

·研究简报·

聚亚胺酮的合成与性能研究*

常冠军¹ 罗 炫² 张 林² 林润雄^{1**}

(¹ 橡塑材料与工程教育部重点实验室 青岛科技大学 青岛 266042) (² 中国工程物理研究院 绵阳 621900)

关键词 1,4-双-(4'溴苯酰基)苯, 钯催化, 配体, 聚亚胺酮

聚酰胺(PA)、聚醚酮(PEK)和聚酰亚胺(PI)等作为高性能材料已被开发并得到应用. 这些高性能材料可用于航空、航天、微电子等高新技术领域^[1~5]. 与此同时, 为了满足人们对新材料的需求, 科学界对新型高性能材料的开发和应用始终没有停止, 且备受关注. 本文首先通过傅-克酰基化反应合成了1,4-双-(4'溴苯酰基)苯, 再以1,4-双-(4'溴苯酰基)苯和芳香二胺为单体, 三(二亚苄基丙酮)二钯($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$)为主催化剂^[6~8], 1,1'-联萘-2,2'-二苯膦(BINAP)为配体^[9~12], 通过胺化缩聚反应^[13]合成了新型聚合物——聚亚胺酮(PIKs). $\text{Pd}_2(\text{dba})_3/\text{BINAP}$ 是一种有效的催化体系^[14~18], 能以较高的活性实现芳香伯胺和芳香二溴化合物的缩聚反应, 得到产率较高的新型材料PIKs. 该聚合物的结构通过红外和核磁进行表征, 表征结果与目标产物吻合良好. PIKs的主要性能通过DSC和TG测定, 结果表明PIKs具有良好的耐热性能和优良的溶解性能.

1 主要原料仪器

对苯二甲酰氯(分析纯, 上海金山亭化工试剂厂); 溴苯, 无水氯化铝(分析纯, 天津市博迪化工有限公司); *N,N*-二甲基乙酰胺($\geq 99.5\%$, 天津市广成化学试剂有限公司); 对苯二胺($\geq 98.5\%$, 北京金龙化学试剂有限公司); 4,4'-二氨基二苯醚(实验室合成, 99.5%); 三(二亚苄基丙酮)二钯($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$)(92.5%, Pd含量21.5%, 美国Alfa Aesar公司); 1,1'-联萘-2,2'-二苯膦($\geq 97\%$, 旋光度 -234° ($C=0.3$ toluene), 石家庄市圣佳化工有限公司). Perkin-Elmer SP one FT-IR 光谱仪, 美国, KBr压片; Bruker VANCE 400MHz 型核磁共振仪, 瑞士, DMSO- d_6 为溶剂, TMS 为内标; Perkin Elmer 2400 元素分析仪, 美国, 定量氧燃烧,

以热导池作检测器; Perkin-Elmer Pyris1 DSC 仪, 氮气氛围, 美国, 气体流速为 20 mL/min, 升温速度为 10 K/min; 岛津 DT-40 型热分析仪, 日本, 升温速度 10 K/min, 氮气氛围; η_{inh} 配成 5 g/L 的浓硫酸溶液, 在 25℃ 恒温水槽中用乌氏粘度计测定.

2 1,4-双-(4'溴苯酰基)苯的制备^[19]

在一个 100 mL 的三口烧瓶中, 先后加入 10.16 g (0.05 mol) 对苯二甲酰, 102.06 g (0.65 mol) 溴苯, 搅拌均匀. 缓慢加入无水氯化铝粉末 16 g (0.12 mol), 反应放热使得体系的温度稍有升高. 室温搅拌 12 h 后升温至 95℃ 并继续搅拌 2 h, 停止反应. 待体系温度缓慢冷却至室温, 将有色的反应液体直接倒入去离子水中, 产物以棕色沉淀析出, 用去离子水清洗 7~8 次以除去残留的 HCl. 粗产物在空气中 100℃ 条件下干燥, 用二甲基乙酰胺重结晶得到无色晶体产物并在真空 50℃ 下干燥.

