

·研究简报·

聚 α -氯甲基- α -甲基- β -丙内酯的非等温结晶动力学*

刘向前 鲍 璇 李子臣 李福绵

(北京大学化学与分子工程学院 北京 100871)

关键词 聚(α -氯甲基- α -甲基- β -丙内酯), 非等温结晶动力学, 结晶机理, 动力学结晶能力

我们曾报道^[1]以二羟甲基丙酸为原料, 通过氯化、水解和内酯化反应合成 α -氯甲基- α -甲基- β -丙内酯(CMMPL), 并用多种引发剂如吡啶、三乙胺、三氟乙酸以及金属有机化合物如三乙基铝、异丙醇铝、钛酸四丁酯和辛酸亚锡等引发聚合, 得到白色固体聚合物 P(CMMPL). 结果发现, P(CMMPL) 与其它聚(β -丙内酯)如聚(α , α -二甲基- β -丙内酯)(PPVL)以及聚(β -羟基丁内酯)(PHB)相似^[2,3], 也是一种高度结晶的聚合物, T_m 在 230 ~ 250℃, 并在 260℃ 开始分解. 为了考察聚(α -氯甲基- α -甲基- β -丙内酯)的热行为, 了解其结晶过程, 本文用 DSC 的方法研究了其非等温结晶动力学.

1 样品的制备

向聚合管中加入一定量的催化剂 1, 3-二氯四丁基二锡氧烷, 单体/催化剂摩尔比为 4000, 用反口塞封口. 聚合管经抽真空充氩气三次后, 用注射器加入一定量单体, 在 100℃ 反应 24h. 产物用 N-甲基吡咯烷酮加热溶解后, 在甲醇中沉淀, 过滤后真空干燥. 所得白色聚合物 P(CMMPL)经 DSC 表征, 玻璃化转变温度 T_g 为 -11℃, 熔点 T_m 为 234℃, 熔融热为 ΔH_f 45.3J/g.

2 测试仪器及条件

用 Perking Elmer DSC-7 差示扫描量热计来研究 P(CMMPL)的结晶动力学. 取约 10mg 聚合物, 在 N_2 气氛(20ml/min)下, 以 20℃/min 升温到 250℃, 恒温 2min 后, 分别在 1℃/min、2℃/min、3℃/min、4℃/min、6℃/min 和 10℃/min 降温下, 记录它们的结晶释热曲线(图 1).

图 1 是聚合物 P(CMMPL)从熔体以不同速率冷却时的非等温结晶释热曲线. Ozawa 曾提出处理非等温结晶动力学的下述方程^[4]

$$\lg\{1 - \ln[1 - C(T)]\} = \lg\chi(T) - m\lg R \quad (1)$$

$C(T)$ 为温度 T 时的结晶度, m 是 Ozawa 指数, R 为冷却速率, $\chi(T)$ 为动力学参数.

用 Ozawa 方程处理 P(CMMPL)非等温结晶释热曲线的结果如图 2 所示. 由图 2 可见, 以 Ozawa 方程来描述 P(CMMPL)的非等温结晶动力学有很大的偏差. 在 Ozawa 的非等温结晶动力学处理方法中, 假设了可以忽略二次结晶, 同时还要求 Avrami 指数 n 在整个结晶过程中恒定, 而且不随结晶温度的变化而变化. 可能是由于在 P(CMMPL)的结晶

* 1998-01-21 收稿; 1998-05-05 修稿

过程中, Avrami 指数 n 并不一定恒定, 也可能存在二次结晶, 难以满足 Ozawa 方程的假设条件, 从而使非等温结晶过程与 Ozawa 方程偏离很大。

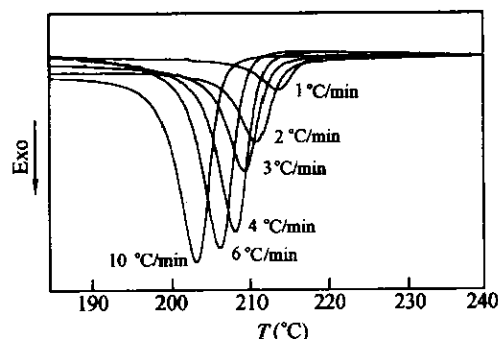


Fig.1 Thermograms of non-isothermal crystallization for P(CMMPL) under different cooling rates

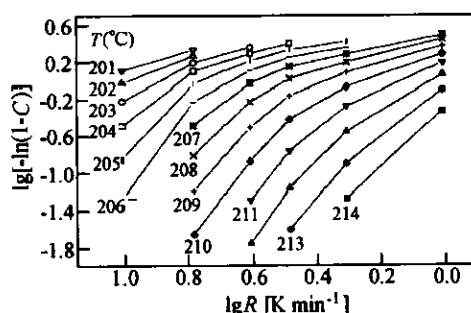


Fig.2 Plots of $\lg \{-\ln [1 - C(T)]\}$ against $\lg R$ according to Ozawa equation

