

含异亚丙基聚亚胺醚酮的合成与性能^{*}

常冠军^{1,2} 罗 炫¹ 王 强² 单雯雯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 橡塑材料与工程教育部重点实验室 青岛科技大学 青岛 266042)

摘 要 首先通过 Friedel-Crafts 酰基化反应得到 1,4-双-(4'-溴苯酰基)苯,经两步合成芳香二胺 2,2-双-[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷,以 1,4-双-(4'-溴苯酰基)苯和 2,2-双-[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷为单体,以三(二亚苄基丙酮)二钯为催化剂,1,1'-联萘-2,2'-二苯膦(BINAP)为配体,由钯催化的胺基化反应缩聚合成了高分子量含异亚丙基聚亚胺醚酮(*pr*-PIEK), $M_n = 5.15 \times 10^4$ 、 $M_w = 1.26 \times 10^5$. 其结构由红外、核磁氢谱和元素分析表征,表征结果与目标结构吻合良好. 通过 XRD、DSC 和 TG 等对 *pr*-PIEK 的主要性能进行分析,结果表明 *pr*-PIEK 为无定形态,表现出良好的热稳定性(高的热分解温度 $T_D > 450^\circ\text{C}$)、力学性能(拉伸强度为 72.76 MPa、拉伸模量为 1013.63 MPa、断裂伸长率为 10.32%)和较好的溶解性能,*pr*-PIEK 在室温条件下可溶解在普通有机溶剂氯仿中,50 $^\circ\text{C}$ 溶于丙酮.

关键词 聚亚胺醚酮, 钯催化, 2,2-双-[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷, 异亚丙基

高性能聚合物由于其优良的物理性能在特殊用途上被认为是极具价值的一类材料,可被运用于汽车、飞机、航天等工业及医药行业^[1~5],但由于其昂贵的生产成本,只有极少聚合物得以商业化. 聚酰胺(PA)为耐高温材料,具有良好的抗化学腐蚀性能及较高的抗张性能,然而其较高的玻璃化转变温度(T_g)和极差的有机溶解性能大大限制了其加工性^[6]. 另外,半结晶的聚醚酮(PEK)是一类新型耐高温树脂,具有耐高温高湿、耐化学腐蚀(浓 H_2SO_4 除外)、机械性能好等特点. 芳香氟化物作为单体合成聚醚酮已被广泛应用,但由于含氟化合物价格昂贵使得聚醚酮的成本大为提高^[7,8]. 聚亚胺酮(PIKs)作为一类新型高性能材料已被合成^[9~13],其良好的耐热性($T_g > 180^\circ\text{C}$, $T_D > 450^\circ\text{C}$)、较好的动态机械性能和良好的溶解性能,是航空航天、电子器件、核能工业和民用高技术领域极具价值的备选材料,同时在激光惯性约束聚变(ICF)高强度球壳靶、低密度多孔填充材料及封口薄膜^[14~16]等方面具有极其广阔的应用前景. 然而聚亚胺酮相对较低的分子量将直接影响其物理化学性能,从而限制了聚亚胺酮的应用领域. 为了进一步提高聚亚胺酮系聚合物的分子量,改善其在普通有机溶剂中的溶解性能,例如,氯仿和丙酮. 本文首先通过 Friedel-Crafts 酰基化反应

合成了芳香二卤化合物 1,4-双-(4'-溴苯酰基)苯,经两步合成了含异亚丙基结构的芳香二胺 2,2-双-[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷. 再以 1,4-双-(4'-溴苯酰基)苯和 2,2-双-[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷为单体,通过钯催化的胺基化反应^[17~21]缩聚合成了含异亚丙基聚亚胺醚酮(*pr*-PIEK). *pr*-PIEK 具有较高的分子量($M_n = 5.15 \times 10^4$, $M_w = 1.26 \times 10^5$),结构为无定形态,表现出良好的热稳定性、力学性能和较好的溶解性能.

