

N-十六烷基聚对苯二甲酰对苯二胺的红外光谱研究

孔磊¹, 李荣波¹, 赵莹^{1*}, 石海峰², 王笃金¹, 徐端夫¹, 吴瑾光³

1. 中国科学院化学研究所工程塑料院重点实验室, 北京 100190
2. 天津工业大学材料科学与工程学院功能纤维研究所, 天津 300387
3. 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871

摘要 以聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA)和1-溴正十六烷为原料, 利用N-烷基化方法合成了N-十六烷基聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTAC16), 并采用DSC和FTIR方法进行了详细研究。DSC结果表明PPTAC16存在侧链结晶行为, 但侧链结晶的完善程度低于正十六烷烃的结晶。红外光谱结果表明, 烷基侧链结晶中亚甲基堆积的有序度低于正十六烷烃晶体, 亚甲基的构象中存在相当数量的旁式构象。变温红外光谱结果表明随着温度的升高, 亚甲基的伸缩振动谱带和变角振动谱带的峰位发生突变, 说明侧链结晶的熔融; 该结果与DSC测试结果一致。另外, 伴随着十六烷基侧链结晶的熔融, PPTAC16的主链发生了一种不可逆的变化, 且熔融后的烷基侧链所处的状态与液态十六烷烃存在差别。

关键词 聚对苯二甲酰对苯二胺; N-烷基化; 红外光谱; 侧链结晶; 热分析

中图分类号: O631 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2012)10-2647-04

引言

由芳香族聚合物主链以及脂肪族柔性侧链组成刚性主链梳状高分子是一类具有特殊几何形状的高分子, 这类高分子的凝聚态结构表现出与传统线型聚合物不同的特征, 如层状结构以及液晶现象等。一般认为, 具有柔性烷基侧链的梳状高分子中刚性主链与柔性侧链不相容产生的微相分离作用在其凝聚态结构的形成过程中发挥重要作用^[1, 2]。因此, 这类刚性主链梳状高分子中侧链的堆积行为也是研究重点之一。Ballauff等^[3, 4]研究了苯环烷基化的聚芳酯后提出, 侧链与主链间的倾角对其聚集态结构有显著影响, 可形成不同的相结构。Zheng等^[5]研究了N-烷基化聚苯胺的聚集态结构, 提出烷基侧链的长度决定了侧链能否形成有序结构, 只有当烷基侧链碳原子数达到14后, 侧链中才能形成有序结构。Shi等^[6]研究了N-烷基化聚对苯甲酰胺, 提出在烷基侧链结晶的熔融过程中, 烷基侧链的构象中旁式构象逐渐增加, 且烷基侧链熔融后所处的构象状态和无序化程度与正烷烃存在差别。通过N-烷基化方法制备了N-十六烷基化聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTAC16), 研究在烷基侧链结晶的熔融过程中, 分子链中侧链特别是主链的变化情况, 以加深对刚性主链梳

状高分子聚集态结构的理解。

1 实验部分

1.1 原料

聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA)树脂为上海合成树脂研究所产品, $[\eta]=5.13 \text{ dl} \cdot \text{g}^{-1}$ 。将PPTA粉末在真空烘箱中干燥48 h后放于保干器中备用。二甲基亚砜(DMSO)为北京金龙化学试剂公司产品, 经0.4 nm分子筛干燥两天后, 在CaH₂存在下进行减压蒸馏, 收集104 °C/10 mmHg的馏分。氢化钠(NaH)为ACROS公司产品, 60%悬浮于石蜡烃溶剂中。1-溴正十六烷为ACROS公司产品, 纯度为97%。

1.2 N-十六烷基化聚对二甲酰对苯二胺(PPTAC16)梳状聚合物的制备

采用N-烷基化方法^[7]制备N-十六烷基化聚对二甲酰对苯二胺(PPTAC16)梳状聚合物, 即利用十六烷基取代PPTA主链上酰胺基团氮原子上的氢原子。具体实验步骤如下: 在通入高纯氮气的100 mL三口瓶中, 加入0.1 g NaH和50 mL无水DMSO, 在70 °C搅拌2 h后将反应体系温度降到50 °C, 之后加入0.5 g PPTA, 反应4小时后, 将反应体系温度降到30 °C。然后加入稍过量的1-溴十六烷, 反应16 h后停

收稿日期: 2011-10-17, 修订日期: 2012-03-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(20904040)和国家(863计划)重大项目课题(2010AA03A406)资助

