

含杂环聚芳醚腈酮的亲水改性*

刘志勇^{1,2} 王锦艳¹ 阎庆玲¹ 寇 艳¹ 蹇锡高^{1**}

(¹ 大连理工大学化工学院高分子材料系 大连 116012) (² 石河子大学化学化工学院 新疆石河子 832003)

摘 要 为得到适合于耐高温水性涂料用的亲水性树脂,在碱性条件下对含有二氮杂萘酮结构的耐高温聚合物聚芳醚腈酮(PPENK)进行了亲水改性,选定不同反应时间的改性树脂 HPPENKa(0.5 h)、HPPENKb(1.5 h)和 HPPENKc(3.5 h),测定其玻璃化转变温度(T_g)、热失重温度、水接触角和溶解性,研究改性聚合物的性能变化.结果表明,随着反应时间的延长,氰基转化率提高,水解产物 T_g 增加,热失重温度有所降低,水解前后的溶解性能有很大变化,亲水性能明显增强,例如,当氰基转化率为 93.82% 时,HPENK 膜的水接触角达到 54.4°,比 PPENK 膜的水接触角(75.3°)减小了 20.9°.同时,甄选不同的反应共溶剂、反应温度以及碱浓度,考察其对反应的影响,结果表明,当反应温度为 120℃、6 mol/L NaOH 溶液、以 DMAc 作为反应的共溶剂时对反应较为有利.制备了基于 3 种改性树脂的水分散体,其静置稳定性依次为 HPPENKc > HPPENKb > HPPENKa,其中 HPPENKc 水分散体较稳定,30 天内未出现沉淀.改性聚合物的结构经 FT IR 和 ¹H-NMR 表征.

关键词 聚芳醚腈酮,亲水改性,水性涂料

近年来,国际社会越来越重视环境保护,世界各国均制订了更严厉的环保条例,限制挥发性有机物的排放,环境友好化工产品将成为市场的主流.水性涂料代表着低污染涂料发展的主要方向,近半个世纪以来国内外对其展开了大量的研究,其中在该领域研究较多的是无皂乳液聚合、室温交联、紫外光固化以及亲水性树脂的共混等^[1-3],涂料树脂大多采用丙烯酸类、环氧类、聚氨酯类等,耐温等级不高,在应用上受到一定的限制,其改性产品多是在大分子链中引入刚性基团,但耐热性改善程度有限.将耐高温树脂通过强制乳化或亲水改性是获得耐高温水性涂料的途径之一,但是由于其刚性的分子链很难乳化形成稳定的水分散体,因而对基于这类结构树脂的耐温水性涂料研究很少. Hoy 等^[4]曾将耐温树脂聚芳醚腈酮(PPENK)通过二氯甲烷处理后用水强制乳化,得到水分散体,但由于二氯甲烷及其替代品三氯甲烷毒性大易挥发且乳液不稳定而难以推广使用.国内目前研究较多的改性聚氨酯乳液,其涂膜长期使用温度只有 150℃ 左右.国外 DuPont 公司生产的特富龙耐温不粘锅涂料——聚四氟乙烯、聚全氟乙丙烯及各种共聚物,以及国内大连振邦采用三氟氯乙烯单体经乳液聚合研制成含氟水性涂

料,其耐温性能来自侧链的氟原子,成本高,且含氟树脂的生产过程对环境有危害.除此之外,近年来对基于芳香结构主链耐高温树脂的水分散体研究鲜见文献报道,世界知名企业如 DuPont、GE (General Electric Company)、ICI (Imperial Chemical Industries) 等公司也鲜见有类似商品发布.

