

聚氧化乙烯 (PEO)/聚双酚 A 羟基醚 (PBHE) 共混体系的非等温结晶动力学*

刘结平 莫志深** 姜玉臣 张宏放 陈东霖

(中国科学院长春应用化学研究所高分子物理开放实验室, 长春, 邮政编码: 130022)

摘 要

本文联系 Avrami 方程和 Ozawa 方程, 得出一个适合于非等温结晶动力学过程的新的基本方程, 由这个方程可获得描述非等温结晶动力学过程的某些参数, 并用 DSC 方法, 对 PEO/PBHE 共混体系的非等温结晶动力学进行了研究, 对实验结果进行了讨论。

关键词 聚环氧乙烷 (PEO)、聚双酚 A 羟基醚 (PBHE)、共混体系、非等温结晶、冷却速率、DSC

单一组份聚合物及其共混体系的等温结晶动力学的研究较多, 主要是应用 Lauritzen-Hoffman^[1], Flory^[2], Mandelkern^[3] 和 Avrami^[7] 方程处理实验结果, 研究的实验方法也较多, 而对在实际加工中更常见的非等温结晶动力学问题, 由于结晶过程复杂, 实验结果难于分析而较少研究。后者一般多采用 DSC 方法, 选择不同的冷却速率, 由不同冷却速率下 DSC 放热曲线得到的结晶度值来讨论动力学过程。Ziabicki^[4], Jeziorny^[5], Ozawa^[6] 等在处理等温结晶过程的 Avrami 方程基础上, 对具有定常降温速率下, 考虑到非等温结晶特点, 各自提出了他们的处理方法。本文联系 Avrami 方程和 Ozawa 方程, 得出了一个新的非等温结晶动力学过程, 计算处理了 PEO/PBHE 共混体系的非等温动力学过程, 发现所得方程能很好地与实验结果符合。

实 验 部 分

1. 样品制备

将分子量 $\bar{M}_w = 2.0 \times 10^5$ 的聚环氧乙烷 (PEO) (上海试剂厂生产) 和 $\bar{M}_w = 4.3 \times 10^5$ 的聚双酚 A 羟基醚 (PBHE, 本所合成) 按不同重量比 (PEO/PBHE = 100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, Wt%), 制成共混样品, 溶于氯仿中, 配成 10% 均匀溶液, 再使溶剂自然挥发, 得到均匀的结晶薄膜供实验用。

2. 差示扫描量热计 (DSC) 测量

取不同重量比的共混样品 5—6 mg, 在 Perkin-Elmer DSC-2C 仪上测试, 先由室温以 80K/min 的速率升温至 390K, 保持 10 分钟, 然后按冷却速率为 20、10、5、2.5 和

* 1990 年 3 月 30 日收到; 国家自然科学基金资助课题; ** 通讯联系人

1.25K/min 降温记录 DSC 曲线。

理 论 部 分

等温条件下结晶前期的聚合物结晶过程可用 Avrami 方程描述^[7]:

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

式中 $X(t)$ 为 t 时刻的结晶度, Z_i 为动力学速率常数, n 为 Avrami 指数, 根据方程(1), 以 $\lg\{-\ln[1 - X(t)]\}$ 对 $\lg t$ 作图, 得到直线, 斜率为 n , 截距为 $\lg Z_i$, 根据 Z_i 及 n 的值可获得结晶生长方面的信息. 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^[8]:

$$1 - C(T) = \exp[-K(T)/R^m] \quad (2)$$

式中 $C(T)$ 为温度 T 时的结晶度, m 是 Ozawa 指数, R 为冷却速率, $K(T)$ 为动力学参数, 根据方程(2), 以 $\lg\{-\ln[1 - C(T)]\}$ 对 $\lg R$ 作图, 得到斜率为 $-m$, 截距为 $\lg K(T)$ 的直线, 可根据 m 及 $K(T)$ 的值进行非等温结晶动力学的研究, 但应用 Ozawa 方程处理实验结果时存在着一定的局限性, 由于同一样品, 在不同冷却速率下结晶温度区间各不相同, 当选取不同结晶温度下的 $C(T)$ 值时, 根据式(2), 以 $\lg\{-\ln[1 - C(T)]\}$ 对 $\lg R$ 作图可知, 当 R 范围较大时, 上述作图的线性关系很差^[9], 难以反映实际动力学过程。

