

聚酰胺6型弹性体的热稳定性研究

陈一明^{1a}, 周 岚^{1b}, 冯新星^{1,2}, 陈建勇^{1a}

(1. 浙江理工大学, a. 纤维材料和加工技术研究重点实验室; b. 生态染整技术教育部工程研究中心, 杭州 310018; 2. 中国人民解放军总后勤部军需装备研究所, 北京 100082)

摘 要:以己内酰胺为硬单体进行水解开环聚合合成封端预聚体聚己内酰胺(PA6),再加入聚乙二醇(PEG)软段合成聚酰胺嵌段共聚物(PA6-b-PEG)。通过FTIR、XRD、TG和DSC分析其结构并表征其热性能,研究嵌段聚合物的热稳定性与软段含量及分子量的关系。结果表明:在不同的软段和硬段配比中,随着软段的加入,PA6-b-PEG嵌段共聚物的热稳定性升高,当配比为20:80时,其热稳定性达到最佳;使用不同分子量的PEG合成的PA6-b-PEG的热失重相差无几,且合成的共聚物的弹性表现出较宽的使用温度范围。

关键词:聚酰胺;嵌段共聚物;软硬段配比;热稳定性

中图分类号: TQ342

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2017)05-0642-05

0 引 言

聚酰胺弹性体是最近几年开发的新型热塑性弹性体^[1],相比于聚氯乙烯类、聚烯烃类、苯乙烯类、及聚酯类聚氨酯类等热塑性弹性体^[2-3],具有弹性回复率高、柔性好、抗疲劳性能强度高、摩擦因素小、吸音效果好、热稳定性良好等特性,已广泛应用于汽车、电线、电缆、建筑、家用设备、电子产品、食品包装、医疗器械等众多领域^[4-6],是一种很有前景的材料。

聚酰胺(polyamide, PA)型聚酰胺弹性体一般通过在硬段聚酰胺中加入软段嵌段聚合而成,软段主要为聚醚类或聚酯类。文彦飞^[7]合成了一系列以尼龙6为硬段,聚四氢呋喃醚为软段的弹性体材料,在温度为250~260℃、开环时间为2.0~3.0h、预缩聚0.5~1.0h、后缩聚0.5~2.0h等条件下制得具有一定黏度和较浅色泽的尼龙6弹性体。张英伟等^[8]以己内酰胺及十二内酰胺为主体,以聚醚型预聚体为软段,通过阴离子无规共聚获得系列多嵌段共聚聚酰胺弹性体。目前对于聚酰胺弹性体的热性

能有不少研究^[9-16],但是对其热稳定性的研究鲜有报道。

本文以己内酰胺为硬单体进行水解开环聚合合成封端预聚体聚己内酰胺(polycaprolactam, PA6),通过加入聚乙二醇(polyethylene glycol, PEG)软段合成聚酰胺嵌段共聚物(polyamide block copolymer, PA6-b-PEG),探究在不同的软段分子量和不同的软硬段质量比下找到最佳的配方,期望得到一种热稳定性良好的聚酰胺弹性体。

1 实验部分

1.1 原料及设备

己内酰胺(分析纯,预聚物PA6平均分子量1000~2000 kg/mol),己二酸(分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司),聚乙二醇(分析纯,平均分子量分别为400、1000、2000 kg/mol,天津市科密欧化学试剂有限公司),钛酸四丁酯(分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司);高纯氮气(杭州今工特气有限公司);DF-101B型集热式恒温磁力搅拌器(浙江省乐清市乐成有限公司)。

收稿日期:2016-11-13 网络出版日期:2017-01-19

基金项目:中国人民解放军总后勤部军需一般项目(2011BAE05B)

作者简介:陈一明(1989-),男,江西南昌人,硕士研究生,主要从事聚酰胺弹性体热性能方面的研究。

通信作者:冯新星, E-mail: xinxingfeng@hotmail.com

1.2 预聚物 PA6 的制备

在三口瓶中加入 30 g 己内酰胺、3.6 g 水和搅拌机。将其放入事先加热至 250 °C 油浴锅中,并用氮气吹扫 15 min,反应进行 5.0 h 后,加入己二酸封端 1.0 h,封端获得理论的 M_n (平均摩尔质量)约 2000 kg/mol 的预聚体 PA6。

