

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.08.003

有机硅改性 PA6 基抗静电共聚物的合成与性能研究^{*}杨崇岭¹, 陈根根², 游革新², 关丽涛³

(1. 广东轻工职业技术学院轻化工程系, 广州 510300; 2. 华南理工大学机械与汽车工程学院, 广州 510640;

3. 华南农业大学材料与能源学院, 广州 510642)

摘要:通过共聚反应制备了羟基硅油质量分数不同的聚酰胺(PA)6-羟基硅油共聚物,使用傅里叶变换红外光谱、热失重分析对产物的结构和热性能进行表征,测试了共聚物的吸水性、抗静电性能和力学性能,并将其与先前制备的PA6-聚醚硅油共聚物的性能进行比较。结果表明,反应确实生成了软硬段以酯基相连接的共聚物;共聚物的起始热分解温度在400℃以上,具备良好的热稳定性;羟基硅油的加入有效降低了PA6的表面电阻率,稳定在 $10^{10} \Omega$ 级别;共聚物的吸水率随羟基硅油含量上升趋于稳定;羟基硅油对PA6有良好的增韧作用;PA6-羟基硅油共聚物的抗静电能力要低于PA6-聚醚硅油共聚物,而热稳定性和力学性能强于PA6-聚醚硅油共聚物。

关键词:聚酰胺6;羟基硅油;抗静电共聚物**中图分类号:** TQ32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)08-0012-05

Synthesis and Property Study of Organic Silicone Modified PA6 Based Antistatic Copolymers

Yang Chongling¹, Chen Gengen², You Gexin², Guan Litao³

(1. Department of Light Chemical Engineering, Guangdong Industry Technical College, Guangzhou 510300, China;

2. School of Mechanical & Automotive Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;

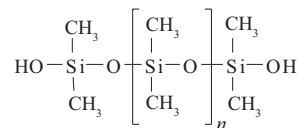
3. College of Materials and Energy, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract: PA6-hydroxyl silicone oil copolymers with different hydroxyl silicone oil contents were synthesized by copolymerization. The structure, thermal properties of the products were characterized by FTIR, TGA, and the antistatic, hygroscopicity and mechanical properties of copolymers were tested and compared with those of PA6-polyether-siloxane copolymers. The results show that esterification reaction occurs between PA6 pre-polymer and hydroxyl silicone oil, and hard and soft segments are connected by ester bonds to form copolymers. Copolymers have good thermal stability and decomposition temperature is above 400℃. Hydroxyl silicone oil can reduce the surface resistance of PA6 to $10^{10} \Omega$ grade and increase the toughness of PA6. The water absorption of the copolymers tends to be stable with the increase of hydroxy silicone oil content. The antistatic ability of PA6-hydroxy silicone oil copolymers is lower than that of PA6-polyether-siloxane copolymers, while the thermal stability and mechanical properties of PA6-hydroxy silicone oil copolymer are stronger.

Keywords: PA6; hydroxyl silicone oil; antistatic copolymer

聚酰胺(PA)俗称尼龙,是历史悠久、产量较大的通用工程塑料,PA6是其中最为常见的品种,具备优异的力学强度、耐摩擦性、耐化学药品性,获得了广泛的应用^[1-2]。但PA6的表面电阻率很高($10^{13} \sim 10^{14} \Omega$)^[3],在使用和加工中因摩擦产生的电荷难以消散,累积的电荷形成静电,会造成危害,如吸附污物、击穿精密电子元器件等,静电放电产生的电火花甚至能造成火灾、爆炸等严重事故。近年来,解决PA6的抗静电问题,在国内外高分子材料领域已引起了人们的高度重视^[4]。

硅油的主要成分是二甲基聚硅氧烷(DMPS),羟基硅油是指将DMPS线型结构的两端用羟基取

代^[5-7],其分子结构式如下:

羟基硅油被广泛地应用于合成纤维织物的后处理中,可以在一定程度上改善织物的柔软性、抗静电性能^[8-11]。由于羟基硅油主链上的聚硅氧烷链

^{*} 国家自然科学基金项目(31200439),广东省自然科学基金项目(10451030007004610)

联系人: 关丽涛,博士,副教授,主要从事功能复合材料研究

收稿日期: 2015-06-06

段的 Si—O—Si 的键角较大,键长较长,非常容易旋转,使得聚硅氧烷分子链间作用力较小,呈高柔顺态,这种特性也赋予聚硅氧烷分子链较低的玻璃化转变温度^[12]。

