

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.07.003

PA6-聚醚硅油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, 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: 以己内酰胺和聚醚硅油为原料, 通过熔融缩聚制备了 PA6-聚醚硅油共聚物, 用傅立叶变换红外光谱 (FTIR)、热重 (TG) 分析对共聚物的结构和热稳定性进行表征, 研究了聚醚硅油用量对共聚物的抗静电性能和力学性能的影响。结果表明, 聚醚硅油和 PA6 预聚体之间发生了酯化反应; 共聚物热稳定性良好, 起始热分解温度在 380℃ 以上; 聚醚硅油的加入降低了 PA6 的表面电阻率, 达 $1 \times 10^9 \Omega$; 聚醚硅油对 PA6 有一定的增韧作用。

关键词: 抗静电; 聚醚硅油; PA6; 共聚

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)07-0010-05

Synthesis and Properties of Antistatic PA6-Polyether Siloxane Oil Copolymers

Yang Chongling¹, Chen Gengen², You Gexin², Guan Litao³

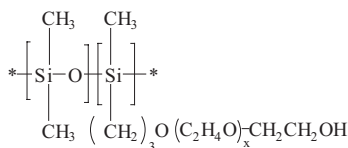
(1. Guangdong Industry Technical College, Guangzhou 510300, China; 2. School of Mechanical & Automotive Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 3. College of Materials and Energy, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract: PA6-polyether siloxane oil copolymer was synthesized by melt-polycondensation with caprolactam and polyether siloxane oil. The structure and thermal stability of copolymer were studied by FTIR and TG. The effect of mass fraction of polyether siloxane oil on antistatic and mechanical properties of copolymer were researched. The results show that esterification reaction occurred between PA6 pre-polymer and polyether siloxane oil. Copolymer has good thermal stability and initial decomposition temperature was above 380℃. Polyether siloxane oil was added to effectively reduce the surface resistance of PA6 to $1 \times 10^9 \Omega$ and increase the toughness of PA6.

Keywords: antistatic; polyether siloxane oil; PA6; copolymerization

聚酰胺 (PA)6 具有优秀的综合性能, 包括力学性能、耐摩擦性、耐化学药品性、电绝缘性等^[1-2], 常用于制造机械结构零件, 但是其表面电阻过高, 使其在加工和使用过程中, 表面积累的静电荷难以消散, 造成不便与危害, 也限制了其使用范围, 因此, 对 PA6 进行抗静电改性, 是十分有必要的。

在抗静电技术中, 使用亲水整理剂进行亲水抗静电整理是一项重要的技术, 常用于合成纤维织物的处理, 不仅能够增强织物的抗静电性能, 还能增强其亲水、抗污性。亲水整理剂的种类很多, 常见的有聚氨酯类、聚丙烯酸酯类、壳聚糖类、聚硅氧烷类等^[3-5]。其中聚醚改性硅油是聚硅氧烷类亲水整理剂中常用的一种, 分子结构式如下:



聚醚硅油具有良好的抗静电性、亲水性、耐热性, 其分子链结构包含了聚醚链段和聚硅氧烷链段^[6-10]。一方面, 分子链中存在 Si—OH 键, 客观上存在与双羧基 PA6 预聚体反应的条件, 另一方面, 亲水性聚醚链段则能赋予 PA6 抗静电性能, 故使用聚醚硅油作为抗静电组分, 制备 PA6-聚醚硅油永久抗静电共聚物有一定的研究价值。

笔者将常用于亲水整理剂的聚醚改性聚硅氧烷共聚到 PA6 的分子链中, 合成 PA6-聚醚硅油共聚物, 探索制备抗静电 PA6 的新思路。采用傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 研究结构, 并研究了聚醚硅油质量分数对试样抗静电性能、热稳定性和力学性能的影响。

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

联系人: 关丽涛, 博士, 副教授, 从事功能复合材料研究

收稿日期: 2014-05-23

1 实验部分

1.1 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;

去离子水:广东轻工职业技术学院;

