

一种典型半结晶型聚酰亚胺的非等温结晶动力学*

王 玮 党国栋 贾 赫 李清明 周宏伟 赵晓刚** 陈春海

(吉林大学化学学院 麦克德米德实验室 长春 130012)

摘 要 使用 3,3',4,4'-联苯四酸二酐(*s*-BPDA), 1,3,-双(4-氨基苯氧基)苯(TPER)和苯酞(PA)反应合成了一种半结晶型聚酰亚胺. 根据 DSC 记录的不同速率下降温所得到的结晶放热曲线, 分别采用 Jeziorny、Ozawa 及莫志深提出的方法对其非等温结晶行为进行了研究. 发现由 Jeziorny 方法分析得到的曲线主要由两阶段构成, 表观 Avrami 指数 n 由直线部分获得, 由于二次结晶的出现, 曲线后期偏离直线甚至出现波动; 由 Ozawa 方法分析得到的曲线线性关系很差; 而采用莫志深的方法分析时得到了一系列线性关系较好的直线, 求得准确 a 、 $F(T)$ 和 m 值; 最后应用 Kissinger 方法求得从熔体降温过程的结晶活化能 ΔE . 实验结果表明该聚合物是一个很特殊的体系, 具有非常快的结晶成核速率; 当降温速率达到 20 K/min 之后, 结晶成核机理或结晶生长方式发生了改变.

关键词 结晶型, 聚酰亚胺, 非等温结晶动力学

聚酰亚胺具有优良的机械、电学及光学性质, 已广泛应用于航空航天、汽车及电子等领域^[1~3]. 其中结晶型聚酰亚胺因其能在高温下很好的保持力学性能及优异的耐溶剂性已越来越受到人们的关注^[4]. 基于 *s*-BPDA/TPER 的聚酰亚胺就是一种典型的结晶型聚合物, 它的玻璃化转变温度(T_g)为 210℃, 熔点(T_m)为 395℃, 制品成型后结晶度很高, 热变形温度可高达 359℃, 具有优异的耐高温性. 它的基本性质及等温结晶行为已有文献报道^[5,6], 而非等温结晶动力学的研究尚鲜见报道. 由于聚合物非等温结晶行为与实际的加工过程密切相关, 如挤出、拉伸、模压、吹塑和注射等大多是在非等温条件下完成的, 因此进行聚合物的非等温结晶动力学研究是十分必要的.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

3,3',4,4'-联苯四酸二酐(*s*-BPDA), 石家庄海力精化有限责任公司产品; 1,3,-双(4-氨基苯氧基)苯(TPER), 常州市阳光精细化工有限公司产品; 苯酞(PA), 上海山浦化工有限公司; *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc), 天津天泰精细化学品有限公司, 分析纯; 二甲苯, 北京化工厂, 分析纯. TA Q100 差示扫描量热分析仪, 温度范围 50 ~

420℃, 降温速率 Φ 分别为 2、5、10、20 K/min, 氮气保护, 流量 200 mL/min.

1.2 实验过程

聚酰亚胺模塑粉的合成: 首先称取定量 TPER 放在 500 mL 三颈瓶中, 用 DMAc 完全溶解之后, 缓慢加入一定量 *s*-BPDA, 在氮气保护下, 室温搅拌 8 h. 然后加入 PA 封端, 再反应 8 h, 得到聚酰胺酸(PAA)溶液, 固含量为 10%, 理论分子量为 32×10^3 . 在装有机机械搅拌, 分水, 回流冷凝管, 氮气保护装置, 温度计的 500 mL 三颈瓶中加入上面制备的聚酰胺酸 150 mL, 再加入 40 mL 二甲苯, 在氮气保护下搅拌并加热, 共沸带水 2 h 后放出二甲苯, 然后再回流 3 h, 抽滤, 得到的粉末用乙醇洗 3~4 遍, 再放到真空烘箱中 250℃ 烘 1 h, 确保其亚胺化完全, 最终制得聚合物模塑粉, 产率为 90%.

