

·研究简报·

含柔性链段的苯并二□唑类聚合物合成与表征*

徐晓辉 刘小云 庄启昕** 陈 燕 李欣欣 韩哲文

(华东理工大学材料科学与工程学院 超细材料制备与应用教育部重点实验室 上海 200237)

摘 要 通过溶液缩聚反应,合成了一系列含有刚性苯并□唑环和柔性脂肪链的刚、柔间隔聚合物.通过 FT-IR、¹H-NMR 和 TGA 等方法对聚合物化学结构和热失重行为进行了表征.发现聚合物分子链中出现了微量未闭环结构,热分解温度有所降低.聚合物溶液的紫外吸收光谱的最大吸收从 PBO 的 429 nm 蓝移到 PBOC7 的 291 nm,同时荧光 Stokes 位移增大.

关键词 聚苯并二□唑, 脂肪二羧酸, 合成与表征, Stokes 位移

苯并唑类聚合物 (polybenzazoles) 具有高热稳定性、低吸水率和低介电系数等优异性能^[1~3],在三阶非线性光学材料、发光材料、导电材料、电子传输和空穴阻滞材料等领域亦有很大的应用潜力^[4~10].美国 Jenekhe 等^[11]报道了一系列苯并二噻唑类聚合物,研究了共轭长度的改变对聚合物光物理性能的影响.韩哲文等^[12]合成了一系列主链含亚乙烯基单元的苯并唑类聚合物,研究了溶液中聚合物分子链间的集聚对光物理性能的影响.在上述背景下,本文设计并合成了一系列主链含有苯并□唑发色团和柔性脂肪链段的非共轭聚合物,分析了柔性脂肪链的引入对苯并□唑类聚合物聚集态和热稳定性能的影响,并对聚合物的光物理性能进行了初步研究.

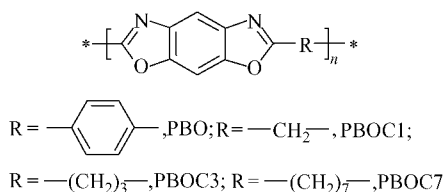
1 主要试剂

4,6-二氨基间苯二酚盐酸盐 (DABDO) 按照文献^[13]合成.精对苯二甲酸 (TPA),上海罗铮化工有限公司,粉碎后使用.脂肪二羧酸,分析纯,通过溶解在水或乙醇中进行重结晶.多聚磷酸 (PPA),化学纯,上海凌峰化学试剂公司.甲基磺酸从

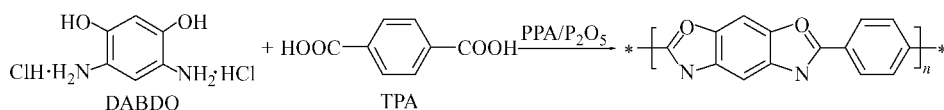
Aldrich 购得,直接使用.

2 聚合物合成

本文所合成的全刚性共轭结构的聚亚苯基苯并二□唑 (PBO),以及带有苯并□唑环和柔性间隔结构的聚亚烷基苯并二□唑 (PBOC_x),结构式如示意式 1 所示. PBO 参考文献^[14]的方法合成,合成路线如示意式 2 所示. PBOC3 和 PBOC7 的合成路线与 PBO 类似. PBOC1 的合成是在单口瓶中加入丙二酸 14.09 g,二氯亚砷 50.0 mL,回流 4 h,旋出过量的二氯亚砷,得到淡黄色的丙二酰氯.在玻璃聚合釜中加入 PPA 17.2 g,4,6-二氨基-1,3-间苯二酚盐酸盐 8.0 g,丙二酰氯 5.292 g, P₂O₅ 11.1 g,氩气保护,聚合过程同 PBO.产物为褐色粉末,产率 99.9%.



Scheme 1 Structures of PBO and PBOC_x



Scheme 2 Synthesis of PBO

3 聚合物结构表征

聚合物薄膜的 FT-IR 测试在 Nicolet Magna-IR

550 型红外仪上进行.¹H-NMR 在 BRUKER DMX500 型核磁仪上进行, D₂SO₄ 作溶剂, 500

MHz. 热重分析在 DuPont 951 型热重分析仪上测定,氮气气氛,10 K/min. 特性粘数在 30℃ 的甲基磺酸中用乌氏粘度计测定. 紫外吸收在 VARIAN Cary 500 型紫外分光光度计上测定,扫描频率为 300 nm/min. 溶液荧光分析在岛津 RF-5301 荧光分光光度计上测定,扫描频率为 600 nm/min.

