
新型含 4-叔丁基环己基的聚苯并噻唑的合成与表征

黄炜, 徐宏杰, 王洪宇, 印杰

上海交通大学化学化工学院, 上海, 200240

关键词: 聚苯并噻唑 1,1-二(4-氨基-3-巯基苯基)-4-叔丁基-环己烷二盐酸盐 缩聚
溶解性

1981 年 SRI (Stanford Research International) 材料实验室的 Wolfe 等人在长期探索的基础上推出了主链上有 2,6-苯并双杂环的对位芳香聚合物。聚苯并噻唑聚合物(PBZT)在很多方面有着独特而优异的特性,是一种具有超高模量、超高强度、极高耐热稳定性和化学稳定性等综合优良性能的聚合物材料。但 PBZT 系列聚合物由于其刚性共轭结构,仅能溶于一些强质子酸,导致聚合物易成纤难成膜,给此类高分子材料的加工应用造成了障碍。我们通过分子设计,在单体结构中引入了大侧基,制备出了新的二氨基苯二巯基二盐酸盐单体,并合成了一系列新型的苯并噻唑类聚合物。单体和聚合物的结构都经过了 $^1\text{H NMR}$, $^{13}\text{C NMR}$, MS, FT-IR 及 EA 的表征。此类聚合物在溶解性能提高的同时又保持了良好的热稳定性。X 射线衍射表明所制备的聚合物均为无定形结构。

新型含 4-叔丁基环己基的聚苯并噻唑的合成与表征

黄炜, 徐宏杰, 王洪宇, 印杰

上海交通大学化学化工学院, 上海, 200240

关键词: 聚苯并噻唑 1,1-二(4-氨基-3-巯基苯基)-4-叔丁基-环己烷二盐酸盐 缩聚

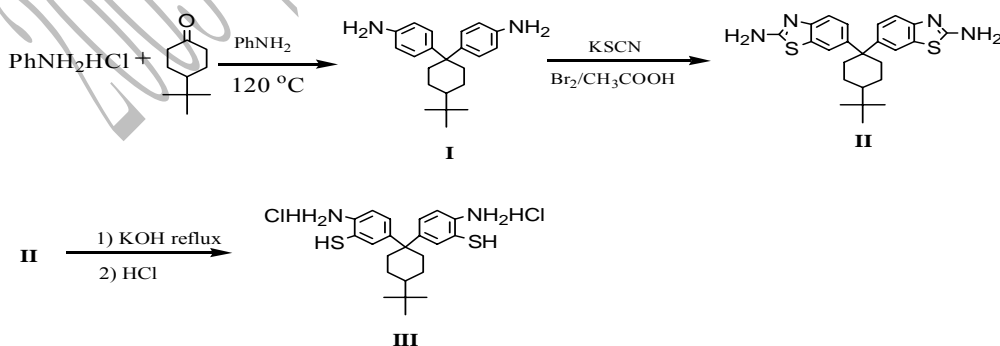
溶解性

引言

1981 年 SRI (Stanford Research International) 材料实验室的 Wolfe 等人在长期探索的基础上推出了主链上有 2,6-苯并双杂环的对位芳香聚合物。聚苯并噻唑聚合物(PBZT)在很多方面有着独特而优异的特性,是一种具有超高模量、超高强度、极高耐热稳定性和化学稳定性等综合优良性能的聚合物材料^[1,2]。但 PBZT 系列聚合物由于其刚性共轭结构,仅能溶于一些强质子酸,给此类高分子材料的加工应用造成了障碍。为了提高这类材料的溶解性能,又不牺牲其热稳定性,我们在单体结构中引入了大侧基,制备了 1,1-二(4-氨基-3-巯基苯基)-4-叔丁基环己烷二盐酸盐单体(BAMPTCH·2HCl),并将此单体同五种芳香二元羧酸缩聚,制备了一系列聚苯并噻唑类聚合物。单体和聚合物的结构都经过了 ¹H NMR, ¹³C NMR, MS, FT-IR 及 EA 的表征,并通过 DSC, TGA 和 WXR D 测试了它们的性能。

实验部分

1. 单体的合成:

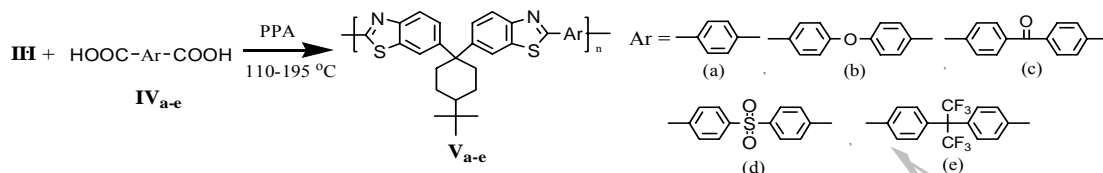


Scheme 1. Synthesis of BAMPTCH·2HCl.

