

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.05.017

PA11 / 白炭黑纳米复合材料非等温结晶动力学研究

王志强, 张云升, 张凯, 胡国胜

(中北大学高分子与生物工程研究所, 太原 030051)

摘要: 采用原位聚合法制备了聚酰胺(PA)11 / 白炭黑纳米复合材料, 利用差示扫描量热仪研究了PA11纳米复合材料的非等温结晶过程, 用经Jeziorny修正的Avrami方程、Mo法对其非等温结晶动力学进行了分析, 计算并得到了非等温结晶动力学参数。结果表明, Avrami方程、Mo法都适用于处理PA11及其纳米复合材料的非等温结晶过程; 在非等温结晶过程中, PA11及其纳米复合材料都包括初期结晶和二次结晶两个阶段; Avrami方程和Mo法表明, 白炭黑含量较低时可提高复合材料的结晶速率, 含量过高时则阻碍晶体的生长。

关键词: 尼龙11; 改性白炭黑; 纳米复合材料; 非等温结晶动力学

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)05-0070-04

Study of Non-isothermal Crystallization Kinetics of Polyamide 11 / Silica Nanocomposites

Wang Zhiqiang, Zhang Yunsheng, Zhang Kai, Hu Guosheng

(Institute of macromolecules and Bioengineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Polyamide (PA) 11 / silica nanocomposites were prepared via in situ polymerization. The nonisothermal crystallization behavior of the nanocomposites was investigated using differential scanning calorimeter (DSC) with the data described with Jeziorny and Mo methods. The results showed that both Jeziorny and Mo methods described well the nonisothermal crystallization behavior of PA11 and its nanocomposites. In nonisothermal crystallization process, PA11 and its nanocomposites both had primary and secondary crystallization stages. Avrami and Mo methods showed that the low contents of silica would accelerate the crystallization rate, but too much of it would hinder the growth of crystal.

Keywords: polyamide 11; modified silica; nanocomposites; non-isothermal crystallization kinetics

聚酰胺(PA)由于其独特的性质而被广泛使用, 特别是PA11以其良好的压电性和耐低温、耐油、防水性能, 在汽车和船舶等工业领域获得广泛应用^[1]。然而, 聚合物与金属和陶瓷相比具有较低的弹性模量和强度, 所以可向聚合物中加入填充剂如纤维、晶须或微粒等以提高聚合物的性能^[2]。白炭黑即水合二氧化硅, 是一种优异性能的无机硅化合物^[3], 而无机纳米粒子的引入与界面性质的改善将影响到聚合物的结晶行为, 从而影响材料的性能^[4]。笔者采用原位聚合的方法制备PA11 / 白炭黑纳米复合材料, 并且采用差示扫描量热(DSC)法研究PA11及其复合材料在不同温度的结晶行为, 采用Avrami方程、Mo法处理非等温结晶过程, 计算结晶动力学参数, 以为无机纳米粒子增强的聚合物基复合材料的性能调控提供理论依据。

1 实验部分

1.1 原材料

11-氨基十一酸: 太原中联泽农化工有限公司;

白炭黑: 粉料, 自制。

1.2 仪器、设备

扫描电子显微镜(SEM): 438VP型, 英国LEO公司;

DSC仪: DSC822e型, 瑞士梅特勒公司。

1.3 PA11 / 白炭黑纳米复合材料的制备

将干燥的11-氨基十一酸和改性白炭黑加到粉碎机中粉碎并使它们均匀混合, 然后将其装入双口烧瓶, 将烧瓶置于油浴锅中, 先抽真空再充氮气, 如此重复几次, 然后开始升温, 在升温反应过程中一直通氮气, 然后自然冷却, 制得PA11 / 白炭黑(白炭黑质量分数为1%)纳米复合材料。将所制备的复合材料切成块状, 经挤出后备用。

