

文章编号:1000-5862(2013)05-0505-05

# 新型可溶性氟化含氧化膦和吡啶结构 共聚酰胺的合成与性能

李 翀,姜建文\*,孙 芮,刘晓玲,盛寿日

(江西师范大学化学化工学院,江西 南昌 330022)

**摘要:**通过 Yamazaki 聚合方法,将对苯二胺(PPD)、4-(4-三氟甲基苯基)-2,6-二(4-胺基苯基)吡啶(TMPBAPP)和双(4-羧基苯基)苯基氧化膦进行共缩聚反应,合成了一类高相对分子质量含氧化膦和吡啶结构的新型氟化共聚酰胺,并以 FTIR、DSC、WAXD 等方法对其结构和性能进行了表征。结果表明:共聚物的玻璃化转变温度为 252~290 °C,对数比浓黏度为 0.78~0.98 dL/g,在氮气气氛中,5% 的热失重温度为 435~500 °C,800 °C 时的残炭率为 30%~58%,均为无定形结构;聚合物易溶于 *N*-甲基吡咯烷酮、*N,N*-二甲基乙酰胺、间甲酚等有机溶剂中,并可浇注得到韧性好而透明的薄膜,其拉伸强度为 78~86 MPa,拉伸膜量为 2.2~2.6 GPa,断裂伸长率为 9%~13%。同时,该聚合物具有良好的透光率(截断波长为 340~376 nm),体积电阻、表面电阻和介电常数分别为  $8.45 \times 10^{15} \sim 8.78 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 、 $9.52 \times 10^{14} \sim 9.82 \times 10^{14} \Omega$  和 3.46~3.60(100 Hz),呈现了良好的电绝缘性能。

**关键词:**氟化共聚酰胺;氧化膦;吡啶;合成;性能

中图分类号:O 633.22

文献标志码:A

## 0 引言

聚芳酰胺是一类重要的高性能特种工程塑料,以其良好的耐热性和机械性能而广泛应用于航空、航天、电子、电器等高新技术领域。然而,传统的聚芳酰胺难溶难熔,不易加工,限制了它们的应用<sup>[1]</sup>。因此研制耐高温且可溶解的聚芳酰胺受到广泛关注。目前通过结构改性的方法主要有:(i)引入柔性基团<sup>[2-3]</sup>;(ii)引入大的侧基<sup>[4-5]</sup>;(iii)引入扭曲的非共平面<sup>[6-7]</sup>或不对称结构<sup>[8-9]</sup>;(iv)通过共聚改性<sup>[10]</sup>等。但与已有的商品化品种相比,目前文献报道的可溶性聚芳酰胺的耐热性有较大的损失。氟原子电负性大,半径小,可以与碳原子形成很强的化学键,因而将含 CF<sub>3</sub> 等含氟基因引入聚芳酰胺中不仅可提高其热稳定性、电绝缘性和光学性能,改善其溶解性和加工性,以降低吸水率等<sup>[11-12]</sup>。最近研究表明,含吡啶结构的聚芳酰胺具有优良的热稳定性、化学稳定性和力学性能<sup>[13-15]</sup>。此外,在聚合物主链中引入氧化膦结构还可赋予聚芳酰胺更好的阻燃性等性

能<sup>[16]</sup>。但是到目前为止,将吡啶、氧化膦和三氟甲基基团同时引入聚芳酰胺中尚未见文献报道。为此,本文在前期研究制备 4-(4-三氟甲基苯基)-2,6-二(4-胺基苯基)吡啶(TMPBAPP)<sup>[17]</sup>的基础上,将其与对苯二胺和双(4-羧基苯基)苯基氧化膦<sup>[18]</sup>进行 3 元共缩聚,合成了一类新型氟化含氧化膦和吡啶结构聚芳酰胺共聚物(合成路线见 Scheme 1),并对其耐热性、溶解性、力学和电学性能等进行了分析表征。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂和测试仪器

4-(4-三氟甲基苯基)-2,6-二(4-胺基苯基)吡啶(TMPBAPP)<sup>[17]</sup>和双(4-羧基苯基)苯基氧化膦(BCPPO)<sup>[18]</sup>为本实验室制备;对苯二胺(PPD)经减压升华后使用;实验中用到的溶剂 *N*-甲基吡咯烷酮、吡啶和亚磷酸三苯基酯先经减压蒸馏精制后再用分子筛干燥保存备用;氯化钙(分析纯)使用前在 180~190 °C 真空干燥 24 h;其它原料未特别指明的

