

不同合成方法对杂萘联苯结构共聚芳醚腈结构和性能的影响^{*}

刘 锐² 郭 皓² 王锦艳^{2**} 蹇锡高^{1**}

(¹辽宁省高性能树脂工程技术研究中心 大连 116012) (²大连理工大学化工学院高分子材料系 大连 116024)

摘 要 以联苯二酚(BP)和2,6-二氟苯甲腈(DFBN)为原料通过假高稀释的方式合成了2,2'-[[1,1'-联苯]-4,4'-二氧基]二[6-氟-苯腈]单体,进而与4-(4-羟基-苯基)-2H-二氮杂萘-1-酮(DHPZ)进行亲核取代逐步聚合反应,制得类似交替结构的共聚芳醚腈 α -PPBEN.以BP、DHPZ和DFBN通过一步加料的方式,聚合得到无规共聚芳醚腈 r -PPBEN.GPC结果表明,两种聚合方法均得到高分子量聚合物.利用红外、核磁、质谱、元素分析等手段对其结构进行了表征,结果与设计一致.DSC、TGA、DMA等测试表明, α -PPBEN比 r -PPBEN具有更好的热稳定性,更高的玻璃化转变温度和更高的储能模量.偏光显微镜、XRD等测试表明, r -PPBEN有部分结晶, α -PPBEN则完全为无定型结构.扭曲非共平面的二氮杂萘酮结构的引入改善了聚合物的溶解性能,两种聚合物均能在常温下溶解于多种极性非质子溶剂.

关键词 共聚芳醚腈, 交替共聚物, 无规共聚物, 结构, 性能

聚芳醚腈(PEN)是含氰基侧基的聚芳醚类高性能工程塑料,其全芳环的大分子骨架以及强极性的氰基侧基,使其具有优异的耐热性、阻燃性、电绝缘性能,而且氰基易于反应可实现材料的多功能化,使其在航空航天、电子电气等高科技领域发挥重要作用.其代表性品种是日本出光兴产公司(Idemitsu Kosan Co. Ltd)开发并于1986年进入产业化的产品,牌号为PEN-ID300(简称PENTM),是由间苯二酚与2,6-二氟苯腈通过亲核取代逐步聚合而制得^[1~3].由于强极性的氰基侧基的存在,分子链间的偶极-偶极作用力增大,且结构规整,使其具有较高的结晶度,因此,常温下只溶解于浓硫酸^[4,5],限制了其在耐高温涂料、绝缘漆、复合材料等领域的应用.近20多年来,许多学者通过共聚的方法开发出新的聚芳醚腈品种,期望在保持高耐热性的同时改善聚芳醚腈的溶解性能,包括引入第三单体破坏链段规整度^[6,7]、引入较大侧基^[8,9]以及引入扭曲非共平面结构^[10,11]等方法.比如,Wang等报道了杂萘联苯结构聚芳醚腈酮(PPENK),是一类无定型聚合物,由于扭曲、非共平面的二氮杂萘酮结构的引入,改善了聚合物的溶解性能,且具有优异的耐热性能^[11].

聚芳醚腈共聚物的研究报道,大多数是对无

规共聚物的研究,鲜有类似交替共聚物的报道.众所周知,除了化学组成以外,聚合物链段的连接方式对材料最终的性能也有较大影响.本文采用具有扭曲非共平面结构的4-(4-羟基苯基)-2,3-二氮杂萘-1-酮(DHPZ)^[12,13]与棒状结构的联苯二酚(BP)为共聚单体,采用2种不同聚合方法与2,6-二氟苯甲腈(DFBN)进行亲核取代逐步聚合反应,分别合成了具有无规结构和交替结构的2种共聚芳醚腈,通过红外、核磁、GPC等手段对2种聚合物的结构进行了表征,讨论了在化学组成相同的情况下不同链段链接方式对聚合物结晶性、热性能以及溶解性的影响.

1 实验部分

1.1 实验原料

N,N -二甲基甲酰胺(DMF),分析纯,天津富宇精细化工股份有限公司生产,2,6-二氟苯甲腈(DFBN),纯度99.6%,山东日照力德士化工股份有限公司.4-(4-羟基苯基)-2,3-二氮杂萘-1-酮(DHPZ)用 N,N -二甲基乙酰胺(DMAc)重结晶,过滤干燥后在乙醇中回流,冷却后过滤得到白色粉末状固体,于100℃真空烘箱中烘干24 h后备用;工业环丁砜,先加入活性炭于150℃搅拌,趁

* 2013-09-27 收稿,2013-12-01 修稿;国家自然科学基金(基金号21074017)资助项目.

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

doi:10.3724/SP.J.1105.2014.13329

热过滤除去活性炭,再加入 NaOH 回流,然后减压蒸馏. 联苯二酚 (BP), 分析纯, Aldrich. 无水碳酸钾研磨后真空烘箱烘干 12 h 后使用.

