

二聚酸改性尼龙-66 共聚物的结构和性能

王晓辉¹, 方显力², 姚成¹, 吴福存³

(1. 南京工业大学理学院 江苏省油脂化工工程技术研究中心, 江苏 南京 210009;

2. 南京工业大学材料科学与工程学院, 江苏 南京 210009;

3. 南京工业大学研究生部, 江苏 南京 210009)

摘要: 考察了二聚酸对尼龙-66 性能的影响, 对共聚物进行了表征。结果表明加入二聚酸可降低尼龙-66 的密度、熔点及吸水率, 显著提高柔性和缺口冲击强度; 但二聚酸加入量大时, 增韧能力减弱。二聚酸的存在可促进共聚物的 α 、 β 晶相减少和细化, 还可抑制酰胺基团的活性, 有利提高尼龙-66 的热降解温度和改善热稳定性。

关键词: 尼龙-66; 二聚酸; 共聚改性

中图分类号: TQ317

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2007)12-0036-04

Structure and properties of nylon-66 copolymer modified by dimer acid

WANG Xiao-hui¹, FANG Xian-li², YAO Cheng¹, WU Fu-cun³

(1. Jiangsu Provincial Research Center of Oil and Fat Chemical Engineering Technology, College of Science, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China; 2. College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China; 3. Postgraduate Department, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: The effects of dimer acid on the properties of nylon-66 are studied, and the copolymers are characterized. The addition of a small amount of dimer acid into nylon-66 can decrease its density, melting point, and water absorption, and greatly increase the flexibility and Izod notched impact strength, but a large amount of dimer acid will decrease the toughening ability for copolymers. Dimer acid can reduce the content of α and β crystal phases and improve their dispersion, and suppress the activity of amide groups. Those are good for the increase of thermal degradation temperature and the thermal stability of copolymers.

Key words: nylon-66; dimer acid; copolymerization modification

尼龙-66 在机械、电子、通讯及航空航天等领域有广泛用途, 但尼龙-66 酰胺基密度大、吸水率高、低温脆性大、加工成型困难^[1]。尼龙-66 的改性除接枝、共混、填充、分子复合^[2-5]等外, 加入长链二元羧酸共缩聚也是有效的方法, 如十一碳二酸^[6]、十三碳二酸^[7]、十八碳二酸^[8]等, 但长链二元羧酸主要由长链正构烷烃经微生物发酵制得, 该工艺复杂、生产成本较高。随着油脂工业的发展和高纯二聚酸提纯技术的突破, 利用二聚酸为原料参与尼龙-66 共缩聚制备共聚物材料被视为解决该问题的有效途径之一^[9]。由于二聚酸(DA)具有 C₃₆、长的主链和 2 个大的烷基支链, 能提高功能高分子材料的低温性能, 近来已被用于尼龙-66 共聚物的制备中^[10]。笔者认为单体主链长度对调变尼龙-66 的结晶程度起到了重要作用^[11], 在此基础上, 笔者以 DA 作单体成功进行了不同 DA 含量的尼龙-66 嵌段共聚, 并对产物进

行了表征, 探讨了 DA 对尼龙-66 的低温性能和综合性能的改善。

1 实验部分

1.1 共聚物制备

己二酸己二胺盐 ($\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_3\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{COO}$)_n (制备方法参见文献^[11])、己二胺(AR 级)和一定量的去离子水加入不锈钢反应釜, 通入 N₂, 搅拌至完全溶解, 升温至 130℃, 于 2 h 内滴加 DA (纯度 98.7%, 江苏永林油脂化工有限公司), 恒温 1 h, 于 1 h 内升温至 285℃, 在此条件下预缩聚 t_1 时间, 并分出水分, 然后减压缩聚 (真空度 10³ Pa) t_2 时间后, 开启出料阀门, 迅速放料、冷却、切粒, 得到共聚尼龙。其中 COOH 与 NH₂ 的物质的量比为 1:1, 共聚物样品记为 NC 10、NC 20、NC 40、NC 50, 阿拉伯数字表示 DA 与 (DA + 己二酸) 的物质的量比。

收稿日期: 2007-10-11

基金项目: 江苏省科技攻关项目 (BE2006322); 南京工业大学博士学位论文创新基金资助项目 (BSCX200606)

作者简介: 王晓辉 (1974-), 男, 博士生; 姚成 (1961-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 目前主要从事精细有机合成、天然资源综合利用等方面的研究, 通讯联系人, 025-83587433, yaocheng@njut.edu.cn。

