

一类新型杂环聚芳酰胺的合成与性能研究*

王瑞玲 蹇锡高** 朱秀玲 张守海

(大连理工大学高分子材料系 大连 116012)

摘 要 采用二氮杂萘类双酚 4-(4-羟基苯基)-2,3-二氮杂萘-1-酮(DHPZ)与对氯苯腈反应制得二腈化合物,进一步水解为二酸.以此新型二酸与不同二胺聚合制得的聚芳酰胺均具有较高的耐热性能,其 T_g 在 291 ~ 318℃,且易溶于极性非质子溶剂中.聚合物的特性粘数为 1.17 ~ 1.50 dL/g(25℃, 0.5% in NMP),对所得聚酰胺进行性能研究,其拉伸强度为 71 ~ 86 MPa,断裂伸长率为 8% ~ 13%,拉伸模量为 0.86 ~ 1.02 GPa,电阻系数数量级为 $10^{14} \sim 10^{16}$.

关键词 二腈, 二酸, 聚芳酰胺, 耐热性, 可溶性, 拉伸性能, 电绝缘性

聚芳酰胺是一类重要的高性能高分子材料,因其具有良好的热稳定性及突出的机械性能而被广泛的应用于航天、电子、电器等领域.然而,现有商品化品种溶解性较差,而聚芳酰胺的耐热温度又很高,热加工难度很大,限制了其进一步的推广使用.聚芳酰胺分子链的刚性、氢键作用和结晶性导致较强的分子链间作用,引起分子链紧密堆砌,因而提高了其熔融温度和耐溶剂性,同时使其溶解性降低.如高强度高模量聚芳酰胺 Kevlar 只溶于浓硫酸,不溶于其他溶剂,使得其只能在浓硫酸中加工成型.考虑到芳香族聚酰胺存在的问题,设计合成具有良好溶解性并能保持优异耐热性能的聚芳酰胺引起了学术界和工业界的热切关注^[1-6].

本文以本课题组合成的一种含二氮杂萘酮结构的类双酚为单体,将二氮杂萘酮结构引入新型二酸分子中,再以此二酸与不同二胺聚合得到新型含二氮杂萘酮结构聚芳酰胺,合成了三种新型可溶性耐高温聚芳酰胺.

1 实验部分

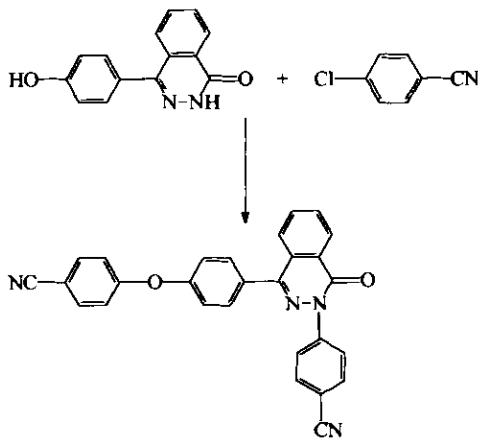
1.1 原料

二氮杂萘类双酚 4-(4'-羟基苯基)-2,3-二氮杂萘-1-酮(DHPZ, 自制);对氯苯腈为化学纯,直接使用;1,2-二氢-2-(4-氨基苯基)-4-[4-(4-氨基苯氧基)-苯基]-二氮杂萘-1-酮(自制)^[7],重结晶后,乙醚洗涤,真空干燥 24 h,置于棕色干燥器中备用;4,4'-二氨基二苯甲烷,4,4'-二氨基二苯醚为市售聚合级工业品,直接使用;亚磷酸三苯酯

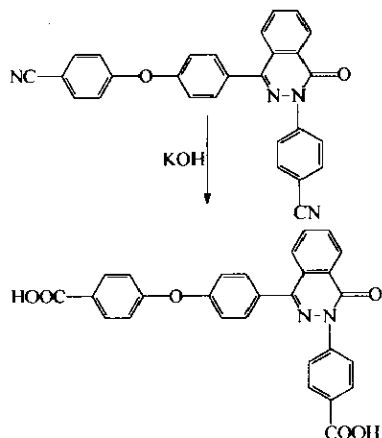
(TPP), *N*-甲基吡咯烷酮(NMP),吡啶(PY)减压蒸馏后在分子筛中保存备用;CaCl₂ 为分析纯,反应前在 180℃ 真空干燥 24 h;无水 K₂CO₃、KOH、甲苯、乙醇、DMF 均为分析纯,直接使用.

