

尼龙 6/氨基化石墨烯复合材料的非等温结晶动力学研究

张芬萍,马晓峰,罗振扬,徐桂明,朱丽珺*

(南京林业大学理学院,南京 210037;南京林业大学高分子材料研究所,南京 210037)

摘要:石墨烯具备独特的结构和优异的性质,仅添加少量的石墨烯就能使聚合物的性能得到大幅度的提高。本文采用 X 射线衍射法(XRD)和差示扫描量热法(DSC)研究了尼龙 6(PA6)和尼龙 6/氨基化石墨烯(PA6/AG)复合材料的晶型和非等温结晶行为。结果表明,氨基化石墨烯(AG)加入前后,PA6 的晶型没有发生明显转变,且 Avrami 方程可以很好地描述 PA6 和 PA6/AG 的非等温结晶行为,氨基化石墨烯在尼龙 6 结晶过程中起着异相成核作用,提高了 PA6 的结晶温度和结晶速率。

关键词:原位聚合;尼龙 6;氨基化石墨烯;非等温结晶

石墨烯是具有六角蜂窝状的二维网络状的碳单质材料,是单层原子厚度的石墨,被认为是世界上最薄的材料^[1]。特殊的结构赋予了石墨烯优异的机械性能、导热性能和导电性能,有助于提高聚合物基纳米复合材料的性能。尼龙 6(PA6)是聚酰胺工程塑料中的重要品种,其综合性能优异,但吸水率高及尺寸稳定性差限制了尼龙 6 的应用领域^[2]。尼龙 6 是典型的半结晶性工程塑料,对于结晶性的聚合物,材料的结晶形貌、结构以及结晶度等因素对其性能有很大的影响^[3]。当尼龙 6 作为基体,石墨烯作为增强相时,复合材料的性能可以得到提高^[4,5]。相对于其他改性的石墨烯,经氨基化处理的石墨烯在 PA6 聚合体系有以下优点:(1)分散性好;(2)表面的反应位点多,可以增加 PA6 在石墨烯表面的接枝率。很多学者研究了不同材料的结晶动力学与性能的关系,从而调整结晶速率和结晶度,以获得需要的结晶形态和性能^[6,7]。杨旭宇等^[8]采用液相共混法制备了氧化石墨烯/PA6 复合材料,并研究了该体系的等温结晶行为。但实际的生产加工过程一般均为非等温的结晶过程,因此,研究材料的非等温结晶行为更有助于为实际生产提供理论依据。基于原位聚合的氨基化石墨烯增强尼龙 6 复合材料的结晶行为还鲜有报道,本文采用 XRD 和 DSC 研究原位聚合 PA6/AG 复合材料的结晶度和结晶动力学,探讨了氨基化石墨烯对尼龙 6 非等温结晶行为的影响。

1 实验材料与方法

1.1 原材料

PA6,相对粘度 3.0,荷兰皇家帝斯曼集团;PA6/AG,相对粘度 3.0,AG 含量为 0.3wt%,常州恒利宝纳米科技有限公司。

1.2 PA6/AG 复合材料的制备

PA6/AG 复合材料的制备过程简单描述如下:称取 20g 己内酰胺、1g 6-氨基己酸和 0.06g 氨基化石墨烯倒入三口烧瓶,在氮气氛围下升温至 260℃。物料熔融后搅拌数小时,得到 PA6/AG^[9]。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.05.008

收稿:2018-09-13;修回:2019-02-21;

基金项目:江苏高校优势学科建设工程资助项目(PAPD);

作者简介:张芬萍(1990—),女,硕士研究生,研究方向为聚合物的改性。E-mail:zhangfenping@126.com;

* 通讯联系人:朱丽珺(1960—),女,博士,教授,研究方向为环境友好材料。E-mail:lxzyzlj@njfu.edu.cn.

