

界面改性剂对刚性粒子增韧尼龙6 熔体流变行为的影响*

欧玉春 于中振 方晓萍

(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

研究了界面改性剂对高岭土增韧尼龙6熔体流变行为的影响, 并与硅烷偶联剂 KH550 进行了比较. 结果表明, KH550 的加入明显降低了高岭土填充尼龙6熔体的粘度和弹性, 而界面改性剂显著地增强了它的粘度和弹性. 这一差别应归因于同 KH550 相比, 界面改性剂更有效地增强了高岭土与尼龙6基体之间的界面结合和其自身的回弹性能. 同时, 界面改性剂的用量对高岭土填充尼龙6流变行为具有很大影响. 当界面改性剂的用量为高岭土和尼龙6总量的2%时, 界面改性剂在高岭土表面上趋于“饱和”, 再增加界面改性剂的用量, 对流变行为的影响不大.

关键词 流变行为、增韧、尼龙6、界面

无机刚性粒子增韧是获得高性能聚合物基复合材料的有效而且简便的途径之一^[1]. 但是, 一般说来, 无机刚性粒子填充到聚合物基体中, 虽然可以有效地提高基体的强度、刚度和尺寸稳定性等, 但同时导致脆性的增加^[2]; 另一方面, 用机械共混技术向填充体系中掺入橡胶粒子, 以期达到增韧的目的, 但是这种三相体系韧性一定程度的提高, 总是以牺牲填充体系的高强度、高模量等重要性能为代价的^[3]. 总之, 单纯的刚性粒子增强或向填充体系中掺入橡胶粒子都很难达到既增韧又增强的目的.

在前文^[4]中, 我们把自制界面改性剂应用于高岭土/尼龙6复合体系, 达到了既增韧又增强的目的. 少量界面改性剂的使用, 使高岭土/尼龙6复合材料的冲击强度、拉伸强度和弹性模量均有大幅度提高. 界面改性剂的作用在于在填料表面与尼龙6基体之间形成了与它们具有良好界面结合的柔性界面层. 这种柔性界面层既能很好地传递基体所承受的外应力和松弛内应力, 同时促使尼龙6基体局部区域塑性屈服, 是刚性粒子增强增韧的主要机理.

本文从界面的角度出发, 研究了界面改性剂对高岭土填充尼龙6熔体流变行为的影响.

* 1992年3月30日收到; 国家自然科学基金资助课题

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%.

偶联剂 KH550, 辽宁盖县化工厂, 其用量为填料量的 1%.

界面改性剂为改性环氧树脂, 自制.

2. 仪器和试验方法

Brabender 双螺杆挤出机. 将预处理的高岭土与尼龙 6 预先混匀后, 再在挤出机中挤出造粒, 挤出温度控制在 $230 - 260^\circ\text{C}$ 范围内, 挤出速度为 30rpm . 样品用于流变试验.

平行板式流变仪: RMS-605, 熔体用 N_2 保护, 测试温度为 260°C .

结 果 与 讨 论

1. 界面改性剂的偶联作用

界面改性剂在高岭土/尼龙 6 界面上的偶联作用可以从 Molau 试验^{15,16}中得到证实. 分别将 0.8 克高岭土/尼龙 6 (20/80) 样品溶解在 8ml 80% 甲酸中, 搅拌溶解, 静止数天后观察, 其现象如图 1 所示. 未处理高岭土因与尼龙 6 基体之间缺乏较强的相互作用 (如化学键合等) 而沉积下来. 而界面改性剂使高岭土较稳定地悬浮在尼龙 6 甲酸

溶液中, 我们认为这应归因于界面改性剂在高岭土表面和尼龙 6 基体之间的偶联作用. 界面改性剂分子的一端接枝到高岭土表面上, 另一端则与尼龙 6 分子链的端氨基或酰胺基发生化学反应, 从而增强了高岭土与尼龙 6 之间的界面相互作用, 使高岭土不易沉淀. 界面改性剂在高岭土/尼龙 6 界面上的偶联效果还可以从填充尼龙 6 样品的冲击断面的扫描电镜观察中反映出来. 结果表明, 与 KH550 相比, 界面改性剂更有效地增强了填料与尼龙 6 界面偶联作用¹⁴.

