

尼龙 6/蒙脱土纳米复合材料的结晶行为*

李 强 赵竹第 欧玉春 漆宗能** 王佛松

(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 用广角 X-射线衍射(WAXD)、差示扫描量热仪(DSC)、小角激光散射(SALS)等手段研究了尼龙 6/蒙脱土纳米复合材料的结晶行为. 结果表明分散在尼龙 6 基体中的蒙脱土纳米粒子起成核剂的作用. 蒙脱土的表面改性增加了蒙脱土和尼龙 6 分子之间的界面粘接, 它具有阻碍尼龙 6 结晶的作用, 使结晶活化能增加.

关键词 尼龙 6, 蒙脱土, 纳米复, 结晶行为

用原位聚合复合方法制备有机-无机纳米复合材料是近年来材料科学领域发展的一个热点, 有着十分广阔的发展前景. 本实验室成功地合成了尼龙 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]. 由于尼龙 6 是一种结晶性聚合物, 无机纳米粒子的引入与界面性质的改变将影响到尼龙 6 的结晶行为, 从而影响材料的最终性能. 前文^[1]曾报道过, 将经 11-氨基酸处理过的蒙脱土和己内酰胺混合在加热聚合过程中, 原始的蒙脱土颗粒(约 40 μm)可以解离为几个或几十个纳米尺寸的薄片, 尼龙 6 与这些纳米尺寸的片层具有良好的界面粘接作用, 因而使这种材料的力学性质特别是耐热性得到很大改善. 本文报道了用 WAXD、DSC 和 SADS 等方法对这种复合材料的结晶行为研究的结果.

1 实验部分

1.1 原料

蒙脱土, 中国科学院化学冶金研究所提供, 粒径 40 μm .

己内酰胺, 北京化工厂生产.

6-氨基己酸, 上海生化制品厂生产.

1.2 复合材料的制备

在 800 ml 的 80℃ 水中加入 4.8 g 的 11-氨基酸和 2.4 ml 的浓硫酸, 然后再缓慢注入到含有 20 g 蒙脱土的水溶液中. 将这种混合溶液在 80℃ 下猛烈搅拌 3 h 后冷却到室温烘干, 经这样处理的蒙脱土称处理土. 将处理与未处理的蒙脱土按不同的重量配比混入到己内酰胺中, 加入少量 6-氨基己酸作引发剂, 在氮气保护下聚合.

1.3 测试

1.3.1 WAXD 分析 用 Rigaku-D/max-3B 型 X-射线衍射仪测定试样晶型的变化. CuK_α 辐射, 管电压 40 kV, 电流 100 mA.

* 1995-09-10 收稿; 1996-06-19 修稿; 国家自然科学基金资助课题

** 通讯联系人

1.3.2 DSC 分析 采用 Perkin-Elmer DSC-7 型热分析仪,升降温速率为 10℃/min.

1.3.3 SALS 观察球晶 用 SL-1 型小角激光散射仪拍摄球晶散射图,光源为 He-Ne 气体激光器.

2 结果与讨论

2.1 WAXD 研究

尼龙 6 是一种多晶型的结晶聚合物,在不同条件和环境下,将呈现出 α (单斜晶系)、 γ (六方晶系)两种不同的晶体结构^[2~5].在这两种晶型中, α 晶型最常见,其晶区的分子链是完全伸展的.亚甲基链段和酰胺基团处于同一平面内,分子链之间由氢键联结,成为平面片层. γ 晶型通常是不太稳定的晶型,分子链间的氢键方向是接近垂直碳骨架平面的,联接成打褶的片层.在对蒙脱土填充的原位聚合的尼龙 6 复合材料的 WAXD 的研究中,蒙脱土的引入对尼龙 6 的晶型有很大影响.