收稿日期:2013-08-20

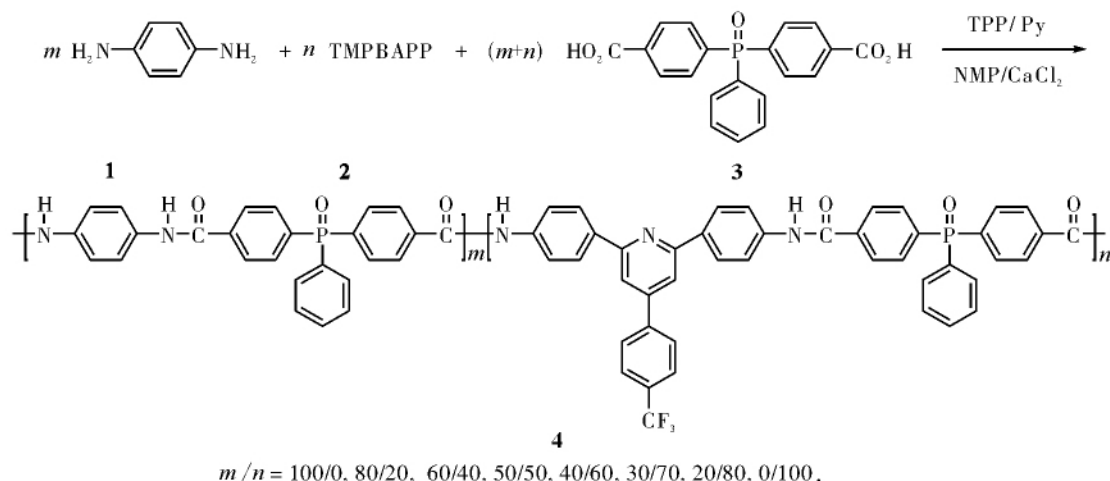
基金项目:国家自然科学基金(21064003,51163008),江西省主要学科学术和技术带头人培养计划(20113BCB22012)和江西省自然科学基金(20114BAB203014,20132BAB206031)资助项目。

通信作者:姜建文(1963-),男,江西高安人,副教授,硕士,主要从事高性能聚合物的研究。

试剂,如 DMAc 等均为试剂级,直接使用.

红外光谱用 Perkin-Elmer SP One 傅里叶变换红外光谱仪(KBr 压片);元素分析用 Vario EL III 型元素分析仪测定;玻璃化温度( $T_g$ )用 Perkin-Elmer Pyris 1 差热扫描量热仪测定(升温速率为  $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,温度范围  $50\sim 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $\text{N}_2$  气氛);热失重温度用 Perkin-Elmer TGA 7 热失重仪测定(升温速率为  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,温度范围  $50\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $\text{N}_2$  气氛);X-射线光谱用日本理学电机 D/MAX-III B 全自动 X-射线衍射仪测定( $\text{Cu}$  靶,  $30\text{ kV}$ ,扫描角度  $0^{\circ}\sim 40^{\circ}$ );紫外可见光谱用日本岛津公司 UV-Vis 2201 型紫外

可见光谱仪测定(波长范围  $200\sim 800\text{ nm}$ );机械力学性能用日本岛津 AG-2000 A 型万能电子试验机测定( $50\text{ mm}\times 5\text{ mm}\times 0.05\text{ mm}$  薄膜,拉伸速度为  $50\text{ mm}/\text{min}$ );体积和表面电阻用 ZC36 型超高电阻测试仪测定(上海第六电表厂生产);介电常数用 LKI-1 型电容仪测定( $100\text{ Hz}$ ).聚合物的对数比浓粘度用乌氏黏度计( $0.5\text{ g}\cdot\text{dL}^{-1}$  的 DMAc 溶液,  $(30\pm 0.1)^{\circ}\text{C}$ ),依据  $\eta_{iv} = \ln(t/t_0)/c(\text{dL}\cdot\text{g}^{-1})$  计算.聚合物膜用质量分数为 10% 的 DMAc 溶液浇铸而成,然后在  $60\sim 70\text{ }^{\circ}\text{C}$  玻璃板上烘 2 h,再在真空烘箱中  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  干燥 12 h.



