

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.01.019

尼龙 11 / HGB 复合材料的非等温结晶动力学^{*}雷青娟¹, 王志强²

(1. 中北大学理学院, 太原 030051; 2. 中北大学高分子与生物工程研究所, 太原 030051)

摘要: 采用熔融共混法制备了尼龙 (PA)11 / 空心玻璃微珠 (HGB) (PA11 / HGB) 复合材料, 应用差示扫描量热 (DSC) 仪研究了不同 HGB 用量下的 PA11 / HGB 复合材料的非等温结晶过程, 采用 Jeziorny 法和 Mo 法研究了复合材料的非等温结晶动力学, 采用 X 射线衍射 (XRD) 仪研究了复合材料的晶型变化情况。DSC 结果表明, 随着降温速率的增加, 复合材料的结晶温度总体上降低, 结晶温度区间变宽; HGB 在 PA11 基体中起到了异相成核作用。Jeziorny 法不适用于 PA11 / HGB 复合材料的非等温结晶动力学研究, 而 Mo 法较为适合, 其研究结果表明适量的 HGB 具有加速 PA11 基体结晶的作用, 但当 HGB 用量达到 8 份后, 这种作用趋于稳定。XRD 结果表明, HGB 可诱导 PA11 基体生成新的 β 晶。

关键词: 尼龙 11; 空心玻璃微珠; 非等温结晶动力学; 晶型

中图分类号: TQ342.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)01-0096-05

Non-isothermal Crystallization Kinetics of Nylon 11 / Hollow Glass Bead Composite

Lei Qingjuan¹, Wang Zhiqiang²

(1. School of Science, North University of China, Taiyuan 030051, China;

2. Institute of Macromolecules & Bioengineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Nylon (PA) 11 / hollow glass bead (HGB) (PA11 / HGB) composites were prepared by melt blending method. The non-isothermal crystallization processes of the composites under different HGB contents were studied by DSC and the non-isothermal crystallization kinetics was researched using Jeziorny method and Mo method. The crystal form changes of the composites were studied by XRD. The DSC results indicate that with increase of cooling rate, the crystallizing temperature of the composite decreases in total and the crystallizing temperature range enlarges, HGB has heterogeneous nucleation effect in PA11 matrix. Jeziorny method is inappropriate for studying the non-isothermal crystallization kinetics of the composites, but Mo method is suitable for studying the kinetics and its results show that HGB with proper contents has the effect of accelerating crystallization of PA11 matrix, when the content of HGB reaches 8 phr or more, the effect tends to stability. XRD results show that HGB can induce PA11 matrix forming a new β crystal.

Keywords: nylon 11; hollow glass bead; non-isothermal crystallization kinetics; crystal form

尼龙 (PA)11 作为性能良好的热塑性工程塑料, 在国防、汽车、仪表等方面被广泛应用, 但纯 PA11 力学性能不太高, 通过填充改性可赋予 PA11 材料更好的力学性能、拓展其应用领域, 具有很高的研究价值^[1-3]。空心玻璃微珠 (HGB) 抗压强度高、熔点高, 抗龟裂性能和再加工性能好, 易分散于基体树脂中, 是性能优良的无机填料, 广泛使用于石油工业、航空航天、新型高速列车等领域^[4]。

PA11 作为半结晶的聚酰胺, 是有序相和无序相并存的聚合物, 在加入 HGB 后, PA11 / HGB 体系具有一定的结晶性, 可有效提高材料的性能。笔者采用差示扫描量热 (DSC) 仪研究了 PA11 / HGB 材料体系在非等温条件下的结晶动力学, 同时利用 X

射线衍射 (XRD) 仪研究了 HGB 加入后 PA11 晶型的变化情况。这对于控制 PA11 的结晶, 改良 PA11 的性能, 制备高性能的 PA11 / HGB 材料具有理论指导作用, 对于该类材料的塑性加工和应用来说具有一定的理论意义和实践意义。

1 实验部分

1.1 主要原料

PA11: zz-12, 中联泽农化工有限公司;

HGB: K37, 美国 3M 公司。

^{*} 山西省科技攻关基金项目 (20120321016-01)

