

聚酰胺——聚对苯二甲酰对苯二胺的研究*

宝净生 游安基 张树范 张盛庆

胡 昌 李学芬 习 复**

(中国科学院化学研究所)

摘 要

详细地研究了对苯二甲酰-对苯二胺低温溶液缩聚时,各种反应条件对聚合体分子量的影响,获得了适合于液晶纺丝的高分子量聚合体,其 η_{inh} 可达5—7。结果表明,聚合体系的水份、单体克分子浓度、各种混合溶剂体系比对聚合体分子量有明显的影响。为获得高分子量聚合体,混合溶剂体系的最佳组成分别为: HMPA:DMAC = 4:1 (体积比)、HMPA:NMP = 7:3 和 HMPA:THF = 9:1。当水份含量大于100ppm时,将严重妨碍高分子量聚合体的得到。在缩聚反应初期,聚合体 η_{inh} 随时间迅速增长,两分钟内出现凝聚现象,聚合转化率达100%。体系凝聚后缩聚反应仍然进行,聚合体仍有增长。

近年来人们极其重视对位芳族聚酰胺的研究,原因是由于聚对苯二甲酰对苯二胺具有僵硬分子链的结构,能形成各向异性的高分子液晶溶液,并以这种液晶溶液纺丝,可得性能特别优良的具有高强度高模量的纤维。

聚对苯二甲酰对苯二胺 [Poly(1,4-phenylene-terephthalamide), PPTA] 的研究, P. W. Morgan 等^[1]首先用溶液缩聚的方法制得了较高分子量的聚合体。以后,对于如何获得高分子量聚合体的各种因素的研究成为这方面研究工作的焦点^[2,3,4]。

P. W. Morgan 等^[5]研究了在六甲基磷酸胺 (HMPA) N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 混合溶剂体系中单体浓度对于 PPTA 的分子量的影响,指出单体克分子浓度为 0.25 M 时可得到特性粘数为 6 以上的聚合体。

我们系统地研究了缩聚反应时单体浓度、单体克分子比、水份、混合溶剂体系组成比、缩聚反应时间、温度等因素对聚合体分子量的影响,获得了 η_{inh} 为5—7适于液晶纺丝的高分子量缩聚物。

实 验 部 分

单体

对苯二胺:工业产品经减压蒸馏得白色固体, M. P. 140—141°C; 对苯二甲酰氯:用对苯二甲酸和二氯亚砷以二甲基甲酰胺为催化剂进行回流,待反应完毕后常压蒸去二

* 曾在1978年9月中国化学会年会上宣读,本刊于1979年12月12日收到。

** 参加本工作的还有王有槐、陆道惠、黄长凯、吴淑玉、翟风云同志。

氯亚砷,再经减压蒸馏两次得白色固体的对苯二甲酰氯, M. P. 83—84℃。

聚对苯二甲酰对苯二胺的合成

在装有搅拌、氮气导管的 400 毫升广口反应器中, 加 HMPA 160 毫升, DMAC (二甲基乙酰胺) 80 毫升, 在搅拌下加入对苯二胺粉末(10.38 克 0.096 克分子), 待完全溶解后, 用冰水浴冷却至 $\sim 3^{\circ}\text{C}$, 然后加入对苯二甲酰氯粉末(19.49 克 0.096 克分子), 同时加快搅拌速度, 对苯二甲酰氯粉末迅速溶解进行反应, 反应液逐渐变粘稠很快形成凝聚物, 停止搅拌, 放置过夜后取出聚合物, 粉碎, 水洗多次至中性, 干燥至恒重, 产率近理论值, 所得聚合体的 η_{inh} 为 5.8。其他溶剂体系的实验与此步骤相同。

特性粘数的测定

特性粘数 $[\eta_{inh} = 2.303 \log(\eta_{rel})/c]$ 是将 0.5 克的聚合物溶解在 100 毫升浓硫酸 ($\sim 98\%$) 中, 在 30°C 的恒温水槽中用乌氏粘度计测得。

