

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.02.007

含磷超支化聚合物共混改性 PA6 的性能研究

辛金菲,陈晓婷,黄芽,殷花,刘海军

(天津科技大学材料科学与化学工程学院,天津 300457)

摘要:以尼龙(PA)6为基体树脂,含磷超支化聚酰胺(HBPA)为改性剂,通过熔融挤出制备了PA6/HBPA共混物。采用毛细管流变仪、力学性能测试、极限氧指数(LOI)测试及热重(TG)分析研究了HBPA含量对共混物流变性能、力学性能和阻燃性能的影响。结果表明,随HBPA含量的增加,共混物熔体的非牛顿指数逐渐接近于1,熔体向牛顿流体转变;熔体表观黏度下降,加工性能得到改善;熔体黏流活化能增大,对温度的敏感性变强。加入少量的HBPA能够提高PA6的力学性能,当HBPA质量分数为0.5%时共混物拉伸强度最大,由纯PA6的62.6 MPa增加到72.4 MPa,当HBPA质量分数为1%时,断裂伸长率和缺口冲击强度最大,分别由纯PA6的228.3%和19.8 kJ/m²提高到284.7%和24.5 kJ/m²。LOI测试和TG分析表明,HBPA可通过促进凝聚相成炭,提高PA6的阻燃性,当HBPA质量分数为1.5%时,共混物的LOI最大,达到28.4%。

关键词:含磷超支化聚酰胺;尼龙6;流变性能;力学性能;阻燃性能

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)02-0030-04

Properties of PA6 Modified with Phosphorous-Containing Hyperbranched Polyamide

Xin Jinfei, Chen Xiaoting, Huang Ya, Yin Hua, Liu Haijun

(College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Blends of polyamide (PA) 6 and phosphorous-containing hyperbranched polyamide (HBPA) were prepared by melt extrusion with PA6 as matrix and HBPA as modifier. The rheological behaviors, tensile and impact properties and flame resistance of the blends were investigated through capillary rheometer, mechanical properties tests, LOI test and TG analysis. The results show that with the content of HBPA increasing, the non-Newtonian index of the blend melt is close to 1 gradually and the melt tends to be converted to Newtonian fluids, the apparent viscosity decreases and it indicates that the processing property of the blend is improved, the viscous flow activation energy increases and it indicates that the temperature sensitivity of the blend is enhanced. Adding a small amount of HBPA can improve the mechanical properties of the blend, when the mass fraction of HBPA is 0.5%, the tensile strength is highest and increases from 62.6 MPa of pure PA6 to 72.4 MPa, when the mass fraction of HBPA is 1%, the elongation at break and notched impact strength is highest and increases from 228.3% of pure PA6 to 284.7% and from 19.8 kJ/m² to 24.5 kJ/m² respectively. The LOI test and TG analysis show that HBPA can improve the flame resistance of PA6 by promoting condensed phase charring, and when the mass fraction of HBPA is 1.5%, the value of LOI is highest and up to 28.4%.

Keywords: phosphorous-containing hyperbranched polyamide; PA6; rheological behavior; mechanical property; flame resistance

超支化聚合物具有高度支化的结构,分子呈椭圆形,分子链末端带有大量的官能团,因而表现出与线形聚合物不同的性能,例如分子链不易缠结、溶液和本体的黏度低等^[1-3]。超支化聚合物独特的性质和相对简单的合成方法使其显示出诱人的应用前景。

用超支化聚合物改善树脂的性能是近年来的研究热点之一,超支化聚合物可作为热塑性树脂的新型加工助剂、流变学改性剂和增容剂等^[4-6]。尼龙(PA)6是用途广泛的工程塑料,具有优良的综合性能。

但PA6低温冲击强度低,干态韧性不足,同时阻燃性能较差,燃烧时易形成熔滴。

笔者以自制的含磷超支化聚酰胺(HBPA)为改性剂,与PA6共混,研究了HBPA含量对PA6/HBPA共混物的流变性能、力学性能和阻燃性能的影响,利用HBPA的结构特性和其所含的磷化合物的阻燃性,提高PA6的各种性能,以满足更高的使用要求。

联系人:辛金菲,硕士,主要研究方向为阻燃高分子材料

收稿日期:2013-11-26

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA6: 1013B, 日本宇部兴产公司;

