

Diss. ETH No. 13037

Nylon-Sulfonic Acid Systems
phase- and deformation behavior

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH

for the degree of
Doctor of Technical Sciences

presented by
Willem Dieter Weenink
M.Sc. Chemical Engineering
Eindhoven University of Technology

born May 26, 1968
citizen of the Netherlands

accepted on the recommendation of
Prof.Dr. P. Smith, examiner
Prof.Dr. U.W. Suter, co-examiner
Dr. D.H. Martin, co-examiner

1999

Summary

Theoretical calculations have indicated that, in principle, many polymers possess mechanical properties superior to steel, glass and other commonly used materials. However, for a polymer filament to exhibit these properties, the polymer chains need to be fully extended and perfectly aligned along the fiber axis.

Unfortunately, in the absence of special force fields, polymers do not spontaneously form such structures. Encouraged by the theoretical calculations, however, the past decades have seen massive experimental efforts directed towards the development of processing schemes that result in highly oriented and chain extended structures. These efforts have, indeed, yielded a number of polymeric fibers that approach up to 80% of their theoretical property limits.

None of these new technologies, however, have been successful in significantly improving the mechanical properties of nylons, man's oldest commercial, fully synthetic fiber, which still only reaches approximately 5% of its theoretical limits. It is widely believed that the difficulties in orienting and chain extending nylons, stem from strong intermolecular hydrogen bonds. These bonds prevent chain motion through the crystal lattice and, therewith, limit large-scale rearrangement required for chain extension and orientation.

In this thesis, an overview is given of the potential theoretical properties of certain polyamides (Young's modulus and tensile strength), and, besides the already mentioned hydrogen bond barrier, limits due to molecular and processing constraints are addressed. It is shown that, for example, nylon 6 of infinite molecular weight can theoretically exhibit (axial) moduli and strengths of 312 GPa and 31 GPa, respectively. However, the typical molecular weight of 50,000 g/mol limits the maximum attainable modulus of a tensile-drawn nylon 6 fiber to maximally 60 GPa and 2 GPa, respectively; and in the case that liquid-crystal-type processing is induced, to 312 GPa and 9 GPa.

Two processing methods are proposed to circumvent the, previously mentioned, 'hydrogen bond barrier'.

The first approach is based on temporary breaking of the hydrogen bonds during tensile deformation through the use of sulfonic acids. The addition of these sulfonic acids could

reduce the size of nylon crystals to such an extent, that mobility through the crystal lattice is no longer impeded. This would then allow for increases in draw ratio, which, in the case of plastic (affine) deformation, would yield improved orientation and extension of the nylon chains. Subsequent removal of the acid, e.g. through extraction, would, under retention of orientation, result in nylon fibers of increased mechanical properties. In order to determine possible processing windows for such a scheme, the phase diagrams of a variety of nylon-sulfonic acid mixtures were established (nylon 46, nylon 6, nylon 66, nylon 12; methanesulfonic acid, ethanesulfonic acid, camphorsulfonic acid, dodecylbenzenesulfonic acid). Nylon 66-camphorsulfonic acid (CSA) mixtures were chosen for further investigation of the discussed processing scheme. Films of these mixtures were prepared by dissolving both components in formic acid, after which the latter acid was evaporated off. It is shown that these films, even when heated prior to, or during drawing, display rubber-elastic, instead of plastic, deformation behavior at all nylon 66-CSA ratios and temperatures examined. It is, therefore, concluded that hydrogen bonds are extremely effective constraints with respect to chain mobility in the nylon crystalline phase. Nevertheless, these films, after drawing and subsequent extraction of CSA in a 5M NaOH solution, displayed a high degree of orientation, especially when the concentration of CSA was in the range of 0.55-0.60 weight % (\approx 0.60-0.70 mol CSA *per* mol amide groups); as evidenced by birefringence measurements, X-ray diffraction, and differential scanning calorimetry. The nylon 66 samples, however, displayed inferior moduli than can be calculated based on their Hermans' orientation function. Two explanations for this apparent discrepancy were discussed.

First, it is suggested that one parameter (isotropic modulus of nylon 66) used to calculate the theoretical moduli was inaccurate and a, better fitting, alternative parameter (i.e. shear modulus) is proposed. If indeed the latter parameter has to be used instead of the isotropic modulus, the development of the modulus of nylon 66 with draw ratio is calculated to be surprisingly slow, i.e. well below that of polyethylene.

As a second explanation, it is suggested that the nylon 66 chains form highly oriented, but relatively poorly chain extended, shish-kebab-type structures.