称重 21.1 g, 产率 97%; mp 272~273℃; $^1\text{H-NMR}$ (500 Hz, DMSO- d_6 , 100℃, δ): 7.89 (s, 4H), 7.81 (d, 4H, *m*- to Br), 7.74 (d, 4H, *o*- to Br); IR spectra (KBr pellet): 840, 843 cm^{-1} (P-disubstituted benzene); 1640 cm^{-1} carbonyl group), MS (EI): 444.10. 元素分析计算值 $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}_2$ (444.12): C 54.09; H 2.72; Br 35.98. 实测值 C 54.00; H 2.70; Br 35.56.

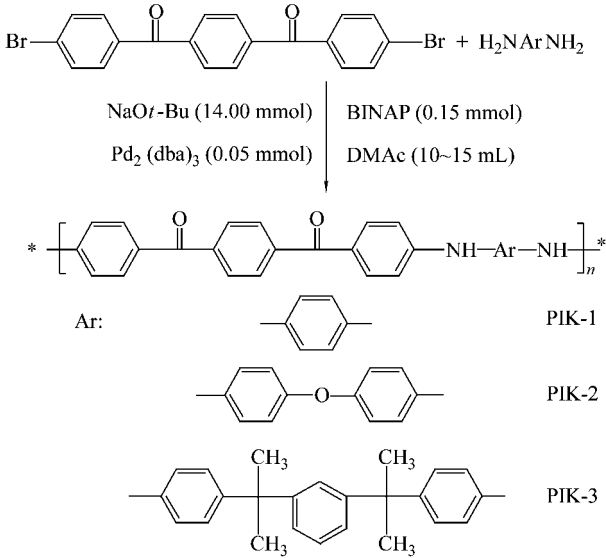
3 聚亚胺酮(PIKs)的制备

在氮气保护下, 将 1,4-双-(4'溴苯酰基)苯 (5 mmol), 芳香二胺 (5 mmol), 叔丁醇钠 (14.0 mmol), 钯催化剂 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (45.75 mg, 0.05 mmol), 配体 BINAP (93.25 mg, 0.15 mmol), 二甲基乙酰胺 (10 mL) 的反应混合物加热至 100℃ 并搅拌 4 h, 然后升温至 150℃ 继续搅拌 20 h. 得到的聚

合物溶液缓慢冷却至室温,过滤,将滤液倒入冷水中析出聚合物,过滤,分别用水和甲醇冲洗,在真空中 165℃干燥得到聚亚胺酮(PIKs)聚合物.

以 1,4-双-(4' 溴苯酰基)苯和芳香二胺为单

体,(Pd₂(dba)₃)和 BINAP 为催化体系缩聚共合成了 3 种聚亚胺酮. 1,4-双-(4' 溴苯酰基)苯/芳香二胺 = 1:1 (摩尔比), Pd₂(dba)₃/BINAP = 1:3 (摩尔比). 其合成路线如示意式 1 所示.



Scheme 1 Synthesis of PIKs

分别测定 3 种聚亚胺酮(PIKs)的对数比浓粘度 η_{inh} , 3 种聚合物的 η_{inh} 都达到了 0.6 (dL/g) 以上,表明所合成的聚亚胺酮(PIKs)均属于高分子量的聚合物.

4 PIKs 的结构分析

PIKs 具有刚性骨架结构,分子主链上含有苯环、羰基和亚氨基等特性基团,通过芳香二胺单体引入不同特性的基团,从而得到不同性能的聚亚胺酮聚合物.该系聚合物在结构上类似于聚醚酮(PEKs)和聚苯胺(PAn)的混合结构.

图 1 为 PIK-1 的红外光谱图(FT-IR),其中 3390 cm⁻¹为 N—H 吸收峰,3015 cm⁻¹为苯环 C—H 振动吸收峰,1625 cm⁻¹处于芳酮的特征吸收峰,C—N 的特征吸收峰在 1311 cm⁻¹.

