

# 新型氯取代含杂萘联苯结构可溶性聚芳酰胺的合成、表征和性能

刘 程, 刘鹏涛, 王锦艳, 武春瑞, 王 沛, 蹇锡高

(大连理工大学高分子科学与材料系, 大连 116012)

**摘要** 以类双酚单体 4-(3-氯-4-羟基-苯基)-2H-二氮杂萘-1-酮(DHPZ-OC)和对氯苯腈为原料进行亲核取代反应合成二腈化合物 4-[3-氯-4-(4-氰基苯氧基)苯基]-2-(4-氰基苯基)二氮杂萘-1-酮(II), 然后在碱性(KOH)条件下进行水解制得了一种新型的含氯取代杂萘联苯结构的芳香二酸, 4-[3-氯-4-(4-羧基苯氧基)苯基]-2-(4-羧基苯基)二氮杂萘-1-酮(III). 用新二酸III与各种芳香二胺进行直接缩合聚合制得了一系列新型氯取代含杂萘联苯结构的聚芳酰胺, 特性粘度可达 1.23 dL/g. 用 FTIR 和  $^1\text{H}$  NMR 研究了新型二酸单体及聚合物的结构. 该类聚芳酰胺均可溶解于 NMP, DMAc 和 DMSO 等极性有机溶剂中, 并且可浇铸成透明韧性膜, 其玻璃化转变温度在 291~332 之间, 10% 的热失重温度在 460 以上.

**关键词** 杂萘联苯; 聚芳酰胺; 缩合聚合; 热稳定性

**中图分类号** TQ324.8

**文献标识码** A

**文章编号** 0251-0790(2005)03-0558-04

聚芳酰胺是一类综合性能优异的工程塑料, 具有良好的热稳定性和突出的机械性. 但其刚性、氢键作用和结晶性使聚芳酰胺分子链紧密堆砌, 导致难溶难熔, 限制了其进一步应用<sup>[1,2]</sup>. 研究表明, 在聚合物分子主链中引入体积较大的侧基<sup>[3~5]</sup>或者扭曲非共平面结构<sup>[6,7]</sup>可以改善聚芳酰胺的溶解性, 同时使其具有较高的玻璃化转变温度. 本文以一种氯取代含杂萘联苯结构的类双酚为原料, 将二氮杂萘酮结构引入新型二酸分子中, 并以此二酸与二胺聚合制备了一类新型既耐高温又可溶解的氯取代含杂萘联苯结构聚芳酰胺. 对新型二酸和聚合物的结构进行表征, 并对聚合物的主要性能进行了研究.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

4-(3-氯-4-羟基-苯基)-2H-二氮杂萘-1-酮(DHPZ-OC)的制备方法参见文献[8]; 4,4'-二氨基二苯甲烷、4,4'-二氨基二苯醚和 4,4'-二氨基二苯砜为市售聚合级工业品, 直接使用; 对苯二胺经减压升华后使用; 亚磷酸三苯酯(TPP)和 *N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)经减压蒸馏后在 4A 分子筛中保存备用, 吡啶(Py)经蒸馏后使用. 其它原料均为试剂级, 直接使用. 用 Nicolet-20DXB 型红外光谱仪进行 FTIR 测试, KBr 压片; 用 VARIAN TNOVA 400 型核磁共振仪测试  $^1\text{H}$  NMR 和  $^{13}\text{C}$  NMR 谱, 以 DMSO- $d_6$  为溶剂, TMS 为内标; DSC 和 TGA 测试分别在 METTLER TOLEDO DSC 822 $^\circ$  差热扫描量热仪和 METTLER TOLEDO TGA/SDTA 851 $^\circ$  型热失重分析仪上进行,  $\text{N}_2$  气氛, 升温速度均为 20  $^\circ\text{C}/\text{min}$ ; 用 HP 1100 质谱仪进行 MS 分析, APCI 源; 用 Rigaku D/max-2400 型 X 射线衍射仪进行 WAXRD 测试,  $\text{Cu K}\alpha$ , 管压 40 V, 管流 100 mA; 用乌氏粘度计测定聚合物特性粘度.

