

侧链上含叔胺基团的光敏性聚芳醚的合成与表征

李香丹¹ 李海¹ 苏王天慧¹ 李立忠¹ 申凤善²

(1 中南民族大学 化学与材料科学学院, 武汉 430074; 2 延边大学 理学院, 延吉 133002)

摘要 先以 Mannich 反应合成了 2,2'-二(二甲氨基)-4,4'-联苯二酚(DABP),再控制 DABP 和 4,4'-二羟基-查尔酮的摩尔比,与全氟联苯通过缩聚反应合成了两种在侧链上含叔胺基团的光敏性聚芳醚聚合物(PSPAE-TAx),将 PSPAE-TAx 的化学结构和性能通过¹H NMR, FT-IR, UV-Vis, TGA, DSC 等进行了表征,探讨了光交联对 PSPAE-TAx 性能的影响.结果表明: PSPAE-TAx 具有良好的溶解性、热稳定性和光敏性,光交联可提高其耐溶剂性和热稳定性.

关键词 叔胺; 聚芳醚; 光敏性

中图分类号 O630 文献标识码 A 文章编号 1672-4321(2019)01-0017-05

DOI 10.12130/znmzk.20190103

引用格式 李香丹,李海,苏王天慧,等.侧链上含叔胺基团的光敏性聚芳醚的合成与表征[J].中南民族大学学报(自然科学版),2019,38(1):17-21.

LI Xiangdan, LI Hai, SU-WANG Tianhui, et al. Synthesis and characterization of photosensitive poly(arylene ether) containing tertiary amine groups in side chains [J]. Journal of South-Central University for Nationalities(Natural Science Edition), 2019, 38(1): 17-21.

Synthesis and characterization of photosensitive poly(arylene ether) containing tertiary amine groups in side chains

LI Xiangdan¹, LI Hai¹, SU-WANG Tianhui¹, LI Lizhong¹, SHEN Fengshan²

(1 College of Chemistry and Materials Science, South-Center University for Nationalities, Wuhan 430074, China;

2 College of Science, Yanbian University, Yanji 133400, China)

Abstract 2,2'-dimethylaminemethylene-4,4'-biphenol (DABP) was prepared by the Mannich reaction, and two photosensitive poly(arylene ether) (PSPAE-TAx) containing tertiary amine groups at the side chains were synthesized by the polycondensation reaction with perfluorobiphenyl from different molar ratios of DABP and 4,4'-Dihydroxy-chalcone. The chemical structures and the properties of PSPAE-TAx were characterized by ¹H NMR, FT-IR, UV-Vis, TGA and DSC, and the influences of photo-crosslinking on the performances of PSPAE-TAx was also investigated. It was shown that PSPAE-TAx had excellent solubility, thermal stability and photosensitivity, and its solvent resistance and thermal stability could be enhanced by photo-crosslinking.

Keywords tertiary amine; poly(arylene ether); photosensitivity

随着能源短缺和环境污染问题日益严重,开发新的能源技术迫在眉睫,聚合物膜燃料电池(PEMFC)作为环保、绿色、高效的新能源技术而成为现今的研究热点,尤其是阴离子交换膜燃料电池(AEMFC)作为一种新型燃料电池技术而备受关注^[1-3].阴离子交换膜(AEM)是AEMFC的核心部件,其结构与性能直接影响着AEMFC的性能和寿

命^[4,5].聚芳醚是一类具有优良的机械性能、化学稳定性、热稳定性等的热塑性特种工程材料,被广泛应用于AEM中^[6-8].传统聚芳醚类AEM一般通过聚芳醚的氯甲基化、季胺化、碱化制得,但氯甲基化所用的氯甲基甲醚有毒,而含有叔胺基团的聚芳醚可直接季胺化,这能有效地避免有毒试剂的使用^[9,10].交联可提高聚合物的力学性能、溶解性和尺寸稳定性等诸多性能,是提高AEM碱性稳定性和尺寸稳定

收稿日期 2018-11-13

作者简介 李香丹(1963-),女,教授,博士,研究方向:功能高分子材料,E-mail: lixiangdan@mail.scuec.edu.cn

基金项目 国家自然科学基金资助项目(51243005)

