

·研究简报·

含苯侧基杂环聚芳酰胺酰亚胺的合成与性能*

朱秀玲 蹇锡高 王瑞玲

(大连理工大学高分子材料系 大连 116012)

关键词 聚酰胺酰亚胺, 杂萘联苯, 耐高温, 溶解性

聚酰胺酰亚胺(PAI)是一类已商业化的耐热高分子材料,具有与聚酰亚胺类似的耐热性能,但是改善了聚酰亚胺的溶解性、可加工性能,因此进一步开发综合性能优异、加工性能好的聚芳酰胺酰亚胺近年来成为研究热点之一^[1~3]。

PAI的经典制备方法为:(1)偏苯三酸酐酐与芳香二胺的聚合反应;(2)含酰亚胺环的偏苯酸和异氰酸酯反应。近年来聚酰胺酰亚胺又开发了以下途径制备:(1)含亚胺环的二酸与芳香二胺一步缩聚反应;(2)含亚胺环的芳香二卤代物与二胺的催化碳化反应等^[4~6]。

本研究组近期合成了一种新型芳香二胺,并合成了耐高温、可溶解的聚芳酰胺^[7,8],拓宽了传统聚芳酰胺的应用领域。本文以此新二胺为单体制得了一类新型耐高温、可溶解的含杂萘联苯结构聚芳酰胺酰亚胺,并对其化学结构、物理性能等进行了研究。

1 实验原料

4,4'-二胺基二苯醚,纯度 98.0%,4,4'-二胺基二苯砜,纯度 99.0%。4,4'-二胺基二苯甲烷,98.5%,均未精制而直接使用。对苯二胺,用水重结晶。4-(3-苯基-4-羟基苯基)-1(2H)-二氮杂萘-1-酮(OP-HPPZ)合成参见文献[8],二酸 2a~d 的合成参见文献[2]。N-甲基吡咯烷酮(NMP),亚磷酸三苯基酯(TPP),经减压蒸馏精制。吡啶,经蒸馏后使用。无水氯化钙,纯度 96%,使用前 150~180℃真空干燥 3~5 h。其它化学药品均为试剂级,可直接使用。

2 测试仪器

FT-IR 测试,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,方法采用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。

¹H-NMR 测试,Jeol-90Q 核磁共振仪测定,以 DMSO-d₆ 为溶剂,TMS 为内标测得。

DSC 测试,Perkin-Elmer 7 Series thermal analysis system,N₂ 气氛,升温速度 10 K min⁻¹。

TGA 测试,TGA/SDTA 851^o/1100℃型热失重仪,N₂ 气氛升温速度 10 K min⁻¹。

MS 分析,HP1100,APCI 源。

WXRD 测试,日本理学电机 D/max-2400 X-ray 衍射仪,Cu-K21 管压 40 V,管流 100 MA。

聚合物的特性粘度的测定是将聚合物样品配制成 0.5% 浓度的溶液,在(25±0.1)℃恒温水浴中,用乌氏粘度计测定。

3 2-(4-胺基苯基)-4-(3-苯基-4-胺基-苯氧基)-2,3-二氮杂萘-1-酮(单体 1)的合成

单体 1 的合成参见文献[8]。二胺 1 为浅黄色针状晶体,熔点 250~252℃,两步反应总产率 81.2%。

4 聚芳酰胺酰亚胺 P1a~d 的合成

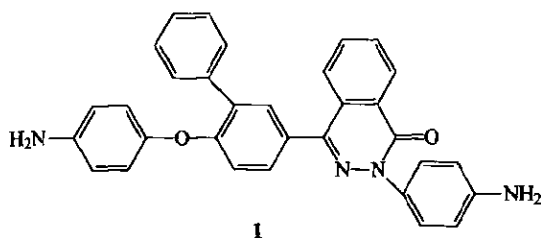
在带有搅拌器、冷凝管、温度计和氮气进出口的磨口三颈瓶中,加入等摩尔比的二胺 1 和自制的二酸 2a,加入一定量的亚磷酸三苯酯(TPP)、吡啶和干燥的氯化钙,1-甲基吡咯烷酮(NMP)为溶剂,通入 N₂ 保护。加热至 100℃左右反应 3 h,结束反应。将聚合物溶液倒入大过量的乙醇/水(体积比为 1:1)中,过滤得到黄色丝状聚合物。聚合物可用二甲基甲酰胺溶解/乙醇沉降精制。

