

新型芳香性螺双内酯聚合物的合成*

杨 坚 韩福社 高连勋 丁孟贤**

(中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

摘 要 以间二甲苯和多聚甲醛为原料合成了芳香性螺双内酯单体——5,5'-二甲酰氯-7,7'-二氧-2,2'-螺双(苯并四氢呋喃),并通过常温溶液缩聚和界面缩聚合成了一系列聚酰胺和聚酯.研究了聚合物的核磁、红外光谱及其溶解性、热性能和聚酰胺薄膜的力学性能.含芳香性螺双内酯的聚酰胺在极性溶剂中具有良好的溶解性、高的热稳定性和一定的力学性能.

关键词 芳香性螺双内酯,常温溶液缩聚,界面缩聚,聚酰胺,聚酯

芳香性螺双内酯是一类结构特殊的螺环化合物,这种化合物的结构特点是具有较高的刚性,含有这种结构的聚合物将具有较高的玻璃化转变温度和热稳定性,在聚酰胺和聚酯分子链中引入芳香性螺双内酯,可望进一步提高其热稳定性、抗氧化性和耐水性.它还可转化成内酰胺,含有芳香性螺双内酰胺的聚合物,因为在结构上与聚酰亚胺的相类似,亦有可能获得到在性能上相当功能材料.1915年, Mills^[1,2]以间二甲苯和光气为原料合成了芳香性螺双内酯二酸,80年代末90年代初, Wang^[3]在合成非芳香性螺双内酰胺时亦曾提到芳香性螺双内酯,但未提出具体的合成方法. Brady 和 Sikes^[4~6]也曾研究过螺双内酯的开环聚合反应,迄今将芳香性螺双内酯引入高分子链中的报道较少.

本文以间二甲苯和多聚甲醛为原料,得到了一种芳香性螺双内酯二酸 **2**,并通过酰氯化得到了二酰氯单体 **3**.以二酰氯和几种二胺通过常温溶液缩聚,得到了一系列具有良好性能的聚酰胺,并以二酰氯和二酚通过常温界面缩聚得到了聚酯.

1 实验部分

1.1 原料和仪器

1.1.1 药品 间二甲苯、多聚甲醛、高锰酸钾为市售分析纯;二氯亚砷为市售化学纯经蒸馏后使用;DMAc 为工业品以 P₂O₅ 干燥后经减压蒸馏后使用;双酚 A 和间苯二酚为工业品经重结晶提纯;二胺 b、f 为市售分析纯,其余为本实验室合成.

1.1.2 仪器 核磁: Varian Unity 400; 红外: Bio-Rad Digitab Division FTS-80; DSC: Perkin-Elmer DSC-7; T_g: Perkin-Elmer TGS-2; 熔点仪: RY-1, 温度计未经校正.

1.2 单体的合成

合成路径见图 1.

1.2.1 二-(2,4-二甲基苯基)-甲烷 ^[7] 于 100 mL 三颈瓶中,加入 31.8g(0.3 mol)间二甲苯, 3.0g(0.1 mol)多聚甲醛, 3.0g(0.017 mol)对甲苯磺酸,在 95℃ 下反应 3h,分离得油