1.3 PA6-b-PEG 嵌段共聚物的制备

本实验分两步法制备 PA6-b-PEG 嵌段共聚物。第一步,水解开环合成 PA6,在其反应后期加入己二酸封端获得预聚物 PA6;第二步,PA6 预聚物合成后加入事先准备好的聚乙二醇和少量钛酸四丁酯催化剂,在 250 °C 下反应 3.0 h,然后在 0.05 Mpa 条件下抽真空 1.0 h 得到 PA6-b-PEG 嵌段共聚物。本实验中 PEG 的分子量分为三种,分别为 PEG400、PEG1000 和 PEG2000,PEG、PA6 以质量比分为 10:90、20:80 和 30:70 三组。

1.4 表征与测试

傅里叶红外光谱测试(FTIR):红外光谱图通过 Nicolet5700 FTIR 光谱分析仪获得。在常温下,采用溴化钾压片法,将干燥过的样品与溴化钾晶体颗粒以 1:100(质量比)混合研磨均匀,通过压缩机压成约 0.5 mm 厚度透明的压片,放入夹具,插入仪器测试槽中,测定样品的红外吸收光谱;光谱仪的分辨率为 0.09 cm^{-1} ,波长范围为 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。

X 射线衍射分析(XRD):采用荷兰 PANalytical 公司 X'Pert PRO 型 X 射线粉末衍射仪对样品的晶型进行分析。衍射仪的放射源为 Cu 靶 $K\alpha$ 射线($\lambda = 0.15406\text{ nm}$),工作电压和电流分别为 40 kV、40 mA,扫描速度 $3^\circ/\text{min}$,扫描范围 $2\theta = 10^\circ \sim 60^\circ$ 。

热重分析(TGA):TGA 图是通过 Perkin-Elmer TG 热重量分析仪获得的。测试条件:在氮气保护的环境下,以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率从室温升温到 600 °C,氮气的流速为 40 mL/min。

差示扫描量热测试(DSC):使用 Mettler Toledo 公司的 DSC 的差示扫描量热分析仪,在流速为 40 mL/min 的氮气保护的环境下,以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率从室温升温到 250 °C,恒温 3 min 以消除样品的热历史,再以 $50^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率从 250 °C 降温到 -50°C ,恒温 3 min,最后以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率从 -50°C 升温到 250 °C,恒温 3 min,记录 DSC 曲线。

2 结果与讨论

2.1 PA6-b-PEG 共聚物的红外结构分析

图 1 为 PA6、PEG 和 PA6-b-PEG 的红外光谱图。其中,PA6 的主要吸收峰: 3300 cm^{-1} 处为 $-\text{NH}-$ 的伸缩振动吸收峰, 2860 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_2-$ 的对称伸缩振动特征吸收峰, 2930 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_2-$ 的反对称伸缩振动特征吸收峰, 1640 cm^{-1} 处为仲酰胺的酰胺羰基伸缩振动很强的特征吸收峰(酰胺 I 谱带), 1550 cm^{-1} 处为仲酰胺 $\text{N}-\text{H}$ 弯曲振动峰(酰胺 II 谱带)。PEG 的主要吸收峰: 1110 cm^{-1} 处以及附近一组峰为脂肪醚键, 2880 cm^{-1} 处为脂肪醚上的 $-\text{CH}_2-$ 特征吸收峰, 3430 cm^{-1} 处为聚乙二醇上的端羟基 $-\text{OH}$ 缔合峰。从图中可以看出,合成的 PA6-b-PEG 嵌段共聚物的特征吸收峰具有 PA6 和 PEG 的特征吸收峰。在 PA6-b-PEG 红外曲线中,共聚物的 $\text{C}=\text{O}$ 基团的 1637 cm^{-1} 处吸收峰,相比 PA6 的 $\text{C}=\text{O}$ 的 1640 cm^{-1} 处吸收峰具有微弱的蓝移,这可能是受软段中醚键的影响。

