

# 梳状高分子烷基侧链构象和堆积结构的红外光谱研究\*

石海峰 赵莹\*\* 谢保全 王笃金 徐端夫

(中国科学院化学研究所 高分子物理与化学国家重点实验室 北京分子科学国家实验室 北京 100080)

**摘 要** 以正十九烷和两种接枝烷基链的梳状高分子 *N*-十八烷基聚乙烯亚胺(PEI18C)、*N*-十八烷基聚对苯甲酰胺(PBA18C)为研究对象,利用红外光谱对处于受限和自由状态的烷基链的构象和堆积结构随温度的变化进行了对比研究.结果表明,处于受限和自由状态的烷基链的构象排列和堆积结构及其转变行为不同,且受限于柔性 PEI 主链和刚性 PBA 主链的烷基链也不相同.从主链刚性的角度,探讨了影响烷基侧链构象和堆积结构的原因.

**关键词** 梳状高分子, 烷基链, 结构转变, 红外光谱

长链烷烃分子具有完善的结晶结构和明显的构象转变现象,然而当烷烃基团接枝到高分子主链,处于受限状态时,将会出现完全不同的构象转变行为和结晶结构<sup>[1~3]</sup>.为了研究烷基链在这种特殊环境中的结构变化,我们选用梳状高分子作为模型,旨在通过对梳状高分子的凝聚态结构和物理化学性能研究,增进对处于介观状态的高分子凝聚态结构的认识.我们曾经利用 *N*-烷基化方法分别在刚性聚对苯甲酰胺(PBA)分子主链<sup>[4]</sup>和柔性聚乙烯亚胺(PEI)分子链上接枝不同长度的烷基侧链<sup>[5]</sup>,对其堆积结构的变化和相转变行为进行了详细研究.实验发现,亚甲基的弯曲振动谱带( $\delta_{CH_2}$ )和面内摇摆振动谱带( $\gamma_{CH_2}$ )随着主链刚性的变化而发生相应的变化,这些光谱的变化与梳状高分子的特殊结构有着密不可分的关系.为了进一步阐述这一现象,本文选用侧链碳原子数目相同(十八碳),而主链结构不同的两种梳状高分子(PEI18C 和 PBA18C)作为研究对象,用变温红外光谱分析了这两类梳状高分子的烷基侧链构象和堆积结构转变的差异,并与正十九烷进行了对比研究.

## 1 实验部分

### 1.1 PEI18C 和 PBA18C 的制备

PBA18C 和 PEI18C 梳状高分子的制备在先前文章中已经介绍<sup>[4,5]</sup>,是利用 *N*-烷基化方法在 PEI 和 PBA 主链上接枝十八烷基,制备烷基化程度可

控的衍生物,通过<sup>1</sup>H-NMR 和元素分析方法测得 PEI 和 PBA 的烷基化程度分别为 47% 和 97%.

### 1.2 红外光谱测试

红外光谱实验在配备有变温池(P/N 21525, SPECAC)的 Bruker Equinox 55 型傅立叶变换红外光谱仪上进行,采用 DTGS 检测器,分辨率为  $2\text{ cm}^{-1}$ ,扫描次数为 64 次,利用 Bruker OPUS 软件收集光谱.变温红外光谱测试方法如下.用液氮将样品池的温度逐步降低到  $-100^\circ\text{C}$ ,再缓慢升温到  $100^\circ\text{C}$ ,每隔  $5^\circ\text{C}$  收集光谱,得到正十九烷、PEI18C 和 PBA18C 升温过程的光谱.每次光谱采集之前,样品均在测试温度下恒温  $5\sim 8\text{ min}$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 受限状态与自由状态下烷基链的红外光谱

烷基链的结晶行为和构象结构研究可以帮助理解具有烷基侧链或者烷基链嵌段的高分子材料结晶行为和结构-性能关系.然而,处于运动受限状态的烷基链的构象和堆积结构与通常处于自由状态的烷烃相比具有不同的转变行为,这可以从我们最近对微胶囊化正十九烷结晶行为的研究得到证实<sup>[6]</sup>.为了能够清楚地理解烷基链在受限状态和自由状态下的构象和堆积结构转变行为的差别,本文用变温红外光谱方法对正十九烷和 PEI18C 的烷基链振动行为进行了分析,旨在通过对  $CH_2$  的弯曲振动谱带和面内摇摆谱带的认识,加深对烷基链构象和堆积结构转变行为的理解.