羟基硅油两端的羟基使其具备和双羧基 PA6 预聚体反应的可能,同时,分子链的活动性良好,与 PA6 预聚体共聚后可以增加 PA6 分子链的活动性,增加 PA6 分子链中的非晶部分从而增强其吸水性,有助于电荷的泄漏。此外,羟基硅油的热稳定性良好,在 PA6 的合成过程中不会发生分解。

在先前的工作中,笔者已使用聚醚硅油作为抗静电组分制备了 PA6-聚醚硅油共聚物并研究了性能^[13],现使用羟基硅油为抗静电组分,合成了 PA6-羟基硅油共聚物,考察了其抗静电性能、吸水性、热稳定性和力学性能,并与 PA6-聚醚硅油共聚物的性能进行对比。

1 实验部分

1.1 主要原材料

己内酰胺:工业品,衢州巨化锦纶有限责任公司;

己二酸:分析纯,西陇化工股份有限公司;

羟基硅油:工业品,青岛中宝化工有限公司。

1.2 主要仪器及设备

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: Nicolet-6700 型,美国 Nicolet 公司;

表面电阻率测试仪: ACL-800C 型,美国 ACL Staticide 公司;

热重 (TG) 分析仪: SDT Q600 型,美国 TA 公司;

电子万能试验机: CMT 4204 型,美特斯工业系统 (中国) 有限公司;

液晶塑料摆锤冲击机: ZBC 7251-B 型,美特斯工业系统 (中国) 有限公司。

1.3 试样制备

PA6-羟基硅油的合成方法与 PA6-聚醚硅油的合成方法类似,具体可见文献 [13]。

1.4 结构表征与性能测试

FTIR 分析: 采用熔融法热台压片成膜,分辨率为 8 cm^{-1} ,扫描次数 32 次,波数范围 $500\sim 4000\text{ cm}^{-1}$;

吸水率按 GB/T 1034-2008 测试;

抗静电性能按 EOS/ESD — S11.11 — 1993 测试,环境湿度 55%,温度 15°C ;

TG 和微分热重 (DTG) 测试: 高纯氮气气氛,升

温速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$,测试温度范围 $30\sim 600^{\circ}\text{C}$;

拉伸性能按 GB 1040-2006 测试;

缺口冲击强度按 GB/T 1843-2008 测试。

2 结果与讨论

2.1 共聚物结构分析

图 1 示出 PA6,羟基硅油及反应产物的 FTIR 谱图,部分波峰位置及其归属汇总见表 1。

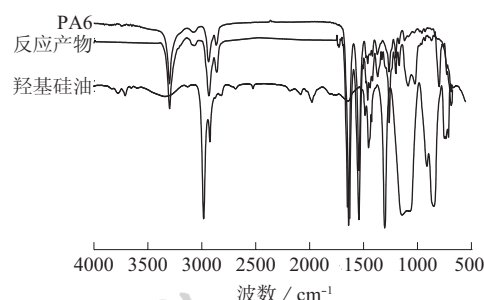


图 1 PA6,羟基硅油及反应产物的 FTIR 谱图

表 1 部分红外特征峰及其归属

波数/ cm^{-1}	对应吸收振动
1015.87	Si—O—Si 的特征吸收峰
1099.17	Si—O—C 的伸缩振动吸收峰
1342.43	CH_2 对称变形振动吸收峰
1466.45	CH_2 非对称变形振动吸收峰
1545.45	N—H 弯曲振动吸收峰 (酰胺 II 带)
1637.69	酰胺基中 $>\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰 (酰胺 I 带)
1726.94	酯基中 $>\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰
2863.47	饱和 C—H 的不对称伸缩振动峰
2922.98	饱和 C—H 的对称伸缩振动峰
3297.85	酰胺 N—H 的伸缩振动吸收峰
3321.65	硅烷醇 Si—OH 的伸缩振动吸收峰

由图 1 可知,反应产物的 FTIR 谱图除了能完全表征出 PA6 和羟基硅油的特征吸收峰外,在 1718.02 cm^{-1} 处还明显多出 1 个峰,该处的峰归属于酯羰基的伸缩振动,表明羟基硅油已和 PA6 预聚体发生酯化反应。结合图 1 和表 1 可知,羟基硅油与 PA6 发生了酯化反应生成了共聚物。