1.2 双卤单体 2,2'-[[1,1'-联苯]-4,4'-二氧基] 二[6-氟-苯腈] (简称 N-dimer) 的合成

采用假高稀释的方法^[14], 在配有机械搅拌, 回流分水, 冷凝管及氮气出入口的 500 mL 三口烧瓶中, 加入 DFBN (34.75 g, 250 mmol), K₂CO₃ (10.3654 g, 750 mmol), DMF (100 mL), 甲苯 (70 mL), 开启搅拌, 通氮气与冷却水, 加热升温. 将 BP (4.6552 g, 25 mmol) 用 50 mL DMF 溶解后转移至 100 mL 恒压滴液漏斗. 待烧瓶内物料开始回

流后滴加 BP 的 DMF 溶液, 控制滴加速度不超过 1 滴/秒, 强烈搅拌. 滴加完毕后继续回流 1 h, 开始升温, 放出分水, 器中的甲苯, 开大氮气流量. 控制油浴温度不超过 145 ℃, 继续反应 4 h 左右, 降温. 减压过滤, 将滤液沉于乙醇中, 静置析出固体, 过滤干燥, 用乙醇索提 24 h 得到白色泡沫状固体. 产率 96%, 液相色谱纯度 99% 以上. MALDI-TOF/MS: $m/z = 424.0967$ (M^+), C₂₆H₁₄N₂O₂F₂ (理论值: 424.3984); 元素分析, 理论值: C 73.58%, H 3.33%, N 6.60%. 测试值: C 73.63%, H 3.32%, N 6.47%. 反应方程式如图 1 所示.

1.3 类似交替共聚物 α -PPBEN 的合成

在配有机械搅拌, 回流分水, 冷凝管及氮气出入口的 100 mL 三口烧瓶中, 加入 DHPZ (1.9059 g, 8 mmol), N-dimer (3.392 g, 8 mmol), K₂CO₃ (1.4373 g), 环丁酮 12.5 mL, 甲苯 25 mL. 通 N₂ 和冷凝水, 开启搅拌, 升温至回流, 回流 2.5 h, 放出分水, 器中的甲苯并升温, 升温至 205 ℃ 反应 6 h 左右, 最后沉降于热水中, 得灰白色纤维状产物. 将聚合物用水煮 5~6 遍, 红外灯下烘 12 h, 再于 100 ℃ 中的真空烘箱中烘 24 h. 用氯仿将所得聚合物溶解, 配成 10% 的溶液, 过滤后将滤液沉淀于 5~10 倍于氯仿体积的乙醇中, 得白色絮状物, 过滤, 烘干. 将烘干的聚合物用丙酮索提 48 h, 烘干备用. 反应方程式如图 2 所示.

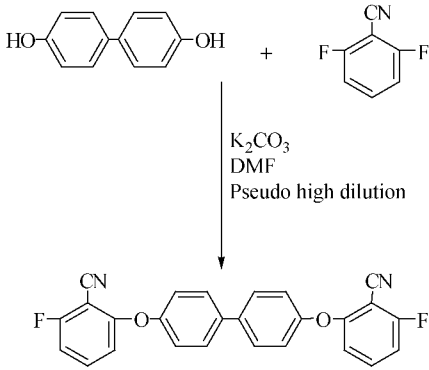


Fig. 1 The synthetic route of 2,2'-[[1,1'-biphenyl]-4,4'-diylbis(oxy)] bis[6-fluoro-benzonitrile] monomer

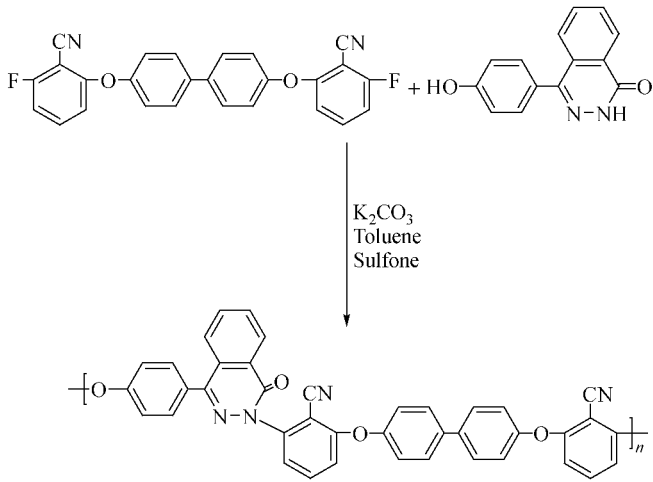


Fig. 2 The synthetic route of α -PPBEN liked alternate copolymer

1.4 一步加料法合成无规共聚物 r -PPBEN

在配有机械搅拌, 回流分水, 冷凝管及氮气出入口的 100 mL 三口烧瓶中, 加入 DHPZ (1.9059 g, 8 mmol), BP (1.488 g, 8 mmol),

K₂CO₃ (1.4373 g), DFBN (2.224 g, 16 mmol), 环丁酮 12.5 mL, 甲苯 25 mL. 通 N₂ 和冷凝水, 开启搅拌, 升温至回流, 回流 2.5 h, 放出分水, 器中的甲苯并升温, 升温至 190 ℃ 反应 5 h 左右, 最后沉降

于热水中,得灰白色长条状产物.将聚合物用水煮 7~8 遍,红外灯下烘 12 h,再于 100 ℃ 的真空烘箱中烘干 24 h.用氯仿将所得聚合物溶解,配成 10% 的溶液,过滤后将滤液沉淀于 5~10 倍于氯

仿体积的乙醇中,得白色絮状物,过滤,烘干.将烘干的聚合物用丙酮索提 48 h,烘干备用.反应方程式如图 3 所示.

