

## 含二氮杂萘酮联苯结构聚芳酯的合成和性能\*

高玉荣 刘程 张守海 王锦艳 董黎明 蹇锡高

(大连理工大学高分子材料系 大连 116012)

**摘 要** 以新二酸 4-[4-(4-羧基苯氧基)苯基]-2-(4-羧基苯基)二氮杂萘-1-酮 (1) 和 4 种商品二酚进行溶液缩聚反应, 制备出一系列含杂萘联苯结构新型聚芳酯, 其特性粘度在 0.50~0.58 dL·g<sup>-1</sup> 之间. 以 FT-IR、<sup>1</sup>H-NMR 证明了聚合物的结构. 该类聚芳酯的玻璃化转变温度在 209~272 °C 之间, 在 N<sub>2</sub> 气氛下 10% 的热失重温度在 468~481 °C 之间. 聚芳酯具有无定型结构, 可溶解于 N-甲基吡咯烷酮 (NMP), N,N-二甲基乙酰胺 (DMAc), 间甲酚, 吡啶和氯仿 (CHCl<sub>3</sub>) 中. 扭曲和非共平面的结构存在使该系列聚芳酯既耐高温又具有良好的溶解性能.

**关键词** 有机高分子材料, 杂萘联苯, 聚芳酯, 热性能, 溶解性

**分类号** O633.5

**文章编号** 1005-3093(2006)05-0513-05

## Synthesis and characterization of polyarylates containing phthalazinone moiety

GAO Yurong LIU Cheng ZHANG Shouhai WANG Jinyan  
DONG Liming JIAN Xigao\*\*

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

\* Supported by National High Technology and Development Program of China (863 Program) No.2003AA33G030. Manuscript received July 6, 2005, in revised form May 12, 2006.

\*\* To whom correspondence should be addressed, Tel:(0411)83653426, E-mail: xgjian@chem.dlut.edu.cn

**ABSTRACT** A series of novel polyarylates were prepared from 4-(4-(4-carboxyphenoxy)phenyl)-2-(4-carboxyphenyl)-2,3-phthalazin-1-one (1) with various bisphenols by solution polycondensation in pyridine at 120 °C. These polyarylates were produced with inherent viscosities of 0.50~0.58 dL·g<sup>-1</sup>. The structure of polymers obtained was confirmed by FT-IR and <sup>1</sup>H-NMR. These polyarylates show glass-transition temperatures (*T<sub>g</sub>*'s) between 209 and 272 °C. The 10% weigh loss temperatures of the polymers, measured by thermogravimetric analysis, were found to be in the range of 468~481 °C in nitrogen. These polyarylates are amorphous and most of these polymers exhibit excellent solubility in a variety of solvents such as in N-methyl-2-pyrrolidinone (NMP), N,N-dimethylacetamide (DMAc), *m*-Cresol, pyridine and chloroform (CHCl<sub>3</sub>). The results indicate that the aromatic polyesters with the twisted and noncoplanar phthalazinone moieties have good thermal properties and excellent solubility.

**KEYWORDS** organic polymer materials, phthalazinone, polyarylates, thermal property, solubility

芳香族聚酯是一类重要的工程塑料, 因具有优异的耐热性和良好的力学性能而得到广泛的应用. 但是, 商品化聚芳酯基本不能同时具备耐高温和可溶解的特点, 限制了其在绝缘漆、涂料及分离膜等领域的应用. 例如, 著名的聚芳酯商品 U 聚合物是双酚 A 与对苯二甲酸和间苯二甲酸的共聚物, 虽然在部分有机

溶剂中具有很好的溶解性, 但其玻璃化转变温度为 190 °C 左右<sup>[1,2]</sup>, 只可在 -70~180 °C 使用; 又如热致液晶聚芳酯 (Vectra-950) 具有较高的结晶度, 虽然耐热性较高 (熔点高于 260 °C), 但难以溶于普通的有机溶剂. 因此, 开发具有良好溶解性并保持较高耐热性的聚芳酯已引起人们广泛关注<sup>[3~6]</sup>. 研究表明, 在聚合物主链引入柔性基团 (如醚键) 和大的取代基 (苯基) 结构能改善其溶解性, 但往往会降低其耐热性能<sup>[7~9]</sup>. 含氮杂环结构的聚合物具有突出的耐热性能和其它优异的性质<sup>[10~16]</sup>. 本文以含二氮杂萘酮结构的二酸 1 与 4 种商品二酚为原料, 制备含杂萘

\* 国家八六三计划 No.2003AA33G030 资助项目.

