

双噁唑啉扩链尼龙 1010^{*}

钱震宇 郭宝华^{**} 史建中 徐 军

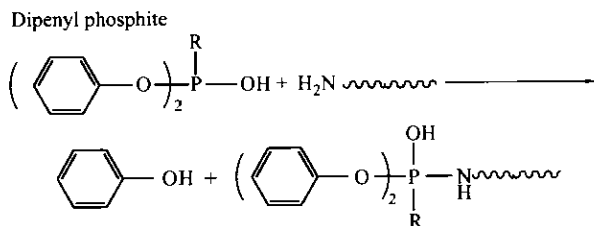
(清华大学化学工程系高分子研究所 北京 100084)

摘 要 对尼龙 1010 的加成型化学扩链做了系统的研究,并对 2,2'-双-(2-噁唑啉) (BOZ)和 1,4-双-(2-噁唑啉基)苯(PBO)的偶联效果和扩链产物的性能做了详细的探讨,前者的扩链效果较好.研究结果表明,尼龙 1010 熔体的转矩随着反应时间的延长显著增加,但转矩达到极大值后开始缓慢下降,表明扩链产物在高温条件下发生热降解.扩链剂的用量存在最佳值,用量不足时偶联反应不充分,用量过量时封端反应加剧.扩链以后尼龙 1010 的端羧基含量大大降低,反应温度对反应速率的影响符合阿累尼乌斯关系式.扩链产物极限粘度大大高于尼龙原料,表明分子量显著提高.

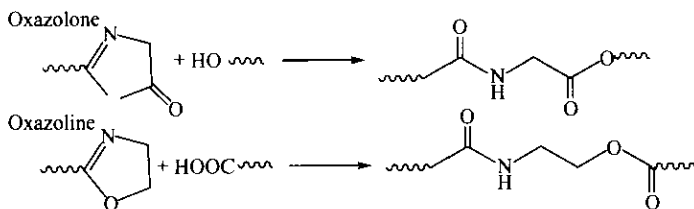
关键词 扩链, 双噁唑啉, 尼龙 1010

聚酰胺树脂(PA)是在三十年代发展起来的具有优良综合性能的热塑性工程塑料^[1]. 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性能,但它也存在缺口冲击强度低和耐湿性能较差的缺点^[2-4]. 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.

可与尼龙端基反应的化合物包括磷酸酯、亚磷酸酯、环氧树脂、异氰酸酯、环酐等等^[5]. 亚磷酸酯类属缩合型扩链剂,其与尼龙端基反应的机理如反应式(1)所示. 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,最终选取了几种偶联效果相当明显的线性加成型扩链剂^[6-11]. 其中有的与聚酯的端羧基反应,有的与其端羟基反应,反应机理如反应式(2)所示.



Scheme 1



Scheme 2

本研究是以双噁唑啉类化合物(BOZ 和 PBO)为扩链剂,对 PA1010 的扩链反应进行了系统的研究,得到了扩链剂用量的最佳点,探讨了扩链产物

的热稳定性能,并对扩链前后尼龙 1010 的端羧基含量以及特性粘度进行了测定和对比.

^{*} 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

1 实验部分

1.1 原料

PA1010, 购于天津中河化工厂; 2,2'-双-(2-噁唑啉) (BOZ) 和 1,4-双-(2-噁唑啉基) 苯 (PBO) 购于东京化学工业有限公司 (TCI), 原料尼龙 1010 和扩链剂在 80℃ 下烘干 12 h 后使用。

1.2 扩链反应

在设定温度下, 向 Haake 流变仪中加入干燥的尼龙 1010 颗粒, 熔融, 达到反应温度后加入扩链剂双噁唑啉, Haake 流变仪记录下熔体的转矩随时间的变化关系, 扩链反应结束后, 通过延长高温下的混合时间来研究扩链产物的热稳定性. 反应温度设定为 240℃、260℃ 和 280℃, 以分析其对扩链反应速率和扩链反应程度的实际影响; 转子的转速通常设定为 40 r/min。

1.3 性能测试

端羧基浓度的测定依照 Waltz-Taylor 方法. 将约 0.1 g 样品溶解在 50 mL 的预先加热过的苯甲醇溶液中, 用的 KOH/乙醇标准溶液滴定, 酚酞为指示剂, 精密滴定管的精度为 0.02 mL. 依相同条件下做一空白实验, 滴定结果经空白校正后即为端羧基含量。