溶剂水份的测定

溶剂中水份用卡尔弗休法测定。

结果和讨论

单体克分子浓度的影响

在三种不同的混合溶剂体系 (HMPA-DMAC, HMPA-NMP, HMPA-THF, 它们体积比分别为 2/1, 2/1, 9/1) 中, 单体克分子浓度与聚合体的 η_{inh} 的关系如图所示, 对于 HMPA-DMAC 体系, 其最佳单体克分子浓度值为 0.3 克分子/升; HMPA-NMP 为 0.35 克分子/升; HMPA-THF 为 0.5 克分子/升。

根据所观察现象, 在 HMPA-DMAC 及 HMPA-NMP 溶剂体系中, 在低的单体克分子浓度时, 所生成的高聚物溶液的浓度低, 所以在缩聚反应后期并不形成凝聚现象, 反应液仍保持较好的流动性并可继续进行搅拌, 与凝聚态相比较, 显然反应溶液流动性将有助于缩聚反应的进行。但实际上在低浓度时所得聚合物粘度反而偏低。除了低浓度导致较低的聚合速度之外, 看来主要的原因在于体系中所含的杂质 (如水份等) 引起的副反应, 由于单体浓度低其相对的不利影响就更为显著。HMPA-

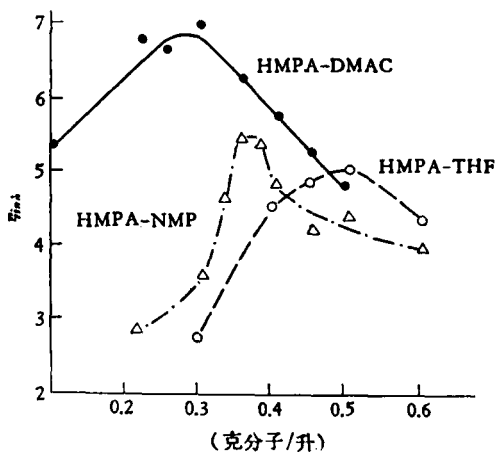


图1 单体克分子浓度与聚合体 η_{inh} 的关系

THF 体系的情况不太相同, 在较低的浓度时 (如 0.3 克分子/升), 随反应的进行, 聚合体呈粉状析出并固化。看来溶剂对聚合体的溶解性甚差, 聚合体粘度亦低 ($\eta_{inh} \sim 2.57$), 但在较高的浓度时 (如 0.5 克分子/升), 则与上述二类溶剂体系的情况相类似, 随着缩聚反应的进行, 反应液逐渐变稠形成似浆糊状的凝聚物, 所得聚合体的 η_{inh} 也高一些 (~ 4.95), 这种现象尚需进一步研究。

反应体系中溶剂水份的影响

溶剂中水份的影响对于聚合物的粘度关系极为重要,在反应条件为 $\text{HMPA}/\text{DMAC}=2/1$, 单体浓度为 0.4 克分子/升对进行缩聚。从图 2 结果看出, 聚合物的 η_{inh} 随着溶剂中水份的增加而降低。反应体系中水份存在, 显然会使对苯二甲酰氯的酰氯端基或使聚合过程中聚合体增长链的酰氯端基发生水解, 影响反应官能团的配比, 不利于得到高分子量的聚合体, 这一点已由图 2 结果所证实, 可见将水份控制在 100ppm 以下较为适宜。

