

芳香聚酰胺纤维的结构鉴定方法研究*

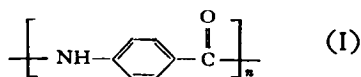
金熹高 李惠鸣 傅秀城

(中国科学院化学研究所)

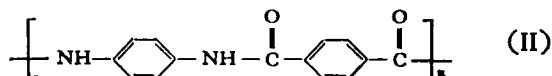
摘 要

用红外光谱方法分析了聚对苯甲酰胺 (I) 和聚对苯二甲酰对苯二胺 (II) 的谱带特征及其与结构的关系, 指出了两者的区别, 并用二向色性观察了薄膜的取向态。改进了化学分析方法, 从 (II) 的水解产物中分离和鉴定了对苯二甲酸和对苯二胺, 确定了 Kevlar-49 纤维的结构属于 (II)。还用差热分析方法比较了 T_m 和 T_d 等数据。

近年来, 关于高强度、高模量芳香聚酰胺纤维已有不少报导。商品以 Kevlar 纤维为代表。这些纤维聚合物的基本化学结构, 主要有两类^[1-4]: 聚对苯甲酰胺, poly[p-benzamide],



聚对苯二甲酰对苯二胺, poly[p-phenylene terephthalamide],



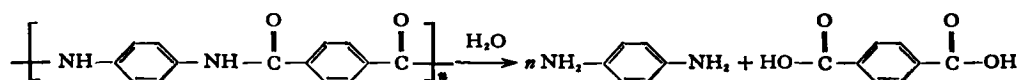
其他与第三单体共缩聚的纤维, 目前仍处于研究阶段; 而间位取代的芳香聚酰胺纤维, 其性能和应用与此大不相同, 所以本文不再讨论。

研究芳香聚酰胺纤维结构单元组成, 对了解纤维的发展动向, 考察结构、加工和性能之间的关系, 都是十分重要的。有关芳香聚酰胺纤维的结构鉴定方法的报导不多, 目前仍在探讨中^[5]。尤其是聚合物 (I) 和 (II) 的结构十分相似, 因此鉴别比较困难。Chiao^[6] 企图简单地用元素分析数据来鉴别确定纤维的结构归属, 但无论聚合物 (I) 和 (II), 其元素之定量组成严格地一致, 因此无法用以区别它属于何种结构。1973 年 Hummel^[7] 发表了 Kevlar-49 的红外谱图, 并把它的结构标为聚合物 (I)。1975 年 Gan^[8] 发现 Hummel 发表的谱图之结构应属聚合物 (II)。他指出, 仅仅靠谱图的形状来鉴定其结构, 依据还不充分。此外, Литовченко^[9] 也发表了聚合物 (II) 的红外光谱工作。

用经典的化学方法分析, 虽然手续繁复, 但结果直观可靠, 如果样品中含有共聚组分, 也不难发现。对芳香聚酰胺在一定条件下水解, 应该得到相应的单体或衍生物。例如对

* 1978 年 5 月 10 日收到。

聚合物 (II) 可有:



从水解反应产物中分离、纯化,得到单体,并予鉴定,可以判断原始样品的化学组成。但关于芳香聚酰胺纤维的水解分析方法,迄今未有成功的报导。1976年 Penn^[10]从 Kevlar-49 的水解产物中得到了大量的对苯二甲酸,并据此判断它是聚合物 (II)。但没有得到 (II) 的另一种单体对苯二胺。

聚合物 (I) 和 (II) 的差热行为相差甚远,因此热分析不但可用来区分这两类结构,即使纤维中存在微量共聚组分,也可以从它的差热曲线上显示出来^[16]。芳香聚酰胺的差热分析工作虽已有报导^[5,8,11-13],但发表的数据尚不一致。

我们用实验室合成的聚合物 (I) 和 (II),得到了它们的红外光谱图,并对其谱带特征及归属加以解释和比较,由此建立了用红外光谱鉴别二类聚合物结构的方法;研究了水解分析该纤维组成的方法。不但从聚合物 (II) 的水解产物中得到了单体对苯二甲酸,并获得了纯净的另一种单体对苯二胺,进一步用红外光谱、质谱和薄层色谱等鉴定了所得单体,从而使水解方法趋于完备;此外比较了聚合物 (I) 和 (II) 的差热行为,得到了 T_m 、 T_D 等数据。我们用红外光谱、水解和差热分析方法鉴定 Kevlar 纤维得到一致的结果,以充分的数据确定了它的化学组成。

