

纳米碳酸钙填充尼龙6体系结晶行为的研究

冯 钠^{1,2} 黄 锐¹ 徐德增² 马 春²

(1. 四川大学高分子科学与工程学院, 成都 610065; 2. 大连轻工业学院化工材料学院, 大连 116034)

摘要 采用偏光显微镜、差示扫描量热仪和广角X射线衍射仪系统地研究了纳米碳酸钙($n\text{-CaCO}_3$)粒子填充聚酰胺6(PA6)体系的结晶行为。结果表明, $n\text{-CaCO}_3$ 粒子的引入不仅使PA6材料变为两相结构,而且使其结晶行为发生了改变; $n\text{-CaCO}_3$ 粒子对PA6等温结晶行为影响较大,球晶尺寸大小及球晶形态发生了很大变化; $n\text{-CaCO}_3$ 粒子不仅具有异相成核剂的作用,而且能引发PA6产生新的晶型,且这种成核作用具有逾渗行为。

关键词 纳米碳酸钙 聚酰胺6 结晶行为

聚酰胺6(PA6)俗称尼龙6,它是一种具有良好发展前景的工程塑料,通过在PA6中填充碳酸钙(CaCO_3)、硅石、玻璃微球等无机刚性粒子可显著提高PA6的力学性能。无机刚性粒子的引入不仅使PA6材料变为两相结构(若两相的物理特征不同会导致材料的不均匀),而且使PA6的结晶结构因第二组分的存在而发生很大变化,结晶行为受到很大影响。因此,纳米 CaCO_3 ($n\text{-CaCO}_3$)填充PA6体系的结晶行为不仅取决于 $n\text{-CaCO}_3$ 粒子在PA6中的分散性,而且与 $n\text{-CaCO}_3$ 粒子能否起到异相成核作用或两组分间界面是否诱导成核有关。目前对 $n\text{-CaCO}_3$ 粒子填充PA6体系的晶体结构与结晶行为的研究较少^[1~3]。

聚合物的结晶结构是在加工成型过程中形成的,是决定聚合物使用性能的重要因素,如结晶度不同会直接影响聚合物的力学性能,而结晶度大小和结晶形态不同则可影响其制品的韧性、耐应力开裂性和透明性。

PA是典型的部分结晶聚合物,其分子链通常是以最大限度形成氢键的方式进行排列的,由于氢键的存在,使PA比绝大多数其它聚合物更容易呈现结构的多样性。通常PA6有两种稳定的晶型结构: α 型和 γ 型,且这两种晶型共同存在并可相互转化,两种晶型含量的多少主要受加工条件及添加物所影响。在高温下结晶或压制成型时PA6易呈现 α 晶型,而在低温下结晶或注射成型时PA6则易呈现 γ 型结构^[4]。此外,在某些特定条件下PA6还会出现第三种较稳定的晶体结构—— γ^* 晶型。有关这种晶型的产生条件及对材料性能的影响报道较少。

L. Penel-Pierron等^[5,6]系统地研究了PA6的结晶结构及其对力学性能的影响。结果表明,在80~200℃范围内不同的PA6晶型极大地影响PA6的拉

伸屈服强度和韧性, α 晶型对提高屈服强度有利,而 γ 晶型能提高PA6的韧性。因此研究聚合物的结晶行为对于控制其共混复合物的形态继而进一步控制其性能具有重要意义。

笔者通过偏光显微镜(PLM)、广角X射线衍射(WAXD)仪和差示扫描量热(DSC)仪等分析手段研究了不同 $n\text{-CaCO}_3$ 粒子用量及不同界面性质的 $n\text{-CaCO}_3$ 填充PA6体系的结晶行为,为调控PA6复合材料的形态结构提供理论依据。

1 实验部分

1.1 主要原料

PA6: 密度 1.14 g/cm^3 , 相对粘度2.3, 无锡高分子材料有限公司;

$n\text{-CaCO}_3$: 密度 2.7 g/cm^3 , 粒径60~70 nm, 经硬脂酸处理, 上海雪美精细化工厂。

1.2 主要仪器及设备

高速混合机: GRH-10-II型, 辽宁阜新热源设备厂;