\* 2007-06-08 收稿,2007-08-22 修稿 国家自然科学基金(基金号 50403026,50573086)资助项目;\*\* 通讯联系人,E-mail: yzhao@iccas.ac.cn

图 1 为 PEI18C 和正十九烷的构象有序谱带  $1463$  和  $1471\text{ cm}^{-1}$  的相对强度 ( $I_{1463}/I_{1471}$ ) 随温度变化的关系曲线, 其内插图是相应的 DSC 结果. 从图中可以看出, 在  $-100 \sim 20^\circ\text{C}$  区间, PEI18C 的 DSC 曲线上没有观察到转变行为 (图 1 插图). 然而, 在 PEI18C 的红外光谱中可以明显看出转变行为的发生, 即  $I_{1463}/I_{1471}$  随温度升高逐渐增加. 相比之下, 正十九烷的  $I_{1463}/I_{1471}$  随温度的变化并不是很明显. 这些差别说明, 当烷基链处于受限状态和自由状态时, 其构象转变行为不同. 这是由于在 PEI18C 中, 高分子主链对烷基侧链的限制, 使其运动能力发生改变, 导致其有序堆积受到限制, 烷基侧链的结晶能力下降. 根据我们的研究和文献报道, 发现接枝于高分子主链的烷基侧链并没有全部参与结晶, 只是远离主链的碳原子才参与结晶. 通常条件下, 接枝在柔性主链上的烷基侧链至少需要 8 个亚甲基才能发生结晶, 而刚性主链上的亚甲基数目至少在 10 以上时才可以出现结晶<sup>[7,8]</sup>. 对比 PEI18C 和正十九烷的构象谱带可以发现, 正十九烷中亚甲基采取平面锯齿的全反式构象进行有序排列, 而 PEI18C 只有部分烷基链排列成反式构象. 由上面结果可知, PEI18C 的烷基侧链在发生‘熔融’转变行为之前, 链段构象即已经开始发生转变, 逐渐由规整构象向不规整的构象转变. 这进一步说明受限于柔性 PEI 主链的烷基链的构象转变行为与长链烷烃明显不同.

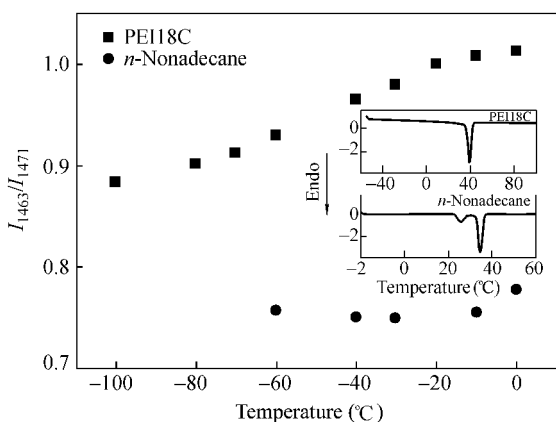


图 1 Intensity ratio of  $I_{1463}/I_{1471}$  in PEI18C and *n*-nonadecane versus temperature in the heating process  
Insert: DSC plots of PEI18C and *n*-nonadecane

