

2. 实验方法

尼龙 6 的接触角由单液法测定。所选用的浸润液为水 (W) 和乙二醇 (E), 它们的表面能数据见表 2。在测定前, 必须对尼龙 6 试样进行洗涤、干燥^[1]。

表 2 浸润液的表面自由能值

浸润液	$\gamma_{LP}(\text{mJ}/\text{m}^2)$	$\gamma_L^d(\text{mJ}/\text{m}^2)$	$\gamma_L^p(\text{mJ}/\text{m}^2)$
水	72.8	22.1	50.7
乙二醇	48.3	29.3	19.0

粉末填料浸润接触角的测定, 目前有几种方法^[2-6], 但都存在某些不足之处。鉴于此, 我们选用操作简单易行的双液法^[7]来测定粉末填料的接触角。用压机把高岭土粉末压制成透明的薄片。选用水为浸润液, 一系列正烷烃为参比液, 已知数据见表 3。

3. 仪器

FACE 接触角测定仪(日本)。

表 3 参比液的表面自由能 γ_H 及其与水的界面自由能 γ_{HW} 的值

参比液	$\gamma_H(\text{mJ}/\text{m}^2)$	$\gamma_{HW}(\text{mJ}/\text{m}^2)$
正己烷	18.4	51.1
正辛烷	21.3	51.0
正癸烷	23.4	51.0
正十六烷	27.1	51.3

SB-312 浸润测定仪(北京科恩公司生产)。

Brabender 双螺杆挤出机。将预处理的高岭土与尼龙 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 220—240℃, 挤出速度 30rpm。样品用于力学试验和流变测试。

Instron 1122 电子拉力机。将高岭土/尼龙 6 注塑成哑铃状试条。拉伸速率 50mm/min, 温度为 25℃。

RMS-605 平行板式流变仪。试样置于两旋转平行板之间, 平行板直径 25mm, 板间距 1.4mm, 测试温度 260℃, 氮气气氛。

4. 尼龙 6 基体的表面自由能

尼龙 6 基体的表面自由能是通过平衡接触角测定, 由方程 (1) 和 (2) 求得^[8,9]。

$$\frac{\gamma_L(1 + \cos\theta_{sL})}{2} = (\gamma_s^d\gamma_L^d)^{\frac{1}{2}} + (\gamma_s^p\gamma_L^p)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (2)$$

式中: θ_{sL} 为浸润液在固体表面上的平衡接触角; γ_L 、 γ_L^d 和 γ_L^p 分别为浸润液的表面自由能及其色散分量、极化分量。 γ_s 、 γ_s^d 和 γ_s^p 分别为固体的表面自由能及其色散分量、极化分量。

注射成型的纯尼龙 6 的平衡接触角数据见表 4, 其表面自由能值见表 5。

表 4 注射成型尼龙 6 的平衡接触角 θ

浸 润 液	θ	$\cos\theta$
乙二醇	47.2	0.68
水	63.7	0.44

表 5 注射成型尼龙 6 的表面自由能值

$\gamma_s(\text{mJ/m}^2)$	$\gamma_s^d(\text{mJ/m}^2)$	$\gamma_s^p(\text{mJ/m}^2)$
35.4	14.5	20.9

值得注意的是表 5 中注射成型尼龙 6 的表面自由能 γ_s 比文献^[10]报道值低 6—7(mJ/m²)。这里所用尼龙 6 试样是先经过高压注射成型,再对其表面抛光后制得的。

5. 高岭土表面自由能的测定

根据 Young-Dupre 方程和 Fowkes^[11] 理论通过测定水 (W) 在正烷烃 (H) 之下对填料(用压机压成片状) S 的接触角,由公式 (3) 间接地测定粉末填料的表面自由能。

$$\gamma_w - \gamma_H + \gamma_{HW} \cos \theta_{SW/H} = 2(\gamma_s^d)^{\frac{1}{2}} [(\gamma_w^d)^{\frac{1}{2}} - (\gamma_H^d)^{\frac{1}{2}}] + I_{SW}^p \quad (3)$$

