

文章编号: 1006-9941(2009)01-0091-04

PBAMO 的非等温结晶行为研究

郭 凯, 罗运军

(北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

摘要:用差示扫描量热仪(DSC)研究了聚 3,3-二叠氮甲基氧杂丁环(PBAMO)在匀速降温过程中的结晶行为, 结晶峰峰顶温度随降温速率的变化符合一阶指数衰减规律, 结晶度在降温速率为 $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 时达到最大, 降温速率为 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, 结晶速率达到最大。用 Ozawa 公式研究了非等温结晶行为, 得到的 Ozawa 指数随温度的升高而增大, 分为三个区域: (1) 温度小于 $14\text{ }^{\circ}\text{C}$, Ozawa 指数小于 3; (2) 温度介于 $14\sim 18\text{ }^{\circ}\text{C}$, Ozawa 指数介于 $3\sim 4.12$; (3) 温度高于 $18\text{ }^{\circ}\text{C}$, Ozawa 指数接近 5。根据 Kissinger 公式计算得到的结晶活化能为 $59.37\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

关键词:高分子材料学; 聚 3,3-二叠氮甲基氧杂丁环(PBAMO); 非等温结晶; 差示扫描量热仪(DSC)

中图分类号: TJ55; O631.2

文献标识码: A

1 引 言

高能量和低感度永远是火炸药的追求, 同时二者又是一对矛盾体。在火炸药配方中引入含能粘合剂是一种达到高能低感的有效途径。从 20 世纪 60 年代开始, 就试图将各种含能基团, 如硝基、叠氮基、硝酸酯基和二氟氨基等引入到高分子链中, 但或者由于感度太高, 或者由于合成成本太高, 或者由于力学性能不符合要求, 多数未获得应用。叠氮类聚合物, 如叠氮缩水甘油醚(GAP)、PBAMO 和 PAMMO 等具有较高的能量和较低的感度, 符合应用所应具备的条件, 得到了广泛研究, 并且已应用于火炸药配方中^[1-4]。PBAMO 的分子链高度对称, 是一种结晶性聚合物, 每个重复单元上含有两个叠氮基团, 具有能量高, 感度低, 燃烧时不产生积碳等优点, 是合成含能弹性体的重要原料之一。虽然 20 世纪 70 年代就已经合成了 PBAMO, 但对其结晶结构和结晶行为的研究未见文献报道, 而结晶结构和结晶行为的研究对含 PBAMO 推进剂的成型加工工艺条件的确定和性能的优化具有重要意义。

聚合物的非等温结晶过程是复杂的, 有多种理论模型可描述该过程。如, Avrami 模型^[5]、Ozawa 模型^[6]、莫氏模型^[7]、Nakamura^[8]、Jeziorny 模型^[9]、Ziabicki 模型^[10]和 Vyazovkin^[11]等模型。迄今未至, 每个模型都有其适用的聚合物体系, 也有不适用的聚合物体系。

本试验用 DSC 测试了 PBAMO 在匀速降温 and 升温过程的热行为, 用 Ozawa 模型解析了其非等温结晶过程。

2 实 验

2.1 试剂和样品制备

PBAMO 粉末由本实验室合成: $\bar{M}_n = 3900$, PDI = 1.61。DSC 测试之前, 样品在 $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ 预处理 5 h。

2.2 仪 器

SHIMAZU DSC-60 型示差扫描量热仪, 氮气流速 $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

3 结果与讨论

3.1 升温速率对熔融行为的影响

升温速率对 PBAMO 熔融行为的影响见图 1, 升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, 出现两个明显的熔融峰, 峰顶温度分别为 $67.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $73.3\text{ }^{\circ}\text{C}$, 第一个熔融峰是主要的; 升温速率为 $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, 表现出一个主熔融峰和一个不太明显的肩峰, 主熔融峰峰顶温度为 $69.3\text{ }^{\circ}\text{C}$; 升温速率升高到 $30\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, 只表现出单一的熔融峰, 峰顶温度为 $71.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。高升温速率导致第一个熔融过程尚未进行完, 第二个熔融过程就开始了, 从而掩盖了 PBAMO 两重熔融的过程, 因此在下面的实验中选择了 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率。

