

烷基化程度对 *N*-十八烷基化聚乙烯亚胺梳状高分子结构的影响*

石海峰^{1, 2**} 尹亿平¹ 张兴祥¹ 王笃金²

(¹天津工业大学 中空纤维膜材料与膜过程国家重点实验室培育基地

天津市改性功能纤维重点实验室 功能纤维研究所 天津 300387)

(²中国科学院化学研究所 北京分子科学国家实验室 工程塑料院重点实验室 北京 100190)

摘 要 利用烷基化方法制备了烷基化取代程度(DS)介于 47% ~ 17.6% 的 *N*-十八烷基聚乙烯亚胺(PEI18C)梳状高分子. 通过红外光谱、差示扫描量热法(DSC)、X-射线衍射和热失重分析等方法研究了 PEI18C 梳状高分子的结构、结晶行为和热稳定性,探讨了侧链烷基 DS 对 C18 侧链结晶及临界结晶行为的影响. 结果发现,随 DS 的降低,PEI18C 梳状高分子的结晶度由 54.0% 降至 20.3%,可结晶碳原子数目由 11.4 个降到 4.3 个. 受限 PEI 骨架上 C18 烷基侧链的堆积排列模式并没有发生根本变化,仍以六方晶胞的形式进行排列. 结果表明,侧链烷基 DS 或沿主链的侧链烷基分布密度对梳状高分子的结晶行为和临界结晶能力有明显的影响. 从侧链结晶的角度,分析了侧链烷基取代度对梳状高分子结晶及热稳定性的影响.

关键词 梳状高分子, 聚乙烯亚胺, 结晶, 侧链烷基

梳状高分子是由高分子主链和侧链基团组成的、具有独特结构与性能的聚合物,并且在石油输送、先进材料制备和药物缓释等领域得到了广泛地关注^[1~6]. 由于梳状高分子堆砌结构和组装行为的差异性致使其出现了不同于传统高分子的结晶结构、相转变和构象行为,因此,通过对梳状高分子结构及相转变行为的研究,不仅可以增强对特殊高分子(如星状、树状高分子等)结晶行为的理解,而且对高分子结晶理论的完善也有重要的意义.

梳状高分子的主链结构和侧链长度对其结晶结构及相转变行为有重要的影响,而且受限侧链基团也呈现出不同于其本体状态的构象和堆积排列模式、相态及演变历程^[7~9]. Platé 等研究了梳状高分子的结构与性能的关系,发现高分子主链刚性程度的增加,侧链基团的结晶能力将受到影响^[10,11]. 在我们前期的研究中,也发现梳状高分子的结晶能力和构象及相转变行为取决于主链的刚性程度和侧链长度,同时证实在临界最小可结晶碳原子数目要求的前提下,梳状高分子的典型结晶形式是六方相(hexagonal phase)^[12~18]. 随着侧链基团碳原子数目的增加,梳状高分子呈现出

多晶型的结晶方式(如正交晶、单斜晶、六方晶),而且构象和堆砌排列模式也发生明显改变. 梳状高分子中侧链基团的堆积模式和结晶行为除了受到高分子主链的刚性程度和侧链长度的影响外,高分子主链的玻璃化转变温度、主侧链的协同效应、侧链分布密度等也对侧链结晶及其演变过程有影响^[19~21]. Yonetake 等报道了取代度对聚[6-(4-氰基联苯 4'-氧)六甲基硅氧烷](PCS-n)相转变和液晶态的影响,发现取代度的高低影响 PCS-n 的液晶行为,并且高取代度的 PCS-n 比低取代度的具有快速的液晶织构生长速度^[22]. 然而, Yokota 等的研究提出了相反的看法^[23]. 他们认为高分子主链上侧链基团的分布密度(接枝度)对侧链基团的结晶能力有很小的影响,并且沿主链分布的侧链基团不论距离远近均能参与结晶. 目前,尽管大量的研究报道了梳状高分子结构与性能方面的进展,但关于梳状高分子微观凝聚态结构与相态转变行为及其相关影响因素方面仍需要研究,尤其是在澄清侧链结晶及其转变过程与侧链分布密度、主侧链协同效应方面进行深入探讨. 为此,本文围绕侧链接枝密度对梳状高分子结晶及结构稳定性的影响进行探讨,以加强对梳

