

综 述

# 刚性链芳族聚酰胺的合成及其液晶纺丝

张树范 胡汉杰

(中国科学院化学研究所)

具有刚性链结构的全对位芳族聚酰胺——聚对苯甲酰胺 [poly(1,4-benzamide)] 和聚对苯二甲酰对苯二胺 [poly(1,4-phenyleneterephthalamide)] 是70年代初期发展的一种具有优良物理、化学、机械性能的新型纤维。该纤维问世以来,引起了各方面极大的关注,它的发展速度远远超过了其它特种纤维的发展。

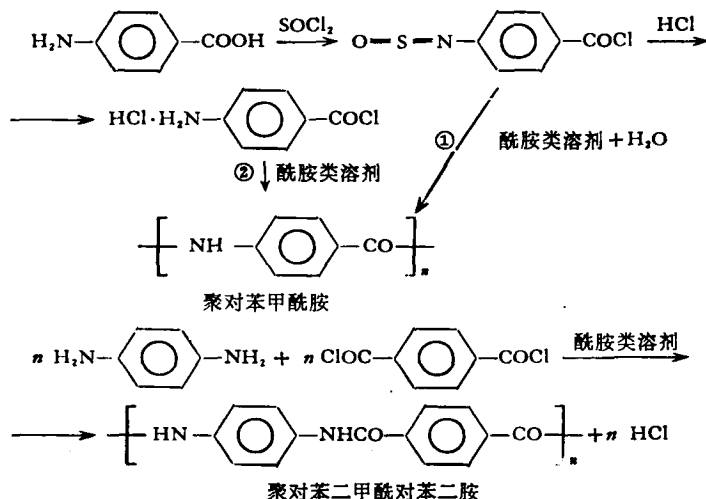
对位芳族聚酰胺的合成是采用低温溶液缩聚方法在强极性酰胺类溶剂中进行的。聚合物分子量的大小与缩聚反应条件有关。控制适宜的反应条件,可得到适于成纤的聚合物。

对位芳族聚酰胺分子呈伸展状态的刚性链,在浓硫酸中呈光学各向异性的液晶态。利用该特性开发了新的纺丝方法——液晶纺丝,由于在成纤工艺上有了较大的创新,使纤维在不到十年的时间里,力学性能提高了二倍以上。

近年来关于芳族聚酰胺的聚合,溶液性质,纤维结构等方面都有不少报导。本文仅就芳族聚酰胺的合成及其液晶纺丝的发展做一简要介绍。

## 一、芳族聚酰胺的合成

聚对苯甲酰胺的合成,是由对氨基苯甲酰氯自缩聚而成。聚对苯二甲酰对苯二胺的合成是由对苯二胺、对苯二甲酰氯共缩聚而得到。其反应如下:



对位芳族聚酰胺因其分子对称性高,分子链呈刚性,故聚合物熔点较高,溶解性较低,

因此不宜用熔融或一般溶液的缩聚方法获得高分子量聚合物。1964年 P.W. Morgan 等继界面缩聚反应之后, 为得到高分子量的刚性链芳族聚酰胺, 提出了低温溶液缩聚方法。它是一种均相缩聚反应。对苯二胺与对苯二甲酰氯反应速度极快( $10^6$  克分子/升·秒), 反应开始的瞬间即产生相分离。为使生成的聚合物能继续进行链增长, 必须用强极性的酰胺类溶剂, 如二甲基乙酰胺, N-甲基吡咯烷酮, 六甲基磷酰胺及四甲基脲等。缩聚反应可在二种混合溶剂中或含有一定的金属卤化物的酰胺类溶剂中进行。为防止反应过程中酰氯基团的水解, 使单体能够按等克分子进行反应, 必须严格控制反应系统及溶剂的含水量。Соколов 等<sup>[1]</sup>对芳族聚酰胺低温溶液缩聚反应条件进行了探讨, 认为聚合物分子量与混合溶剂的配比及在酰胺类溶剂中氯化锂的含量有关(图1)。同时在核磁共振波谱上观察到混合溶剂与芳族聚酰胺中的酰胺基团作用产生质子化学位移。认为是极性溶剂与酰胺基团之间产生了络合作用。由于聚合物的溶解性增加, 导致聚合物的分子量提高, M. Panar 等<sup>[2]</sup>在研究聚对苯甲酰胺的溶液行为时发现, 酰胺溶剂含有一定的氯化锂后也产生了酰胺溶剂-氯化锂对酰胺基团的溶剂化作用, 认为酰胺基团的正离子与氯离子进行缔合。锂离子与溶剂作用形成络合物, 增加了聚合物的溶解性。P. W. Morgan 等<sup>[3]</sup>研究了聚对苯甲酰胺低温溶液缩聚反应条件, 提出聚合物的分子量与单体浓度, 单体加入速度, 搅拌速度, 反应温度, 链终止剂及质子接受剂含量有关。若在缩聚反应开始时迅速加入单体并进行高速搅拌, 有利于生成高分子量及分子量分布窄的聚合体, 这与反应过程中酰氯基团与二甲基乙酰胺溶剂产生的副反应有关。

