

新型含环己烯结构的氮杂环聚醚聚合物的合成*

王 滴 江

(丹东纺织高等专科学校 丹东 118003)

蹇锡高** 刘彦军

(大连理工大学化工学院高分子材料系 大连 116012)

摘 要 用新型聚合单体 1-甲基-4,5-二(4-氯代苯甲酰基)环己烯与 4-(4-羟基苯基)-2,3-二氮杂萘-1-酮、4,4'-二氯二苯醚单体经亲核共缩聚反应,成功地合成了含环己烯结构的杂环联苯型聚醚系列聚合物.用 FT-IR、¹H-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,这系列聚合物是具有较高的玻璃化温度的可溶性无规共聚物.聚合物含有不饱和双键结构,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.而且通过二元或三元聚合,来改变交联点和接枝点的密度,为进一步得到结构更加多样化与性能各异的聚芳醚的交联聚合物、接枝聚合物及其它特种高分子材料,提供一个良好的基础.

关键词 聚芳醚, 环己烯结构, 杂环聚合物, 反应性高分子, 合成, 二元聚合, 三元聚合

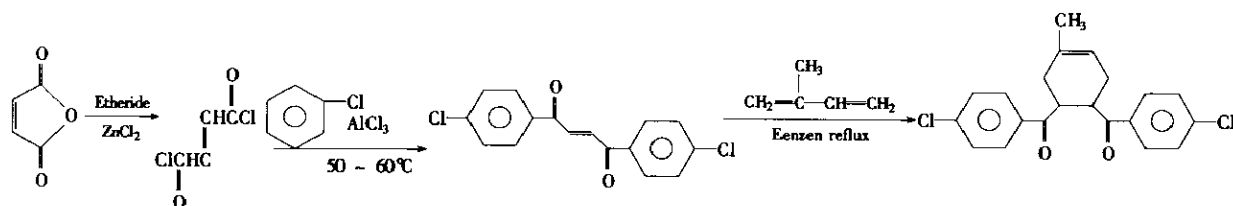
聚芳醚是一种耐高温特种工程塑料,以其优异的综合性能,应用于航天、航空、电子、电器、核能、军工中^[1,2].近些年来,世界各国都在大力开发性能更加优异的耐热高分子材料,如美国、德国、英国先后开发出的聚醚酮(PEK)、聚醚酮酮(PEKK)、聚醚酮醚酮酮(PEKEKK)、聚醚醚酮酮(PEEKK).但因溶解性差,聚合后处理困难,成本高,使其应用领域受到一定限制^[3].1992年,蹇锡高与 Hay 等合作,开发成功二氮杂萘联苯型类双酚单体,进而开发成功具有优良耐热性能的可溶性聚芳醚砜(PPES)、聚芳醚酮(PPEK)^[4,5].但在聚醚中引入不饱和双键,进而进行功能化反应,制备新型耐热材料以及其他特种高分子材料的研究却甚少.本文用开发的新型单体 1-甲基-4,5-二

(4-氯代苯甲酰基)环己烯^[4],与联苯型氮杂环类双酚单体进行缩聚反应,将不饱和双键和杂环结构引入聚芳醚高分子链中,得到一系列含有环己烯结构的杂环聚芳醚聚合物.高分子链中的双键,可作为功能反应点,使这些聚芳醚分子有望成为交联聚合物、接枝聚合物以及其它特种高分子材料的中间体.

1 实验部分

1.1 单体的制备

1-甲基-4,5-二(4-氯代苯甲酰基)环己烯由本实验室合成,制备方法见文献[6].合成反应式如下:



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)

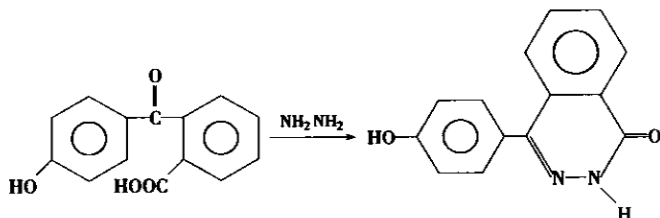
环己烯.其操作如下:将 45 g(0.4 mol)氯苯,66.5 g(0.5 mol)三氯化铝于装有温度计、搅拌器和回流冷凝器的三口烧瓶中,于 50~60℃快速搅拌,将 30.6 g(0.2 mol)已制备的反丁烯二酰氯在 15~

25 min快速滴加完,且回流 15 min.将反应混合物倒入 1 kg 碎冰与 15 mL 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的 1,2-二(4-氯代苯甲酰基)乙烯固体, m. p. 175 ~ 176 °C.

