

尼龙 66 基聚醚酯酰胺弹性体合成与表征

李维忠¹, 黄猛¹, 彭军², 张志军², 王文志², 黄自华²

(1. 中国北车集团大同电力机车有限责任公司, 山西大同 037038; 2. 株洲时代新材料科技股份有限公司, 湖南株洲 412007)

摘要:以尼龙(PA)66盐、己二酸、端羟基聚四氢呋喃醚(PTMG)为原料,采用两步法合成了PA66基聚醚酯酰胺弹性体(PA66-co-PTMG),通过傅立叶变换红外光谱、核磁共振对其化学结构进行表征,用动态扫描量热分析和热失重分析研究其耐热性能,并测试了力学性能。结果表明,PA66硬段和PTMG软段发生了嵌段共聚反应;制备的PA66-co-PTMG的熔点约为240℃,热降解温度为300℃,在室温下冲击不断,是一种优良的耐热型热塑性弹性体。随PTMG含量的增加,PA66-co-PTMG的拉伸强度、弯曲弹性模量和硬度逐渐下降而断裂伸长率逐渐增加,因而可以通过调整软硬段的比例得到不同力学性能的弹性体,以满足不同条件的需求。

关键词:聚醚酯酰胺弹性体;尼龙66;热性能;力学性能

中图分类号: TQ334 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)03-0026-04

Synthesis and Characterization of Poly (Ether Ester Amide) Elastomer Based on PA66

Li Weizhong¹, Huang Meng¹, Peng Jun², Zhang Zhijun², Wang Wenzhi², Huang Zihua²

(1. CNR Datong Electric Locomotive Co. Ltd., Datong 037038, China; 2. Zhuzhou Times New Material Technology Co. Ltd., Zhuzhou 412007, China)

Abstract: Taking nylon (PA) 66 salt, adipic acid and poly (tetramethylene-oxide glycol) (PTMG) as raw materials, poly (ether ester amide) elastomer based on PA66 (PA66-co-PTMG) was prepared by two step method. Chemical structure of the elastomer was characterized by FTIR and ¹H-NMR, thermal properties were measured by DSC and TG, mechanical properties were also tested. The results show that block copolymerization between PA66 hard segment and PTMG soft segment occurs. Melting point of the elastomer is about 240℃ and degradation temperature is 300℃, moreover, the elastomer doesn't break at room temperature under impact, which indicate that PA66-co-PTMG is a kind of excellent heat resistance type thermoplastic elastomer. Tensile strength, bending elastic modulus and Shore hardness of PA66-co-PTMG decreases and elongation at break increases with the content of PTMG increasing, so the elastomers with different mechanical properties can be gained through adjusting the ratio of soft segment and hard segment in order to meet the requirements of different conditions.

Keywords: poly(ether ester amide)elastomer; nylon 66; thermal property; mechanical property

聚醚酯酰胺弹性体由结晶聚酰胺(PA)硬段和无定型聚醚软段组成。PA的极性、氢键和结晶性使得聚醚酯酰胺弹性体具有良好的拉伸强度、冲击强度和耐磨性能,而软段的低玻璃化转变温度和饱和度使其具备良好的低温性能和抗溶剂性^[1-2]。由于其性能优异,人们对其进行了广泛的研究^[3]。

目前,聚醚酯酰胺弹性体主要是由十二内酰胺和端羟基聚四氢呋喃醚(PTMG)合成^[4-5],十二内酰胺开环具有反应速度快、副反应少、反应完全等优点,从而使合成后的PA预聚体能很好地与PTMG进行缩聚反应,容易控制反应的端基摩尔比^[6]。但是国内没有大型工业化生产的十二内酰胺,而进口十二内酰胺的价格较高,所以国内生产的聚醚酯酰胺弹性体成本过高。为降低成本,笔者以PA66盐为原料,合成PA预聚体,再与PTMG进行缩聚反

应,合成了PA66基聚醚酯酰胺弹性体(PA66-co-PTMG),并对其进行了结构表征和性能测试。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PTMG:化学纯,数均分子量=1000,抚顺佳化化工有限公司;

己二酸:化学纯,新疆天利高新股份公司;

PA66盐:自制;

钛酸丁酯:分析纯,天津市光复精细化工研究所;