联系人: 王志强, 博士后, 主要从事高分子材料的高性能化及功能化研究

收稿日期: 2016-10-26

1.2 主要设备及仪器

真空烘箱: DZG-6020D 型, 上海森信实验仪器有限公司;

双螺杆塑料挤出机: KTE-65 型, 南京科尔克装备有限公司;

DSC 仪: DSC-214 型, 耐优(上海)电子科技有限公司;

XRD 仪: PW-1710 型, 荷兰飞利浦公司。

1.3 试样制备

在 80℃ 的真空烘箱中, 分别将 PA11 和经硅烷偶联剂处理的 HGB 干燥 12 h, 冷却至室温备用。

将 PA11 和 HGB 按一定配比投料, 混合均匀后, 采用转速为 90 r/min 的双螺杆塑料挤出机造粒, 控制挤出机温度为 185~200℃。

1.4 测试与表征

DSC 测试: 在氮气氛围中(氮气流量 50 mL/min), 向密闭铝坩埚中压入 2~3 mg 的试样, 以空坩埚作为参比, 加热试样至 230℃, 保持 10 min 消除热历史; 接着分别以 2.5, 5, 10, 20℃/min 的降温速率进行等速降温扫描, 得到相应的非等温结晶曲线。

XRD 测试: CuK_α 射线(波长为 0.154 059 nm), 电压 40 KV, 电流 40 mA, 扫描范围为 10°~60°。

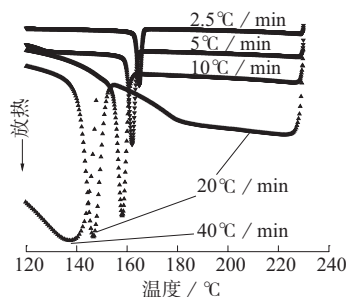
2 结果与讨论

2.1 降温速率对非等温结晶曲线的影响

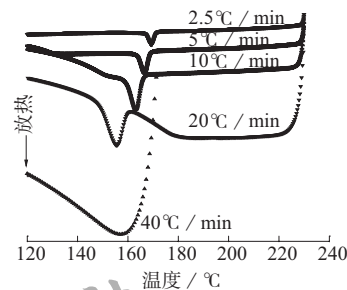
图 1 为不同降温速率下不同 HGB 用量的 PA11 /HGB 复合材料的非等温结晶曲线。由图 1 可知, 降温速率不同时, PA11 /HGB 复合材料呈现出放热的结晶单峰形态, 降温速率越大, 结晶峰形也越宽大, 且总体上向低温移动, 表明复合材料的结晶温度区间范围与降温速率基本成正相关^[5-6]。分析原因在于, 复合材料降温速率的加快, 使得结晶的完善程度变小, 从而使结晶温度区间范围变宽。此外, 降温速率增加, 温度下降的速度要快于 PA11 链分子进入晶格的速度, 在高温下 PA11 基体无足够的时间结晶, 此时只有处于更低温度的 PA11 才能够继续结晶, 故聚合物的结晶峰向低温方向移动^[7], 从而降低了材料的结晶温度。

按照文献[8], 复合材料某一温度 T 下的相对结晶度 $X_c(T)$ 可按式(1)获得。

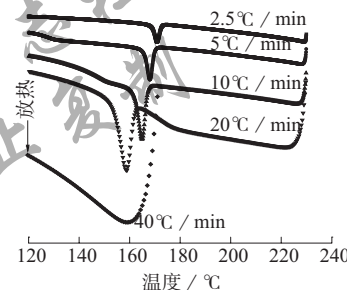
$$X_c(T) = \frac{\int_{T_0}^T \frac{dH_c(T)}{dT} dT}{\int_{T_0}^{T_\infty} \frac{dH_c(T)}{dT} dT} \quad (1)$$



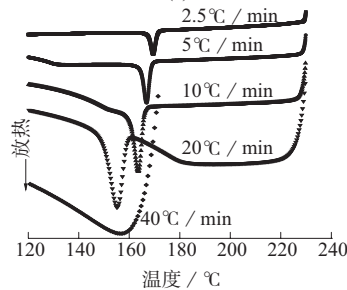
(a)



(b)



(c)



(d)

