

主链含有三芳基均三嗪环的可溶性双苯基苄基 聚芳醚的合成与性能*

宗立率¹ 刘 程^{1, 2} 何钦政¹ 王锦艳^{1, 2**} 蹇锡高^{1, 2}

(¹大连理工大学化工学院高分子材料系 大连 116024)

(²辽宁省高性能树脂工程技术研究中心 大连 116012)

摘 要 以含均三嗪环结构的双氟单体 2,4-二(4-氟苯基)-6-苯基-1,3,5-三嗪(BFPT)与 4,4'-联苯二酚(BP)和 9,9-二(4-羟基苯基)苄(BHF)为共聚单体,经溶液亲核取代逐步聚合,合成了一系列主链含三芳基均三嗪环结构和双苯基苄结构线性聚芳醚(PEPs). 反应过程经优化,得到的聚合物数均分子量高达 6.3×10^4 . 采用元素分析、FTIR、NMR 和 H-H gCOSY 等对聚合物结构进行表征,并对聚合物进行溶解性、示差扫描量热(DSC)、动态力学性能(DMA)、热失重(TGA)、机械性能等测试. 由于双苯基苄基团的存在,聚合物的溶解性得到明显改善. 当双苯基苄结构单元含量高于 20% 时,聚合物可溶于 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)、氯仿(CHCl_3)、四氯乙烷($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$)、和吡啶(pyridine)等极性溶剂中,同时保持了优异的耐热性. 聚合物的玻璃化转变温度 T_g 由 DSC 测得在 269 ~ 307 °C 之间,由 DMA 测得在 269 ~ 291 °C 之间,且随着主链中双苯基苄结构的增加而升高. N_2 气氛下,PEPs 的 5% 热失重温度超过 544 °C,800 °C 残碳率大于 48%.

关键词 三芳基均三嗪,双苯基苄,溶解性,耐高温树脂,聚芳醚

聚芳醚是一类高性能工程塑料,具有优异的耐热性能和热稳定性能,且耐辐照、耐腐蚀、电绝缘及阻燃自熄^[1],已广泛应用于航空航天、汽车、微电子、燃料电池^[2]、有机染料^[3]、光电材料^[4]等领域. 在聚芳醚材料中,含三芳基均三嗪环结构的聚芳醚(PEPs)以其优异的电子传输和光电性能等受到了格外的关注^[5-7]. 通常使用三芳基均三嗪环的双卤或双酚^[8]单体与其它单体进行线性聚合,即可将三芳基均三嗪环直接引入到聚芳醚的分子主链中. 但由于三芳基均三嗪环基团刚性强,内旋转困难,并且苯环和三嗪环间的强电荷转移相互作用和空间平面结构等特点,PEPs 的溶解性差,应用受限. 国内外基于改善聚芳醚溶解性能的报道,包含了引入柔性基团^[9-11],引入极性侧基(如氰基^[12]、磺酸基^[13]、季铵盐^[14]、酯基^[15]等),支化结构^[16]等方法,但应用于三芳基均三嗪类聚芳醚中则溶解性提升不明显,或者未能兼顾保持其耐热性. 本课题组在 PEP 分子主链中引入扭曲非共平面的二氮杂萘酮联苯^[17]结构,在保持三芳基均三嗪环聚合物本身优异耐热

性能的同时,可赋予聚合物良好溶解性,但当三嗪结构含量较高时,聚合物仍呈现出不易溶解的趋势^[9, 18, 19]. 因此,为了扩展三芳基均三嗪类聚芳醚的应用范围,急需寻找新型结构的共聚单体,以分子结构与空间构型为切入点,修饰并改善聚合物的溶解性能. 双苯基苄是一种大体积基团,它的结构中,与苄骨架相连的苯环受电子云密度和空间位阻的影响,空间构型上与苄环垂直(图 1). Lu^[20]、Hiso^[21]、Huang^[22]、Wang^[23]等的研究曾将双苯基苄结构引入到聚芳醚结构中,聚合物溶解性得到显著改善,同时耐热性也得到了提升.

因此,本文以分子设计为基本出发点,针对聚合反应后期聚合物出现凝胶的联苯型 PEP^[6]:使用三芳基均三嗪环双氟单体与联苯二酚、双酚苄为原料,经三元溶液共缩聚制备出一系列主链含芳基均三嗪环结构的聚芳醚 PEPs. 共聚后的 PEPs 溶解性和耐热性都得到了明显的提升. 此外,本文使用红外、核磁、元素分析等对聚合物的结构进行表征,用 DSC, DMA, TGA 测试研究聚合物的热性能,并揭示了结构与性能的关系.

* 2014-03-26 收稿,2014-04-24 修稿;国家自然科学基金(基金号 21074107)资助项目.

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

1 实验部分

1.1 原料与试剂

2,4-二(4-氟苯基)-6-苯基-1,3,5-三嗪(BFPT)根据文献的方法制备^[7], HPLC 检测纯度 > 99.7%, mp 为 260.2 ~ 260.8 °C, 产物经 MALDI-TOF/MS 检测, C₂₁H₁₃N₃F₂, *m/z* 计算值: 345.1078, 实测值:345.1078; 4,4'-联苯二酚(分析纯, 上海海曲化工有限公司, 直接使用); 9,9-二(4-羟基苯基)芴(分析纯, 江苏宿迁永星制药有限公司, 直接使用). 其他试剂如 *N*-甲基吡咯烷酮, 氯仿, 吡啶, K₂CO₃ 等, 均为分析纯, 直接使用.

