对苯二甲酰氯与 *N*-甲基吡咯烷酮反应机理以及
对聚对苯二甲酰对苯二胺聚合的影响郭澄龙^a 许 甲^a 王力慧^a 庾新林^{*a} 王罗新^b^(a) 清华大学化工系高分子研究所先进材料教育部重点实验室 北京 100084)^(b) 武汉纺织大学材料科学与工程学院 武汉 430200)

摘要 稳定合成高分子量聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA)树脂是生产高性能芳纶纤维的基础. 在 PPTA 聚合过程中, 以单体对苯二甲酰氯(TPC)/*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)溶液与单体对苯二胺(PPD)/NMP 溶液进行溶液缩聚反应是最理想高效的方式, 但是因为 TPC/NMP 间未知的相互作用导致这种聚合方式难以实现. 通过实验与计算模拟相结合的方式, 利用红外光谱(FTIR)、核磁共振(¹H NMR)、飞行时间质谱及示差扫描量热分析对 TPC/NMP 间的反应进行了分析, 并通过分子模拟计算证明 TPC 与 NMP 会发生类似 Vilsmeier-Haack 反应, 导致 TPC 上的酰氯基团失活, 从而严重影响其聚合反应活性. 最后, 通过 PPTA 聚合实验验证了该结论的正确性.

关键词 PPTA; TPC/NMP; Vilsmeier-Haack 反应; 分子模拟

Reaction Mechanism of Terephthaloyl Chloride/*N*-Methyl-2-pyrrolidone and the Effect on Poly(*p*-phenylene terephthalamide) PolymerizationGuo, Chenglong^a Xu, Jia^a Wang, Lihui^a Tuo, Xinlin^{*a} Wang, Luoxin^b^(a) Key Laboratory of Advanced Materials (MOE), Institute of Polymer Science and Engineering,
Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)^(b) College of Material Science and Engineering, Wuhan Textile University, Wuhan 430200)

Abstract Stable synthesis of high molecular weight of poly(*p*-phenylene terephthalamide) (PPTA) resin is the basis for the production of high-performance aramid fibers. In PPTA polymerization process, the feeding method of the monomer terephthaloyl chloride (TPC) has important influence on the molecular weight. In theory, using TPC/*N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP) solution and monomer *p*-phenylene diamine (PPD)/NMP solution for solution polycondensation is the most ideal and effective way, but in real polymerization process, it is difficult to synthesize high molecular weight PPTA due to some unknown interaction between TPC and NMP. This article combines experiments and molecular stimulation together, using Frontier infrared spectroscopy (FTIR), ¹H NMR, the time of flight mass spectrometer (TOF-MS) and differential scanning calorimetric analysis (DSC), analyzing the reaction between TPC and NMP, and verified that TPC and NMP has obvious reaction similar to Vilsmeier-Haack reaction through molecular stimulation, which may cause the chloride group on the TPC deactivating, and seriously influence its reactivity. And the conclusion is verified through PPTA polymerization experiments, and the longer TPC/NMP solution is prepared, the worse of the polymerization effect is. These observations and experiments suggest that it is not feasible to synthesize high molecular weight PPTA in industry using TPC/NMP solution feeding method.

Keywords PPTA; TPC/NMP; Vilsmeier-Haack reaction; molecular simulation

聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA)纤维是一种高性能纤维材料, 具有高模量、高强度、耐高温等许多优良性能, 目前在国防军工、航天航空等众多领域都有广泛的

应用^[1~5]. 合成高分子量的 PPTA 树脂是生产高性能纤维的基础. 目前常用的 PPTA 聚合方法是低温溶液缩聚法^[6~10]. 该方法采用反应活性大的单体对苯二甲酰氯

* E-mail: tuoxl@mail.tsinghua.edu.cn

Received December 6, 2013; revised January 17, 2014; published online March 3, 2014.

Project supported by the National Basic Research Program of China (973 Program, No. 2011CB606102).

国家重点基础研究发展计划(973 计划, No. 2011CB606102)资助项目.