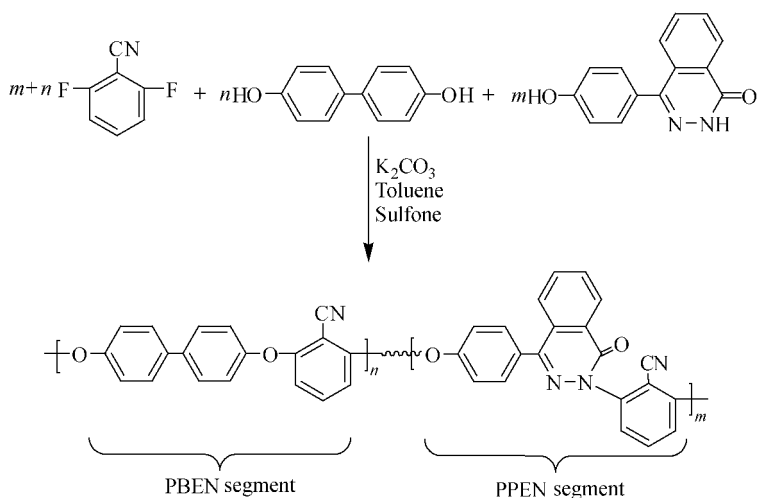


Fig. 3 The synthetic route of *r*-PPBEN liked random copolymer

1.5 聚合物薄膜的制备

将 2 种聚合物分别溶解于 *N*-甲基吡咯烷酮 (NMP) 中,配制成浓度为 10% 左右的聚合物溶液,过滤以除去微量不溶物,将过滤之后的溶液浇铸于表面平整的干净玻璃板上.将玻璃板加热至 60 ℃,使溶剂缓慢挥发,保持 60 ℃ 加热 10 h 后,将膜从玻璃板上取下,放入真空烘箱,真空 160 ℃ 加热 8 h,以完全除去残留溶剂.之后自然冷却至室温,得到聚合物薄膜.

1.6 测试仪器

特性黏数 $[\eta]$ (intrinsic viscosity) 在 25 ℃ 下采用乌式黏度计用四点法测定,溶液浓度为 0.5 g/dL. 其中测定结果 *a*-PPBEN 为 0.96 dL/g, *r*-PPBEN 为 0.94 dL/g.

凝胶渗透色谱 (GPC),在 Agilent PL-GPC50 上进行测试,柱温 40 ℃,氯仿为流动相.

核磁共振 (NMR),在 Bruker spectrometer 400 仪器上进行测试,采用 CDCl_3 为溶剂.

红外光谱 (IR),在 Thermo Nicolet Nexus 470 Fourier transform infrared (FTIR) 上进行测试,采用氯仿涂膜法.

元素分析在 Vario EL III CHNOS Elementaranalysator 元素分析仪上进行测试.

热失重分析 (TGA),在美国 TA 仪器 TGA Q500 热失重分析仪上进行聚合物热稳定性能测

试,测试条件为 100~800 ℃, 20 K/min, N_2 保护.

示差扫描量热分析 (DSC),在美国 TA 仪器 DSC Q20 差示扫描量热仪上进行单体的熔点及聚合物的玻璃化转变温度的测试.聚合物测试的扫描方式为 100~380 ℃, 10 K/min,二次升温, N_2 保护 (50 mL/min).

动态热机械分析 (DMA),在美国 TA 仪器 DMA Q800 上对聚合物的动态力学性能进行测试,拉伸模式,测试频率为 1 Hz, 3 K/min,所测试聚合物薄膜样品的长度为 6 cm,宽为 0.8 cm,厚度为 40~100 μm .

广角 X 射线衍射 (WAXD),日本理学电机 D/Max-2400 型, $\text{Cu-K}\alpha$ 靶,电压 40 V,电流 100 mA,扫描范围 $4^\circ \sim 60^\circ$,测试样品为聚合物薄膜,尺寸为 15 mm $\times$ 18 mm.

偏光显微镜测试,在 Nikon OPTIPHOT 2-POL 上对 2 种聚合物薄膜进行偏光显微镜观察.

