

离子液体中聚对苯二甲酰己二胺的合成与表征*

常 静¹ 冯连芳^{1**} 顾雪萍¹ 胡国华²

(浙江大学化学工程国家重点实验室 化学工程与生物工程学系 杭州 310027)

(² Laboratory of Chemical Engineering Sciences, CNRS-ENSIC-INPL, 54001 Nancy Cedex, France)

摘 要 以咪唑类离子液体为溶剂、亚磷酸三苯酯 (TPP) 为活化剂合成了聚对苯二甲酰己二胺 (PA6T), 考察了反应时间、反应温度、TPP 用量和单体浓度对分子量的影响, 得到特性黏数 $[\eta]$ 为 0.49 ~ 1.68 dL/g 的聚合物。与以水为介质在高压釜中 (温度 220℃、压力 1.8 MPa、反应 5 h) 合成的预聚物 (prePA6T) 及再固相缩聚 8 h 的产物 (PA6T-SSP-8 h) 相比, 离子液体中容易获得特性黏数 $[\eta]$ 高的聚合物 (PA6T-IL), 聚合时间明显缩短且反应温度降低。

关键词 尼龙, PA6T, 离子液体, 缩聚

目前在化学化工行业广泛使用的溶剂是挥发性有机化合物, 这些有机溶剂的排放会对环境造成危害。研究较多的替代溶剂有水、超临界流体、室温离子液体、固定化试剂及其它环境友好介质, 如乳酸酯等。离子液体 (IL) 在室温下通常呈液态, 且仅由正负离子构成, 没有明显的蒸汽压, 因此不排放挥发性有机化合物, 是一种绿色溶剂。离子液体对有机和无机化合物具有良好的溶解性, 使很多反应能在均相环境中进行, 也可通过调节正离子或负离子组成使反应在两相中进行; 有些离子液体对水和空气稳定, 如咪唑类, 使反应过程操作处理方便、溶剂易于回收等优点, 可作为有机物^[1-3]、有机金属^[4]及聚合物^[5-10]合成的反应介质, 也可作为分离过程^[11]或电化学中的溶剂等。

离子液体作为聚合反应介质的研究刚刚起步, 相对较多的研究报道是关于自由基聚合和可控自由基聚合, 电化学、正离子和酶催化聚合反应也有一些报道, 但关于离子液体中的逐步聚合研究很少。2002 年 Vygodskii^[5]首次将离子液体应用在逐步聚合反应过程, 以咪唑类离子液体为溶剂合成了高分子量芳香聚酰胺和聚酰亚胺。2004 年 Kubisa^[6]综述离子液体为溶剂在聚合反应过程中的应用时, 在逐步聚合方面仅文献 [5] 一篇。此后, 聚酰胺-酰亚胺^[7]、聚酯^[8]、聚恶二唑^[9]等聚合物也相继在离子液体中合成。

传统的芳香聚酰胺是由二胺和二酰氯在非质子偶极溶剂, 如二甲基烯丙基胺 (DMAA) 和甲基

吡咯烷酮 (NMP) 中, 经低温缩聚合成。Vygodskii^[5]选择了 3 种芳香二胺与对苯二酰氯 (TPC) 在几种室温离子液体中合成芳香聚酰胺, 得到聚合物的 $[\eta]$ 为 0.82 dL/g。考虑到对苯二酰氯有毒且需在低温下进行, 而很多离子液体在低温下并非液态且芳香类化合物或聚合物在低温离子液体中的溶解性差, Vygodskii 研究小组用脂肪族二酸如己二酸替代酰氯合成了聚酰胺-酰亚胺^[8]。但是, 两组分单体摩尔比的准确计量问题是影响缩聚反应能否得到高分子量聚合物的重要因素之一。本文提出了对苯二甲酸己二胺盐 (6T 盐) 为反应物在离子液体为溶剂合成芳香尼龙聚对苯二甲酰己二胺 (PA6T) 新构思, 期望突破酰氯类单体毒性大、芳香二酸在离子液体中溶解性差、两组分单体等摩尔比准确控制的问题, 考察了反应条件对聚合物分子量、热性能等的影响。

