

·研究简报·

尼龙 6/(乙烯-辛烯)共聚物弹性体的流变及结晶行为*

于中振 欧玉春

(中国科学院化学研究所 工程塑料国家重点实验室 北京 100080)

关键词 流变性能, 结晶行为, 共混物, 尼龙 6

(乙烯-辛烯)共聚物弹性体(POE)是由美国 DOW 化学公司使用茂金属催化剂聚合而成的一种聚烯烃橡胶. 与传统聚烯烃类橡胶 EPDM 相比, POE 的特点就在于其在聚烯烃塑料基体中分散速度快、分散程度高. 为此, 我们尝试用马来酸酐接枝的 POE(POE-g-MA)替代 EPDM-g-MA 作为增韧剂增韧尼龙 6. 在前文^[1]中, 我们研究了 POEgMA 和改性剂(CE-96)对尼龙 6/POE 共混物缺口冲击强度的影响. 结果表明, 未接枝改性的 POE, 即使其含量增加到 20wt%, 对尼龙 6 也没有任何增韧效果, 而对 POE 的马来酸酐接枝显著地改善了共混物韧性, 随 POE-g-MA 含量增加, 出现了由脆性向超高韧性的快速转变; 在此基础上加入 0.3 份 CE-96, 可使该转变在低增韧剂含量下提前发生, 这意味着在保证增韧效果的前提下可以减少增韧剂用量, 从而既降低了材料成本, 又减少了由低模量 POEgMA 组份的加入所引起的材料强度和模量的损失. 本文研究了 POE-g-MA 和 CE-96 的使用对尼龙 6/POE 共混物粘度、等温结晶动力学、非等温结晶行为的影响.

1 原料

尼龙 6 树脂, 相对粘度为 2.6~2.9, 上海塑料制品第十八厂生产. 橡胶为(乙烯-辛烯)共聚物弹性体(POE), 其商品牌号为 Engage 8445, 辛烯含量 9.5%, 熔流指数 3.5g/min, 由美国 DOW 化学公司生产. POE 的马来酸酐接枝改性在 SHJ-30 双螺杆挤出机上进行, 接枝率约为 1wt%, 其制备方法参见文献[2]. 界面改性剂(CE-96)为改性环氧树脂, 由本实验室自制.

2 样品制备

干燥好的尼龙 6 与 POEgMA 等组分按一定配比在 SHJ-30 双螺杆挤出机上共混、造粒, 机筒各段温度为 225~235~240~245℃(机头), 螺杆转速为 250rpm. 所得粒料经干燥后用于流变和结晶性能测试.

3 性能测试

3.1 流变性能 尼龙 6 及其共混物粘度是利用 XLY-1 毛细管流变仪在 230℃测得的, 毛细管直径和长度分别为 1mm 和 40mm.

3.2 DSC 分析 等温结晶测试是利用 Perkin-Elmer DSC-7 先将样品在 250℃下熔融并恒温 10min, 以保证样品完全熔融, 然后以 -200℃/min 速率分别降至 198、196 和 194℃

* 1998-06-11 收稿, 1998-10-05 修稿

进行等温结晶. 等速降温结晶测试是将样品在 250℃ 下熔融 10min 后, 再以 -20℃/min 速率扫描至室温.

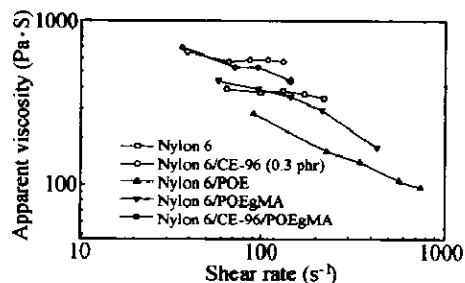


Fig. 1 The apparent viscosity versus shear rate for:

(□) virgin nylon 6; (○) nylon 6/CE-96(100/0.3);
(▲) nylon 6/POE(80/20); (▼) nylon 6/POEgMA(80/20);
(◆) nylon 6/CE-96/POEgMA(80/0.3/20) at 230℃

4 POE-g-MA 和 CE-96 的使用对尼龙 6/POE 共混物粘度的影响

图 1 为尼龙 6 及其共混物的表观粘度曲线. 由图中可以看出, 未接枝改性 POE 降低了尼龙 6 基体的粘度; 对 POE 进行马来酸酐接枝改性以后, 尼龙 6 基体粘度回升, 这主要应归因于尼龙 6 分子链的端胺基与 POE-g-MA 上的酸酐基团在熔融挤出过程中发生的化学反应^[3]. 另外, CE-96 对尼龙 6 具有很好的扩链作用, 0.3 份 CE-96 就可以显著地增加尼龙 6 粘度. 在尼龙 6/POE-g-MA 共混体系中加入 0.3 份 CE-96 也导致共混

物粘度明显增大, 这一方面是由于 CE-96 对尼龙 6 的扩链作用, 另一方面, 由 Molau 溶解实验和红外光谱分析证实^[1], CE-96 在尼龙 6 基体和 POE-g-MA 之间存在界面偶联反应, 其结果也有利于共混物粘度增大.