2.2 非等温结晶行为

用如下的方法研究了降温速率 β 对 PBAMO 结晶行为的影响: 将 PBAMO 加热到 $95\text{ }^{\circ}\text{C}$, 保温 5 min, 然后分别以 $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $4\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $6\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $8\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 和 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的降温速率降温, 用 DSC 监测降温过程中热量的变化, DSC 曲线见图 2,

收稿日期: 2008-04-23; 修回日期: 2008-10-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(No. 10876004)

作者简介: 郭凯(1977-), 男, 博士研究生, 主要从事功能性高分子的研究。e-mail: guokaiyj@bit.edu.cn

通讯联系人: 罗运军, 男, 教授、博士生导师。e-mail: yjluo@bit.edu.cn

结晶峰峰顶温度 T_{pc} 和结晶焓数据 ΔH_c 列于表1。

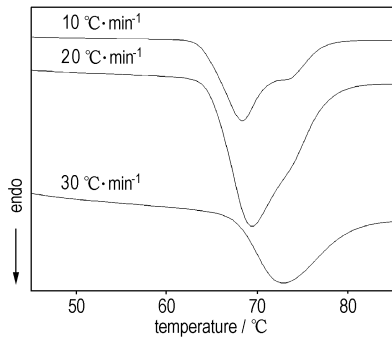


图1 不同升温速率下的PBAMO的DSC曲线

Fig. 1 DSC curves of PBAMO at different heating rates

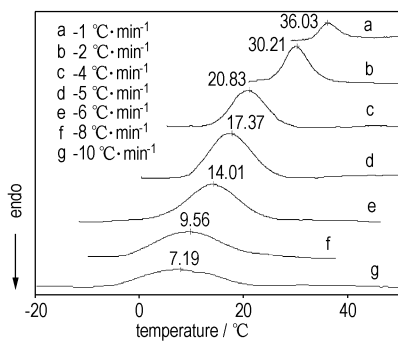


图2 不同降温速率下的PBAMO的DSC曲线

Fig. 2 DSC curves of PBAMO at different cooling rates

表1 不同降温速率下的结晶峰峰顶温度和结晶焓

Table 1 Peak crystallization temperatures and crystallization enthalpies at different constant cooling rates

cooling rate/°C · min ⁻¹	$T_{pc}/^{\circ}\text{C}$	$-\Delta H_c/\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$
-1	36.03	22.02
-2	30.21	31.43
-4	20.83	27.53
-5	17.37	28.72
-6	14.02	27.33
-8	9.56	18.51
-10	7.19	8.68

从表1可以看出,结晶峰顶温度随降温速率的加快向低温方向移动(见图3),符合一阶指数衰减规律。结晶峰温度范围随降温速率的加快逐步变宽,结晶焓随降温速率的加快呈现先增大后减小的趋势,在所研究的降温速率范围内,降温速率为 $2\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,结晶焓最大,达到 $31.43\text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$,降温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,结晶焓只有 $8.68\text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。由于绝对结晶度和结晶焓成正比,因此也反映了绝对结晶度的变化趋势。

2.3 非等温结晶动力学研究

在降温速率 $2\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下,结晶焓值 ΔH_{c-2} 最大,即其绝对结晶度最大。为了便于比较绝对结晶速率,以 ΔH_{c-2} 作为参照,定义了对于时间的相对结晶

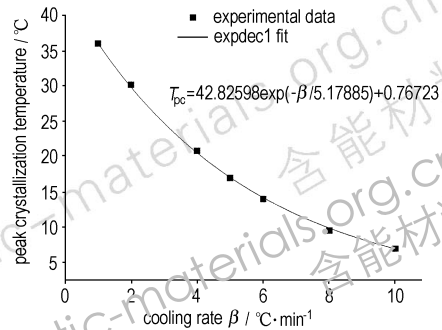


图3 结晶峰峰顶温度与降温速率的关系

Fig. 3 Relationship between T_{pc} and β

度 X_t :

$$X_t = \frac{\int_{t_0}^t \frac{dH}{dt} dt}{\Delta H_{c-2}} \quad (1)$$

式中, dH/dt 表示单位质量热流率。不同降温速率下的 X_t 对时间做图,如图4所示,在降温速率为 $5\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,其结晶速率最快。

