

含喹啉环的化合物改性聚己内酰胺*

杨 桂 生 卢 凤 才

(中国科学院化学研究所, 北京, 邮政编码: 100080)

摘 要

合成了14种由三种含喹啉环的芳香化合物改性的聚己内酰胺(MC尼龙), 并对其形态、抗冲击强度、吸水性及熔融行为等进行了表征。聚苯基单醚喹啉(PPQ)单模型化合物对MC尼龙结晶部分几乎没有影响。少量(0.005—5.0%)吩嗪的引入使MC尼龙的颜色、形态及性能等发生巨大变化, 改性体系被认为是氢键相互作用, PPQ双模型化合物的改性作用介于二者之间。

关键词 喹啉环、吩嗪、MC尼龙、氢键

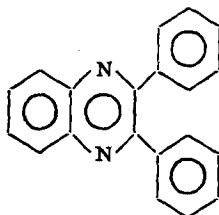
前文分别讨论了两种芳杂环高聚物改性的MC尼龙^[1,2], 其中PPQ改性的MC尼龙各项性能都有较大的提高^[2], 但PPQ在CL(Caprolactam)熔体中的溶解度有限, PPQ是由几种异构体组成的无规聚合物, 所以显示非晶性^[3], PPQ₂的合成涉及复杂^[4]的单体^[4], 这些都限制了改性的深层探索和开发应用。

幸运的是, 芳杂环高聚物的模型化合物可以克服以上弊病, 其合成简单, 结构明确, 因而在杂环高分子的研究中发挥重要作用^[5,6]。本文作者用模型化合物对比实验来帮助解释问题也取得了令人满意的结果^[4]。

本文将讨论PPQ的两种模型化合物, 即单模型化合物(QN-I)、双模型化合物(QN-II)和结构与之类似的吩嗪(QN-III)改性MC尼龙, 其中QN-II为本文合成的新化合物。QN-I, QN-II结构中都含有双苯侧基, 而QN-III则没有。研究表明, 苯基的存在与否对改性效果影响极大, 极少量QN-III的引入对MC尼龙性能产生很大的影响。

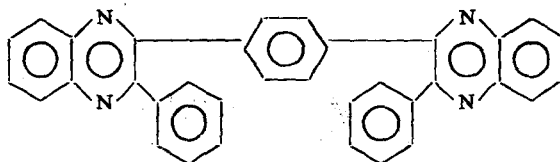
用作研究对象的三种杂环化合物结构式如下:

QN-I:

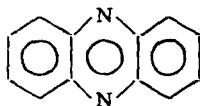


QN-II:

* 1990年3月11日收到。



QN-III:



实 验 部 分

1. PPQ 的单模型化合物 (QN-I) 2,3-二苯基喹啉的合成^[7]

在装有 300ml 冰醋酸的圆底烧瓶中,加入 0.1 mol 邻苯二胺和 0.1 mol 联苯甲酰,加热,在磁力搅拌下回流 3 小时,冷却至室温,将混合液倾入至 1500ml 凉水中,立即有大量白色沉淀产生,过滤。滤饼晾干后用无水乙醇重结晶,得针状白色晶体。得率 91%,产物熔点 121.5—122.5℃。分子式 $C_{20}H_{14}N_2$, 元素分析结果:

理论值: C, 85.11%; H, 4.96%; N, 9.93%.

实验值: C, 84.61%; H, 5.01%; N, 9.87%.

2. PPQ 的双模型化合物 (QN-II) 1,4-双(3-苯基喹啉)苯的合成

将 0.2mol 邻苯二胺溶于装有 200ml 冰醋酸中,在搅拌下加入含有 0.1mol 1,4-双(苯乙二酮)苯(简称芳四酮)的 400ml 冰醋酸悬浮液(芳四酮未全溶),立即有大量白色沉淀析出,加热下芳四酮逐渐溶解,在搅拌下回流 2 小时,冷却、过滤,滤饼用冰醋酸及大量蒸馏水洗涤,晾干,得淡黄色固体,得率 95%。分子式: $C_{34}H_{22}N_4$, 元素分析结果:

理论值, C, 83.95%; H, 4.35%; N, 11.52%.

实验值, C, 83.70%; H, 4.65%; N, 11.55%.

