

在酰胺-盐溶剂体系中对苯二甲酰氯 与对苯二胺的缩聚反应*

张树范 韩宝珍 宝净生

(中国科学院化学研究所)

摘 要

本文研究了在酰胺-盐溶剂体系中对苯二胺与对苯二甲酰氯的缩聚反应,溶剂对缩聚反应的影响以及溶剂体系与对苯二甲酰氯的副反应。由 NMR 实验结果表明,聚对苯二甲酰对苯二胺分子中酰胺基团的氢质子由于溶剂化作用向低场方向位移,位移的大小与溶剂的种类及盐的浓度有关。DMAc 与 NMP 两种溶剂体系在缩聚反应过程中皆与对苯二甲酰氯有竞争反应。在该溶剂体系中可得到适于加工成纤的高分子量聚合物。

芳族聚酰胺分子具有伸展态的刚性链。欲得到高分子量的聚合物,低温溶液缩聚反应的溶剂需用强极性的酰胺混合溶剂或酰胺-盐溶剂体系。近年来,酰胺-盐溶剂体系中合成芳族聚酰胺方面的研究工作进展较快。

文献报道,在二甲基乙酰胺(DMAc)-氯化锂溶剂体系中进行对氨基苯甲酰氯缩聚反应的研究结果表明,溶剂分子与芳族聚酰胺分子之间的络合作用与缩聚反应有关^[1,2]。另有专利文献报道,N-甲基吡咯烷酮(NMP)-氯化钙体系作为反应溶剂可得到高分子量的聚合物^[3]。

本文研究了 NMP-氯化钙体系中对苯二甲酰氯与对苯二胺缩聚反应的溶剂效应及其与对苯二甲酰氯的副反应,并研究了缩聚反应中单体克分子浓度,溶剂体系中盐的浓度,反应时间及后期搅拌作用对聚合物分子量的影响。

实 验 部 分

1. 单体制备

对苯二胺及对苯二甲酰氯的纯化及合成见文献[4]。

2. N, N'-二苯甲酰-对苯二胺的合成

在装有搅拌器的1立升三口烧瓶中加入54.1克对苯二胺及500毫升DMAc,冰水浴中冷却反应体系至5℃以下,加入12.75毫升的苯甲酰氯。室温下搅拌1小时,然后将反应物倒入含有碳酸氢钠的2立升冰水中,将沉淀物过滤,在热乙醇中重结晶。所得产物

* 1982年1月3日收到。

用红外光谱及元素分析鉴定。

I.R: 1650cm^{-1} , 表征 >C=O 的强吸收峰,

3050cm^{-1} , 3320cm^{-1} 表征 —N—H 的伸缩振动。

元素分析: 计算值(%): C, 75.95 H, 5.06 N, 8.86

实验值(%): C, 76.24 H, 5.14 N, 8.87

3. 苯甲酰苯胺

苯甲酰苯胺为化学纯。

4. 对苯二甲酰氯与对苯二胺的缩聚反应

在装有搅拌器及氮气导管的 400 毫升反应瓶中加入 100 毫升含有 6% 氯化钙的 NMP 溶液。搅拌下加入粉末状对苯二胺 (3.785 克, 0.035 克分子/立升), 溶解后, 用冰水冷却反应器至 5°C 以下, 然后加入粉末状的对苯二甲酰氯 (7.106 克, 0.035 克分子/立升), 快速搅拌至凝胶相出现, 撤掉冰水浴, 继续强力搅拌使聚合物呈碎屑状, 放置过夜, 粉碎, 水洗至中性, 在 110°C 下烘至恒重, 按文献[4]方法测得聚合物的 η_{inh} 为 5.43。

