

聚酰胺改性研究进展

李 俊 张 弘 张家晖 唐 强 周宝晗 徐保明 陈 坤*

(湖北省研究生工作站,湖北工业大学,武汉 430068)

摘 要 作为开发最早的一种工程材料,聚酰胺具有强度大、韧性高、耐热性好等优势而广泛应用于航空、电子、器械等领域。综述了近年来聚酰胺的共聚改性、共混改性、纤维增强、无机纳米粒子填充等改性方法,指出共混改性是聚酰胺改性的研究重点,并对未来聚酰胺的研究方向进行了展望。

关键词 聚酰胺,尼龙,改性,进展

Research progress on the modification of polyamide

Li Jun Zhang Hong Zhang Jiahui Tang Qiang Zhou Baohan Xu Baoming Chen Kun

(Hubei Province Postgraduate Workstation, Hubei University of Technology, Wuhan 430068)

Abstract As one of the earliest developed engineering materials, polyamides are widely used in aeronautics, electronics, equipment and other fields due to their advantages such as high strength, high toughness, and good heat resistance. The modification methods of polyamide such as copolymerization modification, blending modification, fiber reinforcement and inorganic nanoparticle filling developed in recent years were reviewed. It was pointed out that the way of blending modification became the focus of research. In the future, the research of polyamides will develop in the direction of high strength, high performance, and functionalization.

Key words polyamide, nylon, modification, progress

聚酰胺(PA)俗称尼龙,是由极性酰胺基团($-\text{CO}-\text{NH}-$)相互连接组成的高聚物的总称。PA满足工业品低廉、轻质化的要求,可代替金属材料,因而广泛应用于机械、航空、医疗等领域^[1-5]。脂肪族PA主要有PA6、PA66等,脂肪族PA具有摩擦系数小、结晶速度快、用途广等优点,但其分子中含有大量非极性亚甲基,分子链较柔顺,吸水性强,耐热性能较差。芳香族PA主要包括PA6T、PA9T、聚间苯二甲酰间苯二胺(MPIA)等,芳香族PA含有刚性结构的苯环,因此具有熔点高、模量高、耐热性好等优势,但缺点是熔点太高、难以加工成型。随着PA在电子、航空、机械等领域应用的不断扩大,对其耐热性、吸水性、抗侵蚀等性能提出了更高的要求,科研工作者对其分子间氢键^[6-7]、结晶行为^[8-9]、动力学^[10]等进行了大量的研究,通过对PA材料进行改性,实现其功能化和高性能化。共聚改性、共混改性、纤维增强、无机粒子填充等改性方法成为当前研究热点。

1 PA改性的方法

1.1 共聚改性

共聚改性是将含有亚甲基、芳环或其他官能团的共聚物进行接枝或嵌段共聚,得到的共聚PA兼具共聚物的优良性能。共聚改性是从分子结构入手以改善PA的加工性、抗冲击性和耐热性等^[11-12]。

刘宇辰等^[13]以癸二胺、对苯二甲酸为原料,于90℃反应3h制备出PA10T盐,再加入氨基十一酸2h内升温至250~260℃,于2.0~2.2MPa反应2h;然后在常压、280~290℃条件下反应1h,真空继续反应5h,制备了共聚PA10T/11。结果表明,共聚PA10T/11熔点为282.64℃,分解温度为439.2℃,在保证耐热性能的同时降低了熔点。将氨基十一酸中含量较高的柔顺 $-\text{CH}_2-$ 分子链引入PA分子中,增强了分子间的柔韧性,因此使纤维的力学性能得到改善。按照上述方法,胡国胜等^[14-15]以癸二胺、间苯二甲酸、氨基十一酸为原料,通过共

基金项目:科技部中小企业创业基金(12C26214204453);国家自然科学基金(21272086)

作者简介:李俊(1991-),男,硕士研究生,研究方向为聚酰胺的合成及产业化。

联系人:陈坤(1964-),男,教授,从事精细化学品新产品开发与产业化研究工作。

聚反应制备透明共聚 PA10I/11。与纯 PA10I 相比,共聚 PA10I/11 缺口冲击强度提高了 44.68%。

张洁等^[16]将 PA6T 引入 PA1010 分子中,通过增强 PA1010 分子链的刚性,提高其热分解温度。当 PA6T 加入量为 40% 时(摩尔分数),共聚 PA6T/PA1010 熔点降至 165℃,分解温度超过 400℃。周磊等^[17]采用廉价的 1,5-戊二胺和癸二酸作为原料,先制备出 PA510,再与 PA66 和己内酰胺共聚,制备出共聚 PA6/66/510。随着 PA510 加入量增大,共聚 PA6/66/510 熔点降至 126.9℃,玻璃化转变温度降至 24.3℃;与 PA6/PA66 相比,共聚 PA6/66/510 吗拉伸强度基本恒定,断裂伸长率明显提高。

