

含磷超支化聚芳酰胺的合成及对尼龙-6 的增韧

郝晓鹏, 谢 嵩, 冯厚军, 唐旭东
(天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457)

摘 要: 以间苯二甲酰氯(IPC)为 A_2 单体, 三(3-氨基苯基)氧化膦(TAPPO)为 B_3 单体, 合成了含三苯基磷结构超支化聚芳酰胺(P-HBPA), 研究表明合成反应的最佳条件为: $n(\text{TAPPO}) : n(\text{IPC}) = 1.5 : 1$, 反应温度为 $50\text{ }^\circ\text{C}$, TAPPO 反应浓度为 0.1 mol/L , 反应时间 2 h . 采用红外光谱、 $^1\text{H NMR}$ 对其结构进行了表征. $^1\text{H NMR}$ 分析表明含磷超支化聚芳酰胺的支化度为 0.36 , DSC 结果表明其玻璃化转变温度(T_g)为 $130.7\text{ }^\circ\text{C}$. 将 P-HBPA 与尼龙-6 共混改性, 当 P-HBPA 的质量分数为 0.5% 时, 共混物的拉伸强度、断裂伸长率、冲击强度达到最大.

关键词: 超支化聚合物; 反应条件; $B_3 + A_2$ 反应; 支化度

中图分类号: O631.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6510(2013)03-0029-05

Synthesis of Hyperbranched Polyamide Containing Triphenyl Phosphorus Structure and the Toughening of Nylon-6

HAO Xiaopeng, XIE Song, FENG Houjun, TANG Xudong
(College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Isophthaloyl chloride(IPC) as A_2 monomer and tri(3-aminophenyl)phosphine oxide(TAPPO) as B_3 monomer, were used to synthesize triphenyl phosphorus structure in hyperbranched polyamide. The study shows the best reaction conditions are: the molar ratio of TAPPO to IPC is $1.5 : 1$, reaction temperature is $50\text{ }^\circ\text{C}$, TAPPO reaction concentration is 0.1 mol/L , and the reaction time is 2 h . The structure of the polymer was characterized by FTIR and $^1\text{H NMR}$. $^1\text{H NMR}$ analysis showed that the branched degree of phosphorus of hyperbranched polyamide was 0.36 , and DSC results show that the glass transition temperature(T_g) is $130.7\text{ }^\circ\text{C}$. To modify the blending of P-HBPA and PA 6, when the added content was 0.5% , the tensile strength, elongation at break and impact strength reached the maximum.

Key words: hyperbranched polymers; reaction conditions; the reaction of $B_3 + A_2$; degree of branching

超支化聚合物(hyperbranched polymers)是树枝状大分子的同系物, 是一类具有三维椭球状立体结构的高度支化聚合物. 由于其独特的支化分子结构, 分子间无缠结, 并且含有大量的端基, 因此表现出高溶解性、低黏度、高反应活性等许多线型聚合物所不具有的特殊性能, 这些性能使得超支化聚合物在聚合物共混、涂料、薄膜、高分子液晶、药物释放体系等方面显示出诱人的应用前景^[1]. 其中超支化聚芳酰胺具有其相应线型聚芳酰胺的性质, 同时超支化结构又能弥补线型聚芳酰胺溶解性不好等缺点^[2]. 因此, 超支化聚芳酰胺的合成及性能研究已引起人们的广泛

关注. 此外, 超支化聚芳酰胺分子内部和末端含有大量的强极性酰胺键和活性氨基, 利用这种独特结构和性能, 可使其在聚合物材料的加工应用方面发挥作用. 超支化聚芳酰胺与尼龙-6(PA-6)共混后, 可与尼龙-6 的端氨基反应, 另外, 尼龙-6 中的酰胺键与超支化聚芳酰胺中的酰胺键发生强的氢键作用, 加上超支化聚芳酰胺分子内部有大的空腔, 从而达到增韧的效果. 吴彤等^[3]在尼龙 11/尼龙 6 共混物中添加 4.0 代树形分子, 结果表明, 当添加质量分数为 0.25% 时, 共混物的拉伸强度、断裂伸长率有明显的提高, 缺口冲击强度略有增加.

