

尼龙 66 盐固态缩聚反应的研究*

曾汉民 冯力

(中山大学高分子研究所)

摘 要

采用测定转化率和特性粘数、红外光谱、偏光显微镜、扫描电镜和 DSC 等方法,研究了结晶尼龙 66 盐固态缩聚过程的反应历程、初生态尼龙 66 的结晶形态及其热行为与热历史的关系。实验结果表明,在缩聚过程中尼龙 66 盐结晶的缺陷可以诱发大分子相的成核,并出现外延结晶过程。发现,初生态尼龙 66 呈现出原纤状结构状态,且原纤的取向取决于反应条件;讨论了初生态尼龙 66 在 DSC 谱上所出现的熔融双峰现象。

尼龙 66 盐的固态缩聚反应已有报道^[1-7]。但是,关于这类盐的离子晶体固态缩聚反应历程及其结晶转化过程的规律尚缺乏深入研究。本工作试图研究尼龙 66 盐单体在其结晶熔点以下直接固态缩聚的反应历程与结晶形态转变的关系,及其初生态尼龙 66 的热行为特征与热历史的关系。

实 验 方 法

原料

尼龙 66 盐经 82% 乙醇重结晶两次,所得干燥成品为白色细小菱形晶体。熔点 195℃。

缩聚方法

缩聚反应装置见图 1。将一定量的干燥尼龙 66 盐置于反应器中,通氮冲洗反应系统,在预定的温度和氮气流下进行固态缩聚。达到反应时间后,在氮气下冷却至室温,取出,产物为白色粉末状尼龙 66 树脂,略有“似烧结”现象。

表观转化率和特性粘数的测定

将初生态尼龙 66 用蒸馏水反复多次浸泡,抽提掉未转化的单体,直至重复换水抽提而样品不再减重为止。表观转化率(R)按下式计算:

$$R(\%) = \frac{W_1}{W_2} \times 100$$

式中 W_1 、 W_2 分别为抽提前后样品重量。

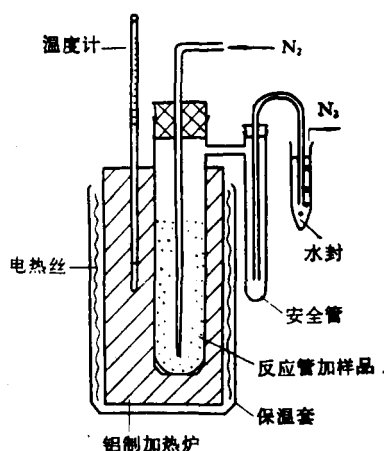


图 1 固态缩聚反应装置图

* 1981 年 11 月 4 日收到, 1983 年 5 月修改完毕。

将抽提后的样品溶于 90% 甲酸中, 在 25℃ 下测定其溶液粘度。特性粘数 $[\eta]$ 按一点法公式^[8]计算。

红外光谱和热分析

用 Perkin Elmer 580 B 型仪器测定红外光谱, 样品用 KBr 压片。用上海天平仪器厂出品的 CDR-1 型差动热分析仪, 在氮气下进行 DSC 研究, 升温速率 10℃/分。

显微镜观察

偏光显微镜观察用样品的制备是将尼龙 66 盐的水-乙醇溶液滴在玻片上挥发成膜; 或是将初生态尼龙 66 样品直接用邻苯二甲酸二丙烯酸酯聚合固化后切片, 厚度 $\sim 7\mu$ 。

尼龙 66 盐及其固态缩聚反应产物形态的研究是按文献[9]方法制样, 用日本 HU-12 A 型透射电镜的扫描附件观察。

结 果 与 讨 论

本实验所用尼龙 66 盐的红外光谱图显有 $2600-3000\text{cm}^{-1}$ 的宽、强吸收带, 表征 $-\text{NH}_3^+$ 的伸缩振动; 1400cm^{-1} 处为有机酸铵盐的强、锐吸收峰; 650cm^{-1} 处为 $-\text{COO}^-$ 的纵摇摆振动吸收峰^[10]。这些结果证明尼龙 66 盐是 $-\text{COO}^- \text{H}_3\text{N}-$ 构成的离子晶体(图 2)^[11]。尼龙 66 盐在高温下可在固态中发生分子间脱水缩聚反应, 其产物呈现出尼龙 66 大分子的红外光谱所特有的吸收峰。

