

烷基取代聚噻吩的非等温结晶动力学*

乔秀颖 孙再成 赵晓江 王献红 张宏放 莫志深**

(中国科学院长春应用化学研究所高分子物理联合开放实验室 长春 130022)

摘 要 根据 DSC 测得的数值, 采用 Jeziorny, Вороховский 和由作者实验室提出的一种新方法研究了十二烷基取代聚噻吩(P3DDT)和十八烷基取代聚噻吩(P3ODT)的非等温结晶过程, 并应用 Kissinger 法求取其结晶表观活化能 ΔE , 探讨了不同烷基取代基团对结晶过程的影响. P3DDT 应用 Jeziorny 和 Вороховский 法描述时在结晶后期均发生偏离现象, 而作者提出的新方法描述时则得到较好的线性关系. 求得 P3DDT 的 ΔE 为 184.79 kJ/mol, P3ODT 的 ΔE 为 246.93 kJ/mol, 比较结晶表观活化能数值可知, P3DDT 比 P3ODT 更易结晶.

关键词 烷基取代聚噻吩, 非等温结晶动力学, DSC

自从 1977 年通过掺杂制得具有金属导电特性的聚乙炔以来, 一类新的材料——有机导电聚合物引起了化学家、物理学家的极大兴趣. 聚噻吩无论中性态、掺杂态均是高电导热氧稳定的共轭聚合物, 由于其主链的刚性不易进行溶液或熔体加工从而限制了它的应用. 在噻吩环的 3 位上引入不同烷基柔性侧链后, 仍然保持很高的导电性^[1]这类聚合物不仅可溶于普通溶剂, 尚可进行熔融加工. 对这些聚合物的 X 射线衍射、DSC、FTIR 的特性^[2,3]已有文献报道, 而非等温结晶动力学的研究尚少见报道. 由于聚合物非等温结晶行为与实际的加工过程密切相关, 因此进行聚合物重融结晶的非等温结晶动力学研究是十分必要的.

1 实验部分

1.1 烷基取代聚噻吩的制备

在无水无氧条件下将镁粉溶解在烷基溴的乙醚溶液中制成 Grignard 试剂, 随后加入 3-溴噻吩和催化剂 Ni(dppp)Cl_2 制取烷基取代噻吩. 使烷基取代噻吩与过量溴的乙酸溶液反应制得 2-溴-3-烷基取代噻吩. 在无水无氧反应器中加入二异丙基氨、四氢呋喃和正丁基锂, 将混合液搅拌均匀后分别加入 2-溴-3-烷基取代噻吩, MgBr_2 的乙醚溶液, 继续搅拌均匀后加入催化剂 Ni(dppp)Cl_2 , 充分反应后得到烷基取代聚噻吩.

1.2 测试的仪器

用 Perking Elmer DSC-7 差示扫描量热计在 N_2 气氛下对十二烷基取代聚噻吩(P3DDT)和十八烷基取代聚噻吩(P3ODT)的熔融态分别以冷却速率 Φ 为 5.0℃/min、10.0℃/min、15.0℃/min、20.0℃/min 的降温速率扫描记录 SDC 结晶曲线(图 1 和图 2). DSC 曲线的温度经钢标校正, 温度误差在 $\pm 0.1^\circ\text{C}$.

* 1998-05-28 收稿, 1998-10-06 修稿; 863-2 基金支持项目(基金号 863-2-7-3-3); ** 通讯联系人

2 结果与讨论

图 1 和图 2 是 P3DDT 和 P3ODT 在不同冷却速率下记录的 DSC 结晶放热曲线. 比较两图可知 P3DDT 的峰形对称性较好, 而 P3ODT 的峰拖尾现象比较严重, 峰拖尾现象是与结晶后期二次结晶的出现造成结晶速度显著减缓相关的. P3DDT 和 P3ODT 的结晶峰都随冷却速率的提高而向低温方向移动. 由 DSC 曲线得到的 P3DDT 和 P3ODT 的 T_p (峰值温度) 和 ΔH_c (结晶放热量) 值列于表 1 和表 2. 由表中数据可见, P3DDT 的峰值结晶温度高于 P3ODT, 但结晶放热量小于 P3ODT. P3ODT 由于侧链相对较长, 位阻较大, 使得结晶过程中分子链堆积规整排列需使体系具有较大过冷度 (ΔT) 下方可实现, 从而结晶放热峰峰值温度相应较低, 结晶成核与生长较快, 与 P3DDT 相比, 更易形成球晶碰撞出现二次结晶, 结晶放热峰拖尾现象明显.