性的有效手段之一^[11-13]。

本文在前期研究基础上^[11-13],合成新型主链上含查尔酮结构和侧链上含叔胺基团的光敏性聚芳醚,并探讨了其光敏性及交联对其聚合物性能的影响,经 UV 照射后聚合物链之间能形成交联结构,可提高聚合物的综合性能,再季胺化后可望应用于燃料电池阴离子交换膜中。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

单体 4,4'-二羟基查尔酮(4,4'-DHC)按参考文献[14]合成得到;4,4'-联苯二酚、33%二甲胺水溶液(国药化学试剂);全氟联苯 DFBP(Aldrich);N,N'-二甲基乙酰胺(DMAc)、甲苯经提纯后使用。

全数字化核磁共振谱仪(AVANCEIII 400MHz,

德国 Bruker, TMS 为内标, DMSO-*d*₆ 为溶剂);紫外可见分光光度计(UV-2450, 日本 Shimadzu);热重分析仪(TGA 209F3, 德国 NETZSCH);傅里叶红外光谱仪(Nexus 470, 美国 Nicolet)。

1.2 单体 2,2'-二-(二甲氨基)-4,4'-联苯二酚(DABP)的合成

在配有磁力搅拌的 500 mL 单口烧瓶中加入 18.6 g(0.1 mol) 4,4'-二羟基联苯和 200 mL 乙醇搅拌使其完全溶解,再加入 41 mL(0.3 mol) 二甲胺水溶液(质量比为 33%) 和 32.5 mL(0.4 mol) 甲醛溶液(质量比为 37%) 在 20 °C 恒温水浴中反应 24 h。反应结束后,析出白色固体,抽滤得到固体产物,并用去离子水充分洗涤,将得到的粗产物置于 50 °C 烘箱中干燥 24 h 后,用无水乙醇重结晶数次,得到白色晶状产物,产率为 55%。反应式如图 1 所示。

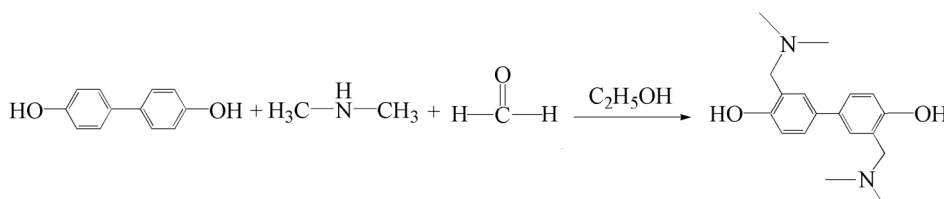


图 1 2,2'-二-(二甲氨基)-4,4'-联苯二酚(DABP)的合成

Fig.1 Synthesis of 2,2'-dimethylaminomethylene-4,4'-biphenol(DABP)

1.3 光敏性聚芳醚(PSPAE-TAx)的合成

控制单体 DABP 和 4,4'-DHC 的摩尔比,与全氟联苯通过缩聚反应合成了两种侧链上含叔胺基团的光敏性聚芳醚,命名为 PSPAE-TAx,其中 *x* 代表 DABP 在 DABP 和 4,4'-DHC 配比中的摩尔比。以合成 PSPAE-TA0.5 为例,具体操作如下:在 250 mL 两颈烧瓶中依次加入 1.5 g(5 mmol) DABP、1.2 g(5 mmol) 4,4'-DHC、3.4 g(1 mmol) DFBP,溶于 43 mL

DMAc,再加入 2.9 g(2.1 mmol) K₂CO₃,在 N₂ 保护下 80 °C 油浴中反应 20 h,冷却至室温,在水和甲醇的混合溶液(体积比为 1:1)中沉淀,收集沉淀于 50 °C 烘箱中干燥 24 h,得到淡黄色聚合物,再用 DMAc 溶解,在去离子水中重沉淀后抽滤,50 °C 烘箱干燥 24 h 后,得到纯净的 PSPAE-TA0.5,合成反应式如图 2 所示。