1 实验部分

1.1 主要原料仪器

1,4-双-(4'-溴苯酰基)苯(实验室合成,纯度 $\geq 99.5\%$) 2,2-双-[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷(实验室合成,纯度 $\geq 99.0\%$) 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(BINAP) ($\geq 97\%$, 旋光度 -234° ($C = 0.3$ toluene), 石家庄市圣佳化工有限公司) 叔丁醇钠(分析纯,百灵威化学技术有限公司,纯度 $\geq 98\%$). Perkin-Elmer SP one FT-IR 光谱仪,美国,KBr 压片; Bruker Vance 300 MHz 型核磁共振仪,瑞士, DMSO- d_6 为溶剂, TMS 为内标; 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

^{*} 2008-01-03 收稿,2008-03-01 修稿. 高温高密度等离子体物理国防科技重点实验室基金(基金号 9140C680603080)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: zhlmy@sina.com; qdlrx@qust.edu.cn

K/min 岛津 DT-40 型热分析仪,日本,升温速度 10 K/min,氮气氛围;GPC 测定分子量及分子量分布,DMF 为流动相,聚苯乙烯为标样;3501X-射线衍射仪测定样品的 WAXD 谱图.

1.2 1,4-双-(4'-溴苯酰基)苯的制备

在 100 mL 的三口烧瓶中,先后加入 10.16 g (0.05 mol) 对苯二甲酰氯,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 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(DMAc)重结晶得到无色晶体产物.在真空 50℃ 下干燥得到 1,4-双-(4'-溴苯酰基)苯.

1,4-双-(4'-溴苯酰基)苯的熔点为 272~273℃;FT-IR(KBr 压片);840,843 cm^{-1} 为苯环对位取代特征吸收峰,其分别属于不同取代基苯环上的碳氢面外弯曲振动吸收峰,1640 cm^{-1} 为羰基特征峰;MS(EI) 444.10; $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}_2$ (444.12) 元素分析计算值: C 54.09%, H 2.72%, Br 35.98%. 测量值: C 54.00%, H 2.70%, Br 35.56%. 图 1 为 1,4-双-(4'-溴苯酰基)苯的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图,其分子结构与化学位移的对应关系如图中所示.

1.3 pr-PIEK 的制备

在 100 mL 三口烧瓶中,采用无水无氧装置,氮气保护,依次加入 1,4-双-(4'-溴苯酰基)苯(5

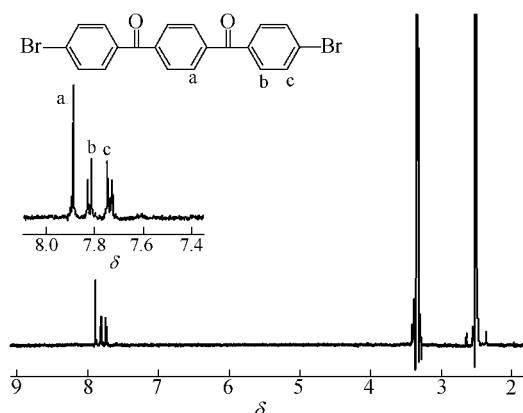


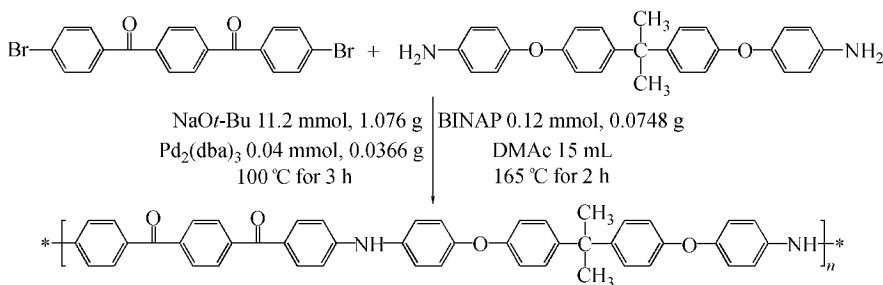
Fig. 1 $^1\text{H-NMR}$ spectra of 1,4-Bis-(4-bromobenzoyl)benzene

mmol), 2,2-双-[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷(5 mmol),叔丁醇钠(14.0 mmol),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).抽真空,充入氮气,该过程重复 3 次.混合物加热至 100℃ 并搅拌 3 h,然后升温至 165℃ 继续搅拌 2 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,在真空下 100℃ 干燥得到 pr-PIEK 聚合物.

