

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.10.025

聚己二酰间苯二甲胺合成及应用研究进展

李陵洲^{1,2}, 冉宝清^{1,2}, 朱永军^{1,2}, 王廷^{1,2}, 郑雄峰^{1,2}, 狄春峰^{1,2}

(1. 湖北合聚高分子材料有限公司, 湖北江陵 434100; 2. 武汉合聚实业集团有限公司, 武汉 430000)

摘要: 简述了聚己二酰间苯二甲胺(MXD6)的性能特点,介绍了MXD6的合成方法(尼龙盐法和直接熔融缩聚法)以及各自的产品性能和改性制品。综述了MXD6的改性方法,涵盖了MXD6化学共聚改性和物理共混改性。聚焦于MXD6的两个重要应用领域(工程塑料领域和包装材料领域),重点分析了改性材料及其加工方法的研究进展、改性材料的功能特性在各自领域的产品应用,并指出了优化MXD6的合成工艺方法,进一步研究开发MXD6共聚产物和优化合成工艺,拓展MXD6及合金在工程塑料领域的应用,仍然是国内合成改性企业的探索研究方向。

关键词: 聚己二酰间苯二甲胺;合成;改性;加工应用;研究进展

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)10-0173-08

Research progress in synthesis and application of poly(m-xylylene adipamide)

LI Lingzhou^{1,2}, RAN Baoqing^{1,2}, ZHU Yongjun^{1,2}, WANG Ting^{1,2}, ZHENG Xiong-feng^{1,2}, DI Chun-feng^{1,2}

(1. Hubei Heju Polymer Materials Co., Ltd., Jiangling 434100, China; 2. Wuhan Heju Industrial Materials Co., Ltd., Wuhan 430000, China)

Abstract : Properties and synthesis methods of poly (m-xylylene adipamide) (MXD6) were introduced, including nylon salt method and melt phase polycondensation method. Modification methods of MXD6 were reviewed, including chemical copolymerization modification and physical blending modification. Focusing on two important application areas of MXD6 (engineering plastics and packaging materials), the research progress of modified materials and their processing methods were analyzed, the functional characteristics of modified material were used in products in their respective fields, and the synthetic process methods for optimizing MXD6 were identified. Further research and development of MXD6 copolymerization products and optimization of synthesis process, expanding the application of MXD6 and its alloys in the field of industrial plastics, is still the exploration and research direction of domestic synthetic modification enterprises.

Keywords : poly(m-xylylene adipamide) ; synthesis ; modification ; processing application ; research progress

聚己二酰间苯二甲胺(MXD6)树脂,属于半芳香尼龙的一类,是以己二酸(AA)和间苯二甲胺(MXDA)为原料经过缩聚反应合成的一种具有高刚性、高阻隔性、低吸水性、合成材料。Caldwell等^[1]在1959年首次发现MXD6树脂,由日本TOYOBO有限公司首先开发生产。MXD6属于三斜方晶系,其结晶度为35%;20℃时密度为1.20~1.23 g/cm³;玻璃化转变温度在75~85℃之间,熔点一般处于234~240℃^[2]。MXD6树脂在性能特征上很大程度上克服了全芳香族尼龙和脂肪族尼龙的缺点,又同时兼具了全芳香族树脂的部分优点^[3]。MXD6绝缘性好,击穿电压高,其介电性能在吸水几乎不变^[4],且具有低吸水性、高阻隔性、高耐热性、优异的力学性能、易成型加工和良好的尺寸稳定性等特性^[5-6],基于以上

优异的性能,MXD6可作为工程结构材料,以塑代钢,实现机械设备、电动工具、汽车等的轻量化,如汽车外壳、油箱小门、底盘、大梁、引擎附件等^[7-8]。

MXD6吸水率低,强度在吸水前后变化较小,强度的保持率较高;阻隔性强,对二氧化碳、氧气、水蒸气等气体具有优异的阻隔性能及食品保香性,远高于聚对苯二甲酸乙酯(PET)^[9],且阻隔性能几乎不受湿度影响,在高湿环境下仍然可以保持良好的阻隔性能^[10-12],即使经过蒸煮处理后,MXD6仍然可以表现出良好的阻隔气体性能^[13-14],优于聚偏二氯乙烯和乙烯-乙醇共聚物^[15]。MXD6主要用于生产单丝和特种纤维、工程塑料改性,以及广泛用于包装材料^[16-17]。另外,MXD6具有良好的热稳定性,使得该种材料不需要作

基金项目: 湖北省揭榜制科技项目鄂科技发资项目[2020]24号

通信作者: 李陵洲,工程师,研发高级经理,主要从事聚合物改性、聚合物结构与性能以及聚合物共混改性等方面的研究

收稿日期: 2024-08-22

引用格式: 李陵洲,冉宝清,朱永军,等. 聚己二酰间苯二甲胺合成及应用研究进展[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(10): 173-180.

LI Lingzhou, RAN Baoqing, ZHU Yongjun, et al. Research progress in synthesis and application of poly(m-xylylene adipamide)[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(10): 173-180.

任何处理或降解手段就可直接再生回收利用,表现出良好的可循环利用能力^[18]。近些年,在全球市场中,其应用面逐年扩大,使得需求量呈现持续快速增长的趋势^[19]。

目前,MXD6的来源主要还是依赖于进口,如东洋纺织公司(日本)、三菱瓦斯化学公司(日本)和索尔维公司(比利时),其中最大的供应商是三菱瓦斯化学公司,掌握着先进的核心合成工艺技术,处于市场垄断地位。目前,国内尚未见采用固定床连续加氢工艺技术来生产MXDA的报道^[20]。同时,MXD6的价格居高不下。近些年,随着国内尼龙企业和上游单体生产企业的技术进步以及市场需求的不断扩大,国内已有少量企业开始进行MXD6的聚合研究,处在初试或中试阶段。但MXD6合成制备工艺技术的研究报道较少,现有的文献资料主要集中于MXD6的改性加工以及产品应用开发上。

