

含二苯甲烷结构四元共缩聚杂萘聚芳酰胺的合成与性能*

于 艳^{1,2} 刘鹏涛¹ 蹇锡高^{1**} 张元红¹ 洪定一³ 李 扬⁴

(¹ 大连理工大学高分子材料系 大连 116012) (² 辽东学院实验中心 丹东 118003)

(³ 中国石油化工股份有限公司 北京 100029) (⁴ 北京燕山石化公司研究 北京 102500)

摘 要 采用自制二胺 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、商品二胺 4,4'-二氨基二苯甲烷和对苯二胺与对苯二甲酰氯进行低温溶液缩聚反应,改变三种二胺的比例,得到了一系列共聚酰胺树脂,其特性粘数为 1.24~2.32 dL/g,用 FT-IR、¹H-NMR 手段研究了聚合物的结构;利用 DSC 和 TGA 研究了聚合物的耐热性能,结果表明,该类聚合物具有较高玻璃转化温度(301℃以上);氮气气氛中 5% 热失重温度在 438℃以上;用一定比例的二胺制得的聚合物分别能溶于 *N*-甲基吡咯烷酮、*N,N*-二甲基乙酰胺等非质子极性溶剂中并浇注得到韧性薄膜。

关键词 聚芳酰胺,二氮杂萘酮,4,4'-二氨基二苯甲烷,耐热性,可溶性

聚芳酰胺是一类重要的高性能特种工程塑料,具有优异的耐热性能和力学性能^[1]。然而,已有商品化聚芳酰胺的刚性结构、较强的分子间相互作用力和结晶性使其难溶难熔,限制其加工成型和进一步的应用,比如超高强度超高模量的聚芳酰胺纤维“Kevlar®”(结构为聚对苯二甲酰对苯二胺 PPTA)只能在浓硫酸中溶液纺丝成型^[2]。因此开发耐高温、可溶解的聚芳酰胺受到广泛关注^[3]。最早对其进行改性的方法是在聚合物主链中引入柔性的结构单元^[4],如醚键、亚甲基等,以减少刚性结构单元的比例。美国专利^[5]报道就是将 3,4'-二氨基二苯醚作为第三单体与对苯二甲酰氯、对苯二胺进行共聚合,得到聚合原液经过一定的纺丝工艺直接成纤。国内清华大学用 4,4'-二氨基二苯醚对 Kevlar®进行了改性研究^[6]。

4-(4-羟基苯基)-2,3-二氮杂萘-1-酮是一种扭曲非共平面结构,将这一结构引入聚合物主链之中,得到的聚芳醚树脂既具有较高的玻璃化转变温度和优异的热氧化稳定性,又可在室温下溶解于非质子极性溶剂^[7~9],含二氮杂萘酮联苯结构聚酰胺也表现出卓越的耐热性和可溶解性^[10]。我们尝试了以含二氮杂萘酮结构的二胺(DHPZ-DA)为第三单体对 PPTA 进行共缩聚改性,随着 DHPZ-DA 含量的增加,聚合物的溶解性逐渐改善,但是粘度逐渐降低。商品二胺 4,4'-二氨基二苯甲烷含有柔性基团,并且其活性介于 DHPZ-DA 与对苯二

胺之间,在缩聚过程中起到一个调节作用,有助于反应平稳进行。本文采用低温溶液聚合法,将 DHPZ-DA 及 4,4'-二氨基二苯甲烷分别作为第三、第四单体引入 NMP/LiCl 溶剂体系中,与对苯二甲酰氯、对苯二胺进行四元共缩聚反应,并通过改变二胺单体的摩尔比,合成出一系列改性 PPTA 树脂。研究表明,在 PPTA 刚性链结构中引入适量的扭曲、非共平面结构及半柔性链段,有利于提高其溶解性能,而又不致于使 PPTA 优异的热性能有过度损失。

1 实验部分

1.1 原料

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(DHPZ-DA),自制^[10];对苯二胺(PPD)为分析纯,蒸馏水重结晶后使用;4,4'-二氨基二苯甲烷(MDA)为化学纯,甲苯重结晶后使用;对苯二甲酰氯(TPC)为分析纯,直接使用;*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)减压蒸馏后使用;吡啶(PY)经蒸馏后使用;氯化锂(LiCl)为分析纯,使用前 180℃真空干燥 3 h。

