

中国科学技术大学
博士学位论文



预聚芳酰胺的合成及自组装结构

作者姓名: 李俊俊
学科专业: 同步辐射及应用
导师姓名: 李良彬 研究员
完成时间: 二〇一二年五月十日


Y2280134

University of Science and Technology of China
A dissertation for doctor's degree



The Synthesis and Self-assembly of Aromatic Oligoamide

Author's Name: Junjun Li
speciality: Synchrotron Radiation and Application
Supervisor: Professor Liangbin Li
Finished time: May 10th, 2012

中国科学技术大学学位论文原创性声明

本人声明所提交的学位论文,是本人在导师指导下进行研究工作所取得的成果。除已特别加以标注和致谢的地方外,论文中不包含任何他人已经发表或撰写过的研究成果。与我一同工作的同志对本研究所做的贡献均已在论文中作了明确的说明。

作者签名: 李俊俊

签字日期: 2012.6.3

中国科学技术大学学位论文授权使用声明

作为申请学位的条件之一,学位论文著作权拥有者授权中国科学技术大学拥有学位论文的部分使用权,即:学校有权按有关规定向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版,允许论文被查阅和借阅,可以将学位论文编入《中国学位论文全文数据库》等有关数据库进行检索,可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。本人提交的电子文档的内容和纸质论文的内容相一致。

保密的学位论文在解密后也遵守此规定。

公开 保密(____年)

作者签名: 李俊俊

导师签名: 李良彬

签字日期: 2012.6.3

签字日期: 2012.6.3

摘 要

分子自身的化学结构以及分子之间的聚集态是决定材料的性能与功能的内因。自然界中蛋白质通过改变氨基酸的种类与序列（化学结构），以及链间多级自组装（聚集态）可以实现无数功能。本论文受此启发，以合成预聚酰胺作为研究对象，通过控制缩聚反应设计预聚酰胺的分子量与几何形状，通过后处理条件调控预聚酰胺的自组装结构。包括以下两部分内容。

I：以己内酰胺和对氨基苯甲酸作为原料，通过熔融和溶液两步缩聚，获得一系列尼龙 6（PA6）和聚对苯酰胺（PBA）的硬-软-硬三嵌段共聚物（PBA-PA6-PBA），并利用宽角 X 射线散射（WAXS）、差示扫描量热法（DSC）和傅立叶变换红外光谱（FT-IR）研究其内部两组分的聚集态。体系中软段 PA6 的分子量为 1247, 1868 和 3150 g/mol，硬段 PBA 的体积分数范围为 29%~60%，样品的退火处理温度为 180 和 230 °C。结果发现一方面软段部分受到硬段的强烈限制，PA6 仅在 PBA 体积分数较低的样品中存在 α 晶，当硬段体积分数 $\phi_{\text{PBA}} \geq 42.8\%$ 无法结晶；在两组分的化学键连接处过渡区存在类 γ 晶的亚稳相，其含量随着硬段体积分数增加而增加。另一方面 PBA 部分的结晶完整性也受到一定的影响，但经过 230 °C 退火之后，PBA 部分的结晶度基本不受 PA6 长度的影响，而仅仅与其自身的聚合度有关。

II：通过不对称水解得减对称反应中心并继续缩合，得到一系列的旋转对称或非旋转对称的三臂星形分子，并利用光学显微镜（OM）、透射电子显微镜（TEM）、宽角/小角 X 射线散射（WAXS/SAXS）和紫外圆二色光谱（UV-CD）等初步研究了该体系中 C_3 对称分子（P7C3Na3）的水相多级自组装结构。P7C3Na3 分子中含有 7 个酰胺键连接的苯环，外围为 3 个羧酸钠基团，在热水中溶解并于室温下熟化后形成横向尺寸约 10 nm 的纤维状结构且不随浓度改变。纳米纤维之间由于静电力的远程作用自发平行排列形成微米纤维束，呈正交有序，微米纤维纵向尺寸超过 1 mm。WAXS 结果暗示纳米纤维内部可能存在 5/1 螺旋结构，可镜像翻转 UV-CD 信号的出现暗示在一定区域内单一手性对映体过量。该体系的原位升温 and 原位脱水 SAXS 测试，进一步证实了纳米纤维之间的正交有序排列，并且该有序是由离子静电相斥与范德华相吸作用平衡所致，通过升温或脱水作用改变体系中 Na 离子的浓度将得到不同的纤维平衡间距，甚至导致有序破坏。

本论文的工作证明，通过“自下而上”的方法，从化学合成与材料制备出发，合成聚酰胺可以模仿蛋白质的聚集态并有望实现其功能。

关键词：预聚酰胺 同步辐射 自组装 亚稳相 X 射线散射 纳米纤维

ABSTRACT

The properties and functions of materials are decided inherently by chemistry and aggregation of molecules. In nature, proteins can perform numerous functions through altering the kind and sequence of amino acids intra-strand, and tuning the self-assembling inter-strand. Inspired by nature, synthesized oligoamides were researched in this thesis. The chemical structures include molecular weight and geometry of oligoamides which were designed through synthetic method. Their aggregations or self-assembling behaviors were controlled through post treatment and characterized by microscope, X-ray scattering and so on. There are mainly two parts in this thesis.

I: A series of rod-coil-rod were synthesized by two-step polycondensation with polycaprolactam (PA6) as the flexible block and poly(*p*-benzamide) (PBA) as the rod. The aggregations of both components were tested by wide angle X-ray scattering (WAXS), differential scanning calorimetry (DSC), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and so on. The molecular weights of PA6 block are 1247, 1868 and 3150 g/mol, and the volume fraction of PBA block (ϕ_{PBA}) is between 29% and 60%. The samples were annealed at 180 and 230 °C respectively before measurements, then frustrated structures of both components were studied. For PA6, a quasi- γ mesomorphic order was found in the transition-region nearby the PBA domain which is more favored with the increase of the PBA content owing to stretching from the PBA rod block and different crosssection areas of the rod and coil chains. The crystal of PA6 (α phase) formed only in samples with $\phi_{\text{PBA}} \leq 42.8\%$. The crystalline perfection of PBA was influenced by PA6, while the degree of crystallinity of PBA is only determined by the length of PBA block.

II: A series of three-arm molecules were obtained through condensation reaction. The topological symmetry of some molecules was reduced using anisomeric reaction centre. The self-assemble of C_3 -symmetry molecule (P7C3Na3) in water was studied with optical microscope (OM), transmission electron microscopy (TEM), wide/small angle X-ray scattering (WAXS/SAXS) and ultraviolet circular dichroism (UV-CD). Nano fibrils with width about 10 nm were found after dissolving the P7C3Na3 in hot water and aging at room temperature. Without any external action, the nanofibrils further parallel arranged to form microfibers whose length exceeds

millimeters. The inter-fibril ordering along the direction perpendicular to the fiber axis is determined as a face-centered orthorhombic lattice. Inside the nanofibril, building units P7C3Na3 stack with arms perpendicular to the fibril axis with 5/1 helix which is supported by the supramolecular chirality in this achiral molecular system. Additionally, the function-combining capacity of this ionic nanofibril was also proved according to the abnormal positive behavior of the negative staining agent. In-situ SAXS during heating and drying process was performed. The results provided more evidence to ensure the inter-fibril orthorhombic ordering. The ordering was disappeared after drying due to the broken of balance between electrostatic force and van der Waals force.

The natural protein and synthetic polyamide has a similar amide-linkage structure. This work gave examples that, through a "bottom-up" approach, synthetic polyamide can mimic the structures of protein and finally achieve its functions.

Key Words: oligoamide, synchrotron radiation, self-assemble, mesomorphic order, X-ray scattering, nano fibril

摘 要	I
ABSTRACT	III
第 1 章 绪论 (聚酰胺的合成与结构研究进展)	1
1.1 引言	1
1.2 研究现状	2
1.2.1 聚酰胺的合成	2
1.2.1.1 聚酰胺的常用合成	2
1.2.1.2 线形预聚酰胺合成与控制	4
1.2.1.3 星形或树形预聚酰胺的合成与控制	6
1.2.2 聚酰胺的结构	11
1.2.2.1 聚酰胺的晶体	11
1.2.2.2 预聚酰胺的液晶	15
1.2.2.3 预聚酰胺的其他超分子结构	19
1.3 研究方案与论文结构	23
1.4 参考文献	23
第 2 章 线形与星形预聚酰胺的合成	35
2.1 线型嵌段共聚酰胺 (PBA-PA6-PBA) 的合成	35
2.1.1 试剂及预处理	35
2.1.2 双羧基封端 PA6 的合成	36
2.1.3 硬-软-硬三嵌段共聚物的合成	37
2.1.4 产物中均聚 PBA 含量的测定	38
2.2 星形预聚芳酰胺的合成	40
2.2.1 试剂及预处理	41
2.2.2 星形分子的合成	41
2.3 参考文献	52
第 3 章 线形共聚酰胺的结构	55
3.1 引言	55
3.2 样品处理与测试方法	56
3.2.1 样品 180 °C 退火处理	56
3.2.2 样品 230 °C 退火处理	56
3.2.3 测试方法	57
3.3 实验结果与讨论	57
3.3.1 180 °C 退火样品的结构	57
3.3.2 230 °C 退火样品的结构	66
3.4 结论	71
3.5 参考文献	71
第 4 章 星形预聚芳酰胺水相自组装结构	75
4.1 引言	75
4.2 样品制备与测试方法	76

4.2.1 样品制备	76
4.2.2 测试方法	78
4.3 星形分子自组装静态结构	78
4.3.1 光学显微镜 (OM)	78
4.3.2 小角 X 射线散射 (SAXS)	80
4.3.3 透射电镜与原子力显微镜 (TEM & AFM)	81
4.3.4 宽角 X 射线散射 (WAXS)	84
4.3.5 紫外圆二色光谱 (UV-CD)	85
4.3.6 红外光谱 (FT-IR)	86
4.4 星形分子自组装动态结构	87
4.4.1 不同陈化时间对比	87
4.4.2 变温过程结构变化	89
4.4.3 脱水过程结构变化	90
4.5 结论	92
4.6 参考文献	93
致谢	97
在读期间发表的学术论文与取得的研究成果	99

第1章 绪论（聚酰胺的合成与结构研究进展）

1.1 引言

人类的进步通常是由新的合金的发现而推动的。铜和锡的合金带来了青铜时代，铁和碳的组合才有了钢的时代和现代工业。对高分子而言，合金的范畴包括高分子的共混物（微米尺度），高分子的共聚物（纳米尺度），以及高分子与其他物质的复合合金（微米或纳米）。随着现代科学技术的迅速发展，高分子材料在航空航天、医疗制药、以及电子电器等领域得到越来越广泛的应用，同时，相关各领域对高性能材料、功能材料的需求日益迫切^[1,2]。

高分子材料的最终性能与功能，一方面由其各个组分的化学结构决定，另一方面也取决于各个组分的形态与尺度等物理结构。多种材料在纳米尺度上的复合往往能起到 $1+1 > 2$ 的协同效应，自然界中的就存在着许多成功的例子，尤其是蛋白质。近年研究非常关注的蚕丝和蜘蛛丝（成分为丝蛋白）是目前除碳纤维外吸收能量最高的纤维，其抗拉强度是钢材的2倍，断裂拉伸比可以达到1000%，它的断裂能达到165 J/g。蜘蛛丝的结构与嵌段共聚物的结构极为相似，其中包括硬段与软段两个组分， β 折叠平面充当了硬段， α 螺旋和非晶部分充当了软段^[3-6]。在外力拉伸过程中，硬段 β 平面起到交联点的作用，提供材料的模量，并保证外力释放后材料能恢复到初始形状；软段 α 螺旋通过其构象熵和相变热焓吸收能量。另外，生命体中也存在着许多无机物/蛋白质复合材料，如钙和胶原蛋白的复合形成了骨骼^[7]，铁和血红蛋白的复合起到了人体血液中运输和交换氧的功能^[8]，硒与酶蛋白的复合实现了辅酶的合成与抗氧化功能^[9]。

聚酰胺(Polyamide, PA)，俗称尼龙(nylon)，是分子链上含有重复酰胺基团的高分子的总称，自然界中的蛋白质也是聚酰胺的一种。上世纪30年代由美国杜邦公司(DuPont)的华莱士·卡罗瑟斯(W. H. Carothers) 科研组开发并逐步实现工业化。70多年以来，聚酰胺在工程塑料中的产量一直排行首位，其不仅具有优异的力学性能，而且还具有耐磨、耐溶剂、耐腐蚀、耐热、自熄灭等优点，已经成为诸多重要工业领域中的关键性结构材料或添加剂。按照化学结构的不同，可以分为脂肪族聚酰胺，芳香族聚酰胺，以及两者的共聚物。

与蛋白质一样，基于聚酰胺的共聚物及其无机复合的高性能、多功能材料正日益显示出其独特的功能。比如，由日本三井化学公司(Mitsui Chemicals)开发的PA6T即是一种芳香/脂肪交替共聚酰胺，单体主要为对苯二甲酸和己二胺，根据需要添加一定量的己二酸。这种共聚物结合了脂肪族与芳香族聚酰胺的优点，表现出优异的高温刚性，尺寸稳定性以及耐溶剂性。其在120℃时的模量为23℃

时模量的 55%；吸水率仅为 PA66 的 25%；尺寸稳定性接近聚芳酰胺；高熔点（310 °C），而且在熔融之后具有接近脂肪族聚酰胺的良好流动性，易于注塑成型^[10]。此外，利用酰胺预聚物与金属复合制备功能材料的应用也越来越受到重视。比如，基于树形聚酰胺-胺（Polyamidoamine, PAMAM）分子和多金属氧酸盐制得的多层纳米复合膜修饰电极，由于 PAMAM 分子的纳米尺寸和高渗透性，能够更好地发挥多金属氧酸盐的电化学性能，使多层纳米复合膜具有很高的导电性，对亚硝酸根、溴酸根和双氧水等具有良好的催化还原效果^[11]。利用带羧基的多臂芳酰胺预聚物作为支架，与铜、锌离子通过水热反应可以获得多孔金属/有机骨架材料（MOFs），具有良好的选择性气体吸附与筛选的效果。由于芳酰胺骨架相对刚性，可以提供比一般有机小分子更大的空穴，同时通过调整骨架的体积和官能团分布，使得该种材料的制备更加灵活^[12-14]。

综上所述，无论是在工程材料或是功能材料领域，利用聚酰胺不同的特点，都可以发挥出优异的性能。从材料设计角度出发，材料的性能直接与各个组分的微观结构即分子的聚集态相关，而特定的聚集态又直接取决于分子的化学结构及材料制备过程。从分子合成出发，在特定的条件下制得材料，并对其不同尺度的结构进行表征，获得反馈信息后进一步对分子化学结构及其制备过程进行修改，如此反复循环，正是“自下而上”地设计材料的常用途径。因此，具有特定形状与官能团的分子合成控制，以及对其后续制备所得样品结构的准确分析是材料设计程序中极为关键的两个环节。研究酰胺预聚物的缩聚反应的控制方法，相应材料多尺度结构的解析方法，及其最终材料应用探索正是本论文的主要内容。

1.2 研究现状

1.2.1 聚酰胺的合成

1.2.1.1 聚酰胺的常用合成

根据化学组成，聚酰胺可以分为脂肪族聚酰胺，芳香族聚酰胺，以及两者的共聚物；根据几何形状，可以分为线形聚酰胺、环状聚酰胺、星形聚酰胺或者反应节点更多的树形聚酰胺。

脂肪族聚酰胺常用的合成方法包括熔融法、溶液法等缩聚方法^[15]。其中以熔融法最为常用，在熔点以上直接实现羧基与氨基（或两者中和后的盐）的缩合，优点是挤出、注塑、纺丝等加工可以在反应完全后直接进行，但是由于反应在高温下进行，某些类型的聚酰胺或单体在该温度下易分解，从而导致最终产率和产物分子量降低。采用溶液法缩聚对单体的反应活性有更高的要求，而且必须尽量减少所选溶剂的副反应，尤其是当溶剂与缩聚产生的小分子副产物相同时，会导

致逆反应增大,不利于获得高分子量的聚酰胺。因此,对于熔点较高的体系(大于 250°C),往往会采取溶液法和熔融法相结合。第一阶段采用溶液法,反应温度在熔点以下,体系中存在一定量的水(高浓度的水溶液),形成一定聚合度的预聚物后,将温度升至熔点附近,并保持水蒸气引起的气压;第二阶段采用熔融缩聚,温度在聚合物熔点以上,通过减压或通入惰性气体的方法,可以除去反应体系中的小分子产物,使反应进行更完全,从而提高最终聚合度。对于熔点更高的聚合物(大于 300°C),一般采用稍低于熔点的温度进行固相缩聚,与熔融缩聚类似,也可以采用减压或者通入惰性气体的方法除去体系中残余的小分子副产物来提高聚合度。在某些情况下,比如制膜或其他特定介质上聚合,经常采用非均相的方法——界面缩聚^[16]。界面缩聚时两种单体分别溶于水相与油相,对单体的反应活性要求极高,因此通常将酸单体转化为活性极高的酰氯溶于油相,将胺单体溶于水相。相对酰氯与水的反应速度而言,酰氯与氨基的反应速度更快,反应由扩散控制,需要高搅拌强度,并选择加入适当的吸酸剂^[17](叔胺类有机物或碱性无机盐)以中和反应产生的副产物氯化氢,一旦氯化氢与胺单体反应生成铵盐,将使聚合反应速度大大减慢甚至无法聚合。另外,胺单体向油相扩散的速率比酰氯单体向水相扩散的速率大,因此大部分界面缩聚在油相中进行,有机溶剂应该能溶解低分子量的产物,同时又要有利于高分子的产物沉淀析出。

芳香族聚酰胺的熔点极高有的甚至无法熔融,因此一般采用溶液缩聚的方法,包括直接缩聚法和低温缩聚法。直接缩聚法需要一定的反应温度($80\sim 120^{\circ}\text{C}$),一般采用1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)等非质子强极性溶剂,采用氯化锂、氯化钙等可以与酰胺键作用减少氢键的无机盐作为助溶剂^[18,19],采用亚磷酸三苯酯(TPP)和吡啶(Py)作为催化剂,反应生成的水分子会和TPP反应,因此TPP属于消耗型催化剂,需要过量投料。除此之外,针对不同的反应体系还会加入其他特定的助剂,反应体系中的各物质的配比及反应温度对于最终产物的分子量有着至关重要的影响。以聚对苯甲酰胺(poly(p-aminobenzoic acid), PBA)的聚合作为例子,反应需要时间约为4小时,反应完全后可以将溶液倒入有机溶剂乙醇或甲醇中沉淀,也可以直接利用反应液进行纺丝加工。低温缩聚法^[20]采用活性较高的酰氯替代羧酸,反应溶剂依然采用非质子强极性溶剂(NMP、DMAc等),在 $0\sim 25^{\circ}\text{C}$ 温和的条件下进行。低温缩聚的优势在于可以避免单体的挥发和溶剂副反应的发生,获得分子量较高的产物,而且反应速率高,目前已经成为工业生产聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA)的首选方法,美国杜邦公司的Kevlar纤维、荷兰阿克苏诺贝尔(Akznobel)公司Twaron纤维、以及日本帝人(Tejin)公司的Technoral纤维均是采用了这种方法生产。除了上述溶液法之外,还有界面缩聚法、气相缩

聚法、酯交换法、固相缩聚法等。

随着信息科技产业的发展,缩聚反应获得的高分子材料显得越来越重要,如工程塑料领域中的聚酰胺、聚酯、聚亚酰胺等,功能材料领域中的 π - π 共轭的导电高分子。从分子设计出发到材料性能与功能的实现,其中最初也是极关键的步骤便是分子的可控合成,然而对于缩聚反应的而言,目前依然存在着两个难题:1,分子量的控制极为困难,尤其是如何保证较窄的分子量分布;2,分子拓扑结构的控制,尤其是如何实现特定反应节点的选择性保护与脱保护。

1.2.1.2 线形预聚酰胺合成与控制

缩聚物的合成关注的主要是分子量分布的控制,其反应过程遵循逐步聚合的理论。以二元羧酸与二元胺的线形聚合反应为例。当一分子二元酸与一分子二元胺反应时,形成一端为氨基,一端为羧基的二聚体;二聚物可再与二元酸或二元胺反应,得到两端均为氨基或均为羧基的三聚体,也可与二聚体反应,得到四聚体;三聚体既可与单体反应,也可与二聚体或其他低聚物反应,如此不断进行,得到高分子量的聚酰胺。当分子大于一定量时,反应官能团的活性与分子大小无关,大量的统计发生过后,合理范围内各个分子量的聚合物都存在一些,因此这产物便出现了分子量分布(其理论值为 2)。目前有两种方法可以得到分子量均一的聚酰胺:1,采用逐步增加重复单元的方法,通过人为加料操作,使单体逐个平等地在反应点上缩合。在分子链的一个方向上,一次只能增加一个重复单元。因此,这种方法虽然可以获得完全单一的分子量,但是由于步骤繁琐,加上多步反应后副产物累积,仅仅适用于低分子量酰胺预聚物的合成。2,改变重复单元的增长方式,将聚合方式由逐步增长转变为链式增长,从而在一定程度上减小分子量分布。这种方法能保证比较窄的分子量分布,同时反应步骤相对简单。

逐步增加重复单元,按照传统的方法,每增加一个重复单元需要四步:1、单体基团 A 的保护;2、单体基团 B 的活化;3、单体基团 B 与上一代基团 A 缩合;4、产物基团 A 的脱保护。这种多步反应的方法往往存在反应周期长和最终产率极低的弊端,但是对于聚合物较低的线形或树枝形预聚酰胺来说不失为一种合适的选择。德国的 Andreas F. M. Kilbinger 教授,采用这种方法合成了多种芳酰胺预聚物及其软-硬嵌段共聚物。软-硬嵌段共聚物分子由于具有纳米结构备受关注,Kilbinger 小组主要以刚性的芳酰胺(PBA)作为硬段,芳酰胺分子之间由于存在强烈的苯环之间的 π - π 共轭,以及酰胺键之间的氢键,从而表现出链刚性。为了在预聚芳酰胺链上不断地增加聚合度,首先面临的重大挑战在于减小分子间的强相互作用,并增加其在溶剂中的溶解性。为了解决这一难题,Kilbinger 小组采用了多种方法。2005 年,利用酰胺键与二氯亚砷的反应得到酰亚胺氯,解除

了酰胺键之间的氢键,在一定程度上阻止了聚集,从而提高了溶解性,使得芳酰胺预聚物的聚合度能够进一步提高,最终获得可溶可继续反应的四聚体^[21]。2006年,该小组模仿多肽的固相合成方法,在王树脂微球作为反应起点,并以苄甲氧羰基作为氨基保护基,以甲氧基苄基作为氨基取代基,使得反应步骤大大简化,最后还可以将王树脂和甲氧基苄基脱除,并获得芳酰胺的十聚体^[22]。2007年,利用对氨基苯甲酸与二氯亚砷反应的特点,得到4-N-亚磺酰基苯酰氯作为单体,用一步就同时实现了羧基的活化和氨基的保护,加入一份当量的水后,亚磺酰基脱保护恢复为氨基,然后再加入一份4-N-亚磺酰基苯酰氯与恢复的氨基反应,再加入水将新的末端亚磺酰基脱保护,反复循环,获得了芳酰胺的8聚体,这种程序化的反应使步骤大大简化,甚至可以实现一锅法,适合工业化,缺点是对亚磺酰基苯酰氯和水的投料比精确性要求非常高^[23]。2008年,利用固相合成的方法,在王树脂微球作为反应起点,并以苄甲氧羰基作为氨基保护基,氨基上的氢保留,最终获得聚酰胺七聚体^[24]。2009年,利用烷基链或者三甘醇邻位取代的对氨基苯甲酸为单体,获得了带侧链的可溶于有机溶剂的芳酰胺七聚体^[25]。

链式增长的缩聚反应,也被称为“活性缩聚”。缩聚高分子的宽分子量分布并不是由其反应机理直接引起的,而是由于“官能团等活性”导致。那么只要调整官能团的活性,使得分子链末端官能团的活性远大于单体上官能团的活性,将缩聚反应的逐步缩合反应动力学转变为链式增长的反应动力学,即有可能实现分子量分布的降低。其实,自然界一直都在利用链式增长的原理来实现蛋白质、DNA、RNA的缩聚反应^[26-29]。极性的芳香族单体通过自身共振效应,非常容易改变两端的亲核点和亲电点。1962年,Lenz在研究一系列卤代噻吩的缩聚时就已经发现,有许多单体没有反应,这与“官能团等活性”理论是相违背的,这个结果也同时说明卤素的取代反应更容易发生在分子链的末端而不是单体与单体之间,其原因就在于反应之后分子链上的苯-硫键减弱了端基的给电子能力^[30]。日本神奈川大学的Tsutomu Yokozawa教授利用上述原理,成功地减小了分子量分布,从而实现“活性缩聚”。2000年,该小组以N-辛基对氨基苯甲酸苯酯作为单体,以对硝基苯甲酸苯酯作为引发点,以N-辛基-N-三乙基硅苯胺,氟化铯和18-冠醚-6作为反应底物,以四氢呋喃作为溶剂,在温和的条件下获得分子量分布(M_w/M_n)小于1.1的线形聚芳酰胺,分子量可以由单体和起始分子对硝基苯甲酸苯酯的当量比决定,最高分子量可达22000(图1.1)。同时,分子量和单体的转化率成正比,进一步证明了其链式反应机理^[31]。然而上述反应的底物较为复杂,同时反应单体的羧基需要预先由苯酯保护,并且在反应结束后需要将产物与其他副产物(N-辛基苯胺、苯酚)通过液体色谱柱分离。2005年,该小组将单体改为辛烷取代氨基的对氨基苯甲酸甲酯,以对甲基苯甲酸苯酯作为起始分子,并加入

双(三甲硅基)氨基锂, 在四氢呋喃溶剂中, 于 -10°C 反应, 同样得到窄分子量分布的聚芳酰胺(图1.2), 反应后的副产物只需要加入氢氧化钠水溶液后蒸出低沸点物即可^[32]。

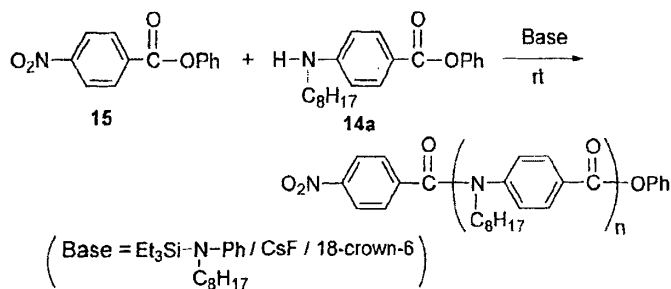


图1.1 以N-辛基对氨基苯甲酸苯酯作为单体的链式缩聚反应^[31]。

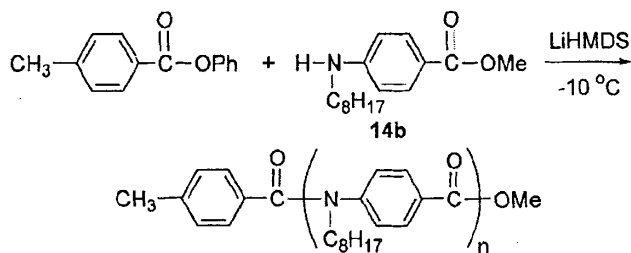


图1.2 以N-辛基对氨基苯甲酸甲酯作为单体的链式缩聚反应^[32]。

1.2.1.3 星形或树形预聚酰胺的合成与控制

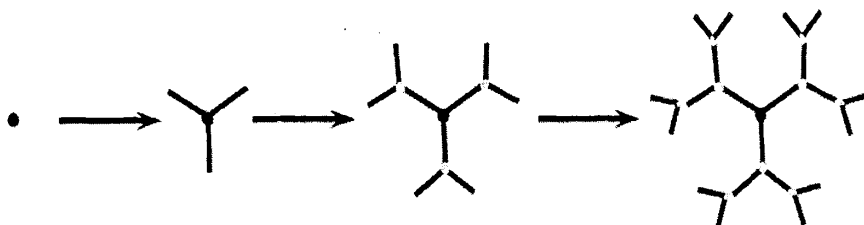


图1.3 发散法合成星形或树枝形分子示意图。

以一个分子为核心, 辐射向外反应可以形成星形分子, 进一步向外反应可以形成的高度支化、具有三维空间结构的树形分子(如图1.3)^[33]。就其形貌而言, 树形分子由中心向外对称发散、高度分支, 容易形成一个高度对称的纳米球体。由于其精确的分子结构、高度的几何对称性、相对分子质量可控、卓越的单分散性、大量的高密度表面官能团、分子内部存在空腔、分子本身具有纳米尺寸等特点, 因此它具有良好的流体力学性能、独特的黏度行为、密度及密度分布、容易成膜、不易结晶等特点。由于这些特点, 这种具有纳米尺寸的星形分子在主客体化学、生物医学、药物运输、催化剂、纳米技术、功能材料等诸多领域都取得了重要的应用。尤其是树形聚芳酰胺类, 不但具有生物相容性, 而且化学稳定性好、纳米尺寸稳定, 更是研究的热点之一^[34-38]。

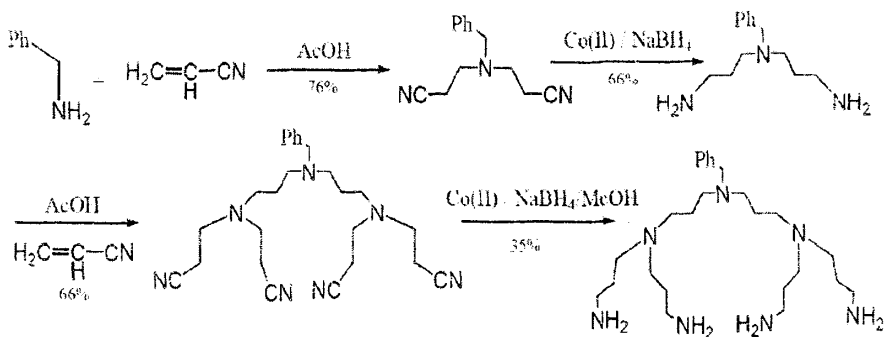


图1.4 以苯胺和丙烯腈为原料合成多臂多胺“层叠状”分子^[40]。

由于星形或树形分子的结构形态与一般的线性大分子有较大的不同,因此其合成方法与一般的线性大分子不同。必需使一个活性基团与单体反应后得到两个以上的活性基团,以便产生多分支结构,也就是说以重复的反应步骤分步合成,以定向辐射的形式向外增长,经过一个反应周期,得到新的一级壳层。成功合成树形分子的关键在于选择合适的单体和合适的化学反应,以精确控制树形分子能够在三维空间内顺利地生长。合成树形分子时通常利用加成反应(如 Michael 加成)、外环聚合、缩合反应(如醚化、酯化、酰胺化)等化学反应。目前,合成树形分子的方法主要有五种:发散合成法、收敛合成法、双向合成法(对角线法)、固相合成法、金属配位法。

早在 1941 年,高分子科学家 Flory 就认为,多官能团单体的聚合产物中可能存在树形分子,在理论上提出了树形支化分子的模型,并探讨了这类树形支化分子的物理化学性质^[39]。20 世纪 70 年代末,主客体化学和超分子化学的兴起及发展推动了树形分子研究的发展。上世纪 80 年代,树形分子的合成方法被开发出来后,树形分子的研究才逐步进入到实质性阶段,并在近三十年有了突飞猛进的发展。1978 年,德国化学家 Vögtle 等人首先报道了使用苯胺和丙烯腈作为原料,用逐步重复的方法合成得到了多臂多胺层叠状分子^[40],这是一种树形分子,合成过程如图 1.4 所示。理论上,可以无限地重复这两步反应,进而得到高代数的树形分子,但实际上苯胺和丙烯腈的还原反应存在一些困难,使得最后的产率较低,仅仅合成出第二代的树形分子。即使如此,Vögtle 等人提出的在发散中兴周围利用分支单元组合的方式合成树形分子的设想,第一次描述了由内而外的“发散合成法”的合成思想,这种合成思想对以后的树形分子的合成及发展产生了深远影响。

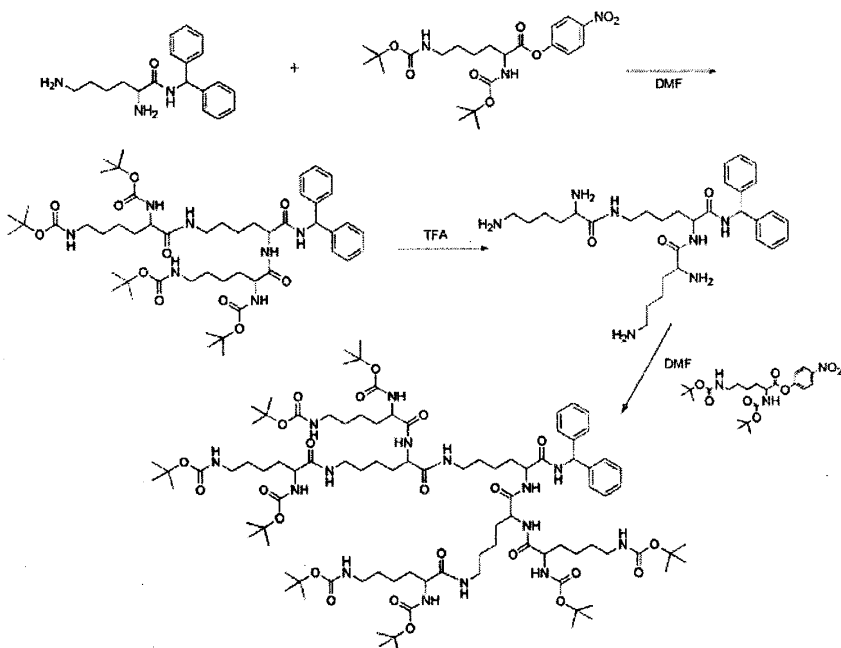


图1.5 利用多肽逐步合成技术得到高度支化的聚赖氨酸树形大分子 [41]。

上世纪 80 年初, Denkwalter 等人和 Aharoni 等人合作, 利用多肽逐步合成技术得到高度支化的聚赖氨酸树形大分子 [41], (图 1.5) 其中, 每个分支单元都引入了活性点, 而且分支单元的长度不相等, 这是最早的氨基酸骨架树形分子的合成的研究。1985 年, Newkome 等 [42]报道了他们利用多官能团单体 (三羟甲基氨基甲烷等) 合成一系列的树枝状醇类化合物。随后美国化学家 Tomalia D A 等人通过重复的 Michael 加成和酰胺化反应, 在温和条件下合成出了一系列聚酰胺-胺 (PAMAM) 树形分子 [43]。现在, 已经可以合成十代的 PAMAM 树形分子。PAMAM 系列分子容易合成, 且结构精确可控, 已经成为研究最深入、应用最广泛的树枝分子, 并且已经商品化, 在生物、医学、分析化学、材料等诸多领域都有广泛的应用。

随着医用药物缓释包装材料 PAMAM 的问世, 科学家一直致力于快速高效地合成聚酰胺树形分子。从最初的多步硝基还原法或者是其他的保护与脱保护法, 到 2000 年后的多步活化羧基 (高效合成, 副反应多), 可以看出研究的着眼点在于: 1, 分子量分布的单一性; 2, 提高最终产物的产率; 3, 大规模快速生产的工业可行性。而能将这三者全部实现的合成方法至今还没有。无论是发散法还是收敛法, 都避免不了多次、繁杂、耗时的步骤, 比如保护与脱保护、中间产物的提纯与分离, 诸多原因都导致了树形聚合物大规模生产的成本高、实现困难。自从 1999 年之后, 科学家们致力于快速高效合成树形聚酰胺的研究, 并取得了一些成功。Rannard 率先利用二巯基咪唑连续地活化端基的方法, 用一锅法合成

了聚酰胺和聚酯的树形聚合物^[44]。其大致的机理如图 1.6 所示, 首先, 羧基与二羰基咪唑反应, 得到活化, 然后加入等摩尔量的氨基, 即可高产率地生成酰胺。通过连续操作, 连续地按比例投入二氨基咪唑和单体就可以得到树形聚酰胺。这种方法主要用于脂肪族聚酰胺。根据 Rannard 的方法, 东京工业大学的 Mitsuru Ueda、Yamakawa 及其合作者也尝试了基于 DBOP 的一锅多步活化法, 两者机理有类似, 但是 Ueda、Yamakawa 将其应用于树形聚芳酰胺的制备^[45]。这种反复活化的方法最明显的优点是, 整个反应的过程都是可以控制的, 每一代的单体也可以不同, 能够影响其分子量单一性的唯一因素就是每一步的反应产率, 以及所使用药品的纯度, 反应的步骤越多, 这些的累积影响就越明显。2002 年, Okaniwa 根据 Yamakawa 的方法, 与其合作, 成功地用一锅法合成了四代聚芳酰胺-胺的树形聚合物^[46]。截至目前, Ueda 小组关于聚芳酰胺树形分子的快速合成, 据我们所知有三种方法^[47-52], 如图 1.7 所示, A 方法采用了氯化亚砷多次活化羧基的方法, 大大简化了操作, 并提高了最终的产率, 成本很低; B 方法采用 DBOP 反复活化羧基的方法, 操作较为简单, 提高了最终的产率; C 方法采用三氟乙酸酐多步保护氨基, 然后水解活化的方法, 但是操作更为方便, 产率相当高, 成本较低。

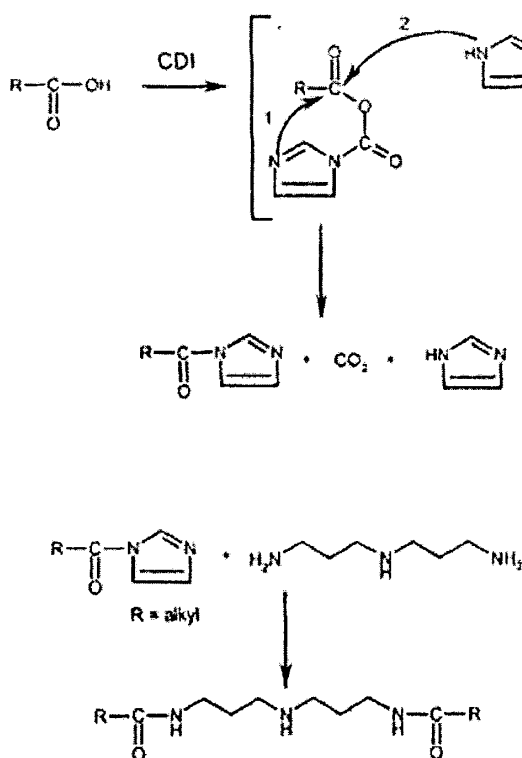


图1.6 二羰基咪唑活化羧基并与氨基选择性反应^[44]。

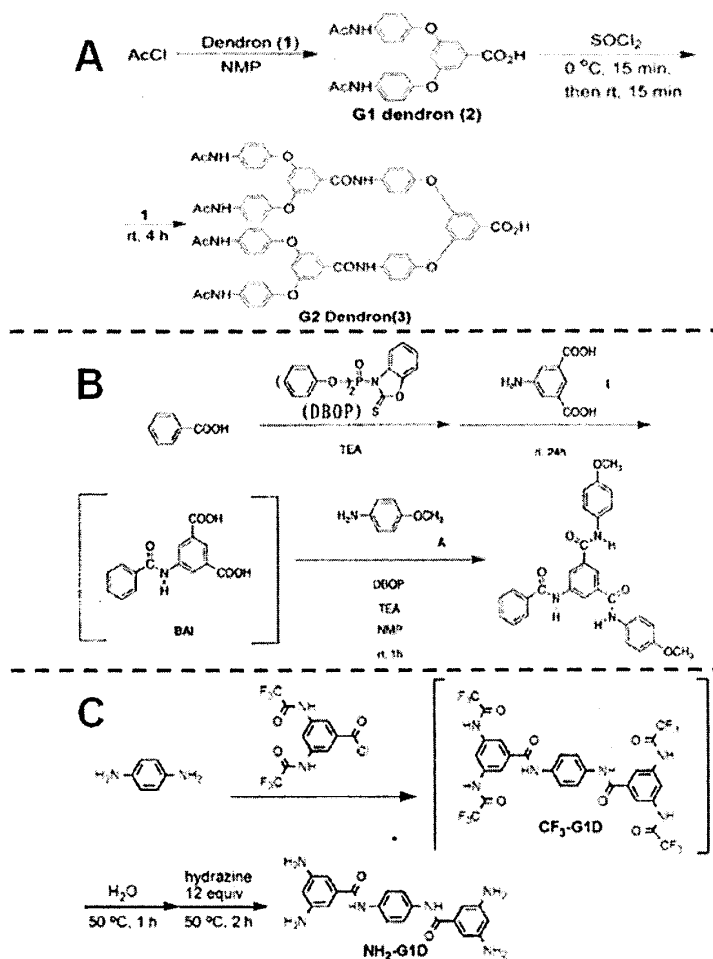


图1.7 Ueda小组关于聚芳酰胺树形分子的快速合成的三种方法 (A^[47] B^[45] C^[50])。

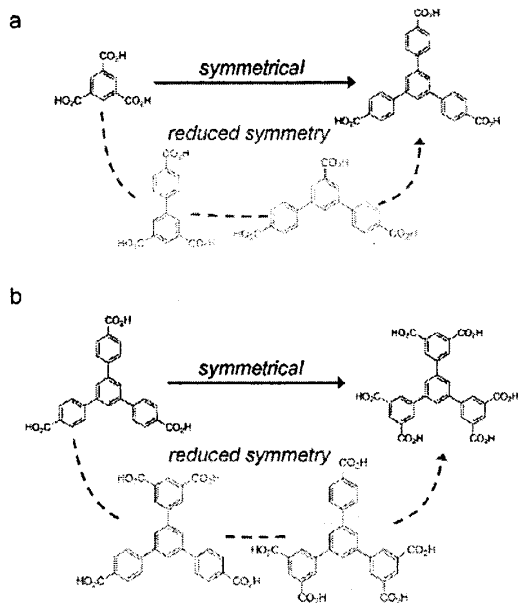


图 1.8 几何形状不对称 (a) 和官能团不对称 (b) 树形亚苯基分子^[53]。

星形或树形聚酰胺除了控制分子量外,还可以通过不对称合成控制其拓扑结构与官能团的分布。2010年密西根大学(Michigan)的Adam J. Matzger教授在研究利用树形亚苯基分子制备微孔配位聚合物的时候就包含了这个概念。如图1.8所示,通过合成路径的巧妙设计,可以降低分子几何形状的对称性,破坏了原有分子的旋转对称性;也可以降低分子末端官能团(此处为羧基)的对称性,得到外围官能团非旋转对称的树形分子^[53]。

