



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.2014.02.008

含氧化磷结构半芳香聚酰胺的合成与表征

殷花, 陈晓婷, 辛金菲, 蔡宏强
(天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457)

摘要: 以含磷芳香二胺双(3-氨基苯基)苯基氧化磷(BAPPO)和己二酸为单体,通过 Yamazaki 磷酰化反应制备新型半芳香聚酰胺(PA6I). 研究反应温度、单体浓度、溶剂体系以及反应时间对聚合物特性黏度的影响,得到特性黏度为 0.47 dL/g 的聚合物. 利用傅里叶变换红外光谱(FTIR)、核磁共振谱(¹H NMR)对含磷半芳香聚酰胺进行结构表征;利用差示扫描量热法(DSC)和热重分析(TGA)研究新型半芳香聚酰胺的热性能. 结果表明聚合物具有优良的热性能, T_g 为 206 °C, 5%热分解温度为 388.1 °C. 薄膜样品的极限氧指数为 43%,表明该聚合物有优良的阻燃性.

关键词: 双(3-氨基苯基)苯基氧化磷; 半芳香聚酰胺; Yamazaki 磷酰化; 阻燃

中图分类号: TQ323.6 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6510(2014)02-0036-04

Synthesis and Characterization of Semi-aromatic Polyamide Incorporating Phosphine Oxide Groups

YIN Hua, CHEN Xiaoting, XIN Jinfei, CAI Hongqiang
(College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: A novel phosphorus-contained semi-aromatic polyamide was prepared from bis(3-aminophenyl)phenyl phosphine oxide(BAPPO) and hexanedioic acid by Yamazaki phosphorylation method. The main factors, such as reaction temperature, monomer concentration, solvent and reaction time were investigated. The inherent viscosity of the polymer was 0.47 dL/g. The structure of the polymer was characterized by FTIR and ¹H NMR. The results of DSC and TGA showed the polymer exhibited high glass transition temperature and good thermal stability ($T_g = 206$ °C, $T_{5\%} = 388.1$ °C). The limited oxygen index of the thin film sample was 43%, which indicated that the polymer has excellent flame retardancy.

Key words: BAPPO; semi-aromatic polyamide; Yamazaki phosphorylation; flame retardancy

半芳香聚酰胺由脂肪族二胺或二酸与含有芳香环的二酸或二胺通过缩聚反应制得. 由于在分子主链中引入了芳香环结构,与脂肪族聚酰胺相比,具有更好的耐热性和力学性能;而相比全芳香族聚酰胺,半芳香聚酰胺又具有良好的韧性、溶解性和较低的熔点,加工性能好. 半芳香聚酰胺常用作工程塑料、薄膜和纤维,在电子电气、汽车和航空航天等领域有广泛应用^[1-3]. 在聚酰胺的分子链上引入功能性单体,可进一步提高聚酰胺的性能. 本文以双(3-氨基苯基)苯基氧化磷(BAPPO)为芳香二胺,与己二酸通过 Yamazaki 磷酰化过程合成新型含磷半芳香聚酰胺. 在聚酰胺主链上引入苯基氧化磷(PPO)结构单元

可赋予聚合物一些独特的性能:磷元素可使聚合物具有更好的阻燃性^[4-5];PPO 结构单元能有效防止原子氧、紫外线等射线对聚合物的侵蚀^[6-7]. 通过实验研究反应条件对聚合物特性黏度的影响,并对其结构进行表征,同时对其热性能和阻燃性进行研究.

1 材料与方法

1.1 试剂

双(3-氨基苯基)苯基氧化磷,实验室制备^[8],液相色谱检测纯度 $\geq 99.5\%$;己二酸,分析纯,天津市江天化工试剂厂;N-甲基吡咯烷酮(NMP)、吡啶(Py),

收稿日期: 2013-08-29; 修回日期: 2013-09-30

作者简介: 殷花(1988—),女,江苏人,硕士研究生;通信作者: 陈晓婷,副教授, chenxt@tust.edu.cn.