2.2 共聚物的吸水性

图 2 示出不同羟基硅油含量的 PA6-羟基硅油共聚物的吸水率曲线。

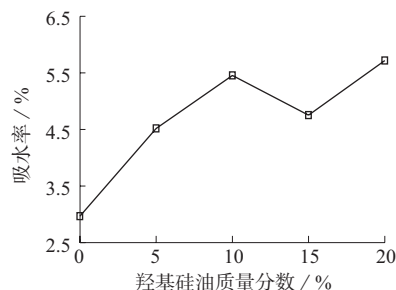


图 2 不同羟基硅油含量的样品的吸水率

由图 2 可知,随着羟基硅油含量的增加,PA6-羟基硅油共聚物的吸水率曲线呈现“锯齿”状波动的趋势,在 5% 左右波动。这是由于一方面羟基硅油的端羟基具备一定的亲水性,且羟基硅油的加入增加了 PA6 中的非晶部分,使 PA6 链段的吸水性增强^[14]。另一方面羟基硅油主链上的聚硅氧烷链段具有疏水性。这两方面对 PA6-羟基硅油共聚物的吸水性作用相反,在加入后使共聚物的吸水率数值产生波动。

2.3 共聚物抗静电性能

图 3 示出不同羟基硅油含量样品的表面电阻率对数 ($\lg \rho_s$)。

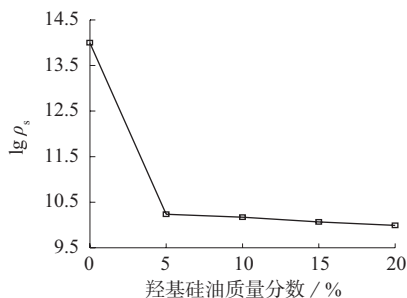


图 3 不同羟基硅油含量样品的 $\lg \rho_s$

由图 3 可知,样品的表面电阻率随着羟基硅油含量的增加而下降,当羟基硅油质量分数为 5% 时,PA6 的表面电阻率出现较为明显的下降,从 $10^{14} \Omega$ 下降到 $10^{10} \Omega$,但是当羟基硅油的质量分数超过 5% 后,样品的电阻率下降不明显,一直维持在 $10^{10} \Omega$ 级别。这是由于:(1) 羟基硅油的抗静电改性效果主要来自于聚硅氧烷链段破坏 PA6 分子链的规整性并通过柔软的 Si—O—Si 键带动 PA6 分子链活动从而增强 PA6 分子链的活动性,达到使电子更易随着分子链泄漏的效果^[15]。(2) 羟基硅油本身具备疏水性,会降低 PA6 的吸湿性,这对降低表面电阻率起到负面影响。这两点共同作用,使样品的表面电阻率处于较为稳定的状态。

将样品放置在实验室中 50 d,每隔 10 d 测试其表面电阻率,得到样品的 $\lg \rho_s$ 随时间的变化如图 4 所示。

由图 4 可知,将样品在室温下放置 50 d,其表面电阻率基本维持初始的级别,显示出优良的永久抗静电性能。

2.4 共聚物的热稳定性

纯 PA6 和 PA6-羟基硅油共聚物 (质量分数 20%) 的 TG/DTG 曲线如图 5 所示。

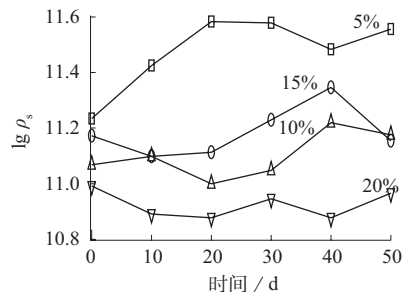
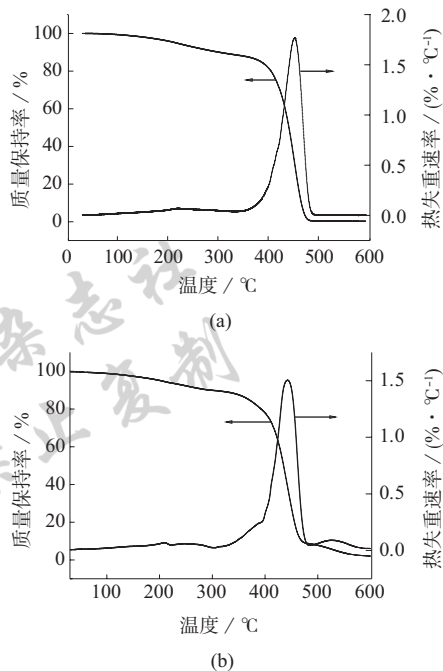


