

苯并双𪔐唑类聚合物的合成

崔天放^{*1,2}, 张欣², 翟玉春¹, 陈尔霆²

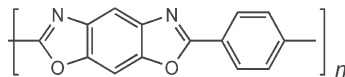
(1. 东北大学材料与冶金学院, 沈阳 110004;

2. 沈阳化工学院应用化学学院, 沈阳 110142)

摘要:详细介绍了以4,6-二氨基间苯二酚盐酸盐(DADHB)为原料,采用多聚磷酸法、三甲基硅烷基化法、中间相聚合法、单体成盐法合成聚对苯撑苯并双𪔐唑(PBO),还有以4,6-二硝基间苯二酚(DNR)为原料,先选择还原制得4-氨基-6-硝基间苯二酚盐酸盐,进而与对甲氧羰基苯甲酰氯进行缩环合获得苯并𪔐唑化合物,再催化加氢合成AB型PBO新单体2-(对甲氧羰基苯基)-5-氨基-6-羟基苯并𪔐唑,最后自缩聚反应制备PBO的新路线。另外,本文还介绍了直链烯烃型、直链脂肪烷烃型、稠环芳烃型、联苯取代基型、杂环型、聚醚型等苯并双𪔐唑类聚合物的合成方法。

关键词:聚对苯撑苯并双𪔐唑; 苯并双𪔐唑类聚合物; 合成方法

苯并双𪔐唑类聚合物是一类在主链中存在着苯并双𪔐唑基团的刚性聚合物。超级的共轭刚性结构,使这类聚合物具有优异的热稳定性、机械性能以及一定的光电性能。其中最典型的是聚对苯撑苯并双𪔐唑(简称PBO),其结构式为:



PBO纤维的拉伸强度为5.8GPa,拉伸模量最高可达280~380GPa。PBO纤维在受冲击时纤维可原纤化而吸收大量的冲击能,是十分优异的耐冲击材料。虽然PBO纤维有如此高的性能,但与理论值还有一定差距。所以,希望通过对PBO的改性以及对其它同类的苯并双𪔐唑类聚合物的合成研究,来进一步提高此类聚合物的性能。因此,PBO和其它苯并双𪔐唑类聚合物的合成一直都是人们的研究热点。

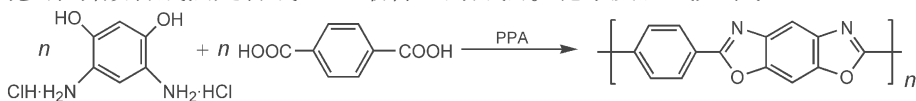
1 PBO合成

1.1 多聚磷酸合成法

1981年Wolfe等首次报道了PBO的合成^[1,2]。最初的研究是将4,6-二氨基间苯二酚盐酸盐与三种带有不同数量取代基的对苯二甲酸在多聚磷酸(PPA)中进行缩聚得到PBO。实验结果表明,结构单元中苯撑上没有取代基的聚合物的性能是最好的,即PBO的性能是最好的。

1988年Sybert等提出了对苯二甲酰氯法^[3],用对苯二甲酰氯(TPC)代替对苯二甲酸(TA),我国的金俊弘等也对此方法进行了研究^[4]。TPC在PPA中的溶解度远远大于TA,聚合反应速度较快、聚合反应时间相对缩短;TPC中不含羟基,缩聚过程中产生的水比TA少,补加的P₂O₅少;TPC的熔点远低于TA,升华现象比TA减轻。

Wolfe等的工作为以后的研究开辟了一条道路,如果将结构单元中苯撑上的取代基换成其它基团如卤素取代基等,能否在不影响PBO优良性能的同时,带来其它的功能性,目前仍有人从事这方面的工作。Wolfe等采取的多聚磷酸合成法是合成PBO最普遍的方法。化学反应式如下:



