

文章编号: 0529-6579 (1999) 05-0040-05

微观纤维增强高分子复合材料分散相结构设计^{*}

II. 聚酰胺-聚芳酰胺三嵌段共聚物的合成与表征

张全灵, 许家瑞, 张 艺, 曾汉民

(中山大学材料科学研究所, 广州 510275)

摘 要: 研究了各种合成聚己内酰胺-聚芳酰胺-聚己内酰胺三嵌段共聚物的方法. 采用高温溶液直接缩聚法, 合成了具有不同长度的聚己内酰胺链段和聚对苯二甲酰对苯二胺链段的三嵌段共聚物, 并对这些三嵌段共聚物进行了表征.

关键词: 三嵌段共聚物; 聚己内酰胺; 聚对苯二甲酰对苯二胺; 合成; 表征

中图分类号: O 631.5 **文献标识码:** A

微观纤维 (microfibril) 增强高分子复合体系的增强相 (或分散相) 通常是具有一定长径比的刚性棒状高分子. 与宏观纤维增强的高分子复合材料相比, 微观纤维增强可以降低由于纤维和基体两相热膨胀系数不匹配、界面应力和界面粘结等材料性能的影响, 从而进一步提高增强的效果. 使增强相在复合体系中尽可能达到或接近理想的分子水平分散, 是获得综合性能优异的微观纤维增强高分子复合材料的关键之一. 为此, 根据聚合物多相体系热力学相容性和链段相互作用的原理, 通过化学结构设计, 拟制备一类具有软链-刚性棒-软链结构的模型嵌段共聚物作为分散相, 希望能获得分散好、热力学稳定、能用熔融共混的手段方便地加工的微观纤维增强高分子复合材料.

以尼龙 6 为基体的复合体系, 设计的分散相模型化合物之一是两端为聚己内酰胺齐聚物, 中间为聚对苯二甲酰对苯二胺 (PPTA) 的三嵌段共聚物. PPTA 不仅具有优异的力学性能, 且合成原料易得、价格便宜, 有利于扩大应用^[1]. 前文^[2]已报道了具有不同长度的单端羧基聚己内酰胺齐聚物中间体的合成. 本文着重研究聚己内酰胺-聚芳酰胺三嵌段共聚物的合成方法, 并对产物的化学结构和性能进行了表征.

1 实验部分

1.1 原 料

对苯二甲酸 (TPA), 聚合级; 对苯二胺 (PPD), 经升华提纯; N-甲基吡咯烷酮 (NMP)、吡啶 (Py)、亚磷酸三苯酯 (TPP) 均经氢化钙处理后减压蒸馏; 氯化锂, AR,

^{*} 基金项目: 国家杰出青年科学基金 (59625307) 资助项目; 中山大学跨世纪人才培养基金资助项目

收稿日期: 1998-07-02 作者简介: 张全灵, 男, 1967 年生, 博士研究生 通讯联系人: 许家瑞.

于 300 ℃烘 4 h；不同相对分子质量的单端羧基聚己内酰胺齐聚物，合成方法见文献^{2]}。

1.2 合成实验^[3]

在三颈瓶中，加入定量的对苯二甲酸和单端羧基聚己内酰胺齐聚物，加入含有 $w=4\%$ LiCl 的混合溶剂 $[V(\text{NMP})/V(\text{Py})=3/2]$ ，再加入定量的对苯二胺和 TPP，于 100 ℃下反应 5 h。将反应产物倒入水中沉淀，过滤，用水、丙酮多次洗涤，甲醇抽提，真空干燥。

1.3 表 征

红外光谱：美国 Nicolet 公司的 205FT-IR 仪。甲酸溶液在单晶硅上滴膜制样。
WAXD 分析：日本 Rigaku 公司的 D/MAX-3A 型射线衍射仪，CuK- α 辐射，波长 0.154 nm，管电压 35 kV，电流 25 mA。
热分析：Perkin-Elmer DSC-7 型热分析仪，温度经 In 校准，升降温速率为 20 ℃/min。
核磁共振：日本 JEOL FX-90Q 核磁共振仪，工作频率为 89.55 MHz，CF₃COOD 溶剂，TMS 内标。

