



# 含咪唑酮结构聚芳醚砜共聚物的制备与表征

杨 玉<sup>a</sup> 王志鹏<sup>b,c</sup> 王红华<sup>b,c</sup> 周光远<sup>b\*</sup> 朱晓飞<sup>a\*</sup>

(<sup>a</sup>长春工业大学化学与生命科学学院 长春 130012;

<sup>b</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>c</sup>常州储能材料与器件研究院 江苏 常州 213002)

**摘 要** 通过共聚的方法在酚酞聚芳醚砜(PES-C)的主链上引入苯并咪唑酮和5,6-二甲基苯并咪唑酮结构,制备了一系列苯并咪唑酮和5,6-二甲基苯并咪唑酮结构含量不同的高玻璃化转变温度( $T_g$ )聚芳醚砜共聚物。利用核磁共振谱(NMR)、傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)、热重分析仪(TGA)等技术手段表征了三元共聚物的结构和性能。结果表明,聚芳醚砜共聚物为无定型结构。聚合物具有优异的热性能,并且均呈现出单一的 $T_g$ ( $T_g > 271\text{ }^{\circ}\text{C}$ );随着苯并咪唑酮和5,6-二甲基苯并咪唑酮的摩尔分数的增加,聚合物 $T_g$ 呈现规律性升高,分别从 $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升高到 $340$ 和 $344\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。两种共聚物均能够溶于极性非质子 $N,N$ -二甲基酰胺(DMF)、 $N,N$ -二甲基乙酰胺(DMAc)、二甲基亚砜(DMSO)、 $N$ -甲基吡咯烷酮(NMP)及氯仿( $\text{CHCl}_3$ )等溶剂中。具有很好的溶解加工性和成膜性,可以进行溶液加工制备韧性的薄膜。

**关键词** 聚芳醚砜;苯并咪唑酮;酚酞;共聚物;无定型

中图分类号:O633.1

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2017)06-0623-08

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2017.06.160381

聚芳醚砜是一种性能优异的特种工程塑料,耐热等级高、机械性能好、尺寸稳定性好、电性能优异,已在航空、航天、电子电气、机械、汽车以及医疗食品等领域获得广泛应用<sup>[1-6]</sup>。为了满足不同的应用领域,对聚醚砜的共聚改性一直是研究热点,如,在主链上引入侧基、功能性基团,以改变聚合物的刚性、耐热性<sup>[7-10]</sup>。李光等<sup>[11]</sup>通过共聚在聚芳醚砜大分子主链上引入了含氟大侧基,制得共聚物具有良好耐热性能,玻璃化转变温度( $T_g$ )最低为 $167\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,最高达 $196\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;常温下,能溶解在 $N$ -甲基吡咯烷酮(NMP)、 $N,N$ -二甲基乙酰胺(DMAc)、 $N,N$ -Dimethylformamide(DMF)和 $\text{CHCl}_3$ 等极性有机溶剂中。

酚酞聚芳醚砜(PES-C)分子主链上存在的酞(Cardo)侧基结构,使聚合物分子链难以运动,降低了分子链间有序排列,使其具有无定型结构,并极大改善了聚合物的溶解性和加工性能。王锦艳等<sup>[12]</sup>以酚酞、双酚A、4,4'-二氯二苯砜为原料,在碱性条件下,通过亲核取代和逐步缩聚的方法合成了一系列主链上含Cardo基的三元共聚芳醚砜,其玻璃化转变温度为 $171\sim 258\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,在 $\text{N}_2$ 中质量损失5%时的温度均高于 $395\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。苯并咪唑酮和5,6-二甲基苯并咪唑酮具有较高的聚合活性、可修饰性、良好耐热性和溶解性等,能够改善聚芳醚砜的溶解加工性能。Hay等<sup>[13]</sup>研究苯并咪唑酮、4,4'-二羟基联苯和二氟二苯砜缩聚而成的聚合物收率大于91%,苯并咪唑酮加入摩尔分数为30%(质量分数为8.9%)时,共聚物 $T_g$ 从 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升高至 $269\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,具有较好的热稳定性。Hay课题组<sup>[13]</sup>研究指出醚基C—O—C的内旋转势垒为 $2.17\text{ kcal/mol}$ ,C—N—C的内旋转势垒为 $41.79\text{ kcal/mol}$ ,引入苯并咪唑酮能够大幅度提高共聚物 $T_g$ 。加入苯并咪唑酮后,分子链上可以发生内旋转的单键比例减少,从而使共聚物的刚性增加;共聚物结构单元中刚性结构的位阻也能够显著地增加聚合物 $T_g$ 。因此,在聚芳醚砜主链中引入苯并咪唑酮结构,增强了聚合物主链的刚性,既可提升聚合物的耐热性,也可增强聚合物的功能性<sup>[14-15]</sup>。

2016-09-21 收稿,2016-11-03 修回,2016-12-06 接受

国家高技术研究发展计划项目(863计划)资助(2015AA033901)

通讯联系人:朱晓飞,副教授;Tel:0431-85716671;E-mail:zhuxiaofei@ccut.edu.cn;研究方向:功能材料

共同通讯联系人:周光远,研究员;Tel:0431-85262204;Fax:0431-85685653;E-mail:gyzhou@ciac.ac.cn;研究方向:特种工程塑料的