式中: $\theta_{SW/H}$ 为在正烷烃 (H) 之下水 (W) 对固体 S 的界面接触角; γ_w 、 γ_w^d 各表示水的表面自由能及其色散分量; γ_H 、 γ_H^d 各表示正烷烃的表面自由能及其色散分量; 而 I_{SW}^p 则为表面自由能的极化分量。

以一系列正烷烃实验,分别测得其界面接触角,以 $(\gamma_w - \gamma_H + \gamma_{HW} \cos \theta_{SW/H})$ 对 $[(\gamma_w^d)^{\frac{1}{2}} - (\gamma_H^d)^{\frac{1}{2}}]$ 作图,可得到一条直线,由斜率可求得固体表面自由能的色散分量 γ_s^d ,由截距根据方程 (4) 可求得固体表面自由能极化分量 γ_s^p 。

$$I_{SW}^p = 2(\gamma_s^p \gamma_w^p)^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

不同表面性质的高岭土填料的表面自由能见表 6。可以看出表面处理导致高岭土表

表 6 高岭土填料的表面自由能

性质 试样	$\gamma_s(\text{mJ/m}^2)$	$\gamma_s^d(\text{mJ/m}^2)$	$\gamma_s^p(\text{mJ/m}^2)$
高岭土(未处理)	60.5	22.1	38.4
高岭土(KH550)	36.0	20.3	15.7
高岭土(KH560)	30.9	17.2	13.7
高岭土(NDZ-201)	25.4	25	0.4

面自由能明显降低。对于未处理的高岭土,其表面含有丰富的极性较强的羟基,经过表面处理,高岭土表面羟基与硅烷偶联剂的水解产物或钛酸酯偶联剂发生化学反应,结果高岭土表面被偶联剂的有机基团 R 所覆盖,使表面极性下降,从而导致表面能的降低。经带有极性基团的 KH550 和 KH560 偶联剂处理的高岭土具有较高的表面自由能,而经 R 基为饱和羟基的钛酸酯偶联剂处理的高岭土的表面自由能较低。

表面自由能的本质是分子间力的相互作用,分子间力包括色散力、诱导力以及取向力三种。对于带有饱和羟基的偶联剂,分子间力主要是色散相互作用。因此相应的表面自

由能较低。而带有强极性基的 KH550 和 KH560 偶联剂，由于较强的色散作用和极化作用，结果使相应的高岭土具有较高的表面自由能。

为了验证双液法测得的高岭土粉末表面自由能的值，我们还用动态毛吸法研究了高岭土粉末的浸润性。图 1 是以甲酰胺为浸润液的高岭土粉末的动态毛吸曲线。由图可以看出，甲酰胺对未处理高岭土的浸润性较好，浸润达到平衡的时间最短；而对 NDZ-201 高岭土的浸润性最差，浸润达平衡的时间最长；KH550 或 KH560 高岭土具有相近的浸润性。这与用双液法测得的高岭土表面自由能大小顺序是一致的。

6. 高岭土/尼龙 6 界面相互作用对其复合材料力学性能的影响

填料与聚合物基体之间的界面相互作用的程度可以由高岭土填充尼龙 6 复合材料的平衡粘附功和平衡内聚功来衡量。高岭土填充尼龙 6 体系的平衡粘附功, W_a , 平衡内聚功, W_c , 界面张力, γ_{SL} , 可利用表 5 和 6 中的数据分别由公式 (5)、(6) 和 (7) 求得：

$$W_a = 2[(\gamma_s^d \gamma_L^d)^{\frac{1}{2}} + (\gamma_s^p \gamma_L^p)^{\frac{1}{2}}] \quad (5)$$

$$W_c = 2\gamma_{LV} \quad (6)$$

$$\gamma_{SL} = [(\gamma_s^d)^{\frac{1}{2}} - (\gamma_L^d)^{\frac{1}{2}}]^2 + [(\gamma_s^p)^{\frac{1}{2}} - (\gamma_L^p)^{\frac{1}{2}}]^2 \quad (7)$$