1 MXD6的合成方法

国内关于MXD6的研究比国外起步晚,只有少数高校、科研院所、企业初步具备制备能力,尚不具备批量化生产的能力,行业整体生产能力较弱,市场仍主要依赖于进口^[21],国内关于MXD6的研究主要还是集中在物理共混改性和化学共聚改性,对MXD6的制备以及产业化工艺技术的研究成果报道很少。

目前,MXD6的制备方法主要有尼龙成盐法和直接熔融缩聚法^[22],业内具有典型代表的企业是日本东洋纺织公司和日本三菱瓦斯化学公司,核心工艺分别为尼龙盐法和直接熔融缩聚法。

(1)尼龙成盐法。东洋纺织公司通过尼龙成盐法,将MXDA和AA置于反应釜中搅拌混合反应形成尼龙盐,然后将处于水溶液状态下的尼龙盐进行加热加压,使其发生聚合反应,生成缩聚物。该方法主要用于生产MXD6纤维。该工艺的优势是对产品原料纯度的要求不高,相对容易实现等摩尔比反应,但该间歇法的工艺也存在一定弊端,如难以以稳定批量化生产、生产效率比较低、产品固化、树脂发泡等^[23]。

(2)直接缩聚法。三菱瓦斯公司在尼龙成盐法的基础上,进行了改进升级,提出了直接熔融缩聚法。将MXDA熔融液加入到熔融的AA中,由于二者直接进行熔融缩聚反应,从而较快速制得MXD6树脂产品,且具有一定的连续性。但由于缩聚反应过程进行比较缓慢,且反应过程分子量增加会导致体系黏度明显增加,故该工艺方法对设备及原料纯度的要求较高^[24]。同时,反应前熔融的单体需要充分搅拌,使单体之间接触均匀,否则会导致分子量的波动,降低产品质量稳定性。该方法主要应用于生产改性工程材料,尤其是有高阻隔性应用的材料。

顾晓华等^[25]采用尼龙盐法合成MXD6。在反应釜中加入5.1份AA、5份水,在氮气气氛的保护下开启搅拌,在其中慢慢加入4.75份MXDA/5份水的混合溶液,维持温度在50℃以下,当温度不再变化时,反应结束,调节PH值至7.0~7.5,出料,使用真空干燥箱,在40℃条件下连续干燥12h,

得到干燥的MXD6盐。将MXD6盐加入反应釜,开启加热系统并搅拌,升温至220℃,保温并反应1h,升温至240℃,釜内压力1.4MPa下反应0.5h,而后升温至260℃,保持压力不变,反应0.5~1h,最后抽真空并保持0.07~0.03MPa压力,反应1h,出料、切粒。真空箱中120℃干燥2h,升温至140℃干燥8h,得到MXD6树脂。

尼龙盐法中,己二酸间苯二甲胺盐作为制备MXD6树脂的关键中间体,其纯度和成盐收率两个因素对MXD6树脂的相对分子量及纯度、分布、生产的成本具有决定性影响。伍威等^[26]研究了MXD6盐的合成工艺方法,以水作为溶剂,将MXDA与AA合成己二酸间苯二甲胺盐,并进一步研究了反应温度、N₂环境两种工艺条件对MXD6盐颜色的影响,以及温度对MXD6盐在水中溶解度的影响,最终确定了最优的合成工艺:先将一定量的AA加入到玻璃反应釜内;然后按MXD6盐与水质量比为1.2:1的比例向反应釜内加入一定量的去离子水;采用N₂置换反应釜内的空气,并在整个聚合反应过程中N₂在釜内小流量地持续吹扫,然后启动搅拌与加热;当温度达到80℃时,向反应釜内泵入MXDA,由于成盐反应为放热反应,需要控制滴加速度,使反应釜内温度保持在80℃左右,MXD6盐为弱酸弱碱盐,在水溶液中呈弱碱性,故将pH值=7.2判定为反应终点;最后,收集溶液、冷却至室温,再经过抽滤、水洗、干燥制得纯化的MXD6盐。

刘悦^[27]在尼龙盐聚合工艺方向,对MXD6的合成及关键因素——预聚温度进行了研究。首先通过热重(TG)/微商热重(DTG)分析以及差示扫描量热(DSC)分析表征了MXD6盐的熔点和最大分解速率温度,分别为200.1℃和212.3℃,从而确认MXD6合适的预聚反应温度在200~212℃;同时通过测定聚合物树脂的结构和树脂中MXD6盐的含量,对比二者红外谱图中胺盐特征峰相对面积,确定最佳预聚温度为210℃,预聚时间1h为最佳的缩聚条件。该MXD6的合成方法为:首先制备质量分数为40%AA悬浊液A和质量分数为70%的MXDA溶液B;其次,按照不同的滴加顺序,分别制备胺基封端的中间体BAB溶液和羧酸封端的中间体ABA溶液;然后,在80℃的搅拌条件下,将BAB溶液匀速滴加到ABA溶液中,并通过添加微量的MXDA将反应溶液的pH控制在7.0~7.5范围内,完成缩聚反应;接着,配置质量分数80%MXD6盐的水溶液,并将其投入反应釜中,在N₂气氛下,缓慢升温至210℃,反应1h,泄压至常压后,升温至240~260℃,最后在真空下反应至搅拌桨扭矩无明显变化,结束聚合反应。

MXDA与AA中和成盐需要规避胺基氧化发黄、单体反应不完全问题,需要控制反应温度、单体滴加顺序及方法,本质问题在于水溶氧、MXD6盐溶解度(包埋单体)。由MXD6盐形成MXD6树脂,分解温度随分子量提高而提高,需梯段升温、控制水汽含量。

