

· 研究简报 ·

一种含三氟甲基和咕吨结构聚酰胺的合成与性能^{*}

刘晓玲 李道平 盛寿日^{**} 叶 婉 宋才生

(江西师范大学化学化工学院 南昌 330022)

摘 要 在浓硫酸和3-巯基丙酸催化下,3'-三氟甲基苯基-2,2,2-三氟苯乙酮(1)和甲苯于40~50℃下缩合反应8 h,制得中间体-1,1-(4-甲基苯基)-1-(3'-三氟甲基苯基)-2,2,2-三氟甲基乙烷(2),继而在光照和*N*-溴代丁二酰亚胺促进下,将中间体氧化得到二羧酸-1,1-(4-羧基苯基)-1-(3'-三氟甲基苯基)-2,2,2-三氟甲基乙烷(3),二步反应总收率为77.4%。采用Yamazaki体系,3和9,9-二[4-氨基苯氧基]苯基咕吨进行溶液亲核缩聚反应,制得了一种高分子量的(数均分子量为43000,分子量分布为1.8)新型含三氟甲基和咕吨结构的聚酰胺。该聚酰胺为非晶态结构并具有良好的透光率($\lambda_{\text{cutoff}} = 330 \text{ nm}$),其玻璃化转变温度(T_g)为242℃,在氮气气氛中5%的热失重温度($T_{\text{d}5}$)为465℃,800℃时的残炭率为50%。聚合物易溶于*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)、间甲酚、吡啶(Py)和四氢呋喃(THF)等有机溶剂中,并可浇注得到韧性好和透明的薄膜,其拉伸强度为85 MPa,拉伸模量为2.0 GPa,断裂伸长率为10%。同时,该聚合物的体积电阻、表面电阻和介电常数分别为 $2.85 \times 10^{15} \Omega \text{ cm}$, $4.23 \times 10^{14} \Omega$ 和3.55(100 Hz),呈现了良好的电绝缘性能。

关键词 含氟聚酰胺,1,1-(4-羧基苯基)-1-(3'-三氟甲基苯基)-2,2,2-三氟甲基乙烷,9,9-二[4-氨基苯氧基]苯基咕吨

聚芳酰胺具有良好的耐热性和突出的机械性能,在航空、航天、电子、电器、机械及民用等领域获得了广泛的应用。然而,现有商品化品种溶解性较差,熔融温度高,加工难度大,其应用受到一定的限制^[1,2]。因此,设计合成具有良好溶解性等综合性能优异的聚芳酰胺是学术界和工业界关注的课题。研究表明,将酚酞、亚苄基等圈形结构引入大分子主链中^[3,4],可赋予此类Cardo型聚芳酰胺更好的溶解性,且能保持其耐热性。此外,三氟甲基的引入不仅可提高聚芳酰胺的热氧化稳定性,降低吸水率和介电常数,而且还可改善其溶解性和加工性^[5-7]。基于以上认识,本文在研究含咕吨结构聚醚酮的基础上^[8],将三氟甲基和咕吨基同时引入聚酰胺分子链中,合成了一种新型的含三氟甲基和咕吨结构的Cardo型聚酰胺,并对其耐热性、溶解性、机械性能、光电性能等进行了研究。

1 主要仪器与试剂

9,9-二[4-氨基苯氧基]苯基咕吨为本实验

室制备^[9];3'-三氟甲基苯基-2,2,2-三氟苯乙酮参考文献[10]的方法合成;亚磷酸三苯基酯(TPP),*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)和吡啶(Py)经减压蒸馏精制在分子筛中保存备用;氯化钙为分析纯,反应前在180℃真空干燥24 h;其它原料均为试剂级,直接使用。

Bruker Avance 400 MHz 核磁共振谱仪(CDCl₃或DMSO-*d*₆作溶剂,TMS为内标);Perkin-Elmer SP One 傅里叶变换红外光谱仪(KBr压片);Vario EL III型元素分析仪;Perkin-Elmer Pyris 1 差热扫描量热仪(升温速率为20 K/min,温度范围50~350℃,N₂气氛);Perkin-Elmer TGA 7 热失重仪(升温速率为10 K/min,温度范围50~800℃,N₂气氛);日本理学电机D/MAX-HI B全自动X射线衍射仪,Cu靶,30 kV,扫描角度10°~40°;力学性能用日本岛津AG-2000 A型万能电子试验机上测定(60 mm×6 mm×0.05 mm薄膜,拉伸速度为50 mm/min);体积电阻和表面电阻用上海第六电表厂生产的ZC36型