1.4 性能测试

非等温结晶行为在DSC仪上进行测试, 用空

联系人: 胡国胜, 教授, 博士生导师, 主要从事高分子材料的合成、改性以及高性能化研究

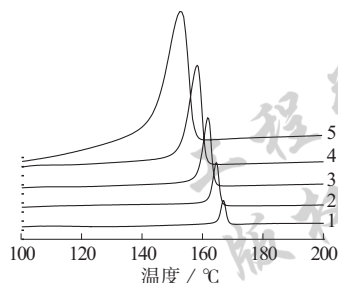
收稿日期: 2012-04-12

坩埚作参比,在高纯氮气保护下工作,样品用量 2 ~ 3 mg。先升温到 230 ℃,恒温 10 min 消除样品热历史,再分别以 2.5,5.0,10.0,20.0,40.0 ℃ / min 的降温速率降至 50 ℃,得到一系列不同降温速率的非等温结晶曲线。

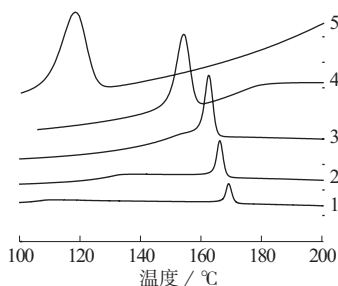
2 结果与讨论

2.1 白炭黑对 PA11 非等温结晶行为的影响

图 1 示出 PA11 及其纳米复合材料在不同降温速率下的非等温结晶曲线。由图 1 可以看出,在不同的降温速率下,PA11 及其纳米复合材料的结晶放热峰均为单峰,并且随着降温速率的增大,峰的位置逐渐向低温方向移动,同时峰形变宽,表明结晶温度范围增大。这是由于降温速率越快,结晶时的过冷度 (ΔT) 越大,结晶峰峰温 (T_p) 越低。同时,由于降温速率的增加,聚合物大分子链没有充足的时间更好地堆砌而使结晶完善程度降低,从而导致结晶温度范围变大,结晶峰变宽。



(a)



(b)

降温速率: 1—2.5 ℃ / min ; 2—5.0 ℃ / min ; 3—10.0 ℃ / min ;
4—20.0 ℃ / min ; 5—40.0 ℃ / min

a—PA11 ; b—PA11 / 白炭黑纳米复合材料

图 1 PA11 及其纳米复合材料在不同降温速率下的非等温结晶曲线
相对结晶度 $X(T)$ 与温度的关系可用下式表示:

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

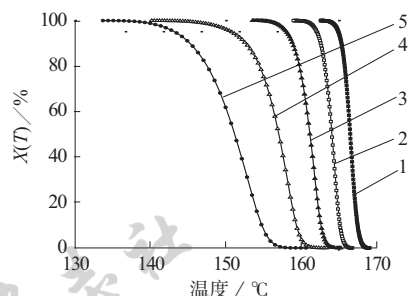
式中 $dH_c(T)/dT$ 为温度 T 时的结晶热流率,

T_0 和 T_∞ 分别为结晶时的起始温度和终止温度。另外,对于非等温结晶,结晶时间与结晶温度存在以下关系:

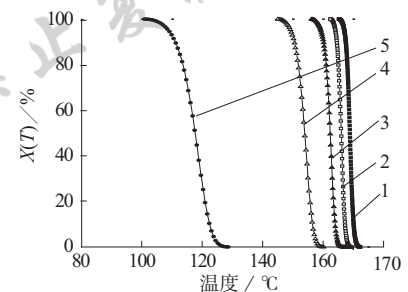
$$t = \frac{|T_0 - T|}{\varphi} \quad (2)$$

式中 T 为结晶时间 t 时的温度, φ 为降温速率。

PA11 及 PA11 / 白炭黑纳米复合材料的相对结晶度 $X(T)$ 对温度 T 的曲线都呈反 S 型,如图 2 所示。



(a)



(b)

降温速率: 1—2.5 ℃ / min ; 2—5.0 ℃ / min ; 3—10.0 ℃ / min ;
4—20.0 ℃ / min ; 5—40.0 ℃ / min

