

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.10.003

含芳基高强度特种尼龙及其改性研究^{*}

韩冰^{1,2}, 方乃照², 张声春^{1,3}, 张春祥¹, 王洪斌², 别群梅²

(1. 南京工程学院材料工程学院, 南京 211167; 2 江苏省工业用化学纤维工程技术研究中心, 江苏张家港 215617;

3. 南京理工大学化工学院, 南京 210094)

摘要: 通过尼龙 6T 盐与己内酰胺溶液共聚制备了含芳基高强度特种尼龙, 对其各项性能进行了综合研究, 通过添加玻璃纤维 (GF) 等方式对其进行了增强改性, 在此基础上, 对含芳基高强度特种尼龙及 GF 增强改性特种尼龙的应用前景进行了展望。

关键词: 含芳基尼龙; 制备; 改性

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)10-0012-03

Research on Novel Semi-Aromatic Polyamides with High Strength and Its Modification

Han Bing^{1,2}, Fang Naizhao², Zhang Shengchun^{1,3}, Zhang Chunxiang¹, Wang Hongbin², Bie Qunmei²

(1. School of Materials Science & Engineering, Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167, China;

2. Research Center on Engineering Technology of Industrial Chemical Fibers, Zhangjiagang 215617, China;

3. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: The novel semi-aromatic polyamides were prepared via solution polymerization of nylon 6T salt and caprolactam, its properties were tested and discussed in detail. By adding glass fiber (GF), semi-aromatic polyamides were modified. On the basis of the above results, the application prospect of semi-aromatic polyamides and modified polyamides was also forecasted.

Keywords: semi-aromatic polyamide; preparation; modification

含芳基尼龙 (PA) 是指在脂肪族高分子链中引入部分芳香环所制备的一种新型树脂, 通常是指由芳香族二元酸、脂肪族二元酸、芳香族二元胺、脂肪族二元胺共聚制得的, 大分子主链中既含有苯环, 也含有脂肪链的一种树脂^[1-6]。分子链中适度引入芳香环, 既保持了脂肪族 PA 良好的加工流动性, 降低了吸水率, 也大大提高了 PA 的耐热性和力学性能, 并且具有较好的性价比, 是介于普通 PA 和 PEEK 等耐高温工程塑料之间的一类高耐热性树脂, 适合生产耐热、耐磨及强度要求高的部件, 在汽车发动机周边部件、电路板表面安装技术、航空航天、机械轴承保持架、兵器工业等领域有着广泛应用前景^[7-13]。

笔者通过尼龙 6T 盐与己内酰胺溶液共聚的方式制备了含芳基高强度特种尼龙 6T / 6, 对其各项性能进行了综合测试, 并通过添加玻璃纤维 (GF) 增强等方式进行了改性。在此基础上, 对特种尼龙及其 GF 改性料的应用前景进行了展望。

1 实验部分

1.1 原材料

尼龙 6T 盐: 自制;

己内酰胺: 湖南岳阳巴陵石化有限公司生产;

催化剂: 自制;

GF: ER12-2000-988, 浙江巨石集团生产。

1.2 设备及仪器

高压反应釜: 设计压力 6 MPa, 有效容积 50 L, 威海景达化工机械有限公司制造;

同向双螺杆挤出机: TE-35 型, 南京科亚机械有限公司;

注塑机: HTF80B 型, 宁波海天股份有限公司;

电子拉伸机: WDW-100 型, 长春科新试验仪器有限公司;

摆锤冲击试验机: ZBC-4B 型, 深圳新三思材料检测有限公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: 200 F3 型, 德国耐驰公司。

^{*} 江苏省自然科学基金 (BK2011372)、江苏省高校自然科学基金研究面上项目 (11KJB430008)