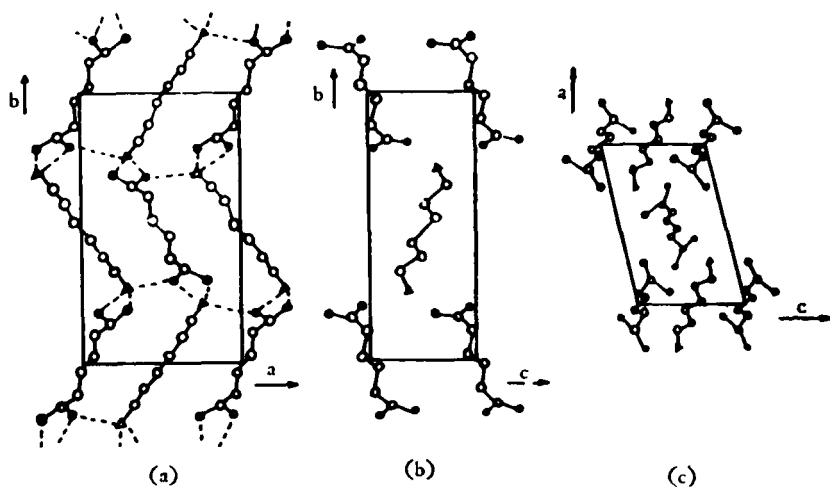


图 2 尼龙 66 盐的晶胞

○ 碳 ● 氧 ▲ 氮 --- 氢键

实验结果表明, 在本实验温度下, 开始一定时间内不发生单体的转化(见表 1)。这个

表 1 固态缩聚开始时生成不溶水物的时间

温度 (°C)	185	180	175	170
时间 (分)	5—7	7—9	9—11	11—13

不出现单体转化的时间(或称诱导期)是随反应温度的升高而减小。同时,由偏光显微镜观察到的反应过程结晶形态的变化可知,要经过一段反应时间后,才逐渐出现大分子的晶粒,但固态反应的产物难于形成完整的球晶(图 3)。因此尼龙 66 盐在其熔点下的固态缩聚反应具有与温度和时间密切相关的诱导期特征。

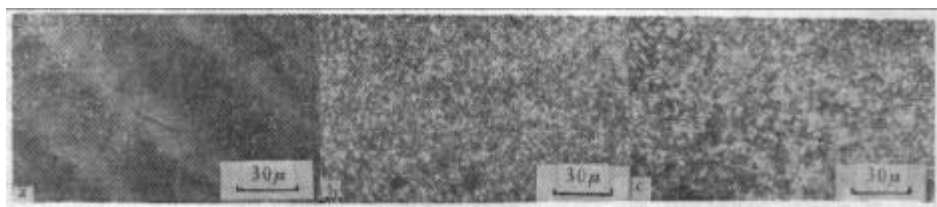


图 3 尼龙 66 盐固态缩聚样品的偏光显微镜图

a、b、c 分别为反应 15 分钟、30 分钟、85 分钟;反应温度 178℃

图 4、5 示出表观转化率(R)随时间的变化趋势。如同一般非均相反应一样,完整的转化曲线类似 S 形。图 4 示出温度对 R 的效应很大,大约每上升 2℃, R 加快一倍,这意味着单体的转化过程活化能相当大。但在接近单体熔点附近(如 185℃),仍有较大的转化速率,在较短的时间内转化就接近完全。图 5 示出氮气流增大能加快单体转化的现象。其原因可能是:尼龙 66 盐的固态缩聚是异相反应,它分两步进行,先是大分子相在单体相中成核,接着是大分子相的增长。通常成核主要发生在单体晶体的缺陷(如表面、位错及杂质等)周围^[6]。我们发现,在反应温度下尼龙 66 盐的组分(如己二胺)将部分挥发,其结果必将在单体晶体中留下空穴,从而形成一种新的缺陷——空穴缺陷。显然这种缺陷

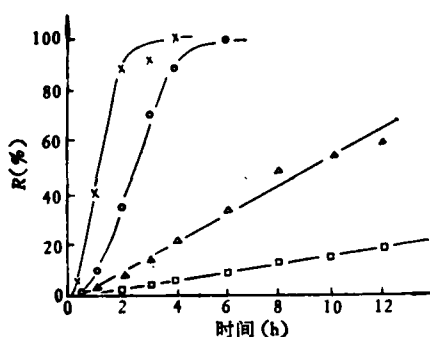


图 4 R 与时间的关系

氮气流: 0.5 l/h; × 185℃; ○ 180℃;
△ 175℃; □ 170℃

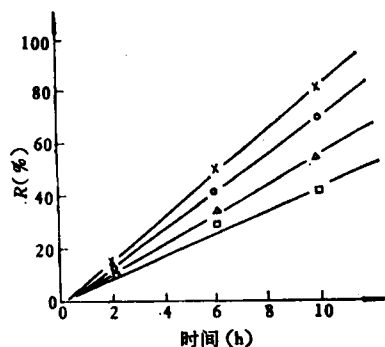


图 5 R 与时间的关系

温度: 175℃; □ 0.25 l/h; Δ 0.5 l/h;
○ 1.0 l/h; × 1.5 l/h

表 2 不同真空度下反应时表观转化率的变化(175℃ 下反应)

