

新型含环己烯结构的甲基二氮杂萘联苯型聚醚酮的合成及表征*

王漓江** 蹇锡高 刘彦军 王锦艳

(大连理工大学化学工程学院高分子材料系 大连 116012)

摘 要 合成了一种新型聚合单体 1-甲基-4,5-二(4-氯代苯甲酰基)环己烯,并与 4-(3,5-二甲基-4-羟基苯基)-2,3-二氮杂萘-1-酮单体经亲核取代反应,成功地合成了含环己烯结构的杂环联苯型聚醚酮聚合物.用 FT-IR、 $^1\text{H-NMR}$ 、DSC、X-射线衍射等方法对聚合物进行了表征,并研究了聚合物的溶解性能.结果表明,聚合物是一种具有较高的玻璃化温度的可溶性无规共聚合物.聚合物含有不饱和双键结构,是一种反应性高分子.

关键词 聚芳醚酮, 环己烯结构, 杂环聚合物, 反应性高分子, 合成

聚芳醚酮是一类特种工程塑料,以其优异的耐高温性能,被广泛应用于宇航、电子、核能和精密机械等高技术领域^[1,2].因而目前对聚芳醚酮的新品种的开发,特别是通过引入功能基团以获得具有综合性能的高分子化合物越来越引起人们的重视^[3,4].如何进一步提高聚芳醚酮玻璃化温度和耐高温性能,目前的研究主要是向高分子主链中引入芳环和杂环等刚性结构,但溶解性问题也随之而来,为后加工带来困难.加拿大 McGill 大学 Hay 等用芳香型双卤单体与芳香、杂环型双酚及类双酚单体聚合,得到一系列溶解性较好的聚醚酮高分子化合物^[5].但在聚芳醚酮分子链中,引入不饱和双键,使其在具备聚芳醚酮优异性能的同时又可作为反应性高分子,若通过进一步接枝、交联及其它功能化反应,有望得到耐高温性

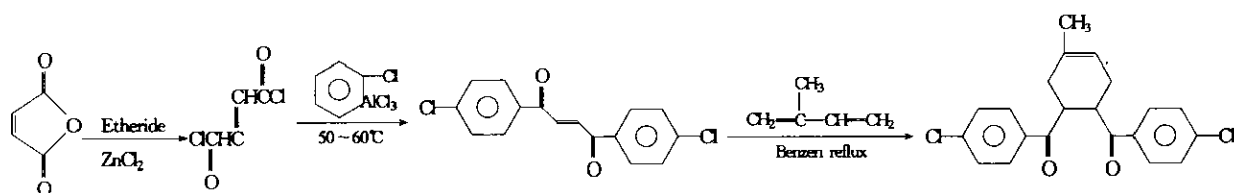
能更加优异的、或具有其他特殊功能的聚芳醚酮新型材料,这类研究报道甚少^[6].

本文合成了一种新型聚合单体 1-甲基-4,5-二(4-氯代苯甲酰基)环己烯,并与 4-(3,5-二甲基-4-羟基苯基)-2,3-二氮杂萘-1-酮进行缩聚反应,合成了一种新型结构的聚芳醚酮聚合物,将功能化反应点环己烯结构引入聚芳醚酮分子中.特别是采用氯代双酚单体代替氟代双酚单体进行聚合,可大大降低材料成本,拓宽材料的应用领域,更有十分重要的经济意义^[7].

1 实验部分

1.1 单体的制备^[5,8]

1-甲基-4,5-二(4-氯代苯甲酰基)环己烯的合成由以下反应式表示:



顺丁二酸酐经酰氯化后得到反丁烯二酰氯与氯苯进行 Friedle-Crafts 反应,得到的 1,2-二(4-氯代苯甲酰基)乙烯,再与异戊二烯进行 Diels-Alder 环加成反应得到 1-甲基-4,5-二(4-氯代苯甲酰基)环己烯晶体.其操作如下所述.

