

· 研究简报 ·

尼龙 6,6 (PA_{6,6}) 及其共混物结晶性能的研究*

李刚 李滨耀 蔡玉臣 张延

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 邮政编码: 130022)

关键词 尼龙 6,6、聚醚砜、共混物、等温结晶动力学

尼龙 6,6 (PA_{6,6}) 是一种典型的结晶性工程塑料, 被广泛应用于纺织、机械制造等行业, 但其加工温度范围较窄, 耐热性差。聚醚砜 (PES) 具有较高的玻璃化转变温度, 是非晶聚合物, 可以诱发某些结晶聚合物结晶^[1]。PES 与 PA_{6,6} 共混体系的研究报道较少, 本文用熔融法将 PES 与 PA_{6,6} 制成共混物, 企图改善 PA_{6,6} 的结晶性, 以提高其耐热性, 取得了较理想的结果。

本实验采用的 PES 由吉林省纺织工业设计研究院提供, $\eta_{sp}/c = 0.35$; PA_{6,6} 是黑龙江省尼龙厂生产的成型产品, 分子量约为 2 万。用单螺杆挤出机制成共混物。热分析实验所用样品均为共混物粒料。使用 Perkin-Elmer 公司的 DSC-7 和 DSC-2 型差示扫描

热量仪对试样的熔融、结晶热进行测量, 升、降温速度均为 20°C/min。等温结晶时样品被加热到 300°C 后恒温 5 分钟, 以消

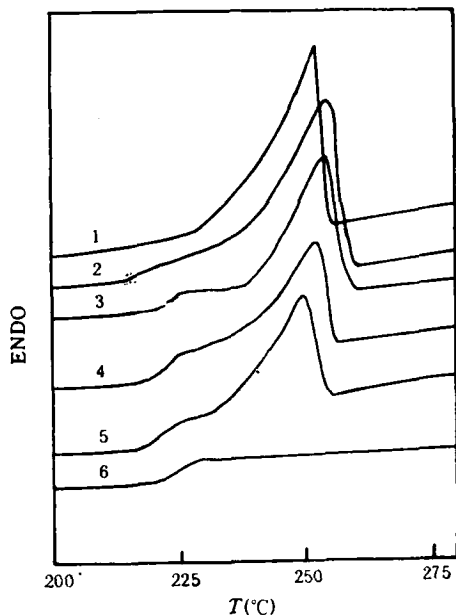


图1 PA_{6,6}/PES 共混物的 DSC 结果
(1) 100/0, (2) 80/20, (3) 60/40,
(4) 40/60, (5) 20/80, (6) 0/100.

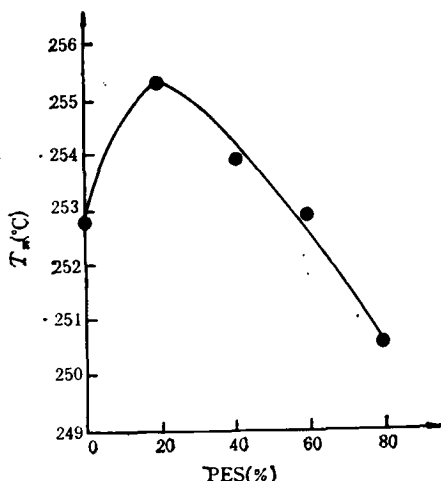


图2 PA_{6,6} 的熔点与 PES 含量的关系

* 1991 年 6 月 28 日收到

除试样的热历史, 然后以每分钟 80℃ 的速度快速降温到设定的结晶温度, 进行等温结晶。

1. 熔融、结晶行为

PA_{6,6}/PES 共混属于结晶/非晶共混体系, 从图 1 中可以看出, 非晶组分 PES 的玻璃化转变温度基本不受共混组成的影响, 约为 223℃。结晶组分 PA_{6,6} 的熔点 T_m 随 PES 含量的增加而上升, 当 PES 含量超过 20% 后反而下降(图 2)。降温 DSC 谱图示于图 3, 共混物中 PA_{6,6} 的结晶温度 T_c 比纯 PA_{6,6} 的 T_c 提高 15℃ 左右, 且不受 PES 含量的影响。峰的半高宽明显变窄, 则表明晶粒尺寸变小, 分布变窄。以上结果同时表明: 非晶的

