

空间立体结构对芳香聚酰胺 及其嵌段共聚物结晶行为的影响^{*}

张 艺, 程开良, 郑毅敏, 张全灵, 许家瑞

(中山大学化学与化学工程学院 // 聚合物复合材料与功能材料教育部重点实验室, 广东 广州 510275)

摘 要: 采用高温溶液直接缩聚一步法和两步法分别合成了含全对位结构和含间位结构芳香聚酰胺预聚物及其脂肪聚酰胺—芳香聚酰胺—脂肪聚酰胺嵌段共聚物。采用差示扫描量热法 (DSC) 和广角 X 射线衍射法 (WAXD) 对所设计合成的不同空间立体结构的芳香聚酰胺及其与较低相对分子质量尼龙 6 的嵌段共聚物的结晶行为与结晶结构进行研究。结果表明, 空间立体结构的变化显著影响预聚物和共聚物的结晶形态及结晶熔融行为, 间位结构的引入使硬链段对软链段熔融结晶行为的影响更为深刻, 结晶结构更为松散, 晶粒尺寸增大, 更有利于增强软硬分子间的相互作用从而抑制硬链段分子链本身的自聚集倾向。

关键词: 空间立体结构; 芳香聚酰胺; 嵌段共聚物; 结晶熔融行为

中图分类号: O631.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2004) 05-0047-05

20 世纪 70 年代末“分子复合材料”的概念被提出后^[1], 微观纤维增强高分子复合材料体系的研究取得了很大的进展^[2,3]。然而, 加工的问题以及增强相在基体中的分散问题仍然是该领域未能解决的问题。曾通过对增强相结构的设计, 提出了一种适合于制备“可熔融加工的分子复合材料”的研究思路^[4], 通过对共聚物化学结构、几何结构和链序列结构的设计, 制备了一系列具有软段—硬段—软段结构的模型嵌段共聚物, 力求改善分散相与基体的热力学相容性, 进行了有益的探索。本文采用差示扫描量热法, 结合广角 X 射线衍射法对本实验室设计合成的 2 种类型模型嵌段共聚物的结晶结构和结晶行为进行研究, 着重讨论了空间立体结构对芳香聚酰胺及其嵌段共聚物结晶行为的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

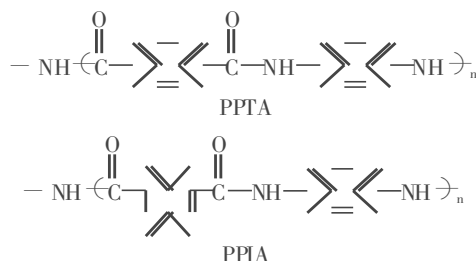
间苯二甲酸 (IPA) : 聚合级; 对苯二甲酸 (TPA) : 聚合级, 佛山聚酯切片厂提供; 对苯二胺 (PPD) : 分析纯, 经升华提纯; 吡啶 (Py) : 分析纯, 进口分装, 经减压蒸馏处理; N-甲基吡咯烷酮 (NMP) : 分析纯, 经氢化钙处理后减压蒸馏; 亚磷酸三苯酯 (TPP) : $w > 97\%$, 德国进口, 减压蒸馏; 氯化锂 (LiCl) : 分析纯, 在 300 °C 马福炉中烘 4 h。单端羧基聚己内酰胺齐

聚物 (PA6) : 见文献 [5], 结构式为:



1.2 合成实验

1.2.1 芳香聚酰胺预聚物的合成 将一定摩尔比的反应物 TPA (or IPA)、PDD 和 TPP 溶解在混合溶剂 NMP-Py-LiCl (NMP 与 Py 的体积比为 3 : 2) 中, 于 N₂ 保护下, 在 100 °C 下反应 5 h。自然冷却, 用无水乙醇沉淀得到反应产物, 用无水乙醇抽提 48 h, 真空干燥得产物 PPTA 和 PPIA, 结构分别如下:

