

doi:10.3969/j.issn.1673-9833.2016.02.014

PA6/PA11-*b*-PPG 热塑性弹性体的合成及性能表征

张黄平^{1,2}, 黄安民², 王文志², 曹凯凯², 彭 军²

(1. 湖南工业大学 包装与材料工程学院, 湖南 株洲 412007; 2. 株洲时代新材料科技股份有限公司, 湖南 株洲 412007)

摘要: 以聚丙二醇为软段, 以尼龙6 (PA6) 与尼龙11 (PA11) 为硬段, 合成了一系列尼龙6/尼龙11-*b*-聚丙二醇 (PA6/PA11-*b*-PPG) 型热塑性聚酰胺弹性体 (简称TPAE)。通过核磁分析与红外光谱测试表征了其化学结构, 采用差示扫描量热法以及热重分析考察了TPAE的热性能。并测试了其动态热机械性能与力学性能。表征结果表明: 1) 合成的TPAE具有良好的热稳定性; 2) 随着嵌段共聚物中尼龙11质量分数的增加, 其玻璃化转变温度 (T_g) 逐渐降低; 3) 随着尼龙11质量分数的增加, TPAE的拉伸强度、弯曲强度逐渐降低, 而冲击强度和断裂伸长率逐渐升高。

关键词: 热塑性弹性体; 嵌段共聚物; 氨基十一酸; 聚丙二醇

中图分类号: TQ334

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2016)02-0072-05

Synthesis and Characterization of Polyamide Thermoplastic Elastomer Based on PA6/PA11-*b*-PPG

ZHANG-HUANG Ping^{1,2}, HUANG Anmin², WANG Wenzhi², CAO Kaikai², PENG Jun²

(1. School of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;
2. Zhuzhou Times New Material Technology Co.,Ltd., Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: Studied the synthesis of a series of nylon 6/ nylon 11 b polypropylene glycol (PA6/PA11-*b*-PPG) thermoplastic polyamide elastomer (TPAE) with polypropylene glycol as the soft segment and nylon 6 and nylon 11 (PA6) (PA11) as the hard segment. The chemical structure was characterized by NMR and IR spectra; The thermal performance of TPAE was investigated by differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis; the dynamic thermal mechanical properties and mechanical properties were tested. The results showed that: 1) the synthesis of TPAE has good thermal stability; 2) with the increase of mass fraction of nylon 11 block copolymers, the glass transition temperature (T_g) decreased gradually; 3) with the increase of nylon 11 content, the tensile strength bend strength of TPAE, gradually reduced, while the impact strength and break elongation increased gradually.

Keywords: thermoplastic elastomer; block copolymers; 11-aminoundecanoic acid; polypropylene glycol

0 引言

热塑性聚酰胺弹性体 (thermoplastic polyamide elastomer, TPAE) 是一类由聚酰胺硬段与聚醚或聚酯

软段组成的具有热塑性弹性体特征的嵌段型共聚物。其既具有良好的耐磨擦性、回弹性、尺寸稳定性和易加工性^[1], 同时也具有很好的耐高低温性、

收稿日期: 2016-01-27

作者简介: 张黄平 (1987-), 男, 湖南郴州人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为高分子材料合成,

E-mail: 470552802@qq.com

通信作者: 彭 军 (1985-), 男, 湖南娄底人, 株洲时代新材料科技股份有限公司助理工程师, 主要研究方向为高分子材料合成,

E-mail: 18107412074@qq.com

耐热老化性和耐化学药品性^[2]。TPAE的应用非常广泛,可用于汽车零部件、体育器材、医疗器械、电子产品以及日常生活用品等众多领域。

国外合成TPAE的主要方法,是以十二内酰胺等为硬段,以聚四氢呋喃聚醚(polycaetrame thylene oxide glycol, PTMG)为软段^[3],采用熔融缩聚的方法而制得。但由于十二内酰胺没有实现国产化,且价格昂贵,因此,这种合成TPAE的方法在国内比较少见。目前国内农产品蓖麻生物法合成11-氨基十一酸(尼龙11的单体)的方法逐渐成熟,且价格逐渐下降,因此,越来越多的科研人员采用尼龙11作为硬段来合成TPAE。本课题的合成思路是以尼龙6为硬段,以聚丙二醇(polypropylene glycol, PPG)为软段合成PA6-*b*-PPG(polyamide6-*b*-polypropylene glycol)型热塑性聚酰胺弹性体的基础上,通过在硬段部分引入尼龙11,形成以尼龙6/尼龙11为混合硬段,以聚丙二醇为软段的三元嵌段聚合物,即TPAE-PA6/PA11-*b*-PPG(polyamide6/polyamide11-*b*-polypropylene glycol)型热塑性聚酰胺弹性体。合成聚合物后,课题组进一步对其进行结构分析、热性能研究、力学性能分析以及动态机械性能研究。

