

尼龙 1218 的等温及非等温结晶动力学研究*

高光辉 李卫华 颜德岳**

(上海交通大学化学化工学院 上海 200240)

摘 要 采用示差扫描量热计 DSC 考察了一种新型长烷基链偶偶尼龙-尼龙 1218-自熔体的结晶过程,分别利用 Avrami 方程和 Ozawa 方程对等温及非等温结晶动力学进行了描述与研究,计算了相关的结晶动力学参数,得出相应的结晶机理.最后计算了等温结晶活化能和非等温结晶活化能,依此得到烷基链段长度与尼龙结晶过程有密切关系.

关键词 尼龙, 结晶动力学, DSC

脂肪族聚酰胺,俗称尼龙,是一种广泛应用的工程塑料.尼龙通常分为单尼龙和双尼龙,单尼龙由内酰胺或氨基酸聚合而成,双尼龙由二元胺和二元酸缩聚制得.在双尼龙中,根据合成尼龙的单体不同,又可分为偶偶尼龙、奇偶尼龙及奇奇尼龙等.尼龙 1218 是一种新型的长烷基链偶偶尼龙材料,其熔点低、吸水率低、冲击性能良好,应用前景十分可观.高聚物的晶体结构是高分子聚集态的一种特殊结构,它决定着聚合物的本体性质,也与实际应用材料的性能存在密切关系.结晶动力学的研究则为阐明聚合物的结晶机理与晶体形成过程提供理论的依据,对研究材料的结构与性能关系也具有一定的现实指导意义.目前关于长烷基链偶偶尼龙的结晶动力学研究只限于已经工业化的尼龙 1012^[1],而对于更长碳链的偶偶尼龙鲜有报道.

本文利用 DSC 对尼龙 1218 的等温结晶和非等温结晶动力学进行跟踪研究,得出其在不同条件下的结晶机理,并结合前人对其它长烷基链偶偶尼龙的研究成果,揭示出尼龙分子链中酰胺基团间的烷基链长度对尼龙结晶过程的影响.

1 实验部分

1.1 原料及来源

十八烷二酸,东京化成工业株式会社,直接使用.1,12-十二烷基二胺,98%,Aldrich Chemistry Company,直接使用.

1.2 尼龙合成与试样处理

以十八烷二酸和 1,12-十二烷基二胺为原料,采用常规的熔融缩聚法合成尼龙 1218.该样品的特性粘数为 88 mL/g(在浓度为 1 g/100 mL 的二氯乙酸溶液中于 $(25 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ 下测得),其粘均分子量为 2.0×10^4 .熔点(T_m)为 172°C 和玻璃化转变温度(T_g)为 59°C .

在平板硫化机将此合成尼龙压制成 0.2 mm 厚的薄膜,切取约为 3 mg 样品用于 DSC 测试.

1.3 测试方法及条件

DSC 测试在 Perkin Elmer 公司的 Pyris-1 Series 示差扫描量热仪上进行.用纯铟(In)和纯锌(Zn)标定,在氮气保护下工作.等温结晶是将样品以 20 K/min 速率升温至 220°C 后停留 10 min,再以 100 K/min 的速度迅速降温至预先设定的等温结晶温度(T_c),在此温度下进行等温结晶 30 min,得到等温结晶曲线.非等温结晶则是将样品以 20 K/min 升温至 220°C 后停留 10 min,再以设定的降温速度(2.5 K/min, 5 K/min, 10 K/min, 20 K/min, 40 K/min)降至 30°C ,得到非等温结晶曲线.

2 结果与讨论

2.1 等温结晶动力学分析

结构规整的聚合物在玻璃化转变温度(T_g)和熔融温度(T_m)所限定的温度范围可出现等温结晶现象.图 1 给出了尼龙 1218 在各所示温度下的等温结晶曲线.从图中可以看出,在不同的温度

* 2003-05-16 收稿,2003-07-28 修稿;** 通讯联系人

下,结晶曲线均为单峰,并且随着温度的升高,尼龙 1218 结晶放热峰峰位向长时间方向移动,同时峰形趋于平缓.这是因为结晶温度越低,体系的粘度越高,结晶开始得就越早,结晶过程也加快;相反,结晶温度越高,结晶开始就越慢,特别是结晶温度接近熔点时,大分子链段的微布朗运动加剧,不利于链段的聚集成核,因此更难于结晶.图 2 给出了尼龙 1218 样品在等温结晶过程中的相对结晶度随时间的变化关系.

