

成核剂对尼龙结构与性能影响的研究进展

吕励耘 朱诚身 何素芹

(郑州大学材料工程学院, 郑州 450052)

摘要 从成核剂的作用机理和尼龙加工条件出发,将尼龙用成核剂分为无机、有机和高分子三类,并分别介绍了其最佳用量、应用情况及对尼龙结构与性能的影响。尼龙用成核剂用量一般要低于5%。成核剂的添加可加快尼龙结晶速率,缩短注塑周期;使球晶颗粒更细微化;改变制品收缩;拉伸强度和弯曲弹性模量增加,耐热性提高,断裂伸长率和冲击强度降低。

关键词 尼龙 成核剂 结构与性能

向聚合物中加入成核剂是聚合物物理改性的一种重要方法。添加少量的高效成核剂就能有效地改善材料性能,而对化学结构影响很小,克服了普通共混及化学改性的不足^[1]。所以添加成核剂是工业上常用的改性方法。国内外对聚丙烯、聚酯等结晶较慢的聚合物用成核剂研究较多,已取得了大量的研究成果,而对结晶较快的尼龙(PA)类聚合物用成核剂的研究相对较少。

PA是含有酰胺基团的一类线型高分子化合物的总称^[2],其生产能力、产量及消费量均为五大工程塑料之首^[3]。目前PA产品的开发方向是通过改性实现高性能化和高功能化,以适应不断拓展的市场需求^[4]。近年来为了提高PA的抗老化能力,增加其透明性,常在其加工过程中加入次磷酸盐类,这种盐类的加入使PA的结晶度和结晶速率显著降低,因此在加工或聚合过程中更需要加入成核剂。使用成核剂可使结晶微细化,对微晶结构的稳定也有很大作用,还可改善热变形温度、刚性和透明性等物理性质,并提高弯曲弹性模量、冲击强度等力学性能^[5]。其性能的提高幅度和结构的改变程度取决于成核剂的种类、用量及PA类型。

1 PA成核剂的种类及用量

1.1 成核剂的种类及特点

聚合物常用的成核剂一般有以下几种^[6,7]:(1)粒径小于40 μm的无机粉末,如滑石粉、碳酸钙、氧化铝和硅石等;(2)元素周期表第Ⅱ、Ⅲ主族的金属元素或过渡金属元素的氟化物,如氟化镉、氟化锌等;(3)苯甲酸或苯甲酸的碱金属、碱土金属或铵盐,脂肪酸金属皂、山梨醇苄叉衍生物、芳香族羧酸金属皂和有机磷酸盐;(4)比树脂熔点高的结晶性树脂。

这些成核剂虽然在成核机理上都相似,但由于物质性质上的差异,导致成核速度不同,使产品的性能提高程度有所差异。同时,还因成核剂自身的原因,引起产品其它方面的缺陷。因此成核剂不是通用的,而是具有选择性,不同高聚物有不同的成核剂。

基于成核剂的作用机理和PA的加工条件要求,PA用成核剂必须具备以下特征^[8]:不与PA产生化学反应;在PA的熔点以上不熔;与PA具有良好的共混性;在PA中能以微

细颗粒形式分散;最好与PA具有相似的结晶结构;无毒或低毒;最好无色。

综合文献报道,可用作PA类的成核剂有无机、有机和高分子三类。无机类又分为无机质微粒和金属氧化物^[9],前者有滑石粉、二氧化硅和石墨等,后者有氧化镁和氧化铝等。这类成核剂开发较早且价廉实用,但对制品透明性和表面光泽度有影响,限制了其在PA透明材料中使用。有机类成核剂主要是齐聚物如己二酰胺二聚体、有机(次)磷酸盐类和乙酸盐等。由于这类成核剂^[10]克服了无机成核剂透明性和光泽度差的不足,能够显著提高制品的加工性能,为此引起了助剂开发、应用厂家的重视,成为近年来国外透明成核剂开发的重点。高分子成核剂是指高熔点的PA,如PA6T、PA46和PA22等,也可以是一些结晶结构与PA相似的高熔点聚合物。这类成核剂不仅显示常规成核剂的通性,而且在分散性方面尤为突出,因此又可成为均相成核剂^[11]。这种成核剂不失为今后PA用成核剂开发的发展方向。

