

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.03.001

制备方式对 PA6/PA6-66-1010 共混物结构与性能的影响 *

韩惠琴,林志勇,陈郡,钱浩

(华侨大学材料科学与工程学院,厦门 361021)

摘要:采用原位共混和熔融共混分别制备了尼龙(PA)6/PA6-66-1010 共混物。利用傅里叶变换红外光谱仪、差示扫描量热仪、动态热机械分析、力学性能测试和扫描电子显微镜对共混物的内部氢键作用、结晶熔融行为、玻璃化转变温度、力学性能及拉伸断裂形貌进行了表征。结果表明,原位共混物的分子链段的运动性和柔性好于熔融共混物,结晶温度、熔融温度、结晶度均低于熔融共混物,强度和韧性均优于熔融共混物。

关键词:原位共混;熔融共混;尼龙 6-66-1010;尼龙 6;氢键

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)03-0004-05

Influence of Preparation Methods on Structure and Properties of PA6 / PA6-66-1010 Blends

Han Huiqin, Lin Zhiyong, Chen Jun, Qian Hao

(School of Material Science and Engineering, Hua Qiao University, Xiamen 362021, China)

Abstract: The blends composed of polyamide (PA) 6 and ternary polymerization nylon (PA6-66-1010) were obtained respectively by melt-mixing and in-situ blending. The intermolecular hydrogen bonding interaction, crystallization and melting behaviors, glass transition temperature, mechanical properties and tensile fractured surface morphology of the blends were characterized by Fourier transform infrared spectrophotometer, differential scanning calorimetry, dynamic mechanical analysis, mechanical property test and scanning electron microscope. The results suggested that the molecular chain motion and flexibility of in-situ blends were better than melt-mixing blends. The crystallizing temperature, melt temperature and crystallinity of in-situ blends were lower than those of melt-mixing blends, in addition, the former's strength and toughness were all superior to the later.

Keywords: in-situ blending; melt-mixing; PA6-66-1010; PA6; hydrogen bonding

聚合物共混时组分相互扩散、均匀分散及分散相在基体结构中的分散能力和稳定程度是影响聚合物共混物形态结构和性能的重要因素^[1]。目前,通过共混制备尼龙(PA)6合金已经成为增韧 PA6 的一种重要方法。不同的共混方法会使得共混物中分散相和基体间的相容性有很大的差异,所得共混物的最终结构与性能也千差万别^[2-6]。己内酰胺熔体黏度低、极性低,具有很强的溶解与分散能力^[7];而三元共聚 PA (PA6-66-1010) 含有酰胺键,极性较高且与己内酰胺可以形成氢键,两者具有良好的相容性。己内酰胺引发阴离子开环聚合后反应速度极快,聚合体系在短时间内黏度急剧增加^[8],使得 PA6-66-1010 在共混物中能保持良好的分散而不发生聚集。因此利用阴离子开环聚合制备原位共混 PA6 / PA6-66-1010 体系能有效改善 PA6 的一些性能,拓展其应用范围。笔者分别通过熔融共混和原位共混制备了 PA6 / PA6-66-1010 共混物,探讨了制备方式对共混物结构与性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

己内酰胺:聚合级,湖南岳阳石油化工厂;

PA6-66-1010:工业级,上海赛璐化工股份有限公司;

PA6:工业级,集盛实业股份有限公司;

氢氧化钠(NaOH):分析纯,中国医药上海化学试剂公司;

2,4- 甲苯二异氰酸酯(2,4-TDI):分析纯,天津市化学试剂研究所。

1.2 主要设备及仪器

电热恒温鼓风干燥箱:DHG-9240A 型,上海精宏实验设备有限公司;

双螺杆挤出机:SHJ-30 型,南京杰恩特机电有

* 国家自然科学基金项目(50673030)、教育部科学技术研究重点项目(207146)、福建省自然科学基金项目(E0710014)

联系人:林志勇,教授,主要从事聚合物复合体系研究

收稿日期:2011-12-10

限公司;

注塑机:EM80-V 型,震德塑料机械有限公司;

微机电子万能试验机:CMT-6104 型,深圳新三思计量技术有限公司;

摆锤冲击试验机:ZBC-4 型,深圳新三思材料检测有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC 200F3 型,德国 Netzsch 公司;

动态热机械分析(DMA)仪:DMA 242 型,德国 Netzsch 公司;