余压 (mmHg)		760	180	18	2
$R(\%)$	1 小时	2	3	5.5	20
	2 小时	9	11	27.5	92

有助于作为大分子相成核的诱发中心。必须指出, 缩聚反应时通入的氮气除了排除反应系统的氧和带出副产物水以外, 还将促进上述挥发过程的加快, 使空穴缺陷增多, 从而导致成核数目增多, 转化加快。如果在真空中反应, 转化会大大加快 (见表 2)。这表明空穴成核在尼龙 66 盐的固态缩聚反应过程起着重要作用。

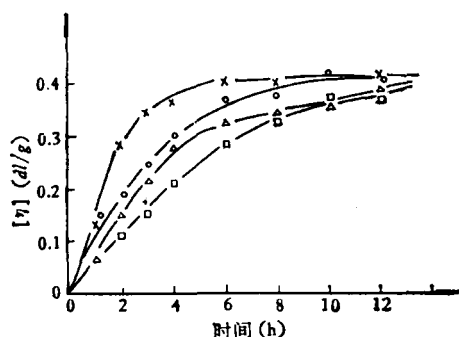


图 6 氮气流为 0.5 l/h 下, $[\eta]$ 与时间的关系
× 185°C; ○ 180°C; Δ 175°C; □ 170°C

缩聚 3 小时, 然后在 230°C 时 (低于尼龙 66 高聚物熔点) 于氮气下再缩聚 5 小时, 所得尼龙 66 的 $[\eta]$ 可达 1.3 dl/g。

把抽提后的初生态尼龙 66 样品进行 DSC 研究, 结果表明, 初生态尼龙 66 具有熔融双峰的特征 (图 7)。实验结果还证明, 具有双峰相对大小不同的两个样品 (图 8 中的 0h 和 13h), 其 X-射线衍射峰的位置和强度虽一样, 但样品的热历史 (如退火) 可明显影响样品双峰的相对大小 (图 8)。因此, 这里两个熔融峰很可能是分别代表样品中尼龙 66 的两种结晶结构。若把图 7 中高温熔融峰定义为 I 型, 低温熔融峰为 II 型, 则 $y = \text{II 型面积} /$

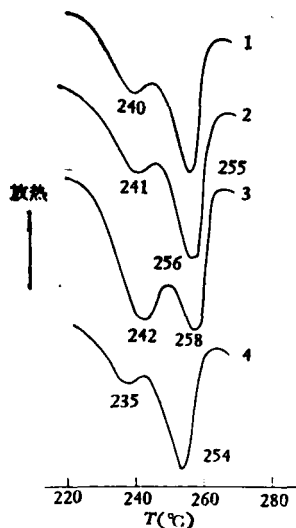


图 7 固态缩聚尼龙 66 的 DSC 图
各曲线意义见表 3

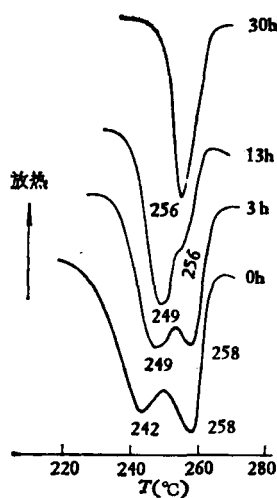


图 8 220°C 不同时间退火后固态缩聚尼龙 66 (185°C, 3h) 的 DSC 图

表 3 从 DSC 图算出的固态缩聚尼龙 66 的结晶度和 γ 值

样 品	固态缩聚条件	$x(\%)$	γ
1	170℃, 12 小时	31	0.43
2	175℃, 10 小时	31	0.53
3	185℃, 8 小时	37	1.38
4	185℃, 3 小时		0.45