NC 10、20、40、50 的聚合条件分别是 $t_1 = 0.5、0.5、0.5、1.0$ h, $t_2 = 0.25、0.5、1.0、1.5$ h。

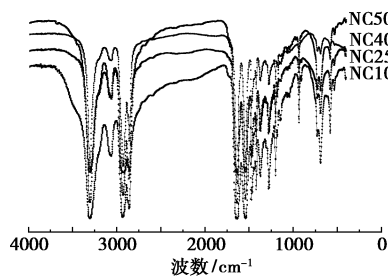
1.2 共聚物结构表征及性能测试

IR 测试在 SX-203 型 Nicolet-IR 红外光谱分析仪上进行。UV-Vis 谱图用 Perkin-Elmer, Lambda 35 分析仪分析。DSC、TG 分别用 Netzsch DSC-204 型差示扫描量热仪和 Netzsch DSC-209 型热重分析仪。共聚尼龙以注塑机注塑为标准试样,拉伸性能在 CMT 5104 微机控制电子万能材料试验机上,参照 GB/T 1034—1998;弯曲性能参照 GB/T 9341—2000。密度参照 GB/T 1033—1986。吸水率参照 GB/T 1033—1998。悬臂梁缺口冲击强度在 UJ-4 冲击试验机上测定,参照 GB/T 1843—1996 进行。

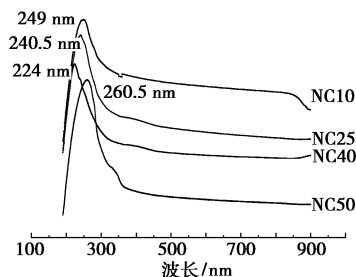
2 结果与讨论

2.1 二聚酸改性对共聚物结构的影响

共聚物的红外(IR)谱见图 1(a)。可以看出在 1538 cm^{-1} (N—H 弯曲振动和 C—N 伸缩振动)、 1201 cm^{-1} (N—C=O 骨架振动)、 1146 cm^{-1} (N—C=O 骨架振动) 出现了酰胺尼龙的特征吸收带,说明 DA 参与共缩聚嵌入主链生成了共聚物。随着 DA 物质的量分数 $n(\text{DA})$ 的增加,位于 $1538、1419、935、690\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰对应于 α 晶型及 583 cm^{-1} 处对应于 β 晶型的特征峰强度减弱,说明共聚物的 $\alpha、\beta$ 晶相减少并细化。共聚物凝聚态结构可能趋向于无定形或以更加无序的形态存在。



(a) 红外光谱



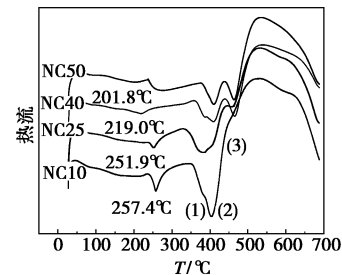
(b) 紫外-可见吸收光谱

图 1 共聚物的红外光谱和紫外-可见吸收光谱

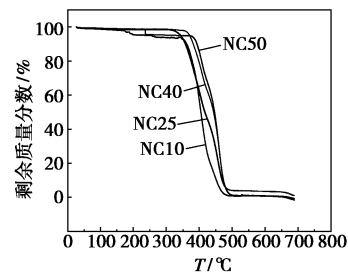
共聚物的 UV-Vis 光谱见图 1(b)。随着 $n(\text{DA})$ 的增加,近紫外吸收峰出现了 λ_{max} 的位移。即 $n(\text{DA})$ 低于 40% 时, λ_{max} 紫移,从 249 nm 降低至 224 nm, $n(\text{DA})$ 达到 50% 时, λ_{max} 大幅度红移至 260.5 nm。这可能是因为 DA 加入初期引起酰胺基团的“错位”,不利于分子之间氢键正面缔合,在 $n(\text{DA})$ 接近 50% 时, N—H σ -轨道与 C=O π^* -轨道的部分重叠区域扩大,相互作用产生的 $\sigma-\pi^*$ -超共轭效应增强,电子活动出现高度离域,引起吸收峰向长波方向移动。

2.2 二聚酸用量对共聚物热性能的影响

共聚物的 DSC 扫描曲线见图 2(a)。可以看出,所有样品在低于 50°C 没有出现明显的玻璃化转变吸热峰或“台阶”,说明共聚物的玻璃化温度较低,但随着 $n(\text{DA})$ 的增加,熔融吸热峰向低温移动,且逐渐平缓,这与共聚物晶相含量降低的规律一致。加热熔融时,在被非晶相所包围条件下,结晶相程序吸热并不断瓦解,在 DSC 曲线上表现为明显的“熔程”。



