

含二氮杂萘酮结构全芳香杂环聚合物的研究进展

王锦艳, 蹇锡高*

(大连理工大学化工学院高分子材料系, 大连 116024;
辽宁省高性能树脂工程技术研究中心, 大连 116012)

摘要:高性能高分子材料在高温下仍保持优异的综合性能,是航空航天、电子电气、高速轨道交通等重要高技术领域不可或缺的材料。在不牺牲耐热性能的前提下改善高性能聚合物的加工性能一直是国内外研究的热点。含二氮杂萘酮结构高性能聚合物是高性能高分子材料的新成员。本文主要综述了含二氮杂萘酮结构的聚芳醚(包括聚芳醚砜酮系列、聚芳醚腈砜酮系列、聚芳醚砜酮酮系列和聚三芳基三嗪环系列)、聚芳酰胺、聚芳酯的合成与性能的研究进展。因二氮杂萘酮联苯结构具有扭曲、非平面和稠环结构特点,使上述聚合物既耐高温又可溶解,加工方式多样,即可热成型加工(模压、挤出、注射等),又可溶液方式加工,应用领域广泛。

关键词:聚芳醚;聚芳酰胺;聚芳酯;聚酰亚胺;二氮杂萘酮;高性能聚合物

引言

全芳香杂环聚合物的研究可追溯到上世纪 60 年代,是宇航、航空、电子工业等的需求促使下发展起来的。这些聚合物表现出优异的热稳定性、耐辐照性、耐化学稳定性和机械性能,但是加工困难,而且除了聚酰亚胺外,其它品种如聚苯并咪唑、聚苯并噁唑、聚苯基三嗪、聚吡咯由于聚合单体难以合成及合成条件苛刻等均未大规模的工业化^[1]。随着研究的不断深入,各种提高其加工性能的方法被不断的报道,其中,一种方法是在聚合物的骨架中引入芳醚键^[2],增加分子链的柔顺性,聚合物成无定形,使其模压性能得到改善,但玻璃化转变温度(T_g)降低,例如,第一个合成出高分子量的含芳杂环结构的聚芳醚是由双酚 A 与 2,5-二(4-氟苯基)-1,3,4-噁二唑经芳香亲核取代逐步聚合反应制得,其玻璃化温度为 180℃^[2]。因此,在不牺牲耐热性能的前提下改善芳杂环聚合物的加工性能成为高分子材料科学家努力的目标。

本课题组从上世纪 80 年代末开始研究耐高温高性能聚合物,从分子结构设计出发,研制成功耐高温可溶解的含二氮杂萘酮结构的全芳香杂环聚合物,本文主要报道含二氮杂萘酮结构的高性能聚合物的化学合成及其结构与性能的关系。

1 新单体——4-(4-羟基苯基)-2,3-杂萘-1-酮

二氮杂萘酮及其衍生物是一类重要的药物中间体,其-NH 基团可与卤代苯的衍生物发生亲核取代反应^[3]。本课题组从分子结构设计出发,在杂萘环的 4 位上引入了 4-羟基苯基结构,以廉价易得的苯酚、苯酐为原料,经温和的工艺研制成功结构新颖的二氮杂萘酮联苯酚即 4-(4-羟基苯基)-2,3-杂萘-1-酮(简称 DHPZ)新单体,其结构如图 1a 所示。

图 1c 是聚酰亚胺类代表性结构——五元酰亚胺环结构。众所周知,聚酰亚胺是综合性能十分优异的一类高性能聚合物,耐高温、高强度、高绝缘等;其主要缺点是在潮湿环境中易水解开环退变回聚酰胺酸,各项性能急剧下降,特别是在温度高、湿度大的环境中更为突出。对比图 1a 和图 1c 不难看出,二氮

收稿:2011-07-04; 修回:2011-07-13;

基金项目:国家自然科学基金项目(59473019, 20604004, 21074017);

作者简介:王锦艳(1970—),女,博士,副教授,主要从事耐高温高性能高分子材料的合成及其应用研究;

* 通讯联系人:E-mail:jian4616@dl.cn.

杂萘酮结构是在酰亚胺环基础上引进一个氮原子构成六元环,其化学稳定性显著优于五元环;虽然 N-N 键离解能较低,但由于杂萘环的共轭稳定性而具有相当好的热稳定性,从而即保留了聚酰亚胺的芳香氮杂环耐高温等优异性能,又克服了五元酰亚胺环热水解稳定性差的缺点。图 1b 是采用 Chemdraw 软件模拟的 DHPZ 空间结构。从图 1b 可以看到,新单体 DHPZ 的苯环与杂萘环不在一个平面上,相互扭曲一个角度,使 DHPZ 具有扭曲、非共平面的空间特殊结构。研究表明,该扭曲角的大小可通过改变其苯环酚羟基邻、间位上的取代基个数和/或种类而进行调控。

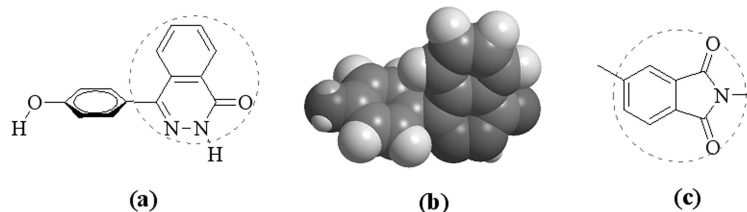


图 1 DHPZ(a)及其立体模型结构(b)与酰亚胺环(c)对比

Figure 1 DHPZ (a), its space model (b) and imide ring(c)

从 DHPZ 的 FT-IR 图^[4]分析可知,在 3300、3200 cm^{-1} 处分别出现了一NH 和—OH 基共振吸收峰,从其¹H-NMR 数据中得出^[4], N—H 的质子化学位移在 12.74ppm,而 O—H 质子的化学位移在 9.81ppm,说明 DHPZ 中的一NH 基具有一定的酸性,其反应活性类似酚羟基 OH。那么 DHPZ 就可以与双酚单体一样,和活化的双卤单体发生聚合反应而得到高分子聚合物。我们对 DHPZ 的合成反应路线、合成反应动力学、反应机理等进行深入的研究^[4]。

根据 DHPZ 的分子结构特点分析,该单体可能存在三种共振结构(如图 2 所示)。

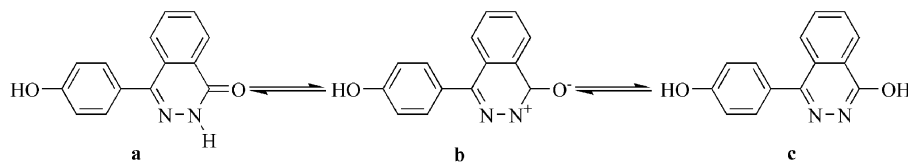


图 2 4-(4-羟基苯基)-2,3-杂萘-1-酮的共振式

Figure 2 Resonance formula of 4-(4-hydroxyphenyl)-2,3-phthalazin-1-one

那么其与双卤单体的聚合反应过程中,就存在两种反应可能:一种是与氮原子连接(如图 3 的 a 所示),另一种是与氧原子连接(如图 3 的 b 所示)。

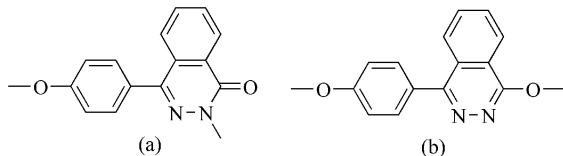


图 3 4-(4-羟基苯基)-2,3-杂萘-1-酮与双卤单体反应时两种可能的结构

Figure 3 Two kinds of structure of the polymer derived from 4-(4-hydroxyphenyl)-2,3-phthalazin-1-one and activated dihalogenated monomer

