

文章编号:1674-2869(2020)04-0395-06

# 超支化聚酯酰胺的合成及在尼龙加工中的应用

傅光华,王天晴,景 铮,陈恒杰,陶 齐,樊庆春\*

武汉工程大学化工与制药学院,绿色化工过程教育部重点实验室(武汉工程大学),  
湖北 武汉 430205

**摘 要:**为研究不同代数超支化聚酯酰胺(HBPEA)在尼龙6加工中的影响,以4-甲基六氢苯酐(MHHPA)和二异丙醇胺(DIPA)为原料,通过一步法熔融聚合的方式,制备了2种不同代数的超支化聚酯酰胺(HBPEA),并将其作为加工助剂与尼龙6(PA6)在双螺杆挤出机中共混。通过红外光谱、热失重分析仪、乌式黏度计分析了两种HBPEA的结构和热稳定性。通过对力学性能、流变行为的测试,研究了HBPEA质量分数对PA6的影响。结果表明:两种不同代数HBPEA的添加,都可以提升HBPEA/PA6共混物的流动性能和机械性能,其中,高代数HBPEA/PA6共混物的提升效果更好。当高代数HBPEA质量分数为1%时,高代数HBPEA/PA6共混物拉伸强度和弯曲强度达到最大值,分别为61.3、183.3 MPa。

**关键词:**超支化聚酯酰胺;热稳定性;尼龙6;流动性;力学性能

中图分类号:TQ323.6

文献标识码:A

DOI:10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.201911004

## Synthesis of Hyperbranched Polyester Amide and Its Application as an Additive in Nylon

FU Guanghua, WANG Tianqing, JING Zheng, CHEN Hengjie, TAO Qi, FAN Qingchun\*

School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Key Laboratory of Green Chemical Process  
(Wuhan Institute of Technology), Ministry of Education, Wuhan 430205, China

**Abstract:** To investigate the effects of hyperbranched poly(ester amide)s (HBPEA) with different generations on processing of nylon 6 (PA6), two HBPEAs with different generations were prepared with hexahydro-4-methylphthalic anhydride (MHHPA) and diisopropanolamine via one-step melt polycondensation. HBPEA was then used as a modification agent to process nylon 6 (PA6) using a twin-screw extruder. The resulting HBPEAs were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, thermo gravimetric analyzer and ubbelohde viscometer. The effects of HBPEAs on properties of nylon 6 were investigated by testing mechanical properties and rheological behavior. It is found that the HBPEA can improve the processing fluidity and mechanical properties of PA6, especially, the PA6 modified by HBPEA with higher generation shows better processing fluidity and mechanical properties. The tensile strength and flexural strength of the PA6 reach a maximum of 61.3 MPa and 183.3 MPa respectively when the mass fraction of HBPEA with higher generation is 1%.

**Keywords:** hyperbranched polyester amide; thermal stability; nylon 6; fluidity; mechanical properties

超支化聚合物[hyperbranched poly(ester amide)s, HBPEA]具有高度支化的三维准球形分子结构、大量末端官能团以及无链缠结等特点,因而表

现出良好的溶解性、较小的溶液或熔体黏度等独特的理化性质<sup>[1-2]</sup>。相比于树枝状聚合物的合成过程复杂,超支化聚合物在合成方式上更易于大规

收稿日期:2019-11-06

作者简介:傅光华,硕士研究生。E-mail:fgh811724548@163.com

\*通讯作者:樊庆春,博士,副教授。E-mail:fanwangle@163.com

引文格式:傅光华,王天晴,景铮,等.超支化聚酯酰胺的合成及在尼龙加工中的应用[J].武汉工程大学学报,2020,42(4):395-400.

模生产,有着工业化的良好基础,从而引起相关科研人员的广泛研究兴趣<sup>[3]</sup>。目前,超支化聚合物在涂料<sup>[4-6]</sup>、塑料改性<sup>[7-9]</sup>、药物载体<sup>[10-12]</sup>等方面有着良好的应用前景。

尼龙6(nylon 6, PA6)作为广泛应用的工程塑料之一,具有较好的拉伸强度与耐冲击能力。目前各国研究人员对PA6进行了大量研究,通过共混<sup>[13-14]</sup>、增韧<sup>[15]</sup>、扩链<sup>[16]</sup>等方法来改善其机械性能扩大其适用范围。

