

## PPEN-*b*-FPSO 嵌段共聚物合成及其疏水涂层的初探\*

郭媛媛<sup>1</sup> 祁军龙<sup>1</sup> 王锦艳<sup>1,2\*\*</sup> 蹇锡高<sup>3\*\*</sup>

(<sup>1</sup> 大连理工大学高分子材料系 大连 116024) (<sup>2</sup> 辽宁省高性能树脂工程技术研究中心 大连 116012)

(<sup>3</sup> 精细化工国家重点实验室 大连 116024)

**摘 要** 以 4-(4-羟基-苯基)-2H-二氮杂萘-1-酮(DHPZ)和 2,6-二氟苯腈(DFBN)为反应物,通过芳香亲核取代反应合成数均分子量为 3000 的羟基封端的聚芳醚腈(PPEN-OH),再经二丙烯基醚化和硅氢加成反应合成桥连型硅氧烷产物(PPEN-Si),进而与二苯基硅二醇和十七氟癸基三甲氧基硅烷进行异官能团缩合反应,制备出含芳环桥连结构的氟硅杂化材料(PPEN-*b*-FPSO).考察了反应温度、反应时间等因素对各阶段反应的影响,并采用 FTIR, <sup>1</sup>H-NMR 和 <sup>19</sup>F-NMR 对结构进行表征,证明结构正确.以 PPEN-*b*-FPSO 为基体,添加 50% 氟硅烷修饰的纳米二氧化硅初步制备超疏水涂层.采用扫描电子显微镜测试涂层表面形貌,发现涂层表面具有微纳米级的粗糙结构,用光学接触角测量仪测试其水接触角最大为 159°,表现出较好的疏水性能,涂膜的附着力为一级.

**关键词** 超疏水涂层, 有机无机杂化材料, 聚芳醚腈, 氟硅氧烷, 水接触角

在雷达罩表面涂覆表面能低的材料是提高其表面疏水性,减少水在其表面沉积的有效方法<sup>[1]</sup>.氟代聚硅氧烷(FPSO)是一种有效的憎水膜<sup>[2-4]</sup>,但因其表面能低致使其与金属及树脂基复合材料的附着力低<sup>[5]</sup>.以嵌段共聚方法,在聚硅氧烷链中引入与基底具有较好黏附性的结构<sup>[6]</sup>是改善其附着力的有效方法之一.杂萘联苯聚芳醚腈(PPEN)<sup>[7]</sup>是一种耐高温可溶解的新型高性能工程塑料,其玻璃化转变温度大于 280 °C,侧基氰基与各种基体具有较好的黏附力.本文设计合成一种杂萘联苯聚芳醚腈-氟化聚硅氧烷(PPEN-*b*-FPSO)嵌段共聚物,以其为基体,研制超疏水涂层.涂层在干燥成膜过程中,表面能低的 FPSO 迁移富集于表层,底层的 PPEN 与基底(如雷达罩等基材)结合,赋予涂层良好的附着力和韧性.

聚硅氧烷嵌段共聚物的合成方法很多,主要有羟胺逐步缩合、硅氢加成、活性负离子聚合和开环聚合反应等<sup>[8-10]</sup>.本文通过溶液亲核取代、硅氢加成反应、异官能团之间的缩合反应合成了 PPEN-*b*-FPSO 嵌段共聚物,系统研究合成条件对嵌段共聚物结构的影响,优化反应条件.结果表

明,所得的嵌段共聚物具有较好的疏水性能.以该嵌段共聚物为基体,氟硅烷修饰的纳米二氧化硅为填料,初步制备一种超疏水涂层<sup>[11,12]</sup>,通过水接触角和扫描电镜手段,研究其疏水性能和表面结构.

## 1 实验部分

### 1.1 原料

4-(4-羟基-苯基)-2H-二氮杂萘-1-酮(DHPZ)制备方法参见文献[13],用 *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)重结晶得到白色粉状固体;2,6-二氟苯腈(DFBN),日照立德士化工有限公司;无水碳酸钾(K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>),哈尔滨化工化学试剂厂;烯丙基溴(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Br),上海科丰化学试剂有限公司;环丁砜、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)、减压蒸馏后用;无水乙醇、杂萘联苯聚芳醚腈酮(PPENK, *M<sub>n</sub>* = 13000, 结构式如图 1),大连宝力摩新材料有限公司;甲苯,天津化学试剂有限公司;四氯乙烷,天津市联邦试剂;氯铂酸,贵研铂业有限公司;三甲氧基硅烷,山东曲阜晨光化工有限公司;二苯基硅二醇(DHDPS),大连元永有机硅厂;十七氟癸基三甲氧基硅烷(FAS-17),思康新材料发展有限公司;

\* 2013-03-26 收稿,2013-04-28 修稿;航空科学基金(基金号 20115463005)资助项目.