敖玉辉等^[18]以 4,4'-二氨基二苯醚、对苯二甲酰氯、对苯二胺为原料,通过共聚将醚键引入 PA 分子,共聚物在 460℃ 开始分解,最大分解速率对应的温度为 545℃,共聚物的耐热性和溶解性能得到极大提高,共聚 PA 的成纤性能良好。何建良等^[19]研究发现,芳醚键的引入破坏了酰胺分子间的氢键,大分子链无序程度增加,共聚 PA 的成纤性能较好。

方春晖等^[20]以癸二胺、间苯二甲酸、2,2'-二甲基-4,4'-亚甲基双(环己胺)(DMDC)为原料,在高压反应釜内,按分阶段升温方式,一步熔融缩聚为透明共聚间苯二甲酰癸二胺-间苯二甲酰 2,2-二甲基-4,4'-亚甲基双环己胺(PA10I/DMDCI)。加入 0.11mol DMDC 时,共聚 PA 的玻璃化转变温度从 98℃ 提高至 114℃,弥补了因长碳链二胺的引入导致玻璃化转变温度降低的缺陷,扩大了 PA 在透明制品中的应用范围。焦贵宁等^[21]以癸二酸、DMDC 为原料,于 70℃ 反应 4h 制备出共聚 PADMDC10 盐,干燥后再与氨基十一酸在高压下分阶段升温,采用熔融缩聚的方法合成了透明共聚 PADMDC10/11。DMDC 中的环结构增强了共聚 PADMDC10 分子链的刚性,使其结晶能力变弱,透光率上升。共聚 PADMDC10 的玻璃化转变温度由 126℃ 上升到 165℃,透光率由 86.2% 提高到 91.4%,表明共聚 PADMDC10 具有良好的耐热性能和透明性能。

1.2 共混改性

共混改性是指以 PA 为基体,与其他共混剂(如增韧剂、增溶剂等)共混,以提高 PA 的性能^[22]。与共聚改性相比,共混改性操作简便、见效快且易于推广。

张景中等^[23]将 PA6、苯乙烯-马来酸酐共聚物

(SMA)、N-苯基马来酰亚胺(N-PMI)干燥后按比例混合,于 190~240℃ 在双螺杆挤出机中造粒,制备出 PA6/SMA/N-PMI 复合材料。将 N-PMI 的环结构缠接在共混分子链上,会阻碍分子链运动,从而提高共混物性能。当 N-PMI 用量为 15% 时(摩尔分数),PA6/SMA/N-PMI 复合材料的性能最佳。与纯 PA6 相比,PA6/SMA/N-PMI 复合材料的弯曲强度、拉伸强度、弯曲模量及热变形温度分别提高 11%、3.1%、21.3% 和 10.0%。N-PMI 用量过多时,多余的 N-PMI 则会起到增塑作用,导致 PA6/SMA/N-PMI 复合材料拉伸强度下降。何敏等^[24]的研究表明,当 SMA 用量为 5 份时,PA6/SMA/N-PMI 复合材料的热变形温度、弯曲模量和强度较纯 PA6 分别提高 19.0%、28.0% 及 25.1%。张景中等^[25]研究了 N-苯基马来酰亚胺-马来酸酐二元共聚物(NMA)对 PA6 性能的影响。结果表明,当 NMA 用量为 10 份时,共聚 PA6/NMA 的热变形温度、拉伸强度、弯曲强度及模量较纯 PA6 分别提高 27.5%、15.7%、25.1% 和 31.9%。

Gallego 等^[26]将 PA6 与马来酸酐(EPDM-g-MA)共混,发现 EPDM-g-MA 对共混材料有增强效果。当 EPDM-g-MA 质量分数为 20% 时,共混材料冲击强度由 5.1kJ/m² 提高到 54.9kJ/m²。田际波等^[27]的研究表明,加入质量分数 30% 的马来酸酐接枝物(K-MAH),共混物 PA6/K-MAH 的低温冲击强度约为纯 PA6 的 5.4 倍,吸水率降至 6.69%。

