

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.06.020

尼龙66与尼龙6及其共混物的熔融与结晶行为

张永,周华龙,王丰,岑茵,梁惠强,孙东海

(上海金发科技发展有限公司,上海 201714)

摘要:分别将尼龙66(PA66)、尼龙6(PA6)以及不同比例的PA66/PA6共混物,经双螺杆挤出机挤出造粒,得到不同类型的PA粒料。使用自动黏度测定仪测试了挤出加工前后PA66和PA6的相对黏度,其中PA66和PA6的相对黏度分别下降了10.1%和2.5%。结果表明,PA66与PA6经过双螺杆挤出加工后都产生了降解现象,且在相同的加工条件下,PA66比PA6降解得更快。采用衰减全反射傅里叶变换红外光谱(ATR-FTIR)与差示扫描量热(DSC)法研究了PA66、PA6及其不同比例共混物的熔融与结晶行为。结果表明,加工历史对PA66与PA6的熔融与结晶行为影响很大,当两者共混时,PA6质量分数超过40%时共混物才开始出现PA6的熔融峰与结晶峰。

关键词:尼龙66;尼龙6;熔融;结晶

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)06-0086-04

Melting and Crystallization Behaviors of Nylon 66 and Nylon 6 and Their Blends

Zhang Yong, Zhou Hualong, Wang Feng, Cen Yin, Liang Huiqiang, Sun Donghai
(Shanghai Kingfa Science and Technology Co., Ltd., Shanghai 201714, China)

Abstract: Nylon 66(PA66), nylon 6(PA6) and their compounds with different proportions were obtained through twin screw extruder. The relative viscosity of PA66 and PA6 was tested by automatic viscosity meter, fell by 10.1% and 2.5% respectively. The results indicate that the degradation phenomena of PA66 and PA6 are produced by twin-screw extruder processing. Furthermore, PA66 degrade faster than PA6 under the same processing condition. The melting and crystallization behaviors were studied by attenuated total reflection infrared spectroscopy (ATR) and differential scanning calorimetry (DSC). The results indicate that processing history play a key part on melting and crystallization behavior of PA66 and PA6. For the blends, melting and crystallization peaks of PA6 could not be found unless its content exceeds 40%.

Keywords: nylon 66; nylon 6; melting; crystallization

尼龙(PA)是一种半结晶性高分子,分子链之间存在强烈的氢键作用,使其具有良好的结晶性、化学稳定性以及优良的力学性能。尼龙6(PA6)和尼龙66(PA66)是目前聚酰胺塑料中产量最大、应用最广泛的品种。它们具有弹性好、力学强度高、韧性好、耐磨和自润滑优良、耐油性和化学稳定性好、易于成型加工等优良的综合性能,而被广泛应用于汽车、电子电气、机械等领域^[1-2]。笔者利用衰减全反射傅里叶变换红外光谱(ATR-FTIR)和差示扫描量热(DSC)法研究了PA66、PA6及两者共混物的熔融与结晶行为。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA66: EPR27, 神马实业股份有限公司;

PA6: BE3280, 江苏弘盛新材料股份有限公司。

1.2 主要设备及仪器

自动黏度测定仪: NCY型, 上海思尔达科学仪器有限公司;

双螺杆挤出机: NE27E/40-1500型, 四川中装科技有限公司;

ATR-FTIR仪: TENSOR 27型, 德国布鲁克公司;

DSC仪: 200F3型, 德国耐驰仪器制造有限公司。

1.3 试样制备

将干燥好的PA66、PA6按表1的配比在双螺杆挤出机上共混、造粒, 得到塑料粒子。机筒温度设定

联系人: 张永, 硕士, 工程师, 主要从事尼龙复合材料的功能化研究与应用

收稿日期: 2015-04-05

为 200, 260, 270, 260, 260, 250, 240, 250 °C, 机头温度为 260 °C, 螺杆转速为 350 r/min。

表 1 PA66/PA6 共混配方

组份	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]
PA66	100	80	60	50	40	20	0
PA6	0	20	40	50	60	80	100

