

N-十六烷基聚己内酰胺的红外光谱研究

孔磊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 以聚己内酰胺(PA6)和1-溴正十六烷为原料, 利用N-烷基化方法制备了具有不同烷基取代度的N-十六烷基聚己内酰胺(PA6C16)。采用DSC和FTIR方法研究了具有不同烷基取代度的PA6C16的热转变行为。DSC结果表明N-十六烷基聚己内酰胺的十六烷基侧链可以结晶, 且低取代度的N-十六烷基聚己内酰胺(PA6C16-L)侧链结晶的熔点高于高取代度的N-十六烷基聚己内酰胺(PA6C16-H)。红外光谱结果表明, PA6C16-L侧链的亚甲基呈正交晶堆积, 而PA6C16-H的侧链亚甲基则呈六方晶堆积。变温红外光谱结果显示, 伴随着侧链结晶的熔融, PA6C16-H的主链构象发生明显改变, 而PA6C16-L主链的构象则未显示出明显改变。

关键词 聚己内酰胺; 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)10-2656-05

引言

带有烷基侧链的柔性主链梳状高分子是一类由柔性主链和长烷基侧链组成的具有复杂分子结构的聚合物, 其聚集态结构与传统线型聚合物有较大区别。自上世纪四十年代以来, 关于其聚集态结构研究的报道很多。Platé等^[1, 2]详细研究了聚(丙烯酸 *n*-烷基酯)和聚(甲基丙烯酸 *n*-烷基酯)柔性主链梳状高分子的聚集态结构, 包括主链结构对其聚集态结构、侧链结晶及其转变行为的影响。Jordan通过研究烷基侧链长度, 混合长度烷基侧链对聚(丙烯酸烷基酯)^[3-6]、聚(N-烷基丙烯酰胺)^[7]和聚乙烯酯^[8]柔性主链梳状高分子的侧链结晶行为, 提出了如结晶碳原子数以及侧链结晶度等描述柔性主链梳状高分子侧链结晶的相关概念, 提出只有当烷基侧链的碳原子数超过8~10时才能发生结晶, 且只有远离高分子主链部分的侧链亚甲基才能结晶。目前研究报道的柔性主链梳状分子的主链以非极性链段为主, 主链上含有极性基团的梳状分子报道很少, 极性基团的引入将对梳状分子聚集态结构的产生影响。本工作基于聚己内酰胺(PA6), 采用N-烷基化方法制备了具有不同烷基化取代度的柔性主链梳状高分子N-十六烷基聚己内酰胺(PA6C16), 利用DSC和FT-

IR等表征方法研究了PA6C16侧链结晶及热转变行为, 以深入对柔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

聚己内酰胺(PA6)为巴陵石化公司产品。将PA6树脂溶解于甲酸中, 将PA6溶液滴入大量无水乙醇中, 过滤干燥后得到PA6粉末。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。溴代十六烷烃为ACROS公司产品, 纯度为97%。

1.2 N-十六烷基聚己内酰胺(PA6C16)的合成

N-十六烷基聚己内酰胺(PA6C16)梳状聚合物是采用N-烷基化方法制备的, 即利用十六烷基基团取代PA6主链氮原子上的氢原子。实验步骤如下: 在通有N₂的三口瓶中, 加入一定量的NaH和无水DMSO, 搅拌, 70 °C恒温2 h后得到均相溶液。将反应体系温度降至50 °C, 加入一定量PA6粉末。反应16 h后, 将温度降至30 °C。然后加入溴代十六烷, 反应24 h后停止反应, 过滤得到粗产物。分别用二次去

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)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

离子水、丙酮和甲醇交替洗涤产物三次后,真空干燥得白色粉末,即为 PA6C16 梳状聚合物,图 1 所示。通过控制溴代十六烷与 PA6 的当量比制备了烷基化取代程度高和低的两种 PA6C16 样品(分别标记为 PA6C16-H 和 PA6C16-L)。

