

含联苯二氮杂萘酮结构聚芳酰胺的合成与表征*

刘 程 刘鹏涛 王明晶 梁启振 王国庆 蹇锡高**

(大连理工大学高分子材料系 大连 116012)

摘 要 用类双酚单体 4-[4-(4-羟基苯基)苯基]-2*H*-二氮杂萘-1-酮(DHPZ-pP)与对氯苯腈进行亲核取代反应后碱性水解合成一种扭曲、非共平面杂环芳香二酸, 4-[4-(4-羧基苯氧基)苯基]苯基]-2-(4-羧基苯基)二氮杂萘-1-酮(2). 由二酸 2 和各种芳香二胺进行腈酐化缩聚反应制得了一系列的含联苯二氮杂萘酮结构聚芳酰胺, 其特性粘数在 0.42~0.72 dL/g 之间. 该类聚芳酰胺均可溶解于 NMP、DMAc 和 DMSO 等极性有机溶剂中, 并且可用 DMAc 为溶剂制成具有良好机械性能的透明聚合物薄膜, 聚合物薄膜的拉伸强度为 80~89 MPa. 该类聚芳酰胺具有优异的耐热性, 玻璃化转变温度 T_g 在 298~328℃ 之间, 10% 的热失重温度 (T_d) 在 470℃ 以上.

关键词 聚芳酰胺, 二氮杂萘酮, 热稳定性, 溶解性

聚芳酰胺是一类综合性能优异的工程塑料, 因其具有优异的热稳定性、耐化学品性和突出的机械性能而被广泛应用于航空航天、电子电气、机械及其他许多领域. 然而由于分子主链的刚性和较强的分子间作用力使得传统的聚芳酰胺既不熔融也不溶解于有机溶剂中, 导致加工困难, 限制它们的应用^[1]. 因此开发既耐高温又可溶解的聚芳酰胺受到广泛关注^[2]. 研究表明, 在聚合物分子主链中引入体积大的侧基或者扭曲、非共平面结构可以改善聚芳酰胺的溶解性, 同时使其具有较高的玻璃化转变温度^[3~6]. 本文设计并合成了一种含联苯二氮杂萘酮结构的新二酸单体, 并与各种商品二胺聚合制备了一系列新型具有扭曲、非共平面结构的聚芳酰胺, 可溶解于非质子型极性有机溶剂中, 同时保持了优异的耐热性能, 在先进复合材料、耐高温分离膜、高性能涂料和特种纤维等领域具有应用前景.

1 实验部分

1.1 原料与仪器

4-[4-(4-羟基苯基)苯基]-2*H*-二氮杂萘-1-酮(DHPZ-pP)制备方法参见文献[7], 用 *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)重结晶, 乙醇回流, 得到白色粉状固体; 对氯苯腈, 化学纯, 直接使用; 4,4'-二氨基二苯甲烷, 4,4'-二氨基二苯醚, 4,4'-二氨基二苯砜为市售聚合级工业品, 直接使用; 对苯二胺经减压升华后使用; 亚磷酸三苯酯(TPP), *N*-甲基-2-

吡咯烷酮(NMP)经减压蒸馏后在 0.4 nm 分子筛中保存备用, 吡啶(Py)经蒸馏后使用. 其它原料均为试剂级, 直接使用.

在 Nicolet-20DXB 型红外光谱仪上进行 FTIR 测试, 用 KBr 压片法制样. ¹H-NMR 在 Varian TNOVA 400 核磁共振仪上进行测试, 以 DMSO-*d*₆ 为溶剂, TMS 为内标. 用 Mettler Toledo DSC 822^o 差热扫描量热仪进行 DSC 测试, N₂ 气氛, 升温速度 20 K/min. 用 Mettler Toledo TGA/SDTA 851^o 型热失重分析仪进行 TGA 测试, N₂ 气氛, 升温速度 20 K/min.

准确称量 0.125 g 聚合物样品溶解于 DMAc 中配制 25 mL 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.

