

高韧尼龙 612/6 共聚物材料的制备与等温结晶分析

产文涛^{1,2}, 曲希明^{2*}, 俞 昊¹, 姜 锋², 金小培², 于春晓², 王金花²

(1. 纤维材料改性国家重点实验室 东华大学材料科学与工程学院, 上海 201620;

2. 中国纺织科学研究院有限公司 生物源纤维制造技术国家重点实验室, 北京 100025)

摘要:利用 5L 聚合釜, 采用熔融聚合的方法合成了尼龙 612/6 共聚物, 探究不同质量分数的己内酰胺 (CPL) 对尼龙 612/6 共聚物材料力学性能的影响, 并通过端基滴定、切片含水率和 X 射线衍射 (XRD) 分析 CPL 添加量对尼龙 612/6 共聚物力学性能影响的原因; 确定 CPL 的质量分数为 15% 时, 尼龙 612/6 共聚物能够获得较佳的综合力学性能, 与尼龙 612 相比, 缺口冲击性能提高 113%, 断裂伸长率提高 127%, 拉伸强度下降 8%, 弯曲强度下降 28%; 对尼龙 612 和质量分数为 15% CPL 的尼龙 612/6 共聚物的等温结晶行为进行了研究, 利用 Avrami 方程分析得出, Avrami 指数 n 分别在 2.02~2.53 和 2.23~2.38 之间, 尼龙 612 和尼龙 612/6 共聚物的等温结晶过程均为二次成核, 成核后沿着晶核二维盘状生长; 利用 Arrhenius 方程求出两者的等温结晶活化能 ΔE 分别为 -756.38 kJ/mol 和 -115.09 kJ/mol 。

关键词: 尼龙 612; 尼龙 612/6; 力学性能; 等温结晶动力学

聚合物材料因为其易于成型和染色、密度小、耐腐蚀性能好等特点, 越来越多地替代铁、铜等传统金属材料, 尤其是高性能工程塑料, 比如聚酰胺、聚碳酸酯、聚甲醛、聚苯硫醚等。尼龙 612 具有良好的低温性能、拉伸强度和冲击强度, 主要应用于汽车、电器、兵器、机械行业的一些耐低温、耐摩擦及精密部件等^[1]。同时, 尼龙 612 作为生物基尼龙中的一种, 其单体十二碳二元酸可通过生物发酵法制得并且具有很高的转化率, 相对于石油基化工原料, 拥有一定的可再生性与环保优势。但由于在一些应用中对高冲击强度和高韧性的需要, 因而限制了其应用。而相比生产与应用规模较大的尼龙 66 和尼龙 6 而言, 尼龙 612 的力学性能并不突出, 且市场价格较高, 这也在一定程度上阻碍了它的发展。本研究从这一点出发, 通过在尼龙 612 盐中添加 CPL 以获得高韧的尼龙 612/6 共聚物材料, 并且在一定程度上降低了原料成本, 并通过对共聚物样品进行端基滴定、含水率与 X 射线衍射测试 (XRD) 来分析不同 CPL 添加量的共聚物力学性能变化的原因; 而高聚物结晶动力学是研究不同条件下高聚物的宏观结晶结构参数随时间变化规律的科学, 也就是研究不同条件下结晶度或相对结晶度随时间变化的科学。大多数高分子材料如合成纤维、工程塑料等都是结晶性高聚物, 其结晶程度和结晶形态对材料的强度、尺寸稳定性、耐磨性、耐热性等使用性能有着极其重要的影响。另外, 结晶放热过程也是大多数高聚物品种加工成型中传热方面必须考虑到的问题, 而结晶动力学理论是研究这一问题的必要基础^[2]。因此, 利用差示扫描量热仪 (DSC) 对尼龙 612 及尼龙 612/6 共聚物的等温结晶动力学进行相应研究, 获得其成核与生长参数、等温结晶活化能, 分析两者结晶行为的差异, 为后续的具体应用提供理论依据。

1 实验部分

1.1 主要原材料与试剂

尼龙 612 盐, 建湖县兴隆尼龙有限公司; 己内酰胺, 巴陵石化公司; 抗氧化剂 1098, 天津美商捷美科技有限公司; 去离子水, 中纺院 (天津) 科技发展有限公司自制; 苯甲醇, 分析纯, 北京益利精细化学品有限公司; 氢氧化钾, 分析纯, 国药试剂化学有限公司; 酚酞, 分析纯, 国药试剂化学有限公司。苯酚, 分析纯,

10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.07.006

收稿: 2018-11-20; 修回: 2019-04-02;

作者简介: 产文涛 (1994-), 男, 硕士研究生, 从事改性尼龙的制备与性能研究;

* 通讯联系人: 曲希明, 高级工程师, 从事改性尼龙的制备与性能研究。E-mail: quximing0108@163.com.

