



含氧化磷结构可溶性共聚芳酰胺的合成

张 明, 唐旭东, 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: 以双(对羧苯基)苯基氧化磷(BCPPO), 对苯二甲酸(TPA)和 4,4'-二氨基二苯砜(DDS)为原料, 通过 Yamazaki 磷酰化法合成聚芳酰胺. 研究了反应温度、单体浓度、反应时间和溶剂体系对聚合物相对分子质量的影响, 并用红外光谱对合成聚合物进行了结构表征, 合成的聚芳酰胺可溶于 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、间甲酚等有机溶剂.

关键词: 聚芳酰胺; 缩聚反应; BCPPO; 溶解性

中图分类号: O631 文献标志码: A 文章编号: 1672-6510(2009)02-0025-03

Synthesis of Soluble Aromatic Copolyamides Containing Phosphine Oxide Moiety

ZHANG Ming, TANG Xu-dong, CHEN Xiao-ting

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

Abstract: Aromatic polyamide was synthesized by the polycondensation of a bis(4-carboxyphenyl)phenyl phosphine oxide (BCPPO), terephthalic acid (TPA) with 4,4'-Diaminodiphenylsulfone (DDS) by Yamazaki phosphorylation reaction. The effects of reaction temperature, monomers concentration, reaction time and solvent system on the molecular weight of the polymer were investigated. The structure of the phosphorus-containing polyamide copolymer was characterized by FTIR. The copolymer is readily soluble in a variety of organic solvents such as NMP, DMF, *m*-cresol and so on.

Keywords: aromatic polyamide; polycondensation; BCPPO; solubility

聚芳酰胺是一类综合性能优异的高分子材料, 具有杰出的热稳定性、优良的力学性能和电性能, 被广泛应用于航空、航天、交通运输、电子电气等领域^[1-4]. 然而, 已有商品化品种聚芳酰胺如美国 DuPont 公司的 Kevlar[®]不能溶解于常用的有机溶剂中, 导致其加工成型困难从而限制了其进一步推广应用^[5]. 一般来说, 耐热性与溶解性呈反向关系, 耐热性越高溶解性越差. 考虑到聚芳酰胺存在的问题, 设计合成具有良好溶解性并能保持优异耐热性能的聚芳酰胺引起了学术界和工业界的热切关注^[6]. 本文通过 Yamazaki 磷酰化法^[7]以双(对羧苯基)苯基氧化磷(BCPPO), 对苯二甲酸(TPA)和 4,4'-二氨基二苯砜(DDS)为原料按物质的量比为 0.6 : 0.4 : 1 合成了含

氧化磷结构的新型聚芳酰胺, 通过引入具有平面扭曲结构的含磷单体, 改善聚芳酰胺的溶解性, 并对其合成反应条件进行了研究.

1 实 验

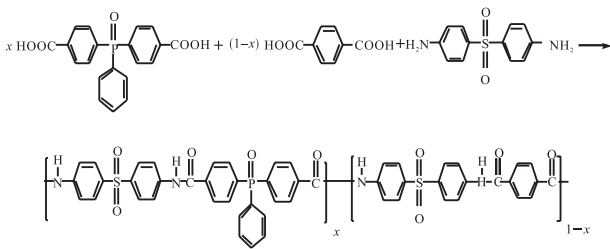
1.1 原料

BCPPO 按文献[8]的方法制备. TPA 和 DDS 为分析纯. *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)、亚磷酸三苯酯(TPP)和吡啶(Py)经 CaH₂ 干燥, 减压蒸馏后加入 4 Å 分子筛保存. CaCl₂ 在 180 °C 下真空干燥 3 h.

1.2 合成方法

聚芳酰胺的合成是采用 Yamazaki 磷酰化法, 反

应方程式如下:



在配有磁力搅拌器、回流冷凝管、温度计和氮气进出口的 250 mL 四口瓶中,加入 BCPPO 1.098 g, TPA 0.332 g, DDS 1.242 g, CaCl₂ 2.4 g, NMP 15.8 mL, TPP 4 mL, Py 4 mL. 在 N₂ 保护下,升温进行聚合反应. 随反应进行,体系变为黏稠溶液. 反应结束后,将反应溶液倒入 300 mL 乙醇水溶液(体积比为 1 : 1)中,聚合物沉淀,抽滤,抽滤后将聚合物用煮沸的自来水洗涤 2 次,除去残余溶剂,然后于 120 °C 真空干燥 12 h.