2 结果与讨论

2.1 pr-PIEK 的合成与表征

以具有富电性的 2,2-双-[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷和缺电性的 1,4-双-(4'-溴苯酰基)苯为单体,通过钯催化的胺化反应缩聚得到聚合物 pr-PIEK,其合成路线见示意式 1.



Scheme 1 Synthesis of pr-PIEK

反应体系在 100℃ 条件下反 3 h 后升温至 165℃ 继续反应 2 h,黏度明显增加,表明体系中已经存在高分子量的聚合物,反应历时 5 h 后随着时间的增加体系的黏度基本保持不变,表明缩聚反应达到平衡,体系黏度随着时间的变化关系如图 2 所示.该聚合反应历时 5 h,而传统聚亚胺酮

的缩合反应则在 24 h 以上.通过芳香二胺 2,2-双-[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷在分子链中引入苯氧基,该基团的推电子作用使得伯胺具有富电性,而 1,4-双-(4'-溴苯酰基)苯中溴原子具有缺电性,这样增加了聚合反应活性,在同样的反应条件下缩短了反应时间,提高了聚合物合成效率.

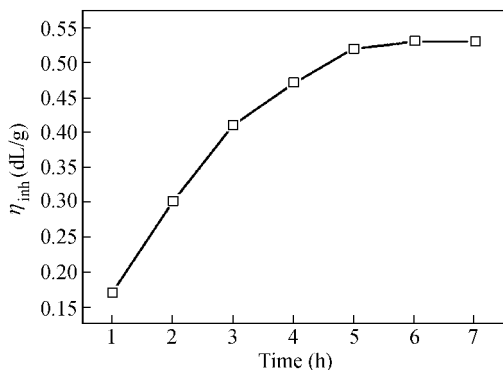
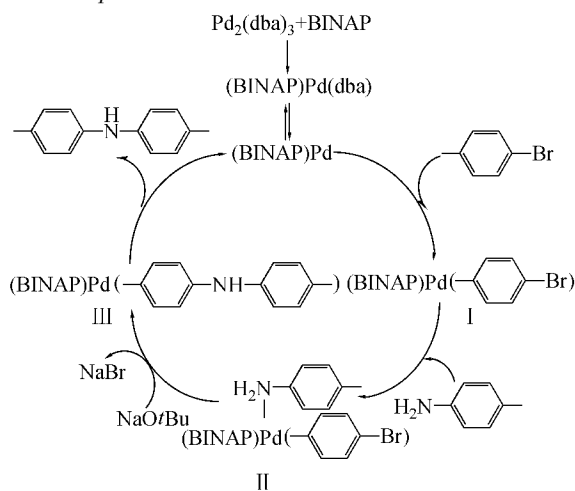


Fig. 2 The relationship of η_{inh} and time

以 1,4-双-(4'-溴苯酰基)苯和 2,2-双-[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷为单体,钯体系催化作用下合成了 *pr*-PIEK,该反应为卤代芳烃胺化反应,



Scheme 2 Pd/BINAP catalytic cycles of amination of 1,4-bis-(4-bromobenzoyl)benzene with 2,2-bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]propane

pr-PIEK 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,通过合成具有特定性能的芳香二胺 2,2-双-[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷引入异亚丙基和醚键。*pr*-PIEK 的结构通过 FTIR、¹H-NMR 和元素分析表征。

图 3 为 *pr*-PIEK 的红外光谱图(FT-IR),其中 3305 cm⁻¹ 为 N—H 吸收峰,3010 cm⁻¹ 为苯环 C—H 振动吸收峰,2960 为甲基特征吸收峰,1629 cm⁻¹ 处于芳酮的特征吸收峰,C—N 的特征吸收峰在 1306 cm⁻¹。