将聚合物薄膜裁制成 6 mm 宽, 6 cm 长, 约 0.03 mm 厚的样条, 用胶布缠住样条两端以便能被试验机夹紧, 样条的测试长度为 4.5 cm. 在日本岛津 AG-2000 型万能电子试验机上测试拉伸性能. 拉伸载荷为 5 kg, 拉伸速率为 10 cm/min, 每种聚合物薄膜测试 5 个样条, 取其平均值.

1.2 二腈单体 1 的合成

在配有机械搅拌, 回流冷凝管, 温度计, 分水器 and 氮气进出口的三口烧瓶中加入 DHPZ-pP 9.4 g (0.03 mol), 无水碳酸钾 11 g (0.08 mol), 再加入 60 mL DMAc 和 50 mL 甲苯, 在氮气保护下回流至无水带出, 除去水和甲苯后, 加入对氯苯腈 8.3 g (0.06 mol), 再回流反应 15 h 后, 倒入 200 mL

水中,得到白色固体即为 4-[4-[4-(4-氰基苯氧基)苯基]苯基]-2-(4-氰基苯基)二氮杂萘-1-酮(1),用 DMAc 重结晶得到 12 g 白色粉状固体.产率 77.4%,mp 223 ~ 224℃.

1.3 二酸单体 2 的合成

于带搅拌器、冷凝管和温度计的三口烧瓶中,加入 10.3 g(0.02 mol)二腈 1,乙醇/水(1:1)混合液 200 mL,氢氧化钾 22.4 g(0.4 mol),加热回流 50 h,停止反应,将其倒入与氢氧化钾等当量的盐酸水溶液中中和,过滤得到 4-[4-[4-(4-羧基苯氧基)苯基]苯基]-2-(4-羧基苯基)二氮杂萘-1-酮(2),白色粉末状固体 11 g.产率 99.2%,mp 313℃(熔程 313 ~ 316℃,DSC 测试).

1.4 聚合物的合成

在配有机械搅拌、冷凝管、温度计和氮气进出口的三口烧瓶中,加入二酸单体 2 3.125 mmol,对苯二胺 3.125 mmol,无水氯化钙 1.2 g,TPP 2 mL,

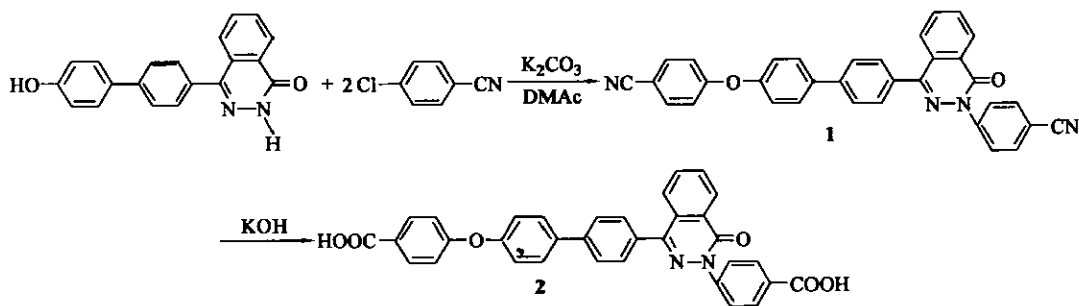
Py 3 mL,NMP 8 mL,在氮气保护下升温至 100℃反应,约 1 h 后反应溶液变粘,补加 2 mL NMP,稀释体系浓度,有利于大分子链的增长,再反应 2 h,停止反应.将聚合物溶液倒入甲醇中,过滤得到白色条状聚合物 Pa.

所有其它的聚芳酰胺均以相似的方法合成.

2 结果与讨论

2.1 单体的合成与表征

芳香二酸单体 4-[4-[4-(4-羧基苯氧基)苯基]苯基]-2-(4-羧基苯基)二氮杂萘-1-酮 2 可用两步法方便地合成,反应式如示意图 1 所示.类双酚化合物 DHPZ-pP 在碱性 K_2CO_3 的催化作用下与对氯苯腈发生亲核取代反应生成含联苯二氮杂萘酮结构的二腈化合物 1.二腈 1 在碱性(KOH)条件下水解成二酸 2,反应时间适当延长,确保二腈化合物水解完全.



