

尼龙6与半芳香性非晶尼龙原位共混物的结构与性能*

王晓春^{1,3} 杨桂生^{2,3**} 郑强^{1**}

(¹浙江大学材化学院高分子科学与工程学系 杭州 310027) (²中国科学院化学研究所工程塑料重点实验室 北京 100080)

(³上海杰事杰新材料股份有限公司 上海 201109)

摘 要 一种半芳香的非晶尼龙共聚物溶解于熔融的己内酰胺中,引发后者负离子开环聚合原位制备尼龙6与非晶尼龙的共混物.与纯尼龙6相比较,此原位共混物的强度与模量显著提高.非晶区呈现单一的玻璃化转变,表明共混物为均相体系,其组分的相容性源于负离子聚合过程中链交换反应引起的共聚.与纯尼龙6相比较,此共混物的熔点与结晶度显著降低.此外,与纯尼龙6只存在 α 晶不同,共混物中伴生有大量的 γ 晶.当非晶尼龙含量为20 wt%时,绝大部分晶体为 γ 晶.然而,共混物中球晶仅有一定程度细化.共混物强度和模量的提高被认为主要源于非晶区分子活动能力降低以及 γ 晶相对含量的提高.

关键词 非晶尼龙, 负离子聚合, 原位共混, 结构与性能, 尼龙6

己内酰胺的负离子聚合具有反应速率高和单体残余率低的特点^[1,2],尤其适合于制造大型制品.针对负离子尼龙6进行的改性包括共聚^[3~6]、增强^[7~9]和原位共混^[10~18].其中,原位共混能控制共混物的相形态,因而获得不同的性能.各种结构的尼龙在己内酰胺中均有良好的溶解性,可以基于己内酰胺的负离子聚合原位制取与尼龙6之间的共混物.高温下尼龙之间的熔融共混过程中常发生酰胺交换反应.链交换得到的共混物可以原位增容两种尼龙^[19].已有研究表明,尼龙间链交换首先形成嵌段共聚物,随着共混时间延长转变为无规共聚物^[20].然而尼龙间的酰胺交换速率很低,例如尼龙6与尼龙66在285℃下8 h之后才能形成完全无规的共聚物^[21].我们近期的研究证明,尼龙6与尼龙1212的原位共混过程中也会发生链交换形成共聚物^[22].但是链交换的机理不同于尼龙聚合物之间的熔融共混,主要来自于尼龙6分子链增长过程中的链降解副反应^[23].对于结晶/非晶二元共混体系而言,非结晶组分被排斥于晶区之外,聚集在片晶之间、微纤之间或球晶之间^[24].非晶组分在共混物内部的分布状态决定了共混物性能.通常认为,非晶组分的分布取决于其扩散系数和晶体增长速率两者之比.前者较小,则主要分布于片晶之间,反之则主要存在于微纤或球晶之间^[25].我们的前期研究发现,把尼龙6/

6T共聚物(HPN)添加到己内酰胺中制取的原位共混物具有比纯尼龙6更高的强度、模量以及韧性^[26].但是,添加尼龙66则共混物的强度与模量下降而韧性增加^[10].本文将半芳香性的非晶尼龙溶解于己内酰胺中,基于己内酰胺的负离子聚合原位制取共混物,研究此类共混物的形态结构与力学性能之间的关系.

1 实验部分

1.1 原料

半芳香性非晶尼龙 NSAP(规格 XN-T101),为平顶山华伦塑料有限公司产品,由长链二胺(碳链长度为10与12)与对苯二甲酸和间苯二甲酸经多元共缩聚制得,玻璃化转变温度为127.4℃(DSC数据).己内酰胺为 Gujarat State Fertilizers & Chemicals Co. India 生产.氢氧化钠(NaOH)和甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI)均为分析纯,使用前未经提纯.

