

磺化间规聚苯乙烯和间规聚苯乙烯的非等温结晶动力学*

黎华明 祝方明 刘金成 林尚安**

(中山大学高分子研究所 广州 510275)

摘 要 对磺化度分别为 1.60mol%, 3.05mol%, 4.41mol% 的磺化间规聚苯乙烯和间规聚苯乙烯的非等温结晶动力学进行了研究,用 DSC 测试了四种样品的非等温结晶过程,对所得数据分别用 Mandelkern 方法和莫志深方法进行了处理,发现磺化间规聚苯乙烯和间规聚苯乙烯的非等温结晶动力学参数差别较大,说明磺酸基团的引入对 *s*PS 结晶行为有较大的影响,磺酸基团之间的氢键相互作用使 *Ss*PS 的结晶速率降低,结晶度减小.此外,*Ss*PS 和 *s*PS 的 Avrami 指数 *n* 值均在 2~3 之间,且为非整数,说明它们主要是以混合成核的方式结晶.*Ss*PS 的成核与生长活化能 ΔE 值高于 *s*PS 的,并且随磺化度的增加而递增,*s*PS 的 ΔE 值为 240.50kJ/mol,磺化度为 1.60mol%, 3.05mol% 和 4.41mol% 的 *Ss*PS 的 ΔE 值分别为 251.70kJ/mol, 272.33kJ/mol 和 290.79kJ/mol.

关键词 间规聚苯乙烯, 磺化间规聚苯乙烯, 非等温结晶, DSC

用茂金属催化剂合成出的间规聚苯乙烯(*s*PS)^[1,2]具有高熔点、高结晶度和结晶速度快等优点.*s*PS 的性能与其聚集态结构如结晶度高低,球晶或晶粒的大小和分布等密切相关.由于 *s*PS 的非极性和结晶性,使其在和其它材料如极性聚合物或无机填料复合使用时相容性差.如能用化学改性的方法在 *s*PS 的分子链上引入极性基团,则有望改善 *s*PS 的极性以达到改变复合使用时的界面性能,目前成功的方法是对 *s*PS 实施磺化改性,制备出磺化间规聚苯乙烯(*Ss*PS)^[3,4].在 *Ss*PS 的分子链中,磺酸基团之间存在氢键相互作用,对分子链的运动有一定的影响,因此,和纯 *s*PS 相比,*Ss*PS 的结晶度和结晶速率都将下降,其降低的程度与 *Ss*PS 的磺化度密切相关,并且随着磺化度的增加而增加,直至不能结晶.本室研究结果表明,磺化度大于 6mol% 的 *Ss*PS 样品已不能结晶.目前,含碱金属阳离子的 *Ss*PS 离聚物的等温结晶动力学研究已有文献报道^[4].但未中和的 *Ss*PS 的非等温结晶动力学研究鲜见报道.

本文研究了不同磺化度 *Ss*PS 和 *s*PS 的非等温结晶动力学,并比较、分析了它们的非等温结晶行为的差异,以期为 *s*PS 和 *Ss*PS 的推广应用提供一些理论基础.

1 实验部分

*s*PS 按参考文献[2]制备,分子量 $M_v = 348,000$,熔点 $T_m = 545.15\text{K}$ (DSC 方法测试,升温速率为 20K/min),间规度 > 97%.沸丁酮抽提 24h 后(¹³C-NMR 分析表明间规度 > 99%)供磺化用.*Ss*PS 为自制,制备、纯化及磺化度滴定方法均参考文献[3]进行.不同磺化度的 *Ss*PS 标记为 *Ss*PS-H-*y*, *y* 为磺化度,本文中 *y* = 1.60mol%, 3.05mol% 和 4.41mol%.

用 Perkin-Elmer DSC7 型差示扫描量热仪研究 *Ss*PS-H-*y* 和 *s*PS 的非等温结晶行为,所有测定均在氮气气氛中进行,样品用量为 6~8mg,先将样品快速升温至 573K,恒温 5min,以消除热历史影响,然后将样品分别以 5.0、7.5、15、25、35K/min 从 573K 降温至 373K,记录该过程的热焓变化.

