

尼龙 6/蒙脱土纳米复合材料的等温结晶动力学研究*

刘立敏 朱晓光 漆宗能**

(中国科学院化学研究所工程塑料国家重点实验室 北京 100080)

摘 要 用 DSC 法研究了熔体插层制备的尼龙 6/蒙脱土纳米复合材料的等温结晶行为. 结果表明, 加入少量的蒙脱土可明显提高尼龙 6 的结晶速率, 降低球晶径向生长的单位面积表面自由能. 从 Avrami 方程和 Hoffman 理论出发, 得出蒙脱土纳米粒子的存在可明显改变尼龙 6 的结晶行为.

关键词 尼龙 6, 蒙脱土, 熔体插层, 纳米复合, 结晶动力学

用插层复合的方法制备有机-无机纳米复合材料是近年来材料科学领域发展的热点, 具有理论意义及应用前景. 熔体插层是插层复合的一种重要复合方式, 它可用传统的熔体共混技术制备纳米复合材料, 方法简单, 不需溶剂, 易于工业化生产. 由于尼龙 6 是一种结晶聚合物, 无机纳米粒子的引入与界面性质的改善将影响到尼龙 6 的结晶行为, 从而影响材料的最终性能. 本实验室成功地用熔体插层法合成了尼龙 6/蒙脱土纳米复合材料, 并对其结构和力学性质进行了研究^[1]. 本文报道了用 DSC 法研究其等温结晶动力学的结果.

1 实验部分

1.1 原料

蒙脱土由中国科学院化工冶金研究所提供, 粒径 $40 \sim 70 \mu\text{m}$, 阳离子交换容量为 $100 \text{mmol}/100 \text{g}$ 土. 蒙脱土的插层处理参见文献^[1].

尼龙 6 系扬州有机化工厂产品, 相对粘度为 2.5.

1.2 复合材料的制备

尼龙 6 在 90°C 下经鼓风干燥 12h 后真空干燥 6h, 按配方将不同比例经插层处理后的蒙脱土和尼龙 6 混匀后在双螺杆挤出机上挤出、备用. 试样按蒙脱土含量不同分别记为 NCH-1、NCH-3 和 NCH-10.

1.3 用 DSC 测定等温结晶动力学

在 N_2 气保护下, 用 Perkin Elmer DSC-7 型示差扫描量热仪测定样品的等温结晶过程热焓(H)随时间(t)的变化. 测试条件为先迅速升温到 250°C , 恒温 20min 以消除热历史的影响, 然后以 $160^\circ\text{C}/\text{min}$ 降温速率迅速降至设定温度(T)下等温结晶, 计算机自动记录 H 随 t 的变化.

* 1998-03-17 收稿, 1998-06-30 修稿; 国家自然科学基金资助项目(基金号 59833310); ** 通讯联系人

2 结果与讨论

样品的等温结晶行为可以用 Avrami 方程描述. 根据 DSC 在一定温度下结晶热焓随时间的变化可定义出在某时刻 t 的相对结晶度 α 为:

$$\alpha = \frac{X_c(t)}{X_c(t_\infty)} = \frac{\int_0^t \frac{dH(t)}{dt} dt}{\int_0^{t_\infty} \frac{dH(t)}{dt} dt} \quad (1)$$

式中 $\frac{dH(t)}{dt}$ 为热流速率, $X_c(t)$ 为 t 时刻的结晶度, $X_c(t_\infty)$ 为给定温度下的最大结晶度, 根据 Avrami 方程^[2]则

$$\alpha = \frac{X_c(t)}{X_c(t_\infty)} = 1 - \exp(-kt^n) \quad (2)$$

式中 n 为 Avrami 指数, 与成核机理和晶体生长方式有关, k 为结晶速率常数. (2) 式可表示为

$$\lg[-\ln(1-\alpha)] = n \lg t + \lg k \quad (3)$$

将 $\lg[-\ln(1-\alpha)]$ 对 $\lg t$ 作图可得一直线, 其斜率为 n , 截距为 $\lg k$. 试样在 t 时刻的结晶度可由下式得到^[3]:

$$X_c(t) = \frac{\int_0^t \frac{dH(t)}{dt} dt}{(1-\varphi_r)H^0} \quad (4)$$

式中 φ_r 为蒙脱土的重量分数, H^0 为尼龙 6 完全结晶的热焓.