(a) 差示扫描量热



(b) 热失重

图 2 N_2 气氛下共聚物的差示扫描量热和热失重曲线

由图 2(a) 还可看出,随着 $n(\text{DA})$ 的增加,共聚物热降解的吸热峰越来越窄,并且出现了多个吸热峰。即 $n(\text{DA})$ 低于 10% 时,共聚物样品有 2 个吸热峰, $n(\text{DA})$ 高于 25% 之后,出现了第 3 个吸热峰 (462°C 左右)。前 2 个峰所对应的吸热温度随着 $n(\text{DA})$ 的增加而增大。值得注意的是,位于 $378 \sim 415^\circ\text{C}$ 处的 2 个峰出现明显包络,且随着 $n(\text{DA})$ 的增加,包络峰的强度降低,说明此 2 峰对应的分解步骤

热效应减弱,并且可能是连串或“密切相关”的反应过程,这与传统的一步吸热反应的报道^[12]矛盾,但与文献^[13]提出的在 N₂ 条件下尼龙热解的两步竞争反应机理一致。结合尼龙-66 在 N₂ 下的热解历程^[14]及国内外尼龙热解产物、动力学的有关研究^[13],笔者认为第 1 个峰对应于环戊酮的生成,第 2 个峰对应于己内酰胺的生成,而第 3 个峰可能对应于 C—C 键和 C—N 键的断裂吸热,这一部分反应热与 DA 分子骨架的裂解具有密切关系。

共聚物在 N₂ 气氛下的 TG 曲线见图 2(b)。NC10 和 NC50 提前出现微小失重,笔者认为 172℃ 的微小失重对应于样品表面结合水的脱附,200℃ 以上可能是共聚物端基缩聚生成的水逸出所致,这与 DSC 谱图在该区域出现明显的吸热“台阶”一致。这可能是因为 DA 与己二酸的链长不同,破坏了 NC25 和 NC40 原有的分子间氢键缔合状态,端基活动范围发生变化,端基之间的碰撞频率下降,缩合水的生成受阻。UV-Vis 表征结果证实了这一点。

从图 2(b)还可看出,共聚物的快速热失重发生在 350~500℃,550℃ 的残碳率 < 1%。NC25 的快速热失重初始温度 T_d 从 NC10 的 342℃ 降低至 328℃,说明 DA 嵌入后存在表观活化能的降低,意味着 C—N 键离解能下降。NC40 的 T_d 升高至 378℃,这是因为 NC40 的分子链堆积开始趋于规整。对于 NC50,一方面分子间氢键的“正面缔合”得到进一步强化,经过互变异构和基团变位生成氮杂双键 C=N^[14];另一方面,由于羧基在热酰胺化过程中与氨基反应,消除掉不稳定的端基,使分子链增长^[15],故共聚物的热稳定性提高。

笔者根据分解反应机理和速率控制步骤理论,以分解反应作为速率控制步骤,裂解气体的扩散视为达到平衡,结合 Arrhenius 方程,由此导出共聚物一步热降解反应的速率方程: $d\alpha/dt = k_0 \exp(-E_a/RT)(1-\alpha)^n$,其中 α 为反应程度, t 为反应时间, n 为表观反应级数; k_0 为反应速率常数指前因子, E_a 为表观活化能, T 为热力学温度。

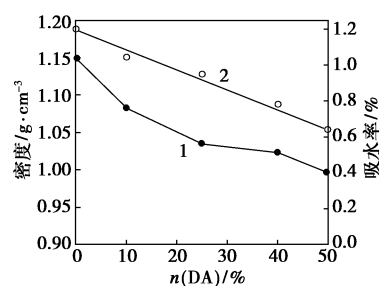
采用 Coats-Redfern 方法和 Levenberg-Marquardt 方法相结合来求取 DSC 曲线 3 个吸热峰对应热裂解反应步骤的表观反应级数 n 和活化能 E_a ,发现第 3 个峰为 1.5 kJ/mol 和 340 kJ/mol,其活化能与 C(脂)—C(脂)键离解能 347.5 kJ/mol 非常接近,说明这个峰确由 DA 分子骨架裂解引起,而第一、第二峰分别约为 5.1、195 kJ/mol 和 3.0、274 kJ/mol,并且随着 DA 含量的增加活化能略有提高。而 C(脂)—C