北京益利精细化学品有限公司;乙醇,分析纯,国药试剂化学有限公司;百里酚蓝,分析纯,国药试剂化学有限公司。

1.2 实验过程

1.2.1 原料的预处理 尼龙 612 盐在聚合前在真空干燥箱进行干燥,干燥温度 75℃、干燥时间 12h;己内酰胺(CPL)干燥温度 50℃、干燥时间 12h。真空干燥箱为上海精宏实验设备有限公司生产的 DZF-6050 型真空干燥箱。

1.2.2 聚合工艺 在 5L 聚合釜中加入 1500g 左右的物料,按照不同的质量分数比例选择己内酰胺的添加量分别为 10%、15%、20%、25%;加入一定量的去离子水使聚合釜中物料含水率为 15%;添加抗氧化剂 1098 为总物料质量分数的 0.1%;聚合过程分为升温、保压、泄压、常压、抽真空、加压出料等几部分,其中保压、泄压、常压、抽真空聚合时间分别为 1h、0.5h、1.5h、0.5h 左右,聚合温度 240~260℃,保压压力 1.4~1.5MPa;逐级抽真空至真空度在 90kPa 左右。电机转数在不同阶段分别为 120r/min、50r/min、30r/min、15r/min。聚合完成加热出料口、加压出料、切粒以获得切片。

1.2.3 样条的制备 使用由无锡海天机械有限公司生产的 PL860/290V 型的塑料注塑成型机进行测试样条的制作。拉伸、弯曲与冲击样条分别符合对应的国家标准。尼龙 612 样条注塑温度分别为注塑机头 240℃、一区 230℃、二区 220℃、三区 210℃、四区 180℃,注塑压力 80MPa、注射速度为 50mm/s,成型周期为 120s;尼龙 612/6 共聚物样条的注塑温度分别为注塑机头 220℃、一区 210℃、二区 200℃、三区 190℃、四区 170℃注塑压力 85MPa,注射速度为 50mm/s,成型周期为 120s。

1.3 测试与表征

1.3.1 力学性能测试 实验所用电子万能试验机型号:INSTRON-5969,拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试,拉伸速率为 100mm/min;弯曲强度按 GB/T 9341-2000 测试,速率 10mm/min;缺口冲击强度按 GB/T 1043-2008 测试,使用 XJJUD-50S 数显简悬组合冲击试验机。

1.3.2 端基滴定测试 取 1g(精确到 0.1mg)左右干燥处理过的切片样品,溶于 50ml 的苯甲醇溶液中,置于 220℃的热台上加热溶解 1h 后,标准溶液为已知浓度的苯甲醇氢氧化钾溶液,指示剂为酚酞溶液,通过判断滴定过程中溶液的颜色由无色变为粉红色且半分钟内不会褪色为滴定终点,并且设置空白对比样。[—COOH]含量计算公式如下式(1)所示:

$$[\text{—COOH}](\text{mmol/kg}) = \frac{(V - V_0) \times C \times 1000}{m} \quad (1)$$

式中: V 为实际样品消耗的标准溶液的体积, V_0 为空白样消耗的标准液体积, c 为标准溶液的物质量浓度, m 为样品的质量。

取 0.5g(精确到 0.1mg)左右干燥处理过的切片样品,溶于 25ml 苯酚-乙醇混合溶中,置于 220℃的热台上加热溶解约 1h 后,标准溶液为已知浓度的盐酸溶液,指示剂为百里酚蓝溶液,通过判断滴定过程中溶液的颜色由淡黄色变为粉红色且半分钟内不会褪色为滴定终点,并且设置空白对比样。[—NH₂]含量计算公式如下式(2)所示:

$$[\text{—NH}_2](\text{mmol/kg}) = \frac{(V - V_0) \times C \times 1000}{m} \quad (2)$$