聚醚硅油:工业品,德国瓦克化学有限公司。

1.2 主要仪器及设备

高压不锈钢反应釜:6 L,广东轻工职业技术学院;

FTIR 仪:Nicolet-6700 型,美国 Nicolet 公司;

热重(TG)分析仪:SDT Q600 型,美国 TA 公司;

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

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

扫描电子显微镜(SEM):S-3400CN 型,日本日立公司。

1.3 试样制备

将一定量的己内酰胺、去离子水、己二酸加入反应釜,通氮气置换釜内的空气后,封闭反应釜,升温至 205℃,控制温度为 205~210℃,压力为 0.2~0.3 MPa 进行开环反应,反应 2 h 后,升温至 260℃,在 260℃下反应 3 h,生成一定量的 PA6 预聚体。

PA6 预聚体合成完毕后,向反应釜内加入聚醚硅油,搅拌均匀后,对反应釜进行抽真空操作,压力为 -0.05~-0.08 MPa,保持 1~2 h 后,反应结束,通入氮气至釜内恢复常压,打开反应釜底阀将产物放出,冷却后切粒。通过改变聚醚硅油和己内酰胺的质量比,分别制备了聚醚硅油质量分数 5%,10%,15%,20% 的试样。

1.4 性能测试与结构表征

FTIR 分析:采用衰减全反射法,分辨率为 8 cm⁻¹,扫描 32 次,波数范围 500~4000 cm⁻¹;

抗静电性能测试:使用表面电阻测试仪对试样按照 EOS/ESD-S11.11-1993 测试,湿度为 55%,温度为 15℃;

TG 测试:在 N₂ 气氛下进行测试,升温速率为 10℃/min,测试温度为 30~600℃;

拉伸强度和断裂伸长率按 GB/T 1040-2006 测

试,拉伸速率为 50 mm/min;

缺口冲击强度按 GB/T 1843-2008 测试;

弯曲强度按 GB/T 9341-2008 测试;

断面结构:将试样在液氮中淬冷后脆断,断面经喷金处理后,使用 SEM 进行观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 共聚物结构分析

为了验证聚醚硅油和 PA6 预聚体之间是否发生反应生成共聚物,分别对 PA6,聚醚硅油,反应产物进行 FTIR 测试,结果分别如图 1~图 3 所示。

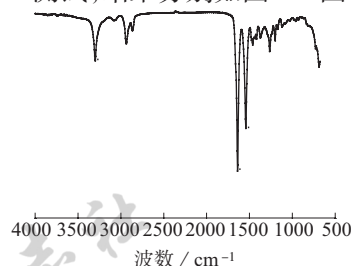


图1 PA6 的 FTIR 谱图

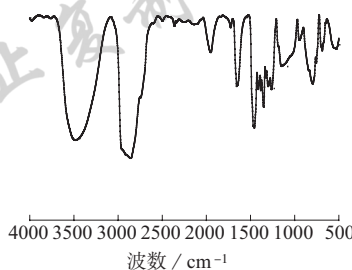


图2 聚醚硅油的 FTIR 谱图

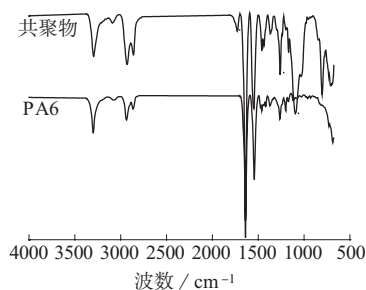


图3 反应产物的 FTIR 谱图

由图 1 可知,3 297.85 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于 N—H 的伸缩振动峰,1 637.69 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于仲酰胺的羰基的伸缩振动峰,1 545.45 cm⁻¹ 处的吸收峰由仲酰胺的 N—H 弯曲振动产生,以上都为 PA6 的特征谱带。2 922.98,2 863.47 cm⁻¹ 处的峰为 C—H 的对称伸缩振动峰和不对称伸缩振动峰,而 1 466.45,1 342.43 cm⁻¹ 处的吸收峰是由 C—H 的非对称变形和对称变形产生的。

