

阴离子聚合 PA6 与苧麻纤维复合反应中的阻聚 与变色机理的研究*

阚 泽 陈 鹏 刘正英 冯建民 杨鸣波**

(四川大学高分子科学与工程学院 高分子材料工程国家重点实验室 成都 610065)

摘 要 通过浇注成型的方法研究并发现了苧麻纤维与阴离子聚合尼龙 6 (APA-6) 反应加工过程中严重的阻聚和变色问题. 为了分析阻聚和变色的机理并寻找解决方案, 选取了 3 种不同的引发剂 (氢氧化钠、己内酰胺钠盐和己内酰胺溴化镁) 分别与微晶纤维素 (MCC) 在 150 ℃ 的真空条件下反应. 然后分别采用傅里叶变换红外光谱、原子吸收光谱、X-射线衍射和核磁共振波谱表征了引发剂和 MCC 反应前后的变化. 结果证明, 阻聚和变色的机理是在强碱性和高温条件下, 纤维素发生了剥皮反应, 产生的副产物又极易与引发剂反应, 因此导致 APA-6 中起引发作用的己内酰胺阴离子被消耗, 从而使得聚合反应终止. 另外, 由于己内酰胺溴化镁 (C1) 的低活性和弱碱性, 使得剥皮反应很大程度的降低, 进而避免了引发剂阴离子的消耗, 从而使得阻聚和变色问题得到明显改善, 最终实现了通过反应加工的方法制备 APA-6 与苧麻纤维复合材料的目的.

关键词 阴离子聚合尼龙 6, 苧麻纤维, 反应加工, 剥皮反应

环境恶化、资源缺乏和能源危机使人类认识到保护环境和有效利用资源对实现社会和经济持续发展的重要性和迫切性. 复合材料以高强度、节能等不可替代的优势在材料科学领域占有一席之地, 但是许多复合材料的废弃、回收和再生困难等带来日益严重的环境问题. 随着人们环保意识的增强, 可再生、可持续利用与可降解生物材料的应用倍受关注和重视. 而天然纤维作为一种价廉、质轻、比强度和比刚度高、可自然降解的环保型材料尤其受到越来越多的学者关注^[1~6]. 天然纤维中麻类纤维和竹类纤维的综合性能最高, 称为高性能天然纤维. 另外纤维织物材料由于其具有连续的结构, 能够达到更好的增强效果, 所以本文采用的天然纤维为纯苧麻纤维织物.

纤维织物增强复合材料越来越多的被应用于制备高性能、质轻的结构材料^[7, 8]. 但是其加工中存在浸润的难题, 传统熔融加工的方法很难得到浸润均匀的材料, 所以目前对于纤维织物增强复合材料的研究还主要集中在以热固性树脂为基材的方面^[6, 9~11]. 但是由于热固性树脂的低韧性、低温脆性以及不可回收性等缺点, 已经有逐渐被热塑性树脂代替的趋势^[12]. 本文中采用的基材是阴

离子聚合尼龙 6 (APA-6), 其反应聚合温度在树脂的熔点和结晶温度以下, 因此结晶和聚合过程是同时发生的, 从而使得 APA-6 具有独特的聚合物形态, 包括高结晶度、较小的球晶尺寸和高分子量, 是一种综合性能优异的工程材料^[13, 14]. 更重要的是其原料在加工条件下具有非常低的黏度, 不仅有利于对纤维的浸润, 而且提供了纤维表面与聚合物基体之间形成化学键合的机会, 因此有利于提高纤维与树脂基体之间的界面性能, 从而使得新材料具有更加优异的机械性能^[7, 15~17].

目前, 传统类纤维织物增强 APA-6 复合材料的研究已经有所报道^[7, 8, 18~20], 但关于天然纤维增强 APA-6 的研究在国内外还鲜有涉及. 其原因首先是阴离子聚合对实验环境的要求极为苛刻, 反应加工中很容易被氧化或被质子类杂质阻聚^[21], 其次天然纤维主要的成分纤维素中, 带有大量高活性羟基和末端还原性醛基, 所以 APA-6 与苧麻纤维反应加工中容易发生一些物理或化学反应, 这些反应可能会影响到阴离子聚合的顺利进行^[7, 22]. 因此, 本文的重点是分析 APA-6 与苧麻纤维反应加工中可能发生的反应, 并深入探讨两者之间的反应机理, 希望实现通过反应加工的

* 2013-09-29 收稿, 2013-11-12 修稿; 国家自然科学基金创新群体项目 (51121001) 资助.