2 结果与讨论

图 1 是 *s*-BPDA/TPER/PA 模塑粉在熔点以上 30℃ 熔融 5 min 后, 以不同速率降温得到的 DSC 结晶放热曲线. 我们可以看到, 当降温速率增加到 20 K/min 时, 在主峰之前出现 1 个小辅峰. 由 DSC 曲线得到的 T_o (结晶初始温度)、 T_p (结晶峰值温度)、 T_f (结晶完成温度) 和 ΔH_c (结晶放热

* 2010-11-15 收稿, 2010-12-17 修稿; 国家重点基础研究发展计划(973 计划, 项目号 G2010CB631100)和吉林省科技厅科技支撑项目(项目号 20086023)资助; ** 通讯联系人, E-mail: xiaogang@jlu.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2011.10319

量)值列于表 1. 一般说来,当降温速率较慢时,过冷度比较小,聚合物在较高的温度下有足够的时间形成晶核,并进行有序排列,所以在较高的温度下发生初始结晶,结晶过程在较高的温度区域完成;当降温速率较快时,高温聚合物熔体来不及成核,只能在低温区间成核,出现成核滞后现象,从而推迟初始结晶,使初始结晶温度向低温移动,但结晶驱动力的增大使结晶速率大大增加,因而结晶在低温区域内较快的完成. 所以通常结晶峰随冷却速率的提高而向低温方向移动,峰的形状逐渐变宽,结晶温度的范围变大^[7]. 但是本体系却十分特殊,在不同的冷却速率下, T_o 几乎完全相同, T_p 变化也很小,说明该体系成核速率及生长速率是非常快的. 图 2 和图 3 分别给出了等速降温过程中相对结晶度与温度、时间的关系.

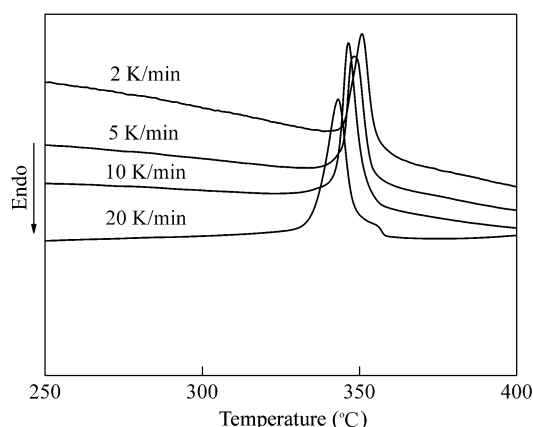


Fig. 1 Heat flow versus temperature during non-isothermal crystallization process at various cooling rates

Table 1 The values of T_o , T_p , T_f and ΔH_c

Φ (K/min)	T_o (°C)	T_p (°C)	T_f (°C)	ΔH_c (J/g)
2	360	351	340	13.77
5	361	348	335	14.97
10	362	347	324	16.50
20	361	343	319	18.73

2.1 Jeziorny 方法

在研究聚合物等温结晶动力学时, Avrami 方程^[8]被广泛采用,其具体的形式为:

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

可是当 Avrami 方程被应用到非等温条件下时,得到的参数物理意义不明确,此时的 Avrami 指数 n 并不与等温过程中的 Avrami 指数 n 等价,因此前者又被称为表观 Avrami 指数. Jeziorny^[9]认为,可以将等速降温的非等温结晶过程看成等温结晶过程来处理,但结晶速率常数要用冷却速率(Φ)来

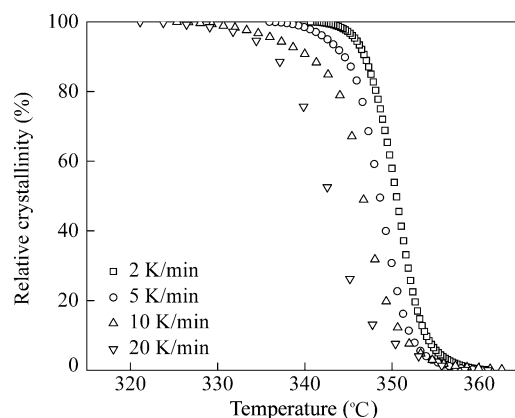


Fig. 2 Development of the relative degree of crystallinity with temperature at various cooling rates