1.4 性能测试

黏度测试: 分别准确称量 0.25 g 干燥后的 1[#], 7[#] 挤出前后的四种样品于 25 mL 容量瓶中, 加入 15 mL 左右 96% 浓度的硫酸, 放在温度不超过 30 °C 恒温水浴振荡器中, 待样品完全溶解后, 冷却, 定容至刻度, 摇匀。将定容后的溶液通过砂芯漏斗过滤至乌氏黏度管 (内径 1.03 mm) 中, 采用自动黏度仪在 (25 ± 0.02) °C 下测定纯溶剂和样品的流动时间 (t_0 和 t), 则相对黏度 η_r 按式 (1) 计算:

$$\eta_r = \frac{t}{t_0} \quad (1)$$

比浓黏度 η_{sp}/c (粘数) 按式 (2) 计算, 单位为 mL/g, 其中浓度 $c=0.01$ g/mL。

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{\eta_r - 1}{c} \quad (2)$$

ATR-FTIR 测试: 将样品固定在 ATR 附件反射晶体的表面上, 扫描分辨率 4 cm⁻¹, 然后通过计算机软件测定试样的 ATR-FTIR 谱图。

DSC 测试: 氮气气氛中, 将 5 mg 左右的样品以 10 °C/min 的升温速率从 30 °C 升至 290 °C, 恒温 2 min 消除热历史后以 10 °C/min 的降温速率降至 30 °C, 再以 10 °C/min 升温至 290 °C, 氮气流量为 20 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 PA66 与 PA6 挤出前后黏度的变化

1[#], 7[#] 样品即 PA66, PA6 挤出前、后的相对黏度与粘数见表 2。经双螺杆挤出机加工后, PA66, PA6 的相对黏度与粘数下降, 表明树脂发生了降解。其中 PA66 相对黏度下降了 10.1%, PA6 相对黏度下降了 2.5%, 说明相同的加工条件下, PA66 比 PA6 更易发生降解。

表 2 挤出前后 1[#], 7[#] 样品的相对黏度与粘数

样品	t_0/s	t/s	相对黏度	粘数/(mL · g ⁻¹)
1 [#] 挤出前	113.32	314.65	2.78	178
1 [#] 挤出后	110.58	276.43	2.50	150
7 [#] 挤出前	116.81	332.37	2.85	185
7 [#] 挤出后	110.81	307.96	2.78	178

2.2 PA66 与 PA6 挤出前后的熔融与结晶行为

1[#], 7[#] 样品即 PA66, PA6 挤出前、后的 DSC 曲

线见图 1、图 2, 表 3 为 DSC 的熔融峰温度 (T_m)、结晶峰温度 (T_c)、熔融焓 (ΔH_m) 与结晶度 (X_c), 结晶度根据式 (3) 进行计算, 其中 ΔH_m^0 是聚合物结晶度达到 100% 时的熔融焓, 依据参考文献选取 PA6 的 $\Delta H_m^0=190$ J/g^[3], PA66 的 $\Delta H_m^0=188$ J/g^[4]。

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \quad (3)$$

从图 1、图 2 与表 3 中可以看到, 经双螺杆挤出机加工的 PA66 和 PA6 结晶温度 T_c 比相应的纯树脂的 T_c 分别提高了 22.8, 26.7 °C。这种结晶温度的提高是由于双螺杆挤出过程中应力诱导分子链取向所致^[5], 材料更易结晶, 所以挤出加工后 PA 的结晶度也增大。有文献指出^[6], 此种“剪切诱导的尼龙结晶加速现象”与分子间氢键有关, 而不能形成氢键的聚乙烯 (PE)、聚丙烯 (PP) 和聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT) 体系中, 不会出现此种现象。

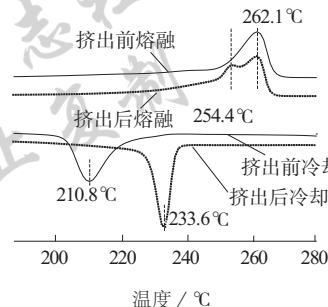


图 1 PA66(1[#]) 挤出前后的 DSC 曲线

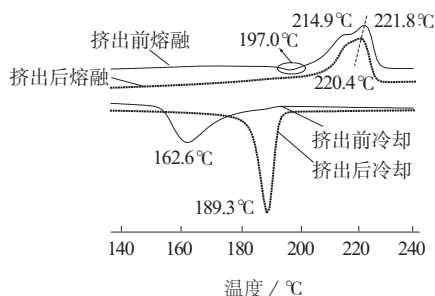


图 2 PA6(7[#]) 挤出前后的 DSC 曲线

表 3 挤出前后 1[#], 7[#] 样品的熔融和结晶参数

样品	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$X_c/\%$
1 [#] 挤出前	262.1	210.8	54.2	28.8
1 [#] 挤出后	262.1	233.6	61.4	32.7
7 [#] 挤出前	221.8	162.6	48.5	25.5
7 [#] 挤出后	220.4	189.3	52.2	27.5

