

文章编号:1673-9981(2010)04-0447-03

紫外交联聚醚砜涂料的制备与性能研究

曾 智, 蔡一湘

(广东省工业技术研究院(广州有色金属研究院), 广东 广州 510650)

摘 要:通过选用含聚醚砜近似主链结构的芳基硫醇与自制丙烯酸苯酚封端聚醚砜树脂混合,制备出具有优异防腐功能的新型硫醇/烯炔紫外交联聚醚砜涂料;研究了丙烯酸苯酚封端聚醚砜树脂的合成,确定了 PES-AP/TBBT 涂料的最佳配比及施工工艺.结果表明,紫外交联涂料具有较高的凝胶含量、较好的物理机械性能和耐腐蚀性能.

关键词:聚醚砜;紫外光交联;涂层

中图分类号: TQ631.2 **文献标识码:** A

聚醚砜经合适的工艺处理后可作为高性能特种涂层应用于厨房用具、家用电器、轻工五金、工业模具、塑胶机械等行业^[1-2].传统的聚醚砜涂料需要经历近 400 °C 的高温处理才能得到不溶体系,将可交联结构引入聚醚砜,虽然可降低其热处理温度,成型后的材料经交联处理后具有理想的耐溶剂性和耐温性,但仍然需要在聚合物玻璃化转变温度以上的较高温度进行热处理,降低能耗的效果不是很明显^[3].近年来,紫外交联涂料由于其可在室温下快速处理得到高性能涂层而蓬勃发展,因此,应用紫外交联技术开发低温快速交联聚醚砜涂料是很有必要的^[4].

本文从可交联型封端聚醚砜树脂出发,将其与具有聚醚砜主链结构的硫醇树脂进行混合,制备出可紫外光交联材料,并对其紫外光(UV)交联行为进行了研究,进而制备了高性能聚醚砜涂层.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

烯丙基苯酚(AP,自制),4,4'-二巯基二苯砜(TBBT, A. R. 级,北京百灵威科技有限公司),4,4'-二羟基二苯砜和 4,4'-二氯二苯砜(工业品,使用前重结晶,苏州市寅生化工有限公司),无水碳酸钾

(A. R. 级,天津化学试剂厂),甲苯(A. R. 级,北京化工厂),N,N'-二甲基甲酰胺(DMF, A. R. 级,北京化工厂),环丁砜(工业品,使用前减压蒸馏,辽阳光华化工有限公司),乙醇(A. R. 级,上海国药集团),其它试剂均由商业途径获得.

用 Nicolet Impact 410 傅里叶红外光谱仪测定红外光谱,用 Bruker 510(500 MHz)核磁共振谱仪测定¹H NMR 谱;以氘代氯仿(CDCl₃)为溶剂,四甲基硅(TMS)为内标;用 Water410 液相色谱仪测定分子量,四氢呋喃(THF)为流动相,聚苯乙烯为标样;用北京师范大学光电仪器厂生产的 UV-A 紫外辐照计紫外光强计测定紫外光强度.参照 GB1727-79 方法制备漆膜;参照 GB/T1727-92 方法进行喷涂;参照 GB/T6739-1996 方法测定漆膜硬度;参照 GB9286-1998 方法测定漆膜附着力;凝胶含量采用 DMF 抽提 24 h 的质量保留率进行测定.

1.2 氯端基聚醚砜的合成

在配有机械搅拌、Dean-Stark 带水器和 N₂ 通口的三口瓶中,加入 3.4459 g (0.012 mol) 4,4'-二氯二苯砜,2.5027 g (0.01 mol) 4,4'-二羟基二苯砜,适量 K₂CO₃、甲苯和环丁砜,回流反应 2 h,排除甲苯,升温至 220 °C,再反应 4 h,将反应混合液倒入水中,将沉淀物用质量分数为 50% 的乙醇水溶液多

收稿日期:2010-10-20

作者简介:曾智(1983—),男,江西萍乡人,工程师,博士.

次洗涤.于80℃真空干燥后得到白色的具有反应活性的氯端基聚醚砜.