分析纯,天津市双船化学试剂厂;亚磷酸三苯酯(TPP),化学纯,天津市博迪化工技术有限公司.N-甲基吡咯烷酮和吡啶使用前经 CaH_2 回流脱水,己二酸使用前经过水、乙醇重结晶,其他试剂直接使用.

1.2 半芳香聚酰胺 PA6I 的合成

半芳香聚酰胺的合成路线如图 1 所示.

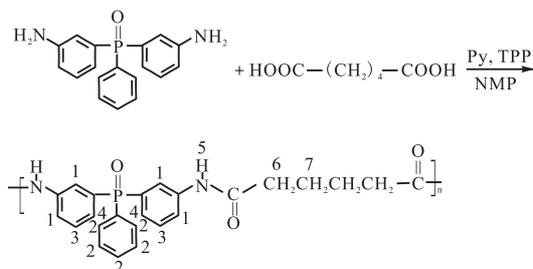


图 1 半芳香聚酰胺 PA6I 的合成

Fig. 1 Synthesis of semi-aromatic polyamide PA6I

在装有温度计、回流冷凝管、氮气导管的 50 mL 三口瓶中加入一定量的双(3-氨基苯基)苯基氧化膦、己二酸、N-甲基吡咯烷酮、吡啶和亚磷酸三苯酯. 通入氮气,室温搅拌至完全溶解,升温至设定温度进行反应. 反应结束后,将反应液缓慢倒入大量水中,得到白色条状聚合物,静置过夜,将聚合物在热水中回流过滤,真空干燥.

1.3 表征与分析测定方法

使用 Vector 22 型傅里叶变换红外光谱仪(德国 Bruker 公司)对样品进行红外分析, KBr 压片;使用 Bruker AMX-400 型核磁共振仪(德国 Bruker 公司)对样品进行 ^1H NMR 测试, DMSO- d_6 为溶剂, TMS 为内标;使用 DSC204F1Phoenix 型差式扫描量热仪(德国 NETZSCH 公司)测定聚合物的玻璃化转变温度(T_g), N_2 气氛,升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$;使用 TGAQ600SDT 型热重分析仪(美国 TA 公司)测定聚合物热稳定性, N_2 气氛,流量 $40\text{ mL}/\text{min}$,升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$;使用乌氏黏度计测定聚合物特性黏度, N-甲基吡咯烷酮为溶剂,配制质量浓度为 $0.5\text{ g}/\text{dL}$ 的溶液,在 $(30 \pm 0.1)\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴中进行测试;使用 HC-900 型极限氧指数测定仪(江宁方山仪器设备厂)测定聚合物薄膜阻燃性.

2 结果与讨论

2.1 反应条件对 PA6I 合成的影响

2.1.1 反应温度

在单体浓度 $0.4\text{ mol}/\text{L}$ 、 $V(\text{Py}) : V(\text{NMP}) = 1 : 5$ 、

反应时间 5 h 的情况下,反应温度对聚酰胺特性黏度的影响如图 2 所示. 随着反应温度的升高,聚合物的特性黏度先增大后减小. 温度的升高有利于提高聚酰胺的溶解性,从而提高聚酰胺的相对分子质量;但温度过高时,由于缩聚反应是放热反应,平衡常数减小,逆反应增加,同时可能发生脱羧等副反应,导致聚酰胺相对分子质量降低. 由图可知最佳反应温度为 $100\text{ }^\circ\text{C}$.