1.2 测试与实验方法

比浓对数黏度(η_{inh})使用乌氏黏度计, 以 0.5 g dL⁻¹ 浓度 NMP 溶液中在 25 °C 下测量. 在 Nicolet-20 DXB 型红外光谱仪上进行 FTIR 测试. KBr 压片法制样, 透射法测试, 光谱波数测试范围为 400 ~ 4000 cm⁻¹, 扫描次数为 32, 仪器分辨率为 0.09 cm⁻¹; 氢核磁共振(¹H-NMR) H-H gCOSY NMR 在 Varian Unity Inova 400 上进行, 以 CDCl₃ 与 CF₃COOD 混合为溶剂, TMS 为内标, 测试温度 25 °C. ¹H-NMR 谱的观测频率为 400 MHz, 谱宽 10 kHz, 脉冲角 30°, 脉冲重复时间 10 s; 高效液相色谱(HPLC)在 Hewlett-Packard 1100 液相色谱仪上进行, 使用乙酸(0.1 wt%)和甲醇按体积比 90:10 为洗脱液, Waters Spherisorb © S5 ODS2 型柱为色谱柱进行测试; 基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱(MALDI-TOF/MS)使用 Micromass GC-TOF CA 156 型仪器进行测试; 元素分析在 Vario ELIII CHNOS 型元素分析仪上进行, 测试 C、H、N 元素含量; 凝胶渗透色谱(GPC)在 Agilent PL-GPC 50 型仪器上进行, 以

NMP 为溶剂, 示差检测器. 聚合物的溶解性采用 0.04 g 聚合物于 1 mL 的待测溶剂中测试; 用 TA Q20 型示差扫描量热仪测试聚合物的玻璃化转变温度(*T_g*), 氮气气氛, 升温速率为 10 K/min, 测试范围为室温 ~ 350 °C; 用 TA Q800 型动态力学分析测试仪进行 DMA 测试, N₂ 气氛下, 使用尺寸为 40 mm × 6 mm × 0.03 mm 的薄膜进行测试, 频率 1 Hz, 升温速率为 3 K/min, 温度范围为室温 ~ 350 °C, 选取样品储能模量降低的起始点作为软化点. 使用 TA Q500 型热失重分析仪进行热失重分析(TGA), 氮气气氛, 升温速率 20 K/min, 样品测试温度范围是室温 ~ 800 °C; 将聚合物铺制成均一的薄膜, 在 Instron 5567 型电子拉力机上测试力学性能, 薄膜样品长度 4.5 ~ 5.0 cm, 宽 0.6 cm, 厚度 30 ~ 40 μm, 测试载荷为 500 N, 拉伸速度 2 mm/min; 在日本理学电机 D/Max-2400 型广角 X 射线衍射(X-ray)仪测试聚合物结晶性, CuKα 靶, 电压 40 kV, 电流 100 mA, 扫描范围 5° ~ 60°.

1.3 主链含芳基均三嗪环结构共聚芳醚(PEP)的合成

以 BFPT、BP 和 BHF 为聚合单体, 溶液缩聚制备了一系列主链含苯基均三嗪环聚芳醚(PEPs), 反应式如图 1 所示. PEPs 中的数字分别代表共聚单体 BP 和 BHF 的摩尔比. 例如, 由 40 份 BP 和 60 份 BHF 与 100 份 BFPT 聚合而成的共聚物记为 PEP4060.

聚合过程如下: 在装有机机械搅拌, 分水冷凝器, 氮气入口的 100 mL 的三口烧瓶 A 中加入定量(表 1)的 BP、BHF、无水碳酸钾、溶剂 NMP 和带水剂甲苯, 通 N₂ 20 min 后开始加热, 油浴温度 150 °C 回流带水 3h 后, 温度升至 160 °C 蒸出甲

Table 1 Synthetic data, inherent viscosity and molar masses of PEPs

Polymer	BP (mmol)	BFPT (mmol)	BHF (mmol)	NMP (mL)	Reaction time (h)	<i>M_n</i> ^a	PD ^a	η_{inh} ^b (dL/g)	Yield (%)
PEP1000	10	10	0	4.5	4	— ^c	— ^c	0.57 ^d	92
PEP8020	8	10	2	4.7	5	21,700	2.4	0.83 ^d	95
PEP6040	6	10	4	5.0	6	41,500	2.3	1.15	94
PEP5050	5	10	5	5.1	7	56,500	2.6	1.28	96
PEP4060	4	10	6	5.3	7	53,400	2.4	1.24	96
PEP2080	2	10	8	5.5	7	63,200	2.5	1.32	96
PEP0100	0	10	10	5.8	7	43,000	2.2	1.17	95

^a Number-average molar mass and polydispersity of PEPs was measured by GPC in NMP calibrated with polystyrene standards; ^b Inherent viscosity of PEPs was determined at a concentration of 0.5 g dL⁻¹ in NMP at 25 °C; ^c Can't be measured due to sol-gel in the polycondensation procedure;

^d Inherent viscosity and number-average molar mass of polymers was determined at a concentration of 0.5 g dL⁻¹ in NMP at 25 °C using soluble parts.

