

尼龙 66/蒙脱土复合材料结晶行为的研究*

柯林萍 阳明书** 张世民

(中国科学院化学研究所分子科学中心 工程塑料国家重点实验室 北京 100080)

苏泉声

(中国石油天然气集团公司辽阳石油化纤公司 辽阳 111003)

摘 要 在密炼机中采用熔融共混法制备蒙脱土重量分数为 2.5%、4.5% 的尼龙 66/蒙脱土复合材料. 通过 DSC 法对非等温结晶行为及在 228 ~ 240℃ 范围内的等温结晶行为进行研究, 并与纯尼龙 66 进行比较. 从其等温和非等温结晶行为的研究表明, 蒙脱土起成核剂的作用, 它的填入使尼龙 66 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, 并且找到该复合材料在 228 ~ 234℃ 范围结晶对温度的不敏感区; 对非等温结晶过程分析, 刘结平-莫志深方程是适用的, 而 Ozawa 方程则是不适用的.

关键词 尼龙 66, 蒙脱土, 复合材料, 等温结晶行为, 非等温结晶行为

蒙脱土是一类具有高径厚比、大比表面积和良好力学性能的天然层状硅酸盐. 利用其层间含有可交换的阳离子(如 H^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 等)的特点, 可以将有机分子插层到层间, 制备有机化蒙脱土. 有机化蒙脱土由于表面的亲水性降低, 亲油性增强, 与高分子熔融共混后容易在高分子基体中分散, 可得到良好力学性能的高分子复合材料. 目前对于尼龙 6/层状硅酸盐纳米复合材料的研究比较多^[1-3]. 与尼龙 6 相比, 由于尼龙 66 的熔点更高, 聚合和加工条件更难, 尤其是尼龙 66 中的氢键密度比尼龙 6 高, 制备尼龙 66/蒙脱土纳米复合材料比较困难. 本文将有机化蒙脱土与尼龙 66 熔体直接共混来制备复合材料. 共混后, 蒙脱土以平均 50 纳米至 200 纳米的尺度级别分散在尼龙 66 基体之中. 由于高聚物的结晶行为对高聚物及其复合材料的性能和加工的影响很大. 加入有机粘土采用熔融共混的方式制备尼龙 66/层状硅酸盐复合材料, 必然会对尼龙 66 的结晶过程产生影响, 同时也必然会对其结晶尺寸和结晶的完善程度, 进而对产品的最终性能带来很大的影响. 因此, 本文通过 DSC 法研究层状硅酸盐含量、温度对尼龙 66/蒙脱土复合材料的结晶行为的影响, 为制备高性能尼龙 66/层状硅酸盐复合材料, 控制工艺条件提供依据.

1 实验部分

1.1 原料

尼龙 66 为辽阳化纤公司提供; 有机化蒙脱土为中科院化学所提供.

1.2 复合材料的制备

尼龙 66 在 100℃ 真空烘箱中干燥 6 h 后, 按配方将不同比例的有机化蒙脱土和尼龙 66 在德国产 HAAKE/RHEO MIX 600 型密炼机中在 275℃, 以转速 50 r/min, 密炼 7 min 后取出. 将取出的料在真空烘箱中, 在 100℃ 下干燥 6 h 后放入保干器中备用.

1.3 差示扫描量热(DSC)分析

用美国 Perkin Elmer DSC-7 型差示扫描量热仪, 在 N_2 保护下测定样品的结晶过程的热焓(H)值随时间(t)的变化. 等温结晶过程测试条件是将样品先升温到 290℃ 熔融, 恒温 10 min, 以消除热历史的影响, 然后以 200 K/min 降温速率降至设定温度进行等温结晶. 非等温结晶过程测试条件为将样品先升温到 290℃ 熔融, 恒温 10 min, 以消除热历史的影响, 然后分别以 5 K/min, 10 K/min, 15 K/min, 20 K/min 的冷却速率冷却至室温. 测定其结晶温度的热焓值.

