

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.01.024

POE 离聚物的制备及其增韧改性 PA6

高丙轮,张宜鹏,廖辉荣,曹金波,金尚林,王惠杰

(北京华腾京研科技有限公司,北京 100084)

摘要:为解决传统功能单体接枝聚烯烃弹性体(POE)增韧尼龙6(PA6)后,共混物黏度提高、流动性极大降低的问题,以双叔丁基过氧化异丙基苯为引发剂,采用 $Zn(OH)_2$ 、衣康酸(ITA)、共聚单体苯乙烯与POE熔融共混接枝反应,ITA中的羧基在POE熔融接枝过程中部分或全部中和,一步法制备了不同中和度的POE离聚物。通过傅里叶变换红外光谱对接枝的POE结构进行了表征,结果表明ITA接枝后的POE在 1710 cm^{-1} 处出现了羰基基团的特征吸收峰,而 $Zn(OH)_2$ 和POE在 $1600\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ 处出现一个复合吸收带,对应于羧酸盐的特征吸收峰,证明了成功将离子键引入POE中。使用不同中和度POE离聚物对PA6进行增韧实验,研究了其对PA6/POE共混物力学性能和熔体流动速率的影响。结果表明:离子键的引入不仅提高了PA6/POE共混物合金的相容性,极大地提高了共混物力学性能,还能降低稳定化学键对共混物流动性下降的影响,提高共混物的熔体流动速率。

关键词:聚烯烃弹性体接枝;离聚物;增韧剂;尼龙6;力学性能;流动性

中图分类号: TQ323.6

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2024)01-0152-04

Preparation of POE ionomer and toughening modification in PA6

GAO Binglun, ZHANG Yipeng, LIAO Huirong, CAO Jinbo, JIN Shanglin, WANG Huijie

(Beijing Huateng Jingyan Technology Co., LTD, Beijing 100084, China)

Abstract : To solve the problem of increased viscosity and greatly reduced flowability of nylon 6 (PA6) blends toughened by polyolefin elastomer (POE) grafted with traditional functional monomers, POE ionomers with different neutralization degrees were prepared through a one-step method. The grafting reaction was carried out by melting blending $Zn(OH)_2$, itaconic acid (ITA), comonomer styrene with POE and bis-tertbutylperoxide isopropylbenzene. The carboxyl groups in itaconic acid were partially or completely neutralized during POE melt grafting process. The structure of neutralized grafted POE was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy. The results show that ITA grafted POE exhibit a characteristic absorption peak of carbonyl groups at 1710 cm^{-1} , while a composite absorption band at $1600\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ corresponding to the characteristic absorption peak of carboxylates proving successful introduction of ion bonds into POE. POE ionomers with different neutralization degrees were used to toughen PA6 and their effects on the mechanical properties and melt flow rate of POE/PA6 blends were studied. The results show that the introduction of ionic bonds not only improve the compatibility of POE/PA6 blends, greatly improve the mechanical properties of the blends, but also reduce the impact of stable chemical bonds on the decrease in flowability of the blends and increase the melt flow rate of the blends.

Keywords : POE grafting ; ionomer ; toughening agent ; nylon 6 ; mechanical property ; flow performance

聚酰胺6(PA6),通称尼龙6,是由己内酰胺水解,再经过开环聚合反应制备而成,其主链结构中酰胺基团—NHCO—均匀排列,无侧链,结构规整。当PA6作为塑料单独使用时,对缺口敏感,易发生脆性断裂,吸水性也比较大,尺寸稳定性差等缺点也

极大地限制了PA6在某些行业的应用^[1-3]。

聚烯烃弹性体(POE)是由乙烯和辛烯通过共聚得到的一种不含饱和双键的共聚物,分子结构中辛烯的引入不仅降低了乙烯段的结晶能力,而且提高了其橡胶韧性和透明性,使其具有良好的冲击性能

通信作者:高丙轮,硕士,主要从事工程塑料改性研究与开发

收稿日期:2023-11-05

引用格式:高丙轮,张宜鹏,廖辉荣,等.POE离聚物的制备及其增韧改性PA6[J].工程塑料应用,2024,52(1):152-155.

GAO Binglun, ZHANG Yipeng, LIAO Huirong, et al. Preparation of POE ionomer and toughening modification in PA6[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(1): 152-155.