1 实验部分

首先采用熔融缩聚法合成得到目标共聚物,并对它进行提纯处理;然后进一步通过各种表征方法对目标产物进行性能分析与研究。

1.1 实验原料与仪器

1) 实验原料

己内酰胺(caprolactam),化学纯,岳阳巴陵石化有限公司;

己二酸,化学纯,国药集团化学试剂有限公司;

11-氨基十一酸,工业纯,淄博创业油脂科技有限公司;

聚丙二醇,工业纯, $M_n=1\ 000$,江苏海安石油化工厂。

2) 实验仪器

高压不锈钢聚合釜,FCF5-5.0型,烟台科立化工设备有限公司;

红外光谱分析仪,NICOLET-460型,湖南三和检测设备有限公司;

超导核磁共振仪,Bruker DPX-400型,武汉晨目科技有限公司;

差示扫描量热仪,NETZSCH DSC-204型,上海研锦科学仪器有限公司;

热重分析仪,CNETZSCH TG-209型,北京精仪

高科仪器有限公司;

动态热机械性能分析仪,DMTA-IV型,美国流变科学仪器公司。

1.2 实验过程

1.2.1 共聚物的合成

TPAE常用的合成方法主要有阴离子聚合法、二元羧酸法、异氰酸酯法以及熔融缩聚法,本文采用熔融缩聚法^[4-5],其反应流程为:将实验原料按比例一次性投入到高温高压反应釜内,通过设置反应温度,控制后聚合真空度以及反应时间,最终得到目标聚合物。具体实验步骤如下。

1) 加料。将己内酰胺、氨基十一酸、己二酸和聚丙二醇(PPG)按一定比例加入不锈钢高温高压反应釜中,密闭反应釜并以气体置换反应釜内空气。

2) 聚合反应。反应釜进行加热并同时搅拌,加热至250℃后保持3h,进行开环反应后,缓慢泄压至常压,在30min后开始抽真空,缓慢降低压力至-0.9MPa并保压2h,然后进一步降低压力,将反应釜的绝对压力降低至50Pa,保压4h。

3) 出料。最后以稀有气体破真空切料,冷却得到白色带油脂光泽的树脂。

1.2.2 共聚物的提纯

将合成所得的样品放入加有蒸馏水的萃取锅中,煮沸8h,每小时换一次水,萃取完后,将样品放置在80℃的真空烘箱中干燥至恒重,保存待用。

1.3 测试与表征

首先,采用红外光谱分析测试以及核磁测试对得到的聚合物进行特征峰的定性与定量检测,验证得到的聚合物是否为目标产物;然后,采用差式扫描量热法对聚合物进行热分析测试,确定聚合物的熔点以及吸热放热的焓值;再次,采用机械热分析方法对聚合物进行测试,分析聚合物随着温度变化的流动性能变化情况;最后,进行聚合物力学性能分析(主要从拉伸强度、弯曲强度及缺口冲击强度3个方面进行研究)。具体表征与测试方法如下。

1) 结构测试

结构测试主要包括红外光谱测试和核磁共振分析,其中红外光谱测试是在红外光谱分析仪上进行,采用的方法是热压薄膜法;核磁共振分析采用的是超导核磁共振仪,核磁分析是以三氯甲烷(CDCl_3)为溶剂,以三甲基硅基团(tetramethyl silane, TMS)为内标^[6]进行。

2) 热分析

聚合物的热分析主要包括差示扫描量热法以及

热重分析,其中差示扫描量热法测试是在差示扫描量热仪上进行,测试条件为:在 N_2 气氛下,升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。热重分析测试采用的是热分析仪,测试条件为:在 N_2 气氛下,升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

3) 动态机械分析

动态机械性能测试是一种用来研究聚合物的粘弹行为的测试方法,本实验的测试温度为 $-80\sim 150\text{ }^\circ\text{C}$,升温速率为 $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,测试频率为 1 Hz 。