* 2001-08-29 收稿, 2001-10-18 修稿; ** 通讯联系人

2 结果与讨论

2.1 等温结晶过程的研究

对等温结晶过程应用 Avrami 方程进行讨论, 即

$$1 - a = \exp(-kt^n) \tag{1}$$
$$a = X_c(t)/X_c(\infty) \tag{2}$$

(1)式取对数,得

$$\lg[-\ln(1 - a)] = \lg k + n \lg t \tag{3}$$

n, k 分别为与结晶成核和结晶生长有关的 Avrami 指数和结晶速率常数, $X_c(t), X_c(\infty)$ 分别为 t 时刻、结晶平衡时刻结晶的质量百分数. $X_c(t)/X_c(\infty)$ 为 t 时刻的相对结晶度, 用 a 表示. 相对结晶度 a 与结晶放热效应 ΔH 成正比, 即与 DSC 熔化峰面积 A 有关:

$$a = \Delta H_c(t)/\Delta H_c(\infty) = \frac{\int_0^t \frac{dH_c(t)}{dt} dt}{\int_0^\infty \frac{dH_c(t)}{dt} dt} \tag{4}$$

再用 Avrami 方程微分得 DSC 曲线的数学模拟式:

$$d^2 X_c(t)/dt^2 = X_c(\infty) \cdot n \cdot k \cdot t^{n-1} \cdot \exp(-kt^n) \tag{5}$$

而当 $d^2 X_c(t)/dt^2 = 0$ 的 t 时刻, 即结晶峰顶时间, 是最大结晶速率时间 t_{max} , 故

$$t_{max} = [(n - 1)/nk]^{1/n} \tag{6}$$

另外, 根据聚合物的半结晶时间定义为聚合物相对结晶度达到 50% 时所需要用的时间, 用 $t_{1/2}$ 表示. 由 Avrami 方程也可得到

$$t_{1/2} = (\ln 2/k)^{1/n} \tag{7}$$

文中用 T_m 表示结晶物的熔点, T_c 表示结晶温度. 过冷度 $\Delta T_c = T_m - T_c$.

图 1 表示蒙脱土重量含量不同的试样在不同温度下的等温结晶 DSC 曲线.

由图 1 可以看出, 随着结晶温度的降低各种样品的结晶完成时间缩短. 从这些 DSC 曲线, 根据公式(3), 可以做出不同蒙脱土重量含量的尼龙 66 的 $\lg[-\ln(1 - a)] - \lg t$ 曲线, 见图 2, 而且得到样品在不同结晶温度 T_c 下最大结晶时间 t_{max} , 半结晶时间 $t_{1/2}$, Avrami 指数 n 和结晶速率常数 k , 并将各结晶参数列于表 1.

若将不同样品的半结晶时间与结晶温度作图, 可得到图 3.

