

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.06.007

马来酸酐共聚物与 PA6 的反应共混研究

谭志勇,崔秀丽,刘世纯,杨曼

(长春工业大学合成树脂与特种纤维教育部工程研究中心;长春工业大学化学工程学院,长春 130012)

摘要:选取 4 种不同的马来酸酐共聚物作为改性剂,在转矩流变仪中与尼龙 (PA)6 熔融共混,考察了共聚物用量对 PA6 流变性能和结晶性能的影响。结果表明,共聚物与 PA6 发生了化学反应,共混物的扭矩值均比纯 PA6 和纯共聚物高,随着共聚物含量的增加,扭矩值逐渐增加,达到某一含量时有最大值,再继续增加时,扭矩变小。共聚物种类不同时,达到最大值不同,所需用量也不同。引入共聚物后,共混物中 PA6 的结晶度降低。用量和共聚物种类对 PA6 结晶度的影响不同。

关键词: 尼龙 6 ; 反应共混; 流变性能; 结晶

中图分类号: TQ322.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2013)06-0033-05

Reaction Blending of PA6 with Maleic Anhydride Copolymer

Tan Zhiyong, Cui Xiuli, Liu Shichun, Yang Man

(Engineering Research Center of Synthetic Resins and Special Fiber, Ministry of Education, Changchun University of Technology, School of Chemical Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China)

Abstract : Four kinds of maleic anhydride copolymer were melt-blended with polyamide(PA)6 in Haake rheometer. Influence of copolymer content on rheological properties of blends and crystallization of PA6 were investigated. The results show that the blends have higher balanced torque than either of the components, which confirms a chemical reaction occurs between PA6 and copolymer. With the increasement of copolymer content, the balanced torque value of the blends increase gradually. A maximum torque values of the blends are observed when the content of copolymer reaches a certain value. And the torque value decreases with excessive introduction of copolymer. Different maximum torque values are observed with different copolymer at different copolymer content. The crystallinity of PA6 in blends decreases with the introduction of copolymer. The varieties and content of different copolymer show different effect on the crystallization of PA6.

Keywords : polyamide 6 ; reaction blending ; rheological property ; crystallization

尼龙 (PA) 6 作为一种通用工程塑料,具有极优的硬度和强度,良好的耐磨、自润滑性能,同时耐化学药品性优异,被广泛应用于汽车、仪器、电子、仪表、包装等领域^[1]。但由于 PA6 分子中含有极性基团,吸水性较大,易引起材料弹性模量和极性的降低,从而影响成品的尺寸稳定性;为了满足越来越高的应用要求,对 PA6 改性,使其向高抗冲、低吸水性、高性能化方向发展是目前的主要研究方向^[2]。

马来酸酐 (MAH) 的酸酐基团能在熔融共混的过程中,与 PA6 的端胺基发生反应^[3],所以成为 PA6 共混改性中用来改善 PA6 与其它高聚物间相容性的有效手段,许多研究中都采用熔融接枝的方法在其它聚合物上接枝 MAH 来增加其与 PA6 的相容性。苯乙烯类聚合物由于熔融流动性特别好,常用来与工程塑料共混制备合金材料。由于 MAH

与苯乙烯 (St) 的共聚物是非常典型的交替共聚物,采用连续本体聚合、饥饿进料等工艺时,可以获得较为理想的 St-MAH 无规共聚物以及 St-丙烯腈 (AN)-MAH 无规共聚物。二元和三元共聚物由于独特的化学结构,具有热稳定性和加工性好、力学性能优良的特点^[4],作为一种工程塑料改性剂在聚合物上的应用已越来越受到人们的重视^[5]。笔者用两种二元和三元共聚物与 PA6 进行反应共混^[6-7],研究了共聚物用量对 PA6 加工流变性能和结晶性能的影响,可以为 MAH 共聚物在其它体系中的应用及其与 PA6 的反应共混改性提供借鉴和指导。

联系人:谭志勇,副教授,硕士生导师,主要从事乳液聚合、多相多组分聚合物共混改性、高分子合金、工程塑料高性能化等方向的研究工作

收稿日期:2013-04-12

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA6: A28GF301, 黑龙江省尼龙厂;

三元共聚物(St-AN-MAH 无规共聚物): 牌号 AM02, AM03, 上海事必达化工有限公司;

二元共聚物(St-MAH 无规共聚物): 牌号 MA4, MA5, 上海事必达化工有限公司;

