

间规 1,2-聚丁二烯的非等温结晶动力学*

任敏巧 莫志深** 陈庆勇 张宏放 宋剑斌 张会良 孙小红
(中国科学院长春应用化学研究所 高分子物理与化学国家重点实验室 长春 130022)

摘 要 结合 Avrami 和 Ozawa 方程,构筑了一个新的聚合物非等温结晶动力学方程.以铁催化体系间规 1,2 聚丁二烯 (*st*-1,2 PB) 为例,将新方法与其他常用的 Jeziorny 和 Ozawa 方法的处理结果进行比较.发现由 Jeziorny 方法分析得到的表观 Avrami 指数不能直接用于预测 *st*-1,2 PB 的非等温结晶机理.由 Ozawa 方法分析实验数据,得到的线性关系很差,因此也很难得到可靠的动力学参数.而采用新方法可得到一系列线性关系较好的直线.根据新参数 a 与表观 Avrami 指数 n 和 Ozawa 指数 m 的关系,*st*-1,2 PB 的结晶机理可以预测且与等温方法获得的结果有可比性.这种新方法已应用于聚醚酮、聚酰胺、聚烯烃、烷基取代聚噻吩、聚(β -羟基丁酸酯)及其共混物等多种聚合物体系中.

关键词 非等温结晶动力学, Avrami 方程, Ozawa 方程, 聚合物

根据温度场的变化,聚合物结晶动力学可分为等温和非等温两大类.与等温结晶相比,非等温结晶在实验上容易实现,理论上可获得较多的信息,同时与其他外场(如挤出、拉伸、压延等)的共同诱导,使得聚合物结晶过程更接近实际加工条件.

由于非等温结晶动力学过程较复杂,尽管目前理论及数据处理方法已有 10 多种^[1-3],仍无一种令人满意的方法.作者在多年实验基础上,提出了一种新的研究聚合物非等温结晶动力学的方法^[4-8].常用的 Ozawa 方法在分析聚合物的相对结晶度与冷却速率的双对数关系时,实验数据常偏离线性而为折线,且可用数据点很少.而用新方法处理相同实验条件结果时可得到一系列线性关系较好的直线,且获得的参数物理意义明确.我们提出的这种新的处理聚合物非等温结晶过程的方法已成功用于多个聚合物体系中,被国内外同行多次引用^[9-18],逐渐成为研究聚合物非等温结晶过程的一种行之有效的方法.鉴于国内外同行对此方法的关注,作者决定就此方法的构筑及参数的物理意义等进行详细说明,并以实例将新方法与其他常用方法的处理结果进行比较,以供国内外同行参考.

1 理论部分

1.1 Avrami 方程

Avrami 方程本用于描述金属的结晶过程,后

来推广用于研究聚合物结晶动力学也颇为合宜,现已得到广泛应用,其方程具体形式为^[19]:

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

式中, $X(t)$ 为 t 时刻的相对结晶度; Z 为速率常数,其单位通常为 $[\text{min}^{-n}]$; n 为 Avrami 指数,与结晶过程的成核机理和生长维数有关.

根据方程(1),以 $\lg[-\ln(1 - X(t))]$ 对 $\lg t$ 作图,通常在结晶初期为直线关系,由斜率和截距可获得 Avrami 指数 n 和结晶速率常数 Z .而在结晶后期,Avrami 直线常与实验数据发生偏离,这种现象目前常被视为二次结晶.为此,1988 年 IUPAC 高分子专业委员会建议规定 Avrami 方程只适合于描述聚合物的初期结晶行为^[20].关于高聚物结晶后期动力学过程的研究进展已有文献进行了报道^[21].

Avrami 方程也常被直接应用到非等温条件下.值得注意的是,采用 Avrami 方程对非等温结晶过程进行处理,得到的参数物理意义不明确,此时 Avrami 指数 n 并不与等温过程中的 Avrami 指数 n 值等价. Jeziorny^[22] 认为,在由熔体降温的非等温条件下,结晶速率常数可用冷却速率(Φ)来校正.

$$\lg Z_c = \frac{\lg Z}{\Phi} \quad (2)$$

1.2 Ozawa 方程

考虑到冷却速率的影响,Ozawa 将 Avrami 方

* 2004-02-20 收稿,2004-04-05 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 270274049,220374051);** 通讯联系人