作者简介: 孔磊, 1983年生, 中国科学院化学研究所博士研究生 e-mail: u960@163.com

* 通讯联系人 e-mail: yzhao@iccas.ac.cn

止, 过滤得到粗产物, 分别用去离子水、丙酮和甲醇交替洗涤 3 次, 真空干燥后得到淡黄色粉末; 将其用氯仿溶解, 过滤除去不溶物后, 滴入丙酮中得到沉淀, 过滤并洗涤, 真空干燥后得到白色固体粉末, 即为 N-十六烷基聚对二甲酰对苯二胺(PPTAC16)梳状高分子化合物, 其分子结构式如图 1 所示。

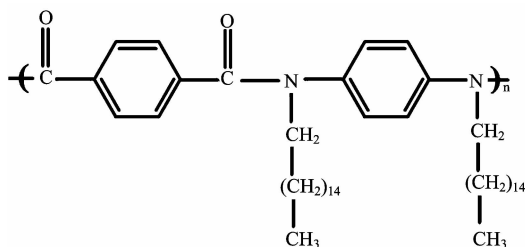


Fig. 1 Molecular formula of PPTAC16

1.3 结构与性能表征

1.3.1 红外光谱 (FTIR)

将 N-十六烷基聚对苯二甲酰对苯二胺溶解于氯仿中配制成 3% 的溶液, 然后将溶液滴于溴化钾盐片上, 溶剂挥发干燥后用于红外光谱测试。红外光谱测试在 Bruker EQUINOX 55 傅里叶变换红外光谱仪上进行, 分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描次数为 32 次, 采用 Bruker OPUS 软件收集和处理光谱。在进行变温红外光谱测试之前, 首先将 PPTAC16 样品溶解于氯仿中配成 3 w/v% 溶液, 然后将溶液滴到 KBr 盐片上, 常温晾干后获得用于红外光谱测试的薄膜。然后再从室温缓慢升温到 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, 每隔 $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 收集光谱, 得到 PPTAC16 样品升温过程的光谱。在随后的降温过程中, 缓慢降温到室温, 每隔 $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 收集光谱, 得到 PPTAC16 样品降温过程的光谱。

1.3.2 差示扫描量热仪 (DSC)

DSC 测试在 Mettler DSC822 仪器上进行, 其操作程序为: 以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率将样品从 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热到 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, 恒温 5 min。记录样品的升温曲线。

2 结果与讨论

2.1 分子结构表征

图 2 给出了 PPTA 与 PPTAC16 的红外光谱。与 PPTA 对比可知, 进行 N-烷基化反应后, PPTAC16 分别在 2919.1 和 2850.7 cm^{-1} 出现了亚甲基特征的反对称伸缩振动 ($\nu_{\text{CH}_2, \text{as}}$) 和对称伸缩振动谱带 ($\nu_{\text{CH}_2, \text{s}}$), 在 1467.7 cm^{-1} 处出现了亚甲基弯曲振动谱带 (δ_{CH_2}), 而 PPTA 位于 3325 cm^{-1} 的 N-H 伸缩振动谱带 ($\nu_{\text{N-H}}$) 以及位于 1545 cm^{-1} 的酰胺 II 带的特征吸收谱带均已几乎观察不到。这表明 PPTA 分子发生了较为彻底的 N-烷基化反应, —NH—基团的 H 原子被 $\text{C}_{16}\text{H}_{37}$ 基团取代。

2.2 热行为研究

图 3 给出了 PPTAC16 升温过程中 ($0\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) 的 DSC 曲线。如图所示, PPTA 在该温度区间内无热行为。PPTAC16 则在 $53.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处出现一明显的热吸收峰。文献报道带有烷基、烷氧基或者烷酯基侧链的刚性主链梳状高分子的柔

性侧链中的亚甲基链达到一定长度后, 侧链的亚甲基能够发生结晶。例如, N-烷基化聚对苯甲酰胺^[6]和 N-烷基化聚苯胺^[5]侧链结晶的临界碳原子数均为 14。因此, PPTAC16 的 DSC 升温曲线上的吸热行为反映了十六烷基侧链结晶的熔融过程, 但其熔点明显高于正十六烷的熔点 ($18\text{ }^{\circ}\text{C}$)。另外, 与正十六烷相比, PPTAC16 的熔程明显加宽, 在 $30\sim 61\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间, 这说明受限于刚性主链上的十六烷基侧链形成结晶的完善程度低于正十六烷烃。

