

# 耐高温芳杂环聚吡咯的合成与性能

刘金刚 杨海霞 范琳 杨士勇

(中国科学院化学研究所高技术材料实验室,北京 100080)

**文 摘** 利用主链含有吡啶环的新型四胺单体,2,6-双(3',4'-二氨基苯基)-4-氟苯基吡啶(FPPA)与几种芳香族四酸二酐单体,2,2-双[4-(3',4'-二羧基苯氧基)苯基]丙烷二酐(BPADA)、3,3',4,4'-二苯醚四羧酸二酐(ODPA)、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐(BTDA)或4,4'-(六氟异丙基)双邻苯二甲酸二酐(6FDA)通过热缩聚、热环化反应成功制备了一系列具有半梯形主链结构的芳杂环聚合物-聚吡咯(PPy)。结果表明:所制备的聚吡咯具有优异的耐热稳定性;其玻璃化转变温度达到367℃,在氮气氛围中的起始热分解温度超过500℃,10%失重温度超过560℃,750℃时的残重率超过60%。另外,聚吡咯薄膜表现出优良的耐碱水解性能,在10%NaOH水溶液中浸泡7d后仍具有优良的柔韧性和耐热性。

**关键词** 聚吡咯,吡啶,耐高温,耐水解

## Synthesis and Properties of High Temperature Polypyrrolone

Liu Jingang Yang Haixia Fan Lin Yang Shiyong

(Laboratory of Advanced Polymer Materials, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

**Abstract** A series of novel polypyrrolones is synthesized from a new aromatic tetraamine, 2,6-bis(3',4'-diaminophenyl)-4-fluorophenyl pyridine (FPPA) and various aromatic dianhydrides, including 2,2-bis[4-(3',4'-dicarboxyl phenoxy) phenyl] propane dianhydride (BPADA), 3,3',4,4'-Benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BTDA), 4,4'-Oxydiphthalic anhydride (ODPA), or 4,4'-(hexafluoroisopropylidene) diphthalic anhydride (6FDA). Experimental results demonstrate that the PPy's exhibit excellent thermal stability with glass transition temperature up to 367℃, initial thermal decomposition temperature of higher than 500℃, 10% weight loss temperature of higher than 560℃ and residual weight of above 60% at 750℃. Furthermore, the PPy films exhibit excellent hydrolytic resistance in alkaline aqueous medium.

**Key words** Polypyrrolone, Pyridine, Thermal resistance, Hydrolytic stability

### 1 引言

随着航天、航空飞行器向着高马赫数、高机动性、高精度控制、高可靠性方向的发展,由气动加热引起的飞行器表面驻点温度不断提高。高马赫数飞行器在飞行过程中,表面驻点温度短时高达400~500℃,甚至600~700℃;第四代超声速战斗机要求某些关键性轻质部件的耐热性能超过300℃。因此,发展轻质、耐高温树脂基复合材料一直是航天、航空领域关注的研究热点之一。

聚吡咯(PPy)具有比聚酰亚胺更稳定的主链结构,在耐超高温树脂基复合材料领域中具有潜在的应用价值<sup>[1~2]</sup>,但PPy过于刚性的骨架结构极大地限制其加工性。为了改善PPy在有机溶剂中的溶解性以及可加工性,有人将柔性的酯键引入到PPy的主链

中,使材料在间甲酚、对氯苯酚等溶剂中具有良好的溶解性能,可以进行简单的成型加工<sup>[3]</sup>;但同时却极大地牺牲了其耐热性能,其10%失重温度仅为350℃。因此,在保证PPy优异的耐高温性能和力学性能的前提下,大幅度提高其溶解性以及成型工艺性一直是PPy材料研究领域内的热点课题之一<sup>[4]</sup>。

本文将含有吡啶基团的芳香族四胺、2,6-双(3',4'-二氨基苯基)-4-氟苯基吡啶(FPPA)与不同的芳香族四酸二酐单体通过热缩聚反应制备一系列PPy,并对PPy进行表征和性能测试。