表1是AM02与AM03的组成及性能数据表。从表1可看出, MAH的含量不同, AN与St的比例也不相同。表2是MA4与MA5的组成与性能的数据表。

表1 AM02与AM03的组成与性能数据表

项 目	三元共聚物牌号	
	AM02	AM03
外观	浅黄色	金黄色
MAH 质量分数 / % (滴定分析)	2.0	6.4
AN 质量分数 / % (元素分析)	22.5	18.5
缺口冲击强度 / ($\text{J} \cdot \text{m}^{-1}$)	14	12
拉伸强度 / MPa	68	62
弯曲强度 / MPa	75	69
弯曲弹性模量 / MPa	3 285	3 254

表2 MA4与MA5的组成与性能数据表

项 目	二元共聚物牌号	
	MA4	MA5
外观	白色	白色
MAH 质量分数 / %	9	11
缺口冲击强度 / ($\text{J} \cdot \text{m}^{-1}$)	210	220
拉伸强度 / MPa	30	35
弯曲强度 / MPa	46	60
弯曲弹性模量 / MPa	1 500	1 600

1.2 主要仪器及设备

电子天平: HZQ-B10000 型, 福州华志科学仪器有限公司;

真空烘箱: DZG-6050 型, 杭州卓驰仪器有限公司;

转矩流变仪: PolyLab OS RheoDrive7 型, Thermo Scientific 公司;

平板硫化机: HD-015 型, 上海橡胶机械厂;

差示扫描量热 (DSC) 仪: DSC6100 型, 美国 Perkin-Elmer 公司。

1.3 试样制备

使用前将 PA6 在真空烘箱中于 100°C 干燥 24 h, 将共聚物在鼓风烘箱中于 60°C 干燥 6 h。然后将烘干后的 PA6 和不同的共聚物分别在转矩流变仪中进行熔融共混, 设定温度 240°C , 转子转速 60 r/min , 共混时间 15 min, 制得试样。

1.4 性能测试

将共聚物与干燥后的 PA6 在转矩流变仪中共

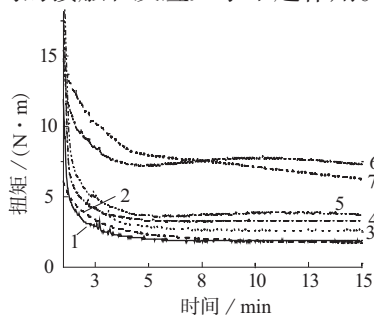
混, 得到 PA6 与共聚物的共混物扭矩随时间的变化曲线, 测试流变性能。

采用 DSC 仪测试试样中 PA6 的结晶性能, 在氮气保护下, 试样先从室温以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 300°C , 恒温 5 min 后, 以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 降温至 30°C , 记录热焓随温度的变化。

2 结果与讨论

2.1 三元共聚物对 PA6 流变性能的影响

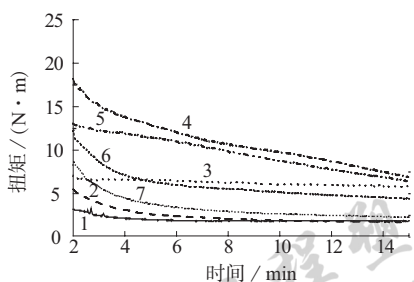
PA6/AM02 共混物扭矩随时间的变化关系图如图1所示。由图1可以看出, 共混物的扭矩在最初压入物料后, 约 1 min 之内迅速降低, 说明物料熔融速度较快。随共混时间的延长, 达到一定时间后不再变化, 基本达到一个恒定值。其中, PA6 的平衡扭矩值最低, AM02 的扭矩值与 PA6 基本相同, 说明 PA6 和 AM02 在此加工温度下的流动性基本相同。随着 AM02 用量的增加, 共混物的扭矩逐渐增加, 且数值大于任何一种纯组分的扭矩值, 说明在两种共混组分间发生了化学反应, 生成了流动性更差的类似于嵌段共聚物的聚合物。在 AM02 质量分数为 20% 时, 共混物的平衡扭矩最高, 达到 $7.3 \text{ N} \cdot \text{m}$, 且在接近 5 min 时扭矩值达到低点, 后略有增加, 到 10 min 左右时达到最大值。这说明两组分间的反应速度较慢。共混物进行共混时, 共混时间达到 10 min 时反应才能进行彻底。当加入质量分数 30% 的 AM02 时, 初期扭矩比质量分数为 20% 的更高些。但共混物的扭矩值随着共混时间的延长不断降低, 约 8 min 后, 共混物的扭矩值就已经比 AM02 质量分数为 20% 时的共混物低。其扭矩值随时间的延长逐渐降低的物理性能, 与一些非晶聚合物的扭矩演变方式相似。这可能是由于共聚物的质量分数超过 20% 以后, 其就已经与 PA6 发生了分相, 再加入更多的共聚物时, 其只存在于共聚物相中, 对于增加两相间的接触和反应几乎不起作用。