式中: V 为实际样品消耗的标准溶液的体积, V_0 为空白样消耗的标准液体积, c 为标准溶液的物质量浓度, m 为样品的质量。

1.3.3 相对湿度 50%环境中吸水量的测定 将试样放入 50.0℃±2.0℃真空烘箱中干燥 24h,然后冷却至室温称量每个试样,精确至 0.1mg(质量 m_1)。根据相关标准规定,将试样放入湿度为 50%±5%的房间内,温度控制在 23.0±2.0℃,放置 24h 后,称量每个试样,精确至 0.1mg(质量 m_2)。试样相对于初始质量的吸水质量分数,可用下式(3)表示:

$$C = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100 \quad (3)$$

实验结果以在相同暴露条件下得到的三个结果的算术平均值表示。

1.3.4 X 射线衍射测试 实验所用仪器为德国布鲁克公司的粉末 X 射线衍射仪,型号为 D2 Phaser,Cu 靶 K α 线 $\lambda=1.5418\text{\AA}$,工作电流是 10mA,工作电压是 30kV。取 1g 左右干燥处理过的尼龙样品,利用平板硫化机进行压片处理。从制得的样片上剪下规整的约 1cm^2 大小样品进行使用由 X 射线衍射测试,扫描角度范围 $5^{\circ}\sim 30^{\circ}$,步长 0.02° 。

1.3.5 等温结晶动力学分析 实验所使用的仪器是美国 Perkin-Elmer 公司生产 Perkin-Elmer DSC-8000 型热分析仪。分别取 2~3mg 尼龙 612 和尼龙 612/6 共聚物样品在氮气氛围下进行 DSC 分析,从 20°C 升温到熔点温度以上 $30\sim 40^{\circ}\text{C}$ 左右,恒温 5min 以消除残余热历史,然后分别以 $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 快速降温到设定的等温结晶温度($192\sim 196^{\circ}\text{C}$ 、 $140\sim 148^{\circ}\text{C}$),记录结晶过程中的热焓变化。

2 结果与讨论

2.1 尼龙 612/6 共聚物性能表征

2.1.1 尼龙 612/6 及其共聚物力学性能 通过 5L 聚合釜合成尼龙 612/6 共聚物,改变己内酰胺的添加含量以获得不同性能的共聚物材料。在对其进行相关的力学性能测试后确定较佳的综合力学性能的共聚比例。下表为不同己内酰胺添加量的尼龙 612/6 共聚物的力学性能。

表 1 不同己内酰胺含量的尼龙 612/6 共聚物的力学性能
Table 1 Mechanical properties of nylon 612/6 copolymer with different CPL content

	0%	10%	15%	20%	25%
拉伸强度 (MPa)	60	57	55	45	37
断裂伸长率 (%)	260	630	590	570	595
弯曲强度 (MPa)	50	39	36	31	25
缺口冲击强度 (kJ/m^2)	8	11	17	21	27

从表 1 可以看出,随着 CPL 含量的增加,共聚物的拉伸强度和弯曲强度在逐渐下降,缺口冲击强度和断裂伸长率大幅度上升。因此通过在尼龙 612 盐中添加己内酰胺可获得具有较高韧性的尼龙 612/6 共聚物材料,同时对尼龙 612/6 共聚物材料的力学性能随 CPL 添加量变化的原因进行分析。由于成型加工与测试方式相同,因此其力学性能的差异由材料结构不同所引起。分子量大,作为高聚物的结构特点之一,其对力学性能的影响非常明显;而尼龙 612 由于具有长碳链结构、酰胺键密度小、吸水率低等特点,导致其室温下韧性不够,同时己内酰胺的加入在一定程度上破坏了尼龙 612 的分子链排布,故对结晶性能也会造成一定的影响。

2.1.2 尼龙 612 及其共聚物平均相对分子量与含水率 通过对不同 CPL 添加量的尼龙 612 及其共聚物切片的端基进行滴定,同时由公式(4)^[3]计算得到各样品的平均相对分子量,结果如表 2 所示:

$$M_n = \frac{2 \times 10^6}{[-\text{COOH}] + [-\text{NH}_2]}$$

(4)

表 2 不同己内酰胺含量的尼龙 612/6 共聚物的相对平均分子量与含水率

Table 2 Relative average molecular weight and water content of nylon 612/6 copolymer with different caprolactam content

CPL/%	$-\text{NH}_2$ (mmol/kg)	$-\text{COOH}$ (mmol/kg)	M_n	C/%
0	17.86	65.94	23866	0.435
10	25.39	63.24	22566	0.485
15	31.72	51.86	23929	0.550
20	30.21	52.02	24322	0.593
25	28.34	53.29	24500	0.611