将 0.4mol 氯苯,0.5mol 三氯化铝置于装有温度计、搅拌器和回流冷凝器的三口烧瓶中,于 50~60℃ 快速搅拌,将 0.2mol 已制备的反丁烯二

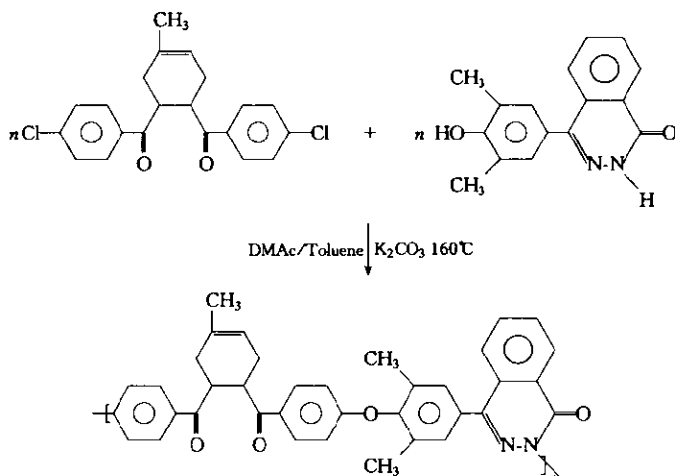
酰氯在 15~25min 快速滴加完,且回流 15min.将反应混合物倒入 1kg 碎冰与 15mL 浓盐酸中搅拌.静置分层,弃去水层,用水蒸汽蒸馏,除去大部分溶剂.过滤,并用乙醚洗涤得到亮黄色 1,2-二(4-氯代苯甲酰基)乙烯固体, m. p. 175~176℃.

再将 0.1mol 上述制备的 1,2-二(4-氯代苯甲酰基)乙烯、0.2mol 异戊二烯和 1000mL 苯加入装有回流冷凝器的单口烧瓶中,加热回流 18h.将

* 1999-08-12 收稿,1999-11-25 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 59473109);

** 现工作单位:丹东纺织高等专科学校,丹东,邮政编码 118003

得到的粗产品经丙酮重结晶得到白色片状晶体 1-甲基-4,5-二(4-氯代苯甲酰基)环己烯, b. p. 126 ~127℃.



1.2 缩聚反应^[9~11]

缩聚反应按下式进行:

2 结果与讨论

2.1 单体的结构表征

图1为1-甲基-4,5-二(4-氯代苯甲酰基)环己烯质谱图.谱图中出现的分子离子峰的相对分子量正好与设计化合物相对分子量相符和,且峰值较大,说明化合物有较好的稳定性.

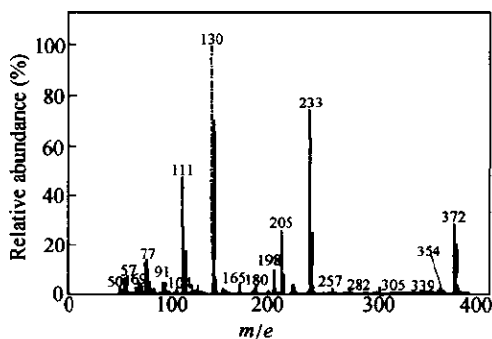


Fig. 1 The MSD spectrum of monomer

图2(a)为1-甲基-4,5-二(4-氯代苯甲酰基)环己烯红外光谱, 1674 cm^{-1} (C=O), 1093.6 cm^{-1} (C—Cl), 1587.2、1570.4、1443.6 cm^{-1} (芳环骨架), 842.05、847.23 cm^{-1} (Ar-1,4).

图3(a)为1-甲基-4,5-二(4-氯代苯甲酰基)环己烯氢核磁共振谱,出现六组质子峰(δ): 1.7 (H_f ,单峰); 5.4、5.5 (H_e ,双峰); 2.1~2.4 ($\text{H}_{d,d'}$,多重峰); 3.9、4.1 ($\text{H}_{c,c'}$,双峰); 7.9、8.0 ($\text{H}_{b,b'}$,双峰); 7.4、7.5 ($\text{H}_{a,a'}$,双峰).峰高比=3:1:4:2:4:4.

红外光谱、氢核磁共振谱数据证明了该化合

于装有搅拌器、水分离器、温度计、回流冷凝管、氮气导入管的三口烧瓶中,依次加入等摩尔量 1-甲基-4,5-二(4-氯代苯甲酰基)环己烯与 4-(3,5-二甲基-4-羟基苯基)-2,3-二氮杂萘-1-酮,在氮气保护下,以 N,N -二甲基乙酰胺为溶剂,甲苯为脱水剂,在 K_2CO_3 催化下进行缩聚反应,得到暗红色粘稠状聚合物.当反应到所需粘度时,停止反应.降温至 100℃,于 4 倍量 5% 冰醋酸热水溶液中沉降,经水洗至中性,过滤,干燥.用少量氯仿溶解,用 4 倍量 95% 乙醇沉降,过滤、干燥得到浅黄色絮状物. $\eta_{\text{inh}} = 0.30$.