1.2 成核剂的用量

Hori hiroyuki^[12]等对PA66和半芳香PA共聚物作为纺丝用PA成核剂的用量作了研究,结果表明,当成核剂含量为0.005%~0.5%时,其结晶温度随成核剂含量增加而升高很快,这说明PA丝的结晶速率加快,由此可知在此温度区间结晶速率随成核剂含量的增加而增大。而当成核剂含量低于0.005%时,几乎不起成核作用;含量高于0.05%时,结晶温度增加缓慢,即结晶速率变化不大。

一般无机类和有机类成核剂的最佳用量为0.001%~5%^[13],而高分子类成核剂的最佳用量为0.0005%~0.05%。低于此用量时起不到成核效果,高于此用量时其结晶促进作用并不提高,反而可能损害制品的性能,从实际应用上讲也不经济。

2 PA成核剂的应用效果

2.1 有效成核剂的表征^[14]

研究成核剂对聚合物结晶过程的影响的方法很多,有偏光显微镜(PLM)法、扫描电子显微镜(SEM)法、小角激光光

散射 (SALS) 法、差示扫描量热 (DSC) 法、光谱法、膨胀法和解偏振光法等。尽管成核剂对聚合物结晶成核的促进作用有选择性, 同时不同的成核剂对同一聚合物的成核结晶促进作用效果是不同的, 但大致可从以下几方面来考察成核剂的有效性。

(1) 结晶温度 结晶温度越高, 结晶峰越强, 结晶能力越强。但用结晶温度的方法只能大致判断聚合物的整体结晶速率, 并不能分辨成核剂的引入是促进聚合物结晶成核还是促进晶体生长。

(2) 结晶峰半高宽 非等温结晶峰高极大值的一半所对应的结晶峰的温度宽度, 称为半高宽。该值越小, 表示结晶速率越快, 球晶大小越均匀, 分布越窄。

(3) 结晶最快时间和半结晶时间 从结晶开始, 到达结晶速率最快时的时间称为结晶最快时间。该值越小, 表明结晶速率越快。半结晶时间是结晶进行到总结晶量的一半时所需的时间。该值越小, 也表明结晶速率越快。

(4) 最快结晶速率 结晶度随时间增长最快时的值称为最快结晶速率。该值越大, 结晶速率越快。

(5) 结晶表面能和活化能 成核剂使结晶表面能和结晶活化能降低得越多, 聚合物成核结晶越容易。

2.2 无机成核剂的应用效果

PA6 一般用硅石、滑石粉、磷酸铝等作为成核剂; PA66 以二硫化钼、硅石、氧化镁、氧化铝、石墨和氟化钙等为成核剂; 铸型 PA 常用酞青蓝和炭黑等作为成核剂。PA 的成核剂在聚合前、聚合过程中或聚合后加工成型时加入都可以。

李宝忠等^[15]通过广角 X 射线衍射 (WAXD)、SALS 和 DSC 等手段研究了成核剂 Nd₂O₃ 对 PA1010 微晶结构的影响, 发现成核剂使 PA1010 的微晶尺寸变小, 结晶速率加快, 结晶规整性下降; 成核剂对微晶尺寸 L₁₀₀ 的影响明显, 对 L₀₁₀ 的影响不大 (L₁₀₀ 和 L₀₁₀ 分别是平行和垂直于含氢键面方向上的两组晶面); 相同成核剂条件下, 结晶度越高, 结晶的微晶尺寸和结晶表面积也越大。

于中振等^[16]利用 DSC 研究了高岭土对 PA6 的异相成核作用。与未处理高岭土相比, 经表面处理的高岭土更有效地提高了 PA6 的结晶速率。这一方面是因为后者的分散性好, 增大了成核密度, 另一方面是因为高岭土被 KH-560 处理后, 与 PA6 的相容性增强, 从而提高了 PA6 的晶体生长速率。

柯林萍等^[17]用 DSC、PLM 和动态力学分析 (DMA) 等方法研究了有机蒙脱土对 PA66 结晶与热力学行为的影响, 发现有机蒙脱土使 PA66 的结晶速率加快, 球晶尺寸减小, 拉伸弹性模量增大。笔者也曾用 DSC 法研究了蒙脱土对 PA66 熔融与结晶行为的影响, 发现有机蒙脱土使 PA66 的结晶温度提高了 13~24℃, 并使结晶速率加快^[18]。