^{*} 2010-04-12 收稿,2010-07-14 修稿;国家自然科学基金(基金号20664001,21064003)、江西省教育厅科研基金(基金号2007-423,GJJ08166和GJJ09138)资助项目;^{**} 通讯联系人,E-mail:shengsr@jxnu.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2011.10103

超高电阻测试仪进行;介电常数采用 LKI-4 型电容仪测试.在 Waters 510 液相色谱仪上测定 GPC,四氢呋喃 (THF) 为流动相,聚苯乙烯为标样;用乌氏黏度计测试聚合物的对数比浓黏度 (0.5 g/dL 的 DMAc 溶液, $(30 \pm 0.1)^\circ\text{C}$), 依据 $\eta_{iv} = \ln(t/t_0)/c(\text{dL/g})$ 计算. 聚合物膜由 10 wt% 的 DMAc 铸膜液浇铸而成, 然后在 $60 \sim 80^\circ\text{C}$ 玻璃板上烘 2 h, 再在真空烘箱中 100°C 干燥 12 h.

2 单体的制备

2.1 1,1-二(4-甲基苯基)-1-(3'-三氟甲基苯基)-2,2,2-三氟甲基乙烷 (2) 的合成 在 250 mL 的三颈烧瓶中, 加入 3'-三氟甲基苯基-2,2,2-三氟苯乙酮 (1) (60.5 g , 0.25 mol)、无水甲苯 (92.2 g , 1.0 mol) 和 3-巯基丙酸 (0.16 g , 0.0015 mol) 中, 在 30 min 内边搅拌边滴加浓硫酸 (21.7 g , 0.22 mol), 在 $40 \sim 50^\circ\text{C}$ 下搅拌反应 8 h, 反应结束后, 缓慢滴加甲醇 (300 mL), 过滤, 粗产物经正己烷重结晶, 得到白色晶体 (2) 91.9 g , 产率为 90.0%. 熔点为 $79 \sim 80^\circ\text{C}$ (文献 [1] 值为 80°C).

2.2 1,1-二(4-羧基苯基)-1-(3'-三氟甲基苯基)-2,2,2-三氟甲基乙烷 (3) 的合成 将 2 (20.4 g , 0.05 mol) 溶于干燥乙酸乙酯 (100 mL) 中, 并加入 5% 摩尔的 *N*-溴代丁二酰亚胺 (NBS) (0.5 g), 置反应混合物于红外灯间歇照射约 12 h (TLC 跟踪反应), 然后蒸出乙酸乙酯, 再将 1% 的 NaOH 水溶液加入残留物中. 用少量乙醚洗涤, 分液, 水层经 2 mol/L 的盐酸酸化, 再用乙醚 ($25 \text{ mL} \times 3$) 萃取, 合并乙醚相并用无水硫酸镁干燥, 减压浓缩, 得到白色固体, 再经甲醇/水重结晶得到白色固体 (3) 20.1 g , 产率为 86%. 熔

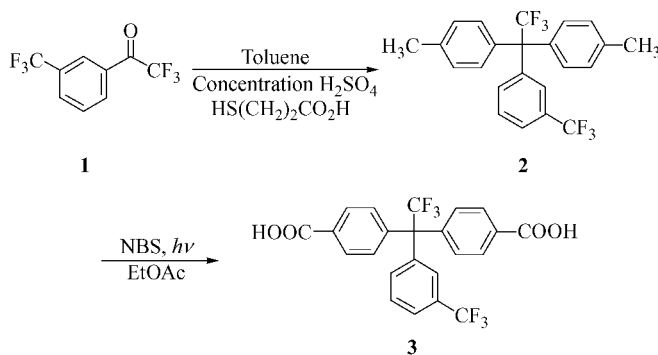
点为 $243 \sim 245^\circ\text{C}$ (文献 [1] 值为 244°C).

3 聚合物的制备

在配有机械搅拌、回流冷凝管、温度计的三口烧瓶中, 在氮气保护下, 加入 9,9-二[4-胺基苯氧基]苯基]咕吨 (1.7556 g , 3.2 mmol), 3 (1.3068 g , 3.2 mmol), 无水 CaCl_2 (1.0 g), TPP (2.0 mL), 吡啶 (2 mL) 和 NMP (8 mL), 在氮气保护下于 100°C 反应 3.5 h 后, 停止反应. 将黏稠的聚合物溶液倒入大量的乙醇/水 ($1/1, \text{V/V}$) 混合液中, 过滤, 再用 *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMAc) 溶解、甲醇沉降精制, 得到白色纤维状聚合物.

