

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.08.025

反应挤出在尼龙6聚合与改性中的研究进展

郑奇飞¹, 张萌¹, 殷茂峰¹, 冯冰涛¹, 王晓珂¹, 孙国华¹, 张信¹, 程德宝², 侯连龙¹

(1. 河北科技大学材料科学与工程学院, 河北省柔性重点实验室, 石家庄 050018; 2. 河北宇通特种胶管有限公司, 河北衡水 053500)

摘要: 基于反应挤出这一技术,总结了尼龙6(PA6)聚合和改性中的研究进展。首先阐述了在反应挤出中进行PA6聚合的机理、特点、研究进展、性能和优势等,然后详细介绍了反应挤出改性PA6中包括的PA6单体聚合过程中改性和直接利用PA6基体的改性两种类型,概述了利用反应挤出进行PA6共聚、扩链支化和反应共混等改性的研究进展。发现PA6复合材料的性能提升,关键在于有效处理不同组分之间的相容性。在对当前反应挤出PA6复合材料的应用领域进行了全面梳理后,发现简单地提高PA6的力学性能已不能满足日益增长的使用需求。因此,未来的研究方向应当着重于探讨反应挤出过程中的反应机理,开发多种类别的PA6复合材料产品,并深入研究在反应挤出环境下材料性能的表现。

关键词: 反应挤出; 尼龙6; 聚合; 改性; 应用; 进展

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)08-0176-08

Progress of reaction extrusion in polymerisation and modification of Nylon 6

ZHENG Qifei¹, ZHANG Meng¹, YIN Maofeng¹, FENG Bingtao¹, WANG Xiaoke¹,
SUN Guohua¹, ZHANG Xin¹, CHENG Debao², HOU Lianlong¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Hebei Flexible Key Laboratory, Shijiazhuang 050018, China; 2. Hebei Yutong Special Hose Company Limited, Hainan University, Hengshui 053500, China)

Abstract : The research progress in polymerization and modification of nylon 6 (PA6) based on the technology of reaction extrusion was summarized. Firstly, the mechanism, characteristics, research progress, properties and advantages of PA6 polymerization in reaction extrusion were described, and then the two types of PA6 monomer polymerization process modification and modification by direct use of PA6 matrix and modification during the polymerization process of PA6 monomer were described in detail. The research progress in the modification of PA6 copolymerization, chain expansion and branching, and reaction blending by using reaction extrusion was outlined. It was found that the key to the performance enhancement of PA6 composites lies in the effective handling of the compatibility between different components. After a comprehensive review of the current application areas of reactive extrusion PA6 composites, it was found that simply improving the mechanical properties of PA6 can no longer satisfy the growing demand for its use. Therefore, the future research direction should focus on exploring the reaction mechanism during the reaction extrusion process, developing a variety of categories of PA6 composite products, and thoroughly investigating the performance of PA6's properties in the reaction extrusion environment.

Keywords : reactive extrusion ; Nylon 6 ; polymerisation ; modification ; application ; progress

聚酰胺6 (PA6), 又称尼龙6, 可以通过己内酰胺开环聚合制备, 重复单元为酰胺基团(—CONH—)。PA6具有较高的拉伸强度和弯曲强度、良好的热稳定性、耐化学性突出、流动加工性良好等优点^[1-5], 是薄膜、纤维、纺织和包装等行业中应用最广泛的工程聚合物之一。反应挤出(REX)是指在

挤出机内进行单体聚合或聚合物改性, 完成一系列化学反应并挤出成型的一种工艺。反应挤出聚合PA6具有反应迅速和反应条件灵活等优点, 能在短时间内生成高分子量PA6, 简化了PA6的生产工艺, 降低了能耗、生产成本和环境污染^[6]。近年来人们通过反应挤出工艺采用阴离子开环聚合

基金项目: 河北省重点研发计划项目(21314401D, 21371201D, 21374901D, 23311201D)

通信作者: 侯连龙, 正高级工程师, 主要研究方向为绿色高分子材料

收稿日期: 2024-06-07

引用格式: 郑奇飞, 张萌, 殷茂峰, 等. 反应挤出在尼龙6聚合与改性中的研究进展[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(8): 176-183.

ZHENG Qifei, ZHANG Meng, YIN Maofeng, et al. Progress of reaction extrusion in polymerisation and modification of Nylon 6[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(8): 176-183.

制造出高分子量PA6。如今,反应挤出已被视为聚合及改性PA6的优良方法。笔者将对反应挤出聚合PA6以及反应挤出改性PA6方面的研究进展加以综述。

1 反应挤出聚合PA6

基于反应挤出工艺,将碱液加入己内酰胺(CL)在脱水反应釜进行真空脱水,之后放入反应挤出机料筒中,伴随螺杆不断旋转,反应物沿着螺杆轴向运动,塑化、熔融、反应,从口模中挤出PA6制品,经冷却后造成母粒备用,如图1所示^[7-8]。

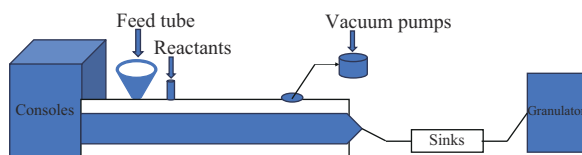


图1 反应挤出机示意图

Fig. 1 Schematic diagram of reaction extruder

1.1 聚合机理

反应挤出PA6采用活性阴离子开环聚合,以强碱为催化剂,内酰胺类或者异氰酸酯类为引发剂,快速与CL反应生成活性中心,从而大幅加速聚合过程。其聚合机理如图2所示^[10]。因此,活性阴离子聚合符合反应挤出生产需求^[9-11]。