场发射扫描电子显微镜(SEM):S-4800 型,日本 Hitachi 公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nexus TM 型,美国 Nicolet 公司。

1.3 试样制备

(1)原位共混法:将等量的己内酰胺分别装在两个烧瓶中(编号为 I、II 瓶),在 160℃ 下保持真空(真空度为 -13.3 Pa)熔融 30 min 后,将定量的 PA6-66-1010 粒料加入到 I 瓶中,继续保持真空并不断搅拌。同时向 II 瓶中加入 0.2% 的 NaOH,保持真空除去反应生成的水,待 PA6-66-1010 完全溶解后,将 II 瓶中的熔体倒入 I 瓶中,并迅速加入 0.4% 的 2,4-TDI,混合均匀后,迅速将熔体倒入模具中在 170℃ 下反应 30 min,冷却模具,取出试样。将所得的试样在沸水中浸泡煮 5 h,除去试样中残余的单体和低聚物,最终在 100℃ 的鼓风烘箱中充分干燥备用。按相同工艺制备单体浇铸 PA6(MCPA6),作为与原位共混物的对比试样。

(2)熔融共混法:将 PA6 和 PA6-66-1010 置于 100℃ 的鼓风干燥箱中干燥 48 h。按规定的配比将 PA6 和 PA6-66-1010 混合均匀后,在双螺杆挤出机中挤出造粒,挤出机料筒各段温度分别为 150,220,230,235,240 和 230℃,主机螺杆转速 110 r/min,喂料螺杆转速 12 r/min,切粒机转速 300 r/min。所得粒料在 100℃ 的鼓风干燥箱中干燥 24 h 后经注塑机注塑试样。注塑机各段的加热温度分别为 200,215,220℃。按相同工艺制备纯 PA6 粒料,作为与熔融共混物的对比试样。

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040-2006 测试,拉伸速率为 20 mm/min,试样尺寸为 (150.0 ± 2) mm $\times$ (10.0 ± 0.2) mm $\times$ (4.0 ± 0.2) mm;

弯曲性能按 GB/T 9341-2000 测试,跨度为

60 mm,速度为 2 mm/min,规定挠度为 6 mm,试样尺寸为 (80.0 ± 2) mm $\times$ (10.0 ± 0.2) mm $\times$ (4.0 ± 0.2) mm;

缺口冲击强度按 GB/T 1043-1993 测试,缺口类型为 B 型,试样尺寸为 (80.0 ± 2) mm $\times$ (10.0 ± 0.5) mm $\times$ (4.0 ± 0.2) mm;

DSC 测试:温度和热焓用金属钢标样标定,在 N₂ 气氛保护下,试样从室温以 10℃/min 升温至 250℃,恒温 5 min 以消除热历史,然后再以 10℃/min 降温至 30℃,恒温 5 min,最后以 10℃/min 升温到 250℃,分别记录对应的熔融曲线;

玻璃化转变温度(T_g)测试:利用 DMA 仪进行测试,测试频率为 1 Hz,升温速率 3℃/min,扫描范围为 -120~170℃,试样尺寸为 50.0 mm $\times$ 10.0 mm $\times$ 4.0 mm;

SEM 测试:将拉伸试样断面经真空干燥后进行真空镀金,用 SEM 观察试样的拉伸破坏形貌并拍照;

FTIR 测试:采用 FTIR 仪于透射模式下进行测试,分辨率为 2 cm⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 制备方式对 PA6/PA6-66-1010 共混物内部氢键作用的影响