T. I. Bair 等<sup>[4]</sup>在六甲基磷酰胺及 N-甲基吡咯烷酮体系中合成聚对苯二甲酰对苯二胺得到的聚合物粘度与单体浓度有较强的依赖性。

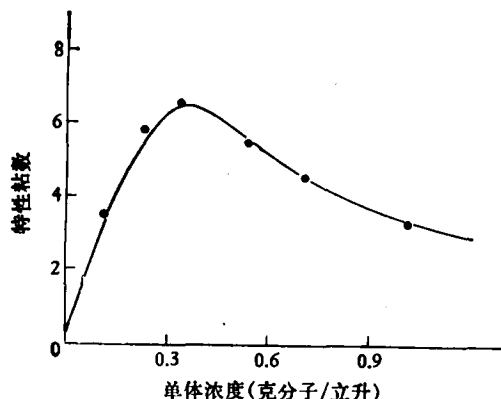


图2 聚对苯二甲酰对苯二胺单体反应浓度与特性粘数的关系

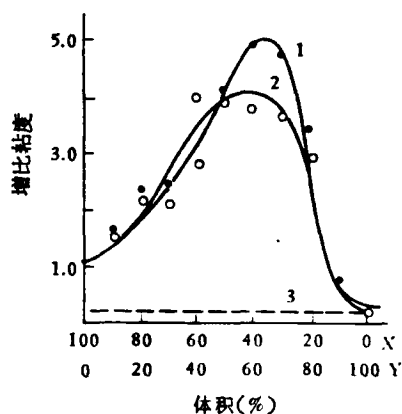


图1 聚对苯二甲酰对苯二胺粘度与二种反应溶剂配比的关系

1. 六甲基磷酰胺-N-甲基吡咯烷酮
2. 六甲基磷酰胺-二甲基乙酰胺
3. N-甲基吡咯烷酮-二甲基乙酰胺

结果表明, 在较大范围的克分子浓度(0.2—0.7 克分子/升), 都可以获得特性粘数在5以上的聚合物。当单体克分子浓度在0.25时, 聚合物特性粘数值最高(图2)。我们研究小组<sup>[5]</sup>在六甲基磷酰胺-二甲基乙酰胺的混合溶剂中对反应条件进行了系统的研究工作。得到在该溶剂体系中的最佳反应条件。同时对低温溶液缩聚反应动力学做了初步探讨, 观察到缩聚反应在低温下进行一定时间后, 继续升温能提高聚合物的分子量。在该溶剂体系中聚合物的特性粘数可以达到6—7。同时还对六甲基磷

酰胺-N-甲基吡咯烷酮及六甲基磷酰胺-四氢呋喃两种混合溶剂体系的缩聚反应进行了研究,皆可得到适于成纤的聚合物。

聚对苯二甲酰对苯二胺成纤后,具有高取向度及高结晶度。从而使分子在横向间的作用力变弱容易产生微纤化(micro fibril),而微纤化区应力比较集中,在压缩或剪切力作用下由于扭接带(kink-band)的出现而使纤维断裂<sup>[6]</sup>。降低了纤维的耐疲劳性能。为改进纤维的耐疲劳性能,多在全对位芳族聚酰胺分子链中,引入间位芳族基团及一定比例的柔性链段以降低分子的结晶性及分子的对称性。同时,由于分子的刚性降低,从而也改进了聚合物在有机溶剂中的溶解性。