从表 2 的结果可以看出,不同 CPL 添加量的尼龙 612/6 共聚物切片的平均相对分子量基本处于同一水平,因此可以说明尼龙 612/6 共聚物力学性能变化的原因不是由于分子量所引起的。同时对其含水率进行测试发现,尼龙 612/6 共聚物的含水率随着 CPL 添加量的增加而逐渐上升,由于己内酰胺的加入使得共聚物的酰胺键浓度增大,故其含水逐渐增加。试样中的水分可以起到塑化的作用,使得聚合物样条的韧性提高。因此,在一定程度上使得尼龙 612/6 共聚物的冲击强度上升^[4]。

2.1.3 尼龙 612 及其共聚物 XRD 测试 通过对尼龙 612 及其共聚物进行 XRD 分析,从图 1 中可以看到,尼龙 612 样品具有很明显且尖锐的两座峰,其对应两种晶面,分别为 100 以及 010/110,其结晶度为 24%,此时结晶形态比较稳定,晶型为 α 型,属于三斜晶系^[5]。而尼龙 612/6 共聚物在衍射角 $2\theta=20.3^\circ$ 时 XRD 曲线则显示为相对平缓的一座峰,其晶型随 CPL 含量的减少由 β 型向更加稳定的 α 型转变,25% CPL 添加量的共聚物样品的结晶度降至 5%,而 $2\theta=29.8^\circ$ 处对应的宽峰则为尼龙 6 所形成半结晶峰,晶型为相对稳定的 β 型,对应晶面为 060。从其峰型的变化来看,CPL 含量的增加,破坏了尼龙 612 原有大分子链的规整排列,使得其结晶度降低,结晶能力变差,同时分子链间只能形成部分氢键,而呈现 β 晶型^[6]。尼龙 612 的分子链因规整性高而呈现顺向排列,分子链间的氢键全部被利用,由于氢键的键能较大,分子链间作用力较大,进而形成一种稳定的晶型,即 α 晶型^[7]。结晶能力的减弱,使得尼龙 612/6 共聚物比尼龙 612 的刚性低,而韧性得到提高,同时 CPL 含量越高,酰胺键的密度也会越大,吸水率会有一定程度的上升,使得尼龙 612/6 共聚物具有更加优越的力学冲击强度。

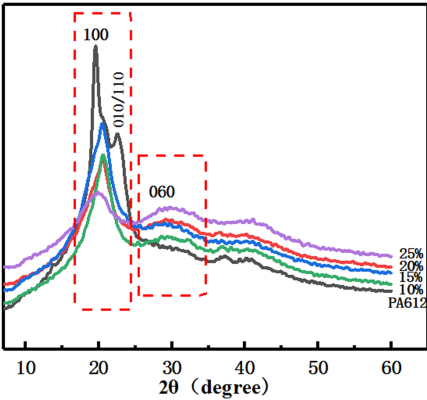


图 1 尼龙 612 及尼龙 612/6 共聚物的 XRD 图

Figure 1 X-ray diffraction pattern of nylon 612 and nylon 612/6

2.2 尼龙 612/6 共聚物材料的等温结晶动力学

通过 5L 聚合釜合成了尼龙 612/6 共聚物,上述测试结果表明:共聚物的力学性能变化主要是由于其结晶形态与结晶度差异所引起,因此对共聚物进行等温结晶分析。高聚物的等温结晶过程与小分子物质相似,也可以用 Avrami^[8,9] 方程来描述。高聚物的等温结晶对温度具有强烈的依赖性,通过对不同的温度下的等温结晶行为分析可以获得相关的结晶信息包括结晶速率、晶体成核与生长方式等。假定相对结晶度随着时间的延长而增大,Avrami 方程可以用于分析高聚物的等温结晶过程:

$$X(t)=1-\exp(-Kt^n) \tag{5}$$

$$\lg[-\ln(1-X(t))]=n\lg t+\lg K \tag{6}$$

式中: $X(t)$ 为 t 时刻的相对结晶度, K 为结晶动力学速率常数, n 为 Avrami 指数,其值与成核及结晶生长方式有关。以 $\lg\{-\ln[1-X(t)]\}$ 对 $\lg t$ 作图进行线性拟合,其斜率为 n ,截距为 $\lg K$,Avrami 指数依赖成核和生长过程;对于球晶三维生长, n 为 3 或 4;盘状二维生长, n 为 2 或 3;纤维一维生长, n 为 1 或 2。但是许多实验结果表明,由于受壁面、杂质等因素影响,结晶过程以异相成核为主。由于结晶过程的