抗氧剂1010:分析纯,上海汽巴高桥化学有限公司。

联系人:张志军,高级工程师,主要从事高分子材料合成及改性研究工作

收稿日期:2013-01-06

1.2 主要仪器及设备

高压不锈钢聚合釜: GSHA-5 型, 山东威海行雨化工试验器械有限公司;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: NICOLET-460 型, 美国 Nicolet 公司;

超导核磁共振 (NMR) 仪: Bruker DPX-400 型, 美国布鲁克公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: NETZSCH DSC-204 型, 德国 Netzsch 公司;

热失重分析 (TG) 仪: NETZSCH TG-209 型, 德国 Netzsch 公司;

万能电子试验机: JYW-67 GP-TS2000S(GP110 L) 型, 深圳高铁检测设备有限公司;

邵氏硬度计: LX-D 型, 莱州市得川试验仪器有限公司;

悬臂梁冲击试验机: XJC-ZW 型, 广州市广卓实验装备厂。

1.3 合成过程

第 1 步为 PA66 预聚体的合成, 将 PA66 盐和己二酸加入反应釜中, 同时加入质量为上述 2 者质量 20% 的水, 通氮气置换反应釜内的空气, 升温至 210℃ 恒温 2 h, 保持反应釜内一定的聚合度, 防止己二胺的挥发, 继续升温至 270℃, 慢慢泄压, 泄压完毕后, 常压保持 1 h, 然后减压抽真空 2 h。第 2 步为缩聚反应, PA66 预聚体合成完毕后, 加速搅拌并加入 PTMG 和催化剂钛酸丁酯, 减压抽真空, 绝对压力保持在 60 Pa 以下 4 h, 反应完毕后通入氮气出料, 制得 PA66-co-PTMG。然后冷却得到白色带油脂光泽的树脂, 于 50℃ 真空干燥至恒重, 室温保存。

1.4 性能测试与表征

利用 FTIR, 采用热压薄膜法对 PA66-co-PTMG 进行表征;

采用 NMR 仪测试 PA66-co-PTMG 的 ^1H -NMR 谱图, 以氘代三氟乙酸为溶剂;

DSC 测试: 在氮气气氛下, 先升温到 260℃, 再降温至常温, 速率 10℃/min;

TG 测试: 在氮气气氛下测试, 升温速率 10℃/min;

拉伸性能按 GB/T 1040.2-2006 测试, 测试速率为 100 mm/min;

硬度按 GB/T 2411-1980 测试, 试样 (厚度 ≥ 3 mm) 上取不小于 5 个测量点, 各测量点间距

≥ 6 mm, 每个测量点与试样边缘距离 ≥ 12 mm;

冲击性能按 GB/T 1843-1996 测试, 测试温度为室温。

2 结果与讨论

2.1 PA66-co-PTMG 的结构表征

图 1 为 PA66-co-PTMG (PTMG 质量分数为 30%, 下同) 的 FTIR 谱图。

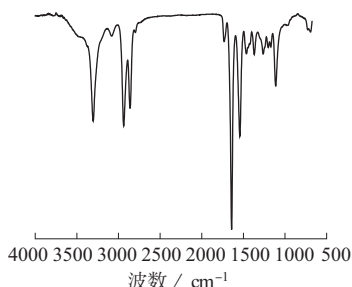


图 1 PA66-co-PTMG 的 FTIR 谱图

由图 1 可以看出, 1118 cm^{-1} 处的强峰为 C—O—C 醚键对称伸缩振动峰; 1285 cm^{-1} 处的强峰为酯基 (—COO—) 的骨架振动峰; 1546 cm^{-1} 和 1650 cm^{-1} 处的吸收峰是仲酰胺的 N—H 弯曲振动峰和羰基伸缩振动峰; 2860 cm^{-1} 和 2940 cm^{-1} 处的吸收峰为 C—H 的对称和非对称伸缩振动峰; 而 3321 cm^{-1} 处的特征峰为嵌段共聚物 N—H 伸缩振动峰; 另外 3487 cm^{-1} 处游离的 —OH 峰在反应后消失, 说明 PTMG 软段和 PA66 硬段发生了嵌段共聚反应。