图 4 为 *pr*-PIEK 的¹H-NMR 谱图(500 MHz),溶剂为 DMSO-d₆。各种化学环境下的质子氢对应的化学位移如图中所示,表征结果与理论值吻合。

将聚合物配成 0.5 g/dL 的 *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)溶液,在 25℃ 恒温水槽中用乌氏粘度计测定,按 $\eta_{inh} = c^{-1} \ln t_1/t_0$ 计算, $\eta_{inh} = 0.57$ dL/g。通

该反应机理包含 1,4-双-(4'-溴苯酰基)苯对钯体系的氧化作用。诱导作用有利于芳香溴化物与给电子体进行对位溴代反应。BINAP 和 Pd₂(dba)₃ 首先形成化合物 (BINAP)Pd(dba)₃,随后 (dba)₃ 与 (BINAP)Pd 分离,由于 1,4-双-(4'-溴苯酰基)苯的氧化作用 (BINAP)Pd(dba)₃ 与溴化物形成钯的溴化物 I。I 与 2,2-双-[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷络合形成氨基化合物 II,叔丁醇钠 NaOt-Bu 存在条件下生成 III,再通过还原消去反应得到目的产物 *pr*-PIEK,同时钯催化剂再生。另外在叔丁醇钠 NaOt-Bu 存在条件下, I 反应的另一反应机理是首先形成化合物 IV,再通过与 2,2-双-[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷络合形成氨基化合物 III,最后实现目的产物 *pr*-PIEK 和钯催化剂再生。

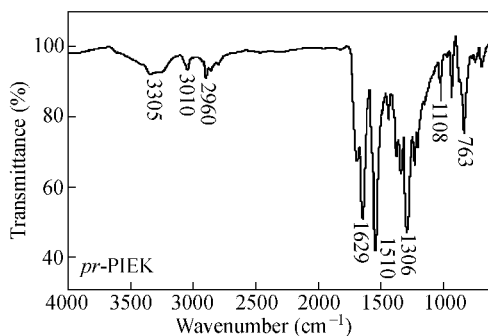
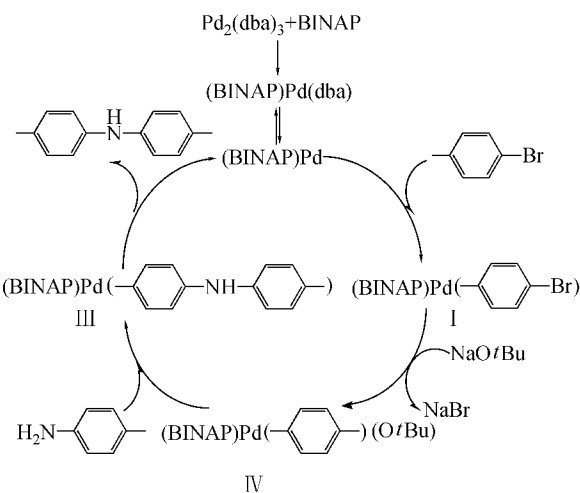


Fig. 3 FT-IR spectrum of the *pr*-PIEK

过 GPC 测定聚合物 *pr*-PIEK 的相对数均分子量 (M_n) 为 5.15×10^4 ,相对重均分子量 (M_w) 为 1.26×10^5 ,分散度 2.45(图 5)。

图 6 为 *pr*-PIEK 的广角 X 射线衍射(WAXD)谱图。由图可知,*pr*-PIEK 为无定形态结构,没有明显的尖锐峰,只有一个“钝峰”的连续强度分布曲