端胺基含量的测定依照 Elias 方法. 将约 0.1 g 样品溶解在 30 mL 的预先加热过的间甲酚溶液中, 用盐酸标准溶液滴定, 百里酚兰为指示剂, 精密滴定管的精度为 0.02 mL. 依相同条件下作一空白实验, 滴定结果经空白校正后即为端胺基含量。

凝胶含量的测定, 以间甲酚作尼龙的溶剂, 抽提包裹于 300 目不锈钢网中的扩链产物, 以检测扩链反应是否有交联产生以及凝胶含量的大小。

分子量的测定以重量分数为 96% 的浓硫酸为溶剂, 温度为 25℃, 测定其相对粘度 η_r , 按一点法求取尼龙 1010 的粘均分子量。

2 结果与讨论

2.1 BOZ 对尼龙 1010 的扩链反应

噁唑啉环主要与尼龙的端羧基发生开环加成反应, 在高温下其与端胺基的反应活性相对而言要低的多, 所以一般来说可以忽略. 在不同的扩链剂用量下和不同的反应温度下, 尼龙熔体的转矩随时间的变化非常明显, 如图 1 和图 2 所示. 由于在不同的温度下, 尼龙熔体的初始转矩不同, 为了对扩链效果进行统一的比较, 采用反应过程中熔

体的转矩与初始转矩的比作为粘度变化的表征. 试验曲线经过 Origin 软件平滑处理。

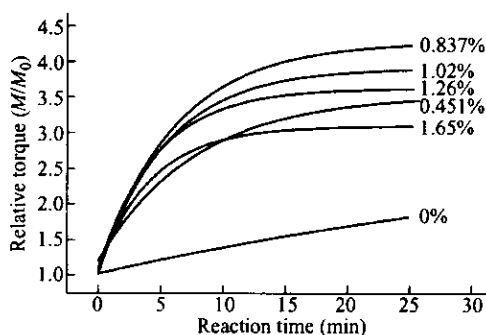


Fig. 1 Torque as a function of reaction time with different amounts of BOZ at 240℃ and 40 r/min

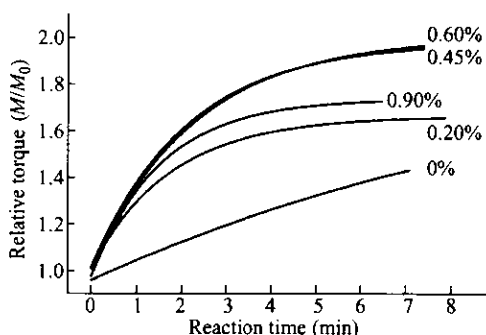


Fig. 2 Torque as a function of reaction time with different amounts of BOZ at 260℃ and 40 r/min

在适量扩链剂 BOZ 加入尼龙熔体中后, 转矩迅速上升, 表明两个噁唑啉环与尼龙的端羧基之间的加成反应充分进行. 图 1 和图 2 均表明, 过量使用扩链剂反而会使扩链效果下降, 并且扩链剂用量存在最佳值, 此时扩链效果最为明显. 反应模型计算结果表明, 扩链剂用量的理论值为端羧基含量的一半 (本实验中端羧基含量为 64.3×10^{-6} mol/g, 经计算扩链剂用量理论值为 0.45 wt%), 但由于实际反应中伴随的由升华或降解引起的扩链剂损失, 实际最佳扩链剂用量往往远大于理论值. 经实验验证, 本实验在 240℃ 下, 扩链剂的最佳用量为 0.84 wt%, 在 260℃ 下为 1.21 wt% 分别约为理论最佳用量的 1.9 倍和 2.7 倍. 扩链后尼龙熔体的转矩增加至原来的 3 倍左右, 图 3 表明了相对转矩的变化随扩链剂用量的变化关系. 图 4 表明扩链反应使端羧基含量降低至初始值的 20% 以下. 反应结束时仍残存少量端羧基, 提高反应温度后残存的端羧基变少. 端胺基的测量结果 (68.8×10^{-6} mol/g) 基本变化不大。

2.2 温度和剪切作用对 BOZ 扩链尼龙反应的影响

扩链反应温度和反应时间之间的关系符合阿累

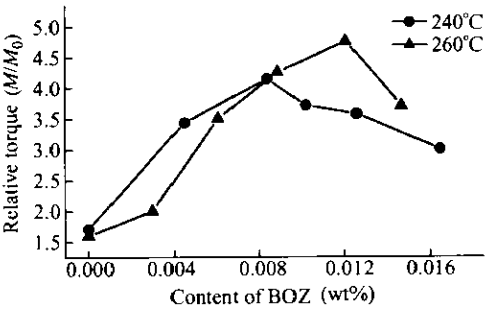


Fig. 3 Maximal torque as a function of different amounts of BOZ at 240°C and 260°C