实 验 部 分

样品

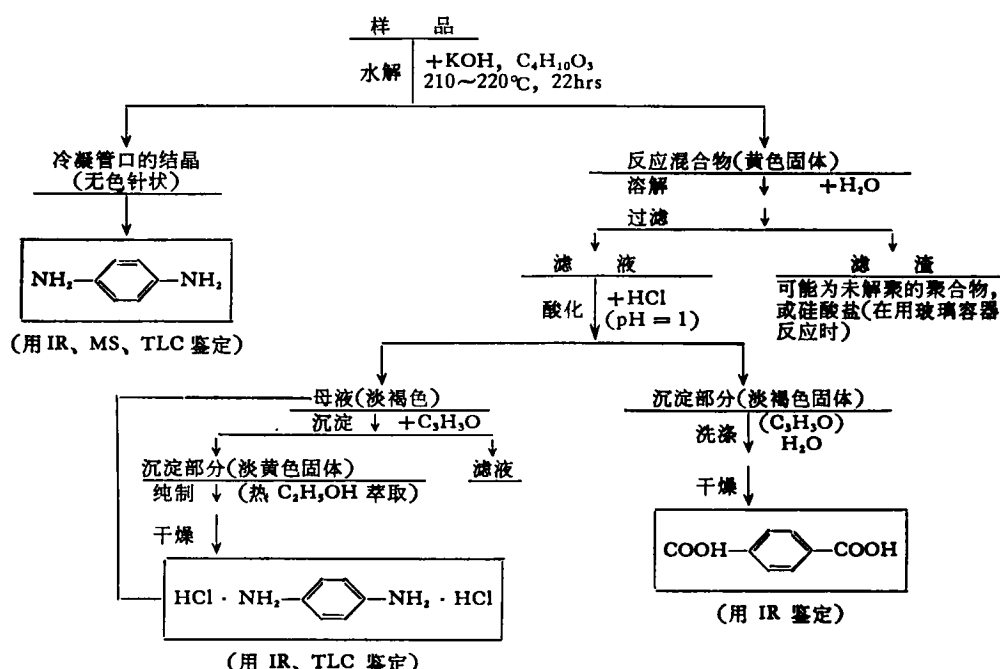
聚合物 (I) 和 (II) 均由本所四室四组合成,后者并经纺丝和热处理。样品用浓硫酸溶解、水沉淀的方法纯制,以除去杂质。一般分析时,亦可省略,对实验结果无显著影响。用纤维直接进行差热分析时,需经退火处理以消除其热历史。

红外光谱

将 0.1 毫克样品切细,与 KBr 混合研磨至均匀粉末状,然后干燥,压片,进行测试。红外光谱仪: Perkin-Elmer 180 型;扫描范围 400—4000 厘米⁻¹;能量方式: 恒定 I_0 ;分辨率: 1 厘米⁻¹ (1000 厘米⁻¹处)。

水解分析

试剂: 氢氧化钾, GR; 一缩二乙二醇, CP; 盐酸, AR; 丙酮, AR; 均为北京化工厂出品。将聚合物 (II) 样品 0.6—0.7 克剪碎,与 KOH 20 克,一缩二乙二醇 6 克装入带有回流冷凝管的不锈钢反应器中,用硅油浴加热,保持 210—220℃ 在搅拌下反应,共 20—24 小时。反应结束并冷却后,取下冷凝管下口的结晶物,作红外光谱、薄层色谱和质谱分析。将反应产物用水溶解(如发现有不溶物,则需过滤除去),加 HCl 酸化,则产生沉淀,将沉淀物过滤,并用水、丙酮反复洗涤,再干燥,得到淡褐色固体,用红外光谱鉴定。另外,可取少量滤液,用薄层色谱方法直接分离鉴定,大部分滤液加丙酮沉淀,过滤,得到淡黄色固体,再加热乙醇萃取,萃取物干燥后用红外光谱鉴定。操作步骤可归纳如下:



聚对苯二甲酰对苯二胺水解操作步骤

薄层色谱

层析材料: 硅胶板 G (黄岩分析材料厂); 展开体系: 正丁醇: 水: 冰醋酸为 15:3:15。展开剂均为 AR, 北京化工厂; 显色剂: 10% 磷钼酸乙醇溶液。