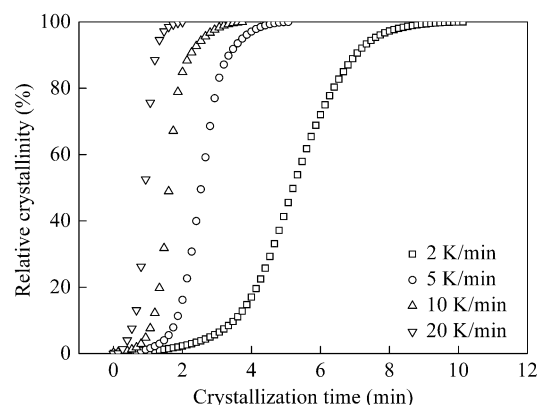


Fig. 3 Development of the relative degree of crystallinity with time at various cooling rates

校正.

$$1 - X(t) = \exp(-Z_t t^n) \quad (2)$$

$$\lg Z_c = \lg Z_t / \Phi \quad (3)$$

其中 $X(t)$ 为 t 时刻的相对结晶度; Φ 为冷却速率; Z_t 为复合结晶速率常数; Z_c 为经冷却速率修正后得到的表征非等温结晶过程的动力学参数. 对式(2)取对数后:

$$\lg[-\ln(1 - X(t))] = \lg Z_t + n \lg t \quad (4)$$

以 $\lg[-\ln(1 - X(t))]$ 对 $\lg t$ 作图(图 4), 可求得非等温结晶过程的动力学参数 Z_c 和表观 Avrami 指数 n (表 2). 由图 4 可见, 曲线可大致分为 2 个阶段, 结晶前期曲线具有良好的线性关系, 表观 Avrami 指数 n 及结晶速率常数由此段获得; 而在结晶后期线性关系发生偏离甚至出现波动, 并且偏离起始时间随冷却速率的增加而提前. 通常结晶后期的偏离是由二次结晶引起的, 这些曲线则表明此聚合物结晶后期情况更加复杂.

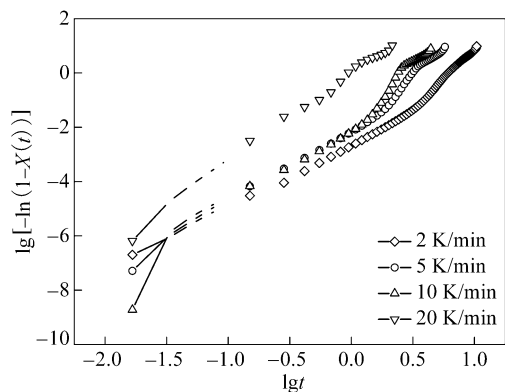


Fig. 4 The plots of $\lg[-\ln(1-X(t))]$ versus $\lg t$ at various cooling rates based on the Jeziorny analysis

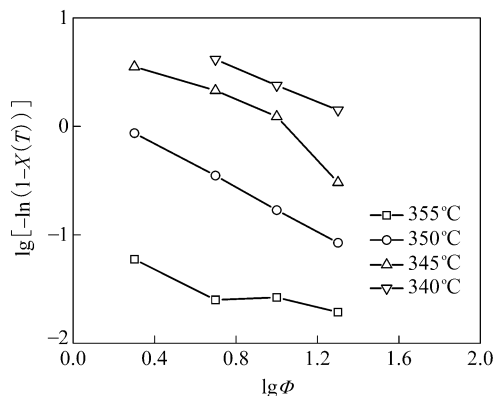


Fig. 5 The plots of $\lg[-\ln(1-X(T))]$ versus $\lg \Phi$ at various temperatures based on the Ozawa analysis

Table 2 Primary crystallization kinetic parameters obtained from the Jeziorny analysis

Φ (K/min)	n	$\lg Z_i$	$\lg Z_c$	Z_c
2	2.5	-2.7	-1.3	0.1
5	2.4	-2.2	-0.4	0.4
10	2.4	-2.2	-0.2	0.6
20	3.5	0.4	0.0	1.0

