

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.03.020

## 耐高温 PA10T/66 及 PA10T/66/GF 非等温结晶动力学研究

刘冰肖<sup>1</sup>, 胡国胜<sup>1</sup>, 张静婷<sup>1</sup>, 闫文<sup>2</sup>

(1. 中北大学高分子与生物工程研究所, 太原 030051; 2. 中国科学院深圳先进技术研究院公共服务平台, 深圳 518055)

**摘要:** 将合成的长碳链耐高温共聚尼龙 10T/66 (PA10T/66) 与玻纤 (GF) 共混, 成功制备了 PA10T/66/GF 复合材料。采用差示扫描量热法对 PA10T/66 和 PA10T/66/GF 的非等温结晶行为进行了分析。采用 Jeziorny 和 Mo 法描述了 PA10T/66 和 PA10T/66/GF 的非等温结晶动力学。采用 Kissinger 计算了 PA10T/66 和 PA10T/66/GF 的结晶活化能。结果显示 Jeziorny 和 Mo 法均适合被用来计算 PA10T/66 和 PA10T/66/GF 的非等温结晶动力学参数; GF 的加入并没有改变聚合物的晶体的成长机制, PA10T/66 和 PA10T/66/GF 的晶体生长方式都为二维生长; 相比于 PA10T/66, PA10T/66/GF 具有较高的结晶温度, 较快的结晶速率和更低的非等温结晶活化能。这些都是由于 GF 的加入促进了 PA10T/66 的异相成核。

**关键词:** 长碳链; 耐高温; 聚酰胺; 结晶; 动力学; 共聚

**中图分类号:** TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)03-0101-05

### Study on Non-isothermal Crystallization Kinetics of Heat Resistant PA10T/66 and PA10T/66/GF Composites

Liu Bingxiao<sup>1</sup>, Hu Guosheng<sup>1</sup>, Zhang Jingting<sup>1</sup>, Yan Wen<sup>2</sup>

(1. Institute of Macromolecules and Bioengineering, School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. Public Service Platform for Science and Technology, Shenzhen Institutes of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Shenzhen 518055, China)

**Abstract:** PA10T/66/glass fiber (GF) composites were successfully prepared by blending GF with as-synthesized long carbon chain heat resistant copolymer PA10T/66. The non-isothermal crystallization behavior of PA10T/66 and PA10T/66/GF was analyzed by differential scanning calorimetry (DSC). Jeziorny and Mo methods were used to describe the non-isothermal crystallization kinetics of PA10T/66 and PA10T/66/GF. The activation energies of PA10T/66 and PA10T/66/GF were calculated by Kissinger. The results show that Jeziorny and Mo methods are suitable for calculating the non-isothermal crystallization kinetics parameters of PA10T/66 and PA10T/66/GF. Compared with PA10T/66, PA10T/66/GF has higher crystallization temperature, faster crystallization rate and lower non-isothermal crystallization activation energy. All these phenomenon are due to the glass fibre addition is critically required for facilitating the heterogeneous nucleation of PA10T/66.

**Keywords:** long carbon chain; heat resistant; polyamide; crystallization; kinetics; copolymerization

尼龙 10T/66 (PA10T/66) 是笔者基于我国自主研发的半芳香族 PA10T 合成的一种新型共聚酰胺<sup>[1-2]</sup>。与 PA10T 相比, PA10T/66 有更宽的加工窗口和更好的熔融加工性。这为后期进一步的共混改性提供了基础。与商业化的半芳香族 PA6T/66 相比, PA10T/66 有更长的分子链长度和更低的酰胺基密度, 所以 PA10T/66 在类似表面安装技术等对吸水率有很高要求的领域拥有广阔应用前景<sup>[3]</sup>。

但是, 纯 PA10T/66 较低的强度限制了它更大范围的使用。玻纤 (GF), 由于它的高强度和低成本, 已经成为应用最广泛的增强材料<sup>[4-5]</sup>。通常, 共混是改善聚合物某些性能最常见和最有效的方式<sup>[6]</sup>。笔者将 PA10T/66 与 GF 进行共混, 成功制备了具有更高强度的 PA10T/66/GF 复合材料。

众所周知, 聚合物的结晶动力学参数对于优化工艺条件, 获取性能优异的产品以及了解聚合物结

**基金项目:** 国家科技支撑计划项目 (2013BAE02B01)

**通讯作者:** 胡国胜, 教授, 博导, 主要从事聚合物改性研究 Email: huguosheng@nuc.edu.cn

**收稿日期:** 2019-01-03

**引用格式:** 刘冰肖, 胡国胜, 张静, 等. 耐高温 PA10T/66 及 PA10T/66/GF 非等温结晶动力学研究 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(3):101-105.