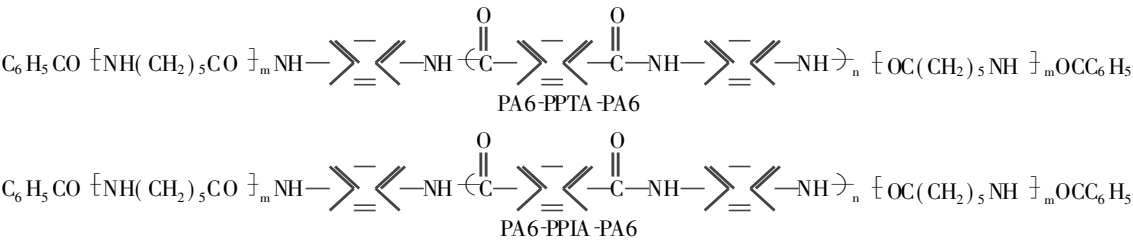


1.2.2 含全对位结构硬链段的聚酰胺嵌段共聚物的合成 通过控制端基的反应性, 采用高温溶液直接缩聚一步法^[9]合成了含全对位结构芳香聚酰胺齐聚物与单端羧基聚己内酰胺齐聚物的嵌段共聚物 (PA6 PPTA-PA6) : 100 °C 下, 严格控制投料摩尔比将反应物 TPA、PPD 和 TPP 溶解在混合溶剂中, 加入 PA6 齐聚物, 在此温度下反应 5 h, 用水将反应物沉淀之后, 分别用甲酸、甲醇溶液抽提 48 h, 真空干燥, 得到黄色粉末。

^{*} 收稿日期: 2004—04—14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50273048); 广东省教育厅优秀人才培养基金资助项目 (Q02014); 中山大学青年教师启动基金资助项目

作者简介: 张艺 (1974 年生), 女, 博士, 讲师, 通讯联系人: 许家瑞, E-mail: cesxir@zsu.edu.cn



1.2.3 含间位结构硬链段的聚酰胺嵌段共聚物的合成 在前面工作的基础上, 改变投料的方式, 采用两步法^[7] 合成了含间位结构芳香聚酰胺齐聚物与单端羧基聚己内酰胺齐聚物的嵌段共聚物 (PA6-PPIA-PA6): 105 ℃下, 严格控制投料摩尔比将反应物 IPA、PPD 和 TPP 溶解在上述混合溶剂中, 反应 6 h, 得到溶解在混合溶剂中的带端氨基芳香聚酰胺齐聚物; 在此溶液中, 加入 100 ℃的含有 PA6 低聚物和 TPP 的混合溶剂, 搅拌下继续反应 24 h, 用乙醇将反应体系沉淀, 分别用甲酸、甲醇抽提 48 h, 真空干燥, 得到浅黄色粉末。

1.3 差示扫描量热法分析 (DSC)

采用美国 TA Instrument 公司的 DSC 2910 型测试仪对芳香聚酰胺预聚物和 2 种模型嵌段共聚物进行 DSC 分析, 研究其熔融结晶行为。N₂ 气氛, 测试温度范围为 30 ~ 280 ℃, 降温速率为 10 ℃/min。

1.4 广角 X 射线衍射分析 (WAXD)

采用日本 Rigaku 公司的 D MAX 3A 型射线衍射仪对芳香聚酰胺预聚物和模型嵌段共聚物的结晶结构进行表征。CuK α 辐射, 波长为 0.154 nm, 管电压 35 kV, 电流 25 mA。

2 结果与讨论

2.1 差示扫描量热法 (DSC) 结果分析

采用差示扫描量热法对 2 种芳香聚酰胺预聚物及其嵌段共聚物的熔融结晶行为进行表征。对预聚物的表征结果显示, 升温过程中, 所合成的各预聚物在其分解温度之前均没有观察到结晶的熔融现象, 具有芳纶不熔的性质。

图 1 和表 1 分别为 PA6 PPTA PA6 和 PA6 PPIA-PA6 在熔融冷却过程中的结晶曲线和结晶参数。可以发现, 所有嵌段共聚物的主结晶温度 T_c^b 和起始结晶温度 $T_{c, onset}^b$ 都低于与之相对应的尼龙 6 齐聚物的相应值, 结晶峰分布变宽, 结晶热焓也有不同程度的降低。这说明在降温的过程中, 硬链段对软链段尼龙 6 的结晶有较大的影响, 特别是分子链中引入间位结构之后, 这种影响更为显著。

