

基于己内酰胺和乙醇胺的聚酯酰胺合成及表征*

刘诗乐 李陈郭 赵京波** 江盛玲 杨万泰

(北京化工大学碳纤维及功能高分子教育部重点实验室 化工资源有效利用国家重点实验室
材料科学与工程学院 北京 100029)

摘 要 以己内酰胺及乙醇胺进行开环聚合,合成了聚酰胺预聚物(PrePA),并采用 N,N' -碳酰双己内酰胺(CBC)和1,4-双(2-噁唑啉)苯(PBOX)对其进行了扩链反应.进一步将PrePA与己二酸缩聚,制备了聚酯酰胺预聚体(PrePEA),以CBC和PBOX复合扩链剂扩链,获得了特性黏数达0.74 dL/g的聚酯酰胺.并采用红外、核磁及WAXS对聚合物的结构和晶型进行了表征,以DSC和TGA测定了聚合物的热性能,同时对聚合物的力学性能进行了测定.

关键词 脂肪族聚酯酰胺,扩链反应,己内酰胺,乙醇胺,己二酸

目前人们为了解决白色污染问题,开发了许多生物降解材料,典型的如聚丁二酸丁二酯(PBS)、聚羟基丁酸-羟基戊酸酯(PHBV)、聚乳酸(PLA)等各种脂肪族聚酯^[1-3],已经实现工业化,并在医疗及日常塑料制品中获得应用.同时,人们对生物降解新材料及新的合成方法也非常重视.近年来,有研究将酰胺结构引入脂肪族聚酯中,获得了一类新的生物降解材料——生物降解性聚酯酰胺,其结构中同时含有酰胺结构与酯键,既保持了生物降解性,且在机械强度、柔韧性等方面有望超过脂肪族聚酯^[4].

熔融缩聚法是制备聚酯酰胺的主要方法,通过单体间的直接缩聚获得聚酯酰胺. Dijkstra等^[5,6]利用二元胺与己内酯反应获得对称的二酰胺二醇,经与二元酸酯及二元醇等缩聚制备聚酯酰胺.刘孝波等^[7]采用己内酯与己内酰胺熔融聚合,合成了无规的聚酯酰胺.己内酯本身较为稀缺,因此上述聚酯酰胺的价格会较为昂贵. Timmermann等^[8,9]以脂肪族的二元酸与二元醇以及二元胺或己内酰胺等缩聚,合成了无规的生物降解性的聚酯酰胺(BAK系列产品);由于在合成过程中需要很高的真空度(<66 Pa),因此对设备要求高,设备及操作复杂.近年来,黄超群、赵京波等^[10,11]采用二元酸酯与乙醇胺反应制备对称的二酰胺二醇,经与己二酸、丁二醇等缩聚制备聚酯酰胺预聚体,利用混合扩链剂扩链,可制备高

子量的聚酯酰胺,聚合及扩链均在较低的真空度下进行.

尼龙-6(或聚酰胺-6)具有高熔点和优越的力学性能,如将短的尼龙-6段引入到聚合物中,有望获得具有较高熔点、良好耐热性及力学性能的聚酯酰胺.高分子量的尼龙-6通常由己内酰胺的负离子开环聚合或酸催化水解聚合来制备,但以己内酰胺直接制备尼龙-6低聚体,往往分子量不易控制.最近,Sharma等^[12]研究了己内酰胺与过量氨基醇的反应,合成了一系列 α -羟基- ω -氨基酰胺,并将其与碳酸酯反应及缩聚,合成了酰胺型的聚氨酯^[13].本研究利用乙醇胺与己内酰胺进行开环聚合,合成了聚酰胺预聚物(PrePA)短链,研究了以 N,N' -碳酰双己内酰胺(CBC)及1,4-双(2-噁唑啉)苯(PBOX)对PrePA的扩链反应;并进一步将PrePA与己二酸缩聚,制备聚酯酰胺预聚体(PrePEA),以CBC和PBOX复合扩链剂扩链,合成了带有短聚酰胺段的聚酯酰胺,并对其结构及性能进行了表征.

1 实验部分

1.1 主要原料及试剂

1,4-丁二醇(BD),分析纯,北京化工厂,减压重蒸;己二酸(AA),化学纯,北京化工厂,重结晶两次;己内酰胺(CLM),化学纯,北京西中化工厂,重结晶两次;乙醇胺(AEL),化学纯,北京星光

* 2011-02-21 收稿,2011-04-18 修稿;国家自然科学基金(基金号 50873013)、教育部创新团队项目(项目号 IRT0706)和北京市教委高分子化学与物理重点学科共建项目(项目号 XK100100540,XK100100640)资助;**通讯联系人,E-mail:zhaojb@mail.buct.edu.cn
doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11041

化学试剂公司,减压重蒸;氯化亚锡,分析纯,北京双环化学试剂厂;亚磷酸,分析纯,德国进口分装;其他溶剂及分析试剂均为分析纯级别.扩链剂 1,4-双(2-噁唑啉)苯,按照文献[14]方法合成,熔点为 250℃;N,N'-碳酰双己内酰胺,自制^[15],熔点为 115~117℃^[16].