1.3 性能测试

FT-IR 测试,在 VECTOR 22 型傅里叶变换红外光谱仪上进行,采用 KBr 压片法;特性黏度 η 的测定,以 NMP 为溶剂,配成 0.2 g/dL 溶液,于 30 °C 用乌氏黏度计测定;溶解性测试,取 0.1 g 聚合物样品,加入 5 mL 溶剂,室温下静置 24 h,观察溶解情况.

2 结果与讨论

2.1 单体浓度对聚合物相对分子质量的影响

单体浓度对聚合物特性黏度的影响如图 1 所示.

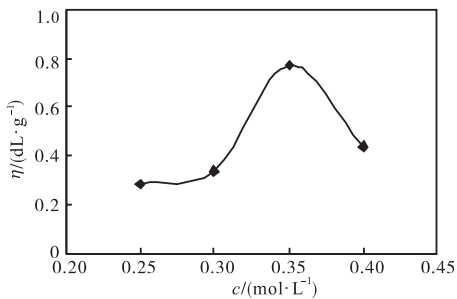


图 1 单体浓度对特性黏度的影响

Fig.1 Effect of monomer content on viscosity

当浓度为 0.35 mol/L 时,产品特性黏度最大. 主要原因是当单体浓度偏低时,反应过程中体系可保持良好的溶解状态,有利于官能团之间的碰撞. 在一定范围内增加单体的浓度可以提高体系中分子链之间相互碰撞几率,有利于聚合反应,从而增加了聚合物的相对分子质量. 但当单体浓度偏高时,单体分子官能团之间的碰撞几率虽增加,但溶剂量减少,使得体

系溶解聚合物的能力下降,体系很快变黏稠,阻碍了大分子链官能团间的进一步碰撞,导致聚合物相对分子质量的降低.

2.2 反应温度对聚合物相对分子质量的影响

图 2 为反应温度对聚合物特性黏度的影响. Yamazaki 缩聚反应通常在 100 ~ 130 °C 下进行,反应温度适当提高有利于增加其溶解度,加快反应速度. 但温度过高也会带来不利影响,如破坏吡啶的酰氧基 N-P 盐的稳定性,增加副反应的发生,使聚合物相对分子质量下降.

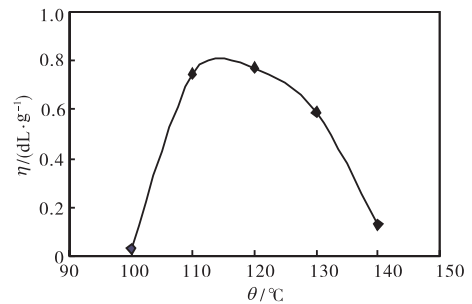


图 2 反应温度对特性黏度的影响

Fig.2 Effect of temperature on viscosity

2.3 反应时间的影响

反应时间对聚合物相对分子质量的影响如图 3 所示,当反应 3 h 时所得产品的黏度最大. 这表明 BCPPO 有较高的反应活性,能获得高相对分子质量的聚芳酰胺. 反应超过 3 h,在较高温度下进一步延长反应时间会导致副反应的发生,特性黏度略有下降.

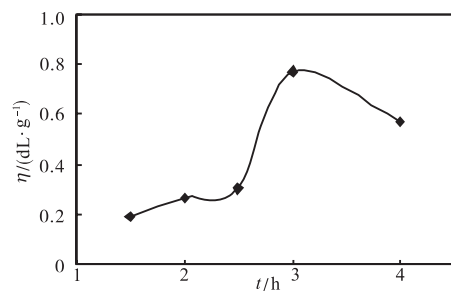


图 3 反应时间对特性黏度的影响

Fig.3 Effect of treatment time on viscosity

2.4 溶剂体系对聚合物相对分子质量的影响

NMP 与 Py 用量对聚合物特性黏度的影响如图 4 所示. NMP 作为溶剂溶解单体和生成的聚芳酰胺,吡啶的作用主要有两个方面:一是与 P(OC₆H₅)₃ 形成吡啶的 N-P 盐,起助催化剂的作用;二是与金属盐 CaCl₂ 形成络合体系,增强聚合物在体系中的溶解能力,有利于缩聚反应的进行,因而 Py 的用量会影响聚芳酰胺的相对分子质量.

