

对苯二胺和均苯三酸及对氨基苯甲酸制备 可溶性芳香聚酰胺共聚物的研究^{*}

许小聪 刘美华 卢彦兵 徐伟箭^{**}

(湖南大学化学化工学院 长沙 410082)

摘 要 分别通过一步加料和分步加料的方法,以对苯二胺(A_2)、均苯三酸(B_3)和对氨基苯甲酸(AB)为原料进行溶液缩聚反应,制备了具有良好溶解性的芳香聚酰胺共聚物.产物的结构通过 IR、 $^1\text{H-NMR}$ 得到证实.采用 IR 和 $^1\text{H-NMR}$ 对一步加料共聚反应的共聚行为进行研究,并初步考察了3种不同单体对反应的影响.

关键词 溶液缩聚法, 共聚酰胺, 共聚行为

超支化聚合物是近年来发展起来的一种具有独特结构的大分子.该类聚合物中存在大量支化结构,分子外围有大量反应性端基,表现出良好的溶解性、流变性及强化学反应性等特点^[1],且制备简单、成本低廉,在涂料^[2,3]、医用生物材料^[4,5]、导电聚合物^[6]、纳米材料^[7]及材料共混改性^[8,9]等领域显示出诱人的应用前景.超支化聚酰胺作为其中的一种重要类型,由于其在保持线性聚酰胺的耐热性、耐火性的优点的同时又改善了其溶解性差的缺点,因而倍受关注.在超支化聚酰胺的合成中,常采用 AB_x 单体自缩聚.尽管该线路具有工艺简单、不易交联等优点,由于单体制备工艺复杂,成本过高,不宜大规模合成. $A_2 + B_3$ 双单体路线是合成超支化聚合物的另一条重要途径. Jikei 等采用上述方法制备了可溶性超支化聚酰胺^[10,12].它具有原料选择面广、成本低等特点,但该方法反应条件苛刻,极易形成交联,因而限制了其进一步应用^[13].

与此同时,自从 Flory 提出共聚的概念以来^[14],已有不少 AB_x 单体与 AB 单体共聚反应的文献报道^[15~27].从结构上来看,AB 的引入,可调节超支化聚合物中支化点之间的距离,控制产物的支化度,从而使得共聚产物的性能发生改变.

针对 $A_2 + B_3$ 方式制备超支化聚酰胺优缺点,本文在 $A_2 + B_3$ 双单体体系中引入第三单体(AB),采用亚磷酸三苯酯和吡啶为缩聚剂,制备具有良好溶解性的高度支化的芳香聚酰胺共聚物,并对该反应体系中单体的共聚行为进行初步

研究.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

均苯三酸, 98%, Alfa Aesar 公司;对苯二胺: CP, 中国医药(集团)上海化学试剂公司;对氨基苯甲酸, CP, 国药集团化学试剂有限公司;亚磷酸三苯酯(TPP), AR, 国药集团化学试剂有限公司;吡啶, AR, 上海试一化学试剂有限公司;N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP), CP, 国药集团化学试剂有限公司.

红外光谱采用 WQF-410 型傅立叶变换红外光谱仪, KBr 压片; INOVA-400 型核磁共振仪测定氢谱, DMSO- d_6 为溶剂, TMS 为内标;乌式粘度计测定粘度, 96% 浓硫酸为溶剂, 0.05 g/dL 聚合物溶液, 测试温度为 30℃. Waters 510/410 型 GPC 测定聚合物分子量, 采用 Styragel HT 色谱柱, 聚苯乙烯为标准, DMF + 0.01 mol/L 氯化锂为溶剂.

1.2 共聚酰胺的合成

1.2.1 一步加料制备共聚酰胺 将 2.5 mmol 对苯二胺(A_2)、2.5 mmol 均苯三酸(B_3)和 2.5 mmol 对氨基苯甲酸(AB)溶于吡啶和 NMP 的溶剂中,待单体完全溶解后,向其中加入 TPP,升温至 100℃,并在该温度下反应 3 h.在该体系中,单体总浓度为 0.21 mol/L,吡啶的用量为体系中氨基的两倍(物质的量),TPP 的用量与体系中羧基的量(摩尔)相当.