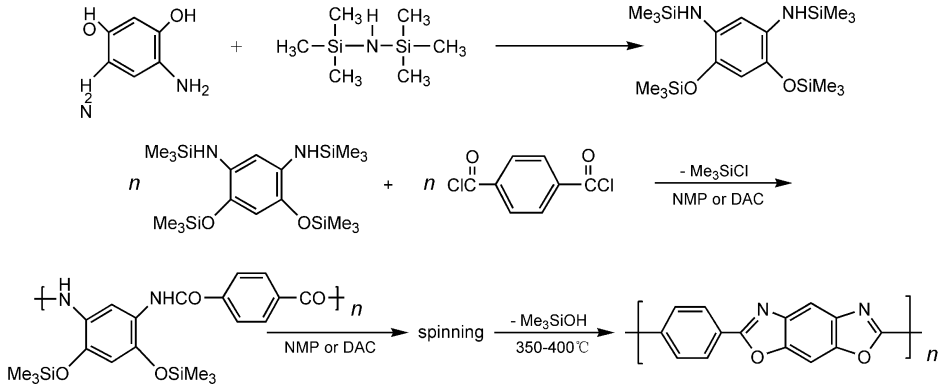
基金项目:2003年科研院所技术开发研究专项资金(2003EG116053);

作者简介:崔天放,女,37岁,博士研究生,副教授,主要从事功能高分子材料及复合材料研究。

* 联系人:cuitianfang@yahoo.com.cn;024-89383302(024-25652908)。

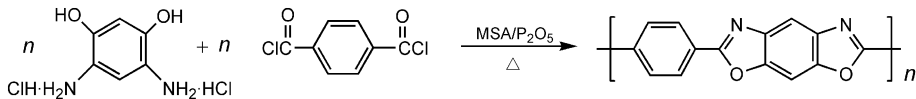
1.2 三甲基硅烷基化法

该法采用 4,6-二氨基间苯二酚与三甲基硅氮烷为原料反应生成 *N,N,O,O*-均四(三甲基硅氮烷)取代的中间体,再与对苯二甲酰氯在 *N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)或二甲基乙酰胺(DAC)中反应,然后在 350~400℃ 下脱三甲基硅烷环化,经加热反应得到 PBO^[5]。化学反应式如下:



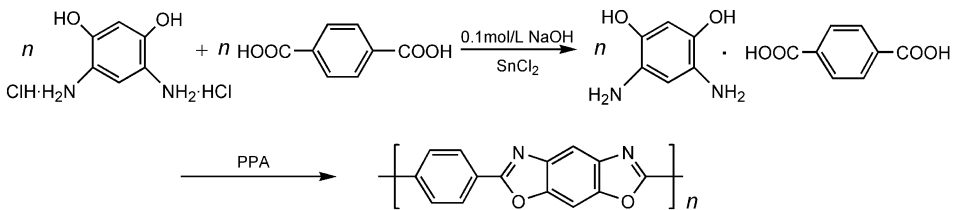
1.3 中间相聚合

此法采用甲磺酸为溶剂和缩聚剂,加入 40~45%的 P₂O₅,用 4,6-二氨基间苯二酚和对苯二甲酰氯为原料进行聚合,将反应时间从 100h 缩短到 10h,而且收率提高了很多,是一种可实际应用的方法^[6]。化学反应式如下:



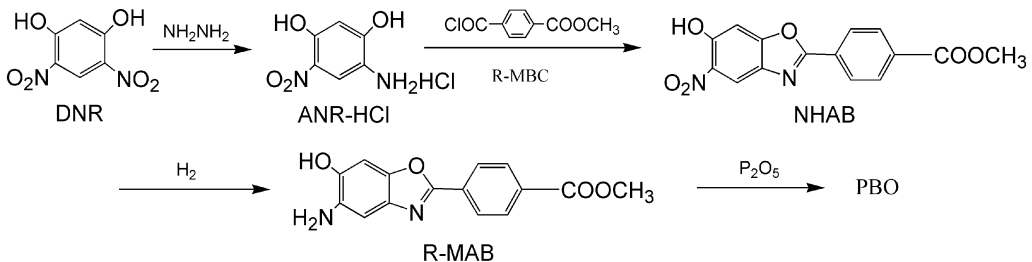
1.4 单体成盐法

此法是将两种单体 4,6-二氨基间苯二酚和对苯二甲酸反应成盐,然后再进行聚合^[7~9]。虽然该法能避免脱氯化氢的过程、缩短反应时间,保证两单体 DADHB 和 TA 等当量比聚合,但此盐易氧化,难操作和储存,不适合工业化。化学反应式如下:



1.5 AB 型新单体自缩聚法

为进一步提升 PBO 纤维的性价比并促进其工业化,金宁人等^[10]研究了以 4,6-二硝基间苯二酚为原料,先选择还原制得 4-氨基-6-硝基间苯二酚,进而与对甲氧羰基苯甲酰氯进行缩环合获得苯并噁唑化合物,再催化加氢合成 AB 型 PBO 新单体 2-(对甲氧羰基苯基)-5-氨基-6-羟苯并噁唑(MAB),最后自缩聚反应制备 PBO 的新路线和新方法。其合成路线如下:



制备的PBO树脂操作简单、缩聚时间 $<20\text{h}$, PBO树脂特性粘度 $\eta>10\text{dL/g}$, 总收率达64%。该方法具有原料易得、中间体稳定、反应条件缓和等新技术优势, 其综合经济性优于以三氯化苯合成DADHB, 经过共缩聚生产PBO的工业化路线, 有望发展成易于实施PBO产业化的一项新技术。为制备高性价比的PBO、争创自主知识产权和促进产业化进程提供基础。

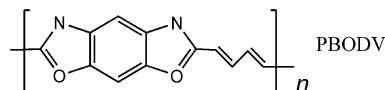
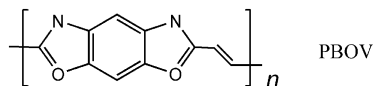
为了合成分子量高的PBO, 一般可以采取下列措施: (1) 选用高纯度单体, 并严格保证两种单体的摩尔比; (2) 选用小颗粒对苯二甲酸(TA), 最好小于 $10\mu\text{m}$; (3) 尽可能完全脱出DADHB上的氯化氢, 因为未脱出的氯化氢会钝化氨基的反应活性, 使其难以参加缩聚反应; (4) 加入TA前应控制PPA中 P_2O_5 的含量, 以使溶液粘度低, 从而有利于氯化氢的脱出。加入TA后, 需进一步补充 P_2O_5 , 以有利于缩聚副产物水的吸收, 同时也有利于缩聚反应的完全进行^[11]。

2 其它苯并双噁唑类聚合物的合成

其它苯并双噁唑类聚合物的合成研究, 主要是利用其它的共轭基团替代PBO结构单元中的苯撑, 或者是通过调节苯撑与其他共轭基团的比例合成嵌段聚合物。下面举几个典型的例子说明。

2.1 直链烯烃型

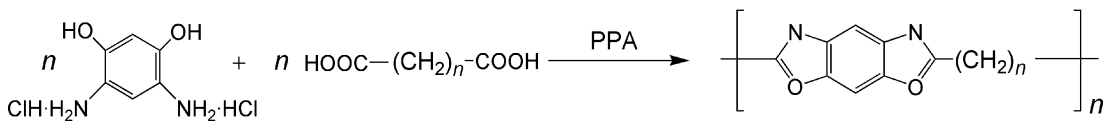
郭沛瑛等^[12]利用反式丁烯二酸以及反式, 反式-己二烯二酸与DADHB在PPA中缩聚合成了聚亚乙烯基苯并双噁唑(PBOV)和聚亚丁二烯基苯并双噁唑(PBODV), 其结构式为:



采用紫外吸收光谱和荧光光谱对聚合物的溶液和薄膜进行了详细的研究。结果表明, 双键的引入可以降低聚合物的光带能隙, 共轭程度的增加使得聚合物溶液更容易发生集聚从而导致荧光的自熄灭。并且苯并噁唑结构对共轭体系的荧光也有重要的影响。所以, 此类聚合物被认为是聚合物发光二极管中电子传递和空穴传导阻滞的具有潜力的材料。