** 通讯联系人, E-mail: yangmb@scu.edu.cn

方法制备 APA-6 与苧麻纤维复合材料的目,从而制备出综合性能优良的新型环保材料。

1 实验部分

1.1 主要原料

己内酰胺 (CL), 含水量 $\leq 0.04\%$, 德国 BASF 化工公司; 氢氧化钠 (NaOH), 含量 $\geq 96\%$, 成都科龙化工试剂厂; 己内酰胺钠盐 (C10), 含量为 1 mol/kg CL , 德国 Brüggemann 化工公司; 己内酰胺溴化镁 (C1), 含量为 1.8 mol/kg CL , 德国 Brüggemann 化工公司; 双酰化内酰胺-1,6-己二胺 (C20), 含量为 2 mol/kg CL , 德国 Brüggemann 化工公司; 普通水解尼龙 6 (HPA6), 牌号 AKULON F223D, DSM 公司; 苧麻纤维织物, 由原麻经脱胶纺织而成, 四川川东麻纺织有限公司; 微晶纤维素 (MCC), 药用级, 含量 $97\% \sim 102\%$, 成都科龙化工试剂厂; D_2O , 氧含量 99.9% , 北京崇熙科技公司. 引发剂和活化剂用量分别为 $1.2 \text{ mol}\%$ 和 $0.6 \text{ mol}\%$.

1.2 试样制备

1.2.1 浇注成型制备 APA-6 与苧麻纤维复合材料

首先将一定量的 CL 加入到烧瓶中, 升温至反应混合温度 (110°C), 待充分熔融后抽真空除水. 然后加入适量的引发剂 (C10 或 C1) 并继续抽真空除水, 最后加入适量的活化剂 (C20), 混合均匀后再次抽真空除水. 随后将精制的原料浇注至经真空烘箱预热并干燥的苧麻纤维织物中, 迅速抽真空至 -0.09 MPa , 在聚合温度 (150°C) 下反应 60 min , 制得所需的样品。

1.2.2 引发剂与 MCC 反应样品的制备

选取 3 种碱性不同的引发剂 (NaOH、C10、C1) 分别与 MCC 混合均匀, 升温至 100°C 抽真空除水后, 继续升温至 150°C , 反应 30 min . 随后冷却至室温, 通过抽滤将 MCC 与溶于水的引发剂分离, 分别表征其反应前后成分的变化, 用于两者之间反应机理的分析。

1.3 结构与性能测试

1.3.1 傅里叶变换红外光谱 (FTIR)

将粉末状待测样品与溴化钾混合研磨均匀后压片, 采用 560FTIR Spectrometer 型红外光谱仪进行透射分析, 波数范围为 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$.

1.3.2 原子吸收光谱 (AAS)

将 C10 和 MCC 反应前后的粉末状样品分别

溶解于水和硝酸中配成一定浓度的溶液, 采用美国 VARIAN 公司的 SpectrAA 220FS 型原子吸收光谱仪定量分析 4 种样品中 Na 元素的含量。

1.3.3 核磁共振波谱 (NMR)

将适量干燥的粉末状样品溶于重水中, 采用瑞士 Bruker 公司的 AV II-600 MHz 型核磁共振波谱仪进行碳谱扫描测试。

1.3.4 X 射线衍射 (XRD)

采用荷兰飞利浦公司 XPert Pro MPD X 射线衍射仪表征 MCC 反应前后的变化. 采用 Cu 靶 ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$), 操作电压和电流分别为 45 kV 和 40 mA . 2θ 角的扫描范围为 $0^\circ \sim 50^\circ$, 速度为 $3^\circ/\text{min}$.

1.3.5 转化率

取少量试样磨成粉末后称重 (m_{tot}), 然后在索氏抽提器中用蒸馏水回流 12 h . 干燥后, 再对试样称重 (m_{pol}). 由于己内酰胺单体在水中易溶解, 而 PA6 不溶, 因此, 可根据式 (1) 和 (2) 分别计算纯 APA-6 和复合材料的转化率, 分别记为 DOC 和 DOC'. 纤维含量 (m_f) 通过甲酸溶解复合材料获得。

$$\text{DOC} = \frac{m_{\text{pol}}}{m_{\text{tot}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{DOC}' = \frac{m_{\text{pol}} - m_f}{m_{\text{tot}} - m_f} \times 100\% \quad (2)$$

1.3.6 结晶度

采用 TA Q20 型示差扫描量热仪 (DSC) 测定各试样的结晶度. 先将试样在 50°C 烘箱中干燥 12 h , 然后称取 $3 \sim 5 \text{ mg}$, 在 N_2 保护下以 10 K/min 的升温速率升至 250°C , 记录熔融曲线, 结晶度按方程 (3) 和 (4) 分别计算纯 APA-6 和复合材料的结晶度, 分别记为 X_c 和 X'_c

$$X_c = \left(\frac{\Delta H_m}{\Delta H_{100}} \right) \left(\frac{1}{\text{DOC}} \right) \times 100\% \quad (3)$$

$$X'_c = \left(\frac{\Delta H_m}{\Delta H_{100}} \right) \left(\frac{m_{\text{tot}}}{m_{\text{tot}} - m_f} \right) \left(\frac{1}{\text{DOC}'} \right) \times 100\% \quad (4)$$

其中, ΔH_m 为试样的熔融焓, ΔH_{100} 为试样在 100°C 结晶时的熔融焓, 取 $190 \text{ J/g}^{[23]}$.

