

含间甲基取代新型聚芳酰胺的合成和性能*

王沛^{1,2} 刘程¹ 王锦艳¹ 蹇锡高¹

1. 大连理工大学高分子材料系 大连 116012
2. 大连海事大学机电与材料工程学院 大连 116026

摘要 以一种含间甲基取代新型杂萘联苯结构的芳香二胺: 2-(4-氨基苯基)-4-[2-甲基-4-(4-氨基苯氧基)]-2, 3-二氮杂萘-1-酮 (MM-DA) 为单体, 制备出一类新型的杂萘联苯型聚芳酰胺, 以 FT-IR、¹H-NMR 证明了它的聚合物结构, 其特性粘度为 1.72~2.08 dL·g⁻¹, 玻璃化转变温度为 315~337 °C, 在氮气气氛中 5% 热失重温度高于 440 °C。聚芳酰胺在 DMAc、NMP 等极性非质子溶剂中有良好的溶解性。聚芳酰胺膜的拉伸强度为 81~99 MPa, 断裂伸长率为 11.4%~20.8%, 拉伸模量为 1.91~2.34 GPa。扭曲非共平面结构的存在使该系列聚芳酰胺耐高温、具有良好的溶解性能和力学性能。

关键词 有机高分子材料, 聚芳酰胺, 二氮杂萘酮, 溶解性, 热稳定性

分类号 TB324

文章编号 1005-3093(2006)03-0333-04

Synthesis and properties of new aromatic polyamides containing methyl substituted phthalazinone moiety

WANG Pei^{1,2} LIU Cheng¹ WANG Jinyan¹ JIAN Xigao^{1**}

1. Department of Polymer Science & Materials, Dalian University of Technology, Dalian 116012

2. Electromechanics & Materials Engineering College, Dalian Maritime University, Dalian 116026

* Supported by Hi-Tech Research and Development Program (2003AA33g030).

Manuscript received May 8, 2005; in revised form April 18, 2006.

** To whom correspondences should be addressed, Tel:(0411)83639223, E-mail:xgjian@chem.dlut.edu.cn

ABSTRACT A novel aromatic diamine, 2-(4-aminophenyl)-4-[2-methyl-4-(4-aminophenoxy)]-2,3-phthalazin-1-one(MM-DA), was used to prepare a series of new aromatic polyamides by using Yamazaki phosphorylation method, which had a high molecular mass with the inherent viscosities in 1.72~2.08 dL·g⁻¹. The structure of polymers obtained was confirmed by FT-IR and ¹H-NMR. These polymers had glass transition temperature of 315~337 °C and 5% mass loss temperature above 440 °C in nitrogen atmosphere. All the polyamides were readily soluble in polar solvent such as NMP or DMAc. The polyamide films had tensile strength of 81~99 MPa, elongation to break of 11.4%~20.8% and tensile modulus of 1.91~2.34 GPa. The aromatic polyamides with the twisted and noncoplanar phthalazinone units had good thermostability, solubility and mechanical properties.

KEY WORDS organic polymer materials, poly(aryl amides), phthalazinone, solubility, thermostability

聚芳酰胺具有高强度、高模量和优良的耐热性能, 得到广泛的应用^[1~6]。商品化聚芳酰胺如杜邦公司的特种纤维 Kevlar 虽然具有优异的综合性能, 但是只溶于浓硫酸, 不溶于其它溶剂, 使其加工成型困难, 应用受到一定的限制。因此, 研制耐高温、可溶解的聚芳酰胺是当前研究的热点^[7]。在聚合物主链引入柔性的醚键和大的取代基(如苯基)结构能改善其溶解性, 但是降低其耐热性能^[8~12]。含芳杂环结构

的聚合物能够同时满足材料的耐热性能、溶解性能和力学性能等要求^[13~16]。本文从一种新合成的主链上含杂环的二氮杂萘酮联苯结构的二胺单体出发, 制备高分子量的新型可溶聚芳酰胺, 并研究其溶解性能、耐热性能和力学性能。

1 实验方法

1.1 聚合物的合成

实验原料有: 2-(4-氨基苯基)-4-[2-甲基-4-(4-氨基苯氧基)]-2, 3-二氮杂萘-1-酮 (MM-DA)(本实验室自制^[13])、乙二醇甲醚(重结晶)、HPLC(纯度高于 99.5%)、2, 6-萘二甲酸(聚合级)、对苯二甲酸

* 国家 863 计划 2003AA33g030 资助项目。

2005 年 5 月 8 日收到初稿; 2006 年 4 月 18 日收到修改稿。

本文联系人: 蹇锡高, 教授

(聚合级)、4, 4-二苯醚二甲酸(聚合级)、亚磷酸三苯酯(TPP)(需要减压蒸馏精制)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)(经氯化钙回流后减压蒸馏), 吡啶(Py)(经蒸馏后使用)和无水氯化钙(CaCl_2)(使用前在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 活化 3 h).