Liu Bingxiao, Hu Guosheng, Zhang Jingting, et al. Study on non-isothermal crystallization kinetics of heat resistant PA10T/66 and PA10T/66/GF composites[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(3):101-105.

构和性能之间关系有重要意义<sup>[7]</sup>。由于大部分的诸如挤出、成型和薄膜生产等实际加工工艺通常是在动态非等温的条件下进行的,所以对于非等温结晶动力学参数的确定显得尤为重要<sup>[8-9]</sup>。笔者通过 Jeziorny 和 Mo 法分析了 PA10T/66 以及 PA10T/66/GF 的非等温结晶过程,通过 Kissinger 计算了 PA10T/66 和 PA10T/66/GF 的结晶活化能。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

癸二胺、己二胺、己二酸:化学纯,无锡殷达尼龙化工有限公司;

对苯二甲酸:化学纯,北京燕山石化有限公司;

苯甲酸:分析纯,天津凯通化工有限公司;

GF:泰山玻璃纤维有限公司。

### 1.2 主要设备及仪器

双螺杆挤出机:XSS-300型,上海科创橡塑设备有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Q20型,美国TA公司。

### 1.3 PA10T/66/GF 的制备

将 PA10T/66 (70%) 和 GF (30%) 加入双螺杆挤出机挤出,双螺杆挤出机从加料口到机头每个区的温度分别为 300,305,305,295℃,双螺杆转速为 110 r/min。

### 1.4 DSC 测试

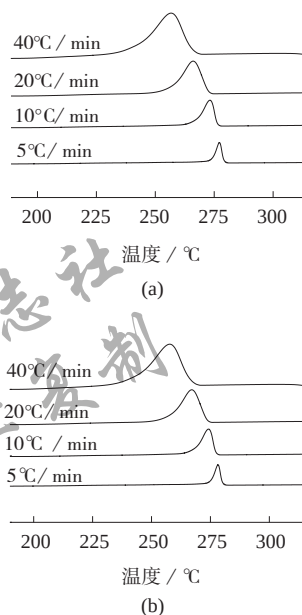
所有测试均在 N<sub>2</sub> 氛围下进行,将 3~5 mg 样品放入坩埚,开始以 50℃/min 速率加热至 330℃,在 330℃ 保持 3 min 消除热历史,然后分别以 5, 10, 20, 40℃/min 的速率降温至 30℃,在 30℃ 保持 3 min,再以 10℃/min 的速率升温至 330℃,记录所有 DSC 曲线。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PA10T/66 和 PA10T/66/GF 的非等温结晶行为

图 1 是 PA10T/66 和 PA10T/66/GF 在不同降温速率下结晶曲线,从图 1 中可以得到 PA10T/66 以及不同玻纤含量下样品结晶温度,其值列于表 1。其中,  $\phi$  为降温速率,  $T_p$  为结晶峰温度,  $t_{1/2}$  为相对结晶度为 50% 时所对应的温度,  $G$  为结晶速率常数。如图 1 所示,所有的峰均为单峰,随着降温速率的增加,所有样品的结晶峰温度减小,峰型变宽。这是半结晶性聚合物的共性现象<sup>[6,10]</sup>,它是因为聚合物的结晶分为晶核的形成和晶体的生长两个阶段,降温速率较大时,分子链没有足够的时间在较高的

温度克服位垒形成有序排列,故结晶温度降低。至于峰型变宽,是因为当温度较高时,分子链的运动能力较强,比较容易排列成规整结构,而较高的降温速率在高温和低温停留的时间均较短,晶核和晶体没有充分的时间形成和生长,晶体不完善的比率较高,因此结晶峰型变宽。由图 1 可以明显发现,在同一降温速率下,加入玻纤提高了聚合物的结晶温度,而且峰型变窄,说明玻纤的加入起到了异相成核的作用,促进了聚合物的结晶。



