

共聚酰胺 6/11 的结构表征及力学性能研究

高凤珍 王标兵 胡国胜 张静婷

(中北大学高分子与生物工程研究所,太原 030051)

摘要 采用熔融共缩聚法制备共聚酰胺(PA) 6/11,并通过傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪和差示扫描量热(DSC)仪对其结构进行了表征,同时研究了己内酰胺含量对其力学性能的影响。FTIR 分析结果表明,己内酰胺单体的引入并没有改变共聚 PA6/11 的主体 PA11 的晶型结构;DSC 分析结果显示,所制备的材料为无规共聚物,在聚合过程中并没有形成均聚 PA;力学性能研究表明,己内酰胺含量的变化对共聚 PA6/11 的拉伸强度和断裂伸长率影响较大,对冲击强度影响不大。

关键词 共聚酰胺 6/11 结构 表征 力学性能

聚酰胺(PA) 11 具有吸水率低、耐油性好、耐低温、易加工等优点,而且可用注塑、挤出、吹塑等方法加工成型,是一种高性能的新型工程塑料^[1],但它的价格昂贵,限制了其应用领域的拓展。为了得到高性能价格比的 PA11,通常采用共混^[2~4]或与其它 PA 共聚的方法来降低生产成本和提高产品性能。A. H. Kehayoglou 等^[5,6]采用阴离子共聚合的方法,以 NaH 作催化剂制备了高分子量的共聚 PA6/12。他们^[7~9]还用同样的方法制得共聚 PA8/12,发现其结晶行为类似于共聚 PA6/12。在上述文献中,多集中于共聚 PA 的制备和结构表征,而对材料的宏观力学性能研究较少。笔者采用熔融共缩聚的方法制备了共聚 PA6/11,通过傅立叶变换红外光谱(FT-IR)仪、差示扫描量热(DSC)仪对其结构进行了表征,并研究了其宏观力学性能,为材料的具体应用提供理论基础和指导。

1 实验部分

1.1 主要原料

11-氨基十一酸:自制;

己内酰胺:石家庄化纤有限责任公司;

N₂:太原市泰能气体有限公司。

1.2 设备与仪器

注塑机:SZ-100/80 型,上海卫海机械厂;

FTIR 仪:8400S,日本 Shimadzu 公司;

DSC 仪:204 型,德国 Netzsch 公司;

拉伸试验机:LJ-10000N,承德试验机厂;

悬臂梁冲击试验机:XJU-22 型,上海卫海机械厂。

1.3 试样制备

按不同配比分别称取 11-氨基十一酸和己内酰胺共 2 000 g,加入适量蒸馏水,一起倒入高压聚合

釜内,立刻充 N₂ 排氧若干次,密闭反应器,升温到 170~190℃,在自生压力下保压 1~2 h,放气至常压,再升温至 210~250℃,抽真空反应 3 h,产物经铸带头水下切粒得共聚 PA6/11。

1.4 性能测试

共聚物的结构:将共聚 PA6/11 与 KBr 制成压片后用 FTIR 测定;

热性能:在 Ar 气氛、无标准参比物条件下用 DSC 测试,升温速率为 10℃/min,温度范围为 -50~300℃;

力学性能:拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试;冲击强度按 GB/T 1843-1996 测试。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图 1 为己内酰胺含量分别为 10% 和 30% 时共聚 PA6/11 的 FTIR 谱图。由图 1 可见,3 300 cm⁻¹ 处为—NH—的伸缩振动,2 922 cm⁻¹ 处为—CH₂—的不对称伸缩振动,2 850 cm⁻¹ 处为—CH₂—的对称伸缩振动,1 639 cm⁻¹ 处为酰胺吸收带 I,1 541 cm⁻¹ 处为酰胺吸收带 II,1 282~1 250 cm⁻¹ 处为酰胺吸收带 III,1 460 cm⁻¹ 处为—CH₂—的变形振动,这些都归属于 PA 的典型酰胺基的振动和亚甲基链的振动吸收峰。在 690 cm⁻¹ 和 582 cm⁻¹ 处分别出现归属于 PA 为 α 或 β 晶型的酰胺吸收带 V 和 VI 的吸收峰,加之在 1 440 cm⁻¹ 和 1 420 cm⁻¹ 处两个微弱的吸收峰,可以确定这些峰归属于 α 晶型^[10]。因此,尽管在 PA11 分子链中引入了己内酰胺链段可能影响了其分子间的相互作用力(氢键),但是并没有改变 PA11 的晶型结构。

