

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.09.024

柔性支化聚酰胺 6 的制备及其非等温结晶动力学

赵世坤¹, 娄硕¹, 徐毅辉², 康鹏¹, 高达利¹

[1. 中石化(北京)化工研究院有限公司塑料加工研究所, 北京 100013; 2. 中国石油化工股份有限公司科技部, 北京 100013]

摘要: 高流动聚酰胺在薄壁注塑和连续纤维增强热塑性复合材料的应用中广受关注。通过分子结构设计合成高分子量的支化聚酰胺是工业和学术界获得高流动聚合物的常见策略。利用己内酰胺与多官能度聚醚胺共聚, 成功制备了具有支链结构的聚酰胺 6 (BPA6), 并采用傅里叶变换红外光谱、核磁共振波谱以及凝胶渗透色谱对其进行了结构表征。支链结构赋予了 BPA6 高的熔体流动速率(214 g/10 min)与良好的冲击韧性(6.84 kJ/m²), 同时保持良好的拉伸强度与热性能。进一步利用差示扫描量热法研究了 BPA6 的非等温结晶动力学, 结果表明 BPA6 结晶过程包括初级结晶与二次结晶过程。初次结晶通过混合成核实现由二维片晶向三维晶体生长, 其动力学受限于分子扩散和初步成核。二次结晶呈现出连续成核或三维生长效应, 对应着 BPA6 的晶体完善、重排和局部再结晶, 新的成核和高维生长效应共同作用, 使得剩余无序区转化为更完善的晶体结构。随后, 通过 Kissinger 法计算得到 BPA6 的结晶活化能为 -140.9 kJ/mol。

关键词: 聚酰胺; 共聚; 高流动; 支化; 结晶动力学

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)09-0187-10

Preparation of flexible and branched polyamide 6 and its non-isothermal crystallization kinetics

ZHAO Shikun¹, LOU Shuo¹, XU Yihui², KANG Peng¹, GAO Dali¹

[1. Plastics Processing Research Institute, Beijing Research Institute of Chemical Industry, Beijing 100013, China;

2. Science and Technology Department of China Petroleum and Chemical Corporation (Sinopec), Beijing 100013, China]

Abstract : High-flow polyamide has garnered significant attention in thin-wall injection molding and continuous fiber reinforced thermoplastic composites. The synthesis of high-molecular-weight branched polyamides via structural design is a common strategy in both industry and academia. Branched polyamide 6 (BPA6) was successfully prepared through melt copolymerization of caprolactam with a multifunctional polyether amine. The polymer structure was characterized by infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance spectroscopy, and gel permeation chromatography. The branched architecture impart BPA6 with a high melt flow rate (214 g/10 min) and excellent impact toughness (6.84 kJ/m²), while maintaining favorable tensile strength and thermal properties. Differential scanning calorimetry analysis reveal that the crystallization process of BPA6 comprises a primary crystallization stage and a secondary crystallization stage. The primary crystallization achieves growth from two-dimensional lamellar crystals to three-dimensional crystals through mixed nucleation, whose kinetics are limited by molecular diffusion and initial nucleation. Secondary crystallization exhibits successive nucleation or three-dimensional growth effects corresponding to crystal refinement, rearrangement, and local recrystallization of BPA6, where new nucleation and higher-dimensional growth effects work together to transform the remaining disordered regions into a more refined crystal structure. The crystallization activation energy of BPA6, determined via the Kissinger method, is -140.9 kJ/mol.

Keywords : polyamide ; copolymerization ; high-flow ; branched ; crystallization kinetics

基金项目: 中国石化聚酰胺重大课题项目(223319)

通信作者: 康鹏, 博士, 研究员, 硕士生导师, 研究方向为热塑性复合材料加工成型

收稿日期: 2025-07-20

引用格式: 赵世坤, 娄硕, 徐毅辉, 等. 柔性支化聚酰胺 6 的制备及其非等温结晶动力学[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(9): 187-196.

ZHAO Shikun, LOU Shuo, XU Yihui, et al. Preparation of flexible and branched polyamide 6 and its non-isothermal crystallization kinetics [J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(9): 187-196.

聚酰胺6 (PA6)因具有轻质高强、耐腐蚀、耐高温等特性被广泛应用在低空经济、轨道交通、汽车家电、工业器件、纺织化纤等领域。平行排列的线性分子结构促使PA6中的酰胺键形成大量的氢键,赋予其良好的结晶性能^[1]。随着分子量增长,线性结构的PA6更容易发生分子链的无规缠结,导致熔体黏度增大、流动性能下降,但这也会使力学性能得到改善^[2]。通常采用分子量调节剂来控制分子链的增长,制备不同黏度的PA6以满足多种应用场景的需求。

尽管具有优异的综合性能,但是在高强度、高耐磨等特殊应用场景下,PA6难以满足下游的应用需求。除了引入共聚单体制备高性能共聚物,例如合成阻燃、耐高温、抗菌、高弹性的共聚酰胺,通过加工改性制备PA6复合材料则是另一种高效、便捷的解决思路^[3-6]。相比通过熔融共混引入无机填料实现PA6增强改性,连续纤维增强PA6 (CFRT-PA6)具有更优异的力学性能,在高强度、高模量的应用场景下更受青睐^[7-8]。然而,常规的PA6由于熔体流动性较差,在连续浸渍过程中黏滞阻力大,容易断纤,同时难以充分浸渍增强纤维,致使CFRT-PA6中存在较多缺陷,整体性能受限。

尽管通过调节分子量可以合成高熔体流动速率(MFR)的PA6,但是由此形成的低分子量会造成树脂基体的综合性能下降,从而影响CFRT-PA6复合材料力学性能。在聚合过程中适量引入多官能度的活性单体合成支化PA6可在保证高分子量的前提下改善其熔体流动性^[9-11]。常用支化单体主要有赖氨酸(ACL)^[12]、环三磷腈类化合物(HCPCP)^[13]、均苯三甲酸(TMA)^[14]、三(3-氨基苯基)氧化磷(TAPPO)^[15]、聚酰胺胺(PAMAM)^[9]等,不过这类刚性大位阻支化单体容易降低聚合物的柔韧性和结晶性能,影响共聚酰胺力学性能。例如,以TMA为支化剂,共聚质量比例增加至3%,PA6的相对黏度从2.6降低至2.0,拉伸强度从72 MPa降低至52 MPa,缺口冲击强度从2.8 kJ/m²降至2.4 kJ/m²^[14]。笔者在己内酰胺的开环熔融缩聚过程中引入一定分子量的三官能度聚醚胺,通过共聚形成支链结构,在提高PA6熔体流动性的同时聚醚链段能够赋予分子链较高柔性。反应活性基团与柔性聚醚段相连保证了较高的反应自由度,并成功制备了高分子量的支化高流动PA6(BPA6)。聚醚胺柔性链段的引入破坏