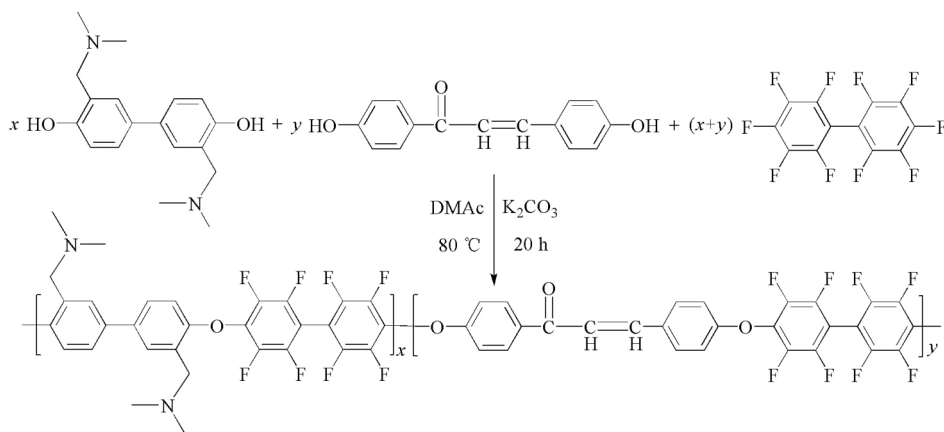


图 2 光敏性聚芳醚(PSPAE-TAx)的合成

Fig.2 Synthesis of photosensitive poly(arylene ether) (PSPAE-TAx)

1.4 PSPAE-TAx 的光敏性测定

将聚合物溶解于 DMAc 中配制成一定浓度的溶液, 均匀涂抹在比色皿表面后, 在 60 °C 烘箱中烘干得到 0.5~1.0 μm 的薄膜. 用 350~450 nm 波长 UV 光对聚合物薄膜进行照射, 使用 UV-Vis 光谱仪测试聚合物在常温不同 UV 光照射时间的 UV-Vis 光谱, 得到聚合物紫外吸收峰随着 UV 光照射时间增加而变化的谱图. 在 UV 光照射下, 聚合物查尔酮结构中—CH=CH—发生光交联的反应程度通过公式 (1) 计算.

$$\text{光交联程度} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\%, \quad (1)$$

式 (1) 中 A_0 和 A_t 分别代表 UV 光照射时间为 0 s 和 t s 后—C=C—紫外特征吸收峰吸光度.

2 结果与讨论

2.1 DABP 单体的合成与表征

通过 Mannich 反应在 4,4'-联苯二酚的苯环上引入二甲基氨基, 合成了 DABP 单体, 其化学结构用 $^1\text{H NMR}$ 和 FT-IR 确定, 结果如图 3 和图 4 所示. 由图 3 可见: 化学位移在 2.25, 3.61 的单峰分别归属于二甲胺基甲基上的—CH₃和—CH₂—的质子特征峰. 苯环上的质子特征峰分别出现在 6.77 和 7.28~7.31 范围内, 且各质子峰积分面积与 DABP 化学组成完全吻合, 证明成功合成了目标化合物.

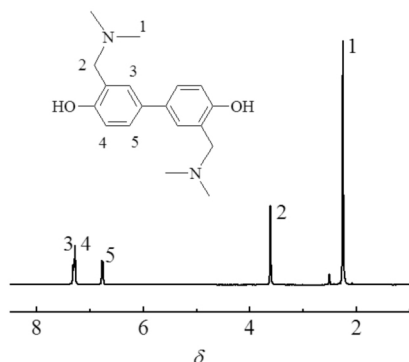


图 3 DABP 的 $^1\text{H NMR}$ 谱图

Fig.3 $^1\text{H NMR}$ spectrum of DABP

图 4 是 DABP 的红外光谱图, 由图 4 可见: 叔胺结构上的 N—H 键的伸缩振动峰位于 3460 cm^{-1} , C—N 键的伸缩振动峰位于 1600 cm^{-1} 和 1254 cm^{-1} , 甲基上 C—H 的弯曲振动峰位于 1334 cm^{-1} , 苯环上 C—H 键的面内弯曲振动峰位于 825, 980 cm^{-1} , 进一步证明成功合成了 DABP.

