

研究简报

## 对苯二胺盐酸盐与对苯二甲酰氯在 $\text{NMP}-\text{CaCl}_2$ 溶剂体系中的缩聚反应\*

宝净生 徐朝俦 张秋华

(中国科学院化学研究所)

聚对苯二甲酰对苯二胺 (PPTA) 具有刚性链分子结构,能形成各向异性的高分子液晶溶液,纺丝后可得到性能优异的高模量、高强度的纤维<sup>[1,2]</sup>。但是,欲制出高模高强度的 PPTA 纤维,必须先制出高分子量的 PPTA 聚合体<sup>[3]</sup>。Соколов 等曾研究了对苯二胺盐酸盐与对苯二甲酰氯在二甲基乙酰胺-氯化锂 (DMAC-LiCl) 溶剂体系中合成 PPTA 的问题。

本文研究了在  $\text{N}$ -甲基吡咯烷酮-氯化钙 ( $\text{NMP}-\text{CaCl}_2$ ) 溶剂体系中,当有添加剂存在下各种因素对于对苯二胺盐酸盐与对苯二甲酰氯的低温溶液缩聚反应的影响。获得了特性粘数高达 5 以上的 PPTA 聚合体,并对该聚合体进行了测试及表征。

原料: 对苯二甲酰氯 (TPC) 按文献 [3] 合成; 对苯二胺盐酸盐 ( $\text{PPD} \cdot \text{HCl}$ ) 和  $\alpha$ -甲基吡啶均为三级纯。

聚对苯二甲酰对苯二胺 (PPTA) 的制备 在装有搅拌器及氮气导管的 400 ml 反应釜中加入 80 ml 含有 5.5% 氯化钙的 NMP 溶液,搅拌下依次加入  $\alpha$ -甲基吡啶 (8.21 ml, 0.084 mole) 和粉末状对苯二胺盐酸盐 (5.068 g, 0.028 mole), 溶解后用水冷却至 14—16°C, 然后加入粉末状的对苯二甲酰氯 (5.684 g, 0.028 mole), 快速搅拌后对苯二甲酰氯迅速溶解,反应液开始粘稠,立即加入  $\alpha$ -甲基吡啶 (5.49 ml, 0.056 mole) 很快出现凝胶相,撤掉冷水浴,继续强力搅拌 1h, 聚合物呈现颗粒状,放置过夜,粉碎、水洗至中性,在 80—90°C 烘至恒重,按文献 [3] 方法测得聚合物的  $\eta_{inh}$  为 5.03。

### 1. 聚对苯二甲酰对苯二胺的缩聚反应

(1) 添加剂的影响 在  $\text{NMP}-\text{CaCl}_2$  溶剂体系中合成 PPTA 时,所采用添加剂的种类、用量以及加入时间均对 PPTA 聚合物的  $\eta_{inh}$  有很大的影响(见表 1)。

在合成 PPTA 的缩聚反应过程中,第一次所加添加剂的作用是吸收对苯二胺盐酸盐

表 1 添加剂种类对 PPTA 的影响\*

| 名称           | $\alpha$ -甲基吡啶 | 吡啶   | $\text{N}, \text{N}$ -二甲基苄胺 | 三乙胺  |
|--------------|----------------|------|-----------------------------|------|
| $\eta_{inh}$ | 3.94           | 1.71 | 1.39                        | 0.99 |

\* 单体浓度为 0.25 mol/l;  $\text{CaCl}_2$  含量为 5.5% (wt)。

中的盐酸,使其变为自由胺基;第二次加入添加剂的作用是为了吸收缩聚反应过程中所放出的盐酸,有助于提高 PPTA 的分子量。表 2 列出第一次添加剂用量对 PPTA 的影响。

表 2 第一次  $\alpha$ -甲基吡啶用量对 PPTA  $\eta_{inh}$  的影响

| $\alpha$ -甲基吡啶/ $-\text{NH}_2$ (克分子比) | 1:1  | 1.5:1 | 2:1  |
|---------------------------------------|------|-------|------|
| 特性粘数 $\eta_{inh}$                     | 3.69 | 4.90  | 2.62 |

