

含杂萘联苯结构聚芳酰胺的合成与性能研究

刘程 王明晶 刘鹏涛 何伟 蹇锡高

(大连理工大学高分子材料系, 大连 116012)

摘 要 主要介绍了含杂萘联苯结构耐高温聚芳酰胺的合成路线及性能方面的研究。设计合成了五种含杂萘联苯结构的芳香二酸化合物, 并对其结构进行了讨论; 通过溶液缩合聚合将具有扭曲非共平面构象的杂萘联苯结构单元引入到聚芳酰胺主链中, 制得了具有良好溶解性的耐高温聚芳酰胺新型树脂, 讨论了该系列树脂的主要性能。结果表明: 其玻璃化转变温度在 280 以上, 10% 热失重温度在 480 以上。

关键词 杂萘联苯结构, 聚芳酰胺, 耐高温, 树脂

Properties and Synthesis of Aromatic Polyamides Containing Phthalazinone Moieties

Liu Cheng Wang Mingjing Liu Pengtao He Wei Jian Xigao

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

Abstract This paper mainly reviews our current studies on the synthetic route and properties of high-temperature aromatic polyamides containing phthalazinone moieties. Five kinds of aromatic dicarboxylic acids containing phthalazinone units are designed and synthesized. Their structures are discussed. By introduction of crank, kink, and non-coplanar phthalazinone unit into the polyamide main chain, novel highly-soluble and high-temperature resins are prepared having high glass-transition temperatures above 280 °C and 10% weight-loss temperatures in excess of 480 °C in nitrogen. The main properties of the new resin are also studied.

Key words Phthalazinone, Aromatic polyamide, High-temperature, Resin

1 引言

聚芳酰胺是一类高性能工程塑料, 被广泛应用于航空航天、电子和其它工业领域^[1,2]。作为耐高温材料, 聚芳酰胺的需求量也逐年增长。全芳聚酰胺的溶解性很差, 没有软化点, 不熔融。因此它们的应用受到很大限制。为了促进这个领域的发展, 开发可溶性耐高温聚芳酰胺材料的新品种成为必不可少的途径^[3]。将扭曲非共平面结构单元引入到聚

芳酰胺的主链中可以明显改善聚合物的溶解性。本文以自制的含杂萘联苯结构类双酚单体为主要原料, 设计合成具有扭曲非共平面不对称性的二酸化合物, 并分别与商品二胺直接缩聚, 制得含杂萘联苯结构聚芳酰胺新型树脂基材料, 并研究了聚合物的主要性能。

2 实验

2.1 新型芳香二酸的合成与结构

收稿日期: 2004 - 10 - 18

基金项目: 国家“863”计划(2003AA33G030); 辽宁省重大科技计划(2003223003); 国家“973”基础研究计划(2003CB615700)资助

作者简介: 刘程, 1979年出生, 硕士研究生, 主要从事高温结构材料的应用研究工作

以新二酸 4 - [3 - Cl - 4 - (4 - 羧基苯氧基) 苯基] - 2 - (4 - 羧基苯基) 二氮杂萘 - 1 - 酮 - 3 - Cl) 为例, 介绍其合成过程。

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 1 - Cl 27. 3 g, 无水碳酸钾 35. 9 g, 200 mL DMAc 和 60 mL 甲苯, 在氮气保护下回流至无水带出, 加入对氯苯腈 27. 6 g, 回流

反应 15 h 后, 倒入 800 mL 水中, 得到白色固体即为二腈化合物, 用 DMAc 重结晶得到 34. 9 g 白色粉状固体, 产率 73. 5%, 熔点 226 ~ 228 。以乙醇 / 水 (体积分数 1 : 1) 混合液为溶剂, 在碱性 (KOH) 条件下, 将二腈水解得到二酸, 淡黄色粉状固体, 产率为 98. 5%, 熔点 316 。MS (m / z , %) : 511. 2 (M⁺, 100%) 。这类新二酸的合成如图 1 所示。

