

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.10.008

回收PA6快速原位扩链与高值化利用

王春燕, 李凡, 刘思杨, 官焕祥, 李建军

(金发科技股份有限公司, 广州 510663)

摘要: 回收聚酰胺6 (rPA6)在机械回收与再次使用过程中发生不同程度的降解,导致再生制品力学性能恶化,严重制约其高值化利用。通过反应挤出技术,采用不同的多官能度扩链剂(环氧型ADR 4468、M1253与乙烯-马来酸酐嵌段共聚物E60)对rPA6进行原位扩链改性,研究了这3种扩链剂对rPA6熔体流动速率(MFR)和相对黏度(η_r)的影响,由此优选出扩链效果最佳的扩链剂,然后研究了该扩链剂对rPA6的扩链机理以及扩链剂添加量对rPA6动态剪切流变性能、力学性能、结晶性能与热稳定性等性能的影响。结果表明,E60对rPA6的扩链效果最佳,当E60质量分数从0.2%增加至1%时,rPA6的 η_r 从2.78增加至3.72,MFR显著降低。扩链基于端基反应发生,E60中的酸酐基团与rPA6的端氨基发生反应生成酰胺基团与端羧基,伴随支化结构形成。这种支化结构不仅增强rPA6的剪切变稀行为,而且使其断裂伸长率与缺口冲击强度最高分别提升了221%和22%,同时热稳定性也保持不变。尽管支化结构导致结晶温度略有降低,但使rPA6的综合性能得到显著改善。上述研究结果为机械回收过程中实现rPA6分子链结构的精准调控提供了可行性解决方案,有利于推动回收聚酰胺材料的高效循环利用。

关键词: 回收聚酰胺6;扩链改性;反应挤出;端基反应;高值化再生

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)10-0056-08

Rapid in-situ chain extension and high-quality utilization of recycled polyamide 6

WANG Chunyan, LI Fan, LIU Siyang, GUAN Huanxiang, LI Jianjun

(Kingfa Science and Technology Co., Ltd., Guangzhou 510663, China)

Abstract : Recycled polyamide 6 (rPA6) has different degrees of degradation in the process of mechanical recycling and reuse, deteriorating mechanical performances and limiting high-quality applications of rPA6. In this study, the in-situ chain extension modification of rPA6 was carried out using reactive extrusion technology with different multifunctional chain extenders (epoxy-type ADR 4468, M1253, and ethylene-maleic anhydride block copolymer E60). The effects of these chain extenders on the melt flow rate (MFR) and relative viscosity (η_r) of rPA6 were studied, and the best chain extender was selected. Then, the chain extender mechanism of rPA6 with the best chain extender was investigated, and the effects of the additions of the best chain extender on the dynamic shear rheological properties, mechanical properties, crystallization properties, and thermal stability of rPA6 were studied. The results indicate that E60 exhibits the best chain extension effect on rPA6. When the addition of E60 changes from 0.2 wt% to 1 wt%, the η_r value of rPA6 increases from 2.78 to 3.72, and the MFR drops significantly. Molecular chain extension occurs via terminal group reactions. The acid anhydride groups of E60 reacts with the terminal amino groups of rPA6 via nucleophilic addition-elimination reactions, generating amide group and terminal carboxyl groups, accompanied by the formation of branched structures. This branched structure not only enhances the shear thinning behavior of rPA6, but also increases its elongation at break and notched impact strength by up to 221% and 22% respectively, with maintaining its thermal stability. Although the branched structure causes a slight decrease of crystallization temperature, the comprehensive performances of the rPA6 are significantly improved. This study provides a feasible solution for precisely controlling the molecular chain structure of rPA6 during mechanical recycling, which is beneficial to promote the efficient recycling of waste polyamide materials.

Keywords : recycled polyamide 6 ; chain extension modification ; reactive extrusion ; terminal group reaction ; high value-added regeneration

通信作者: 李建军, 博士, 主要从事塑料先进制造技术研发和产业化管理

收稿日期: 2025-08-04

引用格式: 王春燕, 李凡, 刘思杨, 等. 回收PA6快速原位扩链与高值化利用[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(10): 56-63.

WANG Chunyan, LI Fan, LIU Siyang, et al. Rapid in-situ chain extension and high-quality utilization of recycled polyamide 6[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(10): 56-63.

聚酰胺6 (PA6)由于具有优异的力学性能、极佳的绝缘性能、良好的耐溶剂性以及良好的加工性能被广泛应用于汽车零部件、电子电器、纺织领域以及薄膜与包装领域^[1]。据统计截至2023年底,我国的聚酰胺表观消费市场体量为400万~450万t,“十四五”期间年增长率保持在5%~8%^[2]。然而回收PA6 (rPA6)的有效回收量仅为30万~40万t,仅占消费体量的7%~10%,超90%的rPA6未被有效回收,此外市场上rPA6的回收方式主要以物理机械回收为主,约占回收市场的70%,仅少部分rPA6采用化学回收方式^[3],由于在使用和回收过程中rPA6会发生严重的降解,力学性能显著下降,物理回收的rPA6仅能应用于低端领域。