1 实验部分

1.1 原料

离子液体 [BMIM]BF₄、[BMIM]PF₆, 杭州科默化学有限公司; [BMIM]Br, 实验室合成; 亚磷酸三苯酯 (TPP), 上海凌峰化学试剂有限公司, 化学纯; 对苯二甲酸 (PTA), 扬子石化公司; 1,6-己二胺 (HMDA), 华东医药股份有限公司, 分析纯; 次亚磷酸钠 (NaH₂PO₂·H₂O), 太仓美达试剂公司, 分析纯。去离子水, 杭州娃哈哈集团。

* 2008-08-18 收稿, 2008-10-30 修稿; 国家重点基础研究发展计划 (项目号 2001CB711203) 资助; ** 通讯联系人, E-mail: fenglf@zju.edu.cn

1.2 尼龙盐及聚合物的制备

先将已称量的 HMDA (约 2 mol) 溶解于少量 (约 200 mL) 去离子水中, 以便使之尽快溶解. 然后将已称量的 PTA (约 2 mol) 加入到干燥洁净的三口烧瓶中. 将三口烧瓶置于 52℃ 恒温水浴槽中, 在搅拌条件下将 HMDA 溶液逐渐加入到三口烧瓶中, 再补加去离子水 (反应体系中总水量约为 1000 mL), 最后加入已称量的催化剂 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.1 wt% 总重). 将搅拌转速调至 80 r/min, 维持反应 5 h, 反应结束时为澄清透明溶液. 将反应液置于冰箱中冷却结晶, 过滤后的晶体 (6T 盐) 于真空烘箱中 100℃ 下干燥.

称取 8 g $[\text{BMIM}]\text{BF}_4$ 于三口瓶中, 加入 2 g 6T 盐, 氮气保护, 在磁力搅拌下升温至 110℃, 加入 4.65 mL (2.5 mol/mol TPP/HDMA) TPP, 反应 2 h 后对产物提纯. 提纯后的样品标记为 PA6T-IL.

提纯方法是向反应混合物中加入丙酮, 剧烈搅拌并用超声震荡, 用砂心漏斗抽滤以除去 IL 和 TPP, 反复 3 次; 再将得到的固体加入水中, 超声振

荡使未反应的盐溶解, 砂心漏斗抽滤, 反复 2 次. 再用无水乙醇抽提 12 h 除去残余的 IL、盐和 TPP. 将提纯后的聚合物在真空干燥箱中 70℃ 下烘干.

作为对比, 采用水为介质在高压釜中预缩聚再固相缩聚的方法制备高分子量的 PA6T. 预缩聚阶段温度 220℃、压力 1.8 MPa, 反应 5 h 后的 $[\eta]$ 为 0.50 dL/g, 记为 prePA6T; 固相缩聚 8 h 后得到 $[\eta]$ 为 0.91 dL/g 的尼龙 6T 终聚物, 记为 PA6T-SSP-8 h.

1.3 PA6T 三氟乙酰化

采用三氟乙酸酐 (TFAA) 将 PA6T 乙酰化^[12,13] (图 1). 将一定量的样品置于 50 mL 锥形瓶中, 用连有橡胶管的磨口塞密闭. 用氮气置换锥形瓶内空气 3~5 次. 之后用注射器依次加入 CH_2Cl_2 (5~6 mL) 和 TFAA (约 2 mL). 反应 24 h 后, 在 30℃ 下旋转蒸发除去未反应的 TFAA 和生成的三氟乙酸以及 CH_2Cl_2 溶剂, 从而得到三氟乙酰化的 PA6T 聚合物样品, 记为 PA6T-TFAA.

