

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.12.007

双恶唑啉及环氧类扩链剂对 PA6 的改性效果比较

宗胜男, 胡国胜, 张静婷, 焦贵宁, 王忠强

(中北大学高分子与生物工程研究所, 太原 030051)

摘要: 通过熔融挤出的方法分别用环氧类扩链剂和双恶唑啉类扩链剂对尼龙 (PA)6 进行扩链增黏, 并对扩链产物的特性黏度, 力学性能和加工性能等进行了测试, 对比了两类扩链剂对 PA6 的改性效果。结果表明, 当这两类扩链剂的质量分数均为 0.9% 时, PA6 的各项性能最佳; 双恶唑啉类扩链剂对 PA6 的改性效果比环氧类扩链剂要好。相对于纯 PA6, 添加质量分数为 0.9% 的双恶唑啉类扩链剂, 可使扩链 PA6 的特性黏度由 0.86 dL/g 增加到 1.57 dL/g, 熔体流动速率由 14.3 g/10 min 降到 5 g/10 min, 缺口冲击强度由 5.5 kJ/m² 增加到 7.3 kJ/m², 拉伸强度由 54 MPa 增加到 65.85 MPa, 断裂伸长率由 130% 增加到 450.9%, 弯曲强度由 53.16 MPa 增加到 72.66 MPa, 平衡扭矩由 2.1 N·m 升高到 5.3 N·m。

关键词: 尼龙 6; 扩链剂; 特性黏度; 力学性能; 平衡扭矩

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)12-0029-05

Modification Effects Comparison of Bisoxazoline and Epoxy Type Chain Extender on Nylon 6

Zong Shengnan, Hu Guosheng, Zhang Jingting, Jiao Guining, Wang Zhongqiang

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

Abstract: A study was conducted for the chemical chain extending of nylon 6 by using the epoxy chain extender and the bisoxazoline chain extender through melt extruding. The intrinsic viscosity, mechanical properties, and process properties of the chain-extended nylon 6 were characterized. The chain-extending effects of the two kinds of chain extender were compared. The results show that when the mass fraction of the two kinds of chain extender is 0.9% severally, the various properties of the chain-extended nylon 6 are best. The modification effect of the bisoxazoline chain extender on PA6 is superior to that of epoxy chain extender. Comparing with pure PA6, when the mass fraction of the bisoxazoline chain extender is 0.9%, the intrinsic viscosity of the chain-extended nylon 6 increases from 0.86 dL/g to 1.57 dL/g, the melt flow rate decreases from 14.3 g/10 min to 5 g/10 min, the notched impact strength increases from 5.5 kJ/m² to 7.3 kJ/m², the tensile strength increases from 54 MPa to 65.85 MPa, the elongation at break increases from 130% to 450.9%, the bending strength increases from 53.16 MPa to 72.66 MPa, the balance torque increases from 2.1 N·m to 5.3 N·m.

Keywords: nylon 6; chain extender; intrinsic viscosity; mechanical property; balance torque

尼龙 (PA) 在工程塑料中占主导地位, 综合性能非常好, 广泛应用于航空航天、医疗器械、汽车工业、电气工业等领域。这些领域对 PA 分子量的要求较高, 因而开发高黏度的 PA, 使其具有较高的分子量已经成为迫切的需要。笔者采用化学扩链^[1]的方法来制备高黏度 PA6。化学扩链是在 PA 中加入一些小分子使其与 PA 的端基反应以达到提高黏度和分子量的目的。该方法快捷、有效、简便, 已成为提高 PA 分子量的重要方法之一。目前国内外学者对化学扩链法制备高黏度 PA 产生很大关注, M. K. Akkapaddi 等^[2]在单螺杆挤出机中研究了 2,2'-双(2-恶唑啉)对聚对苯二甲酸乙二酯和 PA 的扩链效果; 钱震宇等^[3]详细探讨了 2,2'-双(2-恶唑啉)和

1,4-双(2-恶唑啉基)苯在 Haake 转矩流变仪上对 PA1010 的扩链效果; Lu Chengxiang 等^[4]在 Haake 转矩流变仪中对 1,3-双-(2-恶唑啉基)苯和 2,2'-双(2-恶唑啉)化学扩链 PA6 做了系统的研究。这些研究都在一定程度上提高了 PA 的分子量。

