

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.09.019

# PA11 / HGB 复合材料的等温结晶动力学研究<sup>\*</sup>

雷青娟<sup>1</sup>, 王志强<sup>2</sup>, 刘春艳<sup>1</sup>

(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:** 利用差示扫描量热仪, Avrami 方程和 Hoffman-Weeks 理论, 研究了不同结晶温度下, 尼龙 11 / 空心玻璃微珠 (PA11 / HGB) 复合材料的等温结晶和其熔融行为。结果表明, Avrami 方程能够较好地描述复合材料 PA11 / HGB 的等温结晶动力学; 且材料随温度的升高, 结晶速率呈逐渐降低趋势, HGB 在复合材料起到成核剂的作用。

**关键词:** 尼龙 11; 空心玻璃微珠; 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(2016)09-0087-05

## Study on Isothermal Crystallization Kinetics of Nylon 11 / HGB Composites

Lei Qingjuan<sup>1</sup>, Wang Zhiqiang<sup>2</sup>, Liu Chunyan<sup>1</sup>

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

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

**Abstract:** The isothermal crystallization and melting behavior of Nylon 11 / hollow glass bead (PA11 / HGB) composite at different crystallization temperature was studied by using Avrami equation and Hoffman-Weeks theory and differential scanning calorimetry. The results show that the isothermal crystallization kinetics of PA11 / HGB composite can be well described with Avrami equation. The isothermal crystallization rate of PA11 / HGB composite show a trend of gradually reduce with the temperature increase. HGB play a role of nucleating agent in PA11 / HGB composite.

**Keywords:** nylon 11; hollow glass bead; isothermal crystallization kinetics

对于结晶或半结晶性热塑性高聚物, 材料的结晶度和结晶形态, 取决于分子链的结构及结晶形成的条件<sup>[1]</sup>。尼龙 11(PA11) 结晶度不高, 但晶区使纯 PA11 成为有序相和有序相相伴的半结晶性的热塑性高聚物, 空心玻璃微珠 (HGB) 的加入, 对 PA11 / HGB 复合体系的结晶性能有很大的影响。笔者采用差示扫描量热 (DSC) 仪, 研究了 HGB 用量对 PA11 / HGB 复合体系在等温条件下的结晶动力学和熔融行为, 以期找到较好的加工工艺条件, 改善材料的结晶形态, 较好地控制产品的物理和力学性能。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

PA11: 中联泽农化工有限公司;

HGB: 美国 3M 公司;

2,5-二甲苯-2,5-双(叔丁基过氧基)己烷: 上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

### 1.2 主要设备及仪器

锥形双螺杆挤出机: ZT-SJZ50 型, 信阳众泰机械设备有限公司;

DSC 仪: DSC204F1 型, 德国耐驰仪器公司;

悬片式真空泵: E2 型, 上海申光仪表有限公司。

### 1.3 试样制备

真空烘箱中, 先分别把 PA11, HGB 于 100℃ 干燥 10 h, 冷却备用。然后, PA11 和 HGB 分别按配比 100 / 0, 100 / 2, 100 / 4, 100 / 6, 100 / 8, 100 / 10 (试样编号分别为 1<sup>#</sup>, 2<sup>#</sup>, 3<sup>#</sup>, 4<sup>#</sup>, 5<sup>#</sup>, 6<sup>#</sup>), 混合均匀后, 采用锥形双螺杆挤出机挤出造粒, 螺杆转速为 120 r/min。

### 1.4 性能测试

以空坩埚作参比, 取 PA11 / HGB 样品 3 mg 左右压入铝坩埚中, 密闭, 氮气氛围 (流量为 50 mL/min) 中加热至 240℃, 为消除热历史, 保持恒温 15 min。之后再以 50℃ / min 的降温速率降温到一定温度, 使材料结晶, 然后按 15℃ / min 的升温速率加热到 240℃, 记录数据<sup>[2]</sup>。

