

主链含芳基均三嗪环结构杂萘联苯共聚芳醚腈的结构与性能*

王锦艳^{1,2} 刘 程^{1,2} 卢冬明² 宗立率² 蹇锡高^{1,2**}

(¹辽宁省高性能树脂工程技术研究中心 大连 116012) (²大连理工大学高分子材料系 大连 116023)

摘 要 以含均三嗪环结构的双氟单体 2,4-二(4-氟苯基)-6-苯基-1,3,5-三嗪与商用 2,6-二氟苯腈为共聚单体,与具有扭曲、非共平面结构的 4-(4-羟基-苯基)-2H-二氮杂萘-1-酮(DHPZ)经溶液亲核取代逐步聚合,合成了一系列主链含三芳基均三嗪环结构和二氮杂萘酮结构线性共聚芳醚腈(PPENPs),其特性黏数为 0.65 ~ 1.02 dL/g;采用 FTIR 和 ¹H-NMR 证明了聚合物结构与设计一致.PPENPs 的 DSC 曲线中只有一个玻璃化转变温度,在 301 ~ 337℃ 之间,且随着分子链中三嗪环结构的增加而升高.N₂ 气氛 5% 热失重温度在 510℃ 以上,800℃ 残碳率大于 60%.当共聚物中三嗪环含量低于 50% 时,在室温下可溶于 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)、*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)和氯仿(CHCl₃)等极性非质子溶剂中.其薄膜的拉伸强度为 72 ~ 84 MPa,断裂伸长率为 7.6% ~ 11%,且随着分子链中三嗪环结构的增加而降低.

关键词 聚芳醚腈,三芳基均三嗪,二氮杂萘酮,结构与性能

含三芳基均三嗪环结构聚合物是一类重要的高性能工程塑料,由于具有优异的热稳定性、耐辐照性和阻燃自熄特性,使其在航空、航天和微电子等高科技领域具有广泛的应用前景^[1~3].三芳基均三嗪环聚合物可分为两类:一类是交联型,以含有氰端基和/或氰侧基预聚物在高活性催化剂和高温/高压下交联反应而得,美国国家航空航天局等深入研究了氰基,尤其是邻苯二甲腈封端聚合物的交联反应、性能和应用^[4~7],中国科学院化学研究所和北京航空材料研究所等单位也进行了相关研究工作^[8~10];另一类是线型,即以含三芳基均三嗪环的单体进行线性聚合而将三芳基均三嗪环直接引入到聚合物分子主链中^[11~13].由于线型三芳基均三嗪环聚合物的分子链刚性比较大,以及芳环和杂环间强电荷转移相互作用及一定结晶性等特点,使其溶解性较差,应用受限.在已有的改善线型三芳基均三嗪环聚合物溶解性能的报道中,如在聚合物分子主链引入醚键等柔性基团^[14~16],但其耐热性能降低;从分子设计角度出发,引入扭曲非共平面的二氮杂萘酮联苯结构,在保持三芳基均三嗪环聚合物本身优异耐热性能的同时,可赋予聚合物良好溶解性^[17],拓展其应用领域.

本文以三芳基均三嗪环双氟单体、2,6-二氟苯腈与具有扭曲、非共平面结构的 4-(4-羟基-苯基)-2H-二氮杂萘-1-酮(DHPZ)为原料,经三元溶液共缩聚制备了一系列主链含芳基均三嗪环的新型杂萘联苯聚芳醚腈共聚物.用红外及核磁对聚合物的结构进行了表征,用 DSC、TGA 研究了聚合物的热性能,讨论了结构与性能的关系.

1 实验部分

1.1 主要原料和仪器

4-(4-羟基-苯基)-2H-二氮杂萘-1-酮(纯度 > 99%,DHPZ,大连宝力摩新材料有限公司);2,4-二(4-氟苯基)-6-苯基-1,3,5-三嗪(BFPT)根据文献的方法制备^[18],HPLC 检测纯度 > 99.7%,mp 260℃;2,6-二氟苯腈(DFBN)(分析纯,上海海曲化工有限公司,直接使用);其他试剂均为分析纯,直接使用.