通过以上研究可以发现,成盐法和直接缩聚法在合成工艺上有诸多差异,对原料的纯度要求不同、设备装置不同、加

工工序及工艺不同等。不同的合成工艺会导致MXD6的产品性能存在一定差异,如相对分子量、相对黏度、力学性能、阻隔性、流动性能、产品外观颜色、黑点杂质含量等。故在不同的应用领域,终端产品对MXD6各项性能的侧重点也有所差异,需充分考虑这些差异对性能的影响,选择适合合成工艺下的MXD6产品。

2 MXD6改性方法

尼龙材料一般是通过酰胺键连接形成线性链状聚合物高分子,此结构赋予了尼龙材料优异的物理和化学性能。尼龙材料类型多样,聚合结构因其而异。由于尼龙材料分子结构中往往含有未反应完全的端基,具有较好的化学活性,因此,可以在聚合物分子链上通过化学方法进行嵌段共聚、接枝共聚、交联与降解等方法进行化学改性。另外,也可将不同类型尼龙材料、其它材质的树脂或者无机填充填料通过机械共混的方法进行物理共混改性^[27]。MDX6作为尼龙材料大家族的一类,其改性方法也主要是化学共聚改性和物理共混改性。

2.1 MXD6化学共聚改性

伍威等^[28]研究发现,通过化学共聚制得的改性尼龙MXD6的结晶能力有所降低,MXD6/尼龙66(PA66),MXD6/尼龙6(PA6),MXD6/尼龙1010(PA1010)的玻璃化转变温度、熔点、热变形温度、拉伸强度、弯曲强度、储能模量均低于MXD6,只有冲击强度高于MXD6。Bi等^[29]通过熔融共聚法,以质量分数1%~5%的低分子量PET低聚物在260℃下熔融共缩聚成MXD6低聚物合成MXD6/PET。研究发现,MXD6低聚物与PET低聚物发生了交换反应;共聚物的热行为表明,随着PET低聚物用量的增加,MXD6/PET共聚物的熔融温度降低,结晶温度相应升高。当PET低聚物添加质量分数为5%时,共聚物的平衡温度为251.8℃,与纯MXD6的平衡温度非常接近。力学性能测试表明,MXD6/PET共聚物的拉伸强度和冲击强度较纯MXD6有显著提高,冲击断口试样表面微纤维结构呈现韧性断裂特征。Cheng等^[30]将对苯二甲酸(PTA)作为刚性单体单元引入到MXD6链中,通过TG分析指导,采用一锅缩聚法制备了非晶态共聚物聚对苯二甲酰间苯二甲胺(PA-MXD6),用核磁共振氢谱(¹H NMR)和傅里叶变换红外光谱(FTIR)对共聚物的化学结构进行了确证。研究表明,共聚物具有高的热稳定性、无定形特性,玻璃化转变温度提高至110.9~136.5℃。热解动力学进一步证明了共聚物具有较好的热稳定性和寿命。研究发现,共聚产物出现了许多与苯环共轭的酰胺键,与MXD6和其他参考聚酰胺相比,具有优越的高温透明度、氧阻隔性和力学性能。

MXD6/PA66共聚体系研究表明,PA66链段的引入降低了尼龙MXD6的结晶能力,提高了尼龙MXD6的韧性、热稳定性和加工性能,同时也会减弱尼龙MXD6的拉伸强度和弯曲强度^[25-31]。共聚改性成本高、性能设计及实现困难,目前报道较少,熔融共混改性MXD6研究相对较多。Vanni-

ni等^[32]综述了通过引入异苯二甲酸、戊二酸、2,6-萘二甲酸、草酸或1,6-己二胺等单体合成MXD6共聚物进展及其进行的表征分析,对聚合物的结构和性能进行关联,并报道了间二甲苯二胺(MXD)基聚酰胺在包装应用中的应用及其用于气体屏障应用的最新进展。

2.2 MXD6物理共混改性

MXD6物理共混改性主要包括两种:一是将MXD6树脂与第二树脂组分甚至多相树脂组分进行复配改性;二是根据功能需求,添加其它有机、无机功能填料,如玻璃纤维(GF)、碳纤、弹性体、蒙脱土等,进行复配改性。

无机填料的引入能有效提高MXD6材料的强度,如将MXD6与蒙脱土、笼状倍半硅氧烷共混填充改性,不仅保持了MXD6的刚性特征,还有效地提升了材料韧性和断裂伸长率^[33]。MXD6在工程塑料领域主要为GF填充增强改性,相比于传统尼龙材料,MXD6/GF复合材料产品具有高光泽、高刚性、低吸水、高尺寸稳定性、高流动性等性能优势,在高端电子电器领域、高光塑料外观件制品领域具有非常广泛的应用前景。该领域内三菱瓦斯化学公司以MXD6为树脂基体,通过添加GF、碳纤维以及碳酸钙填充增强之后的Reny系列复合树脂材料具有优异的拉伸强度、拉伸弹性模量和耐热性^[34-35]。

蒋爱云等^[36]采用熔融共混挤出的改性方法,研究了不同GF含量对MXD6/GF复合材料的力学性能、热物性和热变形温度的影响。研究表明,随着GF含量的增加,MXD6/GF复合材料的力学性能逐渐提高,当GF的质量分数为50%时,冲击强度、拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量和热变形温度较尼龙MXD6树脂分别提高了300%,136%,133%,240%,18.9%,MXD6/GF复合材料的吸水率和成型收缩率较尼龙MXD6分别下降了77%和82%,保证了产品的尺寸稳定性。在结晶过程中,GF阻碍晶核生成,导致晶形不完善,结晶温度和熔融温度均随着GF含量的增加而逐渐降低。

MXD6复合材料中的阻隔性能较很大程度上依赖于晶状结构,然而MXD6树脂的结晶率很低。为了克服这一障碍,Zhao等^[37]将合成的9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物衍生物(DT)与一种商品化规格的尼龙成核剂(P22)结合,制备了一种新的高效MXD6改性剂。研究发现,二元改性剂的使用对MXD6的结晶有显著影响。当添加质量分数11.0%DT和质量分数0.1%P22时,MXD6的结晶温度升高了19.7℃,结晶度提高了60%。同时,该改性剂对MXD6表现出明显的膨胀阻燃性,MXD6的极限氧指数(LOI)由26.4%提高到33.4%。