收稿日期: 2012-09-12; 修回日期: 2012-10-16

作者简介: 郝晓鹏(1987—), 男, 河南洛阳人, 硕士研究生; 通信作者: 唐旭东, 教授, tangxd@tust.edu.cn.

本文以三(3-氨基苯基)氧化膦(TAPPO)为 B_3 单体,以间苯二甲酰氯(IPC)为 A_2 单体,N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)为溶剂,采用溶液聚合的方法,制备三苯基磷结构超支化聚芳酰胺(P-HBPA),并对其结构进行了表征.将合成的 P-HBPA 与尼龙-6 共混改性,并对其力学性能进行了研究.

1 材料与方法

1.1 试剂和仪器

间苯二甲酰氯,分析纯,烟台氨纶股份有限公司;三(3-氨基苯基)氧化膦,实验室自制^[4];DMAc,化学纯,天津市江天化工技术有限公司,使用前经过减压蒸馏处理;尼龙-6,日本宇部兴产公司.

Vector 22 型傅里叶变换红外光谱仪、AMX-400 型核磁共振仪,德国布鲁克仪器公司;DSC141 型差示扫描量热仪,法国塞特拉姆公司;PolylabRC-300P 型 HAAKE 流变仪,德国 Thermo Electron 公司;JPH50 型全液压四缸直锁两板式注塑机,广东泓利机器有限公司;CMT4503 型微机控制电子万能试验机,深圳市新三思材料检测有限公司.

1.2 P-HBPA 的合成

称取 1.615 0 g (5 mmol) 三(3-氨基苯基)氧化膦和 0.676 6 g (3.333 mmol) 间苯二甲酰氯,量取 50 mL 的 DMAc,加入到装有温度计、转子、氮气导管的三口瓶中.反应完成后,将反应溶液倒入蒸馏水中,有白色絮状物析出,过滤,反复水洗,真空烘干,得白色絮状聚合物.

1.3 P-HBPA 与 PA-6 的共混

将真空干燥后的 PA-6 与一定比例的 P-HBPA 混合均匀,取混合好的物料 48 g 加入到 HAAKE 流变仪混合室内进行密炼塑化,混合室温度 250 °C,转速 30 r/min,时间 6 min.

1.4 样条的制备

将造粒后的物料经真空干燥 12 h,用注塑机制成测试样条.料筒温度为 230 °C,喷嘴温度为 235 °C,模具温度为常温;注射压力为 30 MPa,保压压力为 10 MPa,塑化压力为 10 MPa;螺杆转速为 210 r/min;注射时间 5 s,保压时间 15 s,冷却时间 20 s.

1.5 样品测试

按照 GB/T 1040—1992《塑料拉伸性能试验方法》测试样条的拉伸强度及断裂伸长率,样条的标距为 25 mm,拉伸速率为 50 mm/min;按照 GB/T 1043—1993《硬质塑料简支梁冲击试验方法》测试

样条的冲击强度.

2 结果与讨论

2.1 反应条件对 P-HBPA 合成的影响

2.1.1 单体配比

对于缩聚反应,两单体的比对聚合物的相对分子质量、形态起着至关重要的作用,对于 $A_2 + B_3$ 反应中是否出现凝胶化现象有着举足轻重的影响.控制反应温度为 50 °C, TAPPO 浓度为 0.075 mol/L,反应时间为 2 h,研究单体比对 P-HBPA 合成的影响,结果见表 1.由此可知,当 $n(\text{TAPPO}) : n(\text{IPC}) = 1.5 : 1$ 时,无凝胶现象的产生.这是由于在聚合未发生凝胶以前,终止了聚合反应的进行.

