

# 微观纤维增强高分子复合材料分散相结构设计

## I. 单端羧基聚己内酰胺齐聚物的合成与表征<sup>\*</sup>

张全灵 许家瑞<sup>\*\*</sup> 张 艺 曾汉民

(中山大学材料科学研究所, 广州 510275)

**摘 要** 通过改进常规的  $\epsilon$ -己内酰胺聚合方法, 采用苯甲酸-水体系作反应催化剂控制产物的数均相对分子质量 ( $\bar{M}_n$ ) 和端基的化学组成, 合成了具有不同  $\bar{M}_n$  的单端羧基聚己内酰胺齐聚物, 并讨论了催化剂和反应条件的影响. 同时, 用广角 X-射线衍射仪、差示扫描量热仪、傅立叶变换红外光谱仪、核磁共振波谱仪等对产物进行了表征.

**关键词** 单端羧基聚己内酰胺, 齐聚物, 表征, 分散相

**分类号** O 631.5

随着合成高分子液晶的迅速发展, 分子复合材料和原位复合材料的概念被相继提出, 微观纤维增强复合体系的研究取得了很大的进展<sup>[1]</sup>. 然而微观纤维增强高分子复合材料体系往往仍处于热力学亚稳定状态, 在凝聚过程均发生相分离<sup>[2]</sup>, 增强相的分散程度远未达到理想的分子分散水平. 为了使微观增强相在高分子复合体系中尽可能达到或接近理想的分散, 拟通过对分散相的分子设计, 制备一类具有软链-刚性棒-软链结构的模型嵌段共聚物, 通过化学结构和链序列结构的设计来改善分散相与基体的热力学相容性. 具有不同长度的单端羧基聚己内酰胺齐聚物是合成模型嵌段共聚物的重要中间体之一. 本工作着重探索并改进了制备具有不同数均相对分子质量 ( $\bar{M}_n$ ) 的单端羧基聚己内酰胺齐聚物的合成方法, 讨论了各种反应条件的影响, 并对所合成的产物进行了表征.

## 1 实验部分

(1) 原料.  $\epsilon$ -己内酰胺, 聚合级; 苯甲酸, AR; 邻苯二甲酸二氢钾, 光谱纯 ( $w \geq 99.95\%$ ); 苯甲醇, CP, 经减压蒸馏.

(2) 单端羧基聚己内酰胺齐聚物的合成. 将一定量的  $\epsilon$ -己内酰胺、苯甲酸、水装入自制的反应器内, 抽真空, 密封. 在盐浴中将反应器加热至  $250^\circ\text{C}$ , 反应 12 h.

(3) 端基滴定法测定  $\bar{M}_n$ . 按照文献 [3] 的方法用 KOH 溶液测定.

(4) 表征方法. 用甲酸作溶剂, 使用乌氏粘度计在  $25^\circ\text{C}$  下测定特性粘度; 美国 Nicolet 公司的 205 FT-IR 红外光谱仪, 甲酸溶液在单晶硅上滴膜制样; 日本 Rigaku 公司的 D/

<sup>\*</sup> 国家杰出青年科学基金 (59625307) 和中山大学跨世纪人才培养基金资助项目

收稿日期: 1997-12-17 张全灵, 男, 31岁, 博士研究生. <sup>\*\*</sup> 通讯联系人

MAX-3A型射线衍射仪, CuK $\alpha$  辐射, 波长 15.4 nm, 管电压 35 kV, 电流 25 mA; Perkin-Elmer DSC-7型热分析仪, 温度经 In校准, 升降温速率为 20 °C /min; 日本 JEOL FX-90Q核磁共振仪, 频率 89.55 MHz, CF<sub>3</sub>COOD溶剂, TMS内标.

## 2 结果与讨论

### 2.1 单端羧基聚己内酰胺齐聚物的合成方法

2.1.1 反应装置的设计和催化剂的选择 聚酰胺在高温时易氧化, 在聚合过程中将整个聚合过程控制在无氧气氛中非常重要. 根据反复试验, 在封管聚合的基础上设计了可方便抽气、密封的不锈钢反应器<sup>[4]</sup>, 成功地解决了高温氧化问题.  $\epsilon$ -己内酰胺的聚合反应必须有催化剂存在<sup>[5,6]</sup>, 虽然各种催化剂对  $\epsilon$ -己内酰胺聚合作用的研究已很深入, 但对合成具有较低  $M_n$  的单端羧基聚己内酰胺齐聚物不一定具有实际意义. 通过比较实验, 选择了熔点高、挥发性低的有机一元羧酸 (苯甲酸) 作为聚合反应的催化剂, 这样既可催化己内酰胺开环聚合, 又能封掉尼龙 6 的端氨基. 调节  $M_n$ , 非常适应于在高温密封下进行聚合反应.

2.1.2 水的含量对聚合反应的影响 为了保证聚合反应顺利进行, 在反应体系中适当保留少量水是必要的<sup>[5]</sup>. 从表 1 可以看到, 如果反应体系中完全没有水或含水量很少, 只能得到白色蜡状物; 由于己内酰胺聚合是一个可逆平衡反应, 如果体系中水太多会使反应产物  $M_n$  偏低; 只有当反应体系中的含水量适当时, 聚合反应才能顺利进行.