1.3.7 黏均分子量

采用乌氏黏度计测量 HPA6、纯 APA-6 及其复合材料的黏均分子量. 各取 150 mg 的粉末状试样充分溶解于 30 ml 85% 的甲酸中, 其中复合材料需要先其溶解于甲酸中, 过滤去除纤维后, 再用去离子水沉淀出 APA-6 树脂. 采用公式 (5) 计算

其黏均分子量,记为 M . 其中 $[\eta]$ 为特性黏度, $K' = 0.023 \text{ ml/g}$, $\alpha = 0.82^{[24]}$.

$$[\eta] = K'M^\alpha \tag{5}$$

2 结果与讨论

2.1 APA-6 与苧麻纤维反应加工中的阻聚和变色现象

首先以传统钠盐类作为引发剂(C10),通过浇注成型研究了 APA-6 与苧麻纤维反应加工过程中的现象,结果如图 1 所示. 经浇注后纤维迅速由白色变为棕色,且反应完毕后浸润至纤维内的原料仍呈液体状,未能进行聚合反应;相反未浸润至纤维内的原料则是顺利聚合成为白色固体.

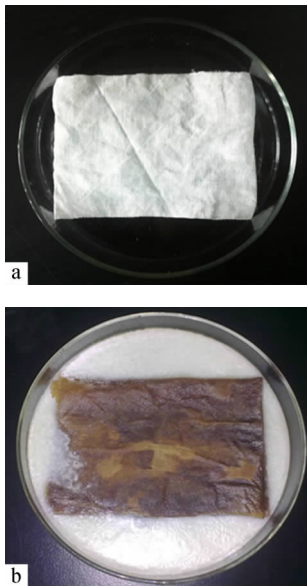


Fig. 1 Casting process for ramie fiber-reinforced APA-6 composites: (a) before casting and (b) after casting

经初步分析后认为,导致上述反应现象的原因可能是由于苧麻纤维在聚合温度下发生热降解,导致了变色现象,进而产生了阻聚;又或者是由于苧麻纤维自身分子结构中发生了一定的化学反应所致.

目前已知苧麻纤维在空气中的热降解过程,大致可以分为以下几个阶段:25 ~ 150 ℃,物理吸附水受热蒸发;150 ~ 240 ℃,脱去化学结合水,间或有去氢作用;250 ℃ 以上开始有断键反应发生,热稳定性剧降^[25, 26]. 然而众所周知 APA-6 是在无水和无氧的条件下进行的,此条件下苧麻纤维的热稳定性比空气中更高,因此在以上聚合温度下苧麻纤维显然未到达降解的条件,所以可以判断以上反应中的变色和阻聚问题并不是由于苧麻纤维的热降解所致.

另外,APA-6 是在碱性和高温的条件下进行的,在此加工条件下苧麻纤维主要可能发生以下反应^[27 ~ 29]:(1)剥皮反应,是指末端含有还原性醛基的纤维素脱去含有该醛基的葡萄糖分子的反应,每分子大约脱去 50 ~ 60 个糖单位直到产生的纤维素末端基转化为偏变糖酸基的稳定反应为止,因此剥皮反应实际上是 3 个条件,即碱液、150 ℃ 以下温度和末端醛基.(2)碱性水解反应,是指当反应温度在 150 ℃ 以上时,纤维素葡萄糖苷键断裂,产生还原性末端基和水解产物单糖,聚合度下降.(3)羟基氢离子化反应,如图 2 所示,是指纤维素结构上的大量高活性羟基与浓碱作用时生成碱纤维素的过程,根据葡萄糖基环中处于不同位置上的醇羟基对碱的反应能力不同,可以生成分子化合物或醇化物型化合物.

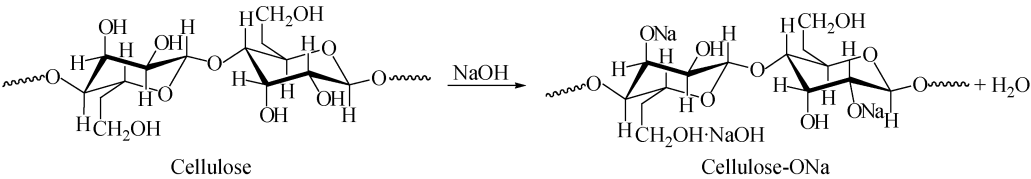


Fig. 2 Reaction mechanism for the generation of alkali cellulose

总之,苧麻纤维在反应加工中的变色和阻聚问题并不是由于纤维热降解造成的,从而可以排除降解使得纤维性能下降的忧虑. 关于变色和阻聚现象的机理,下面将通过实验和进一步表征予以深入探讨.

