

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.08.020

尼龙 11 / SiC 复合材料等温结晶性能研究^{*}

郭冉^{1,3}, 王志强^{2,3}, 焦晨旭¹, 王景雨¹

(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;

3. 中国科学院山西煤炭化学研究所, 煤转化国家重点实验室, 太原 030051)

摘要: 利用差示扫描量热法研究尼龙 (PA)11 / SiC 复合材料在不同结晶温度的等温结晶及熔融行为, 采用 Avrami 方程研究复合材料的等温结晶动力学, 用 Hoffman-Weeks 理论研究复合材料的平衡熔点。结果表明, Avrami 方程能够较好地描述 PA11 / SiC 复合材料的等温结晶动力学; 在复合材料中, SiC 起到了异相成核作用, 提高了等温结晶速率, 随着结晶温度的升高, 结晶速率逐渐降低; PA11 / SiC 复合材料等温结晶后的熔融曲线均为双重熔融峰, 当结晶温度足够高时, 晶体趋于完美, 只存在一个熔融峰; 与纯 PA11 相比, PA11 / SiC 复合材料有较低的平衡熔点。

关键词: 尼龙 11; 碳化硅; 等温结晶

中图分类号: TQ323.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)08-0089-06

Isothermal Crystallization Behavior of Nylon 11 / SiC Composites

Guo Ran^{1,3}, Wang Zhiqiang^{2,3}, Jiao Chenxu¹, Wang Jingyu¹

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

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

3. State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Isothermal crystallization and melting behaviors of nylon(PA)11 / SiC composites in different crystallization temperature were investigated by differential scanning calorimetry. The isothermal crystallization kinetics of the composites were investigated by Avrami equation. The equilibrium melting point of the composites were studied by Hoffman-Weeks theory. The experimental results show that the Avrami equation can well describe the isothermal crystallization kinetics of PA11 / SiC composites. SiC plays a role of heterogeneous nucleation in composites, improved isothermal crystallization rate. With the increase of crystallization temperature, crystallization rates gradually reduce. Isothermal melting curve of PA11 / SiC composites are double melting peaks. As the crystallization temperature increases to a high enough temperature, the crystal tends to be perfect, which has only a melting peak. Compared with pure PA11, PA11 / SiC composites have a relatively low melting point.

Keywords: nylon 11; SiC; isothermal crystallization

尼龙 (PA)11 是一种常见的工程塑料, 其综合性能优异, 被广泛应用于汽车、机械、电子等行业^[1-4]。然而, 它也有一些缺点, 如弹性模量不够好、吸湿性高、长期使用尺寸精密性及物性受影响、价格较贵等。采用白炭黑、二氧化硅、蒙脱土等与 PA11 复合制备复合材料, 在一定程度上提高了 PA11 的力学、结晶和流变性能。SiC^[5-7] 具有耐高温、导热性能良好、抗冲击等优点, 因此用无机纳米粒子 SiC 改性 PA11, 不仅能更好地提高 PA11 的结晶性能, 而且能降低生产成本, 具有很好的应用前景及商业价值。

笔者对 SiC 粉体进行改性, 用熔融共混法制备 PA11 / SiC 复合材料, 采用差示扫描量热 (DSC) 法研究了 PA11 / SiC 复合材料在不同温度下的结晶行为和熔融行为, 采用 Avrami 方程研究了复合材料

的等温结晶动力学, 用 Hoffman-Weeks 理论研究了复合材料的平衡熔点。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA11: 自制;

SiC 粉: 粒径为 40 ~ 60 μm , 太原西科纳米科技有限公司;

硅烷偶联剂、丙酮: 分析纯, 天津天大化学试剂厂;

^{*} 山西省科技攻关基金项目 (20120321016-01), 煤转化国家重点实验室基金项目 (J13-14-909)

