

文章编号: 1000-5862(2016)03-0221-04

9,9-二[4-(4-氨基苯氧基)苯基]咕吨共缩聚 改性聚对苯二甲酰对苯二胺

王玉静, 毛雪春, 黄振钟*, 盛寿日

(江西师范大学化学化工学院, 江西南昌 330022)

摘要: 以9,9-二[4-(4-氨基苯氧基)苯基]咕吨(BAPX)为第3单体,将其与对苯二甲酰氯、对苯二胺(PPD)在N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中进行低温溶液共缩聚反应,合成了一系列含咕吨结构的聚酰胺共聚物.研究了单体摩尔浓度、反应初始温度、第3单体用量对共聚反应的影响,并用IR、DSC、TGA等方法对共聚物进行了表征.结果表明:新型聚芳酰胺的特性粘度为 $1.85 \sim 3.20 \text{ dL} \cdot \text{g}^{-1}$,具有较高的玻璃化温度($305.6 \sim 325.7 \text{ }^{\circ}\text{C}$).在氮气氛围中5%热失重温度为 $524 \sim 544 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的残炭率在52%以上.随着单体BAPX和PPD摩尔比的增加,共聚物的玻璃化温度逐渐降低,当BAPX和PPD摩尔比大于50/50时,共聚酰胺在常温下可溶于NMP、N,N-二甲基乙酰胺等极性有机溶剂中.

关键词: 共聚酰胺; 9,9-二[4-(4-氨基苯氧基)苯基]咕吨; 对苯二胺; 低温溶液缩聚

中图分类号: O 633 **文献标志码:** A **DOI:** 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2016.03.01

0 引言

聚芳酰胺是一类具有优良热、电和力学性能的重要特种工程塑料,已成为航空、兵器、汽车、电子等工业不可缺少的结构材料^[1].然而,商品化的主要品种如芳纶1414(学名:聚对苯二甲酰对苯二胺纤维,简称PPTA纤维,美国商品牌号为Kevlar纤维)^[2],由于其大分子主链的全刚性结构,熔融温度高,难溶于有机溶剂,加工和应用受到一定限制.因此,设计、制备在有机溶剂中具有一定的溶解性,同时又能保持优异耐热性的聚芳酰胺引起了研究者的广泛关注.研究表明,通过在聚芳酰胺大分子主链上引入柔性的基团、大体积侧基、扭曲非平面和不对称芳(杂)环结构等^[3-8]有利于在一定程度上改善其溶解性能,但往往会使其耐热性有所下降.近年来,将具有环形结构的 CR_2 基团,如环己烷、茚、环十二烷、咕吨等基团引入大分子链中^[9-13],不仅可以提高这类Cardo型聚芳酰胺的溶解性,且能保持其优良的热学等性能.共缩聚反应不仅能改善聚合物的性能,而且可以拓展聚合物的品种,尤其在塑料和化纤工业中有着广泛的应用^[14].本文在前期工作基础上,以9,9-二[4-(4-氨基苯氧基)苯基]咕吨

(BAPX)^[13]为第3单体,将其与对苯二甲酰氯(TPC)、对苯二胺(PPD)在NMP溶剂中进行三元共缩聚,制备了一系列新型含咕吨结构的聚芳酰胺共聚物,并对其耐热性、溶解性等进行了分析表征.

1 实验部分

1.1 主要试剂和测试仪器

BAPX和TPC(熔点 $82 \sim 83 \text{ }^{\circ}\text{C}$)为本实验室制备;PPD(熔点 $140 \sim 141 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 经减压升华后使用);NMP、N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)和吡啶(Py)加入 CaH_2 后加热回流,再经减压蒸馏精制;其余均为分析纯试剂,采购于上海国药集团有限公司,未经处理直接使用.

红外分析采用Perkin Elmer SP One FTIR光谱仪(美国Perkin Elmer公司);聚合物玻璃化转变温度(T_g)测试采用Perkin-Elmer Pyris 1差热扫描量热仪(美国Perkin Elmer公司),将试样从室温加热至 $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 淬灭后进行第二次扫描, $\text{N}_2(20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1})$ 保护,升温速率为 $10 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$;聚合物热失重温度(T_d)测试采用Perkin Elmer Pyris 1 TGA热重分析仪(美国Perkin Elmer公司),升温速率为 $10 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,温度范围 $100 \sim 800 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{N}_2(40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1})$ 保

收稿日期: 2016-02-23

基金项目: 国家自然科学基金(21064003, 21464007, 21564005),江西省高等学校科技落地计划(KJLD14022)和江西省教育厅科研基金(GJJ14236)资助项目.

