

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.07.007

环氧类扩链剂制备高黏度尼龙6及其性能表征

宗胜男,胡国胜,张静婷,王忠强

(中北大学高分子与生物工程研究所,太原 030051)

摘要:采用化学扩链的方法,将环氧类扩链剂与尼龙(PA)6通过双螺杆挤出机进行熔融反应,制备高黏度PA6,并对扩链后的PA6特性黏度、力学性能和流变行为进行了研究。结果表明,扩链剂的加入提高了PA6的特性黏度、力学性能和平衡扭矩,同时降低了熔体流动速率(MFR)。但扩链剂用量存在一个最佳值,当扩链剂质量分数为0.9%时,扩链后的PA6特性黏度、缺口冲击强度、拉伸强度、断裂伸长率、弯曲强度、弯曲弹性模量和平衡扭矩均达到最大,相对于纯PA6分别提高了86.25%,30.59%,21.44%,275%,19.08%,15%和132%,而MFR最低,较纯PA6降低了73.33%。

关键词:尼龙6;环氧类扩链剂;特性黏度;力学性能;流变行为

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)07-0030-04

Preparation and Characterization of High Viscosity PA6 via Melting Epoxy Chain Extender

Zong Shengnan, Hu Guosheng, Zhang Jingting, Wang Zhongqiang

(Institute of Macromolecules & Bioengineering of North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Nylon 6 was melted by blending with the epoxy chain extender in a twin-screw extruder, for the purpose of preparing the high viscosity nylon 6 with the method of chemical chain extending. The intrinsic viscosity, mechanical properties and rheological behaviors of the nylon 6 after chain extending were characterized. Studies show that with the adding of the chain extender, the intrinsic viscosity, mechanical properties and balance torque of the nylon 6 after chain extending all increase, meanwhile, the melt flow rate (MFR) decreases. But the chain extender has a optimal content, when the mass fraction of the chain extender reaches 0.9%, the intrinsic viscosity, notched impact strength, tensile strength, elongation at break, bending strength, flexural modulus and balance torque of the nylon 6 after chain extending all reach maximum value and increases by 86.25%, 30.59%, 21.44%, 275%, 19%, 15% and 132% respectively comparing with original nylon 6, but MFR reaches minimum and decreases by 73.33% comparing with original nylon 6.

Keywords: nylon 6; epoxy chain extender; intrinsic viscosity; mechanical property; rheological behavior

聚酰胺(PA)是一种综合性能较好的工程塑料,不仅具有优良的力学性能和较好的电性能,而且还具有耐磨、耐油、耐溶剂、自润滑、自熄性、耐腐蚀性及良好的加工性^[1],已在机械工业、交通运输、医疗器械、电子电器、日常生活等领域得到广泛应用^[2]。目前为了满足工业上对高黏度PA的迫切需求,常用的方法有3种:延长熔融缩聚时间,固相聚合和化学扩链^[3]。其中化学扩链作为一种新的增黏方法,因其工艺流程简便、反应快、效果好等优点成为提高PA黏度和分子量的重要方法之一,越来越受到人们的关注。

笔者采用化学扩链的方法,将环氧类扩链剂与PA6进行熔融反应,通过测试扩链PA6的特性黏度、力学性能、熔体流动速率(MFR)、流变扭矩来表征环

氧类扩链剂的扩链效果。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA6:天津海晶聚合有限公司;

环氧类扩链剂:山西省化工研究院。

1.2 主要仪器及设备

同向旋转双螺杆挤出机:TSSJ-25型,南京诚盟化工机械有限公司;

注塑机:SZ-100/80型,上海塑料机械厂;

乌氏黏度计:上海良晶玻璃仪器厂;

傅立叶变换光谱(FTIR)仪:8400s型,日本岛

联系人:胡国胜,教授,博导,主要研究方向为军事有机化学、高分子及其复合材料和新型功能高分子材料

收稿日期:2014-05-20

津公司;

MFR 测试仪: JG-2028 型,江都市金刚机械厂;

电子悬臂梁缺口冲击试验机: XC-2.75D 型,承德精密试验机有限公司;