1.3 烯丙基封端聚醚砜(PES-AP)的合成

在1.2节的装置中,加入7.00g氯端基聚醚砜与0.38g 2-烯丙基苯酚、一定量的 K_2CO_3 、甲苯和DMF,回流反应4h,将反应混合液倒入水中.将沉淀物用质量分数为50%的乙醇水溶液反复洗涤,真空干燥,得到微黄色的聚合物粉末.

1.4 PES-AP/TBBT紫外交联涂层的制备

将PES-AP与TBBT按官能团摩尔比1:1混合后溶解于适量的DMF中,过80~120目的筛子,用高压喷枪将混合液喷涂在经喷砂处理过的铝板上,经100mW/cm²的UV光照射15min,即可得到PES-AP/TBBT紫外交联漆膜.

2 结果与讨论

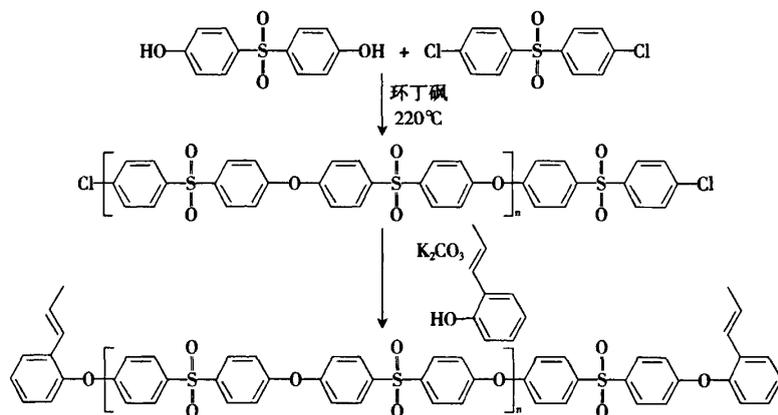


图1 烯丙基苯酚封端聚醚砜的合成

第一步,合成氯端基聚醚砜.采用典型的芳香亲核取代合成路线,为了得到氯端基聚醚砜,4,4'-二氯二苯砜的投料量要高于4,4'-二羟基二苯砜的投料量.所合成的氯端基聚醚砜聚合物经凝胶渗透色谱(GPC)分析结果表明,数均分子量为6500,分子量分布为1.8.

第二步,利用具有反应活性的氯与羟基进行缩合反应,利用碱性溶剂条件下的双键异构得到烯丙基封端的聚醚砜. FTIR 的测试结构证实了聚合物的结构. FTIR (KBr), σ/cm^{-1} : 968 (—Ph—C=C), 1322、1105 (—Ph—SO₂—Ph—), 1243 (—Ph—O—

2.1 2-烯丙基苯酚的合成

采用与文献[5]相似的合成方法制备具有交联组分的封端单体.利用溴丙烯与苯酚反应生成烯丙基苯酚醚,然后利用高温克莱森重排反应异构化得到2-烯丙基苯酚.产物AP经碱液多次清洗,减压蒸馏纯化得到淡红棕色液体. m/z : 133 (100%, $M^+ - H$); FTIR (KBr), σ/cm^{-1} : 3420 (—OH), 916 (—Ph—C=C); ¹H NMR (CDCl₃, ppm), δ H: 6.98 (m, 2H), 6.88 (d, 2H), 6.10 (m, ¹H), 5.22 (d, 2H), 3.49 (d, 2H). MS、FTIR 和 ¹H NMR 的结果均与预期结构一致.

2.2 聚合物的合成

可交联烯丙基封端聚醚砜(PES-AP)的合成分为两个步骤,合成步骤如图1所示:

Ph—), 1579、1485 (—Ph—); ¹H NMR (CDCl₃, ppm), δ H: 7.95 (m, 44H), 7.25 (m, 44H), 6.98 (m, 3H), 6.88 (m, 2H), 6.51 (m, 1H), 1.73 (m, 3H). 1.73 ppm 的吸收峰归于丙烯基的甲基吸收峰,而 3.60 ppm 的吸收峰——归于烯丙基的亚甲基的吸收峰——不存在,这就说明聚合物中烯丙基已完全异构化为丙烯基,双键和苯环的共轭能大幅提高其光反应活性^[6].