为了进一步认识处于受限状态和自由状态的烷基侧链堆积结构及其转变行为的差别, 我们研究了 PEI18C 和正十九烷的亚甲基面内摇摆谱带

( $720\text{ cm}^{-1}$ ) 随温度的变化, 结果见图 2. 从图中可以看出, 当温度未超过相转变温度时, PEI18C 的半峰宽明显大于正十九烷. 这表明 PEI18C 的烷基侧链形成的结晶结构与正十九烷明显不同, PEI18C 的侧链结晶的完善程度低于正十九烷. 这也进一步说明处于受限状态下的烷基侧链的规整排列能力有所降低, 从而导致侧链结晶的完善程度下降. 当温度超过各自的转变温度时, PEI18C 的半峰宽也明显大于正十九烷; 只有在相转变温度区间内, 两者的半峰宽接近. 上述结果表明, 受限于 PEI 主链的烷基侧链的存在状态及随温度变化的转变行为比正十九烷复杂. 图 3 为 PEI18C 和正十九烷  $720\text{ cm}^{-1}$  谱带的吸光度与温度的关系曲线. 从图中可以看出, 随着温度的升高, PEI18C 和正十九烷  $720\text{ cm}^{-1}$  谱带的吸光度均逐渐降低, 但是 PEI18C 的下降幅度大于正十九烷. 当温度达到正十九烷  $31^\circ\text{C}$  的从旋转 I 相到无序态的熔融相转变温度时,  $720\text{ cm}^{-1}$  谱带的吸光度发生了明显突变, 与 DSC 结果一致<sup>[6]</sup>. PEI18C 在相转变温度区间的变化则相对缓慢, 以上 PEI18C 和正十九烷的  $720\text{ cm}^{-1}$  谱带的变化, 表明它们的烷基链从有序的堆积结构到无序化的转变过程是不同的, PEI18C 中由于烷基链的一端受限于主链, 导致其运动能力低于没有受限的长链烷烃, 因此其转变过程比较缓慢; 而正十九烷的转变过程为熔程短的一级相变过程.

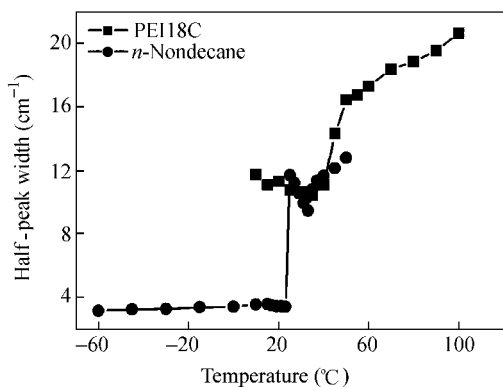


图 2 Variation of half-peak width of  $\sim 720\text{ cm}^{-1}$  band of PEI18C and *n*-nonadecane with temperature

## 2.2 熔融前后正十九烷、PBA18C 和 PEI18C 烷基链的红外光谱比较

为了能够进一步认识受限环境和自由状态对烷基链构象和堆积行为的影响, 我们比较研究了正十九烷、PEI18C 和 PBA18C 在烷基链熔融前后

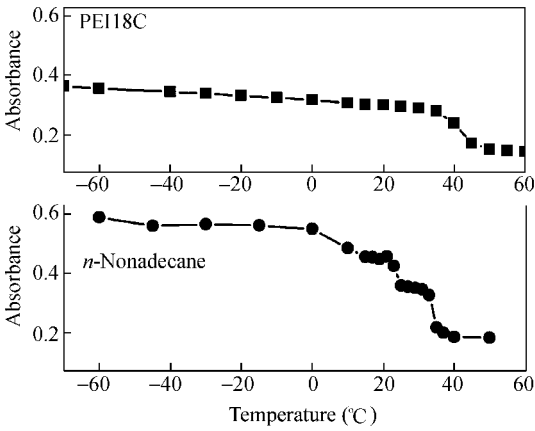


图 3 Variation of the absorbance of  $\text{CH}_2$  rocking bands ( $720\text{ cm}^{-1}$ ) of PEI18C and *n*-nonadecane with temperature

的亚甲基弯曲振动谱带和面内摇摆谱带的变化(图 4).从图中可以看出,3 种样品的谱带形状和相对强度在烷基链熔融前后都存在明显差别.从图 4(a)可以看出,虽然 PEI18C 样品在低温下也出现了反映正交晶型的有序结构谱带  $1471\text{ cm}^{-1}$ ,但是其与  $1460\text{ cm}^{-1}$  谱带的相对强度之比低于正十九烷,并且其相应谱带的半峰宽明显大于正十九烷,说明接枝于 PEI 主链的烷基侧链中亚甲基构象的有序程度低于正十九烷.接枝于 PBA 和 PEI 主链的烷基侧链分别为部分有序的反式构象和较为规整的反式构象,表明高分子主链的刚性程度对烷基侧链的构象和有序堆积有明显影响,这与 Yokota 等的研究结果相似<sup>[10]</sup>.当温度超过烷基侧链的相转变温度时,烷基侧链的有序堆积结构将会发生明显的变化,逐渐由有序向无序的状态转变.图 4(b)为正十九烷、PEI18C 和 PBA18C 在完成烷基链熔融转变后的红外光谱图.图 4(b)表明,当烷基链完成熔融转变时,其进入反式构象( $1466\text{ cm}^{-1}$ )和旁式构象( $1457\text{ cm}^{-1}$ )共存的状态;另外,当烷基侧链达到构象平衡状态时,3 种样品中烷基链的构象状态也并不完全相同.以上差别表明接枝于主链的烷基侧链的运动环境要比自由状态的正十九烷复杂,并且分子主链的刚性程度对烷基侧链运动能力的影响不同<sup>[11]</sup>.