硬链段对软链段结晶行为的影响主要表现在两

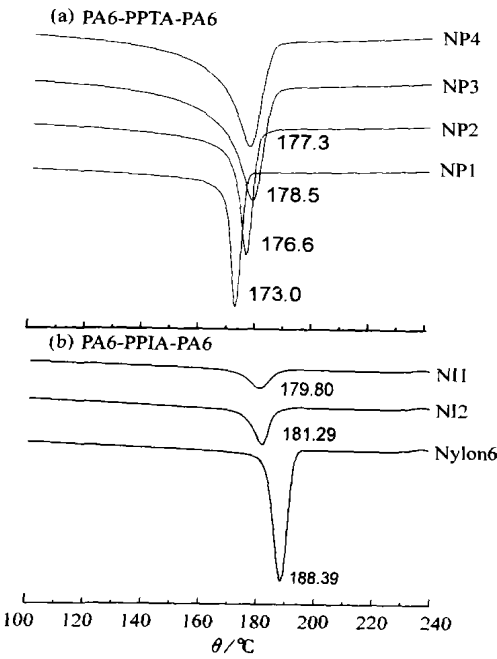


图 1 不同硬链段长度嵌段共聚物的熔融结晶曲线
Fig 1 DSC cooling scans of the tri-block copolymers with different length of rigid blocks

个方面, 一方面是对软链段在高温下分子运动的限制, 在结晶曲线上会表现为结晶温度的下降; 另一方面是链段间的相互作用抑止各组分各自的自聚集倾向, 这会在很大程度上破坏结晶的结构, 使到峰形更不规整, 熔融热焓降低。PPTA 对嵌段共聚物的影响更多的表现在对分子运动的限制上, 因此, 熔点有所下降, 但仍能保持软链段较为完整的结晶, 熔融热焓降低的幅度也不大。相比之下, 含间位结构的嵌段共聚物显然为 2 个因素共同作用的结果。可见, 间位结构的引入不仅有利于降低硬链段分子链之间的自聚集倾向, 更有利于增强它与软链段不同分子链之间的相互作用力, 可以预见, 立体结构的改变应同样有利于共混体系中共聚物在基体中的分散。

对于同一系列的嵌段共聚物, 随着硬链段长度增加, 对共聚物结晶行为的影响也有所不同。对于含全对位结构的嵌段共聚物, T_c^b 和 $T_{c, onset}^b$ 随之硬链段相对分子质量增大而升高, 这说明硬链段对齐聚

物的结晶有一定的促进作用, 而且硬链段越长, 促进作用越明显。而对于含间位结构的嵌段共聚物, 嵌段共聚物的 T_c^b 和 $T_{c, onset}^b$ 随着硬链段长度的增加而降低, 结晶峰分布更宽, 结晶热焓大幅度下降。这是因为硬链段越长, 与软链段之间的相互作用力就越强, 高温下推迟了软链段的成核过程, 结晶速率也有明显的下降。

表 1 不同硬链段长度嵌段共聚物的结晶参数

Tah 1 The cooling crystallization parameters of tri-block copolymers with different length of rigid blocks by DSC

样品	ΔH_c (J·g ⁻¹)	T_c^b /℃	$T_{c, onset}^b$ /℃
Nylon 6	88.31	188.98	192.18
NP1	58.6	173.0	176.2
NP2	60.3	176.6	180.3
NP3	59.0	178.5	184.7
NI1	26.0	181.3	185.3
NI2	25.1	179.8	186.6