图 1 为不同制备方式下 PA6/PA6-66-1010 共混物的 FTIR 谱图。

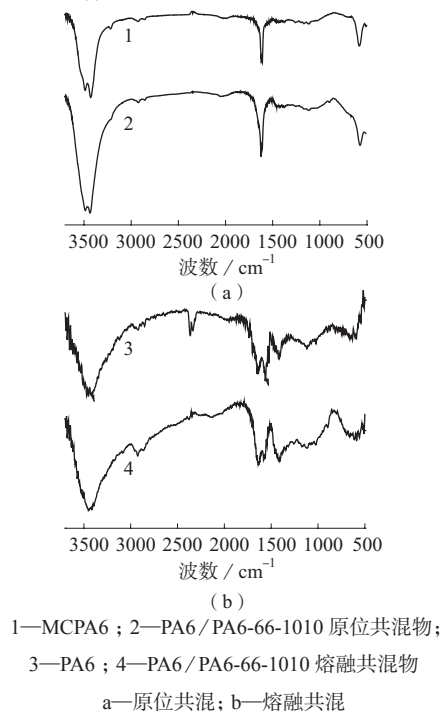


图 1 不同制备方式下 PA6/PA6-66-1010 共混物的 FTIR 谱图

由图1可知,在原位共混物中,其—NH—伸缩振动峰由 3428.87 cm^{-1} 处向高波数移动到 3434.66 cm^{-1} 处,蓝移了近6个波数;C=O对称伸缩振动峰由 1610.30 cm^{-1} 处向高波数方向移动到 1623.80 cm^{-1} 处,蓝移了近13个波数;C=O的面外弯曲振动峰由 582.41 cm^{-1} 处向低波数移动到 580.48 cm^{-1} 处,红移了2个波数。熔融共混物中,—NH—与C=O伸缩振动吸收峰移动的波数均在2个波数以下,基本保持不变。由于分散相PA6-66-1010与MCPA6具有相同的官能团,MCPA6中的酰胺基团与PA6-66-1010中的酰胺基团容易形成分子间氢键。因此—NH—和C=O的伸缩振动所需能量增大,使得FTIR谱图中其相应的吸收峰发生蓝移。由于原位共混物中分散相在基体中的分散程度优于熔融共混物,原位共混物中分散相与基体间的氢键作用比熔融共混物大,因此原位共混物中—NH—和C=O发生蓝移的波数较多。

2.2 制备方式对PA6/PA6-66-1010共混物 T_g 的影响

图2为不同制备方式下PA6/PA6-66-1010共混物的DMA谱图(编号 i_0 、 i_4 、 i_8 分别表示原位共混物中PA6-66-1010的质量分数为0,4%,8%;编号 m_0 、 m_4 、 m_8 分别表示熔融共混物中PA6-66-1010的质量分数为0,4%,8%)。

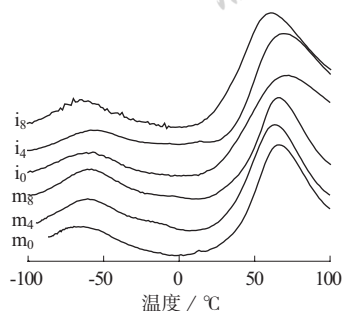


图2 不同制备方式下PA6/PA6-66-1010共混物的DMA谱图

由图2可得到不同制备方式下共混物的 T_g ,如表1所示。

表1 不同制备方式下共混物的 T_g

配方编号	$T_g / ^\circ\text{C}$	配方编号	$T_g / ^\circ\text{C}$
i_0	72.50	m_0	66.10
i_4	66.70	m_4	63.20
i_8	64.00	m_8	66.00

由图2和表1可以看出,当共混物中没有分散相或者分散相含量较低时,原位共混物的 T_g 比熔融共混物高;而当分散相含量提高后,原位共混物的 T_g 低于熔融共混物。从不同的制备方式来看,原位

共混物随着分散相含量的增加,其 T_g 逐渐降低,而熔融共混物基本不变。原位共混过程中分散相在基体中具有良好的分散效果,PA6-66-1010分子链穿插于PA6基体分子链之间,扩大了基体分子链间的空间,从而使得原位共混物的链段松弛变得容易。而熔融共混过程中高分子熔体的黏度大,在双螺杆作用下,难以分散均匀且分散相的尺寸相对较大,与基体的作用点少,对共混物分子链柔性的改善有限,因此熔融共混物随着分散相含量的增加,其 T_g 并没有较大的变化。当分散相含量较低时,由于普通PA6的分子量一般在3万以下,而MCPA6分子量在3.5~10万左右,密度也较大,因而原位共混物的链段松弛转变比熔融共混物困难;而当分散相含量提高之后,由于其与PA6基体的作用使得基体分子链柔性大大增加,从而使共混物的 T_g 降低明显,且低于相同分散相含量的熔融共混物。由此可见,原位共混良好的分散作用对基体分子链段的柔性起到了很好的改善效果。

