

聚苯并[1,2-d:5,4-d']二噁唑-2,6-二(1,4-亚萘基)的合成及表征

崔天放 魏 亮

(沈阳化工大学应用化学学院, 沈阳 110142)

摘 要 采用 4,6-二氨基-1,3-苯二酚盐酸盐和 1,4-萘二甲酸为原料,在磷酸、多聚磷酸介质中经溶液缩聚,制得聚苯并[1,2-d:5,4-d']二噁唑-2,6-二(1,4-亚萘基)(PNBO),并对制得的 PNBO 进行表征。研究结果表明:在 P_2O_5 添加量为 84%(wt,质量分数),减压、氮气保护条件下,制得的 PNBO 产率达到 86.73%,黏度达到 17.95dL/g,并具有一定的耐热性能。

关键词 聚苯并[1,2-d:5,4-d']二噁唑-2,6-二(1,4-亚萘基),4,6-二氨基-1,3-苯二酚盐酸盐,1,4-萘二甲酸,合成,表征

Synthesis and characterization of poly [benzo[1,2-d:5,4-d']bisoxazole-2,6-diyl-1,4-naphthalenediyl]

Cui Tianfang Wei Liang

(Department of Applied Chemistry, Shenyang University of Chemical Technology,
Shenyang 110142)

Abstract The polybenzo [1,2-d:5,4-d'] dioxazole-2,6-di (1,4-naphthalene) (PNBO) was synthesized by polycondensation in the medium of phosphoric acid and polyphosphoric acid and characterized, 4,6-diamino-1,3-benzenediol hydrochloride and 1,4-naphthalene were used as raw materials. The results proved that the yield of PNBO reached 86.73% with the conditions of decompression and protection with nitrogen atmosphere, the optimum content of P_2O_5 was 84%. The intrinsic viscosity of obtained PNBO reached 17.95dL/g and it was heat-resistant.

Key words poly[benzo[1,2-d:5,4-d']bisoxazole-2,6-diyl-1,4-naphthalenediyl], 4,6-diamino-1,3-benzenediol dihydrochloride, 1,4-naphthalic acid, synthesis, characterization

2,6-苯并双杂环的对位芳香聚合物(PBZ)具有很好的力学性能、优异的耐候性等,是新一代航空航天材料,其中聚对亚苯基苯并二噁唑(PBO)纤维具有高强度、高模量和耐高温等优异的性能^[1-2]。

为研究 PBZ 系列聚合物的结构、性能,及其在航空航天材料领域的进一步广泛应用,本研究以 4,6-二氨基-1,3-苯二酚盐酸盐和 1,4-萘二甲酸为原料,合成了一种棒状液晶芳香杂环聚合物:聚苯并[1,2-d:5,4-d']二噁唑-2,6-二(1,4-亚萘基)(PNBO),并对聚合物的结构及性能进行了表征及测试。

1 实验部分

1.1 主要原料

1,4-萘二甲酸($\geq 99\%$)、4,6-二氨基-1,3-苯二

酚盐酸盐($\geq 99\%$),大连化工研究设计院;N,N-二甲基甲酰胺、磷酸(85%)、五氧化二磷(P_2O_5)、多聚磷酸,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;甲基磺酸(化学纯,使用前减压蒸馏精制),阿拉丁化学试剂公司。

1.2 PNBO 的合成

将 4.435g 磷酸和 6.6g 多聚磷酸缓慢加入到反应器中,在 100℃ 下恒温减压搅拌 2h,然后加入 2.8532g 4,6-二氨基-1,3-苯二酚盐酸盐,在减压、氮气保护下快速搅拌 15h,加入 4.185g P_2O_5 ,在 90℃ 加热 3h,进行氯化氢(HCl)的脱除。加入 9.47g P_2O_5 、5.8586g 1,4-萘二甲酸 100℃ 反应 50h,150℃ 反应 15h,180℃ 反应 25h,200℃ 反应 2h^[3-4]。反应结束后,经后处理即制得深褐色有金属光泽的

PNBO,产率 86.73%。

1.3 PNBO 的表征

采用显微拉曼光谱仪(LabRaman-IB 型,法国 Dilor 公司)对 PNBO 进行拉曼光谱分析。采用傅里叶红外光谱分析仪(FT-IR,NEXUS 670 型,美国尼高力仪器公司)对样品结构进行表征。采用热重分析仪(TGA,TA Q500 型,美国 TA 仪器公司)对样品进行耐热性能的分析,分别在氮气(N₂)、氧气(O₂)气氛中测试,升温速率为 15℃/min。采用乌氏黏度计(NDJ-1S/4S 型,上海衡平仪器仪表厂)对聚合物的特性黏度进行测定,甲基磺酸为溶剂,温度为(30±0.1)℃。采用元素分析仪(Elementar Vario EL 型、德国 Heraeus 公司)测定 PNBO 的 C、N、H 的含量。