从图 1 中的升温曲线 (已消除热历史) 可以看出, 经双螺杆挤出加工后, PA66 的熔融峰由单峰分裂成双峰, 表明挤出后, 由于应力诱导分子链取向造成多重熔融行为。图 3、图 4 分别为 PA66 和 PA6 挤出前后的 ATR-FTIR 谱图。从图 3 中 PA66 挤出前后的 ATR-FTIR 谱图可以看出, 代表结晶区域的

906 cm^{-1} 和 936 cm^{-1} 两处红外峰^[7-8]未发生变化,表明 PA66 挤出加工前、后晶型未发生变化。PA6 的熔融行为与 PA66 正好相反(见图 2), PA6 的 DSC 升温曲线(已消除热历史)出现两个熔融峰与一个冷结晶峰,经双螺杆挤出后的 7[#] 样品只出现一个熔融峰。冷结晶的出现表明 PA6 树脂结晶极不完善,经双螺杆挤出加工后冷结晶峰消失,这是因为黏度的降低有利于分子链的运动,分子链堆砌相对容易,导致 PA6 更易结晶,所以冷结晶峰消失。而 PA6 经双螺杆挤出机加工后熔融双峰合并为单峰,是由于其晶型转变所致,挤出加工前 PA6 中不稳定的 γ 晶(214.9 $^{\circ}\text{C}$)与稳定的 α 晶(221.8 $^{\circ}\text{C}$)共存^[9],而挤出加工后经过双螺杆应力诱导,不稳定的 γ 晶基本消失^[10]。观察图 4 中 PA6 的 ATR-FTIR 谱图,其中 929 cm^{-1} 与 960 cm^{-1} 红外峰代表 α 晶型,976 cm^{-1} 红外峰代表 γ 晶型^[11-12],经挤出加工后,976 cm^{-1} 处的红外峰基本消失,说明 PA6 的 γ 晶型转变为 α 晶型。

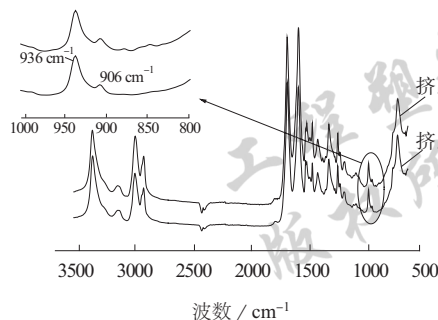


图 3 PA66(1[#]) 挤出前后的 ATR-FTIR 谱图

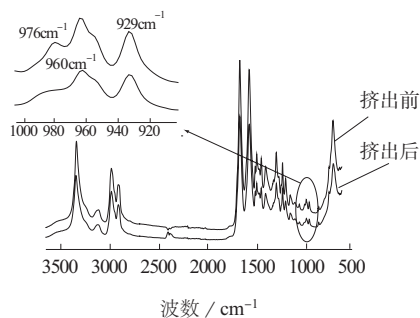


图 4 PA6(7[#]) 挤出前后的 ATR-FTIR 谱图

2.3 PA66/PA6 共混物熔融与结晶行为

图 5、图 6 分别为 PA66/PA6 共混物的一次降温与二次升温 DSC 曲线,结晶峰与熔融峰的具体数值见表 4。从图 5 中的 DSC 降温曲线来看,PA66/PA6 共混物的结晶峰向 PA66 与 PA6 结晶峰中间移动,共混物中 PA6 含量在 40%~60% 时(3[#], 4[#], 5[#]),出现相对不明显的另一较宽结晶峰。6[#] 的 DSC 降