同时, 界面改性剂分子链本身又具有较好的柔性, 把它引入到高岭土/尼龙 6 界面上, 形成了一薄层柔性界面层. 关于这一点可以从动态力

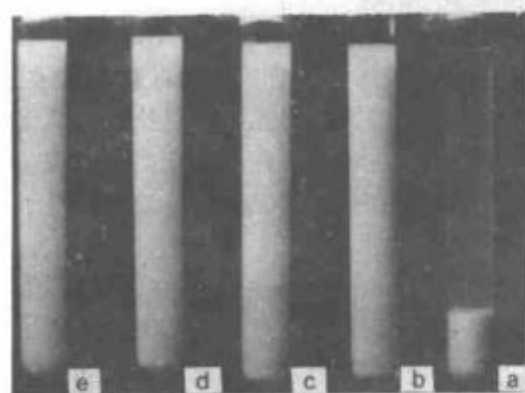


Fig.1 Molau test solutions consisting of formic acid and each of the following composite

- (a) PA6/kaolin (80/20); (b) PA6/kaolin/interfacial modifier (80/20/1); (c) PA6/kaolin/interfacial modifier (80/20/2); (d) PA6/kaolin/interfacial modifier (80/20/3); (e) PA6/kaolin/KH550 (80/20/0.2)

学分析实验得到证实¹⁷.

2. 高岭土的分散状况

图2为不同表面处理的高岭土/尼龙6复合材料表面的扫描电镜照片。未处理高岭土分散很不均匀,这主要是由于其高的表面能使粒子之间存在强的相互作用而难以分散的缘故。一些高岭土从尼龙6基体中脱出,存在清晰的界面,也说明高岭土/尼龙6界面结合很弱。虽然界面改性剂和KH550都在高岭土/尼龙6界面上发生了化学键合^[4],但二者对高岭土分散的影响却有很大差别,含界面改性剂体系中高岭土要比KH550体系均匀得多。这与表面处理使高岭土表面性质发生了不同变化有关^[8]。

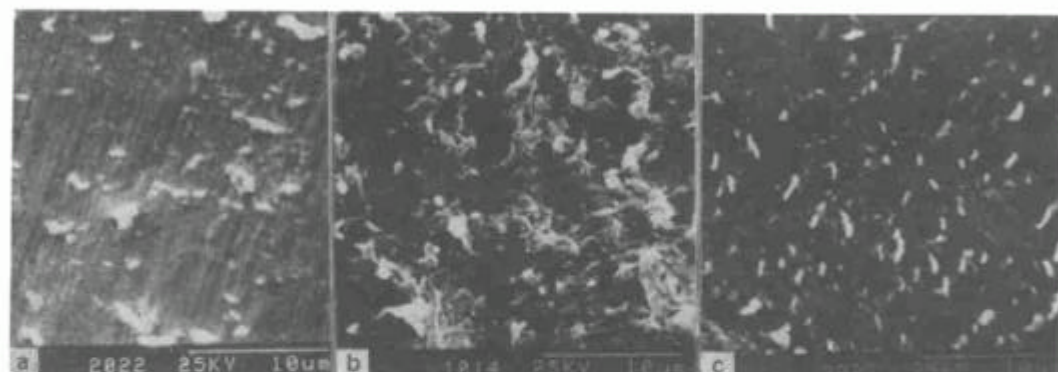
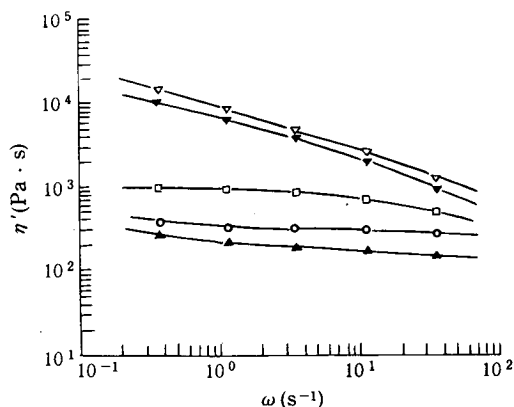


Fig.2 The state of dispersion of the fillers in PA6 matrix
(a) PA6/untreated kaolins (80/20); (b) PA6/KH550kaolin (80/20);
(c) PA6/interfacial modifier/kaolin (80/2/20)