陈学进等^[28]将 SMA 与 PA1012 共混,发现 SMA 的酸酐基团与 PA1012 的端氨基发生反应,使两相间界面张力降低,分散相粒子能够均一而稳定地分散在 PA 分子中,从而提高共混 PA10/SMA 的冲击强度。当 SMA 加入量为 0.5% (摩尔分数)时,共混 PA10/SMA 的抗冲击强度达 298J/m,与纯 PA1012 相比提高 3.5 倍,力学性能较优。

1.3 纤维增强

纤维具有强度高、模量高等优点,添加到 PA 中可增强 PA 的力学性能^[29-30]。常用的纤维材料有碳纤维、玻璃纤维等。

王军祥等^[31]将碳纤维表面氧化,以增强纤维与 PA 之间的结合性和反应活性,通过注塑成型制备出 PA1010/碳纤维复合材料。扫描电子显微镜分析表明,经过表面处理的碳纤维与 PA 基体间的粘结性能良好,碳纤维经过表面处理后可将 PA 复合材料的耐磨性提高 2~3 倍。

Chávez-Medellin 等^[32]将氧化后的纳米碳纤维与 PA12 共混,通过注塑成型制备了 PA12/碳纤维复合材料。研究表明,氧化后的碳纤维能改善与 PA12 的界面结合,均匀分散在 PA12 基体内,提高复合材料的拉伸强度和热稳定性。

郑雪琴等^[33]研究了碳纤维对聚苯醚/PA6/聚苯醚接枝马来酸酐/苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯复合材料的影响。结果表明,碳纤维能够更好地被基体树脂包覆,碳纤维可提高 PA6 的玻璃化转变温度和力学性能且使其刚性增强,性能更优。加入质量分数为 3.2% 的碳纤维,复合材料断裂伸长率降低 50%。

1.4 无机粒子填充

纳米粒子具有尺寸小、比表面积大、表面能高等优点,与 PA 界面作用力强,用无机粒子填充可赋予 PA 较高的强度、耐热性能等^[34]。无机粒子主要包括蒙脱土(MMT)、CaCO₃、SiO₂ 等。

Yoo 等^[35]研究了 MMT 对 PA6/乙烯-辛烯共聚物(EOR)共混体系形态和力学性能的影响。研究发现,增加 MMT 加入量可有效缩小分散层尺寸,提高共混体系的硬度和拉伸强度。张凯等^[36]将 N-甲基苯磺酰胺改性 MMT 与 PA610 共混,于 200℃ 熔融后在 240℃ 反应 1h,抽真空 4h 使聚合反应完全。结果表明,MMT 均匀分散在 PA610 基体中,产生了作用较强的离子键,从而达到增韧效果。MMT 加入量为 4%(摩尔分数)时,复合材料拉伸强度达 65MPa,抗冲击强度为纯 PA610 的 2.3 倍。

方秀苇等^[37-38]将可反应性纳米 SiO₂ (RNS)与 PA1010 按比例混合,熔融共混并挤出造粒,制备出 PA1010/RNS 复合材料。研究发现:RNS 表面官能团与 PA 形成基于氢键和共价键链接的一种界面层结构,所形成的界面层结构对 PA1010 有增强和增韧作用,同时提高了复合材料热稳定性;RNS 加入量达到 0.7%(摩尔分数)时,复合材料的断裂伸长率及弹性模量较纯 PA 分别提高 16.6% 和 13.4%。徐翔民等^[39]发现上述界面结构的出现可改善界面相容性,促进复合材料中网状结构的形成,提高材料稳定性。RNS 不与 PA66 链发生反应,且可以减弱 PA66 分子链间的相互作用,从而降低复合材料热稳定性。

1.5 其他方法改性

除共聚改性、共混改性、纤维增强、无机粒子填充等改性方法外,还可通过 γ -射线照射等其他方法

对 PA 进行改性。

Zhang 等^[40]采用 γ -射线照射 Armos 纤维,发现经过照射后纤维表面含氧极性官能团增多,将处理后的 Armos 纤维与环氧树脂复合接枝,制备的复合材料其层间剪切强度提高 25.4%。

龙军等^[41]在等离子体作用下将偶联剂接枝到芳纶纤维 F-12 的表面,用来改善 F-12/环氧复合材料的界面结合状态,增强 F-12 与树脂间的作用力。当偶联剂含量为 2%(摩尔分数)时,复合材料的拉伸强度提高 20.8%。