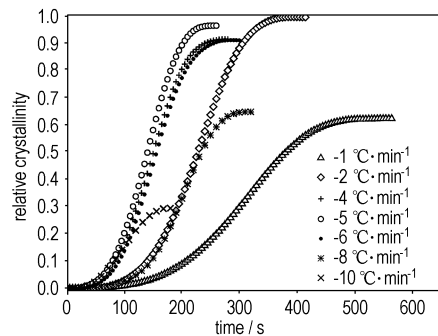


图4 相对结晶度与时间关系

Fig. 4 Relationship between relative crystallinity and time

对于聚合物的非等温结晶的理论描述, Ozawa 公式(2)已成功地应用于聚对苯二甲酸乙二酯^[6]、聚丙烯^[12-14]、尼龙6^[15]和聚苯硫醚^[16]等体系。

$$1 - X_T = \exp \left[-\frac{K(T)}{\beta^m} \right] \quad (2)$$

式中, X_T 为对于温度 T 的相对结晶度; $K(T)$ 为非等温结晶冷却函数; β 为降温速率; m 为 Ozawa 指数。对公式(1)两边取两次对数函数,得到式(3):

$$\ln(-\ln(1 - X_T)) = \ln K(T) - m \ln \beta \quad (3)$$

如果 Ozawa 公式是有效的,则在相同温度下,以 $\ln(-\ln(1 - X_T))$ 对 $-\ln \beta$ 作图应得到一条直线,从截距可得 $\ln K(T)$,从斜率可得到 Ozawa 指数 m 。PBAMO 的 $\ln(-\ln(1 - X_T))$ 和 $-\ln \beta$ 的关系如图5所示,从图5所得的 $\ln K(T)$ 和 Ozawa 指数 m 列于表2。结果显示 $\ln K(T)$ 随温度的升高而降低,而 Ozawa 指数 m 变化趋

势恰好相反。随着结晶温度的降低,成核速率加快,和时间维度的相关性越来越小,因此 Ozawa 指数 m 会趋于减小,可分为三个区域: $T < 14\text{ }^{\circ}\text{C}$, $m < 3$; $T = 14 \sim 18\text{ }^{\circ}\text{C}$, $m = 3 \sim 4.12$; $T > 18\text{ }^{\circ}\text{C}$, m 值接近于 5。在每个区域内, m 随温度的增长基本呈现线性增长,但在边界温度 $14\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $19\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时有一个跃迁。

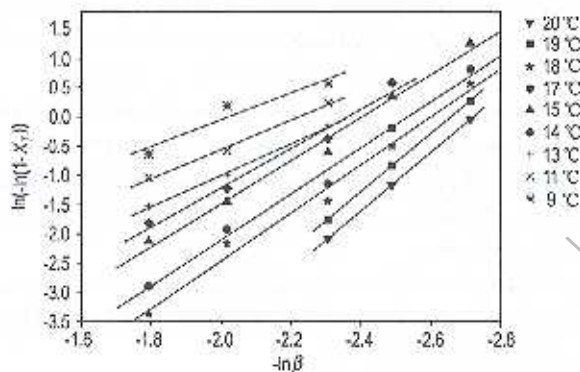


图 5 不同的恒定温度下 $\ln(-\ln(1-X_r))$ 与 $-\ln\beta$ 关系

Fig. 5 Ozawa's plots of $\ln(-\ln(1-X_r))$ vs $-\ln\beta$

表 2 不同恒定温度下的冷却函数 $\ln(K(T))$ 和 Ozawa 指数值

Table 2 Values of cooling function $\ln(K(T))$ and Ozawa exponents m

temperature/ $^{\circ}\text{C}$	$\ln(K(T))$	Ozawa exponent m
20	-13.63	5.02
19	-13.21	4.98
18	-10.68	4.12
17	-9.99	3.98
15	-8.85	3.69
14	-7.92	3.36
13	-6.38	2.70
11	-5.57	2.51
9	-4.63	2.30

为了计算非等温结晶活化能, Kissinger^[17] 提出了通过计算结晶峰峰顶温度随降温速率的变化来确定结晶活化能的方法, 如公式(4)所示。

$$\left[\frac{\ln\left(\frac{\beta}{T_{pc}^2}\right)}{\frac{1}{T_{pc}}}\right] = \frac{E}{R} \quad (4)$$