分子链扩链技术可有效克服聚合物因降解带来的分子量下降以及力学性能劣化,目前化学扩链主要基于端基间的相互反应^[4],或扩链剂与端基间的反应进行,包括固相增黏技术与熔融反应挤出增黏技术^[5]。固相增黏技术存在扩链反应速率缓慢、耗时长以及扩链效果不明显等缺点,难以实现rPA6的快速扩链。熔融反应挤出增黏技术已经被部分学者报道,采用的扩链剂主要以双官能团或多官能团为主,主要包括环氧化合物^[6]、双恶唑啉类^[7]、二异氰酸酯、双官能团有机磷化合物、碳酸酯类等^[8],或者采用不同扩链剂复配的方式实现对rPA6的扩链。虽然扩链效果可达到理想状态,但目前扩链剂的添加量(质量分数)普遍超过1%,甚至高达2%^[9],扩链的反应速率缓慢,此外增黏后rPA6的流动性变差,其加工性能也对现有设备提出更高的要求^[10]。

笔者选用3种扩链剂(环氧型ADR 4468、M1253与乙烯-马来酸酐嵌段共聚物E60),在反应挤出过程中对rPA6进行分子链修复,为实现rPA6的快速原位扩链目标,选取多官能度扩链剂且将扩链剂添加量(质量分数)控制在1%以内,探究扩链剂种类对rPA6扩链增黏效果的影响,揭示rPA6的扩链反应机制,以及扩链后rPA6分子结构与性能间的构效关系,期望为实现rPA6的高值化再生与循环利用提供可行性技术路线。

1 实验部分

1.1 主要原材料

rPA6回收料:福州市熙乐新材料有限公司;

环氧型扩链剂1:Joncryl® ADR 4468,德国巴斯夫股份公司;

环氧型扩链剂2:Bruggolen® M1253,德国布吕格曼股份公司;

乙烯-马来酸酐嵌段共聚物扩链剂:ZeMac® E60,美国凡特鲁斯公司;

苯酚、邻甲酚:分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

浓硫酸、无水甲醇、无水乙醇、盐酸、二氯甲烷(色谱级):北京伊诺凯科技有限公司;

甲酸(88%):分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器与设备

热鼓风干燥箱:DHG-9240,上海一恒科学仪器有限公司;

双螺杆挤出机:NE40,广东正茂精机有限公司;

注塑机:BS80-III,博创机械股份有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet Is50 FT-IR,美国Thermo Scientific公司;

熔体流动速率(MFR)仪:L-F523,德国Zwick Roell公司;

旋转流变仪:Discovery HR-2,美国TA Instruments公司;

万能材料试验机(用于拉伸性能测试):BT1-FB005TN.D14,德国Zwick Roell公司;

万能材料试验机(用于弯曲性能测试):Z005TN,德国Zwick Roell公司;

悬臂摆锤式冲击试验机:HIT25P,德国Zwick Roell公司;

差示扫描量热(DSC)仪:X3DSC,美国TA Instruments公司;

热重(TG)分析仪:TG 209F1,德国NETZSCH公司。

1.3 样品制备

将rPA6在120℃热鼓风干燥箱中干燥4h至恒重,然后在双螺杆挤出机中进行反应挤出,螺杆温度设定为80℃(一区)、120℃(二区)、250℃(三区至十四区),3种扩链剂的质量分数分别为0.2%、0.5%、0.8%、1%,以仅通过双螺杆挤出机一次的未添加扩链剂的rPA6作为参考样品。挤出造粒后将待测样品放置热鼓风干燥箱中于120℃干燥至恒重,于注塑机中进行注射成型,注塑温度为250,255,250℃。

1.4 测试与表征

FTIR测试:基于衰减全反射(ATR)模式,采用

FTIR 仪对待测样品进行分析,扫描次数 32,扫描频率范围 $500\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$,每个样品进行 3 次测试以保证测试结果稳定。

MFR 测试:采用 MFR 仪对待测样品的流动性进行评估,测试温度为 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$,负载为 2.16 kg ,每组样品测试至少选取 5 个,以求取平均值与标准差。

相对黏度(η_r)测试:依据企业内部标准 KFB202 A.06.09-2013 测试,测试温度为 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$,配制浓度为 0.01 g/mL 的聚酰胺溶液,测定聚酰胺溶液与溶剂的流出时间比,空白溶剂为浓硫酸, η_r 的计算见式(1)^[11]。

$$\eta_r = \frac{t_1}{t_0} \quad (1)$$

式中: t_1 为聚酰胺溶液平均流出时间,单位 s; t_0 为空白溶剂平均流出时间,单位 s。

端氨基含量测试:依据企业内部标准 ZKFB202 A.25/A3-2016 测试,将约 0.45 g rPA6 样品用 50 mL 苯酚溶解,溶解温度为 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$,回流时间为 30 min ,加入 3 mL 无水甲醇,采用 0.04 mol/L 盐酸的乙醇溶液滴定,滴定结果即为端氨基浓度。

端羧基含量测试:依据企业内部标准 ZKFB202 A.25/A3-2016 测试,将约 0.45 g rPA6 样品用 50 mL 邻甲酚溶解,溶解温度为 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$,回流时间为 60 min ,采用 0.05 mol/L 氢氧化钾的乙醇溶液滴定,依相同条件下做一空白样,滴定结果经空白样校正后即为端羧基浓度。

动态剪切流变性能测试:采用旋转流变仪在空气氛围下对待测样品进行动态剪切流变测试。测试温度为 $240\text{ }^{\circ}\text{C}$,角频率(ω)范围为 $0.062\text{ 8}\sim 628\text{ rad/s}$,剪切应变为 1% 。待测样品为圆盘状,厚度为 1 mm ,直径为 25 mm 。

拉伸性能测试:依据 GB/T 1040.1-2018,采用万能材料试验机以 50 mm/min 的速率进行测试,待测样品尺寸为 10 mm (宽度) $\times 4\text{ mm}$ (厚度),每组样品取 5 个试样进行测试,以求取平均值与标准差。

