

聚酰胺成核剂研究和应用进展

史建公¹, 赵桂良¹, 张敏宏¹, 高超¹, 刘志坚², 石勤智², 杨万泰³, 赵丽梅⁴

1. 中石化催化剂北京燕山分公司, 北京 102400
2. 中石化催化剂分公司, 北京 100011
3. 北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029
4. 中石化北京燕山分公司树脂应用研究所, 北京 102500

摘要 聚酰胺(PA)成核剂可以改善 PA 的晶粒结构、提高结晶速率、增强机械性能、缩短成型周期。常用的 PA 成核剂可以分为无机成核剂和有机成核剂。无机成核剂是应用最早的成核剂,主要有黏土类包括高岭土、蒙脱土、黏土和滑石粉等;氧化物类包括纳米 SiO₂、纳米 ZrO₂、纳米 TiO₂、Nd₂O₃、MgO、ZnO 晶须等;无机盐包括纳米 CaCO₃、CaF₂、MgSO₄ 晶须等;无机成核剂简单易得,成本低廉,使用简便,此类成核剂属于异相成核剂,其中纳米 SiO₂ 尤其具有良好的成核效果。有机成核剂主要包括酰胺、苯基次膦酸钠、聚碳酸酯、聚苯硫醚、碳纤维等,有机成核剂与 PA 相容性好,成核效果较好,但价格相对较高。复合成核剂由 2 种或 2 种以上不同成核剂复配而成,不同成核剂之间通常具有协同效应,并且兼具性能和成本方面优势。因此,复合成核剂将成为 PA 成核剂研究的热点,复合方法、复合工艺、改性机制等将成为复合成核剂研究的重点。

关键词 成核剂;聚酰胺;结晶

中图分类号 TQ325.14, TQ314.24

文献标识码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2011.06.011

Progress in Nucleating Agents for Polyamide

SHI Jianguo¹, ZHAO Guiliang¹, ZHANG Minhong¹, GAO Chao¹, LIU Zhijian², SHI Qinzhi²,
YANG Wantai³, ZHAO Limei⁴

1. Beijing Yanshan Catalyst Branch Company of Sinopec Catalyst Company, Beijing 102400, China
2. Sinopec Catalyst Company, Beijing 100011, China
3. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China
4. Resin Application Research Institute, Sinopec Beijing Yanshan Petrochemical Co., Beijing 102500, China

Abstract Polyamide (PA) nucleating agents are used to improve the crystal structure, increase the crystallization rate, improve the physical-mechanical properties and shorten the forming period. The most common PA nucleating agents can be divided into two groups: inorganic nucleating agents and organic nucleating agents. Inorganic nucleating agents include clay (kaolin, MMT, terra-cotta and TALC etc.), oxide (nano-SiO₂, nano-ZrO₂, nano-TiO₂, Nd₂O₃, MgO, ZnO crystal whisker etc.), and inorganic salts (nano-CaCO₃, CaF₂, MgSO₄ crystal whisker etc.), which are the earliest nucleating agents to be used. Inorganic nucleating agents have the advantages of being cheap, easy to obtain and easy to be used and they are heterogeneous in PA, and are not easy to disperse uniformly. Organic nucleating agents include low molecular compounds (such as amide, osphinate etc.) and polymer (polycarbonate, polyphenylene sulfide, carbon fiber etc.). The organics are easy to disperse in PA and enjoy good performances. Compound nucleating agents possess both the advantages of organic and inorganic nucleating agents. The synergistic effect is obvious with excellent performances. Therefore, the compound nucleating agents have a very promising future, but the nucleating mechanism and application require further studies.

Keywords nucleating agent; polyamide; crystallization

收稿日期: 2010-06-30;修回日期: 2010-12-30

作者简介: 史建公, 高级工程师, 研究方向为工业催化剂和高分子助剂, 电子信箱: shijiangong@126.com

0 引言

聚酰胺 (Polyamide, PA), 俗称尼龙 (Nylon), 是分子主链上含有重复酰胺基团 ($-\text{[NHCO]}-$) 的热塑性树脂总称。包括脂肪族 PA, 脂肪-芳香族 PA 和芳香族 PA。其中, 脂肪族 PA 品种多, 产量大, 应用广泛, 其命名由合成单体的碳原子数而定。PA6 和 PA66 在 PA 中占绝对主导地位, 其次是 PA11、PA12、PA610、PA612, 另外还有 PA1010、PA46、PA7、PA9、PA13, 新品种有 PA6I、PA9T 和特殊 PAMXD6 (阻隔性树脂) 等^[1]。PA 的生产能力、产量和消费量均为五大工程塑料之首^[2]。目前 PA 产品的开发方向是通过改性实现高性能化和高功能化, 以适应不断拓展的市场需求。PA 是一种半结晶聚合物, 其他粒子的引入将影响其结晶行为, 从而影响材料的最终性能。近年来为了提高 PA 的抗老化能力, 增加其透明性, 常在其加工过程中加入次磷酸盐类等成核剂, 成核剂的加入使 PA 的结晶度和结晶速率显著降低。使用成核剂可使 PA 结晶微细化, 对微晶结构的稳定也有很大作用, 还可改善热变形温度、刚性和透明性等物理性质, 并提高弯曲弹性模量、冲击强度等力学性能^[3]。相对于聚丙烯 (PP)、聚乙烯 (PE)、聚酯 (PET) 等, PA 成核剂的研究相对较少, 文献量也有限, 本文就 PA 成核剂的研究和应用进展进行评述。

1 成核剂的选择和分类

基于成核剂的作用机制和 PA 的加工条件要求, PA 成核剂一般应具备以下条件^[4]: ① 不与 PA 产生化学反应; ② 在 PA 的熔点以上不熔; ③ 与 PA 具有良好的共混性; ④ 在 PA 中能以微细颗粒分散; ⑤ 最好与 PA 具有相似的结晶结构; ⑥ 无毒或低毒。

PA 成核剂可分为无机和有机两大类。无机成核剂开发较早且价廉实用, 但对制品透明性和表面光泽度有影响, 限制了其在 PA 透明材料中使用。有机成核剂克服了无机成核剂透明性和光泽度差的不足, 能够显著提高制品的加工性能, 成为近年来 PA 成核剂开发的重点。

2 无机成核剂

2.1 无机黏土类成核剂

2.1.1 高岭土成核作用

于中振等^[5]利用差示扫描量热仪 (DSC) 研究了未处理高岭土和经 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷 (KH560) 处理的高岭土对 PA6 等温和非等温结晶行为的影响。研究发现, 高岭土的加入, 使 $t_{1/2}$ (半结晶时间) 减小, 即结晶速率增大, 这主要是因为高岭土粒子在 PA6 基体中起了成核剂的作用, 增大了晶核形成速率。高岭土经 KH560 处理后, 其与 PA6 的表面能和其色散分量、极性分量相近, 使二者的相容性增强, 高岭土在 PA6 基体中分散得更细、更均匀, 高岭土与 PA6 相互接触的表面积大大增加, 导致成核密度增大, 成核效率提高; 同时经 KH560 处理后的高岭土, 降低了熔体的黏度, 表明高

