

· 研究简报 ·

高聚物的非等温结晶动力学

——从不同速率的升温或降温 DSC 曲线解析结晶动力学参数*

张志英 康文华 张春玲

(天津纺织工学院纺化系, 邮政编码: 300160)

关键词 高聚物、非等温结晶、结晶动力学

根据等温 DSC 法, 测定结晶动力学参数在实验上存在着一定的局限性, 结晶太快或太慢都难于获得可靠的结果, 这就限定了能测定的温度区间。可见, 等温 DSC 法测定结晶动力学参数具有获得的信息量少, 结晶起始点难以确定, 费时等缺点。这些缺点可通过等速变温 DSC 法来克服。然而, 通过等速变温 DSC 法测定结晶动力学参数的方法至今还不完善^[1-6]。例如 Ozawa^[1]曾基于 Evans 理论把 Avrami 方程推广于非等温结晶, 从 Ozawa 方程通过等速变温 DSC 曲线可得到表征结晶机理的函数 Avrami 指数 n 和冷却结晶函数。Ozawa 方法的不足是从其冷却结晶函数不能解析出表征结晶速率的参数。

本文把笔者前文^[7]导出的适用于非等温结晶动力学的微分方程, 用于从等速变温 DSC 结晶曲线解析结晶动力学参数, 可求出表征结晶机理的参数和表征结晶速率的参数。

1. 理论基础

前文根据改性的一级动力学模型导出了如下结晶动力学微分方程^[7]

$$\frac{dC_r}{dt} = KC_r^m(1 - C_r) \quad (1)$$

式中, C_r 为 t 时的相对结晶度; K 为结晶速率常数; m 是表征结晶机理的参数, 其值一般在 $0-3/4$ 之间, 取决于成核方式和形成晶体的形态, 其值越大表明生长的维数越大、成核的依时性成分越大。 m 与 Avrami 指数 n 的关系近似为 $m \approx (n - 1)/n$ 。

在非等温条件下, 若选用温度作为变量, 上式可写成

$$\beta \frac{dC_r}{dT} = KC_r^m(1 - C_r) \quad (2)$$

式中, β 表示升温或降温速率。对上式两边取对数得

$$\ln\left(\frac{\beta}{1 - C_r} \cdot \frac{dC_r}{dT}\right) = \ln K + m \ln C_r \quad (3)$$

为便于书写, 令

* 1991 年 12 月 2 日收到, 天津市“21 世纪——青年科学基金”资助项目

$$f(C_r) = \ln \left(\frac{\beta}{1 - C_r} \cdot \frac{dC_r}{dT} \right) \quad (4)$$

因为 K 只是温度的函数,在一定温度下为常数。对于不同速率的升、降温结晶曲线,在一定温度下,对应于不同的 $f(C_r)$ 和 $\ln C_r$,以 $f(C_r)$ 对 $\ln C_r$ 作图应为直线,斜率为 m ,截距为 $\ln K$ 。选取不同的温度,以 $f(C_r)$ 对 $\ln C_r$ 作图,可得一系列接近相互平行的直线,由直线的斜率得 m ,由截距可求得不同温度下的结晶速率常数 K 值。

2. 试样与实验条件

试样为聚对苯二甲酸乙二酯 (PET),特性粘度 0.67(在 25℃,用 0.5% 试样的邻氯苯酚溶液用乌氏粘度计测定)。DSC 测量在 Perkin-Elmer DSC-2c 差示扫描量热仪上进行。以 320K/min 的速率升温至 550K,恒温 10min,在冷的钢板上淬火,制得无定形样品,然后分别以 1.25、2.5、5、10、20、40K/min 的速率升温。相应的等温结晶是把试样以 320K/min 的速率升至指定温度。降温结晶曲线是把试样在 550K 熔融后分别以 1.25、2.5、5、10K/min 的速率降温;相应的等温结晶是在相同的条件下熔融后,以 320K/min 的速率降至指定温度。

相对结晶度为

$$C_r(t) = \frac{\int_0^t (dH/dt) dt}{\int_0^\infty (dH/dt) dt} \quad (5)$$

相对结晶度对时间的导数为

$$\frac{dC_r}{dt} = \frac{dH/dt}{\int_0^\infty (dH/dt) dt} \quad (6)$$

在非等温条件下,相对结晶度对温度的导数可由下式求出

$$\frac{dC_r}{dT} = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{dC_r}{dt} \quad (7)$$

但也可由文献方法求出^[4]。

3. 结晶速率常数

由 DSC 结晶曲线采用部分积分软件可求出不同温度下的 C_r 和 dC_r/dt (或 dC_r/dT)。进而可求出结晶速率常数 K ,从玻璃态结晶和从熔体结晶所得 K 值分别示于图 1 和图 2。

图 1 和图 2 可以看出,不管是从玻璃态结晶还是从熔体结晶,等温和非等温两种方法所得 K 值的变化趋势是一致的。在结晶速率较慢的区域,这两种方法的 K 值更接近。随着结晶速率的加快,等温与等速变温法所得 K 值的差距加大。且从玻璃态结晶时,等温法所得速率常数比等速变温法高,从熔融态结晶时正好相反。我们分析了结晶过程的放热量。对于等速变温结晶过程,结晶的放热量变化不大。从熔融态等温结晶时,随着结晶速率加快,结晶热是降低的趋势。从玻璃态等温结晶时,随着结晶速率加快,结晶热增加。可见,不同温度下结晶时所达到的平衡结晶度(X_e)不同,根据前文^[3]的推导可知 $K \propto X_e^m$,可见不同温度下结晶时达到的平衡结晶度不同是影响 K 值的重要因素。