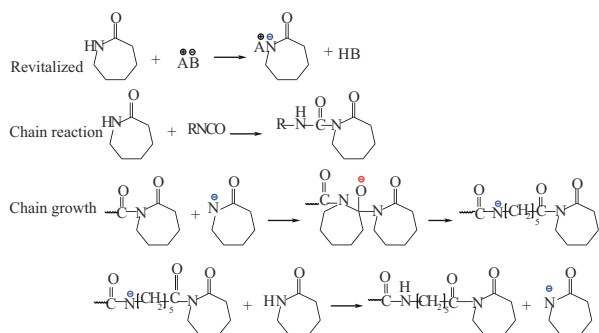


图2 活性阴离子聚合反应机理(以异氰酸酯为例)^[10]

Fig. 2 Reactive anion polymerisation reaction mechanism
(Take isocyanate as an example)^[10]

1.2 反应挤出聚合PA6特点

反应挤出制备PA6优点:(1)反应时间短,一般为几分钟,而缩聚反应一般为10 h以上;(2)单体聚合时无副产物产生;(3)反应挤出制得PA6分子量是缩聚的几倍。因此,通过反应挤出工艺制备的PA6产品具有优异的性能和较低的成本^[12]。

然而反应挤出制备尼龙6仍然存在一些不足之处:(1)物料在反应挤出机中停留时间有限,一般为2~5 min,这使得反应挤出只适用于反应速度快的化学反应;(2)实际生产中需要调整加工温度、螺杆转速、喂料量等参数,并且每种化学反应通常需要设计相应的配套反应挤出程序,工艺相对复杂,这使得反应挤出技术的通用性受到限制^[13]。

1.3 反应挤出聚合PA6研究进展

反应挤出这一新技术产生于20世纪60年代,因能使聚合物性能多样化、功能化、生产连续化、工艺操作简单经济而发展迅速。

国外Lilling^[14]在1969年首次提出通过反应挤出合成PA6专利以来,有许多专家学者对反应挤出技术进行了不同程度的研究与开发。Yang等^[15]通过使用Haake流变仪对反向旋转的双螺杆挤出机中PA6阴离子开环聚合的加工条件进行了模拟,并得出螺杆转速、温度、CL单体转化率、产品分子量的一般关系,发现CL单体转化率一定转速范围内随转速的增大而增大,随起始聚合温度的升高而减小,分子量随着转速的增加而降低,并随着温度的升高而降低。Kye等^[16]研究了同向旋转双螺杆挤出机中CL阴离子开环聚合PA6反应过程,探究了温度分布、螺杆速度和产量的影响。发现降低机筒温度会降低产量,降低螺杆转速会增加物料在挤出机中停留时间。Hornsby等^[17]研究了同向双螺杆挤出机CL阴离子开环聚合制备PA6的分子量与力学性能。结果表明,反应挤出PA6的重均分子量 M_w 是水解聚合制成的商业级PA6的2~6倍。反应挤出合成PA6还表现出优异的冲击性能比水解聚合制成的商业级PA6增大50%左右。

李兴田等^[18]全面介绍了通过反应挤出合成PA6的反应机理、工艺和力学性能特点,突出了反应挤出聚合PA6的高性能和单体—聚合物—制品的一体化生产特点。杨小燕等^[19]研究了催化剂、加工参数和原料配比对反应挤出PA6的影响。实验确定Cat A作催化剂,通过优化工艺参数和原料配比,反应挤出制得PA6相对黏度可达4.5左右。

通过对反应挤出聚合PA6工艺的研究,为后续反应挤出改性PA6的开发奠定了基础。

1.4 反应挤出聚合PA6性能

传统工艺合成PA6的相对黏度一般在3~3.5,而反应挤出PA6的相对黏度可达4.5~5.0。力学性能方面,反应挤出PA6的拉伸强度是普通PA6的120%、缺口冲击强度为普通PA6的3倍以上。此外,反应挤出尼龙6在耐化学性、耐吸水性及尺寸稳定性等方面强于普通PA6。具体对比数据见表1^[20]。

表1 反应挤出PA6与普通PA6的性能比较^[20]

Tab. 1 Comparison of the properties of reactive extruded PA6 with those of ordinary PA6^[20]

Item	REXPA6	Common PA6
Density/(g·cm ⁻³)	1.12~1.14	1.11~1.14
Melting point/°C	215~225	215~225
Relative viscosity	4.2~5.0	2.4~3.5
Tensile strength/MPa	75	63
Elongation at break/%	58	100
Elongation at break/MPa	78	88
Unnotched impact strength/(kJ·m ⁻²)	N.B.	—
Notched impact strength/(kJ·m ⁻²)	35	9.8
Ball hardness/MPa	114	98

反应挤出PA6的综合性能优良,是进行高韧、高强等改性加工的理想基体树脂,可用挤塑、吹塑生产特殊要求的制件。

1.5 反应挤出聚合PA6优势

与传统间歇反应器相比,反应挤出PA6具有以下优点^[21]:

(1)适合于高黏度的聚合物熔体聚合。PA6在反应过程或者在聚合过程中,反应体系的黏度越来越高,此时在传统反应器中已不能进行聚合反应,需要使用溶剂或稀释剂来降低黏度,才能使反应继续进行下去。而反应挤出却可以在此高黏度下实现聚合反应。