从表 1 和图 3 明显看出, 随着 T_c 上升, 对于

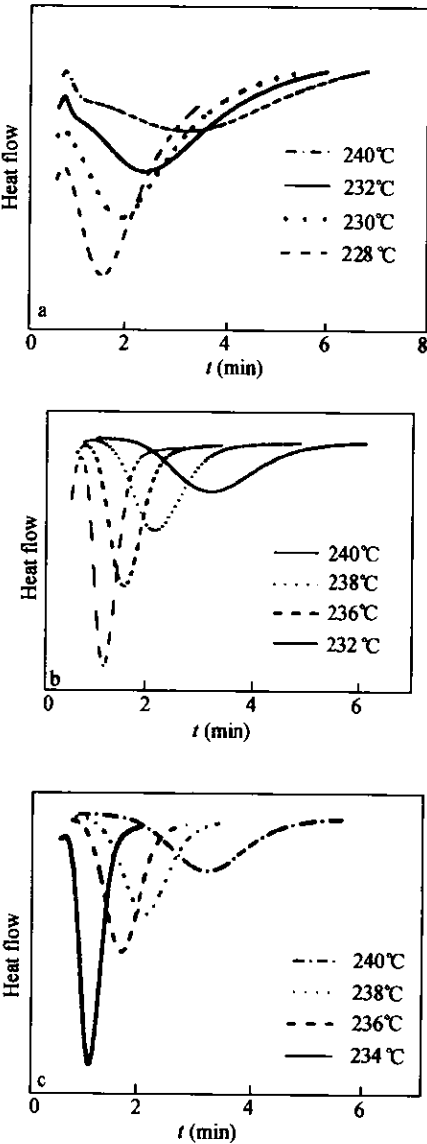


Fig. 1 Isothermal crystallization DSC curves of samples: (a) nylon66; (b) nylon66/2.5wt% mont; (c) nylon66/4.5 wt% mont

同一种样品的 t_{max} 、 $t_{1/2}$ 随之上升, 而结晶速率常数 k 下降. 表明在接近熔点的高温区, 随结晶温度的升高结晶速率变得缓慢. 虽然, 在高温链段容易运动和迁移, 有利于结晶的生长, 但根据 Volmer-Becker-Turnbull^[44] 的成核理论, 晶核的临界尺寸与过冷度成反比. 由表看出 T_c 越高, 过冷度越小, 其临界成核尺寸变得非常大, 因而不易成核或形成的晶核不稳定可以再熔化. 因此在高的结晶温度区, 成核过程控制结晶速率, 温度越高, 结晶所需时间变长, 结晶速度变慢. 同时可看到, 在相同结晶温度下比较, 加入填料后的尼龙 66 比纯尼龙 66 的结晶速度高 2 至 3 倍(按 $t_{1/2}$ 计算). 说明蒙脱土

起成核剂的作用.但蒙脱土重量百分数分别为 2.5%,4.5%的尼龙 66 的半结晶时间差别不大,说明在此含量范围内,填料含量的变化对 $t_{1/2}$ 影响不大.

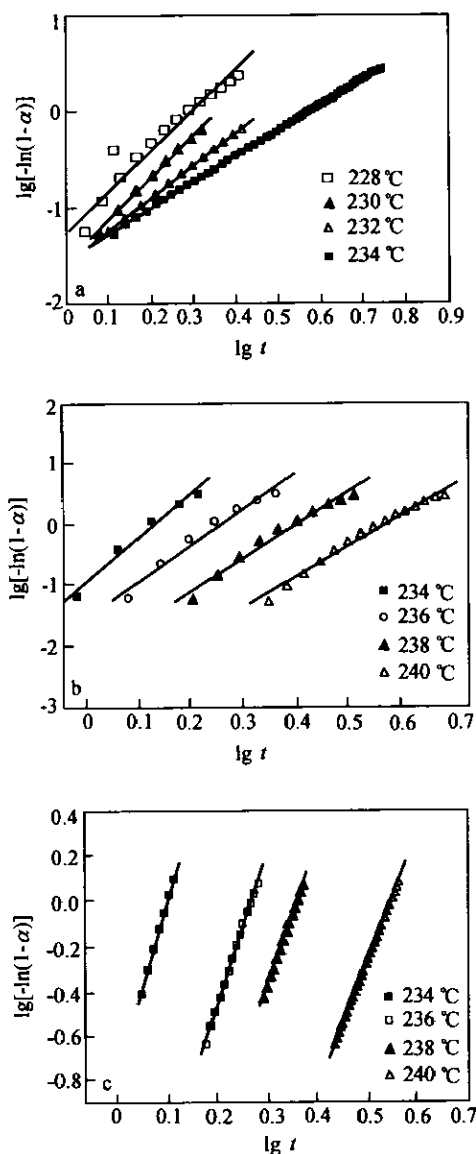


Fig. 2 Plots of $\lg[-\ln(1-a)]$ versus $\lg t$ for crystallization of samples
a) Nylon66; b) Nylon66/2.5 wt% mont;
c) Nylon66/4.5 wt% mont

有意思的是,从图 3 看出在 228℃~234℃ 的温度范围内,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可以消除各部分温度不均匀对结晶过程的影响,而纯尼龙在该温度范围没有这一敏感区.