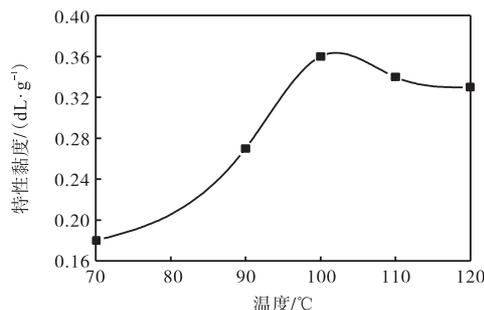


图 2 反应温度对聚酰胺特性黏度的影响

Fig. 2 Effect of reaction temperature on the intrinsic viscosities of PA6I

2.1.2 单体浓度

反应温度 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $V(\text{Py}) : V(\text{NMP}) = 1 : 5$ 、反应时间 5 h、反应单体 BAPPO 和己二酸物质的量相等的情况下,单体浓度对聚酰胺特性黏度的影响如图 3 所示. 单体浓度较低时,生成的聚合物黏度较小. 在一定范围内增加单体浓度,可增加分子链间相互碰撞的几率,有利于分子链增长,提高聚酰胺的相对分子质量. 而浓度过高则会导致反应体系的黏度很大,分子链运动能力减弱,碰撞几率下降,不利于分子链增长,使聚酰胺相对分子质量大大减小. 由图 3 可知最佳单体浓度为 $0.4\text{ mol}/\text{L}$.

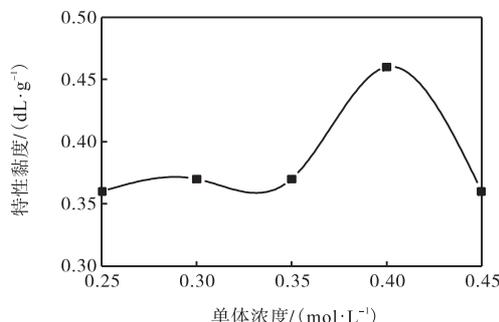


图 3 单体浓度对聚酰胺特性黏度的影响

Fig. 3 Effect of concentration on the intrinsic viscosities of PA6I

2.1.3 Py 与 NMP 的体积比

单体浓度 $0.4\text{ mol}/\text{L}$ 、反应温度 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时

间 5 h 的情况下,Py 与 NMP 的体积比对聚合物特性黏度的影响如图 4 所示. 当 $V(\text{Py}) : V(\text{NMP}) = 1 : 5$ 时,聚合物的特性黏度最大. 在缩聚反应中,Py 与 $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ 形成吡啶的 N-P 盐,起催化剂作用,提高反应活性,NMP 主要是溶解单体和生成的聚酰胺. 如果 Py 的量过少,缩聚反应活性降低,使聚酰胺相对分子质量减小. 若 Py 的量过高,生成的聚合物在溶剂体系的溶解性降低,导致相对分子质量降低.

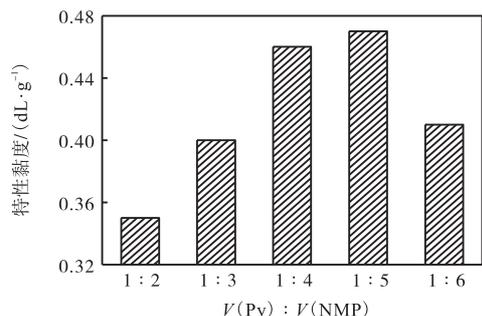


图 4 Py 与 NMP 体积比对聚酰胺特性黏度的影响
Fig. 4 Effect of $V(\text{Py})/V(\text{NMP})$ ratio on the intrinsic viscosities of PA6I

2.1.4 反应时间

在反应温度 100 °C、单体浓度 0.4 mol/L、 $V(\text{Py}) : V(\text{NMP}) = 1 : 5$ 的情况下,反应时间对聚酰胺特性黏度的影响如图 5 所示. 随着反应时间的增长,聚合物特性黏度先增大后略减小,反应时间过短,缩聚反应程度不够,聚合物相对分子质量不高;而反应时间过长,在较高温度下,副反应增多,不利于聚合物相对分子质量的提高. 由图 5 可知最佳反应时间为 5 h.