由图 2 可知,3 500 cm⁻¹ 左右的宽峰,一部分来源于—OH,另一部分应是来源于聚醚硅油吸收空气

中的水分。在 $1000 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ 范围有一个宽峰的存在,应是醚键 C—O—C 的伸缩振动峰和 Si—O—C , Si—O—Si 振动峰叠加而成。 1260.11 cm^{-1} 和 1297.51 cm^{-1} 处的两个尖锐的峰来自于醚键 C—O—C 的弯曲振动。

由图 3 可知,共聚物的 FTIR 谱图能够表现出 PA6 和聚醚硅油的特征谱带,除此之外还在 1259.83 cm^{-1} 处出现 —COO— 酯基的骨架振动峰,在 1726.94 cm^{-1} 处则出现了酯羰基的伸缩振动峰,表明 —OH 与 PA6 预聚体的端羧基发生酯化反应,即聚醚硅油分子链和 PA6 链段通过酯基相连接形成共聚物。

2.2 共聚物抗静电性能

分别测试不同聚醚硅油质量分数试样的表面电阻率 (ρ_s) 并取对数,结果如图 4 所示。

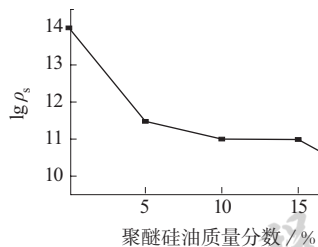


图4 不同聚醚硅油质量分数试样的表面电阻率

由图 4 可知,随着聚醚硅油质量分数的增加,试样的表面电阻率呈下降趋势,从 $1 \times 10^{14} \Omega$ 下降到 $1 \times 10^9 \Omega$,抗静电性能增强。这是由于:(1)聚醚硅油含有亲水性的聚醚链段,并且进入 PA6 分子链后会破坏 PA6 分子链的规整性,增加 PA6 中的非晶部分,而 PA6 的吸湿性主要来自于非晶部分极性酰胺基,因此聚醚硅油的加入能增加共聚物的吸湿性;(2)聚醚硅油中存在聚硅氧烷链段,由于其分子结构的关系,具备非常良好的柔软性与活动性,进入 PA6 分子链后,能够破坏其规整的结构,增强共聚物分子链的整体活动性,从而可以使电子更易在分子链中运动,降低试样的电阻率^[1,11]。

将不同聚醚硅油质量分数的试样放置在实验室中,每隔 10 d 测试其电阻率,得到试样的表面电阻率随时间的变化如图 5 所示。

由图 5 可知,试样在放置的过程中,试样的表面电阻率级别基本不变,显示出优良的永久抗静电性能。

2.3 共聚物热稳定性

使用 TG 测试表征 PA6-聚醚硅油共聚物的热稳定性,其结果如图 6 所示(选用纯 PA6 和聚醚硅

油质量分数为 20% 的共聚物进行比较)。

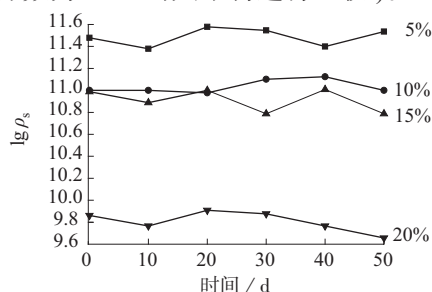
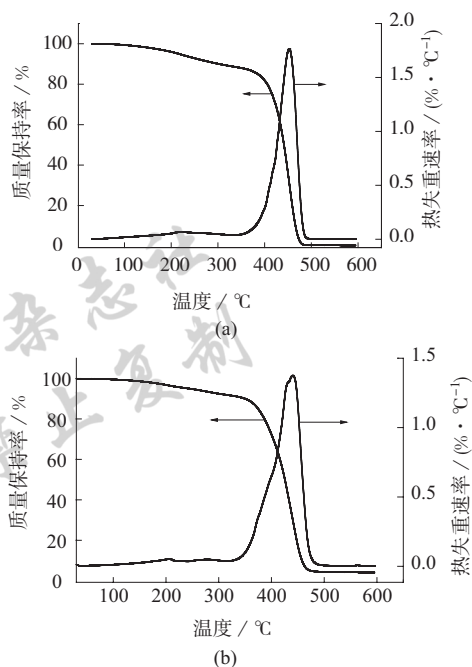