2 结果与讨论

2.1 聚己内酰胺—聚芳酰胺三嵌段共聚物的合成

合成 PPTA 齐聚物主要采用低温溶液缩聚法^[1]和高温溶液直接缩聚法^[3]。将 PPTA 与聚酰胺进行共聚一般采用两步法，即先分别合成一定长度的聚芳酰胺和聚酰胺齐聚物，再进行共聚反应。但是，合成本文所设计的聚己内酰胺—聚芳酰胺三嵌段共聚物则无文献可循，故先对嵌段共聚合成方法的适用性进行了考察。

2.1.1 低温溶液缩聚法 参照文献^[1]并按本工作合成三嵌段共聚物的要求，考察了低温溶液缩聚法的适用性，结果综合列于表 1。从实验结果可以看出，由于低温下聚己内酰胺齐聚物溶液处于凝胶状态，令聚己内酰胺齐聚物溶液与生成的 PPTA 齐聚物不能混合均匀，另外，含反应基团的链段（酰氯基封端的 PPTA 齐聚物链段和含氨基的聚己内酰胺齐聚物链段）被冻结而不能有效进行嵌段共聚反应，因此无论是采用二步法还是一步法，产物分离后得到的黄色和白色产物的质量基本上分别与化学计量应生成的 PPTA 和加入的聚己内酰胺齐聚物相等，表明共聚反应基本上没有进行，故低温溶液缩聚法不适用于嵌段共聚反应。

表 1 按照不同的缩聚方法制备模型三嵌段共聚物的实验结果

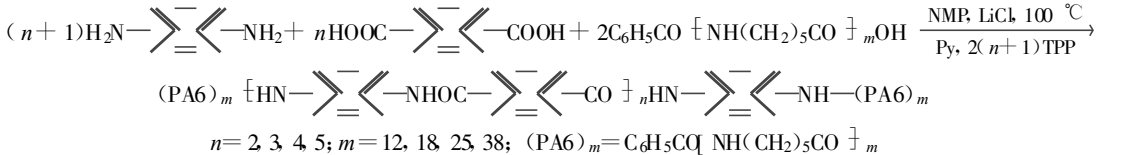
Tab 1 Experimental results of preparation of model triblock copolymers by different polycondensation processes											
反应温度	反应步骤	$m(\text{TPA})/\text{g}$ 或 $m(\text{TPC})^{1)}/\text{g}$	$m(\text{PPD})/\text{g}$	$m(\text{己内酰胺低聚物})/\text{g}$	$m_{\text{p}}^{2)}/\text{g}$		$m_{\text{s}}^{3)}/\text{g}$		$m(\text{共聚产物})/\text{g}$		
					实验	理论	实验	理论	实验	计算	
低	2	3.248(16)	1.298(12)	11.680(8)	3.45	3.52	11.7	11.8	—	15.1	
	1	3.248(16)	1.298(12)	11.680(8)	3.45	3.52	11.7	12.1	—	15.1	
高	2	1.547(9.3)	1.325(12.4)	9.050(6.2)	2.48	2.54	9.14	9.05	—	11.5	
	1	1.547(9.3)	1.325(12.4)	9.050(6.2)	2.48	2.54			11.4	11.5	

1) TPC 为对苯二甲酰氯，括号里的数值为质量，单位为 mmol；2) m_{p} ：不溶解于甲酸的产物；
3) m_{s} ：可溶解于甲酸的产物

2.1.2 高温溶液直接缩聚法 利用 TPP、Py 及羧基化合物形成的络合盐在 100 ℃下被氨基化合物氨解而直接酰胺化形成酰胺化合物^[3]。当所用聚芳酰胺在溶剂中溶解性较大时用

高温溶液缩聚二步法合成含聚芳酰胺链段的嵌段共聚物是比较成功的^[4]。参照文献 [3]，在 100 ℃进行了嵌段共聚物的二步合成，结果也综合列于表 1。实验结果发现，对苯二胺/对苯二甲酸反应所生成的产物在 100 ℃下均不溶于所用的溶剂体系。加入聚己内酰胺齐聚物溶液在 100 ℃下反应 5 h，所得产物分离后得到的黄色沉淀物和白色产物的质量也分别与应生成的 PPTA 和加入反应体系的聚己内酰胺齐聚物基本相同，表明采用高温溶液缩聚先合成 PPTA 齐聚物再与聚己内酰胺齐聚物共聚的方法合成三嵌段共聚物也是行不通的。

