

尼龙 1212/尼龙 6 共混体系的非等温结晶行为*

解廷秀 杨桂生**

(中国科学院化学研究所高分子科学与材料联合实验室 北京 100080)

摘要 用 DSC 研究了尼龙 1212, 尼龙 6 及其共混体系的非等温结晶行为. 结果表明, 加工历史对尼龙的结晶和熔融行为影响很大. 经双螺杆挤出机挤出的尼龙 1212 和尼龙 6, 由于应力诱导分子链取向, 其结晶温度都有不同程度的提高, 且表现出多重熔融现象. 在共混体系中, 尼龙 1212 分子在共混物的界面上异相成核结晶, 提高了其结晶温度, 但酸酐化 SEBS 的加入抑制了分子链的运动又使其结晶温度降低. 共混体系降低了尼龙 1212 的熔融温度, 并使得其高熔点的熔融峰逐渐消失; 而尼龙 6 的熔融行为基本上没有变化.

关键词 尼龙 6, 尼龙 1212, 共混物, 非等温结晶

以前的研究表明^[1], 尼龙 6 和尼龙 1212 是不相容体系, 加入马来酸酐化(也称马来酸酐接枝)氯化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS-*g*-MA)可大大提高共混体系的相容性. 这种相容性的增加可以归结为三元共混体系形成了特殊的“核-壳”结构. 处在尼龙相之间的“壳”——酸酐化 SEBS, 与尼龙的胺端基反应形成了接枝共聚物而降低了界面张力, 促进了分散相的分散.

对于结晶聚合物/结晶聚合物共混体系而言, 各组分的结晶行为受到各结晶组份的相互影响. 许多研究发现^[2-4], 各结晶组份独立结晶, 高熔点的组份对低熔点的组份起到结晶成核剂的作用, 提高了低熔点组份的冷结晶温度(T_c). 本文的研究目的是利用 DSC 研究加工历史对尼龙 1212 和尼龙 6 的结晶行为的影响以及尼龙 1212/尼龙 6 共混体系及相容剂马来酸酐接枝 SEBS 的加入对各结晶组份的结晶行为的影响.

1 实验部分

1.1 原料

尼龙 1212 由上海杰事杰新材料股份有限公司提供, 熔融指数为 30 g/10 min(230℃, 2.16 kg), 特性粘度为 1.96 dL/g(浓硫酸, 25℃). 尼龙 6 (M22800), 广东新会美达锦纶股份有限公司, 熔融指数为 23 g/10 min(230℃, 2.16 kg). 马来酸酐接枝 SEBS(SEBS-*g*-MA), 由上海林根化工公司提供, 接枝率约为 1%.

1.2 样品的制备

将干燥好的尼龙 6、尼龙 1212、SEBS-*g*-MA 按

设计的配比在双螺杆挤出机(TE-35, 江苏科亚化工股份有限公司)上共混、造粒, 机筒的温度为 230 ~ 230 ~ 235 ~ 240℃, 螺杆转速为 240 r/min. 所得粒料经干燥后在注塑成型机(J80M2V, 震旦塑料机械公司)上注塑成样条. 共混体系中尼龙 1212/尼龙 6 的比例为 30/70.

1.3 非等温结晶行为

将样品放在真空干燥箱中于 80℃ 下真空干燥 24 h. 然后将 5 ~ 6 mg 样品在 Perkin-Elmer DSC-7 热分析仪上测试. 测试的温度程序是, 先将样品从室温以 10 K/min 的升温速度升至 250℃ 并保温 5 min 消除热历史; 然后以 10 K/min 的降温速度降温至室温观察冷结晶行为; 再以 10 K/min 的升温速率第二次升温至 250℃ 观察体系的熔融行为.