芳香基多羧酸分子既可作为反应中心合成支化聚合物,也可以直接与金属配位构建金属有机骨架材料的结构单元^[54-59],实现芳香多羧基分子的几何调控,是“自下而上”地设计和研究支化聚合物、金属有机骨架材料的重要起点之一。对于芳酰胺为单体的树形分子,其核心问题在于基团保护的多样性与脱保护的选择性。荷兰埃因霍恩科技大学的E. W. Meijer小组利用均苯三甲酸三甲酯的不对称水解,分别得到均苯三甲酸二甲酯和均苯三甲酸单甲酯,并接着在树形芳酰胺的结构与功能领域开展了大量工作^[60-62]。该小组以均苯三甲酸作为起始核,在甲醇溶液中,以浓硫酸为催化剂,回流得到均苯三甲酸三甲酯,未反应的原料可以用碳酸氢钠溶液洗去。不对称水解的原理较为简单,即利用反应前后间位基团的诱导效应使甲酯水解活性发生改变,但是难免会有副产物,所以上述两种非对称核的反应后处理是关键点。均苯三甲酸二甲酯的水解及后续处理,用约一倍当量的氢氧化钠在甲醇中水解反应之后,减压将溶剂除去,用二氯甲烷和碳酸氢钠直接萃取得到产物,水相酸化后用乙酸乙酯萃取即得到产物;均苯三甲酸单甲酯的水解及后续处理,用两倍单量的氢氧化钠在甲醇中水解完全后,酸化反应液并用乙醚萃取,得到粗产物,再用乙酸乙酯重结晶即得到产物。除此之外,利用不同苯甲酸酯的水解条件不同也可以起到相似的效果。比如,苯甲酸叔丁酯的水解条件为强酸性或者中度以上碱性($\text{pH} > 10$),而苯甲酸甲酯在弱碱性($\text{pH} < 10$)的条件下依然可以快速地实现水解^[63]。

1.2.2 聚酰胺的结构

1.2.2.1 聚酰胺的晶体

高分子由于长链特征,聚集态结构相比材料更加复杂,呈现不同尺度的多级聚集态。化学组成、共价键连接方式、空间立构决定了高分子的一级结构;由于链的柔性不同从而呈现不同的构象,比如伸直链、无规线团、折叠链、螺旋链等决定了高分子的二级结构;分子链之间的相关性,比如无定形、晶体、取向决定了高分子的三级结构。聚酰胺同样也具有上述的多级结构。

脂肪族聚酰胺,即由酰胺键将烷基链连接所得的高分子,俗称尼龙。除了范德华力和偶极作用之外,尼龙分子链之间最重要的相互作用力就是相邻酰胺键之间的氢键^[64],并直接影响其结晶。对PA6来说,分子链长度上的方向性直接由

酰胺键 (-CO-NH-) 决定, 对于长度方向上对称的 PA66 而言则无方向性。方向性的存在将直接影响结晶或熔化过程中熵的变化, 并极有可能就是 PA66 和 PA6 的熔点差别的主要原因 (260 vs 220 °C, PA6 的熔融熵增更多)。如图 1.9, PA 的结构可以简单地分解为二维平面内的分子链排列和三维空间的氢键网络, 而结晶过程即是优化亚甲基和酰胺键能量的过程, 因此结晶的形态与时间、温度密切相关, 通过改变结晶条件可以得到不同的晶型 (α , β , γ , δ , λ , 近晶相, 亚稳中间相等), 其中最主要的晶型为 α 晶和 γ 晶^[65]。 α 晶中, 烷基链呈伸直的“Z”字形状态; γ 晶中为了实现充分伸展的平面结构酰胺键旋转了 60°, 导致其分子链方向的周期更短。 α 晶中, 氢键在相邻且反平行排列的分子链之间形成; γ 晶中氢键在相邻且顺平行排列的分子链之间形成。对于胺基之间碳原子数目为偶数的 PA 而言, 当亚甲基链段较短时 (PA4, PA6) α 晶更稳定, 当亚甲基链段较长时 (PA8, PA10, PA12) γ 晶更稳定^[66,67]。此外, 胺基之间碳原子数目为奇数的 PA 则主要以 γ 晶结晶。PA66 由于具有对称结构而无方向性, 不存在 γ 晶型^[68]。

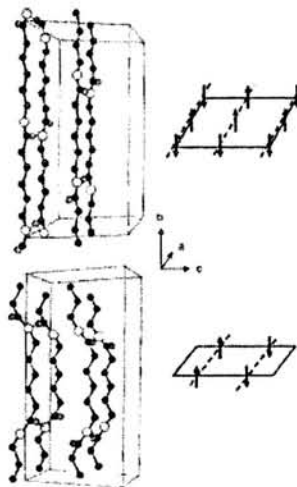


图 1.9 PA6 的两种晶体结构, α 晶 (上) 和 γ 晶 (下)^[67]。

PA6 是研究得较多的脂肪族尼龙, 目前发现了至少四种单斜相, 分别为 α , α' , β , γ 。 α 是热力学稳定相, γ 则是动力学稳定相^[69,70], α 相在高温下转变为 α' ^[71,72], α 相变得相对无序成为 β 相^[73-75]。另外, 在 PA6 的低分子量预聚物中还发现了 λ 相^[76]。所有的相中 α 和 γ 是最容易获得的, 并且两者可以通过 X 射线散射 (XRD) 图案区分^[77,78]。当 PA6 样品从熔体冷却或者从溶液中结晶获得 α 晶, 当 PA6 样品从高温快速结晶则可以获得 γ 晶, 通过加热、拉伸、溶剂的方法可以将 γ 晶转变为 α 晶^[79,80], 而这一过程往往是固相转变。

如图 1.10 所示为 PA6 纤维拉伸过程中 γ 向 α 晶转变的一维 XRD 谱图, 首先, 该转变在室温下即可进行 (固-固转变), 形变的过程增强了分子链的流动性更有

利于晶体转变的发生^[81]；另外，拉伸后的纤维呈现为 α 晶，在 2θ 为 80° 处为分子链方向上的周期 17.2 (0140)，在外力去除之后热力学稳定的 α 晶不再回复为初始的 λ 晶，可见，两相之间的转变经历了类似于 α 晶的中间相，类似的转变在升温过程中也有发现，并且转变温度被称为 Brill 转变温度 (T_B)。

温度对 PA 的结构与宏观力学性能影响也十分显著。在 170°C 退火之后，PA6 的拉伸强度降低，与其对应的结构变化的定量分析却相当困难。从 $160\text{--}190^\circ\text{C}$ 升温过程出现的这一结构变化即为 Brill 转变，其原因可以归结为链松弛^[82-85]。

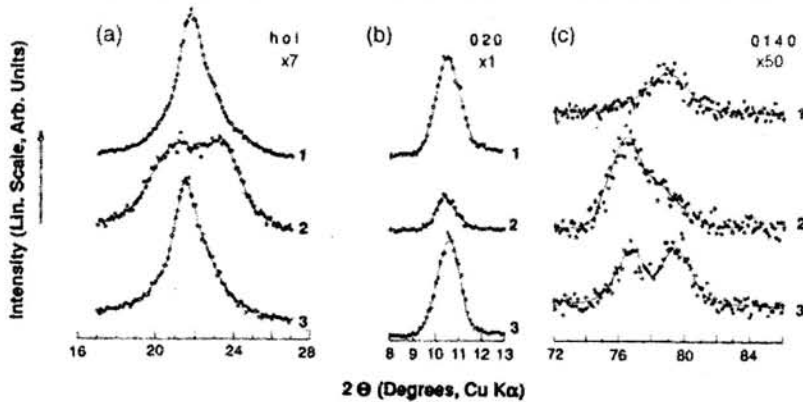


图 1.10 PA6 纤维拉伸过程中 γ 晶向 α 晶转变的一维 XRD 谱图^[67]。

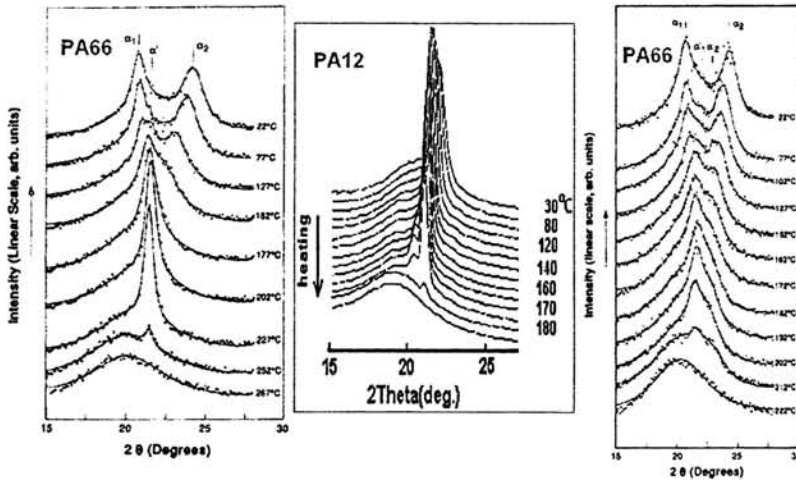


图 1.11 PA 升温过程中变化的一维 XRD 谱图，PA66(左)^[96]，PA12(中)^[92]，PA6(右)^[96]。

PA66 在升温的过程中也存在 Brill 转变，在 XRD 一维图上表现为原来 (100) 峰和 (010) 峰在升温过程中逐渐合并为一个峰(转变温度为 160°C)^[86]。在其他的脂肪族 PA 升温过程中也有发现 Brill 转变发生^[87-91]，如图 1.11 所示，在 2θ 为 20° 左右的峰为 α 晶中氢键平面内相邻分子链之间的周期， 2θ 为 24° 左右的峰为 α 晶中氢键平面之间分子链之间的周期。最初，Brill 转变被定义为有与分子链

围绕链轴的旋转引起的三斜相向假六方相的转变。然而后续的核磁共振实验发现三斜相并非总是转变为假六方相，并且在转变的过程中，氢键网络保留了其完整性，而 XRD 中两个散射峰的合并被解释为大幅度振动引起的两个周期相互接近。因此，在不同的 PA 中类似的转变有着不同的 XRD 散射峰行为。在 PA12 中，室温下的单峰在加热过程中发生分裂，被称为 γ 向 α' 的转变^[92-93]；在 PA6 中，室温下的两个峰在加温过程中向中心靠拢，被称为 α 向 α' 的转变。因此，Brill 转变的定义如果单从 XRD 散射峰的行为来判断的话，PA6 和 PA12 的转变应该不能被称为 Brill 转变，但是，如果从本质上来理解，将其定义为一个分子链的松弛过程，即，PA 晶体中酰胺键氢键网络中的亚甲基发生大幅度的振动，那么，上述的各种行为也可以被称为 Brill 转变。同时，Brill 转变过程中的热力学曲线证明这是一个一阶相变，尽管该转变确实与样品相关而且经历一个逐渐的过程，因为转变并非整个晶体的协同运动导致，而是晶体内部的数个晶胞的协同转变，因此晶体的尺寸会影响该转变^[94-95]。

芳香族聚酰胺，即由酰胺键将芳香基团连接所得的高分子，通常由于主链上苯环之间的强 π - π 相互作用，使得芳香族聚酰胺分子链十分刚硬，在溶液或熔体状态下呈现液晶有序，因此通过溶液纺丝的方法可以得到分子链高度取向的超强度纤维。与脂肪族聚酰胺类似，芳香族聚酰胺的晶体结构也可以简单地用二维平面内的分子链排列表示，刚性的分子链使得其结晶类型更加单一。如图 1.12^[97,98]，为聚对苯二甲酰对苯二胺（PPTA，左）和聚对苯甲酰胺（PBA，右）的晶体结构示意图，其中黑色为氧原子，深灰色为碳原子，白色为氢原子，浅灰色为氮原子。

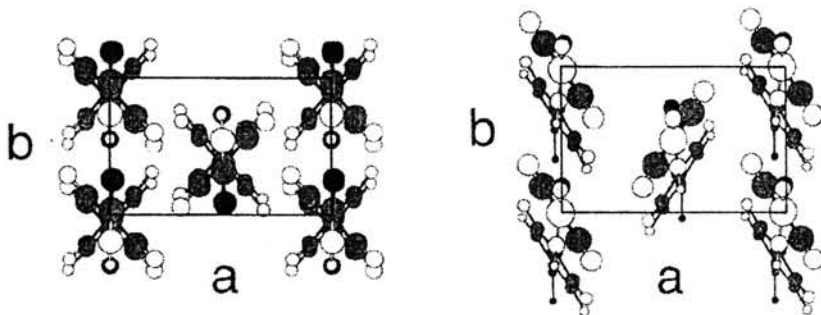


图 1.12 聚芳酰胺的晶体结构，PPTA（左）和 PBA（右）^[97]。

与脂肪族聚酰胺类似，具有对称结构的 PPTA 分子无方向性，而对氨基苯甲酸作为单体的 PBA 的分子链方向由酰胺键的方向决定，PBA 晶体中，所有分子链顺平行排列。PPTA 的晶胞为单斜（假正交晶系），晶胞尺寸分别为 $a = 7.80$ ， $b = 5.19$ ， $c = 12.90$ ， $\gamma = 90^\circ$ ；PBA 的晶胞为正交晶系，晶胞尺寸分别为 $a = 7.75$ ， $b = 5.30$ ， $c = 12.87$ ， $\gamma = 90^\circ$ ，其中 c 轴平行于分子链长度方向。

由于有苯环之间的 π - π 共轭与酰胺键之间的氢键双重锚定作用, 聚芳酰胺在加热过程中, 分子链排列的方式几乎不变, 但是分子链间及分子链内苯环的相对位置会发生转动, 从而进一步影响其晶格尺寸。不同温度下芳酰胺晶体的平衡晶胞参数理论变化行为如图 1.13, 实心圆点为 PPTA, 空心圆点为 PBA, 其中假正交相 PPTA 晶胞的 γ 角度随温度在 90° 附近变化, 而正交相的 PBA 晶胞中的 γ 角度恒定为 90° 。随着温度升高, 两种聚芳酰胺均表现为在垂直分子链平面上膨胀, 在分子链方向上收缩。由于所采用的非键合力场参数是由室温下的静态晶胞数据拟合所得, 尤其是受到热振动和临界温度等的影响, 计算数值比实验值稍偏大 [99]。

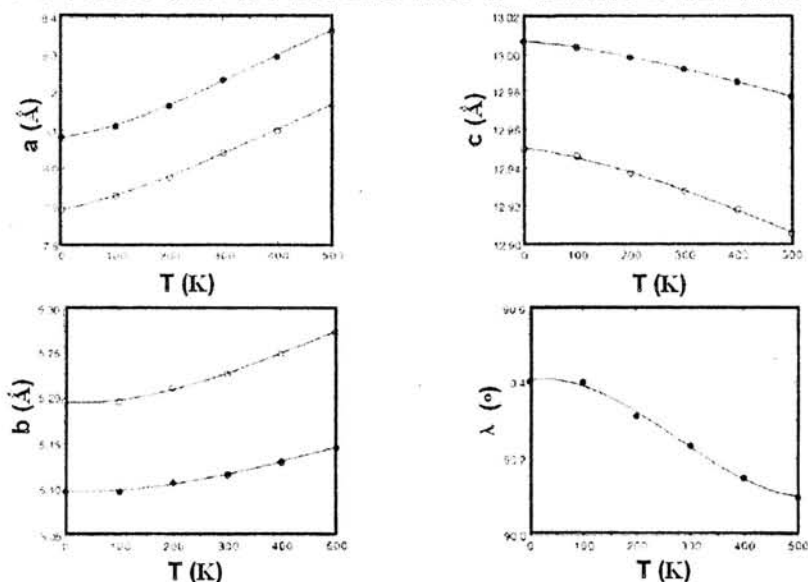


图 1.13 不同温度下芳酰胺晶体的平衡晶胞参数理论变化行为 [97]。

1.2.2.2 预聚酰胺的液晶

液晶是介于三维有序晶体和各向同性液体之间的一种相态, 即是部分有序各向异性的液体, 液晶分子的排列具有一维或者二维的长程有序。液晶的研究历史可以追溯到 1888 年。澳大利亚的植物学家 Friedrich Reinitzer 制备了胆甾醇苯甲酸酯 [100], 在加热过程中发现具有两个熔点, 实际上, Reinitzer 观察到的正是液晶的光散射现象 (混浊、半透明) 和胆甾螺旋结构的选择性光反射现象。1922 年 G. Friedel 把液晶分为三类: 向列 (nematic)、近晶 (层状) (smectic)、胆甾 (cholesteric), 其单元堆积方式大致如图 1.14 所示。向列相具有低有序、高对称性, 分子链长轴单一取向并与指向矢成一定的角度。将向列相的液晶降温可以得到近晶相, 分子质心会形成有序分布, 即在取向序参量的基础上加入了位置序参量, 除了分子长轴统一取向之外, 分子质心在各个层面内取向。胆甾相, 分子排列成层, 层内分子互相平行排列, 分子长轴和层面平行, 相邻层的分子长轴方向

形成规则转角, 沿着层面的法线方向看, 分子长轴的空间排列形成螺旋结构, 实际上可以将胆甾理解为向列相的一种畸变, 并且在一定条件下可以转变为向列相。

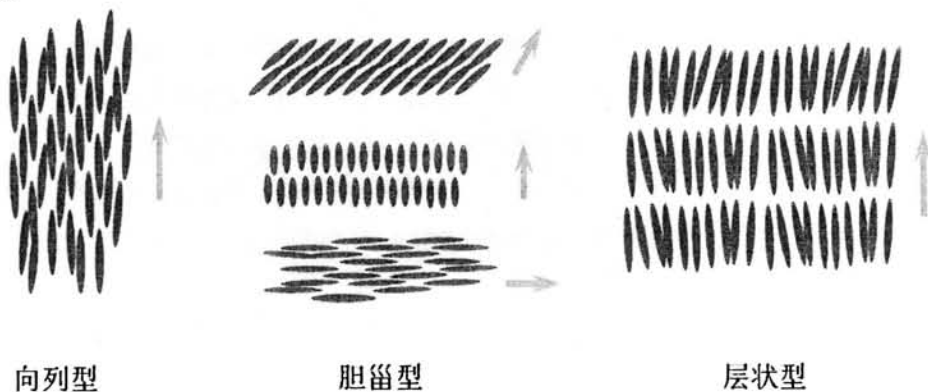


图 1.14 三类液晶示意图, 箭头为液晶元指向矢。

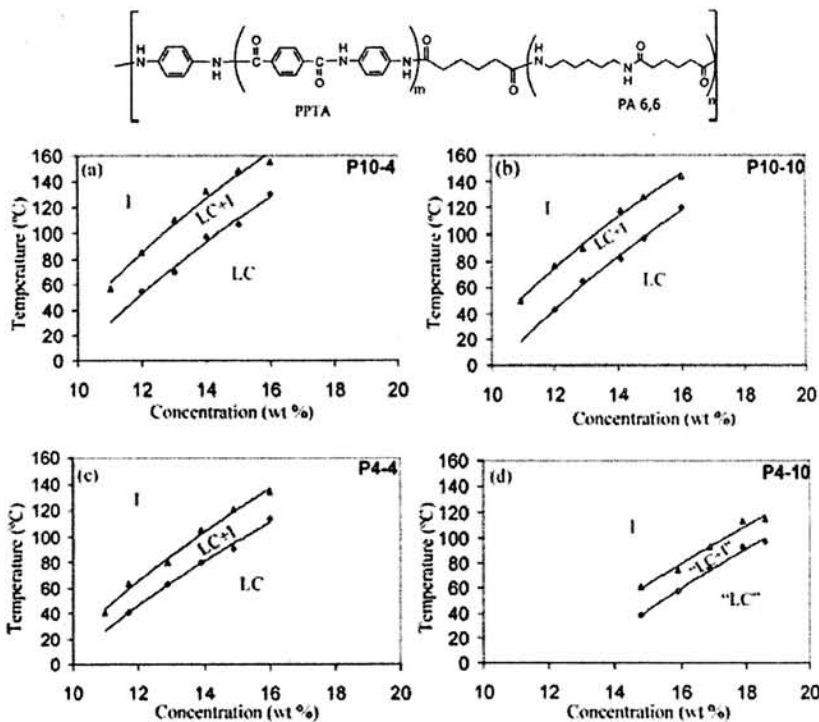


图 1.15 共聚酰胺 PPTA-b-PA66 的化学结构及其浓硫酸溶液相图^[109]。

对位聚芳酰胺在浓硫酸或 DMAc/LiCl 溶剂中可以形成溶致液晶, 一般为向列相, 极容易通过外场取向。早在 1965 年杜邦公司的研究员 S. L. Kwolek 就发现了这一现象, 并发明了 PPTA 的液晶纺丝工艺, 由此得到的纤维被称为“Kevlar[®]”, 随着加工工艺的改进, 使得 Kevlar 称为一种力学性能超强的有机纤

维^[101]。正因为有如此重要的工业意义,与PPTA类似的其他刚性芳酰胺及其与较柔软的高分子共聚所得高分子的液晶性能被广泛地研究。在刚性的聚芳酰胺中引入软段的目的在于增加溶解度或降低熔点,并优化材料整体的力学性能^[102-109]。当所得的嵌段共聚物中刚性的芳酰胺体积分数足够时,同样可以形成溶致液晶。1990年,Delft理工大学的Stephen J. Picken教授利用X射线散射研究了预聚芳酰胺在浓硫酸中的液晶行为^[110]。2006年,该小组又合成了芳香族/脂肪族共聚酰胺PPTA-b-PA66^[109]。如图1.15所示,右上角标注的数字分别代表PPTA和PA6每个链段中的重复单元数,即结构式中的m和n。将该多嵌段共聚物溶于100%浓硫酸,随着温度的变化在偏光显微镜下可以观察到溶液向液晶转变的过程。由于该体系粘度大,分子量有一定分布,因此相转变不仅仅是热力学过程,而且存在两相共存区域(图中“LC”代表液晶相、“I”代表各向同性溶液)。

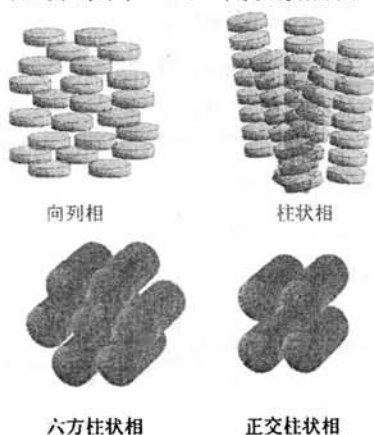


图 1.16 盘形液晶的向列相与柱状相示意图。

盘形聚酰胺也可以形成液晶,并以向列相和柱状相最为常见,同时由于一维苯环共轭结构的电子传导特性,其在光伏太阳能、发光二极管、场效应晶体管等领域得到广泛的研究和应用^[111-114]。柱状相大致可以分为分子堆砌有序和无序两种情况,同时根据二维结构对称性又可以分为六方、四方、单斜等(图1.16)。酰胺键之间的氢键在盘形或树形聚酰胺柱状结构中起到至关重要的定位与加固作用,并与其他次价键,如离子相互作用、电荷转移相互作用、亲水疏水相互作用和范德华力协同配合。氢键的特点是:强度适中、具有方向性、动态可逆、响应敏感。按照酰胺键氢键的结构,可以大致分为两类,即结构开放型和结构密闭型^[115]。前者通过氢键,大量的基元分子形成链状或片状等聚集体,尺寸具有延伸性;后者通过氢键,一定量的基元分子形成环状或树形等较成熟的结构,氢键只在层内,而层间则由其他次价键作用。

结构开放型的酰胺液晶以 C_3 对称的1,3,5-三酰胺基苯的衍生物研究最多。2004年,Colin Nuckolls小组对该类型的部分分子做了系统研究,如图1.17,在

分子外围末端接上了不同的尾链,发现手性基团可以使分子形成螺旋柱状结构,同时在特定波长的极化光下可以形成超螺旋结构^[116]。E. W. Meijer 小组也制备了类似的 C_3 对称的 1,3,5-三酰胺基苯的衍生物,发现了分子内与分子间的竞争行为,同时酰胺键的锚定作用增强了基元分子的刚性,并基于“sergeants/soldiers”手性放大原理,实验上用手性基团诱导排列形成螺旋结构^[117]。I. Paraschiv 小组合成了通过柔性链连接的苯并菲,发现其电荷载流子迁移速率在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 时达到 $0.12\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$,是目前已知的苯并菲体系中最高的电荷传输速率,该小组报道称其原因为时苯环在相对扭转 60° 时支链上的苯并菲仍然可以重叠^[118]。T Ishi-i 将此类分子的研究推广到三嗪酰胺盘性液晶分子,同样通过缺电子的三嗪中间核的 π - π 堆积作用、烷基链间的范德华作用、酰胺键间氢键的锚定作用、手性基团的手性放大作用等,形成特定的柱状结构^[119]。J. Barbera 则研究了类似的以苯并菲为核的分子,其末端为亲水的葡萄糖基团,该分子不但具有液晶性而且与热水能任意比互溶^[120]。此外,R. I. Gearba 小组合成了含酰胺柔性链的氮杂苯并菲盘形液晶分子,并借其柱状结构研究了其电导特性^[121]。

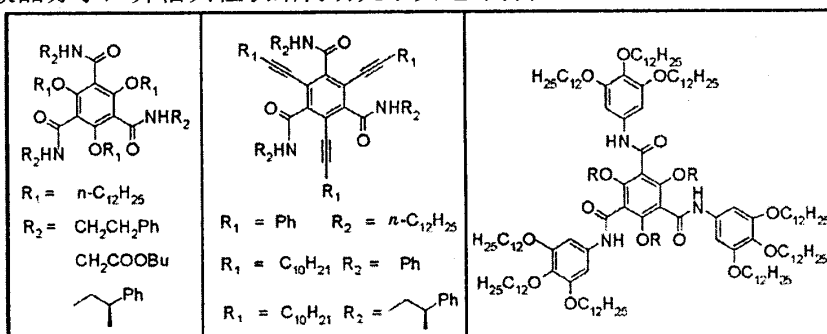


图 1.17 外围末端为不同尾链的 C_3 对称的 1,3,5-三酰胺基苯分子^[116]。

结构密闭型的酰胺液晶,即水平层面上借助酰胺键之间的氢键形成柱状相。G. Lattermann 利用分子 3,4,5-三烷氧基苯甲酰胺(图 1.18a)的二聚体形成柱状液晶相,红外光谱的结果证明了其二聚体之间氢键作用的存在^[122]。相似的非啶分子通过酰胺键氢键也可以形成盘形二聚体(图 1.18b),当烷氧基为辛氧基、癸氧基或十二烷基氧基时,可以形成六方无序的柱状结构,该二聚体具有一定的热稳定性,红外光谱研究发现,即使在清亮点温度时二聚体结构依然未被破坏^[123]。

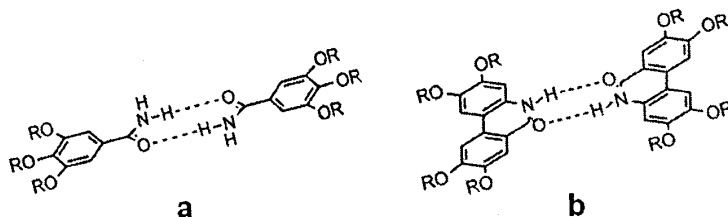


图 1.18 苯甲酰胺 (a)^[122] 和非啶 (b)^[123] 分子通过密闭型氢键形成二聚体。

1.2.2.3 预聚酰胺的其他超分子结构

超分子,是指多个分子通过氢键、范德华力、电荷库伦作用、 π - π 共轭、亲疏水作用等非化学弱相互作用而自发形成有序组织的聚合系统。超分子的特点是: 1, 具有能量与结构的高度匹配性; 2, 基本单元具有自识别、自组装、行为复制能力; 3, 其形成过程熵减, 需要消耗物质和能量。之前两节提到的结晶与液晶也属于超分子的范畴。本部分以预聚芳酰胺作为重点, 按照分子几何形状的不同补充综述其他类型的超分子结构, 并附带说明自然界中的聚酰胺超分子结构——多肽纤维的结构特点。

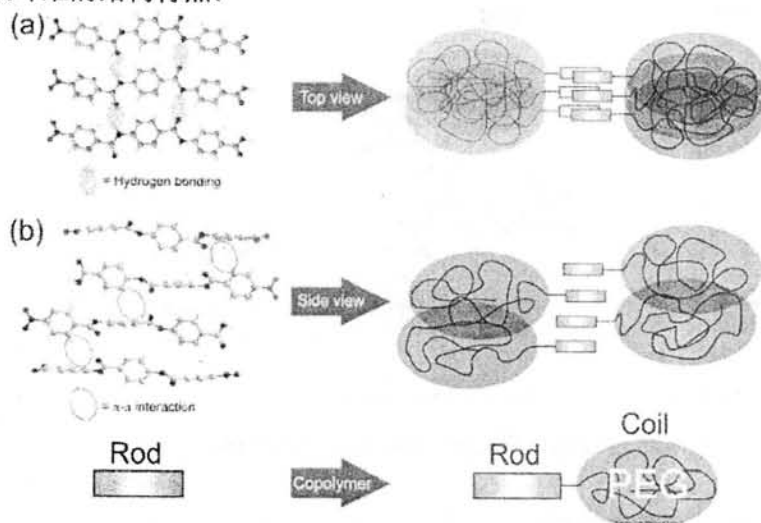


图 1.19 嵌段共聚物 PBA-b-PEG 的堆砌方式简图 [127]。

线形芳酰胺的超分子以德国 Kilbinger 小组的研究最具代表性。2005 年, 该小组研究了预聚 PBA 与聚乙二醇的软-硬嵌段共聚物 (PBA-b-PEG) 的结构, 并利用凝胶渗透色谱 (GPC) 和紫外可见光谱 (UV-vis) 发现其在氯仿或水溶液中的聚集态与硬段 PBA 的长度有关, 在两种溶剂中, 预聚芳酰胺部分形成聚集体的临界聚合度分别为 5 和 4 [124]。2006 年, 该小组研究了 PBA-b-PEG 在氯仿、甲苯、水中的聚集态, 均发现嵌段共聚物聚集形成了横向尺寸为 10 nm 的纤维, 其长度可以达到几百纳米 [125]。之后, 小组继续利用动态光散射 (DSL) 和扫描力显微镜 (SFM) 对该体系研究通过调整 PEG 部分的体积分数, 获得了球状或棒状胶束, 并得到了曾经预测的曲棍球状胶束的强有力证据, 并通过进一步的分析, 提出了其分子模型 [126]。2010 年, 该小组和 Hans W. Spiess 小组合作利用固体核磁/宽角 X 射线散射联用 (solid-state NMR/WAXS), 差示扫描量热 (DSC) 和偏光显微镜 (POM) 更深入地研究了 PBA-b-PEG 聚集体内部的次价键作用力, 发现 PBA 部分有着类似 β 折叠的结构 (图 1.19), 而该结构可以被酰胺键之间的氢键稳定 [127]。之后, 该小组又在 PBA 的羰基邻位接上烷基侧链, 得到毛茸刚

性棒状预聚物与柔性 PEG 的嵌段共聚物,并用动态光散射和透射电镜研究了该嵌段共聚物在极性或非极性溶剂中的超分子结构,由于较大的侧基存在, π - π 共轭成为该体系聚集最重要的内因,而核磁共振的数据恰恰也证明了这一点^[128]。

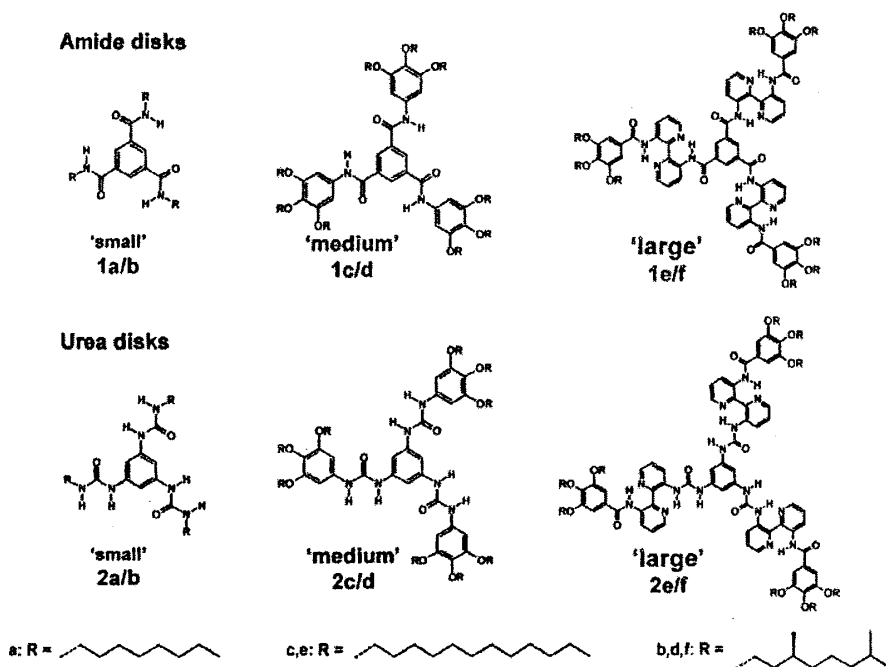


图 1.20 分子结构和大小不同的 C₃ 对称芳酰胺分子^[129]。

星形或树形芳酰胺的超分子以荷兰的 E. W. Meijer 小组的研究最具代表性^[129], 而该小组的研究又以 C₃ 对称分子为重点。2002 年, 该小组利用紫外圆二色 (UV-CD) 一共研究了 12 种不同的分子 (图 1.20), 通过人为地引入分子结构上的突变, 从而通过对比以解释不同价键对超分子结构形成的作用, 其中 6 种中心苯环以酰胺键 (-CO-NH-) 与外部连接, 另外 6 种中心苯环以酰脲键 (-NH-CO-NH-) 与外部连接; 外围基团采用大、中、小不同体积; 同时, 烷基链也分为手性和非手性。在非极性溶剂中, 除了中等大小并由酰胺键连接外围的分子之外其他所有的分子都可以形成螺旋柱状或纤维状结构, 并且由此结构进一步可以进一步得到胶体, 胶体的原子力显微镜 (AFM) 照片与小角中子散射 (SANS) 研究进一步证明了该一维 (1D) 结构。尺寸最大并由酰胺键连接外围的分子, 所形成的纤维长度可以达到微米级, 同时由酰脲键连接的分子所获得的一维超分子结构比酰胺键连接的分子获得的一维结构更加坚固。酰脲键连接的中等大小的分子, 形成了刚性的棒状结构, 其中酰胺键连接的中心盘很快就能达到热力学平衡态, 因此动力学因素最终影响了超分子自组装最终的形态。另外, Meijer 小组还研究了一系列酰脲三嗪衍生物的手性超分子结构^[130]。他们发现, 虽然该系列所有的分子都能通过酰脲键之间的氢键以及 π - π 共轭作用组装得到柱

状堆积的超分子结构,然而,只有带有手性侧链的具有桥连二聚体结构的双官能团分子能够自组装形成超分子手性结构(图 1.21)。另外,把不同量的手性单官能团分子逐渐掺进双官能团手性超分子体系中后,反而破坏了原本的手性超分子结构;将不同量的手性单官能团分子逐渐掺进非手性超分子体系中,掺杂少量时起到了手性诱导的作用,但是随着掺入量的增加,由于二聚体交联度的降低,手性信号逐渐变弱直到完全消失。这充分说明超分子手性的强弱与超分子组装体的大小有关,单个超分子组装体内包含的分子个数越多,表现出的超分子手性信号越强。

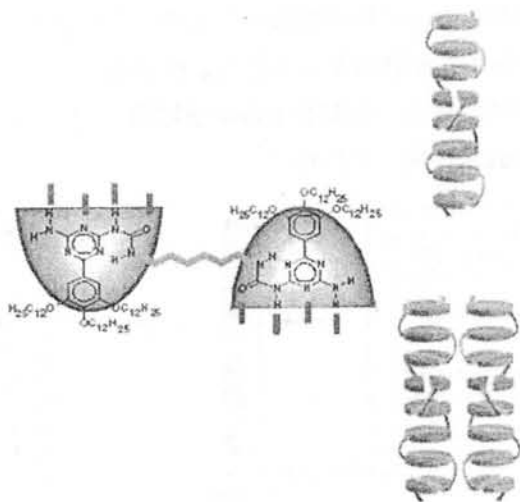


图 1.21 带有手性侧链的桥连二聚体自组装形成超分子手性结构^[130]。

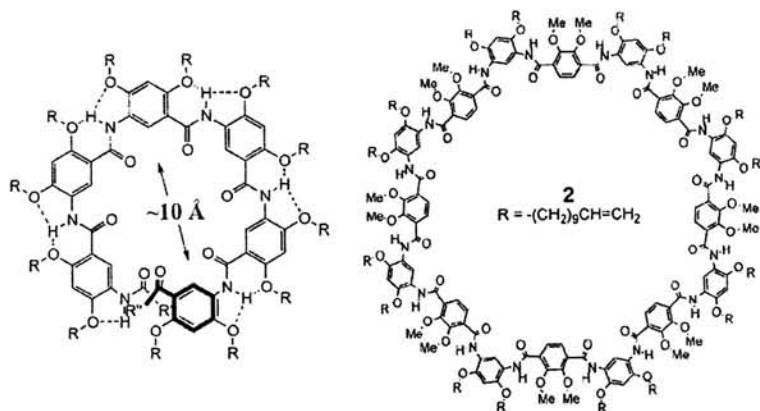


图 1.22 弧形(左)和环形(右)芳酰胺分子^[135]。

环形或弧形芳酰胺的超分子以 B. Gong 小组的研究最具代表性。与脂肪族环相比,芳香环状化合物骨架更加坚固,其构筑单元之间的构象转动自由度极低,正因如此能够产生极高的分子表面,加上苯环之间的 π - π 共轭,可以形成不同类型的超分子结构,比如纳米线、纳米管、纳米囊泡等,在药物输送、人造离子通

道等领域发挥独特功能^[131,132]。另外,借助酰胺键的氢键受体与给体作用,这类分子在分子识别与自组装上也具有特殊的功能,同时酰胺键的存在也引入了一部分构象的可调性^[133,134]。B. Gong 小组研究了环形和弧形的芳酰胺聚集态,如图 1.22,为该小组合成的两种代表性分子化学结构。对于弧形芳酰胺来说,当在分子内引入氢键可以起到调节弧度的作用,固定的弧度将直接影响最终超分子的孔径大小,借助分子本身的弧度可以合成大环芳酰胺或直接形成弧形弹簧状并以此为构筑单元得到大孔的通道,从分子设计的角度来看,在合成时采用邻位、间位或对位的单体或者引入多少数量的分子内氢键将直接调控最终构筑单元的构象,并间接调控超分子结构。对于环形芳酰胺分子来说,通道直径的大小在分子合成时已经确定。该类型分子在极性溶剂中的自组装收到溶剂一定的影响,但是在非极性溶剂中或者能形成良好的一维超分子自组装结构,并且在本体中无特定溶剂处理条件下也可以形成固体的一维结构^[135]。

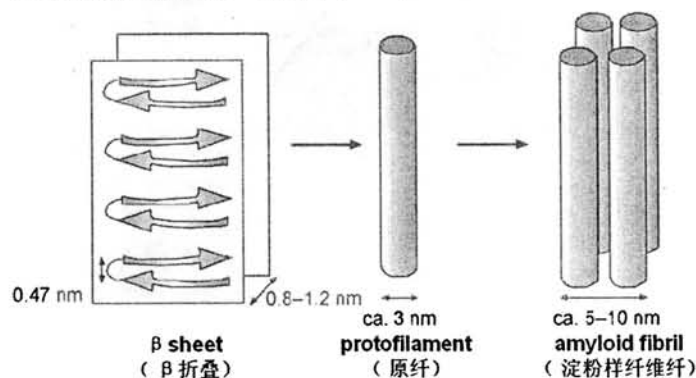


图 1.23 肽链通过 β 折叠自组装形成淀粉样纤维^[138]。

天然聚酰胺,蛋白质或多肽具有超分子结构,在特定的条件下多肽可以由溶液状态析出成为纤维。目前认为多肽的纤维化是诸多退化疾病(amyloid diseases)的原因,比如阿尔茨海默病(Alzheimer's)和克罗伊茨费尔特—雅各布病(creutzfeldt-jacob)等病性痴呆症^[136,137]。由于历史的原因,多肽的纤维化沉淀也被成为淀粉样纤维(amyloid fibrils)。如图 1.23,肽链在淀粉样纤维中采取 β 折叠的方式,分子链垂直于纤维长度方向排列形成原纤,然后原纤进一步形成平行或交织的更高级结构,最终得到纤维结构^[138]。其优点为:1,几乎所有的蛋白质和多肽在一定条件下都可以形成纤维结构,原料的化学组分选择性广泛;2,纤维形成之后具有稳定的力学性能;3,在纤维的外围往往含有氨基、羧基等基团,方便对纤维进行修饰与功能化;4,最重要的是具有生物相容性^[139]。目前应用的领域有:1,组织工程领域的生物活性支架^[140];2,缓释药物的仓库^[141];3,金属纳米线的模板和生物传感器^[142]。

1.3 研究方案与论文结构

研究内容包括: 1, 脂肪族/芳香族酰胺三嵌段共聚物合成与组分含量调控方法。2, 硬-软-硬三嵌段共聚物的微观结构及其两组分在此受限体系中的状态。3, 不同几何形状星形芳酰胺预聚物的合成方法。4, 星形芳酰胺离子的水相聚集态结构及其在功能材料上的应用探索。

预期成果包括: 1, 合成脂肪族/芳香族聚酰胺的三嵌段共聚物, 合成星形芳酰胺预聚物, 并初步实现酰胺化反应的控制。2, 解析三嵌段共聚物的微观结构, 阐明该共聚物作为潜在纤维材料使用的利弊。3, 解析星形芳酰胺预聚物离子的水相自组装结构, 初步探索其在模板材料方面的应用。

研究方法包括: 1, 采用两步法聚合获得硬-软-硬三嵌段共聚物。其中 PA6 预聚物采用熔融缩聚的方法, 并加入一定物质的量比的己二酸和己内酰胺实现其分子量的控制; 采用溶液缩聚法在羧基封端的 PA6 的基础上继续缩合对氨基苯甲酸, 获得三嵌段共聚物, 以亚磷酸三苯酯和吡啶作为催化剂, 以氯化锂和氯化钙作为助溶剂。2, 采用酰氯与氨基反应的方法获得星形聚酰胺预聚物, 利用苯甲酸甲酯的不对称水解获得减对称核, 并选择合适的反应流程获得结构或外围官能团非旋转对称的星形分子。3, 采用 X 射线散射与衍射、傅里叶红外、透射电镜等方法表征并解析各种预聚物的聚集态结构。

论文结构包括: 第二章介绍各种预聚酰胺分子的合成及其化学结构表征。第三章介绍硬-软-硬三嵌段聚酰胺分子的聚集态结构, 及其两组分在该体系中特殊的受限结构。第四章介绍星形预聚酰胺离子在水相中的聚集态结构。

1.4 参考文献

- [1] Ruzette A V, Leibler L. Block copolymers in tomorrow's plastics [J]. *Nature Materials*, 2005, 4: 19-31.
- [2] Barlow J W, Paul D R. Polymer blends and alloys-a review of selected considerations [J]. *Polymer Engineering & Science*, 1981, 21(15): 985-996.
- [3] Emile O, Le Floch A, Vollrath F. Biopolymers: Shape memory in spider draglines [J]. *Nature*, 2006, 440: 621.
- [4] Shao Z Z, Vollrath F. Materials: Surprising strength of silkworm silk [J]. *Nature*, 2002, 418: 741.
- [5] Liu Y, Shao Z Z, Fritz V. Relationships between supercontraction and mechanical properties of spider silk [J]. *Nature Material*, 2005, 4(12): 901-905.
- [6] Jin H J, Kaplan D L. Mechanism of silk processing in insects and spiders [J]. *Nature* 2003, 424(28): 1057 - 1061.

