

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.03.026

旋光性聚酰胺研究进展^{*}

张玲丽^{1,2}, 付鹏¹, 崔喆¹, 刘民英¹, 赵清香¹

(1. 郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450052; 2. 郑州职业技术学院生物工程系, 郑州 450121)

摘要:按化学结构对旋光性聚酰胺进行了分类,包括用非手性单体制备的旋光性酰胺、侧链含手性原子及主链含手性原子的旋光性聚酰胺。对旋光性聚酰胺的合成方法进行了总结,介绍了链增长缩聚法、溶液聚合法和界面缩聚法在合成旋光性聚酰胺方面的应用。

关键词:聚酰胺; 旋光性聚酰胺; 螺旋结构; 聚合

中图分类号: O632.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)03-0133-04

Progress in Synthesis of Optically Active Polyamide

Zhang Lingli^{1,2}, Fu Peng¹, Cui Zhe¹, Liu Mingying¹, Zhao Qingxiang¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China;

2. Department of Biological Engineering, Zhengzhou Technical College, Zhengzhou 450121, China)

Abstract: The category of optically active polyamide was introduced according to chemical structure, which was constructed by monomers bearing chiral side groups, monomers having chiral atoms in main chain and achiral monomers respectively. The synthesis methods of optically active polyamides were reviewed. Chain-grown condensation polymerization, solution polymerization and interfacial polymerization that were used to achieve optically active polyamides were introduced in detail.

Keywords: polyamide; optically active polyamide; helix structure; polymerization

聚酰胺(PA)是指分子链上含有酰胺基的一类高分子材料,俗称尼龙,因其优良的综合性能而一直备受关注。酰胺键的极性及形成的氢键赋予了PA特有的电学及力学性能,但目前对PA光学特性的研究较少。具有螺旋结构的天然高分子如蛋白质、多肽、DNA等物质的链接方式主要是酰胺键,这为合成具有光学活性的PA,特别是高性能的光学活性材料,提供了新的思路。近年来,通过合理的结构设计,已经制备出了部分旋光性PA。作为一类新的光学活性材料,旋光性PA的研究、应用及新品种的开发越来越受到重视。

旋光性PA的光学活性源于分子中的不对称结构,一是高分子链中的手性原子构成了构型上的不对称;二是聚合物分子链有相对稳定的单一方向螺旋构象构成了构象上的不对称。当前的文献报道中,旋光性PA主要通过以下三种途径进行制备:(1)以非手性单体通过合理的结构设计制备具有单手螺旋结构聚合物^[1-2];(2)在侧链上引入手性单体^[3];(3)在主链上直接引入手性单体^[4]。笔者主要从旋光性PA的结构设计、合成方法以及应用前景三个方面对其进行综述。

1 旋光性PA的结构设计

1.1 由非手性单体制备旋光性PA

F. Kondo等^[5-6]通过轴向不对称6,6'-二甲基-2,2'-

联苯二甲酰氯与芳香族二胺进行的缩聚反应,合成了N原子上无取代基的螺旋链光学活性PA,见图1。这类PA主链之所以能形成螺旋结构,是由于主链上的偶氮联苯结构单元具有阻构异构性。当聚合物分子上含偶氮基元时,通过紫外光照射可实现对其螺旋结构的调控。所合成的PA螺旋结构非常稳定,在100℃时能保持4h不被破坏,即使将聚合物溶在甲磺酸中,螺旋结构也能稳定存在。这说明是轴向不对称的联苯而非分子间氢键在形成和稳定螺旋结构方面起着重要作用。

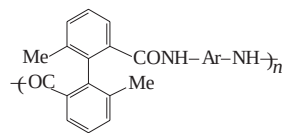


图1 N原子上无取代基的螺旋链光学活性PA

A. Kazuo等^[7]采用手性向列液晶作为界面,进行界面聚合,制备了具有螺旋形态的PA610膜和PA6T膜。扫描电

^{*} 国家自然科学基金项目(201443003),863计划项目(2011AA02A204),河南省创新人才计划项目(124200510011)

联系人: 赵清香,教授,主要研究方向为聚酰胺工程塑料的合成及应用等

收稿日期: 2015-01-06

子显微镜图像分析发现液晶界面的手性构型不同,所合成的PA的螺旋方向也不同,并且螺旋形态PA的螺距大小和手性相列液晶的螺距有相关性。

1.2 侧链上引入手性单体制备旋光性PA

A. Yokoyama等^[8]通过在N原子上接枝具有旋光活性的取代基制备了N-取代旋光性芳香PA,见图2。研究发现,和单体相比聚合物的CD信号明显增强,低温时CD信号更强,固相的螺旋结构每三个结构单元构成一个螺旋周期。另外,利用Kasha的分子激发模型,通过分析吸收光谱和CD光谱,对溶液中聚合物的二级结构进行了深入清晰的研究。依据组合物在300 nm,260 nm出现一正一负Cotton效应,参考Rosenfeld方程中CD符号与偶极矩的关系,分析得出这类PA高分子在溶液状态下采用右手螺旋结构。这为我们提供了一种定性推导高分子螺旋结构的新方法。