本研究组开发的含二氮杂萘酮结构的聚芳醚腈酮(PPENK)具有较高的玻璃化转变温度和热稳定性、良好的溶解性及成膜性,可作为分离膜和耐高温涂层材料使用^[5-8],在工业领域有着广泛的应用前景.为获得适合水性涂料用的亲水性树脂材料,将 PPENK 树脂进行亲水改性,即通过水解反应将 PPENK 中的氰基转变为亲水性基团(羧基或酰胺基).常见的氰基水解方法有酸法和碱法,丁汉伦等^[9]分别考察了酸、碱条件下聚丙烯腈水解工艺过程,分析了不同条件下氰基水解反应机理. Sugahara 等^[10]对淀粉接枝聚丙烯腈的水解产物进行了红外光谱分析,考察了酰胺基和羧基的转化过程. Krul 等^[11]采用 ¹³C-NMR 研究了聚丙烯腈纤维的碱水解过程,认为氰基是否能够完全转化为酰胺基和羧酸钠取决于 NaOH 和聚合物的投料比.而 PPENK 是一类具有扭曲非共平面芳香结构的聚合物,由于氰基与芳环形成共轭体系,且被

* 2005-06-27 收稿,2005-10-31 修稿;国家高技术研究发展计划基金(基金号 2003AA33G030)资助项目;

** 通讯联系人, E-mail: xgjian@chem.dlut.edu.cn

包裹在聚合物线团中,增加了 OH^- 进攻氰基上碳的难度,同时,其很差的水溶性限制了聚合物水解反应的进行.王瑞玲等^[12]研究了含二氮杂萘酮结构的二腈单体的碱催化水解,但类似芳香结构的聚合物氰基水解反应尚鲜见文献报道.本研究工作将 PPENK 中的氰基转变为亲水性基团(羧基或酰胺基),改善了聚合物的亲水性能.但在反应过程中,树脂分子链存在某种程度的降解,如果适当的降解,可以满足水性涂料树脂较小分子量的要求,所以,必须让树脂分子中亲水基团数量达到一定的比例,同时又让聚合物分子量控制在要求的范围内,为此,本文对 PPENK 水解反应进行了研究,为今后制备 PPENK 齐聚物提供依据,并最终获得性能良好的耐高温水性涂料树脂.

通过 FTIR 和 $^1\text{H-NMR}$ 对水解后的聚芳醚腈酮(HPPENK)的结构进行表征,并讨论了不同水解时间聚合物的热性能、亲水性以及碱性催化剂的选择对反应的影响.