3. 三种芳香化合物改性 MC 尼龙的合成

合成方法详见文献 [1], 所用引发剂为 20% 氢氧化钠水溶液。

4. SEM 法研究改性 MC 尼龙球晶形态

取棒状料表面部分,用丙酮棉擦去油污,再用 15% W/W 三氯乙酸水或乙醇溶液进行化学刻蚀,然后立即用蒸馏水或无水乙醇冲洗刻蚀过的表面,晾干,镀膜后用日立 S-450 SEM 观测试样的球晶形态,并拍照。

5. 改性 MC 尼龙熔融温度的测定

将棒状料切削成碎片,用 DuPont 1090 DSC 仪测定 MC 尼龙的熔融温度 (T_m),升温速度为 20℃/min。

6. 吸水性的测定

试样尺寸: 原样直径不变(约 16.5mm),取长 25mm。

操作步骤按 GB 1034-86 执行,测试温度为 23℃。

7. Charpy 抗冲强度的测试

将棒状料机械加工成长条,试样尺寸: $55 \times 6.0 \times 4.0\text{mm}^3$, 缺口在试样正中间,尺

寸为 $6.0 \times 1.3 \times 0.8 \text{ mm}^3$ 。

按 GB1043-79 执行, 所用仪器为 XJ-40A 塑料冲击试验机(吴忠材料试验机厂生产), 测试温度为 12°C 。

结 果 与 讨 论

1. QN-I 改性 MC 尼龙

与 PPQ 不同的是, 其单模型化合物在 CL 熔体中有很大的溶解度, 在真空脱水时(约 120°C), 其溶解度高于 $10\text{g}/100\text{gCL}$ 。

改变 QN-I 含量, 合成了三种 QN-I 改性 MC 尼龙。由表 1 可见, QN-I 对 CL 聚合没有影响, 体系变混时间(即尼龙-6 结晶分相)基本不变, 这说明 QN-I 没有影响尼龙-6 结晶。

图 1 表明, 它们都有典型的球晶, No.4 球晶之间出现了不少孔洞; 与 No.1 相比, 其球晶更完善更大, 其球晶直径是 No. 1 的 2 倍, 这都说明 QN-I 主要进入非晶区。

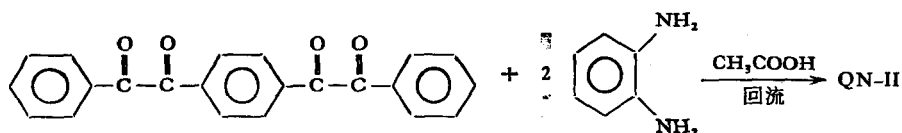
QN-I 的引入对改性 MC 尼龙结晶熔融峰的位置(即 T_m , 见表 2)和峰的形状几乎没有影响, 再次说明, QN-I 对晶区没有影响, 否则 QN-I 就会起稀释作用使 T_m 大幅度下降^[4]。

QN-I 的引入使吸水率下降, 这是由于 QN-I 不溶于水, 进入非晶区的 QN-I 起疏水作用所致。

总之, QN-I 没有进入尼龙-6 的晶区, 从而对其结晶部分影响很小。

2. QN-II 改性 MC 尼龙

QN-II 是本文设计合成的 PPQ 的双模型化合物, 其合成反应式如下:



本文所用合成方法使上述反应几乎定量进行, 所得产物通过与 QN-I 比较而得以鉴

表 1 QN-I 改性 MC 尼龙的制备

样 品	QN-I 含量 (w/w%)	聚合时间 (min)	变混时间 (min)
No. 1	0	9.35	17.1
No. 2	2.50	9.60	19.2
No. 3	5.00	9.40	19.6
No. 4	10.00	10.50	19.7

表 2 QN-I 改性 MC 尼龙的性能

样 品	$T_m(\text{max}) (^\circ\text{C})$	$T_m(\text{onset}) (^\circ\text{C})$	吸水率 (%)
No. 1	216.6	209.1	0.515
No. 2	216.4	208.3	0.468
No. 3	215.7	206.1	0.428
No. 4	215.3	208.5	0.457

定。

QN-II 的分子量较 QN-I 大, 分子尺寸也较 QN-I 大, 其在 CL 熔体的溶解度也小得多, 在真空脱水时(约 120℃), 其溶解度为 5g/100gCL。

改变 QN-II 含量, 合成了三种改性 MC 尼龙(表 3), 可见随着 QN-II 含量增加, 聚合时间增长, 聚合体系变混时间也相应延长, 5.0% QN-II 改性的 MC 尼龙中有大块状花纹。由于 QN-II 分子量较大, 所以向非晶区迁移的速度减慢, 因而影响了尼龙-6 的结晶速度。