(脂)的无规断裂能 257 kJ/mol,远小于 340 kJ/mol,说明 DA 分子骨架在无规断链的同时还发生解聚反应,这与共聚物快速失重的规律一致。以上结果表明,共聚物的热裂解代之以离解能较大的 C—C 键大量断裂为主要特征的 DA 分子骨架的裂解,而未经改性的尼龙-66,其 C—N 键断裂离解活化能以及生成环戊酮、己内酰胺的表观活化能相对较低。由此可认为 DA 改性尼龙-66 共聚物热稳定性的改善源于 DA 分子骨架的引入和 C—N 键离解能的提高。

2.3 二聚酸用量对共聚物物理、力学性能的影响

2.3.1 密度和吸水率

从图 3 可看出, $n(\text{DA})$ 增加导致共聚物的密度迅速下降。一方面因为 DA 的加入,部分高密度晶相转化为低密度无定形相,另一方面由于二者链长不同,分子间缔合氢键数减少,电子离域方向、离域程度也受到 $\sigma-\pi^*$ -超共轭效应的调变,增大晶相晶格常数,同时 DA 分子骨架上 2 个大的烷基支链打破了分子链内聚倾向,使分子间自由体积增大。当 $n(\text{DA})$ 超过 25%,密度下降趋势逐渐变缓,说明晶相含量的变化率减小。



1—密度;2—吸水率

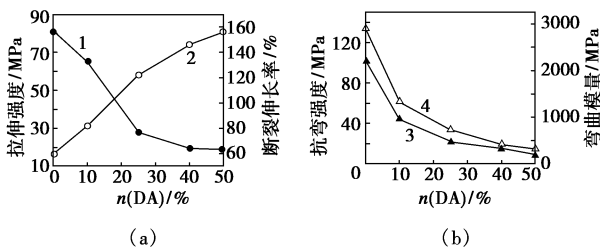
图 3 二聚酸含量对共聚物密度和吸水率的影响

吸水率方面,尼龙-66 的吸水率最高,计算得出平均 13.3 个酰胺基团才对应于 1 个水分子。DA 的加入使吸水率呈线性下降,当 $n(\text{DA})$ 为 50% 时,吸水率降低了 53%,计算得出平均 12.9 个酰胺基团对应于 1 个水分子,说明酰胺基团的体积数是影响共聚物吸水率的唯一因素,与结晶程度无关,而且并非所有酰胺基团都有水化的条件。结合图 2(b),可认为水吸附主要是共聚物样品表面极性酰胺基团的束缚所致,并以结合水的形式存在。

2.3.2 拉伸、弯曲和抗冲击性能

从图 4 可看出, $n(\text{DA})$ 较低时,共聚物的拉伸强度下降幅度较大,断裂伸长率呈快速上升趋势;抗弯强度、弯曲模量下降幅度较大。在 DA 加入初期,一部分致密的 α 、 β 晶相受到破坏,转化为无定形相,对

分子链的包覆和束缚能力减弱,大幅提高共聚物分子链段活动能力和塑性形变系数; $\sigma-\pi^*$ -超共轭效应也使晶格本身变得不稳,晶面滑移能力增强。 $n(\text{DA})$ 超过25%后,两者变化规律不同程度地趋缓,说明由于酰胺基团体积数大大减少,分子间范德华力变得突出。



1—拉伸强度;2—断裂伸长率;3—抗弯强度;4—弯曲模量

图4 二聚酸含量对共聚物力学性能的影响

笔者还对DA用量对共聚物缺口冲击强度的影响进行了测试,结果显示随着 $n(\text{DA})$ 从0增加到50%,缺口试样悬臂梁冲击强度也从 3 kJ/m^2 逐渐提高到 9.53 kJ/m^2 ,说明DA对共聚物有一定的增韧作用。DA作为一种长链共聚单体,当 $n(\text{DA})$ 较低时,可削弱分子间的氢键力,造成 α 、 β 晶相减少和细化,提高共聚物的抗冲击强度;然而当 $n(\text{DA})$ 较高时,会强化分子链间酰胺基团的“正面缔合”,诱导分子链的有序堆砌及致密化,增加银纹的扩散速度。但由于低内聚能密度无定形相区域的扩大占据优势,这可能是当氢键趋于“正面缔合”之后共聚物继续保持韧化的原因之一。