关于第二次加入添加剂的时间对 PPTA 的  $\eta_{inh}$  的影响如图 1 所示。当对苯二甲酰氯加入 30 秒钟以后第二次加入  $\alpha$ -甲基吡啶是适宜的,其溶液很快呈现凝胶状,而且聚合物可以搅拌至粉碎成颗粒状,所得聚合体的  $\eta_{inh}$  也高。

(2) 单体克分子浓度的影响 当  $\alpha$ -甲基吡啶与  $-\text{NH}_2$  的克分子之比为 1.5:1,  $\text{CaCl}_2$  用量为 5.5% (重量) 时,考察单体浓度对  $\eta_{inh}$  的影响 (见图 2)。当单体浓度在 0.35 mol/l 时,所得聚合物  $\eta_{inh}$  近 4.90; 在低浓度或更高浓度时所得聚合物的  $\eta_{inh}$  偏低。

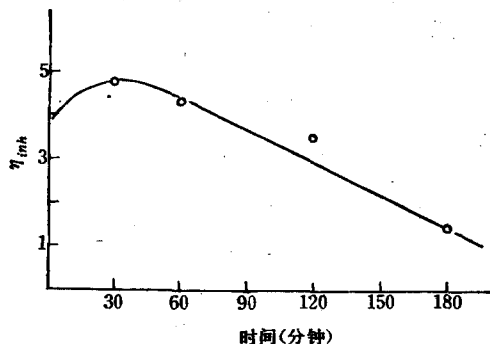


图 1 第二次  $\alpha$ -甲基吡啶加入时间与 PPTA  $\eta_{inh}$  的关系

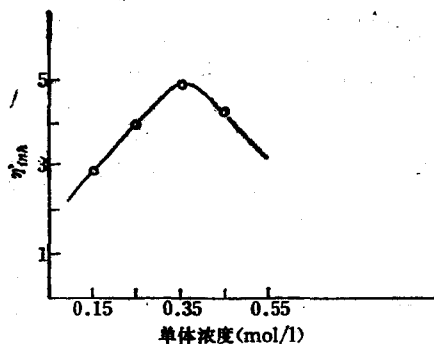


图 2 单体浓度与 PPTA  $\eta_{inh}$  的关系

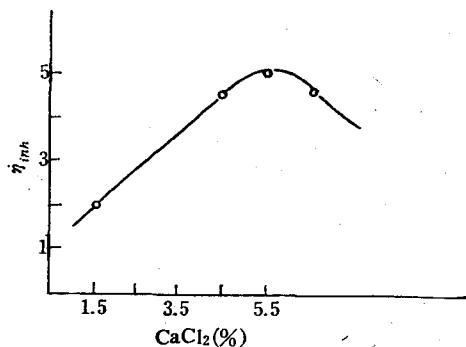


图 3  $\text{CaCl}_2$  含量对 PPTA  $\eta_{inh}$  的影响

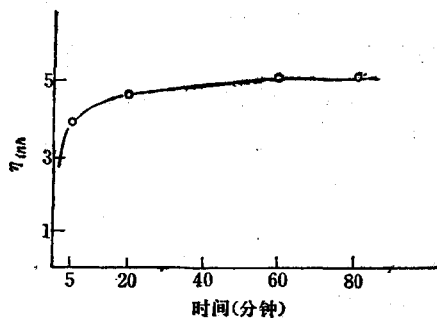


图 4 后搅拌时间对 PPTA  $\eta_{inh}$  的影响

(3) 溶剂中氯化钙含量的影响 在 NMP- $\text{CaCl}_2$  溶剂体系中(图 3 所示),当  $\text{CaCl}_2$  含量为 5.5% 时,所得聚合物的特性粘数最高。盐的浓度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  $-\text{CONH}-$  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  $-\text{CONH}-$  生成氢键,当二者达到一定比值时生成的氢

