

新型含偶氮结构聚芳醚酮树脂的合成及表征

余义开^{a*} 章荣立^a 张跃军^b 蔡明中^a

(^a 江西师范大学化学化工学院 南昌 330022; ^b 南京理工大学化工学院 南京)

摘 要 在无水 AlCl_3 及 *N*-甲基吡咯烷酮 (NMP)/1,2-二氯乙烷 (DCE) 复合溶剂的存在下,将含氰侧基芳二醚单体与含偶氮苯结构芳二甲酰氯进行低温付-克缩聚反应,合成了新型含偶氮结构聚芳醚酮。用 IR、TG 及元素分析等测试技术进行了结构表征和性能测试。结果表明,所合成的聚合物具有预期结构;在 N_2 气氛中温度 (T_d) 为 426 ~ 452 °C 的质量损失为 5%;聚合物除了能在浓 H_2SO_4 、 $\text{CF}_3\text{COOH}/\text{CHCl}_3$ 等强极性质子型溶剂中溶解外,还能溶解于 NMP、DMF、DMSO 等强极性非质子型溶剂中,也能在普通溶剂 (CHCl_3 、DCE、THF) 中溶解。

关键词 含偶氮结构聚芳醚酮,付-克低温缩聚反应,合成

中图分类号:O632.7

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2009)03-0342-04

芳香偶氮类化合物显著的顺反异构化特点使它在光信息存储材料、非线性光学材料、液晶材料、生物活性光控制及纳米材料等领域都有重要的应用^[1,2]。但是小分子有机偶氮类化合物的高温易分解、毒性较高等缺陷限制了它的应用范围。而偶氮型聚合物如含偶氮结构聚芳酰胺^[3]、聚芳酰胺^[4]及聚芳酯^[5]等,克服了小分子偶氮化合物的缺陷,展现出广泛的应用前景。聚芳醚酮是一类高性能热塑性高分子材料,具有优异的热、电、力学和抗辐射性能^[6~15]。若将偶氮结构引入聚芳醚酮类骨架中,可获得含偶氮结构的聚芳醚酮功能高分子材料,既可克服小分子有机偶氮类化合物的缺点,又可以扩大聚芳醚酮类材料的应用范围。目前,有关含偶氮结构聚芳醚酮的合成还未见报道。

前文^[16]报道了可溶性高分子量含氰侧基聚芳醚酮的合成。本文在此基础上合成了含氰侧基芳二醚类单体与含偶氮结构芳二甲酰氯类单体,在无水 AlCl_3 及 *N*-甲基吡咯烷酮 (NMP)/1,2-二氯乙烷 (DCE) 复合溶剂中进行低温付-克亲电缩聚反应,合成了一类新型含偶氮结构的聚芳醚酮。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

无水 AlCl_3 (分析纯);1,2-二氯乙烷 (DCE)、*N*-甲基吡咯烷酮 (NMP),均为工业品,重蒸后加入 5A 分子筛干燥备用;其余均为分析纯试剂。Perkin Elmer SP one 型 FT-IR 光谱仪 (美国 PE 公司),KBr 压片;Pyris-1 型差示扫描量热仪 (美国 Perkin Elmer),升温速率为 10 °C/min, N_2 气氛;DT-40 型热分析仪 (日本 Shimadzu), N_2 气氛;Perkin-Elmer-2400 型元素分析仪 (美国);Bruker PC 400 (400 MHz) 型核磁共振仪 (德国), CDCl_3 作溶剂。乌氏粘度计,用质量浓度为 0.5 g/dL 的浓硫酸溶液,于 30 °C 测定,按对数比浓粘度 $\eta_{\text{inh}} = c^{-1} \ln t_1/t_0$ 计算,式中, t_0 和 t_1 分别为空白试样和试样的流出时间 (s)。