复杂性,成核过程不可能完全按一种方式进行,晶体形态也不一定按一种均一的形态生长,因而 Avrami 指数不恒为整数,多为小数,故不能根据其值直接判断结晶成核和生长方式。虽然许多学者对 Avrami 方程进行了改进和发展,但是由于建立的新模型只考虑球晶碰撞,而没有考虑球晶内部的进一步完善化,因而该方程仍是目前研究高聚物等温结晶过程最常用的方法^[10]。

本实验所使用的仪器是美国 Perkin-Elmer 公司生产 Perkin-Elmer DSC-8000 型热分析仪。取 2~3mg 的聚合物在氮气氛围下进行 DSC 分析,其中选择不同的结晶温度以获得相应的结晶曲线。

将样品在 DSC 中从 20℃ 升温到熔点以上 20~30℃,恒温 5min 以消除热历史,然后以 50℃/min 快速降温到设定的温度,得到等温结晶曲线(如图 2 所示),其中(a)为尼龙 612,(b)为尼龙 612/6 共聚物。从不同等温结晶过程的曲线中可以看出,尼龙 612 的结晶峰比尼龙 612/6 共聚物的结晶峰更加尖锐,结晶过程更加剧烈,而尼龙 612/6 共聚物的结晶程度较低,结晶过程更加缓慢。同时可以看到,不同温度下的等温结晶过程的结晶峰均为单峰,峰的位置随着等温结晶温度的提高沿着 X 轴正向移动,且峰的形状逐渐变得平缓,表明随着等温结晶温度的提高,结晶过程中阻力增大,结晶总时间延长,结晶速率降低。这是因为结晶温度越低,体系的粘度越高,分子链舒展程度较低,更加趋向于规整排列于是结晶开始得就越早,结晶过程也就越快;相反,结晶温度越高,分子链自由伸展程度较高,活动能力较强,导致结晶开始得较晚,大分子链段的微布朗运动加剧,不利于链段的聚集成核,因此更难结晶^[11]。

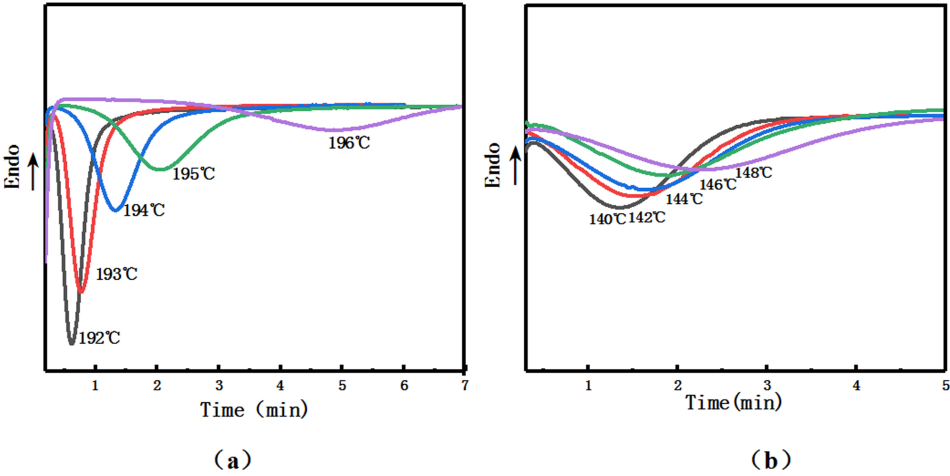


图 2 不同温度下的结晶曲线
(a)尼龙 612;(b)尼龙 612/6 共聚物
Figure 2 Crystallization curve at different temperatures
(a) nylon 612; (b) nylon 612/6 copolymer

图 3 为不同温度下等温结晶的尼龙 612 和尼龙 612/6 共聚物的相对结晶度随时间变化的曲线。由图 3 和表 2、表 3 中最大结晶速率的时间 t_{max} 、半结晶周期 $t_{1/2}$ (相对结晶度到达 50% 时对应的时间)、以及结晶完成时间 t_E 可看出,随着等温结晶温度提高,完成结晶的总时间延长,结晶速率 K 逐渐减小,半结晶期也是随着结晶温度的提高而相应增大。当结晶温度较低时,尼龙 612 的结晶速率明显大于尼龙 612/6 共聚物的结晶速率,而随着温度的提高,尼龙 612 完成结晶的时间却比尼龙 612/6 共聚物的长。推测认为,尼龙 612 的分子链更加规整,最佳结晶温度区间比较窄,且对温度的依赖性较大,而对于尼龙 612/6 共聚物而言,其分子链的有序程度远不如尼龙 612,因此,结晶的温度区间比较宽,结晶完善程度较低,结晶速率较慢。

