

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.05.020

半生物基尼龙5T/510的非等温结晶动力学研究

周一伟, 杨克俭, 马炼, 沈嘉琪, 汤兆宾

(浙江新力新材料股份有限公司, 浙江温州 325000)

摘要: 以生物基单体1,5-戊二胺为原材料,采用熔融聚合方法制备了半生物基尼龙(PA)5T/510,使用了差式扫描量热仪研究了PA510和PA5T/510及PA5T的非等温结晶行为,分别运用Jeziorny方程和莫志深法对其进行了非等温结晶动力学分析。Jeziorny方程分析结果表明,与PA5T和PA510相比,PA5T/510的结晶温度最低,结晶速度最慢。在非等温过程中PA5T/510的结晶生长方式为二维或三维生长,受降温速率影响。莫志深法分析结果表明,在同一结晶度下,PA5T/510的结晶速率较PA510和PA5T更低。通过Kissinger方程计算得到PA5T/510的活化能为 -120.486 kJ/mol ,小于PA510(-205.014 kJ/mol)和PA5T(-252.762 kJ/mol)的非等温结晶活化能,表明PA5T/510与PA510和PA5T相比,结晶速率最低,结晶能力最弱。

关键词: 共聚尼龙;半生物基;1,5-戊二胺;非等温结晶动力学

中图分类号: TQ317.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)05-0134-06

Non-isothermal crystallization kinetics of semi-biobased nylon 5T/510

ZHOU Yiwei, YANG Kejian, MA Lian, SHEN Jiaqi, TANG Zhaobin

(Zhejiang Xinli New Material Co., Ltd., Wenzhou 325000, China)

Abstract : Semi-biobased nylon (PA5T/510) was prepared by melt polymerization using the biobased monomer 1,5-pentanediamine as the raw material, and the non-isothermal crystallization behaviors of PA510 and PA5T/510 and PA5T were investigated using differential scanning calorimetry and the kinetics of non-isothermal crystallization were analyzed by the Jeziorny equation and the Mo Chi-Shen method, respectively. The results of the Jeziorny equation analysis show that PA5T/510 has the lowest crystallization temperature and the slowest crystallization rate compared to PA5T and PA510. The crystallization growth of PA5T/510 during the non-isothermal process is in two or three dimensions, which is affected by the cooling rate. The results of the analysis of Mo Chi-Shen method show that the crystallization rate of PA5T/510T is lower than that of PA510 and PA5T at the same degree of crystallinity. The activation energy of PA5T/510 is calculated by Kissinger equation as -120.486 kJ/mol , which is smaller than the activation energy of non-isothermal crystallization of PA510 (-205.014 kJ/mol) and PA5T (-252.762 kJ/mol), indicating that PA5T/510 has the lowest crystallization rate and the weakest crystallization ability compared with PA510 and PA5T.

Keywords : copolymerized nylon ; semi-biobased ; 1,5-pentanediamine ; non-isothermal crystallization kinetics

现全球每年约消耗3 000万t的聚酰胺(PA)产品,且呈现持续上升的趋势,而石油基PA材料面临石油资源枯竭以及生产过程中环境污染等问题,因此采用生物基资源代替石油基化工原料刻不容缓。生物基1,5-戊二胺是一种天然的多胺类化合物,且与常见的化石基单体己二胺互为同系物,可

以代替己二胺来合成新型PA(PA5X)。近年来,生物法制备戊二胺的工程酶技术取得了重大突破,制取效率大大提高,成本明显下降,使得生物基戊二胺及其合成材料的工业化成为可能^[1-3]。

目前对于以1,5-戊二胺为单体的PA研究主要还是集中在生物基PA的聚合制备和性能研究方面,

基金项目: 温州市重大科技创新攻关项目(ZG2021007)

通信作者: 汤兆宾,正高级工程师,博士,主要研究方向为特种聚酯树脂的功能化聚合改性

收稿日期: 2024-03-07

引用格式: 周一伟,杨克俭,马炼,等.半生物基尼龙5T/510的非等温结晶动力学研究[J].工程塑料应用,2024,52(5):134-139.

ZHOU Yiwei, YANG Kejian, MA Lian, et al. Non-isothermal crystallization kinetics of semi-biobased nylon 5T/510[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(5): 134-139.