PES 在此共混体系中对 PA_{6,6} 的结晶起成核剂作用, 而改变了 PA_{6,6} 的结晶和熔融行为。导致聚合物熔点变化有许多原因, 对于异相成核来说, 成核在成核剂表面上进行, 最后逐渐生长为一定大小的晶体, 随着成

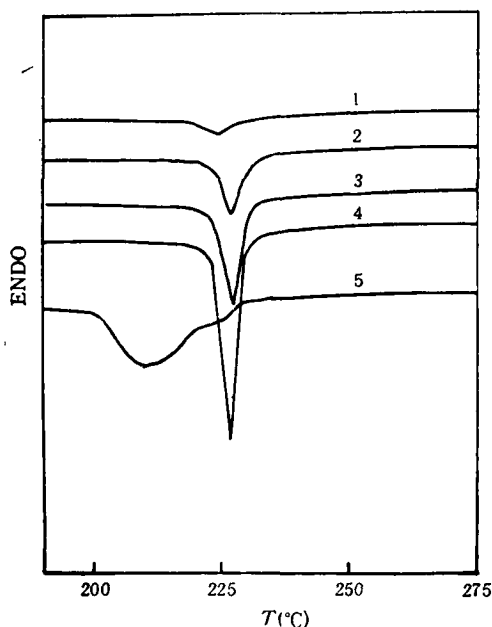


图 3 PA_{6,6}/PES 共混物降温 DSC 谱图
(1) 20/80, (2) 40/60, (3) 60/40,
(4) 80/20, (5) 100/0。

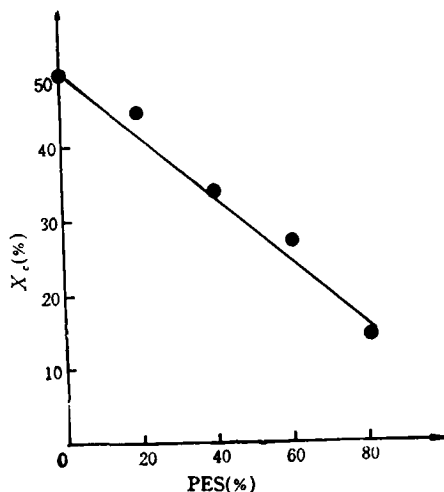


图 4 PA_{6,6} 的结晶度与 PES 含量的关系

核剂加入量的进一步增加, 晶核数目增加, 最终形成的晶粒要比加入少量成核剂时形成的晶粒小, 因此熔点降低, 在此过程中有一熔点的最高点, 此时晶粒尺寸最大。

聚合物结晶度由下面公式计算:

$$X_c = \Delta H / \Delta H_f \quad (1)$$

ΔH 是试样的结晶熔融热, ΔH_f 是试样完全结晶的熔融热, PA_{6,6} 的 ΔH_f 为 117 J/g^[2]。图 4 所示为 PA_{6,6} 结晶度与共混物组成的关系曲线, 随着共混物中 PES 含量的增加, X_c 下降, 且基本呈线性关系, 这与绝大多数相容的结晶/非晶共混体系中结晶度的变化规律相同^[3]。

2. 等温结晶动力学

DSC 法研究聚合物等温结晶动力学, 其基本原理是测定试样不同时刻放出的结晶热, 由结晶热计算出结晶部分的相对结晶度 X_t , X_t 由下式求得:

$$X_t = X_c(t)/X_c(\infty) = \frac{\int_0^t dH(t)/dt}{\int_0^\infty dH(t)/dt} \quad (2)$$

