

新型可溶性聚芳酰胺及其共聚物的合成与性能研究*

蹇锡高** 王瑞玲 朱秀玲 刘 程 张守海

(大连理工大学高分子材料系 大连 116012)

摘 要 采用新型二胺 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-酮与对苯二甲酸、间苯二甲酸、萘二酸进行均聚或共聚,所得聚芳酰胺的 T_g 均高于 300℃,且易溶于非质子极性溶剂中,聚合物的特性粘数为 1.26 ~ 1.51 dL/g(25℃,NMP),拉伸强度为 62 ~ 89 MPa,断裂伸长率为 5% ~ 9%,拉伸模量为 2.2 ~ 2.9 GPa,电阻系数为 $10^{14} \sim 10^{16}$ 。

关键词 聚芳酰胺,耐热性,可溶性,拉伸性能,电绝缘性能

聚芳酰胺是一类综合性能优异的高分子材料,被广泛应用于航空、航天、交通运输、电子电气等领域。然而,已有商品化品种聚芳酰胺的溶解性较差,限制了其进一步推广应用。一般来说,耐热性与溶解性呈反向关系,耐热性越高,溶解性越差,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,使其加工成型困难。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,归纳起来,目前使用的结构改性方法有以下几种:(1)引入柔性结构单元^[1,2];(2)引入大的侧基^[3];(3)引入扭曲的非共平面结构^[4];(4)通过共聚破坏分子对称性和重复规整度^[5];(5)金属有机化合物改性^[6]。但目前文献报道的可溶性聚芳酰胺的耐热性与已有商业化品种相比有较大的损失。

本文从分子设计的角度出发,将二氮杂萘酮结构引入聚芳酰胺主链中,合成了 6 种新型可溶性耐高温聚芳酰胺聚合物,并对其结构性能进行了较系统的研究。

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(自制^[7]),直接使用;对苯二甲酸,间苯二甲酸为市售聚合级工业品,直接使用;萘二酸为本校精细化工系合成,重结晶后使用;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,使用前在 180℃真空干燥 24 h。

1.2 聚合物及其共聚物的合成

在装有搅拌器、回流冷凝管、温度计的三口烧瓶中,在氮气保护下,依次加入 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-酮与等摩尔比的芳香族二酸或二酸混合物(1:1),以 TPP 和 PY 为脱水剂,以 NMP 和 CaCl₂ 为介质,在 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,聚合反应按下面机理进行。

1.3 聚合物及其共聚物的性能测试

1.3.1 特性粘数 $[\eta]$ 测试 称取 0.125 g 样品,配成 25 mL 0.5% NMP 溶液于 25℃ ± 0.5℃ 下乌式粘度计中四点法测定。