1 实验部分

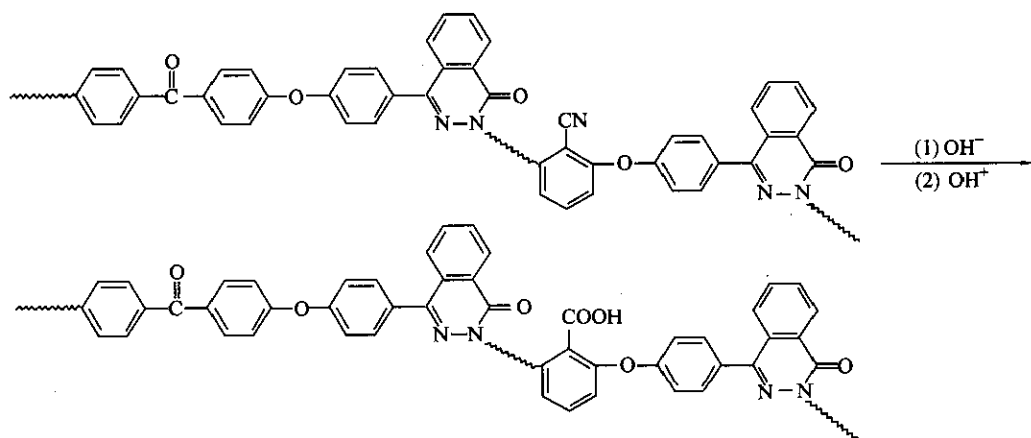
1.1 实验原料和测试

N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)、*N*-甲基吡咯烷

酮(NMP)和环丁砜经减压蒸馏精制,NaOH(分析纯);聚合物(PPENK)以 4-(4-羟基苯基)-2,3-二氮杂萘-1-酮、2,6-二氯苯腈和 4,4'-二氟二苯甲酮(摩尔比为 2:1:1)共聚制得.红外光谱仪为 Nicolet-20DX,采用 KBr 压片法测试. $^1\text{H-NMR}$ 表征,采用 Varian UNITYINOVA 400 型核磁共振仪,溶剂为氘代二甲基亚砜(d_6 -DMSO),TMS 为内标.玻璃化转变温度(T_g)在美国 DuPont2000 型 DSC 分析仪上,氮气环境下,升温速度为 10 K/min 测定.水接触角是在 JY-82 型接触角测试仪上测量直径 20 mm 的样品压片在 1 min 内水滴对聚合物膜的接触角而得.溶解性实验是在室温下 2 mL 溶剂中加 0.2 g 聚合物测得.

1.2 实验方法

在 100 mL 三口烧瓶中加入 6 mol/L NaOH 溶液 50 mL 和 DMAc 50 mL,搅拌、加热,当温度升至 393 K 时加入 10 g PPENK 树脂粉末,反应过程中取样测试,直至红外光谱中氰基峰消失,反应结束后,将反应液趁热倒入 300 mL 热水中,用 3 mol/L 的 HCl 调节 pH 值至 7,过滤,水洗 3 次,乙醇洗 3 次,干燥得淡黄色固体. PPENK 的水解反应方程式见示意图 1.



Scheme 1 Hydrolysis reaction equation of PPENK

(~~~ Shows an expression of copolymer chain)

2 结果与讨论

2.1 结构表征

改性聚合物的结构经 FTIR 和 $^1\text{H-NMR}$ 表征.选取 3 个不同反应时间的水解产物 HPPENKa(0.5 h)、HPPENKb(1.5 h)和 HPPENKc(3.5 h),纯化处理后进行红外测试(如图 1 所示).

从图 1 可以看出,随着反应时间的增长,氰基转化率逐渐增大,2227 cm^{-1} 处的氰基峰已明显减弱,3427 cm^{-1} 处出现了一个很宽的钝峰,为羧基中羟基或酰胺基振动峰;在 1650 cm^{-1} 处的羰基($-\text{CO}-$)峰旁出现了 1722 cm^{-1} 的羧羰基($-\text{COO}-$)峰,1591 cm^{-1} ($>\text{N}-\text{C}=\text{O}$)和 1240 cm^{-1} ($-\text{O}-$)处的峰均没有变化,几个主要官能

Table 1 The FT IR chemical assignments of the hydrolyzates							
$\nu(\text{cm}^{-1})$	3427	2227	1722	1650	1591	1240	840
Chemical group	—COOH —CONH ₂	—CN	—COO—	C=O	>N—C=O	—O—	

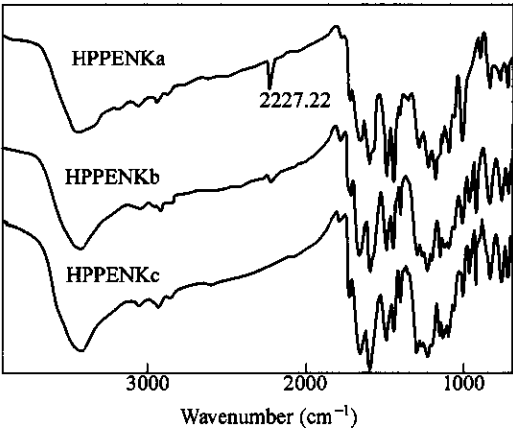


Fig. 1 The FT IR spectra of HPPENKa, HPPENKb and HPPENKc (KBr method; sample: KBr = 1:150)

