

## 苯取代杂萘联苯型聚芳酰胺的合成与表征及性能\*

朱秀玲 蹇锡高\*\* 王瑞玲 刘 程 张元红

(大连理工大学高分子材料系 大连 116012)

**摘 要** 合成了一种新型苯基取代芳香二胺双-(4-胺基苯基)-4-(3-苯基-4-苯氧基)-2,3-二氮杂萘-1-酮(2-(4-aminophenyl)-4-(3-phenyl-4-phenoxy)-2,3-phthalazinone-1) (1, DAPPP). 采用 Yamazaki 体系, 二胺单体 1 能与各种商品芳香二酸进行溶液亲核缩聚反应, 制得了一类新型苯基取代聚芳酰胺, 其特性粘度为 0.63 ~ 0.75 dL·g<sup>-1</sup>; 以 MS、FT-IR、<sup>1</sup>H-NMR 等分析手段研究了新型二胺单体及其聚合物的结构; 利用 DSC、TGA 研究了聚合物的耐热性能, 结果表明新型聚芳酰胺具有高的玻璃化温度(320.9 ~ 329.9℃), 氮气氛围中 10% 热失重温度在 405.3℃ 以上, 聚合物在二甲基乙酰胺、1-甲基吡咯烷酮和间甲酚等极性有机溶剂中可溶解并浇注得到韧性薄膜.

**关键词** 聚芳酰胺, 二氮杂萘, 溶解性

聚芳酰胺树脂是一类重要的高性能特种工程塑料, 美国 Dupont 公司 1972 年开发成功的全对位的聚芳酰胺纤维“Kevlar”具有超高强、超高模量、耐高温和比重轻等特点广泛应用于航空航天、机械电子及民用工业等领域的结构材料. 但是“Kevlar”难溶难熔, 只能在浓硫酸中溶液纺丝成型, 应用受到一定限制<sup>[1,2]</sup>, 因此开发耐高温、可溶解的聚芳酰胺受到广泛关注<sup>[3]</sup>.

聚芳酰胺分子链刚性、较强的分子链间作用力(如氢键)和结晶性等使其难溶难熔, 研究表明, 在聚合物分子主链引入柔性的醚键、亚甲基等, 在聚合物分子主链上引入取代侧基如: 苯基、三氟甲基等或者聚合物分子主链上引入扭曲、非共平面的联苯、联萘等结构均能不同程度地改善溶解性能, 但往往会降低耐热性能<sup>[3~5]</sup>. 芳杂环结构的聚合物表现了突出的耐热性能和其它优异性质, 如 Sagar 合成的一种含三嗪杂环结构的聚酰胺可溶解<sup>[6]</sup>. 本文设计合成了一类含杂萘联苯结构的新型聚芳酰胺, 可溶解在极性有机溶剂中同时保持了优异的耐热性能, 在耐高温分离膜以及高性能特种纤维等领域有广泛的应用前景.

## 1 实验部分

### 1.1 原料

4-(3-苯基-4-羟基苯基)-2,3-二氮杂萘-1-酮(HPPZ), 自制. 其制备方法参见文献[8], 用 *N*,

*N*-二甲基乙酰胺重结晶, 乙醇回流, 得到白色粉状固体. 对苯二甲酸、间苯二甲酸, 分析纯未精制而直接使用; 萘二酸, 美国 Aldrich 化学公司出品. 亚磷酸三苯基酯(TPP)和 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP), 经减压蒸馏精制, 吡啶经蒸馏后使用. 其它原料均为试剂级, 可直接使用.

### 1.2 测试仪器

FT-IR 测试是在 Nicolet-20DXB 型红外光谱仪测得, 化合物 1 用 KBr 压片制样; 聚合物 2 用膜法制样, 将聚合物溶解在二甲基乙酰胺中配制成 5% 浓度溶液, 浇在玻璃平板上, 室温放置 2 h 后, 放在红外灯下干燥得到透明的薄膜.

<sup>1</sup>H-NMR 测试采用 FX-90Q 核磁共振仪测定, 以 DMSO-*d*<sub>6</sub> 为溶剂, TMS 为内标测得.

DSC 测试采用 PerkinN-Elmer 差示扫描量热仪, N<sub>2</sub> 气氛, 升温速度 10 K/min.

TGA 测试采用 TGA/SDTA 851<sup>o</sup>/1100℃ 型热失重仪, N<sub>2</sub> 气氛升温速度 10 K/min.

MS 分析采用 HP1100, APCI 源.