1.2 原位共混物的制备

己内酰胺投入三口烧瓶中加热至140℃,减压除水20 min后用干燥的 N_2 卸除真空.加入经120℃真空干燥12 h的NSAP颗粒, N_2 保护下搅拌,同时升温至200℃并保持至NSAP全部溶解.回流把溶液温度降至190℃,倒入计量的粒状NaOH(每100 g己内酰胺用量为0.18 g),立即真

* 2006-09-15 收稿,2006-12-04 修稿 国家自然科学基金(基金号 50373037)资助;** 通讯联系人,E-mail: zhengqiang@zju.edu.cn;

ygs@geniuscn.com

空除水 15 min. 控制溶液温度 180℃, N₂ 放空并立即倒入精确计量的 TDI(每 100 g 己内酰胺用量为 0.4 mL). 快速振荡混合均匀后, 立即倒入放置在 180℃烘箱内的金属模具中. 聚合 20 min 后取出, 放置于 50℃烘箱中缓慢降温. 冷却液保护下采用机械加工去除表面, 并把芯部材料加工成力学性能样条. 样条于 150℃真空干燥 8 h 后存放于干燥器中.

1.3 性能测试

拉伸与弯曲性能测试按 ASTM D638 和 D790 标准在 Instron-1122 材料试验机上进行, 拉伸速率为 50 mm/min. 将样条在液氮中脆断, 断面真空喷金后在 JEOL JSM-6360LV 上进行扫描电子显微镜 (SEM) 观察. 从块状样品上切割薄片, 于室温下在 Olympus BX51 偏光显微镜 (ROM) 下观察与拍照. 采用 Rigaku D/Max-III 型 X 射线衍射仪进行晶体结构分析. 测试角度范围 3 ~ 50°, 扫描速率 1 (°)/min. 约 5 mg 的样品在 TA Q100 上进行 DSC 测试, 测试温度范围为 30 ~ 250℃, 升降温速率 10 K/min. 采用 TA Q800 进行动态力学分析 (DMA), 单悬臂梁模式, 频率 10 Hz, 温度范围 - 50 ~ 150℃, 升温速率 5 K/min.

2 结果与讨论

2.1 形态结构表征

2.1.1 SEM 图 1 给出了含 20 wt% NSAP 的原位共混物脆断面的 SEM 照片. 可见, 无明显的相分离出现. 尽管在所采用的放大倍数范围, 基于 SEM 不能断言共混物为均相体系, 但结合后述的 DMA 结果所显示的单一玻璃化转变, 我们认为, 非晶区中两组分是相容的.

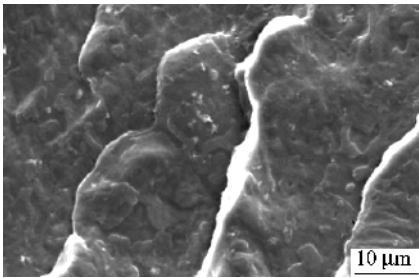


Fig. 1 SEM image of the *in situ* blend containing 20 wt% NSAP

2.1.2 DMA 图 2 为纯尼龙 6 与含 20 wt% NSAP 的原位共混物的 DMA 曲线. 可以发现, 原位共混物与纯尼龙 6 一样, 也呈现单一的玻璃化转变, 且比后者高 13℃. 这说明共混物为均相体系,

且非晶区分子链平均活动能力显著下降. 此外, 与纯尼龙 6 相比较, 共混物的损耗角正切峰 ($\tan\delta$) 高度明显增加, 意味着体系中的非晶区含量的增大, 结晶度的降低. 这与后述的 DSC 分析结论一致.