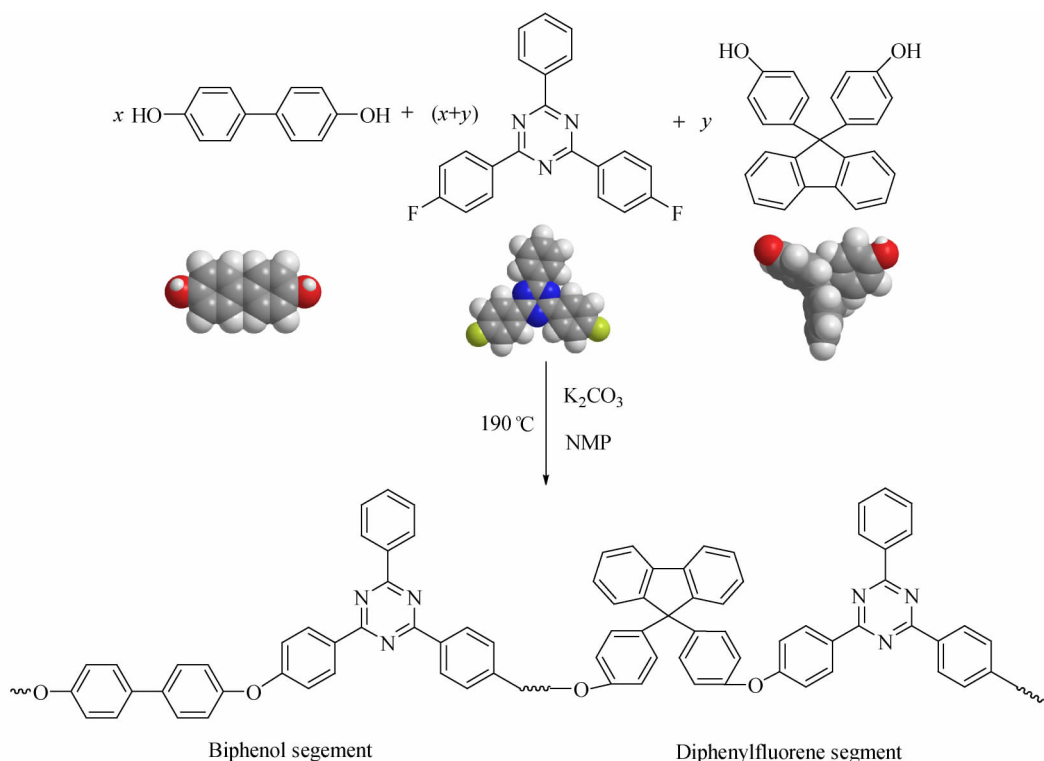


Fig. 1 Synthesis route of PEPs via a step-growth solution polycondensation and 3D models of three monomers

苯, 冷却至室温. 加入定量 BFPT, 通 N_2 20 min 排除进入的空气, 升温至 $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ 反应 7 h, 并不断补加溶剂. 最终将 NMP 稀释后的产物沉入到含有少量盐酸的沸水中并不断搅拌, 得到白色条状聚合物. 将粗产物用蒸馏水煮沸一段时间后抽滤, 洗涤数次后置于 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的真空干燥箱中干燥 24 h 以上, 并由丙酮索氏抽提 24 h, 在 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 真空干燥 24 h. 收率为 $92\% \sim 96\%$. 将聚合物溶于 NMP 中, 部分聚合物 (PEP1000、PEP8020) 需加热溶解, 过滤后将聚合物溶液沉析于乙醇中, 过滤, 放于沸水煮沸并过滤几次后, 在 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 真空干燥 24 h 得白色产品为目标聚合物.

1.4 聚合物膜的制备

将 $0.8 \sim 1.0\text{ g}$ 的聚合物溶入到 10 mL 的 NMP 中配成质量分数约为 10% 的溶液, 铺于恒温 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的玻璃板上, 并在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下烘至表干后, 在 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 真空条件下干燥 24 h, 在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处理 1 h 得到聚合物薄膜.

2 结果与讨论

2.1 聚合物的合成

PEPs 的缩聚反应路线如图 1 所示. 采用两步加料法, 即 BP 和 BHF 在 K_2CO_3 作用下成盐,

由甲苯共沸排除副产物水, 反应温度降至室温后加入双卤单体 BFPT 升温聚合. 因为 BFPT 溶解于热甲苯, 采用一步加料法, BFPT 在甲苯共沸出水过程中析出在反应器壁而影响物料配比, 不易得到高分子量聚合物. 随着反应进行, 反应体系黏度不断增大, 需及时向反应体系中补加溶剂, 以保证反应继续进行. 反应约 7 h 后聚合物体系黏度增加不明显, 停止反应. 沉入酸性沸水后, 得到白色条状聚合物.

