

聚酰胺-46的合成和结构研究* (II)

——产物的基本表征和结构研究

王 群 邵正中 于同隐

(复旦大学高分子科学系, 上海, 200433)

摘要 用红外光谱、核磁共振和示差扫描量热分析等手段对聚酰胺-46进行了基本表征, 并用广角X射线衍射和扫描隧道电子显微镜技术对其聚集态结构进行了分析.

关键词 红外光谱, 核磁共振, 差示扫描量热分析, 广角X射线衍射, 扫描隧道电子显微镜

聚酰胺-46(PA-46)是一个较新的聚酰胺品种, 在性能上有着超越以往已商品化的其它聚酰胺的优势. 因此, 其结构、性能及二者关系也已成为研究的热点.

我们在前文^[1]中曾介绍了聚酰胺-46的两种合成方法: 界面缩聚和溶液-固相缩聚; 并且讨论了在这两种方法中缩聚条件对产物分子量的影响. 本文采用红外光谱、核磁共振、示差扫描量热分析、特性粘数和广角X射线衍射等方法对聚酰胺-46进行基本表征, 并采用扫描隧道电子显微镜对其聚集态结构进行研究.

1 实验部分

将溶液-固相缩聚^[1]所得的聚酰胺-46溶于甲酸, 然后滴加甲醇使之沉淀, 将沉淀洗净, 真空干燥. 将产物溶于甲酸, 采用盐片浇膜和溴化钾研磨压片两种方法测定红外光谱. 仪器为Magna 550 FTIR 光谱仪.

将产物溶于氘代三氟乙酸, 用Brucker 300型核磁共振仪进行¹H NMR 测试.

在氮气保护下, 采用铝坩埚为参比, 用Setaram DSC 92型示差扫描量热仪测定聚酰胺-46的热行为. 将产物溶于二氯乙酸, 用乌氏粘度计测定25℃下的特性粘数.

将产物在220℃下退火20h后, 研磨成粉末, 用d/MAX RB2400型X射线衍射仪测定其广角X射线衍射图.

将产物溶于甲酸, 配成0.5%(重量与体积比的百分数)的溶液, 滴在新剥离的高取向石墨晶片上, 待溶剂挥发后, 用CSTM-9000型扫描隧道电子显微镜(中国科学院化学研究所制造)观察其电子态图象. 图象处理软件为复旦大学开发的QSTM程序包. 测定条件为隧道电流 $I_t=0.88$ nA, 偏压 $V_b=500$ mA, 隧道电阻 $R_t=568$ M Ω , 扫描速度为每秒 400×10^6 个数据点, 每幅STM图象含 180×180 个取样点. 每扫描记录一幅灰度图约需13 s.

2 结果与讨论

2.1 红外光谱及¹H NMR 谱

采用盐片浇膜和溴化钾研磨压片两种方法制备样品, 结果基本相同, 故下述红外光谱图

收稿日期: 1996-05-05. 联系人及第一作者: 王 群, 男, 29岁, 博士研究生.

* 国家自然科学基金和浙江大学聚合反应工程国家重点实验室资助课题.

均为浇膜法制备的结果. 图 1 为聚酰胺-46 的红外光谱, $1\ 640\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰对应于羰基的伸缩振动(酰胺 I), $1\ 541\ \text{cm}^{-1}$ 对应于亚氨基的面内弯曲振动(酰胺 II), $1\ 362\ \text{cm}^{-1}$ 对应于酰胺基团中 C—N 键的伸缩振动(酰胺 III), $692\ \text{cm}^{-1}$ 对应于亚氨基的面外弯曲振动(酰胺 IV).