PA6 的扩链效果很大程度上取决于扩链剂的选择, 其扩链剂可以分为催化缩合型和加成型^[5]。催化缩合类扩链剂主要是磷化物, 加成型扩链剂为多官能团化合物, 可以和 PA 的氨基或羧基进行加成反应, 从而提高 PA6 的分子量, 常用的有环氧类, 异

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: 2014-10-20

氰酸酯类,恶唑啉类,酯化二内酰胺类等^[6]。笔者鉴于前人经验以及对扩链反应的易操作性、扩链剂的经济效益等因素考虑,选用反应活性较高的环氧类和恶唑啉类扩链剂对 PA6 进行扩链增黏,并测试了扩链后 PA6 的特性黏度、力学性能和加工性能,目的在于对比这两类扩链剂的扩链效果,为今后化学扩链增黏 PA6 的深入研究打下基础。

1 实验部分

1.1 原材料

PA6: 特性黏度 0.86 dL/g, 熔体流动速率 (MFR) 为 14.3 g/10 min, 天津海晶聚合有限公司;

环氧类扩链剂: KL-E4370, 固含量 >99%, 山西省化工研究院;

双恶唑啉类扩链剂: B1511, 纯度 >98%(GC), 梯希爱(上海)化成工业发展有限公司。

1.2 主要设备及仪器

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;

MFR 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;

乌氏黏度计: 上海良品玻璃仪器厂;

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

环氧及双恶唑啉类扩链剂的质量分数分别设为 0%, 0.3%, 0.6%, 0.9%, 1.2%。将烘干后的 PA6 粒料分别与不同用量的环氧类扩链剂或双恶唑啉类扩链剂均匀混合。混合后在 190~230℃ 下通过双螺杆挤出机进行熔融反应扩链并造粒。将所得粒料在 80℃ 烘箱干燥 4 h 后, 注塑成标准试样。

1.4 性能测试

(1) 特性黏度的测定。

用甲酸作溶剂, 将 PA6 样品配成 0.005 g/mL 溶液, 在 25℃ 的恒温水浴槽中, 用乌氏黏度计以一点法进行测试并按式 (1) 计算特性黏度。

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

式中: $[\eta]$ ——特性黏度;

η_{sp} ——增比黏度;

η_r ——相对黏度;

C——溶液中 PA6 的浓度, 本次测试中其值为 0.005 g/mL。

(2) MFR 的测试。

MFR 按 GB/T 3682-2000 测试, 测试条件为温度 230℃, 负载 2 160 g。

(3) 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。

(4) 加工性能测试。

在设定温度下, 用 Haake 转矩流变仪记录熔体的转矩随时间的变化曲线。反应温度设定为 230℃, 转子速度设定为 50 r/min, 测试时间为 5 min。

2 结果与讨论

2.1 扩链机理

双恶唑啉化合物是一类反应活性较高的不饱和和五元杂环化合物, 在一定条件下能与含羧基、酸酐、氨基、环氧基、羟基、异氰酸根等的化合物进行反应, 但它与 PA 的端羧基的反应活性远远大于端氨基^[7-8], 是一种多功能的反应性单体^[9]。因此它能在 PA 链间形成“架桥”, 显著增加分子量, 提高 PA 的黏度, 降低端羧基含量。双恶唑啉类扩链剂与 PA6 的反应机理如图 1 所示。

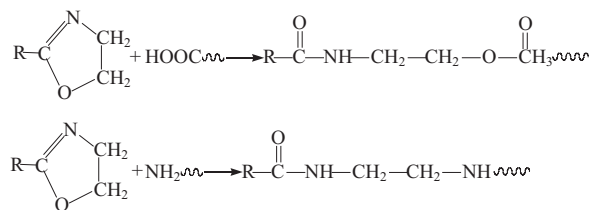
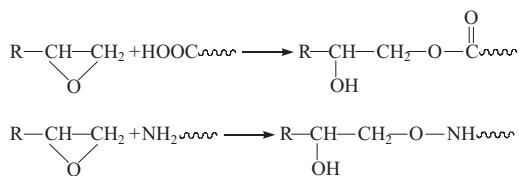