混合溶剂的组成比和聚合体 η_{inh} 的关系

我们取三组混合溶剂体系: $\text{HMPA}-\text{DMAC}$ (六甲基磷酰胺), $\text{HMPA}-\text{THF}$ (六甲基磷酰胺与四氢呋喃), $\text{HMPA}-\text{NMP}$ (六甲基磷酰胺与 N-甲基吡啶烷酮) 分别改变每组溶剂体系中的二组分比, 单体浓度在 0.40 克分子时, 研究其对缩聚反应的影响, 实验结果如图 3 所示。对于每组溶剂体系都有其最佳组成比, 其中 HMPA/DMAC 为 4:1 (体积比); HMPA/NMP 为 7:3; HMPA/THF 为 9:1 时可获得各溶剂体系的聚合物粘度的最高值。值得注意的是, 若用单一的 HMPA 溶剂进行聚合时, 尽管它是一种强极性的优良溶剂, 与给氢物质能形成络合, 然而在缩聚过程中可以观察到其对聚合物的溶解能力很差, 聚合物呈粉状析出, 粘度也很低。相反, 如果加入第二组份则可大大改善溶解能力, 得到满意结果。 $\text{HMPA}-\text{NMP}$ 溶剂体系可允许的变化范围稍小一些。但 $\text{HMPA}-\text{THF}$ 溶剂体系却出现一个狭窄的尖峰, 当 THF 的含量 (按体积计) 由 10% 改变至 8% 或 12% 时, 其聚合体的粘度值急剧下降。

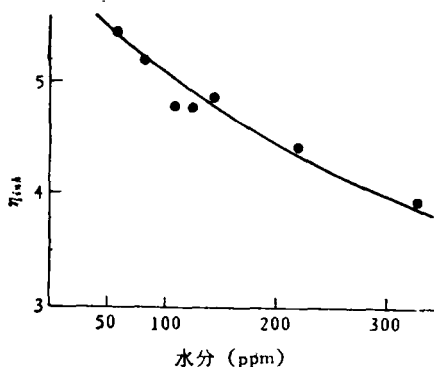


图 2 溶剂中水份的影响

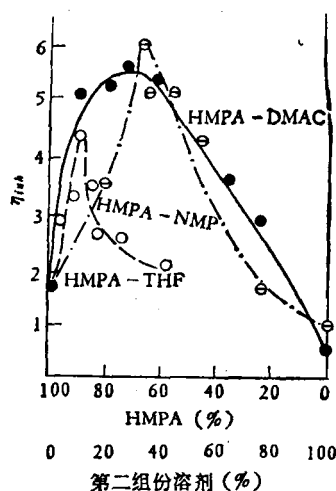


图 3 混合溶剂组成比与聚合物 η_{inh} 的关系

反应时间及温度对反应过程的影响

聚合物粘度的变化与反应时间的关系如图 4 所示 (其中 I 是 $\text{HMPA}:\text{DMAC}=3:1$, 单体浓度为 0.4 克分子/升, II 是 $\text{HMPA}:\text{THF}=9:1$, 单体浓度为 0.5 克分子/升)。在聚合反应初期, 聚合物粘度急剧上升。从图 4 结果及反应时的现象看出, 当该缩聚反应进行到 50 秒时, 此时反应液尚未变色, 聚合物 η_{inh} 为 1.81, 产率已达理论值, 表明所有单体已进入反应; 75 秒时反应液变色, 但粘度值并没有明显的突变, 保持逐渐上升的趋势。330 秒时反应液出现凝聚现象, 270 秒时聚合体的 η_{inh} 为 3.20, 此后在凝聚状态下放置, 其聚

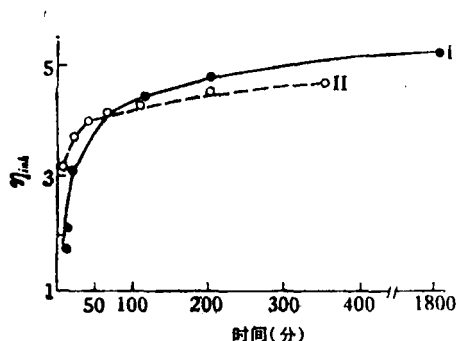
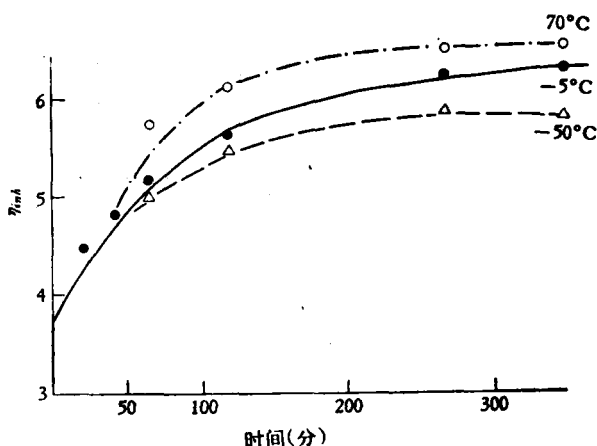
图4 反应时间与聚合物 η_{sp}/c 的关系