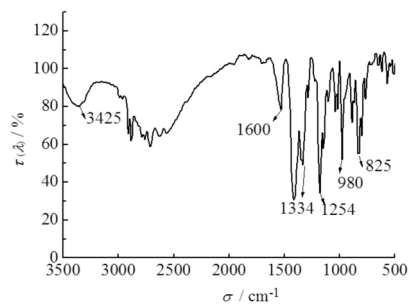
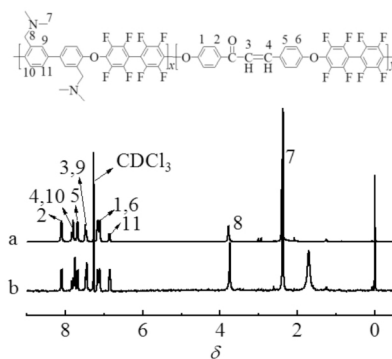


图 4 DABP 的 FT-IR 光谱图

Fig.4 FT-IR spectrum of DABP

2.2 PSPAE-TAx 的合成与表征

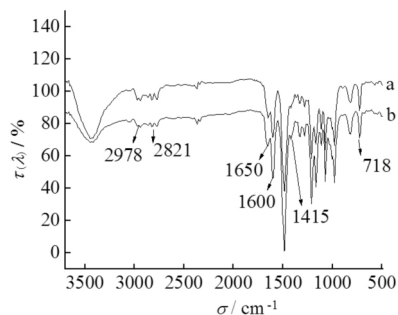
DABP 和 4,4-DHC 单体与全氟联苯通过缩聚反应, 合成了在侧链上含有叔胺基团的光敏性聚芳醚. 侧链上叔胺基团的含量通过 DABP 和 4,4-DHC 摩尔比来控制, 合成了摩尔比分别为 3:7 和 5:5 的 PSPAE-TA0.3 和 PSPAE-TA0.5, 并通过 $^1\text{H NMR}$ 和 FT-IR 对聚合物结构进行表征, 结果见图 5 和图 6.



a) PSPAE-TA0.3; b) PSPAE-TA0.5

图 5 PSPAE-TAx 的 $^1\text{H NMR}$ 谱图

Fig.5 $^1\text{H NMR}$ spectra of PSPAE-TAx



a) PSPAE-TA0.5; b) PSPAE-TA0.3

图 6 PSPAE-TAx 的 FT-IR 光谱图

Fig.6 FT-IR spectra of PSPAE-TAx

由图 5 可见: 化学位移在 2.37, 3.75 的质子峰分别归属于聚合物中叔胺基团的—CH₃和—CH₂—的质子峰, 并随着 DABP 的含量增加其峰面积增加,

查尔酮结构中—CH=CH—上的质子峰分别出现在 7.45, 7.67, 苯环上的质子峰出现在 8.11~6.84 之间, 证明成功合成了目标聚合物。

由图 6 可见: 聚合物中查尔酮单元上的 C=O 和 C=C 伸缩振动峰分别位于 1650, 1600 cm^{-1} , 且随着 4,4-DHC 的含量增加而其吸收峰的强度增加, 侧链上叔胺结构中的—CH₃和—CH₂—弯曲振动峰分别位于 1415, 1281 cm^{-1} , 苯环上的 C—F 键的伸缩振动峰位于 718 cm^{-1} , 进一步证明合成了目标聚合物。

2.3 PSPAE-TAx 聚合物的光敏性

PSPAE-TAx 的光敏性及交联程度, 通过测试其在不同 UV 光照射时间下的 UV-Vis 光谱图和最大吸收波长 (λ_{max}) 强度随光照时间的变化来考察。图 7 为 PSPAE-TA0.5 在 UV 光照射不同时间下的 UV-Vis 光谱图, 由图 7 可见: 聚合物中查尔酮结构上的—CH=CH—在 318 nm 处有一最大吸收峰, 随 UV 光照射时间的增加, λ_{max} 处的吸收峰不断下降, 这是由于在 UV 光照射下, 聚合物主链中查尔酮上的—CH=CH—发生 [2+2] 光化学反应形成了环丁烷结构, 使聚合物链之间构成交联网络结构, PSPAE-TA0.3 显示类似结果。