表 1 是硅石对 PA6 注射成型工艺及制品性能的影响。由表 1 可知, 加入成核剂的 PA, 其制品的拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量和热变形温度都有所提高, 而且提高了结

表 1 硅石对 PA6 注射成型工艺及制品性能的影响

项 目		硅石含量 / %	
		0	0.1
成型工艺	料筒温度 / ℃ (后, 中, 前)	210, 265, 240	186, 248, 230
	熔体温度 / ℃	288	254
	模具温度 / ℃	81	78
	注塑时间 / s	5	3
	冷却时间 / s	51	30
力学性能	拉伸强度 / MPa	81.4	91.0
	断裂伸长率 / %	200	75
	弯曲强度 / MPa	113	124
	弯曲弹性模量 / GPa	2.6	3.2
	悬臂梁缺口冲击强度 / J · m ⁻¹	60	50
	热变形温度 / ℃ (1.82 MPa)	65	83

晶速率, 故可快速脱膜, 使成型周期缩短 30%~90%。

对同一种 PA 来说, 不同成核剂对其结晶结构和力学性能的影响不尽相同, 反之, 同一成核剂对不同的 PA 品种影响也不相同。

表 2 为不同成核剂对 PA66 和 PA610 结晶性能的影响。由表 2 中可以看出, 除酞酐外, 表中各成核剂均使 PA66 和 PA610 的结晶度有所降低, 最大球晶尺寸减小。其中酞酐对两种 PA 的作用效果差不多, 而乙酸镉对 PA66 的作用效果明显优于 PA610。对 PA66 来说, 成核效果最好的是溴化汞, 它使球晶尺寸最小, 且结晶度变化很小。而 PA610 的最佳成核剂是酞酐, 它不仅使球晶尺寸减小最多, 还使结晶度提高。

表 2 不同无机成核剂对 PA66、PA610 结晶性能的影响

成核剂	PA66		PA610	
	结晶度 / %	最大球晶尺寸 / μm	结晶度 / %	最大球晶尺寸 / μm
无	50	13	42	30
溴化汞	49	2	40	10
氯化汞	43	3		6
乙酸镉	46	2	32	10
乙酸铅	46	3		
酞酐	46	3	46	2

成核剂用量对 PA 性能也有较大影响。如用酞青蓝作铸型 PA 的成核剂, 当其用量为己内酰胺单体的 0.005% 时, 铸型 PA 的球晶大小为 30~50 μm; 当添加量为 0.01% 时, 球晶尺寸为 20~25 μm; 添加量增至 0.05%, 球晶尺寸可降至 15 μm 以下。

表 3 是酞青蓝用量对铸型 PA 力学性能的影响。由表 3 可见, 酞青蓝用量在 0.02%~0.05% 时较为理想。另外, 无机成核剂的粒径对 PA 也有较大影响, 但研究尚少。

添加无机成核剂不但影响结晶尺寸和结晶速率进而影响其力学性能和成型周期, 而且有时还影响 PA 的结晶类型等其它方面的性质。K. H. Illers 等^[19]指出, 熔融的 PA6 经骤冷后, 在 130℃ 以下进行热处理时只生成 γ 型晶型; 在 130

表3 酞青蓝用量对铸型 PA 力学性能的影响

项 目	酞青蓝用量 / %				
	0	0.01	0.02	0.05	0.08
拉伸强度 / MPa	54	56	53	50	49
弯曲强度 / MPa	66	76	67	69	68
缺口冲击强度 / kJ · m ⁻²	6.2	7.9	12.1	19.2	6.8
断裂伸长率 / %	73.7	95.4	168.4	138	104

~210℃进行热处理同时产生 γ晶型和 α晶型;在 210℃以上结晶时只有 α型晶型。而如果添加滑石粉等无机成核剂,则 α晶型占支配地位。这样就可以通过添加成核剂来控制 PA 制品的晶型,以达到控制其性能的目的。

2.3 有机成核剂的应用效果

已有专利^[20,21]用苯基次膦酸钠(SPP)、叔丁基次膦酸钠、乙酸盐类和苯酚等作 PA 的成核剂以提高其结晶速率及光学、力学性能。表 4 为苯基次膦酸钠对 PA66 注射成型制品性能的影响。

