

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.07.019

磷石膏及其晶须对聚酰胺6非等温结晶动力学影响

吕晴¹, 刘江², 石文建³, 秦军¹, 刘玉飞⁴

[1. 贵州大学资源与环境工程学院, 喀斯特地质资源与环境教育部重点实验室(贵州大学), 贵阳 550025; 2. 安庆华兰科技有限公司, 安徽安庆 246002; 3. 绍兴市上虞区环境监测站, 浙江绍兴 312399; 4. 贵州大学材料与冶金学院, 贵阳 550025]

摘要: 采用熔融挤出法制备聚酰胺6(PA6)/磷石膏(PG)和PA6/磷石膏晶须(PSW)复合材料, 运用差示扫描量热法分别研究了PG和PSW对PA6非等温结晶动力学的影响。结果表明, 加入PG和PSW, 均能使PA6的起始结晶温度和结晶峰温度升高, 总结晶速率加快, 结晶时间缩短。Jeziorny法分析显示, PA6及PA6/PG, PA6/PSW复合材料在结晶初期[相对结晶度(X_t)<80%], 晶体呈三维生长, 而在二次结晶阶段($X_t \geq 80\%$), 结晶的生长方式变为一维线性; 在相同降温速率时, PA6/PSW在初期结晶阶段和二次结晶阶段的非等温结晶速率常数 Z_{c1} 及 Z_{c2} 均大于纯PA6和PA6/PG, 即添加PSW可促进PA6的结晶; 莫志深法分析表明, 在初期结晶阶段($X_t < 80\%$), PA6/PG的结晶动力学参数 $[F(T)]$ 值小于纯PA6, PG的加入有利于PA6的结晶, 但当 X_t 为80%时, PA6/PG的 $F(T)$ 值略高于纯PA6, 即结晶度较大后, PG抑制了PA6的结晶, 使其结晶速率变慢; 当 X_t 大于20%时, PA6/PSW具有比纯PA6和PA6/PG更低的 $F(T)$ 值, 即具有更快的结晶速率; 通过Kissinger模型计算结晶活化能, 通过Friedman微分等转换法计算不同 X_t 时的表观活化能, PA6/PSW的非等温结晶活化能(-217.89 kJ/mol)低于PA6/PG(-213.09 kJ/mol)和纯PA6(-200.57 kJ/mol), PA6/PSW的平均表观活化能(-122.71 kJ/mol)低于PA6/PG(-115.77 kJ/mol)和纯PA6(-104.59 kJ/mol), 进一步证实PSW具有更好的成核作用, 能促进PA6结晶。

关键词: 磷石膏; 磷石膏晶须; 聚酰胺6; 差示扫描量热法; 非等温结晶动力学

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)07-0129-10

Influence of phosphogypsum and its whiskers on non-isothermal crystallization kinetics of polyamide 6

LYU Qing¹, LIU Jiang², Shi Wenjian³, QIN Jun¹, LIU Yufei⁴

[1. Key Laboratory of Karst Georesources and Environment (Guizhou University), Ministry of Education, College of Resources and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 2. Anqing Hualan Technology Co., Ltd., Anqing 246002, China; 3. Shangyu District Environmental Monitoring Station, Shaoxing 312399, China; 4. College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China]

Abstract : Polyamide 6/phosphogypsum (PA6/PG) and polyamide 6/phosphogypsum whisker (PA6/PSW) composites were prepared by melt extrusion. The effects of PG and PSW on the non-isothermal crystallization kinetics of PA6 were investigated using differential scanning calorimetry (DSC). The results show that the addition of both PG and PSW increases the initial crystallization temperature and crystallization peak temperature of PA6, accelerates the overall crystallization rate, and shortens the crystallization time. Jeziorny method analysis indicates that PA6, PA6/PG, and PA6/PSW composites exhibit three-dimensional crystal growth in the early stage of crystallization, with the relative crystallinity (X_t) of less than 80%. While in the secondary crystallization stage, the crystal growth mode transforms into one-dimensional linear growth, with a relative crystallinity (X_t) greater than 80%. At the same cooling rate, the non-isothermal crystallization rate constants Z_{c1} and Z_{c2} of PA6/PSW in the initial crystallization stage and secondary crystallization stage are both greater than those of pure PA6 and PA6/PG, which means that addition PSW can promote crystalli-

基金项目: 贵州省科技计划项目[黔科合中引地(2025)013], 贵州省人才团队项目[黔科合平台人才CXTD(2023)012], 贵阳市成果转化项目[筑科合同(2024)-1-11], 贵州省生态环境厅科技基金项目(2024-13)

通信作者: 吕晴, 硕士, 高级实验师, 研究方向为环境材料的开发及应用

收稿日期: 2025-04-13

引用格式: 吕晴, 刘江, 石文建, 等. 磷石膏及其晶须对聚酰胺6非等温结晶动力学影响[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(7): 129-138.

LYU Qing, LIU Jiang, Shi Wenjian, et al. Influence of phosphogypsum and its whiskers on non-isothermal crystallization kinetics of polyamide 6[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(7): 129-138.

zation of PA6. Mo method analysis reveals that in the initial crystallization stage, the crystallization kinetic parameter $F(T)$ of PA6/PG is smaller than that of pure PA6, indicating that addition of PG is beneficial to crystallization of PA6. However, when X_t is 80%, the $F(T)$ value of PA6/PG is slightly higher than that of pure PA6, implying that when crystallinity reaches a higher level, PG inhibits crystallization of PA6 and slows down its crystallization rate. When X_t is greater than 20%, PA6/PSW has a lower $F(T)$ value and a faster crystallization rate compared with pure PA6 and PA6/PG. Crystallization activation energy were calculated using Kissinger model and apparent activation energy at different X_t were calculated using Friedman differential isoconversional method. The non-isothermal crystallization activation energy of PA6/PSW is -217.89 kJ/mol, which is lower than -213.09 kJ/mol of PA6/PG and -200.57 kJ/mol of pure PA6. The average apparent activation energy of PA6/PSW is -122.71 kJ/mol, which is also lower than -115.77 kJ/mol of PA6/PG and -104.59 kJ/mol of pure PA6. These results further confirm that PSW has a better nucleation effect and can more significantly promote crystallization of PA6.

Keywords : phosphogypsum ; phosphogypsum whiskers ; polyamide 6 ; differential scanning calorimetry ; non-isothermal crystallization kinetics

磷石膏(PG)是湿法磷酸工业中产生的固体废弃物,我国PG产排量位居世界前列,其堆存量已超6亿吨,除少部分被资源化利用外,堆存仍然是过剩PG的主要处置方式。大量PG的长期堆存不仅对环境造成影响,也阻碍了磷化工的绿色发展^[1-3],提高PG的资源利用率具有重要意义。