团结构与 FT-IR 图谱谱带的对应关系列于表 1。

从 HPPENK 的 ¹H-NMR 谱(图 2)中可以看出,树脂芳环上的氢处于 $\delta = 7.03 \sim 8.41$ 之间,为多重峰,羧羟基氢或酰氨基氢在 $\delta = 10.25 \sim 10.56$ 之间形成了一些低强度的峰,这是由于其在无规共聚物中所处的化学环境不同,未能叠加成较高强度的共振峰。

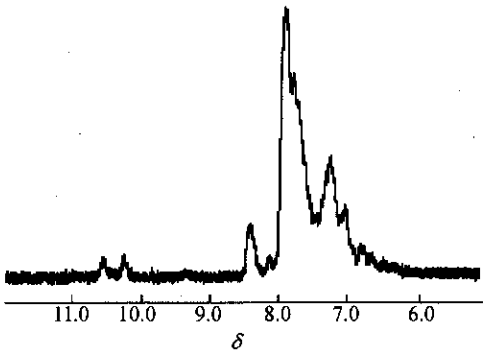


Fig. 2 The ¹H-NMR spectrum of HPPENK

红外光谱中谱带的吸光度用峰高 H 表示,以苯环 840 cm^{-1} 吸收峰为内标,根据氰基峰与苯环峰强度变化 (H_{2227}/H_{840}) 可计算出氰基表观转化率^[13-15],将氰基转化率对时间作图(图 3),图中显示,PPENK 碱水解反应过程是由反应速度显著不同的 2 个阶段所构成,前期(0~1 h)速度很快,后期(1~3.5 h)增速较慢。

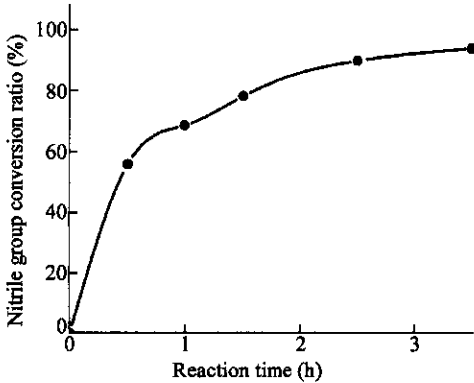


Fig. 3 Relationship of nitrile group conversion ratio and hydrolysis time

2.2 改性产物的热性能

将水解产物 HPPENKa、HPPENKb 和 HPPENKc 进行差热扫描量热分析(DSC)和热重分析(TGA) (图 4、图 5、表 2)。

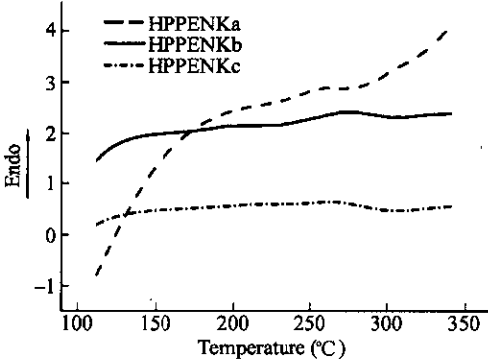


Fig. 4 DSC analysis of hydrolyzates at different time

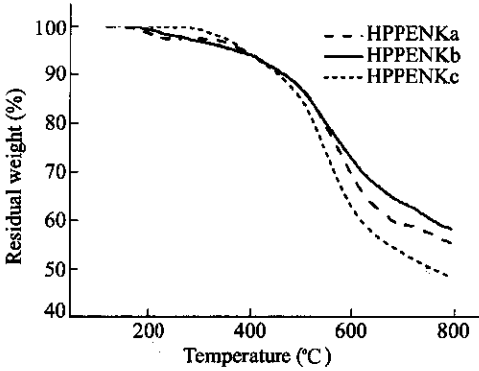


Fig. 5 TGA analysis of hydrolyzates at different time

从表 2 中可知与 PPENK 相比,HPPENK 的 T_g

略有增加,热失重温度有所降低,这是由于羧基、酰胺基的引入使得 HPENK 树脂分子链间相互作用力增强(如氢键),增大体系的焓,能在一定程度上增加树脂的 T_g ,但是,这些基团在受热时易分解,导致热失重温度降低.但 HPENK 用作耐高温水性涂料树脂,其分子中的羧基和酰胺基可作为扩链固化的交联点,将有利于树脂交联成膜后热性能的提升.

