

以膦酰杂菲为侧基的1-戊炔聚合反应及其结构与热力学性质*

杨帆¹ 佟斌^{1**} 石建兵¹ 支俊格² 申进波¹ 董宇平^{1**}

(北京理工大学¹材料科学与工程学院²理学院 北京 100081)

摘 要 以2-(6-氧化-6-氢-二苯基(c,e) <1,2>氧杂膦酰基)-1,4-二羟基苯(ODOPB)结构单元为中心,在两侧通过酯化反应分别引入4-(4-戊炔氧基)苯甲酰基和4-丁氧基苯甲酰基,得到了1-戊炔衍生物单体M-34,同时合成了不含9,10-二氢-9-氧杂-10-膦杂菲-10-氧化物(简称膦酰杂菲,DOPO)基元的M-34模型化合物M-0.分别以 $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ 和 $\text{Rh}(\text{nbd})\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 为催化剂,研究了催化剂浓度和聚合时间对M-34和M-0聚合反应收率的影响.结果表明,由于DOPO存在较大 π 共轭结构和较强极性效应,降低了催化剂的活性,使得聚合产物P-34分子量较低,但改善了P-34的溶解性,并诱导P-34主链基本采取全反式构型,从而有利于增强侧基之间的相互作用,使这种含有DOPO的聚1-戊炔衍生物呈现良好的热稳定性,且优于其不含DOPO模型聚合物P-0的热稳定性.但同时DOPO的引入也增加侧基的体积,为链段运动提供了较大的自由体积,使得P-34的 T_g 低于不含DOPO模型聚合物P-0的 T_g .

关键词 聚(1-戊炔), Rh基催化剂, 膦酰杂菲, 热力学性质

作为具有最简单共轭主链结构的聚乙炔,通过引入侧基的方式在改善溶解性、提高稳定性的同时,赋予聚乙炔更多的功能,如优异的液晶性^[1~3]、发光性^[4~6]、氧化还原活性^[7]、光学活性^[8~12]等.过去认为单取代聚乙炔因含有炔氢而使其对光、热的较长期稳定性较差,所以消除炔氢成为提高聚乙炔稳定性的主要策略,其中设计、合成双取代聚乙炔是主要途径.然而,无论是非极性还是极性双取代乙炔都存在单体合成或聚合反应比较困难的问题^[13~15],从而在一定程度上制约了双取代聚乙炔的研究与应用.因此,在保持单取代聚乙炔优异性能的同时,提高其稳定性就具有重要理论意义和应用价值.

在前期工作中,我们以2-(6-氧化-6-氢-二苯基(c,e) <1,2>氧杂膦酰基)-1,4-二羟基苯(ODOPB)结构单元为中心,在两侧通过酯化反应分别引入4-乙炔基苯甲酰基和4-烷氧基苯甲酰基,并作为苯乙炔单体,在 $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ 催化下,室温聚合得到了含9,10-二氢-9-氧杂-10-膦杂菲-10-氧化物(膦酰杂菲,DOPO)基团的聚苯乙炔衍生物.实验结果表明,由于DOPO存在较大 π 共轭结构和较强极性效应,在诱导这种聚苯乙炔衍

生物主链采取高反式构型的同时,增加了分子链内相邻侧基之间的相互作用,从而增强分子链之间的相互作用,提高了热稳定性,起始热分解温度(5%)接近400℃^[16].本文将在此基础上,在炔与含膦酰杂菲基团的苯酯苯之间插入亚丙基作为柔性间隔基,进一步研究DOPO基团对脂肪族乙炔衍生物的聚合反应动力学及其聚合产物结构与性能的影响规律.