微机控制电子万能试验机: CMT6104 型,深圳市新三思材料检测有限公司;

Haake 转矩流变仪: XSS-300 型,上海科创橡塑机械设备有限公司。

1.3 试样制备

将烘干后的 PA6 粒料分别与质量分数为 0%, 0.3%, 0.6%, 0.9%, 1.2% 的扩链剂均匀混合。混合后在 190~230℃ 下将 PA6 与扩链剂通过双螺杆挤出机进行熔融反应扩链,然后进行造粒。将所得粒料干燥后,注塑成标准试样。

1.4 性能测试与表征

(1) 特性黏度的测定。

采用间甲酚作溶剂,称取 0.125 g 的 PA6 配成 0.005 g/mL 的溶液,在 25℃ 的恒温水浴槽中,采用一点法,用乌式黏度计进行测试,用式 (1) 计算特性黏度 $[\eta]$ 。

$$[\eta] = [2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)] / C \quad (1)$$

式中: η_{sp} ——增比黏度;

η_r ——相对黏度;

C——溶液中 PA6 的浓度,为 0.005 g/mL。

(2) FTIR 分析。

取适量试样,将其磨成粉状,与溴化钾均匀混合并压片,用 FTIR 仪对其进行分析。

(3) MFR 的测定。

MFR 按 GB/T 3682-2000 测试,测试条件为温度 230℃、负荷 2.16 kg。

(4) 力学性能测试。

缺口冲击强度按 GB/T 1843-2008 测试;

拉伸强度按 GB/T 1040-2006 测试,拉伸速率为 50 mm/min;

弯曲强度按 GB/T 9341-2008 测试,测试速率为 2 mm/min。

(5) 流变性能测试。

用 Haake 转矩流变仪记录 PA6 熔体的扭矩随时间的变化关系。反应温度设定为 230℃,转子速度设为 50 r/min,测试时间为 5 min。

2 结果与讨论

2.1 扩链剂用量对 PA6 特性黏度的影响

笔者所用的环氧类扩链剂可以与 PA6 的端氨

基和端羧基发生封端和偶联反应^[4],进而提高 PA6 的分子量。但是在扩链反应过程中,有可能产生凝胶现象,这就需要控制合适的条件,特别是温度和螺杆转速,防止在反应挤出中发生交联^[5]。

图 1 为扩链剂用量对 PA6 特性黏度的影响。由图 1 可知,随着扩链剂用量的增加,PA6 的特性黏度迅速提高,当扩链剂质量分数为 0.9% 时,PA6 特性黏度由纯 PA6 的 0.80 dL/g 增加到最大值 1.49 dL/g,提高了 86.25%,当扩链剂用量继续增加时,PA6 的特性黏度略有下降。这是因为,PA6 的端基基团由于极性和氢键作用能迅速和扩链剂中的环氧基团进行反应,当扩链剂用量适中时,体系中长链分子的比例增加,黏度也相应迅速提高;但是随着反应的进行,PA6 的端基基团含量降低,加上热扩散和分子链长的影响^[6],分子链端的碰撞几率大大降低,端基基团不会完全聚合在一起,另外过量的扩链剂可能导致体系内出现少量凝胶,扩链剂以封端反应为主^[7],使扩链效率降低,造成 PA6 特性黏度略有下降。

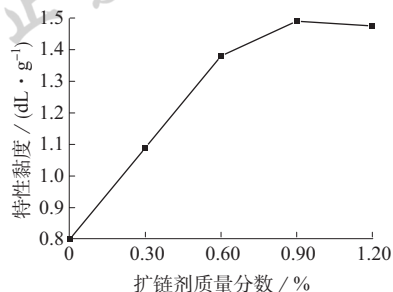
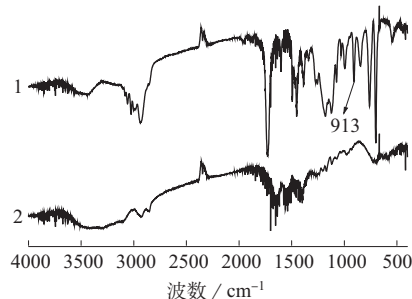