1.2 预聚体的合成及扩链

1.2.1 PrePA 低聚物的合成

在 250 mL 三口瓶中,加入 60.0 g (0.530 mol)己内酰胺、6.48 g (0.106 mol)乙醇胺、8 mL 蒸馏水和 0.13 g (0.20 wt%)亚磷酸,机械搅拌,通氮气保护,在常压于 150℃回流反应 7 h.之后改为蒸馏装置,蒸出体系中水,并在 2 h 内逐渐升温到 200℃,常压反应 5 h,然后用循环水泵逐步减压至 3990 Pa,反应 2 h,得到一端为氨基、一端为羟基的聚酰胺预聚体 PrePA,其酸值为 3.12 mgKOH/g,羟值为 175.31 mgKOH/g,由此计算的分子量为 628.8.

1.2.2 PrePEA 预聚体的合成

在 100 mL 三口瓶中,加入 20.0 g (0.032 mol) PrePA 和 4.65 g (0.032 mol)己二酸,机械搅拌,通氮气保护,将油浴温度升至 200℃,常压下反应 3 h.然后用循环水泵逐步减压至 3990 Pa,反应 3 h,最后改为油泵减压至 133 Pa,继续反应 2 h.得到聚酯酰胺预聚体 PrePEA,其酸值为 38.51 mgKOH/g,羟值为 2.69 mgKOH/g.

1.2.3 扩链反应

称取 5 g 左右的 PrePA 或 PrePEA 预聚体,放入 100 mL 三口瓶中,通氮气保护,机械搅拌,将油浴温度升至 200℃,待预聚体全熔后,加入计算量的 CBC 及 PBOX 扩链剂(根据预聚体羟值、酸值计算),常压下反应一定时间,随后抽真空至 266

Pa 继续反应一定时间,直至体系黏度无明显变化,停止加热,取出产物.

1.3 分析测试方法

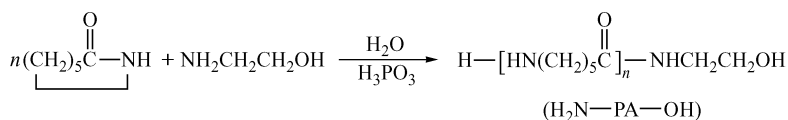
预聚体的酸值采用非水滴定方法测定,以 DMF 溶解预聚体,用 0.05 mol/L 的 NaOH 乙醇溶液滴定;预聚体的羟值通过苯酚-吡啶法测定^[17].预聚体及扩链聚合物的特性黏数通过一点法测定(以间甲酚为溶剂),测定温度为 (30 ± 0.1)℃.

聚合物经过溶解沉淀纯化后测定红外及核磁谱图. FTIR 光谱以 KBr 压片法,采用美国 Nicolet 公司的 60SXB 光谱仪(205 型)测定;¹H-NMR 光谱采用 Bruker 公司的 AC-600 核磁共振波谱仪测定,以四甲基硅烷(TMS)为标准物,以 DMSO-*d*₆ 为溶剂.预聚体及其扩链产物的 WAXS 曲线采用 Rigaku D/Max 2500 VB2 + /PC 型 X-射线衍射仪测定, CuKα 为光源,管电压 40 kV,管电流为 200 mA,扫描的 2θ 角为 5°~50°.预聚体及扩链聚合物的 DSC 曲线采用美国 TA 公司的 DSC Q100 差示扫描量热仪测定,以 40 K/min 从室温升温到 220℃以消除热历史,之后以 60 K/min 降温到 -90℃,再以 10 K/min 从 -90℃升温到 220℃获得二次升温曲线.预聚体和扩链聚合物的 TGA 曲线采用美国 TA 公司的 TGA Q50 热失重分析仪测定,以 10 K/min 从室温升温到 500℃.

2 结果与讨论

2.1 PrePA 低聚物的合成及扩链

己内酰胺在酸催化下可进行水解开环聚合,合成尼龙 6.本文采用亚磷酸为催化剂,并加入乙醇胺共聚,来控制聚合物的分子量,由此制备一端为氨基、一端为羟基的 PrePA 低聚物.反应如示意图 1 所示.



Scheme 1 Synthesis of PrePA via hydrolytic polymerization of CLM in the presence of aminoethanol

为了得到分子量较低的短链 PrePA,按照己内酰胺与乙醇胺的摩尔比为 5:1 或 10:1 进行聚合.当己内酰胺与乙醇胺的摩尔比为 5:1 时,预聚体的理论分子量为 626.9.按水的用量为每 15 g CLM 2 mL 水,催化剂亚磷酸用量为 0.2 wt%,首先在常压 150℃回流水解 CLM,之后逐渐升温到

200℃进行缩聚,并减压反应一定时间,得到 PrePA 预聚体.表 1 列出了不同的反应时间下,所得 PrePA 低聚物的酸值、羟值(以羟基和氨基的总量计)和分子量情况.由表 1 可以看到,PrePA 低聚物的端基以—OH、—NH₂ 为主,其酸值很小;常压反应时间由 7 h 延长到 14 h,并经过 2 h 的逐

步减压反应,预聚体的分子量逐渐提高并逐步接
近理论值,说明延长反应时间并在反应后期及时
排出小分子水能够提高预聚体的分子量至理论
值.