HGB 用量: a—0 份; b—6 份; c—8 份; d—10 份

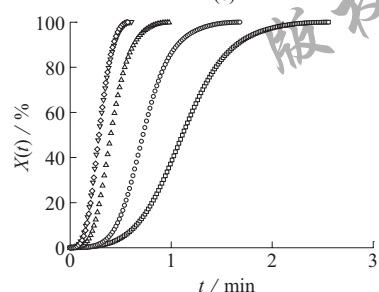
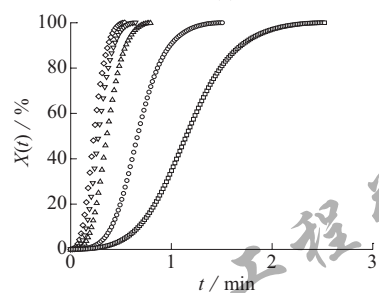
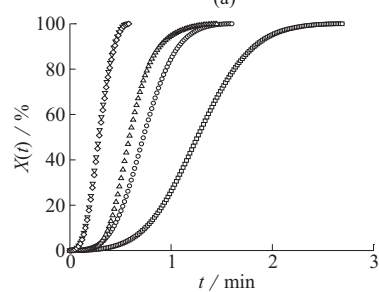
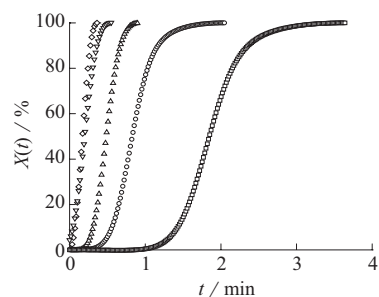
图 1 不同降温速率下不同 HGB 用量的复合材料的非等温结晶曲线式(1)中, T_0 与 T_∞ 分别为结晶的起始和终止温度, $H_c(T)$ 为某一温度下的结晶焓。

结晶时间 t 可用式(2)来表示^[9]。

$$t = |T_0 - T| / \phi \quad (2)$$

式(2)中, ϕ 为降温速率。

根据式(1)和式(2), 可计算得到某一时刻下的复合材料的结晶度 $X(t)$, 将其绘制成曲线, 如图 2 所示。从图 2 可以看出, 材料的结晶度曲线类似 S 形线。随着降温速率的增加, 材料达到相同结晶度所需要的时间逐渐缩短, 表明结晶速率在提高。相同的降温速率下, 复合材料达到最大结晶速率的时间



降温速率: $\square$ —2.5 °C / min; $\circ$ —5 °C / min; $\triangle$ —10 °C / min;
 ∇ —20 °C / min; $\diamond$ —40 °C / min

HGB 用量: a—0 份; b—6 份; c—8 份; d—10 份

图2 不同降温速率下不同HGB用量的复合材料的结晶度曲线都要短于PA11材料,出现此现象原因是,晶体成核速率决定了结晶的总速率,HGB在复合材料的结晶过程中起到了异相成核作用,使得结晶速率提高。

2.2 非等温结晶动力学研究

(1) Jeziorny 法研究。

假设结晶过程中结晶温度保持恒定,如下的Avrami方程可以直接来描述材料的非等温结晶动力学^[6]。

$$1-X(t)=\exp(-Z_t t^n) \quad (3)$$

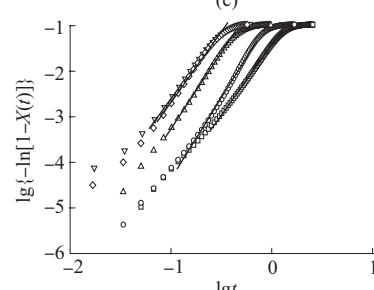
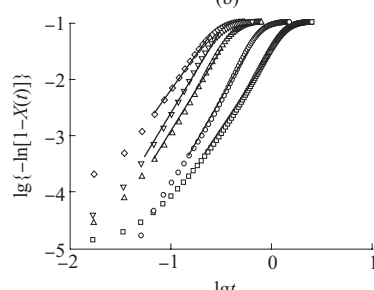
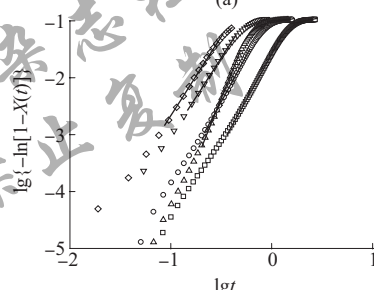
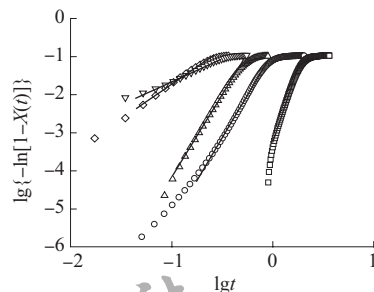
$$\lg\{-\ln[1-X(t)]=n\lg t+\lg Z_t \quad (4)$$