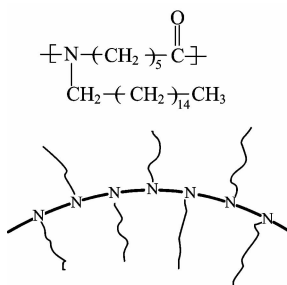


Fig. 1 Molecular formula of PA6C16

1.3 表征

1.3.1 红外光谱 (FTIR)

将 PA6C16 与 KBr 混合研磨,压片制得用于红外光谱测试的薄片。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,使用 Bruker OPUS 软件采集和处理光谱。

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 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 。记录样品的升温曲线。

2 结果与讨论

2.1 分子链结构表征

图 2 给出了尼龙 6 以及具有不同取代度的 PA6C16-H 和 PA6C16-L 的红外光谱。本文主要考察了位于 3400 cm^{-1} 附近的 N—H 伸缩振动谱带 ν_{NH} , 2900 cm^{-1} 附近的亚甲基反对称伸缩振动谱带 $\nu_{\text{CH}_2, \text{as}}$, 1645 cm^{-1} 附近的酰胺 I 带 $\nu_{\text{C=O}}$ 和 1540 cm^{-1} 附近的酰胺 II 带。如图 2 所示,发生 N 烷基化反应后,PA6C16 的 ν_{NH} 谱带和酰胺 II 带的吸光度均有不同程度的降低,而 $\nu_{\text{CH}_2, \text{as}}$ 谱带的吸光度则逐渐增强。PA6C16-H 的红外谱图中 ν_{NH} 和酰胺 II 带几乎完全消失,说明 PA6C16-H 分子主链的氮原子上的氢原子几乎完全被十六烷基取代,即烷基化取代度高。PA6C16-L 的红外谱图中仍可观察到 ν_{NH} 和酰胺 II 带,说明 PA6C16-L 分子主链的氮原子的烷基取代度相对较低。同时,可以发现 PA6C16 的 $\nu_{\text{C=O}}$ 谱带的吸光度不随烷基化取代度发生大幅变化。因此,本文以 $\nu_{\text{C=O}}$ 谱带作为基准峰来半定量比较 PA6C16 的烷基化取代度。方法如下

$$X(\%) = 100 \times \frac{f_0 - f_n}{f_0}$$

$$f = A(\nu_{\text{NH}}) / A(\nu_{\text{C=O}})$$

式中, f_0 为纯尼龙 6 中 ν_{NH} 与 $\nu_{\text{C=O}}$ 吸光度的比值; f_n 为 PA6C16 中 ν_{NH} 与 $\nu_{\text{C=O}}$ 吸光度的比值。