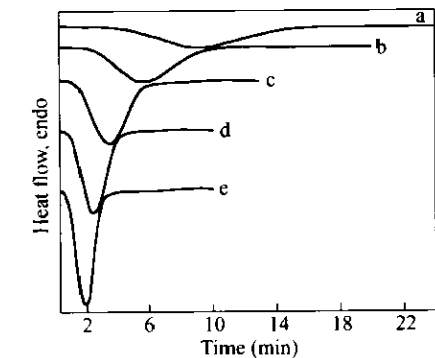


Fig. 1 Heat flow versus time during isothermal crystallization of nylon1218 at different crystallization temperatures by DSC
a)163℃; b)161℃; c)159℃; d)157℃; e)155℃

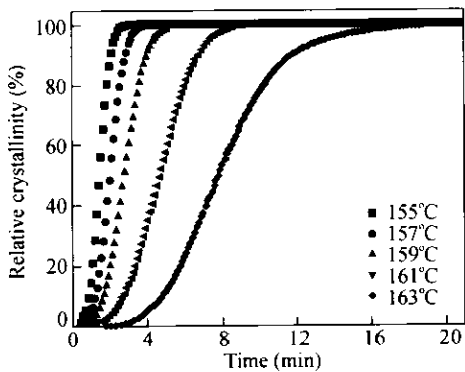


Fig. 2 Relative crystallinity at different time in the process of isothermal crystallization of Nylon 1218

目前,对于聚合物的等温结晶过程的研究最常用 Avrami 方程^[2,3]:

$$1 - X_t = \exp(1 + Kt^n)$$

或者: $\lg[-\ln(1 - X_t)] = n \lg t + \lg k$

式中 X_t 为 t 时刻的相对结晶度(结晶分数), K 为与温度有关的结晶速率常数, n 称为 Avrami 指数,它与晶体的成核机制和结晶形态的生长方式有关,其数值等于结晶生长的空间维数和成核过程的时间维数之和.高聚物从熔体中结晶是由成核过程控制,而成核过程又可以分为均相成核和

异相成核.均相成核是熔体中的高分子链段由于自由热运动而引起的局部有序区引发结晶的过程,异相成核则是以外来杂质、未能完全熔融的残余聚合物晶体、分散于熔体中的不熔固体微粒或者容器表面为中心,吸附熔体中的高分子链进行有序排列而引发结晶.由此可见,均相成核具有时间依赖性,其时间维数为 1,而异相成核则与时间无关,其时间维数为 0.因此,对于三维生长的球晶来说,均相成核 $n = 4$,异相成核 $n = 3$.

图 3 为尼龙 1218 的 $\lg[-\ln(1 - X_t)]$ 与 $\lg t$ 的曲线.对该曲线进行拟和可以求得 Avrami 指数 n 和结晶速率常数 K (列于表 1 中).从中可以看出 n 值介于 2.8 到 3.4 之间,可以表明尼龙 1218 是以三维生长的球状晶体^[4].此外,部分结晶温度下的 Avrami 指数偏低,这说明其球晶的生长并不一定总是以球形对称的方式生长的^[5],或者是由于一些不完善的晶体存在而导致的二次结晶现象^[6].