4 单体的合成与表征

含三氟甲基二羧酸单体 (3) 的制备反应如示意图 1 所示. 文献 [1] 报道了三氟甲磺酸催化 3'-三氟甲基苯基-2,2,2-三氟苯乙酮 (1) 和甲苯 (摩尔比 1:8) 缩合形成中间体 (2), 继而用过量的 KMnO_4 将 2 氧化为 3 的方法. 虽然产率较高 (81%), 但缩合反应时间长 (72 h), 甲苯过量较多, 后处理麻烦; 而在第二步氧化反应中, 使用了大大过量的 KMnO_4 , 操作烦琐且给产物的分离与纯化带来不便, 且易造成金属物的环境污染. 本文采用浓硫酸为主催化剂, 3-巯基丙酸为共催化剂, 当 1 和甲苯的摩尔比为 1/4 时, 在 $40 \sim 50^\circ\text{C}$ 下反应 8 h, 以 90% 的产率得到中间体 (2); 随后参考文献 [2] 的方法, 以乙酸乙酯为溶剂, 在 NBS 存在下, 用 400 W 的红外灯间歇性照射敞开的体系, 将 2 氧化为 3, 产率为 86%, 两步总收率为 77.4%. 化合物 2 和 3 的熔点与文献一致, 并经 NMR、FTIR、元素分析证实了它们的化学结构.



Scheme 1 Synthesis route of 1,1-bis(4-carboxyphenyl)-1-(3'-trifluoromethylphenyl)-2,2,2-trifluoroethane

5 聚合物的合成与结构分析

采用 Yamazaki 磷酰化聚合体系 [3], 以 NMP

为溶剂, 加入 TPP、Py 和无水 CaCl_2 , 进行溶液缩聚反应, 其结果列于表 1. 实验中, 随着反应时间

的延长,反应体系的表现黏度逐渐增加,约在反应 3.0 h 时黏度最大.此外,为了使提高聚酰胺的分子量,参照文献 [3] 适当增加了无水 CaCl_2 的用量,另外,在聚合反应开始使体系浓度尽可能大些,在反应过程中补加一定量的溶剂使聚合体系始终保持均相,以达到体系搅拌平稳和聚合度

的的目的.由表 1 可以看出,芳香二酸 3 与 9,9-二【4-氨基苯氧基】苯基 咕吨直接聚合,几乎定量地得到聚合物,其吸水率较低,对数比浓黏度为 0.83 dL/g,数均分子量为 43000,多分散性指数为 1.81,说明在该聚合体系下得到了高分子量的聚芳酰胺.

Table 1 Preparation of the polymer

Reaction Time (h)	Initial amount of NMP (mL)	Additional amount of NMP (mL)	Yield (%)	η_{inh} (dL/g)	M_w	M_n	M_w / M_n	Moisture uptake ^a (%)
3.0	4.5	3.5	98	0.83	78000	43000	1.81	1.13

^aMoisture uptake (%) = $100 \times (W - W_0) / W_0$; W : weight of polymer sample after standing at room temperature for 3 days; W_0 : weight of polymer sample after being dried in vacuum at 100°C for 12 h

聚合物的核磁共振氢谱的积分曲线由低场到高场各种氢数目之比例与所设计聚合物结构中氢的数目相符(图 1).在聚合物的红外光谱(图 2)中,3314 cm^{-1} 为酰胺的 N—H 伸缩振动吸收峰,

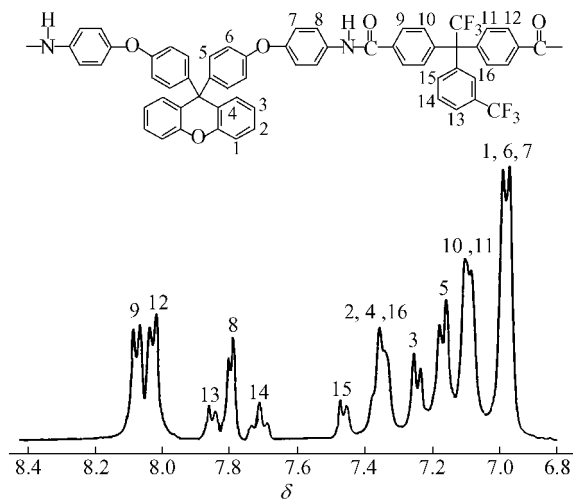
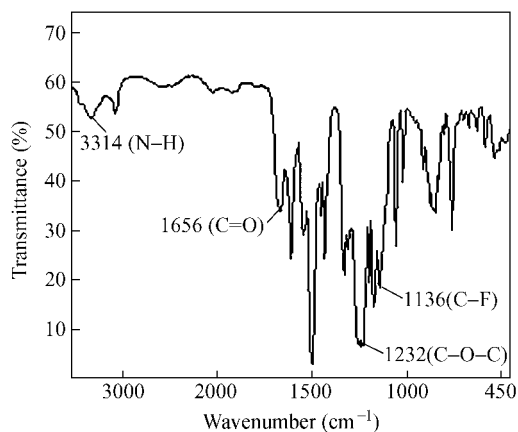
Fig. 1 The ^1H -NMR spectrum of the fluorinated polyamide