- [7] Tzaphlidou M. Bone architecture: collagen structure and calcium/phosphorus maps [J]. *Journal of Biological Physics*. 2008, 34: 39-49.
- [8] Umbreit J. Methemoglobin—it's not just blue: a concise review [J]. *American Journal of Hematology*. 2007, 82: 134-144.
- [9] Roy G, Sarma B K, Phadnis P P, Mughesh G. Selenium-containing enzymes in mammals: Chemical perspectives [J]. *Journal of Chemical science*. 2005, 117: 287-303.
- [10] Mark JE. *Polymer data handbook* [M]. New York: Oxford University Press, 1999.
- [11] Kijak A M, Perdue R K, Cox J A. Modification of electrodes with nanostructured films containing dirhodium-substituted polyoxometalates [J]. *Journal of Solid State Electrochem*. 2004,8: 376-380.
- [12] Prakash M J, Zou Y, Hong S, et al. Metal-Organic Polyhedron Based on a Cu^{II} Paddle-Wheel Secondary Building Unit at the Truncated Octahedron Corners [J]. *Inorganic Chemistry*. 2009, 48: 1281-1283.
- [13] Zou Y, Park M, Hong S, et al. A designed metal-organic framework based on a metal-organic polyhedron [J]. *Chemical Communications*. 2008, 47: 2340-2342.
- [14] Song X, Zou Y, Liu X, et al. A two-fold interpenetrated (3,6)-connected metal-organic framework with rutile topology showing a large solvent cavity [J]. *New Journal of Chemistry*. 2010, 34: 2396-2399.
- [15] Ogata N, Hosoda Y. Synthesis of hydrophilic polyamide by active polycondensation [J]. *Journal of Polymer Science: Polymer Letter Edition*. 1974, 12(6): 355-358.
- [16] Morgan P W, Kwolek S L. Interfacial polycondensation. II. Fundamentals of polymer formation at liquid interfaces [J]. *Journal of Polymer Science*. 1959, 40: 299-327.
- [17] Kispert R C, Foote S R, Griskey R G. Effect of acid acceptor concentration on the interfacial polycondensation of nylon 610 [J]. *Journal of Applied Polymer Science*. 1968, 12: 137-141.
- [18] Yamazaki N, Matsumoto M, Higashi F. Studies on reactions of the N-phosphonium salts of pyridines. XIV. Wholly aromatic polyamides by the direct polycondensation reaction by using phosphites in the presence of metal salts [J]. *Journal of Polymer Science*. 1975, 13: 1373-1380.
- [19] Higashi F, Ogata S I, Aoki Y. High-molecular-weight poly(p-phenyleneterephthalamide) by the direct polycondensation reaction with triphenyl phosphite [J]. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*. 1982, 20: 2081-2087.
- [20] Kwolek S L, Morgan P W, Schaeffgen J R, et al. Synthesis, Anisotropic Solutions, and Fibers of Poly(1,4-benzamide) [J]. *Macromolecules*. 1977, 10: 1390-1396.

- [21] Abbel Robert, Frey H, Schollmeyer D, et al. Soluble oligoaramide precursors—a novel class of building blocks for rod–coil architectures [J]. *Chemistry - A European Journal*. 2005, 11: 2170-2176.
- [22] König H M, Abbel R, Schollmeyer D, et al. Solid-Phase Synthesis of Oligo(p-benzamide) Foldamers [J]. *Organic Letter*. 2006, 8(9): 1819-1822.
- [23] Klos J, Wurm F, König H M, et al. Automated large-scale synthesis of supramolecular oligo(p-benzamide) block copolymers [J]. *Macromolecules*. 2007, 40: 7827-7833.
- [24] König H M, Kilbinger A F M. An improved rapid synthesis of oligo(p-benzamide) block copolymers [J]. *Macromolecular Rapid Communications*. 2008, 29: 1721-1725.
- [25] Seyler H, Kilbinger A F M. Linear Organo-Soluble Poly(p-benzamide) [J]. *Macromolecules*. 2009, 42: 9141-9146.
- [26] Weissbach H, Pestka S. *Molecular Mechanism of Protein Biosynthesis* [M]. Academic Press: New York, 1977.
- [27] Bermek E. *Mechanism of Protein Synthesis, Structure-Function Relations, Control Mechanism, and Evolutionary Aspects* [M]. Springer-Verlag: New York, 1985.
- [28] Kornberg A. Biologic Synthesis of Deoxyribonucleic Acid [J]. *Science*. 1960, 131: 1503-1508.
- [29] Travers A. RNA polymerase specificity and the control of growth [J]. *Nature*, 1976, 263: 641-646.
- [30] Lenz R W, Handlovits C E, Smith H A. Phenylene sulfide polymers. III. The synthesis of linear polyphenylene sulfide [J]. *Journal of Polymer Science*. 1962, 58: 351-367.
- [31] Yokozawa T, Asai T, Sugi R, et al. Chain-growth polycondensation for nonbiological polyamides of defined architecture [J]. *Journal of American Chemical Society*. 2000, 122: 8313-8314.
- [32] Yokozawa T, Muroya D, Sugi R, et al. Convenient method of chain-growth polycondensation for well-defined aromatic polyamides [J]. *Macromolecular Rapid Communications*. 2005, 26: 979-981.
- [33] Dykes G M. Dendrimer: a review of their appeal and applications [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2001, 76: 903-918.
- [34] King A S H, Twyman L J. Heterogeneous and solid supported dendrimer catalysts [J]. *Journal of the Chemical Society. Perkin Trans*, 2002, 1: 2209-2218.
- [35] Jin Y J, Luo Y J, Li G P, et al. Application of photoluminescent CdS/PAMAM nanocomposites in fingerprint detection [J]. *Forensic Science International*. 2008, 179: 34-38.

- [36] Twyman L J, Beezer A E, Esfand R, et al. The synthesis of water soluble dendrimers, and their application as possible drug delivery systems [J]. *Tetrahedron Letters*. 1999, 40: 1743-1746.
- [37] Eichman J D, Bielinska A U, Kukowaka-Latallo J F, et al. The use of PAMAM dendrimers in the efficient transfer of genetic material into cells [J]. *Pharmaceutical Science & Technology Today*. 2000, 3: 232-245.
- [38] Navarro G, Maiwald G, Haase R, et al. Low generation PAMAM dendrimer and CpG free plasmids allow targeted and extended transgene expression in tumors after systemic delivery [J]. *Journal of Controlled Release*. 2010, 146: 99-105.
- [39] Flory P.J. Molecular Size Distribution in Three Dimensional Polymers. I. Gelation [J]. *Journal of Ameciacan Chemical Society*. 1941, 63: 3083-3090.
- [40] Buhleier E W, Wehner W, Vogtle F. "Cascade" and "Nonskid-chain-like" Syntheses of Molecular Cavity Topologies [J]. *Synthesis*, 1978, 1978(2): 155-158.
- [41] Hawker C J, Frechet J M J. Preparation of polymers with controlled molecular architecture. A new convergent approach to dendritic macromolecules [J]. *Journal of Ameciacan Chemical Society*. 1990, 112(21): 7638-7647.
- [42] Newkome G R, Yao Z Q, Baker G R, et al. Micelles. Part 1. Cascade molecules: a new approach to micelles. A [27]-arborol [J]. *The Journal of Organic Chemistry*. 1985, 50: 2003-2004.
- [43] Tomalia D A, Baker H, Dewald J R, et al. A New Class of Polymers: Starburst-Dendritic Macromolecules [J]. *Polymer Journal*. 1985, 17: 117-132.
- [44] Rannard S P, Davis N J, Herbert I. Synthesis of water soluble hyperbranched polyurethanes using selective activation of AB₂ aonomers [J]. *Macromolecules*. 2004, 37: 9418-9430.
- [45] Yamakawa Y, Ueda M, Takeuchi K, et al. One-pot synthesis of dendritic polyamide [J]. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry*. 37: 3638-3645.
- [46] Okaniwa M, Takeuchi K, Asai M, et al. One-Pot Synthesis of Dendritic Poly(amide-urea)s via Curtius Rearrangement. 2. Synthesis and Characterization of Dendritic Poly(amide-urea)s [J]. *Macromolecules*, 2002, 35(16): 6232-6238.
- [47] Washio I, Shibasaki Y, Ueda M. Facile synthesis of polyamide dendrimers from unprotected AB₂ building blocks [J]. *Organic Letters*, 2003, 5(22): 4159-4161.
- [48] Okazaki M, Washio I, Shibasaki Y, et al. Rapid synthesis of polyamide dendrimers from unprotected AB₂ building blocks [J]. *Journal of Ameciacan Chemical Society*. 2003, 125: 8120-8121.

- [49] Washio I, Shibasaki Y, Ueda M. Facile synthesis of polyamide dendrimers from unprotected AB₂ building blocks: dumbbell-shaped dendrimer, star-shaped dendrimer, and dendrimer with a carboxylic acid at the core [J]. *Macromolecules*. 2005, 38: 2237-2246.
- [50] Washio I, Shibasaki Y, Ueda M. Facile synthesis of amine-terminated aromatic polyamide dendrimers via a divergent method [J]. *Organic Letters*. 2007, 9(7): 1363-1366.
- [51] Ito Y, Washio I, Ueda M. Facile synthesis of a tadpole-shaped dendrimer based on N-alkylated oligo(p-benzamide) [J]. *Macromolecules*. 2008, 41: 2778-2784.
- [52] Endo K, Ito Y, Higashihara T, Ueda M. Synthesis of a novel water-soluble polyamide dendrimer based on a facile convergent method [J]. *European Polymer Journal*. 2009, 45: 1994-2001.
- [53] Schnobrich J K, Lebel O, Cychosz K A, et al. Linker-directed vertex desymmetrization for the production of coordination polymers with high porosity [J]. *Journal of American Chemical Society*. 2010, 132: 13941-13948.
- [54] Fu P, Wang M, Liu M, et al. Preparation and characterization of star-shaped nylon 6 with high flow ability [J]. *Journal of Polymer Research*. 2011, 18: 651-657.
- [55] Raquel G A, Ona I, and Rosa M O. Synthesis of chiral cyclobutane containing C₃-symmetric peptide dendrimers [J]. *Organic Letters*. 2010, 12(14): 3148-3151.
- [56] Kristine K T, Corinne A A, and Seth M C. Photochemical activation of a metal-organic framework to reveal functionality[J]. *Angewandte Chemie International Edition*. 2010, 49: 9730-9733.
- [57] Ibarra I A, Lin X, Yang S, et al. Structures and H₂ adsorption properties of porous scandium metal-organic frameworks [J]. *Chemistry - A European Journal*. 2010, 16: 13671-13679.
- [58] Dey C, Das R, Saha B K, et al. Design and in situ synthesis of a Cu-based porous framework featuring isolated double chain magnetic character[J]. *Chemical Communications*. 2011, 47: 11008-11010.
- [59] Mohideen, M H, Xiao B, Wheatley P S, et al. Protecting group and switchable pore-discriminating adsorption properties of a hydrophilic-hydrophobic metal-organic framework [J]. *Nature Chemistry*, 2011, 3(4): 304-310.
- [60] Masuda M, Jonkheijm P, Sijbesma R P, et al. Photoinitiated polymerization of columnar stacks of self-assembled trialkyl-1,3,5-benzenetricarboxamide derivatives [J]. *Journal of American Chemical Society*. 2003, 125: 15935-15940.

- [61] Roosma J, Leclere P, Anja R A, et al. Supramolecular materials from benzene-1,3,5-tricarboxamide-based nanorods [J]. *Journal of American Chemical Society*. 2008, 130: 1120-1121.
- [62] Wilson A J, Gestel J van, Sijbesma R P, et al. Amplification of chirality in benzene tricarboxamide helical supramolecular polymers [J]. *Chemical Communications*. 2006, 42: 4404-4406.
- [63] Chen H M P, Katsis D, Chen S H. Deterministic synthesis and optical properties of glassy chiral-nematic liquid crystals [J]. *Chemistry of Materials*. 2003, 15: 2534-2542.
- [64] Botta A, Candia F de, Palumbo R. Glass transition in aliphatic polyamides [J]. *Journal of Applied Polymer science*. 1985, 30: 1669-1677.
- [65] Gianchandani J, Spruiell J E, Clark E S. Polymorphism and orientation development in melt spinning, drawing, and annealing of nylon-6 filaments [J]. *Journal of Applied Polymer science*. 1982, 27: 3527-3551.
- [66] Kinoshita Y. An investigation of the structures of polyamide series [J]. *Die Makromolekulare Chemie*. 1959, 33: 1-20.
- [67] Murthy N S. Hydrogen bonding, mobility, and structural transitions in aliphatic polyamides [J]. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. 2006, 44: 1763-1782.
- [68] Bunn C W, Garner E V. The Crystal Structures of Two Polyamides ('Nylons') [J]. *Proceedings of the Royal Society of London: A*. 1947, 189: 39-68.
- [69] Holmes D R, Bunn C W, Smith D J. The crystal structure of polycaproyamide: Nylon 6 [J]. *Journal of Polymer Science*. 1955, 17: 159-177.
- [70] Malta V, Cojazzi G, Fichera A, et al. A re-examination of the crystal structure and molecular packing of α -nylon 6. *European Polymer Journal*. 1979, 15: 765-770.
- [71] Ramesh C, Gowd E B. High-temperature X-ray diffraction studies on the crystalline transitions in the α - and γ -forms of nylon-6 [J]. *Macromolecules*. 2001, 34: 3308-3313.
- [72] Murthy N S, Curran S A, Aharoni S M, Minor H. Premelting crystalline relaxations and phase transitions in nylon 6 and 6,6 [J]. *Macromolecules*. 1991, 24: 3215-3220.
- [73] Auriemma F, Petraccone V, Parravicini L, Corradini P. Mesomorphic Form (β) of Nylon 6 [J]. *Macromolecules*. 1997, 30: 7554-7559.
- [74] Leon S, Aleman C, Munoz-Guerra S. Structure of the Extended Crystal Forms of Nylon-6 [J]. *Macromolecules*. 2000, 33: 5754-5756.
- [75] Avramova N, Fakirov S. The β -structure of nylon-6 determined by reflection high energy electron diffraction [J]. *Polymer Communication*. 1984, 25: 27-29.

- [76] Sikorski P, Atkins E D T. The Three-Dimensional Structure of Monodisperse 5-Amide Nylon 6 Crystals in the λ -Phase [J]. *Macromolecules*. 2001, 34: 4788–4794.
- [77] Miyasaka K, Makishima K. Transition of nylon 6 γ -phase crystals by stretching in the chain direction [J]. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*. 1967, 5(12): 3017-3027.
- [78] Miyasaka K, Ishikawa K. Effects of temperature and water on the $\gamma \rightarrow \alpha$ crystalline transition of nylon 6 caused by stretching in the chain direction [J]. *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*. 1968, 6(7): 1317-1329.
- [79] Hiramatsu N, Hirakawa S. Melting and Transformation Behavior of γ Form Nylon 6 under High Pressure [J]. *Polymer Journal*. 1982, 14(3): 165-171.
- [80] Murthy N S, Aharoni S M, Szollosi A B. Stability of the γ form and the development of the α form in nylon 6 [J]. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*. 1985, 23: 2549–2565.
- [81] Loo L S, Cohen R E, Gleason K K. Chain Mobility in the Amorphous Region of Nylon 6 Observed under Active Uniaxial Deformation [J]. *Science*. 2000, 288: 116–119.
- [82] Correale S T, Murthy N S. Secondary crystallization and premelting endo- and exotherms in oriented polymers [J]. *Journal of Applied Polymer Science*. 2006, 101(1): 447-454.
- [83] Gogolewski S, Gasiorek M, Czerniawska K, Pennings A. Annealing of melt-crystallized nylon 6 [J]. *Colloid & Polymer Science*. 1982, 260(9): 859-863.
- [84] Gurato G, Fischera A, Grandi F Z, et al. Crystallinity and polymorphism of 6-polyamide [J]. *Die Makromolekulare Chemie*. 1974, 175: 953-975.
- [85] Oriani L A D G, Simal A L. Structure of heat-treated nylon 6 fibers. I. Application of the Arrhenius equation [J]. *Journal of Application Polymer Science*. 1992, 46: 1973–1985.
- [86] Brill R. Behavior of polyamides on heating [J]. *Journal Fur Praktische Chemie*. 1942, 161: 49-64.
- [87] Radsch H J, Stolp M, Androsch R. Structure and temperature-induced structural changes of various polyamides [J]. *Polymer*, 1994, 35(16): 3568-3571.
- [88] Biangardi H J. Brill transition of polyamide 6.12 [J]. *Journal of Macromolecular Science: Physics*. 1990, 29: 139–153.
- [89] Jones N A, Atkins E D T, Hill M J. Comparison of Structures and Behavior on Heating of Solution-Grown, Chain-Folded Lamellar Crystals of 31 Even–Even Nylons [J]. *Macromolecules*. 2000, 33: 2642–2650.
- [90] Jones N A, Cooper S J, Atkins E D T, et al. Temperature-induced changes in chain-folded lamellar crystals of aliphatic polyamides. Investigation of nylons 2 6, 2 8, 2 10, and 2 12

- [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 1997, 35: 675–688.
- [91] Yang X, Tan S, Li G, Zhou E. Dependence of the Brill Transition on the Crystal Size of Nylon 10 10 [J]. *Macromolecules*. 2001, 34: 5936–5942.
- [92] Ramesh C. Crystalline Transitions in Nylon 12 [J]. *Macromolecules*. 1999, 32: 5704–5706.
- [93] Li L B, Koch M H J, de Jeu W H. Crystalline Structure and Morphology in Nylon-12: A Small- and Wide-Angle X-ray Scattering Study [J]. *Macromolecules*. 2003, 36: 1626–1632.
- [94] Yang X, Tan S, Li G, Zhou E. Dependence of the Brill Transition on the Crystal Size of Nylon 10 10 [J]. *Macromolecules*. 2001, 34: 5936–5942.
- [95] Starkweather J H W. Deconvolution of the excess heat capacity of the Brill transition in nylon 66 [J]. *Macromolecules*. 1989, 22: 2000–2003.
- [96] Murthy N S, Curran S A, Aharoni S M, Minor H. Premelting crystalline relaxations and phase transitions in nylon 6 and 6,6 [J]. *Macromolecules*. 1991, 24(11): 3215–3220.
- [97] Lacks D J, Rutledge G C. Thermal Expansion and Temperature Dependence of Elastic Moduli of Aromatic Polyamides [J]. *Macromolecules*. 1994, 27: 7197–7204.
- [98] Tadokoro H. Structure of crystalline polymers [M]. John Wiley&Sons. New York, 1979.
- [99] Ii T, Tashiro K, Kobayashi M, et al. X-ray study on lattice thermal expansion of fully extended aromatic polyamide fibers [J]. *Macromolecules*. 1986, 19(6): 1772–1775.
- [100] Reinitzer F. Contributions to the knowledge of cholesterol [J]. *Liquid Crystals*. 1989, 5: 7-18.
- [101] 张树范, 胡汉杰. 刚性链芳族聚酰胺的合成及其液晶纺丝. *高分子通讯*, 1979, 4: 250-256.
- [102] Krigbaum W R, Preston J, Ciferri A, Zhang S F. Nematogenic block copolymers of rigid and flexible aromatic units. I. Synthesis and characterization [J]. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. 1987, 25: 653-667.
- [103] Krigbaum W R, Shufan Z, Preston J, et al. Nematogenic aromatic block copolymers of rigid and flexible units. II. Phase equilibria [J]. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. 1987, 25: 1043-1055.
- [104] Cavalleri P, Ciferri A, Dell'Erba C, et al. Tailored rigid-flexible block copolymers. 3. Fate of the flexible block within the mesophase [J]. *Macromolecules*. 1997, 30: 3513-3518.
- [105] Cavalleri P, Ciferri A, Dell'Erba C, Gabellini A, Novi M. Tailored rigid-flexible block copolymers, 4. Synthesis and properties of diblocks of poly(p-benzamide) and poly(m-benzamide) [J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 1998, 199: 2087-2094.

- [106] Fischer H, Berger W, Scheller D. Synthesis and characterization of copolyamides with rigid and flexible segments [J]. *Acta Polymerica*. 1994, 45: 88-92.
- [107] Helgee B, Flodin P. Preparation and properties of block copolyamide fibres [J]. *Polymer*. 1992, 33: 3616-3620.
- [108] de Ruijter C, Jager W F, Groenewold J, Picken S J. Synthesis and characterization of rod-coil poly(amide-block-aramid) alternating block copolymers [J]. *Macromolecules*. 2006, 39: 3824-3829.
- [109] de Ruijter C, Jager W F, Li L B, Picken S J. Lyotropic rod-coil poly(amide-block-aramid) alternating block copolymers: phase behavior and structure [J]. *Macromolecules*. 2006, 39: 4411-4417.
- [110] Picken S J, Aerts J, Visser R, et al. Structure and rheology of aramid solutions: x-ray scattering measurements [J]. *Macromolecules*. 1990,23: 3849-3854.
- [111] Laschat S, Baro A, Steinke N, et al. Discotic Liquid Crystals: From Tailor-Made Synthesis to Plastic Electronics [J]. *Angewandte Chemie International Edition*. 2007, 46: 4832-4887.
- [112] Sergeev S, Pisula W, Geerts Y H. Discotic liquid crystals: a new generation of organic semiconductors [J]. *Chemical Society Reviews*. 2007, 36: 1902-1929.
- [113] Wu J S, Pisula W, Mullen K. Graphenes as potential material for electronics [J]. *Chemical Reviews*. 2007, 107: 718-747.
- [114] Chandrasekhar S, Sadashiva B K, Suresh K A A. Liquid crystals of disc-like molecules [J]. *Pramana*, 1977, 9: 471-480.
- [115] Kato T, Mizoshita N, Kishimoto K. Functional liquid-crystalline assemblies: self-organized soft materials [J]. *Angewandte Chemie International Edition*. 2006, 45: 38-68.
- [116] Bushey M L, Nguyen T Q, Zhang W, et al. Using hydrogen bonds to direct the assembly of crowded aromatics [J]. *Angewandte Chemie International Edition*. 2004, 43: 5446-5453.
- [117] Brunsveld L, Schenning A P H J, Broeren M A C, et al. Chiral amplification in columns of self-assembled N,N',N"-tris((S)-3,7-dimethyloctyl)benzene-1,3,5-tricarboxamide in dilute solution [J]. *Chemistry Letters*. 2000, 29: 292-293.
- [118] Paraschiv I, Giesbers M, van Lagen B, et al. H-bond-stabilized triphenylene-based columnar discotic liquid crystals [J]. *Chemistry Materials*. 2006, 18: 968-974.
- [119] Ishi-i T, Kuwahara R, Takata A, et al. An enantiomeric nanoscale architecture obtained from a pseudoenantiomeric aggregate: covalent fixation of helical chirality formed in

- self-assembled discotic triazine triamides by chiral amplification [J]. *Chemistry - A European Journal*. 2010, 16: 13671-13679.
- [120] Barbera J, Garces A C. Sugar-coated discotic liquid crystals [J]. *Advanced Materials*. 2001, 13: 175-180.
- [121] Gearba R I, Lehmann M, Levin J, et al. Tailoring discotic mesophases: columnar order enforced with hydrogen bonds [J]. *Advanced Materials*. 2003, 15: 1614-1618.
- [122] Beginn U, Lattermann G. Liquid crystalline primary benzamides [J]. *Molecular Crystals & Liquid Crystals*. 1994, 241: 215-219.
- [123] Kleppinger R, Lillya C P, Yang C. Discotic liquid crystals through molecular self-assembly [J]. *Journal of the American Chemical Society*. 1997, 119: 4097-4102.
- [124] Abbel R, Schleuss T W, Frey H, Kilbinger A F M. Rod-length dependent aggregation in a series of oligo(p-benzamide)-block-poly(ethylene glycol) rod-coil copolymers [J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2005, 206: 2067-2074.
- [125] König H M, Gorelik T, Kolb U, Kilbinger A F M. Supramolecular PEG-co-oligo(p-benzamide)s prepared on a peptide synthesizer [J]. *Journal of the American Chemical Society*. 2007, 129: 704-708.
- [126] Schleuss T W, Abbel R, Gross M, et al. Hockey-Puck Micelles from Oligo(p-benzamide)-b-PEG Rod-Coil Block Copolymers [J]. *Angewandte Chemie International Edition*. 2006, 45: 2969-2975.
- [127] Bohle A, Brunklaus G, Hansen M R, et al. Hydrogen-bonded aggregates of oligoaramide-poly(ethylene glycol) block copolymers [J]. *Macromolecules*. 2010, 43: 4978-4985.
- [128] Seyler H, Kilbinger A F M. Hairy aramide rod-coil copolymers [J]. *Macromolecules*. 2010, 43: 5659-5664.
- [129] Van Gorp J J, Vekemans J A J M, Meijer E W. C₃-symmetrical supramolecular architectures: fibers and organic gels from discotic trisamides and trisureas [J]. *Journal of the American Chemical Society*. 2002, 124: 14759-14769.
- [130] Hirschberg J H K K, Brunsveld L, Ramzi A, et al. Helical self-assembled polymers from cooperative stacking of hydrogen-bonded pairs [J]. *Nature*. 2000, 407: 167-170.
- [131] Xu X N, Wang L, Li Z T. Reverse vesicles formed by hydrogen bonded arylamide-derived triammonium cyclophanes and hexaammonium capsule [J]. *Chemical Communications*. 2009, 45: 6634-6636.
- [132] Helsel A J, Brown A L, Yamato K, et al. Highly conducting transmembrane pores formed by aromatic oligoamide macrocycles [J]. *Journal of the American Chemical Society*. 2008,

- 130: 15784-15785.
- [133] Sanford A R, Yuan L H, Feng W, et al. Cyclic aromatic oligoamides as highly selective receptors for the guanidinium ion [J]. *Chemical Communications*. 2005, 41: 4720-4722.
- [134] Yamato K, Yuan L H, Feng W, et al. Crescent oligoamides as hosts: conformation-dependent binding specificity [J]. *Organic Biomolecular Chemistry*. 2009, 7: 3643-3647.
- [135] Yang Y, Feng W, Hu J, et al. Strong Aggregation and Directional Assembly of Aromatic Oligoamide Macrocycles [J]. *Journal of the American Chemical Society*. 2011, 133: 18590-18593.
- [136] Goedert M, Spillantini M G. A century of alzheimer's disease [J]. *Science*. 2006, 314: 777-781.
- [137] Roberson E D, Mucke L. 100 years and counting: prospects for defeating Alzheimer's disease [J]. *Science*. 2006, 314: 781-784.
- [138] Teplow D B, Nakayama C, Leung P C, et al. Structure-function relationships in the transposition protein B of bacteriophage Mu. *The Journal of Biological Chemistry*. 1988, 263: 10851-10857.
- [139] Mankar S, Anoop A, Sen S, et al. Nanomaterials: amyloids reflect their brighter side [J]. *Nano Reviews*. 2011, 2: 6032-6043.
- [140] Holmes T C, de Lacalle S, Su X, et al. Extensive neurite outgrowth and active synapse formation on self-assembling peptide scaffolds [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 2000, 97: 6728-6733.
- [141] Orive G, Hernandez R M, Rodriguez Gascon A, et al. Drug delivery in biotechnology: present and future [J]. *Current Opinion in Biotechnology*. 2003, 14: 659-664.
- [142] Reches M, Gazit E. Casting metal nanowires within discrete self-assembled peptide nanotubes. *Science*. 2003, 300: 625-627.

第2章 线形与星形预聚酰胺的合成

2.1 线型嵌段共聚酰胺 (PBA-PA6-PBA) 的合成

PBA-PA6-PBA 是基于芳香族/脂肪族酰胺的硬-软-硬三嵌段共聚物,其中 PA6 为软段, PBA 为硬段。为了得到不同链段长度和体积分数的三嵌段共聚物,采用两步缩聚的方法。如图 2.1 所示,首先以己二酸作为引发剂控制平均分子量并保证末端全部为羧基,以己内酰胺作为反应单体,采用高温熔融缩聚的方法获得 PA6; 将得到的 PA6 处理后,以对氨基苯甲酸作为 PBA 的单体,在 NMP 溶液体系中,以亚磷酸三苯酯和 Py 为催化剂,以氯化钙和氯化锂为助溶剂,在原有的 PA6 链上继续增长 PBA 链。PA6 的分子量有 1000、2000 和 3000 g/mol 三种,而 PBA 的长度则根据单体对氨基苯甲酸单体的投料量不同来控制。

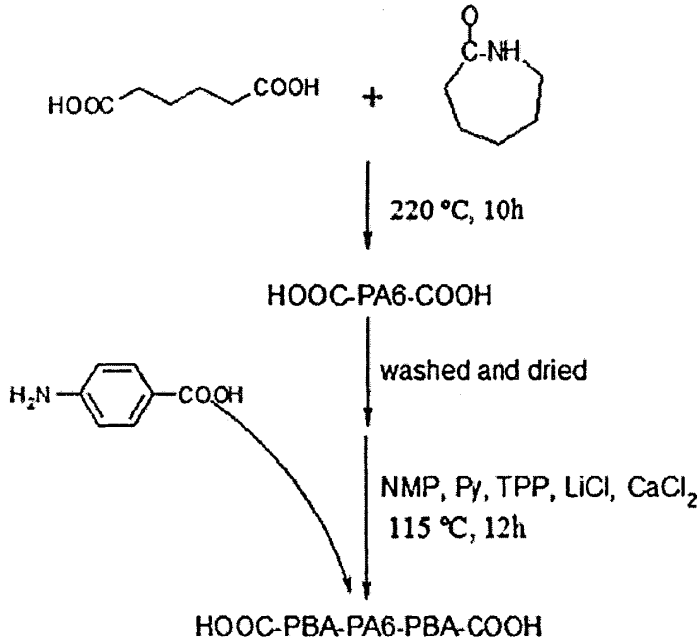


图2.1 PBA-PA6-PBA嵌段共聚物的合成方法。

2.1.1 试剂及预处理

购自国药集团化学试剂有限公司的试剂: 1-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP, 分析纯); 吡啶 (Py, 分析纯); 亚磷酸三苯酯 (TPP, 分析纯); 氯化锂 (LiCl, 分析纯); 氯化钙 (CaCl₂, 分析纯); 己二酸 (分析纯); 己内酰胺 (分析纯); N,N-二甲基乙酰胺 (DMAc, 分析纯); 乙醇 (化学纯); 丙酮 (化学纯); 甲酸 (88%)。购自阿拉丁试剂 (上海) 有限公司的试剂: 对氨基苯甲酸 (分析纯)。去离子水

由国家同步辐射实验室提供。

NMP 预处理: 装配有球形冷凝管的烧瓶中, 加入 350 mL NMP, 加入一药勺氢化钙, 缓慢抽真空并升温, 于 130 °C 回流 4 小时, 降温后将回流装置改为减压蒸馏装置, 缓慢抽真空并升温, 于 135 °C 蒸出, 接收瓶预先高温烘干并加入活化的 4 分子筛。

Py 预处理: 装配有球形冷凝管的烧瓶中, 加入 150 mL Py, 加入半药勺氢化钙, 缓慢升温, 于 118 °C 回流 4 小时, 降温后将回流装置改为蒸馏装置, 于 125 °C 蒸出, 接收瓶预先高温烘干并加入活化的 4 分子筛。

LiCl 和 CaCl₂ 预处理: 在使用之前放入马弗炉中, 300 °C 煅烧 5 小时, 取出后在干燥器中快速冷却。

己二酸和己内酰胺: 使用之前, 于 50 °C, 分别在真空干燥箱中烘干 24 小时。

对氨基苯甲酸: 用水/乙醇混合溶剂重结晶, 得到针状晶体, 使用之前, 于 50 °C, 在真空干燥箱中烘干 24 小时^[1]。

2.1.2 双羧基封端 PA6 的合成^[2]

熔融缩聚采用的反应装置为 500 mL 的不锈钢高压反应釜, 该反应釜装备有磁矩搅拌桨、油浴加热与控温装置、针型阀开关的进气口与出气口、冷却水盘管。首先将 200 g 干燥的己内酰胺和 8.00 g 己二酸 (己内酰胺与己二酸的质量比为: 1/25) 加入反应釜腔体中, 然后滴加 5 mL 去离子水, 作为反应初期的引发剂来加速反应。将反应釜密封后, 利用进气口与出气口反复抽真空通入氮气, 循环 5 次, 以除去反应釜腔体内的氧气。将反应釜完全密封, 并缓慢升温至 150 °C, 搅拌 30 min 使己内酰胺、己二酸、水混合均匀。升温至 220 °C, 停止搅拌, 继续反应 6 小时。将出气口的针型阀缓慢打开, 将反应釜的高压和内部水蒸气逐渐释放, 并通入氮气排除水蒸气, 密封后保持常压继续反应 4 小时。过夜降至室温后将产物取出, 并溶于 88% 的甲酸中。为了除去环状低聚物和其他小分子, 将甲酸溶液倒入大量的热水中沉淀, 并快速搅拌, 得到白色粉末沉淀, 过滤之后用热去离子水反复清洗多次, 直至甲酸除尽 (测 pH 值至中性), 最后在真空烘箱中于 60 °C 干燥 24 小时。对于其他两个分子量的 PA6 只需要改变己内酰胺与己二酸的质量比分别为 3/50 和 3/25。

端基滴定是测定聚合物分子量较简单的方法, 对于缩聚物分子量较小的情况下测量误差小^[3]。所得 HOOC-PA6-COOH 的分子量通过端基滴定的方法确定, 滴定终点的判断采用电导值变化法, 标准液 KOH 和盐酸的溶剂选用甲醇/水 (2/1), PA6 溶剂选用苯甲醇 (1.00 wt%) 加热至 135 °C 溶解冷却后加入 10 mL 甲醇/水稀释。如图 2.2, 为滴定过程的电导率变化曲线, AB 段滴加盐酸, 呈无拐点的线性变化, 借此可以判断产物中不含氨基; B 点之后滴加 KOH, BC 段

KOH 与之前滴加的盐酸中和, CD 段 KOH 与 PA6 端基 COOH 中和反应, HOOC-PA6-COOH 的物质的量由 CD 段可以得到, 并根据最初加料的质量算出其分子量($\bar{M}_n = 2\omega/N$)。上述加料量的理论分子量分别为 1216、2430、3650 g/mol, 实际测得的数均分子量为 1247、1868、3150 g/mol。

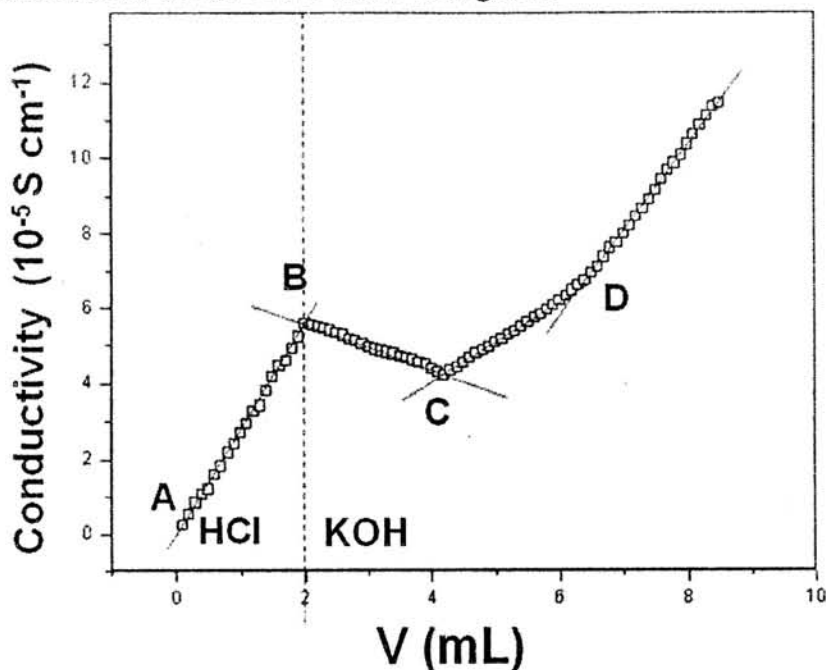
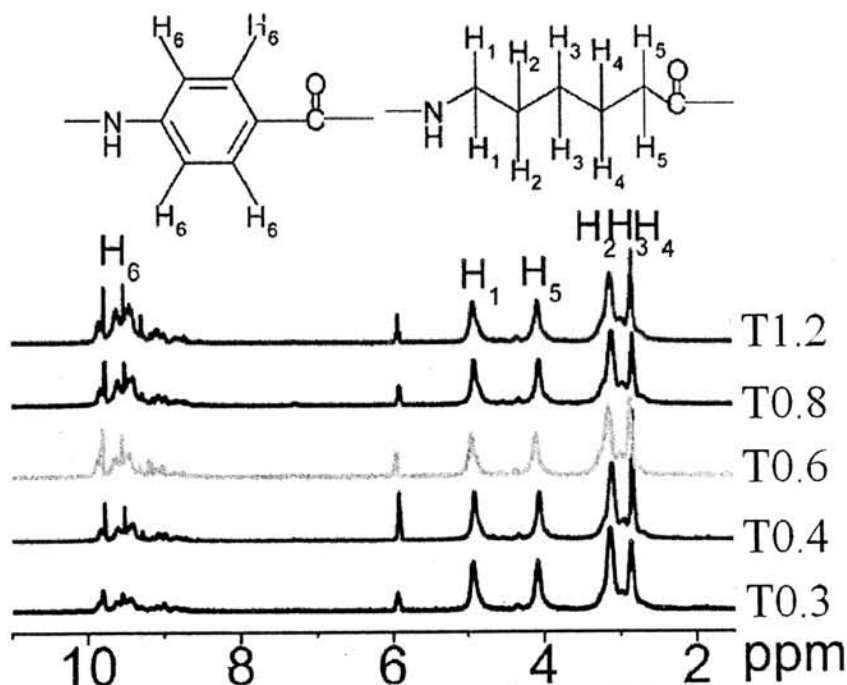