程推广到非等温结晶过程,提出如下方程^[23]:

$$1 - C(T) = \exp[-K(T)/\Phi^m] \quad (3)$$

式中, $C(T)$ 为温度 T 时的相对结晶度; m 为 Ozawa 指数; Φ 为冷却速率; $K(T)$ 为与温度有关的冷却函数, 其单位为 $[(K/\text{min})^m]$. 根据方程(3), 在某一温度下, 以 $\lg[-\ln(1 - C(T))]$ 对 $\lg\Phi$ 作图, 可得到直线, 由此获得 Ozawa 指数 m 和冷却函数 $K(T)$. 这里参数 m 物理意义与等温结晶中的 Avrami 指数 n 相同.

1.3 一个新的非等温结晶动力学方程

Avrami 方程是联系相对结晶度 $X(t)$ 与时间 t 的数学方程, Ozawa 方程是联系 $C(T)$ 与 Φ 的数学方程. 事实上, 对任何研究的体系, 结晶过程紧密的与时间 t 和温度 T 相关. 在非等温条件下, 对于同一体系, 在冷却(或加热)速率为 Φ 时, 某时刻 t 和温度 T 的关系为:

$$t = \frac{|T - T_0|}{\Phi} \quad (4)$$

式中, T_0 为 $t=0$ 时的温度; Φ 为冷却(或加热)速率.

基于式(4)的关系, 关联方程(1)和(3), 对于某一研究体系在某时刻 t 时必然存在与时刻 t 相对应的温度为 T 时的相对结晶度 $C(T)$, 或者说当选定某一确定的相对结晶度 $C(T)$ 时, 可以找到在此温度 T 下, 某一冷却速率 Φ 时对应的 $X(t)$, 从而

$$\lg[-\ln(1 - X(t))] = \lg[-\ln(1 - C(T))] \quad (5)$$

由方程(5), 再次联系方程(1)和(3), 可得到下式

$$\lg Z + n \lg t = \lg K(T) - m \lg \Phi \quad (6)$$

对式(6)进行整理变形, 得到下式

$$\lg \Phi = \lg \left(\frac{K(T)}{Z} \right)^{1/m} - \frac{n}{m} \cdot \lg t \quad (7)$$

令 $F(T) = \left(\frac{K(T)}{Z} \right)^{1/m}$, $a = \frac{n}{m}$ 则有

$$\lg \Phi = \lg F(T) - a \cdot \lg t \quad (8)$$

根据得到的新方程(8), 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 $F(T)$ 的物理意义为对某一体系, 在单位时间内达到某一相对结晶度时必须选取的冷却(或加热)的速率值.

它的单位为 $[K \text{ min}^{-a}]$. 参数 $a = \frac{n}{m}$, 其中, n 为非等温结晶过程中的表观 Avrami 指数, m 为非等温结晶过程中的 Ozawa 指数.

2 实验与计算方法

2.1 样品制备

铁催化体系间规 1,2 聚丁二烯 (*st*-1,2 PB) 由中国科学院长春应用化学研究所高分子工程实验室提供. 1,2 含量为 89.3%, ¹³C-NMR 分析得到间规度 $[r]$ 为 86.5%, $[\pi]$ 为 84.5%, $[\text{rrrr}]$ 为 83.9%. GPC 分子量表征为 $M_n = 6.2 \times 10^6$, $M_w = 1.5 \times 10^7$, $M_z = 2.9 \times 10^7$, $M_w/M_n = 2.43$. DSC 测得的熔点为 452 K.

2.2 DSC 实验

取样品重量约为 10 mg, 在 Perkin-Elmer DSC-7 上测试. 将样品在氮气保护下由室温以 80 K/min 的速率升温至 493 K, 保持 5 min, 然后按冷却速率分别为 2.5、5、10、20、40 K/min 降至室温, 得到的一系列不同降温速率的非等温 DSC 结晶曲线.

2.3 计算方法

根据 DSC 结晶曲线, 计算出不同降温速率下相对结晶度与温度的关系 $C(T)$, 由式(4)将相对结晶度 $C(T)$ 转化为与时间的关系, 得到 $X(t)$. 由式(1)以 $\lg[-\ln(1 - X(t))]$ 对 $\lg t$ 作图, 可求得表观 Avrami 指数 n . 由式(3)以 $\lg[-\ln(1 - C(T))]$ 对 $\lg R$ 作图, 可求得 Ozawa 指数 m . 由式(8)以 $\lg \Phi$ 对 $\lg t$ 作图可求得参数 $F(T)$ 和 a .