通信作者: 黄振钟(1963-),男,江西赣州人,教授,主要从事高性能聚合物的研究.

护; 聚合物特性粘度 (η_{inh}): 称取 0.125 g 样品溶解在 25 mL 的浓硫酸中, 配成浓度为 $0.5 \text{ g} \cdot \text{dL}^{-1}$ 的溶液, 在恒温 (30 ± 0.1) $^{\circ}\text{C}$ 水浴中测试, 并依据 $\eta_{inh} = \ln(t/t_0)/c(\text{dL} \cdot \text{g}^{-1})$ 计算。

1.2 聚合物的制备

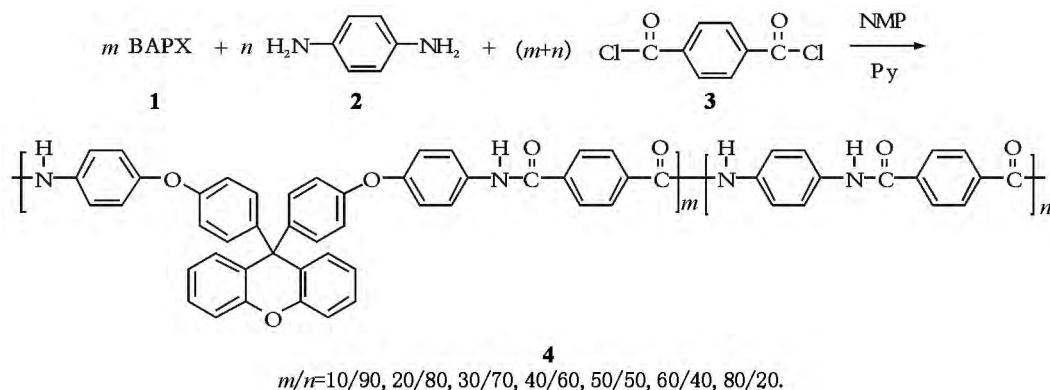
以共聚物 **4c** ($m/n = 30/70$) 的制备为例, 在装有搅拌器、温度计、氮气导入管的 100 mL 干燥四口烧瓶中, 加入 NMP (15 mL) 和 Py (0.2 g), 在搅拌下加入 BAPX (1.234 4 g, 2.25 mmol) 和 PPD (0.567 8 g, 5.25 mmol), 待完全溶解后, 用低温恒温浴冷却至 -10 $^{\circ}\text{C}$, 加入 TPC (1.5227 g, 7.5 mmol), 同时加快搅拌速度, 维持体系低温并搅拌反应 2 h, 然后升至

室温继续反应约 3 h, 停止反应, 将粘稠的聚合物溶液倒入乙醇中, 经捣碎, 蒸馏水洗涤至中性, 丙酮抽提 12 h, 然后在 80 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥, 得到白色纤维状聚合物。

2 结果与讨论

2.1 单体浓度、初始聚合反应温度对共聚物 η_{inh} 的影响

如 Scheme 1 所示, 采用低温溶液共缩聚反应, 通过改变 BAPX (**1**) 和 PPD (**2**) 物质的量的比例, 合成了一系列含咕吨结构聚酰胺共聚物 (**4a** ~ **4g**)。



Scheme 1 含咕吨结构共聚聚酰胺 (**4**) 的合成线路图

以共聚物 **4c** [$m(\text{BAPX})/n(\text{PPD}) = 30/70$] 的制备为模型反应, 考察了单体和初始聚合反应温度对共聚合反应的影响 (见表 1)。结果表明, 当单体浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 所得聚合物特性粘度最大。其原因可能是: 单体浓度偏低时, 分子碰撞几率小, 不利于分子链增长, 难以获得高分子量的聚合物; 单体浓度偏高时, 分子碰撞几率高, 但由于溶剂量减小, 体系进一步粘稠, 大分子链官能团之间的碰撞几率变小, 从而导致聚合物分子量降低。