聚合物的特性粘度的测定, 通过准确称量 0.125 g 聚合物样品, 溶解在 25 mL 二甲基乙酰胺中配制成一定浓度的聚合物溶液, 在 25℃ ± 0.1℃ 恒温水浴中, 用乌氏粘度计四点法测定.

### 1.3 二胺单体 1 的合成

在装有搅拌、冷凝管、温度计和氮气进出口的 500 mL 三颈瓶中, 加入 4-(3-苯基-4-羟基苯基)-

\* 2001-04-20 收稿, 2001-05-22 修稿; \*\* 通讯联系人

2,3-二氮杂萘-1-酮 (0.089 mol), 氯代硝基苯 (0.178 mol) 和  $K_2CO_3$  (0.22 mol), 二甲基甲酰胺、甲苯配制成 25% 浓度的反应液, 在  $N_2$  保护下回流反应 4~5 h, 冷却得到黄色固体即为 2-(4-硝基苯基)-4-(3-苯基-4-硝基苯氧基)-2,3-二氮杂萘-1-酮, 用二甲基甲酰胺重结晶. 熔点  $202 \sim 204^\circ C$ , 产率 96.5%. 以 Pd/C 为催化剂, 水合肼为还原剂可方便地将 2-(4-硝基苯基)-4-(3-苯基-4-硝基苯氧基)-2,3-二氮杂萘-1-酮还原得到 2-(4-氨基苯基)-4-(3-苯基-4-氨基苯氧基)-2,3-二氮杂萘-1-酮 1. 浅黄色针状晶体, 熔点  $250 \sim 252^\circ C$ , 产率 85.6%.

#### 1.4 聚合物的合成

于带搅拌器、冷凝管、温度计和氮气进出口的磨口三颈瓶中, 加入等摩尔比的二胺 1 和对苯二甲酸, 亚磷酸三苯酯、吡啶和干燥的氯化钙, 1-甲基吡咯烷酮 (NMP) 为溶剂, 通入  $N_2$  保护加热至  $95^\circ C$  左右反应 3 h, 结束反应. 将聚合物溶液倒入乙醇/水 (体积比为 1:1), 过滤得到白色纤维状聚合物. 聚合物可用二甲基甲酰胺溶解/乙醇沉降精制.

## 2 结果与讨论

### 2.1 单体合成

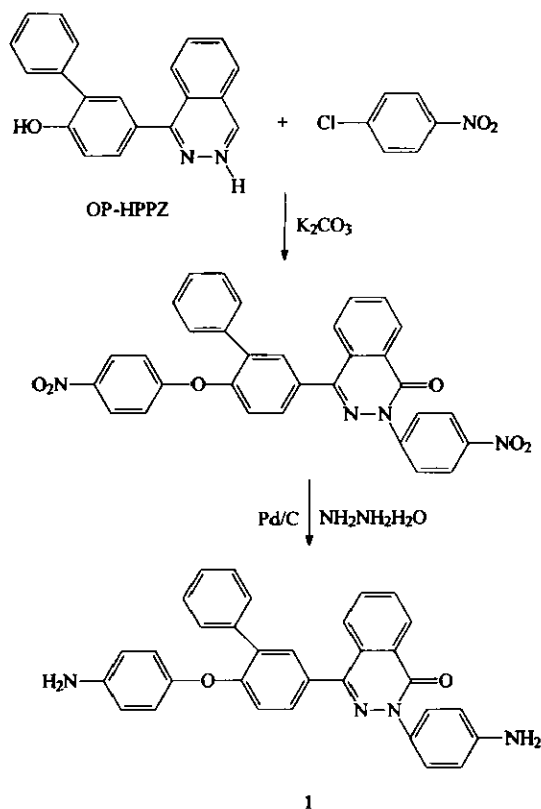
芳香二胺单体 2-(4-氨基苯基)-4-(3-苯基-4-氨基苯氧基)-2,3-二氮杂萘-1-酮 1 可用两步法方便地合成, 如反应式 1 所示. 类双酚化合物 OP-HPZ 的内酰胺的—NH 酸性较弱, 在碱性  $K_2CO_3$  催化作用下发生亲核取代反应生成含杂萘联苯结构的二硝基化合物. 通过甲苯共沸带水, 可缩短反应时间. 二硝基化合物以 Pd/C 为催化剂, 水合肼作还原剂得到相应的二胺化合物 1. 水合肼应适当过量, 保证将二硝基化合物完全还原, 避免一元胺副产物生成.