图 1 双恶唑啉类扩链剂与 PA6 的反应机理

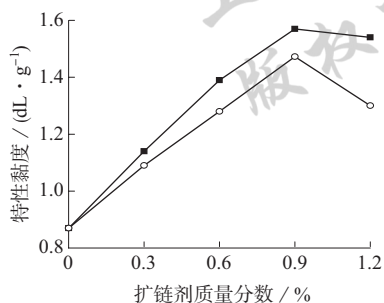
环氧类扩链剂与 PA6 端氨基和端羧基可以发生亲电加成反应。其扩链反应可分两步进行, 即封端和偶联。当 1 个环氧基与端基反应时, 得到环氧封端的聚合物分子。当 2 个或多个环氧基与 PA6 端基反应时, 使 PA6 的 2 个或多个大分子发生偶联, 从而使分子量增加。用环氧化合物进行扩链反应时, 体系有可能形成凝胶, 因此需要控制合适的条件。环氧类扩链剂与 PA6 的反应机理如图 2 所示。

2.2 不同扩链剂对 PA6 特性黏度的影响

图 3 为两类扩链剂用量对 PA6 特性黏度的影响。由图 3 可以看出, 两类扩链剂对 PA6 特性黏度



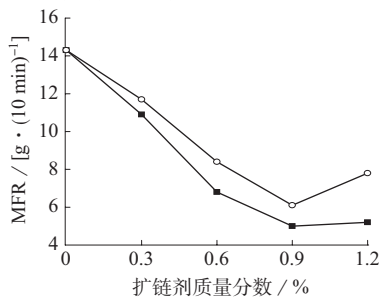
的影响趋势是相同的,都使特性黏度先增大后减小,当两类扩链剂质量分数均为 0.9% 时,PA6 的特性黏度最高。在扩链剂用量达到最佳用量前,PA6 作为极性高聚物,其端基跟扩链基团容易聚集或缔合在一起,使扩链反应迅速进行;当扩链剂过量时,由于热扩散和分子链增长,小分子扩链剂在熔体内部的运动相对剧烈,消耗的活性端基数量过大,使分子链端碰在一起的几率大大下降,扩链剂以封端反应为主,使扩链效率降低,造成聚合物黏度下降^[10]。通过对比可知,双恶唑啉类扩链剂对 PA6 特性黏度提高的效果明显高于环氧类扩链剂,当其质量分数为 0.9% 时,可使 PA6 的特性黏度由未扩链时的 0.86 dL/g 增加到 1.57 dL/g。另外可以发现,当扩链剂用量过量时,环氧类扩链剂使得 PA6 的特性黏度下降明显,这可能是由于扩链体系内开始出现凝胶现象,且凝胶含量随环氧类扩链剂用量增加而迅速增多导致的。



■—双恶唑啉类扩链剂；○—环氧类扩链剂
图 3 两类扩链剂用量对 PA6 特性黏度的影响

2.3 不同扩链剂对 PA6 MFR 的影响

图 4 为两类扩链剂用量对 PA6 MFR 的影响。



■—双恶唑啉类扩链剂；○—环氧类扩链剂

由图4可以看出,随着扩链剂用量的增加,

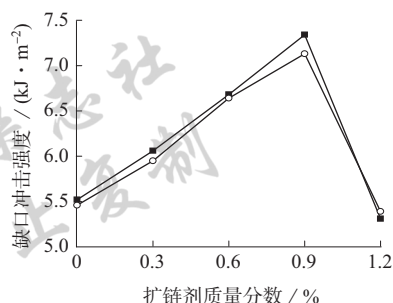
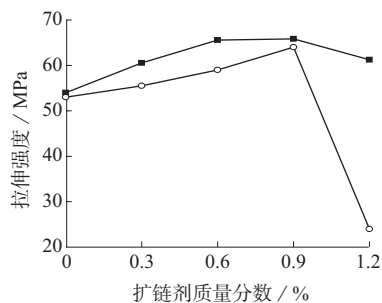


