

# 熔融缩聚耐高温 PA10T/10I 的非等温结晶动力学研究

肖 伟 胡国胜\* 张静婷

(中北大学高分子与生物工程研究所,太原 030051)

**摘 要** 采用癸二胺、对苯二甲酸和间苯二甲酸为原料,通过熔融缩聚法制备了耐高温共聚酰胺 10T/10I (PA10T/10I),并通过差示扫描量热仪对不同 PA10I 单元含量的 PA10T/10I 的非等温结晶动力学进行了研究。结果表明:随着 PA10I 单元含量的增加,在相同降温速率下,PA10T/10I 聚合物结晶峰温度降低,相对结晶度增大;在较低的降温速率下,结晶时间缩短,但降温速率较高时,结晶时间又有所延长。通过 Jeziorny 法处理发现 PA10T/10I 成核可能同时包含均相成核和异相成核,PA10I 单元质量分数超过 5%后,结晶前期晶体增长速率较快,后期晶体生长空间缩小,生长向低维转变;通过 Mo 法处理发现随着 PA10I 单元含量增加,PA10T/10I 结晶速率加快,可在较低的降温速率下获得较高的相对结晶度;通过 Kissinger 理论得到 PA10T/10I 非等温结晶活化能绝对值随着 PA10I 单元含量增加逐渐减小,结晶变得较为容易。

**关键词** PA10T/10I,非等温结晶动力学,差示扫描量热

## Non-isothermal crystallization kinetics of melt polycondensation PA10T/10I with heat-resistant

Xiao Wei Hu Guosheng Zhang Jingting

(Institute of Polymer and Bioengineering, North University of China, Taiyuan 030051)

**Abstract** High temperature copolyamide PA10T/10I was prepared by melt polycondensation method using decanediamine, terephthalic acid and isophthalic acid as raw materials, and isothermal crystallization kinetics of PA10T/10I with different ratios were obtained by differential scanning calorimetry (DSC). The results shown that with the increase of the proportion of 10I units, the crystallization peak temperature of PA10T/10I decreased gradually, the crystallization time decreased, and the relative crystallinity increased. As the rate of cooling increased, the initial crystallization temperature of PA10T/10I decreased, and the time required for the polymer to reach the same relative crystallinity decreased. The nucleation of PA10T/10I may contain homogeneous nucleation and heterogeneous nucleation by Jeziorny method. After the proportion of 10I units exceeded 5%, crystal growth rate was faster in the early stage of crystallization, and the crystal growth space was reduced and the growth was transform to low dimensional; by the Mo method, it was found that with the increase of relative crystallinity,  $F(T)$  increased gradually, and the rate of cooling increased. As the proportion of 10I units increased, the value of  $\alpha$  gradually increased within a certain range. Kissinger theory obtained that the absolute value of its non-isothermal crystallization activation energy decreased with the increase of 10I proportion, and the crystallization rate increased.

**Key words** PA10T/10I, non-isothermal crystallization kinetics, differential scanning calorimetry

聚酰胺,也称为尼龙,是一类热塑性工程塑料,在现代工业和商业应用中发挥着重要作用。通过熔融加工可以生产聚酰胺,但是它的尺寸稳定性和热性能限制了其在工业和其他领域的应用,特别是在表面安装技术(SMT)和汽车发动机的外壳中,对材料的耐热性和强度要求较高,将芳环加入其主链中

可以满足其要求,因此得到了许多芳香族和芳香族化合物,例如聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA)、聚间苯二甲酰间苯二胺(PMIA)和聚对苯二甲酰癸二胺(PA10T)等。这些芳香族和半芳香族聚酰胺因其较高的热稳定性、耐化学性和强度等优点而受到广泛关注<sup>[1-2]</sup>。