Scheme 1 共聚酰胺 4 的合成路线

## 1.2 聚合物的制备

以共聚物 4d(二胺单体摩尔比为  $m/n = 50/50$ )的制备为例,在配有机机械搅拌器、回流冷凝管、温度计和氮气进出口的磨口三颈瓶中,加入 PPD(1) 1.755 6 g(3.2 mmol)、TMPBAPP(2) 1.755 6 g(3.2 mmol)、BCPPO(3) 1.306 8 g(3.2 mmol)、无水氯化钙 1.0 g、*N*-甲基吡咯烷酮 8 mL、亚磷酸三苯酯(TPP) 2.0 mL 和吡啶(Py) 2 mL,在氮气保护下于  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  反应 3.5 h 后停止反应.稍微冷却,将粘稠的聚合物溶液倒入 500 mL 的乙醇/水(体积比为 1:1)混合液中,过滤,再用 DMAc 溶解、甲醇沉降精制,得到白色纤维状聚合物.聚合反应合成路线见 Scheme 1.

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚合物的制备和结构分析

采用 Yamazaki 磷酸化聚合体系<sup>[19]</sup>,通过改变 PPD 和 TMPBAPP 的摩尔比例,以 NMP 为溶剂,加

入 TPP、Py 和无水  $\text{CaCl}_2$ ,进行溶液共缩聚反应,几乎定量地得到了一类主链含氧化膦和吡啶结构的氟化聚芳酰胺共聚物,结果列于表 1.实验中,聚合体系反应约 3.0 h 时粘度最大,反应过程中适当补加溶剂可使搅拌平稳.此外,随着单体 TMPBAPP 用量增加,反应变得更粘稠.为了进一步提高聚酰胺的相对分子量,在反应过程中补加 NMP 的溶剂量有所增加,其目的是为了使聚合体系始终保持均相,以提高聚合度.由表 1 可以看出,共聚酰胺的对数比浓粘度为  $0.78\sim 0.98\text{ dL}\cdot\text{g}^{-1}$ ,且随共聚单体 TMPBAPP 的含量增加而逐渐增大,说明二胺单体 TMPBAPP 有足够的反应活性,可与 PPD、BCPPO 直接缩合,获得高相对分子质量的聚芳酰胺.

从表 1 中聚合物的 IR 数据可以看出,聚合物在  $3340\text{ cm}^{-1}$  附近出现酰胺的 N—H 键特征吸收峰,在  $1660\text{ cm}^{-1}$  附近出现酰胺的羰基吸收峰.此外,在  $1200$  和  $1137\text{ cm}^{-1}$  左右还分别出现了 P=O 和 C—F 的特征吸收峰,表明单体之间发生了聚合反应,形成了预期的聚酰胺.

表 1 聚合物的合成<sup>a</sup>

聚合物 4 ( <i>m/n</i> ) <sup>b</sup>	起始加入量 NMP/mL	补加量 NMP/mL	$\eta_{inh}/$ (dL·g <sup>-1</sup> ) <sup>c</sup>	产率/%	红外光谱/cm <sup>-1</sup>
4a(100/0)	7	0.5	0.78	98	3 342(N—H) , 1 665(C=O) , 1 170(P=O)
4b(80/20)	7	0.5	0.82	98	3 338(N—H) , 1 663(C=O) , 1 195 (P=O) , 1 139(C—F)
4c(60/40)	7	1.0	0.85	96	3 344(N—H) , 1 663(C=O) , 1 198 (P=O) , 1 136(C—F)
4d(50/50)	7	1.0	0.90	98	3 342(N—H) , 1 665(C=O) , 1 198 (P=O) , 1 137(C—F)
4e(40/60)	7	1.0	0.93	96	3 340(N—H) , 1 662(C=O) , 1 195 (P=O) , 1 138(C—F)
4f(20/80)	7	1.5	0.95	97	3 340(N—H) , 1 660(C=O) , 1 198 (P=O) , 1 140(C—F)
4g(0/100)	7	1.5	0.98	97	3 344(N—H) , 1 657(C=O) , 1 200 (P=O) , 1 137(C—F)

a:反应时间 3.0 h;b:*m/n* 为二胺 PPD 和 TMPBAPP 的摩尔比;c: $\eta_{inh}$  为数比浓粘度.