通过模型化合物的合成和 IR、NMR 等谱学研究,确切地证明 DHPZ 与卤化单体发生 C—N 偶合反应,而非 C—C 偶合反应,即以二氮杂萘酮结构(a)形式存在的。

2 含二氮杂萘酮结构聚芳醚的合成与性能

2.1 含二氮杂萘酮结构聚醚砜的合成与性能

在非质子溶剂(如 *N,N*-二甲基乙酰胺)中,DHPZ 与活化的双卤单体 4,4'-二氯二苯砜或/和 4,4'-二氟二苯砜发生溶液亲核取代逐步聚合反应,得到高分子量含二氮杂萘酮结构聚醚砜(PPES)、聚醚酮

(PPEK)、聚醚砜酮(PPESK),如图 4 所示。

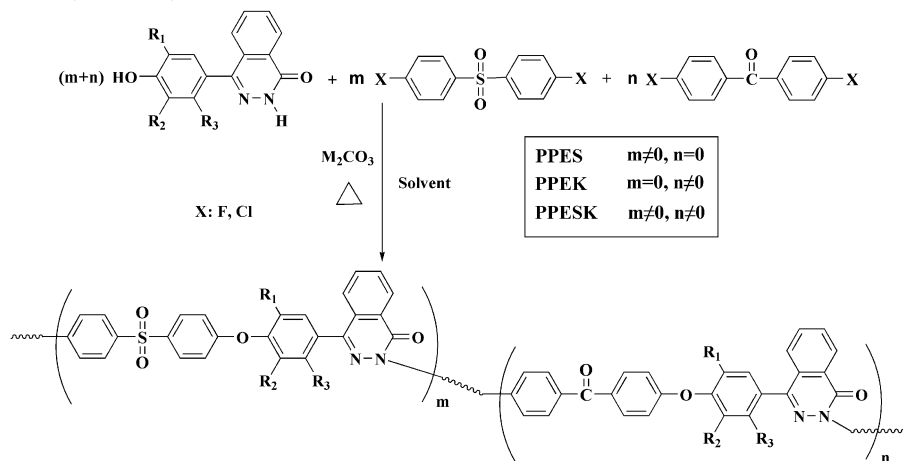


图 4 含二氮杂萘酮结构聚醚砜酮合成路线

Figure 4 Synthetic route of poly(phthalazinone ether sulfone ketone)

对聚合反应动力学进行深入研究。在亲核取代逐步聚合反应中,首先双酚单体与 M_2CO_3 作用成盐,这一步是平衡反应,快速脱出反应生成的小分子水是促使反应平衡向产物方向移动和减少水解副反应发生的关键。研究中发现^[5],采用氯苯为带水剂时,带水速度快,但聚合物的分子量分布较宽,而采用二甲苯带水时,聚合物的分子量随着反应时间的延长而增大。DHPZ 的—NH 和—OH 的反应活性不同,与碳酸钾反应速度略有差异,同时 DHPZ 的扭曲非共平面的结构特点,使其与双卤单体反应时易形成环化物^[6]。研究发现,提高初始反应浓度可减少环化物或小分子副产物的含量,提高聚合物的产品质量。经优化反应条件,实现了反应的全过程在常压下进行,最高反应温度低于 200℃,收率高,聚合物后处理只需要水洗三遍,即可达到高纯度要求,反应中涉及的溶剂回收循环使用。

对其各种性能进行了研究。结果表明,该类树脂具有优异的耐热性和力学性能,其典型的物理性能如表 1 所示。

表 1 PPESK 典型物理性能与 PEEK 物理性能对比

Table 1 Physical property of PPESK and compared to that of PEEK

性能	PPESK	PEEK(450G)
玻璃化转变温度 (T_g)(℃)	263~305	143 ($T_m=334$)
5%热失重起始温度 ($T_{d5\%}$)(℃, in N_2)	>500	>500
热变形温度(1.8MPa) (℃)	253 (S/K=1:1)	152
拉伸强度/MPa	90~122	93
	250℃	12
断裂伸长率/%	11~26	50
弯曲强度/MPa	153~172	170
弯曲模量/GPa	2.9~3.3	3.3
介电常数	3.46	3.5
密度(g/cm^3)	1.31~1.34	1.32
溶解性	NMP, DMAc, 氯仿	浓硫酸

从表 1 可见,PPESK 的玻璃化转变温度在 263~305℃可调,砜酮比为 1:1 的 PPESK 的热变形温度比 PEEK 的高 100℃,在 250℃下的拉伸强度是 PEEK 的 1.5 倍,表现出优异的高温力学性能;可溶解于氯仿、N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)等有机溶剂。

含二氮杂萘酮结构的聚合物分子链具有全芳环、扭曲、非共面的结构,赋予其兼具耐高温、可溶解的

特点,从根本上解决了传统高性能工程塑料耐高温不溶解或可溶解不耐高温的技术难题。

采用共聚法,将 DHPZ 与对苯二酚或联苯二酚或双酚 S 与 4,4'-二氟二苯酮进行三元共聚(如图 5 所示),所得的共聚物具有较高的耐热性和良好的熔融流动性,改善了 PPEK 因分子链缠绕状而导致的熔体粘度较大,熔融加工困难的不足^[7~9]。

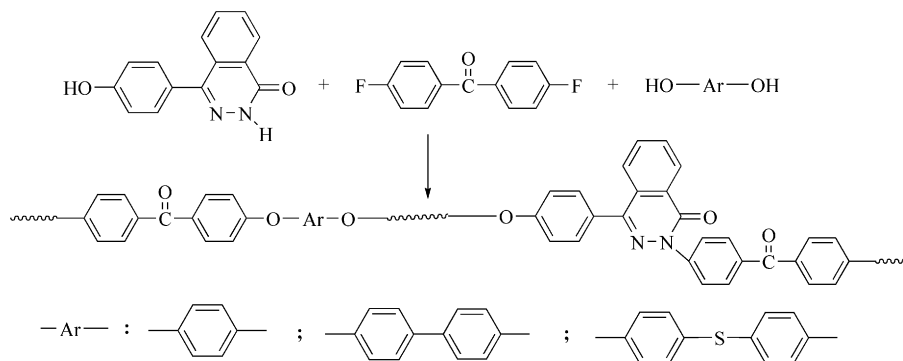


图 5 含二氮杂萘酮结构的三元共聚醚酮的合成

Figure 5 Synthesis of copoly(ether ketone) containing phthalazinone moiety

2.2 含二氮杂萘酮结构聚醚酮酮及其共聚物的合成与性能

聚芳醚酮的合成是采用高活性的氟代芳酮单体—4,4'-二氟二苯酮为原料,与双酚单体经亲核取代反应而制得,因为 4,4'-二氟二苯酮的价格高,致使聚芳醚酮价格昂贵。以氯代芳酮单体代替氟代芳酮单体合成聚芳醚酮可降低成本,但 4,4'-二氯二苯酮的活性低,与双酚反应时得不到高分子量的聚合物。Hergenrother 等报道 1,4-二(4-氯代苯甲酰基)苯单体与双酚单体经亲核取代反应可合成高分子量聚芳醚酮^[10]。但是,目前商品化的聚芳醚酮酮(PEKK)仍然存在溶解性差,熔融温度高,加工较难等问题。