2 结果与讨论

2.1 加工历史对尼龙结晶行为的影响

图 1 是尼龙 6 和尼龙 1212 经双螺杆挤出和未经挤出样品的结晶 DSC 曲线. 可以看到经双螺杆挤出机加工的尼龙 6 和尼龙 1212 的结晶温度(T_c)比相应的未经双螺杆挤出的 T_c 分别高 16.1℃ 和 1.8℃. 这种结晶温度的提高归因于双螺杆挤出过程中分子链的取向^[5-8], 这种应力诱导的取向分子作为结晶中心, 促进了结晶. 这种分子链的取向由于尼龙分子的酰胺基团间较强的氢键的存在, 甚至在高于熔融温度 50℃ 时也能保持. 同时取向程度与氢键的密度有关. 从图 1 可以看到, 尼龙 1212 由于氢键的密度要低于尼龙 6, 这种取向的程度和保持率要远远低于尼龙 6, 因此其

* 2004-01-12 收稿, 2004-05-19 修稿; ** 通讯联系人

结晶温度提高的幅度也就远远低于尼龙 6. 图 2 是它们第二次升温熔融时的 DSC 曲线. 可以看到, 加工历史对尼龙的熔融行为影响很大. 未经加工的各组份尼龙只有单一熔融峰, 而经过加工后, 由于应力诱导分子链的取向造成多重结晶熔融. 对尼龙 6 组分而言, 低温的熔融峰 $T_m(I)$ 可归为 γ 晶相的熔融峰, 而高温的 $T_m(II)$ 是 α 晶相的熔

融峰^[9-13]. 这说明取向的尼龙分子易形成 γ 晶相 ($T_m = 215.3^\circ\text{C}$), 这同拉伸的尼龙 6 的结晶行为相一致^[14]. 从图 2 还可以看到, 经挤出加工过的尼龙 1212 的熔融温度 ($T_m(I)$, $T_m(II)$) 都要高于未加工过的尼龙 1212 的熔融温度. 说明对于尼龙 1212 这种较柔软的分子链取向更易排在晶格内, 形成更厚的晶片, 从而提高其熔融温度.

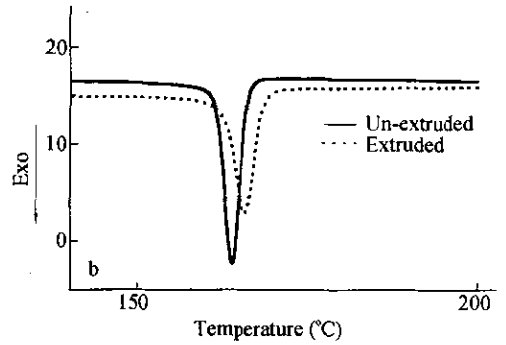
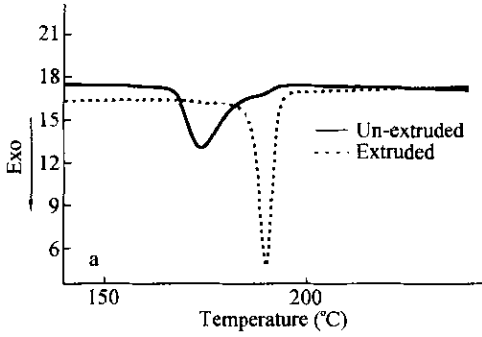


Fig. 1 Effect of process history on crystallization behavior of (a)Nylon 6 and (b)Nylon 1212

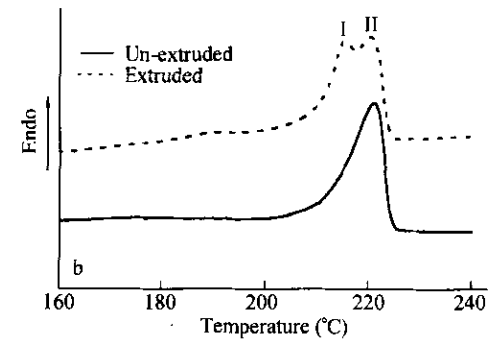
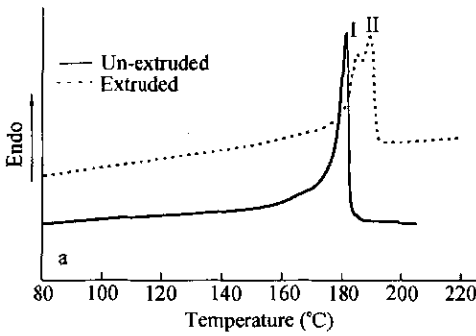