了PA6原有的氢键网络,影响其结晶行为与加工特性,因此研究了BPA6的非等温结晶动力学,为其加工应用提供理论支撑。

1 实验部分

1.1 主要原材料

己内酰胺、6-氨基己酸、己二酸、三氟乙酸钠:纯度99.0%,阿拉丁试剂(上海)有限公司;

三羟甲基丙烷三聚丙二醇醚(氨基封端):T403,阿拉丁试剂(上海)有限公司;

氟代三氟乙酸:纯度99.5%,阿拉丁试剂(上海)有限公司;

间甲酚:纯度99.0%,上海麦克林生化科技股份有限公司;

六氟异丙醇:纯度99.5%,上海麦克林生化科技股份有限公司;

去离子水:实验室自制。

1.2 主要仪器及设备

高温高压反应釜:GSHA-3 L,威海环宇化工机械有限公司;

旋片式真空泵:2XZ-4,北京利伟永兴仪器有限公司;

真空干燥箱:DF-6050,上海精宏实验设备有限公司;

高速粉碎机:2500A,永康市速锋工贸有限公司;

集热式智能磁力搅拌器:ZNCL-GS,上海凌科实业发展有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Cary 630,美国安捷伦科技有限公司;

核磁共振波谱(NMR)仪:Bruker Avance NEO 400MHz,德国布鲁克科技有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC8000,美国铂金埃尔默公司;

热重(TG)分析仪:TGA8000,美国铂金埃尔默公司;

MFR仪:MP600,美国天氏欧森公司;

旋转流变仪:Anton Paar MCR302,奥地利安东帕公司;

凝胶渗透色谱(GPC)仪:LC20AD,日本岛津公司;

自动黏度仪:SC200,杭州中旺科技公司。

1.3 试样制备

称取678.96 g己内酰胺(6 mol)、80.6 g的三羟甲基丙烷三聚丙二醇醚(氨基封端)(0.2 mol)、43.8 g己二酸(0.3 mol)、2%的去离子水和0.5%的6-氨基己酸,将上述物质放入聚合反应釜中并利用氮气置换釜内空气,温度设置为80 °C,熔融20 min,开启搅拌,转速为80 r/min。升温至250 °C,开环反应1 h,

然后设置温度为240 °C并缓慢放气,2 h内放至常压并排出水分。恒温反应1 h,然后缓慢抽真空至-0.90 MPa以上,真空反应2 h,充入氮气,恢复常压,排出产物经过拉伸水冷、切粒得到BPA6切片,其反应方程式如图1所示。将切片置于过量去离子水中,沸水萃取2 h,趁热过滤、洗涤,100 °C真空干燥6 h得到纯化后的BPA6。

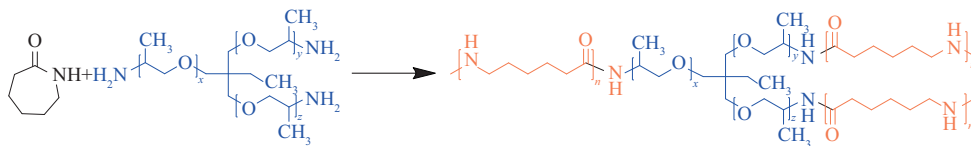


图1 BPA6的反应方程式

Fig. 1 Reaction equation for BPA6

将合成的BPA6切片放于100 °C的真空干燥箱内干燥4 h,采用微型注塑机制备拉伸、弯曲性能测试样条。螺杆温度设置为230 °C,注塑料筒温度230 °C,模具温度为60 °C,注射压力为0.8 MPa。取5~10根弯曲样条铣出2 mm缺口得到缺口冲击样条。

1.4 测试与表征

FTIR 测试:将BPA6切片夹在载玻片间,置于230 °C的热台上,熔融后缓慢下压得到BPA6薄片。利用衰减全反射模块进行测试,波数范围为4 000~400 cm^{-1} ,扫描次数16次,分辨率4 cm^{-1} 。

NMR 测试:将BPA6溶于氘代三氟乙酸中(四甲基硅烷内标),浓度20 mg/mL,氢谱(^1H NMR)扫描次数为16次,碳谱(^{13}C NMR)扫描次数为512次。

GPC 测试:所使用的流动相和溶剂是重蒸后添加了67 mg/L三氟乙酸钠的六氟异丙醇溶液,PA6的浓度为5 mg/mL,测试温度为40 °C,洗脱速度为1 mL/min,所用标样为标准聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA,分子量范围500~100 000)。

DSC 测试:取5 mg样品在氮气氛围下(气流速度40 mL/min),以10 °C/min的速率从30 °C加热至260 °C并恒温3 min,消除热历史;然后,以5, 10, 15, 20, 30 °C/min的速率进行降温,降温至30 °C并保温3 min,最后以10 °C/min的速率进行二次升温测试,以获得PA6非等温结晶和熔融曲线。

TG 测试:取5 mg样品在氮气氛围下升温至650 °C记录样品质量变化,升温速率为10 °C/min,氮气流速为40 mL/min,温度范围为50~650 °C。

MFR 测试:按照ISO 1133-1:2011进行测试,测试条件为235 °C,载荷2.16 kg。测试前,样品在

100 °C下真空干燥12 h以去除水分,测试3次取平均值。

流变性能测试:将BPA6和PA6在100 °C真空干燥4 h,取适量粒料放在旋转流变仪235 °C的热台上,利用平行板模具轻压至完全熔融。设置振幅1%,角频率100~0.05 rad/s,每个频率数量级取点5~7个,采集储能模量和复数黏度。

力学性能测试:拉伸性能参照GB/T 1040.2-2006测试,使用I型标准哑铃状试样,试验速度为50 mm/min,测试环境温度为(23±2) °C,湿度为50%±5%;弯曲性能按照GB/T 9341-2008测试,采用三点弯曲方法,跨距为64 mm,加载速度为2 mm/min,试样尺寸为80 mm×10 mm×4 mm;缺口冲击强度依据GB/T 1043.1-2008测试,采用简支梁模式,冲击能量为5.5 J,冲击速度为3.5 m/s,试样制备标准V型缺口。对于力学性能每组样品均测试5次,取其平均值作为测试结果。

黏度测试:溶剂是浓度为99%的间甲酚,PA6溶液浓度为0.005 g/mL,测试温度为(25±0.01) °C,测定溶剂与溶液的流出时间,测量三次取平均值,相对黏度 η_r ,增比黏度 η_{sp} 和特性黏数 $[\eta]$ 计算公式见式(1)至式(3)。