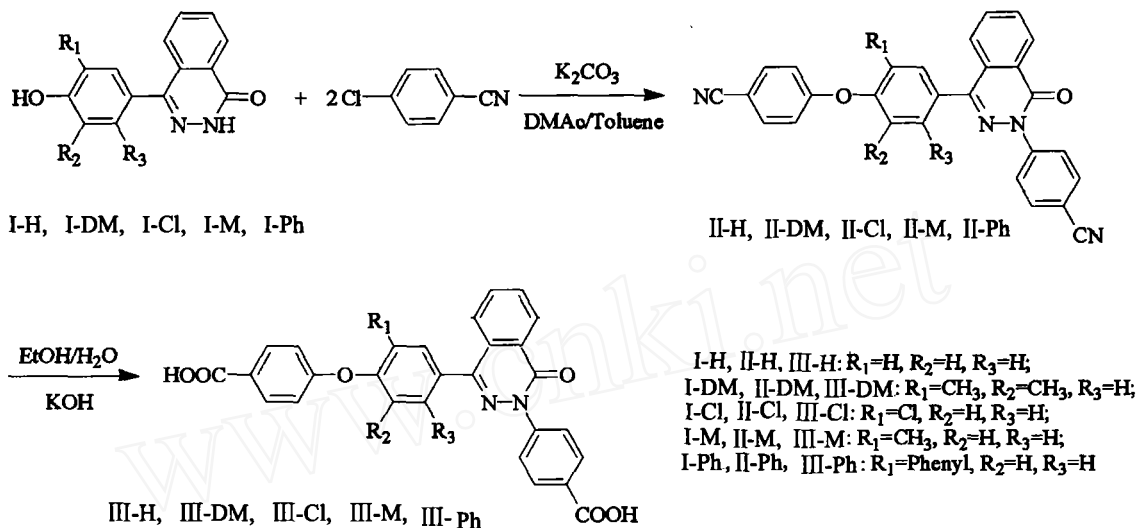


图 1 含杂萘联苯结构二酸的合成

Fig 1 Synthesis of dicarboxylic acids containing phthalazinone units

2.2 含杂萘联苯结构聚芳酰胺的合成

以聚芳酰胺 PA - Cl_n 为例, 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 - Cl 3. 125 mmol, 对苯二胺 3. 125 mmol, 无水氯化钙 1. 2 g, 亚磷酸三苯酯 2 mL, 吡啶 3

mL N - 甲基 - 2 - 吡咯烷酮 8 mL, 在氮气下于 100 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 PA - Cl_n 1. 82 g, 产率为 99. 5%。合成路线如图 2 所示。

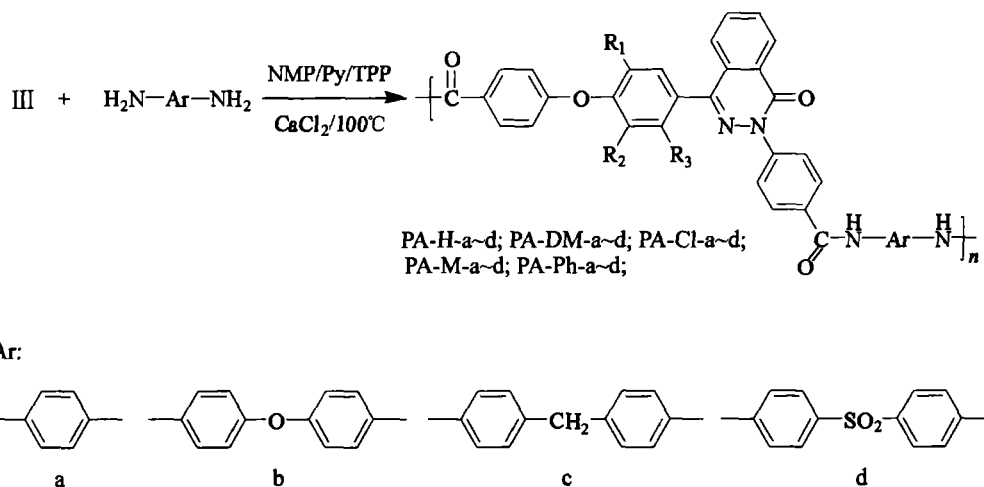


图 2 含杂萘联苯结构聚芳酰胺的合成

Fig 2 Synthesis of aromatic poly (phthalazinone amide) s

3 结果与讨论

3.1 二酸的合成与结构分析

新型芳香二酸的单体是采用两步法得到的。首先,由于杂萘联苯结构类双酚单体()中—NH具有羟基的反应活性,因此该类双酚单体可与对氯苯腈进行亲核取代反应而得到二腈化合物();其次,二腈化合物可在碱性条件下进行水解反应从而得到二酸()。这两步反应的条件温和,容易控制和实现。

五种含杂萘联苯结构二酸均具有如下的结构特点:(1)含有氮原子的芳杂环结构;(2)杂萘环与相邻芳环间具有较大的扭曲角;(3)分子呈非对称性的全芳结构。通过红外、核磁和质谱等手段对新二酸单体的结构进行分析,结果表明所合成的是二氮杂萘酮结构而不是二氮杂萘醚结构,这为聚芳酰胺的合成及性能研究提供了可靠的理论支持^[4]。