这种推测还可从其球晶形态上得到证实, 5.0% QN-II 改性 MC 尼龙中, 尼龙-6 的球晶周围有大量孔洞, 球晶直径不变, 且球晶不完善, 对比图 1 与图 2, No. 7 (5% QN-II 改性的 MC 尼龙)比 No. 4 (10% QN-I 改性 MC 尼龙)的孔洞还多, 且前者球晶完善程度低, 说明 QN-II 影响了尼龙-6 结晶。

QN-II 的这种作用是由其结构引起的, 为了清楚地说明问题, 有必要看一下

QN-I 的结构^[1], 两个苯基对氮原子有大的空间屏蔽作用, 但其中一个苯基与噻啉环在同一平面上, 因此靠近这个苯基的 N 原子就可能与尼龙-6 的酰胺氢形成氢键。双模型化合物 QN-II 则使形成氢键机会大大增多, QN-II 与尼龙-6 分子之间形成的氢键影响了尼龙-6 自身分子间氢键的形成, 从而阻碍了尼龙-6 的结晶, 但毕竟苯基的空间效应很大, 所以 QN-II 与尼龙-6 之间的氢键数目还很有限, 所以 QN-II 没有进入晶区。

表 3 QN-II 改性 MC 尼龙的制备及吸水率

样品	QN-II 含量 (w/w%)	聚合时间 (min)	变混时间 (min)	吸水率 (%)
No. 1	0	9.35	17.1	0.515
No. 5	0.83	10.30	19.9	0.538
No. 6	2.50	10.80	20.9	0.589
No. 7	5.00	13.30	23.3	0.618

QN-II 改性 MC 尼龙的吸水率上升, No. 7 较 No. 1 升高 20%, 吸水率的上升说明分子间隙增大, 也从一个侧面反映了尼龙-6 晶区减少。

3. QN-III 改性 MC 尼龙

QN-II 分子结构的特征是没有苯基, 其结构与蒽相似, 分子中的两个氮原子没有空间阻碍, 所以这两个裸露的氮原子将与 CL 及尼龙-6 之间形成氢键, 而 QN-III 分子尺

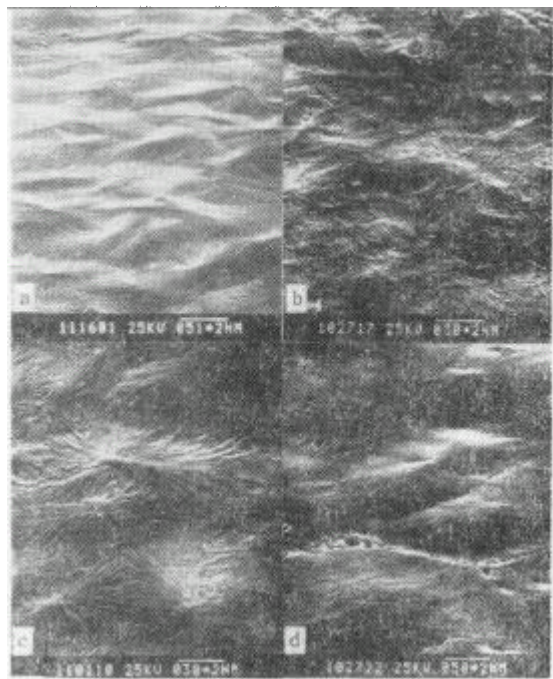


图 1 QN-I 改性 MC 尼龙球晶形态

a. No. 1, 浸泡 20 分钟; b. No. 2, 5 分钟;
c. No. 3, 6 分钟; d. No. 4, 7 分钟。

寸较大,两个氮原子之间的距离为 2.80 埃左右,所以这种氢键的形成使尼龙-6 分子间的距离增大,由于这种氢键强度可与尼龙-6 分子之间氢键强度相当,所以 QN-III 也会进入尼龙-6 的晶区,从而使晶区尼龙-6 分子之间的堆积松散,因为在正常情况下尼龙-6 晶区链间距离为 1.0 埃左右^[9]。可以预见,QN-III 的这种特征使得它改性的 MC 尼龙合形成态及性能完全不同于前面两种模型化合物改性的 MC 尼龙。