廖贵何^[38]通过DSC、TG、X射线衍射、氧气透过测试等分析方法深入探究了MXD6的不同添加比例以及弹性体的加入对拉伸薄膜(双向)的结构、阻隔性和热物性的影响。研究表明,复合薄膜材料中MXD6添加量的不断增加,使PA/MXD6拉伸阻隔薄膜(双向)的阻隔性不断增强,然而吸湿性、结晶性、断裂伸长率和热稳定性均降低。复合薄膜材料

中添加弹性体后,材料体系的结晶、阻隔性、热稳定性均出现一定程度的降低,然而断裂伸长率却有所提升。彭怀炳等^[39]用马来酸酐接枝三元乙丙橡胶(EPDM-g-MAH)以及马来酸酐接枝三元乙丙热塑性弹性体(EPT-g-MAH)作为反应性增容剂,研究了PA/MXD6共混体系同样得到相类似的结论。进一步研究发现^[40],加入EPT-g-MAH增溶剂后,MXD6和EPT的两相界面处产生相互作用,EPT作为分散相,其尺寸明显变小,明显提升了共混体系的相容性及韧性。其中,当EPT-g-MAH增溶剂的质量分数为3.6%时,MXD6/PA6/EPT三相共混物的冲击强度与纯MXD6相比,提高了7.61倍。

刘诗等^[41]采用熔融共混挤出改性的方法,研究了MXD6树脂添加量对PA66/MXD6共混材料结晶行为及性能的影响。研究发现,随着MXD6树脂添加量的增加,PA66/MXD6共混物的结晶温度和熔融温度均降低。由于MXD6树脂的熔融指数远高于PA66树脂的熔融指数,随着MXD6树脂添加量的增加,共混物的熔融指数逐渐增加。由于MXD6树脂的吸水率要远低于PA66树脂,随着MXD6树脂添加量的增加,共混物的吸水率逐渐降低,共混物的拉伸强度、弯曲强度及弯曲弹性模量提高,原因是引入MXD6链段后,增加了分子主链中苯环的密度和分子间作用力;由于MXD6是典型的脆性断裂材料,断裂伸长率较低,随着MXD6添加量的增加,合金材料的断裂伸长率降低。随着MXD6添加量的增加,合金材料的缺口冲击强度降低的原因是MXD6分子结构中含有刚性苯环,使得整个分子链柔顺性变差,导致分子链不容易解缠结,对外加载荷不能做出快速响应。同理,共混物中的刚性苯环也是导致合金材料热变形温度增高的主要原因。

3 MXD6的加工及应用

MXD6由于其良好的阻隔性能、透明性、低吸水性以及高强度、高模量的特性,被广泛应用于高端工程塑料领域和包材领域。在工程塑料领域对于增强、阻隔、阻燃、导电等性能需求,主要是通过双螺杆挤出机进行物理共混工艺的改性实现的,改性后的材料主要应用于汽车工业、医疗器械领域,如汽车零部件、新能源接插件、高强度面板、电动工具等,尤其在汽车领域,MXD6因其高刚性、易加工成型的特点,成为以塑代钢、轻量化设计的优选材料之一。在包装材料领域,基于MXD6在合金材料中的“迷宫效应”、“阻隔板”等结构特点,侧重于拉伸、异相成核等工艺改性,如双向拉伸法、压延法、多相共混挤出加工、多层共挤等,主要用于MXD6/PA6混纺膜、MXD6/PET复合瓶、MXD6/聚丙烯(PP)层压容器等,以及高端化妆品包材等。

3.1 工程塑料领域

王亮等^[42]进一步的研究了添加质量分数达20% MXD6的GF填充增强PA66/MXD6合金材料对油脂的耐受能力,以及热氧化后合金材料性能的变化趋势。研究表明,合金材料中MXD6的比例逐步提高,材料的刚性也随之提升,同时冲击韧性没有出现明显的下降。MXD6的添加,使得合金材料体系对油脂的耐受能力以及抗热老化性能均有明显的

提升。另外,MXD6和成核剂产生协效作用,使得合金材料的耐渗透性达到相对最佳状态。

Alain等^[43]基于MXD6与聚乙烯(PE)相容性差难以熔融共混,通过设计适当的混合工艺/相容剂方法,将分散的MXD6相减少到接近亚微米尺度。通过热性能分析和扫描电子显微镜证明,共混物中的MXD6分散相受到物理和热限制,在冷却阶段的结晶受到抑制。相容共混物产生相间界面黏附,分散相平均粒径稳定在0.5 μm 。为MXD6合金体系提供参考价值。

PET和尼龙也是不可混溶的聚合物,MXD6是一种与PET极性相似的芳香族聚酰胺,Chen等^[44]因此预测MXD6和PET共混比脂肪族PA6更有效,并认为控制分散程度,特别是分散PA液滴在PET基体中的大小是至关重要的。加工过程主要是通过双螺杆挤出机的双螺杆进行拉伸、混炼,一般有两种螺杆组合配置,一种是带有捏合块(KBs)的基准剪切主导螺杆,另一种是带有双曲C-D通道的静态混合器的扩展主导螺杆配置,以取代KBs。结果表明,使用外延混合元件(EMEs)代替KBs使所有共混物的平均尺寸和最大液滴尺寸都显著减小,并且在最极端的情况下,kb捏合块螺纹元件处理的非混相共混物与EME外延混合螺纹元件处理的增容共混物之间的差距可达一个数量级以上。