### 2.2 聚合物合成

本文采用 Yamazaki 腈酐化聚合体系<sup>[7]</sup>, 加入亚磷酸三苯酯、吡啶和干燥的氯化钙, 1-甲基吡咯烷酮 (NMP) 为溶剂进行溶液缩聚反应, 聚合反应式如反应式 2 所示.

聚合反应结果列于表 1. 随着反应时间的延长, 反应体系的表现粘度逐渐增加, 在反应 3 h 时粘度最大. 聚合物 2a 和 2c 的表现粘度较大, 需要补加溶剂使聚合反应平稳进行. 2a~2c 的粘度为  $0.63 \sim 0.75 \text{ g dL}^{-1}$ , 说明二胺 1 具有足够的反应活性, 在该聚合体系下能和多种二酸直接缩合

聚合获得高分子量的聚芳酰胺.



1

(DAPPP)

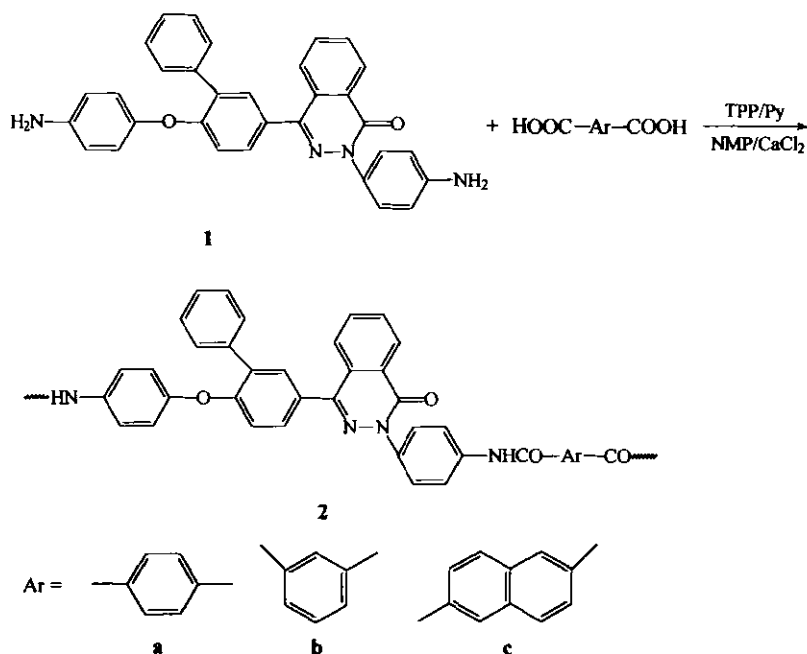
Scheme 1 The synthesis route of diamine 1

Table 1 The preparation of poly(aryl amides)

| Polymer | Reaction time (h) | Initial amount of NMP (mL) | Additional amount of NMP (mL) | Yield (%) | $\eta_{inh}$ (dL/g) |
|---------|-------------------|----------------------------|-------------------------------|-----------|---------------------|
| 2a      | 3.0               | 7.6                        | 2.2                           | 98.4      | 0.62                |
| 2b      | 3.0               | 7.6                        | 0                             | 96.0      | 0.63                |
| 2c      | 3.0               | 5.6                        | 3.4                           | 98.8      | 0.75                |

### 2.3 结构表征

从表 2、图 1 的 FT-IR 可见, 二胺单体 1 在  $3334.3, 3460.8 \text{ cm}^{-1}$  处的双峰是  $-NH_2$  的特征吸收峰, 在聚合物 2a 中变成了  $3417.1 \text{ cm}^{-1}$  的单峰, 是聚酰胺的  $-CONH-$  基团的特征吸收峰. 从表 2、图 2 的  $^1H-NMR$  可见, 二胺单体 1 中化学位移  $\delta = 4.89 \sim 5.18$  的共振峰是  $-NH_2$  基团的特征峰, 在聚合物 2a 中位移至  $\delta = 10.35, 10.21$  处, 是聚酰胺的  $-CONH-$  基团特征峰, 在 2b 位移至  $\delta = 10.40, 10.26$ , 在 2c 位移至  $\delta = 10.52, 10.40$ . 依据前文工作<sup>[8]</sup>, 二胺单体 1 为含 C—N 键的非对称结构, 合成的聚合物两端的酰胺键不等价因而出现两个共振峰. 二胺 DAPPP 的质谱数据表明, 其分子离子峰为 497.2, 与其分子量 496.5 相符.