2 结果与讨论

2.1 不同合成方法对聚合物结构及分子量的影响

图 4 是 2 种聚合物的红外谱图.从图 4 中可以看出, *a*-PPBEN 和 *r*-PPBEN 的红外谱图相同,其中在 1676 cm^{-1} 为二氮杂萘酮结构中羰基的特征吸收峰, 2231 cm^{-1} 为氰基特征吸收峰, 1245 cm^{-1} 为芳香醚键的伸缩振动吸收峰.从 *a*-PPBEN

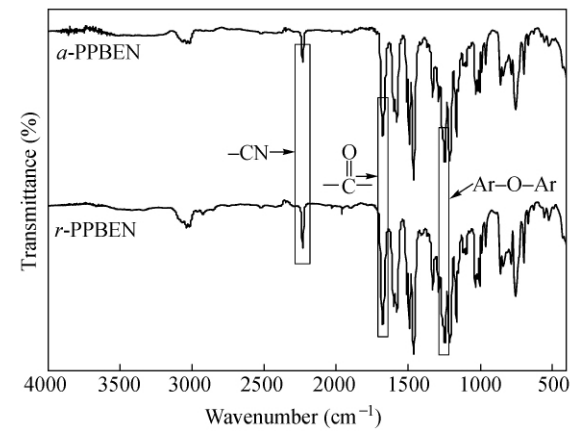


Fig. 4 FTIR spectra of *a*-PPBEN and *r*-PPBEN

和 *r*-PPBEN 的氢核磁谱图可见(如图 5 所示),交替结构共聚物 *a*-PPBEN 的质子信号裂分明显,而对于一步加料法制得的无规共聚物 *r*-PPBEN,其质子信号裂分不明显,这是由于在聚合过程中有多种链段结构生成所致.

采用氯仿为流动相,对 2 种聚合物进行了 GPC 的测试,结果如图 6 和表 1 所示.

由图 6 中可知,2 种聚合物均只在流出时间为 800 s 左右出现一个单峰,其中 *a*-PPBEN 的峰形略宽 *r*-PPBEN,表明 *a*-PPBEN 的分子量分布略大于 *r*-PPBEN 的分子量分布.从表 1 也可知,无规共聚物 *r*-PPBEN 有更高的数均分子量和更窄

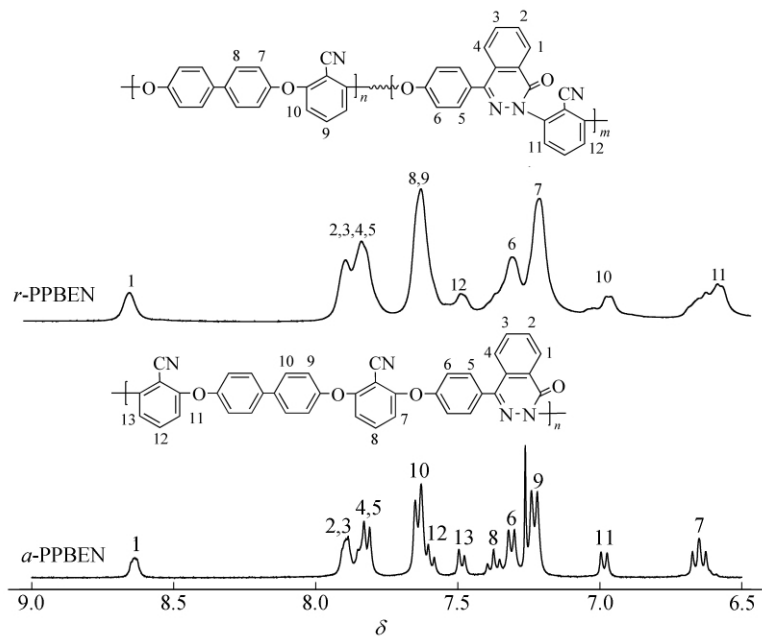


Fig. 5 ^1H -NMR spectra of *a*-PPBEN and *r*-PPBEN

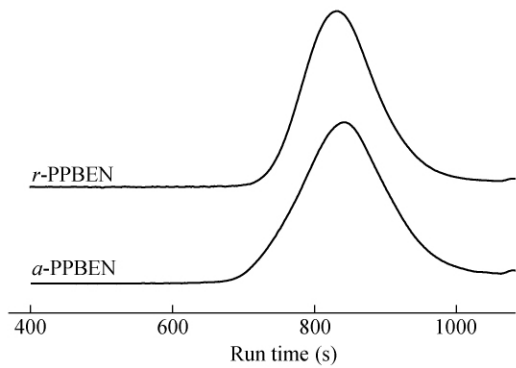


Fig. 6 The GPC spectrogram of *a*-PPBEN and *r*-PPBEN

的分子量分布,这可能是单体 DFBN 相比于 N-dimer 单体有更高的反应活性所致.

