

·专 论·

含二氮杂萘酮结构新型聚芳醚系列高性能聚合物的合成与性能*

蹇锡高 陈 平 廖功雄 朱秀玲 张守海 王锦艳

(大连理工大学高分子材料系 大连 116012)

摘 要 从分子结构设计出发,以价廉易得的苯酚、苯酐为原料,经温和的工艺合成了结构全新的4-(4'-羟基苯基)-2,3-二氮杂萘-1-酮(DHPZ),对其合成反应路线、合成反应动力学、反应机理进行了深入研究.在大量实验研究基础上,结合分子立体结构的计算机模拟,确认其具有非共平面扭曲结构特征,其N—H键和O—H键具有类似的反应活性,是一种类似双酚的新单体.以DHPZ与多种市售双酚单体如二氟二苯酮(DFK)、二氯二苯酮(DCS)、二氯二苯双酮(DCKK)、二氯二苯腈(DCBN)等经溶液亲核取代逐步聚合反应制得一系列含二氮杂萘酮结构的新型高性能聚醚砜(PPEs)、聚醚酮(PPEK)、聚醚砜酮(PPESK)、聚醚酮酮(PPEKK)、聚醚砜酮酮(PPESKK)、聚醚腈酮(PPENK)、聚醚腈砜(PPENs)、聚醚腈砜酮(PPENSK)等,对其结构进行了谱学表征,对其性能进行了全面测试,研究了其结构与性能关系.谱学数据证明皆为无定型高聚物.其玻璃化温度 T_g 在250~370℃之间,可以通过取代基团结构或主链上砜/酮基团比例进行调控.在大量实验研究基础上,创造性提出“引入全芳环非共平面扭曲分子链结构赋予高聚物既耐高温又可溶解的优异综合性能”的分子结构设计理论.在此分子设计理论指导下,设计并合成了含联苯二氮杂萘酮结构的新型二胺、新型二酸、新型二酐等系列新单体.以含二氮杂萘酮联苯结构的新型二胺、二酸、二酐及二氯苯腈新单体为原料,研制出耐高温可溶解的新型聚芳酰胺、聚芳酰亚胺(PPEA、PPEI、PPEAI)等系列高性能聚合物,研究结果表明,这些高聚物均兼具耐高温可溶解的优异综合性能,形成了一个独具特色、结构全新的高性能聚合物体系.

关键词 4-(4'-羟基苯基)-2,3-二氮杂萘-1-酮,聚芳醚聚合物,结构,性能,分子结构设计理论

高性能聚合物(树脂)或称高性能工程塑料的研制开发始于上世纪60年代.已有的高性能聚芳醚典型品种是1982年英国ICI公司开发出的聚醚醚酮(PEEK),其玻璃化温度143℃,熔点335℃,可在240℃温度下长期使用,广泛应用于各高技术领域,年销售量逾万吨,其主要缺点是溶解性差,常温下只溶于浓硫酸,致使其合成条件苛刻,加工方式单一,只能热成型加工,应用领域受到限制,不能应用于绝缘漆、涂料、分离膜等领域.

高分子科学界和工业界十分重视开发既耐高温又可溶解的新型高性能聚合物.近年来,ICI、Amoco、3M、Dupont、BASF等国际大公司竞相开发耐热等级更高的聚芳醚新品种(如PEK、PEKK、PEEKK等),其耐热性有不同程度的提高,但均未解决难溶解、难加工、成本高的问题.

国内高性能工程塑料研究先后列入国家“七·五”、“八·五”、“九·五”重点科技攻关项目,上世纪

90年代取得突破性进展.吉林大学研制出PEEK、PES.中科院长春应化所研制出可溶性聚芳醚酮(PEK-C),开创了可溶性耐高温聚芳醚酮的历史,但其耐热性有所降低,且在某些环境下的化学稳定性欠佳.

