

· 快报 ·

基于 2,6-二甲基萘的杂环聚芳醚酮的合成*

鹿瑞敏 程 琳**

(华侨大学高分子科学与工程系 厦门 361021)

摘 要 由 1,5-二(4'-氟苯甲酰基)-2,6-二甲基萘(**1**)和类双酚单体(**2a**~**2d**)通过 N—C 偶联聚合反应合成了一系列基于 2,6-二甲基萘的新型杂环聚芳醚酮(**3a**~**3d**)。采用 FTIR、¹H-NMR、DSC、TGA、GPC 等手段对聚合物进行结构表征和性能测试,并研究了其溶解性及特性黏数。结果表明,聚合物在室温下易溶于氯仿、DMAc、NMP、吡啶和间甲酚等非质子极性有机溶剂,其氯仿溶液能形成无色透明、韧性较好的膜,特性黏数(η_{inh})在 0.76~1.40 dL/g 范围内。聚合物 **3b**~**3d** 的数均分子量(M_n)和分散指数(PDI)分别在 78000~104000 和 1.66~2.21 范围内。该类聚合物的玻璃化转变温度(T_g)均大于 280℃,在氮气氛围和 800℃ 时的残余量在 53%~69% 范围内。该类聚合物在氮气中 5% 和 10% 的热失重温度分别在 423~440℃ 和 434~467℃ 范围内。

关键词 2,6-二甲基萘,杂环聚芳醚酮,溶解性,热性能

聚芳醚酮作为一种高性能高分子材料具有优异的综合性能,已广泛应用于航空航天、电子电器、精密机械以及与国家安全和高新技术发展密切相关的领域。近年来在能源的高效储存和转化领域如燃料电池和介电储能方面也展现出良好应用前景^[1-5]。但是,聚芳醚酮大多存在制备成本较高,难溶解和加工成型困难以及耐热等级有限等缺点。为了进一步提高聚芳醚酮综合性能和拓宽应用领域,根据有机合成化学原理,通过单体的分子结构设计在聚醚酮主链中引入侧基和杂环结构是一种非常有效方法^[6,7]。

Hay 于 1993 年首次合成了一系列不对称扭曲和非共平面含二氮杂萘酮结构杂环化合物^[8],并将这种杂环结构通过新颖的 N—C 偶联聚合反应引入聚芳醚酮。蹇锡高等合成了多种含二氮杂萘酮结构的聚芳醚酮^[9,10]。已有研究表明,不对称扭曲非共平面二氮杂萘酮杂环结构单元的引入,使这类聚合物具有良好的溶解性、高的 T_g 、优异的热稳定性和机械性能。Ohno 等合成了主链含 2,6-二甲基萘结构的聚芳醚酮,引入的 2,6-二甲基萘结构不仅提高了聚合物的 T_g ,而且改善了其溶解性^[6]。本文通过 N—C 偶联聚合反应成功合成了一系列基于 2,6-二甲基萘的新型杂环聚芳

醚酮。初步研究结果说明,该类杂环聚芳醚酮是一种新型高性能高分子材料,具有广泛的应用前景。

1 实验原料

4-(4'-羟基苯基)-2,3-二氮杂萘-1-酮(**2a**),4-(3'-甲基-4'-羟基苯基)-2,3-二氮杂萘-1-酮(**2b**),4-(3'-乙基-4'-羟基苯基)-2,3-二氮杂萘-1-酮(**2c**),4-(3'-异丙基-4'-羟基苯基)-2,3-二氮杂萘-1-酮(**2d**),按文献[9]合成;1,5-二(4'-氟苯甲酰基)-2,6-二甲基萘按文献[6]合成,熔点,235℃(226~227℃^[6]);其他试剂均为市售,未纯化直接使用。