聚对苯二甲酰对苯二胺的低温溶液缩聚反应溶剂是以六甲基磷酰胺为主。文献报导<sup>[4,7]</sup>六甲基磷酰胺毒性较大,可能使该纤维的发展受到阻碍。故降低分子的刚性结构,改进聚合物的溶解性亦将是很重要的课题。

小沢<sup>[8]</sup>在刚性链芳族聚酰胺中引入通式为  $\left[ \text{—} \text{C}_6\text{H}_4 \text{—} \text{Y—} \text{C}_6\text{H}_4 \text{—} \right]$  芳胺结构的第三单体(Y可为—S—, —SO<sub>2</sub>—, —CH<sub>2</sub>—, —C(=O)—等)与对苯二胺及对苯二甲酰氯在N-

甲基吡咯烷酮-氯化钙体系中进行反应。得到的共聚物中含有一定量的第三单体结构。小沢<sup>[9]</sup>还在刚性链芳香聚酰胺中引入哌嗪或一定百分数的4,4'-二氨基二苯基甲烷做为柔性链段。所有共聚物成纤后皆可保持其高强度及高模量,而纤维的耐疲劳性能有所改进。有关引入第三单体共聚改性的工作较多,因篇幅所限,此处不再逐一列举。

聚对苯二甲酰对苯二胺的聚合现已不限于低温溶液缩聚一种方法。作为该纤维的主要研究厂家美国杜邦公司目前已由开始的间歇式缩聚法<sup>[10]</sup>转入连续式缩聚方法。连续缩聚反应是用熔融态的对苯二甲酰氯与6%的对苯二胺的六甲基磷酰胺溶液在螺杆挤压机中进行反应<sup>[11]</sup>。连续缩聚反应法生产效率得到提高,但仍使用六甲基磷酰胺做反应溶剂。杜邦公司现正研究一种新的气相法缩聚<sup>[12]</sup>。此方法是反应在气态单体中进行,不使用溶剂,气相法得到的聚合物纯度较高,不需要高分子量的聚合物就可以得到高性能纤维。

## 二、芳族聚酰胺的溶液性质

聚对苯二甲酰对苯二胺和聚对苯甲酰胺其分子呈棒状的链伸展状态,所以其分子在溶液中呈向列态的液晶相。这种溶液在低剪切力作用下,聚合物分子可以沿作用力方向取向。因分子在溶液中已呈取向状态存在,所以利于成纤。此外,向列态液晶溶液可以达到的浓度远远大于非液晶态的各向同性溶液的浓度,这些因素均有利于提高成纤物中联接分子(Tie-molecular)的数目,因此这种溶液性能对纺丝是有利的。

聚对苯二甲酰对苯二胺的硫酸溶液在光学上显示各向异性。该溶液的性质和聚合物的浓度、温度、聚合物的分子量有关(见图3、图4、图5)<sup>[13,14]</sup>。

由图3可知,随着聚合物浓度的增加,溶液由各向同性向各向异性转变,我们将由各向同性向各向异性转变时对应的聚合体浓度值称为临界浓度C\*。C\*和温度、聚合体分子的长度与分子轴径之比有关。可由Flory公式近似求出<sup>[15]</sup>:

$$C^* = \frac{8}{P} \left( 1 - \frac{2}{P} \right) \quad (P \text{ 是刚性分子的长-轴比})$$