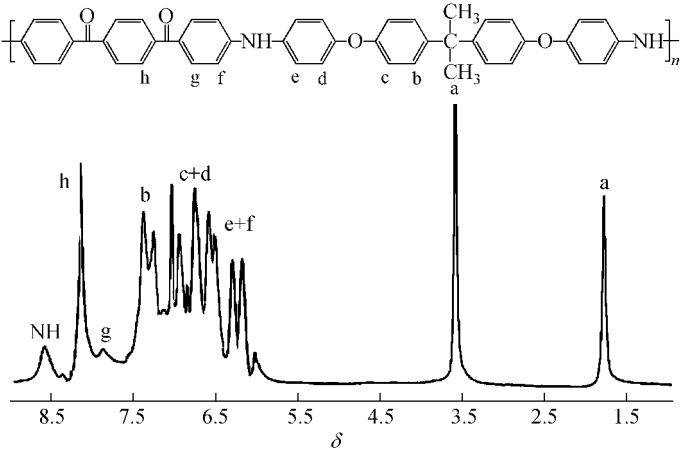


Fig. 4 ¹H-NMR spectrum of *pr*-PIEK

线. 异亚丙基的引入使得分子链的紧密堆砌受到限制, 增大了分子间距离和链段运动的自由体积. 自由体积的增大使得链段运动的自由度增大, 在宏观上表现为聚合物玻璃化转变温度较同类聚亚胺酮低.

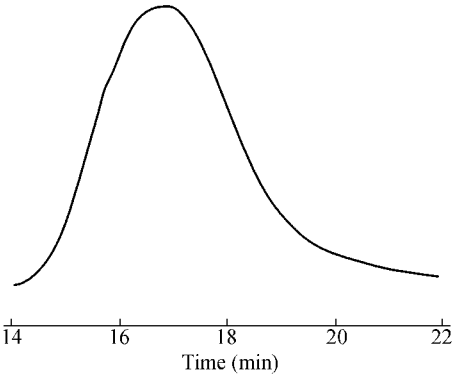


Fig. 5 GPC curve of *pr*-PIEK

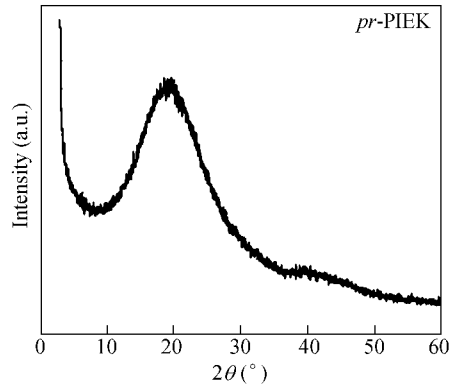


Fig. 6 WAXD patterns of *pr*-PIEK

2.2 *pr*-PIEK 的热分析

pr-PIEK 的 DSC 曲线中显示出明显的玻璃化转变, 如图 7 所示, 在 180℃ 左右吸热显著增强, 链

段开始从“冻结”向“运动”转变, 由于玻璃化转变不属于相变过程, 所以在转变区域出现吸热台阶. 沿两基线和转变区拐点处分别作切线, 定义转变区中点为聚合物的玻璃化转变, 其玻璃化转变出现在 181℃. 与聚醚酮 (PEKs) 类聚合物的玻璃化转变温度 (T_g) 相比 *pr*-PIEK 的 T_g 相对较高, 这使得 *pr*-PIEK 具有良好的热力学性质. 与同类聚亚胺酮 (PIKs) 相比, *pr*-PIEK 的 T_g 相对较低, 没有明显熔融峰.