本文以4-甲基六氢苯酐(hexahydro-4-methyl-phthalic anhydride, 4-MHHPA)和二异丙醇胺(diisopropanolamine, DIPA)为原料合成HBPEA,通过一步法合成。反应过程操作简单,无副产物生成,无溶剂使用。通过测试两种不同代数的结构,热稳定性以及特性黏数,分析其理化性质来表征不同原料配比下的两种不同代数HBPEA的区别,同时将合成出的两种不同代数HBPEA用于与PA6共混,分析不同代数的两种HBPEA与PA6共混物的流动性能和力学性能。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

4-甲基六氢苯酐(hexahydro-4-methylphthalic anhydride, 4-MHHPA)(工业级,广州市裕晟化工有限公司);二异丙醇胺(diisopropanolamine, DIPA)(工业级,红宝丽集团股份有限公司);对甲苯磺酸(化学纯,国家集团化学试剂有限公司);PA6, YH750(湖南岳化化工股份有限公司)。

### 1.2 HBPEA的合成

本实验采用一步法熔融聚合的方式进行合成,将MHHPA和DIPA按一定比例投入到装有分水器和温度计及搅拌棒的四口烧瓶中,添加少量对甲苯磺酸作为超支化反应的催化剂,在145℃下保温反应2 h,升温至175℃并保温反应4 h,通过分水器和收集反应过程中产生的水,当没有水生成时,使用水循环真空泵对四口烧瓶进行抽真空0.5 h,反应结束后,倒出反应物,静置待其冷却凝固后得到淡黄色固体。其中以 $n(\text{DIPA}):n(\text{MHHPA})=22:21$ 的摩尔比合成的第三代HBPEA命名为HBPEA-3,以 $n(\text{DIPA}):n(\text{MHHPA})=46:45$ 的摩尔比合成的第四代HBPEA命名为HBPEA-4,其中MHHPA与DIPA合成的AB<sub>2</sub>单体的反应过程如图1(a)所示,在对甲苯磺酸的催化下,以过量的DIPA为核分子,合成出的HBPEA的反应过程如图1(b)所示。

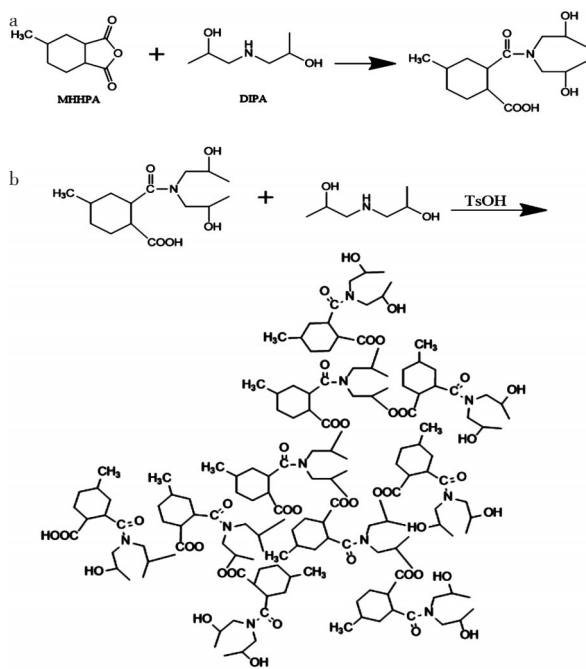


图1 两种物质的合成:(a) HBPEA中AB<sub>2</sub>单体, (b)HBPEA

Fig.1 Synthesis of two materials: (a) AB<sub>2</sub> monomer in HBPEA, (b) HBPEA

### 1.3 HBPEA与PA6共混物的制备

PA6新料需要在85℃的条件下在烘箱中干燥24 h,再将HBPEA-3和HBPEA-4作为加工助剂与PA6均匀混合0.5 h,调整双螺杆挤出机不同分区设定温度分别为220,225,235,230,235,225℃,预热一段时间,达到目标温度后,将混合好的HBPEA-3和PA6的混合料与HBPEA-4和PA6混合料倒入双螺杆挤出机,在造粒机中得到共混颗粒。其中HBPEA-3和HBPEA-4添加量分别为PA6质量分数的0%,0.4%,1.0%,2.0%,3.0%。

