

文章编号: 1000-5862( 2015) 01-0083-05

## 2 种新型 Cardo 型氟化聚吡啶酰胺的合成与表征

李 脩 姜建文\* 桑晓燕 孙 芮 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 4-(4-三氟甲基苯基)-2,6-二(4-胺基苯基)吡啶(TMPBAPP) 分别和 9,9-二[4-(4-羧基苯氧基)苯基]咕吨(BCPX) 和 1,1-二[4-(4-羧基苯氧基)苯基]环己烷(BCPC) 进行缩聚反应, 合成了 2 种高相对分子质量的 Cardo 型氟化聚吡啶酰胺, 并以 FTIR、DSC、WAXD 等方法对其结构和性能进行了表征. 结果表明: 2 种聚合物的玻璃化转变温度分别为 252 ℃ 和 290 ℃, 对数比浓黏度分别为  $0.78 \text{ dL} \cdot \text{g}^{-1}$  和  $0.98 \text{ dL} \cdot \text{g}^{-1}$ . 在氮气气氛中, 5% 的热失重温度分别为 435 ℃ 和 500 ℃, 800℃ 时的残炭率分别为 55% 和 58%, 均为无定形结构; 2 种聚合物均易溶于 *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, 其拉伸强度分别为 78 MPa 和 86 MPa, 拉伸膜量分别为 2.2 GPa 和 2.6 GPa, 断裂伸长率分别为 9% 和 13%. 同时, 合成的聚合物具有良好的透光率( 截断波长分别为 340 nm 和 376 nm), 体积电阻、表面电阻和介电常数分别为  $8.45 \sim 8.78 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 、 $9.52 \sim 9.82 \times 10^{14} \Omega$  和  $3.46 \sim 3.60$  (100 Hz), 呈现了良好的电绝缘性能.

**关键词:** 氟化聚酰胺; Cardo 型; 吡啶; 合成; 性能

**中图分类号:** O 633.5 **文献标志码:** A **DOI:** 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2015.01.16

## 0 引言

芳香族聚酰胺具有优异的热稳定性和机械性能, 是一类重要的高性能特种工程塑料, 在航空、航天、电子、电器等领域获得了广泛的应用. 然而, 传统的聚芳酰胺如聚对苯二酰对苯二胺( 商品名为 Kevlar, 我国称之为芳纶 1414) 等由于其主链的刚性和分子间的较强的作用力, 除了可溶于浓硫酸等极少数强酸外, 难溶难熔, 不利于加工成型, 限制了该类材料在某些领域中的应用<sup>[1]</sup>. 为此, 许多研究者通过在分子主链中引入柔性的基团<sup>[2-4]</sup>、大体积的侧基<sup>[5-6]</sup> 以及非共平面或不对称结构<sup>[7-10]</sup> 等对其进行结构改性. 其中 Cardo 型基团是环状的线性碳链从两侧连在聚合物主链的季碳原子上的一种大体积的侧基. 近年来, 低介聚芳酰胺成了这类高性能聚合物的研究热点之一. 降低聚芳酰胺的介电常数一般有 2 种方法: 1) 在体系中引入三氟甲基等含氟基

团<sup>[11-13]</sup>; 2) 在体系中引入酚酞和苄基等大体积基团<sup>[14-16]</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>[17-19]</sup>. 为了进一步探索热性能、溶解性能、机械性能和介电性能等综合性能优异的聚芳酰胺, 本文将吡啶、三氟甲基和 Cardo 基团同时引入聚芳酰胺分子主链中, 合成了 2 种新型 Cardo 型氟化聚吡啶酰胺, 并对其耐热性、溶解性、力学、光学和电学性能等进行了分析表征. 上述研究鲜见文献报道.

## 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>[20]</sup>、1,1-二[4-(4-羧基苯氧基)苯基]环己烷(BCPC)<sup>[15]</sup> 和 9,9-二[4-(4-羧基苯氧基)苯基]咕吨(BCPX)<sup>[16]</sup> 为本实验室制备; 亚磷酸三苯基酯(TPP)、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP) 和吡啶(Py) 经

收稿日期: 2014-11-12

基金项目: 国家自然科学基金(21064003, 51163008) 江西省主要学科科学技术带头人培养计划(20113BCB22012) 江西省自然科学基金(20132BAB206031) 和江西省研究生创新基金(YC2013-S103) 资助项目.

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

盛寿日(1967-), 男, 江西上饶人, 教授, 博士, 主要从事高性能聚合物的研究.