构象谱带的变化可以反映晶体结构中分子链构象排列的规整性,而亚甲基面内摇摆谱带的变化则可以提供烷基链有序堆积完善程度的信息.图 5 分别为正十九烷、PEI18C 和 PBA18C 的  $\gamma_{\text{CH}_2}$  谱带在熔融转变前后的光谱图.从图 5(a)中可以看出,正十九烷、PEI18C 和 PBA18C 三者的烷基链

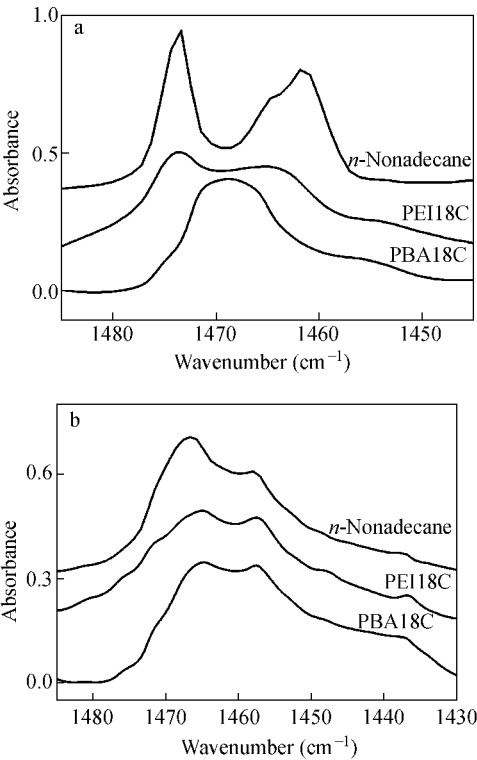


图 4 Bending band of methylene groups of *n*-nonadecane, PEI18C and PBA18C under the ordered state (a) and the molten state (b)

的有序堆积结构并不相同.正十九烷形成了规整堆积的正交晶结构,而 PBA18C 和 PEI18C 则分别形成了六方晶和低完善度的正交晶.图 5(a)中,正十九烷的表征正交晶的  $719$  和  $731\text{ cm}^{-1}$  两谱带的吸光度比较接近,且峰形比较对称,半峰宽较小.然而 PEI18C 的  $719$  和  $731\text{ cm}^{-1}$  两谱带的半峰宽明显大于正十九烷,且  $731\text{ cm}^{-1}$  谱带的吸光度明显低于  $719\text{ cm}^{-1}$  谱带,这表明 PEI18C 的烷基链形成的正交晶的完善程度小于正十九烷. PBA18C 在低温下并没有出现谱带裂分现象,只有  $720\text{ cm}^{-1}$  谱带出现,这表明烷基链堆积的有序程度较低.当烷基侧链完成熔融转变之后(图 5b),正十九烷、PEI18C 和 PBA18C 的  $\gamma_{\text{CH}_2}$  谱带也不完全相同,PEI18C 和 PBA18C 的  $720\text{ cm}^{-1}$  谱带的半峰宽大于正十九烷.这可能是由于受限于高分子主链的烷基侧链在完成熔融转变后,高分子主链对烷基侧链的限制作用使得烷基侧链所达到的无序状态与不受限制的正十九烷有差别.正十九烷由于处于自由的环境条件,因而在完成熔融相转变后分子进入完全无序态.