1.2 含氰侧基芳二醚单体的合成

在装有 N_2 气导出入管、机械搅拌器和分水器的干燥三口瓶中,依次加入 0.072 mol 苯酚 (2-萘酚)、0.06 mol KOH、0.012 mol K_2CO_3 、35 mL NMP 和 25 mL 甲苯。通 N_2 气除氧后,混合物在 N_2 气的保护下加热回流脱水,水脱尽后蒸出甲苯。加入 0.03 mol 2,6-二氟苯甲腈,在 185 ~ 200 °C 下反应 5 h。冷却至室温,将产物倒入水中,过滤,用热水洗涤至中性得粗产物。

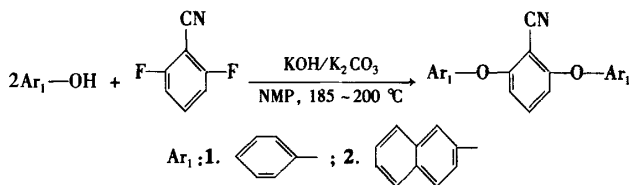
粗产物 1 用无水甲醇重结晶 2 ~ 3 次,得高纯度的 2,6-二苯氧基苯甲腈 (单体 M_1),用 DSC 测得其熔点为 132 ~ 133 °C,收率为 87.2%。IR 谱中 2 231 cm^{-1} 处为氰基的特征吸收峰;1 578、1 494 cm^{-1} 处为

2008-02-13 收稿,2008-05-20 修回

通讯联系人:余义开,男,讲师;E-mail:yuyikai1980@163.com;研究方向:高分子材料

苯环骨架的振动特征峰;1 251 cm^{-1} 处为芳醚的不对称伸缩振动吸收峰; ^1H NMR 谱中 δ_{H} (CD_3COCD_3): 6.60 ~ 6.73 (m, 3H), 7.29 ~ 7.75 (m, 10H); $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$ 元素分析的实测值(计算值)/%: C 79.22 (79.45), N 4.93 (4.88), H 4.35 (4.53)。

粗产物 2 用 $V(\text{DCE}):V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=1:4$ 的混合溶剂再重结晶 2~3 次得高纯度 2,6-二乙萘氧基苯甲腈(单体 M_2) 单体,用 DSC 测得其熔点为 149 ~ 151 $^{\circ}\text{C}$,收率为 89%。IR 谱中 2 227 cm^{-1} 处为氰基的特征吸收峰;1 576、1 457 cm^{-1} 处为萘环骨架的振动特征峰;1 254 cm^{-1} 处为芳醚的不对称伸缩振动吸收峰; ^1H NMR 谱中 δ_{H} (CDCl_3): 6.54 ~ 6.56 (m, 2H), 7.25 ~ 7.55 (m, 9H), 7.47 ~ 7.55 (m, 5H), 7.79 ~ 7.93 (m, 6H); $\text{C}_{27}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ 元素分析的实测值(计算值)/%: C 79.22 (79.45), N 4.93 (4.88), H 4.35 (4.53)。其反应方程式如 Scheme 1。



Scheme 1 Synthesis of aromatic diether monomers with cyano side group

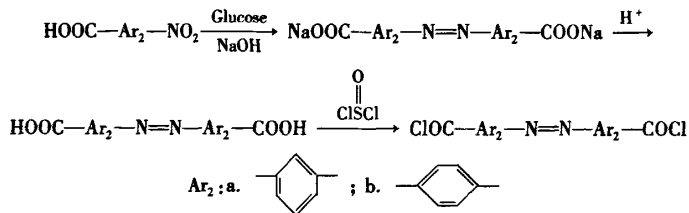
1.3 偶氮苯二甲酰氯的合成

在装有搅拌的三口烧瓶中依次加入 6.5 g (38.9 mmol) 对(间)硝基苯甲酸, NaOH 25 g (625 mmol) 和 120 mL 水,搅拌均匀,升温至 50 $^{\circ}\text{C}$, N_2 气保护。取 50 g (227.5 mmol) 葡萄糖溶于 75 mL 水中, 30 min 内搅拌下滴入三口烧瓶中,在 50 $^{\circ}\text{C}$ 反应 8 h 后冷却至室温。混合物用稀盐酸中和至 pH=6, 过滤,水洗。滤饼用碳酸钾溶液溶解,再酸化至不再有固体析出为止,过滤,水洗至滤液呈中性,干燥得玫瑰红色固体(偶氮苯二甲酸)。