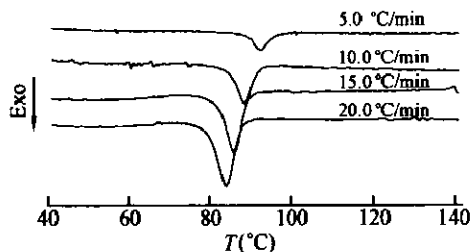


Fig. 1 DSC thermograms of P3DDT at different cooling rates

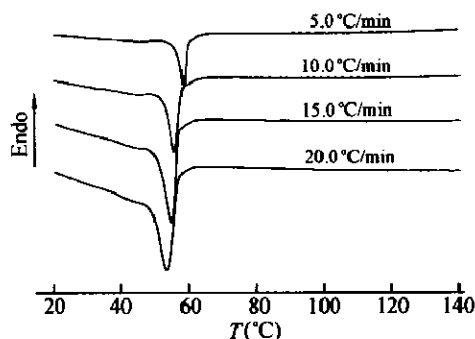


Fig. 2 DSC thermograms of P3ODT at different cooling rates

Table 1 The values of T_p and ΔH_c of P3DDT

Φ (°C/min)	T_p (°C)	ΔH_c (J/g)
5.0	91.698	-6.283
10.0	87.697	-7.125
15.0	85.182	-6.496
20.0	83.284	-6.790

Table 2 The values of T_p and ΔH_c of P3ODT

Φ (°C/min)	T_p (°C)	ΔH_c (J/g)
5.0	58.753	-76.141
10.0	55.844	-74.868
15.0	54.924	-77.437
20.0	53.463	-83.805

2.1 Jeziorny 方法

考虑到非等温结晶过程的特点, 将等速降温的非等温结晶过程看成等温结晶过程来处理, 但对其结晶动力学参数用冷却速率进行修正^[4]:

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

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

对式(1)取双对数后:

$$\lg[-\ln(1 - X_t)] = \lg Z_t + n \lg t \quad (3)$$

$$G = (\pi/\ln 2)^{1/2} K_{\max} D/2 \quad (4)$$

$$G_c = G/\Phi$$

(5)

其中 Φ 为冷却速率, Z_i 为复合结晶速率常数, n 为 Avrami 指数, X_t 为 t 时刻的结晶转化率, $K_{\max}$ 为对应于结晶放热峰峰值处的结晶速率常数, G 为动力学结晶能力, D 为结晶放热峰的半峰宽, Z_c 与 G_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. 以 $\lg[-\ln(1-X_t)]$ 对 $\lg t$ 作图(图 3), 可求得截距 Z_i 和斜率 n , 再依据式(2)~(5)可求出非等温结晶动力学参数(表 3 和表 4).

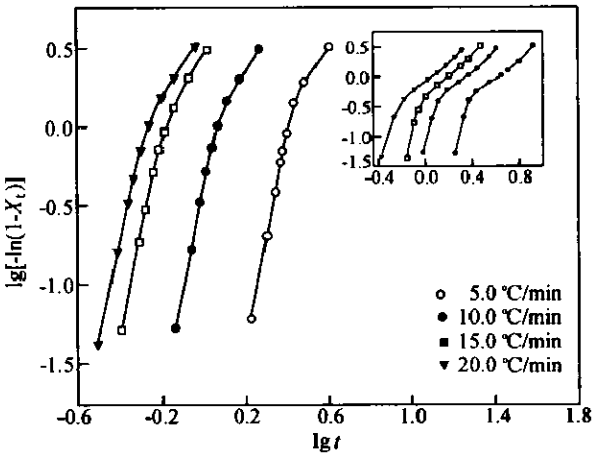


Fig. 3 The plots of $\lg[-\ln(1-X_t)]$ versus $\lg(t)$ of P3DDT at different colling rates

Table 3 Non-isothermal crystallization kinetic parameters of P3DDT obtained from Jeziorny method

$\Phi(^{\circ}\text{C}/\text{min})$	Z_i	n	Z_c	$K_{\max}$	G	G_c
5.0	2.168×10^{-3}	6.39	0.293	1.961	9.261	1.852
10.0	0.367	6.23	0.905	0.754	3.298	0.330
15.0	10.366	6.12	1.169	0.427	1.988	0.133
20.0	35.653	5.77	1.196	0.329	1.665	0.083

Table 4 Non-isothermal crystallization kinetic parameters of P3ODT obtained from Jeziorny method