目前,PG主要用于生产建材产品、化工产品和土壤调理剂,也可用作聚合物填料^[4-7]。PG晶须(PSW)是以PG为原料制备的 CaSO_4 晶须(CSW),它是一种纤维状单晶材料,其成本低廉、性能优异且绿色环保,对聚合物可起到增强增韧的作用^[8-13]。目前,有关PG及CSW应用于聚酰胺6(PA6)中的研究已有少量报道。Kowalska等^[14]将经硅烷偶联剂处理和热改性的PG作为PA6的填料,发现PG可改善PA6的力学性能,提高材料的拉伸和弯曲模量;胡杰等^[15]采用叶片挤出机,将硅烷偶联剂处理的CSW与PA6高速混合制备复合材料,发现添加质量分数20%的CSW可有效提高PA6的拉伸强度、弯曲强度等力学性能;孙文奎^[16]采用微米级CSW改性PA6,发现当CSW与PA6的质量比为3:7时,复合材料综合力学性能较优,且CSW的加入可提高PA6热稳定性,而采用质量分数为3%的硅烷偶联剂处理的CSW,在质量分数10%的添加量下可使PA6复合材料冲击强度比未偶联处理时提高18.8%;刘志伟等^[17]将工业级CSW经硅烷偶联剂改性后与PA6制备复合材料,结果表明质量分数为10%的CSW可促进PA6复合材料的结晶,但当CSW质量分数增大到20%后,复合材料的半结晶时间($t_{1/2}$)大于PA6,结晶速率变慢。

笔者所在课题组前期已将PG及PSW用于聚丙烯(PP)改性研究,发现硬脂酸改性的PG可提高PP

的冲击强度和弯曲强度^[18],而PSW^[19]和超声改性的PSW^[11,20]可提高PP的 β 晶成核能力,增加其 β 晶含量,使PP的弯曲强度和冲击强度得到提升;秦军等^[21]将以PG为原料制备的超微细PSW(亚微米级,直径100~1 000 nm)用于PA6改性,研究发现,相比于PG和微米级PSW,亚微米级PSW更有利于PA6的成核和晶型的完善,并能显著提高PA6的力学性能:当亚微米级PSW质量分数为25%时,PSW/PA6的弯曲强度从纯PA6的84.39 MPa增大至111.22 MPa,弯曲模量从纯PA6的2 330.13 MPa增大至3 952.99 MPa。

PA6是一种用途广泛的半结晶性工程塑料,若将PG及PSW与PA6共混制备复合材料,PG和PSW的存在可能会对PA6起到异相成核作用,影响PA6的结晶行为,进而影响其力学性能和热性能。另外,由于聚合物的加工成型通常是在非等温情况下进行,因此研究PA6/PG及PA6/PSW复合材料的非等温结晶动力学,有利于优化PA6的加工工艺和拓展PA6复合材料的应用。

笔者以PG、自制的亚微米级PSW,分别与PA6共混,采用熔融挤出法制备了PA6/PG和PA6/PSW复合材料,通过差示扫描量热(DSC)仪分析了PG和PSW对PA6非等温结晶动力学的影响,为PG的高值资源化利用和PA6复合材料的加工应用提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PG:工业级,贵州瓮福集团有限公司;

PSW:半水型,亚微米级,平均直径为 $0.42\ \mu\text{m}$,长径比为45.17,采用水热合成法自制^[22];

PA6:1013B,日本宇部兴产株式会社。

1.2 主要仪器及设备

微型双螺杆挤出机: LHF1-130718, 泰国 LABTECH 公司;

注塑机: PL860/290 V, 无锡海天机械有限公司;

电热鼓风干燥箱: 101-2 型, 北京科伟永兴仪器有限公司;

DSC 仪: Q20 型, 美国 TA 仪器公司。

1.3 试样制备

将 PA6 在 80 °C 下干燥 8~10 h, PG 和 PSW 在 50 °C 下干燥 4~6 h, 再将 PG, PSW 分别与 PA6 按质量比 25:75 均匀混合, 每份总质量为 1 000 g, 在微型双螺杆挤出机中挤出造粒, 其中挤出机的工艺参数设置为: 机头温度 230 °C; 十区至二区温度从 240 °C 逐渐递减至 185 °C, 每区温度递减 5 °C; 主机转速为 150 r/min, 喂料转速为 15 r/min。粒料烘干后经注塑机注射成型为标准测试样条^[23]。注塑机的工艺参数为: 射嘴温度 240 °C; 一段至四段温度从 235 °C 逐步递减至 220 °C, 每段温度递减 5 °C^[23]。

1.4 测试与表征

采用 DSC 仪对样品进行测试: 称取 3 mg 左右材料样品, 在 N₂ 氛围下, 将待测样品先由室温升温至 260 °C, 恒温 5 min, 以消除复合材料热历史。然后再以不同降温速率 (10, 20, 30, 40 °C/min) 从 260 °C 降至 40 °C, 记录 DSC 曲线^[23]。

2 结果与讨论

2.1 PA6 及 PA6/PG, PA6/PSW 复合材料的结晶性能

不同降温速率下, PA6 及 PA6/PG, PA6/PSW 复合材料的结晶曲线见图 1。由图 1 可得到纯 PA6 及 PA6/PG, PA6/PSW 复合材料的起始结晶温度 (T_0)、结晶峰温 (T_p)、结晶峰半峰宽 (ΔW), 具体数据见表 1。从图 1 及表 1 可知, 对同一个样品, 随着降温速率从 10 °C/min 增加至 40 °C/min, T_0 和 T_p 下降, ΔW 增大。这是因为随着降温速率的增加, PA6 分子链缺乏足够的时间来进行堆砌, 结晶过程受阻, 从而使 PA6 结晶完善度降低, 结晶峰变宽, T_0 和 T_p 降低^[23-24]。而在同一个降温速率下, PA6/PG 和 PA6/PSW 的 T_0 和 T_p 均高于纯 PA6, 这表明加入 PG 和 PSW 对 PA6 具有一定的成核作用^[25]。另外, 降温速率相同时, PA6/PG 的 T_0 和 T_p 均高于 PA6/PSW, 这可能因为 PG 是不规则颗粒, 能提供更多成核位点, 可在高温区快速诱发结晶^[7], 而 PSW 是纤维状结构, 需分子链沿轴向

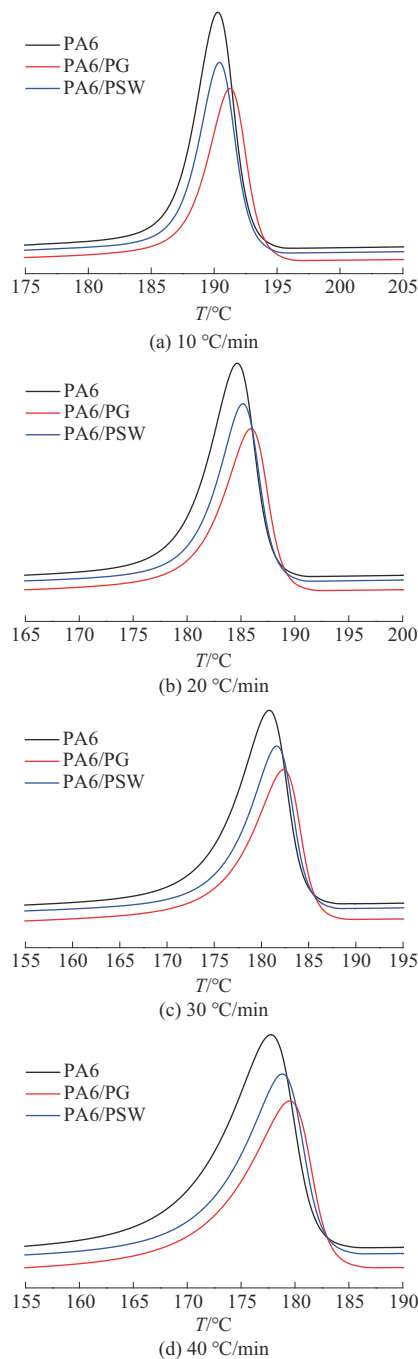


图1 不同降温速率下 PA6 及 PA6/PG, PA6/PSW 复合材料的非等温结晶 DSC 曲线

Fig. 1 Non-isothermal crystallization DSC curves of PA6 and PA6/PG, PA6/PSW composites at different cooling rates