## 2 结晶性能与分析

### 2.1 等温结晶

选取试样 1<sup>#</sup>, 4<sup>#</sup>, 5<sup>#</sup>, 6<sup>#</sup>, 在等温结晶条件下 PA11

<sup>\*</sup> 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合成、改性以及性能研究

收稿日期: 2016-06-30

/HGB 复合材料的熔融行为如图 1 所示。从图 1 可以看到,随着结晶温度的升高,熔融峰 I 渐小、消失,熔融双峰向高温方向滑移。

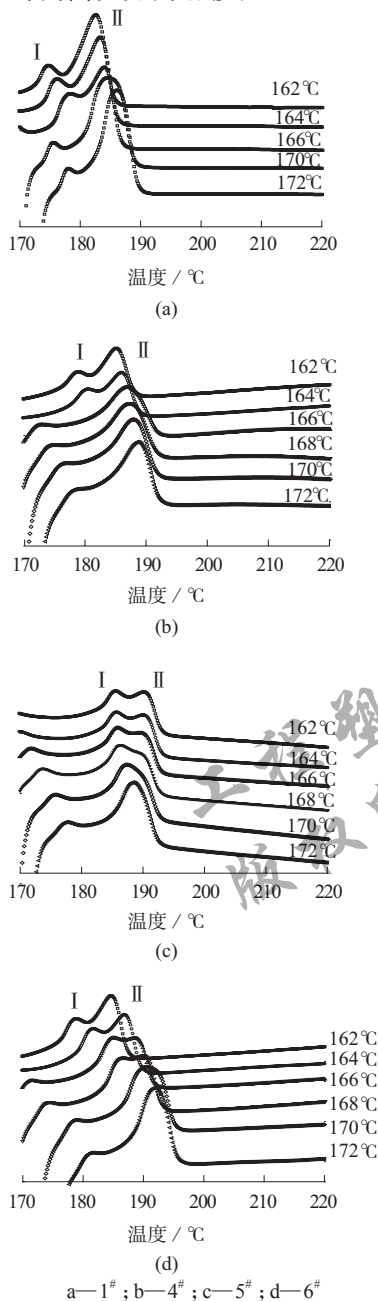


图 1 PA11 及 PA11/HGB 复合材料的等温结晶熔融曲线

PA11 作为一种有缺陷的晶体,存在于晶区或晶相中,表现为多重的熔融峰。熔融峰 I, II 分别代表了晶体不完善和较完善的熔融状态;温度升高,晶体的熔融程度提高,晶体趋于完美,只存在一个熔融峰<sup>[3]</sup>,因而熔融峰 I 和熔融峰 II 逐渐向高温方向移动。温度相同时,增加 HGB 的百分比,熔融峰 I, II 的峰温呈先低后高的趋势。其原因是加入 HGB 会破坏基体尼龙的结晶,并会促进 PA11/HGB 复

合材料成核(异相成核起到主导作用)和结晶<sup>[4]</sup>。

## 2.2 平衡熔点分析

平衡熔点  $T_m^0$ , 可确定结晶速率与温度、过冷度  $\Delta T = T_m^0 - T_c$  的关系,有助于分析纯 PA11 及其复合材料的结晶行为<sup>[5]</sup>。

据 H-Weeks 理论,有:

$$T_m = \frac{T_c}{2\beta} + T_m^0 \left(1 - \frac{1}{2\beta}\right) \quad (1)$$

式中,  $\beta$  代表片层增厚因子,  $T_m$  为聚合物熔点,  $T_c$  为设定的结晶温度。用  $T_m$  对  $T_c$  作图,然后外推与  $T_m = T_c$  的交点,即为平衡熔点  $T_m^0$ ,如图 2 所示。计算出的平衡熔点分别为: 250.36, 184.00, 206.49,

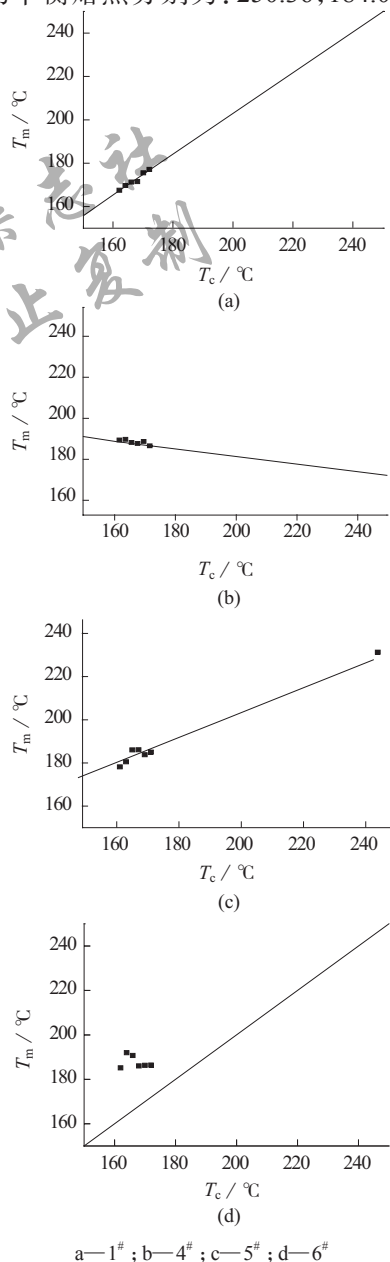


图 2 PA11/HGB 复合材料的平衡熔点

183.95℃。与纯 PA11 比较,纯 PA11 的平衡熔点均大于复合材料。说明 HGB 的加入,降低了 PA11 / HGB 复合材料的平衡熔点,PA11 晶体的结晶完善程度被破坏。