I 型面积,利用苯甲酸标定过的峰面积可得熔融热,然后根据 $x(\%) = (\Delta H_f^*/\Delta H_f) \times 100$ 公式^[12]计算其结晶度,结果列于表 3。由此可知,较高温下固态缩聚产物的 γ 值比较低温度下的大(表 3 中 3 号与 2 号),而且缩聚反应时间长的比时间短的 γ 值大(表 3 中 3 号与 4 号)。因此可以推论,在尼龙 66 盐固态缩聚反应中,生成的大分子首先形成 I 型(高温峰),随着反应继续进行,逐渐形成了 II 型(低温峰)。由于相应的结晶度变化不大,因此 II 型可能主要是由 I 型转化而成。反应温度高和反应时间长将有利于这个转化进行,导致其 γ 值也增大。如果把初生态样品进行高温退火, I 型就会完全转化为 II 型;同时随退火时间的增加 II 型的熔融温度也在不断上升(图 8)。若将样品从溶液中快速沉淀或从熔体中快速冷却,则完全生成 I 型,即 DSC 谱线上只有一个高温熔融峰(图 9)。这与从熔融缩聚尼龙 66 得到的 DSC 结果是一致的^[13]。有关初生态尼龙 66 熔融双峰及其受热历史影响所引起的结构变化的实质尚待进一步研究。

图 10 是尼龙 66 盐和经过固态缩聚后初生态尼龙 66 的 SEM 图。从图可知,固态缩聚产物表面产生了许多直径为几百—几千 Å、长度不等的“原纤”状结构。185℃ 下反应的“原纤”多而密,分布均匀,而且部分“原纤”排列呈放射状。若 175℃ 下反应 8 小时的样品,则其自由表面的“原纤”较少和不太均匀,但其取向较有规则,多数平行或垂直于晶棱的方向排列。固态缩聚所得尼龙 66 产生“原纤”结构形态的主要原因是异相反应过程出现连续缩聚——结晶 (Successive polyco-

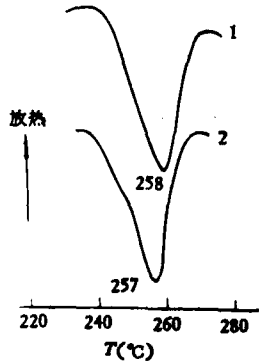


图 9 尼龙 66 样品的 DSC 谱图
(1) 溶液快速沉淀; (2) 熔融快速冷却

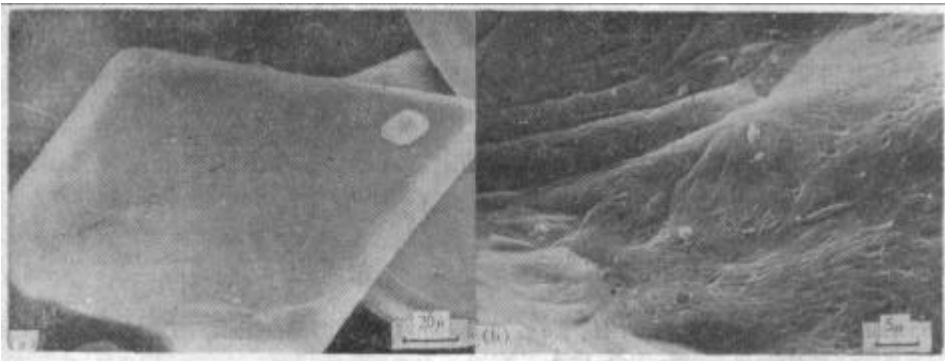


图 10 尼龙 66 盐 (a) 和经 185℃, 8 小时固态缩聚的初生态尼龙 66 (b) 的 SEM 图

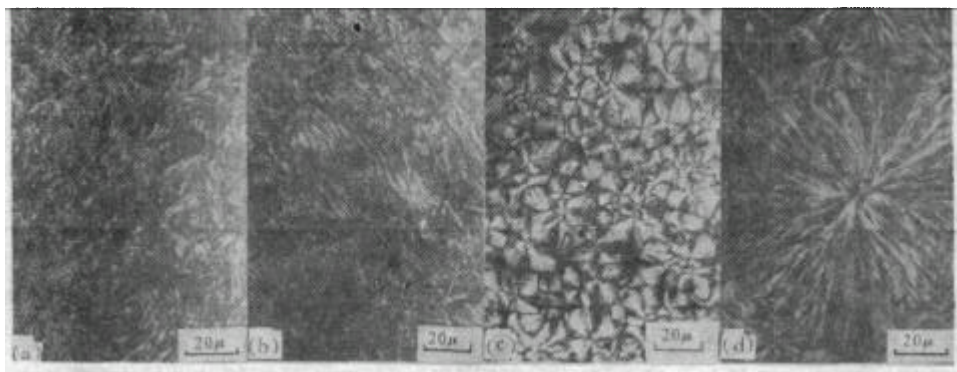


图 11 偏光显微镜图

a、b: 初生态尼龙 66 (185°C, 6h) 的切片; c: 初生态尼龙 66 经熔融后自然冷却结晶; d: 经熔融后恒温结晶 (241°C, 1h)