例如金发科技股份有限公司做了关于PA5T/6T的研究^[4],新力新材料股份有限公司做了关于PA5T/56, PA5T/5I等方面的研究^[5-6],笔者之前开展了PA5T/510的制备及其力学性能方面的研究^[7],发现在对苯二甲酸摩尔含量20%时存在伪共晶点(最低熔点),该伪共晶点处的综合性能最佳。但是尚未从结晶动力学角度来研究阐述该伪共晶点处的性能来由。实际上,研究PA的非等温结晶行为对理解其成型加工工艺,探究其结晶动力学与材料及其制品性能之间的相互关联,实现其定构加工和高性能定制化具有重要的理论意义^[8-15]。

因此,笔者以1,5-戊二胺、对苯二甲酸和癸二酸作为聚合单体,通过熔融缩聚的方法制备了PA5T/510。并利用Jeriorny方程和莫志深法,将其与其他均聚物(PA5T和PA510)的非等温结晶动力学性能进行了比较。

1 实验部分

1.1 主要原材料

对苯二甲酸:分析纯,大连逸盛大化石化有限公司;

癸二酸:分析纯,无锡殷达尼龙有限公司;

1,5-戊二胺:分析纯,上海凯赛生物技术股份有限公司。

1.2 主要设备及仪器

差示扫描量热(DSC)仪:DSC1,美国梅特勒-托利多公司。

1.3 样品制备

PA5T通过溶液预聚-固相后聚的方法制备,PA510和PA5T/510通过熔融缩聚的方法制备,其中PA5T/510中5T与510的物质的量比为2:8^[7]。

1.4 测试与表征

DSC测试在DSC仪上进行,在氮气氛围中,往铝坩埚内加入5 mg样品,分别以升温速率为2,5,10,20,40 °C/min将温度从25 °C升到330 °C,使样品熔融,恒温3 min,然后以相同速率降温至25 °C,再以相同的速率升温到330 °C,取第一次降温曲线为结晶曲线,第二次升温曲线为熔融曲线。

2 结果与讨论

2.1 PA5T/510非等温结晶行为

图1为PA5T,PA510及PA5T/510在不同降温速

率下的非等温结晶曲线,可以发现,随着降温速率的增加,PA的结晶峰形逐渐变宽,结晶峰也朝着低温的方向偏移。这是由于随着降温速率增加,分子链没有足够的时间进行折叠与重新排列,就降温到了降低的温度,从而使得分子链的运动能力受损。所以降温速率越大,滞后现象就会越明显,从而导致PA结晶的完善程度变差,结晶峰也变宽。

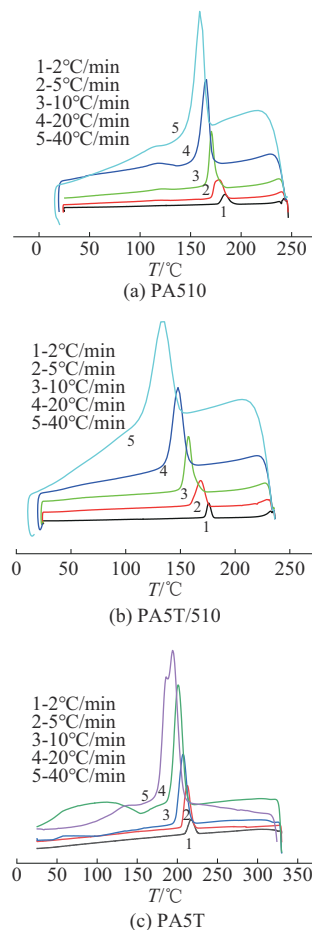


图1 PA510和PA5T/510及PA5T的非等温结晶曲线图

Fig. 1 Non-isothermal crystallization profiles of PA510 and PA5T/510 and PA5T

图1可相应转换为相对结晶度 $X(T)$ 和 $X(t)$ 与结晶温度(T)和结晶时间(t)的关系,如图2所示。表1列出了PA5T和PA5T及PA5T/510在结晶过程中的动力学参数。根据图2和表1的数据,可以发现,PA的结晶速率会随着降温速率的增加而增加,在同一结晶速率下,PA5T/510结晶温度最低,结晶速率最慢,结晶焓最低。这是因为PA5T/510属于无规共聚物,降温过程中不易形成晶核,致使PA5T/510的结晶能力最弱。而结晶能力弱会导致PA5T/510的注塑周期变长,冲击性能变强^[7]。