Table 1 Synthesis and the properties of PrePA

PrePA	CLM: AEL (molar ratio)	Reaction time (h)		Acid value (mgKOH/g)	Hydroxy number (mgKOH/g)	M_n^a
		Normal pressure	Reduced pressure			
PrePA-1	5:1	7.0	—	3.21	210.65	524.64
PrePA-2	5:1	7.0	2.0	4.21	202.12	543.80
PrePA-3	5:1	11.5	2.0	3.35	178.07	618.45
PrePA-4	5:1	14.0	2.0	3.12	175.31	628.82
PrePA-5	10:1	14.0	2.0	3.35	135.49	808.12

^aMolecular weight calculated from the acid value and hydroxyl number of the prepolymers^[17]

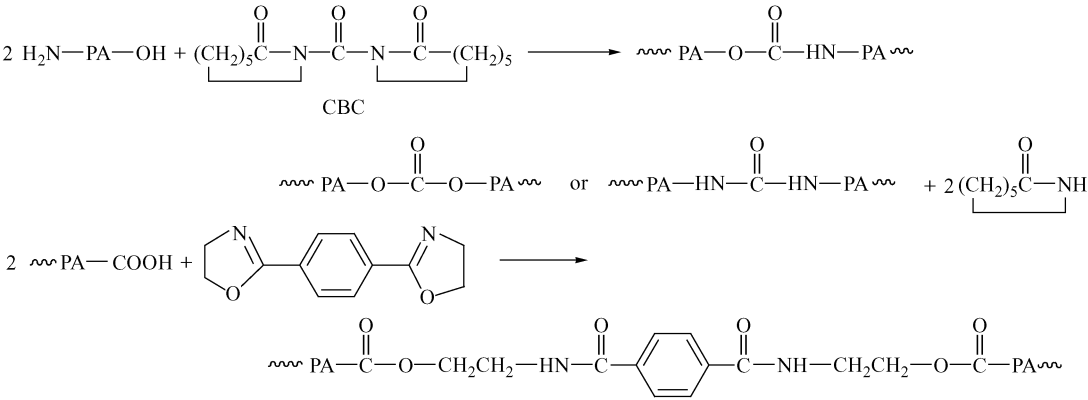
由于 PrePA 的端基主要是羟基和氨基,及少量的端羧基,利用 N,N' -碳酰双己内酰胺与其端羟基和端氨基反应,以 1,4-双(2-噁唑啉)苯与端羧基反应,进行扩链,有望提高聚合物的分子量,扩链反应如示意图 2 所示.端氨基及端羟基与 CBC 通过脱除己内酰胺的方式扩链,形成氨基甲酸酯、脲键或碳酸酯的结构而连接;而端羧基与 PBOX 则通过形成对苯二甲酰胺二酯的结构扩链.由于一个 PBOX 或 CBC 分子中有两个可以参加扩链的基团,因此扩链时按 PBOX 或 CBC 与预聚体中的端羧基、端羟基及端氨基的摩尔比为 1:2,或 (1/2) CBC/(—OH + —NH₂) (摩尔比)

及 (1/2) PBOX/—COOH (摩尔比) 为 1:1 进行.研究发现,在 200℃、以 SnCl₂ 或 MgBr₂ 为催化剂、不同的反应时间进行扩链,有一定的效果,扩链使特性黏数由预聚体的 0.12 ~ 0.13 dL/g,增加到 0.22 ~ 0.27 dL/g,分子量增加不明显(见表 2),扩链效果较差(见表 2).这可能是因为 PrePA 预聚体主要以氨基和羟基封端,扩链反应主要是氨基或羟基与 CBC 间通过脱除己内酰胺而进行的,由于 PrePA 分子量较低,故所需 CBC 量较大;且 PrePA 中含有大量的酰胺键,与己内酰胺有较强烈的相互作用,因此使得己内酰胺脱除困难,难以形成高分子量的聚合物.

Table 2 Chain extension of PrePA with CBC and PBOX^a

PrePA	$[\eta]$ (dL · g ⁻¹)	Reaction time (h)		Catalyst		ExtPA $[\eta]$ (dL · g ⁻¹)
		Normal pressure	Reduced pressure	Type	Amount (wt%)	
PrePA-4	0.12	1.5	1.5	SnCl ₂	0.30	0.22
		1.5	4.0	SnCl ₂	0.30	0.26
		1.5	3.0	MgBr ₂ · 6H ₂ O	0.18	0.23
PrePA-5	0.13	1.5	3.0	MgBr ₂ · 6H ₂ O	0.18	0.27

^a (1/2) CBC: (—OH + —NH₂) = 1.0 (molar ratio), (1/2) PBOX: —COOH = 1.0 (molar ratio); $T = 200^\circ\text{C}$

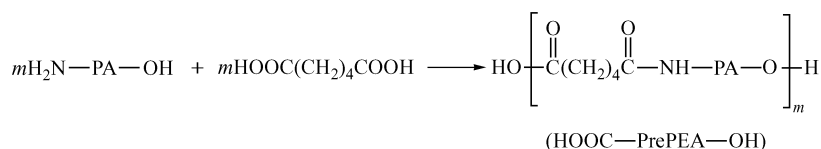


Scheme 2 Chain extension of PrePA through the —OH, —NH₂ and —COOH terminal groups

2.2 PrePEA 预聚体的合成及扩链

由于 CBC 和 PBOX 对 PrePA 扩链仅能得到低聚物,为此,我们将 PrePA 与己二酸进一步缩

聚,来制备分子量更高些的聚酯酰胺预聚体 PrePEA,反应如示意图 3 所示.