双螺杆挤出机: TE-34型, 南京科亚实业有限公司;

全自动注塑机: SJ-125型, 柳州华德塑机厂;

WAXD仪: D/Max-3B型, 日本理学机电株式会社;

PLM: XPT-7型, 上海长方光学仪器有限公司;

DSC仪: Pyris-1型, 美国珀金埃尔默仪器有限公司;

熔点仪: Y-6251型, 太仓纺织仪器厂。

1.3 试样制备

将PA6放入真空烘箱于80℃干燥8 h, 再将干燥后的PA6与 $n\text{-CaCO}_3$ 以100:5、100:10、100:15的

质量比在高速混合机中于 60℃ 混合 5 min, 然后经双螺杆挤出机在温度 230 ~ 240℃、螺杆转速 200 r/min 下挤出造粒。用注塑机注射成测试试样。同法制得纯 PA 粒料及其测试试样。

1.4 结晶行为分析

(1) PLM 分析

将纯 PA6 及 n-CaCO₃ 填充 PA6 的粒料切片, 在 245℃ 下熔融制成薄膜, 保温 3 min 后, 放入 180℃ 的熔点仪中等温结晶 30 min, 迅速冷却至室温。利用 PLM 观察其结晶行为并拍照。

(2) DSC 测定与表征

在 DSC 仪上进行测定。取样品约 10 mg, 在 N₂ 气氛中将样品以 15℃/min 的升温速率从室温升温至 240℃, 停留 10 min 以消除热历史, 再以 15℃/min 的降温速率降温至室温, 记录结晶曲线。按 (1) 式计算结晶度:

$$X_c = \frac{\Delta H_c}{\Delta H_c^0 \times V_m} \times 100\% \quad (1)$$

式中: X_c ——结晶度, %;

ΔH_c ——样品的结晶热焓, J/g;

ΔH_c^0 ——完全结晶的结晶热焓, 取 230 J/g^[7];

V_m ——PA6 的体积分数, %。

(3) WAXD 测定

采用 WAXD 仪作扫描测定。从注射试样中部取样, 测定 PA6 及 n-CaCO₃ 填充 PA6 体系的结晶结构。辐射源为 CuK_α, 数据处理在计算机上进行。

根据 Scherrer 方程按 (2) 式计算微晶尺寸^[8]:

$$D = \frac{\kappa \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

式中: D ——微晶尺寸, nm;

κ ——形状因子常数, 取 0.95;

λ ——入射线的波长, 为 0.154 nm;

β ——射线衍射峰最大值的半高宽(弧度), 为 57.3°。

按 Turner-Tones 方程用 (3) 式计算 PA6 中 γ^* 晶型的含量 $K^{[8]}$:

$$K = \frac{H_{\gamma^*}}{H_{\gamma^*} + (H_{\alpha 1} + H_{\alpha 2}) + H_{\gamma}} \quad (3)$$

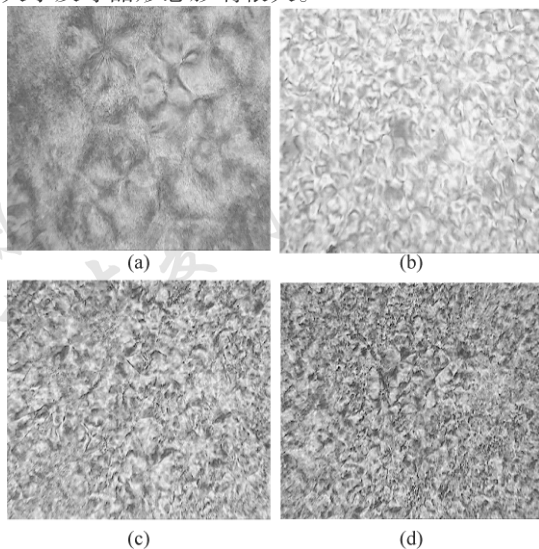
式中: H_{γ^*} 、 H_{γ} 、 $H_{\alpha 1}$ 、 $H_{\alpha 2}$ 分别为 γ^* 晶型、 γ 晶型 (100)、 α 晶型 (200) 和 (002) + (202) 晶面的衍射强度。