和耐低温性能。由于POE极性较差,与PA6共混时相容性差,在挤出过程中容易产生分离,为使其增韧PA6达到较好的效果,通常需要对POE进行极性改性^[5-6]。一般改性POE的方法为熔融共混接枝功能单体,如马来酸酐(MAH)^[7-9]、衣康酸(ITA)^[10-11]、甲基丙烯酸缩水甘油酯^[12-13]等,所接枝的单体中含可与PA6中氨基或羧基可反应的基团,经挤出机熔融共混后两者之间形成稳定的化学连接,与普通POE/PA6共混物相比,改性后的POE极大地改善了合金的形态结构,POE在PA6基体中的分散相粒径小,两者的界面模糊,得到综合性能优良、冲击强度大幅度提高的共混物合金^[14-17]。

功能单体接枝改性的POE虽然能有效对PA6进行增韧,但功能基团与PA6中氨基或羧基反应形成的稳定的化学连接,易形成分子间的微交联,黏度提高,极大降低共混物的流动性,导致后期加工困难。而离子键的引入不仅能提高POE/PA6之间的相容性,还能降低稳定化学键对共混物的流动性下降的影响,因此笔者采用一锅法制备了衣康酸接枝、中和的POE,并用于PA6的增韧,相关的测试结果表明相对于衣康酸接枝POE,在POE中引入离子键不仅能有效提高共混物的相容性,而且有利于提高共混物的流动性。

1 实验部分

1.1 主要原料

POE:LC565, LG化学企业有限公司;

双叔丁基过氧化异丙基苯(BIPB), ITA、苯乙烯(St), Zn(OH)₂:百灵威科技有限公司。

1.2 主要设备及仪器

双螺杆挤出机:STS-75, 科倍隆(南京)机械有限公司;

注塑机:EAST-1000, 宁波东方塑机厂;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:AVATAR-360, 美国Nicolet仪器公司;

悬臂梁冲击试验机:AJU-22, 承德材料实验机厂;

万能拉力试验机:Z010, 德国Zwick/Roell集团;

熔体流动速率(MFR)仪:Mflow, 德国Zwick/Roell集团。

1.3 试样制备

(1) 改性POE的制备。

将POE分别与引发剂BIPB, Zn(OH)₂, ITA及St单体在容器中混合均匀, 加入到双螺杆挤出机中进

行熔融接枝中和反应。挤出机各段反应温度为185, 185, 185, 180, 180, 180, 180 °C, 螺杆转速为100 r/min, 挤出样条经水冷后造粒、备用。其中中和度的调节根据ITA与所用的Zn(OH)₂之间的中和反应的化学计量学计算。为获得部分中和的POE(高达70%), Zn(OH)₂添加量为中和羧基所需计算值的70%, 或者为了获得完全中和的POE, Zn(OH)₂添加过量。在后一种情况下, Zn(OH)₂添加量为完全中和羧基所需计算值的150%, 具体配方见表1(单位:g)。

表1 接枝POE共混配方

Tab. 1 Compounding formula of grafted POE

Material	POE	POE-ITA	POE-ITA-70%Zn(OH) ₂	POE-ITA-150%Zn(OH) ₂
POE	100	100	100	100
BIPB		0.1	0.1	0.1
Irganox1010		0.1	0.1	0.1
ITA		1.5	1.5	1.5
St		1.5	1.5	1.5
Zn(OH) ₂			0.8	1.7

(2) PA6/POE共混物的制备。

PA6在100 °C真空烘箱中干燥4 h, 将烘干后的PA6与不同中和度的POE分别以80:20的相同比例在双螺杆挤出机中挤出造粒, 挤出机各段温度为255, 255, 250, 250, 250, 240, 240 °C, 螺杆转速为200 r/min, 挤出样条经水冷后造粒、备用。

1.4 性能测试与表征

FTIR测试:取一定量不同中和度的POE粒料在二甲苯溶液中充分溶解, 在乙醇溶液中沉降, 除去POE中未反应的游离单体及未中和的Zn(OH)₂。反复进行三次溶解-沉降得到精制样品, 将提纯后的固体烘干压膜, 进行FTIR分析。

力学性能测试:将POE/PA6共混物于250 °C在注塑机上注射成型为标准样条, 冲击测试按照ISO180-2000进行测试, 温度(23±2)°C。拉伸强度和断裂伸长率按照ISO527-2-2012在万能试验机上测试, 温度(23±2)°C, 拉伸速度为50 mm/min。弯曲强度和弯曲弹性模量按照ISO178-2010在万能试验机上测试, 温度(23±2)°C。

2 结果与讨论

2.1 中和-接枝改性的POE-g-ITA的表征

根据之前对MAH和ITA接枝POE相关文献研究, 在接枝体系中加入苯乙烯作为共聚单体, 可以起到稳定自由基的作用, 从而提高MAH和ITA的接

枝效率,促使改性的POE具有更高的接枝率。

为确认ITA成功接枝到POE中,将纯POE和进一步提纯后的接枝后POE进行红外光谱分析,见图1所示。ITA的特征吸收峰在 $1700 \sim 1800 \text{ cm}^{-1}$ 之间,从图1中可以看出,与纯POE相比,精制后的POE-ITA在 1710 cm^{-1} 处出现了明显吸收峰,这对应的是ITA中羰基 $\text{C}=\text{O}$ 官能团的特征吸收峰,另外在 1600 cm^{-1} 出现了苯环的特征峰,由于精制后的样品中不含游离的ITA、共聚单体St、残留引发剂及其他助剂,因此说明单体ITA和St已经成功接枝到POE大分子链上,另外POE-g-ITA在 1780 cm^{-1} 处出现微弱的吸收峰,对应的是酸酐的特征吸收峰,这可能是在挤出过程中由于高温、高压和持续抽真空作用,ITA中的两个羧基发生分子内脱水形成酸酐。