* 1998-05-05 收稿, 1998-10-27 修稿; 国家自然科学基金资助项目(基金号 29774029); ** 通讯联系人

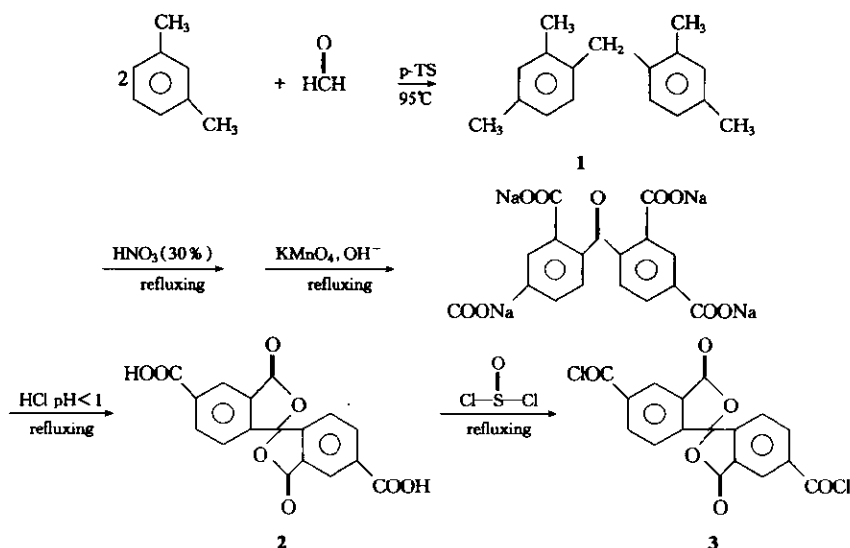


Fig. 1 5,5'-Dicarboxylic dichloride-7,7'-dioxo-2,2'-spirodi(benzotetrahydrofuran)

层并对其减压蒸馏,收集沸程 142~144℃/3mmg(文献值^[8]:140~142℃/399Pa)的馏份,得 12.4g,收率 55%.

1.2.2 5,5'-二羧基-7,7'-二氧-2,2'-螺双-(苯并四氢呋喃)2 取二-(2,4-二甲基苯基)-甲烷 18.0g(0.08mol),加入 500mL 三颈瓶中,用 280mL 30% 硝酸氧化,直至无 NO₂ 气体放出.冷却至室温,抽滤,滤饼溶于 300mL 10% NaOH 溶液中.加入 500mL 三颈瓶中加热至回流,分批加入 30.0g KMnO₄,氧化至 KMnO₄ 溶液的颜色不褪色为止.冷却至室温,滤去 MnO₂,用浓盐酸酸化至 pH<1,加热回流 2h,冷却至室温,过滤得白色固体,用水洗至中性,在 100℃ 烘干 24h,得 2 19.6 g,收率 71.1%,熔点>400℃.图 2 为 2 的 NMR 谱. IR 谱显示在 1700cm⁻¹处有羧酸 C=O 伸展振动吸收峰,而丙酯 C=O 伸展振动吸收峰则在 1807cm⁻¹处.元素分析结果:计算值(C,H):60.00%,2.35%;实测值:59.70%,2.23%.

1.2.3 5,5'-二甲酰氯-7,7'-二氧-2,2'-螺双-(苯并四氢呋喃)3 取 26.0 g(0.08mol),置于 100mL 烧瓶中,加入 50mL 二氯亚砷,加热回流 6h,蒸去未反应的二氯亚砷,对剩下的固体以 CH₂Cl/CCl₄ 重结晶,得无色晶体 6.2g,收率 93.2%,熔程 229~230℃.元素分析结果,计算值(C,H,Cl):54.11%,1.59%,18.73%;实测值:53.98%,1.30%,18.86%.

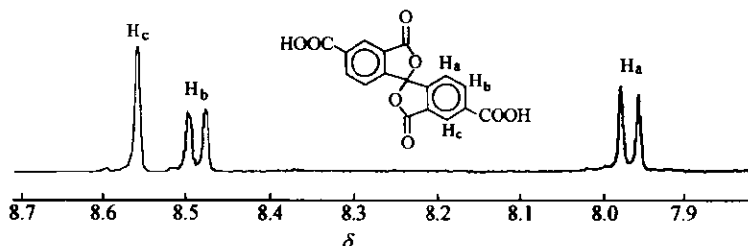


Fig. 2 ¹H-NMR of 5,5'-dicarboxylic-7,7'-dioxo-2,2'-spirodi(benzotetrahydrofuran)