由图 3 还可看出, 当温度升高时, 溶液粘度-聚合体浓度曲线向聚合体浓度高的区域平移, 即可以得到高浓度的液晶溶液。

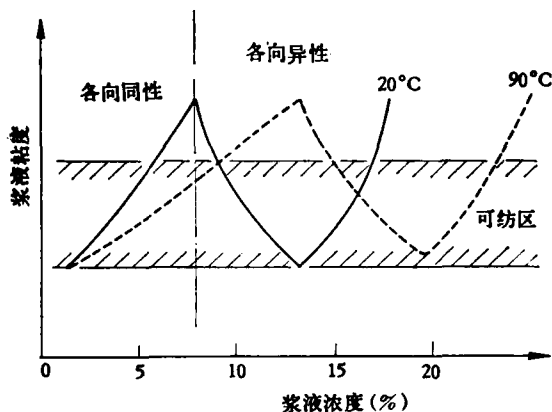


图 3 聚对苯二甲酰对苯二胺-浓硫酸溶液的粘度与聚合物浓度关系图

由图 4 可知, 处于液晶态的溶液随着温度的增加, 溶液粘度降低, 而升到某一温度值时, 溶液粘度则又开始升高, 溶液也开始由液晶态向各向同性态转化。我们称此时的温度为  $T_a$ ; 当温度降低, 则溶液粘度经过一个最低区后开始大幅度上升, 直至溶液凝固成固体, 我们称此时的温度为  $T_M$ 。

当溶液浓度增加时, 相应的  $T_M$ 、 $T_a$  值也升高, 且曲线的低粘度部份降低并随着温度的变化而变宽, 而对高浓度的溶液, 由于在远未达到  $T_a$  值以前的温度下, 聚合体降解成为

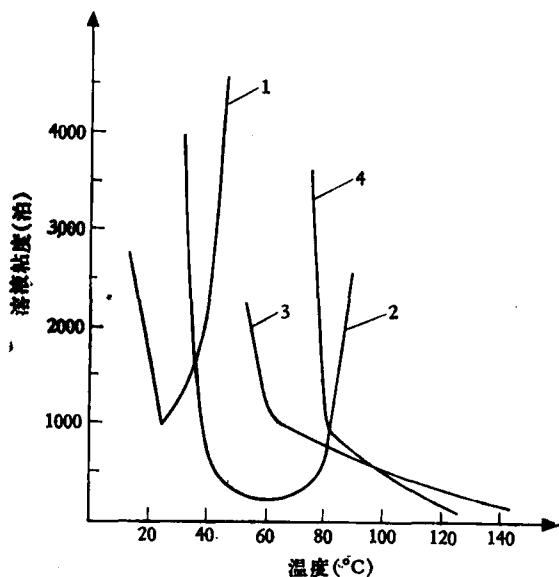


图 4 聚对苯二甲酰对苯二胺-浓硫酸溶液粘度与温度关系图  
1. 10%,  $[\eta] = 2.66$  2. 12%,  $[\eta] = 2.66$  3. 16%,  $[\eta] = 3.9$ , M.P. = 57°C 4. 20%,  $[\eta] = 4.45$ , M.P. = 62°C

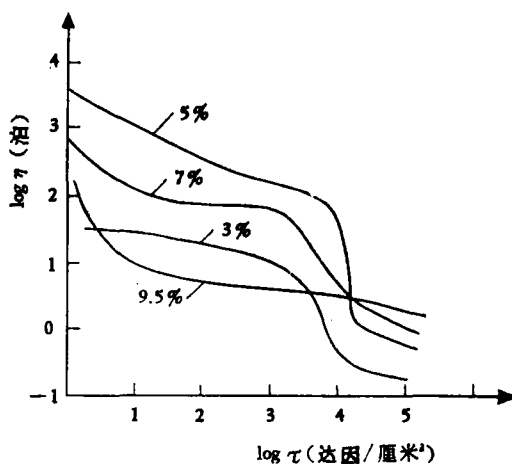


图 5 聚对苯二甲酰胺-二甲基乙酰胺溶液粘度和剪切力的关系

主要因素,因而观察不到  $T_g$  值。

在剪切力作用下向列态液晶溶液的行为见图 5<sup>[16]</sup>。图中 5% 的曲线可看作近于临界浓度的非液晶态,而 7%、9.5% 曲线处于液晶态。当剪切力较小时,液晶态溶液粘度的降低大于非液晶态溶液粘度的降低,说明液晶态内的流动单元更易取向,而当剪切力大到一定值后,则溶液粘度只和溶液浓度有关。