从表中看出,Avrami 指数 n ,均随结晶温度升

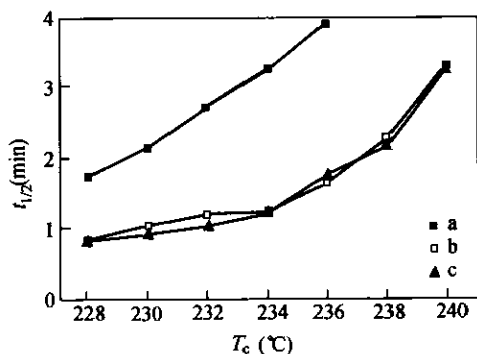


Fig. 3 Plots of $T_{1/2}$ versus T_c of samples: (■) nylon66;
(□) nylon66/2.5 wt% mont; (▲) nylon66/4.5 wt% mont

高而降低.对纯尼龙来说,它在 2 至 4 左右变化,其复合材料在 5 以上,甚至达到 8.2.但无论是尼龙 66 还是其复合材料这些指数均是非整数.众所周知,早期 Avrami 在研究小分子、金属和陶瓷时曾指出,这些指数是与结晶成核机理和生长方式有关的参数,数值上等于生长空间维数与成核过程时间维数之和.从物理意义上说, n 应为 1、2、3 和 4 的整数.而从我们的实验测定 n 为非整数,这可以归因于结晶过程中同时存在着均相成核,异相成核和二次结晶.另外,不同样品、不同温度下的 n 值不同,说明它们的结晶机理是不同的.而尼龙 66,尤其复合材料的 n 值超过 4,甚至达到 8 左右,这与早期 Avrami 方程所设定的 n 值 1、2、3 和 4 是有矛盾的.但是, Morgan^[5] 过去曾从理论上阐述过在束状(Sheaf-Like)晶体生长形式时, n 值可以是 5~6,过后 Gell^[6] 也证明了这种结构的存在.当尼龙 66 加入层状硅酸盐时,有可能沿着硅酸盐表面成核并以束状形式生长.因此,其 n 值可以超过 4,且填料含量增加, n 值也略有增加.由此,也看出高聚物的结晶过程比原来 Avrami 用于处理小分子结晶过程的模型要复杂得多.因此,用简单的 Avrami 方程是不能完全描述高聚物的结晶过程.但要指出虽然填料含量增加会使 n 值略有增加,但在所研究的含量范围内其结晶速率的差别不大,这可认为成核剂含量的略微差别对 k 值的影响不大.从图 2 看出,结晶后期实验数据与直线有明显偏离.一般认为,这是因为高聚物结晶过程实际分为两个阶段,主期结晶和次期结晶.通常认为次期结晶是主期结晶之后在残留的非晶区部分和晶区中结构不完善的部分进一步结晶时晶体进一步完善的过程.

假定结晶过程是热活化过程,可以使用下式

Table 1 Values of T_c , ΔT , $t_{\max}$, $t_{1/2}$, n and k

Sample	T_c (°C)	T_m (°C)	ΔT (°C)	$t_{\max}$ (min)	$t_{1/2}$ (min)	n	k (min ⁻ⁿ)
Nylon66	228	261.71	33.71	1.54	1.74	4.32	0.0537
	230	261.71	31.71	1.88	2.14	3.69	0.0368
	232	261.71	29.71	2.38	2.71	3.06	0.0326
	234	261.71	27.71	4.85	3.25	2.72	0.0277
	234	260.49	26.49	1.20	1.23	7.46	0.1085
Nylon66/2.5 wt % mont	236	260.49	24.49	1.56	1.62	6.13	0.0281
	238	260.49	22.49	2.16	2.25	5.52	0.0065
	240	260.49	20.49	3.18	3.30	5.21	0.0012
	234	260.01	26.01	1.17	1.20	8.23	0.1276
	236	260.01	24.01	1.71	1.74	6.85	0.0130
Nylon66/4.5 wt % mont	238	260.01	22.01	2.10	2.13	6.66	0.0037
	240	260.01	20.01	3.18	3.27	6.51	0.0003