1.3 单体与聚合物结构表征

1.3.1 特性粘度 称取 0.125g 样品,配成 25mL 0.5% 氯仿溶液,于 25℃ 乌氏粘度计中用四点法测定.

1.3.2 质谱 在 Finnigan MAT 312/KYKY-DSZ 气相色谱/质谱/计算机联用仪上测定.

1.3.3 红外光谱 在 PERKIN-ELMER1600 型傅立叶变换红外光谱仪上采用 KBr 压片法测定.

1.3.4 氢核磁共振谱 JEOL FX-90Q 型共振仪上, CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标测定.

1.3.5 X-射线衍射分析 在日本 XD-3A 型 X-射线衍射仪上测定. X 光源为 $\text{CuK}\alpha$ 射线,扫描 2θ 角范围 $4^\circ \sim 40^\circ$.

1.3.6 DSC 分析 在美国 Du Pont2000 型 DSC 分析仪上测定.

物的结构.

4-(3,5-二甲基-4-羟基苯基)-2,3-二氮杂萘-1-酮,由本实验室合成^[6].红外光谱、氢核磁共振谱数据证明了该化合物的结构.

2.2 聚合物的结构分析

2.2.1 红外光谱分析 图 2(b)为聚合物的红外光谱.红外光谱测定表明羰基特征吸收峰 1671.3cm^{-1} 、苯环骨架振动吸收峰 1596.5cm^{-1} 、 1580.4cm^{-1} 、 1503.0cm^{-1} ,苯环对位取代 C—H 振动吸收峰 842.0cm^{-1} 均存在,同单体 1-甲基-4,5-二(4-氯代苯甲酰基)环己烯的红外光谱比较,原单体的 1093.6cm^{-1} 处 C—Cl 强振动吸收峰现已变得很微弱,而在 1166.4cm^{-1} 处出现 —O—Ar 强振动吸收峰,表明发生了亲核取代反应,生成了醚键结构.

2.2.2 聚合物氢核磁共振分析 图 3(b)为聚合物的氢核磁共振谱.与单体 1-甲基-4,5-二(4-氯代苯甲酰基)环己烯的氢核磁共振谱比较,图谱中 $\delta = 1.7$ (H_f ,单峰); $\delta = 4.1$ ($\text{H}_{c,c'}$,双峰); $\delta = 5.5$ (H_c ,单峰);有着与单体较为一致的峰值,证明了

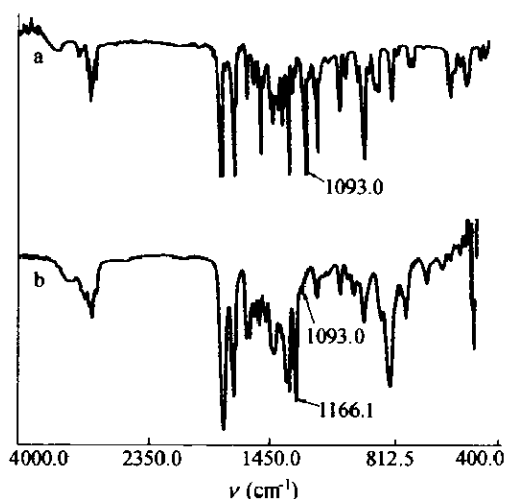


Fig. 2 The FT-IR spectrum of monomer (a) and polymer (b)

聚合物结构中含有环己烯结构.而且在 $\delta = 2.2$ 处和 $\delta = 8.5$ 处明显出现了 H_b 单峰和 H_g 单峰,表明单体 1-甲基-4,5-二(4-氯代苯甲酰基)环己烯与 4-(3,5-二甲基-4-羟基苯基)-2,3-二氮杂萘-1-酮进行了缩合反应,生成了含有环己烯结构的甲基二氮杂萘联苯型聚醚酮聚合物.