图 1 和图 2 分别为尼龙 6 和尼龙 6/蒙脱土纳米复合材料的等温结晶 DSC 曲线, 复合材料和纯尼龙 6 相比其诱导期短得多; 结晶完成时间明显减少, 表明纳米蒙脱土粒子的加入使尼龙 6 的结晶速率增大. 据 Hoffman 结晶理论, 球晶径向生长速率 G 可表示为:

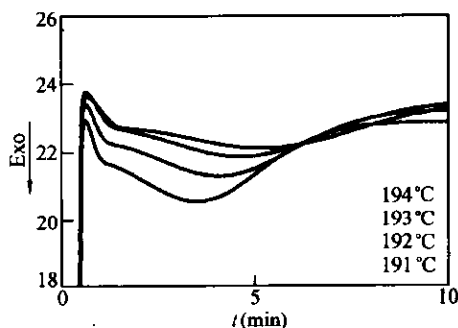


Fig. 1 Isothermal crystallizing DSC curves of Nylon 6

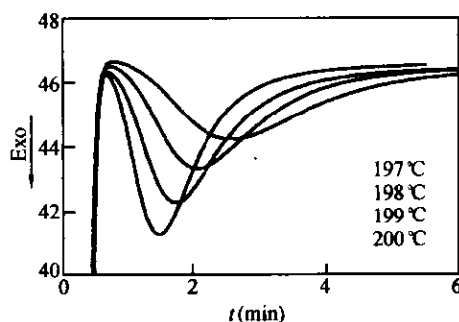


Fig. 2 Isothermal crystallizing DSC curves of NCH-1

$$G = G_0 \cdot \exp\left[-\frac{\Delta E}{RT}\right] \cdot \exp\left[-\frac{\Delta F}{KT}\right] \quad (5)$$

式中 ΔE 为分子链的迁移活化能, ΔF 为成核自由能. 在低过冷度即高 T_c 时, 分子链的流动性增加, 分子链的迁移容易, 结晶过程主要受成核过程控制. 所以, 蒙脱土使尼龙 6 的结

晶速率加大可归功于蒙脱土微粒的成核作用.

表 1 列出了 Nylon 6 的 NCH-1 两个试样在不同 T_c 下等温结晶的 t_{max} , $t_{1/2}$, 和 ΔH_c 值. t_{max} 为达到最大结晶速率时间, $t_{1/2}$ 为 $\alpha = 0.5$ 的时间, 根据方程(1)计算得到.

由表 1 可以看出 Nylon 6 的 t_{max} 和 $t_{1/2}$ 随 T_c 的升高而增大, 这由于 T_c 越高, 成核自由能越大, 结晶越不容易, 致使 t_{max} 和 $t_{1/2}$ 越来越大. NCH-1 试样的 t_{max} 和 $t_{1/2}$ 变化规律与 Nylon 6 相同. 但在相同的 T_c 条件下, NCH-1 的 t_{max} 和 $t_{1/2}$ 比 Nylon 6 要小, 说明蒙脱土的加入可明显提高尼龙 6 的基体结晶速率.

按照 Avrami 方程回归数据可得到 Avrami 指数 n 和结晶速率常数 k . 图 3 和图 4 分别为纯尼龙 6 与尼龙 6/蒙脱土纳米复合材料的 $\lg[-\ln(1-\alpha)] \sim \lg t$ 曲线, 由直线斜率和截距可分别求得 n 和 $\lg k$, 结果见表 2.

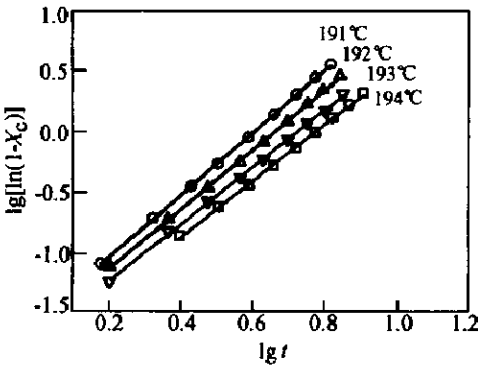


Fig. 3 Plots of $\lg[-\ln(1-\alpha)]$ versus $\lg t$ for crystallization of Nylon 6

Table 1 Values of t_{max} , $t_{1/2}$, and T_c of samples of Nylon 6 and NCH-1

Sample	$T_c(^{\circ}C)$	$t_{max}(min)$	$t_{1/2}(min)$
Nylon 6	191	3.49	3.84
	192	4.05	4.10
	193	4.54	4.44
	194	5.16	4.85
NCH-1	197	1.02	0.81
	198	1.24	1.02
	199	1.70	1.35
	200	2.52	1.81