### 1.4 结构表征与性能测试

1.4.1 红外光谱测试 利用红外光谱仪,在600~4 000 cm<sup>-1</sup>的波段中进行测试。

1.4.2 热稳定性测试 热失重分析仪升温区间为从室温到600℃,升温速率设置为20℃/min,测试环境为氮气氛围。

1.4.3 熔融指数测试 取少量HBPEA-3和HBPEA-4与PA6共混后得到的共混料在干燥箱中完全烘干后,在负载2.16 kg,230℃的条件下,在熔融指数仪测试HBPEA-3和HBPEA-4与PA6共混物的熔融指数。

1.4.4 特性黏数测试 称取少量HBPEA-3和HBPEA-4分别溶解于N,N-二甲基甲酰胺(N,N-Dimethyl-formamide, DMF),配置成质量浓度为0.01 g/mL的稀溶液,随后将加热制冷循环槽温度

调整至 28 ℃,对试样在乌式黏度计中的流动时间反复测量,再分别计算 HBPEA-3 和 HBPEA-4 的特性黏数。

1.4.5 转矩流变仪测试 设置温度为 230 ℃,转速为 50 转/分,取 40 g 的 HBPEA-3 和 HBPEA-4 与 PA6 共混料,在转矩流变仪中,观察其力矩曲线,待曲线保持基本不变后,记录数据。

1.4.6 力学性能测试 将共混颗粒制备成样条,参考国家测试标准,在万能测试机上测试其力学性能。其中拉伸强度测试速率设置为 50 mm/min,弯曲强度测试速率设置为 2 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 HBPEA 的红外光谱分析

图 2 为 HBPEA-3 和 HBPEA-4 的红外光谱图,从图中可以看出两种不同代数的 HBPEA 在红外图谱上出现的峰的位置相似度极高,这表明合成出的两种 HBPEA 均具有相同种类的结构,并无新的结构产生。根据红外光谱上峰出现的位置,分析得出在 3 421 cm<sup>-1</sup>为 HBPEA 端羟基的特征吸收峰,2 932 cm<sup>-1</sup>为亚甲基的特征吸收峰,2 867 cm<sup>-1</sup>为甲基的特征吸收峰,1 728 cm<sup>-1</sup>为酯羰基的特征吸收峰,1 623 cm<sup>-1</sup>为酰胺基中羰基的特征吸收峰。新出现的酯键和酰胺键,表明实验成功合成出了 HBPEA。

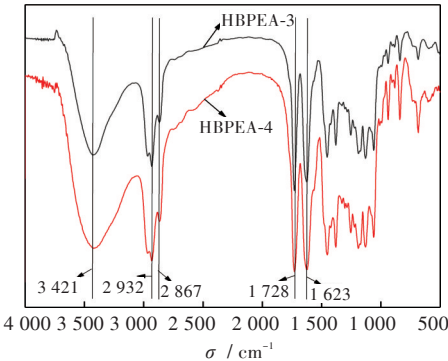


图2 两种不同代数 HBPEA 的 FT-IR 光谱  
Fig. 2 FT-IR spectra of two HBPEAs with different generations

2.2 HBPEA 的特性黏数及分子量

将少量 HBPEA-3 和 HBPEA-4 以 DMF 为溶剂配置成极稀的溶液,将加热制冷循环槽的温度调整为 28 ℃,其中根据特性黏数计算公式

$$\eta = \frac{[2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)]^{0.5}}{C}$$

式中 C 为样品实际质量浓度,η<sub>r</sub> 为相对黏度,计算

公式  $\eta_r = \frac{t}{t_0}$ , t 为待测聚合物溶液流动的时间, t<sub>0</sub> 为空白溶液流动的时间, η<sub>sp</sub> 为增比黏度,计算公式为 η<sub>sp</sub> = η<sub>r</sub> - 1。

其中 t<sub>1</sub>, t<sub>2</sub>, t<sub>3</sub> 分别为溶液在乌式黏度计中 3 次流动的时间, t 为溶液在乌式黏度计中流动的平均时间。HBPEA-3 的质量浓度为 0.010 58 g/mL, HBPEA-4 的质量浓度为 0.009 43 g/mL。

将表 1 中的数据带入特性黏数计算方程,得到 HBPEA-3 的特性黏数为 0.369 0 dL/g, HBPEA-4 的特性黏数为 0.466 2 dL/g。

再根据 Mark-Houwink 经验方程 [η] = kM<sup>a</sup>, 可以发现 ln[η] - ln M 是一条上翘的线<sup>[17]</sup>, 其中 k 和 α 为常数,与聚合物种类、溶剂类型和测试温度相关,因此 HBPEA-4 分子量更大,这表明更高代数的 HBPEA 分子有着更多的支化单元。