弯曲性能测试:依据 GB/T 9341-2008,采用万能材料试验机对待测样品进行三点弯曲测试。待测样品尺寸为 80 mm (长度) $\times 10\text{ mm}$ (宽度) $\times 4\text{ mm}$ (厚度),弯曲跨度为 65 mm ,加载速率为 2 mm/min 。

冲击性能测试:依据 GB/T 1843-2008,采用悬臂摆锤式冲击试验机对待测样品进行冲击测试。待测样品尺寸为 80 mm (长度) $\times 10\text{ mm}$ (宽度) $\times 4\text{ mm}$ (厚度),冲击缺口尺寸为 2 mm ,测试温度为室温

($25\text{ }^{\circ}\text{C}$),每组样品取 5 个试样进行测试,以求取平均值与标准差。

结晶性能测试:采用 DSC 仪在氮气氛围下对待测样品的结晶行为进行表征。依据 GB/T 19466.1-2004,称取质量 $5\sim 10\text{ mg}$ 的待测样品,将其密封在铝坩锅中。温度程序设定为以 $20\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 的速率从 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 上升到 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$,在 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持 3 min 以消除热历史;接着以 $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 的速率降至 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$,并保持 3 min ;最后再次升温至 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$,升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 。

热稳定性测试:采用 TG 分析仪在氮气环境下测试样品的热稳定性。依据 GB/T 33047.1-2016,称取 $5\sim 10\text{ mg}$ 的待测样品于坩锅中,以 $20\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 的升温速率从 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热到 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

溶解性测试:配制甲酸/二氯甲烷体积比为 $1/1$ 的共溶剂,量取 5 mL 的共溶剂,称取 0.2 g 样品,在室温条件下($25\text{ }^{\circ}\text{C}$)对待测样品进行溶解测试。

2 结果与讨论

2.1 不同种类扩链剂对 rPA6 扩链效果的影响

图 1 是不同种类扩链剂下 rPA6 的 MFR 与 η_r 。由图 1 可知,与未经扩链的 rPA6 (MFR 为 $33\text{ g}/10\text{ min}$) 相比较,扩链后 rPA6 的 MFR 发生两种变化趋势:其一,经环氧型 ADR 4468 扩链后, rPA6 的 MFR 均低于未经扩链的 rPA6,表明环氧型 ADR 4468 对 rPA6

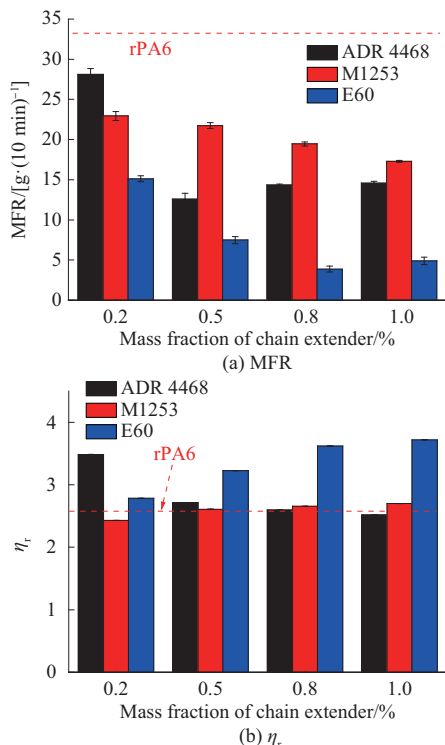


图 1 不同种类扩链剂下 rPA6 的 MFR 与 η_r

Fig. 1 MFR and η_r of rPA6 with different types of chain extenders

扩链效果明显,随着ADR 4468添加量的增加,rPA6的MFR先降低后升高,当ADR 4468质量分数为0.5%时,rPA6的MFR仅为12.6 g/10 min,扩链效果达到最佳,由于ADR 4468中的环氧基团反应活性高^[6],与rPA6分子链端的氨基(主要反应)与羧基(次要反应)发生反应,产生分子链扩链效果,而过量添加ADR 4468(质量分数 $\geq 0.8\%$)促使其成为增塑剂,增加rPA6的流动性,因此ADR 4468的质量分数应控制在0.5%以内;其二,采用E60与M1253为扩链剂时,rPA6的MFR数值随着扩链剂含量的增加而降低,当添加剂含量相同时,E60扩链rPA6的MFR低于M1253扩链rPA6的MFR。这主要因为M1253分子链端的双环氧基团与rPA6的端基发生反应^[6],引起rPA6分子链发生线性扩链,而E60为乙烯-马来酸酐嵌段共聚物,分子量约6万,每个分子上包含200多个反应基团^[12],可与rPA6分子链端的端氨基迅速发生反应,引起分子链增长,因此相同添加条件下,E60对rPA6的扩链效果优于M1253。通常MFR可用于体现聚合物的流动性^[2],MFR越大表明聚合物流动性越好,分子量越低,因此基于MFR进行快速评判,E60的扩链效果最好,ADR 4468次之,而M1253最差。 η_r 可进一步精确地体现聚合物流动性与分子量间的关系^[11], η_r 越大,分子量越大,表明扩链剂的扩链效果越好。经E60扩链后rPA6的 η_r 值明显高于未经扩链的rPA6(2.56),随着E60质量分数从0.2%增加至1%,rPA6的 η_r 从2.78增加至3.72。经ADR 4468扩链后rPA6的 η_r 随着ADR 4468添加量的增加而出现降低,当ADR 4468质量分数达到0.8%后,rPA6的 η_r 低于2.7,表明较高添加量下ADR 4468对rPA6的扩链效果不理想。rPA6的 η_r 随M1253添加量的增加而逐渐增加,但 η_r 值处于2.4~2.7区间,与未经扩链rPA6的 η_r 值相比,扩链效果不明显,基于 η_r 进一步评价,E60对rPA6的扩链效果优于ADR 4468与M1253对rPA6的扩链效果,因此结合MFR与 η_r 数据可知,E60对rPA6的扩链效果最佳。