4 主要结果

图 1 为聚合物的 FT-IR 谱图. 1385,1363 cm^{-1} 的振动峰归属于苯并噁唑环的特征吸收峰^[15], 1624,1500,1420,1130 cm^{-1} 为苯环的特征吸收峰; 2933,1460 cm^{-1} 为 PBOC1、PBOC3 和 PBOC7 中亚甲基部分的振动吸收峰. 与 PBO 不同,PBOC1、PBOC3 和 PBOC7 在 3390 cm^{-1} 和 1430 cm^{-1} 处分别有一个大的弥散峰和一个弱的尖峰. 对比 Nylon 66 的红外标准谱图并结合计算机模拟,判断 1430 cm^{-1} 处的峰归属于 $-\text{C}-\text{N}-\text{C}-$ 的振动吸收, 3390 cm^{-1} 处的弥散峰为氢键缔合峰. 据此推断聚合物中含有类似于示意式 3 所示的未闭环结构存在. 在 PBOC3 的核磁共振谱图(图 2)中,出现了两组很微弱的峰,归属于分子中未闭环结构中的氢,这与 FT-IR 的研究一致,可以确定 PBOC1、PBOC3 和 PBOC7 分子结构中含有微量未闭环的单元. 这可能是脂肪二酸中存在活泼的 $\alpha\text{-H}$,极易与酰胺键上的氧发生缔合,阻碍闭环反应的完成^[16].

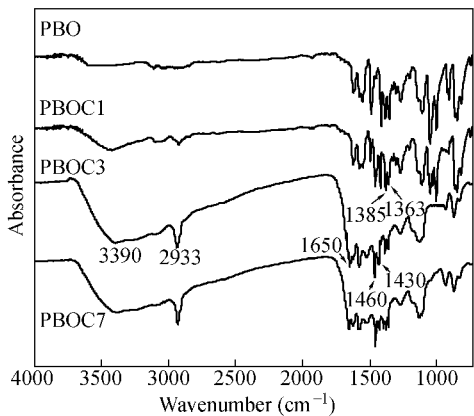
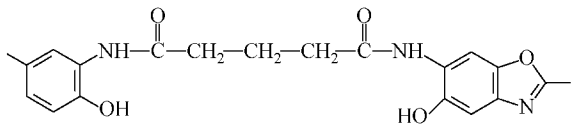


Fig. 1 FT-IR spectra of PBO and PBOCx



Scheme 3 Unclosed ring structure of PBOC3

表 1 列出了聚合物的热分解温度、热失重和特性粘数值. 可见,引入柔性链段后,聚合物热分

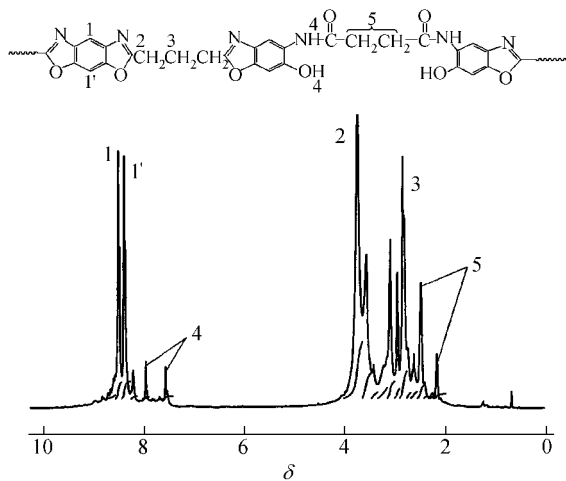


Fig. 2 ^1H -NMR spectrum of PBOC3

解温度有所降低,但仍表现出了良好的热稳定性.

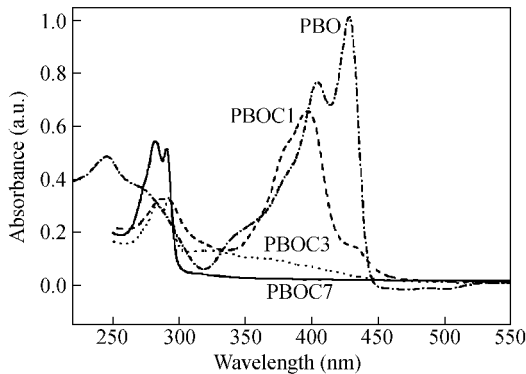


Fig. 3 UV-Vis absorption spectra of PBO and PBOCx in methanesulfonic acid (MSA), 4.4×10^{-4} g/dL

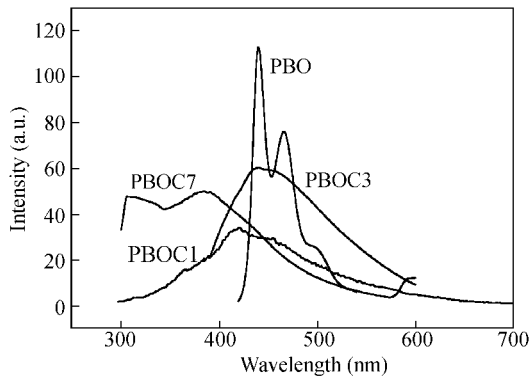


Fig. 4 PL emission spectra of PBO and PBOCx in MSA, 4.4×10^{-4} g/dL

Table 1 Thermal properties of PBO and PBOCx

Samples	T_d (°C)	Weight loss (% ,at 800°C)	$[\eta]$ (dL/g)
PBO	721.2	29.0	24.5
PBOC1	495.7	45.3	0.8
PBOC3	483.3	47.6	0.9
PBOC7	471.2	98.8	0.8

对聚合物的光物理性能进行了初步研究,发现聚合物溶液的紫外-可见光谱的最大吸收峰从 PBO 的 429 nm 蓝移到 PBOC7 的 291 nm(见图 3). 荧光发射光谱显示,柔性链段引入后,Stokes 位移明显增大(见图 4). 具体的原因和深入的分析还在进一步研究中.