1—PA6; 2—AM02; 3—PA6/AM02(2%); 4—PA6/AM02(5%); 5—PA6/AM02(10%); 6—PA6/AM02(20%); 7—PA6/AM02(30%)

图1 PA6/AM02 共混物扭矩与时间关系曲线

PA6/AM03 共混物扭矩随时间的变化列于图 2。由图 2 可以看出, PA6 的扭矩值最低, AM03 的平衡扭矩值与 PA6 基本相同, 说明 PA6 和 AM03 本身的流动性基本相同。随着 AM03 用量的增加, 共混物的扭矩逐渐增加, 在 AM03 质量分数为 5% 时, 共混物的平衡扭矩最高, 达到 $6.9 \text{ N} \cdot \text{m}$, 当继续增加 AM03 用量时, 平衡扭矩值反而降低, 当 AM03 质量分数为 30% 时, 其平衡扭矩值仅比纯 PA6 或 AM03 略高一些。且 AM03 质量分数为 5% 和 10% 的共混物的扭矩值随共混时间的增加不断降低, 其它组成的共混物则在共混时间超过 6 min 后, 降低不大。从两组分间发生化学反应的角度来看, 在 AM03 质量分数为 5% 时, 共混物反应最强烈, 再加入更多时, 不会增加反应程度。



1—PA6; 2—AM03; 3—PA6/AM03(2%); 4—PA6/AM03(5%);
5—PA6/AM03(10%); 6—PA6/AM03(20%); 7—PA6/AM03(30%)

图2 PA6/AM03 共混物扭矩与时间关系曲线

为了对比两种不同的三元共聚物加入 PA6 中的效果, 将共混物在混合 15 min 时的扭矩值与共聚物含量做图, 可以得到在共混时间为 15 min 时三元共聚物含量与共混物平衡扭矩值的关系曲线, 如图 3 所示。由图 3 可以看出, 在三元共聚物质量分数为 5% 时, PA6/AM03 共混物平衡扭矩值最高, 比同等条件下 PA6/AM02 的扭矩值高一倍左右, 到质量分数超过 15% 时, PA6/AM02 共混物平衡扭矩值反而高于 PA6/AM03 共混物, 这种变化主要是由 AM02 和 AM03 中 MAH 含量不同引起的。

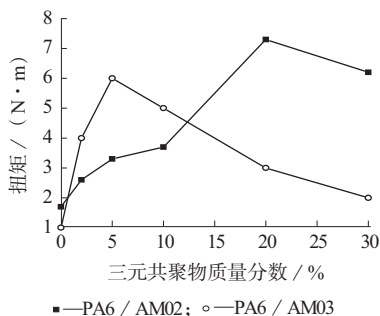
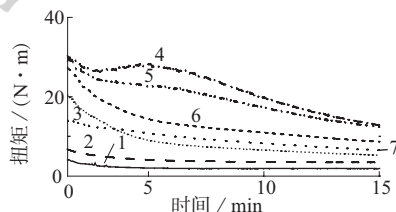


图3 共混结束时三元共聚物含量与共混物平衡扭矩关系曲线

所以三元共聚物在质量分数低于 10% 时, AM03 与 PA6 间的反应程度比 AM02 大, 最佳质量分数为 5% 左右, 而在质量分数超过 15% 时, AM02 与 PA6 间的反应程度更大, 最佳质量分数为 20% 左右。虽然在最佳质量分数时用 AM02 可以得到扭矩更大的产物, 但用量比 AM03 大得多。