1.3.2 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。

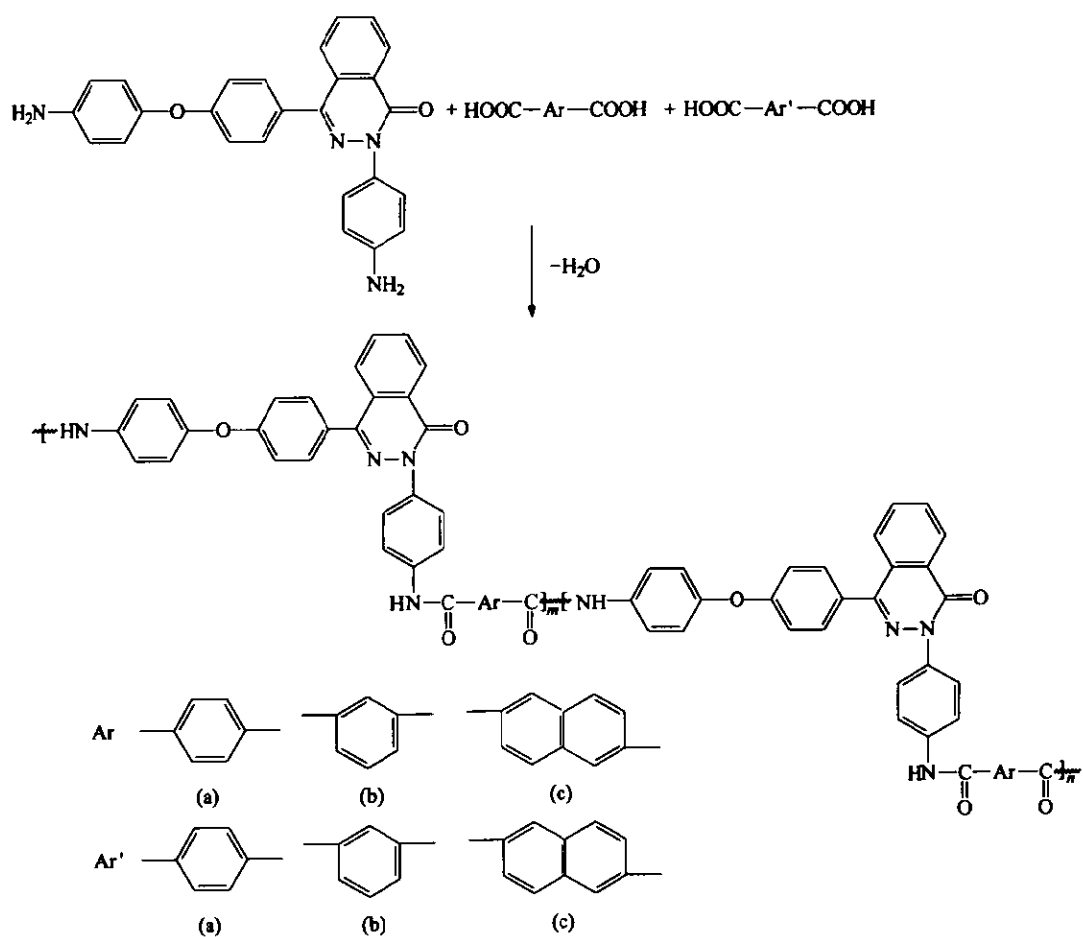
1.3.3 TGA 测定 在日本岛津 DT-30B 型分析仪上测定,空气环境下,升温速度为 10 K/min 条件下测定。

1.3.4 拉伸性能测试 用 6.3 mm 宽,6 cm 长,约 0.025 mm 厚的薄膜在日本岛津 AG-2000 型万能电子试验机上测试,拉伸速度为 5 cm/min。

1.3.5 电性能测试 用厚度约为 0.025 mm 的薄膜在 ZC36 型 10¹⁷ Ω 超高阻 10⁻¹⁵ nm 微电流测试仪上测试。

1.3.6 超滤膜分离性能测试 用杯式超滤器在室温 0.1 MPa 压力下测去离子水的水通量,然后在 0.1 MPa 测膜对 PEG12000 的截留率(%),进料液浓

* 2000-10-15 收稿,2001-02-20 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 59473019);** 通讯联系人



Scheme 1

度为 100 mg/L.PEG 含量用 721 型分光光度计检测。

2 结果与讨论

2.1 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^[8],成功得到了高分子量的新型可溶性聚酰胺及其共聚物。

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.有关聚酰胺及其共聚物的合成数据列于表 1 中。

由表 1 可以看出,新型芳香二胺与二酸直接聚合所得均聚物和共聚物均具有较高的特性粘度,在 1.26 ~ 1.51 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酸的反应活

Table 1 Preparation of polyamides

Polymer	Initial amount of NMP/mL	Additional amount of NMP/mL	Yield(%)	η (dL/g)
PAa	16	7	98	1.43
PAb	16	6	98	1.26
PAc	16	9	96	1.51
PAab	16	7	98	1.36
PAac	16	8	97	1.47
PAbc	16	7	97	1.38

PAa:Polyamide from novel diamine and diacid a;
PAab:Polyamide from novel diamine and diacid a and b

性和化学结构均有关系,萘二酸的刚性结构导致所得聚酰胺较高的特性粘度;对苯二酸比间苯二酸结构规整,故特性粘度也较高;共聚物的特性粘度则在三种均聚物之间.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。

2.2 聚合物的谱学分析

对合成的新型含二氮杂萘酮结构聚芳酰胺均

聚物进行了红外和核磁分析,测试数据列于表 2 中.

