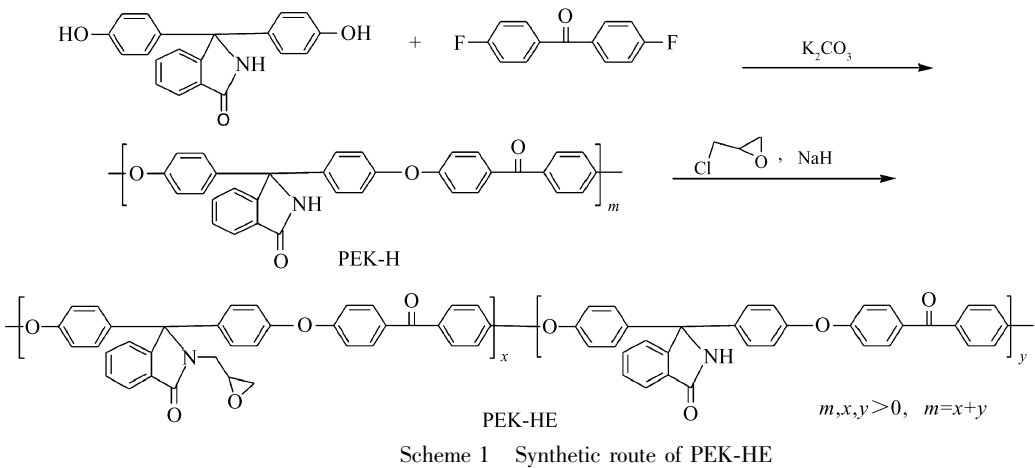


含环氧侧基酚酞聚芳醚酮的合成及其自固化

王红华<sup>a</sup> 关兴华<sup>a</sup> 王志鹏<sup>a</sup> 周光远<sup>a,b,\*</sup> 李存峰<sup>b</sup>  
(<sup>a</sup>中国科学院长春应用化学研究所,生态环境高分子材料重点实验室 长春 130022;  
<sup>b</sup>常州储能材料与器件研究院 常州 213002)

**摘 要** 由3,3'-双(4-羟基苯基)苯并吡咯酮(HPP)和4,4'-二氟二苯酮经亲核缩聚合成聚芳醚酮(PEK-H),再经与环氧氯丙烷(ECH)的亲核取代反应,制得了一种含量可控的环氧侧基酚酞聚芳醚酮(PEK-HE)。改变ECH的投料量,可调控环氧侧基在聚合物中的含量。采用FTIR、<sup>1</sup>H NMR和TGA等技术对聚合物进行了结构表征与性能测试,并考察了经自固化后聚合物涂膜的性能。涂膜热稳定性较固化前明显提高,5%热失重温度均在450℃以上。涂膜具有优异的热性能和机械性能:耐温(350±20)℃;冲击强度高于100 kg·cm。 **关键词** 酚酞聚芳醚酮,功能化制备,环氧侧基,可控,自固化,高性能涂料  
中图分类号:O631.5 文献标识码:A 文章编号:1000-0518(2013)08-0974-03  
DOI:10.3724/SP.J.1095.2013.20575

酚酞聚芳醚酮(PEK-C)树脂是一类具有优异综合性能的无定型聚芳醚酮树脂,已广泛应用于高技术领域中<sup>[1]</sup>。基于PEK-C高分子的功能化改性已有很多报道,如季铵盐化<sup>[2]</sup>、磺化<sup>[3-4]</sup>和氯甲基化<sup>[5]</sup>等。王忠刚等<sup>[6]</sup>从带有羧基的酚酞单元出发,经与二氯二苯酮的亲核缩聚反应,合成了侧链含羧基的聚芳醚酮树脂,将其作为大分子的环氧固化剂,同时起到了增韧剂的作用。并在其后续的研究中进行了羧基含量的可控合成。本文将环氧基团接枝到高相对分子质量4,4'-二氟二苯酮经亲核缩聚合成聚芳醚酮(PEK-H)<sup>[7]</sup>侧链上。合成了含环氧侧基酚酞聚芳醚酮,利用分子链上未被环氧基团取代的仲胺基进行环氧自固化反应,旨在制备集环氧固化和增韧功能于一体的高性能树脂,合成路线见Scheme 1。