5 POE-g-MA 和 CE-96 的使用对尼龙 6/POE 共混物等温结晶动力学的影响

聚合物的等温结晶一般遵循 Avrami 方程^[4], 在某一结晶温度下结晶程度 X_t 与结晶时间 t 的关系为:

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

式中, K 为结晶速率常数, 与温度有关, n 为 Avrami 指数. 以 $\lg[-\ln(1 - X_t)]$ 对 $\lg t$ 作图可以得到一条斜率为 Avrami 指数 n 、截距为动力学速率常数 $\lg K$ 的直线, 进而由公式(3)求得半结晶时间($t_{1/2}$).

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

图 2 为纯尼龙 6 的等温结晶按 Avrami 方程处理后曲线. 表 1 列出了尼龙 6 及其共混物的等温结晶动力学参数. 可以看出, n 值基本上在 3~4 之间. 聚合物结晶速率一般可分为晶核生成速率和晶体生长速率. 对于每一个体系, 随结晶温度降低, 尼龙 6 自身晶核生成能力增强, 从而加快总结晶速率, 表现为 $t_{1/2}$ 减小.

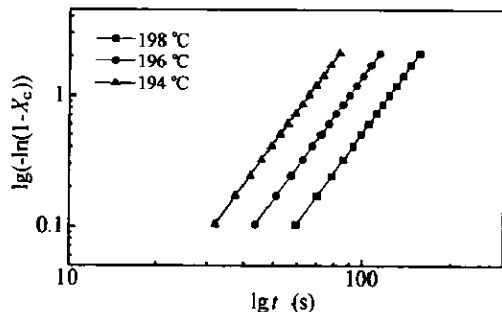


Fig. 2 Isothermal crystallization curves of virgin nylon 6

由于聚合物链段松弛范围很宽, 完成结晶所需时间往往很长, 以至于在实验上难以确定, 所以常常采用半结晶时间的倒数($1/t_{1/2}$)表征聚合物结晶速率. 图 3 是纯尼龙 6, 尼龙 6/CE-96, 尼龙 6/POE, 尼龙 6/POE-g-MA 和尼龙 6/CE-96/POE-g-MA 的 $1/t_{1/2}$ 随等温结晶温度的变化关系图. 由图 3 可以看

出, 在纯尼龙 6 中加入 CE-96 后, 尼龙 6 结晶速率减小, 这主要是因为 CE-96 对尼龙 6 的扩链作用减弱了尼龙 6 晶体生长速率所致. 比较图 3 中纯尼龙 6 和尼龙 6/POE 体系的结晶速率曲线可看出, 加入未改性 POE 后, 尼龙 6 的结晶速率稍有增大. 这是因为 POE 与尼龙 6 的相容性差, 其在体系中起异相成核剂的作用, 有利于晶核形成所致. 马来酸酐接枝以后, 由 POE-g-MA 的酸酐基团与尼龙 6 的端胺基在熔融挤出过程中发生的化学反应束缚了尼龙 6 分子链运动, 结果导致晶休生长速率减小, 结晶速率减慢. 在尼龙 6/POE-g-MA 体系中, 加入 0.3 份 CE-96 后, 尼龙 6 分子链的运动能力受到进一步限制, 晶体生长速率进一步减小, 导致结晶速率更慢. 另外, 对于纯尼龙 6 和尼龙 6/POE 两体系来说, 结晶速率随温度的变化大, 这说明晶核生长成速率对尼龙 6 的结晶速率起主要作用; 而对于其他三体系, 特别是含 CE-96 的体系, 结晶速率随温度的变化较小, 这说明晶体生长速率成为影响尼龙 6 结晶速率的主要因素.

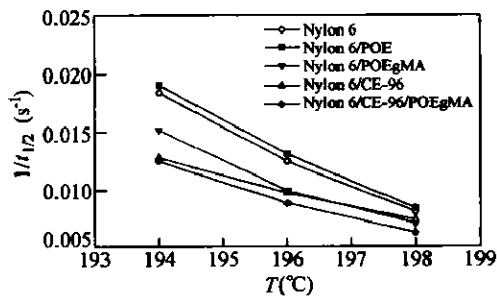


Fig. 3 Reciprocal of half crystallization time ($1/t_{1/2}$) versus temperature for nylon 6 and nylon 6/POE blends

Table 1 Parameters of isothermal crystallization kinetics of nylon 6 and its blends by DSC

