

添加氢化钙合成高分子量聚对苯二甲酰对苯二胺的研究*

孙力力 许 甲 罗 文 郭澄龙 虞新林** 王晓工

(清华大学材料科学与工程研究院 化工系高分子研究所 北京 100084)

摘 要 研究使用氢化钙代替吡啶作为酸吸收剂合成高分子量聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA),并与以吡啶作酸吸收剂的聚合产物进行对比以评估该研究的应用前景.尝试以氢化钙代替吡啶,考察氢化钙的加入对TPC与PPD的聚合过程及聚合产物分子量和结构的影响.研究表明,添加氢化钙可以聚合出高分子量PPTA.元素分析、X-射线衍射及红外光谱分析结果表明,使用氢化钙和吡啶作为酸吸收剂合成的PPTA在元素含量和结构上均相同.热重分析结果表明,使用两种酸吸收剂得到的PPTA的热分解温度都在550℃左右.这些研究结果初步证明使用氢化钙代替吡啶进行高分子量PPTA工业聚合是可行的.

关键词 氢化钙, PPTA, 酸吸收剂

聚对苯二甲酰对苯二胺(以下简称PPTA)纤维具有许多优异的性能,例如高强度、高模量、耐高温和耐溶剂等,在航空航天等军事和民用领域有着重要且广泛的用途.其作为增强材料在复合材料领域也着重要地位^[1~5].PPTA纤维是以PPTA聚合物在浓硫酸中溶解形成液晶溶液,然后经过干喷湿纺制得的.PPTA聚合物的性能对PPTA纤维最终的性能有着直接的影响,要得到高性能的纤维,首先要求PPTA聚合物有高的分子量,一般认为PPTA对数比浓黏度必须在5.5 dL/g以上.

PPTA的合成方法有多种,包括低温溶液缩聚法、直接缩聚法、低温界面缩聚法、高温催化聚合法和气相聚合法等,目前主要使用的是低温溶液缩聚法.经典的方法是使用对苯二甲酰氯(简称TPC)与对苯二胺(简称PPD)为原料在合适的溶剂体系中低温反应,即采用氯化钙(或氯化锂或二者混合物,增溶剂)/吡啶(或者其他同系物或其他胺类,酸吸收剂)/N-甲基吡咯烷酮(以下简称NMP,溶剂)体系进行PPD和TPC的低温溶液聚合.目前有关该体系的研究已经有很多报道^[6~9].

大量研究表明,影响PPTA聚合物分子量的因素如下:原料配比,反应产生的小分子氯化氢的移除,体系中水含量的控制等.TPC与PPD反应在生成PPTA聚合物的同时放出小分子氯化氢.

除去反应体系中生成的氯化氢有利于反应的进行,有助于得到高分子量的产物.目前广泛采用的方法是加入酸吸收剂与氯化氢反应将其除去.典型的酸吸收剂是吡啶及其衍生物或其他胺类等^[10~12].但是使用这些酸吸收剂有如下缺点:吡啶类酸吸收剂在后续的溶剂回收中与NMP和水难以分离,给溶剂回收带来很大困难.这一方面提高了生产成本,同时不利于溶剂的循环利用,成为PPTA工业化生产中的一大问题.但是如果不加吡啶类酸吸收剂,则聚合反应不稳定,或者难以得到高分子量的PPTA聚合物.因此,寻找合适的添加剂取代吡啶对于PPTA的规模化生产至关重要.

在综合考虑影响TPC与PPD聚合的因素的基础上,提出添加氢化钙取代吡啶以合成高分子量PPTA的方法.从理论上分析,使用氢化钙有如下优点:氢化钙不仅可与聚合反应中产生的氯化氢反应,如(1)式所示,而且生成的氯化钙本身就是溶剂体系中的助溶剂,有利于反应体系的稳定;同时氢化钙的加入有利于除去反应体系中的微量水,从而消除水对TPC与PPD聚合的影响.而且,TPC与PPD聚合完毕后未能反应的氢化钙可在后续的水洗步骤中很容易的除去.因此,使用氢化钙是有利的,尽管氢化钙成本较高,但是在少量添加的情况下是可以承受的.