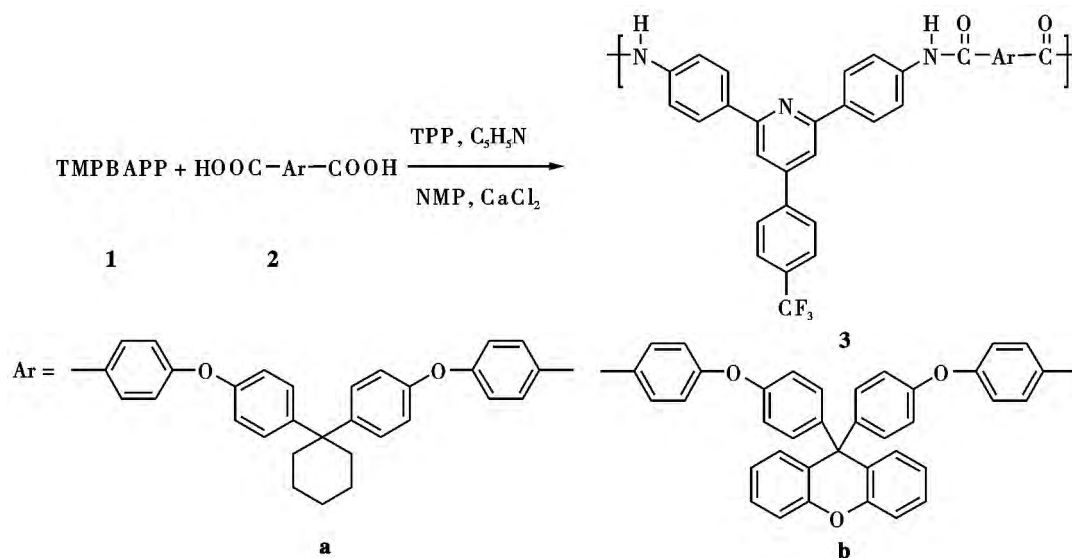
减压蒸馏精制在分子筛中保存备用;氯化钙为分析纯,反应前于 180 °C 真空干燥 24 h;其他原料均为试剂级,直接使用。

Perkin-Elmer SP One 傅里叶变换红外光谱仪(KBr 压片);Vario EL III 型元素分析仪;Perkin-Elmer Pyris 1 差热扫描量热仪(升温速率为 20 °C/min,温度范围 50 ~ 350 °C, N<sub>2</sub> 气氛);Perkin-Elmer TGA 7 热失重仪(升温速率为 10 °C/min,温度范围 50 ~ 800 °C, N<sub>2</sub> 气氛);日本理学电机 D/MAX-III B 全自动 X-射线衍射仪, Cu 靶, 30 kV, 扫描角度 0° ~ 40°;日本岛津公司 UV-Vis2201 型紫外可见光谱仪(紫外吸收波长范围为 200 ~ 800 nm);力学性能用日本岛津 AG-2000 A 型万能电子试验机上测定(60 mm × 6 mm × 0.05 mm 薄膜, 拉伸速度为 50 mm · min<sup>-1</sup>);体积电阻和表面电阻用上海第六电表厂生产的 ZC36 型超高电阻测试仪进行;介电常数(100 Hz)采用 LKI-4 型电容仪测试。用乌氏黏度计测试聚合物

的对数比浓粘度(0.5 g · dL<sup>-1</sup> 的 DMAc 溶液, (30 ± 0.1) °C), 依据  $\eta_{iv} = \ln(t/t_0)/c$  (dL · g<sup>-1</sup>) 计算。聚合物膜由质量分数为 10% 的 DMAc 铸膜液浇铸而成, 然后在 60 ~ 80 °C 玻璃板上烘 2 h, 再在 100 °C 真空烘箱中干燥 12 h。

## 1.2 聚合物的制备

以聚合物 3a 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 TMPBAPP (1) 1.755 6 g (3.2 mmol)、BCPC (2a) 1.755 6 g (3.2 mmol)、无水氯化钙 1.0 g、亚磷酸三苯酯 (TPP) 2.0 mL、吡啶 (Py) 2 mL 和 *N*-甲基吡咯烷酮 8 mL, 在氮气保护下于 95 ~ 100 °C 反应 3 h 后, 停止反应。将粘稠的聚合物溶液倒入大量的乙醇/水(体积比为 1:1)混合液中, 过滤, 再用 *N,N*-二甲基乙酰胺 (DMAc) 溶解、甲醇沉降精制, 得到白色纤维状聚合物。聚合反应式见 Scheme 1。