图 5 两类扩链剂用量对 PA6 缺口冲击强度的影响



■—双恶唑啉类扩链剂；○—环氧类扩链剂

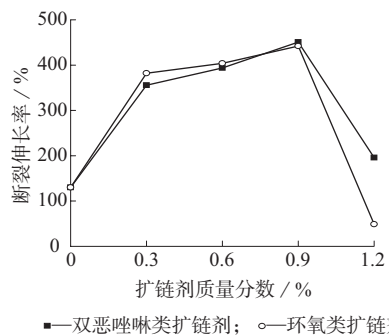


图 7 两类扩链剂用量对 PA6 断裂伸长率的影响

MFR 逐渐降低,进一步说明经扩链剂扩链后的 PA6 的分子量增大,熔体黏度增大,流动性下降,导致 MFR 下降;当两类扩链剂质量分数均为 0.9% 时,PA6 的 MFR 最低;当两类扩链剂质量分数超过 0.9% 后,PA6 的 MFR 值又有所回升。这种变化趋势与特性黏度的变化趋势刚好相反。另外,相比于环氧类扩链剂,双恶唑啉类扩链剂使得 PA6 的 MFR 下降得更明显,当其质量分数为 0.9% 时,可使 PA6 的 MFR 从未扩链的 14.3 g/10 min 降低到 5 g/10 min。

2.4 不同扩链剂对 PA6 力学性能的影响

图 5~图 8 分别为两类扩链剂用量对 PA6 缺口冲击强度、拉伸强度、断裂伸长率和弯曲强度的影响。

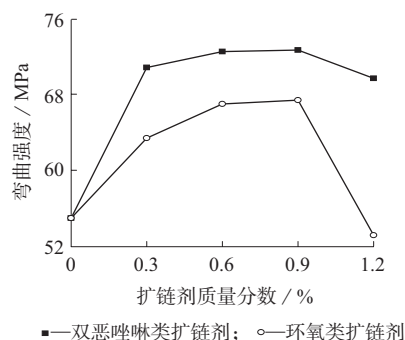


图8 两类扩链剂用量对 PA6 弯曲强度的影响

弯曲强度均有明显提高,当两类扩链剂的质量分数为 0.9% 时, PA6 的各项力学性能达到最大值。这是因为扩链后, PA6 的分子量明显增大,结晶度降低,晶粒尺寸减小^[10],能有效提高其强度和韧性,另外参与扩链反应的反应活性点也增多,分子链的链长和链间的缠结都有一定程度的增加,分子间作用力增大,在受到外界作用力时分子链不容易发生滑脱,因而可以提高 PA6 的强度,同时在受到外界冲击时又能有效地通过改变分子链构型来吸收冲击能,故也使 PA6 的韧性提高。

另外可以发现,双恶唑啉类扩链剂对 PA6 力学性能提高的幅度总体上高于环氧类扩链剂,当其质量分数为 0.9% 时,可使 PA6 的缺口冲击强度由未扩链时的 5.5 kJ/m² 增加到 7.3 kJ/m²,拉伸强度由 54 MPa 增加到 65.85 MPa,断裂伸长率由 130% 增加到 450.9%,弯曲强度由 53.16 MPa 增加到 72.66 MPa。

进一步可以发现,当扩链剂质量分数超过 0.9% 后, PA6 的各项力学性能均下降,尤其是环氧类扩链剂扩链的 PA6 的力学性能下降幅度更大,甚至低于纯 PA6。这是因为当扩链剂过量时,一方面,过量的扩链剂相当于体系中的“润滑剂”,降低了 PA6 分子间作用力,另一方面,过量的扩链剂会导致体系出现各种副反应,使得 PA6 的各项力学性能都明显下降,这种现象在环氧类扩链剂中表现得更为明显。

2.5 不同扩链剂对 PA6 加工性能的影响

图 9 和图 10 为不同扩链剂用量下扩链 PA6 的扭矩与时间的关系曲线。由图 9 和图 10 可以看出,随着扩链剂用量的增加, PA6 的平衡扭矩逐渐增大,这是因为在熔融挤出过程中扩链基团与 PA6 的端氨基或端羧基进行原位反应,形成了牢固的化学键,从而提高了 PA6 的分子量,造成分子链内部缠结点增多,熔体黏度增大,宏观表现为平衡扭矩上升。另外,当两类扩链剂质量分数均为 0.9% 时, PA6 的

平衡扭矩达到最大值。当扩链剂的质量分数超过 0.9% 后, PA6 的平衡扭矩反而有所降低,这是由于过多的扩链剂加入时,封端反应在反应体系中占据着主导地位,另外黏度的增加也使分子链端碰撞在一起的几率大大下降。