Scheme 2 The synthesis route of poly(aryl amides)

Table 2 The spectrum data of poly(aryl amides)

| Sample | FT-IR<br>( $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$ )                                                                         | $^1\text{H-NMR}$<br>( $\delta$ )                            | MS<br>( $m/z$ )                                       |
|--------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| 1      | 3334.3, 3460.8 ( $\text{NH}_2$ )<br>1654.8 ( $\text{C}=\text{O}$ )<br>1245.4 ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ) | 4.89 ~ 5.18 (4H, $\text{NH}_2$ )<br>6.59 ~ 8.45 (17H, Ar-H) | 497.2 ( $M+1$ )<br>498.2 ( $M+2$ )<br>499.2 ( $M+3$ ) |
| 2a     | 3417.1 (amide N—H)<br>1664 ( $\text{C}=\text{O}$ )<br>1226, 1168.5 ( $\text{C}-\text{O}-\text{O}$ )           | 10.35, 10.21 (2H, amide N—H)<br>7.01 ~ 8.50 (26H, Ar—H)     |                                                       |
| 2b     | 3417.3 (amide N—H)<br>1665.3 ( $\text{C}=\text{O}$ )<br>1232.0, 1168.9 ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ )       | 10.40, 10.26 (2H, amide N—H)<br>7.01 ~ 8.72 (26H, Ar—H)     |                                                       |
| 2c     | 3419.0 (amide N—H)<br>1663.8 ( $\text{C}=\text{O}$ )<br>1227.6 ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ )               | 10.52, 10.40 (2H, amide N—H)<br>7.01 ~ 8.65 (22H, Ar—H)     |                                                       |

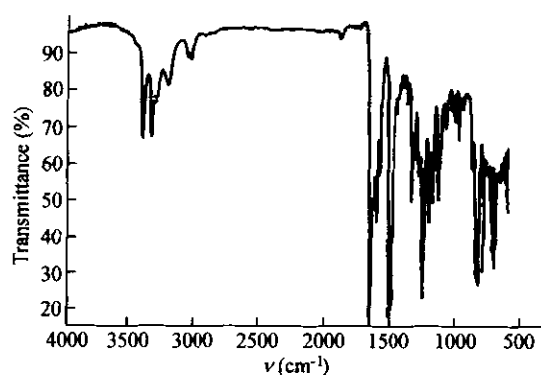
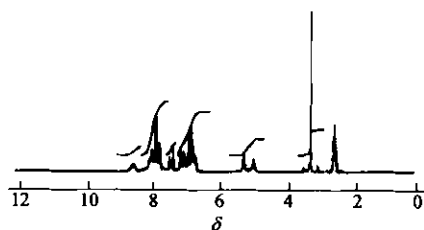


Fig. 1 The FT-IR spectrum of DAPPP

Fig. 2 The  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of DAPPP

## 2.4 聚合物的热性能

以 DSC 及热失重仪研究了聚合物的热性能,

结果如表 3 所示. 图 3 是聚合物的 DSC 曲线.

从图 3 和表 3 可见, 聚合物 2a ~ 2c 均具有较高的玻璃化温度, 其  $T_g$  为 320.9 ~ 329.9℃. 新型聚芳酰胺高的耐热性起因于聚合物分子主链上刚性的全芳杂环结构. 芳香环上大的离域  $\pi$  电子,

增加了大分子链间的作用力。聚合物分子结构中的酰胺基团使分子链间存在氢键作用力,从而耐热性提高。聚合物 **2a** 为刚性较大的对位结构,其玻璃化温度高于 **2b**。聚合物 **2c** 大分子主链上含刚性更强的萘环结构,因此 **2c** 的玻璃化转变温度最高。聚合物 10% 的热失重温度在 405℃ 以上,新型聚芳酰胺具有良好的耐热稳定性。

Table 3 The thermal properties of polymers

| Polymer | $T_g$<br>(℃) | TGA <sup>b</sup><br>(℃) |
|---------|--------------|-------------------------|
| 2a      | 320.9        | — <sup>a</sup>          |
| 2b      | 305.3        | 405.3                   |
| 2c      | 329.9        | 415.3                   |

<sup>a</sup> Not detected;  
<sup>b</sup> 10% weight loss temperature of polymers under nitrogen