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t_0}{t} \quad (1)$$

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad (2)$$

$$[\eta] = \sqrt{\frac{2(\eta_r - 1 - \ln \eta_r)}{c}} \quad (3)$$

黏均分子量按照式(4)的Mark-Houwink方程计算,式(4)中K和 α 为常数。PA6在25 °C,98%的间甲酚溶液中时,K=18 000 mL/g, α =0.654。

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (4)$$

式中: M 为相对分子量; K 为 Mark-Houwink 常数。

而在 25 °C 新蒸馏的间甲酚溶液中(98%), 当 PA6 的数均分子量(M_n)=10 000~30 000 时, PA6 的 M_n 又可转化为式(5), 其中 $c=0.5$ g/dL。

$$M_n = 1.56 \times 10^4 \left(\frac{\ln \eta_r}{c} \right) \quad (5)$$

2 结果与讨论

2.1 BPA6 和 PA6 分子结构表征

(1) FTIR 分析。

图 2 为 BPA6 和 PA6 的 FTIR 谱图。如图 2 所示, BPA6 的红外吸收振动峰与 PA6 相似, 3 293 cm^{-1} 处是酰胺键中 N—H 的伸缩振动峰。1 633 cm^{-1} 处强吸收峰是酰胺 I 谱带, 对应 C=O 的伸缩振动。1 535 cm^{-1} 处的峰对应着 BPA6 的 N—H 弯曲和 C—N 的伸缩振动, 即酰胺 II 谱带。结合 1 265 和 691 cm^{-1} 处的酰胺 III 带和酰胺 V 带, 说明已内酰胺成功聚合成了 PA6。不同的是在 1 123 cm^{-1} 和 826 cm^{-1} 处的吸收峰则对应着 BPA6 中聚醚胺链段上 C—O—C 的伸缩振动峰, 表明支化单体与 PA6 分子发生共聚。

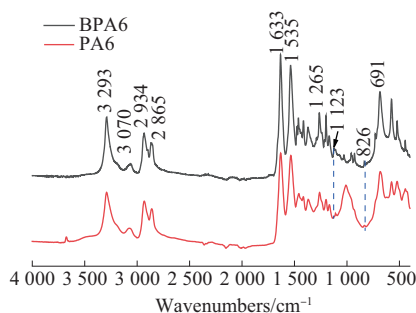
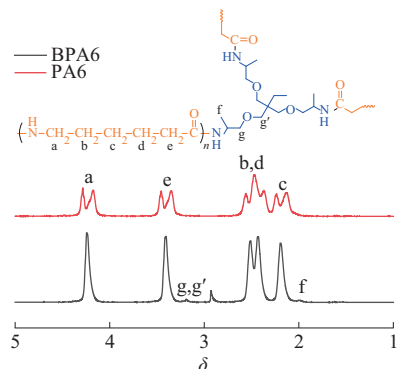


图2 BPA6和PA6的FTIR谱图

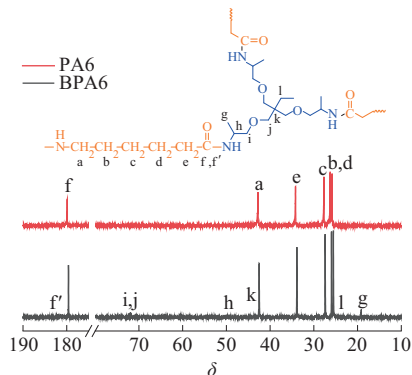
Fig. 2 FTIR spectra of tBPA6 and PA6

(2) NMR 分析。

相同工艺参数下制备的线性 PA6 和 BPA6 的 ^1H NMR 谱图如图 3a 所示, PA6 分辨率更高, 受 N 原子电负性影响, 紧邻—NH 的 CH_2 向低场移动形成 a 峰。而在羰基诱导效应的影响下, 靠近 C=O 的 CH_2 同样具有高的化学位移 δ (e 峰)。b 和 d 处的亚甲基远离强吸电子基团, 且环境相似、导致信号重叠, 出现多重宽峰。位于中间的亚甲基展现出最低的化学位移。而在 BPA6 的 ^1H NMR 谱图中, g 和 f 处的微弱信号表明了聚合物中聚醚结构的存在。图 3b 中 ^{13}C NMR 谱 f 和 f' 处出现不同的 C=O 信号



(a) ^1H NMR



(b) ^{13}C NMR

图3 BPA6和PA6的核磁共振谱图

Fig. 3 NMR spectra of BPA6 and PA6

则表明聚醚胺(PEA)与 PA6 成功共聚。另外, ^{13}C NMR 有着相对高的分辨率, 支化单体上其他的碳原子信号能够进一步证实 BPA6 的分子结构。

(3) 分子量与流动性

通过 2 h 沸水萃取测定了 BPA6 的转化率为 96.2%, 与 PA6 的 96.1% 差别不大, 表明 PEA 并未影响己内酰胺的开环聚合, 并且两者能够有效共聚形成高分子量的共聚物。PA6 和 BPA6 的 GPC 流出曲线如图 4 所示, 左峰对应聚合物流出峰, 右侧峰完全重合则为溶剂峰。经过普适校正的标准曲线计算两种聚酰胺的 M_n 均达到 13 000 以上。不过 BPA6 分

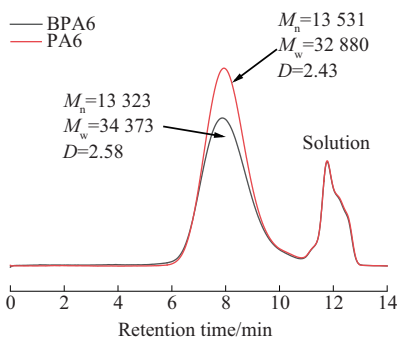


图4 BPA 和PA6的GPC流出曲线

Fig. 4 GPC curve of BPA6 and PA6

子量分布指数 D 略宽,表明PEA的引入在形成支化结构的同时能够具有一定分子链长。还通过黏度法测定了两种聚合物的黏均分子量,结果见表1。

表1 BPA6的黏度以及用黏度法计算的分子量

Tab. 1 Relative viscosity of BPA6 and its molecular weight calculated by viscosity method

Sample	η_r	η_{sp}	$[\eta]/(\text{dl}\cdot\text{g}^{-1})$	M_v	M_n
BPA6	1.595	0.595	0.715	14 953	14 566
PA6	1.618	0.618	0.737	15 642	15 013

Notes: η_r is relative viscosity; η_{sp} is shear-thinning viscosity; $[\eta]$ is characteristic viscosity number; M_v is viscosity average molecular weight; M_n is number-average molecular weight.