岭土对 PA6 分子链段运动的束缚减弱, PA6 分子链段运动的能力增强, 使晶体生长速率增大, 二者协同作用的结果导致 KH560 高岭土/PA6 体系总结晶速率进一步增大, 从而进一步提高了 PA6 的晶体生长速率。

2.1.2 蒙脱土成核作用

李强等^[6]研究了 PA6/蒙脱土 (MMT) 纳米复合材料的结晶行为。PA6 是一种多晶型的结晶聚合物, 在不同条件和环境下, 将呈现出 α (单斜晶系)、 γ (六方晶系) 2 种不同的晶体结构。在这 2 种晶型中, α 晶型最常见, 其晶区的分子链是完全伸展的。亚甲基链段和酰胺基团处于同一平面内, 分子链之间由氢键联结, 成为平面片层。 γ 晶型通常是不太稳定的晶型, 分子链间的氢键方向是接近垂直碳骨架平面的, 联接成打褶的片层。广角 X 射线衍射 (WAXD) 结果表明, 对于两种蒙脱土填充体系, 随着蒙脱土含量的增加, 两组试样的 WAXD 谱图中的 γ 相的结晶衍射峰逐渐增强。由此可以推测, 蒙脱土在 PA6 结晶过程中起到了异相成核的作用。同时发现, PA6/未处理蒙脱土体系的结晶活化能降低而易于结晶, 而 PA6/改性蒙脱土的活化能升高而不易结晶。说明蒙脱土的表面改性增加了蒙脱土和 PA6 分子之间的界面亲和力, 具有阻碍 PA6 结晶的作用, 使结晶活化能增加。Tjong 等^[6]通过熔融插层法制备了 PA6/MMT 纳米材料, 采用 XRD、拉伸试验和冲击韧性试验及 DSC 测定了 PA6/MMT 纳米材料的结构、机械性能和非等温结晶动力学。在熔融复合之前, 采用有机表面活性剂处理 MMT。XRD 示踪表明 PA6 在纳米复合材料中只以 γ 晶型结晶。拉伸测试表明, 添加 MMT 对改进 PA6 的强度和刚性是有利的, 但要以牺牲拉伸性为代价。冲击实验表明, PA6/MMT 纳米复合材料的冲击强度随着 MMT 含量的增加趋于下降。Douwe 等^[7]采用熔融挤出法制备了纳米蒙脱土的类型、含量和 PA6 分子量不同的系列 PA6 纳米材料, 采用 XRD、TEM 和 DSC 测定了上述材料的结晶性能和形态。发现高活性硅酸盐层在用熔融挤出法制备的 PA6 纳米材料中成核能力弱, 原因在于高活性稳定的 PA6 结晶前体在熔融挤出阶段已形成。在研究过的大多数 PA6/MMT 纳米材料中, 当 MMT 含量较高时, 分散的硅酸盐层作为杂质在起作用。

李迎春等^[8]通过熔融共混法得到 PA11/MMT 纳米复合材料, 并研究了 MMT 对 PA11 结晶行为的影响。DSC 分析发现, MMT 的加入使 PA11 的结晶温度向高温方向移动, 并且结晶峰变宽。表明 MMT 在 PA11 的结晶过程中起到了异相成核作用, 提高了 PA11 的结晶温度。动力学分析表明, 随结晶温度的升高, 结晶速率变慢, 虽然高温区聚合物链段容易运动和迁移, 有利于结晶的生长, 但温度高不易成核或形成的晶核不稳定而再熔化, 因此在高的结晶温度区, 成核过程控制结晶速率, 温度越高, 结晶所需的时间越长, 结晶速率越慢。WAXD 分析发现, 有机蒙脱土的加入并没有改变 PA11 的晶型, 仍然得到三斜晶系的 α 晶型; 与之相反, 在 PA6 中添加 MMT 以后, PA 的晶型发生改变^[9]。

柯林萍等^[10]采用熔融共混法制备了 PA66/MMT 复合材料, 等温和非等温结晶行为研究表明, 蒙脱土起成核剂作用, 使 PA66 结晶速率提高, 但填料与基体间的相互作用使其链段运动困难, 结晶活化能提高; 在研究的填料含量变化范围内, 结晶行为变化不大, 并且发现 228~234°C 为结晶对温度的不敏感区, 在该区域复合材料的结晶速率对温度不敏感, 这有利于得到结构均一、尺寸稳定的制品, 尤其在制备厚壁部件时, 有利于消除各部分温度不均匀对结晶过程的影响, 而纯 PA 在该温度范围没有这一敏感区。

2.1.3 黏土成核作用

周宛棣等^[9]将有机改性黏土和 PA6 按一定比例熔融复合, 制备了系列 PA6/黏土纳米聚合物复合材料。WAXD 结果表明, 在纯 PA6 体系中除了出现两个典型 α 晶型晶体的衍射峰外, 在 $2\theta=21.5^\circ$ 处还有 γ 晶型的衍射峰, 即体系中 α 和 γ 晶型并存, 而对于 PA6/黏土 (质量浓度 2%) 和 PA6/黏土 (质量浓度 4%) 体系, 却只有 2 个 α 晶型的特征衍射峰。与纯 PA6 相比, PA6/黏土纳米复合体系中 α 晶型的各个晶面尺寸均有所减小, 且随着纳米黏土含量的增加而愈加明显, 这说明纳米黏土在 PA6 结晶过程中有明显的异相成核作用, 使结晶完善程度增加。非等温结晶动力学显示, 复合材料的半结晶时间明显减小, 这一现象归因于纳米黏土对 PA6 有显著的异相成核作用, 改变了体系的成核和生长机制。Liu 等^[11]采用 DSC 和 XRD 研究了 PA6/黏土纳米材料 (PA6CN) 的非等温结晶性能。DSC 结果显示, 在 PA6CN 中纳米硅酸盐层起有效成核剂的作用。添加的硅酸盐层影响 PA6 微晶的成核和生长机制。DSC 结果也显示, 与 PA6 相比 PA6CN 的结晶度随着冷却速率的提高而增大, XRD 结果证实了这一现象且表明添加硅酸盐层有利于 γ 晶型的生成。

2.1.4 滑石粉成核作用

艾舒琪等^[12]用 DSC 测定了滑石粉、 SiO_2 、氟化钙等成核剂对 PA66 等温结晶行为的影响 (表 1)。结果表明, PA66 成核剂体系在高温结晶时有部分 α 晶型逐渐转变成 γ 晶型; Avrami 指数 n 、成核机制、晶体生长方式基本上不受成核剂的影响; 少量成核剂可使结晶成核自由能降低, 结晶速率加大, 其中滑石粉是 PA66 较好的成核剂。Won 等^[13]采用 DSC 和高压膨胀法测定了非等温和等温条件下空白和成核 PA66 的结晶动力学。在大气压非等温条件下, 采用 Ozawa 方程分析空白样品的 Avrami 指数为 4, 而成核样品的 Avrami 指数为 2.1。然

