

MC 尼龙 /Dy₂O₃ 纳米复合材料非等温结晶动力学*

陈绮虹

林 轩 周红军

(湛江师范学院基础教育学院, 湛江 524037) (仲恺农业工程学院化学化工学院, 广州 510225)

摘要 采用差示扫描量热法研究铸型(MC)尼龙/Dy₂O₃ 纳米复合材料的非等温结晶行为,并利用 Caze 法和 Mo 法对结晶动力学进行分析,运用 Kissinger 方法计算 MC 尼龙的结晶活化能。结果表明,纳米 Dy₂O₃ 起到异相成核的作用,使 MC 尼龙的结晶峰温升高,结晶总速率增大;添加纳米 Dy₂O₃ 使 MC 尼龙的结晶活化能增大。

关键词 MC 尼龙 纳米 Dy₂O₃ 结晶动力学

铸型(MC)尼龙是一种新型的工程塑料,具有力学性能好、减震耐磨、耐腐蚀、自润滑、耐油脂、耐化学药品、使用温度范围较宽等优点^[1]。但 MC 尼龙还存在强度、模量和热变形温度较低,尺寸稳定性较差,有一定脆性等不足,限制了其应用范围。

目前无机纳米粒子改性 MC 尼龙已有一些研究报道^[2-3],但采用稀土纳米粒子改性 MC 尼龙较少涉及,笔者前期研究了稀土纳米粒子的制备和表征^[4],并将稀土纳米粒子用于 MC 尼龙的改性^[5-7],研究了稀土纳米粒子对 MC 尼龙结构和力学性能的影响。在前期工作的基础上,笔者采用差示扫描量热(DSC)研究纳米氧化镧(Dy₂O₃)对 MC 尼龙复合材料的非等温结晶动力学的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

己内酰胺:聚合级,中国石化巴陵分公司;

NaOH:分析纯,上海化学试剂一厂;

甲苯二异氰酸酯(TDI):分析纯,上海化学试剂一厂;

纳米 Dy₂O₃:自制。

1.2 主要设备与仪器

DSC 仪:Q200 型,美国 TA 公司。

1.3 试样制备

将己内酰胺熔融后加入一定量纳米 Dy₂O₃,经超声分散并真空排水后,加入适量 NaOH,并在减压状态下继续加热反应一段时间,加入适量 TDI 活化剂,浇铸,制备试样。纳米 Dy₂O₃ 质量分数为 0、1%、2% 的试样分别记为 N0、N1、N2。

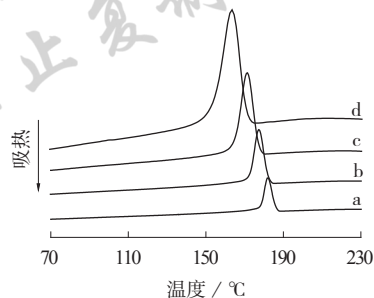
1.4 性能测试与表征

非等温结晶行为采用 DSC 仪测试, N₂ 气氛,试样快速升温到 260℃,恒温 5 min 消除热历史,然后分别以 5、10、20、40℃/min 的降温速率降至 30℃,记录结晶曲线。

2 结果与讨论

2.1 降温速率(ϕ)对结晶的影响

图 1 是 N2 试样在不同 ϕ 下的 DSC 曲线。由图 1 可以看出, N2 试样随 ϕ 增大,结晶峰温(T_p)和结晶起始温度(T_c)均明显移向低温,说明在较大 ϕ 下,不利于聚合物分子链的折叠调整,结晶过程受阻,聚合物需要更大的过冷度才能结晶。



a—5℃/min; b—10℃/min; c—15℃/min; d—20℃/min

图 1 N2 试样在不同 ϕ 下的 DSC 曲线

图 2 是不同试样的 T_p 和结晶半峰宽(ΔW)与 ϕ 的关系曲线。由图 2 可以看出,填充纳米 Dy₂O₃ 体系的 T_p 高于纯 MC 尼龙,说明纳米 Dy₂O₃ 起到成核剂作用,此外, N1 的 T_p 要高于 N2,说明少量 Dy₂O₃ 就能起到成核剂作用。 ΔW 是结晶粒度大小分布的度量, ΔW 小则分布窄,由图 2 得知,所有试样的 ΔW 值均随 ϕ 的增大而增大,其中 N0 的 ΔW 最大,说明 N0 的晶粒尺寸分布最宽。

