

科研与开发

# 聚(1,4-亚萘基)苯并双■唑/ 碳纳米管复合材料的合成及性能

崔天放, 马晓宇, 朱 沧, 舒 燕

(沈阳化工学院应用化学学院, 辽宁 沈阳 110142)

**摘要:**以 4,6-二氨基-1,3-苯二酚盐酸盐(DADHB)、1,4-萘二甲酸(1,4-NDA)为原料,在多聚磷酸体系中合成了聚(1,4-亚萘基)苯并双■唑(PNBO);利用原位聚合法制备了聚(1,4-亚萘基)苯并双■唑碳/纳米管(CNTs)复合材料。分析结果表明 PNBO/CNTs 复合材料的热稳定性明显高于 PNBO 聚合物。

**关键词:**聚(1,4-亚萘基)苯并双■唑;4,6-二氨基-1,3-苯二酚盐酸盐;碳纳米管(CNTs)

中图分类号:TQ050.43

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2008)01-0039-02

## Synthesis and properties of PNBO/CNTs composites

CUI Tian-fang, MA Xiao-yu, ZHU Cang, SHU Yan

(Department of Applied Chemistry, Shenyang Institute of Chemical Engineering, Shenyang 110142, China)

**Abstract:** Poly (1,4-naphthalene-benzobisoxazole) (PNBO) is synthesized from 4,6-diamino-1,3-benzenediol dihydrochloride and 1,4-naphthalenedicarboxylic acid in the presence of polyphosphoric acid. And PNBO/ carbon nanotubes (CNTs) composite is prepared by in-situ polymerization processing and its thermal stability is determined by the thermal gravimetric analysis. Results show that the thermal stability of PNBO/CNTs composite is much higher than that of PNBO.

**Key words:** poly (1,4-naphthalene-benzobisoxazole); 4,6-diamino-1,3-benzenediol dihydrochloride; 1,4-naphthalenedicarboxylic acid

聚合物基有机-无机纳米复合材料已引起广泛关注<sup>[1]</sup>,但关于聚苯并双■唑类聚合物与无机纳米材料复合的报道却不多见,这类的报道往往局限于聚对苯亚基苯并双■唑(聚对苯撑并双■唑,PBO)与无机纳米材料复合的研究。碳纳米管若与工程材料复合,可起到增强作用<sup>[2]</sup>,近年碳纳米管复合材料的研究重心已转移到高分子聚合物/碳纳米管复合材料方面<sup>[2-6]</sup>。笔者用多聚磷酸为反应介质,合成了聚(1,4-亚萘基)苯并双■唑(PNBO)及 PNBO/CNTs 复合材料,对产品进行了结构表征,并对 PNBO 及 PNBO/CNTs 耐热性能进行比较。

## 1 实验部分

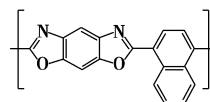
### 1.1 主要原料

4,6-二氨基-1,3-苯二酚盐酸盐、1,4-萘二甲酸,纯度≥99.5%;甲基磺酸,化学纯,用前减压蒸馏精制;其他试剂均为分析纯。1.0 g 碳纳米管加入至 50 mL 2 mol/L 的 NaOH 溶液中,超声加热并回流 10 h,

过滤后用蒸馏水反复洗至中性,真空干燥后备用。

### 1.2 PNBO 及 PNBO/CNTs 复合材料的合成

PNBO 的结构式为:



将 4.5 g 磷酸、11.3 g 多聚磷酸加到反应器中,100℃减压搅拌 2 h,加入 2.9190 g(0.0137 mol) 4,6-二氨基-1,3-苯二酚盐酸盐,在 50~60℃、减压、氮气保护下,快速搅拌 15 h,加入 6.0 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,在 70~80℃加热 3 h,脱除 HCl。加入 2.9617 g(0.0137 mol) 1,4-萘二甲酸、5.5 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,100℃反应 48 h,120℃反应 3 h,130℃反应 10 h,补加适量 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,150℃反应 10 h,160℃反应 25 h<sup>[7-8]</sup>。聚合反应结束后,将聚合物用甲醇沉降,再用水洗涤至中性,抽滤、干燥后,依次用 N,N-二甲基甲酰胺、水加热回流,最后抽滤、真空干燥,所得聚合物用 PNBO 表示。