Scheme 1 Synthesis of dinitrile 1 and diacid 2

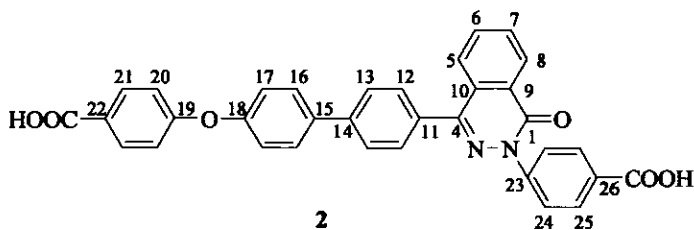
Table 1 Characterization of dinitrile 1 and diacid 2

Monomer	FTIR (cm^{-1})	$^1\text{H-NMR}$ (δ , 400 MHz)
Dinitrile 1	2226(m, $-\text{CN}$), 1668(s, $\text{C}=\text{O}$), 1595(m, $\text{C}=\text{N}$), 1495(m, $\text{C}=\text{C}$), 1250(m, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$)	7.16 ~ 7.27(4H, Ar-H), 7.76 ~ 8.02(15H, Ar-H), 8.46 ~ 8.48(1H, Ar-H)
Diacid 2	3428(m, $-\text{COOH}$), 1697(s, $\text{C}=\text{O}$), 1605(m, $\text{C}=\text{N}$), 1505(m, $\text{C}=\text{C}$), 1230(m, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$)	7.11 ~ 7.25(4H, Ar-H), 7.76 ~ 8.11(15H, Ar-H), 8.46 ~ 8.48(1H, Ar-H) 13.01(2H, COOH)

对所合成的二腈和二酸单体进行谱图的表征.从 IR 谱图(图 1)可以看出,二腈在 2226 cm^{-1} 有中等强度尖锐针状吸收峰,表明有腈基的存在,而在二酸的 IR 谱中,此针状吸收峰已经完全消失,表明二腈已完全水解,同时在 3428 cm^{-1} 处出现中等强度宽峰,是羧基的特征吸收峰,1697 和 1672 cm^{-1} 有强的吸收峰,表明有羰基存在, 1230 cm^{-1} 处的吸收峰是芳醚的特征吸收峰.从表 1、图 2 的 $^1\text{H-NMR}$ 可见,由于氰基和羧基的存在,

苯环和二氮杂萘酮环的电子云密度降低,使 ^1H 的化学位移向低场位移.二腈单体 1 的化学位移 $\delta = 7.16 \sim 7.27(4\text{H})$ 、 $7.76 \sim 8.02(15\text{H})$ 和 $8.46 \sim 8.48(1\text{H})$ 是芳环上氢的共振峰,二酸单体 2 中芳环上氢的化学位移 $\delta = 7.11 \sim 7.25(4\text{H})$ 向高场位移,其它的化学位移基本不变,在 $\delta = 13.01$ 处出现的共振峰是羧基($-\text{COOH}$)基团活泼氢的特征化学位移,积分曲线中氢的个数之比与设计化合物完全一致.红外和核磁谱图数据表明所合成二

腈和二酸化合物的结构与设计相符.