\*\* 通讯联系人, E-mail: wangjinyan@dlut.edu.cn; jian4616@sina.com

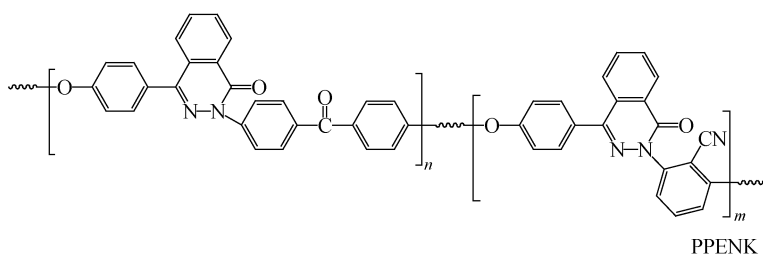


Fig. 1 The structure of PPENK

纳米级二氧化硅,秀山龙飞新材料有限公司;其它原料均为试剂级,直接使用。

## 1.2 仪器

在 AVANCE II 400 型核磁共振分析仪上进行  $^1\text{H-NMR}$  测试,采用  $\text{CDCl}_3$  作为溶剂,以 TMS 为内标  $25^\circ\text{C}$  以下测试;FTIR 在 NEXUS EURO 红外光谱仪上进行测试,采用 KBr 压片法制样,测试波数范围为  $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ ;在光学接触角测量仪 DSA 100(大昌华嘉商业中国有限公司)上测定接触角,测量时所用水滴体积为  $4 \mu\text{L}$ ,取 5 个不同点测量求平均值;超疏水表面形貌结构用高倍扫描电子显微镜(SEM)QUANTA 450 测试,加速电压  $5 \text{ kV}$ ,样品经喷金处理;参照 GB/T 1720-79 划圈法,采用 QFZ 型附着力测定仪测定漆膜附着力。将漆膜面朝上固定在实验台上,施加载荷作用于划针,手动推动划针在漆膜表面均匀划圈,取出漆膜,用放大镜观察划痕,找出漆膜完好的最小格子,该部位所对应的附着力等级即为所测定的漆膜附着力等级;采用元素分析法,在 Optima 2000DV 型电感耦合等离子发射光谱仪(美国)测量分子筛负载催化剂中铂含量。

## 1.3 合成反应及工艺优化

### 1.3.1 羟基封端 PPEN 齐聚物(PPEN-OH)的合成

在装有搅拌器、温度计、分水器、冷凝管以及氮气进口的  $250 \text{ mL}$  三口烧瓶中加入  $21.5952 \text{ g}$  ( $0.09 \text{ mol}$ ) DHPZ、 $17.5376 \text{ g}$  ( $0.13 \text{ mol}$ )  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $25 \text{ mL}$  环丁砜和  $45 \text{ mL}$  甲苯,在氮气保护下,于  $140 \sim 150^\circ\text{C}$  共沸除去反应中生成的微量水,反应  $2 \text{ h}$  后,蒸出带水剂甲苯。降温至  $100^\circ\text{C}$ ,加入  $11.1280 \text{ g}$  ( $0.08 \text{ mol}$ ) DFBN,之后逐渐升温至  $190^\circ\text{C}$  反应  $5 \text{ h}$ ,趁热将产物溶液倒入  $1000 \text{ mL}$  含少量酸的沸水中,得到淡黄色木屑状产物。水煮 3 次除去未反应的  $\text{K}_2\text{CO}_3$  和溶剂,过滤、烘干,氯仿精制,过滤除杂质,乙醇沉降,反复精制 2~3 次,精制产物在  $80^\circ\text{C}$  真空干燥  $10 \text{ h}$  后,放在干燥器

中备用。

### 1.3.2 双丙烯基醚 PPEN(PPEN-Allyl)的合成及工艺优化

在装有搅拌器、温度计、分水器、冷凝管以及氮气进口的  $50 \text{ mL}$  三口烧瓶中加入  $0.8095 \text{ g}$  ( $0.27 \text{ mmol}$ ) PPEN-OH、 $0.7286 \text{ g}$   $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $3 \text{ mL}$  *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)和  $5 \text{ mL}$  甲苯,在氮气保护下,在  $150^\circ\text{C}$  共沸除去反应中生成的微量水,反应  $2 \text{ h}$  后,蒸出带水剂甲苯。体系降至室温,加入  $1.5 \text{ mL}$  ( $1.4 \text{ mmol}$ ) 烯丙基溴,固定反应时间,考察不同反应温度,测试产物的  $^1\text{H-NMR}$ ,对比分析端基不饱和键的含量,优化得出反应温度,随之固定反应温度,考察不同的反应时间<sup>[14]</sup>。