合成了 8 种不同 QN-III 含量改性的 MC 尼龙,尽管 QN-III 在 CL 熔体中的溶解度不受限制,但当 QN-III 含量高于 5.0% 时,则很难固化,所以选择的范围为 0.005—5%,含量跨越三个数量级。

随着 QN-III 含量的增加,聚合时间明显延长,从 No. 8-1 至 No. 11,主要是由于其与尼龙-6 分子间的形成氢键,使体系粘度变小,所以聚合时间相应延长。而当 QN-III 含量增至 2.50% 时,则发生质的变化,聚合时间长达 24.6 min, No. 13 则长达 30min,这主要是由于 QN-III 与尼龙-6 形成氢键后使体系粘度明显降低,从而减缓了本体聚合的自动加速效应^[10]。从自动加速效应的 S 形曲线可知,自动加速现象的延迟或减缓都将使 CL 转化率下降。

QN-III 与尼龙-6 形成氢键的另一个宏观响应就是改性制品颜色的突变。与以前讨论的所有改性 MC 尼龙不同的是,改性制品不是显示添加剂的颜色,由表 6 可见,极少量的 QN-III (仅 0.005%) 改性 MC 尼龙,就显示出完全不同于添加剂 QN-III 的本体色-黄色。事实上,在聚合前,不管 QN-III 含量多少,体系均为黄色,当加入活化剂注入模具中以后,随着反应的进行,颜色逐渐

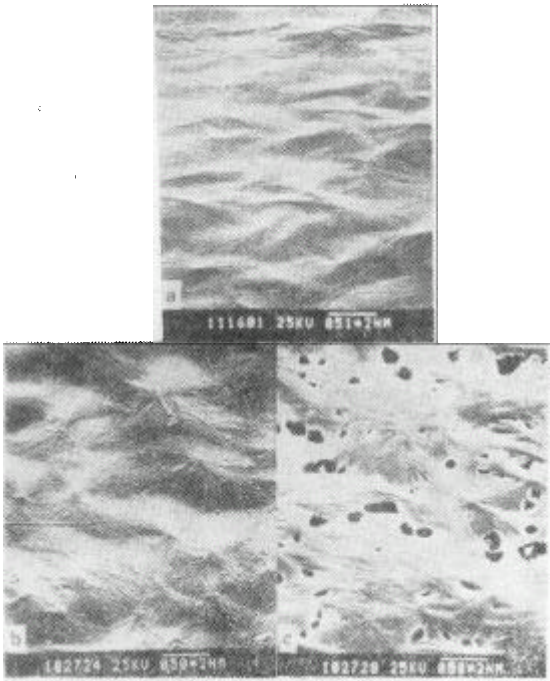


图 2 QN-II 改性 MC 尼龙的球晶形态
a. No. 1, 浸泡 20 分钟; b. No. 5, 5 分钟; c. No. 7, 7 分钟。

表 4 QN-III 改性 MC 尼龙的制备

样 品	QN-III 含量 (w/w%)	聚合时间 (min)	颜 色
No. 1	0	9.35	乳白
No. 8-1	0.005	9.25	淡绿
No. 8-2	0.020	9.40	豆绿
No. 8	0.050	10.20	翡翠绿
No. 9	0.500	11.90	墨绿
No. 10	0.833	12.05	墨绿
No. 11	1.500	11.20	墨绿
No. 12	2.500	24.60	绿
No. 13	5.000	30.00	绿