式中, E 为结晶活化能, R 为摩尔气体常数, β 为降温速率, T_{pc} 为不同降温速率下的结晶峰峰顶温度。以 $\ln(\beta/T_{pc}^2)$ 对 $1/T_{pc}$ 作图得一直线(见图 6), 斜率就是 E/R 的值, 从而可求出结晶活化能, Kim 等人^[19] 已应用到聚(2,6-萘二甲酸乙二酯)和聚(2,6-萘二甲酸丁二酯)^[19] 体系。根据上述方法, 本试验得到的 PBAMO 结晶活化能为 $59.37\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

图 7 是不同降温速率下所得结晶在升温过程的 DSC

曲线, 升温速率均为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 所得结晶峰顶温度和熔融热焓见表 3。所有的结晶都出现了两个熔融峰, 随降温速率的加快, 第一个熔融峰变弱, 而第二个熔融峰变强, 并且第一个熔融峰峰顶温度向低温方向移动, 从初始样品的 $67.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ 降低至 $58.73\text{ }^{\circ}\text{C}$, 而第二个熔融峰峰顶温度基本保持在 $71\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右。对照结晶热焓和相应的熔融热焓可知, 降温速率为 $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, $4\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 和 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的结晶热焓和熔融热焓几乎相等, 其它降温速率下的结晶热焓均比熔融热焓小, 说明降温过程中结晶完善程度低, 在升温过程中发生了二次结晶。

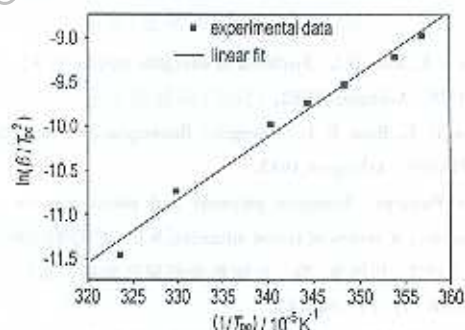


图 6 $\ln(\beta/T_{pc}^2)$ 对 $1/T_{pc}$ 作图

Fig. 6 Plot of $\ln(\beta/T_{pc}^2)$ vs $1/T_{pc}$

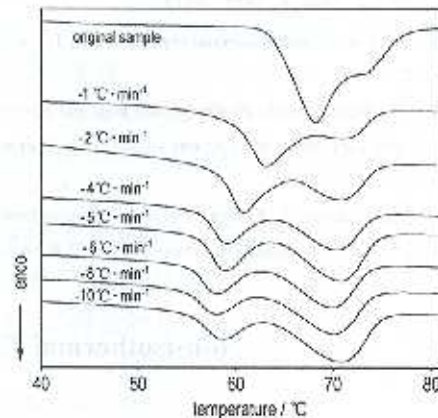


图 7 不同降温速率所得结晶的升温 DSC 曲线

Fig. 7 DSC curves of crystal PBAMO obtained from fused state at various cooling rates

表 3 不同降温速率所得结晶的熔融峰峰顶温度和熔融热焓
Table 3 Peak temperatures of melting process and melting enthalpies for PBAMO at different cooling rates

cooling rate/ $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	$T_{pc1}/^{\circ}\text{C}$	$T_{pc2}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_f/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$
-1	63.14	70.94	33.42
-2	60.94	70.75	31.07
-4	59.17	70.23	28.64
-5	59.15	70.83	30.79
-6	58.36	70.01	28.28
-8	58.14	69.99	29.22
-10	58.73	70.60	31.75

3 结 论

(1) PBAMO 结晶峰峰顶温度随降温速率的变化符合一阶指数衰减规律。

(2) 降温速率为 $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 可同时得到高结晶速率和高绝对结晶度。

(3) Ozawa 公式适用于 PBAMO 的非等温结晶行为, Ozawa 指数 m 随恒定温度的增大而增大, 可分为三区域: $T < 14\text{ }^{\circ}\text{C}$, $m < 3$; $T = 14 \sim 18\text{ }^{\circ}\text{C}$, $m = 3 \sim 4.12$; $T > 18\text{ }^{\circ}\text{C}$, m 值接近于 5。

参考文献:

- [1] Manser G E, Ross D L. Synthesis of energetic polymers[R]. N00014-79-C-0525. Arlington, 1982.
- [2] Manser G E, Ross D L. Energetic thermoplastic elastomers[R]. AD-A122909. Arlington, 1982.
- [3] Arthur Provatas. Energetic polymers and plasticizers for explosive formulations; A review of recent advances[R]. DSTO-TR-0966. 2001.
- [4] 徐武, 王焯军, 刘祥荃, 等. 含能粘合剂研究的新进展[J]. 火箭推进, 2007, 33(2): 44-47.
XU Wu, WANG Xuan-jun, LIU Xiang-xuan, et al. Research progress in energetic binders[J]. *Journal of Rocket Propulsion*, 2007, 33(2): 44-47.
- [5] Avrami M. Kinetics of phase change. 1. General theory[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1939, 7: 1103-1112.
- [6] Ozawa T. Kinetics of non-isothermal crystallization[J]. *Polymer*, 1971, 12(3): 150-158.
- [7] Liu T, Mo Zh, Wang S, et al. Nonisothermal melt and cold crystallization kinetics of poly(aryl ether ether ketone ketone)[J]. *Polym Engng Sci*, 1997, 37(3): 568-575.
- [8] Nakamura K, Watanabe T, Katayama K, et al. Nonisothermal crystallization of polymers. I. Relation between crystallization temperature, crystallinity, and cooling conditions[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1972, 16(5): 1077-1091.
- [9] Jeziorny A. Parameters characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate) determined by DSC[J]. *Polymer*, 1978, 19(10): 1142.
- [10] Ziabicki A. Crystallization of polymers in variable external conditions. Part 1. General equations[J]. *Colloid Polym Sci*, 1986, 274(3): 209-217.
- [11] Vyazovkin S. Is the Kissinger equation applicable to the processes that occur on melting[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2002, 23(13): 771-775.
- [12] Eder M, Wrochowicz A. Kinetics of non-isothermal crystallization of polyethylene and polypropylene[J]. *Polymer*, 1983, 24(12): 1593-1595.
- [13] Hammami A, Spruiell J E. Quiescent nonisothermal crystallization kinetics of isotactic polypropylenes[J]. *Polym Engng Sci*, 1995, 35(10): 797-804.
- [14] Monasse B, Haudin J M. Thermal dependence of nucleation and growth rate in polypropylene by non isothermal calorimetry[J]. *Colloid Polym Sci*, 1986, 264(2): 117-122.
- [15] Kozłowski W. Kinetics of crystallization of nylon 6 from the glassy state[J]. *J Polym Sci, Polymer Symposia*, 1972, 38(1): 47-59.
- [16] Lopez L C, Wilkes G L. Non-isothermal crystallization kinetics of poly(*p*-phenylene sulphide)[J]. *Polymer*, 1989, 30(5): 882-887.
- [17] Kissinger H E. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis[J]. *J Research Natl Bur Standards*, 1956, 57: 217-221.
- [18] Kim S H, Ahn S H, Hirai T. Crystallization kinetics and nucleation activity of silica nanoparticle-filled poly(ethylene 2, 6-naphthalate)[J]. *Polymer*, 2003, 44(19): 5625-5634.
- [19] Papsageorgiou G Z, Karayannidis G P. Crystallization and melting behaviour of poly(butylene naphthalene-2, 6-dicarboxylate)[J]. *Polymer*, 2001, 42(6): 2637-2645.

Non-isothermal Crystallization Behaviors of PBAMO

CUO Kai, LUO Yun-jun

(School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: The non-isothermal crystallization behaviors of poly(3,3-bis-azidomethyl oxetane) (PBAMO) were studied during cooling with different constant cooling rates by using differential scanning calorimeter (DSC). Results show that the relationship of peak temperature of crystallization process and cooling rate is expressed well via exponential decay equation, and the crystallinity reaches the maximum value when cooling rate equals $2\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, while the fastest crystallization rate appears when cooling rate equals $5\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Ozawa exponent m obtained by using Ozawa equation increases with temperature increasing and can be divided into three regions: (1) $T < 14\text{ }^{\circ}\text{C}$, $m < 3$; (2) $T = 14 \sim 18\text{ }^{\circ}\text{C}$, $m = 3 \sim 4.12$; (3) $T > 18\text{ }^{\circ}\text{C}$, m approaches 5. The crystallization activation energy calculated from Kissinger equation is $59.37\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Key words: polymer materials; poly(3,3-bis-azidomethyl oxetane) (PBAMO); non-isothermal crystallization; differential scanning calorimeter (DSC)