2005 年 7 月 6 日收到初稿; 2006 年 5 月 12 日收到修改稿.

本文联系人: 蹇锡高, 教授

联苯结构新型聚芳酯, 研究其结构和主要性能.

## 1 实验方法

### 1.1 实验原料

4-[4-(4-羧基苯氧基)苯基]-2-(4-羧基苯基)二氮杂萘-1-酮 (1), 参照文献 [7] 方法合成; 4,4'-二羟基二苯丙烷 (双酚 A), 4,4'-二羟基二苯硫醚为市售聚合级工业品, 直接使用; 对苯二酚为分析纯, 直接使用; 酚酞经无水乙醇重结晶后使用; N,N-二甲基甲酰胺 (DMF), 分析纯, 经  $\text{CaH}_2$  回流后减压蒸馏; 吡啶 (Py) 经 KOH 回流后常压蒸出; 苯磺酰氯 (BsCl) 为分析纯, 直接使用.

### 1.2 聚芳酯的合成

以聚芳酯 3a 的合成为例. 在配有机械搅拌的 100 mL 三口烧瓶中依次加 16 mmol 苯磺酰氯, 5 ml 吡啶和 2.6 mmol N, N-二甲基甲酰胺, 室温下反应 30 min, 将 2.3923 g (5.0 mmol) 二酸 1 的吡啶溶液加入到上述反应物中, 室温反应 10 min, 然后升温至 120 °C 反应 10 min 后, 将 1.1415 g (5.0 mmol) 双酚 A 的吡啶溶液在 20 min 内滴加到上述反应液中, 滴加完毕后在该温度下反应 4 h, 整个反应过程在  $\text{N}_2$  保护下进行. 停止反应, 将聚合物溶液倒入 300 ml 乙醇中, 得白色条状聚合物, 经氯仿精制得白色絮状聚合物.

### 1.3 性能测试

准确称取 0.125 g 样品, 配成 0.5% 的 NMP 溶液于  $25 \pm 0.1$  °C 下乌式粘度计四点法测定聚合物的

特性粘度; 在 NICOLET-20DXB 型红外光谱仪上采用氯仿涂膜法测定聚合物的红外谱图; 在 VARIAN TNOVA 400 型核磁共振仪上进行  $^1\text{H}$  NMR 测试, 以  $\text{CDCl}_3$  为溶剂. 在 NETZSCH DSC 204 型示差扫描量热仪上进行 DSC 测试, 氮气环境下, 升温速度为 20 °C/min. 在 NETZSCH TG 209 型热失重分析仪上进行 TGA 测试, 氮气环境下, 升温速度为 20 °C/min, 用 Rigaku D/max-2400 型 X 射线衍射仪进行 WAXD 测试,  $\text{CuK}\alpha$ , 管压 40 kV, 管流 100 mA.

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚芳酯的合成

以吡啶为溶剂, 苯磺酰氯/吡啶/DMF 为缩聚剂, 二酸 1 被活化后与二酚直接进行缩聚反应, 成功得到了高分子量的新型聚芳酯. 聚合反应如图 1 所示, 聚合反应结果列于表 1. 合成的聚芳酯的特性粘度为  $0.50 \sim 0.58 \text{ dL}\cdot\text{g}^{-1}$ , 说明合成的二酸 1 的两端羧基虽为不对称结构, 但具有较高的反应活性, 双酚 2a, 2c 分子中分别存在供电子基团异丙基和硫原子, 提高了酚羟基的亲核性, 所以聚芳酯 3a, 3c 的特性粘度较大.

### 2.2 聚芳酯的结构

以 FTIR 和  $^1\text{H}$  NMR 对所合成的聚芳酯进行波谱表征. 从聚芳酯 3a 的 FT-IR 谱图 (图 2) 可见, 在  $1735 \text{ cm}^{-1}$  处出现尖锐的酯基中羰基的特征吸收峰, 在  $2970 \text{ cm}^{-1}$  左右出现了甲基中 C-H 的伸缩振动,  $1412$  和  $1361 \text{ cm}^{-1}$  出现大致对称的双峰, 是甲基中

