

高岭土填充尼龙6的结晶行为^{*}

于中振 欧玉春 陈金凤 冯宇鹏

(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

利用差示扫描量热仪(DSC)研究了未处理高岭土和经 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(KH560)处理的高岭土对尼龙6等温和非等温结晶行为的影响。结果表明, 未处理的高岭土和KH560处理的高岭土在尼龙6基体中都起到异相成核作用。但是, 与未处理高岭土相比, KH560处理的高岭土更有效地提高了尼龙6的结晶速率。这一方面归因于KH560处理的高岭土在尼龙6中的分散性好, 增大了成核密度; 另一方面归因于高岭土经KH560处理后, 与尼龙6的相容性增强, 从而提高了尼龙6的晶体生长速率。

关键词 高岭土、尼龙6、结晶行为、成核剂

在前文^[1,2]中, 我们研究了高岭土的表面性质对高岭土在尼龙6基体中的分散行为, 及对尼龙6熔体流变行为的影响。未处理高岭土因其自身高的表面能使高岭土粒子之间存在强的自聚倾向而难以均匀分散在尼龙6基体中, 从而造成尼龙6熔体粘度增大; 而高岭土经 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(KH560)处理后, 其表面能及其色散分量、极性分量都与尼龙6较为匹配, 有利于在尼龙6中的均匀分散, 同时熔体粘度也随之明显减小, 改善了加工流动性。本文在此基础上利用差示扫描量热仪(DSC)研究了不同表面性质的高岭土对尼龙6等温和非等温结晶行为的影响。

实 验 部 分

1. 原料

高岭土, 颗粒直径小于 $2\mu\text{m}$ 的不少于92.6%。

尼龙6, 相对粘度为2.60—2.90, 黑龙江尼龙厂。硅烷类偶联剂, γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷, 牌号为KH560, 上海耀华化工厂。偶联剂的用量为高岭土用量的1wt%, 高岭土的表面处理方法为溶液法。

2. 样品制备

将高岭土填料与尼龙6按20/80重量比预先混匀后, 再在挤出机中挤出造粒。挤出温度为230—250℃, 挤出速度为30rpm。挤出物在真空90℃下干燥24小时后缓慢冷

^{*} 1992年2月17日收到; 国家自然科学基金资助课题

却至室温, 然后用于 DSC 测试.

3. DSC 分析

Perkin-Elmer DSC-7. 等温结晶测试是将样品在 245 °C 下熔融并恒温 10 分钟, 然后以 -80 °C/min 速度降至结晶温度进行等温结晶. 等速降温结晶测试是将样品在 245 °C 下熔融并恒温 10min 后以 -20 °C/min 速度降温得非等温结晶峰.

结 果 与 讨 论

1. 等温结晶动力学

等温条件下结晶前期的聚合物结晶过程可以用 Avrami 方程描述^[3]. 结晶程度 X_c 与时间 t 之间的关系可用下式表示:

$$1 - X_c = \exp(-kt^n)$$

式中, X_c 为 t 时刻的结晶度. 在测定了聚合物在某一温度的结晶释热曲线后, 可按下式计算聚合物在该温度下某一时刻 t 的结晶程度 X_c :

$$X_c = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_\infty} = \frac{\int_0^t (dH/dt) dt}{\int_0^\infty (dH/dt) dt}$$

以 $\lg[-\ln(1-X_c)]$ 对 $\lg t$ 作图, 得一条直线, 其斜率为 Avrami 指数 n , 截距为动力学速率常数 $\lg k$.