1.2.2 分步加料制备共聚酰胺 将 2.5 mmol

对苯二胺(A₂)、2.5 mmol 均苯三酸(B₃)溶于吡啶和 NMP 的溶剂中,待单体完全溶解后,向其中加入 TPP,升温至 100℃开始反应.30 min 后,向体系加入 AB/吡啶/TPP/NMP 混合溶液,并在该温度下继续反应 150 min.在该反应体系中,单体浓度、吡

啉的用量及 TPP 的用量均与一步法相同.

A₂、B₃ 和 AB 根据不同的加料顺序,可进行以下几种分步加料缩聚反应.共聚反应的工艺路线如图 1 所示.

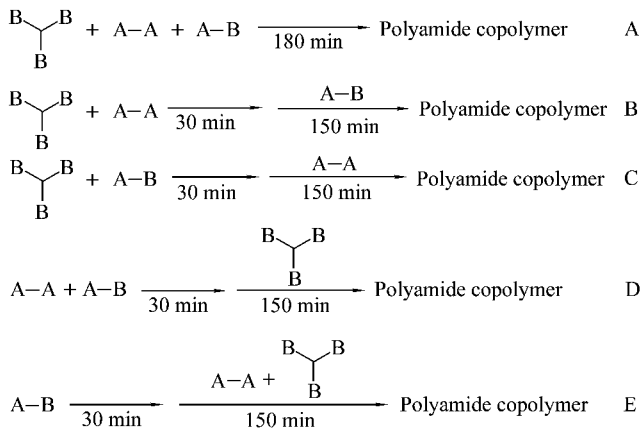


Fig. 1 Synthesis of soluble polyamide copolymers

2 结果与讨论

2.1 聚合物表征

本文制备了可溶性超支化聚酰胺(HB)以及可溶性共聚酰胺(A).在 NMP 溶剂中,具有相同摩尔比的 3 种不同单体 100℃ 下反应 3 h,可得非交联的共聚产物.GPC 测试表明,一步加料所得共聚产物重均分子量为 8.29×10^4 ,分子量分布 M_w/M_n 为 2.22.

经一步法反应 3 h 得到的超支化聚酰胺(HB)以及共聚产物(A)的结构通过 IR,¹H 和 ¹³C-NMR 进行表征(见图 2, 3, 4).图 2 所示为 HB 和 A 的 IR 谱图.所有产物的 IR 谱图上均可观察到以下特征峰,1658 cm⁻¹ 处为酰胺上羰基的特征峰,1705 cm⁻¹ 处为未参与反应的羧酸上羰基的特征峰.此外,在共聚酰胺的 IR 谱图上观察到在 1182 cm⁻¹ 处有对氨基苯甲酸的特征峰.

¹H-NMR 谱图(见图 3)上可观察到超支化聚酰胺(HB)的特征质子峰,δ = 10.65 处为酰胺结构上的氢质子;δ = 8.6 ~ 8.9 处为均苯三酸芳环上的氢质子;δ = 7.7 ~ 7.9 处为对苯二胺芳环上的氢质子.上述质子峰与文献值一致,且均可在共聚酰胺(A)的谱图上观察到.此外,在共聚产物(A)的谱图上可观察到,δ = 10.2 ~ 11.1 处有多重酰胺质子峰出现,表明体系中存在多种酰胺结构;δ = 7.9 ~ 8.2 处有新质子峰出现,即为参与反应的

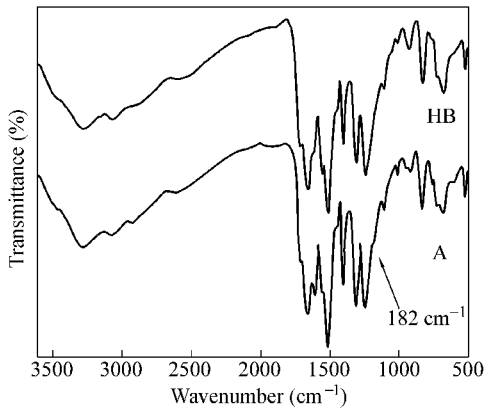


Fig. 2 FTIR spectra of hyperbranched polyamide (HB) and polyamide copolymer (A)