本文通过用共聚手段,在酚酞型聚芳醚砜主链上引入苯并咪唑酮和5,6-二甲基苯并咪唑酮结构,旨在获得高  $T_g$  无定型聚芳醚砜共聚物,研究了聚合物结构和性能。

## 1 实验部分

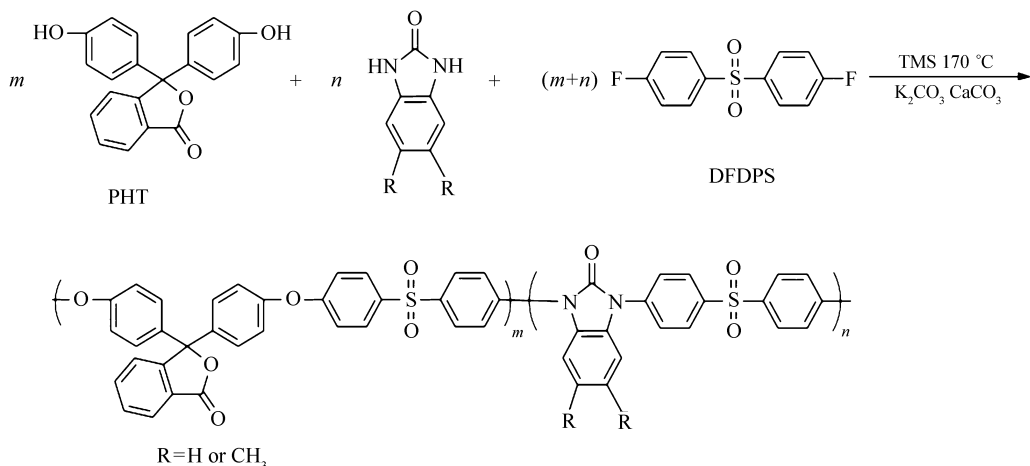
### 1.1 试剂和仪器

酚酞(PHT,纯度 $\geq 99\%$ ,西陇化工股份有限公司),真空干燥除水后使用;苯并咪唑酮(HBI,纯度 $\geq 98\%$ ,北京伊诺凯 Alfa 科技有限公司);5,6-二甲基-2-苯并咪唑酮(DBI,纯度 $\geq 98\%$ ,北京伊诺凯 Alfa 科技有限公司);二氟二苯砜(DFDPS,纯度 $\geq 99\%$ ,北京伊诺凯 Acros 科技有限公司);环丁砜(TMS,化学纯,天津光复精细化工研究所),用前精制;碳酸钾(纯度 $\geq 99\%$ ,北京化工厂),真空除水;碳酸钙(纯度 $\geq 99\%$ ,北京化工厂),真空除水;甲苯(纯度 $\geq 99\%$ ,北京化工厂);*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc,纯度 $\geq 99\%$ ,天津光复富宇精细化工有限公司),直接使用。

乌氏粘度计(实验室自制);70型傅里叶红外光谱仪(德国 Bruker 公司);600(600 MHz)型核磁共振谱仪(德国 Bruker 公司);Waters GPC 安捷伦 PL-GPC50 Integrated 系统(安捷伦科技有限公司)(相对分子质量测试范围  $500 \sim 4 \times 10^6$ ),溶剂为 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF),加入 1.5 g/L 的氯化锂;D8 Advance型广角 X 射线衍射仪(德国 Bruker 公司);TDSC1 型热失重分析仪(瑞士 Mettler Toledo 公司),测试条件为: $N_2$ 流速为 20 mL/min,测试温度区间为  $25 \sim 400^\circ\text{C}$ ,升降温速度为 10 K/min,  $T_g$  为二次升温结果;Mettler Toledo TGA/DSC 1 型热重分析仪(瑞士 Mettler Toledo 公司),测试条件为: $N_2$ 流速为 20 mL/min,升温速度为 10 K/min,测试的范围为  $30 \sim 950^\circ\text{C}$ 。

### 1.2 实验方法

以酚酞(PHT)、4,4'-二氟二苯砜(DFDPS)均聚反应为基础,引入第三单体苯并咪唑酮(HBI)或5,6-二甲基-2-羟基苯并咪唑酮(DBI),通过调节 PHT 和第三单体 HBI 或 DBI 的摩尔比,制得一系列不同摩尔分数的聚芳醚砜共聚物。本文中的共聚物命名形式为  $T_xB_y$ 、 $T_xD_y$ (T、B、D 分别代表 PHT、HBI 和 DBI), $x$  和  $y$  分别为反应投入的酚酞和第三单体的摩尔质量比,文中共聚物 **1** 和 **2** 分别代表 PHT-HBI-DFDPS 和 PHT-DBI-DFDPS。以 T7B3 为例:在装有分水器、机械搅拌和通  $N_2$  管的 100 mL 三口瓶中加入 11.135 g 环丁砜作为溶剂,加入酚酞 2.228 g(7 mmol)、苯并咪唑酮 0.402 g(3 mmol)和 4,4'-二氟二苯砜 2.543 g(10 mmol),其中 PHT 和 HBI 的物质量之和等于 DFDPS 的物质的量。加入碳酸钾 1.589 g(11.5 mmol),碳酸钙 1.500 g(15 mmol),加入甲苯 25 mL 作为带水剂,在  $N_2$  气保护下  $135^\circ\text{C}$  搅拌共沸带水,反应 2 h,除去带水剂,升温至  $170^\circ\text{C}$ ,继续反应 3 h,降温,加入 30 mL 的稀释剂 DMAc,将所得聚合物转移至大烧杯中(以 280 mL 工业酒精和 70 mL 去离子水、醋酸配制而成)沉降。机械粉碎,煮洗 5~8 次后,过滤抽真空干燥,得到聚合产物,收率为 92.3%。



