

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.01.013

玻纤增强尼龙 66 的固相增黏工艺

丁超^{1,2}, 何勇^{1,2}, 郑一泉^{1,2}

(1. 金发科技股份有限公司, 广州 510520; 2. 塑料改性加工国家工程实验室, 广州 510520)

摘要: 研究了盐浴温度和时间对玻纤 (GF) 增强尼龙 66 (PA66) 中提取物含量及其熔体流动速率 (MFR)、相对黏度、黄变指数和熔融与结晶行为的影响, 结果表明, GF 增强 PA66 在高温和高真空条件下可以实现较好的增黏效果。当盐浴温度为 190℃、盐浴时间为 6 h 时, 对 GF 增强 PA66 进行固相增黏, 增黏样品中抽提物的含量降低到 0.16%, 增黏样品的结晶更加完善。在盐浴温度为 130~170℃进行增黏, 随着盐浴时间的增加, 增黏样品的相对黏度和黄变指数提高较缓慢, 但是 MFR 降幅较大; 在盐浴温度为 190℃进行固相增黏, 当盐浴时间为 6 h 时, 增黏效果明显, 但黄变指数增幅较大, MFR 降幅也较大, 增黏样品的相对黏度升至 3.33, 黄变指数达到 47.3, MFR 为 11.1 g/(10 min)。

关键词: 玻纤增强尼龙 66; 固相增黏; 温度; 时间

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)01-0072-04

Solid State Polymerization of GF Reinforced Nylon 66

Ding Chao^{1,2}, He Yong^{1,2}, Zheng Yiquan^{1,2}

(1. Kingfa Science and Technology Co.Ltd., Guangzhou 510520, China;

2. National Engineering Laboratory for Plastics Modification and Processing, Guangdong 510520, China)

Abstract: The effects of time and temperature of solid state polymerization on the extract content and the melt flow rate (MFR), relative viscosity, yellowing index and melting and crystallization behavior of glass fiber (GF) reinforced nylon 66 (PA66) were studied. The results show that viscosity-increasing effect of GF reinforced PA66 can be achieved at high temperature and high vacuum. When salt bath temperature is 190℃ and time is 6 h, the content of the extract in the sample of GF reinforced PA66 is reduced to 0.16%, and the crystallization of the sample is more perfect. The relative viscosity and yellowing index of the solid state polymerization sample at 130~170℃ increase slowly with the increase of salt bath time, but the MFR decreases greatly, while the solid state polymerization temperature is 190℃ in 6 h, the viscosity-increasing effect of the sample is obvious, but the yellowing index increases greatly and the MFR decreases greatly, the relative viscosity of the sample can rise to 3.33, but the yellowing index reaches 47.3 and MFR is 11.1 g/(10 min).

Keywords: glass fiber reinforced nylon 66; solid state polymerization; temperature; time

尼龙 66 (PA66) 已广泛应用于汽车工业、仪器壳体以及其它需要有抗冲击性和高强度要求的产品。通过玻纤 (GF) 增强可大幅度提高 PA66 的刚性、强度、耐热性等性能, 使其应用于要求越来越高的场合。在一些应用场合, 比如厨具等需要和食品接触的制品, 需要 GF 增强 PA66 的可抽出物较少, 满足低析出的要求。但 PA66 容易吸水, 对其进行增强阻燃等改性过程中, 材料会出现降解导致黏度下降, 同时产生大量的小分子物质^[1-3]。通常降低尼

龙 (PA) 加工过程中热降解的方式是引入抗氧剂、扩链剂等提升 PA 的分子量, 但是抗氧剂等助剂的引入可能会对食品接触带来一定的健康风险^[4-5]。

固相聚合是一种比较普遍采用的工业聚合技术, PA、聚酯等从熔融相固化时, 大部分活性端基从晶相排出, 进一步的反应均在非晶相发生^[6]。固相增黏工艺是指 PA、聚酯等切片在固相状态下进行缩合聚合反应, 用以增加切片分子量和提高特性黏度。

固相增黏技术可以大幅度降低树脂中低分子

通讯作者: 丁超, 高级工程师, 工学博士, 主要从事塑料改性材料的开发及产业化研究 E-mail: Dingchao@kingfa.com.cn

收稿日期: 2018-10-29

引用格式: 丁超, 何勇, 郑一泉. 玻纤增强尼龙 66 的固相增黏工艺 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(1): 72-75.