由表 2 中数据可以看出, Z_c 随冷却速率的增大而增大, 说明冷却速率越大越利于加快结晶而使结晶速率常数增大, 但值得注意的是此时分子链由于没有充足的时间更好的堆砌而使结晶完善程度减小, 结晶能力下降. 此外, 20 K/min 降温时得到的表观 Avrami 指数 n 值约为 3.5; 而其他降温速率下得到的 n 值为 2.4 左右, 明显较低. 这表明当降温速率达到 20 K/min 时, 非等温结晶的成核方式或生长方式发生了变化, 因此 DSC 结晶放热曲线也与其他的不同, 出现了一个小辅峰. 但由于表观 Avrami 指数 n 与等温结晶动力学中 Avrami 指数 n 不等价, 因此不能直接根据表观 Avrami 指数 n 的值对结晶机理进行具体分析.

2.2 Ozawa 方程

考虑到冷却速率的影响, Ozawa 将 Avrami 方程推广到非等温结晶过程, 提出如下方程^[10]:

$$1 - X(T) = \exp[-K(T)/\Phi^m] \quad (5)$$

式中 $X(T)$ 为温度 T 时的相对结晶度; m 为 Ozawa 指数, 其物理意义与等温结晶中的 Avrami 指数 n 相同; Φ 为冷却速率; $K(T)$ 为与温度有关的冷却函数; 根据方程 (5), 在某一结晶温度下, 以 $\lg[-\ln(1-X(T))]$ 对 $\lg \Phi$ 作图, 可得到直线 (如图 5), 根据直线的斜率和截距可以获得 Ozawa 指数 m 和冷却函数 $K(T)$.

由图可见, 在 350°C 和 340°C 下得到了较好的

线性关系, 而在另外 2 个温度下数据偏离线性为折线, 说明采用 Ozawa 方法处理非等温结晶过程时存在一定的局限性, 不能准确的测定 m 值及 $K(T)$, 相似结果在其他聚合物体系如己内酯^[7]、间规 1,2-聚丁二烯^[11]、PET/PEN/DBS 共混物^[12]等中也观察到. 究其原因, Ozawa 方程在推导时忽略次级结晶过程, 认为次级结晶发生在结晶后期, 在降温结晶过程中, 温度一直在降低, 温度越低, 次级结晶速率越慢, 可以忽略. 但许多事实说明, Ozawa 这种考虑并不完全正确. 虽然次级结晶发生在结晶后期的较低温度下, 但由于结晶的成核和生长对外界因素如温度、降温速率敏感, 对某些聚合物, 次级结晶的影响不能忽略^[13]. 由图 4 可以看到, 本体结晶后期情况更加复杂, 次级结晶显著, 因此 Ozawa 对本体系并不适用.

2.3 Avrami 方程和 Ozawa 方程联用

由于应用比较广泛的几种方法通常得不到较好的线性关系来描述聚合物的非等温结晶行为, 莫志深^[13]等综合 Avrami 方程和 Ozawa 方程提出了一种新的处理方法, 在处理聚合物的非等温结晶过程获得了良好的线性关系. 将相同结晶度下 Avrami 方程和 Ozawa 方程联立可得以下关系:

$$\lg \Phi = \lg F(T) - a \lg t \quad (6)$$

其中 $F(T) = [K(T)/Z_i]^{1/m}$, $a = n/m$, $F(T)$ 为单位时间达到某一结晶度时必须选取的冷却速率值, n 为 Avrami 指数, m 为 Ozawa 指数. 以 $\lg \Phi$ 对 $\lg t$ 作图, 得到了良好的线性关系 (图 6), 由其斜率和截距求得的 a 与 $F(T)$ 值列于表 3.