2.2 E60对rPA6的扩链机理分析

为探究E60扩链剂对rPA6的扩链机理,采用质量分数分别为0.2%、0.5%、0.8%和1%的E60制备rPA6扩链样品,命名为0.2%E60、0.5%E60、0.8%E60、1%E60,采用FTIR对扩链反应前后rPA6特征基团进行表征,图2是E60扩链后rPA6的FTIR谱图与端基

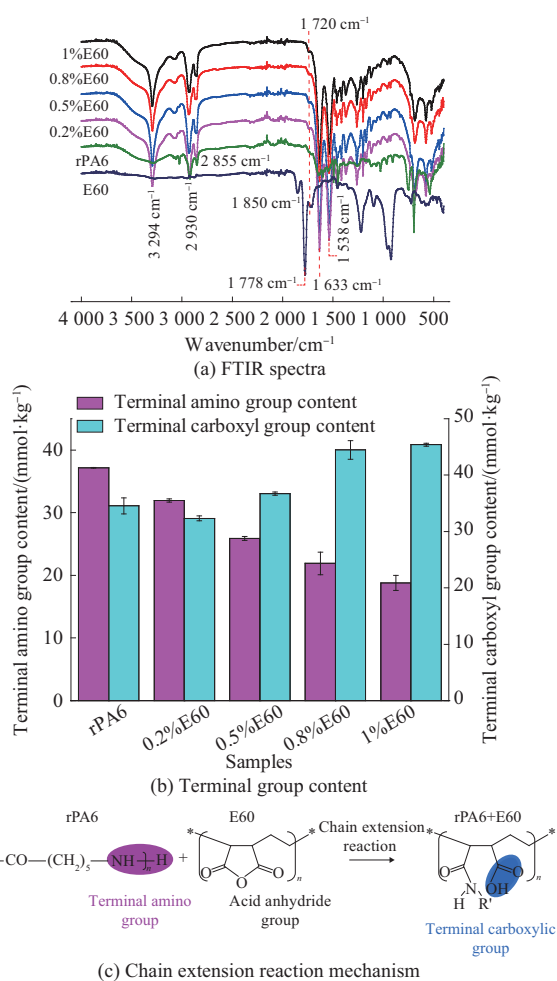


图2 不同E60添加量下rPA6的FTIR谱图、端基含量与扩链反应机理
Fig. 2 FTIR spectra, terminal group content and chain extension reaction mechanism of rPA6 at different additions of E60

含量变化。E60为乙烯-马来酸酐嵌段共聚物,从其谱图中可明显观测到1 720, 1 778, 1 850 cm⁻¹对应的酸酐基团特征峰^[13],如图2a中深蓝色曲线所示,添加E60至rPA6后,rPA6中未出现酸酐基团特征峰,表明酸酐基团与rPA6发生反应。未经扩链的rPA6在1 547 cm⁻¹处显示出酰胺Ⅱ带C—N伸缩振动与N—H面内弯曲振动的耦合峰,1 640 cm⁻¹处为酰胺Ⅰ带C=O伸缩振动峰,2 855, 2 930 cm⁻¹处为亚甲基(—CH₂—)峰,3 288 cm⁻¹处出现宽峰,该峰归属于N—H伸缩振动峰^[14]。经E60扩链后,rPA6在3 294 cm⁻¹处出现尖锐的特征峰,该峰归属于N—H伸缩振动峰^[14],此外相关特征峰发生偏移,如1 538 cm⁻¹处C—N伸缩振动与N—H面内弯曲振动的耦合峰以及1 633 cm⁻¹处C=O伸缩振动峰,这主要因为rPA6中的端氨基与E60中的酸酐基团发生反应,生成端羧基(—COOH)与酰胺基团(R—CO—NH—R'),如图2c所示。此

外,经扩链后 rPA6 在 $1\,720\text{ cm}^{-1}$ 附近出现羰基 $\text{C}=\text{O}$ 的生色基团。图 2b 结果显示 E60 扩链后 rPA6 的端氨基 $-\text{NH}_2$ 含量逐渐降低而端羧基 $-\text{COOH}$ 含量逐渐增加,进一步证实 E60 对 rPA6 的扩链是通过 E60 中酸酐基团与 rPA6 的端氨基反应实现的^[15]。

2.3 E60 对 rPA6 性能的影响

2.3.1 动态剪切流变性能

图 3 是不同 E60 添加量下 rPA6 的动态剪切流变性能。在低频区 ($\omega < 0.1\text{ rad/s}$), 经 E60 扩链的 rPA6 复数黏度 ($[\eta^*]$) 高于未扩链 rPA6 的 $[\eta^*]$, 表明材料的弹性行为增强^[16]。此外随着 E60 添加量的增加, rPA6 的 $[\eta^*]$ 逐渐增加, 当 E60 质量分数为 0.8% 时, rPA6 的 $[\eta^*]$ 达到最高且低频区曲线出现上翘, 表明长支化结构可能形成^[17]。然而经 E60 扩链后 rPA6 的 $[\eta^*]$ 随着 ω 的增加而降低, 体现出明显的剪切变稀行为^[18], 如图 3a 所示。由图 3b 可知, 在低频区 ($\omega < 0.1\text{ rad/s}$), 未扩链 rPA6 的损耗模量 (G'') 高于储能模量 (G'), 表明材料的黏性行为更强, 而高频区 G'' 与 ω 的一次方成正比, 终端行为明显, 表明未扩链 rPA6 为线性结构, 然而随着 E60 添加量的增加, 低频区 rPA6 的 G'' 与 G' 高于未扩链的 rPA6,