Scheme 1 Synthetic route of copolymers **1** ( $R = \text{H}$ ) and **2** ( $R = \text{CH}_3$ )

## 2 结果与讨论

### 2.1 共聚物的合成

从酚酞、4,4'-二氟二苯砜、苯并咪唑酮/5,6-二甲基苯并咪唑酮出发,环丁砜为溶剂, $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 为引发剂,甲苯为带水剂,170℃下,合成了一系列高 $T_g$ 聚芳醚砜共聚物。PHT与DFDPS的聚合属于芳环 $\text{S}_{\text{N}}2$ 亲核缩聚反应,在弱碱(如碳酸钾)条件下,反应就可以顺利进行,HBI和DBI与DFDPS的聚合属于C—N偶联缩聚反应,N—H键在C—N偶联反应中类似于双酚单体的酚羟基,而N—H键的反应活性相对较低,需要在碳酸钙存在下进行<sup>[13]</sup>。因为钙离子的存在,能够与反应脱离下来的氟离子形成氟化钙即萤石沉淀出来,降低体系氟离子的浓度,使反应向缩聚方向进行,提高了聚合反应的效率能够提高聚合反应的转化率。

文献[13]中双酚单体、苯并咪唑酮、4,4'-二氟二苯砜的缩聚温度为180~200℃,本文T5D5缩聚温度为190℃时,反应很快缠浆,致使共聚物的相对分子质量不易控制;并且在反应温度较高时,所得共聚物有部分不溶,这可能是由于单体的活性较高,反应中局部温度过高而出现交联。当温度为170℃时,反应时间3h,能够得到可溶的相对分子质量适宜的共聚物同时使反应体系能耗更低且易于调控。Allan S. Hay 课题组<sup>[13]</sup>合成的TOB10均聚物 $T_g = 348^\circ\text{C}$ 。本文中合成TOB10反应条件与之不同(反应时间和反应温度),因此,所得聚合物 $T_g$ 略低, $T_g = 340^\circ\text{C}$ 。

### 2.2 共聚物的结构表征

**2.2.1 共聚物的 FTIR 表征** 通过红外光谱仪表征了共聚物1和2的结构,如图1A和1B所示。在 $3064\text{ cm}^{-1}$ 处的伸缩振动吸收峰为苯环上C—H伸缩振动吸收峰,在 $2926\text{ cm}^{-1}$ 处为甲基上C—H伸缩振动吸收峰,在 $1772\text{ cm}^{-1}$ 处为酞侧基上C=O伸缩振动吸收峰,在 $1726\text{ cm}^{-1}$ 处为咪唑环上羰基C=O伸缩振动吸收峰,在 $1243\text{ cm}^{-1}$ 处为芳醚上C—O—C伸缩振动吸收峰,在 $1322\text{ cm}^{-1}$ 处为O=S=O伸缩振动吸收峰,二者共聚物都随着HBI、DBI的摩尔分数的增加,在 $1772\text{ cm}^{-1}$ 处的伸缩吸收峰减弱,在 $1726\text{ cm}^{-1}$ 伸缩振动吸收峰增强,与实验的理论结果相符合。

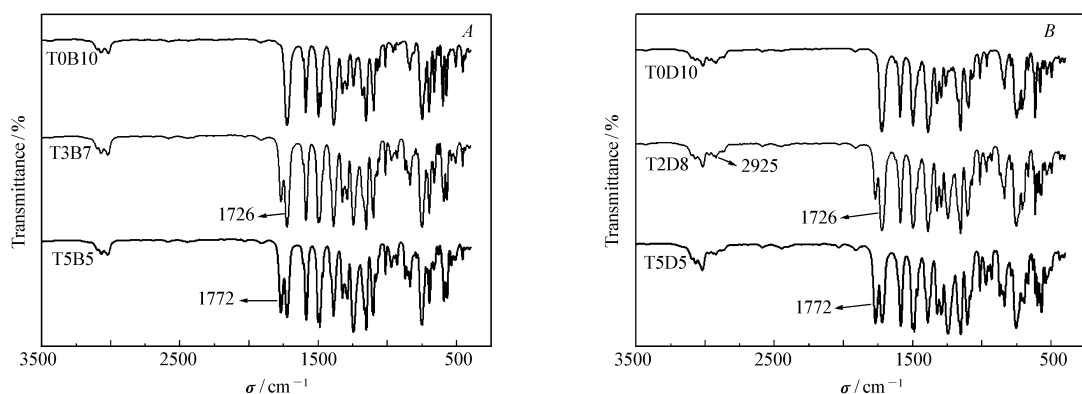


图1 共聚物1(A)和2(B)的FTIR谱图

Fig. 1 FTIR spectra of copolymers 1(A) and 2(B)