Table 2 Spectral data of the polymers

Polymer	IR(cm^{-1})	$^1\text{H-NMR}(\delta)$
PAa	3310(m, N—H) 1658(s, amide I)	6.9 ~ 8.5(m, 20H, Ar—H)
	1604(m, C=N) 693(w)	10.2 ~ 10.4(d, 2H, N—H)
PAb	3308(m, N—H) 1668(s, amide I)	7.0 ~ 8.65(m, 20H, Ar—H)
	1607(m, C=N) 693(w)	10.3 ~ 10.5(d, 2H, N—H)
PAc	3314(m, N—H) 1668(s, amide I)	6.7 ~ 8.7(m, 22H, Ar—H)
	1602(m, C=N) 693(w)	10.4 ~ 10.5(d, 2H, N—H)

从表 2 可以看出,IR 谱中,3310 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. $^1\text{H-NMR}$ 谱分析表明,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. $\delta = 10.5 \sim 10.2$ 的酰胺质子共振吸收峰,为两组尖锐的单峰.谱学分析结果证明所得聚合物结构与我们设计的一致.

2.3 聚合物的耐热性能

对所有合成的新型含二氮杂萘酮结构芳香聚酰胺均进行了 DSC 和 TGA 测试,热性能数据列于表 3 中.

Table 3 Thermal behavior data of polymers

	PAa	PAb	PAc	PAab	PAac	PAbc
$T_g(^{\circ}\text{C})$	329	314	ND	318	325	315
$T_d(^{\circ}\text{C}, 5\%)$	465	467	483	470	480	465

由表 3 可以看出,所得聚酰胺的 T_g 均高于 300 $^{\circ}\text{C}$, $T_d(5\%)$ 均高于 450 $^{\circ}\text{C}$,均具有良好的耐热性能.

2.4 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 4 中.

由表 4 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醚键和二氮杂萘酮分子链扭曲结构,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.

2.5 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 $^{\circ}\text{C}$ 玻璃板上烘 3 h,再在真空烘箱中

100 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 12 h 得到.对其拉伸性能进行测试,所得数据列于表 5.

Table 4 Solubility of polyamides in different solvents

Solvent	PAa	PAb	PAc	PAab	PAac	PAbc
NMP	+	+	+	+	+	+
DMAc	+	+	+	+	+	+
DMF	+	+	+	+	+	+
DMSO	+	+	+	+	+	+
m-Cresol	+	+	+	+	+	+
Conc H_2SO_4	+	+	+	+	+	+
PY	+ -	+ -	+ -	+ -	+ -	+ -
Toluene	-	-	-	-	-	-
Hexane	-	-	-	-	-	-
Chloroform	-	-	-	-	-	-
Acetone	-	-	-	-	-	-
Ethanol	-	-	-	-	-	-

+ : Soluble at room temperature; + - : Partially soluble at room temperature; - : Insoluble at room temperature

Table 5 Tensile property of polyamide films

Polymer	Strength (MPa)	Elongation at break (%)	Initial modulus (GPa)
PAa	78	9	2.8
PAb	69	4	2.3
PAc	89	5	2.2
PAab	62	5	2.6
PAac	74	7	2.9
PAbc	70	8	2.5

由表 5 可见,聚合物的拉伸强度为 62 ~ 89 MPa,断裂伸长率为 5% ~ 9%,起始模量为 2.2 ~ 2.9 GPa,与文献报道的同类聚酰胺相比^[1~6,9],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.

