

· 研究简报 ·

尼龙 1010 非等温结晶动力学与机理研究*

朱诚身 王经武 李卓美

(郑州大学材料工程系 郑州 450052) (中山大学高分子研究所 广州 510275)

关键词 尼龙 1010, 非等温结晶动力学, 结晶机理, 动力学结晶能力

尼龙 1010 的结晶动力学, 无论是等温还是非等温, 研究都很少. 1979 年陈寿羲^[1]在一篇综论中报道了用膨胀计法研究尼龙 1010 的等温结晶 Avrami 曲线, 但没报道结果. 近来黄雪英等^[2]用 DSC 研究了不同热历史的尼龙 1010 等温结晶动力学. 薛小芙等^[3]则用 DSC 研究了冷却速率 a 为 $2.5 \sim 40^\circ\text{C}/\text{min}$ 时尼龙 1010 熔体非等温结晶动力学, 求得的结晶速率常数为 $0.011 \sim 1.121$; Avrami 指数为 $11 \sim 3$; 比动力学结晶能力 G_c 为 $0.192 \sim 0.552$, 变化均较大.

有关非等温结晶动力学数据的处理方法, 已有十多种^[4], 但仍没有一个被公认的方案. 较常用的有 Ozawa (小沢丈夫)^[5]和 Jeziorny^[6]法. Ozawa 法实际上是通过几个线性降温过程求得对应于不同结晶温度时的等温结晶动力学参数. 因涉及到不同冷却速率时的 DSC 曲线, 对应于同一结晶温度时所得的数据往往只有很有限的几个点, Ozawa 本人的工作^[5]就是只通过三点, 甚至两点来作直线, 这样任意性太大, 同时对高冷却速率 ($>10^\circ\text{C}/\text{min}$) 时不适合. 薛小芙^[3]的工作就不符合 Ozawa 方程. Jeziorny 法^[6]因只涉及到一个冷却速率时的 DSC 曲线, 数据处理要简单得多, 一般都能得到较好的线性关系^[6~8]. 但此法对结晶速率常数所作的冷却速率校正却过于武断, 物理意义不明.

Бороховский^[9]提出的相似于 Avrami 方程的近似公式

$$X = 1 - \exp[-Z(at)^n] \quad (1)$$

与 Jeziorny 法类似, 只是将时间 t 改为冷却速率 a 与 t 的乘积 at , at 的物理意义明确, 为对比时间, 相当于单位冷却速率 ($1^\circ\text{C}/\text{s}$) 时的结晶时间. 将式 (1) 整理并取双对数得

$$\lg[-\ln(1-X)] = \lg Z + n \lg(at) \quad (2)$$

式中 X 为 t 时的结晶转化分数. 作 $\lg[-\ln(1-X)] \sim \lg(at)$ 图, 应得直线, 由斜率可求得时间指数 n , 由截距可求得速率常数 Z .

实验样品为尼龙 1010 粒料, 开封化工三厂产, II 型, $\eta_r = 2.1$, $T_m = 203^\circ\text{C}$. 用 Perkin-Elmer DSC-2C 差示扫描量热计, 将约 8mg 样品置于铝坩埚中, N_2 气流保护下快速升温到 503K, 恒温数分钟后分别以 $10 \sim 320\text{K}/\text{min}$ 的速率冷却到 230K.