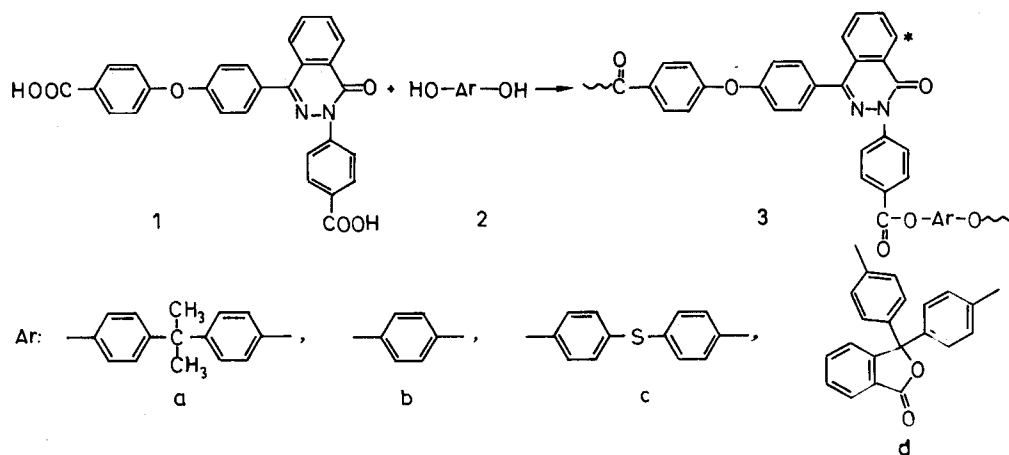


图 1 含芳杂环聚芳酯的合成

Fig.1 Synthesis of polyarylates containing phthalazinone units

表 1 聚芳酯的合成和表征

Table 1 Synthesis and characterization of polyarylates

Polymer	$\eta_{inh}/dL \cdot g^{-1}$	FTIR, $r/cm^{-1}$	$^1H$ NMR, $\delta/10^{-6}$
3a	0.56	2970 ( $-CH_3$ ), 1735 (C=O, ester), 1671 (C=O), 1260, 1245, 1206, 1169 (C-O-C)	8.64 (*,1H), 8.31-7.13 (23H, Ar - H), 1.72 (6H, $-CH_3$ )
3b	0.51	1737 (C=O, ester), 1671 (C=O), 1257, 1246, 1182, 1160 (C-O-C)	8.64 (*,1H), 8.34-7.18 (19H, Ar - H)
3c	0.58	1738 (C=O, ester), 1670 (C=O), 1261, 1246, 1201, 1162 (C-O-C), 1064 (C-S-C)	8.64 (*,1H), 8.64-7.19 (23H, Ar - H)
3d	0.50	1773(C=O),1737 (C=O, ester), 1670 (C=O), 1247, 1257, 1207, 1166 (C-O-C)	8.64 (*,1H), 8.30-7.18 (27H, Ar-H)

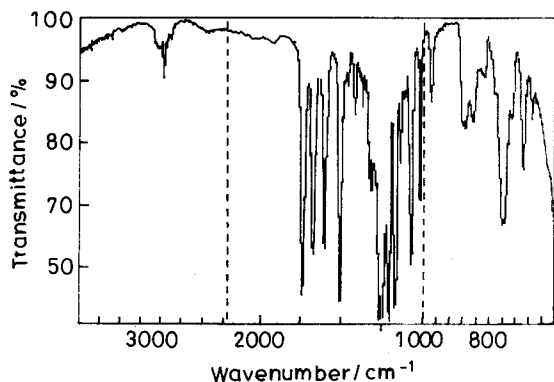


图 2 聚芳酯 3a 的红外谱图

Fig.2 FT-IR spectrum of polyarylate 3a

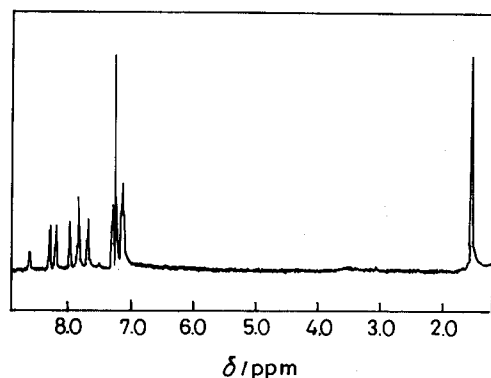


图 3 聚芳酯 3a 的核磁共振谱

Fig.3  $^1H$  NMR spectrum of polyarylate 3a

C-H 的弯曲振动, 1260, 1245, 1206  $cm^{-1}$  为 C-O-C 键伸缩振动, 1671  $cm^{-1}$  为二氮杂萘酮结构中的羰基的特征吸收峰. 在图 3 中, 化学位移在