2.3 制备方式对PA6/PA6-66-1010共混物结晶熔融行为的影响

图3为不同制备方式下PA6/PA6-66-1010共混物的结晶熔融曲线,其相应参数归纳于表2。

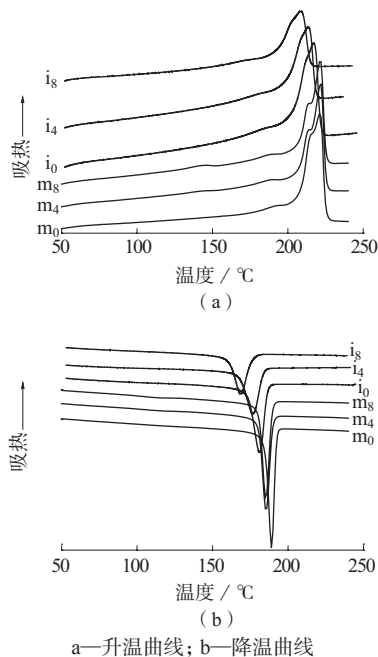


图3 不同制备方式下PA6/PA6-66-1010共混物的结晶熔融曲线

从图3和表2可以看出,原位共混物的结晶温度(T_c)、熔融温度(T_m)、结晶度均比熔融共混物低。在共混物中,由于分散相PA6-66-1010与基体均有酰胺键,PA6-66-1010分子链分散于基体中能取代部

表 2 不同制备方式下 PA6/PA6-66-1010 共混物的结晶性能

配方编号	$T_c / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$	熔融焓/ $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	结晶度/%
i_0	181.20	217.20	46.65	20.28
i_4	176.80	213.60	37.36	16.24
i_8	168.70	206.60	34.63	15.06
m_0	189.10	221.20	48.20	25.37
m_4	185.40	221.70	43.24	22.76
m_8	185.30	221.40	41.14	21.65

分基体分子链间的氢键,在分散相与基体间形成氢键作用,破坏基体分子间规整的氢键排列结构,影响基体晶体结构的完善性,从而使得其结晶度降低。相对于熔融共混物,原位共混物分散相 PA6-66-1010 在基体间的分散更为均匀,原位共混物中分散相在基体分子链间的作用点多,对基体分子链间氢键作用的破坏明显,对其结晶完善性的影响较大,因此原位共混物的结晶度、 T_c 和 T_m 比熔融共混物低。

2.4 制备方式对 PA6/PA6-66-1010 共混物力学性能及其断裂形貌的影响

图 4 为不同制备方式下 PA6/PA6-66-1010 共混物的力学性能。

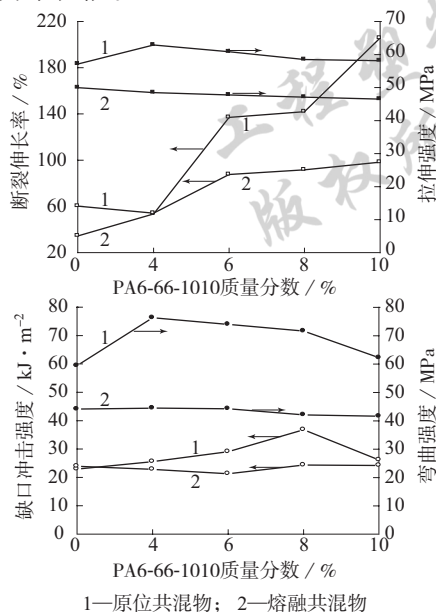
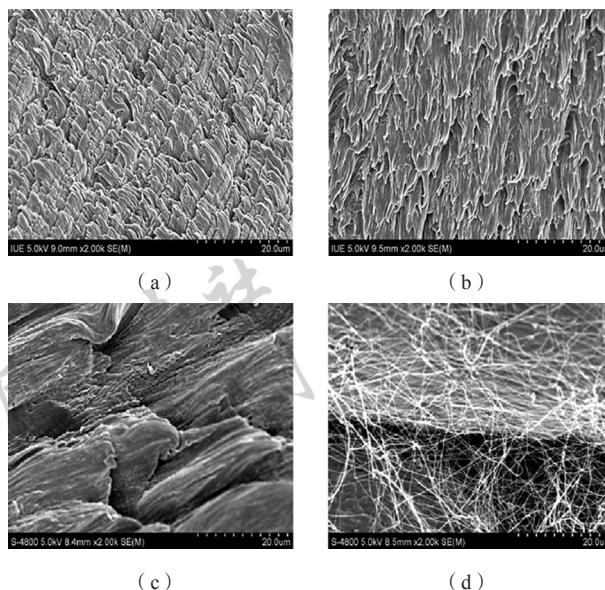