1.3 测试与表征

尼龙 6 的晶型研究采用 HAOYUAN 公司的 X 射线衍射分析仪 (DX-2700BH), 铜靶, 射线波长 1.54nm, 步进角度 0.04, 扫描范围 2°~65°。

非等温结晶动力学研究采用德国耐驰公司的差示扫描量热仪 (204-F1), 称取 8mg 的样品, 在氮气保护 (气流量为 20mL/min) 下, 以 20℃/min 的速率从室温升至 260℃, 恒温 5min 以消除热历史, 再分别以 5、8、10、12、15℃/min 降至 100℃, 并记录差示扫描量热法 (DSC) 的非等温结晶曲线。

2 结果与讨论

2.1 晶型分析

采用 XRD 对 PA6 及 PA6/AG 复合材料的晶型进行表征, 从图 1 中可以看出, PA6 及 PA6/AG 复合材料在 $2\theta=21^\circ$ 附近都出现了相应的衍射峰。但加入氨基化石墨烯改性后, PA6 的衍射峰强度增强。对曲线进行分峰拟合后, 得到 PA6 及 PA6/AG 的结晶度分别为 35.1% 和 39.9%, 结果表明用氨基化石墨烯改性过的 PA6 结晶度更高。在 $2\theta=21^\circ$ 处尖峰的右边出现一个较宽的肩峰, 这可能是由于尼龙 6 中存在较多的 α 晶型, 而 γ 晶只有很少的部分, 两种晶型的衍射峰位置相近, 因此发生部分重叠^[9]。PA6/AG 的 XRD 曲线的肩峰比 PA6 的更加明显, 这可能是氨基化石墨烯的加入使得尼龙 6 基体中的 γ 晶增加。

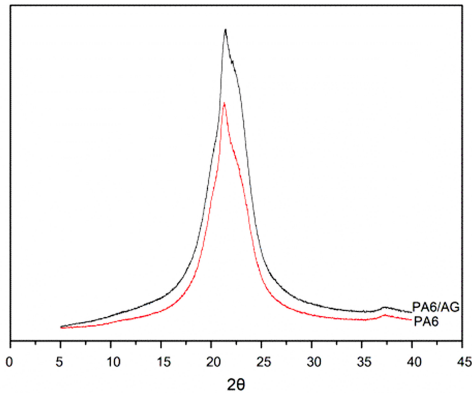


图 1 PA6 和 PA6/AG 复合材料的 XRD 谱图

Figure 1 XRD patterns of PA6 and PA6/Amino graphene composites

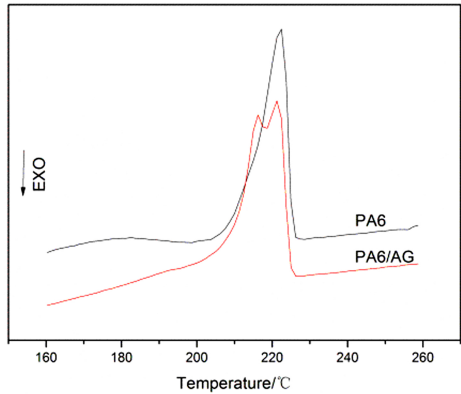


图 2 PA6 和 PA6/AG 复合材料的熔融曲线

Figure 2 Melting curves of PA6 and PA6/AG composite

2.2 尼龙 6 和尼龙 6/氨基化石墨烯的熔融行为

由图 2 可以看出, PA6 的熔融曲线是一个单峰, 而用氨基化石墨烯改性过的 PA6 出现了熔融双峰, 这可能是由于 PA6 的晶体中主要是 α 晶型, 而 PA6/AG 的晶体中 γ 晶有所增加, 导致熔融曲线出现了双

峰^[10]。结晶度根据式(1)计算得到：

$$X_c = \frac{\Delta H}{\Delta H^0}$$

(1)

式中 ΔH 为样品单位质量的热焓, ΔH^0 为 PA6100% 结晶时的单位质量标准热焓, 其值为 190J/mol^[11], 计算得纯 PA6 的 X_c 为 27.2%, PA6/AG 的 X_c 为 29.5%。

2.3 尼龙 6 和尼龙 6/氨基化石墨烯的非等温结晶行为

图 3 为 PA6 及 PA6/AG 复合材料的 DSC 非等温结晶曲线, 降温速率分别为 5、8、10、12 和 15℃/min。随温度变化的相对结晶度(X_t)可由下式表示：

$$X_t = \frac{\int_{T_0}^T (dH_c/dT)dT}{\int_{T_0}^{T_\infty} (dH_c/dT)dT} = \frac{A_0}{A_\infty}$$

(2)

公式(2)中, T_0 和 T_∞ 分别是结晶开始时的温度和结晶结束时的温度; T 是任意结晶温度; A_0 和 A_∞ 分别是温度在 $T_0 \sim T$ 和 $T_0 \sim T_\infty$ 范围的结晶峰面积。