* 2012-05-07 收稿,2012-06-26 修稿;国家自然科学基金(基金号 20904040,21174105)和天津市自然科学基金重点基金(基金号 12JCZDJC26800)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: haifeng.shi@gmail.com

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.12136

2.2 核磁共振 ($^1\text{H-NMR}$)

为了进一步理解 C18 侧链烷基接枝 PEI 分子的化学结构变化,利用 $^1\text{H-NMR}$ 的方法对 $\text{DS} = 29.9\%$ 的 PEI18C 梳状高分子进行了分析. 图 1 为 $\text{DS} = 29.9\%$ 的 PEI18C 梳状高分子 $^1\text{H-NMR}$ 谱图. 从图中可以看出, $\delta = 5.0 \sim 2.0$ ($\text{NCH}_2\text{CH}_2 - (\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 1.83 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2 (\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$), $1.6 \sim 1.0$ ($\text{NCH}_2\text{CH}_2 (\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$), 0.88 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2 (\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$) 等化学位移的出现证明了 C18 烷基侧链已经接枝到了 PEI 分子骨架上. 然而,值得注意的是,由于 C18 烷基侧链的化学位移 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2 (\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$) 与 PEI 分子骨架上 $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ 的化学位移重叠严重,因而没有利用核磁方法计算烷基化程度.

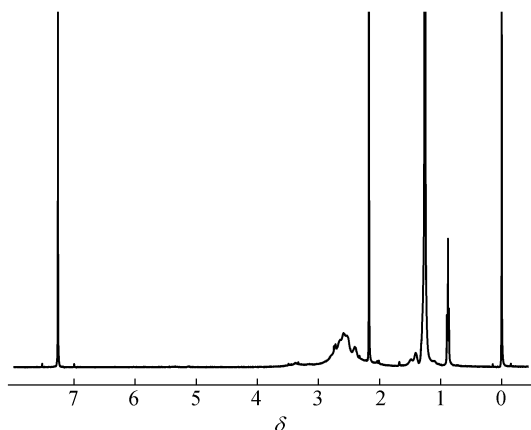


Fig. 1 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of PEI18C comb-like polymers with $\text{DS} = 29.9\%$

2.3 红外光谱 (FTIR)

为进一步分析侧链烷基 DS 对 PEI18C 梳状高分子的化学结构影响,利用 FTIR 对其进行了结构表征. 图 2 为不同侧链烷基 DS 下 PEI18C 梳状高分子的红外光谱图. 从图中可以看出,随着 C18 侧链烷基投料比的增加,表征 $-\text{NH}_2$ 的 1590 cm^{-1} 红外谱带发生明显的红移现象,且移动大约 30 cm^{-1} 的波数到 1560 cm^{-1} ,这表明 C18 烷基链主要接枝到 PEI 骨架上 $-\text{NH}_2$ 位置. 同时,在 2953 和 1375 cm^{-1} 处出现了表征 C—H 不对称伸缩振动和对称弯曲振动的 CH_3 谱带;在 2920 和 2850 cm^{-1} 处出现了表征 $-\text{CH}_2-$ 的不对称和对称伸缩振动谱带, 1467 cm^{-1} 处出现了不对称弯曲振动谱带,并且在 719.7 cm^{-1} 出现表征 $-\text{CH}_2-$ 的面内摇摆振动谱带,这些特征谱带的出现证明了 C18 烷基侧链已接枝到 PEI 骨架上.

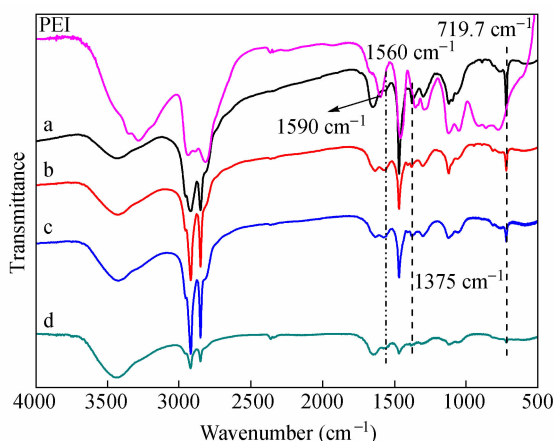


Fig. 2 FTIR spectra of PEI and PEI18C comb-like polymers with different DS: (a) 47%, (b) 42.6%, (c) 29.9% and (d) 17.6%