此外,我们对比研究了 PBA18C 和 PEI18C 梳状高分子的  $\gamma_{\text{CH}_2}$  谱带峰位随温度的变化情况(见

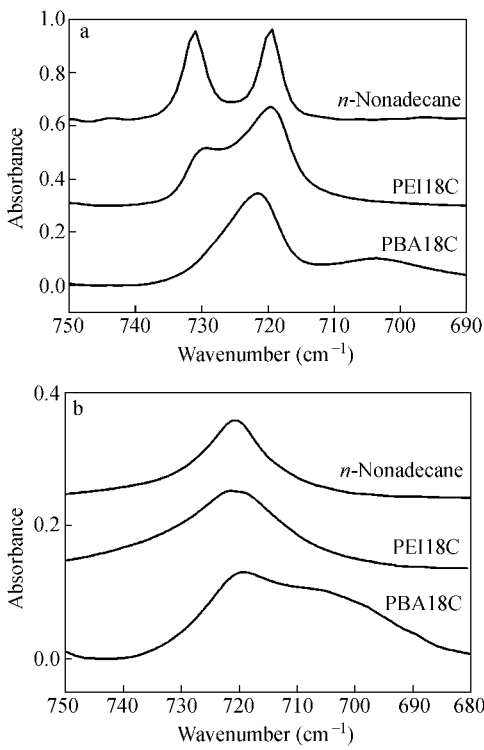


图 5  $\gamma_{CH_2}$  谱带的峰位变化呈现出相反的趋势. 随着温度的升高, PBA18C 的  $\gamma_{CH_2}$  谱带逐渐向低波数移动, 由  $721.73\text{ cm}^{-1}$  位移至  $719.27\text{ cm}^{-1}$ , 峰位向低波数移动了  $2.5\text{ cm}^{-1}$ . 而 PEI18C 的  $\gamma_{CH_2}$  谱带则向高波数移动, 由  $719.58\text{ cm}^{-1}$  位移至  $721.46\text{ cm}^{-1}$ , 峰位向高波数移动了  $\sim 2\text{ cm}^{-1}$ . 烷基链完成熔融转变后,  $\gamma_{CH_2}$  谱带的峰位差别进一步说明, 不同刚性程度的高分子主链对烷基侧链运动能力的影响是不同的. PBA18C 的烷基侧链由于刚性主链的束缚, 使得烷基链的运动能力降低, 从而导致在温度升高后烷基链并不能处于典型的非晶态的无序结

构. 而 PEI18C 由于柔性主链可以发生构象转变, 对烷基链的束缚作用下降, 因此烷基链可转变为非晶态的无序结构.

Table 1 Variation of peak position of  $720\text{ cm}^{-1}$  band of PBA18C and PEI18C with temperature

| Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ ) | Peak position ( $\text{cm}^{-1}$ ) |        |
|------------------------------------|------------------------------------|--------|
|                                    | PBA18C                             | PEI18C |
| -100                               | 721.73                             | 719.58 |
| -80                                | 721.52                             | 719.52 |
| -40                                | 721.26                             | 719.52 |
| -10                                | 721.25                             | 719.84 |
| 0                                  | 721.17                             | 720.01 |
| 15                                 | 720.61                             | 720.58 |
| 30                                 | 720.57                             | 720.94 |
| 35                                 | 720.56                             | 721.02 |
| 40                                 | 720.51                             | 721.23 |
| 45                                 | 720.43                             | 721.38 |
| 50                                 | 720.36                             | 721.43 |
| 55                                 | 720.27                             | 721.45 |
| 60                                 | 720.17                             | 721.44 |
| 70                                 | 719.97                             | 721.47 |
| 80                                 | 719.75                             | 721.47 |
| 90                                 | 719.50                             | 721.44 |
| 100                                | 719.27                             | 721.46 |

综上所述, 本文利用红外光谱方法对处于受限状态和自由状态的烷基链随温度的转变行为进行了系统研究. 研究发现, 烷基链的有序堆积和构象转变与其所处的环境有很大关系. 自由状态的正十九烷具有规整的构象排列和完善的结晶结构, 而梳状分子的烷基链则由于受到主链的限制, 烷基链的运动能力下降, 导致其有序堆积的能力也随之降低. 刚性主链对烷基链的影响明显大于柔性主链. 3 种烷基链的有序堆积能力的顺序为正十九烷 > PEI18C > PBA18C. 升温过程中, 连接于高分子主链的烷基链的构象转变和有序堆积结构的破坏行为与正十九烷明显不同, 且烷基链熔融后所处的构象状态和无序化程度也存在差别.