(2)反应可控性好。通过改变螺杆转速、加料量和温度等工艺参数,可控制最佳的反应开始时间和反应终止时间,以减少副反应的发生,在一定范围内控制反应物料的停留时间和停留时间分布。

(3)缩短反应时间。与传统的间歇反应器相比,反应挤出大大缩短物料的停留时间,从而避免PA6长时间处于高温下导致热降解^[22]。

(4)环境污染小。反应挤出过程不使用溶剂或很少量溶剂,减少对人体和环境的危害^[23]。

(5)降低成本,提高生产效率。将成型装置与挤出机相连,可直接得到PA6制品,简化了生产工艺,能耗低、消耗小、成本低、生产效率高。

2 反应挤出改性PA6

由于PA6中酰胺基团的存在导致其具有较高吸水率,吸水后拉伸强度和弯曲强度下降,冲击强度增高,进而影响制品尺寸稳定性;处于低温环境或干燥状态下其冲击强度不高^[24-26]。因此,有必要对PA6进行改性。反应挤出改性PA6包括CL单体聚合过程中改性和对PA6基体改性两种类型。下面将反应挤出改性PA6主要分为共聚改性、扩链支化和反应共混来进行介绍^[27]。

2.1 共聚改性

由于挤出机有处理高熔体黏度PA6的独特能力,所以反应挤出技术在PA6共聚改性领域应用广泛。反应挤出过程中,PA6的反应性基团与其他聚合物的反应性基团通过共价键结合,生成接枝共聚物,以改善PA6性能。

王春亭^[28]基于反应挤出,制备了PA6/聚十二内酰胺(PA6/PA12)的共聚改性微纳米纤维,产品成纤率达到80%以上,成纤效果较好。十二内酰胺的加入提高了体系的拉伸强度和断裂伸长率。Cao等^[29]基于双螺杆挤出机,采用乙烯马来酸酐共聚物(ZeMac)对PA6进行改性得到接枝结构。随着ZeMac的加入,PA6样品的拉伸强度和冲击强度均得到提高。接枝结构增加了PA6分子链之间的缠结,使得在拉伸或冲击过程中滑移困难,进而提高力学性能。Jang等^[30]基于聚(乙二醇1,4-环己烷二亚甲基对苯二甲酸异山梨酯)(PEICT)具有高抗冲击性的特点,通过双螺杆挤出机制备了PA6-co-PEICT共聚物。引入具有多官能环氧基团的反应性增容剂多功能苯乙烯-丙烯酸-环氧低聚物来降低不混溶的PA6和PEICT的界面张力。结果表明,PA6-co-PEICT共聚物的冲击强度达到29.59 kJ/m²,与玻璃纤维增强PA6相当。叶骥瑜等^[31]为改善聚对苯二甲酸乙二酯(PET)和PA6相容性,以苯

磺酸盐改性PET(CDP)和PA6为原料,通过反应挤出制备CDP/PA6共聚物。结果表明,当CDP/PA6共聚物中CDP与PA6的质量比50:50时,互相渗透程度大大提高,并形成双连续相,相容性远好于PET/PA6共混物。相容性机理如图3所示^[31]。

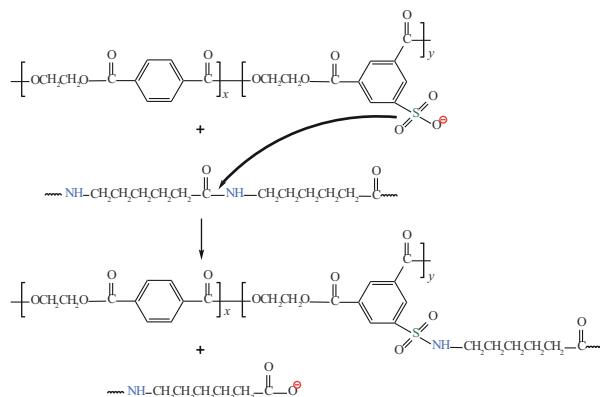


图3 CDP与PA6反应机理示意图^[31]

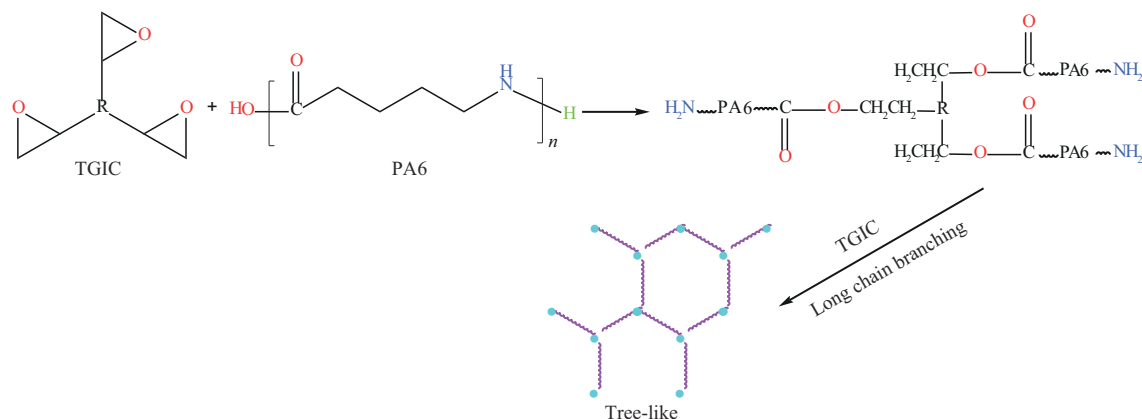
Fig. 3 Diagram of reaction mechanism between CDP and PA6^[31]