计算结晶的表观活化能:

$$k^{1/n} = k_0 \exp(-\Delta E/RT)$$
 (8)

其中, k_0 是与温度无关的常数, R 是普适气体常数, 单位 $\text{J/mol}\cdot\text{K}^{-1}$, ΔE 为结晶的表观活化能. 两边取对数, 得 $\ln k/n = \ln k_0 - \Delta E/RT$. 根据上式, 利用表 1 中数据, 做 $\ln k/n - 1000/T_c$ 直线, 斜率即为 $-\Delta E/R$, 图 4.

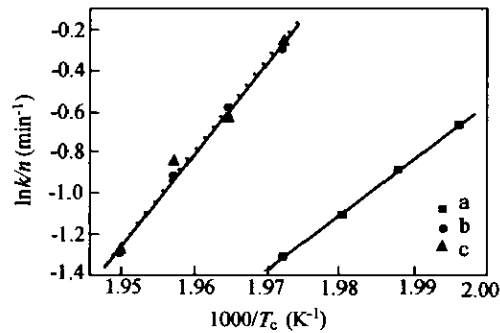


Fig. 4 Plots of $\ln k/n$ versus $1000/T_c$ of samples: (■) nylon66; (●) nylon66/2.5 wt% mont; (▲) nylon66/4.5 wt% mont

从图中得到尼龙 66 的表观活化能为 224.2 kJ/mol, 蒙脱土重量分数为 2.5% 和 4.5% 的复合材料表观活化能分别为 370.3 kJ/mol 和 376.7 kJ/mol, 比纯尼龙 66 高. 我们知道链段运动的活化能在 125 kJ/mol ~ 417 kJ/mol 范围内, 表明这些表观活化能与链段运动、迁移有关. 由于蒙脱土粒子与尼龙 66 基体间的强界面相互作用阻碍了尼龙 66 的链段运动, 因此加入蒙脱土使表观活化能升高.

2.2 非等温结晶过程的研究

2.2.1 各种因素对尼龙 66/蒙脱土复合材料非等温结晶行为的影响 图 5 为含不同重量分数蒙脱土的尼龙 66/蒙脱土复合材料以 10 K/min 等速降温的 DSC 曲线^[7]. 表 2 列出各种含量的复合材料起始结晶温度 $T_{c,i}$, 最大结晶温度 $T_{c,\max}$, 熔点 T_m , $t_{1/2}$, 结晶热焓 ΔH_c 和绝对结晶度 X_c 值.

从表 2 中可以看出, 加入蒙脱土以后, 尼龙 66 的熔点变化不大. 最大结晶温度和起始结晶温度, 分别比纯尼龙 66 高 9 ~ 10 °C 和 5 °C 左右. 半结晶时间缩短 0.4 ~ 0.55 min. 说明加入蒙脱土有利于结晶速率的提高. 而且, 由于蒙脱土起异相成核作用, 高密度的晶核使晶粒变小, 结晶熔融焓降低, 绝对结晶度降低.