1 实验部分

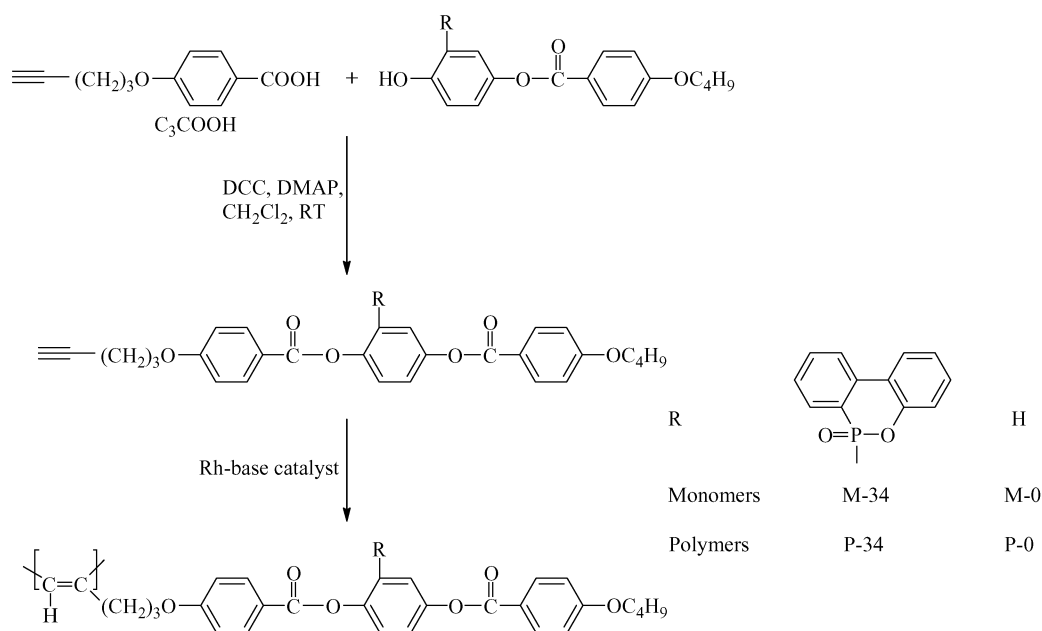
1.1 单体合成

4-羟基苯甲酸甲酯(4-HBE)、二甲基亚砜(DMSO)、氢化钙(CaH_2)、二环己基碳二亚胺(DCC)、对甲苯磺酸(TsOH)、二氯甲烷(CH_2Cl_2)购自北京化学试剂公司. CH_2Cl_2 经 CaH_2 干燥后蒸出. $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ 购自Aldrich公司,而 $\text{Rh}(\text{nbd})\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 按照参考文献^[17]自制.5-氯-1-戊炔和4-二甲基氨基吡啶(DMAP)购自Acros公司.一侧为丁烷氧基、另一侧为酚羟基的ODOPB衍生物 C_4ODOPB 和4-丁氧基苯甲酸(4-羟基)苯酯由实验室合成^[16, 18~20].炔单体及其聚合物的合成按照示意图1进行.

* 庆祝沈家骢院士80华诞专稿;2011-04-14收稿,2011-05-30修稿;国家自然科学基金重点基金(基金号20634020)、北京理工大学火安全材料与技术教育部工程研究中心开放基金(2011)和北京理工大学基础研究基金(基金号20090942012)资助项目;**通讯联系人,

E-mail: tongbin@bit.edu.cn; chdongyp@bit.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2011.11111



Scheme 1 Synthetic routes of acetylenic monomers and polymers in the presence or absence of DOPO group

1.1.1 对己炔氧基苯甲酸 (C_3COOH) 的合成

将 5-氯-1-戊炔和对羟基苯甲酸甲酯按摩尔比 1:1 配比投料, 再加入 KOH 和 KI, 并以丙酮和 DMSO (体积比为 10:1) 的混合溶液为溶剂. 搅拌, 加热至 60°C , 反应 15 h. 待反应结束后, 降温, 过滤沉淀. 将沉淀物用水溶解, 加入到 pH 为 1~2 的酸水中, 即产生大量白色沉淀. 用布氏漏斗过滤沉淀, 将沉淀物溶于氯仿. 在过滤, 保留清液. 旋蒸除去氯仿. 室温干燥. 产物为淡黄色发光片状晶体. 产率为 18.9%.