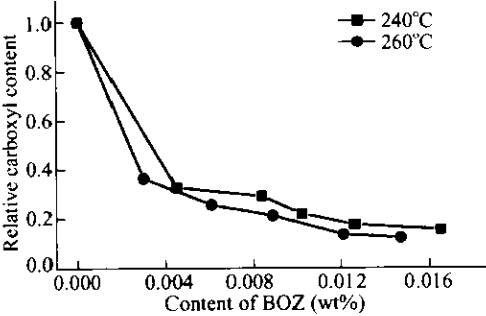


Fig. 4 Carboxyl content as a function of different amounts of BOZ at 240°C and 260°C

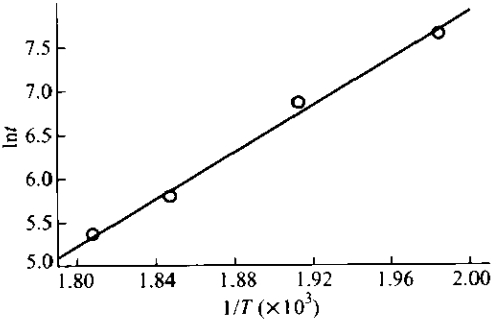


Fig. 5 Plot of $\ln \tau$ versus $1/T$ in chain extension reaction by BOZ

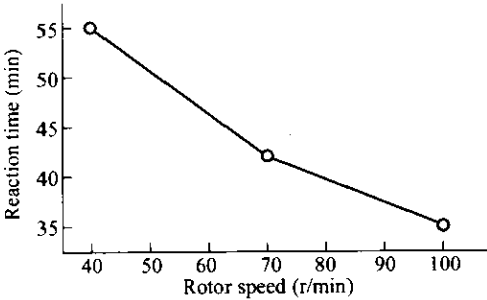


Fig. 6 Reaction time when the torque of PA1010 melt reaches its maximum changes with rotor speed at 220°C

尼乌斯经验关系式,如图 5 所示.其中反应时刻的起点和终点分别为扩链剂加入的时刻和熔体转矩达到极大值的时刻.在反应温度从 220°C 逐渐提高到 280°C 过程中,扩链反应的时间大大缩短了.在 280°C

以上的反应温度下,反应时间少于 3 min.

除了反应温度,剪切作用对反应时间也有影响,如图 6 所示.转子转速的提高增强了剪切作用,进而增强了扩链剂在高粘度熔体中的扩散,最终表现为扩链反应速率的提高.然而过高的剪切作用对反应并无益处,可能导致机械降解,同时使熔体的假塑性更为显著.体系中残余的微量 BOZ,可以在后期的加工处理中起到热稳定剂的作用.

然而,在长时间高温反应的后期,我们发现了扩链产物的热降解现象,转矩下降的快慢表明了扩链产物的热稳定性的强弱. Haake 记录仪显示熔体转矩达到极值后的降低虽然缓慢但十分明显,如图 7 所示,说明 BOZ 扩链尼龙 1010 的产物中存在着热稳定性相对较差的结构.通常认为这种受热断链发生在尼龙主链上,但是我们的一个空白试验表明,尼龙原料的熔体转矩在不加入任何扩链剂的情况下随时间不但没有降低,反而极其缓慢地上升,如图 8 所示.这至少说明,扩链产物的断链发生在咪唑啉环与羧基的开环加成处或者双环连接处.进一步的 PBO 扩链尼龙 1010 的实验表明,断链发生在预先双环相连处,具体结果在