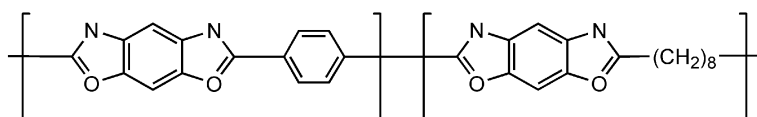
2.2 直链脂肪烷型

Preston等^[13]采用DADHB和脂肪二元酸PPA中在 $180\sim 200^\circ\text{C}$ 下反应 $3\sim 5\text{h}$, 合成了一类热塑性杂环聚合物。其化学反应式如下:



所得聚合物的特性粘度在 $0.76\sim 2.96\text{dL/g}$ 之间, 并且随着 n 值的变化, 聚合物的熔点在 $148\sim 423^\circ\text{C}$ 之间, 其快速热失重的温度均在 400°C 以上。

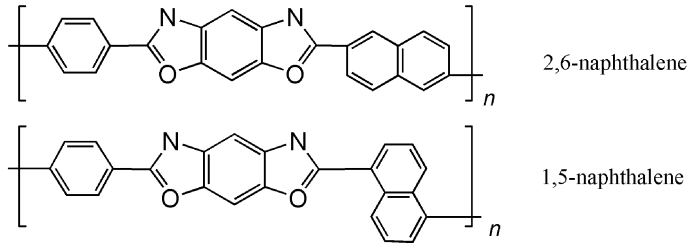
王山峰等^[14]在PBO合成的基础上, 探索了一种新型的刚柔有序共聚物的分子结构特性, 其结构式如下:



此种共聚物是一种可以发出蓝光的高性能光学材料, 通过在超分子水平上调节两种共聚前驱体的比例, 可以使共聚物主链具有一定的灵活性, 控制其光物理性能。

2.3 稠环芳烃型

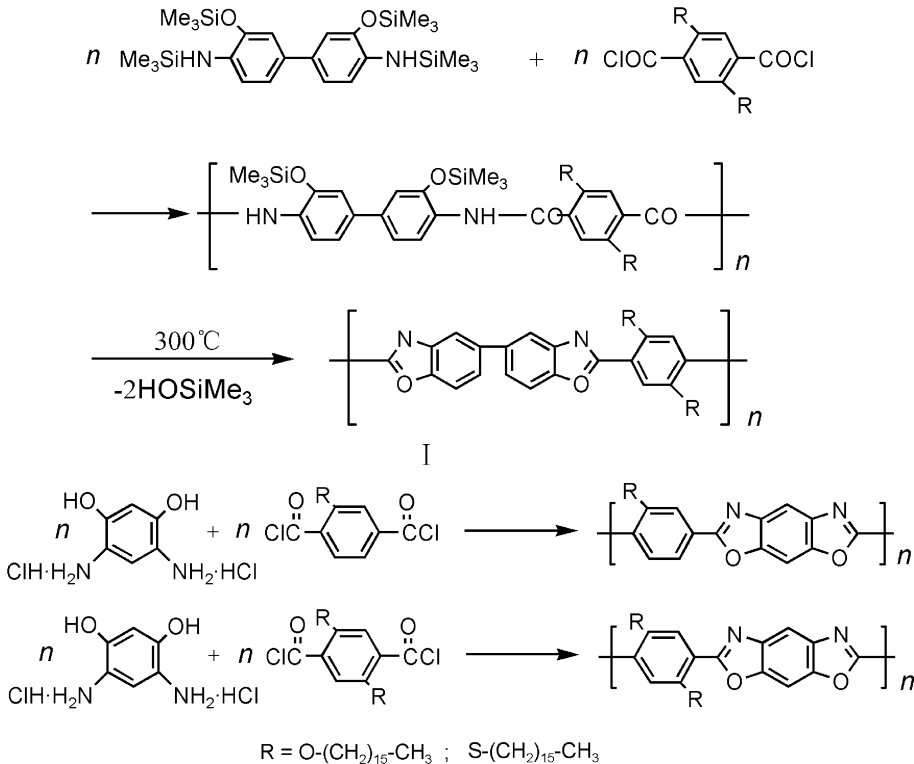
萘是一种典型的稠环芳烃,作为荧光基团,其荧光发射的量子效率很高,因此将其引入到共聚发光高分子化合物中,是早已引起人们重视的研究领域。Dang 等^[15]采取多聚磷酸合成法,将 2,6-萘撑及 1,5-萘撑引入 PBO 结构单元中,合成的聚合物有很好的热氧化稳定性。其结构式为:



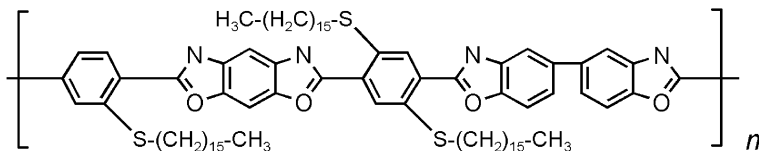
热重量分析结果表明,含有 2,6-萘撑的聚合物在 600℃ 仅失重 5%,2,6-萘撑的引入使得聚合物的耐热性较 PBO 有所降低。X 射线衍射分析表明,此类聚合物具有很高的结晶度。调节聚合物结构单元中 2,6-萘撑的比例,紫外光谱中最大吸收峰位值也会相应的有所变化,表明这类聚合物作为光学材料有着潜在的应用价值。

2.4 联苯取代基型

Kricheldorf 等^[16]采用 4,6-二氨基间苯二酚二磷酸盐(DADHB)和三甲基硅烷基化的 3,3'-二羟基对氨基联苯,分别与三种带有不同取代基的对苯二甲酰氯缩聚,合成了带有不同取代基的聚苯并双噁唑(I)和聚联苯并噁唑(II)。其反应路线如下:



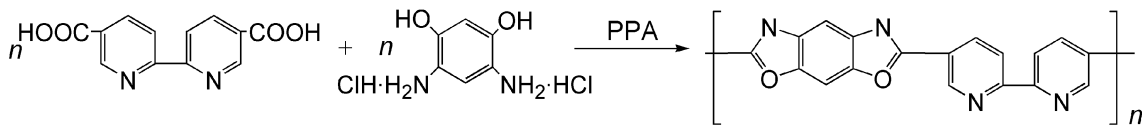
然后在 I 和 II 的基础上又合成了结构单元中同时含有上述两种成分的嵌段共聚物,其结构式为:



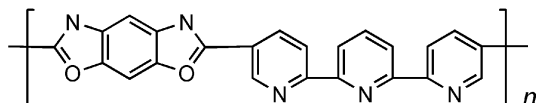
通过广角 X 射线衍射、多晶体 X 射线衍射、¹³C 核磁共振以及正交魔角旋转光谱的测定,在聚合物固相中存在某种层状结构,十二烷基侧链在这些层之间可以形成可逆熔融的链烷烃结构域。而且,在双(十二烷基氨基)取代链中的有序链烷烃结构域的数量要远比在双(十二烷基氧基)取代基侧链的大。

2.5 杂环型

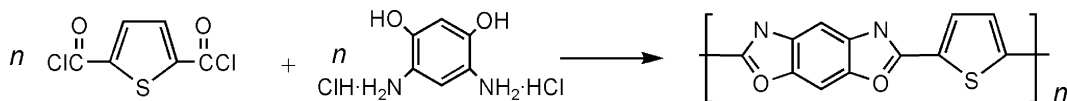
Yu 等^[17]通过 2,2'-联吡啶-5,5'-二甲酸与 DADHB 在 PPA 中进行缩聚,合成了结构单元中带有联吡啶基团的聚苯并双噁唑类聚合物。其化学反应式如下:



此种聚合物在空气和氮气气氛下有极高的热稳定性,通过偏光显微镜观察发现聚合物/甲基磺酸(MSA)溶液呈现出液晶态。利用电子和荧光光谱法,以及循环伏安法等不同的检测手段,发现在聚合物主链上的部分 2,2'-联吡啶基可以双(2,2'-联吡啶基)钕(II)的形式与钕(II)形成金属配合物。除此之外,Ng 等^[18]还合成了结构单元中带有三联吡啶基的苯并双噁唑类聚合物。其结构式如下:



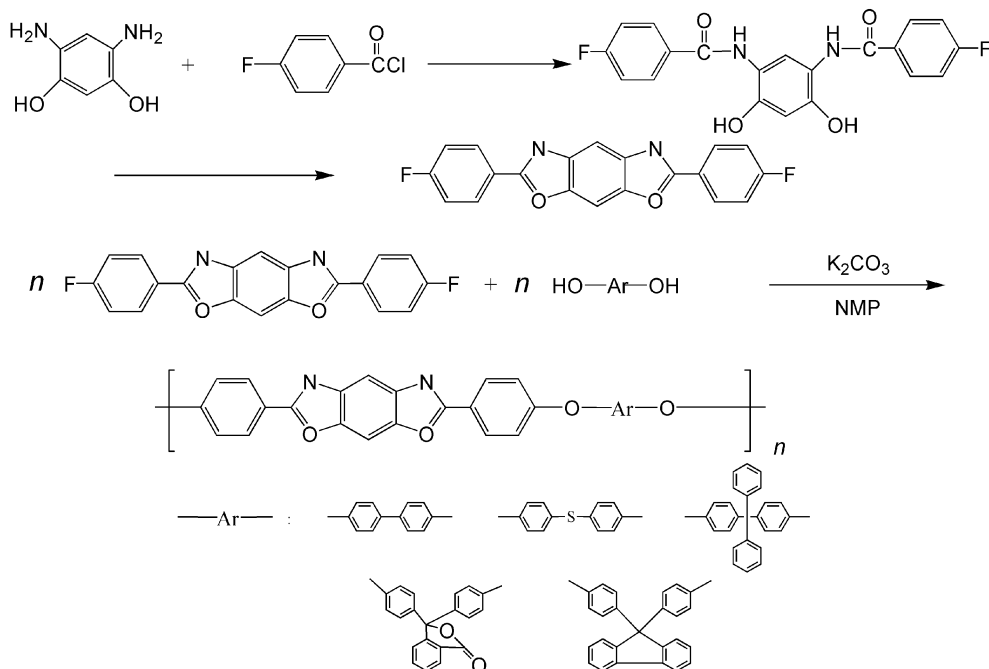
另外,还有关于五元杂环基团类型的报道。例如, Promislow 等^[19]利用 DADHB 和 2,5-噻吩二甲酰氯反应合成了结构单元中带有噻吩基团的聚合物。其化学反应式如下:



陈燕等^[20]在这方面也做了一定的工作,并且合成了结构单元中含有噻吩基的无序共聚物,测试表明这种嵌段共聚物的特征粘数比 PBO 的小很多,但有比较好的热稳定性。

2.6 聚醚型

Matsuo 等^[21]利用预先制备的 2,6-双(4-氟代苯基)苯并[1,2-d:5,4-d']双噁唑与不同的双酚进行缩聚合成了一类聚醚型的共聚物。其反应路线如下:



所得聚醚的特性粘度 0.12~1.01dL/g,玻璃化温度 186~347℃,在空气氛下 459~568℃失重约 5%。

3 结束语

PBO 作为苯并双噁唑类聚合物的典型代表,进一步完善 PBO 的聚合工艺及纺丝工艺、通过改性提高 PBO 纤维的拉伸性能、压缩性能及粘接性能等,提高 PBO 纤维的性能/成本比,深入研究 PBO 纤维在复合