式中：下标 S、L 各表示填料和聚合物的属性。

不同表面性质的高岭土填充尼龙 6 体系的平衡粘附功、内聚功和界面张力见表 7。填充量为 20% 的高岭土/尼龙 6 复合材料的抗拉强度 σ_B 值也列在表 7 中。

由表 7 中数据可以看出，虽然未处理高岭土与尼龙 6 的粘附功较大，但由于其高的表

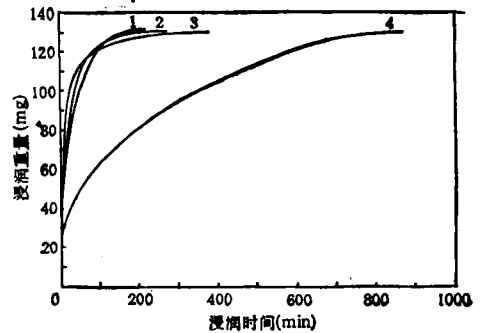


图 1 高岭土粉末的动态毛吸曲线 (20°C) 浸润液为甲酰胺

- 1. 未处理高岭土； 2. KH550 高岭土；
- 3. KH560 高岭土； 4. NDZ-201 高岭土

表 7 高岭土/尼龙 6 复合材料的平衡粘附功、内聚功、界面张力及其抗拉强度值

样 品	W_a (mJ/m ²)	W_c (mJ/m ²)	γ_{SL} (mJ/m ²)	σ_B (MPa)
未处理高岭土/尼龙 6(20/80)	92.5	70.8	3.44	80.8
KH550 高岭土/尼龙 6(20/80)	70.5	70.8	0.86	88.9
KH560 高岭土/尼龙 6(20/80)	65.4	70.8	0.87	89.4
NDZ-201 高岭土/尼龙 6(20/80)	43.9	70.8	17.0	82.7

面能使粒子之间倾向于聚结成团，而且它与尼龙 6 的表面自由能及其分量不匹配，存在较大的界面张力，分散性不好，因此由它填充的尼龙 6 复合材料的拉伸强度较低。 NDZ-201 高岭土与尼龙 6 基体的粘附功小，并且二者的表面自由能及其分量不匹配，界面张力较大，因此界面相互作用较弱，对强度的贡献不大。而 KH550 高岭土或 KH560 高岭土对填充尼龙 6 拉伸强度的贡献较大，一方面是由于它们与尼龙 6 基体之间的表面自由能及其分量较为匹配，界面张力较小的缘故，另一方面则应归因于它们与尼龙 6 之间的化学键结合，增强了界面相互作用^[12,13]。

由以上分析可知,粘附功并不是影响复合材料强度的唯一因素,还必须同时考虑到表面自由能及其分量、界面张力、化学反应性等因素的影响才能得出较为合理的结论。在本体系中,高岭土和尼龙6基体表面自由能及其分量的相互匹配要比粘附功对材料强度的贡献为大。若复合材料存在界面化学键合,则更有利于材料拉伸强度的提高。

7. 高岭土/尼龙6界面相互作用对复合材料流变行为的影响

未处理和经过不同表面处理的高岭土填充尼龙6的熔体粘度随剪切速率的变化关系

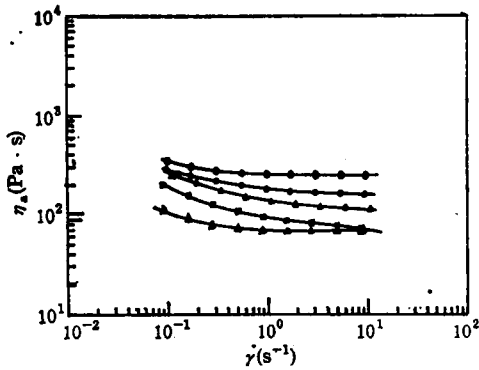


图2 高岭土/尼龙6熔体粘度 η 。随剪切速率 $\dot{\gamma}$ 的变化关系(260℃)