图2.2 端基滴定法测PA6数均分子量(电导率变化曲线)。

2.1.3 硬-软-硬三嵌段共聚物的合成

在装备有恒压滴液漏斗, 氮气进出口和搅拌磁子的三口烧瓶中, 依次加入 7.63 g PA6, 5.10 g LiCl, 15.00 g CaCl₂, 200 mL NMP, 50 mL Py, 30 mL TPP。在氮气氛下缓慢加热至 100 °C, 加入料全部溶解后, 升温至 115 °C, 缓慢滴加(约 0.5 mL/min)对氨基苯甲酸的 NMP 溶液(11.09 g/50 mL), 并继续过夜反应, 反应液粘度逐渐上升。冷却至室温后将反应溶液倒入 2 L 丙酮中沉淀, 过滤得到的固体用丙酮和甲醇先后抽提 24 小时, 然后将终产物在 60 °C 真空干燥, 通过改变 PA6 的投料可以得到不同软/硬体积分数的三嵌段共聚物, 两组分实际比值可以通过氢核磁共振(¹H-NMR)获得。如图 2.3 为 PA6 部分分子量 3000 g/mol 的样品 ¹H-NMR 谱图, 氘代试剂采用氘代浓硫酸(D₂SO₄), 采用布鲁克 400 MHz 超导核磁共振谱仪(Bruker Avance AV 400)。根据不同的化学位移^[4], 8~11 ppm 范围的峰来自于苯环上氢的振动, 而 2~5 ppm 范围的峰来自烷基链上氢的振动, 6 ppm 附近的峰来自酰胺键上氢的振动, 由于在浓硫酸中, 酰胺键易离化无法定量。但是, 烷基链上的氢与苯环上的氢能够清晰地分别积分, 借此实现硬段和软段两部分相对含量的定量计算, 详细的体积分数结果见第三章。

图2.3 PBA-PA6-PBA三嵌段共聚物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图 (D_2SO_4)。

2.1.4 产物中均聚 PBA 含量的测定

由于缩聚反应官能团等活性，最终产物中无法避免地含有低分子量 PBA 均聚物。目标产物的两端官能团均为羧基，而均聚 PBA 的官能团一端为羧基一端为氨基，因此通过测定体系中氨基的含量即可获得均聚 PBA 的含量。由于产物中芳酰胺部分的相互作用极强，在常用溶剂中难以形成完全分散的溶液，因此采用端基滴定的方法测体系中氨基的含量较困难。

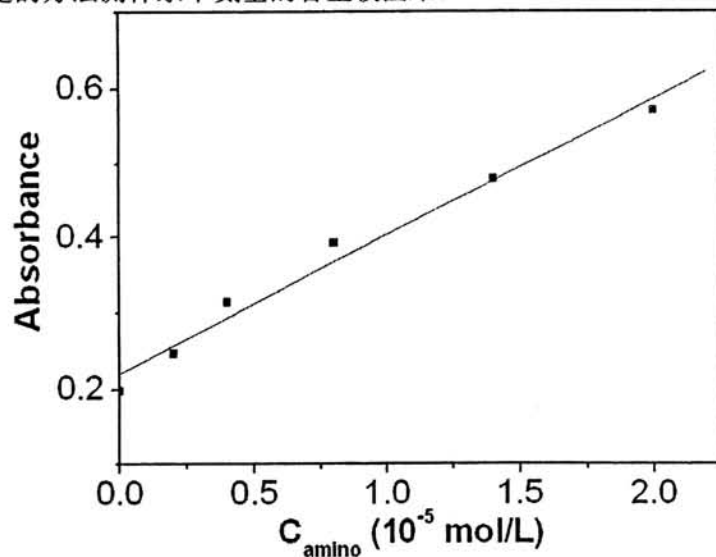


图2.4 对氨基苯甲酸作为标准样所得吸光度-氨基浓度标准直线。

此处参考 Schaeffgen 的方法^[5], 采用紫外-可见光谱 (UV-vis) 的方法, 通过测定 410 nm 波长 (氨基紫外吸收峰) 处的紫外吸光度, 通过 Lambert-Beer 定律 $A = K \cdot c \cdot b = \lg(1/T)$ 间接计算体系中均聚 PBA 的含量 (其中, A 为吸光度, K 为吸光系数, c 为溶液浓度, b 为吸收层厚度, T 为透射比)。溶剂采用含有 3% LiCl 的 DMAc, 氨基含量标准曲线用对氨基苯甲酸的上述溶液获得, 并采用 4-(二甲基)苯甲醛作为显色剂, 对甲基苯磺酸作为氨基的稳定剂。如图 2.4, 为在氨基浓度范围 $0 \sim 2.4 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 内所作的吸光度-浓度标准直线, 在此浓度之内两者线性对应关系较好。对于本体系的各个样品, 由于其氨基含量是未知的, 因此在测试过程中需要定量地调整样品浓度, 保证实测氨基浓度在标准线范围之内。

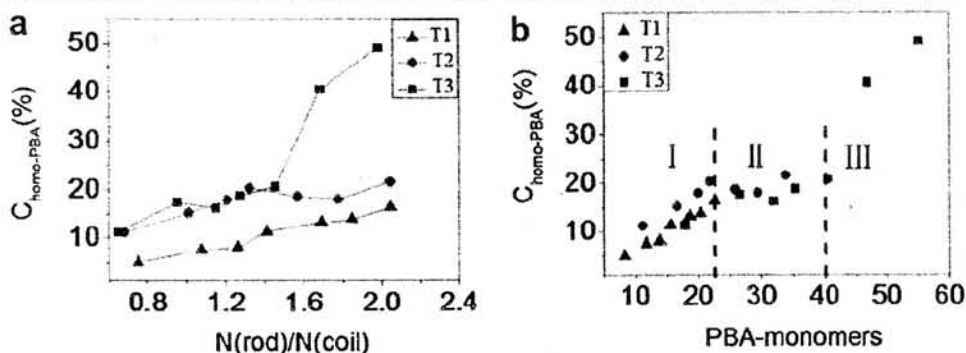


图2.5 各个样品中的PBA均聚物 (homo-PBA) 含量。

图 2.5 为各个样品中的 PBA 均聚物含量 ($C_{\text{homo-PBA}}$)。在本体系范围内, 中间段 PA6 分子量为 1247 g/mol 的样品中 (T1), 均聚 PBA 含量随硬/软段聚合度之比 ($N_{\text{rod}}/N_{\text{coil}}$) 呈线性上升; 中间段 PA6 分子量为 1868 g/mol 的样品中 (T2), 当 $N_{\text{rod}}/N_{\text{coil}}$ 超过 1.3 之后, 均聚 PBA 含量恒定在 19%; 在中间段 PA6 分子量为 3150 g/mol 的样品中 (T3), $N_{\text{rod}}/N_{\text{coil}}$ 介于 0.9 和 1.5 之间时, 均聚 PBA 含量恒定为 19% (图 2.5a)。将变量转换为硬段长度, 即 PBA 聚合度时, 均聚物含量的行为更加规律, 并且与软段 PA6 部分几乎无关, 三个系列的样品曲线几乎重叠, 同时, 根据硬段聚合度的不同可以明显地区分出三个区域 (图 2.5b)。在区域 I 和 III 中, 均聚 PBA 的含量随着硬段 PBA 长度的增长而上升, 在区域 II 中, 均聚 PBA 含量恒定在 19%。在嵌段反应的初始阶段, 溶液中反应官能团的浓度较低, 新加入的对氨基苯甲酸单体与预聚物反应的速度较慢, 更倾向形成低分子量的均聚物, 导致 I 阶段的行为; 随着均聚 PBA 增多, 溶液体系中可反应的官能团浓度增加, 新加入的对氨基苯甲酸单体与原有的预聚物 (包括已有的三嵌段预聚物和已生成的低分子量均聚 PBA) 反应速度加快, 使得不再增加新的均聚 PBA, 导致 II 阶段的行为, 该阶段中体系中分子量增加; 继续增加 PBA 含量, 硬段聚合度达到一定值, 相互之间产生强吸引作用, 体系的粘度上升, 使得新加

入的单体与原有预聚物反应速度减慢，单体之间再度相互反应，导致 III 阶段中均聚 PBA 含量再次上升。第二阶段平台的发现，对此类嵌段共聚物的合成具有借鉴意义，在此区域内加入新的单体可以提高产物的分子量，而不会产生额外的均聚物。

2.2 星形预聚芳酰胺的合成

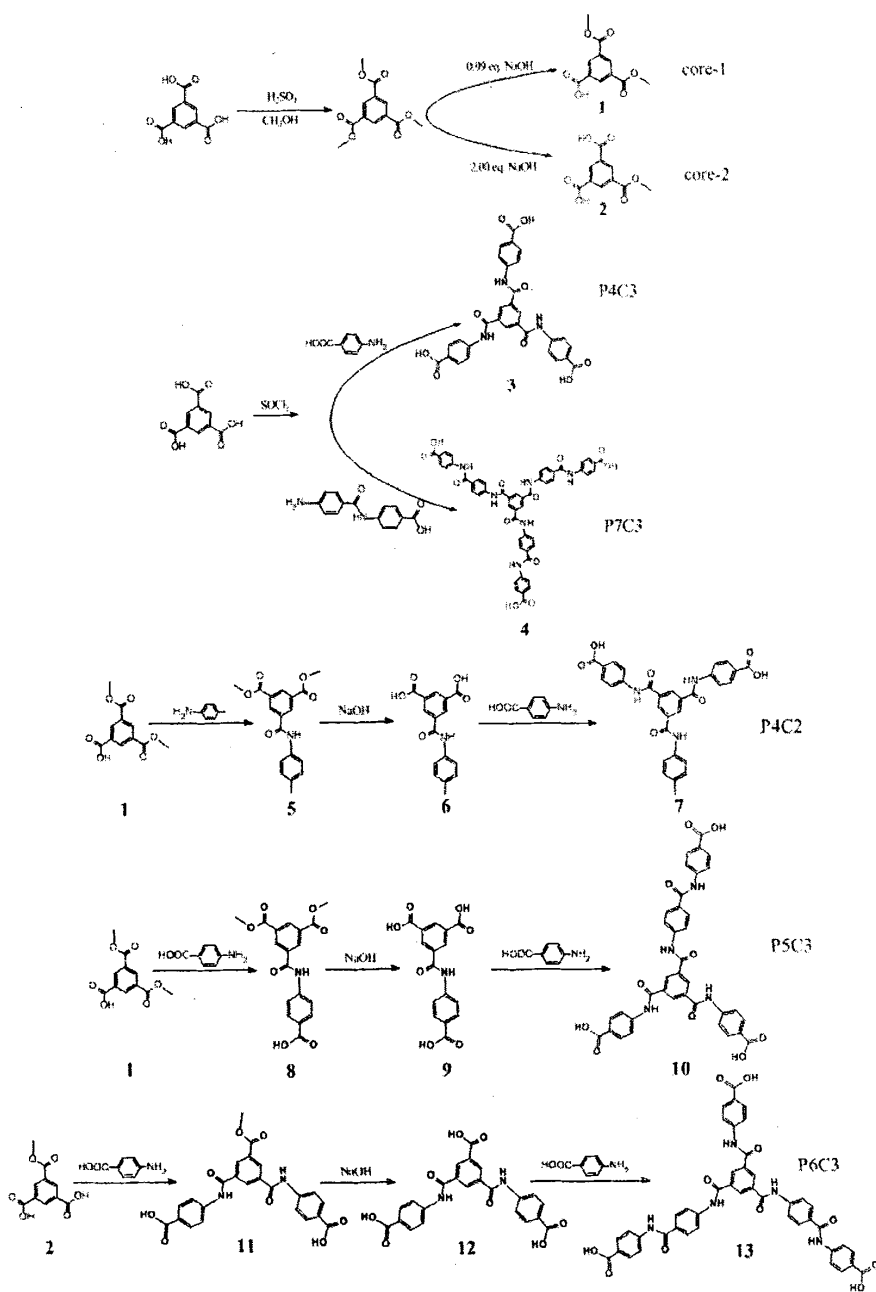


图2.6 三臂星形分子的合成路径及产物结构。

在本文中,星形预聚芳酰胺的合成采用的是发散法,考虑到进一步反应和复合材料应用的需要,将外围的残基设计为羧基,同时利用不对称合成的方法通过降低分子几何形状与官能团的对称性(非旋转对称),引入额外的变量,借以研究这些变量对结构与性能的影响。反应后得到的芳香基多羧酸分子既可以作为大型反应中心继续引发聚合反应得到支化聚合物,也可以直接与金属或其他有机功能基团络合、配位、成盐构建复合的骨架材料。实现多羧基预聚芳酰胺分子的几何调控,可以成为“自下而上”地设计和研究上述工程、功能材料的重要起点。所有产物及反应流程如图 2.6 中所示,可以看出该体系合成的关键点在于初始非对称反应中心的合成,一旦得到理想的非对称反应中心(图中 core-1 和 core-2),那么只需要通过设计一定的反应流程即可得到丰富多样的非对称产物。

2.2.1 试剂及预处理

购自国药集团化学试剂有限公司的试剂: N,N-二甲基乙酰胺(DMAc, 分析纯); N,N-二甲基乙酰胺(DMF, 分析纯); 吡啶(Py, 分析纯); 甲酸铵(分析纯); 甲醇(分析纯); 乙醇(化学纯); 丙酮(分析纯); 四氢呋喃(化学纯)。购自阿拉丁试剂(上海)有限公司的试剂: 对氨基苯甲酸(分析纯); 氯化亚砷(分析纯); 均苯三甲酸(98%); 氢氧化钠(分析纯); 对甲苯胺(分析纯); 对硝基苯甲酰氯(分析纯); 钯/碳催化剂(Pd/C, 5% Pd)。去离子水由国家同步辐射实验室提供。

DMAc 预处理: 装配有球形冷凝管的烧瓶中, 加入 350 mL DMAc, 加入一药勺氢化钙, 缓慢抽真空并升温, 于 110 °C 回流 4 小时, 降温后将回流装置改为减压蒸馏装置, 缓慢抽真空并升温, 于 115 °C 蒸出, 接收瓶预先高温烘干并加入活化的 4 分子筛。

丙酮预处理: 350 mL 丙酮中加入一定量无水氯化钙, 在氮气氛下浸泡过夜, 缓慢升温, 于 65 °C 蒸出后直接使用。

对氨基苯甲酸和对甲苯胺用水/乙醇混合溶剂重结晶, 得到针状/片状晶体, 分别于 50 °C, 在真空干燥箱中烘干 24 小时。

2.2.2 星形分子的合成

均苯三甲酸三甲酯: 在配有回流冷凝管的单口瓶中, 加入均苯三甲酸 13.60 g (64.7 mmol), 甲醇 240 mL, 溶解, 缓慢滴加 3.5 mL 98%浓硫酸, 于 78 °C 回流 24 小时。降温, 缓慢升温减压(0.05-0.09 MPa) 蒸去溶剂。固体溶于 250 mL 氯仿, 用 200 mL 饱和碳酸氢钠清洗, 分液后将油相蒸干, 所得白色粉末于 70 °C 真空干燥(产量 16.16 g, 产率 99.0%)。

core-1 (均苯三甲酸二甲酯)^[6-8]: 在配有回流冷凝管的单口烧瓶中, 加入均

苯三甲酸三甲酯 10.10 g (40.0 mmol), 甲醇 260 mL, 氢氧化钠 1.58 g (39.6 mmol), 溶解, 78 °C 回流 12 小时, 降温, 缓慢升温减压除去溶剂。固体溶于 200 mL 二氯甲烷, 用 800 mL 碳酸氢钠溶液分两次萃取, 水相用浓盐酸将 pH 值调至 1.0, 出现白色沉淀, 抽滤后所得固体再用 700 mL 去离子水重结晶一次, 所得晶体于 70 °C 真空干燥 (产量 7.00 g, 产率 74.2%)。¹H NMR δ_{H} (300 MHz, DMSO-*d*₆): 3.93 (6H, s), 8.65 (2H, s), 8.63 (1H, s), 13.67 (1H, s) ppm。 ¹³C NMR δ_{C} (75 MHz, DMSO-*d*₆): 53.2, 131.2, 132.6, 133.5, 134.1, 165.1, 166.0 ppm。

core-2 (均苯三甲酸单甲酯)^[6-11]: 在配有回流冷凝管的单口烧瓶中, 加入均苯三甲酸三甲酯 10.10 g (40.0 mmol), 甲醇 260 mL, 氢氧化钠 3.19 g (80.0 mmol), 溶解, 78 °C 回流 12 小时, 降温, 缓慢升温减压除去大部分溶剂, 加入 500 mL 水, 水相用盐酸将 pH 值调为 1.0, 用 250 mL 乙醚分三次萃取, 将油相分离后用无水硫酸镁干燥过夜, 过滤后蒸干溶剂, 并用沸水重结晶两次 (产量 3.63 g, 产率 40.5%)。 ¹H NMR δ_{H} (300 MHz, DMSO-*d*₆): 3.89 (3H, s), 8.62 (3H, m), 13.60 (2H, s) ppm。

P4C3: 在装备了球形冷凝管的单口烧瓶中, 加入均苯三甲酸 0.94 g (4.47 mmol), 加入氯化亚砷 15 mL, 加入一滴 DMF, 缓慢升温至 82 °C, 经过 3 小时后得到亮黄色透明溶液。过量的二氯亚砷减压蒸出, 烧瓶内的均苯三甲酰氯再室温下为无色透明油状液体, 在冰水浴下可以结晶形成白色固体。在同一个烧瓶内快速加入对氨基苯甲酸 1.93 g (14.08 mmol), 无水 DMAc 30 mL, 密封后放入冰水浴冷却并搅拌。冰水浴中反应 2 小时后, 室温下继续反应过夜, 待反应完全倒入去水中沉淀, 过滤, 并反复清洗除去过量的对氨基苯甲酸, 所得固体于 70 °C 真空干燥 (产量 2.42 g, 产率 95.2%)。 ¹H NMR δ_{H} (300 MHz, DMSO-*d*₆): 8.00 (12H, m), 8.80 (3H, s), 11.00 (3H, s) ppm。 ¹³C NMR δ_{C} (75 MHz, DMSO-*d*₆): 121.1, 126.4, 130.8, 135.6, 143.5, 165.2, 167.4 ppm。

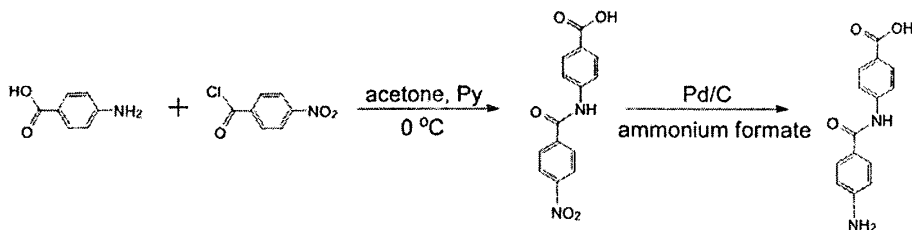


图2.7-4 (4-氨基苯甲酰胺)苯甲酸合成。

P7C3: 在合成 P7C3 分子之前首先需要合成 4-(4-氨基苯甲酰胺)苯甲酸。合成路径如上图所示, 在装备有恒压滴液漏斗的两口烧瓶中, 将对氨基苯甲酸 2.40g (17.5 mmol) 溶于 20 mL 无水丙酮中, 加入 3 mL Py 作为吸酸剂, 通入氮气, 并放置于冰水浴。对硝基苯甲酰氯 3.60 g (19.3 mmol) 溶于 20 mL 无水丙

酮中, 并逐滴加入反应体系。所有样品滴加完后, 反应溶液继续在室温下搅拌反应 1 小时。反应过程中不断生成的黄色粉末状沉淀, 直接过滤就可以得到产物, 继续用丙酮清洗两次, 晾干, 直接用于下一步反应。将上步获得的 4-(4-硝基苯甲酰胺) 苯甲酸加入装备有球形冷凝管的烧瓶中, 加入 DMAc 20 mL 和甲醇 130 mL, 甲酸铵 13.0 g, 钨碳催化剂 0.30 g, 将反应装置置于冰水浴中, 在氮气氛下反应, 1 小时后将温度升至 30 °C, 继续过夜反应。反应完全后将反应液中的固体滤除, 溶液用旋转蒸发仪浓缩, 倒入水中沉淀, 过滤得到白色粉末并用去离子水清洗三次, 于 70 °C 真空干燥后得到白色粉末状 4-(4-氨基苯甲酰胺) 苯甲酸 (产量 3.60 g, 产率 80.0%)。¹H NMR δ_{H} (300 MHz, DMSO-*d*₆): 5.84 (2H, s), 6.60 (2H, d), 7.73 (2H, d), 7.89 (4H, s), 10.05 (1H, s), 12.69 (1H, s) ppm. ¹³C NMR δ_{C} (75 MHz, DMSO-*d*₆): 113.1, 119.7, 121.1, 125.2, 130.1, 130.6, 144.5, 152.9, 166.1, 167.6 ppm.

在装备了球形冷凝管的单口烧瓶中, 加入均苯三甲酸 0.94 g (4.47 mmol), 加入氯化亚砷 15 mL, 加入一滴 DMF, 缓慢升温至 82 °C, 经过 3 小时后得到亮黄色透明溶液。过量的二氯亚砷减压蒸出, 室温下得到无色透明油状液体, 在冰水浴下结晶形成白色固体。在同一个烧瓶内快速加入 4-(4-氨基苯甲酰胺) 苯甲酸 3.50 g (13.68 mmol), 无水 DMAc 30 mL, 密封后放入冰水浴冷却并搅拌。冰水浴中反应 2 小时后, 室温下继续反应过夜, 待反应完全倒入去水中沉淀, 过滤, 并反复清洗除去过量的对氨基苯甲酸, 所得固体于 70 °C 真空干燥 (产量 3.89 g, 产率 94.0%)。¹H NMR δ_{H} (300 MHz, DMSO-*d*₆): 8.17-7.77 (24H, m), 8.81 (3H, s), 10.48 (3H, s), 10.92 (3H, s), 12.74 (3H, s) ppm. ¹³C NMR δ_{C} (75 MHz, DMSO-*d*₆): 119.4, 119.6, 125.4, 128.7, 129.6, 130.2, 135.2, 142.2, 143.4, 164.7, 165.2, 166.9 ppm. Elemental analysis calcd (%) for C₅₁H₃₆N₆O₁₂: C, 66.23%; H, 3.92%; N, 9.09%. found: C, 63.75%; H, 4.50%; N, 9.12%.

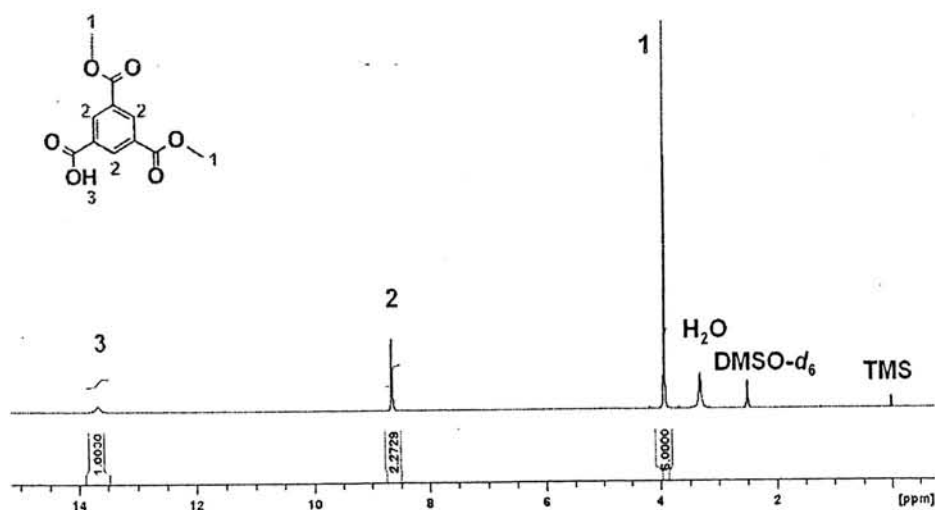
P4C2: 在配有回流冷凝管的单口烧瓶中, 加入 core-1 2.24 g (9.4 mmol), 氯化亚砷 30 mL, 加入一滴 DMF, 于 82 °C 回流 2 小时, 得到亮黄色透明溶液, 在常压下将大部分溶剂蒸出, 降温, 缓慢升温减压除去所有溶剂, 在低温下得到白色结晶。加入预先干燥的对甲基苯胺 1.10 g (10.3 mmol), 无水 DMAc 40 mL, 迅速密封并将烧瓶置于冰水浴, 反应 2 小时, 室温下继续反应 2 小时。将反应溶液于水中沉淀, 经过抽滤和水洗后得到产物 5, 将产物 5 直接加入另一烧瓶中, 加入四氢呋喃 30 mL, 水 30 mL, 氢氧化钠 0.90 g (22.5 mmol), 溶解后室温下反应 20 小时后, 蒸馏除去四氢呋喃, 然后用 2 M 的盐酸中和, 沉淀经抽滤和水洗后于 70 °C 真空干燥得到产物 6 (产量 2.21 g, 产率 79.0%)。¹H NMR δ_{H} (300 MHz, DMSO-*d*₆): 2.29 (3H, s), 7.18 (2H, d), 7.67 (2H, d), 8.62 (1H, s), 8.73 (2H, s), 10.54 (1H, s), 13.51 (2H, s) ppm. ¹³C NMR δ_{C} (75 MHz, DMSO-*d*₆): 20.96, 121.1,

129.5, 132.1, 132.8, 132.9, 133.5, 136.4, 136.8, 164.1, 166.6 ppm。在配有回流冷凝管的单口烧瓶中, 加入上步产物 **6** 2.21 g (7.4 mmol), 氯化亚砷 40 mL, 加入一滴 DMF, 于 82 °C 回流 6 小时, 得到亮黄色透明溶液, 在常压下将大部分溶剂蒸出, 降温, 缓慢升温减压除去所有溶剂, 在低温下得到黄色固体。加入预先干燥的对氨基苯甲酸 2.23 g (16.3 mmol), 无水 DMAc 60 mL, 迅速密封并将烧瓶置于冰水浴, 反应 2 小时, 室温下继续反应 4 小时。将反应溶液于水中沉淀, 经过抽滤和多次水洗后, 于 80 °C 真空干燥得到 **P4C2** (产量 3.70 g, 产率 93.0%)。¹H NMR δ_{H} (300 MHz, DMSO-*d*₆): 2.30(3H, s), 7.20(2H, d), 7.71(2H, d), 7.98(8H, s), 8.73(3H, s), 10.55(1H, s), 10.90(2H, s), 12.81(2H, s) ppm。 ¹³C NMR δ_{C} (75 MHz, DMSO-*d*₆): 21.0, 120.1, 120.9, 126.3, 129.6, 130.8, 133.5, 135.6, 136.1, 136.9, 143.5, 165.4, 167.4 ppm。

P5C3: 在配有回流冷凝管的单口烧瓶中, 加入 **core-1** 2.24 g (9.4 mmol), 氯化亚砷 30 mL, 加入一滴 DMF, 于 82 °C 回流 2 小时, 得到亮黄色透明溶液, 在常压下将大部分溶剂蒸出, 降温, 缓慢升温减压除去所有溶剂, 在低温下得到白色结晶。加入预先干燥的对氨基苯甲酸 1.41 g (10.3 mmol), 无水 DMAc 40 mL, 迅速密封并将烧瓶置于冰水浴, 反应 2 小时, 室温下继续反应 2 小时。将反应溶液于水中沉淀, 经过抽滤和水洗后得到产物 **8**, 将产物 **8** 直接加入另一烧瓶中, 加入四氢呋喃 10 mL, 水 40 mL, 氢氧化钠 1.35 g (33.8 mmol), 溶解后室温下反应 20 小时后, 蒸馏除去四氢呋喃, 然后用 2 M 的盐酸中和, 沉淀经抽滤和水洗后于 70 °C 真空干燥得到产物 **9** (产量 2.56g, 产率 82.7%)。 ¹H NMR δ_{H} (300 MHz, DMSO-*d*₆): 7.95(4H, m), 8.64(1H, s), 8.75(2H, s), 10.91(1H, s), 13.35(3H, s) ppm。 ¹³C NMR δ_{C} (75 MHz, DMSO-*d*₆): 120.3, 126.3, 130.7, 132.2, 133.0, 133.2, 135.9, 143.4, 164.7, 166.6, 167.4 ppm。在配有回流冷凝管的单口烧瓶中, 加入上步产物 **9** 2.44 g (7.4 mmol), 氯化亚砷 40 mL, 加入一滴 DMF, 于 82 °C 回流 6 小时, 得到亮黄色透明溶液, 在常压下将大部分溶剂蒸出, 降温, 缓慢升温减压除去所有溶剂, 在低温下得到黄色固体。加入预先干燥的对氨基苯甲酸 3.11 g (22.7 mmol), 无水 DMAc 60 mL, 迅速密封并将烧瓶置于冰水浴, 反应 2 小时, 室温下继续反应 4 小时。将反应溶液于水中沉淀, 经过抽滤和多次水洗后, 于 80 °C 真空干燥得到 **P5C3** (产量 4.81 g, 产率 94.6%)。 ¹H NMR δ_{H} (300 MHz, DMSO-*d*₆): 8.09(16H, m), 8.89(3H, s), 10.58(1H, s), 11.03(3H, s), 12.88(3H, s) ppm。

P6C3: 在配有回流冷凝管的单口烧瓶中, 加入 **core-2** 2.11 g (9.4 mmol), 氯化亚砷 30 mL, 加入一滴 DMF, 于 82 °C 回流 2 小时, 得到亮黄色透明溶液, 在常压下将大部分溶剂蒸出, 降温, 缓慢升温减压除去所有溶剂。加入预先干燥的对氨基苯甲酸 2.74 g (20.0 mmol), 无水 DMAc 50 mL, 迅速密封并将烧瓶置

于冰水浴, 反应 2 小时, 室温下继续反应 2 小时。将反应溶液于水中沉淀, 经过抽滤和水洗后得到产物 **11**, 将产物 **11** 直接加入另一烧瓶中, 加入四氢呋喃 10 mL, 水 60 mL, 氢氧化钠 1.35 g (33.8 mmol), 溶解后室温下反应 20 小时后, 蒸馏除去四氢呋喃, 然后用 2 M 的盐酸中和, 沉淀经抽滤和水洗后于 70 °C 真空干燥得到产物 **12** (产量 3.96 g, 产率 93.9%)。¹H NMR δ_{H} (300 MHz, DMSO-*d*₆): 7.99(8H, m), 8.71(1H, d), 8.77(2H, s), 10.88(2H, s), 12.63(3H, s) ppm。 ¹³C NMR δ_{C} (75 MHz, DMSO-*d*₆): 120.1, 125.9, 129.3, 130.2, 130.7, 135.8, 142.6, 143.9, 165.8, 167.5, 167 ppm。在配有回流冷凝管的单口烧瓶中, 加入上步产物 **12** 3.32 g (7.4 mmol), 氯化亚砷 50 mL, 加入一滴 DMF, 于 85 °C 回流 20 小时, 得到亮黄色透明溶液, 在常压下将大部分溶剂蒸出, 降温, 缓慢升温减压除去所有溶剂, 得到粘稠状固体(可能不结晶)。加入预先干燥的对氨基苯甲酸 3.11 g (22.7 mmol), 无水 DMAc 80 mL, 迅速密封并将烧瓶置于冰水浴, 反应 2 小时, 室温下继续反应 4 小时。将反应溶液于水中沉淀, 经过抽滤和多次水洗后, 于 80 °C 真空干燥得到 **P6C3** (产量 5.78 g, 产率 96.9%)。 ¹H NMR δ_{H} (300 MHz, DMSO-*d*₆): 8.06 ~ 7.86 (20H, m), 8.78(3H, s), 10.46(1H, s), 10.88(3H, s), 12.72(3H, s) ppm。 ¹³C NMR δ_{C} (75 MHz, DMSO-*d*₆): 119.6, 125.5, 128.8, 129.7, 130.3, 135.2, 142.2, 143.3, 164.8, 165.3, 167.0 ppm。