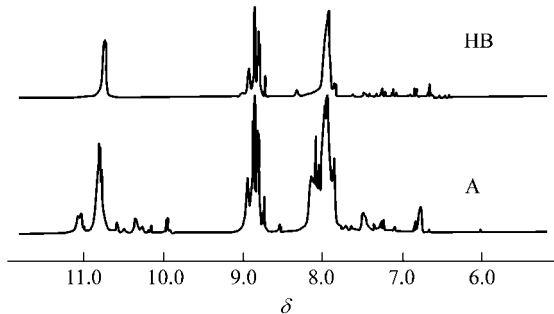


Fig. 3 ¹H-NMR spectra of hyperbranched polyamide (HB) and polyamide copolymer (A)

AB 单元芳环上的氢质子峰.

图 4 所示为超支化聚酰胺(HB)和聚酰胺共

聚物(A)的 ^{13}C -NMR谱图.由谱图上可知, $\delta = 166.05 \sim 166.31$ 和 $\delta = 163.98 \sim 164.29$ 处分别为羧酸、酰胺结构上的碳原子, $\delta = 135.59$ 和 $\delta = 131.41 \sim 132.27$ 处为均苯三酸芳环上的碳原子, $\delta = 134.91$ 和 $\delta = 120.77$ 处为对苯二胺对应芳环上的碳原子.上述峰值与文献一致,且均可在聚酰胺共聚物的谱图上观察到.此外,在HB-C的碳谱上可观察到参与反应的AB单元的碳原子峰($\delta = 142.25 \sim 143.24, 128.54 \sim 128.65, 125.87, 119.43 \sim 119.62$).由谱图分析可知,产物为含有均苯三酸、对苯二胺和对氨基苯甲酸3种不同单元的共聚产物.

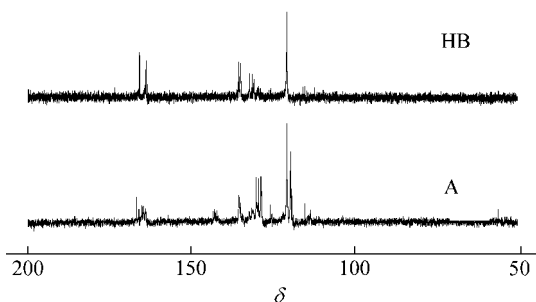


Fig. 4 ^{13}C -NMR spectra of hyperbranched polyamide (HB) and polyamide copolymer (A)

所有共聚产物进行溶解性测试.结果表明,产物具有良好的溶解性,均溶于DMF、DMAc、NMP等有机溶剂中.超支化芳香聚酰胺由于支化结构的存在而表现出良好的溶解性能,线型芳香聚酰胺由于结构的刚性而具有较差的溶解性^[27].Jikei等认为^[20,28],在线型聚合物中引入一定量的支化结构,可使产物的溶解性明显改善;另一方面,在超支化聚酰胺中引入一定量的线型单元,可调节产物支化度,从而使产物中支化结构的比例下降,从而影响产物的溶解性能.在聚酰胺共聚物的合成中,当 A_2 、 B_3 及AB的投料比为1:1:1时,得到的共聚产物即具有良好的溶解性.

2.2 共聚行为探讨

2.2.1 A_2 、 B_3 和AB一步加料共聚行为研究

为了解 A_2 、 B_3 和AB的共聚行为,本文通过IR和 ^1H -NMR对该反应体系共聚行为进行研究.即在3种单体投料比为1:1:1的同一反应体系中,在不同反应时间下取样,即得到4组共聚产物,1(10 min),2(30 min),3(180 min),4(1440 min).不同反应时间所得产物特性粘数分别为0.085 dL/g(聚合物2),0.35 dL/g(聚合物3),0.50 dL/g(聚合物

4).体系反应24 h,未见凝胶状物质出现,所得产物重均分子量 M_w 为 1.89×10^5 ,分子量分布 M_w/M_n 为2.03,较反应3 h所得共聚产物明显增加(M_w 为 8.29×10^4 , $M_w/M_n = 2.22$).采用IR、 ^1H -NMR对上述产物进行结构表征,以了解共聚反应中各单体在共聚反应中的行为(见图5、图6).