Takayuki等^[45]研究了MXD6/PA的种类、配比、共混时长对材料透明性影响,研究发现MXD6/PA6合金具有良好的透明性,共混3次较共混1次的透明性大大提高,MXD6/PA/GF复合材料中添加质量分数30% GF仍具有良好的透明性。研究表明,聚合物共混物的不透明度受相分离和结晶性能的影响。PA6/MXD6共混物在熔融状态下具有本质混溶性和透明性,因结晶被原位转氨化引起的聚合物链紊乱所抑制,因此,在熔体混合足够长的时间后,熔融状态下可以达到较好的透明度。通过改变PA6/MXD6的共混比及GF增强材料,能调整MXD6/PA/GF复合材料的折射率,达到良好的透光性和力学性能。

Galkov等^[46]分别通过湿式和干式两种方法,将单壁碳纳米管(SWCNTs)涂覆到再生碳纤维(rCF)上,结果证明,极低浓度的SWCNTs($\sim 0.03\%$)足以显著提高拉伸强度(16%)和拉伸弹性模量(38%)。含质量分数30% rCF的热塑性结晶MXD6的冲击强度提高52%。干燥法研磨rCF和SWCNTs的效果优于湿法(浸涂),可能是因为干燥法研磨提高了界面作用力。

葛秋石等^[47]制备了MXD6导电复合材料,研究发现,MXD6和多壁碳纳米管(MWCNT)之间的相容性较差,材料中大部分MWCNT处于团聚状态,有机蒙脱土(OMMT)可有效承载MWCNT,从而极大改善了导电网络的构筑效率,当MWCNT含量为2份时,复合材料的体积电阻率明显降低了7个数量级。郭欣等^[48-49]则认为,MXD6与碳纳米管(CNTs)存在的 π - π 共轭效应,能使两者结合得更加紧密,有效提升了MXD6碳纳米薄膜复合材料的拉伸强度,提升幅度达6

倍, Li等^[50]通过熔融共混制备了MXD6/PET/炭黑(CB)复合导电材料, 其认为在复合过程中, 由于CB与两种聚合物之间的氢键和 π - π 相互作用而形成了janus型CB (CB覆盖的高导电性PET的大导电颗粒), 使CB聚集在基体相中作为桥接, 形成导电网络的关键。结果表明, 当PET取代MXD6的20%时, CB的渗透阈值显著降低83%, 解决了导电尼龙/CB复合材料的导电性易受CB填料含量和分散均匀性而不稳定的主要问题。也有研究表明CNTs具有异相成核的作用^[51], CNTs的预处理可能是葛秋石与其他研究者结论矛盾的关键。Guo等^[52]制备了MXD6/可膨胀石墨(EG)/CNTs三元复合材料, 结果表明, 与纯MXD6样品相比, MXD6/EG/CNTs三元复合材料的电导率提高了9个数量级, 该聚合物基复合材料由绝缘体变成了导体, 导热系数比纯MXD6样品提高了477%。

3.2 包装材料领域

MXD6具有良好的气体阻隔性能, 通常和其他类型聚合物多相共混, 如PA6, PET或PP^[53], 共混后材料的阻隔性、耐热性均有提升, 优势互补, 从而达到协同效应, 被广泛应用于活性阻隔领域^[54]。MXD6与PET具有相同结构的苯环, 与PA6和PA66具有相同结构的胺基, 因此MXD6与PET, PA6和PA66之间有着极好的相容性, 可以用任何配比共混挤出^[55-59], 虽然MXD6晶粒的分布是随机分散的, 但合金中的MXD6经过双向拉伸后, 在连续相间产生了许多交叠重叠的MXD6“阻隔板”, 有效提高了合金的阻隔性能, 并且增加MXD6的含量可以显著改善阻隔性能。共混物的拉伸过程中可能存在结晶度最大的拉伸比^[60]和拉伸速率临界值, 高于该速率时, MXD6的分子链可以紧密排列形成片晶, 减小自由体积, 从而降低气体的透过性能^[61]。

汪瑾^[62]、谢芮宏^[63]发现MXD6与PA相容性良好, 少量MXD6可有效提升PA6对水及二甲苯的阻隔性能。黏土对PA6具有异相成核的作用, 分散在树脂中产生“被动阻隔-迷宫”效果, 大大延长气体分子的运动距离^[64-65], 从而进一步提升MXD6/PA和合金的阻隔性能; 研究发现, MXD6和黏土的加入会使PA6的晶型由 α 晶型转变成 γ 晶型^[66], γ 晶型的阻隔性能优于 α 晶型, 故少量黏土的增加就可大幅提升PA6/MXD6复合膜阻隔二甲苯的能力。李霞^[67]在PA612/m-ZnO/MXD6双向拉伸薄膜研究中也发现了相似现象, 说明MXD6与无机纳米材料复配可能具有协同转变PA晶型的能力。王启等^[68]采用熔融共混吹膜的方法, 研究了在高温蒸煮条件下, PA6/MXD6薄膜的晶态变化, 研究表明, 由于二者结晶速率的差异, 导致PA6/MXD6混合物结晶完善程度不同, 生成不稳定的 γ 晶型, γ 晶型相比 α 晶型的阻隔性更佳, 能够明显提升PA6对氧气的阻隔性。

鲍祖本等^[69]研究发现, 高熔点的MXD6与PA6共混能够细化晶粒尺寸、降低结晶程度, MXD6对PA6有异相成核的作用, 提高了材料的透明度和韧性。林新土^[70]研究发现, MXD6能有效提高PA6非等温结晶过程的活化能, 降低结晶

速率和结晶度, 而不影响薄膜的晶型、取向、成核机理和晶体生长方式。孙晓光^[71]研究发现, 制备层状结构的MXD6/聚丁烯(PB)共混物, 剪切速率应尽量低, 控制在 $50\sim 125\text{ s}^{-1}$, 温度应大于MXD6熔点($240\text{ }^{\circ}\text{C}$), 挤出共混下螺杆转速 30 r/min 效果最好。适当增加MXD6含量有利于形成较完整的片层状结构并分散在PB中, 提高MXD6/PB共混物对油的阻隔性能, 但随着MXD6含量的增加, PB的晶格结构被破坏、结晶度降低, 冲击强度下降。杜鹏^[72]研究结果表明, 当螺杆转速为 70 r/min , 均化段加工温度为 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$, 相容剂含量为10%, MXD6含量为20%时, PET/MXD6共混体系中分散有较大长径比的片层结构, 使用等压透氧测试法(氧气渗透测试仪)测试分析, 氧气的渗透系数降低至纯PET的0.21, 大幅度降低了气体渗透率, 提升了材料的阻隔性能。