2

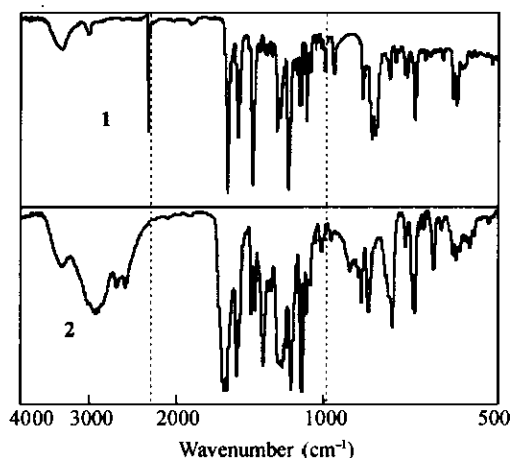


Fig. 1 The FTIR spectra of dinitrile 1 and diacid 2

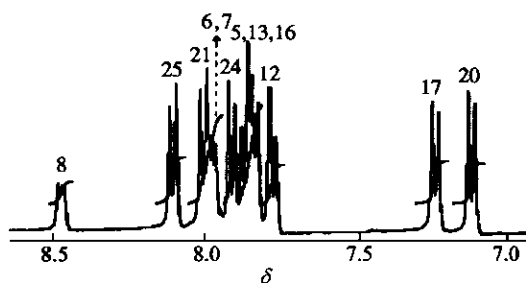


Fig. 2 The ^1H -NMR spectrum of diacid 2 in $\text{DMSO}-d_6$ 2

2.2 聚合物的合成

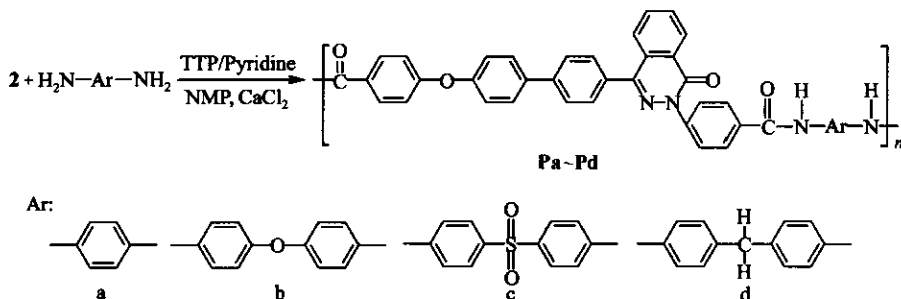
采用 Yamazaki 等^[8]的腈酰化聚合体系,加入 TPP、Py 和干燥的无水氯化钙,以 NMP 为溶剂,二酸 2 与芳香二胺直接进行缩合聚合反应,得到了高分子量的新型可溶性聚芳酰胺.该体系的反应条件十分严格,需要严格除水和脱氧,加入无水氯化钙可提高聚芳酰胺的分子量.聚合反应式如示意图 2.

聚合反应结果列于表 2.随着反应时间的延长,反应体系的表现粘数逐渐增加.聚合物 **Pa**、**Pb** 和 **Pd** 的特性粘数增长较快,补加溶剂可降低体系浓度,有利于提高聚合物的分子量. **Pa** ~ **Pd** 的特性粘数为 0.42 ~ 0.72 dL/g,说明二酸 2 有足够的反应活性,在该聚合体系下能和多种二胺直接缩合聚合并获得高分子量的聚芳酰胺.

Table 2 Polycondensation of poly(aryl amide)s

Polymer	Initial amount of NMP (mL)	Additional amount of NMP (mL)	Yield (%)	$[\eta]$ (dL·g ⁻¹) ^a
Pa	8	2	99.5	0.68
Pb	8	4	98.9	0.72
Pc	8	0	97.3	0.42
Pd	8	4	98.6	0.63

^a Measured in *N,N*-dimethylacetamide at 25°C on 0.5 g/dL



Scheme 2 Synthesis of poly(aryl amide)s

2.3 聚合物的波谱性质

以 FTIR 和 ^1H -NMR 对所合成的聚芳酰胺进行波谱表征.聚合物在 3310 cm^{-1} 附近处出现了波

形不同的宽峰,是酰胺基团($-\text{NHCO}-$)的特征吸收峰.由表 3 的 ^1H -NMR 数据可见,二酸 2 的 $\delta = 13.01$ 处的羧基($-\text{COOH}$)活泼氢的特征化学位

移在聚合物中完全消失,而聚合物中的 $\delta = 10.16 \sim 10.73$ 处是酰胺基团($-\text{NHCO}-$)的特征化学位移.上述分析表明,二酸 **2** 已经完全发生聚合反应,生成了相应的聚芳酰胺.