$\Phi(^{\circ}\text{C}/\text{min})$	Z_i	n	Z_c	$K_{\max}$	G	G_c
5.0	4.144×10^{-4}	8.16	0.211	0.501	1.141	0.228
10.0	0.0786	7.41	0.775	0.305	1.087	0.109
15.0	2.491	8.50	1.063	0.154	0.739	0.049
20.0	12.167	6.18	1.133	0.132	0.836	0.042

由图 3 可知 P3DDT 的线性关系在结晶后期发生偏离, 并且偏离起始时间随冷却速率的增加而提前. 结晶后期的偏离是由二次结晶引起的, 较快的降温速率可使过冷度较快增加从而为系统提供较大的能量, 加速了聚合物链段的移动, 更易使链段规整排列, 结晶加快, 导致结晶速率常数加大, 使曲线偏离程度加大, 这与图 1 和图 2 的 DSC 曲线变化是

一致的.图 3 中小图曲线还表明 P3ODT 的曲线偏离发生较早,这是因为 P3ODT 样品的过冷度(ΔT)较 P3DDT 样品的 ΔT 大(见图 1,图 2),P3ODT 的成核生长要快于 P3DDT.

由表 3 和表 4 可见,P3DDT 和 P3ODT 的 Z_c 值都随 Φ 的增大而增大,并且随冷却速率的增加其增大的幅度降低; G_c 值随 Φ 的增大而减小,并且随冷却速率的增加其减小的幅度降低.冷却速率加快利于很快结晶而使结晶速率常数增大,同时由于分子链没有充足时间更好地堆砌而使结晶完善程度减小,结晶能力下降,但当冷却速率增大到一定程度时对 Z_c 和 G_c 的影响明显减小.P3ODT 由于结晶峰拖尾严重,结晶主要发生在后期,结晶前期的参数 Z_c 和 G_c 值都比 P3DDT 的小;P3DDT 的 n 值随 Φ 的增大而有规律地减小,且其值变化不大,而 P3ODT 的 n 值随 Φ 的增大变化幅度比较大,表明冷却速率对 P3ODT 的结晶过程影响很大.

2.2 Вороховский 方法

此法将 Jeziorny 法的时间 t 改为冷却速率 Φ 与时间 t 的乘积,定义 Φt 为对比时间,相当于单位冷却速率下的结晶时间^[5]:

$$\lg[-\ln(1 - X_t)] = \lg Z + n \lg \Phi t \quad (6)$$

其中 X_t 为 t 时刻的结晶转化率, Z 为结晶速率常数, R_t 为对比时间,相当于单位冷却速率时的结晶时间.以 $\lg[-\ln(1 - X_t)]$ 对 $\lg \Phi t$ 作图(图 4),将所得的不同冷却速率下的热分析曲线分为结晶前期和结晶后期,由曲线的截距和斜率分别求出结晶前期和结晶后期的 Z_1 、 n_1 和 Z_2 、 n_2 .由于 P3ODT 的曲线严重交叉和重叠不易辨析(见图 4 中小图曲线),只求得 P3DDT 的非等温结晶动力学参数(表 5).

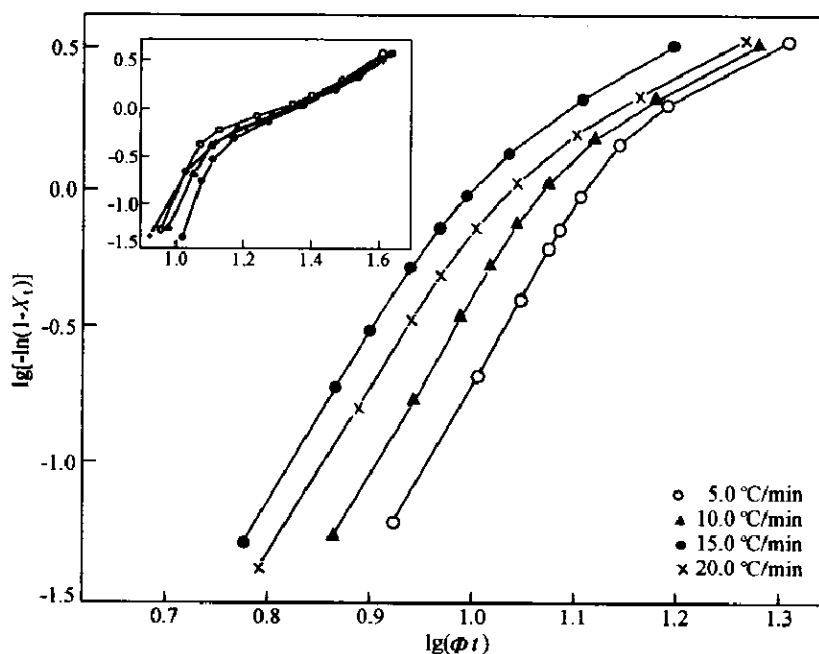


Fig. 4 The plots of $\lg[-\ln(1 - X_t)]$ versus $\lg(\Phi t)$ of P3DDT at different cooling rates