### 1.2 4-[3-氯-4-(4-羧基苯氧基)苯基]-2-(4-羧基苯基)二氮杂萘-1-酮(III)及聚芳酰胺的合成

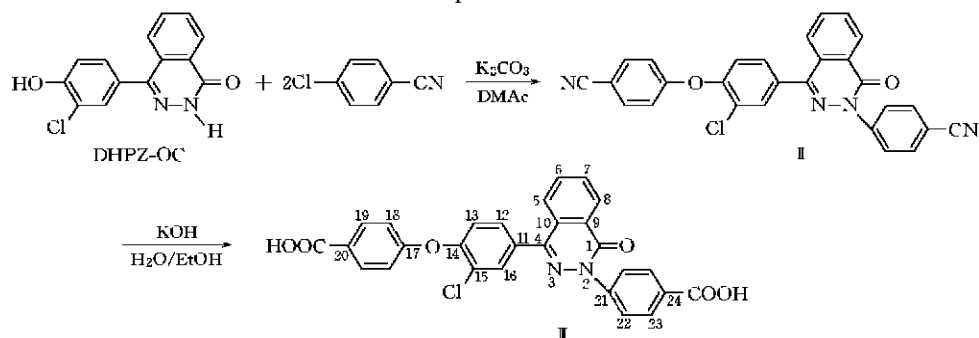
合成路线见 Scheme 1. 在配有机械搅拌、回流冷凝管、温度计、分水器和氮气进出口的三口烧瓶中加入 DHPZ-OC 27.3 g (0.1 mol)、无水碳酸钾 35.9 g (0.26 mol)、200 mL DMAc 和 60 mL 甲苯, 在氮气保护下回流至无水带出, 除去水和甲苯, 加入对氯苯腈 27.6 g (0.2 mol) 回流 15 h, 倒入 800 mL

收稿日期: 2004-3-15

基金项目: 国家“八六三”项目(批准号: 2003AA33G030)资助

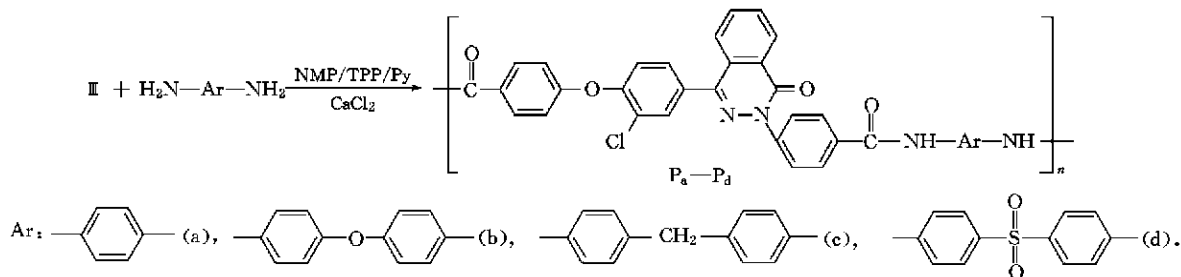
联系人简介: 蹇锡高(1946年生), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事高性能工程塑料研究. E-mail: xgjian@chem.dlut.edu.cn

水中, 得到的白色固体为二腈化合物 II, 用 DMAc 重结晶得 34.9 g 白色粉状固体 产率 73.5%, m. p. 226~228 °C. 以  $V(\text{乙醇})/V(\text{水}) = 1:1$  混合液为溶剂, 在碱性(KOH)条件下, 将二腈 II 水解得到二酸 III 的淡黄色粉状固体, 产率 98.5%, m. p. 316 °C. MS( $m/z$ , %): 511.2( $M^+$ , 100%).



Scheme 1 Synthetic route to dinitrile II and diacid III

聚合物的合成路线如 Scheme 2 所示 在配有机械搅拌、冷凝管、温度计和氮气进出口的三口烧瓶中, 加入新型二酸单体 III 3.125 mmol、芳香二胺 3.125 mmol、无水氯化钙 1.2 g、亚磷酸三苯酯(TPP) 2 mL、吡啶(Py) 3 mL 及 *N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP) 8 mL, 在  $N_2$  气保护下, 于 100 °C 反应 3 h 后停止反应 将聚合物溶液倒入甲醇中, 过滤得到白色条状聚合物 1.82g, 产率 99.5%.