* 2011-03-18 收稿,2011-05-12 修稿;国家重点基础研究发展计划(973 计划,项目号 2011CB606100);**通讯联系人,E-mail:

tuoxl@mail.tsinghua.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11069

1 实验部分

1.1 实验原料

N-甲基吡咯烷酮(北京现代东方精细化工有限公司)使用前加分子筛进行除水处理;氯化钙(北京化工厂)使用前在 400℃ 下加热 4 h,除去结晶水;对苯二胺(上海安诺芳胺化学品有限公司),纯度 99.99%;对苯二甲酰氯(青岛三力化工有限公司),纯度 99.96%;氢化钙(天津市津科精细化工研究所),纯度 75%,粉末;乙醇(北京现代东方精细化工有限公司)。

1.2 PPTA 的合成及后处理

在氮气保护下,将 100 mL 经过除水处理的溶

剂 NMP 加入反应容器中,在搅拌下加入氯化钙,并加热使氯化钙溶解,之后冷却至 15℃ 加入对苯二胺,待对苯二胺溶解后用冰水浴冷却至 0℃ 左右,加入总质量 50% 的对苯二甲酰氯,反应 10 min 之后加入剩余的对苯二甲酰氯并加入酸吸收剂,继续反应 30 min,之后停止搅拌,用大量去离子水清洗反应产物,最后用乙醇浸泡 8 h,然后过滤干燥 12 h,得到 PPTA 粉末.为了进行对比,分别研究了以吡啶和氢化钙为酸吸收剂以及不使用酸吸收剂聚合的情况.对于使用氢化钙为酸吸收剂,研究了两种单体浓度(0.4 mol/L 和 0.5 mol/L)下的聚合反应.表 1 列出了本文进行表征的 3 个样品使用的聚合配方.

Table 1 The used three formula for PPTA synthesis

Sample number	Monomer (PPD: TPC = 1: 1.007)	Calcium chloride	Acid absorbent
1	0.4 mol/L	8 g	Pyridine (0.37 mol/L)
2	0.4 mol/L	8 g	Calcium hydride (0.14 mol/L)
3	0.4 mol/L	8 g	None

1.3 样品测试及表征

黏度测试是取 0.125 g 干燥的 PPTA 粉末配成 25 mL PPTA 浓硫酸溶液,在 30℃ 的恒温水槽中,使用乌氏黏度计(中西化玻,1.07 mm)分别测得浓硫酸和 PPTA 浓硫酸溶液的流出时间 t_0 和 t_1 ,按照下式计算 PPTA 的对数比浓黏度:

$$\eta_{\text{inh}} = \ln\left(\frac{t_1}{t_0}\right)/c \quad (2)$$

其中 c 为 PPTA 浓硫酸溶液的浓度,按上述方法配制 $c = 0.5 \text{ g/dL}$

热重分析是使用 TGA2050 型热重分析仪,在氮气氛围下,以 20 K/min 速率升温至 900℃,测定样品的热失重曲线.

取 PPTA 粉末与干燥的溴化钾充分混合后压片,使用 Nicolet 560 型傅里叶变换红外光谱仪测得其红外光谱.

使用德国元素分析系统公司 Vario EL III 元素分析仪进行元素分析.

使用 Rigaku D/max-2550 型 X-射线衍射仪对 PPTA 粉末进行 X-射线衍射分析, Cu 靶 ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$), $K\alpha$ 射线,扫描范围 $3^\circ \sim 60^\circ$.

2 结果与讨论

从聚合过程来看,使用氢化钙作酸吸收剂大大推迟了 TPC 与 PPD 的聚合反应的凝胶时间.众

所周知,由于 PPTA 的刚性液晶高分子特点以及高分子量 PPTA 在 NMP 中的不稳定性,PPTA 会随着分子量的增长出现凝胶现象,以至最终破碎后成为面包屑状形态.从缩聚反应原理来说,凝胶时间的推迟有利于单体混合更均匀,反应更彻底,在加料操作上时间更宽裕.这些都有利于工业化生产.而使用吡啶作酸吸收剂,聚合反应凝胶化非常快,从添加完所有的 TPC 到出现凝胶的时间在两分钟以内,而使用氢化钙的凝胶出现时间会延长到 10 min 以上.因此,单纯从现象来看,使用氢化钙有利于工业生产的操作.

