

·研究简报·

## 尼龙-1010非等温结晶动力学\*

薛小芙 杨宝泉 李红云 莫志深\*\*

(中国科学院长春应用化学研究所, 高分子物理开放实验室, 长春, 邮政编码: 130022)

关键词 尼龙1010、非等温结晶动力学、DSC

尼龙-1010是我国独创的工程塑料品种,已被较广泛地应用于精密机械零件、仪表制造、家用电器、航空等方面.有关尼龙-1010的基础研究大多在我国学者中间进行<sup>[1-3]</sup>,由于在实际加工生产过程中,如通常的熔融纺丝、注射、模压等工艺均是在非等温条件下进行,有关它的非等温结晶动力学尚未见报道,本文用几种理论方法对尼龙-1010的非等温结晶动力学过程进行研究.

尼龙-1010粒料由吉林石井沟联合化工厂生产,粉末状样品制备见参考文献<sup>[3]</sup>,分子量  $M_n = 1.34 \times 10^4$ .

实验时称取约10mg 样品,使用 Perkin-Elmer 示差扫描量热计(DSC-2C),以20k/min 速度升温至500K,使样品熔融,保持10分钟消除样品的热历史.分别用5个不同冷却速度  $R = 2.5, 5, 10, 20, 40 \text{Kmin}^{-1}$  冷却,得到5个不同结晶过程的热谱图,据此进行实验数据分析和计算非等温结晶动力学参数.

### 1. $Z_0$ 值的计算

利用 Mandelkern<sup>[4]</sup>处理方法,首先假设结晶时温度不变,因此可以直接用 Avrami 方程确定高聚物的结晶速率常数  $Z_0$ :

$$1 - X(t) = \exp(-Z_0 t^n) \quad (1)$$

其中  $X(t)$  为  $t$  时刻的转化度,对式(1)取对数得:

$$\lg[-\ln(1 - X(t))] = \lg Z_0 + n \lg t \quad (2)$$

由方程(2)描绘直线得截距  $\lg Z_0$ ,然后再考虑非等温结晶特点,以常冷却速度为校正因子,得表征非等温结晶动力学参数最后形式:

$$\lg Z_0 = \frac{\lg Z_0}{dT/dt} \quad (3)$$

依据 DSC 实验数据,在不同常冷却速度下,对尼龙-1010以  $\lg[-\ln(1 - X(t))]$  对  $\lg t$  作图得直线如图1,由于是非等温结晶,冷却速度的影响可以在图1中观察出来,图中的点呈弯曲,随冷却速度的增加而变得越加明显,故得到近似直线.直线的斜率是 Avrami 指数  $n$ ,以结晶一半的时间倒数  $\tau_{0.5}$  表示结晶速率,并和  $Z_0, Z_0'$  值一起列于表1.

\* 1991年8月16日收到,国家自然科学基金资助课题; \*\* 通讯联系人

Tab. 1 Kinetic parametes of non-isothermal crystallization in Nylon-1010

Cooling rate $dT/dt$ (K/min)	2.5	5	10	20	40
$\tau_{0.5}$ (min <sup>-1</sup> )	0.228	0.957	1.266	2.304	3.359
Avrami exponent $n$	11.72	6.17	4.36	3.22	3.48
Rate constant, $Z_1$	$1.18 \times 10^{-5}$	0.52	1.93	9.77	33.88
$Z_2$	0.011	0.879	1.068	1.121	1.091
Half-high-width $D$ (K)	2.18	2.36	3.95	5.10	8.37
Rate constant $K_{\infty}$ (Sec <sup>-1</sup> )	0.0048	0.0183	0.0152	0.0278	0.0415
Kinetic crystallizability, $G$ (k/s)	0.011	0.046	0.032	0.075	0.184
$G_c$	0.264	0.552	0.192	0.225	0.276

