

文章编号: 1000-5862(2017)04-0416-05

9,9-二[4-(4-羧基苯氧基)苯基]咕吨/对苯二胺/对苯二甲酸共聚酰胺的研究

余茜, 王定佳, 余腊妹, 黄振中*, 盛寿日

(江西师范大学化学化工学院, 江西 南昌 330022)

摘要: 采用 Yamazaki 聚合体系, 以 9,9-二[4-(4-羧基苯氧基)苯基]咕吨(BCPX)为第三单体, 将其与对苯二甲酸(PTA)、对苯二胺(PPD)进行共缩聚反应, 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、反应温度、BCPX 和 PTA 摩尔比等对共聚反应的影响, 并用 IR、DSC、TGA 等方法对共聚物进行了表征。结果表明, 新型聚芳酰胺的对数比浓度为 $1.90 \sim 2.95 \text{ dL} \cdot \text{g}^{-1}$, 具有较高的玻璃化温度($T_g = 297.3 \sim 320.5 \text{ }^\circ\text{C}$), 在氮气气氛中 5% 热失重温度为 $522 \sim 540 \text{ }^\circ\text{C}$, $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的残炭率在 51% 以上。随着单体 BCPX 和 PTA 摩尔比的增加, 共聚物的 T_g 逐渐降低, 当 BCPX 和 PTA 摩尔比大于 50/50 时, 共聚酰胺在常温下可溶于 *N*-甲基-2-吡咯烷酮、*N,N*-二甲基乙酰胺、吡啶等极性有机溶剂中。

关键词: 共聚酰胺; 9,9-二[4-(4-羧基苯氧基)苯基]咕吨; 对苯二甲酸; 苯二胺; Yamazaki 聚合法

中图分类号: O 625 **文献标志码:** A **DOI:** 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2017.04.15

0 引言

聚芳酰胺是芳香族聚酰胺的总称, 其大分子链刚性强, 因而具有高耐热、高模量、高强度和高耐化学腐蚀的性质, 属于特种高分子材料, 在宇航交通、电子电气等高技术领域获得广泛的应用^[1]。其中, 全对位结构的聚芳酰胺, 如美国 DuPont 公司研制的聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA 纤维, 商品名为 Kevlar, 我国称之为芳纶 1414), 由于大分子链的高对称性、规整性和刚性特点, 以及较强的分子间作用力(如氢键)和结晶性等使其难熔、难溶, 只能在浓硫酸溶液中纺丝成型, 限制了其应用。为此, 许多研究者通过在分子主链中引入柔性基团^[2]、大体积侧基^[3]以及非平面^[4]或不对称结构^[5]等对其进行了改性, 研究了许多结构不同的聚芳酰胺品种。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。研究表明, cardo 型基团如苄^[6]、环己烷^[7-8]、环十二烷^[9]、2-苯基-2-β-二氢异吲哚-1-酮^[10]、咕吨^[11]等引入大分子链中, 不仅能保持其优良的热学性能, 还能在一定程度上改善其溶解性。本文在前期工作基础上, 以 9,9-

二[4-(4-羧基苯氧基)苯基]咕吨(BCPX)为第三单体, 将其与对苯二胺(PPD)、对苯二甲酸(PTA)进行三元共缩聚反应, 制备了一系列新型含咕吨结构的共聚酰胺, 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

BCPX^[11]为本实验室制备; 对苯二甲酸(PTA), 分析纯, 直接使用; PPD(熔点 $140 \sim 141 \text{ }^\circ\text{C}$)经减压升华后使用; *N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、亚磷酸三苯酯(TPP)和吡啶(Py)经 CaH_2 作用后, 再通过减压蒸馏加以精制; CaCl_2 在 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥 3 h。其它试剂均为市售分析纯级。

用 Perkin-Elmer SP One 傅里叶变换红外光谱仪(美国 PE 公司)测定红外光谱(KBr 压片法); 用 Carlo Erba 1106 型元素分析仪(意大利 Carlo Erba 公司)进行元素分析; 用 Perkin-Elmer Pyris 1 差热扫描量热仪(美国 PE 公司)测试玻璃化转变温度(T_g)。在氮气气氛下, 先将样品迅速升温至 $350 \text{ }^\circ\text{C}$,