图 1 是填充与未填充体系的 WAXD 实验结果,表明在尼龙 6/处理土和尼龙 6/未处理土两种蒙脱土填充体系中,除了出现两个典型的 α 晶型晶体的衍射峰外,在衍射角 $2\theta = 21.7^\circ$ 处有一明显的 γ 晶型晶体的 (110) 衍射峰出现,而纯尼龙 6 的 WAXD 却无此峰.对这两种填充体系,DSC 升温扫描呈现出熔融双峰(见图 2),较高的峰对应于 α 晶型晶体的熔化,较低的峰对应于 γ 晶型晶体的熔化^[6],而纯尼龙 6 体系只有一个单一的熔化峰.上述现象表明,蒙脱土在尼龙 6 中具有促进 γ 晶型生成的作用.

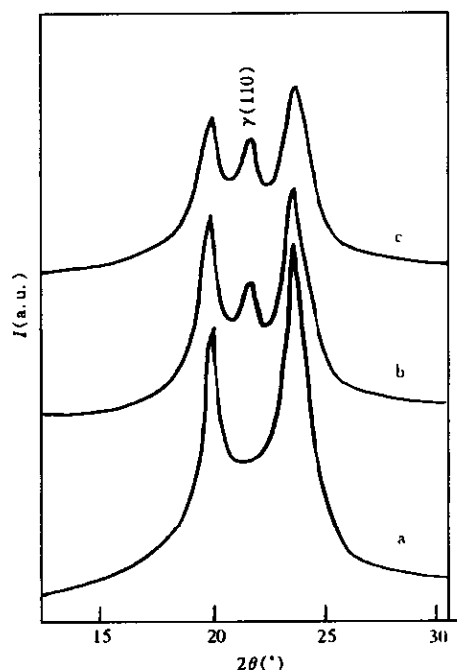


Fig.1 X-ray diffraction scans for: (a) nylon6; (b) nylon6/untreated mont. and (c) nylon6/treated mont. (10 wt % mont.)

X-射线衍射结果还表明,对于两种蒙脱土填充体系,随着蒙脱土含量的增加,两组试样的 WAXD 谱图中的 γ 相的结晶衍射峰逐渐增强.由此可以推测蒙脱土在尼龙 6 结晶过程中起到了异相成核的作用.

2.2 熔融和结晶行为

将两种蒙脱土填充体系的尼龙 6 熔融后以每分钟 10℃ 冷却到室温,WAXD 结果表明只存在两个 α 相的结晶衍射峰,而无 γ 相的结晶衍射峰.热历史对蒙脱土填充体系尼龙 6 的结晶结构有较大的影响.图 3 是三种不同试样以 10℃/min 冷却的 DSC 曲线,所有试样的表现为单一的放热峰,这和 WAXD 衍射结果一致,说明三种体系在冷却中均以 α 晶型的形式存在,然而三种不同试样的结晶温度、峰形却发生了明显的变化.蒙脱土的加入使

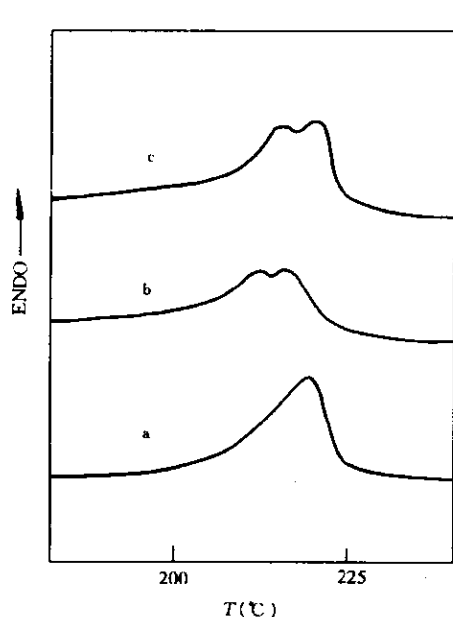


Fig.2 DSC heating scans of samples: (a) nylon6; (b) nylon6/untreated mont. and (c) nylon6/treated mont.