2 结果与讨论

2.1 n-CaCO₃ 填充 PA6 体系的等温结晶行为

图 1 为纯 PA6 和不同用量的 n-CaCO₃ 填充 PA6

体系在 180℃ 无应力下等温结晶 30 min 的 PLM 照片。如上所述, PA6 球晶形态具有多样性和变化性。图 1a 中 PA6 的球晶结构规整, 边界较清楚, 并且呈现出明显的由明场和暗场构成的交叉黑十字线, 这是由于 PA6 中存在氢键的定位作用而产生晶体的各向异性, 具有较强的双折射; 而随着 n-CaCO₃ 的加入, 填充 PA6 体系的结晶形态发生很大的变化, n-CaCO₃ 粒子用量越多, 试样内部球晶的尺寸越小, 球晶间的边界越模糊, 并出现了大小球晶相间的带状分布结构。这说明 n-CaCO₃ 粒子对 PA6 的球晶尺寸大小及球晶形态影响很大。



(c) (d)

a—纯 PA6; b—填充 5 份 n-CaCO₃;

c—填充 10 份 n-CaCO₃; d—填充 15 份 n-CaCO₃

图 1 纯 PA6 及 n-CaCO₃ 填充 PA6 体系的 PLM 照片

2.2 n-CaCO₃ 填充 PA6 体系的非等温结晶行为

在实际成型加工过程中, 聚合物的结晶过程大多是在非等温条件下发生的, 故研究其非等温结晶行为更有实际意义。

图 2 示出纯 PA6 和 5 份 n-CaCO₃ 填充 PA6 体系的 DSC 曲线。表 1 列出 DSC 分析数据。从图 2、表 1 可以看出, n-CaCO₃ 对 PA6 的结晶起始温度 T_{onset} 和结晶温度 T_c (即结晶峰顶温度 T_p) 影响较大, 它使 PA6 的 T_{onset} 和 T_c 向高温方向移动, 分别提高了 18℃ 和 17℃, 这说明 n-CaCO₃ 粒子起到异相成核作用, 促进 PA6 结晶, 并能使 PA6 分子在更高温度下结晶, 从而提高了晶粒的完善程度。($T_{onset} - T_c$) 值可以表征结晶过程总速率, 其值越小, 结晶速率越大^[9]。表 1 表明, 纯 PA6 与 n-CaCO₃ 填充 PA6 体系的 ($T_{onset} - T_c$) 值相差不大, 说明采用 n-CaCO₃ 填充改性 PA6 对体系的结晶总速率影响不大。另外发

现 $n\text{-CaCO}_3$ 填充 PA6 体系的 DSC 曲线多出现一个肩峰, 对应的峰温为 191.0°C 。Hoffman 等的解释为: PA6 中形成了另一种结构不同的晶体。因此可以说 $n\text{-CaCO}_3$ 粒子不仅能促进 PA6 结晶, 而且还能引发 PA6 生成另一种新的晶型结构, 但结晶度略有降低。

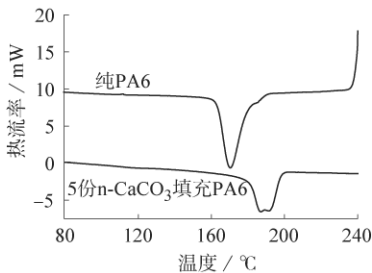
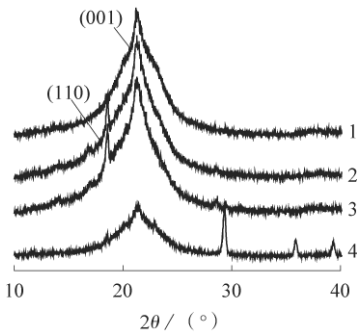


图 2 纯 PA6 和 5 份 $n\text{-CaCO}_3$ 填充 PA6 体系的 DSC 曲线

表 1 纯 PA6 和 5 份 $n\text{-CaCO}_3$ 填充 PA6 体系的 DSC 分析数据 (冷却速率 $15^\circ\text{C}/\text{min}$)