ndensation crystallization) 的结果。“原纤”的规则取向,则是由于反应中生成的尼龙 66 大分子在尼龙 66 盐单体晶体上的外延结晶 (epitaxial crystallization) 所引起的^[1]。这种现象表明,在尼龙 66 盐的固态缩聚中,不仅有局部的化学作用,而且也存在外延规整过程。但反应温度越高,外延作用越小,“原纤”越倾向于放射状排列的结构形态。事实上,将初生态尼龙 66 样品包埋切片观察,可清楚见到“原纤”放射状排列的结构形态 (图 11a); 同样也存在许多平行取向的“原纤” (图 11b),有类似于大分子在异相表面生成的横晶 (trans-



图 12 经水抽提后固态缩聚初生态尼龙 66 样品的 SEM 图

反应条件: a. 185°C, 8h; b. 175°C, 8h.

crystal)。显然,这里的异相就是原来存在的尼龙 66 盐单晶相。偏光显微镜图所反映的晶粒内部情况同 SEM 图所表示的晶粒表面情况相类似。然而这种初生态尼龙 66 经熔融自然冷却后很容易形成球晶 (图 11c); 熔融后恒温结晶时可形成更完整的大球晶 (图 11d)。

从图 12 可知,185°C 反应所得的样品 ($R = 99\%$) 抽提后“原纤”形态没变化;而 175°C 反应所得的样品 ($R = 52\%$) 抽提后出现了不少空洞,这可能是由于单体被水抽提后留下的空洞。虽然 R 相差很大 (图 4 所示),但经抽提后低温 (如 175°C) 和高温 (如 185°C) 下缩聚同样时间 (如 6 小时) 所得样品的 $[\eta]$ 值相近 (图 6)。这些事实说明,本体系中缩聚温度升高使 R 增大,可能主要是由于提高了成核速率。若固态缩聚反应温度低,则由于大分子相难以成核而使转化慢。一旦出现成核时,温度对大分子相的增长就影响不大了。

参 考 文 献

- [1] Волохина, А. В., Кудрявцев, Г. И., *Хим. Волокна*, 1959, (5), 13; 1964, (6), 30.
- [2] 相宅省吾,富岡政洋,荒木忠昭,高化, 1966, 23(254), 415.
- [3] Macehi, E. M., Orossoff, N. M. and Morawetz, H., *J. Polym. Sci.*, A-1, 1968, 6(8), 2033.

- [4] Frayer, P. D., Lando, J. B., *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **1969**, 9, 456.
- [5] Хрипков, Е. Г., Бранова, С. А., Харитонов, В. М., Кудряцев, Г. И., *Высокомолек. соед.*, **1972**, Б 14, 172, 189.
- [6] Jones, D. C., White, T. R., "Step-Growth Polymerizations", Edited by Solomon, D. H., **1972**, p. 74.
- [7] Хрипков, Е. Г., Лавров, Б. Б., Харитонов, В. М., Кудряцев, Г. И., *Высокомолек. соед., Краткие Сообщения*, **1976**, 2, 82.
- [8] 合成材料老化研究所, 老化通讯, **1975**, (4), 7.
- [9] 曾汉民等, 材料工艺, **1979**, (6), 35, 48.
- [10] 堀口博, "赤外吸光図説總覽", 三共出版株式会社, **1977**.
- [11] Brown, C. T., *Acta Crystal.*, **1966**, 21(2), 185.
- [12] Ke, B., "Newer Methods of Polymer Characterization", **1964**, p. 358.
- [13] Bell, J. P., Dumbleton, J. H., *J. Polym. Sci.*, A-2 **1969**, 7, 1033.

INVESTIGATIONS ON SOLID-STATE POLYCONDENSATION OF NYLON 66 SALT

Zeng Hanmin and Feng Li

(Research Institute of Polymer, Zhongshan University)

ABSTRACT

During solid-state polycondensation of crystalline nylon 66 salt (Hexamethylenediamonium adipate) the mechanism of reaction, crystalline morphologies and the relations of thermal behaviour to the thermal history for the nascent nylon 66 have been studied by the use of a number of techniques including determination of conversion rate and of intrinsic viscosities, IR, polarized light microscopy, SEM and DSC. The results indicate that the defects in crystals of nylon 66 salt may introduce the nucleation of the resulting polymer phase, and there are epitaxial crystallization processes in the polycondensation. It was found that the morphologies of fibril-like structure are formed in nascent nylon 66, and the orientation of fibrils is dependent on the conditions used. Double melting peaks during DSC analysis for the nascent nylon 66 in this system are discussed.