2.3 X 射线衍射 (XRD)

通常,对于长链正烷烃来说, CH_2 链段以全反式平面锯齿形(all trans zig-zag)排列,且分子链以单层(single layer)或双层(double layer)形式堆砌,并可形成结晶结构规整的正交(β_0)和三斜(β_M)晶胞结构. 然而,对于处于受限状态的烷基链分子则出现不同的堆砌结构、构象特征及相态转变行为^[9]. 梳状高分子由高分子主链和侧链基团两个部分组成的,其中高分子主链部分不参与结晶过程,仅侧链基团参与结晶且形成不同的晶体结构和堆砌方式.

图 3 为不同侧链烷基 DS 的 PEI18C 梳状高分子的 XRD 图. 由于 PEI 分子为无定型的高分子,因此图中出现的 21.5° 结晶衍射峰(晶面间距 $d = 0.42\text{ nm}$) 主要是由 C18 烷基侧链贡献的,且 C18 烷基侧链以六方晶的形式进行堆砌排列.^[10,23] 随着侧链烷基 DS 的变化,PEI18C 梳状高分子中 C18 烷基侧链的堆砌结构并没有发生根本变化,而仍为六方晶. 但随着 DS 从 47% 逐渐降低到 17.6%,C18 烷基侧链形成的晶体有序结构逐渐降低,且 21.5° 衍射峰的半峰宽逐渐宽化,表明 C18 烷基侧链晶体的有序程度逐渐降低,且其结晶度也呈降低趋势. 基于 C18 烷基侧链主要是接枝于 PEI 主链上的伯胺位置,而且随侧链烷基 DS 的降低 C18 烷基侧链沿 PEI 主链的接枝或分布密度将会减小,从而导致 PEI 主链上相邻的 C18 侧链间距增加,进而降低侧链烷基分子链间的相互作用. 同时,由于侧链烷基 DS 的降低也进而影响 C18 烷基侧链形成的晶体的堆砌

规整性和有序程度,所以侧链分布距离的增加或取代程度的降低对侧链烷基的结晶行为是十分不利的,我们的研究结果与 Yokota 等不一致^[23]. 为了进一步验证侧链烷基 DS 大小对梳状高分子结晶能力的影响,继续利用 DSC 研究了不同侧链烷基 DS 下对 PEI18C 梳状高分子结晶行为及侧链可结晶碳原子数目的影响.

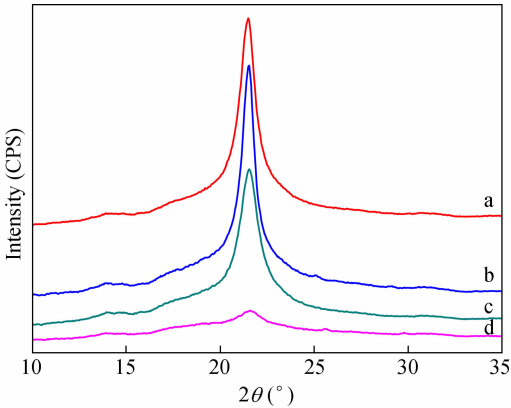


Fig. 3 X-ray diffraction curves of PEI18C comb-like polymers with different DS: (a) 47%, (b) 42.6%, (c) 29.9% and (d) 17.6%

2.4 热行为分析 (DSC)

图 4 为不同侧链烷基 DS 的 PEI18C 梳状高分子的 DSC 曲线. 从图中可以看出,不同 DS 的 PEI18C 梳状高分子具有明显的熔融吸热和结晶放热行为. 基于 PEI 为完全无定型的聚合物,且在 -50°C 左右出现了明显的玻璃化转变温度(图 4 中插入的曲线),因此可以确认 DSC 曲线上热行为主要是由 C18 烷基侧链贡献的. 随着侧链烷基 DS 从 47% 下降到 17.6%,PEI18C 梳状高分子的熔融和结晶行为发生变化,且 DS 为 17.6% 时的结晶和熔融峰形状明显宽化,表明低烷基化取代度的 PEI18C 梳状高分子的有序结构受到限制,并且参与结晶的 C18 侧链由于分布距离的增加影响了进入或形成的有序晶体的能力,所以当烷基化程度降低时 C18 侧链晶体的临界结晶厚度(L_c)减小,进而导致 T_m , T_c 也相应降低.