改变投料中环氧氯丙烷(ECH)占反应物的摩尔分数(PEK-H按结构单元的量计算),能够调节聚合物中环氧侧基的含量,由<sup>1</sup>H NMR谱图积分计算的环氧侧基含量与理论含量列于表1。

表1 ECH加入比例与聚合物环氧侧基含量的关系  
Table 1 Relationship between feeding ratio of ECH and content of epoxy groups in polymer

<i>x</i> (ECH) in feeding/%	30	50	70	100
<i>x</i> (Epoxy) (theory)/%	30	50	70	100
<i>x</i> (Epoxy) (Actual)/%	26	46	67	93

在 DMF 和 THF(体积比 2:1)混合溶剂中,加入 0.4 g 环氧侧基酚酞聚芳醚酮(PEK-HE),辅以约 2 μL 消泡剂、约 2 μL 流平剂,配成质量分数 10% 的溶液,均匀涂覆在进行过表面处理的马口铁板上,红外灯下干燥约 1 h,再置于 120 ℃烘箱中 15~18 h。比较了处理前后聚合物涂膜的溶解性,处理前涂膜可溶于 THF、DMSO、NMP 和 DMF 等溶剂,涂膜经 120 ℃,15~18 h 处理后,即使在加热回流条件下在上述溶剂中也只溶胀,不溶解,表明 PEK-HE 发生了自固化反应。固化后涂膜性能列于表 2,其中不同环氧基团含量的样品以 PEK-HEAB 表示(A 代表未被环氧取代的仲胺基含量,B 代表环氧基的含量),涂膜各项性能良好,有优异的电绝缘性(表面电阻均高于  $1.0 \times 10^{16} \Omega$ )。

表 2 PEK-HE 涂膜固化后的基本性能  
Table 2 Basic properties of cured coating layers of PEK-HE

Polymer sample	P/H	F/mm	I/(kg·cm)	A(grid method)	$10^{-16} S/\Omega$	H/℃	$T_{5\%}/℃$
PEK-HE7030	4	1	≥100	1	1.06	350	457
PEK-HE5050	5	1	≥100	1	1.05	400	502
PEK-HE3070	4	1	≥100	1	1.12	350	474

P:Pencil hardness; F:flexibility; I:impact strength; A:adhesion; S:surface resistivity; H:heat resistance(±20℃), 30 h, not cracking, not falling;  $T_{5\%}$ :the temperature of 5% mass loss.

固化前后聚合物涂膜热稳定性如图 1 所示。PEK-H 热稳定性较好,其  $T_{5\%}$  为 471 ℃,PEK-HE 的  $T_{5\%}$  分别为 406 ℃(PEK-HE7030)、349 ℃(PEK-HE5050)和 309 ℃(PEK-HE3070),引入聚合物中的环氧基含量增加导致热稳定性变差,表明在热失重过程中有环氧基分解。如图 2 所示,固化后的 PEK-HE 的  $T_{5\%}$  均有明显提高,均在 450 ℃以上(见表 1),PEK-HE5050 具有更优良的热稳定性,表明聚合物中环氧基与仲胺基摩尔比接近 1:1 时,交联程度较高,聚合物经自固化后的热稳定性也较高,因此可以通过改变投料比调节环氧基在聚合物中的含量,从而调节固化后涂层的性能。

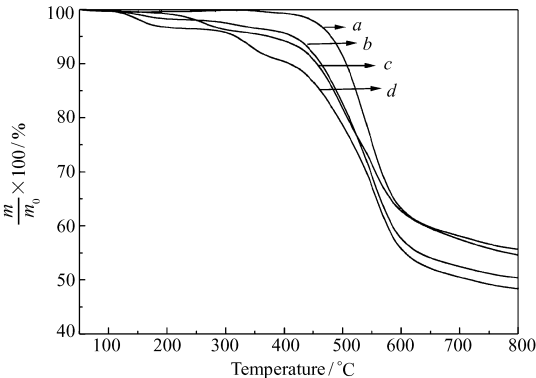


图 1 PEK-H 与 PEK-HEAB 的 TGA 曲线  
Fig. 1 TGA curves of PEK-H and PEK-HEAB  
a. PEK-H; b. PEK-HE7030; c. PEK-HE5050; d. PEK-HE3070