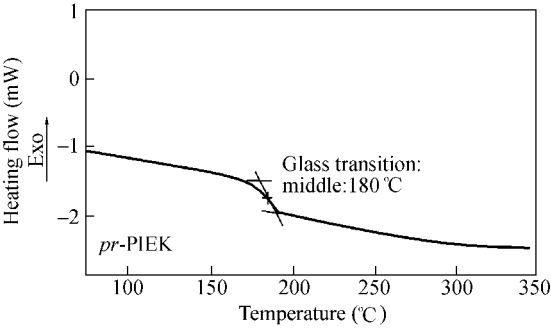


Fig. 7 DSC curve of *pr*-PIEK

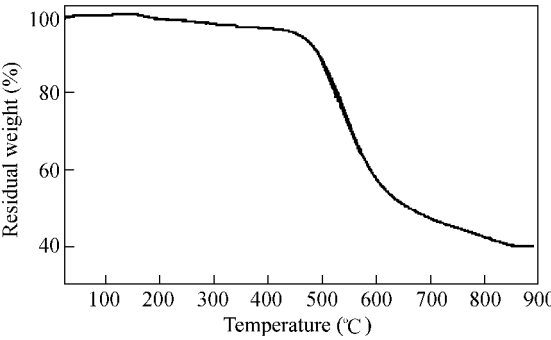


Fig. 8 TG curve of *pr*-PIEK

图 8 为 *pr*-PIEK 热重分析曲线. 与其它耐高

温材料相比,聚亚胺酮(PIKs)类聚合物表现出较高的热稳定性,其 5% 失重温度($T_5\%$)为 450℃ 左右 在氮气条件下,650℃ 残碳率($Y_c\%$)为 50% 以上.

2.3 *pr*-PIEK 的溶解性能与力学分析

聚合物的溶解度由溶剂的性质,聚合物分子大小和聚合物的化学结构等决定.通过合成 2,2-双-[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷作为合成 *pr*-PIEK 的单体,在 *pr*-PIEK 分子链中引入异亚丙基和醚键.异亚丙基具有一定的空间体积,减少了分子间作用力,提高了聚合物在有机溶剂中的溶解性能,同时可赋予聚合物韧性和熔融加工性.醚键的引入可增加分子链的柔顺性,并且也可改善熔融加工性. *pr*-PIEK 表现出良好的溶解性能,将 5 mg *pr*-PIEK 溶解在 1 mL 溶剂中,室温条件(20℃)聚合物可溶解于四氢呋喃(THF)、二甲基乙酰胺(DMAC)、二甲基亚砷(DMSO)、二甲基甲酰胺

(DMF)和氯仿(CHCl_3),50℃ 溶于丙酮,聚合物完全溶解,无絮凝物,且溶液稳定,为均相体系.

pr-PIEK 薄膜具有良好的力学性能,拉伸强度和拉伸模量分别为 72.76 MPa、1013.63 MPa,断裂伸长率为 10.32%.

3 结论

以对苯二甲酰氯和溴苯为单体,通过 Friedel-Crafts 酰基化反应得到 1,4-双-(4'-溴苯酰基)苯,产率 97%. 经两步合成芳香二胺 2,2-双-[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷,产率 45%. 以缺电性 1,4-双-(4'-溴苯酰基)苯和富电性 2,2-双-[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷为单体,经胺基化缩聚反应合成了高分子量的含异亚丙基聚亚胺醚酮(*pr*-PIEK). 该聚合物为无定形态,易加工,具有良好的力学性能,在保持热稳定性的同时表现出较好的溶解性能.