2.2 聚合物的热性能和力学性能

聚合物的热分析结果见表 2 ,由表 2 可知 ,聚合物的  $T_g$  为 252 ~ 290 ℃ ,在氮气中 5% 的热失重温度为 435 ~ 500 ℃ ,800 ℃ 时的残炭率为 30% ~ 58% ,说明聚合物具有良好的耐热性. 共聚物随着组分 TMPBAPP 的增加 ,其  $T_g$  逐渐增大 ,这是由于大分子

主链上 4-三氟甲基苯基取代侧基进一步阻碍了分子链段的运动 ,使得  $T_g$  得以提高. 需特别指出的是 ,主链中引入吡啶结构有利于提高聚合物的耐热性.

聚合物薄、均匀、透明 ,韧性好 ,其拉伸强度为 78 ~ 86 MPa ,拉伸膜量为 2.2 ~ 2.6 GPa ,断裂伸长率为 9% ~ 13% ,表明聚合物的机械力学性能优良 ,可以作为耐高温高强度材料使用.

表 2 聚合物的热和力学性能

聚合物 4 ( <i>m/n</i> ) <sup>a</sup>	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_d^b/^\circ\text{C}$	$R_w^c/\%$	Tensile modulus/ GPa	Tensile strength/ MPa	Elongation at break/ %
4a(100/0)	252	435	30	2.2	78	9
4b(80/20)	258	460	52	2.4	80	9
4c(60/40)	262	472	56	2.6	86	11
4d(50/50)	270	482	55	2.5	85	13
4e(40/60)	278	488	57	2.5	85	11
4f(20/80)	282	493	57	2.4	84	10
4g(0/100)	290	500	58	2.5	85	10

a:*m/n* 为二胺 PPD 和 TMPBAPP 的摩尔比;b:氮气氛围下 5% 热失重温度;c:氮气氛围下 800 ℃ 时残炭率.

2.3 聚合物的溶解和结晶性能

将 0.01 g 聚合物加入 1 mL 溶剂中进行溶解性实验 ,结果见表 3 ,表 3 结果表明 ,所有聚合物室温下均可溶于 DMAc、DMF 和 NMP 等强极性溶剂中 ;共聚物随着组分 TMPBAPP 的增加 ,还能溶于弱极

性的吡啶、四氢呋喃等溶剂中. 显然 ,聚合物主链中非平面的氧化膦结构和大体积的 4-三氟甲基苯基侧基增大了分子链间距离 ,使溶剂分子易进入大分子链之间 ,从而提高了聚合物的溶解性. 同时 ,从表 3 可以看出 ,聚合物不溶于氯仿、甲醇、丙酮等溶剂中 ,表明其具有较好的耐化学腐蚀性.

表 3 聚合物的溶解性能<sup>a</sup>

聚合物 4 ( <i>m/n</i> ) <sup>b</sup>	NMP	DMF	DMAc	DMSO	<i>m</i> -Cresol	Py	THF	CHCl <sub>3</sub>	MeOH	Me <sub>2</sub> CO
4a(100/0)	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—
4b(80/20)	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—
4c(60/40)	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—
4d(50/50)	+	+	+	+	+	+	+	—	—	—
4e(40/60)	+	+	+	+	+	+	+	—	—	—
4f(20/80)	+	+	+	+	+	+	+	—	—	—
4g(0/100)	+	+	+	+	+	+	+	—	—	—

a: + :溶解 ,— :不溶解 ;NMP:*N*-甲基-2-吡咯烷酮 ,DMF:*N,N*-二甲基甲酰胺 ,DMAc:*N,N*-二甲基乙酰胺 ,DMSO:二甲亚砜 ,*m*-Cresol:间甲苯酚 ,Py:吡啶 ,THF:四氢呋喃;b:*m/n* 为二胺 PPD 和 TMPBAPP 的摩尔比.

X-射线衍射分析表明,所有聚合物均为无定形结构,聚酰胺样品 3a、3c、3e 和 3g 的 X-射线衍射分析结果见图 1。图 1 中出现了宽大的弥散峰,其原因仍然是分子主链中的非平面的氧化膦和大体积的 4-三氟甲基苯基侧基等,破坏了大分子链的紧密堆砌和规整性,导致聚合物呈现无定形的聚集态结构。