Table 2 The Thermal Stability of PPENK and HPENK			
Polymer	T_g (°C) ^a	$T_{5\%}$ (°C) ^b	$T_{10\%}$ (°C) ^c
PPENK	279	490	510
HPENKa	285	386	464
HPENKb	288	374	471
HPENKc	290	383	454

^a From DSC measurements conducted at a rate of 10 K/min in nitrogen;
^b Temperature for 5% weight loss in nitrogen, heating rate of 20 K/min;
^c Temperature for 10% weight loss in nitrogen, heating rate of 20 K/min

2.3 不同碱浓度对反应的影响

氰基的水解反应,酸和碱都可以做催化剂,考虑到氰基转化为羧基后在碱性条件下成盐,可增加水解产物在碱液中的溶解性,并有利于反应后处理及纯化.本文采用碱性催化体系,并研究不同的碱的浓度对于反应的影响.

实验中分别采用 2、6 和 10 mol/L 的 NaOH 溶液,反应时间均为 3.5 h,分别在 0.5 h、1.0 h、1.5 h、2.5 h 和 3.5 h 取样,通过红外跟踪测试,可得反应时间与 CN 表观转化率的关系(图 6).由图中可以看出,随着反应时间的延长,3 个反应体系的 CN 表观转化率均逐渐增大.虽然 3 个反应体系各自转化过程不同,但最终反应结束时所得的产物的转化率相差不大.其中,2 mol/L 碱浓度体系反应速度相对较慢,需要较长的反应时间才能达到一定的氰基转化率,6 和 10 mol/L 的碱浓度

体系对反应的影响没有显著差别.

2.4 水解反应中共溶剂的选择

由于 PPENK 树脂不溶于水,因此必须筛选出合适的共溶剂,使反应在均相体系中进行.

实验中分别采用环丁砜、NMP 和 DMAc 作共溶剂,其它反应的条件不变.反应的结果表明,当以 NMP 和环丁砜作为共溶剂时,反应的产物呈粘稠状,难以分离,这可能是由于 NMP 和环丁砜沸点太高,与水形成很高的共沸点,而反应却在较低温度下进行,对聚合物的沉淀作用比溶解作用大所至.当以 DMAc 作为共溶剂时能达到理想的均相体系要求,所以最终确定用 DMAc 作为反应的共溶剂.

2.5 反应温度对于亲水改性的影响

实验中以 DMAc 为溶剂,6 mol/L 的 NaOH 溶液作为催化剂,反应温度分别确定为 100℃、120℃ 和 140℃.实验过程中分别对反应进行取样分析,考察其反应进程,以氰基转化率达到 80% 为例,反应温度为 100℃ 时需反应 30 h,而当温度为 120℃ 和 140℃ 时只需反应 2 h.

2.6 改性产物的亲水性能及溶解性能

将 PPENK 和 HPENK 样品纯化制均质膜后测定水接触角,结果如下. PPENK (75.3°) > HPENKa(72.8°) > HPENKb(61.1°) > HPENKc (54.4°).随着氰基转化率的提高,HPENK 膜的水接触角减小,当氰基转化率为 93.82% 时,该膜的水接触角达到 54.4°,比 PPENK 膜的水接触角减小了 20.9°,说明羧基的引入使 HPENK 膜的亲水性能增强.

PPENK 具有较好的溶解性能,易溶于氯仿、吡啶、NMP,部分溶于 DMAc、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基砜(DMSO)等溶剂,而 HPENK 对 DMAc、环丁砜、NaOH 溶液的溶解性能增强,对氯仿的溶解性能下降,3 种水解产物间的溶解性能差异不明显.见表 3.