Fig. 2 Effect of process history on melt behavior of (a)Nylon 6 and (b)Nylon 1212

2.2 共混体系的结晶和熔融行为

图 3、4 和表 1、2 是尼龙共混体系的结晶和熔融行为. 从图 3 的冷却结晶来看, 当共混体系中不加增容剂时, 尼龙 6 的结晶温度降低, 而尼龙 1212 的结晶温度提高约 2.1°C (表 1、2). 这一结果与 PP/Nylon 12 共混体系^[2]的结果相似. 尼龙 1212 结晶温度的提高是由于高熔点的尼龙 6 结晶后, 尼龙 1212 在尼龙 1212/尼龙 6 的界面异相结晶, 从而尼龙 6 起到尼龙 1212 的结晶成核剂的作用, 提高了尼龙 1212 的结晶温度. 当共混体系中加入马来酸酐化 SEBS 时, 体系的相容性提高了, 而尼龙 6 和尼龙 1212 的结晶温度都降低. 这是由于马来酸酐化 SEBS 与尼龙体系结构相差甚远, 且本身又不能结晶, 因此随增容剂的加入, 虽然也导致分散相粒子的细化, 但由于接枝反应形成共聚物, 限制了尼龙分子的运动, 也就抑制了它们的结晶能力, 降低了它们的结晶温度. 但从表 2 的数据可以

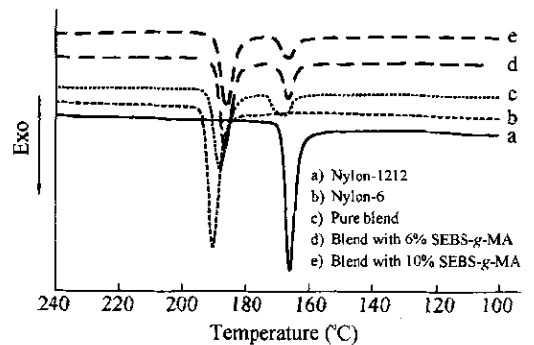


Fig. 3 Effect of compatibilizers on crystallization behavior of nylon blends

Nylon 1212/Nylon 6 = 30/70

看到, 含有马来酸酐化 SEBS 的共混体系中尼龙 1212 的结晶温度仍然高于纯样品. 这是由于在含有增容剂 SEBS-g-MA 的共混物中, 尼龙 6 对尼龙 1212 的异相成核作用对结晶速度的提高大于由于接枝共聚物的形成对结晶速度的降低, 综合的

结果是尼龙 1212 的结晶温度仍然得到提高。

Table 1 Thermal properties of Nylon 6 in Nylon 1212/
Nylon 6 = 30/70 blends

	Nylon 6*	Pure blend	Blend with maleated SEBS(wt%)		
			6	10	
T_m (°C)	I	215.3	214.5	213.0	213.3
	II	220.5	218.3	218.8	219.4
ΔH_m (J/g)		83.9	50	48.6	50.6
T_c (°C)		190.3	188.2	186.5	186.3
ΔH_c (J/g)		67.8	53.3	51.2	53.0

* Extruded sample

Table 2 Thermal properties of Nylon 1212 in Nylon 1212/
Nylon 6 = 30/70 blends

	Nylon 1212*	Pure blend	Blend with maleated SEBS(wt%)		
			6	10	
T_m (°C)	I	185.0	180.9	180.7	181.0
	II	189.4	185.5	185.4	-
ΔH_m (J/g)		63.6	57.7	63.5	59.6
T_c (°C)		165.9	168.0	166.5	166.4
ΔH_c (J/g)		45.7	41.0	47.9	44.1