在 Nicolet-20 DXB 型红外光谱仪上进行 FTIR 测试.薄膜法制样,透射法测试,光谱波数测试范围为 600 ~ 4000 cm⁻¹,扫描次数为 32,仪器分辨率为 0.09 cm⁻¹;氢核磁共振(¹H-NMR)在 Varian Unity Inova 400 上进行,以 CDCl₃ 为溶剂,TMS 为内标,测试温度 25℃.¹H-NMR 谱的观测

* 2012-02-21 收稿,2012-05-07 修稿;国家自然科学基金(基金号 21074107)和中央高校基本科研业务费专项资金(项目号 DUT11ZD(G)01)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: jian4616@dl.cn; jian4616@dlut.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2012.12044

频率为 399.715 MHz, 谱宽 10 kHz, 脉冲角 30°, 脉冲重复时间 10 s; 用 Mettler DSC 822 型示差扫描量热仪测试聚合物的玻璃化转变温度 (T_g), 氮气气氛, 升温速率为 10 K/min, 测试范围为室温 ~ 400°C; Netzsch TG 209 热失重分析仪进行热失重分析 (TGA), 氮气气氛, 升温速率 20 K/min, 样品测试温度范围是室温 ~ 800°C; 聚合物的溶解性采用 0.05 g 聚合物于 1 mL 的待测溶剂中测试; 将聚合物铺制成均一的薄膜, 在 Instron 5567 型电子拉力机上测试力学性能, 薄膜样品长度 4.5 ~ 5.0 cm, 宽 0.4 cm, 厚度 30 ~ 40 μm , 测试载荷为 100 N, 拉伸速度 2 mm/min; 在日本理学电机 D/

Max-2400 型广角 X 射线衍射 (X-ray) 仪测试聚合物结晶性, CuK α 靶, 电压 40 kV, 电流 100 mA, 扫描范围 5° ~ 60°.

1.2 主链含芳基均三嗪环和二氮杂萘酮联苯结构共聚芳醚腈 (PPENP) 的合成

以 DHPZ、DFBN 和 BFPT 为聚合单体, 溶液缩聚制备了一系列主链含苯基均三嗪环和二氮杂萘酮联苯结构的聚芳醚腈共聚物 (PPENPs), 反应式如图 1 所示. PPENPs 中的数字分别代表共聚单体 DFBN 和 BFPT 的摩尔比. 例如, 由 60 份 DFBN 和 40 份 BFPT 与 100 份 DHPZ 聚合而成的共聚物记为 PPENP6040.

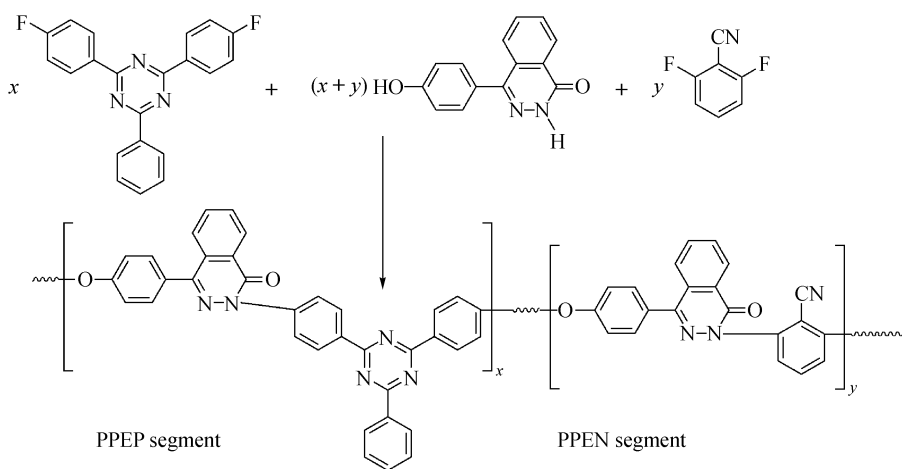


Fig. 1 Synthetic route of *s*-triazine-containing copoly(phthalazinone ether nitrile)s