Scheme 3 Preparation of PrePEA from polycondensation of PrePA with adipic acid

表 3 列出了 PrePEA 预聚体的情况. 按照 PrePA 与己二酸摩尔比为 1:1,在适当的条件下,得到同时带有端羟基和端羧基的 PrePEA-1 和

PrePEA-2 预聚体,其特性黏数分别为 0.22 dL/g 和 0.30 dL/g.

Table 3 Synthesis and the chain extension of the PrePEA prepolymers

	PrePEA				(1/2) PBOX:	ExtPEA ^d
	Acid value (mgKOH/g)	Hydroxy number (mgKOH/g)	M_n^c	$[\eta]$ (dL · g ⁻¹)	—COOH (molar ratio)	$[\eta]$ (dL · g ⁻¹)
PrePEA-1 ^a	42.25	23.43	1708.28	0.22	1.00	—
					0.50	0.54
					0.38	0.62
					1.0	0.68
PrePEA-2 ^b	38.51	2.69	2723.37	0.30	0.75	0.72
					0.63	0.74
					0.50	0.67

^a $T = 200^\circ\text{C}$; Normal pressure; $t = 3$ h, reduced pressure: $t = 3$ h (3990 Pa) + 2 h (798 Pa); ^b $T = 200^\circ\text{C}$; Normal pressure; $t = 3$ h, reduced pressure: $t = 3$ h (3990 Pa) + 2 h (133 Pa); ^c The molecular weight was calculated from the acid value and hydroxyl number of the prepolymers^[17]; ^d (1/2) CBC: —OH = 1.0 (molar ratio); $T = 200^\circ\text{C}$; Reaction time: normal pressure, 1.5 h; reduced pressure, 0.5 h

由于 PrePA 在与己二酸反应时,PrePA 中的端氨基活性比端羟基活性大,因此经缩聚后,形成的 PrePEA 中仅带端羧基和端羟基,而不再有端氨基. 为了进一步提高 PrePEA 的分子量,选择能分别与端羧基和端羟基反应的 PBOX 和 CBC 扩链剂,按照示意图 2 类似的方式进行扩链. 表 3 也列出了 PrePEA 的扩链情况,其中 CBC 的用量按 (1/2) CBC 与端—OH 的摩尔比为 1.0 加入,扩链能够顺利进行;而当 PBOX 按 (1/2) PBOX 与端羧基的摩尔比为 1.0 加入时,反应很迅速,能在几分钟内黏度剧增,有时会形成部分交联的聚合物,不溶于 DMSO 及间甲酚等溶剂. 这可能是由于 PrePEA 含有大量的酰胺键,分子链间作用力很强,使得 PBOX 与 PrePEA 的端羧基间反应很快,在 PBOX 还没有充分溶解到体系中前,其部分噁唑啉结构在预聚体的端羧基作用下,引发开环聚合而产生支链和交联的结构. 因此,通过适当地减少 PBOX 的用量,可以顺利地获得高分子量的聚合物,扩链后的聚合物特性黏数在 0.54 ~ 0.74

dL/g 之间.

2.3 聚合物的表征

图 1 是己内酰胺和经与乙醇胺反应所得低聚物 PrePA-4 的红外谱图. 其中 2927 与 2857 cm^{-1} 处为—CH₂—中 C—H 的伸缩振动峰. PrePA 的谱图中在 3297 cm^{-1} 处出现 1 个显著的振动峰,是由于 CLM 开环后酰胺键发生变化,以及由 PrePA 的端—NH₂、端—OH 中的 N—H、O—H 伸缩振动产生. CLM 的 C=O 伸缩振动峰位于 1654 cm^{-1} 处,而 PrePA 的 C=O 伸缩振动峰位于 1641 和 1547 cm^{-1} 处,发生明显的变化,说明乙醇胺与己内酰胺确实发生了开环聚合反应,生成了带有端氨基和端羟基的聚酰胺的低聚物.

图 2 是 PrePEA 经扩链后得到的 ExtPEA ($[\eta] = 0.72$ dL/g) 的红外谱图. 其中在 3300 和 3414 cm^{-1} 处存在着很强的酰胺键 N—H 振动峰; 1638 和 1543 cm^{-1} 处存在着酰胺键 C=O 伸缩振动峰; 1736 cm^{-1} 处出现酯键的 C=O 伸缩振动峰,是由己二酸与 PrePA 的端羟基反应而引入的;