图5 试样表面电阻率随时间的变化



a—纯 PA6 ; b—聚醚硅油质量分数为 20% 的试样

图6 纯 PA6 与聚醚硅油质量分数为 20% 的试样的 TG/DTG 曲线

由试样的 TG 曲线可知,试样的热分解过程分 3 个阶段:第 1 阶段在 $100 \sim 300^\circ\text{C}$,质量保持率为 90%~92%,这是由于试样中存在一定量的小分子,如水(沸点 100°C),己内酰胺(沸点 268°C),这些小分子物质随着温度的升高,在到达试样的分解温度之前完全挥发。第 2 阶段在 $300 \sim 450^\circ\text{C}$,此时试样迅速失重,应是高温下分子链断裂使试样降解引起。第 3 阶段在 $450 \sim 600^\circ\text{C}$,此时分解基本结束,最后剩余的质量是来自于分解后的残炭。

由试样的 DTG 曲线可知,聚醚硅油质量分数 20% 的试样的 DTG 曲线在 450°C 左右的峰前后各出现一个较小的峰,见图 6b,这是由于聚醚硅油同时含有分解温度低于 PA6 链段的聚醚链段和分解温度高于 PA6 链段的聚硅氧烷链段,随着温度的上升而先后发生分解^[12],在 DTG 曲线上呈现为一前一后两个峰的现象。

从不同聚醚硅油质量分数试样的 TG 曲线上读取起始热分解温度并绘制成曲线,结果如图 7 所示。

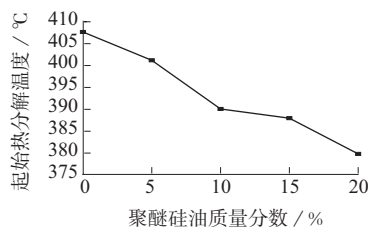


图 7 不同聚醚硅油质量分数试样的起始热分解温度

由图 7 可知,试样的起始热分解温度随着聚醚硅油加入量的增加而降低,聚醚链段较柔软,键能较低,受热易分解,同时,聚醚硅油的加入会破坏 PA6 分子链整体的规整性,使分解温度降低。但是所有试样的起始热分解温度在 380℃ 以上,表明其在 PA6 的最高加工温度 280℃ 之前都保持了良好的热稳定性。

2.4 共聚物力学性能

不同聚醚硅油质量分数试样的力学性能如表 1 所示。由表 1 可知,使用聚醚硅油作为抗静电组分进行改性时,与 PA6 相比,共聚物的拉伸强度、弯曲强度降低,且随着聚醚硅油质量分数的增加而下降,断裂伸长率和冲击强度则随着聚醚硅油质量分数的增加先上升后下降。这是因为聚醚硅油中的聚醚链段有一定增韧作用,使共聚物的拉伸强度下降、断裂伸长率上升,同样,聚醚硅油中的聚硅氧烷链段含有 Si—O—Si 键。Si—O—Si 键的键长较长,键角较大,因此非常容易旋转,这使得聚硅氧烷链段的分子间作用力小且十分柔软^[13],这种特性会降低分子链的牢固程度,增加分子链的活动性,宏观上表现为拉伸、弯曲强度下降,断裂伸长率、冲击强度上升。但是,随着聚醚硅油的添加量的增加,导致实验结束时更多的聚醚硅油未参加反应,以共混的状态混合在 PA6 基体中,反应不完全使得试样的分子量较低,黏度下降,导致力学性能下降,使断裂伸长率和冲击强度急剧降低。