研究发现, 对于 BP 和 BFPT 的均聚体系, 反应后期补加 NMP 稀释反应, 反应体系始终呈现凝胶状, 与 Matsuo 等^[6]的报道一致. 加入 BHF 共聚后, 凝胶现象消失, 得到高分子量聚合物. 反应条件及所制得聚合物的分子量之间的关系如表 1 所示. 所得 PEPs 的比浓对数黏度为 $0.57 \sim 1.32\text{ dL/g}$, 且数均分子量在 $2.2 \times 10^4 \sim 6.3 \times 10^4$ 之间, 分子量多分散系数在 $2.2 \sim 2.6$ 之间.

2.2 聚合物的表征

聚合物的元素分析结果如表 2 所示, 测得所有聚合物中的 C、H、N 元素质量分数均与设计相一致. 并且随着聚合物骨架中双苯基苄链段含量的增加, C、H 元素质量分数增加, N 元素质量分数减少. 在聚合物的 FTIR 谱图中 (图 2), 在

1240 cm⁻¹附近出现了芳醚键(C—O—C)的强特征吸收峰;在 1590, 1518, 1363 cm⁻¹处出现了均三嗪环骨架的特征吸收,说明已将苯基均三嗪环结构引入到聚合物主链. 为了进一步确定共聚物

的分子结构,进行了聚合物的¹H-NMR 谱图(图 3)表征,并结合二维 gCOSY H-H 相关谱图(图 4)对聚合物的所有质子峰信号进行精确归属.

Table 2 Elemental analysis data of PEPs

Polymer	Elemental analysis						
	Formula	Calc (%)			Found (%)		
		C	H	N	C	H	N
PEP1000	(C ₃₃ H ₂₁ N ₃ O ₂) _n	80. 64	4. 31	8. 55	79. 80	4. 19	8. 02
PEP8020	(C ₁₇₈ H ₁₁₃ N ₁₅ O ₁₀) _n	81. 51	4. 34	8. 01	80. 14	4. 38	7. 75
PEP6040	(C ₁₉₁ H ₁₂₁ N ₁₅ O ₁₀) _n	82. 34	4. 38	7. 54	81. 77	4. 36	7. 40
PEP5050	(C ₇₉ H ₅₀ N ₆ O ₄) _n	82. 70	4. 39	7. 33	82. 04	4. 45	7. 31
PEP4060	(C ₂₀₄ H ₁₂₉ N ₁₅ O ₁₀) _n	83. 05	4. 41	7. 12	82. 63	4. 49	7. 19
PEP2080	(C ₂₁₇ H ₁₃₇ N ₁₅ O ₁₀) _n	83. 68	4. 43	6. 75	82. 85	4. 52	6. 86
PEP0100	(C ₄₆ H ₂₉ N ₃ O ₂) _n	84. 25	4. 46	6. 41	83. 28	4. 67	5. 84

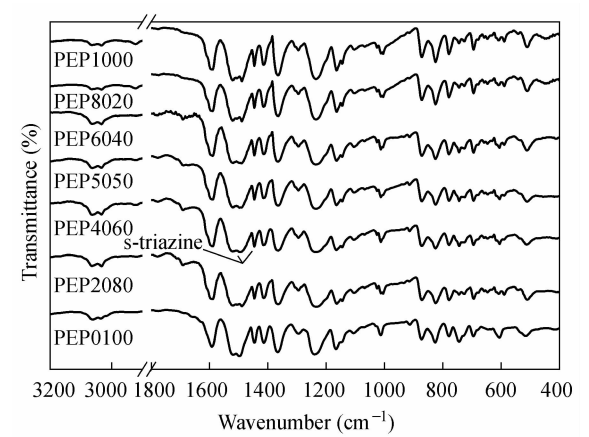


Fig. 2 FTIR spectra of PEPs

如图 3 所示,在化学位移 $\delta = 8.30 \sim 8.75$

处,出现与三嗪环相邻的苯环上的 H4, H5 的化学位移组峰,由于三嗪环强烈的吸电子和去屏蔽效应, H4 与 H5 峰出现在较低场,且积分面积比为 2:1,与三芳基三嗪环结构一致. 以 H4, H5 为参照,可以完成其它所有质子 H 信号的归属: H1, H2 为联苯基团苯环上的质子 H; H9-H13 为双苯基苄基团中苯环上的质子 H. 对 H4, H5 峰进行归一化处理,可以看出随着聚合物中双苯基苄含量的增加, H1, H2 峰的强度逐步减弱,而 H9-H13 峰的强度逐渐增强,证明聚合物主链中两种基团的实际含量与理论含量一致,联苯与双苯基苄基团被成功地引入到主链含有三芳基均三嗪结构的聚芳醚中.