HBPA: 自制^[7]。

1.2 主要仪器及设备

排气式双螺杆挤出机: KS-20 型, 河北文安县化工机械厂;

全液压四缸直锁两板式注塑机: JPH50 型, 广东泓利机器有限公司;

毛细管流变仪: RH2000 型, 英国 Bohlin 公司;

热重 (TG) 分析仪: TGA Q600 SDT 型, 美国 TA 公司;

微机控制电子万能试验机: CMT4503 型, 深圳市新三思材料检测有限公司;

简支梁冲击强度测试仪: ZBC-1400-1 型, 深圳市新三思材料检测有限公司;

极限氧指数 (LOI) 测定仪: HC900-2 型, 江宁县方山分析仪器设备厂。

1.3 试样制备

将 PA6 粒料在 100℃ 下真空干燥 12 h, 然后将其与 HBPA 以一定的比例混合, 用双螺杆挤出机熔融共混挤出, 铸条经水冷切粒后制得 PA6/HBPA 共混物粒料。挤出机一段 (加料口) 温度为 180℃, 二段温度 240℃, 三段温度 240℃, 四段 (机头) 温度 220℃; 螺杆转速 35 r/min。

将挤出得到的粒料在 100℃ 下真空干燥 24 h, 注塑成标准试样。注塑机料筒温度为 200, 240, 240℃; 喷嘴温度 230℃, 模具温度 50℃; 注射压力 30 MPa, 保压压力 10 MPa, 塑化压力 10 MPa; 螺杆转速 210 r/min; 注射时间 5 s, 保压时间 15 s, 冷却时间 20 s。

1.4 性能测试

使用毛细管流变仪测定共混物的流变性能, 毛细管直径为 1 mm, 长径比 36/1, 忽略入口校正, 将 20 g 左右的共混物粒料装入料筒中压实, 在 230, 240, 250℃ 下记录流动曲线;

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试, 试样标距为 25 mm, 拉伸速率为 50 mm/min;

缺口冲击强度按 GB/T 1043-1993 测试;

利用 TG 分析仪测定共混物的热稳定性, N₂ 气氛, 流量 40 mL/min, 以 10℃/min 的升温速率升至 800℃;

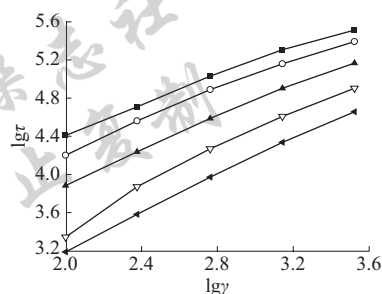
LOI 按 GB/T 2406-1993 测试, 采用顶端点燃

法, 试样尺寸为 100 mm × 10 mm × 3 mm。

2 结果与讨论

2.1 流变性能

图 1 为 230℃ 时不同 HBPA 含量的 PA6/HBPA 共混物的剪切应力 (τ) 与剪切速率 ($\dot{\gamma}$) 的对数关系曲线。其余温度下两者的关系曲线与此类似。在此基础上, 根据幂率方程可求得不同温度下不同 HBPA 含量的共混物熔体的非牛顿指数 n , 如表 1 所示。由表 1 可以看出, 所有试样 n 值都小于 1, 表明共混物均为假塑性流体。在一定温度下, HBPA 含量越大, n 值越接近 1, 即熔体性质越接近牛顿型流体。这是因为 HBPA 的三维立体结构使得其分子间缺乏链缠结, 流动行为接近牛顿流体^[8]。HBPA 含量相同时, n 值随温度升高而降低, 非牛顿性增强。



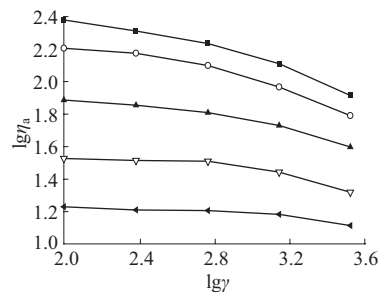
HBPA 质量分数: ■—0%; ○—2%; ▲—5%; ▼—10%; ◀—15%