REFERENCES

1 Platé N A, Shibaev V P. J Polym Sci Macromol Rev, 1974, 8: 117 ~ 253  
2 Shen Z H, Jing A J, Jin S, Wang H B, Harris F W, Cheng S Z D. Chinese J Polym Sci, 2005, 23: 171 ~ 186  
3 Qi Li (齐力), Zhang Yongjie (张永杰), Lin Yunqing (林云青), Jing Xiabin (景遐斌). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2000, (2): 129 ~ 135  
4 Shi H F, Zhao Y, Zhang X Q, Zhou Y, Xu Y Z, Zhou S R, Wang D J, Han C C, Xu D F. Polymer, 2004, 45: 6299 ~ 6307  
5 Shi H F, Zhao Y, Zhang X Q, Jiang S C, Wang D J, Han C C, Xu D F. Macromolecules, 2004, 37: 9933 ~ 9940  
6 Xie B Q, Shi H F, Jiang S C, Zhao Y, Han C C, Xu D F, Wang D J. J Phys Chem B, 2006, 110: 14279 ~ 14282  
7 Lee J L, Pearce E M, Kwei T K. Macromolecules, 1997, 30: 6877 ~ 6883  
8 Duran R, Ballauff M, Wenzel M, Wegner G. Macromolecules, 1988, 21: 2897 ~ 2899

- 9 Shi H F, Zhao Y, Jiang S C, Xin J H, Joerg R, Wang D J, Xu D F. *Polymer*, 2007, 48 2762 ~ 2767  
10 Yokota K. *Prog Polym Sci*, 1999, 24 517 ~ 563  
11 Shi H F, Zhao Y, Jiang S C, Xin J H, Joerg R, Wang D J, Xu D F. *Macromolecules*, 2007, 40 3198 ~ 3203

## TRANSITION INVESTIGATION ON THE CONFORMATION AND PACKING STRUCTURES OF ALKYL SIDE CHAINS IN COMBLIKE POLYMERS WITH FT-IR SPECTROSCOPY

SHI Haifeng, ZHAO Ying, XIE Baoquan, WANG Dujin, XU Duanfu

(Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry,  
Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

**Abstract** The temperature-induced variation of the conformational behavior and the packing structure of alkyl chains in *n*-nonadecane, *N*-octadecylated polyethyleneimine (PEI18C) and *N*-octadecylated poly(*p*-benzamide) (PBA18C) were investigated with FT-IR spectroscopy and other techniques. The main aim is to in-depth understand the specific aggregation structure of alkyl side chains in the comblike polymers. *N*-alkylation reactions on polyethyleneimine (PEI) and poly(*p*-benzamide) (PBA) backbone were carried out in homogenous solutions composed of octadecyl bromide and polymer substrate. According to the results of nuclear magnetic resonance (NMR) and elemental analysis measurements, the *N*-substitution degree was obtained, *i. e.* 47% for PEI18C and 97% for PBA18C, respectively. The relative intensity of the conformation bands of methylene group at 1463 cm<sup>-1</sup> and 1470 cm<sup>-1</sup> was utilized to investigate the conformation transition behavior of PEI18C and nonadecane in the heating process. The results indicated that the octadecyl chains of PEI18C exhibited different conformation transition process compared with those of nonadecane. The variation of the rocking bands of methylene groups implied that the ordered packing structure of the octadecyl chains in PEI18C had much more slower transition velocity and complicated variation process than those of pure nonadecane. Based on the differences among the above mentioned IR spectral bands of PEI18C, PBA18C and nonadecane, the ordered degree of the conformation and the packing structure of the alkyl chains were compared. The alkyl side chains of PEI18C and PBA18C were found to pack into aggregation structure with different ordered degree, originating from the confinement and rigidity difference of the main chain. After melting, unlike nonadecane, the alkyl chains of PEI18C and PBA18C can not get into totally random amorphous state. The above results reveal that the conformational changes, packing structure of CH<sub>2</sub> groups and their phase transition behavior in the confined and non-confined state are obviously different in all the above three cases, which might be attributed to the different mobility of alkyl side chains under the aforementioned confinement condition. Moreover, the different main-chain structural characteristic *i. e.* flexibility or rigidity, also has extensive influence on the conformational changes and packing structure of alkyl groups grafted on the PEI and PBA backbone. The main reason can be ascribed to the different conformation adjustment ability of the PEI and PBA backbones.

**Keywords** Comblike polymers, Alkyl side chains, Conformational transition, FT-IR spectroscopy