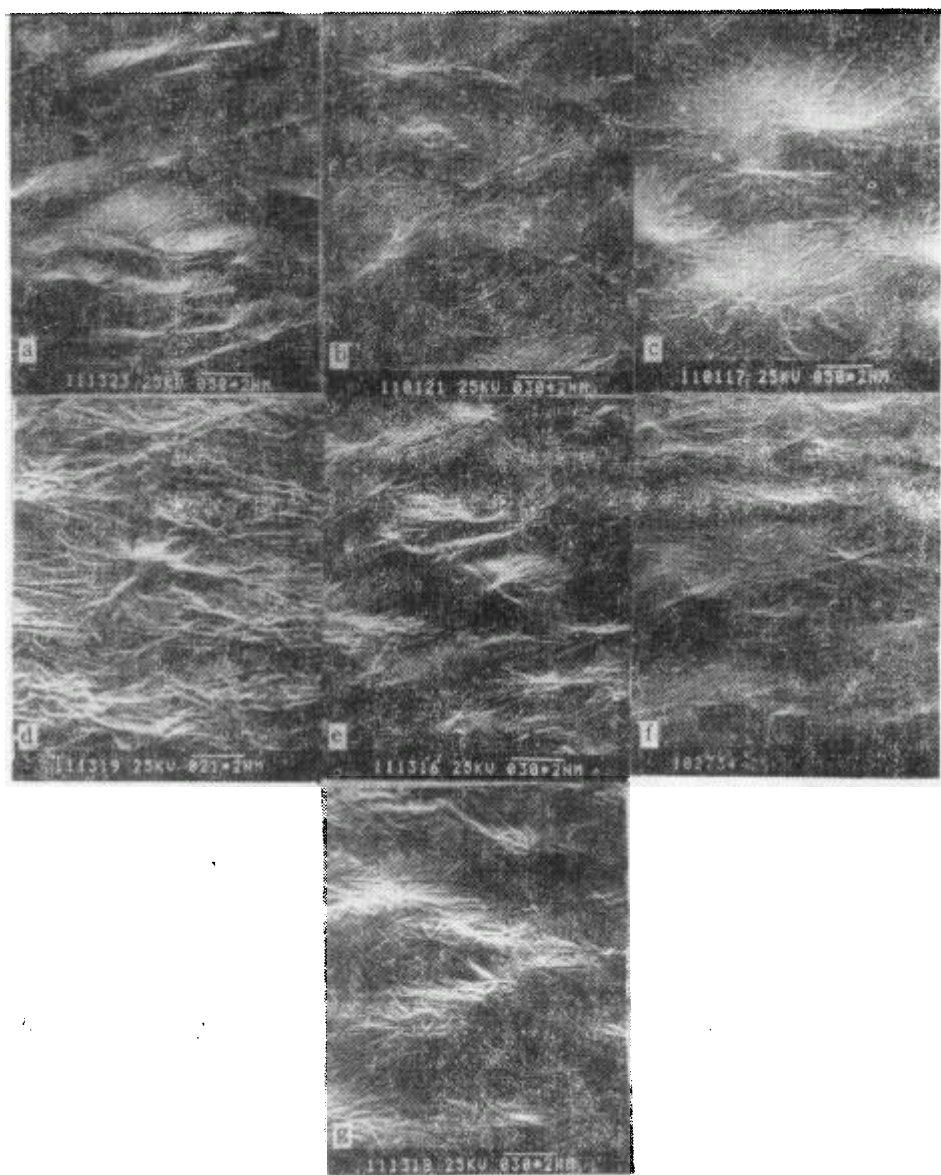


图3 QN-III 改性 MC 尼龙的球晶形态

a. No. 1, 浸泡 5 分钟; b. No. 8, 5 分钟; c. No. 9, 7 分钟; d. No. 10, 7 分钟; e. No. 11, 6 分钟; f. No. 12, 5 分钟; g. No. 13, 7 分钟。

加深,显然这是 QN-III 与尼龙-6 大分子间相互作用的结果。

颜色变化的又一个有趣现象是改性 MC 尼龙的薄片放在空气中颜色将渐渐变成黄色,其实这是 QN-III 与尼龙-6 分子间之间的氢键被空气中的水分子破坏引起的。由于 QN-III 与尼龙-6 大分子之间形成氢键,使尼龙-6 分子之间距离增大,从而便于水分子的侵入。与 QN-III 分子中的氮原子相比,水分子中的氧原子是更好的孤对电子给体,不仅后者有两对孤对电子可供氢原子分享,且因为前者 N 原子是 SP^2 杂化,而后者 O 原子则为 SP^3 。前者杂化轨道含有更多的 S 成分,因而对孤对电子束缚得紧,而后者含的 S 成