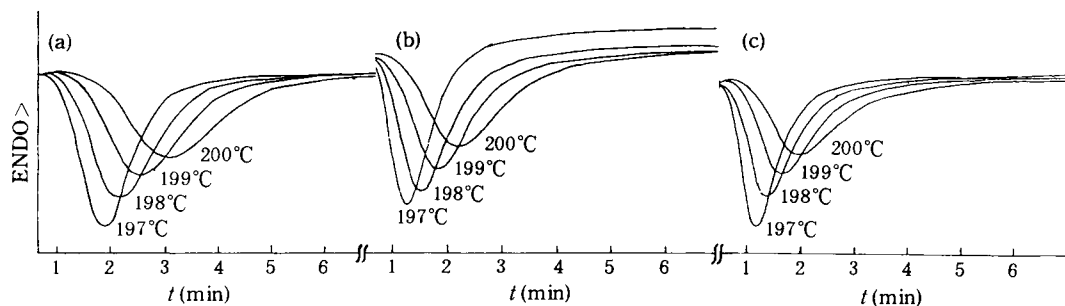


Fig.1 Isothermal crystallization kinetics curves of kaolin filled PA6 composites at 197, 198, 199 and 200 °C
(a) pure PA6; (b) PA6/kaolin (80/20); (c) PA6/KH560 kaolin (80/20)

图 1 为纯尼龙 6、未处理高岭土填充尼龙 6 和 KH560 高岭土填充尼龙 6 在不同温度下的等温结晶释热曲线. 可以看出, 所有样品都具有共同的特点: 随着结晶温度的升高, 结晶峰趋于平坦, 结晶时间延长, 也即结晶速率减小. 将等温结晶释热曲线按 Avrami 方程处理, 如图 2 所示, 其 Avrami 指数列于表 1. 在同一温度下, 高岭土的加入, 使 n 值稍有减小, 但表面处理对 n 值的影响很小. 纯尼龙 6 的 n 值在 197—200 °C 之间不受温度的影响; 而填充尼龙 6 的 n 值却随温度的降低而稍有增大, 这在许多其它

体系也有类似结果^[4, 5].

Tab.1 The Avrami exponent *n* of isothermal crystallization at different temperatures

Sample	<i>n</i>			
	197 ℃	198 ℃	199 ℃	200 ℃
PA6	5.7	5.7	5.7	5.7
PA6/kaolin (80/20)	5.4	5.3	5.0	4.6
PA6/KH560 kaolin (80/20)	5.4	5.2	4.9	4.6

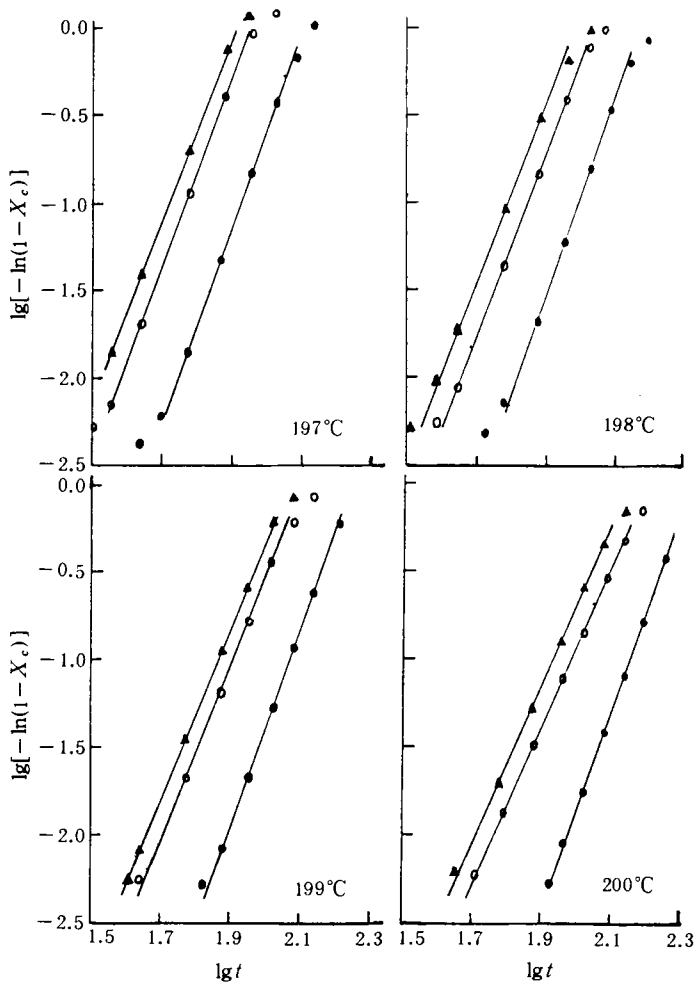


Fig.2 Avrami plots for kaolin filled PA6 composites at 197, 198, 199 and 200 ℃
(●) pure PA6; (○) PA6/kaolini (80/20); (▲) PA6/KH560 kaolin (80/20)