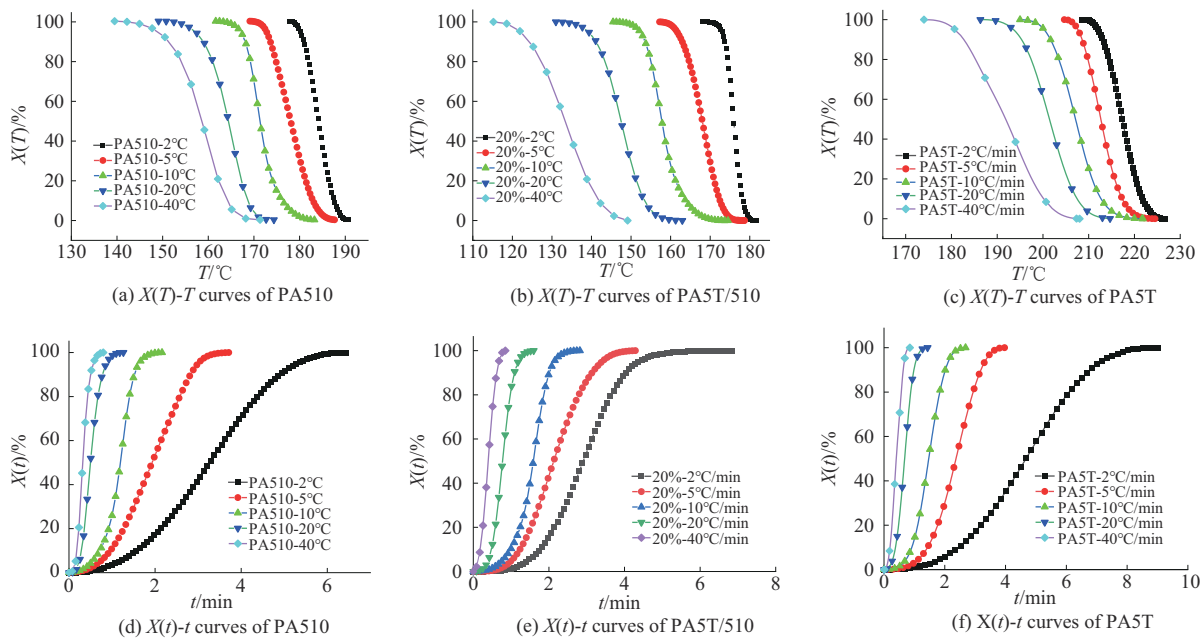
图2 PA510, PA5T/510及PA5T的 $X(T)-T$ 及 $X(t)-t$ 曲线Fig. 2 $X(T)-T$ curves and $X(t)-t$ curves for PA510, PA5T/510 and PA5T

表1 PA510和PA5T/510及PA5T在非等温结晶过程中的动力学参数

Tab. 1 Kinetic parameters of PA510 and PA5T/510 and PA5T during non-isothermal crystallization process

Sample	$\Phi/(^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$	$T_0/^{\circ}\text{C}$	$T_p/^{\circ}\text{C}$	$T_c/^{\circ}\text{C}$	$T_g/^{\circ}\text{C}$	$H_c/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_{1/2}/\text{min}$
PA510	2	190.54	183.87	177.14	13.40	56.83	3.35
	5	187.02	178.13	168.84	18.18	55.71	1.82
	10	183.13	170.75	161.34	21.79	54.30	1.09
	20	174.41	165.29	148.17	26.24	54.30	0.66
	40	168.72	159.71	142.24	26.48	56.87	0.33
PA5T/510	2	181.34	175.84	168.74	12.60	35.92	3.15
	5	178.13	165.35	157.64	20.49	54.03	2.05
	10	173.57	157.06	145.89	27.68	52.38	1.38
	20	162.93	147.76	131.28	31.65	53.11	0.79
	40	149.41	135.44	108.73	40.68	51.98	0.51
PA5T	2	226.03	217.21	208.48	17.55	235.50	4.39
	5	224.34	212.51	204.93	19.41	275.28	1.94
	10	221.27	207.16	196.26	25.01	260.88	1.25
	20	214.43	201.51	186.45	27.98	269.87	0.70
	40	208.84	194.34	174.08	34.76	261.14	0.43

Note: Φ is the cooling rate; T_0 is the initial temperature of crystallization; T_p is the peak temperature of crystallization; T_c is the termination temperature of crystallization; T_g is the temperature interval of crystallization; H_c is the enthalpy of crystallization; $T_{1/2}$ is the semi-crystallization period.