5. $^1\text{H-NMR}$ 测定

采用法国 CAMECA TSN-250 MHz 核磁共振谱仪测记。

结果与讨论

1. 酰胺-盐溶剂体系对对苯二胺与对苯二甲酰氯缩聚反应的影响

为研究不同溶剂体系对缩聚反应的影响, 我们用苯甲酰苯胺及 N, N'-二苯甲酰对苯二胺作为芳族聚酰胺的模型化合物。在核磁共振波谱上观察了各种溶剂体系对模型化合物中 —CONH— 基团的作用。将苯甲酰苯胺分别与 NMP, DMAc 及六甲基磷酸胺 (HMPA) 三种溶剂配成溶液, 在核磁共振波谱上观察苯甲酰苯胺中 —CONH— 的氢质子化学位移。由于溶剂的存在, —CONH— 氢质子向低场方向位移, 其大小随溶剂极性的增加而增加, 若在酰胺溶剂中加入氯化锂, 不同的溶剂体系对苯甲酰苯胺中 —CONH— 的氢质子化学位移影响不同。

表 1 苯甲酰苯胺在酰胺溶剂中的核磁共振波谱上的氢质子化学位移

溶 剂	偶极矩	苯甲酰苯胺中 —CONH— 的 δ_1	加入氯化锂后苯甲酰苯胺中 —CONH— 的 δ_2	$\Delta\delta$
HMPA	4.31	14.1	14.6	0.5
NMP	4.09	11.6	12.9	1.3
DMAc	3.72	11.5	12.3	0.8

我们选择 NMP-氯化钙溶剂体系, N, N'-二苯甲酰对苯二胺为模型化合物, 在核磁共振波谱上比较了溶剂体系中氯化钙浓度对 —CONH— 基团位移的影响。结果见图 1。从图 1 可知, N, N'-二苯甲酰对苯二胺中 —CONH— 的氢质子化学位移随氯化钙浓度而改变。当氯化钙浓度在 6% 时其位移最大。图 2 给出了室温下 N, N'-二苯甲酰对苯二胺在 NMP-氯化钙溶剂体系中盐的浓度对其溶解性的影响。所得结果与核磁共振谱上观察到的氢质子化学位移基本上是相对应的。表明酰胺-盐溶剂体系对 —CONH— 基团的络合作用, 而络合的大小与盐的浓度有关。

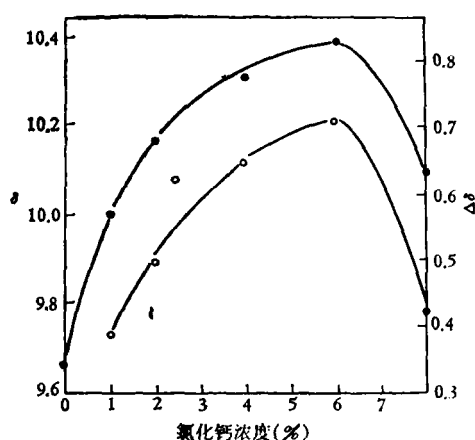


图1 NMP 溶剂中氯化钙浓度对 N, N' -二苯甲酰对苯二胺中 $-\text{CONH}-$ 的氢质子化学位移的影响

●氢质子化学位移 δ ; ○氢质子化学位移差 $\Delta\delta$ 。

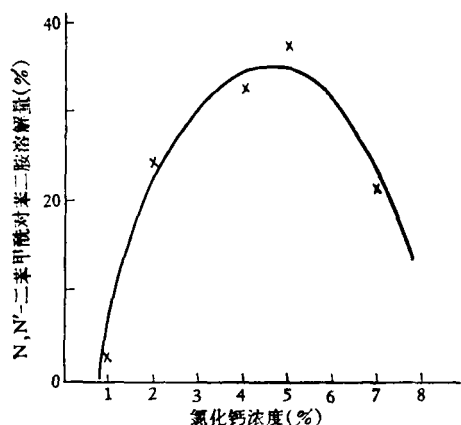


图2 NMP 溶剂中氯化钙浓度对 N, N' -二苯甲酰对苯二胺溶解性的影响。

2. 在酰胺-盐体系中对苯二甲酰氯与对苯二胺缩聚反应时的副反应

DMAc 做为对苯二甲酰氯与对苯二胺缩聚反应的溶剂, 在缩聚反应中由于 DMAc 与对苯二甲酰氯的竞争反应而导致芳族聚酰胺的分子量降低^[5]。

我们考察了 NMP-氯化钙体系中缩聚反应时对苯二甲酰氯与溶剂的竞争反应, 并与 DMAc 体系进行了比较, 结果见表 2。从表 2 可知, 五种溶剂体系皆与对苯二甲酰氯发生反应, 但不同的溶剂体系其反应程度有差异。