根据计算结果可知,PA6C16-L 的烷基化取代度为 53%,具有低烷基取代度;而 PA6C16-H 的烷基化取代度为

97%,具有高烷基取代度。

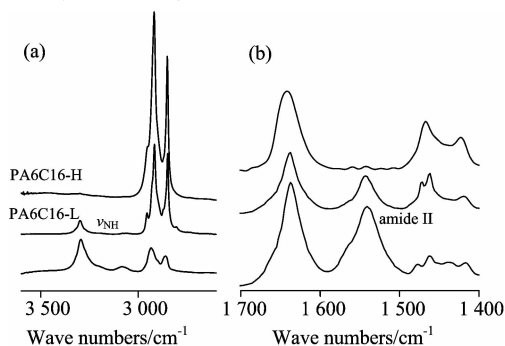


Fig. 2 FTIR spectra of PA6, PA6C16-H and PA6C16-L

2.2 热行为研究

图 3(a, b) 给出了具有不同 N-烷基化取代程度的 PA6C16-H 和 PA6C16-L 在升温过程中的 DSC 曲线。如图 3 所示,低烷基取代度的 PA6C16-L 在 $10\sim 80$ 和 $150\sim 250\text{ }^\circ\text{C}$ 区间存在两个吸热峰,峰值温度分别为 57 和 $208\text{ }^\circ\text{C}$,而高烷基取代度的 PA6C16-H 则只在 $10\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$ 区间出现一个吸热峰,峰值温度位于 $37\text{ }^\circ\text{C}$; $150\sim 250\text{ }^\circ\text{C}$ 区间观察不到吸热峰。通过与尼龙 6 比较可知,PA6C16-L 的高温热转变行为源于尼龙 6 晶体的熔融过程。这说明低烷基取代度的 PA6C16-L 中未被烷基化的主链可以发生结晶,但由于分子链中部分酰胺基团中氮原子被十六烷基取代,破坏了分子链的规整性,因此片晶的厚度减小,表现为熔点低于尼龙 6。而对于 PA6C16-H,由于尼龙 6 主链上的 NH 基团几乎被完全烷基化,主链上氢键作用的消失使得尼龙 6 主链不能结晶,因而不存在高温热转变行为。

PA6C16-L 和 PA6C16-H 在低温区的热转变行为说明 PA6C16 与大多数梳状高分子一样,其侧链亚甲基能够在受限条件下成核结晶。通过比较 PA6C16-L 和 PA6C16-H 的侧链结晶熔融温度 T_m 以及熔融焓 ΔH 可知,高烷基取代度的 PA6C16-H 侧链结晶的熔点为 $37\text{ }^\circ\text{C}$,低于 PA6C16-L 侧链结晶的熔点 ($57\text{ }^\circ\text{C}$),但其熔融焓为 $30.4\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 高于 PA6C16-H ($26.9\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)。根据熔点 $T_m = \Delta H / \Delta S$ 可知,高烷基取代度的 PA6C16-H 的熔融熵变大于低烷基取代度的 PA6C16-L。由此可见,PA6C16-H 中侧链受到的限制程度低于 PA6C16-L。

2.3 红外光谱研究

图 4 给出了 PA6C16-H 和 PA6C16-L 在 $1500\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ 区间的室温红外光谱图,PA6C16 的侧链亚甲基弯曲振动谱带 (δ_{CH_2}) 位于该区域。如图所示,PA6C16-H 的 δ_{CH_2} 谱带的吸收峰位于 1467 和 1457 cm^{-1} ,而 PA6C16-L 的 δ_{CH_2} 谱带表现为两个吸收峰,分别位于 1471 和 1463 cm^{-1} 。根据 Snyder 对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 δ_{CH_2} 谱带,则说明烷基链是以正交晶或者单斜晶形式结晶。PA6C16-H 和 PA6C16-L 的 δ_{CH_2} 谱带的差别说明,两种梳状高分子的烷基侧链中亚甲基的结晶形式是不同的。