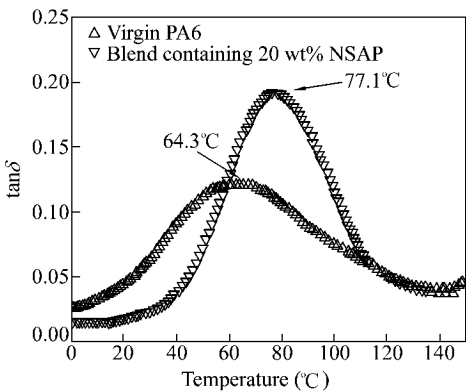


Fig. 2 DMA curves of virgin PA6 and the *in situ* blends

与纯尼龙 6 相比较, PA6/NSAP 原位共混物的 T_g 升高, 这与 PA6/PA66 以及 PA6/HPN 原位共混体系中所观察到的 T_g 降低的现象相反. 而 PA66、HPN ($T_g = 102^\circ\text{C}$) 与 NSAP 的 T_g 均较纯尼龙 6 高. 我们认为共混物的 T_g 取决于两个作用相反的因素之间的竞争. 首先是链交换导致共混体系中的氢键密度降低而减小了分子间作用力, 同时共混物结晶度下降也减弱了晶区对非晶区链段活动能力的限制, 均起到降低 T_g 的作用. 另一个因素是引入的刚性链段会增加共聚物分子的活动阻力, 使得 T_g 升高. 对于 PA66 与 HPN 的引入, 第一个影响因素占优势, 导致二者与尼龙 6 原位共混所形成共聚物的 T_g 降低. 但对 NSAP 而言, 由于其分子中除含有对苯二甲酰胺外还含有更不易转动的间苯二甲酰胺, 导致其分子刚硬程度较 HPN 更高, 也造成其自身丧失结晶能力. 正是由于 NSAP 分子链僵硬, 致使尼龙 6 中加入 NSAP 之后导致 T_g 升高的作用抵消了因链交换与结晶度减小所产生的 T_g 降低的效果, 因而总体表现出 T_g 升高. 这个变化对共混物的力学性能产生显著影响.

2.1.3 POM 已有研究表明, 尼龙 6 在无应力作用下可形成球晶^[27]. 图 3 为纯尼龙 6 与原位共混物的 POM 照片. 可以看到, 两者均呈现出典型球晶的黑十字消光图像. 对纯尼龙 6 而言, 球晶平均直径为 90 μm. 加入 20 wt% NSAP 后, 晶粒

细化,平均直径降为 30 μm . 说明 NSAP 分子对共混体系内部尼龙 6 晶粒的聚集形态产生了一定影

响,降低了球晶尺寸.

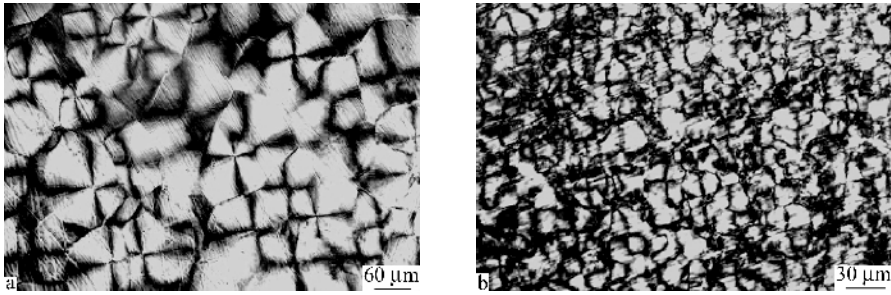


Fig. 3 POM images of virgin PA6 (a) and the *in situ* blend containing 20 wt% NSAP (b)

2.1.4 DSC 图 4 为纯尼龙 6 与共混体系经 3 次温度循环的 DSC 曲线,对应第一次升温的熔点和热焓列于表 1 中. 可见,随 NSAP 含量增高,共混物熔点和熔融热焓逐步降低. 这表明由于添加 NSAP,共混物中尼龙 6 晶片厚度和结晶程度均降低. 当 NSAP 含量为 20 wt% 时,在较低温度出现另外一个熔融峰. 把第一次升温曲线在 150℃ 附件放大(如图 4 右上角),可见所有样品都有一个极弱的熔融峰,源于样品 150℃ 真空干燥处理所生成微晶(microcrystal)的熔融^[28, 29]. 从熔体降温曲线可以看出,随着 NSAP 含量的增高,结晶起始及峰值温度逐步移向低温. 当 NSAP 含量为 20 wt% 时,降温过程中未出现结晶峰,但在二次升温过程中出现冷结晶. 这说明共混物中尼龙 6 链段的结晶成核受到明显抑制,NSAP 分子链的引入阻碍了尼龙 6 的结晶,并导致 PA6 晶体的熔点以及结晶度显著下降. 有关共混体系的结晶与熔融行为已在另文中详尽讨论^[30].

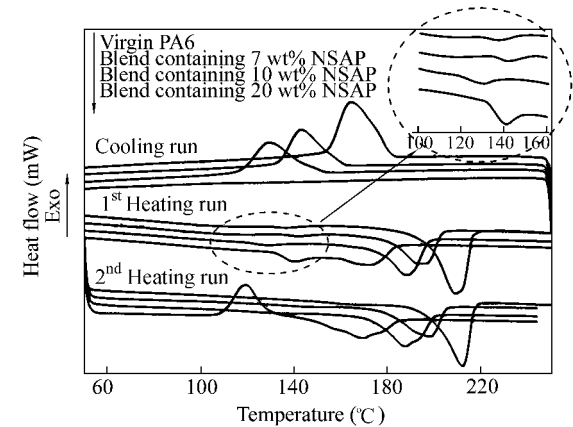


Fig. 4 DSC traces of 3-circle runs for virgin PA6 and the *in situ* PA6/NSAP blends