在非等温结晶过程中, 时间 t 与温度 T 有如下关系:

$$t = (T_0 - T)/R \quad (3)$$

式中 T 为 t 时刻的温度, T_0 为结晶开始 ($t = 0$) 时的温度, R 为冷却速率. 据此联系方程(1)和(2), 可知在某一给定的结晶度下存在:

$$\begin{aligned} \lg Z_i + n \lg t &= \lg K(T) - m \lg R \\ \lg R &= \frac{1}{m} \lg [K(T)/Z_i] - \frac{n}{m} \lg t \\ \lg R &= \lg F(T) - a \lg t \end{aligned} \quad (4)$$

式(4)中, $F(T) = [K(T)/Z_i]^{1/n}$, $a = \frac{n}{m}$. 根据方程(4), 在某一相同的结晶度下, 以 $\lg R$ 对 $\lg t$ 作图, 得到截距为 $\lg F(T)$, 斜率为 $-a$ 的直线. 其中 $F(T)$ 的物理意义是, 当结晶时间为一分(或一秒)所测体系达到某一结晶度必须选取的冷却速率值, 可见 $F(T)$ 具有明确的物理意义和实际应用意义。

结 果 与 讨 论

用 DSC 方法研究 PEO/PBHE 共混体系的非等温结晶动力学, 在不同冷却速率下的结晶曲线如图 1 所示。

考虑到(3)式, 以 $\lg\{-\ln[1 - C(T)]\}$ 对 $\lg t$ 作图(图 2), 根据图 2 得到 Z_i 及 n 的值. 考虑到非等温结晶的特点, Jeziorny 认为^[10]在定冷却速率下, 速率常数 Z_i 可用冷却速率来校正:

$$\lg Z_c = \lg Z_i / R \quad (5)$$

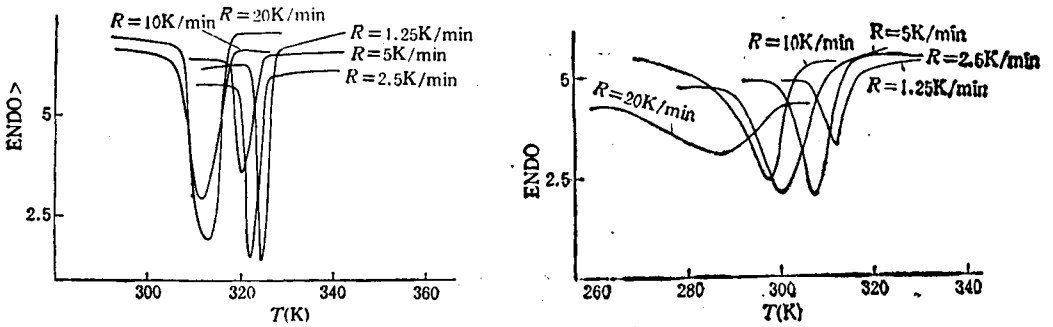


Fig. 1 DSC thermograms of PEO/PBHE at various cooling rate
 a. PEO/PBHE = 100/0 (Left) b. PEO/PBHE = 50/50 (Right)