3 结果与讨论

Avrami 方程是等温结晶过程中描述相对结晶度 $X(t)$ 与时间 t 的数学方程, 而 Ozawa 方程是非等温结晶过程中建立的相对结晶度 $C(T)$ 与冷却或升温速率 Φ 的数学方程, 因而可根据 Φ 与 t 之间的函数关系, 推导出新的描述非等温结晶过程的方程 (Avrami-Ozawa 方程) $\lg \Phi = \lg F(T) - a \cdot \lg t$. 下面以 *st*-1,2 PB 为例进行说明.

图 1 是 *st*-1,2 PB 不同降温速率下的 DSC 曲线. 采用相应积分软件可计算出不同降温速率下 *st*-1,2 PB 的相对结晶度 $C(T)$ 与温度的关系, 如图 2 所示. 并由式(4)转换为相对结晶度 $X(t)$ 与时间的关系, 如图 3 所示. 根据式(1), 以 $\lg[-\ln(1 - X(t))]$ 对 $\lg t$ 作图, 如图 4 所示. 可求得表观 Avrami 指数 n 和表观速率常数 Z , 如表 1 所示. 根据式(2)计算得到的修正的速率常数 Z_c 也列于表 1 中.

图 5 是对 *st*-1,2 PB 体系采用 Ozawa 方法得到的结果, 可以看出以 $\lg[-\ln(1 - C(T))]$ 对 $\lg \Phi$

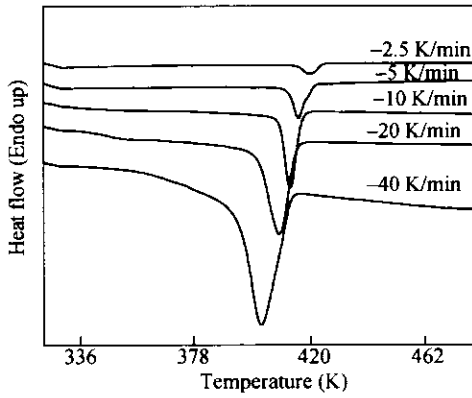


Fig. 1 Heat flow versus temperature during non-isothermal crystallization process of *st*-1,2 PB at various cooling rates

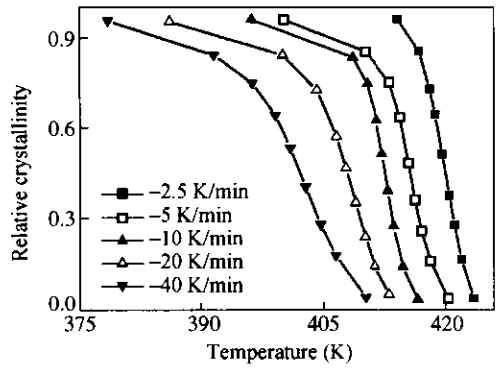


Fig. 2 Development of the relative degree of crystallinity with temperature for the non-isothermal crystallization of *st*-1,2 PB at various cooling rates

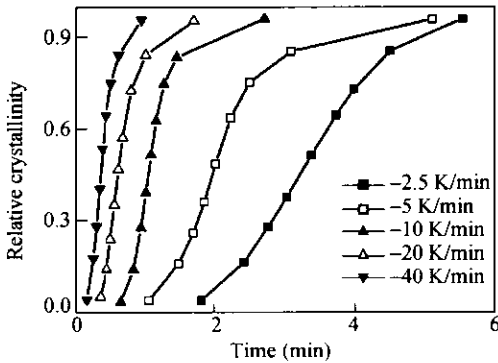


Fig. 3 Development of the relative degree of crystallinity with time for the non-isothermal crystallization of *st*-1,2 PB at various cooling rates