图 2 为 PIK-3 的 ¹H-NMR 谱图.¹H-NMR (500 MHz,DMSO-*d*₆,373 K,δ) :8.78 (s,NH) ;7.94 (d, H-1') ;7.66 (d,H-1 + 2') ;7.05 (d,H-2 + 3') ;6.80 (s,H-4') ;6.44 (d,H-5') ;4.71 (s,NH₂) ;1.55 (s, H-6,CH₃),聚合物 PIK-3 表征结果与目标产物吻合良好.

5 PIKs 的热性能分析

PIKs 的 DSC 曲线中均显示出一个显著的玻璃化转变温度(*T_g*).如图 3 所示,PIKs 具有相对较高的玻璃化转变温度(*T_g* > 230℃),其中 PIK-1 的 *T_g* 在 250℃ 以上.与其他高性能聚合物相比,PIKs 的玻璃化转变温度高于聚醚酮类聚合物,而低于芳香族聚酰胺类聚合物.聚醚酮类聚合物的玻璃化转变温度一般在 129 ~ 167℃之间,而芳香族聚酰胺类聚合物的玻璃化转变温度一般在 292 ~ 319℃之间,这与聚合物的分子结构以及分子间作用力密切相关.

图 4 为 PIKs 热重分析曲线.与其它耐高温材料相比,PIKs 类聚合物表现出较高的热稳定性,其 5% 失重温度(*T_{5%}*)为 505℃左右,在氮气条件下,800℃ 剩炭率(*Y_c*%)为 50% 以上.由于 PIK-2 中引入了醚键,PIK-1 分子链刚性大于 PIK-2,在宏观上表现出 PIK-1 的热稳定性稍优于 PIK-2.而 PIK-3 中分子主链上侧甲基的引入增加了分子间

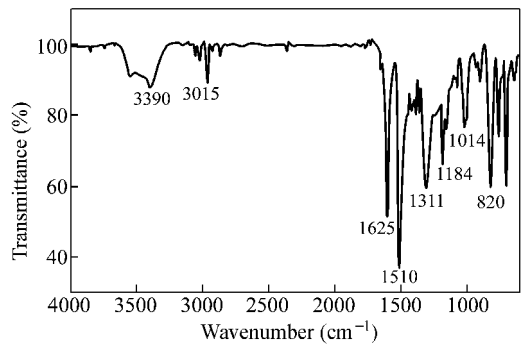


Fig. 1 FT-IR spectrum of the PIK-1

距离,从而减少了分子间作用力,使得 PIK-3 的耐 热性稍微下降.

