

最快结晶速率温度与结晶参数的关系*

张志英 谷国利

(天津纺织工学院纺化系, 天津, 邮政编码: 300160)

摘 要

以经典的结晶速率与温度的关系为基础, 对 $T_{c,max}$ 与结晶参数的关系进行了研究。结果表明, $T_{c,max}$ 同平衡熔融温度 (T_m) 的比值仅与成核参数 (ϕ) 同扩散活化能 (E_d) 之比有关。高聚物的结晶过程可用二次成核模型近似。当结晶速率与温度的关系采用下式时

$$G = G_0 \exp \left[-\frac{E_d}{RT} - \frac{\phi T_m^2}{T^2(T_m - T)} \right]$$

$T_{c,max}$ 与结晶参数的关系为

$$T_{c,max} = \frac{2}{3} T_m \left[1 - (1 + 9a)^{\frac{1}{2}} \cos \left(\frac{1}{3} \arccos \frac{1}{(1 + 9a)^{3/2}} + 240^\circ \right) \right]$$

或

$$a = \frac{\phi R}{E_d} = \frac{T_{c,max}(T_m - T_{c,max})^2}{T_m^2(3T_{c,max} - 2T_m)}$$

关键词 结晶温度、熔融温度、活化能、成核参数、结晶速率

高聚物存在许多转变, 如玻璃化转变、结晶转变、熔融转变等。这些转变对应的温度, 如熔融温度 (T_m), 玻璃化转变温度 (T_g), β 松弛温度 (T_β), 最大结晶速率温度 ($T_{c,max}$) 等, 作为高聚物材料的特性对加工和应用起着重要的指导作用。如何从一种转变温度预测另一种转变温度, 或者从结构参数估算这些转变温度一直是人们十分关心的问题, 并发现了许多经验规则^[1]。

本文以经典结晶理论为起点, 导出了 $T_{c,max}$ 与熔融温度、结晶活化能等参数的关系, 对关系式的适应性进行了分析。

理 论 部 分

1. 结晶速率与温度的关系

结晶速率 (G) 与温度的关系可用下式表示^[2]

$$G = G_0 \exp \left[-\frac{E_d}{RT} - \frac{\Delta G^*}{RT} \right] \quad (1)$$

* 1991年1月10日收到

式中, G_0 近似为常数; E_d 表示结晶单元跨越相界的扩散活化能; R 是气体常数; ΔG^* 是生成临界尺寸晶核的结晶自由能, 与成核方式有关。对于一次成核 (primary nucleation)^[3]

$$\Delta G^* = \frac{D\sigma^2\sigma_s T_m^2}{(\Delta H_m \rho_c \Delta T)^2} \quad (2)$$

式中, T_m 为平衡熔点; 过冷温度 $\Delta T = T_m - T$; ΔH_m 为熔化热; ρ_c 为结晶体密度; σ 和 σ_s 分别为结晶体侧面和折迭面的表面自由能; D 是与结晶体形状有关的常数。对于二次成核 (secondary nucleation)^[4]

$$\Delta G^* = \frac{4\sigma\sigma_s b_0 T_m}{\Delta H_m \rho_c \Delta T} \quad (3)$$

式中, b_0 为链状分子的厚度。考虑到 Hoffman 关于 ΔH_m 与温度的关系^[5], 对于过冷程度较大的结晶过程下式可能具有更好的近似性。

$$\Delta G^* = \frac{4\sigma\sigma_s b_0 T_m^2}{\Delta H_m \rho_c T \Delta T} \quad (4)$$

把(2)–(4)式代入(1)式可得到结晶的线性生长速率与温度的关系为

$$\text{I: } G = G_0 \exp \left[-\frac{E_d}{RT} - \frac{\phi_1 T_m^2}{T(T_m - T)^2} \right] \quad (5A)$$

$$\text{II: } G = G_0 \exp \left[-\frac{E_d}{RT} - \frac{\phi_2 T_m}{T(T_m - T)} \right] \quad (5B)$$

$$\text{III: } G = G_0 \exp \left[-\frac{E_d}{RT} - \frac{\phi_2 T_m^2}{T^2(T_m - T)} \right] \quad (5C)$$