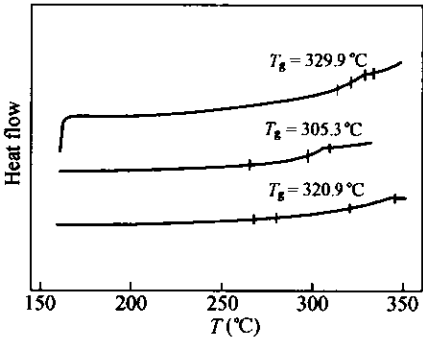


Fig. 3 The DSC curves of polymer 2a ~ 2c

2.5 聚合物的溶解性能

由表 4 可见,聚合物 **2a** ~ **2c** 易溶于 1-甲基吡咯烷酮、二甲基乙酰胺及间甲酚等极性有机溶剂, **2b**, **2c** 在吡啶、硝基苯部分溶解, **2a** ~ **2c** 不溶于氯仿、四氢呋喃等溶剂。聚合物良好的溶解性,原因可能是聚合物分子主链含扭曲非共平面的

Table 4 The solubility of poly(aryl amides)<sup>a</sup>

| Solvent <sup>b</sup> | DMF | DMAc | NMP | DMSO | m-Cresol | CHCl <sub>3</sub> |
|----------------------|-----|------|-----|------|----------|-------------------|
| 2a                   | +   | +    | ++  | +    | ++       | -                 |
| 2b                   | +   | +    | ++  | +    | ++       | -                 |
| 2c                   | +   | +    | ++  | +    | ++       | -                 |
| Solvent              | Py  | NB   | THF | DCB  | Toluene  | Alcohol           |
| 2a                   | ±   | -    | -   | -    | -        | -                 |
| 2b                   | ±   | ±    | -   | -    | -        | -                 |
| 2c                   | ±   | ±    | -   | -    | -        | -                 |

<sup>a</sup> ++ Soluble at room temperature; + Soluble at heated temperature; ± Partially soluble; - Not soluble  
<sup>b</sup> Py :pyridine; NB: nitrobenzene; THF: tetrahydrofuran; DCB: dichlorobenzene

氮杂萘联苯结构,苯侧取代基削弱了大分子链间作用力,使溶剂分子较易进入大分子链间,改善了溶解性。聚合物以 DMAc、DMF 配制成溶液可浇注得到透明、韧性的薄膜。

REFERENCES

1 Cassidy P E. Thermally Stable Polymers, Syntheses and Properties. New York: Marcel Dekker, 1980. 67 ~ 90  
2 Hergenrother P M. Angew Chem Int Ed Engl, 1990, 29: 1262 ~ 1268  
3 He Tianbai (何天白), Hu Hanjie (胡汉杰). Advance of Overseas Polymer Chemical (海外高分子科学新进展). Beijing (北京): Science Press (化学工业出版社), 1997. 19 ~ 38  
4 Yang C P, Lin J H. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1994, 32: 423 ~ 433  
5 Morikawa A, hatakeyama T. Polym J, 1999, 31(1): 66  
6 Sagar A D, Saiunkhe M M, Wadgaonkar P P, Sarawade B D, Mahajan S S. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1997, 35: 1077 ~ 1085  
7 Yamazaki N, Matsumoto M, Higashi F. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1975, 13: 1373 ~ 1378  
8 Jian Xigao (蹇锡高), Zhu Xiuling (朱秀玲), Chen Lianzhou (陈连周). J of Dalian University of Technology (大连理工大学学报), 1999, 39 (5): 629 ~ 634

## STUDY ON HEAT-RESISTANT PHENYL-SUBSTITUTED POLY(PHTHALAZINONE AMIDES)

ZHU Xiuling, JIAN Xigao, WANG Ruiling, LIU Cheng, ZHANG Yuanhong

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

**Abstract** A novel diamine 2-(4-aminophenyl)-4-(3-phenyl-4-phenoxy)-2,3-phthalazinone-1 (**1**, BAPPP) containing aza hetero cyclic was synthesized from 4-(3-phenyl-4-hydroxyphenyl)-2,3-phthalazinone-1 (OP-HPPZ) conveniently. Diamine **1** was utilized to prepare a class of new aromatic polyamides with various aryl dicarboxylic acids using Yamazaki method with high molecular weight. The synthesized polyamides had the inherent viscosity in the range of 0.63 ~ 0.75 g dL<sup>-1</sup>. They exhibited high glass transition temperature of 320.9 ~ 329.9 °C and good thermooxidative properties. The polymers were readily soluble in polar solvents such as NMP, DMF and cresol etc and their structure was confirmed by MS, FT-IR and <sup>1</sup>H-NMR studies.

**Key words** Poly(aryl amide), Phthalazinone, Heat resistant, Solubility