PNBO/CNTs 复合材料的合成与 PNBO 合成方法

收稿日期:2007-10-03

基金项目:科研院所技术开发研究专项资金(2003EG116053)

作者简介:崔天放(1969-),女,博士,副教授,主要从事功能高分子材料及复合材料研究,024-89383302, cuitianfang@yahoo.com.cn。

相似,是在 DADHB 完全脱去 HCl 后,加入 1,4-NDA,反应体系有膨胀的现象,待膨胀的泡沫消失并且体系呈均相后,加入碳纳米管(质量分数 5%),然后按照合成 PNBO 的温度及时间进行反应。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PNBO 的结构表征

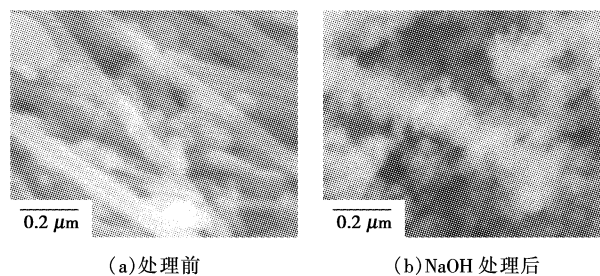
PNBO 的红外光谱:1 523、1 458、1 427、1 386  $\text{cm}^{-1}$ 分别为 1,4-亚萘基环上 C=C 键的伸缩振动吸收,2,3 位 C-H 键的面内弯曲振动,5,8 位 C-H 键的面内弯曲振动,以及 6,7 位 C-H 的面内弯曲振动吸收。1 620、1 049  $\text{cm}^{-1}$ 分别为 ■ 唑环上的 C=N 键的伸缩振动吸收以及 C-O 键的伸缩振动吸收。766  $\text{cm}^{-1}$ 为苯环上 C-H 键的面外弯曲振动吸收。在 1 720、1 670  $\text{cm}^{-1}$ 处无明显的羰基和酰胺的吸收峰,说明聚合物闭环已基本完全<sup>[9]</sup>。

PNBO 的元素分析结果(括号内为理论值,%) : C 75.83 (76.05), N 9.62 (9.85), H 3.07 (2.84)。PNBO 的 C、N 的质量分数低于理论值,H 的质量分数高于理论值,这是由于 PNBO 中含有少量未关环的端基,以及聚合物中残留的多聚磷酸,导致元素分析的实测值与理论值有所偏差。PNBO 的 C、H、N 的实测值与理论值非常接近。

### 2.2 PNBO/CNTs 复合材料的结构表征

处理前后的碳纳米管红外光谱中 1 635、1 102  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰分别归属于 C=O 键及二级醇的 C-O 键的面外弯曲振动吸收,表明碳纳米管经处理后引入了活性基团,碳纳米管的表面-OH 或-COOH 结构明显增加。1 384  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为共轭烯烃 C-H 键的面外弯曲振动吸收,说明碳纳米管的端口已部分打开。碳纳米管处理前后的扫描电镜照片如图 1。

由于碳纳米管具有极大的比表面积,很容易聚集,因此未经分散处理的碳纳米管缠绕成图 1(a)中微米级大小的团状结构,使用前必须细化处理,以使碳纳米管微米团分散。图 1(b)表明经碱溶液中超声回流处理的碳纳米管分散程度大大提高。



(a)处理前

(b)NaOH 处理后

图 1 处理前后的碳纳米管扫描电镜照片

CNTs、PNBO 及 PNBO/CNTs 复合材料的红外光谱如图 2,1 384  $\text{cm}^{-1}$ 峰在 CNTs 中存在,而且在 PNBO/CNTs 复合材料中的比在 PNBO 中有很大的增强,这是由于碳纳米管端口的共轭烯烃 C-H 键与亚萘基上 C-H 键吸收互相增强的结果。值得注意的是,在 PNBO/CNTs 复合材料的谱图中 1 635、1 102  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰已基本消失,说明已不存在羰基和二级醇这 2 种结构,可以推断碳纳米管基本与 PNBO 复合。