采用 Yamazaki 磷酰化聚合体系^[17], 使用 MM-DA 和三种二酸制备出具有高特性粘度的聚芳酰胺. 聚合反应是在无水无氧条件下进行的, 以 TPP 和 Py 为缩合剂, 以 NMP 为溶剂, 以无水 CaCl_2 为增溶剂. 本文合成了三种新型的聚芳酰胺, 利用新合成的二胺(简称 MM-DA)和三种二酸反应完成的. 一种聚合物含萘二酸, 另两种分别含对苯二甲酸和二苯醚二羧酸. 三种聚芳酰胺的合成方法相同, 以含萘二酸的聚合物的合成为例, 说明合成方法: 在带机械搅拌、冷凝管、温度计和氮气进出管的三口烧瓶中, 分别加入 3 mmol 的二胺单体和萘二甲酸单体, 同时加入 2 mL TPP、2 mL Py、1.2 g CaCl_2 、8 mL NMP, 在 N_2 保护下, 在 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 4 h. 反应结束后, 将得到的聚合物倒入 300 mL 乙醇中, 过滤后得到白色条状聚合物. 用 DMAc 溶解, 乙醇沉降精制. 合成条件列于表 1.

1.2 性能的测试

使用 Nicolet-20DXB 型红外光谱仪测量 FT-IR, 均用 KBr 压片制样. 用 Varian INOVA 400 MHz 核磁共振仪测定核磁共振谱, 以 $\text{DMSO}-d_6$ 为溶剂, TMS 为内标. 使用 NETZSCH DSC 204 仪分析完成 DSC 测试, 采用 NETZSCH TG 209 仪完成 TGA 测试, 均在 N_2 气氛中, 升温速率 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. 用日本理学电机 D/Max-2400 型广角 X 射线衍射(WAXD)仪测定样品的组成, $\text{Cu}-K_\alpha$ 靶, 电压 40 kV, 电流 100 mA, 扫描范围 $4\sim 60^\circ$.

将聚芳酰胺溶解于 8% DMAc 铸膜液中, 在玻璃板上刮成薄膜, 在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 烘 3 h, 再于真空烘箱 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干 12 h, 然后制成 6.0 mm 宽, 6 cm 长, 厚度约 0.030 mm 的条状膜, 在日本岛津 AG-2000 型万能电子试验机上测试拉伸性能, 拉伸速度为 $100\text{ mm}/\text{min}$.

聚合物的特性粘度的测定: 准确称取 0.125 g 聚合物样品, DMAc 为溶剂, 溶解在 25 mL 容量瓶中, 在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温水浴中, 用乌氏粘度计四点法测定.

2 结果与讨论

由表 1 可知, 三种聚合物的特性粘度为 $1.72\sim 2.08\text{ dL}/\text{g}$, 说明间甲基二胺单体两端的氨基虽然为不对称结构, 但具有很高的活性. 在 Yamazaki 聚合体系下可以得到高分子量的聚合物, 而且所得聚合物的特性粘度大于相应的由无取代二胺制备的聚合物^[3] ($1.43\sim 1.51\text{ dL}/\text{g}$).

表 1 含芳杂环聚芳酰胺的合成条件和特性粘度
Table 1 Preparation and viscosities of poly(aryl amides) containing phthalazinone units

| Polyamides | Init. amount of | Addit. amount | Yield | [η] |
|------------|-----------------|---------------|-------|------------|
| | NMP mL | of NMP mL | | |
| PA1 | 8 | 13.0 | 98 | 2.08 |
| PA2 | 8 | 5.0 | 99 | 1.72 |
| PA3 | 8 | 12.5 | 98 | 2.08 |

由表 2 中的 FT-IR 数据可见, 聚合物中 $3313\sim 3432\text{ cm}^{-1}$ 之间的单峰是聚芳酰胺的特征吸收峰, 化学位移大于 10.3 的低场中的峰对应酰胺键上 N-H, H 原子的个数之比与设计的结构式相符. 值得指出的是, 在聚合物薄膜广角 X-ray 衍射图(图 1)中, PA1 和 PA2 在 30° 附近有一尖锐的峰. 这表明, 这种聚合物应为部分结晶聚合物, 而 PA3 则只有弥散的峰, 为无定型聚合物. 含有 PA3 的主链上含有更多的柔性醚键(-O-), 这导致其结晶性下降, 而 PA1 和 PA2 的分子主链的刚性更强.