### 三、芳族聚酰胺的液晶纺丝

1966 年 Kwolek, 用聚对苯二甲酰对苯二胺的浓硫酸溶液进行湿法纺丝,成纤后纤维

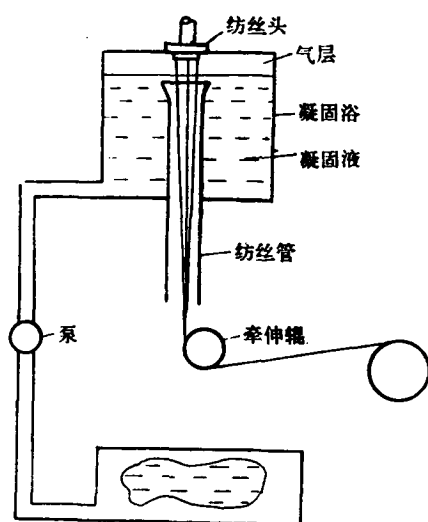


图 6 干喷湿纺纺丝工艺流程示意图

的抗张强度在 20 克/袋以下<sup>[13]</sup>。1971 年 Blades 根据 Morgan 等人提出的液晶理论,采用了适于液晶溶液的纺丝工艺,即所谓的干喷湿纺法。该工艺要点是采用高温、高浓度的液晶浆液,以干喷形式在较高的剪切力作用下,将浆液高速喷出,喷出的保持一定取向的液流,经过一个气体薄层,进入温度很低的凝固浴中,液流在凝固浴中通过一个纺丝管,在纺丝管中,浆液液流和凝固液在重力的作用下自然下流,从而保证了浆液液流在一定的张力下凝固成丝条。进一步经水洗、干燥、热处理得到纤维。其工艺流程简示于图 6<sup>[10]</sup>。采用了干喷湿纺纺丝法,聚对苯二甲酰对苯二胺成纤后纤维的力学性能有了较大的提高,抗张强度可达 26 克/袋(见表 1),并且开发了液晶纺丝的新工艺。

A. P. Cepekob<sup>[17]</sup>研究了干喷湿纺中的成纤机理。根据工艺特点,提出了干喷湿纺的稳定纺丝条件。认为必须有一个最低的喷速  $V_k$ , 其关系式如下:

$$V_k = \frac{\sigma_{\rho\phi} \cdot R_c^3}{r_0^2(2\eta + R_c\rho g)}$$

$\sigma_{\rho\phi}$  为纺丝浆液和喷丝头间的表面张力,  $R_c$  为出喷丝孔时,浆液液流的膨胀半径,

表 1 聚对苯二甲酰对苯二胺-浓硫酸溶液的浓度与所得纤维的力学性能

|           | Kwolek  | Kwolek   | Blades   |
|-----------|---------|----------|----------|
| 浆液浓度(%)   | <8      | 8—10     | 13—20    |
| 纺丝温度(°C)  | ~20     | ~20      | 80—90    |
| 光学各向异性    | 无       | 有        | 有        |
| 纺丝工艺      | 湿纺      | 湿纺       | 干喷湿纺     |
| 抗张强度(克/紫) | ≤11     | ≤20      | 20—25    |
| 延伸率(%)    | 2—3     | 2—3      | 3—4      |
| 初始模量(克/紫) | 400—800 | 400—1000 | 400—1000 |

$r_0$  为喷丝孔半径,  $\eta$  为纺丝浆液粘度,  $\rho$  为纺丝浆液的密度,  $g$  为重力加速度。

关于干喷湿纺的工艺改进也有大量报导。如为改进纤维在凝固浴中未充分凝固,造成牵伸过大时易出现表皮结构破坏的毛病,采用加大气层的厚度,同时降低气层温度至零下数十度以下,使纤维在气层中充分冷冻的纺丝工艺<sup>[18]</sup>,或用纤维在干燥之前进行干-湿热处理的方法,以避免喷头牵伸过高<sup>[19]</sup>。