2.2 扩链支化

PA6与多官能团的偶联剂或支化剂反应,使大分子链增长、支化,获得较高的分子量。理论上可与PA6的氨基或羧基发生偶联反应的所有双官能或多官能化合物都是可行的^[32]。

Oh等^[33]利用反应挤出法改性制备了含二胺链段的PA6。结果表明,含二元胺的PA6熔体黏度显著提高。这是归于分子量增加和链支化导致的链缠结。在最佳二胺含量下,与纯PA6相比,断裂伸长率增加两倍,断裂应力增加三倍,流变性也能得到改善。生产出的PA6在挤出工艺(如需要在重力作用下防止下垂的吹塑工艺)和其他拉伸性能占主导地位的工艺中具有可加工性的优点。Cao^[29]等通过双螺杆挤出机,采用异氰脲酸三缩水甘油酯(TGIC)对PA6进行改性制备长链支化结构,如图4所示。实验发现,LCB结构的PA6-TGIC与接枝结构的PA6-ZeMac相比具有更高的分子量,LCB结构有利于形成缠结大分子;PA6-TGIC样品比PA6-ZeMac样品提升力学性能效果更好。

Cai等^[34]在反应挤出过程加入三环氧扩链剂(D1)以提高PA6的力学性能。D1分子的环氧基团在加工过程中可以与PA6的氨基和羧基反应,实现PA6大分子链的伸长和支化。当D1添加量为2.0%时,与纯PA6相比,断裂伸长率提高150.3%,缺口冲击强度提高69.7%。剪切黏度降低了52.2%,提高了加工性能和力学性能。Xu^[35]采用反应挤出法制备了长链支化(LCB)的PA6材料。结果显示,与原始PA6相比,引入LCB后拉伸强度得到提高,这是由于LCB-PA6分子链的缠结可以增加分子间相互作用并减少分子滑移;随着LCB水平的提高,PA6样品韧性增加,特别是LCB-4.0样品,其冲击强度高于纯PA6的两倍以上,因为LCB改性有利于γ晶型的生成,且LCB分子与PA6基体之间有强烈的界面相互作用。

图4 TGIC-PA6的长链支化^[29]Fig. 4 long chain branching of TGIC-PA6^[29]

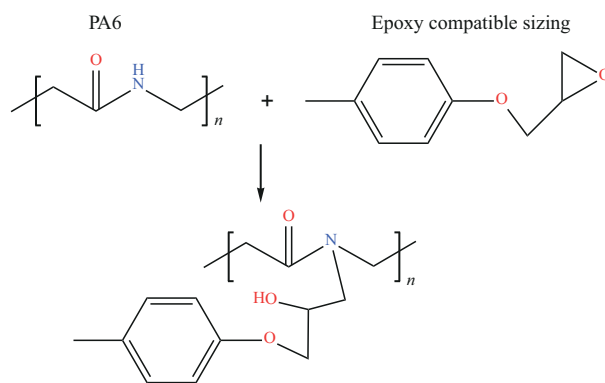
2.3 反应共混

共混改性是获得综合性能优良的PA6的最简便、有效的方法。通过加入纤维、纳米粒子和弹性体等进行反应共混,以提高PA6的综合性能^[36]。挤出机的高剪切力使反应体系黏度降低,使得共聚物充分混合,有效避免了因增容剂过于聚集而使得增容效果降低。

2.3.1 纤维增强

纤维增强是有效提高PA6性能的重要手段。当PA6复合材料受到外力作用时,纤维分担受力,表现出良好力学性能、理化性能和出色的可设计性^[37]。纤维类增强体中碳纤维(CF)、玻璃纤维(GF)和芳纶纤维应用最为广泛^[38-41]。

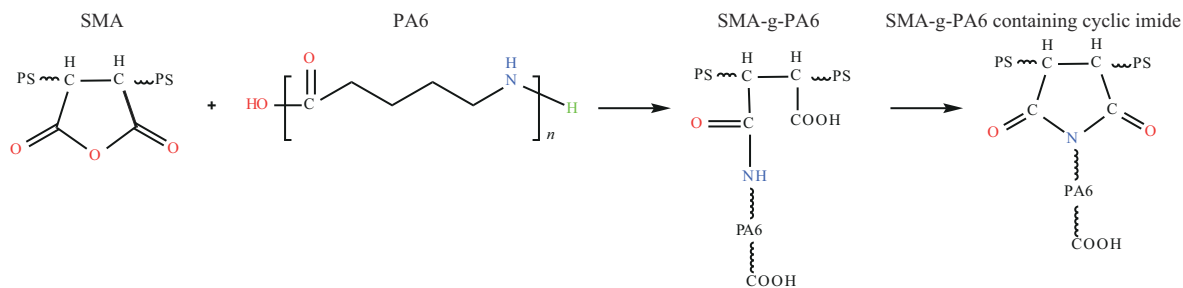
Hendlmeier等^[42]通过改变表面处理浴的电导率和上浆剂,得到PA6/CF复合材料。环氧树脂上浆剂(EP)的所有成分都能够从表面扩散并与聚合物相互作用,从而实现机械和化学相互作用,如图5所示。对于聚酰胺上浆剂(PA),表面化学的掩蔽使相互作用仅具有物理性。结果表明,相对于普通PA6样品,样品拉伸强分别增加了148%(EP1),203%(EP1),136%(PA1)和153%(PA2)。王刚等^[43]通过双螺杆挤出机,将聚多巴胺(PDA)表面改性后的GF与PA6共混制备了GF/PA6复合材料。结果表明,未改性的GF/PA6复合材料拉伸强度和拉伸弹性模量仅为72.1 MPa和5.7 GPa,而PDA表面改性后的GF/PA6复合材料拉伸强度和拉伸弹性模量提高到88.4 MPa和7.1 GPa。这是由于PDA中含有氨基、含氧等活性官能团能够与PA6基体产生缠结和氢键作用。