表 1 PA66/成核剂共混物的组成
Table 1 Composition of PA66/nucleators mixture

样品号	样品配比组成 (质量浓度)	样品号	样品配比组成 (质量浓度)
1#	纯 PA66	4#	SiO_2 为 0.5%
2#	滑石粉为 1%	5#	滑石粉为 1%+ CaF_2 为 0.5%+ SiO_2 为 0.5%
3#	CaF_2 为 0.5%	6#	磷酸苯二钠为 1%

而, 经验和计算动力学表明, 在结晶的最后部分存在区别可能是由于存在大量的二次结晶现象。在大气压等温条件下得到的空白样品和成核样品的 Avrami 指数相近。而且测定了压力条件和过冷条件下的结晶情况。在非等温条件下, 过冷度 ΔT_c 随冷却速率增加而提高, 但不受压力影响, 这是因为平衡熔融温度增加引起结晶温度增加; 在等温条件下, ΔT_c 随压力增加而上升, 这是因为结晶温度相同。

2.2 氧化物成核剂

2.2.1 纳米 SiO_2 的成核作用

纳米 SiO_2 具有一些独特的性能, 将纳米 SiO_2 与其他材料复合, 可以提高其断裂韧性、抗弯曲强度和耐磨性能。

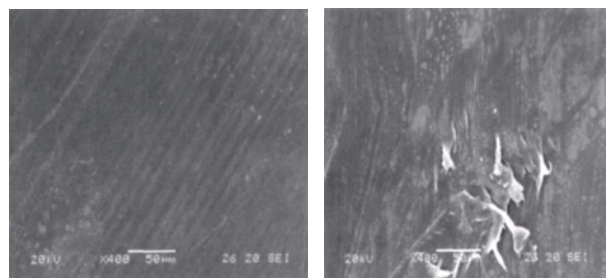
MCPA6 是一种性能优异的工程塑料, 同其他 PA6 相比, 具有制备工艺简单、机械强度高、尺寸稳定性好等特点; 然而同其他 PA 一样, MCPA6 由于吸水率高、热变形温度低, 限制了其应用范围。蔡力锋等^[14]用超声波将纳米 SiO_2 均匀分散在己内酰胺单体熔体中, 然后采用阴离子开环聚合法制备纳米 SiO_2 /MCPA6 原位复合材料, 采用 DSC 研究了 MCPA6 及其原位纳米复合材料的非等温结晶行为, 并利用修正的 Avrami 方程进一步处理原位纳米复合材料的非等温结晶动力学。结果表明, 在纳米 SiO_2 /MCPA6 原位复合材料中, 纳米 SiO_2 对基体 MCPA6 的结晶有一定的成核作用, 提高了其结晶速率。MCPA6 及其原位纳米复合材料的非等温结晶行为对冷却速率具有很强的依赖性, 随着冷却速率的降低, 倾向于形成较为完善和均匀的晶体; 同时, 纳米 SiO_2 的引入提高了基体 MCPA6 的结晶温度。

李亚东等^[15-17]采用火焰喷涂法系统研究了纳米 SiO_2 ($n\text{-SiO}_2$) 对不同种类的聚酰胺的结晶性能、表面抗磨性能及其力学性能的影响。

李亚东等^[15-17]采用火焰喷涂法制备了 PA12/纳米 SiO_2 ($\text{PA12}/n\text{-SiO}_2$) 复合涂层。利用 DSC 研究了复合涂层的非等温结晶过程、熔融行为, 结果表明, 用 Jeziorny 法和 Mo 法处理 PA12 及其复合涂层的非等温结晶过程比较理想, 用 Jeziorny 法求出的 Z_c (结晶速率常数) 和 n (Avrami 指数) 均随冷却速率的增加而增加; 纯涂层和复合涂层的熔融行为基本一致, 呈现单熔融峰, 表明火焰喷涂法适宜制备 PA12 和 $\text{PA12}/n\text{-SiO}_2$ 复合涂层; $n\text{-SiO}_2$ 的加入使复合涂层的 Z_c 和 n 均大于纯 PA12 涂层, $n\text{-SiO}_2$ 粒子的加入不仅能提高复合涂层的结晶度和结晶温度, 而且使复合涂层的熔融峰温度高于纯 PA12 涂层, 使结晶半衰期缩短, 结晶速率和结晶度增大; 表明 $n\text{-SiO}_2$ 能诱导 PA 大分子结晶, 具有明显的成核剂作用。晶体结构分析表明, PA12 粉末和 $\text{PA12}/n\text{-SiO}_2$ 粉末衍射曲线基本一致, 在衍射角为 21.1° 和 22.1° 附近出现了主要衍射峰 (α 和 γ 晶型); 而从 PA12 和 $\text{PA12}/n\text{-SiO}_2$ 复合涂层的 XRD 衍射曲线可以看出, PA12 涂层和 $\text{PA12}/n\text{-SiO}_2$ 涂层基本一致, 但主衍射峰由粉末的双峰变成了单峰 (22.0°), 表明 α 晶型变弱, 而以 γ 晶型为主, 这主要是因为涂层采用自然空气冷却, 冷却速度过快所致。FT-IR 分析表明, PA12 和 $\text{PA12}/n\text{-SiO}_2$ 粉末在火焰

喷涂过程中未发生氧化或降解反应, n -SiO₂ 粒子的加入未改变 PA12 大分子的结晶本质。研究了 n -SiO₂ 添加量为 0.5%~2.5% (质量浓度) 时对 PA12 涂层力学、耐老化和耐摩擦磨损性能的影响, 当 n -SiO₂ 添加量为 1.5% 时, 涂层综合性能最佳。用热喷涂方法可以获得性能优异的聚合物及其复合涂层。

图 1 是 PA12 涂层和 PA12/ n -SiO₂ 涂层磨损表面的 SEM 照片。可以看出, n -SiO₂ 的加入能明显改善涂层的摩擦磨损性能, 跑合时间明显缩短。当 n -SiO₂ 添加量为 1.5% 时, 复合涂层的综合性能最佳。在相同的摩擦磨损条件下 ($P=100N$, $v=100r/min$, $t=60min$), 复合涂层的跑合时间明显缩短; 摩擦因数和磨损量明显降低。这是由于 n -SiO₂ 能起到成核剂的作用, 促进了大分子结晶, 提高了结晶度, 从而起到弥散强化作用, 使复合涂层在相同的摩擦条件下, 耐磨、减摩性能增加, 并使磨损表面变得光滑、平整, 疲劳磨损和黏附磨损明显减轻。



(a) PA12 涂层
(a) PA12 coating
(b) PA12/ n -SiO₂ 涂层
(b) PA12/ n -SiO₂ coating

图 1 涂层磨损表面的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of the abraded surface