以 $\lg\{-\ln[1-X(t)]\}$ 对 $\lg t$ 作图,得到尼龙 612 和尼龙 612/6 共聚物的 Avrami 拟合方程(如图 4 所示)。图 4 中所得曲线线性关系均较好,这表明两者的等温结晶过程基本符合 Avrami 方程,二次结晶

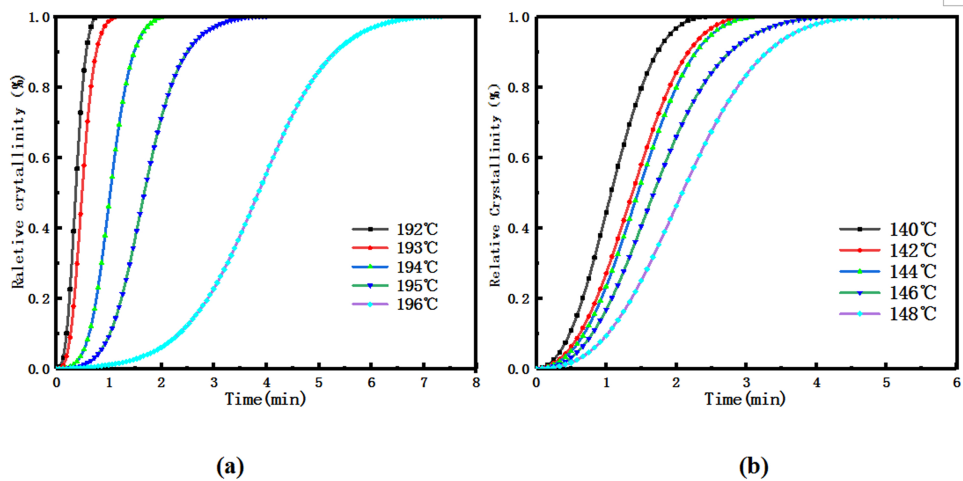


图 3 相对结晶度随时间变化曲线
(a)尼龙 612;(b)尼龙 612/6 共聚物
Figure 3 Relative crystallinity versus time curve
(a)nylon 612;(b)nylon 612/6 copolymer

现象不明显。这可能是由于尼龙 612 及其共聚物的链段较长、柔性较好,在该温度下很容易规整排列,堆砌成晶格,完成结晶。由图 4 中拟合的直线斜率和截距可以求得 Avrami 指数和动力学速率常数 K 。表 2 和 3 分别列出了尼龙 612 和尼龙 612/6 共聚物的 Avrami 指数、动力学速率常数 K 、半结晶期 $t_{1/2}$ 、最大结晶速率的时间 $t_{\max}$ 、结晶完成时间 t_E 以及线性拟合的决定系数 R^2 。

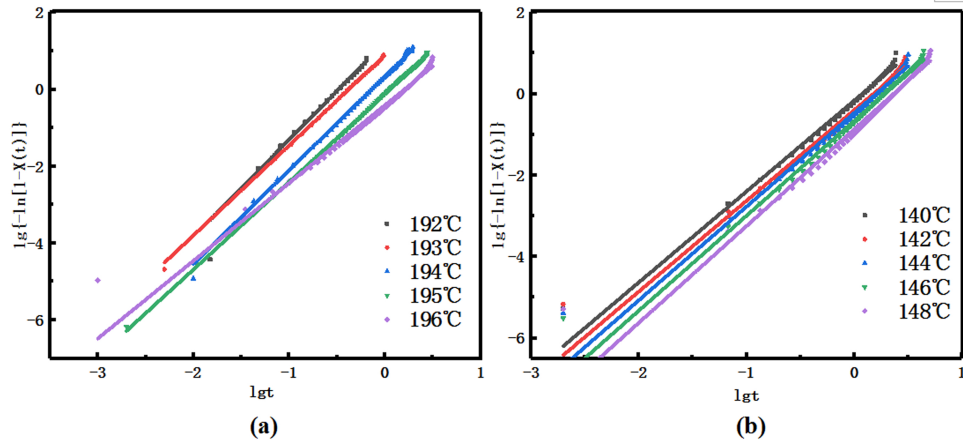


图 4 $\lg[-\ln(1-X(t))]$ 对 $\lg t$ 的等温结晶拟合曲线
(a)尼龙 612;(b)尼龙 612/6 共聚物
Figure 4 Plot of $\lg[-\ln(1-X(t))]$ versus $\lg t$ for isothermal crystallization at different temperatures
(a)nylon 612;(b)nylon 612/6 copolymer