**作者简介:**肖伟(1993-),男,硕士研究生,主要从事半芳香族共聚酰胺的合成与改性研究。

**联系人:**胡国胜,教授,博士研究生导师,主要从事聚合物的合成、改性以及性能研究。

共聚酰胺 10T/10I(PA10T/10I)是结晶性聚合物,结晶性聚合物的结晶形态和结晶程度对材料的宏观性能有很大的影响<sup>[3]</sup>,比如耐热性、力学性能、尺寸稳定性、吸水率等。在实际的生产加工过程中,PA10T/10I的结晶条件往往十分复杂。例如,在常用的挤出成型工艺条件下,材料从挤出口到冷却水中的过程是非等温结晶过程。因此,研究 PA10T/10I 的非等温结晶过程十分重要,对指导实际生产和加工成型工艺,从而得到性能优异的材料具有重大意义。研究材料结晶动力学就是研究结晶物质的结晶形成方式和过程以及结晶速率对时间、温度和分子结构等影响因素的依赖关系<sup>[4-6]</sup>。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料与仪器

癸二胺(工业级),无锡殷达尼龙有限公司;对苯二甲酸、间苯二甲酸,均为工业级,中国石化扬子石油有限公司。

高温高压聚合反应釜(GSH-5 型),山东省威海朝阳化工机械公司;差示扫描量热仪(DSC, DSC822e 型),瑞士 METTLER 公司。

### 1.2 PA10T/10I 的制备

将癸二胺、对苯二甲酸、间苯二甲酸按摩尔质量比为 1:0.95:0.05、1:0.85:0.15、1:0.75:0.25 称取原料,然后分别加入总质量 0.03% 的阻聚剂苯甲酸。混合均匀后加入高压反应釜中。往高压反应釜中加入 100mL 煮沸的去离子水作为分散剂、压力调节剂以及流动剂,密闭高压反应釜,用氮气置换釜内空气 5 次;向高压反应釜内充入氮气至压力为 0.2MPa,在搅拌的同时开始加热使釜内温度 0.5h 内升至 90℃,然后恒定温度下保持 1h;在 1.5h 内升温到 280℃,并通过放出水蒸汽保持釜内压力为 2.0MPa,恒温恒压反应 1.5h;按 0.2MPa/5min 的速率放出水蒸汽使釜内压力降至常压,然后抽真空使釜内压力降至 -0.09MPa,继续反应至电流为 0.5A 左右;向高压反应釜内充氮气至 0.2MPa,停止搅拌,出料,冷却,切粒,即得到 PA10T/10I 聚合物。3 种摩尔质量比所得样品分别记作 PA10T/10I-1、PA10T/10I-2 和 PA10T/10I-3。

### 1.3 性能测试与表征

DSC 测试:将 3~5mg 左右样品置于坩埚中,在流量为 50mL/min 的氮气氛围保护下,将样品以 50℃/min 的升温速率升温至 320℃,恒温 5min 消除热历史,再分别以 2.5℃/min、5℃/min、10

℃/min、20℃/min 和 40℃/min 的降温速率降至 30℃,恒温 5min 后,以 10℃/min 的升温速率升温至 320℃,记录曲线以备分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 非等温结晶性能分析