a—PA10T/66; b—PA10T/66/GF

图 1 PA10T/66 和 PA10T/66/GF 的非等温结晶曲线

表 1 PA10T/66 和 PA10T/66/GF 的非等温结晶参数

| 样品              | $\phi / (^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$ | $T_p / ^{\circ}\text{C}$ | $T_{1/2} / \text{min}$ | $G$  |
|-----------------|---------------------------------------------------|--------------------------|------------------------|------|
| PA10T/66        | 5                                                 | 278.41                   | 0.79                   | 1.27 |
|                 | 10                                                | 274.31                   | 0.59                   | 1.69 |
|                 | 20                                                | 267.19                   | 0.49                   | 2.04 |
|                 | 40                                                | 257.75                   | 0.39                   | 2.56 |
| PA10T/66<br>/GF | 5                                                 | 279.63                   | 0.60                   | 1.67 |
|                 | 10                                                | 275.95                   | 0.37                   | 2.70 |
|                 | 20                                                | 270.96                   | 0.26                   | 3.85 |
|                 | 40                                                | 263.35                   | 0.20                   | 5.00 |

考虑到 GF 的加入对聚合物结晶行为的影响,对其结晶动力学做了进一步的分析。聚合物在某一温度下的相对结晶度可以由结晶起始温度到某一结晶温度  $T$  形成的结晶曲线的面积与整个结晶过程的面积比求出。

相对结晶度  $X_T$  和  $T$  的关系如式 (1) 所示:

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

式中,  $T_0$  为初始结晶温度,  $T$  为某一时刻  $t$  对应的结晶温度,  $T_\infty$  为终止结晶温度。

根据方程 1, 图 2 为不同降温速率下, PA10T/66 和 PA10T/66/GF 相对结晶度对温度的图。

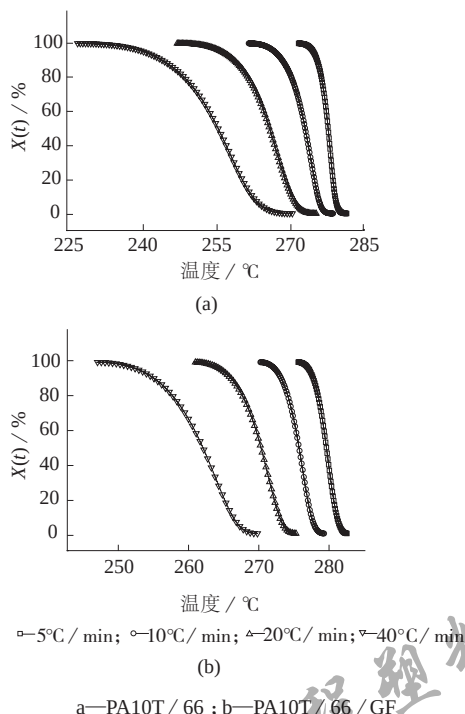


图 2 PA10T/66 和 PA10T/66/GF 的相对结晶度对温度曲线

如图 2 所示, 所有的曲线均呈反 S 型, 结晶起始温度和同一相对结晶度所对应的温度都随降温速率的增大而减小, 这是由于晶体形成的迟滞效应造成的, 晶核形成和晶体的成长需要一定时间积累, 当降温速率较大时, 晶核形成及后来的晶体的成长均发生在较低的温度。

在非等温结晶过程中, 结晶时间 ( $t$ ) 和结晶温度 ( $T$ ) 可以根据下式进行转换:

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

式中,  $t$  为结晶温度  $T$  所对应的结晶时间。  $\varphi$  为降温速率, 结合式 (1) 和式 (2), 可得 PA10T/66 和 PA10T/66/GF 相对结晶度对时间的图, 见图 3 所示。

## 2.2 Jeziorny 法

对 Avrami 方程两边取对数可以得到:

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

式中,  $n$  为 Avrami 指数,  $X_t$  为相对结晶度,  $t$  为时间,  $Z_t$  为结晶速率常数。考虑到 Avrami 只适合分析等温结晶过程, Jeziorny 等人用降温速率对  $Z_t$  做了修正:

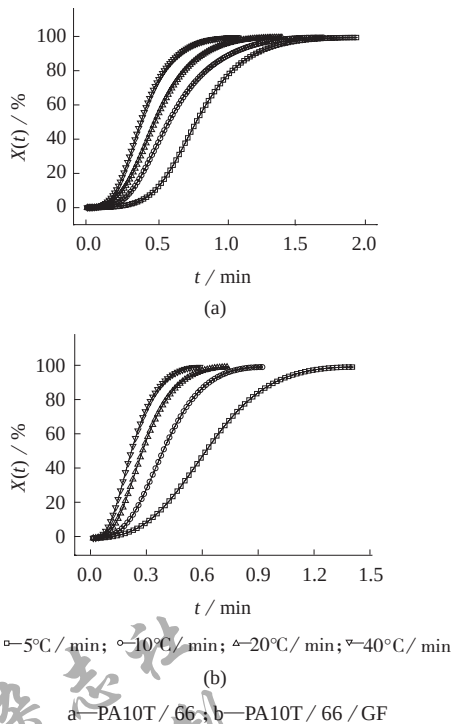


图 3 PA10T/66 和 PA10T/66/GF 的相对结晶度对时间曲线

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

式中,  $\varphi$  为降温速率,  $Z_c$  为修正后的结晶速率常数。  $Z_c$  值越大代表结晶速率越快。 Jeziorny 法由于处理方法简单而被广泛应用。