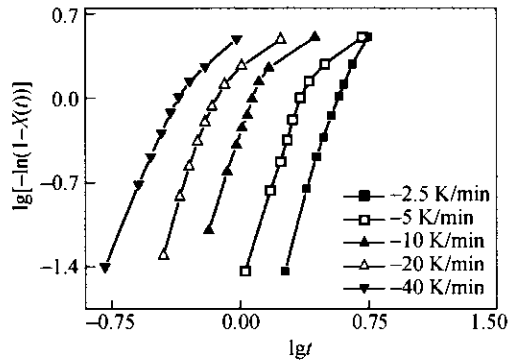


Fig. 4 Plots of $\lg[-\ln(1-X(t))]$ versus $\lg t$ for the non-isothermal crystallization of *st*-1,2 PB at various cooling rates based on the Jeziorny analysis

Table 1 Primary crystallization kinetic parameters obtained from the Jeziorny analysis on the non-isothermal crystallization of *st*-1,2 PB

Φ (K/min)	n	$\lg Z$	$\lg Z_c$	Z_c
-2.5	4.0	-2.27	-0.91	0.12
-5	4.5	-1.56	-0.31	0.49
-10	4.2	-0.30	-3.0E-2	0.93
-20	4.4	0.68	3.4E-2	1.08
-40	3.3	1.19	3.0E-2	1.07

作图, 线性关系很差, 所以也很难获得可信的 Ozawa 指数 m 和冷却函数 $K(T)$. 这说明 Ozawa 方程处理实验结果时存在着一定的局限性. Ozawa 方程在原始推导的实验中只用了 3 个冷却速率, 分别为 1, 2, 4 K/min. 这 3 个冷却速率值都比较低而且很相近. 同时, 在某一温度下, 以 $\lg[-\ln(1-C(T))]$ 对 $\lg\Phi$ 作图只能用两、三个数据点^[23]. 不同的冷却速率下体系的结晶温度区间各不相同. 在采用 Ozawa 方程处理实验数据中, 需要在相同的温度下对不同冷却速率曲线的相对结晶度取值. 对冷却速率很大的情况, 类似于等温结晶条件

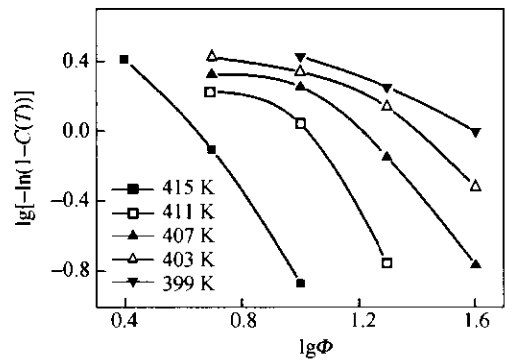


Fig. 5 Plots of $\lg[-\ln(1-C(T))]$ versus $\lg\Phi$ for the non-isothermal crystallization of *st*-1,2 PB at various temperatures based on the Ozawa analysis

下过冷度很大时, 结晶成核与生长很快, 因此这些点可能对应结晶后期. 而对冷却速率很小的情况, 很可能对应于结晶初期^[23]. 在非等温结晶过程中, 结晶初期和后期差别很大, 所以造成以 $\lg[-\ln(1-C(T))]$ 对 $\lg\Phi$ 作图, 线性关系很差, 斜率不为常数, 难以反映实际动力学过程, 这也是

Ozawa 方程不适用于多种聚合物体系的主要原因, 尤其在过冷度很大以及样品的结晶速率很快时, 这种现象尤为突出^[24].

与 Ozawa 方法不同, 本文提出的新方法是在一组确定的相对结晶度 $C(T)$ 的基础上进行处理的, 建立起某一确定 $C(T)$ 下 Φ 与 t 的关系, 不管所处理的体系的结晶阶段为结晶初期或后期. 所以如图 6 所示, 对 *st*-1,2 PB 的数据处理获得的线性关系较好. 同时, 如表 2 所示, 在不同相对结晶度下作图所获得的 a 值几乎相同, 近似为一常数, 约在 1.2 ~ 1.3 左右. 这说明表观 Avrami 指数 n 与 Ozawa 指数 m 之间存在一定的比例关系. 对于 *st*-1,2 PB, 由等温方法获得的 Avrami 指数 n 在 2.8 ~ 3.0 之间, 表明主要为异相成核三维球晶生长, 实际上球晶形态已由偏光显微镜观测得到证实. 而在非等温结晶过程中, 除了降温速率为 40 K/min 的曲线, 由其余降温曲线得到的表观 Avrami 指数 n 均在 4.0 以上. 与等温相比, 非等温得到的表观 Avrami 指数 n 值明显偏大, 如果按照等温结晶 Avrami 指数 n 的物理意义, 则表明 *st*-1,2 PB 晶体为均相成核三维球状生长. 对于相同体系的样品, 成核方式不应该改变太大, 因此在非等温条件下直接根据表观 Avrami 指数 n 的值对结晶机理进行分析是不合宜的.