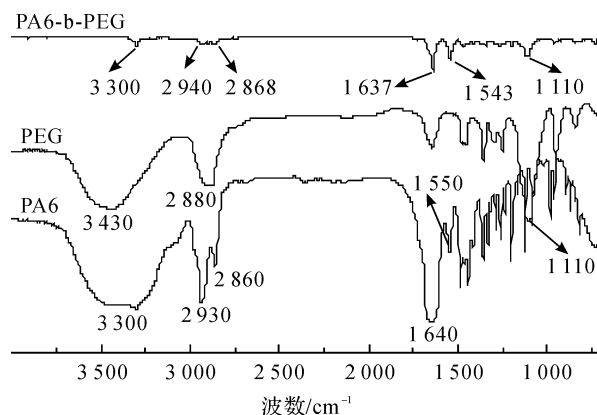


图 1 PA6、PEG 和 PA6-b-PEG 的红外光谱图

2.2 PA6-b-PEG 共聚物的 XRD 分析

PA6、PEG 和 PA6-b-PEG 的 XRD 如图 2 所示,PEG 在 $2\theta = 20.77^\circ$ 处出现了较宽的衍射峰,通过 origin 计算^[15-16],其峰面积占总面积的 95.37%,拟合计算的结晶度为 99.21%。PA6 的 XRD 图显示为不规则结晶状况,主要原因可能是新合成的 PA6 为齐聚物且含有杂质,由于衍射强度取决于微晶数目及其尺寸,因此杂质影响 PA6 的尺寸和数目,因此结晶度偏差,但从图中可以看出,其衍射峰仍然很强的,出现了多处衍射峰,其峰面积占总面积的 64.76%,拟合计算的结晶度仅为 73.90%,其 γ 晶型比例偏少,而 α 晶型偏多。在新合成的 PA6 基础上加入 PEG 合成 PA6-b-PEG 嵌段共聚物,在 $2\theta =$

20.15°、22.02°和 23.80° 三处出现衍射峰,其峰面积占总面积的 83.26%,拟合计算的结晶度为95.02%,这是由于预聚物 PA6 聚合成 PA6-b-PEG 后,其一部分的 α 晶型转变成了 γ 晶型,结晶性得到提升,即进一步表明 PA6 与 PEG 很可能发生了嵌段共聚反应。

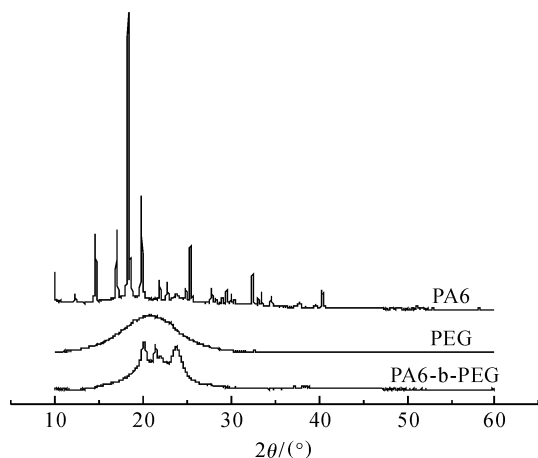


图2 PA6、PEG 和 PA6-b-PEG 的 XRD 图

2.3 PA6-b-PEG 共聚物的 TG 研究

图3为 PA6、PEG、不同软硬段的质量比以及不同软段分子量合成的 PA6-b-PEG 嵌段聚合物的热失重情况。箭头所指曲线有:PA6 硬段、PEG 软段、PEG400、PEG2000、PA6-b-PEG(10:90)、PA6-b-PEG(20:80)和 PA6-b-PEG(30:70)七条曲线,其中,PEG400 和 PEG2000 是指软硬段质量比为 20:80 条件下合成的 PA6-b-PEG,PA6-b-PEG(10:90)、PA6-b-PEG(20:80)和 PA6-b-PEG(30:70)是指软段分子量为 1000 的条件下合成的 PA6-b-PEG。