以 PPENP6040 为例说明聚合过程. 以环丁砜和 *N*-甲基吡咯烷酮 (NMP) 的混合溶剂 (1:1, *V*:*V*) 作为反应溶剂, 碳酸钾为催化剂, 在配有机械搅拌、分水器和球形冷凝管和氮气导口的 100 mL 三口烧瓶中, 分批加入 DHPZ 单体 10 mmol, DFBN 6.0 mmol 和 BFPT 4.0 mmol, 升温至 150°C 甲苯带水 2 h, 蒸去甲苯后逐渐升高温度至 190°C, 随着反应体系黏度的增大分批补加 NMP, 当聚合反应体系的黏度不再出现明显的变化时, 停止反应. 趁热将聚合反应液倒入 10 倍量的酸性热水中, 得到白色絮状聚合物, 经过滤、水洗, 并由丙酮索氏抽提 24 h 后, 在 110°C 真空干燥 24 h. 收率为 96.3%. 将聚合物溶于 NMP 中, 部分聚合物需加热溶解, 过滤后将聚合物溶液沉析于乙醇中, 过滤, 在 110°C 真空干燥 24 h 得精制的聚合物.

其他 PPENPs 共聚物由相似的方法合成.

1.3 聚合物薄膜的制备

将 0.8 ~ 1.0 g 聚合物溶解于 10 mL NMP 中

配成铺膜液, 将聚合物溶液浇铸在干净的平面玻璃板上, 用玻璃棒平铺后, 在 60°C 下烘干达表干后, 在 150°C 真空条件下干燥 24 h, 在 280°C 处理 30 min 得到聚合物薄膜.

2 结果与讨论

2.1 主链含芳基均三嗪环共聚芳醚腈 (PPENP) 的合成

PPENPs 由 BFPT 和 DFBN 与 DHPZ 采用一步加料法, 以 NMP 与环丁砜混合溶剂为反应介质, 经溶液亲核取代逐步缩聚反应制得. 研究发现, 随着 2 种共聚单体 BFPT 与 DFBN 的摩尔比不同, 所得聚合物的黏度变化较大, 所用的反应溶剂用量变化亦较大. 反应物投料量及所制得聚合物的特性黏数如表 1 所示.

由表 1 可见, 所得 PPENP 共聚物的特性黏数在 0.65 ~ 1.02 dL/g, 并且随着共聚物中三芳基均三嗪环结构的单体 BFPT 含量的增加其特性黏数

呈逐渐下降的趋势,且反应溶剂中 NMP 用量亦逐渐增大,说明含三芳基均三嗪环结构的聚合物链段在 NMP 中的溶解性明显优于环丁砜,而聚合物 PPEN 的反应介质可完全采用环丁砜. 随着反应

液黏度逐渐变大,需补加 NMP 来稀释. 从表 1 还可见,随 DFBN 含量的逐渐增加,需适当延长缩聚时间才能制得高分子量聚合物,说明共聚单体 BFPT 的活性略高于 DFBN.

Table 1 Feeding ratio of DFBN and BFPT and the inherent viscosity of the obtained PPENPs

Polymer	DHPZ (mmol)	DFBN (mmol)	BFPT (mmol)	NMP (mL)	Sulfolane (mL)	Reaction time (h)	η_{inh} (dL/g)
PPEN	10	10	0	0	6	6	1.02
PPENP 8020	10	8	2	3.5	3	5.5	0.82
PPENP 6040	10	6	4	5	3	5.5	0.77
PPENP 4060	10	4	6	6.5	3	5	0.67
PPENP 2080	10	2	8	7	3	5	0.65

2.2 主链含芳基均三嗪环共聚芳醚腈 (PPENP) 的结构

在聚合物的 FT-IR 谱图中(如图 2 所示), 1673 cm^{-1} 处的吸收峰归属于二氮杂萘酮结构中内酰胺的羰基($\text{C}=\text{O}$)的伸缩振动峰;在 1240 cm^{-1} 附近出现了芳醚键($\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$)的特征吸收;在 1590,1518,1363 cm^{-1} 处出现了均三嗪环骨

架的特征吸收,说明已将苯基均三嗪环结构引入到聚合物链中,而且这些峰随聚合物中 BFPT 含量增加而增强;2231 cm^{-1} 处出现明显的腈基特征吸收峰,且随着腈基含量的减少而明显减弱. 通过红外分析结果表明,共聚物主链中同时存在苯基均三嗪环、腈基和二氮杂萘酮结构单元.