取 2 g (约 7.4 mmol) 干燥好的偶氮苯二甲酸置于圆底烧瓶中,加入 20 mL 氯化亚砷和几滴 DMF,回流反应 12 h。经过常压、减压蒸馏将剩余的氯化亚砷蒸出,残留固体用无水正己烷重结晶,60 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥,得橙红色针状结晶。

偶氮苯-3,3'-二甲酰氯(单体 M_a): 熔点 101 ~ 103 $^{\circ}\text{C}$; IR 谱中 3 073 cm^{-1} 处为芳氢的特征吸收峰; 1 758、1 694 cm^{-1} 处为羰基的振动特征峰; 1 584、1 476 cm^{-1} 处为苯环骨架的伸缩振动吸收峰; ^1H NMR 谱中 δ_{H} (CD_3COCD_3): 8.72 (s, 2H), 8.28 (d, 4H), 7.73 (t, 2H)。

偶氮苯-4,4'-二甲酰氯(单体 M_b): 熔点 163 ~ 165 $^{\circ}\text{C}$, 表明单体的纯度较高; IR 谱中 3 095 cm^{-1} 处为芳氢的特征吸收峰; 1 778、1 734 cm^{-1} 处为羰基的振动特征峰; 1 596、1 577 cm^{-1} 处为苯环骨架的伸缩振动吸收峰; ^1H NMR 谱中 δ_{H} (CD_3COCD_3): 8.32 (d, 4H), 8.07 (d, 4H)。其反应方程式如 Scheme 2。

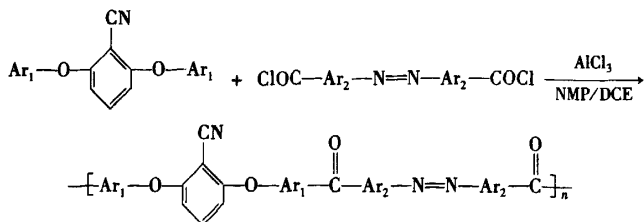


Scheme 2 Synthesis of azobenzide diformylchloride

1.4 含偶氮聚芳醚酮树脂的合成

在装有 N_2 气管和机械搅拌器的干燥三口瓶中,加入 12.68 g 无水 AlCl_3 和 25 mL DCE,用 -5 ~ 0 $^{\circ}\text{C}$ 冰盐浴冷却,搅拌下滴加 2.5 mL NMP 和 5 mL DCE,反应约 1 h 后改用 -10 $^{\circ}\text{C}$ 冰盐浴冷却。依次加入 10 mmol 含氰侧基芳醚单体和 10 mmol 偶氮苯二甲酰氯搅拌反应 2 h,撤去冰盐浴,自然升温至室温下继续搅拌反应 6 h。滴加 1 mL 二苯醚(DPE)封端反应 30 min,在冰浴冷却下用 50 mL CH_3OH 淬灭。过滤,捣碎,用甲醇抽提 8~9 h,过滤,用水洗至中性,烘干,得红色粉末状树脂,即含偶氮结构的聚芳醚

酮,产率大于98%。反应方程式如 Scheme 3。

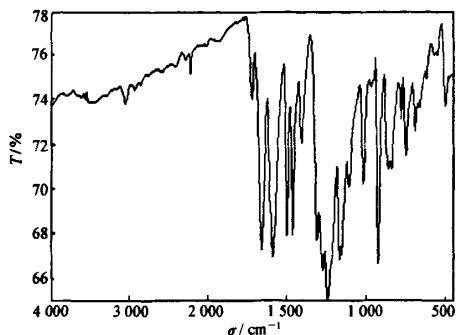


Scheme 3 Synthesis of novel poly(aryl ether ketone)s with azo-units

2 结果与讨论

2.1 聚合物的红外光谱分析和元素分析

在聚合物 1b 的红外光谱图(图 1)中,2 231 cm^{-1} 处为氰基的伸缩振动吸收峰,1 668 cm^{-1} 处为羰基($\text{C}=\text{O}$)的伸缩振动吸收峰,1 241 cm^{-1} 处为芳醚的伸缩振动吸收峰,1 573、1 474 cm^{-1} 处为苯环骨架的伸缩振动吸收峰。由以上结果表明,单体 1 和单体 b 之间发生了缩聚反应,生成了预期的聚合物。