1.2 性能测试

FT-IR 测试是在 Nicolet-20DXB 型红外光谱仪上,采用 KBr 压片法测试。

¹H-NMR 测试采用 Varian 公司 INOVA 400M 型核磁共振仪测定,以 DMSO-d₆ 为溶剂,TMS 为

* 2004-11-23 收稿,2005-01-31 修稿;国家高技术计划(863)重大项目(项目号 2003AA33G030)资助;**通讯联系人,E-mail: jian4616@dl.cn

内标测得。

DSC 测试采用 PerkinN-Elmer 差示扫描量热仪,氮气环境下,升温速度为 10 K/min 条件下测定。

TGA 测试采用日本岛津 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。

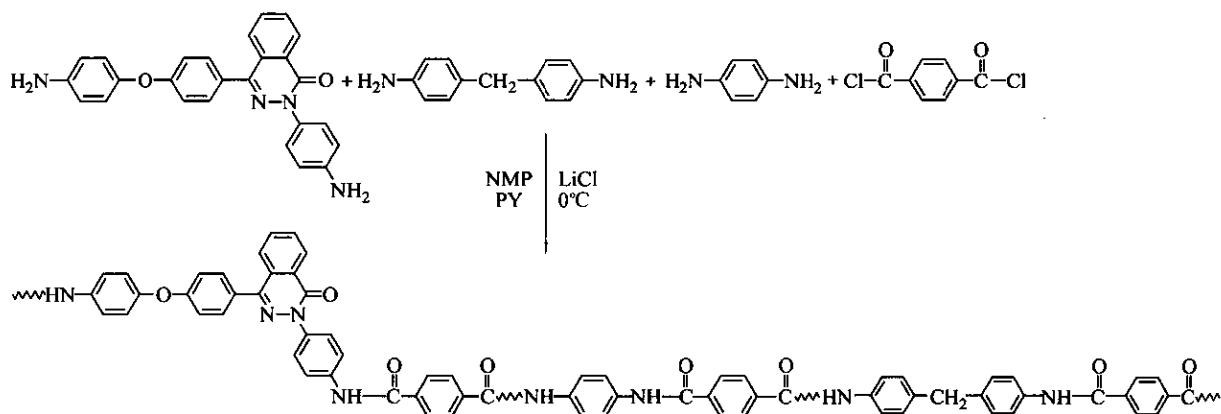
特性粘数 $[\eta]$ 测试,称取 0.125 g 样品,用 98% 的浓硫酸配成 25 mL 溶液于 25℃ 下乌式粘度计中四点法测定。

溶解性测试,取 0.1 g 共聚酰胺,加入 5 mL 溶剂,室温下放置一星期,每隔一段时间观察溶解情况。一星期后,将不溶的样品加热,观察其溶解情况。

拉伸性能测试,用 6 mm × 60 mm (长 × 宽) 的薄膜样条在日本岛津 AG-2000 型万能电子试验机上测试,拉伸速度为 100 mm/min。

1.3 聚合物的合成

以聚合物 PA 118 为例说明一下具体反应过



Scheme 1 The synthesis route of polyamides

2 结果与讨论

2.1 聚合物的合成

本文选择低温溶液缩聚法^[11],成功得到了高分子量的聚芳酰胺树脂,其 $[\eta]$ 在 1.24 ~ 2.32 dL/g 之间,合成数据列于表 1 中。

图 1 中列出了 DHPZ-DA、MDA 在二胺中的含量对聚合物特性粘数的影响。当 DHPZ-DA 含量不变时,聚合物的 $[\eta]$ 随 MDA 用量的改变有一个最佳值;当 DHPZ-DA 含量为 20% 时,该系列聚合物 $[\eta]$ 明显高于另外两个系列聚合物 $[\eta]$,其中当 MDA 含量为 30% 时,聚合物的 $[\eta]$ 达到最大值 2.32 dL/g。在共缩聚体系中,一般认为第三、第四

程。在配有机械搅拌、氮气导入管、温度计的三口烧瓶中,通入干燥氮气,降温至 0℃,依次加入 1 mmol DHPZ-DA、1 mmol MDA、8 mmol PPD、0.4 g LiCl、30 mL NMP 和 0.8 mL Py,待其完全溶解后,迅速加入 5 mmol TPC,适当加快搅拌速度,反应液粘度增大。约 5 min 后再加入 5 mmol TPC,使酰氯与二胺保持官能团等当量比反应,同时加快搅拌速度。随着共聚反应进行,体系粘度逐渐增大并很快出现“爬杆”现象,继续数分钟后,体系呈均相冻胶或者胶粒状,反应 0.5 h 后停止搅拌,将产物静置 5 h 后,加少量水捣碎,过滤,用热水充分洗涤,在红外灯下烘干。再以丙酮为提取剂进行索氏提取 8 h,120℃ 真空干燥 24 h,得到精制聚合物 3.48 g。改变三种二胺的比例,得到了一系列聚酰胺树脂,聚合物编号中的数字表明了共缩聚用二胺单体的摩尔比例。例如 PA 118 表示聚合物是由 10 mol% DHPZ-DA、10 mol% MDA、80 mol% PPD 与对苯二甲酰氯合成的。聚合反应方程式如示意图 1 所示。