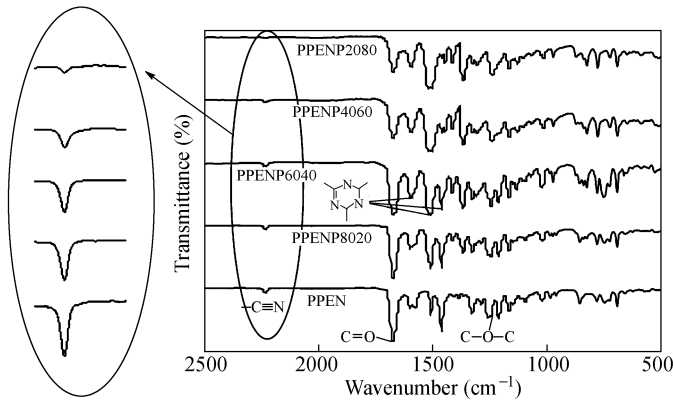


Fig. 2 FTIR spectra of PPENPs

图 3 是 PPENP8020 和 PPENP6040 及 PPEN 的核磁谱图对比. 从图可见, $\delta = 8.65$ 出现了典型的二氮杂萘酮结构的迫位 H1 特征谱峰,三嗪环是强吸电子基团,与其相邻的 H8, H9, H12 受到三嗪环强烈的去屏蔽效应而出现在最低场,由于在 PPEN 中不存在三嗪环结构,因此没有上述 3 种特征峰,以及 H11 和 H10. 通过各氢质子之间相互的偶合关系和积分面积之间的对应关系对其余的氢质子的化学位移进行了归属,结果如图 3 所示,表明共聚物结构与设计合成结构一致.

2.3 主链含芳基均三嗪环共聚芳醚腈 (PPENP) 的热性能

通过示差扫描量热仪(DSC)和热失重分析仪

(TGA)研究了含二氮杂萘酮联苯结构及三嗪环结构聚芳醚腈的热性能. 其 DSC 曲线, TGA 曲线及 DTG 曲线分别见图 4、图 5 和图 6.

由图 4 可见, PPENPs 系列共聚物的玻璃化转变温度(T_g) 在 301 ~ 337 $^{\circ}\text{C}$ 之间,且随着共聚物中三嗪环结构含量的增加而提高,这应该主要归因于三嗪环结构单元的大的自由体积及其强极性. DSC 曲线中只有一个 T_g , 说明 PPEN 链段和 PPEP 链段(见图 1) 的相容性较好,且无熔点峰说明聚合物为无定形聚合物,这与其 X 射线衍射峰为弥散峰的结果一致. 从聚合物的 TGA 曲线及 DTG 曲线可以看出, PPENP 系列共聚物都有较高的热失重温度, 5% 热失重高于 510 $^{\circ}\text{C}$ (图 5), 最大热

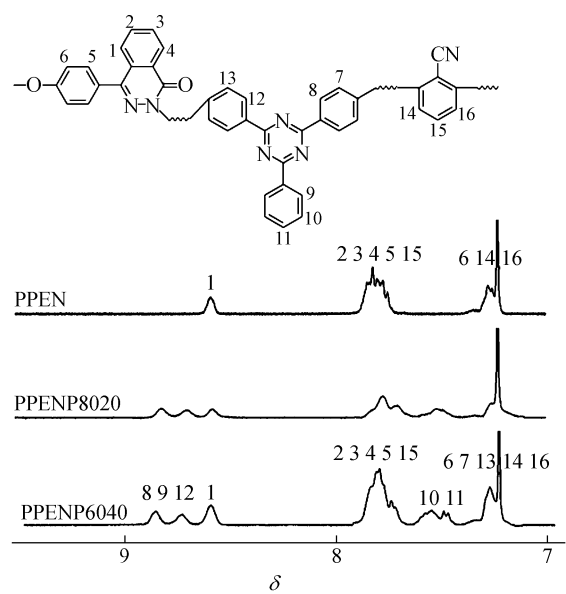


Fig. 3 ¹H-NMR spectra of the PPENPs (CDCl₃-d, 400 MHz)