4) 力学性能测试

拉伸性能测试标准采用GB/T 1040.3—2006,测试中拉伸速率为 $200\text{ mm}/\text{min}$ 。

弯曲性能测试标准采用GB/T 9341—2008,测试中弯曲速率为 $2\text{ mm}/\text{min}$ 。

缺口冲击强度测试标准采用GB/T 1843/A—2008,测试中摆锤能量为 5.5 J 。

2 结果与讨论

在进行聚合物的合成与表征后,课题组通过对得到的各项表征数据进行科学合理的整理与分析讨论,得出聚合物的各种性能综合表现,各项测试结果如下。

2.1 PA6/PA11-*b*-PPG的结构表征

图1是软段聚丙二醇质量分数为10%的聚合物TPAE,通过热压薄膜法,在红外光谱分析仪上测试得到的红外光谱图。

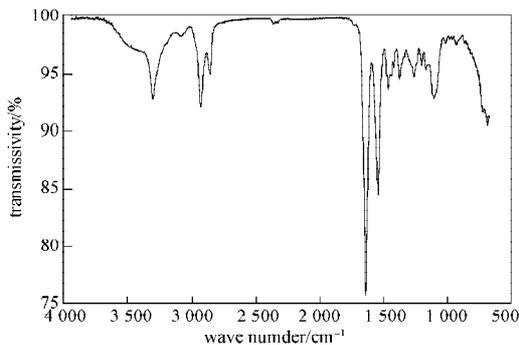


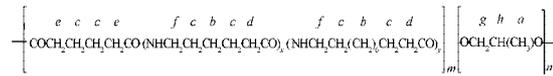
图1 PA6/PA11-*b*-PPG的红外光谱图

Fig. 1 IR spectrum of PA6/PA11-*b*-PPG

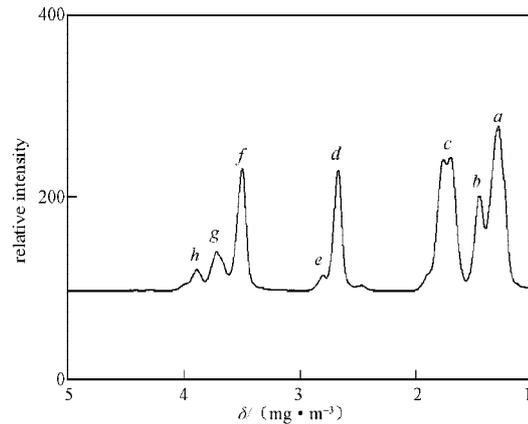
如图1所示,各峰归属如下: 3306 cm^{-1} 处为酰胺N—H键的伸缩振动吸收峰, $3070\sim 2852\text{ cm}^{-1}$ 处为PPG中C—H的伸缩振动峰, $2937\sim 2852\text{ cm}^{-1}$ 处分别为 $-\text{CH}_2$ 的不对称和对称伸缩振动峰, 1742 cm^{-1} 处为酯基中C=O键的伸缩振动吸收峰, 1638 cm^{-1} 和 1546 cm^{-1} 处分别为酰胺基中C=O键的伸缩振动峰和N—H弯曲振动吸收峰, 1468 cm^{-1} 和 1372 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_2$ 非对称和对称变形振动吸收峰, 1265 cm^{-1} 和 1200 cm^{-1} 处为聚醚C—O—C的非对称伸缩振动峰,

而 1112 cm^{-1} 处为醚C—O—C对称伸缩振动峰^[7]。其中 3500 cm^{-1} 处的一OH峰消失,说明了PPG参与了反应。

图2中是软段聚丙二醇质量分数为10%时生成的聚合物TPAE,在以三氯甲烷为溶剂,以三甲基硅基团为内标的条件氛围下,采用核磁共振分析仪测试得到的分子结构图和核磁共振谱图。



a) 分子结构图



b) 核磁共振氢谱图

图2 PA6/PA11-*b*-PPG的分子结构图以及核磁共振谱氢图
Fig. 2 Molecular structure diagram and ^1H -NMR of PA6/PA11-*b*-PPG