李亚东等^[18-20]采用火焰喷涂法制备了 PA1010/ n -SiO₂ (PA1010/ n -SiO₂) 复合涂层并系统研究了其结晶、熔融、力学和磨损性能。结果表明, n -SiO₂ 的加入能明显提高 PA1010 涂层的结晶温度和结晶度, 促进 PA 大分子结晶, 复合涂层的 ΔT_c 由 27.0℃ 下降为 24.0℃, 表明 n -SiO₂ 具有明显的成核作用; 当 n -SiO₂ 添加量为 1.5% 时, 复合涂层综合热性能指标最佳, 涂层自拉伸强度为 69.8MPa, 涂层与基体的结合强度为 28.9MPa; n -SiO₂ 有明显的异质成核作用; n -SiO₂ 能有效地分散摩擦应力, 抑制、延缓摩擦疲劳微裂纹的产生和发展, 有效改善涂层的摩擦磨损性能, 当 n -SiO₂ 添加量为 1.5% 时, 复合涂层摩擦学性能最佳; 跑合期、摩擦系数和磨损量最低, 摩擦系数由纯 PA 涂层的 0.44 降至 0.32; 涂层的磨损量由纯 PA 涂层的 2.4mg 降至 1.3mg; 纯 PA1010 涂层的磨损机制主要为塑性变形、疲劳磨损和黏着磨损, 而 n -SiO₂ 的加入使复合涂层的疲劳磨损和黏着磨损明显减轻。

卢会敏等^[21-22]研究了 n -SiO₂ 对 PA66 结晶行为的影响。PA66 和 PA66/ n -SiO₂ 复合材料的 WAXD 结果表明, 在衍射角为 20.1° 和 23.0° 附近有 2 个衍射峰, 分别为 PA66 α 型晶体 (100) (含 β 晶型) 面和 (010)、(110) 面的衍射峰。衍射峰相对峰高之比的变化结果是, 加入 n -SiO₂ 后 (100) 面和 (010)、

(110) 面的相对峰高由 1.19 变为 0.95, 说明 n -SiO₂ 的加入有利于晶体沿 (010)、(110) 面生长。谢乐方程计算表明, 复合材料 (100) 面的微晶尺寸较纯 PA66 变小, 而 (010)、(110) 面的微晶尺寸较纯 PA66 稍有变大, 说明 n -SiO₂ 在 PA66 结晶过程中有明显的异相成核作用, 促进了晶体沿 (010)、(110) 面生长, 使结晶完善程度增加。

DSC 结果表明, PA66/ n -SiO₂ 复合材料的结晶温度 $T_{c,max}$ 明显高于 PA66 的结晶温度, 差值达到了 6℃ 以上, 说明 n -SiO₂ 的加入使 PA66 的结晶温度明显提高。由于 n -SiO₂ 对 PA66 分子链段的强界面效应, 使 PA66 的分子链运动受到限制, 高聚物大分子链段易被吸附异相成核, 使结晶更为容易, 导致 PA66 在冷却时于较高温度下即可结晶。同时 PA66/ n -SiO₂ 复合材料的结晶放热峰的宽度变窄, 说明 n -SiO₂ 的加入对 PA66 有明显的成核作用, 提高了 PA66 的结晶速率。

结晶动力学研究表明, Avrami 指数 n 反映了高聚物的成核和生长机制, 在结晶前期纯 PA66 的 n 值为 1.57, 而 PA66/ n -SiO₂ 复合体系 n 值为 1.2。在结晶后期, 复合材料的 Avrami 指数 n 为 4.92 较 PA66 的 n 值 4.31 变大, 同样说明可分散性 n -SiO₂ 在 PA66 的结晶过程中起到了异相成核作用, 导致 PA66 的结晶成核和生长机制发生改变。根据 Avrami 指数和晶体结晶成核和生长机制的关系可知, 在结晶起始阶段纯 PA 和复合材料的晶体生长方式均为二维带状生长 ($n < 2$), 是受扩散过程或者一维条状生长 ($n = 2$) 控制; 结晶后期纯 PA 的生长方式为均相成核三维生长 ($n = 4$), 复合材料的生长方式为异相成核三维生长 ($n = 5$)。

2.2.2 纳米 ZrO₂ 成核作用

李亚东等^[23-24]利用火焰喷涂法制备了 PA1010 (PA1010)/ n -ZrO₂ 复合涂层。采用 DSC 研究其非等温结晶行为, 发现用 Jeziorny 法和 Mo 法处理非等温结晶过程比较理想, 而 Ozawa 法不适用。用 Jeziorny 法求出的参数 Z_c 和 n 均随降温速率的增加而增加; n -ZrO₂ 的加入使复合涂层的 Z_c 和 n 略大于纯 PA1010 涂层; 并使复合涂层结晶半衰期降低、结晶速率和结晶度增大。表明 n -ZrO₂ 可以诱导 PA 大分子结晶, 具有明显的异相成核剂作用, 不仅提高 PA1010 的结晶速率和结晶度, 而且使复合涂层的熔融峰肩峰的熔融温度高于纯 PA1010 涂层。对涂层力学和热性能的研究表明^[25], 当 n -ZrO₂ 用量为 1.5 份时, 复合涂层的 ΔT_c 由 23.69℃ 下降为 22.71℃, 复合涂层的结晶速率和结晶度明显提高; 涂层自拉伸强度达到 66.84MPa; 涂层与基材的黏结强度达到 24.62MPa; 复合涂层与 PA1010 涂层相比, 耐腐蚀性有所提高; n -ZrO₂ 能明显提高复合涂层的耐磨性能。

2.2.3 纳米 TiO₂ 成核作用

李亚东等^[26]研究了 n -TiO₂ 火焰喷涂 PA1010/ n -TiO₂ 复合涂层的力学性能、耐老化性能和热性能等进行了测试。结果表明, 当复合涂层配比为 m (PA1010): m (n -TiO₂)=100:1.5 时, 复合涂层综合性能最佳, 涂层自拉伸强度为 73.68MPa; 涂层与基材结合强度为 26.4MPa; 涂层经 10d 紫外线老化后, 涂层

自拉伸强度保持率为 94.2%;DSC 结果显示, n -TiO₂ 使复合涂层的 ΔT_c 由 27.0°C 下降为 23.0°C, 表明 n -TiO₂ 能够显著提高涂层力学性能和抗老化性能, 有助于提高复合涂层的结晶速率, 具有明显的异相成核作用。