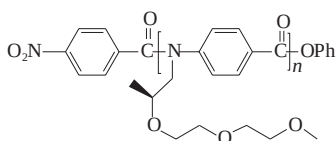


图2 N-取代旋光性芳香PA

S. Mallakpour等^[9-11]合成的多种含氨基酸侧链的间苯二甲酸基PA具有光学活性,见图3。但大的侧基也影响了聚合物的热稳定性能。合成过程中采用微波加热,离子溶液作为微波吸收介质,因其很高的离子电导率和极化率使得升温速率极大的提高并缩短了反应时间。

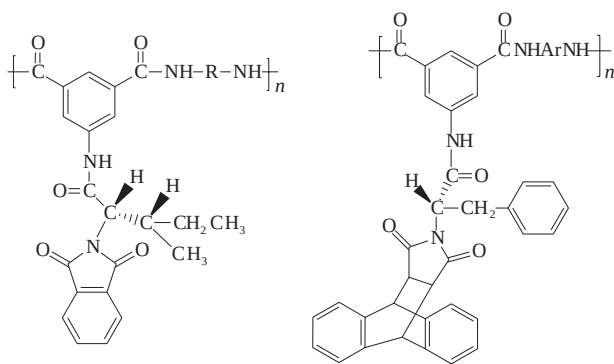


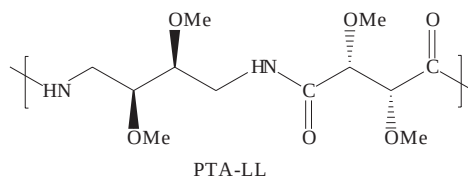
图3 含氨基酸侧链的间苯二甲酸基PA

1.3 主链上直接引入手性单体制备旋光性PA

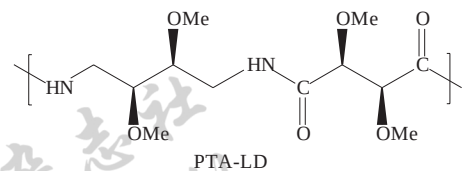
利用缩聚反应将单体的手性直接引入高分子主链,主链上重复的轴不对称中心可使PA具有光学活性。天然产物,如酒石酸、醛糖二酸、谷氨酸及赖氨酸等都具有不同的手性构型,可用以制备主链含有手性碳原子的PA。

J. J. Bou等^[12]合成了结构规整的全酒石酸基PA:PTA-LL和PTA-LD,见图4。通过CD光谱分析发现PTA-LL和PTA-LD有相反的光学信号,并且在氯仿中的光学活

性信号最强。M. A. Majó等^[13]用L-赖氨酸和不同构型的酒石酸为单体合成了随机、头-头、头-尾链接的PA,见图5。研究发现所制备的聚酰胺在氯仿中都表现出了稳定的光学活性,另外,L-赖氨酸和酒石酸链接方式的不同也会影响聚合物的光学活性、热性能、聚合度、溶解性。C. E. Fernandez等^[14]采用酒石酸和醛糖二酸和脂肪族二胺制备了一系列PA,并研究了不同构型的单体所制备聚合物的结晶性能。



PTA-LL



PTA-LD

图4 结构规整的全酒石酸基PA

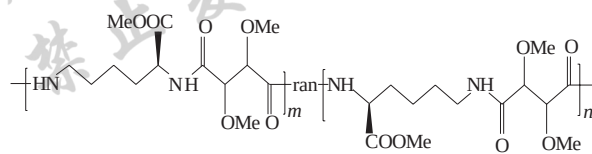


图5 用L-赖氨酸和不同构型的酒石酸为单体合成的PA

刘引烽等^[15]采用界面聚合法用酒石酸和脂肪族二胺制备的PA没有特别明确的光学活性,且聚合物的旋光方向与单体的旋光方向没有直接的联系。这说明高分子的旋光性主要受分子链构象的影响。另外酒石酸基PA在生物降解和生物相容材料方面有潜在的应用前景^[16-17]。