**2.2.2 共聚物的 NMR 表征** 共聚物1和2的 $^1\text{H}$  NMR如图2A和图2B。图A中 $\delta$ : 8.11( $\text{H}_{14,15}$ ), 7.93( $\text{H}_9$ ), 7.86( $\text{H}_8$ ), 7.97( $\text{H}_1$ ), 7.77( $\text{H}_{13,16}$ ), 7.75( $\text{H}_3$ ), 7.59( $\text{H}_{2,4}$ ), 7.37( $\text{H}_5$ ), 7.19( $\text{H}_{12}$ ), 7.08( $\text{H}_{11}$ ), 7.01( $\text{H}_{6,7,10}$ )。可见,随着HBI的摩尔分数的增加,1,2,4位化学位移峰面积在减小,14,15,12位化学位移峰面积也逐渐增加。图B中 $\delta$ : 8.11( $\text{H}_{14,15}$ ), 7.93( $\text{H}_9$ ), 7.86( $\text{H}_8$ ), 7.97( $\text{H}_1$ ), 7.77( $\text{H}_{13}$ ), 7.75( $\text{H}_{3,16}$ ), 7.59( $\text{H}_{2,4}$ ), 7.37( $\text{H}_5$ ), 7.19( $\text{H}_{12}$ ), 7.08( $\text{H}_{12}$ ), 7.01( $\text{H}_{6,7,10}$ ), 2.29( $\text{H}_{11}$ )。可见,随着DBI的摩尔分数的增加,1,2,4位化学位移峰面积在减小,14,15,12,11位化学位移峰面积也逐渐增加。总之,通过亲核缩聚、C—N偶联缩聚反应合成了含酚酞和苯并咪唑酮或5,6-二甲基苯并咪唑酮结构的三元共聚物,共聚物中酚酞和苯并咪唑酮或5,6-二甲基苯并咪唑酮结构单元含量的变化与投料比一致。

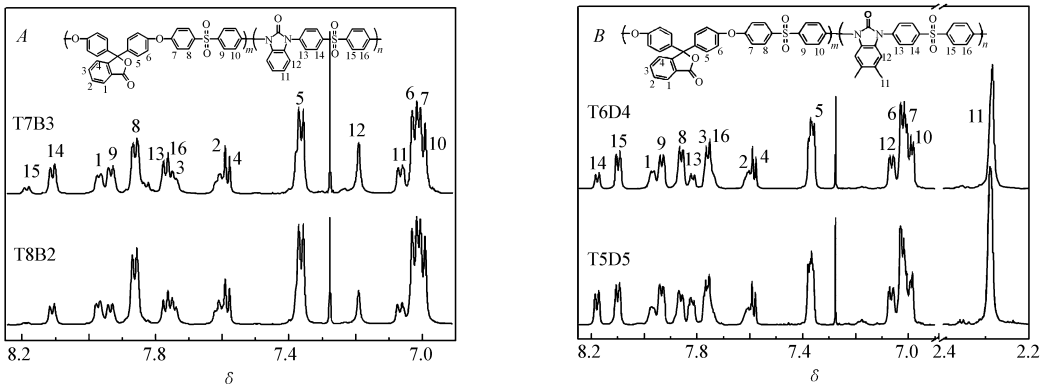


图2 共聚物1(A)和2(B) <sup>1</sup>H NMR 谱图

Fig.2 <sup>1</sup>H NMR spectra of copolymers 1(A) and 2(B)

表1 共聚物1(A)和2(B)的特性

Table 1 Characterization of the copolymers 1(A) and 2(B)

Copolymer	<i>n</i> (PHT): <i>n</i> (HBI)	10 <sup>-4</sup> <i>M<sub>n</sub></i>	10 <sup>-4</sup> <i>M<sub>w</sub></i>	PDI	Copolymer	<i>n</i> (PHT): <i>n</i> (DBI)	10 <sup>-4</sup> <i>M<sub>n</sub></i>	10 <sup>-4</sup> <i>M<sub>w</sub></i>	PDI
T9B1	9:1	24.2	56.5	2.3	T8D2	8:2	10.3	18.2	1.8
T8B2	8:2	24.5	62.2	2.5	T6D4	6:4	7.8	14.3	1.8
T7B3	7:3	18.9	56.1	2.9	T5D5	5:5	4.1	6.1	1.5

2.2.3 共聚物的相对分子质量表征 三元共聚物1和2的GPC测试结果见表1。结果表明,所得共聚物1的 $M_n > 18.9 \times 10^4$ ,  $M_w > 56.5 \times 10^4$ ,  $M_w/M_n = 2.3 \sim 2.9$ 。这是因为4,4'-二氟二苯砜具有较高的反应活性,在较低的缩聚温度条件下,仍然能够获得线性的高相对分子质量聚合物。所得共聚物2的 $M_n > 2.6 \times 10^4$ ,  $M_w > 3.7 \times 10^4$ ,  $M_w/M_n = 1.4 \sim 1.8$ 。共聚物2较1反应时间较短,因此所得聚合物相对分子质量相对较低,但在相对温和的缩聚条件(170 ℃)下,仍得到了高相对分子质量聚合物,表明聚合物的单体的活性相对较高。