Scheme 2 Synthesis route to poly(aryl amide)s

## 2 结果与讨论

### 2.1 二酸 III 的合成与表征

芳香二酸单体 4-[3-氯-4-(4-羧基苯氧基)苯基]-2-(4-羧基苯基)二氮杂萘-1-酮(III)可用两步法合成 类双酚单体 DHPZ-OC 中—NH 呈弱酸性, 具有与—OH 类似的反应活性<sup>[9]</sup>, 在碱性( $K_2CO_3$ )催化作用下与对氯苯腈发生亲核取代反应生成二腈 II 中间体 二腈 II 在碱性(KOH)条件下水解成二酸 III 由图 1 可见, 二腈 II 在  $2\,226\text{ cm}^{-1}$  处有中等强度尖锐针状吸收峰, 表明腈基的存在, 而在二酸的 IR 谱中, 此针状吸收峰已完全消失, 表明二腈已基本水解为二酸, 同时在  $2\,500\sim 3\,400\text{ cm}^{-1}$  处出现中等强度宽峰, 为羧基的特征吸收峰 二酸 III 的 MS 数据表明, 其分子离子峰为 512.3, 设计分子量为 512.1, 两者完全相符 用  $^1\text{H NMR}$ 、 $^{13}\text{C NMR}$ 、质子同核相关二维谱(gCOSY)、异核单量子相关谱(gHSQC)及异核远程相关谱(gHMBC)等核磁共振波谱确定了二酸 III 的结构  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{DMSO}-d_6$ ),  $\delta$  7.12 (2H, d,  $H_{18}$ ,  $^3J = 8.8\text{ Hz}$ ), 7.42 (1H, d,  $H_{13}$ ,  $^3J = 8.4\text{ Hz}$ ), 7.73 (1H, dd,  $H_{12}$ ,  $^3J = 8.4\text{ Hz}$ ,  $^4J = 2.0\text{ Hz}$ ), 7.84 (1H, m,  $H_5$ ), 7.89 (2H, d,  $H_{22}$ ,  $^3J = 8.8\text{ Hz}$ ), 7.96 (1H, d,  $H_{16}$ ,  $^3J = 2.0\text{ Hz}$ ), 7.99~8.03 (4H, m,  $H_6 + H_7 + H_{19}$ ), 8.10

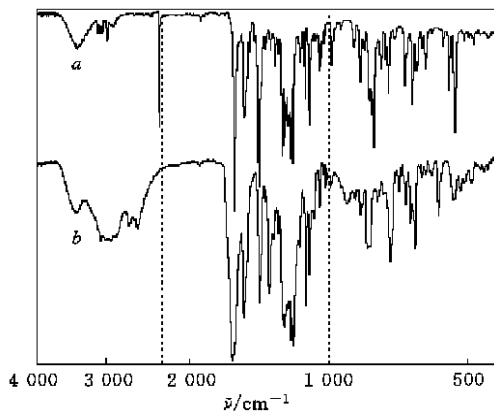


Fig 1 IR spectra of dinitrile II (a) and diacid III (b)

(2H, d,  $H_{23}$ ,  $^3J = 8.8$  Hz), 8.47 (1H, m,  $H_8$ ), 13.02 (COOH).  $^{13}\text{C}$  NMR (DM SO- $d_6$ ),  $\delta$  116.62 (C18), 122.12 (C13), 125.43 (C11), 125.56 (C22), 125.75 (C20), 126.68 (C5), 126.98 (C8), 127.88 (C10), 128.14 (C9), 129.47 (C24), 129.53 (C23), 130.10 (C12), 131.61 (C16+ C19), 132.30 (C7), 132.46 (C15), 134.04 (C6), 144.91 (C23), 145.37 (C4), 151.02 (C14), 157.82 (C1), 159.85 (C17), 166.44+ 166.51 (COOH).

2 2 聚芳酰胺的合成

用 Yamazaki 等<sup>[10]</sup>的磷酰化聚合体系, TPP 和 Py 为缩合剂, 加入无水氯化钙, NMP 为溶剂, 二酸 III 与芳香二胺直接缩合聚合反应, 得到了高分子量的新型可溶性聚芳酰胺, 结果列于表 1. 随着反应时间的延长, 体系的表观粘度逐渐增加, 在反应 3 h 时粘度最大. 聚合物的特性粘度可达 1.23 dL/g, 说明非对称性二酸 III 有较高的反应活性, 能与多种二胺直接缩合聚合并获得高分子量的聚芳酰胺.