图 4 不同羟基硅油含量样品 $\lg \rho_s$ 随时间的变化



a—纯 PA6 ; b—PA6-羟基硅油共聚物

图 5 纯 PA6 和 PA6-羟基硅油共聚物的 TG/DTG 曲线

由 TG 曲线可知,样品的热分解分为 3 个阶段:第 1 阶段在 100~300℃,有 5%~8% 的失重,是由于样品中存在一些小分子物质 (如水、己内酰胺),这些小分子物质随着温度的升高,在到达样品的分解温度之前完全挥发,产生轻微失重;第 2 阶段在 300~450℃,此时样品迅速失重,表明样品发生热降解;第 3 阶段在 450~600℃,此时分解基本结束,剩余的质量是来自于分解后的残炭。纯 PA6 和共聚物的 TG 曲线无明显差别。

由样品的 DTG 曲线可知,加入羟基硅油后样品的 DTG 曲线慢慢呈现出两个波峰的形状,即除了 450℃ 左右的波峰外,在 550℃ 左右还出现了一个强度较小的峰,这种现象对应样品的分子链中应含有具备两种不同分解温度的链段。温度较低的波峰对应于 PA6 链段的分解,而温度较高的波峰则对应于硅油所含聚硅氧烷链段的分解。从不同羟基硅油

含量样品的 TG 曲线上读取起始热分解温度并绘制成曲线,结果如图 6 所示。

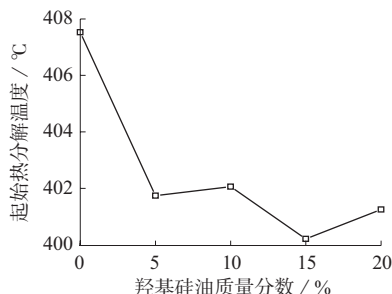


图 6 不同羟基硅油含量样品的起始热分解温度

由图 6 可知, PA6-羟基硅油共聚物的起始热分解温度低于纯 PA6 的起始热分解温度,随着改性组分含量的增加, PA6-羟基硅油共聚物的起始热分解温度变化不大,在 400~402℃之间波动。究其原因,一方面,羟基硅油进入 PA6 分子链后破坏了分子链的规整结构导致分子链内缺陷增加,使热降解更易发生^[16]。另一方面,羟基硅油具备极为优异的耐热性,使共聚物的耐热性有一定提高,故出现起始热分解温度下降后在一个范围内波动的现象。

2.5 共聚物的力学性能

不同羟基硅油含量样品的拉伸强度和冲击强度如图 7 所示。

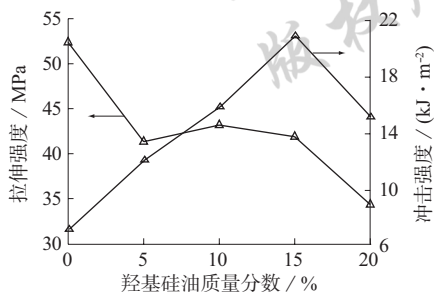


图 7 不同羟基硅油含量样品的拉伸强度和冲击强度

由图 7 可知, PA6-羟基硅油共聚物的拉伸强度低于纯 PA6,且随着羟基硅油含量的增加而下降,由 52.37 MPa 下降到 34.34 MPa。这是由于:(1)羟基硅油中含有 Si—O—Si 键。Si—O—Si 键的键长较长,键角较大,因此使得其非常容易旋转,从而使得聚硅氧烷链段的分子间作用力小且十分柔软,聚硅氧烷链段与 PA6 链段相连接后,可以增强分子链的活动性,达到一定的增塑、增韧的效果,从而使样品的拉伸强度下降、断裂伸长率上升^[17-18]。(2)在共聚反应中,存在一部分的羟基硅油没有来得及参加反应而与 PA6 以混合的形式共存,两者的相容性较差,因此这一部分共混的羟基硅油会对样品的力