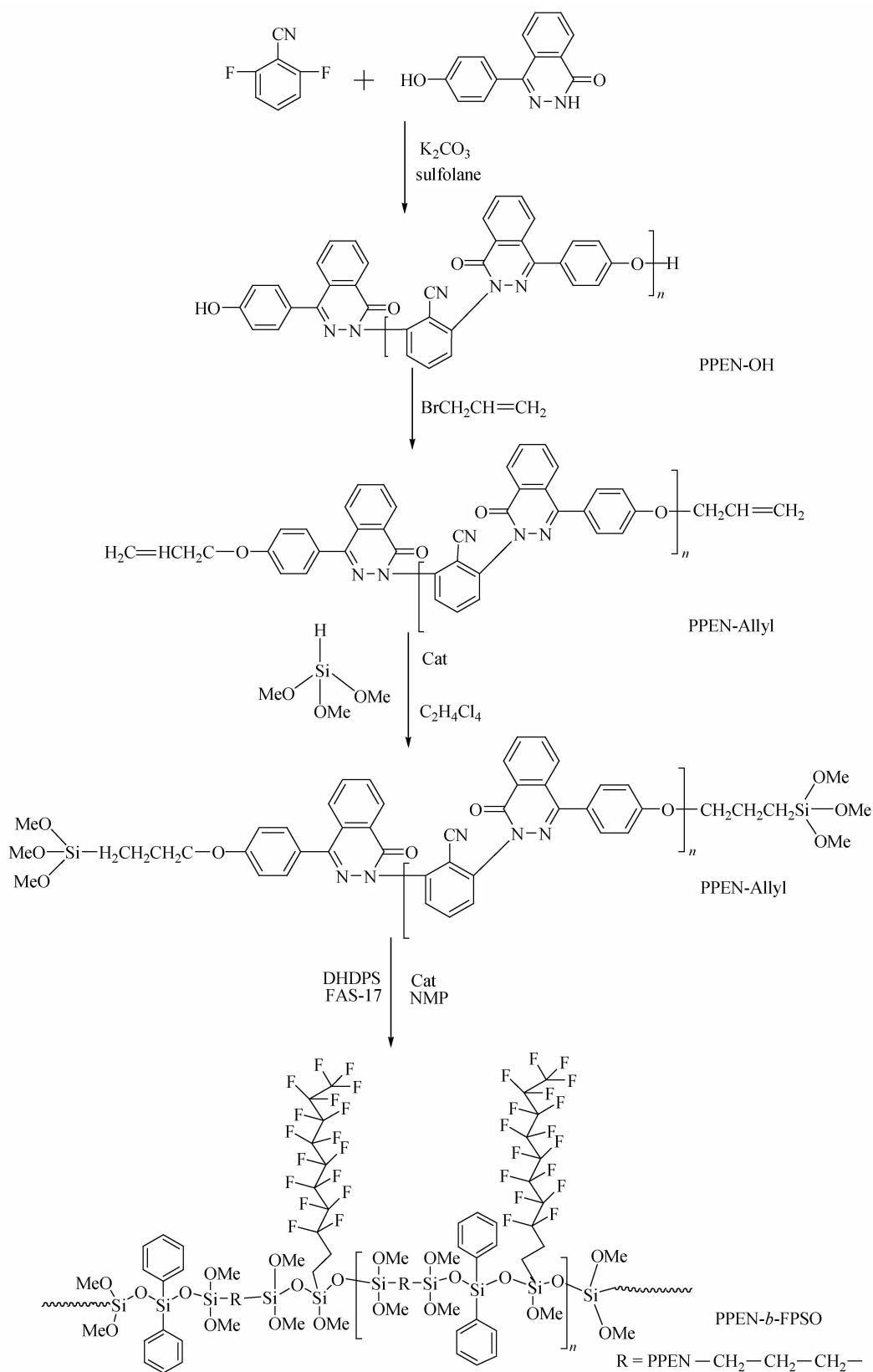
### 1.3.3 桥连聚合物(PPEN-Si)的合成及工艺优化

$4\text{\AA}$  分子筛负载铂催化剂的制备<sup>[15-17]</sup>是量取  $5 \text{ mL}$  氯铂酸异丙醇溶液( $0.0386 \text{ mol/L}$ )溶于  $30 \text{ mL}$  乙醇中,配成混合液后,加入活化后的  $4\text{\AA}$  分子筛  $30 \text{ g}$ ,搅拌均匀后静置  $24 \text{ h}$ ,再减压蒸馏除去乙醇,得分子筛负载铂催化剂,密封置于干燥器储存备用。

硅氢加成反应的工艺优化是在装有搅拌器、温度计、分水器、冷凝管以及氮气进口的  $50 \text{ mL}$  三口烧瓶中加入  $2 \text{ g}$  PPEN-Allyl(含有效不饱和键  $0.51 \text{ mol}$ ,计算如图 4(b)  $^1\text{H-NMR}$ )、 $4.5 \text{ mL}$  三甲氧基硅烷、 $8 \text{ mL}$  四氯乙烷、 $1 \text{ g}$  分子筛负载铂催化剂(负载量  $0.129 \text{ wt}\%$ ),固定反应温度,考察不同的反应时间,测试硅氢加成后 PPEN-Si 的  $^1\text{H-NMR}$ ,对比分析端基硅甲氧基的含量,优化得出反应时间,随之固定反应时间,考察不同的反应温度。

### 1.3.4 PPEN-*b*-FPSO 嵌段物的合成

称取  $1.0201 \text{ g}$  PPEN-Si、 $0.7930 \text{ g}$  DHDPS、 $0.8 \text{ mL}$  FAS-17、 $5 \text{ mL}$  NMP、 $0.0359 \text{ g}$   $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,依次加入  $100 \text{ mL}$  的锥形瓶,室温下磁力搅拌  $36 \text{ h}$ 。之后将反应液沉到一定体积的乙醇中,过

Fig. 2 Synthetic procedures for PPEN-*b*-FPSO

滤干燥。产物的精制,采用乙醇作溶剂索提 24 h,除去不含桥连结构的聚硅氧烷,索提产物在 80 ℃

真空干燥 10 h 后,放在干燥器中备用(PPEN-*b*-FPSO 嵌段物的合成路线如图 2 所示)。

### 1.3.5 FAS-17 修饰纳米二氧化硅 (FAS-SiO<sub>2</sub>)

称取 10 g SiO<sub>2</sub>、20 mL 丙酮、0.4 mL FAS-17、0.4 g (pH = 3) 乙酸溶液,依次加入 50 mL 三口瓶中,50 °C 搅拌反应 3 ~ 5 h,离心处理得产物 FAS-SiO<sub>2</sub>. 产物的精制,采用二甲苯为溶剂,进行充分的索氏提取,来除去未反应的单体 FAS-17. 索提后的 FAS-SiO<sub>2</sub> 在 50 °C 真空干燥后,研磨成粉备用.

### 1.3.6 超疏水涂层的制备

选取表面平整且洁净的载玻片,放入小烧杯中用乙醇超声振荡清洗 30 min,再用去离子水冲洗数遍,干燥后,浸入氢氧化钠溶液 (0.1 mol/L) 中刻蚀 60 min 后,去离子水冲洗数遍,干燥备用.

PPEN-*b*-FPSO 与 FAS-SiO<sub>2</sub> 以不同的质量比 (1:0 和 1:1),加入到四氯乙烷中,配成 17 wt% 的涂料,60 ~ 70 °C 搅拌 3 ~ 5 h,取上一步刻蚀好的载玻片,取适量涂料刮涂于玻璃片上,真空干燥 24 h,用于测试 SEM 和疏水角. 为了研究 PPEN-*b*-FPSO 嵌段共聚物基体对疏水涂层的作用,再称取 PPENK 与 FAS-SiO<sub>2</sub> 以重量为 1:0 和 1:1,同样方法制备参比涂层.