由表1可知,BPA6的相对黏度为1.595与PA6相近,通过Solomon-Ciuta方程计算出特性黏数 $[\eta]$ 为0.715,黏均分子量为14 953,黏度法计算数均分子量 $M_n=14 566$,两者相差不大,再次表明高分子量BPA6的成功制备。随后,在230 °C、2.16 kg负载下,测定了它们的MFR。BPA6的MFR可以达到214 g/10 min,远高于线性PA6 (180 g/10 min)。另外,通过旋转流变仪进一步分析了支化结构对聚酰胺熔体流动性的影响,结果如图5所示。

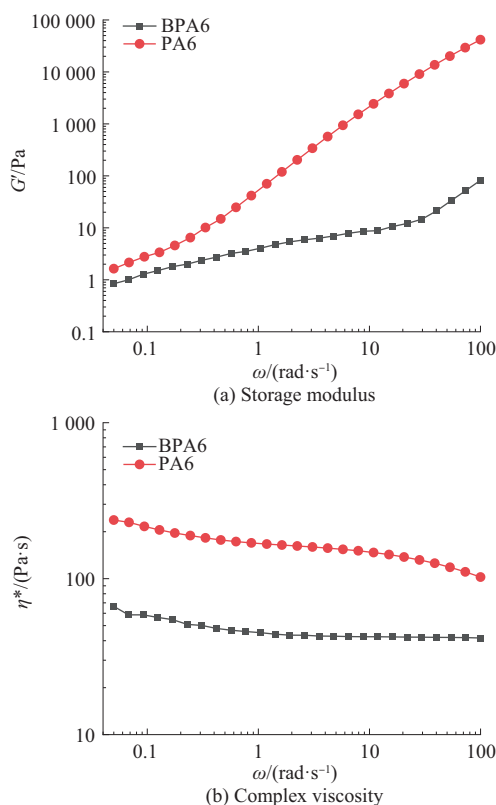


图5 BPA和PA6的储能模量和复数黏度曲线

Fig. 5 Storage modulus and complex viscosity profiles of BPA6 and PA6

由图5可知,在线性弹性范围内,BPA6的储能模量(G')和复数黏度(η^*)均显著低于PA6,表明其熔体弹性和整体流动阻力均有所降低。BPA6在剪切场中具有更高的流动性,这归因于支化结构的引入打断了分子链的规整排列,降低了分子间的摩擦阻力和熔体的内耗。低的熔体黏度不仅能够应用于薄壁注塑,在制备连续纤维增强复合材料时还有利于树脂渗透并充分浸渍增强纤维,形成良好的连续界面。此外,良好的熔体流动性能可减小纤维浸渍过程的阻力,有效防止纤维束的断裂和浮纤的产生。

2.2 BPA6的性能研究

(1)热性能分析。

良好的热稳定性是PA6广泛应用的基础性质。BPA6的TG曲线如图6a所示,其热分解起始温度($T_{5\%}$)为395.9 °C,相比PA6略有降低。不过在 $T_{5\%}$ 之前没有明显的质量损失,且DTG曲线表现为单一窄峰,表明BPA6的降解过程简单,分子组成相对均一。另外,通过DSC表征了BPA6的结晶和熔融行为(图6b)。在降温过程中,BPA6具有一个较宽的放

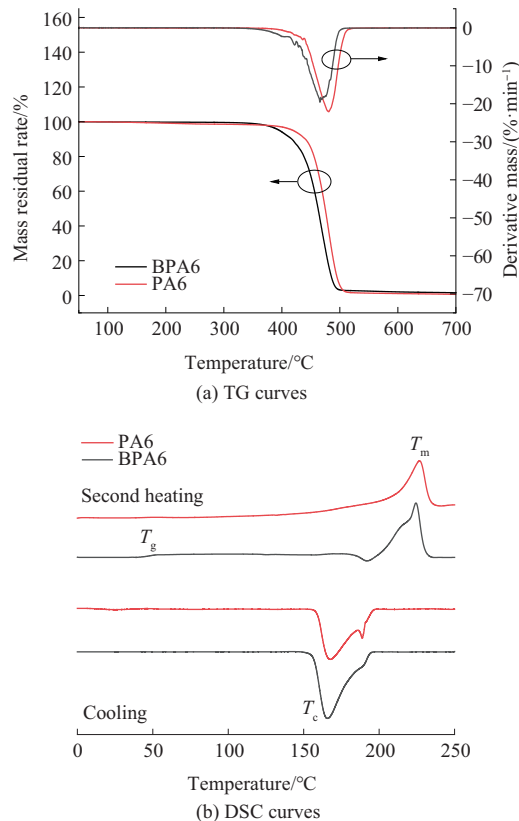


图6 BPA6和PA6的TG曲线和DSC降温以及第二次升温曲线

Fig. 6 TG and DSC cooling curves and second heating curves of BPA6 and PA6

热峰(195~156 °C),且结晶温度更低,意味着分子链柔性增加,结晶过程减慢,且存在不同的结晶过程,形成的支链结构影响了分子链重排。在第二次升温过程中,BPA6的玻璃化转变温度(T_g)为 49 °C,而 PA6 的 T_g 变化并不明显,原因在于 PEA 导致非晶区增加,而 PA6 中的无定形区变化不明显。BPA6 的熔融温度(T_m)为 226 °C,相比 PA6 也有略微下降,并且在主熔融峰前存在较小的冷结晶峰,说明在冷却时 BPA6 形成了不完整的晶体结构,相比 PA6 而言结晶过程具有阶段复杂性。

表 2 BPA6 与其他支化 PA6 的力学性能

Tab. 2 Mechanical properties of BPA6 and other branched PA6

Samples	Tensile strength/ MPa	Flexural strength/ MPa	Flexural modulus/ GPa	Notched impact strength/ (kJ·m ⁻²)	Branched monomer	References
PA6	65.3±3.2	77.5±4.1	2.40±0.12	6.02±0.4		
1 [#]	58	63	2.18	9.3	HCPCP	[13]
2 [#]	52	45	2.40	2.4	TMA	[14]
3 [#]	58.2	58.2			ACL	[10]
4 [#]	53			4.8	PAMAM	[16]
5 [#]	38.4	67	1.64		PAMAM	[17]
BPA6	62.5±2.5	68.4±3.6	2.34±0.1	6.84±0.3	T403	