从图3可以看出,软段 PEG 的起始分解温度最高,硬段 PA6 最低,这是由于在本实验的条件下合成的预聚物 PA6 的分子量大部分偏低,因此其分解温度偏低。在 PEG 分子量为 1000 的条件下,加入不同软硬段质量比,随着软段的加入,共聚合成的 PA6-b-PEG 嵌段共聚物的起始分解温度升高,起始

分解温度明显优于 PA6,这表明发生了嵌段共聚反应,其中,当软段 PEG 的含量为 10% 时,热失重曲线分为两个阶段,第一阶段是未共聚剩余的硬段 PA6 的分解,由于 PA6 过量,因此第一阶段的分解情况与硬段 PA6 分解情况一样,而第二阶段为 PA6-b-PEG 嵌段共聚物的分解。当软段 PEG 含量为 20%、30% 时,分解只有一个阶段,因此可以判断这两条曲线的硬段 PA6 完全共聚,其中,当软段 PEG 含量为 30% 时,PEG 过量而未完全共聚,因此,本实验选择软硬段质量比为 20:80 为宜。在 PEG400、PEG1000、PEG2000 中,由于需要粉末或者颗粒做 XRD 测试且软段分子量不宜过高,故选择半固体状的 PEG1000。如图3所示,PA6 和 PEG 随着温度的升高最后几乎完全分解,而嵌段共聚合成的 PA6-b-PEG 最后没有完全分解,具有少量的残炭量,热性能数据见表1。在本实验条件下,合成的低分子量的预聚物 PA6,在加入软段聚乙二醇后,嵌段共聚物的热稳定性良好,因此软段的前段共聚改善了低分子量聚酰胺 6 的热稳定性。

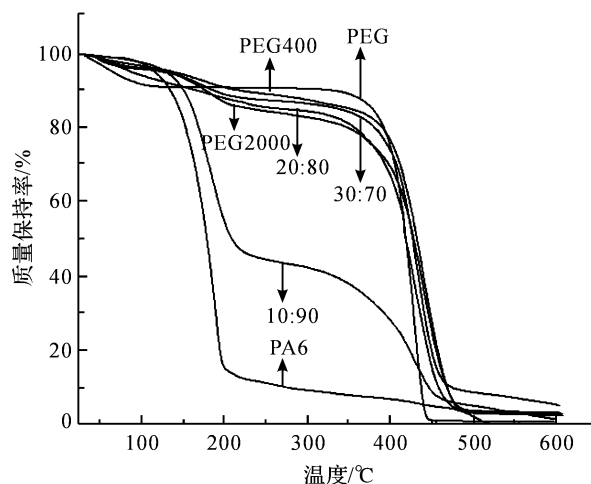


图3 PA6、PEG 和 PA6-b-PEG 的热失重曲线

表1 PA6、PEG 及 PA6-b-PEG 的热性能数据

样品	$T_{5\text{wt}\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{10\text{wt}\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{50\text{wt}\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}1}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}2}/^{\circ}\text{C}$	残炭量/%
聚乙二醇	61.3	334.0	413.2	423.1	—	1.0
聚己内酰胺	111.7	129.1	172.4	183.3	—	0.0
PA6-b-PEG(10:90)	125.3	145.1	203.5	177.3	420.5	1.9
PA6-b-PEG(20:80)	85.6	165.9	422.8	433.3	—	3.5
PA6-b-PEG(30:70)	127.9	184.4	421.2	425.7	—	6.6
PA6-b-PEG(400)	138.4	221.3	426.7	485.3	—	3.1
PA6-b-PEG(2000)	128.7	173.3	412.9	475.6	—	3.2