本研究组从分子结构设计出发,设计并合成了二氮杂萘酮联苯酚新单体(DHPZ),具有非共平面、扭曲的立体结构特点,具有类似双酚单体的活性.以DHPZ与市售二氟酮(DFK)、二氯砜(DCS)经溶液亲核取代逐步聚合,研制既耐高温又可溶解的高性能聚合物PPEK、PPES、PPESK.其玻璃化温度为250~370℃之间(可调控),耐热性优于PEEK、且可溶解,是目前耐热等级最高的可溶性聚芳醚新品种.总结提出“全芳环非共平面扭曲的分子链结构赋予高聚物既耐高温又可溶解的优异综合性能”的分子结构设计理论,在此理论思想指导下,研制开发出一系列含二氮杂萘酮联苯结构

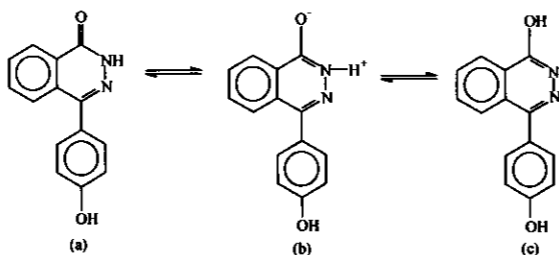
* 2002-11-26 收稿,2003-04-08 修稿;国家自然科学基金(基金号 59473019)、国家“九五”重点科技攻关(项目号 97-564-01-06 和 97-564-01-07)和“十五”国家 863 计划(项目号 2001AA334020-3)资助项目

的二胺、二酸及二酐新单体,进而研发出 PPEA、PPEI、PPEAI 等新聚合物,形成一个独具特色的发展耐高温高性能聚合物的技术平台.本文简要阐述这些工作.

1 二氮杂萘酮类双酚单体的结构与反应性

从分子结构设计出发,本课题组^[1-3]以廉价易得的苯酚、苯酐为原料,经温和的工艺合成了结

构全新的杂环化合物 4-(4'-羟基苯基)-2,3-杂萘-1-酮(DHPZ).对其合成反应路线、合成反应动力学、反应机理等进行深入的研究.通过 FT-IR、MS、¹H-NMR、¹³C-NMR 等分析技术对其结构进行了谱学表征,谱学数据证明其结构与分子设计相吻合.具有以下 3 种共振结构:



在大量实验研究基础上^[4,5],结合分子立体结构的计算模拟,确认其具有共非平面扭曲结构特征,其计算机模拟的 DHPZ 的立体结构如图 1 所示.

既然二氮杂萘酮类双酚单体存在上面二种异构体,那么在聚合反应过程与双卤单体就存在两种反应可能:一种是与氮原子连接(I);另一种是与氧原子连接(II).

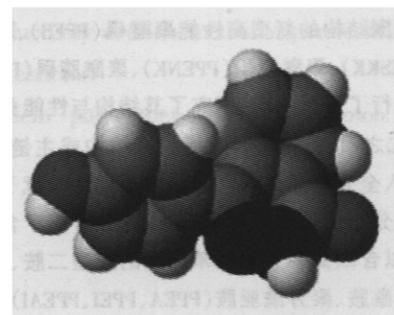
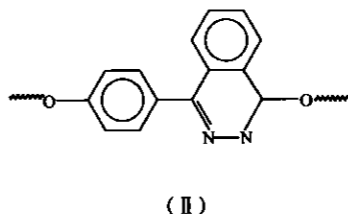
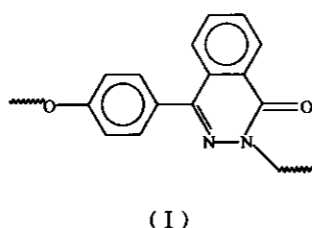
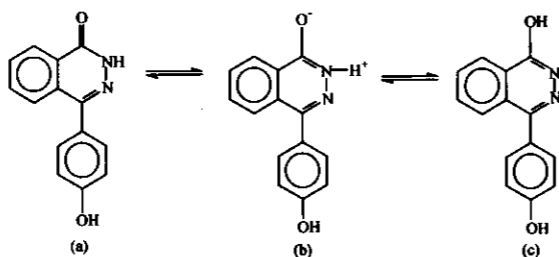


Fig. 1 Space structure model of DHPZ monomer

异构体:

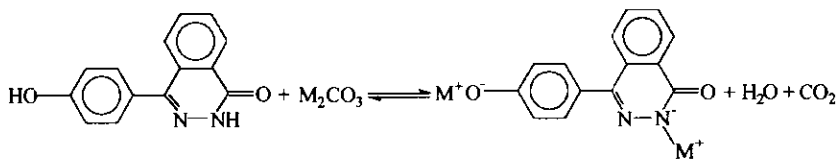
为了解决此问题,合成了 2,3-二氮杂萘-1-酮(PZ)单酚,其结构与 DHPZ 类似,也存在下述互变



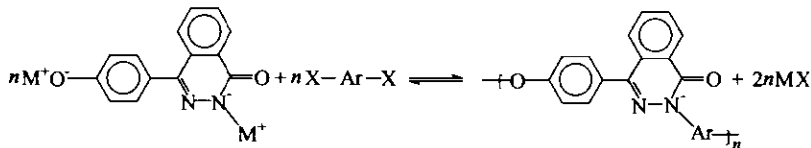
其中(b)是(a)与(c)的中间体.通过采用 PZ 与双卤单体反应,并进行 FT-IR 和 ¹H-NMR 谱跟踪分析证明,PZ 中的 NH 中的活泼氢发生了类双酚的反应,即 DHPZ 与双卤单体发生亲核取代反应时,一

边是酚氧负离子,另一边是氮负离子.据此推测二氮杂萘酮联苯型聚芳醚的聚合过程可能按下述机理进行^[6].

第一步,双酚单体成盐阶段:



第二步,亲核取代缩聚反应阶段:



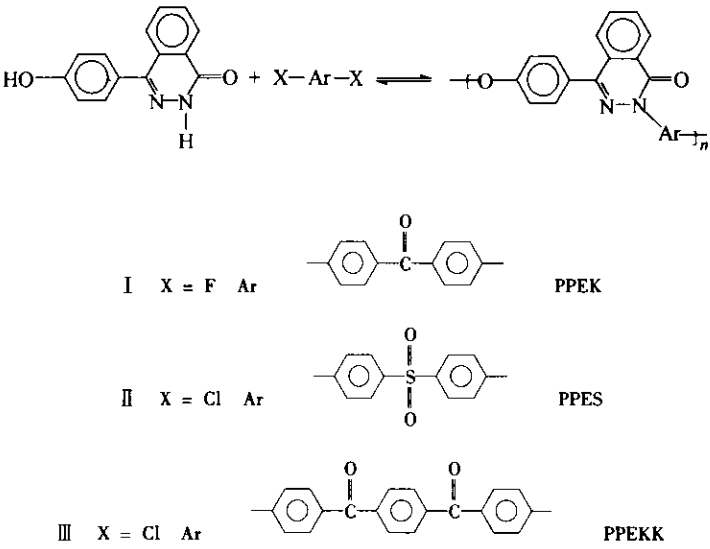
在反应的第一步中,双酚单体与 M_2CO_3 作用,成盐是类双酚中的一NH 和—OH 与 M_2CO_3 作用,而不是以异构体形式(c)进行.由于第一步反应是平衡反应,所以脱除小分子是关系到能否得到高分子量聚合物的关键之一.第二步反应是逐步聚合反应过程,因此要保证两种单体等摩尔比和足够的反应时间以获得高分子量聚合物.

从图 1 可以见,单体呈扭曲非共平面结构,这种结构同样存在于由此得到的聚合物中.由于二氮杂萘酮结构的引入,一方面增大了分子链中的空间位阻,妨碍了分子链的运动,另一方面,使得

分子主链发生了扭曲,因此得到的高分子量聚合物分子链往往易发生缠结.

2 含二氮杂萘酮结构聚芳醚砜、聚芳醚酮聚合物

以 DHPZ 与多种市售双卤单体如二氟二苯酮 (DFK)、二氯二苯砜 (DCS)、二氯二苯双酮 (DCKK)、二氯二苯腈 (DCBN) 等经溶液亲核取代逐步聚合反应制得了一系列含二氮杂萘联苯结构的新型高性能聚醚砜 (PPES)、聚醚酮 (PPEK)、聚醚砜酮 (PPESK)、聚醚酮酮 (PPEKK)、聚醚砜酮酮 (PPESKK)、聚醚腈砜 (PPENS)、聚醚腈酮 (PPENK)、聚醚腈砜酮 (PPENSK),其反应式为:



对其结构进行了谱学表征,对其性能进行了全面测试分析,研究了结构与性能的关系.谱学数据表明,聚合物与分子设计结构一致,且皆为无定型高聚物.其玻璃化温度在 $250 \sim 370^\circ\text{C}$ 之间,可以通过取代基团结构或主链上砜/酮基团比例进行调控.表 1 和表 2 列出了几种典型的含二氮杂萘酮结构聚芳醚砜、聚芳醚酮的物理性能和溶解性

能.由表 1 和表 2 可见,含二氮杂萘酮结构聚合物综合性能优异,其中耐热性明显要优于同类的商品聚合物.另外,含二氮杂萘酮结构聚芳醚酮和聚芳醚砜易溶于氯代烃和多种非质子极性溶剂如 NMP, DMAc, DMF, 环丁砜等.由此证明这些优于同类聚合物的性能主要是因为聚合物中引入了二氮杂萘酮结构.

Table 1 Main properties of poly(phthalazinone ether sulfone)s and poly(phthalazinone ether ketone)s

Properties	PPES	PPESK	PPEK	PPEKK
T_g (°C)	305	284	263	246
5% Weight loss temperature(°C)	505	508	489	507
Tensile strength(MPa)	77.4	90.7	103.9	100.3
Tensile modulus(GPa)	1.28	1.41	1.61	0.77
Elongation at break(%)	11.4	11.3	19.3	13.1
Bending strength(MPa)	135	153.6	172.4	167.6
Impact strength(kJ/m ⁻²)	15.2	27.4	29.0	17.1
Surface resistivity(Ω)	6.03×10^{15}	3.65×10^{15}	1.26×10^{15}	3.54×10^{15}
Volume resistivity(Ω·cm)	1.80×10^{16}	2.29×10^{16}	2.77×10^{16}	8.00×10^{16}
Specific gravity(g·cm ⁻³)	1.33	1.35	1.35	1.28

Table 2 Solubilities of PPES, PPEK and PPESK^{*}

Solubilities	PPES	PPEK	PPESK	PPEKK
DMAc	++	+	+	±
CHCl ₃	++	++	++	+
DMF	+	-	±	±
DMSO	-	-	-	+
Pyridine	+	+	+	+
NMP	++	++	++	+
NB	++	+	+	+
TCE	++	++	++	+
THF	-	-	-	±
O-DCB	-	-	-	-

^{*} Key: + Fully soluble, ± Partically soluble, - Insoluble,
++ Soluble at room temperature

本课题组一直致力于深入研究开发具有市场前景的含二氮杂萘酮结构聚芳醚酮和聚芳醚砜。李秀华等^[7]用 DHPZ、对苯二酚、双酚 S 与 4,4'-二氟二苯酮共聚得到了一系列的共聚酮,相比于 PPEK,这些共聚物依然具有较好的耐热性,同时具有较好的熔融流动性。刘彦军等^[8-13]用其新合成的 DCKK 和不同比例的芳环双卤代单体与 DHPZ 及双酚 A 共聚制备了一系列高性能、低成本聚芳醚酮及改性聚芳醚酮材料。宣英男等^[14]用 1,4-双-(4-氯代苯甲酰基)苯(BCBB)为原料合成出了含环己烯结构且带活性基团的 PPEKK。陈连周等^[15-19]对合成含二氮杂萘酮结构的类双酚单体的合成路线进行了不断的改进,在此基础上合成出了一系列结构更加新颖的含二氮杂萘酮结构的类双酚单体,并由此制备了多种耐温等级更高的含二氮杂萘酮结构聚芳醚酮和聚芳醚砜。葛言等^[20,21]用 DHPZ 为原料合成了含环氧活性端基的 PPES、PPEK、PPESK 进一步改善了其粘接及溶解性能。蹇锡高等^[22-25]制备含硫醚、二甲取代基等结构的 PPEK,从而进一步改善了其熔融加工性能。