为此，试用高温溶液直接缩聚进行 PPTA—聚酰胺嵌段共聚物的合成。为了避开 PPTA 齐聚物在溶剂体系中不溶解的障碍，将聚己内酰胺齐聚物和合成聚芳酰胺齐聚物的单体一起加入到反应体系中，在生成 PPTA 齐聚物的同时，使聚芳酰胺齐聚物与聚己内酰胺齐聚物嵌段共聚。考虑到普通聚己内酰胺齐聚物的端氨基（—NH₂）易被氧化，使 *M_r* 测定（端基分析法）偏高^[3]而使嵌段共聚反应的化学计量带来困难，故制备了单端羧基聚己内酰胺齐聚物^[2]作为软链段。这样，在合成三嵌段共聚物时，应选择对苯二胺过量来控制 PPTA 的链段长度和保证嵌段共聚反应顺利进行。



随着反应的进行，体系粘度逐渐增大，约 0.5 h 后，变为不透明的黄绿色糊状物。5 h 后，停止搅拌，静置数小时，体系不分层，也没有黄色沉淀物出现。故可以初步判断嵌段共聚反应已经发生。本工作合成具有不同嵌段长度的三嵌段共聚物列于表 2。

表 2 具有不同嵌段长度的聚己内酰胺—聚芳酰胺三嵌段共聚物的合成
Tab 2 Experimental results of polyamide-polyaramide-polyamide triblock copolymers synthesized by one-step high temperature polycondensation reaction

产物代号 ¹⁾	<i>m</i> (己内酰胺低聚物)/g	<i>m</i> (TPA)/g	<i>m</i> (PPD)/g	<i>m</i> (TPP)/g	<i>V</i> (溶剂)/ml	理论产量/g	实验产量/g	<i>Y</i> /%
N1P2	N1 10.420	1.188	1.160	6.66	200	12.4	12.0	96.8
N1P3	N1 9.054	1.547	1.325	7.70	180	11.4	11.0	96.5
N1P4	N1 10.672	2.432	1.979	11.36	200	14.8	14.2	96.3
N1P5	N1 9.051	2.578	2.014	11.56	200	11.6	11.0	94.8
N3P2	N3 12.838	0.972	0.931	5.40	200	11.6	10.7	96.4
N3P3	N3 9.652	1.096	0.951	5.46	200	11.4	11.7	95.3
N3P4	N3 10.414	1.576	1.283	7.36	200	12.2	12.8	95.3
N3P5	N3 9.919	1.877	1.466	8.41	200	12.4	12.8	96.9
N4P2	N4 10.624	0.592	0.578	3.31	200	11.8	11.3	96.0
N4P3	N4 15.776	1.322	1.144	6.60	200	17.9	17.3	96.6
N4P4	N4 10.129	1.129	0.918	5.27	200	11.8	11.7	98.9
N4P5	N4 7.085	0.987	0.771	4.43	200	8.58	8.15	95.0
N5P2	N5 14.939	0.568	0.554	3.20	200	15.8	15.3	96.8
N5P3	N5 12.830	0.732	0.630	3.64	200	13.9	13.3	95.7
N5P4	N5 8.957	0.998	0.812	4.67	200	10.5	10.1	96.2
N5P5	N5 8.550	0.813	0.635	3.65	200	9.79	9.50	97.0

1) N1, N3, N4, N5: 分别表示聚合度 *m*=12, 18, 25, 38 的己内酰胺低聚物;

P2, P3, P4, P5: 分别表示聚合度 *n*=2, 3, 4, 5 的 PPTA 低聚物

从表 2 可以看到，该反应的产率很高，表明基本上按化学计量进行.