2.2 WAXD 分析结构

图 2 为 PPTA 和 PPIA 的 X 射线衍射图。图中可见, 空间立体结构的改变大大影响了聚合物的结晶结构。对于 PPTA 预聚物 (图 2 (a)), 样品在 $2\theta = 21.0^\circ$ 和 23.2° 出现典型的 PPTA 的尖锐衍射峰; 而引入间位结构以后, 预聚物在 2θ 为 $17\sim 25^\circ$ 的范围内出现衍射峰, 但是峰的强度较弱, 而且峰形很不规整, 只是一个扁平峰包。在 PPTA 分子中, 1, 4-亚苯基既有好的线性和刚性, 又有容易极化的性质; 再接上具有很强极性和刚性的酰胺基团, 使到分子链具有刚性棒状的结构, 同时分子间又存在强的分子间氢键相互作用力, 因此 PPTA 具有很高的分子取向和结晶度, 在 X 射线谱图上出现尖锐的强吸收峰。间位苯环的引入一方面保持了分子链的芳香性即刚性, 同时又带入扭曲成分, 不仅破坏分子的直线形构造, 而且影响对分子的密堆积和各芳环之间的相互作用力强度, 从而大大降低了聚合物的结晶能力。因此, PPIA 的 WAXD 谱图上只观察到很不完善的结晶衍射峰。

可见, 间位结构的引入有利于降低分子链之间的紧密堆积, 削弱链之间的相互作用力, 并降低了由此而产生的分子间相当强的氢键相互作用力, 从而有利于改善它的溶解及熔融性能, 促进其在溶剂中的溶解^[3]。同样可以预期, 当这样的结构再与软链段聚己内酰胺齐聚物嵌段之后, 软链段的存在将会进一步影响硬链段的结晶结构, 软链段有可能因自身的相互缠结而降低硬链段自聚集的倾向。

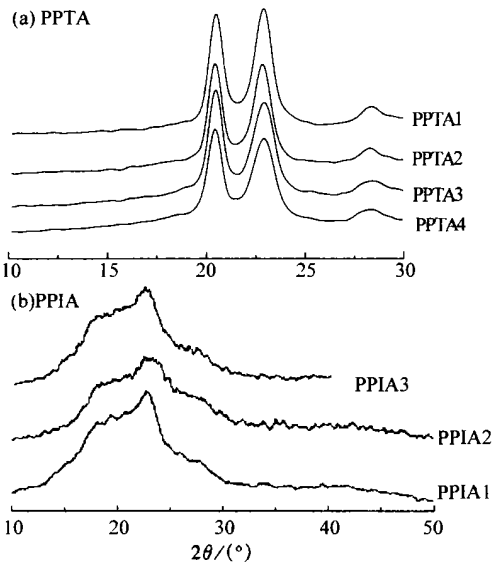


图 2 预聚物的 WAXD 曲线
Fig 2 WAXD curves of the oligomers
数字 1, 2, 3, 4 代表不同的 PPTA 链长

段共聚物原始粉末的 X 射线衍射图。从图中可见嵌段共聚物基本上只表现出软链段尼龙 6 的 α 晶型衍射峰。只是受到硬链段的影响, 结晶的完善程度及晶粒尺寸有所变化。硬链段的存在在一定程度上破坏了尼龙 6 的结晶结构, 表现为衍射峰强度的下降以及半峰宽增大, 这种影响又因为间位结构的引入而变得更为明显。相比之下, 含间位芳香结构的聚酰胺嵌段共聚物的 WAXD 结果更能体现两组分子间相互作用力对晶体结构的影响。

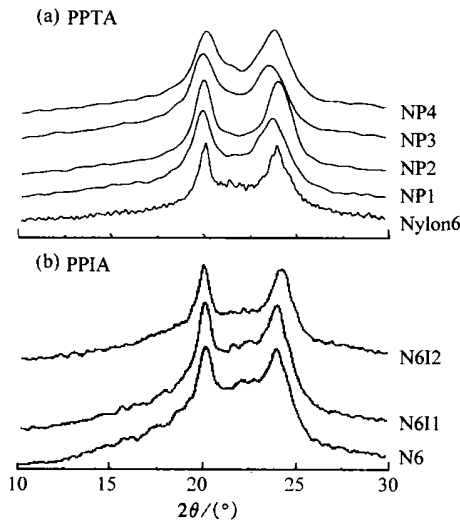


图 3 不同长度硬链段嵌段共聚物的 WAXD 曲线
Fig 3 WAXD curves of the block copolymers
with different length of rigid blocks