为进一步理解侧链烷基 DS 变化对 PEI18C 梳状高分子 T_m , T_c 和 ΔT 的影响,图 5 对比了 T_m , T_c 和 ΔT 与侧链烷基 DS 变化的关联性. 从图中可以看出,随着侧链烷基 DS 从 47% 下降到 17.6%, T_m 从 40.6°C 降低到 34.2°C ,而 T_c 则由 35.5°C 降到 22°C ,并且二者的温度差 $\Delta T = T_m - T_c$ 也由 5.1°C 增加到 12.4°C . T_m , T_c 和 ΔT 结果的变化说

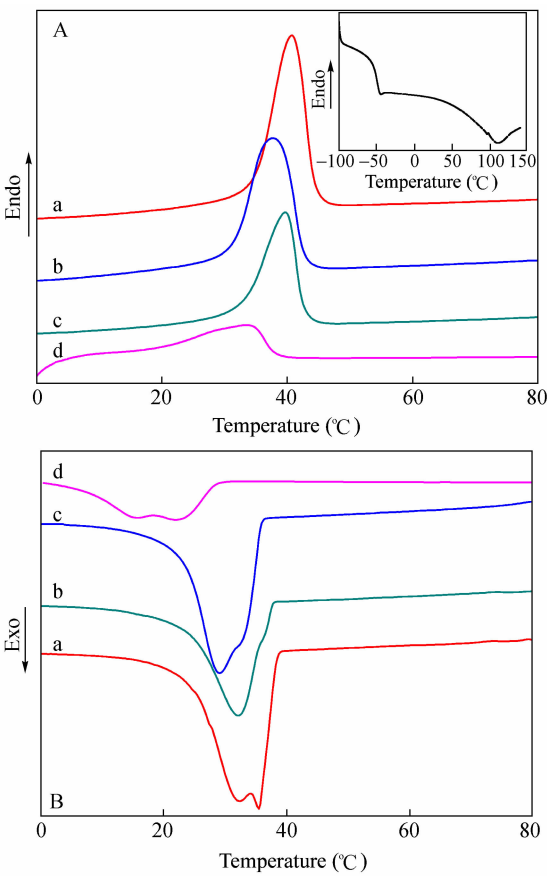


Fig. 4 DSC curves of PEI18C comb-like polymers with different DS during the heating (A) and cooling process (B) at 10 K/min scanning rate: (a) 47%, (b) 42.6%, (c) 29.9% and (d) 17.6%
The insert shows DSC curve of PEI molecules.

明,侧链烷基 DS 影响 PEI18C 梳状高分子的结晶层厚度,并且由于 PEI 分子主链的存在,进而影响受限 C18 烷基侧链的可结晶碳原子数目,导致其进入晶胞的侧链数目降低^[15,23,24].

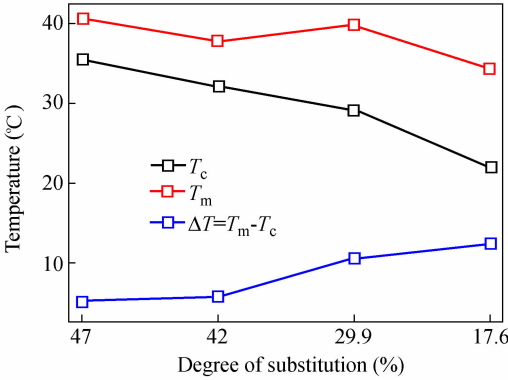


Fig. 5 Variation of T_m , T_c and ΔT for PEI18C comb-like polymers with different DS