1.3 聚合反应

1.3.1 聚酰胺的合成 将 200.0mg (0.53mmol) **3**, 57.3mg (0.53mmol) 间苯二胺加入 10mL 锥形瓶中, 混合后依次加入 84.0 μ L 无水吡啶, 3.7mL DMAc, 常温下搅拌 12h. 将反应产物倾倒入 100mL 甲醇, 抽滤后得白色絮状聚合物, 用甲醇洗涤后, 在索氏提取器中用丙酮抽提 24h 以除去残余的吡啶和 DMAc, 最后将聚合物在 50℃ 的真空干燥箱中干燥 24h, 得聚合物 237.2mg, 收率 99.1%. 用类似的方法以二酰氯与多种二胺分别得到了一系列的聚酰胺(聚合路线见图 3).

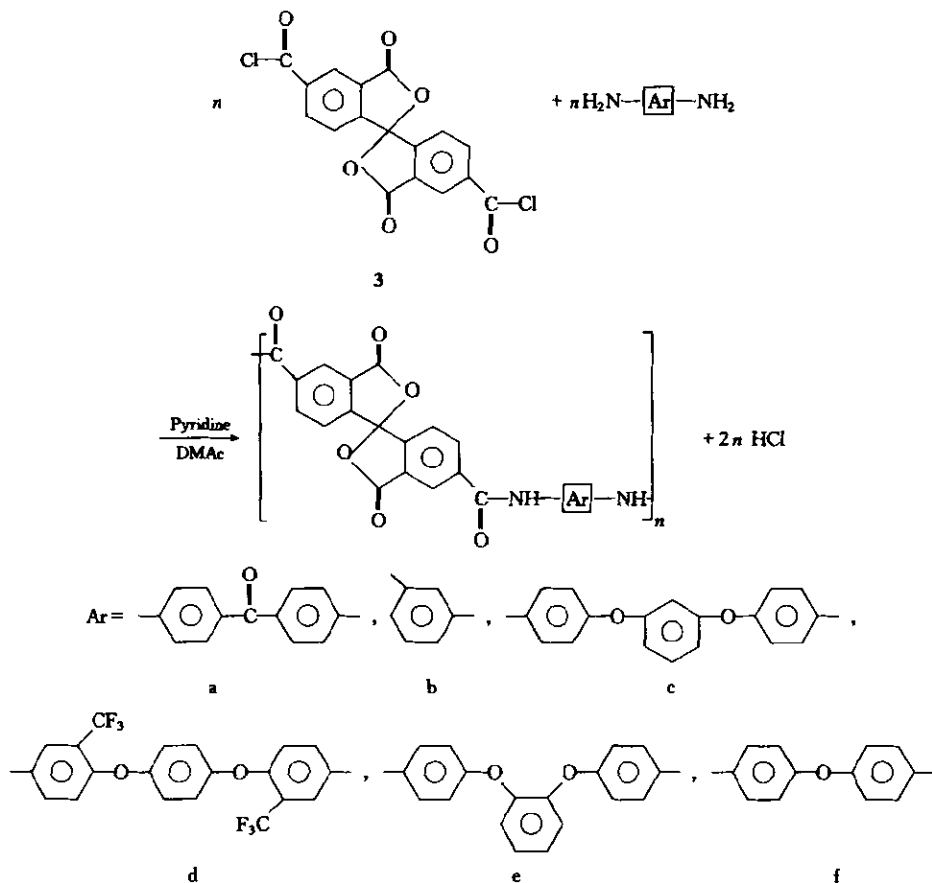


Fig. 3 Synthesis of polyamides

1.3.2 聚酰胺薄膜的制备 将 200mg 聚酰胺溶于 3mL DMAc 中, 将此溶液均匀倾倒在 5×5cm 平板玻璃上, 放入 50℃ 的真空干燥箱中干燥 24h. 再在 150℃ 真空条件下干燥 24h 以除尽 DMAc, 最后得淡黄色透明薄膜.