式中, $\phi_1 = \frac{D\sigma^2\sigma_s}{R(\Delta H_m \rho_c)^2}$; $\phi_2 = \frac{4\sigma\sigma_s b_0}{R\Delta H_m \rho_c}$ 。 ϕ_1 和 ϕ_2 称为成核参数。

2 最快结晶速率温度 ($T_{c,\max}$) 与结晶参数的关系

结晶速率随温度变化, 在某一温度下结晶速率达极大值, 根据求极值的条件, 令

$$\frac{d \ln G}{dT} = 0$$

从(5A–C)式可得下面有意义的解。由(5A)式得

$$T_{c,\max} = T_m [1 - (a_1 + a_1(a_1 + 1)^{\frac{1}{2}})^{1/3} - (a_1 - a_1(a_1 + 1)^{\frac{1}{2}})^{1/3}] \quad (6A)$$

式中, $a_1 = \phi_1 R / E_d$ 。由(5B)式得

$$T_{c,\max} = T_m [1 + a_2 - (a_2(a_2 + 1))^{\frac{1}{2}}] \quad (6B)$$

式中, $a_2 = \phi_2 R / E_d$ 。由(5C)式得

$$T_{c,\max} = \frac{2}{3} T_m \left[1 + (1 + 9a_2)^{\frac{1}{2}} \cos \left(\frac{1}{3} \arccos \frac{-1}{(1 + 9a_2)^{3/2}} + 240^\circ \right) \right]$$

或,

$$T_{c,\max} = \frac{2}{3} T_m \left[1 - (1 + 9a_2)^{\frac{1}{2}} \cos \left(\frac{1}{3} \arccos \frac{1}{(1 + 9a_2)^{3/2}} + 240^\circ \right) \right] \quad (6C)$$

实验与数据处理

1. 实验

试样为聚对苯二甲酸乙二酯 (PET), 特性粘度 0.50dl/g (在 25℃, 用 0.5% 试样的邻氯苯酚溶液在乌氏粘度计中测定)。DSC 测量在 Per kin-Elmer DSC-2C 差示扫描量热仪上进行。氮气气氛, 温标和能量用标准物质钢进行标定。从熔体结晶是把试样在 550K 熔融约 10 分钟, 然后分别以 5、10 和 20K/min 的速率降温; 从玻璃态的结晶是把试样在相同的条件下熔融后淬火制得无定形试样, 然后分别以 5、10 和 20K/min 的速率升温。

2. 数据处理

从 DSC 升温和降温曲线, 由文献[6,7]方法可获得一定温度范围的结晶半衰期 $t_{1/2}$ 。 $1/t_{1/2}$ 表示结晶的总速率, 用此值代替结晶的线生长速率, 式 (5A—C) 仍然成立, 只是常数 G_0 发生变化。故 (5A—C) 式可写成

$$\ln \left(\frac{1}{t_{1/2}} \right) = \ln A - \frac{E_d}{RT} - \frac{\phi_1 T_m^2}{T(T_m - T)^2} \quad (7A)$$

$$\ln \left(\frac{1}{t_{1/2}} \right) = \ln A - \frac{E_d}{RT} - \frac{\phi_2 T_m}{T(T_m - T)} \quad (7B)$$

$$\ln \left(\frac{1}{t_{1/2}} \right) = \ln A - \frac{E_d}{RT} - \frac{\phi_2 T_m^2}{T^2(T_m - T)} \quad (7C)$$

式中, 常数 $A = (G_0/\ln 2)^{1/n}$, n 是 Avrami 指数。令 $y = \ln(1/t_{1/2})$, $x_1 = 1/T$, x_2 代表 $T_m^2/T(T_m - T)^2$, $T_m/T(T_m - T)$ 和 $T_m^2/T^2(T_m - T)$ 这三个温度变量中的任意一个, 式 (7A—C) 可化为二元线性方程