2 理论部分

聚合物等温结晶的过程一般用 Avrami 方程描述^[5,6]:

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

式中 $X(t)$ 是 *t* 时刻的相对结晶度, Z_t 为动力学常数, *n* 为 Avrami 指数,大小与成核方式以及生长过程有关.

* 1999-11-09 收稿, 2000-03-23 修稿; 国家自然科学基金(基金号 2934010)资助课题;

** 通讯联系人

聚合物的非等温结晶过程理论处理更为复杂. Mandelkern^[6]假设聚合物结晶时温度不变,在一定冷却速率下,结晶过程可用 Avrami 方程描述. 对式(1)两边取对数得:

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

考虑聚合物非等温结晶性质,以冷却速率作为校正因子,得到表征非等温结晶动力学参数 Z_c .

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

式中 R 为冷却或升温速率.

Ozawa^[8]将 Avrami 方程推广到非等温结晶过程,得到如下方程:

$$1 - X(t) = \exp(K(T)/R^m) \quad (4)$$

式中 $K(T)$ 为动力学参数,与温度有关, m 称为 Ozawa 指数.

莫志深等^[9]考虑了非等温结晶过程中结晶时间与温度的关系,用一种将 Avrami 方程和 Ozawa 方程相关联的方法处理聚合物非等温结晶过程,得到了如下方程:

$$\lg R = \lg F(T) - a \lg t \quad (5)$$

式中 $F(T) = [K(T)/Z_i]^{1/m}$, 量纲为 $K \cdot S^{n/(m-1)}$, 在数值上等于单位结晶时间内体系达到给定结晶度所需要的降温速率,有明确的物理和实际应用意义.

3 结果与讨论

SsPS-H- y ($y = 1.60\text{mol}\%$, $3.05\text{mol}\%$, $4.41\text{mol}\%$, 以下同)和 $s\text{PS}$ 的恒速率降温 ($R = 7.5\text{K/min}$) 的非等温结晶 DSC 曲线如图 1 所示,由它们可读出非等温结晶峰最低点所对应的温度 T_p 以及样品的结晶热焓 ΔH_c . $s\text{PS}$ 和 SsPS-H- y

的 T_p 值和 ΔH_c 值见表 1.

图 1 和表 1 的结果表明,在相同的冷却速率下, SsPS-H- y 的 T_p 值及 ΔH_c 值和 $s\text{PS}$ 相比,均明显降低,并且降低的幅度随磺化度的增加增加. 说明 SsPS-H- y 的结晶能力和结晶度均降低,降低的幅度也随磺化度的增加而增加. 其原因是在 SsPS-H- y 分子链中,磺酸基团之间存在氢键相互作用,从而使分子链的运动受到一定限制,影响其结晶速率. 同时,由于受氢键物理交联作用的影响,能参与晶体生长的平均链段长度将会明显减小,因而使结晶度降低. 不过在 SsPS-H- y 的 T_g 以上,磺酸基团之间氢键作用的强度较弱,这种较弱的作用对链段运动的抑制作用也较小,因此 SsPS-H- y 的结晶放热峰较窄^[4]. 这点在低磺化度(如 SsPS-H-1.60)样品上表现尤为明显. 但对于磺化度较大的样品(如 SSsPS-H-4.41),尽管这种作用较弱,不过由于作用点增多,所以对分子链扩散运动的抑制作用较大,因而对样品的结晶行为的影响也较大. 同时从表 1 还可看出,在相同冷却速率下,随着降温速率的增加,样品的放热峰位置明显向低温方向移动,说明降温速率的增加使分子链在较低温度下扩散进入晶相结构的部分增多.

