

·研究简报·

含砒基和二氮杂萘酮结构的聚酰亚胺无规共聚物的 合成与性能*

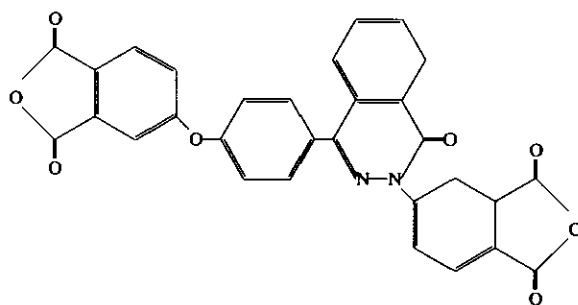
王锦艳 蹇锡高** 肖树德 张守海

(大连理工大学化工学院高分子材料系 大连 116012)

关键词 聚酰亚胺, 4-[4-羟基苯基]-2,3-二氮杂萘-1-酮, “一步法”溶液聚合, 无规共聚物

芳香聚酰亚胺是重要的高性能工程塑料品种之一,但是大多数刚性棒状分子链的全芳香聚酰亚胺不溶于普通的有机溶剂,而且直至其分解温度也不熔,这给聚酰亚胺的加工带来困难,因此,限制了它的使用^[1]. 提高聚酰亚胺的可加工性并能

保持其优异的耐热性能是目前研究的热点. 为了提高聚酰亚胺的溶解性能,基于分子设计的基本原则^[2],合成了一种鲜见报道的非对称的含二氮杂萘酮结构的新型二酐单体,其结构为:



本文以 4,4'-二氨基二苯醚和 4,4'-二氨基二苯砒为共缩聚型聚酰亚胺的二胺单体,与等当量的该二酐单体利用“一步法”溶液聚合制备了一系列无规共聚物,用 DSC、TGA 和 MA 等方法对共聚物的性能进行研究.

1 试剂与仪器

4,4'-二氨基二苯砒和 4,4'-二氨基二苯醚(AP 上海试剂三厂),4-(4-羟基苯基)-2,3-二氮杂萘-1-酮(DHPZ)(自制),间甲酚和环丁砒经 0.3nm 分子筛干燥后减压蒸馏备用,异喹啉(CP 北京化工厂).其他试剂未经说明均为分析纯.

实验采用 Jeol FX 90Q 型核磁共振仪,溶剂 DMSO-*d*₆,TMS 为内标;Nicolet-20dxb 型傅立叶红外光谱仪(KBr 压片);DuPont 21-49213 型质谱仪;PE7 系列型 DSC 分析仪,氮气环境下升温速率 10K/min;Seiko TG/DTA 220 型分析仪,氮气环境下升温速率 10K/min;拉伸强度在 Shimadzu AG-2000 型万能电子试验机上测定,样条制备采

用浇膜法(长 6cm;宽 6mm;厚 0.020 ~ 0.045mm),拉伸速率为 50mm/min;特性粘度 η_{inh} 采用间甲酚溶液 25℃ 由乌氏粘度计测定.

2 2-(3,4-二羧基-苯基)-4-[4-(3',4'-二羧基苯基-氨基)-苯基]-2,3-二氮杂萘-1-酮二酐的合成

15g(0.063mol)4-(4-羟基苯基)-2,3-二氮杂萘-1-酮和 16g(0.116mol)无水碳酸钾在 50mL 环丁砒,100mL 氯苯中分水后,加入 32.7g(0.127mol)4-氯-N-苯基邻苯酰亚胺在 200℃ 反应 24h 后得到二酐亚胺, m. p. 321℃. 然后经碱溶液水解 18h,在醋酸/醋酐体系中脱水 5h,得粗酐,经二氧六环/醋酐(V/V=9/1)重结晶得到淡黄色的二酐单体 mp 267℃,总产率 70%. IR (cm^{-1}): 1850, 1783 和 1675 (C=O); ¹H-NMR (δ): 7.35 ~ 8.48 (m, 14H); ¹³C-NMR (90MHz, DMSO-*d*₆): δ = 165.39, 165.16, 165.11, 164.65, 160.80, 155.96, 155.58, 153.84, 144.56, 141.12, 134.33, 132.05, 131.52, 130.36, 129.82, 129.57,