1.2 合成方法

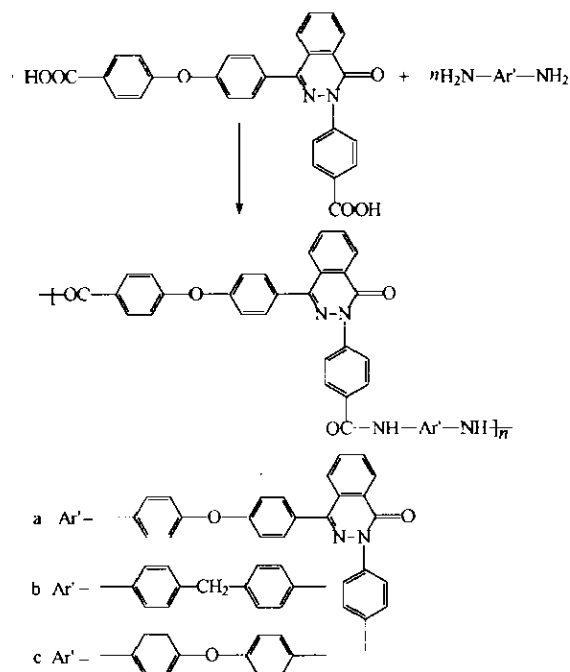
1.2.1 新型二腈的合成 在配有机械搅拌、回流冷凝管、温度计、分水器和温控装置的三口烧瓶中加入 DHPZ 2.4 g(0.01 mol),无水碳酸钾 3.8 g,再加入 20 mL DMAc 和 70 mL 的甲苯,在氮气保护下回流脱水 6 h 左右,以使体系脱水完全,除去水和甲苯后,加入对氯苯腈 2.8 g(0.02 mol),再升温至 150℃ 回流反应 14 h.冷却,将此反应混合物倒入按体积比 1:1 的 100 mL 水和乙醇混合液中,同时剧烈搅拌、过滤、洗涤、干燥,以乙醇:DMF = 4:3 作溶剂重结晶得到 3.4 g 灰白色固体化合物. mp 189℃,产率 76.6%.反应如(1)式.



1.2.2 新型二酸的合成 取 7.5 mmol 二腈于三口瓶中,加入乙醇/水(1:1)混合液 78 mL,氢氧化钾 8.4 g(150 mmol),加热回流 48 h,反应液变为棕黄色透明清液,停止反应,将其倒入与氢氧化钾等当量的盐酸水溶液中中和至 pH = 2,过滤可得二酸单体,mp 334℃,产率 92.1%.反应如(2)式.



1.2.3 聚芳酰胺的合成 在配有机械搅拌、回流冷凝管、温度计的三口烧瓶中,在氮气保护下,加入新型二酸单体 3.125 mmol,二胺单体 3.125 mmol,无水氯化钙 1.2 g,亚磷酸三苯酯(TPP) 2 mL,吡啶(PY) 3 mL,*N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP) 8 mL,在氮气保护下于 100℃反应 3 h 后,停止反应.反应液经沉降、洗涤、精制得白色絮状聚合物,聚合反应式如(3)式.



1.3 性能测试

1.3.1 红外光谱 在 Nicolet-20DXB 型红外光谱仪上,采用 KBr 压片法测试.

1.3.2 核磁共振 在 Jelo FX-90Q 型核磁共振仪上,以 DMSO-*d*₆ 为溶剂,TMS 为内标测定.

1.3.3 DSC 分析 在 Seiko 220C DSC 仪上,氮气环境下,升温速度为 10 K/min 条件下测定.

1.3.4 TGA 测定 在日本岛津 DT-30B 型分析仪上测定,氮气环境下,升温速度为 10 K/min 条件下测定.

1.3.5 特性粘数[η]测试 称取 0.125 g 样品,配成 25 mL 0.5% NMP 溶液 25℃ ± 0.5℃ 乌氏粘度计中四点法测定.