图5 环氧树脂上浆剂与PA6相互作用^[42]Fig. 5 Interaction between Epoxy Resin Sizing and PA6^[42]

2.3.2 纳米粒子增强

PA6的纳米粒子增强是指在PA6中加入价格低廉的纳米粒子,经共混挤出得到PA6复合材料。通过纳米粒子改性的主要目的是利用纳米粒子表面积大、体积小特点提高PA6复合材料力学性能,同时还能降低材料成本。用于增强PA6的纳米粒子如纳米铜粒子、纳米氧化铝和二氧化硅等^[44-45]。

Wang等^[45]通过反应挤出法将氨基改性的纳米二氧化硅粒子(mSiO₂)选择性地定位在PS/PA6/mSiO₂复合材料的界面上,采用不同马来酸酐(MA)含量的苯乙烯-马来酸酐(SMA)作为相容剂,PA6与SMA反应生成SMA-g-PA6接枝共聚物,如图6所示。研究表明当mSiO₂粒子与MAH含量为8%时,

图6 PA6/SMA系统的增容机制^[45]Fig. 6 Mechanism for compatibilization of PA6/SMA system^[45]

95%的纳米SiO₂粒子可以停留在PS/PA6界面处。Park等^[46]基于CL的阴离子开环聚合反应,通过反应挤出改性制备了PA6接枝表面含有羧基(—COOH)、异氰酸酯基(—NCO)基团的多壁碳纳米管(MWCNTs),研究发现,与未表面改性的MWCNT填充PA6复合材料相比,PA6接枝MWCNT填充的PA6复合材料的拉伸强度及其弹性模量分别增加了25%和171%。闫东广等^[47]通过反应挤出阴离子开环聚合改性制备PA6/氧化石墨烯(PA6/GO)复合微球。由于GO表面的羟基和羧基能够参与反应挤出CL聚合反应,接枝到PA6分子链上,使得GO与PA6之间的相互作用力增强,降低了PA6/GO复合微球的粒径及粒径分布。吴方娟^[48]采用反应挤出法制备高密度聚乙烯/PA6/蒙脱土(PE-HD/PA6/OMMT)三元复合材料,其中PA6是在挤出过程中由CL原位聚合而成。结果表明,加入OMMT的样品,增强了两相界面结合,OMMT对两相起到了增容作用。

2.3.3 弹性体增韧

尽管PA6具有较高的抗裂纹能力,但在缺口存在的情况下很容易发生裂纹扩展,在冲击下表现出较低的韧性。因此,许多研究致力于通过与柔性聚合物和热塑性弹性体(TPE)熔融共混来改善PA6的韧性,基于PA6的TPE的主要增韧机制是橡胶分散颗粒的空化和相关的基体剪切屈服^[49]。所述的柔性聚合物和弹性体主要有丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)^[50]、三元乙丙橡胶(EPDM)和苯乙烯-乙烯丁-苯乙烯共聚物(SEBS)等。

Zhao等^[51]利用反应挤出基于阴离子开环聚合改性PA6,制备了ABS/PA6共混物,以提高PA6的韧性。反应挤出解决了ABS和PA6之间分散性和相容性问题。随着ABS含量的增加,共混物的韧性明显提高。杜娇^[52]通过反应挤出,基于阴离子开环聚合PA6,增韧改性得到PA6/苯乙烯-丁二烯共聚物(SBC)原位合金。当添加25%的SBC时,PA6/SBC合金的冲击强度将近是纯PA6的两倍。Wei等^[53]采用两步法熔融共混挤出制备PA6/聚乙烯醇缩丁醛(r-PVB)/马来酸酐(MAH)接枝聚乙烯-1-辛烯(PA6/r-PVB/POE-g-MAH)三元共混物。因为与PA6和r-PVB具有反应性,POE-g-MAH可以有效地调节不相容的PA6/r-PVB共混物,有利于增强界面黏合力。所获得超增韧PA6共混物的最大冲击强度为约137.5 kJ/m²,比纯PA6高24倍,是制造超增韧的PA6低成本且有效的方法。EPDM弹性体因具有高冲击强度、低玻璃化转变温度(*T_g*)、优异的热稳定性和紫外线稳定性,被认为是PA6最有效的抗冲击改性剂之一^[49]。Luna等^[54]研究了双螺杆挤出机制备PA6/MAH接枝EPDM(EPDM-MAH)共混物和PA6/1%MAH的共混物。研究发现,当加入EPDM-MAH为10%时,冲击强度和断裂伸长率分别提高了850%和213%。

3 反应挤出PA6应用

通过反应挤出技术将改性材料添加到PA6中,可以使PA6的物理结构和性能发生改变,这不仅可以改善PA6复合材料的性能,还能够使其具备阻燃、疏水、导热等新功能,从

而提高其产品的竞争力,进一步拓宽了PA6的应用领域。

3.1 阻燃材料

PA6燃料时火焰传播速度快、释放有毒气体、发生熔体滴落现象,容易引发危险。通过反应挤出添加阻燃剂制备PA6阻燃材料,提高产品的阻燃等级,确保产品在火灾发生时能够保持较好的安全性能,广泛应用于电气设备、电子产品、汽车零部件、机械零配件等领域^[55]。