PA10T/10I-1、PA10T/10I-2 和 PA10T/10I-3 的非等温结晶曲线见图 1,结晶参数见表 1。

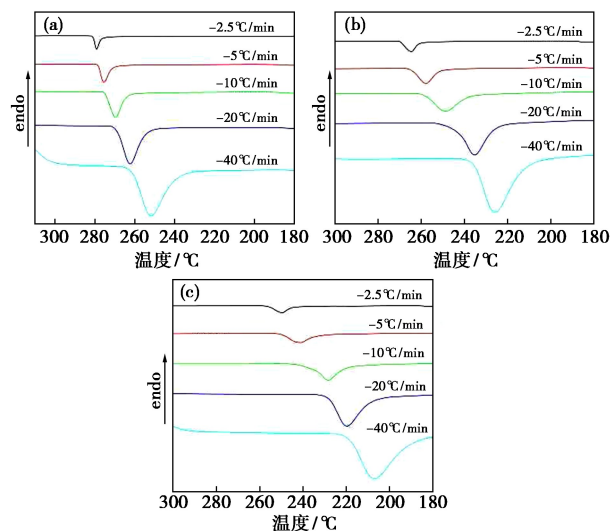


图 1 PA10T/10I-1(a)、PA10T/10I-2(b)和 PA10T/10I-3(c)的非等温结晶曲线图

表 1 PA10T/10I-1、PA10T/10I-2 和 PA10T/10I-3 非等温过程结晶参数

| 样品          | $\Phi /$<br>( $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ) | $T_p /$<br>$^{\circ}\text{C}$ | $t_{1/2} /$<br>min | $t_{\max} /$<br>min | $X(t) /$<br>% |
|-------------|----------------------------------------------------------|-------------------------------|--------------------|---------------------|---------------|
| PA10T/10I-1 | 2.5                                                      | 279.06                        | 1.13               | 1.02                | 41.83         |
|             | 5                                                        | 275.31                        | 0.88               | 0.77                | 40.40         |
|             | 10                                                       | 269.62                        | 0.65               | 0.64                | 48.45         |
|             | 20                                                       | 262.37                        | 0.47               | 0.45                | 46.39         |
|             | 40                                                       | 252.28                        | 0.36               | 0.33                | 41.91         |
| PA10T/10I-2 | 2.5                                                      | 264.45                        | 2.28               | 2.58                | 61.23         |
|             | 5                                                        | 257.47                        | 1.86               | 1.97                | 57.15         |
|             | 10                                                       | 248.62                        | 1.33               | 1.33                | 50.07         |
|             | 20                                                       | 235.37                        | 0.89               | 0.92                | 52.96         |
|             | 40                                                       | 226.05                        | 0.42               | 0.39                | 41.70         |
| PA10T/10I-3 | 2.5                                                      | 249.52                        | 2.65               | 2.87                | 61.02         |
|             | 5                                                        | 241.20                        | 2.33               | 2.36                | 54.97         |
|             | 10                                                       | 228.34                        | 1.61               | 1.66                | 54.88         |
|             | 20                                                       | 219.74                        | 0.64               | 0.61                | 44.20         |
|             | 40                                                       | 206.92                        | 0.42               | 0.39                | 42.51         |

注: $\Phi$ 为降温速率; $T_p$ 为结晶峰温度; $t_{1/2}$ 为相对结晶度达到 50%所用的时间; $t_{\max}$ 为出现结晶峰时的时间; $X(t)$ 为相对结晶度。

由图可知,随着降温速率的增大,相同 PA10I 单元含量的 PA10T/10I 结晶峰逐渐向低温方向移动,且峰形变宽。这可能是因为,在较低的降温速率下,PA10T/10I 的大分子链有较充足的时间从熔体中形成有序排列的链束而形成晶核,进而开始结晶,当降温速率较高时,大分子链没有充足的时间获得克服成核位垒时所需的能量,所以晶核出现时的温度较低<sup>[7]</sup>,结晶峰向低温方向移动,同时大分子链折叠进入晶格的速度跟不上温度下降的速度,故晶体生长不完善,得到的结晶峰峰形变宽。

由表 1 可见,在相同降温速率下,随着 PA10I 单元含量增加,结晶峰温度呈降低趋势,而  $X(t)$  呈升高趋势,这可能是因为 PA10I 单元存在脂肪链,苯环在分子链中的密度变小<sup>[8]</sup>,内旋转位垒较小且脂肪链的引入增加了链的柔顺性,故结晶峰温度降低,而链的柔顺性增加也会提高链段的运动能力,从而提高了大分子链折叠进入晶格的几率,故  $X(t)$  升高。另外,随着 PA10I 单元含量的增加,当降温速率为 2.5℃/min、5℃/min 时,  $t_{\max}$  和  $t_{1/2}$  逐渐减少;当降温速率为 10℃/min、20℃/min 时,  $t_{\max}$  和  $t_{1/2}$  先减少后增加;当降温速率为 40℃/min 时,  $t_{\max}$  和  $t_{1/2}$  逐渐增加。这可能是因为降温速率较低时,PA10I 单元的加入增加了分子链的柔顺性,晶体生长加快,结晶速率加快,结晶时间缩短,但随着降温速率增大,温度降低导致链段运动受阻,结晶速率降低,结晶时间有所延长。