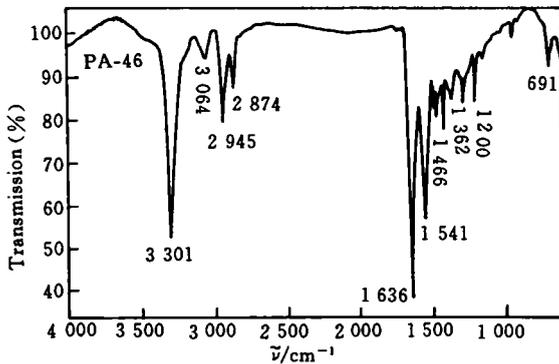


Fig. 1 Infrared spectrum of polyamide-46

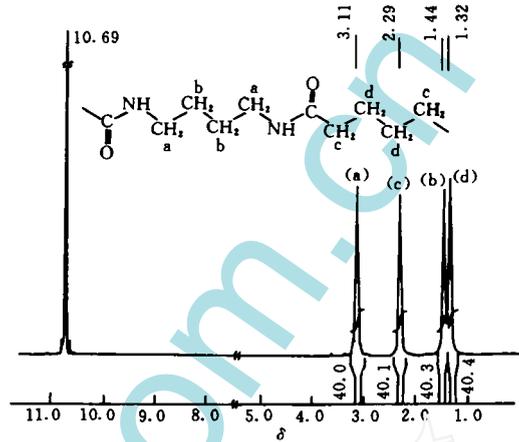


Fig. 2 ^1H NMR spectrum of polyamide-46

聚酰胺-46 的 ^1H NMR 谱图见图 2. 图 2 中高场的 4 个吸收峰化学位移分别位于 3.11、2.29、1.44 和 1.32 处, 它们分别对应于聚酰胺-46 重复单元中酰胺基团之间的 4 个亚甲基 a、c、b 和 d, 这 4 个峰的面积之比依次为 40.0 : 40.1 : 40.3 : 40.4. 根据核磁共振谱的峰位置和峰面积之比可以确定该聚合物具有聚酰胺-46 的化学结构. 谱中化学位移 δ 为 10.69 的吸收峰来源于氘代三氟乙酸中所含的痕量活性氘与聚酰胺-46 中氨基氢的快速交换.

2.2 特性粘数

由于聚酰胺-46 的 Mark-Houwink 方程尚未见文献报道, 而测定其绝对分子量又有很大困难, 因此, 只能采用聚酰胺-66 的 Mark-Houwink 方程[式(1)]^[2]来估算聚酰胺-46 的分子量. 采用前文^[1]所确定的最佳聚合条件合成的聚酰胺-46, 其特性粘数为 72~76 mL/g. 根据式(1)计算的分子量为 $15 \times 10^3 \sim 17 \times 10^3$.

$$[\eta] = 0.5 + 0.352M^{0.051} \quad (1)$$

2.3 DSC 分析

所合成的聚酰胺-46 的 DSC 图见图 3. DSC 测试中的升温程序为: 先在 $100 \sim 140\ ^\circ\text{C}$ 范围内加热, 除去样品中的微量水分, 然后以 $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热至 $330\ ^\circ\text{C}$. 再分别以 $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $5\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 $2\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 的降温速度降至 $170\ ^\circ\text{C}$ 或 $180\ ^\circ\text{C}$, 最后以 $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至 $330\ ^\circ\text{C}$. 图 3(A) 为第一次升温过程, 样品在 $270\ ^\circ\text{C}$ 附近开始熔融, 熔融峰的峰顶出现在 $289 \sim 290\ ^\circ\text{C}$, 熔融焓为 $100 \sim 110\ \text{J}/\text{g}$. 从图 3(B) 和 (C) 可以看到, 降温过程中, 在 $260 \sim 270\ ^\circ\text{C}$ 开始结晶, 结晶峰的峰顶位置出现在 $255 \sim 270\ ^\circ\text{C}$. 结晶的起始温度和结晶峰峰顶温度随降温速度的加快而降低, 结晶焓为 $75 \sim 90\ \text{J}/\text{g}$. 第二次升温过程中, 于 $280\ ^\circ\text{C}$ 附近开始熔融, 熔融峰峰顶出现在 $290\ ^\circ\text{C}$ 左右. 熔融开始的温度和熔融峰峰顶都随降温速度加快而降低, 熔融焓的变化也有类似的规律.