学性能产生不良影响。以上两点共同作用,使样品的断裂伸长率先上升后下降,拉伸强度下降。

由图 7 还可看出,与 PA6 相比, PA6-羟基硅油共聚物的冲击强度先上升后下降,在羟基硅油质量分数为 15% 时,共聚物的冲击强度达到最大值 20.92 MPa。这是由于:(1)羟基硅油加入到 PA6 中后,存在共聚和共混两种情况。在添加量较低时,大部分的羟基硅油与 PA6 预聚体反应生成了共聚物,起到了增韧作用,使样品的冲击强度上升。(2)在缩聚反应时间恒定的情况下,随着羟基硅油含量的增加,出现了更多的羟基硅油未参与共聚反应,这部分羟基硅油与 PA6 基体共混后,相容性较差,容易在注塑加工中使样条产生缺陷使冲击强度降低。综上所述,样品的冲击强度先上升后下降。

2.6 PA6-羟基硅油共聚物和 PA6-聚醚硅油共聚物的性能比较

将 PA6-羟基硅油共聚物和前期制备的 PA6-聚醚硅油共聚物进行性能对比发现, PA6-羟基硅油共聚物的抗静电能力稍低于 PA6-聚醚硅油共聚物,而热稳定性和力学性能强于 PA6-聚醚硅油共聚物。另外, PA6-羟基硅油共聚物的颜色明显要比 PA6-聚醚硅油共聚物的颜色要淡。这是由于在共聚物的制备过程中,体系温度较高(260℃),聚醚硅油含有的聚醚链段容易氧化分解造成共聚物颜色发黄,而羟基硅油的热稳定性好,不易分解,故产物的颜色较淡。

3 结论

(1)使用羟基硅油与 PA6 预聚体进行共聚,两者之间发生了酯化反应。

(2)羟基硅油可以提高样品的吸水性,降低样品的表面电阻率,在羟基硅油质量分数超过 5% 后,共聚物的表面电阻率稳定在 $10^{10} \Omega$ 级别。

(3)羟基硅油对 PA6 起始热分解温度影响较小,在 PA6 的最高加工温度之前保持了良好的热稳定性。

(4)羟基硅油对 PA6 有良好的增韧效果,但羟基硅油质量分数超过 15% 时,共聚物的力学性能有较大下降。

(5)PA6-羟基硅油共聚物的抗静电能力要低于 PA6-聚醚硅油共聚物,而热稳定性和力学性能强于 PA6-聚醚硅油共聚物。

参考文献

- [1] 王玉领,李海,代坤,等.尼龙 6 / 聚乳酸共混物的结构及性能[J].