式(3)和式(4)中, Z_t 为结晶速率常数, n 为Avrami指数,为了消除冷却或加热速率的影响^[10],将式(4)修正为下面形式:

$$\lg Z_c=\lg Z_t / \phi \quad (5)$$

式(5)中, Z_c 为修正后的结晶速率常数。

按照式(4)处理得到材料的 $\lg\{-\ln[1-X(t)]-\lg t$ 关系曲线,见图3。



降温速率: $\square$ —2.5 °C / min; $\circ$ —5 °C / min; $\triangle$ —10 °C / min;
 ∇ —20 °C / min; $\diamond$ —40 °C / min

HGB 用量: a—0 份; b—6 份; c—8 份; d—10 份

图3 不同降温速率下不同HGB用量的复合材料的 $\lg\{-\ln[1-X(t)]-\lg t$ 关系曲线

从图 3 可以直接看出,不同降温速率下的 $\lg\{-\ln[1-X(t)]-\lg t\}$ 关系曲线有部分出现了互相交叉的现象,且线性关系不好,虽然可以通过拟合将复合材料分为初期结晶阶段(相对结晶度 10%~75%)和二次结晶阶段(相对结晶度 75% 以上)两部分^[7],并通过拟合曲线计算得到 n_1, Z_{t1}, Z_{c1} 和 n_2, Z_{t2}, Z_{c2} ,但计算所得到的数据波动范围较大,存在较大的偏差,这表明研究范围超出 Jeziorny 法的使用区域,即 Jeziorny 法不适用于 PA11 /HGB 复合材料的非等温结晶动力学研究。

(2) Mo 法研究。

按照莫志深的方法,联合 Ozawa 方程和 Avrami 方程非等温结晶过程^[11-12],得到 $\lg\phi-\lg t$ 曲线,如图 4 所示。

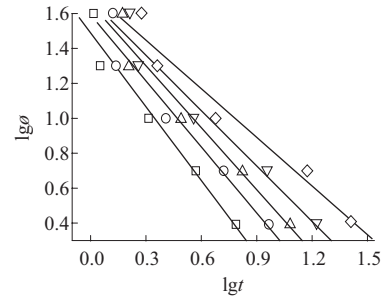
由图 4 直线的斜率和截距可分别求出 Ozawa 指数与 Avrami 指数比值 α 和降温速率函数 $F(T)$,如表 1 所示。

分析表 1 可发现,不同 HGB 用量下,随着相对结晶度增加, $F(T)$ 值均在增大,这表明单位时间内,降温速率与结晶度呈正相关关系。而且,某一相对结晶度下, HGB 用量为 6, 8 和 10 份的复合材料的 $F(T)$ 均低于纯 PA11,表明一定单位时间内复合材料在较低的降温速率下可比纯 PA11 达到更高的结晶度,即 HGB 的加入,利于异相成核,可加快晶核的产生,从而加速了 PA11 的结晶。同时,随着 HGB 用量的增加, $F(T)$ 值呈降低趋势,但在 HGB 用量达到 8 份后,变化不明显,表明适量的 HGB 对 PA11 的加速结晶作用较突出,但当 HGB 达到一定程度后,这种作用趋于稳定。