样品	$T_{\text{onset}}/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$(T_{\text{onset}} - T_c)$ 值/ $^\circ\text{C}$	$\Delta H_c /$ $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	$X_c / \%$
PA6	180.4	170.2	10.2	58.9	25.6
5 份 $n\text{-CaCO}_3$ 填充 PA6	198.0	187.2	10.8	47.9	22.2

图 3 为纯 PA6 及 $n\text{-CaCO}_3$ 填充 PA6 注射试样的非等温 WAXD 曲线。表 2 列出它们的 X 射线特征衍射峰的结晶参数。由图 3、表 2 可以看出, PA6 的 WAXD 曲线具有典型 γ 单斜晶型结构, 说明在注射成型的非等温条件下 PA6 的晶体结构以 γ 单斜晶型为主。



1—纯 PA6; 2—填充 5 份 $n\text{-CaCO}_3$;

3—填充 10 份 $n\text{-CaCO}_3$; 4—填充 15 份 $n\text{-CaCO}_3$

图 3 纯 PA6 及 $n\text{-CaCO}_3$ 填充 PA6 注射试样的 WAXD 曲线

由图 3 可知, 在 5 份和 10 份 $n\text{-CaCO}_3$ 填充 PA6 体系中, PA6 的 γ 单斜晶型结构基本没有改变, 但在 2θ 为 18.56° 附近出现非常明显的新的尖锐衍射峰。这与 DSC 的结果基本一致。而当 $n\text{-CaCO}_3$ 粒子的填充量达 15 份时, 该衍射峰又急剧减小。这个衍射峰是 PA6 在特殊条件下才能出现的第三种晶型结构—— $\dot{\gamma}$ 晶型。 $\dot{\gamma}$ 晶型属于六方晶系, 是一种不

表 2 纯 PA6 及 $n\text{-CaCO}_3$ 填充 PA6 体系 X 射线特征衍射峰的结晶参数

样品	晶面指数 (hkl)	$2\theta/^\circ$	半高宽/ $^\circ$	晶面间距/nm	微晶尺寸/nm	$X_c / \%$
纯 PA6	200	20.18	4.707	0.439 7	1.81	4.5
	002 + 202	22.72	4.806	0.391 1	1.83	
	001	21.26	2.188	0.417 6	3.90	
	110	18.56	5.714	0.477 7	1.48	
5 份 $n\text{-CaCO}_3$ 填充 PA6	200	19.58	5.772	0.453 0	1.47	17.7
	002 + 202	23.20	5.771	0.383 1	1.48	
	001	21.28	1.005	0.417 2	8.48	
	110	18.56	0.446	0.477 7	19.05	
10 份 $n\text{-CaCO}_3$ 填充 PA6	200	20.20	5.395	0.439 2	1.58	20.7
	002 + 202	22.50	3.704	0.394 8	2.30	
	001	21.34	1.070	0.416 0	7.97	
	110	18.56	0.652	0.481 8	13.02	
15 份 $n\text{-CaCO}_3$ 填充 PA6	200	20.30	3.531	0.437 1	2.42	8.8
	002 + 202	22.88	3.504	0.388 4	2.44	
	001	21.34	1.139	0.416 0	7.48	
	110	18.56	6.491	0.477 7	1.31	

规则的假六面体结构晶体^[5]。由于它是一种不很稳定的介晶态结构, 在一定条件下可向其它晶型转化。

研究结果表明, $n\text{-CaCO}_3$ 粒子的加入虽然能够促进 $\dot{\gamma}$ 晶型的形成, 但是却使对应于 PA6 α 单斜晶型的晶面和 γ 单斜晶型晶面的衍射峰强度降低, 特别是 PA6 中填充 15 份 $n\text{-CaCO}_3$ 粒子后, 相应的 γ 单斜晶型晶面的衍射峰强度降低到 PA6 的 37%。这说明无机 $n\text{-CaCO}_3$ 粒子的填充降低了 PA6 的结晶度, 这与 DSC 的结果同样一致。