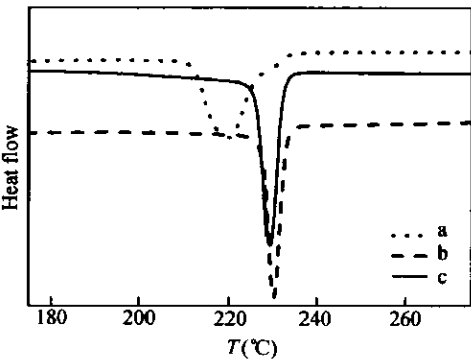


Fig. 5 DSC cooling scans of samples: (·····) nylon66; (---) nylon66/2.5 wt% mont; (—) nylon66/4.5 wt% mont at a cooling rate of 10 K/min

2.2.2 非等温结晶过程对某些方程的适应性性 在非等温结晶中, 实际上高聚物试样是从熔体

Table 2 Crystallization constants of nylon66/mont at a 10 K/min cooling rate

Sample	T_{ci} (°C)	$T_{c,max}$ (°C)	T_m (°C) *	$t_{1/2}$ (min)	ΔH_c	X_c **
Nylon66	226.13	220.17	261.71	0.663	55.86	29.6%
Nylon66/2.5wt% mont	231.93	230.14	260.49	0.113	47.85	26.0%
Nylon66/4.5wt% mont	231.33	229.33	260.01	0.243	45.70	25.4%

* Determined at 10 K/min of increasing temperature rate

** Degree of crystallization

The ΔH_m of PA66 with 100% degree of crystallization is 188.4 J/g^[8]

冷却经历不同温区的结晶过程.对于非等温结晶过程的研究常采用 Ozawa 方程^[9].Ozawa 方程的推导中,把非等温结晶看作是一系列无穷小温区 Avrami 等温结晶过程的组合.

$$\lg[-\ln(1-X_T)] = \lg K_T - n \lg R \tag{9}$$

其中 K_T 为温度 T 时非等温结晶的冷却函数, n 为 Ozawa 指数,它与 Avrami 指数一样与结晶机理有关, R 是冷却速率.

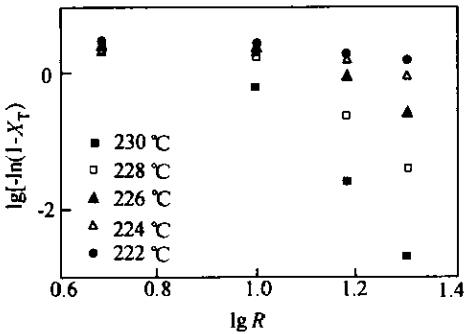


Fig. 6 Ozawa plots of $\lg[-\ln(1-X_T)]$ versus $\lg R$ for nylon66/mont, at mont content of 2.5wt%.

■ 230 °C; □ 228 °C; ▲ 226 °C; △ 224 °C; ● 222 °C

图 6 是蒙脱土重量分数为 2.5% 的尼龙 66/蒙脱土复合材料根据 Ozawa 方程处理的 $\lg[-\ln(1-X_T)] - \lg R$ 的关系曲线.很明显,数据点并没有呈现出平行的直线关系,这将很难决定结晶动力学参数 n ,也无法用来分析在非等温条件下的结晶机理.

导致 Ozawa 方程对该体系不适应性的原因是多方面的.其一,Ozawa 方程在数据处理过程中并没有考虑到次期结晶过程,而实际上 R 范围较大时,不同的冷却速率到达的结晶期也可能不同,如在我们处理的温度范围在某些高冷却速率是在主晶期发生,而低速率特别是 5 K/min 发生在次晶期,因此结晶度与 R 的关系不一定是直线关系.其二,因为 Ozawa 参数与 Avrami 的 n 和 k 值相关,但正如前面等温结晶实验的结果所看到, n 和 k

值是结晶温度的函数;而且,在 R 范围较大时不同的冷却速率到达的结晶期不同,即使在同一温度下 n 和 k 值不可能是常数,自然,Ozawa 参数也不可能是常数;现已表明这些参数除了受到结晶温度区,冷却速率的影响外,它还受到与结晶引起变形的体积函数变化所影响.这些参数的不确定性,即使设定在相同的温度下,也难于积分得到简单的 Ozawa 方程,因此,对于同一样品,假如冷却速率范围较大,对不同的温度 $\lg[-\ln(1-X_T)]$ 和 $\lg R$ 作图,不是平行的直线关系,上述的曲线业已证明了这一点,这就难于用 Ozawa 指数来分析在非等温条件下的结晶机理.所以 Ozawa 方程很难反映实际的结晶过程.