## 2 结果与讨论

### 2.1 羟基端基 PPEN 齐聚物 (PPEN-OH) 的结构表征

图 3 (a) 为 PPEN-OH 的 FTIR 谱图,其中 3015 cm<sup>-1</sup> 是中等强度苯环 Ar-H 的伸缩振动,2230 cm<sup>-1</sup> 是氰基的伸缩振动峰,1677 cm<sup>-1</sup> 为二氮杂萘酮联苯结构中的羰基的伸缩振动吸收峰,1599,1508 和 1461 cm<sup>-1</sup> 左右为芳环特征谱带,1258 cm<sup>-1</sup> 为醚键的特征吸收峰,证明 DHPZ 和 DFBN 2 种单体已经发生反应. 由于 PPEN-OH 的端羟基吸收较弱,且采用 KBr 压片法制样,因此,在 3441 cm<sup>-1</sup> 上没有明显的羟基吸收峰. 图 3 (b) 为 PPEN-OH 的 <sup>1</sup>H-NMR 谱图,δ = 12.75 处出现了苯环上—OH 的特征峰,其他峰归属如图 3 (b) 所示. 因此,说明 PPEN 齐聚物是羟基封端. 由 <sup>1</sup>H-NMR 中羟基 H<sub>12</sub> 和二氮杂萘酮结构中位 H<sub>4</sub> 的积分面积比来计算产物 PPEN-OH 的分子量,如公式 (2) 所示:

$$A(H_{12})/A(H_4) = 2/(n+1) \quad (1)$$

$$M_n = 337.3n + 238.2 \quad (2)$$

式中 *n* 表示 PPEN-OH 的聚合度,计算 PPEN-OH 的分子量为 3611,与设定的 *M<sub>n</sub>* = 3000 基本一致.

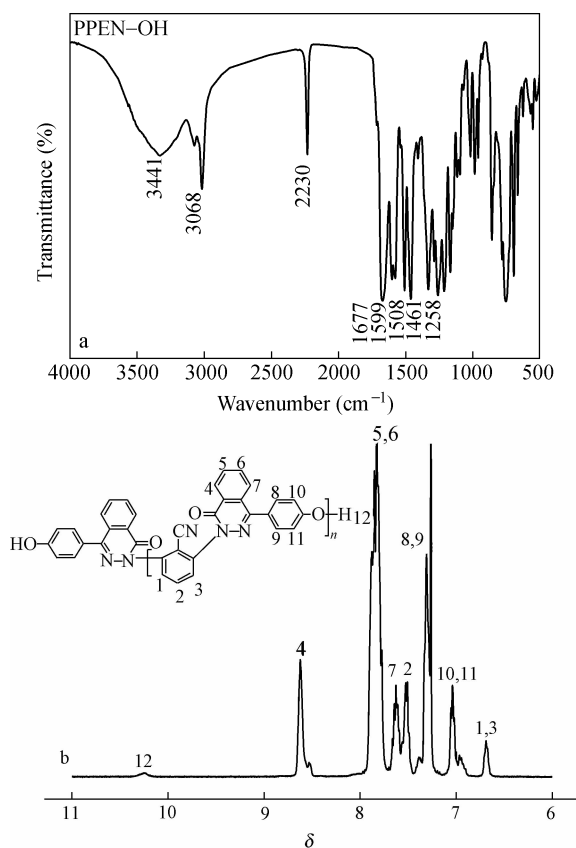


Fig. 3 FTIR (a) and <sup>1</sup>H-NMR (b) spectra of PPEN-OH

### 2.2 双丙烯基醚 PPEN (PPEN-Allyl) 的合成及结构表征

PPEN-OH 与烯丙基溴经亲核取代反应得到 PPEN-Allyl. 图 4 (a) 给出了所得 PPEN-Allyl 的 FTIR 谱图,与图 3 (a) PPEN-OH 的 FTIR 谱图对比分析知,在 2924 cm<sup>-1</sup> 和 2852 cm<sup>-1</sup> 出现了亚甲基的特征吸收峰,说明烯丙基溴与 PPEN-OH 发生反应. 图 4 (b) 为 PPEN-Allyl 的 <sup>1</sup>H-NMR 谱图,与图 3 (b) 对比知,δ = 12.75 处苯环上—OH 特征峰消失,在 δ = 4.47 ~ 6.08 出现烯丙基的特征峰,分别为 δ = 6.08 处是 =CH 上质子的特征峰,δ = 5.32 ~ 5.47 处是 =CH<sub>2</sub> 上质子的特征峰,δ = 4.62 处是 —CH<sub>2</sub> 上质子的特征峰,证明所得产物为 PPEN-Allyl.

在该反应中,反应时间和反应温度对 PPEN-Allyl 的封端率有重要影响. 图 5 (a) 给出反应温度对 PPEN-Allyl 的封端率的影响. 其中封端率的计算如公式 (3) 所示:

$$[A(H_1)/A(H_4)]/[2/(n+1)] \quad (3)$$

式中 *n* 表示 PPEN-Allyl 的聚合度,*A*(H<sub>1</sub>) 表示丙烯端基的 =CH 的 H<sub>1</sub> 的积分面积,*A*(H<sub>4</sub>) 表示二