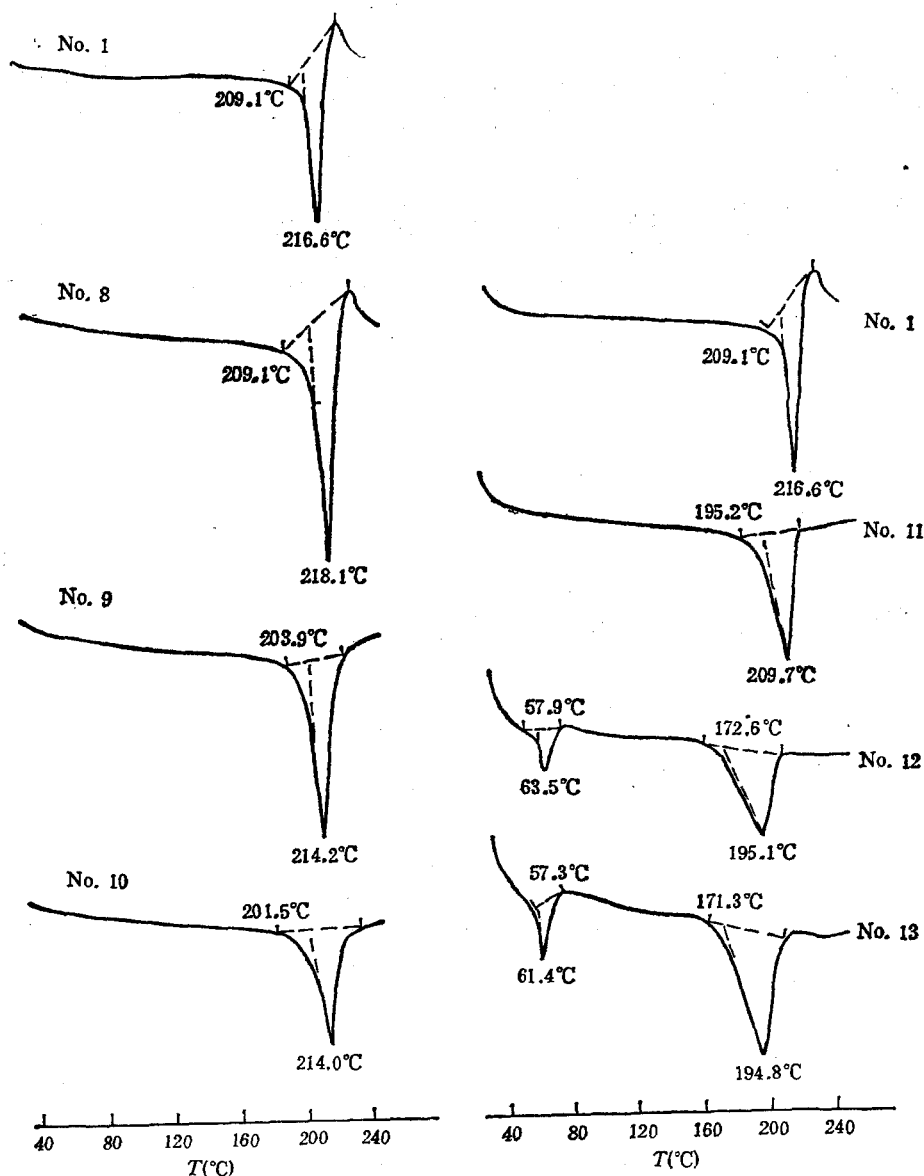


图4 QN-III 改性 MC 尼龙的 DSC 曲线

分较少, 因而对孤对电子的控制力相对较弱。因此制品中 QN-III 与尼龙-6 分子间的氢键很容易被尼龙-6 与水分子之间的氢键所替代, 所以制品颜色渐渐消失。

由图 3 可见, QN-III 改性 MC 尼龙的球晶都较模糊, 在相同的刻蚀条件下, QN-III 改性系列没有出现 QN-I, QN-II 两个系列中有空洞的现象, 这也说明 QN-III 可能进入晶区。

让我们再看看吸水率的戏剧性变化。排除 No. 12 和 No. 13, 这个系列的吸水率成线性规律变化, 用最小二乘法, 可得到下列线性关系:

$$W_m = 76.48C_m + 0.517(\%)$$

表 5 QN-III 改性 MC 尼龙的吸水率

样 品	理论值(%)	实验值(%)	相对误差(%)
No. 1	0.517	0.515	+0.4
No. 8	0.541	0.543	-3.6
No. 9	0.757	0.794	-4.6
No. 10	0.916	0.862	+6.2
No. 11	1.238	1.255	-1.4
No. 12	/	10.30	/
No. 13	/	13.52	/