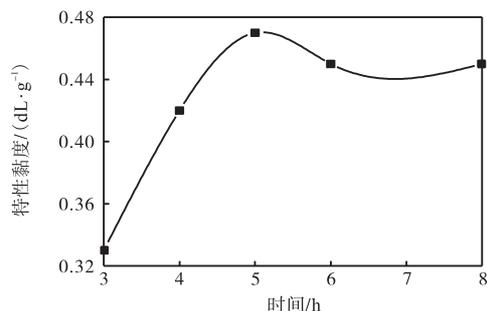


图 5 反应时间对聚酰胺特性黏度的影响
Fig. 5 Effect of reaction time on the intrinsic viscosities of PA6I

综上所述,以含磷芳香二胺双(3-氨基苯基)苯基氧化膦和己二酸为单体,通过 Yamazaki 磷酰化反应制备新型半芳香聚酰胺的最佳反应条件为:反应温度 100 °C、单体浓度 0.4 mol/L、 $V(\text{Py}) : V(\text{NMP}) = 1 :$

5、反应时间 5 h. 该条件下所得聚合物特性黏度可达 0.47 dL/g,将该特性黏度数据代入 Mark-Howink 方程^[10] $[\eta] = 0.005 + 3.52 \times 10^{-3} M^{0.551}$ 可估算聚合物的相对分子质量为 7.1×10^3 .

2.2 半芳香聚酰胺的结构表征

PA6I 的红外谱图如图 6 所示.

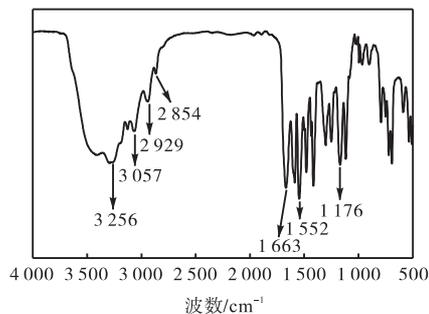


图 6 PA6I 的红外谱图
Fig. 6 FTIR spectrum of PA6I

由图 6 可知:在 3256 cm^{-1} 附近出现 N-H 的伸缩振动峰,1663 cm^{-1} 出现 C=O 的伸缩振动峰,1552 cm^{-1} 出现 CNH 面内弯曲振动峰,在 1176 cm^{-1} 出现 P=O 伸缩振动峰,3057 cm^{-1} 为苯环 C-H 伸缩振动峰. 2929 cm^{-1} 和 2854 cm^{-1} 分别为 -CH₂- 的反对称和对称伸缩振动吸收峰,证明生成了含磷聚合物.

PA6I 的 ¹H NMR 谱图如图 7 所示,表 1 为与之对应的化学位移和峰面积积分值. 结果表明,产物与预期的结构相符,生成了含磷半芳香聚酰胺.

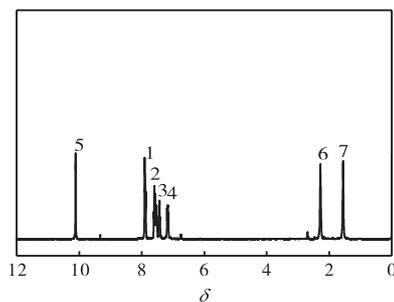


图 7 PA6I 的 ¹H NMR 谱图
Fig. 7 ¹H NMR spectrum of PA6I

表 1 PA6I ¹H NMR 谱图中化学位移及峰面积积分值
Tab. 1 Chemical shift and integral value of the peak area

化学位移	峰面积积分值	化学位移	峰面积积分值
10.10	1.99	7.17	2.03
7.89	3.88	2.28	4.00
7.54	4.77	1.56	3.95
7.19	2.06		

2.3 半芳香聚酰胺的热性能

半芳香聚酰胺的 DSC 曲线如图 8 所示.

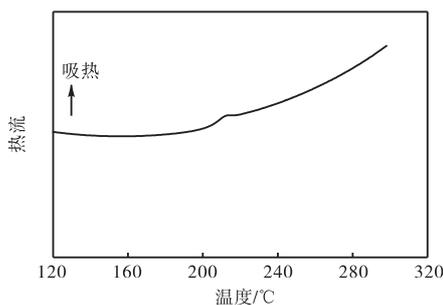


图8 PA6I的DSC曲线
Fig. 8 DSC curve of PA6I

从图8中可以看出,PA6I的玻璃化转变温度 T_g 为206°C,与脂肪族聚酰胺(40~50°C)相比明显提高.这是因为在主链上引入三苯基氧化磷结构可大大提高PA6I的刚性,使 T_g 有较大提高.

