

·研究简报·

钯催化胺化反应合成高性能材料——聚亚胺砜^{*}

焦文秀^{1,2} 常冠军^{1,2} 罗 炫¹ 张 林^{1**} 林润雄^{2**}

(¹ 中国工程物理研究院激光聚变中心 绵阳 621900)

(² 高性能聚合物及成型技术教育部工程技术研究中心 青岛科技大学 青岛 266042)

摘 要 利用三(二亚苄基丙酮)二钯($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$)与 1,1'-联萘-2,2'-二苯膦(BINAP)组成的催化体系,高效地催化 4,4'-二氯二苯砜和芳香二胺的 Buchwald-Hartwig 交叉偶联反应,制备出新型聚亚胺砜. 聚合物结构通过核磁氢谱、红外谱图、凝胶渗透色谱和元素分析等方法进行表征,表征结果与目标产物相吻合,并具有较高的分子量($M_w > 2.5 \times 10^4$). 利用 DSC、TG 和 XRD 等对其性能进行测试,结果表明,该类聚合物为无定形态,具有较高的玻璃化转变温度($T_g > 200^\circ\text{C}$)、良好的热稳定性($T_d > 400^\circ\text{C}$)和溶解性能. 其中含异丙基的 PIS-3 不仅可溶解在强极性溶剂中,并且在室温条件下(25°C)可溶于四氢呋喃中.

关键词 高性能材料, 聚亚胺砜, Buchwald-Hartwig 交叉偶联反应, 4,4'-二氯二苯砜

聚酰胺、聚酰亚胺和聚砜等高性能聚合物材料因为其良好的耐热性能和优异的机械性能,被广泛应用于航天、航空、能源、机械等领域^[1]. 钯催化的胺化反应已成为一种重要的合成方法,可用于制药、电子材料和各种苯胺的制备,也可以应用于缩聚反应,聚亚胺酮即是以二卤代芳香酮和芳香二胺为单体,通过钯催化胺化反应制得. 聚亚胺酮作为新型高性能高分子材料,具有良好的耐热性能和良好的溶解性能^[2~7]. 为了进一步扩展新型聚合物领域,提供高性能聚合物备选材料,本文首次利用三(二亚苄基丙酮)二钯($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$)与 1,1'-联萘-2,2'-二苯膦(BINAP)组成的催化体系,可以高效地催化 4,4'-二氯二苯砜和芳香二胺的 Buchwald-Hartwig 交叉偶联反应,制备出 5 种新型高性能材料——聚亚胺砜(PIS-1 ~ 5),对聚合物的结构进行了表征,并对其性能进行了测定.

1 主要试剂与仪器

4,4'-二氯二苯砜(日本,东京东成工业株式会社);对苯二胺(纯度 $\geq 98\%$, 美国 ACROS);间苯二胺(纯度 $\geq 98\%$, 美国 ACROS);三(二亚苄基丙酮)二钯($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$)(纯度 $\geq 99\%$, 美国 ACROS);1,1'-联萘-2,2'-二苯膦(BINAP)(纯度 $\geq 97\%$, 旋光度-2340(C 0.3 toluene), 美国 ACROS);

叔丁醇钠(纯度 $\geq 98\%$, 百灵威化学技术有限公司),*N,N*-二甲基乙酰胺(HPLC, 天津市科密欧化学试剂有限公司).

Perkin-Elmer SP one FTIR 光谱仪,美国 Perkin-Elmer 公司, KBr 压片;Bruker Vance 300 MHz 型核磁共振仪,瑞士 Bruker 公司, DMSO- d_6 为溶剂, TMS 为内标;TA Q600 型热重分析仪(升温速率为 10 K/min, Ar 氛围);Perkin2 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;美国 Wyatt DAWN HELEOS 凝胶渗透色谱仪(流动相为 DMF,流速为 0.5 mL/min,样品浓度为 5 mg/mL);PE Lambda12 型紫外/可见光分度计(DMAc 溶剂,浓度 2.0×10^{-5} mol/L).