Simonetti^[56]等采用反应挤出工艺对PA6进行功能化改性。在反应挤出过程中,二乙烯苯基氧化膦(DVPPO)与哌嗪发生了迈克尔加成反应。实验表明改性后PA6的防火性能有所改善。Yan等^[57]通过反应挤出制备了阻燃PA6材料,以双(4-羧苯基)苯基氧化膦作为阻燃剂,共聚于PA6分子链中,避免了熔融缩聚中超支化起始剂易水解和酯交换引起的超支化失效问题,得到了高阻燃的超支化PA6弹性体。Xu等^[58]以膦基环氧树脂六-[4-(缩水甘油氧羰基)苯氧基]环三膦(CTP-EP)作为扩链剂,通过反应挤出制备了阻燃PA6复合材料。研究发现,CTP-EP中的环氧基团可以与PA6中的—NH₂和—COOH发生反应,延伸了聚合物链,增强了黏度。较高的黏度有利于抑制燃烧过程中分解产物的挥发,从而提高了PA6复合材料的阻燃性能。

3.2 功能化薄膜

通过反应挤出制备的PA6可以在功能化薄膜领域中发挥重要作用。PA6具有优异的物理特性和化学稳定性,在制备功能化薄膜方面具有很大潜力,可应用于隔离膜、包装膜、传感器膜等领域。

Salchiyan等^[59]利用反应挤出机将PA6和乙烯-乙烯醇(PA6/EVOH)共混,制备出具有机械和气体阻隔性能平衡的包装材料。研究发现纳米黏土均匀分散在共混物界面上,减缓了氧化降解,有利于加工和产品开发。Tang等^[60]通过反应挤出将苯乙烯马来酸酐共聚物(SMA)接枝到ZnO纳米粒子表面,然后将ZnO-SMA加入到PA6基体,制备了多孔PA6膜。结果表明多孔PA6膜表现出更好的抗菌性能。采用相同方法制备的含CuO纳米粒子的PA6多孔膜,对废水中的对硝基苯酚有较高催化效率^[61]。

3.3 塑料回收

塑料回收对解决环境污染发挥着重要作用,甚至比使用生物塑料更环保。PA6是最重要和最有价值的回收塑料之一。反应挤出是热塑性塑料回收利用中使用最广泛的方法,投资少,设备相对简单^[62-64]。

Ozmen等^[65]通过双螺杆挤出机将乙烯-马来酸酐交替共聚物、多官能环氧基低聚扩链剂、己内酰胺基聚酯蜡和二聚2,4-甲苯二异氰酸酯等扩链剂与回收的PA6共混,其中乙烯和马来酸酐共聚物对力学性能改善效果最好,冲击强度提高了26%。优化反应挤出机温度曲线和较长的停留时间有利于扩链反应^[66]。Agnol等^[67]加入热塑性聚氨酯(TPU)对PA6进行熔融改性,显著提高了PA6的冲击强度。同时发现,此反应性加工没有形成可以交联聚合物链的二次反应产物。

因此,通过熔融加工掺入少量TPU可作为PA6回收的一种可行替代方法。Abdelwahab等^[68]通过反应挤出技术,将PA6和回收地毯废料(PCRC)制成混合物。在聚(乙烯-辛烯)接枝马来酸酐共聚物(POE-g-MAH)和扩链剂环氧苯乙烷-丙烯酸共聚物(ESAC)对PA6/PCRC进行反应性共混时,与未加POE-g-MAH反应性增容剂相比,发现缺口冲击强度和断裂伸长率分别提高了250%和1300%,这归因于POE-g-MAH的MAH和ESAC环氧基团与PA6之间的相互作用增强了界面相容性。

3.4 疏水材料

由于PA6分子链中存在酰胺基团,使得聚合物具有吸水性,如图7所示。水会破坏PA6的氢键,分子链中的分子吸引力可能会松弛,部分发生膨胀、形成空隙、物理性能降低,流动性增加,所以需要改善PA6吸水性。

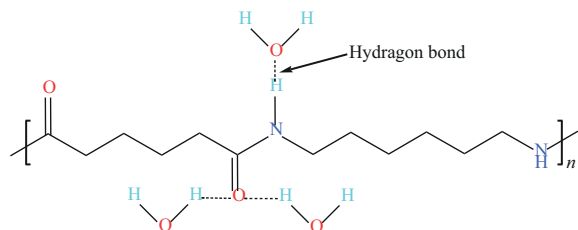


图7 PA6和水分子之间的相互作用

Fig. 7 Interaction between PA6 and water molecules

Singh等^[69]分析了尼龙6/三氧化二硼/六方氮化硼(PA6/B₂O₃/h-BN)复合材料的吸水性。研究发现,PA6、8%B₂O₃和8%h-BN增强PA6复合材料质量分别增加5.12%,4.29%,3.91%。当嵌入PA基质中时,B₂O₃和h-BN在一定程度上阻碍了PA6链与水分子反应。Luna^[54]等研究了PA6/EPDM-MAH和1%MAH的共混物。实验发现,PA6与表面的接触角最高为47.3°,表明它具有亲水性;EPDM-MAH表现出水亲和力,接触角最低75.7°;而PA6共混物的接触角介于PA6和EPDM-MA之间,降低了PA6的亲水性。这是由于EPDM为非极性基团,一旦将其分散到PA6基体中,就会降低水的相互作用,即增大混合物的接触角。

