

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.04.017

MXD6 / PA6 共混物的结晶与熔融行为^{*}

鲍祖本¹, 汪瑾^{1,2}, 潘健¹, 徐卫兵²

(1. 黄山永新股份有限公司, 安徽黄山 242700; 2. 合肥工业大学化工学院, 合肥 230009)

摘要: 采用熔融挤出工艺制备了不同配比的 MXD6 / PA6 尼龙共混物, 研究了 MXD6 与 PA6 的相容性及其在结晶与熔融性能方面的相互影响。玻璃化转变温度测试结果表明 MXD6 与 PA6 具有相容性。结晶与熔融行为研究表明, PA6 的加入使共混物的熔点降低, 且随共混物组成的变化呈渐变走向; 淬冷条件下, 当 PA6 用量不超过 30% 时共混物可以形成共晶, PA6 用量大于等于 40% 时则各自结晶; PA6 的加入可以提高 MXD6 的结晶速率, MXD6 对 PA6 则起到了异相成核的作用。对晶体结构的观察显示共混物晶粒细化。

关键词: MXD6; PA6; 相容性; 熔融; 结晶

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)04-0067-04

Crystallization and Melting Behavior of MXD6 / PA6 Blends

Bao Zuben¹, Wang Jin^{1,2}, Pan Jian¹, Xu Weibing²

(1. Huangshan Novel Co.Ltd, Huangshan 242700, China;

2. School of Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: Poly(m-xylylene adipimide)(MXD6) / Polyamide 6(PA6) blends was prepared by melt extrusion processing. The compatibility of MXD6 / PA6 blends and their interaction in crystallization and melting properties were studied. The glass transition temperatures test show that MXD6 is compatible with PA6. The study on crystallization and melting behaviors of MXD6 / PA6 blends show that the melting points are decreased with increasing the contents of PA6 and are gradient towards with the changes in the composition of the blend. Cocrystallization of the quenched blends can take place when the content of PA6 is $\leq 30\%$, and the crystallization respectively when the content of PA6 is $\geq 40\%$. The crystallization rate of MXD6 increase when blended with PA6, and MXD6 has the function of heterogeneous nucleation in PA6. Observations of the crystal structure indicate that the grain sizes of the blends are refined.

Keywords: poly(m-xylylene adipimide); polyamide 6; compatibility; melting; crystallization

不同尼龙共混是改性尼龙常用的方法, 对于价格较高的高性能尼龙, 与通用尼龙材料共混还可以获得较高的性价比^[1]。MXD6 是一种结晶性芳香族尼龙 (PA), 具有力学强度高、耐热性好、收缩率低、阻隔性能优异等特点, 在汽车、电子、电器等方面可替代金属制作高质量的机械构件, 其在高阻隔包装材料方面的应用也显示出巨大的发展潜力^[2-4]。MXD6 和 PA6 均为结晶性聚合物, 其共混体系由于各自组分的结晶而更具复杂性, 相关研究较少。对两者的原位共混物研究表明^[5], 添加 MXD6 的 PA6 其玻璃化转变温度 (T_g) 及熔点均低于纯 PA6, 主要是原位共混时发生了酰胺交换反应, 这对提高共混物的力学强度及阻隔性能往往是不利的。笔者通过熔融共混工艺制备了 MXD6 / PA6 共混物, 研究了 MXD6 与 PA6 的相容性及其在结晶与熔融性能方

面的相互影响, 获得不同共混比对共混物形态及热性能的影响规律。

1 实验部分

1.1 原材料

MXD6: YH-1400, 相对黏度大于等于 2, 上海泰禾化工有限公司;

均聚 PA6: F136E1, 荷兰帝斯曼公司。

1.2 设备与仪器

双螺杆挤出机: KL-25 型, 长径比 14, 烟台市盛隆机械有限公司;

偏光显微镜 (POM): DMLP 型, 德国 Leica 公

^{*} 中国博士后科学基金项目 (2012M521221)、安徽省教育厅产学研重点项目 (KJ2011A218)

联系人: 汪瑾, 副教授 / 博士, 主要从事高分子材料改性研究

收稿日期: 2013-02-08

司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: 821e 型, 瑞士 Mettler Toledo 公司。