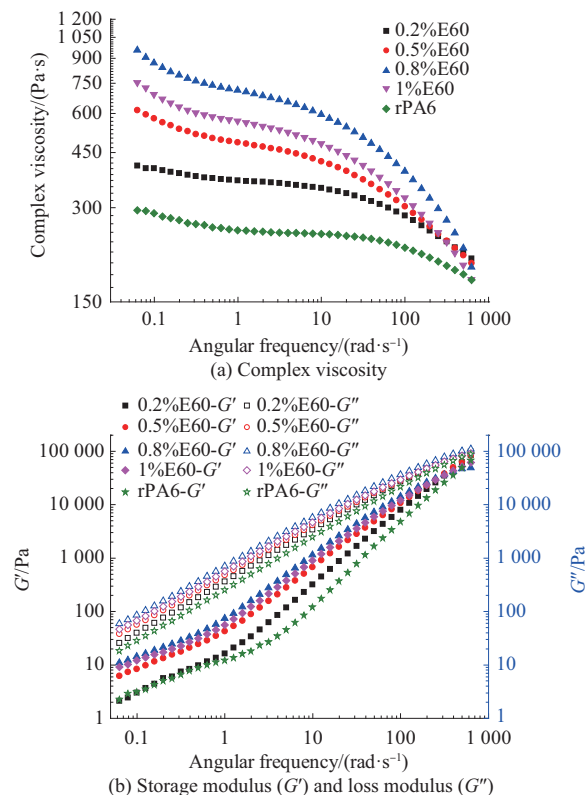


图3 不同E60添加量下rPA6的复数黏度、储能模量与损耗模量
Fig. 3 Complex viscosity, storage modulus and loss modulus of rPA6 at different additions of E60

表明低频区材料出现强化或松弛受阻行为, 支化结构形成^[5]。

2.3.2 力学性能

图 4 是不同 E60 添加量下 rPA6 的力学性能。经 E60 扩链后 rPA6 的拉伸强度与断裂伸长率高于未添加的 rPA6, 并且随着 E60 添加量的增加, rPA6 的断裂伸长率先升高后降低, 在 E60 质量分数为 0.8% 时达到最大, 而拉伸强度变化不大, 如图 4a 所示。当 E60 质量分数为 0.8% 时, rPA6 的拉伸强度与断裂伸长率分别为 80 MPa 与 22.8%, 较扩链前的增幅分

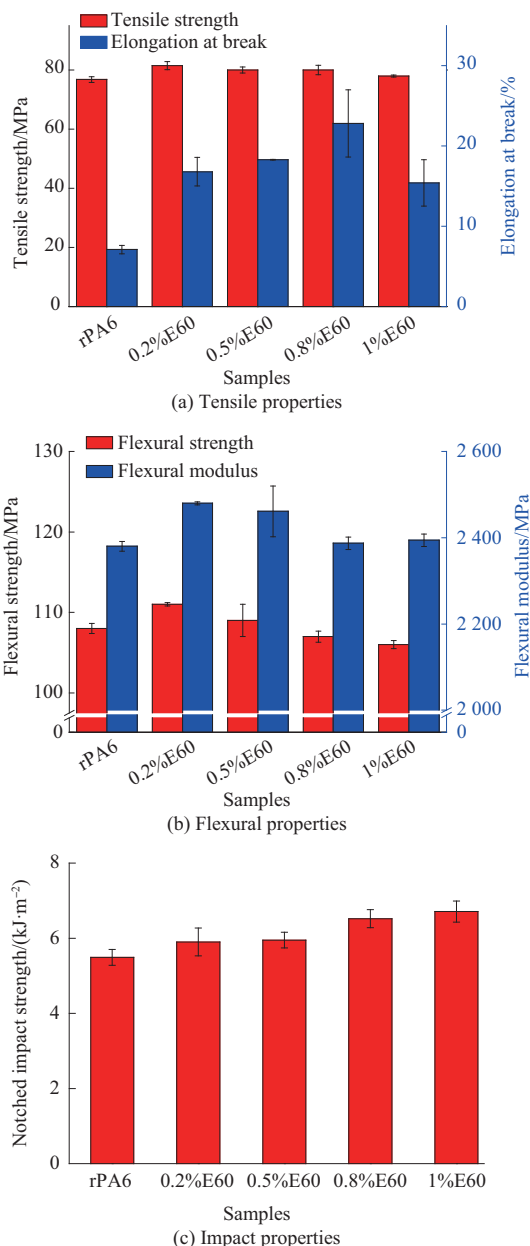


图4 不同E60添加量下rPA6的拉伸性能、弯曲性能与冲击性能
Fig. 4 Tensile properties, flexural properties and impact properties of rPA6 at different additions of E60

别为4.2%与221%,这主要得益于扩链后rPA6分子量的增加与长支化结构的形成^[12]。当E60质量分数为0.2%时,rPA6的弯曲强度与弯曲模量达到最高值,分别为111 MPa与2 480 MPa,当E60质量分数达到0.8%后,E60扩链rPA6的弯曲性能低于未扩链rPA6,故基于弯曲性能,E60的质量分数优选为0.2%与0.5%。经E60扩链后rPA6的缺口冲击强度显著提升^[19],且随着E60添加量的增加而逐渐上升,这主要得益于分子链的增长与长支化结构的形成^[20],当E60质量分数为1%时,rPA6的缺口冲击强度比未添加E60的rPA6提升22%。