2 3 聚合物的性质

由表 1 可见, 聚合物在 3 400  $\text{cm}^{-1}$  处出现了波形不同的宽峰, 为酰胺基团(—NHCO—)的特征吸收峰, 在 1 653  $\text{cm}^{-1}$  处出现杂萘联苯结构的内酰胺键和主链的酰胺键的羰基特征吸收峰, 没有裂分成多个峰, 但峰型较宽, 确定是峰叠加的结果. 二酸 III 的  $\delta$  13.02 的羧基(—COOH)活泼氢的特征化学位移在聚合物中完全消失, 而聚合物中的  $\delta$  10.18~ 10.75 处是酰胺基团(—NHCO—)的特征化学位移. 表明二酸 III 已经完全发生聚合反应, 生成了相应的聚芳酰胺.

Table 1 Synthesis and characterization data of poly(aryl amide)s

Polymer	FT IR, $\nu/\text{cm}^{-1}$	$^1\text{H}$ NMR, $\delta$ (400M Hz)	$T_g/\text{K}^a$	$t_d/^\circ\text{C}^b$	Yield (%)	$\eta_{\text{inh}}/(\text{dL} \cdot \text{g}^{-1})^c$
Pa	3 435(N—H), 1 653	7.20—8.49(19H, Ar—H),	600	481	99.5	1.23
	(C=O), 1 606(C=N)	10.24—10.38(2H, amide)				
Pb	3 433(N—H), 1 653	7.02—8.47(23H, Ar—H),	564	479	99.1	0.64
	(C=O), 1 604(C=N)	10.25—10.38(2H, amide)				
Pc	3 429(N—H), 1 653	3.89(2H, —CH <sub>2</sub> —),	570	489	98.7	0.65
	(C=O), 1 602(C=N)	7.19—8.46(23H, Ar—H),				
Pd	3 428(N—H), 1 674	10.18—10.30(2H, amide)	605	466	97.9	0.38
	(C=O), 1 591(C=N)	7.19—8.48(23H, Ar—H),				
		10.62—10.75(2H, amide)				

$a$  Baseline shifts in the second heating DSC traces with a heating rate of 20  $^\circ\text{C}/\text{min}$  in nitrogen;  $b$  decomposition temperatures at which a 10% mass loss was recorded by TG at a heating rate of 20  $^\circ\text{C}/\text{min}$  in nitrogen;  $c$  measured in  $N,N$ -dimethylacetamide at 25  $^\circ\text{C}$  on 0.5 g/dL.

2 4 聚合物的热性能

用差热扫描量热仪(DSC)和热失重分析仪(TGA)对聚芳酰胺的热性能进行研究, 结果列于表 1, 聚合物 Pa~ Pd 均具有较高的玻璃化转变温度(564~ 605 K). 芳香环上大的离域  $\pi$  电子, 增加了大分子链间的相互作用力. 聚合物分子结构中的酰胺基团使分子链间存在氢键作用力, 使其耐热性得到提高. 聚合物 10% 的热失重温度在 460  $^\circ\text{C}$  以上, 表明新型聚芳酰胺具有良好的耐热稳定性.

2 5 聚合物的溶解性能

W XRD 测试表明, 聚合物具有无定形结构, 这是因为在聚合物主链中引入非对称性的杂萘联苯结构, 破坏了聚合物大分子链结构对称性, 降低了分子链间作用力和结晶度. 聚合物在多种有机溶剂中的溶解性能实验结果列于表 2, 将杂萘联苯结构和醚键引入到聚合物主链中, 使聚合物的溶解性能得到显著改善. 聚合物 Pa~ Pd 易溶解于 NMP、DMAc、DM SO、吡啶和间甲酚等极性有机溶剂, 将聚芳

Table 2 Soluble behavior of poly(aryl amide)s in different solvents at room temperature\*

Polymer	NMP	DMAc	DMF	DM SO	$m$ -Cresol	Py	CHCl <sub>3</sub>
Pa	+	+	+	+	+	+	-
Pb	+	+	+	+	+	+	-
Pc	+	+	+	+	+	+	-
Pd	+	+	+	+	+	+	-

\* + : Soluble; - : Insoluble

酰胺溶解于DMAc配制成聚合物溶液,并通过浇铸成膜的方法可制成透明的韧性薄膜,表明该类聚芳酰胺具有良好加工和应用前景。聚合物良好的溶解性能起因于聚合物大分子链中含有扭曲非共平面的杂萘联苯结构以及柔性的醚键,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。