2.3 BPA6 的结晶动力学研究

图 7 为 BPA6 在不同降温速率下的结晶曲线和二次升温曲线。图 7a 展示了 BPA6 在不同降温速率下的放热曲线,相应的结晶起始温度 T_0 、结晶峰值温

(2) 力学性能分析。

BPA6 的力学性能见表 2,相比同聚合度下的线性 PA6 而言 PEA 的引入导致拉伸强度与弯曲强度略微下降,这是因为柔性聚醚链段减弱了聚酰胺分子间的相互作用,同时结晶度略微下降。不过自由度更高的聚醚链段略微改善了 PA6 的冲击性能。与其他支化聚酰胺相比,BPA6 拥有更均衡的力学性能,其拉伸强度与弯曲模量处于较高水平,三官能度 PEA 的引入既能够改善冲击强度又可以保持 PA6 的强度与刚性。

度 T_p 、结晶半峰宽 FWHM、结晶焓 ΔH_c 、结晶周期 t 和结晶度 X_c 等参数列于表 3 中。

表 3 BPA6 非等温结晶的动力学参数

Tab. 3 Kinetic parameters of non-isothermal crystallization of BPA6

$\varphi/$ (°C·min ⁻¹)	$T_0/$ °C	$T_p/$ °C	FWHM/ °C	$\Delta H_c/$ (J·g ⁻¹)	$t/$ min	$X_c/$ %
5	200.8	179.7	18.0	-66.4	5.6	31.6
10	197.3	172.2	20.6	-64.6	3.4	32.4
15	195.3	167.5	23.1	-61.4	2.5	33.1
20	193.1	163.6	24.9	-59.8	2.0	32.5
30	190.7	157.9	28.9	-58.5	1.5	32.4

Notes: T_0 is crystallization onset temperature; T_p is crystallization peak temperature; FWHM is full width at half maximum; ΔH_c is crystallization enthalpy; t is crystallization period; X_c is crystallinity.

由图 7 和表 3 可知,随着降温速率增加,结晶峰向低温方向移动,具有明显的滞后现象,结晶半峰宽增加,这是因为冷却速率增加,分子链因重排速度的限制而未能在降温过程中及时规则排列,导致链段运动能力受限,降低了结晶速度。经过非等温结晶后,BPA6 的 DSC 二次升温曲线如图 7b 所示,缓慢降温(降温速率 5 °C/min)的 BPA6 展现出最高的熔融温度和最窄的半峰宽。随着冷却速率增加,BPA6 熔点降低,半峰宽增加,同时在 215 °C 处出现小熔融峰,表明有不完善的晶体率先熔融。同时,

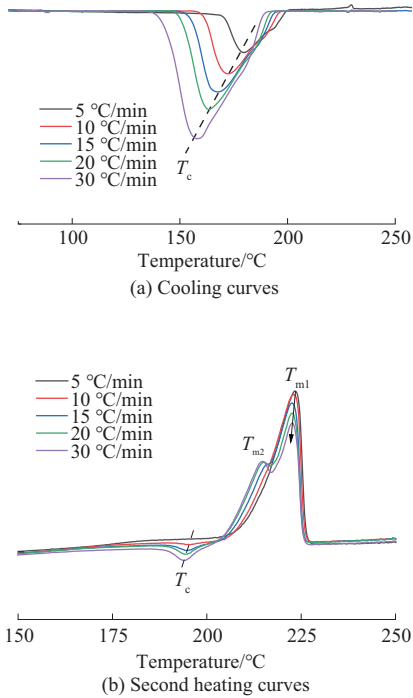


图 7 BPA6 在不同降温速率下的结晶曲线和二次升温曲线
Fig. 7 Crystallization curves and second heating curves of BPA6 at different cooling rates

在 190 °C 的冷结晶峰也更加明显,这是因为在结晶过程中降温过快,分子链尚未完全重排结晶便冻结,再次升温后晶体会进一步完善。该现象初步表明,降温速率增加使 BPA6 结晶受限。

将 BPA6 的非等温结晶曲线按照式(6)绘图,得到其相对结晶度变化曲线(图 8a)。相对结晶度 $X(T)$ 与温度的关系呈现反“S”形,表明结晶初期成核受限,而结晶末期晶体生长速度下降。

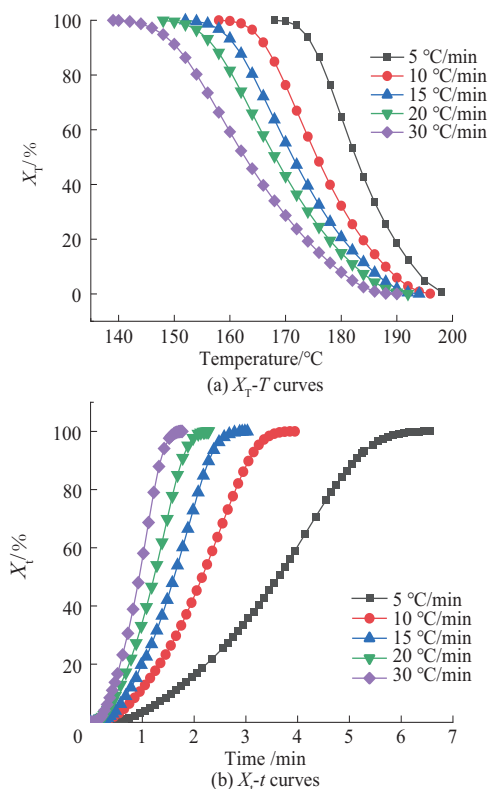


图 8 相对结晶度 X 与结晶温度和结晶时间的关系

Fig. 8 Relationship between crystallinity X and crystallization temperature and crystallization time

进一步根据式(7)可以得到图 8b 中相对结晶度 $X(t)$ 与结晶时间 t 的曲线。随着降温速率增加,结晶时间缩短。

$$X_T = \frac{\int_{T_0}^T \frac{dH_c}{dT} dT}{\int_{T_0}^{T_\infty} \frac{dH_c}{dT} dT} \quad (6)$$

$$t = \frac{|T - T_0|}{\varphi} \quad (7)$$

式中: T , T_0 和 T_∞ 分别为结晶温度、起始温度和完成温度,单位 °C; X_T 为相对结晶度,单位 %; dH_c/dT 为热流; t 为时间,单位 min; φ 为冷却速率,单位 °C/min。