$T_0 - T_p$ 是表征结晶过程总速率的参数,可表征同一 ϕ 下不同试样的结晶快慢, ϕ 值越小说明结晶速率越快。根据时温转换 $t = (T_0 - T) / \phi$ 由结晶时间和相对结晶度关系可得半结晶时间($t_{1/2}$)。图 3 是不同试样的 $T_0 - T_p$ 和 $t_{1/2}$ 与 ϕ 的关系图。从图 3 可以看出,加入纳米 Dy₂O₃ 使结晶总速率加快,其中

* 广东省科技计划项目(2008B010)

收稿日期:2009-09-20

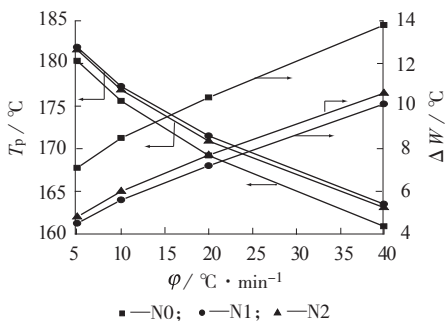


图 2 T_p 及 ΔW 与 ϕ 关系曲线

N1 的结晶总速率最快。由图 3 还可知, $t_{1/2}$ 随 ϕ 增大而减小, 表明在高冷却速率下, 试样的结晶速率增大, 这是因为 ϕ 的提高导致了过冷度的迅速增加, 体系从熔融态向结晶态转变加快, 从而提高了结晶速率。在相同 ϕ 下 N1、N2 的 $t_{1/2}$ 值比 N0 的 $t_{1/2}$ 值小, 说明纳米 Dy_2O_3 能提高 MC 尼龙的结晶速率, 起到异相成核的作用, 其中 N1 的 $t_{1/2}$ 值最小, 这与 $T_0 - T_p$ 的变化趋势是一致的。

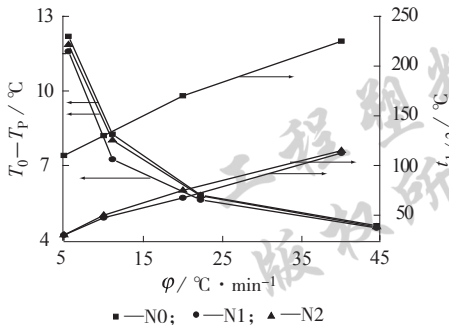


图 3 $T_0 - T_p$ 和 $t_{1/2}$ 与 ϕ 的关系曲线

2.2 结晶动力学处理

(1) Caze^[7] 法

Caze 法是基于实验观测的结晶放热峰基本具有高斯形状, 因而只需考虑曲线的最大值与拐点, 避免对结晶起始点的选择, 从而简化 Avrami 指数的确定。Caze 法是对 Ozawa 法的一种修正。Ozawa 方程如式 (1) 所示:

$$X_v(T) = 1 - \exp(-K_T / \phi^n) \quad (1)$$

式中: $X_v(T)$ ——在结晶温度 T 下聚合物晶体的体积分数;

K_T ——冷却函数, 数值大小只取决于温度;

n ——Avrami 指数。

K. P. Chuah^[8] 推导出方程 (2):

$$\ln\{-\ln[1 - X_v(T)]\} = a(T - T_p) \quad (2)$$

以 $\ln\{-\ln[1 - X_v(T)]\}$ 对 T 作图, 可得常数 a 和 aT_p 。由 DSC 冷却曲线得到的是晶体质量分数 X_w , 应将 X_w 转换成 X_v ^[7]。

当 $T = T_p$ 时, 又有:

$$T_p = n \ln \phi / a + b \quad (3)$$

以 T_p 对 $\ln \phi / a$ 作图, 直线的斜率即为 n 。图 4 是 MC 尼龙的 $\ln\{-\ln[1 - X_v(T)]\} \sim T$ 曲线。由图 4 可以看出两者之间线性关系较好。由直线的斜率和截距求出 a 和 $-aT_p$ 。用得到的 T_p 对 $\ln \phi / a$ 作图得到 Avrami 指数 n , 结果如图 5 所示。由图 5 可以看出, 各条直线线性很好, 表明 Caze 法用于描述 MC 尼龙及其复合材料的非等温结晶过程比较理想。N0、N1、N2 试样的 n 值见表 1。MC 尼龙复合材料的 n 值大于 N0, 说明纳米 Dy_2O_3 的加入, 导致 MC 尼龙的结晶成核和增长方式发生了改变。