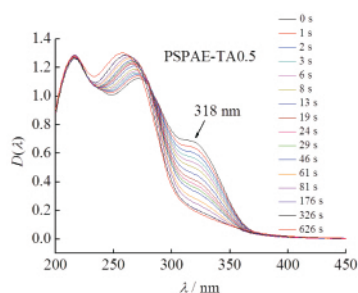


图 7 PSPAE-TA0.5 不同时间光照下的 UV 光谱图

Fig.7 UV spectra of PSPAE-TA0.5 after different irradiation time

UV-Vis 光谱不但能定性观察聚合物中—CH=CH—交联过程, 还能根据公式 (1) 来定量计算其交联程度, 结果如图 8 所示。

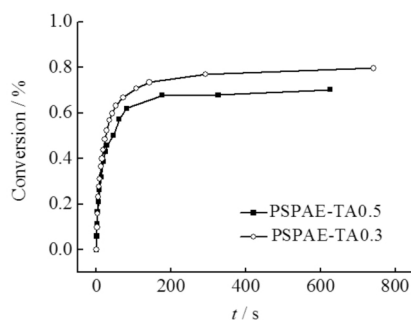


图 8 PSPAE-TAx 的光交联程度图

Fig.8 Photocrosslinking degree diagram of PSPAE-TAx

由图 8 可见: 在起初的 85 s, PSPAE-TAx 聚合物的光交联反应速率较快, 光交联程度可达 60%, 之后光反应趋于平缓, 这是由于查尔酮的几率效应及形成的环丁烷结构限制—CH=CH—进一步交联, 聚合物最大光交联程度可达 70%~79%, 说明合成的聚合物具有良好的光敏性。

2.4 PSPAE-TAx 聚合物的溶解性分析

考察了交联前后的 PSPAE-TAx 聚合物溶解性, 结果列于表 1 中。由表 1 可见: PSPAE-TAx 聚合物具有良好的溶解性, 不仅溶于 THF, CHCl₃ 等常用的有机溶剂中, 还可溶于 DMAc, DMSO, DMF 等常用非质子性溶剂中, 但经 UV 光照射后, 不溶于任何有机溶剂中, 从另一个方面证明聚合物链之间交联成功, 且交联能提高聚合物的耐溶剂性。

表 1 PSPAE-TAx 交联前后在不同溶剂中的溶解性

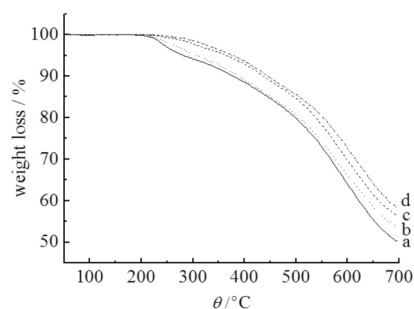
Tab.1 Solubility of PSPAE-TAx before and crosslinking in different solvents

Polymers	DMAc	DMF	THF	CHCl ₃	CH ₂ Cl ₂	DMSO
PSPAE-TA0.5	O	O	O	O	O	-
cPAE-TA0.5	-	-	-	-	-	-
PSPAE-TA0.3	O	O	O	O	O	-
cPAE-TA0.5	-	-	-	-	-	-

注: cPAE-TAx 为光交联聚合物, O 表示可溶, - 表示不溶

2.5 PSPAE-TAx 聚合物的热性能研究

图 9 为 PSPAE-TAx 聚合物交联前后的 TGA 曲线。



a) PSPAE-TA0.5; b) cPAE-TA0.5;

c) PSPAE-TA0.3; d) cPAE-TA0.3

图 9 PSPAE-TAx 交联前后热重曲线

Fig.9 TG curves of PSPAE-TAx before and crosslinking

由图 9 可见: 聚合物在 40~700 °C 内分两个阶段分解, 第一个阶段分解温度在 224~297 °C, 由侧链上叔胺基团的分解引起; 第二个阶段起始分解温度为 479 °C, 为聚芳醚砜主链的分解。交联可使热稳定性有一定程度上的提高, cPAE-TA0.5 的起始分解温度从交联前的 224 °C 提高到 277 °C, 第二个起始分解温度也从交联前的 479 °C 提高到 527 °C。