(TPC)和对苯二胺(PPD),在 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)等酰胺型溶剂中,在较低温度下(如 0 °C)进行缩聚反应制备高分子量 PPTA. 通常的聚合过程是先将助溶剂氯化钙及 PPD 溶于 NMP, 然后将其冷却到较低温度, 往溶液中加入精确计量过的 TPC, 快速混合反应, 最终得到高分子量的 PPTA 聚合物.

在聚合过程中, TPC 的加入方式对于 PPTA 的分子量以及聚合稳定性都有显著的影响. 目前公开报道常用的 TPC 加入方式是固体粉末或熔体^[11]. 但是这两种加入方式都有各自的缺点. 比如粉体进料虽然操作简单, 进料方便, 但是在连续聚合过程中, 难以保证计量的精度和稳定性, 从而导致 PPTA 的分子量难以稳定; 而熔体进料会带来额外的大量的热量, 再加上反应本身会释放大量的热量, 导致 PPTA 聚合过程难以控制, 甚至出现交联等副反应. 因此, 如果能够将 TPC 以溶液方式加入, 对于 PPTA 连续聚合是非常有益的. 而且由于 TPC 和 PPD 都是液体状态, 在高速搅拌下很容易分散混合, 因此, 从理论上说, TPC/NMP 与 PPD/NMP 的反应更容易进行, 也就更容易获得高分子量的 PPTA. 但是, 至今鲜有有关 TPC/NMP 溶液进料合成高分子量 PPTA 的报道. 在有限的文献报道中, 都意识到 TPC 与 NMP 可能存在某种反应导致 TPC 失活, 但是至今没有对于该反应明确的解释^[12,13].

基于此, 本文通过大量实验和分析探究 TPC 与 NMP 的相互作用以及对 PPTA 聚合的影响. 利用红外光谱 (FTIR)、核磁共振谱 (¹H NMR)、飞行时间质谱 (TOF-MS) 及示差扫描量热分析 (DSC) 对 TPC/NMP 的反应产物进行了分析, 并通过分子模拟计算证明 TPC 与 NMP 会发生类似 Vilsmeier-Haack 反应. 最后, 通过研究 TPC/NMP 溶液存放时间对 PPTA 分子量的影响对上述结论进行了验证.

1 结果与讨论

1.1 TPC/NMP 反应

曾有文献报道 TPC 在 NMP-CaCl₂ 体系中会产生微量沉淀, 但是对于沉淀原因及沉淀物的成分没有说

明^[16]. 许多文献报道了利用 *N,N'*-二甲基甲酰胺(DMF)等酰胺与 SOCl₂ 或 POCl₃ 等卤化试剂将芳香胺甲酰化的 Vilsmeier-Haack 反应^[17~20]. 虽然此前的报道都集中在含活泼氢的芳香胺, 而未见不含活泼氢的 NMP 能发生类似反应的报道, 但根据这一反应机理, 我们推测酰胺结构的 NMP 和同样具有酰氯结构的 TPC 也有可能发生类似的反应, 可能的反应历程如图 1 所示.

1.2 TPC/NMP 反应产物的分析

对上述反应过程进行分析可以发现, 反应过程中几乎不涉及 C, H 元素的转移, NMP 原先的羰基碳本身化学位移值就比一般的酮羰基来得小(在 δ 173, 一般的酮羰基在 δ 225~175), 这与图 1 中化合物 IV 的亚胺碳的化学位移值很相近, 而 TPC 原先的酰氯基团的碳的化学位移值也与 IV 的对二苯甲酸酯的羰基碳化学位移值相近(在 δ 167 左右), 所以利用核磁共振氢谱和碳谱难以表征该反应. 实际测试结果也确证 TPC 和 NMP 溶液体系的氢核磁谱图就是 TPC 和 NMP 核磁谱图的叠加(图 2), 碳核磁谱图也得到了类似的结果, 难以证明二者是否发生了化学反应. 而在溶液状态下也很难进行其他的相关表征(例如由于反应时间较长, 难以采用原位碳核磁以实现反应过程的监测). 所以, 如何得到固体的 TPC/NMP 的反应产物是验证上述反应过程的关键.