$\delta=8.64$  ppm 处出现二氮杂萘酮的特征化学位移, 在  $7.13 \times 10^{-6} \sim 8.31 \times 10^{-6}$  为芳环上氢原子的特征化学位移,  $1.72 \times 10^{-6}$  为聚合物中甲基上氢原子的特征化学位移, 并且氢原子的数目与设计相符. 可见, 合成的高分子量的聚芳酯 3a 含有二氮杂萘酮和异丙基结构, 其余聚芳酯的 FT-IR 和  $^1H$  NMR 表征数据列于表 1. 测试结果表明, 所合成的聚芳酯的结构与设计的结果一致. 聚合物 3a, 3c 和 3d 溶解于 NMP 后浇注可得浅黄、透明、韧性很好的薄膜, 而 3b 溶解于 NMP 后浇注的薄膜有点脆, 这主要是由于聚合物主链刚性结构含量较多, 从而使其薄膜较脆.

### 2.3 聚芳酯的热性能

以差示扫描量热仪 (DSC) 及热重分析仪 (TGA) 测量了聚合物的热性能 (表 2). 由表 2 可知, 四种聚芳酯的玻璃化转变温度在 209~272  $^{\circ}C$  之间, 比商品 U- 聚合物 (190  $^{\circ}C$  左右<sup>[1]</sup>) 的玻璃转变温度高, 良好的耐热性主要归因于聚合物主链上的全刚性的杂萘联苯结构单元, 使得聚合物耐热温度高<sup>[18]</sup>. 聚芳酯 3c 的  $T_g$  最低, 在主链中引入的柔性链段 —S— 键降低了聚芳酯的玻璃化转变温度. 聚合物 3d 高的  $T_g$  归因于大的 cardo 侧基引入到聚合物的主链. 在这些聚合物的 DSC 曲线上, 没有发现熔融峰的出现, 这一结果支持了含二氮杂萘酮联苯结构聚芳酯具有无定形的结构特点.

所有聚芳酯在  $N_2$  气氛中热质量损失 10% 的温度都在 460  $^{\circ}C$  以上, 直到 400  $^{\circ}C$  仍然没有严重的热失重.  $N_2$  气氛下最大热失重速率温度在 486~497  $^{\circ}C$  之间, 800  $^{\circ}C$  时  $N_2$  下聚合物的残留质量大于 40%. 由对苯二酚合成的聚芳酯 3b 的耐热性最高,  $T_d$  可达到 481  $^{\circ}C$ , 主要是由于聚合物链段中刚性结构较多. 所合成的新型含有二氮杂萘酮结构的聚芳酯具有良好耐热性和热稳定性.

表2 聚芳酯的热性能

Table 2 Thermal properties of polyarylates

Polymer	$T_g^a/^\circ\text{C}$	$T_{10}^b/^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}}^c/^\circ\text{C}$	Char Yield <sup>d</sup> /%
3a	237	475	495	40
3b	230	481	497	46
3c	209	468	489	45
3d	272	468	486	47

a Determined by DSC at a heating rate of 20 °C/min in nitrogen.

b 10% weight loss temperature at a heating rate of 20 °C/min in nitrogen.

c Maximal rate of weight loss temperature at a heating rate of 20 °C/min in nitrogen.

d Char yield at 800 °C in nitrogen.

表3 含杂萘联苯结构聚芳酯的溶解性

Table 3 Solubility of polyarylates containing phthalazinone moiety

Polymer	NMP	DMAc	<i>m</i> -Cresol	Py	CHCl <sub>3</sub>	THF	DMSO
3a	+	+	+	+	+	±	-
3b	+	+	+	+	+	±	-
3c	+	+	+	+	+	±	-
3d	+	+	+	+	+	±	-

+ fully soluble; ± partially soluble; - insoluble

## 2.4 聚芳酯的溶解性能

WAXD 测试表明, 聚合物具有无定型结构, 其原因是在聚合物的主链中引入扭曲的、非共平面的杂萘联苯结构, 破坏了聚合物大分子链结构对称性, 降低了分子链间作用力和结晶度<sup>[19]</sup>. 将杂萘联苯结构和醚键引入到聚芳酯主链中, 使聚合物在多种有机溶剂中的溶解性能得到明显改善(表3). 聚合物3a~3d可溶解于NMP、DMAc、Py、氯仿和间甲酚等极性非质子溶剂中, 部分溶解于四氢呋喃(THF)、完全不溶解于二甲基亚砜(DMSO)、甲苯和乙醇中. 聚合物良好的溶解性能起因于聚合物大分子链中含有扭曲非共平面的杂萘联苯结构以及柔性的醚键, 破坏了大分子链的紧密堆砌, 使自由体积增加, 溶解性能得到改善.