Table 1 DSC data of the first heating run		
NSAP content (wt%)	Melting temperature (°C)	Heat flow (J/g)
0	209.1	46.75
7	195.36	31.07
10	189.08	32.73
20	173.07	28.29

2.1.5 XRD 根据结晶条件的不同,尼龙 6 通常呈现两种晶型—— α ^[31] 和 γ ^[32] 晶. α 晶是尼龙 6 最稳定的晶体结构^[33]. 在 X 射线衍射图谱上,尼龙 6 的 α 晶在 20° 和 24° 左右出现双峰,分别来自于 (200) 和 (002 + 202) 晶面的衍射;而 γ 晶则在 22° 左右出现单峰. 图 5 为纯尼龙 6 以及原位共混物的 X 射线衍射图谱. 可见,纯尼龙 6 只显示了对应 α 晶的衍射峰;而随着 NSAP 的加入, γ 晶的衍射峰变得明显. 当 NSAP 含量为 20 wt% 时,几乎所有的晶体均为 γ 晶. 此变化表明,在共混体系中 NSAP 导致尼龙 6 分子链段在晶区中的排列方式发生了变化,而这也决定了晶体对外力作用的响应行为,比如是否容易产生晶片滑移等.

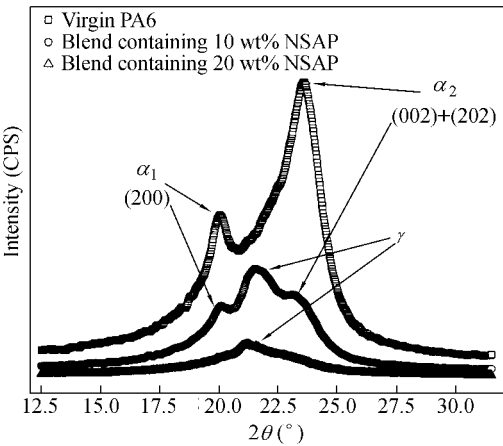


Fig. 5 XRD patterns of virgin PA6 and the *in situ* blends

2.2 结构形态与力学性能关系分析

NSAP 注射成型后的拉伸和弯曲强度分别为 85 MPa 和 105 MPa.表 2 列出了纯尼龙 6 与原位共混物的力学性能.可见,随 NSAP 含量的增高,共混物的强度及模量明显增高.然而,断裂伸长率却有一定程度的下降.当 NSAP 含量为 10 wt% 时,共混物强度即与 NSAP 基本相当.当 NSAP 含量为 20 wt% 时,弯曲强度、弯曲模量和拉伸强度分别提高了 54%、40% 和 25%.

NSAP content (wt%)	Flexural test		Tensile test	
	Strength	Modulus	Strength	Elongation at break
	(MPa)	(MPa)	(MPa)	(%)
0	76.7	2066	74.9	59
7	95.3	2197	80.7	34
10	101	2460	85.1	34
20	118	2893	93.6	30

聚合物的韧性受控于塑性变形与断裂的竞争^[34].晶片滑移被认为是聚合物晶体获得塑性形变的最主要机理^[35]. Ito 等^[36]研究发现尼龙 6 的 γ 晶比 α 晶具有更高的延展性,因为 γ 晶具有更低的密度,而形成的氢键更长.然而,也有研究者认为 γ 晶比 α 晶更为稳定^[37, 38].但是,鉴于 Ito 等^[36]研究的测试温度均高于 100℃,我们认为这个结论难于推广到室温.对比 γ 和 α 晶的分子空间排列可知,后者更容易沿氢键面产生滑移.因为 α 晶相邻的氢键面之间仅存在范德华力而无氢键和化学键连接.对于尼龙 6 和非晶尼龙两者之间的原位共混物来说, γ 晶相对含量显著提高.这导致在应力作用下于局部区域因应力集中而产生的晶片滑移被抑制,甚至抵消了晶片厚度变小而可能引起的晶体临界滑移应力的降低.这意味着共混物内晶区塑性形变对断裂伸长率的贡献减小.此外,因芳香性 NSAP 链段的引入,共混物内非晶区的分子链段活动能力显著下降,以至于相同应力作用下所产生的塑性形变明显降低.同时,链段运动困难,也导致材料承受更高应力时引发裂纹,且难于通过链段运动松弛掉应力集中而终止扩展,以至于裂纹快速扩展而造成材料断裂.这也是共

混体系虽然结晶度与熔点下降,韧性却未见改善的原因.共混物内晶区和非晶区承受应力时的塑性形变均降低,最终导致材料的断裂伸长率降低.