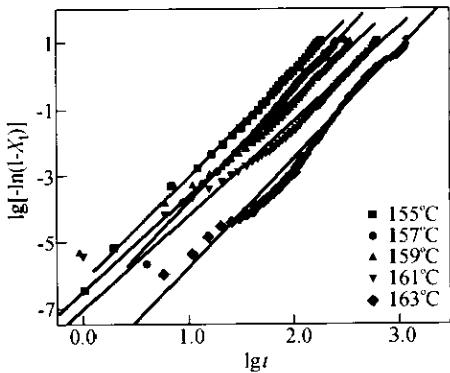


Fig. 3 Plot of $\lg[-\ln(1 - X_t)]$ versus $\lg t$ for isothermal crystallization at indicated temperatures

除了曲线拟合法以外,还可以利用半结晶期法求 n 和 K .众所周知,聚合物结晶的半结晶期($t_{1/2}$)是指等温结晶过程中相对结晶度到达 50% 时所需要的结晶时间,它可以从图 2 中直接得出.利用 Avrami 方程可以求得:

$$K = \frac{\ln 2}{t_{1/2}^n}$$

以及: $S_{1/2} = \frac{n \ln 2}{2}$

其中, $S_{1/2}$ 为非结晶分数与时间对数关系的斜率,联立以上两个方程也可求出 Avrami 方程的两个参数 n 和 K (列于表 1 中).经比较,两种方法求得的 Avrami 指数比较吻合.

在结晶学上,聚合物的结晶速率(G)通常采

用半结晶期的倒数来表示,即 $G = \tau_{1/2} = 1/t_{1/2}$.此外,聚合物的最大结晶时间 $t_{\max}$ 也是一个重要的动力学参数,它是指在不同的等温结晶温度下,试样从开始结晶到速率达到最大值时所需要的结晶时间.在 $t_{\max}$ 时, $dH/dt = 0$,由图 1 直接得出.另外, $t_{\max}$ 也可以由 Avrami 方程得到的参数计算:

$$t_{\max} = \left[\frac{n-1}{nK} \right]^{1/2}$$

由表 1 可知,用两种方法得到的 $t_{\max}$ 相差不大,这说明 Avrami 方程的确能很好地描述尼龙 1218 的等温结晶动力学过程.

Table 1 Parameters of the isothermal crystallization of nylon 1218					
$T_c(^{\circ}\text{C})$	155	157	159	161	163
n^a	3.11	3.35	2.88	2.83	3.27
$\lg K^a$	-6.16	-7.17	-6.54	-7.06	-9.07
$S_{1/2}$	1.143	1.169	1.163	1.166	1.178
$t_{1/2}(\text{s})$	85.98	120.05	165.96	281.04	468.05
$G(\text{s}^{-1})$	0.0116	0.0083	0.0060	0.0036	0.0021
n^b	3.29	3.37	3.36	3.36	3.40
$\lg K^b$	-6.52	-7.16	-7.61	-8.39	-9.24
$t_{\max}^c(\text{s})$	84.96	118.02	162.96	275.04	446.04
$t_{\max}^d(\text{s})$	81.30	121.04	167.66	284.23	469.38
$t(\text{s})$	198.00	259.98	352.98	647.04	1211.04
$Xt_{\max}(\%)$	48.19	48.616	48.325	47.627	44.498

^a Calculated from the Avrami parameters
^b Calculated from the half time of crystallization
^c Determined from the Fig. 1
^d Calculated from the above formula

根据 Arrhenius 方程^[7]可以计算聚合物的结晶活化能:

$$K^{1/n} = K_0 \exp(-\Delta E/RT_c)$$

K_0 为与温度无关的指前因子, ΔE 为活化能, T_c 为结晶绝对温度, R 为气体常数.由 $(1/n)\ln K$ 对 $1/T$ 作图(图 4)可得到 $\Delta E/R$.由此可得,尼龙 1218 熔体等温结晶的活化能为 259.44 kJ/mol,低于尼龙 1012 熔体等温结晶时的结晶活化能^[1] (264.4 kJ/mol),更远远低于尼龙 11 熔体等温结晶时的结晶活化能^[8] (394.6 kJ/mol).结晶活化能反映了聚合物结晶的难易程度,说明在同等条件下,单体烷基链越长的尼龙就越容易结晶,而且长烷基链偶偶尼龙比单尼龙更容易结晶.