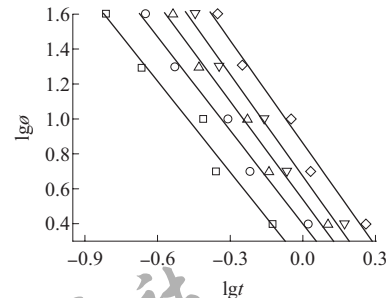
2.3 HGB 对 PA11 晶型的影响

图 5 为不同 HGB 用量的 PA11 /HGB 复合材料的 XRD 谱图。

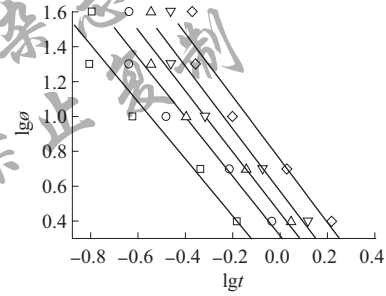
由图 5 可明显看出,纯 PA11 在 $2\theta=10.58^\circ(110)$, $16.8^\circ(001)$, $21.16^\circ(110)$ 等处出现了 α 晶型的特征峰,而所有复合材料在相同位置也出现了这些峰,但与纯 PA11 不同的是,复合材料在 $2\theta=25.94^\circ(300)$ 处出现了一个 β 晶型特征峰,且随着 HGB 用量的增加,该 β 晶型特征峰更加明显,这也说明 HGB 能促进 PA11 形成 β 晶型。其原因可能是, PA11 在冷却的过程中,大量的 HGB 起到晶核的作用,致使 PA11 的结晶速率增大,且受到 HGB 球形表面基团的影响,诱使 PA11 分子链段在 HGB 表面逐渐以 β 晶型的状态形成晶体。



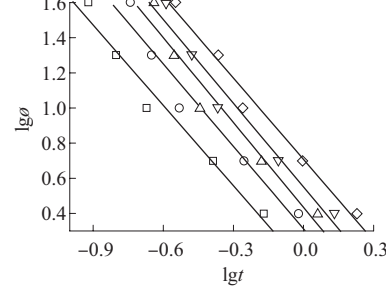
(a)



(b)



(c)



(d)

结晶度: □—10%; ○—30%; △—50%; ▽—70%; ◇—90%

HGB 用量: a—0 份; b—6 份; c—8 份; d—10 份

图 4 不同降温速率下不同 HGB 用量的复合材料的 $\lg\phi-\lg t$ 关系曲线

表 1 不同降温速率下不同 HGB 用量的复合材料的 α 值和 $F(T)$

HGB 用量 / 份	参数	$X(t) / \%$				
		10	30	50	70	90
0	α	1.409	1.260	1.183	1.056	0.929
	$F(T)$	1.489	1.592	1.656	1.678	1.726
6	α	1.740	1.786	1.874	1.943	1.960
	$F(T)$	0.174	0.398	0.538	0.672	0.861
8	α	1.524	1.565	1.611	1.590	1.544
	$F(T)$	0.101	0.312	0.434	0.550	0.707
10	α	1.638	1.704	1.750	1.793	1.807
	$F(T)$	0.101	0.315	0.446	0.570	0.753

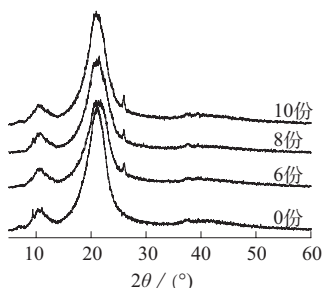


图5 不同HGB用量的PA11/HGB复合材料的XRD谱图

3 结论

(1) 非等温条件下,随着降温速率的增加,PA11/HGB复合材料的结晶温度总体上降低,结晶温度区间变宽。HGB在PA11基体中起到了异相成核作用,加快了PA11的结晶速率。

(2) Jeziorny法不适用于PA11/HGB复合材料的非等温结晶动力学研究。

(3) Mo法比较适用于PA11/HGB复合材料的非等温结晶动力学研究,Mo法结果表明,适量的HGB具有加速PA11基体结晶的作用,但当HGB用量达到8份后,这种作用趋于稳定。