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。

(4) 后搅拌时间的影响 图 4 所示,当凝胶固相出现后,立即强力搅拌,使凝胶固相态呈粉状物,然后强力搅拌 5 分钟,聚合物  $\eta_{inh}$  为 3.98—一直延长到 60 分钟时为 5.03,如果再增加时间,聚合物的  $\eta_{inh}$  仍无变化。这表明后期搅拌可增加分子链间的运动,提高聚合物  $\eta_{inh}$  的必要条件。

## 2. PPTA 聚合物的测试及表征

对以对苯二胺盐酸盐与对苯二甲酰氯所合成的 PPTA 聚合物进行了红外光谱 TGA、X-光衍射、电子显微镜和偏光显微镜等方法测试,所得结果与以对苯二胺和对苯二甲酰氯所制备的 PPTA 聚合体进行比较。所得红外光谱谱图与文献 [4] 一致; TGA 分析,两种 PPTA 聚合物的曲线基本一致, 430℃ 以前失重不明显,表明有较高的耐热稳定性,在约 576℃ 时失重速率加快,聚合物大量分解; X-光粉末扫描结果表明,二者均在  $2\theta$  为 23.5° 和 20.2° 处有两个结晶峰,说明结晶性相似。此外,还将两种 PPTA 的粉末分别用电子显微镜测试,结果见图 5 (均放大 500 倍),图 5a 和 b 分别为对苯二胺盐酸盐、对苯二胺与对苯二甲酰氯所合成的两种 PPTA 聚合体。二者相比,5a 聚合物的表现形态比 5b 的疏松,其在浓硫酸中的溶解性能好。



图 5 PPTA 的电镜扫描图

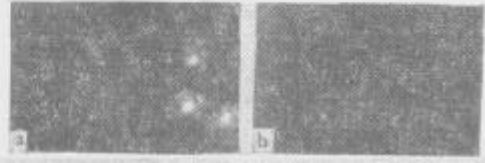


图 6 PPTA 的偏光显微镜图

将由对苯二胺盐酸盐与对苯二甲酰氯所合成的 PPTA 溶于 ~100% 的硫酸中,配成 8% 和 12% (重量比)浓度的硫酸溶液,取向成膜后用偏光显微镜进行观察,结果如图 6a、b。PPTA/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度为 8% 时的溶液为各向同性,由它所组成的薄膜可看到球晶结构(图 6a),当 PPTA/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度为 12% 时,所得溶液呈各向异性,由它所成的薄膜有明显的草席晶结构(图 6b)<sup>[5]</sup>。这说明该 PPTA 聚合物的浓硫酸溶液具有优异的液晶性能。

## 参 考 文 献

- [1] Blades, H., *USP*, 1973, 3,367,756; *USP*, 1975, 3,869,429.
- [2] 菊地哲也,“纤维机械学会誌”1974, (12), 27.
- [3] 宝净生、游安基、张盛庆、张树范、胡昌, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1981, 26, 1121.
- [4] 金兼高、李惠明、傅秀成, *高分子通讯*, 1979, (2), 65.
- [5] 陈寿羲, *高分子通讯*, 1979, (4), 240.

## THE POLYCONDENSATION OF TEREPHTHALOYL CHLORIDE AND p-PHENYLENEDIAMINE HYDROCHLORIDE IN NMP-CaCl<sub>2</sub> SOLVENT SYSTEM

BAO Jingsheng, XU Chaochou and ZHANG Qiuhua

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing*)

### ABSTRACT

The polycondensation of 1, 4-phenylenediamine hydrochloride and terephthaloyl chloride with introducing a tertiary amine in NMP-CaCl<sub>2</sub> solvent system were studied in detail.

High molecular weight PPTA with  $\eta_{inh}$  higher than 5 was prepared. Properties of this PPTA was the same as the PPTA synthesized from p-phenylenediamine with terephthaloyl chloride, and it was characterized by IR, X-ray diffraction, polarizing microscopy, electron microscopy and TGA.