由表 2 还可以看出, 半峰宽愈宽则相应晶面的微晶尺寸愈小。表明 $n\text{-CaCO}_3$ 粒子用量对晶粒尺寸的影响较大, PA6 体系中填充少量 $n\text{-CaCO}_3$ 时, 使垂直晶面的微晶尺寸明显减小, 但当超过一定量后, 细化作用消失。这说明能够起到细化作用的 α 晶型 $n\text{-CaCO}_3$ 粒子存在最佳用量。

总之, 对 $n\text{-CaCO}_3$ 粒子填充 PA6 体系非等温结晶行为的研究表明, 无机 $n\text{-CaCO}_3$ 粒子起到了异相成核剂的作用, 它能促进 PA6 的成核, 并且异相成核作用具有逾渗行为, 即当 $n\text{-CaCO}_3$ 粒子用量超过一定值时, 异相成核作用消失。同时, $n\text{-CaCO}_3$ 粒子能引发产生新的晶型结构, 但结晶度却降低。

3 结论

(1) $n\text{-CaCO}_3$ 粒子对 PA6 的球晶尺寸大小及球晶形态影响很大。 $n\text{-CaCO}_3$ 用量越多, 试样内部球晶的尺寸越小, 球晶间的边界越模糊, 并出现了大小球晶相间的带状分布结构。

(2) $n\text{-CaCO}_3$ 粒子在 PA6 基体中起到了异相成

核剂的作用, 并且异相成核作用具有逾渗行为, 同时 $n\text{-CaCO}_3$ 粒子能够诱发产生新的晶型结构, 但结晶度降低。

参 考 文 献

1 Bureau M N, Denault J, Cole K C, et al. The role of crystallinity and reinforcement in the mechanical behavior of PA-6/clay nanocomposites. *Polymer Engineering and Science*, 2002, 42 (9): 1 897

2 詹茂盛, 成泽郁夫. 尼龙-6 和尼龙-6 合金的球晶结构与破坏性能的研究. *高分子学报*, 1998(3): 317

3 麦堪成, 张声春, 高庆福, 等. 聚苯硫醚/尼龙-6 共混物界面对结晶行为影响. *高分子学报*, 2001(1): 121

4 Sibila J P, Muethy N S, Gabriel M K, et al. *Nylon Plastics Handbook*. New York: Hanser Publ, 1995. 69

5 Penel-Pierron L, Depecker C, Ségurda R, et al. Structural and mechanical behavior of nylon films part I: Identification and stability of the crystalline phases. *J Polym Phys*, 2001, 39: 484

6 Penel-Pierron L, Ségurda R, Lefebvre J M, et al. Structural and mechanical behavior of nylon-6 films. II: Uniaxial and biaxial drawing. *J Polym Phys*, 2001, 39: 1224

7 Xenopoulos A, Clark E S. *Nylon Plastics Handbook*. New York: Hanser Publ, 1995. 107

8 Khanna Y P, Kuhn W P. Measurement of crystalline index in nylons by DSC: Complexities and recommendations. *J Polym Sci, Part B, Polym Phys*, 1997, 35: 2219

9 吴人洁. *现代分析技术——在高聚合物中的应用*. 上海: 上海科学技术出版社, 1987. 346

STUDY ON CRYSTALLIZATION BEHAVIORS OF NANO- CaCO_3 FILLED PA6 COMPOSITES

Feng Na^{1,2}, Huang Rui¹, Xu Dezeng², Ma Chun²

(1. Department of Polymer Material and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

2. Department of Chemical and Material Science Engineering, Dalian Institute of Light Industry, Dalian 116034, China)

ABSTRACT The crystallization behaviors of nano- CaCO_3 particles filled PA6 composite were studied by using PLM, DSC and WAXD. The results showed that nano- CaCO_3 particles not only changed the phase structure of the composites, but also changed the crystallization behaviors. Nano- CaCO_3 had great effects on the isothermal crystallization behaviors of PA6, which changed the size and morphology of spherocrystal. Nano- CaCO_3 particles had nucleating effect which processed percolation behaviors.

KEYWORDS nano- CaCO_3 , polyamide 6, crystallization behavior