2.3.3 结晶性能与热稳定性

表1是不同E60添加量下rPA6的结晶参数、熔融参数与热分解参数。图5是不同E60添加量下rPA6的DSC与TG曲线。由图5a和表1可知,rPA6的DSC降温曲线仅出现一个尖锐的放热峰,未扩链rPA6的结晶温度(T_c)为190.3 °C,E60扩链后rPA6的 T_c 低于未扩链rPA6的 T_c ,且随着E60添加量的增加rPA6的 T_c 逐渐降低。由图5b和表1可知,在rPA6的

二次升温曲线上可明显观察到一个吸热峰,经E60扩链后rPA6的熔融温度(T_m)低于未扩链rPA6的 T_m ,这与扩链rPA6分子量增加的结果不相符,这主要是因为支化结构的形成破坏了分子链间的规整度^[21],导致扩链后rPA6的 T_c 与 T_m 出现轻微下降。由图5c和图5d可知,所有rPA6均在435 °C附近开始出现分解,在467 °C达到最大分解温度,另外由表1的热分解参数可以看出,扩链对rPA6的热分解行为基本没有影响。

表1 不同E60添加量下rPA6的结晶参数、熔融参数与热分解参数
Tab. 1 Crystal, melting and thermal degradation parameters of rPA6 at different additions of E60

Samples	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H_c/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_{\text{onset}}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}}/^\circ\text{C}$
rPA6	190.3	68.3	221.1	70.1	435.6	467.2
0.2%E60	190.0	65.0	221.3	73.7	437.7	467.1
0.5%E60	189.2	67.6	220.1	76.5	436.5	467.5
0.8%E60	189.2	69.0	219.8	74.8	436.4	469.2
1%E60	189.1	64.1	218.6	71.7	435.0	467.1

Notes: T_c is crystallization temperature; ΔH_c is crystallization enthalpy; T_m is melting temperature; ΔH_m is melting enthalpy; T_{onset} is initial decomposition temperature; T_{max} is maximum decomposition temperature.

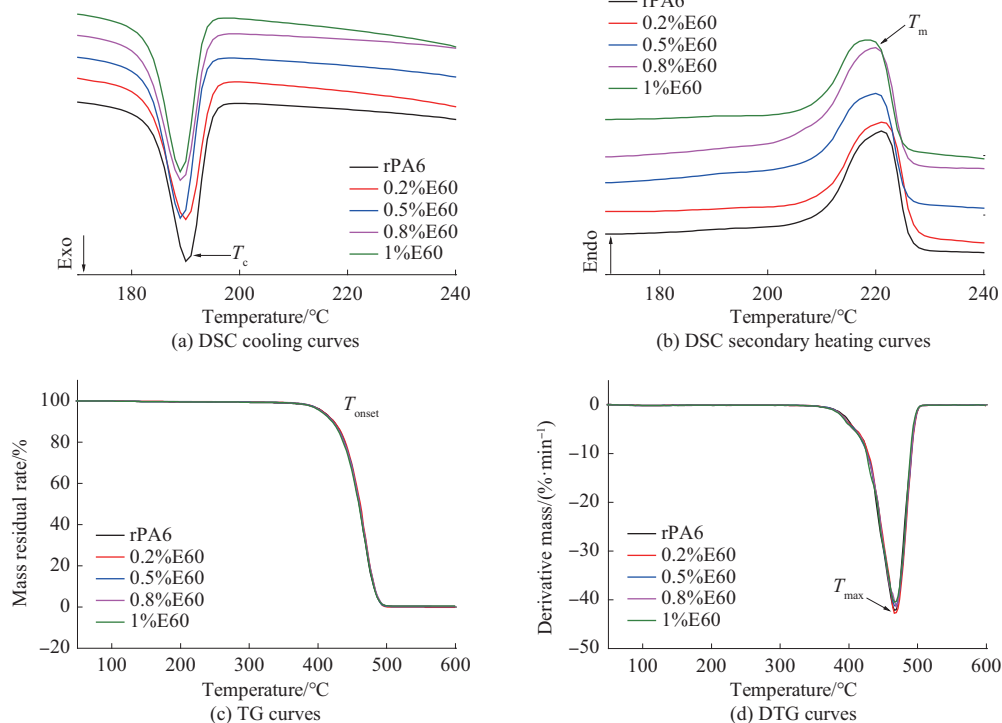


图5 不同E60添加量下rPA6的DSC降温曲线、DSC二次升温曲线、TG曲线与DTG曲线

Fig. 5 DSC cooling curves, DSC secondary heating curves, TG curves and DTG curves of rPA6 at different additions of E60