据成核与生长理论,通常采用 Avrami 方程(式 8)描述等温结晶过程中结晶度 X_t 与时间 t 的关系。

$$X_t = 1 - \exp(-Zt^n) \quad (8)$$

式中: X_t 为 t 时刻的结晶度,单位 %; Z 为复合结晶速率常数, n 是 Avrami 指数,反映了成核和生长机制。

(1) Jeziorny 法修正 Avrami 方程。

Jeziorny 在等温结晶下引入了冷却速率 φ 来校正非等温结晶速率常数。在式(8)中令 $\lg Z_c = \lg Z/\varphi$, 然后取对数得到式(9)。

$$\lg \{-\ln[1 - X_t]\} = \varphi \lg Z_c + n \lg t \quad (9)$$

式中: Z_c 为校正后的结晶速率常数,表示以固定冷却速度为比较条件表征非等温结晶和增长过程的动力学参数^[19]。

将结晶度 X_t 与时间 t 的关系按照式(9)进行转换,可以得到图 9,其中曲线斜率为 Avrami 指数。表 4 列出了对应 Avrami 指数 n 、修正前后的结晶速率常数 Z 和 Z_c 。显然, BPA6 存在明显的二次结晶过程,结晶初期线性关系较为明显,其 Avrami 指数 n_1 约为 2.40,说明结晶过程为混合成核,晶片由二维晶片向三维晶体生长。结晶后期,曲线发生偏离,二次结晶对应的 Avrami 指数 n_2 则在 3.40~3.62 范围内,出现了更多的连续成核或三维生长效应,这可能与晶体完善、重排和局部再结晶有关。修正后的结晶速率常数 Z_{c1} 和 Z_{c2} 均呈现增大的趋势,说明更高的冷却速率带来更大的过冷度,从而加速了成核和晶体生长过程。初次结晶阶段对应大部分晶体的形成,其动力学受限于分子扩散和初步成核;二次结晶阶段则反映了 BPA6 在初次结晶后的结构调整和完善,新的成核和高维生长效应共同作用,使得剩余无序区迅速转化为更完善的晶体结构。

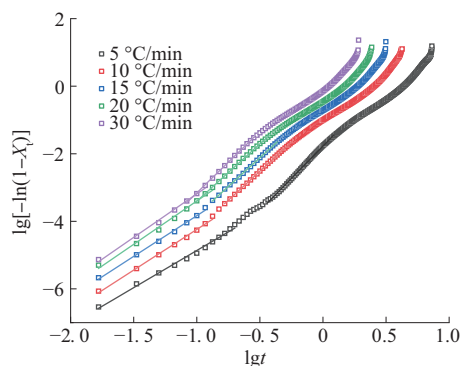


图 9 BPA6 非等温结晶中 $\lg \{-\ln[1 - X_t]\} - \lg t$ 曲线

Fig. 9 Plot of $\lg \{-\ln[1 - X_t]\} - \lg t$ for non-isothermal crystallization process of BPA6

表4 BPA6的非等温结晶拟合参数

$\varphi/(^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$	n_1	Z_1	Z_{c1}	n_2	Z_2	Z_{c2}
5	2.30	0.01	0.29	3.62	0.02	0.44
10	2.41	0.02	0.66	3.44	0.16	0.83
15	2.41	0.04	0.80	3.40	0.38	1.07
20	2.48	0.15	0.91	3.40	0.97	1.00
30	2.56	0.25	0.95	3.54	2.68	1.04

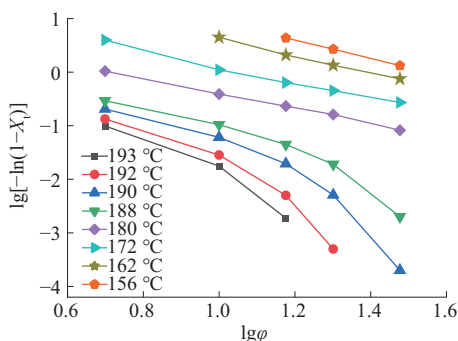
Notes: n is Avrami index for primary crystallization; Z and Z_c denote crystallization rate constants before and after correction; 1 and 2 denote primary crystallization and secondary crystallization.

(2) Ozawa法修正 Avrami 方程。

聚合物非等温结晶速率与结晶过程密切相关, Ozawa 提出了另一种修正方法, 即引入不同的温度下的转化分数, 以适应非等温条件下的结晶行为^[20]。用 T/φ 替代 Avrami 方程中的时间 t , 整理后得到式(10)。

$$\lg\{-\ln[1-X(T)]\} = \lg K(T) - m \lg \varphi \quad (10)$$

式中: $X(T)$ 为相对结晶度, 单位%; $K(T)$ 为温度函数; m 为 Ozawa 指数。选取 BPA6 在特定温度下的结晶度, 按式(10)作图, 得到图 10 曲线。由图 10 可知, 快速降温时结晶时间短, 因此高温下取点较少, 难以描述其结晶过程。而在低温时结晶曲线线性关系较差, 表明 Ozawa 指数 m 并非常数。尽管 m 与 Avrami 指数 n 具有相同的物理含义, 但该方法难以准确反映 BPA6 的结晶行为。

图10 BPA6非等温结晶中 $\lg\{-\ln[1-X]\}$ 与 $\lg\varphi$ 的关系曲线Fig. 10 Plot of $\lg\{-\ln[1-X]\}$ - $\lg\varphi$ for non-isothermal crystallization process of BPA6

(3) 莫志深法修正 Avrami 方程。

莫志深等综合考虑了成核和生长过程在非等温条件下的复杂性, 将 Avrami 方程与 Ozawa 方程结合, 得出新的非等温结晶动力学方程, 见式(11)^[21]。

$$\lg \varphi = \lg F(T) - a \cdot \lg t \quad (11)$$

式中: φ 为降温速率, 单位 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; $F(T)$ 为冷却函数; a 为 Avrami 指数 n 和 Ozawa 指数 m 的比值。

图 11 展示了 $\lg\varphi$ 与 $\lg t$ 关系曲线, 二者呈现出良好的线性关系, 对应参数列于表 5。斜率 a 近似为常数, 说明 Avrami 指数 n 和 Ozawa 指数 m 存在一定比例关系。结合前面的 Avrami 指数, 可以得出 BPA6 初次结晶的 m 大约为 1.90, 表明冷却速率对晶体生长有显著作用, 同时体系可能存在晶体生长受限的情况。

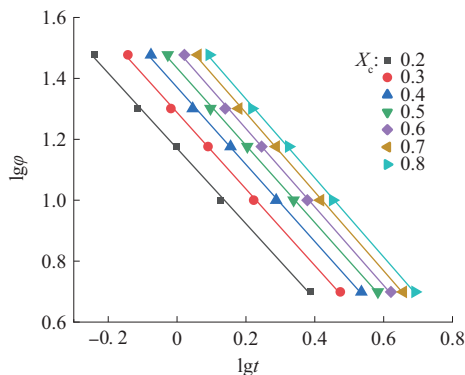


图11 BPA6的莫志深法非等温结晶动力学分析

Fig. 11 Kinetic analysis of non-isothermal crystallization of BPA6 by Mo's method