表 1 不同溶液在乌式黏度计中通过的时间

Tab.1 Passage times of different solutions in Ubbelohde viscometer				
样品编号	t <sub>1</sub> / s	t <sub>2</sub> / s	t <sub>3</sub> / s	t / s
空白溶液	29.98	30.44	30.01	30.14
HBPEA-3 溶液	43.45	43.64	43.38	43.49
HBPEA-4 溶液	45.43	45.45	45.31	45.40

2.3 HBPEA 的热稳定性

HBPEA-3 和 HBPEA-4 的 TGA 曲线如图 3 所示,升温速率为 20 ℃/min,加热环境为氮气氛围,可以看出在不同原料配比的情况下合成出的 HBPEA 均具备较好的热稳定性,其中,HBPEA-3 的 5%(质量分数)失重温度为 258 ℃,10%(质量分数)失重温度为 278 ℃,HBPEA-4 的 5%(质量分数)失重温度为 268 ℃,10%(质量分数)失重温度为 306 ℃,而 PA6 的加工温度在 220 ~ 275 ℃之间。这表明 HBPEA 具备良好的热稳定性,均可满足 PA6 加工的基本需求,并且更高代数的 HBPEA 在热稳定性表现更好。

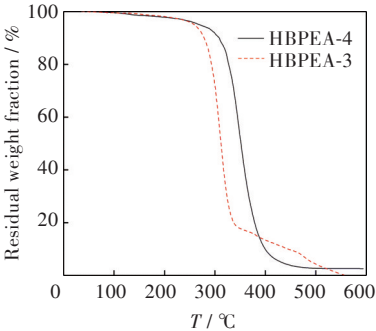


图3 两种不同代数 HBPEA 的 TGA 曲线  
Fig.3 TGA curves of two HBPEA with different generations

2.4 HBPEA 与 PA6 共混物的流动性能分析

2.4.1 HBPEA 与 PA6 共混物的熔融指数分析 图 4 为不同含量 HBPEA 与 PA6 共混颗粒在 230 ℃, 负载 2.16 kg 条件下的熔体流动速率。从图中可以看出, 当 HBPEA-3 添加量在 0.4% 和 1% 时, 其熔融指数变化不明显, 而添加量达到 3% 时, HBPEA-3 与 PA6 共混物的熔融指数才有了明显提升, 达到了 24.47 g(10 min), 相较于未添加加工助剂的 PA6 提升了 68%。当 HBPEA-4 添加 0.4% HBPEA 的情况下, 共混物的熔体流动速率有了明显的提升, 当 HBPEA 添加量达到 3% 时, 熔融指数达到了 30.21 g(10 min), 相较于未添加加工助剂的 PA6, 熔体流动速率提升了 87%。这表明合成出的不同代数 HBPEA 均能大幅提升 PA6 的熔融指数性能, 并且更高代数的 HBPEA 对 PA6 的熔融指数性能提升效果更好。

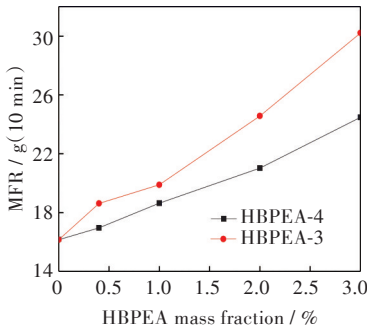


图 4 两种不同代数 HBPEA/PA6 共混物的熔体指数  
Fig. 4 Melt indices of two HBPEA/Nylon 6 Blends with different generations

2.4.2 HBPEA 与 PA6 共混物的转矩流变分析 为模拟 HBPEA 和 PA6 共混物在实际的加工生产情况, 采用转矩流变仪对其进行连续测试, 记录结果如图 5 所示, 其中图 5(a) 为 HBPEA-3 与 PA6 共混物的扭矩, 图 5(b) 为 HBPEA-4 与 PA6 共混物的扭矩, 图 5(c) 为不同添加量的两种 HBPEA 扭矩对比图。如图所示, 当 HBPEA-3 的添加量在 0%、0.4%、1%、2%、3% 时, 其平衡扭矩分别为 2.1、2.1、1.9、1.7、1.5 N·m, 当 HBPEA-4 的添加量在 0、0.4%、1%、2%、3% 时, 其平衡扭矩分别为 2.1、1.8、1.7、1.5、1.1 N·m。两种 HBPEA 的添加均可以明显降低 PA6 在实验过程中的平衡扭矩, 并且更高代数的 HBPEA 与 PA6 共混物的平衡扭矩降低趋势更加明显。同时分析熔融指数仪和转矩流变仪的数据可以发现, PA6 与 HBPEA 共混物的熔融指数与转矩流变仪中扭矩的数据有着相同的变化趋势。