图 5 给出了具有不同烷基取代度的 PA6C16-H 和

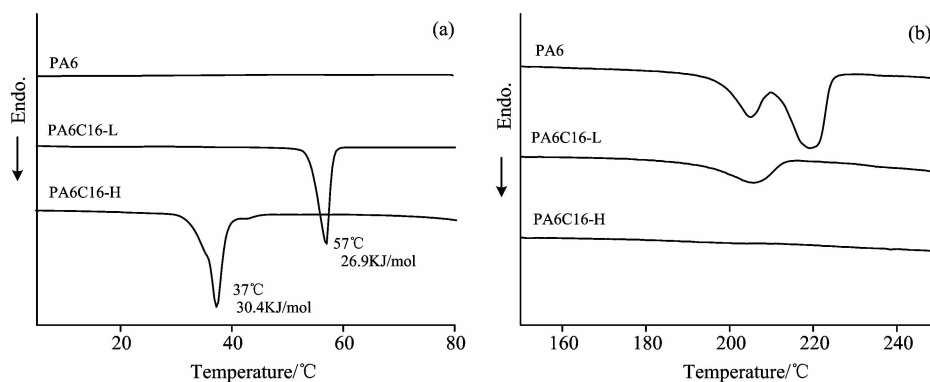


Fig. 3 DSC Thermograms of PA6, PA6C16-H and PA6C16-L

(a): 10~80 °C; (b): 150~250 °C

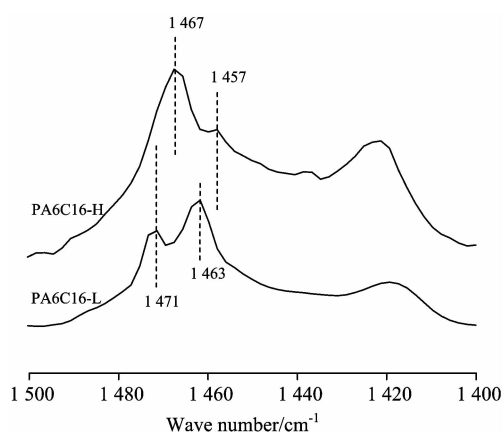


Fig. 4 The δ_{CH_2} band of PA6C16-H and PA6C16-L

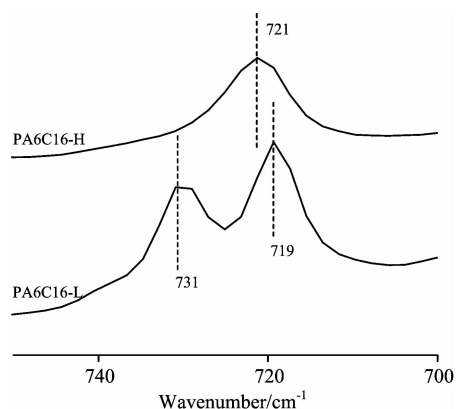


Fig. 5 The γ_{CH_2} band of PA6C16-H and PA6C16-L

PA6C16-L 在 $750\sim 700\text{ cm}^{-1}$ 区间的室温红外光谱图。比较两者的亚甲基面外摇摆振动谱带(γ_{CH_2})可以发现, PA6C16-H 的 γ_{CH_2} 谱带表现为峰位位于 721 cm^{-1} 的单峰, 而 PA6C16-L 的 γ_{CH_2} 谱带则在 719 和 731 cm^{-1} 处出现双峰。对石蜡类碳氢化合物、聚乙烯及其共聚物的研究表明, γ_{CH_2} 谱带以 720 和 731 cm^{-1} 双峰形式出现反映了亚甲基是以正交晶形式堆积的; 而只出现一个位于 721 cm^{-1} 的吸收峰则说明亚甲基是以六方晶形式堆积的。结合 PA6C16-H 和 PA6C16-L 的侧链的 δ_{CH_2} 谱带特征, 可以得出, 室温下

PA6C16-H 的侧链亚甲基以六方晶形式进行堆积, 而 PA6C16-L 的侧链亚甲基则是以正交晶形式进行堆积。上述 PA6C16-H 和 PA6C16-L 侧链亚甲基堆积行为的差异是由于烷基侧链受到主链限制的程度不同引起的。

另外, 当亚甲基以正交晶型结晶时, 亚甲基采取全反式构象进行堆积; 当亚甲基链中旁式构象增加时, δ_{CH_2} 谱带将向低波数移动^[9]。由此可知, 室温下高烷基取代度的 PA6C16-H 中侧链亚甲基中处于反式构象的比例要低于低烷基取代度的 PA6C16-L。