Table 5 Non-isothermal crystallization kinetic parameters of P3DDT obtained from Вороховский method

$\Phi(^{\circ}\text{C}/\text{min})$	Z_1	n_1	Z_2	n_2
5.0	7.598×10^{-8}	6.38	1.192×10^{-2}	1.84
10.0	2.182×10^{-7}	6.23	1.193×10^{-2}	1.88
15.0	1.065×10^{-6}	6.02	1.100×10^{-2}	2.04
20.0	9.992×10^{-7}	5.83	1.354×10^{-2}	1.87

Z_1 和 Z_2 的值基本上是随冷却速率的增大而增大的, 结晶后期的 Z_2 值大于结晶前期 Z_1 值, 这与结晶后期的结晶体积较大使固-液界面增大以及晶核数增加有关, 而结晶后期的 n 值相对较小, 这与二次结晶的出现有关. 此法所得非等温结晶动力学参数与 Jeziorny 法相比, 结晶前期 n 值几乎相同, Z 值变化也较小.

2.3 一种新方法

考虑到应用比较广泛的几种方法常不能得到较好的线性关系描述聚合物的非等温结晶行为, 我们综合 Avrami 方程和 Ozawa 方程提出一种新的处理方法, 在处理聚合物的非等温结晶过程时获得了良好的线性关系. 将在相同结晶度下 Avrami 方程和 Ozawa 方程联立可得以下关系^[6-8]

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

(7)

其中 $F(T)[K(T)/Z_1]^{1/m}$, $a = n/m$, $F(T)$ 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 $\lg t$ 作图得到在不同冷却速率下 P3DDT 样品良好的线性关系(图 5), 由其截距和斜率求得 P3DDT 样品的 $F(T)$ 与 a 值同理可求得 P3ODT 的 $F(T)$ 和 a 值列于表 6 和表 7.

Table 6 The values of $F(T)$ and a of P3DDT

$X_c(\%)$	$F(T)(^{\circ}\text{C}, \text{S}^{a/m-1})$	a
20	9.150	0.813
40	10.294	0.833
60	11.480	0.869
80	13.281	0.892

Table 7 The values of $F(T)$ and a of P3ODT

$X_c(\%)$	$F(T)(^{\circ}\text{C}, \text{S}^{a/m-1})$	a
20	11.343	1.030
40	14.693	1.134
60	22.413	1.086
80	32.162	1.045

图 5 表明, P3DDT 和 P3ODT 由于采用这种新方法在描述非等温结晶过程时具有较好的线性关系. 比较表 6 和表 7 中的数值, P3DDT 和 P3ODT 的 $F(T)$ 值均随结晶度的增大而增大, 由于冷却速率大利于结晶, 亦即过度 ΔT 增大, 有利于体系结晶的快速形成. P3ODT 的 $F(T)$ 值大于 P3DDT, 这是因为 P3ODT 的结晶峰拖尾严重, 后期结晶占主要地位, 要达到相同的结晶度, P3ODT 需选取较大的冷却速率值.

为了进一步研究 P3DDT 和 P3ODT 的结晶能力, 采用 Kissinger 方法求结晶表观活化能:

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

(8)

以 $\ln(\Phi/T_p^2)$ 对 $(1/T_p)$ 作图(图 6), 依据曲线斜率分别求得 P3DDT 的 ΔE 为 184.79 kJ/mol, P3ODT 的 ΔE 为 246.93 kJ/mol. P3ODT 的表观活化能大于 P3DDT, 说明带有更长

烷基取代侧基的 P3ODT 样品结晶较 P3DDT 样品困难,这与前面得到的 P3ODT 样品只有在比 P3DDT 更大 ΔT 下产生分子链重排出现结晶的结果是一致的。