1.1.2 炔单体的合成

将反应物按等摩尔比投料, 加入 DCC, TSOH, DMAP, 经 CaH_2 干燥的 CH_2Cl_2 为溶剂, 开始时迅速出现混浊, 室温反应 24 h. 反应结束后, 用布氏漏斗过滤, 并用氯仿洗涤, 收集清液, 减压蒸馏, 得油状物质, 待氯仿完全挥发后进行重结晶, 用少量无水乙醇洗涤, 真空干燥后得产物.

M-34: 白色固体, 产率为 63.3%; IR (KBr), ν (cm^{-1}): 3304 ($\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$), 2954 (Ar—H), 2110 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1739 ($\text{C}=\text{O}$), 1608 (Ar—H), 1510 (Ar—H), 1251 ($\text{P}=\text{O}$), 1072 ($\text{P}-\text{Ph}$), 937 ($\text{P}-\text{O}-\text{Ph}$), 844 (Ar—H), 751 ($\text{P}-\text{O}-\text{Ph}$); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.02 (d, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.58 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.83 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.92 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 2.00 (s, 1H, $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$), 2.33 (t, 2H, $-\text{CH}_2-$), 3.95 (t,

2H, $-\text{OCH}_2-$), 4.08 (t, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 6.54 (d, 2H, Ar—H), 7.00 (d, 2H, Ar—H), 7.13 (m, 1H, Ar—H), 7.21 (m, 1H, Ar—H), 7.26 (m, 2H, Ar—H), 7.37 (m, 4H, Ar—H), 7.50 (m, 1, Ar—H), 7.61 (m, 4H, Ar—H), 8.16 (m, 3H, Ar—H).

M-0: 白色粉末, 产率为 65.67%; IR (KBr), ν (cm^{-1}): 3307 ($\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$), 2954 (Ar—H), 2119 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1728 ($\text{C}=\text{O}$), 1608 (Ar—H), 1510 (Ar—H), 840 (Ar—H); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 1.00 (t, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.55 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.80 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 2.00 (s, 1H, $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$), 2.10 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 2.45 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 4.05 (t, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 4.18 (t, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 6.96 (m, 4H, Ar—H), 7.25 (s, 4H, Ar—H), 8.18 (m, 4H, Ar—H).

1.2 聚合反应

在 25 mL 圆底烧瓶中加入 1 mmol 炔单体, 抽真空充氮气 (3 次), 加入 3 mL 四氢呋喃 (提前蒸好) 溶解单体. 在另一个 25 mL 的圆底烧瓶中加入 0.01 mmol 铑基催化剂以及 0.02 mmol 三乙胺作为助催化剂, 最后加入 2 mL 四氢呋喃溶解. 用针头将配好的催化剂转移到单体溶液中, 通氩气保护. 在 60°C 下进行聚合反应.

反应结束后, 将混合物用 5 mL 四氢呋喃稀释, 在搅拌的条件下滴加到 200 mL 无水甲醇中, 产生沉淀. 将沉淀物离心处理后, 溶于四氢呋喃.

