

树枝形聚酰胺胺对尼龙 6 性能影响的研究

李晓萌 罗运军 谭惠民 王 丹

(北京理工大学化工与材料学院, 北京 100081)

摘要 研究 4.0 代树枝形聚酰胺胺(PAMAM)对尼龙 6 拉伸性能、冲击性能及熔体流动速率的影响。结果发现,在尼龙 6 中添加 PAMAM 后,尼龙 6 的拉伸强度、断裂伸长率、缺口冲击强度及熔体流动速率均有所提高,PAMAM 添加量为 1.0% 时效果最佳。PAMAM 与尼龙 6 之间强烈的相互作用,以及两相界面上形成的密实薄层,是尼龙 6 力学性能提高的原因。

关键词 尼龙 6 聚酰胺胺树形分子 力学性能

树形高分子是近几年发展起来的一种新型高分子材料,其分子由中心核、内层重复单元和外层端基三部分组成。与现有的线性高分子材料和高度支化的高分子材料不同,树形高分子具有精确的分子结构、高度几何对称性、大量的表面官能团,而且分子内存在空腔,分子量具有可控性。分子结构的这些特点,使树形高分子具有较高的密度、良好的热稳定性、良好的流体力学性能、独特的粘度行为,而且不结晶、容易成膜等特性^[1],因而在塑料添加剂、涂料、油漆、石油添加剂、粘合剂、催化剂、废水处理剂、缓释药物载体、荧光发生剂、光电子开关、信息贮存材料等领域具有广阔的应用前景^[2~4]。

前期研究发现,树枝形聚酰胺胺(PAMAM)的加入可同时提高尼龙(PA)6/PA11 共混物的拉伸强度和断裂伸长率^[5]。笔者探索了 PAMAM 对 PA6 性能的影响,为进一步的研究奠定了基础。

1 实验部分

1.1 原材料

PA6: 1013B, 日本宇部兴产公司;

PAMAM: 4.0 代, 分子量 6909, 末端胺基 32 mol/mol 分子, 自制。

1.2 仪器设备

双螺杆挤出机: SHL-35 型, 上海化工机械四厂;

注塑机: M20-55 型, 香港奥克兰公司;

万能材料试验机: Instron-3211 型, 英国 Instron 公司;

冲击试验机: UJ-40 型, 承德材料试验机厂;

熔体流动速率(MFR)仪: μ PXRZ-400C 型, 吉林大学科教仪器厂。

1.3 试样制备

按配比将 PA6 和 PAMAM 加入到双螺杆挤出

机, 熔融挤出造粒。双螺杆挤出机加热段温度设定为: 1 区 150℃、2 区 220℃、3 区 235℃、4 区 230℃、5 区 195℃。

造粒后的物料经真空干燥箱 100℃干燥 12 h, 然后用注塑机注塑试样。最大注塑压力 170 MPa, 模具温度 50℃, 各加热段温度设定为: 1 区 240℃、2 区 240℃、3 区(喷嘴) 210℃。

1.4 性能测试

拉伸强度和断裂伸长率按 ASTM D 638 测试, 拉伸速度为 50 mm/min, 恒温(15 ± 1)℃。

缺口冲击强度按 ASTM D 256 测试, 样品尺寸为 62 mm × 12.5 mm × 4 mm, 中部有深 2.5 mm 左右的三角形缺口。

MFR 的测试温度 235℃, 每次加料量 5 g, 恒温时间 5 min。

2 结果与讨论

2.1 PAMAM 含量对 PA6 拉伸性能的影响

图 1 和图 2 分别为 PAMAM 含量对 PA6 拉伸强度和断裂伸长率的影响。

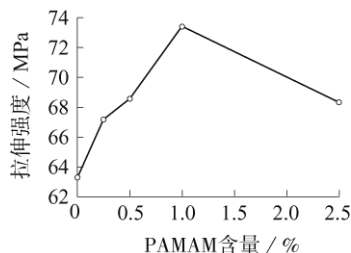


图 1 PAMAM 含量对 PA6 拉伸强度的影响

由图 1 和图 2 可以看出, 在本试验中, 添加树枝形 PAMAM 后 PA6 的拉伸强度与断裂伸长率都有提高, 且在 PAMAM 加入量为 1.0% 时出现最大值。分析其原因主要是树形分子表面密布着活性胺端基,