a—PA11 ; b—PA11 / 白炭黑纳米复合材料

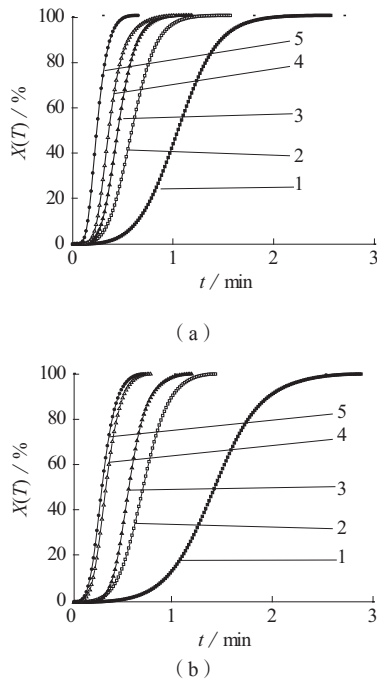
图 2 PA11 及其纳米复合材料的相对结晶度随温度的变化

通过式(1)、式(2)将图 2 所示的相对结晶度对温度的关系曲线转变为相对结晶度对时间的关系曲线,如图 3 所示。

从图 2、图 3 可以看出,随着降温速率的增大,纯 PA11 及其纳米复合材料的结晶起始温度降低,说明降温速率加快,使 PA11 在高温时没有充分的时间形成晶核,因而结晶起始温度降低;同时 PA11 及其纳米复合材料达到最大结晶速率所需的时间 ($t_{\max}$) 减小,说明在此试验条件下,结晶的总速率取决于成核速率。

在非等温结晶过程中涉及到其它一些重要的参数,包括峰温 (T_p)、 $t_{\max}$ 和结晶放热焓 (ΔH_c) 等。表 1 列出了非等温结晶过程中的部分参数。从表 1 可以看出,降温速率越快,完成结晶所需的时间越

短。



降温速率: 1—2.5 °C/min; 2—5.0 °C/min; 3—10.0 °C/min;
4—20.0 °C/min; 5—40.0 °C/min

a—PA11; b—PA11/白炭黑纳米复合材料

图3 PA11及其纳米复合材料的相对结晶度随时间的变化

表1 不同降温速率时PA11及其纳米复合材料的非等温结晶参数

试样	$\phi / ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	$T_p / ^\circ\text{C}$	$t_{\max} / \text{min}$	$\Delta H_c / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	$X(T) / \%$
PA11	2.5	166.51	1.05	28.69	48.79
	5.0	164.22	0.567	30.52	44.61
	10.0	161.35	0.433	36.37	39.90
	20.0	157.87	0.317	43.98	35.69
	40.0	152.10	0.217	43.63	31.88
PA11 / 白炭黑 纳米复合材料	2.5	168.89	1.117	32.91	52.41
	5.0	166	0.600	36.25	52.26
	10.0	162.43	0.400	40.86	49.07
	20.0	154.17	0.283	44.71	45.72
	40.0	118.53	0.233	47.11	48.23

2.2 利用Avrami方程分析非等温结晶动力学

假设结晶时温度不变,可直接用Avrami方程描述非等温结晶动力学:

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

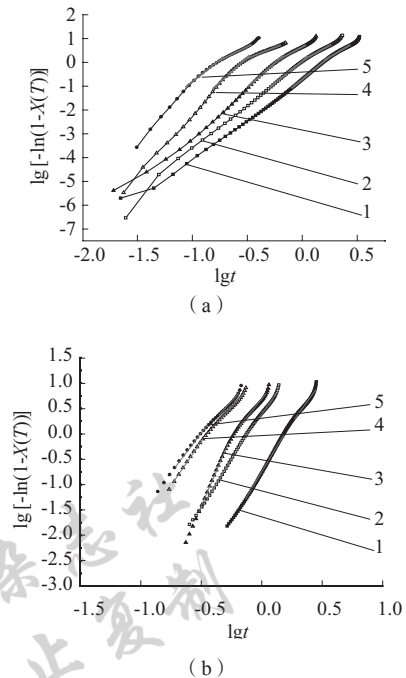
$$\lg\{-\ln[1 - X(T)]\} = n \lg t + \lg Z_t \quad (4)$$

式中 Z_t 是非等温结晶过程中的速率常数,为了消除冷却或加热速率的影响,Jeziorny将其修正为:

$$\lg Z_c = \frac{\lg Z_t}{\phi} \quad (5)$$

图4为在不同降温速率下PA11及其纳米复合材料的 $\lg\{-\ln[1 - X(T)]\} - \lg t$ 曲线。用与等温结晶过程相似的方法,其拟合直线的斜率为Avrami指