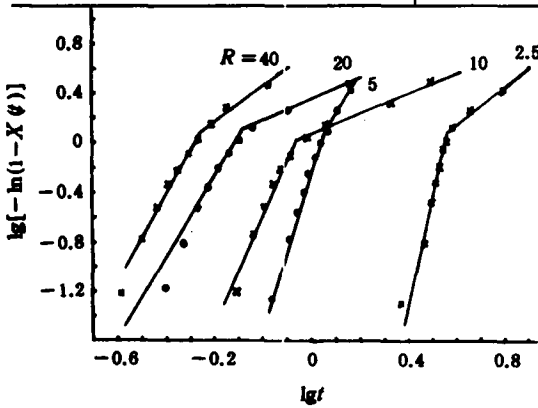


Fig. 1 Avrami plots of  $\lg[-\ln(1-X(t))]$  vs  $\lg t$  for Nylon-1010 at various cooling rates

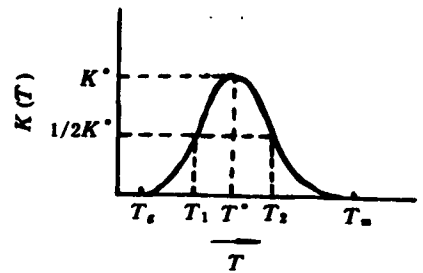


Fig. 2 Temperature dependence of crystallization rate constant  $K(T)$

### 2. $G_0$ 值的计算

Ziabicki<sup>[5]</sup>考虑熔融纺丝结晶是在动态非等温条件下进行,简化处理方法是引出转化率  $dx/dt$  的一次动力学方程:

$$\left[ \frac{1}{(1-X)} \right] \left( \frac{dx}{dt} \right) = \text{const} = K(T) \tag{4}$$

或 
$$\frac{dx}{dt} = (1-X)K(T)$$

$X(t)$ 是转化度,速率常数  $K$  是温度  $T$ (温度  $T(t)$ 与时间有关)的函数,由于对一给定温度可认为是平均速率常数,因此方程(4)把非等温结晶假设为不同等温结晶阶梯连续的过程<sup>[6]</sup>,忽略了所有非稳定状态(包括无热成核)的影响和二次结晶,这时成核和生长速率的时间依赖性只由外部条件的改变引起,或者说是由热机理唯一控制。

在等温条件下( $K=\text{const}$ ),对  $X(t)$ 解方程(4),当  $X(t)$ 等于0.5时的结晶时间为:

$$t_{0.5}(T) = \frac{\ln 2}{K(T)} \tag{5}$$

Ziabicki 由实验测定  $t_{0.5}$  值得到  $K(T)$ 曲线典型形状如图2所示,可见某温度  $T^*$ 对应着结晶速率常数  $K$  的极大值  $K^*$ ,在稍低于熔融温度  $T_m$  处和在接近玻璃化转变温度  $T_g$  的某下限处  $K$  降为零。 $T_1$ 和  $T_2$ 是  $K^*$ 一半时对应  $K$  值的温度,  $D=T_1-T_2$ 是结晶曲线的半高

宽,  $G=K^*D$  是曲线下面积(见图2)的近似值, 定义为“动力学结晶能力”, 其物理意义是, 设冷却速度  $R=-\frac{dT}{dt}$  为常数, 由方程(4)计算温度经过整个结晶区域( $T_g, T_m$ )时的转化度  $X^*$ :

$$\begin{aligned} X^* &= 1 - \exp\left\{-\int_0^\infty K[T(t)]dt\right\} \\ &= 1 - \exp\left\{\int_{T_g}^{T_m} K(T)dT / -\frac{dT}{dt}\right\} \approx 1 - \exp(K^*D/R) \\ &= 1 - \exp(G/R) \end{aligned} \quad (6)$$

则  $G = R \ln(1 - X^*) = -R(X^* + X^{*2}/2 + X^{*3}/3 + \dots)$  (7)

当  $X^*$  值较小时  $G$  等于单位冷却速率( $R=-1$ )下在整个结晶区域上的转化度.