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 \quad (8)$$

式中, $b_0 = \ln A$; $b_1 = -E_d/R$; $b_2 = -\phi_i$ ($i = 1$ 或 2)。

设实验得到的 y ; x_1, x_2 的 N 组观测值为

$$\begin{array}{ccc} y & x_1 & x_2 \\ y_1 & x_{11} & x_{21} \\ y_2 & x_{12} & x_{22} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ y_n & x_{1n} & x_{2n} \end{array}$$

根据最小二乘法使

$$Q = \sum_{j=1}^n [y_j - (b_0 + b_1 x_{1j} + b_2 x_{2j})]^2 \quad (9)$$

为最小。根据求极值定理, 令

$$\frac{\partial Q}{\partial b_i} = 0 \quad (i = 0, 1, 2)$$

经计算, 回归系数 b_i ($i = 0, 1, 2$) 可从下面的矩阵获得

$$B = (X^T X)^{-1} X^T Y$$

式中,

$$B = \begin{bmatrix} b_0 \\ b_1 \\ b_2 \end{bmatrix}; \quad X = \begin{bmatrix} 1 & x_{11} & x_{21} \\ 1 & x_{12} & x_{22} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ 1 & x_{1n} & x_{2n} \end{bmatrix}; \quad Y = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix}$$

变化 T_m , 矩阵元素 x_{2i} ($i = 1 \cdots n$) 将随之变化; 定义线性回归的残余平方和 (Q) 最小时的 T_m 为平衡熔点, 记为 T_m^0 . 由 T_m^0 时的 B 可进一步算出 E_d 、 ϕ_i ($i = 1, 2$) 等参数. 判断回归效果的复相关系数由下式求出

$$r = \left(1 - \frac{Q}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

式中, $\bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i$. 计算过程在 Altos 计算机上完成.

结 果 与 讨 论

由 DSC 升温和降温结晶曲线求出一定温度范围的 $t_{1/2}$ 值. 以 (7A—C) 式为模型, 通过二元线性回归方法可求得一些结晶动力学和热力学参数, 如表 1 所示. 表中的 $T_{c, \max}$ 是分别按 (6A—C) 式的计算结果.

表 1 不同模型所得结晶参数比较

参 数 \ 模 型	式 (7A)	式 (7B)	式 (7C)
$\ln A$	43.98	49.16	41.83
E_d/R	15140	14745	10399
E_d (KJ/mol)	125.9	122.6	86.46
ϕ_i ($i = 1, 2$)	322.9	1555	1352
T_m^0 (K)	632	588	583
$T_{c, \max}$ (K)	449.3	449.2	449.3
r	0.996	0.996	0.996

由复相关系数 r 值可以看出, 只要选取合适的 E_d 、 ϕ 和 T_m , 用 (7A—C) 式中的任何一个作为模型均可得到较好的拟合结果, 如图 1 所示. 图中的实线是用表 1 参数的计算结果. 三种模型所得拟合曲线重迭在一起, 所以试图通过实验值与拟合值的偏离程度推断成核机理是不可能的. 由文献数据计算得到的 PET 的 $T_{c, \max}$ 为 449K^[9], 与 (7A—C) 三式所得结果都一致. 文献报道的 PET 的 T_m^0 相差较大, 一般在 553—583 K (如 553K^[9]、555K^[10]、563K^[3]、573K^[8]、583K^[11]), (7B) 和 (7C) 式所得 T_m^0 与其

最高值接近。PET 的 E_d 的文献值为 80—86KJ/mol^[3], 只有 (7C) 式与其接近。

考虑到高聚物的结晶过程可以划分成两步进行, 首先是晶核的形成, 包括一次成核和二次成核, 其次是晶体的生长。晶体的生长过程可看成二次成核过程。因此, 忽略一次成核对结晶速率的贡献, 用二次成核模型描述整个结晶过程应具有较好的近似性。本文的结果证实了这一点。用 (7C) 式描述过冷程度较大的结晶过程似乎更为合理, 其相应的 $T_{c,max}$ 表达式 (6C) 式也应具有更好的适用性。(6C) 式也为从 $T_{c,max}$ 求取结晶动力学参数提供了一种途径, 即

$$\frac{\phi_2 R}{E_d} = \frac{T_{c,max}(T_m - T_{c,max})^2}{T_m^2(3T_{c,max} - 2T_m)} \quad (11)$$