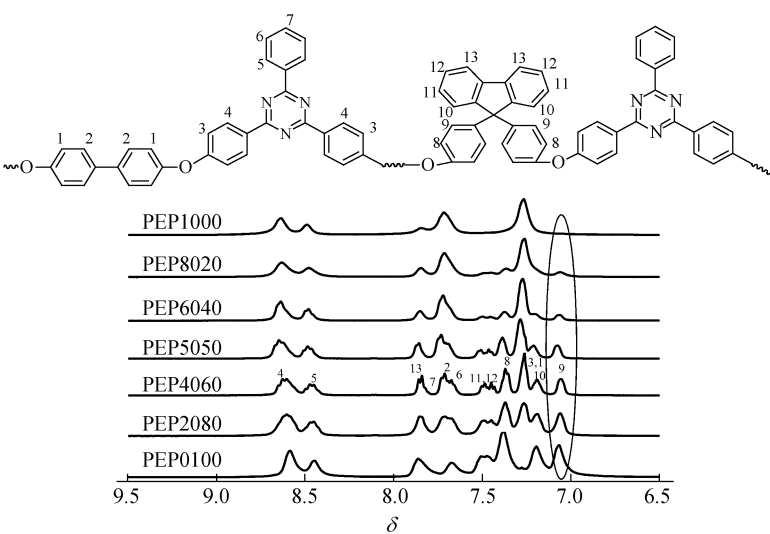


Fig. 3 ¹H-NMR spectra (CDCl₃ + CF₃COOD) of PEPs with assignments

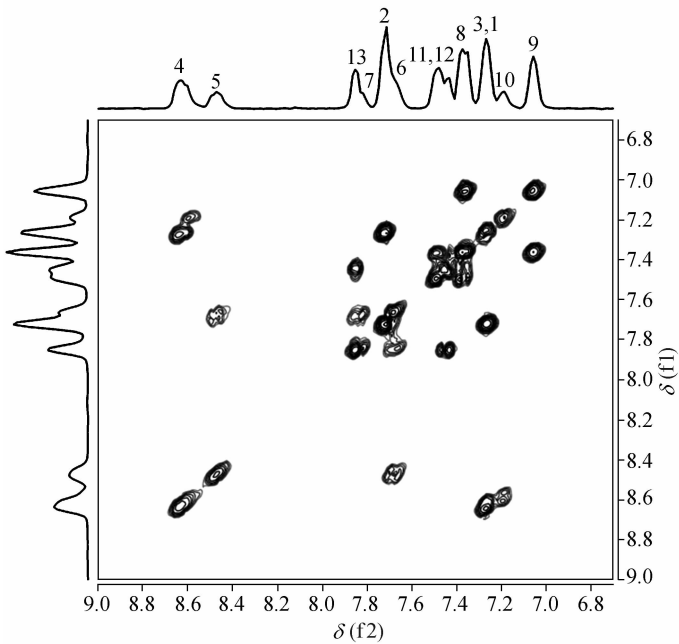


Fig. 4 H-H gCOSY spectra (CDCl₃ + CF₃COOD) of PEP4060 with assignments

2.3 聚合物的溶解性

PEPs 系列共聚物的溶解性能如表 3 所示. Matsuo^[6]等的研究表明,使用 BFPT 与 BP 均聚合成的 PEP,由于三芳基三嗪环的平面结构导致基团刚性太大,均聚物不溶于大多数有机溶剂. 本文将具有空间扭曲结构的大体积基团双苯基苄引入到聚合物体系中,聚合物的溶解性得到改善.

从表 3 中可见,共聚物可部分溶解或加热溶解于吡啶 (Py)、氯仿 (CHCl₃)、*N*-甲基吡咯烷酮 (NMP)、一氯代苯 (CB)、四氯乙烷 (C₂H₂Cl₄) 等溶剂中,表明将双苯基苄结构引入到三芳基均三嗪类聚芳醚中,可以有效地影响聚合物分子链的紧密堆砌,增加分子间自由体积,有利于溶剂分子扩散进入,从而改善聚合物的溶解性能.

Table 3 Solubility of PEPs

Polymer	Solubility ^a										
	NMP ^b	CHCl ₃	CB	THF	Py	C ₂ H ₂ Cl ₄	To	Sf	DMAc	DMSO	DMF
PEP1000	+ -	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
PEP8020	+	+ -	+ -	—	—	+ -	—	—	—	—	—
PEP6040	++	+ -	+ -	+ -	—	+ -	—	—	—	—	—
PEP5050	++	+ -	+ -	+ -	+	+ -	—	—	—	—	—
PEP4060	++	+ -	+ -	+ -	+	++	—	—	—	—	—
PEP2080	++	++	+	+ -	+	++	—	—	—	—	—
PEP0100	++	++	++	+	+	++	+ -	—	+ -	—	—

^a Solubility: ++: soluble at room temperature; +: soluble on heating; + -: partially soluble on heating; —: insoluble; ^b NMP: *N*-methylpyrrolidone; CB: chlorobenzene; THF: tetrahydrofuran; Py: pyridine; To: toluene; Sf: sulfolane; DMAc: *N,N*-dimethyl acetamide; DMSO: dimethylsulfoxide; DMF: *N,N*-dimethyl formamide

2.4 聚合物的热性能

使用示差扫描量热仪 (DSC)、动态力学性能分析仪 (DMA) 和热失重分析仪 (TGA) 研究了含三嗪环结构聚芳醚的热性能相应的 DSC、DMA、TGA 及 DTG 曲线见图 5 ~ 图 9,对应的各热性能数据列于表 4 中. 由图 5 可见,PEPs 系列共聚物的玻璃化转变温度 (T_g) 在 269 ~ 307 ℃ 之间,且

随着共聚物中双苯基苄结构含量的增加而提高,这主要归因于大体积双苯基苄结构单元空间以及苄结构中由四个苯环与脂肪碳原子相连所导致的强刚性. DSC 曲线中只有一个 T_g ,说明联苯链段和双苯基苄链段的相容性较好;无熔点峰说明聚合物大分子链间主要以无定形堆砌为主.