Sample	$T_c(^{\circ}\text{C})$	$-\ln k$	n	$t_{1/2}(\text{s})$
Nylon 6	198	15.55	3.14	125.8
	196	14.18	3.14	81.5
	194	12.93	3.14	54.7
Nylon 6/POE (80/20)	198	17.29	3.53	120.8
	196	15.72	3.53	77.5
	194	14.37	3.53	52.8
Nylon 6/POEgMA (80/20)	198	22.08	4.37	143.9
	196	20.24	4.37	102.6
	194	18.71	4.37	66.5
Nylon 6/CE-96(100/0.3)	198	15.98	3.17	137.7
	196	15.11	3.17	104.6
	194	14.23	3.17	79.3
Nylon 6/CE-96/POEgMA(80/0.3/20)	198	17.06	3.28	162.3
	196	15.93	3.28	115.1
	194	14.80	3.28	81.4

6 POE-g-MA 和 CE-96 的使用对尼龙 6/POE 共混物等速降温结晶行为的影响

等速降温结晶峰可以从以下几方面分析^[5], 结晶起始温度 T_{onset} , 结晶峰温度 T_c , 结晶峰初始斜率 S_i , 结晶峰半高宽 $W_{1/2}$, 结晶度 X_c . 表 2 给出了纯尼龙 6、尼龙 6/CE-96、尼龙 6/POE、尼龙 6/POE-g-MA 和尼龙 6/CE-96/POE-g-MA 体系的等速降温结晶峰的各种参数. 在纯尼龙 6 中加入 POE 后, 由于 POE 的异相成核作用, 尼龙 6 的成核速率、结晶速率增大, 分别表现为 S_i 增大、 ΔT 减小; 由此使得体系的 $W_{1/2}$ 稍有减小、 X_c 稍有增大, 意

Table 2 Parameters of non-isothermal crystallization of nylon 6 and its blends

Sample	$T_c(^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{onset}}(^{\circ}\text{C})$	$\Delta T(^{\circ}\text{C})$	S_i	$W_{1/2}$	$X_c^*(\%)$
Nylon 6	188.4	192.0	3.6	7.11	7.0	31.6
Nylon 6/POE(80/20)	188.6	191.3	2.7	8.14	6.9	33.0
Nylon 6/POEgMA(80/20)	186.8	190.3	3.5	7.11	7.5	31.0
Nylon 6/CE-96(100/0.3)	188.2	192.1	3.9	6.31	8.0	30.5
Nylon 6/CE-96/POEgMA(80/0.3/20)	187.2	191.9	4.7	4.16	10.6	29.6

* The heat of crystallization of 100% crystalline nylon 6 is 202.71 J/g^[6]

意味着尼龙 6 的晶粒度大小分布变窄、结晶度增加. 与未改性尼龙 6/POE 体系相比, 马来酸酐接枝则使得尼龙 6 的成核速率、结晶速率和结晶度均减小, 晶粒度大小分布变宽, 这主要是由于马来酸酐接枝改善了尼龙 6 和 POE 之间的相容性及界面粘接, 从而减弱了 POE 对尼龙 6 的异相成核作用和尼龙 6 分子链的运动能力造成的. 在尼龙 6/POE-g-MA 中加入 CE-96 后, 除了马来酸酐接枝的影响外, CE-96 对尼龙 6 本身的扩链作用及其在尼龙 6/POE-g-MA 界面上的偶联作用减弱了尼龙 6 的晶体生长速率, 综合的结果表现为尼龙 6 的成核速率、结晶速率和结晶度进一步减小, 晶粒度大小分布进一步变宽.

REFERENCES

- 1 Zhongzhen Yu, Yuchun Ou. *J Appl Polym Sci*, 1998, 69:1711~1718
- 2 Ou Yuchun(欧玉春), Cai Weizhen(蔡维真). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1991, (5):301~308
- 3 Xanthos X. *Polym Eng Sci*, 1988, 28:1392~1400
- 4 Avrami M. *J Chem Phys*, 1940, 8:212~224
- 5 Gupta A K, Gupta V B. *J Appl Polym Sci*, 1982, 27:4669~4686
- 6 Chao L, Chang E. *J Appl Polym Sci*, 1981, 26:603~610

RHEOLOGICAL AND CRYSTALLIZATION BEHAVIOR OF NYLON 6/ ETHYLENE-OCTENE COPOLYMER ELASTOMER BLENDS

YU Zhongzhen, OU Yuchun

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

Abstract The influences of the maleic anhydride grafting of ethylene-octene Copolymer elastomer(POE) and the use of modifier (CE-96) on viscosity, isothermal and nonisothermal crystallization kinetics of nylon 6/POE blends were studied by means of capillary rheometer and differential scanning calorimeter. Compared with nylon 6/ungrafted POE blend, the maleic anhydride grafting of POE decreases the crystallization rate and crystallinity, and increases the crystallization size distribution. The addition of CE-96 into nylon 6/POEgMA blends further hinders the crystallization rate and crystallinity of nylon 6 due to the chain extending effect of CE-96 on nylon 6 and the coupling effect at the nylon 6/POEgMA interface.

Key words Rheological behavior, Crystallization, Nylon 6, Blends