2 结果与讨论

2.1 聚合反应分析

聚合体系中 P₂O₅ 含量越高,缩合能力越强,所得聚合物的相对分子质量也就越高,但 P₂O₅ 含量过高会导致体系的黏度过大,造成搅拌困难,通常控制最终 P₂O₅ 的用量为 82.0%(wt,质量分数,下同)~85.0%,得到相对分子量较高的 PNBO。P₂O₅ 对 PNBO 聚合物的特性黏度(η)的影响,见表 1。从表 1 可知,随着 P₂O₅ 用量的增加,聚合物的黏度也不断增加,P₂O₅ 用量为 84%,制得的聚合物具有较大的黏度达到 17.95dL/g,P₂O₅ 的用量继续增大,搅拌困难且聚合物的黏度增加不显著,而且会增加聚合物中残留的磷含量。确定 P₂O₅ 用量为 84.0%,可制得较高聚合度的 PNBO^[5-7]。

表 1 不同 P₂O₅ 用量对聚合物特性黏度的影响

P ₂ O ₅ 用量/%	82.5	83.0	83.5	84.0	84.5
黏度/(dL·g ⁻¹)	13.54	15.23	16.76	17.95	18.03

2.2 拉曼光谱分析

PNBO 的拉曼光谱图见图 1。从图可以看出,1581、1539cm⁻¹对应萘环骨架伸缩振动峰,1487、1465cm⁻¹对应聚合物主链中醌式结构中 Cα—Cβ 的对称伸缩振动峰,1232、1278cm⁻¹是主链环上的 Cβ—Cβ' 的伸缩振动峰,1189cm⁻¹处显示的是主链环间 Cα—Cα' 面内伸缩振动,而 1120cm⁻¹是 Cβ—H 面内摇摆振动峰,1031cm⁻¹为萘环的面内弯曲振动峰,919cm⁻¹是噁唑环 O—C=N 的伸缩振动峰。

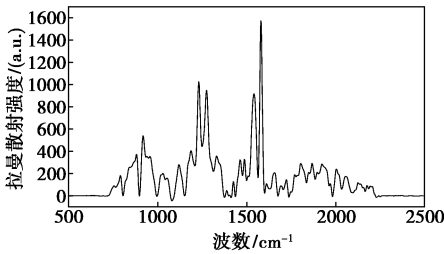


图 1 PNBO 的拉曼光谱图

2.3 FT-IR 分析

PNBO 的 FT-IR 谱图见图 2。从图可以看出,1,4-亚萘基环上 C=C 的伸缩振动吸收峰在 1522cm⁻¹,1,4-亚萘基环上 2,3 位 C—H 的面内弯曲振动峰,5,8 位 C—H 的面内弯曲振动峰以及 6,7 位 C—H 的面内弯曲振动峰分别在 1458、1427 和 1368cm⁻¹^[8];PNBO 在 1670cm⁻¹和 1720cm⁻¹处没有酰胺键和羰基的吸收峰,说明闭环完全;噁唑环 C=N 和 C—O 伸缩振动吸收峰分别为 1048cm⁻¹和 1630cm⁻¹,说明生成了噁唑环。由于 PNBO 主要以 4,6-二氨基-1,3-苯二酚封端,所以在 3423cm⁻¹出现羟基和伯胺的复合吸收峰。PNBO 主要官能团的特征峰与谱图中各峰完全相符,确定合成了 PNBO 聚合物。

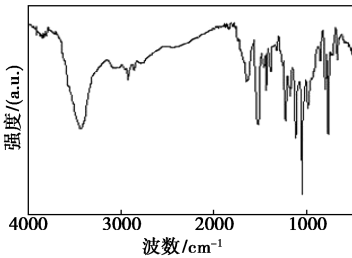


图 2 PNBO 的 FT-IR 谱图

2.4 元素分析

PNBO 元素分析结果见表 2。从表 2 可知,在 PNBO 中 H 的质量分数高于理论值,这是由于 PNBO 分子链中含有少量未关环的端基,以 —OH、—NH₂ 的磷酸酐化形式存在,所以 H 的质量分数高于理论值;C、N 的质量分数低于理论值,是因为聚合物链大多以 4,6-二氨基-1,3-苯二酚封端,以及聚合物中存在少量低聚合度的聚合物。聚合物中残留的多聚磷酸也能产生元素分析中实验结果与理论值的偏差。

表 2 PNBO 的元素分析结果

元素	C	N	H
计算值/%	76.05	9.85	2.84
理论值/%	74.38	9.69	3.51

2.5 热性能分析

PNBO 在 N_2 、 O_2 条件下的 TG 曲线见图 3。从图可以看出,在 N_2 气氛中 PNBO 在失重率 5% 和 10% 分别对应 534、557℃,在 500℃ 以后失重速度很快,在 800℃ 仅有 19% 的残重;在 O_2 气氛中失重率 5% 和 10% 分别对应 497、511℃,在 470℃ 以后失重速度很快,在 700℃ 后残留很少。结果表明,PNBO 的耐热性不如 PBO,但 PNBO 在氮气(N_2)、氧气(O_2)气氛中 450℃ 以内均有极好的热稳定性,几乎不失重。