REFERENCES

- 1 Watanabe Y F, Shibasaki Y J. *Polymer Journal*, 38(1) 79 ~ 84
- 2 Li X G, Huang M R, Hua Y M. *Macromolecules*, 2005, 38(10) 4211 ~ 4219
- 3 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
- 4 Huang Shuangwu(黄双武), Wu Meiyang(吴美琰), Zhang Shufan(张树范). *Synthetic Technology and Application(合成技术及应用)*, 2006, 21(1) 45 ~ 19
- 5 Yan Hongxia(颜红侠), Liang Guozheng(梁国正), Ma Xiaoyao(马晓燕). *J Functional Materials(功能材料)*, 2003, (12) 28 ~ 32
- 6 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
- 7 Wang Zuming(王祖明), Yuan Baoqing(袁宝庆). *New Chemical Materials(化工新型材料)*, 2004(11) 1 ~ 5
- 8 Jiang Zhenyu(姜振玉), Chen Jianding(陈建定). *China Plastic(中国塑料)*, 2005, 19(5) 9 ~ 16
- 9 Chang Guanjun(常冠军), Luo Xuan(罗炫), Zhang Lin(张林), Lin Runxiong(林润雄). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2007, (6) 557 ~ 560
- 10 Chang G J, Xu Z, Lin R X, Luo X. *Chin J Chem*, 2007, (8) 1207 ~ 1211
- 11 Chang G J, Luo X, Zhang L, Lin R X. *Macromolecules*, 2007, 40(24) 8625 ~ 8630
- 12 Chang G J, Luo X, Zhang L, Lin R X. *Chinese J Polym Sci*, 2008, 26(1) 55 ~ 61
- 13 Chang Guanjun(常冠军), Luo Xuan(罗炫), Zhang Lin(张林), Lin Runxiong(林润雄). *Journal of Molecular Science(分子科学学报)*, 2007, 23(4) 243 ~ 247
- 14 Luo Xuan(罗炫), Zhang Lin(张林), Du Kai(杜凯). *Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程)*, 2006, 22(1) 203 ~ 206
- 15 Zhang Yong(张勇), Ren Hongbo(任洪波), Zhang Lin(张林). *High Power Laser and Particle Beams(强激光与粒子束)*, 2007, 19(8) 1299 ~ 1302
- 16 He Junhui(贺军辉), Chen Hongmin(陈红敏), Zhang Lin(张林). *Progress in Chemistry(化学进展)*, 2007, 19(10) 1488 ~ 1494
- 17 Mann G, Hartwig J F, Driver M S, Fernández-Rivas C. *J Am Chem Soc*, 1998, 120 827 ~ 828
- 18 Hartwig J F, Kawatsura M, Hauck S I. *J Am Chem Soc*, 1999, 121 5575 ~ 5580
- 19 Alcazar-Roman L M, Hartwig J F, Rheingold A L, Liable L M, Sands I A. *J Am Chem Soc*, 2000, 122 4618 ~ 4630
- 20 Guram A S, Rennels R A, Buchwald S L. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1995, 34 1348 ~ 1350
- 21 Strieter E R, Blackmond D G, Buchwald S L. *J Am Chem Soc*, 2002, 124 14104 ~ 14114

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLY(ARYLENE IMINO ETHER KETONE) CONTAINING ISOPROPYLIDENE GROUPS

CHANG Guanjun^{1,2}, LUO Xuan¹, WANG Qiang², SHAN Wenwen¹, ZHANG Lin¹, LIN Runxiong²

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

(² Key Laboratory of Rubber-plastics, Ministry of Education, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042)

Abstract Poly(arylene imino ether ketone) containing isopropylidene group (*pr*-PIEK) was synthesized by the condensation polymerization of 1,4-bis-(4-bromobenzoyl)benzene and 2,2-bis[4-(4-aminophenoxy)-phenyl]-propane *via* Palladium-catalyzed aryl amination reaction with high molecular weight, $M_n = 5.15 \times 10^4$, $M_w = 1.26 \times 10^5$. The catalyst was tris(dibenzylideneacetone)dipalladium, and the catalyst ligand was BINAP. The monomers, 1,4-bis-(4-bromobenzoyl)benzene was synthesized by Friedel-Crafts benzoylation reaction, and 2,2-bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]propane was obtained via two steps. The structure of *pr*-PIEK was characterized by means of FT-IR, ¹H-NMR spectroscopy and elemental analysis, and the testing results showed a good agreement with the proposed structure. XRD, DSC and TG measurements show that *pr*-PIEK possess amorphous nature, good thermal stability with high decomposition temperatures ($T_D > 450^\circ\text{C}$), mechanical properties (tensile intensity = 72.76 MPa, tensile modulus = 1013.63 MPa, rupture tensibility = 10.32%) and good solubility, *pr*-PIEK can be dissolved in common organic solvent CHCl_3 at room temperature and dissolved in acetone at 50°C .

Keywords Poly(arylene imino ether ketone), Palladium-catalyzed, 2,2-Bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]propane, Isopropylidene group