Table 1 The GPC data of *a*-PPBEN and *r*-PPBEN

	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	PDI
<i>a</i> -PPBEN	2.4	9.4	4.0
<i>r</i> -PPBEN	3.4	8.5	2.5

2.2 不同合成方法对聚合物热性能的影响

图 7 是 2 种聚合物以絮状物状态测试 DSC 的第二遍升温曲线.从图 7 可见,2 种共聚芳醚腈均只有一个明显的玻璃化转变温度 (T_g),*a*-PPBEN 的 T_g (261 $^{\circ}\text{C}$)比 *r*-PPBEN 的 T_g (252 $^{\circ}\text{C}$)高了近 10 $^{\circ}\text{C}$.文献报道的联苯型聚芳醚腈(PBEN)^[3]和二氮杂萘酮型聚芳醚腈(PPEN)^[10]的 T_g 分别为 216 $^{\circ}\text{C}$ 和 295 $^{\circ}\text{C}$,本文合成的 2 种共聚物的 T_g 介于 2 种均聚物的 T_g 之间.*a*-PPBEN 和

r-PPBEN 共聚物的 DSC 曲线均没有熔点峰出现,说明具有扭曲非共平面结构特点的二氮杂萘酮结构的引入,破坏分子链的规整性,削弱结晶,从而导致 2 种共聚物均为无定型聚合物。

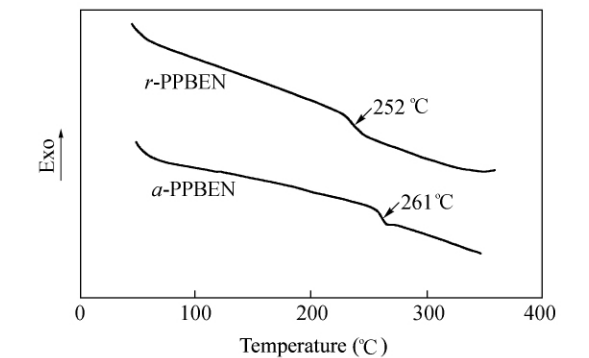


Fig. 7 The DSC curves of *a*-PPBEN and *r*-PPBEN

由于 DMA 检测的灵敏度远远高于 DSC 的检测,因此通过 DMA 测试可以判断共聚物主链是否含有小链段^[15].图 8 为 2 种聚合物薄膜在扫描频率为 1 Hz 条件下,储能模量与温度之间变化关系图.从图 8 可见,*r*-PPBEN 玻璃化转变温度为 258 °C,略高于 DSC 的测试结果,另外,*r*-PPBEN 共聚物在 174 °C 出现了由于小链段的运动产生的小转变峰,此微小的转变峰来自于体系中活性较高的联苯二酚与二氟苯腈的聚合链段 PBEN 的自由运动,说明该共聚物是一种存在 PBEN 链段的“微嵌段型共聚物”^[16].交替共聚物 *a*-PPBEN 则只在 277 °C 出现一个玻璃化转变温度,说明 *a*-PPBEN 分子主链中只有一种链段结构.从储能模量的曲线上来看,*a*-PPBEN 的储能模量要高于 *r*-PPBEN,且 *a*-PPBEN 在 245 °C 之前储能模量没有明显下降,远高于 *r*-PPBEN 的 150 °C,这可能因为 *a*-PPBEN 分子主链中的二氮杂萘酮结构分布均匀,分子结构具有更大的刚性。

图 9 和表 2 为 2 种聚合物的 TGA 和 DTG 数据.从图 9 发现,2 种聚合物的 TGA 和 DTG 曲线的形状基本类似,当失重速率达到一个峰值后又趋于平缓,推测其热分解模式均以大分子链的随机断裂为主^[17,18].表 2 中的数据显示,*a*-PPBEN 的 5% 热失重温度、最大失重速率温度和残炭率均高于 *r*-PPBEN. DMA 测试中表明 *r*-PPBEN 中存在 PBEN 和 PPEN 微链段结构.因此,我们推测 *r*-PPBEN 较低的热分解温度是由于分子链中含有这些低分子量的局部链段造成的.为了验证这个推测,我们又合成了低分子量的 PPEN 来和高分

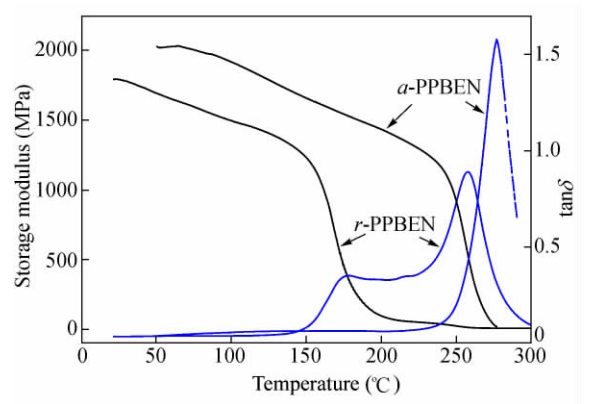


Fig. 8 The DMA curves of *a*-PPBEN and *r*-PPBEN

子量的 PPEN 进行比较,结果表明,低分子量 PPEN 的 5% 热分解温度只有 483 °C,要远低于高分子量 PPEN 的 516 °C,验证了我们的推测。