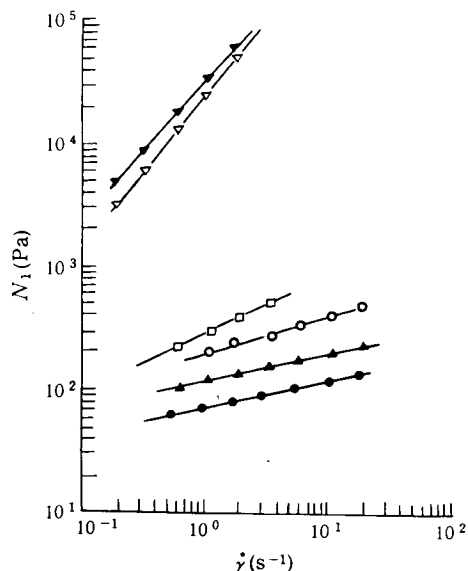
3. 熔体流变行为

界面改性剂对高岭土分散行为及对高岭土/尼龙6界面状况的影响也必然会反映在流变行为上^[9]。

高岭土填充尼龙6熔体的动态粘度曲线如图3所示。无论填料表面是否处理,也是用偶联剂处理还是用界面改性剂处理,填充尼龙6熔体均呈现剪切变稀现象。产生这种现象的原因主要是由于切应力使原来无规分布的高岭土薄片沿流动方向取向,以及使尼龙6大分子解缠,导致流动阻力减小的缘故^[10]。有趣的是KH550引起填充尼龙6熔体粘度下降,而界面改性剂使熔体粘度增加。虽然KH550高岭土表面在熔融加工过程中与尼龙6基体之间发生了化学反应,增强了界面结合,使熔体粘度呈升高的趋势;但是,另一方面KH550使高岭土粒子之间相互作用减弱,而且在熔融加工过程中,预处理时物理吸附在填料表面上的那部分偶联剂可能会扩散到基体中起到内增塑剂的作用^[11],这有利于熔体粘度降低。各种因素综合作用的结果导致了填充尼龙6粘度的降低。与偶联剂相比,界面改性剂更有效地增强了高岭土/尼龙6界面结合,使高岭土在切应力作用下的取向更加困难,与此同时,基体大分子也由于填料对它的牵制作用增强而更加难以解缠,从而使熔体粘度大大提高。在相同频率下,填充尼龙6的粘度还受界面改性剂用量的影响,当界面改性剂用量为2%时,粘度出现极大值,继续增加界面改性剂的用量,粘度稍微下降,这可能是由于这时一部分界面改性剂起到了内增塑剂作用的缘故。

Fig.3 η' vs. ω for the PA6/kaolin composite system

(○) PA6/kaolin (80/20); (▲) PA6/KH550kaolin (80/20);
 (□) PA6/interfacial modifier/kaolin (80/1/20);
 (▽) PA6/interfacial modifier/kaolin (80/2/20);
 (▼) PA6/interfacial modifier/kaolin (80/3/20)

Fig.4 N_1 vs. $\dot{\gamma}$ for the PA6/kaolin composite system:

(●) PA6; The other symbols are the same as in Figure 3

与界面改性剂和KH550对高岭土在尼龙6基体中分散行为的影响相对照,可以看出,界面键合对高岭土/尼龙6熔体粘度的升高作用远远超过了高岭土的均匀分散对熔体粘度的降低作用,而成为影响填充尼龙6熔体粘度的决定性因素。

图4为高岭土填充尼龙6熔体第一法向应力差(N_1)随剪切速率($\dot{\gamma}$)的变化关系。未处理的高岭土使纯尼龙6熔体弹性(用第一法向应力差表示)增加,这应归因于未处理高岭土粒子之间的聚结作用。用KH550对高岭土表面处理后,填充尼龙6熔体弹性减小,这与KH550对填充尼龙6熔体的增塑作用密切相关。与KH550不同,界面改性剂显著地增强了填充尼龙6熔体的弹性。究其原因,一方面是由于界面改性剂分子链本身就具有良好的回弹性能,另一方面是由于界面改性剂起到类似交联剂的作用,以高岭土粒子作为交联点,把尼龙6分子链交联在一起,从而提高了填充尼龙6熔体的弹性。随着界面改性剂用量的增加,界面改性剂在高岭土表面上对尼龙6分子链段的交联作用越来越显著,导致熔体弹性也随之显著增强。当界面改性剂用量为2%时,界面改性剂在高岭土表面上趋于“饱和”,再增加界面改性剂的量,对熔体弹性的贡献不大。

图5为储能模量(G')随剪切频率(ω)的变化关系。与KH550相比,界面改性剂使高岭土/尼龙6的储能模量显著增大,这应归因于界面改性剂比KH550具有更有效的界面偶联效果。与熔体粘度的变化规律相似,随界面改性剂用量的增加, G' 迅速增加,在界面改性剂用量达到2%时, G' 呈现极大值,超过2%, G' 稍有下降。

图6为动态损耗($\tan\delta$)随剪切频率(ω)的变化关系。KH550的使用,减弱了高岭土粒子之间的相互作用,增强了高岭土/尼龙6界面相互作用,从而降低了填充尼龙6

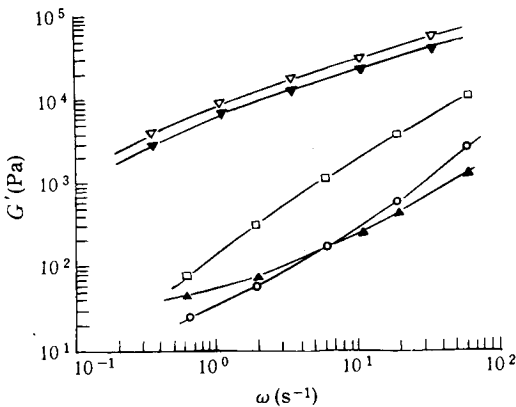


Fig.5 G' vs. ω for the PA6/kaolin composite system
Symbols are the same as in Figure 3