·图1 聚合物 1b 的红外分析

Fig. 1 FT-IR spectrum of polymer 1b

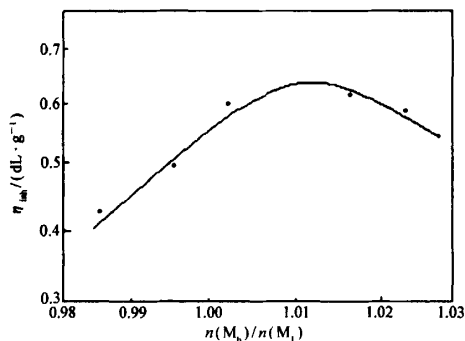


图2 单体的摩尔比对聚合物 1b 粘度的影响

Fig. 2 Effect of monomer mole ratio on η_{inh}

聚合物 1b 的元素分析实测值(计算值)/%: C 75.96(76.01), H 3.59(3.65), N 7.98(8.06)。结果表明,聚合物具有预期结构。

2.2 影响聚合反应的因素

图 2、图 3、图 4 分别为单体摩尔比、 AlCl_3 用量及 NMP 用量对聚合物 1b 粘度的影响。从图中可以看到,当 $n(\text{AlCl}_3)/n(\text{M}_1)$ 控制在 9.0~9.5, $n(\text{NMP})/n(\text{M}_1)$ 控制在 2.38~2.59 和 $n(\text{M}_b):n(\text{M}_1)$ 控制在 1.01:1.0 左右时,可获得高分子量的聚合物,其对数比浓粘度为 0.62 dL/g 。

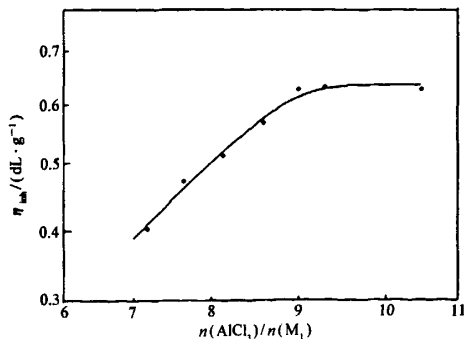


图3 AlCl_3 的用量对聚合物 1b 粘度的影响

Fig. 3 AlCl_3 amount vs η_{inh} of polymer 1b

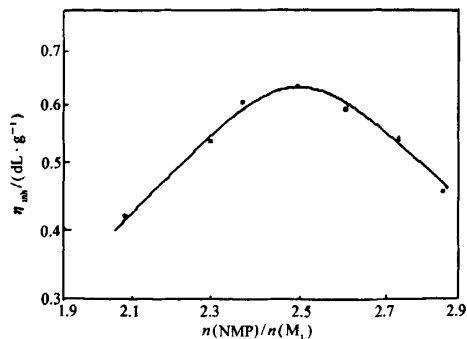


图4 NMP 的用量对聚合物 1b 粘度的影响

Fig. 4 NMP amount vs η_{inh} of polymer 1b

2.3 聚合物的热失重(TG)分析和溶解性能测试

聚合物 1a、1b、2a、2b 的热分解温度(质量损失为 5%)分别为 426、438、445 及 452 ℃。可见聚合物具有很好的耐热性能,说明高分子化的偶氮结构可以大大提高其使用温度。

在室温下将聚合物粉末于各种有机溶剂及溶液中分别浸泡 24 h,结果表明,聚合物除了能溶于浓 H_2SO_4 、 $\text{CF}_3\text{COOH}/\text{CHCl}_3$ 等强极性质子型溶剂外,还能溶解于 NMP、DMF、DMSO 等强极性非质子型溶剂中,也能在一些普通溶剂(CHCl_3 、DCE、THF)中溶解。良好的溶解性能使其易于进行溶液加工成型(如流延成膜等)。

