

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.10.003

抗静电 PA6-PEG 共聚物的合成与性能研究^{*}

陈根根¹, 王玫瑰², 杨崇岭², 游革新¹

(1. 华南理工大学机械与汽车工程学院, 广州 510641; 2. 广东轻工职业技术学院轻化工程系, 广州 510300)

摘要:以己内酰胺和聚乙二醇(PEG)为原料,通过熔融缩聚合成了聚酰胺(PA)6基抗静电聚醚酯酰胺共聚物(PA6-PEG)。研究了样品的水萃取率,通过傅里叶变换红外光谱、电子万能试验机研究了样品的结构和力学性能,并测试了抗静电性能。结果表明,样品的水萃取率随着PEG添加量的增加而提高;样品为嵌段共聚物,通过酯基相连接;PEG的加入能够有效降低PA6的表面电阻率,达到 $10^9\Omega$ 数量级,可以满足抗静电的要求;PEG对样品有一定的增韧作用,可以通过调整PEG的含量获得需要的力学性能。

关键词:抗静电;聚醚酯酰胺;结构;拉伸强度

中图分类号:TQ323.6 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2014)10-0012-04

Synthesis and Property of Antistatic PA6-PEG Copolymers

Chen Gengen¹, Wang Meigui², Yang Chongling², You Gexin¹

(1. School of Mechanical & Automotive Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China;

2. Light Chemistry Engineering Department, Guangdong Industry Technical College, Guangzhou 510300, China)

Abstract: PA6 based antistatic segmented polyesteramide PA6-PEG was synthesized by melt polycondensation with caprolactam and PEG4000. The hot water extraction rate was studied, and the structure and mechanical properties of the products were studied through Fourier transform infrared spectroscopy, electronic universal testing machine. Antistatic properties were tested. The results show that the hot water extraction rate of samples increases with the increase of PEG additives. The products are segmented copolymers connected with ester bonds. PEG can effectively reduce the surface resistance of PA6 to $10^9\Omega$ grade, which meets the static requirements. The added of PEG will reduce the tensile strength of the sample and required mechanical properties can be obtained by adjusting the amount of PEG.

Keywords: antistatic; polyesteramide; structure; tensile strength

聚酰胺(PA)6具有良好的力学性能,耐化学药品腐蚀并且加工流动性优良,是较早发展的工程塑料品种^[1],在汽车工业、电子、机械等领域有着广泛的应用^[2]。作为常用的塑料品种,为了克服其尺寸稳定性差,低温、干态冲击韧性差等缺点,国内外的研究者对PA6做了大量的研究与开发,但是基本上都是对PA6进行增强、增韧方面的改性^[3-5],使用的方法有共聚、共混、填充、分子复合等^[6]。PA6中的酰胺基容易与水形成氢键,故吸湿性较强^[7],对于其加工存在一定的不利影响,但是PA6良好的吸湿性在抗静电材料制备方面有积极的意义。笔者采用共聚的方法,将聚乙二醇(PEG)引入PA6基体,加强其分子链活动性的同时进一步增强其吸湿性,合成了一系列的抗静电聚醚酯酰胺嵌段共聚物(PA6-PEG),研究了样品的水萃取率、结构、抗静电性能和力学性能。

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:自制;

PEG:相对分子质量4000,工业品,韩国Honam Petrochemical公司。

1.2 主要仪器

高压不锈钢反应釜:6 L,自制;

傅里叶变换红外光谱仪:6700型,美国Nicolet

^{*}广东省自然科学基金项目(10451030007004610),高校工程中心滚动支持项目(2013CXZDB004)

联系人:游革新,高级工程师,博士,主要研究方向为材料加工及功能化

收稿日期:2014-07-15

公司;

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

电子万能试验机:CMT 4204 型,深圳新三思材料检测有限公司;

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;

电子分析天平:CP24C 型,美国 Ohaus 公司。

1.3 试样制备

(1) PA6 预聚体的合成。

在自制高压反应釜内加入己内酰胺、己二酸和催化剂、去离子水,通氮气置换釜内的空气后,封闭反应釜,升温至 205℃,保持温度在 205~210℃、压力在 0.2~0.3 MPa 进行水解开环反应,反应 2 h 后缓慢升温至 260℃开始链增长反应,保持 3 h,生成一定量的 PA6 预聚体。

(2) PA6-PEG 的合成。

PA6 预聚体合成完毕后,向反应釜内加入 PEG,对体系进行抽真空,真空度在 -0.05~-0.08 MPa,控制反应时间 1.5 h,计时结束后通入氮气将物料压出,冷却后切粒。粒料在 100℃下真空干燥 5 h,注塑成待测试样。