质谱

质谱仪: AEI MS-5074 型; 样品温度: $30^\circ C$; 电离室温度: $30^\circ C$; 电离电压: 50eV。

差热分析

差热分析仪: 岛津 DT-2A; 样品: 20—40 毫克, 氮气保护; 升温速度: $10^\circ C/分$, 参比: SiO_2 ; 测温: 铂/铂铑电偶, $\pm 50 \mu V$ 。

结果与讨论

1. 红外光谱分析 聚对苯二甲酰对苯二胺(聚合物 II) 的红外谱图见图 1。从图中可以清楚看到仲酰胺的一些特征。其中 1650 厘米^{-1} 峰很强, 是 $C=O$ 的吸收峰, 即酰胺 (I)

带。 1545 厘米^{-1} 和 1265 厘米^{-1} 都是 $-C(=O)-N$ 及 $N-H$ 的偶合振动, 即酰胺 (II) 和 (III) 带。但后者比酰胺 (I) 和 (II) 都要弱得多。此外, 3320 厘米^{-1} 和 3050 厘米^{-1} 为 NH 键伸缩振动等。详见表 1。

上述结果与 Литовченко 的报导类似。值得注意的是由于聚合物链有较大的刚性, 其纤维态分子链的排列又十分规则, 因此将红外二向色性测定结果进行比较, 可以看出: 当偏振矢量与分子链长周期方向垂直(即与拉伸方向平行)时, 则相对垂直于分子链的基团振动偶极矩得到很大加强, 如 $C=O$ 伸缩振动 (1650 厘米^{-1}), $N-H$ 伸缩振动 (3320 厘米^{-1})。

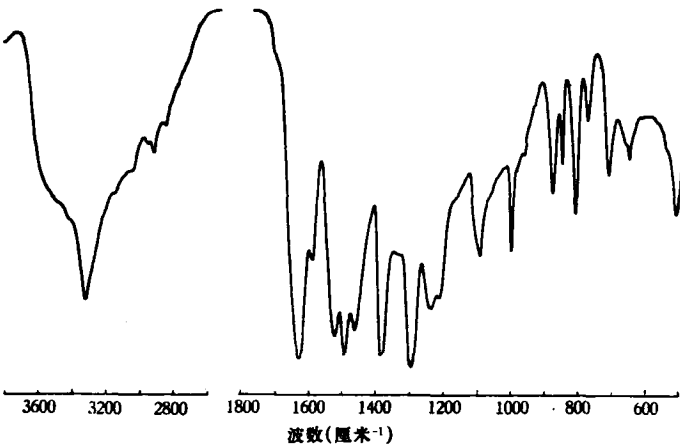


图 1 聚对苯二甲酰对苯二胺的红外谱图

表 1 聚对苯二甲酰对苯二胺的红外光谱特征

波数(厘米) ⁻¹	振 动 类 型
530	C—O 面外弯曲振动(酰胺 VI)
670	N—C—O 面内弯曲振动(酰胺 IV)
720	N—H 面外弯曲振动(酰胺 V)
820	苯环 C—H 面外振动
1015	苯环 C—H 面内振动
1265	C—N 伸缩和 N—H 变形偶合振动(酰胺 III)
1515	苯环骨架振动
1545	C—N 伸缩和 N—H 变形的偶合振动(酰胺 II)
1610	苯环骨架振动
1650	C—O 伸缩振动(酰胺 I)
3050, 3320	N—H 伸缩振动