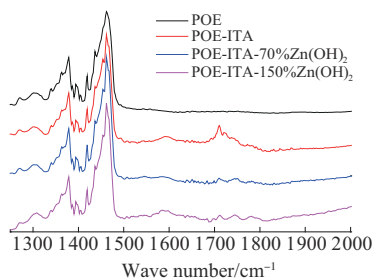


图1 不同中和度接枝POE的FTIR谱图

Fig. 1 FTIR spectrogram of POE grafted with different neutralization degrees

加入中和剂 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的样品其分子链上接枝的羧基在熔融过程中直接被中和,通过化学反应使羧基部分或全部中和。通过红外光谱对中和的POE结构进行了表征,结果表明与POE-g-ITA相比, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 中和改性后,POE-g-ITA在 $1600 \sim 1800 \text{ cm}^{-1}$ 处出现一个复合吸收带,对应于羧酸盐的特征吸收峰,且理论中和度越高,羧酸盐的特征吸收峰越明显,证明了通过一锅法制备了中和-接枝改性POE方法的可行性,羧酸盐的特征吸收峰的存在也表明成功将羧酸盐离子键引入POE中。

图2为不同中和度接枝POE的MFR。由图2可知,接枝前后POE的MFR由 $5 \text{ g}/10 \text{ min}$ 降低至 $2.45 \text{ g}/10 \text{ min}$,一方面,经过ITA接枝后将羧基引入到POE分子链中,分子链中的羧基与羧基之间可以形成氢键,提高体系的黏度;另一方面在POE接枝挤出过程中,过氧化物引发剂在高温下分解,在引发ITA接枝的过程中不可避免地引起POE分子链间的交联作用,形成微交联结构,导致接枝后的POE黏度增大,因此流动性变差;而经过 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的中和

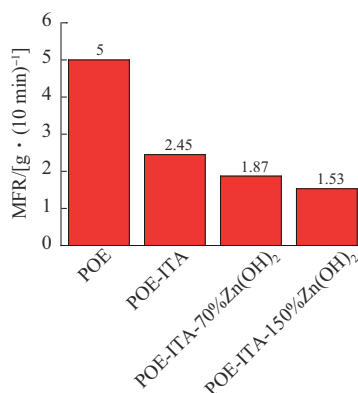


图2 不同中和度接枝POE的MFR

Fig. 2 MFR of POE grafted with different neutralization degrees

后,其流动性会进一步降低,这主要是由于一分子的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 可以与两分子的 COOH 反应形成离子键,形成分子间的交联网络,提高了POE分子间的相互作用力。

2.2 PA6/改性POE共混物的流动性和力学性能

表2为PA6/改性POE的力学性能。由表2可知,POE为非极性聚合物,与PA的相容性差,在不添加相容剂的情况下两者在螺杆挤出过程中容易出现相分离现象,因此两者共混物拉伸强度和伸长率都很低,拉伸过程中还会出现脱皮现象,经过ITA接枝后的POE相容性明显改善,共混物的冲击强度达到 $89.7 \text{ kJ}/\text{m}^2$,断裂伸长率也接近150%,这主要是因为改性后POE分子链中的羧基和PA6分子链端的氨基在熔融共混挤出过程中发生反应形成稳定的化学键连接,从而实现了两者之间的反应性增容,拉伸强度和断裂伸长率有明显提高,有效地提高了增韧效果。相关的红外图中可以看出,经过 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 部分的中和后的改性POE,其分子链中不仅含有可反应的羧基基团,而且含有羧酸盐,两者不仅可以形成稳定的化学连接,且POE中羧酸盐结构可以和PA6中的酰胺基团形成氢键作用,进一步提高两者间的相容性,增韧了PA6,其冲击强度提高到 $95.2 \text{ kJ}/\text{m}^2$,断裂伸长率也提高至180%,综合性能优

表2 PA6/改性POE的力学性能

Tab. 2 Mechanical properties of PA6/modified POE

Material	Impact strength/ ($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$)	Tensile strength/ MPa	Elongation at break/%	Bending strength/ MPa
PA6/POE	15.8	24.3	17.3	32.4
PA6/POE-ITA	89.7	47.9	148.6	57.4
PA6/POE-ITA-70% $\text{Zn}(\text{OH})_2$	95.2	48.6	180.7	55.1
PA6/POE-ITA-150% $\text{Zn}(\text{OH})_2$	42.6	34.7	57.6	41.9