实验发现, PA10T/10I-1、PA10T/10I-2 和 PA10T/10I-3 非等温结晶的  $X(t)$  对于结晶温度

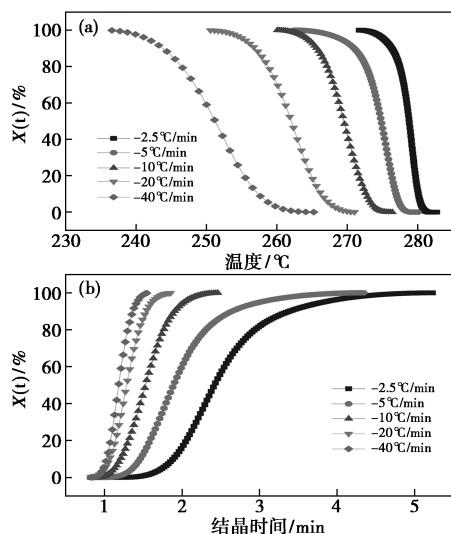


图2 PA10T/10I-1 的相对结晶度  $X(t)$  与结晶温度  $T_c$  (a) 结晶时间  $t$  (b) 的关系曲线图

( $T_c$ ) 和结晶时间 ( $t$ ) 的曲线分别呈反 S 型和 S 型, 三者的变化趋势大体相同, 因此以 PA10T/10I-1 为例进行分析。PA10T/10I-1 非等温结晶的  $X(t)$  对于结晶温度 ( $T_c$ ) 和结晶时间 ( $t$ ) 的曲线见图 2。由图可知, 随着降温速率增加, 聚合物分子链运动减缓, 结晶过程受阻<sup>[9-10]</sup>, PA10T/10I-1 的初始结晶温度减小。另外, 随着降温速率增加, PA10T/10I-1 达到同一  $X(t)$  所需时间减少。这与表 1 中相同 PA10I 单元含量下, 随着降温速率增加结晶峰温度降低和结晶时间减少的趋势相同。

## 2.2 Jeziorny 法研究非等温结晶动力学分析

Mandelkern<sup>[10]</sup> 认为非等温结晶的初级阶段可以用 Avrami 方程来描述, 基于结晶温度恒定的假设, Mandelkern 获得方程式 (1)。

$$\lg\{-\ln[1-X(t)]\} = n \lg t + \lg Z_i \quad (1)$$

式中,  $Z_i$  为涉及晶体成核和生长速率的参数;  $n$  为 Avrami 指数。

Jeziorny<sup>[11]</sup> 认为 Avrami 方程确定的  $Z_i$  值应修改, 如式 (2) 所示, 应用于非等温结晶。

$$\lg Z_c = \lg Z_i / \Phi \quad (2)$$

式中,  $Z_c$  为修正后的动力学结晶速率常数;  $\Phi$  为降温速率, °C/min。以  $\lg t$  为横坐标,  $\lg\{-\ln[1-X(t)]\}$  为纵坐标作图, 结果见图 3。由图可见, 整个

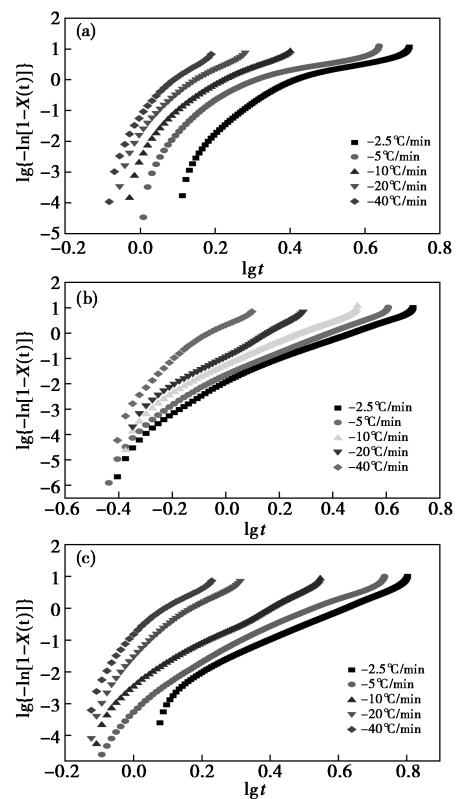


图3 PA10T/10I-1(a)、PA10T/10I-2(b)和 PA10T/10I-3(c)的  $\lg[-\ln(1-X(t))]-\lg t$  曲线图