数 n ,截距为 Z_t ,经Jeziorny修正后为 Z_c ,其值列于表2中。



降温速率: 1—2.5 °C/min; 2—5.0 °C/min; 3—10.0 °C/min;
4—20.0 °C/min; 5—40.0 °C/min

a—PA11; b—PA11/白炭黑纳米复合材料

图4 PA11及其纳米复合材料的 $\lg\{-\ln[1 - X(T)]\}$ 与 $\lg t$ 的关系

表2 不同降温速率下PA11及其纳米复合材料的 n 、 Z_t 与 Z_c

试样	$\phi / ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	初期结晶阶段			二次结晶阶段		
		n_1	Z_{t1}	Z_{c1}	n_2	Z_{t2}	Z_{c2}
PA11	2.5	3.83	0.57	0.80	2.71	116.36	6.70
	5.0	3.73	4.91	1.38	2.54	346.03	3.22
	10.0	4.15	18.72	1.34	2.42	263.39	1.75
	20.0	4.17	47.37	1.21	1.85	70.23	1.24
	40.0	3.68	130.25	1.13	2.28	189.99	1.14
PA11 / 白炭黑 纳米复合材料	2.5	4.02	0.18	0.5	3.28	0.25	0.58
	5.0	3.84	0.46	1.24	3.36	2.4	1.19
	10.0	5.52	21.38	1.36	2.92	4.9	1.17
	20.0	5.68	584.89	1.45	2.64	15.14	1.15
	40.0	3.15	38.9	1.1	2.63	19.50	1.08

图4中所有的曲线都可以分为两个阶段,即初期结晶阶段和二次结晶阶段,这说明结晶成核机理和晶体的生长过程都发生了改变,这是由于在结晶后期球晶长大导致晶体颗粒相互接触、球晶之间发生相互吞并出现二次结晶所致。在初期结晶阶段,PA11及其纳米复合材料的Avrami指数 n 分别为3.68~4.17和3.15~5.68,说明改性白炭黑的加入对基体PA11的成核和晶体生长规律有一定的影响。由表2可知, Z_{c1} 先增大后减小,这说明在同一降温速率下,白炭黑含量较低时提高了复合材料的结晶速率,含量过高时则阻碍晶体的生长。在二次结晶

阶段, PA11 及其纳米复合材料的 Avrami 指数 n 分别为 1.85~2.71 和 1.77~3.06, 说明 PA11 纳米复合材料的结晶方式为一维线性、二维盘状和三维球晶生长并存^[5], 白炭黑的加入对基体 PA11 的成核和晶体生长规律有一定的影响。

2.3 利用 Mo 法分析非等温结晶动力学

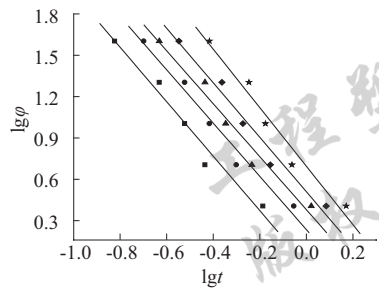
Z.S.Mo 等^[6-7]把 Ozawa 方程和 Avrami 方程联合起来用以处理非等温结晶过程, 可得公式:

$$\lg Z_t + n \lg t = \lg K(T) - m \lg \varphi \quad (6)$$

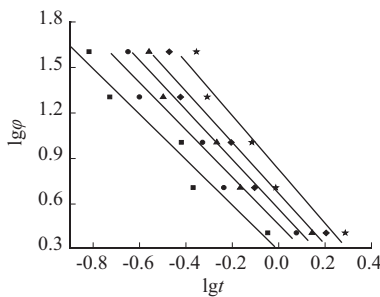
$$\lg \varphi = \frac{1}{m} \lg \left[\frac{K(T)}{Z_t} \right] - \frac{n}{m} \lg t \quad (7)$$

$$\lg \varphi = \lg F(T) - \alpha \lg t \quad (8)$$

式中 m 为 Ozawa 指数, $F(T) = [K(T)/Z_t]^{1/m}$, 它的物理意义是在单位时间内达到某一相对结晶度时所用的降温速率; $\alpha = n/m$ 。图 5 为 $\lg \varphi$ 对 $\lg t$ 的曲线。