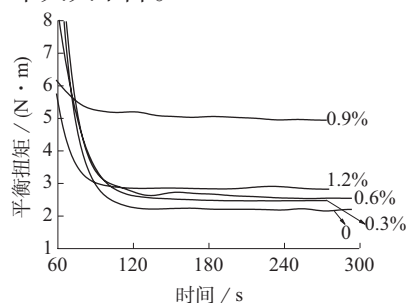


图9 不同双恶唑啉类扩链剂用量下 PA6 扭矩和时间的关系曲线

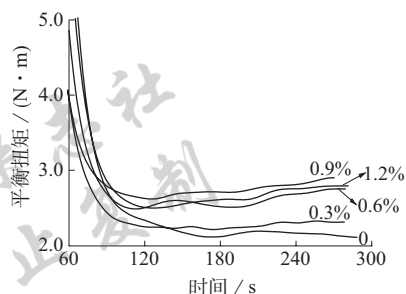


图10 不同环氧类扩链剂用量下平衡扭矩和时间的关系曲线

对比图 9 和图 10 可知,当扩链剂质量分数为 0.9% 时,双恶唑啉类扩链剂可使 PA6 的平衡扭矩由未扩链时的 2.1 N·m 增加到 5.3 N·m,而环氧类扩链剂使 PA6 的平衡扭矩仅增加到 2.9 N·m,其提高效果并不明显。

3 结论

(1) 双恶唑啉类扩链剂和环氧类扩链剂都能很好地用于 PA6 的扩链增黏,使得 PA6 的特性黏度增加, MFR 值降低,平衡扭矩增大,但扩链剂的质量分数应控制在 0.9% 左右。

(2) 两类扩链剂的加入使得 PA6 的各项力学性能都有所提高,但扩链剂的质量分数大于 0.9% 后,各项力学性能均下降,环氧类扩链剂使得 PA6 的各项力学性能甚至比纯 PA6 的还差。

(3) 综合扩链 PA6 的各项性能分析,双恶唑啉类扩链剂对 PA6 的扩链改性效果要比环氧类扩链剂好。

参考文献

- [1] 汪朝阳,赵耀明. 扩链反应在聚合物材料合成中的应用[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2003, 1(6): 23-25.
Wang Zhaoyang, Zhao Yaoming. Applications of chain-extending reactions in the synthesis of polymeric materials[J]. Chemical

- Propellants & Polymeric Materials, 2003, 1(6):23-25.
- [2] Akkapeddi M K, Gervasi J. Chain extension of PET and nylon in an extruder[J]. Polym Prepr, 1988, 29(1):567-570.
- [3] 钱震宇,郭宝华,徐军,等.双恶唑啉扩链尼龙 1010[J].高分子学报, 2004(4):506-510.
- Qian Zhenyu, Guo Baohua, Xu Jun, et al.Chain extension of PA1010 by bisoxazolines[J]. Acta Polymerica Sinica, 2004(4):506-510.
- [4] Lu Chengxiang, Chen Tan. Chemical modification of polyamide-6 by chain extension with 2,2'-bis(2-oxazoline)[J]. Wiley Inter Science, 2006, 12:1976-1982.
- [5] Matsumura I H. Chain extenders for polyester, I: Addition-type chain extenders reactive with carboxyl end groups of polyesters[J]. Appl Polym Sci, 1985, 30(8):3325-3337.
- [6] Gervasi A M K. Chain extension of PET and nylon in an extruder[J]. Polym Preprint, 1988, 29(1):567-570.
- [7] Chalameet Y, Taha M. Carboxyl terminated polyamide 12 chain extension using a dioxazoline coupling agent[J]. Polymer, 1997, 35:3697-3705.
- [8] Sano Y. Polymerization of bis(2-oxazoline) compounds with dicarboxylic acids[J]. J Polym Sci, Part A: Polymer Chemistry, 1989, 27(8):2749-2760.
- [9] Culbertson B M. Cyclic imino ethers in step-growth polymerizations [J]. Prog Polym Sci, 2002, 27(3):579-626.
- [10] Buccella M, Dorigato A, Pasqualini E, et al. Chain extension behavior and thermo-mechanical properties of polyamide 6 chemically modified with 1,1'-carbonyl-bis-caprolactam[J]. Polym Eng Sci, 2014, 54(1):158-165.