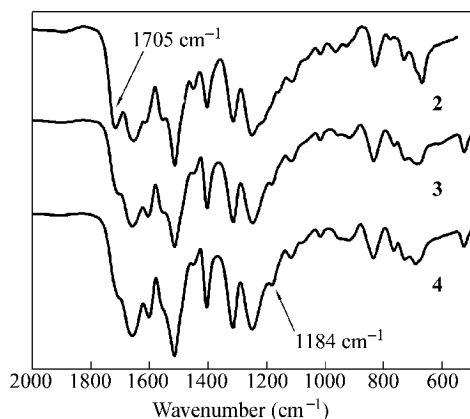


Fig. 5 FTIR spectra of polyamide copolymers 2 (30 min), 3(180 min) and 4(1440 min)

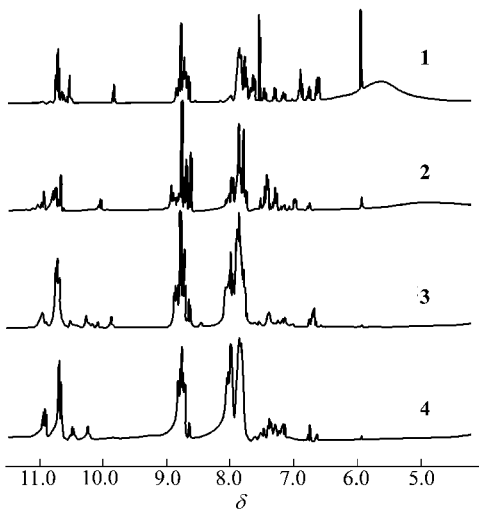


Fig. 6 ^1H -NMR spectra of polyamide copolymers 1 (10 min), 2(30 min), 3(180 min) and 4(1440 min)

图5所示为不同时间得到的共聚产物的红外谱图.从上述谱图中可以看出,随着反应时间的增加,羧酸上的羰基吸收峰(1705 cm^{-1})逐步减弱,酰胺结构的特征峰($1658, 1554\text{ cm}^{-1}$)逐步增强.随着反应时间的延长,酰胺反应逐步进行.

图6所示为不同反应时间得到的共聚产物的 ^1H -NMR谱图.在所有共聚产物的谱图中观察到 A_2 和 B_3 单元上芳环的质子.在聚合物1(10 min)的谱图上,可观察到 $\delta = 7.60, 5.90$ 处有较强的

未参与反应的 AB 的质子峰,而在 $\delta = 7.9 \sim 8.2$ 处只有极弱的参与反应的 AB 的质子峰,这说明反应初期的酰胺反应主要在 A_2 和 B_3 之间进行.随着反应时间的延长, $\delta = 5.90$ 处质子峰强度减弱,并在反应 3 h 后完全消失; $\delta = 7.9 \sim 8.2$ 处质子峰强度逐渐增加.当反应时间达 24 h,产物中 $B_3 : (A_2 + AB)$ 的质子峰强度比为 1:2.62,与理论值(1:2.67)基本一致.

通过对产物的结构分析可知,3 种单体之间的共聚反应历程与单体的类型及官能团数目有关.反应初期,AB 参与反应的量极少,这是由于 A_2 和 B_3 单体较 AB 单体具有较多的反应基团,在相同的条件下, A_2 和 B_3 之间的反应更容易发生.随着反应时间的延长, A_2 和 B_3 形成预聚物的数量越多, A_2 和 B_3 的数量减少,此时,体系中的竞争转化为预聚物与 AB 单体之间的竞争.预聚物由于分子量的增加而导致体积和位阻均增大,反应活性下降,大量的 AB 单元开始参与反应,共聚产物中 AB 的比例逐渐上升.当反应达到平衡时,共聚产物中各单元的比例与投料比趋于一致.