长春应化所的刘结平和莫志深等^[10]把 Avrami 方程和 Ozawa 方程联系在一起对非等温结晶过程进行描述.在非等温结晶过程中,时间 t 与温度 T 有如下关系:

$$t = 1 (T_0 - T)/R$$

式中 T 为 t 时刻的温度, T_0 为结晶开始($t = 0$)时的温度, R 为冷却速率.根据此关系,把 Avrami 方程(3)和 Ozawa 方程(9)联系起来,可知在某一给定的结晶度 a 下存在:

$$\lg[-\ln(1-a)] = \lg k + n \lg t \tag{3}$$

$$\lg[-\ln(1-a)] = \lg K_{(T)} - m \lg R \tag{10}$$

$K_{(T)}$ 为非等温结晶过程的冷却函数, m 为 Ozawa 指数,合并方程(3)和(10)得:

$$\lg R = \lg F_{(T)} - a \lg t \tag{11}$$

式(11)中, $F_{(T)} = [K_{(T)}/K]^{1/m}$, $a = n/m$.根据该方程,在某一相同的结晶度下,以 $\lg R$ 对 $\lg t$ 作图,得到截距为 $\lg F_{(T)}$,斜率为 a 的直线.其中 $F_{(T)}$ 的物理意义是,当结晶时间为一分(或一秒)所测体系达到某一结晶度必须选取的冷却速率值,可见 $F_{(T)}$ 具有明确的物理意义和实际应用意义.

以 $\lg R$ 对 $\lg t$ 作图,得到线性关系, $F_{(T)}$ 和 a 的值可从直线的截距和斜率求得.图 7 是蒙脱土

重量分数为 4.5% 的尼龙 66/蒙脱土复合材料的不同结晶度下的 $\lg R$ 对 $\lg t$ 所作的曲线。

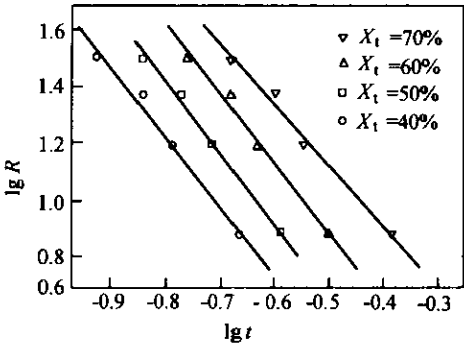


Fig. 7 Plots of $\lg R$ versus $\lg t$ for different relative degrees of crystallinity for nylon66/4.5wt% mont
 $\nabla X_t = 70\%$; $\triangle X_t = 60\%$; $\square X_t = 50\%$; $\circ X_t = 40\%$

从图中可看到线性关系很好, $F_{(T)}$ 和 α 的值容易确定. 表 3 列出了不同重量分数的尼龙 66/蒙脱土复合材料在不同结晶度下结晶动力学参数 $F_{(T)}$ 和 α 的值.

从表 3 中看出, 每一种样品其 α 值几乎相同, $F_{(T)}$ 随着结晶度的增加而增加. 在相同时间内, 对于同一种材料要达到的相对结晶度越大, 其所需的冷却速率越大 ($F_{(T)}$ 值大). 即对于同一种材料, 在相同时间内结晶, 冷却速率越大, 该物质所达到的相对结晶度越大. 同时可以看出, 达到相同的相对结晶度的尼龙 66 和其复合材料, 加填料后 $F_{(T)}$ 值减小. 也就是说, 在相同时间内, 若要让