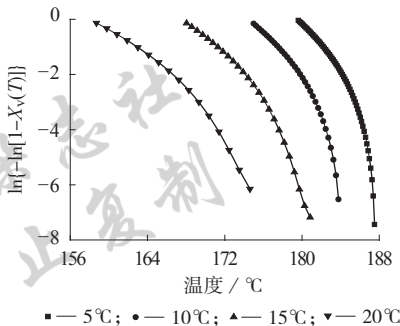


图 4 N0 试样的 $\ln\{-\ln[1 - X_v(T)]\}$ 与 T 的关系曲线

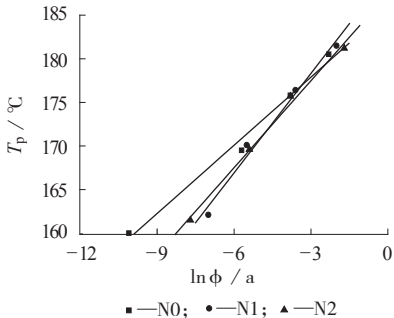


图 5 MC 尼龙及其复合材料的 T_p 与 $\ln \phi / a$ 关系曲线

(2) Mo^[9] 法

莫志深等将 ϕ 与结晶时间 t 联系起来, 得到方程 (4):

$$\ln \phi = \ln F(T) - c \ln t \quad (4)$$

式中: $F(T) = [K(T) / Zt]^{1/m}$, 表示单位结晶时间里达到一定结晶度所需的 ϕ , 表征样品在一定结晶时间内达到某一结晶度时的难易程度; $c = n/m$, 为 Avrami 指数 n 与 Ozawa 指数 m 之比。

图 6 为 N0 试样的 $\ln \phi \sim \ln t$ 关系曲线, 相应的 $F(T)$ 和 c 值列于表 1。从表 1 可以看出, $F(T)$ 随相对结晶度的增大而增大, 即指定的相对结晶度增大, 单位时间内达到该结晶度所需的 ϕ 增大。在相同的相对结晶度下, N1、N2 的 $F(T)$ 值比 N0 小, 说明

在单位结晶时间达到相同的结晶度, N1、N2 所需的 ϕ 小, 也就是 N1、N2 的结晶速率高于 N0。其中 N2 的 $F(T)$ 值比 N1 的 $F(T)$ 值大, 说明 N2 的结晶速率小于 N1。这和上述根据 $T_c - T_p$ 及 $t_{1/2}$ 值所得结论吻合。对所有试样, c 随相对结晶度的增大而略有增大。N2、N1 试样的 c 比 N0 试样有所增加, 但变化不大。

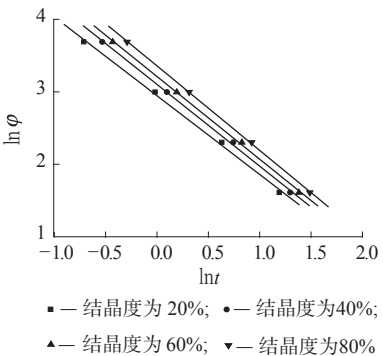


图6 N0 试样的 $\ln \phi$ 与 $\ln t$ 的关系图

2.3 结晶活化能

由 Kissinger^[10] 公式可以求得结晶活化能 (ΔE), 其表达式为:

$$d[\ln(\phi/T_p^2)]/d(1/T_p) = -\Delta E/R \quad (5)$$

图7为MC尼龙及其复合材料的 $\ln(\phi/T_p^2) \sim 1/T_p$ 关系曲线, 从直线斜率可求得 ΔE , 其结果如表1所示。

表1 不同相对结晶度下试样的非等温结晶动力学参数

试样	结晶度/%	$F(T)$	c	n	$\Delta E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
N0	20	19.05	1.09	2.6	179.8
	40	22.26	1.13		
	60	24.82	1.14		
	80	28.73	1.17		
N1	20	18.74	1.18	3.8	191.8
	40	20.90	1.20		
	60	23.42	1.23		
	80	26.68	1.25		
N2	20	19.06	1.11	3.3	190.6
	40	21.75	1.13		
	60	24.50	1.18		
	80	27.68	1.21		

由表1可以看出, 纳米 Dy₂O₃ 的加入增大了 MC 尼龙的 ΔE , 这是因为一方面纳米粒子吸附 MC 尼龙分子链, 使其容易成核, ΔE 降低, 另一方面, 纳米粒子与 MC 尼龙分子产生相互作用, 分子链之间存在的力阻碍了 MC 尼龙分子链在结晶过程中的运动, 同时纳米粒子的加入也使复合体系的粘度