$X_c(t)$ 是在 t 时刻的结晶度, $X_c(\infty)$ 是结晶温度为 T_c 时的最大结晶度。用 Avrami 方程处理等温结晶数据^[6]:

$$1 - X_c = \exp(-Kt^n) \quad (3)$$

其中 n 是 Avrami 指数, K 是等温结晶速率常数, 将 (3) 式改写成:

$$\lg[-\ln(1 - X_t)] = n \lg t + \lg K \quad (4)$$

以 $\lg[-\ln(1 - X_t)]$ 对 $\lg t$ 作图, 从直线斜率和截距求得 n 值和 K 值。结晶完成一半后需时间 $t_{1/2}$ 由下式计算^[7]:

$$K = \ln 2 / t_{1/2}^n \quad (5)$$

即: $t_{1/2} = (\ln 2 / K)^{1/n} \quad (6)$

PA_{6,6}/PES 共混物组成为 100/0 和 80/20 两试样的等温结晶数据分别按 (2)、(4) 式处理, 以 $\lg[-\ln(1 - X_t)]$ 对 $\lg t$ 作图, 分别示于图 5、图 6。两试样在结晶后期均有偏离 Avrami 方程的现象, 这可能与次结晶有关^[6]。由直线斜率和截距计算得到 n 值和 K 值,

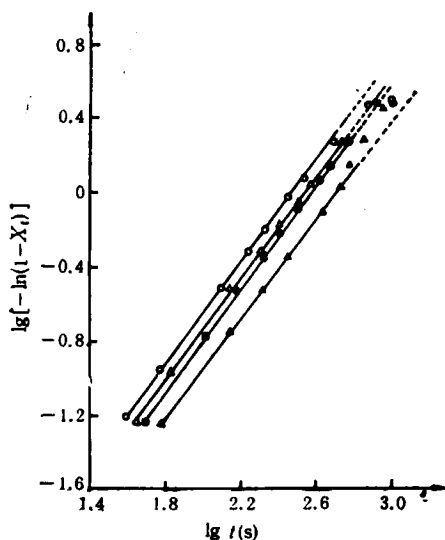


图5 在不同 T_c 时 PA_{6,6}/PES = 100/0 恒温结晶的 $\lg[-\ln(1 - X_t)]$ 与 $\lg t$ 图

-○- 228°C, -△- 229°C,
-●- 230°C, -▲- 231°C.

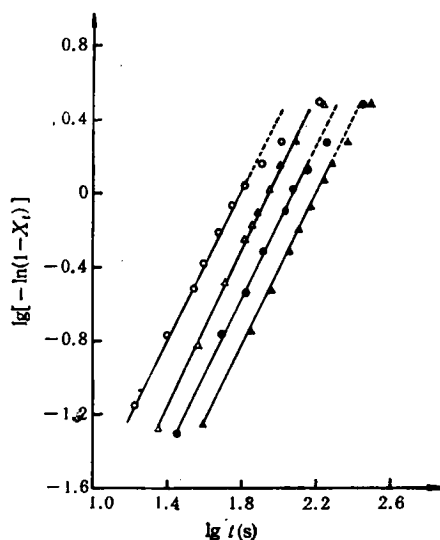


图6 在不同 T_c 时 PA_{6,6}/PES = 80/20 恒温结晶的 $\lg[-\ln(1 - X_t)]$ 与 $\lg t$ 图

-○- 233°C, -△- 234°C,
-●- 235°C, -▲- 236°C.

利用 (6) 式求得 $t_{1/2}$, 以及样品在不同 T_c 下的最终结晶度 X_c 示于表 1。随着 T_c 升高, PA_{6,6} 和 PA_{6,6}/PES 的结晶速率常数 K 均降低, 相应的 $t_{1/2}$ 值增大, 且前者大于后者, 说明后者的结晶速度较快。Avrami 指数 n 是反映成核机制和晶体生长维数的一个参数^[7], 纯 PA_{6,6} 及其共混物的 n 值分别为 1.4 和 2.1, 基本不随 T_c 变化。文献报道的用密度法测得 PA_{6,6} 的 n 值为 2.0^[8]。 n 值不为整数的现象已经有许多报道^[9,10]。其原因是多方面的, 不