表 1 试样力学性能

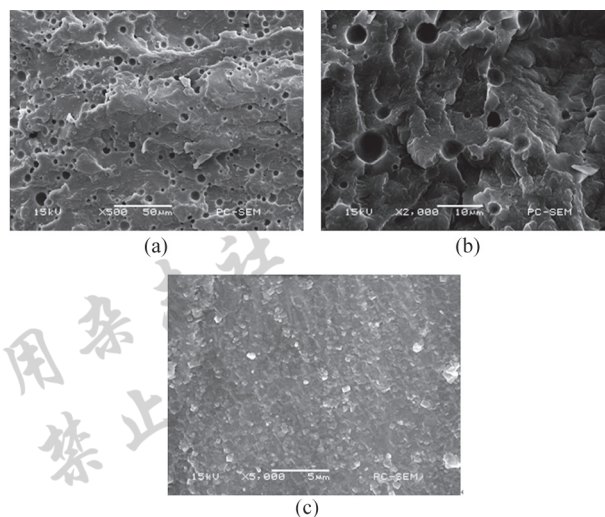
聚醚硅油质量分数 / %	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	缺口冲击强度 / MPa	弯曲强度 / MPa
0	52.37	244.57	7.25	50.67
5	39.21	315.34	10.93	33.55
10	36.42	354.18	13.06	30.79
15	33.42	258.17	15.09	25.66
20	28.46	144.61	6.40	23.50

2.5 SEM 测试

聚醚硅油质量分数为 10% 的试样的 SEM 照片

如图 8 所示。

由图 8 可知,断面处有分布均匀的空洞,这应来自于未反应的硅油在脆断时被拔出和出料时混合在产物中的气体共同作用而导致的。由图 8a 观察到一定的韧性断裂的特征,说明聚醚硅油有一定的增韧作用。由图 8c 观察到亚微米级的亮点,应是 PA6 硬段的结晶区,提供物理交联点作用,还观察到细小的沟痕,表明软硬段是通过化学键相连接后出现了微相分离的现象^[14-15]。