3.2 聚芳酰胺的合成与表征

采用 Yamazaki等^[5]的磷酰化聚合体系,以亚磷酸三苯酯和吡啶为冷凝剂,加入无水氯化钙,以 N-甲基-2-吡咯烷酮为溶剂,新二酸()分别与芳香二胺直接进行缩合聚合反应,成功得到了高分子量的新型可溶性聚芳酰胺。随着反应时间的延长,反应体系的表观黏度逐渐增加,在反应 3 h时黏度最大。聚合物的特性黏度可达 1.75 dL/g,说明非对称性二酸有较高的反应活性,在该聚合体系下能和多种二胺直接缩合聚合并获得高分子量的聚芳酰胺。

以红外光谱 (FTIR)和核磁共振氢谱 (¹H-NMR)对所合成聚芳酰胺进行波谱表征。聚合物在 3400 cm⁻¹左右处出现了波形不同的宽峰是酰胺基团(—NHCO—)的特征吸收峰,在 1650 cm⁻¹左右处出现的吸收峰是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,能确定是峰叠加的结果。在¹H NMR谱图中,聚合物中氢质子的个数之比均与设计结构完全一致。上述分析表明,新二酸已经完全发生聚合反应,生成了相应的含杂萘联苯结构聚芳酰胺。

3.3 聚合物的热学性能

以 DSC和 TGA对所合成的五类聚芳酰胺的热性能进行研究,结果如表 1所示。聚合物均具有较高的玻璃化转变温度(T_g)为 280~347。新型聚芳酰胺良好的耐热性起因于聚合物分子主链上刚性的全芳杂环结构,而且含氮原子的芳杂环也有利于提

高聚芳酰胺的热性能。另外,由于取代基的不同,该类聚芳酰胺的 T_g 也具有明显的差异。其中,含有两个甲基取代基的聚合物(PA-DM_{a-d})的 T_g 最高,这是由于两个甲基关于主链对称,并且缩小了分子链间的间距,不利于分子链的自由旋转;邻苯基取代聚芳酰胺(PA-Ph_{a-d})的 T_g 相对较低,这是由于体积较大的芳环的存在增大了分子链间的距离,有利于分子链的自由旋转;而邻氯取代(PA-Cl_{a-d})和邻甲基取代聚芳酰胺(PA-M_{a-d})均比无取代聚芳酰胺(PA-H_{a-d})稍低。该类含杂萘联苯结构聚芳酰胺具有优异的耐热性,其 10%的热失重温度在 488~514,表明新型聚芳酰胺具有良好的热稳定性,这是由于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,从而使其具有较高的耐热性,但取代基对其耐热性的影响较小。

表 1 含杂萘联苯聚芳酰胺的热性能

Tab 1 Thermal properties of aromatic poly(phthalazone amide)s

聚合物	¹⁾ / dL·g ⁻¹	T_g ²⁾ /	T_d ³⁾ /	参考 文献
PA-H _{a-d}	0.51~1.29	291~334	496~510	[6]
PA-DM _{a-d}	0.45~1.16	308~347	491~507	[7]
PA-Cl _{a-d}	0.38~1.23	291~332	492~503	[8]
PA-M _{a-d}	0.51~1.46	311~329	492~501	[9]
PA-Ph _{a-d}	0.50~1.75	280~310	488~514	[10]

注:1)以 N,N-二甲基乙酰胺为溶剂,在 25、0.5 dL/g的条件下测得;

2)氮气气氛、20 /min的加热速率下,DSC第二次热扫描测得;

3)氮气气氛、20 /min的加热速率下,TG测得的 10%的热失重温度。

3.4 聚芳酰胺的溶解性能

定性地测试了聚合物在多种有机溶剂中的溶解性能,部分实验结果见表 2。由表 2可见,将杂萘联苯结构引入到聚芳酰胺主链中,所合成聚合物的溶解性能得到显著改善,聚合物均易溶于可溶解于 N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砷和间甲酚(m-Cresol)等溶剂中,在吡啶中也有一定的溶解性,但不溶解于氯仿等常用有机溶剂中。该类聚芳酰胺具有良好的溶解性是因为在大分子主链中引入了扭曲非共平面的非对称性杂萘联苯结构,打破了分子链间的紧密堆砌,使得溶剂小分子容易进入,同时芳醚键改善了聚合物的柔顺性,因此溶