2.2.4 共聚物耐热性 共聚物1和2的DSC二次升温曲线如图3A和图3B所示,数据列于表3。由曲线看出引入第三单体HBI、DBI的三元共聚物1和2只存在单一的台阶,是玻璃化转变而没有熔融转变,为无定型结构。主要原因是分子链中的砜基为立体结构,使聚合物无法熔融结晶,同时砜基赋予分子链较大的刚性;其次酞侧基的存在,聚合物无法形成长程有序的链结构;苯并咪唑酮的引入,阻碍了分子链之间的规整排列。随着苯并咪唑酮质量分数的增加,共聚物1的 $T_g$ 呈现规律性升高,从270~340 ℃逐渐升高;随着DBI的质量分数增加,共聚物2的 $T_g$ 呈现升高趋势,从270~344 ℃逐渐升高。影响 $T_g$ 的变化因素是高分子链内旋转的难易程度。根据理论模拟(引Hay的文献<sup>[13]</sup>),芳醚基C—O—C的内旋转势垒为2.17 kcal/mol,而C—N—C的内旋转势垒为41.79 kcal/mol,随着共聚物中苯并咪唑酮结构含量增加,C—N—C键所占比重大,高分子链的内旋转势垒提高,从而使共聚物的刚性增加;而共聚物结构单元中苯并咪唑酮刚性结构的位阻也能够显著地增加聚合物的 $T_g$ 。因此,在聚芳醚砜主链中引入苯并咪唑酮结构,增强了聚合物主链的刚性,从而提升聚合物的耐热性。引入苯并咪唑酮结构后分子主链间的作用力增强也对共聚物 $T_g$ 的提高有一定的贡献,随着HBI和DBI的质量分数增加, $T_g$ 逐渐升高,改善效果显著。当HBI加入的质量分数为14.0%(T5B5)时, $T_g$ 提高了32 ℃,少量的HBI能大幅度提升聚合物的 $T_g$ ;当DBI加入的质量分数为12.7%(T6D4)时, $T_g$ 提高了16 ℃。较之加入HBI的共聚物 $T_g$ 提升幅度偏小,产生这种现象的原因可能是DBI的两个甲基加大了分子链间自由旋转的阻力。

2.2.5 共聚物的XRD表征 三元共聚物1和2的XRD谱图见图4A和图4B,二者的 $2\theta$ 在5°~40°的范围内均出现1个较宽的衍射峰,表明了聚合物为无定形结构,与DSC显示的结果一致。聚合物1和2的共聚物在 $2\theta = 28.6^\circ$ 处出现了一个新的衍射峰,强度不大,而均聚物没有。这可能是由于苯并咪唑酮

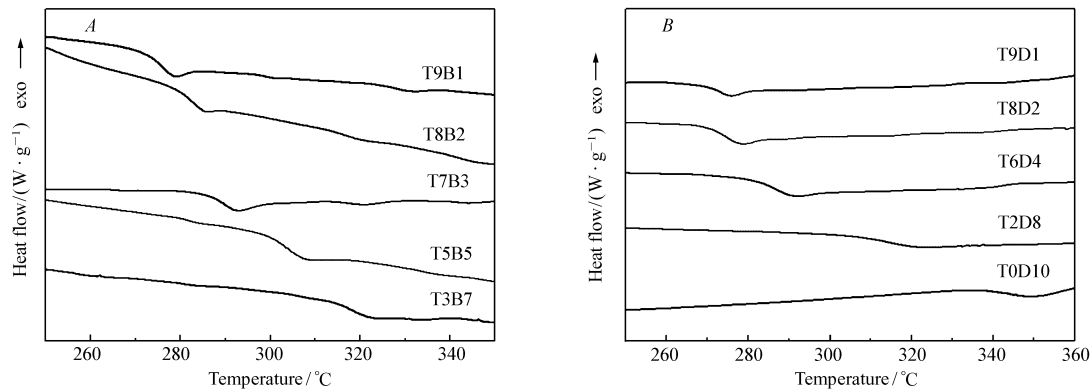


图3 共聚物1(A)和2(B)的DSC曲线

Fig.3 DSC curves of copolymers 1(A) and 2(B)

结构刚性较大,导致出现部分单元有序排列导致的。而整个扫描区间则呈现出弥散峰,说明聚合物主链主要为长程无序的聚集态结构。

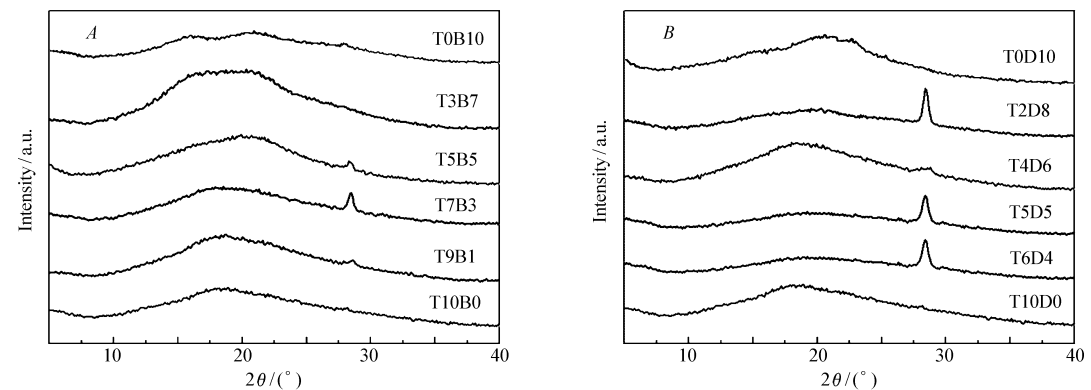


图4 共聚物1(A)和2(B)的XRD谱图

Fig.4 XRD spectra of copolymers 1(A) and 2(B)