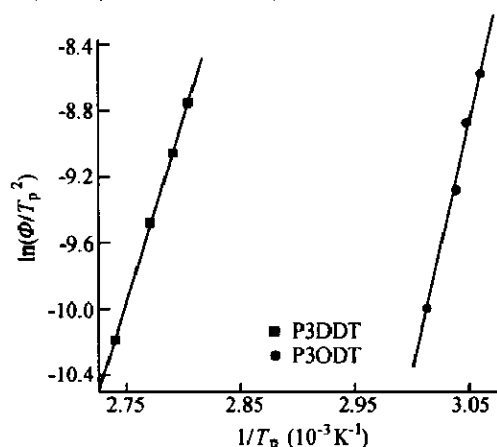
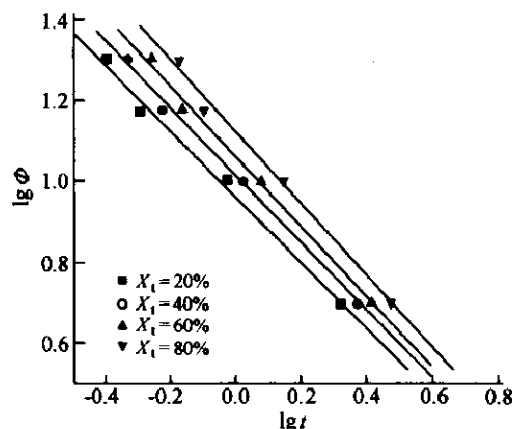


Fig. 5 The plots of $\lg \Phi$ versus $\lg t$ of P3DDT at the various relative degree of crystallinity

Fig. 6 The plots of $\ln(\Phi/T_p^2)$ versus $1/T_p$ of P3DDT and P3ODT

以上非等温结晶动力学研究表明, P3DDT 在用 Jeziorny 和 Вороховский 法描述时因在结晶后期发生球晶碰撞使直线均发生偏离现象, 用我们提出的新方法描述时, 在某一确定结晶度下冷却速率 Φ 与结晶时间 t 具有较好的线性关系。Вороховский 法得到的不同降温速率下的曲线间距较 Jeziorny 法得到的小, 易发生交叉重叠不利于分析。P3ODT 二次结晶出现较早, 后期结晶起主要作用。比较结晶表观活化能数值可知, P3DDT 比 P3ODT 更易结晶。

REFERENCES

- 1 Chen Showan, Ni Juiming. *Macromolecules*, 1992, 25(23): 6081~6089
- 2 Ho K S, Bartus J, Levon K. *Synth Met*, 1993, 55~57: 384~387
- 3 Winokur M J, Spiegel D, Kim Y. *Synth Met*, 1989, 28: C419~C426
- 4 Andrzej Jeziorny. *Polymer*, 1978, 19(8): 1142~1144
- 5 Вороховский В А, Гаспарян К А, Мцрзоев Р Г. *Высокомолекулярное Соединение КРА СООВ*, 1975, 17(1): 35~37
- 6 Liu Jieping(刘结平), Mo Zhishen(莫志深). *Polymer Bulletin(高分子通报)*, 1991, (4): 199~207
- 7 Liu Tianxi, Mo Zhishen, Wang Shang. *Polym Eng Sci*, 1997, 37(3): 568~575
- 8 Liu Tianxi, Mo Zhishen, Zhang Hongfang. *J Appl Polym Sci*, 1998, 67: 815~821

NON-ISOTHERMAL CRYSTALLIZATION KINETICS OF THE POLY(3-ALKYLTHIOPHENES)

QIAO Xiuying, SUN Zaicheng, ZHAO Xiaojiang, WANG Xianhong
ZHANG Hongfang, MO Zhishen

(*Polymer Physics Laboratory, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022*)

Abstract According to the data obtained from Differential Scanning Calorimetry (DSC), the method of Jeziorny, Вороховский and a new approach proposed by our laboratory are applied to study the nonisothermal crystallization behavior of poly(3-dodecylthiophene) (P3DDT) and poly(3-octadecylthiophene) (P3ODT), and Kissinger method is used to get the value of the crystallization activation energy. The effect of the different alkyl substitution on crystallization is also investigated. In comparison to the methods of Jeziorny and Вороховский in which it can be found that the deviation from the line occurs in the later stage of crystallization, the new approach appears applicable due to the better linear relation. The values of the crystallization activation energy of P3DDT and P3ODT are estimated as 184.78 kJ/mol and 246.93 kJ/mol, respectively, which implies that it is easier to crystallize P3DDT than P3ODT.

Key words Poly(3-alkylthiophenes), Non-isothermal crystallization kinetics, DSC