### 参 考 文 献

- [1] Cassidy P. E. Thermally Stable Polymers[M], New York: Marcel Dekker, 1980
- [2] HE Tian-Bai(何天白), HU Han-Jie(胡汉杰). Advance of Overseas Polymer Science(海外高分子科学新进展)[M], Beijing: Chemical Industry Press, 1997: 19—38
- [3] Hsiao S. H., Yang C. P., Chuang M. H. *et al.* J. Polym. Sci Part A: Polym. Chem. [J], 2000, **38**(1): 247—260
- [4] Liaw D. J., Liaw B. Y., Yang C. M. *et al.* J. Polym. Sci Part A: Polym. Chem. [J], 2001, **39**: 1156—1161
- [5] Liou G. S., Hsiao S. H., Ishida M. *et al.* J. Polym. Sci Part A: Polym. Chem. [J], 2002, **40**: 2810—2818
- [6] WANG Rui-Ling(王瑞玲), JIAN Xi-Gao(蹇锡高), ZHU Xiu-Ling(朱秀玲) *et al.* Acta Polymerica Sinica(高分子学报)[J], 2002, (2): 163—166
- [7] ZHU Xiu-Ling(朱秀玲), JIAN Xi-Gao(蹇锡高), LU Ye(卢冶) *et al.* Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2003, **24**(2): 355—358
- [8] JIAN Xi-Gao, Hay A. S. CN 93 109 180.2[P], 1993
- [9] MAO Shi-Zhen(毛诗珍), ZHANG Tao(张涛), YUAN Han-Zhen(袁汉珍) *et al.* J. Magn. Resonance(波谱学杂志)[J], 2000, **17**(3): 183—190
- [10] Yamazaki N., Matsumoto M., Higashi F. J. Polym. Sci Polym. Chem. Ed [J], 1975, **13**: 1373—1380

## Synthesis, Characterization and Properties of New Soluble Phthalazinone Moiety-based Aromatic Poly(aryl amide)s Containing Chlorine Substituents

L U Cheng, L U Peng-Tao, WANG Jin-Yan, WU Chun-Rui, WANG Pei, JIAN Xi-Gao\*

(Department of Polymer Science and Materials, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

**Abstract** A new chloro-substituted phthalazinone unit-containing aromatic diacid, 4-[3-chloro-4-(4-carboxy phenoxy)phenyl]-2-(4-carboxy phenyl)phthalazin-1-one (III), was derived from the nucleophilic substitution of *p*-chlorobenzonitrile with the bisphenol-like monomer, 4-(3-chloro-4-hydroxy-phenyl)-2*H*-phthalazin-1-one (I), followed by alkaline hydrolysis of the intermediate dinitrile, 4-[3-chloro-4-(4-cyano phenoxy)phenyl]-2-(4-cyano phenyl)phthalazin-1-one (II). The structure of diacid III was confirmed by FTIR, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR and MS. Moreover, <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectra of diacid III were completely assigned by the two-dimensional NMR, such as gCOSY, gHMBC and gHSQC spectra. Using triphenyl phosphate (TPP) and pyridine as the condensing agents, a series of poly(aryl amide)s with inherent viscosities in the mass concentration range of 0.38—1.23 dL/g were prepared by the direct polycondensation of diacid III with various aromatic diamines. Thus, the twisted, non-coplanar and unsymmetrical phthalazinone moieties were successfully introduced into the polymer main chain by the polycondensation method. All the poly(aryl amide)s containing chloro-substituted phthalazinone moieties were amorphous in nature, as evidenced by X-ray diffraction. Most of the poly(aryl amide)s were quite soluble in a variety of organic solvents, such as *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP), *N,N*-dimethylacetamide (DMAc), *N,N*-dimethylformamide (DMF) and dimethylsulfoxide (DMSO), and even in pyridine and *m*-cresol. All the resultant poly(aryl amide)s could be cast into transparent and tough films, indicating the feasibility of processing for application. The glass-transition temperatures of the polymers were determined by DSC method and they were in the temperature range of 291—332 °C. These poly(aryl amide)s had useful levels of thermal stability associated with 10% mass loss in excess of 460 °C in nitrogen, determined by TGA.

**Keywords** Phthalazinone; Poly(aryl amide); Polycondensation; Thermal stability

(Ed: W, Z)