### 2.3 等温结晶动力学研究

#### (1) 等温结晶曲线。

图 3 为 PA11 / HGB 复合材料在 162 ~ 172℃ 的等温结晶曲线。

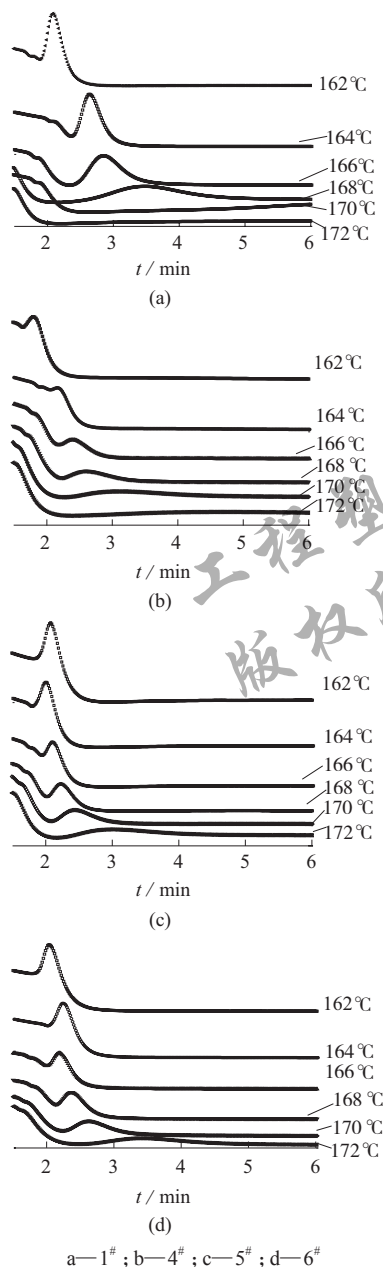


图 3 PA11 / HGB 复合材料的等温结晶曲线

从图 3 可以看出,纯 PA11 及 PA11 / HGB 复合材料随着结晶温度  $T_c$  的升高,结晶峰渐向右移,峰形渐宽,说明随着  $T_c$  的升高,加剧了分子链的运动,