增大, 大分子链排入晶格困难, 使 ΔE 增大。纳米粒子主要体现为阻碍 MC 尼龙分子链排入晶格, 并增大了 MC 尼龙的 ΔE 。

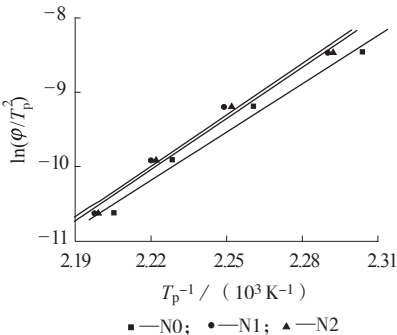


图7 MC 尼龙及其复合材料的 $\ln(\phi/T_p^2)$ 与 $1/T_p$ 的关系曲线

3 结论

- (1) 纳米 Dy₂O₃ 起到成核剂作用, 使 MC 尼龙的结晶峰温移向高温。
- (2) Caze 方程处理 MC 尼龙及其复合材料的非等温结晶过程比较理想, 纳米粒子的添加改变了 MC 尼龙的结晶成核和生长方式。
- (3) 纳米 Dy₂O₃ 使 MC 尼龙的 ΔE 增大。

参考文献

[1] 王有槐. 铸型尼龙实用技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 1994.

[2] 周莉, 臧树良, 田彦文. 偶联剂对 MC 尼龙 6/纳米 ZnO 复合材料性能的影响[J]. 塑料, 2008, 37(3): 82-84.

[3] 黄丽丹, 林志勇, 钱浩, 等. MC 尼龙 6/纳米 TiO₂ 原位复合材料性能研究[J]. 塑料工业, 2005, 33(1): 16-18.

[4] 林轩, 张平民, 尹周澜, 等. 纳米 Sm₂O₃ 的表面改性[J]. 化学世界, 2006, 47(8): 454-458.

[5] 林轩, 尹国强, 周红军. MC 尼龙/Sm₂O₃ 纳米复合材料的制备及性能研究[J]. 工程塑料应用, 2008, 36(8): 24-27.

[6] 林轩, 尹国强, 周红军. MC 尼龙/稀土纳米复合材料制备的反应动力学研究[J]. 塑料科技, 2008, 36(8): 24-28.

[7] 林轩, 张兰. 稀土氧化物/MC 尼龙纳米复合材料的制备及性能研究[J]. 材料导报, 2008, 22(6): 124-126.

[8] Caze C, Devaux E, Crespy A, et al. A new method to determine the Avrami exponent by dsc studies of non-isothermal crystallization from the molten state[J]. Polymer, 1997, 38(3): 497-502.

[9] Chuah K P, Gan S N, Chee K K. Determination of Avrami exponent by differential scanning calorimetry for non-isothermal crystallization of polymers[J]. Polymer, 1999, 40(1): 253-259.

[10] Liu Tianxi, Mo Zhishen, Wang Shang, et al. Nonisothermal melt and cold crystallization kinetics of poly(aryl ether ether ketone) [J]. Polym Eng Sci, 1997, 37(3): 568-575.

[11] Kissinger H E. Reactive kinetics in differential thermal analysis [J]. Anal Chem, 1957, 29: 1702-1706.

NONISOTHERMAL CRYSTALLIZATION KINETICS OF MC NYLON/Dy₂O₃ NANOCOMPOSITES

Chen Qihong

(College of Basic Education, Zhanjiang Normal University, Zhanjiang 524037, China)

Lin Xuan, Zhou Hongjun

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongkai University of Agriculture and Engineering, Guangzhou 510225, China)

ABSTRACT The nonisothermal crystallization kinetics of MC nylon6/Dy₂O₃ nanocomposites were studied by differential scanning calorimetry (DSC). The Caze method and the Mo method were applied to analyze the nonisothermal crystallization kinetics. The Kissinger method was used to estimate the activation energy for nonisothermal crystallization. The results showed that the nano-Dy₂O₃ had a heterogeneous nucleation effect in the polymer matrix, the MC nylon6 composite's peak crystallization temperature raised and the crystallization rates of MC nylon6 matrix increased. the addition of nano - Dy₂O₃ in MC nylon6 increased the activation energy of MC nylon 6.