注: $T_{5\text{wt}\%}$ 、 $T_{10\text{wt}\%}$ 和 $T_{50\text{wt}\%}$ 分别为热失重 5%、10% 和 50% 时对应的温度; $T_{\text{max}1}$ 、 $T_{\text{max}2}$ 为 DTG 中第一个、第二个最大热失重速率所对应的温度;PA6-b-PEG(10:90)指在软硬段质量比 10:90 下合成的共聚物,PA6-b-PEG(20:80)指在软硬段质量比 20:80 下合成的共聚物,PA6-b-PEG(30:70)指在软硬段质量比 30:70 下合成的共聚物;PA6-b-PEG(400)指在软段分子量为 400 时合成的共聚物,PA6-b-PEG(2000)指在软段分子量为 2000 时合成的共聚物。残炭量为 600℃ 时的残炭量。

2.4 PA6-b-PEG 共聚物的 DSC 研究

图4、图5分别为PA6、PA6-PEG和PEG的DSC图。依据文献[13,14],合成的TPAE的玻璃化转变温度 T_g 低于 $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$,并且随着聚醚软段的含量的增加而降低。合成的TPAE拥有较宽的温度使用范围,在 $0\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$,模量基本上不发生变化,因此是最佳使用温度范围。从图中可以看出,PA6在 $185.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右有一个熔融峰,PEG在 $38.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右有一个熔融峰,共聚合成的PA6-b-PEG在 $28.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右有一个软段的熔融峰,在 $192.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 有一个硬段的熔融峰,聚合物在从 $-50\sim 192\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的区间显示出良好的弹性性质。

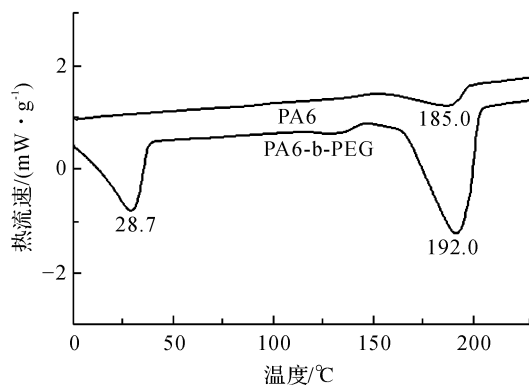


图4 PA6和PA6-b-PEG的DSC图

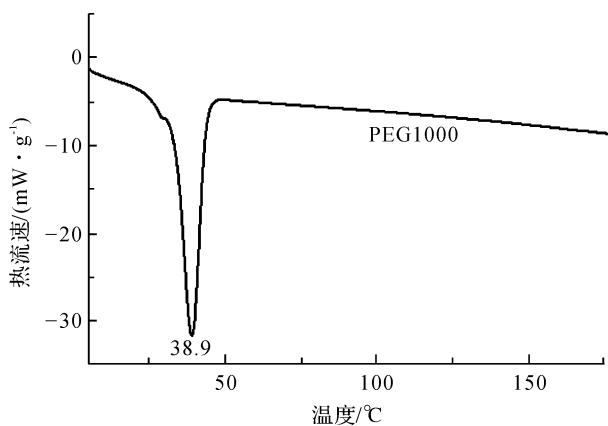


图5 PEG的DSC图

3 结论

PA6-b-PEG嵌段共聚物通过PA6与PEG嵌段共聚成功,并通过多种方式进行了表征,结论如下:

a) FTIR和XRD的测试表明PA6-b-PEG嵌段共聚成功,DSC测试表明嵌段共聚物具有较宽的使用温度范围。

b) TG测试表明共聚物的起始分解温度远大于硬段的起始分解温度,其热稳定性良好,为聚酰胺弹性体提高热稳定性提供了新思路。

参考文献:

- [1] 汪卫斌,张正华,徐伟箭. 聚酰胺类热塑性弹性体的合成与发展现状[J]. 化工新型材料,2003,31(11):23-25
- [2] 代芳,吕召胜,王金立. 2014年我国热塑性工程塑料研究进展[J]. 工程塑料应用,2015,43(3):123-132
- [3] GILL R, MAZHAR M, SIDDIQ M. Structural characterization and thermal behaviour of block copolymers of polydimethylsiloxane and polyamide having trichlorogermyl pendant groups [J]. Polymer International,2010,59(12):1598-1605.
- [4] 邱贤亮,游德军,岑兰,等. 聚酰胺类热塑性弹性体的研究进展[J]. 橡胶工业,2012,59(3):187-191
- [5] 李凤娇,周阳,黄启谷,等. 聚酰胺的制备方法与改性[J]. 塑料,2014,43(4):72-74
- [6] 何建辉,宋新,冯美平,等. 世界聚酰胺纤维产业链现状及发展趋势[J]. 合成纤维工业,2013,36(3):38-43
- [7] 文彦飞. 尼龙6系热塑性弹性体[J]. 化工新型材料,2000(5):11-13.
- [8] 张英伟,王文志,杨克俭,等. 多嵌段共聚聚酰胺弹性体的制备及性能研究[J]. 塑料工业,2013,41(2):16-19.
- [9] KUCERA L R, BREI M R, STOREY R F. Synthesis and characterization of polyisobutylene-b-polyamide multi-block copolymer thermoplastic elastomers [J]. Polymer,2013,54(15):3796-3805.
- [10] MAJID, PEYRAVI, MASOOMEH, et al. Synthesis and characterization of nanostructured-segmented block copolyetheramide based on nylon6 and poly(ethylene oxide)[J]. Chinese Journal of Polymer Science,2010,28(4):597-605.
- [11] ZHANG Y, FAN H, LI B G. Synthesis and characterization of advance PA6-b-PDMS multiblock copolymers[J]. Journal of Applied Polymer Science,2014,131(22):1-9.
- [12] SONG N, YANG J, DING P, et al. Effect of polymer modifier chain length on thermal conductive property of polyamide 6/graphene nanocomposites[J]. Composites Part A: Applied Science & Manufacturing,2015,73:232-241.
- [13] 王豪健. 聚酰胺6型热塑性弹性体的合成及结构性能研究[D]. 上海:东华大学,2010.
- [14] 张剑. 聚酰胺类热塑性弹性体的合成与性能表征[D]. 上海:华东理工大学,2004.
- [15] 雷景新,郭东阳,高峻,等. 聚酰胺弹性体的合成及结构与性能分析[J]. 高分子材料科学与工程,2014(2):100-104.
- [16] HE W N, ZHOU B, XU J T. Two growth modes of semicrystalline cylindrical poly(ϵ -caprolactone)-b-poly(ethylene oxide) micelles[J]. Macromolecules,2012,45(24):9768-9778.

Study on Thermal Stability of Polyamide 6 Elastomer

CHEN Yiming^{1a}, ZHOU Lan^{1b}, FENG Xinxing^{1,2}, CHEN Jianyong^{1a}

(1a. Zhejiang Provincial Key Laboratory of Fiber Materials and Manufacturing Technology;
1b. Engineering Research Center for Eco-Dyeing and Finishing of Textiles, Ministry of Education,
Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. The Quartermaster Research
Institute of the General Logistics Department of the PLA, Beijing 100082, China)

Abstract: Polyamide block copolymers was synthesized by polymerization with hydrolysis and ring opening of hard segment caprolactam monomer into terminated prepolymer polycaprolactam and the soft segment of polyethylene glycol. The structure and thermal properties of the copolymer was characterized by FTIR, XRD, TG and DSC, and the relationships among the thermal stability of copolymer, the soft segment content and molecular weight were investigated. The results show that in different proportions of soft segments and hard segments, the thermal stability of polyamide block copolymer is increased with more soft segments, and have the better thermal stability when the ratio is 20:80. The heat weight loss of the polyamide block copolymers with different molecular weight differs little. Besides, the elasticity of the synthesized copolymer show a wide range of operating temperature.

Key words: polyamide; block copolymer; soft-hard section ratio; thermal stability

(责任编辑:唐志荣)