1.3.3 聚酯的合成 在一 250mL 锥形瓶中加入 452.5mg (1.2mmol) **3** 和 40mL CH₂Cl₂, 搅拌 **3** 完全溶解. 在 100mL 烧杯中加入 273.6mg (1.2mmol) 双酚 A、0.1g (2.5mol) NaOH 和 8.0mg 十六烷基三乙基溴化铵, 加入 60mL H₂O 使固体完全溶解. 在强烈搅拌中将有机相慢慢倒入水溶液中, 反应体系在室温下继续剧烈搅拌 1h. 用 250mL 分液漏斗将油层分离, 蒸去二氯甲烷, 将剩余物倒入 50mL 沸水中, 即有大量白色粉末状固体沉淀出现, 过

滤并用大量水洗至中性,改用乙醇洗涤.将滤饼用丙酮在索氏提取器中抽提 24h, 再在 50℃ 和真空干燥箱中干燥 24h, 即得白色粉末状聚酯(聚合路线见图 4).

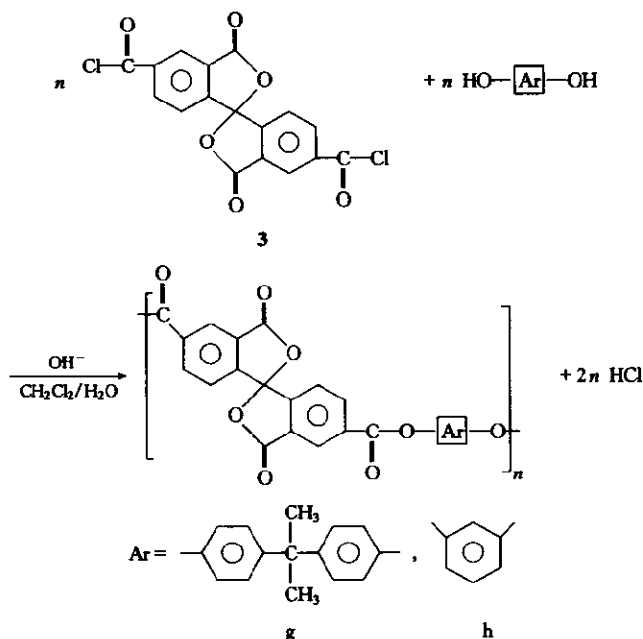


Fig. 4 Synthesis of polyesters

2 结果与讨论

2.1 单体的合成

本文采用间二甲苯与甲醛为原料合成了化合物 2, 2 可溶于二甲基亚砜(DMSO), *N,N*-甲基乙酰胺(DMAc)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP). 由 2 的熔点大于 400℃ 可看出, 芳香性螺双内酯结构具有较强的刚性. 由 2 经酰氯化合成了 3, 3 在二氯甲烷、氯仿以及上述几种溶剂中均具有良好的溶解性.

2.2 聚合物的合成

2.2.1 聚合物的合成及其薄膜的制备 螺双内酯结构在亲核试剂进攻下易发生开环反应^[4,9], 本文采用常温溶液缩聚在温和条件下将芳香性螺双内酯结构引入高分子链, 合成了多种聚酰胺. 按前述薄膜制备方法, 所有得到的聚酰胺都能制成透明的薄膜. 鉴于螺双内酯结构的刚性较强, 本文采用了一些带有醚键结构的芳香二胺为单体, 增加了