排列, 初始成核位点虽少, 但有利于后期晶体生长^[8,11]。

($T_0 - T_p$) 值的大小与结晶过程的总速率成反比, 其值越小, 则说明结晶速率越快^[26]。由表 1 可见, 在同一个降温速率下, PA6/PG 和 PA6/PSW 复合材料的 ($T_0 - T_p$) 值均明显小于纯 PA6, 表明加入 PG 和 PSW 均能提高 PA6 的总结晶速率, 缩短其结晶时间。虽

表1 PA6及PA6/PG、PA6/PSW复合材料的结晶参数

Tab. 1 Crystallization parameters of PA6 and PA6/PG, PA6/PSW composites

Samples	$\varphi/$ ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)	$T_0/$ $^{\circ}\text{C}$	$T_p/$ $^{\circ}\text{C}$	$T_0-T_p/$ $^{\circ}\text{C}$	$\Delta W/$ $^{\circ}\text{C}$	$t_{1/2}/$ s
PA6	10	192.72	190.30	2.42	3.48	35.4
	20	187.69	184.64	3.05	4.83	22.2
	30	184.32	180.81	3.51	6.03	18.0
	40	181.72	177.76	3.96	7.22	15.6
PA6/PG	10	193.69	191.29	2.40	3.54	33.6
	20	188.82	185.99	2.83	4.77	21.6
	30	185.60	182.28	3.32	5.89	16.8
	40	183.13	179.48	3.65	7.01	14.4
PA6/ PSW	10	192.80	190.44	2.36	3.30	32.4
	20	188.01	185.15	2.86	4.43	20.4
	30	184.87	181.61	3.26	5.50	16.2
	40	182.44	178.87	3.57	6.53	13.2

Notes: φ is cooling rate; T_0 is initial crystallization temperature; T_p is crystallization peak temperature; ΔW is peak width at half height; $t_{1/2}$ is crystallization half-time.

然降温速率为 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时, PA6/PSW 复合材料的 (T_0-T_p) 值 (2.86 $^{\circ}\text{C}$) 略大于 PA6/PG (2.83 $^{\circ}\text{C}$), 但 PA6/PSW 的 (T_0-T_p) 值在其他降温速率 (10, 30, 40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) 下最小, 整体趋势表明 PSW 促进 PA6 结晶的效果更为显著, 表明 PSW 的加入使 PA6 晶体的界面自由能降低得更多, 从而使 PA6 的分子链更易于吸附成核剂, 因此更易于结晶^[4]。由于 PA6 的总结晶速率主要由成核速率控制^[25], 因此可推断, 与 PG 相比, PSW 对 PA6 起到了更好的异相成核作用。半峰宽 ΔW 是晶体粒度大小分布的量度, 反映晶体尺寸分布均一性^[26], 从图 1 和表 1 可知, 降温速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时, ΔW 的大小顺序为: ΔW (PA6/PG) > ΔW (PA6) > ΔW (PA6/PSW), 这可能是 PG 颗粒粗糙, 分散稍差导致的。但在其余降温速率下, ΔW 的大小顺序为: ΔW (PA6) > ΔW (PA6/PG) > ΔW (PA6/PSW), 表明添加 PG 和 PSW, 对 PA6 均具有异相成核作用, 使 PA6 晶核尺寸的分布变窄。

由 DSC 曲线结合式 (1) 和式 (2)^[23,27], 可得到降温速率分别为 10, 20, 30, 40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时, PA6 和 PA6/PG, PA6/PSW 复合材料的相对结晶度 (X_t) 与结晶时间 (t) 的关系曲线, 如图 2 所示。

$$X_t = \frac{\int_{T_0}^T \frac{dH}{dT} dT}{\int_{T_0}^{T_{\infty}} \frac{dH}{dT} dT} \quad (1)$$

$$t = \frac{T_0 - T}{\varphi} \quad (2)$$

式中: T 为 t 时的结晶温度; T_0 为初始结晶温度;

T_{∞} 为终止结晶温度; dH/dT 为温度为 T 时的热流速率; φ 为降温速率。

由图 2 可得到 $t_{1/2}$, 即 $X_t=50\%$ 时的结晶时间, 结果见表 1。 $t_{1/2}$ 值越小, 则结晶速率越快^[25]。从图 2 及

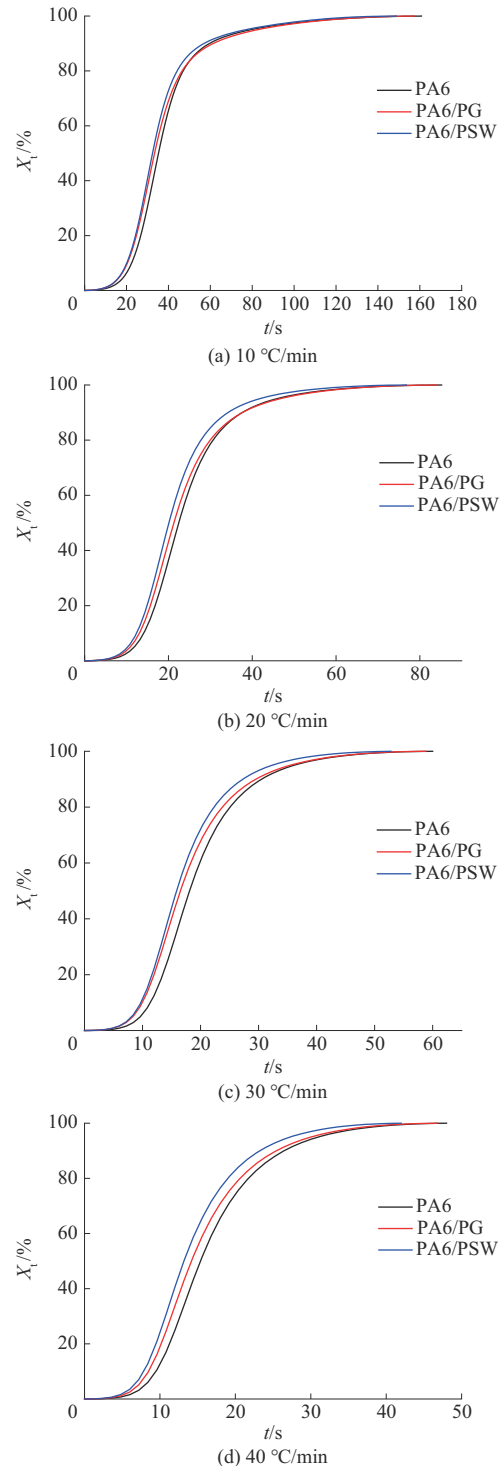


图2 不同降温速率下 PA6 及 PA6/PG, PA6/PSW 复合材料的 X_t-t 关系曲线

Fig. 2 X_t-t relationship curves of PA6 and PA6/PG, PA6/PSW composites at different cooling rates