Table 1 Values of the T_p and ΔH_c at various cooling rates for SsPS-H- y and $s\text{PS}$ samples

	$R(\text{K/min})$	5.0	7.5	15	25	35
$s\text{PS}$	$T_p(\text{K})$	518.59	515.30	509.11	504.11	500.45
	$\Delta H_c(\text{J/g})$	24.82	26.53	26.49	24.73	24.34
SsPS-H-1.60	$T_p(\text{K})$	513.58	511.30	505.18	499.80	496.70
	$\Delta H_c(\text{J/g})$	18.63	18.80	19.03	19.59	19.76
SsPS-H-3.05	$T_p(\text{K})$	508.23	505.85	500.67	496.06	492.79
	$\Delta H_c(\text{J/g})$	8.22	7.77	7.72	7.50	8.19
SsPS-H-4.41	$T_p(\text{K})$	497.40	495.41	490.60	485.68	484.48
	$\Delta H_c(\text{J/g})$	4.75	4.86	4.71	4.57	4.70

按照 Mandelkern 理论(式(2))以 $\lg[-\ln(1 - X(t))]$ 对 $\lg t$ 作图($t = (T_0 - T)/R$, T_0 为结晶放热峰起始温度),得到如图 2 所示曲线($R = 7.5\text{K/min}$). 由图中曲线的截距和斜率可分别求得 Z_i (或 Z_c)和 n (表 2). 从表 2 中可以看出, $s\text{PS}$ 和 SsPS-H- y 比较, SsPS-H- y 的 Z_i 值减小,且随 y 值的增加显著减小. 表明其结晶速率明显降低,同时也说明随着磺化度的增加,分子链链段在熔体和晶体界面的迁移速率将减慢. 此外,从表中还可看出 SsPS-H- y 的 $t_{1/2}$ 值较 $s\text{PS}$ 大,并且随 y

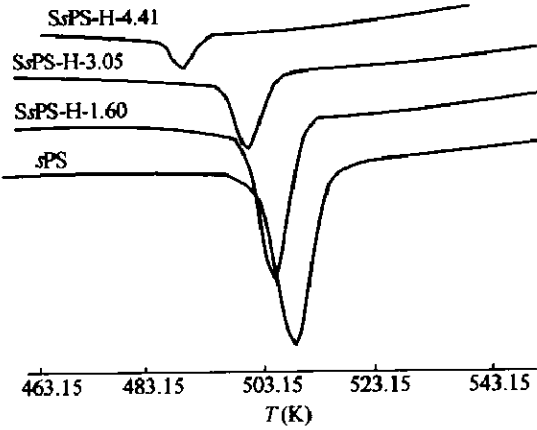


Fig. 1 DSC thermograms of nonisothermal melt crystallization for $s\text{PS}$ and SsPS-H- y ($y = 1.60\text{mol}\%$, $3.05\text{mol}\%$, $4.41\text{mol}\%$) samples at a cooling rate of 7.5K/min

Table 2 Avrami parameter, n , and rate constants Z_t , Z_c and time constant $t_{1/2}$, during nonisothermal crystallization of SsPS-H- y and sPS at different cooling rates

	R (K/min)	35	25	15	7.5	5.0
sPS	Z_t	15.0252	8.2226	2.8152	0.8470	0.4405
	Z_c	1.0805	1.0879	1.0714	0.9781	0.8488
	n	2.6	2.5	2.3	2.3	2.4
	$t_{1/2}$ (min)	0.3063	0.3718	0.5437	0.9165	1.2079
SsPS-H-1.60	Z_t	6.7338	3.7819	1.6355	0.2944	0.1116
	Z_c	1.0560	1.0546	1.0333	0.8496	0.6450
	n	2.6	2.7	2.8	3.2	3.2
	$t_{1/2}$ (min)	0.4171	0.5334	0.7360	1.3068	1.7696
SsPS-H-3.05	Z_t	4.7826	2.7542	1.1959	0.1536	0.0711
	Z_c	1.0457	1.0414	1.0120	0.7790	0.5894
	n	3.0	2.7	2.8	3.2	2.6
	$t_{1/2}$ (min)	0.5253	0.5999	0.8230	1.6014	2.4008
SsPS-H-4.41	Z_t	3.0042	2.4501	0.7784	0.1006	0.0512
	Z_c	1.0319	1.0365	0.9834	0.7362	0.5518
	n	3.0	2.8	2.6	2.7	2.6
	$t_{1/2}$ (min)	0.6133	0.6370	0.9564	2.0438	2.7247