## 2.4 聚合物的透光和电绝缘性能

紫外可见吸收光谱分析测试数据见图 2 和

表 4 聚合物的透光和电绝缘性<sup>a</sup>

聚合物 4 (m/n) <sup>b</sup>	$\lambda_{\text{cutoff}} / \text{nm}$ <sup>c</sup>	$\lambda_{80\%} / \text{nm}$ <sup>d</sup>	体积电阻 / ( $\times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ )	表面电阻 / ( $\times 10^{14} \Omega$ )	介电常数 <sup>e</sup>
4a(100/0)	376	430	8.45	9.53	3.54
4b(80/20)	372	432	8.51	9.52	3.46
4c(60/40)	370	424	8.59	9.58	3.51
4d(50/50)	361	421	8.60	9.61	3.60
4e(40/60)	353	410	8.65	9.60	3.58
4f(20/80)	348	400	8.68	9.74	3.54
4g(0/100)	340	395	8.78	9.82	3.48

a:紫外可见吸收光谱测定波长为 200 ~ 800 nm。b:m/n 为二胺 PPD 和 TMPBAPP 的摩尔比。c: $\lambda_{\text{cutoff}}$  为截断波长。d:透光率为 80% 时的波长。e:测定频率为 100 Hz。

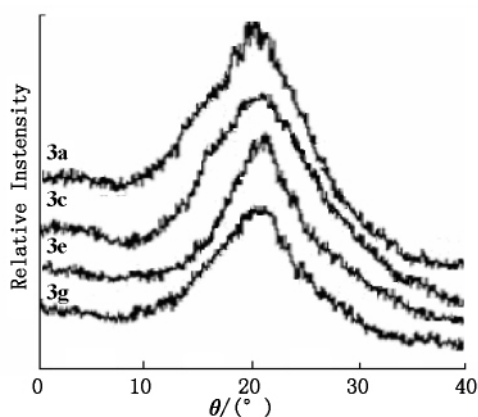


图 1 聚合物(3a 3c 3e 和 3g)的 WAXD 图

表 4 结果表明聚合物具有优良的光学性能,其截断波长为 340 ~ 376 nm;在 500 nm 时,所有聚合物的透光率均超过 85%,这可能是聚合物中三氟甲基、大体积的氧化膦和吡啶结构共同作用的结果。此外,对聚合物电性能进行测试,其体积电阻、表面电阻和介电常数分别为  $8.45 \times 10^{15} \sim 8.78 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 、 $9.52 \times 10^{14} \sim 9.82 \times 10^{14} \Omega$  和  $3.46 \sim 3.60$  (100 Hz),表明聚合物具有良好的电绝缘性能。

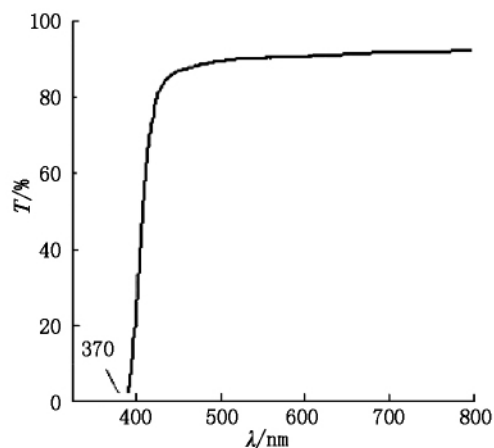


图 2 共聚物 3c 的 UV-Vis 图

## 3 结论

探索了一类主链含氧化膦和吡啶结构的新型氟化共聚酰胺,该聚合物具有良好的耐热性、溶解性、电绝缘性和较为突出的光学和机械力学性能,预期在高新领域中有潜在的应用前景。

## 4 参考文献

- [1] 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.
- [2] 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.

- [3] Sheng Shouri, Li Ting, Jiang Jianwen, et al. Synthesis and properties of novel polyamides containing sulfone-ether linkages and xanthene cardo groups [J]. Polym Int, 2010, 59(7):1014-1020.
- [4] Zeng Ke, Hong Haibing, Zhou Shaohong, et al. A new soluble aramide with pendant phthalonitrile units and polymer property enhancement by nitrile cure reactions [J]. Polymer, 2009, 47(21):5002-5006.
- [5] Espeso J F, Lozano A E, de la Campa J G, et al. Synthesis and properties of new aromatic polyisophthalamides with adamantylamide pendent groups [J]. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2010, 48(8):1743-1751.
- [6] Agata Y, Kobayashi M, Kimura H, et al. Synthesis and photoinduced transformation of helical aromatic polyamides

