



聚酰胺 6-聚乙二醇共聚物的合成与性能

刘 宇, 揣成智, 许国贺, 吕爱龙
(天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457)

摘要: 采用阴离子聚合法合成了一系列聚酰胺 6-聚乙二醇 (PA6-PEG) 嵌段共聚物, 对己内酰胺/PEG 投料比对共聚物热性能的影响进行重点研究, 并分析此方法所得产物的结晶性能. 通过傅里叶变换红外光谱、差示扫描量热仪、XRD 等测试对产物结构、热性能及结晶性能进行了分析. 研究表明: 嵌段共聚物以酯基相连; PEG 质量分数低于 20% 时, 熔点呈规律性下降; 高于 20% 时, 共聚物的熔点波动性较大, 己内酰胺/PEG 的投料比不能决定共聚产物的熔点; 己内酰胺/PEG 配比相同时, PEG 相对分子质量越低, 共聚物的熔点也越低; 通过阴离子聚合法更容易得到热力学非稳态的 γ 晶型产物.

关键词: 己内酰胺; 聚乙二醇; 尼龙 6; 阴离子聚合

中图分类号: TQ323.6 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6510(2013)05-0043-04

Synthesis and Properties of PA6-PEG Copolymer

LIU Yu, CHUAI Chengzhi, XU Guohe, LÜ Ailong

(College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology,
Tianjin 300457, China)

Abstract: A series of PA6-PEG segmented copolymer was synthesized through anionic polymerization. The effect of caprolactam/PEG feeding ratio on thermal properties was focused on, and the performance of crystallization of the copolymer was also analyzed. The structure, thermal and crystalline properties of the products were studied with Fourier transform infrared spectroscopy, differential scanning calorimetry, XRD and other tests. The results showed that the products were segmented copolymers connected with ester bonds; the melting point declines regularly when the PEG mass percentage was less than 20%. However it had big volatility when the percentage was more than 20%, which could indicate that the caprolactam/PEG ratio was not the decisive factor of the melting point. The melting point of the copolymer went down when the relative molecular mass of PEG was low but the caprolactam/PEG ratio was the same. It was easier to get thermodynamically unsteady γ polymorph products by anionic polymerization.

Key words: caprolactam; polyethylene glycol; nylon 6; anionic polymerization

聚酰胺 6 (PA6) 是指高分子链上具有酰胺基重复结构单元的聚合物^[1-2], 作为工程塑料中最早开发的品种, 拥有较高的力学强度、电气性能优良、加工性能好^[3-4]. 为了赋予聚酰胺 6 产品更好的柔韧性, 可采用共聚改性方法, 引入聚醚或聚酯, 如四氢呋喃聚醚 (PTMG)、聚乙二醇 (PEG)、聚己内酯 (PCL) 等, 它们作为软段可赋予聚合物柔软性和可延伸性, 而 PA6 作为硬段, 以玻璃态或半结晶型硬段微区起到物理交联点的作用. 通过改变其结构和配比, 可得到一系列

具有不同热性能的共聚物^[5].

目前, 合成己内酰胺与聚醚或聚酯的嵌段共聚物主要有 2 种方法: 水解开环聚合法和阴离子聚合法. 2 种方法各有利弊, 前者需要较高的反应温度及较长的反应时间, 后者则要求较高纯度的原料以及对工艺条件的严格控制^[2]. 本文采用阴离子聚合法合成了一系列聚酰胺 6-聚乙二醇嵌段共聚物 (PA6-PEG), 研究了产物的分子结构、沸水萃取和己内酰胺/PEG 投料比对共聚产物热性能的影响, 并分析了阴

离子聚合法所得产物的结晶性能。

1 材料与方法

1.1 原料

己内酰胺,化学纯,天津市北联精细化学品开发有限公司;聚乙二醇,分析纯,上海浦东高南化工厂;氢氧化钠,分析纯,天津市化学试剂一厂;甲苯 2,4-二异氰酸酯(TDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),分析纯,天津市福晨化学试剂厂;脂肪烃、甲酸,分析纯,天津市北方天医化学试剂厂。