1.4 性能测试与表征

热水萃取率:将切粒后的样品放入干燥的烧杯中,在 110℃下真空干燥 5 h,用分析天平称取质量记为 W_1 ,再将称取的样品放入 80℃的热水中,保持温度 80℃以上 5 h。然后水洗、过滤,将样品在 110℃下真空干燥 5 h,用分析天平称其质量为 W_2 。热水萃取率(W_r)按式(1)计算。

$$W_r = (W_1 - W_2) / W_2 \times 100\% \quad (1)$$

红外光谱分析:将样品热压成膜,采用衰减全反射法(ATR)进行测试,分辨率为 8 cm^{-1} ,扫描次数 32 次,波数 500~4000 cm^{-1} 。

抗静电性能:将样品热压成 130 mm×100 mm×5 mm 的片材后,使用表面电阻分析仪对样品进行测试,环境湿度 55%,温度 15℃,测试标准为 ANSI/ESD-S11.11-2006。

拉伸性能按 GB/T 1040-2006 测试,试样形状和尺寸采用标准规定的 IA 型试样,拉伸速度为 50 mm/min,样品注射成型后于室温下平衡 48 h 进行测试。

缺口冲击强度按 GB/T 1843-2008 测试,试样尺寸为 80 mm×10 mm×4 mm,缺口为 A 型,样

品注射成型后在室温下平衡 48 h 后进行测试。

2 结果与讨论

2.1 热水萃取率

不同 PEG 含量样品的热水萃取率如图 1 所示。由图 1 可知,当 PEG 的质量分数低于 10% 时,热水萃取率为 2%~3%,表明大部分的 PEG 都已参加了反应,共聚到 PA6 基体中。当 PEG 的质量分数在 10% 以上时,热水萃取率明显升高,说明出现了部分 PEG 未参与共聚反应,而是以共混的方式与 PA6 基体共存。这是因为,反应工艺控制缩聚时间保持不变,但是随着 PEG 的添加量增加,发生反应所需的时间也随之增加,会有部分 PEG 来不及反应而混合在样品中,由此可见,共聚反应中,应随着 PEG 添加量的不同调整缩聚时间以确保大部分的 PEG 参与反应。

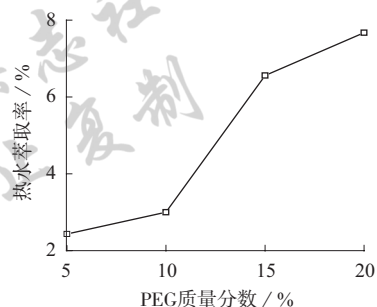


图1 不同 PEG 含量样品的热水萃取率

2.2 ATR 红外分析

PA6 及共聚物(PEG 质量分数为 20%)的 ATR 红外谱图如图 2 所示。

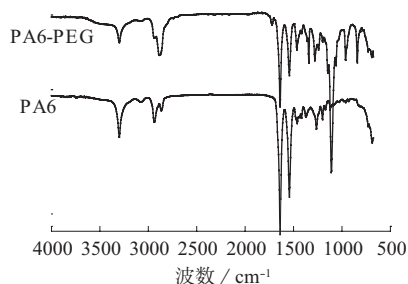


图2 PA6 及 PA6-PEG 共聚物的 ATR 红外谱图

由 PA6 的 ATR 红外谱图可知:(1) 3300 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 N—H 的伸缩振动,1638 cm^{-1} 的吸收峰是仲酰胺的羰基伸缩振动峰,1542 cm^{-1} 处的吸收峰是仲酰胺的 N—H 弯曲振动产生的,以上的峰都是 PA6 的特征峰。(2) 2936 cm^{-1} 和 2835 cm^{-1} 处的峰是 C—H 的对称伸缩振动峰和不对称伸缩振动峰。1461 cm^{-1} 和 1542 cm^{-1} 处的吸收峰是由 C—H 非对称变形和对称变形产生的。

由共聚物的 ATR 红外谱图可知: (1) 1110 cm^{-1} 处的强峰为 C—O—C 醚键的对称伸缩振动峰, 证明共聚物分子链中含有醚键。 (2) 1279 cm^{-1} 处的峰是 —COO— 酯基的骨架振动峰, 1721 cm^{-1} 处多出一个峰, 是酯羰基的伸缩振动峰, 这两个峰说明 PEG 已经与 PA6 发生了聚酯化反应生成了酯基, 而不是简单的混合。 (3) 3300 cm^{-1} 处的峰是 N—H 的伸缩振动引起, 1638 cm^{-1} 峰为酰胺 I 带, 1543 cm^{-1} 峰为酰胺 II 带, 这都说明共聚物中有 PA6 硬段的存在。 (4) 3400 cm^{-1} 处没有峰的出现, 说明体系内聚醚的端羟基都发生了反应, 体系内没有游离的聚醚存在。 综上分析, 说明聚醚和聚酰胺发生了聚酯化反应, 确实生成了聚醚酯酰胺嵌段共聚物。