1.3 试样制备

将 MXD6 与 PA6 分别按 80 / 20, 70 / 30, 60 / 40, 50 / 50, 40 / 60 的质量比采用双螺杆挤出机制备 MXD6 / PA6 共混物, 转速 200 r/min, 机头温度 250℃。

1.4 性能测试

热性能: 样品质量约 10 mg, 氮气下先以 50℃ / min 的速率快速升温到 280℃, 保持 5 min 以消除热历史, 然后快速冷却到室温, 再以 10℃ / min 升降温速率分别获得熔融曲线和结晶曲线。

结晶形态观察: 样品置于载玻片上熔融后在 180℃ 下恒温结晶 3 h, 再缓慢冷却到室温, 在 POM 下观察试样的晶体形态。

2 结果与讨论

2.1 共混物的相容性

聚合物之间的相容性是决定共混物形态结构和性能的关键因素, 测定其 T_g 是一种简便易行的方法。图 1 为不同配比共混物在玻璃化转变区间的熔融曲线对比。由图 1 可以看出, 不同质量比的共混物均呈现单一的 T_g (数据见表 1), 且数值介于纯 MXD6 和 PA6 的 T_g 之间, 其数值变化符合 Fox 方程, 由于 MXD6 和 PA6 的 T_g 相差超过 20℃^[6], 可以认为该 MXD6 / PA6 共混体系是相容的。随着 PA6 含量的增高, 共混物的 T_g 逐渐移向低温, 表明随着含有芳香环结构的 MXD6 含量的减小, 共混物中非晶区分子链的平均活动能力逐渐提高。这也与 PA6 和 HPN 等半芳香性 PA^[7] 的原位共混体系的 T_g 随高熔点 PA 用量的增加而降低的现象相反, 可见本实验加工条件下制备的共混物并未发生原位混合中的链交换反应。共混物的 T_g 随着 PA6 的加入而下降, 显然会导致共混物弹性模量的降低, 但有利于提高材料的韧性, 改善其加工性能。

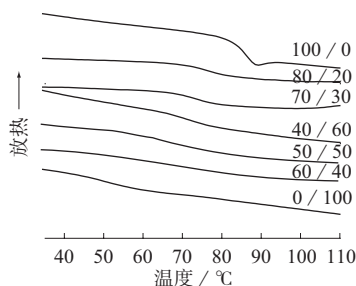


图 1 不同配比 MXD6 / PA6 共混物的 T_g 变化

2.2 共混物的熔融行为

相容性聚合物对共混物的熔融也有较大的影响。图 2 为 MXD6, PA6 及其共混物晶区熔融 DSC 曲线, 相应的 T_g , 熔点 (T_m) 和结晶温度 (T_c) 见表 1。

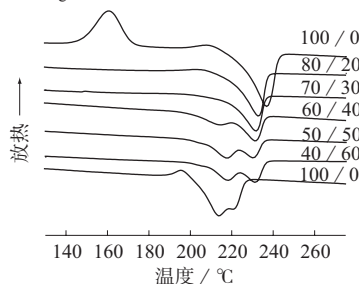


图 2 不同配比 MXD6 / PA6 共混物的晶区熔融 DSC 曲线

表 1 MXD6 / PA6 共混物的 DSC 数据

MXD6 / PA6	T_g / °C	T_m / °C	T_c / °C
100 / 0	83	237	161
80 / 20	71	233	180
70 / 30	68	232	172
60 / 40	65	231 / 215	165
50 / 50	62	231 / 217	173
40 / 60	58	231 / 218	172
0 / 100	50	221 / 214	166