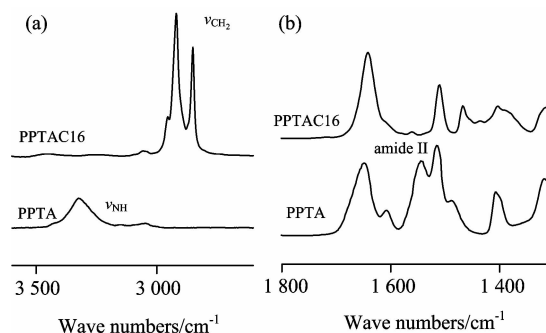


Fig. 2 FTIR spectra of PPTA and PPTAC16

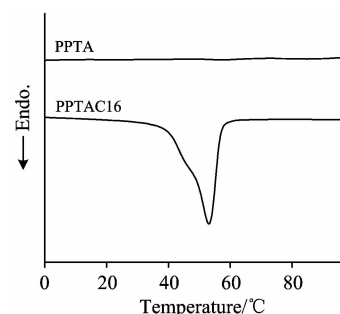


Fig. 3 DSC thermograms of PPTA and PPTAC16

2.3 红外光谱研究

PPTAC16 侧链亚甲基的 $\nu_{\text{CH}_2, \text{as}}$ 谱带位于 2919.1 cm^{-1} , 其峰位高于固态正十六烷, 说明 PPTAC16 侧链结晶中亚甲基堆积的有序程度低于固态正烷烃。图 4(a) 给出了升温过程 ($20\sim 90\text{ }^{\circ}\text{C}$) 中该谱带峰位随温度的变化情况。如图 4(a) 和 4(b) 所示, 随着温度的升高, $\nu_{\text{CH}_2, \text{as}}$ 谱带逐渐从 2919.1 cm^{-1} 向高波数方向移动, 当温度达到 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时开始出现突变, 继续升高至 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, 即十六烷基侧链结晶的熔点附近, 该谱带升高至 2923.4 cm^{-1} ; 此后随温度的继续升高, $\nu_{\text{CH}_2, \text{as}}$ 谱带峰位向高波数移动的趋势重新变缓。位于 2850.7 cm^{-1} 的 $\nu_{\text{CH}_2, \text{s}}$ 谱带随温度的升高也表现出相同的变化规律, 也在 $45\sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 区间峰位向高波数显著位移, 见图 4(c) 和 4(d)。从 $\nu_{\text{CH}_2, \text{as}}$ 和 $\nu_{\text{CH}_2, \text{s}}$ 谱带随温度的变化规律可以看出, 随着温度的升高, 亚甲基堆积的有序程度均在 $45\sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 区间发生显著变化。

根据 Snyder 对于长链正烷烃的研究结果, 若在 1473 和 1462 cm^{-1} 处出现两个分裂的 ν_{CH_2} 谱带, 说明烷基链是以正交晶或者单斜晶形式结晶。结晶烷烃中的亚甲基采取全反式构象进行堆积。如图 5 所示, 室温时 PPTAC16 侧链的 ν_{CH_2}

