

研究简报

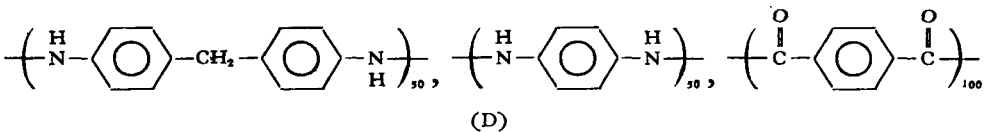
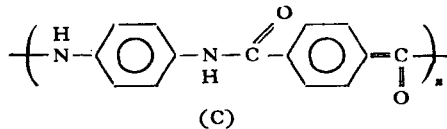
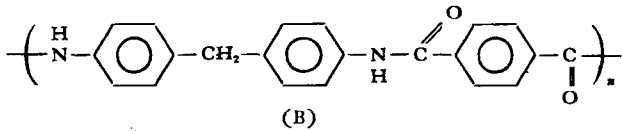
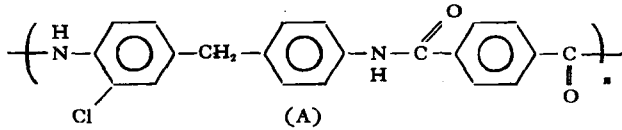
主链含有氯代亚苯基的芳香族聚酰胺*

宝净生 谢萍 台莹
(中国科学院化学研究所) (北京化纤学校)

芳香族聚酰胺具有优良的机械和热性能，是近二十年来比较重视的研究领域。对于刚性链的芳香族聚酰胺，如聚对苯二甲酰对苯二胺 (PPTA)，它们只能溶解在硫酸一类的强极性溶剂里，因此进行了许多向分子链上引入取代侧基的改性研究，清造刚等^[1-4]将含卤素取代基的对苯二甲酸和一系列芳香族二胺进行均聚和共聚，改变了聚合物的熔点、结晶性和溶解性。本文报道由苯环上含氯原子的二胺和对苯二甲酰氯合成了含氯原子侧基的均聚物及其与对苯二胺的共聚物。用 DSC、DTA 等手段和极限氧指数测定 (LOI) 等方法，研究了苯环上取代的氯原子对聚合物熔点、结晶性、溶解性、热分解等的影响。

1. 聚合物的制备

聚合物制备采用低温溶液缩聚法，方法同前^[5]。(1) 均聚物的合成：在六甲基磷酰胺/二甲基乙酰胺(体积比 2:1) 混合溶剂中，将 3, 3'-二氯-4, 4'-二氨基二苯基甲烷 (m. p. 107.6—108.2°C) (I) 和对照单体 4, 4'-二氨基二苯基甲烷 (m. p. 90.9°C) (II) 分别与对苯二甲酰氯(本室合成, m. p. 81.8°C) (III) 合成均聚物 A、B。(2) 共聚物的合成：将 I、III 与对苯二胺 (m. p. 141.3°C) (IV) 进行共缩聚，即用单体 1 对刚性链聚酰胺(聚对苯二甲酰对苯二胺, C) 进行无规共聚改性 (D)。其结构或组成如下。



产物经处理得颗粒状聚合物。用 96% 硫酸 (0.5g/100 ml)，在 30°C 测定 η_{inh} 。聚合

* 1983年5月16日收到。

条件及单体配比对分子量的影响见表 1。

表 1 组成、单体浓度、温度对产物分子量的影响

组 成	I、III 均聚物 (A)					共聚物 (D) I/IV/III = 50/50/100
	0.4	0.4	0.5	0.5	0.3	
单体浓度 (克分子/升)	0.4	0.4	0.5	0.5	0.3	0.4
浴温 (°C)	冰水	室温	冰水	室温	室温	室温
η_{inh}	2.4—2.8	2.6—2.8	2.3	2.4	1.4	3.26