通过动态力学分析仪 (DMA) 对聚合物薄膜

Table 4 Thermal properties of the PEPs

Polymer	T_g^a (°C)	T_g^b (°C)	$T_{5\%}^c$ (°C)	$T_{10\%}^c$ (°C)	T_{max}^d (°C)	C_y^e (%)
PEP1000	269	— ^f	544	578	598	48.9
PEP8020	272	— ^f	578	592	607	50.0
PEP6040	274	269	580	591	601	50.6
PEP5050	274	274	572	588	603	52.5
PEP4060	289	279	573	588	603	52.5
PEP2080	292	288	579	593	605	53.2
PEP0100	307	291	580	592	604	55.7

^a Glass transition temperature was measured by DSC and the reflection point was taken as T_g ; ^b Glass transition temperature was measured by DMA and the onset point of storage modulus was taken as T_g ; ^c Temperature for 5%, 10% weight loss was recorded on TGA at the heating rate of 20 K/min in N_2 ; ^d Temperature for the maximum decomposition was recorded on TGA at the heating rate of 20 K/min in N_2 ; ^e Char yield at 800 °C was recorded on TGA at the heating rate of 20 K/min in N_2 ; ^f Could't be measured.

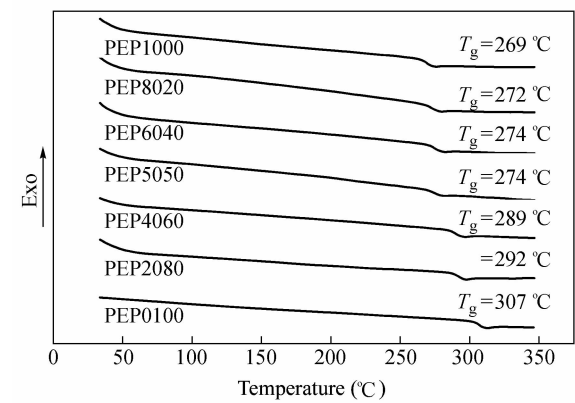


Fig. 5 DSC traces of PEPs

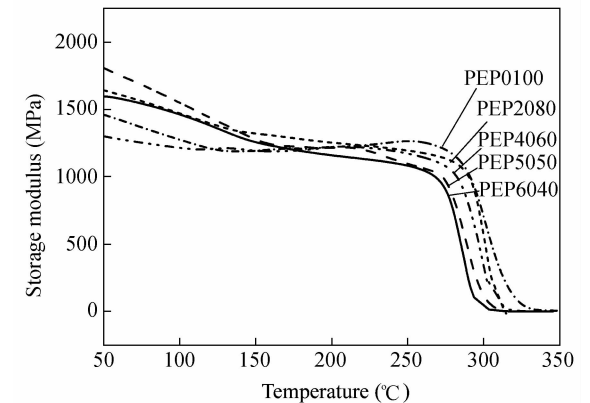


Fig. 7 Storage modulus traces of PEPs membranes

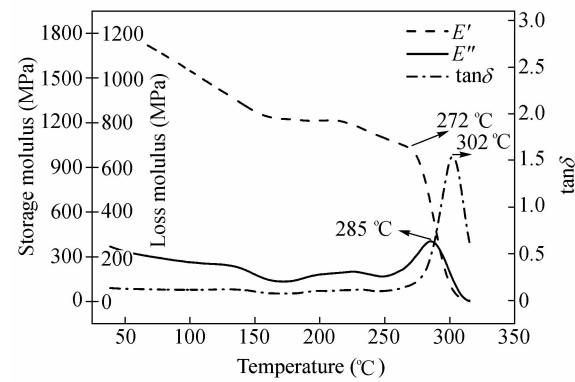


Fig. 6 DMA traces of PEP5050 membrane

的动态力学性能进行表征,以 PEP5050 为例,如图 6 所示,共聚物薄膜在室温下储能模量约为 1860 MPa. 随着温度的升高,储能模量降低. 250 °C 时保持率为 60%. 当温度到达 272 °C 时,储能模量急剧减小,发生玻璃化转变. 图 7 为 PEPs 系列聚合物的储能模量随温度变化图. 在 50 ~ 150 °C 阶段,随温度的升高,储能模量降低,这可能是由于温度升高诱使聚合物分子链内部发生取向排列,分子链间作用力减弱所导致的. 当温

度高于 150 °C 时,PEP2080 和 PEP0100 的储能模量反而升高,这是由于分子主链中双苯基苄结构单元含量较高,在高温下大分子链取向排列,宏观上使材料力学性能得到提升. 选取聚合物薄膜储能模量降低的起始点作为聚合物的玻璃化转变点,所有聚合物的玻璃化温度均高于 260 °C,250 °C 时储能模量保持率高于 60%,可以满足多个耐高温工程领域的使用要求.