单体的合成路线如 Scheme 1 所示,以苯胺盐酸盐和 4-叔丁基环己酮为原料

通过亲核加成,溴化关环,最后在碱性条件下开环酸化后得到了 1,1-二(4-氨基-3-巯基苯基)-4-叔丁基环己烷二盐酸盐。由于所制备的产物易氧化,反应均需在惰性气体保护的条件下进行。

2. 聚合物的合成^[2]



Scheme 2. Preparation of the poly(benzothiazole)s

聚合物的合成路线如 Scheme 2 所示, **BAMPTCH·2HCl** 先在多聚磷酸(PPA)中除尽 HCl, 然后同一系列等摩尔的芳香二元羧酸缩聚, 温度从 110 逐步升至 195 , 制备得到了含大侧基的聚苯并噻唑类聚合物。

结果与讨论

¹H NMR, ¹³C NMR, MS, FT-IR 及 EA 的结果均很好的证实了单体和聚合物的结构, 1,1-二(4-氨基-3-巯基苯基)-4-叔丁基环己烷二盐酸盐 (**BAMTPCH·2HCl**) 分子中各个氢的归属如 Figure 1 所示。部分实验结果列于 Table 1 和 Table 2 中, 从 Table 1 中可以看出聚合物失重 10% 的温度在 495-534 之间, 具有较好的热稳定性能。Table 2 中的实验结果表明大部分聚合物能溶于或部分溶于各种有机溶剂。以上结果说明了大侧基的引入在提高这类聚合物的溶解性能的同时又保持了较好的热稳定性。DSC 测试结果并未发现这类聚合物有明显的玻璃化转变温度^[3]。由于大侧基阻碍了聚合物链的紧密排列, 降低了它们之间的分子间作用力, WXR D 结果表明所有聚合物均为无定型结构。

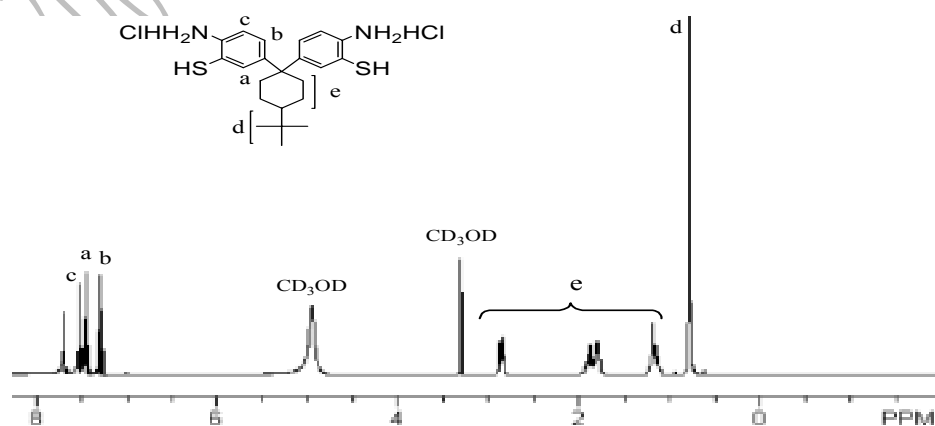


Figure 1. ¹H NMR spectra of **BAMTPCH·2HCl** in CD₃O

Table 1. Synthesis of poly(benzothiazole)s

Polymer code	Polymer		
	η_{inh}^a (dL/g)	T_d (°C)	Char Yield %
PBT V_a	2.17	502	52
PBT V_b	0.63	508	43
PBT V_c	0.91	534	68
PBT V_d	0.65	495	45
PBT V_e	0.98	526	46

Table 2. Solubility of poly(benzothiazole)s **V** in various solvents*

Polymer code	Solvents						
	MSA	Conc H ₂ SO ₄	NMP	DMF	DMAc	DMSO	THF
PBT V_a	++	++	+	-	-	-	-
PBT V_b	++	++	++	-	+	-	+
PBT V_c	++	++	++	+	+	+	-
PBT V_d	++	++	++	+	++	+	+
PBT V_e	++	++	++	+	+	-	++

* ++, soluble; +, partially soluble and/or swelling; -, insoluble

参考文献

- [1] Wolfe JF. Concise Encyclopedia Polymer Science Engineering, 1st ed. In: Kroschwitz JJ, editor. New York: Wiley-Interscience; 1990. p. 773.
- [2] Wang SF, Lei H, Guo PY, Wu PP, Han ZW. Eur Polym J 2004, 4, 1163.
- [3] Denny LR, Goldfar IJ, Solaski EJ. Mater Res Soc Symp Proc 1989; 134: 395.

Synthesis and Characterization of New Cardo Poly(benzothiazole)s containing 4-*tert*-butylcyclohexylidene Unit

Wei HUANG, Hongjie XU, Hongyu Wang, Jie YIN

School of Chemistry & Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University,

Shanghai 200240, People's Republic of China

Abstract A new monomer 1,1-bis(4-amino-3-mercaptophenyl)-4-*tert*-cyclohexane dihydrochloride (**BAMPTCH·2HCl**) bearing the bulky pendant 4-*tert*-cyclohexylidene group was synthesized from 4-*tert*-cyclohexanone in three steps. Its chemical structure was characterized by ¹H NMR, ¹³C NMR, MS, FT-IR and EA. Aromatic poly(benzothiazole)s (PBTs) were prepared from the new monomer and five aromatic dicarboxylic acids by direct polycondensation. The inherent viscosities were in the range of 0.63-2.17 dL/g. These polymers exhibited good solubility and thermal stability. Most of the prepared PBTs were soluble in various polar solvents. Thermogravimetric analysis showed the decomposition temperatures at 10% weight loss were in the range of 495-534 °C in nitrogen. All the PBTs, characterized by X-ray diffraction, were amorphous.

Keywords: poly(benzothiazole) 1,1-bis(4-amino-3-mercaptophenyl)-4-*tert*-cyclohexane dihydrochloride (**BAMPTCH·2HCl**) polycondensation solubility