图2.8 产物1 (core-1) 的¹H-NMR谱图。

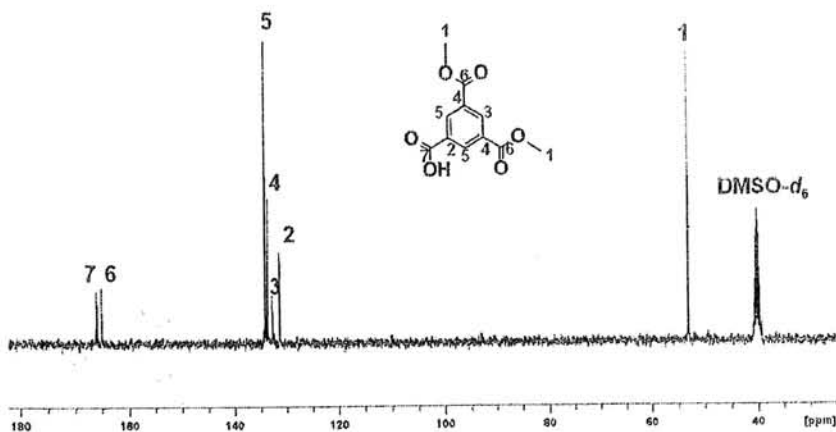


图2.9 产物1 (core-1) 的 ^{13}C -NMR谱图。

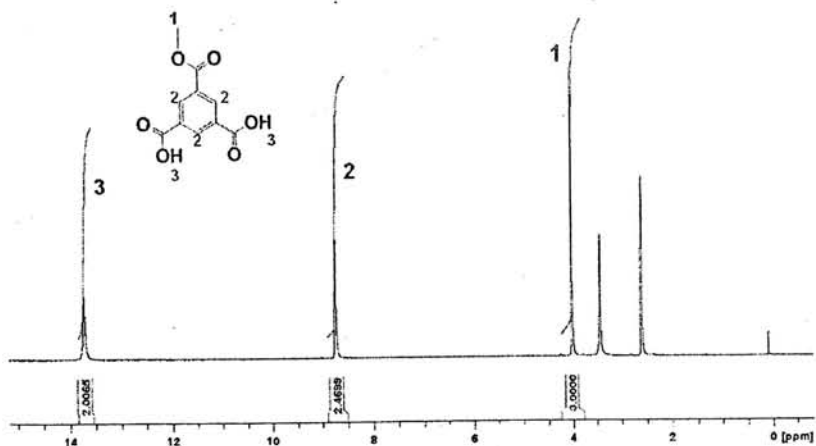


图2.10 产物2 (core-2) 的 ^1H -NMR谱图。

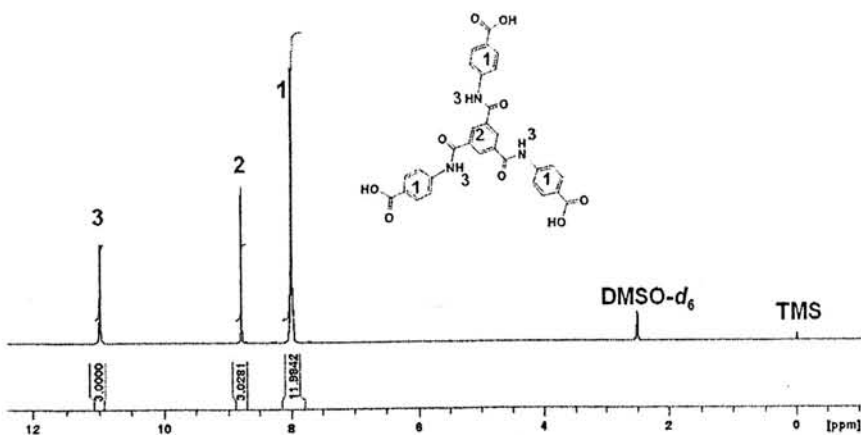


图2.11 产物3 (P4C3) 的 ^1H -NMR谱图。

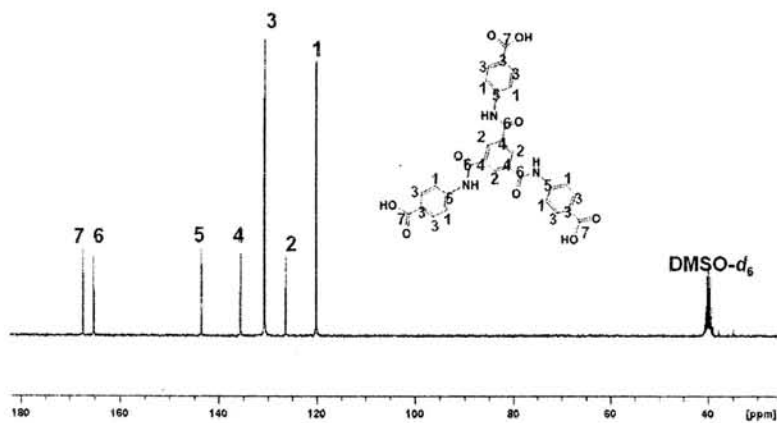


图2.12 产物3 (P4C3) 的 ^{13}C -NMR谱图。

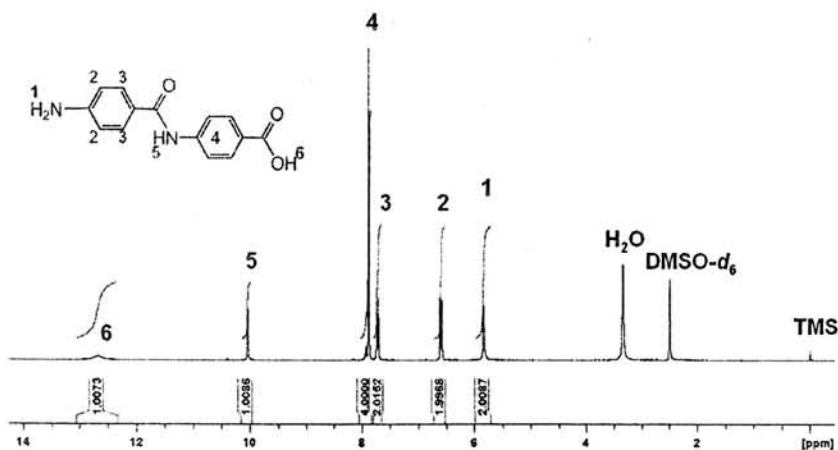


图 2.13 产物 4- (4-氨基苯甲酰胺) 苯甲酸的 ^1H -NMR 谱图。

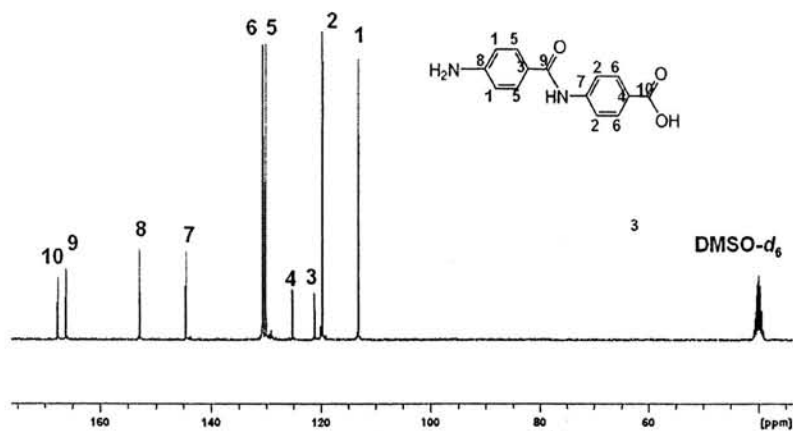


图 2.14 产物 4- (4-氨基苯甲酰胺) 苯甲酸的 ^{13}C -NMR 谱图。

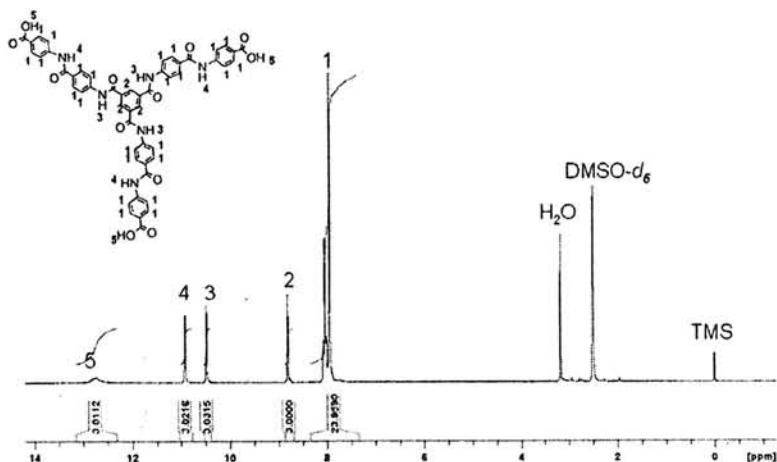


图 2.15 产物 4 (P7C3) 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。

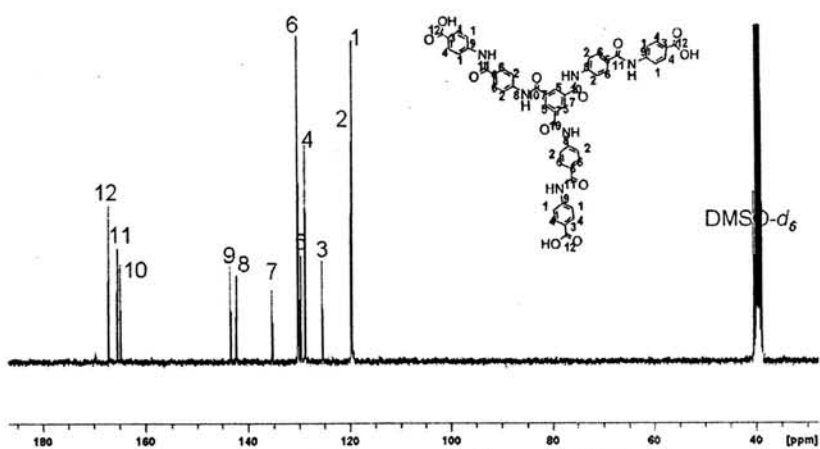


图 2.16 产物 4 (P7C3) 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱图。

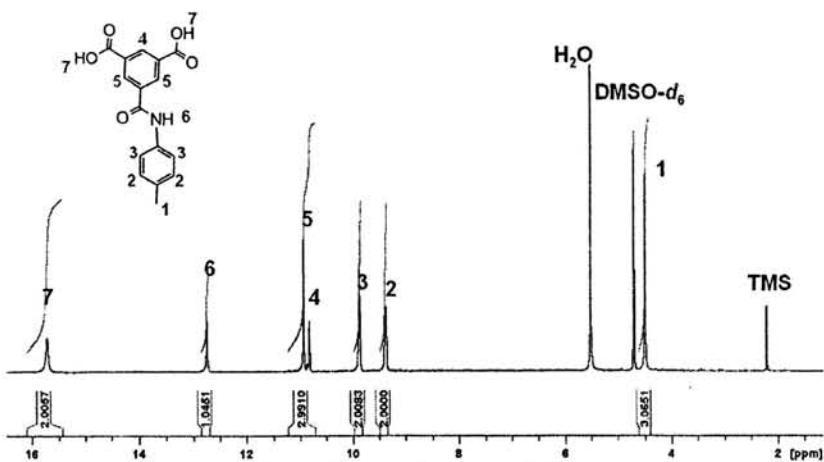


图 2.17 产物 6 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。

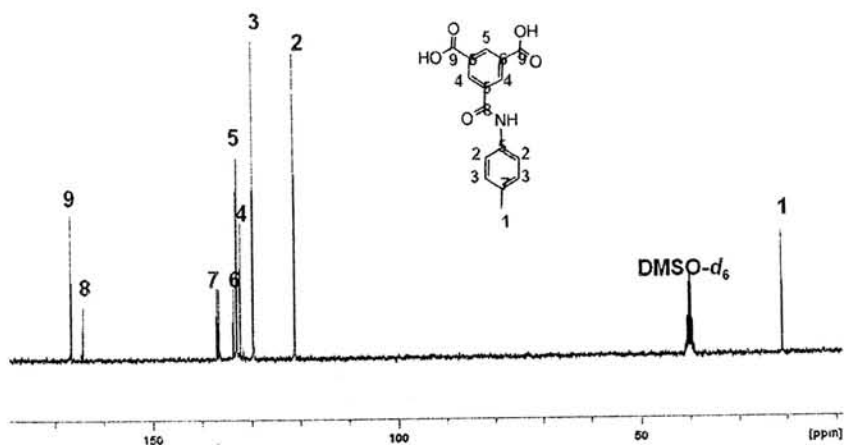


图 2.18 产物 6 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱图。

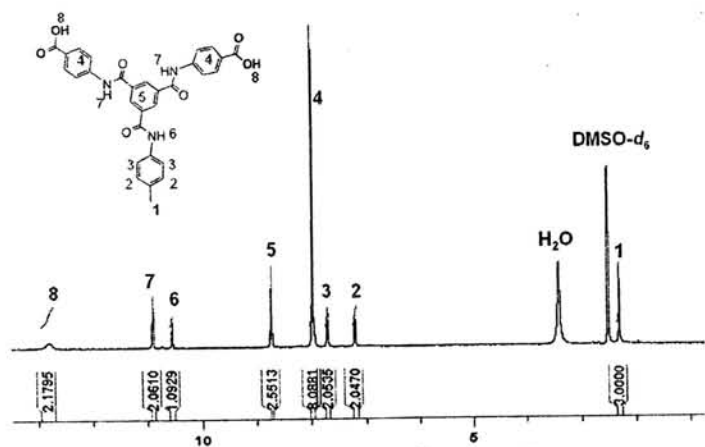


图 2.19 产物 7 (P4C2) 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。

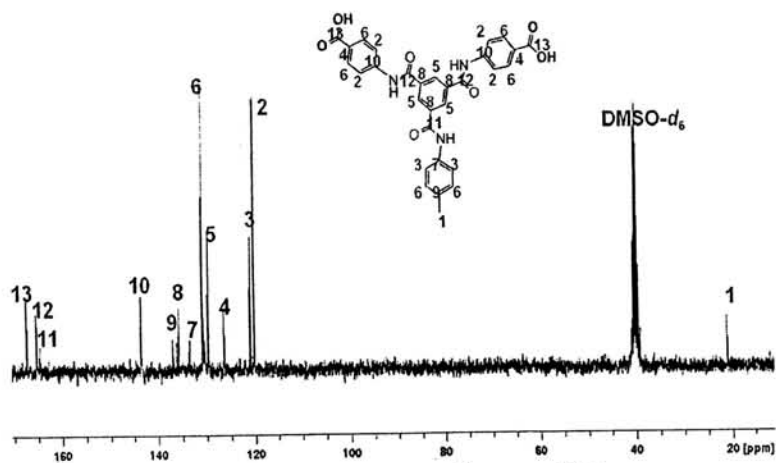


图 2.20 产物 7 (P4C2) 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱图。

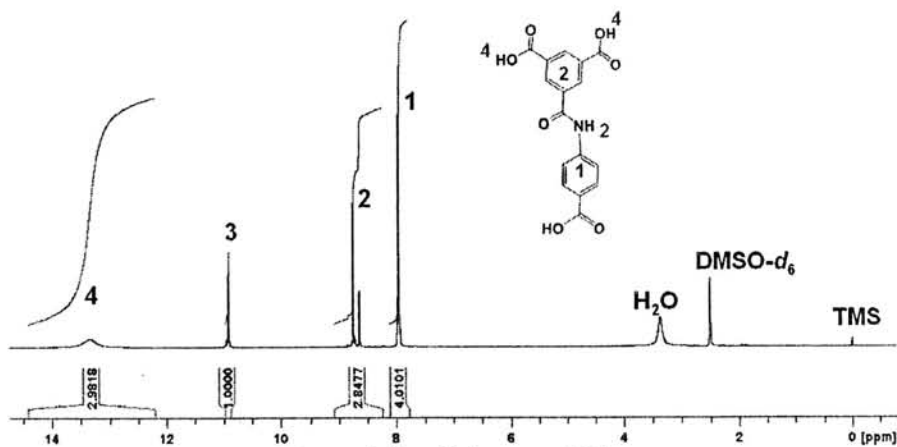


图 2.21 产物 9 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。

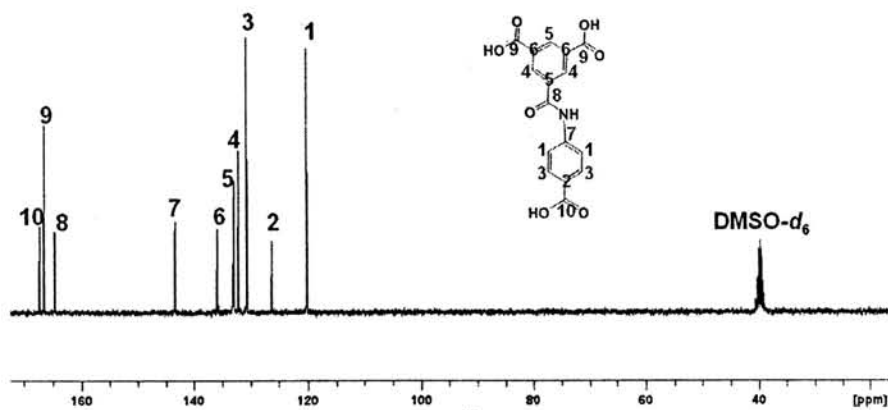


图 2.22 产物 9 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱图。

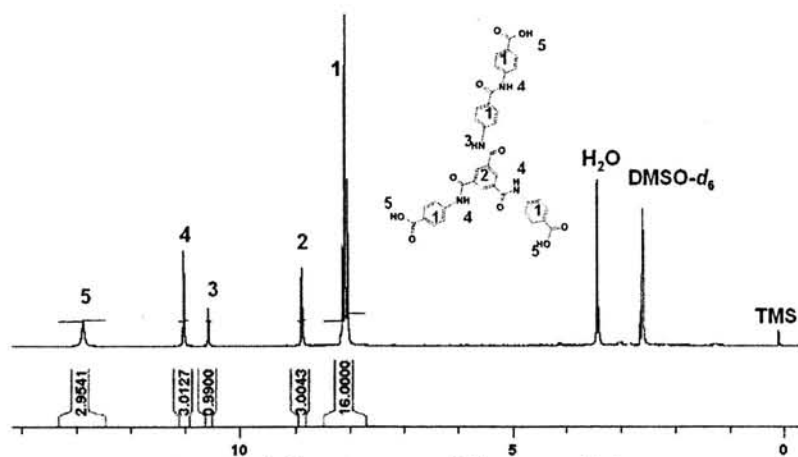


图 2.23 产物 10 (P5C3) 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。

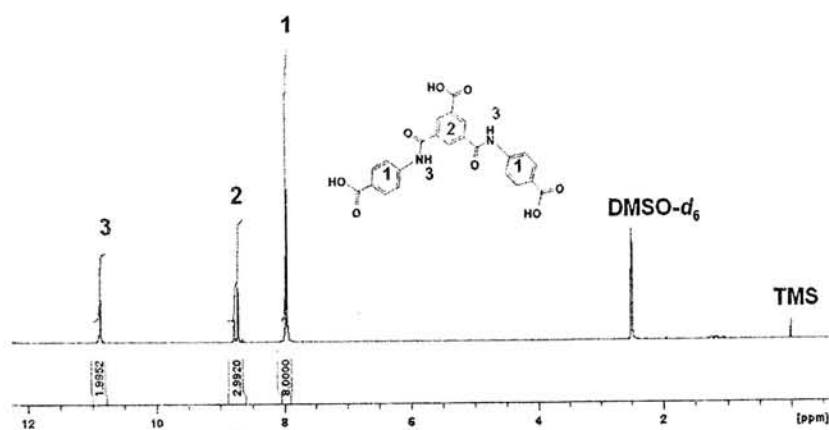


图 2.24 产物 12 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。

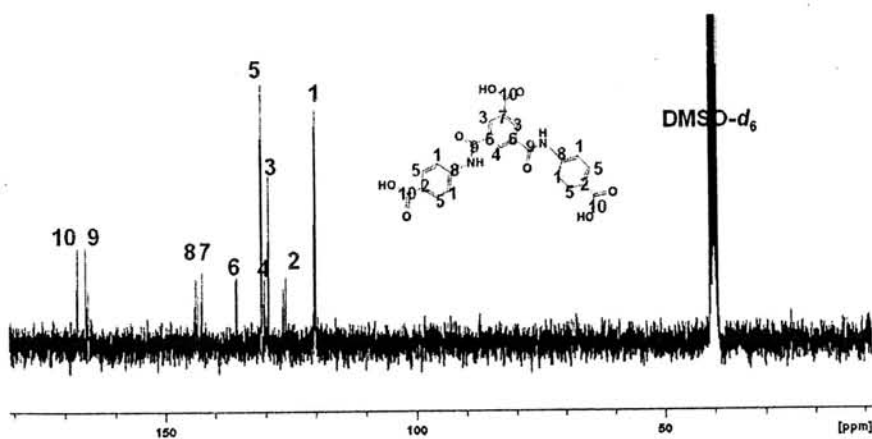


图 2.25 产物 12 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱图。

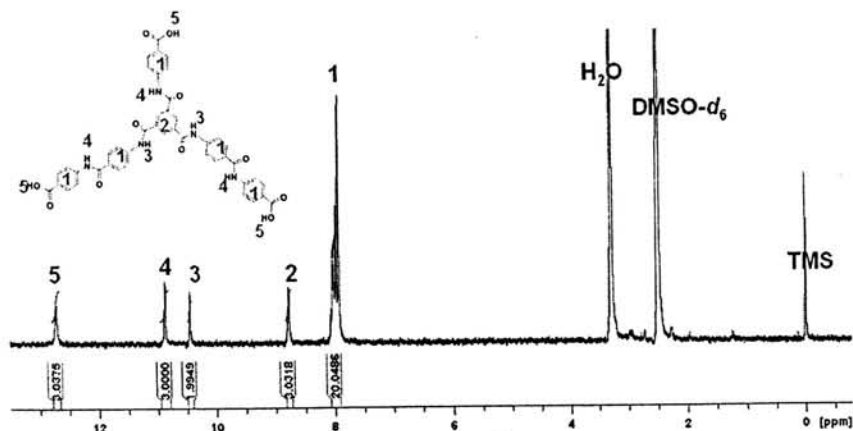
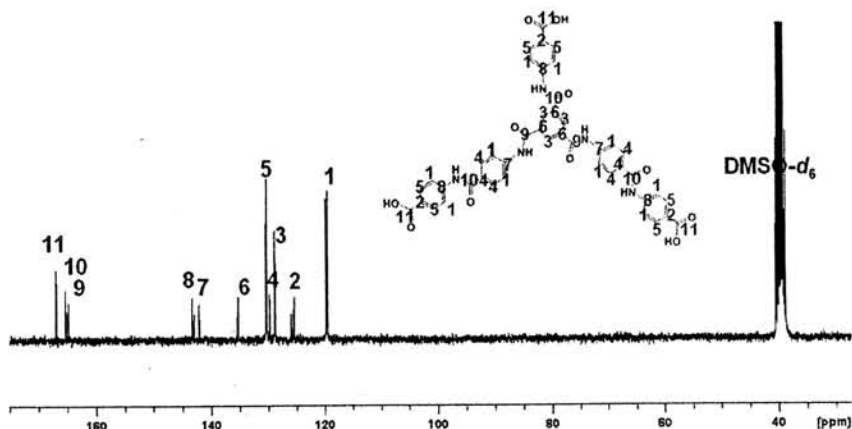


图 2.26 产物 13 (P6C3) 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。

图 2.27 产物 13 (P6C3) 的 ^{13}C -NMR 谱图。

2.3 参考文献

- [1] Armarego W L F, Chai C L L. Purification of laboratory chemicals. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2003. pp. 104.
- [2] Marsden H R, Kros A. Polymer-peptide block copolymers—An overview and assessment of synthesis methods [J]. *Macromolecular Bioscience*. 2009, 9: 939-951.
- [3] 复旦大学高分子科学系高分子科学研究所, 高分子实验技术, 上海: 复旦大学出版社, 1996年, 第2页。
- [4] Hashimoto T, Tanaka H, Hasegawa H. Self-consistent field theory of surfaces with terminally attached chains [J]. *Macromolecules*. 1989, 22: 965-973.
- [5] Schaeffgen J R, Foldi V S, Logullo F M, et al. Viscosity-molecular weight relationships in stiff-chain aromatic polyamides [J]. *Polymeric Preprints*. 1976, 17: 69-74.
- [6] Masuda M, Jonkheijm P, Sijbesma R P, et al. Photoinitiated polymerization of columnar stacks of self-assembled trialkyl-1,3,5-benzenetricarboxamide derivatives [J]. *Journal of American Chemical Society*. 2003, 125: 15935-15940.
- [7] Roosma J, Leclere P, Anja R A, et al. Supramolecular materials from benzene-1,3,5-tricarboxamide-based nanorods [J]. *Journal of American Chemical Society*. 2008, 130: 1120-1121.
- [8] Wilson A J, Gestel J van, Sijbesma R P, et al. Amplification of chirality in benzene tricarboxamide helical supramolecular polymers [J]. *Chemical Communications*. 2006, 42: 4404-4406.
- [9] Dimick S M, Powell S C, McMahon S A, et al. On the meaning of affinity: cluster glycoside effects and concanavalin A [J]. *Journal of American Chemical Society*. 1999,

- 121: 10286-10296.
- [10] Haridas V, Sharma Y K, Naik S. Multi-tier dendrimers with an aromatic core [J]. *European Journal of Organic Chemistry*. 2009, 2009: 1570-1577.
- [11] Wallace J U, Chen S H. Simplified scheme for deterministic synthesis of chiral-nematic glassy liquid crystals [J]. *Industrial & engineering chemistry research*. 2006, 45: 4494-4499.

第3章 线形共聚酰胺的结构

3.1 引言

刚性分子链与柔性分子链通过共价键连接形成的共聚物称为软-硬嵌段共聚物, 这样的高分子兼具硬段与软段的特性, 从而可以表现出优异的性能^[1,2]。比如, 杜邦公司生产的高弹性氨纶纤维 Spandex[®], 其主要成分为柔性的聚乙烯醚和刚性的聚亚胺酯, 这种嵌段共聚纤维材料不但具有如橡胶一样极高的断裂伸长比(700%), 而且具有更高的断裂强度, 并且可以根据需要调整两组分的比例^[3]。自然界中的蜘蛛丝, 也具有类似的结构和性能, 蜘蛛丝蛋白中有结晶和非晶区域, 另外在蜘蛛吐丝的过程中蛋白分子链由于受到剪切形成液晶态从而获得分子链高度取向的纤维结构, 最终获得超高断裂能(165 J/g)^[4,5]。受到大自然的启发, 人工合成的软-硬嵌段共聚物成为工程材料研究的重要方向^[6-8]。得到高性能的关键是材料内部的微观结构, 嵌段共聚物的微观结构主要由两组分的热力学不相容性引起, 然而软-硬嵌段共聚物的微观相分离相比其他纯柔性的嵌段共聚物而言要复杂许多, 其影响因素不仅包括两组分的体积分数、Flory-Huggins 相互作用参数, 还包括刚/柔表面张力和几何尺寸的不匹配性^[9,11]。M. Lee 小组对软-硬嵌段模型体系的相行为做了系统的研究^[12]。在此体系中, 由于存在弹性能和表面能的竞争耦合, 即使是在零外力的情况下, 一旦相分离发生, 原本呈高斯链状态的软段也会受到极大的拉伸^[13-15]。也就是说, 硬段在该体系中占主导地位, 借助液晶态的硬段取能轻易地带动非液晶软段的被动取向, 从而获得高性能。软段分子链在此受限的环境中会变得难以结晶, 或者必须满足表面能与几何效应的要求来采取结晶的形态^[16], 另一方面, 硬段部分同样能感受到相等的作用力, 其结晶的完整性同样也会受到制约, 这也正是此类嵌段共聚物的弱点。

第二章中介绍了合成的 PBA-PA6-PBA 三嵌段共聚物, 其中聚对苯酰胺(PBA)作为硬段, 尼龙6(PA6)作为软段。S. J. Picken 小组研究了类似的多嵌段共聚物 PPTA-b-PA66 的相分离与液晶行为^[17,18]。然而两组分的受限分子链状态的细节问题尚未研究。刚性 PBA 的引入带来的影响是正面的还是负面的? 由刚性 PBA 来主宰软段 PA6 的命运是否是完全正确的选择? 硬-软-硬三嵌段共聚物的微观结构主要由三个因素决定: 1, 垂直芳酰胺分子链平面上的 π - π 共轭作用和酰胺键之间的氢键作用; 2, 刚性棒状 PBA 与相对柔性 PA6 晶格之间的不匹配可能会导致特殊的亚稳状态的出现^[19]; 3, 受限状态下 PA6 还能采取何种方式结晶。PA6 本身的结晶方式就有许多种, 如第一章所述主要有 α 和 γ 两种单斜晶型^[20-24]。PBA 的晶型相对稳定, 一般情况下其分子链只能顺平行排列形成正交晶型^[25]。

在本章中, 基于合成的嵌段共聚物, 借助宽角 X 射线散射 (WAXS)、差示扫描量热法 (DSC) 和傅立叶变换红外光谱 (FT-IR) 研究其内部两组分的状态, 发现一方面 PA6 部分难以结晶, 在 180 °C 退火后仅在 PBA 体积分数较低的样品中存在 PA6 的 α 晶, 在 230 °C 退火后 PA6 部分几乎无法结晶; 在两组分的化学键连接处过渡区存在类 γ 晶的亚稳相, 其含量随着硬段体积分数增加而增加。另一方面 PBA 部分的结晶也受到一定的影响, 但经过 230 °C 退火之后, PBA 部分的结晶度基本不受 PA6 长度的影响, 而仅仅与其自身的聚合度有关 [26,27]。

3.2 样品处理与测试方法

3.2.1 样品 180 °C 退火处理

为了得到结晶更加完善的体系, 在测试之前将样品在 180 °C 退火 2 小时并自然冷却至室温。180 °C 退火的三嵌段共聚物中, PA6 的数均分子量恒定为 3000 g/mol, PBA 的含量由溶液缩聚中对氨基苯甲酸的加料量控制 (表 3.1, T0.3 ~ T1.2 为其相应的编号), 根据 $^1\text{H-NMR}$ 的结果可以得到两组分的重复单元之比, 继而根据 PBA 晶胞参数得到两头 PBA 部分的平均长度 (L_{rod}) 和三嵌段共聚物的数均分子量, 根据 PA6 和 PBA 密度可以算出体积分数 (ϕ_{PBA}) [28]。

	L_{rod} (nm)	M_n (g/mol)	ϕ_{PBA} ($\rho_{\text{PBA}} = 1.48 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{\text{PA6}} = 1.13 \text{ g/cm}^3$)
T0.3	4.34	4605	29.0%
T0.4	5.17	4913	32.7%
T0.6	7.96	5943	42.8%
T0.8	9.51	6518	47.2%
T1.2	11.99	7436	53.0%

表 3.1 PBA-PA6-PBA 中硬段的长度 (L_{rod}), 数均分子量 (M_n), PBA 的体积分数 (ϕ_{PBA})。

3.2.2 样品 230 °C 退火处理

为了研究软段 PA6 对硬段 PBA 的影响, 在测试之前将样品在 230 °C 退火 2 小时, 使 PBA 部分在 PA6 部分完全熔融的情况下结晶, 并自然冷却至室温。样品合成与处理方法基本相同, 但是两组分的组合范围更广, 包括 PA6 的实测数均分子量扩展为三个 (T1: 1247, T2: 1868, T3: 3150 g/mol), PBA 的体积分数范围为 34% ~ 60%, 详见下表 3.2。

Molar ratio of rod/coil unit		0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6
T1	ϕ_{PBA}	37.5	46.3	50.3	53.1	57.6	59.7	62.2
	Number of monomer	8.2	11.8	13.9	15.6	18.6	20.4	22.6
T2	ϕ_{PBA}	35.3	44.8	49.3	51.5	55.8	58.9	62.2
	Number of monomer	11.2	16.7	20.0	21.8	25.9	29.4	33.8
T3	ϕ_{PBA}	34.1	43.4	48.0	50.5	53.9	57.5	61.4
	Number of monomer	18.0	26.6	32.0	35.4	40.5	46.8	55.2

表 3.2 PBA-PA6-PBA 中硬段的体积分数 (ϕ_{PBA}) 和重复单元数。

3.2.3 测试方法

DSC: 样品的热行为采用梅特勒-托莱多差示扫描量热仪 (Mettler-Toledo C10358), 升降温速度为 $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 温度范围为 $0\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

WAXS: 晶体行为用宽角 X 射线散射在国家同步辐射实验室 (合肥 NSRL) X 射线散射与衍射站进行, 波长为 0.154 nm 。

FT-IR: 原位升温 IR 光谱扫描测试采用带自制热台的 Bruker Tensor 37 红外光谱仪, 样品制成薄膜状; 静态 IR 光谱测试采用溴化钾 (KBr) 压片的方法, 仪器型号为 Bruker Equinox55。

3.3 实验结果与讨论

3.3.1 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火样品的结构

图 3.1 为 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火样品第一次加热的 DSC 曲线, 并以嵌段之前的 PA6 样品作为对比。PBA 的熔点极高甚至超过了其降解温度, 因此 $0\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内的吸热峰来自 PA6 晶体的熔融。均聚 PA6 的熔点在 $217\text{ }^{\circ}\text{C}$, 嵌段共聚物中仅有 PBA 含量较低的 T0.3 和 T0.4 两个样品可以看到明显的吸热峰 ($T_m \approx 172\text{ }^{\circ}\text{C}$), 而 PBA 含量更高的共聚物中则无法分辨出吸热峰, 由此可以初步推断, PA6 部分被刚性的 PBA 部分强烈限制, 表现为当硬段体积分数 $\phi_{\text{PBA}} \geq 42.8\%$ 时, PA6 部分无法再结晶; $\phi_{\text{PBA}} \leq 32.7\%$ 时, 少量 PA6 能够结晶, 但是其熔点明显降低。

WAXS 测试采用逐步升温的方法, 从室温 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升至 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, 每隔 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 采集一次, 曝光时间 10 分钟。同时, 为了便于对比, 均聚 PA6 也进行了同样的测试。表 3.3 为均聚 PA6 和 PBA 结晶的 WAXS 散射峰及其对应的晶面间距, 其中 PA6 的数据来自于分子量为 3000 g/mol 的 PA6 的原位升温数据。在 X 射线散射宽角部分 PA6 在 2θ 为 20.18° 和 24.21° 处分别对应其 α 晶的 200 峰和 002/202 峰, 在 2θ 为 21.38° 和 22.20° 处分别对应其 γ 晶的 001 峰和 200 峰, PBA 在 2θ 为 20.30° 和 23.51° 处分别对应其 110 峰和 200 峰^[29,30]。

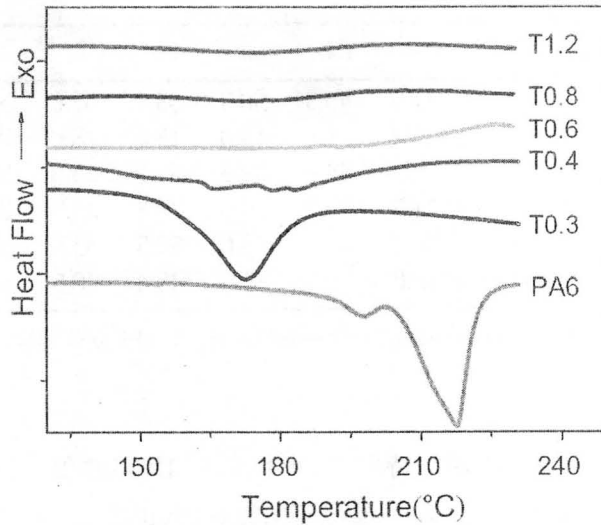


图 3.1 PA6 和 PBA-PA6-PBA 的 DSC 曲线 (第一次升温, 升温速率 20 °C/min)。

hkl	PA6				PBA	
	200 (α)	002 (α)/202 (α)	001 (γ)	200 (γ)	110	200
Interplanar distance (nm)	0.44	0.37/0.36	0.41	0.40	0.44	0.38
2θ (degree)	20.18*	24.21*	21.38	22.20	20.30	23.51

表 3.3 均聚 PA6 和 PBA 结晶的 WAXS 散射峰及其对应的晶面间距。

如图 3.2, 为 PBA 体积分数最小和最大的两个样品 (编号 T0.3 和 T1.2) 在逐步变温过程中的 WAXS 曲线。为了方便描述, 将 2θ 在 20° 附近的峰标记为峰 I, 将 2θ 在 20° 附近的峰标记为峰 II。根据布拉格公式 $2d \cdot \sin\theta = \lambda$, 与散射峰相对应的晶面间距在升降温过程中的变化在图 3.2c,f 中绘出。由于 PA6 和 PBA 的散射峰 2θ 位置十分接近, 因此可以把峰 I 理解为 PA6 的 200 峰和 PBA 的 110 峰的合并, 把峰 II 理解为 PA6 的 002/202 峰和 PBA 的 200 峰的合并。在所有样品中, 未发现 γ 晶的散射信号, 同时, 在原位升降温过程中也并未发现 γ 晶的散射峰区域变化, 可以初步推断所有样品中几乎不含 γ 晶。图 3.2a,b 展示了 PBA 体积分数最低的样品, 在升温过程中两个散射峰强度均有所衰减, 同时伴随着 $2\theta \approx 19^\circ$ 附近一个宽峰的增强, 并且该宽峰在温度回复至室温之后依然存在。该散射峰正好处于 PA6 无定形峰的位置^[31], 因此可以将这一过程视为 PA6 从有序状态逐渐熔融变为无序并且部分无序结构被 PBA 固定。同时, 降温过程中散射峰强度又有所上升, 可以初步认为是嵌段共聚物中 PBA 部分结晶度的再次完善或者其他有序结构的再次完善过程。与图 3.2d,e 对比, 当硬段 PBA 部分的含量较高时, 升温过程中散射峰强的衰减变得极不明显, 同时几乎无法分辨出 $2\theta \approx 19^\circ$ 处宽峰的变化。结合之前 DSC 测试的结果, PA6 的结晶仅在 T0.3 和 T0.4 两个样

品中出现, 而 PBA 体积分数较高的 T0.6 样品中 PA6 初始时就是以非晶的相对无序状态存在, 因此这两个样品在加热过程中的行为差别均可以由 PA6 的结晶来解释, 因此进一步验证了之前的推论。

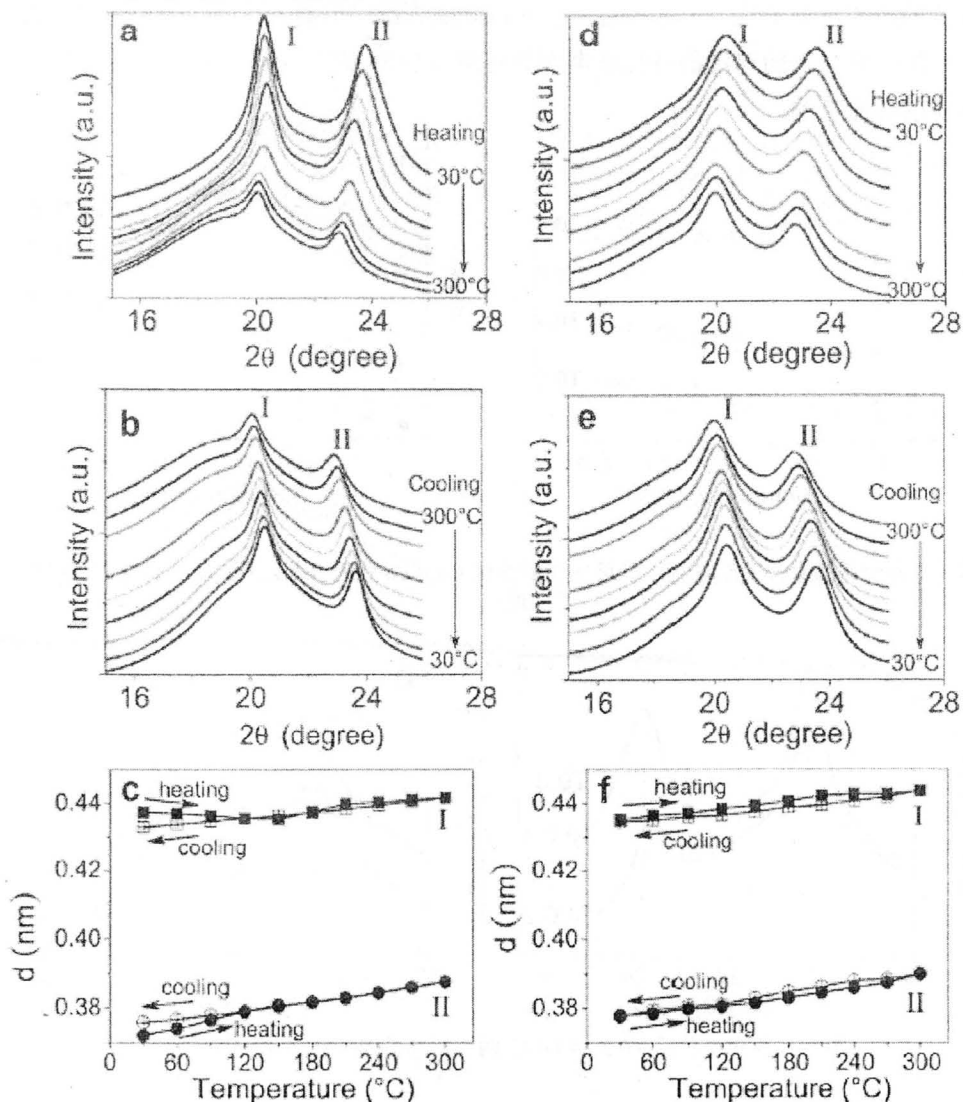


图 3.2 样品 T0.3 (a, b, c) 和 T1.2 (d, e, f) 在逐步变温过程中的 WAXS 曲线行为及晶面间距 (d) 变化。

结合图 3.2a,c, 观察样品 T0.3 在升温过程中的峰位变化, 发现有类似于尼龙 Brill 转变的行为, 即初始的两个散射峰在加热的过程中往中间靠拢^[32]。然而在嵌段共聚物中其行为略有不同。如第一章所述, 均聚 PA6 在加热过程中由于分子链的松弛和旋转, (100) 和 (001) 两个晶面间距发生变化, 导致 WAXS 中两个散射峰往中间靠拢, 并最终转变为 α' 或者 γ 相, 同时该转变随温度的变化时可逆的。但是在 PBA-PA6-PBA 体系中, 即使是 PBA 体积分数最低的样品 T0.3,

PA6 的 Brill 转变依然无法进行完全, 图 3.2c 中可以明显地发现, 转变在升温至 150°C 时中断, 并且显示出随温度变化不可逆性, 即在降温过程中仅仅表现出热胀冷缩而并没有回复到初始状态。如图 3.3 所示, 当 PBA 体积分数更高时, Brill 转变的迹象逐渐消失, 这与初始状态下 PA6 是否结晶有直接的相关性, 而样品 X 射线散射峰位置随温度的变化逐渐变为可逆, 这种可逆性基本上应当归结于样品本身的热胀冷缩。

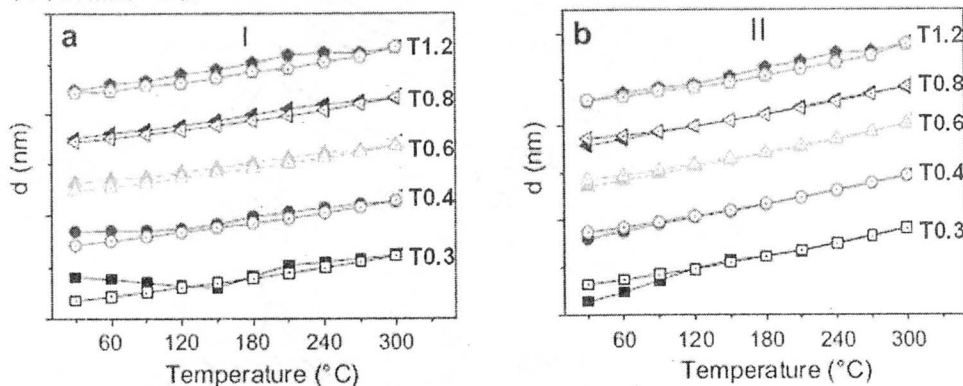


图 3.3 各个样品原位变温过程中晶面间距的变化 (实心点代表升温过程, 空心点代表降温过程)。

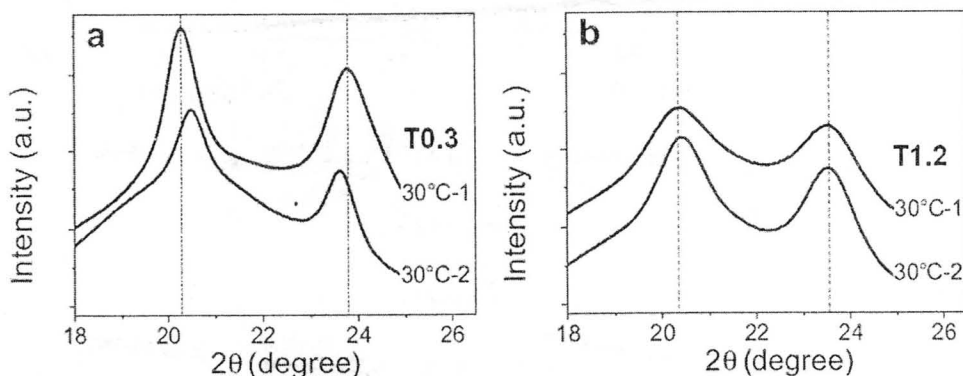


图 3.4 各变温前后 T0.3 和 T0.12 两个样品的 WAXS 曲线的对比。

图 3.4 更加直观地展示了变温前后 WAXS 曲线的对比, 从中可以清晰地观察 PBA 体积分数对嵌段共聚物结构的影响。首先, 样品 T0.3 的散射峰强度衰减更加明显, 同时在 19° 处出现了新的宽峰; 样品 T1.2 的散射峰强度有所增强, 同时在 19° 处并无明显变化。这个现象说明, PA6 仅在硬段含量较少时才有机会结晶, 并且一旦温度升高到其熔点以上形成无定形, 由于硬段对其的束缚, 降温后 PA6 无法再次结晶; 当硬段含量较高时, PA6 无法结晶, 但是也没有明显的无定形峰, 温度升高到 PA6 熔点以上, PBA 可以再次完善其结晶, 有理由相信, 实际上在其他样品中, 升降温过程也会导致 PBA 结晶的再次完善, 而 PBA 结晶

的完善会加强其对软段 PA6 的限制作用，并最终导致 PA6 在降温之后无法再结晶。其次，两者变温前后峰位的变化也有差异。样品 T0.3 的峰位发生了较明显的变化，而样品 T1.2 则基本不变，这样的差异其本质还是 PA6 结构的变化所致。

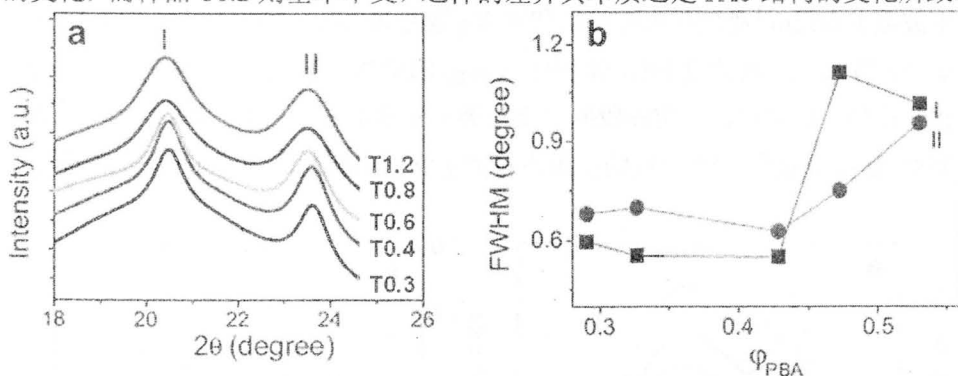


图 3.5 升降温实验之后样品的 WAXS 曲线及其半峰宽 (FWHM) 变化。

进行变温实验之后，对所有样品的最终 WAXS 曲线进行横向对比 (图 3.5)，发现最终所有样品的散射峰位趋于一致，并与均聚 PBA 的散射峰接近，同时所有样品的半峰宽 (FWHM) 有所不同，样品 T0.3, T0.4, T0.6 的半峰宽基本相近，当硬段 PBA 的体积分数上升到约 45% 时，样品的半峰宽陡升，其直接原因是 PBA 部分的结晶完善性受到了影响，具体原因将在讨论部分分析。

为了进一步了解嵌段共聚物内部 PA6 的结构，完成 WAXS 变温实验之后，所有样品进行了与 WAXS 实验类似的升降温过程 (以 20 °C/min 的速度从 30 °C 升温至 300 °C，并以相同的速度降温)，并继续进行了红外光谱表征。为了定量地分析结果，首先需要确定 PA6 的内标峰，因此首先对样品 T0.3 做了原位升温实验，发现其亚甲基的振动峰 (包括对称振动和不对称振动) 在升温过程中吸收强度基本保持不变 (如图 3.6a,b)，因此所有样品的 IR 测试谱图均以该区域的积分强度作为内标进行归一化。