这样沉淀—溶解重复 3 次,最后在 40℃ 以下干燥即得聚合物。

1.3 聚合物表征

FTIR 分析采用 KBr 压片法,利用 Shimadzu 公司 IR Prestige-21 傅立叶红外转换光谱仪;核磁共振谱(NMR)在 Bruker ARX 400 核磁共振波谱仪上测定,以 CDCl_3 为溶剂,四甲基硅烷为内标;分子量及其分布采用 Waters 公司 2410 型凝胶色谱仪测定,流动相为 THF,柱温设定在 35℃,流速为 1.0 mL/min,以窄分布聚苯乙烯作标准曲线;DSC 则利用 Perkin-Elementer Pyris 1 型示差扫描量热仪,由机械制冷装置程序控制样品的升降温过程,温度以及热焓用标准样品苯甲酸和钢标定,实验在氮气气氛下进行,一次升温、一次降温 and 二次升温的速率分别为 283、278 和 278 K/min;TGA 则利用 TA 公司 SDT 2960 热重分析仪在 288 K/min 升温速度、氮气条件下测定。

2 结果与讨论

2.1 聚合反应

铑基催化剂已广泛被用于催化单取代炔单体的聚合反应^[21~23],其优点在于:(1)可以聚合含

有不同种类官能团的单体,例如酯基、酰胺基等;(2)可以在多种溶剂中实现聚合反应,包括二氯甲烷、四氢呋喃、醇、胺、水等。

在前期研究中,以 $[\text{Rh}(\text{nbnd})\text{Cl}]_2$ (nbnd = norbornadiene, 降冰片二烯)为催化剂,催化含 DOPO 基团的对乙炔基苯甲酸酯衍生物聚合反应,得到高产率聚合产物^[16]。然而本文中的实验结果则表明该催化剂对单体的催化活性较低(表 1)。即使单体对催化剂的浓度比为 100:1,聚合时间为 8 h,所得聚合产物产率也只有 13.6% (表 1, No. 2),延长聚合反应时间到 12 h,聚合物产率也没有超过 15% (表 1, No. 4);而选用 $\text{Rh}(\text{nbnd})\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 为催化剂时,在相同条件下,产率提高到 44.3% (表 1, No. 6),提高了 3.26 倍。与此同时,随着单体对催化剂摩尔比的增加,产率随之降低(表 1, No. 7 和 8)。与此相对应,模型化合物 M-0 在相同条件下的聚合反应产率则达到 77.8% (表 1, No. 9),高于 P-34 的产率近 1.8 倍,这说明 DOPO 的存在使催化剂的活性降低。本文对表 1 中 No. 6 和 No. 9 两种聚 1-戊炔衍生物进行了结构与性质分析。

Table 1 The polymerization of M-34 and M-0

No.	Catalyst	$c_{\text{monomer}}:c_{\text{catalyst}}$	Time (h)	Yield (%)
P-34				
1	$[\text{Rh}(\text{nbnd})\text{Cl}]_2$	100:1	6	8.1
2	$[\text{Rh}(\text{nbnd})\text{Cl}]_2$	100:1	8	13.6
3	$[\text{Rh}(\text{nbnd})\text{Cl}]_2$	100:1	10	13.9
4	$[\text{Rh}(\text{nbnd})\text{Cl}]_2$	100:1	12	14.2
5	$\text{Rh}(\text{nbnd})\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$	75:1	8	50.1
6	$\text{Rh}(\text{nbnd})\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$	100:1	8	44.3
7	$\text{Rh}(\text{nbnd})\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$	150:1	8	32.5
8	$\text{Rh}(\text{nbnd})\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$	200:1	8	28.7
P-0				
9	$\text{Rh}(\text{nbnd})\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$	100:1	8	77.8

2.2 $^1\text{H-NMR}$ 分析

Masuda 和 Higashimura^[24]报道了脂肪族单取代聚乙炔的顺式烯烃质子的化学位移在 $\delta = 6.05$ 处。而对于侧基含有膦酰杂菲苯酯基元的 P-34 在 $\delta = 5.8 \sim 6.4$ 范围内没有化学位移峰(图 1(a)),由此可以推断 P-34 的立体构型基本为全反式构型。但对于 P-0 在 $\delta = 6.0 \sim 6.1$ 之间存在很明显的化学位移峰(图 1(b)),经计算可知其顺式构型含量为 31.8% (即反式构型含量为 68.2%)。根据前期对模型化合物单晶结构的解