3 含二氮杂萘酮结构新型二胺、二酸、二酐及聚合物

在大量研究基础上,提出了“引入全芳环非共平面扭曲的分子链结构可赋予高聚物既耐高温又可溶解的优异综合性能”的分子结构设计思想。以此为指导,设计并合成了含二氮杂萘酮联苯结构的新型二胺、新型二酸、新型二酐系列单体^[26]。其新型二胺单体的立体结构如图 2 所示。

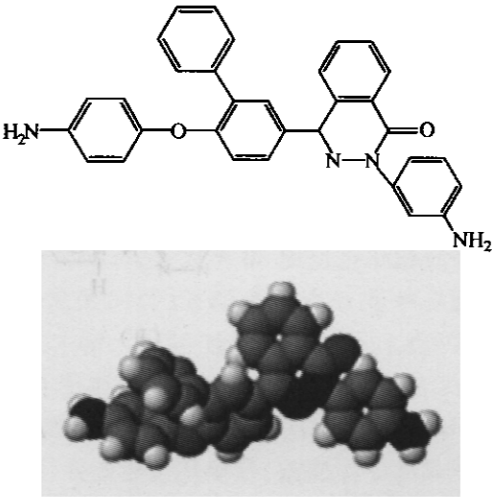


Fig. 2 Space structure model of novel diamine monomer

聚芳酰胺、聚芳酰亚胺、聚芳酰胺酰亚胺是一类重要的高性能高分子材料,因其具有良好的热稳定性及突出的机械性能而被广泛地应用在航空、航天、电子电气等领域中。然而,现有商品化的品种溶解性较差,不溶于普通的有机溶剂,而且聚芳酰胺、聚芳酰亚胺、聚芳酰胺酰亚胺的耐热温度又很高,热加工难度很大,限制了进一步的推广应用。如高强度高模量的聚芳酰胺 Kevlar、加聚型聚酰亚胺 PMR、缩聚型聚酰亚胺 Vltm、Kepton 等只

Table 3 Property of Polyamides^{*[27]}

Properties	PAa	PAb	PAc	PAab	PAac	PAbc
η (dL/g)	1.43	1.26	1.51	1.36	1.47	1.38
T_g ($^{\circ}\text{C}$)	329	314	ND	318	325	315
T_d ($^{\circ}\text{C}$)	465	467	483	470	480	465
Strength(MPa)	78	69	89	62	74	70
Elongation at break(%)	9	4	5	5	7	8
Initial modulus (GPa)	2.8	2.3	2.2	2.6	2.9	2.5
Surface resistance resistivity (Ω)	3.26×10^{16}	8.16×10^{15}	5.55×10^{15}	1.14×10^{14}	1.22×10^{15}	4.90×10^{16}
Solidity resistance resistivity ($\Omega \cdot \text{cm}$)	2.34×10^{15}	1.57×10^{15}	1.49×10^{14}	1.13×10^{14}	1.11×10^{15}	9.10×10^{15}

* Polyamides were synthesized from the polycondensation of 1, 2-dihydro-2-(4-aminophenyl)-4-[4-(aminophenoxy)phenyl]-phthalazin-1-one with terephthalic acid (a), phthalic acid (b) and 2,6-naphthalenedicarboxylic acid (c), respectively.

Table 4 Solubility of polyamides in different slovents^{*[28]}

Solvent	PAa	PAb	PAc	PAab	PAac	PAbc
NMP	+	+	+	+	+	+
DMAc	+	+	+	+	+	+
DMF	+	+	+	+	+	+
DMSO	+	+	+	+	+	+
m-Cresol	+	+	+	+	+	+
Conc H ₂ SO ₄	+	+	+	+	+	+
PY	+ -	+ -	+ -	+ -	+ -	+ -
Toluence	-	-	-	-	-	-
Hexane	-	-	-	-	-	-
Acetone	-	-	-	-	-	-
Ethanol	-	-	-	-	-	-

* + Soluble at room temperature; + - Partically soluble at room temperature; - Insoluble at room temperature