2.2 APA-6 与苧麻纤维反应加工中的阻聚和变色机理的探讨

为了进一步探讨 APA-6 和苧麻纤维在反应加工中的阻聚和变色机理,选择了 3 种不同的引发剂分别与微晶纤维素在 150 ℃ 的真空条件下进行反应. 采用 MCC 代替苧麻纤维织物可以排除其

中半纤维素、木质素等杂质的影响. 选用 NaOH 是为了排除己内酰胺对反应的影响, 而 C1 是一种在 APA-6 中应用量相对较少的新型引发剂^[15]. 另外, 3 种引发剂碱性强弱有所不同, 依次为 NaOH > C10 > C1.

3 种混合物反应后的结果如图 3(a) 所示. 其中不溶于水的纤维素沉于底部, 颜色变化不大; 上层溶液中可能是引发剂和副产物的水溶液, NaOH 和 C10 体系上层水溶液为深褐色, 而 C1 体系几乎未变色. 由此可以初步得出, 变色反应与体系碱

性强弱有关,碱性越强,变色反应越明显.然后将反应后的3种混合物经抽滤,分离出MCC固体,如图3(c)~3(e)所示,可以发现纤维素自身颜色的确无明显变化.进而,将C10/MCC体系反应后经抽滤得到的深褐色液体冷冻干燥,可得到图3(f)所示的棕色粉末.因此,通过以上研究结果可以得到一定的结论,即变色反应是在强碱性和高温条件下,由纤维素反应产生的某种副产物所引起的,这种副产物应为小分子且极易溶于水的物质.

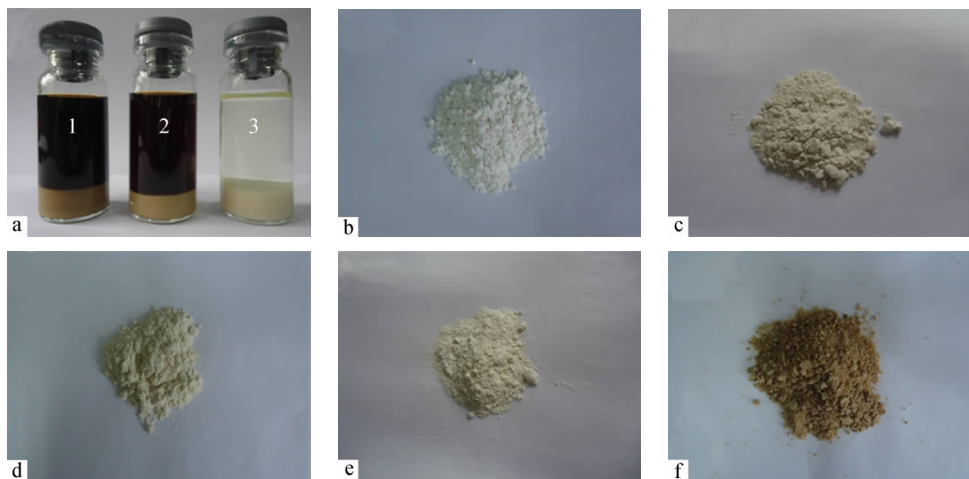


Fig. 3 (a) The compounds after reaction dissolved in distilled water, 1-NaOH/MCC, 2-C10/MCC, 3-C1/MCC; (b) MCC; (c) MCC after reaction with NaOH; (d) MCC after reaction with C10; (e) MCC after reaction with C1; (f) The powder obtained from freeze-drying the discoloration solution (marked as C10')

通过 2.1 节中对纤维素在碱性和高温条件下可能发生的反应分析,可知能够产生小分子副产物的反应可能为剥皮反应或碱性水解反应.由于

反应体系是在真空除水的条件下进行的,所以发生碱性水解反应的几率大大减小.剥皮反应的机理如图4所示(其中 $(G)_n$ = 纤维素)^[27, 28].