参 考 文 献

- 1 Aly K I. *High Performance Polym*[J],1993,5:139
- 2 Aruna P, Sanimani R, Ganga R. *J Macromole Sci Part A: Pure and Appl Chem*[J],2004,7:873
- 3 Faghihi K, Hagibegi M. *European Polym J*[J],2003,39:2 307
- 4 LONG Yan-Jiao(龙艳皎), XIONG Chuan-Xi(熊传溪), WANG Jun(王均). *Chem New Mater*(化工新型材料)[J],2007,35(7):33
- 5 NIU Yong-Sheng(牛永生), ZHOU Wei(周伟). *J Anyang Institute Tech*(安阳工学院学报)[J],2006,19(1):1
- 6 SUN Yong-Zhou(孙永周). *Plastics Ind*(塑料工业)[J],1990,18(2):25
- 7 TONG Shen-Yi(童身毅), ZHANG Xiao(张潇). *Plastics Ind*(塑料工业)[J],2002,3:24
- 8 WANG Gui-Bin(王贵宾), CHEN Chun-Hai(陈春海), ZHOU Hong-Wei(周宏伟), JIANG Zhen-Hua(姜振华), ZHANG Wan-Jin(张万金), WU Zhong-Wen(吴忠文). *Chem J Chinese Univ*(高等学校化学学报)[J],2000,21(8):1 325
- 9 Rao V L, Sabeena P U, Saxena A, Gopalakrishnan C, Krishnan K, Ravindran P V, Ninan K N. *European Polym J*[J],2004,40:2 645
- 10 Zhao Y, Wang F, Li A Z, Liu B J, Wu Z W, Zhang D M, Liu S Y, Yi M B. *Mater Lett*[J],2004,58:2 365
- 11 Niu Y M, Zhu X L, Liu L Z, Zhang Y, Wang G B, Jiang Z H. *Reactive & Func Polym*[J],2006,66:559
- 12 XU Qu(徐曲), SHENG Shou-Ri(盛寿日). *J Jiangxi Normal Univ*(Nat Sci)(江西师范大学学报(自然科学版))[J],2002,24(1):71
- 13 Shang X Y, Tian S H, Kong L H, Meng Y Z. *J Membrane Sci*[J],2005,266:94
- 14 Xing P X, Robertson G P, Guiver M D, Mikhailenko S D. *J Membrane Sci*[J],2004,229(1-2):95
- 15 Zhang Y H, Sun X B, Niu Y M, Xu R, Wang G B, Jiang Z H. *Polymer*[J],2006,47:1 569
- 16 XU Qu(徐曲), YU Yi-Kai(余义开), CAI Ming-Zhong(蔡明中), SONG Cai-Sheng(宋才生). *Petrochem Tech*(石油化工)[J],2003,32(11):999

Synthesis and Characterization of Novel Poly(aryl ether ketone)s with Azo-units

YU Yi-Kai^{a,*}, ZHANG Rong-Li^a, ZHANG Yue-Jun^b, CAI Ming-Zhong^a

(^aCollege of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang 330022;

^bCollege of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing)

Abstract A series of novel poly(aryl ether ketone)s with azo-units were prepared by low temperature Friedel-Crafts polycondensation of azobenzide diformylchloride and aromatic diethers with pendant cyano groups in the presence of AlCl_3 , DCE and NMP. IR, DSC, TG and elemental analysis techniques were used to characterize the polymers. The resulted polymers had the proposed structures and their T_g values in N_2 were 426 ~ 452 ℃, indicating that the polymers had good heat-resistance properties. In addition, the polymers can be dissolved in aprotic polar organic solvents(NMP, DMSO and DMF) and some common solvents(DCE, CHCl_3 , and THF) as well as in strong protic acid, such as aqueous sulfuric acid, and in $\text{CHCl}_3/\text{CF}_3\text{COOH}$ mixtures.

Keywords poly(aryl ether ketone)s with azo-units, low temperature Friedel-Crafts polycondensation, synthesis