收稿日期: 2016-04-28

基金项目: 国家自然科学基金(21564005, 21064003), 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: 黄振中(1963-), 男, 江西赣州人, 教授, 主要从事高性能聚合物结构和性能研究。E-mail: huangzz@jxnu.edu.cn

恒温 10 min, 然后以 $10\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 降至室温, 再以 $10\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$; 用 Perkin Elmer Pyris 1 TGA 热重分析仪(美国 Perkin Elmer 公司)测试热失重温度, 在氮气气氛下, 升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 温度范围 $100 \sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$; 对数比浓粘度(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 $\eta_{\text{inh}} = \ln(t/t_0)/c(\text{dL} \cdot \text{g}^{-1})$ 计算。

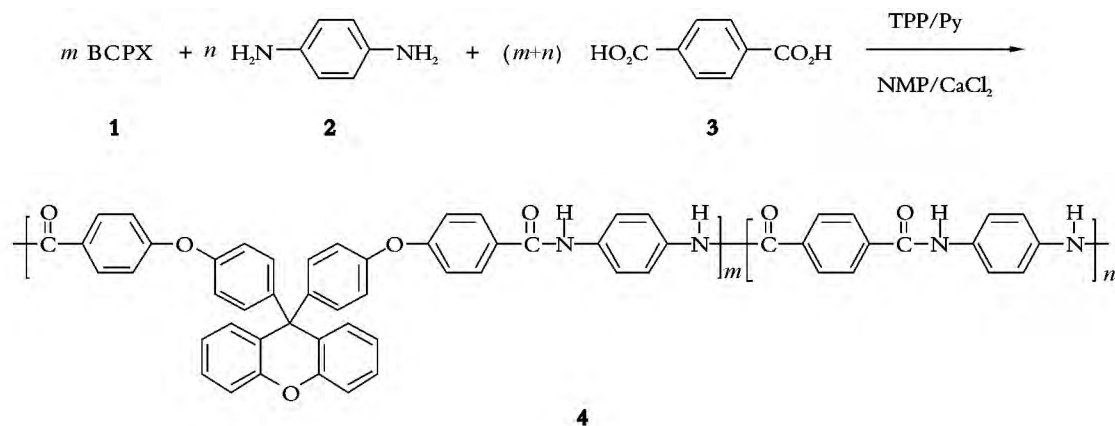
1.2 聚合物的制备

以共聚物 **4e**($m(\text{BCPX})/n(\text{PTA}) = 50/50$) 的制备为例, 在配有机械搅拌、回流冷凝管、温度计的烧瓶中, 加入 BCPX (**1**) (1.516 6 g, 2.5 mmol)、PPD (**2**) (0.540 7 g, 5.0 mmol)、PTA (**3**) (0.415 3 g, 2.5 mmol)、无水氯化钙(1.2 g)、NMP(12 mL)、TPP(3.5 mL)和 Py(4 mL), 在氮气保护下于 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 反应 3 h 后, 降温冷却后, 在搅拌下, 将粘稠的聚合物溶液倒入甲醇中, 粉碎后, 依次用甲醇和沸水洗涤, 丙酮抽提, 然后在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥, 得到白色絮状聚合物(2.3 g), 产率为 98%。IR(KBr): 3 334(N—H), 1 650(C=O), 1 235(C—O—C) cm^{-1} 。Anal. calcd for $(\text{C}_{29.5}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_{3.5})_n$ (458.49) $\%$: C, 77.28; H, 4.40; N, 6.11; found $\%$: C, 76.80; H, 4.59; N, 6.28.