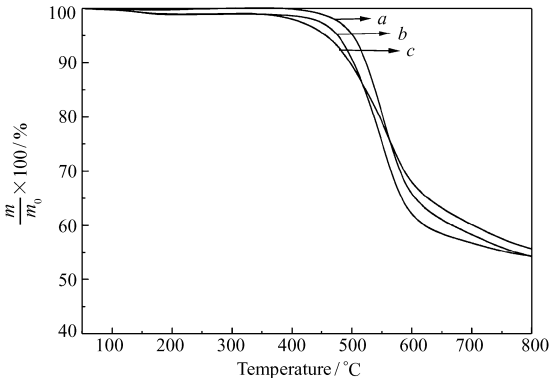


图 2 PEK-HEAB 固化后的 TGA 曲线  
Fig. 2 TGA curves of cured PEK-HEAB  
a. PEK-HE5050; b. PEK-HE3070; c. PEK-HE7030

综上所述,由 3,3'-双(4-羟基苯基)苯并吡咯酮、二氟二苯酮的  $SN_2$  亲核取代反应合成 PEK-H,再以 NaH 为催化剂,经与环氧氯丙烷的亲核取代反应得到了一系列环氧基团含量可控的酚酞聚芳醚酮 PEK-HE。该类聚合物能够进行自固化交联反应,固化后涂膜具有优异的热性能和机械性能,因而有望应用于制备高性能自固化涂料。

实验部分

在装有机械搅拌、温度计和分水器(接冷凝管),通  $N_2$  气的三口烧瓶中,加入 3.17 g(10 mmol)3,3'-双(4-羟基苯基)苯并吡咯酮(HPP)<sup>[8]</sup>、2.18 g(10 mmol)4,4'-二氟二苯酮、1.60 g(11.6 mmol)碳酸钾、15 mL 甲苯、15 mL DMSO。加热至 120 ℃,回流 3 h,蒸除甲苯。再升温至 150 ℃反应 3 h 后停止。在剧烈搅拌下将反应液倒入乙醇中沉淀,产物经去离子水反复煮洗,过滤干燥得 5.0 g 白色产物 PEK-H(产率 95%),特性粘度 0.8 dL/g。FTIR,  $\sigma/cm^{-1}$ : 3246, 1700, 1656, 1583, 1498, 1241, 1164;  $^1H$  NMR ( $C_2D_6SO$ ),  $\delta$ : 9.79 (s, 1H), 7.79~7.70 (d, 5H), 7.65 (s, 1H), 7.56~7.50 (d, 2H), 7.37 (s,

4H), 7.17 ~ 7.01 (d, 8H)。在带有机机械搅拌、温度计的三口瓶中, 加入 0.502 g (1 mmol) PEK-H、0.052 g (2 mmol) NaH、18 mL NMP, 30 °C 下搅拌约 30 min 溶解, 加入 ECH 0.25 mL (3.0 mmol, 过量 200%), 反应 8 ~ 10 h 后停止。产物在乙醇中沉淀, 经去离子水反复煮洗, 过滤干燥得到 0.46 g 白色产物 PEK-HE (产率 90%), FTIR,  $\sigma/\text{cm}^{-1}$ : 2982, 2906, 929, 905;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_2\text{D}_6\text{SO}$ ),  $\delta$ : 3.64 (s, 1H), 3.44 (s, 1H), 2.47 (d, 2H), 2.21 (s, 1H)。