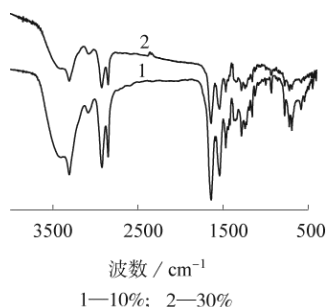


图1 不同己内酰胺含量时共聚 PA6/11 的 FTIR 谱图

2.2 DSC 分析

图2为己内酰胺含量为10%的共聚 PA6/11 的 DSC 曲线。从图2可以看出,在22.2、47.4℃和146.9℃处分别出现了共聚 PA6/11 的玻璃化转变温度(T_g)、冷结晶温度(T_c)和熔融温度(T_m)。曲线中仅出现了单一的 T_g 和 T_m ,这表明在共聚 PA 制备过程中,己内酰胺和11-氨基十一酸之间仅发生无规共聚,并没有形成均聚 PA6(T_m 为220℃)或 PA11(T_m 为189℃)。共聚 PA6/11 的 T_m 远低于均聚 PA6 或 PA11 是由 PA11 结构改变引起的。因为 α 晶型的 PA11 分子链呈完全拉伸开来的平面锯齿形,而其分子间相角假设值为 0° 或 180° ,它使得分子间更容易形成氢键,当己内酰胺基团被引入 PA11 链段时,它使 PA11 分子间相角偏离并且渐渐减弱其分子间的作用力(氢键),从而引起了 T_g 和 T_m 的降低。

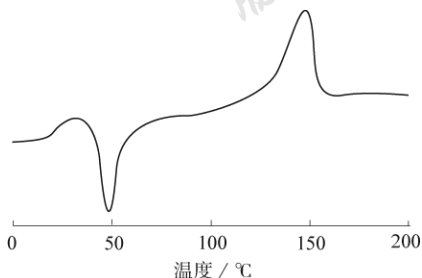


图2 共聚 PA6/11 的 DSC 曲线

2.3 力学性能分析

(1) 拉伸性能

图3为己内酰胺含量对共聚 PA6/11 拉伸性能的影响。从图3可以看出,初始阶段随着己内酰胺含量的增加,共聚 PA6/11 的拉伸强度迅速下降;随着己内酰胺含量的进一步增加,共聚 PA6/11 的拉伸强度呈缓慢下降的趋势;当己内酰胺含量超过20%时,拉伸强度则有所增加。而共聚 PA6/11 的断裂伸长率则呈与拉伸强度相反的变化趋势,最初由于己内酰胺的引入导致断裂伸长率有较大提高,而后随着己内酰胺含量的增加,断裂伸长率维持在

145%左右。这是由于在 PA11 分子链中所有的羰基和胺基均能够形成氢键,但是随着己内酰胺分子链的引入,PA11 的分子链构象得以伸展,在共聚 PA6/11 分子链中有半数的羰基和胺基不能够形成氢键,降低了分子间作用力,导致拉伸强度降低、断裂伸长率增加。但是,另一方面己内酰胺的亚甲基数仅为11-氨基十一酸的亚甲基数的一半,缩短了酰胺键间的距离,随着己内酰胺含量的增加,单位长度分子链的氢键密度有所增加。因此在己内酰胺含量超过一定量时拉伸强度增加。