2.2 二元共聚物对 PA6 流变性能的影响

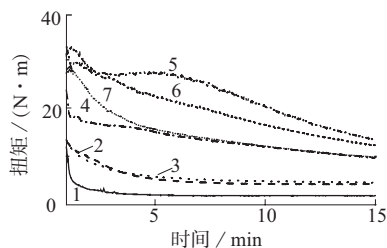
PA6/MA4 共混物扭矩随时间的变化如图 4 所示。由图 4 可以看出, PA6 的扭矩值最低, MA4 比纯 PA6 略高一些, 如果按简单混合规律, 其共混物平衡扭矩值会在 PA6 与 MA4 之间, 但是加入 MA4 后, 其共混物的扭矩值均高于纯 PA6 和 MA4, 说明 PA6 与 MA4 发生了反应, MA4 含量越多, 扭矩值越大, 随着其含量的增加, 反应程度也随之增加, 在 MA4 质量分数为 5% 时, 共混物的平衡扭矩有最大值为 $12.1 \text{ N} \cdot \text{m}$, 这说明反应程度比较大, 共混物黏度较大。当 MA4 的质量分数大于 5% 时, 其扭矩值随用量增加而降低, 说明在 MA4 质量分数为 5% 时, 两组分间的反应程度最大。



1—PA6; 2—MA4; 3—PA6/MA4(2%); 4—PA6/MA4(5%);
5—PA6/MA4(10%); 6—PA6/MA4(20%); 7—PA6/MA4(30%)

图4 PA6/MA4 共混物扭矩与时间关系曲线

PA6/MA5 共混物扭矩随时间的变化如图 5 所示。



1—PA6; 2—MA5; 3—PA6/MA5(2%); 4—PA6/MA5(5%);
5—PA6/MA5(10%); 6—PA6/MA5(20%); 7—PA6/MA5(30%)

图5 PA6/MA5 共混物扭矩与时间关系曲线

由图 5 可以看出, 到 15 min 时, 纯 PA6 的平衡扭矩约为 $1.8 \text{ N} \cdot \text{m}$, 纯 MA5 的扭矩值略高于 PA6, 而 PA6/MA5 共混物的扭矩均比 PA6 和 MA5 的要高, 这说明 PA6 的端基与 MA5 发生反应, 使扭矩

升高。随着 MA5 的含量的增加,共混物扭矩值逐渐增大,当 MA5 质量分数达到 10% 时,扭矩出现最大值,当 MA5 质量分数大于 10% 时,共混物的平衡扭矩下降,由此说明了 MA5 质量分数在 10% 左右时,共混物黏度最高,反应程度最大。其变化规律与 PA6/MA4 共混物非常相似,只是出现最大值时的含量不同。

通过图 4 和图 5 可以得到共混 15 min 时二元共聚物含量与共混物平衡扭矩值的关系曲线,如图 6 所示。由图 6 可看出,相同含量下,加入 MA5 的共混物扭矩明显都高于加入 MA4 的共混物的扭矩值,这主要是因为 MA5 与 MA4 中 MAH 的含量不同,导致其与 PA6 的反应程度不同,使共混物体系的黏度发生变化,从而影响共混物的流动性。虽然变化趋势相同,但在质量分数超过 10% 以后,MA4 的继续加入,使共混物的扭矩降低更明显。另外,MA5 本身的扭矩值要比 MA4 高,说明此共聚物的分子量略大一些,熔融黏度较大。这也是过量加入时,MA4 会使共混物的扭矩值下降更多的主要原因。

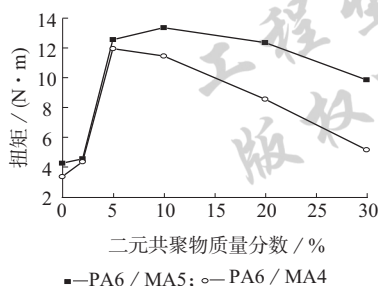


图6 共混结束时二元共聚物含量与共混物平衡扭矩关系曲线

通过图 3 与图 6 中的数据对比明显可以发现,虽然 4 种共聚物在与 PA6 进行共混时,各自都存在最佳用量,但应用二元共聚物时,共混物的扭矩值明显高于应用三元共聚物形成的共混物。这主要是两类共聚物间 MAH 含量相差较大的缘故。

2.3 共聚物的引入对 PA6 结晶性能的影响

(1) 三元共聚物对 PA6 结晶性能的影响。

从图 3 可以发现,同样加入质量分数 5% 的三元共聚物,PA6/AM03 共混物比 PA6/AM02 共混物平衡扭矩大,说明反应程度也大,所以比较质量分数同为 5% 时,两种三元共聚物对 PA6 结晶性能的影响。