通过大量实验, 如改变 TPC 浓度、反应时间、温度等条件, 最终发现在 TPC 高浓度、TPC/NMP 长时间反应后, 经过过滤, 滤液会出现固体沉淀(如实验部分所述). 过滤过程使用的是四氟乙烯滤膜和干燥的全新的陶瓷过滤漏斗, 所以可以排除过滤过程带来的副反应. 尽管为何经过过滤过程后会出现沉淀尚不清楚, 但是大量的实验证实该沉淀的出现完全是由 TPC/NMP 反应产生, 而非其他物理过程的结果.

将 TPC/NMP 反应得到的白色固体洗涤干燥后与溴化钾压片进行红外光谱(FTIR)检测, 并将谱图与 NMP 和 TPC 的红外谱图进行比较, 结果如图 3 所示.

从图中可以看到, 在 1600~1800 cm⁻¹ 的羰基区, 反应产物除具有 NMP 在 1682 cm⁻¹ 附近的羰基峰和

图 1 TPC 和 NMP 的可能反应历程

Figure 1 Possible reaction between TPC and NMP

图2 纯 NMP 和 TPC (A)及反应产物(B)的核磁氢谱(300 MHz)(未标出的峰为溶剂峰)

Figure 2 ^1H NMR (300 MHz) spectra of fresh NMP (A), and precipitation in the experiment (B) (Unmarked peak is the solvent peak)

(A) $\text{DMSO}-d_6$, δ : a: 1.88~1.93 (tt, 1H), b: 2.15~2.19 (t, 1H), c: 2.70 (s, 1H), d: 3.29~3.32 (t, 1H), e: 8.05 (s, 4H); (B) $\text{DMSO}-d_6$, δ : a: 1.87~1.92 (tt, 1H), b: 2.16~2.19 (t, 1H), c: 2.69 (s, 1H), d: 3.29~3.31 (t, 1H), e: 8.04 (s, 4H)

图3 NMP, TPC 和二者反应产物的红外光谱

Figure 3 FTIR spectra of NMP, TPC and the reaction product

TPC 在 1727 cm^{-1} 附近的羰基峰外, 在 1790 cm^{-1} 还有一个羰基峰, 显然应为二者发生反应后新生成的物质的羰基峰, 图 1 所示的反应产物中对苯二甲酸酯基团的羰基在 1790 cm^{-1} 处。

对反应产物进行示差扫描量热(DSC)分析, 以 10 K/min 的升温速率升至 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, 测定其熔点, 结果如图

4 所示。

图4 沉淀物的 DSC 谱图

Figure 4 DSC spectra of the reaction product

从固体的 DSC 谱图中可以发现, 该物质在接近 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右开始出现熔化的吸热峰, 在 $209\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右达到峰值, 熔程范围宽. TPC 的熔点在 $79\sim 81\text{ }^{\circ}\text{C}$, NMP 常温下是液体, 文献中尚没有对 TPC 与 NMP 可能形成加和结晶的报道, 但有文献报道了对苯二甲酸(TA)与 NMP 形成的加和结晶, 其晶体在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右开始熔化^[21], 远低于 $209\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的吸热峰峰值, 因此可以认为实验中得到的白色沉淀是 TPC 与 NMP 的反应产物。

将此固体分别溶于甲醇和乙醇中进行 Bruker BIFLEX III 型基质辅助激光解析电离飞行时间质谱(MALTI-TOF MS)分析, 结果显示主要的分子离子峰的分子量为 401, 与图 1 所示反应的最终产物 IV 的分子量一致. 再采用能测量低分子量的 ABI4800Plus MALTI-TOF MS 对溶于甲醇的固体样品进行分析, 又得到分子量为 114 的分子离子峰, 与图 1 所示的反应中间产物 III 的分子量差 5, 这一差别是由于甲醇中的甲氧基取代了 III 中的 Cl 原子所致. 采用甲醇和乙醇作为溶剂是由于该固体不溶于其他常见的有机溶剂, 如四氢呋喃或 CCl_4 等, 另一方面, 甲醇与中间产物 II 的反应也说明 TPC 与 NMP 确实发生了如图 1 所示的两步反应。