表 1 共聚合反应条件的优化^a

Entry	$c/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$T/^{\circ}\text{C}$ ^b	Solvent	$\eta_{inh}/(\text{dL} \cdot \text{g}^{-1})$
1	0.40	0	NMP	1.58
2	0.45	0	NMP	1.75
3	0.50	0	NMP	1.89
4	0.55	0	NMP	1.80
5	0.60	0	NMP	1.78
6	0.50	-5	NMP	2.45
7	0.50	-10	NMP	2.91
8	0.50	-15	NMP	2.65
9	0.50	-10	DMAc	2.85
10	0.50	-10	DMF	2.80

a. polycondensation conditions: BAPX (2.25 mmol), PPD (5.25 mmol), TPC (7.5 mmol), Py (0.2 g); b. low temperature for 2 h, then room temperature for 3 h.

从表 1 可知, 反应初始温控制在 -10 $^{\circ}\text{C}$ 左右所得聚合物的特性黏度最大。其原因可能是: 温度过

低, 分子运动速率下降, 反应速度变慢, 聚合时间长, 导致酰氯端基有足够时间和体系中微量水接触, 从而使聚合物分子量降低。反应初始温度较高, 体系中微量水等杂质加快了竞争反应, 从而影响分子链增长; 由于酰化聚合反应为放热反应, 如反应初始温度高, 反应热则不易扩散, 易爆聚, 也不利于提高聚合物的分子量。此外, DMF、DMAc、NMP 均可作为聚合反应的溶剂, 但 NMP 效果更好一些。

2.2 BAPX 加入量对共聚反应的影响

从表 2 可知, 随着单体 BAPX 与 PPD 摩尔比逐渐增加, 共聚物在相同的反应条件下的 η_{inh} 逐渐下

表 2 共聚聚酰胺的特性粘度和热性能

Copolymer (m/n)	$\eta_{inh}/(\text{dL} \cdot \text{g}^{-1})$	$T_g/^{\circ}\text{C}$ ^a	$T_d/^{\circ}\text{C}$ ^c	$Y_c/\%$ ^d
4a (10/90)	3.20	ND ^b	544	54.8
4b (20/80)	3.08	ND ^b	536	52.2
4c (30/70)	2.91	ND ^b	533	54.6
4d (40/60)	2.66	325.7	530	56.3
4e (50/50)	2.45	320.3	534	57.4
4f (60/40)	2.27	323.1	527	56.2
4g (80/20)	1.85	305.6	524	54.3

a. from DSC measurements conducted at a rate of 10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ in N_2 ; b. no T_g detected from DSC scan; c. 5 % weight loss temperature by TG at a rate of 10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ in N_2 ; d. residual weight percentages at 800 $^{\circ}\text{C}$ in N_2 .

降,主要原因可能是BAPX的加入,导致分子链中醚键含量增加,增加了共聚物分子链的柔性,使大分子更容易卷曲、伸展不开,导致粘度下降。当BAPX与PPD摩尔比为80/20时,由于共聚物分子含醚键较多,已基本呈现柔性状态,导致共聚物的粘度明显下降。

2.3 共聚物的红外光谱分析

图1是共聚酰胺4c($m/n=30/70$)的红外谱图。在 $3\,320\text{ cm}^{-1}$ 处出现酰胺的N—H键振动吸收峰,在 $1\,648\text{ cm}^{-1}$ 处出现酰胺的羰基振动吸收峰。此外,在 $1\,235\text{ cm}^{-1}$ 处还出现了Ar—O—Ar的特征吸收峰,这些表明BAPX、TPC和PPD之间发生了三元共缩聚反应,形成了预期结构特征的聚合物。

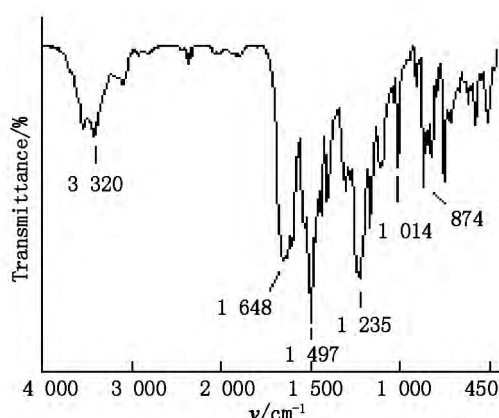


图1 共聚酰胺4c的红外光谱图

2.4 共聚物的热性能

共聚物的DSC分析(见图2)表明,当BAPX与PPD摩尔比低于40/60时,共聚物无明显的玻璃化转变温度(T_g);当BAPX与PPD摩尔比为40/60~80/20时,共聚物的 T_g 为 $305.6\sim 325.7\text{ }^{\circ}\text{C}$;当BAPX