2 测试仪器及条件

Nicolet Nexus 670 FTIR 光谱仪,KBr 压片,扫描范围 500~4000 cm⁻¹;Bruker DMX-300 型核磁共振谱仪,以 CDCl₃ 为溶剂;德国 Netzsch DSC 200 F3 型差示扫描分析仪,氮气保护,升温速度为 10 K/min;日本 Shimadzu DTG-60H 热重分析仪,氮气保护,升温速度为 20 K/min;乌氏黏度计,配制 0.5 g/dL 浓度的聚合物 Chloroform 溶液,在 30℃ 下测试;美国 Waters 1515 凝胶渗透色谱仪,以 THF 为淋洗液,流速为 1.0 mL/min。

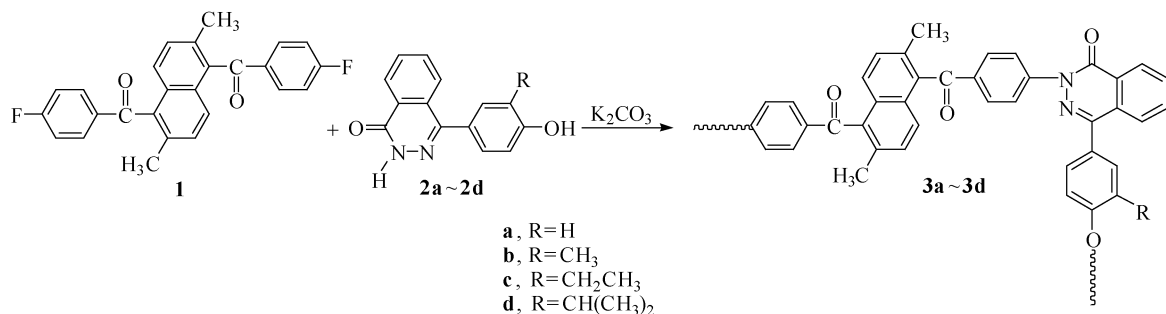
3 聚合物 **3a**~**3d** 的合成

聚合物 **3a**~**3d** 的合成方法类似,以 **3d** 为例

* 2011-12-20 收稿,2012-02-13 修稿;国家自然科学基金(基金号 50973036)资助项目;** 通讯联系人,E-mail:cheng@hqu.edu.cn
doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11398

合成方法如示意图 1 所示. 依次将 **1** (0.4004 g, 1 mmol), **2d** (0.2803 g, 1 mmol), K_2CO_3 (0.2764 g, 2 mmol), DMAc (5 mL) 和甲苯 (5 mL) 加入 100 mL 三口烧瓶中, 装上分水器和氮气装置, 电磁搅拌, 通氮气, 升温至 138℃, 脱水 5 h 后, 放出甲苯, 升温至 164℃, 聚合反应 12 h, 聚合物溶液呈黏稠

状, 将聚合物溶液慢慢倒入 100 mL ($V:V=1:1$) 乙醇水溶液中, 同时快速搅拌, 得白色纤维状产品, 干燥后, 水煮 3 h, 将聚合物溶于氯仿, 在甲醇中沉降, 得白色絮状聚合物, 120℃ 真空干燥过夜, 精制 2 次, 产率为 91%.