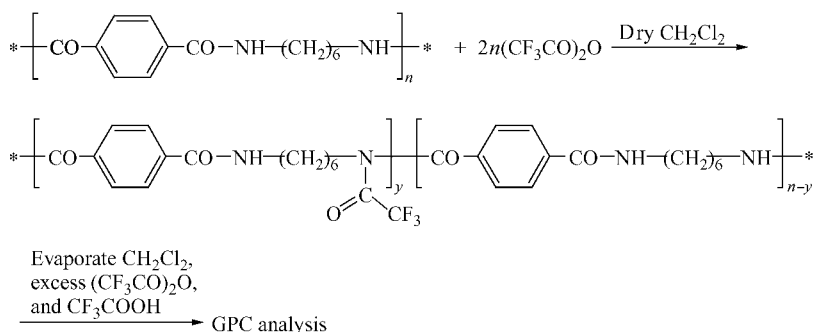


Fig. 1 Modification of PA6T via trifluoroacetylation to render it soluble in THF for GPC analysis

1.4 表征方法

采用乌式黏度计测定聚合物 PA6T 的特性黏数. 以硫酸为溶剂, 溶液浓度为 0.35 g/dL, 测量温度 $(30 \pm 0.1)^\circ\text{C}$.

GPC (Waters 1525/2414) 定量表征 PA6T-TFAA, 将得到的样品溶解在 THF 中, 及时在带有紫外检测器的 GPC 中测定.

FTIR (FTIR Nicolet 5700) 对 PA6T 及 PA6T-TFAA 表征, 采用 KBr 压片法制样, 扫描范围 4000~400 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (BRUKER 400 UltraShield TM) 确定 PA6T 及 PA6T-TFAA 的结构, 以体积比为 4:1 的三氟乙酸 (TFA) 和 CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标.

TGA (Perkin Elmer Pyris 1) 考察聚合物的热稳

定性, 氮气氛围, 以 20 K/min 的升温速率从室温升至 700℃.

2 结果与讨论

2.1 缩聚反应过程分析

以 $[\text{BMIM}]\text{BF}_4$ 离子液体为反应介质, 考察了反应条件对聚合物分子量的影响 (图 2). 随着反应温度的升高, 聚合物 $[\eta]$ 增大, 在温度从 90℃ 升到 138℃ 时, $[\eta]$ 的范围为 0.49~1.68 dL/g, 反应温度低于 100℃ 难得到 $[\eta] > 0.8$ 的高分子量聚合物. TPP 在反应过程中起活化作用, 加入一定量的 TPP 可促进聚合反应, 在 TPP 用量大于 2.5 mol/mol, TPP/HDMA 后, $[\eta]$ 增加变缓慢. 选择反应温度为 110℃, 考察反应时间的影响, 显示反应时间和单体

浓度均存在最佳值,即在 2 h 和 1.1 mol/L 时 $[\eta]$ 有

最大值(图 3),原因有待进一步深入研究。

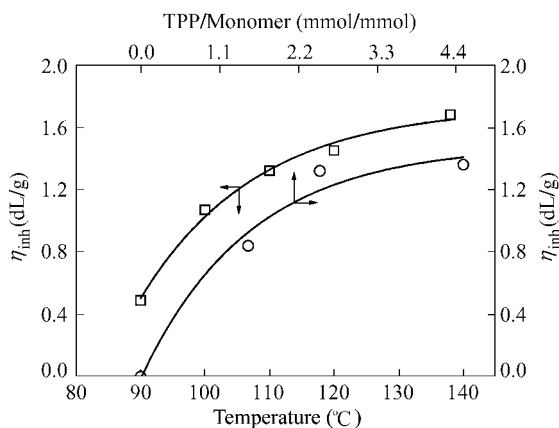


Fig. 2 Effect of reaction temperature (left) and TPP amount (right) on inherent viscosity

Left: $t = 2$ h, $c_0 = 1.063$ mol/L, TPP = 2.5 mol/mol, TPP/HDMA

Right: $t = 2$ h, $T = 110$ °C, $c_0 = 1.063$ mol/L

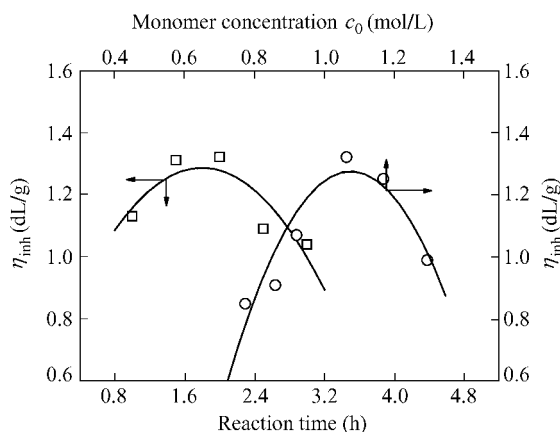


Fig. 3 Effect of reaction time (left) and monomer concentration (right) on inherent viscosity

