

## 尼龙 1010 扩链反应的动力学模型和分析\*

钱震宇<sup>1</sup> 郭宝华<sup>1\*\*</sup> 徐 军<sup>1</sup> 刘 萍<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 北京清华大学化工系高分子研究所 北京 100084) (<sup>2</sup> 北京东方石油化工有限公司助剂二厂 北京 100023)

**摘 要** 双噁唑啉类化合物通过噁唑啉环与尼龙端羧基的开环加成反应使尼龙 1010 的分子量大幅提高. 以线性扩链反应的理想动力学模型为基础, 通过对关键因素的修正使其更好地符合聚合物高粘度熔体扩链反应的实际过程. 通过数值积分方法, 可以方便地模拟关键因素对扩链反应的影响. 理想线性模型与熔融扩链反应的前期规律相符合, 但是其未考虑后期扩链产物的降解对偶联效果造成的影响. 通过基于降解的修正, 该模型更好地符合了实际情况. 在扩链过程中, 反应速率  $k$  和噁唑啉环与端羧基的比  $r$  是控制偶联效果的关键因素, 温度和扩链剂加入量可以通过改变  $k$  和  $r$  进行方便的分析. 由于 PA 熔体反应体系的高粘性, 2,2'-双-(2-噁唑啉)(BOZ)和 1,4-双-(2-噁唑啉基)苯(PBO)的扩链效果的差别得以解释.

**关键词** 扩链, 双噁唑啉, 尼龙 1010

聚酰胺树脂(PA)是在 30 年代发展起来的具有优良综合性能的热塑性工程塑料<sup>[1]</sup>. PA1010 是我国特有的工程塑料品种, 作为高结晶性的聚合物, 它具有高强度、耐磨性、自润滑、耐油和耐化学腐蚀等优良综合性能, 但它也存在缺口冲击强度低和耐湿性能较差的缺点<sup>[2-4]</sup>. 利用小分子扩链剂对聚酯或者聚酰胺进行增粘改性可以很大程度上提高其分子量从而使其各方面性能的全面提高成为可能. Inata 和 Matsumura 曾使用了多种含有噁唑啉及其衍生基团的双官能团扩链剂, 并对其扩链聚酯的效果进行了较为系统的研究, 并选取了几种偶联效果相当明显的线性加成型扩链剂<sup>[5-10]</sup>. 我们曾选取了两种双噁唑类扩链剂(BOZ 和 PBO)进行研究, 并着重对用 BOZ 扩链 PA1010 的反应进行了系统的研究, 从实验角度讨论了扩链剂用量的最佳范围, 探讨了扩链产物的热稳定性等问题.

扩链反应的动力学方面的报道很少. Chatamet 和 Taha 以 1,3-双-(2-噁唑啉基)苯为扩链剂, 以小分子双羧酸或羧基封端的低聚物作为模型原料化合物, 进行了动力学和流变学方面的研究<sup>[11,12]</sup>. 对实验数据的分析表明该扩链剂的两个噁唑啉环的反应活性相同, 扩链产物熔体在相对较低的剪切速率下系牛顿流体.

基于高粘熔体的实际扩链反应特点, 本文充分利用理想动力学模型与扩链前期反应的相似性

分析了反应规律, 同时对其进行了基于扩链产物热稳定性方面的修正以使其更加符合实际情况. 通过 Runge-Kutta 数值方法模拟了扩链剂用量的变化对扩链反应的影响, 分析了导致 BOZ 和 PBO 扩链效果产生很大差异的原因, 并对扩链效果的关键因素进行了理论分析.

### 1 实验部分

理想动力学模型的建立以及最终形式的推导如下, 最终的微分方程组并无解析结果, 用 Runge-Kutta 数值积分的方法对其进行直观的分析. 其中根据 Chatamet 和 Taha 的结果, 假设, 在反应过程中扩链剂无升华和降解, 并且两个噁唑啉环的反应活性相当.