Table 1 The preparation of polyamides

Polyamide *	Colour	Yield (%)	$[\eta]$ (dL/g)
PA 118	Pale yellow	99	2.32
PA 127	Pale yellow	98	1.54
PA 136	Pale yellow	98	1.46
PA 145	Pale yellow	97	1.27
PA 217	Pale yellow	98	1.86
PA 226	Pale yellow	98	1.92
PA 235	Pale yellow	95	2.31
PA 244	White	97	1.76
PA 316	Pale yellow	98	1.79
PA 325	Pale yellow	96	1.85
PA 334	White	97	1.54
PA 343	White	98	1.24

* The number in PA represents the molar ratio of DHPZ-DA:MDA:PPD

单体的加入对共聚反应的影响是两种效应的加合.一方面,随聚合物主链中柔性结构的增加,聚合体系溶解性变好,聚合中间体在均相中的反应时间增加,提高了聚合物的分子量;另一方面,随着分子柔性的增加,分子链的均方末端距 h^2 减少,由 Flory 特性粘度理论 $[\eta] = \varphi[(h^2)^{3/2}]/M$ 可以看到,当 h^2 减少时则 $[\eta]$ 降低.在两种因素的作用下,共缩聚物的 $[\eta]$ 随改性单体用量的变化出现峰值.

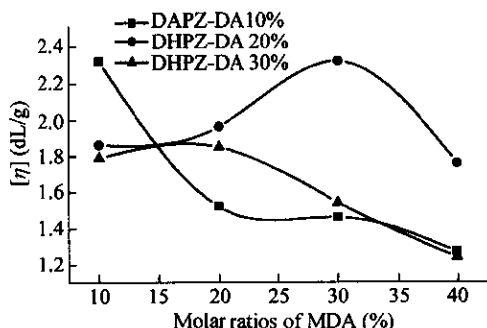


Fig. 1 The effect of the proportions of DHPZ-DA and MDA on $[\eta]$ of polyamides

2.2 聚合物的红外光谱分析

对所合成的聚芳酰胺进行红外谱图的分析,图 2 是 PA 325、PA 334、PA 343 红外谱图的叠加.可以看出,约 3310 cm^{-1} 是酰胺的 N—H 键伸缩振动吸收峰,约 1660 cm^{-1} 是酰胺的羰基伸缩振动吸收峰,即酰胺 I 吸收带.约 1550 cm^{-1} 处的吸收峰是由—CONH 基团中—N—H—弯曲振动和—C—N—键伸缩振动引起的,是酰胺 II 吸收带;约 1250 cm^{-1} 处的峰是—N—H—键和—C—N—键的偶合振动峰,是酰胺 III 吸收带; 1270 cm^{-1} 、 1110 cm^{-1} 处为 C—O—C 的对称和反对称伸缩振动峰; 2924 cm^{-1} 是—CH₂—伸缩振动峰.红外光谱分析证明,第三、第四单体确实参加共缩聚反应.

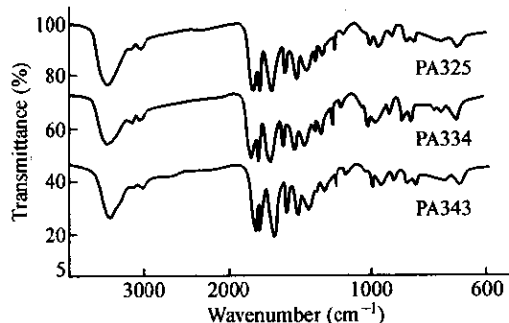


Fig. 2 The FT-IR spectrum of PA 325, PA 334 and PA 343

2.3 聚合物的氢核磁共振分析

以聚合物 PA 316 为例,其 $^1\text{H-NMR}$ 谱图如图

3 所示.据前文工作^[12],DHPZ-DA 在化学位移为 5.1 的共振峰是—NH₂ 基团的特征化学位移,在聚合物 PA 316 中 δ 移至 10.3~10.7 处,裂分为 4 组尖峰,与聚合物中 4 种—CONH—基团相对应. $^1\text{H-NMR}$ 谱学数据表明,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.