图 4 不同制备方式下 PA6/PA6-66-1010 共混物的力学性能

从图 4 可以看出,在相同分散相含量下原位共混物的拉伸强度、缺口冲击强度、弯曲强度均比熔融共混物高。且当分散相含量高于 6% 时,原位共混物的断裂伸长率远远高于熔融共混物。这也表明原位共混物的强度和韧性均比熔融共混物好。基于 MCPA6 相对 PA6 性能上的优势,原位共混物的强度比熔融共混物高。由于原位共混过程良好的分散性,使得共混物的分子链柔性优于熔融共混物,其晶体结构的完善性低于熔融共混物,因而原位共混物

的韧性高于熔融共混物。当分散相含量较低时,由于基体性能上的优越性,原位共混物主要在强度上优于熔融共混物;当分散相含量较高时,由于 PA6-66-1010 在基体中的作用点增多,与基体形成的分子间氢键增多,对晶体结构规整性的影响增大,从而使得原位共混物的韧性高于熔融共混物。

图 5 为不同制备方式下 PA6/PA6-66-1010 共混物拉伸断面的 SEM 照片。



(a) PA6 ; (b) PA6/PA6-66-1010 熔融共混物;
(c) MCPA6 ; (d) PA6/PA6-66-1010 原位共混物

图 5 不同制备方式下 PA6/PA6-66-1010 共混物拉伸断面的 SEM 照片

由图 5 可以看出,熔融共混物与纯 PA6 的断裂形貌相似,呈现“毛翅状”形态,但熔融共混物的“毛翅”相对较长;纯 MCPA6 的断裂形貌也为相似的“毛翅状”形态,而原位共混物拉伸断面上呈现出很多长纤维交叉覆盖的形貌。在拉伸过程中,片晶经过滑移形成小晶粒,再进一步取向、结晶形成高度取向的分子链束,当材料断裂时,断面上则呈现出分子链束的断裂形貌。由于 PA6 与 MCPA6 具有良好的结构规整性,片晶间不易产生滑移,形成的小晶粒尺寸较大,断裂后呈现“毛翅状”。当添加 PA6-66-1010 后,熔融共混使得分散相在 PA6 基体中的分散尺寸较大,对基体影响较小,因此其断裂形貌也呈现“毛翅状”,只是“毛翅”相对较长。原位共混则使得 PA6-66-1010 在基体中形成良好的分散,甚至可能是分子水平的分散。PA6-66-1010 分子链穿插于基体分子链之间,两者的酰胺基形成了氢键作用,一方面破坏了基体分子链间的结构规整性,使得其分子

链的活动性增加,另一方面这些氢键作用成为共混物的物理交联点,在这些点上,由于结构的不对称性使得其氢键作用相对较弱,当进行拉伸时,这些点的氢键容易断裂。分散相分子链在片晶之间起到类似于“滚轴”的作用,使得结构中的片晶更容易发生滑移。片晶滑移、断裂形成的小晶粒尺寸很小,当在拉伸作用下再取向、结晶而形成的高度取向的分子链束就会变得很细,拉伸断裂后,断面上就呈现出纤维状形貌。可见,原位共混使得分散相分散均匀,影响了共混物的结构从而改善了其韧性。

3 结论

(1) PA6/PA6-66-1010 原位共混物中分散相与 PA6 基体间的氢键作用强于熔融共混物,增加了基体分子链间的空间,使得原位共混物中 PA6-66-1010 分散更为良好,其 T_g 低于熔融共混物,分子链柔性较好。

(2) 原位共混使 PA6-66-1010 影响了 PA6 晶体结构的规整性,使得原位共混物的结晶度、结晶温度、熔融温度低于熔融共混物。但分散相对基体的增韧作用比熔融共混过程更加明显,因此原位共混物不仅强度高于熔融共混物,其韧性也优于熔融共混物。