图 4 给出了在 $220\ ^\circ\text{C}$ 下退火 20 h 的聚酰胺-46 粉末样品的 DSC 曲线, 升温速度和降温速度均为 $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$. 在升温过程中, 熔融开始的温度为 $285\ ^\circ\text{C}$, 熔融峰峰顶在 $294\ ^\circ\text{C}$, 熔融焓为 $146.8\ \text{J}/\text{g}$. 在降温过程中, 结晶的起始温度为 $267\ ^\circ\text{C}$, 结晶峰的峰顶位置在 $262\ ^\circ\text{C}$, 结晶

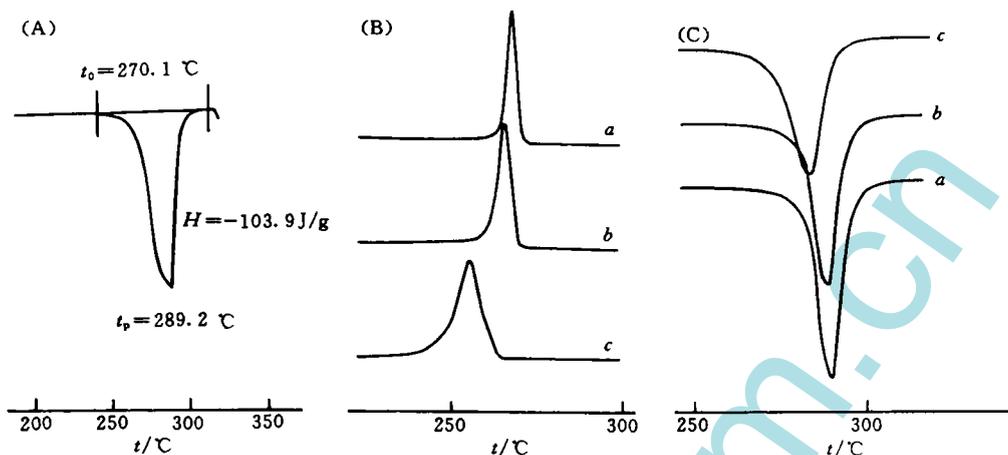


Fig. 3 DSC curves of untreated polyamide-46

(A) First heating run 10 °C/min; (B) Cooling run (°C/min): a. -2; b. -5; c. -10;
(C) Second heating run 10 °C/min.

焓为 89.1 J/g. 从图 4 还可看出, 采用上述的条件退火之后, 熔融峰的峰形比溶液沉淀的样品尖锐得多, 熔点和熔融焓也高得多.

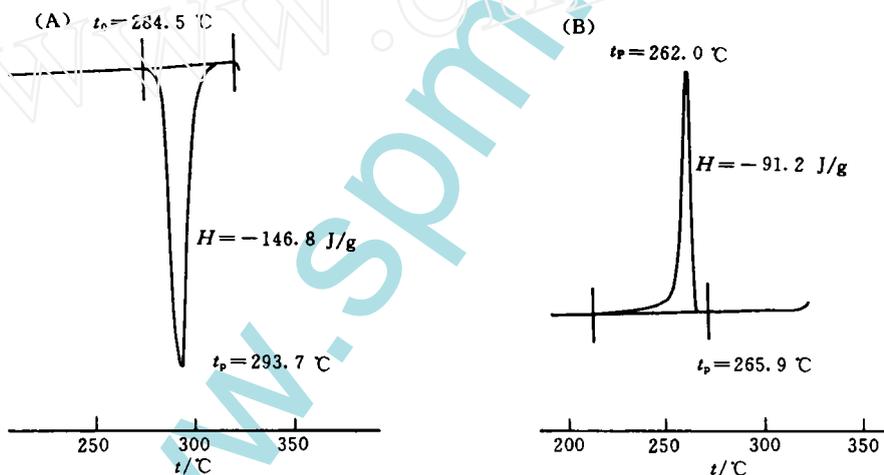


Fig. 4 Thermal behaviour of polyamide annealed at 220 °C for 20 h

(A) Heating; 10 °C/min; (B) Colling; 10 °C/min.