在相同的工艺条件下,改变聚合反应的温度,考察 24 h 内体系发生交联的情况(见表 1).研究表明,当体系中没有引入 AB 单体时,体系缓慢升温至 80°C ,在该条件下反应 3 h 可得到可溶性超支化聚合物;反应单体直接置于 80°C 油浴中,3 h 内形成交联,且随着反应温度升高,形成交联的时间时间缩短.体系引入相同摩尔比的 AB 后, 100°C 下反应 24 h 也无交联现象发生;当反应温度升至 120°C 后,4 h 内可见凝胶状物质形成.

Table 1 Time for the gelation of one-step copolymerization of A_2 , B_3 and AB monomers at different reaction temperature^a

$A_2 : B_3 : AB^b$	Time for the gelation		
	80°C	100°C	120°C
1:1:0	3 h	1 h	0.5 h
1:1:1	—	—	4 h

^aThe direct polycondensation was conducted in NMP in the presence of pyridine and TPP; ^bFeed molar ratio of monomers ($A_2 : B_3 : AB$)

Jikei 等认为, A_2 与 B_3 体系中,在反应初期形成 AB_x 型中间体,从而可得到非交联的超支化聚合物^[11].当体系初始反应温度过高时,二者之间由于活性过高,形成分子内部带有大量活性官能团的预聚物,预聚物分子间及分子内进一步反应,导致凝胶化现象出现.

由共聚行为研究可知,一定的反应温度下, $A_2 + B_3$ 体系中引入第三单体(AB),尽管反应初期 AB 不参与反应,但 A_2 与 B_3 形成的预聚物后,体系中 A_2 、 B_3 及其预聚物数量较 AB 的量明显偏少,预聚物被大量 AB 单体包围,预聚物之间相互作用形成凝胶的可能性下降,从而明显改善体系的交联.而当反应温度升高时,体系中分子运动加快,预聚物相互碰撞的机率增加,产物形成凝胶化的可能性增大.

2.2.2 A_2 、 B_3 和 AB 分步加料共聚行为研究
 A_2 、 B_3 和 AB 在相同工艺条件下(反应温度、反应时间、缩聚剂、投料比),通过不同的投料顺序进行的共聚反应可得到不同的结果(见表 2).聚合物的产率与出料操做有关.

Table 2 Result of two-step copolymerization of A_2 , B_3 and AB monomer^a

Polymers	First	Last	Yield (%)	η_{inh}^b (dL/g)	Proton ratio of $B_3 : (A_2 + AB)$
A	$A_2 + B_3 + AB$	—	85	0.35	1:2.29
B	$A_2 + B_3$	AB	95	0.31	1:1.78
C	$B_3 + AB$	A_2	81	0.28	1:2.54
D	$A_2 + AB$	B_3	86	0.19	1:1.97
E	AB	$A_2 + B_3$	93	0.22	1:2.11

^aThe two-step polycondensation was conducted in NMP in the presence of pyridine and TPP for 3 h; the last step was carried out after 30 min when the first step was made; feed molar ratio of monomers ($A_2 : B_3 : AB$) was 1:1:1; ^bInherent viscosity measured in concentrated sulfuric acid at a concentration of 0.5 dL/g at 30°C

分步加料所得共聚产物结构通过¹H-NMR 手段进行表征(见图 6).从谱图上可观察到,聚合物 C 与一步加料共聚产物 A 谱图基本一致,而该聚合物在 $\delta = 6.64$ 处附近有两组质子峰,为 A_2 单元上带有未反应氨基上的芳环质子,该聚合物中存在少量氨基.聚合物 B、D、E 的谱图上均可观察到 B_3 单元的质子峰区域有上新增质子峰($\delta = 8.92$),为 B_3 单元与 AB 单体反应后形成的芳环氢质子,且峰的强度与 AB 单元上含羧酸官能团的芳香质子峰对应(8.06).其中,聚合物 B 在该处的峰值最强,聚合物 E 次之,聚合物 D 最弱.这说明,聚合物中 B_3 单元上的羧酸与 AB 反应,从而使得该类聚合物表面存在大量带有一COOH 的 AB 单元.聚合物外围上 AB 单元的含量与加料顺序有关.对聚合物 B 来说,由于反应前期没有 AB 存在,体系中的 A_2 与 B_3 单体在该温度下具有极高的反应活性,可迅速生成具有一定分子量的聚