速率常数  $K(T)$  随温度的变化类似于高斯(Gaussian)曲线可用下面方程描述<sup>[4-7]</sup>:

$$K(T) \approx K^* \exp[-4 \ln 2 (T - T_m)^2 / D^2] \quad (8)$$

则有  $G = \int_{T_g}^{T_m} K(T)dT = (\pi/\ln 2)^{1/2} K^* D/2$  (9)

其中  $K^* = C_K (t^*)^{-1}$  (10)

$$C_K = \int_{t_0}^{t^*} v_0(t)dt / \int_{t^*}^{t_g} v_0(t)dt \quad (11)$$

将动力学结晶能力  $G$  值再用冷却速度校正得:

$$G_c = \frac{G}{dT/dt} \quad (12)$$

$t_{max}^*$  是由结晶开始达结晶最大速度的时间. 求得的尼龙-1010在不同冷却速度下非等温结晶的 DSC  $dH/dt \sim t$  曲线如图3, 通过计算图3的值, 得到的半高宽  $D(K)$ 、速率常数  $K_{max}$  ( $\text{sec}^{-1}$ ) 和动力学结晶能力  $G_0$  值列于前面表1.

### 3. Ozawa<sup>[8]</sup>方法

Ozawa 通过推广 Avrami 方程, 导出成核和生长过程的非等温动力学, 按照 Ozawa 理论, 在温度  $T$  转化度  $X(T)$  和冷却速度  $R$  具有如下关系:

$$1 - X(T) = \exp[-K(T)/R^n] \quad (13)$$

或  $\lg\{\ln[1 - X(T)]\} = \lg K(T) - n \lg R$  (14)

$n$  是 Ozawa 指数,  $K(t)$  是过程的冷却函数, 如果在给定的温度下, 用方程(14)的左边项对  $\lg R$  作图应得到直线, 动力学参数  $K(T)$  和  $n$  则分别为直线的斜率和截矩. 图4是按照 Ozawa 方程(14)得到的尼龙-1010冷却结晶的  $\lg\{-\ln[1 - C(T)]\} \sim \lg R$  曲线, 由于不具有线性关系, 因此不遵循 Ozawa 方程. 这除了与尼龙-1010较严重的二次结晶有关外<sup>[3]</sup>, 可能还与尼龙-1010较复杂的成核、生长机理及化学物理性质有关. 从偏光显微镜上观察, 尼龙-1010在该实验条件下结晶, 不形成高聚物通常的球晶结构形态, 而是生成许许多多小晶粒分散在非晶相中, 所观察到的结晶速率非常快. 因此在受到冷却速率影响、结晶速率大大加快时, 如表1的  $\tau_0$  随冷却速率加快而增大, 导致结晶成核、生长方式发生很大变化, 且 Avrami 指数随冷却速率加快而减小, 这可能是使尼龙-1010非等温结晶偏离 Ozawa 方程的原因之一.