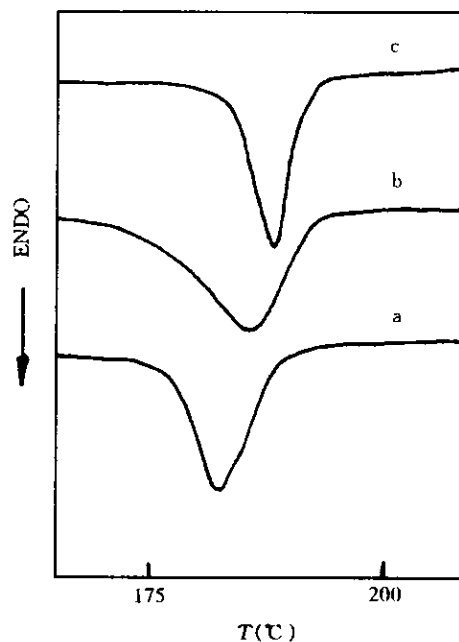


Fig.3 DSC cooling scans of samples: (a) nylon6; (b) nylon6/treated mont. and (c) nylon6/untreated mont.

尼龙 6 的结晶温度向高温方向移动,表明蒙脱土在尼龙 6 的结晶过程中起到了异相成核的作用.尼龙 6/处理土复合物的结晶温度比尼龙 6/未处理土复合物的低,但结晶峰的宽度却比尼龙 6/未处理土的大.这归因于蒙脱土的加入一方面因异相成核作用提高了结晶转变温度,另一方面却使尼龙 6 分子链段的运动受到不同程度的限制.对于尼龙 6/处理土体系,由于尼龙 6 分子和蒙脱土表面存在很强的界面偶联作用^[1],因而使尼龙 6 分子链段运动受到更大限制,阻碍了晶体生长,并生成晶粒尺寸分布很宽的不完整晶体.

2.3 SALS 研究

许多实验结果表明,尼龙 6 的结晶由于第二组分的存在将会受到很大影响.如聚合物或纤维^[7~9],金属盐^[10]、增塑剂^[11]等加入到尼龙 6 中可以完全改变它的结晶速率和结晶机理,并表现出不同的结晶形态.蒙脱土的加入对尼龙 6 的球晶生长的影响见图 4.可见未处理土的加入使得尼龙 6 的球晶变得不规则,看不到明显的四叶瓣,而处理土的填入则完全破坏了尼龙 6 的球晶结构,说明处理土的加入使尼龙 6 的结晶形态发生了很大变化.这可归因于蒙脱土粒子在尼龙 6 的基体中有一定的尺寸分布^[1],形成的晶核较大,尼龙 6 分子在其表面上生成晶体时,很难形成径向对称的规则排列,而只能生成不完善的球晶.处理的蒙脱土除了具有尺寸分散性外,还具有与尼龙 6 分子的界面偶联作用,因而使尼龙 6 分子链段运动在结晶过程中受阻,形成更加不完善的晶体,完全破坏了球晶结构.