由纯 MXD6 的熔融曲线可以观察到在 140 ~ 175℃ 的温度区间有一个放热峰, 对应于 MXD6 的冷结晶, 这是结晶聚合物在淬火后升温常见的现象, 通常认为是由于晶体的多态性或晶体的重组而成^[8]。其峰值温度为 160℃, 峰形较窄, 说明在该温度下 MXD6 主链中有相当一部分链段产生运动排入晶格, 而且运动单元比较均一。由不同配比共混物的熔融曲线可以看出, 各熔融峰均介于纯 MXD6 和 PA6 的特征峰之间, 且随共混组成的变化呈渐变走向, 即 PA6 的添加降低了 MXD6 的 T_m 和熔融热焓, 这表明 PA6 的添加使得共混物中 MXD6 的晶片厚度和结晶程度均有所降低。在 PA6 用量不超过 30% 时, 共混物显示只有一个熔融峰存在, 表明共混物中 PA6 掺入了 MXD6 晶体的结晶过程。在 PA6 用量大于等于 40% 时, 熔融曲线上出现了两个熔融峰, 说明共混物中存在两种晶相, 分别对应于 PA6 和 MXD6 的晶相。这种现象和高密度聚乙烯 / 低密度聚乙烯的熔融共混类似^[9], 可以认为 MXD6 为连续相时, 体系黏度较大, 分子间相互缠绕使得结晶相分离较为困难, 易形成较多的共晶并使熔点相应下降。随着 PA6 含量的增加, 共混物的共结晶能力减弱, 并倾向于分别结晶。图中纯 PA6 的熔融曲线出现双重熔融峰, 其中低温熔融峰对应于 γ 晶体的熔融, 高温熔融峰对应于 α 晶体的熔融。而共混物

中由于 MXD6 分子链段中的硬段阻碍了 PA6 分子链的扩散和运动,使 PA6 难以在一个平面内形成 α 晶型,因此体系倾向于形成褶皱的片层 γ 晶型。

2.3 共混物的结晶行为

MXD6 和 PA6 均为结晶性聚合物,两者的结晶行为受相互作用的影响很大。图 3 为 MXD6, PA6 及两者共混物第二次降温结晶 DSC 曲线。由图 3 可看出, MXD6 在本实验条件下从熔体冷却的结晶现象并不明显,可见其结晶速率较慢。不同配比的共混物均有明显的结晶峰出现,且峰值温度升高,这说明 PA6 的加入可以提高 MXD6 的结晶速率,这应与两相在熔体时界面相互接触、表面相互诱导成核结晶有关。MXD6 结晶速率的提高有利于成型及提高制品的尺寸稳定性。通常共混物中两种组分间相互作用较弱时,会在熔体冷却过程中发生相分离^[10]。但由图 3 可以看出,共混物只有一个结晶峰,这也说明共混物之间并未发生明显的相分离。随着 MXD6 含量的增多,共混物结晶峰的峰值温度总体呈递增趋势,这表明高熔点的 MXD6 含量增加时,体系的熔体黏度也增大,使得大分子的链段运动受到阻碍,只有在较高的温度下才能达到最大结晶速率。而对 PA6 来说, MXD6 的存在使其结晶温度上升,这表明 MXD6 对 PA6 起到异相成核作用。由于 MXD6 的熔点较 PA6 高,自高温熔体冷却时,少量 MXD6 固体微粒成为 PA6 连续相的异种晶核。此外,还观察到在 MXD6 与 PA6 组成接近时 T_c 值较低,该现象也出现在 PA66 / 聚对苯二甲酸乙二酯的熔融共混体系^[11],这可能与共混组分相互干扰结晶生长有关。

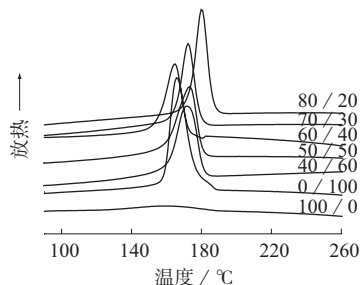


图 3 不同配比 MXD6 / PA6 共混物的第二次降温结晶 DSC 曲线

对 MXD6 作不同降温速率的 DSC 曲线,研究降温速率对 MXD6 结晶行为的影响,如图 4 所示。由图 4 可知,随着降温速率的减小, MXD6 的结晶峰温度移向高温,表明结晶速率变快。也即降温速率低有利于分子链的规整排列,使得结晶完善程度