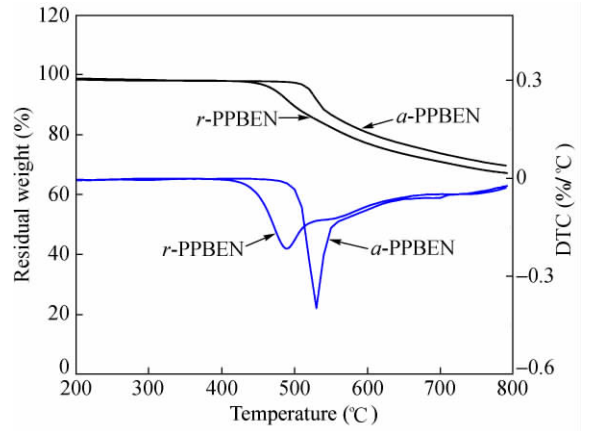


Fig. 9 The TGA and DTG curves of *a*-PPBEN and *r*-PPBEN

Table 2 The TGA and DTG data of *a*-PPBEN and *r*-PPBEN

	$T_{5\%}^a$	T_{max}^b	Cy^c
<i>a</i> -PPBEN	521 °C	529 °C	70%
<i>r</i> -PPBEN	472 °C	490 °C	67%

^a Temperature for 5% weight loss in nitrogen, heating rate of 20 K/min; ^b Temperature for the maximum weight loss in nitrogen, heating rate of 20 K/min; ^c Char yield calculated as the percentage of solid residue after heating from 100 °C to 800 °C in nitrogen

2.3 不同合成方法对聚合物结晶性能的影响

将 *a*-PPBEN 和 *r*-PPBEN 聚合物薄膜进行偏光显微镜测试,结果如图 10 所示.*r*-PPBEN 偏光显微镜照片中有明显的黑十字消光图像,这是球晶的典型特征.一般结晶性的高聚物从浓溶液中析出,或从熔体冷却结晶时,在不存在应力或流动的情况下,都倾向于生成球晶.通过偏光显微镜目镜中的标尺,计算出 *r*-PPBEN 所形成的球晶直径大概为 10 μm,直径较小,且晶区之间没有相互连

接,没有形成贯穿整个材料的连续相,说明 *r*-PPBEN 中有存在一定尺寸的 PBEN 链段,但结晶度不高.而 *a*-PPBEN 偏光显微镜照片中没有任何光学图样,呈现典型的无定型结构.

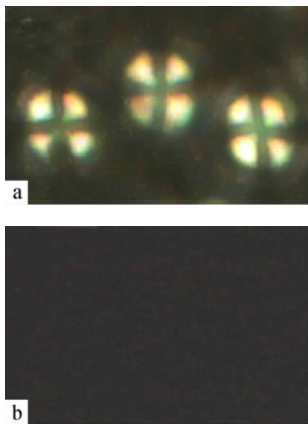


Fig. 10 The polarized optical images of two kinds of polymer films: (a) *r*-PPBEN and (b) *a*-PPBEN

2 种聚合物薄膜的广角 X 射线衍射研究(如图 11 所示)表明,*a*-PPBEN 在 $2\theta = 20^\circ$ 附近出现了一个较宽的弥散峰,显示出无定型聚合物的特征.而 *r*-PPBEN 的衍射曲线在 $2\theta = 21.3^\circ$ 和 $2\theta = 26.5^\circ$ 处有 2 个较小的尖锐衍射峰,说明分子链中可能存在一些局部有序的序列结构,这与偏光显微镜和 DMA 的测试结果相符.

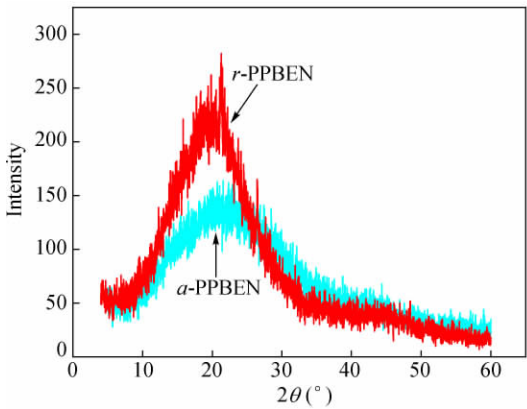


Fig. 11 WAXD diffractograms of *a*-PPBEN and *r*-PPBEN

为了进一步研究 2 种聚合物的结晶行为,我们又对 2 种聚合物薄膜做了 DSC 测试,如图 12 所示.结果表明, *r*-PPBEN 薄膜的第一遍升温曲线在 207°C 处出现一个明显的熔融峰,其熔融峰温度低于 PBEN 聚合物 346°C 的熔融温度^[3],这可能是由于 *r*-PPBEN 中的 PPEN 链段阻碍了 PBEN 的结晶,其形成类似准晶的结构,而非完整的球晶,且晶区较小所致.然后以 10 K/min 的速率对其进行等速降温,发现其并没有结晶峰出现,

可能是由于降温速率过快,结晶链段还来不及紧密堆砌,因而 DSC 曲线上并没有出现结晶峰.其第二遍升温曲线上只在 251°C 处出现一个玻璃化转变温度而没有熔点峰. *a*-PPBEN 则在 DSC“升-降-升”的过程中均没有观察到熔融峰,是典型的无定型聚合物,这些结果均与偏光显微镜和广角 X 射线衍射结果相吻合.