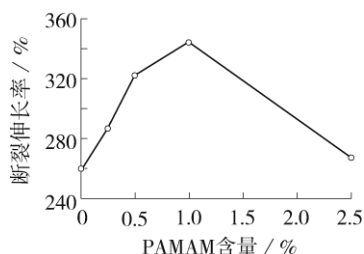


图2 PAMAM含量对PA6断裂伸长率的影响

而链段上有大量的酰胺键,当PAMAM掺入PA6中时,表面的胺基可与PA6的端羧基发生反应,这样就可能在PAMAM分子周围接枝上PA6的长链,而PAMAM链段上的酰胺键可与PA6中的酰胺键发生强的氢键作用,使PAMAM与PA6之间形成特殊的界面结构,即在PAMAM周围包裹形成非常密实的薄层。当受到连续强拉伸作用力时,基体先是沿着受力方向取向,其链段取向的同时将力沿链段传递,到达PAMAM分子时,PAMAM末端密实薄层的强极性作用产生较大的内聚力,抵抗形变,导致拉伸强度的提高;作用力再加大就会破坏PAMAM末端密实层链段之间的氢键,引起链段间的滑移,增加了基体的形变,宏观表现为断裂伸长率的增大。PAMAM含量太少,不足以发挥应有作用;而含量太大,由于反应的竞争性,PAMAM末端接枝PA链段较少,所形成的密实层太薄,不足以使拉伸强度和断裂伸长率大幅度提高,因此PAMAM添加量有一个最佳值。

2.2 PAMAM含量对PA6冲击性能的影响

图3是PAMAM含量对PA6缺口冲击强度的影响。

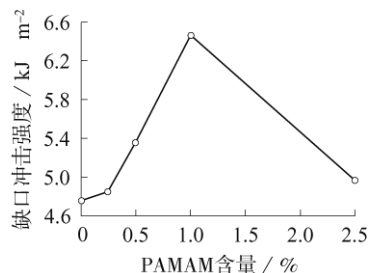


图3 PAMAM含量对PA6缺口冲击强度的影响

从图3可以看到,在本试验中,添加PAMAM后PA6的缺口冲击强度有明显的提高,添加量为1.0%时其缺口冲击强度达到最大值。认为此添加量为最佳添加量,PA6可在PAMAM表面形成具有一定韧

性的密实层;当受到瞬时冲击力时,冲击应力由链段快速传递到PAMAM分子,通过由密实层包覆的树形分子的形变把冲击力向四周链段传递而分散了瞬时冲击作用力,从而吸收冲击能量,提高了PA6抗冲击能力,宏观上表现为缺口冲击强度的提高。

2.3 PAMAM含量对PA6熔体流动速率的影响

图4是PAMAM含量对PA6熔体流动速率的影响。从图4可以看出,随着PAMAM含量增加,PA6的熔体流动速率不断提高。分析其原因,是因为PAMAM分子具有球形密堆积结构,而且分子间缺乏链缠结作用,添加到PA6中会破坏或降低PA6分子链间的相互作用,从而使其熔体流动速率增加。

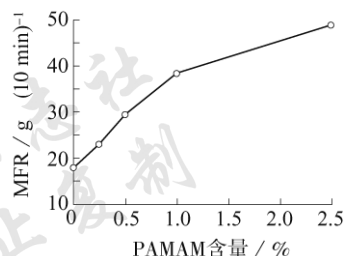


图4 PAMAM含量对PA6熔体流动速率的影响

3 结论

在PA6中添加4.0代PAMAM树形分子,改变了PA6的形态结构,PAMAM分子表面大量的活性基团与PA6发生强烈的物理化学作用,改善了PA6的力学性能和流变性能。表现为拉伸强度、断裂伸长率、缺口冲击强度以及熔体流动速率同时提高,其添加量最佳值为1.0%。

参考文献

- Tomalia D A, Baker H, Dewald J, et al. Synthesis of starburst dendrimers. *Polymer*, 1985, 17 (1): 117
- Gistov I, Frechet J M J. Linear-globular ABA copolymers with polyether dendrimers as A blocks and polystyrene as B block. *Macromolecules*, 1994, 27 (25): 7309
- Kremers J A, Meijer E W. Synthesis and characterization of a chiral dendrimer derived from dentaerythritol. *J Org Chem*, 1994, 59 (15): 4262
- James K Y, Baker G R, Newkome G R, et al. Molecular syntheses of four-directional dendritic macromolecules with acidic, neutral or basic terminal groups and the effect of pH changes on their hydrodynamic radii. *Macromolecules*, 1994, 27 (13): 3464
- 吴彤,罗运军,周贵忠,等. 树形分子对尼龙11/尼龙6共混物的增韧增强. *工程塑料应用*, 2001, 29 (5): 1

STUDY ON THE INFLUENCE OF PAMAM DENDRIMER ON PROPERTIES OF NYLON 6

Li Xiaomeng, Luo Yunjun, Tan Huimin, Wang Dan

(Beijing University of Science and Technology, Beijing 100081, China)

ABSTRACT Polyamidoamine (PAMAM) G4.0 dendrimer was used as additives to nylon 6. The influence of different quantity of PAMAM on the tensile strength, impact property and MFR of nylon 6 were investigated. The results show that the tensile strength, breaking elongation, impact strength and MFR of nylon 6 increase simultaneously after some PAMAM were added. The optimum increment is 1.0%. The interactions between PAMAM dendrimer and nylon 6 matrix and the interface layer formed were discussed to explain the unique increase of mechanical properties.