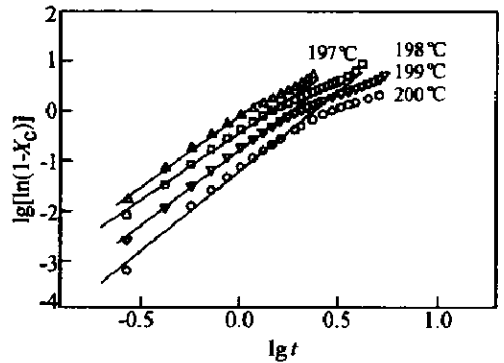


Fig. 4 Plots of $\lg[-\ln(1-\alpha)]$ versus $\lg t$ for crystallization of NCH-1

由表 2 的结果可以看出, 纯尼龙 6 的 Avrami 指数 n 值近似为 2.4, 而 NCH-1、NCH-3、NCH-10 各试样的 n 值分别在 2.8~3.3、3.4~3.6、2.1~2.5 范围内变化. 可见, 蒙脱土含量进一步增加, Avrami 指数又呈下降趋势. 表明纳米蒙脱土粒子在尼龙 6 的结晶过程中起到了异相成核作用, 改变了尼龙 6 基本的成核机理和生长方式. 利用表 2 中的数据计算出各试样活化能的数值, 如图 5 所示.

结晶活化能随蒙脱土含量的增加而增加, 但增加到一定程度后, 结晶活化能的数值又开始缓慢下降. 这是由于尼龙 6 的结晶过程由结晶成核和球晶生长两个阶段组成. 蒙脱土含量较低时, 球晶生长占主导地位, 蒙脱土纳米粒子与尼龙 6 基体间的强界面相互作用阻碍了尼龙 6 结晶生长所需链段运动, 结晶活化能随蒙脱土含量的增加而升高; 蒙脱土含量

增加到一定程度后,成核机制占主导地位,蒙脱土含量继续增加,结晶活化能又会降低^[2].

Table 2 Effect of Mont morillonite (Mont.) content on the isothermal crystallization parameters

Sample	Mont. (wt%)	T _c (°C)	n	lgk	k
Nylon 6	0	191	2.5	-1.53	0.030
		192	2.4	-1.60	0.025
		193	2.3	-1.68	0.021
		194	2.3	-1.77	0.017
NCH-1	1.04	197	2.9	-0.12	0.76
		198	2.8	-0.44	0.36
		199	3.0	-0.80	0.16
		200	3.3	-1.22	0.60
NCH-3	3.05	197	3.5	-0.49	0.32
		198	3.6	-0.97	0.11
		199	3.6	-1.14	0.072
		200	3.4	-1.50	0.032
NCH-10	10.4	196	2.5	-0.39	0.41
		197	2.1	-0.50	0.32
		198	2.4	-0.66	0.22
		199	2.5	-0.94	0.11

结晶速率常数 k 也表现出合理的变化规律. 即对同一样品, 温度升高, k 值下降, 结晶速率变低(因为我们的实验温度在尼龙 6 最速结晶温度的高温侧).

Avrami 方程表示的是聚合物结晶的整体行为, 而 Hoffman 等温结晶理论则描述了每个球晶的形成生长过程, 大量的实验结果表明, 两种理论得到的结果是一致的, 它们之间的关系可用下式描述^[3]:

$$G \propto [k(T)]^{\frac{1}{n}}$$

(6)

式中 G 为球晶径向生长速率, $k(T)$ 为 Avrami 方程中的结晶速率常数, n 为 Avrami 指数. Hoffman 将其具体化为下式^[35]:

$$G = G_0 \exp \left[-\frac{\Delta F_{\text{WLF}}}{RT_c} \right] \exp \left[-\frac{4b_0\sigma\sigma_e T_m^0}{f\Delta H T_c \Delta T} \right]$$

(7)

式中 ΔH 为完善的尼龙 6 结晶的熔融热焓, b_0 为表面层厚度, f 为玻尔兹曼常数, σ 和 σ_e 分别为平行和垂直于分子链方向的单位面积的界面自由能. 由(7)式可得结晶速率的一般表达式为^[4,5]

$$\frac{1}{n} \lg k(T) + \frac{\Delta F_{\text{WLF}}}{2.3RT_c} = A_n - \frac{K_g T_m^0}{2.3T_c \Delta T}$$

(8)

式中 $k(T)$ 为 Avrami 方程中的速率常数. R 为气体常数, $K_g = 4b_0\sigma\sigma_e/k_b\Delta H$, A_n 为一表