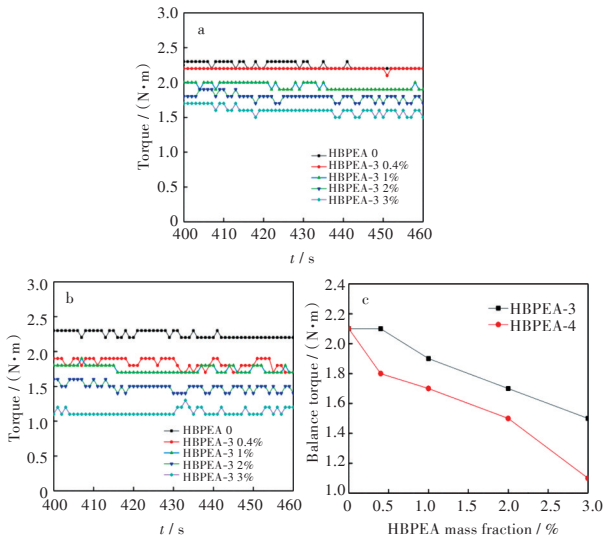


图 5 HBPEA 与 PA6 共混物的扭矩:  
(a)HBPEA-3/PA6, (b)HBPEA-4/PA6,  
(c) HBPEA-3/PA6 和 HBPEA-4/PA6 的平衡扭矩

Fig. 5 Torque of HBPEA /PA 6 blends:  
(a)HBPEA-3/PA6, (b)HBPEA-4/PA6, (c) balance torque for  
HBPEA-3/PA6 and HBPEA-4/PA6

2.5 力学性能测试

在万能电子拉力机上对其拉伸强度和弯曲强度进行测试, 其中拉伸强度测试参照 GB/T 1040—2006, 弯曲强度测试参照 GB/T 9341—2008。测试结果如图 6(a) 和图 6(b) 所示。

分析数据可得, 在添加量相同的情况下, HBPEA-4 与 PA6 的共混物的拉伸强度和弯曲强度均优于 HBPEA-3 与 PA6 的共混物。适量添加 HBPEA-4 可以提升 PA6 的拉伸强度和弯曲强度, 当添加量达到 1% 时达到最大值, 分别为 61.3 MPa 和 183.3 MPa, 相较于未添加加工助剂的 PA6, 其拉伸强度提升了 13.2%, 弯曲强度提升了 5.1%, 当 HBPEA-4 添加量达到 2% 时, 其力学性能开始有小幅下降。

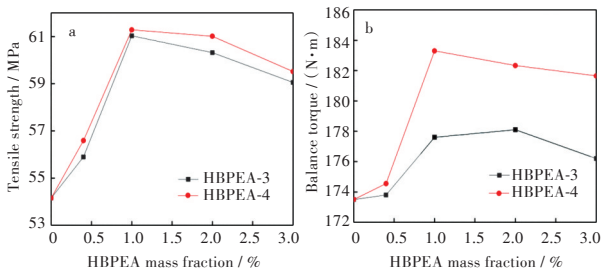


图 6 两种不同代数 HBPEA 与 PA6 共混物的机械性能:  
(a)拉伸, (b)弯曲

Fig.6 Mechanical properties of HBPEA and PA 6 blends  
with two different generations: (a)tensile strength,  
(b) bending strength



2.6 HBPEA 与 PA6 共混物的扫描电镜分析

图 7 为不同 HBPEA 含量与 PA6 共混物的扫描电镜图像,采用低温脆断的方式得到断面,设置放大倍率为 3 000 倍。相较于未添加加工助剂的 PA6,在添加两种不同代数的 HBPEA 后,其断裂处

的表面形貌呈现出大量的银纹和剪切带,并且在断裂面处,出现明显的滑移和褶皱,这表明 HBPEA 的添加可以明显提升其共混物的冲击强度,在添加量达到 3% 的情况下,断面形貌中的褶皱和银纹减少,表明其冲击强度开始出现小幅下降。