1.2 样品制备

采用阴离子聚合法^[6],制备 PA6-PEG 共聚物。在反应器中加入一定量的己内酰胺,加热至熔融,抽真空约 30 min 除湿,加微量氢氧化钠后搅拌,使己内酰胺在催化剂作用下形成己内酰胺阴离子,抽真空约 30 min 除湿;分别加入聚乙二醇、异氰酸酯和分散剂,升温至 160~180 °C 反应,在体系呈现黏稠状时快速出料,于高于 80 °C 热水中洗涤,抽滤,烘干得到粉末或者颗粒状 PA6-PEG 样品。

1.3 表征与测试

1.3.1 红外光谱(IR)分析

将试样用甲酸溶解,置于蒸发皿内,待溶剂挥发后,得到透明薄膜,利用布鲁克公司的 Vector 22 型傅里叶变换红外光谱仪进行测定。

1.3.2 共聚物熔点及结晶温度的测定

共聚物熔点及结晶温度利用 DSC204F1 型差示扫描量热仪测定。取 5 mg 真空干燥后的待测样品(经沸水萃取),在氮气氛围中升温至熔融,消除热历史后,以 10 °C/min 的速率降温至 0 °C,再以同速率升温至熔融温度以上,分别得到结晶及熔融曲线。

1.3.3 共聚物结晶形态的测定

使用 D/MAX 2500 型 X 射线衍射仪进行结晶形态测定。广角衍射, Cu 靶, $K\alpha$ 线,管电压 40 kV,管电流 50 mA,扫描范围 6°~36°,扫描速度 4°/min。

2 结果与讨论

2.1 共聚合成反应

分别采用相对分子质量为 800、1000、1500、2000 的聚乙二醇参与共聚反应,在其他实验参数相同的情况下,当聚乙二醇相对分子质量低于 1000 时,产物呈明显水溶性,熔点低于 100 °C,熔融焓很低,难以得到所需共聚物;当聚乙二醇相对分子质量

高于 1000 时,在后期阶段,反应物呈现明显“韦森堡效应”,所得共聚物有较高黏度,手感柔韧,具有较好的强度并呈现一定弹性。而当聚乙二醇相对分子质量高于 2000 时,出现熔体分离现象,聚合难以进行。本文将重点针对聚乙二醇相对分子质量 1000~2000 的共聚物进行研究讨论。