5 结论

合成了一系列刚柔间隔苯并唑类聚合物并对其结构、热稳定性和光物理性能进行了研究. 随柔性链段长度增加,聚合物热分解温度降低,吸收光谱蓝移,Stokes 位移增大.

REFERENCES

- 1 Makabe H, Banba T, Hirano T. *J Photopolym Sci Technol*, 1997, 10: 307 ~ 311
- 2 Tokoh A. *Photosensitive Polymers*. Kyoto: Kansai Research Institute Press, 1999. 89 ~ 90
- 3 Dang T D, Mather P T, Alexander M D, Grayson Jr. C J, Houtz M D, Spry R J, Arnold F E. *J Polym Sci, Polym Chem*, 2000, 38: 1991 ~ 2003
- 4 Vanherzeele H, Meth J S, Jenekhe S A, Roberts M F. *J Opt Soc Am B*, 1992, 9: 524 ~ 532
- 5 Jenekhe S A, Osaheni J A, Vanherzeele H, Meth J S. *Chem Mater*, 1992, 4: 683 ~ 687
- 6 Jenekhe S A, Yang C J, Vanherzeele H, Meth J S. *Chem Mater*, 1991, 3: 985 ~ 987
- 7 Yang C J, Jenekhe S A, Vanherzeele H, Meth J S. *Mater Res Soc Proc*, 1992, 247: 247 ~ 252
- 8 Osaheni J A, Jenekhe S A. *Macromolecules*, 1994, 27: 739 ~ 742
- 9 Jenekhe S A, Osaheni J A. *Science*, 1994, 265: 765 ~ 768
- 10 Alam M M, Jenekhe S A. *Chem Mater*, 2002, 14: 4775 ~ 4780
- 11 Osaheni J A, Jenekhe S A. *Chem Mater*, 1995, 7: 672 ~ 682
- 12 Guo Peiyang(郭沛瑛), Wang Shanfeng(王山峰), Lei Hui(雷晖), Wu Ping(吴平平), Han Zhewen(韩哲文). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2005, (1): 86 ~ 92
- 13 Zenon L, Midland M. US patent, US 4766244. 1988-08-23
- 14 Wang S F, Guo P Y, Wu P P, Han Z W. *Macromolecules*, 2003, 36: 4567 ~ 4576
- 15 Chin J, Forster A, Clerici C, Sung L, Oudina M, Rice K. *Polym Degrad Stabil*, 2007, 92: 1234 ~ 1246
- 16 So Y H. *Acc Chem Res*, 2001, 34: 753 ~ 758

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYBENZO-BISOXAZOLES CONTAINING SOFT SEGMENTS

XU Xiaohui, LIU Xiaoyun, ZHUANG Qixin, CHEN Yan, LI Xinxin, HAN Zhewen

(Key Laboratory for Ultrafine Materials of Education, School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract A novel series of polybenzazoles with rigid-rod benzobisoxazole cycles and methylene soft segments were designed and synthesized *via* solution condensation polymerizations from 2, 4-diamino-1, 5-benzenediol dihydrochloride, terephthalic acid and aliphatic dicarboxylic acids. The molecular structures of polymers were characterized by FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, WAXD and so on. The polymers are yellowish amorphous powders or solids and own excellent thermal stabilities ($T_d > 470^\circ\text{C}$). All the polymers are soluble in strong protonic acid at room temperature, and the intrinsic viscosities $[\eta]$ are in a range of 0.8 ~ 0.9 dL/g. A spot of unclosed ring structure fragments in the polymer chain is found *via* FT-IR and $^1\text{H-NMR}$, and this is due to the obstacle effect of $\alpha\text{-H}$ of the aliphatic dicarboxylic acid in the polymerization process. The photophysical properties of polymers in methanesulfonic acid (MSA) were investigated by UV-Vis absorption and photoluminescence spectra. The UV-Vis absorption spectra of polymers in MSA (4.4×10^{-4} g/dL) showed blue-shift from 429 nm for PBO to 291 nm for PBOC7. The photoluminescence emission spectrum of PBO reveals two sharp and strong peaks while the spectra of PBOC x all show one featureless broad diffuse peak. The Stokes shifts enlarge from 7 nm for PBO to 145 nm for PBOC3. One possible reason is that the gap between conduction and forbidden bands increases with the introduction of soft non-conjugation methylene segment. Further study is under way.

Keywords Polybenzazole, Aliphatic dicarboxylic acid, Synthesis and characterization, Stokes shift