3.5 导热材料

PA6是一种性能优良的高分子材料,具有力学性能优良、耐热性好、易于加工等特点,但其导热系数仅为0.30 W/(m·K)^[70],无法直接作为导热材料使用,难以满足高性能电子器件对于散热的要求,因此,有必要对其导热改性。

Meng等^[71]采用MgO、BN和GF作为导热填料填充到PA6中。氨基和环氧基团之间的反应可以在BN和GF之间构建化学连接,从而提高复合材料的导热性能和力学性能。Chen等^[72]通过反应挤出制备含有20%高取向石墨(Gr)的1,3-双(4,5-二氢-2-恶唑基)苯(BOB)功能化PA6(PA6-BOB/HOGr20)。结果表明,与纯PA6相比,PA6-BOB/HOGr20复合材料的摩擦系数和比磨损率分别降低了近42%和46%。此外,其面内导热系数高达2.14 W/(m·K)。在恶劣压力-速

度条件下,摩擦表面温度始终低于 T_g 。

4 总结与展望

通过反应挤出对PA6进行多级改性,生产小批量、高性能、多功能的PA6已成为发展趋势。然而,采用反应挤出制备PA6存在反应速率快的特点,这使得其工艺过程控制相对困难,制得产品颜色较深、发黄等问题,因此实现PA6的工业化尚需待以时日。随着对反应挤出技术研究的不断深入,在PA6改性领域中将会出现更多新的技术方法和改性体系。同时,反应挤出技术在PA6改性中的应用也将不断拓展和延伸,使其在促进节能减排、绿色环保和降低成本等方面具有很大潜力,从而进一步拓展反应挤出PA6的应用空间。

参考文献

- GONG S, et al. Macromolecular Materials and Engineering, 2021, 306(12): 2100568. DOI: 10.1002/mame.202100568.
- 郭千汇,等.工程塑料应用,2019,47(3):125-129.
GUO Qianhui, et al. Engineering Plastics Application, 2019, 47 (3): 125-129.
- KUMAR S, et al. Materials Today: Proceedings, 2021, 44: 1 939-1 943.
- 陈向阳.氧化石墨烯MC尼龙复合材料制备及性能研究[D].北京:北京化工大学,2020.
CHEN Xiangyang. Study on preparation and properties of modified graphene oxide/MC nylon composites[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2020.
- 易春旺.合成纤维工业,2021,44(4):59-65.
YI Chunwang. China Synthetic Fiber Industry, 2021, 44(4):59-65.
- JANG J, et al. Chemical Engineering Science, 2023, 282. DOI: 10.1016/j.ces.2023.119289.
- Li T T, et al. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2021, 60(7): 2 791-2 806.
- 王金喜.化工时刊,2022,36(9):21-24.
WANG Jinxi. Chemical Industry Times, 2022, 36(9):21-24.
- KOVÁCS Z, et al. Polymer Degradation and Stability, 2022, 195. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2021.109797.
- 林涛.活性阴离子开环聚合制备PA6及其性能研究[D].杭州:浙江工业大学,2023.DOI:10.27461/d.cnki.gzjdx.2023.000322.
LIN Tao. Study on the preparation of PA6 via an active anionic ring-open polymerization and its properties[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2023. DOI:10.27461/d.cnki.gzjdx.2023.000322.
- 谭皓.活性阴离子聚合制备尼龙6及其纺丝研究[D].杭州:浙江大学,2022.
TAN Hao. Preparation of polyamide 6 by the living anionic polymerization method and its spinning[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2022.
- CINTAS P, et al. Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry, 2020, 21: 44-49.
- 吕家杰,等.塑料工业,2020,48(S1):1-5,12.
LYU Jiajie, et al. China Plastics Industry, 2020, 48(S1): 1-5, 12.
- ILLING G. Mod Plast, 1969, 46(8):70-76.