1.3 TPC/NMP 反应的理论计算

对 TPC/NMP 反应产物以及发生类似 Vilsmeier-Haack 的反应过程进行理论计算, 并与典型的 DMF 和 SOCl_2 反应进行对比, 结果如表 1 所示. 其中 R 指形成的复合物, TS 是过渡态[即图 1 中的化合物 I], P 是中间产物(即图 1 中的化合物 II). 图 5 给出了 TPC 和 NMP 形成的复合物、过渡态和中间产物分子结构。

图 6 给出了 DMF 与 SOCl_2 以及 NMP 与 TPC 形成复合物后的反应势能曲线, 可以看出, TPC 和 NMP 形成复合物 R(TPC-NMP)后, 能量下降了 13.65 kJ/mol , 说明两者可以形成比较稳定的复合物. TPC 和 NMP 发生类似 Vilsmeier-Haack 的反应, 计算的过渡态能量为 95.4

图5 TPC 和 NMP 形成的复合物、过渡态和中间产物分子结构

Figure 5 Structures of the complex, transition state and intermediate of TPC-NMP optimized at B3LYP/6-31G* level of theory

kJ/mol, 和文献报道的 Vilsmeier-Haack 反应活化能非常接近(71~96 kJ/mol)^[20], 甚至比 SOCl_2 与 DMF 的反应活化能低 77.4 kJ/mol, 因此, NMP 和 TPC 形成络合物后并进一步发生类似 Vilsmeier-Haack 反应在热力学上是有利的, NMP 对 TPC 的酰氯键有影响。上述理论计算结果证实 TPC 和 NMP 会发生类似于 Vilsmeier-Haack 的反应, 从而影响 TPC 和 PPD 缩聚反应产物 PPTA 分子量的提高。

表1 能量计算结果

Table 1 Total energies and relative energies of the species

Species	Total energy/a.u.	ZPE/(kJ·mol ⁻¹)	Relative energy/(kJ·mol ⁻¹)	Interaction energy/(kJ·mol ⁻¹)	Imagery frequencies/cm ⁻¹
TPC	-1378.11585	266.6			
NMP	-325.94472	367.1			
R(TPC-NMP)	-1704.06645	635.4	0.0	-13.65 ^a	
TS(TPC-NMP)	-1704.03043	636.2	95.4 ^b		-199.6
P(TPC-NMP)	-1704.04735	641.2	56.1 ^b		
SOCl_2	-1393.76045	16.7			
DMF	-248.51224	270.8			
R(SOCl_2 -DMF)	-1642.28648	291.3	0.0	-32.86 ^a	
TS(SOCl_2 -DMF)	-1642.21933	288.0	172.9 ^c		-351.6
P(SOCl_2 -DMF)	-1642.23754	288.8	126.0 ^c		

^a Interaction energy $E_{\text{int}} = E_{\text{R(TPC-NMP)}} + \text{ZPE}_{\text{R(TPC-NMP)}} - E_{\text{TPC}} - \text{ZPE}_{\text{TPC}} - E_{\text{NMP}} - \text{ZPE}_{\text{NMP}}$; ^b relative to the energy of R(TPC-NMP); ^c relative to the energy of R(SOCl_2 -DMF).

图6 TPC-NMP 和 SOCl_2 -DMF 复合物的反应势能曲线

Figure 6 Potential energy surface of TPC-NMP and SOCl_2 -DMF complexes

1.4 TPC/NMP 反应对 PPTA 聚合的影响

最后, 将 TPC 溶解于 NMP 中, 然后放置不同时间后再加入到 PPD/NMP 中反应制备 PPTA, 聚合结果如图 7 所示。从实验结果可以明显看出, TPC/NMP 放置时间越长, PPTA 产物的分子量就越低。即使加入了吡啶(PyD)作酸吸收剂加快反应进程, 对于 PPTA 分子量提高也没有明显帮助。该结果也证实 TPC 在 NMP 中会逐渐失去与 PPD 的反应活性, 即二者发生了反应。