Scheme 1 Cardo 型氟化聚吡啶酰胺 3 的合成路线

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚合物的制备和结构分析

采用 Yamazaki 磷酰化聚合体系<sup>[21]</sup>, 以 NMP 为溶剂, 加入 TPP、Py 和无水 CaCl<sub>2</sub>, 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合物, 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, 其目的是为了聚合体系始终保持均相, 以提高聚合度。由表 1 可以看出, 聚酰胺的对数比浓粘度分别为 0.78 dL · g<sup>-1</sup> 和 0.98 dL · g<sup>-1</sup>, 说明二胺单体 TMPBAPP 有足够的反应活性, 可与 BCPC、BCPX 直接缩合, 获得高分子量的聚芳酰胺。

从表 1 中聚合物 IR 数据可以看出, 在约 3 340 cm<sup>-1</sup> 处为酰胺的 N—H 键伸缩振动吸收峰, 在约 1 660 cm<sup>-1</sup> 处是酰胺的羰基伸缩振动吸收峰, 这些表明单体发生了聚合反应, 合成了预期结构的聚合物。

表 1    聚合物的合成<sup>a</sup>

| 聚合物       | 起始加入量<br>( NMP/mL) | 补加量<br>( NMP/mL) | $\eta_{inh}^b /$<br>( dL · g <sup>-1</sup> ) | 产率 / % | 红外光谱 / cm <sup>-1</sup>     |
|-----------|--------------------|------------------|--|--------|-----------------------------|
| <b>3a</b> | 7                  | 0.5              | 0.78   | 98     | 3 342( N—H) , 1 665( C=O) , |
| <b>3b</b> | 7                  | 0.5              | 0.82   | 98     | 3 338( N—H) , 1 663( C=O) , |

a: 反应时间 3 h; b:  $\eta_{inh}$  为数比浓粘度.

2.2    聚合物的热性能和力学性能

DSC、TG 测试结果表明( 见表 2) ,聚合物的玻璃化转变温度(  $T_g$ ) 为 252 ~ 290 °C ,在氮气中 5% 的热失重温度为 435 ~ 500 °C ( 见图 1) ,800 °C 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. 用 DMAc 为溶剂 ,将聚合物配制成质量分数为 10% 的溶液 ,均可浇铸成均匀、透明的韧性薄膜 ,其力学性能测试表明该聚合物的拉伸强度为 78 ~ 86 MPa ,拉伸膜量为 2.2 ~ 2.6 GPa ,断裂伸长率为 9% ~ 13% ,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<sup>a</sup>

| 聚合物       | $T_g / ^\circ\text{C}$ | $T_d^b / ^\circ\text{C}$ | $R_w^c / \%$ | Tensile strength /<br>MPa | Tensile modulus /<br>GPa | Elongation at break /<br>% |
|-----------|------------------------|--------------------------|--------------|---------------------------|--------------------------|----------------------------|
| <b>3a</b> | 252                    | 435                      | 30           | 78                        | 2.2                      | 9                          |
| <b>3b</b> | 258                    | 460                      | 52           | 80                        | 2.4                      | 9                          |

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 °C 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. 良好的溶解性主要是由于非平面的氧化膦结构和大体积的 4-三氟甲基苯基侧基破坏了大分子链的紧密堆砌 ,使溶剂分子容易进入

大分子链之间 ,其溶解性得以改善. 同时 ,聚合物不溶于氯仿、甲醇、丙酮等溶剂中 ,具有较好的耐溶剂性. X-射线衍射分析表明 ,所有聚合物均为无定型结构 ,聚酰胺样品的 X-射线衍射分析图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 ,导致聚合物的分子间作用力减弱 ,破坏了分子链的规整性 ,使聚合物不再结晶.

表 3    聚合物的溶解性能<sup>a</sup>

| 聚合物       | NMP | DMF | DMAc | DMSO | <i>m</i> -Cresol | Py | THF | CHCl <sub>3</sub> | MeOH | Me <sub>2</sub> CO |
|-----------|-----|-----|------|------|------------------|----|-----|-------------------|------|--------------------|
| <b>3a</b> | +   | +   | +    | +    | +                | -  | -   | -                 | -    | -                  |
| <b>3b</b> | +   | +   | +    | +    | +                | -  | -   | -                 | -    | -                  |

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;  $m/n$  为二胺 PPD 和 TMPBAPP 的摩尔比.