本文通过变温红外光谱方法进一步研究了在侧链结晶熔融过程中 PA6C16-H 和 PA6C16-L 主链构象的变化情况。位于 $1680\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 区间的羰基伸缩振动谱带 $\nu_{\text{C=O}}$ 对主链上酰胺基团构象的变化十分敏感, 可反映主链构象的变化。图 6 给出了在升温过程中 PA6C16-H 和 PA6C16-L 的红外光谱。如图所示, 室温下 PA6C16-H 的 $\nu_{\text{C=O}}$ 谱带位于 1642 cm^{-1} , 随着温度升高, 该谱带峰位逐渐向高波数位移, 当温度超过侧链结晶的熔点($40\text{ }^\circ\text{C}$)后, 该谱带峰位骤然升高至 1646 cm^{-1} , 在随后的进一步升温过程中, 该谱带峰位的位移变化较小。与 PA6C16-H 不同的是, 室温时 PA6C16-L 的 $\nu_{\text{C=O}}$ 谱带位于 1639 cm^{-1} , 但在升温过程中, 该谱带并未随温度出现明显的位移现象。上述结果表明 PA6C16-H 的主链构象在侧链结晶熔融过程中发生了明显的变化, 但 PA6C16-L 的主链构象并未发生明显变化。对于 PA6C16-H, 柔性主链的构象能够在侧链结晶过程中进行局部调整以协助侧链的亚甲基排入晶格, 即侧链结晶对主链的构象产生了一种“限制”作用; 当侧链结晶熔融后, 其对于主链构象的“限制”消失, 主链构象在温度的作用下发生了变化, 这导致了 $\nu_{\text{C=O}}$ 谱带峰位随侧链结晶的熔融发生了突变。而对于 PA6C16-L, 由于 N-烷基化程度较低, 从 DSC 结果可以看出其中部分尼龙 6 链段仍然可以发生结晶; 因此, PA6C16-L 的红外光谱中 $\nu_{\text{C=O}}$ 谱带来自结晶的尼龙 6 链段以及 N-烷基化的尼龙 6 链段的贡献。由于烷基侧链结晶熔融的温度较低, 不足以使尼龙 6 链段的结晶区发生变化, 晶区组分的 $\nu_{\text{C=O}}$ 谱带不会发生改变。因此, PA6C16-L 的 $\nu_{\text{C=O}}$ 谱带在侧链结晶熔融过程中未观察到明显的变化, 反映了具有不同烷基取代度的 PA6C16 的微观聚集态结构存在明显差别。

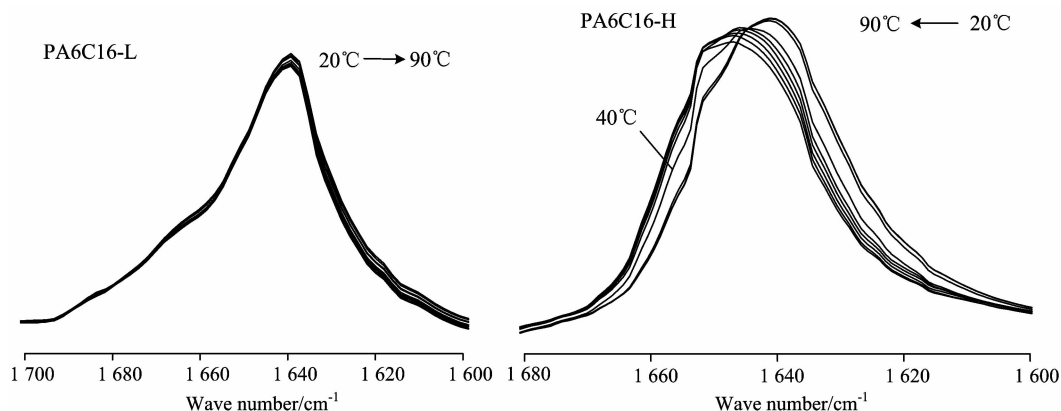


Fig. 6 Variation of the stretching vibration of carbonyl group in the heating process

(a): PA6C16-L; (b): PA6C16-H

3 结 论

低取代度 PA6C16-L 侧链结晶的熔点明显高于高取代度

PA6C16-H, PA6C16-L 的侧链亚甲基呈正交晶堆积, 而 PA6C16-H 的侧链则呈六方晶堆积。伴随着烷基侧链结晶的熔融, PA6C16-H 的主链构象会发生了明显改变。

References

- [1] Platé N, Shibaev V, Petrukhin B, et al. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, 1971, 9: 2291.
- [2] Platé N, Shibaev V. *Journal of Polymer Science; Macromolecule Review*, 1974, 8: 117.
- [3] Jordan E, Artymyshyn B, Specia A, et al. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, 1971, 9: 3349.
- [4] Jordan E, Feldeisen D, Wrigley A. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, 1971, 9: 1835.
- [5] Jordan E. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, 1971, 9: 3367.
- [6] Jordan E. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, 1972, 10: 3347.
- [7] Jordan E, Riser G, Artymyshyn B, et al. *Journal of Polymer Science*, 1969, 13: 1777.
- [8] Port W, Hansen J, Jordan, E. et al. *Journal of Polymer Science*, 1951, 7: 207.
- [9] Shi H, Zhao Y, Zhang X, et al. *Polymer*, 2004, 45: 6299.