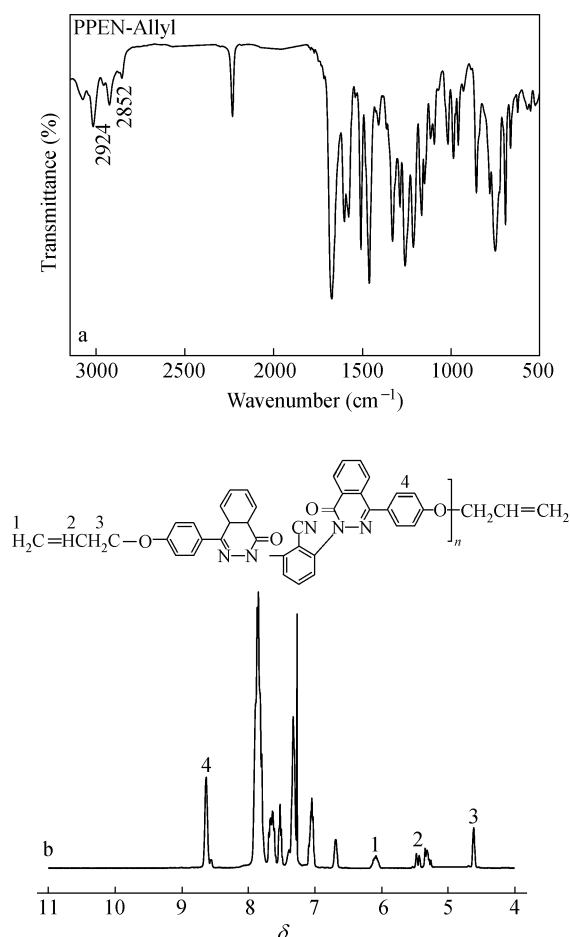


Fig. 4 FTIR (a) and  $^1\text{H-NMR}$  (b) spectra of PPEN-Allyl

氮杂萘酮结构中迫位  $\text{H}_4$  的积分面积,如图 4(b)所示.由图 5(a)可见,反应温度在  $35\text{ }^\circ\text{C}$  以下,封端率变化缓慢,而在  $35\sim 50\text{ }^\circ\text{C}$  范围封端率迅速增加,当反应温度升高至  $71\text{ }^\circ\text{C}$ ,封端率达到  $95\%$ ,再升高反应温度,封端率增加不显著.分析原因,烯丙基溴的沸点为  $71.3\text{ }^\circ\text{C}$ ,所以,当反应温度高于其沸点后,大部分蒸出,致使其利用率降低.

图 5(b)给出了反应时间对 PPEN-Allyl 的封端率的影响.在反应初期,封端率变化不明显.因为,在反应初期 PPEN-OH 与  $\text{K}_2\text{CO}_3$  反应生成酚氧盐,反应中生成的微量水分由甲苯带出,至分水器中无明显的水珠生成时,升高反应温度蒸除甲苯,反应进入烯丙基溴与 PPEN- $\text{O}^-$  的亲取代反应阶段.由图 5(b)可见,在  $10\text{ h}$  内,随着反应时间进行,封端率迅速增加,当反应时间达到  $10\text{ h}$  时,封端率已接近  $95.5\%$ ,反应时间再增加封端率变化甚微.由上述分析结果得出,PPEN-Allyl 制备的反应条件为:反应温度  $71\text{ }^\circ\text{C}$ ,反应时间  $10\text{ h}$ ,封端率大于  $95\%$ .

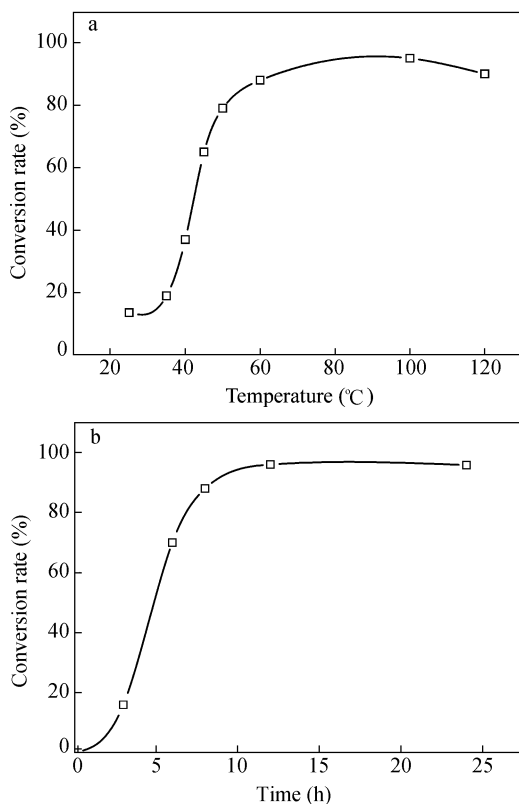


Fig. 5 The effects of temperature (a) and time (b) on allyl bromide end-capped ratios of synthesizing PPEN-Allyl

### 2.3 桥连聚合物 (PPEN-Si) 的合成及结构表征

在铂催化下,PPEN-Allyl 与三甲氧基硅烷经硅氢加成反应得到桥连聚合物 (PPEN-Si).

图 6 给出了 PPEN-Si (b) 与 PPEN-Allyl (a) 的对比  $^1\text{H-NMR}$  谱图,由图 6(b)可见,在  $\delta = 1.29, 2.26, 2.85$  及  $\delta = 3.5$  处出现新的特征峰分别为  $\text{Si-CH}_2-$ 、 $\text{C-CH}_2-\text{C}$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}$  及  $\text{Si-OCH}_3$  基团上的质子特征峰,由此说明 PPEN-Allyl 与三甲氧基硅烷进行硅氢加成,但在  $\delta = 4\sim 6$  处仍残余双键的特征峰,说明硅氢加成反应不完全.分析原因,PPEN-Allyl 的强极性氰基侧基的作用,致使分子链之间有强的相互作用,同时 PPEN 的空间结构是扭曲非共平面结构,导致其高分子链缠绕,呈现杂乱无章的线团状态<sup>[18]</sup>. PPEN-Allyl 的双键端基容易被包裹,致使不能完全与封端剂接触,致使硅氢加成反应不完全.

图 7 给出了反应时间 (b) 和反应温度 (a) 对硅氢加成反应程度的影响.硅氢加成反应的程度,以硅甲氧基中的  $\text{H}_4$  和二氮杂萘酮结构中的迫位  $\text{H}_5$  的积分面积来计算,如公式 (4) 所示 (式中  $n$  表示 PPEN-Si 的聚合度),所制得 PPEN-Si 结构如图 6 所示:

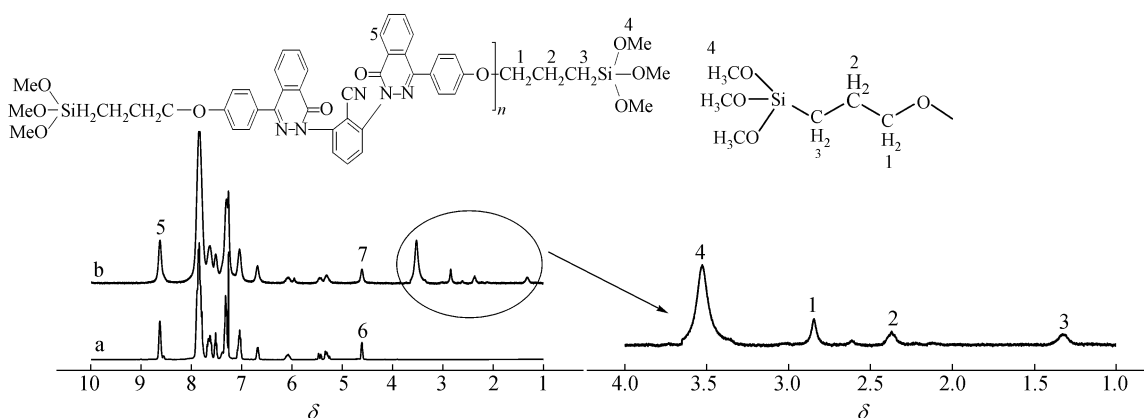


Fig. 6  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of PPEN-Si (b) comparing with PPEN-Allyl's (a)

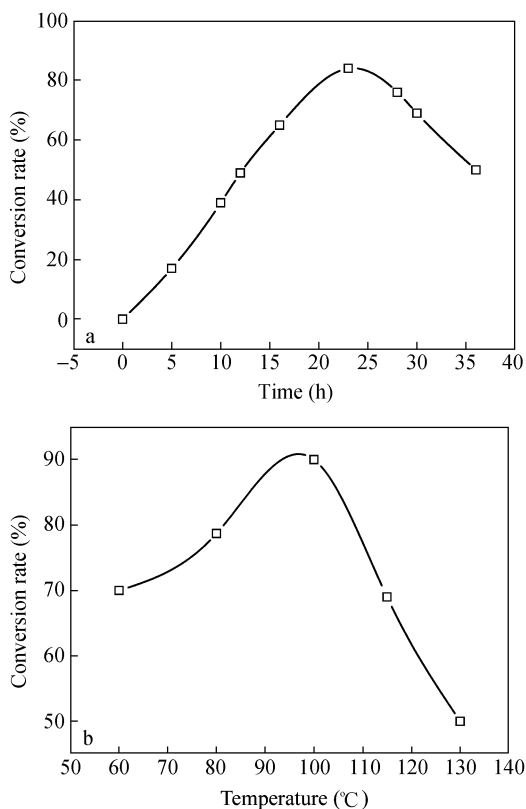


Fig. 7 The effects of time (a) and temperature (b) on hydrosilylation of synthesizing PPEN-Si

$$[A(\text{H}_4)/A(\text{H}_3)] = 6/(n+1) \quad (4)$$

由图7(a)可见,在23 h内,随着反应时间延长,硅氢加成反应速率逐渐增加,当反应时间为23 h时,反应速率达到最大.图7(b)给出了反应温度对硅氢加成反应程度的影响,在 $T = 95^\circ\text{C}$ 以下时,随着反应温度升高,硅氢加成反应速率逐渐增加,当反应温度在 $95^\circ\text{C}$ 时,硅氢反应速率达到最大,Si—H键与双键的加成产率为90%左右(由图(6)中丙烯端基的 $-\text{CH}_2$ 反应前 $\text{H}_6$ 和反应后

$\text{H}_7$ 的积分面积比计算知,双键的残余量为12%).当反应温度高于 $95^\circ\text{C}$ 后,硅氢加成速率开始快速下降.由上述分析结果可得制备PPEN-Si的反应条件为反应时间23 h,反应温度 $95^\circ\text{C}$ .

## 2.5 PPEN-*b*-FPSO嵌段物的结构表征

经溶液亲核取代、硅氢加成及异官能团之间缩合反应,制备嵌段共聚物PPEN-*b*-FPSO.其精制采用乙醇为溶剂,进行充分的索氏提取,来除去不含桥连结构的聚硅氧烷.图8为PPEN-*b*-FPSO的 $^{19}\text{F-NMR}$ 谱图,谱图中主要出现了3个峰, $\delta = -83 \sim -84$ ,  $-120 \sim -125$ 和 $-125 \sim -130$ ,分别为十七氟癸基三甲氧基硅烷(FAS-17)中的一 $\text{C}-\text{CF}_3$ 上的F,  $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{C}$ 上的F和 $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2$ 上的F.由以上分析表明合成的产物为嵌段物.

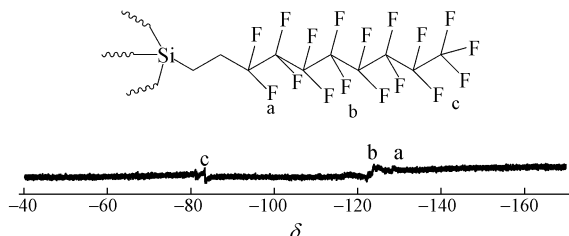


Fig. 8  $^{19}\text{F-NMR}$  spectrum of PPEN-*b*-FPSO

## 2.6 FAS修饰纳米二氧化硅(FAS-SiO<sub>2</sub>)的结构表征

产物FAS-SiO<sub>2</sub>的精制采用二甲苯为溶剂,经充分的索氏提取,来除去游离的FAS-17.图9给出了纯的SiO<sub>2</sub>(a)与FAS-SiO<sub>2</sub>(b)的FTIR对比谱图,在800和1108  $\text{cm}^{-1}$ 处分别为Si—O和Si—O—Si的特征吸收峰,在1643  $\text{cm}^{-1}$ 处为水的—OH的弯曲震动吸收峰.图9(b)在2913  $\text{cm}^{-1}$ 出现 $-\text{CH}_2-$ 的特征吸收峰,在1150  $\text{cm}^{-1}$ 处的C—F的特征吸

收峰被 Si—O—Si 键的峰覆盖,而难以分辨.由此可证明 FAS-17 修饰纳米二氧化硅成功.