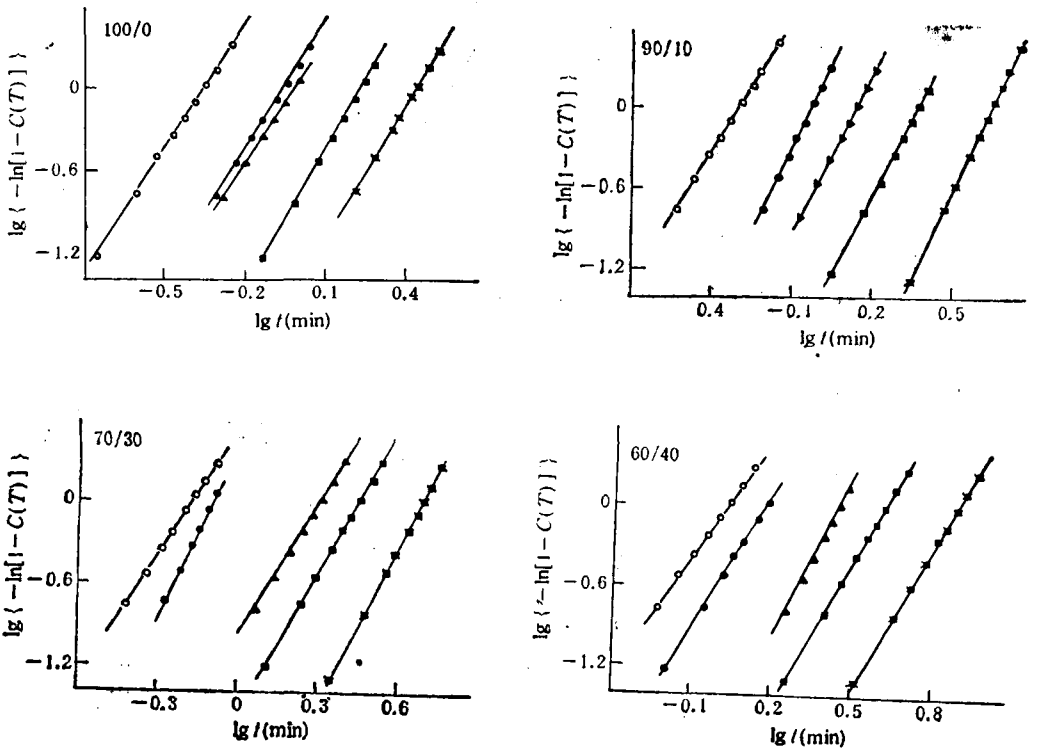


Fig. 2 Plot of $\lg\{-\ln[1-C(T)]\}$ against $\lg t$ for PEO/PBHE blends
 ○: $R = 20\text{K/min}$; ●: $R = 10\text{K/min}$; ▲: $R = 5\text{K/min}$; ■: $R = 2.5\text{K/min}$;
 ◆: $R = 1.25\text{K/min}$

所得 Z_c 的值亦列于表 1。这里 Z_c 和 n 分别称为非等温过程的动力学常数和 Avrami 指数, 它们与同一样品在等温条件下所得的值不同^[9]。

从表 1 可以看出, 在同一组成下, Z_c 随冷却速率的增大而增大, 半结晶时间 $t_{1/2}$ 缩短, 说明冷却速率越大, 体系的结晶速率越大; 在同一冷却速率下, 非晶组份含量增加, Z_c 值

降低,半结晶时间 $t_{1/2}$ 增长,说明非晶组份含量的增加,体系的结晶速率降低,这与等温结晶的研究结果是一致的^[9]。这一结论与文献报道一致^[10],我们认为原文献^[9]中 Z_c 为常数,与冷却速率无关是不正确的。从表 1 中还可以看到,非等温结晶过程的 Avrami 指数 n 的值介于 3—5 之间,而在等温结晶过程中的 n 值介于 1—3 之间,表明等温结晶与非等温结晶的成核与生长方式是不同的。