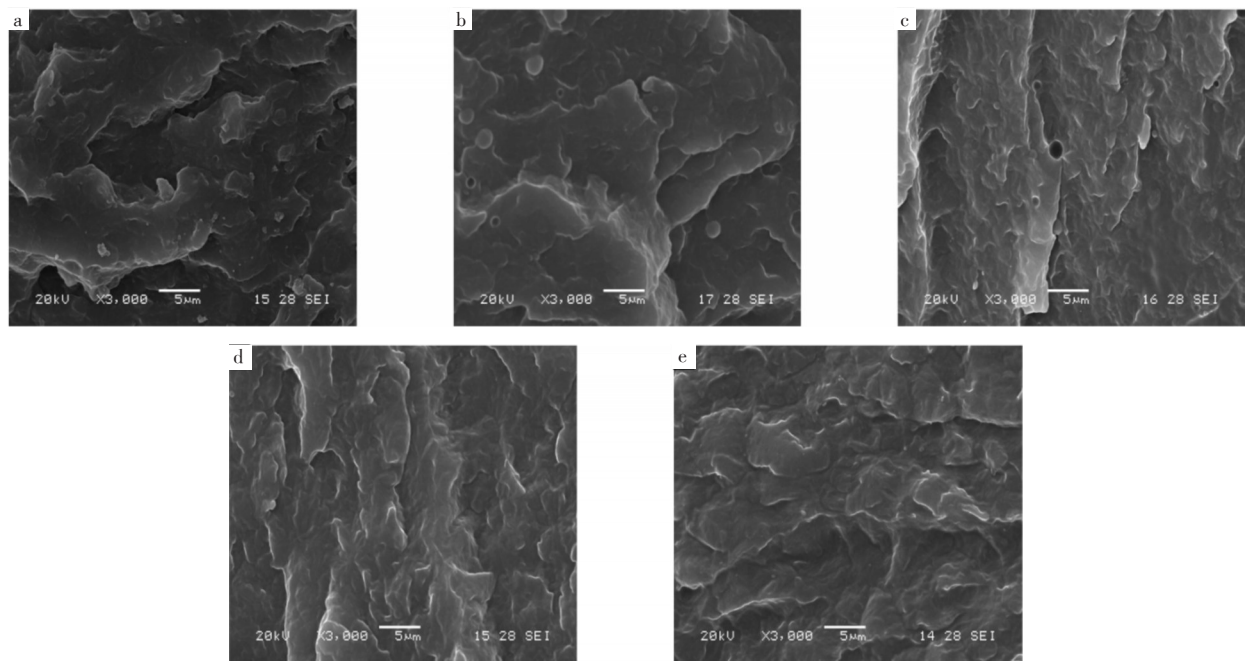


图 7 样品的 SEM 图:(a)PA6,(b)PA6+1%HBPEA-3,(c)PA6+3%HBPEA-3,(d)PA6+1%HBPEA-4,(e)PA6+3%HBPEA-4  
Fig. 7 SEM images of samples:(a)PA6,(b)PA6+1%HBPEA-3,(c)PA6+3%HBPEA-3,(d)PA6+1%HBPEA-4,(e)PA6+3%HBPEA-4

在添加量相同的情况下,再对比相同添加量 HBPEA-3 与 HBPEA-4 后对 PA6 产生的影响,可以明显发现,添加 HBPEA-4 后 PA 断裂面出现的银纹和褶皱更加明显,这表明更高代数的 HBPEA 与 PA6 共混物的抗冲击性更好。

3 结 论

- 1)通过一步法成功合成出了两种不同代数的 HBPEA,其中 HBPEA-3 失重 5%(质量分数)的温度为 258 ℃,特性黏数为 0.369 0 dL/g;HBPEA-4 失重 5%(质量分数)的温度为 268 ℃,特性黏数为 0.466 2 dL/g。
- 2)流动性测试和力学性能测试表明,不同代数的 HBPEA 都可以提高 PA6 共混物的流动性,并且随着含量的增加,其流动性提升更大,适量的添加 HBPEA 可以小幅提升 PA6 的拉伸强度与弯曲强度。
- 3)相比于 HBPEA-3,HBPEA-4 在热稳定性上有着明显的优势,对 PA6 的流变性能和机械性能