对某聚合物体系, 在采用 Ozawa 方程和新方法都适合的条件下, 由得到的表观 Avrami 指数 n 和 Ozawa 指数 m 的值计算 a 值, 与由新方法得到的 a 值非常相近^[25]. 因此根据 Avrami 方程和新方法的分析, 可分别获得表观 Avrami 指数 n 和参数 a , 在此基础上根据 $a = n/m$, 可求得 Ozawa 指数 m . 可见某些体系虽然不能用 Ozawa 方法处理得到 m 值, 但通过本方法可获得 m 值. 由于参数 m 有明确的物理意义, 可根据获得的 m 值对样品在

非等温过程中的结晶机理进行分析. 对于 *st*-1,2 PB, 得到的 m 值约在 2.5 ~ 3.8 之间, 这与等温方法得到的 Avrami 指数 n 值有可比性, 说明 *st*-1,2 PB 在高温时主要为异相成核是三维球状生长, 随结晶温度逐渐降低, 也可能有一部分均相成核出现.

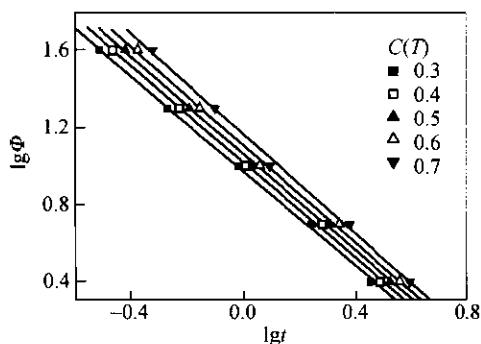


Fig. 6 Plots of $\lg\Phi$ versus $\lg t$ for the non-isothermal crystallization of *st*-1,2 PB at various values of $C(T)$ based on the new method

Table 2 Values of a and $F(T)$ at a certain relative degree of crystallinity $C(T)$ estimated from the Avrami-Ozawa equation for the non-isothermal crystallization of *st*-1,2 PB

$C(T)$	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
a	1.2	1.3	1.3	1.3	1.3
$F(T)$	9.5	10.6	11.7	13.0	14.9

由以上分析可以看出, 新方法既克服了 Ozawa 方法常出现非线性的缺点, 又克服了直接采用 Avrami 方程不能准确预测非等温过程成核和生长机理的缺点. 此方法已经运用于聚醚酮、聚酰胺、聚烯烃、烷基取代聚噻吩、聚(β -羟基丁酸酯)及其共混物等多种聚合物体系中^[5-8,26].

致谢 感谢中国科学院长春应用化学研究所高分子工程实验室提供 *st*-1,2PB 样品.

REFERENCES

- 1 Yin Jinghua(殷敬华), Mo Zhishen(莫志深). Modern Polymer Physics(现代高分子物理学). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 2001. 108 ~ 114
- 2 Liu Jieping(刘结平), Mo Zhishen(莫志深). Polymer Bulletin(高分子通报), 1991, (4): 199 ~ 207
- 3 Zhang Zhiying(张志英). Polymer Bulletin(高分子通报), 1994, (3): 167 ~ 173
- 4 Liu Jieping(刘结平), Mo Zhishen(莫志深), Qi Yuchen(秦玉臣), Zhang Hongfang(张宏放), Chen Donglin(陈东霖). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1993, (1): 1 ~ 6
- 5 Liu T X, Mo Z S, Wang S G, Zhang H F. Polym Eng Sci, 1997, 37: 568 ~ 575
- 6 Liu S Y, Yu Y N, Cui Y, Zhang H F, Mo Z S. J Appl Polym Sci, 1998, 70: 2371 ~ 2380
- 7 An Y X, Li L X, Dong L S, Mo Z S, Zhang H F. J Polym Sci: Polym Phys, 1999, 37: 443 ~ 450
- 8 Qiao X Y, Wang X H, Zhao X J, Mo Z S, Zhang H F. Synthetic Mentals, 2000, 113: 1 ~ 6