根据方程 (4), 以  $\lg[-\ln(1-X_t)]$  对  $\lg t$  作图, 如图 4 所示。

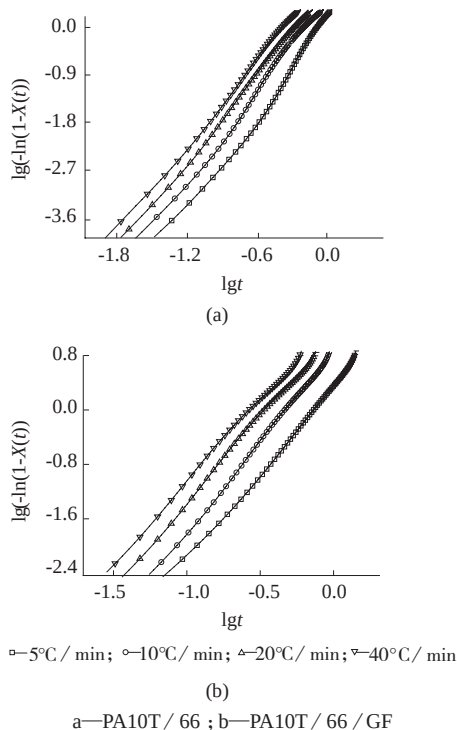


图 4 PA10T/66 和 PA10T/66/GF 的  $\lg[-\ln(1-X_t)]$  对  $\lg t$  图

通过拟合后直线的斜率和截距可以求出  $n$  和  $Z_c$ (列于表 2)。从表 2 可知,不同降温速率、GF 含量的  $n$  值均在 2.01~2.57 范围内,说明降温速率和 GF 含量并没有对聚合物的晶体生长机制造成影响,均为二维生长。 $Z_c$  值随着降温速率和 GF 含量的增加而增大,进一步证实了降温速率和 GF 对结晶速率的促进作用。

表 2 由 Jeziorny 法计算得到的非等温结晶动力学参数

| 样品          | $\phi / (^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$ | $n$  | $Z_c$ | $Z_c$ |
|-------------|---------------------------------------------------|------|-------|-------|
| PA10T/66    | 5                                                 | 2.28 | 0.20  | 0.73  |
|             | 10                                                | 2.29 | 0.44  | 0.92  |
|             | 20                                                | 2.39 | 1.07  | 1.00  |
|             | 40                                                | 2.39 | 2.40  | 1.02  |
| PA10T/66/GF | 5                                                 | 2.01 | 0.95  | 0.99  |
|             | 10                                                | 2.16 | 2.34  | 1.09  |
|             | 20                                                | 2.16 | 6.46  | 1.10  |
|             | 40                                                | 2.57 | 46.77 | 1.10  |

### 2.3 Mo 法

由于 Ozawa 方法需要特定温度下的相对结晶度值,所以 Ozawa 方法适用的温度范围特别窄,不能用来分析整个非等温结晶过程<sup>[11]</sup>。莫志深等<sup>[12]</sup>结合了 Jeziorny 和 Ozawa 方程,得到如下方程式:

$$\lg \phi = \lg F(T) - \alpha \lg t \quad (5)$$

式中,  $\alpha = n/m$  ( $n$  是 Avrami 指数,  $m$  是 Ozawa 指数),  $F(T)$  代表一定时间内到达某一相对结晶度所需要的降温速率,表征在一定结晶时间内到达一定结晶度的难易程度,  $F(T)$  越大代表结晶速率越慢。以  $\lg \phi$  对  $\lg t$  作图,可以得到图 5。