聚酰胺-46 粉末样品的 WAXS 分析结果见图 5, 其 STM 图象见图 6. 图 5 中 $2\theta = 20.7^\circ$ ($d = 0.43$ nm) 和 $2\theta = 23.3^\circ$ ($d = 0.38$ nm) 两个极大峰为聚酰胺折叠链片层片单斜晶体的典型衍射信号, 前者对应于折叠层内分子链之间的重复周期的投影, 该投影是由于氢键片层之间堆砌时连续位错而产生的 ($[1\ 0\ 0]$ 晶面间距); 后者为折叠片层之间的堆砌周期 ($[0\ 1\ 0]$ 晶面间距). 另一个较弱的信号出现在 $2\theta = 38.4^\circ$ ($d = 0.23$ nm) 处, 它也反映了氢键平面内链间的重复 ($[2\ 1\ 0]$ 晶面间距)^[3].

2.4 广角 X 射线衍射(WAXS)及扫描隧道电子显微镜(STM)分析

STM 已被广泛用于导体、半导体和超导体的研究, 但对于没有电活性的聚合物材料, 则在测试中需要同时解决样品导电性和样品在衬底上固定两个难题, 按本文实验部分制备的样

品,一方面由于厚度较大,聚合物分子链不容易被 STM 的探针针尖带动,解决了样品的固定问题;另一方面又由于溶剂甲酸(制样溶液的浓度: 0.4%)挥发得不完全而使样品中有少量的电解质,从而解决了样品的导电性问题。

从图 6 可以看到近乎平行的带有亮点的条状图象,通过剖面分析测得同一条图象上亮点的间距为 0.73~0.74 nm,这个距离对应于聚酰胺-46 重复单元长度的 1/2,亦即伸直的聚酰胺-46 分子链上相邻酰胺基团间的距离。图 6(C)和(D)为小范围的 STM 图象,同一条状图象上的亮点间距为 0.24~0.25 nm,该距离对应于聚酰胺-46 重复单元长度的 1/6,亦即伸直的聚酰胺-46 锯齿形分子链上相邻凸起位置间的距离,相邻条状图象的间距为 0.47~0.48 nm,上述图象是聚酰胺-46 在不同分辨率下的电子态图象。