测定使用氢化钙的聚合产物的对数比浓黏度发现,只要添加的氢化钙比例合适,完全可以聚合得到高分子量的 PPTA(对数比浓黏度大于 6).但是大量聚合实验发现,氢化钙的用量存在一个最佳值(如图 1 所示).在单体浓度分别为 0.4 mol/L 和 0.5 mol/L 两种情况下,均出现氢化钙用量存在最佳添加值的情况.之后随着氢化钙的加入,聚合物的分子量反而下降.目前还没有对此现象的确切解释.因为除了单体配比、水含量及氯化氢的移除外,还有很多影响 PPTA 聚合物分子量的因素,比如混合均匀程度、反应温度、凝胶时间等.较大的氢化钙有可能导致反应温度上升,从而影响聚合活性和反应进程,并最终影响 PPTA 的分子量.此外,氢化钙是以固体粉末的形式加入

聚合体系中,在随后的反应过程中,氢化钙的分散是否均匀也会影响 PPTA 的分子量. 对于此现象将会做进一步的研究. 但是目前的研究已经能够充分证明,使用氢化钙代替吡啶作酸吸收剂在 PPTA 工业生产中是可行的,并且氢化钙的最佳用量相比于吡啶要少很多,而且氢化钙为固体没有气味,在应用时可以大大改善操作环境,其在后续处理中也有着吡啶无法比拟的优点.

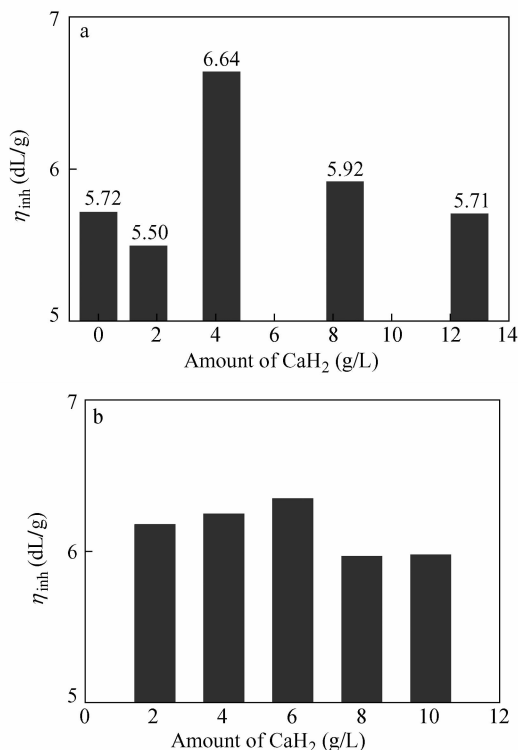


Fig. 1 Effect of the addition of CaH₂ on the η_{inh} of PPTA: (a) 0.5 mol/L of the monomer concentration and (b) 0.4 mol/L of the monomer concentration

除分子量外, PPTA 聚合物的分子结构也会对后续纺丝和最终制成的纤维的质量产生显著影响. 因此,氢化钙对 PPTA 分子结构的影响必须进行的研究. 但是由于 PPTA 分子的刚性导致其溶解性很差,仅从元素分析、红外光谱、X-射线衍射和热分析 4 个方面对其进行初步研究,并与使用吡啶作酸吸收剂和不使用酸吸收剂进行聚合反应得到的产物进行对比,以评估氢化钙的影响.

表 2 列出了对应表 1 的 3 个样品的元素分析结果以及理论计算数据. 比较后可以看出,3 个样品的 C、H、O、N 元素含量大致相同,且与理论值(根据分子量计算)相符. 这说明氢化钙的添加量对于 PPTA 的元素含量没有显著影响,而且与吡啶作酸吸收剂的聚合物元素没有明显的差异.

Table 2 Element content of the three PPTA samples relevant to Table 1

Sample No.	C	H	O	N
Theoretical value	70.59	4.202	13.45	11.76
1	68.68	4.287	15.87	11.34
2	69.16	4.250	15.55	11.37
3	69.15	4.243	15.41	11.48

图 2 是表 1 的 3 个样品对应的红外谱图. 图中 3400 cm⁻¹ 左右较宽的峰为酰胺键 N—H 的伸缩振动的吸收峰, 3100 cm⁻¹ 左右的峰为 C—H 伸缩振动的吸收峰, 1670 cm⁻¹ 左右的峰为羰基的吸收峰, 1600、1500、1580 cm⁻¹ 为苯环伸缩振动的吸收峰. 从谱图上观察, 3 个样品在红外谱图上无明显差异, 可认为使用两种酸吸收剂合成的 PPTA 在结构上无明显差异.