图 1 扩链剂用量对 PA6 特性黏度的影响

2.2 FTIR 分析

图 2 为扩链后的 PA6 和环氧类扩链剂的 FTIR 谱图。图 2 中曲线 1 在 913 cm⁻¹ 处是环氧类扩链剂环氧基团的特征峰,而曲线 2 中并没有检测到环氧基团的特征吸收峰,这表明扩链剂中环氧基团与 PA6 的端基发生了加成反应,扩链剂与 PA6 并不只是单纯的物理混合,而是发生了化学扩链反应。



1—环氧类扩链剂; 2—扩链后的 PA6

图 2 扩链后的 PA6 和环氧类扩链剂的 FTIR 谱图

2.3 扩链剂用量对 PA6 力学性能的影响

扩链改性后的 PA6 的缺口冲击强度、弯曲强度和弯曲弹性模量、拉伸强度和断裂伸长率分别如图 3~图 5 所示。从图 3~图 5 可以看到,加入一定量的扩链剂后,PA6 的缺口冲击强度、弯曲强度和弯曲弹性模量、拉伸强度和断裂伸长率均有明显提高,当扩链剂的质量分数为 0.9% 时,各项力学性能达到最大值。

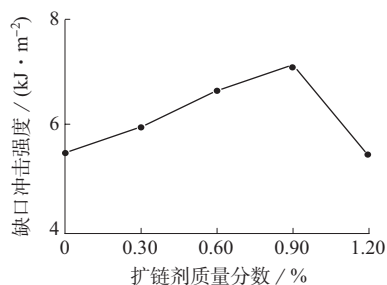


图 3 扩链剂用量对 PA6 缺口冲击强度的影响

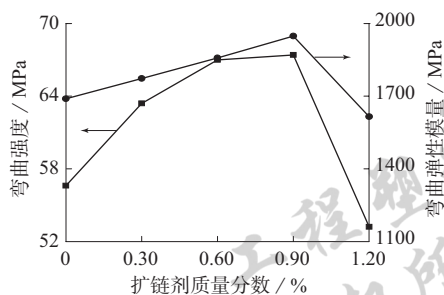


图 4 扩链剂用量对 PA6 弯曲性能的影响

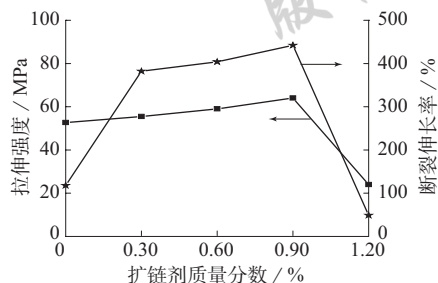


图 5 扩链剂用量对 PA6 拉伸性能的影响

从图 4 和图 5 可以看出,当扩链剂质量分数由 0% 增加到 0.9% 时,扩链后 PA6 的拉伸强度由 52.7 MPa 提高至 64 MPa,弯曲强度由 56.6 MPa 增加到 67.4 MPa,分别较纯 PA6 提高了 21.44% 和 19.08%,弯曲弹性模量则提高了 15%。这是由于扩链后 PA6 的相对分子质量明显增大,参与扩链反应的反应活性点也增多,分子链增长使得缠结点增多,提高了分子间作用力^[8-9]。

从图 3 和图 5 可以看出,扩链后的 PA6 断裂伸长率和缺口冲击强度显著提高。当扩链剂质量分数达到 0.9% 时,PA6 的断裂伸长率达到最大值

442%,比纯 PA6 提高了 275%,此时冲击强度也达到最大值 7.13 kJ/m²,比纯 PA6 提高了 30.59%。这是因为扩链后,PA6 相对分子质量增加、结晶度降低和晶粒尺寸减小^[10-11],能有效提高材料的韧性;另外随着分子链链长的增加,链间的缠结增多,分子链难于发生滑脱,这样在受到外界冲击时,可以通过改变分子链构型来吸收冲击能。但当扩链剂的质量分数超过 0.9% 后,各项力学性能均降低,甚至低于纯 PA6,这表明扩链剂的用量不宜过大。