根据前期的研究结果可知,梳状高分子是以

六方晶胞的形式进行堆积排列的,并且高分子主链刚性的差异导致其需要不同的最小临界可结晶碳原子数目(N_c)进行有序堆积^[10,14,16]. 通常,对于刚性主链梳状高分子, $N_c > 10$;而柔性主链梳状高分子 $N_c \geq 6$. 为了弄清侧链烷基 DS 变化对 PEI18C 梳状高分子中 C18 侧链烷基可结晶碳原子数目(N_c)、结晶程度(X_c)和相对正十八烷的相对结晶度($X_{relative}$)的影响,利用公式(2)、(3)和(4)分别计算了不同侧链烷基 DS 对 PEI18C 梳状高分子 N_c 、 X_c 和 $X_{relative}$ 的影响.

$$N_c = \Delta H_m / k \quad (2)$$

$$X_c = N_c \times 14.026 / M_{unit} \quad (3)$$

$$X_{relative} = \Delta H_m / \Delta H_{m, C18H38} \quad (4)$$

公式中 $k = 2.5 \text{ kJ/mol} \cdot \text{每个 CH}_2$, $M_{unit} = 296 \text{ g/mol}$, $\Delta H_{m, C18H38} = 55.88 \text{ kJ/mol}$.

图 6 为 N_c 、 X_c 和 $X_{relative}$ 和热焓值(ΔH_m)随侧链烷基 DS 变化的关系曲线. 从图中可以看出,随着侧链烷基 DS 从 47% 下降到 17.6%, N_c 由 11.4 个降到 4.3 个, X_c 由 54.0% 降至 20.3%, 相对结晶度 $X_{relative}$ 从 51% 降低到 19.1%, 且 ΔH_m 由 28.5 kJ/mol 降至 10.7 kJ/mol, 呈线性递减的变化趋势,这与 T_m 和 T_c 变化的趋势是一致的. 由于 C18 侧链烷基取代程度的下降,导致沿 PEI 骨架分布的侧链数目或接枝密度减小,从而引起参与结晶的侧链数目降低. 对于梳状高分子而言,由于侧链烷基一端固定于高分子主链上,而靠近主链的 7~10 个 CH_2 基团不参与结晶,从而只有远离主链的部分 CH_2 基团参与结晶,因此只有当烷基侧链尺度超过临界可结晶厚度时,侧链基团才会结晶^[10,14,16,18]. 但是,当侧链烷基 DS 较低时,侧链烷基的接枝密度较小,且分布较为无序和疏松,所以导致此时的侧链晶体的规整度低下,结晶能力下降. 混合熵变(ΔS_m)是衡量高分子有序/混乱程度的一个重要指标,因此利用方程 $\Delta S_m = \Delta H_m / T_m$ 计算了 ΔS_m 的随侧链烷基 DS 变化的情形. 经计算发现, ΔS_m 随 DS 降低而逐渐降低,即由 $0.09 \text{ kJ/mol} \cdot \text{K}$ (47%) 降到 $0.04 \text{ kJ/mol} \cdot \text{K}$ (17.6%), 说明 DS 的减小提高了 C18 侧链的无序程度和晶体有序堆积的难度,表明了随侧链烷基接枝度的降低,侧链烷基的有序规整程度是降低的^[24].

2.5 热稳定性分析

为进一步分析侧链烷基取代程度对 PEI18C 梳状高分子热稳定性的影响,利用 TG 对 PEI 和 PEI18C 进行了对比分析. 图 7 为 PEI 和不同侧链

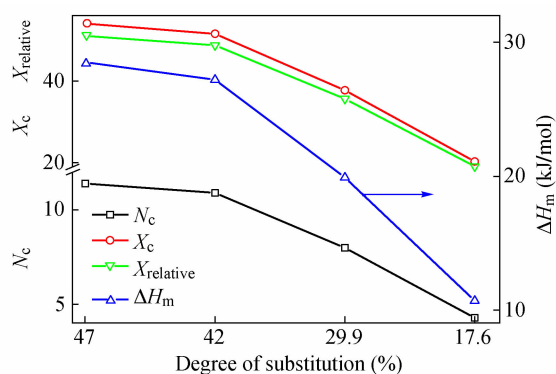


Fig. 6 Variation of X_c , $X_{relative}$, N_c and ΔH_m for PEI18C comb-like polymers with different DS

烷基 DS 下 PEI18C 梳状高分子的热失重曲线.