* Extruded sample

图 4 是体系第二次升温的结晶熔融 DSC 曲线。从图可以看到,尼龙 6 和增容剂的加入对低熔点的尼龙 1212 的熔融行为影响很大。从图可以看到,共混降低了尼龙 1212 的熔点,并使得高熔融

峰(T_m (II))受到抑制而减弱,这可以从右图的共混物中尼龙 1212 的熔融峰的变化观察到,箭头所指为共混物中尼龙 1212 的高温熔融峰。这一现象说明,在共混体系中,高熔点的尼龙 6 先结晶,低熔点的尼龙 1212 被限制在结晶了的尼龙 6 的区域内,虽然尼龙 1212 可在尼龙 1212/尼龙 6 的界面上异相成核结晶而提高其结晶温度,但由于分子链的运动受到抑制,增加了分子链排进晶格的阻力,造成了尼龙 1212 晶片厚度的降低和结晶的不完善,从而降低了其熔融温度。同时,随着马来酸酐化 SEBS 的加入,尼龙 1212 的高熔融峰减弱,当其含量达到 10%,该峰基本已消失。从体系的透射电镜照片可以观察到^[1],随酸酐化 SEBS 的增加,除一部分增容剂分布在两相的界面,还有一部分分散到尼龙 1212 相中,与尼龙 1212 发生接枝反应形成共聚物。共聚物的生成必然会限制尼龙 1212 的结晶而导致结晶的不完善。基于以上的原因,尼龙 1212 的熔融温度随酸酐化 SEBS 的加入量的增加而降低。而对于尼龙 6 而言,由于其优先结晶,其熔融温度变化不大,而且仍然表现出多重熔融的现象。这也说明分散相尼龙 1212 和马来酸酐化 SEBS 对其的结晶影响不大。

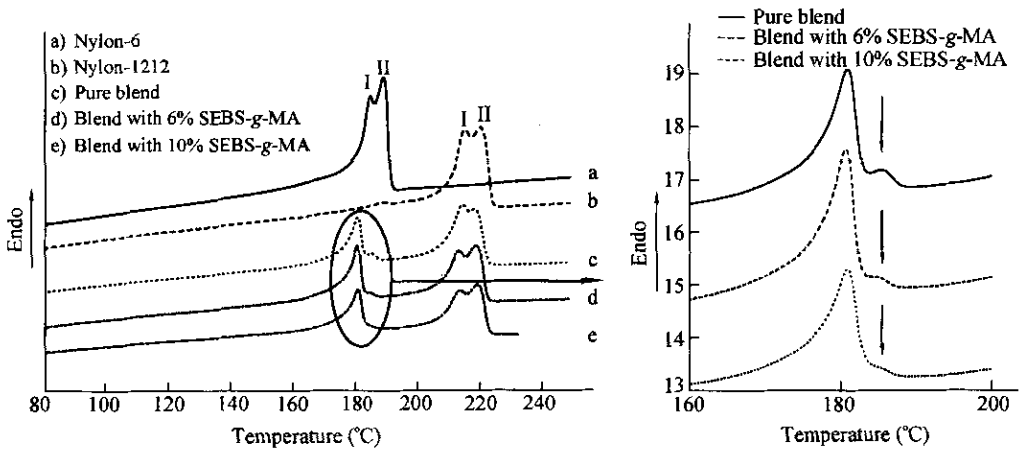


Fig. 4 Effect of compatibilizers on melt behavior of nylon blends
Nylon 1212/Nylon 6 = 30/70

综上所述,加工历史对尼龙的结晶行为具有很大影响。加工过程中尼龙分子链发生取向,由于氢键的存在,这种取向在再加工过程中仍可以保持,取向的分子作为成核中心而促进了尼龙的结晶,从而提高了结晶温度。这种加工过的尼龙同未经加工的尼龙相比,在熔融过程中表现出多重熔融现象。