2 结语

通过科研人员的不懈努力,我国在 PA 改性方面取得了可喜的成就,但与国外相比,仍有不小差距,在产品品质和生产成本上还需尽快提升。随着研究的不断深入,PA 在汽车、电子、航空等领域的应用将不断扩大,对其综合性能要求越来越高。共混改性具有工艺简单、研发周期短,更易于推广等优点,共混改性将成为未来的研究重点。此外,纳米复合材料可满足 PA 耐热、增韧等改性要求,应用前景较为广阔,未来 PA 的研究将朝着高强度、高性能、功能化的方向发展。

参考文献

- [1] 刘正英,杨鸣波.工程塑料改性技术[M].北京:化学工业出版社,2007:2-84.
- [2] 王萍丽,任中来,邹光继,等.半芳香族聚酰胺的发展与应用研究[J].化工新型材料,2016,44(6):233-235.
- [3] Alvi M U, Zulfikar S, Yavuz C T, et al. Influence of aminosilane coupling agent on aromatic polyamide/intercalated clay nanocomposites[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(21): 6908-6915.
- [4] Alaghemandi M, Gharibzadeh M R, Spohr E, et al. Thermal conductivity of polyamide-6,6 in the vicinity of charged and uncharged graphene layers: a molecular dynamics analysis[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(26): 14115-14122.
- [5] Hu Juan, Zhang Haobin, Hong Song, et al. Simultaneous improvement in both electrical conductivity and toughness of polyamide 6 nanocomposites filled with elastomer and carbon black particles[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(6): 2270-2276.
- [6] 江建第,张昆,刘重阳,等.脂肪族聚酰胺热膨胀行为的研究[J].高分子学报,2013(2):255-262.
- [7] 何建良,沈恒根,邓召良,等.间位芳香族聚酰胺三元共聚纤维的制备与性能[J].纺织学报,2015,36(12):11-15.