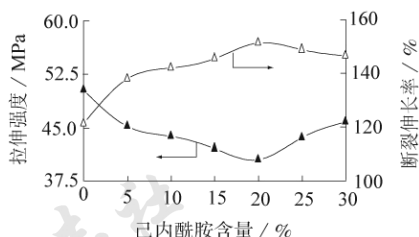


图3 己内酰胺含量对共聚 PA6/11 拉伸性能的影响

(2) 冲击强度

图4示出己内酰胺含量对共聚 PA6/11 冲击强度的影响。从图4可以看出,随着己内酰胺含量的增加,共聚 PA6/11 的冲击强度尽管有所波动,但与 PA11 相比变化并不明显。这是因为一方面己内酰胺分子链的引入降低了共聚 PA6/11 分子间的相互作用力,降低了的冲击强度;另一方面聚合速率较快的己内酰胺的加入可以提高共聚 PA6/11 的分子量,使冲击强度增加。这两方面的综合作用导致共聚 PA6/11 的冲击强度变化并不大。

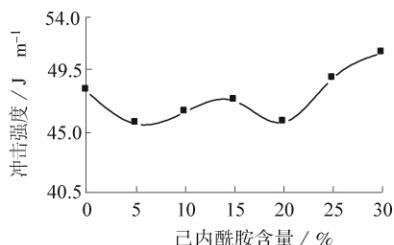


图4 己内酰胺含量对共聚 PA6/11 冲击强度的影响

3 结论

(1) FTIR 分析结果表明,己内酰胺的引入并没有改变 PA11 的晶型结构。

(2) DSC 曲线中仅出现单一的 T_m 和 T_g ,证实了所制备的材料为无规共聚 PA6/11,在聚合过程中并没有形成均聚 PA6 或 PA11。

(3) 共聚 PA6/11 的拉伸强度最初随己内酰胺含量的增加而下降较大,但随后下降趋势趋于平缓,在己内酰胺含量超过20%时,拉伸强度随己内酰胺

含量的增加而提高; 己内酰胺含量对共聚 PA6/11 冲击强度的影响并不是十分明显。

参考文献

1 张庆新, 莫志深. 尼龙 11 结构与性能的研究进展. 高分子通报, 2001(6): 27

2 Hu G, Wang B, Zhou X. Effect of EPDM-MAH compatibilizer on the mechanical properties and morphology of nylon 11/PE blends. Materials Letters, 2004, 58(27-28): 3457

3 Hu G, Wang B, Zhou X. Compatibility of reactively compatibilized polyamide 11 (nylon 11)/polyethylene (PE) Alloys. Polymer International, 2005, 54(2): 316

4 李迎春, 胡国胜, 朱华, 等. 尼龙 11/蒙脱土纳米复合材料研究. 工程塑料应用, 2004, 32(6): 11

5 Kehayoglou A H. Anionic copolymers of caprolactam with laurolactam (nylon 6/12 copolymers): I. European Polymer Journal, 1983, 19(3): 183

6 Goodman I, Kehayoglou A H. Anionic copolymers of caprolactam with

laurolactam (nylon 6/12 copolymers): II. European Polymer Journal, 1983, 19(4): 321

7 Kehayoglou A H, Arvanitoyannis I. Copolymers of anionic polymerization of octanelactam with laurolactam (nylon-8/12 copolymers): I. Preparation and general properties. European Polymer Journal, 1990, 26(3): 261

8 Kehayoglou A H, Arvanitoyannis I. Anionic copolymers of ctanelactam with laurolactam (nylon-8/12 copolymers): 3. Glasstransitions, heatsoffusion, crystallinity and specific heats. Polymer, 1992, 33(19): 4095