用极性强的酰胺类溶剂或在其中含有一定的无机盐的混合溶剂配制成芳族聚酰胺的液晶溶液纺丝的工作也有不少报导<sup>[20,21]</sup>。

值得注意的是,液晶纺丝新工艺在其他具有刚性链结构的成纤材料方面的应用。据报导美国杜邦公司已将液晶纺丝方法应用到芳族聚西夫碱纤维及芳族聚酯纤维方面<sup>[22,23]</sup>,这两种聚合物同样具有刚性链,在融熔时呈液晶态,可用熔纺成纤。

#### 四、芳族聚酰胺的性能及应用

聚对苯二甲酰对苯二胺加工成纤的纤维具有较高的耐热性,结晶熔点在 560°C 以上,玻璃化温度在 300°C 以上,分解温度接近于熔融温度。耐化学药品及耐油性能好,在高温及低温条件下都能保持有良好的机械性能。而且加工性能好,工艺简单,是一种综合性能十分突出的纤维。

聚对苯二甲酰对苯二胺纤维主要用在轮胎帘子线,缆绳,增强材料及涂覆织物等方面。如聚对苯二甲酰对苯二胺纤维的帘子线抗张强度比钢丝大 5—6 倍,初始模量比钢丝大 2 倍,而重量仅为钢丝的五分之一。高温下机械性能好,尺寸稳定。

做为复合材料的聚对苯二甲酰对苯二胺纤维特点是比强度及比模量高。该纤维与环氧树脂做成的复合材料冲击性能比碳纤维复合材料强。但其压缩性能及抗弯性能皆低于一般无机纤维,给它的应用带来局限性。为改进其耐压性能,除着手从聚合物分子链中考虑降低刚性外,现多与碳纤维复合做成复合材料使用。聚对苯二甲酰对苯二胺纤维与碳纤维复合后的增强材料压缩强度及弯曲强度比单独使用聚对苯二甲酰对苯二胺纤维的增强材料有所提高<sup>[23]</sup>。由于聚对苯二甲酰对苯二胺的特殊性能,它的应用范围正在不断扩大,并从国防工业向一般工业过渡,随着各种工业不断的发展,它的前途将是十分广阔的。

## 参 考 文 献

- [1] Соколов, Л. Б., Федоров, А. А. и Савитов, В. М. *Высокомолек. соед.*, **15** (1), 74 (1973).
- [2] Panar, M., Bester, L. F., *Macromolecules*, **10** (6), 1401 (1977).
- [3] Kwolek, S. L., Morgan, P. W., *ibid.*, **10** (6), 1390 (1977).
- [4] Bair, T. L., Morgan, P. W., *ibid.*, **10** (6), 1396 (1977).
- [5] 中国科学院化学研究所四室, 刚性链芳香聚酰胺的研究, 未发表工作.
- [6] 矢吹和之、许裴毅志、今井房夫, 日本纤维学会志, **32**(2), 7-55(1976).
- [7] C. & E. N., *Feb* 2, p 3 (1976).
- [8] 小沢周二, 特许公开 51-136,916
- [9] 小沢周二, 特许公开, 51-136,917.
- [10] Blades, H., *U.S. Pat.*, 3,767,756.
- [11] Bice, A. B., Fitzgerald, J. A. and Hoove A. E., *U.S. Pat.*, 3,884,881.
- [12] Shin, Hgunkook, *U.S. Pat.*, 4,009,153.
- [13] 松田吉郎, 表面, **12**(12), 698(1974).
- [14] Kwolek, L., *Brit. Pat.*, 1,283,066.
- [15] Schae, J. R., Fokd, V. S., *Polymer Preprints*, **17**(1), 60 (1976).
- [16] Папков, С. П., *Высокомолек. соед.*, В **15**, 370 (1973).
- [17] Серёков, А. Р., Данилин, В. А., *Химические волокна*, **1975** (1), 30.
- [18] 瀬川泰彦, 特许公开, 51-16,316.
- [19] 松下哲男, 特许公开, 51-12,326.
- [20] 香西惠治, 特许公开, 51-29,536.
- [21] Morgan, P. W., 特许公开, 51-138,800.
- [22] Schaeffgen, J. R., 特许公开, 50-158,695.
- [23] *Modern Text.*, 1976 (11), 26.