表 2 列出了含间位结构嵌段共聚物的 WAXD 分析结果。其中, β 为衍射峰的半高峰宽, d 为晶面间距。可以发现, 嵌段共聚物很好地保持了软链段聚己内酰胺的结晶结构, 在衍射角 $2\theta=20^\circ$ 和 23° 附近均出现典型的尼龙 6 α 晶型 (单斜晶系) 的衍射峰, 只是由于硬链段的存在产生一些影响; 而且衍射峰基本上不出现硬链段的结晶。从表中 2θ 的数据可以发现, 硬链段加入以后 2 个峰的距离变宽, (200) 晶面的往低角度偏移, 而 (002+202) 的则往高角度移动; 半峰宽的数据也有较大的变化, 且随着硬链段的生长明显降低 (如图 3)。对于各晶面的面间距, (200) 晶面的晶面间距随硬链段的加入以及硬链段长度的增加而加宽, 相反的, (002+202) 晶面的则在较小的范围内有略有紧缩的现象。

表 2 尼龙 6 预聚物及其嵌段共聚物的结晶参数
Tab 2 Crystallites parameters of Nylon6 and its block copolymers

样品名称	hkl	$2\theta/(^\circ)$	β	d/nm
N6	200	20.100	0.847	4.4139
	002+202	23.940	1.247	3.7139
N6I1	200	20.000	0.824	4.4357
	002+202	24.060	1.200	3.6956
N6I2	200	19.92	0.612	4.4534
	002+202	24.160	0.941	3.6805

根据 Scherrer 公式, 聚合物的微晶尺寸 D 与半高峰宽 β 有如下关系:

$$D = k\lambda / \beta \cos \theta$$

其中, 系数 k 取经验值 0.9, λ 为入射 X 射线波长。可见, 微晶尺寸与半高峰宽呈反比关系, 半高峰宽越大, 微晶尺寸越小。

显然, 硬链棒的引入影响了原来尼龙 6 结晶的完善性, 使到结晶结构松散, 面间距增大, 结晶尺寸变大。从另一个角度来看, 也说明了嵌段共聚物中硬链段与软链段之间存在着强的分子间相互作用力, 这种作用大大减弱了硬链段分子间的相互作用力, 有效的抑止了硬链段本身的自聚集倾向, 表现为尼龙 6 结晶完善程度的下降。不难预期, 将嵌段共聚物添加到工程塑料尼龙 6 中形成共混体系时, 这样的结构是非常有利于其在基体中的分散, 从而

达到本工作最初的结构设计目的。

3 结 论

综上所述, 采用高温溶液直接缩聚两步法和一步法合成 PPTA 和 PPIA 及其 PA6-PPTA-PA6 和 PA6-PPIA-PA6 共聚物, 研究结果显示, 2 种模型嵌段共聚物均具有可熔融的特性, 然而, 空间立体结构的变化显著影响预聚物和共聚物的结晶形态及结晶熔融行为, 间位结构的引入使硬链段对软链段熔融结晶行为的影响更为深刻, 更有利于增强软硬分子间的相互作用从而抑制硬链段分子链本身的自聚集倾向。可以想象, 在与基体尼龙 6 共混的过程中, 这样的结构更有利于硬链段在基体中的良好分散, 从而起到微观纤维增强的效果。

参考文献:

[1] TAKAYNAGI M, OGATA T, MORIKANA M. Polymer composites of rigid and flexible molecular system of wholly aromatic and aliphatic polyamides[J]. Macromol Sci Phys, 1980, B17: 591.

[2] PAE Y, HARRIS F W. Synthesis and properties of novel polyimide/nylon 6 triblock copolymers[J]. J Polym Sci(A): Polym Chemistry, 2000, 38: 4247.

[3] TSPI L, HARA M. Molecular composites of poly(*p*-phenylene terephthalamide) anion and poly(propylene oxide): mechanical properties[J]. Polymer, 2000, 41: 8103.