同的测试方法可能得到不同的 n 值。其中一个主要原因是晶体形成过程中聚合物分子链在已经产生的晶核表面进行成核生长成晶片, 需要一个扩散迁移过程, 这种运动受熔体粘度的影响较大, 因此导致 n 值的变化。

表 1 从 Avrami 方程求得的动力学参数及 $t_{1/2}, X_c$

PA _{6,6} /PES	$T_c(^{\circ}\text{C})$	n	$K(\text{s}^{-n})$	$t_{1/2}(\text{min})$	$X_c(\%)$
100/0	228	1.4	6.25×10^{-4}	2.49	45.0
	229	1.3	4.27×10^{-4}	4.91	46.4
	230	1.4	2.29×10^{-4}	5.11	47.2
	231	1.4	1.20×10^{-4}	8.10	44.4
80/20	233	2.0	2.88×10^{-4}	0.82	33.2
	234	2.2	5.80×10^{-5}	1.20	29.5
	235	2.1	5.64×10^{-5}	1.48	34.4
	236	2.1	2.52×10^{-5}	2.18	37.1

假定结晶过程是热活化过程, 可用下面公式计算结晶活化能^[11]:

$$K^{1/n} = K_0 \exp(-\Delta E/RT) \quad (7)$$

式中 K_0 是与温度无关的常数, k 是普适气体常数, ΔE 是结晶的表观活化能。利用表 1 中数据求出纯 PA_{6,6} 及 PA_{6,6}/PES(80/20) 的结晶活化能分别为 739.6KJ/mol 和 646.1KJ/mol, 共混物的结晶活化能降低, 而易于结晶, 这与前面得到的实验结果一致。

参 考 文 献

- [1] 杨展、曾汉民, “聚合物晶态、非晶态及液晶态的结构与性能”, 南京, 1990, 10.20—11.2, P91.
- [2] Howard, W., Starkweather, J. R., Glover, A., Jones, E. I., *J. Polym. Sci. Poly. Phys. Ed.*, 1981, 3, 467
- [3] Paul, D. R., Altamirano, J. O., *Adv. Chem. Sci.*, 1975, 142, 371.
- [4] Avrami, M. V., *J. Chem. Phys.*, 1940, 8, 212
- [5] Vilanova, P. C., Ribas, S. M., Guzman, G. M., *Polymer*, 1985, 3, 423
- [6] Schultz, J. M., “Polymeric Materials”, Prentice-Hall, New York., 1981
- [7] Masakazu, I., *J. Polym. Sci.*, 1962, 61, 343
- [8] Allen, P. W., *Trans. Fara. Soc.*, 1952, 48, 1178
- [9] Pratt, C. F., *Polymer*, 1976, 17, 13
- [10] 戚名璧、徐小南、郑俊、王维、漆宗能, 高分子学报, 1989, 3, 257
- [11] Peggy, C., Su-Don, H., *Polymer*, 1986, 27, 1183

STUDY ON CRYSTALLIZATION OF NYLON-6,6 AND ITS BLENDS

LI Gang, LI Binyao, QI Yuchen, ZHANG Yan

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Changchun, Post code: 130022)

ABSTRACT

The melting behavior of Nylon-6,6 ($PA_{6,6}$) and its blend with polyethersulfone (PES) were studied by differential scanning calorimetry. The Avrami equation was used to analyse the kinetics of isothermal crystallization of the samples. It was showed that crystallization temperature of the blend increased 15°C than that of pure $PA_{6,6}$ and the Avrami exponent of the sample containing 20% PES was 2.1 while 1.4 for pure $PA_{6,6}$. The activation energies were 739.6 KJ/mol and 646.1 KJ/mol for the $PA_{6,6}$ and the blend with 20% PES, respectively. It was attributed to the nucleation of the PES during the crystallization of $PA_{6,6}$.

Key words Nylon-6,6, Polyethersulfone, Blends, Isothermal crystallization kinetics