

## 聚氧化乙烯梳状聚合物共混物的非等温结晶动力学\*

齐力 林云青 王佛松

(中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

**摘 要** 用 DSC 方法对乙烯基甲醚/马来酸酐交替共聚物多缩乙二醇酯(CBP)-聚氧化乙烯(PEO)共混体系的非等温结晶动力学进行了研究,用 Mandelkern、Z-J(Ziabiki-Jeziorny)、Ozawa 和对 Ozawa 方法的一种修正方法对该体系进行了处理.结果表明:得到了一种既没有结晶又有较多 EO 单元含量的共混物,CBP 对 PEO 的结晶有抑制作用. Avrami 指数随冷却速率的加快在 3.8~5.7 之间波动. Mandelkern 方法求得的结晶动力学参数  $Z_c$  随冷却速率的增加而增加,共混物的  $G_c$  值不随冷却速率的变化而变化,随 PEO 含量增加而减少,处理结果表明而 Z-J 理论能较好地解释本体系的非等温结晶过程和机理.

**关键词** 梳状共聚物,聚氧化乙烯,非等温结晶,动力学,共混

聚合物固体电解质在锂离子电池、传感器、电致显色器件等方面有着广泛的应用<sup>[1]</sup>,因此我们合成了一种新型梳状非晶的乙烯基甲醚/马来酸酐交替共聚物多缩乙二醇酯(CBP),对其结构、分子运动和导电性关系进行了研究<sup>[2,3]</sup>,发现了该体系的电导与大分子主侧链运动的独特关系<sup>[4]</sup>,但其电导率较低( $10^{-8} \sim 10^{-7} \text{ S/cm}$ ). 所以我们用聚氧化乙烯(PEO)与其共混的方法来改善其电导率和提高力学性能. 由于在实际研究和生产过程中,其工艺是在非等温条件下进行的,对聚合物非等温结晶动力学的研究有着十分重要的意义,因此本文用 DSC 对此体系的结构进行了研究,用几种非等温结晶方法对该体系进行了处理,并对非等温结晶问题做了探讨.

## 1 实验部分

### 1.1 试样制备

乙烯基甲醚/马来酸酐交替共聚物多缩乙二醇酯的合成和表征见文献[2,3]. 共混物的制备是将 CBP 和 PEO(M. W. 500,000)按一定重量比配成丙酮-乙腈溶液,放入聚乙烯膜支撑的玻璃环中,红外灯下 100℃ 干燥. 试样比例见表 1.

Table 1 Sample composition(weight ratio)

| Code | A10 | A20 | A40 | A60 | A80 |
|------|-----|-----|-----|-----|-----|
| CBP  | 90  | 80  | 60  | 40  | 20  |
| PEO  | 10  | 20  | 40  | 60  | 80  |

### 1.2 测试

用 Perkin-Elmer DSC-2C 示差扫描量热仪,氮气保护. (1) 将试样降温至 223K, 以

\* 1997-08-22 收稿, 1997-11-21 修稿

10K/min 升温至 373K, 记录结晶熔融吸热曲线, 保持 3min, 再以 10K/min 降温至 223K 记录放热曲线。(2) 将有结晶的试样升温至 353K, 保持 3min, 各试样分别以 20、10、5、2.5 和 1.25K/min 速率降温至 223K, 进行非等温结晶, 记录放热曲线。

## 2 结果与讨论

### 2.1 共混体系的结晶性

具有较强接受质子能力的结晶高分子固体电解质材料, 降低结晶度有利于提高电导率<sup>[5]</sup>, 因此本文用乙烯基甲醚/马来酸酐交替共聚物多缩乙二醇酯与 PEO 共混, 得到一种既没有结晶, 又有较多 EO 单元的含量, 有利于提高电导率和力学性能的产物。同时 CBP-PEO 共混体系结晶性能的 DSC 研究表明(图 1), 在  $\text{PEO/CBP} \leq 40/60$  时, 升温 and 降温过程都观察不到结晶, 说明非晶的 CBP 与 PEO 共混后, 在 PEO 含量较少时, 共混试样为非晶态。但在  $\text{PEO/CBP} > 40/60$  时则在升温和降温过程中都能观察到明显的吸热和放热峰, 并且结晶热随着 CBP 含量的减少而增加, 说明共混试样中, 在 PEO 含量较多时, CBP 不足以抑制 PEO 的结晶。从以上分析来看, 共混试样中 A40 即为非晶, 又有较大比例的 EO 单元, 是一种比较理想的组分。但也不能排除结晶试样在加盐后电导率明显增加的可能。