2.2 PA5T/510 非等温结晶动力学

2.2.1 Jeziorny^[16]方法处理

聚合物在等温状态下的结晶动力学可以用 Avrami 方程来分析,而 Jeziorny 法是在 Avrami 方程的基础上,通过参数修正得到的,能够更加准确描述聚合物的非等温结晶动力学,其表达式如下:

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

$$\lg Z_c = (\lg Z_0)/\Phi \quad (2)$$

式中: $X(t)$ 为温度 t 时的相对结晶度; Z_0 为等温结晶动力学常数; n 为 Avrami 指数, Φ 为结晶冷却速

率; Z_c 为用降温速率 Φ 对 Z_0 进行修正之后的结晶速率常数。

以 $\lg\{-\ln[1-X(t)]\}$ 对 $\lg t$ 作图,得图3,由图3可知二者之间并不存在明显的线性关系,但可以对接近线性的部分进行拟合,其处理结果见表2。由表2可以看出 PA5T 和 PA510 及 PA5T/510 的 Avrami 指数 n 都是非整数,这表明, PA5T, PA510, PA5T/510 的结晶过程是十分复杂,不会按照一种形式进行成核,也不一定按照单一的晶体形态生长。从结果看, PA5T/510 的 n 值介于 2.71 ~ 3.5 之间,说明其结晶的

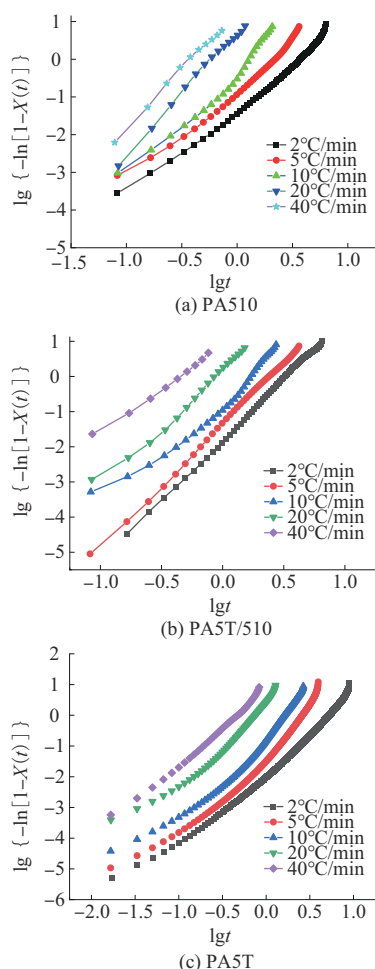
图3 PA510,PA5T/510及PA5T的 $\lg\{-\ln[1-X(t)]\}-\lg t$ 曲线Fig. 3 $\lg\{-\ln[1-X(t)]\}-\lg t$ curve for PA510,PA5T/510 and PA5T

表2 基于Jeziorny法的PA510,PA5T/510及PA5T的非等温动力学参数

Tab. 2 Non-isothermal kinetic parameters of PA510, PA5T/510 and PA5T based on Jeziorny's method

Sample	$\Phi/(^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$	n	Z_t	Z_c
PA510	2	2.44	0.04	0.21
	5	2.52	0.15	0.69
	10	2.93	0.51	0.94
	20	2.98	4.68	1.08
	40	2.71	14.13	1.07
PA5T/510	2	3.49	0.01	0.11
	5	3.50	0.05	0.54
	10	3.06	0.20	0.85
	20	3.21	0.66	0.98
	40	2.71	7.24	1.05
PA5T	2	2.67	0.01	0.12
	5	2.94	0.06	0.56
	10	2.92	0.23	0.86
	20	2.61	2.14	1.04
	40	2.49	8.71	1.06