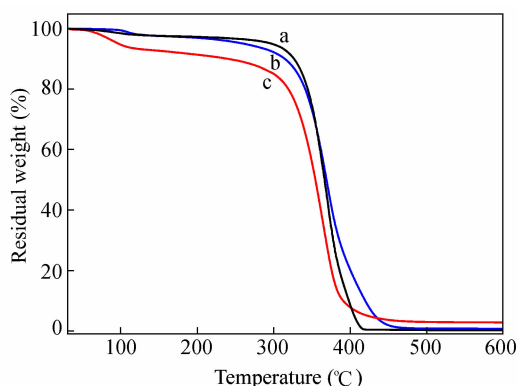


Fig. 7 TG comparison curves of PEI (a) and PEI18C comb-like polymer with DS = 47% (b) and 17.6% (c)

从图中可以看出, PEI 和 PEI18C 梳状高分子的热失重过程主要分为两个阶段. 第一阶段出现在 100°C 左右, 这可能是由于样品中含有的少许水分造成. 第二阶段为 PEI 和 PEI18C 梳状高分子的主要失重过程. 从失重曲线可知, PEI 的热失重温度为 340°C, DS = 47% 的 PEI18C 为 334°C, 而 DS = 17.6% 的为 325°C, 结果说明 C18 烷基侧链的引入并没有对 PEI 分子链的热稳定性造成负面影响. 此外, 随着 DS 的增加, PEI18C 梳状高分子的热稳定也有所提高, 这表明较高的侧链烷基取代度有利于提高梳状高分子的使用范围和加工稳定性. 然而, 值得注意的是, PEI18C 梳状高分子的热失重温度随着侧链烷基取代程度的增加而提高, 这与前期 Takayanagi 等对 *N*-烷基化聚对苯二甲酰对苯二胺热 (PPTA) 失重行为的报道不同^[25]. 他们发现, PPTA 在接枝不同侧链烷基链段后, 其热稳定性能显著降低. 而对于 PEI18C 梳状高分子来说, 二者之间的差别可能是

由于不同的热失重机理造成的,但详细热失重机理及二者的差别需要进一步分析,从而建立 DS 和高分子主链刚性程度与梳状高分子热稳定性之间的关联.

3 结论

本文以 *N*-烷基化方法制备了 C18 烷基侧链 DS 介于 47% ~ 17.6% 范围内的 PEI18C 梳状高分子材料. PEI18C 梳状高分子在侧链烷基 DS 不

同的条件下呈现了不同热稳定性能和结晶能力,而且随着侧链烷基 DS 从 47% 下降到 17.6%, N_c 由 11.4 个降到 4.3 个, X_c 由 54.0% 降至 20.3%, ΔH_m 由 28.5 kJ/mol 降至 10.7 kJ/mol,表明了侧链烷基取代度或沿主链的侧链烷基分布密度对梳状高分子的结晶行为和侧链可结晶碳原子数目有重要的影响,同时也进一步说明沿高分子主链分布的侧链基团只有在二者相邻距离适宜的情形下才能参与结晶并进入晶胞.