结晶区间内曲线不具备线性关系,且最高和最低的数据均偏离了拟合后的线段。故在  $X(t)$  为 10%~85% 的区间内将曲线分为两段进行拟合,得到的相关数据见表 2。由表 2 可知,同一 PA10I 单元含量下 PA10T/10I 的结晶速率随着降温速率的增大而提高<sup>[12]</sup>。PA10T/10I-1 结晶前期和后期的  $n$  平均值分别为 4.80 和 11.07;PA10T/10I-2 的  $n$  平均值分别为 4.59 和 6.02;PA10T/10I-3 的  $n$  平均值分别为 5.22 和 7.65。因此, $n$  都为非整数值,这表明 PA10T/10I 的成核可能同时具有均相和异相成核。当 PA10I 单元质量分数不高于 5% 时,脂肪链的引入促进结晶的作用较小;PA10I 单元质量分数超过 5% 后,结晶前期晶体增长速率较大,结晶后期晶体生长空间缩小,向低维转变。

表 2 PA10T/10I-1、PA10T/10I-2 和 PA10T/10I-3 的非等温结晶过程参数

| 样品          | $\Phi/(^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$ | 结晶前期 |       |       | 结晶后期  |       |       |
|-------------|-----------------------------------------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
|             |                                               | $n$  | $Z_t$ | $Z_c$ | $n$   | $Z_t$ | $Z_c$ |
| PA10T/10I-1 | 2.5                                           | 2.73 | 0.08  | 0.36  | 9.56  | 0.00  | 0.03  |
|             | 5                                             | 2.53 | 0.19  | 0.71  | 9.80  | 0.00  | 0.28  |
|             | 10                                            | 4.77 | 0.09  | 0.79  | 10.47 | 0.01  | 0.61  |
|             | 20                                            | 6.15 | 0.13  | 0.90  | 11.86 | 0.02  | 0.83  |
|             | 40                                            | 7.81 | 0.20  | 0.96  | 13.65 | 0.07  | 0.94  |
| PA10T/10I-2 | 2.5                                           | 3.80 | 0.02  | 0.19  | 4.62  | 0.01  | 0.15  |
|             | 5                                             | 4.03 | 0.03  | 0.49  | 4.69  | 0.02  | 0.45  |
|             | 10                                            | 4.28 | 0.06  | 0.75  | 5.05  | 0.05  | 0.05  |
|             | 20                                            | 5.92 | 0.12  | 0.90  | 5.86  | 0.12  | 0.90  |
|             | 40                                            | 4.91 | 2.09  | 1.01  | 9.88  | 7.12  | 1.05  |
| PA10T/10I-3 | 2.5                                           | 4.82 | 0.00  | 0.06  | 4.95  | 0.00  | 0.06  |
|             | 5                                             | 4.02 | 0.01  | 0.37  | 5.92  | 0.00  | 0.26  |
|             | 10                                            | 5.84 | 0.00  | 0.58  | 5.99  | 0.00  | 0.58  |
|             | 20                                            | 5.56 | 0.11  | 0.90  | 10.23 | 0.03  | 0.84  |
|             | 40                                            | 5.84 | 0.29  | 0.97  | 11.16 | 0.12  | 0.95  |

### 2.3 Mo 法研究非等温结晶动力学分析

Mo 法<sup>[13]</sup>通过将 Avrami 方程与 Ozawa 方程结合起来描述聚合物的非等温结晶过程,如式(3)所示。

$$\lg \Phi = \lg F(T) - \alpha \lg t \quad (3)$$

式中, $F(T) = (KT/Z_t)^{1/m}$ , $F(T)$  为降温速率函数,表示达到某一  $X(t)$  所需的降温速率; $KT$  为与温度相关的降温函数; $m$  为 Ozawa 指数; $\alpha = n/m$ ,为 Avrami 指数与 Ozawa 指数之比。

不同  $X(t)$  下,PA10T/10I-1、PA10T/10I-2 和

PA10T/10I-3 的  $\lg \Phi - \lg t$  曲线见图 4。由图可见,PA10T/10I 非等温结晶的  $\lg \Phi - \lg t$  的线性关系较好,说明 Mo 法可以用来处理 PA10T/10I 的非等温结晶过程<sup>[14]</sup>。