再将 30.5 g (0.1 mol) 上述制备的 1,2-二(4-氯代苯甲酰基)乙烯, 13.6 g (0.2 mol) 异戊二烯,

1000 mL 苯加入装有回流冷凝器的单口烧瓶中,加热回流 18 h.将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 °C.

4-(4-羟基苯基)-2,3-二氮杂萘-1-酮由本实验室合成,制备方法见文献[7].合成反应式如下:



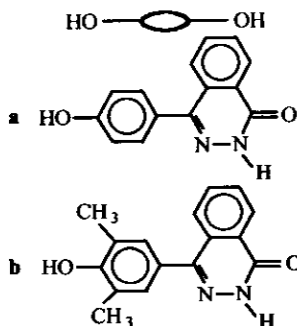
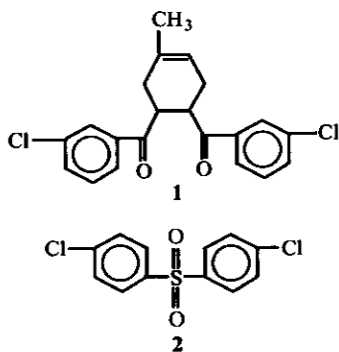
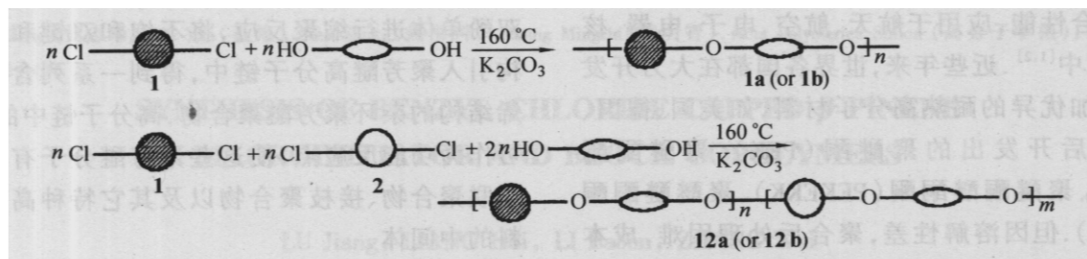
4-(3,5-二甲基-4-羟基苯基)-2,3-二氮杂萘-1-酮由本实验室合成,制备方法见文献[8].

红外光谱、核磁共振谱证明了上述三种化合物的结构.

4,4'-二氯二苯砒为市售商品,经重新蒸馏.

1.2 缩聚反应^[9]

缩聚反应见反应式 1.



Scheme 1

以聚合物 12a 为例,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 4.7648 g (0.02 mol) 4-(4-羟基苯基)-2,3-二氮杂萘-1-酮、3.7326 g (0.01 mol) 1-甲基-4,5-二(4-氯代苯甲酰基)环己烯、2.8714 g (0.01 mol) 4,4'-二氯二苯砒及 3 g 无水 K_2CO_3 .在氮气保护下,以 *N,N*-二甲基乙酰胺为溶剂,甲苯为脱水剂,加热回流,脱水完全后,升温至 160 °C

进行缩聚反应,8 ~ 10 h 后,反应体系为暗红色粘稠状聚合物.停止反应,降温至 100 °C,于 4 倍体积的 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,再用 4 倍体积的 95% 乙醇沉降,过滤、干燥得到浅黄色絮状物.

1.3 测试

特性粘度,于乌氏粘度计中 25 °C 下,0.5% 氯仿溶液中四点法测定;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;氢核磁共振谱于 JEOL FX-90Q 型共振仪上, CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标测定;DSC 分析,在美国 Du Pont2000 型 DSC 分析仪上测定;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 $4^\circ \sim 40^\circ$.