合物;AB 单体加入后,即与该聚合物表面上的 B_3 单元反应,形成上述结构.对聚合物 D、E 而言,由于 AB 单体先于 B_3 加入,AB 可发生自缩聚或与 A_2 缩聚,形成含有 AB 单元的预聚物,较之 A_2 (或 AB)具有更弱的反应活性,从而导致其在聚合物端基上出现.

此外,由谱图分析可知,所有共聚产物上 B_3 单元与 $A_2 + AB$ 单元的质子峰强比值均低于理论值(1:2.67).而在上述共聚产物中,由聚合物 C 谱图所得上述比值更接近理论值.究其原因,是由于 AB 与 B_3 同时投料时,由于 B_3 的高活性,AB 与 B_3 可在短时间内即发生反应,得到新的 B_3' 单体,从

而可最大限度地将 AB 单元引入到共聚产物中.

由表 2 可知,所有分步加料得到的共聚产物粘度较一步共聚产物要低,这是由于加料顺序的改变,相对缩短了某些单体参与反应的时间.在上述逐步共聚产物中,聚合物 B 粘度最高,聚合物 D 粘度最低.通过对 3 种单体的共聚行为研究可知,共聚反应初期,AB 基本不参与反应,因而 AB 后加料对共聚反应影响最小;在聚合过程中, B_3 单体的反应性基团最多、活性最高,且 B_3 是形成支化结构的关键因素,因而 B_3 参与反应时间的长短决定了聚合物的结构.此外,由上表可知, A_2 的反应活性较 AB 要高,而 A_2 与 AB 进行扩链反应后得到的预聚物反应活性又会降低.

综上所述,通过在 A_2 、 B_3 双单体体系中引入 AB 单体,制备了具有良好溶解性的芳香聚酰胺共聚物.一步加料共聚行为研究表明,由于反应活性的差异,反应初期 AB 单体基本不参与反应,随着反应时间延长,AB 逐步参与反应.分步加料共聚结果表明,不同加料顺序决定产物结构的差异.此外,由于结构与活性的差异,3 种不同类型的单体在共聚反应中起着不同的作用.其中, B_3 单体是决定产物结构的关键因素,AB 单体的引入,极大地改善了体系的交联.