米⁻¹)和面外振动(720 厘米⁻¹)、苯环 C—H 面外振动(820 厘米⁻¹)等。反之,偏振矢量改

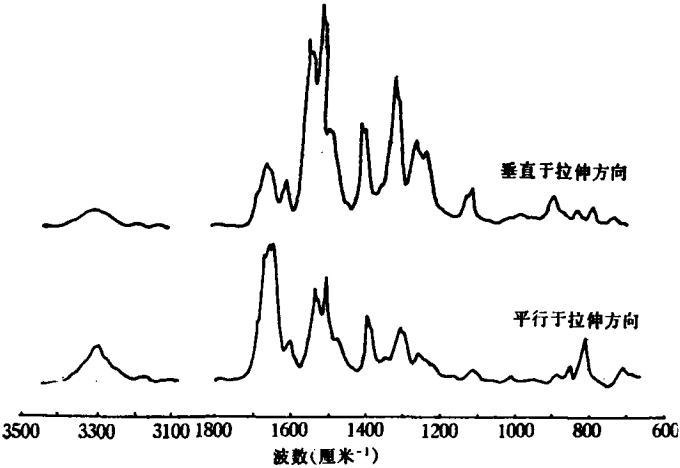


图 2 聚对苯二甲酰对苯二胺的红外二向色性

变 90° 时, 另一组峰, 即与分子链平行的基团振动偶极矩得到加强, 如苯环骨架振动 (1610 厘米^{-1}) 和 C—H 面内振动 (1015 厘米^{-1}), 以及 C—N 和 N—H 的偶合振动 ($1265, 1545 \text{ 厘米}^{-1}$) 等。这一规律远较一般柔性链高分子为明显, 因此对于研究刚性链高分子的分子形态和聚集态结构, 都是很有意义的。

聚对苯甲酰胺(聚合物 I) 的红外谱图见图 3:

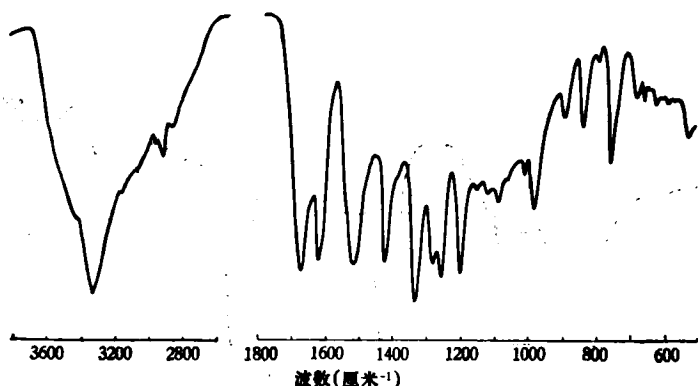
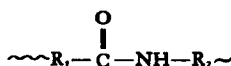
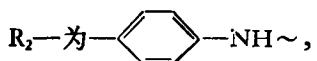


图 3 聚对苯甲酰胺的红外谱图

从图中同样可以看出仲酰胺的特征——酰胺 (I)、(II) 和 (III) 带, 以及其它一些对位芳香取代的特征。但与聚合物 (II) 的谱图比较, 可以发现其酰胺 (I), (II) 和 (III) 三条特征带, 不但强度有差异, 而且波数位置也略有变化。聚合物 (I) 的酰胺 (I) 带出现在 1660 厘米^{-1} 处, 酰胺 (II) 带在 1525 厘米^{-1} 处, 酰胺 (III) 带在 1255 厘米^{-1} 处。前者的波数较聚合物 (II) 高, 而后两者的波数偏低。若把二种聚合物结构写成一致的形式, 可为:



对于聚合物 (I) 来说, R_2 为 $-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-$; 对于聚合物 (II) 来说:



也就是两种聚合物中, 邻接在氮原子上的基团不同(不考虑苯环以远的影响)。根据 Randall 及 Bellamy^[14] 等的报导, 对于链状仲酰胺来说, 氮原子上键接亲电性取代基可使酰胺 (I) 带往高波数移动, 而使酰胺 (II) 和 (III) 带往低波数移动(因为在这偶合振动中 N—H 变形振动是主要的), 这与上述实验结果是完全一致的。两种聚合物的三条酰胺带位置的差别, 既然与其结构有相应的联系, 当可用来区别它们(如果从 R_1 方向来分析, 情况是相同的)。此外, 比较两者的谱图, 还可以发现一些不同的特征。如对于聚合物 (I), 在 1185 厘米^{-1} 处出现一个新的中等强度的峰, 而聚合物 (II) 则无此峰, 等等。综合以上特征, 可以直接从红外光谱图上区分聚合物 (I) 和 (II)。

将 Hummel 发表的 Kevlar-49 红外光谱图与上述结果相比, 可以看出它与图 1 完全一致, 而与图 2 有本质差别, 因此将 Kevlar-49 标为聚合物 (I) 显然是错误的。而 Gan 用