Scheme 1 Synthesis of polymer **3a~3d**

4 聚合物的合成及结构分析

单体 **1** 与类双酚单体 **2a~2d** 是通过亲核取代缩聚反应进行缩聚的, 在缩聚反应中, 类双酚单体中的 N—H 基和苯酚中的 O—H 基具有类似的性质, **3a~3d** 可以通过 N—C 偶联聚合反应合成. 通过 FTIR 和 $^1\text{H-NMR}$ 对聚合物的结构进行了表征, 以 **3d** 为例, 在 **3d** 的红外谱图中, 在 3100 ~ 3500 cm^{-1} 范围内 N—H 和 O—H 的吸收峰消失, 并且在 1670 和 1244 cm^{-1} 处分别出现了羰基 ($\text{C}=\text{O}$) 和醚键 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) 的伸缩振动吸收峰, 说明了聚合反应的进行, 而且, 在 **3d** 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图中 (图 1), 化学位移在 $\delta = 9.00$ 以上的 N—H 和 O—H 的 2 个吸收峰消失, $\delta = 8.60 \sim 8.63$ 处为 H-d 的吸收峰, $\delta = 6.99 \sim 8.05$ 处为 Ar—H 的吸收峰, $\delta = 3.27 \sim 3.33$ 和 1.25 ~ 1.27 处分别为异丙基中 H-a 和 H-b 的吸收峰, $\delta = 2.30$ 处为萘环上 H-c 的吸收峰, $\delta = 7.26$ 处为 CDCl_3 中残余质子的吸收峰, $\delta = 1.62$ 处为 H_2O 的吸收峰. 其它聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图数据与 **3d** 类似, 各种氢吸收峰的积分比与结构相符, 说明了在该条件下已合成了目标聚合物.

5 聚合物的溶解性能

聚合物 **3a~3d** 的溶解性能的测试结果见表 1. 所合成聚合物在氯仿、DMAc、NMP、吡啶和间甲酚等非质子极性有机溶剂中具有良好的溶解性能, 可能是在聚合物中引入的扭曲、非共平面的二氮杂萘酮结构和侧基基团破坏了聚合物分子链间

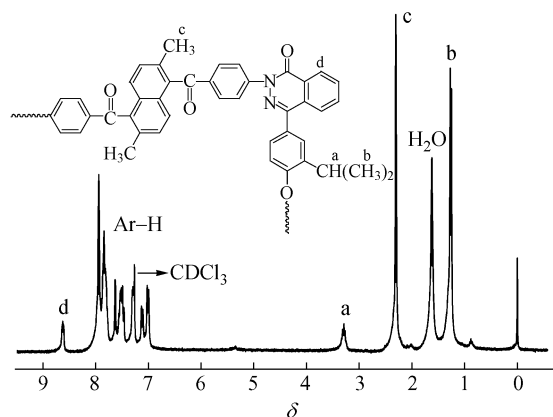


Fig. 1 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of polymer **3d**

的紧密堆积, 从而增加了大分子链间的自由体积, 溶剂分子比较容易扩散到分子链间, 而 **3c~3d** 在 THF, DMF 中的溶解性能比 **3a** 好, 可能是在苯环上引入的乙基、异丙基使聚合物分子因空间效应而具有较大的自由体积, 溶剂分子更易扩散到大分子链之间. 实验结果表明了聚合物中引入大的烷基提高了聚合物的溶解性. 此外, 聚合物 **3a~3d** 的氯仿溶液能形成无色透明、韧性较好的膜, 说明了该类聚合物有望用于耐高温膜领域.

6 聚合物的热性能

聚合物 **3a~3d** 的 DSC 曲线见图 2, 其对应的数据见表 2. 由图表可知, **3a~3b** 在 300℃ 范围内没有出现明显的玻璃化转变, **3a~3d** 的玻璃化转变温度都高于 280℃, 而且高于已报道含二氮杂萘酮结构聚芳醚酮的玻璃化转变温度 (245℃^[10]),

Table 1 Solubility of polymers **3a** ~ **3d**

Polymer	Chloroform	DMAc	DMF	NMP	THF	Pyridine	<i>m</i> -Cresol	Conc. H ₂ SO ₄
3a	++	++	+ -	++	+ -	++	++	++
3b	++	++	+ -	++	++	++	++	++
3c	++	++	+	++	++	++	++	++
3d	++	++	+	++	++	++	++	++