### 2 实验

#### 2.1 原料

FPPA,按照文献[5]报道的方法合成。2,2-双[4-(3',4'-二羧基苯氧基)苯基]丙烷二酐

收稿日期:2005-12-08;修回日期:2006-04-07

基金项目:国家自然科学基金资助(50403025)

作者简介:刘金刚,1973年出生,博士,主要从事耐高温芳杂环聚合物材料的分子设计与合成研究

(BPADA,上海合成树脂研究所); 3,3',4,4'-二苯醚四羧酸二酐(ODPA,上海合成树脂研究所),乙酸酐重结晶后 180 真空干燥; 3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐(BTDA,Acros公司),乙酸酐重结晶后 180 真空干燥; 4,4'-(六氟异丙基)双邻苯二甲酸二酐(6FDA,Hoechst Celanese Comp.),乙酸酐重结晶。N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP,北京化学试剂公司),使用前经CaH<sub>2</sub>脱水并减压蒸馏。

## 2.2 测试

特性黏度:采用Ubbelohde黏度计测试,测试温度为30,样品为0.5 dL/g NMP溶液。吸水率:将薄膜样品(3.0 cm × 1.0 cm × 0.005 cm)在25下浸润于去离子水中24 h,然后快速干燥、称量,按式(1)计算吸水率。

$$W = (G_1 - G_2) / G_2 \times 100\% \quad (1)$$

式中,G<sub>2</sub>、G<sub>1</sub>分别为吸水前后样品的质量。

红外光谱:采用Perkin-Elmer782型傅里叶红外光谱仪测定,扫描范围为4000 ~ 370 cm<sup>-1</sup>,空气气氛。量热示差扫描分析(DSC)与热重分析(TGA):采用Perkin-Elmer7系列热分析仪测定,升温速度为20 /min。

PPy薄膜耐碱水解性能:分别将规格为3.0 cm × 1.0 cm × 0.005 cm的经350固化的PPy薄膜置于10%的NaOH水溶液中,加热回流,观察水解现

象,记录开始水解的时间t<sub>1</sub>以及完全水解的时间t<sub>2</sub>。t<sub>1</sub>定义为水溶液开始出现浑浊的时间,而t<sub>2</sub>定义为薄膜完全水解的时间,依此确定薄膜的耐碱水解性能。

## 2.3 PPy合成

在配有机械搅拌、氮气进出口及恒压漏斗的100 mL三口瓶中,加入3.8544 g FPPA和25 mL新蒸馏NMP混合,固体溶解后形成溶液。将反应瓶用冰盐浴冷却,温度控制在-15~0。在此温度下,缓慢滴加5.2012 g BPADA的15 mL NMP溶液,约需4~5 h。随着滴加过程的进行溶液颜色逐渐变深。反应体系温度控制在-10左右,搅拌反应5 h。反应液升温至室温,继续搅拌反应12 h,得到黏稠的PPy预聚物-聚氨基酰胺酸(PAAA-1)溶液。

将PAAA-1溶液用2 μm的针孔过滤器过滤除去杂质,均匀涂覆于干净的玻璃片上并置于烘箱中,在氮气保护下按下述程序进行加热固化,得到PPy薄膜 PPy-1: 80 /3 h 120 /3 h 180 /3 h 280 /3 h 300 /3 h 350 /3 h