联系人: 王志强, 博士, 主要从事高分子材料的功能化、高性能化研究

收稿日期: 2013-05-17

甲苯:分析纯,天津市化学试剂三厂;

无水乙醇:分析纯,北京化工试剂厂。

1.2 主要仪器与设备

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: FTIR-8400S 型,日本岛津公司;

平行双螺杆混炼挤出机: SHJ-36 型,南京诚盟机械有限公司;

DSC 仪: DSC822e 型,瑞士梅特勒公司;

注塑机: SZ-100 / 80 型,上海塑料机械厂。

1.3 SiC 的表面处理^[8]

SiC 的酸化: 将 170 mL 质量分数为 5% 的盐酸加入装有 30 g SiC 粉的三颈烧瓶中,室温下搅拌 6 h,抽滤,在 80℃ 下真空干燥。

SiC 的改性: 在装有 200 mL 甲苯和 1.5 mL 硅烷偶联剂的三颈烧瓶中倒入酸化后的 30 g SiC 粉,搅拌 4 h,反应结束后,趁热真空抽滤、洗涤、真空干燥,冷却后,待用。

1.4 PA11 / SiC 复合材料的制备

将 PA11 和处理过的 SiC 粉在 80℃ 下干燥 12 h,然后,按表 1 配方,用高速混合机混合均匀,在挤出机上挤出、造粒,粒料在 80℃ 下真空干燥 8 h。

表 1 PA11 / SiC 复合材料配方

试样编号	PA11 用量 / g	SiC 粉用量 / g
1 [#]	100.00	0
2 [#]	99.50	0.50
3 [#]	99.00	1.00
4 [#]	98.75	1.25

1.5 结构与性能测试

(1) FTIR 分析。

用 FTIR 仪对 SiC 粉表面的结构进行分析,以 KBr 压片法制备样品。

(2) 等温结晶及熔融行为分析。

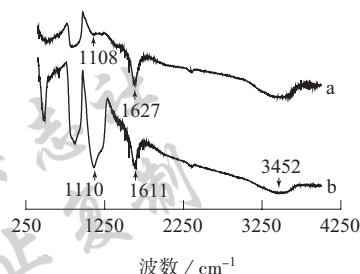
用 DSC 仪对 PA11 / SiC 复合材料的等温结晶及熔融行为进行分析。以空坩埚作参比,高纯 N₂,流量为 50 mL / min,试样用量为 2 ~ 3 mg。先将试样缓慢升温至 230℃,恒温 20 min 以消除其热历史,然后,以 100℃ / min 的升温速度迅速降温至结晶温度 (T_c) 进行等温结晶, T_c 分别为 164, 166, 168, 170, 172℃。待试样等温结晶完成后,再以 10℃ / min 的升温速率升至 230℃,得到一系列不同结晶温度下的等温结晶和熔融曲线。

2 结果与讨论

2.1 SiC 的 FTIR 分析

图 1 为改性前后 SiC 的 FTIR 谱图。

由图 1 可以看出,改性前, SiC 粉在波数为 500 ~ 900 cm⁻¹ 间存在 C—Si 的伸缩振动峰,在 1108 cm⁻¹ 处的 Si—O 振动峰不明显,而在 1627 cm⁻¹ 处有明显的振动峰,这可能是 SiC 表面吸收水分,形成 Si—OH,使 Si—O 键发生了偏移。改性后, SiC 在 1110 cm⁻¹ 处的 Si—O 振动峰明显加强,而在 1611 cm⁻¹ 处偏移的振动峰也有所加强,说明 SiC 经硅烷偶联剂改性后,其表面吸收水分与硅烷偶联剂发生反应,使这两处的 Si—O 强度增加,不容易再吸收水分,在波数 3452 cm⁻¹ 处是缔合的氨基 (N—H) 伸缩振动峰。上述结果表明,由于硅烷偶联剂的作用,在 SiC 的表面缔合了氨基,并且使 SiC 具有一定疏水性,说明硅烷偶联剂对 SiC 的改性是成功的。



a—改性前; b—改性后

图 1 改性前后 SiC 的 FTIR 谱图

2.2 PA11 / SiC 复合材料的等温结晶曲线

图 2 为不同结晶温度下 PA11 / SiC 复合材料的等温结晶曲线。

由图 2 可知,在不同结晶温度下, PA11 / SiC 复合材料的等温结晶曲线均为单峰,同时,随着等温结晶温度的升高,峰的位置逐渐由低温向高温方向移动,结晶时间延长,等温结晶速率变慢。