Вороховский^[5]基于一 DSC 结晶释热曲线, 提出了与 Avrami 方程近似的公式

$$C(t) = 1 - \exp[-Z(Rt)^n] \quad (2)$$

是将 Jeziorny 法的时间 t 改为冷却速率 R 与 t 的乘积 Rt (实际上, $Rt = \Delta T = T_i - T$, T_i 为开始结晶时间 t_i 时的温度, T 为结晶时间 t 时的温度), 其物理意义为对比时间, 相当于单位冷却速率 ($1^\circ\text{C}/\text{min}$) 下的结晶时间。(2) 两边取对数后为

$$\lg \{-\ln [1 - C(t)]\} = \lg Z + n \lg R + n \lg t \quad (3)$$

以上式作 $\lg \{-\ln [1 - C(t)]\} \sim \lg t$ 图, 得到不同冷却速率下的 Avrami 曲线 (如图 3 所示), 直线的斜率为 Avrami 指数 n , 截距为 $\lg Z + n \lg R$ 。

Ziabicki 理论认为^[6], 与等温结晶相似, 非等温结晶半时间 $t_{1/2}$ 可以表示为: $t_{1/2}(T) = \ln 2 / K(T)$, 同时引入动力学结晶能力 G 的物理概念, $G = \int_{T_g}^T K(T) dT = (\pi \ln 2)^{0.5} K_{\max} D / 2$, D 是 DSC 结晶释热峰的半高宽, G 是非等温结晶的特征参数, 考虑到冷却速率的影响, 可以校正为: $G_c = G / R$ 。式中 R 为冷却速率, G_c 为单位冷却速率的结晶能力, 对于同一聚合物, 在不同冷却速率下, G_c 为常数。

按照 Ziabicki 理论和 Вороховский 方法计算所得的 P(CMMPL) 非等温结晶过程的 Z , n , $t_{1/2}$, $T_{1/2}$, $K(T)$, $K_{\max}$, D , G 和 G_c 值列于表 1。

从表 1 可以看出, 动力学速率常数 $K(T)$ 和 $K_{\max}$ 随冷却速率 R 的增大而增大, 半结晶时间 $t_{1/2}$ 随 R 的增大而缩短。非等温结晶速率常数 $K(T)$ 和 $K_{\max}$ 比其它一些聚酯如 PET ($K_{\max}$ 为 $0.01 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$), 聚酰胺类如尼龙-6 ($K_{\max}$ 为 $0.14 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$) 以及尼龙-66

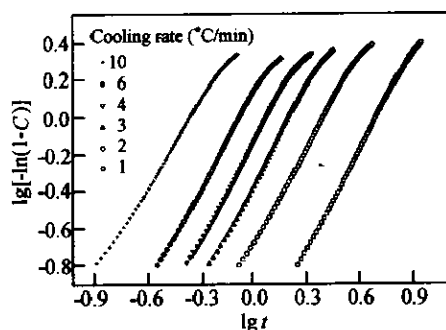


Fig.3 Analysis of crystallization non-isotherms according to Вороховский equation

($K_{\max}$ 为 $1.66 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$)^[7] 相比, 要大 2~4 个数量级, 同时 P(CMMPL) 非等温结晶释热峰的半高宽 D ($4.5 \sim 5.0^\circ\text{C}$) 比 PET (D 为 64°C)、尼龙-6 (D 为 46°C) 以及尼龙-66 (D 为 80°C)^[7] 的相应 D 值要小的多. 说明与通常的一些聚酯及聚酰胺相比, 本文所研究的 P(CMMPL) 有很高的结晶速度. 在实验中将 P(CMMPL) 熔体膜用液氮淬冷也难以得到完全无定型的 P(CMMPL), 这也说明 P(CMMPL) 具有很高的结晶速度.

Table 1 Parameters of non-isothermal crystallization kinetics of P(CMMPL)

R ($^\circ\text{C}/\text{min}$)	$Z^a(10^{-2})$	n^a	$t_{1/2}(\text{s})$	$T_{1/2}^b$ ($^\circ\text{C}$)	$K(T)$ (10^{-2} s^{-1})	$K_{\max}$ (10^{-2} s^{-1})	D ($^\circ\text{C}$)	G ($^\circ\text{C}/\text{s}$)	G_c
1	1.00	1.88	243.9	213.2	0.28	0.33	5.00	0.012	0.72
2	0.76	1.86	122.6	210.4	0.57	0.59	4.77	0.021	0.63
3	0.65	1.94	78.8	208.9	0.88	0.97	4.61	0.033	0.66
4	0.70	1.89	58.7	207.6	1.18	1.29	4.56	0.043	0.65
6	0.70	1.87	21.4	205.6	1.67	1.84	4.87	0.066	0.66
10	4.20	1.68	21.8	202.6	3.17	3.52	4.57	0.119	0.71

a: Z and n were obtained by Вороховский method; b: The temperature at $t_{1/2}$

Avrami 指数 n 值在 1.9 左右, 变化比较小, 说明在 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 到 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的冷却速率范围内的非等温结晶过程中, P(CMMPL) 的成核和晶体增长机理基本相同, 都为二维的异相成核结晶生长. 从表 1 还可以看到, 聚合物 P(CMMPL) 的结晶能力 G_c 在 $0.6 \sim 0.7$ 左右, 这与尼龙-1010 的结晶能力 ($G_c = 0.54 \sim 1.2$)^[8] 以及 PET 的结晶能力 ($G_c = 0.53 \sim 1.0$)^[9] 相近.