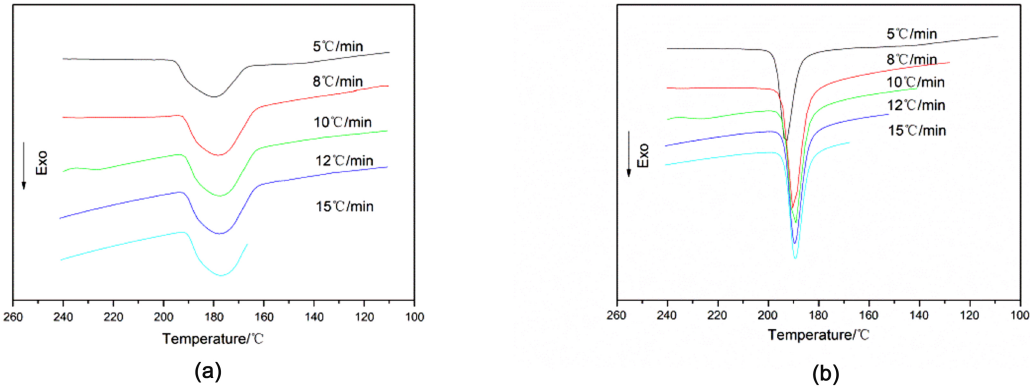


图 3 不同降温速率下的 PA6 及 PA6/AG 复合材料的 DSC 曲线

(a)PA6;(b)PA6/AG

Figure 3 DSC curves of PA6 and PA6/Amino graphene composites at different cooling rate

(a)PA6;(b)PA6/AG

结合公式(2)和不同降温速率下的 PA6 及 PA6/AG 复合材料的结晶放热曲线, 可以得到不同降温速率下的相对结晶度 X_t 。将两种材料不同降温速率下的相对结晶度 X_t 和温度 T 作图, 如图 4 所示。

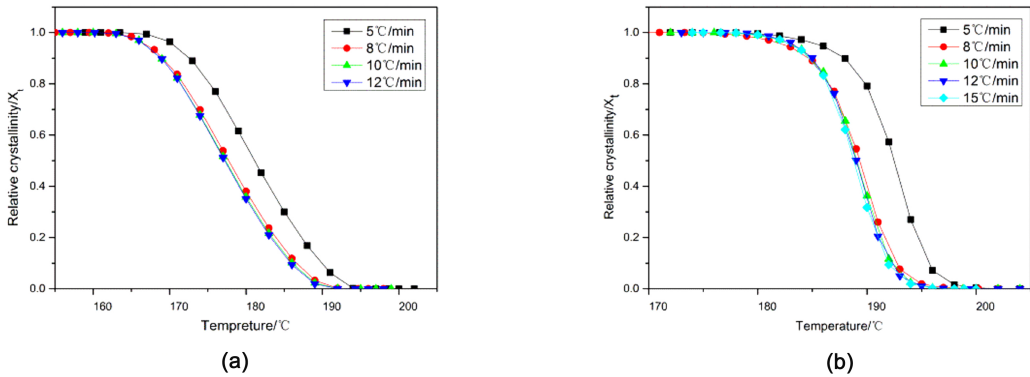


图 4 不同降温速率下的 PA6 及 PA6/AG 复合材料的 X_t 与 T 关系图

(a)PA6;(b)PA6/AG

Figure 4 Variation of relative crystallinity versus temperature at various cooling rates during nonisothermal crystallization for PA6 and PA6/Amino graphene composites

(a)PA6;(b)PA6/AG

温度 T 与时间 t 的关系如公式(3) 所示,将 X_t 与 t 作图,得到图 5。

$$t = (T_0 - T) / R$$

(3)