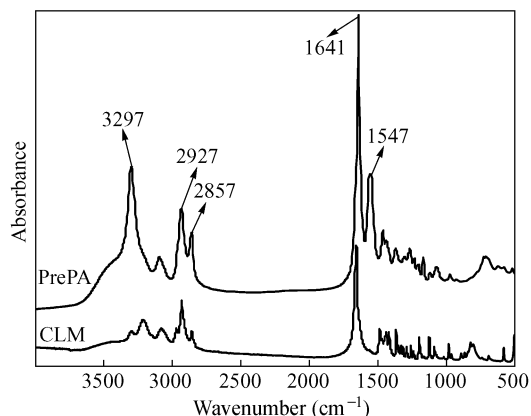
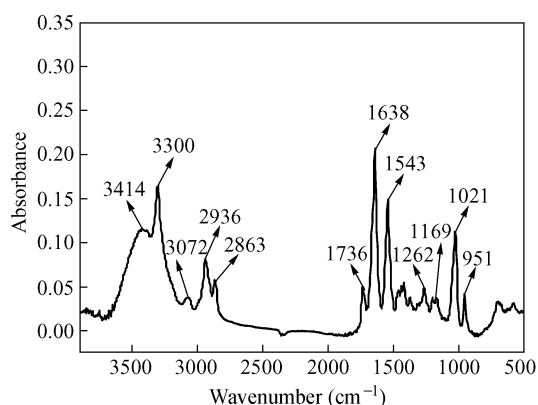
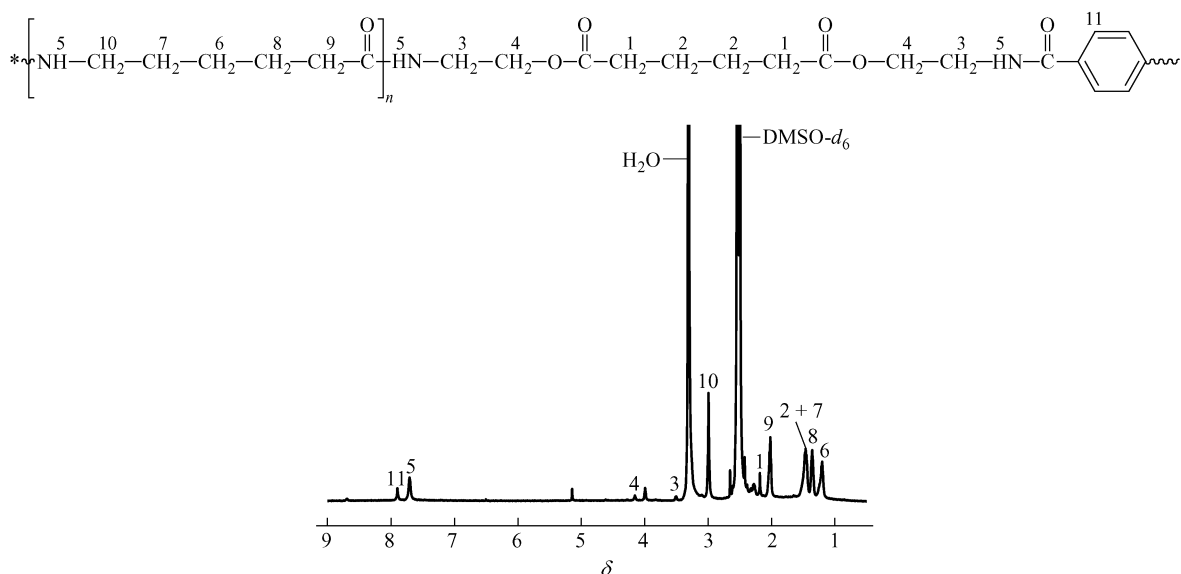


Fig. 1 FTIR spectra of the caprolactam and PrePA-4

Fig. 2 FTIR spectrum of the ExtPEA ($[\eta] = 0.72 \text{ dL/g}$)

位于 1262 和 1169 cm^{-1} 处为酯键中 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动峰, 由于己二酸的含量较少, 该峰值相对较低; 另外, 位于 3072 cm^{-1} 处的峰是由 PBOX 扩链后形成对苯二甲酰胺二酯结构中苯环的 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动峰. 这表明扩链反应的发生, 合成的 ExtPEA 具有聚酯酰胺的结构.

图 3 是扩链后聚酯酰胺 ExtPEA ($[\eta] = 0.72 \text{ dL/g}$) 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图. 其中 $\delta = 2.54$ 和 3.31 处峰分别为溶剂 $\text{DMSO}-d_6$ 和 H_2O 的杂质峰. $\delta = 1.21$ 、 1.36 、 2.02 、 3.02 处峰分别对应于 ExtPEA 中由己内酰胺开环形成的 6-己酰胺结构中 6、8、9、10 处亚甲基的氢原子峰, 而 7 处亚甲基的氢原子峰与己二酸中 2 处亚甲基的氢原子峰重叠, 出现在图中 $\delta = 1.48$ 处. $\delta = 2.21 \sim 2.29$ 处为己二酸中与酯键相连的两个亚甲基 (1 处) 的氢原子峰. 3、4 处亚甲基的氢原子峰分别出现在 $\delta = 3.51$ 和 4.18 处, 且峰强度很弱, 这是因为合成 ExtPEA 时乙醇胺的用量及扩链时 PBOX 的用量较少. $\delta = 7.89$ 处为由 PBOX 扩链后形成对苯二甲酰胺二酯结构中苯环上四个 $\text{C}-\text{H}$ 的氢原子峰 (11 处). 由己内酰胺开环、乙醇胺结构及 PBOX 扩链形成酰胺键上的氢原子相互叠加, 出现在 $\delta = 7.70$ 处 (5 处). 从该核磁谱图可以看到, 合成反应得到了设计的含有酯键和酰胺键结构的聚合物.