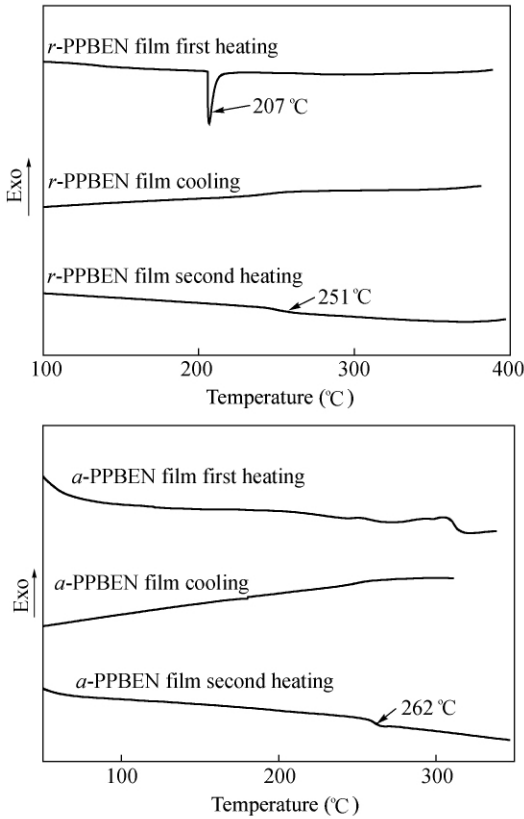


Fig. 12 DSC curves of *a*-PPBEN and *r*-PPBEN films

2.4 不同合成方法对聚合物溶解性能的影响

表 3 列出了 2 种聚合物的溶解性能.结果表明,2 种聚合物在室温下均可很好的溶解于 NMP、DMAc、DMF 和氯仿等极性非质子性溶剂中,部分溶解于 DMSO 和环丁砜中,但不溶解于四氢呋喃中.这是因为分子链中二氮杂萘酮的扭曲非共平面结构,破坏了大分子链的紧密堆砌,使自由体积增加,溶解性能得到改善.

3 结论

采用假高稀释方法合成 2,2'-[[1,1'-联苯]-4,4'-二氧基]二[6-氟-苯腈]单体,再与 4-(4-羟基苯基)-2,3-二氮杂萘-1-酮经亲核取代逐步聚合合成了具有交替结构的聚芳醚腈共聚物 *a*-PPBEN,采用 4-(4-羟基苯基)-2,3-二氮杂萘-1-

Table 3 Solubility of a-PPBEN and r-PPBEN^a

Polymer	Solvent ^b						
	NMP	DMAc	DMF	DMSO	Choloform	Sulfolane	THF
a-PPBEN	+	+	+	±	+	±	—
r-PPBEN	+	+	+	±	+	±	—

^a Solubility: +, soluble at room temperature; ±, partially soluble; -, insoluble; ^b NMP: *N*-methyl pyrrolidone; DMAc: *N,N*-dimethylacetamide; DMF: *N,N*-dimethylformamide; DMSO: dimethyl sulfoxide; THF: tetrahydrofuran

酮、联苯二酚和 2,6-二氟苯腈一步加料方式合成了无规共聚物 *r*-PPBEN,详细研究了 2 种共聚物的分子链结构对聚合物耐热性能、结晶性能以及溶解性能的影响.交替共聚物 *a*-PPBEN 具有更高的玻璃化转变温度和储能模量,表现出更优异的耐热性能和热稳定性能.无规共聚物 *r*-PPBEN 存在 PBEN 微链段,当在一定的剪切外力作用下,呈

现一定的结晶性能,其 DMA 的 tanδ 曲线在174 ℃处表现出了 PBEN 链段的次级转变,因此,其高温力学性能低于 *a*-PPBEN,但这种微嵌段结构可能会对热固性树脂增韧有益.二氮杂萘酮结构的引入改善了聚合物的溶解性,2 种共聚物常温下均可溶解于常用极性非质子溶剂中,拓宽了聚芳醚腈在涂料、功能膜等领域的应用.

REFERENCES

1 Li C, Liu X B. Mater Lett, 2007, 61 (11-12) :2239 ~ 2242

2 Takahashi T, Kato H, Ma S P, Sasaki T, Sakurai K. Polymer, 1995, 36:3803 ~ 3808

3 Liu Xiaobo(刘孝波), Tang Hailong(唐海龙), Yang jian(杨建), Yang Xulin(杨旭林), Zou Yanke(邹延科). Polyarylene Ether Nitriles (聚芳醚腈). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 2013. 3 ~ 5