Table 5 Properties of polyamides^{*[28]}

Properties	PAa	PAb	PAc
η (dL/g)	1.50	1.17	1.29
T_g ($^{\circ}\text{C}$)	318	296	291
T_d ($^{\circ}\text{C}$)	452	445	459
Strength(MPa)	72	86	78
Elongation at break(%)	11.7	1.6	13.2
Initial modulus (GPa)	0.86	1.02	1.00
Surface resistance coefficient (Ω)	2.1×10^{14}	2.9×10^{14}	1.9×10^{15}
Solidity resistance coefficient($\Omega \cdot \text{cm}$)	2.6×10^{15}	4.8×10^{14}	1.9×10^{16}

* Polyamides were synthesized from the polycondensation of 1,2-dihydro-2-(4-carboxyphenyl)-4-[4-(carboxyphenoxy)phenyl]-phthalazin-1-one with 1, 2-dihydro-2 (4-aminophenyl)-4-[4-(aminophenoxy)phenyl]-phthalazin-1-one (a), 4, 4'-methylenedianiline (b) and 4, 4'-diaminodiphenylether (c), respectively.

Table 6 Solubility of Polyamides in different solvents at room temperature^{*[28]}

Solvent	NMP	DMAc	DMF	DMSO	m-Cresol	Conc. H ₂ SO ₄	Pyridine	Toluence
PAa	+	+	+	+	+	+	+	-
PAb	+	+	+	+	+	+	+	-
PAc	+	+	+	+	+	+	+	-

* + Soluble; + - Partically Soluble; - Insoluble

Table 7 Inherent viscosities, T_g and mechanical property of the co-polymers^[30]

Sample	1	2	3	4	5
DAPS:ODA(molar ratio) [*]	10:0	3:1	5:5	1:3	0:10
η_{inh} (dL/g)	0.28	0.64	0.76	1.08	1.27
T_g ($^{\circ}\text{C}$)	313	309	305	301	293
Stress(MPa)	-	72	78	83	-
Modulus(GPa)	-	1.48	1.51	1.54	-

* DAPS:4,4-Diamino diphenyl sulfone, ODA:4,4'-oxydianiline

Table 8 Solubility of the co-polymers^{*[30]}

No	CHCl ₃	TCE	DMF	DMSO	DMAc	NMP	m-Cresol	THF	Pyridine
1	+	+	+	+	+	+	+	-	+
2	±	+	±	±	+	+	+	-	+
3	±	+	±	±	+	+	+	-	+
4	±	+	±	±	+	+	+	-	+
5	±	+	±	-	+	+	+	-	+

* + Soluble; + - Partically soluble; - Insoluble

能溶解在浓硫酸,不溶于其它的溶剂中,使得其只能在浓硫酸中加工成型.提高聚芳酰胺、聚芳酰亚胺、聚芳酰胺酰亚胺的可加工性能并保持其优异的耐热性能是目前的研究热点.

本课题组^[27~32]以含二氮杂萘酮联苯结构的新型二胺、二酐、二酸,按照不同的化学配比,聚合得到了一系列新型的含二氮杂萘酮结构的聚芳酰胺、聚芳酰亚胺、聚芳酰胺酰亚胺及其共聚物.应用 FT-IR、NMR、DSC、TG 对其结构进行了表征,对其性能进行了分析测试.结果表明,这些聚合物均兼具耐高温、可溶解的优异综合性能.其代表品种的性能测试结果如表 3~8 所示.

综上所述,近年来本研究组在新型聚芳醚系列高性能聚合物的合成、结构表征、性能测定、结构与性能关系方面做了系统深入的研究工作.提出了“引入全芳环非共平面扭曲的分子链结构可赋予高聚物既耐高温又可溶解的优异综合性能”的科学结论,丰富和发展了高聚物的分子结构设

计理论.在此理论指导下,开发研制出系列新单体和含二氮杂萘酮联苯结构的系列新型聚合物 PPEK、PPES、PPESK、PPEKK、PPEA、PPEI 和 PPEAI 等,均既耐高温,又可溶解.上述产品以高性能聚合物复合材料基体树脂、耐高温胶粘剂与绝缘漆、

高效分离膜等形式^[33-38],广泛应用于航天航空、电子电气、核能、精密机械、汽车、石油化工、环境工程等领域中,形成了一个独具特色具有广泛发展前景的耐高温高性能聚合物体系.