1.3.6 拉伸性能测试 用 6.3 mm × 6 cm × 0.025 mm 的薄膜在日本岛津 AG-2000 型万能电子试验机上测试,拉伸速度为 100 mm/min.

1.3.7 电性能测试 用厚度约为 0.025 mm 的薄膜在 ZC36 型 10⁷Ω 超高 10⁻¹⁴ A 微电流测试仪上测试.

2 结果与讨论

2.1 单体的结构

对所得二腈和二酸进行谱学表征,红外和核磁谱图解析后列于表 1 中,从表 1 中 IR 数据可以看出,二腈在 2228 cm⁻¹ 有中等强度尖锐吸收峰,表明有腈基存在.而在二酸的 IR 谱中,此尖锐状峰已经完全消失,表明二腈已完全水解为二酸,同时在 3420 ~ 3440 cm⁻¹ 处出现中等强度宽峰,是羧基的特征吸收峰.1685 和 1663 cm⁻¹ 有强的吸收峰,表明有羰基存在.而芳香氮杂环在 C=N 一般在 1600 cm⁻¹ 附近有中等强度吸收峰.1250 cm⁻¹ 吸收峰是—O—的特征吸收峰,这说明二腈和二酸的结构与预想的是一致的.核磁数据也表明了同样的结果,其积分曲线由低场到高场各种氢数目之比例与所设计二腈和二酸结构中氢的数目正好相符.二腈和二酸的 IR 谱见图 1.

Table 1 Characterization data of dinitrile and diacid

	FT-IR (cm ⁻¹)	¹ H-NMR (δ, 90 MHz)
Dinitrile	2231(m, —CN)	6.98 ~ 7.30(m, 4H, Ar—H)
	1663(s, C=O)	7.50 ~ 8.15(m, 12H, Ar—H)
	1596(m, C=N)	8.38 ~ 8.53(m, 1H, Ar—H)
	1500(m, C=C)	
	1250(m, C—O—C)	
Diacid	3420(m, —COOH)	6.85 ~ 8.15(m, 15H, Ar—H)
	1663(s, C=O)	8.40 ~ 8.60(m, 1H, Ar—H)
	1596(m, C=N)	
	1500(m, C=C)	
	1250(m, C—O—C)	

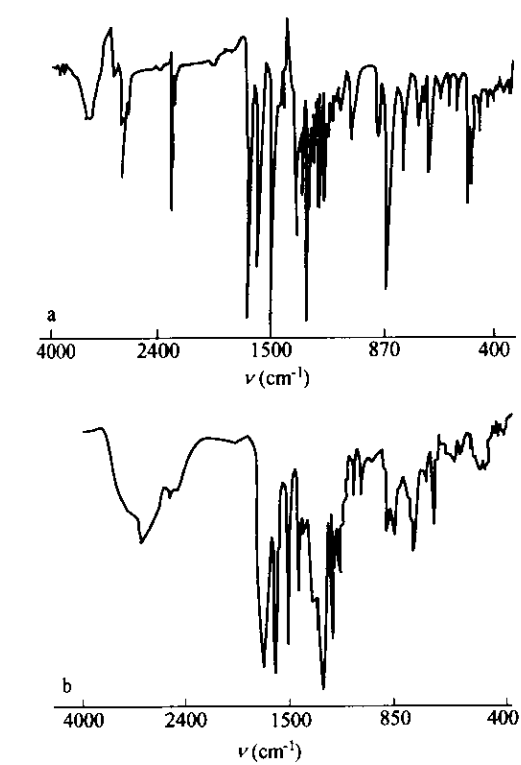


Fig. 1 FT-IR spectra of dinitrile (a) and diacid (b)

2.2 聚合物的合成

本文选择直接缩聚法,选择 Yamazaki 磷酰化聚合体系,成功得到了高分子量的新型可溶性聚芳酰胺.

该体系的反应条件十分严格,需要在无水无氧的条件下进行.因此要对原料严格除水,且所有原料在聚合前应进行重结晶或升华加以精制.此外,适当多加无水氯化钙可提高聚酰胺的聚合度.有关聚酰胺的合成数据列于表 2 中.