2.2 非等温结晶动力学的研究

目前,对于各种材料的等温结晶动力学研究已经趋于完善,Avrami 方程已经得到公认,但是,在实际的生产中,特别是在聚合物的加工过程中,通常是在非等温条件下进行的,因此,对材料的非

等温结晶的研究更具有实际意义.然而,由于非等温结晶要综合考虑温度与时间的关系,其结晶过程也非常复杂.迄今为止,已有十几种有关非等温结晶动力学数据的处理方法,包括 Ozawa 法^[9]、Ziabicki 法^[10]、Jerriorny 法^[11]、Mandelkern 法^[12]、Patel 等^[13]提出的 Nakamura 方程等.本文就是依据较为常用的是 Ozawa 法对尼龙 1218 的非等温结晶动力学进行研究.

图 5 为尼龙 1218 在不同降温速率下非等温结晶的 DSC 曲线.可以看出,在不同的降温速率下,尼龙 1218 的结晶放热峰均为单峰,并且随着降温速率的增加,峰位逐渐向着低温方向移动,峰形变宽.图 6 给出了尼龙 1218 在非等温结晶过程中相对结晶度随温度的变化曲线.

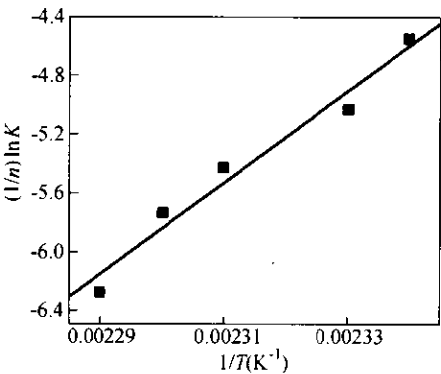


Fig. 4 $(1/n)\ln K$ versus $1/T_c$ for Avrami parameter K deduced from isothermal crystallization data

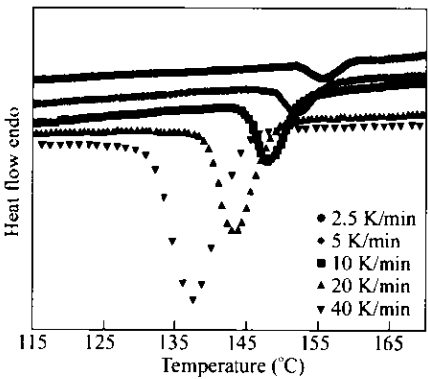


Fig. 5 Heat flow versus temperature during nonisothermal crystallization of nylon 1218 at different cooling rates by DSC

对于非等温结晶过程而言,结晶时间 t 与温度 T 有如下关系:

$$t = \frac{1}{\varphi} \ln \frac{T_0 - T}{\varphi}$$

式中 T 为时刻 t 的温度, T_0 为 $t = 0$ 时的温度, φ 为冷却速率.因此,利用上式可将图 6 所示的

$X(T)$ - T 关系曲线转变为 X_t - t 曲线,如图 7 所示.

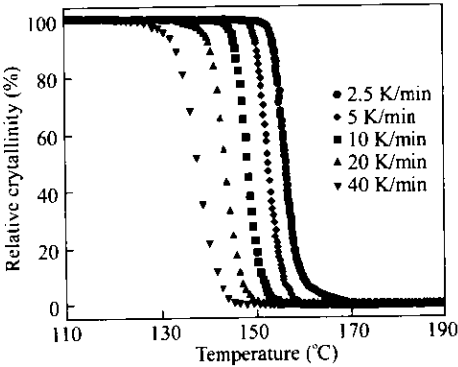


Fig. 6 Relative crystallinity X_t at different crystallization temperature in the process of nonisothermal crystallization of nylon 1218