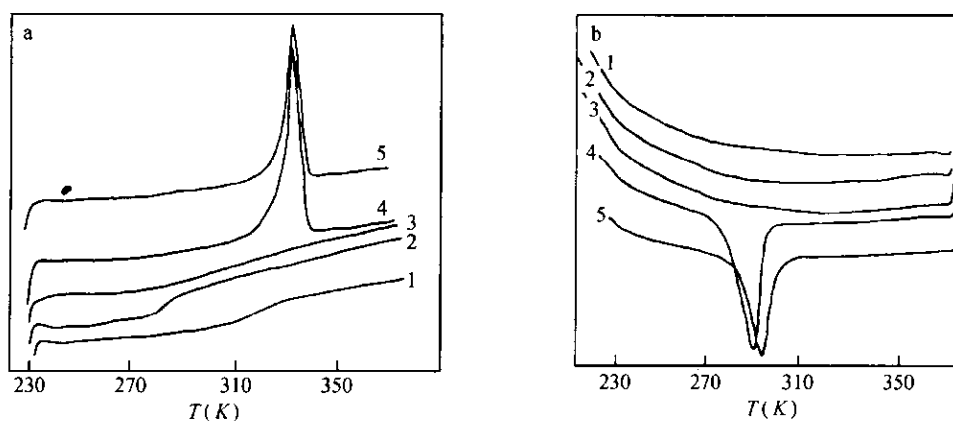


Fig. 1 The DSC curves of blend system

a. melting curves b. cooling curves

1, CBP/PEO = 90/10; 2, CBP/PEO = 80/20; 3, CBP/PEO = 60/40;

4, CBP/PEO = 40/60; 5, CBP/PEO = 20/80

### 2.2 非等温结晶过程

用 DSC 法进行非等温结晶动力学的研究, 所用的处理方法是从小等温结晶出发, 同时考虑非等温结晶的特点, 修正得到的非等温结晶动力学方程。由于考虑问题的角度不同, 所用的处理方法也不一样, 但在实际的工作中, 为确定最佳条件, 获得性能较好的结果, 研究非等温过程十分重要。

由共混试样在不同冷却速率下的 DSC 曲线(略)可见, 随着冷却速率的加快, 起始结

晶温度都向低温方向移动,表明提高冷却速率有效地阻止了共混物的结晶,使结晶所需的过冷温度增加,但在同一冷却速率下,共混试样的开始结晶温度顺序为  $T_{\text{CBP/PEO}=20/80} > T_{\text{CBP/PEO}=40/60}$ ,表明 CBP 的含量增加使开始结晶的温度降低,抑制结晶.共混物结晶时间与结晶度  $X_c$  的关系(图略)表明,该体系的结晶速率较快,最慢也在 16min 左右基本完成.在相同的冷却速率下,PEO 含量少结晶时间长,表明 CBP 的存在阻碍结晶,并且随冷却速率的增加,结晶完成时间减少.