其他PPy按同样方法制备。

## 3 结果与讨论

### 3.1 PPy合成

PPy的合成路线如图1所示。

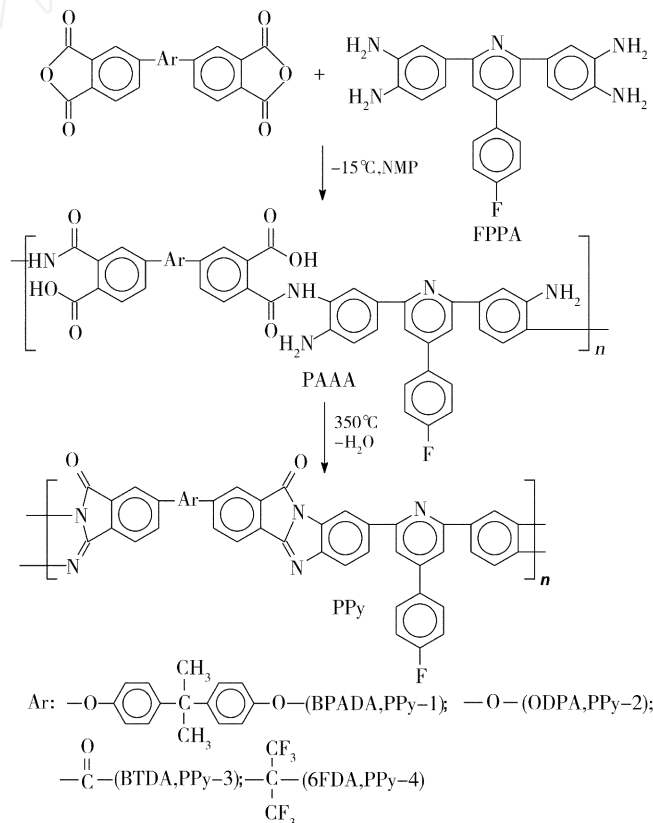


图1 PPy的合成

Fig 1 Synthesis of polypyrrone

FPPA与芳香族四酸二酐单体等摩尔比通过缩聚反应,首先形成 PPy前躯体溶液 - 聚(氨基酰酐酸) (PAAA),该反应受单体摩尔配比、反应温度以及加料顺序的影响。经过多次实验,发现将四酸二酐溶液滴加到芳香族四胺溶液中使其发生缩聚反应,可以得到高分子量的 PAAA 黏稠溶液,其特性黏度为 0.62~1.63 dL/g(表 1)。PAAA 溶液经两步热环化工艺可以得到 PPy薄膜。PAAA 在热环化过程中发生了如图 2 所示的化学过程。首先在 180 生成聚氨基酰亚胺 (PAI),随后在 350 再次脱水环化得到 PPy。所制备各种 PPy薄膜的性质如表 1 所示。除了

PPy - 4 外,其他三种薄膜均具有良好的柔韧性,这可能与 6FDA在低温下的反应活性相对较低有关。PPy 薄膜的吸水率为 1.4%左右。

表 1 PPy树脂薄膜的基本性质

Tab 1 Physical feature of polypyrrolone films

PPy	薄膜颜色	薄膜品质	PAAA /dL·g <sup>-1</sup>	吸水率 /%
PPy - 1	桔黄	柔性	1.63	1.45
PPy - 2	桔黄	柔性	1.39	1.38
PPy - 3	棕红	柔性	1.46	1.42
PPy - 4	棕红	脆	0.62	-