表 4 苯基次膦酸钠对 PA66 注射成型制品性能的影响

项 目	测试标准 ASTM	未加成核剂		成核剂含量 0.25%	
		23℃	50℃	23℃	50℃
拉伸弹性模量 / GPa	D 790	1.999	1.124	2.191	1.196
上屈服应力 / MPa	D 638	56.4	44.5	65.5	50.2
下屈服应力 / MPa	D 638	38.7	34.4		35.9
拉伸强度 / MPa	D 638	38.7	35.4		36.4
断裂伸长率 / %	D 638	60	190	25	125
表面硬度 (M)	D 785	79		88	
结晶度 / %		48		52	

由表 4 可知,成核剂苯基次膦酸钠的添加使 PA66 的球晶尺寸显著减小,拉伸弹性模量、屈服应力、拉伸强度、表面硬度和结晶度等有不同程度提高;断裂伸长率在常温时降低较多,高温时降低较少。另外,不加成核剂时,球晶尺寸为 25 ~30 μm,添加成核剂后为 2 μm。

常温下,同无机成核剂一样,有机成核剂也会使产品变脆,即使用量较少也是如此。表 5 是成核剂 SPP 和苯基次膦酸锌(ZPP)对 PA66 性能的影响^[22]。由表 5 可见,两种成核剂对强度、韧性和成型收缩率的影响不一样,各有优劣,但韧性都有所降低。

表 5 不同有机成核剂对 PA 性能的影响

项 目	测试标准 ASTM	成核剂		
		无	0.1% SPP	0.1% ZPP
拉伸强度 / MPa	D 638	84	99	92
弯曲强度 / MPa	D 638	58	15	32
缺口冲击强度 / J · m ⁻¹	D 256	53	27	43
断裂伸长率 / %		1.7	0.8	1.0

2.4 高分子成核剂的应用效果

李刚等^[23]研究了聚苯硫醚(PPS)对 PA66 的成核作用,结果表明,PA66 的熔点随 PPS 含量的增加而上升,而结晶温度比纯 PA66 提高 15℃,且不受 PPS 含量的影响;峰的半高宽明显变窄,晶粒尺寸变小,分布变窄。

近年来为了提高 PA 的白度和着色稳定性,常在聚合过程中加入某些金属的次磷酸盐作为抗氧剂^[24]。但次磷酸盐的加入会使 PA 的结晶度降低,且易使 PA 成核剂失效,因此如何既保证次磷酸盐的使用,又可缩短成型周期就成为目前亟待解决的课题。在该体系中加入高分子成核剂与加入一般无机成核剂效果明显不同。用 PA22 作为加入次磷酸盐的 PA 用成核剂时,材料具有理想的硬度、白度和尺寸稳定性,并且其成型周期缩短,更重要的是其断裂伸长率降低较小^[25]。

表 6 是滑石粉和 PA22 对加入次磷酸盐的 PA 体系性能的影响。由表 6 可见,滑石粉的加入使 PA 材料的结晶温度和拉伸强度显著提高,但其断裂伸长率降低较大,而滑石粉型号对其结晶和力学性能的影响不太明显。加入 PA22 时,其结晶温度和拉伸强度与前者相比提高较小,但断裂伸长率变化不大,当含量为 0.00044% 时还略有提高。

表 6 滑石粉和 PA22 对加入次磷酸盐的 PA 体系性能的影响

成核剂	含量 / %	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	结晶温度 / ℃
滑石粉	0	79.9	51.4	219.3
	2	92.7	23.4	230.3
	2 ¹⁾	93.3	22.3	230.6
PA22	0	81.2	48.9	217.3
	0.00044	83.7	51.7	225.3
	0.00088	84.3	46.1	225.6
	0.00132	84.9	41.4	225.9
	0.00220	85.5	40.6	226.3

注:1) 添加另一种型号的滑石粉。

另外,曾有文献报道^[26]用具有酸酐官能团的橡胶作为 PA66 的成核剂,其用量小于 1.0%,平均粒径小于 0.5 μm。它不仅能降低 PA66 制品的成型收缩率,而且还能稍微提高材料的拉伸强度和冲击韧性。

3 结语

综上所述,成核剂的添加可使 PA 的加工性能和力学性能发生如下变化:①加快结晶速度,缩短注塑周期;②使 PA 的球晶颗粒更细微化;③生成晶核改变成型制品收缩率;④拉伸强度和弯曲弹性模量增加;⑤耐热性提高;⑥断裂伸长率和冲击强度降低。