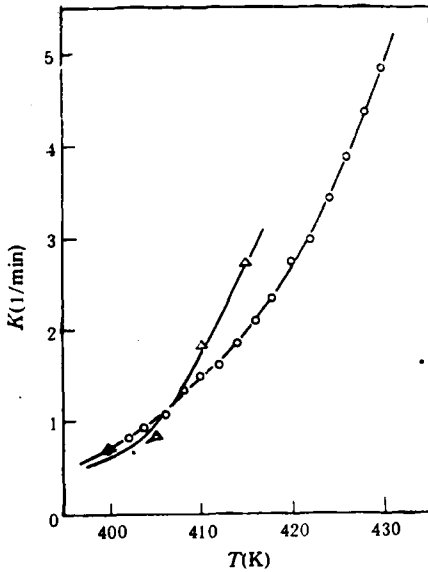


图 1 从玻璃态结晶时的结晶速率常数随温度的变化
○- 等速升温法; △- 等温方法

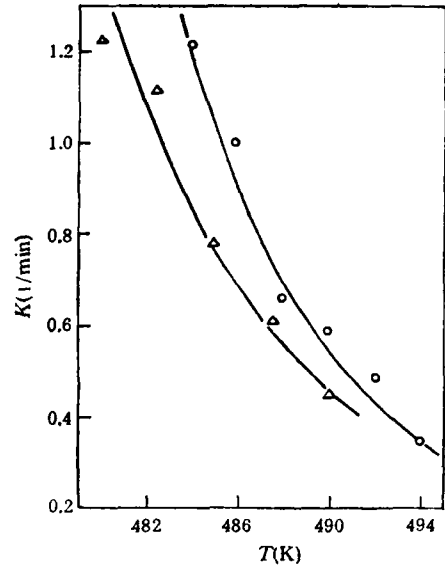


图 2 从熔体结晶时的结晶速率常数随温度的变化
○- 等速降温法; △- 等温方法

4. 表征结晶机理的参数

在式(1—3)中, m 是表征结晶机理的参数, 两种方法所得 m 值列于表 1。

表 1 参数 m 的值

从玻璃态结晶		从熔体结晶	
等温法	等速升温法	等温法	等速降温法
0.57 ± 0.03	0.78 ± 0.01	0.75 ± 0.02	0.82 ± 0.02

从表中数据可以看出, 等速变温方法所得 m 值均比等温法所得 m 值要高, 与文献用其他非等温方程获得的结果一致^[4,5,6]。另外, 从熔体结晶的 m 值又比从玻璃态结晶的 m 值要高。这是因为, 从玻璃态结晶时结晶速率主要受大分子链段的扩散控制, 从熔体结晶时结晶速率主要受成核控制, 因此从玻璃态结晶的 m 值低于从熔体结晶的 m 值。等速变温测量无论是从玻璃态结晶, 还是从熔融态结晶, m 值很接近, 而等温法所得 m 值相差较大。这可能与从玻璃态等温结晶时, 没有明显的结晶起始点, 且达到的平衡结晶度与从熔体结晶有较大差异有关。

等速变温 DSC 实验, 比等温实验容易实现, 可用于解析高聚物的结晶动力学参数。等速变温结晶求出的表征结晶机理的参数 m 值比等温法所得 m 值高; 等速降温法得到的 m 值比等速升温法所得 m 值稍高; 用等温法从玻璃态结晶时所得 m 值格外偏低。从结晶速率常数 K 值的变化可见, 结晶速率较慢时, 等温结果与等速变温结果所得 K 值接近, 但随着结晶速率的加快, 这两种方法所得 K 值的差别明显加大。造成上述差异的主要原因

除与结晶机理有关外,还可能与等温结晶时不同温度下能达到的平衡结晶度、达到平衡温度前试样的预结晶、结晶起始点的选定等因素有关。等速变温法可克服等温法之不足。

参 考 文 献

- [1] Ozawa, T., *Polymer*, 1971, 12, 150
- [2] Jeziorny, A., *Polymer*, 1978, 19, 1142
- [3] Privalko, V. P., Kawai, T., Lipatov, Yu. S., *Colloid Polym. Sci.*, 1979, 257, 1042
- [4] 张志英,合成纤维工业,1990,13(6),33
- [5] 张志英,杜莹华,合成纤维工业,1990,13(2),41
- [6] Zhang, Z. Y., Cao, Z. L., *Chinese J. Polym. Sci.*, 1990, 8, 142
- [7] Zhang, Z. Y., *Chinese J. Polym. Sci.*, to be published

KINETICS OF NON-ISOTHERMAL CRYSTALLIZATION OF PET —DERIVING THE PARAMETERS CHARACTERIZING CRYSTALLIZATION KINETICS FROM DSC CURVES WITH SEVERAL HEATING OR COOLING RATES

ZHANG Zhiying, KANG Wenhua, ZHANG Chunling

(Department of Textile Chemical Engineering, Tianjin Institute of Textile Science and Technology, Tianjin, Post code: 300160)

ABSTRACT

The differential equation, which was proposed by us in previous paper, was applied to analysis of the DSC curves of poly (ethylene terephthalate) with several constant heating or cooling rates. The parameters characterizing the rate and the mechanism of crystallization can be derived by using present method. The results of the isothermal and the constant heating and cooling rate tests were illustrated.

Key words Polymer, Non-isothermal crystallization, Crystallization kinetics