2 聚亚胺砜的合成

在氮气保护下,在 50 mL 两口烧瓶中,依次加入钯催化剂 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.05 mmol),配体 BINAP (0.15 mmol),*N,N*-二甲基乙酰胺(10 mL),加热至 100°C 并搅拌 30 min,再加入 4,4'-二氯二苯砜(5 mmol),芳香二胺(5 mmol),叔丁醇钠(14.0 mmol),在 100°C 下搅拌反应 3 h,升温至 160°C 继续反应 2 h,缓慢冷却至室温. 将反应液倒入冰水中析出聚合物,过滤,聚合物分别用水和甲醇冲洗数次,在 100°C 真空下干燥得到聚亚胺砜(PISs). 合成路

* 2009-05-11 收稿,2009-06-26 修稿,中国工程物理研究院科学技术发展基金(基金号 200708006)资助项目;** 通讯联系人,E-mail:

zhlmny@sina.com; qdlrx@qust.edu.cn

Table 2 The structure characterization of poly(imino sulfone)s^a

Polymer code	Formula and molecular weight of repeating unit	Elemental analysis (%)				¹ H-NMR	FTIR	UV (λ _{max})
		C	H	N	S			
PIS-1	C ₁₈ H ₁₄ SO ₂ N ₂ (322.27)	Calc : 67.08 Found : 66.67	4.37 4.59	8.69 8.81	9.95 9.80	δ = 8.72 (s, NH) ; δ = 6.93 ~ 7.82 (m, C ₆ H ₄)	ν 3357 cm ⁻¹ (NH) ; ν 1326, 1143 cm ⁻¹ (SO ₂) ; ν 1303 cm ⁻¹ (C-N)	311 nm
PIS-2	C ₁₈ H ₁₄ SO ₂ N ₂ (322.27)	Calc : 67.08 Found : 66.73	4.37 4.59	8.69 8.79	9.95 9.82	δ = 8.57 (s, NH) ; δ = 6.76 ~ 7.96 (m, C ₆ H ₄)	ν 3353 cm ⁻¹ (NH) ; ν 1323,1144 cm ⁻¹ (SO ₂) ; ν 1297 cm ⁻¹ (C-N)	305 nm
PIS-3	C ₃₉ H ₃₂ SO ₄ N ₂ (624.48)	Calc : 75.00 Found : 74.79	5.16 5.37	4.49 4.52	5.14 4.98	δ = 8.32 (s, NH) ; δ = 6.80 ~ 7.80 (m, C ₆ H ₄) ; δ = 1.59 (d, CH ₃)	ν 3385 cm ⁻¹ (NH) ; ν 1330, 1144 cm ⁻¹ (SO ₂) ; ν 1297 cm ⁻¹ (C-N)	351 nm
PIS-4	C ₂₇ H ₁₈ SO ₂ N ₂ F ₆ (554.55)	Calc : 59.12 Found : 59.07	3.31 3.44	5.11 5.18	5.85 5.70	δ = 8.32 (s, NH) ; δ = 7.18 ~ 7.73 (m, C ₆ H ₄)	ν 3355 cm ⁻¹ (NH) ; ν 1330, 1147 cm ⁻¹ (SO ₂) ; ν 1298 cm ⁻¹ (C-N)	362 nm
PIS-5	C ₂₄ H ₁₀ SO ₂ N ₂ F ₈ (542.33)	Calc : 53.10 Found : 53.01	1.84 1.97	5.16 5.22	5.91 5.83	—	ν 3349 cm ⁻¹ (NH) ; ν 1321, 1153 cm ⁻¹ (SO ₂) ; ν 1304 cm ⁻¹ (C-N)	—

^a Not measured due to poor solubility

4 聚合物热性能分析

图 3 为聚合物的 DSC 曲线,由图可知,PISs 均具有较高的 T_g ($> 200^{\circ}\text{C}$),其中 PIS-1 的主链规整性好,结构紧密,主链刚性大, T_g 达 281.04°C . PIS-3 主链中含有醚键,使高分子链柔顺性增强,因此 PIS-3 玻璃化转变温度较低,为 197.33°C . 与 PIS-3 和 PIS-1 相比,PIS-4 主链两苯环间有—C—单键存在,但 H 被—CF₃取代,空间位阻大及自自由体积增大,因此 T_g 较 PIS-3 高,较 PIS-1 低,为 256.24°C .