图 2 为 PA66-co-PTMG 的 ^1H -NMR 谱图。

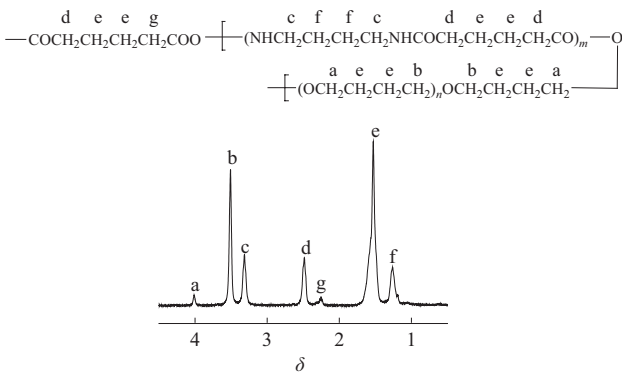


图 2 PA66-co-PTMG 的 ^1H -NMR 谱图

由图 2 可以看出, a 处的峰 ($\delta=4.14$) 对应与酯基上的 O 相连的 C 上的 H; b 处的峰 ($\delta=3.51$) 对应与 PTMG 中醚基相连的 C 上的 H; c 处的峰 ($\delta=3.2$) 对应 PA 硬段中与酰胺基连接的 C 上的 H, d 处的峰 ($\delta=2.25$) 对应与羰基相连的 C 上的 H, g 处的峰 ($\delta=2.18$) 对应氨基与己二酸反应后紧邻羰基的 C 上的 H; e 处的峰 ($\delta=1.55$) 宽而高其对应

与羰基中间相隔一个亚甲基的C上的H; f处的峰($\delta=1.25$)对应与酰胺基的N相隔2个亚甲基的C上的H,这个H所处的化学环境由于离两侧酰胺基的N都较远,故而所受的诱导效应比较小。由FTIR和 $^1\text{H-NMR}$ 谱图分析结果可以确认合成的产物为PA66-co-PTMG。

2.2 PA66-co-PTMG的热性能

图3为PA66-co-PTMG的DSC曲线。从图3的升温曲线可以看出,PA66-co-PTMG的熔点约为240℃,一般PA66的熔点为260~270℃,PTMG软段使熔点有一定程度的下降;而从降温曲线可以看出,PA66-co-PTMG的结晶峰出现在220℃左右。

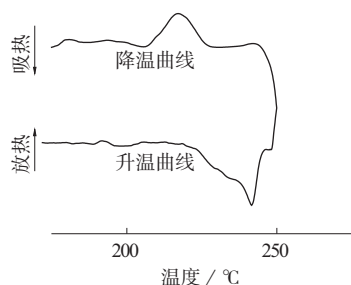


图3 PA66-co-PTMG的DSC曲线

图4为PA66和PA66-co-PTMG的TG曲线。由图4可以看出,PTMG的加入降低了材料的起始降解温度,而且从图中可以明显地看出,PA66-co-PTMG的降解分为2个阶段,第1阶段为300℃左右,而第2阶段与PA66接近。这是因为聚PA66-co-PTMG是嵌段共聚物,其软硬段的降解温度有差异,其中第1个阶段是由软段聚醚和酯键的分解造成,而第2阶段则比较靠近PA66的起始降解温度。

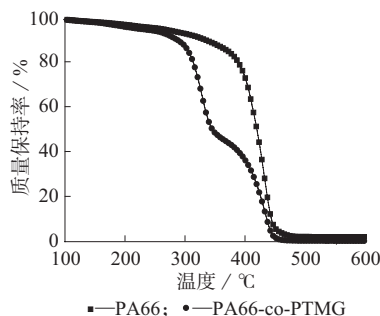


图4 PA66-co-PTMG的TG曲线

2.3 PA66-co-PTMG的力学性能

表1为PA66及PA66-co-PTMG的力学性能测试结果[表中PA66-co-PTMG(20%)表示PA66-co-PTMG中的PTMG质量分数为20%,以此类推]。从表1可以看出,随着软段比例的增加,材料的拉伸强度、硬度和弯曲弹性模量逐渐降低,而断裂伸长率逐渐升高,故可根据不同条件的需要,通过调节材料