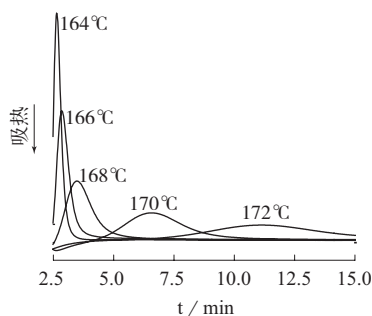
对图 2 中不同结晶温度下 PA11 / SiC 复合材料的等温结晶曲线进行积分,可以得到某时刻 t 的相对结晶度 $X_c(t)$:

$$X_c(t) = \frac{\int_0^t \frac{dH_c(t)}{dt} dt}{\int_0^{t=\infty} \frac{dH_c(t)}{dt} dt} \quad (1)$$

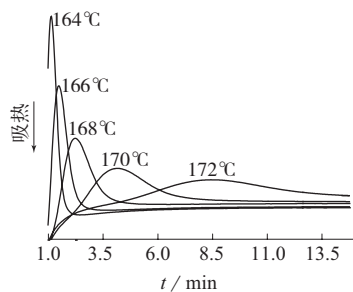
式中, $dH_c(t)/dt$ 为 t 时刻的结晶热流率。

图 3 为不同结晶温度下 PA11 / SiC 复合材料的 $X_c(t)$ 与时间 t 的关系曲线。

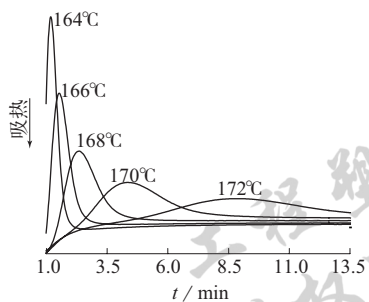
由图 3 可以看出,曲线基本都呈 S 型,且随着结晶温度的升高,曲线向右移动,完成结晶的总时间延长,等温结晶的速率变慢。



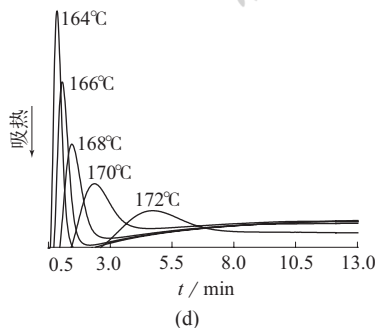
(a)



(b)



(c)



(d)

a—1[#]; b—2[#]; c—3[#]; d—4[#]

图2 不同结晶温度下 PA11 / SiC 复合材料的等温结晶曲线

2.3 PA11 / SiC 复合材料的等温结晶动力学

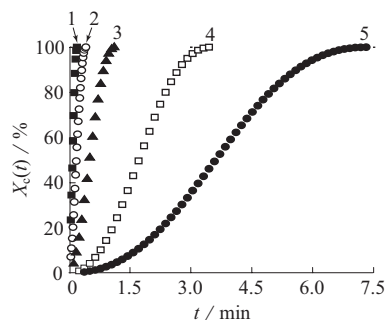
目前,计算等温结晶动力学最常用的方法是 Avrami 方程^[9]:

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

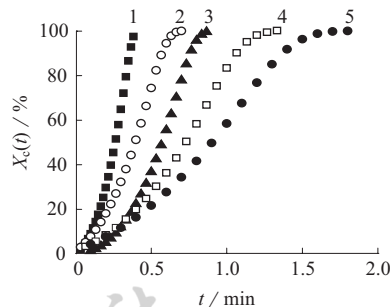
对式(2)两边进行整理后,取两次对数可得:

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

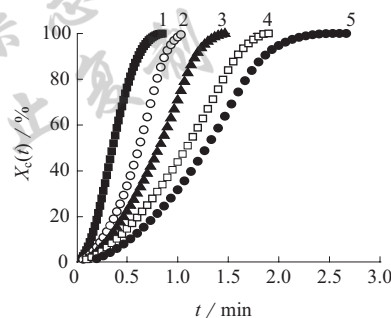
式中, K 为动力学速率常数, n 为 Avrami 指数,



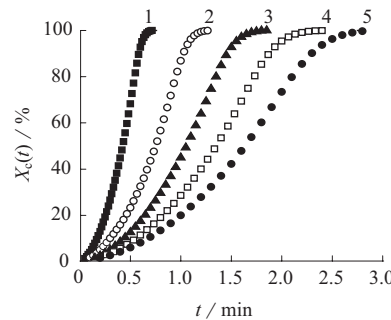
(a)



(b)



(c)



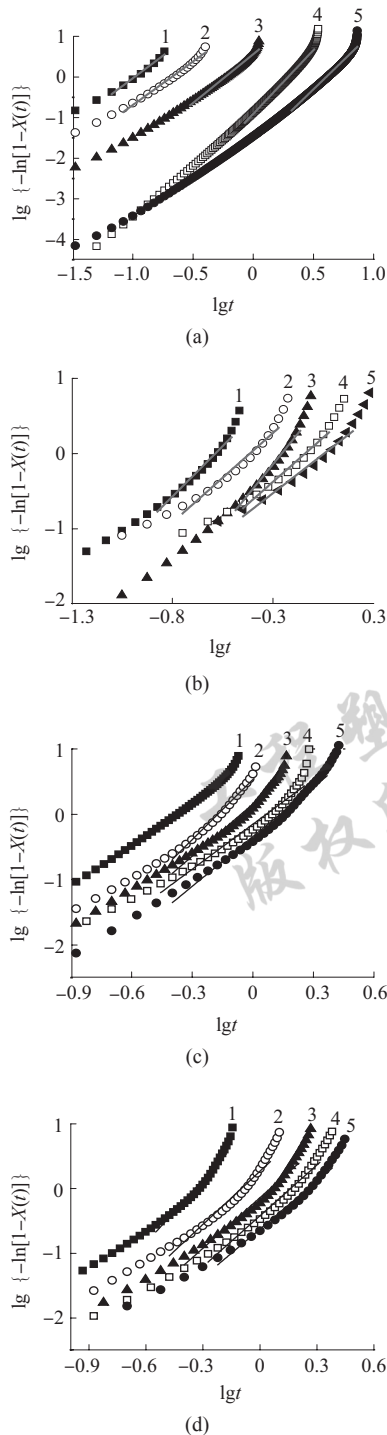
(d)

结晶温度: 1—164°C; 2—166°C; 3—168°C; 4—170°C; 5—172°C

a—1[#]; b—2[#]; c—3[#]; d—4[#]图3 不同结晶温度下 PA11/SiC 复合材料的 $X_c(t)$ 与 t 的关系曲线
 $X_c(t)$ 为相对结晶度。

$\lg \{-\ln[1-X_c(t)]\}$ 与 $\lg t$ 的关系曲线如图4所示,对该曲线进行拟合得到的直线的斜率为 n ,截距为 $\lg K$,计算结果列于表2。由表2可以看出,PA11的 n 值在 2.14 ~ 3.14 之间,PA11 / SiC 复合材料的

n 值在 2.08 ~ 3.29 之间,说明 PA11 及 PA11/SiC 复合材料的晶体生长方式相似,都为三维球晶生长和二维盘状生长并存,同时说明 SiC 的加入没有使 PA11 的晶体生长方式发生改变。