2.3 抗静电性能

PEG 含量与样品的表面电阻率 (R_s) 的关系如图 3 所示。 由图 3 可知, 随着 PEG 含量的增加, 共聚物的 R_s 下降, 抗静电性能增强, 最低可达到 $10^9\ \Omega$ 数量级, 满足抗静电的要求。 这是因为: (1) PEG 中的醚键属于亲水基团, 与 PA6 共聚后进一步增强了其吸湿性, 在样品表面形成一层水膜, 加快电荷的泄漏。 (2) PEG 分子链的柔性好, 加入到 PA6 中起到了增塑的作用^[6], 降低活化能, 增强整个链段的活动性^[8], 加快电荷在链段间的传导。 (3) 有一部分 PEG 并未参加反应, 而是以共混的形式与 PA6 基体共存, 分散在基体中, 在 PA6, PEG 的相界面上形成一层薄的水分导电层, 同时 PEG 分散粒子在基体内相互接触, 就形成了从内部向表面的水分通道^[9], 便于静电荷泄漏^[10]。

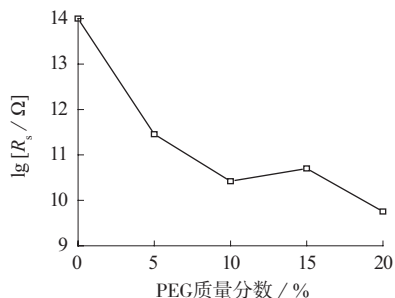


图 3 不同 PEG 含量样品的 R_s

2.4 力学性能

不同 PEG 含量样品的拉伸强度和断裂伸长率如图 4 所示。 由图 4 可知, 与纯 PA6 相比, 添加了 PEG 的样品的拉伸强度要低, 并且随着 PEG 含量的增加, 样品的拉伸强度降低。 这是因为: (1) PEG 链段中醚键的活动性较强, 比 PA6 链段柔软易活动;

(2) PEG 链段会破坏 PA6 链段间的氢键, 从而降低整个分子链的牢固程度。 (3) 除与 PA6 链段以酯基连接外, PEG 的醚键能够与 PA6 链段中的 N—H 形成氢键^[7], 可以带动 PA6 链段的活动。 综合以上 3 点, PEG 的加入起到增塑的作用, 但使拉伸强度下降。

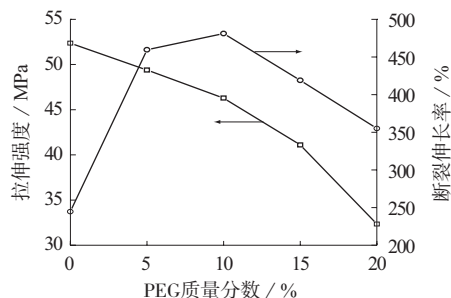


图 4 不同 PEG 含量样品的拉伸强度和断裂伸长率

从图 4 还可看出, 添加了 PEG 后, 样品的断裂伸长率较纯 PA6 有所上升, 随着 PEG 含量的上升, 样品的断裂伸长率先上升后下降, 在 PEG 质量分数为 10% 时达到最大, 而后出现下降。 这是因为 PEG 软段的加入后相当于对 PA6 进行增韧改性, 增加样品的断裂伸长率^[11]。 随着 PEG 的添加量增加, 端羟基的浓度升高, 共聚反应所需的时间会增长, 但是实验工艺控制缩聚时间恒定, 导致部分 PEG 未参加反应, 同时反应不完全使得样品的分子量不够, 未反应的 PEG 与 PA6 的相容性不好, 因此样品在进行注塑加工时, 样条内部易产生气泡等缺陷, 导致力学性能出现下降, 测得的断裂伸长率急剧降低。 所以样品的断裂伸长率存在一个最高值。 加入 PEG 后的样品, 其断裂伸长率都比纯 PA6 的要高, 证明 PEG 有着较好的增韧作用。

不同 PEG 含量样品的冲击强度如图 5 所示。

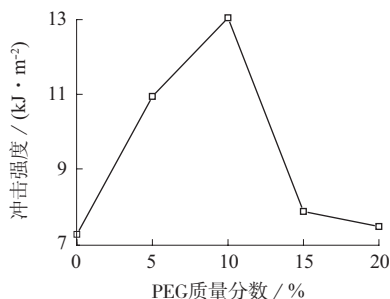


图 5 不同 PEG 含量样品的冲击强度

由图 5 可知, 随着 PEG 含量的增加, 样品的冲击强度先上升, 当 PEG 的质量分数超过 10% 后, 冲击强度下降。 究其原因, PEG 加入到 PA6 中存在共聚和共混两种情况。 在添加量较低时, 反应时间充