理想模型的建立和推导:



其中 CA 是羧基含量, MEA 是封端产物含量, DEA 是偶联产物含量, 设噁唑啉环和端羧基的反应速率常数为  $k$ .

$$\frac{d[\text{BOZ}]}{dt} = -2k[\text{CA}][\text{BOZ}]$$

$$\frac{d[\text{CA}]}{dt} = -k[\text{CA}](2[\text{BOZ}] + [\text{MEA}])$$

$$\frac{d[\text{MEA}]}{dt} = k[\text{CA}](2[\text{BOZ}] - [\text{MEA}])$$

$$\frac{d[\text{DEA}]}{dt} = k[\text{CA}][\text{MEA}]$$

定义:

$$X = [\text{BOZ}]_t / [\text{BOZ}]_0$$

\* 2003-06-23 收稿, 2003-09-28 修稿; 国家自然科学基金资助项目(基金号 50043016); \*\* 通讯联系人

$$A = [\text{CA}]_t / [\text{CA}]_0$$

$$Y = [\text{MEA}]_t / [\text{CA}]_0$$

$$Z = [\text{DEA}]_t / [\text{CA}]_0$$

$$K = k [\text{CA}]_0$$

$$r = [\text{OZ}]_0 / [\text{CA}]_0 = 2 [\text{BOZ}]_0 / [\text{CA}]_0$$

微分方程组变为:

$$dX/dt = -2KAX$$

$$dA/dt = -KA(rX + Y)$$

$$dY/dt = KA(rX - Y)$$

$$dZ/dt = KAY$$

反应基团之间的关系是:

$$[\text{CA}]_0 - [\text{CA}]_t = [\text{OZ}]_0 - [\text{OZ}]_t$$

$$[\text{OZ}]_t = 2 [\text{BOZ}]_t + [\text{MEA}]_t$$

$$[\text{OZ}]_0 = 2 [\text{BOZ}]_0$$

$$[\text{CA}]_t = [\text{CA}]_0 + 2 [\text{BOZ}]_t + [\text{MEA}]_t - 2 [\text{BOZ}]_0$$

$$[\text{CA}]_t / [\text{CA}]_0 = 1 + 2 [\text{BOZ}]_t / [\text{CA}]_0 + [\text{MEA}]_t / [\text{CA}]_0 - 2 [\text{BOZ}]_0 / [\text{CA}]_0$$

$$r = [\text{OZ}]_0 / [\text{CA}]_0 = 2 [\text{BOZ}]_0 / [\text{CA}]_0$$

于是得到:

$$Y = A - 1 + r(1 - X)$$

最终微分方程组变为:

$$dX/dt = -2KAX$$

$$dA/dt = -KA[rX + A - 1 + r(1 - X)]$$

$$dZ/dt = KA[A - 1 + r(1 - X)]$$

$k$  和  $r$  经过合适的赋值( $k = 0.67$ ,  $r = 1.0$ )

后,得到了模拟扩链反应的理想曲线图,如图 1 所示.在理想状态下,反应物双噁唑啉 BOZ、带有端羧基的尼龙大分子 CA、封端产物 MEA 和偶联产物 DEA 的相对含量随反应时间的变化十分明显.其中反应物的相对含量迅速下降,封端产物达到极值后缓慢下降,偶联产物快速上升.以此为基础,对  $k$ (模拟温度变化或者扩链剂活性变化)和  $r$ (模拟扩链剂加入量变化)进行赋值变化,从而总结出扩链反应前期的一些定性规律.