如图2所示, a 处($\delta=1.25\text{ mg}/\text{m}^3$)对应产物中PPG中甲基上的质子H; b 处的峰($\delta=1.48\text{ mg}/\text{m}^3$)对应PA6嵌段与PA11嵌段中间距离N—H和羰基中亚甲基上的质子H; c 处的峰($\delta=1.71, 1.79\text{ mg}/\text{m}^3$)对应的是酰胺嵌段中与 b 峰所属亚甲基相邻的2个亚甲基上的质子H; d 处的峰($\delta=2.69\text{ mg}/\text{m}^3$)对应PA6嵌段中与酰胺基中羰基相连的亚甲基上的质子H; e 处的峰($\delta=2.81\text{ mg}/\text{m}^3$)对应己二酸链段中与酰胺基相连的亚甲基上的质子H; f 处的峰($\delta=3.52\text{ mg}/\text{m}^3$)对应PA6嵌段中与酰胺基的N相连的亚甲基上的质子H; g 处的峰($\delta=3.74\text{ mg}/\text{m}^3$)对应PPG链段中亚甲基上的质子H; h 处的峰($\delta=3.91\text{ mg}/\text{m}^3$)对应PPG链段中与甲基相连的C上的质子H^[8]。目标结构式上的质子图2b与核磁图谱上的峰一一对应,说明合成的聚合物为目标产物,结合红外光谱图,可以确认所合成的聚合物确实为PA6/PA11-*b*-PPG共聚物。

2.2 PA6/PA11-*b*-PPG的热性能研究

图3是不同尼龙11质量分数的聚合物TPAE,在 N_2 气氛,升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 条件下,采用差示扫描量热仪测得的DSC曲线图。

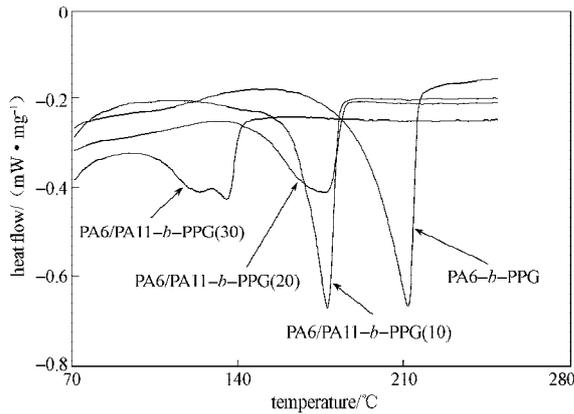


图3 PA6/PA11-*b*-PPG 的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curve of PA6/PA11-*b*-PPG

注: PA6-*b*-PPG 为不含尼龙 11 的热塑性聚酰胺弹性体; PA6/PA11-*b*-PPG(10) 为聚合物中尼龙 11 的质量分数为 10%; PA6/PA11-*b*-PPG(20) 为聚合物中尼龙 11 质量分数为 20%; PA6/PA11-*b*-PPG(30) 为聚合物中尼龙 11 质量分数为 30%, 以下各图同上。

从图 3 中可看出, PA6-*b*-PPG 的熔点为 215 °C。随着尼龙 11 质量分数的增加, 聚合物的熔点逐渐降低, 而熔融峰变得越来越宽, 当尼龙 11 的添加量质量分数为 30% 时, 聚合物的熔融峰出现了分裂现象。这是因为随着尼龙 11 单体(氨基十一酸)的加入, 一方面, 聚合物中链段本身含有更多的亚甲基, 分子链中氢键含量减少, 其熔点会产生一定的下降; 另一方面, 氨基十一酸的加入打破了聚合物链段的规整性, 分子链中形成氢键的机会减少, 所以熔点下降幅度比较大^[9]。当氨基十一酸的添加量较大时, 共聚物产生一定的相分离, 导致 PA6/PA11-*b*-PPG(30) 的熔融峰产生分裂。

图 4 是不同的尼龙 11 质量分数的聚合物 TPAE, 在 N₂ 气氛, 升温速率为 10 °C/min 条件下, 采用热重分析法测试得到的 TG 曲线图。

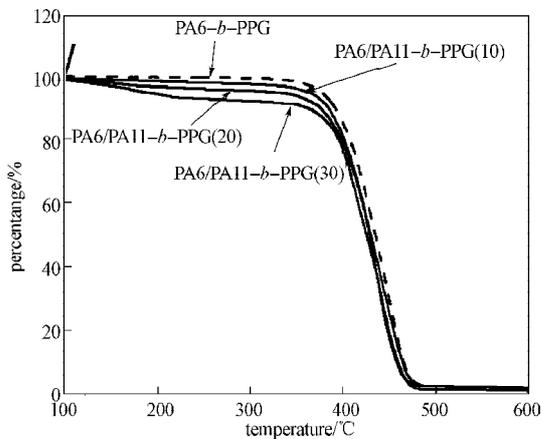


图4 PA6/PA11-*b*-PPG 的 TG 曲线

Fig. 4 TG curve of PA6/PA11-*b*-PPG

从图 4 中可以看出, 不含尼龙 11 的聚合物 PA6-*b*-PPG 聚合物的起始降解温度约为 350 °C, 而随着聚

合物中尼龙 11 质量分数的增加, PA6/PA11-*b*-PPG 的热分解曲线依次向左边偏移, 降解温度依次减小。由此可见, 在聚合物中引入了尼龙 11 链段后, 聚合物的热分解温度有降低的趋势, 但是所有材料的起始降解温度均大于 300 °C。