### 2.3 Mandelkern 方法<sup>[6]</sup>

在一定冷却速率下,聚合物非等温结晶处理可用 Mandelkern 方法,假设试样结晶时温度不变,结晶过程可用 Avrami 方程描述:

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

式中  $X$  为  $t$  时刻的相对结晶度,  $Z_t$  为高聚物结晶动力学常数,对式(1)两边取对数得:

$$\lg[-\ln(1-X)] = \lg Z_t + n \lg t \quad (2)$$

以  $\lg[-\ln(1-X)]$  对  $\lg t$  作图得直线.根据直线的斜率和截距分别求得动力学参数  $Z_t$  和  $n$ ,然后考虑非等温结晶性质,以冷却速率作为校正因子,得表征非等温结晶动力学参数  $Z_c$

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

式中  $R$  为冷却速率,表 2 列出了 Avrami 指数  $n$  及求得的  $Z_c$ ,  $Z_t$ ,  $t_{1/2}$ .

因结晶作用与温度有关,在非等温结晶过程中,温度低、结晶快,同时冷却速率对结晶温度有很大影响,得到的 CBP/PEO 共混体系的  $\lg[-\ln(1-X)]$  对  $\lg t$  作图为直线(图略),从非等温过程的等温结晶的假设可以得到  $Z_c$  值,在表 2 中看到  $Z_c$  值不为常数,随结晶速度的减小而呈减小趋势,这是由于结晶起始温度越低,结晶速度越快,结晶受冷却速度的影响越大,当冷却速率很小时,由熔融态向结晶转变的过程较慢,因此对结晶的影响大大减弱,使  $Z_c$  值变小,表明冷却速率对体系结晶具有特殊的影响,对加工过程有一定的意义.

Table 2 Kinetic paraments of Avrami, Ziabiki-Jeziorny(Z-J) et al. ways

| CBP/PEO = 20/80                           |                       |                       |                       |       |        |
|-------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-------|--------|
| $-R(\text{K/min})$                        | 1.25                  | 2.5                   | 5                     | 10    | 20     |
| $t_{1/2}(\text{min}^{-1})$                | 0.12                  | 0.12                  | 0.32                  | 0.48  | 0.66   |
| $n$                                       | 3.83                  | 3.26                  | 4.02                  | 3.55  | 4.05   |
| $Z_c$                                     | $1.11 \times 10^{-3}$ | 0.057                 | 0.37                  | 0.75  | 0.90   |
| $Z_t$                                     | $2.04 \times 10^{-4}$ | $7.84 \times 10^{-4}$ | $7.03 \times 10^{-3}$ | 0.035 | 0.13   |
| Half-high-width $D(\text{K})$             | 6.88                  | 14.33                 | 7.59                  | 11.96 | 15.25  |
| Rate constant $k_{\max}(\text{min}^{-1})$ | 0.097                 | 0.090                 | 0.33                  | 0.41  | 0.51   |
| $G(\text{K/min})$                         | 0.71                  | 1.37                  | 2.63                  | 5.18  | 9.45   |
| $G_c$                                     | 0.56                  | 0.55                  | 0.52                  | 0.52  | 0.47   |
| $T_c(\text{K})$                           | 307.28                | 307.73                | 297.06                | 294.9 | 268.02 |

续表 2

| CBP/PEO = 40/60                   |                       |                       |                      |        |        |
|-----------------------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|--------|--------|
| $-R(K/min)$                       | 1.25                  | 2.5                   | 5                    | 10     | 20     |
| $t_{1/2}(min^{-1})$               | 0.12                  | 0.12                  | 0.34                 | 0.48   | 0.72   |
| $n$                               | 4.37                  | 5.07                  | 4.14                 | 3.80   | 3.86   |
| $Z_c$                             | $6.08 \times 10^{-5}$ | $4.39 \times 10^{-4}$ | 0.38                 | 0.72   | 0.92   |
| $Z_t$                             | $6.35 \times 10^{-5}$ | $1.80 \times 10^{-4}$ | $8.3 \times 10^{-3}$ | 0.045  | 0.20   |
| Half-high-width $D(K)$            | 5.38                  | 6.23                  | 8.56                 | 13.02  | 18.44  |
| Rate constant $k_{max}(min^{-1})$ | 0.14                  | 0.22                  | 0.34                 | 0.45   | 0.61   |
| $G(K/min)$                        | 0.78                  | 1.43                  | 3.10                 | 6.26   | 12.06  |
| $G_c$                             | 0.62                  | 0.57                  | 0.62                 | 0.62   | 0.60   |
| $T_c(K)$                          | 299.77                | 295.41                | 290.38               | 282.67 | 274.08 |