## 3 结 论

用含有二氮杂萘酮结构的新型二酸单体1与不同商品二酚进行溶液缩聚反应, 可以制备出一系列含有杂萘联苯结构的高分子量的聚芳酯. 全芳刚性杂萘联苯结构的引入使该类聚芳酯具有优异的耐热性和热稳定性, 其玻璃化转变温度为209~272 °C, 高于商品U-聚合物, 在N<sub>2</sub>气氛下, 10%的热失重温度高于468 °C. 扭曲、非共平面结构的存在赋予聚芳酯优异的溶解性能. 大部分聚合物溶解于NMP后浇铸可得浅黄、透明和韧性很好的薄膜.

## 参 考 文 献

- Su Jiaqi, *New Chemical Materials*, **10**, 20(1994)  
(苏家齐, *化工新型材料*, **10**, 20(1994))
- S.A.Nye, S.A.Swint, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **32**, 721(1994)
- C.S.Wang, R.W.Yang, K.R.Hsu, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **36**(4), 645(1998)
- J.K.Kallitsis, F.Kakali, K.G.Gravalos, *Macromolecules*, **27**(16), 4509(1994)
- Y.T.Chern, C.M.Huang, *Polymer*, **39**(11), 2325(1998)
- J.A.Mikroyannidis, *Polymer*, **41**(23), 8193(2000)
- S.Brocchini, K.James, V.Tangpasuthadol, J.Kohn, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**(19), 4553(1997)
- D.J.Liaw, J.J.Hsu, B.Y.Liaw, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **39**(17), 2951(2001)
- D.J.Liaw, B.J.Liaw, J.J.Hsu, Y.C.Cheng, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **38**(24), 4451(2000)
- LIAO Gongxiong, JIAN Xigao, HE Wei, JIN Qingfeng, LI Quan, WU Lihao, *Acta Polymerica Sinica*, **5**, 641(2002)  
(廖功雄, 蹇锡高, 何伟, 靳奇峰, 李基, 吴立豪, *高分子学报*, **5**, 641(2002))
- A.S.Hay, Y.Z.Meng, H.B.Zheng, X.G.Jian, *CHN Patent Appl. No.93109179* 1993.
- A.S.Hay, Y.Z.Meng, H.B.Zheng, X.G.Jian, *CHN Patent Appl. No.93109180* 1993.
- LIU Yanjun, JIAN Xigao, LIU Shengjun, *Chinese Journal of Materials Research*, **14**(1), 100(2000)  
(刘彦军, 蹇锡高, 刘圣军, *材料研究学报*, **14**(1), 100(2000))
- Y.Gao, G.P.Robertson, M.D.Guiver, X.G.Jian, S.D.Mikhailenko, K.P.Wang, S.Kaliaguine, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **41**(17), 2731(2003)
- JIAN Xigao, CHEN Lianzhou, ZHU Xiuling, *Chinese Journal of Materials Research*, **15**(5), 500(2001)  
(蹇锡高, 陈连周, 朱秀玲, *材料研究学报*, **15**(5), 500(2001))

- 16 HE Wei, LIAO Gongxiong, LIU Cheng, JIAN Xigao, Chinese Journal of Materials Research, **19**(5), 464(2005)  
(何伟, 廖功雄, 刘程, 蹇锡高, 材料研究学报, **19**(5), 500(2005))
- 17 WANG Ruiling, JIAN Xigao, ZHU Xiuling, ZHANG Shouhai, Acta Polymerica Sinica, **2**, 163(2002)  
(王瑞玲, 蹇锡高, 朱秀玲, 张守海, 高分子学报, **2**, 163(2002))
- 18 Z.L.Zhu, X.G.Jian, J Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., **42**(8), 2026(2004)
- 19 J.Y.Wang, X.G.Jian, S.D.Xiao, S.H.Zhang, Acta Polym., **2**, 277(2001)