(a)



(b)

相对结晶度: ■—10%; ●—30%; ▲—50%;
◆—70%; ★—90%

a—PA11; b—PA11 / 白炭黑纳米复合材料

图5 PA11 及其纳米复合材料的 $\lg \varphi$ 与 $\lg t$ 的关系曲线

从图 5 可以看出, $\lg \varphi$ 与 $\lg t$ 有良好的线性关系,

由直线的斜率和截距可分别求出 α 和 $F(T)$, 其值列于表 3 中。从表 3 可知, $F(T)$ 先增大后减小, 这说明白炭黑含量较低时提高了复合材料的结晶速率, 含量过高时则阻碍晶体的生长。

表3 PA11 及其纳米复合材料在不同相对结晶度下的 α 和 $F(T)$

试样	项目	$X(T)$				
		10%	30%	50%	70%	90%
PA11	α	1.99	1.94	1.93	1.99	2.13
	$F(T)$	0.93	1.68	2.35	3.18	4.88
PA11 / 白炭黑 纳米复合材料	α	1.51	1.57	1.65	1.7	1.79
	$F(T)$	1.35	2.72	2.63	2.49	2.32

3 结论

通过用 Avrami 方程和 Mo 法描述 PA11 及其纳米复合材料的非等温结晶过程, 发现在同一降温速率下, 随着白炭黑含量的增加, PA11 / 白炭黑纳米复合材料的结晶速率常数 Z_c 和 $F(T)$ 都先增大后减小, 这说明白炭黑含量较低时提高了结晶速率, 含量过高阻碍了晶体的生长。

PA11 及其纳米复合材料的 Avrami 指数 n_1 值范围分别为 3.68~4.17 和 3.15~5.68, n_2 值分别为 1.85~2.71 和 1.77~3.06, α 值范围分别为 1.93~2.13 和 2.63~3.36, 说明白炭黑的加入对基体 PA11 的成核和晶体生长规律有一定的影响。

参考文献

- [1] Hua Yucai, Lu Shen, Hai Yang, et al. Nanoindentation studies on nylon 11 / clay nanocomposites [J]. Test Method, 2006, 25 : 492-497.
- [2] Haseung Chung, Suman Das. Functionally graded nylon-11 / silica nanocomposites produced by selective laser sintering [J]. Materials Science and Engineering, 2008, 487 : 251-257.
- [3] 崔强, 王标兵, 胡国胜. 聚酰胺 11 / 白炭黑纳米复合材料的非等温结晶动力学研究 [J]. 中国塑料, 2009, 23 (12) : 10-15.
- [4] 蒋柳云, 熊成东, 白威, 等. 纳米羟基磷灰石 / 聚乙丙交酯复合材料等温结晶动力学 [J]. 高分子材料科学与工程, 2011, 27 (3) : 71-75.
- [5] Weng W G, Chen G H, Wu D J. Crystallization kinetics and melting behaviors of 6 / foliated graphite nanocomposites [J]. Polymer, 2003, 44 (26) : 8119-8132.
- [6] Liu T X, Mo Z S, Wang S G, et al. Isothermal melt and cold crystallization kinetics of poly(aryl ether ketone ketone) (PEKK) [J]. Euro Polym J, 1997, 33 (9) : 1405-1414.
- [7] Liu M, Zhao Q, Wang Y, et al. Melting behaviors, isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of nylon 1212 [J]. Polymer, 2003, 44 : 2537-2545.

茂名石化试产高抗冲聚丙烯专用料

3月21日, 茂名石化化工分部1#聚丙烯装置成功试产超高流动性抗冲共聚聚丙烯专用料 EPH312。该产品综合性能优良, 刚韧平衡性好, 具有较高的抗冲性和刚性, 完全满足用户对后加工性能的要求。超高流动

性抗冲共聚产品主要用于洗衣机内桶等构件较复杂的大型注塑件, 是目前市场紧缺的产品。但是, 超高流动性共聚聚丙烯生产难度大, 技术含量高, 而且降解法生产的产品容易降解过度、发黄、有异味, 严重影响产品性能。(中聚网)