* 1992-10-23 收稿; 1995-06-25 修回; 河南省青年自然科学基金资助项目

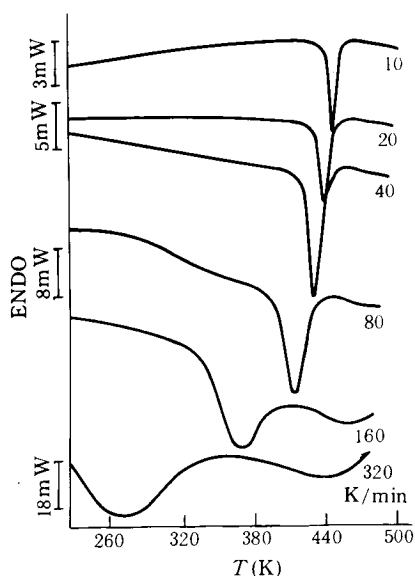


Fig.1 DSC curves of nylon 1010 with different cooling rates

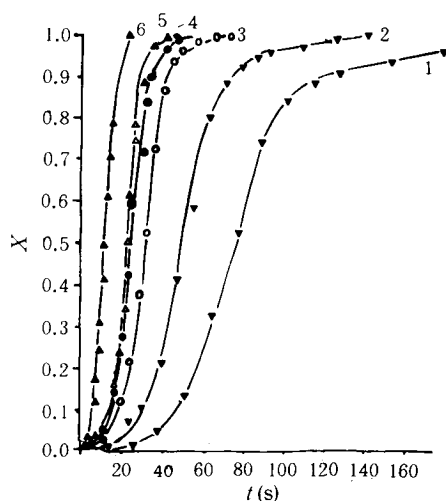


Fig.2 Plots of X vs t for nylon 1010 at different cooling rates

1—10 K/min 2—20 3—40 4—80
5—160 6—320

1 降温速率对结晶时间的影响

图 1 为不同冷却速率 a 时尼龙 1010 的 DSC 结晶曲线. 将放热峰偏离基线的点取作时间原点, 用计算机分峰求得对应于时间 t 时的转化分数 X , 作不同冷却速率时的 $X \sim t$ 图, 如图 2, 得一系列 $X \sim t$ 曲线. 沿 $X=0.5$ 处作平行于 t 轴的直线, 与各曲线交点处作 t 轴垂线, 垂足即为各冷却速率时的半结晶期 $t_{0.5}$, 其大小反映了结晶时间的长短, 数据列于表 1 作 $\ln t_{0.5} \sim \ln a$ 图, 得直线, 其方程为:

$$\ln t_{0.5} = 5.50 - 0.52 \ln a \quad (3)$$

则

$$t_{0.5} = 2.45 \times 10^2 a^{-0.52} \quad (4)$$

可见随冷却速率 a 增大, 结晶时间呈指数下降.

2 非等温结晶动力学参数

由式 2 作 $\lg[-\ln(1-X)] \sim \lg(at)$ 图, 得不同 a 时的结晶动力学曲线, 如图 4. 可见, 结晶前期线性很好, 但到结晶后期均有一转折点, 也大致成直线, 与前段的斜率不同, 是由于次级结晶 a 所致. 分别求得前段的斜率 n 及截距 $\lg Z$, 结果列于表 1.

结晶前段主要是初级结晶, 由表 1 可知, 其 Avrami 指数 n 接近于 4; 冷却速率由 10 增加到 320 K/min, n 在 3.24 ~ 4.29 之间波动, 没有明显的变化规律, 六个冷却速率时的平均值为 3.71 ± 0.35 , 接近于 4 时对应的结晶机理为均相成核, 三维生长. n 不随 a 的增大有明显变化, 说明在很宽的冷却速率范围内, 尼龙 1010 的结晶成核与生长机理, 在初级结晶阶段是相似的, 没有大的变化.

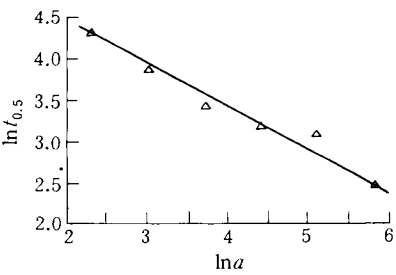


Fig.3 Plots of $\ln t_{0.5}$ vs $\ln a$ for nylon 1010

结晶前期速率常数可由直线截距求得. 随 a 增大, 截距 $\lg Z$ 先由 10 K / min 时的 -4.37 , 降低到 160 K / min 时的 -6.69 , 然后又略升高, 平均值为 -5.64 ± 0.87 , 变化范围在 1 ~ 2 个数量级, 比较接近. 而相同数据由 Jeziorny 法处理变化达 44 个数量级. 可见 Бороховский 法比 Jeziorny 法更合理, 是一个较好的非等温结晶动力学处理方法.

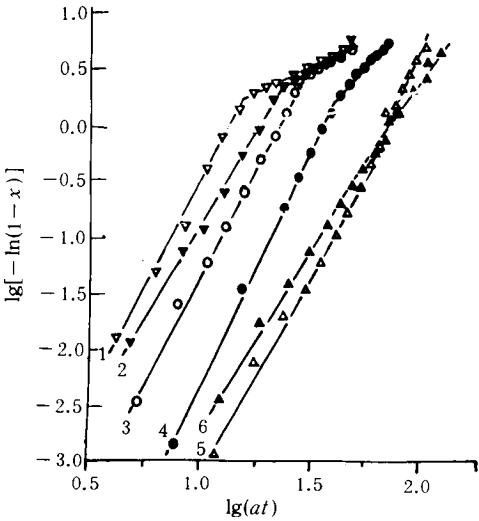


Fig.4 Plots of nonisothermal crystallization kinetics of nylon 1010
1 - 10 K / min 2 - 20 3 - 40 4 - 80 5 - 160
6 - 320