- containing atropisomeric biphenylene units and azobenzene segments in the main chain [J]. *Polym Int* 2005, 54(2): 260-266.
- [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] Hsiao S H, Lin K H. Soluble aromatic polyamides bearing asymmetrical diaryl ether groups [J]. *Polymer* 2004, 45(23): 7877-7885.
- [9] 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.
- [10] Akutsu F, Inoki M, Sunouchi K, et al. Synthesis and properties of novel aromatic polyamides containing 2-methyl-4,5-oxazolediyl structure [J]. *Polymer* 1998, 39(8/9): 1637-1641.
- [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] Sheng Shouri, Pei Xueliang, Liu Xiaoling, et al. Novel soluble fluorinated aromatic polyamides derived from 2-(4-trifluoromethylphenoxy) terephthaloyl chloride with various aromatic diamines [J]. *Eur Polym J* 2009, 45(1): 230-236.
- [13] Mehdipour-Ataei S, Heidari H. Synthesis and characterization of novel soluble and thermally stable polyamides based on pyridine monomer [J]. *Macromol Symp* 2003, 193(1): 159-168.
- [14] Faghihi K, Mozaffari Z. New polyamides based on 2,5-bis[(4-carboxyanilino) carbonyl] pyridine and aromatic diamines: synthesis and characterization [J]. *J Appl Polym Sci* 2008, 108(2): 1152-1157.
- [15] Ghaemy M, Amini-Nasab S M, Alizadeh R. Synthesis and characterization of new soluble polyamides from an unsymmetrical diamine bearing a bulky triaryl pyridine pendent group [J]. *J Appl Polym Sci* 2010, 116(6): 3725-3731.
- [16] 张明, 唐旭东, 柏春燕, 等. 新型含磷可溶性共聚芳酰胺的合成 [J]. *塑料工业* 2008, 36(12): 14-16.
- [17] 吴丹, 刘晓玲, 孙芮, 等. 一种含吡啶环和三氟甲基取代基的芳香二胺的合成与表征 [J]. *江西师范大学学报: 自然科学版* 2013, 37(3): 288-293.
- [18] 刘晓玲, 康宜强, 袁明华, 等. 双(4-氯甲酰苯基)苯基氯化膦的合成与表征 [J]. *江西师范大学学报: 自然科学版* 2004, 28(3): 189-192.
- [19] Yamazaki N, Matsumoto M, Higashi F. Studies on reactions of the N-phosphonium salts of pyridines. XIV. Wholly aromatic polyamides by the direct polycondensation reaction by using phosphites in the presence of metal salts [J]. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem* 1975, 13(6): 1373-1378.

## The Synthesis and Properties for New Fluorinated Copolyamides Containing Phosphine Oxide and Pyridine Moieties

LI Xiao, JIANG Jian-wen\*, SUN Rui, LIU Xiao-ling, SHENG Shou-ri

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

**Abstract:** A new class of fluorinated aromatic copolyamides containing phosphine oxide and pyridine moieties was prepared from *p*-phenylenediamine (PPD), 4-(4-trifluoromethylphenyl)-2,6-bis(4-aminophenyl) pyridine (TMP-BAPP) and bis(4-carboxyphenyl) phenylphosphine oxide using Yamazaki method via direct polycondensation. The structure and properties of the resulting polymers were studied by FTIR, DSC and WAXD techniques, etc. These obtained polyamides with amorphous structures had high molecular weight with the inherent viscosity of 0.78 ~ 0.98 dL · g<sup>-1</sup>, glass transition temperature of 252 ~ 290 °C and 5% mass loss temperature of 435 ~ 500 °C and char yield of 30% ~ 58% at 800 °C under N<sub>2</sub>. The polymers could dissolve easily in NMP, DMF and *m*-cresol. Transparent, flexible and tough film of the polymer cast from DMAc solution exhibited tensile strength in the range of 78 ~ 86 MPa, elongation at break in the range of 9% ~ 13%, tensile modulus in the range of 2.2 ~ 2.6 GPa. The new polyamides had high transparency with an ultraviolet-visible absorption cut-off wavelength of 340 ~ 376 nm and their electrical properties such as the volume resistivity of 8.45 × 10<sup>15</sup> ~ 8.78 × 10<sup>15</sup> Ω · cm, surface resistivity of 9.52 × 10<sup>14</sup> ~ 9.82 × 10<sup>14</sup> Ω and dielectric constant of 3.46 ~ 3.60 (100 Hz) indicated their excellent electrical resistance property.

**Key words:** fluorinated copolyamide; phosphine oxide; pyridine; synthesis; properties

(责任编辑: 刘显亮)