2 结果与讨论

2.1 聚合物的制备和结构分析

如 Scheme 1 所示, 采用 Yamazaki 磷酰化聚合体系^[12]通过改变 BCPX 和 PTA 的摩尔比, 以 NMP 为溶剂, 加入 TPP、Py 和无水 CaCl_2 , 进行溶液共缩聚反应, 几乎定量地得到了一系列含咕吨结构聚酰胺共聚物, 结果列于表 1。实验中, 以共聚物 **4e** [$m(\text{BCPX})/n(\text{PTA}) = 50/50$] 的制备为例, 考察了单体浓度、聚合反应温度等对共聚反应的影响(表 1, Entry 5~9)。Yamazaki 缩聚反应通常在 $100 \sim 130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下进行, 反应温度高有利于提高分子碰撞几率, 加快反应速度, 同时也可适当增加聚合物的溶解度; 但温度过高或在较高温度下延长反应时间, 均会导致副反应的发生, 使聚合物对数比浓粘度下降。结果表明, BCPX 具有足够的反应活性, 在 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 聚合反应 3 h 左右, 所得聚酰胺 **4e** 的对数比浓粘度最大(表 1, Entry 6)。



Scheme 1 聚合物的合成路线

此外, 从表 1 可知, 共聚酰胺的对数比浓粘度为 $1.90 \sim 2.95\text{ dL} \cdot \text{g}^{-1}$, 随着单体 BCPX 与 PTA 摩尔比逐渐增加, 共聚物的 η_{inh} 逐渐下降, 这可能是由于第三单体 BCPX 的加入, 分子链中醚键含量增加, 分子柔性增加, 使大分子更容易卷曲, 难以伸展, 导致粘度下降。当 BCPX 与 PTA 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。此外, 当 BCPX 与 PTA 摩

尔比低于 40/60 时, 反应体系很粘稠, 为了进一步提高聚合物的分子量, 在反应过程中补加了 NMP, 以使聚合体系始终保持均相, 提高聚合度。

从表 2 中 IR 数据可以看出, 所有聚合物在 $3\ 340$, $1\ 660$ 和 $1\ 235\text{ cm}^{-1}$ 左右分别出现酰胺的 N—H、C=O 和 C—O 键特征吸收峰, 表明单体之间发生了缩聚反应, 形成了预期的聚酰胺。此外, 共聚物 **4e**($m(\text{BCPX})/n(\text{PTA}) = 50/50$) 的元素分析进一步证实了聚合物的结构。

表 1 共聚酰胺的合成条件优化及其对数比浓粘度^a

Entry	Copolyamide / (<i>m/n</i>)	Initial and additional amount of NMP/mL	<i>T</i> /°C	<i>t</i> /h	η_{inh} / (dL • g ⁻¹) ^b
1	4a (10/90)	12 + 1	120	3	2.95
2	4b (20/80)	12 + 1	120	3	2.81
3	4c (30/70)	12 + 1	120	3	2.70
4	4d (40/60)	12 + 1	120	3	2.58
5	4e (50/50)	12 + 1	120	3	2.41
6	4e (50/50)	12	120	3	2.47
7	4e (50/50)	12	130	3	2.35
8	4e (50/50)	12	110	3	2.40
9	4e (50/50)	12	100	3	2.21
10	4f (60/40)	12	120	3	2.34
11	4g (80/20)	12	120	3	1.90

a. PPD(5 mmol) *m/n*(molar ratio of BCPX to PTA) ,Py(4 mL) ,TPP(3.5 mL) ,CaCl₂(1.2 g) ,NMP: *N*-methyl-2-pyrrolidone , Py: pyridine ,TPP: triphenyl phosphite; b. measured at concentration of 0.5 g • dL⁻¹ in conc. H₂SO₄ at (30 ± 0.1) °C .

2.2 共聚物的热性能

共聚酰胺的 DSC 和 TGA 分析数据列于表 2. DSC 曲线(见图 1) 表明 ,BCPX 和 PTA 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 BCPX 和 PTA 摩尔比为 40/60 ~ 80/20 时 ,共聚物的 *T_g* 为 297.3 ~ 320.5 °C ,当 BCPX 和 PTA 摩尔比为 80/20 时 ,共聚物的 *T_g* 有所降低 ,这可能主要是由于

共聚物中柔性醚键含量较大所致.