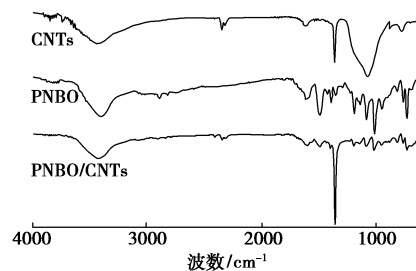


图 2 CNTs、PNBO 及 PNBO/CNTs 复合材料的红外光谱比较图

### 2.3 PNBO 及 PNBO/CNTs 复合材料的热性能比较

PNBO 及 PNBO/CNTs 复合材料在氮气氛中的热重量分析结果如图 3。PNBO 失重 10% 对应的温度

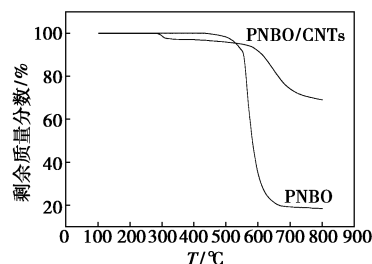


图 3 PNBO 及 PNBO/CNTs 复合材料的热重分析图

(下转第 42 页)

(上接第 38 页)

- [27] 刘冬旭,翁端. 柴油车尾气颗粒物净化用 SiC 过滤材料的研究与应用[J]. 环境工程学报, 2007(5): 134-138.
- [28] Lu W, Lu G, Liu X, et al. Effects of support and modifiers on catalytic performance of zinc oxide for hydrogenation of methyl benzoate to benzaldehyde[J]. Materials Chemistry and Physics, 2003, 82: 120-127.

- [29] Zhu J, Zhao Z, Xiao D, et al. CO oxidation, NO decomposition, and NO + CO reduction over perovskite-like oxides  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  and  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ : An MS-TPD study [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2005, 44: 4227-4233.
- [30] 中国石油大学(北京). 用于柴油机尾气中碳颗粒燃烧的纳米超细微粒催化剂及其制备方法: 中国, 1743067A[P]. 2006-03-08. ■

然而研究表明,  $\text{AlCl}_3$  和  $\text{ZnCl}_2$  在含有相似芳-卤键的 Heck 反应中并无明显的促进作用<sup>[15-16]</sup>, 但 Sud 等<sup>[14]</sup>研究表明,  $\text{FeCl}_3$  在 Heck 偶联反应中有显著的加速作用。由于 Suzuki 反应与 Heck 偶联反应极其相似, 因而推测 Lewis 酸在 Suzuki 偶联反应中也可能有促进作用。选择了几种常见的 Lewis 酸对卤代芳烃与苯硼酸的反应进行了探讨, 结果如表 1 所示。当以溴苯为底物时, Lewis 酸对 Suzuki 偶联反应均有促进作用, 但助催化性能不同, 助催化顺序如下:

表 1 Lewis 酸对 Suzuki 偶联反应的助催化作用

卤代芳烃	助剂	产率/%
PhBr <sup>①</sup>	—	56
PhBr <sup>①</sup>	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	58
PhBr <sup>①</sup>	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	60
PhBr <sup>①</sup>	$\text{ZnCl}_2$	67
PhBr <sup>①</sup>	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	69
PhBr <sup>①</sup>	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	88
4- $\text{CH}_3\text{O}$ PhBr <sup>②</sup>	—	52
4- $\text{CH}_3\text{O}$ PhBr <sup>②</sup>	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	72

注: ①反应条件为  $n(\text{Pd}^{2+}) : n(\text{PhBr}) : n[\text{PhB}(\text{OH})_2] : n(\text{K}_2\text{CO}_3) : n(\text{Lewis 酸}) = 1 : 100 : 150 : 200 : 0.8$ , 乙醇 50 mL, 回流反应 12 h; ②反应条件为  $n(\text{Pd}^{2+}) : n(4\text{-CH}_3\text{OPhBr}) : n[\text{PhB}(\text{OH})_2] : n(\text{K}_2\text{CO}_3) : n(\text{Lewis 酸}) = 1 : 100 : 120 : 150 : 0.8$ , 10 mmol 4- $\text{CH}_3\text{O}$ PhBr, DMF 20 mL, 反应温度 130℃, 反应时间 12 h。

(上接第 40 页)