2.2.4 氧化钨成核作用

李宝忠等^[27]通过 WAXD, 小角 X 射线衍射(SAXS)和 DSC 等手段综合研究了 Nd₂O₃ 对 PA1010 微晶结构的影响。DSC 研究等温结晶动力学时, 采用 $t_{1/2}$ 的倒数表示结晶速率, 结果显示成核剂浓度加大, 结晶速率加快, 结晶的缺陷增多。由谢乐方程求出微晶尺寸, 发现随着成核剂浓度增大, 微晶尺寸减小。并且发现成核剂对 L_{100} 的影响明显, 但对 L_{010} 的影响不大。相同成核剂条件下, 结晶度越高, 结晶的微晶尺寸和结晶的表面积也比较大。尹志辉等^[28]利用 DSC 研究了氧化钨对 PA6 等温结晶行为的影响。氧化钨的加入对 PA6 的 Avrami 指数 n 值影响不大, 说明纯 PA6 与填充体系的成核方式和生长几何形状基本相同。各样品在 470~478K 区间的 n 值变化也不大。在同一温度时, 由于氧化钨的加入, 使得填充体系的半结晶时间 $t_{1/2}$ 减小, 即结晶速率增大, 这主要是由于氧化钨在体系中起到了成核剂的作用, 增大了晶核形成速率的缘故。

2.3 纳米碳酸钙成核作用

冯钠等^[29]采用多种分析手段系统地研究了 n -CaCO₃ 粒子填充 PA6 体系的结晶行为。研究发现, n -CaCO₃ 粒子的加入能够促进 γ 晶型的形成, 但是却使对应于 PA6 α 单斜晶型的晶面和 γ 六方晶型晶面的衍射峰强度降低, 特别是 PA6 中填充 15 份 n -CaCO₃ 粒子后, 相应的 γ 晶型晶面的衍射峰强度降低到 PA6 的 37%。这说明无机 n -CaCO₃ 粒子的填充降低了 PA6 的结晶度。 n -CaCO₃ 粒子用量对晶粒尺寸的影响较大, PA6 体系中填充少量 n -CaCO₃ 时, 使垂直晶面的微晶尺寸明显减小, 但当超过一定量后, 细化作用消失。这说明能够起到细化作用的 α 晶型 n -CaCO₃ 粒子存在最佳用量。总之, 对 n -CaCO₃ 粒子填充 PA6 体系非等温结晶行为的研究表明, 无机 n -CaCO₃ 粒子起到了异相成核剂的作用, 它能促进 PA6 的成核, 并且异相成核作用具有逾渗行为, 即当 n -CaCO₃ 粒子用量超过一定值时, 异相成核作用消失。同时, n -CaCO₃ 粒子能引发生新的晶型结构, 但结晶度却有所降低。

2.4 晶须成核作用

段丽爽等^[30]分别以四角状氧化锌晶须(T-ZnO)、硫酸镁晶须和蒙脱土为成核剂, 制备了 PA66 的薄膜样品, 通过偏光显微镜照片(PLM)直接测出样品的平均球晶直径和计算晶核密度, 即单位体积内的晶核数, 见表 2。可以看出, 随成核剂加入量的增加球晶尺寸显著减小, 且以 T-ZnO 晶须成核剂作用下样品球晶尺寸最小, 成核作用最明显。可以认为, 成核剂在结晶过程中起晶核作用, 增大异相成核概率, 所以 PA66 加入成核剂后, 结晶的晶核密度变大, 结晶速率加快, 球晶尺寸变小。同时, 成核剂用量对 PA66 断裂伸长率随着成核剂用量的增加, PA66 的断裂伸长率提高, 当成核剂用量为 1.5% 时, PA66 的断裂伸长率达到最大值, 具有较好的韧性。这是由于

成核剂用量大于 1% 时 PA66 球晶尺寸明显减小, 一般球晶尺寸越大材料韧性越差, 反之, 球晶尺寸越小材料韧性越好。但 3 种成核剂均为无机物, 表现脆性, 加入量过大(如大于 2% 时), 会使材料的韧性下降(表 2)。

表 2 不同成核剂用量 PA66 样品球晶尺寸(单位: μm)

Table 2 Spherocrystal size of the samples (unit: μm)

	成核剂用量				
	0	0.1%	1%	1.5%	2%
T-ZnO	46	—	26	16	19
MgSO ₄	46	42	35	27	28
MMT	46	40	32	23	26

3 有机成核剂

3.1 小分子成核剂

余跨纲^[31]研究了酰胺类成核剂对 PA6 的成核增透的效果。发现其增透效果随成核剂的添加量先增大后减小, 在含量为 0.3% 时达到最大值。文献[3]总结了国外对苯基次膦酸钠成核剂的研究情况, 添加苯基次膦酸钠可以使 PA66 的球晶尺寸显著减小, 不加成核剂时, 球晶尺寸为 25~30 μm , 添加成核剂后为 2 μm ; PA66 中添加苯基次膦酸钠后拉伸弹性模量、屈服应力、拉伸强度、表面硬度等有不同程度的提高; 断裂伸长率在常温时降低较多, 高温时降低较少。结果列于表 3。

表 3 苯基次膦酸钠对 PA66 注射成型制品性能的影响

Table 3 Effect of osphinate on the performance of injected-formative PA66

项目	测试标准 ASTM	未加成核剂		成核剂含量 (0.25%)	
		23°C	50°C	23°C	50°C
		拉伸弹性模量/GPa	D790	1.999	1.124
上屈服应力/MPa	D638	56.4	44.5	44.5	50.2
下屈服应力/MPa	D638	38.7	34.4	34.4	35.9
拉伸强度/MPa	D638	38.7	35.4	35.4	36.4
断裂伸长率/%	D638	60	190	190	125
表面硬度(M)	D785	79	—	—	—
结晶度/%	—	48	—	—	—

3.2 高分子成核剂

3.2.1 聚碳酸酯成核作用

傅强等^[32]的研究发现, 添加相容增容剂后, 聚碳酸酯(PC)对 PA6 的结晶过程具有成核作用。其方法是: 添加相容剂 A (分子量 160000~180000, 属于马来酸酐类接枝共聚物) 和改性剂 B (具有芯壳结构的丙烯酸类抗冲改性剂) 于 PC/PA6 中, 而后在双螺杆挤出机制备 PC/PA6 共混合合金。发现当 PC/PA6/相容剂 A/改性剂 B(质量比)=60:40:5:10 时, PC/PA6 共混合合金的主要力学性能与纯 PC 相当, 达到和超过日本专利产品

MB5000 的性能指标。WAXD 显示共混合合金中 PA6 的晶体结构发生了改变, 生成了某种新晶型; 而结晶 DSC 结果表明, 增容后的 PC 对 PA6 的结晶有成核剂的作用, 使结晶温度升高, 但却大大减缓 PA6 的结晶动力学过程和降低结晶度。DSC 曲线(图 2)则显示共混合合金中 PA6 熔融时出现双峰, 其中高温峰可能对应于 PA6 的 α 晶型, 而低温峰可能是新的晶体结构的贡献。