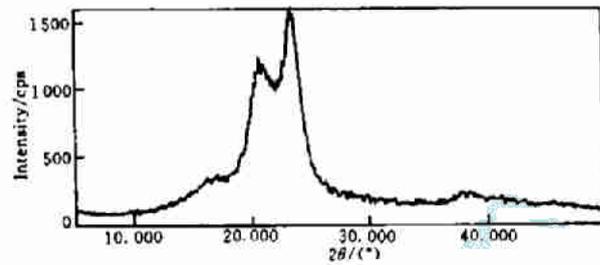


Fig. 5 WAXS of polyamide-46

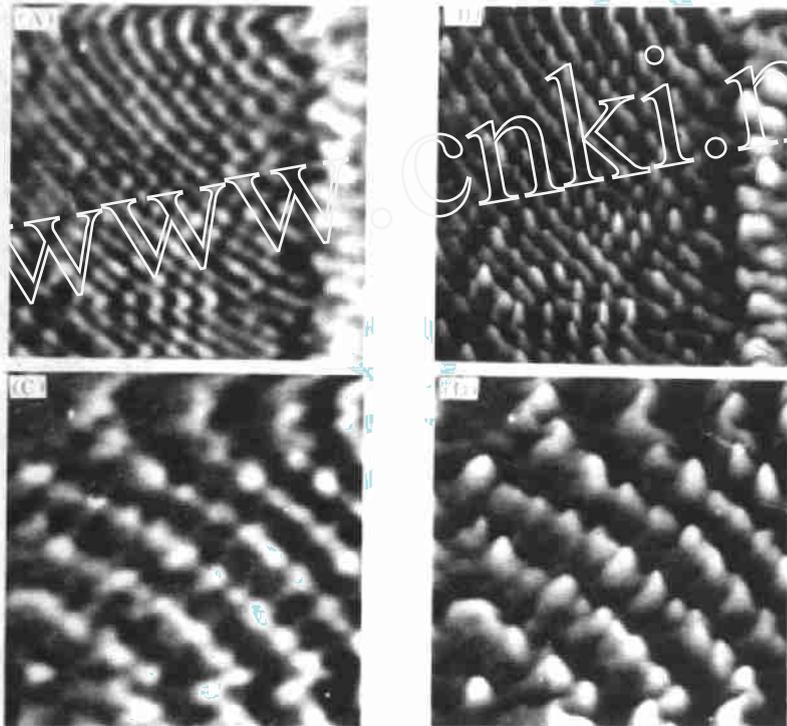


Fig. 6 STM of polyamide-46

(A) Top view, 10.55 nm×10.55 nm; (B) Topological image, 10.55 nm×10.55 nm;
(C) Top view, 2.64 nm×2.64 nm; (D) Topological image, 2.64 nm×2.64 nm.

图 7(A)为垂直于图 6(A)和(B)中条状图象的剖面图。从图中可以看到,相邻条状图象的间隔间距均为 0.47~0.48 nm。图 7(B)为垂直于图 6(C)和(D)中条状图象的剖面图。图 7(B)中相邻条状图象的间隔相等,间距均为 0.47~0.48 nm。这一数值对应于由氢键结合的聚酰胺-46 分子链间的距离,它与聚酰胺分子间氢键的键长(0.29 nm)相当吻合。对照上述 WAXS 的数据(折叠片层内分子链间重复周期的投影为 0.43 nm)可知,聚酰胺-46 分子链中

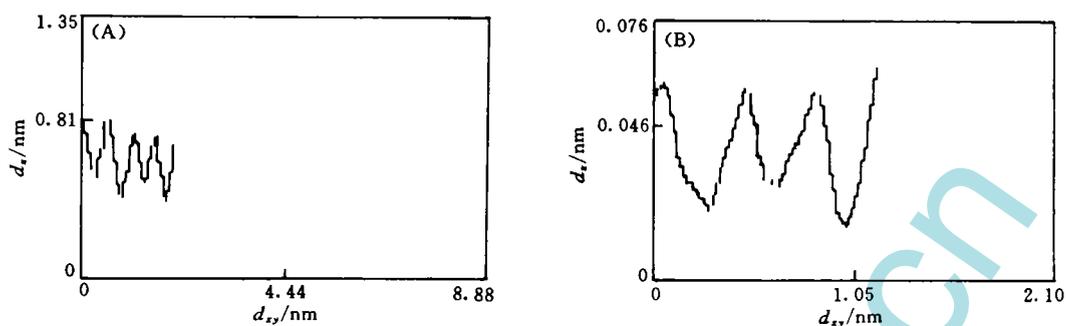


Fig. 7 Cross section analysis of polyamide-46 STM image

(A) 10.55 nm×10.55 nm; (B) 2.64 nm×2.64 nm.

重复周期的投影角度为 65° , 该投影角是由于折叠片层间的堆砌错位引起的^[3].

参 考 文 献

- 1 WANG Qun(王 群), SHAO Zheng-Zhong(邵正中), YU Tong-Yin(于同隐). J. Functional Polymer(功能高分子学报), in press
- 2 Brandrup J., Immergut E. H.. Polymer Handbook, 2nd Ed., New York: John Wiley & Sons, 1975, IV: 26
- 3 Atkins E. D. T., Hill M., Hong S. K. *et al.*. Macromolecules, 1992, 25: 917

Synthesis and Structural Studies of Polyamide-46(II)

—— Characterization and Structure of Polyamide-46

WANG Qun*, SHAO Zheng-Zhong, YU Tong-Yin

(Department of Macromolecular Science, Fudan University, Shanghai, 200433)

Abstract Polyamide-46 prepared by interfacial and solution-solid-phase polycondensation was characterized by FTIR, ^1H NMR and DSC. The structure of the polymer in the condensed state was studied using WAXS and STM.

Keywords FTIR, ^1H NMR, DSC, WAXS, STM

(Ed.: H, L)