从表 2 中还可以看出, 尽管求得的  $Z_c$  值基本随非晶组分的加入有所改变, 但都在一个数量级内. Avrami 指数  $n$  随降温速率的增加在 3.80~5.7 之间波动. 并且  $n$  值变化表明该体系中结晶成核和结晶生长方式发生改变; 同时实验中观察到, 加入 PEO 组分的含量对 Avrami 指数  $n$  值有一定影响.

#### 2.4 Z-J 理论方法<sup>[7~10]</sup>

Ziabicki 根据 Avrami 方程假定非等温结晶可以看成是忽略二次结晶条件下的多个连续的等温结晶阶段, 并指出对于体系的结晶过程可用如下方程描述:

$$dX/dt = k(t)(1 - X) \quad (4)$$

式中  $k(T)$  为与温度有关的常数,  $X$  为结晶度. 该方程忽略了所有非稳定状态的影响, 这时成核和生长速率的时间依赖性只由外部条件的改变引起, 或只由热机理控制, 突出了非等温特点. 并且 Jeziorny 根据 Ziabicki 的理论, 认为对于速度常数  $k(T)$  可以用一个高斯函数来表示:

$$k(T) \approx k_{max} \exp[-4 \ln 2 (T - T_m)^2 / D^2] \quad (5)$$

式中  $k_{max}$  为最大结晶速率值,  $k_{max}$  的计算可用下式:

$$k_{max} = C_k (t_{max})^{-1} \quad (6)$$

$$C_k = \int_0^{t_{max}} V_c(t) dt / \int_{t_{max}}^{t_c} V_c(t) dt \quad (7)$$

式中物理量的意义见图 2 所示, 因此, 动力学结晶能力  $G$  可由下式表示:

$$G = \int_{T_g}^{T_m} k(T) dT = (\pi / \ln 2)^{1/2} K_{max} D / 2 \quad (8)$$

$G$  表征了在整个结晶度范围内的 ( $T_g \sim T_m$ ) 的转化程度. 考虑到冷却速率的影响, 可用冷却速率进行校正:

$$G_c = G / R \quad (9)$$

式中  $R$  为冷却速率;  $G_c$  为单位冷却速率的结晶能力. 对于同一共混物, 在不同的  $R$  下,  $G_c$  为常数. 图 2 为求得的共混试样的非等温结晶  $dH/dt \sim dt$  曲线和  $T_{D1}$ 、 $T_{D2}$  对应的半

高宽( $D$ ), 对该体系实际算得的  $G_c$ 、 $D$ 、 $K_{max}$  值列于表 2 中. 在一定的冷却速率下, 结晶温度不断改变, 结晶处于动态变化之中, 从表 2 中可见动力学结晶能力参数  $G$  值, 对 CBP/PEO 共混体系基本为定值, 不随冷却速率变化. 另外, 随 PEO 含量的增加,  $G_c$  值由 0.62 降低至 0.52, 表明结晶组分 PEO 不但可改变共混体系的性质及结晶方式, 而且在参与结晶过程的同时, 也对结晶能力参数有影响. 由表 2 还可以看出表征非等温结晶动力学的参数  $Z_c$  和  $G_c$  的特点,  $Z_c$  值的计算由于在理论上对非等温结晶所作的简化远大于 Ziabicki 的简化, 使得  $Z_c$  值随冷却速率变化较大, 不为一恒定值, 表明用冷却速率修正得到的  $Z_c$  不适合本体系. 而用 Ziabicki 方法求得的  $G_c$  值只依赖于高聚物的冷却速率, 而与结晶过程其它条件无关, 因此它似乎只与所研究的共混物的化学性质及分子结构有关, 表明 Ziabicki 方法适合本体系.