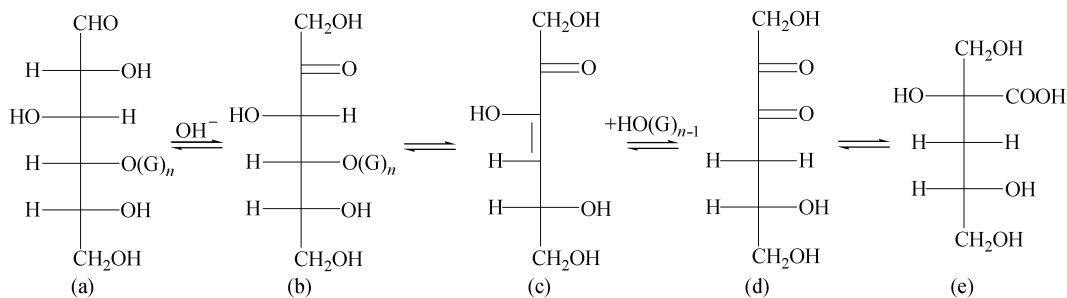


Fig. 4 The reaction mechanism of the peeling reaction of cellulose

若要证明变色反应是由纤维素的剥皮反应所致,只需证明在其反应后的变色产物中含有剥皮反应如图 4(e)式所示的最终主要产物. 首先采用 FTIR 表征了图 3(f)所示棕色粉末(C10')以及其经乙醚提纯后的产物 C10'-pure(乙醚可溶解其中

含有的己内酰胺),如图5所示.与C10相比,C10'的红外图谱几乎没有变化,主要还是己内酰胺的特征图谱^[30].唯一不同的是其在 3400 cm^{-1} 处的峰强度明显变大,这可能是MCC副产物分子中带有羟基或样品中含有水分造成的,但仍没有

直接证据判断副产物的生成. C10'-pure 经乙醚提纯后除掉了其中含有的大量己内酰胺,使得副产物的相对含量大大提高,结果使得其图谱发生了明显的变化. 虽然在 1571 cm^{-1} 和 1650 cm^{-1} 处仍出现明显的吸收峰,但前者峰强度明显比后者要强. 由于其中大部分己内酰胺已经去除,说明此处 1571 cm^{-1} 代表的不完全是 N—H 键的振动峰,而更可能是羧酸盐的振动峰. 同时在 1050 cm^{-1} 和 3400 cm^{-1} 处出现 C—O 键的吸收峰,表明副产物中有羟基的存在. 1650 cm^{-1} 处的 C=O 吸收峰和 1313 cm^{-1} 处的 C—N 吸收峰也证明了 C10'-pure 中除了 MCC 的副产物,还有部分少量的己内酰胺钠盐或己内酰胺的存在^[31].

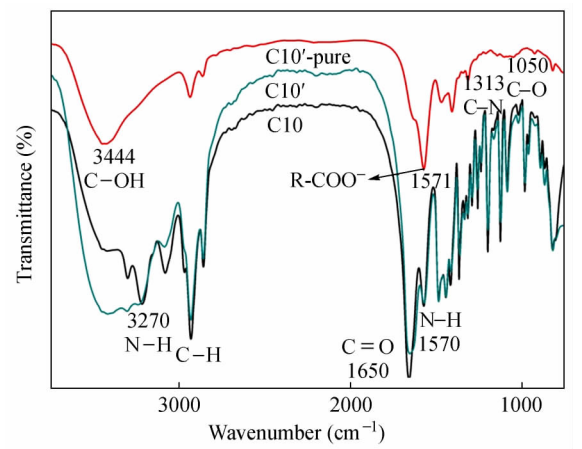


Fig. 5 FTIR spectra of C10, C10' and C10'-pure

为了进一步表征副产物的结构,采用 NMR 对 C10 和 C10'-pure 进行 ^{13}C 分析,结果如图 6 所示. 从图 6(a) C10 的图谱中可以得到代表己内酰胺和己内酰胺钠盐中不同碳元素的化学位移,分别为 $182.7(^1\text{C})$ 、 $35.6(^2\text{C})$ 、 $22.7(^3\text{C},^9\text{C})$ 、 $28.5(^4\text{C})$ 、 $29.9(^5\text{C})$ 、 $42.5(^6\text{C})$ 、 $183.9(^7\text{C})$ 、 $37.8(^8\text{C})$ 、 $25.8(^{10}\text{C})$ 、 $31.8(^{11}\text{C})$ 和 $40.6(^{12}\text{C})$ ^[32]. 从 C10'-pure 图谱中可以看出,其中仍存在一定量的己内酰胺和己内酰胺钠盐的结构,但在 δ 为 $61\sim 64(^{\text{a}}\text{C},^{\text{c}}\text{C},^{\text{f}}\text{C})$ 、 $72.3(^{\text{b}}\text{C})$ 、 171.2 和 $165.1(^{\text{e}}\text{C})$ 、 $42.5(^{\text{d}}\text{C})$ 处出现了新的吸收峰,其中 $\delta = 61\sim 64$ 代表 C-OH 或 C-ONa 结构中碳的化学位移,而 $\delta = 171.2$ 和 165.1 则分别代表 COONa 和 COOH 结构中碳的化学位移^[29, 33]. 综上所述,可以得出结论,变色溶液中的副产物的结构符合纤维素的剥皮反应最终产物的结构,因此可以判定变色反应发生的原因是由纤维素的剥皮反应所引起的.