## 2 结果与讨论

### 2.1 $r$ 和 $k$ 的影响

$r$  表示噁唑啉环与羧基含量之比,直接表征着扩链剂的加入量.图 2 模拟了  $r = 0.5, 0.75, 1.0, 1.5$  和  $2$  的 5 种情况下封端产物和扩链产物的相对变化规律.从图中非常直观地看出,虽然封端产物的相对含量随着时间的变化存在极值,但

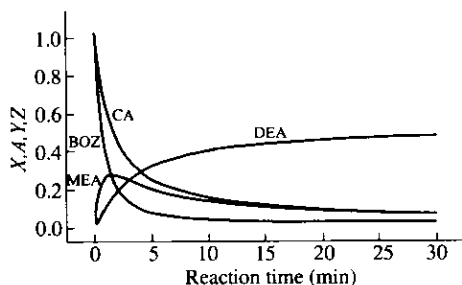


Fig. 1 Simulation of changes of reaction conversion with time

是总体来讲其随着扩链剂用量的增大而增大,而偶联产物的相对含量随着扩链剂用量的增加存在着极大值,且极大值在  $r = 1$  处取得.当  $r < 1$  时,扩链效果尚有潜力继续增长;当  $r > 1$  时,由于封端反应的加剧而使扩链反应的程度有所下降.值得注意的是,实际中由于扩链剂的分解或升华使其最佳用量往往大于理论用量,即对应于更大的  $r$  值.由于反应物的变化很容易想象,此处略去变化图.反应初始阶段,双噁唑啉和端羧基的含量迅速下降,当  $r > 1$  时,端羧基当含量趋近于 0;当  $r = 1$ ,即理想扩链反应效果达到极值的时候,扩链产物里仍然残余着少量端羧基.理想模型解释了扩链产物中不能实现无羧基的原因之一.

$k$  表示扩链剂在一定温度下与端羧基的反应活性.在扩链剂确定的条件下,温度的升高或降低左右着  $k$  值.图 3 中的几条曲线为按照阿累尼乌斯规律赋值的几个  $k$ ,它们模拟的扩链反应速率的变化符合实际情况.

Inata 和 Matsumura 在他们的报道中把端羧基在扩链反应中的去向分为 3 类,被封端、被偶联和未反应.他们从实验数据中归纳了一个经验规律,无论初始原料的分子量和端羧基含量如何,最后参与封端、偶联反应甚至未反应的端羧基分率都是保持不变的,这可以从理想模型中得到充分的证明.图 4 是一定温度下一定反应时间后出料的情况下端羧基含量随扩链剂用量的模拟变化图.通常总希望扩链剂用量维持在最佳范围,也即  $r$  约为 1 的时候(实际情况中往往  $r > 1$ ,但大于 1 的部分为升华或分解或其他消耗),并且一定出料时间的时候,也即熔体转矩达极值的时候,结束扩链反应,这样偶联效率最高.图 4 也很直观地反应出,在  $r = 1$  处,被封端、被偶联和未反应的羧基含量是固定不变的,由于模型本身并未涉及到原料的羧基含量和分子量,所以只要扩链剂种类和反应温度一定,各个去向的羧基的分率是不变的.图

4 同时更直观地反应出  $r > 1$  是封端反应加剧的情况,此时虽然未反应的羧基极少,但是多数对提高聚合物的分子量没有贡献.