Ding Chao, He Yong, Zheng Yiquan. Solid state polymerization of GF reinforced nylon 66 [J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(1): 72-75.

量的组分,提高树脂的分子量。以前固相增黏工艺基本应用于 PA、聚酯等缩合聚合材料的增黏过程中,相关的文献也比较多。比如, S.Hong 等^[7-8]采用固相增黏工艺提升生物基聚酯的分子量,经过 48 h 的固相增黏工艺,材料的黏度由 0.6 dL/g 提升至 1.0 dL/g,同时材料的氧气渗透率大幅度下降,可以促使该材料应用于与食品接触的包装材料中。对于 GF 增强尼龙采用固相增黏工艺降低其低分子量组分还未见报道。笔者通过固相增黏工艺研究,获得高黏度 GF 增强 PA66,提高了材料的抗析出性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA66 : EPR24, 神马实业股份有限公司;

GF : ECS10-03-568H, 中国巨石股份有限公司。

1.2 主要设备与仪器

双螺杆挤出机: NE75 型, 广州正装科技有限公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: DSC200F3 型, 德国 NETZSCH 公司;

熔体流动速率 (MFR) 仪: BMF-003 型, 德国 ZWICK 公司;

旋转蒸发器: RE-2000 型, 巩义市予华仪器有限责任公司;

集热式恒温加热磁力搅拌器: DF-101S 型, 巩义市予华仪器有限责任公司;

循环水式真空泵: SHZ-D(Ⅲ) 型, 巩义市予华仪器有限责任公司;

索式抽提器: SZC-101 型, 上海纤检仪器有限公司;

电子分析天平: GR-200 型, 日本 A&D 公司;

电热恒温鼓风干燥箱: DHG-9023A 型, 上海一恒科技有限公司;

色差计: CE7000A 型, 美国 X-Rite 公司;

乌氏黏度计: JWC-52 型, 上海思尔达科学仪器有限公司。

1.3 增黏样品的制备

将质量分数 70% 的 PA66 和质量分数 30% 的 GF 在双螺杆挤出机中挤出、切粒, 得到 GF 增强 PA66 粒料。机头温度设定为 265℃, 机筒温度依次设定为 180, 260, 270, 280, 270, 270, 270, 260, 250, 250℃, 螺杆转速为 350 r/min, 粒料大小为

Ø3.0 mm × 2.5 mm。

以旋转蒸发器为固相增黏设备, 盐浴加热。将 200 g 的 PA66-G30 粒料加入容量为 500 mL 的三颈烧瓶中进行固相缩聚, 将盐浴温度分别设定为 130, 150, 170, 190℃, 真空度为 0.06 MPa, 当温度达到设定温度时, 开始搅拌, 使物料受热均匀, 以利于将反应中产生的低分子挥发物及时排除。每隔 1 h 取一次样, 连续取 6 次, 待测。

1.4 增黏样品抽提

取 130, 150, 170, 190℃ 条件下不同时间增黏的样品, 除去表面杂质, 然后置于烘箱中, 于 120℃ 烘干 4 h, 将样品置于干燥器中冷却至室温, 称取 10 g 样品, 记为 m_1 , 用已称好的定量滤纸包好, 并用细绳捆扎, 将包好的样品放进索氏抽提器的虹吸管中, 以 95% 的乙醇为溶剂, 并以 5~7 min 回流一次的速度抽提 4 h 后, 取出样品置于 120℃ 烘箱烘干 4 h 后, 将样品置于干燥器中冷却至室温, 称重, 记为 m_2 。抽提物含量 (w) 按式 (1) 计算:

$$w = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

1.5 性能测试

MFR 按照 ISO 1133-1 : 2011 测试, 测试条件为 280℃, 2.16 kg ;

相对黏度按照 HG-2-868-1976 测试;