联系人: 韩冰, 博士, 高级工程师, 主要从事新型尼龙及其纤维复合材料研究

收稿日期: 2012-08-06

1.3 含芳基高强度特种尼龙 PA6T / 6 的制备

将尼龙 6T 盐先配成浓度为 60% 左右的水溶液,然后再以一定质量比与己内酰胺混合均匀,添加 1‰ 的催化剂,投入高压反应釜中;封闭反应釜,开启搅拌,按 200℃ 3 h+280℃ 2 h 完成阶梯反应;阶梯反应后,开启泄压阀,缓慢放出其中的水蒸汽,等釜内压力下降至 0.15 MPa 时,关闭阀门,从釜底放料,经水拉条切粒得到预聚物。

将上述预聚物在氮气保护的相对真空的 200℃ 烘箱中固相聚合,最终得到含芳基高强度特种尼龙 PA6T / 6 产品。

根据固相聚合程度的不同,得到两种黏均分子量的产品作为下一步性能研究及改性的原料,其中低黏产品相对黏度 2.3~2.4、中黏产品相对黏度 2.6~2.7。

1.4 GF 改性 PA6T / 6 的制备

将双螺杆挤出机各段温度设定为 280~310℃,温度恒定后,将含芳基高强度特种尼龙 PA6T / 6 (或与其它添加剂的均匀混合物)经喂料机定量地加入双螺杆挤出机,熔融混合均匀,再与加入的连续 GF 共混挤出,经水拉条牵引造粒,粒料烘干后,用注塑机注塑成测试样条。

1.5 试样测试

按照 ISO 527 测试拉伸性能,试样类型为 1B 哑铃型试样;按照 ISO 180 测试悬臂梁 Izod 缺口冲击强度,试样缺口类型为 A 型缺口,试样尺寸为 80 mm×10 mm×4 mm;按照 ISO 178 测试弯曲性能,试样尺寸为 80 mm×10 mm×4 mm;制取 0.1 mm 左右的样品粉末,采用 DSC 仪测试其熔点。

2 结果与讨论

2.1 PA6T / 6 产品性能分析

(1) 树脂熔点分析

采用 DSC 仪对 PA6、PA66 及 PA6T / 6 的熔点及结晶温度进行了对比分析,升温速率 10℃ / min,降温速率 20℃ / min,结果如下图所示:

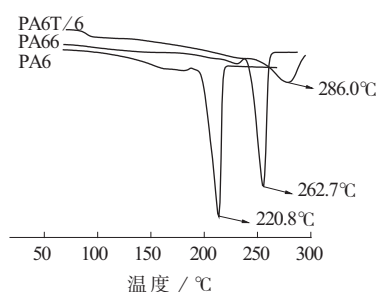


图 1 PA6、PA66 及 PA6T / 6 的升温 DSC 曲线图

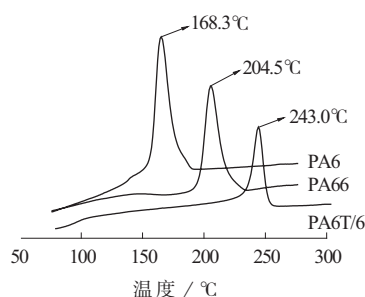


图 2 PA6、PA66 及 PA6T / 6 的降温 DSC 曲线图

从图 1 可看出,在 10℃ / min 的升温速率下,PA6, PA66, PA6T / 6 的熔融峰值分别为 220.8, 262.7, 286.0℃, PA6T / 6 的熔点明显高于 PA6 和 PA66。从图 2 的降温结晶性能曲线也可以看出,在 20℃ / min 的降温速率下, PA6, PA66, PA6T / 6 的结晶峰值分别为 163.8, 204.5, 243.0℃。从上述 DSC 数据可以看出, PA6T / 6 的耐热性要明显高于 PA6 与 PA66,根据牌号不同,可以高出 10~40℃。

(2) 树脂综合性能分析

对含芳基尼龙 PA6T / 6 的综合性能进行了测试,结果如表 1 所示,测试条件为干态,23℃:

从表 1 可以看出,与 PA66 相比,含芳基特种尼龙 PA6T / 6 表现出以下突出优势:拉伸强度比 PA66 高出 20% 以上,熔点提高 10℃ 以上,热变形温度提高 10℃ 左右,饱和吸水率仅相当于纯 PA66 的 40% 左右,从而对其长期应用性能有利。

表 1 含芳基高强度特种尼龙和 PA66 性能对比

项目	PA 品种		
	低黏度 PA6T / 6	中黏度 PA6T / 6	PA66
拉伸强度 / MPa	95.5	98	75
断裂伸长率 / %	82.5	60	25
弯曲强度 / MPa	82.5	84.5	82
弯曲弹性模量 / MPa	2200	2440	2100
缺口冲击强度 / kJ·m ⁻²	7.5	9.6	7.0
熔点 / °C	275~287	275~287	255~265
热变形温度 (1.8 MPa) / °C	82	87	72
阻燃性 (1.6 mm)	HB	HB	HB
体积电阻率 / Ω·cm	1×10 ¹⁷	1×10 ¹⁷	1×10 ¹⁷

2.2 GF 增强改性 PA6T / 6 产品性能分析

以低黏度的 PA6T / 6 为基础原料,采用 GF 对其进行增强改性,改性产品的性能测试结果如表 2 所示,测试条件为干态,23℃。

从表 2 可以看出,含芳基尼龙 PA6T / 6 与 GF 共混后的增强改性效果明显,在 GF 质量分数为 30% 时,与基体树脂相比,改性料的拉伸强度提高了 90% 以上,高达 185 MPa,使其可以满足很多较为苛刻环境的性能要求。

表2 GF增强含芳基高强度特种尼龙 PA6T/6 性能

项目	不同比例 GF 增强 PA6T/6	
	30%GF 增强	35%GF 增强
拉伸强度 / MPa	185	195
断裂伸长率 / %	3.0	2.5
弯曲强度 / MPa	220	250
弯曲弹性模量 / MPa	7850	9500
缺口冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	9.7	10.9
熔点 / $^{\circ}\text{C}$	275 ~ 287	275 ~ 287
阻燃性 (1.6 mm)	HB	HB
体积电阻率 / $\Omega \cdot \text{cm}$	1×10^{17}	1×10^{17}

2.3 应用前景

(1) 含芳基高强度特种尼龙 PA6T/6 应用前景

PA6T/6 应用领域: 高强度注塑产品、高强度尼龙扎带、高强度耐磨尼龙单丝、高强度尼龙片材、线圈骨架、阻燃级电子电器等。

(2) GF 增强含芳基高强度特种尼龙 PA6T/6 的应用前景

GF 改性 PA6T/6 应用领域: 耐高温、耐磨耗高速传动尼龙齿轮、高质量轴承保持架、汽车减震器壳体、油底壳及引擎周边部件、高质量汽车进气歧管、高质量高速铁路钢轨扣件、阻燃增强级电子电器等。

3 结论

含芳基高强度特种尼龙 PA6T/6 与 PA66 相比, 具有比 PA66 更高的力学强度、耐热性和更低的吸水率, 因而具有力学强度高、电性能好、成型收缩率低、尺寸稳定等性能, 综合性能介于 PA66 和 PA46、PA9T 之间, 但价格要远低于 PA46 和 PA9T, 与 PA66 价格具有可比性, 可在工程塑料及其改性产品领域全面取代 PA66, 并部分取代 PA46 和 PA9T 等, 因此具有广泛的应用前景。