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, 所以常采用半结晶时间的倒数 ($1/t_{1/2}$) 作为表征聚合物结晶速率的参数. 图 3 为

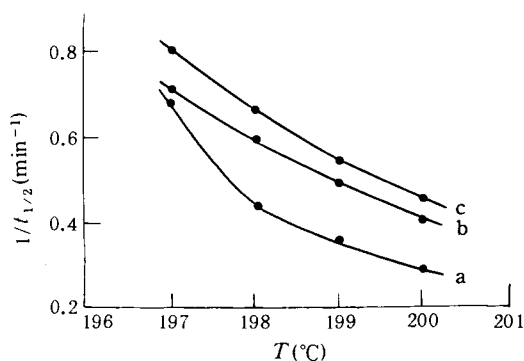


Fig.3 Dependence of half-time on temperature for:

- (a) pure PA6; (b) PA6/kaolin (80/20);
(c) PA6/KH560 kaolin (80/20)

处理以后,降低了熔体的粘度,表明高岭土对尼龙6分子链段运动的束缚减弱,尼龙6分子链段运动的能力增强,使晶体生长速率趋于增大,二者协同作用的结果导致KH560高岭土/尼龙6体系总结晶速率进一步增大。

由图3还可以看出,无论是纯尼龙6还是填充体系,结晶速率都随结晶温度的降低而迅速增大。值得注意的是,纯尼龙6的结晶速率随温度降低而增大的幅度要比填充尼龙6体系大得多,以至于在197℃时,纯尼龙6的结晶速率已接近于未处理高岭土/尼龙6体系。由此我们可以推测,在更低的结晶温度下,纯尼龙6的结晶速率会赶上甚至超过填充体系的结晶速率,关于这一点可以从其等速降温结晶行为中得到支持。

2. 等速降温结晶行为

等速降温结晶峰可以从以下几方面分析^[7,8]: 开始结晶温度 T_{onset} , 结晶峰温度 T_p , 结晶峰的半高宽 ΔW 。 T_p 、 T_{onset} 能很好地说明体系的非等温动力学过程, 是衡量体系过冷度的一个参数。一般地, 有异相成核剂存在的结晶聚合物体系, T_p 和 T_{onset} 均向高温方向移动。 $(T_{\text{onset}} - T_p)$ 值常用于表征结晶过程的总速率, $(T_{\text{onset}} - T_p)$ 值越小, 结晶速率越大。晶粒度大小分布常用结晶峰的半高宽 ΔW 值表示, ΔW 越小, 说明晶粒度分布越窄。

表2给出了纯尼龙6和填充尼龙6的等速降温结晶峰的各种参数。高岭土的加入, 明显减少了尼龙6非等温结晶的过冷度, 使尼龙6结晶峰的 T_p 和 T_{onset} 均向高温方向移动, 说明高岭土对于尼龙6的结晶确实起到了异相成核作用。允许我们用 $(T_{\text{onset}} - T_p)$ 值表示等速降温结晶总速率。未处理高岭土/尼龙6体系的 $(T_{\text{onset}} - T_p)$ 值与纯尼龙6相等, 说明二者的结晶速率相同, 这证实了前面的推测。这种现象可以解释为: 影响结晶速率的因素有两个, 即晶核形成速率和晶体生长速率。高岭土的加入, 虽然一方面提高了尼龙6的晶核形成速率, 但随着温度的逐渐降低, 填充体系的粘度增大, 高岭土粒子对尼龙6分子链段运动的束缚作用增强, 使晶体生长速率减慢, 二者综合作用的结果使得结晶速率随温度降低而增大的幅度减小; 而纯尼龙6随着温度逐渐降低, 均相成核和生长能力明显增强, 结晶速率大幅度地增大 (见图3a), 以至于赶上了未处理高岭