(4) XRD研究结果显示,HGB能够诱导PA11基体生成新的 β 晶。

参考文献

- [1] 李迎春,胡国胜,余小红. 尼龙11/蒙脱土纳米复合材料形态和性能研究[J]. 现代塑料加工应用,2010(4):25-27.
Li Yingchun, Hu Guosheng, Yu Xiaohong. Morphology and properties of nylon11/montmorillonite nanocomposites[J]. Modern Plastics Processing and Application, 2010(4):25-27.
- [2] 崔强,王标兵,胡国胜. 尼龙11/白炭黑纳米复合材料的流变性能[J]. 塑料,2010,39(2):71-73.
Cui Qiang, Wang Biaobing, Hu Guosheng. Rheological behavior of polyamide 11/silica nanocomposite[J]. Plastics, 2010, 39(2):71-73.
- [3] 王志强,胡国胜,李迎春,等. 尼龙11/空心玻璃微珠复合材料流变行为研究[J]. 工程塑料应用,2012,40(3):83-85.
Wang Zhiqiang, Hu Guosheng, Li Yingchun, et al. Rheological behavior study of polyamide 11/hollow glass bead composite[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(3):83-85.
- [4] 孙向东,孙旭东,张慧波,等. 空心玻璃微珠填充MC尼龙复合材料的研究[J]. 工程塑料应用,2005,33(1):7-10.
Sun Xiangdong, Sun Xudong, Zhang Huibo, et al. Study on nylon filled with hollow glass microsphere[J]. Engineering Plastics Application, 2005, 33(1):7-10.
- [5] 王炜. 原位增容尼龙6/POE共混物的制备与表征[D]. 太原: 中北大学, 2009.
Wang Wei. Preparation and characteration of in situ compatibilized PA6/POE blends[D]. Taiyuan: North University of China, 2009.
- [6] 王志强,张云升,张凯,等. PA11/白炭黑纳米复合材料非等温结晶动力学研究[J]. 工程塑料应用,2012,40(5):70-73.
Wang Zhiqing, Zhang Yunsheng, Zhang Kai, et al. Study of non-isothermal crystallization kinetics of polyamide 11/silica nanocomposites[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(5):70-73.
- [7] 杨坡,胡国胜,王标兵. 尼龙6/11共聚物的非等温结晶动力学研究[J]. 中北大学学报:自然科学版,2008,29(2):156-159.
Yang Po, Hu Guosheng, Wang Biaobing. Investigation on nonisothermal crystallization kinetics of nylon 6/11 copolymer[J]. Journal of North University of China: Natural Science Edition, 2008, 29(2):156-159.
- [8] 蒙延峰,温慧颖,李宏飞,等. 聚己内酯的等温与非等温结晶动力学研究[J]. 高等学校化学学报,2006,27(11):2198-2203.
Meng Yanfeng, Wen Huiyin, Li Hongfei, et al. Study on isothermal and nonisothermal crystallization kinetics of polycaprolactone[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2006, 27(11):2198-2203.
- [9] 张志英. 测定高聚物动力学结晶能力的非等温DSC方法[J]. 应用化学,1977,14(5):32-35.
Zhang Zhiying. The nonisothermal method for determination of the kinetic crystallizability of polymers by DSC[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 1977, 14(5):32-35.
- [10] 林杉,马建莉,陈春银,等. 聚乳酸/聚(己二酸-对苯二甲酸丁二酯)共混物的非等温结晶动力学[J]. 塑料,2012,41(1):77-80.
Lin Shan, Ma Jianli, Chen Chunyin, et al. Investigation on nonisothermal crystallization kinetics of poly(lactic acid)/poly(butylensadipate-co-terephthalate) blends by transesterification[J]. Plastics, 2012, 41(1):77-80.
- [11] 叶云婷,张玉梅,王彪,等. 稀土发光聚己内酰胺非等温结晶动力学研究[J]. 东华大学学报:自然科学版,2006,32(1):1-6.
Ye Yunting, Zhang Yumei, Wang Biao, et al. Non-isothermal crystallization kinetics of rare-earth luminous polycaprolactam[J]. Journal of Donghua University: Natural Science Edition, 2006, 32(1):1-6.
- [12] 祝明,李亚鹏,汤军,等. 己内酯和2,2-二羟甲基丁酸共聚酯的非等温结晶动力学研究[J]. 高等学校化学学报,2010,31(3):607-611.
Zhu Ming, Li Yapeng, Tang Jun, et al. Non isothermal crystallization Kinetics of P(BHB-CL)[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2010, 31(3):607-611.