++ Soluble at room temperature; + Soluble; + - Partially soluble

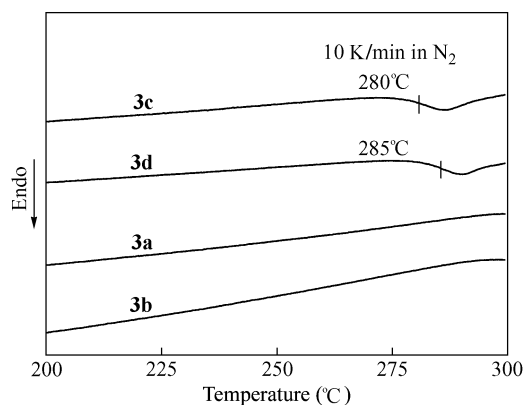
261℃^[11]),可能是在聚合物主链中引入的刚性萘环使链上可以内旋转的单键比例相对减少,分子链的刚性增加,不易于发生局部链段运动,进而提高了聚合物的玻璃化转变温度。**3c** ~ **3d** 的玻璃化转变温度比 **3a** ~ **3b** 略低,可能是乙基和异丙基

的存在相当于起了增塑剂的作用,增加了聚合物骨架的柔韧性。然而,**3d** 的玻璃化转变温度高于 **3c**,可能是异丙基造成了大分子链段的缠结,使 **3d** 的链段运动比 **3c** 稍困难。

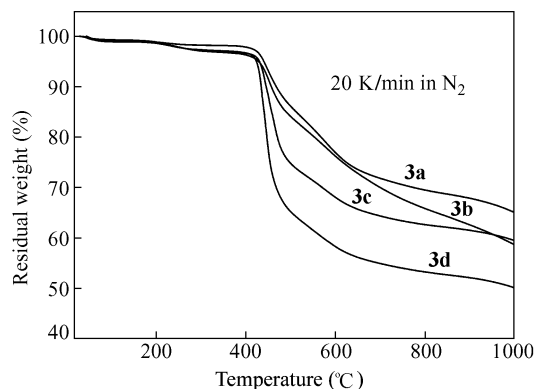
Table 2 Synthesis and properties of polymers **3a** ~ **3d**

Polymer	Yield (%)	η_{inh}^a (dL/g)	T_g^b (°C)	T_d^c (°C)	T_d^d (°C)	M_n	PDI	Residual weight ^e (%)
3a	88	1.15	— ^f	440	467	— ^g	—	69
3b	90	1.40	—	428	457	96,000	2.21	66
3c	92	1.05	280	430	445	104,000	2.09	63
3d	91	0.76	285	423	434	78,000	1.66	53

^aMeasured at a concentration of 0.5 g/dL in chloroform at 30°C; ^bFrom DSC measurements conducted at a rate of 10 K/min in nitrogen; ^cTemperature for 5% weight loss in nitrogen, heating rate of 20 K/min; ^dTemperature for 10% weight loss in nitrogen, heating rate of 20 K/min; ^eResidual weight when the polymers were heated to 800°C in nitrogen; ^fThe T_g wasn't observed by DSC; ^gThe data were unavailable.

Fig. 2 DSC curves of polymers **3a** ~ **3d**

聚合物 **3a** ~ **3d** 的 TGA 曲线见图 3,其对应的数据见表 2。聚合物 **3a** ~ **3d** 在氮气中 5% 和 10% 的热失重温度分别在 423 ~ 440°C 和 434 ~ 467°C 范围内,而 **3c** ~ **3d** 的 5% 和 10% 的热失重温度比 **3a** 低,可能是由于侧链中乙基和异丙基比甲基易分解。此外,由于聚合物骨架中含有的刚性芳环的比例较高,**3a** ~ **3d** 在氮气氛围、800°C 时的残余量都较高,最高达 69%,说明了该类聚合物具有优异的耐热性能。

Fig. 3 TGA curves of polymers **3a** ~ **3d**

7 结论

由 1,5-二(4'-氟苯甲酰基)-2,6-二甲基萘和类双酚单体 (**2a** ~ **2d**) 通过 N—C 偶联聚合反应合成了一系列基于 2,6-二甲基萘的新型杂环聚芳醚酮。该类聚合物具有较高的 T_g 、优异的耐热性能、在非质子极性有机溶剂中具有良好的溶解性。并且其氯仿溶液能形成无色透明、韧性较好的膜。该类新型聚合物可通过侧甲基的衍生功能化合合成燃料电池阴离子交换膜,进一步系统深入的研究正在进行中。