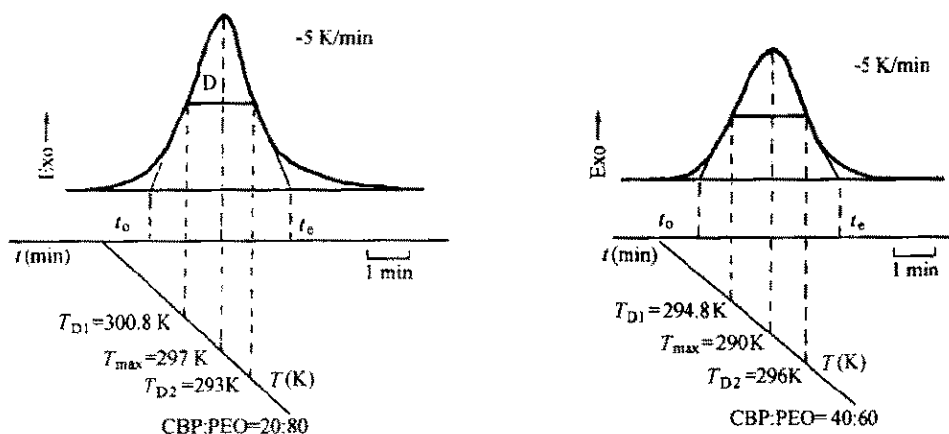


Fig. 2 Parametric plots of Z-J way of the blend system

## 2.5 R-t 关系方法<sup>[11]</sup>

Ozawa 将 Avrami 方法推广应用于非等温结晶过程, 得出成核和生长过程的非等温结晶动力学方程<sup>[12]</sup>, 即在温度  $T$  时的结晶度  $X$  适合于下式:

$$1 - X = \exp[-k(T)/R \cdot m] \quad (10)$$

式中  $m$  为 Ozawa 指数,  $k(T)$  为过程的冷却函数,  $R$  为冷却速率. 将(10)式两边取对数, 则得:

$$\lg[-\ln(1 - X)] = \lg k(T) - m \lg R \quad (11)$$

在给定温度下, 按照 Ozawa 方程以  $\lg[-\ln(1 - X)]$  对  $\lg R$  作图不具有线性关系, 表明该体系不符合 Ozawa 关系式. 通过将 Avrami 方程和 Ozawa 方程相关联的方法<sup>[11]</sup>对该体系进行了处理. 因对于同一体系, 结合非等温结晶过程, Avrami 方程是联系  $X(T)$  与  $t$  的数学方程, 而 Ozawa 方程是联系  $X(T)$  与  $R$  的数学方程, 因此根据 Avrami 方程和 Ozawa 方程建立函数  $R$  与  $t$  之间的关系, 在某一定的结晶度时, 根据(1)和(10)式, 得到:

$$\lg k + n \lg t = \lg X(T) - m \lg R \quad (12)$$

$$\lg R = (1/m) \lg X(T)/k - (n/m) \lg t \quad (13)$$

$$\lg R = \lg F(T) - a \lg t \quad (14)$$

式中  $F(T) = [X(T)/k]^{1/m}$ ,  $a = n/m$ ,  $n$  为 Avrami 指数,  $m$  为 Ozawa 指数, 根据方程 (14) 在某一相同结晶度下, 以  $\lg R$  对  $\lg t$  作图应得到斜率为  $-a$ , 截距为  $\lg F(T)$  的直线,  $F(T)$  的物理意义是对于某一体系, 在单位时间内达到某一结晶度时所必须选取的冷却速率值. 图 3 为用方程 (10) 对该体系处理结果,  $\lg R$  对  $\lg t$  作图不为直线, 表明  $R-t$  方法和推出  $R-t$  方法的 Ozawa 方法不能很好地解释本体系的非等温结晶过程和机理.