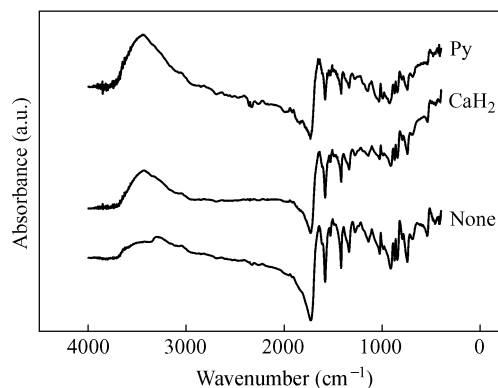


Fig. 2 FTIR spectra of the three PPTA samples relevant to Table 1

图 3 是对应表 1 的 3 个样品的 XRD 谱图. 3 个样品的 XRD 谱图均呈现出典型液晶聚合物的特点, XRD 谱图中 2θ 为 20.5° 的衍射峰为 PPTA 晶体中 (110) 晶面的衍射峰, 22.5° 处的衍射峰为 (200) 晶面的衍射峰, 27.5° 处的衍射峰为 (004) 晶面的衍射峰. 从 XRD 谱图来看, 3 个样品在结

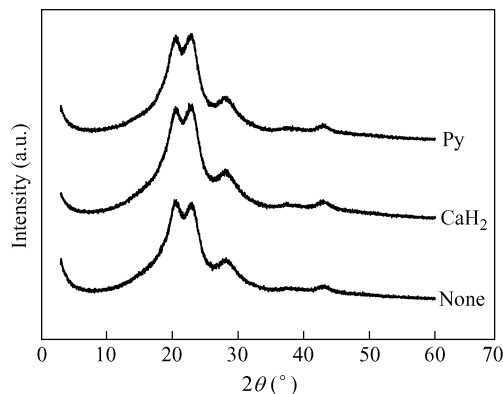


Fig. 3 XRD of the three PPTA sample relevant to Table 1

晶结构上无明显差异。

图 4 是对应的 3 个样品的 TGA 结果. 从 TGA 曲线可以看出, 3 个样品的热分解温度均为 550℃

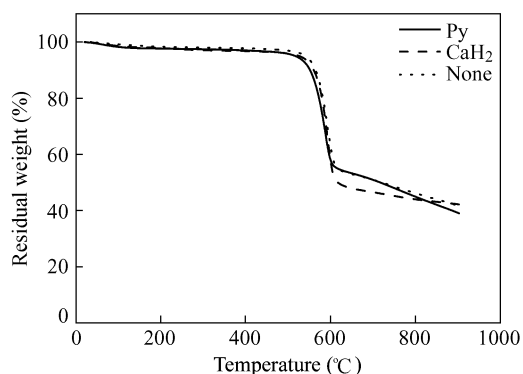


Fig. 3 XRD of the three PPTA sample relevant to Table 1

左右,与文献报道相符^[13,14]. 所以使用氢化钙与使用吡啶作为酸吸收剂合成的 PPTA 在热性能上无差异,其热稳定性都很好。

3 结论

综合以上结果,氢化钙可以作为酸吸收剂用于高分子量 PPTA 的聚合,是一种新的理想的 TPC 与 PPD 的聚合反应酸吸收剂. 当氢化钙用量合适时,合成的 PPTA 的对数比浓黏度可以高达 6.5 以上. 元素分析、红外光谱、X-射线衍射和热分析结果证明使用氢化钙与使用吡啶为酸吸收剂和不使用酸吸收剂合成的 PPTA,在元素含量、分子结构、晶体结构和热性能上没有差别. 这说明使用氢化钙为酸吸收剂不会改变 PPTA 的分子结构与性能。