尼龙 6 与 NSAP 原位共混后 T_g 升高.当 NSAP 含量为 20 wt% 时, T_g 升高 13℃,意味着非晶区分子平均活动能力明显下降,受力时不易发生分子链解纠缠和滑移.因而,共混物与纯尼龙 6 相比,抵抗破坏的能力提高,强度增大.尼龙吸水后的强度损失也正是因为 T_g 下降.

通常,高聚物只有在很小应变下才呈现出线性弹性.对结晶性聚合物而言,线性弹性的应变主要是由非晶区形变引起的^[32].由前述的形态结构表征结果可知,共混体系由于引入 NSAP 分子上半芳香性的刚性链段而导致 T_g 升高.也就是说,在室温下非晶区分子链的活动能力降低,并未因体系的结晶度下降而提高.因此,共混物在宏观上表现出更高的模量.

综上所述,通过将半芳香性非晶尼龙 NSAP 溶解于己内酰胺,并基于后者的负离子开环聚合原位制取了 NSAP 与尼龙 6 的共混物.此原位共混物呈现单一的玻璃化转变,且具有比尼龙 6 更高的 T_g .这个变化与我们之前研究的 PA6/PA66 以及 PA6/HPN 原位共混体系的情况相反.这说明,尼龙 6 原位共混过程中的链交换并非必然导致 T_g 下降.共混物两组分间的相容性源于负离子聚合过程中链交换引起的共聚.共聚导致共混物的熔点和结晶度显著降低,同时 γ 晶相对含量明显提高.然而,球晶仅有小幅细化.共混物 T_g 升高以及 γ 晶相对含量的增加,对共混物晶区与非晶区应力作用下的形变与破坏行为产生了显著影响,导致其强度与模量提高而断裂伸长率降低. T_g 升高以及 γ 晶相对含量增大抵消了由于共聚引起的结晶度下降以及晶片厚度减小而对力学性能可能造成的影响.

致谢 感谢平顶山华伦塑料有限公司为本研究提供非晶尼龙原料.

REFERENCES

1 Alfonso G C,Cirillo G,Russo S,Turturro A. Eur Polym J,1983,19 949 ~ 953
2 Ueda K,Nakai M,Hosoda M,Tai K. Polym J,1996,28 1084 ~ 1089
3 Chao H,Hovatter T W. Polym Bull,1987,17 423 ~ 430