于单一化学连接的PA6/POE-ITA体系;而PA6/POE-ITA-150%Zn(OH)₂体系却表现出较差的增韧效果,冲击强度、拉伸强度和断裂伸长率都有明显降低,这可能是因为POE分子链中的羧基全部被中和,缺少与PA6之间稳定的化学连接,而羧酸盐与酰胺基团形成的氢键键能较低,不足以使POE均匀分散在尼龙相中,导致对PA6的增韧效果较差。

高分子的流动性是衡量聚合物加工过程难易程度的重要指标之一,具有良好流动性的共混物对聚合物加工工艺有着极为重要的指导作用,在生产加工过程中,合理地控制MFR,将其控制在合适的范围内,有利于保障产品的质量。

四种不同改性的POE对PA6流动性有着不同的影响,见图3所示。从图3可知,纯POE增韧PA6的MFR较高,这主要是未改性的POE分子链中缺乏与PA6的反应位点,两者相容性差。而ITA接枝POE增韧PA6的MFR出现大幅度降低,这是由于POE分子链中的羧基与PA6中氨基反应形成的稳定的化学连接,易形成分子间的微交联,黏度提高,极大降低共混物的流动性,导致其在后续的加工过程困难;而离子键的引入不仅能提高PA6/POE之间的相容性,还能降低稳定化学键对共混物的流动性下降的影响,有利于共混物后期的加工性,提高产品质量。相对于PA6/POE体系,PA6/POE-ITA-150%Zn(OH)₂体系的MFR也有明显降低的趋势,这也表明,在PA6基体中引入离子键可以在一定程度上改善共混物的流动性,使其具有更高的MFR,以便于下一步的加工。

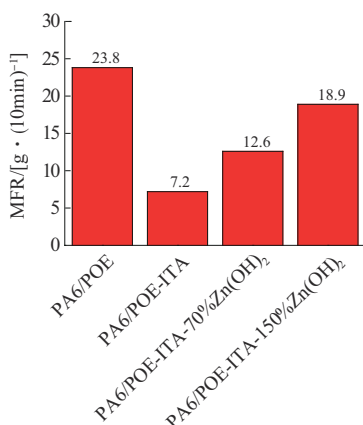


图3 PA6/改性POE的MFR

Fig. 3 MFR of PA6/modified POE

3 结论

通过一步法制备了不同中和度的羧酸盐改性POE,改性前后的红外光谱证明了成功将离子键引入POE中。

用不同中和度羧酸盐改性的POE对PA6进行增韧实验,相关的力学性能表明,通过对羧基的部分中和而引入的离子键不仅能改善POE/PA6之间的相容性,提高共混物的拉伸强度和断裂伸长率,还能降低由于稳定化学键对共混物的流动性下降的影响,有利于提高加工性能,提高产品质量,还可调节改性POE的中和度,对共混物流动性进行改善,在保证良好增韧的前提下,得到流动性符合要求的共混物。

参考文献

- [1] 龚继辽. 尼龙6的增韧改性及其性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2020.
GONG Jiliao. Preparation and properties of toughening modified nylon6[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2020.
- [2] 李广成. 聚酰胺低温增韧剂的制备和应用的研究[D]. 沈阳: 辽宁大学, 2019.
LI Guangcheng. Study on preparation and application of low temperature toughening agent of polyamide[D]. Shenyang: Liaoning University, 2019.
- [3] 胡纲. 尼龙弹性体增韧尼龙6性能研究[J]. 工程塑料应用, 2022, 50(2):144-149.
HU Gang. Study on properties of nylon6 toughed by TPAAE[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(2):144-149.
- [4] 张超. POE-g-MAH对PA66性能的影响[J]. 上海塑料, 2022, 50(2):26-30.
ZHANG Chao. Effect of POE-G-MAH on the properties of PA66[J]. Shanghai Plastics, 2022, 50(2):26-30.
- [5] 王岚. 接枝POE弹性体的制备及其在聚酰胺改性中的应用研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2005.
WANG Lan. Preparation of grafted POE elastomer and its application in the modification of polyamide[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2005.
- [6] SONG Lixin, YANG Bing, DU Xiaoning, et al. Functionalized poly(ethylene-octene)/linear low-density polyethylene prepared by melt free-radical grafting reaction and its potential in toughening poly(butylene terephthalate) resins[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2023, 62(19):7 464-7 480.
- [7] HU ShengFei, ZHAO Min, ZHANG Chong, et al. Interface reaction and molecule recognition among wood flour, amino silane coupling agent and POE-G-MAH compatibilizer[J]. Polym Plast Technol Eng, 2011, 50(1):47-51.