与PPD摩尔比为80/20时,共聚物的 T_g 有所降低,这主要是由于共聚物中柔性醚键含量较大所致。

由共聚物的TGA数据(见表2)可知,共聚物5%的热失重温度(T_{d5})为 $524\sim 544\text{ }^{\circ}\text{C}$,与PPTA($T_{d5}=555\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[15])相近。此外,在 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,共聚物在氮气气氛的残炭率均大于52%,这些表明改性后的聚酰胺仍具有较高的耐热性。

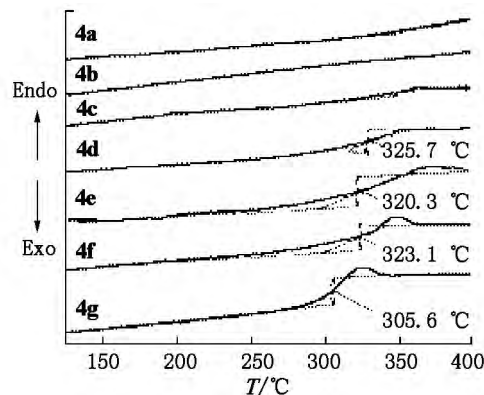


图2 共聚酰胺的DSC曲线

2.5 共聚物的溶解性能

共聚酰胺的溶解性实验(见表3)表明,当BAPX与PPD摩尔比低于50/50时,共聚酰胺在常温下可溶于DMF、NMP等非质子极性溶剂中;随着BAPX在共聚物中的含量不断增大,其溶解性进一步改善,在吡啶、氯仿、四氢呋喃溶剂中也有一定的溶解度,原因可能是在大分子主链中引入了大体积的咕吨侧基及柔性的醚键,聚合物自由体积增大,溶剂分子易进入大分子链之间使其溶解,有利于聚合物的加工成型。另一方面,所得聚合物在甲苯、丙酮等溶剂中不溶解,显示出了较好的耐溶剂性。

表3 共聚酰胺的溶解性能^a

Copolymer	DMAc	DMF	DMSO	NMP	Py	CHCl ₃	THF	Acetone	Toluene
4a	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4b	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4c	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4d	+ -	+ -	+ -	+ -	-	-	-	-	-
4e	+	+	+	+	+ -	+ -	+ -	-	-
4f	+	+	+	+	+	+	+	-	-
4g	+	+	+	+	+	+	+	-	-

a. determined at concentrations of 10 % (W/V), soaked for 24 h at room temperature; +: soluble, -: insoluble, + -: swelling; DMAc: *N,N*-dimethylacetamide; DMF: *N,N*-dimethylformamide; DMSO: dimethyl sulfoxide; NMP: *N*-methyl-2-pyrrolidone; Py: pyridine; THF: tetrahydrofuran.

3 结论

以9,9-二[4-(4-胺基苯氧基)]苯基咕吨作为第3单体,通过优化聚合反应条件,将其与对苯二甲

酰氯和对苯二胺进行低温溶液三元共缩聚反应,得到了高分子量的聚酰胺共聚物。大体积咕吨侧基的引入,使改性后的聚对苯二甲酰对苯二胺纤维的溶解性得到了改善,同时,仍具有很高的热稳定性。