DSC 分析: 温度为 30~300℃, 升温速率为 10℃/min, 氮气保护;

黄变指数按照 ASTM E313-2010 进行测试。

2 结果与讨论

2.1 盐浴温度和时间对增黏样品中抽提物含量的影响

采用索氏抽提法抽提样品, 样品中的小分子物质被抽离, 从而引起质量变化。质量变化越小, 说明可抽提小分子物质越少, 表明增黏效果越好。不同盐浴温度和时间下增黏样品中抽提物的含量如图 1 所示。

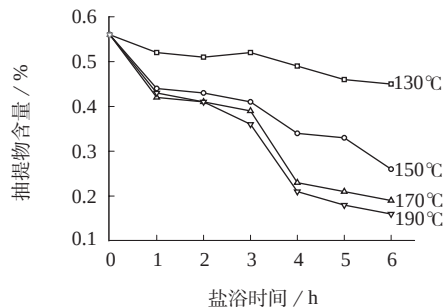


图 1 不同盐浴温度和时间下增黏样品中抽提物的含量

从图1可以发现,盐浴时间越长,盐浴温度越高,增黏样品中抽提物含量越小。在盐浴温度为130℃条件下进行固相增黏,当盐浴时间由0 h增至6 h时,增黏样品中抽提物含量从0.56%下降到0.45%,增黏样品中抽提物含量的下降不明显;而采用盐浴温度分别为150,170,190℃进行固相增黏,可以发现增黏样品中抽提物含量的下降非常显著;当盐浴温度为190℃时,经过6 h盐浴时间的固相增黏,增黏样品中抽提物含量降低为0.16%;另外盐浴温度分别为170℃和190℃时增黏样品中抽提物含量接近。

2.2 盐浴温度和时间对增黏样品 MFR 的影响

不同盐浴温度和时间下增黏样品的 MFR 如图2所示。

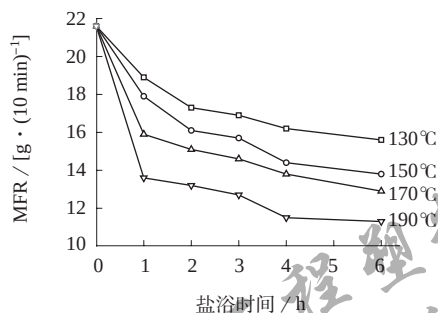


图2 不同盐浴温度和时间下增黏样品的 MFR

从图2可以看出,增黏样品的MFR随盐浴时间的延长和盐浴温度提高而减小,不同盐浴时间和盐浴温度下增黏样品的MFR相差较大。在盐浴温度分别为130℃和150℃进行加热,当盐浴时间由0 h增至2 h时,增黏样品的MFR下降较快,MFR从21.6 g/(10 min)分别下降到17.1 g/(10 min)和16.2 g/(10 min);继续增加盐浴时间,MFR继续下降,但是下降幅度减缓。在盐浴温度分别为170℃和190℃进行加热,当盐浴时间由0 h增至1 h时,增黏样品的MFR下降较快,MFR从21.6 g/(10 min)分别下降到15.9 g/(10 min)和13.7 g/(10 min);继续增加盐浴时间,MFR继续下降,但是下降幅度减缓;当盐浴时间分别为3,6 h时,MFR分别为12.9 g/(10 min),11.1 g/(10 min)。

2.3 盐浴温度和时间对增黏样品相对黏度的影响

不同盐浴温度和时间下增黏样品的相对黏度如图3所示。

从图3可以看出,盐浴时间越长,盐浴温度越高,增黏样品的相对黏度越大。在盐浴温度为130℃时进行固相增黏,当盐浴时间由0 h增至6 h

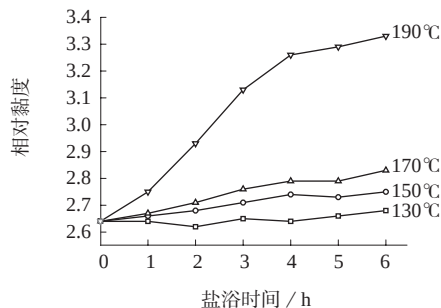


图3 不同盐浴温度和时间下增黏样品的相对黏度

时,增黏样品的相对黏度由2.64提高到2.68,变化不大。在盐浴温度分别为150℃和170℃进行固相增黏,增黏样品的相对黏度有一定幅度的提升,当盐浴时间由0 h增至6 h时,增黏样品的相对黏度从2.64提高到2.75和2.83。在盐浴温度为190℃时进行固相增黏,当盐浴时间由0 h增至6 h时,增黏样品的相对黏度从2.64增加到3.33,增黏效果明显。