图 3.6c,d 展示的是未进行处理的样品，图 3.6e,f 展示的是进行升降温之后的样品。由于两组分的红外吸收峰有部分重叠，因此选取了相对独立的峰做分析，归纳为表 3.4。根据之前的研究，将波数在 1000 cm⁻¹ (CO-NH 酰胺键振动峰)，1439 cm⁻¹ 和 1467 cm⁻¹ (CH₂ 亚甲基剪刀振动峰) 处的吸收归属于 PA6 的 γ 晶；将波数在 1199 cm⁻¹ (CH₂ 亚甲基摇摆振动峰) 处的吸收归属于 PA6 的 α 晶；将波数在 1430 cm⁻¹ 和 1460 cm⁻¹ (CH₂ 亚甲基剪刀振动峰) 处的峰归属于亚稳相或者 γ 晶；此外还有部分归属不明的峰。根据之前 WAXS 表征的结果，在所有嵌段共聚物中不存在 γ 晶，因此暂时将图中的 1000, 1439 和 1467 cm⁻¹ 波数处的吸收峰应当同时归属于类 γ 亚稳相，这与之前的报道似乎有很大的不同。另一方面，将样品经过升降温后，原本属于 PA6 的 α 晶的红外吸收峰完全消失，而之前提

到的被暂时归属于类 γ 亚稳相的红外吸收峰则被部分保留, 可见类 γ 亚稳相的热稳定性要高于 PA6 晶体。

为了更加定量地分析硬段体积分数对样品结构的影响, 选取各个样品红外谱图中波数 1000 cm^{-1} 处的红外吸收峰代表类 γ 亚稳相进行了高斯拟合并强度积分, 如图 3.7 所示, 随着硬段 PBA 体积分数 φ_{PBA} 的增加, 其吸收峰积分强度积分值也相应增加, 由此可以确定硬段的含量与类 γ 亚稳相呈正相关。如引言所述, 硬段 PBA 链段对软段 PA6 链段的作用力对类 γ 亚稳相的形成与稳定有着决定性的作用。

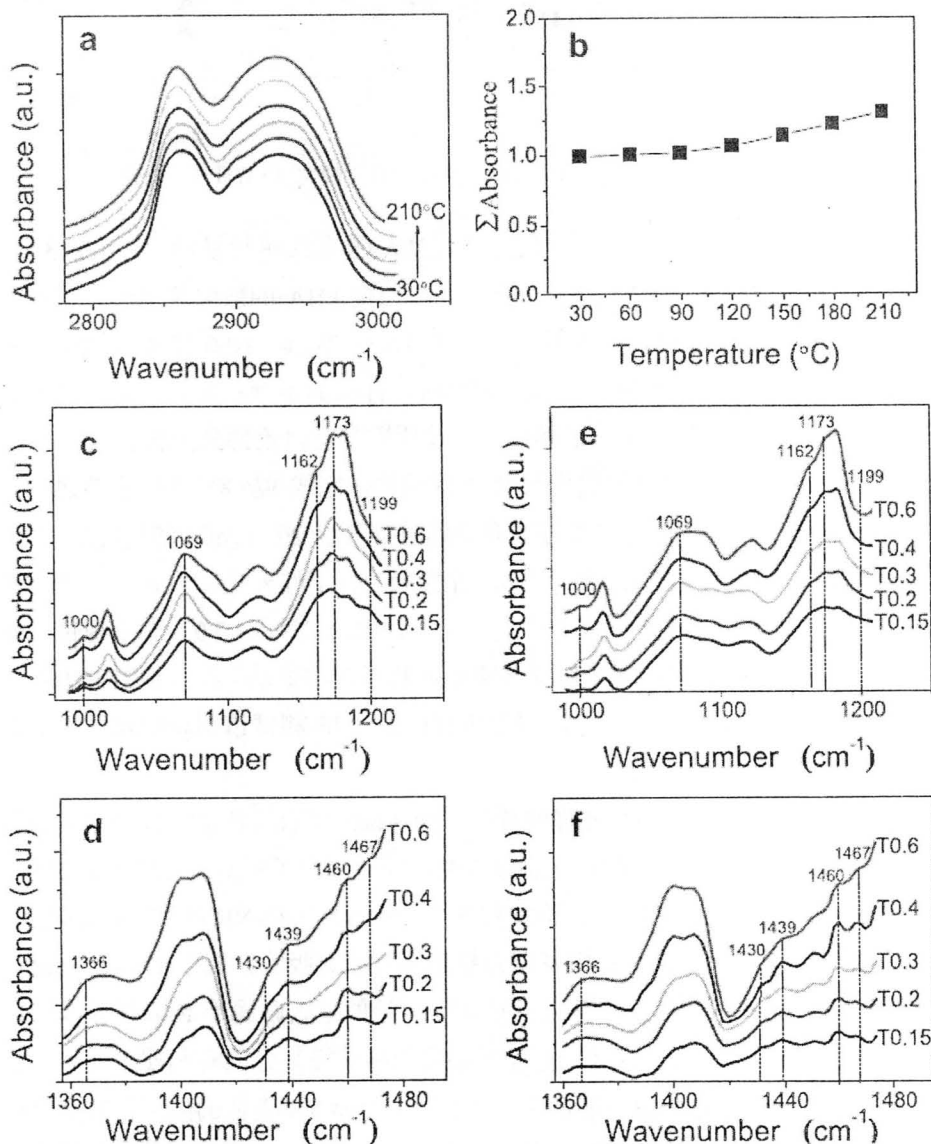


图 3.6 嵌段共聚物的 FT-IR 谱图。图 a,b: 亚甲基剪刀振动峰在升温过程中强度变化; 图 c,d: 未处理样品的 FT-IR 谱图; 图 e,f: 升降温之后样品的 FT-IR 谱图。

Wavenumber (cm^{-1})	1000, 1439, 1467	1199	1430, 1460	1069, 1162, 1173, 1366, 2858, 2929
Assignment	γ	α	Mesophase or γ	Unclear

表 3.4 均聚 PA6 的红外吸收峰及其对应的结构。

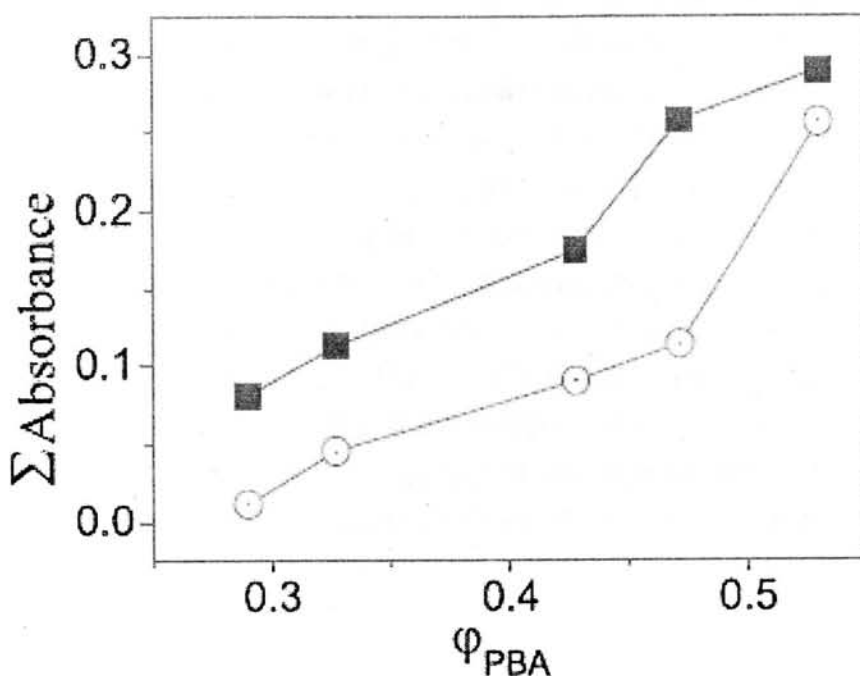
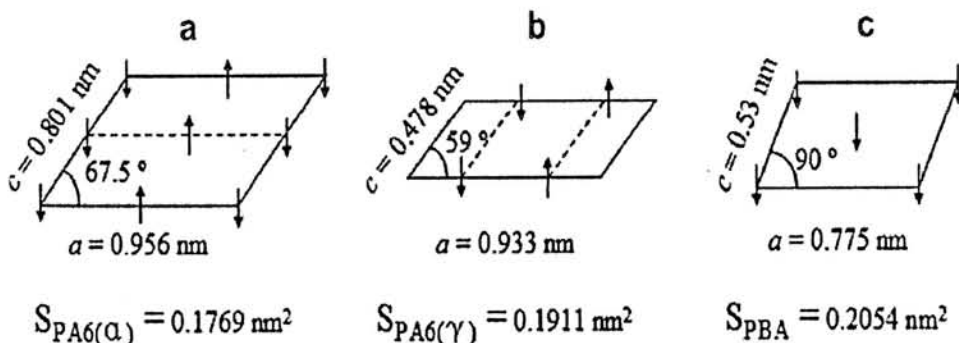
图 3.7 IR 谱图中波数 1000 cm^{-1} 处的红外吸收强度随硬段体积分数 ϕ_{PBA} 的变化。

图 3.8 PA6 与 PBA 晶体结构简图及其在垂直分子链的平面上的晶胞参数。

基于以上的实验结果，在 PBA-PA6-PBA 三嵌段共聚物中，两组分均受到了一定的约束作用，尤其是 PA6 的结晶受到了强烈的限制。然而有几个问题尚需讨论：1，引起 PA6 形成类 γ 亚稳相的真实原因是什么？2，在升温过程中软段 PA6 分子链状态是什么样的？3，软段 PA6 是如何影响硬段 PBA 的结晶？

在回答这些问题之前，有必要先对均聚 PA6 和 PBA 的结晶方式做些了解，

正如第一章所述, PA6 和 PBA 的晶体结构可以简化为垂直分子链平面上的二维氢键网格, 如图 3.8, 为 PA6 和 PBA 各自均聚物的晶体结构简图, 其中箭头代表分子链的方向, 虚线代表氢键连接。基于各自的晶胞参数, 在此简图的基础上可以简单地计算出单根分子链所占的面积。图 3.8a 为 PA6 的 α 晶结构简图, 其单根分子链所占的横截面积为 0.1769 nm^2 , 图 3.8b 为 PA6 的 γ 晶结构简图, 其单根分子链所占的横截面积为 0.1911 nm^2 , 图 3.8c 为 PBA 晶体结构简图, 其单根分子链所占的横截面积为 0.2054 nm^2 。在硬-软-硬三嵌段共聚物 (PBA-PA6-PBA) 体系中, 中间的 PA6 部分通过酰胺键与两端的 PBA 链接。PBA 链之间由于具有强烈的 π - π 共轭和氢键相互作用, 非常容易形成顺平行紧凑排列, 相比之下, 仅有氢键和范德华力作用的 PA6 部分就较为被动。一旦硬段分子链之间形成了相互平行的堆砌方式, 那么中间的 PA6 分子链也会被迫采取相似的方式排列。尤其是在 PBA 和 PA6 连接的过渡区域内, PA6 链段在此区域必然会采取顺平行的方式堆积, 那么随即导致的结果就是过渡区内的 PA6 之间仅存在顺平行排列的链段, 其氢键网格也只能在顺平行 PA 链之间形成, 而这种氢键状态与 γ 晶中更加相似。不过, 过渡区内的分子链仍然不具备形成 γ 晶的条件。首先, 在该区域内不存在反平行排列的链段, 那么就只能形成 γ 晶中的部分结构而无法构成完整的三维晶体结构; 另外, PBA 和 PA6 分子链横截面积的差异 ($SPA6(\alpha) < SPA6(\gamma) < SPBA$) 会引起过渡区界面能集中, PA6 分子链段在此区域内强烈受限, 阻碍了其自由调节内能形成结晶。在此过渡区域内 PA6 链段虽然无法结晶, 但由于受到顺平行密堆的硬段 PBA 链的引导, 极易平行排列形成类似液晶的亚稳有序状态, 而这种顺平行的亚稳状态应该具有 γ 晶的某些特征结构。

上述基于晶胞结构所作的推理恰恰被之前的测试结果验证和补充。首先, WAXS 的结果证明在所有三嵌段共聚物中确实没有 γ 晶的存在; 另外 FT-IR 的结果证明, 在 PA6 部分中存在着类似 γ 晶的结构, 而该结构的含量与硬段的含量呈正相关。亚稳相的出现, 正是硬-软-硬嵌段共聚物中两相结晶的竞争结果, 显然, 硬段 PBA 在此竞争中占优势。硬段对软段的限制作用在嵌段共聚物的热行为上也有所体现, DSC 测试中, PA6 晶体的熔融仅在 PBA 含量较低的样品中出现, 相似的现象在之前的研究中也发现^[33]。可见, 在此体系中, 软段 PA6 的结晶受到硬段的强烈限制, 只有硬段含量较少时才能形成少量的 α 晶, 同时, 在两组分过渡区, 软段 PA6 被迫采取与硬段 PBA 相似的堆积方式, 从而导致亚稳相的出现。

在原位升温 WAXS 测试过程中出现了一些变化尚需要解释, 特别是在样品 T0.3 中出现的中途停止的 Brill 转变现象。根据 PA6 晶体结构简图, 其 α 晶的 (200) 面垂直于 a 轴, 那么 (200) 面之间也应该是由氢键连接的。根据图 3.3, 在加热

过程中, 其晶面间距有所减小, 但并于温度升至 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时停止。对比均聚 PA6 的 Brill 转变, 在加热过程中 (200) 面和 (002) / (202) 面的散射峰往中间靠拢, 并于 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右合并成 γ 晶的单峰, 在嵌段共聚中, γ 晶并没有形成, 其原因可以归结为 PA6 的 α 晶部分在嵌段共聚物中熔点降低, 使其在固-固转变尚未完成之前便已经熔融。另外, 一旦软段 PA6 部分熔融, 硬段 PBA 部分便获得了再次完善自身结晶的机会, 相应提高了其对 PA6 段的限制作用, 使得在冷却之后 PA6 部分无法继续形成结晶。同时由于两组分以化学键相互连接, 在过渡区域内 PA6 的有序状态将不会因软段的熔融而完全失去。这与 WAXS 升降温过程中观察到的结果相一致。当然, 上述现象仅仅在 PBA 含量较低的两个样品 T0.3 和 T0.4 中有所体现, 其他样品中由于 PA6 极少结晶, 无法观察到类似 Brill 转变的行为。

基于上述分析, 可以画出该三嵌段共聚物的模型图 (图 3.9), 蓝色棒状代表 PBA 部分, 以平行排列的方式密堆, 绿色曲线代表 PA6 部分, 当硬段含量较少时在其内部可能会有少量的 α 晶存在, 在两者连接的过渡区, PA6 被迫采取与硬段类似的平行排列的方式堆积, PBA 含量越多, 采取这种有序状态的 PA6 链段会更多。之前的研究已经证明, 在一般软-硬嵌段共聚物中两组分之间存在一定的拉伸效应^[34], 事实上, 不论是硬段或是软段都能等效地感受到该作用力。不同的是, 在硬段分子链段之间存在如 π - π 共轭、氢键等强次价键作用, 相比软段之间的范德华力更强。在 PBA-PA6-PBA 体系中, 软段 PA6 之间也存在较强的氢键作用, 即具备一定与硬段抗衡的能力, 使得两组分之间的相互作用力更大。由于两组分之间由酰胺键连接, 因此, PA6 部分的末端距可以由软段区域的长度代替, 而软段区域的长度可以通过两者的体积比求得, 在相分离之后, 两者之间的相互作用力可以表示如下^[35]:

$$\bar{f} = \frac{3kT}{R_0^2} r$$

其中, R_0 为回旋半径, k 为波尔兹曼常数, T 为绝对温度, 在 PBA-PA6-PBA 嵌段共聚物样品中软段和硬段之间的相互作用力估算为 5.16×10^{-12} N, 换算成做功为 $6.59 kT$, 这样的能量相当于完整 PA6 晶体熔融焓的 7%^[36], 由于 PBA 晶体无法熔融, 因此无法估计该作用力对 PBA 的影响程度, 不过相分离引起的该作用力已经足够大到扭曲 PBA 和 PA6 的排列, 使之出现受限结构。WAXS 散射峰的半峰宽随着硬段体积分数增加而变宽, 说明该作用力的增加甚至比 PBA 聚合度增加带来的巩固作用更强, 其另一个副作用体现在红外结果上, 随着硬段的增加, 过渡区中亚稳有序结构相应增加。嵌段共聚物中的相互作用力对硬段的影响, 目前尚未引起关注, 而在设计嵌段共聚物材料时, 这也许是一个值得考虑的因素。

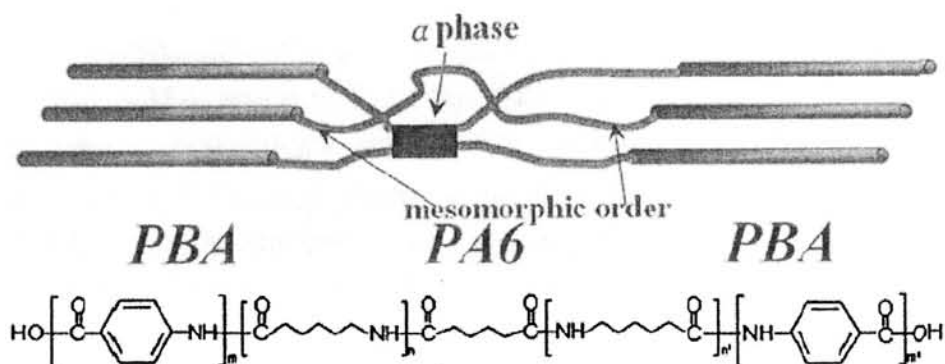


图 3.9 PBA-PA6-PBA 三嵌段共聚物分子堆砌及其内部结构模型。

3.3.2 230 °C 退火样品的结构

图 3.10 为 230 °C 退火样品第一次加热的 DSC 曲线，此处只选取了 PBA 含量较低的几个代表性样品，发现只有 PBA 体积分数 $\varphi_{\text{PBA}} \leq 35.3\%$ (T2-0.4 和 T3-0.4) 时有微弱的宽吸热峰，而在此含量之上的所有样品均未发现。可见在此温度下退火后，PA6 的结晶受到限制更加强烈。

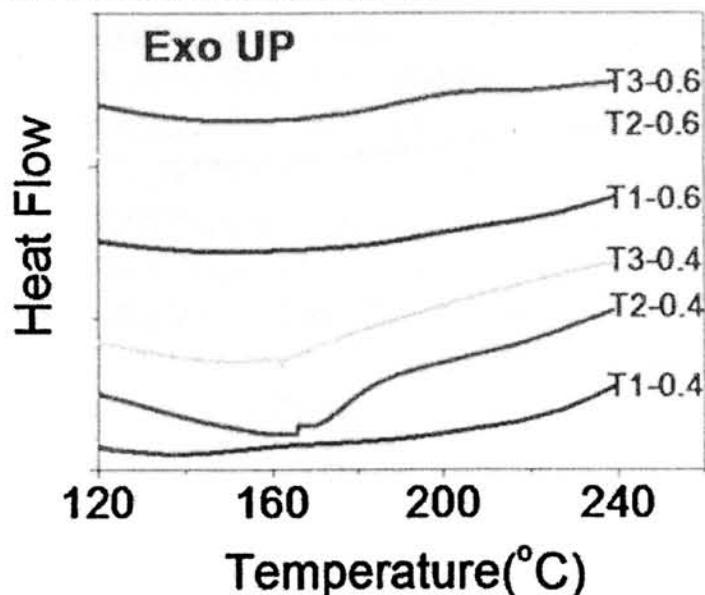


图 3.10 硬段含量较低样品 230 °C 退火后第一次加热的 DSC 曲线。

WAXS 测试所采用的升温程序与上节一致，首先选取了硬段含量最低的三个样品 T1-0.4, T2-0.4 和 T3-0.4 进行了原位变温测试。如图 3.11，通过初步判断，经过 230 °C 退火之后，样品中不含 PA6 的 γ 晶，硬段含量较低的样品中含极少量 PA6 的 α 晶。由于少量 PA6 的 α 晶散射峰与 PBA 散射峰位置相近而无法将其拟合分离，同时对比升降温前后的曲线，几乎完全可逆，因此此处将两个峰 (20.3° 和 23.4°) 归属于 PBA 的 (110) 和 (200) 晶面的散射，同样地标记为 I

和 II。通过高斯拟合,可以得到 PBA 结晶度与散射峰位随温度的变化,如图 3.12a 所示,在升温过程中,结晶度下降了 1%~8%。并且仅在 PBA 含量较低的样品中发现升温过程中结晶度的非线性降低(如 T2-0.4,在 180 °C 处产生拐点)。根据前文所述 PA6 部分在嵌段共聚物中的熔点为 172 °C,那么 T2-0.4 样品在升温过程中结晶度的非线性降低可以解释为 PA6 结晶的熔融。其他样品的加热过程中虽然未发现非线性结晶度变化,但是在升温过程中 $2\theta = 19^\circ$ 附近代表 PA6 无定形的宽峰却有所增强并于降温后回复,可能由 PA6 内部的其他有序结构的可逆变化引起。

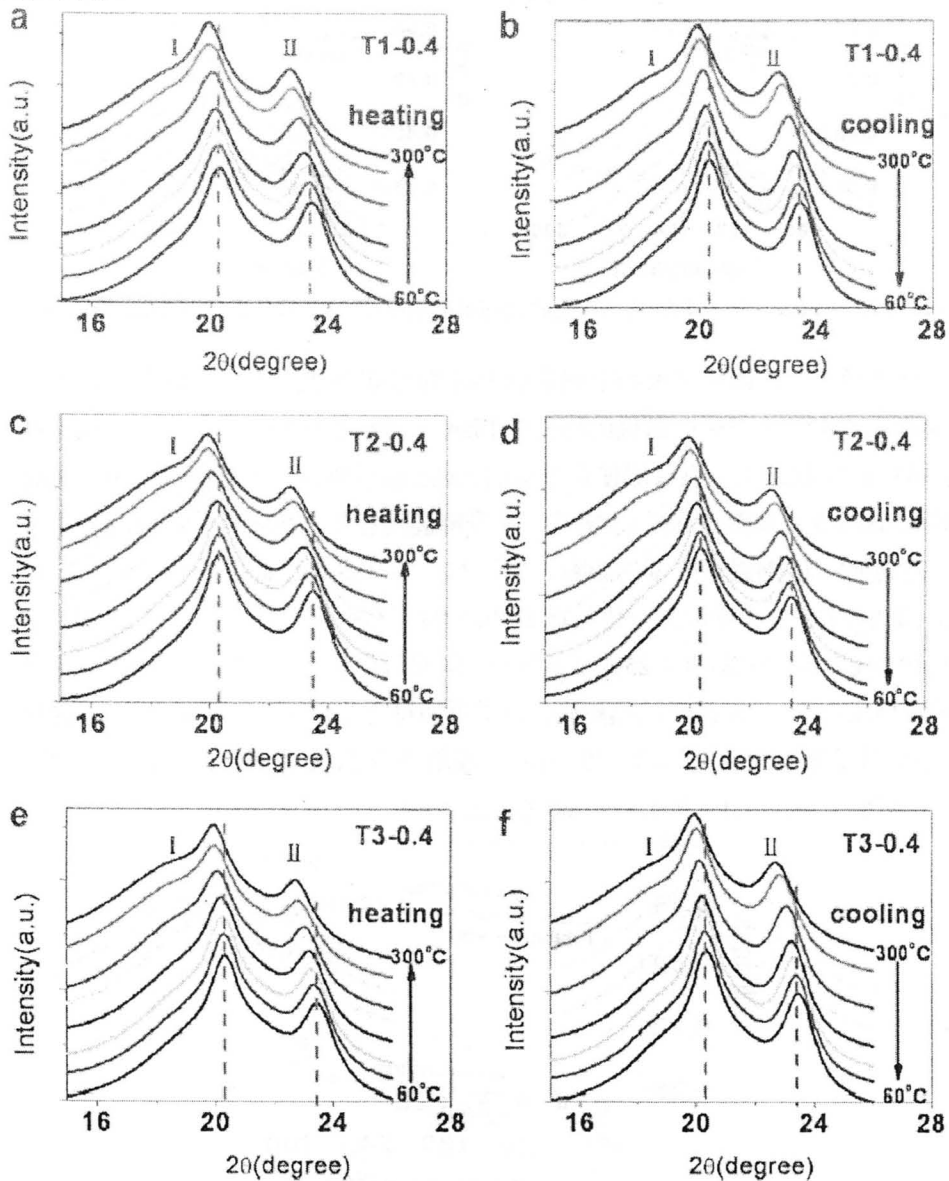


图 3.11 样品 T1-0.4, T2-0.4 和 T3-0.4 原位变温 WAXS 曲线。

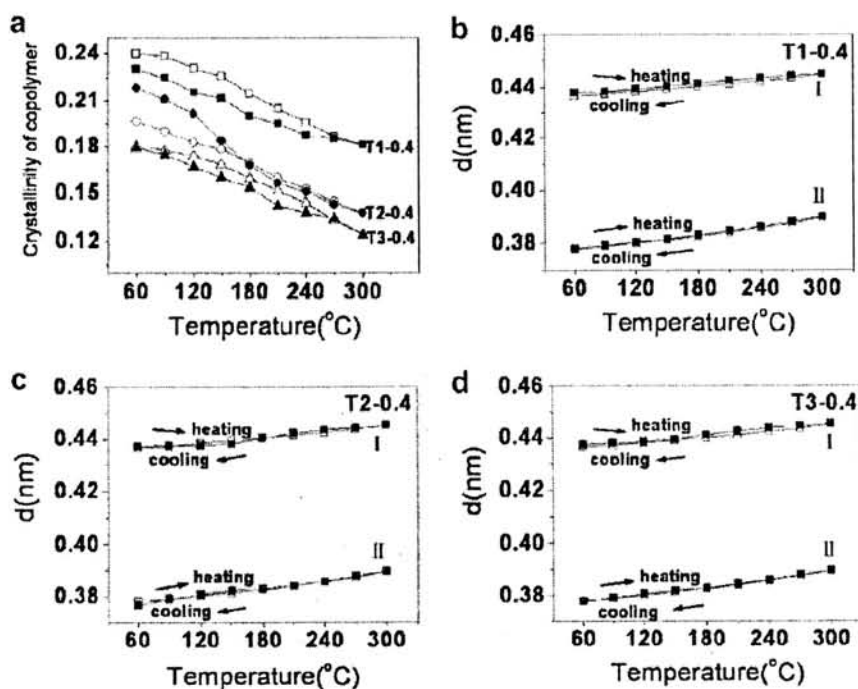


图 3.12 样品 T1-0.4, T2-0.4 和 T3-0.4 变温过程中的结晶度 (a) 与晶面间距变化 (b,c,d)。

在上节中,在嵌段共聚物中观察到 PA6 的 Brill 转变,而在本部分样品中却并不明显,可见在 230 °C 退火的样品中 PBA 部分结晶更加完善,势必造成其对 PA6 链段的限制作用,以致即使有少量的 PA6 α 晶存在也无法自由地实现均聚物中的固-固转变。如图 3.12b,c,d 所示,在升降温过程中,两个峰位的行为基本可逆,考虑 PA6 的熔融对峰位的影响,选取 60 °C ~ 210 °C 之间的峰位变化 (峰 I: 1%, 峰 II: 1.6%),发现其变化与均聚 PBA 的热膨胀相等 (均聚 PBA 沿 110 和 200 面法线方向的分别为 1.25% 和 1.1%),因此可以认为升温过程中峰位的漂移几乎全部来自于 PBA 部分的热膨胀。为了更加符合此体系,采用聚合度 10 的均聚 PBA 做了相同的温度扫描 (图 3.13),发现低聚 PBA 本身在加热过程中的两个峰的峰位变化为 1.1% 和 1.4% (60 °C ~ 210 °C)。

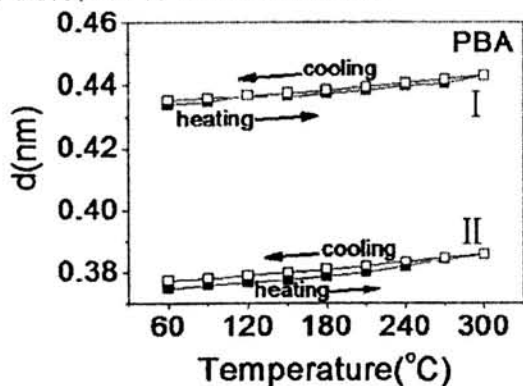


图 3.13 均聚 PBA (聚合度 10) 升温过程中的晶面间距变化。

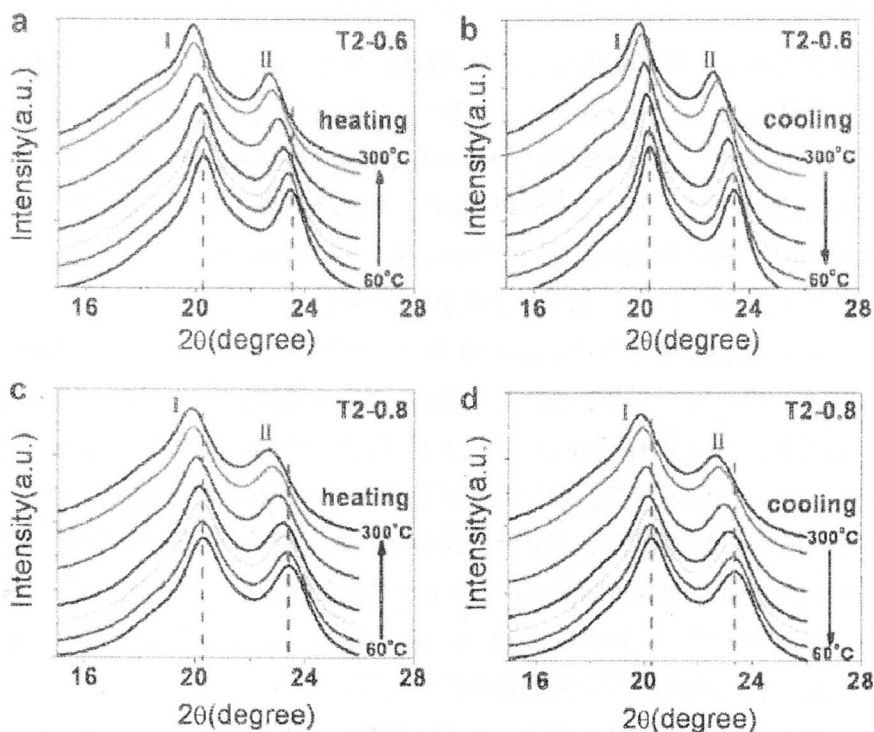


图 3.14 样品 T2-0.6 和 T2-0.8 原位变温 WAXS 曲线。

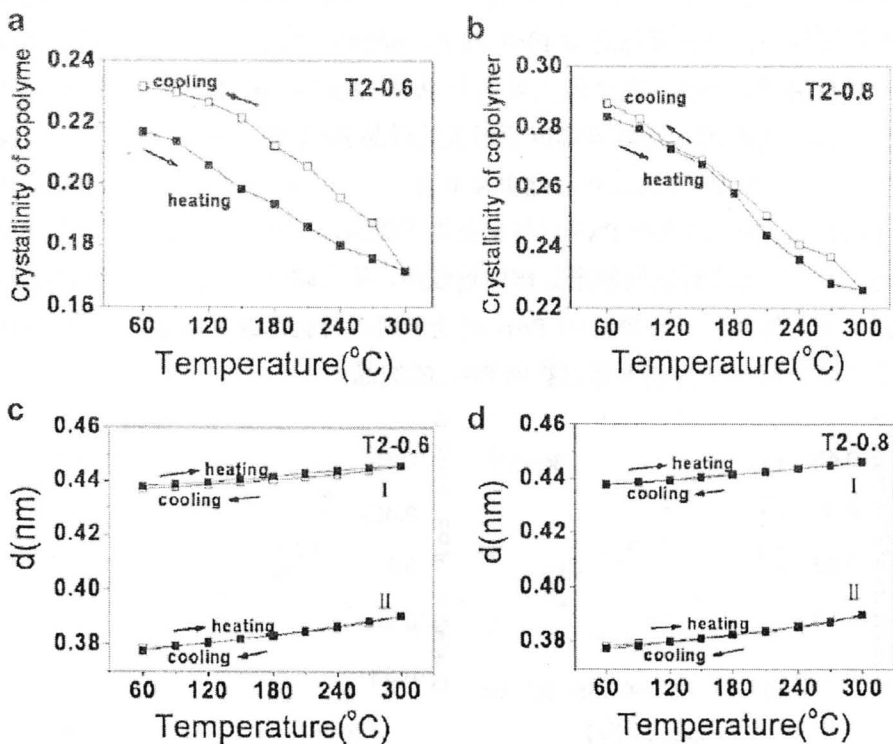


图 3.15 样品 T2-0.6 和 T2-0.8 变温过程中的结晶度及晶面间距变化。

如图 3.14, 为 T2-0.6 和 T2-0.8 两个样品的原位变温 WAXS, 图 3.15 为其相应的峰位和结晶度随温度变化行为。与 T2-0.4 对比, 初始点 (60°C) 的峰位完全相等, 与硬段部分体积分数无关; 散射峰位在变温过程中可逆变化; 在 19° 附近代表 PA6 部分无定形峰随着硬段体积分数的增加逐渐减弱; T2-0.4 样品变温前后结晶度减小 2.2%, 而 T2-0.6 和 T2-0.8 两个样品变温前后结晶度分别增加 1.4% 和 0.4%, 结晶度的增加可能由于 PBA 部分结构再度完善引起。

温度上升到 300°C 时, PA6 部分已经完全熔融, 而 PBA 可以保持结晶, 因此该温度下的 WAXS 谱图可以给出 PA6 部分的体积分数对 PBA 结晶的影响。如图 3.16 所示, 根据所有样品在 300°C 时的 WAXS 曲线拟合积分所得的结晶度对比, 分别以硬段 PBA 的体积分数 (φ_{PBA}) 和聚合度 (Number of PBA monomers) 为横坐标, PBA 的结晶度通过除以相应样品中 PBA 的体积分数以实现归一化。总体来看, 随着硬段体积分数的上升, 其结晶度是下降的, 仅在 T3 系列样品中当 $\varphi_{\text{PBA}} > 54\%$ 时结晶度有所回弹; 所有样品中硬段的结晶度与其聚合度的关系几乎相同。比较两幅图, 可以确定 PBA 部分的结晶度与其聚合度或者硬段长度的相关性更强, 而与硬段的体积分数相关性不明显。

与之前 180°C 退火的样品相比, 当在更高的温度 (230°C) 退火时, PA6 部分的结晶受到了更加显著的抑制。PA6 部分在此嵌段共聚物中的熔点仅为 172°C , 因此在这两个温度下退火, PA6 应该是处于熔融状态, 其唯一的结晶机会只能是在降温的过程中, 而在降温之前 PBA 部分结晶的完善程度将直接影响其后续结晶行为的自由度。因此, 两个退火温度下 PA6 部分结晶度差异的根本原因在于 PBA 的结晶完善程度, 在较高温度下退火的样品 PBA 分子链排列更加规整, 其对软段 PA6 的限制作用就会相应地更加显著, 以至于在降温的过程中 PA6 链段根本无法自由运动。退火时 PA6 熔体也充当了类似溶剂的作用, 帮助了硬段 PBA 的运动。另外, 硬段对软段的限制作用越强烈, 那么硬段自身感受到的反作用力也相应变大, 然而, 一旦硬段在 PA6 尚处于熔体时就已经形成了足够稳固的结构, 那么这个反作用力就不足以影响 PBA 的结晶。

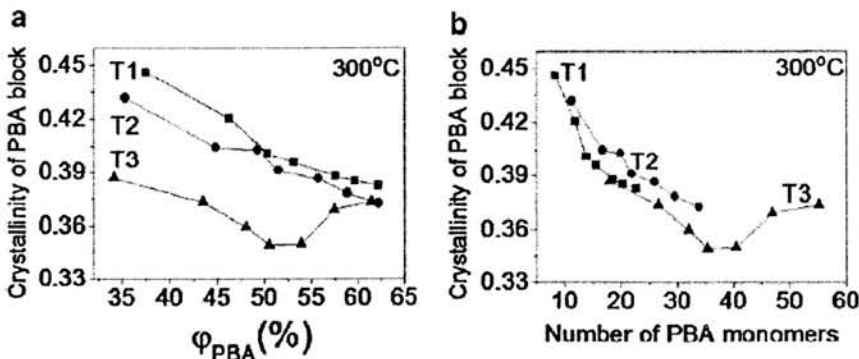


图 3.16 所有样品在 300°C 时的 PBA 部分结晶度随其体积分数和聚合度的变化。

3.4 结论

利用不同软段和硬段长度的一系列 PBA-PA6-PBA 嵌段共聚物, 以 WAXS, DSC 和 FT-IR 作为表征手段研究了其内部两组分的状态。主要结果为: 1, 发现 PA6 部分在该嵌段共聚物中受到了明显的限制, 在 180 °C 退火后仅在硬段含量较低时出现 α 晶, 在 230 °C 退火后 PA6 部分几乎无法结晶; 2, 在所选各个比例中均发现了原本归属于 γ 晶的红外吸收峰 (波数为 1000 cm^{-1}), 本工作将其定义为 PA6 的类 γ 晶的亚稳相, 其中 PA6 链段的堆砌方式与 γ 晶十分相似, 相邻链段以氢键连接顺平行排列; 3, PA6 部分在升温过程中的 Brill 转变无法全部完成, 其原因归结为 PA6 在嵌段共聚物中熔点的大幅度降低, 转变中途 PA6 部分便已经全部熔融; 4, 样品在 230 °C 退火后, 嵌段共聚物中 PBA 的结晶度基本不受 PA6 长度的影响, 而直接与自身的长度相关, PBA 链段的运动能力决定了其最终结晶度。

从以上的结果可以看出, 正如图 3.9 中模型图所示, PA6 在该嵌段共聚物体系中受到 PBA 的强烈限制, 在两相界面上以准伸直链中间相存在, 在内部主要以无定形存在, 而 PBA 的结晶度基本不受 PA6 影响。可见, 在此硬-软-硬嵌段共聚物材料中, 提供模量的 PBA 结晶可以继续保留, 而提供形变的 PA6 以较柔软的无定形和中间相存在, 当外场作用时, 对材料微观结构起主导的应该是 PBA 部分。该结果对软-硬嵌段共聚物纤维材料的设计具有借鉴意义。

3.5 参考文献

- [1] Ruzette A V, Leibler L. Block copolymers in tomorrow's plastics [J]. *Nat Mater*. 2005, 4(1): 19-31.
- [2] Rabani G, Luftmann H, Kraft A. Synthesis and characterization of two shape-memory polymers containing short aramid hard segments and poly(ϵ -caprolactone) soft segments [J]. *Polymer* 2006, 47(12): 4251-60.
- [3] <http://www.dorlastan.com/>.
- [4] Liu Y, Shao ZZ, Fritz V. Relationships between supercontraction and mechanical properties of spider silk [J]. *Nat Mater* 2005, 4(12): 901-905.
- [5] Jin H J, Kaplan D L. Mechanism of silk processing in insects and spiders [J]. *Nature* 2003, 424(28): 1057-1061.
- [6] Konig H M, Gorelik T, Kolb U, Kilbinger A F M. Supramolecular PEG-co-oligo(p-benzamide)s prepared on a peptide synthesizer [J]. *Journal of the American Chemical Society*. 2007, 129(3): 704-708.
- [7] Arun A, Gaymans R J. Segmented block copolymers with monodisperse aramide

- end-segments [J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2008, 209(8): 854–863.
- [8] Lin C L, Tung P H, Chang F C. Synthesis of rod-coil diblock copolymers by ATRP and their honeycomb morphologies formed by the 'breath figures' method [J]. *Polymer* 2005, 46(22): 9304–9313.
- [9] Leibler L. Theory of microphase separation in block copolymers [J]. *Macromolecules*. 1980, 13(6): 1602–1617.
- [10] Olsen B D, Segalman R A. Phase transitions in asymmetric rod-coil block copolymers [J]. *Macromolecules* 2006, 39(20): 7078–7083.
- [11] Pryamitsyn V, Ganesan V. Self-assembly of rod-coil block copolymers [J]. *Journal of Chemical Physics*. 2004, 120(12): 5824–8538.
- [12] Lee M, Cho B K, Zin W C. Supramolecular structures from rod-coil block copolymers [J]. *Chemical Reviews*. 2001, 101(12): 3869–3892.
- [13] Liu X B, Zhao Y F, Chen E Q, et al. Lamella-to-lamella transition and effect of coil-stretching on crystallization in a rod-coil diblock copolymer containing poly(ϵ -caprolactone) [J]. *Macromolecules*. 2008, 41(14): 5223–5229.
- [14] Muthukumar M, Ober C K, Thomas E L. Competing interactions and levels of ordering in self-organizing polymeric materials [J]. *Science*. 1997, 277: 1225–1232.
- [15] Tenneti KK, Chen X, Li CY, et al. Perforated layer structures in liquid crystalline rod-coil block copolymers [J]. *Journal of the American Chemical Society*. 2005, 127(44): 15481–15490.
- [16] Li L B, Lambrea D, de Jeu W H. Lamellar ordering and crystallization in a symmetric block copolymer [J]. *Journal of Macromolecular Science: Physics*. 2005, 43(1): 59–70.
- [17] de Ruijter C, Jager WF, Groenewold J, Picken SJ. Synthesis and characterization of rod-coil poly(amide-block-aramid) alternating block copolymers [J]. *Macromolecules*. 2006, 39(11): 3824–3829.
- [18] de Ruijter C, Mendes E, Boerstael H, Picken S J. Orientational order and mechanical properties of poly(amide-block-aramid) alternating block copolymer films and fibers [J]. *Polymer*. 2006, 47(26): 8517–8526.
- [19] Matheson J R R, Flory P J. Statistical thermodynamics of mixtures of semirigid macromolecules: chains with rodlike sequences at fixed locations [J]. *Macromolecules*. 1981, 14(4): 954–960.
- [20] Murthy N S. Hydrogen bonding, mobility, and structural transitions in aliphatic polyamides [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 2006, 44(13): 1763–1782.