- [8] Xu Lu, Li Junjun, Wang Daoliang, et al. Structure of polyamide 6 and poly (*p*-benzamide) in their rod-coil-rod triblock copolymers investigated with in situ wide angle X-ray diffraction [J]. Polymer, 2011, 52(4): 1197-1205.
- [9] Li Junjun, Hang Youju, Cong Yuanhua, et al. Frustrated structures of polycaprolactam and poly(*p*-benzamide) in their rod-coil-rod triblock copolymers [J]. Polymer, 2010, 51(1): 232-239.
- [10] 万丽华, 翁志学, 黄志明, 等. 尼龙-1010 前期缩聚动力学 [J]. 化学学报, 2004, 55(1): 106-109.
- [11] 程晓敏, 汪乐春, 吴珊珊. 半芳香共聚酰胺的合成及热稳定性的研究 [J]. 化学学报, 2009, 67(9): 983-988.
- [12] Du Libo, Yang Guisheng. Synthesis and properties of SMA-g-PA6 and PPO blends via in situ active anionic polymerization of ϵ -caprolactam, comparing with MCPA6/PPO blends [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 108(5): 3419-3429.
- [13] 刘宇辰, 李迎春, 曲振, 等. 耐高温 PA10T/11 共聚尼龙的合成与表征 [J]. 塑料工业, 2012, 40(10): 20-23.
- [14] 胡国胜, 杜拴丽, 孙并臻. 透明聚酰胺 PA10I/11 的合成工艺参数探讨 [J]. 塑料工业, 2016, 44(6): 17-20.
- [15] 胡国胜, 杜拴丽, 孙并臻. 11-氨基十一酸对透明共聚酰胺 PA10I/11 力学性能的影响 [J]. 塑料科技, 2016, 44(7): 47-50.
- [16] 张洁, 田攀攀, 李新法, 等. PA6T/1010 共聚物热性能研究 [J]. 塑料科技, 2013, 41(2): 63-66.
- [17] 周磊, 孙莉, 薛为岚, 等. 尼龙 6/66/510 热熔胶合成与性能的研究 [J]. 高校化学工程学报, 2016, 30(6): 1348-1352.
- [18] 敖玉辉, 陈刚, 陈丽岩, 等. 聚对苯二甲酰对苯二胺-芳醚共聚物的合成与成纤性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(1): 26-29.
- [19] 何建良, 沈恒根, 邓召良, 等. 间位芳香族聚酰胺三元共聚纤维的制备与性能 [J]. 纺织学报, 2015, 36(12): 11-15.
- [20] 方春晖, 胡国胜, 张静静, 等. 熔融缩聚透明共聚酰胺的制备及表征 [J]. 工程塑料应用, 2016, 44(2): 111-115.
- [21] 焦贵宁, 胡国胜, 方春晖, 等. 透明 PADMD10/11 的制备及表征 [J]. 工程塑料应用, 2014, 42(11): 89-92.
- [22] Silva J, Machado A V, Maia J. Rheological behavior of compatibilized and non-compatibilized PA6/EPM blends [J]. Rheologica Acta, 2007, 46(8): 1091-1097.
- [23] 张景中, 何敏, 鲁圣军, 等. PA6/SMA/N-PMI 复合材料的热性能和力学性能研究 [J]. 塑料科技, 2014, 42(4): 48-51.
- [24] 何敏, 张景中, 鲁圣军, 等. PA6/SMA/N-PMI 共混物的制备及其性能研究 [J]. 塑料工业, 2014, 42(7): 86-89.
- [25] 张景中, 刘典新, 刘一春, 等. PA6/NMA 共混物的制备及其性能研究 [J]. 塑料科技, 2014, 42(10): 41-45.
- [26] Gallego R, García-López D, López-Quintana S, et al. Toughening of PA6/mEPDM blends by two methods of compounding, extruder and internal mixer: rheological, morphological and mechanical characterization [J]. Polymer Bulletin, 2008, 60(5): 665-675.
- [27] 田际波, 戴文利, 邹晓轩, 等. PA6/K-MAH 共混物的制备与性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(1): 226-229.
- [28] 陈学进, 吕广超, 许彦冰, 等. PA1012/SMA 共混物的制备及性能研究 [J]. 塑料工业, 2016, 44(10): 26-29.
- [29] Thomason J L. Structure-property relationships in glass reinforced polyamide, part 2: the effects of average fiber diameter and diameter distribution [J]. Polymer Composites, 2007, 28(3): 331-343.
- [30] Thomason J L. Structure-property relationships in glass-reinforced polyamide, part 3: effects of hydrolysis ageing on the dimensional stability and performance of short glass-fiber-reinforced polyamide 66 [J]. Polymer Composites, 2010, 28(3): 344-354.
- [31] 王军祥, 李凌, 葛世荣, 等. 表面处理碳纤维对增强尼龙复合材料性能影响 [J]. 中国矿业大学学报, 2002, 31(2): 158-161.
- [32] Chávez-Medellín R, Prado L A S D A, Schulte K. Polyamide-12/functionalized carbon nanofiber composites: evaluation of thermal and mechanical properties [J]. Macromolecular Materials & Engineering, 2010, 295(4): 397-405.
- [33] 郑雪琴, 刘方, 于利华. 碳纤维增强 PPO/PA6 共混物的研究 [J]. 中国塑料, 2013, 27(7): 43-47.
- [34] Mohsen R S, Saied N K, Ali Z, et al. Theoretical and experimental determination of tensile properties of nanosized and micron-sized CaCO_3 /PA66 composites [J]. Polymer Composites, 2009, 30(3): 274-280.
- [35] Yoo Y, Cui L, Yoon P J, et al. Morphology and mechanical properties of rubber toughened amorphous polyamide/MMT nanocomposites [J]. Macromolecules, 2010, 43(2): 615-624.
- [36] 张凯, 李迎春, 胡国胜. 原位聚合制备尼龙 610/改性蒙脱土纳米复合材料的研究 [J]. 工程塑料应用, 2013, 41(2): 30-32.
- [37] 方秀苇, 李小红, 余来贵, 等. 可反应性纳米 SiO_2 /尼龙 1010 复合材料的制备和力学性能 [J]. 材料研究学报, 2008, 22(5): 521-525.
- [38] 方秀苇, 张晓丽, 李小红, 等. 可反应性纳米 SiO_2 /尼龙 1010 复合材料的热性能和结晶行为 [J]. 塑料, 2009, 38(5): 95-97.
- [39] 徐翔民, 胡修池, 张予东, 等. 不同表面修饰纳米 SiO_2 /尼龙 1010 复合材料的热性能 [J]. 复合材料学报, 2011, 28(6): 71-79.
- [40] Zhang Y H, Huang Y D, Liu L, et al. Effects of γ -ray radiation grafting on aramid fibers and its composites [J]. Applied Surface Science, 2008, 254(10): 3153-3161.
- [41] 龙军, 张志谦, 魏月贞, 等. 接枝偶联剂对 F-12 纤维/环氧复合材料界面改性的研究 [J]. 复合材料学报, 2000, 17(3): 15-19.

收稿日期: 2018-06-08

修稿日期: 2019-07-15