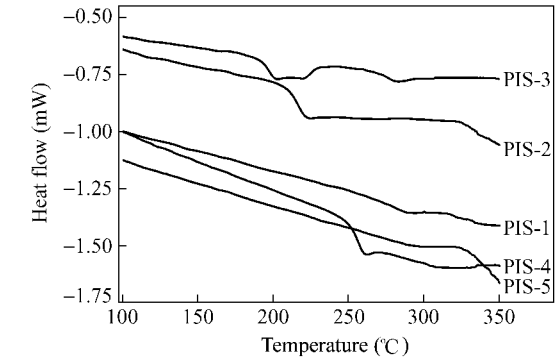


图 3 DSC curves of poly(imino sulfone)s
PIS-1, $T_g = 281.04^{\circ}\text{C}$; PIS-2, $T_g = 216.78^{\circ}\text{C}$; PIS-3, $T_g = 197.33^{\circ}\text{C}$; PIS-4, $T_g = 256.24^{\circ}\text{C}$; PIS-5, $T_g > 300^{\circ}\text{C}$

图 4 为聚合物 PISs 的热重分析曲线.该类聚合物表现出较高的热稳定性,除 PIS-1,其它 4 种聚合物 5% 失重温度 ($T_{5\%}$) 均大于 400°C . 在氮气条件下, 800°C 残碳率 ($Y_c\%$) 为 45% 以上. 与其它 4 种聚合物相比, PIS-1 的 M_w 仅为 1.78×10^4 , 在

较低温度下便开始大量分解,因此 PIS-1 的热稳定性要稍差. 由于 PIS-3 分子结构中引入了醚键,因此 PIS-3 的分子链刚性小于 PIS-4,宏观上表现出 PIS-4 的热稳定性稍优于 PIS-3. 在聚合物 PIS-5 中, F 原子完全取代联苯环上的 H, C—F 键比 C—H 键具有更高的键能,因此聚合物的热稳定性提高.

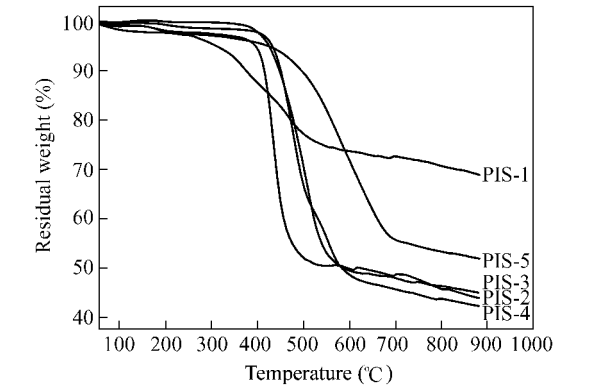


图 4 TG curves of poly(imino sulfone)s
PIS-1, Peak : 444.93°C ; PIS-2, Peak : 408.18°C ; PIS-3, Peak : 438.45°C ; PIS-4, Peak : 436.35°C ; PIS-5, Peak : 481.02°C

5 聚亚胺砜的溶解性能

聚合物的溶解性由溶剂的性质,聚合物分子量大小和聚合物的化学结构等决定. 聚亚胺砜 (PISs) 表现出优良的溶解性能,除聚合物 PIS-5 外,均可在室温下 (25°C) 溶解在极性有机溶剂中,如 *N*-甲基吡咯烷酮 (NMP), *N,N*-二甲基乙酰胺 (DMAc), *N,N*-二甲基亚砜 (DMSO) 和二甲基甲酰

胺(DMF);PIS-3 和 PIS-4 室温下(25℃)还可溶解于四氢呋喃(THF)中.5 种聚合物均表现出良好的耐酸碱性.PISs 在各种溶剂中的溶解性能列于表 3 中.

Table 3 Solubility behavior of poly(imino sulfone)s

Polymer code	DMSO	DMF	DMAc	CHCl ₃	THF	Acetone	CH ₃ COOH	H ₂ SO ₄	NH ₃ · H ₂ O	NaOH
PIS-1	++	++	++	+-	+-	--	--	++	--	--
PIS-2	++	++	++	+-	+-	--	--	++	--	--
PIS-3	++	++	++	++	++	--	--	++	--	--
PIS-4	++	++	++	++	++	--	--	++	--	--
PIS-5	+-	+-	+-	--	--	--	--	--	--	--

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

由表 3 可知,PISs 具有优良的溶解性能.其中 PIS-3 和 PIS-4 的溶解性能均优于其他聚合物,这是由于 PIS-3 分子主链上引入醚键增加了高分子的柔顺性,甲基的引入减少了分子间作用力,而 PIS-4 分子主链中引入极性基团(—CF₃),增强了与溶剂的相互作用,从而提高聚合物的溶解性.由于聚合物 PIS-5 主链含有刚性的 4,4'-全氟代联苯结构,因此在有机溶剂中溶解度小.