改善效果更好,是一种更优秀的 PA6 的加工助剂。

参考文献

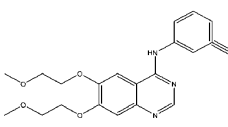
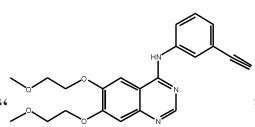
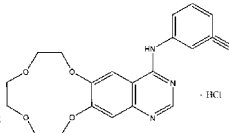
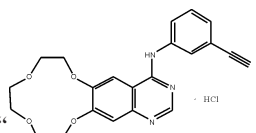
[1] SEILER M, ROLKER J, ARLT W. Phase behavior and thermodynamic phenomena of hyperbranched polymer solutions [J]. Macromonomers, 2003, 36(6): 2085–2092.  
[2] 曲忠先,焦剑,王轶洁,等. 超支化聚合物的研究进展 [J]. 材料导报,2006(3): 25–28.  
[3] 陈希,王训迢,宁卓远. 超支化聚合物合成方法及应用研究进展 [J]. 现代化工,2016,36(10): 16–20.  
[4] HAN J, LIU T, ZHANG S, et al. Hyperbranched polymer assisted curing and repairing of an epoxy coating [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(16): 6466–6475.  
[5] 张良均,王治国,童身毅. 涂料用聚(酯-酰胺)超支化聚合物合成与性能研究 [J]. 涂料工业,2004,34(7): 11–13.  
[6] 王兴元,罗运军,夏敏. 超支化聚合物在紫外光固化涂料中的应用研究进展 [J]. 化工新型材料,2008,36(3): 15–17, 26.  
[7] 汪羽翎,李武松,刘聪聪,等. 超支化聚酯酰胺的合成

- 及在聚碳酸酯加工中的应用[J]. 高分子学报, 2017(8):1304-1311.
- [8] YAN H, ZHAO Z L, GE W J, et al. A novel hyperbranched polyurea as charring agent for simultaneously improving flame retardancy and mechanical properties of ammonium polyphosphate/polypropylene composites [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56(30): 8408-8415.
- [9] 樊庆春, 段菲红, 郭怀兵, 等. 超支化聚酯与聚丙烯共混物的结晶及力学性能 [J]. 武汉工程大学学报, 2012, 34(10):54-57.
- [10] 杨苏芳, 刘国华, 康荣荣, 等. 超支化共聚物在药物载体中的应用 [J]. 中国医药工业杂志, 2013, 44(11): 1160-1165.
- [11] PANG Y, LIU J Y, WU J L, et al. Synthesis, characterization, and in vitro evaluation of long-chain hyperbranched poly (ethylene glycol) as drug carrier [J]. Bioconjugate Chemistry, 2010, 21(11): 2093-2102.
- [12] 王葛廉, 郑涛, 周倩, 等. 超支化/星型双亲性聚合物作为药物载体研究新进展 [J]. 高分子通报, 2015(12):1-14.
- [13] SHI D, KE Z, YANG J H, et al. Rheology and morphology of reactively compatibilized PP/PA6 blends [J]. Maco-molecules, 2002, 35(21): 8005-8012.
- [14] 尹远, 汪艳, 陈神星, 等. 用于三维打印的蒙脱土改性尼龙丝材的性能 [J]. 武汉工程大学学报, 2018, 40(2):176-179, 185.
- [15] 梁全才, 邱桂学. PA6增强增韧改性研究进展 [J]. 塑料科技, 2009, 37(8):80-83.
- [16] 宗胜男, 胡国胜, 张静婷, 等. 环氧类扩链剂制备高黏度尼龙6及其性能表征 [J]. 工程塑料应用, 2014(7):30-33.
- [17] 陈立班, 倪尔霞, 杨淑英, 等. 从GPC和特性粘数计算高聚物各种平均相对分子质量的新方法[J]. 分析测试学报, 1995(3):24-28.

本文编辑:张 瑞

## 勘误:作者更正声明

由于我们的工作疏忽,导致发表在《武汉工程大学学报》2020年第42卷第3期246-252页《非小细胞肺癌相关治疗药物的研究进展》一文中部分图中的药物化学结构式出现错误,特向《武汉工程大学学报》编辑部及本文读者致以诚挚的歉意!现更正如下:

- 原文图6中所示的厄洛替尼结构式“”更正为“”;
- 原文图8中所示的盐酸埃克替尼结构式“·HCl”更正为“·HCl”。

徐诗琦 巨修练  
2020年7月16日