Table 3 Values of $F_{(T)}$ and α of nylon66/mont at avrious contents

	$X_{(T)} \%$	$F_{(T)}$	α
Nylon66	40	3.58	0.81
	50	4.22	0.80
	60	4.85	0.79
	70	5.56	0.79
Nylon66/2.5wt% mont	40	0.43	0.42
	50	0.49	0.40
	60	0.61	0.41
	70	0.84	0.45
Nylon66/4.5wt% Mont	40	1.24	0.59
	50	1.43	0.59
	60	1.54	0.57
	70	1.78	0.56

到同一相对结晶度, 加填料比不加填料所需的冷却速率小. 换言之, 在相同的冷却速率条件下, 加入填料缩短结晶时间. 但填料进一步增加, 由于界面相互作用增强, 阻碍链段运动或结晶的生长速率, 导致 $F_{(T)}$ 值增加, 若要达到同一相对结晶度, 就需要加快冷却速率. 总之, 用刘结平-莫志深方程克服了 Ozawa 方程的一些不足, 较好的解释了尼龙 66/蒙脱土复合材料的非等温结晶过程. 而且, $F_{(T)}$ 值具有明确的物理意义, 即当结晶时间相同体系达到某一结晶度所必须选取的冷却速率值. 这对于控制一定结晶度的制件所采用的冷却工艺也具有实际意义.

REFERENCES

1 Usuki A, Kojima Y, Mawasumi K. J Mater Res, 1993, 8: 1179 ~ 1183
2 Liu Limin, Qi Zongneng, Zhu Xiaoguang. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 71: 1133 ~ 1138
3 Li Qiang (李强), Zhao Zhudi (赵竹第), Ou Yuchun (欧玉春), Qi Zongneng (漆宗能). Acta Polymeric Sinica (高分子学报), 1997, (2): 188 ~ 193
4 Fisher J C, Hollomon J H, Turnbull D. Journal of Applied Physics, 1948, 19: 775 ~ 784
5 Morgan L B. Trans Roy Soc, (London) A-247, 1954: 13 ~ 13
6 Geil P H. Polymer Review. Vol 5. New York: Interscience Publ, 1963
7 Ke Linping (柯林萍), Yang Mingshu (阳明书), Wu Changyong (吴长勇). Materials Science & Technology (材料科学与工艺), 2001, 9(3): 319 ~ 321
8 Brandrup J, Lmmergut E H. Polymer Handbook. 2nd Ed. New York: Wiley-Interscience, 1975
9 Ozawa T. Polymer, 1971, 12: 150 ~ 158
10 Liu Jieping (刘结平), Mo Zhishen (莫志深). Acta Polymeric Sinica (高分子学报), 1993, (1): 1 ~ 6

NON-ISOTHERMAL AND ISOTHERMAL CRYSTALLIZATION BEHAVIOR FOR NYLON66/MONTMORILLONITE COMPOSITES

KE Linping, YANG Mingshu, ZHANG Shimin

(*State Key Laboratory of Engineering Plastics, Center for Molecular Science, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*)

SU Quansheng

(*Liaoyang Petrochemical Fibre Co., China National Petroleum Corporation, Liaoyang 111003*)

Abstract Nylon66/montmorillonite composites with 2.5 wt% and 4.5 wt% clay loading have been prepared by melt process. Non-isothermal and isothermal crystallization behavior of the samples has been investigated by dynamic scanning calorimeter (DSC), compared with that of pure nylon66. The results have shown that the presence of montmorillonite particles displays a high propensity to nucleate nylon66 crystallization and enhances the crystallization rate of nylon66. But the strong interaction between nylon66 and montmorillonite restricts the motion of nylon macromolecular segments, which thus leading to the increase of the activation energy of crystallization. The behavior of crystallization with the different filler contents has changed slightly. And the temperature range from 228 °C to 234 °C is an insensitive-temperature region of crystallization for composite. Liu's method is suitable for investigating the non-isothermal process, but Ozawa's method is not.

Key words Nylon66, Montmorillonite, Isothermal crystallization behavior, Non-isothermal crystallization behavior