为 556℃, 800℃ 时有 18% 的残重; PNBO/CNTs 复合材料失重 10% 对应的温度为 611℃, 800℃ 时仍有 70% 的残重。值得注意的是, 在 300℃ 附近 PNBO/CNTs 较 PNBO 出现微量失重, 这可能是由于碳纳米管和 PNBO 之间的弱键断裂造成的。但从总体上看, PNBO 聚合物与碳纳米管的复合很大程度上提高了聚合物的热稳定性。

### 3 结语

利用原位聚合法制备了聚(1,4-亚萘基)苯并双喹唑/CNTs 复合材料, 结果表明 PNBO 聚合物与碳纳米管的复合提高了聚合物的热稳定性。在 300℃ 附近 PNBO/CNTs 较 PNBO 出现微量失重, 这可能是由于碳纳米管和 PNBO 之间的弱键断裂造成的。

### 参考文献

[1] 张国莲, 陈廷. 纳米纤维的研究现状及其应用[J]. 纺织导报, 2005 (1): 12-16.

$\text{FeCl}_3 > \text{AlCl}_3 \approx \text{ZnCl}_2 > \text{MnCl}_2 \approx \text{CuCl}_2$ 。在所选择的几种常见的 Lewis 酸中,  $\text{FeCl}_3$  的助催化效果最好, 联苯产率从 56% 增加至 88%。Lewis 酸对 4-溴苯甲醚与苯硼酸的 Suzuki 偶联反应同样也具有促进作用。

### 2.2 碱对 Suzuki 反应的影响

碱在 Suzuki 交叉偶联反应中起着极其重要的作用<sup>[17]</sup>。在保持其他反应条件不变的情况下考察了碱对 Suzuki 偶联反应的影响, 结果见表 2。结果说明无机碱的效果优于有机碱, 但碱的强度不宜过大。

表 2 碱对 Suzuki 偶联反应的影响

碱	$\text{K}_2\text{CO}_3$	NaOH	NaOAc	$\text{Et}_3\text{N}$
产率 <sup>①</sup> /%	56	39	35	27
产率 <sup>②</sup> /%	88	58	43	38

注: ①反应条件为  $n(\text{Pd}^{2+}) : n(\text{PhBr}) : n[\text{PhB}(\text{OH})_2] : n(\text{碱}) = 1 : 100 : 150 : 200$ , 乙醇 50 mL, 回流反应 12 h; ②反应条件为  $n(\text{Pd}^{2+}) : n(\text{PhBr}) : n[\text{PhB}(\text{OH})_2] : n(\text{碱}) : n(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 1 : 100 : 150 : 200 : 0.8$ , 乙醇 50 mL, 回流反应 12 h。

### 2.3 溶剂对 Suzuki 反应的影响

在固定其他反应条件不变的条件下, 考察了几种常见溶剂对 Suzuki 偶联反应的影响, 结果见表 3。溶剂对 Suzuki 反应影响显著。当采用乙醇作溶剂时, 产物产率明显高于其他溶剂, 其原因可能在于碳酸钾在甲苯及二甲基甲酰胺 (DMF) 等溶剂中溶解度

- [2] Zhao Q, Wood J R, Wagner D H, *et al.* Using carbon nanotubes to detect polymer transitions [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2001, 39(13): 1492-1495.
- [3] Duesberg G S, Muster J, Byrne H J, *et al.* Towards processing of carbon nanotubes for technical applications [J]. *Applied Physics A*, 1999, 69(3): 269-274.
- [4] Ago H, Petritsch K, Shaffer M S P, *et al.* Composites of carbon nanotubes and conjugated polymers for photovoltaic devices [J]. *Adv Mater*, 1999, 11(15): 1281-1285.
- [5] Kumar S, Thuy D D, Fred A E, *et al.* Synthesis, structure and properties of PBO/SWNT composites [J]. *Macromolecules*, 2002, 35(24): 9039-9043.
- [6] 李金焕, 黄玉东, 史瑞欣. CNTs/PBO 复合材料的合成及性能 [J]. *复合材料学报*, 2004, 21(5): 62-66.
- [7] 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.
- [8] Wolfe J F, Loo B H, Arnold F E. Rigid-rod polymers: 2. Synthesis and thermal properties of para-aromatic polymers with 2,6-benzobisoxazole units in the main chain [J]. *Macromolecules*, 1981, 14(4): 915-920.
- [9] 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. ■