通常 APA-6 阻聚的发生是由于反应中的引

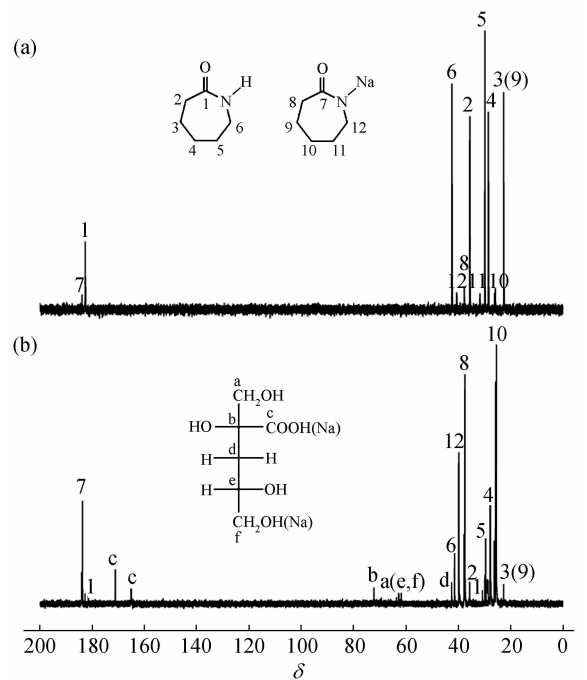


Fig. 6 The ^{13}C -NMR spectra of (a) C10 and (b) C10'-pure

发剂阴离子被质子类杂质消耗而引起的,而纤维素自身结构中的羟基和剥皮反应的产物均可以提供质子. 为了探讨阻聚作用的机理,首先通过 AAS 测量了 C10 和 MCC 反应前后 Na 元素含量的变化,如表 1 所示. C10 和 MCC 反应前后 Na 元素含量的变化量分别为 -0.02% 和 $+0.0165\%$,变化量很小. 另外,据研究证实碱纤维素的生成会引起苧麻纤维原始 X 射线衍射图谱的改变,但通过对 MCC 反应前后 XRD 的表征,如图 7 所示,发现其反应前后衍射图谱也没有发生变化^[29, 34]. 所以通过以上实验证实纤维素自身结构中的羟基与 C10 发生羟基氢离子化反应的程度较低,并没有大量碱纤维素的生成. 因为生成碱纤维的条件与碱的活性、碱液浓度、处理温度等密切相关,所以上述结论原因可能是 C10 中己内酰胺钠盐的含量较低,且己内酰胺钠盐的活性也较低所致. 然而从以上红外图谱和核磁图谱中都发现了羧酸盐的峰出现,所以可以确定阻聚作用产生的原因是由纤维素反应产生的副产物上的活性羟基或羧基与

Table 1 The content of Na element in C10 and MCC before and after reaction

Samples	Content of Na element(%)
C10	2.77
C10-after reaction	2.75
MCC	0.0015
MCC-after reaction	0.018

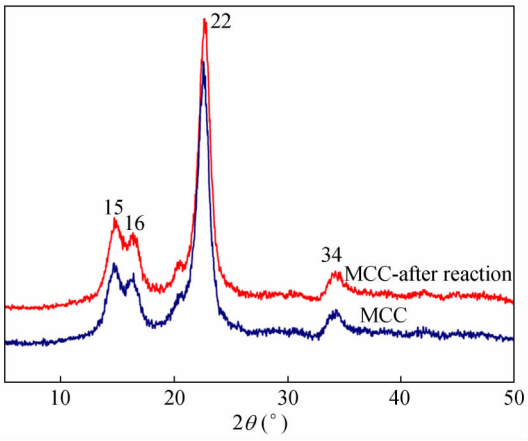


Fig. 7 XRD patterns of MCC before and after reaction

己内酰胺钠盐反应,消耗了起引发作用的己内酰胺阴离子所致.

综上所述,APA-6 与苕麻纤维反应加工中的阻聚和变色的机理是在强碱性和高温条件下,苕麻纤维的主要成分纤维素发生了剥皮反应,产生的副产物又极易与引发剂反应,因此导致 APA-6

中起引发作用的己内酰胺阴离子被消耗,从而聚合反应被终止. 另外,对于 C1/MCC 共混体系反应后水溶液为透明液体,说明在弱碱性的条件下,纤维素剥皮反应被很大程度的减弱,那么副产物的含量也大大减少,从而体系中未发生变色反应.