表2 酰胺及酰胺-盐溶剂体系与对苯二甲酰氯的反应

溶剂体系	出现沉淀时间(分)	生成物占对苯二甲酰氯的量(%)
DMAc	10	18.16
DMAc + LiCl	1	46.90
NMP	60	微量
NMP + CaCl_2	40	34.45
NMP + LiCl	30	37.10

HPMA-DMAc 和 NMP-氯化钙与对苯二甲酰氯作用后产物的红外光谱相似。在 $1680, 1280\text{cm}^{-1}$ 附近有表征羧基的吸收峰; 在 $1780, 1705$ 及 1050cm^{-1} 附近及 1800cm^{-1} 处有表征 $-\text{COCl}$ 基团价键振动的吸收峰及酸酐的吸收峰。产物元素分析测得, 碳, $57.29-59.39\%$; 氢, $3.53-3.92\%$; 氯, $2-2.05\%$ 。表明产物为带有酰氯端基或羧端基的芳族聚酸酐的齐聚物。

DMAc 与对苯二甲酰氯的反应历程已有报道^[7], 但 NMP 与对苯二甲酰氯的反应历程尚待进一步探讨。

3. 在酰胺-盐体系中对苯二甲酰氯与对苯二胺的缩聚反应

根据以上实验结果, 我们选择了 NMP-氯化钙溶剂体系, 研究单体克分子浓度、氯化

物浓度、反应时间及后期搅拌效应对聚合物分子量的影响。

(1) 单体克分子浓度 单体克分子浓度与聚合物粘度的关系见图 3。在 NMP-氯化钙 (6%) 体系中单体克分子浓度适宜范围较广, 其在 0.21—0.50 克分子/立升之间皆能获得高粘度的聚合物, 以 0.35 克分子/立升为最佳。在单体浓度低时, 体系中溶剂占优势, 单体与溶剂的副反应增加, 单体浓度高时聚合物的溶解性能降低, 同时反应热增高使聚合物分子量降低。

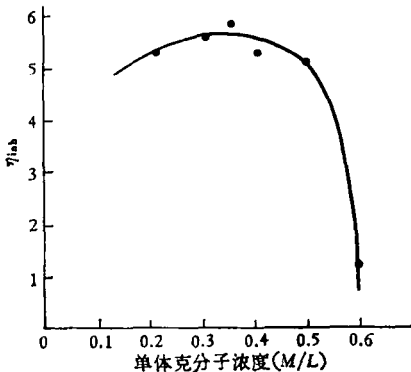


图 3 单体克分子浓度对聚合物粘度的影响。

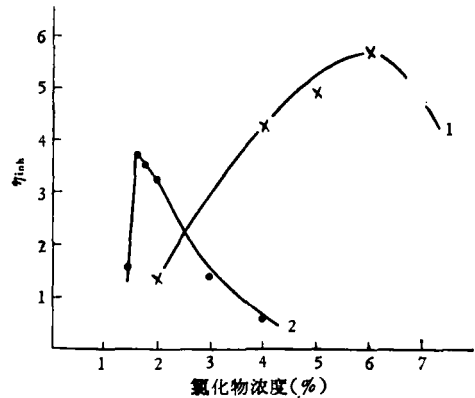


图 4 溶剂体系中盐的浓度对聚合物粘度的影响

1. NMP-氯化钙体系; 2. NMP-氯化锂体系

(2) 盐的浓度 酰胺-盐体系中盐的浓度对缩聚反应的影响如图 4。在 NMP-氯化钙体系中, 氯化钙含量在 6% 时, 聚合物的 η_{inh} 最高。这与溶剂在模型化合物中的络合作用结果是相对应的, 而适于合成高分子量聚合物的氯化锂浓度范围较窄。缩聚反应结果说明, 盐的浓度直接与反应体系的溶剂化作用有关。它取决于氯化物与聚合物中—CONH—分子数的比值。NMP 与氯化物先生成络合物, 络合物中氯负离子再与聚合物分子中—CONH—生成氢键。当二者达到一定比值时生成氢键最多, 阻碍聚合物分子间的聚集, 使聚合物在该体系中有较好的溶解性, 从而获得高分子量的聚合物。