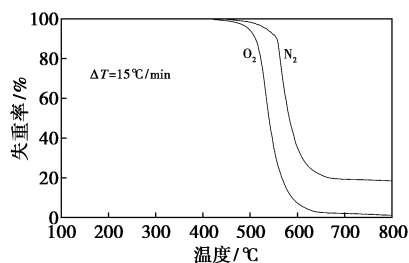


图 3 PNBO 在 N_2 、 O_2 条件下的 TG 曲线图

3 结论

采用 4,6-二氨基-1,3-苯二酚盐酸盐和 1,4-萘二甲酸为原料,以磷酸、多聚磷酸为溶剂,聚合制得较高聚合度的 PNBO。研究结果表明:制得的 PNBO,产率较高达到 86.73%,黏度达到 17.95dL/g,虽然耐热性不如 PBO,但在氮 N_2 、 O_2 气氛中 450℃ 以内 PNBO 均有极好的热稳定性,几乎不失重,性

能优于 PBO。PNBO 是一种非常有潜力的航天材料,可以预见的未来,PNBO 一定会在材料领域获得更好的应用。

参考文献

- [1] 李金焕,黄玉东,许辉.PBO 纤维的合成、纺制、微相结构与性能研究进展[J].高分子材料科学与工程,2003,19(6):46-50.
- [2] 郭沛瑛,王山峰,雷晖,等.共轭刚性苯并二噁唑类聚合物的合成及其光性能研究[J].高分子学报,2005(1):86-92.
- [3] Dang T D, Venkatasubramanian N, Lee J W, et al. Rigid-rod benzobisazole polymers incorporating naphthalene-1, 5-diyl structure units: US, 7041779[P]. 2006-05-09.
- [4] Wolfe J F, Sybert P D, Sybert J R. Liquid crystalline polymer compositions, process, and products: US, 4533692[P]. 1985-08-06.
- [5] 刘萌戈,刘建叶,毛剑影,等.外推法求高分子特性粘度中的误差分析[J].功能高分子学报,2005,18(4):642-645.
- [6] Wolfe J F, Arnold F E. Rigid-rod Polymers: 1, synthesis and thermal properties of para-aromatic polymers with 2,6-benzobisoxazole units in the main chain[J]. Macromolecules, 1981, 14(4):909-915.
- [7] Wolfe J F, Loo B H, Arnold F E. Rigid-rod polymers. 2, synthesis and thermal properties of para-aromatic polymers with 2,6-benzobisthiazole units in the main chain[J]. Macromolecules, 1981, 14(4):915-920.
- [8] 宁永成.有机化合物结构鉴定和有机波谱学[M].北京:科学出版社,2000:322-363.

收稿日期:2016-09-28

修稿日期:2017-10-31

(上接第 85 页)

- [12] Chen X L, Jiao C M. Thermal degradation characteristics of a novel flame retardant coating using TG-IR technique[J]. Polymer Degradation and Stability, 2008, 93(12):2222-2225.
- [13] Liu Y Y, Liang H B, Xiong L, et al. Thermal degradation mechanism of UV curable intumescent flame retardant coating based on acryloyloxyethylneopentyl phosphate[J]. Asian Journal of Chemistry, 2015, 27(2):621-624.
- [14] 高峰,韦平,李林科,等.硅系阻燃剂阻燃 PC 及 PC/ABS 复合材料研究进展[J].工程塑料应用,2013,41(5):103-106.
- [15] Hu Z, Chen L, Zhao B, et al. A novel efficient halogen-free flame retardant system for polycarbonate[J]. Polymer Degradation and Stability, 2011, 96(3):320-327.
- [16] 刘佳佳,张淞铭,何秀芹,等.石蜡/SiO₂/CuS 纳米复合相变材料的制备用于太阳能的光热转换与存储[J].化工新型材料,

2015,43(12):104-106.

- [17] Qian X D, Song L, Yuan B H, et al. Organic/inorganic flame retardants containing phosphorus, nitrogen and silicon: preparation and their performance on the flame retardancy of epoxy resins as a novel intumescent flame retardant system [J]. Materials Chemistry and Physics, 2014, 143(3):1243-1252.
- [18] 卜江.基于三聚氰胺结构磷氮复合光固化膨胀阻燃涂层制备及其膨胀行为研究[D].南昌:南昌航空大学,2015.
- [19] 曲彦平,于森,耿新.图像处理技术在镀镍层腐蚀保护等级评定中的应用[J].表面技术,2008,37(1):80-82.
- [20] 徐中,王健,李颖.仿生涂层磨损及其与表面形貌的关联性研究[J].表面技术,2013,42(4):9-11.

收稿日期:2016-09-23

修稿日期:2017-10-30