- 纯尼龙6; -○- 未处理高岭土/尼龙6(20/80);
- △- KH550 高岭土/尼龙6(20/80);
- △- KH560 高岭土/尼龙6(20/80);
- NDZ-201 高岭土/尼龙6(20/80)

如图2所示。未处理高岭土使尼龙6熔体粘度增大。这主要是由于高岭土的表面自由能较高,使粒子间聚结成团,内摩擦力增大造成的。表面处理使高岭土表面自由能减小,粒子之间聚结减弱,粒子与尼龙6基体的界面相互作用增强,同时偶联剂在熔体中还起到内增塑剂的作用,从而造成体系粘度降低。但不同的偶联剂对粘度的影响也有差别。这除了高岭土表面自由能及其分量的因素外,还与高岭土表面酸碱性、化学反应性等因素有关。对于KH560高岭土来说,不但它与尼龙6的表面自由能及其分量较为匹配,而且其酸性的表面与碱性的尼龙6之间酸碱较为匹配,二者

的相容性增强,从而使粘度显著降低。对于NDZ-201高岭土,虽然其酸性的表面与碱性的尼龙6之间酸碱较为匹配,但它们之间表面自由能及其分量不匹配,界面张力较大,使高岭土在尼龙6中的分散效果不好,熔体粘度下降幅度不是太大。KH550高岭土填充尼龙6的熔体粘度较高,除了由于碱性的高岭土表面与碱性的尼龙6之间酸碱不匹配以外,更主要的原因可能是在复合过程中,KH550高岭土表面氨基与尼龙6分子的端羧基发生了化学键合,因此使KH550高岭土填充尼龙6熔体粘度下降不显著^[13]。

参 考 文 献

- [1] Cheever, G. D., *J. Coatings Technol.*, 1986, 58, 37
- [2] Dunstan, D., White, L. R., *J. Colloid Interfac. Sci.*, 1986, 111, 60
- [3] Lee, M. C. H., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1987, 33, 2479
- [4] Lee, M. C. H., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1984, 29, 495
- [5] Chwastiak, S., *J. Colloid Interfac. Sci.*, 1973, 42, 298
- [6] 孙慕瑾、胡宝蓉, *复合材料学报*, 1989, 6, 5
- [7] Tamai, Y., Makuuchi, K., Suzuki, M., *J. Phys. Chem.*, 1967, 71, 4176
- [8] Wu, S., *J. Phys. Chem.*, 1970, 74, 632
- [9] Wu, S., *J. Polym. Sci.*, 1971, C34, 19
- [10] Ellison, A. H., Zisman, W. A., *J. Phys. Chem.*, 1954, 58, 503
- [11] Fowkes, F. M., *Ind. Eng. Chem.*, 1964, 56, 40
- [12] Ou, Y. C., Yu, Z. Z., Feng, Y. P., Fang X. P., *Chinese J. Polym. Sci.*, 1993, 1
- [13] Yu, Z. Z., Ou, Y. C., Feng Y. P., *Chinese J. Polym. Sci.*, 1993, 1

EFFECTS OF INTERFACIAL INTERACTION ON THE MECHANICAL PROPERTIES AND RHEOLOGICAL PROPERTIES OF KAOLIN FILLED POLYAMIDE 6 COMPOSITES

YU Zhongzhen, OU Yuchun, LIU Lie

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

ABSTRACT

The effects of polymer/filler interaction on the mechanical properties and rheological properties of kaolin filled polyamide 6 composites have been studied by calculating the surface energy and its components of kaolin and polyamide 6 matrix, the equilibrium work of adhesion and interfacial tension between kaolin and polyamide 6. The results show that the mechanical properties and rheological properties of kaolin/polyamide 6 system are determined not only by equilibrium work of adhesion and interfacial tension, but also by chemical reaction between kaolin and polyamide 6.

Key words Interface, Mechanical properties, Rheological properties, Polyamide 6