从聚合物的 TGA 及 DTG 曲线(图 8)可以看出,PEPs 系列聚合物具有较高的热失重温度. 除 PEP1000,5% 热失重均高于 570 °C;聚合物 800 °C 时残碳率为 48.9% ~ 55.7%,且残碳率随着聚合物骨架中双苯基苄结构含量的增加而升高,耐热性能优异;聚合物的最大热失重速率在 600 °C 左右,表明分解机理相同. 由于双苯基苄结构中的脂肪碳与相邻四个苯环结构组成超共轭体系,故脂肪碳的存在并未对聚合物耐热性造成影响. 由热分析数据可得出,PEPs 系列聚合物的热分解温度高,玻璃化转变点高于 250 °C,是一种良好的高性能结构材料.

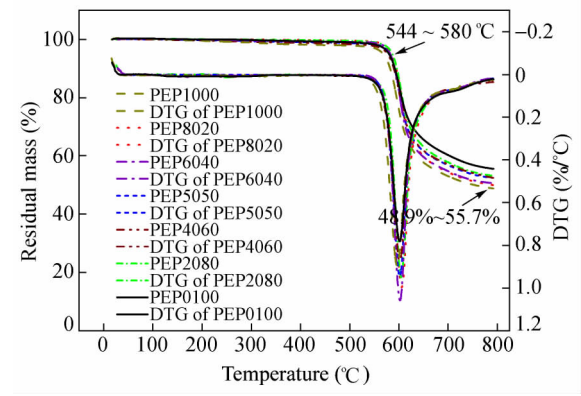


Fig. 8 TGA and DTG thermograms of the PEPs

2.5 聚合物的力学性能

将铺制成的 PEPs 薄膜,进行力学性能测试,结果见表 5.由表 5 可见,PEPs 系列薄膜的拉伸强度为 69 ~ 130 MPa,断裂伸长率为 6.3% ~ 9.1%,拉伸模量为 1.7 ~ 2.4 GPa.随着共聚物中双苯基芳结构的增加,聚合物的力学性能明显提升.

Table 5 The mechanical properties of the PEP films

Polymer	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Tensile modulus (GPa)
PEP6040	69	6.3	1.7
PEP5050	72	8.0	1.7
PEP4060	112	8.0	2.4
PEP2080	116	9.1	2.3
PEP0100	130	8	2.4

2.6 聚合物的结晶性

通过广角 X 射线衍射研究了三芳基均三嗪类聚芳醚 PEPs 的结晶性能,结果如图 9 所示.除 PEP0100 以外,所有聚合物只在 2θ 为 10° ~ 35° 区间内出一个宽弥散峰,表明聚合物为无定

形结构,这主要是由于聚合物中的分子链刚性较大,分子链段体积大,不易形成紧密排列造成的. PEP0100 在 2θ 为 22°, 24° 处出现 2 个衍射峰,由积分面积计算出结晶度^[24]分别为 2.0%, 0.7%,均小于 5%,说明 PEP0100 的分子链排列呈现局部有序现象.

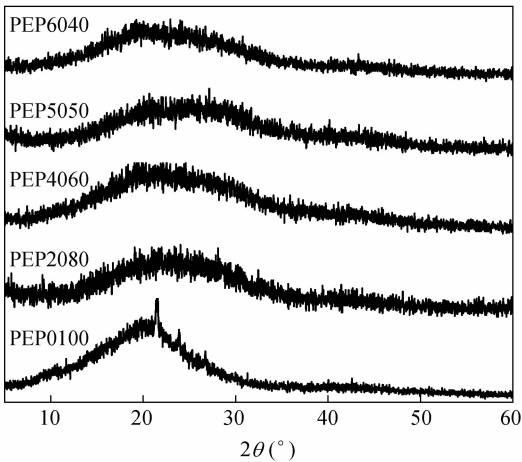


Fig. 9 WAXD diffractograms of PEPs

3 结论

本文通过溶液缩聚法三元共聚合成出一系列主链含有三芳基均三嗪环、联苯和双苯基芳结构的无定型聚芳醚 PEPs,采用元素分析 FTIR、¹H-NMR 和 H-H gCOSY 证明了聚合物结构与设计一致.该类聚合物具有较高的玻璃化转变温度 (>269 °C)及热分解温度 ($T_{5\%}$ > 544 °C),显示出了良好的耐热性能.室温或加热可溶解于多种有机溶剂,如 NMP、CHCl₃、C₂H₂Cl₄ 和吡啶等,改善了加工性,为扩展应用领域提供了有利的条件.

REFERENCES

1 Cassidy P E. Thermally Stable Polymers: Synthesis and Properties. New York: Marcel Dekker, 1980. 36 ~ 85
2 Tian S H, Shu D, Wang S J, Xiao M, Meng Y Z. Fuel Cells, 2007, 7(3): 232 ~ 237
3 Cui Zengduo (崔曾多), Wang Yongpeng (王永鹏), Zhang Haibo (张海波), Jiang Zhenhua (姜振华). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2012, (5): 503 ~ 507
4 Jiang G X, Bian C L, Ding J Q, Wang L X. Chinese J Polym Sci, 2013, 31(5): 787 ~ 797
5 Ren S J, Fang Q, Lei K, Fu H T, Chen X Y, Du J P, Cao A M. Macromol Rapid Comm, 2005, 26(12): 998 ~ 1001
6 Matsuo S. J Polym Sci Polym Chem, 1994, 32(11): 2093 ~ 2098
7 Fink R, Frenz C, Thelakkat M, Schmidt H W. Macromolecules, 1997, 30(26): 8177 ~ 8181
8 Tigelaar D M, Palker A E, Jackson C M, Anderson K M, Wainright J, Savinell R F. Macromolecules, 2009, 42(6): 1888 ~ 1896
9 Yu G P, Liu C, Zhou H X, Wang J Y, Lin E C, Jian X G. Polymer, 2009, 50(19): 4520 ~ 4528
10 Tigelaar D M, Palker A E, He R H, Scheiman D A, Petek T, Savinell R, Yoonessi M. J Membrane Sci, 2011, 369(1-2): 455 ~ 465
11 Yu G P, Liu C, Wang J Y, Chu C B, Jian X G. Polym Degrad Stab, 2009, 94(11): 2065 ~ 2071