从 (6A—C) 式可知, 最快结晶速率温度同平衡熔点的比值, 仅与结晶活化能同成核参

表 2 最快结晶速率温度与结晶参数的关系

高聚物	$\phi_2 R/E_d^{(a)} \times 100$	$T_{c,max}/T_m$			
		实验值 ^(a)	计算值		
			(6A)式 ^(b)	(6B)式	(6C)式
PCITFE	4.39—4.88		0.86—0.87	0.82—0.83	0.83—0.84
PE	9.01—10.6		0.83	0.76—0.78	0.78—0.80
iso-PP	5.88		0.85	0.81	0.82
syd-PP	13.0		0.814	0.75	0.77
PB-1	5.41—5.78		0.85—0.86	0.81—0.82	0.82
PS	2.62—2.84	0.87—0.89	0.88—0.89	0.86	0.86—0.87
PVF ₂	12.2		0.82	0.75	0.77
PTMPS	4.78—10.2	0.78—0.83	0.83—0.86	0.77—0.82	0.79—0.83
PET	0.725—6.13	0.79—0.86	0.85—0.92	0.81—0.92	0.82—0.92
POM	4.98	0.79	0.86	0.82	0.83
PEO	8.13—11.4		0.82—0.84	0.76—0.78	0.78—0.80
PPO	3.30—5.15	0.82—0.88	0.86—0.88	0.82—0.85	0.83—0.85
PESu	3.21	0.86	0.88	0.85	0.85
PPhAd	2.62	0.85	0.89	0.86	0.87
PDMS	4.76	0.82	0.86	0.82	0.83
N6	4.90—9.43	0.81—0.82	0.83—0.86	0.77—0.82	0.79—0.83
N56	6.71	0.85	0.85	0.80	0.81
N66	2.63	0.76	0.89	0.86	0.87
N12	10.8		0.82	0.76	0.78
N96	5.10	0.87	0.86	0.82	0.83
平均值		0.82—0.84	0.85—0.86	0.80—0.82	0.82—0.83

(a) 取自文献[12]; (b) 根据 $\phi_2/\phi_1 \approx 29.2^{[1]}$ 算出 $\phi_2 R/E_d$; PCITFE, 聚氯三氟乙烯; PE, 聚乙烯; iso-PP, 全同聚丙烯; syd-PP, 间同聚丙烯; PB-1, 聚丁烯-1; PS, 聚苯乙烯; PVF₂, 聚偏二氟乙烯; PTMPS, 聚(二甲基硅烷基-1,4-苯基)二甲基硅氧烷; PET, 聚对苯二甲酸乙二醇酯; POM, 聚甲醛; PEO, 聚氧化乙烯; PPO, 聚氧化丙烯; PES, 聚丁二酸乙二醇酯; PPhAd, 聚己二酸四氯双酚酯; PDMS, 聚二甲基硅氧烷; N6, 尼龙 6; N56, 尼龙 56; N66, 尼龙 66; N12, 尼龙 12; N96, 尼龙 96

数的比值有关。表 2 对 20 种高聚物的最快结晶速率温度与结晶参数的关系进行了总结。从表 2 数据可以看出, 由二次成核模型得到的 (6B) 和 (6C) 式的计算值与多数高聚物

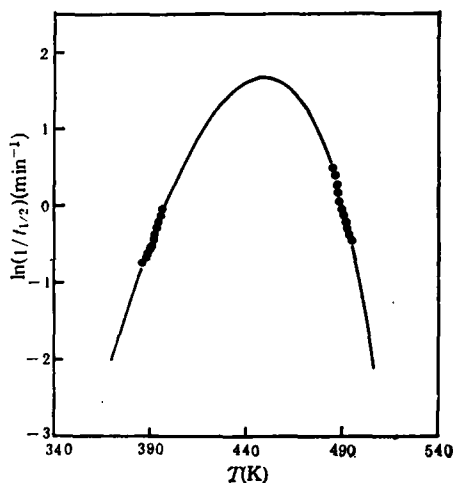


图1 结晶速率的对数与温度的关系

的实验值是符合的,而由一次成核模型得到的(6A)式与实验值符合较差。Godovskii^[13]对138种高聚物的 $T_{e,max}/T_m$ 的实验值进行了总结,发现其值在0.82—0.83附近,与(6C)式计算值的平均值完全吻合。