2.2 红外光谱分析

图 1 为 PA6 与 PA6-PEG (PEG 相对分子质量为 1500) 共聚物的红外光谱图。

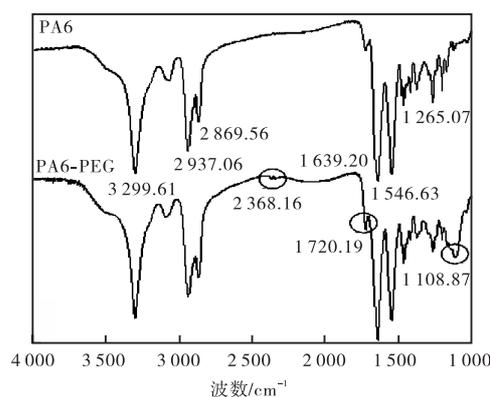


图 1 PA6 与 PA6-PEG 共聚物的红外光谱图

Fig. 1 IR spectra of PA6 and PA6-PEG copolymer

从图中可以看到 PA6 在波数为 3299.61 cm^{-1} 处有由 N—H 伸缩振动产生的明显吸收峰。在 1639.20 cm^{-1} , 有很强的酰胺 I 谱带, 是由酰胺基的 C=O 伸缩振动引起的; 1546.63 cm^{-1} 处是酰胺 II 谱带, 这是由 C—N 的伸缩振动和 N—H 的弯曲振动耦合引起的振动峰, 这些 PA6 的特征吸收谱带在共聚物红外光谱图中都有显示, 这表明共聚物的大分子以 PA6 分子链段为主。根据文献[7]可知 PEG 在 3400 cm^{-1} 处有聚醚端羟基的特征峰, 在共聚物谱图中, 此处特征峰并未出现, 由此可以推断, 嵌段共聚物不是以 PEG 的端羟基封端, 并且 PEG 的端羟基全部发生了反应, 体系中已经不存在游离的聚醚。PA6-PEG 曲线中在 2368.16 cm^{-1} 处出现了—NCO 的特征峰, 从吸收峰的强度可知, 反应中应有极少量的异氰酸酯的残留。1720.19 cm^{-1} 处为酯键中的羰基 C=O 伸缩振动峰, PA6 曲线中此处也有峰值, 有可能是酰胺基中的 C=O 除了酰胺 I 带外造成的影响。此峰值与酰胺 I 带的峰值相比, 强度要弱得多, 这是因为生成的酯基只存在于软、硬段的连接处, 与酰胺基的量相比要小很多。PA6 与 PA6-PEG 共聚曲线在 1108.87 cm^{-1} 处有较大区别, 此处是明显的醚键 C—O—C 特征峰, 这充分说明 PA6-PEG 嵌段共聚物同

时拥有 PA6 硬段和 PEG 软段. 综上可知,体系中的 PEG 和聚酰胺发生了反应,形成了一种软、硬段以酯基相连的嵌段共聚物.

2.3 不同己内酰胺/PEG 投料比对共聚物热性能的影响

己内酰胺/PEG2000 的投料比与熔点的关系和己内酰胺/PEG1000 的投料比与熔点的关系见表 1. 分析可知,当 PEG 的加入量为 0,即纯 PA6 的熔点为 223.4 °C,加入第二单体 PEG 后,熔点下降明显,浮动范围在 189.5 ~ 209.3 °C. 这主要是因为共聚物中加入了低聚物 PEG,它是以嵌段形式进入大分子链段,这在一定程度上打乱了 PA6 本来规整的分子链序列,降低的程度不是很大也说明共聚产物基本还是以 PA6 链段为主,大体上具备较好规整性,无规程度较低. 熔点的降低拓宽了共聚尼龙的加工温度,更利于二次成型加工,没有大幅度的降低也保证了共聚产物的上限使用温度. 工程塑料通常具有较高的熔点,而本实验方法所合成的共聚产物熔点相较于纯 PA6 并未下降过多,可以满足这个基本要求.

表 1 己内酰胺/PEG 的投料比与熔点的关系

Tab.1 The relationship between feed ratio and T_m of caprolactam/PEG

M_r (PEG)	PEG 质量分数/%	T_m /°C	M_r (PEG)	PEG 质量分数/%	T_m /°C
2 000	11.1	209.3	1 000	11.1	203.2
	12.5	205.9		12.5	199.2
	14.3	189.5		14.3	197.2
	20.0	208.8		20.0	195.7
	25.0	199.7		25.0	205.9
	30.0	195.0		30.0	198.7

随着 PEG 投料质量分数增加,共聚物的熔点并没有出现持续降低的现象. 当 PEG 相对分子质量为 1 000, PEG 质量分数低于 20%时,熔点呈规律性下降;高于 20%时,共聚物的熔点波动较大,说明软段 PEG 加入量较高时,对共聚物分子链规整性的影响有一定随机性,难以预测. 己内酰胺/PEG 的投料比并不能决定共聚产物的熔点,共聚物的分子链排列序列以及规整程度可能是影响熔点的主要原因,共聚规整性差的共聚物比规整性高的共聚物熔点更低.

对比相同己内酰胺/PEG 投料比的共聚产物熔点可发现,PA6-PEG1000 共聚物比 PA6-PEG2000 普遍具有更低的熔点. 这说明此类嵌段共聚物中,数均分子质量小的聚乙二醇很可能更容易破坏 PA6 链段部分的分子链序列,使无规度增加,从而使熔点降低程度更大.

