



含磷超支化聚酰胺的合成与表征

黄 芽, 孙丽娇, 殷 花, 陈晓婷
(天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457)

摘 要: 以三苯基氧化膦为原料, 通过硝化反应、还原反应, 合成 B_3 型单体三(3-氨基苯基)氧化膦(TAPPO). 以己二酸为 A_2 单体, 利用 $A_2 + B_3$ 溶液聚合的方法, 制备具有超支化结构的聚酰胺. 研究反应条件对聚合物特性黏度的影响; 利用傅里叶变换红外光谱(FTIR)、核磁共振谱(NMR)对含磷超支化聚酰胺进行结构表征; 利用差示扫描量热法(DSC)、热重分析(TGA)测定超支化聚酰胺的热性能.

关键词: 三(3-氨基苯基)氧化膦; 己二酸; 超支化聚酰胺; $A_2 + B_3$

中图分类号: O632.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6510(2013)01-0042-05

Synthesis and Characteration of Phosphorus-contained Hyperbranched Polyamides

HUANG Ya, SUN Lijiao, YIN Hua, CHEN Xiaoting

(College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: With triphenylphosphine oxide as a raw material, tri(3-aminophenyl) phosphine oxide was synthesized through nitration and reduction reaction. Novel phosphorus-contained hyperbranched polyamides were prepared from tri(3-aminophenyl) phosphine oxide (B_3) and hexanedioic acid (A_2) via $A_2 + B_3$ solution polymerization. The effects of reaction conditions on the intrinsic viscosity of the hyperbranched polyamides were investigated. The structures of polymerization products were characterized with FTIR and NMR. Their thermal behaviors were measured with differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA).

Key words: tri(3-aminophenyl) phosphine oxide; hexanedioic acid; hyperbranched polyamides; $A_2 + B_3$

超支化聚合物由于具有高度支化的三维球状立体结构, 显示出与相应线形分子不同的特点, 例如其分子链不易缠结、溶液和本体黏度低、溶解性好以及分子链末端带有大量的官能团等^[1]. 与树枝状聚合物相比, 超支化聚合物合成方法相对简单、成本较低, 有利于实现工业化^[2-3]. 自 20 世纪 90 年代 Kim 等^[4]成功合成出超支化聚苯后, 该类型聚合物在高分子加工助剂、涂料与黏合剂、纳米材料、功能膜材料和药物控制与释放等领域表现出巨大的应用前景, 从而引起了研究者的高度重视^[5-6].

本文以三苯基氧化膦为原料, 经硝化反应、还原反应合成了三(3-氨基苯基)氧化膦(TAPPO), 再与己二酸通过溶液缩聚制备了新型含磷超支化聚酰胺.

研究了反应条件对聚合物特性黏度的影响, 并对其进行了结构表征和热性能测定. 该聚合物不仅具有低黏度、含有大量活性端基等特点, 而且磷元素的引入, 还可以提高聚酰胺的阻燃性, 有望在复合材料的增韧增强、提高阻燃性及流动性等方面有所应用.

1 材料与方 法

1.1 试剂与仪器

三苯基氧化膦, 分析纯, 金坛市华东化工研究所; 浓硫酸(质量分数 98%)、发烟硝酸、无水乙醇、水合肼(质量分数 80%)、己二酸、活性炭、N-甲基吡咯烷酮、吡啶、丙酮, 分析纯, 天津市江天化工技术有限

公司;三氯化铁,分析纯,天津市双船化学试剂厂;亚磷酸三苯酯,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、减压蒸馏脱水后加入 4 A 分子筛保存;己二酸使用前经过水重结晶处理.

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 作溶剂, TMS 为内标;使用 DSC 204 F1 Phoenix 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 TGA Q600

SDT 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, N-二甲基甲酰胺(DMF)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, 用一点法计算聚合物的特性黏度.

$$\eta_{\text{int}} = \sqrt{2(\eta_{\text{sp}} - \ln \eta_r) / \rho}$$

式中: η_{int} 为特性黏度; η_{sp} 为增比黏度; η_r 为黏度比; ρ 为质量浓度.