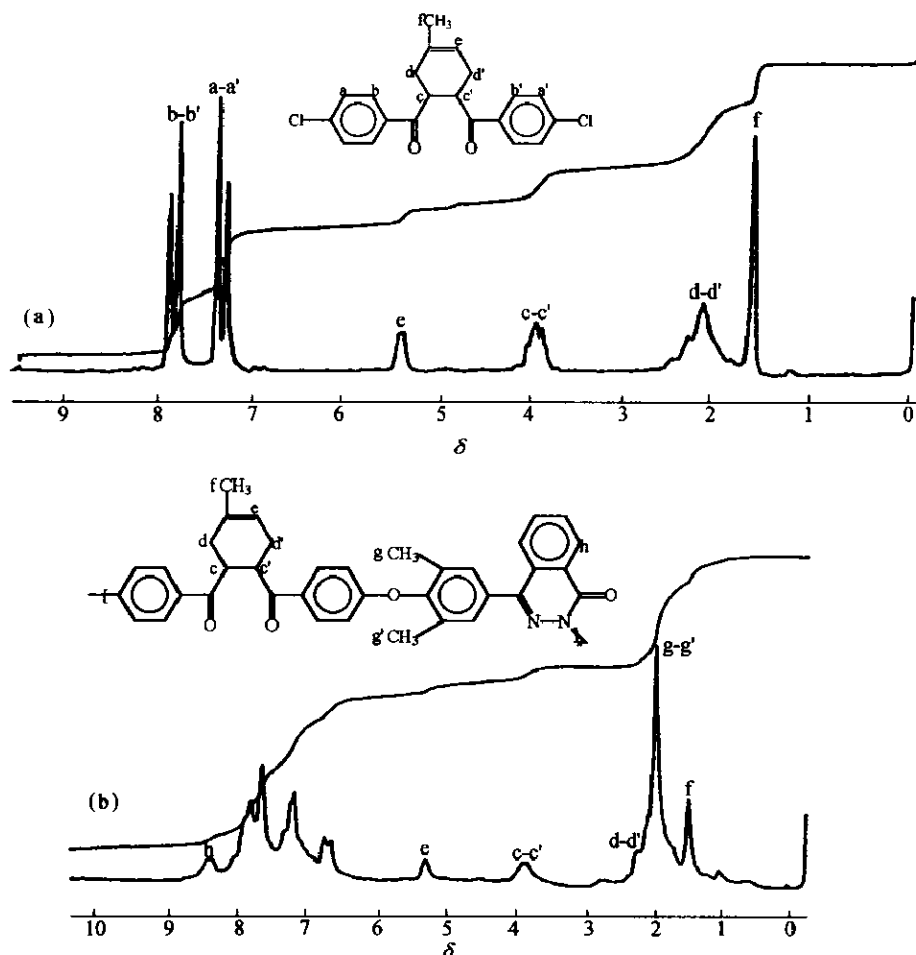


Fig. 3 The ^1H -NMR spectrum of monomer (a) and polymer (b)

2.3 聚合物的热分析

图 4 为聚合物的 DSC 曲线. 从 120℃ ~ 260℃, 曲线上不存在结晶熔化峰, 仅在 216.1℃ 出现玻璃化转变, 表明该聚合物为无定型共缩聚物. 即聚合物有较高的玻璃化温度, $T_g = 216.1^{\circ}\text{C}$.

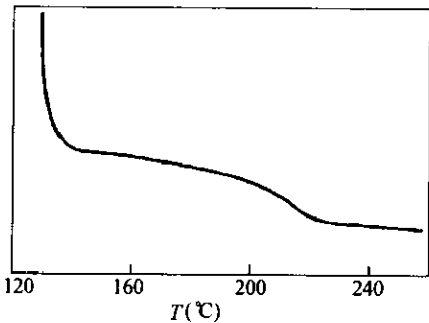


Fig. 4 DSC curve of the polymer

2.4 聚合物的广角 X-射线分析

图 5 为聚合物的广角 X-射线衍射图. 由于杂

环联苯结构的不对称性造成聚合物对称性降低, 分子链序列结构复杂, 材料无明显熔点, 所以聚合物的广角 X-射线衍射分析表明, 无明显结晶衍射峰, 与 DSC 的结果相符, 进一步证明该共缩聚物为无定型聚合物.