表1可见,随着降温速率的升高,PA6和PA6/PG,PA6/PSW复合材料的 X_t 达到100%的结晶时间缩短, $t_{1/2}$ 值减小。降温速率相同时,PA6/PG和PA6/PSW的结晶时间和 $t_{1/2}$ 值均比PA6短,且PA6/PSW的 $t_{1/2}$ 值最小,表明PG和PSW的加入对于PA6的结晶过程具有促进作用,从而使结晶完成时间缩短,且PSW促进PA6结晶的作用更明显。

2.2 Jeziorny法分析

对于非等温结晶,Avrami方程^[28][式(3)]和Jeziorny法^[29][式(4)]通常被用于分析聚合物的初期结晶。

$$\ln[-\ln(1-X_t)] = n \ln t + \ln Z_t \quad (3)$$

式中: n 为Avrami指数,表示晶体生长维数; Z_t 为非等温结晶速率常数。

$$\ln Z_c = \frac{\ln Z_t}{\varphi} \quad (4)$$

式中: Z_c 为经Jeziorny法修正后的非等温结晶速率常数, Z_c 增大表明结晶速率增快; φ 为降温速率。

在不同的降温速率下,以 $\ln[-\ln(1-X_t)]$ 对 $\ln t$ 作图,如图3所示。由图3可以看出,曲线按照结晶时间对应的相对结晶度 X_t ,可以分为两个阶段^[17]:初期结晶阶段 $[X_t < 80\%]$ 和二次结晶阶段 $[X_t \geq 80\%]$ 。材料在结晶初期线性较好,但在结晶后期出现了一定程度的偏离。

对两个阶段的曲线分别进行线性拟合,分别求得两个阶段的Avrami指数 n_1 、 n_2 和结晶速率常数 Z_{t1} 、 Z_{t2} (1代表初期结晶阶段,2代表二次结晶阶段),结果列于表2。为了消除非等温结晶过程中降温速率的影响,采用Jeziorny法将 Z_t 进行修正,分别得到两个阶段的非等温结晶速率常数 Z_{c1} 和 Z_{c2} ,列于表2。

从表2可以看出,在结晶的初期阶段,PA6及PA6/PG,PA6/PSW复合材料的 n_1 值均在3.484~3.876范围内,表明PA6,PA6/PG和PA6/PSW复合材料在非等温结晶过程中,晶体呈三维生长;PA6/PSW的平均 n_1 值为3.589,PA6/PG的平均 n_1 值为3.545,均低于纯PA6(平均 n_1 值为3.824),表明添加PG及PSW,对PA6晶体的成核过程和球晶的生长机理均有一定影响^[27-28],但不明显。在二次结晶阶段,PA6,PA6/PG和PA6/PSW复合材料的 n_2 值均在1.043~1.789范围内,这表明在二次结晶阶段,结晶的生长方式由初期的三维生长变为一维线性。由表2可见,随着降温速率由10 °C/min逐渐升至40 °C/min,PA6及PA6/PG,PA6/PSW复合材料的 Z_{c1}

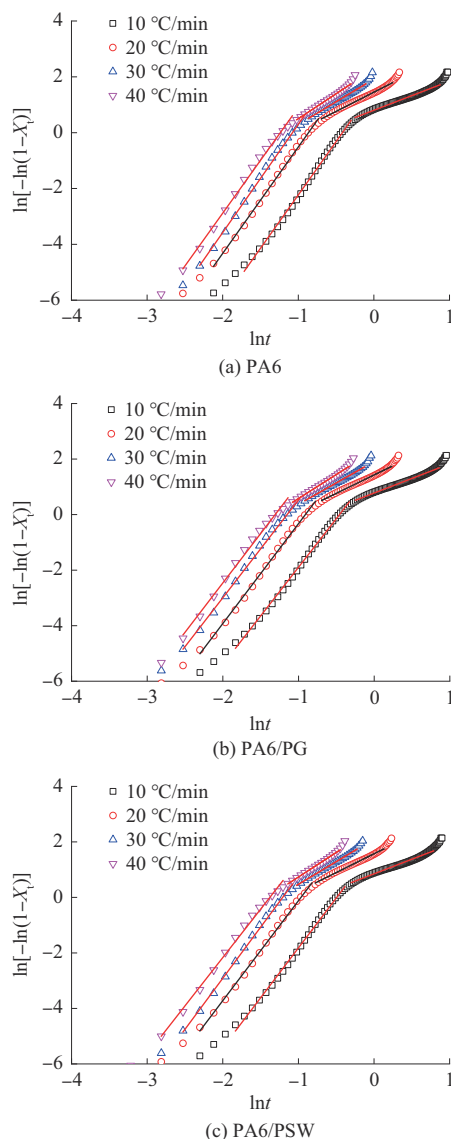


图3 不同降温速率下PA6及PA6/PG,PA6/PSW复合材料的 $\ln[-\ln(1-X_t)]$ - $\ln t$ 关系曲线

Fig. 3 $\ln[-\ln(1-X_t)]$ - $\ln t$ relationship curves of PA6 and PA6/PG,PA6/PSW composites at different cooling rates

及 Z_{c2} 均整体减小。当降温速率不变时,PA6/PSW的 Z_{c1} 及 Z_{c2} 均大于纯PA6和PA6/PG,表明添加PSW,可促进PA6的结晶,使其结晶速率提高。这是因为添加PSW,不仅可使PA6晶体成核的自由能位垒降低,也使PA6分子链的活性增大,从而让PA6分子链能更为有序地排列^[4]。在同一降温速率下,纯PA6和PA6/PG的 Z_{c1} 及 Z_{c2} 很接近。降温速率10 °C/min时,PA6/PG的 Z_{c1} 略大于纯PA6,而其余降温速率时,PA6/PG的 Z_{c1} 略小于纯PA6;降温速率10 °C/min和20 °C/min时,PA6/PG的 Z_{c2} 略小于纯PA6,而30 °C/min和40 °C/min时,两者的 Z_{c2} 相同。

表 2 纯 PA6 及 PA6/PG,PA6/PSW 复合材料的非等温结晶参数 (Jeziorny 法)

Tab. 2 Non-isothermal crystallization parameters of pure PA6 and PA6/PG,PA6/PSW composites (Jeziorny method)

Samples	$\varphi/$ ($^{\circ}\text{C}\cdot$ min^{-1})	Initial crystallization stage			Secondary crystallization stage		
		n_1	Z_{i1}	Z_{c1}	n_2	Z_{i2}	Z_{c2}
PA6	10	3.821	4.906	1.172	1.043	2.232	1.084
	20	3.812	27.079	1.179	1.376	4.262	1.075
	30	3.876	64.942	1.149	1.629	6.824	1.066
	40	3.785	108.370	1.124	1.789	9.861	1.059
PA6/PG	10	3.501	4.980	1.174	1.052	2.177	1.081
	20	3.596	26.339	1.178	1.326	4.177	1.074
	30	3.525	57.853	1.145	1.540	6.773	1.066
	40	3.558	105.351	1.123	1.728	10.063	1.059
PA6/ PSW	10	3.594	5.886	1.194	1.051	2.339	1.089
	20	3.598	32.370	1.190	1.354	4.818	1.082
	30	3.680	85.342	1.160	1.636	8.223	1.073
	40	3.484	121.660	1.128	1.769	12.223	1.065

Notes: n_1 and n_2 are Avrami exponents at the initial and secondary crystallization stage, respectively; Z_{i1} and Z_{i2} are crystallization rate constants at the initial and secondary crystallization stages, respectively; Z_{c1} and Z_{c2} are the crystallization rate constants corrected by Jeziorny method at the initial and secondary crystallization stages, respectively.