2.4 蒙脱土对尼龙 6 结晶动力学的影响

尼龙 6 及其复合材料的等温结晶动力学符合 Avrami 方程

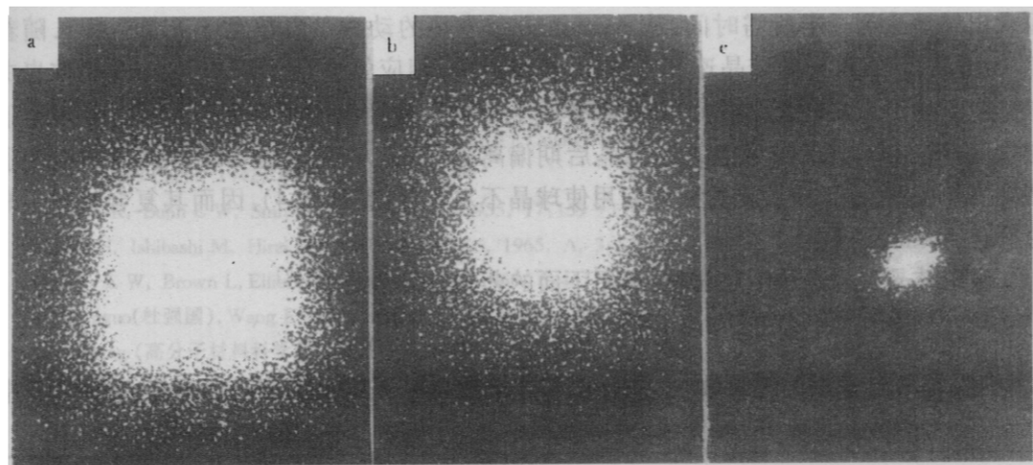


Fig.4 Hv patterns of small laser scattering for: (a) nylon6; (b) nylon6/untreated mont. and (c) nylon6/treated mont. (10 wt% mont.)

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

式中 X_c 为 t 时刻的结晶度, n 为 Avrami 指数. 此式可改写为:

$$\lg[-\ln(1 - X_c)] = n \lg t + \lg K$$

t 时刻的结晶度 X_c 可由 DSC 在等温结晶过程中通过下式确定

$$X_c = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_\infty}$$

以 $\lg[-\ln(1 - X_c)]$ 对 $\lg t$ 作图, 得一组直线, 如图 5 所示. 其斜率为 Avrami 指数 n , 截距为动力学速率常数 $\lg K$. 利用

$$t_{1/2} = (\ln 2 / K)^{\frac{1}{n}}$$

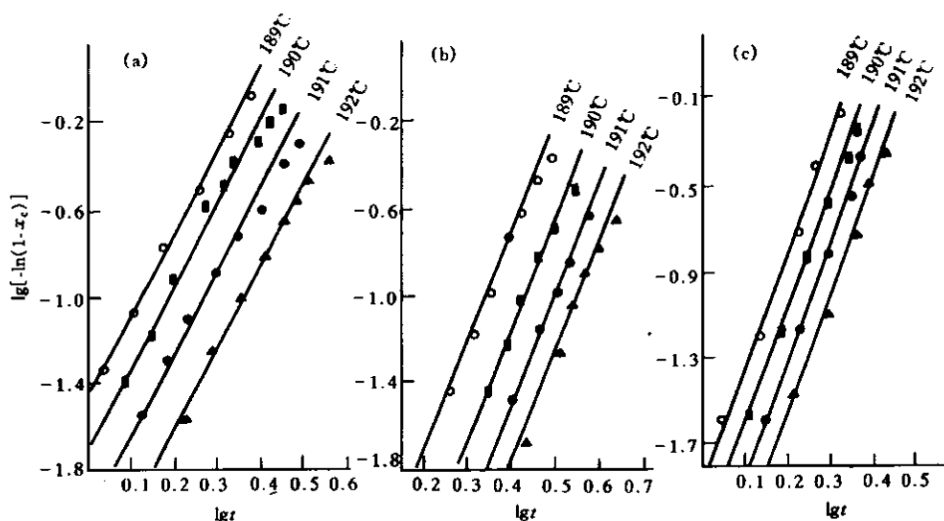


Fig.5 Plots of $\lg[-\ln(1 - X_c)]$ vs. $\lg t$ at 189, 190, 191 and 192°C (a) nylon6; (b) nylon6/treated mont. and (c) nylon6/untreated mont. (10 wt % mont.)

可求出结晶达到一半所需时间. 从 Avrami 方程求得的动力学参数及 $t_{1/2}$ 示于表 1. 随着 T_c 的增高, 三组试样的结晶速率常数 K 值均下降, 相应的 $t_{1/2}$ 值增加. Avrami 指数也由于蒙脱土的引入而增大, 表明尼龙 6 和蒙脱土复合物的结晶成核机理和生长方式发生了变化. 由图 5(a) 可知, 纯尼龙-6 在结晶后期偏离 Avrami 方程, 这是由于球晶碰撞改变了结晶机理所致, 由于蒙脱土的成核使用使球晶不复存在(参见图 4), 因而其复合材料很好的符合 Avrami 方程.