Fig. 2 FTIR spectrum of the fluorinated polyamide

1656 cm^{-1} 为酰胺的羰基伸缩振动吸收峰,1232 cm^{-1} 为芳醚的特征吸收峰,1136 cm^{-1} 为 C—F 的特征吸收峰,进一步证实了聚合物的预期的结构.

6 聚合物的透光和电性能

聚合物紫外可见吸收光谱如图 3 所示,其 λ_{cutoff} 波数为 330 nm; 在 500 nm 时,聚合物的透光率超过 85%,这说明聚合物具有优良的光学性能.其原因是三氟甲基和大体积咕吨侧基共同作用所致.此外,对聚合物电性能进行测试,其体积电阻、表面电阻和介电常数分别为 $2.85 \times 10^{15} \Omega\text{cm}$ 、 $4.23 \times 10^{14} \Omega$ 和 3.55 (100 Hz),可见具有良好的电绝缘性能.

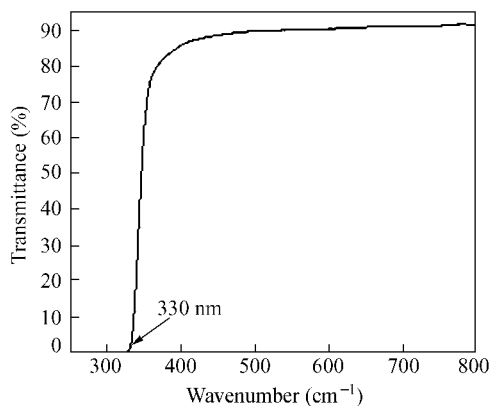


Fig. 3 UV-Vis spectrum of the fluorinated polyamide

7 聚合物的热性能

DSC、TG 测试结果表明,聚合物的玻璃化转变温度 (T_g) 为 242°C,聚合物在氮气中 5% 的热失重温度 (T_{d5}) 为 465°C,10% 的热失重温度 (T_{d10}) 为 492°C,800°C 时的残炭率为 50%.说明聚合物具有良好的耐热性,另外,WAXD 分析结

果表明聚合物为无定形聚合物.

8 聚合物的溶解性能和力学性能

聚合物易溶于强极性溶剂如 NMP、DMF、DMAc、二甲亚砜 (DMSO) 和间甲酚中,甚至可溶于 Py 和 THF 中 (表 2),比传统的聚芳酰胺的溶解性大为改善.原因可能是大分子主链中引入了庞大的咕吨侧基及醚键、三氟甲基等柔性基团,使得聚合物的分子间作用力减弱,破坏了高分子主链的规整性,使聚合物不再结晶,其溶解性得以提高.同时,聚合物不溶于氯仿、甲醇、丙酮、甲苯等溶剂中,具有较好的耐溶剂性.以 DMAc 配制成质量分数为 10% 的溶液可浇铸得到均匀、透明的韧性薄膜,其力学性能测试表明该聚合物的拉伸强度为 85 MPa,拉伸膜量为 2.0 GPa,断裂伸长率为 10%,可以作为耐高温高强度材料使用.

Table 2 Solubility of the fluorinated polyamide^a

DMF	DMAc	NMP	DMSO	<i>m</i> -Cresol	Py	THF	CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃	Acetone	MeOH	Toluene
+	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—

^a Measured at 30 g/L; The symbols represent the following: + at room temperature soluble; — insoluble even on heating.

9 结论

探索了一种含三氟甲基二羧酸单体-1,1-二(4-羧基苯基)-1-(3'-三氟甲基苯基)-2,2,2-三氟甲基乙烷制备的新方法,继而将其与 9,9-二【4-氨基苯氧基)苯基]咕吨进行亲核取代缩聚反应,制得了一种新型含三氟甲基和咕吨结构的 Cardo 型聚酰胺.该聚合物为无定形结构,其玻璃化转变温度为 242℃,具有良好的溶解性、耐热性、电绝缘性、光学性能和机械力学性能.