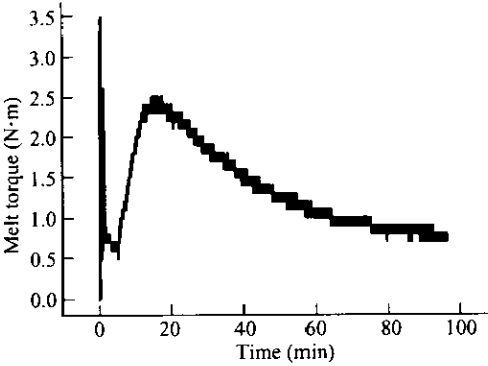


Fig. 7 Chain extension and degradation of PA1010 at 280°C and 40 r/min

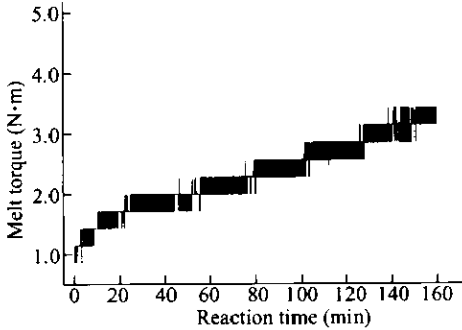


Fig. 8 Torque changes of virgin PA101 with time at 280°C and 40 r/min

本文后面提及。

2.3 PBO 对尼龙 1010 的扩链反应

Haake 流变仪记录了适当扩链剂 PBO 加入后,反应过程中尼龙熔体相对转矩随着反应时间的变化关系,如图 9 所示。扩链反应结束时,熔体的转矩只上升至原来的 2 倍,与 BOZ 的扩链性能相比相距甚远。即便如此,PBO 的用量同样存在一个最佳值,不足则扩链不充分,过量则封端反应加剧。

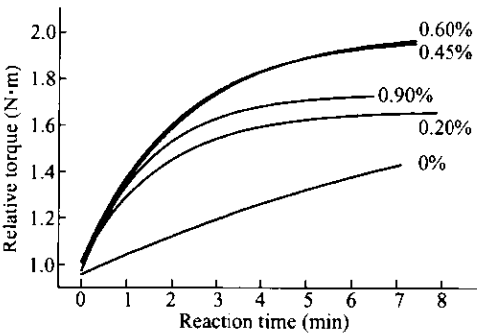


Fig. 9 Torque as a function of reaction time with different amounts of PBO at 260℃ and 40r/min

值得注意的是,虽然 PBO 扩链尼龙的效果较差,但是扩链产物的热稳定性却优于前者,在长时间的高温条件下,几乎没有发生断链的情况。为了研究 BOZ 和 PBO 的扩链效果差别很大的原因以及 BOZ 扩链产物的断链降解发生在何处,我们进行了下面的实验:每次在尼龙熔体中加入相同摩尔数的混合双噁唑啉,但变换其中 PBO 和 BOZ 的比例,分别为 0:6、1:5、3:3、5:1、6:0,扩链效果如图 10 所示。可以看到,BOZ 的比例越高,扩链尼龙的效果就越明显,但同时断链降解的现象也越严重;PBO 的比例越高,扩链尼龙的效果越差,但降解的程度越低。此实验结果说明两种扩链剂效果的差别源于其分子结构的不同;BOZ 扩链产物的降解产生于两噁唑啉环连接处的断链。

Inata 和 Matsumura 在他们的论文中曾提及两种噁唑啉扩链效果的不同是因为分子结构中两个噁唑啉环的反应活性变化不同。对于 BOZ,由于其为两个噁唑啉环直接相连,所以一个环的打开改变了另外一个环的化学活性,准确地说,是反应活性被增强了。而对于 PBO,由于两个噁唑啉环间接相连,所以一个环的打开对另一个的活性变化影响不大。我们的分析表明,上述观点确实是差别产生的根源之一,但仍有一个非常重要但又易被忽略的原因——聚合物熔融扩链反应受扩散因素控

制,开环加成反应不可能进行彻底。这两个原因共同影响了双噁唑啉类扩链剂的扩链效果,而且由于只有 BOZ 具有双噁唑啉环直接相连的结构,所以其是此类扩链剂中反应活性最高的。具体分析过程将在以后的论文中进行报道。

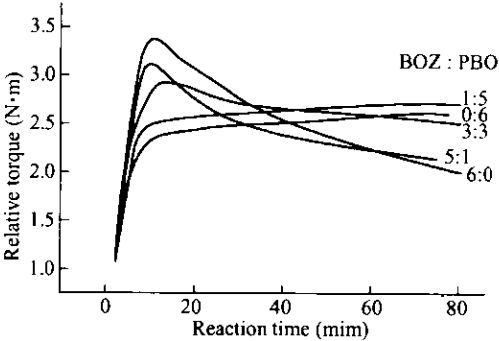


Fig. 10 Torque as a function of reaction time with different ratios of PBO and BOZ at 260℃