当  $m$ (己内酰胺) 为 120 g,  $m$ (苯甲酸) 为 10 g, 反应温度为 250 °C, 反应时间为 5 h, 体系中  $m$ (H<sub>2</sub>O) 为 0, 0.05 g 时, 所得产物经过甲酸溶解、沉淀、热水多次洗涤、干燥后的最终产物  $m$  分别为 45, 67 g,  $Y$  为 34.6% 和 51.5%, 最终产物状况为白色蜡状, 基本无强度;  $m$ (H<sub>2</sub>O) 增加到 2 g 时, 最终产物  $m$  为 100 g,  $Y$  为 76.9%, 最终产物状况为白色棒状, 有一定强度.

通过实验探索, 确定合成单端羧基聚己内酰胺齐聚物的有效方法是在封管聚合的基础上, 设计不锈钢反应器中, 在苯甲酸-水体系的催化作用下进行反应.

### 2.2 不同 $M_n$ 的单端羧基聚己内酰胺齐聚物的合成及产物基本性质的表征

比较了采用不同配比的聚合反应和反应产物的基本性质表征结果 (表 1). 聚合反应转化率均可达 70% 以上. 同时, 可以通过改变苯甲酸-水催化剂的用量调节聚己内酰胺齐聚物的  $M_n$ . 由于  $\epsilon$ -己内酰胺的聚合是一种可逆平衡反应<sup>[5]</sup>, 体系总会存在一定量可以用热水抽提去除的单体、环状低聚体和链状低聚体等, 因而合成产物的实测  $M_n$  与理论计算值不一致. 若苯甲酸用量比较多, 低  $M_n$  的水溶性低聚物等副产物的比例大, 抽提后产物中大于  $M_n$  部分占的相对比例大, 测得的  $M_n$  偏高 (如 N<sub>1</sub>, N<sub>2</sub>). 若苯甲酸用量比较少, 水对可逆聚合反应的影响比较明显,  $M_n$  降低 (如 N<sub>5</sub>). 若苯甲酸用量比较适中, 虽然水会使  $M_n$  降低, 但由于除去了部分水溶性低聚物, 最后产物的  $M_n$  与理论值就比较接近 (如 N<sub>3</sub>, N<sub>4</sub>).

从表 1 中还可以看到, 所得聚己内酰胺齐聚物的熔融温度  $\theta_{mp}$  和熔体结晶温度  $\theta_c$  也增加, 这些都与聚合物性质与  $M_n$  关系的基本规律相吻合.

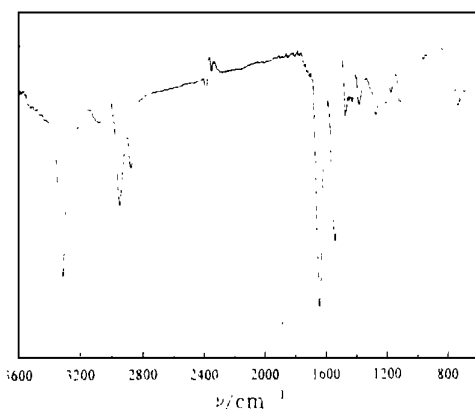
### 2.3 单端羧基聚己内酰胺齐聚物的结构鉴定

尼龙 6 的所有特征吸收峰<sup>[7]</sup> (3 300, 2 940, 2 868, 1 651, 1 546, 1 468, 1 264 cm<sup>-1</sup>), 均可在齐聚物的 IR 光谱图 (图 1) 中检出. 图 2 为齐聚物的 <sup>1</sup>H NMR 谱图, 尼龙 6 各化学位移特征峰<sup>[8]</sup> (CF<sub>3</sub>COOD 作溶剂) [ $\delta$  3.6 (—NCH<sub>2</sub>—), 2.8 (—COCH<sub>2</sub>—),

表 1 不同配比的己内酰胺-苯甲酸-水体系的聚合反应和产物的基本性质<sup>1)</sup>Tab. 1 Effect of benzoic acid on the polymerization of  $\epsilon$ -caprolactam and properties of the polycaprolactam oligomers

实验 编号	$m$ (苯甲酸) g	$m$ (最终产物) g	$Y$ %	产物 编号	$[Z]$	$\bar{M}_n$ <sup>2)</sup>	$P_n$	$\theta_{mp}/^\circ\text{C}$	$\theta_c/^\circ\text{C}$
1	15	95.0	70.4	N <sub>1</sub>	0.11	1 460(1 000)	12	205.2	172.1
2	10	100	76.9	N <sub>2</sub>	0.14	1 830(1 500)	15	209.8	176.4
3	7.2	103	81.0	N <sub>3</sub>	0.17	2 200(2 000)	18	212.0	180.3
4	5	112	85.6	N <sub>4</sub>	0.20	2 980(3 000)	25	214.6	182.0
5	3	115	89.4	N <sub>5</sub>	0.29	4 370(5 000)	38	216.8	183.7