Table 3 Spectral data of poly(aryl amide)s

Polymer	FTIR (cm^{-1})	$^1\text{H-NMR}$ (δ , 400 MHz)
Pa	3319(N—H), 1669(amide —CONH), 1598(C=N), 1241(C—O—C)	7.19 ~ 8.49(24H, Ar—H), 10.22 ~ 10.37(2H, amide —CONH)
Pb	3321(N—H), 1668(amide —CONH), 1599(C=N), 1245, 1217(C—O—C)	7.02 ~ 8.48(28H, Ar—H), 10.23 ~ 10.37(2H, amide —CONH)
Pc	3319(N—H), 1672(amide —CONH), 1591(C=N), 1240(C—O—C)	7.20 ~ 8.47(28H, Ar—H), 10.59 ~ 10.73(2H, amide —CONH)
Pd	3320(N—H), 1670(amide —CONH), 1597(C=N), 1240(C—O—C)	3.89(2H, $-\text{CH}_2-$), 7.20 ~ 8.48(28H, Ar—H), 10.16 ~ 10.30(2H, amide —CONH)

2.4 聚合物的热性能

以差热扫描量热仪(DSC)和热失重分析仪(TGA)对聚芳酰胺的热性能进行研究,结果如表 4 所示.

Table 4 Thermal properties of poly(aryl amide)s

Polymer	T_g ($^{\circ}\text{C}$) ^a	T_d ($^{\circ}\text{C}$) ^b
Pa	328	476
Pb	322	483
Pc	321	473
Pd	298	494

^aBaseline shifts in the second heating DSC traces with a heating rate of 20 K/min in nitrogen;
^bDecomposition temperatures at which a 10% weight loss was recorded by TGA at a heating rate of 20 K/min in nitrogen.

从表 4 可见,聚合物 **Pa** ~ **Pd** 均具有较高的玻璃化转变温度(T_g),其 T_g 为 298 ~ 328 $^{\circ}\text{C}$.新型聚芳酰胺良好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 π 电子,增加了大分子链间的相互作用力.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,从而使耐热性得到提高.聚合物 **Pa** 分子主链中含有刚性较大的对位结构,其玻璃化转变温度最高(328 $^{\circ}\text{C}$),聚合物 **Pd** 分子主链中含有柔性的亚甲基($-\text{CH}_2-$)基团,因此 **Pd** 的玻璃化转变温度较低(298 $^{\circ}\text{C}$).聚合物 10% 的热失重温度在 470 $^{\circ}\text{C}$ 以上,表明新型聚芳酰胺具有良好的耐热稳定性.

2.5 聚合物的溶解性能

聚合物在多种有机溶剂中的溶解性能实验结果列于表 5.将联苯二氮杂萘酮结构引入到聚合物主链中,所合成聚合物的溶解性能得到显著改

善,聚合物 **Pa** ~ **Pd** 易溶于 NMP、DMAc 及 DMSO 等极性有机溶剂,并且在吡啶和间甲酚中部分溶解,**Pa** ~ **Pd** 不溶解于氯仿.聚合物 **Pa** ~ **Pd** 良好的溶解性能起因于聚合物大分子链中含有扭曲非共平面的联苯二氮杂萘酮结构以及柔性的醚键,破坏了大分子链的紧密堆砌,使自由体积增加,溶解性能得到改善.

Table 5 Solubility of poly(aryl amide)s^a

Polymer	Solvent ^b						
	NMP	DMAc	DMF	DMSO	<i>m</i> -Cresol	Py	CHCl_3
Pa	+	+	+	+	+	+	—
Pb	+	+	+	+	+	+	—
Pc	+	+	+	+	+	+	—
Pd	+	+	+	+	+	+	—

^a + Soluble at room temperature, + - Partially soluble at room temperature, - Insoluble;
^b NMP: *N*-methyl-2-pyrrolidone, DMAc: *N,N*-dimethylacetamide, DMF: *N,N*-dimethylformamide, DMSO: dimethylsulfoxide, Py: pyridine

2.6 聚合物薄膜的拉伸性能

Table 6 Mechanical properties of poly(aryl amide) films^a

Polymer	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Tensile modulus (GPa)
Pa	89	10	1.92
Pb	87	13	1.69
Pc	80	6	1.88
Pd	81	8	1.59

^aFilms, cast from slow evaporation of the polymer solutions in *N,N*-dimethylacetamide, were dried in vacuum at 120 $^{\circ}\text{C}$ for 8 h prior to the tensile test.