2.6 聚合物的电绝缘性能

聚合物膜由 10 wt% DMAc 铸膜液浇铸而成,之后在 60 ~ 80 $^{\circ}\text{C}$ 玻璃板上烘 3 h,再在真空烘箱中 100 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 12 h 得到.对其电绝缘性能进行测试,所得数据列于表 6.

Table 6 Electrical property of polyamides

Polymer	Surface resistance coefficient (Ω)	Solidity resistant coefficient ($\Omega \cdot \text{cm}$)
PAa	3.26×10^{16}	2.34×10^{15}
PAb	8.16×10^{15}	1.57×10^{15}
PAc	5.55×10^{15}	1.49×10^{14}
PAab	1.14×10^{14}	1.13×10^{14}
PAac	1.22×10^{15}	1.11×10^{15}
PAbc	4.90×10^{16}	9.10×10^{15}

由表 6 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.

2.7 聚合物的超滤膜分离性能

将聚合物 PAa 在 DMAc 中配制成重量百分比浓度为 12% 的铸膜液,在室温 24℃,湿度 54%,停留蒸发时间 15 s 的条件下刮制成非对称超滤膜,

在室温 0.1 MPa 压力下测去离子水的水通量为 175 kg/m²·h,对 PEG12000 的截留率为 99.7%.结果表明,这种材料可作为功能膜如超滤膜、纳滤膜的理想选材.

REFERENCES

- 1 Yang C P, Lin J H. *Polymer*, 1995, 36: 2607 ~ 2614
- 2 Liaw D J, Wang K L. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1996, 34: 1209 ~ 1217
- 3 Yang C P, Lin J H. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1994, 32: 369 ~ 382
- 4 Liaw D J, Liaw B Y. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1998, 36: 1069 ~ 1080
- 5 Akutsu F, Inoki M, Sunouchi K, Sagama Y, Kasashima Y, Naruchi K, Miura M. *Polymer*, 1998, 39: 1637 ~ 1641
- 6 Dembek A A, Burch R R, Feiring A E. *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 Yamazaki N, Matsumoto M, Higashi F. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1975, 13: 1373 ~ 1375
- 9 Yang C P, Lin J H. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1994, 32: 423 ~ 433

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF NOVEL SOLUBLE POLYAMIDES

JIAN Xigao, WANG Ruiling, ZHU Xiuling, LIU Cheng, ZHANG Shouhai

(*Department of Polymer Material, Dalian University of Technology, Dalian 116012*)

Abstract Aromatic polyamides are well known as one of the most important high-performance polymers due to their excellent thermal stability and other outstanding properties. However, the present commercial polyamides are insoluble and do not melt below their decomposition temperature, which restrict their processing and applications. In the paper, 1, 2-dihydro-2-(4-aminophenyl)-4-[4-(4-aminophenoxyl) phenyl]-phthalazin-1-one, a novel diamine monomer containing the phthalazinone moiety was synthesized, and a series of polymers based on this monomer were synthesized with the Yamazaki method and studied. The novel diamine and different aromatic diacids were used to synthesize polyamides and co-polyamides which were soluble in polar aprotic solvents such as DMAc, NMP and had inherent viscosity of 1.26 ~ 1.51 dL/g (25℃, NMP). The T_g values of the polyamides were all above 300℃. The properties of polyamides and co-polyamides were studied. The aromatic polyamide films were prepared by the thermal conventional method. The films had tensile strength of 62 ~ 89 MPa, elongation to break of 5% ~ 9% and tensile modulus of 2.2 ~ 2.9 GPa. The order of the coefficient of electrical resistance was 10^{14} ~ 10^{16} . Their ultrafiltration membrane also had good separation properties. The rejection against PEG 12000 could be up to 99.7% when the water flux was 175 kg/m²·h.

Key words Polyamides, Thermostable, Soluble, Mechanical property, Electrical property, UF membrane separation property