不利于成核,导致结晶速率减小,结晶时间延长<sup>[6]</sup>。

#### (2) 相对结晶度曲线。

将图 3 曲线积分后可得到相对结晶度 ( $X_t$ ) 随时间 ( $t$ ) 的变化,如图 4 所示。

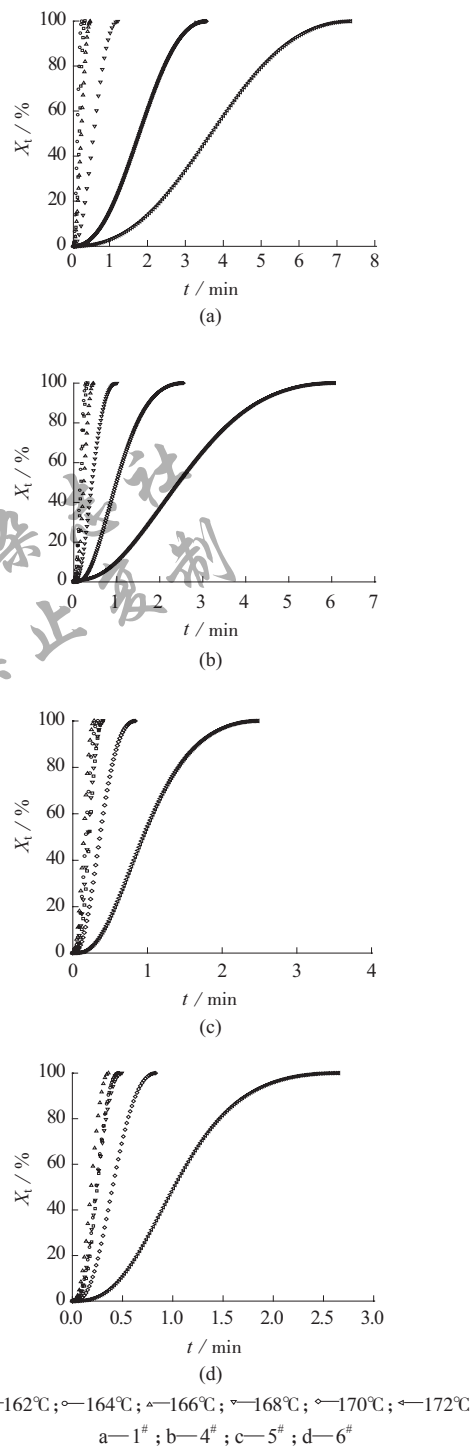


图 4 PA11 / HGB 复合材料的  $X_t$ - $t$  曲线

由图 4 可以看出,随着结晶温度的升高,结晶时间缩短。HGB 的加入,诱发了 PA11 异相成核,完成结晶所需的时间会变短。在一定温度下的晶体成核

速率和生长速率决定了其结晶速率的大小,适宜的温度时,晶体成核速率和生长速率无限接近时,才能得到最大的晶体结晶速率。低温度时,晶体易成核难生长,晶体生长速率起主导作用;高温时,晶体易生长难成核,晶体的成核速率决定了结晶速率的大小。

(3) 等温结晶动力学研究。

对 Avrami 方程:

$$X(t) = 1 - \exp(-Kt^n) \quad (2)$$

两边取对数,有:

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

公式中,  $K$  为动力学速率常数,  $n$  为 Avrami 指数<sup>[7]</sup>。图 5 为材料的  $\lg[-\ln(1-X(t))]$ ~ $\lg t$  曲线,对曲线拟合 (10%~75% 的相对结晶度),得到斜率  $n$ 、截距  $\lg K$  及其他表征参数 [可由 (4), (5), (6) 式求得], 数据见表 1, 表 1 中  $\Delta H_c$  为结晶熔融热焓。

$$t_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{K}\right)^{1/n} \quad (4)$$

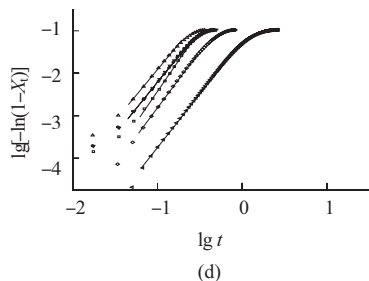
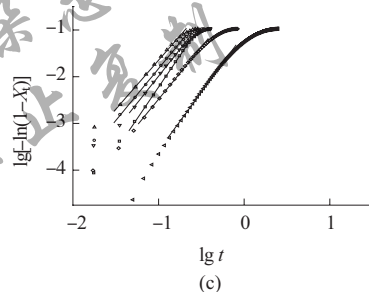
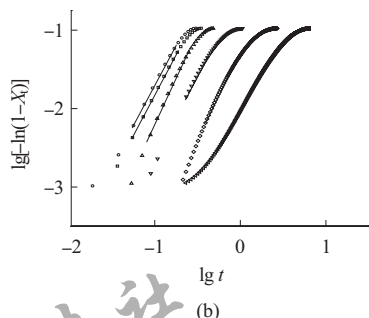
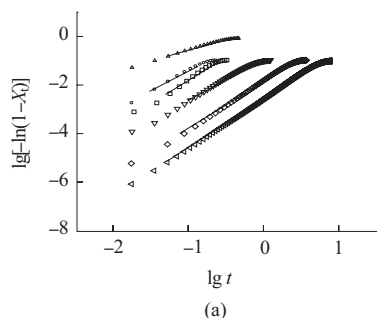
$$\tau_{1/2} = 1/t_{1/2} \quad (5)$$

$$t_{\max} = \left(\frac{n-1}{nK}\right)^{1/n} \quad (6)$$

式 (4)~式 (6) 中  $t_{1/2}$  为半结晶时间,  $\tau_{1/2}$  为半结晶速率,  $t_{\max}$  为最大结晶速率时间。根据 Morgan<sup>[2]</sup> 提出的理论, Avrami 指数  $n$  是依赖于晶体的成核和生长过程,  $n$  值的大小决定于成核机理及生长方式,理论上等于生长空间维数和成核过程时间维数之和的取整数值。对于 PA11 而言,  $n$  值理论上在 1~4 范围内。