KEYWORDS MC nylon, nano Dy₂O₃, crystallization kinetics

巴斯夫特种泡沫用于太阳能集热器

德国跨国供热系统生产商菲斯曼(Viessmann) 目前选用巴数特®作为太阳能集热器的隔热保温材料。这种由巴斯夫生产的三聚氰胺树脂泡沫具有轻巧、阻燃的特点, 适用于平板型集热器的侧壁及后部。即使是长期暴露在高温下, 巴数特®仍具有出色的隔热保温性能。该材料还有助于在不同的气候条件下保障集热器内的空气流通。2009 年 3 月德国消费者组织“商品检验基金会”宣布以巴数特®作为平板型集热器隔热材料的一款菲斯曼太阳能联合系统在测试中获胜, 级别为“优秀”。

为使集热器在整个使用周期内尽可能多吸收阳光, 耐用且阻燃的材料必不可少。巴数特®几乎不会释放任何可能阻隔太阳能辐射的挥发性物质。例如, 它不会在集热器玻璃面板后形成雾气而降低太阳能系统的效率。出色的低导热系数(<0.035 W/m·K)、巧妙设计的隔热层形状, 使巴数特®可以达到与矿物棉相当的保温隔热效果, 用料却更少。巴数特®使集热器的安装更为容易, 灵活、不含纤维, 易于切割成所需形状。菲斯曼太阳能技术项目负责人 Sigurdvon Wenzler 表示, 与之前的标准相比, 使用巴数特®后提高了新一代集热器的效率。

平板型集热器主要由安全玻璃面板、吸收体(通常为部分区域带有涂层的金属片)和传送防冻液体的金属管道组成。当阳光穿过玻璃面板照射到吸收体上时, 吸收体将其转化为热能, 并将这种热能传入管道内的液体。从这里, 热能被传送到屋内的热水回路。如果将太阳能集热器系统和加热辅助设备搭配使用, 每年户主在房屋取暖方面可以节省多达 30% 的传统燃油费用。

全能型材料巴数特®具有集多种特性于一身的优势——耐高温、阻燃、轻巧、柔韧、吸声隔热, 被用于建筑物、车辆及火车的隔音隔热。该热固泡沫拥有多个规格, 适用于不同应用领域。例如, 用于保护通过阿丽亚娜-5 运载火箭向太空发射的敏感卫星; 通过新型的悬挂结构, 被用作北京奥运会水立方的吸声材料。很快它还将被用在美国飞行器制造商波音公司生产的飞机上。(中装网)

青岛科技大学牵手阿尔法共建橡塑材料实验室

继全球最大的合成橡胶材料生产厂商德国朗盛将该公司亚洲最大的研发中心落户青岛科技大学之后, 世界顶级橡胶加工分析仪器生产商美国阿尔法(Alpha)公司也将与该校橡塑材料与工程教育部重点实验室携手共建橡胶测试示范实验室。Alpha 公司是世界顶级的橡胶加工分析仪器生产商。橡塑材料与工程教育部重点实验室是教育部在国内高校中设立的唯一一个橡塑领域的专业实验室。根据协议, Alpha 公司将在实验室内免费放置 Alpha 公司主打产品橡胶硫化仪、门尼粘度仪、毛细管流变仪以及炭黑分散度测定仪等价值百余万元的国际顶级测试仪器, 并负责仪器的维护和软件升级; 重点实验室将依托这些世界顶级仪器开展橡胶测试技术的示范推广等工作。(工塑网)

和氏璧化工郑州办事处揭牌成立

2009 年 10 月 22 日上午 10 时 18 分, 和氏璧化工化学品分销业务在全国第 31 个办事处——郑州办事处隆重揭幕。NCM 总裁潘敏琪、北方销售总监苏艳舟、FSM 华南销售总监万毅、HR 总监简志敏、PRM 产品总监尹鹏、贸易部总监叶江海、青岛办事处经理关峰、戴东、武汉办事处经理田军以及杜邦分销商工程塑料部经理盛利雄先生和郑州办全体同事一起参加了剪彩仪式。会后潘总、苏总、万总及杜邦供应商均致辞表达了对郑州办的殷切期望和美好祝福。

河南地处华夏腹地, 具有优越的地理位置、人文环境等资源优势, 是全国重要的粮食生产加工、能源原材料基地和综合交通枢纽。2008 年河南全省工业增加值达 9546.08 亿元, 完全符合 NCM “在千亿产值的工业集中地建立办事处”的战略理念。

和氏璧化工一直都自喻为“一个化学人的企业”, 经过 17 年的发展, 目前已拥有员工近 700 人, 经营各种规格产品 7000 多种, 和全球各大著名化学品制造商保持着良好的交流和合作关系, 2009 年和氏璧化工被载入中国化工企业 500 强, 排名第 181 位, 并获得中国工程塑料工业协会授予的“最佳配套供应商”称号。随着郑州办的成立, NCM 这艘化工分销行业上的航母即将在化工领域开创出一片新天地。(垣)