图 6 表明, 由莫志深提出的方法描述该聚合物非等温结晶过程具有较好的线性关系. 同时由表 3 可见, $F(T)$ 值随结晶度的增大而增大, 由于

冷却速率大,利于结晶,即过冷度增大,有利于体系结晶的快速形成。 a 值几乎相同,均为 1.3 左右,近似为一常数,这说明表观 Avrami 指数 n 与 Ozawa 指数 m 之间存在一定的比例关系。根据 a 和 n 的值可以获得具有明确物理意义的 Ozawa 指数 m 。

Table 3 The values of a , $F(T)$ and m

X_t (%)	a	$F(T)$	m
20	1.36	13.9	1.8
40	1.35	16.9	1.8
60	1.33	19.3	1.8
80	1.32	22.5	2.7

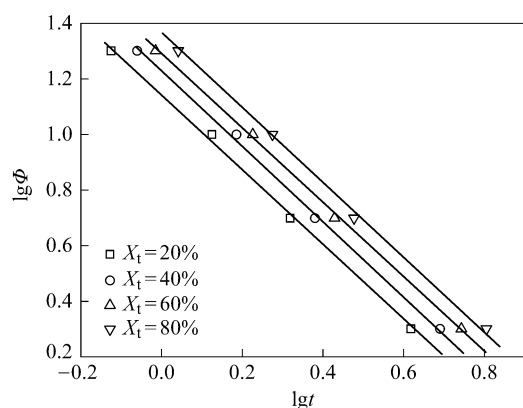


Fig. 6 The plots of $\lg\Phi$ versus $\lg t$ at various relative degrees of crystallinity

2.4 结晶活化能

为了进一步研究 s -BPDA/TPER/PA 的结晶能力,采用 Kissinger 方法^[14]求取结晶表观活化能:

$$d\ln(\Phi/T_p^2)/d(1/T_p) = -\Delta E/R \quad (7)$$

式中 T_p 为结晶峰峰值, R 为气体常数。以 $\ln(\Phi/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 作图(图 7),依据曲线斜率求得

s -BPDA/TPER/PA 的 ΔE 为 -936 kJ/mol。根据高分子结晶理论,聚合物的结晶活化能包括高分子链迁移活化能和成核活化能,从熔体降温结晶时,成核活化能为决定因素。我们得到的 ΔE 非常小,说明该聚合物成核活化能很低,因此成核速率非常快,与 DSC 曲线给出的信息是一致的。

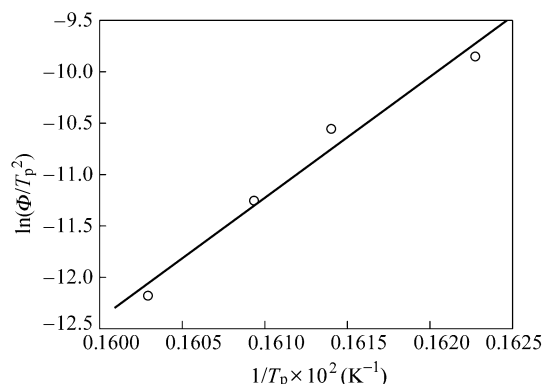


Fig. 7 The plots of $\ln(\Phi/T_p^2)$ versus $1/T_p$

3 结论

以上研究表明, s -BPDA/TPER/PA 是一个非常特殊的体系,在不同的降温速率下,初始结晶温度几乎完全相同,结晶峰峰值温度相差很小。分别通过 Jeziorny 和莫志深方法,得到了表观 Avrami 指数 n ,动力学参数 Z_c 及指数 a ,最终求得非等温结晶的动力学参数 m 和 $F(T)$ 。当降温速率达到 20 K/min 时, DSC 结晶曲线、表观 Avrami 指数 n 均出现差异,说明降温速率达到 20 K/min 之后,结晶成核机理或结晶生长方式发生了改变。通过 Kissinger 方程计算出 s -BPDA/TPER/PA 的非等温结晶活化能为 -936 kJ/mol,表明该体系具有非常快的结晶成核速率。