温曲线峰宽最大,与 PP/PA12^[13] 共混物的结果相似,高熔点的 PA66 在共混物的界面异相结晶,从而使 PA66 起到 PA6 的结晶成核剂的作用,提高了 PA6 的结晶温度(由 189.3 $^{\circ}\text{C}$ 提高到 201.3 $^{\circ}\text{C}$)。

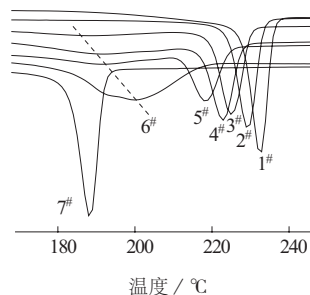


图 5 PA66/PA6 共混物的一次降温 DSC 曲线

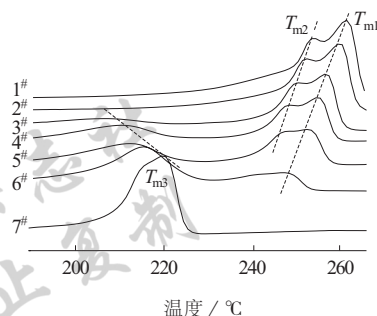


图 6 PA66/PA6 共混物的二次升温 DSC 曲线

表 4 PA66/PA6 共混物的 T_c 与多重熔融峰温度

项目	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]
T_c	233.6	230.4	226.1	224.0	219.4	201.3	189.3
T_{m1}	262.0	260.4	257.2	255.5	253.2	247.6	/
T_{m2}	254.4	252.7	251.1	248.9	247.9	/	/
T_{m3}	/	/	206.8	210.9	212.8	216.1	220.4

从表 4 及图 6 中的 DSC 二次升温曲线来看,PA66/PA6 共混物呈现多重熔融行为。当 PA6 质量分数超过 40% 时,开始出现 PA6 的熔融峰 T_{m3} ,且向高温方向移动。而代表 PA66 的熔融峰 T_{m1} , T_{m2} 逐渐向低温方向移动,直到 PA6 的质量分数达 80% 时,PA66 的两个熔融峰合并为一个。图 7 为 PA66/PA6 共混物的 ATR-FTIR 谱图,谱图的主要区别在 850~1000 cm^{-1} 波数区域,其余区域基本一致。

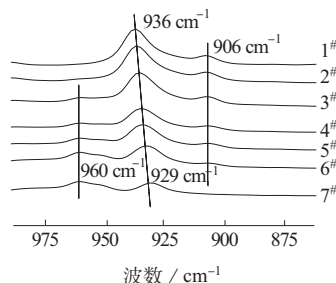


图 7 PA66/PA6 共混物的 ATR-FTIR 谱图

随着 PA66 中 PA6 含量的增大,PA66 结晶区域

的 906 cm^{-1} 红外峰逐渐消失, 936 cm^{-1} 处红外峰向 PA6 结晶区域的 929 cm^{-1} 处移动, 代表 PA6 的 α 晶型的 960 cm^{-1} 处红外峰开始显现, 与图 6 的 DSC 分析基本一致。

3 结论

用 DSC 和 ATR-FTIR 研究了 PA66、PA6 及其共混物的熔融与结晶行为, 得出以下结论:

(1) 加工历史对 PA66、PA6 的熔融与结晶行为影响很大, 经双螺杆挤出后, PA66 与 PA6 的结晶峰温度和结晶度均提高, 但 PA66 的晶型未发生变化, 而 PA6 由 γ 晶型与 α 晶型共存转换为 α 晶型。

(2) PA66 与 PA6 共混时, 当 PA6 质量分数超过 40% 时, 共混物才开始出现 PA6 的熔融峰与结晶峰, 随着 PA6 含量的继续增加, PA6 熔融峰与结晶峰的强度逐渐增加, 同时显著降低 PA66 的熔融温度与结晶温度。