失重速率在 520 ~ 540℃ 之间 (图 6), 800℃ 时残碳率大于 60% (图 5), 表明 PPENP 系列共聚物具有优异的耐热性。

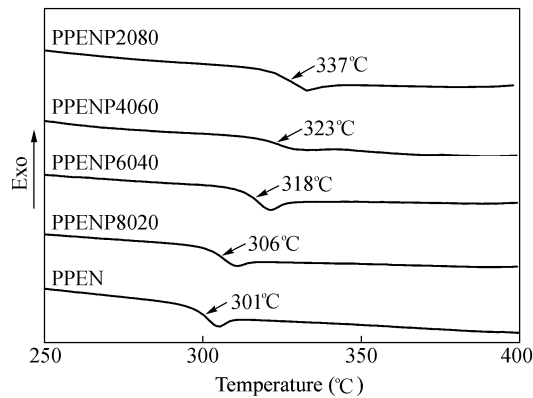


Fig. 4 DSC traces of PPENPs

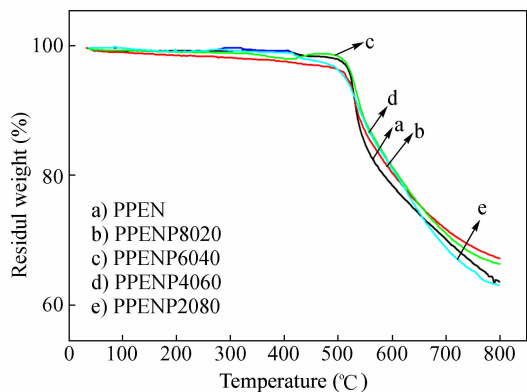


Fig. 5 TGA curves of PPENPs

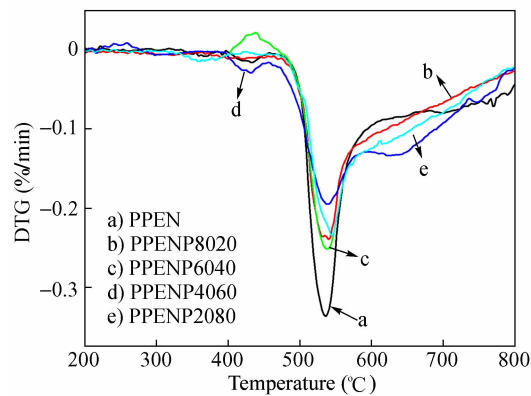


Fig. 6 DTG curves of PPENPs

2.4 主链含芳基均三嗪环共聚芳醚腈 (PPENP) 的溶解性能

PPENPs 系列共聚物的溶解性能如表 2 所示。从表可见,当共聚物中三嗪环结构含量低于 50% 时,聚合物具有良好的溶解性能,能溶于某些非质子极性有机溶剂,如 *N*-甲基吡咯烷酮 (NMP), *N*, *N*-二甲基乙酰胺 (DMAc)、氯仿 (CHCl₃)、吡啶 (Py) 等,而当三嗪基团含量增大以后,聚合物的溶解性变差,当共聚物中三嗪环的含量超过 50% 时,加热后才能使共聚物完全溶解于 DMAc,但不溶于氯仿和吡啶。该系列聚合物均不溶于 DMSO, 以及四氢呋喃和乙醇等,这主要是由于三芳基三嗪环刚性太大,而导致聚合物溶解性较差。