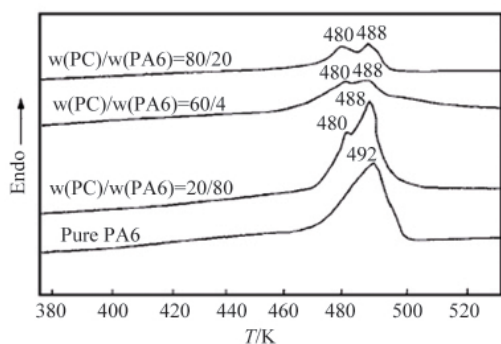


图 2 PC/PA6 共混合合金的 DSC 升温曲线
Fig. 2 DSC heating curves of PC/PA6 alloys

3.2.2 聚苯硫醚成核作用

麦堪成等^[33]分别采用熔融共混、粉末-溶液共混和粉末共混 3 种方法制备了聚苯硫醚 (PPS)/PA6 (PPS/PA6) 共混物。DSC 表征表明共混物中 PPS 组分具有较高的结晶温度, PPS 结晶温度提高的顺序为熔融共混物>粉末-溶液共混物>粉末共混物, PPS 结晶温度的提高归结于 PPS 和 PA6 组分间存在界面相互作用, 产生界面诱导成核对 PPS 结晶的影响。

3.2.3 碳纤维的成核作用

林志勇等^[34]制备了碳纤维/PA6 复合材料, 并研究了碳纤维 (CF) 对 PA6 结晶性能的影响。通过 DSC 分析得到了各样品的结晶温度 T_c 、Avrami 指数 n 、结晶速率常数 k 及半结晶时

间 $t_{1/2}$, 如表 4 所示。可以看出, PA6 和 CF/PA6 复合材料中的 PA6 的等温结晶方程的 n 值随结晶温度的升高而增大; 同时, CF 增强 PA6 的 n 值与纯 PA6 相比变化不是很大, 说明 CF 的加入对 PA6 的成核机制和晶体的生长方式的改变不是很大, 表明其成核方式和生长几何形状基本相同。从数据中还可以看出, 随着结晶温度的增加, 结晶速率常数 k 值变小, $t_{1/2}$ 变大, 说明随结晶温度的增加, 结晶速率变慢。根据 Hoffman 等温结晶理论, 这种情况表明结晶过程主要受成核过程控制; 同时, 在相同结晶温度下, CF/PA6 复合材料中的 PA6 的 k 值比纯 PA6 显著增大, 而相应的 $t_{1/2}$ 变小; 这表明 CF 的引入使 PA6 的结晶速率明显变快, 说明 CF 在 6PA6 基体中起到了异相成核作用, 从而提高了的结晶速率。

表 4 不同温度条件下等温结晶动力学参数
Table 4 Parameters of isothermal crystallization under different temperatures

试样	$T_c/^\circ\text{C}$	n	k/s^{-n}	$t_{1/2}/\text{min}$
PA6	188	1.63	0.47	1.27
	190	1.76	0.24	1.83
	192	1.86	0.13	2.46
	194	2.28	0.03	3.96
CF/PA6 复合材料	190	1.61	5.37	0.28
	192	1.92	3.87	0.40
	194	2.14	2.10	0.60
	196	2.30	1.01	0.85

4 成核剂性能对比

何素芹等^[35-36]利用 DSC 比较了 14 种成核剂, 其中无机物 8 种 (化学纯)、高聚物粉末 4 种、有机盐类 1 种、混合物 1 种, 对 PA6 熔融与结晶性能的影响, 结果列于表 5。表 5 结果表明, 大部分成核剂的加入对 PA6 熔点影响不大, 而熔程

表 5 加成核剂 PA6 样品的热力学参数
Table 5 Thermodynamic parameters of the samples

样品	成核剂	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$C_m/\%$	$\Delta S_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta T_c/^\circ\text{C}$	$D/^\circ\text{C}$
0	无	268.1	13.5	65.4	34.8	0.12	242.4	25.54	8.37
1	滑石粉	267.8	12.4	61.1	32.5	0.11	247.7	20.17	4.79
2	石墨	268.3	8.7	63.3	33.7	0.12	247.4	20.84	4.54
3	MgO	268.7	12.4	65.0	34.6	0.12	247.3	21.47	3.78
4	MoS ₂	266.7	6.6	65.9	35.1	0.12	246.7	20.01	4.41
5	PES	268.6	8.6	61.3	32.6	0.11	245.6	22.98	4.16
6	SiO ₂	267.7	12.3	63.4	33.7	0.12	245.2	22.50	4.60
7	蒙脱土	268.3	12.2	60.5	32.2	0.11	245.1	23.15	3.91
8	PEEK	267.8	12.1	62.2	33.1	0.12	244.2	23.55	4.91
9	云母	268.4	12.4	62.9	33.5	0.12	244.2	24.22	4.54
10	PTFE	267.7	12.1	64.8	34.5	0.12	243.9	23.72	5.04
11	Al ₂ O ₃	267.5	12.6	63.6	33.8	0.12	243.0	23.76	4.54
12	苯甲酸钠	267.5	13.3	63.0	33.5	0.12	243.6	24.44	4.91
13	G23	259.3	—	43.9	23.4	0.08	241.9	17.10	—
14	G205	261.8	—	71.0	11.2	0.04	240.6	21.20	—

ΔT_m 、结晶度和熔融焓降低;结晶峰值温度 T_c 升高, ΔT_c 和半高宽 D 降低;低温峰所占的面积比例增加。其中滑石粉、石墨、氧化镁、聚醚砜和蒙脱土成核效果较好。不同成核剂对 PA66 的力学性能有不同的影响,其中成核剂 G23(无机物和有机物的混合物)、G205(一种有机物),MgO 使 PA66 的强度提高;CaF₂ 使其韧性增加;滑石粉的效果介于其间。Zhang 等^[37]采用 TG 和 DSC 研究了 PA66 和纳米羟磷灰石(nano-hydroxyapatite, n-HA) 增强的双组分混合物 n-HA/PA66 的热和结晶性能。DSC 测定表明随着 n-HA 的加入,PA66 的结晶温度升高,但结晶度下降,这归因于 n-HA 表面与 PA66 分子之间形成了氢键。随着 n-HA 含量的增加,PA66 的熔融峰向高温方向移动,表明溶解熔融受限,添加到 PA66 中的 n-HA 起成核剂的作用,提高了结晶速率。当 n-HA 的添加量(质量浓度百分数)分别为 0%,30%和 40%时,由 Liu 方法测定的非等温参数 a 分别从 1.13 变为 1.18,1.02 到 1.07 和 1.18 到 1.21, $K(T)$ 随着相对结晶度的提高而增加。

5 展望

成核剂在其他多种树脂中(例如 PP、PE、PET 等)的应用研究已经取得了很大的成绩,大规模工业化应用已经实现,但聚酰胺成核剂的研究相对较少,虽然 Wittmann 等^[38]的研究认为聚乙烯、正构烷烃、脂肪族聚酯和不同 PA 在苯甲酸结晶基底上为附生结晶成核,但非常缺乏聚酰胺在不同成核剂中成核机制的深入研究,这很大程度上阻碍了聚酰胺成核剂的发展。因此,聚酰胺成核剂的研究具有很大的空间和前景。复合成核剂^[39]由 2 种或 2 种以上不同成核剂复配而成,不同成核剂之间通常具有协同效应,并且兼具性能和成本方面优势,但关于 PA 复合成核剂的研究文献却少有报道。笔者以为,同其他聚合物成核剂的发展一样,复合成核剂也一定会成为 PA 成核剂研究的热点,其中复合方法、复合工艺、成核机理等将成为 PA 复合成核剂研究的重点。