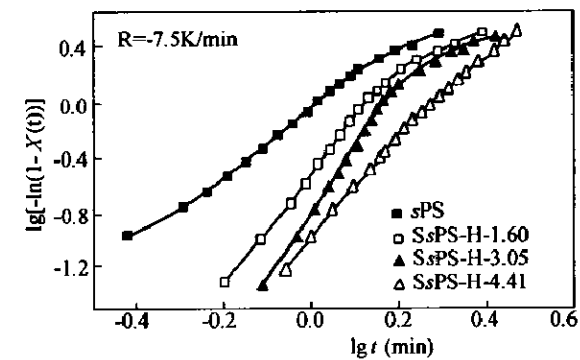


Fig. 2 Polt of $\lg[-\ln(1-X(t))]$ versus $\lg t$ (min) for nonisothermal melt crystallization of sPS and SsPS-H- y ($y = 3.60\text{mol}\%$, $3.05\text{mol}\%$, $4.41\text{mol}\%$) samples at a cooling rate of 7.5K/min

值的增加而增加. 表明磺酸基团之间的氢键相互作用阻碍了分子链的运动, 使 SsPS-H- y 的结晶速率降低.

一般 Avrami 指数 n 反映高聚物结晶成核的机理和生长方式情况, 整数 n 等于生长的空间维数和成核过程的时间维数之和. SsPS-H- y 和 sPS 的 n 值为非整数, 说明 SsPS-H- y 和 sPS 可能以混合成核的方式进行晶体生长, 并有二次结晶存在^[10]. 这与 sPS 存在多种晶型的现象相符. 尽管磺酸基团的引入对是 sPS 的结晶行为有明显的影 响, 但奇怪的是 SsPS-H- y 和 sPS 的 n 值很接近, 均在 $2\sim 3$, 并且 SsPS-H- y 的 n 值较纯 sPS 大. 这说明磺酸基团的引入并不改变其结晶机制. 其原因可能是带有磺酸基团的间规聚苯乙烯分子链链段部分由于其体积庞大难以进入 sPS 晶相

的晶格中, 主要存在于无定形相中, 因而对样品的成核机理和结晶生长方式的影响较小. 此外, 表征 SsPS-H- y 和 sPS 非等温结晶动力学参数 Z_t (或 Z_c) 值不为常数, 均随冷却速度的减慢而减小, 这是由于冷却速度较小时, 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, 表明冷却速度对体系结晶具有特殊的影响, 并且有一定的重要性.

在某一给定的相对结晶度 $X(t)$ 下, 以 $\lg R$ 对 $\lg t$ 作图, 得到 $\lg R \sim \lg t$ 曲线. 图 3 为 $X(t)$ 等于 0.4 时 SsPS-H- y 和 sPS 的 $\lg R \sim \lg t$ 曲线. 图中实验点线性关系非常好, 这说明在选定的冷却速率和相对结晶度下用莫志深方法处理 SsPS-H- y 和 sPS 的非等温结晶动力学是适用的. 相对结