凝胶化会导致外观缺陷和生产不稳定, 因此需在薄膜制造过程中抑制凝胶化。为了阐明MXD6的凝胶机理, 山田拓海等^[73]研究了MXD6在挤出机中的热劣化行为, 给出了推测的MXD6的凝胶机理, 以及基于添加乙酸钠和PA6的抗凝胶机理。MXD6凝胶化分四个步骤进行: 首先, MXD6在稳定的高温过程中水解形成氨基和羧基末端; 之后, 端羧基热劣化为环戊酮而导致羧基含量减少, 导致端氨基相对含量迅速增加; 然后这些端氨基之间的反应形成仲胺、叔胺; 最后, 叔胺与羧基端反应形成体型高分子。实验发现, 通过添加乙酸钠和PA6, 抑制了MXD6的凝胶化, 这可能是由于乙酸钠和PA6作为质子碱的作用, 或通过PA6的环化抑制叔酰胺的产生。为了证明抗凝胶配方的有效性, 山田拓海等还设计了一种新的挤出机凝胶试验方法。与传统的简化方法(热压)相比, 该方法能精确地保留挤出机中的残留量。在本试验中, 乙酸钠和PA6的加入也具有抑制凝胶的作用。从这一结果来看, 抗凝胶配方有望在薄膜制造中发挥作用。此外, 两种测试显示的结果几乎相同, 表明两种测试方法都有助于评估凝胶化行为。

Pratipati等^[74-75]发现, 在加入低含量的MXD6后, 未进行双向拉伸的PET薄膜的阻隔性能并未有明显提升, 共混物双向拉伸以后, MXD6球晶被拉伸成片晶, 具有较大长径比, 阻隔性能及透明性显著提高。李政奥^[76]发现MXD6分散相在PET基体中呈零维球形分布, 只有在高含量的MXD6添加下, PET/MXD6共混材料的氧气阻隔性能才能得到明显提高。由于MXD6结晶会降低材料透明性, Lin等^[77]引入相容剂, 有效提高了PET/MXD6透明性, 雾度降低56%。基于经济、低碳的需求, Mohammadali等^[78]研究了PET/MXD6的循环回收次数对颜色的影响及改进方法, 研究表明, 通过二维核磁共振相关光谱, 首次证实了PET/MXD6共混物中存在的成色共轭亚胺的结构。并提出了通过在熔体中添加少量TPA来清除MXD6的胺端基, 以此减小混合物中颜色的产生。通过比色评价, 发现在共混物中加入0.5%TPA后, PET/MXD6共混物的黄度指数降低了21%, 两次熔融后回收产品的黄度指数降低了41%, 有效降低了PET/MXD6共混物样品

中的共轭亚胺浓度,该项研究对PA系列合金预防发黄有较大的研究与应用参考价值。

Tiphaine等^[79]采用多层共挤法得到了MXD6呈拉伸结节/片状薄膜的聚碳酸酯(PC)薄膜及准连续的MXD6薄层与PC层交替的薄膜。研究发现,尽管并非所有膜的MXD6层都是均匀连续的,但PC/MXD6多层膜的透气性和透水性均明显降低,这可能与PC层对MXD6层的约束使得MXD6非晶约束区内的链取向和链段迁移率降低有关。进一步研究了诱导MXD6结晶对PC/MXD6多层共挤薄膜中准连续的MXD6薄层阻隔性能的影响^[80],研究发现,尽管MXD6结晶度较低(<10%),但PC/MXD6多层膜显示出PC层对MXD6的约束作用,阻隔性能得到改善。为了进一步提高阻隔性能,对多层膜进行加热诱导的结晶处理,使MXD6层的结晶度达到30%左右。

4 结语

MXD6树脂为半芳香族尼龙,兼具脂肪族和全芳香族尼龙的优点,在气体阻隔性、低吸水、耐热性、力学性能、易加工性和尺寸稳定等方面性能卓越,在共混改性加工领域国内外已有较为充分的报道,尤其在包装领域。

由于技术封锁、核心产业垄断,国内在MXD6树脂合成产业起步较晚,MXD6树脂合成及共聚改性研究报道极少。合成上,目前国内报道的MXD6树脂合成基本为成盐法聚合纯树脂,且存在胺基氧化发黄、生产步骤繁琐等问题,还需要进一步探索拓宽共聚产物及工艺;应用上,MXD6合金在工程塑料领域如汽车、电子等领域应用、研究相对缺乏,可以借鉴MXD6在薄膜领域的片晶双向拉伸、异相协效成核等工艺手段,拓展其应用领域,需要更多的探索验证。

参考文献

- [1] GEORGE W. Handbook of Polymers[M]. Elsevier, 2022.
- [2] 孙鹏,半芳香共聚尼龙MXD6/6的制备及性能研究[D].湖南:湖南工业大学,2019.
SUN Peng. Study on the preparation and properties of semi-aromatic nylon MXD6/6 co-polyamide[D]. Hunan: Hunan University of Technology, 2019.
- [3] BERTI C, et al. European Polymer Journal, 2012, 48(11): 1 923–1 931.
- [4] NAGASAWA T, et al. Macromolecules, 2000, 33(7): 2 302–2 304.
- [5] VANNINI M, et al. Journal of Plastic Film & Sheeting, 2020, 36 (1): 16–37.
- [6] ZHAO Z, et al. Polymers, 2022, 14(17). DOI: 10.3390/polym14173626.
- [7] JU L, et al. Polymer, 2020, 205. DOI: 10.1016/j.polymer.2020.122891.
- [8] JIA L, et al. Physical Chemistry Chemical Physics, 2018, 20(41): 26 764–26 776.
- [9] THELLEN C, et al. Journal of Membrane Science, 2009, 340(1): 45–51.
- [10] 何春娥.热处理工艺对半芳香聚酰胺MXD6纤维结构与性能的影响[D].上海:东华大学,2014.