参考文献 (References)

- [1] 福本修. 聚酰胺树脂手册[M]. 施祖培, 杨维榕, 唐立春, 译. 北京: 中国石化出版社, 1994.
Fukumoto M. Polyamide resin handbook[M]. Shi Zhupei, Yang Weirong, Tang Lichun, tran. Beijing: China Petrochemical Press, 1994.
- [2] 王正远. 工程塑料手册[M]. 北京: 中国物资出版社, 1994.
Wang Zhengyuan. Engineering plastics handbook [M]. Beijing: China Material Press, 1994.
- [3] 吕励耘, 朱诚身, 何素芹. 成核剂对尼龙结构与性能影响的研究进展[J]. 工程塑料应用, 2003, 31(5): 69-72.
Lv Liyun, Zhu Chengshen, He Suqing. *Engineering Plastics Application*, 2003, 31(5): 69-72.
- [4] 于中振, 欧玉春, 陈金凤, 等. 高岭土填充尼龙 6 的结晶行为 [J]. 高分子学报, 1994, (3): 295-299
Yu Zhongzhen, Ou Yuchun, Chen Jinfeng, et al. *Acta Polymerica Sinica*, 1994(3): 295-299.
- [5] 李强, 赵竹第, 欧玉春, 等. 尼龙 6/蒙脱土纳米复合材料的结晶行为[J]. 高分子学报, 1997(2): 188-193.
Li Qiang, Zhao Zhudi, Ou Yuchun, et al. *Acta Polymerica Sinica*, 1997 (2): 188-193.
- [6] Tjong S C, Bao S P. Preparation and nonisothermal crystallization behavior of polyamide 6/montmorillonite nanocomposites [J]. *Journal of Polymer Science B: Polymer Physics*, 2004, 42(15): 2878-2891.
- [7] Homminga D S, Goderis B, Mathot V B F, et al. Crystallization behavior of polymer/montmorillonite nanocomposites. Part III. Polyamide -6/ montmorillonite nanocomposites, influence of matrix molecular weight, and of montmorillonite type and concentration [J]. *Polymer*, 2006, 47(5): 1630-1639.
- [8] 李迎春, 胡国胜, 唐卫平, 等. 尼龙 11/蒙脱土纳米复合材料的结晶行为[J]. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(4): 172-175.
Li Yingchun, Hu Guosheng, Tang Weiping, et al. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2006, 22(4): 172-175.
- [9] 周宛棣, 于德梅, 郭秀生, 等. 尼龙 6/黏土聚合物纳米复合材料的性能表征(II) 结晶行为研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2004, 20(3): 136-139
Zhou Wandu, Yu Demei, Guo Xiusheng, et al. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2004, 20(3): 136-139
- [10] 柯林萍, 阳明书, 张世民. 尼龙 66/蒙脱土复合材料结晶行为的研究 [J]. 高分子学报, 2002(4): 472-478.
Ke Linping, Yang Mingshu, Zhang Shimin. *Acta Polymerica Sinica*, 2002(4): 472-478.
- [11] Liu X H, Wu Q J. Non-isothermal crystallization behaviors of polyamide 6/clay nanocomposites [J]. *European Polymer Journal*, 2002, 38 (7): 1383-1389.
- [12] 艾舒琪, 马敬红, 梁伯润. 成核剂对尼龙 66 等温结晶行为的影响[J]. 聚酯工业, 2004, 17(2): 34-37.
Ai Shuqi, Ma Jinghong, Liang Borun. *Polyester Industry*, 2004, 17(2): 34-37.
- [13] Won J C, Fulchiron R, Douillard A, et al. The crystallization kinetics of polyamide 66 in non-isothermal and isothermal conditions: Effect of nucleating agent and pressure[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2000, 40(9): 2058-2071.
- [14] 蔡力锋, 钱浩, 林志勇, 等. 纳米二氧化硅/MC 尼龙 6 原位复合材料非等温结晶动力学研究[J]. 塑料工业, 2004, 32(5): 41-43.
Cai Lifeng, Qian Hao, Lin Zhiyong, et al. *China Plastics Industry*. 2004, 32(5): 41-43.
- [15] 李亚东, 方少明, 强克刚, 等. 纳米 SiO₂ 对火焰喷涂聚酰胺 12 涂层非等温结晶与熔融行为的影响[J]. 功能高分子学报, 2008, 21(2): 212-217.
Li Yadong, Fang Shaoming, Qiang Kegang, et al. *Journal of Functional Polymers*, 2008, 21(2): 212-217.
- [16] 李亚东, 强克刚, 马亿珠, 等. 火焰喷涂聚酰胺 12/n-SiO₂ 复合涂层工艺及性能[J]. 化工学报, 2008, 59(10): 2650-2655.
Li Yadong, Qiang Kegang, Ma Yizhu, et al. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2008, 59 (10): 2650-2655.
- [17] 李亚东, 强克刚, 张忠厚, 等. 热喷涂聚酰胺 12/纳米 SiO₂ 复合涂层的非等温结晶动力学[J]. 北京化工大学学报: 自然科学版, 2009, 36(2): 62-67.
Li Yadong, Qiang Kegang, Zhang Zhonghou, et al. *Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science Edition*, 2009, 36 (2): 62-67.
- [18] 李亚东, 马亿珠, 白宝丰, 等. 火焰喷涂尼龙 1010/纳米 SiO₂ 复合涂层结构与性能研究[J]. 材料保护, 2007, 40(12): 25-28.
Li Yadong, Ma Yizhu, Bai Baofeng, et al. *Materials Protection*, 2007, 40 (12): 25-28.
- [19] 李亚东, 白宝丰, 马亿珠, 等. 纳米 SiO₂ 对火焰喷涂 PA1010 涂层力学性能的影响[J]. 材料保护, 2006, 39(6): 15-17.
Li Yadong, Bai Baofeng, Ma Yizhu, et al. *Materials Protection*, 2006, 39 (6): 15-17.
- [20] 李亚东, 谢冰, 马亿珠, 等. 火焰喷涂 PA1010/纳米 SiO₂ 复合涂层的