1.2 三(3-氨基苯基)氧化膦的合成

三(3-氨基苯基)氧化膦的合成路线如图 1 所示.

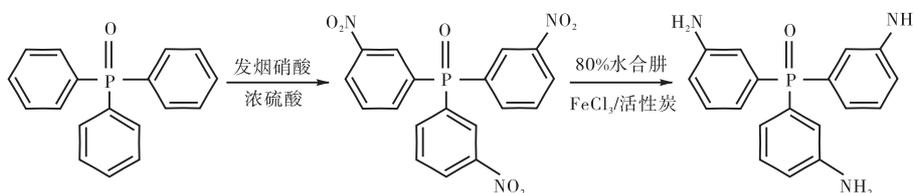


图 1 三(3-氨基苯基)氧化膦的合成路线

Fig. 1 Synthesis of tri(3-aminophenyl)phosphine oxide

在装有搅拌器、温度计、恒压滴液漏斗、尾气吸收装置的 250 mL 四口烧瓶中加入 27.8 g 三苯基氧化膦和 100 mL 浓硫酸, 充分搅拌使三苯基氧化膦完全溶解. 在恒压滴液漏斗中加入 60 mL 浓硫酸与 16 mL 发烟硝酸的混合液, 在 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 于 1 h 内将混酸缓慢加入四口烧瓶. 滴加完毕后在 $20 \sim 30\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 1 h, 升温至 $50 \sim 60\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 4 h, 最后升温至 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 1 h. 将反应液冷却至室温, 缓慢倒入大量冷水中, 有黄色粉末析出, 过滤, 充分洗涤至中性. 将得到的固体粉末在 200 mL 无水乙醇中回流 30 min, 趁热过滤, 干燥后得到浅黄色固体粉末三(3-硝基苯基)氧化膦, 收率 93.4%, 熔点 $241 \sim 244\text{ }^\circ\text{C}$. FTIR (KBr): 1522 和 1349 cm^{-1} (Ph- NO_2), 1422 cm^{-1} (Ph-P), 1199 cm^{-1} (P=O).

在装有搅拌器、温度计、恒压滴液漏斗、回流冷凝管的 250 mL 四口烧瓶中加入三(3-硝基苯基)氧化膦 8.27 g, 活性炭粉末 1.3 g, 三氯化铁 0.06 g, 无水乙醇 100 mL, 搅拌加热至 $75\text{ }^\circ\text{C}$, 回流后开始滴加 10 mL 80%水合肼, 30 min 滴加完毕, 继续回流反应 6 h. 反应完毕后趁热过滤, 滤液静置冷却, 待晶体充分析出后, 过滤, 干燥后得到白色固体粉末三(3-氨基苯基)氧化膦, 收率 72.5%, 熔点 $261 \sim 263\text{ }^\circ\text{C}$. FTIR (KBr): 3382 和 3326 cm^{-1} (Ph- NH_2), 1439 cm^{-1}

(Ph-P), 1165 cm^{-1} (P=O), 786 cm^{-1} (N-H). ^1H NMR (DMSO- d_6): $\delta = 5.35$ (Ph- NH_2), $\delta = 6.60 \sim 7.14$ (Ph-P).

1.3 超支化聚酰胺的合成

在装有搅拌器、温度计、回流冷凝管、 N_2 导气管的 100 mL 四口烧瓶中加入一定量的三(3-氨基苯基)氧化膦、己二酸、N-甲基吡咯烷酮和吡啶, 通入氮气, 室温搅拌至完全溶解, 然后加入一定比例的亚磷酸三苯酯, 在设定的温度和时间内进行聚合反应. 反应液在水中沉淀过滤, 洗涤、干燥后得淡黄色固体粉末. 粗品在丙酮中重新沉淀, 真空干燥得淡黄色固体粉末.