2.2 聚己内酰胺—聚芳酰胺三嵌段共聚物的性质和结构表征

2.2.1 红外光谱表征 尼龙 6 的所有特征吸收峰^[6] (3 300, 2 940, 2 868, 1 651, 1 546, 1 468, 1 264 cm^{-1}) 及芳香酰胺在 864, 730 cm^{-1} 处的特征吸收峰均可在产物的红外谱图 (图 1) 中检出.

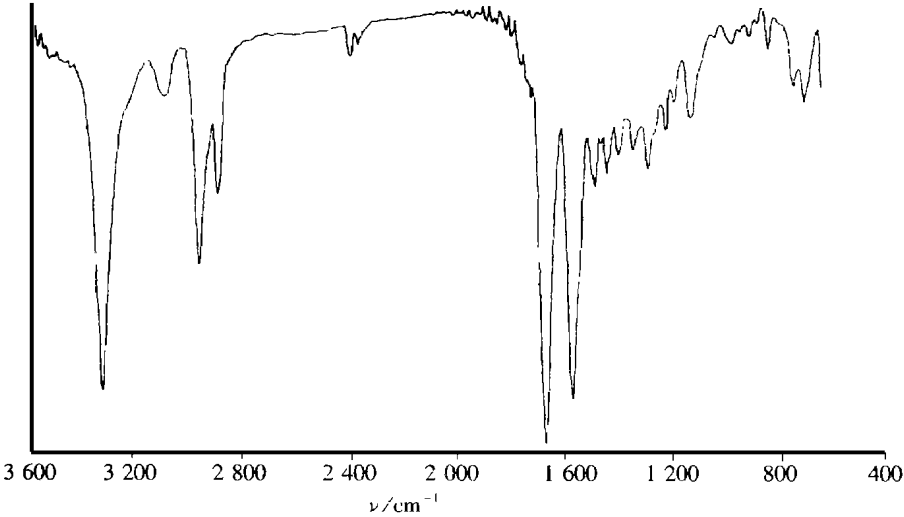


图 1 三嵌段共聚物的红外谱图 (N5P5)
Fig 1 FTIR spectrum of triblock copolymer

2.2.2 ¹H NMR 表征 图 2 为所得产物的¹H NMR (CF₃COOD) 典型谱图. 尼龙 6 化学位移特征峰^[7] [δ =3.6 (—NCH₂—), 2.8 (—COCH₂—), 1.1~2.0 (—C—CH₂—C—)] 及苯环氢特征峰 [δ =7.6~8.2 (C₆H₅CO—, —OCC₆H₄CO—, —NC₆H₄N—)] 都可从谱图中检出. 苯环氢特征峰的出现表明单端羧基聚己内酰胺齐聚物与 PPTA 的嵌段共聚反应确实已经发生. 但是, δ =7.6~8.2 处的相对吸收强度小于按结构式计算出的理论值, 其原因可能是: ① PPTA 链没有完全被溶解; ② PPTA 链的刚性太强, 链段运动性太差, 其自旋—晶格弛豫很慢, 使吸收信号减弱.

由于不同的共聚物采用了已知 M_r 的单端羧基聚己内酰胺齐聚物和 PPTA 链段, 且共聚反应产率高, 反应基本上按化学计量进行, 可认为, FTIR 与 NMR 的表征结果已可证明获得了预期的聚酰胺—聚芳酰胺三嵌段共聚物.

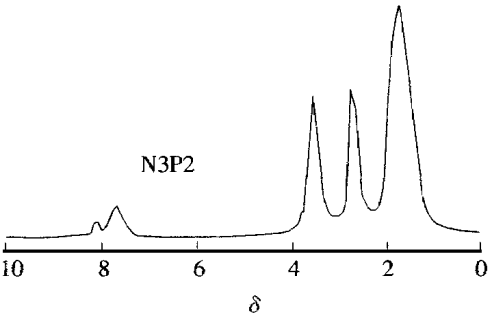


图 2 三嵌段共聚物的¹H NMR 谱图 (N3P2)
Fig 2 ¹H NMR spectrum of triblock copolymer

2.2.3 溶解性能 不同聚合度的 PPTA 齐聚物都不溶于甲酸和三氟乙酸, 而所有共聚产物在甲酸和三氟乙酸中都有一定的溶解度, 且其溶液均呈一定程度的乳光, 久置不分层. 这表明聚己内酰胺链段确已与 PPTA 齐聚物化学连接, 从而提高了 PPTA 的溶解性. 但由于 PPTA 链段间相互作用非常强, 在溶剂中仍然存在一定程度的聚集而产生光的散射.