Fig. 3 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of ExtPEA ($[\eta] = 0.72 \text{ dL/g}$)

此外还对扩链前后的聚合物进行了广角 X 射线衍射 (WAXS) 表征. 图 4 为聚酯酰胺预聚体

PrePEA-1 及其扩链后的聚合物 ExtPEA-1 ($[\eta] = 0.62 \text{ dL/g}$) 的 WAXS 曲线. 由文献可知, 尼龙 6—

般呈现 α 晶型和 γ 晶型^[18,19], γ 晶型是不太稳定的晶型. α 晶型的特征衍射峰为 $2\theta = 20.0^\circ$ (200 晶面) 和 24.0° (002 + 202 晶面), 而 γ 晶型则对应于 $2\theta = 21.0^\circ$ (001 晶面) 的衍射峰. 从图中可以看到, PrePEA-1 及 ExtPEA-1 ($[\eta] = 0.62 \text{ dL/g}$) 在 $2\theta = 20.3^\circ$ 和 $2\theta = 23.8^\circ$ 处均出现了典型的尼龙 6 中 α 晶型的特征衍射峰, 说明其结晶行为很接近尼龙 6.

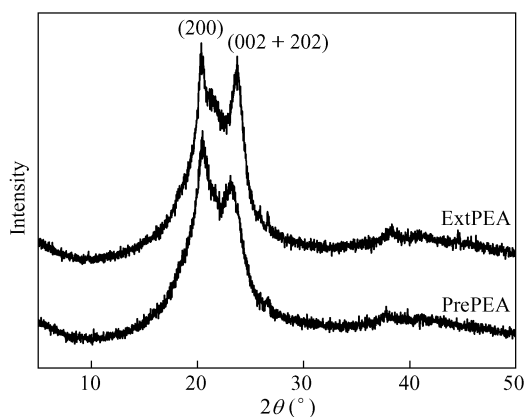


Fig. 4 WAXS diagrams of PrePEA-1 and ExtPEA-1 ($[\eta] = 0.62 \text{ dL/g}$)

此外, 对 PrePA-4、PrePEA-2 及其扩链产物 ExtPEA ($[\eta] = 0.72 \text{ dL/g}$) 还进行了差热分析. 聚合物首先经快速升温到 220°C 消除热历史、并快速降温到 -90°C 后, 再以 10 K/min 从 -90°C 升温到 220°C 进行二次升温测定. 图 5 为二次升温的差热分析图谱. 表 4 列出了 PrePA-4 及 PrePEA-2 扩链前后的玻璃化转变温度、熔点及熔融焓变情况. 由图 5 及表 4 可以看到, PrePA-4 没有明显的玻璃化转变, 而有明显的熔融峰, 熔点为 183°C , 说明 PrePA-4 结晶性很强. PrePEA-2 的玻

璃化转变温度为 9°C , 扩链后增加到 30°C , 扩链后分子量增加, 氢键等分子间力增强, 因此玻璃化转变温度提高. PrePEA-2 的熔点为 166°C , 比 PrePA-4 下降约 13°C , 这是由于己二酸酯结构的引入, 使得聚合物的规整性下降, 导致熔点大大降低. 扩链后 ExtPEA 的熔点为 163°C , 熔点下降约 3°C , 这是由于 PrePEA-2 预聚体的端基主要是羧基, 扩链主要发生在预聚体端羧基与 PBO 的噁唑啉环之间, 扩链使聚合物主链中引入了刚性的对苯二甲酰胺二酯结构, 使得聚合物的规整性下降, 因此熔点下降. 扩链也使熔融焓有一定的下降, 这也是由于扩链引入刚性结构使得聚合物规整性下降所致. 另外, ExtPEA 有明显的结晶峰, PrePEA-2 不明显, 而 PrePA-4 没有结晶峰, 说明 PrePA-4 和 PrePEA-2 结晶速度较快, 在消除热历史后的快速冷却过程中, 已经完成结晶, 而 ExtPEA 则较慢, 需在二次升温过程中完成结晶, 这也是扩链使 ExtPEA 规整性下降的缘故.

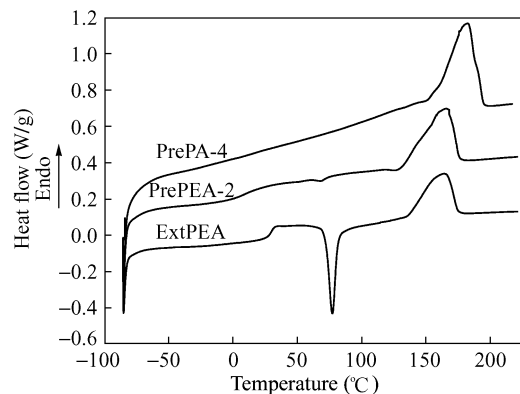


Fig. 5 DSC scans of PrePA-4, PrePEA-2 and ExtPEA ($[\eta] = 0.72 \text{ dL/g}$)

Second heating run, heating rate: 10 K/min

Table 4 The DSC and TGA data of the PrePA-4, PrePEA-2 and ExtPEA ($[\eta] = 0.72 \text{ dL/g}$)

Sample	DSC ^a				TGA ^b			
	T_g ($^\circ\text{C}$)	T_c ($^\circ\text{C}$)	T_m ($^\circ\text{C}$)	ΔH_m (J/g)	T_i^c ($^\circ\text{C}$)	$T_{50\%}^d$ ($^\circ\text{C}$)	T_{end}^e ($^\circ\text{C}$)	End mass loss ^e (%)
PrePA-4	—	—	183	57.7	376	403	432	97.7
PrePEA-2	9	—	166	46.3	330	396	434	95.8
ExtPEA	30	60	163	36.6	336	402	442	95.4