2.3 Ozawa 法分析

考虑到降温速率对结晶行为的影响,采用 Ozawa^[30-31]方程式(式 5)对非等温结晶进行分析。

$$\ln[-\ln(1-X_t)] = \ln P(T) - m \ln \varphi \quad (5)$$

式中: $P(T)$ 为冷却函数; m 为 Ozawa 指数。

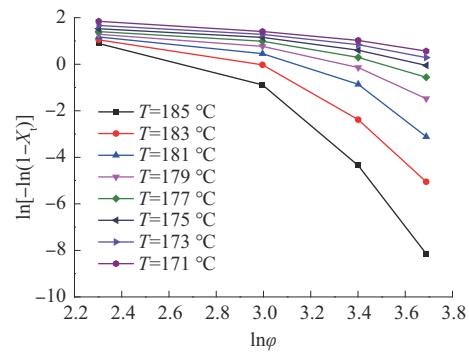
在不同的温度 T 下,以 $\ln[-\ln(1-X_t)]$ 对 $\ln \varphi$ 作图,结果如图 4 所示。由图 4 可见,PA6 及 PA6/PG, PA6/PSW 复合材料的 $\ln[-\ln(1-X_t)]$ - $\ln \varphi$ 曲线,在 171, 173 $^{\circ}\text{C}$ 时有较好的线性关系,随着温度升高,曲线的线性逐渐变差。这可能是因为 Ozawa 方程忽略了降温速率、聚合物折叠链长度和次级结晶造成的不同影响。在指定的 T 下,一定的 φ 对应的 X_t 虽处于初期结晶阶段,但当 φ 发生改变后,与 T 相对应的 X_t 可能处于二次结晶阶段。因此 Ozawa 法不适用于分析和描述 PA6 及 PA6/PG, PA6/PSW 复合材料的非等温结晶^[11,32]。

2.4 莫志深法(Mo 法)分析

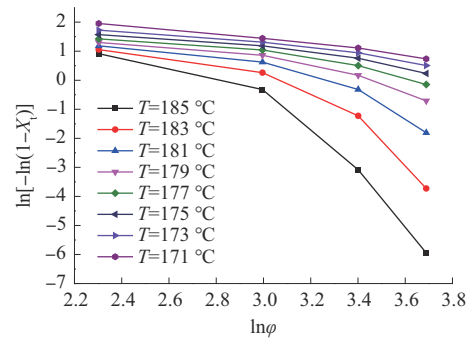
结合 Avrami 方程和 Ozawa 方程,莫志深^[33]提出了一个非等温结晶方程[式(6)]。

$$\ln \varphi = \ln F(T) - \alpha \ln t \quad (6)$$

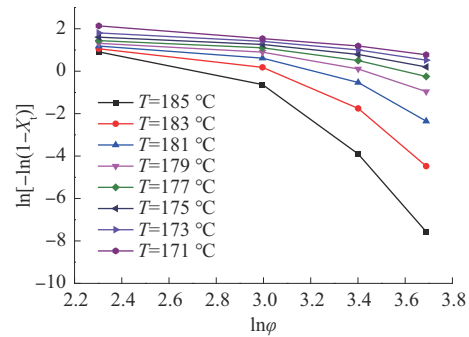
式中: $F(T)$ 为表征聚合物结晶速率的结晶动力学参数,定义为单位时间达到一定 X_t 所需要的 φ ,其大小与聚合物结晶速率成反比,即其值越小,则聚合物的结晶速率越快; α 为 n 与 m 之比。



(a) PA6



(b) PA6/PG



(c) PA6/PSW

图 4 PA6 及 PA6/PG,PA6/PSW 复合材料的 $\ln[-\ln(1-X_t)]$ - $\ln \varphi$ 曲线

Fig. 4 $\ln[-\ln(1-X_t)]$ - $\ln \varphi$ curves of PA6 and PA6/PG,PA6/PSW composites at different cooling rates

在一定的 X_t 下,绘制 $\ln \varphi$ 对 $\ln t$ 曲线,如图 5 所示。图 5 中 $\ln \varphi$ 对 $\ln t$ 的拟合直线的相关系数均大于 0.96,即线性关系良好,表明莫志深方程分析 PA6 及 PA6/PG,PA6/PSW 复合材料的非等温结晶过程是适用的。

由图 5 中直线斜率可求得 α ,由截距可得到 $F(T)$,其值列于表 3。由表 3 可见,随着 X_t 的升高,PA6、PA6/PG 和 PA6/PSW 复合材料的 $F(T)$ 值均增大,表明在相同降温速率下,PA6、PA6/PG 和 PA6/PSW 复合材料达到一定结晶度所需时间延长,即局部结晶速率随 X_t 升高而降低^[33]。 $X_t < 80\%$ 时,PA6/PG 的 $F(T)$ 值小于纯 PA6,仅在 $X_t = 80\%$ 时,其 $F(T)$ 值才略

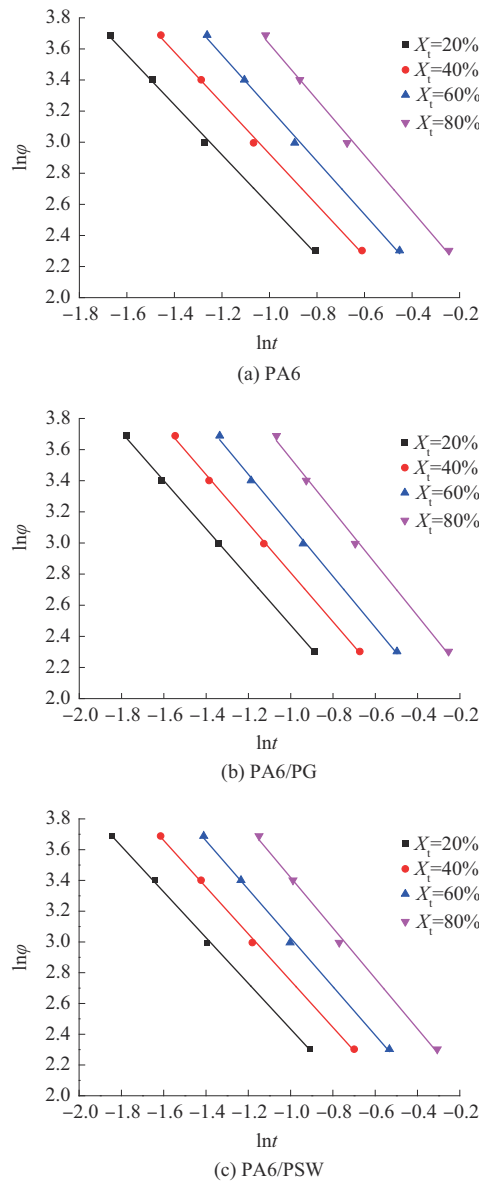
图5 PA6及PA6/PG,PA6/PSW复合材料的 $\ln\phi$ - $\ln T$ 曲线Fig. 5 $\ln\phi$ - $\ln T$ curves of PA6 and PA6/PG, PA6/PSW composites

表3 纯PA6及PA6/PG,PA6/PSW复合材料的非等温结晶参数(Mo法)

Tab. 3 Non-isothermal crystallization parameters of pure PA6 and PA6/PG, PA6/PSW composites (Mo method)

Samples	Parameter	$X_i/\%$			
		20	40	60	80
PA6	$F(T)$	2.682 8	3.615 4	4.528 4	6.311 1
	α	1.609 8	1.639 1	1.708 7	1.788 5
PA6/PG	$F(T)$	2.520 5	3.430 1	4.366 8	6.402 4
	α	1.547 4	1.575 8	1.638 6	1.686 5
PA6/PSW	$F(T)$	2.581 6	3.418 7	4.247 0	5.924 3
	α	1.485 5	1.519 3	1.579 8	1.640 2

Notes: $F(T)$ is crystallization kinetics parameters characterizing polymer crystallization rate; α is the ratio of Avrami exponent to Ozawa exponent.