的软硬段比例来得到不同级别的力学性能。嵌段共聚物弹性体的强度主要来源于硬段结晶微区,软段的强度和应力诱导结晶也起一定的辅助作用。另外,冲击试验发现所合成的PA66-co-PTMG在常温下均冲击不断,表现出良好的韧性,是一种优良的耐热型热塑性弹性体。

表1 PA66-co-PTMG的力学性能

材 料	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	弯曲弹性模量 / MPa	邵氏硬度 / D
PA66	60.2	72.3	27.8	85
PA66-co-PTMG(20%)	31.2	220.8	19.2	62
PA66-co-PTMG(30%)	25.6	329	17.4	48
PA66-co-PTMG(40%)	18.9	467	15.9	34.5

3 应用

PA66-co-PTMG物理、化学性能优良,可采用注射、挤出、吹塑及旋转模塑工艺加工成型,可应用于填充、增强及合金化复合改进,应用范围比较广泛,以此制备的产品有高压软管、传送带、挡泥板、减震片、汽车部件、运动用品等,在铁道减震降噪方面,该合成弹性体已经应用于WJ-2/2A地铁扣件垫板等领域。

4 结论

(1)采用两步法合成了PA66-co-PTMG,验证了其分子结构,证明PTMG软段和PA66硬段发生了嵌段共聚反应。

(2)PA66-co-PTMG熔点约为240℃,热降解温度为300℃,常温下冲击不断,是一种优良的耐热型热塑性弹性体。其应用范围可拓展至更多的领域。

(3)通过调整软硬段的比例,可获得不同级别的力学性能,其应用范围可拓展至更多的领域。

(4)PA66-co-PTMG的合成原料均为国产,是一种可大规模工业化生产的并能产生巨大经济效益的热塑性弹性体。

参考文献

- [1] Schuur V D, Gaymans R J. Influence of chemical crosslinks on the elastic behavior of segmented block copolymers[J]. Polymer, 2005, 46: 6862-6868.
- [2] Guo Xiaoping. Melting behavior of a poly(ether-block-amide) copolymer melt-crystallized under quiescent, isothermal conditions[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2008, 46(19): 2035-2046.
- [3] Allen W T, Eaves D E. Caprolactam based block copolymers using polymeric activators[J]. Angew Macromol Chem, 1977, 58(59): 321-322.
- [4] Schuur V D, Martijn F J, Gaymans R J. Synthesis and characterization of bisester-amide segments of uniform and random length[J].

Polymer, 2005, 46(13):4 584-4 595.

- [5] Arun A, Gaymans R J. Tensile and elastic properties of tri-block copolymer based on aramide end-segments and polyetherimide-segments[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009,

111(4):1 780-1 785.

- [6] Chacko A, Varkki P, Johns F, et al. Nylon compositions with Superior film prosperities and impact strength : US, 4970274 [P]. 1990-11-13.

CHINAPLAS 2013 国际橡塑展同期活动“筑·光” 展现塑料建材不平凡的一面

随着“十二五”规划的出台,城镇化进程不断加快,将推动城镇基础设施和城镇住宅的快速发展,当中涉及大量的市政和建筑用塑料建材。在城镇化过程中,我国全面步入小康,人民对住房要求日益提高,在追求舒适及性价比高、日常维护简单、耐用之外亦讲究时尚的装修及环保元素。现在塑料板材朝着集美观实用一体化的方向发展。

此外,塑料建材具有节能环保、提高建筑功能与质量、施工便捷、降低建筑自重、综合工程造价低等优点。在我国节能减排、增强创新的经济发展方式指引下,太阳能膜片、隔热保温和密封性能好的新型塑料门窗及新研发的高分子建筑模板、外墙支撑件、塑料加强砖及建筑采暖塑料管道纷纷面世。

“十二五”期间,我国将投入 5 万亿元用于改善生态环境,其中发展绿色建筑估计占超过亿元的市场规模,并有效带动新型建材产业发展。在推动绿色建筑发展方面,我国的目标是到 2020 年时,绿色建筑占新建建筑的比重超过 30%,而建筑建造和使用过程的能源资源消耗水平接近或达到现阶段发达国家水平,并争取绿色建筑面积达到 10 亿 m^2 以上。

作为亚洲第一、全球第二的塑料橡胶工业展览会,“CHINAPLAS 国际橡塑展”(第二十七届中国国际塑料橡胶工业展览会)一向关注橡塑行业的持续发展及创新应用,每年也会举办富有创意的同期活动以唤起各界对行业持续发展的关注。