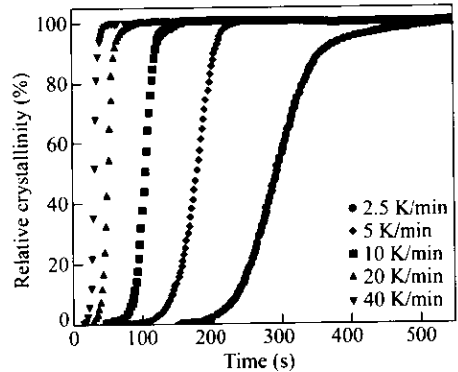


Fig. 7 Relative crystallinity X_t at different crystallization time in the process of nonisothermal crystallization of nylon 1218

在非等温结晶过程中涉及到其它一些重要的参数,包括结晶初始温度(T_0)、结晶末期温度(T_f)、峰温(T_p)、峰温时对应的结晶时间(t_{max})、峰温时对应的相对结晶度(X_t)以及结晶焓(ΔH)等等.表 2 列出了非等温过程中的部分参数.图 8 是 T_0 、 T_p 、 T_f 与降温速率 φ 之间的关系曲线,从中可以看出,在结晶速率较大的情况下(如大于 10 K/min), T_0 、 T_p 、 T_f 与降温速率成很好的线性关系,随着降温速率的增大,结晶温度按照 T_0 、 T_p 、 T_f 的顺序而降低,并且下降的速度也逐渐加快(即直线的斜率变大).这就说明,降温速率越快,其分子链在结晶时进行排列的规则有序性就越差,因此就会出现成核滞后,并进而推迟初始结晶,从而使初始结晶温度向低温移动.反之,降温速率减慢,聚合物的分子链活动能力越强,因而有充分的时间形成晶核并进行有序排列,所以在较高的温度下也可以发生初始结晶.

Ozawa 方程一般表达式:

$$\ln(1 - X_t) = - F(T) \varphi^m$$

以及: $\lg[-\ln(1 - X_t)] = \lg F(T) - m \lg \varphi$

其中, X_t 为温度为 T 时的相对结晶度; $F(T)$ 为非等温结晶过程的冷却函数; φ 为降温速率; m 为 Ozawa 指数,与 Avrami 指数的意义相同.

Table 2 Parameters of the nonisothermal crystallization of nylon 1218

φ (K/min)	2.5	5	10	20	40
T_0 (°C)	160.4	157.7	158.3	151.2	147.3
T_f (°C)	152.1	148.1	143.2	137.2	128.4
T_p (°C)	155.7	152.0	148.0	143.2	137.4
t_{max} (min)	5.06	3.08	1.77	0.86	0.52
ΔH_c (J/g)	59.036	56.407	60.343	67.447	66.474
X_t (%)	59.9	61.8	55.1	54.2	52.2

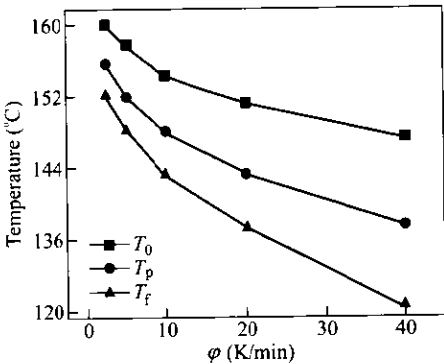


Fig. 8 T_0 、 T_p 、 T_f versus rate of cooling speed(φ) in the process of nonisothermal crystallization of nylon1218

我们根据上式对尼龙 1218 的非等温结晶过程进行了处理,图 9 即为对于某一温度下的 $\lg[-\ln(1 - X_t)]$ 对 $\lg \varphi$ 作图.显然,从整体范围来看,二者的线性关系较差,这种偏离可能是由于不同的降温速率导致体系中晶核数量与密度的差异.然而,如果忽略较小的降温速率所对应的数据,例如当降温速率超过 5 K/min,二者的线性程度是相当好的.因此,我们在研究尼龙 1218 非等温结晶过程中,不仅验证了 Ozawa 方程的正确性,而且得出了在研究长碳尼龙非等温结晶过程中具体的适用条件.如果把尼龙 1218 非等温结晶看成是无数个等温结晶过程的迭加,由图 9 的拟和曲线中可以得到 Ozawa 参数(见表 3).可见,Ozawa 指数 m 接近于 4,说明尼龙 1218 在等速降温结晶过程中主要是以均相成核方式的三维生长的晶形.另外,非等温结晶的 Ozawa 指数 m 高于等温结晶的 Avrami 指数 n ,这与以前的研究结果相一致^[1].