2.3 PES-AP/TBBT 的紫外交联涂层性能

将PES-AP/TBBT聚合物膜涂布在经喷砂处理过的铝板上,涂膜厚度约25μm,室温空气条件下

100 mW/cm² 紫外辐照 15 min,充分固化.对固化后的涂料进行性能测试,考察膜的物理机械性能.聚醚砜紫外光固化膜的物理机械性能列于表 1.由表 1 可见,添加 TBBT 经紫外光固化的聚醚砜具有较好的柔韧性、附着力和抗冲击强度,且无需高温烧结,降低了能耗,适合大量加工生产.

表 1 漆膜的物理机械性能

PES-AP/TBBT 涂层	性能
凝胶含量	78%
铅笔硬度	3 H
耐酸性能	25 °C, 5 wt% HCl, 48 h 无变化
耐碱性能	25 °C, 5 wt% NaOH, 48 h 无变化
耐盐性能	25 °C, 5 wt% NaCl, 48 h 无变化
耐水性能	25 °C, 72 h 无变化
耐热水性能	沸水, 30 min 无变化
耐热性能	烘箱 180 °C, 72 h 无变化
附着力	≥4 B
泊松摆杆硬度	0.70
抗冲击强度	≥500(N·cm ⁻²)
柔韧性	5 级

本涂层中聚醚砜树脂含有脂肪族的双键,虽然加入了热稳定及化学稳定性欠佳的硫醇分子和光引发剂,但引入这些极性基团能有效地提高材料对基材的附着力,以及膜的柔性.同时聚醚砜树脂芳香结构的特性使得涂膜的耐高低温急促温度变化性能优异.

3 结 论

通过烯丙基苯酚与氯端基聚醚砜发生亲核取代

反应的方法,并利用合成过程中的双键异构制备得到了一种新型的丙烯基封端的可交联聚醚砜树脂,将其与具有聚醚砜类似结构的芳基硫醇混合通过硫醇/烯烃的高效紫外交联反应制备得到了新型聚醚砜紫外交联涂料,得到的聚醚砜涂层具有较高的凝胶含量,较好的物理机械性能,较好的耐腐蚀性能.

参考文献:

- [1] LIU B J, WANG G B, HU W, et al. Poly(aryl ether ketone)s with (3-methyl)phenyl and (3-trifluoromethyl)phenyl side groups[J]. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2002, 40:3392-3398.
- [2] 井丽巍, 关绍巍, 刘佰军, 等. 双酚 A 型聚醚砜酮水基分散液及涂层的制备[J]. 高等学校化学学报, 2009, 30:224-226.
- [3] 魏红, 关绍巍, 郭梅梅, 等. 新型 PES 微孔材料的制备及性能研究[J]. 高等学校化学学报, 2007, 28:188-192.
- [4] KEITOKU F, KAKIMOTO M A, IMAI Y. Synthesis and properties of aromatic poly(ether sulfone)s and poly(ether ketone)s based on methyl-substituted biphenyl-4, 4-diols[J]. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1994, 32: 317-322.
- [5] CARUSO U, IANNELLI P, ROVIELLO A. Segmented liquid crystalline polyesters with allyl group as lateral substituent[J]. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 1998, 36:2371-2378.
- [6] KESSLIN G, ORLANDO C M Jr. Cleavage reaction of 2-butenyloxy derivatives with potassium t-butoxide[J]. J Org Chem, 1966, 31:2682-2686.

Preparation and properties of UV-crosslinkable polyethersulfone coating

ZENG Zhi, CAI Yi-xiang

(Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510650, China)

Abstract: Polyethersulfone is a kind of high-performance polymer materials, widely used in aviation, aerospace and other fields for its excellent mechanical and chemical properties. However, the PES coating must be heat treated nearly 400 °C high temperature, which is not match the coatings industry trends of low-carbon energy saving. A new PES resin was prepared by the introduction of UV cross-linkable structure, and a new high-performance coatings was further prepared by the cooperation with aryl thiols via thiol/ene efficient UV cross-linking, expects to resolve its high processing temperature problem, expanding its application.

Key words: polyethersulfone; UV-crosslinking; coating