2.4 扩链剂用量对 PA6 流变行为的影响

图 6 示出扩链剂用量对 PA6 MFR 的影响。由图 6 可以看出,随着扩链剂用量的增加,MFR 明显降低,这进一步说明环氧类扩链剂和 PA6 进行了有效的扩链反应。当扩链剂质量分数超过 0.9% 后,MFR 略有增加,这种变化趋势与特性黏度的变化趋势正好互相对应。当扩链剂质量分数为 0.9% 时,MFR 由纯 PA6 的 15 g/10 min 降低到了 4 g/10 min,降低了 73.33%。

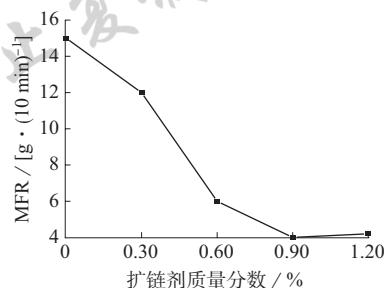
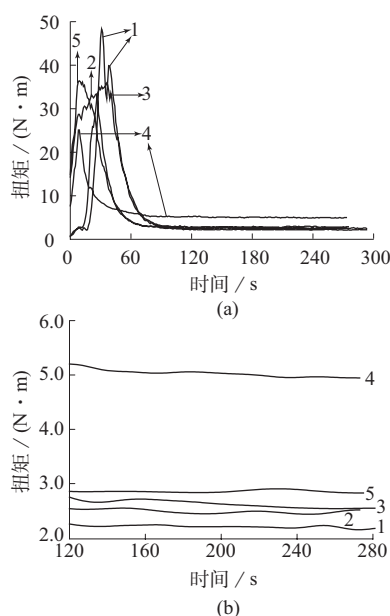


图 6 扩链剂用量对 PA6 MFR 的影响

图 7 示出不同扩链剂用量下扩链后的 PA6 熔体的流变扭矩与时间的关系曲线。从图 7a 可以看出,PA6 扩链前后扭矩随时间的变化都呈现先急剧上升后下降并趋于平衡的趋势,这是因为实验刚开始时转子受到 PA6 粒料的阻力,使得扭矩迅速上升;随着时间推移,PA6 粒料软化,其被压实并逐渐熔融,转子所受阻力下降,扭矩也随之下降;当 PA6 粒料完全熔融后,变成结构均匀易于流动的粘性流体,扭矩也随之达到平衡。另外,从图 7b 可以看出,随着扩链剂用量的增加,平衡扭矩表现出先增大后减小的变化趋势,当扩链剂质量分数为 0.9% 时,平衡扭矩达到最大,由纯 PA6 的 2.2 N·m 增加到 5.1 N·m,提高了 132%。这是因为扩链后的 PA6 相对分子质量提高,分子链内部的缠结点增多,熔体黏度也随之增大,从而表现出平衡扭矩增大。

3 结论

(1) 经环氧类扩链剂扩链后的 PA6 特性黏度有



a—扭距与时间关系曲线; b——扭距达到平衡时的曲线放大图

扩链剂质量分数: 1—0%; 2—0.3%; 3—0.6%; 4—0.9%; 5—1.2%

图7 不同扩链剂用量下扩链后PA6的扭距与时间的关系曲线

明显提高,扩链剂的质量分数为0.9%时,特性黏度达到最大值,较纯PA6提高了86.25%。

(2) 通过FTIR分析可知,扩链后的PA6中并没有出现环氧特征峰,说明扩链剂与PA6发生开环化学反应,并不是单纯的物理混合。

(3) 扩链后PA6的各项力学性能都有所提高,当环氧类扩链剂质量分数为0.9%时,扩链后的PA6的缺口冲击强度、拉伸强度、断裂伸长率、弯曲强度和弯曲弹性模量均达到最大,分别较纯PA6提高了30.59%,21.44%,275%,19.08%和15%。

(4) 流变行为研究表明,扩链剂使PA6的MFR明显降低,且随着扩链剂用量的提高,平衡扭矩先增大后减小。当扩链剂质量分数为0.9%时,扩链后PA6的MFR达到最小值,较纯PA6降低了73.33%,平衡扭矩达到最大值,较纯PA6提高了132%。

参考文献

- [1] 彭治汉,施祖培. 塑料工业手册——聚酰胺[M]. 北京:化学工业出版社,2001.
Peng Zhihan, Shi Zupei. Plastics industry handbook——polyamide[M]. Beijing:Chemical Industry Press,2001.
- [2] 王一中,容建华,余鼎升. 聚酰胺树脂扩链剂及扩链研究[J]. 合成

树脂及塑料,1999,16(4):12—14.