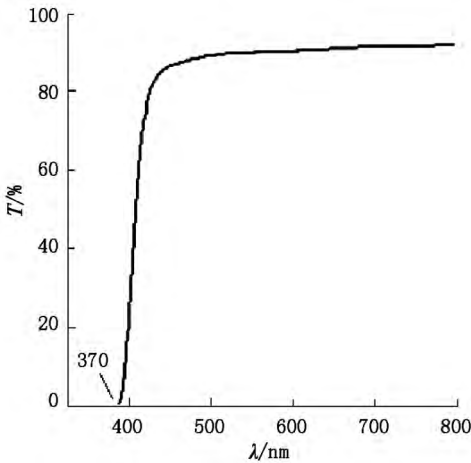


图 1    共聚物 **3b** 的 UV-Vis 图

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表 4 ,结果表明聚合物具有优良的光学性能 ,其截断波长(  $\lambda_{cutoff}$ ) 为 340 ~ 376 nm; 在 500 nm 时 ,聚合物的透光率均超过 85% ,说明在聚合物物引入三氟甲基、大体积的氧化膦和吡啶结构可以提高聚合物的透光性能. 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介于  $8.45 \times 10^{15} \sim 8.78 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 、 $9.52 \times 10^{14} \sim 9.82 \times 10^{14} \Omega$  和 3.46 ~ 3.60( 100 Hz) ,可见聚合物具有良好的电绝缘性能.

表 4 聚合物的透光和电绝缘性<sup>a</sup>

| 聚合物       | $\lambda_{\text{cutoff}}^b / \text{nm}$ | $\lambda_{80\%}^c / \text{nm}$ | 体积电阻/<br>( $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ ) | 表面电阻/ $10^{14} \Omega$ | 介电常数 <sup>d</sup> |
|-----------|---|--------------------------------|---|------------------------|-------------------|
| <b>3a</b> | 376                                     | 430                            | 8.45  | 9.53                   | 3.54              |
| <b>3b</b> | 372                                     | 432                            | 8.51  | 9.52                   | 3.46              |

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

### 3 结论

合成了 2 种新型 Cardo 型氟化聚吡啶酰胺, 合成聚合物的玻璃化转变温度分别为 250 °C 和 290 °C, 具有良好的溶解性、耐热性、电绝缘性、光学性能和机械力学性能, 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] Liaw D J, Wancz K L. Synthesis and characterization of fluorine-containing polyamides derived from 2,2-bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]hexafluoropropane by direct polycondensation [J]. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1996, 34: 1209-1217.
- [4] 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.
- [5] Zeng K, Hong H B, Zhou S H, 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.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] Hsiao S H, Lin K H. Soluble aromatic polyamides bearing asymmetrical diaryl ether groups [J]. Polymer, 2004, 45(23): 7877-7885.
- [10] 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.
- [11] Ge Ziyi, Yang Shiyong, Tao Zhiqiang, et al. Synthesis and characterization of novel soluble fluorinated aromatic polyamides derived from fluorinated isophthaloyl dichlorides and aromatic diamines [J]. Polymer, 2004, 45(11): 3627-3635.
- [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] 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.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] Sheng Shouri, Ma Chunxin, Jiang Jianwen, et al. Synthesis and properties of novel aromatic polyamides with xanthene cardo groups [J]. J Appl Polym Sci, 2010, 116(3): 1650-1659.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] 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 Preparation and Characterization of Two New Fluorinated Cardo Aromatic Poly( Pyridine Amide) s

LI Xiao ,JIANG Jianwen\* ,SANG Xiaoyan ,SUN Rui ,SHENG Shouri\*

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

**Abstract:** Two new fluorinated aromatic cardo poly( pyridine amide) s were prepared from 4-( 4-trifluoromethylphenyl) -2 ,6-bis ( 4-aminophenyl) pyridine ( TMPBAPP) with 9 ,9-bis [4-( 4-carboxyphenoxy) phenyl] xanthene ( BCPX) and 1 ,1-bis [4-( 4-carboxyphenoxy) phenyl]cyclohexane ( BCPC) using Yamazaki method via direct polycondensation ,respectively. 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 t ransition 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 were readily soluble in polar solvents such as NMP ,DMF and *m*-cresol. Transparent ,flexible and tough film of the polymer cast from DMAc solution exhibited tensile strength of 78 ~86 MPa ,elongation at break of 9% ~13% ,tensile modulus of 2.2 ~2.6 GPa. The new polyamides exhibited high transparency with an ultraviolet-visible absorption cut-off wavelength in the range of 340 ~376 nm and their electrical properties such as the volume resistivity of 8.45 ~8.78 × 10<sup>15</sup> Ω • cm , surface resistivity of 9.52 ~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 poly( pyridine amide) s; cardo structure; polycondensation; synthesis; properties

( 责任编辑: 刘显亮)