表 1 单体比对 P-HBPA 合成的影响

Tab. 1 Effect of the reactant ratio on synthesis of P-HBPA

$n(\text{TAPPO}) : n(\text{IPC})$	溶解性	特性黏度/($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)
1.0 : 1	不溶	—
1.2 : 1	不溶	—
1.3 : 1	不溶	—
1.4 : 1	不溶	—
1.5 : 1	溶	8.9

2.1.2 反应温度

反应温度同样对缩聚反应有很大的影响.在 $n(\text{TAPPO}) : n(\text{IPC}) = 1.5 : 1$, TAPPO 浓度 0.075 mol/L,反应 2 h 的条件下,反应温度对 P-HBPA 合成的影响见表 2.

表 2 反应温度对 P-HBPA 合成的影响

Tab. 2 Effect of the reaction temperature on synthesis of P-HBPA

温度/°C	溶解性	特性黏度/($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)
50	溶	9.5
70	不溶	—
90	不溶	—

由表 2 可知:降低反应温度,聚合反应的速度慢,反应程度相对较低,因此不容易发生交联;当反应温度高时,反应不易控制,容易产生交联结构,因此,选择 50 °C 为最佳反应温度.

2.1.3 TAPPO 浓度

在 $n(\text{TAPPO}) : n(\text{IPC}) = 1.5 : 1$, 反应温度 50 °C,反应 2 h 的条件下, TAPPO 浓度对 P-HBPA 合成的影响见表 3.由表 3 可知:当 TAPPO 浓度低时,两单体在溶液中接触的机率小,聚合的完善程度低.当 TAPPO 浓度过大时,在聚合过程中产生了局部交联,因而选择 TAPPO 浓度为 0.1 mol/L.

表 3 TAPPO 的浓度对 P-HBPA 合成的影响

Tab. 3 Effect of the TAPPO concentration on synthesis of P-HBPA

浓度/(mol·L ⁻¹)	溶解性	特性黏度/(mL·g ⁻¹)
0.034	溶	8.14
0.05	溶	8.36
0.075	溶	9.1
0.1	溶	9.5
0.15	不溶	—

2.1.4 反应时间

控制 $n(\text{TAPPO}) : n(\text{IPC}) = 1.5 : 1$, 反应温度为 50 °C, TAPPO 浓度为 0.1 mol/L, 反应时间对 P-HBPA 合成的影响见表 4.

表 4 反应时间对 P-HBPA 合成的影响

Tab. 4 Effect of the reaction time on synthesis of P-HBPA

时间/h	溶解性	特性黏度/(mL·g ⁻¹)
1	溶	9.5
2	溶	9.8
3	不溶	—

随着反应时间的延长, 聚合反应的反应程度逐渐完善, 超支化聚合物的特性黏度较高, 但反应时间过长, 会引起局部交联, 因而选择反应时间为 2 h.

2.2 结构表征

2.2.1 DSC 分析

对所得的 P-HBPA 进行 DSC 分析, 测得其 T_g 为 130.7 °C. DSC 曲线如图 1 所示.

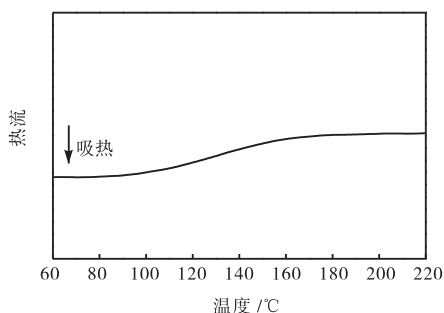


图 1 P-HBPA 的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curve of P-HBPA

2.2.2 红外光谱

所得的聚合物的红外谱图如图 2 所示. 由图 2 知: 1 663 cm⁻¹ 处有较强的吸收峰, 这是 C=O 伸缩振动吸收峰; 在 1 540 cm⁻¹ 处的吸收峰为酰胺键中 N—H 弯曲振动与 C—N 伸缩振动的组合吸收, 这是链式仲酰胺的一个特征吸收峰; 另外, 1 308、692、593 cm⁻¹ 也出现了仲酰胺的特征吸收峰, 由此可知酰氯与胺进行了缩合反应; 1 166 cm⁻¹ 是 P=O 的伸缩振动吸收峰; 3 353 cm⁻¹ 是端氨基 N—H 伸缩振动吸

收峰, 3 353 cm⁻¹ 处出现了强而宽的吸收峰, 表明聚合物中有大量氨基, 因此可以确定生成了预期产物 P-HBPA.