9 Arvanitoyannis I. Anionic copolymers of octanelactam with laurolactam (nylon-8/12 copolymers): VII. Study of diffusion and permeation of gases in undrawn and uniaxially drawn (conditioned at different relative humidities) polyamide films. Journal of Applied Polymer Science, 1993, 47: 1933

10 Mastubara I, Magill J H. An infra-red study of the interaction of polyamides with iodine-potassium iodide solution. Polymer, 1966, 7: 199

STRUCTURAL CHARACTERIZATION AND MECHANICAL PROPERTIES OF COPOLYAMIDE 6/11

Gao Fengzhen, Wang Biaobing, Hu Guosheng, Zhang Jingting

(Institute of Macromolecules and Bioengineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

ABSTRACT Copolyamide 6/11 was prepared by melt copolycondensation. Its structure was characterized by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and differential scanning calorimetry (DSC), and the influence of caprolactam content on the mechanical properties was investigated. The results of FTIR showed that the incorporation of caprolactam did not transform the crystalline phase of the matrix nylon 11 in the copolyamide 6/11. The analysis of DSC revealed that the product copolymerized by amideundecanoic acid and caprolactam was a random copolymer but not a homopolyamide. The analysis of mechanical properties indicated that the variation of caprolactam content had a great influence on the tensile strength and elongation at break while little influence on the impact strength.

KEYWORDS copolyamide 6/11, structure, characterization, mechanical property

业界研讨埋地塑料管应用与生产技术推广

最近, 在福州召开的第四届全国埋地塑料管应用与生产技术推广研讨会上, 200 多位代表交流了埋地塑料管推广应用的技术政策、推广措施, 并分析了国内塑料管行业现状及发展前景, 同时围绕产品标准化、检测、工程设计原则、注意事项及加工应用等内容进行了研讨, 还就 PVC 管、PE 管的相关问题组织了讨论。

与会代表认为, 本次会议对提高国内埋地塑料管道应用量和普及率, 促进城乡基础设施和塑料管行业发展, 进一步加强生产企业、工程用户、设计、施工、监理等单位之间的技术交流将起到积极的推动作用。

(占杰)

全球色母粒市场我国最具活力

我国目前已成为亚洲最大色母粒生产和消费国之一, 也是未来世界色母粒增长最快和用量最大的市场, 产品多功能化、高颜料含量和高技术含量将成为未来几年我国色母粒的发展方向。

据介绍, 经过 30 多年的发展, 我国色母粒的年产能已达 25 万 t, 经济总量达 50 亿元。目前亚洲色母粒年均需求增速为 7%~9%, 而近 10 年我国对色母粒需求的增速一直

保持在 20% 以上。我国将成为世界色母粒需求量最大、增长最快的市场。

在品种开发方面, 我国色母粒生产厂家开发生的产品已经基本满足了国内中低档色母粒市场的需求。目前我国有塑料级色母粒生产厂家近 300 家, 但中小企业占很大比例, 技术力量仍薄弱。国产色母粒质量上乘的还不多, 品种仍不全, 黑白母粒生产能力占 80%, 彩色、高档母粒仍有很大部分要依赖进口。因此, 色母粒行业今后要朝着满足市场需求的多功能化、高技术含量及可降低成本的高颜料含量方向发展, 以适应家用电器、包装行业对工程塑料等原料用高档色母粒的需求。实际上, 我国色母粒行业已经具备了开发高档色母粒的能力, 北京化工大学最新研制的聚全氟丙烯特色母粒就是一种耐高温、抗腐蚀的高性能色母粒。

业界专家指出, 为适应我国色母粒的发展趋势, 国内颜料、分散剂、载体树脂及仪器设备相关企业, 也应注重提升其产品技术含量, 提供优质颜料、分散剂、专用牌号的载体树脂及先进的设备仪器与应用软件。色母粒生产厂家应加强全面质量管理, 生产出质量稳定、品种繁多、功能齐全的色母粒, 为促进我国塑料及纤维工业的发展作出贡献。

(色通)