我们首先以廉价的对苯二甲酸及氯苯为基础原料,合成了价廉的 1,4-二(4-氯代苯甲酰基)苯单体(BCBB),进而采用 DHPZ 与 BCBB 经传统溶液亲核取代反应,成功制得高分子量含二氮杂萘酮结构的

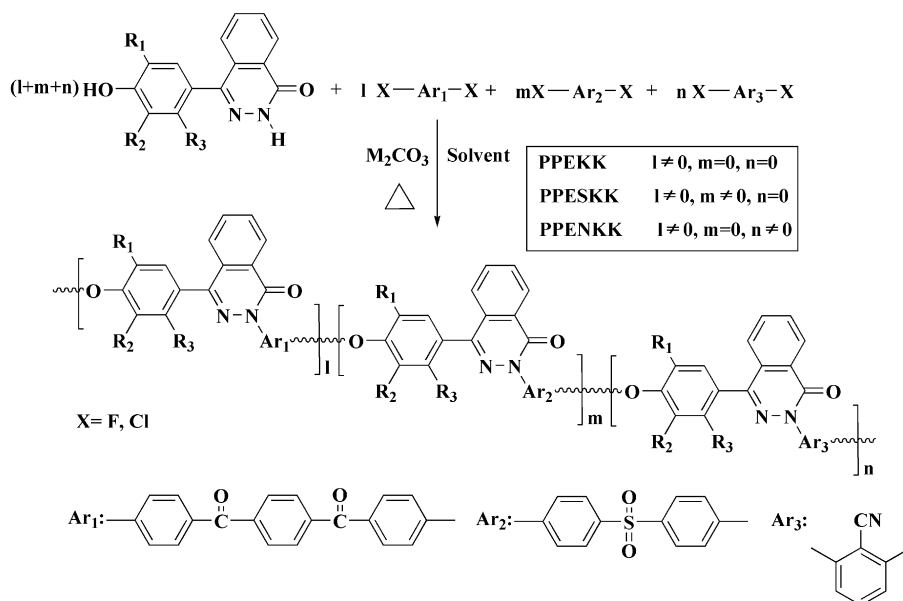


图 6 含二氮杂萘酮结构聚醚酮酮及其共聚物的合成

Figure 6 Synthetic route of poly(phthalazinone ether ketone)s and its copolymers

聚醚酮酮(PPEKK)^[11], 并与 2,6-二氯苯腈、4,4'-二氯二苯砒共聚制得系列高分子量含二氮杂萘酮结构的聚醚砒酮酮(PPESKK)^[12]、聚醚腈酮酮(PPENKK)^[13]共聚物。反应表达式如图 6 所示。其典型的物理性能如表 2 所示。

表 2 含二氮杂萘酮结构聚醚酮酮及其共聚物的主要物理性能

Table 2 Physical property of PPEKK and its copolymers			
性能	PPEKK	PPESKK(S/KK=1/1)	PPENKK(N/KK=1:1)
T_g (°C)	249	266	273
$T_d5\%$ (°C, in N ₂)	506	510	516
热变形温度(1.8MPa) (°C)	240	256	260
拉伸强度 (MPa)	102	92	116
断裂伸长率 (%)	12	11	12
弯曲强度 (MPa)	168	157	189
弯曲模量 (GPa)	2.9	3.2	3.2
体积电阻 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	6×10^{16}	5×10^{16}	5×10^{16}
氧指数	34	36	39
密度 (g/cm^3)	1.33	1.33	1.33
溶解性	NMP, DMAc, 氯仿		

从表 2 中可见, 该系列聚芳醚酮酮具有优异的耐热性能, 且可溶解。研究结果表明, PPEKK 等为一类性能优良、成本低、可注塑加工的耐高温热塑性树脂^[12]。

2.3 含二氮杂萘酮结构聚醚腈酮酮的合成与性能

聚芳醚腈是分子主链含有醚键、芳环和带有氰基侧基的一类聚合物。由于强极性的氰基侧基的存在, 使聚合物的耐热性、阻燃性和机械强度均有所提高, 而对聚合物热成型流动影响较小; 同时, 氰基易于反应可实现材料的多功能化。其代表性品种是日本出光兴产公司 (Idemitsu Kosan Co. Ltd) 所开发并于 1986 年进入产业化的产品, 牌号为 PEN-ID300 (简称 PENTM), 是由间苯二酚与 2,6-二氟苯腈通过亲核取代逐步聚合而制得的半结晶聚合物, 其聚合物分子链化学式如图 7 所示。其玻璃化转变温度 (T_g) 为 148°C, 熔点 (T_m) 为 340°C, 热变形温度为 165°C, 常温下只能溶解于浓硫酸^[14, 15], 致使其合成条件苛刻, 成本较高。

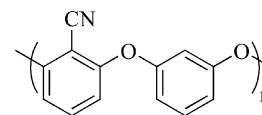


图 7 PENTM 的分子链结构式

Figure 7 The chemical structure of PENTM

我们研究了 DHPZ 与 2,6-二氟/氯苯腈和/或 4,4'-二氯二苯砒共聚反应。研究发现^[8], 活性较低的 2,6-二氯代苯腈、4,4'-二氯二苯砒与 DHPZ 的聚合反应不能够得到高分子量的聚合物, 即使采用活性较高的 2,6-二氟苯腈也得到高分子量的聚合物。系统研究影响聚合反应的各项因素, 结果表明, 在聚合体系中加入少量的无水卤化盐时可得到高分子量聚醚腈(PPEN)^[16]、聚醚腈砒(PPENS)。优化聚合条件, 聚合反应在常压下进行, 易于控制, 反应温度在 190~200°C, 所得聚合物易于精制, 经三遍水洗即可达到高纯度要求。

在特殊复合催化剂作用下, 经低成本的 4,4'-二氯二苯酮或 1,4-二(4-氯代苯甲酰基)苯进行三元或四院共聚, 又成功制得高分子量含二氮杂萘酮联苯结构聚醚腈酮(PPENK)^[17]、聚醚腈砒酮(PPENSK)、聚醚腈砒酮酮(PPENSKK)^[13]等。在聚合物主链中引入羰基($-\text{CO}-$)或对苯二甲酰基($-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-$), 兼顾耐高温、高强度、成本适度的综合优势。反应表达式如图 8 所示。

在实验室研究的基础上, 先后完成了 100 吨/年规模中试工程化研究和 500 吨/年工业性试验, 并通过技术转移实现了产业化, 生产运行稳定。其典型品种牌号与 PENTM 的主要性能对比如表 3 所示。