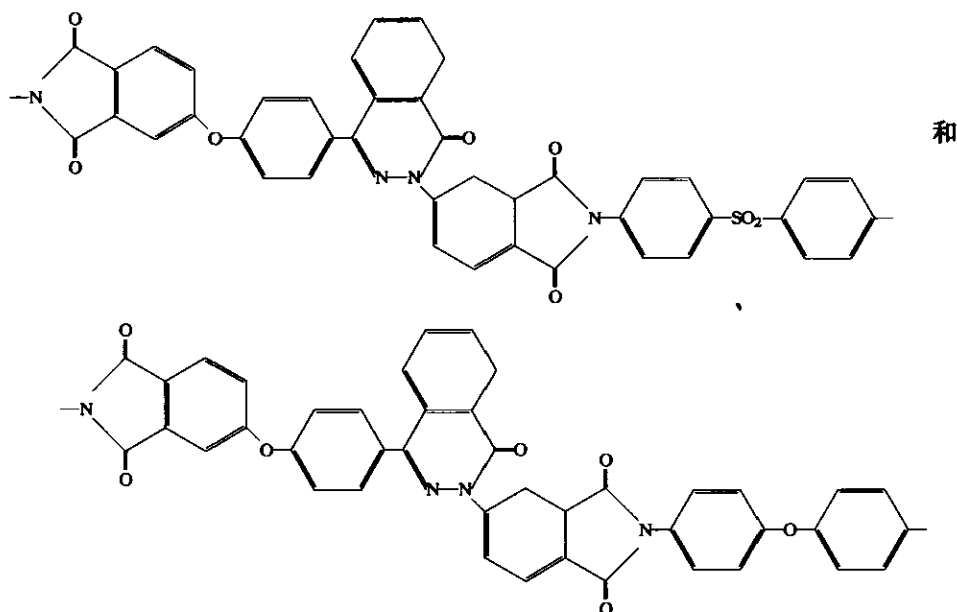
* 2000-08-07 收稿,2000-09-01 修稿; ** 通讯联系人

129.36, 128.68, 127.04, 126.60, 126.19, 125.58, 125.15, 124.86, 123.41, 118.44, 117.70, 115.90; MS (EI, m/e , %, relative intensity): 530.0750 (M^+ , 100).

3 共聚物的合成与表征

共聚反应参照文献[3]. 准确称取 0.2920g (1.2mmol) 4,4'-二氨基二苯砜(DAPS), 0.1602g (0.8mmol) 的 4,4'-二氨基二苯醚(ODA) 和

1.0606g(2mmol)的二酐于带分水器的三口烧瓶中,在氮气保护下加入 13mL 间甲酚和催化剂量的异喹啉,在 200℃ 反应 20h,反应停止,将反应溶液倒入 10 倍的甲醇溶液中,得到长丝状白色聚合物.在 *N*-甲基吡咯烷酮中精制后,真空条件下 120℃ 烘干 48h, 250℃ 烘干 4h. 得到白色粉末状聚合物.通过调节 DAPS 和 ODA 的比例,得到一系列不同组成含量的共聚物,其结构单元为:



从各种二胺与均苯四酸二酐乙酰化的速率常数(K)与二胺的电离能(I)的关系中得到,DAPS 的 I 值最大(7.73eV)^[4],供电子能力最差,所以其乙酰化的活性低,与二酐反应时不易得到高分子量聚合物.而 ODA 的活性较高($I = 7.22\text{eV}$),与 DAPS 共聚时可有效提高共聚物的分子量.共聚物的组成与粘度的关系如表 1 所示.从表 1 的数据看出,因 DAPS 的活性较低,均聚物 1 的特性粘度(η_{inh})值较小.随着 ODA 的加入量增多,共聚物的 η_{inh} 值明显增大,而且所合成的聚合物的 η_{inh} 值均在 0.64 以上,说明所选择的聚合体系可以制得高分子量的聚合物.从共聚物的 FT-IR 谱中看出,真空 120℃ 烘干后的共聚物在 3440 cm^{-1} 处有弱的吸收峰出现,这是仲酰胺的 N—H 的伸缩振动峰,说明有少量(约 1%~5%^[5])的酰亚胺环未关完全.经 250℃ 烘干 4h 后, 3440 cm^{-1} 处的吸收峰消失,证明酰亚胺关环完全.

Table 1 Inherent viscosities of the copolymers

Sample No.	1	2	3	4	5
DAPS:ODA (molar ratio)	10:0	3:1	5:5	1:3	0:10
$\eta_{\text{inh}}(\text{dL/g})$	0.28	0.64	0.76	1.08	1.27

Inherent viscosity was measured at a concentration of 0.5g/dL in *m*-cresol at 25℃

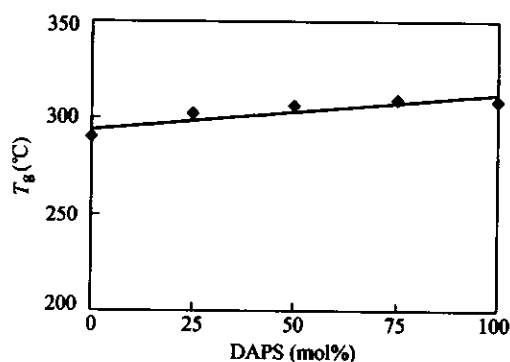
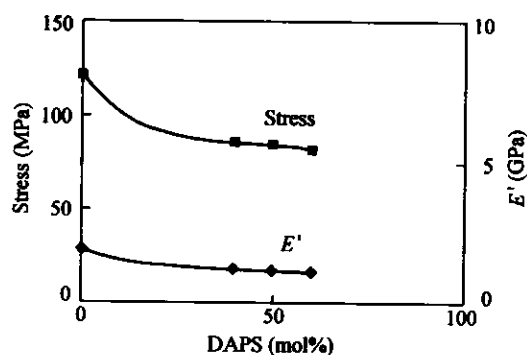
4 共聚物的耐热性能