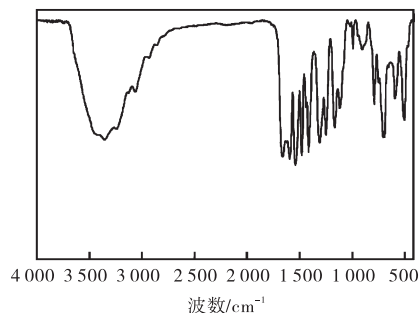
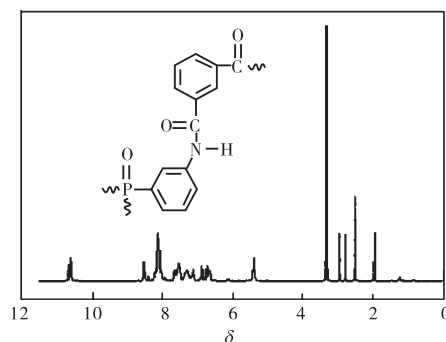


图 2 P-HBPA 的红外谱图

Fig. 2 FTIR spectrum of P-HBPA

2.2.3 核磁共振氢谱

P-HBPA 的 ¹H NMR 谱图如图 3 所示, 对应各峰的化学位移和峰面积积分值见表 5.

图 3 P-HBPA 的 ¹H NMR 谱图Fig. 3 ¹H NMR spectrum of P-HBPA表 5 ¹H NMR 谱图中化学位移及峰面积积分值Tab. 5 Chemical shift and integral value of the peak area in ¹H NMR

峰编号	δ	峰面积积分值
1	1.95	1.00
2	2.78	0.93
3	2.94	0.92
4	5.38	3.08
5	6.65	3.59
6	6.89	1.72
7	7.13	1.85
8	7.29	3.55
9	7.54	5.27
10	8.09	9.75
11	8.53	1.75
12	10.63	3.36

化学位移在 5.38 处的单峰为聚合物苯环上 NH₂ 的质子吸收峰, 化学位移在 6.65 ~ 8.53 之间的共振峰为聚合物苯环各个位置上的质子吸收峰, 化学位移在

10.63 处的共振峰为聚合物酰胺键上的质子吸收峰, 其他化学位移处的共振峰为溶剂峰和杂质峰, 由 ^1H NMR 可知, 聚合物结构中含有酰胺键, 结合红外谱图的分析, 证实了合成的聚合物为目标产物 P-HBPA.

2.2.4 超支化含磷聚芳酰胺的支化度

超支化聚合物支化度 (DB)^[5] 是指完全支化单元和末端单元所占的物质的量分数, 是表征超支化聚合物形状结构特征的关键参数. Hawker 等^[6] 提出的计算 DB 的公式为

$$\text{DB} = (D + T) / (D + L + T)$$

式中 D 、 T 、 L 分别表示超支化聚合物分子中树枝状、端位及线性结构单元所占的比例, 其数值可用 NMR 测得^[7].

P-HBPA 的支化单元没有质子氢, 线性单元含有酰胺键, 有 1 个质子氢, 末端单元含有氨基, 有 2 个质子氢, 质子氢所处的环境不同, 故在 ^1H NMR 谱上的化学位移不同, 从而可以根据 ^1H NMR 上的相对积分面积表示线性单元 (N_l) 和末端单元 (N_t). 对于超支化聚合物有: $N_t = N_b + 1$ (N_b 为支化单元数量), 则 $\text{DB} = (N_b + N_t) / (N_b + N_t + N_l) = (2N_t - 1) / (2N_t + N_l - 1)$. $N_b = 3.08/2 - 1 = 0.54$, $N_l = 3.36$, 代入上式, 计算得氨基封端的 P-HBPA 的支化度为 0.36.