- HE Chune. The effect of heat treatment on Semi-aromatic Polyamide MXD6 fiber structure and properties[D]. Shanghai: Donghua University, 2014.
- [11] YOUM J S, et al. Macromolecular Research, 2020, 28: 925–931.
- [12] LIN F, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137(37). DOI: 10.1002/app.49108.
- [13] YAMANAKA M, et al. Polymers for Advanced Technologies, 2022, 33(5): 1 394–1 401.
- [14] WATANABE T. Journal of Plastic Film & Sheeting, 1987, 3(3): 215–234.
- [15] 曾鹏.共聚改性半芳香尼龙的制备及性能研究[D].齐齐哈尔:齐齐哈尔大学,2015.
ZENG Peng. Preparation and performance research of modified semi-aromatic nylon copolymers[D]. Qiqihar: Qiqihar University, 2015.
- [16] FERREYDOON M, et al. Polymer Engineering & Science, 2015, 55 (5): 1 113–1 127.
- [17] CHEN H, et al. Journal of Polymer Engineering, 2021, 41(3): 218–225.
- [18] 王韵秋.现代塑料加工应用,1997,9(3):43–48.
WANG Yunqiu. Modern Plastics Processing and Application, 1997, 9(3): 43–48.
- [19] FERREYDOON M, et al. Polymer Engineering & Science, 2014, 54 (11): 2 617–2 631.
- [20] 孙长福.合成纤维工业,2020,43(4):54–58.
SUN Changfu. China Synthetic Fiber Industry, 2020, 43(4): 54–58.
- [21] 刘悦,尼龙66及尼龙MXD6的合成及关键影响因素研究[D].北京:北京化工大学,2023.
LIU Yue. Synthesis and Key Factors of Nylon 66 and Nylon MXD6[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2023.
- [22] 朱建民.聚酰胺树脂及其应用[M].北京:化学工业出版社,2011.
ZHU Jianmin. Polyamide resin and its applications[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011.
- [23] 嵯文峰.新型工业化,2020,10(6). DOI: 10.19335/j.cnki.2095-6649.2020.06.042.
ZHUO Wenfeng. The Journal of New Industrialization, 2020, 10 (6). DOI: 10.19335/j.cnki.2095-6649.2020.06.042.
- [24] 田中一实,等.聚酰胺树脂及其生产方法:CN,CN1432588A[P].
TANAKA Yishi, et al. Polyamide resin and its production method: CN, CN1432588A[P].
- [25] 顾晓华,等.材料导报,2015,5(29):233–241.
GU Xiaohua, et al. Materials Reports, 2015, 5(29): 233–241.
- [26] 伍威,等.塑料工业,2017,45(9):34–37.
WU Wei, et al. China Plastics Industry, 2017, 45(9): 34–37.
- [27] LIU Z, et al. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(27): 9 235–9 241.
- [28] 伍威,等.塑料工业,2018,46(8):51–54.