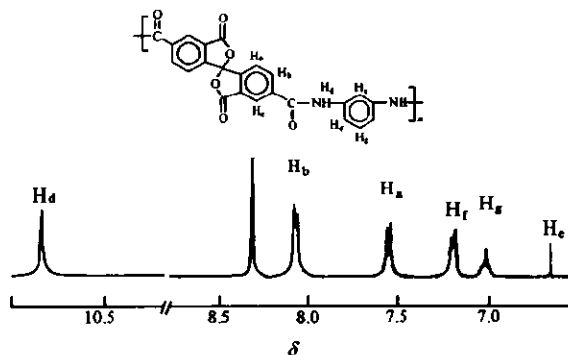


Fig. 5 ^1H -NMR spectral of polyamide 3b

高分子链的柔顺性,改善了聚酰胺的溶解性和机械性能。

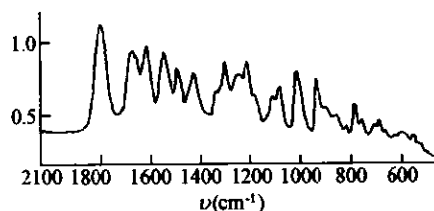


Fig. 6 IR spectral of polyamide 3b

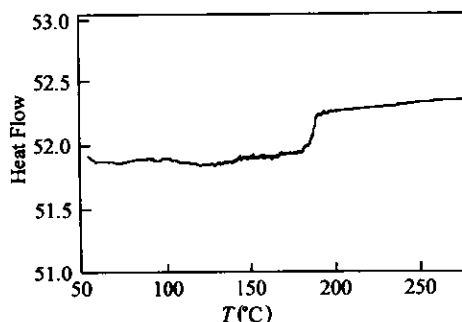


Fig. 7 DSC curve of polyamide 3a

良好的平面规整性,因而各项机械性能都较其它几种聚酰胺突出。表3是各种聚合物的热性能,聚酰胺的 T_g 在 $185\sim 218^\circ\text{C}$ 之间,在氮气和空气中失重 10% 时的温度大多在 400°C 以上,证明含有螺双内酯环的聚酰胺具有良好的耐热性。3d 分子链中含有极性很强的 $-\text{CF}_3$ 基团,增强了分子间的相互作用,限制了分子链的内旋转,因而 T_g 高达 289.4°C 。图7为聚合物 3a 的 DSC 曲线。

Table 1 Viscosity and solubility of polyamides and polyesters^a

polymer	η_{inh} (dL/g)	Solvents ^b							
		DMF	NMP	DMAc	THF	DMSO	cresol	CHCl_3	CH_2Cl_2
3a	0.75	+	+	+	-	+	-	-	-
3b	0.54	+	+	+	±	+	-	-	-
3c	0.64	+	+	+	+	+	-	-	-
3d	0.95	+	+	+	+	+	-	-	-
3e	0.52	+	+	+	+	+	-	-	-
3f	0.70	+	+	+	±	+	-	-	-
3g	0.32	-	+	±	+	+	-	-	-
3h	0.30	-	±	±	+	+	-	-	-

a) + : soluble at room temperature; - : insoluble at room temperature and on heating; ± : soluble on heating;

b) DMAc: *N,N*-dimethylacetamide; NMP: *N*-methyl-2-pyrrolidone; DMF: *N,N*-dimethylformamide; THF: tetrahydrofuran; DMSO: dimethyl sulfoxide

所得聚合物经 NMR 和 IR 谱分析,结果与其结构一致。图 5 为聚酰胺 3b 的 NMR 谱,图中给出各峰的归属,图 6 为其 IR 谱。各种聚酰胺的 IR 谱显示螺双内酯 $\text{C}=\text{O}$ 的伸展振动吸收峰在 1796cm^{-1} 处,酰胺 $\text{N}-\text{H}$ 伸展扰动吸收峰在 $3410\sim 3440\text{cm}^{-1}$ 附近。酰胺 $\text{C}=\text{O}$ 的伸展振动吸收峰在 1670cm^{-1} 处。表 1 是各种聚合物的粘度和溶解性。文献[4]报道芳香性螺双内酯开环后形成双苯基甲酮结构,作为桥键的 $\text{C}=\text{O}$ 的红外特征吸收位于 1675cm^{-1} 。在本文得到的聚合物的 IR 谱中, 1675cm^{-1} 处没有明显的吸收,而内酯吸收峰则非常明显,证明内酯结构并未开环。表 1 可知,含有螺双内酯的全芳香性聚酰胺在 DMF、NMP、DMSO、DMAc 等有机溶剂中均有良好的溶解性。表 2 是聚酰胺薄膜的机械性能,从中可看出,虽然螺双内酯环具有较强的刚性,但含有它的聚酰胺仍具较好的柔韧性。3d 和 3f 在分子结构上有