Tab. 1 Values of the Z_c , n and $t_{1/2}$ at various cooling rate for various composition PEO/PBHE blends

| PEO/PH | R(K/min) | Z_c | n | $t_{1/2}$ (min) |
|--------|----------|-------|------|-----------------|
| 100/0 | 10 | 1.037 | 3.16 | 0.79 |
| | 5 | 0.884 | 3.00 | 1.09 |
| | 2.5 | 0.480 | 3.44 | 1.53 |
| | 1.25 | 0.076 | 3.08 | 2.77 |
| 90/10 | 20 | 1.118 | 3.25 | 0.45 |
| | 10 | 1.028 | 4.24 | 0.86 |
| | 5 | 0.775 | 3.74 | 1.27 |
| | 2.5 | 0.276 | 4.02 | 2.03 |
| | 1.25 | 0.019 | 4.36 | 2.86 |
| 70/30 | 20 | 1.065 | 3.15 | 0.60 |
| | 5 | 0.643 | 3.14 | 1.40 |
| | 2.5 | 0.246 | 3.52 | 2.44 |
| | 1.25 | 0.017 | 3.91 | 3.37 |
| 60/40 | 20 | 0.992 | 3.00 | 0.93 |
| | 10 | 0.842 | 3.04 | 1.56 |
| | 5 | 0.398 | 4.26 | 2.70 |
| | 2.5 | 0.129 | 3.28 | 4.25 |
| | 1.25 | 0.004 | 3.65 | 6.00 |

由于结晶度 $C(T)$ 与冷却速率,温度及时间有关,因此,可以建立在某一定 $C(T)$ 下的冷却速率与时间的关系(式4),以 $\lg R$ 对 $\lg t$ 作图,得到直线,斜率为 $-a$,截距为 $\lg F(T)$ (图 3),所得 $a, F(T)$ 值列于表 2。

Tab. 2 Values of $F(T)$ and a for PEO/PBHE blends at various composition

| PEO/PBHE | 100/0 | | | | 90/10 | | | | 70/30 | | | | 60/40 | | | |
|-----------------------|-------|------|------|------|-------|------|------|------|-------|------|------|------|-------|-------|------|------|
| $\lg\{-\ln[1-C(T)]\}$ | 0.3 | 0.1 | -0.2 | -0.5 | 0.3 | 0.1 | -0.2 | -0.5 | 0.3 | 0.1 | -0.2 | -0.5 | 0.3 | 0.1 | -0.2 | -0.5 |
| $F(T)$ | 8.13 | 6.31 | 4.47 | 3.16 | 10.72 | 8.91 | 6.92 | 5.25 | 16.98 | 12.3 | 9.33 | 6.92 | 28.18 | 21.88 | 16.6 | 12.3 |
| a | 1.43 | 1.43 | 1.46 | 1.48 | 1.22 | 1.24 | 1.28 | 1.29 | 1.42 | 1.40 | 1.38 | 1.34 | 1.33 | 1.36 | 1.39 | 1.36 |