DSC 的测试结果表明(图 1),随着砜的含量增加,共聚物的玻璃化转变温度(T_g)略有增大,而当分子链中不含砜基时(即均聚物 5), T_g 值降低了 20℃ 左右.这是因为砜含量的增加使分子链的极性增大,焓值增大,使 T_g 升高.但 T_g 的增大与分子链中含砜基量的关系并不很显著(从 302℃ 到 309℃);共聚物在氧气中 5% 热失重(T_{d5})的起始温度均在 470℃ 以上,但是均稍低于均聚物 5(487℃)的 T_{d5} 值.所以,共聚物具有较优异的耐热性能.

Table 2 Solubility of the copolymers

No	CHCl ₃	TCE	DMF	DMSO	DMAc	NMP	<i>m</i> -cresol	THF	Pyridine
1	+	+	+	+	+	+	+	-	+
2	±	+	±	±	+	+	+	-	+
3	±	+	±	±	+	+	+	-	+
4	±	+	±	±	+	+	+	-	+
5	±	+	±	-	+	+	+	-	+

+ Soluble; ± Partially soluble; - Insoluble; Testing condition: at room temperature

Fig. 1 Relationships between T_g and mole percent of DAPSFig. 2 Relationships between E' , stress and mole percent of DAPS

5 共聚物的力学性能

从图 2 看出,随着分子链中砷基含量的增多,聚合物的力学性能有所下降。这是因为在刚性分子链上极性基团过大,会阻碍链段的运动,受力时表现为脆性断裂,反而会减弱其强度。

6 共聚物的溶解性能

表 2 给出共聚物在通用有机溶剂中的溶解情况。实验结果表明,所合成的共聚物与均聚物 5 的溶解性能类似,都易溶于 1,1,2,2-四氯乙烷

(TCE)、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMAc)、间甲酚和吡啶,但随着分子骨架中含砷基量的增加,共聚物的溶解性略有提高,可部分溶于二甲基亚砷(DMSO),而且,从实验现象看出,共聚物在氯仿和 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)中的溶解度明显大于均聚物 5。这与分子链中引入砷基可改善聚酰亚胺的溶解性能的结论一致^[5]。

REFERENCES

- Kim W G, Hay A S. *Macromolecular*, 1993, 26: 5275~5280
- Ayala D, Lozano A E. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1999, 37: 805~814
- Qi Yu, Wang Zhiyuan. *Macromolecular*, 1996, 29: 792~794
- Kalnins K K, Solovieva G I, Belenkii B G, Kudriavtsev V V, Koton M M. *Dokl Akad Nauk SSSR*, 1972, 204(9): 876~884
- Acle L. U S Patent, 3793281. 1974-02-19

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLYIMIDE RANDOM COPOLYMERS CONTAINING SULFONE AND 4-(4-HYDROXYLBENYL) -2,3-PHTHALAZINYL-1-ONE

WANG Jinyan, JIAN Xigao, XIAO Shude, ZHANG Shouhai

(Department of Polymer Science & Material, Dalian University of Technology, Dalian 116012)

Abstract A novel unsymmetrical dianhydride containing 4-(4-hydroxyphenyl)-2,3-phthalazin-1-one was synthesized in order to improve the solubility of aromatic polyimides according to the principle of designing new monomers. This article reported a series of polyimide random copolymers derived from 4,4'-diamino diphenyl sulfone (DAPS), 4,4'-oxyl dianiline (ODA) and the new dianhydride-2-(3,4-dicarboxyl-phenyl)-4-(3',4'-dicarboxyl-phenyl-oxyl)-phenyl-2,3-phthalazine-1-one dianhydride (DAH4) by "one-step" solution polycondensation in *m*-cresol with catalytic amount of isoquinoline at 200°C. Some properties of the copolymers were investigated by DSC, TG and mechanical analysis. The result shows that the η_{inh} of copolymers is between 0.64 to 0.71 dL/g in *m*-cresol at 25°C, and the T_g of the copolymers are higher than that of pure polyimides containing 4,4'-oxyl dianiline (polymer 5). The relationship between T_g and mole percent of DAPS is not obvious. Degradation temperature for 5% weight loss (T_{d5}) of the copolymers occurs all above 470°C in air. The mechanical properties of the copolymers are lower owing to introducing sulfone groups into polymer's backbone. In sharp contrast, the copolymers have good solubility and can be easily soluble in 1,1,2,2-tetrachloroethane (TCE), *N,N*-dimethylacetamide (DMAc), *N*-methyl-2-pyrrolidinone (NMP), *m*-cresol and pyridine. Furthermore, the copolymers have better solubility in dimethyl sulfoxide (DMSO) and chloroform than the polyimide derived from DAH4 and ODA.

Key words Polyimides, Random copolymer, One-step solution polycondensation, 4-(4-Hydroxyphenyl)-2,3-phthalazin-1-one