2.5 聚芳酰胺的红外光谱分析

图5是PA3(三元共聚),PA13(BCPPO与DDS二元共聚)和PA18(TPA与DDS二元共聚)的红外谱图.图中 3306 cm^{-1} 处为酰胺的N—H键伸缩振动吸收峰, 1665 cm^{-1} 处为酰胺的羰基伸缩振动吸收峰,即酰胺I吸收带. 1528 cm^{-1} 处是由—CONH—基团中N—H弯曲振动和C—N键伸缩振动引起的,是酰胺II吸收带; 1260 cm^{-1} 处是N—H键和C—N键的耦合振动峰,是酰胺III吸收带.表明共聚单体发生了反应.

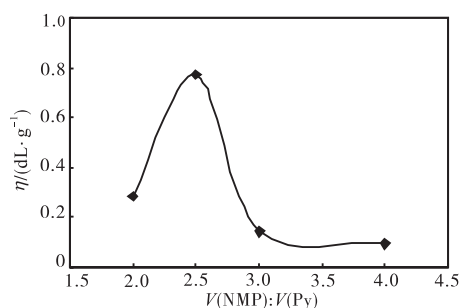


图4 NMP与Py体积比对特性黏度的影响

Fig.4 Effect of NMP/Py ratio on viscosity

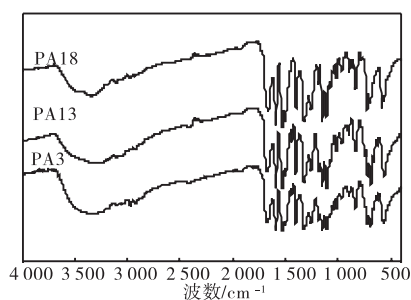


图5 PA18、PA13、PA3红外光谱图

Fig.5 FT-IR spectrums of PA18,PA13 and PA3

2.6 聚芳酰胺的溶解性能

含磷聚芳酰胺溶解性如表1所示.

表1 聚芳酰胺的溶解性

Tab.1 Solubility of aromatic polyamide

溶剂	溶解性能
NMP	++
DMF	++
DMSO	++
DMAC	++
间甲酚	++
Py	++
H ₂ SO ₄	++
丙酮	+
CHCl ₃	-
THF	-
四氢萘	-
苯	-

注: ++ 室温可溶; + 加热可溶; - 不溶.

由表1可见,通过结构改性,其溶解性能大为改善,不仅易溶于DMF和NMP等强极性非质子性溶剂中,在吡啶中也易溶解.原因可能是在大分子主链中引入含磷共聚单体,其含有非共平面结构的苯基磷氧键,体积较大的侧基苯环,可以有效降低聚芳酰胺共聚物分子主链堆砌规整性,降低其结晶性,从而改善聚合物的溶解性.

3 结论

以BCPPO为含磷单体,通过Yamazaki磷酰化法合成了新型结构的聚芳酰胺,并通过共缩聚反应规律的研究,确定了此聚合物反应的最佳工艺条件为:单体浓度 0.35 mol/L ,反应温度 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$,反应时间 3 h ,NMP与Py的体积比为 $2.5:1$.溶解性测试表明,所合成的聚芳酰胺不仅易溶于NMP、DMAC、DMF等强极性非质子性溶剂中,也能溶于吡啶和丙酮中.

参考文献:

- [1] 张文彬. 新世纪产业用特种纤维材料[J]. 纺织导报, 2001(5):104-106.
- [2] 袁金慧,江根,马家举,等. 芳纶的应用和发展[J]. 高科技纤维与应用,2005,30(4):27-30.
- [3] 高称意. 中国橡胶行业应用芳纶的历史和现状[J]. 产业用纺织品,2004,22(2):34-36.
- [4] Mikhailova M P, Sklyarova G B, Slugin I V, et al. Textile auxiliaries in production of aramid fibres and articles made from them[J]. Fibre Chemistry, 2004, 36(2):133-135.
- [5] 何天白,胡汉杰. 海外高分子科学的新进展[M]. 北京:化学工业出版社,2001:19-38.
- [6] 王瑞玲,蹇锡高,朱秀玲,等. 共缩聚型可溶性耐高温聚芳酰胺合成及表征[J]. 大连理工大学学报,2001, 41(2):155-158.
- [7] Yamazaki N, Matsumoto M, Higashi F J. Studies on reactions of the *N*-phosphonium salts of pyridines. XIV. Wholly aromatic polyamides by the direct polycondensation reaction by using phosphites in the presence of metal salts[J]. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 1975, 13(6):1373-1380.
- [8] 唐旭东,韦伟,陈晓婷. 阻燃剂双(对羧苯基)苯基氧化磷的合成[J]. 化学试剂,2005,27(8):497-499.