高于纯PA6,这表明PG的加入,在初期结晶阶段有利于PA6的结晶,但随着结晶达到后期阶段,结晶度较大后,由于PG具有良好的隔热保温性能^[34],一定程度上抑制了PA6的结晶,使PA6的结晶速率变慢。 $X_i=20\%$ 时,PA6/PSW的 $F(T)$ 值明显低于纯PA6,但略高于PA6/PG,当 $X_i>20\%$ 时,PA6/PSW的 $F(T)$ 值明显低于纯PA6和PA6/PG;可能是因为在结晶初期(低温区),PG的不规则表面可提供密集成核位点^[4,7],而PSW需分子链调整方向,所以PA6/PSW初期结晶略慢但后期优势显著。也即表明添加PSW可使PA6分子链更易排入晶格,从而提高了PA6的结晶速率,促进其结晶。由表3可知,两种复合材料的 α 值均小于纯PA6:纯PA6的 α 值为1.6098~1.7885,而PA6/PG的 α 值为1.5474~1.6865,PA6/PSW的 α 值为1.4855~1.6402。 α 表示结晶成核和生长的方式^[35],可见添加PG和PSW在一定程度上影响了PA6的成核和晶体生长。

2.5 活化能

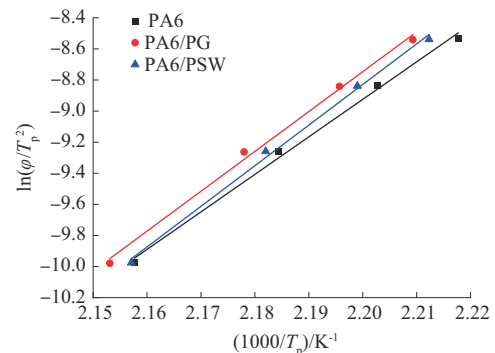
用Kissinger模型^[36],对非等温结晶过程中PA6及PA6/PG,PA6/PSW复合材料的结晶活化能进行分析,具体公式见式(7):

$$\frac{d\left(\ln\frac{\phi}{T_p^2}\right)}{d\left(\frac{1}{T_p}\right)} = -\frac{\Delta E}{R} \quad (7)$$

式中: ϕ 为降温速率,单位为 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; T_p 为结晶峰温,单位为 $^{\circ}\text{C}$; R 为气体常数,其值为 $8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$; ΔE 为结晶活化能,单位为 kJ/mol 。

以 $\ln(\phi/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 作图,结果如图6所示。从图6可知 $\ln(\phi/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 有较好的线性关系,由拟合直线斜率可求得 ΔE ,具体数据列于表4。

由表4可见,各材料 ΔE 的大小顺序为: ΔE

图6 PA6及PA6/PG,PA6/PSW复合材料的 $\ln(\phi/T_p^2)$ - $1/T_p$ 曲线Fig. 6 $\ln(\phi/T_p^2)$ - $1/T_p$ curves of PA6 and PA6/PG, PA6/PSW composites

(PA6)> ΔE (PA6/PG)> ΔE (PA6/PSW)。 ΔE 表示聚合物在结晶过程中分子链段排列的难易程度。PA6/PSW和PA6/PG的 ΔE 均低于纯PA6,且PA6/PSW的 ΔE 最低,表明PSW和PG在PA6基体中均起到了很好的成核作用,加速了PA6的结晶,使PA6分子链更易排入晶格,因此结晶所需的活化能降低。其中,PA6/PSW复合材料的 ΔE 最低,结晶速率最快。

表4 由Kissinger模型和Friedman方程得到的 ΔE

Tab. 4 ΔE obtained from Kissinger model and Friedman equation

Samples	$\Delta E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	
	Kissinger method	Friedman equation
PA6	-200.57	-104.59
PA6/PG	-213.09	-115.77
PA6/PSW	-217.89	-122.71

采用Friedman方程^[37][式(8)]计算PA6及PA6/PG,PA6/PSW复合材料的表观活化能:

$$\ln\left(\frac{dX_t}{dt}\right)_{X_t} = C - \frac{\Delta E_{X_t}}{RT_{X_t}} \quad (8)$$

式中: dX_t/dt , T_{X_t} 和 ΔE_{X_t} 分别为一定的相对结晶度 X_t 时,材料的瞬时结晶速率、结晶温度和表观活化能。

以 $\ln(dX_t/dt)$ 对 $1/T_{X_t}$ 作图,对图中的点进行线性拟合,由拟合直线的斜率即可得到不同 X_t 时的 ΔE_{X_t} 。分别将PA6及PA6/PG,PA6/PSW复合材料不同结晶度时的 ΔE_{X_t} 取平均值,结果列于表4。PA6及PA6/PG,PA6/PSW复合材料的 ΔE_{X_t} 与 X_t 的关系,见图7。

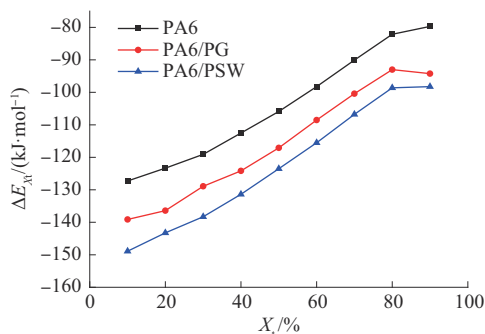


图7 PA6及PA6/PG,PA6/PSW复合材料的 ΔE_{X_t} - X_t 曲线

Fig. 6 ΔE_{X_t} - X_t curves of PA6 and PA6/PG, PA6/PSW composites

由图7可见,随着 X_t 的增加,PA6及PA6/PG,PA6/PSW复合材料的 ΔE_{X_t} 均增大。但当 X_t 由80%增至90%时,PA6/PG复合材料的 ΔE_{X_t} 从-93 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 降至-94.24 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,略有下降。另外,由图7可知,在任一 X_t 时,各材料 ΔE_{X_t} 的大小顺序为: ΔE_{X_t} (PA6)> ΔE_{X_t} (PA6/PG)> ΔE_{X_t} (PA6/PSW)。从表4也可看出,PA6/PG和PA6/PSW的平均 ΔE_{X_t} 均明显低于纯PA6,