Tab.1 Parameters of nonisothermal crystallization kinetics of nylon 1010

a (K / min)	10	20	40	80	160	320
$t_{0.5}$ (s)	75	48	31	24	22	12
D (K)	6.89	9.14	11.4	20.2	38.7	64.8
$\lg Z$	-4.37	-4.92	-5.25	-6.64	-6.69	-5.97
n	3.89	3.42	3.89	4.29	3.54	3.24
$G \times 10^3$ (K / s)	1.48	2.15	3.62	3.36	3.94	9.05
G_c	0.648	0.627	0.659	0.541	0.608	1.17

3 动力学结晶能力

由 Ziabicki^[10] 提出的动力学结晶能力 G , 经 Jeziorny^[6] 的发展, 计算方法已非常成熟:

$$G = \int_{T_g}^{T_m} K(T) dT = (\pi / \ln 2)^{1/2} K_{\max} D / 2 \tag{5}$$

式中 K 和 $K_{\max}$ 分别为 Ziabicki 速率常数和最大结晶速率常数; D 为结晶 DSC 峰半高宽; T_m 、 T_g 为熔点和玻璃化转变温度. G 表征了在整个结晶结度范围内 ($T_m \sim T_g$) 的转化程度, 可作为不同物质结晶能力的比较量度, 考虑到冷却速率需对 G 进行适当修正:

$$G_c = G / a \tag{6}$$

G_c 为单位冷却速率时的比动力学结晶能力, 是一个无量纲量, 表征单位冷却速率时在整个结晶范围内聚合物的转化程度, 一般为一常数. 表 1 给出了结晶峰半高宽 D 以及 G 和 G_c 值, 由表中可见, G 随 a 增大逐步增高, G_c 除 $a=320\text{ K/min}$ 时较大外, 其余均比较接近, 其平均值为 0.617 ± 0.042 . $a=320\text{ K/min}$ 时 G_c 偏离的原因可能与刚开始结晶就迅速被冻结有关.

综上所述可知, 由 Бороховский 方程^[9] 得到的结晶动力学参数, 较好地解释了尼龙 1010 非等温结晶过程中的成核与生长机理, 是一种比较好的聚合物非等温结晶动力学处理方法. 由此求得的结晶动力学参数 Z 和 n 以及比动力学结晶能力 G_c , 是聚合物非等温结晶的特征参数, 基本上不受冷却速率的影响.

参 考 文 献

- [1] 陈寿羲. 化学通报, 1979, (1): 79
- [2] 黄雪英, 朱诚身, 莫志深等. 高分子学术报告会预印集, 长春: 1992, 408
- [3] 薛小芙, 杨宝泉, 莫志深. 高分子学报, 1993, (5): 589
- [4] 朱诚身, 潘鉴元. 塑料加工应用, 1989, (1): 11
- [5] Ozawa T. *Polymer*, 1971, **12**: 150
- [6] Jeziorny A. *Polymer*, 1978, **19**: 1142
- [7] 潘鉴元, 朱诚身, 冯榕萌. 中山大学学报[自然科学论丛(7)] 化学论文集, 1985, 21
- [8] 廖凯荣, 莫 彬. 中山大学学报(自然科学版), 1989, **28**(2): 45
- [9] Бороховский В А. *Всeмoл Coeg Kpa Cood*, 1975, **XVII**(1): 35
- [10] Ziabicki A. *Colloid Polym Sci*, 1974, **252**: 207; 1978, **256**: 332

STUDY ON THE NONISOTHERMAL CRYSTALLIZATION KINETICS AND MECHANISM OF NYLON 1010

ZHU Chengshen, WANG Jingwu

(Department of Material Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052)

LI Zhuomei

(Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

Abstract Based on Borokhovskii equation, the nonisothermal crystallization kinetics and mechanism of nylon 1010 have been studied by DSC at cooling rate 10 to 320 K/min. There is a turning point at each plot of nonisothermal crystallization kinetics. In the earlier part of the plot, then values are near 4, that is homogenous nucleation and growth in three dimensions, and crystallization rate constants are not considerably varying with raising of cooling rate (a). The kinetic crystallizability per unit cooling rate is nearly equal, whose average value G_c is 0.617.

Key words Nylon 1010, Nonisothermal crystallization kinetics, Crystallization mechanism, Kinetic crystallizability