REFERENCES

- Chen Yiwang(陈义旺), Nie Huarong(聂华荣), Chen Lie(谌烈), Kang Yantang(康燕镗). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2005, (6): 807 ~ 812
- Chen Jiansheng(陈建生), Qu Ximing(曲希明), Fan Lin(范琳), Zuo Hongjun(左红军), Sun Hongjie(孙宏杰), Yang Shiyong(杨士勇). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2007, (6): 519 ~ 523
- Chen Wenqiu(陈文求), Chen Chuan(陈川), Yan Shanyin(颜善银), Yang Xiaojin(杨小进), Yi Cangfeng(易昌凤), Xu Zusun(徐祖顺). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2010, (11): 1313 ~ 1319
- Tamai S, Kuroki T, Shibuya A, Yamaguchi A. Polymer, 2001, 42: 2373 ~ 2378
- Ratta V, Ayambem A, Young R, McGrath J E, Wilkes G L. Polymer, 2000, 41: 8121 ~ 8138
- Hsiao B S, Kreuz J A. Macromolecules, 1996, 29: 135 ~ 142

- 7 Zhu Ming(祝明), Li Yapeng(李亚鹏), Tang Jun(汤军), Wang Shuwei(王书唯), Wang Jingyuan(王静媛). Chem J Chinese Universities (高等学校化学学报), 2010, 31(3): 607 ~ 611
- 8 Avrami M. J Chem Phys, 1939, 7: 1103 ~ 1112
- 9 Jeziorny A. Polymer, 1978, 19: 1142 ~ 1144
- 10 Ozawa T. Polymer, 1971, 12: 150 ~ 158
- 11 Ren Minqiao(任敏巧), Mo Zhishen(莫志深), Chen Qingyong(陈庆勇), Zhang Hongfang(张宏放), Song Jianbin(宋剑斌), Zhang Huiliang(张会良), Sun Xiaohong(孙小红). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2005, (3): 374 ~ 378
- 12 Li Guijuan(李桂娟), Xu Xiaoduo(徐晓多), Xu Xueli(徐雪丽), Yu Baojie(于宝洁), Li Yi(李祎), Zhou Enle(周恩乐). Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报), 2006, 27(6): 1173 ~ 1177
- 13 Mo Zhishen(莫志深). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2008, (7): 656 ~ 661
- 14 Kissinger H E. Journal of Research National Bureau Standards, 1956, 57(4): 217 ~ 221

NON-ISOTHERMAL CRYSTALLIZATION KINETICS OF A TYPICAL SEMICRYSTALLINE POLYIMIDE

WANG Wei, DANG Guodong, JIA He, LI Qingming, ZHOU Hongwei, ZHAO Xiaogang, CHEN Chunhai

(Alan G. MacDiarmid Institute, College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012)

Abstract A semicrystalline polyimide was synthesized from 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride (*s*-BPDA)/1, 3-bis-(4-aminophenoxy) benzene (TPER)/phthalic anhydride (PA). According to the crystallization exothermic peaks obtained from differential scanning calorimetry (DSC) when cooling from melt at 2, 5, 10, 20 K/min, respectively, the method of Jeziorny, Ozawa and an approach proposed by MO Zhishen were applied to study the non-isothermal crystallization behaviour of this polyimide. The results suggested that *s*-BPDA/TPER/PA was a very special system, the onset crystallization temperatures were almost the same at different cooling rates. The apparent Avrami exponent n obtained by the Jeziorny method was 2.4 and then changed to 3.5 when cooling rate reached 20 K/min, indicating the mechanism of nucleation or the way of growth have changed. Besides, the kinetic parameter Z_c increased with the increase of the cooling rate. Whereas deviations and fluctuations occurred in the later stage due to the secondary crystallization. The Ozawa method was also limited in obtaining the reliable kinetic parameters because of the substantial curvatures in the Ozawa plots. However, the approach proposed by Mo Zhishen appeared applicable due to the better linear relation, according to the new parameter a , the relationship between Ozawa exponent m and apparent Avrami exponent n was confirmed ($n/m = 1.3$) and exact values of m were obtained. Finally, Kissinger method was used to get the value of the crystallization activation energy ΔE , about -936 kJ/mol, which meant a fast nucleation rate of this system.

Keywords Crystalline, Polyimide, Non-isothermal crystallization kinetics