且PA6/PSW的最低。这表明由于PA6中PG和PSW的成核作用,促进了PA6的结晶,因此 ΔE_{X_t} 降低,且PSW的成核效果更明显。

3 结论

(1)加入PG和亚微米PSW,均能使PA6的起始结晶温度和结晶峰温升高,总结晶速率加快,且使PA6晶核尺寸的分布变窄。

(2)采用Jeziorny法和莫志深动力学方程,均能很好地描述纯PA6及PA6/PG和PA6/PSW的非等温结晶行为,但Ozawa方程不适合描述:纯PA6及PA6/PG,PA6/PSW复合材料的非等温结晶分为初期结晶和二次结晶两个阶段,在初期结晶阶段,PA6及PA6/PG,PA6/PSW复合材料的晶体均呈三维生长,PG及PSW的添加对PA6晶体的成核过程和球晶的生长机理没有明显影响;在同一相对结晶度下,PA6/PSW的结晶速率快于纯PA6和PA6/PG,添加PSW,可促进PA6的结晶,使其结晶速率提高;在结晶初期阶段,PG的加入有利于PA6的结晶,但随着相对结晶度增大,PG在一定程度上抑制了PA6的结晶。

(3)PA6/PG和PA6/PSW复合材料的非等温结晶活化能和平均表观活化能均明显低于纯PA6,且PA6/PSW的最小,表明PSW和PG在PA6基体中均起到了很好的成核作用,加速了PA6的结晶,且PSW的成核效果更明显。

参考文献

- [1] 邓华,侯硕旻,李中军,等.磷石膏综合利用现状及展望[J].无机盐工业,2024,56(1):1-8,22.
DENG Hua, HOU Shuomin, LI Zhongjun, et al. Current situation and prospect of comprehensive utilization of phosphogypsum[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2024, 56(1):1-8, 22.
- [2] CHERNYSH Y, YAKHNENKO O, CHUBUR V, et al. Phosphogypsum recycling: A review of environmental issues, current trends, and prospects[J]. Applied Sciences, 2021, 11(4):1575.
- [3] 周妙琴,陶雪,廖迅,等.磷石膏产排情况及资源化利用研究进展[J].云南化工,2022,49(12):4-8.
ZHOU Miaoqin, TAO Xue, LIAO Xun, et al. Production and discharge of phosphogypsum and research progress on its resource utilization[J]. Yunnan Chemical Technology, 2022, 49(12):4-8.
- [4] 杨红艳,王国芳,王伟,等.磷石膏增强聚丙烯复合材料的非等温结晶动力学[J].合成树脂及塑料,2022,39(4):65-69.
YANG Hongyan, WANG Guofang, WANG Wei, et al. Nonisothermal crystallization kinetics of PhG-reinforced PP composites[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2022, 39(4):65-69.
- [5] 张杰,赵冲,韦超,等.半水磷石膏聚合物复合材料制备及性能研

- 究[J]. 复合材料学报, 2025, (5). DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20250520.002.
- ZHANG Jie, ZHAO Chong, WEI Chao, et al. Preparation and properties of Hemihydrate Phosphogypsum Polymer Composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, (5). DOI:10.13801/j.cnki.fhclxb.20250520.002.
- [6] 雷阳, 刘应红, 吴良喜, 等. 磷石膏/聚乙烯复合材料的制备及性能研究[J]. 塑料工业, 2022, 50(3):49–56.
- LEI Yang, LIU Yinghong, WU Liangxi, et al. Performance and study on the preparation of phosphogypsum/polyethylene composite[J]. China Plastics Industry, 2022, 50(3):49–56.
- [7] ESSABIR H, NEKHLAOU S, BENSALAH M O, et al. Phosphogypsum waste used as reinforcing fillers in polypropylene based composites: Structural, mechanical and thermal properties[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2017, 25(3):658–666.
- [8] 罗容, 肖芳, 周元庆, 等. PE-HD/磷石膏晶须复合材料力学性能[J]. 工程塑料应用, 2018, 46(6):25–29, 40.
- LUO Rong, XIAO Fang, ZHOU Yuanqing, et al. Mechanical properties of PE-HD/phosphogypsum whisker composites[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(6):25–29, 40.
- [9] 单春燕, 张凯, 龙丽娟, 等. 超声改性磷石膏晶须对PP复合材料结构与性能影响[J]. 塑料工业, 2021, 49(6):39–44.
- SHAN Chunyan, ZHANG Kai, LONG Lijuan, et al. Effect of ultrasonic modified phosphogypsum whisker on the structure and properties of PP composites[J]. China Plastics Industry, 2021, 49(6):39–44.
- [10] GONG S, LI X L, SONG F X, et al. Preparation and application in HDPE of nano- CaSO_4 from phosphogypsum[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(11):4 511–4 520.
- [11] QIN J, SHI W J, YANG H Y, et al. Sonochemical activation calcium sulfate whisker with enhanced beta-nucleating ability for isotactic polypropylene[J]. Colloid and Polymer Science, 2013, 291(11):2 579–2 587.
- [12] LI Q B, LIU H, NIE C C, et al. PMMA-grafted calcium sulfate whiskers for applications as fillers in PVC[J]. Polymers, 2022, 14(19). DOI:10.3390/polym14194199.
- [13] 王浩骅, 柯桂斌, 潘彧然, 等. 硫酸钙改性及其填充高分子材料的研究进展[J]. 胶体与聚合物, 2024, 42(1):37–41.
- WANG Haohua, KE Guipin, PAN Yuran, et al. Research progress on calcium sulfate modification and its filling in polymer materials [J]. Chinese Journal of Colloid & Polymer, 2024, 42(1):37–41.
- [14] KOWALSKA E, KAWINSKA B. The use of phosphogypsum as a filler for thermoplastics, part II: phosphogypsum as a filler for polyamide 6 and for PVC [J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2002, 21(11):1 043–1 052.
- [15] 胡杰, 张海琛, 李建波, 等. 叶片挤出机制备PA6/CSW复合材料的结构与性能[J]. 塑料, 2016, 45(4):26–29.
- HU Jie, ZHANG Haichen, LI Jianbo, et al. Structure and properties of PA6/CSW composite prepared by vane extruder[J]. Plastics, 2016, 45(4):26–29.
- [16] 孙文奎. CaSO_4 晶须/尼龙6复合材料的结构与性能研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2017.
- SUN Wenkui. Study on structure and properties of CaSO_4 whisker/nylon 6 composites[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2017.
- [17] 刘志伟, 贾润礼, 郝建淦, 等. PA6/硫酸钙晶须复合材料的非等温结晶动力学研究[J]. 工程塑料应用, 2014(3):77–81.
- LIU Zhiwei, JIA Runli, HAO Jiangan, et al. Study on Non-isothermal Crystallization Kinetics of PA6/Calcium Sulfate Whiskers Composites[J]. Engineering Plastics Application, 2014(3):77–81.
- [18] 秦军, 金翠霞, 于杰, 等. 硬脂酸对磷石膏的改性研究[J]. 无机盐工业, 2009, 41(10):47–49.
- QIN Jun, JIN Cuixia, YU Jie, et al. Surface modification of phosphogypsum by stearic acid[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2009, 41(10):47–49.
- [19] 刘江, 石文建, 刁梦娜, 等. 磷石膏晶须/PP复合材料的结构与性能研究[J]. 塑料科技, 2013, 41(5):71–74.
- LIU Jiang, SHI Wenjian, DIAO Mengna, et al. Research on structure and performance of PSW/PP composites[J]. Plastics Science and Technology, 2013, 41(5):71–74.
- [20] SHI W J, XU Y, QIN J, et al. Isothermal crystallization behaviors of isotactic polypropylene with ultrasonically-modified calcium sulfate whisker as β -nucleating agent[J]. Polymer Engineering & Science, 2022, 62(7):2 219–2 229.
- [21] 秦军, 刘江, 杨成志. 超微细硫酸钙晶须的制备及其在PA6中的应用研究[C]//2014年全国高分子材料科学与工程研讨会学术论文集(下册). 成都, 2014:994–995.
- QIN Jun, LIU Jiang, YANG Chengzhi. Study on the preparation of ultrafine calcium sulphate whisker and its application in PA6 [C]//Proceedings of the 2014 National Symposium on Polymer Materials Science and Engineering(Volume 2). Chengdu, 2014:994–995.
- [22] 吕晴, 秦军, 刘江, 等. 磷石膏制备超微细硫酸钙晶须的除磷特性研究[J]. 应用化工, 2020, 49(8):2 018–2 023, 2 044.
- LÜ Qing, QIN Jun, LIU Jiang, et al. Study on phosphorus removal characteristics of ultrafine calcium sulfate whiskers prepared from phosphogypsum[J]. Applied Chemical Industry, 2020, 49(8):2 018–2 023, 2 044.
- [23] 石文建, 秦军, 吕晴, 等. 赤泥/聚丙烯复合材料非等温结晶动力学研究[J]. 塑料工业, 2013, 41(增刊1):114–118, 127.
- SHI Wenjian, QIN Jun, LV Qing, et al. Research on nonisothermal crystallization kinetics for red mud/polypropylene composites[J]. China Plastics Industry, 2013, 41(Suppl 1):114–118, 127.
- [24] 景铮, 陈恒杰, 胡红兵, 等. 尼龙6/丙烯酸酯橡胶热塑性弹性体非等温结晶动力学[J]. 工程塑料应用, 2021, 49(2):129–135.
- JING Zheng, CHEN Hengjie, HU Hongbing, et al. Non-