足,大部分的 PEG 发生了共聚反应,以酯基与 PA6 硬段相连接^[12]形成了嵌段共聚物,增加了分子链的活动性,起到了增韧作用,增加了样品的冲击强度。但是当 PEG 的添加量增加时,在缩聚反应时间恒定的情况下,出现了部分 PEG 没有来得及参与反应,反应结束后就以游离态的形式存在于 PA6 基体中,这部分 PEG 软链段与 PA6 基体的相容性不好,容易产生应力集中使材料产生缺陷^[13]使冲击强度降低。综合以上两点,样品的冲击强度会出现一个最高值。

3 结论

(1) 加入的 PEG 量会影响聚合的效果,在 PEG 的质量分数大于 10% 时,无法反应的 PEG 比例会增加。

(2) 使用 PEG 与 PA6 进行共聚时,两者发生了酯化反应,共聚物软硬段之间是通过酯基相连接的。

(3) PEG 的加入能够有效降低 PA6 的表面电阻率,其表面电阻率随着 PEG 含量的增加而降低。

(4) PEG 的加入会对样品有一定的增韧作用,可以通过加入不同比例的 PEG 获得所需的力学性能。

参考文献

- [1] 谢鹏程. 尼龙 6 的高性能化改性 [D]. 广州:华南理工大学, 2013:1-3.
Xie Pengcheng. High-performance modification of nylon 6[D]. GuangZhou:Master Dissertation of South China University of Technology, 2013:1-3.
- [2] 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.
- [3] 林星五,李灿浩,王麦见,等. 纤维增强尼龙复合材料研究进展 [J]. 广州化工, 2013(13):69-71.
Lin Xingwu, Li Canhao, Wang Maijian, et al. Research of fiber reinforced nylon 66 composites[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2013(13):69-71.
- [4] 杨振. 滑石粉填充增强尼龙复合材料的结构与性能研究 [D]. 湘潭:湘潭大学, 2012:8-10.
Yang Zhen. Study on structure and properties of nylon composite reinforced by talc filling[D]. Xiangtan:Xiangtan University, 2012:8-10.
- [5] Gallego R, García-López D, López-Quintana S, et al. Toughening of PA6 / mEPDM blends by two methods of compounding, extruder and internal mixer: Rheological, morphological and mechanical characterization[J]. Polymer Bulletin, 2008, 60(5):665-675.
- [6] 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.
- [7] 张世杰, 庞纯, 杨得志, 等. 吸湿性 PA6 / PEG 共混物的研究 [J]. 合成橡胶工业, 2003(1):40.
Zhang Shijie, Pang Chun, Yang Dezhi, et al. Study on hygroscopic PA6 / PEG polyblends[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2003(1):40.
- [8] Wang Shuguang, Zhang Zhiying, Dong Zhizhi, et al. Effects of a small amount of poly(ethylene glycol) on the non-isothermal cold crystallization of uniaxially oriented poly(ethylene terephthalate) fibers [J]. J Polym Res, 2008(15):21-25.
- [9] Manson J A. Polymer blends and composites[M]. New York: Plenum Press, 1976:148.
- [10] Miyata T, Asami N, Uragami T. A reversibly antigen-responsive hydrogel[J]. Nature, 1999, 399:766.
- [11] 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.
- [12] 李光, 费鑫, 江建明. 热塑性聚酰胺酯的制备及结构性能关系 [J]. 合成纤维工业, 1998(3):38-41.
Li Guang, Fei Xin, Jiang Jianming. Study on structure-property relationship of thermoplastic elastomer-polyesteramide [J]. China Synthetic Fiber Industry, 1998(3):38-41.
- [13] 郭静, 李楠, 高清. 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.

茂名石化推出新型中空吹塑料

茂名石化高密度聚乙烯 (PE-HD) 装置近日常生产出中型中空吹塑料改进产品 HXM50100N, 实现了中空牌号各系列产品全覆盖。HXM50100N 产品密度适当提高后, 解决了所

生产包装桶桶身刚性不足、堆码偏软等问题, 进一步提高了刚韧平衡性。中型中空制品主要是指容积在 20 ~ 160 L 的各规格 PE-HD 吹塑包装桶, 广泛用于各类运输容器, 包括液体化学品罐、农用化学品罐、危险化学品罐等领域。(中化报)