与国外 PA 材料的先进水平相比,国内尚有较大的差距。一些专用助剂,如热稳定剂、抗静电剂和成核剂等国内很少有厂家生产,大都依赖进口。而这些助剂对改善 PA 性能有时起着至关重要的作用。因此加强对 PA 的各种助剂特别是成核剂的基础研究和应用开发十分必要。

参考文献

1 钱知勉,等. 塑料助剂手册. 上海:上海科学技术出版社,1984.
2 [日]福本修. 聚酰胺树脂手册. 施祖培,等译. 北京:中国石化出版社,1994.
3 王正远. 工程塑料手册. 北京:中国物资出版社,1994.
4 周莺. 化学工业与工程技术,2000,20(4):31
5 彭治汉,等. 塑料工业手册——聚酰胺. 北京:化学工业出版社,

- 2001.
- 6 B II 普里瓦尔科. 聚合物物理化学手册. 第二卷. 北京: 中国石化出版社, 1995.
- 7 孙绍灿. 塑料实用手册. 杭州: 浙江科学技术出版社, 2000.
- 8 李好样. 山西师范大学学报, 2000, 14(4): 51
- 9 俊藤邦夫, 等. 高分子改质技术. 北京: 化学工业出版社, 1972.
- 10 王克智. 聚烯烃成核剂的开发与研究. 塑料科技, 1994(3): 50
- 11 Lysek B A, et al. WO 0034374, 2000-06-15
- 12 Hori Hiroyuki, et al. EP 0686663 A1, 1995-12-13
- 13 Thomas P R. US 3585 264, 1971-06-15
- 14 陈彦, 等. 高分子学报, 1998(12): 671
- 15 李宝忠, 等. 高分子材料科学与工程, 1997, 13(2): 94
- 16 于振中, 等. 高分子学报, 1994, 20(3): 295
- 17 柯林萍, 等. 材料科学与工艺, 2001, 9(3): 319
- 18 朱诚身, 等. 应用化学, 2002, 19(10): 985
- 19 Illers K H, et al. Makro Chem, 1971, 143: 31
- 20 Brooks R E, et al. USP 3080 345, 1963-03-05
- 21 Betz W, et al. USP 4 866 115, 1989-09-12
- 22 Kohan M I, et al. Nylon Plastics Handbook. Munich: Hanser Publishers, 1995.
- 23 李刚, 等. 高分子学报, 1998(12): 372
- 24 Klemchuk Peter. USP 3 860 558, 1975-01-14
- 25 Lysek B A, et al. WO 9961522, 1999-10-02
- 26 Richardson P N, et al. USP 4283 502, 1981-08-11

ADVANCE IN THE RESEARCH OF THE EFFECT OF THE NUCLEATING AGENTS ON THE STRUCTURE AND PROPERTY OF NYLONS

LüLiyun, Zhu Chengshen, He Suqin

(School of Material Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

ABSTRACT According to the action mechanism of the nucleating agent and the processing and application condition of nylons, the nucleating agents of nylons were divided into three types: inorganic, organic and polymer. Their optimum use levels, applications and effects on the structure and the properties were introduced. The use level is usually less than 5%. Addition of the nucleating agent makes nylon speed up the crystallization rate, shorten the injection cycle; makes the size of the spherulites smaller, the shrink of the products reduced, the tensile strength and flexural elasticity modulus increased, the thermal stability raised and the elongation at break and impact strength decreased.

KEYWORDS nylon, nucleating agent, structure and property

南京沪江复合材料有限公司

隆重推出

——特大型铝塑复合真空包装袋

我公司生产特大型铝塑复合真空包装袋, 适合于硅烷交联聚乙烯、尼龙、PBT 等化工原料及医药、食品饮料、高纯金属、金属粉末、精密机械、电子原器件等产品的真空包装或一般包装用, 具有防潮、避光、保质期长、强度高、美观等优点。

产品规格为三层复合 (BOPET / Al / LLDPE) 或四层复合 (BOPET / Al / BOPA / LLDPE), 尺寸、厚度、容量按用户要求制作, 可耐高温, 可套色彩印。

本公司产品质量优、价格低、品种全、交货快、服务好, 畅销全国各地。产品深受用户信赖。

欢迎前来考察, 光临指导!

地址: 南京市江宁区东山镇
电话: 025-2194141 (兼传真)

邮编: 211100
13809007334

联系人: 章育骏 秦文萍