2 结论

将高浓度的 TPC 在 NMP 中长时间反应, 并通过过滤得到 TPC/NMP 固体反应产物。利用红外光谱、核磁共振氢谱、示差扫描量热分析、飞行时间质谱及分子模拟计算证实 TPC 和 NMP 会发生 Vilsmeier-Haack 反应, 反应结果使得 TPC 的酰氯基团失活。因此, 利用 TPC/NMP 溶液与 PPD/NMP 溶液反应时, 由于 TPC 与 NMP 间的反应导致 TPC 与 PPD 的反应不能等当量, 也就得不到高分子量的 PPTA。TPC 与 NMP 反应时间越长,

图7 TPC溶解时间对PPTA粘度的影响

Figure 7 Effect of the dissolve time of TPC on the η_{inh} of PPTA

PPTA 分子量就越低。这一结果也反过来证实 TPC 与 NMP 间会发生化学反应。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

N-甲基吡咯烷酮使用前加分子筛和氢化钙除水。氯化钙使用前在 400 °C 下加热 4 h 除去结晶水。其他试剂未注明的均未经处理直接使用。

使用 Nicolet 560 型傅里叶红外光谱仪进行红外光谱(FTIR)测定。使用 JNM-ECA300 核磁共振谱仪进行核磁共振氢谱(¹H NMR)测定, 溶剂为氘代 DMSO。分别使用 ABI4800Plus 和 Bruker BIFLEX III 型基质辅助激光解析电离飞行时间质谱仪进行质谱(MALTI-TOF MS)测定。使用 Shimadzu DSC-60 示差扫描量热仪, 在氮气氛围下, 以 10 K/min 速率升温至 250 °C, 测定样品的示差扫描量热(DSC)曲线。

3.2 实验方法

3.2.1 TPC/NMP 反应

首先按照典型的 PPTA 聚合反应中 TPC 与 NMP 的浓度比制备 TPC/NMP 溶液, 即将 8.2 g TPC 加入到 100 mL NMP 中。反应过程中通入氮气保护。所得溶液置于容量瓶中静置, 数天后不见明显变化; 将大量 TPC (12.5 g) 加入到 NMP (25 mL) 中, 搅拌直至 TPC 完全溶解后将溶液置于容量瓶中静置, 静置两周后未有明显现象。将溶液用充分干燥的布氏漏斗和四氟乙烯滤膜小心地进行过滤, 将滤液重新封于容量瓶中静置一夜, 原先澄清透明的滤液内出现絮状物, 之后凝固成冻胶状。将所得的冻胶状滤液再减压过滤, 并用大量丙酮洗涤烘干后得到白色固体。

3.2.2 PPTA 的合成

在氮气保护下, 将 10 g 助溶盐 CaCl₂ 加入到 80 mL

的溶剂 NMP 中, 加热搅拌溶解, 之后冷水浴冷却至 15 °C 左右加入 4.326 g PPD, 搅拌溶解。随后将溶液用冰水浴冷却至 0 °C。同时将 8.178 g TPC 溶解于 20 mL 的 NMP 中, 溶解过程中通入氮气保护。将溶解好的 TPC/NMP 溶液放置不同时间后快速加入 NMP-CaCl₂-PPD 溶液中反应, 同时加快搅拌转速至 1500 r/min。聚合体系经过快速增粘, 凝胶, 破碎等过程, 反应 30 min 后停止。另外, 为了更好地进行对比, 采用传统的全粉体进料工艺合成了一个对照组样品^[14]。同时为了更多的研究 TPC/NMP 间反应对 PPTA 聚合的影响, 在上述实验的基础上还进行了一系列加入吡啶作为酸吸收剂以加速 PPTA 聚合的实验。实验过程与上述过程相同, 只是在加入 TPC 之前加入 10 mL 吡啶。