Table 2 Preparation of polyamides

	Initial amount of NMP/mL	Additional amount of NMP/mL	Yield (%)	η (dL/g)
PAa	4	4	99	1.50
PAb	4	3	99	1.17
PAc	4	3	99	1.29

由表 2 可以看出,新型芳香二酸与二胺直接聚合所得聚合物均具有较高的特性粘度,在 1.17 ~ 1.50 dL/g 之间,而且几乎是定量地得到聚合物.聚酰胺的特性粘度与二胺的反应活性和化学结构均有关系,DHPZ 二胺的二氮杂萘酮结构导致所得聚酰胺较高的特性粘度;4,4'-二氨基二苯醚比 4,4'-二氨基二苯甲烷的反应活性高,故 PAc 双 PAb 粘度大.在聚合反应开始应使体系浓度尽

可能大,反应过程中则要根据实际情况适当补加一定量的溶剂使聚合体系始终保持均相,从而有利于平稳搅拌且有利于反应体系聚合度的提高.

2.3 聚合物的结构

对所得聚芳酰胺进行谱学表征,红外和核磁谱图解析后列于表 3 中.

从表 3 中 IR 数据可以看出,~ 3320 cm⁻¹是酰胺的 N—H 键伸缩振动吸收峰,~ 1660 cm⁻¹是酰胺的羰基伸缩振动吸收峰,为 IR 谱中最强峰,又称酰胺 I,~ 690 cm⁻¹带可归属为 N—H 键面外振动吸收峰.聚合物的核磁共振氢谱分析证明,其积分曲线由低场到高场各种氢数目之比例与所设计聚合物结构中氢的数目正好相符,印证了我们的设想.

Table 3 Characterization data of polyamides

	FT-IR (cm ⁻¹)	¹ H-NMR (δ , 90 MHz)
PAa	3320(m, N—H)	7.18 ~ 8.53(m, 64H, Ar—H)
	1665(s, C=O)	10.00(s, 1H, N—H)
	1595(m, C=N)	10.15(s, 2H, N—H)
	1245(m, C—O—C)	10.25(s, 1H, N—H)
	694(w, N—H)	
PAb	3320(m, N—H)	3.89(s, 2H, —CH ₂ —)
	1660(s, C=O)	7.26 ~ 8.47(m, 24H, Ar—H)
	1959(m, C=N)	9.90(s, 1H, N—H)
	1235(m, C—O—C)	10.02(s, 1H, N—H)
	964(w, N—H)	
PAc	3320(m, N—H)	6.92 ~ 7.88(m, 23H, Ar—H)
	1663(s, C=O)	8.40 ~ 8.60(m, 1H, Ar—H)
	1602(m, C=N)	10.00(s, 1H, N—H)
	1245(m, C—O—C)	10.14(s, 1H, N—H)
	695(w, N—H)	

2.4 聚合物的耐热性能

对所有合成的新型含二氮杂萘酮结构聚芳酰胺均进行了 DSC 和 TGA 测试,热性能数据列于表 4 中.

Table 4 Thermal behavior data of polymers

	PAa	PAb	PAc
T_g ($^{\circ}$ C)	318	296	291
T_d ($^{\circ}$ C)	452	445	459

2.5 聚合物的溶解性能

聚合物在各种通用溶剂中的溶解性列于表 5 中.

由表 5 可见,含二氮杂萘酮结构的聚芳酰胺及其共聚物比传统聚芳酰胺的溶解性能大为改善,不仅易溶于非质子极性溶剂中,而且在吡啶中也有一定的溶解度.原因可能是在大分子主链中

引入了二氮杂萘酮分子链扭曲结构及醚键、亚甲基等柔性基团,降低了分子的重复规整度,增加了链的柔性.这也正好与我们的设计思想相符.同时所得聚合物不溶于甲苯、环己烷等溶剂种,具有较好的耐溶剂性.