图 1 PA6/HBPA 共混物的 $\lg \tau \sim \lg \dot{\gamma}$ 曲线

表 1 不同温度下不同 HBPA 含量的共混物熔体的 n

温度 / °C	HBPA 质量分数 / %				
	0	2	5	10	15
230	0.83	0.87	0.91	0.94	0.97
240	0.79	0.83	0.90	0.95	0.97
250	0.74	0.78	0.85	0.95	0.94

图 2 为 230℃ 时不同 HBPA 含量的共混物的表观黏度 (η_a) 与 $\dot{\gamma}$ 的对数关系曲线。



HBPA 质量分数: ■—0%; ○—2%; ▲—5%; ▼—10%; ◀—15%

图 2 PA6/HBPA 共混物的 $\lg \eta_a \sim \lg \dot{\gamma}$ 曲线

由图 2 可以看出, HBPA 含量增大, 熔体的 η_a 减小, 且随着 HBPA 含量的增加, η_a 随 $\dot{\gamma}$ 增大而下降的趋势变小。由于 HBPA 的分子为球状结构, 渗入到 PA6 分子链间可破坏分子链的缠结, 从而降低

了共混物的 η_a ,使其流动性得到提高。

对于大多数聚合物,当熔体温度远高于玻璃化转变温度时, η_a 与温度的关系可用 Arrhenius 方程表示,由此可以得出黏流活化能 ΔE_η , ΔE_η 越高,大分子蠕动单元越大,说明聚合物的熔体黏度对温度的敏感性越强^[9]。

表2为不同 γ 下不同 HBPA 含量的共混物的 ΔE_η 。由表2可以看出,在相同 HBPA 含量下, γ 越大,物理缠结点被破坏的越多,导致 ΔE_η 降低。在相同的 γ 下,随着 HBPA 含量的增加, ΔE_η 逐渐变大,说明 HBPA 含量的增加增强了 PA6 的熔体黏度对温度的敏感性,则在加工成型时可选择的温度范围相对较窄。

表2 不同 γ 下不同 HBPA 含量的共混物的 ΔE_η kJ/mol

γ/s^{-1}	HBPA 质量分数/%				
	0	2	5	10	15
100	58.5	135.4	137.9	168.1	214.8
238	46.7	131.7	131.3	180.4	233.5
578	41.7	116.9	124.3	180.2	235.7
1388	35.4	100.8	111.3	164.5	234.6
3330	30.4	100.7	102.8	145.7	218.3

2.2 力学性能

HBPA 含量对 PA6/HBPA 共混物拉伸强度和断裂伸长率的影响如图3所示。

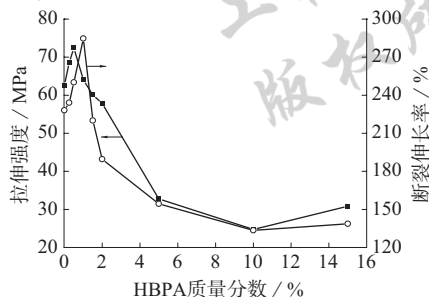


图3 HBPA 含量对共混物拉伸强度和断裂伸长率的影响

由图3可以看出,随着 HBPA 含量的增加,PA6/HBPA 共混物的拉伸强度和断裂伸率先达到一个最大值,而后开始下降。当 HBPA 质量分数为 0.5% 时,拉伸强度达到最大值,由纯 PA6 的 62.6 MPa 增加到 72.4 MPa; 当 HBPA 质量分数为 1% 时,断裂伸长率达到最大值,由纯 PA6 的 228.3% 增加到 284.7%。由于 HBPA 含有端氨基和强极性的酰胺键,可与 PA6 中的端基反应或与 PA6 链段上的酰胺键相互作用形成氢键,少量 HBPA 分子分散在共混物中,起着类似于交联剂的作用,阻碍分子链段之间的滑移。当共混物受到拉伸作用的时候,HBPA 分子周围密实薄层的强极性作用产生较大的内聚力,抵抗变形,使拉伸性能增加。但 HBPA