图 7 列出三元共聚物质量分数为 5% 时共混物以 20℃/min 的速率降温得到的曲线。由图 7 可见,PA6 在 184℃ 出现一个结晶峰,PA6/AM02 和 PA6

/AM03 在 185℃ 和 186℃ 各出现一个明显的结晶峰,与纯 PA6 相比,结晶峰出现的位置及峰宽大小基本变化不大。说明三元共聚物的引入对 PA6 的结晶形态影响不大。同时明显发现引入三元共聚物后,结晶峰的峰高及峰面积明显比纯 PA6 的要小许多。说明三元共聚物与 PA6 间发生了化学反应,即与 PA6 分子链以化学作用连接在一起。由于三元共聚物是一种非晶无规共聚物,在 PA6 分子链发生规则排列、产生结晶时,限制了一部分 PA6 分子链的运动,引起 PA6 内部结晶度的降低。同时,AM02 质量分数为 5% 时 PA6/AM02 共混物的结晶度更低。结合图 3 的对比可知,在二元共聚物质量分数为 5% 时,PA6/AM03 共混物的平衡扭矩更大一些,在其它条件不变的条件下,共混物的结晶度高于 PA6/AM02 共混物,这也是共混间发生反应的程度更大的证明。

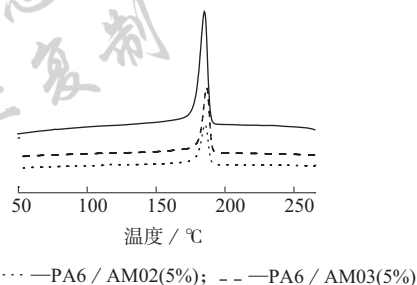


图7 三元共聚物质量分数为 5% 时共混物的 DSC 降温曲线

由图 3 可以看到,在二元共聚物质量分数为 20% 时的扭矩变化规律正好与其质量分数为 5% 时相反,所以考察质量分数为 20% 的三元共聚物对 PA6 结晶性能的影响。

图 8 示出三元共聚物质量分数为 20% 时共混物以 20℃/min 的速率降温得到的曲线。

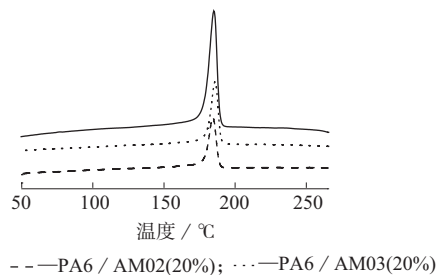


图8 三元共聚物质量分数为 20% 时共混物的 DSC 降温曲线

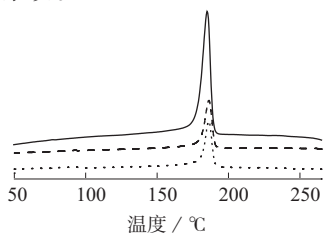
由图 8 可以看出,PA6/AM02 和 PA6/AM03 在 185℃ 和 184℃ 各出现一个明显的结晶峰,峰宽和位置与纯 PA6 基本相同,说明此用量对 PA6 的结晶形态影响不大,并且它们的结晶峰峰面积都小于纯 PA6,说明三元共聚物的加入使 PA6 的结晶度降低。

而 PA6 / AM02 共混物的峰面积小于 PA6 / AM03 共混物的峰面积,说明 AM02 对 PA6 的结晶抑制程度更大。这与图 7 中的结果相同。由图 3 的结果可知,加入质量分数为 20% 的三元共聚物时,PA6 / AM03 共混物的扭矩要比 PA6 / AM02 小。说明此时扭矩的区别主要不是由共混物间的反应程度来决定的,一定还有其它因素引起扭矩的变化。

(2) 二元共聚物对 PA6 结晶性能的影响。

由图 6 的结果可以发现,采用二元共聚物时,在其质量分数相同时 PA6 / MA5 共混物的扭矩均高于 PA6 / MA4,以二元共聚物质量分数为 10% 的共混物为例,研究了二元共聚物对 PA6 的结晶性能影响,此时共混物的扭矩值已达最大值。