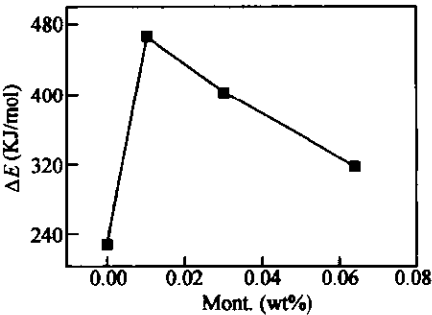


Fig. 5 Effect of clay content on the isothermal crystallization active energy of Nylon 6

征非均相晶核数目的常数.

$$\Delta F_{\text{WLF}} = \frac{C_1 T_c}{C_2 + (T_c + T_g)} \quad (9)$$

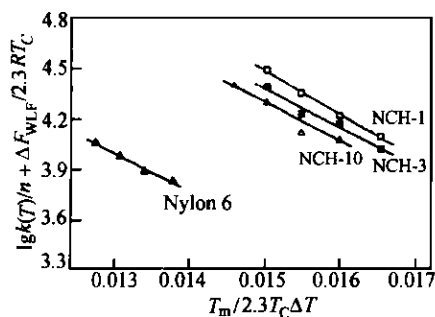


Fig. 6 Plots of $\frac{1}{n} \lg k(T) + \frac{\Delta F_{\text{WLF}}}{2.3RT_c}$ against $T_m / (2.3T_c\Delta T)$ for Nylon 6 and Nylon 6/Mont. Nanocomposites

式中 $C_1 = 17.22 \text{ kJ/mol}$, $C_2 = 51.6 \text{ K}$. 将 $\frac{1}{n} \lg k(T) + \frac{\Delta F_{\text{WLF}}}{2.3RT_c}$ 对 $T_m / (2.5T_c\Delta T)$ 作图, 应得一直线(参见图 6), 由斜率得 K_g . 显然 K_g 正比于 σ_e .

此法用于本文时, $T_m^* = 501 \text{ K}$, $T_g = 323 \text{ K}$. 由图 5 计算得 Nylon 6、NCH-1、NCH-3 和 NCH-10 的 K_g 分别为 244.6、193.2、200.0、210.2. 此结果说明加入蒙脱土后可降低垂直于分子链方向的自由能, 使结晶速率增加. 另一方面, 随蒙脱土含量的增加, K_g 值逐渐增加, 尼龙 6 由晶核生长占主导地位逐渐变为成核机制占主导地位. 此结果与用 Avrami 方程处理的结果相对应.

综上所述, 由 Avrami 和 Hoffman 理论处理实验数据所得到的结果清楚的表现纳米尺度的蒙脱土颗粒明显地改变了 Nylon 6 的结晶过程.

致谢 修改稿采纳了中国科学院化学研究所徐懋教授的有益建议, 在此深表感谢.

REFERENCES

- 1 Liu Limin(刘立敏), Qiao Fang(乔放), Zhu Xiaoguang(朱晓光), Qi Zongneng(漆宗能), Chen Guoqing(陈国庆). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 1998, (3): 304~310
- 2 Li Qiang(李强), Zhao Zhudi(赵竹第), Zongneng Qi(漆宗能), Wang Fusong(王佛松). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1997, (2): 188~193
- 3 Ye Chunmin(叶春民), Tang Gongben(唐功本), Liu Jingjiang(刘景江). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 1996, (2): 178~182
- 4 Hoffman J D, Weeks J J. J Chem Phys, 1962, 37: 1723~1732
- 5 Li Dongming(李东明), Wang Wei(王维), Qi Zongneng(漆宗能). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1989, (3): 304~309

KINETICS OF ISOTHERMAL CRYSTALLIZATION FOR NYLON 6/MONTMORILLONITE NANOCOMPOSITES

LIU Limin, ZHU Xiaoguang, QI Zongneng

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

Abstract The kinetics of isothermal crystallization of nylon 6/montmorillonite nanocomposites with different content of montmorillonite prepared by melt intercalation process has been investigated by DSC. It is shown that the presence of nanometer montmorillonite particles displays a high propensity to nucleate Nylon 6 crystallization, enhance the crystallization rate of Nylon 6, reduce the surface free energies of the developing crystals and improve the behavior of isothermal crystallization of Nylon 6 dealt with the Avrami and Hoffman theories. The crystallization process of Nylon 6 is composed of two stages: the spherulite growth stage and the spherulite nucleation stage. With the increment of the clay content in the Nylon 6/montmorillonite nanocomposites, the crystallization rate parameter k decreases and the surface free energy of the Nylon 6 crystals increases; the spherulite growth stage would become the main stage of the crystallization process in place of the spherulite nucleation stage.

Key words Nylon 6, Montmorillonite, Melt intercalation, Nanocomposites, Crystallization kinetics.