Left: $T = 110$ °C, $c_0 = 1.063$ mol/L, TPP = 2.5 mol/mol, TPP/HDMA

Right: $t = 2$ h, $T = 110$ °C, TPP = 2.5 mol/mol, TPP/HDMA

在相同条件下,采用 3 种不同 IL 为介质,得到 PA6T 的 $[\eta]$ 见表 1。在 [BMIM]PF₆ 中聚合物的 $[\eta]$ 高于 [BMIM]BF₄, [BMIM]Br 与 [BMIM]BF₄ 接近。Vygodskii^[6]指出单体在 IL 中的酸碱性与在分子溶剂中的酸碱性相比有所提高,使单体的反应

活性增加,进而提高了聚合物的转化率和分子量。对不同的 IL,单体在其中的反应活性也有差异,得到的 PA6T 的特性黏度也不同。回收后的 IL 中得到的聚合物的 $[\eta]$ 有所降低,第二次回用与第一次回用的 $[\eta]$ 接近。

Table 1 Intrinsic viscosity of PA6T polymerized in different IL and recycled [BMIM]BF₄

IL	[BMIM]Br	[BMIM]PF ₆	[BMIM]BF ₄	[BMIM]BF ₄ ^a	[BMIM]BF ₄ ^b
$[\eta]$ (dL/g)	1.36	1.86	1.32	0.80	0.73

Reaction conditions: $T = 110$ °C, $t = 2$ h, $c_0 = 1.063$ mol/L, TPP = 2.5 mol/mol, TPP/HDMA. ^a First reuse; ^b Second reuse

与水相溶液聚合得到 prePA6T 的 $[\eta]$ 相比,以离子液体 [BMIM]BF₄ 为溶剂得到的预聚物 (PA6T-IL) 的 $[\eta]$ 有明显提高,而且反应条件缓和。以 IL/TPP 为反应体系的机理见示意图 1, IL 先与 TPP 形成络合物 (I)^[8],之后尼龙盐进攻络合物,形成酰氧基磷盐及胺基化合物,此盐再与胺基反应得到酰胺。

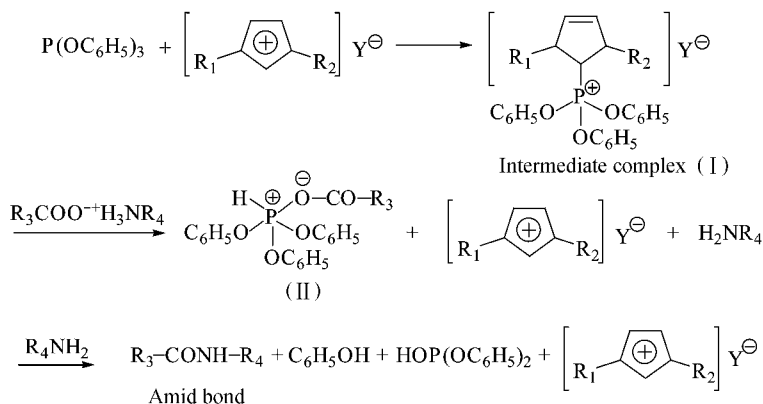
2.2 聚合物结构表征

用 FTIR 和 ¹H-NMR 对聚合物结构表征,如图 4 和图 5。在 FTIR 图上,3304、1638、1538 cm⁻¹ 为酰胺键的吸收峰。其中,3304 cm⁻¹ 为酰胺键上 N—H 的伸缩震动,1638 cm⁻¹ 为酰胺类聚合物上均存在的羧基吸收谱带,1538 cm⁻¹ 为仲酰胺上 N—H 的弯曲震动。此外,在 1495、861 cm⁻¹ 处有吸收峰存在,1495 cm⁻¹ 为 PA6T 苯环上的骨架震动,861 cm⁻¹ 为苯环上 C—H 键面外弯曲震动。在 ¹H-NMR 图上, $\delta = 1.49$ 、1.75、3.59 为胺上亚甲基 H,7.85