在 20%、40%、60% 和 80% 的相对结晶度下, 按莫志深等^[10] 所提出的非等温结晶动力学公式

$$\lg R = \lg F(T) - a \lg t \quad (4)$$

式中 $F(T) = [\chi(T)/K]^{1/m}$, 其物理意义是: 对于某一体系要达到某一结晶度时所必须选取的冷却速率值. $a = n/m$, n 为 Avrami 指数, m 为 Ozawa 指数.

以 $\lg R$ 对 $\lg t$ 作图得直线, 其斜率为 a , 截距为 $\lg F(T)$, 所得 a 及 $\lg F(T)$ 列于表 2. $F(T)$ 是单位时间内达到某一结晶度时应采用的冷却速率值, 要达到某一相同的结晶度, $F(T)$ 值越大, 所选取的冷却速率值越大, 说明体系的结晶速率越小.

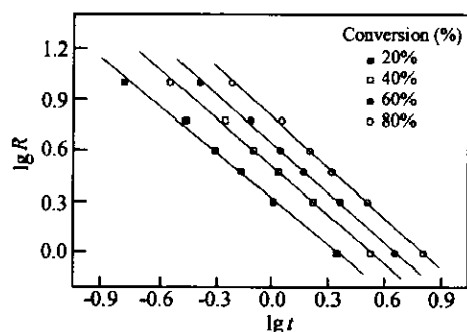


Fig. 4 The plots of $\lg R$ vs. $\lg t$ at different crystallinities

Table 2 The values of $F(T)$ and a of P(CMMPL)

Conversion (%)	$F(T)$	a
20	0.332	0.90
40	0.519	0.95
60	0.654	0.97
80	0.812	0.99

由图 4 和表 2 可见, 实验点与 (5) 式符合的比较好, 聚合物的 a 值在 0.9 到 1.0 之间, 说明在相同的结晶度下, Avrami 指数 n 与 Ozawa 指数 m 相近.

通过以上非等温结晶动力学分析表明,本文所研究的聚合物 P(CMMPL)是异相成核和二维的晶体生长机理,动力学结晶能力在 0.6~0.7 之间,基本上不受冷却速率的影响。同时 P(CMMPL)具有很高的结晶速度,比其它一些聚酯和聚酰胺结晶速度大 2~4 个数量级。

REFERENCES

- 1 Wang Mingxia(王明霞), Li Zichen(李子臣), He Xiaohui(贺晓辉), et al. *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 1996, (6): 736~739
- 2 Ranjana Sharma, Alok R. Ray. *J M S-Rev Macromol Chem Phys*, 1995, C35(2): 327~359
- 3 Anders Lofgren, Ann-Christine Albertsson, Philippe Dubois, et al. *J M S-Rev Macromol Chem Phys*, 1995, C35(3): 379~418
- 4 Ozawa T. *Polymer*, 1971, 12: 150~158
- 5 Вороховский В А. *Vcomol Coeg Kra Cood*, 1975, 17(1): 35~43
- 6 Ziabicki A. *Colloid Polym Sci*, 1974, 252: 207~221; 256: 332~342
- 7 Liu Jieping(刘结平), Mo Zhishen(莫志深). *Polymer Pulletin*(高分子通报), 1991, (4): 199~207
- 8 Zhu Chengshen(朱诚身), Wang Jingwu(王经武), Li Zhuomei(李卓美). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 1996, (2): 240~243
- 9 Yu Long, Robert A. Shanks, Zbigniew H. Stachurski. *Prog Polym Sci*, 1995, 20: 651~701
- 10 Gao Huan(高 煥), Mo Zhishen(莫志深). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 1992, (2): 162~168

THE NONISOTHERMAL CRYSTALLIZATION KINETICS OF POLY(α -CHLOROMETHYL- α -METHYL- β -PROPIOLACTONE)

LIU Xiangqian, BAO Xuan, LI Zichen, LI Fumian

(College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

Abstract By using Вороховский, Ziabicki A and Zhishen Mo, et al. equations, the non-isothermal crystallization kinetics and mechanism of poly(α -chloromethyl- α -methyl- β -propiolactone)(PCMMPL) have been studied by DSC at cooling rate 1 to 10°C/min. The Avrami exponent n in the primary crystallization period of P(CMMPL) is about 1.9 close to 2. The results indicate that the crystallization process is heterogeneous nucleation and growth in two dimensions, and the crystallization rate constants are $10^2 \sim 10^4$ times to those of PET, Nylon-6 and Nylon-66. The kinetic crystallizability per unit cooling rate (G_c) is 0.6~0.7 which is similar to those of PET, Nylon-6, Nylon-66 and Nylon-1010.

Key words Poly(α -chloromethyl- α -methyl- β -propiolactone) (PCMMPL), Non-isothermal crystallization kinetics, Crystallization mechanism, Kinetic crystallizability