2 旋光性PA的合成方法

影响聚合物旋光性的因素有很多,如分子链的立构规整性、侧基的空间位阻以及手性源等^[18];聚合物的螺旋构象还受很多外部因素的影响,包括温度、溶剂、pH、小分子添加剂、光照辐射等^[19-21];这些因素的影响对旋光性PA的合成方法提出了更为苛刻的要求。文献报道的关于旋光性PA的合成方法主要有活性缩聚法、溶液聚合法和界面聚合法。

2.1 链增长缩聚

在PA的缩合聚合过程中如何控制分子量和分子量分布一直是合成技术中很难操控的因素。通过采用链增长缩聚法,可以合成分子量可控、分子量分布较窄的全芳PA。

T. Yokozawa和A. Yokoyama所在的课题组系统地研究了链增长缩聚法制备芳香基PA^[22-24]。基于过渡金属催化剂耦合的缩合反应,当单体和聚合物进行耦合反应后催化剂在分子内转移并活化长链聚合物的端基,取代效应的改变致

使聚合物端基的反应活性比单体的高,由于 π 共轭体系的存在,随着聚合链的增长末端酰基的活性依然会增强。结果不仅可以防止单体间的缩聚反应以控制链增长的方式使分子量分布很窄,还可以通过引发剂和单体投料比的控制可以得到预设分子量的聚合物。

研究还发现,当N原子上接枝含有手性碳原子的取代基时,所制备的N-取代芳香PA具有稳定的光学活性^[8]。

2.2 溶液聚合

J. J. Bou^[25-26]在制备具有光学活性的酒石酸基PA的过程中,采用溶液聚合的方法,对单体进行适当的改性和活化处理。制备了一系列的D/L-酒石酸基PA,合成聚合物的分子量可达30 000~50 000。所制备的全酒石酸基PA^[12]在溶液中具有很高的光学活性。

F. Kondo^[5]用轴不对称6,6'-二甲基-2,2'-联苯二甲酰氯与芳香族二胺在非质子极性溶剂四氢呋喃或N,N-二甲基甲酰胺中低温条件下进行缩聚反应,所制备的PA具有非常稳定的螺旋结构。

2.3 界面聚合

A. Kazuo等^[7]采用手性向列液晶作为界面,水相中的二元胺和有机相中的二元酰氯在该手性界面进行界面聚合,制备了具有螺旋形态的PA。该反应体系利用了轴不对称的反应环境,所制备的PA610膜和PA6T膜都具有螺旋形态。该制备方法为非手性单体制备具有光学活性PA提供了新的思路。

2.4 其它方法

高温溶液聚合过程中,通过微波加热可以促进聚合反应的进行,和传统的油浴加热相比可以大大缩短聚合时间。有报道^[9,27]称,油浴聚合反应4 h和微波加热2 min所得PA具有相同的黏度。另外在溶液聚合过程中采用更为绿色环保的聚合方法也备受关注,比如离子溶剂因其具有很好的热稳定性、低的蒸汽压、高极性和高的介电常数等特点可以代替很多非质子极性有机溶剂用于PA的合成^[28]。

3 旋光性PA的应用前景

随着光学活性高分子在手性分离^[29]、显示材料^[30]、手性催化剂^[31]、光电子器件^[32]等领域的应用前景越来越广阔,设计、制备和表征具有光学活性的聚合物备受关注。旋光性PA因其酰胺键的极性和能形成氢键的特性赋予了此类聚合物特有的性能,为制备性能优越的光学活性高分子提供了新的思路,特别是具有光学活性的耐高温高分子材料的合成。

天然产物,如氨基酸及醛糖类化合物都可以为合成旋光性PA提供手性源,且其在生物降解和生物相容性方面有着得天独厚的优势。故其可在生物医用方面的合成、催化、对映体拆分等方面的应用颇具发展潜力。

Li B等^[33]用酒石酸合成的手性大环PA可以用于对映异构体的手性识别,特别是对药物和生物大分子的识别。

Y. Ikeuchi等^[34]合成的主链含谷氨酸和芳环的PA具有光学活性,并且可以制备成自固定膜。膜渗透实验发现,该旋光性PA膜可以用于手性化合物的拆分。

旋光性PA因其端基的反应活性,在应用领域中易于改性和使用。如在制备色谱分离对映体的固定相中,可以通过共价键与硅胶结合,最终得到结构稳定的旋光性PA手性固定相^[35]。

4 展望

旋光性PA代表着一类新的光学活性高分子,虽然在制备和应用以及螺旋结构分析方面都取得了一定的结果。但是PA链能否形成稳定的单一方向的螺旋构象,不仅取决于结构单元本身构型,还取决于分子链构象,同时还受到众多的外在条件的影响。这为合成具有稳定螺旋结构的高性能旋光性PA提出了更多的挑战。