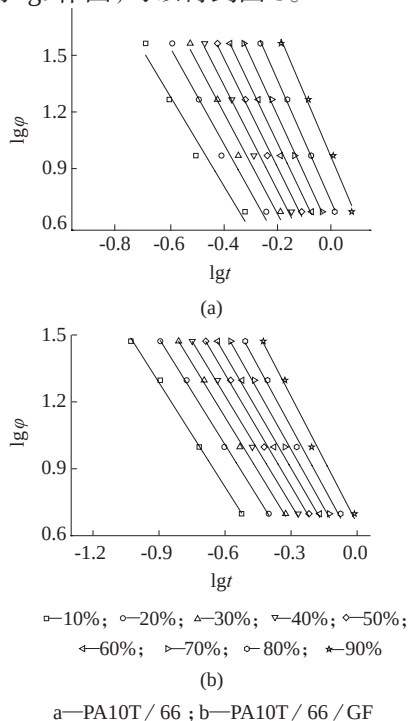


图 5 PA10T/66 和 PA10T/66/GF 的  $\lg \phi$  对  $\lg t$  图

Mo 法将冷却速率、温度、时间和结晶速率等诸多因素紧密地关联起来,很多研究者的工作已经证实了 Mo 法适合分析聚合物体系的非等温结晶动力学的整个过程<sup>[13-15]</sup>。由图 5 可知,  $\alpha$  和  $F(T)$  可以分别根据拟合直线的斜率和截距求得。 $\alpha$ ,  $F(T)$  以及拟合直线的相关系数均列于表 3。

表 3 Mo 法计算得到的非等温结晶动力学参数

| 样品          | $X_t / \%$ | $F(T)$ | $R^2$ |
|-------------|------------|--------|-------|
| PA10T/66    | 10         | 0.78   | 0.96  |
|             | 20         | 1.11   | 0.96  |
|             | 30         | 1.46   | 0.97  |
|             | 40         | 1.85   | 0.98  |
|             | 50         | 2.36   | 0.99  |
|             | 60         | 3.05   | 0.99  |
|             | 70         | 4.07   | 1.00  |
|             | 80         | 5.93   | 1.00  |
|             | 90         | 10.33  | 0.99  |
| PA10T/66/GF | 10         | 0.73   | 1.00  |
|             | 20         | 1.09   | 1.00  |
|             | 30         | 1.41   | 1.00  |
|             | 40         | 1.71   | 1.00  |
|             | 50         | 2.01   | 0.99  |
|             | 60         | 2.39   | 0.99  |
|             | 70         | 2.79   | 0.99  |
|             | 80         | 3.37   | 0.99  |
|             | 90         | 4.36   | 0.99  |

由表 3 可知,拟合直线的相关系数均大于 0.96,说明 Mo 法适合分析 PA10T/66 和 PA10T/66/GF 的非等温结晶过程。可以明显地发现,  $F(T)$  随着相对结晶度的增加而增大,意味着如果想要在一定时间内达到更大的相对结晶度,就需要通过增加降温速率来实现,间接说明了较大的降温速率可以加快结晶。在同一相对结晶度下,  $F(T)$  的值随着玻纤添加量的增加而减小,说明玻纤的加入促进了聚合物的结晶,这与 Jeziorny 法分析的结果一致。

### 2.4 结晶活化能的计算

活化能是相转变过程中的重要参数,它与相变能量和势垒有关。非等温结晶过程中的结晶活化能可以通过 Kissinger 求得<sup>[16]</sup>。

$$\frac{d[\ln(\phi/T_p^2)]}{d(1/T_p)} \quad (6)$$

式中,  $E$  为非等温结晶活化能,  $R$  为理想气体常数 ( $R=8.314$ )。以  $\ln(\phi/T_p^2)$  对  $1/T_p$  作图,得到图 6。PA10T/66 和 PA10T/66/GF 的非等温结晶活化能可由对应直线的斜率求得。结果列于表 4。如表 4 所示,加入玻纤后,非等温结晶活化能明显降低。

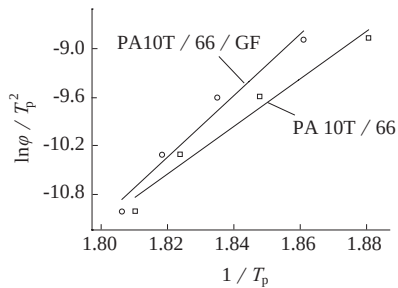
图6 PA10T / 66 和 PA10T / 66 / GF 的  $\ln(\phi/T_p^2)$  对  $1/T_p$ 

表4 PA10T / 66 和 PA10T / 66 / GF 的非等温结晶活化能

| 项目                      | PA10T / 66 | PA10T / 66 / GF |
|-------------------------|------------|-----------------|
| $E/(kJ \cdot mol^{-1})$ | -245.43    | -317.43         |
| $R^2$                   | 0.96       | 0.96            |