结晶温度: 1—164℃; 2—166℃; 3—168℃; 4—170℃; 5—172℃

a—1[#]; b—2[#]; c—3[#]; d—4[#]

图4 不同结晶温度下 PA11/SiC 复合材料的

$\lg \{-\ln[1-X(t)]\}$ 与 $\lg t$ 的关系曲线

此外,结晶完成 50% 的时间即半结晶时间 $t_{1/2}$ 、

表2 不同温度下 PA11/SiC 复合材料的等温结晶曲线数据

试样 编号	$T_c /$ ℃	n	$K /$ min^{-1}	$t_{1/2} /$ min	$\tau_{1/2} /$ min^{-1}	$t_{\max} /$ min	$X_c(t) /$ %
1 [#]	164	2.22	153.23	0.09	11.43	0.08	46.54
	166	2.14	28.35	0.18	5.65	0.16	43.51
	168	2.41	3.66	0.50	2.00	0.47	43.99
	170	3.14	0.15	1.71	0.59	1.67	47.21
	172	2.87	0.02	3.55	0.28	3.48	46.97
2 [#]	164	2.69	27.68	0.25	3.95	0.24	45.49
	166	2.38	7.43	0.37	2.70	0.35	41.21
	168	3.29	4.80	0.55	1.80	0.55	46.81
	170	2.36	1.64	0.69	1.44	0.64	39.38
	172	2.08	0.99	0.84	1.18	0.73	38.74
3 [#]	164	2.29	7.44	0.35	2.82	0.32	43.25
	166	3.07	3.41	0.59	1.68	0.59	46.41
	168	2.65	1.43	0.76	1.31	0.73	41.88
	170	2.29	0.70	0.99	1.01	0.91	37.40
	172	2.53	0.45	1.18	0.85	1.12	39.71
4 [#]	164	3.25	12.90	0.41	2.48	0.41	48.23
	166	2.74	1.85	0.70	1.43	0.68	40.63
	168	2.60	0.72	0.98	1.02	0.94	39.81
	170	2.62	0.38	1.26	0.79	1.20	64.01
	172	2.48	0.24	1.54	0.65	1.45	38.17

结晶速率 $\tau_{1/2}$ 、达到最大结晶速率的时间 $t_{\max}$ 分别由式(4)、式(5)、式(6)计算得到,计算结果列于表2。

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

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

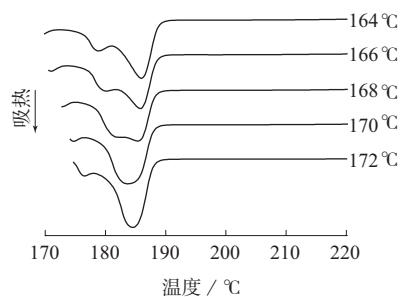
$$t_{\max} = \left(\frac{n-1}{nK} \right)^{1/n} \quad (6)$$

由表2可以看出,由于结晶温度决定晶体的成核过程,温度过高,晶核不易形成,容易被剧烈的分子热运动所破坏,所以纯 PA11 及 PA11/SiC 复合材料的结晶速率 $\tau_{1/2}$ 随着结晶温度的升高而降低;在同一结晶温度下,PA11/SiC 复合材料的 K 值小于纯 PA11,同时,半结晶时间 $t_{1/2}$ 和达到最大结晶速率的时间 $t_{\max}$ 同样低于纯 PA11,说明 SiC 的加入起到异相成核的作用,加快了复合材料的结晶速率,促进 PA11/SiC 复合材料的结晶过程。