Table 5 Solubility of polyamides in different solvents at room temperature

Solvent	PAa	PAb	Pac
NMP	+	+	+
DMAC	+	+	+
DMF	+	+	+
DMSO	+	+	+
m-Cresol	+	+	+
Conc. H ₂ SO ₄	+	+	+
Pyridine	+	+	+
Toluene	-	-	-
Hexane	-	-	-
Chloroform	-	-	-
Acetone	-	-	-
Ethanol	-	-	-

+ :Soluble; + - :Partially soluble; - :Insoluble

2.6 聚合物的拉伸性能

聚合物膜由 10 wt% DMAc 铸膜液浇铸而成,之后在 60~80℃玻璃板上烘 3 h,再在真空烘箱中 100℃干燥 12 h 得到.对其拉伸性能进行测试,所得数据列于表 6.

由表 6 可见,聚合物具有较高的拉伸强度,并且具有较好的韧性,与文献报道的同类聚酰胺相

Table 6 Tensile property of polyamide films

	Strength at break (MPa)	Elongation at break (%)	Initial modulus (GPa)
PAa	72	11.7	0.86
PAb	86	8.6	1.02
PAC	78	13.2	1.00

比^[1-6,8]保持了芳香族聚酰胺良好的力学性能,可作为耐高温高强度材料使用.

2.7 聚合物的电绝缘性能

聚合物膜制法同 2.6 节.对其电绝缘性能进行测试,所得数据列于表 7.

Table 7 Electrical property of polyamides

	Surface resistance coefficient(Ω)	Bulk resistant coefficient(Ω·cm)
PAa	2.1×10^{14}	2.6×10^{15}
PAb	2.9×10^{14}	4.8×10^{14}
PAC	1.9×10^{15}	1.9×10^{16}

由表 7 可见,聚合物的表面电阻系数和体积电阻系数的数量级均在 $10^{14} \sim 10^{16}$ 之间,具有良好的电绝缘性能.

REFERENCES

- 1 Yang Chinping, Lin Jiunhung. *Polymer*, 1995, 36: 2607 ~ 2614
- 2 Liaw Derjang, Wang Kunli. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1996, 34: 1209 ~ 1217
- 3 Yang Chinping, Lin Jiunhung. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1994, 32: 369 ~ 382
- 4 Liaw Derjang, Liaw Beenyang. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1998, 36: 1069 ~ 1080
- 5 Fumihiko A, Mari I, Kazuhiro S, Yuji S, Yoshio K, Kiyoshi N, Masatoshi M. *Polymer*, 1998, 39: 1637 ~ 1641
- 6 Alexa A D, Robert R B, Andrew E. F. *J Am Chem Soc*, 1993, 115: 2087 ~ 2090
- 7 Jian Xigao, Cheng Lin. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1999, 37: 1565 ~ 1567
- 8 Yang Chinping, Lin Jiunhung. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1994, 32: 423 ~ 433

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF NOVEL SOLUBLE HETEROCYCLIC POLYAMIDES

WANG Ruiling, JIAN Xigao, ZHU Xiuling, ZHANG Shouhai
(Department of Polymer Material, Dalian University of Technology, Dalian 116012)

Abstract 1,2-Dihydro-2(4-carboxylphenyl)-4-[4-(4-carboxylphenoxyl)phenyl]-phthalazin-1-one, a novel diacid monomer containing the phthalazinone moiety were synthesized based on the novel bisphenol 4-(4-hydroxyphenyl)-2,3-phthalazonone-1(DHPZ) synthesized by our research group. The novel diacid was used to synthesize polyamides with different aromatic diamines using Yamazaki method. The structure of monomers and polymers was studied through FT-IR, ¹H-NMR, the results showed that the structures of the monomers and polymers were in accordance with our design. The polymers have inherent viscosity of 1.17 ~ 1.50 dL/g(25℃, 0.5% in NMP) and are soluble in polar aprotic solvents such as DMAc, NMP etc. The T_gs of the polyamides were all above 280℃. The aromatic polyamide films had tensile strength of 72 ~ 87 MPa, elongation at break of 8% ~ 13% and tensile modulus of 0.8 ~ 1.0 GPa. The order of the coefficient of electrical resistance is 10¹⁴ ~ 10¹⁶. The result showed that the polyamides have the combination of excellent thermal property, solubility, mechanical property and electrical resistance property.

Key words Dinitrile, Diacid, Polyamide, Thermostable, Solubility, Tensile property, Electrical resistance property