析,证明了膦酰杂菲苯酯苯分子内基于共价键连接的芳香环之间处于近乎相互垂直的位置,从而避免形成 $\pi-\pi$ 堆积的激基缔合物^[18, 19];也正是这种分子构型,使得膦酰杂菲环与最邻近、非共价键连接的苯环之间呈平行状态,这就增加了聚合产物分子链内侧基间的相互作用力,从而导致了 P-34 形成反式构型,从而明显不同于大多文献中所报道的结果^[21, 25]。

2.3 分子量及其分布

与前期研究的含 DOPO 聚对乙炔基苯甲酸酯

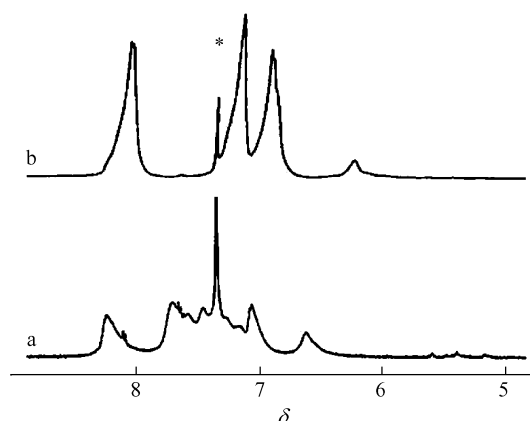


Fig. 1 ^1H -NMR spectra of P-34 (a) and P-0 (b) (chloroform- d)

一样^[16], P-34 也是易溶于 THF 等部分溶剂. 然而不含 DOPO 的 P-0 即使经超声波处理以后也只能微溶于 THF, 这是因为 3 个苯环通过酯键连接具有较大的长径比, 仍然通过亚丙基间隔基悬挂于聚乙炔主链上, 但不会影响其相互规整聚集, 从而

进一步增加分子链的刚性, 同时也增强分子链内部及其之间的相互作用, 使得溶解性很差, 这与前人的研究结果相一致. 这说明极性 DOPO 在增加了分子链与溶剂之间的溶剂化相互作用外, 也增加了分子链之间的距离, 为溶剂分子的扩散进入分子链之间提供了条件, 因此, 聚合物的溶解性明显改善.

也正是 DOPO 的引入对催化剂活性产生副作用, 使得 P-34 分子量不高, 分子量分布变宽 (表 2). 这一点可以与 P-0 相比得到验证, P-0 的 GPC 谱图呈现两个峰, 其中第一个峰面积远大于第二个峰, 所对应的数均分子量达到 10^6 (表 2), 是 P-34 近 130 倍, 而第二个峰对应的数均分子量基本与 P-34 数均分子量相等 (表 2). 这种巨大差异也说明了 DOPO 的引入, 因其所具有的空间体积、极性与大的 π 结构, 增大了单体分子间的作用力, 同时增大了侧链间的位阻, 在一定程度上阻碍了聚合反应的进行, 使得聚合产物分子量较低.

Table 2 MW, MWD, thermal stability, T_g and T_m of Polymers

polymers	M_n	MWD	Temperate of 1% weight loss ($^{\circ}\text{C}$)	Temperate of 5% weight loss ($^{\circ}\text{C}$)	Char yield at 550 $^{\circ}\text{C}$ (wt%)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)
P-34	7900	2.6	274	308	53	47	116
P-0	1003100	2.1	147	329	16	62	—
	8000	1.4					