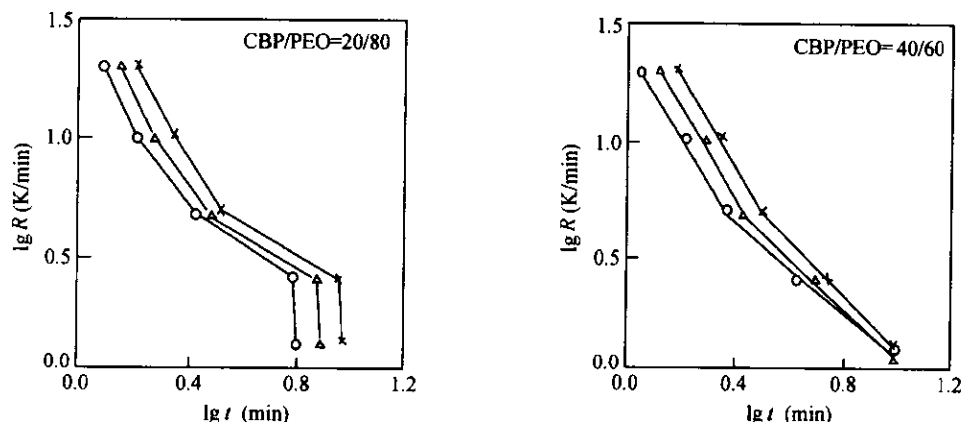


Fig. 3  $\lg R$  vs.  $\lg t$  plots of the blends  
1: 25%; 2: 45%; 3: 65%

总之, 对于非等温结晶动力学的研究, 由于其过程复杂, 目前各种处理方法均有一定的局限性, 对本体系而言 Z-J 方法能较好地解释非等温结晶过程和机理.

## REFERENCES

- 1 Takeoka S, Ohno H, Tsuchida E. *Polymers for Advanced Technologies*, 1993, 4(2-3): 53~73
- 2 Qi Li, Lin Yunqing, Wang Fosong. Chengdu: Proceedings of the 7th symposium on solid state ionics, 1994. 79~80
- 3 Qi Li (齐力), Lin Yunqing (林云青), Wang Fosong (王佛松). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 1995, (4): 459~463
- 4 Qi Li, Lin Yunqing, Wang Fosong. 10th International Conference on Solid State Ionics, Singapore, 1995. 52
- 5 Robitaille C D, Fauteux D. *J Electrochem Soc*, 1986, 133: 315~325
- 6 Mandelkern L. *Crystallization of Polymers*, New York: McGraw-Hill, 1964. 254~256
- 7 Ziabicki A. *Appl Polym Sym*, 1967, 6: 1~18
- 8 Ziabicki A. *Coll Polym Sci*, 1974, 252: 433~447
- 9 Ziabicki A. *J Chem Phys*, 1968, 48: 4368~4380
- 10 Jeziorny A. *Polymer*, 1978, 19: 1142~1144
- 11 Liu Jieping (刘结平), Mo Zhishen (莫志深), Qi Yuchen (秦玉臣), et al. *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 1993, (1): 1~6
- 12 Ozawa T. *Polymer*, 1971, 12: 150~158

## NON-ISOTHERMAL CRYSTALLIZATION KINETICS OF COMBLIKE POLYMER/POLY(ETHYLENE-OXIDE) BLENDS

QI Li, LIN Yunqing, WANG Fosong

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

**Abstract** The kinetics of non-isothermal crystallization of CBP/PEO blends have been investigated by differential scanning calorimetry. Based on the Mandelkern, Ziabicki-Jeziorny and Ozawa theories, the results show that a blend of non-crystallization and rich EO units was obtained. CBP restrains crystallization of PEO. The kinetic crystallizability  $G_c$ ,  $Z_c$  have been determined and discussed. Avrami exponent  $n$  is between 3.8~5.7 with increasing cooling rate. The values of  $Z_c$  increase with cooling rate, the values of  $G_c$  are constant with cooling rate. In sum, the results show disagreement with the Mandelkern and Ozawa theories. This system accord with Ziabicki theory.

**Key words** Comblike polymer, Poly (ethylene-oxide), Non-isothermal crystallization, Kinetics, Blends