今年的主题将以美感及内涵并重的新兴环保塑料建材为主,举办一个名为“筑·光”的同期活动,将具有不同程度透光特性的塑料建材套用在建筑物上,运用以此形成的视觉效果,展示塑料的透光特性以达到降低能耗的目的。据主办方雅式展览服务有限公司副总经理梁雅琪表示,大会正筹备建造“筑·光概念房”,运用优良透光度的塑料板材搭建一所采光度高的节能建筑物。要达到低碳建筑的标准当然还要加入其它元素如光伏设备。建造“筑·光概念房”是希望可以表达出塑料建材在如何令建筑物更有效采用天然光的优点之外,还可以令建筑物的外型设计更美观、更不平凡。

主办方已搜罗极具吸引力的新型橡塑建材,以展现塑料具有高采亮度的特性处,并揉合建筑美学与节能环保的元素在其中。沙特基础工业公司(SABIC)将成为“筑·光概念房”的独家赞助商,以其前沿及性能出众的塑料建材构建概念房。

同场并设有“塑料建材展示区”,大会更邀得意大利水泥集团(Italcementi Group)赞助其创新产品—透明水泥,于展会现场建构一堵以塑料树脂混合水泥建造、透光度高的墙

壁,充分利用四周环境的光线,展示其高端的节能塑料建材生产技术。此外“塑料建材展示区”汇聚其它不同类型的节能环保及有助低碳建造的创新塑料建材。

另一方面,大会亦会与学院举办设计比赛,一起设计节能环保的未来建筑物,为建立环保社会作出贡献,并让现场超过 11 万名观众体验最新橡塑建筑设计概念及好处。为鼓励学生充分发挥创意及培育未来社会栋梁,大会将设立未来概念房设计比赛。由上海同济大学、广东轻工职业技术学院的学生组成不同的队伍参与该次比赛,评审团将选出最出色的部分设计做成模型,并于现场展示,以凸显新时代的无界限创意灵感。

往届“CHINAPLAS 国际橡塑展”的部分观众反映展会规模太大,参观途中较为疲惫。大会应观众的需求,将于展会现场特定的休息区内设立“Design Loft 创意休闲阁”,由广州美术学院学生利用由参展商或废旧物料回收公司提供的薄膜、塑料管道、橡胶、塑料瓶等材料,设计富具未来感而独特的“创意椅子”作为休息区的摆设,让观众在休息之余可欣赏新生代的创意作品,从中可以启发更多塑料产品设计的意念。丰富而精彩的展品将为建筑师、地产发展商、工业设计师、装修工程师、城市建设局等观众就绿色建筑设计及应用启发无限的想象力和创造力,助力实现低碳建筑的美好愿景。

“CHINAPLAS 国际橡塑展”将于 2013 年 5 月 20 至 23 日在广州市琶洲的中国进出口商品交易会展馆盛大举行。该届展会规模将再创新高,预计面积逾 220 000 m^2 ,占展馆 A 区及 B 区合计共 25 个展厅,比 2011 年于广州举行的展会增加 22%。

为期四天的“CHINAPLAS 国际橡塑展”预计将吸引 36 个国家及地区超过 2 800 家中外展商的踊跃参与,他们将联同奥地利、加拿大、法国、德国、意大利、日本、瑞士、中国、中国台湾、土耳其、英国及美国展团,展示崭新的化工原材料及超过 3 200 台机械设备,力求为观众带来多元化的解决方案,从而提升竞争力及提高产品性能。大会预计将有超过来自 150 个国家/地区逾 115 000 名专业观众及超过 100 个买家参观团莅临展会洽谈与采购。

展会的观众入场收费为人民币 30 元(一天票)及人民币 50 元(四天票)。欲享免费入场,请于 2013 年 3 月 15 日前登入 www.ChinaplasOnline.com 预先登记成为观众。网上观众预先登记现已开通,成功登记者可于开展前收到观众入场牌及会刊换领券一张,总值人民币 150 元。此外,预先登记的观众更可利用 myChinaplas 的网上功能,搜寻展商资料、计划参观路线及编制个人参观指南,并享受网上商贸配对服务。(雅式展览服务有限公司)