Table 2 Solubility of the PPENPs^a

Polymer	NMP	CHCl ₃	DMAc	THF	Ethanol	DMSO	Py
PPEN	++	++	++	—	—	—	++
PPENP8020	++	++	++	—	—	—	++
PPENP6040	++	++	++	—	—	—	++
PPENP4060	++	—	+	—	—	—	—
PPENP2080	+	—	+	—	—	—	—

^a ++ Soluble at room temperature; + Soluble at heating; — Insoluble

2.5 主链含芳基均三嗪环共聚芳醚腈 (PPENP) 的结晶性能

通过广角 X 射线衍射研究了 PPENPs 共聚物的结晶性能,结果如图 7 所示。由图 7 中可以看出,聚合物在测试区间未能检测到明显的衍射峰,表明聚合物为无定形结构,这主要是由于聚合物中的二氮杂萘酮联苯结构具有扭曲、非共平面结构,而三芳基均三嗪也是位阻较大的结构单元,使聚合物分子链不能紧密堆砌形成结晶区,因此聚合物是无定形结构。

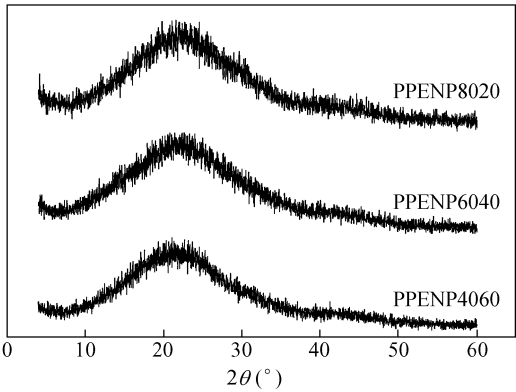


Fig. 7 Wide angle X-ray diffraction patterns of PPENPs

2.6 主链含芳基均三嗪共聚芳醚腈 (PPENP) 的机械性能

将所合成的 PPENPs 铺制成薄膜,然后裁制成 4.5 ~ 5.0 cm × 0.4 cm × 30 ~ 40 μm 的样条,对其力学性能进行测试,结果见表 3. 由表 3 可见, PPENPs 系列薄膜的拉伸强度为 72 ~ 84 MPa,断裂伸长率为 7.6% ~ 11%,拉伸模量为 0.98 ~ 1.33 GPa. 随着共聚物中三芳基均三嗪环结构增加,聚合物的断裂伸长率降低,拉伸强度亦降低. 上述数据表明该系列聚合物具有较好的机械性能.

Table 3 The mechanical properties of the PPENP films

Polymer	Elongation to break (%)	Tensile strength (MPa)	Tensile modulus (GPa)
PPEN	11	84	1.33
PPENP8020	8.6	80	1.06
PPENP6040	8.4	76	1.10
PPENP4060	8.0	76	1.13
PPENP2080	7.6	76	0.98

3 结论

经溶液缩聚法三元共聚合成了一系列主链含三芳基均三嗪和二氮杂萘酮联苯结构的共聚芳醚腈 (PPENPs). 实验结果表明, PPENPs 共聚物 DSC 曲线中只有一个 T_g ,说明 PPEN 段与 PPEP 段相容性较好,聚合物玻璃化温度随着分子链中三嗪环结构的增加而升高,且均高于 300℃. 当共聚物中三芳基均三嗪含量低于 50%, PPENPs 在室温下可溶于 NMP, DMAc 和 CHCl₃ 等极性非质子溶剂,当三芳基均三嗪含量较高时需加热溶解,甚至不溶解. 三芳基均三嗪的刚性强,随其含量增加, PPENPs 薄膜的断裂伸长率降低.