为主链上苯环 H,3.20 为与端氨基相邻的亚甲基的 H,7.68、8.23 为与端羧基相连的苯环上的 H,这是由于与端基相邻的 H 所处的化学环境与主链上相应 H 的化学环境不同而造成的化学位移分裂或移动。所以,端基相邻 H 与主链上对应 H 的峰面积比可定量得到 PA6T 的数均分子量。

PA6T-TFAA 的 FTIR 和 ¹H-NMR 分别见图 4 和图 5。在 FTIR 图上,PA6T-TFAA 分别在 1719 cm⁻¹ 和 1168 cm⁻¹ 处出现了新的吸收峰,其中 1719 cm⁻¹

对应 $\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \text{O} \\ \parallel \quad \quad | \quad \parallel \\ -\text{C}-\text{N}-\text{C}- \end{array}$, 1168 cm⁻¹ 对应 TFAA,酰胺键上的 H 被 COCF₃ 取代。在 ¹H-NMR 上,由于 COCF₃ 的诱导效应使与 N 相连的亚甲基的化学位移 δ 向低场移动且出现分裂;PA6T-TFAA 在 $\delta = 7.97$ 处的化学位移消失,表明酰胺上的 H 被完全取代,因此可以由 GPC 谱图计算扣除 COCF₃ 的影



Scheme 1 Mechanism of activation of 6T salt by IL and TPP system

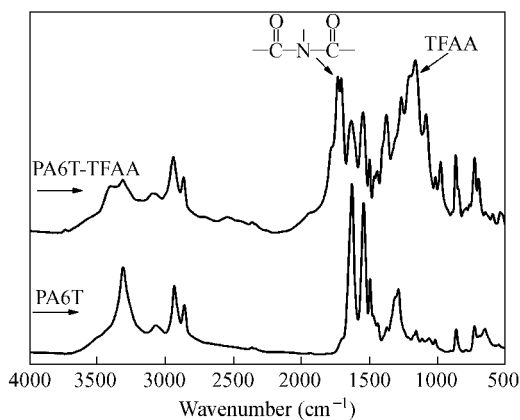
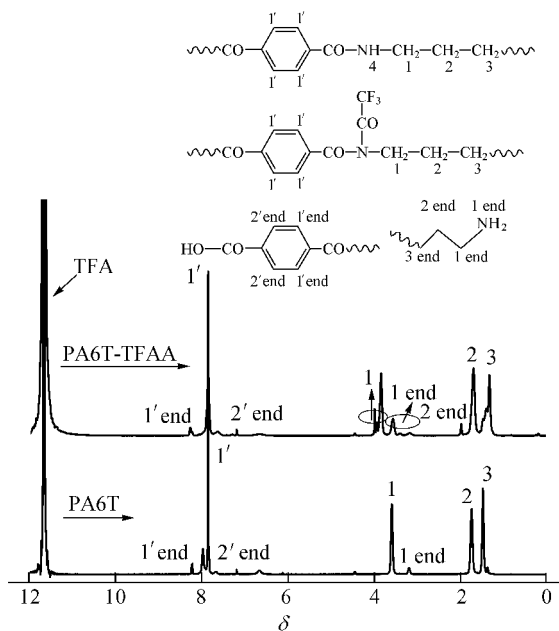