5 二胺单体 1 和聚芳酰胺酰亚胺的合成

二胺单体 1 是从 4-(3-苯基-4-羟基苯基)-1(2H)-二氮杂萘-1-酮出发,经两步反应制得。依据前

* 2001-10-29 收稿,2002-01-20 修稿

期研究结果^[9],新二胺 **1** 应具有含 N—C 偶合键的结构:



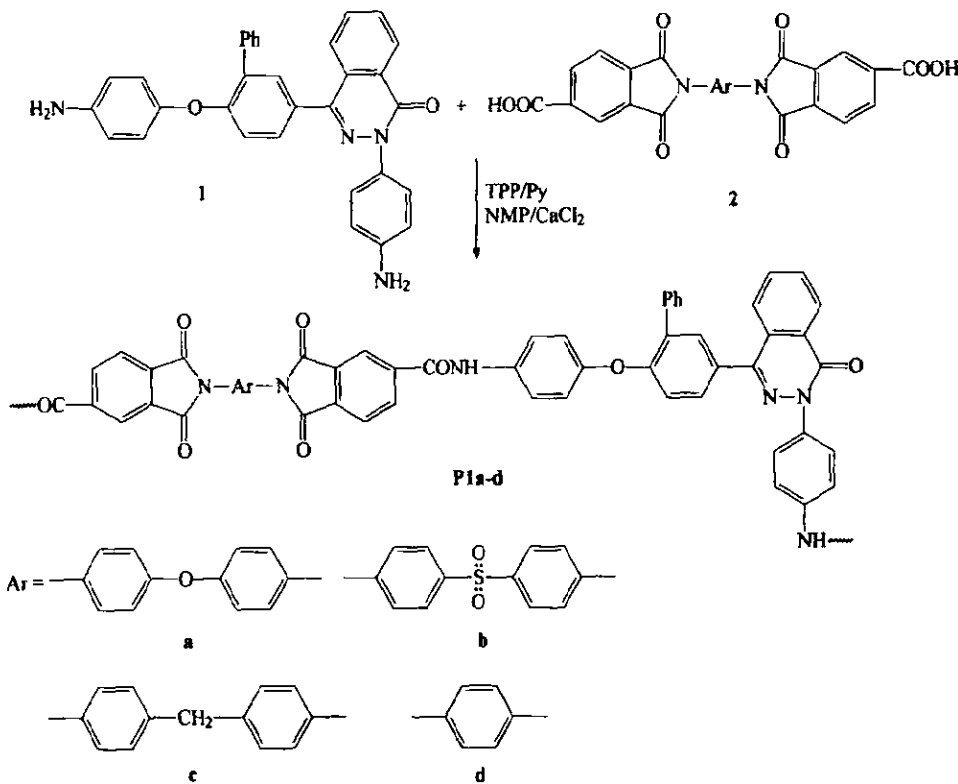
采用 Yamazaki 磷酰化聚合体系,以新二胺 **1** 和自制的二酸 **2a~d** 进行直接缩合聚合反应,制得了

系列新型含 N—C 偶合键的杂苯联苯型聚酰胺酰亚胺 **P1a~d**. 反应方程式如反应式 1 所示. 表 1 是聚合反应结果.

Table 1 The polymerization result of **P1a~d***

Polymer	Initial amount of NMP (mL)	Add amount of NMP (mL)	Yield (%)	η_{inh} (dL·g ⁻¹)
P1a	7.6	8.0	99.3	0.70
P1b	7.6	8.0	99.5	0.70
P1c	4.8	0	99.0	0.50
P1d	4.8	3.0	99.8	0.54

* The reaction time is 3.0 h.