1)  $m$ (己内酰胺)为 120 g,反应温度为 250 $^\circ\text{C}$ ,反应时间为 5 h,经过甲酸溶解、沉淀、热水多次洗涤、干燥后的剩余物; 2) 括号里的数字为理论值

图 1 聚己内酰胺齐聚物 (N<sub>5</sub>) 的 IR 光谱图Fig. 1 IR spectra of polycaprolactam oligomer (N<sub>5</sub>)

1. 1~2.0 (—C—CH<sub>2</sub>—C—) 都可以从产物的<sup>1</sup>H NMR谱图中检出. 此外, 还在  $\delta$  7.6~7.9 处出现了苯环氢的特征峰. 从所得齐聚物原始粉末和尼龙 6 在同样条件下制备的样品的 WAXD 谱图 (图 3) 中可以看到, 各种齐聚物都在衍射角  $2\theta = 20^\circ$  和  $24^\circ$  出现典型的尼龙 6 的  $\alpha$  (单斜晶系) 晶型的衍射峰<sup>[5]</sup>.

### 3 结 论

所合成的齐聚物确实具有与尼龙 6 相同的化学结构和结晶结构; 苯环氢特征峰的存在表明热水抽提不能将产物中含苯环结构的物质洗脱, 即苯甲酸已经与齐聚物的端氨基起反应而将其封端, 所合成的齐聚物中只存在一个能下

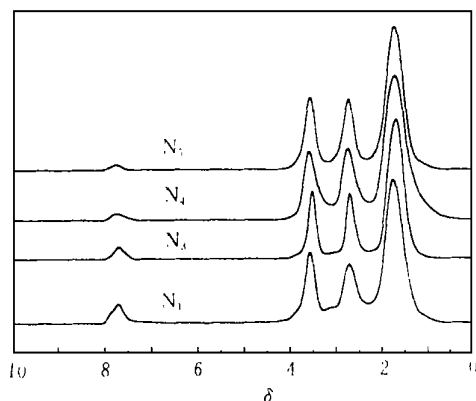
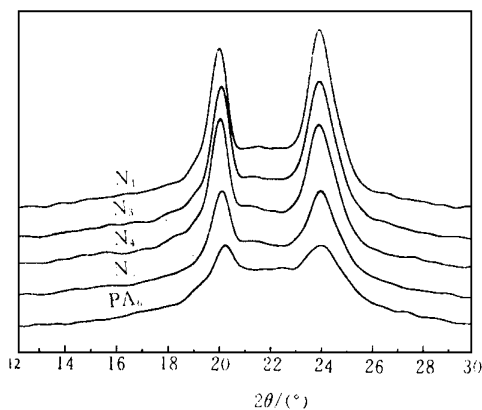
图 2 不同  $\bar{M}_n$  聚己内酰胺齐聚物的<sup>1</sup>H NMR 图Fig. 2 <sup>1</sup>H NMR spectra of polycaprolactam oligomer with different molecular weight图 3 不同  $\bar{M}_n$  的聚己内酰胺齐聚物和尼龙 6 的 WAXD 谱图

Fig. 3 WAXD patterns of PA6 and polycaprolactam oligomer with different molecular weight

一步<sup>[4]</sup>用于模型嵌段共聚物合成反应的活性端基 (—COOH), 达到了设计合成的目的.

### 参 考 文 献

- 1 韩哲文, 陆志豹, 吴平平. 分子复合材料的研究与开发动态. 高分子通报, 1993 (4): 210
- 2 Kim J K, Kim S, Park C E. Compatibilization mechanism of polymer blends with an in-situ compatibilizer. Polymer, 1997, 9: 2155
- 3 王有槐, 陈康, 钱人元, 等. 聚己内酰胺的端基滴定. 化学学报, 1956 (5): 310
- 4 张全灵. 新型嵌段共聚物及其共混体系研究: [学位论文]. 广州: 中山大学, 1998
- 5 福田修编. 聚酰胺树脂手册. 施祖培译. 北京: 中国石化出版社, 1994
- 6 王葆仁, 毕先同, 王有槐. 聚己内酰胺的聚合. 化学学报, 1956 (4): 225
- 7 王正熙编著. 聚合物红外光谱分析和鉴定. 成都: 四川大学出版社, 1989. 178
- 8 Simons W W, Zanger M. The sadtler guide to the NMR spectra of polymers. Philadelphia: The Sadtler Research Lab, 1973. 118

## Molecular Structure Design of Dispersed Phase for Microfibril Reinforced Polymeric

### I. Synthesis and Characterization of Polycaprolactam Oligomers with Mono-Carboxyl End Group

Zhang Quanling\* Xu Jiarui Zhang Yi Zeng Hanmin

**Abstract** Polycaprolactam oligomers with monocarboxyl end group and different molecular weight were synthesized and characterized by wide-angle X-ray diffraction (WAXD), differential scanning calorimetric thermo-grams (DSC). Fourier transform infra-red spectra (FTIR), nuclear magnetic resonance spectra (<sup>1</sup>H NMR).

**Keywords** monocarboxyl end group polycaprolactam, oligomer, characterization, dispersion phase

\* Materials Science Institute, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China.