REFERENCES

1 Anderson D R, Holovka J M. J Polym Sci, Part A-1, 1966, 4:1689 ~ 1702
2 Haddad I, Hurley S, Marvel C S. J Polym Sci, Part A: Polym Chem Ed, 1973, 11:2793 ~ 2811
3 Ren S J, Fang Q, Lei Y, Cao A M. Macromol Rapid Commun, 2005, 26:998 ~ 1001
4 Hsu L C. US patent, 4 061856. 1977-12-06
5 Hsu L C. US patent, 4 159262. 1979-06-26
6 Keller T M. J Polym Sci, Part A, Polym Chem, 1988, 26(12):3199 ~ 3212
7 Keller T M, Dominguez D D. Polymer, 2005, 46(13):4614 ~ 4618
8 Huang Yutang(黄志镠), Ou Yuchun(欧玉春). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1978, (1):1 ~ 8
9 He Xiaohua(何晓华), Huang Zhitang(黄志镠). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1987, (2):138 ~ 140
10 Wang Yan(王彦), Cui Guangzhi(崔广智). Journal of Aeronautical Materials(航空材料学报), 1999, 19(4):52 ~ 57
11 Vonerich G E. Die Makromolekulare Chemie, 1969, 125:24 ~ 32
12 Wang Yulan(王玉兰), Lu Fengcai(卢凤才). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1984, (3):181 ~ 185
13 Winter R E, Kraye J. DE patent, 2038275. 1971-02-18
14 Matsuo S. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1994, 32:2093 ~ 2098
15 Matsuo S. J patent, 07003000. 1995-01-06
16 Matsuo S. J patent, 06184300. 1994-06-18
17 Yu G P, Liu C, Zhou H X, Wang J Y, Jian X G. Polymer, 2009, 50(19):4520 ~ 4528
18 Fink R, Frenz C, Thelakkat M, Schmidt H W. Macromolecules, 1977, 30:8177 ~ 8181

THE RELATIONSHIP OF STRUCTURE AND PROPERTY OF COPOLY(PHTHALAZINONE ETHER NITRILE PHENYL-1, 3, 5-TRIAZINE)S

Jin-yan Wang^{1, 2}, Cheng Liu^{1, 2}, Dong-ming Lu², Li-shuai Zong², Xi-gao Jian^{1, 2}

(¹ Liaoning Province Engineering Technology Center of High Performance Resins, Dalian 116012)

(² Department of Polymer Science & Materials, Dalian University of Technology, Dalian 116023)

Abstract A series of poly(phthalazinone ether nitrile)s containing phenyl-s-triazine ring moiety in the main chain has been synthesized by the nucleophilic displacement polycondensation reaction of 2, 4-bis(4-fluorophenyl)-6-phenyl-1, 3, 5-triazine (BFPT), a kind of heterocyclic aromatic difluoride monomer containing phenyl-s-triazine ring moiety, and 2, 6-difluorobenzonitrile, as coreactants, with bisphenol-like monomer 4-(4-hydroxyphenyl) (2H)-phthalazin-1-one (DHPZ). The structures of the copolymers were detected by FTIR and ¹H-NMR spectra. The obtained polymers having inherent viscosities in the range of 0.65 ~ 1.02 dL/g have no crystallinity peaks in their X-ray diffraction patterns, indicating that they are amorphous. The polymers exhibit only one T_g , suggesting that PPEP containing phenyl-s-triazine segments and PPEN containing nitrile segments in the copolymer are miscible. Their glass transition temperatures (T_g) are in the range of 301 ~ 337°C. They exhibit high thermal stability with no significant weight loss up to 500°C in nitrogen (in N_2 : $T_{d 5\%} > 510^\circ C$), and the char at 800°C is more than 60%. The content of phenyl-s-triazine in the polymer backbone is more effective in improving the thermal properties than that of nitrile. The T_g and $T_{d 5\%}$ of the copolymers increase with increasing the content of phenyl-s-triazine structure in the main chain. However, the copolymers containing lower than 50% phenyl-s-triazine structure could be soluble in NMP, DMAc and chloroform at room temperature. The copolymers having more than 50% phenyl-s-triazine moiety could resolve in NMP and DMAc at heating. All films of the polymers synthesized possess good mechanical properties in the room temperature. Their tensile strengths are ranging from 72 MPa to 84 MPa with 7.6% ~ 11% of elongation at break, which decreases with incorporating more phenyl-s-triazine moiety in the polymer backbone.

Keywords Poly(aryl ether nitrile), Triaryl-s-triazine, Phthalazinone, Structure and property