典型的共聚酰胺 **4e**(*m*(BCPX) /*n*(PTA) = 50/50) 的 TGA 曲线如图 2 所示 ,从表 2 得到的数据可以看出 ,共聚物 5% 的热失重温度(*T_{ds}*) 为 522 ~ 540 °C ,略低于芳纶 1414(*T_{ds}* = 555 °C)^[13] 相近. 此外 ,共聚酰胺在 800 °C 时 ,的残炭率(氮气气氛) 均大于 51% ,所得到的新型聚酰胺仍具有较高的性质.

表 2 共聚酰胺的性能及其红外光谱特征

Copolyamide / (<i>m/n</i>)	<i>T_g</i> / °C ^a	<i>T_d</i> / °C ^b	<i>Y_c</i> / % ^c	IR / cm ⁻¹
4a (10/90)	ND ^d	540	53.1	3 339(N—H) , 1 665(C=O) , 1 232(C—O)
4b (20/80)	ND ^d	534	54.2	3 336(N—H) , 1 662(C=O) , 1 236(C—O)
4c (30/70)	ND ^d	532	54.0	3 335(N—H) , 1 666(C=O) , 1 234(C—O)
4d (40/60)	320.5	536	54.3	3 337(N—H) , 1 660(C=O) , 1 230(C—O)
4e (50/50)	312.1	526	52.5	3 334(N—H) , 1 650(C=O) , 1 235(C—O)
4f (60/40)	306.4	522	53.6	3 337(N—H) , 1 648(C=O) , 1 230(C—O)
4g (80/20)	297.3	525	51.8	3 341(N—H) , 1 655(C=O) , 1 228(C—O)

a. from DSC measurements conducted at a rate of 10 °C • min⁻¹ in nitrogen; b. 5% weight loss temperature by TG at a rate of 10 °C • min⁻¹ in nitrogen; c. residual weight percentages at 800 °C in nitrogen; d. no *T_g* detected from DSC scan.

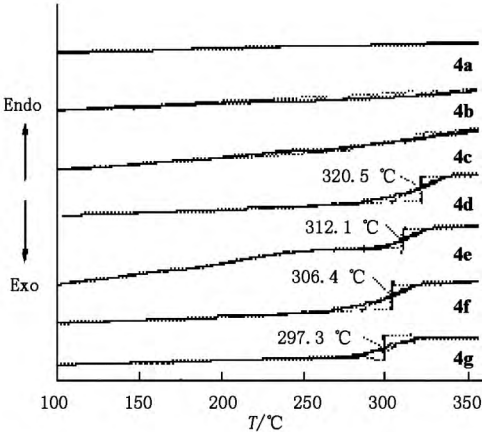


图 1 共聚酰胺的 DSC 曲线

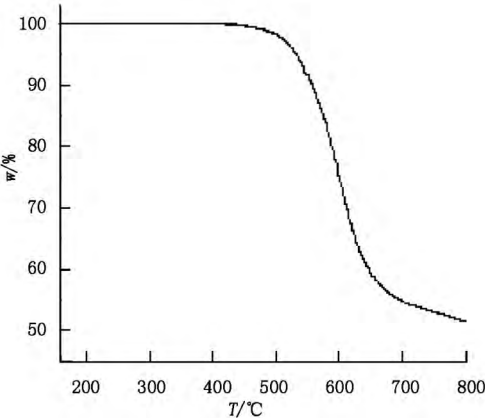


图 2 共聚酰胺(**4e**) 的 TGA 曲线

2.3 共聚物的溶解性能

共聚酰胺的溶解性实验(见表 3)表明,当 BCPX 和 PTA 摩尔比为 50/50 时,共聚酰胺在常温下可溶于 NMP、DMF、Py 等极性溶剂中;随着咕吨结构单元在共聚物中的含量不断增大,其溶解性进一步改善,在 CHCl₃、THF 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,破坏了大分子链的紧密堆砌,降低了分子的重复规整度,聚合物的自由体积增加,溶剂小分子容易进入大分子链之间,使得聚合物的溶解性得到改善。这种在部分有机溶剂可溶解的特性有利于共聚物的加工成型。同时,所制得的共聚酰胺不溶于丙酮、甲苯等溶剂中,具有较好的耐溶剂性。