2 结果与讨论

2.1 三(3-氨基苯基)氧化膦的红外光谱分析

三(3-氨基苯基)氧化膦的红外谱图如图 2 所示. 由图可知, 3382 和 3326 cm^{-1} 分别为 $-\text{NH}_2$ 反对称伸缩振动和对称伸缩振动, 出现了伯胺双吸收峰的特征, 1619 cm^{-1} 和 786 cm^{-1} 为 N-H 面外弯曲振动, 并且在 1522 cm^{-1} 和 1349 cm^{-1} 硝基峰消失. 由此可以判定, 硝基被还原成氨基, 合成了目标产物 TAPPO.

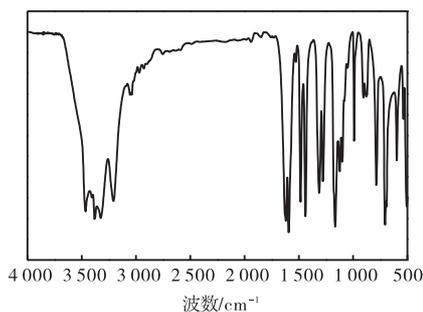


图2 三(3-氨基苯基)氧化膦的红外谱图

Fig. 2 FTIR spectrum of tri(3-aminophenyl)phosphine oxide

2.2 超支化聚酰胺的合成

2.2.1 反应时间对聚合物特性黏度的影响

在反应温度 130 °C, 单体浓度 0.20 mol/L, 单体物质的量比值为 1 : 1 的情况下, 探讨反应时间对聚合物特性黏度的影响, 结果如图 3 所示. 反应时间小于 6 h 时, 聚合物的特性黏度变化不明显, 而延长到 8 h 时, 特性黏度有明显的提高. 继续延长反应时间, 对聚合物特性黏度的影响不大.

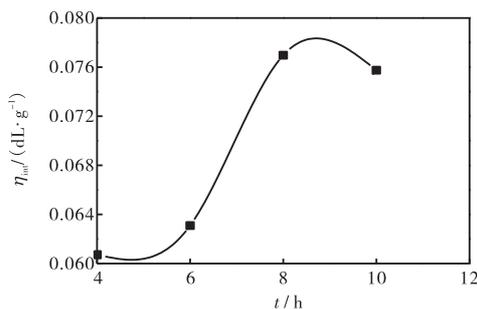


图3 反应时间对特性黏度的影响

Fig. 3 Effects of reaction time on intrinsic viscosities

2.2.2 反应温度对聚合物特性黏度的影响

在单体浓度 0.20 mol/L, 单体物质的量比值为 1 : 1, 反应时间 8 h 的情况下, 探讨反应温度对聚合物特性黏度的影响, 结果如图 4 所示.

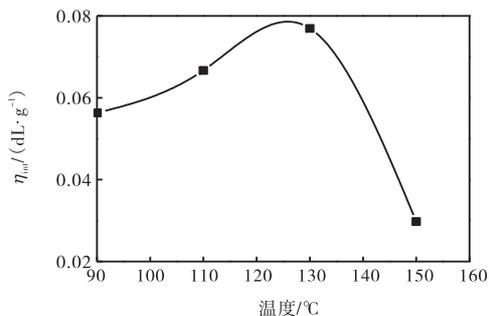


图4 反应温度对特性黏度的影响

Fig. 4 Effects of reaction temperature on intrinsic viscosities

提高反应温度, 有利于提高反应物活性, 聚合物的特性黏度有所提高, 但是超过 130 °C 后, 由于温度过高, 破坏了吡啶的酰氧基 N-P 盐的稳定性, 无法活化磷酸化反应, 使聚合物特性黏度大幅降低.

2.2.3 单体浓度对聚合物特性黏度的影响

在反应温度 130 °C, 单体物质的量比值为 1 : 1, 反应时间 8 h 的情况下, 考察单体浓度对聚合物特性黏度的影响, 结果如图 5 所示. 由图可知, 单体浓度为 0.2 mol/L 时聚合物的特性黏度最大, 为 0.08 dL/g. 这是由于适当增加单体浓度, 可提高分子间的相互碰撞几率, 从而增加聚合物的相对分子质量. 但 A₂ + B₃ 反应体系的平均官能度大于 2, 因此浓度大时容易形成凝胶, 产生不溶物^[7]. 不溶物的存在使黏度测试时出现误差, 导致所得聚合物的黏度明显下降.