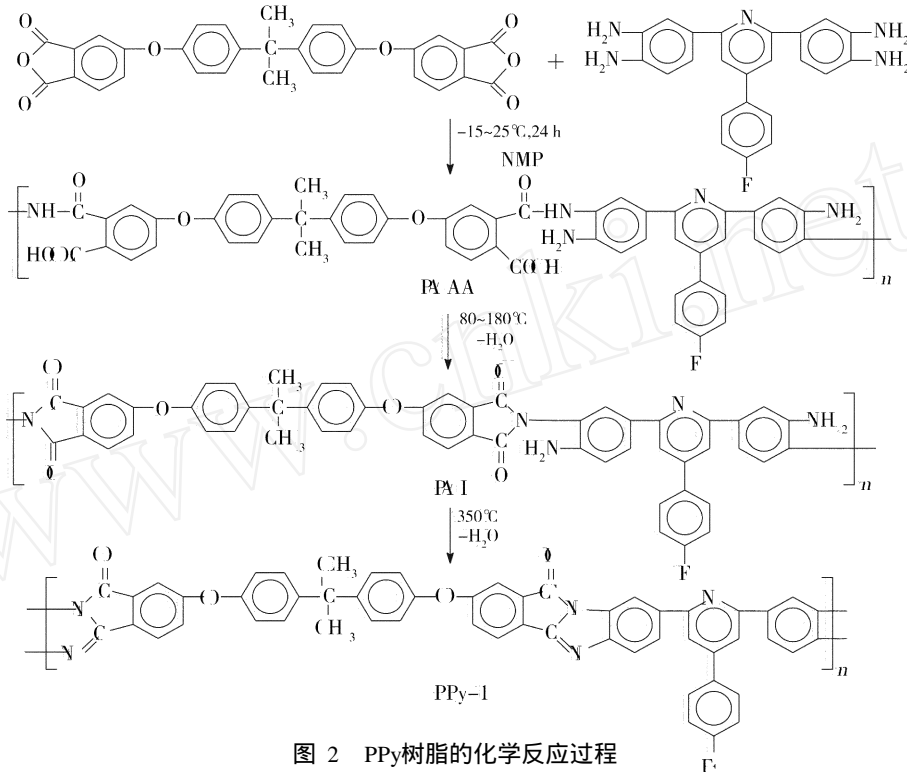


图 2 PPy树脂的化学反应过程

Fig 2 Synthesis pathway of polypyrrolone

图 3 给出了 PPy薄膜的 X射线衍射光谱,可以看出这类材料为典型的非晶聚合物。这种结构主要是庞大的苯侧基有效地增大了 PPy分子的自由体积,进而限制了其分子结晶的倾向。

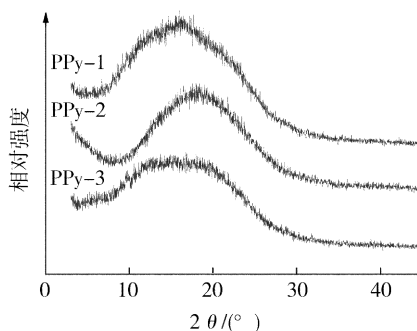


图 3 PPy薄膜的 X射线衍射图谱

Fig 3 X-ray spectra of PPy Films

### 3.2 耐热性能

PPy由于具有半梯形的骨架结构,具有优良的耐热性能。所制备的 PPy材料的热失重曲线如图 4 所示,其热性能数据如表 2 所示。可以看出,这类材料的起始热分解温度 ( $T_d$ )均超过了 500, 10%失重温度则超过了 560。750 时残重率 ( $R_w$ )超过 60%。分子结构最为柔顺的 PPy - 1却显示出了最为优良的耐热性能,虽然  $T_d$ 较低,但  $R_w$ 却高达 80%。这可能是 PPy - 1在高温下其分子结构中的甲基发生了部分交联所致。此外,合成的四种 PPy材料中只有 PPy - 1表现出了较为明显的玻璃化转变行为,  $T_g$ 高达 367,而其他几类材料在加热过程中均未表现出明显的转变,这可能与材料分子链段的刚性有关。

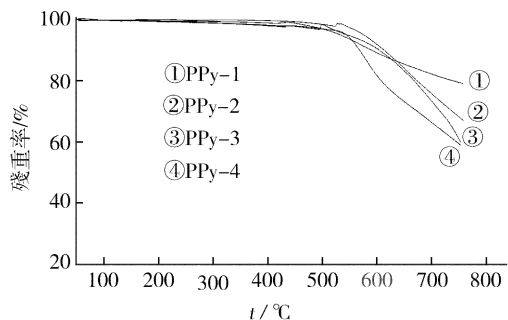


图 4 PPY的热失重曲线

Fig 4 TGA curves of PPY

表 2 PPY的耐热性能

Tab 2 Thermal properties of PPY films

PPy	$T_g$	$T_d$	$T_{5\%}$	$T_{10\%}$	$R_w$
	/	/	/	/	/% (750)
PPy - 1	367	513	528	586	80
PPy - 2	-	557	579	616	69
PPy - 3	-	547	552	607	61
PPy - 4	-	539	546	569	60