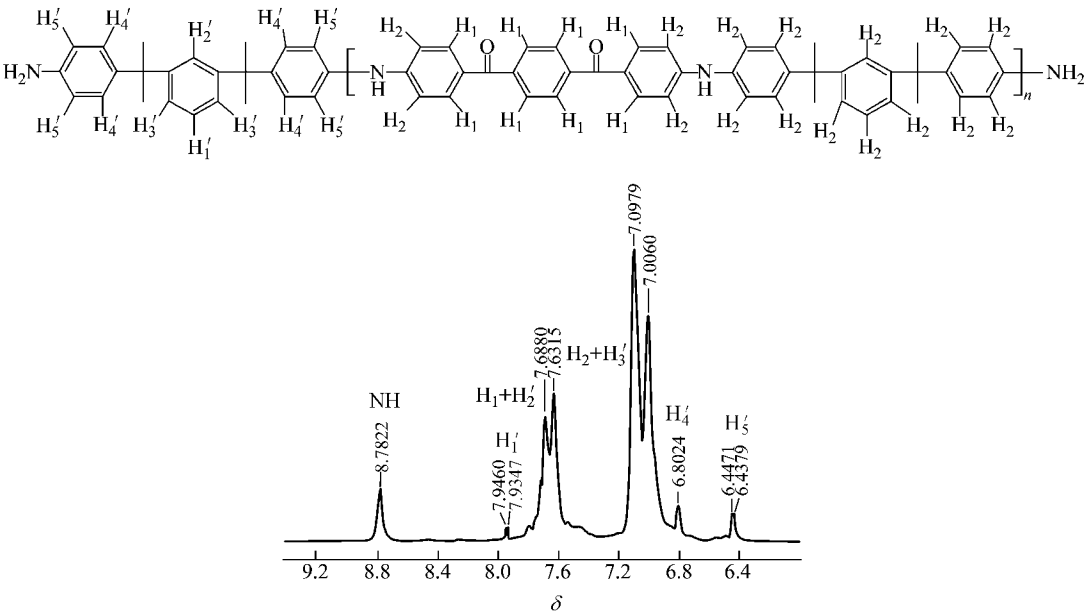


Fig. 2 ¹H-NMR spectrum of PIK-3

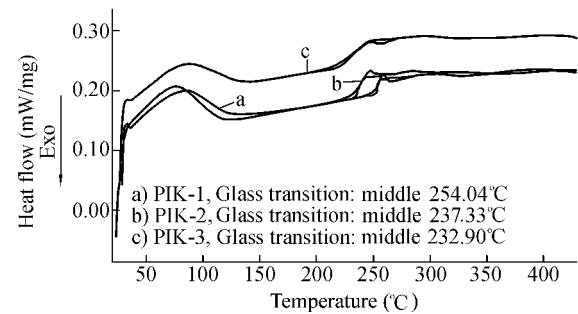


Fig. 3 DSC of poly(imino ketone)s

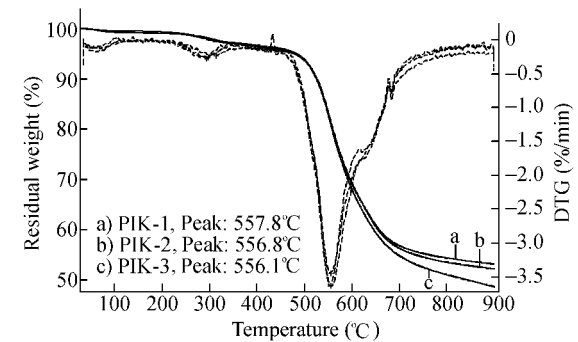


Fig. 4 TG of poly(imino ketone)s

6 PIKs 的溶解性能

聚合物的溶解度由溶剂的性质,聚合物分子量大小和聚合物的化学结构等决定. PIKs 表现出优良的溶解性能,均可在室温条件下(20℃)溶解在极性溶剂中,如 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP),二甲

基乙酰胺(DMAc),二甲基亚砷(DMSO)和二甲基甲酰胺(DMF);PIK-2 也可在高温 50℃溶解在氯仿(CHCl₃)中;PIK-3 不仅可溶解在强极性溶剂中,并且在室温条件下(20℃)很好地溶解在氯仿(CHCl₃)中.表 1 为 PIKs 在各有机溶剂中的溶解情况.

Table 1 Solubility behavior of poly(imino ketone)s

Polymer code	DMF	DMAc	THF	CHCl ₃
PIK-1	++	++	+-	--
PIK-2	++	++	++	+-
PIK-3	++	++	++	++

++ Solid polymer was completely dissolved at room temperature;+- : Solid polymer was dissolved at 50℃;-- Solid polymer could be swell at 50℃;The mixing of 5 mg of polymer with 1 mL of solvent.

由表 1 可知,PIKs 具有优良的溶解性能.其中 PIK-3 和 PIK-2 的溶解性能均优于 PIK-1,这是由于 PIKs 分子结构不同所致,分子主链上引入醚键增加了高分子的柔顺性,侧甲基的引入减少了分子间作用力,两种因素均增强了 PIKs 在溶剂中的溶解性能.

综上所述,在钨催化剂的存在下,通过 1,4-双-(4'-溴苯酰基)苯和芳香二胺的缩聚制备了新型高性能高分子聚合物聚亚胺酮(PIKs).聚亚胺酮具有较高的玻璃化转变温度(*T*_g>230℃),良好的热稳定性以及优秀的溶解性能.鉴于其优良的综合性能,聚亚胺酮可作为高性能高分子材料的极

具应用前景的备选聚合物. 从分子设计的角度来讲,采用不同的芳香二溴化合物和芳香二胺缩合以及引入特定的功能性基团有可能得到一系列的高性能的聚亚胺酮.