2.3 共聚物的性能

2.3.1 共聚物的溶解性 分别对两种共聚物的溶解性进行了测试,结果列于表2,引入苯并咪唑酮结构没有降低聚合物的溶解性,共聚物均不溶于THF,在极性非质子DMF、DMAc、DMSO、NMP溶剂及CHCl<sub>3</sub>溶剂中溶解性很好。因为聚合物中侧基的存在影响了主链的紧密堆砌,同时分子链中的强极性砜基也起到了相似相溶的作用,因此在常用的极性非质子溶剂中能够溶解。共聚物2溶解性和1相同,在常用极性非质子溶剂中能够溶解。

表2 含咪唑酮结构聚芳醚砜共聚物的溶解性

Table 2 Solubility of polyether sulfonecopolymers with imidazole group

Copolymer	DMF	DMAc	DMSO	NMP	CHCl <sub>3</sub>	THF
T10B0, T10D0	+	+	+	+	+	-
T7B3, T7D3	+	+	+	+	+	-
T5B5, T5D5	+	+	+	+	+	-
T3B7, T3B7	+	+	+	+	+	-
T0B10, T0B10	+	+	+	+	+	-

+ :soluble; - :unsoluble.

2.3.2 共聚物的热稳定性 本文制备的共聚物1的TGA曲线如图5A所示,数据结果如表3(左)所示,均聚酚酞型聚芳醚砜5%热失重温度为491℃;随着HBI质量分数的增加,共聚物的热稳定性提升

不大,但保留了均聚物 PES-C 较高的热稳定性,在热稳定性较高的情况下,可以调节投料比进而调控  $T_g$ ,从而得到耐热性较好、热稳定性较高的聚合物。

本文制备的共聚物 **2** 的 TGA 曲线如图 5B 所示,数据结果如表 3(右)所示,随着 DBI 的质量分数的增加,共聚物 **2** 的  $T_{onset}$  也是升高趋势,但升高幅度不大,引入 DBI 后共聚物的热分解温度略微降低;随着 DBI 质量分数的增加,热失重 5% 时的温度在 436 ~ 468 °C 之间波动;与均聚物相比,热稳定性有所降低,但均在 436 °C 以上,仍具有较好的热稳定性。

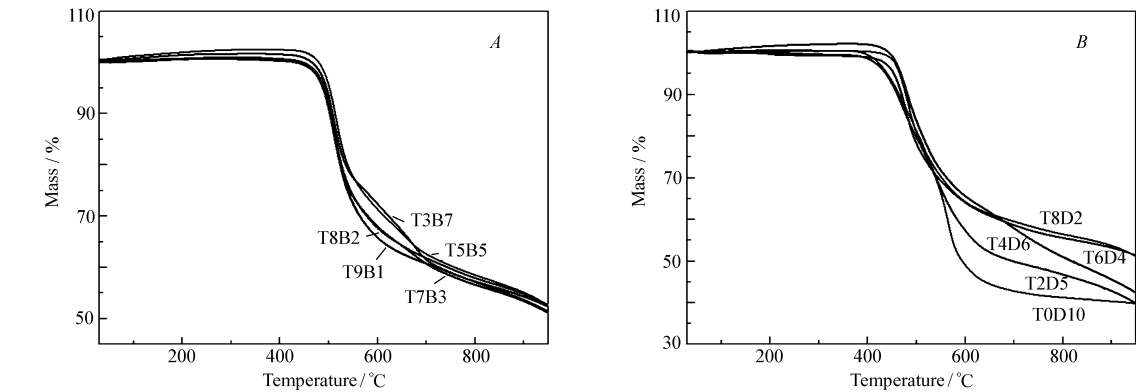


图 5 共聚物 **1**(A) 和 **2**(B) 的 TGA 曲线  
Fig.5 TGA curves of copolymers **1**(A) and **2**(B)

表 3 共聚物 **1**(A) 和 **2**(B) 的耐热性

Table 3 Heat-resistant properties of copolymers **1**(A) and **2**(B)

Copolymer(A)	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_{onset}/^\circ\text{C}$	$T_{-5\%}/^\circ\text{C}$	Copolymer(B)	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_{onset}/^\circ\text{C}$	$T_{-5\%}/^\circ\text{C}$
T10B0	270	491	491	T10D0	270	491	491
T9B1	275	491	492	T9D1	271	469	468
T8B2	282	485	492	T8D2	273	458	466
T7B3	288	480	490	T6D4	286	451	451
T6B4	294	483	508	T5D5	281	447	456
T5B5	302	488	501	T4D6	273	452	463
T3B7	318	491	495	T2D8	314	429	436
T0B10	340	486	488	T0D10	344	487	441

$T_g$ : glass transition temperature,  $T_{onset}$ : onset temperature of degradation;  $T_{-5\%}$ : temperature when 5% mass loss was found.