REFERENCES

- 1 Jian X G(蹇锡高), Hay A S, Zheng H B(郑海滨). China patent, CN93109179.9. 1993-07-26
- 2 Jian X G(蹇锡高), Hay A S, Zheng H B(郑海滨). China patent, CN93109180.2. 1993-07-26
- 3 Meng Y Z, Hay A S, Jian X G. J Appl Polym Sci, 1997, 66(8): 1425 ~ 1432
- 4 Meng Y Z(孟跃中), Jian X G(蹇锡高), Zheng H B(郑海滨). Polymer Material Science and Technology(高分子材料科学与工程), 1994, 10(4): 22 ~ 25
- 5 Meng Y Z, Hay A S, Jian X G. J Appl Polym Sci, 1998, 68(1): 137 ~ 143
- 6 Jian X G(蹇锡高), Zhu X L(朱秀玲), Chen L Z(陈连周). J Dalian University of Technology(大连理工大学学报) 1999, 39(5): 629 ~ 634
- 7 Li X H(李秀华), Meng Y Z(孟跃中), Jian X G(蹇锡高). Polymer Material Science and Technology(高分子材料科学与工程), 1998, 14(4): 37 ~ 39
- 8 Liu Y J, Jian X G. Chin Chem Lett, 1998, 9(3): 255 ~ 256
- 9 Liu Y J(刘彦军), Jian X G(蹇锡高), Wang Z Y. Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1999, (1): 37 ~ 41
- 10 Liu Y J, Jian X G, Liu S J. J Appl Polym Sci, 2001, 82(4): 823 ~ 826
- 11 Liu Y J, Jian X G. Chin Chem Lett, 1998, 9(3): 257 ~ 258
- 12 Liu Y J(刘彦军), Chen L Z(陈连周), Jian X G(蹇锡高). Chin J Appl Chem(应用化学), 1999, 15(6): 96 ~ 97
- 13 Liu Y J(刘彦军), Jian X G(蹇锡高). Chin J Mater Rese(材料研究学报), 2000, 14(1): 100 ~ 103
- 14 Xuan Y N, Jian X G. Chin Chem Lett, 1999, 10(12): 1013 ~ 1014
- 15 Chen L Z(陈连周), Jian X G(蹇锡高), Zhang S H(张守海). Chin J Appl Chem(应用化学), 1999, 16(3): 106 ~ 108
- 16 Chen L Z, Jian X G. Chin J Polym Sci, 1999, 17(5): 491 ~ 493
- 17 Chen L Z, Jian X G. Chin J Polym Sci, 1999, 17(5): 495 ~ 497
- 18 Chen L Z, Jian X G, Zhu X L. Polym J, 1999, 31(4): 393 ~ 395
- 19 Chen L Z(陈连周), Jian X G(蹇锡高), Zhang S H(张守海). Polymer Material Science and Technology(高分子材料科学与工程), 2000, 16(3): 158 ~ 159
- 20 Ge Y(葛言), Jian X G(蹇锡高), Chen P(陈平). Thermosetting Resin(热固性树脂), 2001, 16(6): 37 ~ 39
- 21 Xuan Y N(宣英男), Jian X G(蹇锡高), Tian S Z(田世哲). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2000, (4): 407 ~ 410
- 22 Jian X G(蹇锡高), Chen L Z(陈连周), Zhu X L(朱秀玲). Chem J Chin Univer(高等学校化学学报), 2001, 22(11): 1932 ~ 1935
- 23 Jian X G(蹇锡高), Zhu X L(朱秀玲), Chen L Z(陈连周). Chin J Mater Rese(材料研究学报), 2001, 15(5): 500 ~ 504
- 24 Liao G X(廖功雄), Jian X G(蹇锡高). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2002, (3): 394 ~ 397
- 25 Liao G X, Jian X G. Chin Chem Lett, 2002, 13(7): 607 ~ 608
- 26 Jian X G, Cheng L. J Polym Sci, Part A, 1999, 37: 1565 ~ 1567
- 27 Jian X G(蹇锡高), Wang R L(王瑞玲), Zhu X L(朱秀玲), S H(张守海). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2001, (5): 576 ~ 579
- 28 Wang R L(王瑞玲), Jian X G(蹇锡高), Zhu X L(朱秀玲), Zhang S H(张守海). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2002, (2): 163 ~ 166
- 29 Gao Y, Jian X G. Chin Chem Lett, 2000, 11(9): 777 ~ 778
- 30 Wang J Y(王锦艳), Jian X G(蹇锡高). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2001, (2): 277 ~ 280
- 31 Cheng L, Jian X G. Chin Chem Lett, 2000, 11(4): 307 ~ 310
- 32 Jian X G, Dai Y. J Appl Polym Sci, 1999, 71(10): 2385 ~ 2390
- 33 Jian X G, Dai Y. J Member Sci, 1999, 161: 185 ~ 191
- 34 Zhang S H(张守海), Jian X G(蹇锡高), Zhu X L(朱秀玲). Chin J Appl Chem(应用化学), 2001, 18(12): 1012 ~ 1016
- 35 Wang J Y(王锦艳), Jian X G(蹇锡高). Chin J Appl Chem(应用化学), 2001, 18(10): 849 ~ 853
- 36 Dai Y, Jian X G, Zhang S H. J Member Sci, 2001, 188: 195 ~ 203
- 37 Dai Y, Jian X G, Liu X M. J Appl Polym Sci, 2001, 79: 1685 ~ 1692
- 38 Dai Y, Jian X G, Zhang S H. J Member Sci, 2002, 207: 185 ~ 189