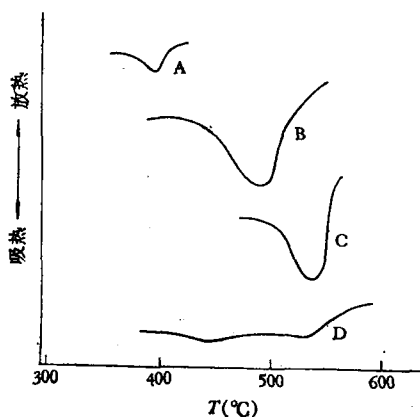


图 1 四种聚酰胺的 DSC 曲线
国产 CDR-1 型差热分析仪测定, 升温速
度 5°C/min; 氮气流速 50 ml/min

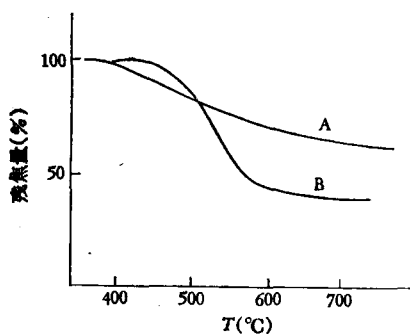


图 2 卤代 (A) 和非卤代 (B) 同系聚合物的
TGA 曲线用 Shimadzu 热天平, 升温速度
10°C/分氮气流速 30 ml/min

2. DSC 和 TGA 测定

上述四种聚合物分别进行 DSC 和 TGA 测定, 其结果见图 1 及 2。定量数据见表 2。

表 2 氯代 (A) 和非氯代 (B) 同系物的热分析数据

聚合物	熔点 (°C)	起始分解温度 (°C)	700°C 时灰分 (%)	分解毕温度 (°C)	分解毕灰分 (%)
A	398	401	61	>836.3	56
B	488	451.5	40	650	40

3. 极限氧指数 (LOI) 测定

按 JIS-K-7201 规定, 测能支撑薄片试样燃烧 5 厘米以上所需氧氮混合气体中氧的最低值。试片由聚合物的混合酰胺溶液在水中打成纸浆状, 滤压而成。结果见表 3。实验表明, 主链上含氯代亚苯基的聚芳酰胺有较好的溶解性。由于苯环上引入了氯原子可能“转移”了聚合物分解, 增加了高温分解时的灰分, 直观上有较好的阻燃性。该类共聚物较刚性链均聚物 (PPTA), 明显地改善了溶解性。

表 3 氯代及相应非氯代同系聚合物的 LOI 值

聚 合 物	LOI 值	
	实 测 值 (%)	估算值*(%) ^[6]
A	45.6	~53
B	29.4	~28

* 采用 Vankrevelen 和 Hoftyzer 的关系式 $C_p = \frac{H}{C} - 0.65 \left(\frac{F}{C}\right)^{1/3} - 1.1 \left(\frac{Cl}{C}\right)^{1/3}$ 公式计算(式中元素符号指该元素在结构中的原子个数). 当 $C_p \geq 1$ 时, $LOI \approx 0.175$; $C_p \leq 1$ 时, $LOI \approx 0.6 - 0.425C_p$,

4. 溶解性试验

几种芳香族聚酰胺的溶解性见表 4.

表 4 几种芳香族聚酰胺的溶解性

溶解情况* 聚合物	溶剂	H ₂ SO ₄	DMAc	DMAc/LiCl (50%)	HMPA/ DMAc (2:1)	NMP	间甲苯酚
		A	++	+-	++	++	++
B	++	+-	+	++	+	-	
C	++	-	-	+-	-	-	
D	++	+-	+-	++	++	-	

* 各符号分别代表: ++ 室温可溶; + 加热溶解; +- 加热部分溶解; -+ 加热溶胀; - 不溶解

参 考 文 献

- [1] 永田实,纤维学会誌,1981,37,21.
- [2] Minoru Nagata, Tsuyoshi Kiyotsukuri and Norito Uchino, Sen-I GAKKASHI, 1980, 36, T493.
- [3] 清造刚、永田实,纤维学会誌,1977,33,T-325.
- [4] 永田实、清造刚,纤维学会誌,1978,34,T-310.
- [5] Bao, J. S., You A. J., Zhang, S. Q., Zhang, S. F., Hu, C., J. Appl. Polym. Sci., 1981, 26, 1211.
- [6] 范克雷维伦, D. W. 著,吴大诚等译,“聚合物的性质”,科学出版社,1981年,394页.

AROMATIC POLYAMIDE WITH HALOGENO-PHENYLENE SPACER

Bao Jingsheng, Xie Ping and Tai Ying
(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The halogenated aromatic polyamide, which contains halogenospacer in main chain, was obtained by the reaction of 3,3-dichloro-4,4'-diamino-diphenyl-methane and terephthaloyl chloride. For comparison analogous nonhalogenated polymer and copolymer were prepared. The effect of chlorine substitution on the benzene ring on flammability, solubility, melting point, thermal stability, was studied by limited oxygen index (LOT), DSC, TGA and solubility measurements.