半芳香聚酰胺的TGA曲线如图9所示.由图9可知:PA6I的5%热分解温度为388.1°C,与脂肪族聚酰胺接近^[9],表明引入氧化磷结构后聚合物仍有良好的热稳定性.PA6I在800°C的残炭率为35.45%,表明含磷半芳香聚酰胺在高温时有较高的成炭性.

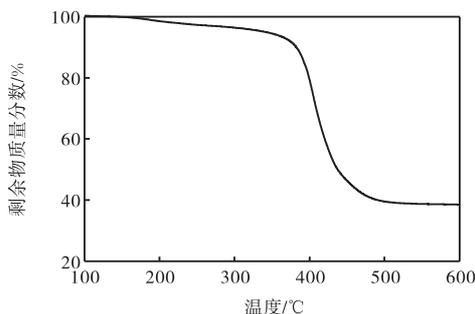


图9 PA6I的TGA曲线
Fig. 9 TGA curve of PA6I

由PA6I制成的聚合物薄膜极限氧指数为43%,属难燃材料,这是因为磷元素的引入使PA6I薄膜燃烧时生成具有强脱水性的聚磷酸,它能使含氧有机物迅速脱水碳化,碳层的形成可以有效隔绝氧和燃烧后形成的热量,抑制排烟量,降低火焰强度等,从而起到了很好的阻燃效果.

3 结论

以含磷芳香二胺双(3-氨基苯基)苯基氧化磷和

己二酸为单体,通过Yamazaki溶液缩聚法得到新型半芳香聚酰胺PA6I.研究反应条件对聚酰胺特性黏度的影响,得到特性黏度为0.47 dL/g的聚合物,利用FTIR、¹HNMR对新型半芳香聚酰胺结构进行表征.热性能测试结果表明PA6I的 T_g 为206°C,5%热分解温度为388.1°C,PA6I薄膜极限氧指数为43%,具有优异的热稳定性和阻燃性.

参考文献:

- [1] 张红荣,魏运方.高性能半芳香族尼龙工程塑料的性能及应用进展[J].精细化工中间体,2002,32(6):1-4.
- [2] Ehrenstein M, Dellsperger S, Koche C, et al. New polyamides with long alkane segments: Nylon 6.24 and 6.34 [J]. Polymer, 2000, 41(10): 3531-3539.
- [3] 裴晓辉,赵清香,刘民英,等.双苯环长碳链半芳香尼龙的合成与表征[J].塑料工业,2005,33(1):7-9.
- [4] Yang Xiaofeng, Li Qiaoling, Chen Zhiping, et al. Fabrication and thermal stability studies of polyamide 66 containing triaryl phosphine oxide [J]. Bulletin of Materials Science, 2009, 32(4): 375-380.
- [5] Faghihi K. Synthesis and characterization of new flame-retardant poly(amide-imide)s containing phosphine oxide and hydantoin moieties in the main chain [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102(5): 5062-5071.
- [6] Su Limin, Tao Liming, Wang Tingmei, et al. Phenylphosphine oxide-containing aromatic polyamide films with high atomic oxygen erosion resistance [J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97(6): 981-986.
- [7] Pater R H, Curto P A. Advanced materials for space applications [J]. Acta Astronautica, 2007, 61(11/12): 1121-1129.
- [8] 柏春燕,唐旭东,陈晓婷,等.双(3-氨基苯基)苯基氧化磷的合成与表征[J].化学试剂,2010,32(5):470-472.
- [9] Herrera M, Matuschek G, Kettrup A. Main products and kinetics of the thermal degradation of polyamides [J]. Chemosphere, 2001, 42(5/6/7): 601-607.
- [10] Huang Yue, Li Weihua, Yan Deyue. Preparation and characterization of a series of polyamides with long alkylene segments: Nylons 12 20, 10 20, 8 20, 6 20, 4 20 and 2 20 [J]. Polymer Bulletin, 2002, 49(2/3): 111-118.

责任编辑:周建军