6 聚亚胺砜的形态结构

聚合物形态结构是决定聚合物性能的主要因素之一.由聚亚胺砜的 X 射线衍射图(图 5)可知,聚亚胺砜聚合物均为非晶态结构.这是由于 PISs 主链中砜基的四面体结构和亚胺基的三角锥结构破坏了分子链的对称性,分子链堆砌不紧密,分子链难以达到结晶要求的长程有序排列,这和 DSC 曲线无结晶熔融峰的分析结果相一致.

7 结论

以 4,4'-二氯二苯砜和芳香二胺为单体,通过钼催化的 Buchwald-Hartwig 交叉偶联反应缩聚合

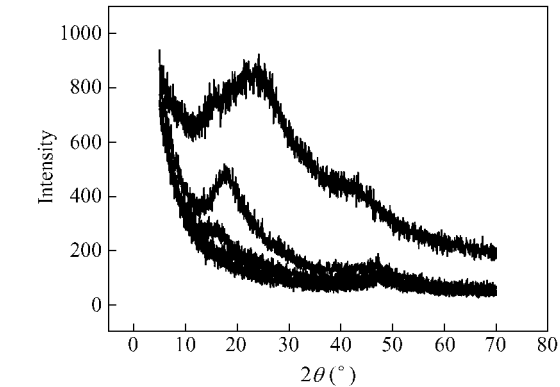


Fig. 5 XRD patterns of poly(imino sulfone)s

成了 5 种聚亚胺砜(PISs)聚合物.研究表明,聚合物具有良好的耐热性能,其玻璃化转变温度为 $T_g > 200^{\circ}\text{C}$,热分解温度为 $T_d > 400^{\circ}\text{C}$,并具有良好的溶解性.PISs 表现出无定形态结构,这与其良好的溶解性能相一致.鉴于其优良的综合性能,聚亚胺砜可作为高性能高聚物的极具潜力的备选材料.

REFERENCES

1 Liu Yongjun(刘勇军),Song Caisheng(宋才生),Fu Changqing(付长清). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2005,(6) 463 ~ 465
2 Al-Hussaini A S,Klapper M,Pakula T,Müllen K. Macromolecules,2004,37(22) 8269 ~ 8277
3 Chang Guanjun(常冠军),Luo Xan(罗炫),Zhang Lin(张林),Lin Runxiong(林润雄). Chinese Journal of Synthetic Chemistry(合成化学),2007,15(1) 91 ~ 92
4 Chang Guanjun(常冠军),Luo Xan(罗炫),Zhang Lin(张林),Lin Runxiong(林润雄). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2007,(6) 585 ~ 588
5 Chang G J,Luo X,Zhang L,Lin R X. Macromolecules,2007,40(24) 8625 ~ 8630
6 Chang G J,Luo X,Zhang L,Lin R X. Chinese J Polym Sci,2008,(1) 55 ~ 61
7 Chang G J,Wang Qiang,Zhang Lin,Lin R X. J Macro Sci,2007,23(4) 243 ~ 247

SYNTHESIS OF HIGH-PERFORMANCE POLY(IMINO SULFONE)
VIA PALLADIUM-CATALYZED AMINATION REACTION

JIAO Wenxiu^{1,2}, CHANG Guanjun^{1,2}, LUO Xuan¹, ZHANG Lin¹, LIN Runxiong²

(¹ *Research Center of Laser Fusion, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900*)

(² *Engineering Research Center of High Performance Polymer and Molding Technology, Ministry of Education, University of Science and Technology, Qingdao 266042*)

Abstract A series of novel high-performance polymers——poly(imino sulfone)s (PISs) have been obtained by the aryl amination reaction of 4,4'-dichlorodiphenyl sulfone and a series of aromatic diamines, using the catalytic system generated from tris(dibenzylideneacetone)-dipalladium(0) ($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$) and 2,2'-bis(diphenyl phosphino)-1,1'-binaphthyl (BINAP). The structures and general properties of PISs are characterized by means of FTIR, ¹H-NMR spectroscopy, DSC, TG, XRD, etc. The results confirm the proposed molecular structure and show that PISs possess high molecular weight ($M_w > 2.5 \times 10^4$), high glass transition temperature ($T_g > 200^\circ\text{C}$) and good thermal stability with high decomposition temperatures ($T_d > 400^\circ\text{C}$). PISs possess amorphous structures and also exhibit the excellent solubility. PIS-3 and PIS-4 can be dissolved not only in high polar solvents, but also in common organic solvent THF at room temperature (25°C).

Keywords High performance polymers, Poly(imino sulfone)s, Buchwald-Hartwig reaction, 4,4'-Dichlorodiphenyl sulfone