3 结语

在尼龙-66主链中嵌入具有 C_{36} 、长的主链和2个大的烷基支链的二聚酸可以降低其密度、熔点、吸水率,显著提高柔性和缺口冲击强度。二聚酸的作用并不局限于促进 α 、 β 晶相的减少和细化,还可通过离解能较大的柔性分子骨架减少环戊酮、己内酰胺环状产物的生成,并通过 $\text{N}-\text{H}$ σ -轨道与 $\text{C}=\text{O}$ π^* -轨道的 $\sigma-\pi^*$ -超共轭效应对共聚物分子链之

间缔合氢键的数量、电子离域方向和离域程度的调变作用抑制酰胺基团的活性,对酰胺基团有稳定作用,从而有利于改善尼龙-66的热稳定性。

参考文献

- [1] 李昕,黄利强,邱庆文. 尼龙改性的研究进展[J]. 中国塑料, 2001, 15(2): 16-19.
- [2] 宋波,黄锐,魏刚. 尼龙-6/蒙脱土纳米复合材料用POE-g-MAH改性及性能研究[J]. 现代化工, 2004, 24(1): 43-45.
- [3] Pegoretti A, Ricco T. On the essential work of fracture of neat and rubber toughened polyamide-66 [J]. Eng Fract Mech, 2006, 73: 2486-2502.
- [4] Surampadi N L, Ramiseti N K, Misra R D K. On scratch deformation of glass fiber reinforced nylon 66 [J]. Mat Sci Eng A-Struct, 2007, 456: 230-235.
- [5] Haggenueller R, Du F M, Fischer J E, et al. Interfacial in situ polymerization of single wall carbon nanotube/nylon 6, 6 nanocomposites [J]. Polymer, 2006, 47: 2381-2388.
- [6] Wang B B, Hu G S, Zhao X, et al. Preparation and characterization of nylon 6 11 copolymer [J]. Mater lett, 2006, 60: 2715-2717.
- [7] Cui X W, Yan D Y, Xiao D. Synthesis and characterization of novel polyamides based on tridecanedioic acid: Nylons 3 13, 5 13, 6 13, 7 13, 9 13, 10 13, 11 13 [J]. E-Polymers, 2004, 10: 9.
- [8] Bennett C, Mathias L J. Linear unsaturated polyamides: Nylons 6 18 and 18 18 [J]. Macromol Chem Phys, 2004, 205(18): 2438-2442.
- [9] 王晓辉,姚成. 植物油脚的综合利用[J]. 现代化工, 2006, 26(11): 21-24.
- [10] 株式会社クラレ. ポリアミド樹脂: 特開平, P2002-80591A [P]. 2002-03-19.
- [11] 南京工业大学. 一种新型二聚酸酰胺尼龙的生产工艺: 中国, 101016378 [P]. 2007-08-15.
- [12] Ghosh S, Bijesh J, Khastgir D, et al. Thermal degradation and ageing of segmented polyamides [J]. Polym Degrad and Stabil, 2000, 67: 427-436.
- [13] Herrera M, Matuschek G, Ketrup A. Main products and kinetics of the thermal degradation of polyamides [J]. Chemosphere, 2001, 42: 601-607.
- [14] 栗原福次. 塑料的老化 [M]. 吴三硕, 译. 北京: 国防工业出版社, 1977.
- [15] Zhang Y, Cheng K L, Xu J R. Thermal stability studies of polyamides and their block copolymers [J]. Thermochim Acta, 2005, 425: 137-141. ■
- [10] Letinga G, van der Geest A T, Hobma S, et al. Anaerobic treatment of methanolic wastes [J]. Water Research, 1979, 13(8): 725-737.
- [11] Letinga G, Dezeuw W, Oubory E. Anaerobic treatment of wastewater containing methanol and higher alcohols [J]. Water Res, 1981, 15(2): 171-173.
- [12] Florencio L, Jeniek P, Field J A, et al. Effect of cobalt on the anaerobic degradation of methanol [J]. Journal of Fermentation and Bioengineering, 1993, 75(5): 368-374. ■

(上接第35页)

- [7] 周雪飞,任南琪. 高浓度甲醇废水厌氧处理中颗粒污泥和产甲烷细菌的耐酸性[J]. 环境科学学报, 2004, 24(7): 633-636.
- [8] 周雪飞,任南琪,陈漫漫,等. 含甲醇废水的生物处理实例[J]. 中国给水排水, 2001, 17(4): 50-52.
- [9] 邵享文. 厌氧序批式反应器处理高浓度甲醇废水的研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2004.