2 结果与讨论

2.1 聚合物的结构分析

2.1.1 红外光谱分析 图 1 为单体和 4 种聚合物的红外光谱图.红外光谱测定表明,4 种聚合物

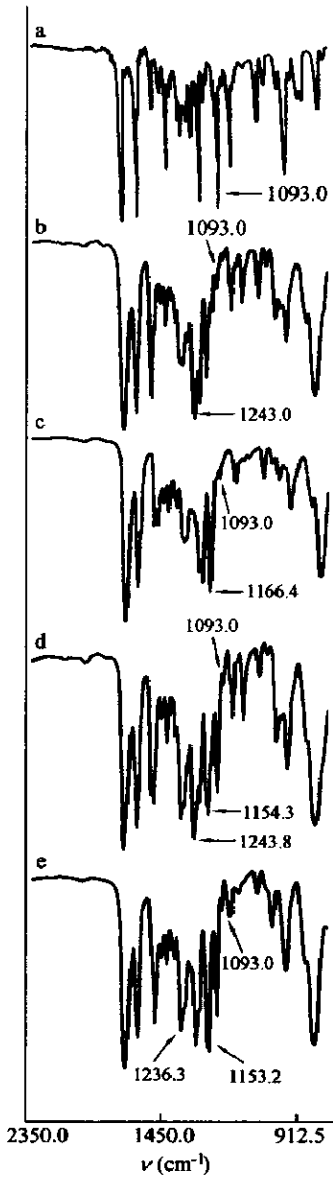


Fig.1 FT-IR spectra of (a) monomer, (b) 1a, (c) 1b, (d) 12a and (e) 12b

1a、1b、12a、12b 均存在着羰基特征吸收峰 1671.6 cm^{-1} 、 1671.3 cm^{-1} 、 1670.4 cm^{-1} 、 1671.3 cm^{-1} 和苯环骨架振动吸收峰 1593.7 cm^{-1} 、 1501.1 cm^{-1} 、 1484.5 cm^{-1} 、 1591.8 cm^{-1} 、 1501.4 cm^{-1} 、 1488.6 cm^{-1} 、 1591.8 cm^{-1} 、 1501.4 cm^{-1} 、 1488.6 cm^{-1} 、 1590.9 cm^{-1} 、 1487.6 cm^{-1} 、 1479.9 cm^{-1} .与单体 1-甲基-4,5-二(4-氯代苯甲酰基)环己烯的红外光谱比较,在 1093.6 cm^{-1} 处出现的 C—Cl 强振动吸收峰,经缩聚反应,在 4 种聚合物的图谱中已变得很微弱.而分别在 1243.0 cm^{-1} 、 1166.4 cm^{-1} 、 1243.8 cm^{-1} 、 1236.3 cm^{-1} 处出现 —O—Ar 强振动吸收峰,表明它们都发生了亲核取代反应,生成了醚键结构.与二元聚合物聚醚酮比较,两种三元聚合物聚醚砜酮分别在 1154.3 cm^{-1} 和 1153.2 cm^{-1} 处明显出现了砜基振动吸收峰,证明了二元与三元聚合物聚合成功.

2.1.2 聚合物氢核磁共振分析 图 2 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,4 种聚合物图谱中在 $\delta = 1.71(\text{H}_f, \text{单峰})$ 、 $4.05(\text{H}_{c-c}, \text{双峰})$ 、 $5.49(\text{H}_e, \text{单峰})$ 处有着与单体较为一致的峰值,证明了这 4 种聚合物结构中均含有环己烯结构.而且聚合物 1a 和 1b 在 $\delta = 8.53$ 处、聚合物 12a 和 12b 在 $\delta = 8.58$ 处明显出现了 H_g 单峰,聚合物 1a 和 12a 均在 $\delta = 2.2$ 和 2.25 处也出现了 H_h 单峰,表明单体 1-甲基-4,5-二(4-氯代苯甲酰基)环己烯与 4-(4-羟基苯基)-2,3-二氮杂萘-1-酮、4-(3,5-二甲基-4-羟基苯基)-2,3-二氮杂萘-1-酮及 4,4'-二氯二苯砜进行了缩合反应,生成了 4 种含有环己烯结构的二氮杂萘联苯型聚醚聚合物.

2.2 聚合物的粘度

4 种聚合物的粘度见表 1.

Table 1 Properties of polymers				
Polymer	1a	1b	12a	12b
$\eta_{\text{inh}}(\text{dL/g})$	0.30	0.30	0.44	0.41
T_g	174.8	216.1	200.0	182.8

由表 1 可知,在同样的聚合条件下聚醚砜酮的粘度有所增加.考虑到单体 4,4'-二氯二苯砜的结构,因砜基的存在,使苯环两端上的活泼氢的活性增加,有利于链增长反应,使共聚物的分子量增大,因而使共聚物的粘度增加.