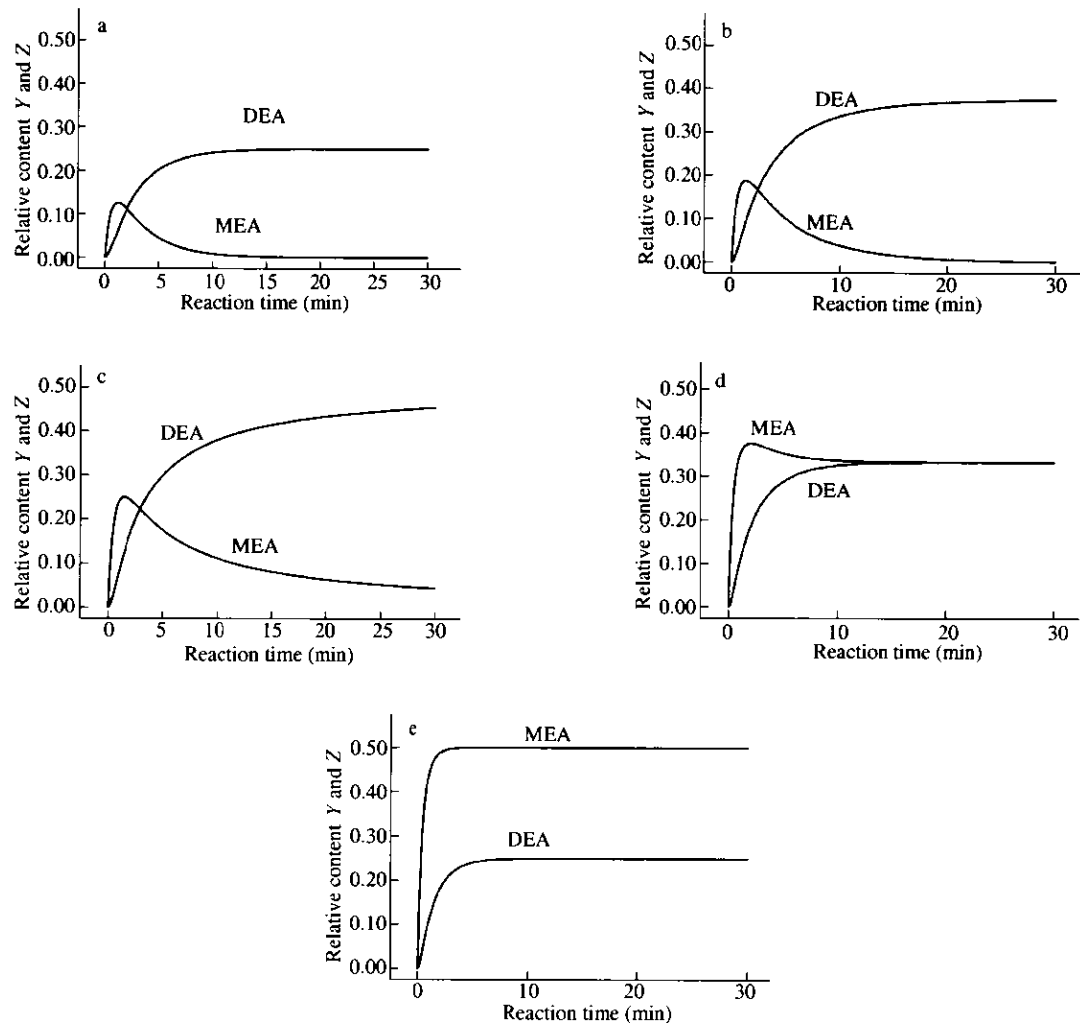


Fig. 2 Simulation of changes of  $r([OZ]/[CA])$  on MEA and DEA  
a)  $r = 0.5$ , b)  $r = 0.75$ , c)  $r = 1.0$ , d)  $r = 1.5$ , e)  $r = 2$

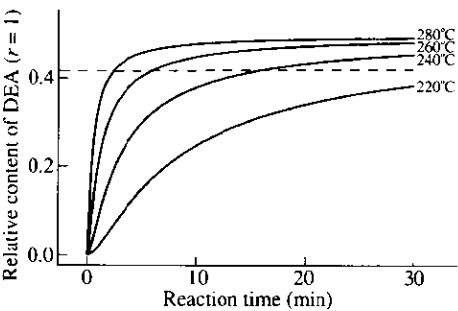


Fig. 3 Simulation of DEA changes with time at different temperatures

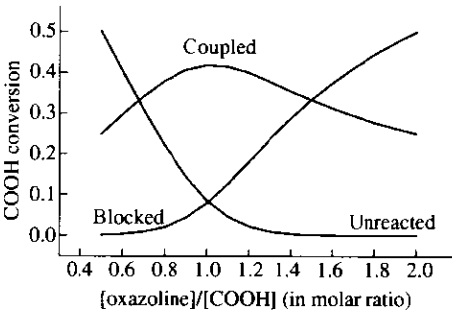


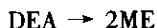
Fig. 4 Different forms of carboxyl reaction with different  $r$