材料中的应用,将是今后 PBO 纤维研究的主攻方向。

由于苯并双噁唑类聚合物含有多种功能基团,与其共轭刚性结构的结合,使其在许多方面有着独特而优异的性能。近年的研究表明,苯并双噁唑类聚合物具有一定的光、电、磁、非线性光学方面性能,进一步探索新型的苯并双噁唑类聚合物合成及改性,并加强聚合物的应用研究,将是苯并双噁唑类聚合物的研究热点。

参考文献:

- [1] Wolfe J F, Arnold F E. *Macromolecules*, 1981, 14(4): 909~915.
- [2] Wolfe J F, Loo B H, Arnold F E. *Macromolecules*, 1981, 14(4): 915~920.
- [3] Sybert J R, Sybert P D, Wolfe J F. *USP* 4772678, 1988-09-20.
- [4] 金俊弘,李光,江建明. *东华大学学报(自然科学版)*, 2002, 28(6): 122~125.
- [5] Yoshio I, Kazuo I, Masa-aki K. *Macromol Chem & Phy*, 2000, 201(17): 2251~2256.
- [6] Harris W J, Hwang W F, Lysenko Z. *EP*: 388803, 1990-09-26.
- [7] Hotta K, Kubota F. *EP*: 1108709, 2001-06-20.
- [8] Kubota F, Fukushima M. *JP*: 11-181093, 1999-07-06.
- [9] 张春燕,史子兴,冷维,等. *上海交通大学学报*, 2003, 37(5): 646~649.
- [10] 金宁人,张燕峰,胡建民,等. *化工学报*, 2006, 57(6): 1474~1481.
- [11] 李霞,黄玉东,矫灵艳. *高分子通报*, 2004, (4): 102~107.
- [12] 郭沛瑛,王山峰,雷晖,等. *高分子学报*, 2005, (1): 86~92.
- [13] Preston J, Tropsha Y, Trexler J W Jr. *Polym Eng Sci*, 1994, 34(4): 301~304.
- [14] Wang S F, Guo P R, Wu P P(吴平平), et al. *Macromolecules*, 2004, 37(10): 3815~3822.
- [15] Dang T D, Venkatasubramanian N, Talicska A, Park S Y, Arnold F E. *Polym Prepr*, 2002, 43(1): 660~661.
- [16] Kricheldorf H R, Domschke A. *Polymer*, 1994, 35(1): 198~203.
- [17] Yu S C, Gong X, Chan W K. *Macromolecules*, 1998, 31(17): 5639~5646.
- [18] Ng D K, Wong C T, Hou S, et al. *Polym Prepr*, 1999, 40(2): 1212~1213.
- [19] Promislow J H, Samulski E T, Preston J. *Polym Prepr*, 1991, 32(2): 211~212.
- [20] Chen Y, Wang S F, Zhuang Q X, et al. *Macromolecule*, 2005, 38(23): 9873~9877.
- [21] Matsuo S, Mitsuhashi K. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1994, 32(11): 2199~2201.

Synthesis of Poly(benzobisoxazole)s

CUI Tian-fang^{1,2}, ZHANG Xin², ZHAI Yu-chun¹, CHEN Er-ting²

(1. School of Material and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang, 110004, China;

2. Department of Applied Chemistry, Shenyang Institute of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

Abstract: The synthetic methods of Poly(p-phenylene benzobisoxazole) (PBO) were elaborated through the polycondensation in PPA, trimethylsilylation, mesophase polymerization, and the method of TA salt in this paper. And a novel method was also introduced for preparing PBO as developed by the homopolycondensation of a new AB-PBO monomer, 2-(4-methoxycarbonylphenyl)-5-amino-6-hydroxybenzoxazole (MAB), which was innovatively synthesized by the selective reduction of 4,6-dinitroresorcinol (DNR), then condensation cyclization with 4-methoxycarbonylbenzoylchloride and finally catalytic hydrogenation. Finally the synthetic methods of other homogeneous poly(benzobisoxazole)s were reviewed by exemplifying the type of chain alkene, the polycyclic type, the type of biphenyl, the heterocyclic type demonstrated.

Key words: Poly(p-phenylene benzobisoxazole); Poly(benzobisoxazole)s; Synthetic methods