3.2.3 PPTA 分子量测定

用大量去离子水清洗反应产物, 并用乙醇浸泡 8 h, 然后过滤干燥 12 h, 得到 PPTA 粉末。取 0.125 g PPTA 粉末置于 25 mL 容量瓶中, 加入约 2/3 容积的浓硫酸, 置于摇床中在 45~50 °C 下使 PPTA 完全溶解。待 PPTA 完全溶解后加入浓硫酸定容, 充分摇匀并放置一段时间, 配成 25 mL PPTA 浓硫酸溶液。在 30 °C 的恒温水槽中, 使用乌氏粘度计(中西化玻, 1.07 mm)分别测得浓硫酸和 PPTA 浓硫酸溶液的流出时间 t_0 和 t_1 , 按照下式计算 PPTA 的对数比浓粘度:

$$\eta_{inh} = \frac{\ln(t_1/t_0)}{c}$$

其中 c 为 PPTA 浓硫酸溶液的浓度, 按上述方法配制的 PPTA 浓硫酸溶液 $c=0.5$ g/dL。

由于 PPTA 的对数比浓粘度与分子量呈正比关系, 所以本文中以对数比浓粘度代表 PPTA 分子量。

3.2.4 理论计算方法

采用密度泛函 B3LYP/6-31G* 方法优化分子构型, 通过频率计算确认优化的结构为稳定构型, 经零点振动能(ZPE)校正后计算获得反应物、过渡态以及产物的相对能量。所有的计算均采用 Gaussian 03 程序完成^[15]。

References

- [1] Kwolek, S. L. *US 3671542*, 1972 [*Chem. Abstr.* 1970, 72, 122796]
- [2] Yang, H. H. *Kevlar Aramid Fiber*, Wiley-Interscience, New York, 1992.
- [3] Chae, H. G.; Kumar, S. J. *Appl. Polym. Sci.* 2006, 100(1), 791.
- [4] Tanner, D.; Fitzgerald, J. A.; Phillips, B. R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1989, 28, 649.
- [5] Rao, Y.; Waddon, A. J.; Ferris, R. J. *Polymer* 2001, 42, 5937.
- [6] Morgan, P. W. *Condensation Polymers: By Interfacial and Solution Method*, Interscience, New York, 1965.
- [7] Yamazaki, N.; Matsumoto, M.; Higashi, F. J. *Polym. Sci., Polym. Chem.* 1975, 13, 1373.
- [8] Hearle, J. W. S. *High Performance Fiber*, Woodhead Press, Cam-

- bridge, **2001**.
- [9] Yotsumoro, T.; Imai, I. *JP 62131804*, **1987** [*Chem. Abstr.* **1988**, *108*, 23200].
- [10] Shin, H.; Del, W. *US 4009153*, **1977** [*Chem. Abstr.* **1977**, *86*, 141532].
- [11] Pan, Y. Y.; Cai, B. L.; Zhou, Z. S.; Xu, J. S. *CN 1048710*, **1991** [*Chem. Abstr.* **1991**, *115*, 161123].
- [12] Cao, Y. T.; Zhou, Z. S.; You, X. L.; Liu, Z. F. *CN 101220148*, **2008** [*Chem. Abstr.* **2008**, *149*, 224768].
- [13] Panar, M.; Beste, L. F. *Macromolecules* **1977**, *10*(6), 1401.
- [14] Sun, L. L.; Xu, J.; Luo, W.; Guo, C. L.; Tuo, X. L.; Wang, X. G. *Acta Polym. Sinica* **2012**, *1*, 70 (in Chinese).
(孙力力, 许甲, 罗文, 郭澄龙, 庾新林, 王晓工, 高分子学报, **2012**, *1*, 70.)
- [15] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E. *Gaussian 03, Revision E.01*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, **2005**.
- [16] Zhang, S. F.; Han, B. Z.; Bao, J. S. *Polym. Commun.* **1983**, *2*, 88 (in Chinese).
(张树范, 韩宝珍, 宝净生, 高分子通讯, **1983**, *2*, 88.)
- [17] Campaigne, E.; Archer, W. L. *Org. Synth. Coll.* **1963**, *4*, 331.
- [18] Meth-Cohn, O.; Stanforth, S. P. *Compd. Org. Synth.* **1991**, *2*, 777.
- [19] Higashi, F.; Nishi, T. *J. Polym. Sci.* **1986**, *24*, 701.
- [20] Özpınar, G. A.; Kaufmann, D. E.; Clark, T. *J. Mol. Model* **2011**, *17*, 3209.
- [21] Guo, X.; Cheng, Y. W.; Li, X. *Acta Crystallogr.* **2005**, *61*, 3410.

(Li, L.; Fan, Y.)