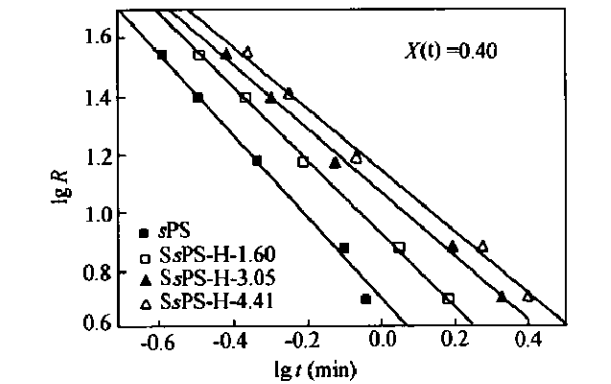


Fig. 3 Polt of $\lg R$ (K/min) versus $\lg t$ (min) for sPS and SsPS-H- y ($y = 160\text{mol}\%$, $3.05\text{mol}\%$, $4.41\text{mol}\%$) samples at $X(t) = 0.4$ during nonisothermal melt crystallization

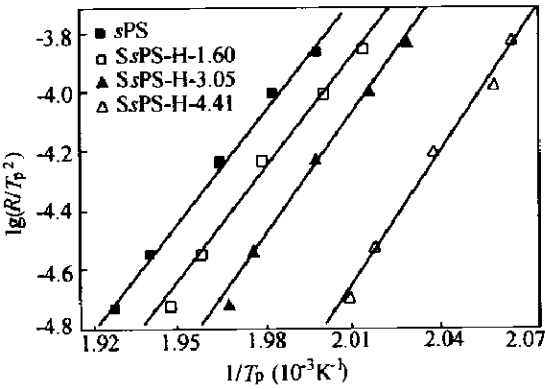


Fig. 4 Kissinger plots for determining nonisothermal melt crystallization activation energies of *s*PS and *Ss*PS-H-*y* (*y* = 1.60mol %, 3.05mol %, 4.41mol %) samples

Table 3 Nonisothermal crystallization kinetic parameters of *Ss*PS-H-*y* and *s*PS at different degree of crystallization obtained by Mo Zhishen method

	<i>X</i> (<i>t</i>)	0.8	0.6	0.4	0.2	0.05
<i>s</i> PS	<i>F</i> (<i>T</i>)	10.35	7.40	4.93	3.44	1.92
	<i>a</i>	1.4045	1.3657	1.4813	1.3981	1.4659
<i>Ss</i> PS-H-1.60	<i>F</i> (<i>T</i>)	14.21	10.61	8.67	6.73	4.17
	<i>a</i>	1.3974	1.3160	1.2759	1.2430	1.2285
<i>Ss</i> PS-H-3.05	<i>F</i> (<i>T</i>)	19.69	15.35	11.95	8.30	4.35
	<i>a</i>	1.1380	1.1347	1.1446	1.1445	1.1446
<i>Ss</i> PS-H-4.41	<i>F</i> (<i>T</i>)	23.78	17.97	13.95	9.74	5.15
	<i>a</i>	1.1155	1.0839	1.0839	1.0845	1.0840

晶度在 0.05 和 0.8 之间时,由图 4 直线斜率以及截距可分别求得式(5)中的 *a* 和 *F*(*T*)值,列于表 3.在相同相对结晶度下,*Ss*PS-H-*y* 和 *s*PS 的 *F*(*T*)值比较,*Ss*PS-H-*y* 的 *F*(*T*)值高于 *s*PS 的,说明 *Ss*PS-H-*y* 分子链中,磺酸基团的引入,磺酸基团间的氢键相互作用使得分子链的运动受到一定阻碍,使得其用相同时间达到某一结晶度所需的冷却速率稍高.即它的结晶速率略慢.这与表 1 和表 2 中的结果相一致.