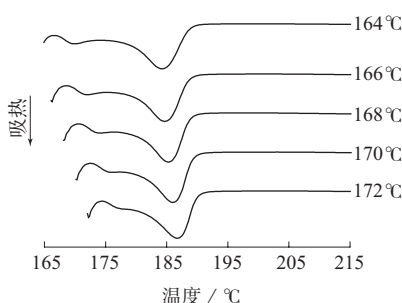
2.4 PA11/SiC 复合材料等温结晶后的熔融行为

图5为不同结晶温度下 PA11/SiC 复合材料等温结晶后的熔融曲线,表3为 PA11/SiC 复合材料等温结晶后的熔融峰值。由图5、表3可以看出,PA11/SiC 复合材料等温结晶后的熔融曲线在低温下为双重熔融峰,随着等温结晶温度的升高,低温熔融峰逐渐向高温方向移动,当结晶温度升高到一定温度时,结晶趋于完善,只存在一个熔融峰。PA11/SiC 复合材料的二重熔融峰的出现,可能是由于

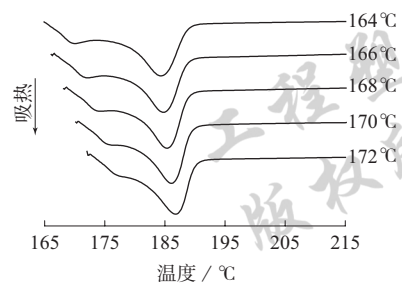
复合材料结晶的晶粒大小和完善度以及分子的重结晶行为引起的^[10],随着结晶温度的升高,提高了本来有缺陷的晶体的完善程度,只形成一个熔融峰。



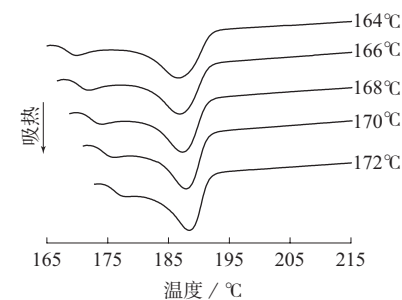
(a)



(b)



(c)



(d)

a—1[#]; b—2[#]; c—3[#]; d—4[#]

图5 不同结晶温度下PA11/SiC复合材料等温结晶后的熔融曲线

2.5 PA11/SiC 复合材料的平衡熔点

测定复合材料的平衡熔点,能更好地研究PA11/SiC复合材料的结晶行为,特别是结晶速率与温度的关系。

由 Hoffman-Weeks 理论^[11] 计算得到平衡熔点

表3 PA11/SiC 复合材料在等温结晶条件下的熔融峰温度

试样 编号	熔融峰	结晶温度 T_c / °C				
		164	166	168	170	172
1 [#]	低温	169.39	171.09	172.96		
	高温	179.33	180.71	180.94	184.43	185.13
2 [#]	低温	164.04	171.92	168.04		
	高温	184.25	184.61	185.32	186.02	186.71
3 [#]	低温	170.08	172.28	174.32		
	高温	184.46	184.83	185.37	186.24	186.93
4 [#]	低温	169.89	171.93			
	高温	186.59	186.80	187.34	187.87	188.42

T_m^0 :

$$T_m = \frac{T_c}{2\beta} + T_m^0 \left(1 - \frac{1}{2\beta}\right) \quad (7)$$

式中, T_m 为熔融峰温度, β 为片层增厚因子, T_m^0 为平衡熔点, T_c 为结晶温度。

根据表3中的高温熔融峰温度 T_m 对 T_c 作图,得到一直线,并外推至与 $T_m = T_c$ 的直线相交,交点即为平衡熔点 T_m^0 ,经计算得 2[#], 3[#], 4[#] PA11/SiC 复合材料的 T_m^0 分别为 193.43, 193.74, 193.41 °C, 而 1[#] 纯 PA11 的 T_m^0 为 225.09 °C, 说明复合材料的结晶受到 SiC 的影响, SiC 表面的接枝物限制了 PA11 内部链段的规整排列,降低了复合材料的结晶完善程度,使复合材料的平衡熔点降低。