Wang Yizhong, Rong Jianhua, Yu Dingsheng. Study on chain extenders and their application in polyamide 6 resin[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 1999, 16(4):12—14.

- [3] Qian Zhenyu, Chen Xi, Xu Jun, et al. Chain extension of PA1010 by reactive extrusion by diepoxide 711 and diepoxide TDE85 as chain extenders [J]. J Appl Polym Sci, 2004, 94(6):2 347—2 355.
- [4] Ding Xuejia, Rong Jianhua, Xu Riwei, et al. Effect of a chain extender on the crystallization behavior of nylon66[J]. J Appl Polym Sci, 2004, 91 (1):68—71.
- [5] Lu Chengxiang, Chen Tan, Cai Xufu. Chemical modification of polyamide-6 by chain extension with 2,2'-bis (2-oxazoline)[J]. J Polym Sci, Part B:Polym Phys, 2007, 45(15):1 976—1 982.
- [6] Inata H, Matsumura S. Chain extenders for polyesters. IV. Properties of the polyesters chain-extended by 2,2'-bis (2-oxazoline)[J]. J Appl Polym Sci, 1987, 33(8):3 069—3 079.
- [7] 卢会敏,徐翔民,李小红,等. 两次挤出制备尼龙66/纳米SiO₂复合材料及其结构与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2007, 23(3):182—185.
Lu Huimin, Xu Xiangmin, Li Xiaohong, et al. Structure and mechanical properties of PA66 / nano-SiO₂ composites prepared by twi-extrusion[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2007, 23(3):182—185.
- [8] 罗攀,付小亮,周涛,等. 反应扩链制备高黏PA6及其性能表征[J]. 塑料工业, 2009, 37(4):10—13.
Luo Jiang, Fu Xiaoliang, Zhou Tao, et al. Characterization of high viscosity PA6 produced in extruder chain-extending[J]. China Plastics Industry, 2009, 37(4):10—13.
- [9] 谭麟,孙雅杰,梁惠强,等. 熔融反应扩链制备高黏度PA6及其力学性能研究[J]. 塑料工业, 2012, 40(4):32—34.
Tan Lin, Sun Yajie, Liang Huiqiang, et al. Preparation and mechanical properties of high viscosity PA6 via melting chain-extending[J]. China Plastics Industry, 2012, 40(4):32—34.
- [10] Buccella M, Dorigato A, Pasqualini E, et al. Chain extension behavior and thermo-mechanical properties of polyamide6 chemically modified with 1,1'-carbonyl-bis-caprolactam[J]. Polym Eng Sci, 2014, 54(1):158—165.
- [11] 耶新,丁雪佳,周春英. 原位熔融挤出扩链反应制备高黏度尼龙66树脂的研究[J]. 北京化工大学学报, 2005, 32 (6):44—47.
Yassen Hebshi, Ding Xuejia, Zhou Chunying. Preparation of high viscosity PA66 by in-situmelting extruder chain-extending [J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology, 2005, 32(6):44—47.

2014 巴西世界杯上的足球拥有聚氨酯面料

在2014年巴西世界杯上使用的足球拥有聚氨酯面料,其由阿迪达斯公司制造。

从1970年开始负责世界杯专用球的制造以来,阿迪达斯公司始终没有放弃技术试验。8年前,他们把足球上的32

块手工缝合板改成了14块热胶黏合板,4年前变成了8块,而如今巴西世界杯上的足球所拥有的聚氨酯面料是史上最少的6块,为了避免之前的问题,它有着比两个前任深得多的缝合沟,球体表面也被设计得毫不光滑,以避免陷入低阻力状态。
(中国青年)