2.3.4 可溶解性能

图6是不同E60添加量下rPA6的溶解现象。在室温条件下,采用共溶剂(甲酸/二氯甲烷-1/1)对

rPA6粒子进行溶解,二氯甲烷不仅有效调节甲酸中的强氢键作用,促进甲酸与rPA6分子链的结合,而且对rPA6中的亚甲基具有很强的亲和力,增强二氯

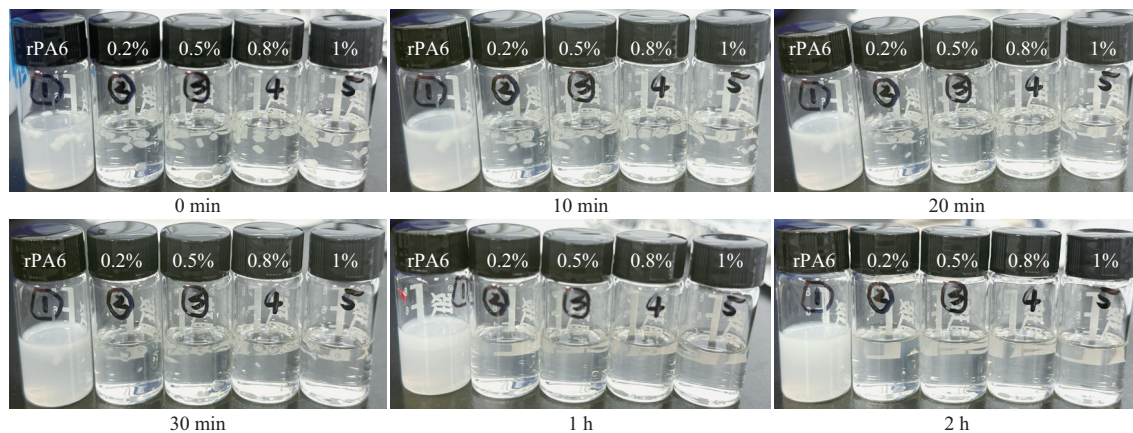


图6 不同E60添加量下rPA6的溶解现象

Fig. 6 Solubility of rPA6 at different additions of E60

甲烷与rPA6分子链的范德华力,实现rPA6在室温条件下的快速溶解,而不降解rPA6分子链^[22]。与未扩链的rPA6相比,10 min后可明显观察到扩链rPA6粒子尺寸变小,随着时间的延长,扩链rPA6粒子逐渐溶解,当溶解时间为1 h时,扩链rPA6粒子已完全消失,延长至2 h时,溶液中无任何凝胶产生,表明经E60扩链后rPA6未产生交联结构。

3 结论

通过反应挤出技术可实现rPA6的原位快速扩链,分别采用ADR 4468、M1253以及E60三种扩链剂对rPA6进行不同程度的扩链,主要结论如下。

(1) 基于MFR进行快速扩链评判,扩链效果排序为E60>ADR 4468>M1253;基于 η_r 进行精确表征,扩链效果最佳为E60,ADR 4468与M1253扩链效果均不明显;随着E60质量分数从0.2%增加至1%,rPA6的 η_r 从2.78增加至3.72。

(2) E60的扩链机理是基于端基反应实现rPA6分子链的增长,E60中的酸酐基团与rPA6的端氨基($-\text{NH}_2$)发生反应生成酰胺基团($\text{R}-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}'$)与端羧基($-\text{COOH}$),由于E60的分子结构特征,经扩链后rPA6生成支化结构。

(3) 经E60扩链后rPA6的力学性能显著高于未经扩链的rPA6,当E60质量分数为0.8%时,扩链rPA6的断裂伸长率比未扩链rPA6提高221%,当E60质量分数为1%时,扩链rPA6的缺口冲击强度比未扩链rPA6提升22%。在低频区($\omega < 0.1 \text{ rad/s}$),经E60扩链后rPA6的 $[\eta^*]$ 高于未扩链rPA6的 $[\eta^*]$,随E60添加量增加,曲线甚至出现上翘现象,表明长支化结构的形成,由于支化结构的形成,经E60扩链后rPA6的结晶温度(T_c)与熔融温度(T_m)低于未扩链

rPA6的 T_c 与 T_m ,但扩链行为不影响rPA6的热稳定性。

基于端基反应与反应挤出技术可实现rPA6的快速原位扩链,该技术可显著提升rPA6的综合性能,为实现rPA6的高值化利用与循环回收提供可行性方案。

参考文献

- [1] 崔小明. 我国聚酰胺6的市场分析[J]. 石油化工技术与经济, 2024, 40(1): 21–26.
CUI Xiaoming. Market analysis of polyamide-6 in China[J]. Technology & Economics in Petrochemicals, 2024, 40(1): 21–26.
- [2] 刘思杨, 汪建, 李凡, 等. 废旧渔网的清洗及高等级再生尼龙渔网粒子的制备[J]. 塑料工业, 2024, 52(3): 117–123.
LIU Siyang, WANG Jian, LI Fan, et al. Cleaning of waste fishing nets and preparation of high-grade recycled nylon fishing net particles[J]. China Plastics Industry, 2024, 52(3): 117–123.
- [3] 吴昊, 谢晓琼, 吴博, 等. PA6类海洋废弃渔网的化学回收研究[J]. 广州化工, 2024, 52(24): 69–72.
WU Hao, XIE Xiaoqiong, WU Bo, et al. Research on the chemical recycling of PA6-based marine discarded fishing nets[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2024, 52(24): 69–72.
- [4] 周涛, 王苏, 刘炎, 等. 聚酰胺(PA6)液相增粘反应技术的研究与开发[J]. 广州化工, 2024, 52(19): 172–175.
ZHOU Tao, WANG Su, LIU Yan, et al. Research and development of liquid phase viscosification reaction technology for polyamide (PA6)[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2024, 52(19): 172–175.
- [5] 王学军, 李锋招, 杨峰. 反应挤出在尼龙聚合与改性中的应用进展[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(6): 146–150.
WANG Xuejun, LI Fengzhao, YANG Feng. Research progress of reactive extrusion in polymerization and modification of nylon[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(6): 146–150.
- [6] 毛文强, 李佳鹏, 王冬冬, 等. 环氧类扩链剂ADR-4468改性氯化聚丙烯撑碳酸酯/聚丁二酸丁二酯共混物的制备及其性能[J]. 应用化学, 2025, 42(2): 201–211.