所有的透明聚芳酰胺膜由 10 wt% 的 DMAc 铸膜液浇铸而成,然后在 60 ~ 80 $^{\circ}\text{C}$ 玻璃板上放置

3 h, 再在 120℃ 的真空条件下干燥 8 h 后得到, 聚芳酰胺膜的拉伸性能列于表 6. 这些聚合物膜具有中等的断裂伸长率, 较高的拉伸强度和拉伸模量, 证明该类聚芳酰胺膜具有良好的强度.

REFERENCES

- 1 Yang H H. Aromatic High-Strength Fibers. New York: Wiley, 1989. 66 ~ 689
- 2 He Tianbai(何天白), Hu Hanjie(胡汉杰). Advance of Overseas Polymer Science(海外高分子科学新进展). Beijing(北京): The Chemical Industry Press(化工出版社), 1997. 19 ~ 38
- 3 Liu G S, Hsiao S H. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2003, 41: 94 ~ 105
- 4 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), 2002, (1): 83 ~ 87
- 5 Wang Ruiling(王瑞玲), Jian Xigao(蹇锡高), Zhu Xiuling(朱秀玲), Zhang Shouhai(张守海). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2002, (2): 163 ~ 166
- 6 Zhu Xiuling(朱秀玲), Jian Xigao(蹇锡高), Lu Ye(卢冶), Wang Ruiling(王瑞玲), Zhang Yuanhong(张元红). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2003, (2): 355 ~ 358
- 7 Meng Yuezhong(孟跃中), Jian Xigao(蹇锡高), Zheng Haibin(郑海滨), Song Hong(宋宏), Zhang Hongjin(张鸿金), Allan S H. Polymer Materials Science & Engineering(高分子材料科学与工程), 1994, (2): 22 ~ 25
- 8 Yamazaki N, Matsumoto M, Higashi F. J Polym Sci Polym Chem Ed, 1975, 13: 1373 ~ 1380

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLY(ARYL AMIDE)S CONTAINING BIPHENYL PHTHALAZINONE MOIETIES

LIU Cheng, LIU Pengtao, WANG Mingjing, LIANG Qizhen, WANG Guoqing, JIAN Xigao

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

Abstract A crank, non-coplanar heterocyclic aromatic dicarboxylic acid, 4-{4-[4-(4-carboxy phenoxy) phenyl] phenyl}-2-(4-carboxy phenyl)phthalazin-1-one (**2**), was successfully synthesized by the condensation of bisphenol-like monomer (DHPZ-pP) with *p*-chlorobenzonitrile, followed by the alkaline hydrolysis of the intermediate dinitrile compound. A series of 4-biphenyl-4-yl-phthalazinone-based aromatic poly(aryl amide)s were prepared from the diacid **2** and various aromatic diamines by direct phosphorylation polycondensation. The intrinsic viscosities of polymers were in the range of 0.42 ~ 0.72 dL/g. Most of the poly(aryl amide)s were quite soluble in polar solvents such as *N*-methyl-2-pyrrolidone, *N,N*-dimethylacetamide and *N,N*-dimethylsulfoxide. Some of them were even soluble in less polar solvents such as *m*-cresol and pyridine. The transparent, tough, and flexible films, cast from the polymer solutions, possessed a tensile strength in the range of 80 ~ 89 MPa, an elongation at break of 6% ~ 13%, and a tensile modulus of 1.59 ~ 1.92 GPa. The polymers possessed high thermal stability associated with glass-transition temperatures in the range of 298 ~ 328℃ and 10% weight-loss temperatures in excess of 470℃ in nitrogen.

Key words Poly(aryl amide), Phthalazinone, Thermal stability, Solubility