纯尼龙6、未处理高岭土/尼龙6和KH560高岭土/尼龙6的 $1/t_{1/2}$ 随结晶温度的变化关系。可以看出, 高岭土的加入, 使 $t_{1/2}$ 减小, 即结晶速率增大, 这主要是由于高岭土粒子在尼龙6基体中起了成核剂的作用, 增大了晶核形成速率的缘故。当高岭土经KH560处理以后, 其与尼龙6的表面能及其色散分量、极性分量相近, 使二者的相容性改进, 高岭土在尼龙6基体中分散得更细、更均匀^[1], 高岭土与尼龙6相互接触的面积大大增加, 导致成核密度增大, 成核效率提高^[6]; 同时高岭土经KH560

土 / 尼龙 6 体系. 与未处理高岭土 / 尼龙 6 相比, KH560 高岭土 / 尼龙 6 的 ($T_{\text{onset}} - T_p$) 值要小一些, 说明后者的非等温结晶速率比前者大, 这一结果与等温结晶结果一致.

Tab.2 Values of various crystallization parameters of PA6 components in PA6/kaolin composites from DSC

Sample	T_p (℃)	T_{onset} (℃)	$T_{\text{onset}} - T_p$ (℃)	ΔW (arbitrary units)
PA6	178.9	182.7	3.8	0.7
PA6/kaolin (80/20)	182.2	186.0	3.8	1.0
PA6/KH560 kaolin (80/20)	182.5	186.1	3.6	0.7

由表 2 中 ΔW 值的变化还可以看出, 高岭土的加入使尼龙 6 晶粒度分布变宽, 但当高岭土经 KH560 处理后, 晶粒度分布又变窄. 这可能是由于 KH560 高岭土具有比未处理高岭土均匀得多的分散性, 使单位体积内的晶核数目增多, 更有利于生成大量细小的球晶, 从而导致晶粒度分布变窄; 而未处理高岭土在尼龙 6 基体中分散很不均匀, 生成的晶核数目相对较少, 且晶核尺寸也大小不一, 有的球晶长得很大, 而有的球晶则可能很小, 从而使尼龙 6 晶粒度大小分布很不均匀^[8].

参 考 文 献

[1] Yu Z. Z., Ou Y. C., Feng Y. P., *Chinese J. Polym. Sci.*, **1993**, 11, 59
[2] 于中振、欧玉春、刘 列, 高分子学报, **1992**, 6 736
[3] Avrami, M., *J. Chem. Phys.*, **1939**, 7, 1103
[4] Liu X. P., Hu S. R., Shi L. H., Xu M., *Chinese J. Polym. Sci.*, **1989**, 7, 66
[5] 张晓东、史观一, 高分子学报, **1992**, 3, 293
[6] Song, S. S., White, J. L., Cakmak, M., *Polym. Eng. Sci.*, **1990**, 30, 944
[7] Gupta, A. K., Gupta, V. B., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1982**, 27, 4669
[8] Gupta, A. K., Purwar, S. N., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1984**, 29, 1595

CRYSTALLIZATION OF KAOLIN FILLED NYLON 6

YU Zhongzhen, OU Yuchun, CHEN Jinfeng, FENG Yupeng

(State Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing, 100080)

ABSTRACT

The effects of untreated kaolin and Gamma-glycidoxypyriltrimethoxysilane (KH560)-treated kaolin on isothermal and nonisothermal crystallization of nylon 6 (PA6) have been studied by means of Differential Scanning Calorimetry. The results show that both the untreated kaolin and the KH560-treated kaolin play the role of nucleating agent. Compared with the untreated kaolin, the KH560-treated kaolin improves more effectively the crystallization rate of PA6. This is attributed, in part, to the increase of nucleation density caused by the finer dispersion of the KH560-treated kaolin than the untreated kaolin in PA6 matrix and, partly, to the increase of the crystallization growth rate caused by the improvement of the compatibility between PA6 and the KH560-treated kaolin.

Key words Kaolin, Nylon 6, Crystallization, Nucleating agent