REFERENCES

- Hamley I W. The Physics of Block Copolymers. New York:Oxford University Press,1998
- Brinke G,Ikkala O. The Chemical Record,2004,4:219 ~ 230
- Shi Haifeng(石海峰),Li Jianhua(李剑华),Yin Yiping(尹亿平),Zhang Xingxiang(张兴祥),Wang Dujing(王笃金). Chemical J Chinese Universities(高等学校化学学报),2012,33:1613 ~ 1618
- Norsten T B,Guiver M D,Murphy J,Astill T,Navessin T,Holdcroft S, Frankamp B L,Rotello V M,Ding J F. Adv Funct Mater,2006,16:1814 ~ 1822
- Muñoz-Guerra S,López-Carrasquero F,Alemán C,Morillo M,Castelletto V,Hamley I. Advanced Materials,2002,14:203 ~ 205
- Lin Y L,Jiang G,Birrell L K,El-Sayed M E H. Biomaterials,2010,31:7150 ~ 7166
- Kong Xiangming(孔祥明),Hu Bin(胡斌),Cao Enxiang(曹恩祥),Hao Xiangyang(郝向阳),Xie Xuming(谢续明). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2010,(1):160 ~ 166
- Chen Peng(陈鹏),Liang Haojun(梁好均). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2009,(1):298 ~ 308
- Hamilton B D,Ha J M,Hillmyer M A,Ward M D. Accounts of Chemical Research,2012,45:414 ~ 423
- Platé N A,Shibaev V P. J Polym Sci Macromol Rev,1974,8:117 ~ 253
- Hirabayashi T,Kikuta T,Kasabou K,Yokota K. Polym J,1988,20:693 ~ 698
- Shi Haifeng(石海峰),Zhao Ying(赵莹),Xie Baoquan(谢保全),Wang Dujin(王笃金),Xu Duanfu(徐端夫). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2008,(3):266 ~ 270
- Shi H F,Wang H X,Xin J H,Zhang X X,Wang D J. Chem Comm,2011,47:3825 ~ 3827
- 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
- Shi H F,Zhao Y,Jiang S C,Rottstegge J,Xin J H,Wang D J,Xu D F. Macromolecules,2007,40:3198 ~ 3203
- 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
- Shi H F,Zhao Y,Jiang S C,Xin J H,Rottstegge J,Wang D J,Xu D F. Polymer,2007,48:2762 ~ 2767
- Zhou Y,Shi H F,Zhao Y,Men Y F,Jiang S C,Rottstegge J,Wang D J. CrystEngComm,2011,13:561 ~ 567
- Yan F,Dkjardin P,Fdrey Y,Gramain P. Makromol Chem,1990,191:1197 ~ 1207
- Kong Lei(孔磊),Zhao Ying(赵莹),Shi Haifeng(石海峰),Wang Dujing(王笃金),Xu Duanfu(徐端夫). Chemical J Chinese Universities(高等学校化学学报),2012,33:1595 ~ 1599
- Crépy L,Miri V,Joly N,Martin P,Lefebvre J M. Carbohydrate Polymers,2011,83:1812 ~ 1820
- Yonetake K,Nakagomi M,Ueda M,Masuko T. Polymer J,1997,29:240 ~ 244
- Yokota K. Prog Polym Sci,1999,24:517 ~ 563
- Shi H F,Li J H,Jin Y M,Yin Y P,Zhang X X. Mater Chem Phys,2011,131:108 ~ 112
- Takayanagi M,Katayose T. J Polym Sci Polym Chem Ed,1981,19:1133 ~ 1145

EFFECT OF ALKYLATION DEGREE ON THE STRUCTURE OF N-OCTADECYLATED POLYETHYLENEIMINE COMB-LIKE POLYMERS

Hai-feng Shi^{1,2}, Yi-ping Yin¹, Xing-xiang Zhang¹, Du-jin Wang²

(¹ State Key Laboratory of Hollow Fiber Membrane Science and Processing, Tianjin Key Laboratory of Fiber modification and Functional Fiber, Institute of Functional Fiber, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387)

(² CAS Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

Abstract N-octadecylated polyethyleneimine (PEI18C) comb-like polymers with different substitution degrees (DS) ranging from 47% ~ 17.6% have been successfully fabricated through alkylation technique. The structure, crystallization behavior and thermal stability of PEI18C comb-like polymers with different DS had been systemically characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC), wide-angle X-ray diffraction (WAXD) and thermogravimetric analysis (TGA), and also the effect of DS on the side-chain crystallization and the critical crystallization phenomenon of C18 side groups grafted along PEI backbone were also deeply investigated. The results show that the degree of crystallinity and the number of crystallizable carbon atoms in the C18 side chains of PEI18C comb-like polymers decreased from 54% to 20.3%, and from 11.4 to 4.3, respectively, with the DS decreasing from 47% to 17.6%. In the meantime, the packing mode of confined C18 side groups along PEI molecules display the same manner regardless of the variation of DS, and C18 side groups also take the hexagonally packed structure. The results further demonstrated that the degree of substitution of side alkyl groups or the dispersion density of side groups along polymeric backbones also acts as an important role in the aspect of controlling the side-chain crystallization and the critical crystallization behavior of comb-like polymer, besides the lengthscale of side alkyl chains and the rigidity of polymeric main chains. And, the crystallization behavior and thermal stability of comb-like polymers with different DS are further discussed from the viewpoint of side-chain crystallization.

Keywords Comb-like polymer, Polyethyleneimine, Crystallization, Side alkyl groups