生长方式受到降温速率的影响,呈现二维生长或三维生长。且在相同降温速率下,PA5T/510的结晶速

率常数 Z_c 值最小,这表明PA5T/510的结晶速率最慢,结晶能力最弱,结晶也最不规整。

2.2.2 莫志深法处理

莫志深和刘结平等^[17-18]在Avrami方程和Ozawa方程^[19]的基础上提出了以下方程:

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

式中: $F(T)$ 表示单位结晶时间内达到某一结晶度必须的冷却速率; $a=n/m$, n 为Avrami指数, m 为Ozawa指数。

图4为PA510和PA5T/510及PA5T的 $\lg\Phi-\lg t$ 曲线图。由图4可知, $F(T)$ 随着 $X(t)$ 的增大而增大,这表明在单位时间内,PA5T/510和PA5T及PA510为了获得更高的结晶度,就需要更大的降温速率。PA510和PA5T/510及PA5T的非等温结晶动力学参数列于表3。由表3可知,在相同结晶度的情况下,PA5T/510的 $F(T)$ 最大,这表明PA5T/510的结晶速率最慢,与此前的研究结果完全一致。

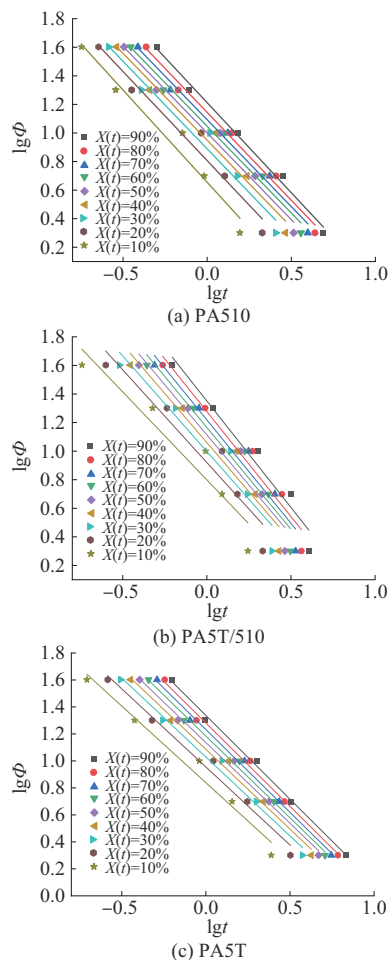
图4 PA510,PA5T/510及PA5T的 $\lg\Phi-\lg t$ 曲线Fig. 4 $\lg\Phi-\lg t$ curves for PA510, PA5T/510 and PA5T

表 3 PA510,PA5T/510 及 PA5T 非等温动力学参数(莫志深法)
Tab. 3 Non-isothermal kinetic parameters of PA510,PA5T/510 and PA5T (Mochishen method)

Sample	$X(t)/\%$	$F(T)$	a
PA510	90	16.22	1.25
	80	13.80	1.22
	70	12.30	1.21
	60	11.22	1.21
	50	10.00	1.21
	40	8.91	1.21
	30	7.59	1.22
	20	6.46	1.24
	10	4.47	1.29
PA5T/510	90	26.30	1.49
	80	21.38	1.47
	70	19.05	1.45
	60	16.60	1.43
	50	14.79	1.40
	40	12.88	1.37
	30	11.48	1.34
	20	9.55	1.29
	10	7.41	1.23
PA5T	90	20.42	1.24
	80	18.20	1.23
	70	16.22	1.22
	60	14.45	1.21
	50	12.88	1.19
	40	11.48	1.18
	30	10.00	1.17
	20	8.32	1.16
	10	6.17	1.14

2.3 PA5T/510 的非等温结晶活化能

通过 Kissinger 方程^[20],可以计算出聚合物的非等温结晶活化能(ΔE):

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

式中: T_p 为峰值温度; ΔE 为结晶活化能; R 为气体常数。PA510,PA5T/510 及 PA5T 的 $\ln(\Phi/T_p^2)-(1/T_p)$ 曲线如图 5 所示,根据斜率可以计算出 ΔE 的值,