3 结论

(1) 用 FTIR 仪对 SiC 的表面结构分析表明,改性 SiC 在波数 1110 cm^{-1} 处的 Si—O 振动峰明显加强,而在 1611 cm^{-1} 处偏移的 Si—O 振动峰也有所加强,在 3452 cm^{-1} 处是氨基 (N—H) 伸缩振动峰,说明改性 SiC 表面缔合上了氨基,表明 SiC 改性是成功的。

(2) 在 PA11/SiC 复合材料中, SiC 起到了异相成核作用,加快了复合材料的结晶速率,复合材料的结晶速率随着结晶温度的升高而降低。

(3) PA11/SiC 复合材料结晶后的熔融曲线在低温下为双重熔融峰,当熔融温度升高到一定温度时,晶体趋于完美,只存在一个熔融峰。2[#], 3[#], 4[#] PA11/SiC 复合材料的平衡熔点为 193.43, 193.74, 193.41 °C, 比 1[#] 纯 PA11 的平衡熔点 225.09 °C 低,表明 SiC 的加入降低了 PA11 晶体的完善程度。PA11/SiC 复合材料有较低的平衡熔点。

参考文献

- [1] 魏章申. 聚酰胺 11 的生产技术与应用 [J]. 河南化工, 2000(8):5-6.
Wei Zhangshen. Production technology and application of polyamide 11 [J]. Henan Chemical Industry, 2000(8):5-6.

- [2] 崔小明. 工程塑料尼龙 11 的开发与应用[J]. 四川化工与腐蚀控制, 2000, 3(3):26-28.
Cui Xiaoming. Development and application of engineering plastics nylon 11[J]. Sichuan Chemical Industry and Corrosion Control, 2000, 3(3):26-28.
- [3] 汪多仁. 尼龙 11 的开发与应用[J]. 吉化科技, 1994(3):10-14.
Wang Duoren. Development and application of nylon 11[J]. Ji Hua Science & Technology, 1994(3):10-14.
- [4] 李齐方, 陈松, 金日光. 尼龙 11 研究的发展与展望[J]. 化工进展, 1998(3):17-21.
Li Qifang, Chen Song, Jin Riguang. The development and prospect of nylon 11 research[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 1998(3):17-21.
- [5] Reddy N K. Properties of silicate-bonded silicon carbide refractories[J]. Mater Lett, 2001, 47(4-5):305-307.
- [6] Van Z A, Heerkens C T H, Van V A H V, et al. Fabrication and characterization of silicon carbide field-emitter array[J]. Microelectronic Engineering, 2004, 73-74:106-110.
- [7] 江东亮. 结构功能一体化的高性能陶瓷材料的研究与开发[J]. 中国工程科学, 2003, 5(2):35-39.
Jiang Dongliang. Research and development of high performance ceramics with structural and functional properties combined[J]. Engineering Science, 2003, 5(2):35-39.
- [8] 铁生年, 李星. 硅烷偶联剂对碳化硅粉体的表面改性[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(3):409-413.
Tie Shengnian, Li Xing. Surface modification of SiC powder with silane coupling agent[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2011, 39(3):409-413.
- [9] Wu Tzongming, Liu Chuyi. Poly(ethylene 2, 6-naphthalate) / layered silicate nanocomposites fabrication, crystallization behavior and properties [J]. Polymer, 2005, 46(15):5 621-5 629.
- [10] Xu Zhen, Gao Chao. In situ polymerization approach to graphene-reinforced nylon-6 composites[J]. Macromolecules, 2010, 43 (16):6 716-6 723.
- [11] Cebe P, Hong Sudon. Crystallization behavior of poly(ether-ether-ketone)[J]. Polymer, 1986, 27 (8):1 183-1 193.