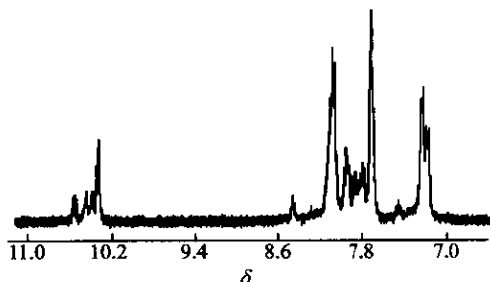


Fig. 3 The $^1\text{H-NMR}$ spectrum of PA 316

2.4 聚合物的溶解性能

由表 2 可以看出含二氮杂萘酮结构的聚芳酰胺相对于传统聚芳酰胺的溶解性能得到显著改善,随着含二氮杂萘酮结构二胺含量的增加,聚合物能够溶解于一些强极性溶剂中,当 DHPZ-DA + MDA 总含量超过 60% 时可溶解于 NMP 中;当 DHPZ-DA + MDA 总含量超过 70% 时能够溶于诸如 DMAc、DMF 等非质子极性溶剂中,但是不能溶于非极性溶剂或弱极性溶剂,如氯仿,甲苯等. PPTA 只能溶于浓硫酸进行溶液纺丝,新型二胺单体 DHPZ-DA 和商品二胺 MDA 的引入,使聚合物的溶解性能有了显著提高,这是因为—CH₂—的引入增大了链的柔性,使高分子链可以在亚甲基处自由旋转,便于脱离其它分子链,因而使聚合物易于溶解;同时二氮杂萘酮结构是扭曲的非共平面结构,破坏了大分子链的紧密堆砌,使大分子规整性下降、分子间自由体积增加,从而溶解性得到显著改善.

2.5 聚合物的耐热性能

将所得聚合物进行热力学测试,结果如表 3 所示,图 4 是 PA 145 的 DSC 和 TGA 曲线.可以看出所得聚合物具有较好的热稳定性,比较 PA 127、PA 136、PA 145 的热力学数据,发现当 DHPZ-DA 含量一定时,随 MDA 含量的增加,玻璃化转变温度 T_g 逐渐降低,这是由于柔性基团的增加,分子的刚性结构减少,导致分子的耐热性降低;比较 PA 145 和 PA 325 可以看出,当 DHPZ-DA% + MDA% = 50% 时, DHPZ-DA 含量从 10% 增加到

30%, T_g 从 301℃ 增加至 316℃, 可见随聚合物主链中二氮杂萘酮结构比例增加, 聚合物耐热性提高, 这是因为自制二胺单体的芳杂环结构保持了聚合物的刚性, 增加了大分子间的作用力。

Table 2 The solubility of polyamides in different solvents

Solvent	PA 118	PA 127	PA 136	PA 145	PA 154	PA 217	PA 226	PA 235	PA 244	PA 253	PA 316	PA 325	PA 334	PA 343	PA 352
NMP/2% CaCl ₂	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
NMP/1% LiCl	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
NMP	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Conc. H ₂ SO ₄	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
DMF	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+
DMAc	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+
Toluene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CH ₃ Cl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

++ :Soluble at room temperature; +- :Partially soluble ; -- :Not soluble

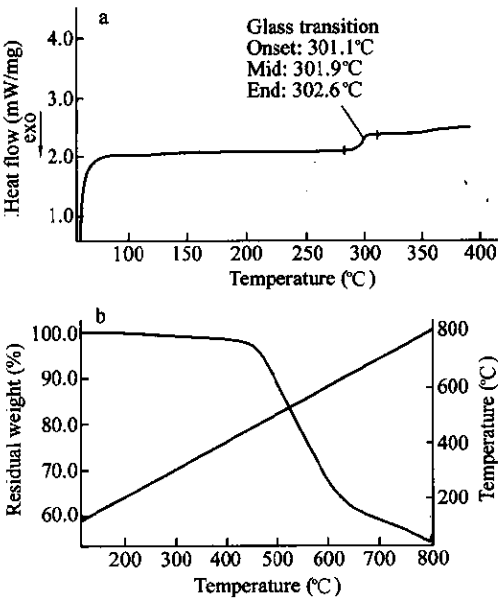


Fig.4 The DSC (a) and the TGA (b) curves of the PA 145

2.6 聚合物的拉伸性能

聚合物膜由 10 wt% NMP 溶液浇铸而成, 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, 厚度在 0.015 ~ 0.035 mm 之

Table 3 Thermal behavior data of polyamides

Polymer	$T_{5\%}$ (°C)	T_g (°C)
PA 127	452	318
PA 136	438	311
PA 145	470	301
PA 325	477	316

$T_{5\%}$: 5% weight loss temperature in nitrogen

间. 对其拉伸性能进行测试, 拉伸速度为 100 mm/min, 所得数据列于表 4.