随着不对称反应如轴不对称聚合反应和共聚反应的不断发展,手性有机金属催化剂、生物催化剂等手性催化领域的不断发展,可用于制备手性聚合物的单体也越来越多,新的合成方法和手性单体不断涌现。圆二色光谱仪和高精度通用旋光仪可以对固相聚合物的旋光性进行有效的分析,原子力显微镜和扫描隧道显微镜等高精度仪器可以直接对单手螺旋结构进行观察。越来越多的合成方法和不断完善的表征手段将使旋光性PA的研究和应用得到进一步的发展。

参考文献

- [1] Okamoto Y, et al. J Am Chem Soc, 1979, 101(16):4 763-4 765.
- [2] García J M, et al. Pro Polym Sci, 2010, 35(5):623-686.
- [3] Yang D, et al. J Am Chem Soc, 1999, 121(3):589-590.
- [4] Regano C, et al. J Polym Sci, Part A:Polym Chem, 2004, 42(7):1 566-1 575.
- [5] Kondo F, et al. Polym Int, 1998, 46(4):339-344.
- [6] Agata Y, et al. Polym Int, 2005, 54:260-266.
- [7] Park J, et al. Macromolecules, 2014, 47:2 784-2 795.
- [8] Tanatani A, et al. J Am Chem Soc, 2005, 127(23):8 553-8 561.
- [9] Mallakpour S, et al. Polym Degrad Stab, 2008, 93(4):753-759.
- [10] Mallakpour S, et al. Polym Adv Technol, 2008, 19(9):1 334-1 342.
- [11] Mallakpour S, et al. Polym Bull, 2011, 66(8):1 005-1 014.
- [12] Bou J J, et al. J Polym Sci, Part A:Polym Chem, 1999, 37(7):983-993.
- [13] Majó M A, et al. Eur Polym J, 2004, 40(12):2 699-2 708.
- [14] Fernandez C E, et al. J Appl Polym Sci, 2010, 116(5):2 515-2 525.
- [15] 刘引烽,等.上海大学学报:自然科学版,1999,5(2):165-168.
Liu Yinfeng, et al. Journal of Shanghai University:Natural Science Edition, 1999, 5(2):165-168.

- [16] Alia A, et al. Polymer, 1997, 38 (19):4935-4944.
- [17] Marques M S, et al. Polymer, 2000, 41(8):2 765-2 772.
- [18] Liu D, et al. Polymer, 2014, 55(3):840-847.
- [19] Cornelissen J J L M, et al. Chem Rev, 2001, 101(12):4039-4070.
- [20] Tang K, et al. J Am Chem Soc, 2003, 125 (24):7 313-7 323.
- [21] Khatri C A, et al. J Am Chem Soc, 1997, 119(30):6 991-6 995.
- [22] Ohishi T, et al. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2006, 44(17):4 990-5 003.
- [23] Yokozawa T, et al. J Am Chem Soc, 2000, 122(34):8 313-8 314.
- [24] Yokozawa T, et al. Chem Rev, 2009, 109(11):5 595-5 619.
- [25] Alla A, et al. Polymer, 2005, 46:2 854-2 861.
- [26] Iribarren I, et al. Macromolecules, 1996, 29(26):8 413-8 424.
- [27] Mallakpour S, et al. Adv Polym Sci, 2013, 12:275-317.
- [28] Mallakpour S, et al. React Funct Polym, 2009, 69(3):206-215.
- [29] Yamamoto C, et al. Bull Chem Soc Jpn, 2004, 77(2):227-257.
- [30] Nakano T, et al. Chem Rev, 2001, 101(12):4 013-4 038.
- [31] Okamoto Y. Prog Polym Sci, 2000, 25(2):159-162.
- [32] Koeckelberghsa G, et al. Polymer, 2003, 44(14):3 785-3 794.
- [33] Li B et al. Synthetic Commun, 2005, 35(19):2 603-2 608.
- [34] Ikeuchi Y, et al. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2009, 47(10):2 530-2 538.
- [35] Arlt D, et al. Angew Chem Inf Ed, 1991, 30(12):1 662-1 664.