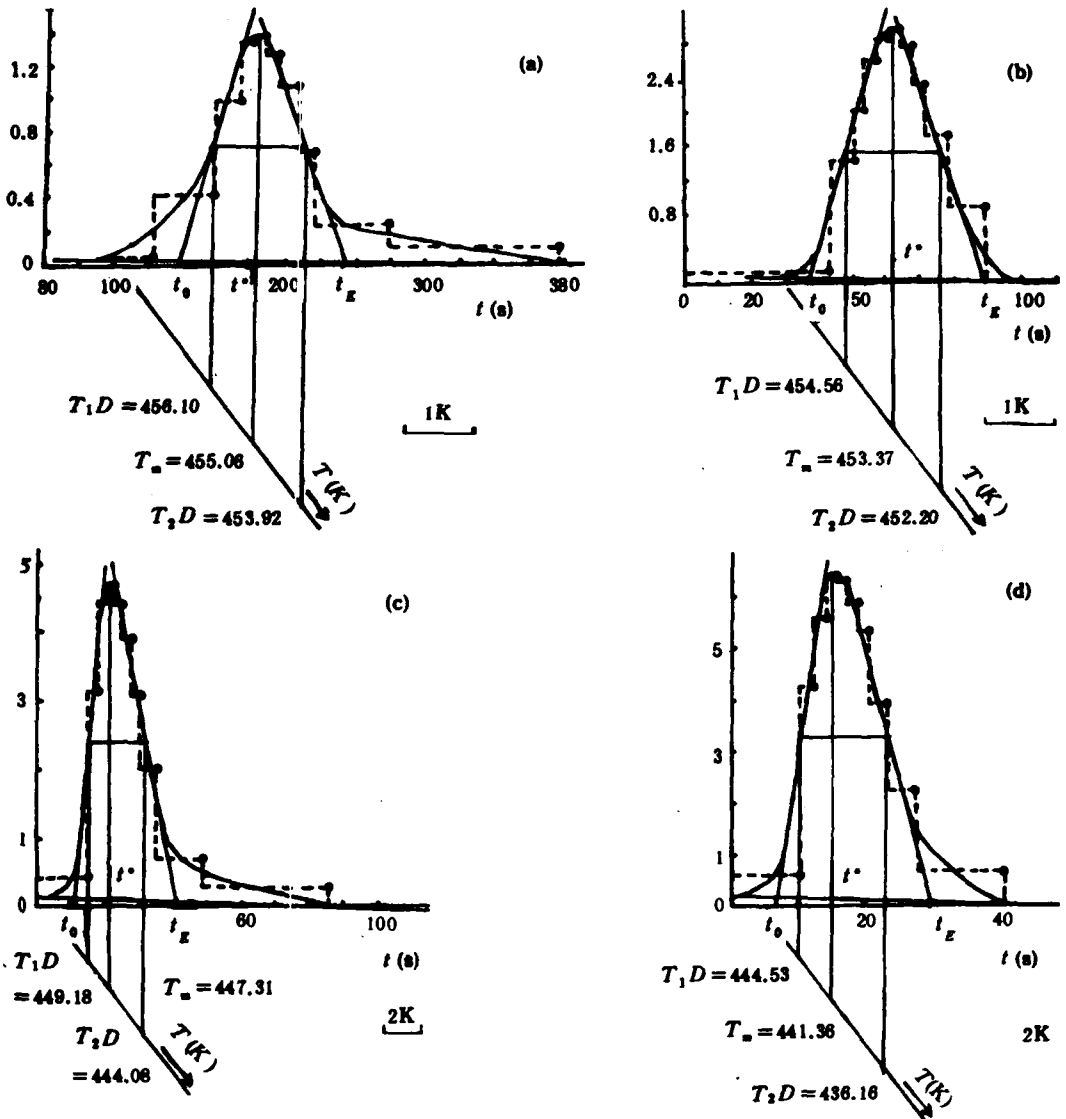


Fig. 3 DSC thermogram of non-isothermal crystallization of Nylon-1010,  
Cooling rates:  $R$ =a)2.5K/min; b)5K/min; c)20K/min; d)40K/min

一般 Avrami 指数  $n$  反映高聚物一次结晶成核和生长情况, 整数  $n$  等于晶体生长的维数, 并且  $n$  值越大结晶越完善<sup>[9]</sup>. 本实验当冷却速率加快至 20K/min 时, Avrami 指数  $n$  明显减小后似乎趋于定值, 表明该条件下结晶形态为小颗粒的尼龙-1010 结晶速度极快, 因而在冷却速度增加时, 使结晶变得不完善  $n$  值变小. 同时观察  $n$  值变化还可推测, 冷却速度对该体系成核和生成速度都有很大的影响. 随着冷却速度  $R$  的增加, 无热成核的影响可能增大而有热成核的影响减小; 因此当  $R$  增加到大于 20K/min 时, 所受影响的结晶主要过程由生长转为成核, 可能是导致  $n$  值不再继续随  $R$  变化而成为定值的原因.