2.2 基于扩链产物降解的修正

理想的线性扩链模型很好地反映了对实际反应前期的若干规律,并且可以给扩链的关键步骤以指导,然而在应用于反应后期或者说是扩链反

应后的阶段时有其局限.实际上熔体的转矩达到极大值后开始缓慢下降.理想模型不能对此进行模拟,为此我们对其进行了局部修正,如下:





其中 ME 为降解产物,  $K'$  为降解速率常数, 推导过程类似。

最终微分方程组变为:

$$\frac{dX}{dt} = -2KAX$$

$$\frac{dA}{dt} = -KA[rX + A - 1 + r(1 - X)]$$

$$\frac{dZ}{dt} = KA[A - 1 + r(1 - X)] - K'Z$$

使用相同的数值积分方法, 根据实际情况对  $k$  和  $k'$  进行适当的赋值, 那么拟合出来的反应曲线与实际情况就较为接近了, 如图 5 所示。它与理想模型模拟曲线的显著不同是模拟出了偶联产物 DEA 在达到极值后缓慢下降、降解产物 ME 在此之后迅速增加的情况。可以预见的是, 最后体系中所剩下尼龙大分子大部分都失去了活性端羧基。更准确的说, 这种热降解作用没有理由在熔体转矩达到极值以后才开始进行, 它应该从扩链反应一开始, 伴随着偶联和封端反应一起进行。所以扩链剂热稳定性的优劣不仅影响到其使用效率, 还从根本上成为实际中左右扩链效果的关键因素。

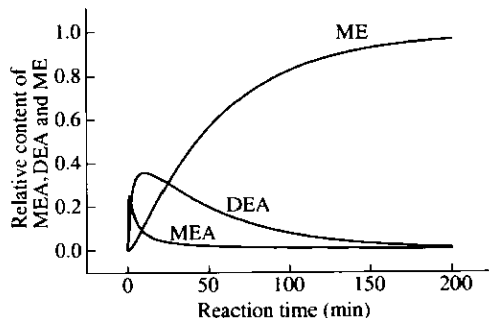


Fig. 5 Plots of relative content versus reaction time modified by degradation

由初始端羧基的含量估算出反应速率常数  $k$  在  $220 \sim 280^\circ\text{C}$  反应温度范围内的数量级为  $10^{-1} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , 降解速率常数  $k'$  的数量级为  $10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

当然, 高粘度聚合物熔体的非牛顿流变行为使得定量分析变得难于实现, 因为  $\eta_{2,a}/\eta_{1,a} = \gamma^{n_2-n_1} (M_{w1,1}/M_{w2,0})^{3.4}$ , 扩链过程中由于分子量的提高使得扩链尼龙熔体和初始尼龙熔体非牛顿指数的差  $n_2 - n_1$  的绝对值越来越大并且不可忽略, 即使熔体转矩可以被表达为熔体表现粘度的简单函数。

除此之外, 还发现尼龙的端胺基和端羧基之间的继续缩合也对熔体转矩的增加有贡献, 虽然

这种贡献只有在很长反应时间后才能体现出来。这里省略推导过程, 直接从图 6 给出考虑了缩合情况的羧基去向。可以看出, 自身缩合反应一直对转矩的增加有着很小的贡献, 而在扩链产物降解完全之后, 熔体的转矩平衡在一个比初始转矩稍大的水平上。