SYNTHESES AND PROPERTIES OF NOVEL HIGH PERFORMANCE SERIES POLY(AROMATIC ETHERS) POLYMERS CONTAINING PHTHALAZINONE MOIETIES

JIAN Xigao, CHEN Ping, LIAO Gongxiong, ZHU Xuling, ZHANG Shouhai, WANG Jinyan

(*Department of Polymer Materials, Dalian University of Technology, Dalian 116012*)

Abstract Based on molecular design, a novel biphenol-like monomer 4-(4'-hydroxyphenyl)-2,3-phthalazin-1-one (DHPZ) was originally synthesized through simple reactions from phenol and phthalic anhydride which are common and easily available chemicals. The synthesizing processes, reaction dynamics and mechanism were studied in detail. According to a lot of experiments and computer-aided molecular simulation, it has been confirmed that this new compound has non-coplanar and twisted structure and the hydrogen atoms in N—H and O—H bonds show similar polycondensation reactivity, so it is proved to be a biphenol-like monomer. By solvent nucleophilic substitution polycondensation, a series of polymers such as poly(ether ketone) (PPEK), poly(ether sulfone) (PPES), poly(ether ketone ketone) (PPEKK), poly(ether sulfone ketone) (PPESK), poly(ether sulfone ketone ketone) (PPESKK), poly(ether nitrile ketone) (PPENK), poly(ether nitrile sulfone) (PPENS) and poly(ether nitrile sulfone ketone) (PPENSK), were successfully prepared from DHPZ, and commercial bihalogen monomers such as difluorodiphenylketone (DFK), dichlorodiphenylsulfone (DCS), [4-(chlorobenzoyl) phenyl]-(4-chlorophenyl) methanone (DCKK) and 2,6-dichlorobenzonitrile (DCBN). The structures of these resultant polymers were characterized by spectroscopy, and the properties of these polymers were measured. Also the relationships between structures and properties were thoroughly studied. Spectroscopic data show that all these polymers are amorphous. The glass transition temperatures of all these polymers are in the range of 250°C to 370°C, which can be controlled by the substituted groups or the proportion of the ketone and sulfone groups in the backbones of the polymers. Based on these results, a new molecular designing theory was put forward that introducing the non-coplanar twisted aromatic structure into polymers' backbones contributes to improving polymers' solubility and outstanding thermal resistance at the same time. Directed by this theory, a series of novel diamine, diacid and dianhydride monomers containing phthalazinone moieties were successfully synthesized from DHPZ. And the corresponding polymers which have good solubility and outstanding thermal properties such as PPEA, PPEI, PPEAI were prepared. These polymers exhibit excellent comprehensive properties such as good solubility and outstanding thermal properties, forming a polymer system of new structure and high performance.

Key words 4-(4-Hydroxyphenyl)-2,3-phthalazin-1-one, Poly(aryl ether)s, Structure, Property, Molecular designing theory