注: 吸水率理论值按下式计算: $W_m = 76.48C_m + 0.517(\%)$, 式中 C_m 为 QN-III 的摩尔含量。

式中 C_m 为 QN-III 的 mol 含量, W_m 为 24 小时吸水率。

由表 5 可见, 相关性较好, 理论值与实验值的相对误差不超过 6.5%。

这个公式的发现, 也说明 QN-III 与尼龙-6 分子间的作用是物理作用, 即氢键相互作用。因为在相同的转化率下, 吸水率大小直接反映了制品中分子间的空隙大小。No. 12 和 No. 13 的吸水率均超过 10%, 除上述因素外, 样品中大量未反应的单体也有贡献 (图 4 的 DSC 曲线中有单体熔融峰出现), 因单体及低聚物的吸水性远大于高分子量的尼龙。

QN-III 改性 MC 尼龙的 DSC 曲线也特别值得注意 (图 4)。与 MC 尼龙 (No. 1) 相比, 随着 QN-III 含量增加, 改性制品的熔融峰有四个特点: (1) T_m 向低温移动。(2) MC 尼龙 T_m 峰的右肩峰逐渐消失。(3) 熔限变宽。(4) No. 12 和 No. 13 出现单体熔融峰。事实上这些变化与上面讨论的氢键作用是一致的。

QN-III 改性体系的有趣变化还可从其抗冲击强度上表现出来, 如表 6 所示, 除 No. 13 外, 随着 QN-III 含量增加, 抗冲击强度大幅度提高, No. 11 较 No. 1 高 8.3 倍。

总之, 极少量 QN-III 的引入使 MC 尼龙合成、形态及性能发生巨大变化, 这种变化是由于 QN-III 与 CL 和尼龙-6 间的氢键相互作用引起的, 这种新型高分子复合物的深入研究很有必要。

表 6 QN-III 改性 MC 尼龙的熔融行为及抗冲击强度

样品	$T_m(\max)(^{\circ}\text{C})$	$T_m(\text{onset})(^{\circ}\text{C})$	其它峰($^{\circ}\text{C}$) (max)	抗冲击强度 (KJ/m^2)
No. 1	216.6	209.1	无	5.23
No. 8	218.1	209.1	无	8.37
No. 9	214.2	203.9	无	14.78
No. 10	214.0	201.5	无	17.01
No. 11	209.7	195.2	无	48.59
No. 12	195.1	172.6	63.5	/
No. 13	194.8	171.3	61.4	2.41

参 考 文 献

- [1] YANG Guisheng and LU Fengcai, *Chinese J. Polym. Sci.*, **1990**, 8, 79.
- [2] YANG Guisheng and LU Fengcai, *ibid.*, **1990**, 8, 87.
- [3] Hergenrother, P. M., *Polym. Prepr.*, **1974**, 15, 781.

- [4] 卢凤才、陆秀桐、王百庚、张金彪、邢兰敏、王玉兰、高元明、白路娜, 高分子通讯, 1980, (3), 146.
- [5] LU Fengcai, LIANG Desheng, LAI Zhugen, BAI Luna and GAO Yuanming, *Science Sinica (Series B)*, 1986, 29, 345.
- [6] WANG Yulan and LU Fengcai, *Polym. Commun. (China)*, 1984, (2), 117.
- [7] Bost, B. W. and Towell, E. E., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1948, 70, 903.
- [8] 钱保功、许观藩、余赋生著, 高聚物转变与松弛, 科学出版社, 1986, p.186.
- [9] 钱保功、许观藩、余赋生著, 高聚物转变与松弛, 科学出版社, 1986, p.38.
- [10] 中国科学院化学研究所编, 铸型尼龙, 科学出版社, 1973, p.19.

POLYCAPROLACTAM MODIFIED BY THREE AROMATIC COMPOUNDS CONTAINING QUINOXALINE RING

YANG Guisheng and LU Fengcai

(Institute of Chemistry, Academic Sinica, Beijing, Post code: 100080)

ABSTRACT

Fourteen MC nylons (polycaprolactam) modified by three aromatic compounds containing quinoxaline ring were prepared. Their morphology, impact strength, water absorbency and melting behaviour were characterized. The introduction of the mono-model compound of polyphenylquinoxaline (PPQ) has little effect on the crystallization of MC nylon. The addition of small amounts of phenazine (0.005—5.0%) induced a great change of color, morphology and properties of MC nylon. The modification effect was considered to result from the hydrogen bond between nylon-6 and phenazine. The effect of the di-model compound of PPQ on MC nylon is between that of the mono-model compound and phenazine.

Key words Quinoxaline, Phenazine, MC nylon, Hydrogen bond