图5 反应温度对聚合过程的影响

合体粘度增长虽趋于缓慢,但至最终平衡时(约8小时)其粘度值仍有相当的增长。表明在凝聚状态下,缩聚反应仍在继续进行,因此整个缩聚反应时间不宜低于6小时。鉴于在已凝聚的状态下,缩聚反应仍在进行这一点可以预料,在体系凝聚后,若适当的提高温度,加强高分子链的热运动,可促进聚合链的增长,这个已为如下实验所证实。图5是以 HMPA:DMAC = 3:1 (体积比),单体浓度为 0.3 克分子/升,在冰水浴温度下放置,当进行到 30 分钟时,将已凝聚的反应产物迅速取出二份,分别放入有干燥 N_2 保护的小烧瓶中,将其中一份以 70°C 油浴加热,另一份用 -50°C 干冰冷冻液冷却。随着反应的进行,对三种不同温度下的凝聚产物进行取样测定粘度,结果如图5所示,浴温为 70°C 的样品,缩聚反应加快,聚合物的粘度比在冰水浴温下的样品以更快的速度增加,而在 -50°C 时的情况则相反。

根据上述的实验结果,我们认为反应初期选择低温条件,能使缩聚反应进行的比较缓和,从而使整个体系比较均匀,但反应体系凝胶化后,低温条件就不一定是必要的,相反,适当的提高反应温度可加快反应过程,并可适当的提高聚合体的粘度。

参 考 文 献

- [1] Kwolek, S. L., Morgan, P. W., Sorenson, W. R., *U. S. Pat.*, 3,063,966 (1962).
- [2] Bair, T. I., Morgan, P. W., *ibid.*, 3,673,143 (1972).
- [3] Bair, T. I., Morgan, P. W., *ibid.*, 3,817,941 (1974).
- [4] Федоров, и др., *Высокомолек. Соед.*, 15, 74 (1973).
- [5] Bair, T. I., Morgan, P. W., Killian, F. L., *Macromolecules*, 10, 1396 (1977).

STUDIES ON THE POLYAMIDE—POLY (1,4-PHENYLENETEREPHTHALAMIDE)

Bao Jingsheng, You Anji, Zhang Shufan, Zhang Shengqing,

Hu Chang, Li Xuefen and Xi Fu

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

The polycondensation of terephthaloyl chloride and p-phenylene diamine was systematically studied.

High molecular weight PPTA with $\eta_{inh}=5-7$ were prepared and the main factors influencing the solution polycondensation of 1,4-phenylene diamine with terephthaloyl chloride were studied in detail. Experimental results showed that the moisture content of the reaction system, reactant concentration and volume ratio of mixed solvents have great influences on the inherent viscosity of poly-(1, 4-phenyleneterephthalamide) obtained. Highest η_{inh} was obtained at a reactant concentration of 0.3m/l in a mixed solvent HMPA/DMAC ratio of 4/1 (by volume); at a reactant concentration of 0.35m/l, in a mixed solvent (HMPA/NMP) of 7/3 and at a reactant concentration of 0.5m/l in a mixed solvent (HMPA/THF) of 9/1. The water content of the polymerization system must be strictly controlled to less than 100ppm.

In the early stage of polycondensation process the η_{inh} of the polymer obtained increased rapidly with time. The system gelatinized within two or three minutes while the consumption of monomers reached 100%. The reaction of polycondensation continued after gelation and the η_{inh} of the obtained polymer increased appreciably.