- 9 Ke Linping(柯林萍), Yang Mingshu(阳明书), Zhang Shimin(张世民), Su Quansheng(苏泉声). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2002, (4): 472 ~ 478
- 10 Zhou Chongfu(周崇福), Ma Jinghong(马敬红), Liang Borui(梁伯润), Jiang Ruixi(姜润喜), Ren Xijuan(任夕娟). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2001, (5): 565 ~ 570
- 11 Choi W J, Kim S C. *Polymer*, 2004, 45: 2393 ~ 2401
- 12 Liang G D, Xu J T, Xu W B. *J Appl Polym Sci*, 2004, 91: 3054 ~ 3059
- 13 Kim S H, Ahn S H, Hirai T. *Polymer*, 2003, 44: 5625 ~ 5634
- 14 Xiao J, Zhang H L, Wan X H, Zhang D, Zhou Q F, Woo E M, Turner S R. *Polymer*, 2002, 43: 7377 ~ 7387
- 15 Hong P D, Chung W T, Hsu C F. *Polymer*, 2002, 43: 3335 ~ 3343
- 16 Kalkar A K, Deshpande A A. *Polym Eng Sci*, 2001, 41: 1597 ~ 1615
- 17 Liu S L, Chung T S. *Polymer*, 2000, 41: 2781 ~ 2793
- 18 Di Lorenzo M L, Silvestre C. *Prog Polym Sci*, 1999, 24: 917 ~ 950
- 19 Avrami M. *J Chem Phys*, 1939, 7: 1103 ~ 1112
- 20 Allegra G, Corradini P, Elias H G, Geil P H, Keith H D, Wunderlich B. *IUPAC Commission on Macromolecular Nomenclature, Pure & Appl Chem*, 1989, 61(4): 769 ~ 785
- 21 Ren Minqiao(任敏巧), Zhang Zhiying(张志英), Mo Zhishen(莫志深), Zhang Hongfang(张宏放). *Polymer Bulletin*(高分子通报), 2003, (3): 15 ~ 22
- 22 Jeziorny A. *Polymer*, 1978, 19: 1142 ~ 1144
- 23 Ozawa T. *Polymer*, 1971, 12: 150 ~ 158
- 24 Cazé C, Devaux E, Crespy A, Carrot J P. *Polymer*, 1997, 38: 497 ~ 502
- 25 Liu T X, Mo Z S, Zhang H F. *J Appl Polym Sci*, 1998, 67: 815 ~ 821
- 26 Chen Q Y, Yu Y N, Na T H, Zhang H F, Mo Z S. *J Appl Polym Sci*, 2002, 83: 2528 ~ 2538

KINETICS OF NON-ISOTHERMAL CRYSTALLIZATION OF SYNDIOTACTIC 1,2-POLYBUTADIENE

REN Minqiao, MO Zhishen, CHEN Qingyong, ZHANG Hongfang,
SONG Jianbin, ZHANG Huiliang, SUN Xiaohong

(State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract By combining the Avrami and Ozawa equations, a new kinetic equation for describing the non-isothermal crystallization process of polymers was obtained. The comparison among the new method and other commonly used methods such as Jeziorny and Ozawa methods was conducted with the syndiotactic 1,2-polybutadiene (*st*-1,2 PB) as an example. The results suggested that the apparent Avrami exponent obtained by the Jeziorny method can not predict the mechanism of non-isothermal crystallization of *st*-1,2 PB. The Ozawa method is also limited in obtaining the reliable kinetic parameters because of the substantial curvatures in the Ozawa plots. However, the analysis based on the new method gives a series of straight lines. According to the relationship among the new parameter a , the apparent Avrami exponent n , and the Ozawa exponent m in the new method, the mechanism of crystallization of *st*-1,2 PB can be predicated and the result is comparable with that obtained by the isothermal crystallization. The new method is an effective method for dealing with the kinetics of non-isothermal crystallization of many polymeric systems, such as PEAKs, polyamides, polyolefins, poly(3-alkylthiophenes), poly(β -hydroxybutyrate) and some blending systems.

Key words Kinetics of non-isothermal crystallization, Avrami equation, Ozawa equation, Syndiotactic 1,2-polybutadiene