表 3 表明, 三种聚芳酰胺玻璃化转变温度在 $315\sim 337\text{ }^\circ\text{C}$ 之间, 比无取代的聚芳酰胺 ($314\sim 329\text{ }^\circ\text{C}$) 的玻璃化温度略有提高, 属典型的耐高温材料, 可能是因为该系列聚芳酰胺的分子量较高. 聚合物主链上的全刚性杂萘联苯结构单元, 提高了聚合物的耐热

表 2 含芳杂环聚芳酰胺的红外核磁数据

Table 2 Spectral data of poly(aryl amides) containing phthalazinone units

| | FT-IR ν/cm^{-1} | $^1\text{H-NMR } \delta/\text{ppm}$ |
|-----|----------------------------|------------------------------------------------------------|
| PA1 | 3417(CON-H); 1507(N-H) | 2.18(s, 3H, $\text{CH}_2\text{-H}$); 6.98~8.70(21H, Ar-H) |
| | 1666(C=O); 1231(C-O-C) | 10.59, 10.70(d, 2H, N-H) |
| PA2 | 3313(CON-H); 1507(N-H) | 2.17(s, 3H, $\text{CH}_2\text{-H}$); 6.96~8.45(19H, Ar-H) |
| | 1667(C=O); 1237(C-O-C) | 10.47, 10.58(d, 2H, N-H) |
| PA3 | 3432(CON-H); 1495(N-H) | 2.16(s, 3H, $\text{CH}_2\text{-H}$); 6.95~8.44(23H, Ar-H) |
| | 1665(C=O); 1235(C-O-C) | 10.30, 10.42(s, 2H, N-H) |

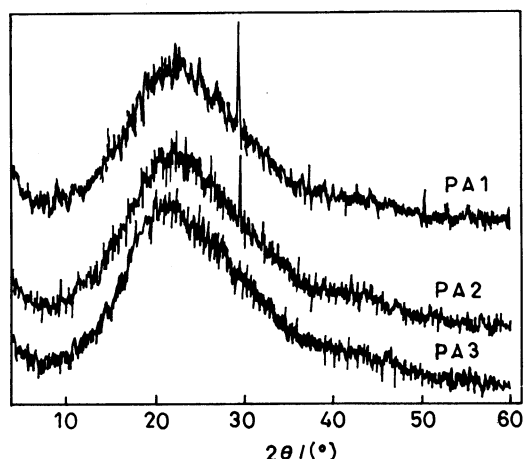


图 1 聚合物的广角 X 射线衍射图

Fig.1 Wide angle X-ray diffraction patterns of polyamides

表 3 含芳杂环聚芳酰胺的热性能

Table 3 Thermal properties of poly(aryl amides) containing phthalazinone units

| | $T_g/^\circ\text{C}$ | TGA ^a / $^\circ\text{C}$ | Residual mass at 800 $^\circ\text{C}$ /wt% |
|-----|----------------------|-------------------------------------|--------------------------------------------|
| PA1 | 332 | 449 | 61 |
| PA2 | 337 | 452 | 58 |
| PA3 | 315 | 440 | 52 |

^a 5% mass loss temperature in nitrogen

性. PA1 和 PA2 的耐热温度高于 PA3, 因为 PA1 和 PA2 的主链上含有刚性更强的萘环和苯环, 而 PA3

的主链上含有较多的醚键, 使玻璃化转变温度略有下降. 所有聚合物的 5% 热重损失温度都在 440 $^\circ\text{C}$ 以上, 而且在 400 $^\circ\text{C}$ 以下无明显重量损失, 800 $^\circ\text{C}$ 时 N_2 下聚合物的残留质量大于 50 wt%. 与无取代的聚芳酰胺相比 (465~483 $^\circ\text{C}$), 热重损失温度略有下降, 这主要是由于甲基在高温下先脱落.

由表 4 可知, 三种聚酰胺在 DMAc、NMP 等极性非质子性溶剂中具有良好的溶解性, 甚至可以溶解在 Py 中, 并在硝基苯中部分溶解, 但是不溶于氯仿、甲苯等常用有机溶剂中. 聚合物良好的溶解性主要归因于聚合物主链分子上含有扭曲非共平面的杂萘联苯结构, 打破了大分子链的紧密堆积, 增加了聚合物分子链间的距离, 降低了分子链间的作用力, 有利于溶剂小分子进入到分子链之间, 使得聚合物具有良好的溶解性. 与无取代得聚芳酰胺相比 (不溶于 Py、硝基苯中), 该系列聚芳酰胺的溶解性能得到了一定得改善, 这是因为具有较大空间体积的甲基进一步降低了分子链间的作用力, 增加了分子链之间的距离, 使其溶解性提高.