^a Heating rate of the first heating run: 40 K/min ; Cooling rate: 60 K/min ; Heating rate of the second heating run: 10 K/min ; ^b Heating rate at 10 K/min and in N_2 atmosphere; ^c The initial decomposition temperature; ^d The temperature at 50% decomposition; ^e The temperature at the end of the steep decomposition change

图 6 为 PrePA-4、PrePEA-2 及其扩链产物 ExtPEA ($[\eta] = 0.72 \text{ dL/g}$) 的热失重 (TGA) 谱

图, 表 4 列出了它们的热失重数据. 从图 6 和表 4 可以看出, 它们的 T_i 、 T_{50} 和 T_{end} 都比较高, 其起始

分解温度都达到 330℃ 以上,有很好的热稳定性,并基于其熔点,其加工温度可在 250℃ 以下,聚合物不会发生热分解,可利用常规的热加工方式成型加工.

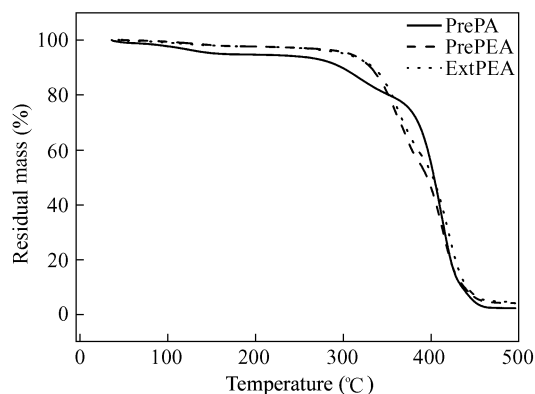


Fig. 6 TGA curves of the PrePA-4, PrePEA-2 and ExtPEA ($[\eta] = 0.72 \text{ dL/g}$)
Heating rate: 10 K/min, N_2

图 7 为 ExtPEA ($[\eta] = 0.72 \text{ dL/g}$) 的应力-应变曲线. 由图 7 中可见, ExtPEA 的拉伸强度为 14.1 MPa, 断裂伸长率为 68.6%, 具有中等强度和一定的韧性. 聚合物的强度和断裂伸长率不够高, 主要是受制备方法的限制, 因为在扩链的后期, 聚合物基本上都缠绕在搅拌棒上, 影响了分子量的进一步提高. 在实际的生产中, 如在扩链的后期, 将聚合物在螺杆挤出机中进一步扩链, 会使分子量显著提高, 有望获得强度和韧性更好的聚合物材料. 另外, 研究还发现, 以短的 PrePA 与己二酸、丁二醇共聚并扩链, 能够获得带有短聚酰胺段的聚酯酰胺, 其熔点、耐热性、强度等方面都明显优于相应脂肪族聚酯, 相关研究另文发表. 由此缩聚及扩链方法可制备一系列具有较高熔点和良好

力学性能的可生物降解聚酯酰胺.

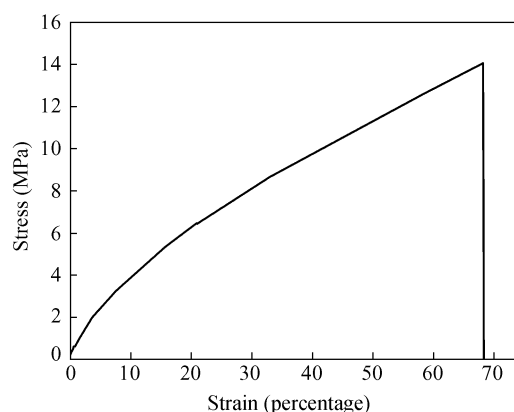


Fig. 7 A typical stress-strain curve of ExtPEA
($[\eta] = 0.72 \text{ dL/g}$)

3 结论

利用己内酰胺和乙醇胺为原料, 合成了聚酯酰胺低聚物; 将其与己二酸进一步缩聚, 可制备出同时带有端羧基和端羟基的聚酯酰胺预聚体, 利用 PBOX 和 CBC 对其扩链, 可得到特性黏数达 0.74 dL/g 的聚酯酰胺. 红外和核磁测试表明, 聚合物具有聚酯酰胺的结构. WAXS 测试结果表明, 其结晶行为接近尼龙 6. DSC 测试结果显示, 扩链使 T_m 与 ΔH_m 有所下降, 扩链后聚合物的 T_g 为 30℃; 熔点较高, 为 163℃. TGA 测试表明, 聚合物具有良好的热稳定性, 其起始热分解温度在 330℃ 以上. 同时, 聚合物的拉伸强度达 14.1 MPa, 断裂伸长率达 68.6%. 综上所述, 由此缩聚-扩链获得的聚酯酰胺, 具有较高的熔点和耐热性、以及中等的强度; 并且由于结晶性下降和有一定量酯键的引入, 其生物降解性有望优于普通的尼龙-6.