假定结晶过程是热活化过程, 可用下面的公式计算活化能^[12]

$$K^n = K_0 \exp(-\Delta E/RT)$$

式中 K_0 是与温度无关的常数, R 是普适气体常数, ΔE 是结晶的表观活化能. 利用表 1 中

Table 1 Kinetical parameters and $t_{1/2}$ of isothermal crystallization at different temperatures

Sample	T_c (°C)	n	K	$t_{1/2}$ (min)
Nylon6	189	3.89	0.333	1.21
	190	3.89	0.020	2.49
	191	3.89	0.008	3.15
	192	3.89	0.0043	3.69
Nylon6/untreated mont.	189	5.2	0.0125	2.16
	190	5.2	0.0093	2.29
	191	5.2	0.0057	2.52
	192	5.2	0.0033	2.80
Nylon6/treated mont.	189	5	0.00165	3.35
	190	5	0.00052	4.22
	191	5	0.00023	4.96
	192	5	0.00010	5.86

的数据求出纯尼龙 6、尼龙 6/未处理土和尼龙 6/处理土的结晶活化能分别为 166 kJ/mol, 92 kJ/mol 和 207 kJ/mol. 尼龙 6/未处理土的结晶活化能降低而易于结晶, 而尼龙 6/处理土的活化能升高而不易结晶, 这和上述结果一致.

REFERENCES

- 1 Zhao Zhudi(赵竹第), Ou Yuchun(欧玉春), Qi Zongneng(漆宗能), et al. Preprints of the 95' National Polymer Conference (1995 年全国高分子学术论文报告会论文集), Guangzhou, 1995, 840~841
- 2 Brill R. J Phys Chem, 1942, B53: 61~67
- 3 Holmes D R, Bunn C W, Smith D J. J Polym Sci, 1955, 17: 159~173
- 4 Arimoto H, Ishibashi M, Hirai M, et al. J Polym Sci, 1965, A, 3: 317~328
- 5 Bradbury E W, Brown L, Elliott A, et al. Polymer, 1965, 6: 465~472
- 6 Du Qiangguo(杜强国), Wang Ronghai(王荣海), Chen Wenjie(陈文杰), et al. Polymeric Materials Science and Engineering (高分子材料科学与工程), 1991, 3: 28~35
- 7 Inoue M. J Polym Sci, Chem. Ed, 1963, 1: 2013~2022
- 8 Friz L, Rosi V, Merani G, et al. Textiltech, 1972, 23: 379~387
- 9 Venkatesh G M, Fornes R E, Gilbert R D. J Appl Polym Sci, 1983, 28: 2247~2258
- 10 Stepaniak R F, Carton A, Charlson D J, et al. J Polym Sci, Phys Ed, 1979, 17: 987~998
- 11 Keller A, Odell J A, Miles M J. Coll Polym Sci, 1984, 262: 683~692
- 12 Peggy C, Su-Don H. Polymer, 1986, 27: 1183~1194

CRYSTALLIZATION BEHAVIOR OF NYLON-6/ MONTMORILLONITE NANOCOMPOSITES

LI Qiang, ZHAO Zhudi, OU Yuchun, QI Zongneng, WANG Fosong

(State Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry,

Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract The crystallization behavior of nylon6/montmorillonite nanocomposites has been studied by means of WADX, DSC, SALS. The results show that the nanoparticles of montmorillonite dispersed in nylon 6 matrix play the role of nucleating agent. The surface modification of montmorillonite particles increase adhesion between nylon6 and montmorillonite which prohibits the crystallization of nylon thus leading to increase crystallization activation energy.

Key words Nylon 6, Montmorillonite, Nanocomposite, Crystallization behavior