塑料废品华丽大变身——废物回收利用成关键

塑料因成本低廉、抗腐蚀能力强、可塑性强等优势被称为 20 世纪最伟大的发明之一。塑料的发明, 为人类的发展做出了很大贡献: 塑料大棚的出现使得人们在严寒的冬季也能吃上新鲜可口的蔬菜; 一次性方便塑料袋的发明为人们提供了非常多的便利; 到处可见的塑料制品丰富了人们的日常生活。然而, 随着塑料应用范围的不断拓展, 塑料造成的环境污染问题已不容小觑。如今, 合理利用塑料制品, 最大限度地降低其对环境造成的污染已成为各国关注的焦点。鼓励重复使用塑料制品和更好地回收利用废弃塑料是塑料行业实现可持续发展的关键。

据美国化学委员会统计, 2009 年, 在美国由聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 和高密度聚乙烯 (PE-HD) 等塑料生产的塑料瓶中, 回收塑料瓶已超过 99.7%。

美国可口可乐公司是世界上 PET 最大的消费商, 公司在美国南卡罗林那州拥有世界上最大的塑料瓶回收利用工厂, 该工厂由国家资源回收公司建设, 按工厂全部能力计算, 年生产 1 亿磅回收的塑料, 可供重新利用。可口可乐公司旨在使该工厂帮助实现公司在美国的塑料瓶 100% 回收利用的长期目标。此外, 从事瓶用矿泉水经营的 NativeWaters 公司已 100% 采用可生物降解塑料瓶, 使用了 ENSO 可生物降解 PET 塑料。ENSO 塑料瓶能保持现有 PET 塑料瓶相同的物性和强度, 比淀粉基 PLA 材料和羰基可降解塑料更为稳定。

(工程塑料网)

道达尔新推茂金属聚乙烯造福工业薄膜领域

近期, 道达尔针对软包装市场推出 Supertough32ST05 大获成功。利用这种材料制成的薄膜厚度减少 25%, 韧性更强。如今, 道达尔针对工业薄膜行业推出第二代产品——Supertough22ST05。

由茂金属聚乙烯组成的 Lumicene Supertough 系列是多层薄膜结构的突破性产品, 满足了行业对易加工、高性能、轻量化解决方案的需求。

Supertough22ST05 具备优越的稳定性能、力学性能, 最高可将薄膜厚度减少 25%, 进一步推动了大宽度薄膜的发展。这些大宽度薄膜是农业、交通防护领域的理想产品。

作为茂金属系列新型创新家族的成员, Supertough 32ST05 和 Supertough22ST05 是道达尔首次推出的两款新产品。

(工程塑料网)

德尔福和 ElectriPlast 合作开发轻型材料

ElectriPlast 公司和德尔福汽车公司将共同开发轻型电线和电缆系统, 供应汽车行业, 有望取代行业目前使用的标准铜线。

ElectriPlast 公司采用聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT) 和镀镍碳纤维, 开发出一种导电复合材料。该公司隶属于位于美国宾夕法尼亚州的 Integral Technologies Inc.。总部位于美国密歇根州特洛伊的德尔福公司是一家大型汽车供应商, 其产品包括注塑生产的连接器和其它塑料零部件。

合作开发协议在 6 月 25 日公布, 双方表示将共同开发一种更轻、更具成本效益的材料来替代铜编织线。

两家公司此前各自开发了轻型替代产品, 德尔福推出了一种基于铝的电线, ElectriPlast 公司的复合材料则被用于 Fisker 汽车公司的 Karma 电动车上。

(工程塑料网)

意大利企业在美拓展工程塑料业务

全球著名的独立配混料加工商意大利 So.F.Ter 集团不久前宣布, 将投资 1 150 万美元在美国田纳西州的列班农兴建其首个工程塑料厂, 针对美国市场生产、开发和销售基于聚酰胺、聚丙烯、热塑性弹性体和其它先进解决方案的工程塑料。

(工程塑料网)