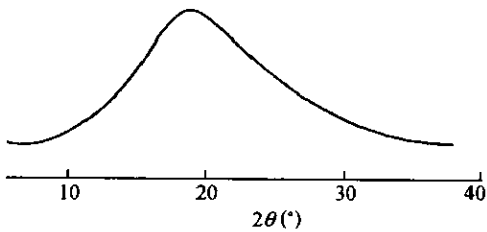


Fig. 5 The X-ray diffraction spectrum of polymer

2.5 聚合物的溶解性能

室温下, 考察了聚合物在非质子溶剂中的溶解性能, 其实验结果列入表 1 中. 由表可见, 聚合物表现出较好的溶解性.

上述研究表明聚合物的结构与设计结构一

Table 1 Solubility of polymer

Solvent	DMAc	CHCl ₃	DMF	DMSO	NB	NMP	O-DCB	THF	Dioxane	Pyridine
Solubility	+	+	+	+	+	+	±	+	+	+

Key: + fully soluble; ± partially soluble

致. 聚合物是一种具有较高玻璃化温度的可溶性无定型聚合物. 分子结构中二氮杂萘部分, 使分子链具有较大的刚性和极性, 赋予材料较高的玻璃化温度, 使其具有耐高温的性质. 烯环上的双键可作为接枝点或交联点, 使高分子可作为交联聚合物、接枝聚合物及其它特种高分子材料的中间体,

对于进一步功能化反应, 开发出性能更加优异的新型材料, 具有独特作用.

聚合物良好的溶解性不仅对下一步的功能化反应提供了良好的条件, 而且该聚合物还可望成为耐高温性能分离膜、电绝缘材料、结构材料、特种涂料及浸渍漆理想材料.

REFERENCES

1 Hergenrother P M, Jenson B J. Polym Prepr, 1985, 26: 174 ~ 175
2 Percec V, Clough R S, Rinaldi P L, Litman V E. Macromolecules, 1994, 27: 1535 ~ 1547
3 Leung L, Bailly C. Polymer Commun, 1987, 28: 20 ~ 22
4 Guiver M D. Macromolecules, 1992, 25: 518 ~ 519
5 Singh R, Hay A S. Macromolecules, 1997, 30: 2254 ~ 2261
6 Berard N, Hay A S. Polym Prepr, 1993, 34(1): 148 ~ 149
7 Mani R S, Zimmerman B, Bhatnagar A, Mohanty D K. Polymer, 1993, 34(1): 171 ~ 181
8 Shephard. U S Patent, 4130409. 1977-12-22
9 Singh R, Hay A S. Macromolecules, 1997, 24: 2637 ~ 2639
10 Meng Yuezhong (孟跃中), Jian Xigao (姜锡高), Zheng Haibin (郑海滨), Song Hong (宋宏), ZHANG Hongjin(张鸿金), Hay A S. Polymeric Material Science and Engineering(高分子材料科学与工程), 1994, 10(2): 22 ~ 25
11 Yashida S, Hay A S. Macromolecules, 1995, 28: 2579 ~ 2581

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLY(ARYL ETHER KETONE)
FROM 1-METHYL-4,5-BIS (CHLOROBENZOYL) CYCLOHEXENE AND
4-(3,5-DIMETHYL-4-HYDROXYPHENYL)-2,3-PHTHAZIN-1-ONE**

WANG Lijiang, JIAN Xigao, LIU Yanjun, WANG Jinyan

(*Department of Polymer Science, Engineering University of Technology, Dalian 116012*)

Abstract A novel bischloride monomer containing cyclohexene moieties [1-methyl-4,5-bis(chlorobenzoyl) cyclohexene] was successfully prepared. The compound is white plane crystally, b. p. 126 ~ 127°C, it was studied by FT-IR, ¹H-NMR and MSD. Consequently a novel poly(aryl ether ketone) containing the of cyclohexene and phthalazinone moieties polymer was prepared by the nucleophilic displacement reaction of 1-methyl-4,5-bis(4-chlorobenzoyl) cyclohexene and 4-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-2,3-phthalazin-1-one. The polymer was studied by FT-IR, ¹H-NMR, DSC, X-ray diffraction. It has been proved that it was a amorphous plastics with high glass temperature ($T_g = 216.1^\circ\text{C}$). It was soluble in some solvents at room temperature. It was also intermediate product of cross-linked copolymer and grafted copolymer.

Key words Poly(aryl ether ketone), Cyclohexene, Heterocyclic polymer, Synthesis