解性得到改善。由此可见,将杂萘联苯结构引入到聚合物主链中达到了改性的目的。

表 2 杂萘联苯结构聚芳酰胺的溶解性能¹⁾
Tab 2 Solubility of poly(phthalazine amide)s

聚合物	NMP	DMAc	DMF	DMSO _m	Cresol	Py	CHCl ₃
PA - H _{a-d}	+	+	+	+	+	+	-
PA - DM _{a-d}	+	+	+	+	+	+	-
PA - Cl _{a-d}	+	+	+	+	+	+	-
PA - M _{a-d}	+	+	+	+	+	+	-
PA - Ph _{a-d}	+	+	+	+	+	+	-

注: 1) +, 室温下可溶; +^{3/4}, 部分溶解; ^{3/4}, 不溶解。

3.5 聚芳酰胺的拉伸性能和绝缘性能

对聚合物拉伸性能和电绝缘性能进行测试。拉伸强度为 72 ~ 100 MPa, 断裂伸长率为 7% ~ 13%, 弹性模量为 1.0 ~ 3.2 GPa, 表明该类树脂具有较高的强度和韧性, 可作为复合材料基体来应用。对聚合物薄膜的电性能进行测试, 其表面电阻为 (2.35 ~ 3.61) × 10¹⁴, 体积电阻为 (1.72 ~ 7.57) × 10¹⁵ · cm, 表明其具有良好的绝缘性能, 在耐高温绝缘漆等领域有潜在的应用前景。

4 结论

通过分子设计, 合成了五种含杂萘联苯结构的新二酸化合物, 并分别与商品二胺进行缩聚反应, 制得了相应的聚芳酰胺新品种。含杂萘联苯结构聚芳酰胺具有良好的溶解性能和优异的热性能, 其 T_g 为 280 ~ 347, 10% 的热失重温度为 488 ~ 514。该

类聚合物还具有良好的力学性能和电绝缘性能。通过化学结构改性, 改善聚芳酰胺树脂的溶解性能, 提高了加工性能。该类耐热树脂有望作为复合材料、电绝缘材料和分离膜应用于宇航、电子电器和气体 / 液体分离等领域。

参考文献

- 1 Dassidy P E. Thermally Stable Polymers Dekker, New York, NY, 1980
- 2 Wilson D, Stenzenberger H D, Hergenrother P M eds. Polyimides Blackie, Glasgow, 1990
- 3 Inai Y. Recent advances in synthesis of high-temperature aromatic polymers. Reactive & Functional Polymers, 1996; 30: 3
- 4 靳昆, 刘程. 含二氮杂萘酮单元双官能团化合物结构的波谱表征. 分析化学, 2004; 32 (6): 729
- 5 Yamazaki N, Matsumoto M, Higashi F. J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 1975; 13 (6): 1373
- 6 王瑞玲, 蹇锡高, 朱秀玲. 一类新型杂环聚芳酰胺的合成与性能研究. 高分子学报, 2002; (2): 163
- 7 Liu Cheng, Wang Mingjing, Jian Xigao. Synthesis and characterization of new organosoluble polyamides containing phthalazine moieties. In: 3rd East-Asian polymer conference (EAPC - 3). Chengdu, 2004: 157
- 8 刘程, 蹇锡高. 氯代含杂环联苯结构芳香聚醚酰胺的合成. 全国高分子学术论文报告会, 2003: A339
- 9 朱秀玲. 高性能聚芳酰胺类材料的设计、合成及性能研究. 大连理工大学博士论文, 2002
- 10 王瑞玲, 蹇锡高, 朱秀玲. 新型邻苯基取代杂萘联苯型聚芳酰胺的合成与性能研究. 高分子材料科学与工程, 2002; 18 (6): 74

(编辑 吴坚)

航空 / 军事专用电源

400 Hz 静态变频器 + 28 V 直流电源供应器体积小, 质量轻、噪音低。由于采用脉宽调频技术使体积小, 质量明显减轻, 效率高, 稳定性好, 散热效果优异, 省电, 经济。纯净化输出电源品质; 双重电力转换提供纯净可靠的正弦波电力输出; 输出电压可调 (±10%); 两段式输出频率: 400 Hz 固定频率和 350 ~ 450 Hz 可变。过载能力强: 120% 持续 1 h, 150% 时持续 1 min, 200% 时持续 15 s。三相独立, 可承受三相不平衡负载; 直流电源标准电压 28V ±10% (25.2 ~ 30.8 V); 电流容量范围 100 ~ 2000 A。

本成果可提供 400 Hz 静态变频电源和 28 V 直流电源供应器一机成型。

(艾普斯专用电源, 010 - 65035350)

· 李连清 ·