- 力学及老化性能[J]. 郑州轻工业学院学报: 自然科学版, 2005, 20(3): 7-9.
- Li Yadong, Xie Bing, Ma Yizhu, et al. *Journal of Zhengzhou University of Light Industry: Natural Science Edition*, 2005, 20(3): 7-9.
- [21] 卢会敏, 徐翔民, 李亚东, 等. 可分散性纳米 SiO₂ 对尼龙 66 结晶行为的影响[J]. 应用化学, 2006, 23(10): 1094-1098.
- Lu Huimin, Xu Xiangmin, Li Yadong, et al. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2006, 23(10): 1094-1098.
- [22] 卢会敏, 徐翔民, 李庆华, 等. 尼龙 66/SiO₂ 纳米微粒复合材料的结晶行为[J]. 化学研究, 2006, 17(1): 72-74.
- Lu Huimin, Xu Xiangmin, Li Qinghua, et al. *Chemical Research*, 2006, 17(1): 72-74.
- [23] 李亚东, 马亿珠, 强克刚, 等. 火焰喷涂 PA1010/nano-ZrO₂ 复合涂层的非等温结晶动力学[J]. 化工学报, 2007, 58(9): 2395-2402.
- Li Yadong, Ma Yizhu, Qiang Kegang, et al. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2007, 58(9): 2395-2402.
- [24] 李亚东, 马亿珠, 强克刚, 等. 纳米 ZrO₂ 对热喷涂尼龙 1010 涂层非等温结晶与熔融行为的影响 [J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(8): 120-123.
- Li Yadong, Ma Yizhu, Qiang Kegang, et al. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2008, 24(8): 120-123.
- [25] 李亚东, 马亿珠, 白宝丰, 等. 火焰喷涂尼龙 1010/n-ZrO₂ 复合涂层的力学性能[J]. 工程塑料应用, 2007, 35(7): 25-29.
- Li Yadong, Ma Yizhu, Bai Baofeng, et al. *Engineering Plastics Application*, 2007, 35(7): 25-29.
- [26] 李亚东, 杜娟, 谢冰, 等. 纳米 TiO₂ 对火焰喷涂尼龙 1010 涂层性能的影响研究[J]. 中国表面工程, 2005, 18(5): 31-34.
- Li Yadong, Du Juan, Xie Bing, et al. *China Surface Engineering*, 2005, 18(5): 31-34.
- [27] 李宝忠, 张利华, 于家燕. PA1010 结晶的异相成核作用研究[J]. 高分子材料科学与工程, 1997, 13(2): 94-97.
- Li Baozhong, Zhang Lihua, Yu Jiayan. *Polymer Materials Science & Engineering*, 1997, 13(2): 94-97.
- [28] 尹志辉, 张晓民, 张亚杰, 等. 氧化钨填充尼龙 6 的结晶行为[J]. 中国塑料, 1995, 9(6): 56-59.
- Yin Zhihui, Zhang Xiaomin, Zhang Yajie, et al. *China Plastics*, 1995, 9(6): 56-59.
- [29] 冯钠, 黄锐, 徐德增, 等. 纳米碳酸钙填充尼龙 6 体系结晶行为的研究[J]. 工程塑料应用, 2006, 34(5): 45-48.
- Feng Na, Huang Rui, Xu Dezeng, et al. *Engineering Plastics Application*, 2006, 34(5): 45-48.
- [30] 段丽爽, 富露祥, 陈晨, 等. 成核剂对尼龙 66 结晶行为和力学性能的影响[J]. 辽宁化工, 2006, 35(6): 322-324.
- Duan Lishuang, Fu Luxiang, Chen Chen, et al. *Liaoning Chemical Industry*, 2006, 35(6): 322-324.
- [31] 余跨纲. 棕丝用透明尼龙 6 专用料的开发 [J]. 湖南广播电视大学学报, 2003(3): 85-86.
- Yu Kuangang. *Journal of Hunan Radio and Television University*, 2003(3): 85-86.
- [32] 傅强, 张琴, 刘云凤, 等. PC/尼龙 6 共混合物的结晶结构与性能[J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(4): 659-661.
- Fu Qiang, Zhang Qin, Liu Yunfeng, et al. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2000, 21(4): 659-661.
- [33] 麦堪成, 张声春, 高庆福, 等. 聚苯硫醚/尼龙 6 共混物界面对结晶行为的影响[J]. 高分子学报, 2001(1): 121-123.
- Mai Kancheng, Zhang Shengchun, Gao Qingfu, et al. *Acta Polymerica Sinica*, 2001(1): 121-123.
- [34] 林志勇, 蒋婵杰, 林金清, 等. 高含量碳纤维增强 PA6 等温结晶动力学的研究[J]. 塑料工业, 2002, 30(5): 27-34.
- Lin Zhiyong, Jiang Chanjie, Lin Jinqing, et al. *China Plastics Industry*, 2002, 30(5): 27-34.
- [35] 何素芹, 吕励耘, 朱诚身, 等. 成核剂对尼龙 66 熔融与结晶的影响[J]. 塑料工业, 2004, 32(2): 39-40, 51.
- He Suqin, Lv Liyun, Zhu Chengshen, et al. *China Plastics Industry*, 2004, 32(2): 39-40, 51.
- [36] 何素芹, 陈红, 吕励耘, 等. 成核剂对尼龙 66 结晶及力学性能的影响研究[J]. 塑料, 2005, 34(3): 38-40, 80.
- He Suqin, Chen Hong, Lv Liyun, et al. *Plastics*, 2005, 34(3): 38-40, 80.
- [37] Zhang X, Li Y B, Lv G Y, et al. Thermal and crystallization studies of nano-hydroxyapatite reinforced polyamide 66 biocomposites[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91(5): 1202-1207.
- [38] Wittmann J C, Hodge A M, Lotz B. Epitaxial crystallization of polymers onto benzoic acid: Polyethylene and paraffins, aliphatic polyesters, and polyamides [J]. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 1983, 21(12): 2495-2509.
- [39] 赵桂良, 石勤智, 史建公, 等. PP 复合成核剂研究进展 [J]. 合成树脂与塑料, 2008, 25(2): 79-83.
- Zhao Guiliang, Shi Qinzi, Shi Jianguo, et al. *China Synthetic Resin and Plastics*, 2008, 25(2): 79-83.

(责任编辑 岳臣)

·学术动态·

“第 37 届国际高效液相色谱和相关技术会议 及仪器展览会”征文



中国化学会将于 2011 年 10 月 9—13 日在大连召开“第 37 届国际高效液相色谱和相关技术会议及仪器展览会”。

征文内容: 分离科学原理(理论模型、数据分析); 液相分离技术的研究进展(塔技术和固定相、整体柱和小颗粒超压和高温色谱法、微型分离和微全分析系统、微流控、芯片和纳米技术、微型检测、电分离技术、毛细管电泳样品制备方法); 联用分离(LC-MS、CE-MS、LC-NMR 和其他联用技术、多维分离技术、仪器仪表及检测方法); 在生命科学和药物发现的应用(代谢组学、蛋白质组学、糖组学、生物标志物的发现和验证、临床、法医和毒理分析、医药分离和分析、药物滥用和兴奋剂分析、天然产物分析、中医分析); 其他方面的应用(食品安全、环境与农业分析、手性分离、聚合物分析、寡核苷酸分离)。

地址: 辽宁省大连市中山路 457 号 (116023), 电话: 0411-84379520; 传真: 0411-84379559; 电子信箱: hplc_dalian@dicp.ac.cn。