用量大时,每个超支化分子末端接枝的 PA6 链段减少,形成的增强作用减弱,同时由于 HBPA 为椭圆形结构,本身强度较差,因此用量大时会使共混物的力学性能下降。

HBPA 含量对 PA6/HBPA 共混物缺口冲击强度的影响如图4所示。由图4可知,随 HBPA 含量的增加,共混物的缺口冲击强度也呈现先升高后降低的趋势。当 HBPA 质量分数为 1% 时,缺口冲击强度由纯 PA6 的 19.8 kJ/m² 提高到 24.5 kJ/m²。当 HBPA 含量较少时,HBPA 与基体树脂的相互作用能在两者界面形成密实层,使共混物的韧性提高。同时,HBPA 分子内部的空腔结构在受力时可吸收部分能量,HBPA 自身的形变对裂纹的产生和扩展也有缓冲作用,从而提高了共混物的韧性。但继续增加 HBPA 含量,共混物的冲击性能下降明显。

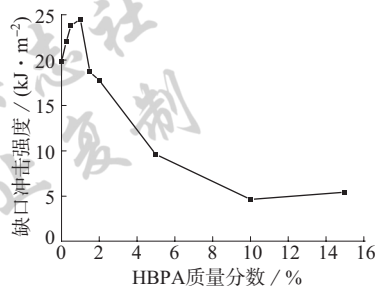


图4 HBPA 含量对共混物缺口冲击强度的影响

2.3 阻燃性能

HBPA 含量对 PA6/HBPA 共混物 LOI 的影响如表3所示。同时表3也列出了由 TG 分析得到的不同 HBPA 含量的共混物在 800℃ 的成炭率。由表3可以看出,随 HBPA 含量增加,共混物的 LOI 先升高后降低,当 HBPA 质量分数增加到 1.5% 时,共混物的 LOI 达到最大,由纯 PA6 的 24.6% 提高到 28.4%,继续增加 HBPA 含量,LOI 降低。HBPA 的分子含有磷元素,使 PA6/HBPA 共混物燃烧时生成具有强脱水性的聚磷酸,它能使含氧有机物迅速脱水形成炭化层,有效隔绝氧和燃烧热,从而起到阻燃效果。由表3还可看出,共混物在 800℃ 的残炭率随着 HBPA 含量增加而提高,表明 HBPA 的成炭作用是提高 PA6 阻燃性的主要原因。PA6 在燃烧时易形成熔滴,通过形成熔滴可带走部分热量,并使可燃材料脱离燃烧区域,从而达到自熄的效果^[9]。HBPA 促进成炭的同时抑制了熔滴的形成,因此随 HBPA 含量进一步增加,反而使共混物的 LOI 下降。但 PA6 熔滴的温度很高,在实际环境中易引燃周围的易燃物造成起火,因此抑制熔滴是 PA6 阻燃的重

要方面。综上所述,HBPA 在实际应用中可对 PA6 起到较好的阻燃效果。

表 3 PA6/HBPA 的极限氧指数和残炭率

项 目	HBPA 质量分数/%				
	0	0.5	1	1.5	2.0
LOI/%	24.6	26.6	27.2	28.4	27.4
残炭率/%	1.18	3.36	4.44	4.85	5.05

3 结论

(1) 随 HBPA 含量的增加,PA6/HBPA 共混物熔体的非牛顿指数逐渐接近于 1,熔体向牛顿流体转变;熔体表观黏度下降,加工性能得到改善;熔体黏流活化能增大,对温度的敏感性变强。

(2) 当 HBPA 质量分数为 0.5% 时,拉伸强度最大,由纯 PA6 的 62.6 MPa 增加到 72.4 MPa,当 HBPA 质量分数为 1% 时,断裂伸长率和缺口冲击强度最大,分别由纯 PA6 的 228.3% 和 19.8 kJ/m² 提高到 284.7% 和 24.5 kJ/m²。

(3) HBPA 可通过促进凝聚相成炭,提高 PA6 的阻燃性能,当 HBPA 质量分数为 1.5% 时,PA6 的 LOI 最大,从纯 PA6 的 24.6% 提高到 28.4%。

参考文献

- [1] Gao C, Yan D. Hyperbranched polymers: From synthesis to applications[J]. Progress in Polymer Science, 2004, 29(3): 183-275.
- [2] 张小平,黄艳琴,任厚基,等.超支化聚合物研究最新进展[J].科学通报,2011,56(21):1683-1695.

Zhang Xiaoping, Huang Yanqin, Ren Houji, et al. Recent progress in hyperbranched polymers[J]. Chinese Science Bulletin, 2011, 56(21): 1683-1695.