The second approach is concerned with uncoiling the polyamide chains by complexing the amide groups with bulky species. Chain extension should occur through steric

repulsion between these 'side groups' and, ideally, lead to liquid-crystalline behavior; which then allows for the use of related processing routes resulting in high modulus materials. Sulfonic acids were chosen as the bulky species to 'chain-extend' a variety of nylons. Viscosity measurements on nylon 46 and nylon 12 in both methanesulfonic acid and ethanesulfonic acid, indicated that coil expansion depends on the size of the acid used, and on the number of amide groups *per* polymer chain length. Calculations with respect to the size of a linear acid, required for full extension of a nylon chain of 50,000 g/mol, revealed that the length of such an acid, however, needs at least to be equivalent to 164 methylene units for nylon 46, and 336 units for nylon 12. Hence, non-linear acids were examined to yield chain uncoiling. The nylon 46-camphorsulfonic acid system displayed the maximum uncoiling, and it is estimated that the nylon coils were expanded by $\approx 30\%$, and that the characteristic ratio of the polymer was raised approximately from 6 to 10. This value, however, is still well below values required for liquid-crystalline behavior. It is concluded, though, that the principle of chain uncoiling appears to be correct and viable.

Zusammenfassung

Wie theoretische Berechnungen gezeigt haben, besitzen viele Polymere im Prinzip bessere mechanische Eigenschaften als Stahl, Glas und andere häufig gebrauchte Materialien. Damit jedoch Polymerfilamente diese Eigenschaften aufweisen, müssen die Polymerketten vollständig gestreckt und perfekt in Faserrichtung ausgerichtet sein.

Polymere können aber, in Abwesenheit von speziellen Kraftfeldern, nicht spontan solche Strukturen bilden. Ermutigt durch theoretische Berechnungen, wurde jedoch in den letzten Jahrzehnten ein grosser experimenteller Aufwand betrieben, neue Verarbeitungsmethoden zu entwickeln, die zu Polymeren mit stark orientierten und gestreckten Polymerketten führen. Diese Anstrengungen führten in der Tat zu einigen polymeren Fasern, deren Eigenschaften bis zu 80% der theoretischen Werte erreichen.

Keine dieser neuen Technologien erreichte jedoch, die mechanischen Eigenschaften von Nylon signifikant zu verbessern. Nylonfasern, die ältesten, kommerziellen, voll-synthetischen Fasern, erreichen immer noch nur etwa 5% ihrer theoretischen Werte. Wie allgemein angenommen wird, führen starke intermolekulare Wasserstoffbrücken in Nylon zu Schwierigkeiten die Polymerketten zu orientieren und zu strecken. Die Wasserstoffbrücken verhindern die Bewegung der Polymerketten durch das Kristallgitter und begrenzen somit grossräumige Umordnungen, welche für die Streckung und Orientierung der Ketten notwendig wären.

In der vorliegenden Arbeit wird ein Überblick über die potentiellen theoretischen Eigenschaften (Elastizitätsmodul und Zugfestigkeit) von gewissen Polyamiden gegeben. Ausserdem wird, neben den schon erwähnten Wasserstoffbrücken, auf molekular- und verarbeitungstechnisch-bedingte Grenzen eingegangen. Es wird gezeigt, dass zum Beispiel Nylon 6 mit infinitem Molekulargewicht theoretisch einen (axialen) Elastizitätsmodul von 312 GPa, sowie eine theoretische Zugfestigkeit von 31 GPa aufweist. Ein Molekulargewicht von 50,000 g/mol hingegen begrenzt die erreichbaren Werte zu maximal 60 GPa beziehungsweise 2 GPa für eine verstreckte (zugdeformierte) Nylon 6-Faser; falls flüssig-kristalline Verarbeitungsweise induziert

werden kann, zu 312 GPa und 9 GPa.

Zwei Verarbeitungsmethoden werden vorgeschlagen, um die oben erwähnten 'Wasserstoffbrücken-Barrieren' zu umgehen.