Table 3 Parameters of Ozawa equation of nylon1218						
<i>T</i> (K)	418	421	422	423	424	428
<i>m</i>	3.989	3.840	4.027	4.105	4.207	3.949
lg <i>F</i> (<i>T</i>)	4.526	3.715	3.523	3.343	3.162	1.977

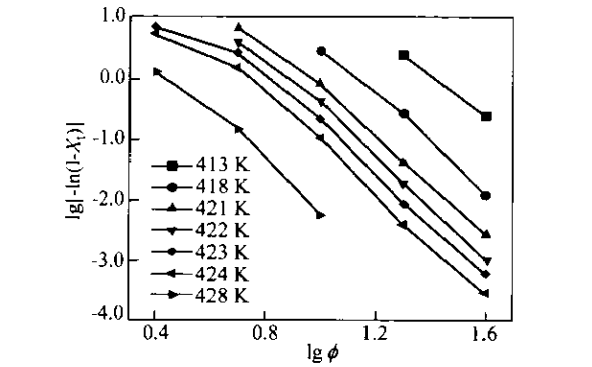


Fig. 9 Ozawa plot of $\lg[-\ln(1-X_t)]$ versus $\lg\phi$ at the indicated temperature

非等温结晶过程中, $\lg F(T)$ 是温度的函数. 图 10 是尼龙 1218 非等温结晶的 $\lg F(T)$ 对 T 的关系曲线, 从中可以得出 $\lg F(T)$ 与温度具有非常好的一致性, 并得到:

$$\lg F(T) = 108.69 - 0.249 T$$

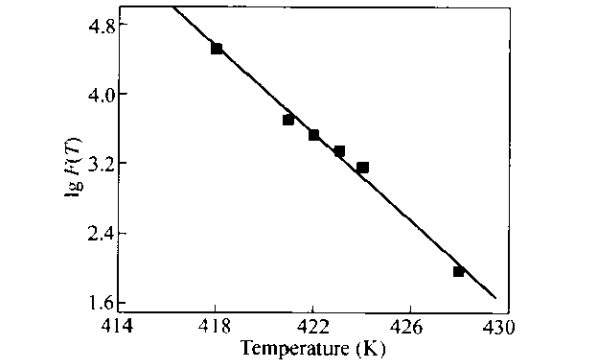


Fig. 10 $\lg F(T)$ versus T in the process of nonisothermal crystallization of nylon1218

聚合物非等温结晶活化能常用 Kissinger 方程^[14]:

$$\frac{d[\ln(\phi T_p^2)]}{d(1/T_p)} = -\frac{\Delta E}{R}$$

R 为气体常数, T_p 为图 5 中的峰温, 将 $\ln(\phi/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 作图 (如图 11 所示) 得到直线的斜率为 $(\Delta E/R)$. 由此计算出尼龙 1218 非等温结晶活化能为 215.89 kJ/mol, 比尼龙 1218 等温结晶的活化能 259.44 kJ/mol 要低.

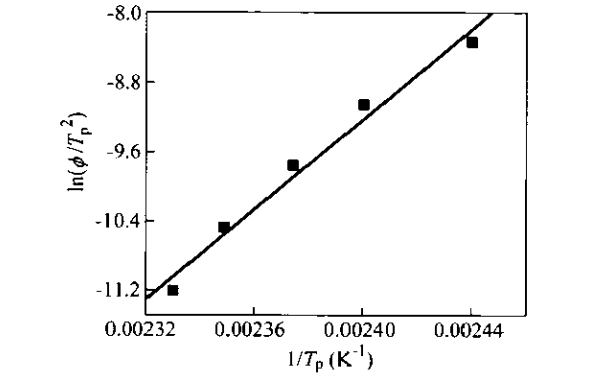


Fig. 11 Kissinger plots for evaluating nonisothermal crystallization activation energy