Scheme 1

从表 1 可见,反应 3 h 时几乎是定量的得到了高粘度的聚合物,**P1a~d** 的特性粘度在 0.50 ~ 0.70 dL·g⁻¹. 补加溶剂能使反应顺利进行,有利于提高聚合度. 上述结果表明新二胺具有较高的反应活性,依据拉电子效应和电负性,二酸 **2** 的活性大小顺序为: **2b** > **2a** > **2d** > **2c**.

6 二胺单体 **1** 和聚合物 **P1a~d** 的波谱性质

以 FT-IR, MS 和 ¹H-NMR 对单体 **1** 和聚合物的结构进行了表征. 测试结果见表 2.

二胺单体 **1** (C₂₂H₂₄O₂N₄) 的 MS 数据表明,其分子离子峰为 497.2 与设计分子量完全相符. 从 FT-IR 数据可见, **1** 中 3334.3, 3460.8 cm⁻¹ 处尖锐

双峰是伯胺 (NH₂) 特征吸收峰,在聚合物 **P1a** 变为 3361 cm⁻¹ 处酰胺基团 (—CONH—) 的特征吸收单峰. 聚合物 **P1a** 中 1782, 1727 cm⁻¹ 处是酰亚胺环羰基 (C=O) 特征吸收峰, 1667 cm⁻¹ 是杂苯环中内酰胺羰基 (C=O) 伸缩振动吸收峰, 1235 cm⁻¹ 是醚键 (C—O—C) 的特征吸收峰. 从 ¹H-NMR 数据可见,二胺 **1** 中 δ 4.89 ~ 5.18 是伯胺 (—NH₂) 的化学位移,在聚合物中已消失,而 δ 10.57, 10.47 处的共振峰是酰胺基团 (—NHCO—) 的化学位移. 此外谱图中各积分的氢原子数目与设计分子完全一致.

Table 2 The spectral data of poly(amide imide)s **P1a ~ d**

Samples	IR(ν/cm^{-1})	$^1\text{H-NMR}(\delta)$	MS(m/z)
I	3334.3, 3460.8(NH_2)	4.89 ~ 5.18(4H, NH_2)	497.2(M)
	1654.8(C=O), 1245.4(C—O—C)	6.59 ~ 8.5(17H, Ar-H)	498.2(M + 1)
	3361(N—H, amide);		499.2(M + 2)
P1a	1782, 1727(C=O); 1667(C=O, lactam); 1235(C—O—C)	10.57, 10.47(2H, —CONH—); 8.6 ~ 6.6(27H, Ar-H)	
P1b	3358(N—H, amide);	10.35, 10.21(2H, —CONH—); 8.6 ~ 7.12(27H, Ar-H)	
	1782, 1727(C=O); 1666(C=O, lactam); 1227(C—O—C)		

7 聚合物的耐热性质

以差热扫描量热仪(DSC)和热重分析仪(TGA)研究了聚合物的耐热性质,结果见表3.

聚合物 **P1a ~ d** 具有高的玻璃化转变温度和良好的热稳定性,其 T_g 为 317 ~ 343℃,氮气氛中 10% 热质量损失温度为 440℃ 以上.聚合物中全刚性的杂萘联苯结构赋予其优异的耐热性和热稳定性.聚合物 **P1a**、**P1c** 的大分子结构中含有柔性的醚键和亚甲基基团,玻璃化温度接近.**P1b** 的

结构中含极性较大的砜基,所以玻璃化温度较高.而聚合物 **P1d** 结构为全刚性的苯环、萘环结构,玻璃化温度最高为 343℃.