2.4 盐浴温度和时间对增黏样品黄变指数的影响

不同盐浴温度和时间下增黏样品的黄变指数如图4所示。

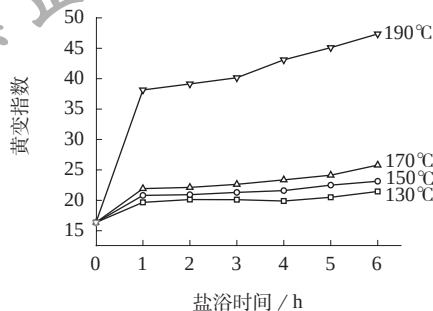


图4 不同盐浴温度和时间下增黏样品的黄变指数

由图4可以发现,增黏样品的黄变指数随着盐浴温度的提高及盐浴时间的延长而增大。在盐浴温度分别为130,150,170℃下进行固相增黏,当盐浴时间由0 h增至6 h时,增黏样品的黄变指数分别由16.8上升到21.3,23.2,25.6;而在盐浴温度为190℃下进行固相增黏,当盐浴时间由0 h增至6 h时,增黏样品的黄变指数由16.8上升到47.3,上升幅度远高于盐浴温度为130~150℃下的黄变指数变化。PA66在高温下会剧烈黄变^[9-10],其黄变机理为氨基和羰基反应形成的甲亚胺的连锁反应形成了共轭双键,产生生色团而导致黄变^[11]。温度越高,降解速度越快,形成的生色基团也越多,从而导致黄变加剧^[12]。

2.5 盐浴温度对增黏样品熔融与结晶行为的影响

当盐浴时间为6 h时,不同盐浴温度下增黏样

品的熔融焓列于表 1,不同盐浴温度下增黏样品的 DSC 升温曲线如图 5 所示。

表 1 不同盐浴温度下增黏样品的 DSC 数据

项目	未增黏样品	盐浴温度 / °C			
		130	150	170	190
熔融温度 / °C	263.8	263.9	264.1	264.5	267.2
熔融焓 / (J · g ⁻¹)	35.33	36.19	36.97	37.11	37.38

注:盐浴时间为 6 h。

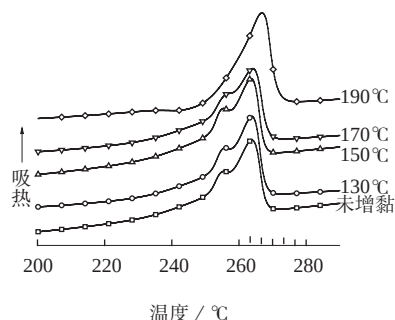


图 5 不同盐浴温度下增黏样品的 DSC 升温曲线 (盐浴时间为 6 h)

从表 1 可以看出,当盐浴时间为 6 h 时,随着盐浴温度的升高,增黏样品的熔融焓和熔融温度逐渐增大。从图 5 可以发现,随着盐浴温度的升高,熔融峰变宽。当增黏温度在 130~170°C 之间时,与未增黏样品相比,增黏样品的熔融温度没有发生大的变化,在 264°C 左右;当增黏温度为 190°C 时,增黏样品的熔融温度由未增黏时的 263.8°C 上升到 267.2°C,同时熔融峰由双峰变为单峰。熔融温度和熔融焓的增加表明,在盐浴温度为 190°C 情况下,增黏样品的分子链段发生重排,一些不完善的晶体逐渐转化成结构较为完善的晶体。这与文献 [13] 的研究结果一致。