2.4 热稳定性分析

由图 2 和表 2 可以看出, 虽然分解失重 5% 时所对应的温度, P-0 超过 P-34 近 20°C (表 2), 显示 P-0 的热稳定性好于 P-34, 然而 P-34 分解失重 1% 时所对应的温度超过 270°C , 高出 P-0 近 130°C (表 2), 这表明 P-34 在 300°C 之前具有更高的热稳定性. 尽管文献报道表明具有顺式结构聚乙炔会因为侧基对主链的包裹而呈现良好的稳定性^[26], 然而本文所研究的聚 1-戊炔衍生物与之前研究的含 DOPO 聚(4-乙炔基苯甲酸酯)衍生物一样, 皆因为 DOPO 的引入增强了分子链内部和之间的相互作用, 从而提高了其热稳定性. 与此同时, P 元素的存在, 也使 P-34 在 550°C 时具有较高的残碳量, 达到 53%, 远高于 P-0 的残碳量 16% (表 2). 这一结果也验证了在含 DOPO 聚(4-乙炔基苯甲酸酯)衍生物研究中的结论, 通过提高单取代聚乙炔侧基的 π 共轭程度与极性, 在一定程度上也可以成为提高单取代聚乙炔热稳定性.

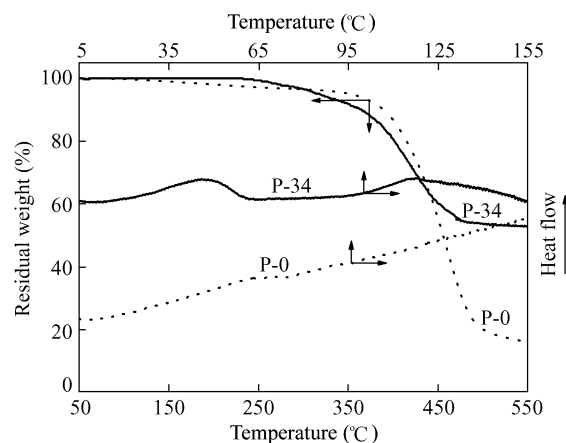


Fig. 2 TGA diagrams and second-heating DSC curves of P-34 and P-0 measured under nitrogen at a heating rate of 283 K/min

2.5 聚合物相转变的 DSC 研究

在经过第一次升温-降温过程, 消除热历史后, 图 2 和表 2 是 P-34 和 P-0 以 5 K/min 速度第二次升温所得到的 DSC 曲线与数据. 从分析结果可以看出, P-34 在二次升温时呈现两个明显的峰, 分别对应玻璃化转变温度 ($T_g = 47^{\circ}\text{C}$) 及晶

区熔融温度($T_m = 116^\circ\text{C}$) (表 2), 表明 P-34 存在部分结晶聚合物; 而不含 DOPO 的 P-0 T_g 则比较高(62°C), 并且在测试温度范围内没有检测到熔融温度(表 2). Hsu 等^[27]和 Costa 等^[28]在分别研究了含有液晶基元聚(1-丁炔)和聚(1-己炔)的结构与性能时, 也发现了玻璃化温度比较低, 在 $50 \sim 70^\circ\text{C}$ 之间, 与本文的实验结果非常相近. Costa 认为芳香液晶基元因没有改进平面性而没有增加聚乙炔主链的刚性, 但这种解释还有待进一步验证. 对于 P-34 的 T_g 低于不含 DOPO 模型聚合物 P-0 的 T_g , 这一现象说明了 DOPO 作为侧基的一部分, 虽然增强了部分侧基之间的相互作用, 同时也为链段运动提供了较大的自由体积. 这只是初步的解释, 更详细的研究正在进行中.

3 结论

通过在炔与含磷酰杂菲基团的苯酯苯之间插

入亚丙基作为柔性间隔基, 将前期研究的含 DOPO 聚(4-乙炔基苯甲酸酯)衍生物转变为含 DOPO 的聚 1-戊炔衍生物, 进而研究柔性间隔基对聚合反应动力学及其聚合产物结构与性能的影响规律. 研究表明, 与不含 DOPO 的模型单体相比, DOPO 的引入, 降低了催化剂的活性, 尽管 $\text{Rh}(\text{nbd})\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 表现出比 $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ 更高的催化活性; 与此同时, DOPO 改善了聚合产物的溶解性, 诱导该聚 1-戊炔衍生物主链以反式构型为主, 这有利于增强侧基之间的相互作用, 提高了热稳定性, 增加了残碳量. 由此初步说明, 通过提高单取代聚乙炔侧基的 π 共轭程度与极性, 在一定程度上可以成为提高单取代聚乙炔热稳定性的途径之一.