- isothermal crystallization kinetics of polyamide 6/acrylic rubber thermoplastic elastomer[J]. *Engineering Plastics Application*, 2021, 49(2):129–135.
- [25] 周仕龙,向萌,杨菁菁,等. PP/PA6/SiO₂纳米复合材料的非等温结晶动力学[J]. *工程塑料应用*, 2020, 48(3):115–120.
- ZHOU Shilong, XIANG Meng, YANG Jingjing, et al. Non-isothermal crystallization kinetics of PP/PA6/SiO₂ nanocomposites[J]. *Engineering Plastics Application*, 2020, 48(3):115–120.
- [26] 陈瑜,黄锦河,林志勇. 高含量碳纤维对尼龙6非等温结晶与熔融行为的影响[J]. *福建化工*, 2005(6):1–3.
- CHEN Yu, HUANG Jinhe, LIN Zhiyong. Effect of high carbon fiber content on non-isothermal crystallization and melting behavior of nylon 6[J]. *Chemical Engineering & Equipment*, 2005(6):1–3.
- [27] 金日光,华幼卿. 高分子物理[M]. 2版. 北京:化学工业出版社, 2007.
- JIN Riguang, HUA Youqing. *Polymer physics*[M]. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2007.
- [28] QIN J, CHEN X L, YU J, et al. Non-isothermal crystallization kinetics of isotactic polypropylene containing nucleating agent and dispersant[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 117(2):1 047–1 054.
- [29] JEZIORNY A. Parameters characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate) determined by d.s.c[J]. *Polymer*, 1978, 19(10):1 142–1 144.
- [30] 杨克俭,马炼,陈林飞,等. 共聚序列结构对生物基共聚尼龙5T/56非等温结晶动力学影响[J]. *工程塑料应用*, 2022, 50(6):129–135.
- YANG Kejian, MA Lian, CHEN Linfei, et al. Effect of copolymerization sequence structure on non-isothermal crystallization kinetics of bio-based copolymer PA 5T/56[J]. *Engineering Plastics Application*, 2022, 50(6):129–135.
- [31] OZAWA T. Kinetics of non-isothermal crystallization[J]. *Polymer*, 1971, 12(3):150–158.
- [32] 刘志伟,贾润礼,郝建淦,等. PA6/硅灰石纤维复合材料的非等温结晶动力学研究[J]. *塑料科技*, 2013, 41(9):31–36.
- LIU Zhiwei, JIA Runli, HAO Jiangnan, et al. Study on non-isothermal crystallization kinetics of PA6/wollastonite composites[J]. *Plastics Science and Technology*, 2013, 41(9):31–36.
- [33] 莫志深. 一种研究聚合物非等温结晶动力学的方法[J]. *高分子学报*, 2008, 39(7):656–661.
- MO Zhishen. A method for the non-isothermal crystallization kinetics of polymers[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2008, 39(7):656–661.
- [34] 李博威. UHPC磷石膏夹芯保温剪力墙设计及力学性能研究[D]. 宜昌:三峡大学, 2023.
- LI Bowei. *Design and Mechanical Properties of UHPC Phosphogypsum Sandwich Thermal Insulation Shear Wall*[D]. Yichang: China Three Gorges University, 2023.
- [35] 许世华,房轶群,王清文. 木粉/低熔点尼龙6复合材料的非等温结晶动力学[J]. *复合材料学报*, 2021, 38(7):2 218–2 223.
- XU Shihua, FANG Yiqun, WANG Qingwen. Non-isothermal crystallization kinetics of wood powder/low melting point polyamide 6 composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2021, 38(7):2 218–2 223.
- [36] KISSINGER H E. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis[J]. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 1956, 57(4):217.
- [37] 王佳乐,陈晓勇,郝澳龙,等. 低密度聚乙烯/石墨烯纳米复合材料非等温结晶动力学[J]. *工程塑料应用*, 2021, 49(1):102–106, 113.
- WANG Jiale, CHEN Xiaoyong, GAO Aolong, et al. Non-isothermal crystallization kinetics of low density polyethylene/graphene nanocomposites[J]. *Engineering Plastics Application*, 2021, 49(1):102–106, 113.

(上接第128页)

- [20] 王小君,梁聪立,汪扬涛,等. PA66/玻纤/成核剂P22复合材料非等温结晶动力学分析[J]. *轻纺工业与技术*, 2024, 53(6):5–10.
- WANG Xiaojun, LIANG Congli, WANG Yangtao, et al. Non-isothermal crystallization kinetics analysis of PA66/glass fiber/nucleating agent P22 composites[J]. *Light and Textile Industry and Technology*, 2024, 53(6):5–10.
- [21] ROZWADOWSKI T, JASIURKOWSKA-DELAPOORTE M, MASSALSKA-ARODŹ M, et al. Designing the disorder: The kinetics of nonisothermal crystallization of the orientationally disordered crystalline phase in a nematic mesogen[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020, 22(42):24 236–24 248.
- [22] AHMED J, LUCIANO G, MAGGIORE S. Nonisothermal crystallization behavior of polylactide/polyethylene glycol/graphene oxide nanosheets composite films[J]. *Polymer Composites*, 2020, 41(5):2 108–2 119.
- [23] SOMRANG N, NITHITANAKUL M, GRADY B P, et al. Non-isothermal melt crystallization kinetics for ethylene – acrylic acid copolymers and ethylene – methyl acrylate – acrylic acid terpolymers[J]. *European Polymer Journal*, 2004, 40(4):829–838.
- [24] QI X, WANG W, ZHANG J, et al. Aqueously soluble semi-aromatic copolyamides with dual-functional groups as sizing agent[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(9). DOI: 10.1002/app.47132.