4 Omonov T S,Harrats C,Moussaif N,Groeninckx G,Sadykov S G,Ashurov N R. J Appl Polym Sci,2004,94 2538 ~ 2544

5 Kim K J,Hong D S,Tripathy A R,Kyu T. J Appl Polym Sci,1999,73 1285 ~ 1303

6 Ding H,Harris F W. Pure Appl Chem,1995,67 1997 ~ 2004

7 Li Ying(李莹),Yu Jian(于建),Guo Zhaoxia(郭朝霞). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2003,(2) 235 ~ 240

8 Weng W G,Chen G H,Wu D J,Chen X F,Liu J R,Wang P P. J Polym Sci Polym Phys,2004,42 2844 ~ 2856

9 Cho B G,Mccarthy S P,Fanucci J P,Nolet S C. Polym Compos,1996,17 673 ~ 681

10 Li Y L,Yang G S. Macromol Rapid Commun,2004,25 1714 ~ 1718

11 Chen Yuping(陈雨萍),Gao Jianguo(高建国),Li Ge(李革). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2000,(1) 105 ~ 107

12 Qu X W,Ding H L,Lu J Y,Wang Y X,Zhang L C. J Appl Polym Sci,2004,93 2844 ~ 2855

13 Boecoletto A B,Trezza J G,Andreis B,Milan L,Tavan M,Furlan P. Macromolecules,1992,25 5752 ~ 5758

14 Li Y L,Xie T X,Yang G S. J Appl Polym Sci,2006,99 2076 ~ 2081

15 Li Y L,Xie T X,Yang G S. J Appl Polym Sci,2006,99 335 ~ 339

16 Hou L L,Yang G S. J Appl Polym Sci,2006,100 1357 ~ 1363

17 Hou L L,Liu H Z,Yang G S. Polym Int,2006,55 643 ~ 649

18 Hou L L,Yang G S. Macromol Chem Phys,2005,206 1887 ~ 1895

19 Stewart M E,Cox A J,Naylor D M. Polymer,1993,34 4060 ~ 4067

20 Walia P S,Gupta R K,Kiang C T. Polym Eng Sci,1999,39 2431 ~ 2444

21 Kenney J F. Polym Eng Sci,1968,8 216 ~ 226

22 Wang X C,Yang G S,Zheng Q. Chinese J Polym Sci,2007,25(5) 473 ~ 481

23 Greenley R Z,Stauffer J C,Kurz J E. Macromolecules,1969,2 561 ~ 567

24 Chen H L,Li L J,Lin T L. Macromolecules,1998,31 2255 ~ 2264

25 Keith H D,Padden F J. J Appl Phys,1964,35 1270 ~ 1285

26 Wang X C,Yang G S,Zheng Q. Macromol Mater Eng,2007,292 197 ~ 205

27 Galeski A,Argon A S,Cohen R E. Makromol Chem,1987,188 1195 ~ 1204

28 Liu Y,Donovan J A. Polymer,1995,36 4797 ~ 4803

29 Zhao X Y,Wang M Z. J Appl Polym Sci,2006,100 3116 ~ 3122

30 Wang X C,Yang G S,Zheng Q. Chem Res Chinese U,2007,23 360 ~ 365

31 Holmes D R,Bunn C W,Smith D J. J Polym Sci,1955,17 159 ~ 172

32 Illers K H,Haberkorn H,Simak P. Makromol Chem,1972,158 285 ~ 311

33 Alo B D,Coppola G,Palesi B. Polymer,1974,15 130 ~ 132

34 Argon A S,cohen R E. Polymer,2003,44 6013 ~ 6032

35 Galeski A. Prog Polym Sci,2003,28 1643 ~ 1699

36 Ito M,Mizuochi K,Kanamoto T. Polymer,1998,39 4593 ~ 4598

37 Murthy N S,Stamm M,Sibilia J P,Krimm S. Macromolecules,1989,22 1261 ~ 1267

38 Malta V,Gojazzi G,Fichera A,Ajo D,Zannetti R. Eur Polym J,1979,15 765 ~ 770

THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF AN *in situ* BLEND COMPOSED OF POLYAMIDE 6 AND A NON-CRYSTALLIZABLE SEMI-AROMATIC POLYAMIDE COPOLYMER

WANG Xiaochun^{1,3}, YANG Guisheng^{2,3}, ZHENG Qiang¹

(¹ Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

(² Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

(³ Shanghai Genius Advanced Materials Co. Ltd., Shanghai 201109)

Abstract The molten caprolactam was polymerized by means of anionic ring-opening polymerization in the presence of a non-crystallizable semi-aromatic polyamide copolymer (NSAP) in order to *in situ* fabricate the resultant polyamide 6 blends with NSAP. The *in situ* blends exhibit remarkably improved strength and modulus compared with those of the virgin system. The results of the characterization by using scanning electron microscope (SEM) and dynamic mechanical analyzer (DMA) reveal that there exist a homogeneous morphology and single glass transition for the blends. It is suggested that the miscibility results from the interchange reaction during polymerization. The traces of differential scanning calorimeter (DSC) demonstrate that as compared with the virgin system, both the melting temperature and crystallinity for the blends decrease. Wide-angle X-ray diffraction (WAXD) analysis shows that the crystals exist exclusively in α form for the virgin system; however, a drastic increase in the fraction of γ form appears in the *in situ* blends, *e. g.*, with the addition of 20 wt% NSAP, the majority of crystals is in γ form. However, only a slight refinement of spherulites occurs as observed by polarized optical microscope (POM). It is indicated that the improvement in the strength and modulus for the blends results from the reduction of molecule mobility and the fraction of PA6 γ crystals as well.

Key words Non-crystallizable polyamide, Anionic polymerization, *in situ* Blends, Structure and properties, Polyamide 6