谱带是位于 1467.7 cm^{-1} 的一个宽峰, 说明十六烷基侧链不是以正交晶或者单斜晶的形式存在, 而且侧链中亚甲基不是

处于全反式构象, 其中含有一定数量的旁式构象缺陷. PP-TAC16 的 WAXD 曲线中也仅出现一个位于 21.4° 的衍射峰,

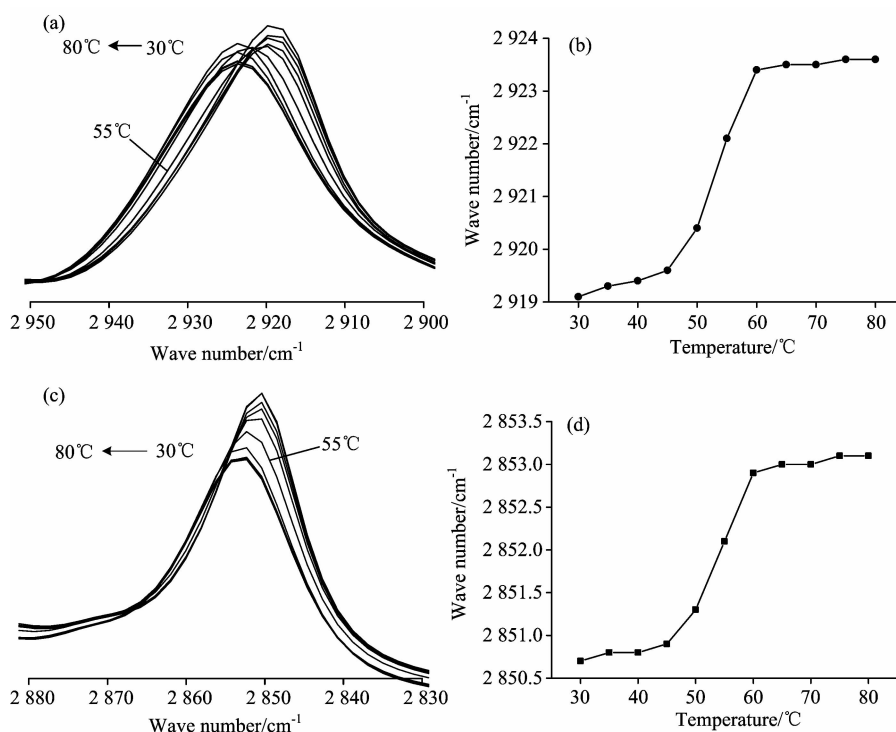


Fig. 4 Variation of ν_{CH_2} band of PPTAC16 with temperature in the heating process, (a) $\nu_{\text{CH}_2, \text{as}}$ band, (b) peak position of $\nu_{\text{CH}_2, \text{as}}$ band, (c) $\nu_{\text{CH}_2, \text{s}}$ band and (d) peak position of $\nu_{\text{CH}_2, \text{s}}$ band

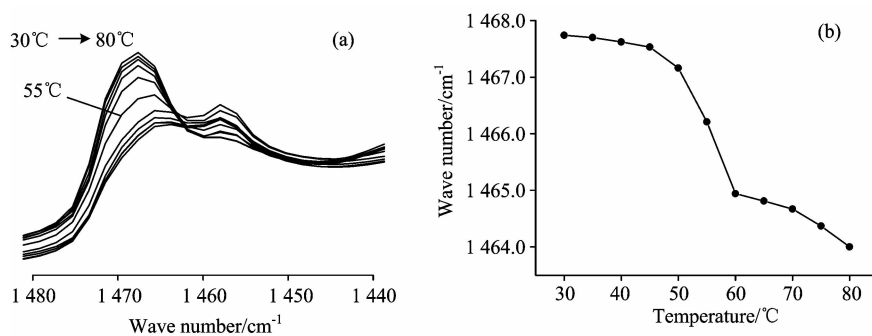


Fig. 5 Variation of δ_{CH_2} band of PPTAC16 in the heating process

(a): δ_{CH_2} band; (b): peak position of δ_{CH_2} band

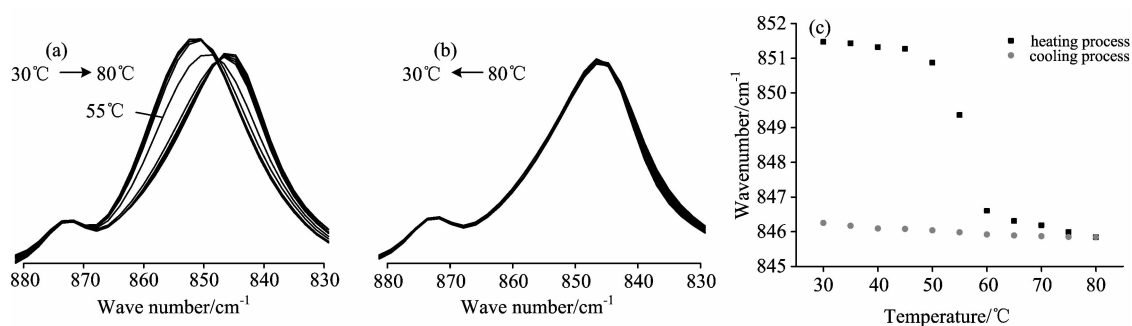


Fig. 6 Variation of $\gamma_{\text{C-H}}$ band of C-H in the phenyl ring in PPTAC16 in the heating and cooling process, (a) $\gamma_{\text{C-H}}$ band in the heating process, (b) $\gamma_{\text{C-H}}$ band in the cooling process, (c) peak position of $\gamma_{\text{C-H}}$ band

表明 PPTAC16 的侧链亚甲基形成的是六方晶。

随着温度升高, ν_{CH_2} 谱带峰位逐渐向低波数位移, 同时谱带的吸光度逐渐降低, 当温度超过 45 °C 以后, 该谱带峰位和吸光度均随温度升高急剧下降, 至 60 °C 时位移至 1 464.9 cm^{-1} ; 之后峰位和吸光度随温度下降的趋势变缓。伴随着 δ_{CH_2} 谱带吸光度的下降, 1 457 cm^{-1} 谱带的吸光度则随温度的升高逐渐增强, 也在 45~60 °C 区间出现一个突跃。上述 δ_{CH_2} 谱带在 45~60 °C 区间发生的突变说明侧链亚甲基的“规整”排列在这一温度区间发生了显著变化, 即烷基侧链结晶发生了熔融。