REFERENCES

- 1 Takayanagi M, Ogata T, Morikawa M, Kai T. J Macromol Sci Phys, 1980, B17:591 ~ 615
- 2 Guan Y, Zheng Y J, Cui J X, Wan X H. Chinese J Polym Sci, 2010, 28(2):257 ~ 267
- 3 Lou Yinxiang(楼银香), Bao Jingsheng(宝净生). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1991, (5):635 ~ 640
- 4 Chen Yuping(陈雨萍), Gao Jianguo(高建国), Li Ge(李革). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2000, (1):105 ~ 107
- 5 Zhou Yunan(周运安), Jiang Feng(姜锋), Li Xin(李鑫), Wang Rongmin(王荣民). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2010, (7):932 ~ 936
- 6 Zhang Shufan(张树范), Han Baozhen(韩宝珍), Bao Jingsheng(宝净生). Polymer Communication(高分子通讯), 1983, (2):88 ~ 92
- 7 Liu Xiongjun(刘雄军), She Wanneng(余万能), He Xiaodong(何晓东). Contemporary Chemical Industry(当代化工), 2006, (4):231 ~ 232
- 8 Fu Qun(傅群), You Xiulan(尤秀兰), Liu Zhaofeng(刘兆峰), Hu Zuming(胡祖明). Synthetic Technology and Application(合成技术及应用), 2002, 17(4):8 ~ 10
- 9 Ji Guolong(冀国龙), Wang Jiajun(王嘉骏), Feng Lianfang(冯连芳), Zhu Fuhe(朱福和). Synthetic Technology and Application(合成技术及应用), 2008, 23(4):1 ~ 4
- 10 Chen Yi(陈懿), Song Cancheng(宋才生). Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程), 1988, (2):51 ~ 53
- 11 Song Caisheng(宋才生), Wang Sheng(王生生), Wen Chenglian(温澄濂), Wang Laiyi(王来义), Peng Jinlin(彭金林). Journal of Jiangxi Normal University(Natural Sciences Eddition)(江西师范大学学报(自然科学版)), 1987, (2):51 ~ 56
- 12 Li Fanting(李繁亭), Long Yuning(隆宇宁), Wang Shuzhong(王曙中). Journal of China Textile University(中国纺织大学学报), 1986, (1):69 ~ 74
- 13 Zhao Jiaxiang(赵稼祥). Fiber Compsites(纤维复合材料), 1994, (2):32 ~ 39
- 14 Zhang Meiyun(张美云), Lu Jinbei(路金杯), Zhang Sufeng(张素凤), Zhao Huifang(赵会芳). Paper Science and Technology(造纸科学与技术), 2009, 28(6):171 ~ 173

INVESTIGATION ON THE PREPARATION OF HIGH MOLECULAR WEIGHT POLY(*p*-PHENYLENE TEREPHTHALAMIDE) USING CaH₂ AS ACID ABSORBENT

SUN Lili, XU Jia, LUO Wen, GUO Chenglong, TUO Xinlin, WANG Xiaogong

(*Institute of Polymer Science and Engineering, Department of Chemical Engineering,
School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084*)

Abstract A new acid absorbent of calcium hydride was used in the synthesis of high molecular weight poly(*p*-phenylene terephthalamide) (PPTA) and compared with the traditional acid absorbent of pyridine. Pyridine utilized as acid absorbent in terephthaloyl chloride and *p*-phenylenediamine condensation polymerization is helpful to get high molecular weight product, however, it is difficult to separate pyridine with other agents in further agent recycling process, which is unacceptable in PPTA industrial production. This work investigates the effect of calcium hydride replacing pyridine as acid absorbent on the PPTA synthesis process and the chemical structure of resulted PPTA. Multiple instrumental measurements such as element analysis, Fourier transform infrared spectrometry (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and thermogravimetric analysis (TGA) were carried out in the characterization of the yielded products. Inherent viscosity data showed that high molecular weight PPTA could be obtained with calcium hydride as acid absorbent. On the other hand, there existed an optimum addition amount of calcium hydride at which high molecular weight PPTA with inherent viscosity high over 6.5 could be obtained. Element analysis, infrared spectroscopy and XRD gave that no difference in element content, molecular structure and crystal structure could be recognized from the products using the two acid absorbents. TGA curves showed that the products using both acid absorbents degraded at approximately 550°C. All the results demonstrate it is feasible to synthesize high molecular weight PPTA using calcium hydride as acid absorbent in large scale production of PPTA.

Keywords Calcium hydride, Poly(*p*-phenylene terephthalamide), Acid absorbent