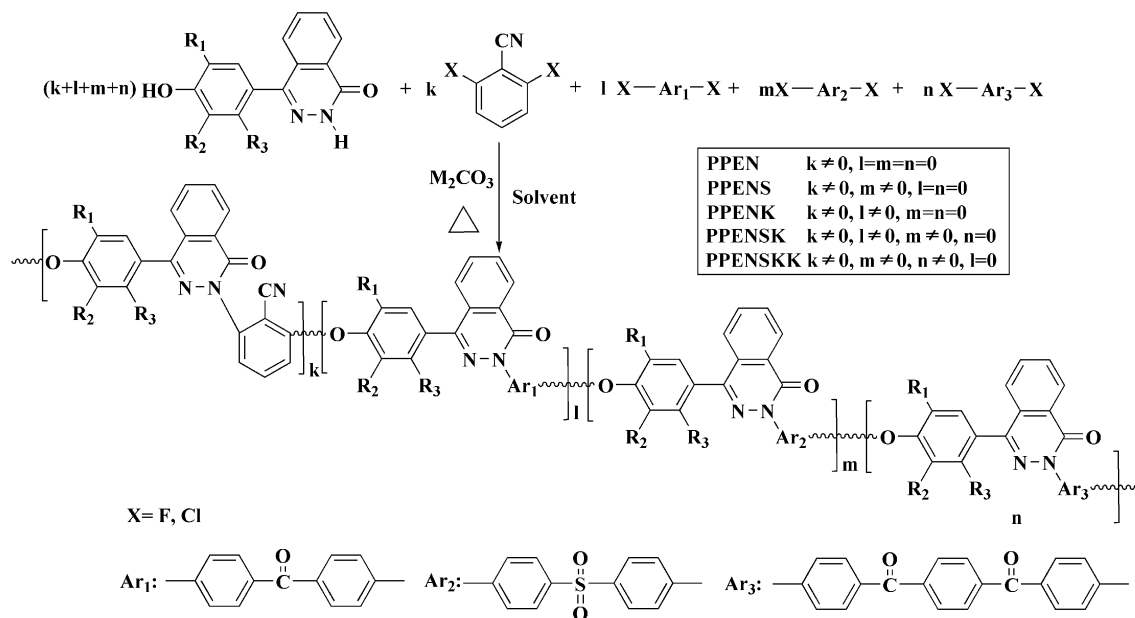


图8 含二氮杂萘酮结构聚芳醚腈类合成示意图

Figure 8 The synthetic route of poly(phthalazinone ether nitrile)s

表3 含二氮杂萘酮结构聚芳醚腈典型品种与PENTM主要性能Table 3 Physical properties of poly(phthalazinone ether nitrile)s and PENTM

性能	PPENS (N/S=1:1)	PPENK (N/K=1:1)	PPENSK (N/K/S=2:1:1)	PEN TM
T_g (°C)	301	277	290	$T_g = 148$ $T_m = 340$
$T_{d5\%}$ (°C)	≥500	≥500	≥500	≥500
热变形温度(1.8MPa) (°C)	280	270	275	165
拉伸强度 (MPa)	90	130	105	132
断裂伸长率 (%)	10	12	10	10
弯曲强度 (MPa)	158	194	175	194
弯曲模量 (GPa)	3.3	3.8	3.5	3.8
氧指数	35	38	38	40
密度 (g/cm ³)	1.33	1.32	1.30	1.32
溶解性	NMP, DMAc, 氯仿			浓硫酸

从表3可见,无定型的含二氮杂萘酮联苯结构聚芳醚腈类高性能树脂耐热性能远高于PENTM,其玻璃化转变温度(T_g)在270°C以上,5%热失重温度均高于500°C,热变形温度高于270°C,且可溶解于氯仿、二甲基乙酰胺、*N*-甲基吡咯烷酮等有机溶剂。其性能可通过改变分子结构中砜基、腈基和羰基含量比来调控。

2.4 含芳基均三嗪和二氮杂萘酮结构聚芳醚合成

聚芳醚腈的氰基侧基可交联固化成三嗪环,均三嗪核共振能为82.4kcal/mol,远比苯环(36kcal/mol)高得多;因此,含三芳基均三嗪环结构聚合物具有优异的热稳定性、耐化学品性、耐辐照性、阻燃自熄等优异综合性能,可作为高温涂料、胶粘剂、薄膜和复合材料的基体树脂广泛应用于航空、航天和微电子等高科技领域^[18]。

传统的氰端基和/或氰侧基固化反应在高活性催化剂和高温/高压下交联反应而得^[19],合成条件特别苛刻,且得到的聚合物不溶不熔,尽管这类树脂热稳定性优异,其成型加工难度大使其应用受到较大限

制;主链含三嗪环结构的线型聚合物由于分子链刚性大、芳环和杂环间强电荷转移相互作用等,聚合物的溶解性能依然很差,且聚合物的软化温度高,依然存在加工困难等问题。

我们以 2,4-二(4-氟苯基)-6-苯基-1,3,5-三嗪(BFPT)和/或 4,4'-二氯二苯砒与含二氮杂萘酮联苯结构类双酚单体经溶液亲核取代缩聚法制备了一系列分子主链含芳基均三嗪环的新型聚芳醚(PPESP_s) (如图 9 所示)。

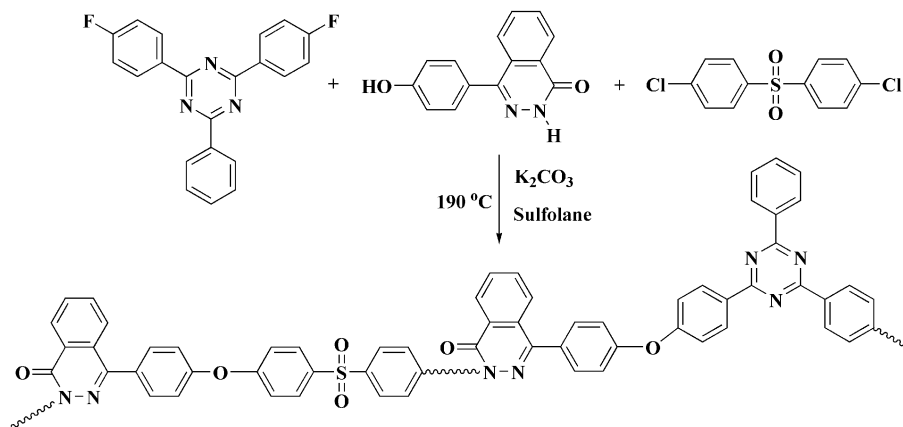


图 9 含苯基均三嗪环和二氮杂萘酮结构共聚芳醚砒的合成

Figure 9 Synthetic route of s-triazine-containing copoly(phthalazinone ether sulfone)s

研究表明,PPESP_s 表现出较好的溶解性,在室温下,易溶于 NMP、DMAc、DMF 和吡啶等有机溶剂中,溶解于热的 DMSO 和环丁砒。DSC 测试结果表明,PPESP_s 共聚物均只表现出一个 T_g , 为 271~300℃,说明 PPEP 链和 PPES 链具有很好的相容性,共聚物 T_g 随砒基含量增加而逐渐增大。空气中 PPESP_s 的 5%热失重温度为 509~524℃,800℃残碳量均高于 53%,热失重温度和 800℃残碳率均随聚合物结构中苯基均三嗪环含量增加而升高,说明 PPESP_s 共聚物具有优异的耐热性和耐热氧化稳定性^[20]。