KEYWORDS nylon 6, PAMAM dendrimer, mechanical property

塑料异型材常见故障分析与对策

塑料异型材常见的质量缺陷有壁厚不均匀、弯曲、表面不平、表面划痕、分解线等,可采取相应的对策予以解决。

1 壁厚不均匀

(1) 口模板定位不准确

由于模头内模板定位不准,导致口模间隙不均匀,引起巴拉斯效应的程度不同,最终导致制品冷却后壁厚不均匀。

对策:校正模板间定位销,调节口模间隙。

(2) 口模成型长度短

口模成型长度的确定是异型材挤出机头设计的关键。对于不同的制品,成型长度也不一样,厚壁的部分阻力小,流速快;薄壁的阻力大,流速慢。厚壁制品成型长度应比薄壁制品长一些,用成型长度来调节速度,使出口处料流均匀。否则,制品将会出现厚薄不均及皱纹。

对策:参照相关手册,适当加长口模成型长度。

(3) 模头加热不够均匀

由于模头加热板或加热圈的加热温度不均,使得模头内各处聚合物熔体粘度不一致,待冷却收缩后,便产生不均匀的壁厚。

对策:调整加热板或加热圈的温度。

(4) 口模磨损不够均匀

口模与物料直接接触,会发生口模的磨损和腐蚀现象。口模之所以产生不均匀的磨损是由口模内壁与分流锥不同部分的物流速、流量、壁压、阻力不同引起的。因而口模磨损将直接导致制品厚薄不均匀。

对策:修补口模板间隙或分流锥角度。

(5) 物料杂质堵塞流道

流道的堵塞使得口模出口处的流速不均匀,料流不平稳,从而引起制品壁厚不均匀。

对策:注意原料的清洁,清理模头流道内杂质。

2 表面有弯曲

(1) 壁厚不均匀

不均匀的壁厚自然引起制品冷却后的弯曲。

对策:按照壁厚不均匀的方法处理。

(2) 冷却不均匀

从口模挤出后的熔融料流在定型模中,通过冷却和真空吸附进行热交换和冷却定型,如果型材各部分冷却不一致,那么由于各部分冷却收缩快慢不同会导致型材弯曲;或者在型材出了定型模及定型水箱后,局部温度仍然较高,在继续冷却时,型材局部收缩仍会引起型材弯曲。

对策:降低冷却水的温度,检查冷却水路是否畅通,调节冷却水的流量,增加或堵塞水孔。

(3) 阻力不均匀

熔融的物料在定型模中由于冷却收缩会产生一定的阻力,如果阻力分布较悬殊,则会因局部阻力影响导致型材在定型模中状态不一致而引起型材弯曲。

对策:修补定型模,增加或减小阻力。

(4) 速度不恒定

牵引机不同步,速度不恒定,使得熔融的物料粗细不均,冷却收缩后引起弯曲。

对策:检修牵引机,调整牵引速度。

3 表面不平整

(1) 冷却不充分

由于型材各部分冷却不充分,导致各部分冷却速度不一致,从而引起制品表面不平。

对策:疏通水道,增加水孔,加大流量。

(2) 真空度不够

塑料制品的几何形状和尺寸精度由定型模控制。型材进入定型模后,在真空吸附力作用下,与定型模型腔吻合,如果真空度不够,则型材与型腔吻合不完全,将导致制品表面不平。

对策:检查密封性,疏通气道,提高真空度。

(3) 牵引速度快

牵引速度过快,与挤出速度不一致,使型材拉伸比过大,冷却后产生表面不平。

对策:适当调整牵引速度。

4 表面有分解线

(1) 口模结构不合理

机头的流道应呈流线形,构件的连接处不应有死角和致使物料停滞的区域。如果机头内的流道不是渐变的,而是急剧扩大或缩小,有“死点”和台阶,会使聚合物在该处降解,成型时产生分解线。

对策:修整模具,抛光流道,消除死角,减少物料在此停留的时间。

(2) 原料热稳定性差

为了防止 PVC 在加工中发生降解,要选用适当的热稳定剂。它必须具备两大功能:①在加工初期,能防止氯化氢(HCl)的析出;②在析出 HCl 的情况下,能迅速与 HCl 反应,以减缓 HCl 对 PVC 进一步降解的自催化作用。

对策:检查塑料配方,适当提高稳定剂的比例。(钟化)