2.3 新型引发剂 C1 对 APA-6 与苕麻纤维反应加工的改善

采用 C1 作为引发剂制备了 APA-6 与苕麻纤维复合材料,用于研究是否弱碱性引发剂 C1 对阻聚作用也能起到一定的改善作用. 为了确切的表征浸润至纤维内部的原料是否发生聚合,分别测量了复合材料的转化率、分子量和结晶度. 如表 2 所示,由于反应中仍可能会发生少量的剥皮反应从而消耗一定量的引发剂,因而导致复合材料的转化率、分子量、结晶度均比纯 APA-6 的略低,但仍可以确定浸润至苕麻纤维内部的原料顺利聚合,使得阻聚作用得到了明显的改善.

为了进一步探讨 C1 改善阻聚和变色的机

Table 2 Properties of the polyamides

Properties	APA-6 (C1/C20)	APA-6 composites (C1/C20)	HPA-6
Degree of conversion (%)	92. 1	90. 1	99. 8
Degree of crystallinity (%)	42. 3	39. 0	32. 0
Viscosity-average molar mass	10. 1 × 10 ⁴	9. 3 × 10 ⁴	3. 6 × 10 ⁴

理,对比了 C10 和 C1 的分子结构,如图 8 所示. 两者结构类似,仅存在反离子的不同. 据研究报告,反离子的不同直接会影响到离子化合物的分离能力和反应活性. 由于受反离子的限制流动能力和电离能力的影响,离子化合物的分离能力和反应活性与反离子的尺寸密切相关,通常随反离子尺寸增大而降低^[15]. 很明显 MgBr^+ 的尺寸比 Na^+ 的大得多,所以引发剂 C1 分离阴离子的能力和反应活性均要比 C10 低. 因此,一方面,C1 分离阴离子能力较低决定了其具有弱碱性,从而减弱了剥皮反应发生的条件,使得发生剥皮反应的程度降低,减少了副产物的生成;另一方面 C1 较低的反应活性又进一步减弱了与剥皮反应副产物中

活性基团反应的程度.

3 结论

APA-6 和苕麻纤维在强碱性和高温条件下进行反应加工时,极易发生严重的阻聚和变色现象. 基于以上研究,得出阻聚和变色的机理是在强碱性和高温条件下,苕麻纤维的主要成分纤维素发生了剥皮反应,产生的副产物又极易与引发剂反应,因此导致 APA-6 中起引发作用的己内酰胺阴离子被消耗,从而聚合反应被终止.

由于新型引发剂 C1 的低活性和弱碱性,使得苕麻纤维发生剥皮反应的程度大大降低,同时其副产物消耗引发剂阴离子的反应也很大程度的减弱,所以反应中的阻聚和变色现象得到明显的改善. 从而克服了 APA-6 与苕麻纤维反应加工中最大的挑战,最终实现了采用反应加工的方法制备 APA-6 与苕麻纤维复合材料的目的. 不仅进一步开阔了天然纤维的应用领域,而且对环保复合材料的开发开辟了新的途径.

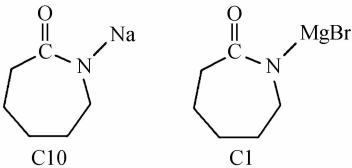


Fig. 8 Chemical structure of C10 and C1

REFERENCES

1 Akil H, Omar M, Mazuki A, Safiee S, Ishak Z, Abu Bakar A. Mater Design, 2011, 32: 4107 ~ 4121

2 Pandey J K, Ahn S, Lee C S, Mohanty A K, Misra M. Macromol Mater Eng, 2010, 295: 975 ~ 989

3 Alves C, Ferrão P, Silva A, Reis L, Freitas M, Rodrigues L, Alves D. J Clean Prod, 2010, 18: 313 ~ 327

4 Oksman K, Mathew A P, Långström R, Nyström B, Joseph K. Compos Sci Technol, 2009, 69: 1847 ~ 1853

5 Graupner N, Herrmann A S, Müssig J. Compos Part A-Appl S, 2009, 40: 810 ~ 821

6 O'Donnell A, Dweib M A, Wool R P. Compos Sci Technol, 2004, 64: 1135 ~ 1145

7 van Rijswijk K, van Geenen A A, Bersee H E N. Compos Part A-Appl S, 2009, 40: 1033 ~ 1043