表 3 共聚酰胺的溶解性能^a

Copolyamide/(<i>m/n</i>)	NMP	DMF	DMAc	DMSO	Py	CHCl ₃	THF	Acetone	Toluene
4a(10/90)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4b(20/80)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4c(30/70)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4d(40/60)	+ -	+ -	+ -	-	+ -	-	-	-	-
4e(50/50)	+	+	+	+ -	+	-	-	-	-
4f(60/40)	+	+	+	+	+	+ -	+ -	-	-
4g(80/20)	+	+	+	+	+	+	+	-	-

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

3 结论

采用 Yamazaki 聚合体系,通过优化将 9,9-二[4-(4-羧基苯氧基)]苯基咕吨、对苯二胺和对苯二甲酸进行三元共缩聚的反应条件,制备了一系列高分子量的聚酰胺共聚物。结果表明,新型的聚酰胺热稳定性高,且能溶解于部分有机溶剂中,有利于加工成型。

4 参考文献

[1] Yang H H. Aromatic high-strength fibers [M]. Wiley: New York, 1989: 66-289.
[2] Hsiao S H, Huang P C. Synthesis and characterization of poly(arylene ether sulfone amide)s [J]. Macromol Chem Phys, 1999, 198(12): 4001-4009.
[3] 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.
[4] 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.
[5] 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.
[6] 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]fluorine [J]. Macromol Chem Phys, 1999, 200(6): 1428-1433.
[7] 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.
[8] 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.
[9] Maji S, Sen S K, Dasgupta B, et al. Synthesis and characterization of new soluble polyamides containing ether pendant cyclododecylidene groups [J]. Polym Adv Technol, 1998, 9(10/11): 740-745.
[10] 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.
[11] 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.
[12] 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.

影响的研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 1998, 14(2): 51-53.

[13] 陈懿, 宋才生. NH_3 作为 HCl 吸收剂对 PPTA 缩聚反应

The Copolyamides from 9,9-Bis[4-(4-Carboxyphenoxy) phenyl]xanthene, 1,4-Diaminobenzene and 1,4-Dicarboxybenzene

YU Xi, WANG Dingjia, YU Lamei, HUANG Zhenzhong*, SHENG Shouri

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

Abstract: New aromatic copolyamides bearing xanthene structure are prepared from 9,9-bis[4-(4-carboxyphenoxy) phenyl]xanthene (BCPX), *p*-phenylenediamine (PPD) and terephthalic acid (TPA) using Yamazaki method via direct polycondensation. The effects of the molar concentration of monomer, reaction temperature and the molar ratio of BCPX to TPA on the copolycondensation reaction are investigated. The resulting copolyamides are characterized by IR, DSC and TGA etc. The obtained copolyamides had high molecular weight with the inherent viscosity of $1.90 \sim 2.95 \text{ dL} \cdot \text{g}^{-1}$, glass transition temperature (T_g) of $297.3 \sim 320.5 \text{ }^\circ\text{C}$ and 5% weight loss temperature of $522 \sim 540 \text{ }^\circ\text{C}$, and char yield over 51% at $800 \text{ }^\circ\text{C}$ under nitrogen. It has been found the T_g decreases with the increase in molar ratio of BCPX to TPA. When the molar ratio of BCPX to TPA is greater than 50/50, these polymers are readily soluble in polar solvents such as *N*-methyl-2-pyrrolidinone, *N,N*-dimethylacetamide and pyridine at room temperature.

Key words: copolyamide; 9,9-bis[4-(4-carboxyphenoxy) phenyl]xanthene; terephthalic acid; *p*-phenylenediamine; Yamazaki method

(责任编辑: 刘显亮)