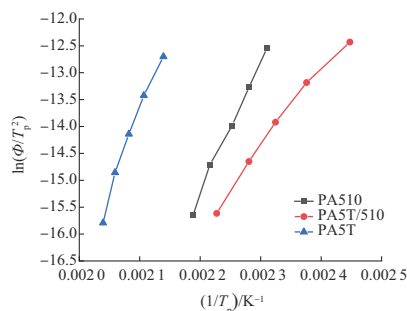


图 5 不同共聚组成的 PA5T/510 的 $\ln(\Phi/T_p^2)-(1/T_p)$ 曲线
Fig. 5 $\ln(\Phi/T_p^2)-(1/T_p)$ curves of PA5T/510 with different copolymerization compositions

PA510,PA5T/510 及 PA5T 的非等温结晶活化能分别为 $-205.014\ 9$, $-120.486\ 5$, $-252.762\ 2$ kJ/mol,表明 PA5T/510 的结晶放热最少,其分子链的运动能力最弱,结晶速率最慢,结晶能力也最弱。这与之前的系列分析结论一致。

3 结论

(1) 采用了 DSC 仪研究了半生物基 PA5T/510 的非等温结晶行为,在同一结晶速率下,PA5T/510 的结晶温度最低,结晶速率最慢,结晶焓最低。这是因为 PA5T/510 属于无规共聚物,在降温过程中不易形成晶核,致使 PA5T/510 的结晶能力最弱。而结晶能力弱会导致 PA5T/510 的抗冲击能力变强,注塑成型周期变长。

(2) 使用了 Jeziony 法与莫志深法对 PA510 和 PA5T/510 及 PA5T 进行了非等温结晶动力学分析,这两种分析方法均表明与 PA510 和 PA5T 相比,PA5T/510 的结晶速率最慢,结晶能力最弱。Jeziony 法表明 PA5T/510 的结晶生长方式为二维或三维生长,且受到降温速率的影响。

(3) 通过 Kissinger 方程可知,PA5T/510 的活化能为 $-120.486\ 5$ kJ/mol,小于 PA510 ($-205.014\ 9$ kJ/mol)和 PA5T ($-252.762\ 2$ kJ/mol)的非等温结晶活化能,再次说明 PA5T/510 的分子链的运动能力最弱,结晶速率最慢,结晶能力也最弱。

参考文献

- [1] 刘宇轩. 基于赖氨酸脱羧酶的高纯度戊二胺的合成工艺开发[D]. 天津:天津大学,2020.
LIU Yuxuan. Development of synthetic process for high purity glutaraldehyde based on lysine decarboxylase[D]. Tianjin: Tianjin University, 2020.
- [2] 陈丽. 戊二胺生物工业合成技术现状及发展意义[J]. 河南化工, 2021, 38(3):14-15.
CHEN Li. Current situation and development significance of biological industrialsynthesis technology of pentamethylene diamine[J]. Henan Chemical Industry, 2021, 38(3):14-15.
- [3] 蔺琨,李壮,王坤,等. 生物合成尼龙新材料核心单体二元胺研究进展[J]. 过程工程学报, 2023, 23(7):958-971.
LIN Kun, LI Zhuang, WANG Kun, et al. Advances in biosynthesis of diamine as core monomers of new nylon materials[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2023, 23(7):958-971.
- [4] 李建伟,朱国富,王道波,等. 基于戊二胺的半芳香族耐高温尼龙的合成与表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(9):23-31.
LI Jianwei, ZHU Guofu, WANG Daobo, et al. Synthesis and characterization of semi-aromatic heat-resistant mylon based on pentyl-enediamine[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2021, 37(9):23-31.