综上所述, ν_{CH_2} 和 δ_{CH_2} 谱带的峰位或者吸光度随温度发生显著变化的区间与 DSC 测定的 PPTAC16 侧链结晶的熔程基本一致。这说明伴随着侧链结晶的熔融, 亚甲基的有序排列逐渐被破坏。另外, DSC 结果显示 PPTAC16 的十六烷基侧链结晶在 60 °C 以上时处于熔融状态, 此时 δ_{CH_2} 谱带的峰位位于 1 464.9 cm^{-1} 以下, 低于液态正十六烷的 δ_{CH_2} 谱带峰位 1 468 cm^{-1} 。这一差别说明受限于刚性主链的十六烷基侧链结晶熔融后, 烷基侧链中亚甲基所处的状态与本体液态烷烃中的亚甲基存在差别, 烷基侧链中的亚甲基并没有与液

态烷烃中亚甲基一样处于一种完全无序的状态。

伴随着烷基侧链结晶的熔融, PPTAC16 主链苯环上碳氢面外摇摆振动谱带($\gamma_{\text{C-H}}$)也发生了相应变化。图 6 给出了 $\gamma_{\text{C-H}}$ 谱带峰位随温度的变化规律。如图所示, 室温时 PPTAC16 的 $\gamma_{\text{C-H}}$ 谱带的峰位位于 851.5 cm^{-1} 。当温度在 PPTAC16 侧链结晶的熔程 45~60 °C 之间时, $\gamma_{\text{C-H}}$ 谱带峰位向低波数急剧位移, 位移至 846.6 cm^{-1} ; 随着温度的继续升高, $\gamma_{\text{C-H}}$ 谱带峰位的变化重新变缓; 但在随后的降温过程中, $\gamma_{\text{C-H}}$ 谱带峰位仅表现出随着温度的升高, 向高波数发生线性位移, 即温度效应。这一变化说明, 伴随着烷基侧链结晶的熔融, 刚性主链发生了某种变化, 且这种变化是不可逆的。

3 结 论

DSC 研究结果表明 PPTAC16 烷基侧链发生结晶, 但结晶的完善程度低于正十六烷烃。变温红外光谱研究结果表明, 伴随着侧链结晶的熔融, 刚性主链发生了一定程度的变化, 且这种变化是不可逆的。

References

- [1] Ge J, Zhang A, Cheng S Z D, et al. *Macromolecules*, 1997, 30: 6498.
- [2] Ballauff M. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1989, 28: 253.
- [3] Ballauff M, Schmidt G. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 1987, 147: 163.
- [4] Stern R, Ballauff M, Lieser G, et al. *Polymer*, 1991, 32: 2096.
- [5] Zheng W, Levon K, Laakso J, et al. *Macromolecules*, 1994, 27: 7754.
- [6] Shi H, Zhao Y, Zhang X, et al. *Polymer*, 2004, 45: 6299.
- [7] Takayanagi M, Katayose T. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 1981, 19: 1133.

Investigation of N-Hexadecylated Poly(*p*-Phenylene Terephthamide) by Infrared Spectroscopy

KONG Lei¹, LI Rong-bo¹, ZHAO Ying^{1*}, SHI Hai-feng², WANG Du-jin¹, XU Duan-fu¹, WU Jin-guang³

1. Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China
2. Institute of Functional Fibers, College of Materials Science and Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China
3. College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

Abstract N-hexadecylated poly(*p*-phenylene terephthamide) (PPTA) comb-like polymers (PPTAC16), which are composed of PPTA backbone and hexadecyl side chains, were prepared by method of N-alkylation reaction. The molecular structure and thermal transition behavior of PPTAC16 were characterized by a combination of differential scanning calorimetry (DSC) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) technique. DSC results indicated that the crystallization of hexadecyl side chains, and the side chain crystallization is less perfect than that of *n*-hexadecane crystal. IR results showed that the ordered degree of the packing of CH₂ group in the side chain crystallization is lower than that of *n*-hexadecane crystal. Variable temperature IR spectroscopic results revealed that the stretching vibration and bending vibration bands of methylene group experience an abrupt change with increasing of temperature which indicate the melting of the side chain crystallization, furthermore the main chain of PPTAC16 was found to undergo an irreversible change accompanying the melting of the alkyl side chain crystallization. And the molten state of CH₂ group in the hexadecyl of PPTAC16 is different from that of liquid *n*-hexadecane.

Keywords Poly(*p*-phenylene terephthamide); N-alkylation; Infrared spectroscopy; Side chain crystallization; Thermal analysis

* Corresponding author