4 Saxena A, Sadhana R, Rao V L, Kanakavel M, Ninan K N. Polym Bull, 2003, 50:219 ~ 226

5 Li C, Gu Y, Liu X B. Mater Lett, 2005, 60:137 ~ 141

6 Tang H, Yang J, Zhong J C, Zhao R, Liu X B. Mater Lett, 2011, 65:2758 – 2761

7 Liu X B, Du R H, Hao L L, Wang S, Cao G P, Jiang H. Express Polym Lett, 2007, 1 (8) :499 ~ 505

8 Saxena A, Rao V L, Ninan K N. Euro Polym J, 2003, 39:57 ~ 61

9 Tang H L, Yang J, Zhong J C, Zhao R, Liu X B. Matter Lett, 2011, 65:1703 ~ 1706

10 Wang Mingjing(王明晶). Study on Novel Poly(Arylene Ether Nitrile) s Containing Phthalazinone Moieties(含二氮杂萘酮联苯结构新型聚芳醚腈的研究). Doctoral Dissertation of Dalian University of Technology(大连理工大学博士学位论文), 2007

11 Wang J Y, Wang M J, Liu C, Zhou H X, Jian X G. Polym Bull, 2013, 70(5) :1467 ~ 1481

12 Wang Jinyan(王锦艳), Jian Xigao(蹇锡高). Polymer Bulletin(高分子通报), 2011, 9:22 ~ 34

13 Jian Xigao(蹇锡高), Chen Ping(陈平), Liao Gongxiong(廖功雄). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2003, (4) :469 ~ 475

14 Li Hui(李慧), Zhou Hongwei(周宏伟), Chen Chunhai(陈春海). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2003, 24 (9) :1691 ~ 1694

15 Vilas J L, Laza J M, Garay M T. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 2001, 39(1) :146 ~ 152

16 Xiao Lihong(肖丽红). Synthesis and Properties of Multi-Copoly(aryl ether) s Containing Phthalazinone Moieties(含杂萘联苯结构多元共聚芳醚的合成与性能). Doctoral Dissertation of Dalian University of Technology(大连理工大学博士学位论文), 2008

17 Zhou Hongxin(周红欣). Study on Synthesis and Properties of Low-Cost Poly(phthalazinone ether ketone) s(杂萘联苯聚醚酮类树脂低成本合成及性能研究). Doctoral Dissertation of Dalian University of Technology(大连理工大学博士学位论文), 2011

18 Meng Yuezhong(孟跃中), Jian Xigao(蹇锡高), Xu Yan(徐艳). Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程), 1994, 10(6) :85 ~ 88

The Effect of Synthetic Route on the Structure and Performance of Copoly(arylene ether nitrile)s Containing Phthalazinone Moieties

Rui Liu², Hao Guo², Jin-yan Wang^{2*}, Xi-gao Jian^{1*}

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

(² Department of Polymer Science & Materials, Chemical Engineering College, Dalian University of Technology, Dalian 116012)

Abstract 2,2'-[[1,1'-biphenyl]-4,4'-diylbis(oxy)]bis[6-fluoro-benzonitrile] monomer was synthesized from 4,4'-biphenol (BP) and 2,6-difluorobenzonitrile (DFBN) through pseudo high dilution, then reacted with the bisphenol-like monomer, 4-(4-hydroxyphenyl)-phthalazin-1(2H)-one (DHPZ) to obtain alternate-like copolymer (*a*-PPEBN) by nucleophilic substitution. Random copolymer (*r*-PPBEN) was synthesized from BP, DFBN and DHPZ through a one-step procedure. Gel permeation chromatography (GPC) test showed that the two methods could both obtain a high molecular-weight polymer with average number molecular weight of 2.4×10^4 for *r*-PPBEN and of 3.4×10^4 for *a*-PPEBN. Intrinsic viscosity of *a*-PPBEN was 0.96 dL/g in chloroform at 25°C and that of *r*-PPBEN was 0.94 dL/g. The structure of the monomers and polymers were confirmed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), nuclear magnetic resonance (NMR), mass spectrum (MS) and element analysis. The tests showed that the two kinds of copolymer displayed different crystallization properties and thermostability in spite of having the same chemical composition. Thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), dynamic mechanical thermal analysis (DMA) tests demonstrated that *a*-PPBEN had better thermal stability, higher glass transition temperature (T_g) and storage modulus than *r*-PPBEN. T_g of *a*-PPBEN was almost 10 K higher than that of *r*-PPBEN, suggesting that *a*-PPBEN possessed more regular rigid structure than *r*-PPBEN. Spherocrystal patterns of *r*-PPBEN under polarizing microscope indicated that some micro blocks of PBEN segments were derived from the reaction of BP and DFBN. Wide-angle X-ray diffraction (WAXD) tests also proved the indication. The copolymers all showed good solubility by virtue of introducing twisted, non-coplanar phthalazinone moieties into the backbone of the polymers. At room temperature, the two kinds of copolymers were soluble in a variety of aprotic polar solvents, such as *N*-methyl-2-pyrrolidinone (NMP), chloroform *N,N*-dimethylacetamide (DMAc) etc.

Keywords Copoly(arylene ether nitrile)s, Alternate copolymer, Random copolymer, Structure, Properties

* Corresponding authors; Jin-yan Wang, E-mail: wangjinyan@dlut.edu.cn

Xi-gao Jian, E-mail: jian4616@dl.cn