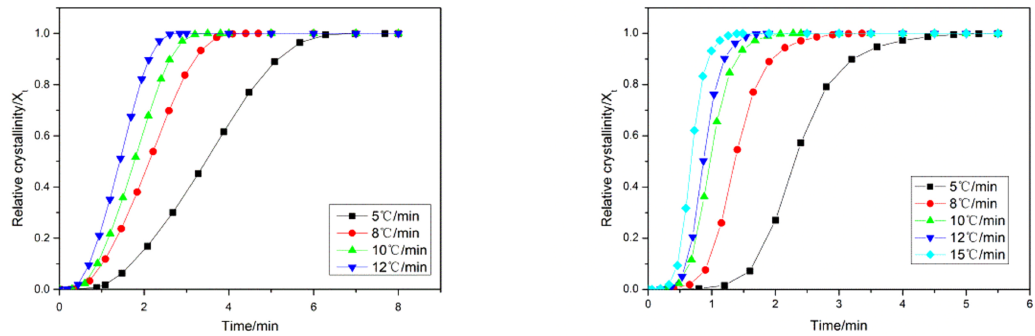


图 5 不同降温速率下的 PA6 及 PA6/AG 复合材料的 X_t 与 t 关系图
(a)PA6;(b)PA6/AG

Figure 5 Variation of relative crystallinity versus time at various cooling rates during nonisothermal crystallization for PA6 and Amino graphene/PA6 composites
(a)PA6;(b)PA6/AG

结合图 3~图 5,得到 PA6/AG 复合材料的结晶动力学参数(见表 1)。 T_0 为开始结晶的温度, T_P 为结晶峰的峰温, ΔT_C 为过冷温度(定义为 $T_m - T_P$, T_m 为样品实际测得的熔点), $t_{1/2}$ 为半结晶时间(定义为相对结晶度为 50% 时的时间)。

表 1 不同降温速率条件下的 PA6 及 PA6/AG 复合材料的结晶动力学参数
Table 1 Crystallization parameters for PA6 and PA6/AG composite

试样	$R / (^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$	$T_0 / ^\circ\text{C}$	$T_P / ^\circ\text{C}$	$\Delta T_C / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_C / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$t_{1/2} / \text{min}$
PA6	5	198.4	180.0	58.7	63.47	3.44
	8	194.7	178.3	62.7	62.97	2.11
	10	195.0	177.1	62.2	62.69	1.77
	12	194.3	177.8	62.0	63.64	1.43
PA6/AG	5	204.0	192.6	44.0	57.81	2.3
	8	200.2	190.4	47.2	54.37	1.35
	10	198.8	189.1	44.5	49.67	0.97
	12	199.4	189.5	43.5	46.94	0.87
	15	198.9	189.4	43.9	44.99	0.67

根据图 3 及表 1,可以看出随着降温速率的增加, T_0 和 T_P 同时向低温方向移动, ΔT_C 逐渐增大,说明在较低的降温速率下,聚合物分子链有充足的时间进行重排折叠,材料在较高温度时就开始结晶。降温速率较高时,聚合物分子链的运动跟不上降温速率,结晶过程相对困难,需要较大的过冷度才能在较高的降温速率下完成结晶^[12~14]。在相同的降温速率下,PA6/AG 复合材料的 T_0 和 T_P 高于 PA6,这是因为氨基化石墨烯在 PA6/AG 复合材料中起到了成核剂的作用,使 PA6 分子链结晶加快。

从图 4、图 5 的曲线可以看出,降温速率增加,结晶过程所需的温度范围或时间范围都在缩小,表明较高的降温速率会使 PA6 分子链结晶加快。而 PA6 在 15 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的降温速率下,未能完成结晶,判断是热滞后现象引起的。

2.4 Avrami 动力学参数分析

在等温条件下,聚合物结晶前期的结晶过程可以用 Avrami 方程描述:

$$1-X_t = exp(-Z_t t^n)$$
(4)

式中, X_t 是时间为 t 时的相对结晶度; Z_t 为结晶速率常数; n 为 Avrami 指数。研究聚合物的非等温结晶动力学通常采用 DSC 法,从等温结晶出发,并结合非等温结晶过程的特点加以修正。将方程(4)两边取对数,可得:

$$ln[-ln(1-X_t)] = lnZ_t + nln t$$
(5)

以 $ln[-ln(1-X_t)]$ 对 $ln t$ 作图,拟合可得直线斜率 n ,截距 lnZ_t 和回归系数 r^2 ,其结果列于表 2 中。Jeziorny 考虑到非等温结晶过程中的降温速率的不同,对结晶速率常数 Z_t 用降温速率 R 来修正,即:

$$lnZ_c = lnZ_t / R$$
(6)