2.3 尼龙 612 及其共聚物的等温结晶活化能

我们可以认为,尼龙的结晶过程是热活化过程,其动力学速率常数可以用 Arrhenius^[12] 方程描述:

$$K^{1/n} = K_0 \exp(-\Delta E/RT_c) \tag{7}$$
$$(1/n)\ln K = \ln K_0 - \Delta E/RT_c \tag{8}$$

式中: K_0 是与温度无关的前置因子, ΔE 是等温结晶活化能, R 为气体常数。由 $(1/n)\ln K$ 对 $1/T_c$ 作图,可以由直线的斜率确定尼龙 612 和尼龙 612/6 共聚物从熔体结晶的等温结晶活化能 ΔE 分别为 -756.38kJ/mol

表 2 尼龙 612 等温结晶动力学参数

Table 2 Isothermal crystallization kinetic parameters of nylon 612

$T_c(^{\circ}\text{C})$	192	193	194	195	196
n	2.53	2.34	2.44	2.28	2.02
$K(\text{min}^{-1})$	16.07	7.38	2.09	0.72	0.37
$t_{\max}(\text{min})$	0.19	0.28	0.83	1.71	3.82
$t_{1/2}(\text{min})$	0.37	0.50	1.03	1.68	3.85
$t_E(\text{min})$	0.76	1.20	2.41	4.02	6.71
R^2	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99

表 3 尼龙 612/6 等温结晶动力学参数

Table 3 Isothermal crystallization kinetic parameters of nylon 612/6

$T_c(^{\circ}\text{C})$	140	142	144	146	148
n	2.23	2.23	2.30	2.33	2.38
$K(\text{min}^{-1})$	0.66	0.38	0.33	0.21	0.13
$t_{\max}(\text{min})$	0.92	1.20	1.32	1.66	2.11
$t_{1/2}(\text{min})$	1.07	1.37	1.46	1.68	2.09
$t_E(\text{min})$	2.47	3.03	3.21	4.47	5.15
R^2	0.99	0.98	0.99	0.99	0.98

和-115.09kJ/mol。由此可见,尼龙 612/6 共聚物的等温结晶活化能低于尼龙 612 的等温结晶活化能。基于以上理论可以推测,等温结晶过程中,活化能越大表示结晶放热越多,分子链的活动能力越强,结晶速率较大。

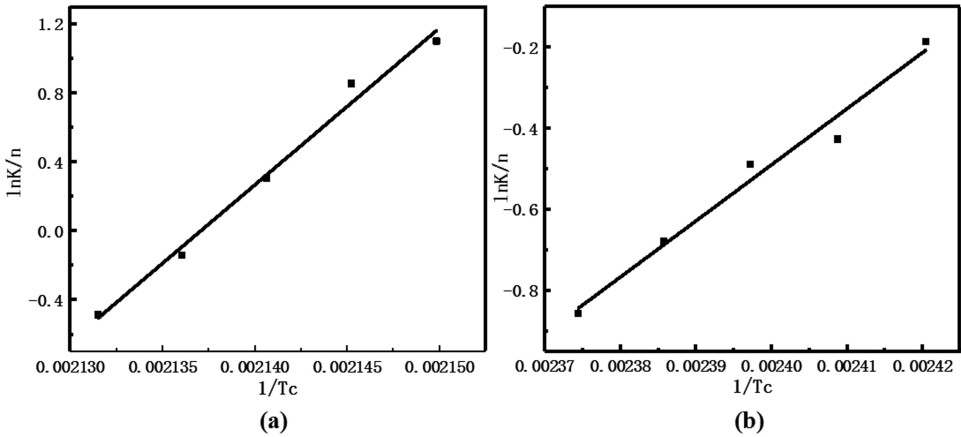


图 5 $(1/n) \ln K$ 对 $1/T_c$ 拟合曲线

(a)尼龙 612;(b)尼龙 612/6 共聚物

Figure 5 The curve of $(1/n) \ln K$ versus $1/T_c$

(a)nylon 612;(b)nylon 612/6 copolymer

3 总结

(1)使用 5L 聚合釜合成尼龙 612/6 共聚物,通过改变己内酰胺的质量分数来获得不同性能的尼龙 612/6 共聚物材料,并确定 CPL 的质量分数为 15%时,共聚物能够达到一个较优的综合力学性能,其缺口冲击强度提高 113%、断裂伸长率提高 127%、拉伸强度微弱下降 8%、弯曲强度下降 28%。可以认为,该尼龙 612/6 共聚物材料相比尼龙 612 具有较高的韧性;