8 Rijswijk K V, Teuwen J J E, Bersee H E N, Beukers A. Compos Part A-Appl S, 2009, 40: 1 ~ 10

9 Kedari V R, Farah B I, Hsiao K T. J Compos Mater, 2011, 45: 2727 ~ 2742

10 Lee G W, Lee N J, Jang J, Lee K J, Nam J D. Compos Sci Technol, 2002, 62: 9 ~ 16

11 Kaynak C, Akgul E, Isitman NA. J Compos Mater, 2008, 42: 1505 ~ 1521

12 Van Rijswijk K, Bersee H. Compos Part A Appl S, 2007, 38: 666 ~ 681

13 Ricco L, Russo S, Orefice G, Riva F. Macromolecules, 1999, 32: 7726 ~ 7731

14 Dave R S, Kruse R L, Stebbins L R, Udipi K. Polymer, 1997, 38: 939 ~ 947

15 Van Rijswijk K, Bersee H, Jager W, Picken S. Compos Part A Appl S, 2006, 37: 949 ~ 956

16 Pan Yuxun (潘玉勋), Yu Zhongzhen (于中振), Ou Yuchun (欧玉春), Feng Yupeng (冯宇鹏). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2001, (1): 42 ~ 47

17 Wang Xiaochun (王晓春), Yang Guisheng (杨桂生), Zheng Qiang (郑强). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2007, (9): 796 ~ 801

18 Gong Y, Liu A, Yang G. Compos Part A-Appl S, 2010, 41: 1006 ~ 1011

19 Pillay S, Vaidya U K, Janowski G M. Compos Sci Technol, 2009, 69: 839 ~ 846

20 Yan C, Li H, Zhang X, Zhu Y, Fan X, Yu L. Mater Design, 2012, 46: 688 ~ 695

21 Ueda K, Yamada K, Nakai M, Matsuda T, Hosoda M, Tai K. Polym J, 1996, 28: 446 ~ 451

22 Li Ying (李莹), Yu Jian (于建), Guo Zhaoxia (郭朝霞). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2003, (2): 235 ~ 240

23 Cartledge H C, Baillie C A. J Mater Sci, 1999, 34: 5099 ~ 5111

24 Mark J E. Polymer date handbook. New York: Published by Oxford University Press, Inc., 1999. 180 ~ 181

25 Shafizadeh F, Bradbury A. J Appl Polym Sci, 1979, 23: 1431 ~ 1442

26 Lu B, Zhang L W, Zeng J C. Natural Fiber Reinforced Plastics. Beijing: Chemical Industry Press, 2005. 46 ~ 47

27 Askarieh M, Chambers A, Daniel F, Fitzgerald P, Holtom G, Pilkington N, Rees J. Waste Manage, 2000, 20: 93 ~ 106

28 Knill C J, Kennedy JF. Carbohydr Polym, 2003, 51: 281 ~ 300

29 O'sullivan A C. Cellulose 1997, 4: 173 ~ 207

30 Levchik S, Costa L, Camino G. Polym Degrad Stabil, 1992, 36: 229 ~ 237

31 Simons W W. The Sadtler Handbook of Infrared Spectra. Philadelphia, PA: Sadtler Research Laboratories, 1978. 133 ~ 143

32 Borgen G, Rise F. Magn Reson Chem, 1993, 31: 51 ~ 53

33 Simons W W. The Sadtler handbook of carbon NMR spectra. Philadelphia, PA: Sadtler research laboratories, 1978. 660 ~ 683

34 Okano T, Sarko A. J Appl Polym Sci, 1984, 29: 4175 ~ 4182

Mechanism of Retardation and Discoloration in Reactive Processing of Anionic Polyamide-6 and Ramie Fiber

Ze Kan, Peng Chen, Zheng-ying Liu, Jian-min Feng, Ming-bo Yang
(College of Polymer Science and Engineering, State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering,
Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract Three kinds of initiators (sodium hydroxide, sodium caprolactamate and caprolactam magnesium bromide) were selected to react respectively with microcrystalline cellulose (MCC) under vacuum at 150 °C for analyzing the mechanism of the severe retardation and discoloration in the reactive processing of anionic polyamide-6 and ramie fiber, with using conventional sodium initiators. Then the changes of the sodium caprolactamate (C10) and MCC before and after reaction were analyzed using Fourier translation infrared spectroscopy (FTIR), atomic absorption spectroscopy (AAS), X-ray diffraction (XRD) and nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR), and it was concluded that the retardation and discoloration were mainly caused by the special byproducts generated from the peeling reaction of cellulose in alkaline and high-heat conditions, which were easy to react with anions dissociated from initiator, resulting in the consumption of the initiators, so as to make the end of polymerization of anionic polyamide-6. In addition, the initiator caprolactam magnesium bromide (C1), due to low-activity and weak-alkalinity, weakened the peeling reaction and the reaction with the active groups on the byproducts, and thus the retardation and discoloration were improved significantly, which were the most important challenge during the reactive processing. Finally, the goal was achieved for manufacturing the ramie fiber-reinforced anionic polyamide-6 composites by reactive processing.

Keywords Anionic polyamide-6, Ramie fiber, Reactive processing, Peeling reaction

* Corresponding author: Ming-bo Yang, E-mail: yangmb@scu.edu.cn