Table 4 The ΔE values of *s*PS and *Ss*PS-H-*y* samples from Kissinger theory

Sample	<i>s</i> PS	<i>Ss</i> PS-H-1.60	<i>Ss</i> PS-H-3.05	<i>Ss</i> PS-H-4.41
ΔE (kJ/mol)	240.50	251.70	272.33	290.79

采用 Kissinger 方法可求出 *Ss*PS-H-*y* 和 *s*PS 非等温结晶过程的结晶活化能^[11]:

$$d[\ln(R/T_p^2)/d(1/T_p) = - \Delta E/R_1 \tag{6}$$

式中 *R* 是降温速率,*T_p* 是等速降温过程的峰值温度,*R₁* 是气体常数,Δ*E* 是结晶活化能.根据表 1 的结果,作 lg(*R*/*T_p*²)~1/*T_p* 曲线(图 4),可以获得较好的线性关系,结晶活化能可以按下式求出:

$$\Delta E = - 2.303R_1 \times K \tag{7}$$

其中 *K* 为图 4 中直线的斜率.根据图 4 的结果,求得 *Ss*PS-H-*y* 和 *s*PS 的 Δ*E* 值(见表 4).表 4 的结果表明 *Ss*PS-H-*y* 结晶活化能高于 *s*PS 的,说明磺酸基团的引入使 *Ss*PS-H-*y* 的结晶能力下降而变得不易结晶,这与前面所得到的结果是一致的.

REFERENCES

1 Zhu Fangming(祝方明),Wang Qunfang(王群芳),Lin Shangan(林尚安),Tu Jianjun(涂建军),Zhou Wenle(周文乐),Chen Dequan(陈德铨). Shiyou Huagong(石油化工),1999,28(4):223~226

2 Zhu Fangming(祝方明),Lin Shangan(林尚安),Zhou Wenle(周文乐),Tu Jianjun(涂建军),Chen Dequan(陈德铨). Chem J Chin Uni(高等学校化学学报),1998,19(11):1844~1847

3 Su Zhaohui,Li Xuan,Hsu Shaw Ling. Macromolecules,1994,27:287~291

4 Orlor E B,Moore R B. Macromolecules,1994,27:4770~4780

5 Avrami M. J Chem Phys,1939,7:1103~1112

6 Avrami M. J Chem Phys,1940,8:212~224

7 Mandelkern L. In:Crystallization of Polymers. New York: McGraw-Hill,1964. 254

8 Ozawa T. Polymer,1971,12:150~158

9 Liu T X,Mo Z S. Polym Eng Sci,1997,37:568~575

10 Grenier D,Prudhomme R E. J Polym Sci,Phys Ed,1980,18:1655~1657

11 Kissinger H E. J Res Natt Stds,1956,57:217~221

KINETICS OF NONISOTHERMAL CRYSTALLIZATION OF SULFONATED SYNDIOTACTIC POLYSTYRENE AND SYNDIOTACTIC POLYSTYRENE

LI Huaming, ZHU Fangming, LIU Jincheng, LIN Shangan

(*Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275*)

Abstract The kinetics of nonisothermal crystallization has been studied for sulfonated syndiotactic polystyrene (SsPS) containing 1.60mol%, 3.05mol% and 4.41mol% sulfo groups, and pure syndiotactic polystyrene (sPS) by means of differential scanning calorimetry (DSC) at various cooling rates. The theory of Mandelkern and the method of Mo Zhishen for nonisothermal crystallization are used to analyze the DSC data. The results show that the crystallization behavior of SsPS exhibits considerable differences in comparison to the neat sample. The degree of crystallinity and the rate of crystallization are significantly lowered by the presence of sulfo groups. The noninteger Avrami exponents, between 2 and 3, for sPS and SsPS samples during nonisothermal crystallization procedure indicate that a mixture of nucleation and growth mechanisms are occurring. On the other hand, the quite comparable Avrami exponents for the sPS and SsPS samples suggests that sulfonation does not significantly alter the observed crystallization mechanism of sPS. In addition, the crystallization activation energies for nonisothermal crystallization are evaluated to be 240.50kJ/mol for sPS, and 251.70kJ/mol, 272.33kJ/mol and 290.79kJ/mol for SsPS containing 1.60mol%, 3.05mol% and 4.41mol% sulfo groups, respectively.

Key words Syndiotactic polystyrene, Sulfonated syndiotactic polystyrene, Nonisothermal crystallization kinetics, DSC