2.2.4 WAXD 图 3 为所得产物原始粉末和尼龙 6 在同样条件下的 WAXD 谱图: $\beta=20^\circ$ 和 24° 出现典型的尼龙 6 晶型的衍射峰^[8], $\beta=21^\circ$ 和 23.2° 出现典型的 PPTA 的衍射峰^[1]. 可以看出, PPTA 链段和聚己内酰胺齐聚物在结晶行为上存在着一定程度的相互影响.

本工作系统考察了合成聚酰胺-聚芳酰胺三嵌段共聚物的不同方法, 发现采用高温溶液直接缩聚法进行共聚反应, 可获得预

期的嵌段共聚物. 对产物的性质表征和结构鉴定表明, 所合成的共聚物确实既含有尼龙 6 的链段结构, 又含有 PPTA 的链段结构.

参考文献:

- [1] 洪定一, 吕占霞, 马东杰, 等. 溶致液晶聚对苯二甲酰对苯二胺的合成及性能 [J]. 合成树脂及塑料, 1994 (4): 9.
- [2] 张全灵, 许家瑞, 曾汉民. 微观纤维增强高分子复合材料分散相结构设计 1 [J]. 中山大学学报 (自然科学版), 1998 37 (5): 39
- [3] YANAZAKI N, MATSUMOTO M, HIGASHI F. Studies on reactions of the N-phosphonium salts of pyridines X IV [J]. J Polym Sci Polym Chem, 1978 13: 1381.
- [4] CHANG K Y, LEE Y D. Molecular composite I. morel block copolymers of liquid-crystalline polyamide and amorphous polyimide: synthesis and characterization [J]. J Polym Sci, Polym Chem, 1993 31: 2775.
- [5] 王有槐, 陈康, 杨涵美, 等. 聚己内酰胺的端基滴定 [J]. 化学学报, 1956 5: 310.
- [6] 王正熙. 聚合物红外光谱分析和鉴定 [M]. 成都: 四川大学出版社, 1989. 178.
- [7] SIMONS W W, ZANGER M. The sadtler guide to the NMR spectra of polymers [M]. Philadelphia: Sadtler Research Laboratories 1973. 118.
- [8] GURATO G, FICHERA A, GRANDI F Z, et al. Crystallinity and polymorphism of 6-polyamide [J]. Makromol Chem, 1974, 175: 953.

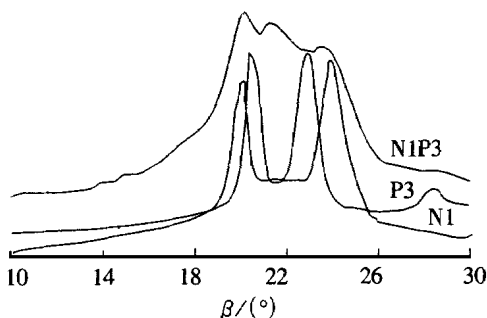


图 3 三嵌段共聚物的 WAXD 谱图

Fig 3 WAXD spectrum of triblock copolymer

Molecular Structure Design of Dispersed Phase for Microfibril Reinforced Polymeric Composites

II. Synthesis and Characterization of Polyamide-Aromatic-Polyamide Tri-Block Copolymers

ZHANG Quan-ling, XU Jia-rui^{*}, ZHANG Yi, ZENG Han-min

Abstract: Model polyamide-aromatic polyamide triblock copolymers with different chain length of polycaprolactam and poly (*p*-phenylene terephthalamide) were synthesized by one-step high temperature polycondensation reaction. The chemical structure and the properties of the copolymers were characterized by WAXD, FTIR and NMR.

Keywords: triblock copolymer; polycaprolactam; poly (*p*-phenylene terephthal-amide); synthesis; characterization

^{*} Materials Science Institute, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China