和氏璧化工携手埃克森美孚化工成功举办“高效解决方案——威达美™高性能聚合物在改性及无纺布中的应用”研讨会

2014年11月4日,和氏璧化工携手埃克森美孚化工在济南召开了“高效解决方案——威达美™高性能聚合物在改性及无纺布中的应用”研讨会。本次会议邀请到埃克森美孚化工亚太区威达美市场拓展经理林东有先生、威达美无纺布应用销售拓展经理姚增增先生、东北亚产品技术客户发展主管朱静女士、中国无纺布市场开发主管罗丹玲女士、威达美资深市场拓展 BH Leong 先生等参加本次会议。同时,作为本次会议的主办方,和氏璧化工弹性体与功能材料事业部北区总监陈欣女士、全国威达美产品经理王晓东先生、北区威达美产品经理谭国中先生等一同出席了本次会议。本次研讨会的召开,旨在为客户提供威达美™高性能聚合物的高效解决方案,帮助客户提高产品质量,解决技术问题。

威达美™高性能聚合物,是近年来合成塑料、橡胶原料中受瞩目的高性能聚合物之一。它具有塑料与橡胶的双重特性,在取代部分橡胶的同时,也可用于塑料的改性,目前其应用已从薄膜、无纺布、汽车、建筑、工业产品、文具板材、食品容器进一步扩大到3C电子、环保皮革以及高新技术等方面。威达美™高性能聚合物的特殊性能,使其在改善应力发白、提高填料含量、改善卫生用品舒适性和不影响聚丙烯产品透明性等众多方面极具市场价值,也使其成为塑料原料中的新宠。

研讨会上,和氏璧化工陈欣女士介绍了和氏璧化工的发展历程和配套服务,使与会人员进一步了解和氏璧化工星罗密布的服务网络、应有所有的配套产品、品质优良的改性工厂和独具一格的联合研究院。随后埃克森美孚化工林东有先生致开幕词,使现场客户对埃克森美孚化工的雄厚实力及威达美高性能聚合物有了初步了解。

会议通过样品展示、技术讲解、图片演示等方式,全面向在座来宾介绍了威达美™高性能聚合物产品在PP改性、应力发白改善、母料方面的应用,同时针对济南的市场特点,重

点讲解了威达美产品在无纺布、防水卷材中的应用。最后,和氏璧化工王晓东先生就多年来和氏璧化工在威达美产品应用方面的经验做了全面分享,至此本次研讨会圆满落幕。

此次研讨会的召开,为埃克森美孚与客户提供了一个良好的交流平台,和氏璧化工作为供应商与客户间的纽带,充分发挥了其链接作用,为客户与供应商搭建沟通桥梁,体现了和氏璧化工作为“一个化学人的企业”的专业特性,良好地推动了威达美™高性能聚合物在无纺布、防水卷材、改性、母料等行业的应用。(《工程塑料应用》)

巴斯夫上调多种添加剂售价进一步强化核心业务

日前巴斯夫宣布,将在全球上调多种塑料添加剂和稳定剂,以及部分涂料光稳定剂售价,最高提价10%。新价格立即生效,或根据合同条款允许生效。

此次价格调整是应对成本上升的重要举措,体现了巴斯夫致力于可持续商业标准的承诺。此次价格上涨将涉及以下产品类别:抗氧化剂和加工用稳定剂;光稳定剂和其它塑料添加剂;涂料用光稳定剂。

回溯信息显示,2014年上半年巴斯夫将2009年收购的美国添加剂业务单元 Poly Ad Services 剥离并出售。公司高层一致认为,巴斯夫未来将更加专注于光稳定剂、抗氧化剂和客户定制预混料产品等塑料添加剂核心业务。(中塑在线)

2014年前三季度我国塑料制品行业市场形势分析

2014年1~9月,我国塑料制品行业累计完成产量5339.5万t,同比增长7.8%。9月份我国塑料制品行业完成产量665.3万t,同比增长7.2%。

从销售情况看,1~9月,我国塑料制品行业累计完成出口交货值1663.1亿元,同比增长4.6%,累计产销率达98.1%。9月份当月完成出口交货值202.9亿元,同比增长3.8%,当月产销率达98.2%。

在经济效益方面,1~9月,塑料制品生产企业累计主营业务营业收入14619.3亿元,同比增长10.3%;实现利润总额772.5亿元,同比增长11.2%;完成税金总额382.5亿元,同比增长13.8%。(慧聪塑料网)