表5 莫志深法修正 BPA6 和 PA6 的非等温结晶参数

Item	X_c						
	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8
$F(T)_{\text{BPA6}}$	14.79	19.41	23.44	26.92	30.90	34.67	38.90
a_{BPA6}	1.24	1.26	1.26	1.27	1.29	1.30	1.30
$F(T)_{\text{PA6}}$	15.15	17.78	20.42	22.91	25.11	26.92	29.51
a_{PA6}	1.36	1.37	1.40	1.42	1.43	1.42	1.43

为进一步研究柔性支化结构对 PA6 结晶行为的影响, 分析了线性 PA6 在不同降温速率下的结晶过程(图 12a)。PA6 的结晶峰更窄, 表明均一的线性结构在结晶过程中对温度更敏感。同时, 图 12b 显示 PA6 具有更短的结晶时间, 表明长直链有利于快速重排。随后, 采用 Jeziorny 法和莫志深法对相同聚合度下的线性 PA6 进行了非等温结晶动力学分析, 见图 13。如图 13a 所示, PA6 也存在二次结晶过程, 整个结晶过程与 BPA6 相似。不过, PA6 的结晶初期的线性关系更明显, 具有更低的 Avrami 指数 n 和更高的结晶速率常数 Z_c , 这意味着线性 PA6 的晶体更接近二维生长, 且结晶速率更快。而支化结构能促进晶体在多维方向上的生长, 表现出更慢的结晶动力学特征。图 13b 展示了采用莫志深法修正的 PA6 的 Avrami 方程, 更大的 a 也再次说明 PA6 的结晶过程对冷却速率变化更敏感。

随后, 通过 Kissinger 方程[式(12)]计算了 BPA6

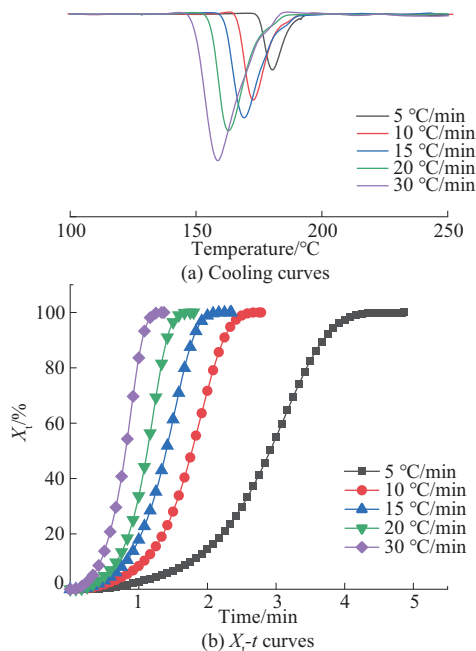
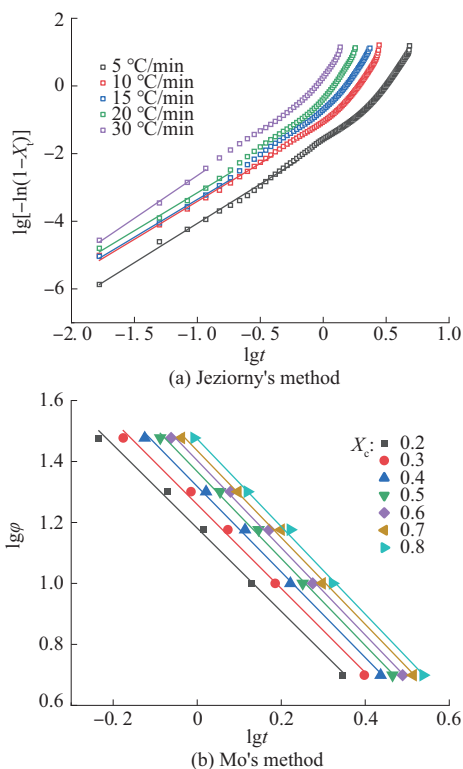
图12 PA6在不同降温速率下的结晶曲线及 X_t-t 曲线Fig. 12 Crystallization curves of PA6 at different cooling rates and curves of X_t-t 

图13 PA6非等温结晶动力学分析

Fig. 13 Non-isothermal crystallization kinetic analysis of PA6

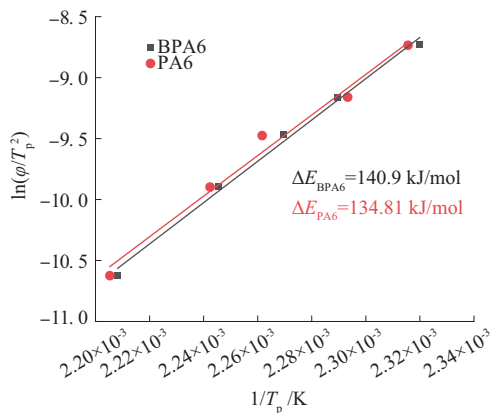
和PA6的非等温结晶活化能 $\Delta E^{[22]}$ 。

$$\ln \frac{\varphi}{T_p^2} = -\frac{\Delta E}{R} \left(\frac{1}{T_p} \right) \quad (12)$$

式中: φ 为冷却速率,单位K/min; T_p 为结晶峰值

温度,单位K; R 为气体常数; ΔE 为结晶活化能,单位kJ/mol。

根据式(12),非等温结晶过程中的 $\ln(\varphi/T_p^2)$ 与 $1/T_p$ 关系曲线如图14所示,通过线性拟合的斜率计算得出BPA6的结晶活化能 ΔE 为140.9 kJ/mol,而PA6的非等温结晶活化能为134.8 kJ/mol。相较于线性结构,BPA6需克服更大能垒才能结晶,这种差异主要源于支化结构所带来的分子链规整性下降、空间位阻增加及链段运动受限等结构效应。总体而言,BPA6在低冷却速率下具备一定结晶性优势,但在结晶动力学上存在一定障碍,需在加工条件或配方结构上进一步优化以提升其结晶效率。

图14 BPA6和PA6的 $\ln(\varphi/T_p^2)-1/T_p$ 关系图Fig. 14 Plot of $\ln(\varphi/T_p^2)$ vs. $1/T_p$ of BPA6 and PA6

3 结论

通过己内酰胺与三官能度的PEA共聚制备了具有高熔体流动特性的BPA6,对聚合产物进行了结构与性能分析。利用DSC研究了BPA6的非等温结晶动力学,分析了柔性聚醚链段的引入对BPA6结晶行为的影响,结论如下:

(1)通过FTIR、 ^1H NMR、 ^{13}C NMR确认了BPA6的结构,证明PEA与己内酰胺成功共聚并形成支化聚酰胺BPA6。

(2)柔性链段PEA的引入并未造成BPA6热性能降低, T_g 为49 °C, T_m 达到226 °C, $T_{5\%}$ 超过395 °C。

(3)BPA6保持良好的力学性能,PEA链段改善了PA6的冲击韧性,相比其他支化聚酰胺,BPA6能够兼顾高流动性、良好的强度以及冲击性能。

(4)BPA6结晶包括初次结晶和二次结晶过程,初次结晶为混合成核,晶片由二维片晶向三维晶体生长,其动力学受限于分子扩散和初步成核,二次结晶则为片晶的三维生长,对应着初次结晶后剩余