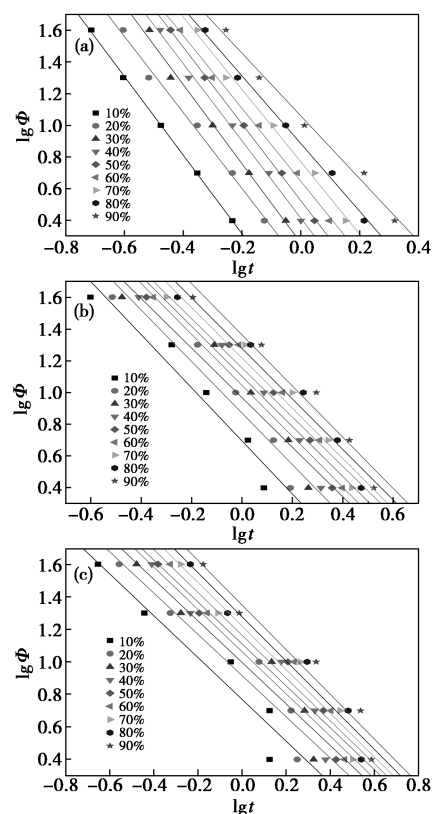


图 4 PA10T/10I-1(a)、PA10T/10I-2(b)和 PA10T/10I-3(c)非等温结晶的  $\lg \Phi - \lg t$  曲线图

由图 4 曲线的斜率和截距得到  $\alpha$  和  $F(T)$ ,结果见表 3。由表 3 可知,随着  $X(t)$  的增大,同一 PA10I 单元含量的聚合物的  $F(T)$  逐渐增加,说明在单位时间内  $X(t)$  与降温速率成正相关,即在单位时间内要提高结晶度需增大降温速率。在  $X(t)$  相同的情况下,随着 PA10I 单元含量的增加, $F(T)$  值总体上趋于减小,表明共聚物的结晶速率增大<sup>[15]</sup>,可在较低的降温速率下获得较高的结晶度。这可能是由于 PA10I 的脂肪链增加了链的柔顺性,随着 PA10I 单元含量的增多,共聚物分子链段活动能力增强,结晶时链段向晶格的扩散和排列加快。

表 3 PA10T/10I 在不同  $X(t)$  下的  $\lg F(T)$  和  $\alpha$  值

| 样品          | $X(t)/\%$ | $F(T)$ | $\alpha$ |
|-------------|-----------|--------|----------|
| PA10T/10I-1 | 10        | 0.65   | 2.49     |
|             | 20        | 1.32   | 2.40     |
|             | 30        | 1.80   | 2.50     |
|             | 40        | 2.58   | 2.44     |
|             | 50        | 2.32   | 2.42     |

续表

| 样品          | $X(t)/\%$ | $F(T)$ | $\alpha$ |
|-------------|-----------|--------|----------|
| PA10T/10I-2 | 10        | 4.93   | 1.68     |
|             | 20        | 7.39   | 1.63     |
|             | 30        | 9.23   | 1.57     |
|             | 40        | 11.05  | 1.61     |
|             | 50        | 12.59  | 1.59     |
| PA10T/10I-3 | 10        | 5.85   | 1.29     |
|             | 20        | 8.20   | 1.27     |
|             | 30        | 9.59   | 1.28     |
|             | 40        | 11.52  | 1.30     |
|             | 50        | 12.85  | 1.29     |

## 2.4 非等温结晶活化能的计算

在聚合物的非等温结晶过程中,可根据 Kissinger 理论<sup>[16]</sup>计算其非等温结晶活化能,见式(4)。

$$\frac{d[\ln(\Phi/T_p^2)]}{d(1/T_p)} = -\frac{\Delta E}{R} \quad (4)$$

式中, $R$  为气体常数, $8.314\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ ;  $T_p$  为结晶峰温度, $\text{K}$ 。

以  $1/T_p$  为横坐标,  $\ln(\Phi/T_p^2)$  为纵坐标作图,线性拟合后得到的曲线见图 5。由图可见,由直线的斜率( $\Delta E/R$ )计算出 PA10T/10I-1、PA10T/10I-2 和 PA10T/10I-3 的非等温结晶活化能  $\Delta E$  分别为  $-15.33\text{kJ}/\text{mol}$ 、 $-14.98\text{kJ}/\text{mol}$  和  $-14.48\text{kJ}/\text{mol}$ 。随着 PA10I 含量增大,结晶活化能绝对值逐渐减少,说明结晶更易进行。在聚合物的非等温结晶过程中,可根据 Kissinger 理论<sup>[16]</sup>计算其非等温结晶活化能,见式(5)。

$$\ln(\Phi/T_p^2) = \frac{-\Delta E}{R}(1/T_p) \quad (5)$$

式中,  $T_p$  为结晶峰温度, $\text{K}$ ;  $R$  为气体常数, $8.314\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ 。