图 9 为二元共聚物质量分数为 10% 时 PA6 / MA4 共混物的降温曲线。由图 9 可看出,MA5 与纯 PA6 相比,PA6 / MA4 和 PA6 / MA5 在 185 °C 各出现一个明显的结晶峰,并且它们的结晶峰峰宽和位置都变化不大,说明引入二元共聚物没有改变 PA6 的结晶形态。但峰面积均明显低于纯 PA6,说明二元共聚物的加入使 PA6 的结晶度降低。而共混物的结晶峰无明显差别,可判定 MA5 和 MA4 对 PA6 的结晶性影响差别不大。这主要是由于两种二元共聚物的马来酸酐含量相差不大。同时,通过与图 7、图 8 的对比也可发现,虽然引入共聚物的用量不同,但明显可以发现,引入二元共聚物时,PA6 的结晶峰面积更小,说明 PA6 的结晶度更低。这也是由于共聚物的马来酸酐含量较大,与 PA6 间的反应程度更大的缘故。



— PA6; -- PA6 / MA5; ... PA6 / MA4

图 9 二元共聚物质量分数为 10% 时共混物的降温曲线

3 结论

(1) 三元共聚物和二元共聚物的加入都对 PA6 的流变性能有影响,且随着每种改性剂含量的增加,

扭矩逐渐增大,当含量达到某一个值时扭矩值最大,当其含量继续增加,扭矩变小。达到最大扭矩值时所需共聚物的用量均不相同。

(2) 由于共聚物中马来酸酐含量的不同,引入不同的共聚物时,所能达到的最大扭矩值不同。引入二元共聚物时共混物的扭矩值明显高于引入三元共聚物时的值。

(3) 共聚物的加入使 PA6 的结晶度变低,引入三元共聚物时,对结晶度的影响只与共混物间的反应程度有关,反应程度越大,PA6 的结晶度越低,PA6 / AM02 共混物的结晶度更低。加入二元共聚物时共混物的结晶度比加入三元共聚物时的低。

参考文献

- [1] Kohan M I. Nylon plastics handbook [M]. New York : Hanser, 1995:74-85.
- [2] 贺爱军. 马来酸酐接枝热塑性弹性体在 PP / PA6 共混物中的作用 [J]. 高分子学报, 2004(4):534-540.
He Aijun. Maleic anhydride grafted thermoplastic elastomer in the role of PP / PA6 blend [J]. Acta Polymerica Sinica, 2004(4):534-540.
- [3] 王培鹏, 樊庆春, 童身毅, 等. ABS-g-MAH 在 PA6 / ABS 合金中的应用 [J]. 合成树脂及塑料, 2008, 25 (2):36-40.
Wang Peipeng, Fan Qingchun, Tong Shenyi, et al. ABS-g-MAH in application of PA6 / ABS alloy [J]. Synthetic Resin and Plastics, 2008, 25 (2):36-40.
- [4] 吴培熙, 张留城. 聚合物共混改性 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1996.
Wu Peixi, Zhang Liucheng. Polymer blending modification [M]. Beijing: China Light Industry, 1996.
- [5] 赵永红, 张发饶. 尼龙 6 增韧研究进展 [J]. 塑料工业, 2003, 31(8):1-3.
Zhao Yonghong, Zhang Farao. Toughening research progress of nylon 6 [J]. Plastics Industry, 2003, 31(8):1-3.
- [6] Triacca V J, Ziaee S, Barlow J W, et al. Reactive compatibilization of blends of nylon 6 and ABS materials [J]. Polymer, 1991, 32(8):1401-1413.
- [7] 谢静薇, 刘强, 谢文炳, 等. PA-6 / ABS 共混体系中加入 SAM 的反应型增容作用 [J]. 高分子材料与工程, 1999, 15(5):87-90.
Xie Jingwei, Liu Qiang, Xin Wenbing, et al. PA6 / ABS blending system with reactive compatibilizers of SAM [J]. Polymer Materials and Engineering, 1999, 15(5):87-90.

日本某公司研制出生产酚醛树脂新技术

最近,日本一家造纸公司成功研制出将废纸溶于苯酚中,用来生产酚醛树脂的新技术。据专家介绍,酚醛树脂主要用于生产制造日用品、装饰品,如常见的高压电插座、家具

塑料把手等等。在生产中旧报纸及办公用废纸均可做原料,但使用办公用废纸为原料成本低,仅为使用旧报纸的一半。

(工程塑料网)