无序区的结构调整和完善。通过 Kissinger 法计算 BPA6 的非等温结晶活化能为 140.9 kJ/mol。

(5)引入三官能度 PEA 改变了 PA6 的结晶方式与结晶速率。该结晶行为变化对实际加工具有重要指导意义,需优化成型温度和冷却时间以确保结晶完善,支化结构提供了更宽的加工窗口与柔性特征,有助于开发兼具成型稳定性与韧性的工程塑料制品。

参考文献

- [1] CHEN R, SONG X F, IN' T VELD P J, et al. Crystallization and heterogeneous local stress distribution in hydrogen-bonded polymers: Molecular dynamics simulations of polyamide 6 (PA6)[J]. *Macromolecules*, 2025, 58(1):424-438.
- [2] CAI J N, LIU Z P, CAO B, et al. Simultaneous improvement of the processability and mechanical properties of polyamide-6 by chain extension in extrusion[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(32): 14 334-14 343.
- [3] ZHANG S M, FAN X S, XU C C, et al. An inherently flame-retardant polyamide 6 containing a phosphorus group prepared by transesterification polymerization[J]. *Polymer*, 2020, 207. DOI: 10.1016/j.polymer.2020.122890.
- [4] 周阳,赵世坤,赵彪,等.半芳香族聚酰胺 6t/6i/6 的合成及其非等温结晶动力学研究[J]. *中国塑料*, 2022, 36(10):15-22.
ZHOU Yang, ZHAO Shikun, ZHAO Biao, et al. Synthesis of semi-aromatic polyamide 6T/6I/6 and its non-isothermal crystallization kinetics[J]. *China Plastics*, 2022, 36(10):15-22.
- [5] LI X, ZHENG M, ZHAO S K, et al. In situ polymerization of anti-bacterial modification polyamide 66 with Au@Cu₂O-ZnO ternary heterojunction[J]. *Polymers*, 2024, 16(1). DOI: 10.3390/polym16010158.
- [6] 廖名熹,易勇,李建林,等.生物基聚酰胺 510/聚酰胺热塑性弹性体的合成与性能[J]. *工程塑料应用*, 2025, 53(3):7-15.
LIAO Mingxi, YI Yong, LI Jianlin, et al. Synthesis and properties of bio-based polyamide 510/polyetheramine thermoplastic elastomers[J]. *Engineering Plastics Applications*, 2025, 53(3):7-15.
- [7] 冯冰涛,王晓珂,张萌,等.原位聚合法制连续玻璃纤维增强尼龙 6 复合材料的改性和性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2024, 40(1):25-33.
FENG Bingtao, WANG Xiaoke, ZHANG Meng, et al. Modification and properties of continuous glass fibre reinforced nylon 6 composites prepared by in situ polymerisation[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2024, 40(1):25-33.
- [8] 张强,秦凡.连续长玻纤增强 PA6 复合材料的制备与性能研究[J]. *塑料科技*, 2020, 48(8):15-18.
ZHANG Qiang, QIN Fan. Preparation and properties of continuous long glass fibre reinforced PA6 composites[J]. *Plastics Science and Technology*, 2020, 48(8):15-18.
- [9] 姚亮红.树枝状 PA6 的制备及其性能研究[J]. *合成纤维工业*, 2023, 46(5):51-54.
YAO Lianghong. Preparation and properties of dendritic PA6[J]. *China Synthetic Fiber Industry*, 2023, 46(5):51-54.
- [10] MAO X Y, LIU W, LI Z Y, et al. Preparation of a novel branched polyamide 6 (PA6) via co-polymerization of ϵ -caprolactam and α -amino- ϵ -caprolactam[J]. *Polymers*, 2024, 16(12). DOI: 10.3390/polym16121719.
- [11] 张龙贵,李娟,计文希.支化聚酰胺 6 的研究进展[J]. *中国塑料*, 2017, 31(8):1-6.
ZHANG Longgui, LI Juan, JI Wenxi. Research progresses in branched polyamide 6[J]. *China Plastics*, 2017, 31(8):1-6.
- [12] 李娟,宋建会,计文希,等.支化共聚聚酰胺 6 的制备与性能[J]. *石油化工*, 2019, 48(9):938-942.
LI Juan, SONG Jianhui, JI Wenxi, et al. Preparation and properties of branched copolyamide 6[J]. *Petrochemical Technology*, 2019, 48(9):938-942.
- [13] 王春花.以环三磷腈为内核的星型尼龙 6 材料及助剂制备与性能研究[D].湘潭:湘潭大学,2016.
WANG Chunhua. Study on preparation and properties of star nylon 6 material with cyclotriphosphazene as the core and its additives[D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2016.
- [14] 王毛力.星型尼龙 6、星型尼龙 12 的合成与表征[D].郑州:郑州大学,2009.
WANG Maoli. Synthesis and characterization of star nylon 6 and star nylon 12[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2009.
- [15] 黄芽.含磷超支化聚酰胺的合成及尼龙 6 共混体系性能研究[D].天津:天津科技大学,2013.
HUANG Ya. Synthesis of phosphorus-containing hyperbranched polyamide and study on properties of nylon 6 blend system[D]. Tianjin: Tianjin University of Science & Technology, 2013.
- [16] 李世杰,张英伟,王文志,等.蒙脱土改性超支化聚酰胺 6 纳米复合材料的结晶与流变性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2019, 35(6):59-65.
LI Shijie, ZHANG Yingwei, WANG Wenzhi, et al. Crystallization and rheological properties of montmorillonite modified hyperbranched polyamide 6 nanocomposites[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2019, 35(6):59-65.
- [17] 赖登旺,李笃信,杨金,等.有机蒙脱土改性超支化聚酰胺 6 的制备与表征[J]. *复合材料学报*, 2016, 33(8):1 663-1 670.
LAI Dengwang, LI Duxin, YANG Jin, et al. Preparation and characterization of organic montmorillonite modified hyperbranched polyamide 6[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2016, 33(8): 1 663-1 670.
- [19] 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.
- [20] OZAWA T. Kinetics of non-isothermal crystallization[J]. *Polymer*, 1971, 12(3):150-158.
- [21] 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.
- [22] BLAINE R L, KISSINGER H E. Homer Kissinger and the Kissinger equation[J]. *Thermochimica Acta*, 2012, 540:1-6.