2.4 特性粘度测量和 DSC 测量

采用一点法测定了 260℃下扩链反应产物的特性粘度的变化,并用经验关系式 $[\eta] = 0.0433 \times M^{0.73}$ 估算了产物粘均分子量的变化,其变化趋势和熔体转矩的变化趋势大体相当,列于表 1。值得注意的是,空白样品比起纯样品而言,由于经历了出料时的热降解,特性粘度和分子量有所下降。

扩链后熔点、熔融焓、结晶热和结晶度都不同程度的降低,但是其降低程度随扩链剂用量的变化规律性并不明显,如表 2 所示。

Table 1 Changes of intrinsic viscosity and molecular weight						
BOZ%	0	0.30	0.61	0.89	1.21	1.47
η_r	2.00	2.10	2.38	2.50	2.59	2.40
$[\eta]$	0.783	0.846	1.013	1.080	1.130	1.024
$M_n(\times 10^3)$	52.8	58.7	75.1	82.0	87.2	76.2

Table 2 Thermol Properties of nylon1010 extended by different amount of BOZ						
BOZ%	0	0.45	0.84	1.02	1.26	1.65
$T_m(^{\circ}C)$	200.53	199.68	199.96	200.30	200.15	200.08
$H_m(J/g)$	61.93	53.39	54.19	42.12	49.34	46.95
$T_c(^{\circ}C)$	174.86	173.16	173.24	172.63	172.98	172.59
$H_c(J/g)$	64.34	53.75	52.34	54.85	53.11	55.16
$C(\%)$	25.38	21.88	22.21	17.26	20.22	19.24

如前所述,本文所选取的两种扩链剂中,BOZ 的效果明显优于 PBO,其原因在于噁唑啉环活性的改变以及扩链反应的扩散控制。BOZ 扩链后尼龙熔体的转矩上升至空白样品的 3 倍左右。扩链剂的用量存在最佳值,不足则偶联效果不充分,过量则封端反应加剧。扩链后端羧基含量少于初始

值的 20%, 特性粘度大幅上升, 但扩链产物在长时间高温的反应条件下有断链的可能。

REFERENCES

- 1 FuKuMoTo M. Polyamide Resin Handbook. Beijing(北京): China Petrochemistry Publishing Company(中国石化出版社), 1994. 1 ~ 40
- 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 Xanthos M. Reaction Extrusion (version). Beijing: Chemical Industry Publishing Company, 1999. 173 ~ 193
- 6 Inata H, Matsumura S. J Appl Polym Sci, 1985, 30: 3325 ~ 3337
- 7 Inata H, Matsumura S. J Appl Polym Sci, 1986, 32: 5193 ~ 5202
- 8 Inata H, Matsumura S. J Appl Polym Sci, 1986, 32: 4581 ~ 4594
- 9 Inata H, Matsumura S. J Appl Polym Sci, 1987, 34: 3069 ~ 3079
- 10 Inata H, Matsumura S. J Appl Polym Sci, 1987, 34: 2609 ~ 2617
- 11 Inata H, Matsumura S. J Appl Polym Sci, 1987, 34: 2769 ~ 2779

CHAIN EXTENSION OF PA1010 BY BISOXAZOLINES

QIAN Zhenyu, GUO Baohua, SHI Jianzhong, XU Jun

(Institute of Polymer Science and Engineering, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract Bisoxazolines have been recently applied as chemical chain extenders of some polymers. The reaction behaviors of bisoxazolines, as adding-type chain extenders, have been studied to evaluate their coupling effects as the chain extenders for polyamide1010 (PA1010). 2, 2'-bis-(2-oxazoline) (BOZ) and 1, 4-bis-(4, 5-dihydro-2-oxazolyl)benzene (PBO) were tested, the former of which gave the better results. It had been shown that the torque of PA1010 melt increased dramatically with reaction time after the addition of chain extender. However, a slow decrease of torque could be found in the later stage of the chain extension reaction, probably due to degradation of chain-extended products at high temperature. There existed an optimal dosage of the chain extender, lack of which caused deficiency of chain extension and excess of which led to more blocking reaction. The end carboxyl group concentration of polyamide1010 decreased dramatically after chain extension. The effect of temperature on the chain extension reaction rate accorded with the Arrhenius exponential formula. The intrinsic viscosity of chain-extended products was much higher than that of the virgin PA, indicating that the molecular weight had been obviously enhanced.

Key words Chain extension, Bisoxazoline, PA1010