实验室合成的样品与商品纤维的红外谱图进行对照,指出 Kevlar-49 为聚合物 (II), 这一点与我们的结果是一致的。

2. 化学分析 由于芳香聚酰胺具有高度耐酸碱和在高温下仍然保持稳定的特性, 给化学分析带来困难。用通常的办法, 例如用水解脂肪族聚酰胺、聚酯或聚酰亚胺的办法, 无论在常压还是高压下, 均无法使之解聚。为了获得较高的反应温度, 必须选择一种对反应及产物分离没有干扰的高沸点有机介质来代替水。实验结果表明, 用一缩二乙二醇/KOH 体系, 在 210—220℃ 反应一昼夜, 能使聚合物 (II) 完全水解。

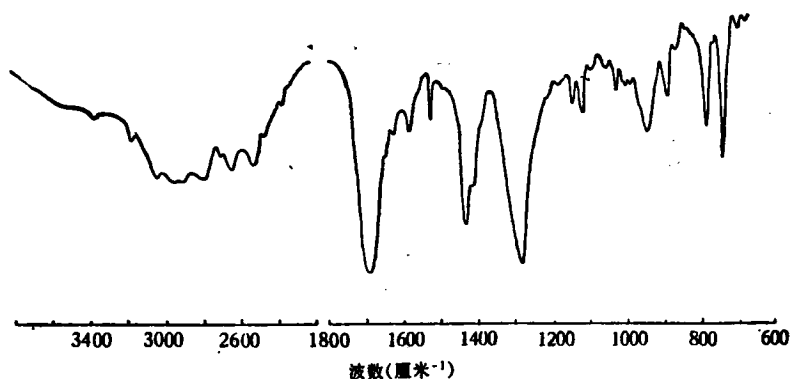
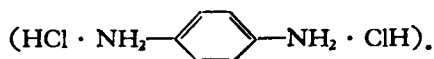


图 4 对苯二甲酸(由聚合物 (II) 水解得到)的红外谱图

Penn 没有从 Kevlar-49 的水解产物中得到聚合物 (II) 的另一种单体对苯二胺(或其衍生物), 因此他断言: 在反应结束时, 体系中已不存在对苯二胺, 而变成了一系列复杂的产物。对此, 我们用对苯二胺、对苯二甲酸与氢氧化钾、一缩二乙二醇混合, 在类似水解反应的条件下加热, 然后按前节方法分离反应产物, 最后得到了对苯二胺及其盐酸盐



将样品水解产物分离除去对苯二甲酸的母液, 用薄层色谱方法展开, 也能得到对苯二胺盐酸盐的斑点, 其 R_f 值 (0.45—0.47) 及颜色与已知物完全一致, 证明体系中确实存在对苯