- 12 Wang Jinyan(王锦艳), Liu Cheng(刘程), Lu Dongming(卢冬明), Zong Lishuai(宗立率), Jian Xigao(蹇锡高). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2012, (11): 1283 ~ 1288
- 13 Li H B, Jackson A B, Kirk N J, Mauritz K A, Storey R F. *Macromolecules*, 2011, 44(4): 694 ~ 702
- 14 Wu C S, Lee S L, Chen Y. *J Polym Sci Polym Chem*, 2011, 49(14): 3099 ~ 3108
- 15 Song Cheng(宋铮), Yu Wenwen(余雯雯), Zhong Ming(钟鸣), Zhu Zhifang(祝志芳), Yi Zhiqun(易志群), Song Caisheng(宋才生). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2011, (1): 70 ~ 75
- 16 Wu F I, Shih P I, Shu C F, Tung Y L, Chi Y. *Macromolecules*, 2005, 38(22): 9028 ~ 9036
- 17 Zhou H X, Liu C, Wang J Y, Liao G X, Jian X G. *Chinese J Polym Sci*, 2011, 29(6): 719 ~ 725
- 18 Yu G P, Liu C, Wang J Y, Xu J, Jian X G. *Polym Int*, 2010, 59(9): 1233 ~ 1239
- 19 Yu G P, Liu C, Li B, Wang L W, Wang J Y, Jian X G. *J Polym Res*, 2012, 19(3): 9829 ~ 9836
- 20 Lu J P, Miyatake K, Hlil A R, Hay A S. *Macromolecules*, 2001, 34(17): 5860 ~ 5867
- 21 Hsiao S H, Yang C P, Lin W L. *Macromol Chem Phys*, 1999, 200(6): 1428 ~ 1433
- 22 Huang W Y, Huang S Y. *Macromolecules*, 2010, 43(24): 10355 ~ 10365
- 23 Wang C Y, Li N W, Shin D W, Lee S Y, Kang N R, Lee Y M, Guiver M D. *Macromolecules*, 2011, 44(18): 7296 ~ 7306
- 24 Aggarwal S L, Tilley G P. *J Polym Sci*, 1955, 18(87): 17 ~ 26

Synthesis and Properties of Soluble Poly(aryl ether phenyl-*s*-triazine)s Bearing Diphenylfluorene Moieties in the Backbone

Li-shuai Zong¹, Cheng Liu^{1, 2}, Qin-zheng He¹, Jin-yan Wang^{1, 2*}, Xi-gao Jian^{1, 2}

(¹ Department of Polymer Science & Materials, Dalian University of Technology, Dalian 116024)

(² Liaoning Province Engineering Technology Center of High Performance Resins, Dalian 116012)

Abstract A series of novel aromatic poly(arylene ether)s containing diphenylfluorene and phenyl-*s*-triazine groups in the main chain were prepared by a solution nucleophilic polycondensation of 2, 4-bis(4-fluorophenyl)-6-phenyl-1, 3, 5-*s*-triazine (BFPT) with Biphenol (BP) and 9, 9'-bis(4-hydroxyphenyl)fluorene (BHF) to investigate the effects of bulky diphenylfluorene units on solubility as well as thermal and mechanical properties. The synthetic procedure was efficiently optimized, resulting in high M_n up to 6.3×10^4 (GPC). The structure of the resulting polymers were characterized by elemental analysis, FTIR, NMR, and their thermal properties were evaluated by DSC, DMA, TGA measurements in succession. The solubility of polymers obtained was modified by the presence of diphenylfluorene groups in the polymer main chain resulting in being readily dissolved in common organic solvents, such as *N*-methylpyrrolidone (NMP), chloroform, 1, 1, 1, 2, 2-tetrachlorethane and pyridine, when the contents of diphenylfluorene structural units surpassed 20%. Moreover, PEPs had excellent thermal properties with glass transition temperatures (T_g s) in the range of 269 ~ 307 °C measured by DSC, and 269 ~ 291 °C detected by DMA, 5% mass-loss temperatures lying between 544 °C and 580 °C, char yields at 800 °C higher than 48% under N₂ atmosphere. The solubility and T_g s increase with the increase of diphenylfluorene contents in the polymer backbone. This kind of phenyl-*s*-triazine-based poly(arylene ether)s may be considered as a good candidate of high-performance structural materials.

Keywords Phenyl-*s*-triazine, Diphenylfluorene, Solubility, High-performance resin, Poly(aryl ether)

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