- [5] 叶耀挺,杨克俭,陈林飞,等.半生物基耐高温尼龙5T/56制备及性能[J].工程塑料应用,2021,49(11):46–50.
YE Yaoting, YANG Kejian, CHEN Linfei, et al. Preparation and properties of semi-biological high temperature resistant copolymer nylon 5T/56[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(11): 46–50.
- [6] 陈林飞,路丹,卢光明,等.半芳香共聚透明尼龙5T/5I的合成及其性能的研究[J].塑料工业,2020,48(12):160–164.
CHEN Linfei, LU Dan, LU Guangming, et al. Synthesis and properties of semi aromatic copolymerized transparent nylon 5T/5I[J]. China Plastics Industry, 2020, 48(12):160–164.
- [7] 周一伟,杨克俭,马炼,等.生物基半芳香族尼龙5T/510的制备与性能[J].工程塑料应用,2023,51(8):26–31.
ZHOU Yiwei, YANG Kejian, MA Lian, et al. Preparation and properties of bio-based semi-aromatic nylon 5T/510[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(8):26–31.
- [8] 崔晶,李应成,林程,等.共聚尼龙66/1212树脂的非等温结晶动力学分析[J].化学反应工程与工艺,2022,38(3):248–253.
CUI Jing, LI Yingcheng, LIN Cheng, et al. Kinetics of non-isothermal crystallization of copolymerized nylon 66/1212[J]. Chemical Reaction Engineering and Technology, 2022, 38(3): 248–253.
- [9] 崔晶,李应成,林程,等.共聚尼龙66/1212的等温结晶行为研究[J].合成纤维工业,2022,45(3):54–58.
CUI Jing, LI Yingcheng, LIN Cheng, et al. Study on isothermal crystallization behavior of nylon 66/1212 copolymer[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2022, 45(3):54–58.
- [10] 杨克俭,马炼,陈林飞,等.共聚序列结构对生物基共聚尼龙5T/56非等温结晶动力学影响[J].工程塑料应用,2022,50(6):129–135.
YANG Kejian, MA Lian, CHEN Linfei, et al. Effect of copolymerization sequence structure on non-isothermal crystallization kinetics of bio-based copolymer PA 5T/56[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(6):129–135.
- [11] 蒋姗,谢聪,杜欣瑶,等.PA66/PA6I6T共混物非等温结晶动力学及性能[J].高分子材料科学与工程,2020,36(5):98–106, 116.
JIANG Shan, XIE Cong, DU Xinyao, et al. Non-isothermal crystallization kinetics and properties of PA66/PA6I6T blends[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36(5):98–106, 116.
- [12] 肖伟,胡国胜,张静婷.熔融缩聚耐高温PA10T/10I的非等温结晶动力学研究[J].化工新型材料,2020,48(6):157–161, 165.
XIAO Wei, HU Guosheng, ZHANG Jingting. Non-isothermal crystallization kinetics of melt polycondensation PA10T/10I with heat-resistant[J]. New Chemical Materials, 2020, 48(6): 157 – 161, 165.
- [13] 苏成晓,王道波,张传辉,等.PA10T和PA10T/10I2的非等温结晶动力学[J].工程塑料应用,2019,47(11):105–110, 116.
SU Chengxiao, WANG Daobo, ZHANG Chuanhui, et al. Non-isothermal crystallization kinetics of PA 10T and PA10T/10I2[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(11):105–110, 116.
- [14] 产文涛,曲希明,俞昊,等.尼龙612/6共聚物的表征与非等温结晶动力学研究[J].塑料科技,2019,47(12):1–9.
CHAN Wentao, QU Ximing, YU Hao, et al. Characterization and non-isothermal crystallization kinetics of nylon 612/6 copolymer [J]. Plastics Science and Technology, 2019, 47(12):1–9.
- [15] 刘冰肖,胡国胜,张静婷,等.半芳香族共聚酰胺10T和10T/106的非等温结晶动力学分析[J].塑料工业,2019,47(4):110–114, 142.
LIU Bingxiao, HU Guosheng, ZHANG Jingting, et al. Non-isothermal crystallization kinetics analysis of semi-aromatic copolyamides 10t and 10T/106[J]. China Plastics Industry, 2019, 47(4):110–114, 142.
- [16] JEZIORNY A. Parameters characterizing kinetics of nonisothermal crystallization of poly(ethylene-terephthalate) determined by DSC[J]. Polymer, 1978, 19(10):1 142–1 144.
- [17] 莫志深.一种研究聚合物非等温结晶动力学的方法[J].高分子学报,2008(7):656–661.
MO Zhishen. A method for the non-isothermal crystallization kinetics of polymers[J]. Acta Polymerica Sinica, 2008(7):656–661.
- [18] 刘结平,莫志深.聚合物结晶动力学[J].高分子通报,1991(4):199–207.
LIU Jieping, MO Zhishen. Crystallization kinetics of polymers[J]. Polymer Bulletin, 1991(4):199–207.
- [19] OZAWA T. Kinetics of non-isothermal crystallization[J]. Polymer, 1971, 12(3):150–158.
- [20] KISSINGER H E. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis[J]. Journal of Research of the National Bureau of Standards, 1956, 57(4):217–221.