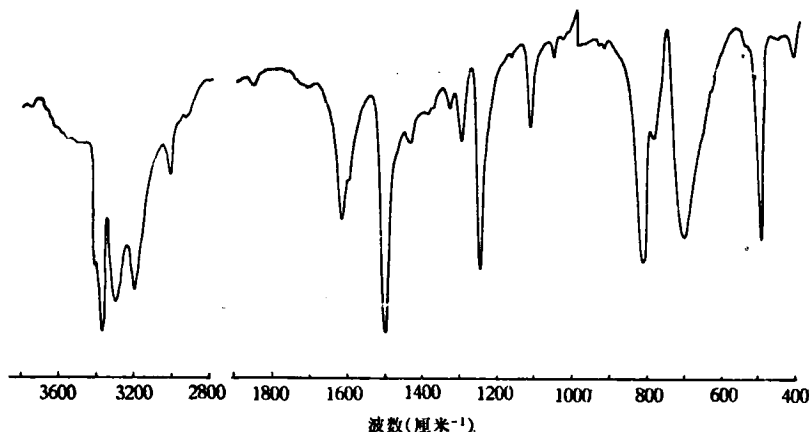


图 5 对苯二胺(由聚合物 (II) 水解得到)的红外谱图

二胺。进一步用丙酮沉淀、热乙醇萃取, 还能从母液中分离得到对苯二胺的盐酸盐粉末, 其红外光谱见图 6。

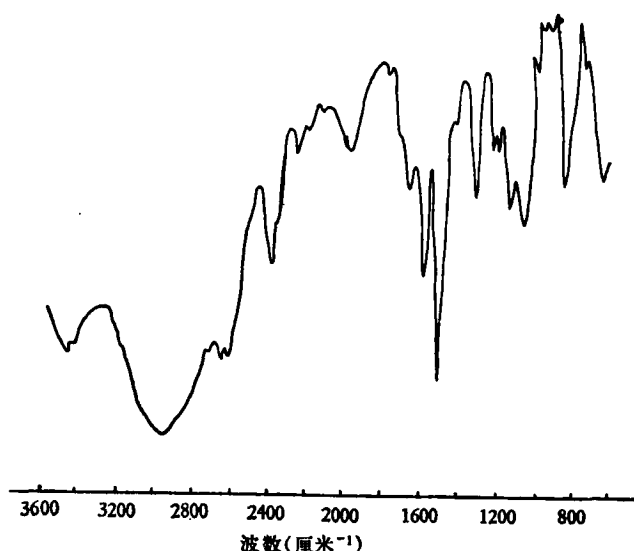


图 6 对苯二胺的盐酸盐(由聚合物(II)水解得到)的红外谱图

反应混合物中直接分离得到对苯二胺是困难的。我们利用它容易升华的特点, 适当控制水解反应温度、时间和冷凝条件, 取得了无色透明的针状结晶和一部分紫红色固体。后者经分析证实为对苯二胺及其氧化产物的混合物。针状结晶用红外光谱、质谱、薄层色谱鉴定, 均证明为纯净的对苯二胺。红外光谱结果见图 5, 质谱结果如下(图 7)。图中最强峰($m/e = 108$)是对苯二胺的分子离子峰, 而 $m/e = 80$ 与 81 的次强峰分别为失去

m/e	108	80	81	107	53	109	54	52
相对峰高	1.00	0.50	0.28	0.25	0.13	0.09	0.09	0.08

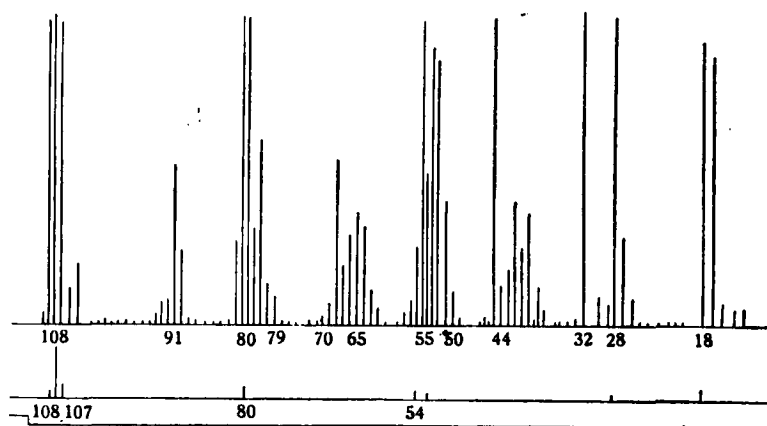


图 7 对苯二胺(由聚合物(II)水解得到)的质谱图

HCH 和 H_2CN 所致, $m/e = 54$ 的峰则是失去 $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}$ 的碎片^[15]. 上述结果与标准谱图严格地一致.

由于聚合物 (I) 只有一种单体, 其水解产物比较简单, 不再赘述.

用上述方法分析 Kevlar-49 纤维, 也得到了对苯二甲酸和对苯二胺, 从而确切地证明它是聚合物 (II), 这与红外光谱结果一致.

3. 差热分析 芳香聚酰胺纤维的差热分析存在一定的困难. 首先是它的玻璃化转变很不明显. 即使用示差扫描量热方法, 目前所得数据也很分散, 对于聚合物 (II), T_g 大致在 $300-350^\circ\text{C}$ ^[5,11,13], 所以缺乏表征意义. 其次, 它的熔融温度 T_m 极高, 与分解温度 T_d 接近, 并且事实上不存在流动态, 因此有些报导将 T_m 和 T_d 混淆^[11,12]. 我们发现, 测试时必须先将样品退火, 消除其热历史, 并选择较慢的升温速度, 才能得到满意的结果. 近年发表的聚合物 (II) 的 T_m 在 $550-560^\circ\text{C}$ 之间^[5]. 我们用聚合物 (II) 得到了它的差热曲线, 如图 8. 从图 8 可以看到比较清晰的熔融峰和分解峰, 测得 $T_m = 550.7^\circ\text{C}$, $T_d = 583.0^\circ\text{C}$, 与 Brown 1977 年发表的结果甚为接近. Kevlar-49 纤维在完全相同的条件下所得差热曲线亦标在图 8 上, 测得 $T_m = 551.7^\circ\text{C}$, $T_d = 584.0^\circ\text{C}$. 两者十分吻合、峰形也一致.