REFERENCES

- 1 Tang B Z, Kong X X, Wan X H, Feng X D. *Macromolecules*, 1997, 30: 5620 ~ 5628
- 2 Lam J W Y, Dong Y P, Cheuk K K L, Xie Z L, Kwok H S, Mo Z S, Tang B Z. *Macromolecules*, 2002, 35: 1229 ~ 1240
- 3 Yu Zhenqiang(余振强), Liu Jiahao(刘嘉浩), Zhu Caizhen(朱才镇), Chen Erqiang(陈尔强), Lam J W Y, Tang Benzong(唐本忠). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2010, (6): 759 ~ 764
- 4 Yuan W Z, Sun J Z, Dong Y, Haussler M, Yang F, Xu H P, Qin A, Lam J W Y, Zheng Q, Tang B Z. *Macromolecules*, 2006, 39: 8011 ~ 8020
- 5 Hu Xiaodong(胡孝东), Wang Fusong(王佛松), Zhao Xiaojian(赵晓江), Yan Deyue(颜德岳). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 1987, (4): 299 ~ 305; 306 ~ 311
- 6 Tamura K, Fujii T, Shiotsuki M, Sanda F, Masuda T. *Polymer*, 2008, 49: 4494 ~ 4501
- 7 Lonergan M C, Cheng C H, Langsdorf B L, Zhou X. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 690 ~ 701
- 8 Cheuk K K L, Lam J W Y, Chen J, Lai L M, Tang B Z. *Macromolecules*, 2003, 36: 5947 ~ 5959
- 9 Goto H, Zhang H Q, Yashima E. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 2516 ~ 2523
- 10 Kyotani M, Matsushita S, Nagai T, Matsui Y, Shimomura M, Kaito A, Akagi K. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 10880 ~ 10881
- 11 Cheuk K K L, Li B S, Lam J W Y, Xie Y, Tang B Z. *Macromolecules*, 2008, 41: 5997 ~ 6005
- 12 Ohsawa S, Sakurai S, Nagai K, Banno M, Maeda K, Kumaki J, Yashima E. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 108 ~ 114
- 13 Teraguchi M, Masuda T. *Macromolecules*, 2002, 35: 1149 ~ 1151
- 14 Lam J W Y, Luo J D, Dong Y P, Cheuk K K L, Tang B Z. *Macromolecules*, 2002, 35: 8288 ~ 8299
- 15 Lam J W Y, Tang B Z. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2003, 41: 2607 ~ 2629
- 16 Shen Jinbo(申进波), Tong Bin(佟斌), Zhao Wei(赵玮), Pan Yuexiu(潘月秀), Feng Xiao(冯霄), Shi Jianbing(石建兵), Zhi Junge(支俊格), Dong Yuping(董宇平). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2009, (8): 769 ~ 774
- 17 Richardr R S, John A O. *Inorg Chem*, 1970, 9: 2339 ~ 2343
- 18 Qian Lijun(钱立军), Tong Bin(佟斌), Zhi Junge(支俊格), Yang Fan(杨帆), Shen Jinbo(申进波), Shi Jianbing(石建兵), Dong Yuping(董宇平). *Acta Chimica Sinica*(化学学报), 2008, (9): 1134 ~ 1138
- 19 Qian L J, Tong B, Shen J B, Shi J B, Zhi J G, Dong Y Q, Yang F, Dong Y P, Lam J W Y, Liu Y, Tang B Z. *J Phys Chem B*, 2009, 113: 9098 ~ 9103
- 20 Shen Jinbo(申进波), Tong Bin(佟斌), Shi Jianbing(石建兵), Sun Shu(孙书), Zhi Junge(支俊格), Dong Yuping(董宇平). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2010, (6): 765 ~ 770
- 21 Goto H, Dai X M, Ueoka T, Akagi K. *Macromolecules*, 2004, 37: 4783 ~ 4793
- 22 Jia H, Teraguchi M, Aoki T, Abe Y, Kaneko T, Hadano S, Namikoshi T, Ohishi T. *Macromolecules*, 2010, 43: 8353 ~ 8362