从表 2 中可以看出, $F(T)$ 值随体系中非晶组份含量的增加而增加,说明增加非晶组份的含量,体系的结晶速率降低,这与前述结论一致。

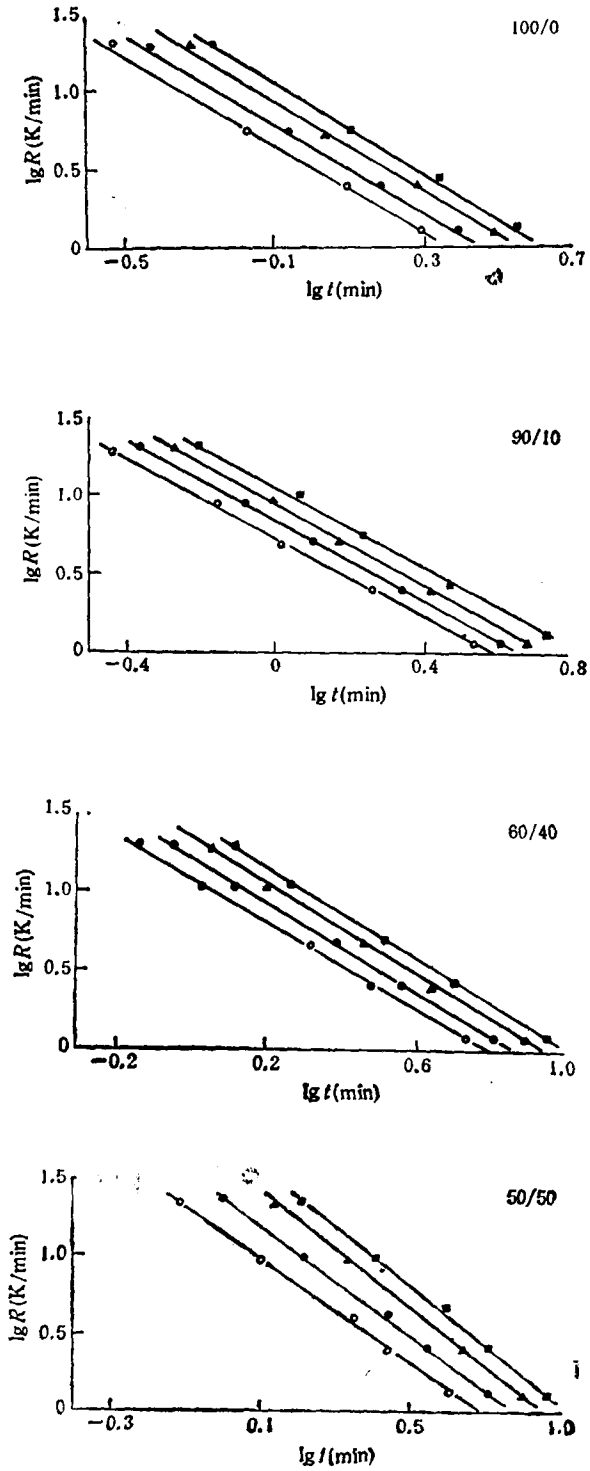


Fig. 3 Plot of $\lg R$ versus $\lg t$ for PEO/PBHE blends of various C(T)

参 考 文 献

- [1] Lauritzen Jr. J. I., Hoffman J. K., *J Appl. Phys.*, 1973, 44, 4340
[2] Flory P. J., *J. Chem. Phys.*, 1949, 17, 223
[3] Mandelkern L., *J. Appl. Phys.*, 1955, 26, 443
[4] Ziabicki A., *Appl. Polym. Sym.*, 1967, 6, 1
[5] Jeziorny A., *Polymer*, 1978, 19, 1142
[6] Ozawa T., *Polymer*, 1971, 12, 150
[7] Avrami M., *J. Chem. Phys.*, 1939, 7, 1103
[8] Addonizio M. L., Martuscelli E., Silvestre G., *Polymer*, 1987, 28, 183
[9] 刘结平,莫志深,蔡玉臣,张宏放,陈东霖,功能高分子学报,1990,3(1),53
[10] 张光华,林瑛,杨玉芹,黄中,化学通讯,1987,3,72

KINETICS OF NON-ISOTHERMAL CRYSTALLIZATION OF PEO/PBHE BLENDS

LIU Jieping, MO Zhishen, QI Yuchen, ZHANG Hongfang, CHEN Donglin

(Laboratory of Polymer Physics, Changchun Institute of Applied Chemistry,

Academia Sinica, Changchun, Post code: 130022)

ABSTRACT

A new kinetic equation of non-isothermal crystallization was derived by combining Avrami and Ozawa equations. More crystallization information can be obtained from the new equation. The kinetics of non-isothermal crystallization of poly(ethylene oxide) (PEO)/poly(hydroxy ether) of bisphenol A (PBHE) blends have been investigated by using differential scanning calorimetry, and the experimental results analysed showed agreements with the new kinetic equation.

Key words Poly(ethylene oxide) (PEO), Poly(hydroxy ether) of bisphenol A (PBHE), Non-isothermal crystallization, Cooling rate, DSC