2.7 水分散体的稳定性

设计涂料配方,制备了基于上述 3 种改性树脂的水分散体,考察其静置过程中出现沉降的时间.结果表明,3 种水分散体的静置稳定性依次为 HPENKc > HPENKb > HPENKa,其中 HPENKc 水分散体稳定性大于 30 天,另外两种在 10 天内均出现沉降.这说明改性产物获得了一定的水溶性,侧基亲水性基团的数量决定了其在水相中分散的稳定性.

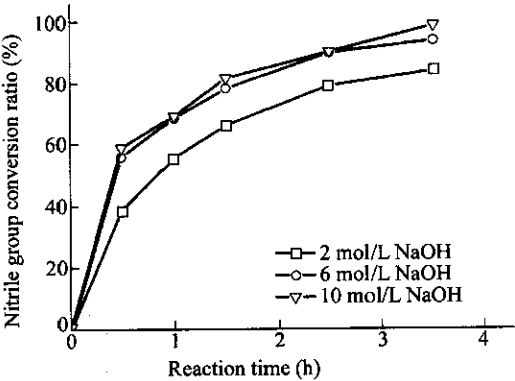


Fig. 6 Relationship between reaction time and nitrile conversion ratio of PPENK in different NaOH concentration

Table 3 Solubility of PPENK and HPPENK (at room temperature)^a

Solvent	NMP	DMAc	DMF	DMSO	6 mol/L NaOH	Chloroform	Sulfolane	Hexane
PPENK	+	±	±	±	-	+	±	-
HPPENKa(55.82%) ^b	+	+	±	±	±	±	+	-
HPPENKb(78.23%)	+	+	+	±	±	±	+	-
HPPENKc(93.82%)	+	+	+	±	+	±	+	-

Solvent	Toluene	Ethanol	Pyridine	THF	TCE	Chlorobenzene
PPENK	-	-	+	-	+	-
HPPENKa (55.82%)	-	-	+	-	-	-
HPPENKb(78.23%)	-	-	+	-	-	-
HPPENKc(93.82%)	-	-	+	-	-	-

^a + Dissolve completely, ± Part is dissolved, - Undissolved; ^b The conversion of hydrolysis of CN groups

综上所述,PPENK 树脂分子中的氰基在碱性条件下的转化随着反应时间的延长而逐渐提高,改性产物的 T_g 增加,热失重温度有所降低.当反应在不同碱浓度条件下进行时,得到的产物性能差异不大,其中在碱浓度为 2 mol/L 条件下反应速度相对较慢.当反应温度为 120℃、以 DMAc 作为反应的共溶剂时对反应较为有利.树脂改性前后的溶解性能有较大改变,对 DMAc、环丁砜、NaOH

溶液的溶解性能增强,对氯仿的溶解性能下降,材料的亲水性能增强,当氰基转化率达 93.82% 时,产物涂膜的水接触角达到 54.4°,比 PPENK 膜的水接触角减小了 20.9°.基于 3 种改性树脂的水分散体静置稳定性依次为 HPPENKc > HPPENKb > HPPENKa,其中 HPPENKc 水分散体较稳定,30 天内未出现沉淀.