实际上,由于结晶中存在球晶边缘不规则等问题,材料的  $n$  值并不是整数。纯 PA11 及 PA11/HGB 复合材料的  $n$  值在 1.61~2.67 范围内,数据表明 PA11 晶体生长方式为三维球晶和二维盘状生长并存<sup>[1]</sup>。

与纯 PA11 的  $n$  值相比, PA11/HGB 复合材料的变化不大,说明加入 HGB 对 PA11 的晶体生长方式没有影响。升高温度,复合材料的结晶速率常数  $K$  降低,表明复合材料的成核和生长的速率随温度提高而降低<sup>[1]</sup>。相同结晶温度下,复合材料的  $K$  值都低于纯 PA11,说明经过处理的 HGB 的加入,妨碍了 PA11 分子链结晶,使分子链的运动受限,不利于链段重排、折叠以及晶核生长,也降低了材料结晶速率,起到异相成核作用,增加了晶体生长时间<sup>[8]</sup>。



—○—162°C; —○—164°C; —○—166°C; —○—168°C; —○—170°C; —○—172°C  
a—1<sup>#</sup>; b—4<sup>#</sup>; c—5<sup>#</sup>; d—6<sup>#</sup>

图 5 PA11/HGB 复合材料的  $\lg[-\ln(1-X)]$ ~ $\lg t$  曲线

### 3 结论

(1) 纯 PA11 及 PA11/HGB 的  $n$  值均介于 1.61~2.67 范围内,表明 PA11 晶体生长方式是以三维和二维生长并存的,加入 HGB 不影响 PA11 晶体的生长。

(2) PA11/HGB 复合材料的平衡熔点低于纯 PA11,表明加入 HGB,破坏了 PA11 晶体的结晶程度,降低了复合材料的平衡熔点。

(3) HGB 的加入起到成核的作用,同时也妨碍

表 1 PA11 /HGB 的等温动力学参数

| 序号             | $T_c / ^\circ\text{C}$ | $n$  | $K / \text{min}^{-1}$ | $t_{1/2} / \text{min}$ | $\tau_{1/2} / \text{min}^{-1}$ | $t_{\max} / \text{min}$ | $\Delta H_c / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$ | $X_t / \%$ |
|----------------|------------------------|------|-----------------------|------------------------|--------------------------------|-------------------------|-----------------------------------------------|------------|
| 1 <sup>#</sup> | 172                    | 2.00 | 312.90                | 0.047                  | 21.13                          | 0.04                    | 30.14                                         | 0.48       |
|                | 170                    | 1.91 | 67.22                 | 0.091                  | 10.95                          | 0.08                    | 26.97                                         | 0.08       |
|                | 168                    | 1.67 | 8.302                 | 0.23                   | 4.42                           | 0.16                    | 34.87                                         | 5.21       |
|                | 166                    | 1.62 | 1.80                  | 0.55                   | 1.81                           | 0.38                    | 32.20                                         | 96.70      |
|                | 164                    | 1.61 | 1.60                  | 0.59                   | 1.69                           | 0.41                    | 31.17                                         |            |
| 4 <sup>#</sup> | 172                    | 1.82 | 94.57                 | 0.01                   | 14.96                          | 0.053                   | -24.26                                        | 0.82       |
|                | 170                    | 2.22 | 17.04                 | 0.04                   | 4.24                           | 0.21                    | -15.57                                        | 0.42       |
|                | 168                    | 2.06 | 3.32                  | 0.21                   | 2.14                           | 0.40                    | -8.63                                         | 40.51      |
|                | 166                    | 2.35 | 1.59                  | 0.44                   | 1.42                           | 0.65                    | -3.92                                         |            |
|                | 164                    | 2.04 | 2.40                  | 0.29                   | 1.84                           | 0.47                    | -3.58                                         |            |
| 5 <sup>#</sup> | 172                    | 2.61 | 10.55                 | 0.35                   | 2.84                           | 0.34                    | -25.11                                        | 5.6        |
|                | 170                    | 2.28 | 115.69                | 0.11                   | 9.44                           | 0.10                    | -13.76                                        | 2.24       |
|                | 168                    | 2.36 | 2.37                  | 0.59                   | 1.68                           | 0.55                    | -8.52                                         |            |
|                | 166                    | 2.23 | 2.52                  | 0.56                   | 1.79                           | 0.51                    | -7.48                                         |            |
|                | 164                    | 2.16 | 3.36                  | 0.48                   | 2.08                           | 0.43                    | -15.39                                        |            |
| 6 <sup>#</sup> | 172                    | 2.52 | 16.97                 | 0.578                  | 3.56                           | 0.27                    | -18.24                                        | 2.24       |
|                | 170                    | 2.67 | 1.38                  | 0.28                   | 1.29                           | 0.75                    | -10.99                                        | 98.39      |
|                | 168                    | 2.47 | 1.84                  | 0.77                   | 1.49                           | 0.63                    | -9.7                                          |            |
|                | 166                    | 2.41 | 3.111                 | 0.67                   | 1.87                           | 0.50                    | -7.82                                         |            |
|                | 164                    | 2.47 | 1.81                  | 0.60                   | 1.48                           | 0.64                    | -17.9                                         |            |