Fig. 4 FTIR spectra of PA6T and PA6T-TFAA

Fig. 5 ¹H-NMR spectra of PA6T and PA6T-TFAA

2.3 聚合物的分子量分布

PA6T 难溶于常用的有机溶剂,无法直接用 GPC 测定. Schuttberg^[14] 提出将聚酰胺 *N*-三氟乙酰化,由于此反应破坏了聚酰胺的结晶性,从而促进了聚酰胺在常用溶剂中的溶解,之后这种方法被用于 PA6 或 PA66 与 PS 的接枝或嵌段共聚物的 GPC 表征^[12,13]. 与脂肪族的聚酰胺相比,含有苯环的 PA6T,溶解性更差,为了便于 GPC 测试,将 *N*-三氟乙酰化方法推广到含有芳环的聚酰胺中. 处理后的样品 (PA6T-TFAA) 溶解于四氢呋喃,可用 GPC 测试其分子量及分子量分布.

以反应时间 2 h、反应温度 110℃、单体浓度 1.063 mol/L、活化剂 TPP = 2.5 mol/mol, TPP/HDMA 为基准条件,考察了各反应条件对聚合物分子量分布的影响 (图 6). 结果表明,水相溶液聚合得到 prePA6T 在 GPC 图谱上出现多峰,且难以得到高分子量的缩聚物;先水溶液预聚再固相缩聚的产物 PA6T-SSP-8 h 的分子量分布比较宽. 在 IL 中得到的聚合物 (PA6T-IL) 的分子量明显高于 pre6T 的分子量. 当温度高于 100℃、TPP 用量大于 1.5 mol/mol, TPP/HDMA、 c_0 大于 1.063 mol/L 时, PA6T-IL 的平均分子量大于 PA6T-SSP-8 h 的分子量 ($[\eta] = 0.91 \text{ dL/g}$),而分子量分布明显窄于 PA6T-SSP-8 h. 在 IL 体系缩聚过程中,反应温度增加、活化剂加入量增加使分布曲线左移,即平均分子量增加 (图 6b, 6d); 反应时间和单体浓度存在最佳值 (图 6a, 6c).

在聚合反应过程中,端基碰撞形成酰胺和活性端基与酰胺键及链之间的酰胺交换^[15,16] 反应同时存在. 在反应初期,体系黏度低,端基的碰撞几率高,所以聚合物分子量随时间增加,当反应到一