### 3.3 耐水解性能

PPy薄膜的耐碱水解性能见表 3。一般来讲,线性芳杂环聚合物,如聚酰亚胺等,具有优良的耐热性能,但其线性的分子结构易受碱性离子的进攻而发生水解。因此,聚酰亚胺虽然具有优良的综合性能,但耐水解,特别是碱水解性能却较差,例如, Kapton 薄膜在沸腾的碱性胂溶液中会很容易分解,生成单体<sup>[6]</sup>。PPy由于具有半梯形的骨架结构,可有效地耐受碱性离子的进攻,使材料具有优良的耐水解性能。由表 3 可以看出,最终固化温度为 300 的 PPy 薄膜在 9~11 h 后会出现水解现象,在 50 h 后已经水解完毕。同样条件下,350 固化的 PPy 薄膜在 16~20 h 后出现水解迹象,7 d 后 PPy 薄膜依然保持着良好的形状与柔韧性。水解 7 d 后的 PPy - 2 薄膜的 TGA 曲线如图 5 所示,可以看出,与未水解的 PPy - 2 薄膜(曲线 ①)相比,水解后的薄膜(曲线 ②)仍具有良好的热性能,750 时  $R_w$  为 66%,说明还保持着耐热的分子骨架结构。

表 3 PPY的耐碱水解性能

Tab 3 Aqueous alkaline solution resistant properties of PPY films

PPy	$t_i - t_w/h(300)$	$t_i - t_w/h(350)$ <sup>1)</sup>
PPy - 1	11 - 49	20
PPy - 2	11 - 46	18
PPy - 3	9 - 48	16

注:1)在 10% NaOH 水溶液中水煮 7 d 后薄膜还存在。

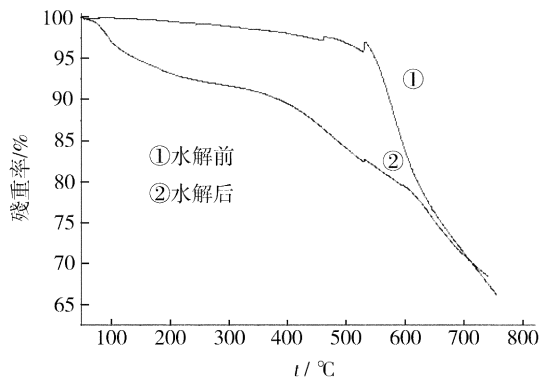


图 5 PPY - 2 薄膜水解后的 TGA 曲线

Fig 5 TGA curves of PPY - 2 film after hydrolysis

## 4 结论

由含有吡啶环的新型芳香族四胺单体、FPPA 与四种芳香族四酸二酐单体通过热缩聚、热环化反应成功制备了一系列具有半梯形主链结构的芳杂环聚合物——PPy。PPy 具有优异的耐热稳定性,在氮气氛围中的  $T_d$  超过 500,  $T_{10\%}$  超过 550, 750 时的  $R_w$  超过 60%。PPy - 1 的  $T_d$  高达 367。PPy 薄膜具有优良的耐碱水解性能,在 10% NaOH 水溶液中蒸煮 7 d 后仍具有较好的耐热性能。

### 参考文献

- 1 Ewa S B, Danuta S, Eugenia G et al Structure-property relationship of some polyimidazopyrrolone foils High Performance Polymer, 2001; 13: 109 ~ 118
- 2 Li Y F, Yang H X, Zhou L C et al Synthesis and properties of PMR matrix resins of poly (pyrrolone-benzimidazole)s High Perform Polym s, 2004; 16(1): 55 ~ 68
- 3 Sek D, Schab-Balcerzak E, Grabiec E New semiladder polymers: I Synthesis and properties of new poly (esterimidazopyrrolones). Polymer, 1998; 39: 7 001 ~ 7 008
- 4 Yang H X, Li Y F, Liu J G et al Synthesis and properties of new polymerized reactants matrix resins of pyrrolone-benzimidazole copolymers containing pyridine unit J. Appl Polym. Sci, 2004; 91 (6): 3 981 ~ 3 990
- 5 Yang H X, Liu J G, Zhao X J et al Heteroaromatic polymers-high temperature polypyrrolones derived from 2, 6-bis(3', 4'-diaminophenyl-4-biphenyl pyridine and various aromatic dianhydrides Chin J. Polym. Sci, 2005; 23(5): 521 ~ 529
- 6 Dine-Hart R A, Parker D B V, Wright W W. Oxidative degradation of a polyimide film. II Studies using hydrazine hydrate British Polymer Journal, 1971; 3: 226 ~ 228

(编辑 李洪泉)