4 参考文献

- [1] Yang H H. Kevlar Aramid Fibers [M]. Wiley: New York, 1992: 14-35.
- [2] 何天白, 胡汉杰. 海外高分子科学新进展 [M]. 北京: 化工出版社, 1997: 19-38.
- [3] Hsiao S H, Huang P C. Synthesis and characterization of poly(arylene ether sulfone amide)s [J]. Macromol Chem Phys, 1997, 198(12): 4001-4009.
- [4] Hsiao S H, Lin K H. Soluble aromatic polyamides bearing asymmetrical diaryl ether groups [J]. Polymer, 2004, 45(23): 7877-7885.
- [5] Ghaemy M, Masoumi A, Nasab S M A, et al. Synthesis and characterization of novel aromatic polyamides bearing CF₃ quinoxaline-anthraquinone pendants: Study of photo-physical and electrochemical properties by using nanocomposite electrode paste [J]. J Appl Polym Sci, 2013, 127(4): 3169-3177.
- [6] Damaceanu M D, Rusu R D, Nicolescu A, et al. Organosoluble asymmetric aromatic polyamides bearing pendent phenoxy groups [J]. Polym Int, 2011, 60(8): 1248-1258.
- [7] Liaw D J, Huang C C, Chen W H. Color lightness and highly organosoluble fluorinated polyamides, polyimides and poly(amide-imide)s based on noncoplanar 2,2'-dimethyl-4,4'-biphenylene units [J]. Polymer, 2006, 47(7): 2337-2348.
- [8] Liu Pengtao, Liu Cheng, Jian Xigao. Synthesis and properties of novel aromatic copolyamides containing chloro-substituted phthalazinone moiety in the main chain [J]. J Appl Polym Sci, 2007, 104(5): 2807-2811.
- [9] Hsiao S H, Yang C P, Lin W L. Synthesis and characterization of new diphenylfluorene-based aromatic polyamides derived from 9,9-bis[4-(4-carboxyphenoxy)phenyl]fluorene [J]. Macromol Chem Phys, 1999, 200(6): 1428-1433.
- [10] Hsiao S H, Yang C P, Wang S W, et al. Synthesis and properties of aromatic polyamides containing the cyclohexane structure [J]. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1999, 37(18): 3575-3583.
- [11] Liaw D J, Chen W H, Hu C K, et al. High optical transparency, low dielectric constant and light color of novel organosoluble polyamides with bulky alicyclic pendent group [J]. Polymer, 2007, 48(22): 6571-6580.
- [12] Maji S, Sen S K, Dasgupta B, et al. Synthesis and characterization of new poly(ether amide)s based on a new cardo monomer [J]. Polym Adv Technol, 2009, 20(4): 384-392.
- [13] Sheng Shouri, Ma Chunxin, Jiang Jianwen, et al. Synthesis and properties of novel aromatic polyamides with xanthene gardo groups [J]. J Appl Polym Sci, 2010, 116(3): 1650-1659.
- [14] 张明, 唐旭东, 陈晓婷. 改性聚芳酰胺的研究进展 [J]. 合成技术及应用, 2008, 23(2): 36-39.
- [15] 陈懿, 宋才生. NH₃作为 HCl 吸收剂对 PPTA 缩聚反应影响的研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 1998, 14(2): 51-53.

Copolymerization Modification of Poly (*p*-Phenylene Terephthalamide) with 9,9-Bis[4-(4-Aminophenoxy)phenyl]xanthene

WANG Yujing, MAO Xuechun, HUANG Zhenzhong*, SHENG Shouri

(Institutes of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang Jiangxi 330022, China)

Abstract: A series of aromatic copolyamides was synthesized by low temperature solution polycondensation of 9,9-bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]xanthene (BAPX), terephthaloyl chloride and *p*-phenylenediamine (PPD) in *N*-methyl-2-pyrrolidinone. The effects of the molar concentration of monomer, reaction temperature and the molar ratio of BAPX to PPD on the copolycondensation reaction were investigated. The resulting copolyamides were characterized by IR, DSC and TGA, etc. The obtained copolyamides had high molecular weight with the inherent viscosity of 1.85-3.20 dL · g⁻¹, glass transition temperature (T_g) in the range of 305.6-325.7 °C and weight loss temperature (5%) in the range of 524 ~ 544 °C and char yield over 52% at 800 °C under nitrogen. It has been found the T_g decreases with the increase in molar ratio of BAPX to PPD. When the molar ratio of BAPX to PPD is greater than 50/50, these polymers were readily soluble in polar solvents such as *N,N*-dimethylacetamide and *N*-methyl-2-pyrrolidinone at room temperature.

Key words: copolyamide; 9,9-bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]xanthene; 1,4-phenylenediamine; solution polycondensation at low temperature

(责任编辑: 刘显亮)