图 2 为软段质量分数为 16.7%、20%和 30%的 PA6-PEG(PEG 相对分子质量为 2 000)共聚物 DSC 降温曲线. 由图 2 可以看出,随着 PEG 含量的增加,共聚物的结晶温度 T_c 明显向低温方向移动,软段的加入延迟了 PA6 的结晶,并且作用明显. 一般来说,聚合物的结晶温度越高,结晶峰越尖锐,说明聚合物的结晶速率越快^[8]. 而对成核效率的评价,也可以用共聚物的过冷度 $\Delta T = T_m - T_c$ 来表示,其数值越大,共聚物的结晶速率趋于下降^[9]. 纯 PA6 和 PA6-PEG(PEG 质量分数不同,相对分子质量为 2 000)的结晶温度等参数见表 2. 由表 2 可知,PEG 质量分数分别为 16.7%、20%、30%时, ΔT 较纯 PA6 分别升高了 5.6 °C、10 °C、13.9 °C,从这一方面说, ΔT 随 PEG 质量分数的增大而急剧升高的表现说明了共聚物结晶速率随之明显下降. 但是观察图 2,PEG 质量分数越高的共聚物的结晶峰越尖锐,结晶温度却明显下降,这说明共聚物成核之后,晶体的生长速率的变化趋势不仅仅与 PEG 的质量分数有关,影响是多方面的,不能简单判断其结晶速率的变化. 所以只能说,软段 PEG 的加入影响了 PA6 的结晶.

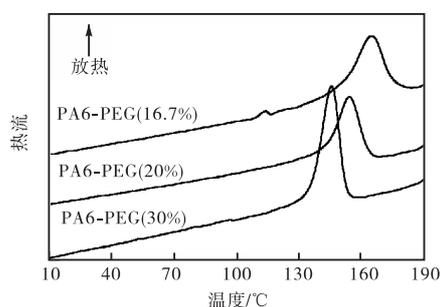


图 2 不同 PA6/PEG 配比的 DSC 降温曲线

Fig. 2 The DSC cooling curve of different PA6/PEG ratio

表 2 纯 PA6 和 PA6-PEG(不同 PEG 质量分数)的 T_c 、 T_m 和 ΔT

Tab. 2 The T_c , T_m and ΔT of neat PA6 and PA6-PEG by different PEG ratio

样品	T_c /°C	T_m /°C	ΔT /°C
PA6	187.9	223.4	35.5
PA6-PEG(16.7%)	164.5	205.9	41.1
PA6-PEG(20%)	154.2	199.7	45.5
PA6-PEG(30%)	145.6	195.0	49.4

2.4 PEG 的加入对共聚产物结晶性能的影响

将所得产物经乙酸(起到钝化活性中心的作用)处理后熔融压片,经过一定温度热处理后进行 X 射线衍射分析. 图 3 为纯 PA6 的衍射图谱,经过 110 °C 热处理后,它形成的是 γ 晶型,即酰胺基团碳氮键与分子链亚甲基骨架之间扭转一定角度,使得平行排列