参考文献

- [1] 曼森 J A, 斯珀林 L H. 聚合共混物及复合体系 [M]. 汤华远, 李世荣, 郑倩瑜, 译. 北京: 化学工业出版社, 1983.
- [2] Du Libo, Yang Guisheng. Synthesis and properties of SMA-g-PA6 and PPO blend via in situ active anionic polymerization of ϵ -caprolactam, comparing with MCPA6/PPO blends [J]. J Appl Polym Sci, 2008, 108: 3419-3429.
- [3] Ou Yuchun, Si Mayu, Yu Zhongzhen. Nonisothermal crystallization kinetics of in situ polyamide-6 blended with poly (phenylene oxide) [J]. J Appl Polym Sci, 1999, 73: 767-775.
- [4] Pei Aihua, Liu Andong, Xie Tingxiu, et al. A new strategy for the preparation of polyamide 6 microspheres with designed morphology [J]. Macromolecules, 2006, 39: 7801-7804.
- [5] Pei Aihua, Liu Andong, Xie Tingxiu, et al. Blends of immiscible polystyrene/polyamide 6 via successive in-situ polymerizations [J]. Macromol Chem Phys, 2006, 207: 1980-1985.
- [6] Takayanagi M. Polymer composites of rigid and flexible molecules: system of wholly aromatic and aliphatic polyamides [J]. Macromol Sci Phys, 1980, B17 (4): 591.
- [7] Pillay S, Vaedya U K, Janowski G M. Liquid molding of carbon fabri-reinforced nylon matrix composite laminates [J]. J Thermoplastic Compos Mater, 2005, 18 (6): 509-527.
- [8] Alfonso G C, Cirillo G, Russo S, et al. Adiabatic polymerization of ϵ -caprolactam in presence of calcium chloride. Thermodynamic and kinetic aspects [J]. Eur Polym J, 1983, 19 (10-11): 949-953.

巨石集团“玻璃纤维全氧燃烧高技术产业化示范工程”项目通过验收

2011年12月26日,巨石集团有限公司承担的国家发改委循环经济高技术产业化重大专项项目——“玻璃纤维全氧燃烧池窑拉丝技术高技术产业化示范工程”顺利通过了项目竣工验收。本次竣工验收是中国建筑材料集团有限公司受国家发改委高技术产业司委托,主持并组织国内有关专家组成验收委员会进行验收的。

“玻璃纤维全氧燃烧池窑拉丝技术高技术产业化示范工程”项目对我国玻璃纤维工业的技术进步和产业升级具有引领和示范作用,经济效益、环境效益及社会效益显著。

验收委员会认为,该项目全面地完成了批复的建设任务,达到了国家循环经济高技术产业化示范工程项目的要求,同意该项目通过验收。建议加强推广应用,带动产业结构调整,促进产业技术进步。(工程塑料网)

国际电信巨头力推塑料光纤通讯

国际电信巨头及各大运营商正加大未来家庭网络及互联互通中塑料光纤技术应用的力度与步伐。国外研究塑料光纤系统的应用与我国有所不同,各发达国家都是由大公司或者政府部门直接介入塑料光纤的标准及应用研究,按步骤有序地推进塑料光纤通信的应用。

欧洲方面,目前瑞士电信正在家庭网关和机顶盒之间

安装 Opto Lock B 接口做为其 IPTV 推广的一部分。带有 OptoLock B 的以太网塑料光纤适配器被法国电信使用在它的客户群中。塑料光纤网络产品也已在葡萄牙电信公司 (Portugal Telecom)、西班牙电信公司 (Telefonica)、意大利电信公司 (Telecom Italia)、奥地利电信公司 (Austria Telecom) 进行试点项目或现场实验。

塑料光纤接口 Opto Lock B 已被摩托罗拉设计于其下一代机顶盒平台上,与此同时,思科和法国汤姆逊公司 (Thomson) 也在进行接口植入项目,将 Opto Lock B 收发器植入到主要设备提供商的每一个新机顶盒和家庭网关中。

美国方面,美国电话电报公司 (AT&T) 已于 2010 年 5 月完成关于塑料光纤 (POF) 在 IPTV 中应用的实验,下一步是在 350 个单位多住户单元和 50 个家庭住房项目中做塑料光纤示范工程。

塑料光纤系统应用目前正成为一个全球课题。我国塑料光纤系统应用虽然起步较晚,但却迎来了一个最好的时机,同时,我国市场也是全球最大的市场。2010年6月,我国“光纤之父”赵梓森表示:“塑料光纤的特性使得它具备取代五类线或者 Wi-Fi 的能力,也有助于运营商打造一个端到端的全光网络,实现家庭环境内的三网融合。”但他同时指出,塑料光纤市场仍需进一步地培育,包括技术标准、市场需求、产业链协同等。(工程塑料网)