吉林石化高密度聚乙烯蜡综合利用技术取得成功

近日,吉林石化研究院研发的高密度聚乙烯蜡综合利用技术数据显示,软化点从 95~100℃提高到 105~115℃,标志着该项技术研发成功,并申请了国家发明专利。

吉林石化乙烯厂高密度聚乙烯装置副产的聚乙烯蜡,一直以来仅经过简单加工后直接出售,附加值低,应用范围窄,市场竞争力差。而聚乙烯蜡在化工领域的用途较广,可用于制造色母粒、塑钢、PVC 管材、热熔胶、橡胶、鞋油、皮革光亮剂、电缆绝缘料、地板蜡、涂料、油墨等产品,质量上佳的微粉聚乙烯蜡还可以用于化妆品和个人护理品。如果通过对副产聚乙烯蜡分级精制,可以克服原料的缺陷,大大提高其应用的针对性并扩大其应用领域,产品的应用性能和附加值都会大大提高。

为此,吉林石化研究院组织科研人员开展了技术攻关,通过集思广益确定了实验方案,采用精馏法与溶剂法相结合的方式对聚乙烯蜡装置副产的聚乙烯蜡进行分离精制,形成不同规格的聚乙烯蜡产品,采用结晶法生产聚乙烯蜡微粉。此项技术将进一步拓宽聚乙烯蜡的应用领域,高密聚乙烯蜡装置的副产品聚乙烯蜡附加值也将得到大幅提升。

项目经理韩小平介绍说:“聚乙烯蜡市场主要分为副产蜡及副产蜡精制加工产品、聚合蜡产品、聚乙烯原料裂解蜡产品三个品种,而副产蜡及副产蜡精制加工产品聚乙烯蜡是市场主要品种。根据市场调研,特别是在当前化工市场较为疲弱的情况下,将使吉林石化可以进一步挖潜增效,降低装置的运行成本。乙烯厂每年生产 3 500 t 的精制聚乙烯蜡,产品附加值显著提高,初步估算年创效达 400 万元。”

(吉林日报)

积水化学开发质量为钢板 1/3 但刚性同等树脂片

积水化学工业公司近期开发出了质量只有钢板的 1/3、但刚性与之相当的积层片材“高刚性轻量树脂片”。计划从 2015 年夏季开始供应样品。

这种片材为 3 层结构,两侧外层均为掺入了类石墨烯碳材料(重叠多张石墨烯制成的纳米级凝聚片材)的强化树脂片,内层为聚烯烃泡沫。外层的强化树脂片材使类石墨烯碳材料均匀分散在基体树脂中,提高了刚性和抗冲击性。通过

将这种强化树脂片与轻质的聚烯烃泡沫组合,兼顾了高刚性和轻量化。

该片材的主要成分是热塑性树脂,因此与碳纤维及玻璃纤维强化树脂不同,非常容易实现冲压成型等热成型,可根据用途灵活设计刚性及厚度等参数。用于船舶、飞机、铁道车辆及建筑土木材料等时,可实现轻量化。(日经技术)

2015 年我国树脂原料发展趋势

尽管产能不断增加(包括煤化工项目),但我国乙烯对外依存度居高不下,达 51%。合成树脂对外依存度为 28%。

据工信部统计,我国 2014 年乙烯产量 1 704.4 万 t,增长 7.6%;合成树脂产量 6 950.7 万 t,增长 10.3%。乙烯净进口量 1 860 万 t,增长 2.6%;合成树脂进口 3 215.3 万 t,增长 2.9%。这一年里,乙烯建成产能 80 万 t,在建产能 100 万 t。煤制烯烃产能 453 万 t(含外购甲醇制烯烃 107 万 t),增长 78.3%;产量 236.6 万 t,增长 31.4%。

一方面高端产品仍然严重依赖进口,另一方面大宗初级产品需求放缓,导致合成树脂主营业务利润下降 16.5% 至 266.2 亿元,利润率仅为 3.1%。

乙烯差异化产品和中高端产品比例相对较低,下游高附加值的聚乙烯专用料、乙烯-乙酸乙烯酯、乙丙橡胶等高端产品供应不足,市场开发重视不够。

工信部原材料司计划在 2015 年加强规划战略引领,编制“十三五”石化化工行业发展规划,优化乙烯、对二甲苯、二苯基甲烷二异氰酸酯等重点产业布局,引导现代煤化工产业有序稳定发展。在化工行业落实“一带一路”、京津冀协同发展、长江经济带等战略,培育新的竞争优势和增长点。

同时还将指导有实力的企业大规模走出去,培育煤化工等境外基地,提高资源能源保障能力,提升资源国深加工能力。

另外也将推动与下游产业密切合作。扩大水性涂料、聚氨酯、聚氨酯保温材料等在绿色建筑中的应用;大力发展电子化学品;并扩大工程塑料、高性能纤维及复合材料等在高端装备中的应用。

预计 2015 年石化产业将保持平稳发展,乙烯产量略有增长,约 1 800 万 t。(塑新网)