- MAO Wenqiang, LI Jiapeng, WANG Dongdong, et al. Preparation and properties of chlorinated poly(propylene carbonate)/poly(butylene succinate) blends modified with epoxy chain extender ADR-4468[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2025, 42(2): 201–211.
- [7] XU M L, YAN H C, HE Q J, et al. Chain extension of polyamide 6 using multifunctional chain extenders and reactive extrusion for melt foaming[J]. European Polymer Journal, 2017, 96:210–220.
- [8] 刘诗,朱永军,郑雄峰,等.不同成核剂对扩链增韧PA6结晶行为和力学性能影响[J].工程塑料应用,2021,49(9):103–108.
- LIU Shi, ZHU Yongjun, ZHENG Xiongfeng, et al. Effect of different nucleators on crystallization and mechanical properties of PA6[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(9):103–108.
- [9] 刘志鹏,刘述梅,赵建青,等.低分子量甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物的制备及扩链改性PA6[J].塑料工业,2021,49(9):39–43,63.
- LIU Zhipeng, LIU Shumei, ZHAO Jianqing, et al. Preparation of low molecular weight glycidyl methacrylate copolymer and chain-extension modification PA6[J]. China Plastics Industry, 2021, 49(9):39–43,63.
- [10] 万艳琴,王会,伍瀚,等.工艺参数对聚酰胺6熔体黏弹性作用的试验表征[J/OL].东华大学学报(自然科学版),2025:1–13[2025-07-29]. <https://link.cnki.net/doi/10.19886/j.cnki.dhdz.2024.0434>.
- WAN Yanqin, WANG Hui, WU Han, et al. Experimental characterization of the effect of process parameters on the viscoelasticity of polyamide 6 melt[J/OL]. Journal of Donghua University (Natural Science), 2025: 1–13[2025-07-29]. <https://link.cnki.net/doi/10.19886/j.cnki.dhdz.2024.0434>.
- [11] 李聪,王春燕,李建军,等.废旧PET的固相缩聚工艺与黏度快速检测研究[J].广州化工,2024,52(24):56–59.
- LI Cong, WANG Chunyan, LI Jianjun, et al. Solid-state polycondensation reaction process and rapid viscosity detection of recycled PET [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2024, 52(24): 56–59.
- [12] 郑奇飞,张萌,殷茂峰,等.反应挤出在尼龙6聚合与改性中的研究进展[J].工程塑料应用,2024,52(8):176–183.
- ZHENG Qifei, ZHANG Meng, YIN Maofeng, et al. Progress of reaction extrusion in polymerisation and modification of nylon 6 [J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(8):176–183.
- [13] JANG D J, LEE J H, LEE J J, et al. Strengthening of polyamide 6 and isosorbide-containing copolyester immiscible blends by *in-situ* reactive compatibilization[J]. Polymer, 2023, 265. DOI: 10.1016/j.polymer.2022.125597.
- [14] ZHANG T, LEE S J, PARK K H, et al. Isothermal crystallization kinetics of polyamide 6 with chain extender[J]. Macromolecular Research, 2022, 30(6):415–423.
- [15] 薛长鸣.汽车用尼龙材料改性技术及其应用研究进展[J].工程塑料应用,2023,51(6):157–162.
- XUE Changming. Research progress in modification technology and application of nylon materials for automobile[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(6):157–162.
- [16] XU M L, LIU Y J, GE Y K, et al. Microcellular extrusion foaming of long-chain branched polyamide 6 composites[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2023, 199. DOI: 10.1016/j.supflu.2023.105953.
- [17] XU M L, LU J W, ZHAO J C, et al. Rheological and foaming behaviors of long-chain branched polyamide 6 with controlled branch length[J]. Polymer, 2021, 224. DOI: 10.1016/j.polymer.2021.123730.
- [18] 陈鹏鹏,许志美,胡冬冬,等.聚酰胺6扩链改性及其超临界CO₂模压发泡研究[J].工程塑料应用,2021,49(4):8–14.
- CHEN Pengpeng, XU Zhimei, HU Dongdong, et al. Chain extension modification and mold foaming process with supercritical CO₂ of polyamide 6[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(4):8–14.
- [19] CAO L S, JIANG T H, LIU B J, et al. Effects of grafting and long-chain branching structures on rheological behavior, crystallization properties, foaming performance, and mechanical properties of polyamide 6[J]. e-Polymers, 2022, 22(1):249–263.
- [20] 赵义侠,张子杰,田涛,等.尼龙6共混体系熔体流变性能研究与应用[J/OL].化工新型材料,2025:1–8[2025-07-29]. <https://link.cnki.net/doi/10.19817/j.cnki.issn1006-3536.2025.10.022>.
- ZHAO Yixia, ZHANG Zijie, TIAN Tao, et al. Study and application of melt rheological properties of PA6 blending system[J/OL]. New Chemical Materials, 2025:1–8[2025-07-29]. <https://link.cnki.net/doi/10.19817/j.cnki.issn1006-3536.2025.10.022>.
- [21] 张永.增塑剂对尼龙6性能与结晶行为的影响[J].塑料工业,2022,50(4):53–57,103.
- ZHANG Yong. Effect of plasticizer on properties and crystallization behavior of nylon 6[J]. China Plastics Industry, 2022, 50(4): 53–57, 103.
- [22] TANKS J, TAMURA K. Room-temperature material recycling/upcycling of polyamide waste enabled by cosolvent-tunable dissolution kinetics[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2025, 64(31). DOI:10.1002/anie.202502474.