放大倍数: a—500 倍; b—2000 倍; c—5000 倍

图 8 PA6-聚醚硅油 (10%) 的 SEM 照片

3 结论

(1) 聚醚硅油与 PA6 预聚体之间发生了酯化反应,共聚物软硬段之间是通过酯基相连接的。

(2) 聚醚硅油可以降低试样的表面电阻率,共聚物的表面电阻率随着聚醚硅油添加量的增加而降低,最低为 $1 \times 10^9 \Omega$ 。

(3) 聚醚硅油的加入降低了 PA6 的起始热分解温度,共聚物在 PA6 的常规最高加工温度下保持了良好的热稳定性。

(4) 聚醚硅油的加入对试样有一定的增韧作用。

参考文献

- [1] 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.
- [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] 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.
- [4] 杨安明. 有机硅改性亲水聚酯整理剂的合成及性能研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2011.
- Yang Anming. Research on the synthesis and properties of hydrophilic polyester modified by silicone[D]. Suzhou: Soochow University, 2011.
- [5] 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.
- [6] Randal M H. Silicone surfactants[M]. New York: Marcel Dekker, 1999:49-65.
- [7] 幸松民, 王一璐. 有机硅合成工艺与产品应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- Xing Songmin, Wang Yilu. Synthesis and application of silicone products[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2000.
- [8] 钱浩, 黄胜梅, 林志勇, 等. 聚醚硅油表面迁移行为对聚苯乙烯表面极性的影响[J]. 高分子学报, 2007(2):165-171.
- Qian Hao, Huang Shengmei, Lin Zhiyong, et al. The improvement of polarity of polystyrene surface by the selective surface migration of polyether silicone oil[J]. Acta Polymerica Sinica, 2007(2):165-171.
- [9] 徐成书, 蔡再生, 陈前维, 等. 聚氨酯的嵌段聚醚硅油改性及其羊绒整理应用[J]. 印染, 2014(4):16-19.
- Xu Chengshu, Cai Zaisheng, Chen Qianwei, et al. Modification of waterborne polyurethane with polyether silicone block copolymers and its application to cashmere knits[J]. Dyeing & Finishing, 2014, (4):16-19.
- [10] 刑炜, 李连晖, 刘春霞, 等. 聚醚侧链接枝密度对聚醚硅油性能的影响[J]. 有机硅材料, 2012(1):26-29.
- Xing Wei, Li Lianhui, Liu Chunxia, et al. Effect on density of side chain polyether on properties of silicone polyether[J]. Silicone Material, 2012(1):26-29.
- [11] 王豪健. 聚酰胺 6 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.
- Wang Haojian. Study on the preparation and structure-property of thermoplastic polyamide-6 elastomer[D]. Shanghai: Donghua University, 2010.
- [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 Xianxin, He Hui, Jia Deming, et al. Research progress of polysiloxane[J]. Insulating Materials, 2006(1):59-63.
- [13] 何勇. 异氰酸酯单体的结构对聚氨酯的制备和微相分离形态的影响[D]. 广州: 华南理工大学, 2013.
- He Yong. The role of diisocyanate structure on the synthesis and microphase-separated morphology of polyurethane[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2013.
- [14] 潘龙, 陈芳, 马晓燕, 等. 嵌段共聚物的微相分离及其质子交换膜性能[J]. 高分子通报, 2013(2):23-31.
- Pan Long, Chen Fang, Ma Xiaoyan, et al. Microphase separation and proton exchange membranes' performance of block copolymer[J]. Polymer Bulletin, 2013(2):23-31.

新材料可制造更简单有效的二氧化碳传感器

瑞士苏黎世联邦理工学院和德国马普胶质物和界面所制作出一种全新的材料,可用于制造更小更简单的二氧化碳传感器。

新材料的主体是离子液体聚合物。这种离子液体聚合物有很多用途,包括用作电池以及二氧化碳储存器。

实验室负责人通过在聚合物中加入了一定量的无机纳米粒子碳酸氧镧,成功地制作了一种全新的材料。他们发现,不管是高分子还是纳米粒子,都不可能导电。但按照比例混合之后,他们的导电系数快速上升。

不仅如此,新材料在室温下的电导率随着二氧化碳的含量而变化。目前发现的化学抗性材料显示出这种特性只有在几百摄氏度的情况下出现。所以现有的用化学抗性材料制作的二氧化碳传感器,需要加温到几百度才能工作。那么如果用新材料,就没有必要了。

研究者表示,这个更简单更有效的二氧化碳传感器有很多用途,比如用于水下呼吸器和极端纬度使用的呼吸测量设备。这项技术还可以用到一些医用设备上。

这项成果已经发布在《Advanced Functional Materials》

上。(中国聚合物网)

新型聚合物“硬盘”: 储存 1 ZB 数据仅需 10 g

法国查尔斯-赛德伦高分子研究所和艾克斯-马赛大学的研究人员已成功将二进制数据编码转化为高分子聚合物,这种聚合物粗细仅为头发丝的六万分之一。查尔斯研究所副主任在《自然·通讯》上写道,这项技术为未来实现纳米级数据存储开辟了新途径。目前,储存 1 ZB(等于 10 亿 TB)数据需要大约 1000 kg 的钴合金硬盘,而采用查尔斯研究所合成的聚合物存储只需要 10 g 的存储介质。

该副主任表示,聚合物数据存储技术仍处于起步阶段。研究已经进行了两年左右,现在研究人员还只能将少量字节的信息合成到聚合物中,但副主任对该技术寄予厚望,相信在未来 5 年能够处理千字节量级的信息。聚合物数据存储技术发展路线图与数年前出现的 DNA 数据存储比较类似。

他们研究的聚合物比 DNA 更适合进行数据存储,尽管可能还需要数年时间才能实现。“DNA 是生物信息的存储介质,更适合生物环境,人工纳米合成环境与生物环境大不相同,”该副主任表示,他们的想法是,化学能够提供比 DNA 更便宜、更方便的存储介质。(比特网)