2.3 P-HBPA/PA-6 共混物力学性能

2.3.1 拉伸性能

P-HBPA 的含量对共混物的拉伸性能的影响如图 4 所示.

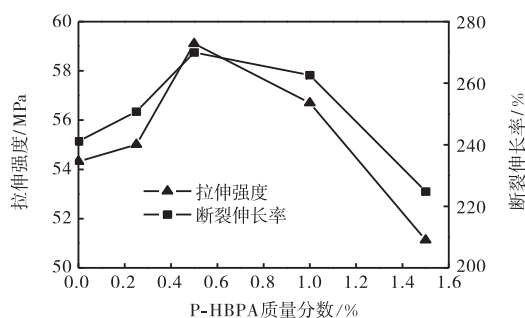


图 4 P-HBPA 的含量对共混物的拉伸强度和断裂伸长率的影响

Fig. 4 Tensile strength and breaking elongation of P-HBPA/PA-6 blends with different P-HBPA contents

由图 4 知: P-HBPA/PA-6 的拉伸强度和断裂伸长率随 P-HBPA 质量分数的增加呈先增大后减小的趋势. 当加入的 P-HBPA 质量分数为 0.5% 时, 共混物的拉伸强度达到了 59.1 MPa, 断裂伸长率为 270%, 较

PA-6 分别增加了 8.78%, 11.96%. 这是由于 PA-6 末端的羧基与 P-HBPA 的端氨基反应, 且 PA-6 链上的酰胺键与 P-HBPA 中的酰胺键发生强的氢键作用, 另外, P-HBPA 的加入降低了 PA-6 的结晶性, 因而断裂伸长率有所增大. 继续增大 P-HBPA 含量, 由于反应竞争性, 单个树形分子末端接枝尼龙链段太少, 通过氢键作用形成的密实层太薄, 游离在共混物中, 导致拉伸强度和断裂伸长率有所下降^[3].

2.3.2 冲击性能

P-HBPA 含量对 P-HBPA/PA-6 共混物冲击性能的影响如图 5 所示.

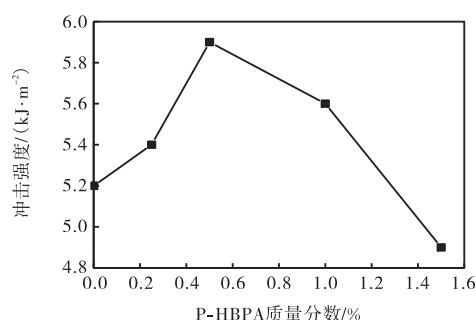


图 5 P-HBPA 含量对 P-HBPA/PA-6 共混物冲击性能的影响

Fig. 5 Impact strengths of P-HBPA/PA6 blends with different P-HBPA content

由图 5 知, 当 P-HBPA 的质量分数为 0.5% 时, 共混物的冲击强度达到最大, 为 5.9 kJ/m², 较 PA-6 增加了 13.46%. 这是由于在 P-HBPA 分子表面形成较合理的密实层, 密实层外链段有着错综复杂的缠结, 加之 P-HBPA 分子本身含有大量的空腔, 内部空腔受力形变, 使其有一定的韧性, 当受到瞬间冲击力时, 冲击力由链段快速传递到 P-HBPA 分子, 通过密实层内外的形变将冲击力向四周分散, 从而吸收了冲击能, 提高了抗冲击能力. 继续增大 P-HBPA 含量, 有较多的 P-HBPA 未与 PA-6 发生相互作用, 导致共混物存在韧性结构的缺陷, 使吸收能力有限, 因此冲击强度较之有所降低^[3].