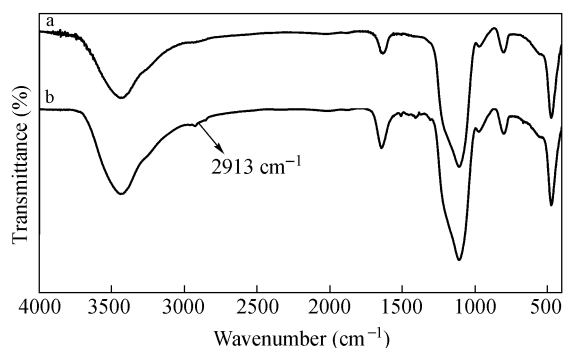


Fig. 9 FTIR spectra of modified and unmodified  $\text{SiO}_2$ : (a) unmodified  $\text{SiO}_2$  and (b) modified  $\text{SiO}_2$

## 2.7 SEM 与润湿性分析

PPEN-*b*-FPSO 和 FAS- $\text{SiO}_2$  以不同的质量比 (1:0、1:1), 四氯化碳为溶剂, 制备涂料, 在碱刻蚀 60 min 的载玻片上进行表面涂覆, 烘干得到超疏水涂层, 进行 SEM 和润湿性分析. 作为参比涂

层, 取未嵌段的 PPENK 和 FAS- $\text{SiO}_2$  分别以 1:0 和 1:1 质量比, 采用相同方法制备超疏水涂层. 图 10 (a)、(b)、(c) 和 (d) 分别为  $w(\text{PPEN-}b\text{-FPSO}):w(\text{FAS-SiO}_2) = 1:0, 1:1$  以及  $w(\text{PPENK}):w(\text{FAS-SiO}_2) = 1:0$  和 1:1 时所制备的涂层的 SEM 及水滴照片. 从电镜照片 (a) 可以看出, 纯 PPEN-*b*-FPSO 嵌段物所得涂层表面粗糙度小, 水滴接触角为  $116^\circ$ , 表现出一般的疏水性. 从图 10 (b) 可知, 加入 50% FAS- $\text{SiO}_2$  填料后, 所得到的涂层表面几乎全被 FAS- $\text{SiO}_2$  填料粒子所覆盖, 其粗糙度明显增大, 水滴接触角可达到  $159^\circ$ , 表现出良好的超疏水性能. 以纯的 PPENK 树脂为基体所制备的涂层的水滴接触角为  $89^\circ$ , 其形貌图 10 (c) 与 10 (a) 类似. 当添加 50% FAS- $\text{SiO}_2$  填料后所制备的涂层表面形貌图 10 (d) 与 10 (b) 类似, 水滴的接触角为  $126^\circ$ , 比纯 PPEN-*b*-FPSO 嵌段物所得涂层 (图 10 (a)) 具有更好的疏水性. 可见, FAS- $\text{SiO}_2$  填料作用大于 PPEN-*b*-FPSO 嵌段物, 二者相互结合使疏水性显著提高. 上述涂层测试附着力均为一级.

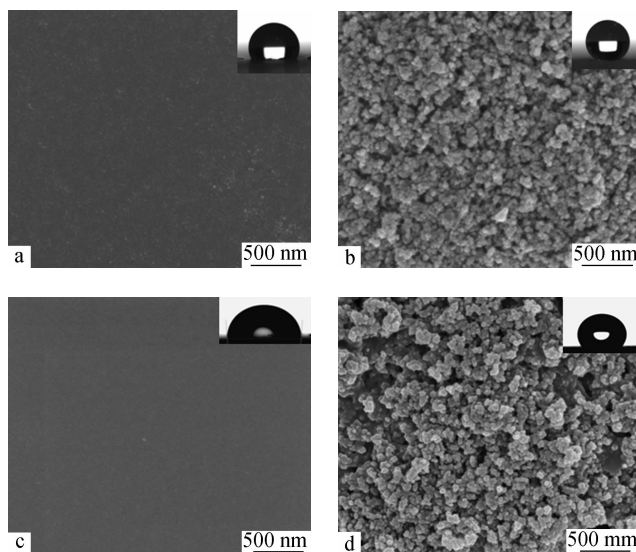


Fig. 10 The SEM images of (a) the thin film as prepared by PPEN-*b*-FPSO, (b) the thin film as prepared by PPEN-*b*-FPSO and FAS- $\text{SiO}_2$ , (c) the thin film as prepared by PPENK and (d) the thin film as prepared by PPENK and FAS- $\text{SiO}_2$

## 3 结论

经过四步反应, 制备了 PPEN-*b*-FPSO 嵌段共聚物. 各步反应进行了优化, 经谱图表征, 证明其结构正确. 以 PPEN-*b*-FPSO 为基体, 50% FAS- $\text{SiO}_2$  为填料, 采用涂膜法初步制备超疏水涂层. 由涂层的 SEM 和润湿性分析知, PPEN-*b*-FPSO/50% FAS- $\text{SiO}_2$  的涂层水滴接触角 ( $159^\circ$ ) 明显大于以

PPENK/50% FAS- $\text{SiO}_2$  的涂层水滴接触角 ( $126^\circ$ ). 说明采用含极性链段 PPEN 和非极性链段 FPSO 的嵌段共聚物为超疏水涂层的基体, 有利于涂层微纳结构的构筑. 本实验只是考察了 PPEN 链段数均分子量为 3000 的嵌段共聚物, 其他 PPEN 链段分子量对疏水涂层的性能影响以及其疏水涂层的深入研究正在进行中.