- [3] 郑晓昱,王锦成,杨科.超支化聚合物的特征、制备及其应用研究进展[J].绝缘材料,2011,44(1):36-41.
- Zheng Xiaoyu, Wang Jincheng, Yang Ke, et al. Research progress on the structure, preparation and application of hyper-branched polymers[J]. Insulating Materials, 2011, 44(1): 36-41.
- [4] Hong Y, Coombs S J, Cooper W, et al. Film blowing of linear low density polyethylene blend with a novel hyperbranched polymer processing aid[J]. Polymer, 2000, 41(23): 7705-7713.
- [5] 赵宝辉,巴信武,侯文龙.超支化聚(酰胺-酯)/聚氯乙烯共混体系流变性能及其力学性能研究[J].高分子材料科学与工程, 2003, 19(2): 157-160.
- Zhao Baohui, Ba Xinwu, Hou Wenlong. Study on mechanical and rheological properties of hyperbranched poly(amide-ester)/PVC blends[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2003, 19(2): 157-160.
- [6] Huber T, Pötschke P, Pompe G. Blends of hyperbranched poly(ether amide)s and polyamide 6[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2000, 280(1): 33-40.
- [7] 黄芽,孙丽娇,殷花,等.含磷超支化聚酰胺的合成与表征[J].天津科技大学学报,2013,28(1):42-46.
- Huang Ya, Sun Lijiao, Yin Hua, et al. Synthesis and characterization of phosphorus-contained hyperbranched polyamides[J]. Journal of Tianjin University of Science & Technology, 2013, 28(1): 42-46.
- [8] Nunez C M, Chiou B S, Andraday A L. Solution rheology of hyperbranched polyesters and their blends with linear polymers[J]. Macromolecules, 2000, 33(5): 1720-1726.
- [9] Weil E D, Levchik S V. Current practice and recent commercial developments in flame retardancy of polyamides[J]. J Fire Sci, 2004, 24(3): 251-264.

扬子石化高等级聚乙烯管材专用料研发获奖

新年伊始,南京市政府发文表彰了 2013 年度该市科学技术获奖单位和个人。扬子石化申报的高等级聚乙烯管材专用料的研究和工业化开发项目荣获 2013 年度南京市科技进步二等奖。

聚乙烯管材崛起于 20 世纪 80 年代,因其具有耐腐蚀、质轻、强度高、韧性好、抗开裂性好、加工性能优异、使用寿命长等特点,被广泛应用于给排水、矿山细粒输送、燃气输送等领域,现逐步替代了传统的铸铁管和钢管,成为市场宠儿。

由于我国在聚乙烯管材专用料研发上起步相对较晚,长期以来,进口产品在压力管道特别是高端市场始终保持垄断地位,国内企业无论在技术还是价格上都受制于人。扬子石化先后投入大量技术力量及资金,依托引进的三井淤浆装置进行了 6100M 等管材基础料开发,后又成功开发了高性能 PE80 管材料 YEM-4803T,为后续管材料开发奠定了坚实基础。

该公司成功进行了高等级管材料 YEM-4902T 的工业化开发,获得了国际权威检测机构瑞典 Bodycote 实验室

PE112 等级认证。此举标志着中国石化聚乙烯管材料的自主研发能力进入新阶段,高性能高等级聚乙烯管材料的开发实力进一步巩固和增强,研发水平跻身国际先进行列。高性能高密度聚乙烯管材料 YEM-4803T, YEM-4902T 的相继开发,不仅大大提升了扬子石化聚乙烯管材料的研发能力,而且及时地将技术转化为现实生产力。

该公司自主研制开发的高等级聚乙烯管材专用料,由于其附加值高,产品性能及抗市场风险性好,在满足市场需求同时,也为企业赢得了丰厚的经济效益。扬子石化因此已实现新增利润 10310 万元、新增利税 2578 万元,同时有效地缓解了周边聚乙烯管道市场对原料需求的压力,扩大和提高了国产品牌的市场占有率和竞争能力,并对塑料管道的普及与推广起到了积极的促进作用,具有良好的社会效益。

在国内聚乙烯压力管领域竞争日趋激烈的今天,扬子石化高等级聚乙烯管材专用料依靠出色的性能、价格合理及完善的售后服务,占据了相当的市场份额,具有较强的市场竞争力,得到了用户的广泛认可和接受,为国产品牌在市场上赢得了声誉。

(慧聪网)