### 3 结论

通过 DSC 分析了 PA10T / 66 和 PA10T / 66 / GF 的非等温结晶行为,结果显示,GF 的加入提高了纯树脂的结晶温度和结晶速率常数  $G$ 。Jeziorny 法和 Mo 法均适合分析 PA10T / 66 和 PA10T / 66 / GF 的非等温结晶动力学。PA10T / 66 / GF 具有更大的  $Z_c$  值和更小的  $F(T)$  值,说明相比于 PA10T / 66, PA10T / 66 / GF 有更快的结晶速率。Kissinger 结果显示 PA10T / 66 / GF 有较低的非等温结晶活化能。这些都是由于 GF 的加入促进了聚合物的异相成核。

#### 参考文献

- [1] 师文博. 耐高温共聚酰胺 10T / 1010 的合成与性能研究 [D]. 太原: 中北大学, 2016.  
Shi Wenbo. Study on synthesis and properties of high temperature resistant copolyamide 10T / 1010 [D]. Taiyuan: North University of China, 2016.
- [2] 张振. 高性能聚酰胺新品种 PA10T [J]. 工程塑料应用, 2003, 31(7):10.  
Zhang Zhen. A new high performance polyamide variety PA10T[J]. Engineering Plastics Application, 2003, 31(7):10.
- [3] Zhang Chuanhui, Huang Xiaobo, Zeng Xiangbin, et al. Fluidity improvement of semiaromatic polyamides: modification with oligomers [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(7):5621–5633.
- [4] Cao Li, Liu Xiaobo. Mechanical and thermal properties study of glass fiber reinforced polyarylene ether nitriles [J]. Materials Letters, 2007, 61(11):2239–2242.
- [5] Chen Weifeng, Pang Maizhi, Xiao Min, et al. Mechanical, thermal, and morphological properties of glass fiber-reinforced biodegradable poly(propylene carbonate) composites [J]. Journal of Reinforced Plastics & Composites, 2009, 29(10):1545–1550.
- [6] Wang Yu, Kang Hongliang, Wang Rui, et al. Crystallization of polyamide 56 / polyamide 66 blends: Non-isothermal crystallization kinetics [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135(26):46409.
- [7] Shi Nan, Dou Qiang. Non-isothermal cold crystallization kinetics of poly(lactic acid) / poly(butylene adipate-co-terephthalate) / treated calcium carbonate composites [J]. Journal of Thermal Analysis & Calorimetry, 2015, 119(1):635–642.
- [8] Liu Tianxi, Mo Zhishen, Wang Shang, et al. Nonisothermal melt and cold crystallization kinetics of poly(aryl ether ether ketone ketone) [J]. Polymer Engineering & Science, 2010, 37(3):568–575.
- [9] Wang Yu, Kang Hongliang, Wang Rui, et al. Crystallization of polyamide 56 / polyamide 66 blends: Non-isothermal crystallization kinetics [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135(26):46409.
- [10] Sun Zhijuan, Wang Xiao, Guo Fei, et al. Isothermal and nonisothermal crystallization kinetics of bio-sourced nylon 69 [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2016, 24(5):638–645.
- [11] 辛忠. 小分子调控大分子结晶 [M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2016.  
Xin Zhong. Small molecule controlled macromolecule crystallization [M]. Shanghai: East China University of Technology Press, 2016.
- [12] Augis J A, Bennett J E. Calculation of the Avrami parameters for heterogeneous solid state reactions using a modification of the Kissinger method [J]. Journal of Thermal Analysis, 1978, 13(2):283–292.
- [13] Wang Zhongqiang, Hu Guosheng, Zhang Jingting, et al. Non-isothermal crystallization kinetics of Nylon 10T and Nylon 10T / 1010 copolymers: Effect of sebacic acid as a third comonomer [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2017, 25(7):963–970.
- [14] Jape S P, Deshpande V D. Nonisothermal crystallization kinetics of nylon 66 / LCP blends [J]. Thermochimica Acta, 2017, 655(10):1–12.
- [15] Mcferran N L A, Armstrong C G, McNally T. Nonisothermal and isothermal crystallization kinetics of nylon-12 [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 110(2):1043–1058.
- [16] Blaine R L, Kissinger H E. Homer Kissinger and the Kissinger equation [J]. Thermochimica Acta, 2012, 540(14):1–6.