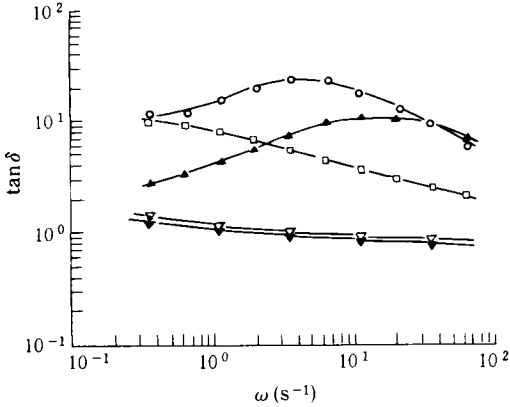


Fig.6 $\tan \delta$ vs. ω for the PA6/kaolin composite system
Symbols are the same as in Figure 3

熔体的动态损耗，但降低的程度远不如界面改性剂显著。这一方面是由于界面改性剂比 KH550 更有利于高岭土的均匀分散，但更主要的原因则应是界面改性剂在高岭土与尼龙 6 界面上具有比 KH550 强得多的偶联作用。有意义的是，含界面改性剂的高岭土 / 尼龙 6 熔体的动态损耗峰不但没有移向比 KH550 体系更高的频率，而是正好相反。这与在高岭土与尼龙 6 界面上存在着由界面改性剂形成的柔性界面层密切相关。由图中还可以看出，当界面改性剂用量超过 2% 时，填充尼龙 6 的力学损耗下降很少。这进一步证实：当界面改性剂用量为 2% 时，界面改性剂在高岭土表面上趋于“饱和”，换句话说，要使填有 20% 高岭土的尼龙 6 复合体系的界面都结合良好，只需 2% 界面改性剂就足够了。力学性能的测试结果支持了这一推测^[4]。

参 考 文 献

[1] Suetsuge, Y., The Six Annual Meeting, PPS, Nice, France, Preprints, 1990
[2] Lee, M. C. H., Tensa, S., *J. Adhes. Sci. Technol.*, 1989, 3, 291
[3] Yu, Z. Z., Ou, Y. C., Feng, Y. P., PPS-Regional Meeting of Asia/Austrilia, Shanghai, China, 1991, p.285
[4] Ou, Y. C., Yu, Z. Z., Feng Y. P., Fang X. P., *Chinese J. Polym. Sci.*, 1993, 11, 31
[5] Molau, G. E., *J. Polym. Sci.*, 1965, A-3, 4235
[6] 欧玉春、冯宇鹏、梁恩芳, 高分子学报, 1991, 5, 526
[7] Ou, Y. C., Yu, Z. Z., Fang, X. P., 4th SPSJ International Polymer Conference, Yokohama, Japan. 1992
[8] 于中振、欧玉春、刘 列, 高分子学报, 1992, 6, 736
[9] Han, C. D., Sandford, C., Yoo, H. J., *Polym. Eng. Sci.*, 1978, 18, 849
[10] Boaira, M. S., Chaffey, C. E., *Polym. Eng. Sci.*, 1977, 17, 715
[11] Han, C. D., Weghe, T. V. D., Shete, P., Haw, J. R., *Polym. Eng. Sci.*, 1981, 21, 196

EFFECTS OF INTERFACIAL MODIFIER ON THE RHEOLOGICAL BEHAVIOR OF RIGID PARTICLE TOUGHENED POLYAMIDE 6

OU Yuchun, YU Zhongzhen, FANG Xiaoping

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

ABSTRACT

Effects of interfacial modifier on rheological behavior of kaolin toughened polyamide 6 (PA6) were studied and compared with those of silane coupling agent KH550. The addition of the interfacial modifier to PA6/kaolin (80/20) composites improves the melt viscosity and the melt elasticity (first normal stress difference). However, the use of KH550 reduces the melt viscosity and the melt elasticity. This difference is attributed to the stronger interaction between PA6 and kaolin and better elastic resilience of the interfacial modifier than that of KH550. Furthermore, the contents of the interfacial modifier has an influence on rheological behavior of the PA6/kaolin composites. The interfacial modifier tends to "saturation" on the kaolin surface when its content is 2% by weight. Further increasing the interfacial modifier affects the rheological behavior of the composites little.

Key words Rheological behavior, Toughening, Polyamide 6, Interface