Der erste Ansatz besteht darin, die Wasserstoffbrücken während der Zugdeformation vorübergehend mit Sulfonsäuren aufzubrechen. Die Zugabe der Sulfonsäuren sollte die Nylonkristalle so stark verkleinern, dass die Mobilität der Polymerketten durch das Kristallgitter nicht mehr behindert ist. Dadurch würden höhere Verstreckungsraten erreicht, was im Falle plastischer (affiner) Deformation, zu verbesserter Orientierung und Streckung der Nylonketten führte. Wenn anschliessend die Säure entfernt wird, zum Beispiel durch Extraktion, sollte man, bei Beibehaltung der Orientierung, Nylonfasern mit verbesserten mechanischen Eigenschaften erhalten. Damit mögliche Verarbeitungsfenster für ein solches Verarbeitungsschema bestimmt werden können, wurden Phasendiagramme verschiedener Nylon-Sulfonsäure-Mischungen erstellt (Nylon 46, Nylon 6, Nylon 66, Nylon 12; Methansulfonsäure, Ethansulfonsäure, Camphersulfonsäure, Dodecylbenzolsulfonsäure). Nylon 66-Camphersulfonsäure (CSA)-Mischungen wurden für weitere Untersuchungen dieses oben beschriebenen Verarbeitungsschemas verwendet. Für die Herstellung von Filmen wurden zuerst beide Komponente (Nylon 66, CSA) in Ameisensäure gelöst. Anschliessend wurde die Ameisensäure abgedampft. Es wird gezeigt, dass diese Filme bei allen untersuchten Nylon 66 / CSA-Verhältnissen und Temperaturen, gummi-elastisches statt plastisches Deformationsverhalten zeigen, sogar wenn die Filme vor oder während der Zugdeformation erhitzt werden. Daraus lässt sich schliessen, dass die Wasserstoffbrücken die Mobilität der Polymerketten in der kristallinen Phase von Nylon markant einschränken. Dennoch zeigten diese Filme, nach Zugdeformation mit anschliessender Extraktion der CSA in 5M NaOH-Lösung, einen hohen Orientierungsgrad, besonders im Konzentrationsbereich von CSA zwischen 0.55 - 0.60 w/w% (\approx 0.60 - 0.70 mol CSA pro mol Amid-Gruppen), wie Doppelbrechungsmessungen, Röntgendiffraktion und Dynamische Differenz-Kalorimetrie belegen. Die Nylon 66-Proben zeigten hingegen kleinere Werte für die Moduli als Berechnungen erwarten liessen, welche auf dem Hermans-Orientierungsfaktor basieren. Für diese scheinbare Diskrepanz werden zwei Erklärungen diskutiert.

Erstens könnte der eine Parameter (isotropischer Modulus von Nylon 66), welcher für die Berechnung der theoretischer Moduli benutzt wurde, ungenau gewesen sein. Ein besser zugeschnittener Parameter (d.h. Schermodul) wird vorgeschlagen. Falls tatsächlich dieser Parameter anstelle des isotropischen Modulus verwendet werden sollte, zeigen Berechnungen, dass die Entwicklung des Modulus von Nylon 66 vs. Verstreckungsrate erstaunlich langsam ist, z.B. bedeutend tiefer als bei Polyethylen. Als zweite Erklärung wird vorgeschlagen, dass die Nylon 66-Ketten zwar stark orientiert sind, aber relativ wenig gestreckte, shish-kebab-artige Strukturen aufweisen.

Der zweite Ansatz besteht darin, die Polyamidketten durch Komplexbildung der Amidgruppen mit sperrigen Molekülen zu entknäueln. Sterische Hinderung zwischen diesen 'Seitengruppen' sollte die Ketten strecken und idealerweise zu flüssig-kristallinem Verhalten führen. Dadurch könnten Prozesse angewandt werden, wie sie für flüssig-kristalline Materialien üblich sind, um Materialien mit hohen Moduli zu erzielen. Sulfonsäuren wurden als 'Sperrmoleküle' eingesetzt, mit dem Ziel, die Ketten verschiedener Nylon auszustrecken. Viskositätsmessungen von Nylon 46 und Nylon 12 in Methansulfonsäure, sowie Ethansulfonsäure zeigten, dass die Auflockerung des Polymerknäuels abhängig ist von der Grösse der verwendeten Säure, sowie der Anzahl Amidgruppen pro Polymerkettenlänge. Die Länge einer linearen Säure müsste jedoch, wie berechnet werden kann, mindestens 164 Methyleneinheiten für Nylon 46 bzw. 336 Einheiten für Nylon 12 aufweisen, um eine Nylonkette mit 50,000 g/mol Molekulargewicht vollständig auszustrecken. Aus diesem Grunde wurden nichtlineare Säuren verwendet, um die Entknäuelung der Polymerketten zu erreichen. Das Nylon 46-Camphersulfonsäure-System zeigte die beste Entknäuelung; wie abgeschätzt werden kann, wurden die Nylonknäuel um 30% erweitert. Ausserdem konnte das charakteristische Verhältnis von etwa 6 auf 10 erhöht werden. Dieser Wert ist jedoch immer noch um einiges unter den Werten, die für flüssig-kristallines Verhalten notwendig wären. Man kann daraus aber schliessen, dass das Prinzip für Kettenentknäuelung korrekt und im Prinzip anwendbar ist.