由表 1 可以看到, 表征非等温结晶动力学的参数  $Z_c$  和  $G_c$ , 对于  $Z_c$  值尤其是在冷却速率较快时, 只依赖于高聚物冷却速度, 而与结晶过程其他条件无关, 因此它们似乎只与所

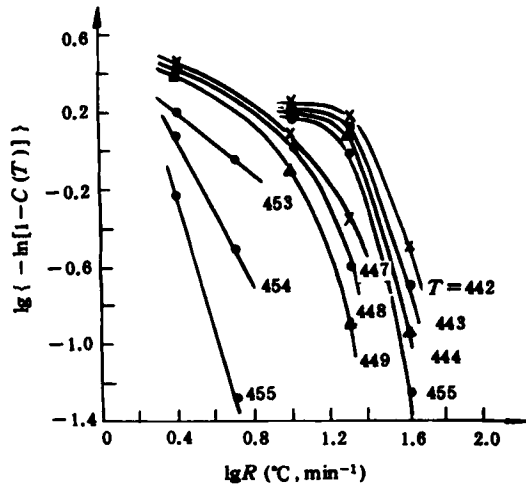


Fig. 4 The Ozawa plots of Nylon-1010 at different temperatures

研究高聚物的化学性质及分子结构有关。这时求得尼龙-1010不同冷却速率的  $G_c$  平均值约为0.302。应指出在冷却速率为5K/min时,尼龙-1010结晶未有滞后现象发生,因此  $G_c$  值可能受到这一影响而略大于在其他冷却速率下,即在结晶拖尾现象较严重情况下得到的  $G_c$  值。而  $Z_c$  值由于在理论上对非等温结晶所作的简化远大于 Ziabicki 的简化,因此由表1可以看到,只有当  $R$  大于5K/min时,冷却速度才发生影响并起决定作用,这时用冷却速率修正得到  $Z_c$  常数,其平均值约为1.094。

### 参 考 文 献

- [1] 莫志深、张宏放、孟庆波、薛小芙、张利华, *高分子学报*, 1990, 6, 655
- [2] 杨小震、胡世如、吕亚非、朱善农、李相魁, *高分子通讯*, 1985, 5, 201
- [3] 冯金华、张利华、陈东霖, *Chinese J. Polym. Sci.*, 1990, 7(1), 54
- [4] Mandelkern, L., "Crystallization of Polymers", McGraw-Hill, New York, 1964, 254
- [5] Ziabicki, A., *Applied Polymer Symposia*, 1967, 6, 1
- [6] Addonizio, M. L. Martuscelli, E. and Silvestre, C., *Polymer*, 1987, 28, 183
- [7] Jeziorny, A., *Polymer*, 1978, 19, 1142
- [8] Ozawa, T., *Polymer*, 1971, 12, 150
- [9] 廖凯荣、莫彬, *中山大学学报(自然科学版)*, 1989, 28, 45

## KINETICS OF NON-ISOTHERMAL CRYSTALLIZATION OF NYLON-1010

XUE Xiaofu, YANG Baoquan, LI Hongyun, MO Zhishen

*(Laboratory of Polymer Physics Changchun Institute of Applied  
Chemistry, Academia Sinica, Changchun, Post code: 130022)*

### ABSTRACT

The kinetics of non-isothermal crystallization of Nylon-1010 has been investigated by using differential scanning calorimetry (DSC), DSC curves were obtained under cooling rates ( $R$ ): 2.5, 5, 10, 20, 40K/min. Applying Mandelkern and Ziabicki Theories, the values of the  $Z_c$  and  $G_c$ -the kinetic crystallizability have been determined. The exponents of Avrami obtained in this work decrease with the increase in cooling rate and then remain at a definite value. The experimental results analysed show disagreements with the Ozawa equation.

**Key words** Nylon-1010, Kinetics of non-isothermal crystallization, DSC