- 高分子材料科学与工程,2010(3):61-64.
- Wang Yuling, Li Hai, Dai Kun, et al. Structure and properties of PA6 / PLA blends[J]. Polymer Materials Science & Engineering,2010 (3):61-64.
- [2] 刘欣然,赵海燕,姚艳梅,等. PA6 增韧改性研究进展 [J]. 塑料科技,2010,38(6):87-92.
- Liu Xinran, Zhao Haiyan, Yao Yanmei, et al. Research progress in toughening modification of PA6[J]. Plastics Science and Technology,2010,38(6):87-92.
- [3] 朱建民. 聚酰胺树脂及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社,2011.
- Zhu Jianming. Polyamide resin and its application[M]. Beijing:Chemical Industry Press,2011.
- [4] Tiong S C, Bao S P. Impact fracture toughness of polyamide-6 / montmorillonite nanocomposites toughened with a maleated styrene / ethylene butylenes / styrene elastomer[J]. Journal of Polymer Science,2005,43(6):585-595.
- [5] 齐帆,李美江,许文东,等. 羟基硅油制备技术研究进展 [J]. 杭州师范大学学报: 自然科学版,2010,9(2):89-92.
- Qi Fan, Li Meijiang, Xu Wendong, et al. Progress in preparation of polyorganosiloxanes containing silanol groups[J]. Journal of Hangzhou Normal University:Natural Science Edition,2010, 9(2):89-92.
- [6] 丁宁. 有机硅柔软剂的合成与应用 [D]. 济南: 山东科技大学, 2009.
- Ding Ning. Application and synthesis of silicone softener[D]. Jinan:Shandong University of Science and Technology,2009.
- [7] 王高雄,李临生,兰云军,等. 羟基硅油乳液的研究与应用进展 [J]. 化工生产与技术,2007,14(2):40-43+67.
- Wang Gaoxiong, Li Lingsheng, Lan Yunjun et, al. Research and application of hydroxy silicone oil emulsion[J]. Chemical Production and Technology,2007,14(2):40-43+67.
- [8] 章基凯. 有机硅材料 [M]. 北京: 中国物资出版社,1999.
- Zhang Jikai. Silicone material[M]. Beijing:China Logistics Press, 1999.
- [9] 张保根. 聚酰胺聚醚有机硅三元共聚型锦纶织物亲水柔软整理剂的研制及应用 [D]. 杭州: 浙江理工大学,2012.
- Zhang Baogen. Preparation and application of polyamide-polyether-organic silicon copolymerization tape hydrophilic and soft finishing agent for polyamide fabric[D]. Hangzhou:Zhejiang Sci-Tech University,2012.
- [10] 谭景林. 阳离子有机硅表面活性剂的制备及其聚集行为研究 [D]. 济南: 山东大学,2014.
- Tan Jinglin. Synthesis and aggregation behavior of cationic silicone surfactants[D]. Jinan:Shandong University,2014.
- [11] 裴刘军. 有机硅柔软剂对织物去污和白度的影响机理研究 [D]. 杭州: 浙江理工大学,2014.
- Pei LiuJun. Mechanism understanding of silicone softener's impacts on fabric stain removal and whiteness performance[D]. Hangzhou:Zhejiang Sci-Tech University,2014.
- [12] 陈献新,何慧,贾德民,等. 聚硅氧烷的研究进展 [J]. 绝缘材料, 2006(1):59-63.
- Chen Xianxing, He Hui, Jia Deming et al. Research progress of polysiloxane[J]. Insulating Materials,2006(1):59-63.
- [13] 杨崇岭,陈根根,游革新,等. PA6-聚醚硅油抗静电共聚物的合成与性能研究 [J]. 工程塑料应用,2015,43(7):10-14.
- Yang Chongling, Chen Gengen, You Gexin,et al. Synthesis and properties of antistatic PA6-polyether-siloxane copolymers [J]. Engineering Plastics Application,2015,43(7):10-14.
- [14] 杨鸣波,唐志玉. 高分子材料手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- Yang Mingbo, Tang Zhiyu. Polymer materials handbook[M]. Beijing:Chemical Industry Press,2009.
- [15] 李鑫,仲蕾兰,顾利霞. 抗静电 PET-PEG 共聚酯的研究 [J]. 高分子材料科学与工程,2002(5):50-53+57.
- Li Xin, Zhong Leilan, Gu Lixia. Research of antistatic PET-PEG copolyester[J]. Polymeric Materials Science & Engineering, 2002(5):50-53+57.
- [16] Wei Gaofu, Hua Daben, Gu Lixia. Thermal stability of polyethylene-co-trimethylene terephthalate)s[J]. Journal of Applied Polymer Science,2006,101(5):3 330-3 335.
- [17] 王豪健. PA6 型热塑性弹性体的合成及结构性能研究 [D]. 上海: 东华大学,2010:46-48.
- Wang Haojian. Study on the preparation and structure-property of thermoplastic polyamide-6 elastomer[D]. Shanghai:Donghua University,2010:46-48.
- [18] 郭静,李楠,高青. 聚醚酯酰胺对 PA6 纤维的抗静电改性研究 [J]. 合成纤维工业,2008(2):16-19.
- Guo Jing, Li Nan, Gao Qing. Antistatic modification of PA6 fiber with polyether ester amide[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2008(2):16-19.

旭化成再度扩大 SEBS 弹性体生产

旭化成化学公司将把日本神奈川县川崎市的生产基地氢化苯乙烯类热塑性弹性体 (SEBS) 的产能扩大 30%。该公司 7 月 10 日宣布,项目定于 2016 年 6 月启动。

该公司表示,新增产能将满足欧洲和中国的医疗市场对 SEBS 的不断增长的需求。

旭化成化学今年春季刚刚把川崎 SEBS 产能扩大 20%。

“随着需求持续增长,公司决定进一步提高生产能力,”该公司在声明中解释。旭化成合成橡胶和弹性体业务正在积极扩张,专注于高功能和高附加值产品。

“SEBS 是高性能和高附加值弹性体,具有优良的耐候性、耐热性和抗磨损性能。”该公司表示。(塑新网)