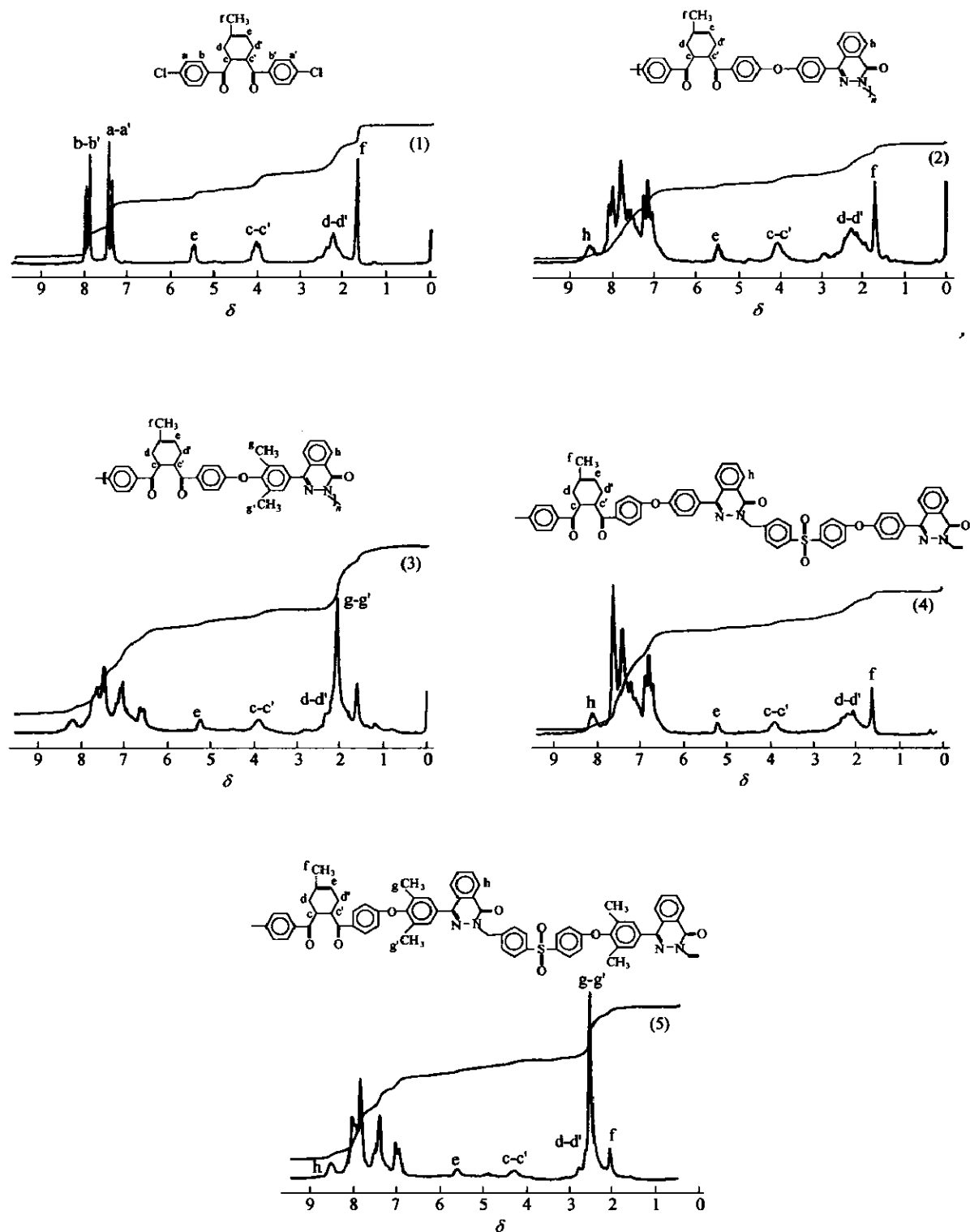


Fig. 2 ^1H -NMR spectra of (1) monomer, (2) 1a, (3) 1b, (4) 12a and (5) 12b

2.3 聚合物的热分析

4种聚合物的DSC曲线图可知,从120~260℃,曲线上不存在结晶熔化峰,而明显出现了玻璃化转变,表明这4种聚合物均为无定型聚合物.它们的玻璃化温度见表1.图3为聚合物1a的DSC曲线.

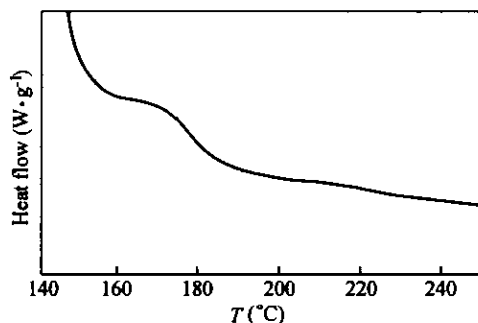


Fig.3 DSC curve of the polymer 1a

2.4 聚合物的广角X-射线分析

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4种聚合物的广角X-射线衍射谱图中均为漫散射峰,而无晶体衍射峰出现,与DSC的结果相符,进一步证明这4种聚合物均为无定型聚合物.图4为聚合物1a的X-射线衍射图.