综上所述, 依据经典的聚合物结晶动力学理论——Avrami 方程和 Ozawa 方程——对长烷基链偶尼龙 1218 的等温及非等温结晶动力学过程分别进行了研究. 结果发现, Avrami 方程非常适用于尼龙 1218 的等温结晶过程, 其 Avrami 指数 n 值约等于 3, 说明该样品在等温结晶过程中以三维方式生长成球形晶体. Ozawa 方程则在降温速率较大时适用于尼龙 1218 的非等温结晶过程, 并且在非等温结晶过程中以均相成核方式形成三维生长的晶体. 此外, 我们还利用 Arrhenius 方程和 Kissinger 方程分别计算了尼龙 1218 的等温结晶活化能和非等温结晶活化能. 对于单体烷基链越长的尼龙就越容易结晶, 而且长烷基链偶尼龙比单尼龙更容易结晶.

REFERENCES

1 Li Yongjin, Zhu Xinyuan, Yan Deyue. Polymer Engineering and Science, 2000, 40: 1989 ~ 1996
2 Avrami M. J Chem Phys, 1939, 7: 1103 ~ 1119
3 Avrami M. J Chem Phys, 1940, 8: 212 ~ 220
4 Ozawa T. Polymer, 1971, 12: 150 ~ 161
5 Wunderlich B. Macromolecular Physics. New York: Academic Press, 1980. 23 ~ 72
6 Dietz W. Coll Polym Sci, 1981, 259: 413 ~ 421
7 Cebe P, Hong S D. Polymer, 1986, 27: 1183 ~ 1193
8 Liu S Y, Yu Y N, Zhang H F, Mo Z S. J Appl Polym Sci, 1998, 70: 2371 ~ 2380

- 9 Ozawa T. J Therm Anal, 1970, 2: 301 ~ 324
- 10 Ziabicki A, Jarecki L. Colloid and Polymer Science, 1978, 256: 332 ~ 342
- 11 Jeziorny A. Polymer, 1978, 19: 1142 ~ 1144
- 12 Mandelkern L. Crystallization of Polymers. New York: McGraw-Hill, 1964. 254 ~ 271
- 13 Patel R M, Bheda J H, Spruiell J E. J Appl Polym Sci, 1991, 42: 1671 ~ 1684
- 14 Kissinger H E. J Res Natl Stds, 1956, 57: 217 ~ 219

INVESTIGATION ON CRYSTALLIZATION KINETICS OF NYLON 1218

GAO Guanghui, LI Weihua, YAN Deyue

(College of Chemistry and Chemical Technology, JiaoTong University, Shanghai 200240)

Abstract The crystallization kinetics has been investigated by differential scanning calorimetry for polyamide 1218, a novel even-even nylon with long alkyl segments. Avrami equation and Ozawa approach have been adopted to study both the isothermal and non-isothermal processes. It is shown that the Avrami equation is applicable for isothermal crystallization very well, and the calculated Avrami index n is 3, which demonstrates that the crystallization of nylon 1218 is growing with global tridimensional crystals in this situation. As for the non-isothermal crystallization, the Ozawa method only fits at fast cooling rates, and the calculated Ozawa index m is 4, which indicates nylon 1218, in non-isothermal terms, may crystallize by a way of homogeneous nucleation and tridimensional growth. In addition, the activation energies for isothermal and non-isothermal crystallization have been determined according to the Arrhenius and Kissinger methods, respectively. A comparison of the activation energy values of nylon 1218 with those of nylon 1012 and nylon 11 indicates that at same conditions an increase of the alkyl segment length in the nylon molecules is beneficial to their crystallization, and the even-even nylons with long alkyl segments are easier to crystallize than the single nylons.

Key words Nylon, Crystallization kinetics, DSC