REFERENCES

1 Wang Zuming(王祖明),Yuan Baoqing(袁宝庆). New Chemical Materials(化工新型材料),2004,(11) 1~5
2 Liu Yongjun(刘勇军),Song Caisheng(宋才生),Fu Changqing(付长清). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2005,(3) 463~465
3 Yan Hongxia(颜红侠),Liang Guozheng(梁国正),Ma Xiaoyan(马晓燕). J Functional Materials(功能材料),2003,(12) 28~32
4 Yang Jintian(杨金田),Huang Wei(黄卫),Zhou Yongfeng(周永丰),Yan Deyue(颜德岳). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2006,(4) 609~613
5 Du Hongwei(杜宏伟),Kong Ying(孔英). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2003,(4) 476~479
6 Ayman S A,Markus K,Tadeusz P,Klaus M. Macromolecules,2005,37 8269~8277
7 Miyashita A,Yasuda A,Takaya H,Toriumi K,Souchi T,Noyori R. J Am Chem Soc,1998,10 7911~7932
8 Miyashita A,Takaya H,Souchi T,Noyori R. Tetrahedron,1984,40 1233~1245
9 Wolfe J P,Wagaw S,Buchwald S L. J Am Chem Soc,1996,18 7206~7215
10 Guram A S,Rennels R A,Buchwald S L. Angew Chem Int Ed Engl,1995,14 1340~1348
11 Wolfe J P,Åhman J,Sadighi J P,Singer R A,Buchwald S L. Tetrahedron Lett,1997,38 6367~6379
12 Marcoux J F,Wagaw S,Buchwald S L. J Org Chem,1997,22 1568~1573
13 Liu Pu(刘蒲),Li Sanhua(李三华),Li Limin(李利民). Progress in Chemistry(化学进展),2005,(3) 286~292
14 Sadighi J P,Harris M C,Buchwald S L. Tetrahedron Lett,1998,39 5316~5327
15 Louie J,Driver M S,Hamann B C,Hartwig J F. J Org Chem,1997,12 1268~1273
16 Mann G,Hartwig J F,Driver M F,Fernández-Rivas C. J Am Chem Soc,1998,12 820~827
17 Miyashita A,Yasuda A,Takaya H,Toriumi K,Souchi T,Noyori R. J Am Chem Soc,1980,10 7932~7940
18 Collman J P,Hegedus L S,Norton J R,Finke R G. Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry. New York 3Mill Valley,CA,1987. Chap.5
19 Qin Bingchang(秦丙昌). University Chemistry(大学化学),2006,21(1) 44~48

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLY(IMINO KETONE)S

CHANG Guanjun¹, LUO Xuan², ZHANG Lin², LIN Runxiong¹

(¹ Key Laboratory of Rubber-Plastics, Ministry of Education, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042)

(² China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900)

Abstract 1,4-Bis-(4-bromobenzoyl)benzene as the monomer has been synthesized and characterized by Friedel-Crafts benzoylation reaction. Novel poly(imino ketone)s (PIKs) as high performance polymers have been obtained by the condensation polymerization of 1,4-bis-(4-bromobenzoyl)benzene and aromatic diamines *via* palladium-catalyzed aryl amination reaction. The strcture of PIKs is characterized by means of FT-IR and ¹H-NMR spectroscopy, and the results show an agreement with the proposed structure. DSC and TG measurements show that PIKs possess high glass transition temperature(*T*_g > 230℃) and good thermal stability with high decomposition temperatures(*T*_D > 500℃). PIKs also exhibit the excellent solubility, PIK-3 can be dissolved in common organic solvent CHCl₃ at room temperature (20℃).

Key words 1,4-Bis-(4-bromobenzoyl)benzene, Palladium-catalyzed, Ligand, Poly(imino ketone)s