Table 4 Tensile property of polyamide films

Polymer	Tensile strength (MPa)	Elongation at Break (%)	Tensile modulus (GPa)
PA 154	68	4.9	1.7
PA 334	72	8.1	1.9
PA 253	64	5.3	1.8
PA 343	67	6.7	2.0
PA 352	71	6.0	2.1

由表 4 可见, 聚合物的拉伸强度为 64 ~ 72 MPa, 断裂伸长率为 4.9% ~ 8.1%, 拉伸模量为 1.7 ~ 2.1 GPa, 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。

REFERENCES

1 Akutsu F, Inoki M, Sunouchi K. Polymer, 1998, 39:1637 ~ 1641
2 Cassidy P E. Thermally Stable Polymers, Synthesis and Properties. New York: Marcel Dekker, 1980. 67 ~ 90
3 He Tianbai(何天白), Hu Hanjie(胡汉杰). Advance of Overseas Polymer Science(海外高分子科学新进展). Beijing(北京): Chemical Press(化学工业出版社), 1997. 19 ~ 38
4 Yang C P, Lin J H. Polymer, 1995, 36:2607 ~ 2614
5 Shimada K, Mera H, Sasaki N. US patent, 4355151. 1982-10-19
6 Shan Guorong(单国荣), Pan Zhichun(潘智存), Liu Deshan(刘德山). Journal of Tsinghua University(清华大学学报), 1998, 38(6): 31 ~ 33
7 Liu Y J, Jian X G, Liu S J. Journal of Applied Polymer Sci, 2001, 82: 823 ~ 826
8 Liao G X, Jian X G, Guo X Y, Wang J Y. Chinese Chemical Letters 2002, 13(7): 607 ~ 608
9 Jian Xigao(蹇锡高), Chen Ping(陈平), Liao Gongxiong(廖功雄), Zhu Xiuling(朱秀玲), Zhang Shouhai(张守海), Wang Jinyan(王锦艳). Acta

Polymerica Sinica(高分子学报),2003,(4):469-475

10 Jian X G, Cheng L J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1999, 37:1565-1567

11 Vollbracht L, Teunis J. US patent, 4308374. 1981-12-29

12 Zhu Xiuling(朱秀玲), Jian Xigao(蹇锡高), Wang Ruiling(王瑞玲). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2002, (1): 83-87

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF TETRAPOLYAMIDES CONTAINING 4,4'-METHYLENEDIANILINE MOIETY

YU Yan^{1,2}, LIU Pengtao¹, JIAN Xigao¹, ZHANG Yuanhong¹, HONG Dingyi³, LI Yang⁴

(¹ Department of Polymer Science & Materials, Dalian University of Technology, Dalian 116012)

(² Liaodong University, Dandong 118003)

(³ SINOPEC Corp. Science & Technology Development Department, Beijing 100029)

(⁴ Research Institute of Beijing Yanshan Petrochemical Co., Ltd, Beijing 102500)

Abstract A series of tetrapolyamides were synthesized by low temperature solution polycondensation of terephthaloyl dichloride with 1,2-dihydro-2-(4-aminophenyl)-4-[4-(4-aminophenoxy) phenyl]-phthalazin-1-one (DHPZ-DA), 4,4'-methylenedianiline (MDA) and *p*-phenylene diamine (PPD). The synthesized polyamides were characterized by FTIR and ¹H-NMR. The polymers exhibited inherent viscosities of 1.24 ~ 2.32 dL/g and some were soluble in several organic solvents such as *N*-methyl pyrrolidone, *N*, *N*-dimethylacetamide and *N*, *N*-dimethylformamide, when the three kinds of diamines were in proper ratios. These polymers had glass transition temperatures above 301 °C and 5% weight loss above 438 °C in nitrogen. Some polyamide films were prepared from their NMP solutions and had tensile strength of 64 ~ 72 MPa, elongation at break of 4.9% ~ 8.1% and tensile modulus of 1.7 ~ 2.1 GPa. The results showed that these polyamides showed the combination of excellent thermal properties, solubility and mechanical properties.

Key words Aromatic polyamide, Phthalazinone, 4,4'-Methylenedianiline, Solubility, Thermal property