- [21] Arimoto H, Ishibashi M, Hirai M, Chatani Y. Crystal structure of the γ -form of nylon 6 [J]. *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*. 1965, 3(1): 317–326.
- [22] Rotter G, Ishida H. FTIR separation of nylon-6 chain conformations: Clarification of the mesomorphous and γ -crystalline phases [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 1992, 30(5): 489–495.
- [23] Auriemma F, Petraccone V, Parravicini L, Corradini P. Mesomorphic Form (β) of Nylon 6 [J]. *Macromolecules*. 1997, 30(24): 7554–7559.
- [24] Aharoni S M. *N-nylons: their synthesis, structure and properties*. New York: John Wiley & Sons Ltd; 1997 (chapter 2.6).
- [25] Takahashi Y, Ozaki Y, Takase M, Krigbaum W R. Crystal structure of poly(p-benzamide) [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 1992, 31(9): 1135–1143.
- [26] Li J J, Huang Y J, Cong Y H, et al. Frustrated structures of polycaprolactam and poly(p-benzamide) in their rod-coil-rod triblock copolymers [J]. *Polymer*. 2010, 51: 232-239.
- [27] Xu L, Li J J, Wang D L, et al. Structure of polyamide 6 and poly (p-benzamide) in their rod-coil-rod triblock copolymers investigated with in situ wide angle X-ray diffraction [J]. *polymer*. 2011, 52: 1197-1205.
- [28] Mark J E. *Polymer data handbook*. New York: Oxford University Press; 1999.
- [29] Bao H, Rybnikar F, Saha P, et al. Polymerization, morphology, and crystal structure of poly(p-benzamide) [J]. *Journal of Macromolecular Science: Physics*. 2001, B40(5): 869–911.
- [30] Rhee S, White J L. Crystal structure, morphology, orientation, and mechanical properties of biaxially oriented polyamide 6 films [J]. *Polymer*. 2002, 43(22): 5903–5914.
- [31] Murthy N S, Curran S A, Aharoni S M, Minor H. Premelting crystalline relaxations and phase transitions in nylon 6 and 6,6 [J]. *Macromolecules*. 1991, 24(11): 3215–3220.
- [32] Vasanthan N, Murthy N S, Bray R G. Investigation of brill transition in nylon 6 and nylon 6,6 by infrared spectroscopy [J]. *Macromolecules* 1998, 31(23): 8433–8435.
- [33] de Ruijter C, Jager W F, Li L B, Picken S J. Lyotropic Rod-Coil Poly(amide-block-aramid) Alternating Block Copolymers: Phase Behavior and Structure [J]. *Macromolecules*. 2006, 39(13): 4411–4417.
- [34] Cavalleri P, Ciferri A, Dell'Erba C, et al. Tailored eigid-flexible block copolymers. 3. Fate of the flexible block within the mesophase [J]. *Macromolecules*. 1997, 30(12): 3513–3518.
- [35] de Gennes P G. *Scaling concepts in polymer physics*. Ithaca: Cornell University Press;

1979 (part A-I).

- [36] Psarski M, Pracella M, Galeski A. Crystal phase and crystallinity of polyamide 6/functionalized polyolefin blends [J]. *Polymer*. 2000, 41(13): 4923-4932.

第4章 星形预聚芳酰胺水相自组装结构

4.1 引言

聚酰胺通常由氨基酸类单体通过化学反应形成酰胺键得到,因此聚酰胺的分子结构往往具有以下特点:1,通过选择不同的单体氨基酸和设计不同的反应程序,可以得到不同几何形状和不同体积的化学机构;2,分子链末端有未反应的氨基、羧基等残基,可以进一步进行反应实现特定功能团的修饰;3,分子链中含有重复的酰胺基团,酰胺基团之间可以形成氢键引导聚酰胺分子以特定的方式堆积;4,酰胺键的热稳定性、化学稳定性、机械稳定性都非常好,所得材料的环境适应性极佳。这些特点赋予聚酰胺或者分子量较小的预聚酰胺的自组装材料在功能应用领域强大而灵活的表现^[1-3]。

天然聚酰胺(蛋白质或多肽)的自组装行为给出了诸多灵感与成功的实例。在第一章中已有介绍,蜘蛛丝具有超强的力学性能,而蜘蛛丝蛋白的 β 折叠自组装结构成为蜘蛛丝中的硬段部分,是蜘蛛丝中承担应力的主角。同样是肽链通过 β 折叠的方式,分子链垂直于纤维长度方向排列形成原纤,然后原纤进一步形成交织的更高级结构,最终得到纤维结构,即淀粉样纤维(amyloid fibrils),由于其物理稳定、外围官能团多样、自组装结构稳定等特点,已经广泛应用于生物组织工程和复合材料领域^[4-10]。当然,尽管蛋白质和多肽具有诸多优点,但也有相对的缺点,比如提取或人工合成单种蛋白的高成本、在自然条件下容易降解、多级结构复杂难以做精确的结构和功能微调。由淀粉样纤维的自组装及应用得到的启发,是否能够利用人工合成的化学结构简单可控的聚酰胺或其预聚物来实现蛋白质或多肽一样的自组装结构与功能呢?淀粉样纤维的结构主要来自于酰胺键之间氢键的贡献,其功能主要来自可修饰残基的贡献,其自组装环境为水相,抓住这三个关键点,也许利用合成聚酰胺实现淀粉样纤维一样的自组装结构和多样化功能。

合成预聚酰胺的一维自组装有许多报导,大部分都是以盘状刚性或半刚性预聚酰胺为构筑单元,所得柱状、管状、带状或纤维状结构,横向尺寸纳米级,纵向尺寸为微米或亚微米级^[11-14]。从“自下而上”的材料设计路径考虑纤维状纳米结构的设计,有两点可以作为衡量最终结构的标准,一是次价键连接的强度,二是次价键连接的精确度。前者可以直接体现在纵向上的长度或者一维生长活性,后者可以直接体现在横向尺寸的均一性。如第一章所述,想要获得超高长径比而且横向尺寸均一的结构,盘形芳酰胺是较好的构筑单元,可以是多臂星形分子,或者是支化度更高的树形分子,也可以是弧形或者环形,因为在盘形预聚芳酰胺构筑单元平面之间,不但存在范德华作用力,同时还有利用率极高的芳环之

间 π - π 共轭相互作用和酰胺键之间氢键作用。由于氢键在构筑单元平面之间形成,氢键连接的总体方向与纤维长度方向相同,因此在理论上这种自组装结构的纵向尺寸是无限延伸的。另外,酰胺键除了能提供固定的作用,还可以通过化学的方法,调整其单元分子的几何形状,而未进行酰胺化反应的氨基或羧基则可以在分子或自组装体外围保留或略作修改,从而便于选择性地引入其他功能基团。同时,在自组装之前或者在自组装完成之后都可以对残基进行修饰,可以根据体系的差异决定最适合的制备流程。与通常地由结构决定性能的材料设计途径相比,一旦体系同时具备了稳固均匀的骨架与灵活可调的功能,那么就可以更加快捷高效地实现在相同模板上多样功能材料的选择性制备。也就是说,可以将结构的实现与功能的实现分开进行,灵活地将功能像“货物”一样人为选择装载到模板骨架这辆“卡车”上^[15-18]。

为了实现上述功能并最终获得与淀粉样纤维一样的性能,有几个关键点需要注意。首先,天然淀粉样纤维的纵向尺度可以到达微米甚至毫米,而合成预聚酰胺自组装形成的一维结构极难达到毫米的量级,高长径比的模板材料所制得的功能材料往往具有高各向异性,并由此产生高于普通材料的功能。其次,淀粉样纤维的形成与后续功能化可以在水体系中原位完成,以水作为反应介质不但环境友好,而且是进行后续修饰的极佳溶剂,大多数金属纳米颗粒的制备都是在水中进行的^[19-21]。最后,淀粉样纤维形成之后还可以继续形成更高级结构,在特定的条件下纳米纤维可以有规律地缠绕形成微米纤维,或者纳米纤维之间平行排列形成更大尺度的阵列^[22],如液晶材料一样,纳米纤维材料之间的相关性也可以帮助实现高度有序的功能点阵列^[23,24]。

如何才能满足上述的所有要求,并获得多级结构有序且允许多样化的后续功能修饰的一维模板?期望中的构筑单元至少有以下特点:首先,构筑单元之间在其分子平面的法线方向上具有强相互吸引作用,以便形成高长径比稳固的纤维骨架;其次在构筑单元的外围应该有可修饰的官能团,该可修饰官能团能帮助骨架在水中获得合适的溶解度,且基团与基团之间最好能有远程作用力使纤维之间得以实现更高级有序结构。第二章中合成的系列星形分子正好满足上述特点,本章中选取 P7C3 分子作为研究对象来验证此设计。

4.2 样品制备与测试方法

4.2.1 样品制备

如图 4.1,将粉末状 P7C3 分子加入过量的氢氧化钠水溶液中(3.3 eq.),加热至 90 °C 使之完全溶解,然后倒入乙醇中沉淀,因为氢氧化钠可以溶于乙醇,经过过滤清洗并烘干之后,即可得到外围带三个羧酸钠的 P7C3Na₃ 分子。通过

这个实验可以确定 P7C3Na3 分子在室温下在水中溶解度极低，升温后溶解度升高，至 90 °C 可以完全溶解。如图 4.2，将所得的 P7C3Na3 样品重新溶于热水中，用氢氧化钠溶液调节其 pH 值至 9.0 获得最佳溶解度，并确保其质量分数为 11.5 wt%，然后用热去离子水趁热将其稀释至不同的浓度，获得的各个浓度的样品用色谱瓶密封并于室温下陈化。降温后，样品由原先的透明溶液逐渐变浑浊，并经过不同的时间之后形成乳白色粘稠体系（仅有最低浓度 0.6 wt% 的样品保持透明溶液状态）。陈化一天之后通过将样品瓶倒置的方法可以大致看出不同浓度体系粘度的差异，同时，体系的 pH 值也发生变化，由原先的 9.0 降至接近中性的 7.5。

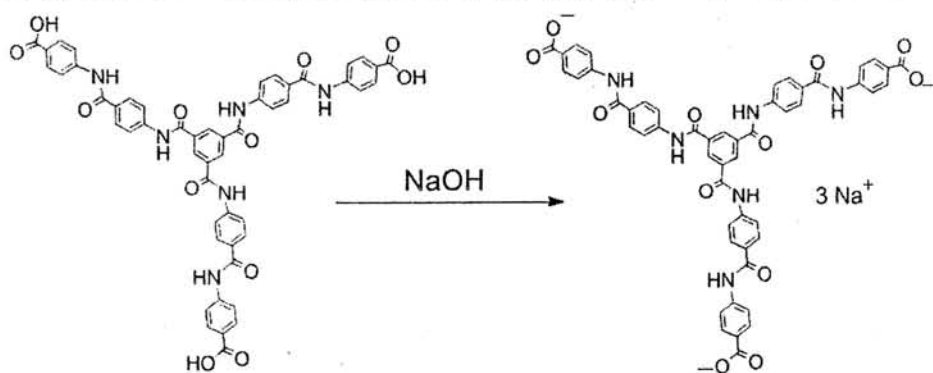


图 4.1 由 P7C3 分子与 NaOH 水溶液反应获得 P7C3Na3 分子。

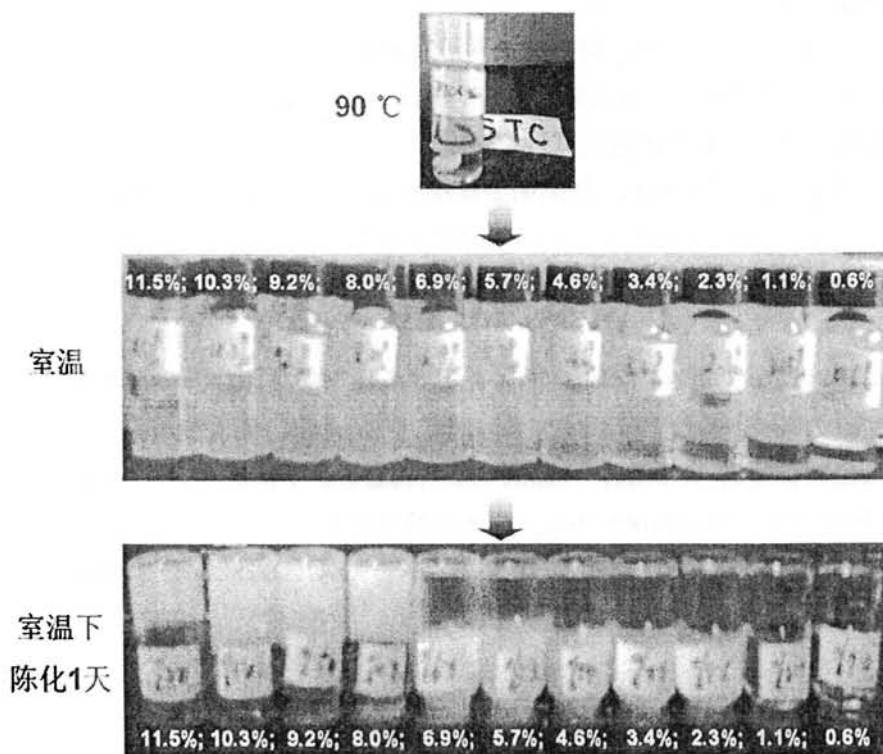


图 4.2 P7C3Na3 分子于 90 °C 溶液热水，稀释得到不同浓度样品，并于室温下陈化得到乳白色粘稠体系。

4.2.2 测试方法

光学显微(OM): 水相样品微米尺度形貌以及双折射观察采用奥林巴斯(Olympus) BX-51-P 显微系统。偏光显微照片的拍摄选用了偏振附件 U-CPA*, 并采用全波长迟缓片 U-TP530 获得折射率信息, 其波长为 530 nm。样品由两片载玻片固定, 厚度约为 5 μm 。

宽角和小角 X 射线散射 (SAXS/WAXS): 小角 X 射线散射在上海光源的 BL16B1 线站进行, X 射线波长 (λ) 为 0.124 nm, 样品的二维 X 射线散射图像采用电荷耦合探测器 Mar165 CCD 获得, 其像素点为 2048 \times 2048, 像素点间距为 80 μm , 样品至探测器的距离为 1896 mm。所得二维散射图像经过软件 Fit2D 进行积分得到以散射强度随散射矢量 (q) 变化的一维曲线, 散射矢量 $q = 4\pi \cdot \sin\theta/\lambda$, 其中 2θ 为出射光的散射角。宽角 X 射线散射在国家同步辐射实验室 X 射线散射与散射站进行, X 射线波长为 0.140 nm, 样品的二维 X 射线散射图像采用 Mar345 CCD 探测器获得, 其像素点为 2300 \times 2300, 像素点间距为 150 μm , 样品至探测器的距离为 344 mm。所得二维散射图像同样经过软件 Fit2D 进行分析。

透射电镜(TEM): 样品纳米尺度形貌采用场发射透射电子显微镜 JEM-2100F 观察 (JEOL, 日本电子株式会社), 加速电压为 120 kV。在测试之前样品用中性磷钨酸染色并于室温自然干燥。

原子力显微镜 (AFM): 样品的纳米尺度形貌采用日本精工仪器公司 (Seiko) SPI3800N 探针工作站, 采用接触模式。样品预先在硅片表面涂层干燥并于显微镜下观察, 寻找单根纤维区域进行观察。

紫外圆二色 (UV-CD): 样品的手性特征采用 Jasco J-180 紫外圆二色光谱仪表征 (日本 Jasco 分光株式会社), 由于体系中固体样品的散射较强, 因此采用两片 1 mm 厚的石英片夹住样品, 样品层厚度约为 5 μm , 波长扫描分辨率为 0.2 nm。

傅里叶红外光谱 (FT-IR): 样品在不同条件下的基团状态采用布鲁克公司 TENSOR 27 装置表征, 采用 MCT 探测器, 扫描 64 次, 光谱分辨率为 4 cm^{-1} 。

核磁共振波谱 (NMR): 样品的化学结构通过质子核磁共振 ($^1\text{H-NMR}$) 和碳 13 核磁共振 ($^{13}\text{C-NMR}$) 表征, 采用布鲁克公司 Avance 300, 氢谱和碳谱的观测频率分别为 300 和 75 MHz, 以氘代二甲基亚砷 (DMSO- d_6) 作为溶剂, 以四甲基硅烷 (TMS) 作为化学位移内标。

4.3 星形分子自组装静态结构

4.3.1 光学显微镜 (OM)

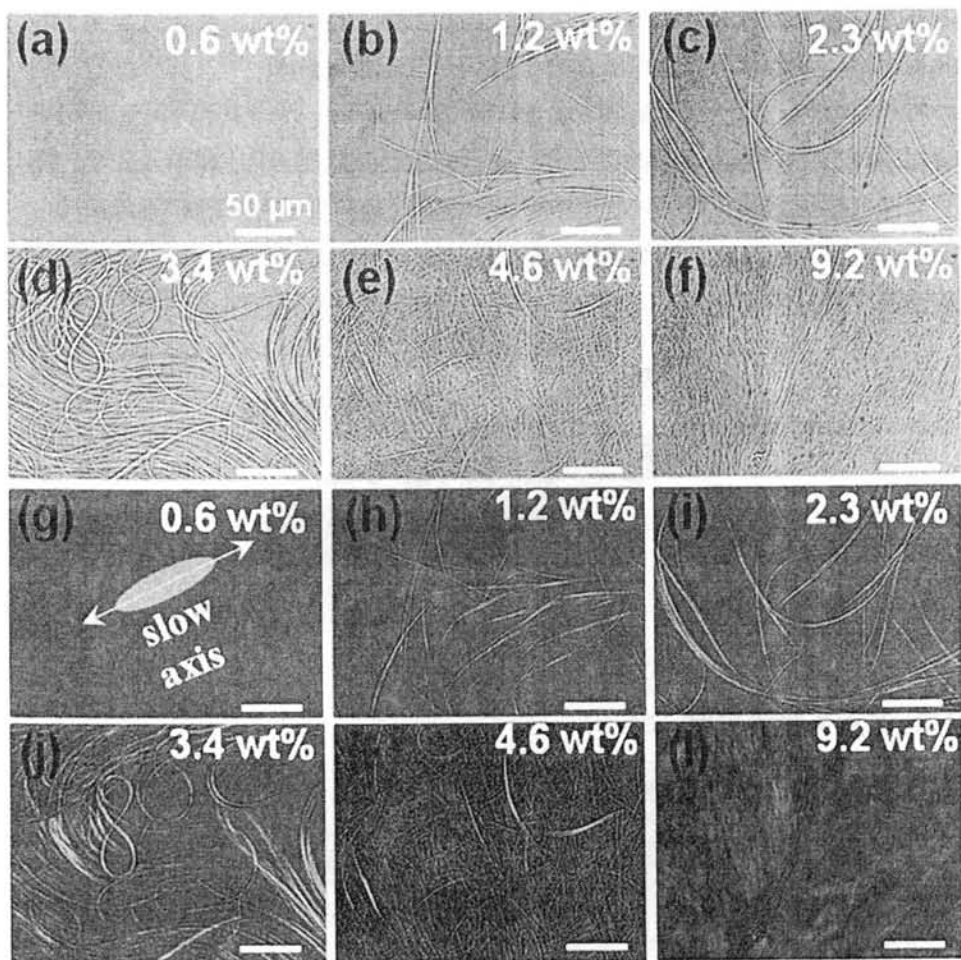


图 4.3 不同浓度 P7C3Na3/水体系陈化 6 个月的纤维状结构 (a-f 光学显微镜照片; g-l 附加全波长补偿片的偏光显微镜照片)。

上述样品宏观上表现为白色粘稠状, P7C3Na3 分子在水中采用什么样的超分子结构才能对应粘度的上升? 通过光学显微镜, 可以观察到, 除了最低浓度的样品之外(0.6 wt%), 其他所有样品均显现为纤维状结构, 纤维的横向尺度在 $1\ \mu\text{m}$ 量级, 纵向尺度为 $10\ \mu\text{m}$ 至 $1\ \text{mm}$ 量级, 由此可以初步判断体系的粘度来源于纤维结构之间的缠结^[25]。如图 4.3 所示, 为陈化 6 个月之后的样品显微镜照片, 发现在不同浓度下, 光学显微镜下观察到的纤维纵向和横向尺寸存在差异。纤维的纵向尺寸大体上随着样品浓度的增加而增大, 当浓度达到 3.4 wt% 后纤维长度超过 $1\ \text{mm}$ 。纤维的横向尺寸规律不明显, 浓度较低的样品纤维直径较大, 而浓度较高样纤维直径较小。其中图 4.3a~f 未加其他附件, 图 4.3g~l 为加了偏光附件和全波长补偿片的照片。全波长补偿片又被称为一级迟缓片(图 4.4), 可以用来判断双折射样品在视野平面及其法线方向上的折射率相对大小, 其主要部件为双折射迟缓片, 其慢轴方向用双箭头在图 4.3 和图 4.4 上分别标出^[26]。当视野中

沿着补偿片慢轴方向显蓝色时,说明样品呈正光性,即样品的纵向折射率大于其横向折射率。参照聚芳酰胺纤维的分子排列及其双折射性质^[27],其分子链平行于纤维长度方向,横向折射率为2.0,纵向折射率为1.6,即呈负光学,由此可以推测在本体系中芳酰胺分子的臂平面可能垂直于纤维长轴方向,即单元分子之间沿平面法向层层组装。正如其他盘形分子一样,这样的堆积方式能够兼顾苯环之间的 π - π 共轭与酰胺键之间的氢键,并能获得分子之间最紧密的堆积,同时亲水羧酸钠离子在外围疏水苯环在内部,确保了相对较低的堆积自由能^[28-30]。

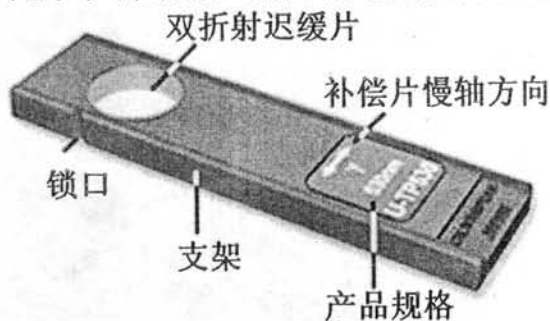


图 4.4 全波长补偿片实物图^[26]。

4.3.2 小角 X 射线散射 (SAXS)

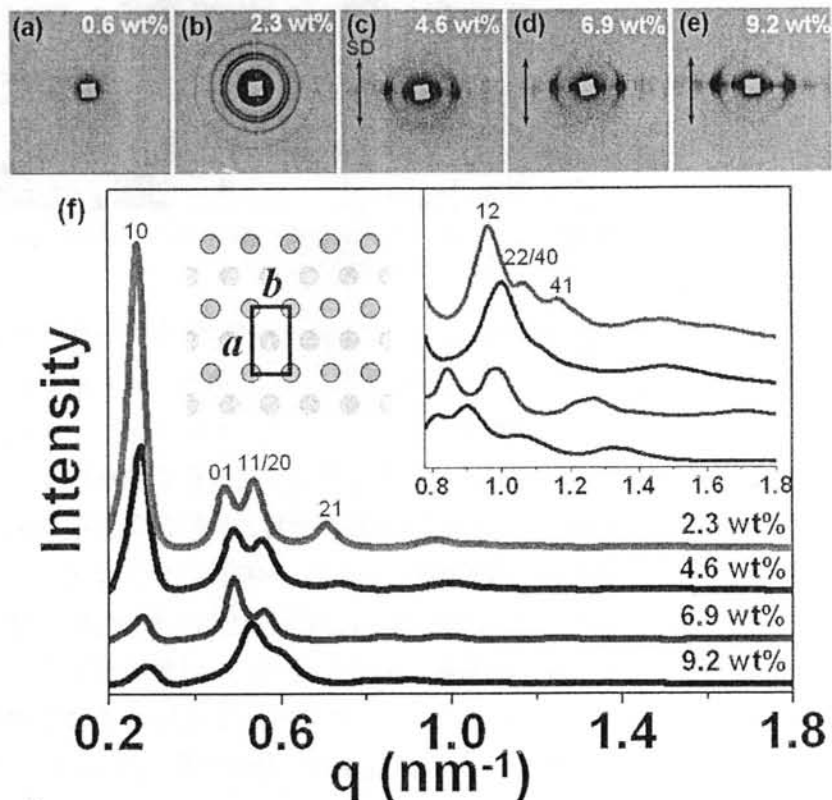


图 4.5 P7C3Na3/水体系的 2D-SAXS 图 (a-e), SD 双箭头代表样品的取向方向; 1D-SAXS 曲线及纳米纤维正交排列示意图 (f)。

上述微米纤维内部又是什么样的结构？通过同步辐射小角 X 射线散射测试，发现该体系中存在周期有序。如图 4.5 为不同质量分数样品的二维和一维 SAXS，表为不同浓度 (w) 样品各个散射峰相对应的散射矢量 (q)。在最低浓度样品 (0.6 wt%) 中未发现样品的散射信号 (图 4.5a)，在其他各个浓度的样品中均发现了类似周期的散射图案。通过剪切的方式将样品取向，如图 4.5c,d,e 中双箭头所示 SD 方向，发现散射在子午线方向取向，在光学显微镜下微米纤维容易沿剪切方向取向，由此推断长周期在垂直于纤维长轴的平面方向。以质量分数 2.3 wt% 体系为例，各个散射峰的比值为 $1: \sqrt{3.15}: 2.03: \sqrt{7.18}: \sqrt{13.34}: 4.07: \sqrt{9.25}$ (表 4.1)。该比值接近于周期 $a = 26.88$ nm 的六方相，同时也完全符合周期为 $a = 23.84$ nm, $b = 13.44$ nm 的正交相。如果该有序结构为六方相，则前两个峰的晶面指数分别为 (10/01) 和 (11)，如果为正交相，则前两个峰的晶面指数为 (10) 和 (01)。理论上，六方相中 (10/01) 和 (11) 两个峰的散射强度应该具有正相关性；而在正交相中 (10) 和 (01) 分别沿两个垂直的方向，两者散射强度不相关。过比较不同质量分数体系的散射图发现，前两个峰的散射强度变化趋势并非正相关，随着浓度的增大，(10) 峰强度有明显的下降趋势，可见前两个峰所代表的晶面具有各向异性，将其定义为正交相中的 (10) 和 (01) 更加合理 (图 4.5f 中插图)，并且其他各个浓度的散射矢量之比也完全吻合正交相 (表 4.1)。

hk #	q value (nm^{-1})							
	(10)	(01)	(11/20)	(21)	(30)	(12)	(22/40)	(41)
2.3 wt%	0.264	0.468	0.535	0.706	-----	0.962	1.073	1.156
4.6 wt%	0.271	0.487	0.556	0.740	-----	1.010	-----	-----
6.9 wt%	0.278	0.488	0.557	0.760	0.843	0.982	-----	-----
9.2 wt%	0.293	0.531	0.611	0.805	0.898	1.049	-----	-----

表 4.1 各个浓度 P7C3Na3/水体系 SAXS 散射矢量 (q) 值。

4.3.3 透射电镜与原子力显微镜 (TEM & AFM)

透射电子显微镜表征进一步证实了 X 射线散射所观察到的长周期。在进行测试之前所有样品均用中性磷钨酸进行染色以增加有机样品的衬度，由于高浓度的样品粘度过大无法在铜网上较好地分散，因此 TEM 测试仅选取了低浓度的几个样品。如图 4.6，发现光学显微镜下所观察到的微米纤维实际上是由若干纳米纤维平行排列而成，并且所能观察到纳米纤维的横向周期只有一个 (13.3 nm)，符合图 4.5f 中插图所描绘的正交相，即形状相近而内部结构存在差异的纤维以等距离地形式排列，正是由于这样的排列方式导致了 (10) 和 (01) 两个方向的面

间距存在 $a \approx \sqrt{3}b$ 的关系。另外，由于在正交相中，居中的纤维所受的束缚相对较小，其空间位置有所偏移，因此并没有形成精确的正六边形。

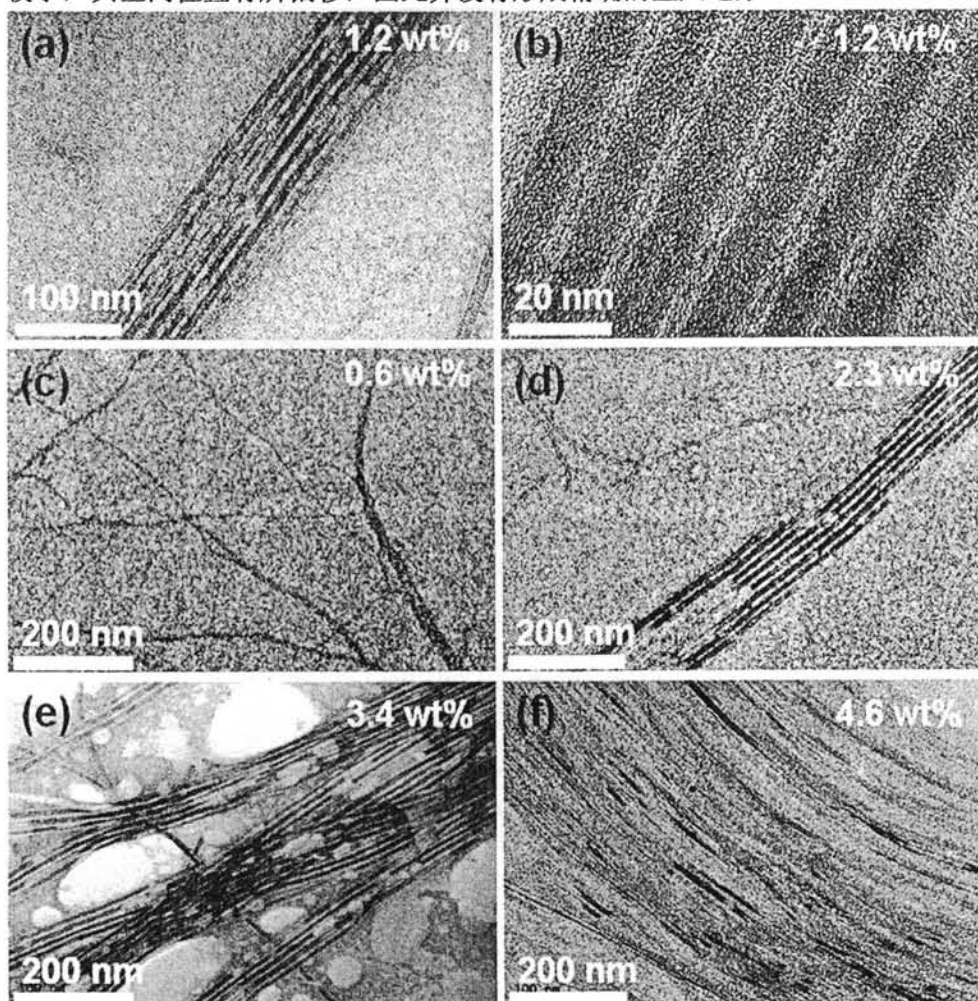


图 4.6 各个浓度 P7C3Na3/水体系样品的 TEM 照片。

由于 TEM 实验中样品经过染色和自然干燥处理，对原本水相中的有序度造成了明显的影响，尤其是对于浓度较高的样品，纤维之间的有序度几乎完全丧失。质量分数为 0.6 wt% 样品在光学显微镜和 SAXS 测试中未发现任何有序结构，但是在 TEM 照片中却可以观察到若干更细更柔软的纳米纤维彼此缠绕，其中原纤的直径约为 3 nm，这与 P7C3Na3 分子本身的平面尺寸相当，由此得出两种可能的解释：1，P7C3Na3 分子在低浓度下以纳米纤维的形成存在溶液中，由于尺寸小且不存在周期，因此对可见光和 X 射线均不产生散射；2，P7C3Na3 分子在低浓度下以溶解于水中，当 TEM 实验室过程中以较快的速度干燥析出，形成了单分子尺寸的纤维结构。在质量分数为 1.2 wt% 和 2.3 wt% 体系中，纳米纤维之间的长周期被较好地保留。在不同浓度体系中发现的这些纳米纤维形状与淀粉样纤

维十分相似，并且构筑单元均采用垂直纤维长度方向以氢键连接的排列方式，这将帮助理解自然界中蛋白质或者多肽形成淀粉样纤维的原因与过程。同时，TEM实验中所使用的染色剂为磷钨酸，磷钨酸一般情况下是负染色剂（即在TEM照片中样品区域颜色较周围区域浅），仅当样品体系中带有羧基或羟基这些强络合作用基团时才显示为正性^[31]，因此TEM正染色结果也证明羧酸钠离子对金属离子的络合效果，暗示了该纤维状自组装体作为纳米材料模板应用的潜力。

通过原子力显微镜观察可以省去染色等处理步骤，使得纤维周期得以更多保留。如图4.7，质量分数为1.2 wt%样品显微镜中纤维末端处的AFM图，其中图4.7a为高度图，图4.7b为振幅图，图4.7c为高度图沿a中白线方向的一维分布。微米纤维的高度和宽度有较大差异，在水平方向上可以达到100 nm以上量级，而在高度方向上仅仅为10 nm量级。该结果也间接证明了纳米纤维在(10)和(01)两个方向上生长活性的差异。

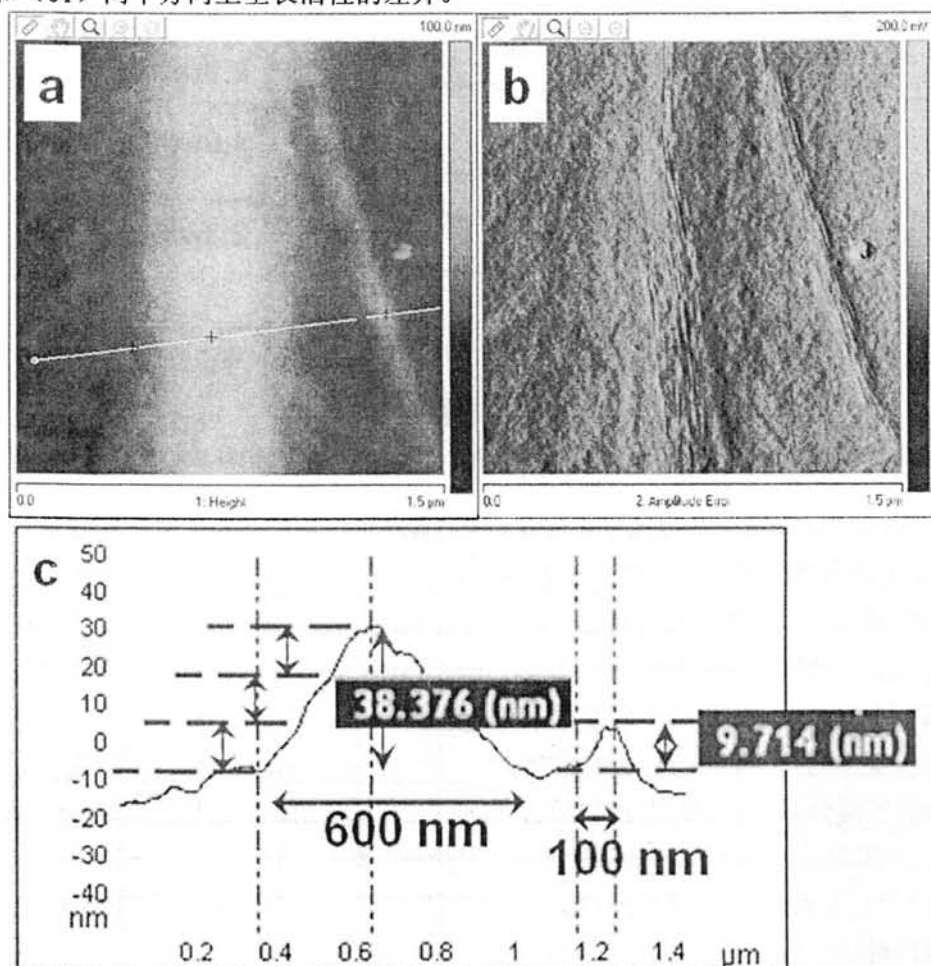


图 4.7 质量分数为 1.2 wt% 样品 AFM 照片。a: 高度图, b: 振幅图, c: 沿图 a 中白线方向高度的分布。

4.3.4 宽角X射线散射 (WAXS)

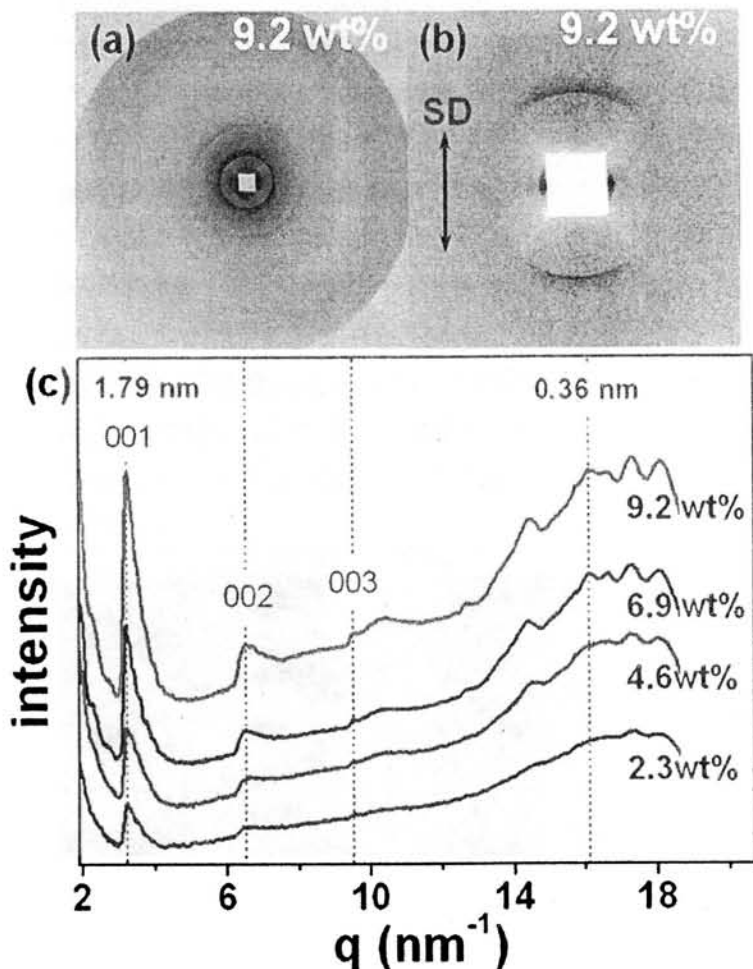


图 4.8 质量分数 9.2 wt%样品的 2D-WAXS 以及其他浓度样品的 1D-WAXS 曲线。

单元分子采用何种堆积方式形成纳米纤维状的自组装结构？取向样品的宽角 X 射线散射测试给出了初步结果。如图 4.8 为质量分数 9.2 wt%样品的二维 WAXS 图案以及其他浓度样品的一维 WAXS 曲线。图 4.8b 为取向样品，SD 双箭头代表了纤维的取向方向，可以看到之前 SAXS 的部分高阶散射峰以及 WAXS 的第一个散射峰，短程有序周期与纤维长度方向一致，即 P7C3Na3 分子平面采用层层叠加的方式堆积，这与上文中根据光学显微镜所作出的推论也是一致的。芳香族平面分子由于 π - π 作用的影响，其法线方向上层层堆积的周期一般是 0.36 nm，参照图 c 中的一维曲线，发现该位置的散射峰并不明显，最强峰的位置出现在 1.79 nm 处，正好 5 倍于 0.36 nm。分析 P7C3Na3 分子的几何结构可以给出大致的解释。从拓扑结构上看，P7C3Na3 分子是一个酰胺键连接的三臂星形近平面分子，与其他刚性平面分子相比，酰胺键的引入使其具有一定的键角可调性，星形的结构使其平面空间出现密度不均匀性，为了同时满足苯环的 π - π 作用、与

苯环成一定角度的酰胺键间的氢键作用以及外围羧酸钠之间的静电力，分子在层层叠加时，相邻分子臂之间会采用一定的旋转角度，以平衡各种作用力使自组装结构以相对自由能较低的状态存在。那么，周期为 1.79 nm 的散射峰可以认为是 5/1 螺旋堆叠方式的结果，并且考虑到单个分子本身的 C_3 对称性 (120° 旋转对称)，相邻分子层间旋转的角度应该为 24° 。尽管上述 5/1 螺旋堆叠方式在纳米纤维短程有序结构中占了大多数，但 WAXS 二维图较低的强度也说明，在纤维中，有序部分含量并不多。同时由于纤维的形成是一个动力学过程，其内部结构包含了诸多亚稳态有序结构，WAXS 曲线中还有多个其他的周期存在，这些信号微弱的周期结构目前还无法清晰解释。