参考文献

- [1] 李积迁, 何和智. 尼龙 6 改性研究进展 [J]. 塑料科技, 2009, 37(6):82-86.
Li Jiqian, He Hezhi. Research progress on modification of nylon 6[J]. Plastics Science and Technology, 2009, 37(6):82-86.
- [2] 王正宏, 张敏, 黄宁选, 等. 尼龙 66 改性研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2014, 42(1):121-125.
Wang Zhenghong, Zhang Min, Huang Ningxuan, et al. Research progress on modification of nylon 66[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(1):121-125.
- [3] Kiliaris P, Papaspyrides C D, Pfaendner R. Influence of accelerated aging on clay-reinforced polyamide 6[J]. Polymer Degradation and Stability, 2009, 94:389-396.
- [4] Lim L T, Britt L J, Tung M A. Sorption and transport of water vapor in nylon 6,6 film[J]. Journal of Polymer Science, 1999, 71(2):197-206.
- [5] 解廷秀, 杨桂生. 尼龙 1212 / 尼龙 6 共混物的非等温结晶行为 [J]. 高分子学报, 2005(2):227-230.
- [6] 徐军, 陈曦, 钱震宇, 等. 剪切历史对尼龙熔体结晶行为的影响 [J]. 高分子学报, 2006(2):484-488.
Xu Jun, Chen Xi, Qian Zhenyu, et al. The effects of shear history on crystallization of polyamides[J]. Acta Polymerica Sinica, 2006(2):484-488.
- [7] Liu Shaoxuan, Zhang Chengfeng, Edyta Proniewicz, et al. Crystalline transition and morphology variation of polyamide 6 / CaCl_2 composite during the decomplexation process[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2013, 115:783-788.
- [8] Huang Yue, Li Weihua, Yan Deyue. Crystalline transition behaviors of nylons 1220 and 1020[J]. European Polymer Journal, 2003, 39:1133-1140.
- [9] Bernado P, Aleman C, Puiggali J. Relative stability between the α and γ forms of even nylons based on group contributions[J]. European Polymer Journal, 1999, 35:835-847.
- [10] 王海利, 黄仁军, 吴盾, 等. 热氧老化对尼龙 6 结晶行为与性能的影响 [J]. 高分子材料科学与工程, 2013, 29(8):88-92.
Wang Haili, Huang Renjun, Wu Dun, et al. Effect of thermal oxidative aging on the crystallization behavior and properties of nylon 6[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2013, 29(8):88-92.
- [11] Vasanthan N, Salem D R. FTIR spectroscopic characterization of structural changes in polyamide-6 fibers during annealing and drawing[J]. Journal of Polymer Science:Part B:Polymer Physics, 2001, 39:536-547.
- [12] Fornes T D, Paul D R. Crystallization behavior of nylon 6 nanocomposites[J]. Polymer, 2003, 44:3945-3961.
- [13] Tang Tao, Li Hongyun, Huang Baotong. Compatibilization and structure of poly(propylene)/nylon-12 blends[J]. Macromolecular Chemistry and Physics 1994, 195(8):2931-2945.

“植物油”可用于制作聚氨酯材料

华盛顿州立大学的研究人员们开发出一种新的方式——使用橄榄油和亚麻籽油等类似的植物油来制造聚氨酯塑料。这种塑料可以应用于生活的各个领域, 从绝缘泡沫板到轮胎、软管和密封剂。这项研究成果是由迈克尔凯斯勒、贝瑞董事长和华盛顿州立大学机械与材料工程学院的教授组成的科研小组研究发现, 而且已经发表在《ACS Applied Materials & Interfaces》杂志上。虽然已经有一些由植物材料制成的聚氨酯, 但是凯斯勒的研究小组开发出一种全新的方法, 即用植物油去制造具有好的塑性、刚度和形状的聚氨酯塑料。而且植物油价格低廉, 容易获得, 可再生, 也可转基

因生产。制造商使用两种化合物的反应合成聚氨酯, 其中一种化合物是多元醇, 它具有多个羟基官能团利于反应。诸如亚麻籽油等类似的油, 都有五六个反应官能团从而使材料更硬。其它如橄榄油这样的油, 反应官能团少, 导致材料塑性较高。“创新点是采用一种全新的方法制造多元醇,” 凯斯勒说, “而且这项特殊研究的创新点是在于采用一种新的化学方法, 即通过借助蓖麻油脂肪酸和改性的植物油化合生成聚氨酯,” 他说。

国家科学基金会和汇集的商业伙伴讨论了这项科研成果, 认为这项研究非常适用于工业而且商业化潜力很高, 最终共有 24 家公司达成合作并且加入研究中心。(中塑在线)