在尼龙 1212/尼龙 6 的共混体系中,由于尼龙 6 的结晶成核作用,提高了尼龙 1212 的结晶温度,同时由于相容剂 SEBS-g-MA 加入与尼龙发生反应形成共聚物,而限制了尼龙分子的运动,使得各组份尼龙的结晶温度低于未加 SEBS-g-MA 的纯共混物中各组份的结晶温度。在共混体系中尼龙 1212 的高温熔融峰受到抑制,随 SEBS-g-MA

含量的增加而消失,而尼龙 6 的熔融行为随 SEBS-*g*-MA 含量的增加基本不发生变化.

REFERENCES

- 1 Xie Tingxiu (解廷秀), Yang Guisheng (杨桂生). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2004, (5): 700 ~ 704
- 2 Tang T, Li H Y, Huang B T. *Macromol Chem Phys*, 1994, 195: 2931 ~ 2945
- 3 Lotz B, Wittmann J C. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 1986, 24: 1559 ~ 1575
- 4 Yang Shikun (杨始坤), Chen Yujun (陈玉君), Wu xianfeng (吴险峰). *Polymeric Materials Science and Engineering* (高分子材料科学与工程), 1997, 13(2): 111 ~ 114
- 5 Khanna Y P, Reimschuessel A C. *J Appl Polym Sci*, 1988, 35: 2259 ~ 2268
- 6 Khanna Y P, Reimschuessel A C, Banerjee A, Altman C. *Polym Eng Sci*, 1988, 28: 1600 ~ 1606
- 7 Khanna Y P, Kumar R, Reimschuessel A C. *Polym Eng Sci*, 1988, 28: 1607 ~ 1611
- 8 Khanna Y P, Kumar R, Reimschuessel A C. *Polym Eng Sci*, 1988, 28: 1612 ~ 1615
- 9 Wu T M, Liao C S. *Macromol Chem Phys*, 2000, 201: 2820 ~ 2825
- 10 Wu T M, Chen E C, Liao C S. *Polym Eng Sci*, 2002, 42: 1141 ~ 1150
- 11 Devaux E, Boubigot S, Achari A. *J Appl Polym Sci*, 2002, 86: 2416 ~ 2423
- 12 Liu X, Wu Q. *Eur Polym J*, 2002, 38: 1383 ~ 1389
- 13 Liu X, Wu Q. *Polymer*, 2002, 43: 1933 ~ 1936
- 14 Engler P, Carr S H. *Polym Eng Sci*, 1979, 19: 779 ~ 786

NONISOTHERMAL CRYSTALLIZATION BEHAVIOR OF NYLON 1212/NYLON 6 BLENDS

XIE Tingxiu, YANG Guisheng

(The Joint Laboratory of Polymer Science and Materials, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Science, Beijing 100080)

Abstract Nonisothermal crystallization behavior of nylon 6, nylon 1212 and their blends using maleated SEBS as compatibilizers were studied by differential scanning calorimetry (DSC). The results showed that the processing history had a great influence on the crystallization and melt behavior of nylons. The extruded nylons showed improved crystallization temperature (T_c) and multiple melting phenomena due to the stress induced molecular orientation. In blends, the heterogeneous crystallization of nylon 1212 on the interface of nylon 1212 and nylon 6 occurred. Therefore, the T_c of nylon 1212 was increased. With the addition of maleated SEBS, the formation of grafted copolymers between nylon 1212 and maleated SEBS restrained the movement of molecules and decreased the T_c of nylon 1212. The melt temperature (T_m) of nylon 1212 was declined and the upper melting peak disappeared with increase of maleated SEBS in blends. However, the melt behavior of nylon 6 in blends was nearly unchanged.

Key words Nylon 6, Nylon 1212, Blends, Nonisothermal crystallization