4.3.5 紫外圆二色光谱 (UV-CD)

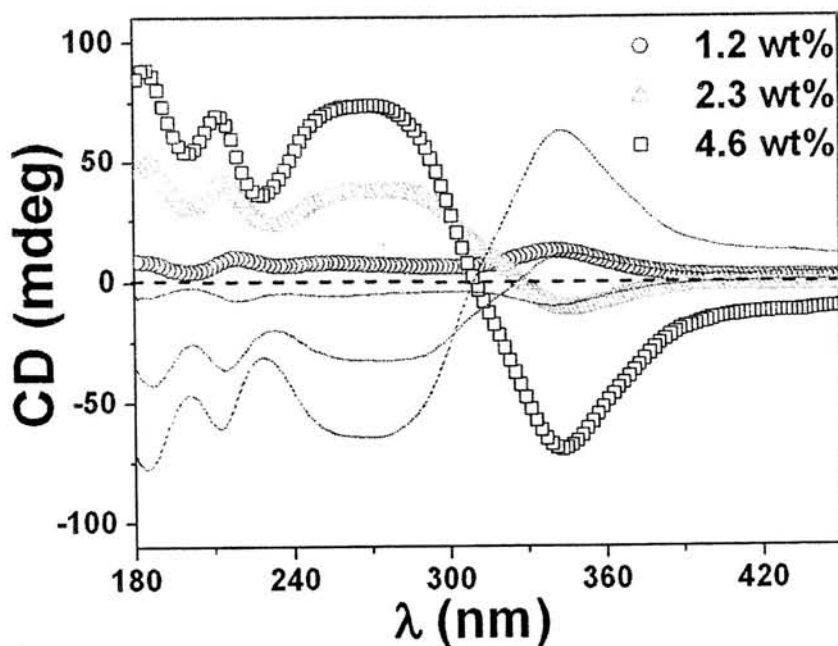


图 4.9 不同浓度 P7C3Na3/水体系 UV-CD 曲线。

如果螺旋结构确实存在，那么纳米纤维是否能显示出手性？P7C3Na3 分子以层层叠加的形式形成纳米纤维，构筑单元分子酰胺键如同接力棒一样以氢键连接，由于酰胺基团本身具有的方向性赋予一维自组装结构纵向指向性，使得随机出现的左右螺旋结构非内消旋。非手性分子构筑的自组装结构虽然可以具备手性，但由于初始手性核的形成具有随机性，因此一般情况下最终得到的体系都是外消旋混合物^[32]。紫外圆二色谱是表征聚集态手性的有效手段，如图 4.9，在本体系样品的 UV-CD 谱图中出现了明显的圆二色信号。测试样品的不同位置，该信号可以镜像翻转，而谱图的整体形状保持不变，说明本体系的圆二色信号很有可能是由于局部区域单一手性对映体过量引起。单一手性对映体过剩是典型的对

称破却现象，初始核的手性对最终体系的手性具有决定性作用。因此，可以用未知诱因引起某种螺旋成核数目较多来解释这一现象。另外，如果纳米纤维之间的相互吸引具有手性选择性，即假设手性相同的纳米纤维才可以通过离子相互作用形成微米纤维，那么最终所得的微米纤维就是一个单一手性聚集体，当测试光斑区域内所含微米纤维不足以外消旋时也能测得 CD 信号。

4.3.6 红外光谱 (FT-IR)

傅立叶变换红外光谱可以辅助证明本体系中酰胺键的环境，如图 4.10 为不同质量分数样品在水中及干燥之后的红外吸收谱图。其中虚线标出的分别为羰基伸缩振动吸收峰(酰胺 I, 1661 cm^{-1})，亚氨基弯曲振动吸收峰(酰胺 II, 1530 cm^{-1})以及亚氨基和碳氮键耦合振动峰(酰胺 III, 1254 cm^{-1})^[33]。不同质量分数样品的红外吸收谱图峰位完全一致，证明酰胺键在各个样品中的氢键结合方式相同。另外，对比干燥前后的吸收谱图，酰胺键的上述特征峰并未发生明显变化，由此可以认为经过长时间的熟化过程，体系中酰胺键没有与水分子形成氢键，因此水分子环境对其红外吸收峰位置的影响微弱。

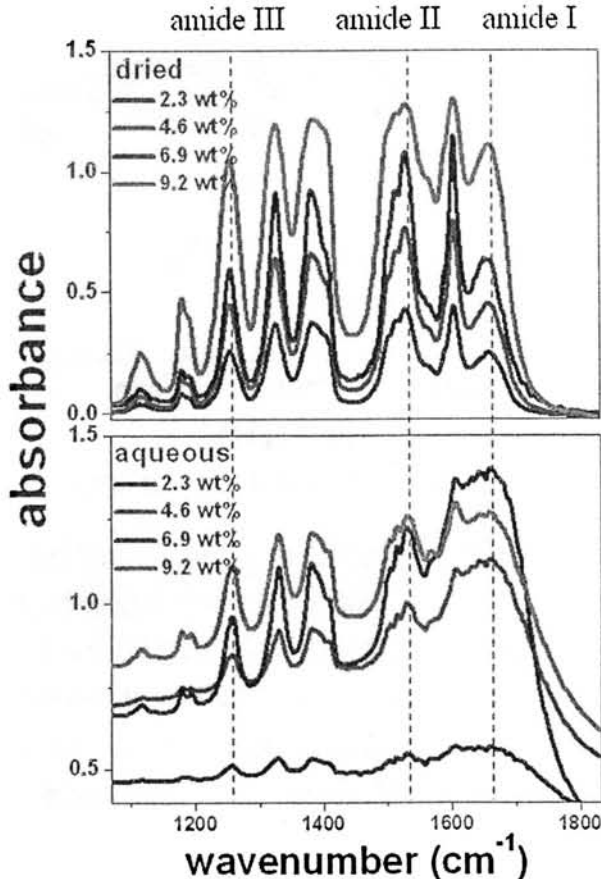


图 4.10 不同浓度样品在水中(下)及干燥之后(上)的 FT-IR 谱图。

4.4 星形分子自组装动态结构

静态结构表征给出了各级结构的大致信息，同时也带来了几个疑问。1，不同浓度样品 SAXS 曲线的峰位与强度存在差异，鉴于纤维形成的动力学特点，推测引起该周期结构差异的直接原因为不同浓度体系粘度差异使得纤维运动能力不同，即不同浓度样品的熟化程度不同。那么对于同一浓度的样品，不同陈化时间的结构有什么差异？2，纳米纤维之间的有序结构散射峰位比值与六方相接近，但是随着浓度变化 SAXS 中前两个散射峰的强度并非正相关，推测该有序结构为正交有序且 $a \approx \sqrt{3}b$ ，该推测是建立在假设各个浓度具有相似结构的基础上的，需要进一步的证据支持，即在确保无相变的前提下证明 SAXS 中前两个峰的各向异性。3，所研究的样品中，样品质量分数 $w \geq 1.2 \text{ wt}\%$ 时，纳米纤维均呈现良好的周期排列形成微米纤维，由于构筑单元分子的外围含有羧酸钠，且分子采取层层堆叠的方式形成一维结构，因此推测离子对纳米纤维之间的有序结构起决定性作用，离子引起纤维有序排列的机制又是什么？4，TEM 实验所观察到的纳米纤维周期结构并不明显，这与显微镜下微米纤维的尺寸以及良好的 SAXS 散射信号相矛盾，TEM 实验过程中那个步骤会导致纳米纤维之间周期结构的破坏？

本节中首先对比了不同陈化时间的样品的 SAXS 结果，然后采用了样品在升温 and 干燥过程中的 SAXS 原位测试，期望通过观察体系连续动态结构变化，间接解释上述疑惑。

4.4.1 不同陈化时间对比

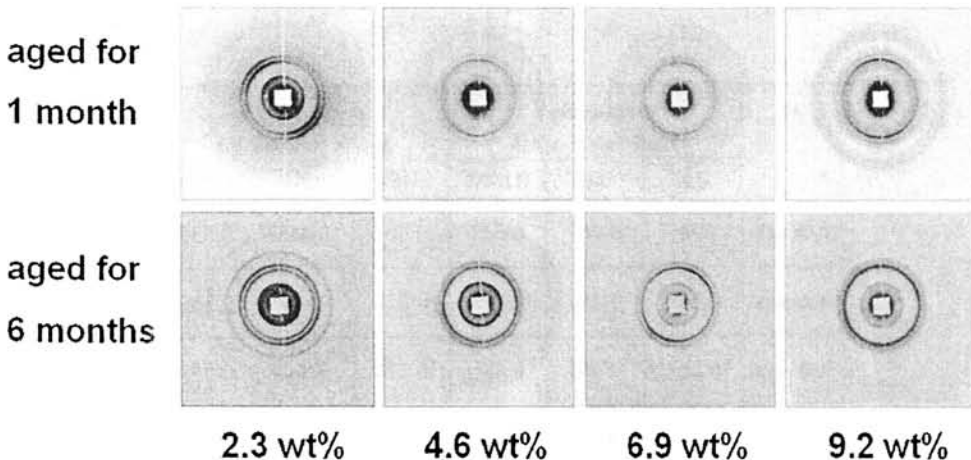


图 4.11 不同 P7C3Na₃/水体系经过不同陈化时间的 2D-SAXS。

对比陈化时间分别为 1 个月和 6 个月的样品二维 SAXS 谱图 (图 4.11)，大致可以看出几个特点：1，不同陈化时间样品的散射环分布位置相近，但是随着

陈化时间增加周期结构变得更加完善, 表现为原先低 q 区的散射环变得清晰, 高 q 区的高阶环数目增加; 2, 在陈化初期, 在浓度较高的样品中靠近 beam stop 处的第一个散射环并不明显, 随着陈化时间增加, 一阶散射环略有增强; 3, 陈化初期存在弥散的散射环, 陈化 6 个月之后弥散环基本消失。

上述变化在一维 SAXS 曲线上更加清晰。如图 4.12a 中高浓度的样品 q 值约为 0.27 nm^{-1} 处的一阶峰散射强度远小于第二个散射峰强度, 即使经过相当长的陈化时间 (图 4.12b), 也只是略有增强。陈化初期在 q 值约为 0.43 nm^{-1} 处存在一个宽峰 (即二维图中的弥散环), 该宽峰在经过更长时间陈化后最终消失。同时, 低浓度样品的散射信号更加清晰, 在经过陈化之后, 周期完善程度的增加也更加显著。如果以 0.27 nm^{-1} 处的散射峰强度以及高阶峰的强度作为体系熟化程度的参考, 那么在相同陈化时间下, 低浓度的样品体系更加成熟, 即浓度较低的样品体系陈化速度更快。同时, 第二个散射峰的所代表的周期结构并不依存于第一个峰所代表的周期结构, 如果陈化过程中一直保持着类似单一的亚稳结构, 那么陈化过程使该结构逐渐变得完善, 同时 $q \approx 0.37 \text{ nm}^{-1}$ 处和 $q \approx 0.43 \text{ nm}^{-1}$ 处为两个方向上的一阶散射 ((10) 和 (01)) 的完善程度和陈化速度不同。

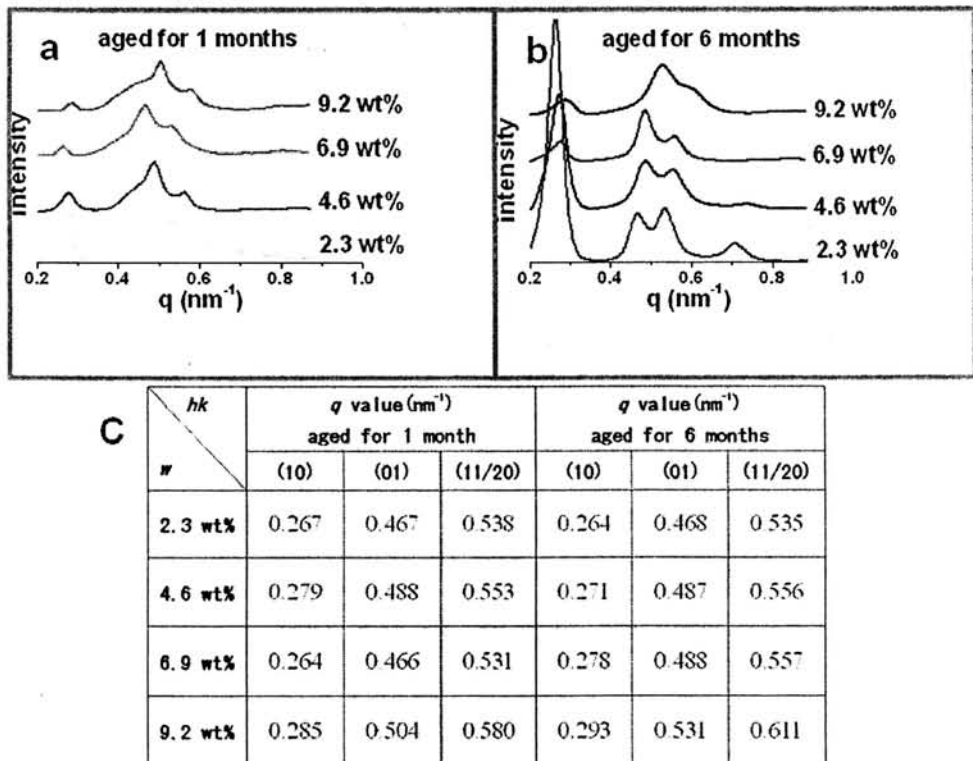


图 4.12 不同 P7C3Na3/水体系经过不同陈化时间的 1D-SAXS 曲线 (a,b), 以及 (10)、(01)、(11/20) 的散射矢量 (q) 值 (c)。

4.4.2 变温过程结构变化

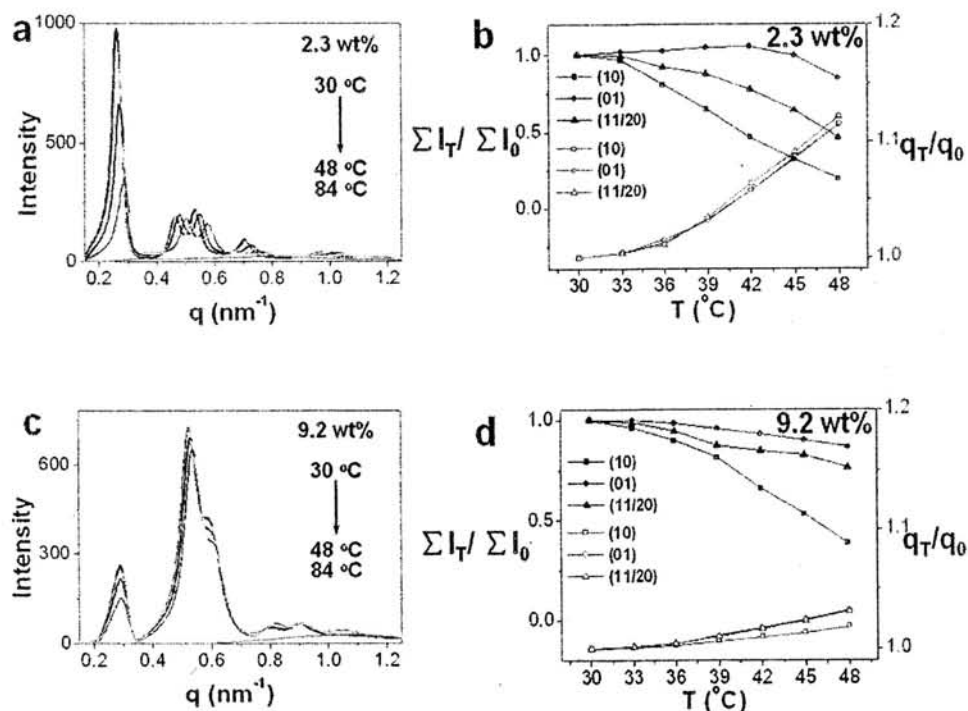


图 4.13 质量分数为 2.3 wt% 和 9.2 wt% 两个样品升温过程的 1D-SAXS 曲线 (a,c), 及其相对散射强度 ($\Sigma I_T / \Sigma I_0$, 蓝色实心点线) 与相对散射矢量值 (q_T / q_0 , 红色空心点线) 变化 (b,d)。

加热可以使纳米纤维间有序结构逐渐破坏, 并且在升温至 84°C 以上几乎完全消失。以周期结构较为稳定的 2.3 wt% 样品为例 (图 4.13a,b), 在 $30 \sim 48^{\circ}\text{C}$ 温度范围内, 各个 SAXS 峰 q 值几乎保持不变, 由此可以认为该温度范围内没有相变发生, 散射强度的降低仅由周期量的减少引起。随着温度的升高, 代表 (10) 面散射的峰强度单调下降, 而代表 (01) 面散射的峰强度先略微上升再下降, 可以得出与上文一致的结论, 即 (10) 和 (01) 两个散射峰具有相对独立性, 这与六方相的散射行为相矛盾。同时, 在六方相中, 第三个散射峰为 (10) 面的二阶散射即 (20), 其强度变化应与一阶峰保持一致。而测得的第三个散射峰的强度变化趋势介于两者之间, 更符合正交相, 即将其归属于 (11/20) 面散射。另外, 在加热过程中, (01) 面间的有序结构较 (10) 面间更加稳定。高浓度样品体系 (图 4.13c,d) 中也有上述类似的表现。

如表 4.2 所示, 根据升温过程中 (10), (01) 和 (11/20) 三个散射峰 q 值可以近似算出正交相的实空间 (a, b, γ)。以 2.3 wt% 样品为例, 两个方向面间距比值 a/b 在 $\sqrt{3.11} \sim \sqrt{3.06}$ 之间波动, 可见该结构并不是十分固定。在正交相结构中, 位于中心的纤维由于外围所受限制不如六方相中强烈, 具有一定的可活动性,

a/b 值的小幅波动正是此类正交有序的特点^[30]。另外, 夹角 γ 在 $89.63 \sim 89.45^\circ$ 之间波动, 除了上述的原因之外, 最主要的原因应该是 (11) 散射峰位受到 (20) 散射的影响所带来的计算误差。

reciprocal space T(°C)	q value (nm ⁻¹) (2.3 wt%)			q value (nm ⁻¹) (9.2 wt%)		
	(10)	(01)	(11/20)	(10)	(01)	(11/20)
30	0.263	0.463	0.531	0.290	0.525	0.604
33	0.264	0.465	0.533	0.290	0.526	0.605
36	0.266	0.469	0.539	0.290	0.527	0.607
39	0.272	0.478	0.548	0.291	0.531	0.610
42	0.280	0.490	0.562	0.292	0.534	0.614
45	0.287	0.503	0.577	0.293	0.538	0.619
48	0.295	0.516	0.592	0.295	0.542	0.623
real space T(°C)	(2.3 wt%)			(9.2 wt%)		
	a (nm)	b (nm)	γ (°)	a (nm)	b (nm)	γ (°)
30	23.89	13.57	89.63	21.67	11.97	90.96
33	23.80	13.51	89.57	21.67	11.95	90.99
36	23.62	13.40	89.95	21.67	11.92	91.24
39	23.10	13.14	89.52	21.59	11.83	91.01
42	22.44	12.82	89.45	21.52	11.77	91.21
45	21.89	12.49	89.51	21.44	11.68	91.43
48	21.30	12.18	89.47	21.30	11.59	91.32

表 4.2 质量分数为 2.3 wt% 和 9.2 wt% 两个样品不同温度的散射矢量及其对应的实空间参数。

4.4.3 脱水过程结构变化

如图 4.14, 从各个样品脱水过程的 1D-SAXS 曲线可以看出, 干燥脱水过程也会引起纤维间周期缩小并最终导致有序结构的破坏。上文 TEM 实验中, 由于样品经过干燥处理, 自然就观察不到良好的有序排列, 因此 TEM 照片中的平行排列只是纳米纤维间有序结构的残迹。与升温过程中一样, 观察各个峰散射矢量 q 比值保持不变的过程, 发现 (10) 和 (01) 面散射峰强度行为的差异更加显著, 在低浓度的样品中, (01) 面散射峰强度先上升后下降, 而 (10) 面散射峰强度单调下降。进一步证明了两者的各向异性。脱水过程中, 所测 SAXS 散射强度主要受到两个过程的影响: 1, 纳米纤维有序结构逐渐瓦解; 2, 水对样品散射信号

的衰减程度逐渐减弱。当有序结构的瓦解效果较大时，测得的散射强度随脱水过程减弱；当水的减少对散射强度的影响较大时，测得的散射强度会增加。(10)和(01)两个方向上散射强度的变化，即是上述两者竞争的结果不同导致。

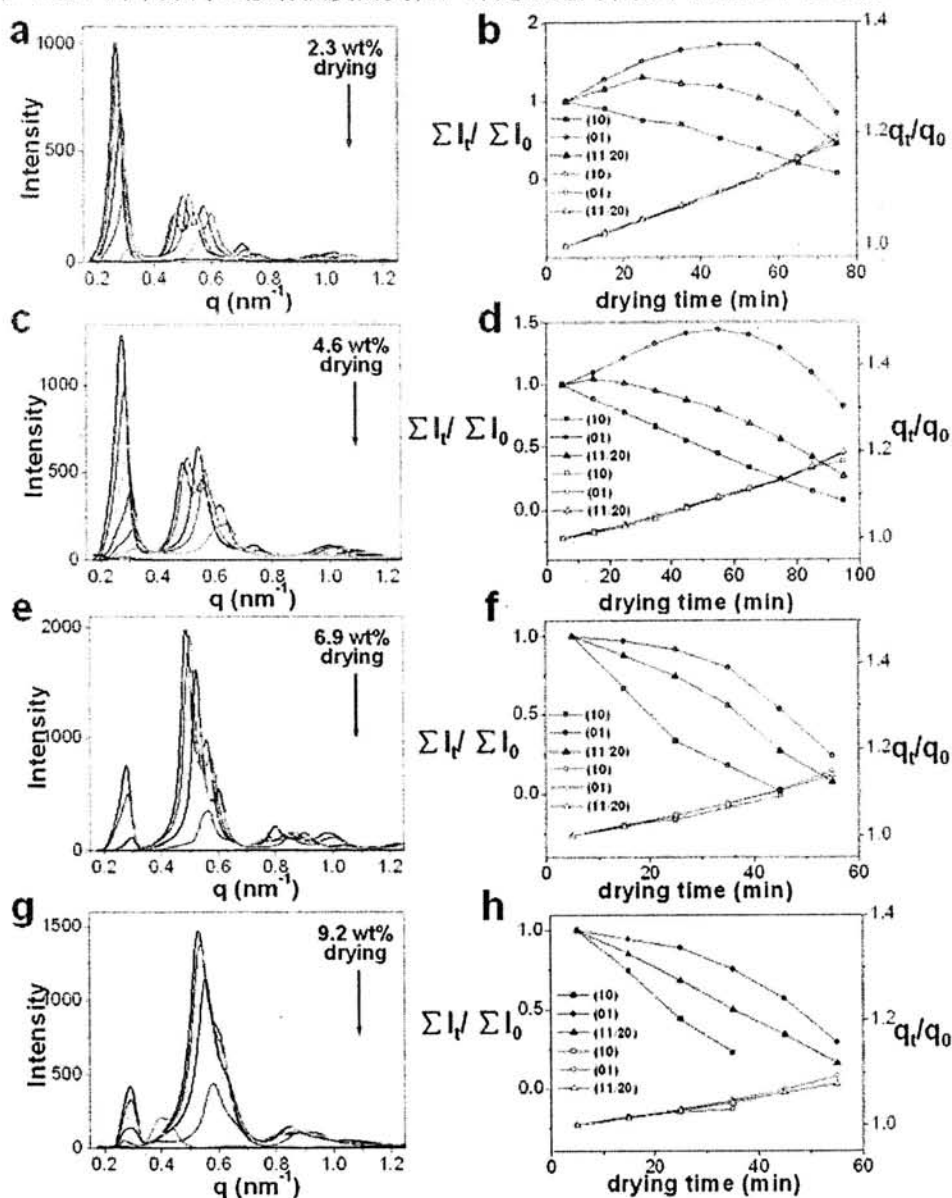


图 4.14 不同质量分数样品脱水过程的 1D-SAXS 曲线 (a,c,e,g), 及其相对散射强度($\Sigma I_i / \Sigma I_0$, 蓝色实心点线)与相对散射矢量值 (q_i / q_0 , 红色空心点线)变化 (b,d,f,h)。

与升温过程一样，脱水过程也导致了两个面间距的缩小。在纳米纤维之间，主要存在两个相互作用，即库伦静电排斥与范德华吸引，两个作用力平衡时，纳米纤维之间的距离趋于稳定。当温度上升时，羧酸钠的电离度增加，钠离子浓度上升；当水分蒸发，体系浓度增加时，钠离子的浓度也会上升。借鉴溶胶体系的

DLVO 理论, 可以绘出与溶胶体系类似的体系势能曲线示意图 (图 4.15), 图中 V_R 为静电力引起的相斥势能, V_A 为范德华力引起的相吸势能, 当反离子浓度增加, 纳米纤维间平衡间距由 H_1 减小为 H_2 。因此上述两个过程中, 测得的有序结构周期均减小, 并且, 脱水过程对钠离子浓度的影响更显著, 因此脱水过程测得的 q 值变化量更大。另外, 在受到外界扰动时, (01) 方向的周期结构相对 (10) 方向更加稳定, 可以推断 (01) 面纳米纤维之间直接由静电力和范德华力作用, 而距离较远的 (10) 面间两种作用力较小, 更容易受到破坏。

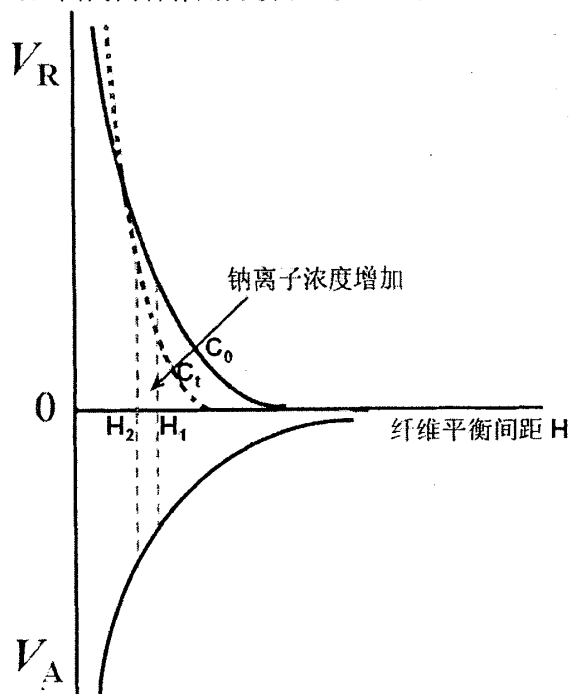


图 4.15 P7C3Na3/水体系中相吸势能 (V_A) 和排斥势能 (V_R) 曲线示意图。

4.5 结论

本章中, 利用羧酸钠修饰的三臂星形预聚芳酰胺分子, 在水中自组装获得纳米纤维, 并通过 SAXS/WAXS, TEM, UV-CD 等表征纳米纤维内部及之间的多级结构。无需任何外力, 纳米纤维可以平行有序排列并形成微米纤维, 通过 OM 观察, 其长度超过 1 mm, 同时, 纤维之间最有可能以二维正交有序的方式排列。在纳米纤维内部, 构筑单元 P7C3Na3 分子通过层层叠加的方式堆砌, 并存在 5/1 螺旋结构, 可镜像翻转 UV-CD 信号的出现暗示在一定内单一手性对映体过量。该体系的原位升温 and 原位脱水 SAXS 测试, 进一步证实了纳米纤维之间的正交有序, 并且该有序是由离子静电相斥与范德华相吸作用平衡所致, 通过升温或脱水作用改变体系中 Na 离子的浓度将得到不同的纤维平衡间距, 甚至导致有序破坏。此外, TEM 实验组负染色剂磷钨酸的反常正性表现, 显示了羧酸根离子的结合

能力, 暗示了该超分子结构作为功能材料模板的应用潜力。同时, 该体系的纤维内或纤维间自组装行为与天然的淀粉样纤维有诸多相似之处, 借助这个相对简单的模型体系将有助于进一步对照理解自然界中蛋白质或多肽的自组装行为。

4.6 参考文献

- [1] Shirude P S, Gillies E R, Ladame S, et al. Macrocyclic and helical oligoamides as a new class of G-quadruplex ligands [J]. *Journal of the American Chemical Society*. 2007, 129: 11890-11891.
- [2] Baptiste B, Douat-Casassus C, Laxmi-Reddy K, et al. Solid phase synthesis of aromatic oligoamides: application to helical water-soluble foldamers [J]. *the Journal of Organic Chemistry*. 2010, 75: 7175-7185.
- [3] Eenst J T, Becerril J, Park H S, et al. Design and application of an α -helix-mimetic scaffold based on an oligoamide-foldamer strategy: antagonism of the bak BH3/Bcl-xL complex [J]. *Angewandte Chemie*. 2003, 115: 553-557.
- [4] Rochet J C, Lansbury P T. Amyloid fibrillogenesis: themes and variations [J]. *Current Opinion in Structural Biology*. 2000, 10: 60-68.
- [5] Jimenez J L, Nettleton E J, Bouchard M, et al. The protofilament structure of insulin amyloid fibrils [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2002, 99: 9196-9201.
- [6] Gilead S, Gazit E. Self-organization of short peptide fragments: from amyloid fibrils to nanoscale supramolecular assemblies [J]. *Supramolecular Chemistry*. 2005, 17: 87-92.
- [7] Hamley I W. Peptide Fibrillization [J]. *Angewandte Chemie International Edition*. 2007, 46: 8128-8147.
- [8] Reches M, Gazit E. Casting metal nanowires within discrete self-assembled peptide nanotubes [J]. *Science* 2003, 300: 625-627.
- [9] Scheibel T, Parthasarathy R, Sawicki G, Lin X M, et al. Conducting nanowires built by controlled self-assembly of amyloid fibers and selective metal deposition [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2003, 100(8): 4527-4532.
- [10] Woolf-son D N, Mahmoud Z N. More than just bare scaffolds: towards multi-component and decorated fibrous biomaterials [J]. *Chemical Society Reviews*. 2010, 39: 3464-3479.
- [11] Konig H M, Gorelik T, Kolb U, Kilbinger A F M. Supramolecular PEG-co-oligo(p-benzamide)s prepared on a peptide synthesizer [J]. *Journal of the American Chemical Society*. 2007, 129: 704-708.
- [12] Park C, Lee J, Kim C. Functional supramolecular assemblies derived from dendritic

- building blocks [J]. *Chemical Communications*. 2011, 47: 12042-12056.
- [13] Yang Y, Feng W, Hu J, et al. Strong aggregation and directional assembly of aromatic oligoamide macrocycles [J]. *Journal of the American Chemical Society*. 2011, 133: 18590-18593.
- [14] van Gorp J J, Vekemans J A J M, Meijer E W. C₃-symmetrical supramolecular architectures: fibers and organic gels from discotic trisamides and trisureas [J]. *Journal of the American Chemical Society*. 2002, 124: 14759-14769.
- [15] Gong B. Hollow crescents, helices, and macrocycles from enforced folding and folding-assisted macrocyclization [J]. *Accounts of Chemical Research*. 2008, 41: 1376-1386.
- [16] Carrell C J, Carrell H L, Erlebacher J, et al. Structural aspects of metal ion carboxylate interactions [J]. *Journal of the American Chemical Society*. 1988, 110: 8651-8656.
- [17] Langer R, Tirrell D A. Designing materials for biology and medicine [J]. *Nature*. 2004, 428: 487-492.
- [18] Channon K, Macphee C E. Possibilities for 'smart' materials exploiting the self-assembly of polypeptides into fibrils [J]. *Soft Matter*. 2008, 4: 647-652.
- [19] Ostrov N, Gazit E. Genetic engineering of biomolecular scaffolds for the fabrication of organic and metallic nanowires [J]. *Angewandte Chemie International Edition*. 2010, 49: 3018-3021.
- [20] Sotiropoulou S, Sierra-Sastre Y, Mark S S, Batt C A. Biotemplated nanostructured materials [J]. *Chemistry of Materials*. 2008, 20: 821-834.
- [21] Abécassis B, Testard F, Zemb T. Gold nanoparticle synthesis in worm-like catanionic micelles: microstructure conservation and temperature induced recovery [J]. *Soft Matter*. 2009, 5: 974-978.
- [22] Cui H, Muraoka T, Cheetham A G, Stupp S I. Self-assembly of giant peptide nanobelts [J]. *Nano Letters*. 2009, 9: 945-951.
- [23] Ren C, Maurizot V, Zhao H, et al. Five-fold-symmetric macrocyclic aromatic pentamers: high-affinity cation recognition, ion-pair-induced columnar stacking, and nanofibrillation [J]. *Journal of the American Chemical Society*. 2011, 133: 13930-13933.
- [24] Nam K T, Kim D W, Yoo P J, et al. Virus-enabled synthesis and assembly of nanowires for lithium ion battery electrodes [J]. *Science* 2006, 312: 885-888.
- [25] Lai S K, Wang Y Y, Wirtz D, Hanes J. Micro- and macrorheology of mucus [J]. *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2009, 61: 86-100.
- [26] Olympus Microscopy Resource Center, Polarized Light Microscopy.

- <http://www.olympusmicro.com/primer/techniques/polar-ized/firstorderplate.html>
- [27] Warner S B. On the radial structure of Kevlar [J]. *Macromolecules*. 1983, 16: 1546-1548.
- [28] Zang L, Che Y, Moore J S. One-dimensional self-assembly of planar π -conjugated molecules: adaptable building blocks for organic nanodevices [J]. *Accounts of Chemical Research*. 2008, 41: 1596-1608.
- [29] Kumar S. Self-organization of disc-like molecules: chemical aspects [J]. *Chemical Society Reviews*. 2006, 35: 83-109.
- [30] Pisula W, Tomović Ž, Hamaoui B E, et al. Control of the homeotropic order of discotic hexa-peri-hexabenzocoronenes [J]. *Advanced Functional Materials*. 2005, 15: 893-904.
- [31] Hall C E. Electron densitometry of stained virus particles [J]. *The Journal of Biophysical and Biochemical Cytology*. 1955, 1, 1-12.
- [32] Mateos-Timoneda M A, Crego-Calama M, Reinhoudt D N. Supramolecular chirality of self-assembled systems in solution [J]. *Chemical Society Reviews*. 2004, 33: 363-372.
- [33] Simons W W. *The sadtler handbook of infrared spectra* [M]. Philadelphia, Sadtler Research Laboratories edition: 1978.

致谢

在科大的五年研究生生活是充实而幸福的！在博士论文完成之际，我要向所有支持、帮助、关心我的尊师、同窗、亲人们表示最真诚的谢意。首先要感谢的是我的授业恩师，李良彬教授。本论文的所有工作都是在李老师的精心指导下开展、完成，是他为我开启了科学的大门，并带领我走入这个神奇而有趣的领域。李老师在学术上渊博的知识、敏锐独特的眼光，求是创新的作风、务实开明的态度、执着进取的精神都是我终生学习的榜样。李老师在生活中正直踏实、平易近人、积极乐观、热心助人、永远都有一颗年轻的心。无论是组内还是组外、校内还是校外，凡了解李老师的人无不深有同感。从传道、授业，到解惑，李老师像春风化雨一般，培育着每一个学生的科研能力和综合素质，使我在这五年中获得了人生最大的成长。在此，谨向恩师表示我最诚挚的谢意和祝福！

感谢无私奉献的老师们。感谢南京大学的胡文兵教授，中科大的阳丽华教授、白如科教授、周银贵老师、汪啸老师，中科院化学研究所的苗兵教授，东华理工大学的那兵教授，东华大学的张玉梅教授，Delft 科技大学的 Stephen Picken 教授，Sheffield 大学的 Goran Ungar 教授，Amherst 学院的 Wim H. de Jeu 教授等对我的耐心指导。同时也要感谢合肥国家同步辐射实验室、上海光源给予的宝贵时机，以及线站负责人潘国强教授、王劫教授在 X 射线散射实验中的支持。

感谢我的其他老师和同窗好友。感谢国家同步辐射实验室王炜老师、宫晓梅老师、邱友凤老师等对我学习和生活的悉心关怀；感谢已经毕业的师兄黄又举、马哲、赵佰金、李向阳、王广林、邵春光、安海宁对我的耐心指导和无私帮助；感谢曾经一起合作过的柏莲桂、王寅宁、颜廷姿、方郁野、耿勇、李小龙、汪洋、唐后亮、杨刚等，至今仍在实验室的丛远华、王道亮、许璐、洪执华、周卫青、崔昆朋、陈炜、田楠、刘艳萍、陈栋、孟令蒲、纪又新、周韦明、李海龙、陈明明、刘栋、陶娇娇、朱珊珊、苏凤梅等，同班的张军、杨远俊、陈香存、韩玉岩、金涵、康朝阳等同学的帮助、理解、支持、宽容，你们是我学习的榜样。

感谢我的父母，是你们从小教会我做人做事的方法和道理，以求是、求实、宽容、坚韧、勇敢、感恩的品格标准要求我，并且给予我一如既往的信任与支持，让我在人生路上充满了勇气，坚定地迈向理想。

最美丽的校园，最钦佩的老师，最出色的同学，还有我最美好的时光和最难忘的回忆，在博士研究生期间我所看到、听到、学到、想到的必将成为最珍贵而隽永的人生财富。

李俊俊

2012年5月10日 于 中国科学技术大学 国家同步辐射实验室

在读期间发表的学术论文与取得的研究成果

学术论文:

- (1). **Junjun Li**, Youju Huang, Yuanhua Cong, Lu Xu, Daoliang Wang, Zhenfei Hong, Liangbin Li*, Guoqiang Pan. Frustrated structures of polycaprolactam and poly(p-benzamide) in their rod-coil-rod triblock copolymers, *Polymer*, 2010, 51, 232-239.
- (2). 李俊俊, 陈明明, 陶娇娇, 李良彬*, 非旋转对称盘型芳酰胺分子的合成, *合成化学*, 已接收。
- (3). **Junjun Li**, Daoliang Wang, Lu Xu, Zhihua Hong, Weiqing Zhou, Kunpeng Cui, Yuanhua Cong, Youju Huang, Mingming Chen, Jiaojiao Tao, Guoqiang Pan, Fenggang Bian, Xiuhong Li, Liangbin Li*, Ultra-long ionic nanofibrils in aqueous: imitate the amyloid fibril from molecular self-assembly to fibrous self-arranging, **Submitted**.
- (4). Lu Xu, **Junjun Li**, Daoliang Wang, Youju Huang, Mingming Chen, Liangbin Li*, Guoqiang Pan, Structure of polyamide 6 and poly(benzamide) in their rod-coil-rod triblock copolymers investigated with in situ wide angle X-ray diffraction, *Polymer*, 2011, 52,1197-1205.
- (5). Daoliang Wang, Youju Huang, **Junjun Li**, Lu Xu, Mingming Chen, Jiaojiao Tao, Liangbin Li*, Lyotropic Supramolecular Helical Columnar Phases as Organized by C₃-Symmetric and Asymmetric Rigid Molecules, **Submitted**.
- (6). Youju Huang, Yuanhua Cong, **Junjun Li**, Daoliang Wang, Jingtuo Zhang, Lu Xu, Weili Li, Liangbin Li*, Guoqiang Pan and Chuanlu Yang, Anisotropic ionic conductivities in lyotropic supramolecular liquid crystals, *Chemical Communications*, 2009, 48, 7560-7562.
- (7). Liangui Bai, Zhihua Hong, Daoliang Wang, **Junjun Li**, Xiao Wang, Guoqiang Pan, Liangbin Li*, Xiuhong Li, Deformation-induced phase transitions of polyamide 12 in its elastomer segmented copolymers, *Polymer*, 2010, 51, 5604-5611.
- (8). Daoliang Wang, Chunguang Shao, Baijin Zhao, Liangui Bai, Xiao Wang, Tingzi Yan, **Junjun Li**, Guoqiang Pan, Liangbin Li*, Deformation-induced phase transitions of polyamide 12 at different temperatures: an in situ wide-angle X-ray scattering study, *Macromolecules*, 2010, 43, 2406-2412.

- (9). Yuanhua Cong, Guanglin Wang, Menghua Xiong, Youju Huang, Zhenfei Hong, Daoliang Wang, **Junjun Li**, Liangbin Li*, A Facile Interfacial Reaction Route To Prepare Magnetic Hollow Spheres with Tunable Shell Thickness, *Langmuir*, 2008, 24, 6624–6629.

会议论文:

- (10). 李俊俊, 黄又举, 丛远华, 许璐, 王道亮, 李良彬, 聚酰胺类硬-软-硬三嵌段共聚物的受限结构研究。2009年全国高分子学术论文报告会 天津 论文摘要集 228-228。
- (11). 黄又举, 丛远华, 李俊俊, 王道亮, 许璐, 李良彬, 超分子液晶构筑的同轴纳米离子通道。2009年全国高分子学术论文报告会 天津 论文摘要集 514-514。