Table 3 The thermal properties of **P1a ~ d**

Polymer	P1a	P1b	P1c	P1d
T_g (℃)	319	325	317	343
TGA(℃)*	475	440	490	—

* 10% weight loss temperature under nitrogen

Table 4 The solubility of poly(amide imide)s **P1a ~ d**

Polymer	DMF	DMAc	NMP	DMSO	<i>m</i> -cresol	CHCl_3	PY	NB	THF
P1a	+	+	++	+	++	—	±	—	—
P1b	+	+	++	+	++	—	±	—	—
P1c	+	+	++	±	++	—	++	+	—
P1d	+	+	++	+	+	—	—	—	—

++ :Soluble at room temperature; + :Soluble at elevated temperature; ± :Partially soluble

Py: Pyridine; NB: nitrobenzene; THF: tetrahydrofuren; DCB: dichlorobenzene; DMSO: dimethylsulfide; NMP: *N*-methylpyrrolidinone

8 聚合物的溶解性质和结晶行为

研究了聚合物在多种有机溶剂中的溶解,性能和结晶行为,溶解性测试结果见表4.从表4可见,所有聚合物常温下均易溶于1-甲基吡咯烷酮(NMP)和间甲酚中,加热后在 DMAc, DMF 等溶剂中可溶解.**P1c** 能溶解在吡啶中,但在 DMSO 中仅部分溶解.所有聚合物不溶于氯仿、四氢呋喃等极

性有机溶剂.聚合物良好的溶解性可能起因于其大分子链中非对称、扭曲、非共平面的杂萘联苯结构,苯侧取代基的空间位阻降低了大分子间作用力.X-射线衍射研究表明聚合物 **P1a** 只呈现了一较宽的弥散峰,说明聚合物 **P1a** 为无定型结构.此外其它聚合物也有类似性质,说明均为无定型结构.

REFERENCES

- 1 Chan K C, Chang T C. *Polymer J*, 1998, 30(11): 897 ~ 903
- 2 Yang C P, Liou G S, Chang S Y, Chen S H. *J of Applied Polym Sci*, 1999, 73: 271 ~ 278
- 3 Yang C P, Lin J H. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1996, 36: 747 ~ 754
- 4 Morikawa A, Hatakeyama T. *Polym J*, 1999, 31(1): 66 ~ 69
- 5 Sagar A D, Salunkhe M M, Wadgaonkar P P, Sarawade B D, Mahajan S S. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1997, 35: 1077 ~ 1085
- 6 Perry R J, Turner S R, Bleving R W. *Macromolecules*, 1994, 27: 4058 ~ 4062
- 7 Zhu Xiuling(朱秀玲), Jian Xigao(蹇锡高), Wang Ruiling(王瑞玲). *Chinese Chemical letter*, 2001, 12(6): 517 ~ 518
- 8 Zhu Xiuling(朱秀玲), Jian Xigao(蹇锡高), Wang Ruiling(王瑞玲), Liu Cheng(刘程), Zhang Yuanhong(张元红). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2001, (1): 83 ~ 87
- 9 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

THE SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLYAMIDEIMIDES CONTAINING PHENYL-SUBSTITUTED PHTHALAZINONE MOIETIES

ZHU Xiuling, JIAN Xigao, WANG Ruiling

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

Abstract A novel diamine 2H-(4-aminophenyl)-4-(3-phenyl-4-aminophenoxy)-2, 3-phthalazin-1-one (1) containing N—C coupling bond was synthesized and reacted with four aryl diimide-dicarboxylic acids to prepare a series of new aromatic poly(amide imide)s via direct polycondensation using Yamazaki phosphorylation procedure. The polymers obtained in high yield had high molecular weight with the inherent viscosity in the range of 0.50 ~ 0.70 dLg⁻¹. Differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA) indicated that the polymers had high glass transition temperature of 317 ~ 343 °C and good thermostability with 10% weight loss temperature above 440 °C. They were readily soluble in polar solvents such as NMP、DMF and *m*-cresol etc and clear, tough, flexible films can be cast from their DMAc solutions. The structure of monomer and their polymers was characterized by MS、FT-IR and ¹H-NMR and they are consistent with the proposed structure. X-ray diffraction showed that all poly(amide imide)s were amorphous.

Key words Poly(amide imide), Phthalazinone, Heat resistant, Solubility