因为聚芳酰胺具有良好的成膜性, 所得三种聚芳酰胺聚合物具有全芳聚酰胺良好的力学性能 (表 5). 其拉伸强度为 81.0~99.2 MPa, 拉伸模量为 1.91~2.34 GPa, 并具有较好的韧性. 聚芳酰胺的优异力学性能主要归因于聚合物的主链为刚性的全芳结构, 因而力学性能优于主链为脂肪链的聚合物. 聚芳酰胺具有一定的结晶性, 主链之间存在较强的氢键作用, 进一步增加了分子间的作用力, 使聚合物具有良好的力学性能. 聚芳酰胺 PA1 含有刚性更强的萘环结构, 因而其聚合物膜的拉伸强度最高, 而聚芳酰胺 PA3 主链上含有部分醚键使其拉伸强度最低.

表 4 含芳杂环聚芳酰胺的溶解性^a

Table 4 Solubility of poly(aryl amides) containing phthalazinone units

| | DMAc ^b | NMP | DMSO | m-Cresol | Chloroform | Py | NB | THF | Toluene |
|-----|-------------------|-----|------|----------|------------|----|----|-----|---------|
| PA1 | + | + | + | + | - | + | ± | - | - |
| PA2 | + | + | + | + | - | + | ± | - | - |
| PA3 | + | + | + | + | - | + | ± | - | - |

^a + soluble, ± partially soluble, -not soluble; b DMAc: N,N-dimethylacetamide;

NMP: N-methyl-2-pyrrolidone; DMSO: dimethyl sulfoxide; Py: pyridine; NB: nitrobenzene

表 5 聚芳酰胺膜的力学性能

Table 5 The mechanical properties of polyamides

| | Tensile strength/MPa | Initial modulus/GPa | Elongation to break/% |
|-----|----------------------|---------------------|-----------------------|
| PA1 | 99.2 | 2.34 | 11.4 |
| PA2 | 94.5 | 2.07 | 17.7 |
| PA3 | 81.0 | 1.91 | 20.8 |

3 结 论

采用 Yamazaki 磷酰化聚合体系, 以一种含间甲基取代二氮杂萘酮联苯结构的新型二胺为单体, 能制备出高粘度聚芳酰胺。在侧链上引入甲基使新型聚芳酰胺的分子量提高, 在保持良好的耐热性能的同时, 改善了溶解性。良好的耐热性能和溶解性能主要归因于聚芳酰胺主链中含有扭曲非共平面的杂环结构。

参 考 文 献

- 1 S.H.Hsiao, C.P.Yang, M.H.Chuang, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., **38**, 247(2000)
- 2 M.A.Kakimoto, M.Yoneyama, Y.Imai, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., **38**, 3911(2000)
- 3 D.J.Liaw, P.N.Hsu, J.J.Chen, B.Y.Liaw, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., **39**, 1557(2001)
- 4 E.Ferrero, J.F.Espeso, J.G.Campa, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., **40**, 3711(2002)
- 5 G.S.Liou, S.H.Hsiao, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., **41**, 94(2003)
- 6 S.C.Wu, C.F.Shu, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., **41**, 1160(2003)
- 7 HE Tianbai, HU Hanjie, *Advance of Overseas Polymer Science*, (Beijing, the Chemical Industry Press, 1997) p.19 (何天白, 胡汉杰, 海外高分子科学新进展, (北京, 化学工业出版社, 1997) p.19)
- 8 C.P.Yang, J.H.Lin, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., **32**, 423(1994)
- 9 C.D.Diakoumakos, J.A.Mikroyannidis, Eur. Polym. J., **31**, 761(1995)
- 10 K.H.Park, M.Kakimoto, Y.Imai, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., **33**, 1031(1995)
- 11 Y.Imai, *Reactive & Functional Polymers*, **30**, 3(1996)
- 12 J.A.Mikroyannidis, *Polymer*, **37**, 2715(1996)
- 13 L.Z.Chen, X.G.Jian, *Polymer J.*, **31**(6), 560(1999)
- 14 X.L.Zhu, X.G.Jian, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., **42**(8), 2026(2004)
- 15 X.G.Jian, L.Cheng, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., **37**(11), 1565(1999)
- 16 JIAN Xigao, CHEN Lianzhou, ZHU Xiuling, *Chinese Journal of Materials Research*, **15**(5), 500(2001) (蹇锡高, 陈连周, 朱秀玲, 材料研究学报, **15**(5), 500(2001))
- 17 N.Yamazaki, M.Matsumoto, F.Higashi, J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., **13**, 1373(1975)