(3) 反应时间及后期搅拌作用 对苯二甲酰氯与对苯二胺的低温溶液缩聚反应速度较快, 从开始反应到凝胶固相出现数分钟内即可完成。缩聚反应过程中聚合物 η_{inh} 的变化如图 5 所示。反应开始后 3—4 分钟内即出现有白色“乳光”的液晶相, 聚合物的 η_{inh} 达 2.59, 在 8 分钟时聚合反应中产生了急剧的相变化, 生成凝胶固相, 放置 4 小时后, 聚合物的 η_{inh} 可达 3.9, 再增加反应时间聚合物的 η_{inh} 则无明显变化。

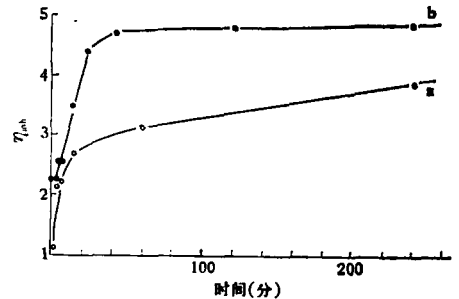


图 5 NMP-氯化钙体系中缩聚反应时间与聚合物 η_{inh} 的关系

a, 无后期搅拌作用; b, 进行后期搅拌

若在凝胶固相出现后, 立即进行强力搅拌, 使凝胶固相态呈粉状物, 然后在强剪切力下搅拌 15 分钟, 聚合物的 η_{inh} 为 3.50, 22 分钟时聚合物的 η_{inh} 为 4.46, 42 分钟时为 4.86, 如

再延长反应时间聚合物的 η_{inh} 则无明显变化。表明后期搅拌作用增加了分子链间的运动,是提高聚合物 η_{inh} 的必要条件。

参 考 文 献

- [1] Федоров, А. А., Соклов, Л. Б., Вискоязылек. Соед. А. 1970, 12, 2185.
- [2] Panar, M., Bester, L. F., Macromolecules, 1977, 10 (6), 1401.
- [3] Mera Hiroshi, Nakagawa, Yasuo Japan Kokai, 77 71, 593 1977, Jun. 15; Mera Hiroshi, Nakagawa, Yasuo Japan Kokai, 77 124,099 1977, Oct. 18.
- [4] 宝净生, 游安基, 张树范, 张盛庆, 胡昌, 李学芬, 习复, 高分子通讯, 1980, (6), 352.
- [5] Ромендерг Ю. Б., Сабинов, В. М., Вискоязылек. Соед., А. 1978, 20, 2344.

STUDIES ON THE POLYCONDENSATION OF TEREPHTHALOYL CHLORIDE AND p-PHENYLENEDIAMINE IN AMIDE-SALT SYSTEM

Zhang Shufan, Han Baozhen and Bao Jingsheng

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

The polycondensation of p-phenylenediamine and terephthaloyl chloride in amide solvent system has been studied. In order to obtain high molecular weight poly (1,4-phenyleneterephthalamide) (PPTA), the solvation of PPTA with the solvents and the competitive side reaction of the solvents with terephthaloyl chloride in amide-salt system were investigated.

We can observed from NMR data, the proton resonance of the amide group of these model compounds shifts markedly to lower field due to the effect of solvation. The magnitude of these shifts depends on the kind of solvent and the concentration of the salt used. DMAc and NMP are the solvents which react with terephthaloyl chloride competitively in the polycondensation process.