3 结论

研究了盐浴温度和时间等固相增黏工艺对于 GF 增强 PA66 的增黏效果,结果表明,GF 增强 PA66 在高温和高真空条件下可以实现较好的增黏效果。在盐浴温度为 190°C 下进行固相增黏,当盐浴时间为 6 h 时,增黏样品中抽提物的含量降低为 0.16%,增黏样品的结晶更加完善。在盐浴温度分别为 130,150,170°C 条件下,随盐浴时间的增加,增黏样品的相对黏度和黄变指数提高较缓慢,但 MFR 的降幅较大;当盐浴温度上升到 190°C 时,随盐浴时间的增加,增黏样品的相对黏度提高较快,增黏效果明显,但黄变指数增幅较大, MFR 降幅也较大。在盐浴温度为 190°C 下进行固相增黏,当盐浴时间为 6 h 时,增黏样品的相对黏度提高到 3.33,而黄变指数达到 47.3, MFR 为 11.1 g/(10 min)。

参考文献

- [1] Achhammer B G, Reinhart F W. Mechanism of the degradation of polyamide[J]. Journal Research of the National Bureau of Standards.1951,46(5):391-421.
- [2] Levchik S V, Weil E D. Thermal decomposition of aliphatic nylons[J]. Polymer International,1999,48:532-557.
- [3] Schaffer M A, McAuley K B, Marchildon E K, et al. Thermal degradation kinetics of nylon66:Experimental study and comparison with model predictions[J]. Macromolecular Reaction Engineering, 2007,1:563-577
- [4] 寇海娟,商贵芹,陈明,等. 国内外尼龙餐具卫生安全标准的分析比较 [J]. 食品安全质量检测学报,2013,4(4):1 083-1 088.
Kou Haijuan, Shang Guiqin, Chen Ming, et al. Comparison of the safety standards on nylon plastic kitchenware at home and abroad[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2013,4(4):1 083-1 088.
- [5] 刘丞,许超,王恬,等. 食品用塑料包装化学和卫生性能缺陷及原因分析 [J]. 包装工程,2010,31(7):123-125.
Liu Cheng, Xuchao, Wangtian, et al. Chemical and Sanitary Defects and Its Nonconformities Analysis of the Plastic Materials for Food Packaging[J]. Packaging Engineering, 2010,31(7):123-125.
- [6] Vouyiouka S N, Papaspyrides C D. Solid-state polymerization[M]. New Jersey:John Wiley & Sons Inc, 2009.
- [7] Hong S, Min K-D, Nam B-U, et al. High molecular weight bio furan-based co-polyesters for food packaging applications:synthesis, characterization and solid-state polymerization[J]. Green Chemistry, 2016,19:2-9.
- [8] Papaspyrides C D, Porfyrus A D, Rulkens R, et al. The effect of diamine length on the direct solid state polycondensation of semi - aromatic nylon salts[J]. Journal of Polymer Science Part A:Polymer Chemistry, 2016,54(16):2 493-2 506.
- [9] Foones T D, Yoon P J, Paul D R. Polymer matrix degradation and color formation in melt processed nylon 6 / clay nanocomposites[J]. Polymer, 2003,44:7 545-7 556.
- [10] Peebles L H, Huffman M W. Thermal degradation of nylon66[J]. Journal of Polymer Science Part A:Polymer Chemistry, 1971, 9:1 807-1 882.
- [11] 欧阳小东,周勇. 尼龙固相增粘工艺 [J],现代塑料加工应用, 2001,13(1):5-7.
Ouyang Xiaodong, Zhou Yong. Solid state tackifying technique of nylon[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2001, 13(1):5-7.
- [12] El-Mazry C, Hassine M B, Correc O, et al. Thermal oxidation kinetics of additive free polyamide66[J]. Polymer Degradation and Stability, 2013,98:22-36.
- [13] Lu Yonglai, Zhang Ying, Zhang Guobao, et al. Influence of thermal processing on the perfection of crystals in polyamide 66 and polyamide 66 / clay nanocomposites[J]. Polymer, 2004, 45(26):8 999-9 009.