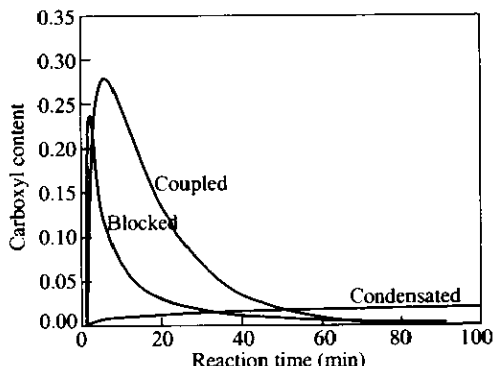


Fig. 6 Plots of carboxyl relative contents versus time

### 2.3 基于扩散控制因素的修正以及对 BOZ 和 PBO 扩链效果差异的分析

到此为止, 理想或修正模型可以归纳出很多实验中的规律, 但不能解释所有实验现象。实验发现 BOZ 和 PBO 的扩链效果在相同的实验条件下却有着很大的差别。这首先不能归于扩链产物的降解, 因为我们甚至发现 PBO 扩链的产物虽然转矩增大不多, 但热稳定性却比 BOZ 扩链产物要好得多。Inata 和 Matsumura 在用双噁唑啉扩链聚酯的时候也发现了这一现象, 他们认为是化学环境的变化不同使双噁唑啉的两个环的开环活性的变化产生了差异。具体地讲, BOZ 是两个噁唑啉环直接相连, 一个环先打开造成了化学环境的变化, 导致另一个环打开时的活性与第一个环不同, 作者证实后打开的环活性增加; 而 PBO 由于其两个噁唑啉环间接由苯环相连, 所以一个环的打开对另外一个环的活性基本无影响。他们认为正是这个原因导致 BOZ 和 PBO 的扩链效果产生巨大的差别。

认为只有这个原因不足以造成扩链效果的很大差别, 因为反应活性的差别只会引起反应速率和反应时间的不同, 只要给予足够的反应时间, 反应程度或转化率差别应该不大。然而众多实验事实表明, 给予足够长时间后 PBO 的扩链效果仍然不佳。如果考虑到高粘熔体反应体系的扩散性能也是影响反应的一个因素的话, 扩链效果的差异

就可以被模拟出来了。

通过模拟发现噁唑啉环活性的变化和在高粘熔体中的扩散性能共同引起了扩链效果的差异。在理想模型中,噁唑啉环和端羧基被理所当然地认为应该进行到底,实际上在高粘熔体中,由于扩散能力有限,使得不可能所有的基团都充分参与反应,这使得扩链反应受到扩散因素和热力学因素的双重控制。因此对理想模型同时进行了上述两方面的修正,扩散控制修正即赋值以适当的反

向反应速率常数,活性变化即取消两个噁唑啉环活性相当的假设,并且设定 BOZ 的  $k_2/k_1$  要大于 PBO 的  $k_2/k_1$ 。图 7 模拟了这种情况下的反应曲线,扩链效果的差别在图中显示出来。基于上述两个原因,可以进一步得出,由于 BOZ 是双噁唑啉类扩链剂中唯一具有直接相连的分子结构,所以在应用于高粘熔体的扩链时,其扩链效果相对较好。2.1 和 2.2 节的模拟与实际曲线图 8 和图 9 相稳合,2.3 节的模拟也基本符合实际情况。

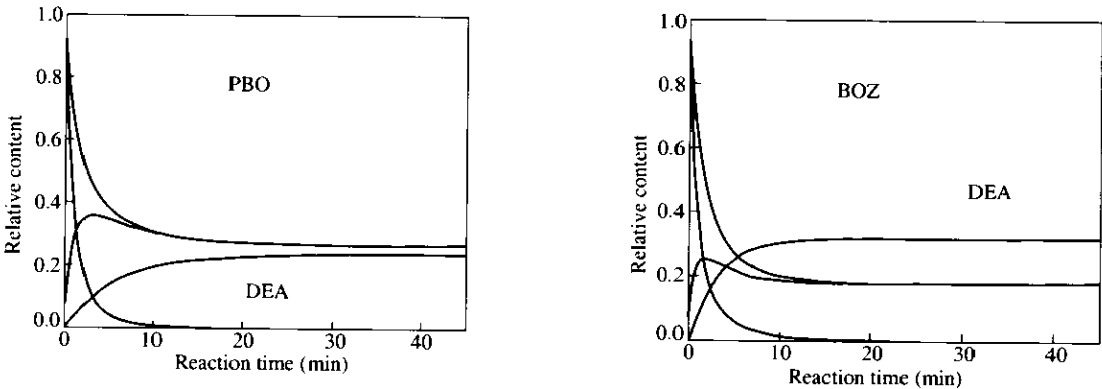


Fig. 7 Simulation of chain extension by PBO and BOZ modified by diffusibility and activity change