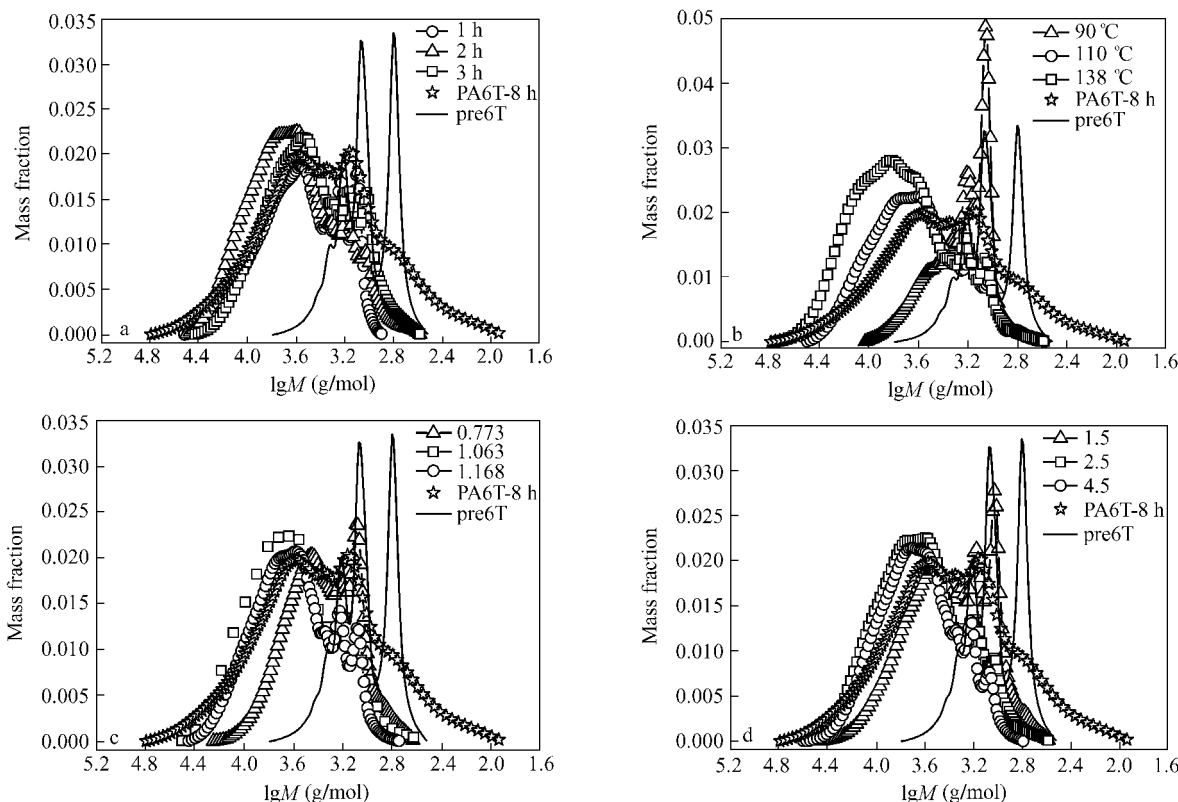


Fig. 6 GPC curves of PA6T obtained in different reaction conditions

a) Reaction time ; b) Reaction temperature ; c) Monomer concentration ; d) TPP amount , other parameters unchanged

Benchmark parameters : $t = 2 \text{ h}$, $T = 110 \text{ }^\circ\text{C}$, $c_0 = 1.063 \text{ mol/L}$, $\text{TPP} = 2.5 \text{ mol/mol}$, TPP/HDMA

定时间后 ,体系黏度增加 ,高分子量部分的端基碰撞几率降低 ,难以形成更高分子量的聚合物 ,此时酰胺键含量高 ,于是活性端基与酰胺键及链之间酰胺键碰撞的几率增加 ,酰胺交换造成高分子部分峰面积减小、相对低分子量的含量增加 ,所以反应时间为 2 h 时的分子量最大 (图 6a) . GPC 测定的 TPP 用量、单体浓度 c_0 及温度对分子量的影响与特性黏度法表征的分子量的结果一致 (图 6b ~ 6d) .

2.4 聚合物热稳定性分析

在氮气氛围下 ,以 20 K/min 的升温速率 ,用 TGA 研究了 PA6T 的热稳定性 .图 7 是在不同聚合条件下得到的 PA6T 的 TGA 曲线 .PA6T-IL 的热稳定性优于 prePA6T ,主要是由 prePA6T 中低聚体的存在 (图 6) 造成 ,固相缩聚 8 h 后样品的稳定性有明显提高 .

3 结论

离子液体具有不挥发性而使其成为绿色溶剂 ,为有机和聚合物合成开辟了一种新方法 .与常

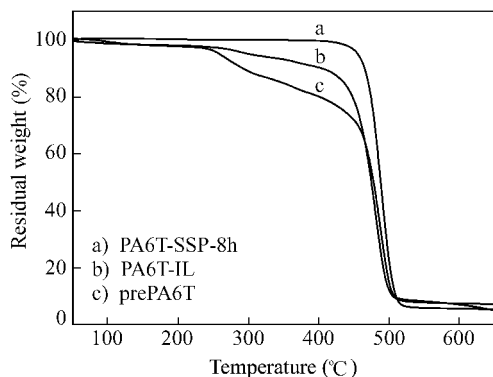


Fig. 7 TGA curves of PA6T at a heating rate of 20 K/min under a nitrogen atmosphere

用有机溶剂相比 ,以 IL 为介质可以提高单体的反应活性 ,改善反应条件 .当以 $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ 为溶剂合成 PA6T 时 ,在 90 ~ 138 $^\circ\text{C}$ 下反应 2 h 就可得到 $[\eta]$ 为 0.49 ~ 1.68 dL/g 的聚合物 ,与水溶液 220 $^\circ\text{C}$ 、1.8 MPa 下反应 5 h 的预聚物和 260 $^\circ\text{C}$ 下再固相缩聚 8 h 的终聚物相比 ,分子量有一定提高且分布变窄 ,聚合时间显著缩短 .不同离子液体中得到的聚合物分子量也不同 ;IL 可回收使用 ,第

一次回用 IL 所得聚合物分子量减小,第二次回用分子量变化不大.