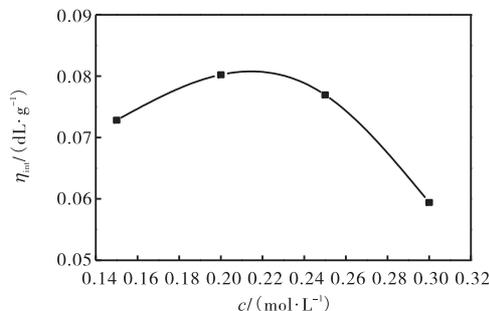


图5 单体浓度对特性黏度的影响

Fig. 5 Effects of concentration on intrinsic viscosities

2.2.4 单体滴加方式对聚合物特性黏度的影响

在单体浓度 0.20 mol/L, 单体物质的量比值为 1 : 1, 反应温度 130 °C, 反应时间 8 h 的情况下, 探讨单体滴加方式对聚合物特性黏度的影响, 结果见表 1.

表1 单体滴加方式对特性黏度的影响

Tab. 1 Effect of monomer addition on intrinsic viscosities

滴加方式	A ₂ →B ₃	B ₃ →A ₂	A ₂ + B ₃
特性黏度/(dL·g ⁻¹)	0.066	0.041	0.08

采取滴加单体的方式, 有利于降低聚合物的多分散性, 获得分子质量分布较窄的超支化聚合物^[8-9]. 本文无论是采用 A₂ 单体滴加到 B₃ 单体, 还是 B₃ 单体滴加到 A₂ 单体, 在相同条件下得到的聚合物特性黏度均比两者直接反应低, 可能是滴加的反应方式降低了实际反应浓度.

2.3 聚合物的结构表征

2.3.1 聚合物的红外光谱分析

A₂ + B₃ 制备超支化聚合物时, 可通过控制两种单体的物质的量比得到不同端基的超支化聚合物.

当 A_2 与 B_3 的官能团物质的量比小于 0.5 时,得到以 B 单元封端的超支化聚合物;当 A_2 与 B_3 的官能团物质的量比大于 2.0 时,得到以 A 单元封端的超支化聚合物^[10]. 端基的种类及数量对超支化聚合物的溶解性、玻璃化转变温度、结晶性能和电性能等均具有一定影响^[11].

本实验设计合成了 A_2 与 B_3 的官能团物质的量比分别为 2:3、8:3、1:3 的 3 种聚合物 HBPA-1、HBPA-2、HBPA-3. 3 种聚合物的红外谱图如图 6 所示.

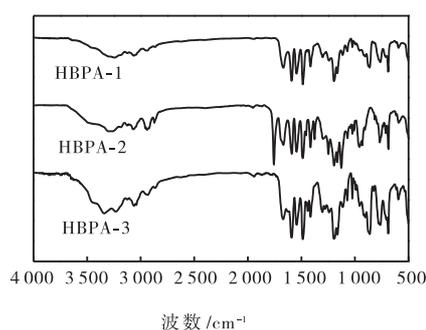


图 6 HBPA-1、HBPA-2 和 HBPA-3 的红外谱图

Fig. 6 FTIR spectrums of HBPA-1, HBPA-2 and HBPA-3

由图可知,3 种聚合物均在 3339 cm^{-1} 附近出现 N—H 的伸缩振动峰, 1670 cm^{-1} 附近出现了 C=O 的伸缩振动峰, 1545 cm^{-1} 处出现了 CNH 面内弯曲峰,证明合成了酰胺聚合物,且在 1195 cm^{-1} 处均有 P=O 的伸缩振动峰. HBPA-2 在 1757 cm^{-1} 处有很强的吸收峰,为羧基的 C=O 伸缩振动吸收峰,而且在 931 cm^{-1} 处有 COH 的面外弯曲振动,说明有大量端羧基存在. HBPA-3 在 3339 cm^{-1} 处 N—H 伸缩振动吸收峰比其他两种聚合物更明显,证明了大量端氨基的存在.

2.3.2 HBPA-1 的核磁共振谱分析

图 7 为聚合物 HBPA-1 的 ^1H NMR 谱图.