## REFERENCES

- 1 Zhang Mei(张梅), Meng Junfeng(孟军锋), Sun Zhe(孙哲), Yang Maolin(杨茂林), Yang Kang(杨康). *Modern Paint & Finishing(现代涂料与涂装)*, 2010, 13(9): 10 ~ 15
- 2 Lü Li(吕莉), Zhang Chao(张超), Zeng Xiaolan(曾小兰), Li Yiwei(李毅伟), Chen Xiaolin(陈晓琳), Lin Guoliang(林国良). *Journal of Xiamen University(Natural Science)(厦门大学学报(自然科学版))*, 2012, 51(40): 725 ~ 727
- 3 Yang J D, Yang H, Xu J, Li H Q. *China Pet Process Petrochem Technol*, 2011, 13(4): 53 ~ 57
- 4 Peter H, Masayuk I H, Tadash I O. US patent, A1, WO/2008/057128. 2008-05-15
- 5 Liang Yinxing(梁银杏), Guo Peng(郭鹏), Ren Biye(任碧野), Tong Zhen(童真), Wang Quan(王全). *Silicone Material(有机硅材料)*, 2011, 25(2): 107 ~ 111
- 6 Yu Qingjie(于庆杰), Ma Xuehu(马学虎), Hao Tingting(郝婷婷), Yuan Dazhong(袁达忠). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2008, (9): 874 ~ 879
- 7 Wang Mingjing(王明晶). Study on Novel Poly(arylene ether nitrile)s Containing Phthalazinone Moieties(含二氮杂萘酮联苯结构新型聚芳醚腈的研究). Doctoral Dissertation of Dalian University of Technology(大连理工大学博士学位论文), 2007
- 8 Guo H. *New Chemical Materials*, 2010, 4(38): 119 ~ 123
- 9 Mark J E. *Acc Chem Res*, 2004, 37(12): 946 ~ 953
- 10 Zhang Z C, Sherlock D, West R, West R, Amine K, Lyons L J. *Macromolecules*, 2003, 36: 9176 ~ 9180
- 11 Li Songmei(李松梅), Li Bin(李彬), Liu Jianhua(刘建华), Yu Mei(于美). *Chinese Journal of Inorganic Chemistry(无机化学学报)*, 2012, 8(28): 1755 ~ 1762
- 12 Ishizaki T, Sakamoto M. *Langmuir*, 2011, 27(6): 2375 ~ 2381
- 13 Jian Xigao(蹇锡高), Meng Yuezhong(孟跃中). CN patent, 93, 109, 179. 9. 1993-06-26
- 14 Abraham M H, Hamerton I, Rose J B, Grate J W. *J Chem Soc, Perkin Trans. 2*, 1991, 2: 1417 ~ 1423
- 15 Dai Yanfeng(戴延凤), Ru Xiang(茹翔), Li Fengyi(李凤仪). *New Chemical Materials(化工新型材料)*, 2005, 33: 57 ~ 59
- 16 Penner S, Wang D, Su D S, Rupprechter G, Podloucky R, Schlogl R, Hayek K. *Surf*, 2003, 532: 276 ~ 280
- 17 Yang Hu(杨虎), Zhang Shufang(张淑芳), Bai Ying(白赢), Peng Jiajian(彭家建), Li Jiayun(厉云), Lai Guoqiao(来国桥). *Journal of Hangzhou Normal University(Natural Science Edition)(杭州师范大学学报(自然科学版))*, 2012, 3(11): 217 ~ 221
- 18 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 Jinyan(王锦艳). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2003, (4): 470 ~ 475



# SYNTHESIS OF HETEROCYCLIC POLY(PHTHALAZINONE ETHER NITRILE)- FLUORIDE POLYSILOXANE BLOCK COPOLYMERS AND THEIR HYDROPHOBIC THIN FILMS

Yuan-yuan Guo<sup>1</sup>, Jun-long Qi<sup>1</sup>, Jin-yan Wang<sup>1,2</sup>, Xi-gao Jian<sup>3</sup>

(<sup>1</sup> Department of Polymer Science and Materials, Dalian University of Technology, Dalian 116024)

(<sup>2</sup> Liaoning High Performance Resin Engineering Research Center, Dalian 116012)

(<sup>3</sup> State Key Laboratory of Fine Chemical, Dalian 116024)

**Abstract** The poly(arylene ether nitrile)s containing phthalazinone moiety end-capped by hydroxyl group (PPEN-OH) were successfully synthesized by the nucleophilic displacement reaction of the bisphenol-like monomer, 4-(4-hydroxyphenyl)-phthalazin-1(2*H*)-one (DHPZ) and 2,6-difluorobenzonitrile (DFBN) using tetramethylene sulfone as solvents and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> as catalyst at 190 °C with stirring for 5 h. Then the reaction of PPEN-OH and allyl bromide in the presence of tetramethylene sulfone as solvent was carried out, following the hydrosilylation of methyltrimethoxysilane with the solvents of tetrachloroethane and the catalyst of 4Å-Pt at 105 °C with stirring for 23 h to get trimethoxysilane endcapped PPEN (PPEN-Si). Then the fluorine silicone hybrid material (PPEN-*b*-FPSO) was prepared from triethoxy-1*H*, 1*H*, 2*H*, 2*H*-tridecafluoro-*n*-octylsilane, PPEN-Si and diphenylsilanediol using *N*-methyl-pyrrolidone as solvents and barium-hydroxide monohydrate as catalyst at room temperature with stirring for 36 h. The effects of reaction temperature and reaction time on the yield of target product were investigated. The structures of copolymers obtained were confirmed by FTIR, <sup>1</sup>H-NMR and <sup>19</sup>F-NMR, respectively. The film was fabricated from the SiO<sub>2</sub> modified by (heptadecafluoro-1,1,2,2-tetradecyl) trimethoxysilane and the resulting PPEN-*b*-FPSO at the weight ration of 1:1. The thin film was dried under vacuum at the fixed temperature procedures. The surface morphology of the thin film was observed using scanning electron microscope. The film presented micro-nano rough microtextures. The contact angle of the film observed directly by DSA 100 was up to the maximum of 159°. The adhesion of the film was one grade by QFZ adherometer. The results indicate that this hydrophobic coating is a prospective candidate for the application of aviation, building, environmental protection and so on.

**Keywords** Hydrophobic coating, Organic inorganic hybrid material, Polyarylether nitrile, Fluorosilicone, Water contact angle