的分子链在(200)面内形成氢键^[10-11]。2 θ 在6°~36°仅有一个位于21.5°处的明显特征衍射峰,对应于(001)面。

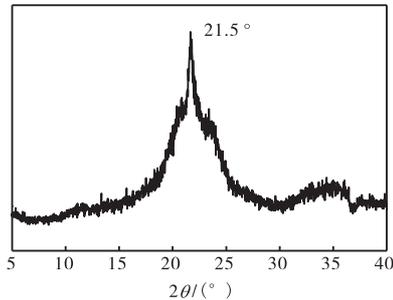


图3 PA6的XRD谱图
Fig. 3 XRD pattern of PA6

图4为经过相同条件热处理后的PA6-PEG共聚产物(PEG相对分子质量为2000,助催化剂分别为IPDI、TDI)衍射图。

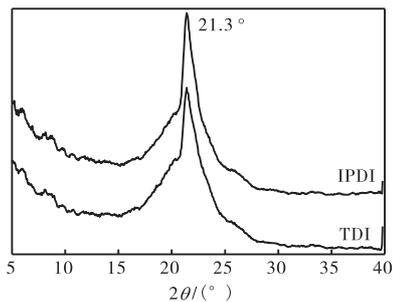


图4 助催化剂分别为IPDI以及TDI的PA6-PEG共聚产物的XRD谱图
Fig. 4 XRD patterns of PA6-PEG copolymer with IPDI and TDI as catalysts

由图4可见,共聚产物晶型仍为不太稳定的 γ 晶型,并未转变为更为稳定的 α 晶型。这说明,通过阴离子聚合法更容易得到热力学非稳态的 γ 晶型均聚物以及共聚物。这很有可能是由于助催化剂异氰酸酯的加入使得生成的最终产物主链上有空间位阻较大的苯环,且有较长的支链。这样,聚合物大分子链变得不够柔顺,分子链不易运动;而PEG的加入又影响了PA6部分链段的结晶,在热处理过程中,链段不能够完全伸展,运动到最佳的结晶位置,因而不易得到热力学稳态的 α 晶型。纯PEG的结构高度规整,易于结晶,其X射线衍射图谱中,2 θ 在6°~36°区间内有18.7°和22.9°处的较强衍射峰。而共聚产物衍射图谱中也并没有出现PEG的衍射峰,这充分说明PEG

在共聚物中没有形成独立的晶相,而很可能是以软段形式分布在PA6硬段之间,软、硬段交替形成嵌段共聚物。

3 结论

阴离子聚合法所制得的PA6-PEG共聚产物是以酯基相连的;己内酰胺/PEG的投料比并不能决定共聚产物的熔点;己内酰胺/PEG投料比相同的条件下,PEG的相对分子质量越低,共聚产物的熔点容易越低;通过阴离子聚合法更容易得到热力学非稳态的 γ 晶型均聚物及共聚物。

参考文献:

- [1] 郝冬梅,林倬仕,陈涛,等. 无卤阻燃改性增强尼龙6性能的研究[J]. 塑料助剂, 2012(1): 43-46.
- [2] 宋文川,余万能. 聚酰胺6系热塑性弹性体概述[J]. 甘肃石油和化工, 2011, 25(2): 10-13.
- [3] 王玉领,李海,代坤,等. 尼龙6/聚乳酸共混物的结构及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(3): 61-64.
- [4] 杨红钧,宋波. 尼龙6超韧化研究进展[J]. 国外塑料, 2008, 26(9): 60-63.
- [5] 张剑,姜振玉,陈建定. 聚酯酰胺热塑性弹性体的合成与性能[J]. 中国塑料, 2004, 18(5): 12-18.
- [6] 王豪健. 聚酰胺6型热塑性弹性体的合成及结构性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2010.
- [7] 夏明星. 红外光谱法研究混酸PEG酯的合成过程[J]. 齐齐哈尔大学学报: 自然科学版, 2003, 19(3): 32-34.
- [8] Luo S, Netravali A N. A study of physical and mechanical properties of poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) during composting[J]. Polymer Degradation and Stability, 2003, 80: 59-66.
- [9] 傅轶,李小辉,秦家强. 成核剂对玻纤增强阻燃PET性能的影响研究[J]. 合成材料老化与应用, 2012, 41(1): 11-15.
- [10] Arimoto H. α - γ Transition of nylon 6[J]. Journal of Polymer Science Part A: General Papers, 1964, 2(5): 2283-2294.
- [11] Arimoto H, Ishibashi M, Hirai M, et al. Crystal structure of the γ -form of nylon 6 [J]. Journal of Polymer Science Part A: General Papers, 1965, 3(1): 317-326.

责任编辑:周建军