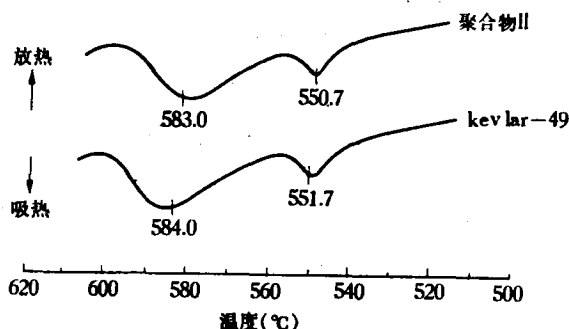


图 8 聚对苯二甲酰对苯二胺的差热图

聚合物 (I) 的差热行为与此相差甚远, 它在 410°C 已有分解, 并与熔融峰重迭.

最近, Brown 提出 Kevlar-49 可能是 (II) 和 (I) 的共聚物. 如其所说, 则 T_m 应比聚合物 (II) 来得低, 峰形也应趋于弥散(这是因为共聚能破坏链的规整性), 但这与我们所得实验结果不符(Kevlar-49 的 T_m 反而比聚合物 (II) 高 1°C , 可理解为分子量和结晶情况有所不同). 因此我们认为 Kevlar-49 存在共聚组分的可能性是极小的.

致谢: 聚合物 (I) 和 (II) 由本所四室四组合成, 质谱由二室四组协助分析, 差热由王邦宁协助分析, 此外还得到沈德言的帮助, 谨致谢忱.

参 考 文 献

- [1] *Chem. Eng. News*, **50**, 33 (1972).
- [2] 野口義男, *プラスチック*, **24**, 111, (1973).
- [3] 敎使河原, *化纖月報*, **26** (8), 70 (1973).
- [4] Preston, J., *Polymer Eng. and Sci.*, **15**, 199 (1975).
- [5] Brown, R., *Textile Research J.*, **47**, 62 (1977).
- [6] Chiao, T. T., *Compositics*, **4**, 31 (1973).

- [7] Hummel, D. O., *Melliand Textilberichte*, **54**, 1340 (1973).
- [8] Gan, L. H., *J. Appl. polymer. Sci.*, **19**, 69 (1975).
- [9] Литовченко, Г. Д., *Ж. прикл. Спектро.*, **20**, 455 (1974).
- [10] Penn, L., *J. Materials Sci.*, **11**, 190 (1976).
- [11] Butta, E., *Eur. Polymer J.*, **7**, 387 (1971).
- [12] Heelinger, H., *Appl. polymer Symp.*, **21**, 215 (1973).
- [13] Preston, J., *J. polymer Sci.*, A-1, 529 (1966).
- [14] Bellamy, L. J., "The Infra-red Spectra of Complex Molecules". I, 3d Ed. Chapman and Hall, London (1975), p. 244.
- [15] Silverstein, R. M. "Spectrometric Identification of Organic Compounds", 3d Ed. Wiley, N. Y., (1974), p. 32.
- [16] 神戸博太郎, "熱分析", 培風館, 東京 (1975) p. 286.

STRUCTURAL IDENTIFICATION METHOD OF AROMATIC POLYAMIDE FIBER

King Shie-gao, Li Huei-ming, Fu Shiu-chen

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The relationship between IR characteristic band and the structure of poly (*p*-benzamide) -(I) and poly (*p*-phenylene terephthalamide)-(II) has been studied. We have indicated the differences between (I) and (II). The oriented state of film (II) has been observed by IR dichroism. The chemical analysis method has been improved. Terephthalic acid and terephthalic amine separated from the hydrolyzate were obtained and identified respectively. In such way we are sure that Kevlar-49 fiber has the structure of (II). Using DTA method, T_m , T_d and so on has been obtained from DTA spectrum.