REFERENCES

- 1 Rebeck N T, Knauss D M. *Macromolecules*, 2011, 44 (17) : 6717 ~ 6723
- 2 Xu K, Oh H, Hickner M A, Wang Q. *Macromolecules*, 2011, 44 (12) : 4605 ~ 4609
- 3 Bae B, Hoshi T, Miyatake K, Watanabe M. *Macromolecules*, 2011, 44 (10) : 3884 ~ 3892
- 4 Pan J L, Li K, Chuayprakong S, Hsu T, Wang Q. *ACS Appl Mater Inter*, 2010, 2 (5) : 1286 ~ 1289
- 5 Bottino F A, Pasquale G D, Iannelli P. *Macromolecules*, 2001, 34 (1) : 33 ~ 37
- 6 Ohno M, Takata T, Endo T. *Macromolecules*, 1994, 27 (12) : 3447 ~ 3448
- 7 Tigelaar D M, Palker A E, Jackson C M, Anderson K M, Wainright J, Savinell R F. *Macromolecules*, 2009, 42 (6) : 1888 ~ 1896
- 8 Hay A S. US patent, 5237062. 1993-08-17
- 9 Cheng L, Ying L, Feng J, Wang C Y, Li J L, Xu Z. *J Polym Sci: Part A: Polym Chem*, 2007, 45 (8) : 1525 ~ 1535
- 10 Liu Y J, Jian X G, Liu S J. *J Appl Polym Sci*, 2001, 82 (4) : 823 ~ 826
- 11 Zhou H X, Liu C, Wang J Y, Jian X G. *Polym Adv Technol*, 2012, 23 (4) : 712 ~ 747

SYNTHESIS OF 2, 6-DIMETHYLNAPHTHALENE-BASED HETEROCYCLIC POLY(ARYL ETHER KETONE)S

Rui-min Lu, Lin Cheng

(*Department of Polymer Science & Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021*)

Abstract The synthesis and structural characterization of a series of 2,6-dimethylnaphthalene-based novel heterocyclic poly(aryl ether ketone)s (**3a ~ 3d**) were studied. These heterocyclic poly(aryl ether ketone)s (**3a ~ 3d**) were synthesized by the N—C coupling polymerization of 1,5-bis-(4'-fluorinebenzoyl)-2,6-dimethylnaphthalene (**1**) and bisphenol-like monomers (**2a ~ 2d**). The structure of the polymers was characterized by FTIR and ¹H-NMR, the properties of the polymers were investigated by DSC, TGA and GPC, and the solubility and inherent viscosities (η_{inh}) were also investigated. The results indicated that the polymers easily dissolved in aprotic polar organic solvents at room temperature, such as chloroform, DMAc, NMP, pyridine, *m*-cresol and so on, and the chloroform solution of these polymers could be cast into colorless, transparent and flexible films. The inherent viscosities (η_{inh}) of the polymers were in the range of 0.76 ~ 1.40 dL/g. The number average molecular weight (M_n) and polydispersity index (PDI) of polymers **3b ~ 3d** were in the range of 78000 ~ 104000 and 1.66 ~ 2.21, respectively. Moreover, the glass transition temperature (T_g) of the polymers were all above 280°C, and the residual weight were in the range of 53% ~ 69% at 800°C in nitrogen. The 5% and 10% weight loss temperatures of these polymers were in the range of 423 ~ 440°C and 434 ~ 467°C in nitrogen, respectively.

Keywords 2, 6-Dimethylnaphthalene, Heterocyclic poly(aryl ether ketone)s, Solubility, Thermal properties