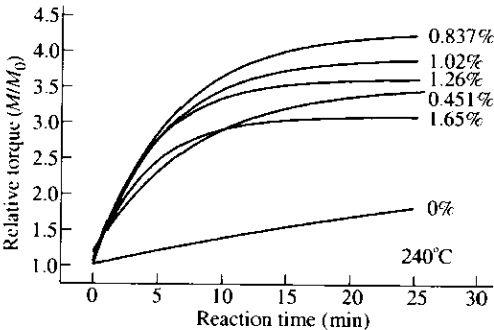


Fig. 8 Torque as a function of reaction time with different amounts of BOZ at 240°C and 40 r min<sup>-1</sup>

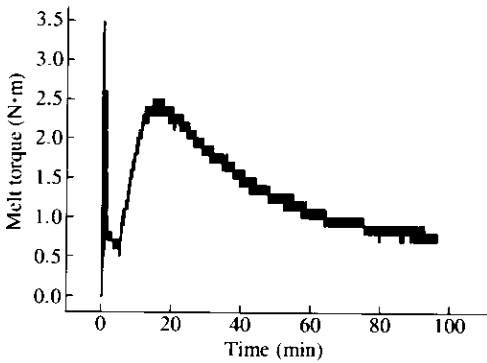


Fig. 9 Torque as a function of reaction time by adding BOZ at 280°C and 40 r min<sup>-1</sup>

2.4 扩链反应关键因素的理论分析

理论上,扩链剂的用量应该为羧基含量的一半以达到最佳的扩链效果。所以 BOZ 的理论用量应该为  $Q_t = 1/2 \times CC_0 \times M_{BOZ}$ , 其中是  $CC_0$  是羧基含量,  $M_{BOZ}$  是噁唑啉摩尔质量。先前的实验数据表明,实际上 260°C 下扩链剂的最佳用量约为理论最佳用量的 1.9 倍左右,这个偏差是由扩链前 BOZ 的升华或者降解的失效部分造成的。

扩链效率可以如下推导:

$N_c \sim [\text{COOH}], \text{ mol/g}, N_A \sim [\text{NH}_2], \text{ mol/g}$

扩链反应程度  $CE \sim p, R = N_c / N_A$

设反应中反应物为 M,扩链产物 2M,则初始

和终点时 M 和 2M 的摩尔比变化:

M

→

2M

初始

$2R/(1+R)$

0

终点

$(1-p) \cdot 2R/(1+R)$

$pR/(1+R)$

数均分子量和重均分子量的变化:

$M_{n,0} = 2/(N_A + N_c)$

$M_{n,1} = 2/[N_A + N_c(1-p)]$

$M_{n,1}/M_{n,0} = (1+R)/[1+R(1-p)]$

$M_{w,1}/M_{w,0} = \sum N_i M_i^2 / \sum N_i M_i / M_{w,0}$

$= [1 + 2Rp/(1+R)]$

$= 1 + 2Rp/(1+R)$

从上面的推导中可以看出,体系的数均分子量和重均分子量的变化与羧胺比  $R$  和反应程度  $p$  有关.对于羧基加成型扩链剂,尼龙原料的羧基含量是起决定性的因素.羧基越多,显然可用于扩链的尼龙分子就越多.反应程度  $p$  是扩链反应的关键因素,它表明全部羧基中有多少比例的羧基被用来扩链, $p$  值越大,说明扩链效率越高. $p$  值与扩链剂和端基的反应活性相关,对于已经确定的聚合物原料来讲, $R$  值是一定的,我们的研究精力应更多着眼于选择适当的扩链剂使  $p$  值更高.当然,如果有比较简便经济可行的方法改变聚合物的端基比,那么将能从根本上大幅度地提高扩链

效果.对于尼龙来讲,目前还没有发现简便可行的方法将端胺基转化成端羧基;对于聚酯来讲,则可以通过引入酸酐将端羟基转化成端羧基.