## 参 考 文 献

- [1] ZHANG Haichun, CHEN Tianlu, YUAN Yagui. Synthesis of New Type PEEK with Cardo: CN, 85108751 [P], 1987-06-03 (in Chinese).  
张海春, 陈天禄, 袁雅桂. 合成带有酞酯基的新型聚醚醚酮: 中国, 85108751 [P], 1987-06-03.
- [2] WANG Feng. Synthesis, Characterization and Properties of Charged Poly (ether ketone/sulfone) [D]. Changchun: Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, 1998 (in Chinese).  
王烽. 荷电聚醚酮(砜)的合成、表征与性能 [D]. 长春: 中国科学院长春应用化学研究所, 1998.
- [3] Wang F, Chen T L, Xu J P. Synthesis and Characterization of Poly (arylene ether ketone) (Co) polymers Containing Sulfonate Groups [J]. *Polymer*, 2006, **47** (11): 4148-4153.
- [4] Liu S Z, Wang F, Chen T L. Synthesis of Poly (ether ether ketone)s with High Content of Sodium Sulfonate Groups as Gas Dehumidification Membrane Materials [J]. *Macromol Rapid Commun*, 2001, **22** (8): 579-582.
- [5] JIA Baozhu, WANG Honghua, CUI Shanzi, *et al.* The Chloromethylation of a Phenolphthalein Polyetherketone Resin [J]. *Chinese J Appl Chem*, 2011, **28** (9): 1006-1011 (in Chinese).  
贾宝珠, 王红华, 崔善子. 无定型酞酯聚芳醚酮的氯甲基化改性 [J]. 应用化学, 2011, **28** (9): 1006-1011.
- [6] WANG Zhonggang, LIU Fuhua. Composition of Polyaryletherketone Bearing Pendant Carboxyl Group as Macromolecular Curing Agent on Epoxy Resin and Its Synthesis Method: CN, 200910301153 [P], 2009-03-26 (in Chinese).  
王忠刚, 刘富华. 含羧基侧基新型聚芳醚酮固化改性环氧树脂的组合物及其制备方法: 中国, 200910301153 [P], 2009-03-26.
- [7] Wang Z G, Chen T L, Xu J P. Hydrogen-Bonding in Cardo Copoly (aryl ether ketone)s and Its Effects on the Gas Permeation Behavior [J]. *Macromolecules*, 2007, **40**: 3238-3245.
- [8] LIU Wuyi. High-Temperature Gas Separation Membranes-a New High-Temperature Polymer: Synthesis, Characterization and Permeability [D]. Changchun: Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, 1989 (in Chinese).  
刘五一. 高温气体分离膜: 新型耐高温聚合物的合成、表征及透气性的研究 [D]. 长春: 中国科学院长春应用化学研究所, 1989.

# Synthesis of Phenolphthalein Poly (ether ketone) with Epoxy Side Group and Its Self-Curing

WANG Honghua<sup>a</sup>, GUAN Xinghua<sup>a</sup>, WANG Zhipeng<sup>2</sup>, ZHOU Guangyuan<sup>a, b \*</sup>, LI Cunfeng<sup>b</sup>

(<sup>a</sup>Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences,  
Key Laboratory of Polymer Ecomaterials, Changchun 130022, China;

<sup>b</sup>Changzhou Institute of Energy Storage Materials & Devices, Changzhou 213002, China)

**Abstract** A novel cardo poly (aryl ether ketone) bearing pendant epoxy group with controlled content (PEK-HE) was prepared, by nucleophilic polycondensation from 3,3-bis (4-hydroxyphenyl) benzo pyrrolone (HPP) with 4,4'-diflorobenzophenone, followed by a substitution reaction with epichlorohydrin (ECH). The content of epoxy side group could be controlled *via* altering the amount of reactant monomer. Structure and properties were characterized and tested by FTIR,  $^1\text{H}$  NMR, TGA, *etc.* Properties of the PEK-HE coating were investigated after self-curing. Thermal stability of the coating layer was obviously improved compared to that before curing, and 5% mass loss temperature was all over 450 °C. The layers had excellent thermal and mechanical properties: heat-resistant temperatures were (350 ± 20) °C, the impact strength were all above 100 kg·cm. Thus the PEK-HE was expected for the application of high performance self-curing coating.

**Keywords** phenolphthalein polyether ketone, funtionalized preparation, epoxy side group, controlled, self-curing, high-performance coating