- 23 Yuan W Z, Tang L, Zhao H, Jin J K, Sun J Z, Qin A J, Xu H P, Liu J H, Yang F, Zheng Q, Chen E Q, Tang B Z. *Macromolecules*, 2009, 42: 52 ~ 61
- 24 Okano Y, Masuda T, Higashimura T. *J Polym Sci, Polym Chem*, 1985, 23: 2527 ~ 2537
- 25 Kong X X, Wan X H, Kwok H S, Feng X, Tang B Z. *Chinese J Polym Sci*, 1998, 16(2): 185 ~ 192
- 26 Mastroianni P, Nobile C F, Grisorio R, Rizzuti A, Suranna G P, Acierno D, Amendola E, Iannelli P. *Macromolecules*, 2004, 37: 4488 ~ 4495
- 27 Ting C H, Chen J T, Hsu C S. *Macromolecules*, 2002, 35: 1180 ~ 1189
- 28 Stagnaro P, Cavazza B, Trefiletti V, Costa G, Gallot B, Valenti B. *Macromol Chem Phys*, 2001, 202: 2065 ~ 2073

POLYMERIZATION, STRUCTURES AND THERMAL PROPERTIES OF PHOSPHAPHENANTHRENE-CONTAINING POLY(1-PENTYNE)

YANG Fan¹, TONG Bin¹, SHI Jianbing¹, ZHI Junge², SHEN Jinbo¹, DONG Yuping¹

(¹ College of Materials Science & Engineering, ² College of Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

Abstract The phosphaphenanthrene-containing 1-pentyne monomer (M-34) was synthesized through the successive esterification of 2-(6-oxide-6H-dibenz < c, e > < 1, 2 > oxaphos-phorin-6-yl)-dihydroxyphenylene (ODOPB) with 4-(4-pentynoxy)benzoyl and 4-butyloxybenzoyl, respectively. Due to the introduction of 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene 10-oxide (DOPO) group, the catalytic ability of Rh-based catalysts ($[Rh(nbd)Cl]_2$ and $Rh(nbd)B(C_6H_5)_4$) is decreased and the yields of polymer are relatively low. The polymerization of model monomer (M-0) in the absence of phosphaphenanthrene side-group was, however, carried out in high yield at the same condition. The microstructure of the poly(1-pentyne) derivants was characterized by means of ^1H -NMR. The experimental results indicate that the main-chains of poly(1-pentyne) derivants with high trans-content configuration are produced due to the strong π - π stacking and polar interactions between phosphaphenanthrene-containing pendent groups. Thus, the interaction between adjacent pendent groups is further strengthened. The molecular weights and distribution of P-34 and its model polymer P-0 were measured by GPC; Their thermal properties were evaluated by TGA and DSC. Comparing with P-0 in the absence of phosphaphenanthrene side-group, TGA analysis reveals the excellent thermal stability of P-34, losing 1% of weights during heating to 270°C and retaining 50% of weights after pyrolysis at 550°C. And the char yield of P-34 is over 50 wt% at 550°C. The DSC results indicate that T_g of P-34 is lower than that of P-0 because DOPO increases the volume of side-groups in P-34.

Keywords Poly(1-pentyne), Rh-based catalyst, Phosphaphenanthrene, Thermal properties