[4] XU J R, ZHANG Y, ZHANG Q L. A novel approach to melt-processable molecular composites[J]. Polymer, 2001, 42: 2689.

[5] ZHANG Y, ZHANG Q L, XU J R. A novel method to the preparation of monocaproxyl-end-grouped polycaprolactam with adjustable low molecular weight[J]. J Appl Polym Sci, 2004, 72(2): 727.

[6] 张全灵, 许家瑞, 张艺. 微观纤维增强高分子复合材料分散相结构设计(II)[J]. 中山大学学报(自然科学版), 1999, 38(5): 40.

[7] ZHANG Y, ZHANG Q L, XU J R. Synthesis of tri-block copolymer for melt-processable molecular composites // YAO Z. Proceedings of the 13th International Conference for Composite Materials [C]. Beijing: Wanfang Digital Publishers, 2001.

(下转第 54 页)

- [2] BEREZKI A, TOLOKAN A, HORVAI G, et al. Determination of phenytoin in plasma by molecularly imprinted solid-phase extraction[J]. J Chromatogr A, 2001, 930: 31–38.
- [3] 孟子晖, 王进防, 周良模, 等. 球形分子烙印聚合物分离立体异构体[J]. 色谱, 1999, 17(4): 323–325.
- [4] 苏立强, 刘学良, 王俊德, 等. 分子烙印聚合物固定相分离咖啡因和茶碱的研究[J]. 高等学校化学学报, 2001, 22(7): 1122–1124.

Preparation and Properties of A Metoprolol Molecularly Imprinted Polymer

LIN Qiu ming^{1,2}, HE Jian feng¹, LIU Lan¹, DENG Qin ying¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yet sen University, Guangzhou 510275, China;

2. Department of Chemistry, Foshan Education College, Foshan 528000, Guangdong, China)

Abstract: A molecularly imprinted polymer (MIP) was synthesized successfully through a molecular imprinting technique by using Metoprolol as templates, methacrylic acid as a functional monomer and ethylene glycol dimethacrylate as cross-linker, under the condition of UV initiation. The experiments of binding different substrates indicated that the MIP possessed better selectivity toward the template than other analogs. Scatchard analysis showed that the template polymer using methacrylic acid (MAA) as functional monomer could form two kinds of non equivalent binding sites. The dissociation constants of MIP were estimated to be $K_{d1} = 2.398 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ and $K_{d2} = 6.364 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$. The most apparent adsorption amounts were calculated about $Q_{\text{max}1} = 58.57 \text{ } \mu\text{mol/g}$ and $Q_{\text{max}2} = 86.13 \text{ } \mu\text{mol/g}$, which correspond to 50.53% and 74.31% of theoretical values, respectively.

Key words: metoprolol; molecularly imprinted polymer; Scatchard analysis; self assembly

(上接第 50 页)

The Stereoeffect on the Crystallization Behaviors of the Aromatic Polyamide Oligomers and Their Block Copolymers with Aliphatic Polyamide

ZHANG Yi, CHENG Kai liang, ZHENG Yi min, ZHANG Quan ling, XU Jia rui

(Key Laboratory for Polymeric Composite and Functional Materials of Ministry of Education of China //

School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Based on the relationship between polymer structures and properties, model tri-block copolymers with a chain sequence of aliphatic polyamide aromatic polyamide aliphatic polyamide were designed and synthesized by the so called “one step” and “two step” high temperature polycondensation. DSC and WAXD were used to study the crystallization behaviors and crystal configuration of the designed aromatic polyamide with different stereo sequence and their block copolymers with low molecular Nylon 6 oligomers. The results show that the crystalline structure and crystallization behaviors of the rigid oligomers and their copolymers are strongly affected by the introduction of the meta position substituent in the molecular chains and the strong inter- and intra molecular interactions between the two blocks, which would highly restrained the self aggregation of the rigid segments and might be favourable to its dispersion in the matrix.

Key words: stereoeffect; aromatic polyamide; block copolymer; crystalline behaviors