REFERENCES

1 Parmar R, Patel K, Parmar J. *Polymer International*, 2005, 54: 488 ~ 494

2 Subramani S, Park Y J, Lee Y S. *Progress in Organic Coatings*, 2003, 48: 71 ~ 79

3 Asif A, Shi W F. *Polym Adv Technol*, 2004, 15: 669 ~ 675

4 Hoy L R J, Westgate P S. *Eur patent Appl*, EP32630. 1981-07-29

5 Wang Guoqing(王国庆), Jian Xigao(蹇锡高), Zhang Shouhai(张守海). *Modern Chemical Industry(现代化工)*, 2003, 23(7): 37 ~ 40

6 Murakami T, Tomura T, Nagatoshi K. *Japan Plastics*, 1991, 42(3): 26 ~ 35

7 Yan Q L, Wang J Y, Liu Z Y, Li S Q, Jian X G. *Wire Industry*, 2005, 72(883): 177 ~ 180

8 Jian Xigao(蹇锡高), Chen Ping(陈平), Liao Gongxiong(廖功雄), Zhu Xiuling(朱秀玲), Zhang Shouhai(张守海), Wang Jianyan(王锦艳). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2003, (4): 649 ~ 475

9 Ding Hanlun(丁汉伦), Yang Liangju(杨良驹), Zhu Dechun(朱德春). *Anhui Chemical Industry(安徽化工)*, 1994, (3): 31 ~ 37

10 Sugahara Y, Ohta T. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 82: 1437 ~ 1443

11 Krul L P, Nareiko E I, Nareiko E I, Krakodeev D V, Grinyuk E V, Rybak A S, Skakovskii E D, Tychinskaya L Y. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2003, 76(6): 978 ~ 980

12 Wang Ruiling(王瑞玲), Jian Xigao(蹇锡高), Zhu Xiuling(朱秀玲), Zhu Guiru(朱桂茹), Hu Zheng(胡政). *Chinese J Appl Chem(应用化学)*, 2001, 18(5): 404 ~ 407

13 Piao Yinshi(朴银实), Mao Lijiang(毛立江), Sun Ruihuan(孙瑞焕). *Journal of Wuxi University of Light Industry(无锡轻工大学学报)*, 2000, 19(3): 276 ~ 278

14 Chen Ping(陈平), Tang Zhongpeng(唐忠鹏), Wang Xiujie(王秀洁). *Chinese Journal of Materials Research(材料研究学报)*, 2004, 18(3): 265 ~ 272

15 Wang Jianyan(王锦艳), Liu Song(刘松), Jian Xigao(蹇锡高). *Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程)*, 2002, 18(2): 49 ~ 52

HYDROPHILIC MODIFICATION OF POLY(PHTHALAZINONE ETHER NITRILE KETONE)S CONTAINING HETEROCYCLE MOIETY

LIU Zhiyong^{1,2}, WANG Jinyan¹, YAN Qingling¹, KOU Yan¹, JIAN Xigao¹

(¹ Department of Polymer Science, School of Chemistry Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012)

(² School of Chemistry Engineering, Shihezi University, Shihezi 832003)

Abstract Poly(phthalazinone ether nitrile ketone)s (PPENK) modified *via* hydrolysis of cyano groups with NaOH was studied in order to find a hydrophilic resin applicable to heat-resistant waterborne coatings. The properties of hydrolyzates, HPPENKa (0.5 h), HPPENKb (1.5 h) and HPPENKc (3.5 h), were measured by differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), contact angle (water) and solubility. The results indicated that the nitrile conversion ratio and T_g of hydrolyzates increased whereas the weight loss ratio of HPPENK decreased as hydrolysis time was prolonged. As expected, the hydrophilicity of HPPENK was improved greatly, *e.g.* when CN conversion ratio was 93.82%, the water contact angles was decreased from 75.3° of PPENK to 54.4° of HPPENK. By studying the effect of the reaction co-solvents, reaction temperature and NaOH concentration on hydrolysis, the optimal synthetic technology was found to be reaction at 120°C with 6 mol/L NaOH solution and DMAc as co-solvent. Aqueous dispersions based on three modified resins were prepared and their storable stability were listed as follows: HPPENKc > HPPENKb > HPPENKa. Especially, the deposition of HPPENKc dispersion was not found after more than 30 days. The structures of hydrolyzates were characterized by FT IR, ¹H-NMR.

Key words Poly(phthalazinone ether nitrile ketone)s, Hydrophilic modification, Waterborne coatings