(2)通过对尼龙 612 及其共聚物进行端基滴定、含水率与 XRD 测试分析,结果表明尼龙 612 及其共聚物的平均相对分子量相差不大;含水率则随 CPL 添加量的增加而上升;XRD 图谱显示尼龙 612/6 共聚物的晶型随 CPL 添加量的增加,由 α 型向 β 型转变,结晶能力减弱,结晶度降低;

(3)通过 DSC 研究了尼龙 612 和尼龙 612/6 共聚物的等温结晶动力学,其 Avrami 指数 n 分别在 2.02~2.53 和 2.23~2.38 之间,因此两者的结晶均为二次成核,成核后沿着晶核二维盘状生长;并且结合 XRD 分析结果表明:尼龙 612/6 共聚物晶型的变化以及结晶能力的减弱使得其相比尼龙 612 具有较高的韧性。

参考文献:

- [1] 傅灿平,王玉东,付鹏,等.塑料工业,2009,37(7):20~22.
- [2] 余进娟,王承刚,张学锋.工程塑料应用,2017,45(6):52~55.
- [3] Ghasem N,Ghasem N. J Chem Educ, 2014, 2(5):85~89.
- [4] 文香慧,李石磊,李骏,塑料工业,2016,44(5):80~83.
- [5] 王玉东,付鹏,李晓光.高分子材料科学与工程,2011,27(2):103~106.
- [6] Ramesh C. Macromolecules, 1999, 32(11):3721~3726.
- [7] Murthy N S. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 1986, 24(3):549~561.
- [8] Avrami M. J Chem Phys, 1939,7:1103~1119.
- [9] Avrami M. J Chem Phys, 1940,8:212~220.
- [10] 李晓光.以水为介质合成尼龙 612 的研究.郑州:郑州大学硕士学位论文,2007.
- [11] 高光辉,李卫华,颜德岳.高分子学报,2004,1(4):465~470.
- [12] Cebe P, Hong S D. Polymer, 1986, 27:1183~1193.

Preparation and Isothermal Crystallization Analysis of High-tough Nylon 612/6 Copolymer Material

CHAN Wen-tao^{1,2}, QU Xi-ming^{2*}, YU Hao¹, JIANG Feng², JIN Xiao-pei², YU Chun-xiao²,
WANG Jin-hua²

(1. *State Key Laboratory for Modification of Chemical Fiber and Polymer Materials, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China*; 2. *China Textile Academy, State Key Laboratory of Biobased Fiber Manufacturing Technology, Beijing 100025, China*)

Abstract: The nylon 612/6 copolymer was synthesized by melt polymerization using a 5L polymerizer. The effects of different mass fractions of caprolactam (CPL) on the mechanical properties of nylon 612/6 copolymer were investigated. The reasons for the influence of CPL addition on the mechanical properties of nylon 612/6 copolymer were determined by end group titration, section moisture content and X-ray diffraction(XRD) test. The mass fraction of CPL was determined to be 15% nylon 612/6 copolymer can obtain better mechanical properties. Compared with nylon 612: the notched impact strength is improved by 113%; the elongation at break is increased by 127%; the tensile strength is decreased by 8%; the bending strength is decreased by 28%; and the isothermal crystallization behavior of nylon 612 and nylon 612/6 with a mass fraction of 15% CPL was analyzed by Avrami equation. The Avrami index n was between 2.02~2.53 and 2.23~2.38, respectively. Isothermal crystallization process of nylon 612 and nylon 612/6 copolymers is secondary nucleation. After nucleation, it grows along the crystal nucleus in two dimensions. At the same time, the Arrhenius equation is used to determine the isothermal crystallization activation energy ΔE was -756.38kJ/mol and -115.09kJ/mol , respectively.

Key words: Nylon 612; Nylon 612/6; Mechanical properties; Isothermal crystallization kinetics