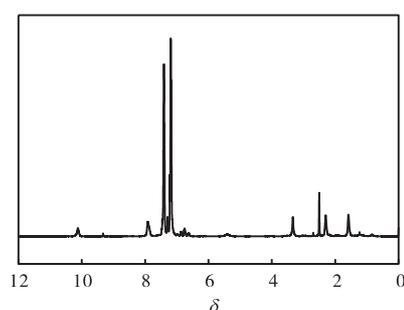


图 7 HBPA-1 的 ^1H NMR 谱图

Fig. 7 ^1H NMR spectrum of HBPA-1

$\delta = 2.30 \sim 2.51$ 的质子峰归属于 $-\text{NH}_2$, $\delta = 3.34$ 为亚甲基的质子峰, $\delta = 7.14 \sim 7.46$ 出现的多重峰为苯环的质子峰, $\delta = 7.92$ 处为 $\text{Ph}-\text{NHCO}-$ 的质子峰, $\delta = 10.12$ 为 $-\text{COOH}$ 的质子峰.

2.4 HBPA-1 的热性能

图 8 为聚合物 HBPA-1 的 DSC 曲线. 从图中可以得知在 $108\text{ }^\circ\text{C}$ 出现一个较为明显的热容变化过程,为该超支化聚酰胺的玻璃化转变温度 T_g . 有研究^[12]认为超支化聚合物的 T_g 与线形聚合物不同,可能是由该类聚合物的分子平动引起的. 因此,端基对 T_g 影响显著,当端基极性增加时, T_g 向高温方向移动. 本文合成的 HBPA-1,端基含有极性较强氨基和羧基,因此 T_g 高于相应的线形聚酰胺.

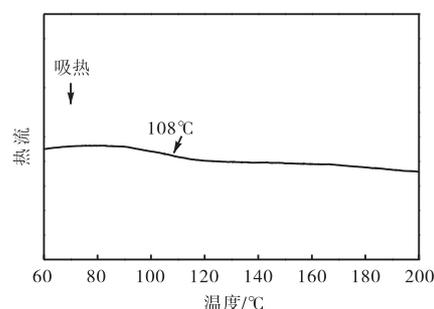


图 8 HBPA-1 的 DSC 曲线

Fig. 8 DSC curve of HBPA-1

图 9 为聚合物的 TGA 曲线,出现 3 个失重过程,低于 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 的失重率为 7.36%,这可能是吸附的水等小分子挥发所致; $200 \sim 350\text{ }^\circ\text{C}$ 的失重过程失重率为 13.96%,可能是弱酰胺 C—N 键的断裂引起的, $350 \sim 520\text{ }^\circ\text{C}$ 的失重率为 31.99%. TGA 曲线表明其具有良好的热稳定性. $750\text{ }^\circ\text{C}$ 残炭量为 40.35%,说明聚合物自身具有较好的成炭性能,这是由于含磷有机化合物受热时容易生成磷酸、偏磷酸和聚偏磷酸从而使含氧有机物迅速脱水碳化,促进成炭率. 较好的成炭性有利于提高材料的阻燃性能.

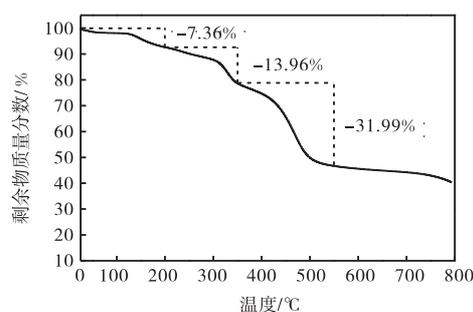


图 9 HBPA-1 的 TGA 曲线

Fig. 9 TGA curve of HBPA-1

3 结 语

以三苯基氧化膦为原料,经硝化-还原法合成了TAPPO,再与己二酸缩合得半芳香含磷超支化聚酰胺.研究反应条件对聚合物的特性黏度的影响,得到的聚合物最大特性黏度为0.08 dL/g.利用FTIR、¹H NMR对超支化聚合物进行了结构表征.DSC表明该聚合物的 T_g 为108℃,热分析结果表明该聚合物的热稳定性很好,具有良好的成炭性.