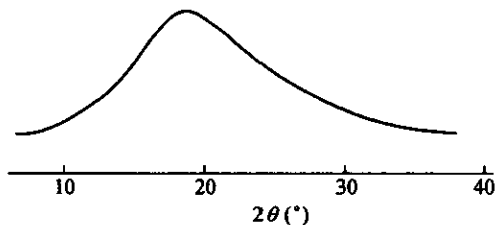


Fig.4 X-ray diffraction spectrum of polymer 1a

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2中.

Table 2 Solubility of polymers

Solvent	DMF	DMSO	C ₂ H ₂ Cl ₄	NB	Dioxane	NMP	THF	O-DCB	Pyridine	DMAc	CHCl ₃
1a	+	+	+	+	+	+	+	±	+	+	+
1b	+	+	+	+	+	+	+	±	+	+	+
12a	+	+	+	+	+	+	+	±	+	+	+
12b	+	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+

由表可见,聚醚酮与聚醚砜酮都有着较好的溶解性.聚合物良好的溶解性不仅为进一步的功能化反应提供了良好的条件,同时也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.

2.6 新聚合物的结构特点

成功地合成了4种含有功能双键和氮杂环聚醚聚合物,其结果见反应式1.

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,对于进一步改善聚合物的性能,拓宽材料的应用领域,以及设计新功能高分子材料,具有独特作用.而且也表明作为高分子材料中间体的反应性高分子,可通过二元或三元聚合,来改变交联点和接枝点的密度,为进一步得到结构更加多样化与性能各异的聚芳醚的交联聚合物、接枝聚合物及其它特种高分子材料,提供一个良好的基础.特别是采用氯代双酮单体代替氟代双酮单体进行聚合,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.

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 Wang Zhengyuan (王正远). *Engineering Practicality Handbook (工程塑料实用手册)*. Beijing (北京): China Material Press (中国物资出版社), 1994. 26 ~ 28
- 4 Meng Yuezhong (孟跃中), Jian Xigao (蹇锡高), Zheng Haibin (郑海滨), Song Hong (宋宏), Hay A S. *Polymeric Material Science and Engineering (高分子科学与材料)*, 1994, 10(2): 22 ~ 25
- 5 Jian Xigao (蹇锡高). CN Patent, 93109180.2. 1996-07-05
- 6 Wang Lijiang (王漓江), Jian Xigao (蹇锡高), Liu Yanjun (刘彦军). *Dyestuff Industry (染料工业)*, 2000, 37(1): 25 ~ 28
- 7 Berard N, Hay A S. *Polym Prepr*, 1993, 34(1): 148 ~ 149
- 8 Meng Yuezhong (孟跃中), Studies on Preparation and Structure and Properties of ketone Containing the phthalazone Moiety Used for High Performance Thermoplastics (含二氮杂萘酮结构耐高温高性能工程塑料的合成和性能研究). Dalian University of Technology Doctor Peter (大连理工大学博士论文). 1995. 15 ~ 17
- 9 Yashida S, Hay A S. *Macromolecules*, 1995, 28: 2579

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLY(ARYL ETHER)S CONTAINING CYCLOHEXENE AND PHTHALAZINONE MOIETIES

WANG Lijiang

(Dandong Textile College, Dandong 118003)

JIAN Xigao, LIU Yanjun

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

Abstract A novel monomer the 1-methyl-4,5-bis(4-chlorobenzoyl) cyclohexene containing cyclohexene were prepared, so a group of novel poly(aryl ether)s containing the cyclohexene and phthalazinone moieties was prepared by the nucleophilic displacement reaction of 1-methyl-4,5-bis(4-chlorobenzoyl) cyclohexene and 4,4'-dichlorodiphenyl sulfone 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 an amorphous plastics with high glass temperature, soluble in some solvents at room temperature and the polymer was also an intermediate product of cross-linked copolymer and grafted copolymer. It can supply with a good basis for getting poly(aryl ether)s crosslinked, grafted and other special polymers with various structures and function by changing crosslinked density and grafted density through binary copolymerization or trimerization.

Key words Poly(aryl ether), Cyclohexene, Heterocyclic copolymer, Binary copolymerization, Trimerization