我们还系统研究了在路易斯酸如氯化锌或氯磺酸体系催化作用下的氰基固化反应。研究表明,虽然催化剂酸性越大,越易催化芳香族二腈的环化聚合,但是催化剂酸性过强易使芳香族二腈水解,且所得交联聚合物的性能不佳;优化交联反应,以摩尔含量为 10%的 $ZnCl_2$ 为催化剂所得的交联聚合物性能好^[21]。在此基础上,系统研究了含氰基侧基或含氰基端基的含二氮杂萘酮联苯结构聚醚腈类聚合物的氰基交联反应活性。研究表明,由于分子链的位阻作用,氰基端基比氰基侧基易于发生反应^[22]。为提高可交联氰基的含量,我们设计合成了含二氮杂萘酮联苯结构双邻苯二甲腈(Ph-HPPZ)和邻苯二甲腈封端的含二氮杂萘酮联苯结构聚芳醚腈齐聚物,并分别与芳香二胺(如 4,4'-二氨基二苯砒)或对苯二腈固化剂在 $ZnCl_2$ 催化下反应。当反应温度控制在 250℃时,生成了含亚胺基异吡啶啉或酞菁结构的 B 阶树脂(Po-HPPZ)。B 阶树脂均易溶于氯仿和非质子极性溶剂(DMSO、NMP、DMAc 和 DMF),在热丙酮、乙醇和甲醇中也具有一定溶解性。在室温下,B 阶树脂结构和性质保持稳定,能热塑加工成一定形态或外形的制品。当反应温度升高到 350℃后,B 阶树脂继续与固化剂反应生成含芳基均三嗪环聚合物,反应方程式如图 10 所示。研究发现,用低活性的 4,4'-二氨基二苯砒作为固化剂可适当增大加工窗口,对加工成型更为有利^[23]。这类聚合物在高性能涂料、绝缘漆、漆包线、耐高温分离膜及燃料电池等领域应用研究在进行中。

3 含二氮杂萘酮结构聚芳酰胺的合成与性能

全芳聚酰胺是一类重要的高性能工程塑料。芳纶纤维即芳香聚酰胺纤维具有超高强、超高模量、耐高温、比重轻等特点,广泛应用于宇航、电子等尖端领域。芳纶纤维树脂基复合材料用于宇航、火箭和飞机等的结构材料,可减轻重量增加有效载荷、节省燃料。因此,世界市场对高性能的全芳聚酰胺的需求不

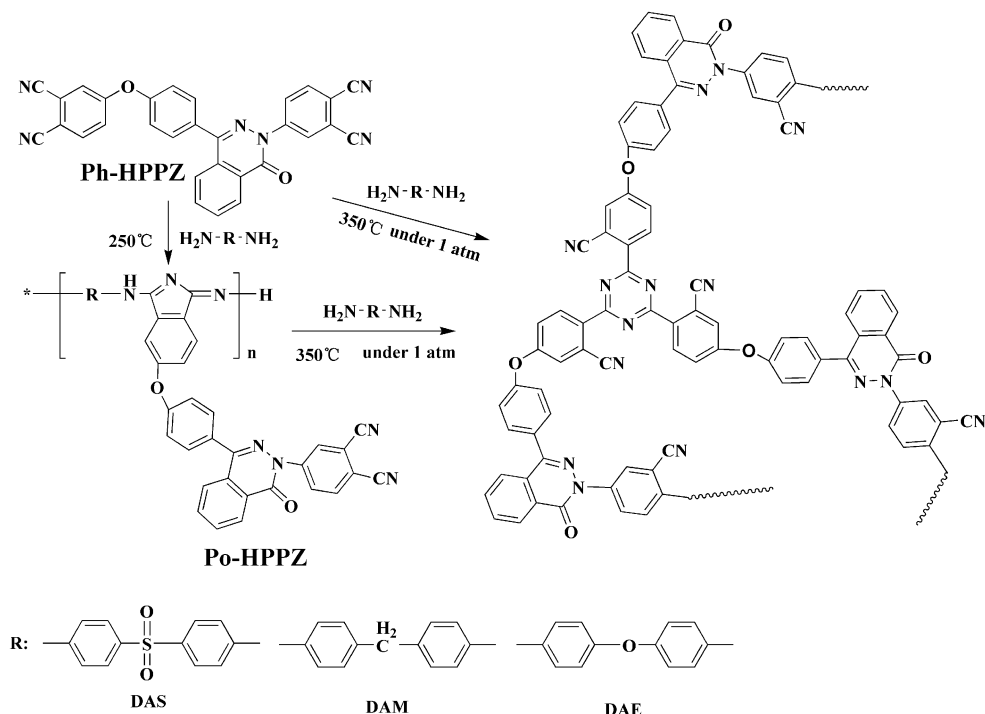


图 10 含二氮杂萘酮结构双邻苯二甲腈聚合和交联反应

Figure 10 The polymerization and cross-linking route of Ph-HPPZ

断增加。全芳聚酰胺类,尤其是对位芳纶的分子键具有很强的极性和分子间氢键作用,非常规整的分子排列,在赋予其优异的力学性能和良好的热力学稳定性的同时,也使其难溶难熔,因而加工困难。

我们从分子结构设计出发,尝试通过共聚方法将扭曲、非共平面的全芳二氮杂萘酮联苯结构引入到聚芳酰胺的大分子主链,在不破坏其热力学稳定性和溶致液晶性的前提下,改善其溶解性,提高其加工性能。首先,DHPZ 与对氯硝基苯经亲核取代反应高产量的合成二硝基化合物,然后采用 Pd/C 催化水合肼加氢还原制得含二氮杂萘酮结构二胺单体—1,2-二氢-2-(4-氨基苯基)-4-[4-(4-氨基苯氧基)-苯基]-二氮杂萘-1-酮(DHPZ-DA)。采用低温溶液聚合工艺合成了系列含二氮杂萘酮结构共聚芳酰胺^[24],其合成反应式如图 11 所示。

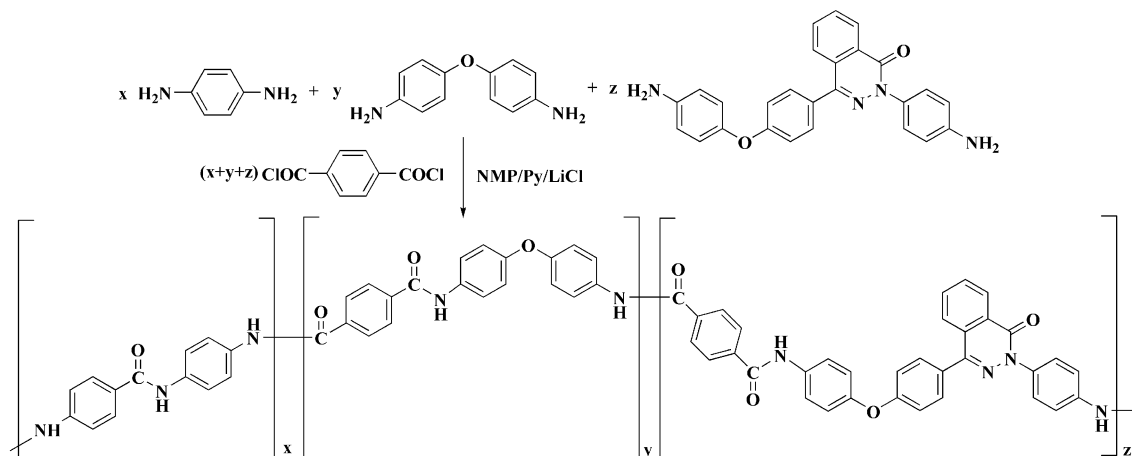


图 11 可溶性含二氮杂萘酮结构共聚芳酰胺的合成

Figure 11 Synthesis of soluble copoly(phthalazinone ether amide)s

在聚合反应中,二胺与二酰氯的缩聚反应时生成的氯化氢应及时除去,否则二胺与其成盐会丧失聚合活性,采用吡啶吸收氯化氢,其碱性大于反应物二胺,使已成盐的聚合中间物端胺基重新恢复活性,且