3 结 论

本文通过共聚改性的方法,在酚酞型聚芳醚砜主链上引入苯并咪唑酮和 5,6-二甲基苯并咪唑酮结构,通过亲核缩聚、C—N偶联缩聚反应获得了高  $T_g$  聚芳醚砜共聚物,随着苯并咪唑酮和 5,6-二甲基苯并咪唑酮含量的增加,共聚物的  $T_g$  呈现规律性升高,分别从 270 °C 升高到 340 和 344 °C。当苯并咪唑酮加入质量分数为 14.0% (T5B5) 时,  $T_g$  提高了 32 °C, 当 5,6-二甲基苯并咪唑酮的加入的质量分数为 12.7% (T6D4) 时,  $T_g$  提高了 16 °C。热失重 5% 时的分解温度均高于 436 °C, 具有优异的热稳定性。少量的苯并咪唑酮和 5,6-二甲基苯并咪唑酮结构能够大幅提升聚合物的  $T_g$ , 可以通过调节苯并咪唑酮和 5,6-二甲基苯并咪唑酮的含量来调控共聚物的  $T_g$ 。共聚物能够溶于常用的极性非质子溶剂中, 具有很好的溶解加工性和成膜性, 可以进行溶液加工制备韧性的薄膜。

参 考 文 献

[1] HE Wei, LIAO Gongxiong, JIN Qifeng, *et al.* Kinetics of Thermal Degradation of Special Engineering Thermoplastics PPESK and PPES and Life Estimation[J]. *J Chem Ind Eng*, 2006, **57**(4): 982-986( in Chinese).

- 何伟,廖功雄,靳奇峰,等. 新型特种工程塑料聚芳醚酮和聚芳醚酮热分解动力学及寿命预测[J]. 化工学报, 2006, **57**(4):982-986.
- [2] WANG Lei, LI Jinhu, ZHU Guangming, *et al.* Synthesis and Characterization of High Temperature Resistant Poly(aryl ether sulfone) [J]. *China Plast Ind*, 2007, **35**(8):11-13 (in Chinese).  
王雷, 李金虎, 朱光明, 等. 耐高温聚芳醚酮的合成与表征[J]. 塑料工业, 2007, **35**(8):11-13.
- [3] WANG Zhipeng, WANG Feifei, WANG Honghua, *et al.* Preparation and Characterization of Poly(aryl ether ketone) Containing Bisphenol A and Benzimidazolone [J]. *Chinese J Appl Chem*, 2015, **32**(5):505-509 (in Chinese).  
王志鹏, 王菲菲, 王红华, 等. 含苯并咪唑酮结构双酚 A 型聚芳醚酮共聚物的制备和表征[J]. 应用化学, 2015, **32**(5):505-509.
- [4] TAN Zhengde, ZHAO Xiaozhu. Preparation and Application of PES Membrane [J]. *China J Hunan Inst*, 2003, **13**(1):84-87 (in Chinese).  
谭正德, 赵小柱. 聚芳醚酮膜的研究[J]. 湖南工程学院学报, 2003, **13**(1):84-87.
- [5] TANG Anbin, LIU Xiaobo, CAI Xingxian. Research Progress of Poly(aryl ether sulfone) Modification [J]. *China New Chem Mater*, 1998, (1):13-22 (in Chinese).  
唐安斌, 刘孝波, 蔡兴贤. 聚芳醚酮改性研究的进展[J]. 化工新型材料, 1998, (1):13-22.
- [6] WANG Qinrong. Study on the Relationship of Molecular Chain Structure and Properties of Poly(aryl ether sulfone) [M]. Changchun: Jilin University, 2015 (in Chinese).  
王琴红. 聚芳醚酮分子链结构与性能关系的研究 [M]. 长春: 吉林大学, 2015.
- [7] CHEN Lie, SONG Caisheng, WEN Hongli, *et al.* Synthesis and Characterization of Poly(aryl ether sulfone ether ketone) Random Copolymers Prepared by 2,2,6,6-Tetramethyl-4,4-Diphenoxydiphenylsulfone, Diphenether and Terephthaloyl Chloride [J]. *Chinese J Process Eng*, 2004, **4**(5):416-419 (in Chinese).  
湛烈, 宋才生, 温红丽, 等. 2,2',6,6'-四甲基-4,4'-二苯氧基二苯砜、二苯醚和对苯二甲酰氯三元无规共聚物的合成与表征[J]. 过程工程学报, 2004, **4**(5):416-419.
- [8] TONG Yongfen, SONG Caisheng, CHEN Lie, *et al.* Synthesis and Characterization of Poly(aryl ether ketone) Copolymers with Methyl-Pendent Group [J]. *Polym Mater Sci Eng*, 2005, **21**(4):71-76 (in Chinese).  
童永芬, 宋才生, 湛烈, 等. 含甲基侧基聚芳醚酮无规共聚物的合成与表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, **21**(4):71-76.
- [9] Wang S J, Meng Y Z, Hlil A R, *et al.* Synthesis and Characterization of Phthalazinone Containing Poly(arylene ether)s, Poly(arylenethioether)s, and Poly(arylenesulfone)s via a Novel N—C Coupling Reaction [J]. *Macromolecules*, 2004, **37**(1):60-65.
- [10] LIU Xiaoling, LIN Shuying, LUO Qiuyan, *et al.* Synthesis and Characterization of Novel Methyl Substituted Poly(aryl ether ketone ether sulfone ether ketone) Random Copolymers [J]. *J Jiangxi Normal Univ*, 2005, **29**(3):190-192 (in Chinese).  
刘晓玲, 林淑英, 罗秋燕, 等. 新型甲基取代的聚芳醚酮醚砜醚酮无规共聚物的合成与表征[J]. 江西师范大学学报(自然科学版), 2005, **29**(3):190-192.
- [11] PENG Weiya, WANG Chenyi, WANG Ying, *et al.* Synthesis and Properties of High Temperature Resistance Copoly(aryl ether sulfone)s Containing a 4-Fluorophenyl Group [J]. *China New Chem Mater*, 2009, **37**(2):23-25 (in Chinese).  
彭为亚, 汪称意, 王颖, 等. 耐高温含氟共聚芳醚酮的合成与性能研究[J]. 化工新型材料, 2009, **37**(2):23-25.
- [12] YIN Haoyue, HUANG Shengjie, ZHANG Zhen, *et al.* In Situ Synthesis of Polystyrene/SiO<sub>2</sub> Hybrid Materials [J]. *China Synth Resin Plast*, 2014, **31**(5):14-17 (in Chinese).  
尹皓月, 黄圣杰, 张真, 等. 含 Cardo 基三元共聚芳醚酮的合成[J]. 合成树脂及塑料, 2014, **31**(5):14-17.
- [13] Mir A A, Matsumura S, Hlil A R, *et al.* Synthesis and Properties of Polymers Containing 2H-Benzimidazol-2-one Moieties: Polymerization via N—C Coupling Reactions [J]. *ACS Macro Lett*, 2012, **1**(1):194-197.
- [14] LIU Fuhui, WANG Zhipeng, WANG Honghua, *et al.* Preparation and Properties of Amorphous Poly(aryl ether nitrile ketone) Copolymer for High Performance Coatings [J]. *China J Funct Polym*, 2014, **27**(1):99-103 (in Chinese).  
刘付辉, 王志鹏, 王红华, 等. 用于高性能涂料的无定型聚芳醚腈酮共聚物的制备及性能[J]. 功能高分子学报, 2014, **27**(1):99-103.
- [15] WANG Zhipeng, WANG Feifei, WANG Honghua, *et al.* Synthesis of Amorphous Polyaryletherketone Containing Phthalein and Fluorene as Side Groups [J]. *Chem J Chinese Univ*, 2014, **35**(11):2487-2493 (in Chinese).  
王志鹏, 王菲菲, 王红华, 等. 主链含酞和芴结构的无定形聚芳醚酮的合成[J]. 高等学校化学学报, 2014, **35**(11):2487-2493.