Table 2 Tensile properties of polyamide films^{*}

Polymer	Strength at break point (MPa)	Elongation at break point (%)	Initial modulus (GPa)
3a	58	15	1.5
3b	72	18	1.4
3c	66	12	1.4
3d	87	21	2.9
3e	54	10	1.1
3f	99	23	2.7

* films were cast from polymer solution in DMAc

Table 3 Thermal properties of polyamides and polyesters

Polymer	T_g (°C) ^a	T (°C) ^b	
		in N ₂	in air
3a	185.2	444.1	414.5
3b	218.0	446.0	442.5
3c	199.5	444.3	421.3
3d	289.4	448.7	429.5
3e	201.0	418.6	402.4
3f	179.4	450.9	393.2
3g	184.5	408.2	399.6
3h	185.5	388.7	388.5

a) base line shift in the second heating DSC trace, with a heating rate of 10°C/min; b) temperature at which 10% weight loss was recorded by TG at a heating rate of 10°C/min

2.2.2 聚酯的合成 本文采用界面缩得了两种聚酯, IR 谱显示内酯 C=O 伸展振动吸收峰在 1800cm⁻¹附近, 新得到的酯的 C=O 伸展扰动吸收在 1740cm⁻¹. 从表 1 可看出, 这两种聚酯的溶解性较差, 在实验中, 也试用过其它溶剂作为有机相, 如氯仿、1,2-氯乙烷等, 但均未能得到高粘度的聚酯, 所得聚合物也未能制得薄膜, 原因可能与其在有机溶剂中的溶解性差有关. 聚酯的 T_g 温度和热失重性能列于表 3.

REFERENCES

- 1 Mills W H, Nodder C R. J Chem Soc, 1920, 117: 1407~1410
- 2 Mills W H, Nodder C R. J Chem Soc, 1921, 119: 2094~2104
- 3 Wang P C, Asbeel W J, Chuah H H, Gergen W P. Polym Eng Sci, 1994, 34(1): 6~11
- 4 Brady R F, Sikes A M. Macromolecules, 1991, 24(3): 688~692
- 5 Brady R F, Sikes A M. Polym Bull, 1989, 22: 521~526
- 6 Sikes A M, Brady R F. Polym Mater, Science and Engineering, 1989, 60: 614~617
- 7 Hendrickson J, Wadsworth F. Industrial and Engineering Chemistry. Industrial Edition, 1958, 50(6): 877~878
- 8 Hang Qingyun. J Chem Soc, Japan: 1948~1971; Ind Chem Sect and Pure Chem Sect, 1957, 60: 1582~1585
- 9 Wang P C, Houston T. US Patent, C07D, 4939270. 1990-07-03

SYNTHESIS OF A NEW KIND OF POLYAMIDE AND POLYESTER INCLUDING AROMATIC SPIRODILACTONE

YANG Jian, HAN Fushe, GAO Lianxun, DING Mengxian

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract A new kind of monomers including aromatic spirodilactone—5,5'-carboxy-7,7'-dioxo-2,2'-spirobi(benzo-[c]tetrahydrofuran) is synthesized from *m*-xylene and paraformaldehyde. It is converted to a series of polyamides and polyesters by means of low-temperature solution polycondensation and interfacial polycondensation. NMR and IR spectra, solubility, mechanical and thermal properties of all these polymers are investigated. The polymers have high glass transition temperatures and good thermal oxidative properties. All polyamides have high viscosity and good solubility in strong polar organic solvents such as DMSO, DMAc, DMF and NMP. All polyamides can be cast into transparent, flexible and tough films possessing good tensile properties.

Key words Aromatic spirodilactone, Low-temperature solution polycondensation, Interfacial Polycondensation, Polyamide, Polyester