2.3 PA6/PA11-*b*-PPG 的动态力学分析

图 5~7 依次是不含尼龙 11 的 TPAE 以及尼龙 11 质量分数分别为 10%, 20%, 30% 时, TPAE 在测试温度为 -80~150 °C, 升温速率为 3 °C/min, 测试频率为 1 Hz 的条件下得到的储能模量温度谱图、损耗模量温度谱图以及损耗因子谱图。

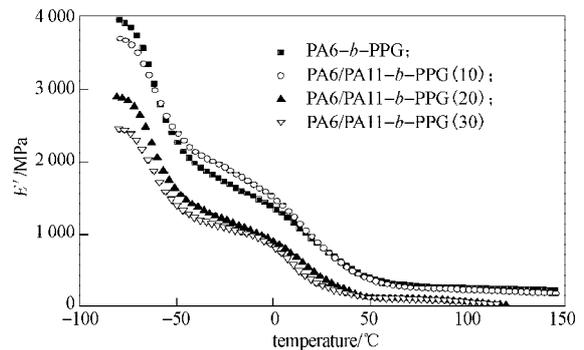


图5 PA6/PA11-*b*-PPG 储能模量温度谱图

Fig. 5 DMTA measurements (storage modulus) of PA6/PA11-*b*-PPG

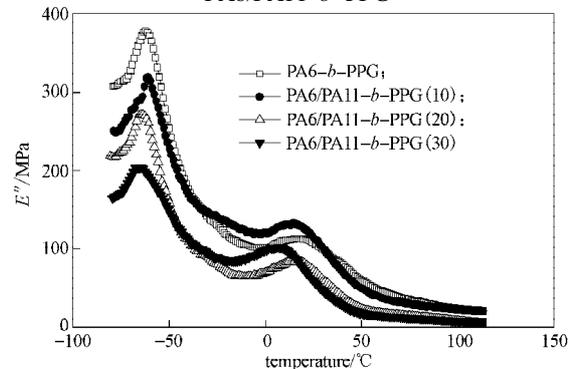


图6 PA6/PA11-*b*-PPG 损耗模量温度谱图

Fig. 6 DMTA measurements (loss modulus) of PA6/PA11-*b*-PPG

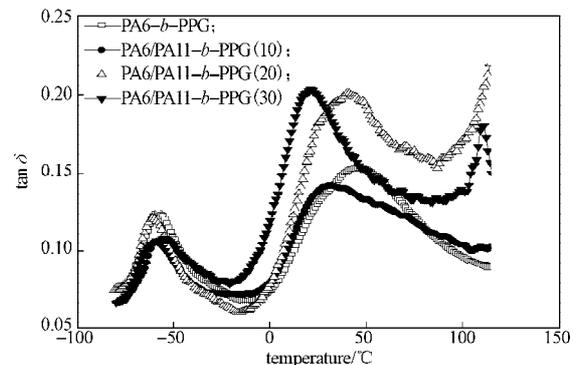


图7 PA6/PA11-*b*-PPG 损耗因子谱图

Fig. 7 DMTA measurements (tan δ) of PA6/PA11-*b*-PPG

从图5储能模量温度谱图中可以看出,随着PA6/PA11-*b*-PPG中尼龙11质量分数的增加,PA6/PA11-*b*-PPG的储能模量相应减少,曲线在-60~-50℃下降的趋势比较明显,此处对应材料的 β 转变。结合图6损耗模量温度谱图和图7损耗因子谱图可以看出,4种材料的峰几乎都出现在此处,说明材料的 β 转变受尼龙11的质量分数的影响不大。从图5储能模量温度谱图中还可以看出,在-30~0℃处还有一个储能模量下降趋势比较快的地方,结合图6损耗模量温度谱图和图7损耗因子谱图来看,随着尼龙11质量分数的增加,其峰值呈现减小的趋势。这是因为此处转变为材料的 α 转变峰,在 α 转变峰以下,聚酰胺链段由于硬段部分的氢键作用而被冻结,此处峰所对应的温度也是材料的玻璃化转变温度。由于尼龙11的单体(氨基十一酸)中亚甲基的数量比较多,形成的氢键相对较少^[10],因此,随着尼龙11质量分数的增加,材料的玻璃化转变温度呈下降趋势^[11]。