REFERENCES

- 1 Takiyama E, Fujimaki T. Bionolle biodegradable plastic through chemical synthesis. In: Doi Y, Fukuda K, eds. Biodegradable Plastics and Polymers. Amsterdam: Elsevier Science B V, 1994. 150 ~ 174
- 2 Zhao Jingbo (赵京波), Yang Wantai (杨万泰). Chinese Polym Bull (高分子通报), 1999, (2): 12 ~ 22
- 3 Satyanarayana D, Chatterji P R. J Macromol Sci, Rev Macromol Chem Phys, 1999, 33(3): 349 ~ 368
- 4 Timmermann R, Polyesteramides. In: Doi Y, Steinbuechel A, eds. Biopolymers, Vol 4. Weinheim: Wiley-VCH, 2002. 315 ~ 330
- 5 Lips P A M, Broos R, van Heeringen M J M, Dijkstra P J, Feijen J. Polymer, 2005, 46(19): 7823 ~ 7833
- 6 Lips P A M, Broos R, van Heeringen M J M, Dijkstra P J, Feijen J. Polymer, 2005, 46(19): 7834 ~ 7842
- 7 He Yi (何毅), Zhang Hailian (张海连), Liu Xiaobo (刘孝波). J Sichuan Univ (Eng Sci Ed) (四川大学学报(工程科学版)) 2005, 37(4): 81 ~ 85
- 8 Schulz-schlitt W, Timmermann R. Bayer AG Germany, Germany Patent, DE10018936. 2001-10-18
- 9 Timmermann R, Schulz-schlitt W, Voigt M. Bayer AG Germany, PCT Int Appl WO 9928371. 1999-06-10
- 10 Huang Chaoqun (黄超群), Xu Shaoyi (徐少轶), Zhao Jingbo (赵京波), Jiang Shengling (江盛玲), Yang Wantai (杨万泰). Acta Polymerica

- Sinica(高分子学报),2010,(2):237 ~ 244
- 11 Huang Chaoqun(黄超群),Xu Shaoyi(徐少轶),Zhao Jingbo(赵京波),Jiang Shengling(江盛玲),Yang Wantai(杨万泰). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2010,(5):574 ~ 581
- 12 Sharma B,Ubaghs L,Keul H,Höcker H,Loontjens T,van Benthem R. Polymer,2004,45:5427 ~ 5440
- 13 Sharma B,Ubaghs L,Keul H,Höcker H,Loontjens T,van Benthem R. Macromol Chem Phys,2004,205:1536 ~ 1546
- 14 Nery L,Lefebvre H,Fradet A. Macromol Chem Phys,2003,204(14):1755 ~ 1764
- 15 Zhao Jingbo(赵京波),Tan Xinxian(谭新宪),Yang Wantai(杨万泰). Chinese patent(中国专利),200910084216. X. 2009-15-15
- 16 Maier S,Loontjens T,Scholtens B,Mülhaupt R. Macromolecules,2003,36:4727 ~ 4734
- 17 Li Shaoxiong(李绍雄),Liu Yijun(刘益军). Polyurethane Adhesive(聚氨酯胶粘剂). 3rd ed(第三版). Beijing(北京): Chemical Industrial Publisher(化学工业出版社),1998. 396 ~ 398
- 18 D'Alò B,Coppola G,Pallesi B. Polymer,1974,15(3):130 ~ 132
- 19 Stepaniak R F,Garton A,Carlsson D J,Wiles D M. J Polym Sci: Polym Phys Ed,1979,17(6):987 ~ 999

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYESTERAMIDES DERIVED FROM ϵ -CAPROLACTAM AND AMINOETHANOL

LIU Shiyue, LI Chenguo, ZHAO Jingbo, JIANG Shengling, YANG Wantai

(Key Laboratory of Carbon Fiber and Functional Polymers, Ministry of Education, State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering,
College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract Provided a method to synthesize Nylon-6 oligomers with certain molecular weight and to further synthesize polyesteramides having short Nylon-6 segments connected by ester linkages. Polyamide prepolymer (PrePA) with molecular weight of 524.6 to 808.1 was synthesized by a ring-opening polymerization of ϵ -caprolactam in the presence of aminoethanol under the catalysis of H_3PO_3 . The chain extension of the PrePAs was studied using *N,N'*-carbonylbiscaprolactamat (CBC) and 2,2'-(1,4-phenylene)-bis(2-oxazoline) (PBOX) as combined chain extenders. Through polycondensation of PrePA with adipic acid, polyesteramide prepolymers (PrePEA) with intrinsic viscosity of 0.22 ~ 0.30 dL/g were synthesized. Chain extension of the PrePEAs was carried out using PBOX and CBC as combined chain extenders and the chain extended polyesteramide (ExtPEA) with intrinsic viscosity up to 0.74 dL/g was obtained. The ExtPEAs were characterized by FTIR and ^1H -NMR spectra, differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), wide angle X-ray scattering (WAXS) and tensile test. The DSC study showed that after chain extension the T_m and ΔH_m of the polyesteramides decreased. ExtPEA with $[\eta]$ of 0.72 dL/g had the T_g of 30°C and T_m of 163°C. WAXS characterization showed that the ExtPEA had similar crystal characteristics to the Nylon-6 crystallites. TGA study showed that the ExtPEA had good thermal stability with initial decomposition temperature over 330°C. Tensile test showed that typical ExtPEA samples had a tensile strength of 14.1 MPa and a strain at break of 68.6%. The ExtPEA has high T_m , good thermal stability and moderate tensile strength, and is suitable for melt processing. Meanwhile, presence of the ester linkages and lower crystallinity in the ExtPEA may lead to improved biodegradability of the ExtPEA compared to the normal nylon-6.

Keywords Aliphatic polyesteramide, Chain extension, Caprolactam, Aminoethanol, Adipic acid