- WU Wei, et al. China Plastics Industry, 2018, 46(8):51–54.
- [29] BI F L, et al. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2016, 24: 1 290–1 297.
- [30] CHENG Y H, et al. European Polymer Journal, 2024, 214. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2024.113120.
- [31] 顾晓华,等.材料导报B, 2016, 30(1):135–140.
GU Xiaohua, et al. Materials Reports B, 2016, 30(1):135–140.
- [32] VANNINI M, et al. Journal of Plastic Film & Sheeting, 2020; 36 (1):16–37.
- [33] MAGNIEZ K, et al. Polymer Engineering and Science, 2012, 52 (7):1–11.
- [34] REGLERO RUIZ J A, et al. Functional aromatic polyamides[J]. Polymers, 2017, 9(9). DOI:10.3390/polym9090414.
- [35] 彭治汉,等.塑料工业手册(聚酰胺)[M].北京:化学工业出版社, 2001:575–600.
PENG Zhihan, et al. Plastic industry handbook(polyamide) [M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2001:575–600.
- [36] 蒋爱云,等.工程塑料应用, 2023, 51(1):17–21.
JIANG Aiyun, et al. Engineering Plastics Application, 2023, 51 (1):17–21.
- [37] ZHAO Z, et al. Polymers, 2022, 14. DOI: 10.3390/ polym14173626.
- [38] 廖贵何.增韧双向拉伸PA-6/MXD6阻隔薄膜的制备研究[D].厦 门:厦门大学, 2021.
LIAO Guihe. Preparation of toughened biaxially stretched pa-6/ mxd6 barrier films[D]. Xiamen:Xiamen University, 2021.
- [39] 彭怀炳,等.中国塑料, 2015, 29(1):64–70.
PENG Huaibing, et al. China Plastics, 2015, 29(1):64–70.
- [40] 彭怀炳,等.塑料科技, 2015, 43(7):30–35.
PENG Huaibing, et al. Study on mechanical properties and morphology of MXD6/PA6/EPT blends[J]. Plastics Science and Technology, 2015, 43(7):30–35.
- [41] 刘诗,等.工程塑料应用, 2023, 51(12):13–20.
LIU Shi, et al. Engineering Plastics Application, 2023, 51(12): 13–20.
- [42] 王亮,等.塑料工业, 2021, 49(1):102–104.
WANG Liang, et al. China Plastics Industry, 2021, 49(1):102–104.
- [43] ALAIN A, et al. Materials Research Proceedings, 2024, 41:2 628– 2 637.
- [44] CHEN H, et al.. Journal of Polymer Engineering, 2021, 41(3): 218–225.
- [45] TAKAYUKI H, et al. Composites Part B. 2021, 225. DOI:10.1016/ j.compositesb.2021.109258.
- [46] GALKOV M, et al. Journal of Composite Materials. 2023; 57(19): 2 973–2 983.
- [47] 葛秋石,等.中国塑料, 2012, 26(12):19–23.
GE Qiushi, et al. China Plastics, 2012, 26(12):19–23.
- [48] 郭欣.尼龙/碳纳米管薄膜复合材料的制备及其性能研究[D].太 原:中北大学, 2023.
GUO Xin. Preparation and properties of nylon/carbon nanotube film composites[D]. Taiyuan:Central North University, 2023.
- [49] 郭欣,等.工程塑料应用, 2023, 51(3):40–45.
GUO Xin, et al. Engineering Plastics Application, 2023, 51(3): 40–45.
- [50] LI H S, et al. Polymer, 2019, 182. DOI:10.1039/C9TA90134E.
- [51] ZHANG B Y, et al. Chinese Journal of Polymer Science, 2016, 34 (8):1 032–1 038.
- [52] GUO Y L, et al. Chinese Journal of Polymer Science, 2017, 35 (12):1 497–1 507.
- [53] CHRISTOPHER T, et al. Chinese Journal of Polymer Science, 2009, 340:45–51.
- [54] 葛良忠彦.塑料包装, 2012, 22(5):46–50.
GE Liangzhongyan. Plastics Packaging, 2012, 22(5):46–50.
- [55] MESSIN T, et al. Journal of Membrane Science, 2017, 525: 135–145.
- [56] MESSIN T, et al. European Polymer Journal, 2019, 111:152–160.
- [57] HU Y S, et al. Polymer, 2005, 46(8):2 685–2 698.
- [58] 陈昌杰.塑料包装, 2006, 16(1):11–16.
CHEN Changjie. Plastics Packaging, 2006, 16(1):11–16.
- [59] 王文广.塑料制造, 2007, 3:69–74.
WANG Wenguang. Plastics Manufacture, 2007, 3:69–74.
- [60] BESSEM B D, et al. Journal of Plastic Film & Sheeting, 2005, 21 (3):233–251.
- [61] FERREYDOON M, et al. Polymer Engineering and Science, 2015, 25(19):1 113–1 127.
- [62] 汪瑾,等.塑料工业, 2015, 43(11):77–80.
WANG Jin, et al. China Plastics Industry, 2015, 43(11):77–80.
- [63] 谢芮宏. PA6/MXD6/黏土阻隔包装材料的制备与性能[D].合 肥:合肥工业大学, 2016.
XIE Ruihong. Preparation and performance of PA/MXD6 glass fiber reinforced composites[D]. Hefei: Hefei University of Tech- nology, 2016.
- [64] 唐伟家,等.塑料包装, 2008, 18(2):47–53.
TANG Weijia, et al. Plastics Packaging, 2008, 18(2):47–53.
- [65] 徐强,等.新材料与新技术, 2020, 46(9):43–44.
XU Qiang, et al. New Materials and Technologies, 2020, 46(9): 43–44.
- [66] 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.
WANG Xiaochun. Study on the structure and properties of nylon 6 in situ alloy[D]. Hangzhou:Zhejiang University, 2007.
- [67] 李霞.双向拉伸尼龙612抗菌薄膜的制备及其性能研究[D].长 沙:湖南工业大学, 2022.
LI Xia. Preparation and properties of biaxially stretched nylon 612 antibacterial film[D]. Changsha: Hunan University of Technol- ogy, 2022.
- [68] 王启,等.高分子材料科学与工程, 2017, 33(12):136–141.
WANG Qi, et al. Polymer Materials Science & Engineering,

- 2017, 33(12):136–141.
- [69] 鲍祖本,等.工程塑料应用,2013,41(4):67–70.
BAO Zuben, et al. Engineering Plastics Application, 2013, 41(4): 67–70.
- [70] 林新土.增韧型双向拉伸聚酰胺 6 薄膜的制备及其功能化研究[D].长沙:湖南工业大学,2022.
LIN Xintu. Preparation and functionalization study of toughened biaxially stretch polyamide 6 thin films[D]. Changsha: Hunan University of Technology, 2022.
- [71] 孙晓光. MXD6/PB 共混材料的制备与阻隔性能研究[D].天津:天津科技大学,2015.
SUN Xiaoguang. Study on the Barrier properties of PB/MXD6 Blends[D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2015.
- [72] 杜鹏.高阻隔性 PET 啤酒瓶材料的制备与研究[D].北京:北京化工大学,2007.
DU Peng. Study on preparation and process of the high barrier material of PET bottle for beer[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2007.
- [73] 山田拓海,等.押出機内で滞留した MX ナイロンのゲル化挙動[M]. Seikei-Kakou, 36(5), 210–215.
YAMADA Takahashi, et al. Gelation enhancement of MX nylon retained in an extruded desk[M]. Seikei-Kakou, 36(5), 210–215. DOI:10.4325/seikeikakou.36.210.
- [74] PRATTIPATI V, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 97:1 361–1 370.
- [75] HU Y S, et al. Polymer, 2005, 46:5 202–5 210.
- [76] 李政奥.双向拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯/聚己二酰间苯二胺复合阻隔材料的制备及性能研究[D].成都:四川大学,2021.
LI Zhengao. Morphology, barrier and mechanical properties of biaxially stretched poly(ethylene terephthalate)/poly(m-xylene adipamide)[D]. Chengdu: Sichuan University, 2021.
- [77] LIN J, et al. Polymer, 2020, 205. DOI: 10.1016/j.polymer.2020.122891.
- [78] MOHAMMADALI J, et al. Polymer Degradation and Stability, 2021, 194. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2021.109748.
- [79] TIPHAINE M, et al. Journal of Membrane Science. 2017, 525: 135–145.
- [80] TIPHAINE M, et al. European Polymer Journal. 2019, 111: 152–160.