综上所述,对于大多数高聚物来说,其结晶过程可以用二次成核的结晶过程来近似,用Hoffman理论对二次成核项的修正式(5C)导出的 $T_{e,max}$ 表达式(6C)与实验值吻合更好。

式(1)中的扩散项是视为Arrhenius型(E_d/RT)^[14],还是视为WLF型($C_1C_2/R(T - T_g + C_2)$, C_1, C_2 为常数)存在着分歧。把扩散项看成Arrhenius型所得到的计算最大结晶速率的方程的估算值与实验值符合较好,而采用WLF型所得到的表达式则不能得到令人满意的结果^[14]。文献对此进行了评论^[14]。考虑到简单的Arrhenius型足以满足实验精度的要求,故本文在公式的推导过程中把扩散项看成Arrhenius型。

参 考 文 献

- [1] van Krevelen, D. W., 聚合物的性质,性质的估算及其与化学结构的关系,中译本,科学出版社,1981.
- [2] Mandelkern, L., Jain, N. L., Kim, H., *J. Polym. Sci., A-2*, 1968, 6, 165
- [3] Kim, H., Mandelkern, L., *J. Polym. Sci., A-2*, 1968, 6, 695
- [4] Wunderlich, B., "Macromolecular Physics", Academic Press, New York, 1976, 2, p79
- [5] Hoffman, J. D., *J. Chem. Phys.*, 1958, 29, 1192
- [6] 张志英、杜莹华,合成纤维工业,1990,13(2),41
- [7] 张志英、曹振林, *Chinese J. Polym. Sci.*, 1990, 8, 142
- [8] Van Antwerpen, F., van Krevelen, D. W., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1972, 10, 2423
- [9] Mehta, A., Gaur, U., Wunderlich, B., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1978, 16, 289
- [10] Khanna, Y. P., Kumar, R., *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 1989, 27, 369
- [11] Fakirov, S., Fischer, E. W., Hoffmann, R., Schmidt, G. F., *Polymer*, 1978, 18, 1121
- [12] Okui, N., *Polym. J.*, 1987, 19, 1309
- [13] Godovskii, Y. K., *Polym. Sci. USSR*, 1969, 11, 2423
- [14] Okui, N., *Polym. Bull.*, 1990, 23, 111

CORRELATION BETWEEN MAXIMUM CRYSTALLIZATION TEMPERATURE AND THE PARAMETERS CHARACTERIZING CRYSTALLIZATION OF POLYMERS

ZHANG Zhiying, GU Guoli

(Department of Textile Chemical Engineering, Tianjin Institute of Textile Science and Technology,
Tianjin post code: 300160)

ABSTRACT

The relationships between maximum crystallization temperature ($T_{c,max}$) and the other parameters were investigated by using the classical temperature dependence of polymer crystallization rate. The results show that the ratio of $T_{c,max}/T_m$ is dependent on the ratio of the nucleation parameter to the activation energy for transport. The crystallization of polymers can be assumed to be the process of the secondary nucleation. In case the temperature dependence of the crystallization rate of polymers is adopted as

$$G = G_0 \exp \left[-\frac{E_d}{RT} - \frac{\phi T_m^2}{T^2(T_m - T)} \right]$$

then the equation is obtained as follows

$$T_{c,max} = \frac{2}{3} T_m \left[1 - (1 + 9a)^{\frac{1}{2}} \cos \left(\frac{1}{3} \arccos \frac{1}{(1 + 9a)^{3/2}} + 240^\circ \right) \right]$$

where $a = \phi R/E_d$, or expressed in the following form

$$\frac{\phi R}{E_d} = \frac{T_{c,max}(T_m - T_{c,max})^2}{T_m^2(3T_{c,max} - 2T_m)}$$

Key words Crystallization temperature, Melting temperature, Activation energy for transport, Nucleation parameter, Crystallization rate