Investigation of N-Hexadecylated Polycaprolactam by Infrared Spectroscopy

KONG Lei¹, 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 polycaprolactam (PA6) comb-like polymers (PA6C16) with different alkylation degree, were synthesized using the method of N-alkylation reaction. The thermal transition behavior of these polymers were characterized by a combination of differential scanning calorimetry (DSC) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). DSC results indicated that the hexadecyl side chain can crystallize. Furthermore, the melting point of the hexadecyl side chain crystallization of the sample with high alkylation degree (PA6C16-H) is lower than that of sample with lower alkylation degree (PA6C16-L). FT-IR spectroscopic results showed that the methylene groups of the hexadecyl side chain of PA6C16-L tend to crystallize in orthorhombic form, while the methylene groups of the hexadecyl side chain of PA6C16-H tend to be packed into hexagonal form. Variable temperature IR spectroscopic results revealed that accompanying the melting of the side chain crystallization, the backbones of

PA6C16-H undergo a conformation transition, while the conformation of backbones of PA6C16-L shows no obvious transition.

Keywords Polycaprolactam; N-alkylation; Infrared spectroscopy; Side chain crystallization; Thermal analysis

(Received Oct. 17, 2011; accepted Mar. 20, 2012)

* Corresponding author

(上接 2627 页)

XXth SLOVAK-CZECH SPECTROSCOPIC CONFERENCE SCSC 2012

is proceeding with a long term scientific cooperation between both spectroscopic societies. The meetings organized by the Czechoslovak spectroscopic society in the past and the continuation in the tradition of the national Slovak and Czech spectroscopic conferences now continue as joint events (XIXth Slovak-Czech spectroscopic conference, 2008, Častá-Papiernička, Slovakia). The last 14th Czech-Slovak spectroscopic conference took place in Litomyšl (Czech Republic) in 2010. The aim of the XXth SCSC is to bring together experts from universities, academia, official centers, various laboratories, and industry on a world-wide scale, to summarize the current progress in different areas of spectroscopy and the trends in the applications such as chemical, environmental, geological, biological, food, pharmaceutical and industrial materials and to stimulate contacts and mutual exchange of experiences and ideas.

CONFERENCE TOPICS

- Spectroscopy and spectrometry: theory, techniques, trends, development and applications in the analysis of the chemical, environmental, geological, biological, food, pharmaceutical, industrial and other materials
- Atomic spectrometry (AAS, AFS, OES, etc.)
- Molecular spectroscopy (UV-VIS, NMR, Raman, IR, etc.)
- X-ray spectrometry (EDS, WDS, XRF, PIXE, XANES, EXAFS, etc.)
- Mass spectrometry (ICP MS, ESI MS, MALDI, LC-MS, GC-MS, TIMS, SIMS, etc.)
- Instrumental radioanalytical methods (Gamma spectroscopy, NAA, etc.)
- Mössbauer spectroscopy
- Laser spectroscopy
- Synchrotron techniques
- Special spectroscopy techniques
- Sample preparation and introduction techniques
- Trace and ultratrace analysis
- Speciation analysis
- Quality of measurements and metrology

SCIENTIFIC PROGRAMME

will consist of 30 min invited lectures, oral (20 min) and poster presentations. The allocated times include also the discussion. Emphasis will be put not only on the presentation of the latest scientific achievements, new technologies, and instrumentation but also on applications and utilization of spectroscopy in different fields of a practical life. English, Slovak and Czech will be official languages of the conference. Invited lectures and oral presentations given in Slovak or Czech should be visualised in English. A data projector will be available. Posters (90 cm×120 cm) should be prepared in English.