式中, Z_c 为用降温速率 R 修正过后的结晶速率常数(见表 2)。

表 2 Avrami 动力学参数
Table 2 Avrami kinetics parameters

试样	$R/(^{\circ}C \cdot min^{-1})$	Z_t	Z_c	n	r^2
PA6	5	0.0124	0.4155	3.2821	0.9961
	8	0.0710	0.7184	3.0985	0.9942
	10	0.0887	0.7848	3.6131	0.9801
	12	0.2173	0.8806	3.3868	0.9890
PA6/AG	5	0.0146	0.4291	3.9954	0.9814
	8	0.1420	0.7835	3.7154	0.9811
	10	0.5738	0.9460	3.7663	0.9741
	12	0.9011	0.9914	4.0791	0.9905
	15	2.3051	1.0573	3.5883	0.9822

由表 2 可以看出,纯 PA6 的 n 值在 3.09~3.61 之间变化,PA6/AG 复合材料的 n 值在 3.58~4.08 之间变化,由于 n 值与成核机理以及晶体的生长方式有关,所以 AG 的加入改变了 PA6 分子链的成核和晶体生长机理。随着降温速率的增加, Z_t 和 Z_c 都是一致增加的, Z_c 越大,结晶速率越快。回归系数(r^2)均大于 0.97,说明式(5)和实验数据拟合良好,故 Avrami 方程能较好地描述 PA6 及 PA6/AG 复合材料的非等温结晶过程。

3 结论

- (1)AG 的加入能提高 PA6 的结晶度,且随着 AG 的加入,PA6 晶体中的 γ 晶增加;
- (2)Avrami 方程可以较好地拟合 PA6/AG 复合材料的非等温结晶动力学,AG 缩小了 PA6 完成结晶所需的时间和温度范围;
- (3)PA6 基体中的 AG 起到异相成核的作用,使 PA6 的结晶温度提高,同时加快了 PA6 的结晶速率。

参考文献:

[1] Si G Y, Denielle S T. Nano Lett, 2008, 8:1679~1682.
[2] Li H R, Wang J W, Li G H, Lu Y Q, Wang N Y, Zhang Q X, Qu X W. Polym Adv Technol, 2017, 28:699~707.
[3] 金日光,华幼卿.高分子物理.北京:化学工业出版社,2007.
[4] 张帆,王波,满瑞林.高分子通报,2012,10:27~32.

- [5] 王湘, 张晓红, 乔金樑. 高分子通报, 2012, 3(17): 38~44.
- [6] Lu X F, Hay J N. Polymer, 2001, 42(19): 8055~8067.
- [7] Dilorenzo M L, Silvestre C. Prog Polym Sci, 1999, 24(6): 917~950.
- [8] 杨旭宇, 王贤保, 杨佳, 李静, 周婷. 功能材料, 2013, 15(44): 2175~2178.
- [9] 侯文俊. 石墨烯增强尼龙 6 纤维的研究. 苏州: 苏州大学, 2014.
- [10] O'Neill A, Bakirtzis D, Dixon D. Eur Polym J, 2014, 59: 353~362.
- [11] Ramesh C, Bhoje G E. Macromolecules, 2001, 34: 3308~3313.
- [12] Kiliaris P, Papaspyrides C D, Pfaendner R. Polym Degrad Stabil, 2009, 94: 389~396.
- [13] 单桂芳, 杨伟, 唐雪刚, 杨鸣波. 合成树脂及塑料, 2010, 27(6): 53~56.
- [14] Balamurugan G P, Maiti S N. J Appl Polym Sci, 2008, 107(4): 2414~2435.
- [15] Xu W B, Ge M L, He P S. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 2002, 40(5): 408~414.

Non-isothermal Crystallization Kinetics of Polyamide 6/ Amino Graphene Composite

ZHANG Fen-ping, MA Xiao-feng, LUO Zhen-yang, XU Gui-ming, ZHU Li-jun*

(College Of Science, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China; Institute of Polymer Materials,
Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract: Graphene has a unique structure and excellent properties. The performance of the polymer can be greatly improved by adding only a small amount of graphene. The crystallographic forms and non-isothermal crystallization kinetics of polyamide 6 (PA6) and polyamide 6/Amino graphene (PA6/AG) composite were investigated by X-ray diffraction (XRD) and differential scanning calorimetry (DSC). The results show that, the addition of AG couldn't lead to a distinct change to crystallographic form of PA6. The Avrami equation could successfully describe the isothermal crystallization behavior of PA6 and PA6/AG composite. AG in PA6/AG composite could serve as effective heterogeneous nucleating agent, which made the crystallization temperature increased and crystallization rate accelerated.

Key words: In situ polymerization; Polyamide 6; Amino graphene; Non-isothermal crystallization