参考文献

- [1] 金国珍. 工程塑料[M]. 北京: 化工出版社, 2001.
- [2] Rulkens R, Koning C. Chemistry and Technology of Polyamides [M]. Elsevier, 2012, 431-467.
- [3] Liu M, Chen Z, Yu S, et al. Thin-film composite polyamide reverse osmosis membranes with improved acid stability and chlorine resistance by coating *N*-isopropylacrylamide-co-acrylamide copolymers [J]. Desalination, 2011, 270 : 248-257.
- [4] Chang K S, Huang Y H, Lee K R, et al. Free volume and polymeric structure analyses of aromatic polyamide membranes : A molecular simulation and experimental study [J]. Journal of Membrane Science, 2010, 354 : 93-100.
- [5] Al-mehbad N Y, Mohamed N A. Thermal degradation behaviour of novel wholly para-oriented aromatic polyamide-hydrazides containing sulfone-ether linkages [J]. Polymer Degradation and Stability, 2009, 94 : 1 656-1 665.
- [6] 田中一实, 志田隆敏, 黑颯英之, 等. 聚酰胺的制造方法: CN1498192A [P]. 2004-05-26.
- [7] Buhler F S, Schwitzer A H. Polyamide moulding material with improved properties : US2004 / 0030023 [P]. 2004-02-12.
- [8] 高阪真树, 村中幸雄, 若鸠健二. 制备芳香聚酰胺的方法: CN1227232A [P]. 1999-09-01.
- [9] 裴晓辉, 赵清香, 刘民英, 等. 双苯环长碳链半芳香聚酰胺的合成与表征 [J]. 塑料工业, 2005, 33 (1) : 7-10.
- [10] 常静. 含芳环聚酰胺的合成与表征 [D]. 杭州: 浙江大学, 2009.
- [11] 翟羽伸. 从新型聚酰胺树脂 PA9T 的开发看树脂品种牌号的创新 [J]. 化工新型材料, 1999, 27 (1) : 14-16.
- [12] 可乐丽股份有限公司. 聚酰胺组合物: CN1220289A [P]. 1999-01-02.
- [13] 德国 BASF 公司. 具有高结晶度的部分芳族共聚酰胺模塑料: CN1136055 [P]. 1996-01-16.

埃克森美孚与宏华合作包装用弹性体改性 PP

通过与宏华机械塑料有限公司合作, 埃克森美孚化工使用威达美丙烯酸弹性体改性, 实现热成型食品包装的加工效率和产品质量的提升。

埃克森美孚化工特殊弹性体亚太区市场经理孟铃全说: “通过与宏华总经理王志强的合作, 我们对自己的产品有更多了解, 也了解到产品如何可以应用在热成型技术上。”

5%~10% 的威达美 3020 丙烯酸弹性体与 PP 直接干混的方案, 可以很好地实现抗冲击性、透明性和刚度平衡。经过实践证明, 这个配方可以有效减少杯子在生产和运输期间的破损。而另外一套方案则是使用威达美 6102 丙烯酸弹性体与 PP 共混, 可在更低添加量下, 即在较低的成本下实现抗冲击性能的提升, 同时杯子的透明度得以保持, 且不会产生模切问题。

埃克森美孚化工称, 威达美可以方便地与 hPP 和 RCP

牌号的 PP 共混。它与 PP 的相容性极佳, 另外还结合了改善柔韧性和弹性的优点, 使得材料的加工成型更为容易, 这对于又深又长的杯子等复杂形状的成型来说非常重要。相比原来的 hPP 或 RCP 牌号, 混料加工商现在有了更多的选择来满足最适于应用的柔韧性需求。

威达美丙烯酸弹性体具有较低的熔融温度, 从而降低了加工温度, 其较高的流动速率还可提升加工速度, 这可以减少能源消耗并提高加工效率。其柔韧性有助于提高拉伸比, 减少流痕, 从而实现更好的产品质量和更低的废品率。由于这种弹性体的收缩率比 PP 低, 生产工艺更易于控制, 模切更准确, 从而改善杯子与盖子的相配程度, 有助降低废品率。

王志强解释: “我们要解决 PP 的收缩率、流动性、透明度等问题, 在未找到埃克森美孚化工之前, 在市场有很多解决方案, 但各有缺点。我们认为在 PP 领域, 这个产品有很大的市场空间。” (慧聪塑料网)