吡啶盐酸盐还能增加生成聚合物的溶解性。添加一定量的 LiCl 也会促使聚合中间体在聚合体系的溶解性, 增大聚合物的分子量。二胺与酰氯的低温缩聚反应速度很快, 一般反应 2h 后, 聚合物的特性粘度增长变缓。经优化合成工艺, 当 DHPZ-DA 的加入量占二胺单体总量的控制在 10% (即用 p-103060 表示), 在酰氯比二胺微过量的条件, 获得共聚酰胺的特性粘数大于 5.5 dL/g, 玻璃化转变温度为 348°C, 5% 热失重起始温度为 511°C, 说明引入二氮杂萘酮结构并没有使聚合物的耐热性降低, 而其扭曲非共平面的结构破坏了聚芳酰胺的紧密堆砌, 使共聚芳酰胺能溶解于含 1% 的 LiCl 的 NMP 和 DMAc 溶液中。将获得的改性共聚芳酰胺在高于 T_g 的温度 (360°C) 处理 2h 后缓慢降温, 其广角 X 射线衍射测试图谱显示明显的结晶峰, 且随着共聚物中二氮杂萘酮结构和醚键结构的增加, 计算得到的聚合物分子层间垂直距离升高。例如, 当 DHPZ-DA 的投料占二胺单体总量增加到 20% 时, 所得共聚物 p-202060 的分子层间距离比 p-103060 的升高大约 10%, 进一步证明了二氮杂萘酮结构的扭曲不对称结构特点使共聚芳酰胺不能形成完美的规整分子结构排列, 改善了共聚物的溶解性能。

我们对共聚芳酰胺经溶致液晶态涂抹沉降后, 对其结晶结构进行了研究^[25]。共聚物溶解于浓硫酸或 NMP+1%LiCl, 溶液浓度为 2%~30%, 涂在载玻片上, 盖上盖玻片, 滑动盖玻片给聚合物施加剪切力, 在偏光显微镜下观察拍照, 部分聚合物的结果如图 12 所示。

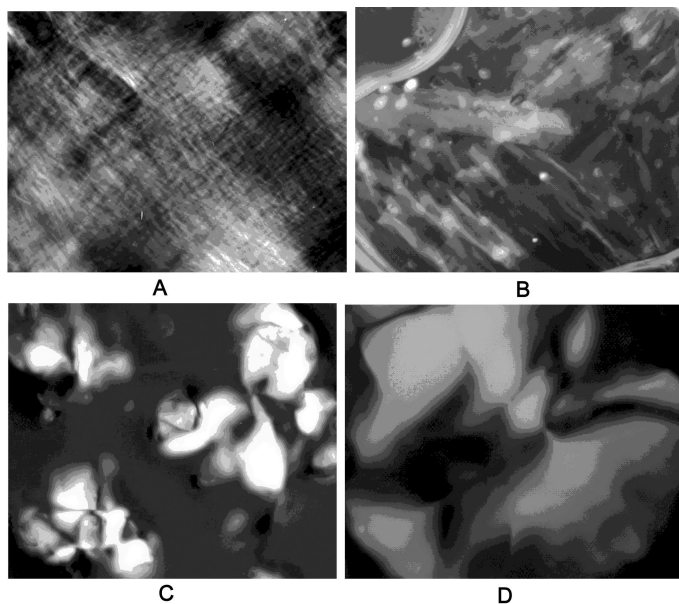


图 12 聚芳酰胺溶液的偏光显微镜照片

Figure 12 Photomicrographs of polyamides solution taken at room temperature: (A) P2-103060 at 22wt % in 100% H_2SO_4 solution (100 $\times$), (B) P2-103060 at 24wt % in 100% H_2SO_4 solution (100 $\times$), (C) P2-103060 at 8wt % in NMP/1%LiCl solution (100 $\times$), (D) P2-103060 at 8wt % in NMP/1%LiCl solution (400 $\times$)

从图中可以观察到, 在特定浓度下, 溶液具有明显的扇形或丝网状织构, 呈现明显的光学各向异性。研究发现, 随着剪切速率的增大, 聚合物的丝网状结构的亮度和范围变大, 说明聚合物的液晶区域变大, 该结果表明, 含二氮杂萘酮结构共聚芳酰胺在一定牵引力作用下, 可使聚合物的刚性链有序排列, 使分子间氢键在更大程度上发挥作用。这将为该类聚合物在纤维和膜上的应用提供广阔的前景。

以 DHPZ-DA 及其取代基衍生物和商业二胺为共聚单体, 与对苯二酸在亚磷酸三苯基酯(TPP)、吡啶和无水氯化钙的协同作用下, 缩聚得到一系列高分子量的聚芳酰胺^[26], 反应式如图 13 所示。

所得共聚酰胺的特性粘度在 0.43~2.38 dL/g, 皆可溶解于 NMP、DMAc, 随着二氮杂萘酮含量的增大, 略有降低, 但 T_g 均在 300°C 以上 (306~346°C), 其薄膜拉伸强度在 67 MPa 以上, 且随着二氮杂萘酮含量的增加, 共聚物的拉伸强度增大, 表现屈服行为, 呈韧性断裂, 表明二氮杂萘酮结构的引入, 改善了聚芳酰胺的溶解性能, 保持了聚芳酰胺的优异耐热性能, 有利于提高聚合物的力学性能。

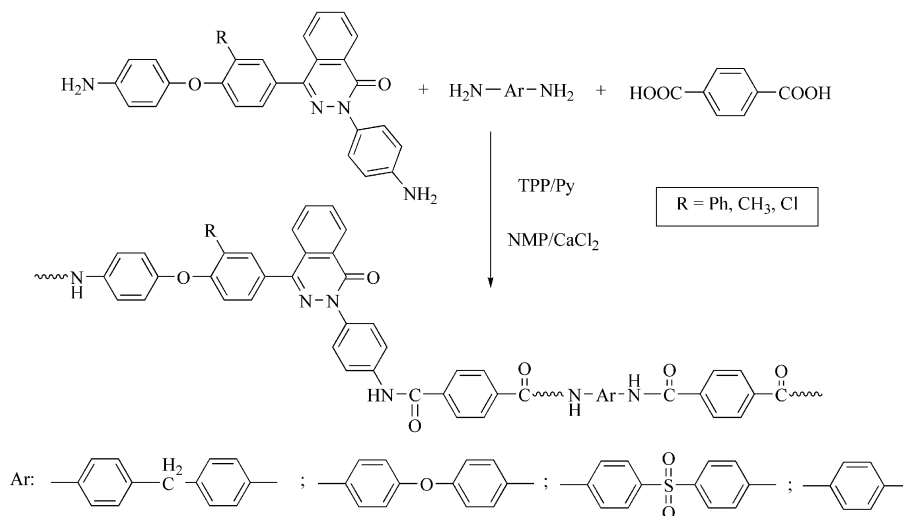


图 13 含二氮杂萘酮结构聚芳酰胺共聚的合成

Figure 13 Synthetic route of copolyamides containing phthalazinone moiety

聚酰胺酰亚胺是在聚酰亚胺的分子结构中引入酰胺基团的共聚物,具有与聚酰亚胺类似的耐热性能,同时改善了聚酰亚胺的溶解性能,加工性能得到改善,在绝缘漆、漆包线等领域具有广泛的应用。我们合成了一系列含二氮杂萘酮结构的聚酰胺酰亚胺^[27],结构如图 14 所示。