参考文献:

- [1] Gao C, Yan D Y. Hyperbranched polymers: From synthesis to applications [J]. *Progress in Polymer Science*, 2004, 29 (3): 183-275.
- [2] Yan D Y, Gao C, Frey H. *Hyperbranched Polymers: Synthesis, Properties, and Applications* [M]. Hoboken: John Wiley & Sons, 2011: 1-22.
- [3] 谭惠民, 罗运军. 超支化聚合物[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 219-279.
- [4] Kim Y H, Webster O W. Water soluble hyperbranched polyphenylene: "a unimolecular micelle?" [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1990, 112 (11): 4592-4593.
- [5] 张小平, 黄艳琴, 任厚基, 等. 超支化聚合物研究最新进展[J]. *科学通报*, 2011, 56 (21): 1683-1695.
- [6] Inoue K. Functional dendrimers, hyperbranched and star polymers [J]. *Progress in Polymer Science*, 2000, 25 (4): 453-571.
- [7] Lin Q, Long T E. Polymerization of A₂ with B₃ monomers: A facile approach to hyperbranched poly(aryl ester)s [J]. *Macromolecules*, 2003, 36 (26): 9809-9816.
- [8] Radke W, Litvinenko G, Müller A H E. Effect of core-forming molecules on molecular weight distribution and degree of branching in the synthesis of hyperbranched polymers [J]. *Macromolecules*, 1998, 31 (2): 239-248.
- [9] 周志平, 贾正伟, 颜德岳. 单体慢加入技术对超支化聚合物分子参数的影响[J]. *中国科学: 化学*, 2010, 40 (4): 336-343.
- [10] 牟建新, 陈杰, 张春玲, 等. B₃型单体及超支化聚醚醚酮的合成与表征[J]. *吉林大学学报: 理学版*, 2005, 43 (5): 662-665.
- [11] 徐敏, 谭克, 周鸿君, 等. 端基对超支化高分子性质影响的研究[J]. *功能高分子学报*, 2003, 16 (3): 299-303.
- [12] 王晓宇. 超支化聚酰胺的合成与表征[D]. 大连: 辽宁师范大学, 2005.

责任编辑: 周建军

(上接第41页)

- [4] Clearfield A, Bortun A I, Bortun L N, et al. On the selectivity regulation of K₂ZrSi₃O₉·H₂O-type ion exchangers [J]. *Journal of Molecular Structure*, 1998, 470 (1/2): 207-213.
- [5] Clearfield A. Inorganic ion exchangers, past, present, and future [J]. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2000, 18 (4): 655-678.
- [6] Chitrakar R, Kanoh H, Miyai Y, et al. A new type of manganese oxide (MnO₂·0.5H₂O) derived from Li_{1.6}Mn_{1.6}O₄ and its lithium ion-sieve properties [J]. *Chemistry of Materials*, 2000, 12 (10): 3151-3157.
- [7] 刘亦凡, 大井健太. 离子记忆无机离子交换体[J]. *离子交换与吸附*, 1994, 10 (3): 264-269.
- [8] Reisman A, Holtzberg F. Equilibria in the system Rb₂O-Nb₂O₅ and sequential trends in oxide-oxide interaction: The prediction of compound retention [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1960, 64 (6): 748-753.
- [9] Dewan J C, Edwards A J, Jones G R. Crystal structures of octacaesium and octarubidium dicosaniobates [J]. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, 1978 (8): 968-972.
- [10] Yang X J, Makita Y, Hosokawa J, et al. Preparation and alkali metal ion exchange properties of protonated Rb₈Nb₂₂O₅₉ compound [J]. *Chemistry of Materials*, 2005, 17 (22): 5420-5427.
- [11] Liu Z H, Ooi K. Preparation and alkali-metal ion extraction/insertion reactions with nanofibrous manganese oxide having 2×4 tunnel structure [J]. *Chemistry of Materials*, 2003, 15 (19): 3696-3703.

责任编辑: 周建军