3 结语

本文成功合成了单体 DABP 和在侧链上含叔胺基团、主链上含有查尔酮结构的光敏性聚芳醚 PSPAE-TA_x 并利用¹H NMR 和 FT-IR 对单体和聚合物结构进行表征。PSPAE-TA_x 聚合物具有良好的光敏性、溶解性及热稳定性,在 318 nm 处有一最大吸收峰,在常温下经 UV 光照发生光交联反应,最大交联程度可达 70%~79%。PSPAE-TA_x 聚合物不仅能溶于 THF 等常用的有机溶剂中,还能溶于 DMSO 等非质子性溶剂中,但光交联后的聚合物不溶于任何溶剂中,光交联能提高聚合物的耐溶剂性和一定程度的热稳定性,光敏性聚芳醚经季胺化后可应用于燃料电池阴离子交换膜中。

参 考 文 献

- [1] LINC X, WANG X Q, LI L, et al. Triblock copolymer anion exchange membranes bearing alkyl-tethered cycloaliphatic quaternary ammonium-head-groups for fuel cells [J]. *J Power Sources* 2017 365: 282-292.
- [2] HAISON D, PATRIC J. Alkali-stable and highly anion conducting poly(phenylene oxide)s carrying quaternary piperidinium cations [J]. *J Mater Chem A* 2016 4(30): 11924-11938.
- [3] HAO J, GAO X, JIANG Y, et al. Crosslinked high-performance anion exchange membranes based on poly(styrene-*b*-(ethylene-co-butylene)-*b*-styrene) [J]. *J Membrane Sci*, 2018 551: 66-75.
- [4] MAHMOUDA M A, MIYATAKE K. Optimization of the pendant chain length in partially fluorinated aromatic anion exchange membranes for alkaline fuel cells [J]. *J Mater Chem A* 2018 6(29): 14400-14409.
- [5] FUJIMOTO C, KIM D S, HIBBS M, et al. Backbone stability of quaternized polyaromatics for alkaline membrane fuel cells [J]. *J Membrane Sci* 2012 423: 438-449.
- [6] GAO Q, PAN X, BUREGEYA P I, et al. Stable anion exchange membranes derived from fluorinated poly(aryl ethers) with quaternized fluorene units for fuel cell applications [J]. *J Appl Polym Sci*, 2018, 135 (21): 46301.
- [7] KWON S, RAO A H N, KIM T H. Anion exchange membranes based on terminally crosslinked methyl morpholinium-functionalized poly(arylene ether sulfone)s [J]. *J Power Sources* 2018 375: 421-432.
- [8] HOSSAIN M M, HOU J, WU L, et al. Anion exchange membranes with clusters of alkyl ammonium group for mitigating water swelling but not ionic conductivity [J]. *J Membrane Sci* 2018 550: 101-109.
- [9] WANG J, ZHAO Z, GONG F, et al. Synthesis of soluble poly(arylene ether sulfone) ionomers with pendant quaternary ammonium groups for anion exchange membranes [J]. *Macromolecules*, 2009, 42 (22): 8711-8717.
- [10] CHEN D, HICKNER M A, WANG S, et al. Synthesis and characterization of quaternary ammonium functionalized fluorene-containing cardo polymers for potential anion exchange membrane water electrolyzer applications [J]. *Int J Hydrogen Energy* 2012 37(21): 16168-16176.
- [11] WEN P, ZHONG Z, LI L, et al. Photocrosslinking of sulfonated poly(arylene ether sulfone) in a swollen state [J]. *J Mater Chem A* 2012 22(41): 22242-22249.
- [12] WEN P, ZHONG Z, LI L, et al. A novel approach to prepare photocrosslinked sulfonated poly(arylene ether sulfone) for proton exchange membrane [J]. *J Membrane Sci* 2014 463(463): 58-64.
- [13] HE R, WEN P, ZHANG H N, et al. *In-situ* photocrosslinked hydroxide conductive membranes based on photosensitive poly(arylene ether sulfone) block copolymers for anion exchange membrane fuel cells [J]. *J Membrane Sci* 2018, 556: 73-84.
- [14] WEN P, TIE W, WANG L, et al. Ultrasonic synthesis of 4,4'-dihydroxychalcone and its photochemical properties [J]. *Mater Chem Phys* 2009, 117(1): 1-3.

(责任编辑 刘 钊)