2.4 PA6/PA11-*b*-PPG的机械性能

表1为不含尼龙11的PA6-*b*-PPG型热塑性聚酰胺弹性体及尼龙11质量分数分别为10%,20%,30%时的PA6/PA11-*b*-PPG型热塑性聚酰胺弹性体的力学性能表(主要是拉伸强度、弯曲强度及缺口冲击强度)。

表1 PA6/PA11-*b*-PPG的机械性能

Table 1 Mechanical Properties of PA6/PA11-*b*-PPG

尼龙11的质量分数/%	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	弯曲强度/MPa	缺口冲击强度/(kJ·m ⁻²)
0	21.8	340	19.6	50.14
10	23.2	336	20.3	44.20
20	26.1	318	25.9	41.06
30	27.6	305	27.7	38.90

从表1中可以看出,随着尼龙11质量分数的增加,聚合物的拉伸强度和弯曲强度逐渐减小,而断裂伸长率和冲击强度逐渐提高,材料表现出良好的韧性。这主要是因为,尼龙11的单体(氨基十一酸)为共聚物的主链分子提供了柔性链段,从而使主链分子的柔顺性大大增加,打破了聚合物分子链中的规整性^[12],降低了TPAE材料的结晶度。

3 结语

以熔融缩聚的方法合成了以尼龙6(PA6)与尼龙11(PA11)为混合型硬段,以聚丙二醇(PPG)为软段的一系列热塑性聚酰胺弹性体(TPAE)。通过红外光谱分析以及核磁共振分析对TPAE进行了结构表征;通过示差扫描量热法(DSC)以及热重分析(TG)对TPAE进行了热性能测试;通过储能模量温

度谱图、损耗模量温度谱图以及损耗因子谱图分析对TPAE进行了动态机械性能测试(DMTA);通过拉伸强度、弯曲强度以及缺口冲击强度测试对TPAE进行了力学性能分析。

经研究发现,所合成的产物确实为目标产物,即热塑性聚酰胺弹性体;同时随着尼龙质量分数的增加,聚合物的玻璃化转变温度和熔点呈现降低趋势,当尼龙11的添加量达到30%时,聚合物材料的熔融峰产生了分裂现象;所合成的聚合物材料的降解温度均超过了300℃;所合成的弹性体表现出了良好的韧性,并随着尼龙11质量分数的增加,聚合物的冲击强度和断裂伸长率呈现出逐渐增强的趋势。

参考文献:

- [1] 朱建民. 聚酰胺树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011: 56-58.
ZHU Jianmin. Polyamide Resin and Its Application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011: 56-58.
- [2] SCHUUR M V D, FEIJEN J, GAYMANS R J. Synthesis and Characterization of Bisester-Amide Segments of Uniform and Random Length[J]. Polymer, 2005, 46(13): 4584-4595.
- [3] 汪卫斌. 聚酰胺6热塑性弹性体的合成与性能研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2004.
WANG Weibin. Studies on the Synthesis and Properties of Polyamide 6 Serial Thermoplastic Elastomer[D]. Changsha: Hunan University, 2004.
- [4] 李羿, 彭治汉. 一种新型TPE的合成与表征[J]. 合成树脂与塑料, 2011, 28(1): 36-39.
LI Yi, PENG Zhihan. Synthesis and Characterization of a New Type of Thermoplastic Elastomer[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2011, 28(1): 36-39.
- [5] 彭军, 邓程方, 李艳花. 不同相对分子质量PTMG合成聚醚酯的表征与性能研究[J]. 包装学报, 2011, 3(1): 53-56.
PENG Jun, DENG Chengfang, LI Yanhua. Preparation and Characterization of Terpoly(Ester-Ether) Synthesized with PTMG of Different Molecular Weight[J]. Packaging Journal, 2011, 3(1): 53-56.
- [6] GUO X. 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.
- [7] 郝永莉, 胡国胜. 尼龙11的性能、合成及应用[J]. 化工科技, 2003, 11(6): 54-58.
HAO Yongli, HU Guosheng. Properties, Synthesis and Application of Nylon 11[J]. Science & Technology in Chemical Industry, 2003, 11(6): 54-58.