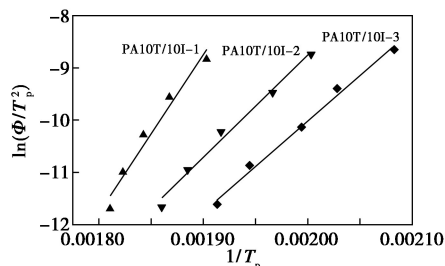


图 5 PA10T/10I-1、PA10T/10I-2 和 PA10T/10I-3 非等温结晶的  $[\ln(\Phi/T_p^2)]-(1/T_p)$  曲线图

以  $1/T_p$  为横坐标,  $\ln(\Phi/T_p^2)$  为纵坐标作图,线性拟合后得到的曲线见图 5。由图可见,由直线

的斜率( $\Delta E/R$ )计算出 PA10T/10I-1、PA10T/10I-2 和 PA10T/10I-3 的非等温结晶活化能分别为  $-251.61\text{kJ}/\text{mol}$ 、 $-162.94\text{kJ}/\text{mol}$  和  $-143.15\text{kJ}/\text{mol}$ ,即随着 PA10I 单元含量的增加,非等温结晶活化能绝对值逐渐减少,说明结晶变得较为容易。

## 3 结论

(1)DSC 分析结果表明,随着 PA10I 单元含量的增加,在同一降温速率下,PA10T/10I 的结晶峰温度降低、相对结晶度升高;在较低的降温速率下,结晶时间缩短,但降温速率较高时,结晶时间又有所延长。

(2)通过 Jeziorny 法得到聚合物成核可能同时包括均相成核和异相成核,PA10I 单元质量分数超过 5%后,结晶前期晶体生长速率较快,后期晶体生长空间变小,晶体生长向低维转变。通过 Mo 法得到的  $\lg\Phi-\lg t$  曲线线性关系较好,说明 Mo 法适合处理 PA10T/10I 的非等温结晶过程,随着 PA10I 单元含量的增加,PA10T/10I 的结晶速率加快,可在较低的降温速率下获得较高的结晶度。

(3)通过 Kissinger 法计算 PA10T/10I 的非等温结晶活化能,发现随着 PA10I 单元含量的增加,PA10T/10I 的结晶活化能绝对值逐渐减少,结晶速率加快,结晶变得较为容易,与 Mo 法结论对应。

## 参考文献

- [1] Zhang Qi, Luo Xiaolin, Zhang Meilin, et al. Mechanical and thermomechanical properties of nylon6T/66/PPS blends[J]. Materials Science Forum, 2015, 3767(1630): 503-508.
- [2] Wang Yu, Kang Hongliang, Liu Ruigang, et al. Crystallization of polyamide 56/polyamide 66 blends: non-isothermal crystallization kinetics[J]. Applied Polymer Science, 2018, 135(26): 1-13.
- [3] Sayedahmed E Y, Bakay R, Shrive N G. Bond strength of FRP laminates to concrete: state-of-the-art review[J]. Electronic Journal of Structural Engineering, 2009, 9: 45-61.
- [4] 王玉东,付鹏,李晓光,等.尼龙 612 的等温结晶动力学[J].高分子材料科学与工程, 2011, 27(2): 103-106.
- [5] Li H, Guan M, Cheng F, et al. Isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of poly(3-hydroxybutyrate) [J]. Gaofenzi Cailiao Kexue Yu Gongcheng/Polymeric Materials Science and Engineering, 2012, 28(8): 60-63.
- [6] Song J, Ren M, Chen Q, et al. Isothermal and nonisothermal crystallization kinetics of irradiated nylon 1212[J]. Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics, 2010, 43(17): 2326-2333.

(下转第 165 页)