3 结 论

$A_2 + B_3$ 单体反应制备超支化聚合物中反应条件对交联结构的产生有很大影响. 当 $n(\text{TAPPO}) : n(\text{IPC}) = 1.5 : 1$, 反应温度为 50 °C, TAPPO 反应浓度为 0.1 mol/L, 反应时间 2 h 时不易出现凝胶化现象. 通过 DSC 对样品 T_g 进行测试, 通过红外光谱、 ^1H NMR 进行结构分析, 确定 P-HBPA 的结构. 通过

^1H NMR 计算得到合成的超支化聚芳酰胺的支化度为 0.36。将合成的 P-HBPA 与 PA-6 共混改性, 当 P-HBPA 的质量分数为 0.5% 时, 共混物的拉伸强度、断裂伸长率、冲击强度分别提高了 8.78%、11.96%、13.46%, 合成的 P-HBPA 对 PA-6 起到了增韧的作用。

参考文献:

- [1] 宁萌, 黄鹏程. 超支化高分子研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(6): 11-15.
- [2] 于世钧, 赵洪霞, 郭宏, 等. 超支化聚酰胺的合成与表征[J]. 应用化学, 2004, 21(6): 625-628.
- [3] 吴彤, 罗运军, 周贵忠, 等. 树形分子对尼龙 11/尼龙 6 共混物的增韧增强[J]. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(6): 119-121.
- [4] 徐寿昌. 有机化学[M]. 2 版. 北京: 高等教育出版社, 2007: 364.
- [5] 陈梦茹, 金养智. 超支化聚合物[J]. 热固性树脂, 2003, 18(1): 24-27.
- [6] Hawker C J, Lee R, Frechet J M J. One-step synthesis of hyperbranched dendritic polyesters[J]. Journal of the American Chemical Society, 1991, 113(12): 4583-4588.
- [7] Jikei M, Hu Z, Kakimoto M, et al. Synthesis of hyperbranched poly(phenylene sulfide) via a poly(sulfonium cation) precursor[J]. Macromolecules, 1996, 29(3): 1062-1064.
- [3] 商平, 李芳然, 郝永俊, 等. 城市生活垃圾焚烧前堆肥脱水研究进展[J]. 环境卫生工程, 2012, 20(1): 5-8.
- [4] 杨承休. 垃圾在模拟焚烧厂地坑中的脱水实验[J]. 环境卫生工程, 2004, 12(1): 43-46.
- [5] 徐智, 张陇利, 张发宝, 等. 接种内外源微生物菌剂对堆肥效果的影响[J]. 中国环境科学, 2009, 29(8): 856-860.
- [6] 彭绪亚, 丁文川, 吴正松, 等. 垃圾渗滤液微生物循环强化培养菌剂在堆肥中的应用[J]. 环境科学学报, 2005, 25(7): 959-964.
- [7] Raut M P, Prince William S P, Bhattacharyya J K, et al. Microbial dynamics and enzyme activities during rapid composting of municipal solid waste: A compost maturity analysis perspective[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(14): 6512-6519.
- [8] 付丽, 晋小军, 张俊科, 等. 复合菌剂在蔬菜废弃物厌氧堆肥中的应用方法比较[J]. 中国沼气, 2011, 29(5): 38-42.
- [9] 远方, 屈淑平, 崔崇士, 等. 一株新的胡萝卜软腐欧文氏菌的分离和鉴定[J]. 微生物学报, 2004, 44(2): 137-138.
- [10] 唐景春, 赵艳通. 恶臭污染的测定及评价方法[J]. 环境评价, 2001(5): 27-29.
- [11] 张楠, 刘东阳, 杨兴明, 等. 分解纤维素的高温真菌筛选及其对烟杆的降解效果[J]. 环境科学学报, 2010, 30(3): 549-555.
- [12] 黄得扬, 陆文静, 王洪涛, 等. 高效纤维素分解菌在蔬菜-花卉秸秆联合好氧堆肥中的应用[J]. 环境科学, 2004, 25(2): 145-149.

责任编辑: 周建军

(上接第 19 页)

责任编辑: 郎婧