- [15] YANG Z G, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 1995, 57 (6): 679–685.
- [16] KYE H, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 1994, 52(9): 1 249–1 262.
- [17] HORNSBY P R, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 1994, 53(7): 891–897.
- [18] 李兴田,等.能源化工,2000(05):16–17.
LI Xingtian, et al. *Energy Chemical Industry*, 2000(05):16–17.
- [19] 杨小燕,等.工程塑料应用,2008,36(10):42–45.
YANG Xiaoyan, et al. *Engineering Plastics Application*, 2008, 36 (10):42–45.
- [20] 朱建民.聚酰胺树脂及其应用[M].北京:化学工业出版社,2011.
ZHU Jianmin. *Polyamide resins and their applications*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011.
- [21] 王琛,等.聚合物改性方法与技术[M].北京:中国纺织出版社, 2020.
WANG Chen, et al. *Polymer modification methods and technology* [M]. Beijing: China Textile Press, 2020.
- [22] LI T T, et al. *Chemical Engineering Science*, 2023. DOI: 10.1016/j.ces.2023.118916.
- [23] LEITCH J A, et al. *Chimia*, 2023, 77(5): 339–345.
- [24] YU S, et al. *Macromolecules*, 2019, 52(9): 3 298–3 305.
- [25] LI Z, et al. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 656. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2022.130522.
- [26] XIA J, et al. *Macromolecules*, 2022, 55(14): 6 090–6 101.
- [27] 王学军,等.工程塑料应用,2023,51(6):146–150.
WANG Xuejun, et al. *Engineering Plastics Application*, 2023, 51 (6):146–150.
- [28] 王春亭.基于反应挤出阴离子聚合尼龙6微纳米纤维的制备与表征[D].江苏科技大学,2019.
WANG Chunting. *Preparation and characterization of nylon 6 micro/nano fibers by in situ anionic polymerization based on reactive extrusion*[D]. Jiangsu University of Science and Technology, 2019.
- [29] CAO L, et al. *e-Polymers*, 2022, 22(1): 249–263.
- [30] JANG D J, et al. *Polymer*, 2023, 265. DOI: 10.1016/j.polymer.2022.125597.
- [31] 叶琪瑜,等.高校化学工程学报,2023,37(2):233–239.
YE Qiyu, et al. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2023, 37(2):233–239.
- [32] ZHANG T, et al. *Macromolecular Research*, 2022, 30(6): 415–423.
- [33] OH K, et al. *ACS omega*, 2019, 4(17): 17 117–17 124.
- [34] CAI J, et al. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(32): 14 334–14 343.
- [35] XU M, et al. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2023, 199. DOI: 10.1016/j.supflu.2023.105953.
- [36] HÁRI J, et al. *Polymer Testing*, 2018, 72: 178–186.
- [37] YI J W, et al. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2016, 87: 212–219.
- [38] PIZZORNI M, et al. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2021, 107. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2021.102856.
- [39] SUN N, et al. *Applied Surface Science*, 2022, 599. DOI: 10.1016/j.apsusc.2022.153889.
- [40] AMAR A L O, et al. *Journal of Manufacturing Processes*, 2019, 43: 17–25.
- [41] UNNIKRIISHNAN V, et al. *Polymer Composites*, 2022, 43(9): 5 877–5 893.
- [42] HENDLMEIER A, et al. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2020, 138. DOI: 10.1016/j.compositesa.2020.106058.
- [43] 王刚,等.复合材料学报,2023,40(12):6 668–6 680.
WANG Gang, et al. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2023, 40 (12):6 668–6 680.
- [44] HUANG H, et al. *Polymer*, 2020, 188. DOI: 10.1016/j.polymer.2019.122119.
- [45] WANG J, et al. *Composites Science and Technology*, 2019, 172: 125–133.
- [46] PARK M, et al. *Polymers*, 2020, 12(5). DOI: 10.3390/polym12050997.
- [47] 闫东广,等.高分子材料科学与工程,2018,34(12):101–105.
YAN Dongguang, et al. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2018, 34(12):101–105.
- [48] 吴方娟.福建工程学院学报,2012,10(3):205–209.
WU Fangjuan. *Journal of Fujian University of Technology*, 2012, 10(3):205–209.
- [49] ESMIZADEH E, et al. *Materials Today Communications*, 2021, 26. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2021.102027.
- [50] MAZAHARI K M, et al. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 2019, 58(2): 355–370.
- [51] ZHAO D, et al. *Materials Letters*, 2019, 251: 18–22.
- [52] 杜娇.聚酰胺6/SBC合金的制备、结构与性能研究[D].镇江:江苏科技大学,2022.
DU Jiao. *The research of preparation, structure and properties of polyamide 6/SBC blends*[D]. Zhenjiang: Jiangsu University of Science and Technology, 2022.
- [53] WEI Z, et al. *Polymer*, 2020, 186. DOI: 10.1016/j.polymer.2019.122052.
- [54] LUNA C B B, et al. *Materials Research Express*, 2020, 6(12). DOI: 10.1088/2053-1591/ab6e62.
- [55] 张电子,等.工程塑料应用,2022,50(9):138–143.
ZHANG Dianzi, et al. *Engineering Plastics Application*, 2022, 50 (9): 138–143.
- [56] SIMONETTI P, et al. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 178. DOI: 10.1016/j.compositesb.2019.107470.
- [57] 闫东广,等.一种阻燃超支化聚酰胺6弹性体的反应挤出制备方

- 法:CN202010157520.9[P].2021-10-19.
- YAN Dongguang, et al. A reaction extrusion preparation method of flame retardant hyperbranched polyamide 6 elastomer: CN202010157520.9[P]. 2021-10-19.
- [58] XU M, et al. Polymer, 2018, 146: 63–72.
- [59] SALEHIYAN R, et al. ACS omega, 2019, 4(5): 9 569–9 582.
- [60] TANG Q, et al. Science of the total environment, 2020, 715. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.137018.
- [61] LIANG T, et al. Nano Materials Science, 2022, 4(2): 169–177.
- [62] OKAN M, et al. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2019, 94(1): 8–21.
- [63] LUO L B, et al. Polymers, 2024, 16(8). DOI: 10.3390/polym16081052.
- [64] MARTEY S, et al. Chem Sus Chem, 2021, 14(19): 4 280–4 290.
- [65] OZMEN S C, et al. Polymer Degradation and Stability, 2019, 162: 76–84.
- [66] OZMEN S C, et al. Journal of Macromolecular Science, Part B, 2021, 60(5): 350–367.
- [67] AGNOL L D, et al. Journal of Polymer Research, 2019, 26: 1–15.
- [68] ABDELWAHAB M A, et al. Polymer Testing, 2022, 114. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2022.107681.
- [69] SINGH RANDHAWA K. Ceramics International, 2022, 48(19): 29 340–29 348.
- [70] 李桂锋.高导热聚酰胺6复合材料的制备及性能研究[D].福州: 福建工程学院, 2023.
- LI Guifeng. Preparation and properties of polyamide 6 composites with high thermal conductivity[D]. Fuzhou: Fujian Institute of Engineering.
- [71] MENG X, et al. Composites Science and Technology, 2023, 234. DOI:10.1016/j.compscitech.2023.109931.
- [72] CHEN J, et al. Composites Science and Technology, 2022, 229. DOI:10.1016/j.compscitech.2022.109719.