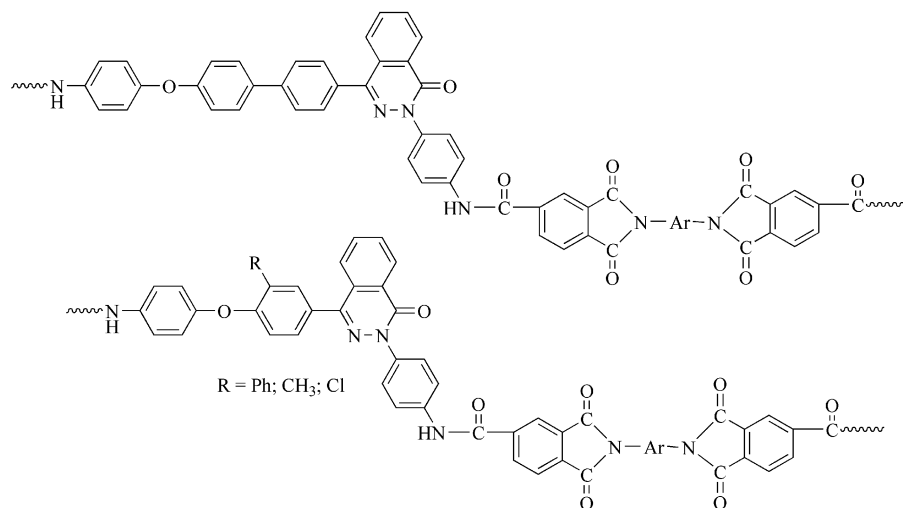


图 14 含二氮杂萘酮结构聚酰胺酰亚胺的结构示意图

Figure 14 The chemical structure of copoly(amide imide) containing phthalazinone moiety

含二氮杂萘酮结构聚酰胺酰亚胺的独特结构赋予了共聚物优异的热性能,其 T_g 在 $317\sim 355^\circ\text{C}$, 5% 热失重起始温度高于 450°C , 随着聚合物中刚性结构(如联苯结构和二氮杂萘酮结构)的增加,耐热性能增大,具有良好的力学性能(薄膜拉伸强度高于 130MPa)和电绝缘性能(体积电阻大于 $10^{16}\Omega\cdot\text{cm}$),在非质子极性溶剂 NMP、DMAc 中可溶解。

4 含二氮杂萘酮结构聚芳酯的合成与性能

全芳香聚酯具有良好的耐热性、优异的机械强度、阻紫外线性和抗蠕变性,已作为电子材料、光纤材料等在航空航天、电子、通讯等领域发挥着重要作用。例如,由双酚 A 和对苯二甲酸/间苯二甲酸的混合酸共缩聚合成的 U 聚合物,具有良好的耐候性和透明度,已用于电子电气的灯罩和反光镜等。虽然 U 聚合物可熔融加工,但其熔融粘度高,加工性能欠佳,尤其是难于加工大型制件,且其 T_g 只有 190°C , 所以,

仍需开发具有较高,并可溶解的聚芳酯,以扩展其应用范围。因此,我们也尝试将二氮杂萘酮结构引入到聚芳酯的主链中,以提高其耐热性及改善其溶解性。

以 DHPZ 及其含取代基的衍生物与对氯苯腈经亲核取代反应合成含二氮杂萘酮结构二腈化合物,在碱性催化作用下水解得到含二氮杂萘酮结构的二酸化合物—4-[4-(4-羧基苯氧基)苯基]-2-(4-羧基苯基)-2,3 二氮杂萘-1 酮(H-DA),产率高达 98%。

Higashi 将二元酸活化后与双酚直接进行溶液缩聚可得到高分子量的聚芳酯^[28]。该体系适合能溶于吡啶的二酸体系。其机理一般认为苯磺酰氯、二甲基甲酰胺和吡啶作为缩合剂使用,在聚合过程中可与二羧酸形成一种配位的中间体,在所生成的中间体存在一个更易离去的基团,因而活化了羧基,从而生成高分子量聚合物。我们采用该方法,以含二氮杂萘酮结构二酸 H-DA 与商品双酚反应制备了一系列含二氮杂萘酮结构的聚芳酯,其合成反应式如图 15 所示。

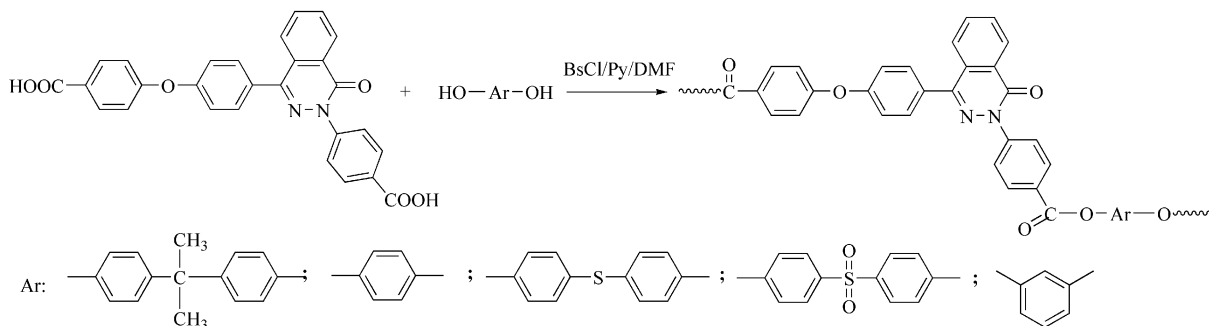


图 15 Higashi 法合成含二氮杂萘酮结构聚芳酯

Figure 15 Synthetic route of polyarylates containing phthalazone moiety by Higashi method

所得到的聚芳酯的特性粘度为 0.15~0.58dL/g,双酚单体中含供电子基团的异丙基和硫原子的具有较高的反应活性,其特性粘度高, T_g 在 209~272℃,其中与双酚 A 聚合得到的聚芳酯的 T_g 为 237℃,比 U 聚合物的 T_g 高出 40℃ 以上,其 5% 热失重起始温度在 440℃,室温下可溶解于 NMP、DMAc、吡啶、氯仿等,上述性能皆归因于引入扭曲非共平面的二氮杂萘酮的全芳环刚性结构,在改善溶解性能的同时保持了优异的耐热性能。

采用 Higashi 法和高温溶液法分别合成了一系列含取代基的二氮杂萘酮结构聚芳酯,研究发现,采用 Higashi 法得到的聚芳酯的特性粘度和溶解性能皆优于高温溶液法。

已对苯二酸和 H-DA 为共聚二酸,与双酚 A 经 Higashi 法合成了三元共聚芳酯,当对苯二甲酸摩尔含量高于 50% 时,随着聚合反应的进行,有产物吸出聚合体系,得不到高分子量的共聚物;当对苯二甲酸摩尔含量低于 50% 时,成功得到高分子量的共聚芳酯,优化合成工艺,并经 50L 的扩试实验,所得聚合物的特性粘度均高于 0.60dL/g。随着二氮杂萘酮结构的增加,其耐热性显著提高,溶解性能显著改善。