# Preparation and Characterization of Poly(aryl ether sulfone) Copolymers Containing Imidazolyl Group

YANG Yu<sup>a</sup>, WANG Zhipeng<sup>b,c</sup>, WANG Honghua<sup>b,c</sup>, ZHOU Guangyuan<sup>b\*</sup>, ZHU Xiaofei<sup>a\*</sup>

(<sup>a</sup>*Institute of Chemistry and Life Science, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China;*

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

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

**Abstract** A series of different content of benzimidazolone and 5,6-dimethyl-2-benzimidazolone poly(aryl ether sulfone) copolymers with side groups were synthesized by copolymerization on the basis of poly(aryl ether sulfone) with cardo group(PES-C). The structures and properties of the copolymers were characterized by nuclear magnetic resonance spectroscopy(NMR), Fourier transform infrared spectrometer(FTIR), thermal gravimetric analyzer(TGA) and so on. The results show that poly(aryl ether sulfone) copolymers are amorphous. The copolymers exhibit good heat resistance, and present a single glass transition temperature ( $T_g > 271\text{ }^\circ\text{C}$ ), when the mole fraction of benzimidazolone and 5,6-dimethyl-2-benzimidazolone increases, the copolymer glass transition temperature rises, ranging from  $270\text{ }^\circ\text{C}$  to  $318\text{ }^\circ\text{C}$  and  $314\text{ }^\circ\text{C}$ , respectively. At the same time, the copolymers have good thermal stability. These copolymers have good solubility in *N,N*-dimethyl formamide(DMF), *N,N*-dimethylacetamide(DMAc), dimethyl sulfoxide(DMSO), *N*-methyl pyrrolidone(NMP) which are the commonly polar aprotic solvents, and trichloromethane( $\text{CHCl}_3$ ). Based on good solution processability and film-forming properties, the toughness thin film can be prepared by solution preparation.

**Keywords** poly(aryl ether sulfone); benzimidazolone; phenolphthalein; copolymer; amorphous form

Received 2016-09-21; Revised 2016-11-03; Accepted 2016-12-06

Supported by National High Technology Research and Development Projects(No. 2015AA033901)

Corresponding author: ZHU Xiaofei, associate professor; Tel: 0431-85716671; Fax: ; E-mail: zhuxiaofei@ccut.edu.cn; Research interests: functional materials

Co-corresponding author: ZHOU Guangyuan, professor; Tel: 0431-85262204; Fax: 0431-85685653; E-mail: gyzhou@ciac.ac.cn; Research interests: the development of special engineering plastics