从以上结果可得,双噁唑啉扩链尼龙 1010 的反应属于线性加成反应,适当修正后的动力学反应模型可以通过数值积分的方法合理地描述该反应中反应物和产物的演变以及关键因素的影响规律. $R$  值是影响扩链效果地关键外部因素,扩链剂最佳用量往往大于理想用量.噁唑啉环活性的变化和高粘熔体的扩散性能共同引起了扩链效果的差异.

## REFERENCES

- 1 Fu KuMeTo M. Polyamide Resin Handbook. China Petrochemistry Publishing Company, 1994
- 2 Huang Xueying(黄雪英), Mo Zhishen(莫志深), Gao Huan(高焕), Wang Longquan(王龙泉), Mu Zhongcheng(牟忠诚), Zhu Chengshen(朱诚身). Acta Polym Sin(高分子学报), 1994, (1): 60 ~ 64
- 3 Zhu Chengshen(朱诚身), Zhang Xilin(张西林), Lin Muliang(林木良), Li Zhuomei(李卓美). Acta Polym Sin(高分子学报), 1995, (2): 141 ~ 146
- 4 Zhang Hongfang(张宏放), Yang Baoquan(杨宝泉), Zhang Lihua(张利华), Mo Zhishen(莫志深). Acta Polym Sin(高分子学报), 1996, (1): 1 ~ 5
- 5 Inata H, Matsumura S. J Appl Polym Sci, 1985, 30: 3325 ~ 3337
- 6 Inata H, Matsumura S. J Appl Polym Sci, 1986, 32: 5193 ~ 5202
- 7 Inata H, Matsumura S. J Appl Polym Sci, 1986, 32: 4581 ~ 4594
- 8 Inata H, Matsumura S. J Appl Polym Sci, 1987, 34: 3069 ~ 3079
- 9 Inata H, Matsumura S. J Appl Polym Sci, 1987, 34: 2609 ~ 2617
- 10 Inata H, Matsumura S. J Appl Polym Sci, 1987, 34: 2769 ~ 2779
- 11 Chalamet W, Taha M. J Appl Polym Sci, 1999, 74: 1071 ~ 1024
- 12 Chalamet W, Taha M. J Polym Sci: Part A: Polym Chem, 1997, 35: 3697 ~ 3705

## KINETIC MODEL OF CHAIN EXTENSION REACTION OF NYLON 1010 AND ANALYSIS OF EXPERIMENTAL RESULTS

QIAN Zhenyu<sup>1</sup>, GUO Baohua<sup>1</sup>, Xu Jun<sup>1</sup>, Liu Ping<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> Institute of Polymer Science and Engineering, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

(<sup>2</sup> No.2 Auxiliary Agent Works, Beijing Eastern Petrochemical Co. Ltd., Beijing 100023)

**Abstract** The kinetic model of chain extension reaction between bisoxazoline and carboxyl group was founded and modified to fit the real experimental results. By the Runge-Kutta numerical method, not only has the change of reaction conversion with time been clearly revealed, but also the key factors that mainly influence the chain extension have been easily tested. The ideal linear model of chain extension accords to a large extent with the former period of the reaction. However, it cannot illustrate the “degradation” in the latter period due to the thermal unstability of products. Modified linear model gives more congruent results. During the whole period of the reaction, the reaction rate constant  $k$  and ratio of both reactants  $r$  are the key factors. The changes of reaction conditions, such as temperature and chain extender dosage, are simulated easily by varying the value of  $k$  and  $r$ . Considering the diffusibility in the polymer melt with high viscosity, the distinction of coupling effect of BOZ and PBO can be explained. No other than the same reason, the analysis could only be kept in the qualitative stage at present.

**Key words** Chain extension, Kinetic model