REFERENCES

- 1 Earle M J, Seddon K R. *Pure Appl Chem* 2000, 72 (7): 1391 ~ 1398
- 2 Welton T. *Chem Rev* 1999, 99 (8): 2071 ~ 2083
- 3 Holbrey J D, Seddon K R. *Clean Products and Processes* 1999, 1 (4): 223 ~ 236
- 4 Wasserscheid P, Keim W. *Angew Chem In Ed* 2000, 39: 3772 ~ 3789
- 5 Vygodskii Y S, Lozinskaya E I, Shaplov A S. *Macromol Rapid Commun* 2002, 23: 676 ~ 680
- 6 Kubisa P. *Prog Polym Sci* 2004, 29: 3 ~ 12
- 7 Vygodskii Y S, Lozinskaya E I, Shaplov A S, Lyssenko K A, Antipin M Y, Urman Y G. *Polymer* 2004, 45: 5031 ~ 5045
- 8 Lozinskaya E I, Shaplov A S, Vygodskii Y S. *Euro Polym J* 2004, 40: 2065 ~ 2075
- 9 Dali S, Lefebver H, Gharbi R E. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem* 2006, 44: 3025 ~ 3035
- 10 Lozinskaya E I, Shaplov A S, Kotseruba M V, Komarova L I, Lyssenko K A, Antipin M Y, Golovanov D G, Vygodskii Y S. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem* 2006, 44: 380 ~ 394
- 11 Wei G T, Yang Z S, Chen C J. *Anal Chim Acta* 2003, 488: 183 ~ 192
- 12 Jeon H K, Feist B J, Koh S B, Chang K, Macosko C W, Dion R P. *Polymer* 2004, 45: 197 ~ 206
- 13 Zhang C L, Hu G H, Feng L F, Gu X P. *Polym Test* 2007, 26: 793 ~ 802
- 14 Schutzenberg H, Schulz R C. *Angew Chem* 1976, 15 (2): 777 ~ 778
- 15 Puglisi C, Samperi F. *Macromolecules* 2003, 36: 1098 ~ 1107
- 16 Aerdt A M, Eersels K L L, Groeninckx G. *Macromolecules* 1996, 29: 1041 ~ 1045

SYNTHESIS OF POLY (HEXAMETHYLENE TEREPHTHALAMIDE) IN IONIC LIQUIDS AND CHARACTERIZATION

CHANG Jing¹, FENG Lianfang¹, GU Xueping¹, HU Guohua²

¹ State Key Laboratory of Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

² Laboratory of Chemical Engineering Sciences, CNR-ENSIC-INPL, Nancy 54001, France)

Abstract Polycondensation of nylon salt of hexamethylerediamine and terephthalic acid was performed in imidazolium ionic liquids (ILs) as solvent and triphenyl phosphate (TPP) as activating agent. The influence of reaction parameters, including the reaction time, the reaction temperature, the concentration of 6T salts and the amount of TPP on molecular weights of the resultant polymers was investigated. The intrinsic viscosities of PA6T are ranging from 0.49 dL/g to 1.68 dL/g. Otherwise, two other methods were used for the preparation of polyamide from the same monomers to compare the efficiency of polymerization in IL. The polymers obtained were characterized by means of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), hydrogen nuclear magnetic resonance (¹H-NMR) and gel permeation chromatography (GPC). The molecular weight of PA6T obtained in IL is improved and the distribution of molecular weight is narrow compared with prePA6T synthesized in high-pressure autoclave with water as solvent and the products of subsequent solid-state polycondensation for 8 h, and the reaction time was obviously shortened. The thermal properties of PA6Ts were studied by means of TGA, and the thermal stabilities of PA6T polymerized in IL was better than those of prePA6T.

Keywords Nylon, PA6T, Ionic liquids, Polycondensation