5 结论和展望

高性能高分子材料具有耐高温、耐辐照、耐腐蚀、高强高韧、比重轻等优点,尤其在高温下仍保持优异的力学性能,已成为航空航天、电子电气、精密仪器、能源、机械、交通运输、石油化工等领域不可或缺的材料。传统高性能工程塑料的耐热性与溶解性呈反向变化关系,即耐热性越好,其溶解性越差,甚至不溶解于有机溶剂。我们在大量实验研究基础上,总结出“引入全芳环非共平面扭曲的分子链结构可赋予高聚物既耐高温又可溶解的优异综合性能”的分子设计思想,设计、合成了含二氮杂萘酮结构系列新型单体,进而研制成功的含二氮杂萘酮结构系列高性能树脂囊括了聚芳醚、聚芳酯、聚芳酰胺、聚酰亚胺^[29]、聚苯并咪唑、聚苯并噁唑、聚芳基三嗪环等高性能树脂类型,建立了完整的含二氮杂萘酮结构高性能树脂技术开发平台。上述树脂皆因解决了溶解性问题,制备成本降低,加工方式多样化,即可采用热成型加工,又可采用溶液加工,同时保持优异的综合使用性能,尤其是高温力学性能优异,应用领域大大扩展。在上述

品种中,含二氮杂萘酮结构聚醚砜酮(PPE SK)系列、聚醚腈砜酮(PPEN SK)系列、聚醚砜酮酮(PPE SKK)系列树脂皆已实现产业化,含二氮杂萘酮结构的聚芳酯和共聚芳酰胺正在进行中试化研究。上述树脂在高性能树脂基复合材料、耐高温型功能膜材料、耐高温绝缘漆^[30]、涂料、胶黏剂等领域的应用技术研究正在进行,尤其在高性能树脂基复合材料、高效分离膜、绝缘漆等领域的研究已取得了许多成果,相关的研究进展将另行整理发表。

随着高新技术领域对高性能材料的技术需求,利用含二氮杂萘酮结构高性能树脂的耐高温可溶解的性能特点,深入开展其深加工应用技术研究,我们今后研究重点有以下几方面:(1)在不降低其耐热性能的前提下,共聚和/或共混改性提高含二氮杂萘酮结构高性能聚合物的熔融加工性能,改善其因分子缠结而造成的熔体粘度大的缺陷,开拓其应用领域;(2)进一步优化其聚合工艺,实现窄分子量分布,开发其在诸如连续纤维增强复合材料和高性能纤维等领域的应用技术;(3)设计、合成耐热等级更高的(如耐400℃以上)、可溶性树脂基体,如进一步优化含二氮杂萘酮结构和三芳基三嗪环结构的聚合物,开发其在高性能绝缘漆、漆包线、功能涂料和结构胶粘剂等领域的应用技术。

参考文献:

- [1] Alger M. Polym Sci Dictionary. New York: Chapman & Hall, 1997.
- [2] Hergenrother P M, Connell J W, Labadie J W, Hedrick J L. High Perform Polym, 1994, 117: 67~110.
- [3] Abubshait S A, Kassab R, Al-Shehri A H, Abubshait H A. J Saudi Chem Soc, 2011, 15: 59~65.
- [4] 蹇锡高, 朱秀玲, 陈连周. 大连理工大学学报, 1999, 39(5): 629~634.
- [5] 肖丽红. 含杂萘联苯结构多元共聚芳醚的合成与性能. 大连: 大连理工大学博士论文, 2008.
- [6] Meng Y Z, Hlil A R, Hay A S. J Polym Sci, Part A, Polym Chem, 1999, 37: 1781~1788.
- [7] 李秀华, 孟跃中, 蹇锡高. 高分子材料科学与工程, 1998, 14(4): 37~39.
- [8] 廖功雄, 蹇锡高, 何伟, 靳奇峰, 李荃, 吴立豪. 高分子学报, 2002(5): 641~646.
- [9] Xiao L H, Liu C, Liao G X, Zhang Y, Jian X G. High Perform Polym, 2010, 22(3): 274~277.
- [10] Hergenrother P M, Jensen B J, Havens S J. Polym, 1988, 29: 358~369.
- [11] Liu Y J, Jian X G, Liu S J. J Appl Polym Sci, 2001, 82(4): 823~826.
- [12] 刘彦军, 蹇锡高, 张军. 工程塑料应用, 1998, 26(5): 19~21.
- [13] 王明晶, 刘程, 刘志勇, 董黎明, 蹇锡高. 高分子学报, 2007, 9: 833~837.
- [14] Matsuo S, Murakami T, Takasawa R. Japan, EP192177. 1992-12-08.
- [15] Matsuo S, Murakami T, Nagatoshi K. Japan, EP243000. 1990-03-10.
- [16] Wang M J, Liu C, Dong L M, Jian X G. Chin Chem Lett, 2007, 18: 595~597.
- [17] 王明晶, 刘程, 阎庆玲, 董黎明, 蹇锡高. 功能材料, 2007, 2(38): 243~245.
- [18] Hsu L C. USA, 4159262. 1979-08-26.
- [19] Keller T M, Dominguez D D. Polym, 2005, 46(13): 4614~4618.
- [20] Yu G P, Liu C, Zhou H X, Wang J Y, Jian X G. Polym, 2009, 50(19): 4520~4528.
- [21] 喻桂朋, 刘程, 王锦艳, 蔺恩成, 蹇锡高. 合成树脂及塑料, 2009, 26(6): 31~34.
- [22] Yu G P, Liu C, Wang J Y, Li X P, Jian X G. Polym Degrad Stab, 2010, 95: 2445~2452.
- [23] Yu G P, Liu C, Wang J Y, Li G H, Han Y J, Jian X G. Polym, 2010, 51(1): 100~109.
- [24] 刘鹏涛, 王锦艳, 武春瑞, 蹇锡高. 材料研究学报, 2007, 21(4): 359~363.
- [25] Liang Q Z, Liu P T, Liu C, Jian X G, Hong D Y, Li Y. Polym., 2006, 46(16): 6258~6265.
- [26] Zhu X L, Jian X G. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2004, 42: 2026~2030.
- [27] Zhu X L, Jian X G. Chin Chem Lett, 2002, 13(9): 824~825.
- [28] Gao Y R, Wang J Y, Liu C, Jian X G. Chin. Chem. Lett., 2006, 17(1): 140~142.
- [29] Wang J Y, Liao G X, Liu C, Jian X G. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2004, 42: 6089~6097.
- [30] Yan Q L, Wang J Y, Liu Z Y, Jian X G, Li S Q. Wire Industry, 2005, 72(853): 177~180.

Progress on Synthesis of Heterocyclic Polymers Containing Phthalazinone Moiety and the Relationship of Their Structure and Properties

WANG Jin-yan, JIAN Xi-gao *

(*Department of Polymer Science & Materials, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;
Liaoning Province High Performance Resin Engineering Technology Research Center, Dalian 116012, China*)

Abstract: High-performance polymers with excellent comprehensive properties have been becoming crucial materials for their applications in aerospace, automobile, electronics, and other high technology fields. Modifying their processibility without sacrifice of their outstanding thermal stability is receiving considerable attention. Polymers containing phthalazinone moieties are a series of novel high performance thermoplastics. In this paper, the synthesis of poly(phthalazinone ether)s, involving poly(phthalazinone ether sulfone ketone)s, poly(phthalazinone ether nitrile sulfone ketone)s, poly(phthalazinone ether sulfone ketone ketone)s and poly(phthalazinone ether triphenyl 1,3,5-triazine)s, and their structure-property were elaborately reviewed. They have outstanding thermal stability and good solubility in some aprotic polar organic solvents because of introducing twist and non-coplanar phthalazinone moiety into polymer main chain. Thus they can be processed by melting, such as injection, extrusion and molding, and in solution in the result of expanding their application, such as in coating and membrane.

Key words: Poly(arylene ether)s; Polyamide; Polyarylate; Polyimide; Phthalazinone; High performance Polymer