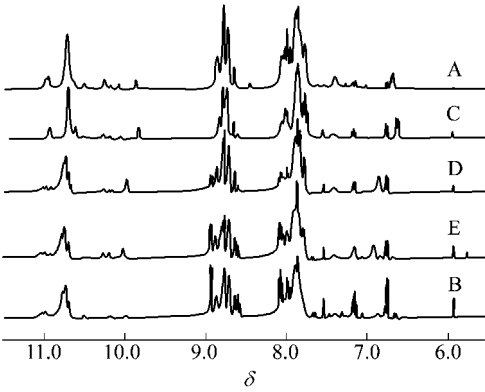


Fig. 6 ^1H -NMR spectra of polyamide copolymers by step polymerization

REFERENCES

1 Ishizu K,Takahashi D,Takeda H. *Polymer*,2000,41 6081 ~ 6086
2 Johansson M,Malmström E,Jasson A,Hult A. *J Coat Technol*. 2000,72 49 ~ 54
3 Hong X Y,Chen Q D. *J Appl Sci*,2000,77(6) 1353 ~ 1356
4 Liu H B,Uhrich K E. *Polymer Preprint*,1997,38 582 ~ 583
5 Cosulich M E,Russo S,Pasquale S,Mariani A. *Polymer*,2000,41 4951 ~ 4956
6 Miller L L,Duan R G,Tully D C. *J Am Chem Soc*,1997,119 1005 ~ 1010
7 Mecking S,Thomann R,Frey H,Sunder A. *Macromolecules*,2000,33 3958 ~ 3960
8 Kim Y H,Webster O W. *Macromolecules*,1992,25(21) 5561 ~ 5572
9 Schmaljohann D,Potschke P,Hassler R,Voit B I,Froehling P E,Mostert B,Loontjens J A. *Macromolecules*,1999,32(19) 6333 ~ 6339
10 Russo S,Boulares A,Mariani A. *Macromol Symp*,1998,128 13 ~ 19
11 Jikei M,Chon S H,Kakimoto M,Kawauchi S,Imase T,Watanabe J. *Macromolecules*,1999,32 2061 ~ 2064
12 Russo S,Boulares A,Mariani A,Cosulich M E. *Macromol Symp*,1999,143 309 ~ 316
13 Gao C,Yan D. *Progress in Polymer Science*,2004,29 183 ~ 275
14 Flory P J. *J Am Chem Soc*,1952,74 2718 ~ 2721
15 Kricheldorf H. ,Zang Q Z,Schwarz G. *Polymer*,1982,23 1821 ~ 1826
16 Kricheldorf H R,Löhden G J. *Macromol Sci,Pure Appl Chem*,1995,A32 1915
17 Kricheldorf H R,Stöber O S,Lübbbers D. *Macromol Chem Phys*,1995,196(11) 3549 ~ 3562
18 Kricheldorf H R,Stukenbrock T. *J Polym Sci,Part A Polym Chem*,1998,36(13) 2347 ~ 2357
19 Kricheldorf H R,Stukenbrock T,Friedrich C. *J Polym Sci,Part A Polym Chem*,1998(9),36 1397 ~ 1405
20 Jikei M,Fujii K,Yang G,Kakimoto M. *Macromolecules*,2000,33(17) 6228 ~ 6234
21 Markoski L J,Thompson D S,Moore J S. *Macromolecules*,2000,33(15) 5315 ~ 5317

- 22 Jikei M, Fujii K, Kakimoto M. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2001, 39(19): 3304 ~ 3310
- 23 Markoski L J, Moore J S, Sendjarevic I, McHugh A J. *Macromolecules*, 2001, 34(8): 2695 ~ 2701
- 24 Sendjarevic I, Liberatore M W, McHugh A J, Markoski L J, Moore J S. *J Rheol*, 2001, 45: 1245 ~ 1251
- 25 Orlicki J A, Viernes N O L, Moore J S, Sendjarevic I, McHugh A J. *Langmuir*, 2002, 18: 9990 ~ 9995
- 26 Markoski L J, Thompson D S, Moore J S. *Macromolecules*, 2002, 35(5): 1599 ~ 1603
- 27 Kim Y H, Webster O W. *J Am Chem Soc*, 1990, 112(11): 4592 ~ 4593
- 28 Jikei M, Fujii K, Kakimoto M. *Macromol Symp*, 2003, 199(1): 223 ~ 232

PREPARATION OF SOLUBLE AROMATIC POLYAMIDE COPOLYMERS BY POLYCONDENSATION OF *p*-PHENYLENE DIAMINE, TRIMESIC ACID AND *p*-AMINOBENZOIC ACID

XU Xiacong, LIU Meihua, LU Yanbing, XU Weijian

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082)

Abstract A series of soluble aromatic polyamide copolymers were prepared by the one-step polymerization or two-step polymerization of *p*-phenylene diamine (A_2 monomer), trimesic acid (B_3 monomer), and *p*-aminobenzoic acid (AB monomer). The structure of resulting polymers was confirmed by IR, ^1H -, and ^{13}C -NMR measurements. The copolymerization behavior was investigated by IR and ^1H -NMR. ^1H -NMR spectra of the polymers indicated that the AB monomer reacted by inches with the increasing of reaction time. The copolymers synthesized by two-step polymerization had different structures as compared with the one-step copolymer. The influence of three different monomers on the polymerization was investigated.

Key words Solution polycondensation, Polyamide copolymer, Copolymerization behavior