了 PA11 分子链的结晶,降低了材料的结晶速率,增加了晶体生长对时间的依赖性。

#### 参考文献

- [1] 邢惠红,李驰,王标兵,等. PLA/T-ZnOw 等温冷结晶及熔融行为的研究[J]. 广州化工,2011,39(1):61-64,72.  
Xing Huihong, Li Chi, Wang Biaobing, et al. Isothermal cold crystallization and melting behaviors of PLA/T-ZnOw[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2011, 39(1):61-64, 72.
- [2] 金旭东,杨云峰,胡国胜,等. PA6-PA66-PA11 共聚物的等温结晶行为[J]. 高分子材料科学与工程,2009,25(12):111-114.  
Jin Xudong, Yang Yunfeng, Hu Guosheng, et al. The isothermal crystallization of the PA6-PA66-PA11 copolymer[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2009, 25(12):111-114.
- [3] 郭冉,王志强,焦晨旭,等. 尼龙 11 / SiC 复合材料等温结晶性能研究[J]. 工程塑料应用,2013,41(8):89-94.  
Guo Ran, Wang Zhiqing, Jiao Chenxu, et al. Isothermal crystallization behavior of nylon 11 / SiC composites[J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(8):89-94.
- [4] 李军伟,赵巍,李勇. PP / 空心玻璃微珠复合材料非等温结晶研究[J]. 现代塑料加工应用,2012,24(1):5-8.  
Li Junwei, Zhao Wei, Li Yong. Non-Isothermal crystallization of PP / HGB composites[J]. Modern Plastics Processing and

- applications, 2012, 24(1):5-8.
- [5] 陈春银,郭威男,马建莉. 原位聚合尼龙 11 / 石墨烯氧化物纳米复合材料的等温结晶和熔融行为[J]. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(9):100-104, 108.  
Chen chunyin, Guo Weinan, Ma Jianli. The isothermal crystallization and melting behavior of nylon 11 / Graphene oxide nanocomposites made by in-situ polymerization[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2012, 28(9):100-104, 108.
- [6] 张云升,刘朝宝,胡国胜. PA11 / 白炭黑纳米复合材料等温结晶动力学研究[J]. 塑料工业,2012,40(5):92-95, 125.  
Zhang Yunsheng, Liu Chaobao, Hu Guosheng. Study of isothermal crystallization kinetics of nylon 11 / silica nanocomposites[J]. China Plastics Industry, 2012, 40(5):92-95, 125.
- [7] 徐卫兵,何平笙. 硅藻土成核改性聚甲醛的等温结晶动力学研究[J]. 高分子材料科学与工程,2001, 17(6):94-98.  
Xu Weibing, He Pingsheng. Study of isothermal crystallization kinetics of polyformaldehyde modified by diatomite nucleation[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2001, 17(6):94-98.
- [8] 马雅琳. 增强型抗静电 PA11 / T-ZnOw 复合材料的研究[D]. 太原: 中北大学, 2007.  
Ma Yalin. Study on Reinforced antistatic PA11 / T-ZnOw Composites[D]. Taiyuan: North University of China, 2007.

#### 国内聚芳硫醚砜投产是新材料领域卓越的进步

国内首条聚芳硫醚砜 (PASS) 生产线在四川眉山市金象化工产业园区建成投产。据悉, PASS 被广泛应用于军工、航天航空、家电和汽车制造等领域, 之前国外一直对我国实行技术封锁和原材料禁运。据了解, 四川中科兴业高新材料有限公司

创始人、四川省“千人计划”人才刘洪, 带领技术团队历经十多年的研发, 攻克了聚苯硫醚 PPS 和 PASS 技术工艺上的难关, 填补了国内空白, 实现了工业化生产, 这是我国在新材料领域迈出的又一大步。预计项目全部建成之后, 将实现年销售收入 30 亿元, 创税 5 亿元。(工程塑料网)