增加。

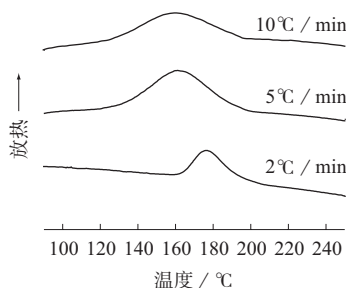
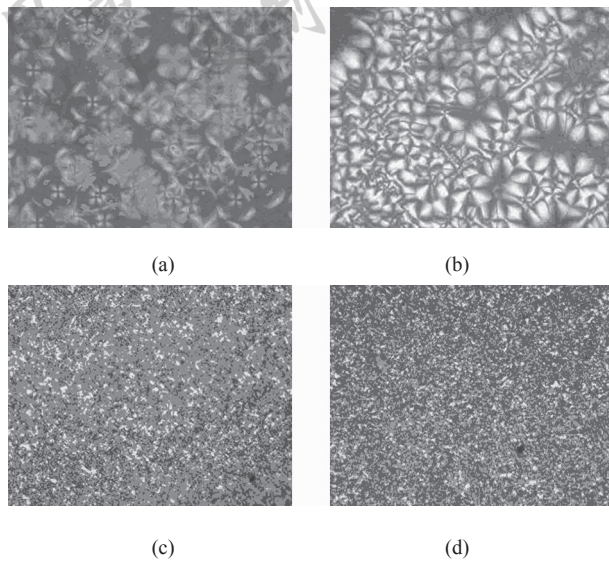


图 4 不同降温速率时 MXD6 非等温结晶 DSC 曲线

2.4 共混物的晶体结构

图 5 为 MXD6, PA6 及其共混物的 POM 照片。由图 5 可以看到,纯 MXD6 和 PA6 样品呈现典型球晶的黑十字消光图像,其球晶尺寸相对较大,两者共混后,可以看到晶粒明显的细化,这应归因于两者分子链运动相互干扰及高熔点 MXD6 的异相成核作用,降低了球晶尺寸及结晶完善程度,小的球晶将有利于提高材料的韧性及透明度。



a—MXD6 ; b—PA6 ;
c—MXD6 / PA6(50 / 50) ; d—MXD6 / PA6(40 / 60)

图 5 不同配比 MXD6 / PA6 共混物的 POM 照片

3 结论

(1)MXD6 / PA6 共混物呈单一的玻璃态转变,表明共混的两相是相容的。

(2)PA6 的添加降低了 MXD6 的熔点,使 MXD6 结晶完善程度有所降低。在 PA6 用量不超过 30% 时,共混物可以形成共晶。在 PA6 用量大于等于 40% 时, PA6 和 MXD6 倾向于各自结晶。

(3)PA6 的加入提高了 MXD6 的结晶速率,对 PA6 来说, MXD6 使其结晶温度上升,起到了异相成核的作用。两者共混后晶粒明显细化。

参考文献

- [1] 郭宝华,张增民,徐军.聚酰胺合金技术与应用[M].北京:机械工业出版社,2010:231.
Guo Baohua, Zhang Zengmin, Xu Jun. Polyamide alloy technology and applications[M]. Beijing: Machinery Industry Press, 2010:231.
- [2] 王韵秋. 新型超高功能尼龙 MXD6[J]. 现代塑料加工应用, 1997(3):43-48.
Wang Yunqiu. A new ultra-high functional nylon MXD6 resin[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 1997(3):43-48.
- [3] Thellen C, Sarah S, Ratto J A, et al. Co-extrusion of multilayer poly(m-xylylene adipimide)nanocomposite films for high oxygen barrier packaging applications[J]. Journal of Membrane Science, 2009, 34:45-51.
- [4] 唐家伟,吴汾,李茂彦. 尼龙纳米复合材料及其在包装上应用[J]. 塑料包装, 2008(2):47-59.
Tang Jiawei, Wu Fen, Li Maoyan. Nylon composite and its application in packaging[J]. Plastic Packaging, 2008(2):47-59.
- [5] 王晓春. 尼龙6原位合金的结构与性能研究[D]. 杭州:浙江大学, 2007:99-113.
Wang Xiaochun. Study on the Structure and properties of nylon6 in-situ alloy[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2007:99-113.
- [6] 刘灿强,张公正,张莹莹. 聚合物共混物相容性评价的研究进展[J]. 塑料工业, 2005(5):1-5.
Liu Canqiang, Zhang Gongzheng, Zhang Yingying. Progress in research of compatibility evaluation of polymer blend[J]. China Plastics Industry, 2005(5):1-5.
- [7] Wang X C, Yang G S, Zheng Q. Structure, morphology and properties of a novel molecular composite by in-situ blending of anionic polyamide 6 with a polyamide copolymer containing rigid segments[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2007, 292(2):197-205.
- [8] Doudou B B, Dargent E, Grenet J. Crystallization and melting behaviour of poly(m-xylylene adipamide)[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2006, 85(2):409-415.
- [9] 杨始堃,陈玉君,刘晓华. LDPE与HDPE共晶问题的研究:IV 熔融共混物的热行为[J]. 中山大学学报:自然科学版, 1998, 37(1):18-21.
Yang Shikun, Chen Yujun, Liu Xiaohua. Study on the co-crystallization of LDPE/HDPE blends: IV thermal behavior of LDPE/HDPE prepared by melt mixing[J]. Journal of Zhongshan University: Natural Science Edition, 1998, 37(1):18-21.
- [10] 林志丹,张秀菊,郑少杰. PTT/sPS共混物的形态和结晶行为[J]. 工程塑料应用, 2008, 36(1):48-50.
Lin Zhidan, Zhang Xiujie, Zheng Shaojie. Morphology and crystallization behavior of PTT/sPS blend[J]. Engineering Plastics Application, 2008, 36(1):48-50.
- [11] 吴国金,潘恩黎. PA66/PET共混物的结晶行为[J]. 南京化工大学学报, 1998, 20(2):58-62.
Wu Guojin, Pan Enli. Some crystallizing behaviors of PA66/PET blends[J]. Journal of Nanjing University of Chemical Technology, 1998, 20(2):58-62.