REFERENCES

1 Cassidy P E. Thermally Stable Polymers,Synthesis and Properties. Marcel Dekker:New York,1980. 138 ~ 151

2 Yang H H. Aromatic High-Strength Fibers. Wiley:New York,1989. 75 ~ 92

3 Yang C P,Lin J H. J Polym Sci Part A:Polym Chem,1993,31:2153 ~ 2163

4 Hsiao S H,Yang C P,Li W L. Macromol Chem Phys,1999,200:1428 ~ 1433

5 Maji S,Banerjee S. J Appl Polym Sci,2008,108:1356 ~ 1364

6 Liaw D J,Chen W H,Hu C K,Lee K R,Lai J Y. Polymer,2007,48:6571 ~ 6580

7 Sheng S R,Pei X L,Liu X L,Song C S. Eur Polym J,2009,45:230 ~ 236

8 Sheng Shouri (盛寿日),Liu Yan (刘妍),Liu Yuan (刘园),Huang Zhenzhong (黄振中),Liu Xiaoling (刘晓玲),Song Caisheng (宋才生). Acta Polymerica Sinica (高分子学报),2009,(9):958 ~ 961

9 Huang Z Z,Wan X M,Xiao H B,Sheng S R,Song C S. Chin Chem Lett,2010,21:242 ~ 244

10 Yang SY,Ge Z Y,Yin D X,Liu J G,Li Y F,Fan L. J Polym Sci Part A:Polym Chem,2004,42:4143 ~ 4152

11 Tao Z Q,Yang S Y,Ge Z Y,Chen J S,Fan L. Eur Polym J,2007,43:550 ~ 560

12 Itoh A,Kodama T,Hashimoto S,Masaki Y. Synthesis,2003,(15):2289 ~ 2291

13 Yamazaki N,Matsumoto M,Higashi F. J Polym Sci,Part A:Polym Chem,1975,13:1373 ~ 1378

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF A POLYAMIDE WITH TRIFLUOROMETHYL AND XANTHENE GROUPS

LIU Xiaoling, LI Daoping, SHENG Shouri, YE Wan, SONG Caisheng

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang 330022)

Abstract Reaction of 3'-trifluoromethyl-2,2,2-trifluoroacetophenone (**1**) with toluene in the presence of concentrated sulfuric acid and 3-mercaptopropionic acid at reaction temperature of 40 ~ 50°C for 8 h afforded 1,1-bis(4-tolyl)-1-(3'-trifluoromethylphenyl)-2,2,2-trifluoroethane (**2**), which was further oxidized to 1,1-bis(4-carboxyphenyl)-1-(3'-trifluoromethylphenyl)-2,2,2-trifluoroethane (**3**) using oxygen catalyzed by *N*-bromosuccinimide (NBS) under photoirradiation in 77.4% overall yield. Then the nucleophilic substitution solution polycondensation of diacid **3** with 9,9-bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl] xanthene using Yamazaki method yielded a new polyamide containing trifluoromethyl and xanthene groups with high molecular weight (the number-average molecular weight is 43000, the polydispersity index is 1.8). The polymer was amorphous and exhibited high transparency with an ultraviolet-visible absorption cut-off wavelength at 330 nm. This polyamide showed a glass transition temperature (T_g) of 242°C, decomposition temperature (T_d) at 5% weight loss of 465°C and char yield of 50% at 800°C in N_2 . This new polyamide was readily soluble in organic solvents such as *N,N*-dimethylacetamide (DMAc), *N,N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP), *m*-cresol, pyridine and tetrahydrofuran. Transparent, flexible, and tough films of the polymer cast from DMAc solution exhibited tensile strength of 85 MPa, elongation at break of 10% and tensile modulus of 2.0 GPa. The electrical properties of this polymer such as the volume resistivity of $2.85 \times 10^{15} \Omega\text{cm}$, surface resistivity of $4.23 \times 10^{14} \Omega$ and dielectric constant of 3.55 (100 Hz) indicated its excellent electrical resistance property.

Keywords Fluorinated polyamide, 1,1-Bis(4-carboxyphenyl)-1-(3'-trifluoromethylphenyl)-2,2,2-trifluoroethane, 9,9-Bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl] xanthene, Synthesis, Property