高性能环氧复材电缆桥架开始应用

一种广泛应用于冶金、化工、建材等行业的高性能复合环氧树脂电缆桥架,日前在河北冀州市华瑞玻璃钢有限公司开发成功,并投放市场。

该电缆桥架以高性能复合环氧树脂为材料,在工艺制作上采用大吨位液压机一次压制成型,并分为内衬层、粘接层、防腐结构层。

其主要特点是内衬层为整体金属骨架,材质为冷压钢板,并经镀锌处理使其更具优良的机械强度和不易变形的特性。在粘接层上为环氧树脂配入适量的改性剂,粘接力强,能使金属层的金属骨架与外层的防腐结构有效地粘接为一体。同时在防腐结构层所用的材料上,加入一定量的抗老化剂、抗紫外线剂,使产品具有抗紫外线照射、抗老化性,更具防强酸、强碱等各种介质的特点,大大提高了使用寿命。

(复材网)

“红嘴鸥”运动型飞机应用碳纤维复合材料

未来10年内通用航空对运动型飞机,特别是多用途的轻型运动飞机有着广阔的市场前景和需求,该类型飞机具有轻便、安全、使用要求低、易于操作、价格较低等特点。

“红嘴鸥”运动飞机就是基于这一市场前景下来研制的,它的设计定位在双座型多用途型,可广泛用于航空运动、教

练、飞行娱乐、航空摄影、旅游观光、巡逻、跳伞、广告、表演、空中监控等,销售对象是各种航空俱乐部、飞行学校、个人等等,其售价仅为70万元。

“红嘴鸥”运动飞机具有优异的空气动力性能,驾驶容易、使用新一代航空发动机、仪表、燃油系统、供电系统以及内部装饰豪华,座舱舒适,飞行安全和经济适用等诸多优点。

机身机翼结构使用碳纤维复合材料,使得机身更加坚固、轻盈,并且有很强的耐腐蚀性,坚固耐用。

其结构精巧简洁,综合应用现代科学技术的最新成就,包括崭新的设计思想和轻质坚韧的复合材料,主体结构全部采用复合材料制造。局部采用夹芯结构,外面蒙上碳纤维增强环氧树脂基复合材料表板。

(复材网)

宜昌大口径缠绕波纹管生产线正式投产

日前,湖北宜昌宜硕塑业有限公司大口径缠绕波纹管生产线正式投产,可生产口径为200~2600mm的排水管材,该项目的投产可年新增产值1亿元。

这种大口径缠绕波纹管为聚乙烯塑钢缠绕排水管,具有强度高、耐腐蚀、质量轻、安装简便、流量大、寿命长等优点,可广泛应用于腐蚀或非腐蚀性介质的重力自流输送。

(中化新网)