

文章编号: 1006-9941(2008)03-0305-04

## 聚乙二醇的非等温结晶动力学研究

党永战, 赵凤起, 高红旭, 胡荣祖, 康 冰

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘要:** 用差示扫描量热法(DSC)研究了聚乙二醇(PEG)的非等温结晶动力学。用 Ozawa 法、Jeziorny 法和莫志深法处理了 PEG 的非等温结晶数据。结果表明, PEG 的非等温结晶过程可用 Ozawa 动力学方程描述, 与 Avrami 动力学方程不符, 采用 Ozawa 法和莫志深法处理数据可得到较好的线性关系, PEG 的结晶速率参数为 0.098。

**关键词:** 物理化学; 聚乙二醇(PEG); 非等温结晶; 动力学; 差示扫描量热法(DSC)

**中图分类号:** T555; O64

**文献标识码:** A

### 1 引 言

聚乙二醇(polyethylene glycol, PEG)是用环氧乙烷与水或乙二醇逐步加成聚合得到的水溶性聚醚, 有多种优良特性而被广泛应用<sup>[1]</sup>。PEG 作为 NEPE 推进剂的黏合剂, 赋予 NEPE 推进剂较优异的力学性能<sup>[2]</sup>。含 PEG 的 NEPE 推进剂是一类硝酸酯增塑的聚醚推进剂, 是现役固体推进剂中能量最高的一种<sup>[3]</sup>。PEG 是一种结晶型高分子聚合物, 为改善 NEPE 推进剂低温力学性能, 避免 NEPE 推进剂内部结晶缺陷的出现, 分析 NEPE 推进剂在一些特定条件下的力学现象, 为 PEG 的生产和在其他领域的应用提供理论参考依据, 本工作用差示扫描量热法(DSC)考察了 PEG 的非等温结晶行为, 我们在考察等速降温条件下 PEG 结晶行为的同时, 用 3 种动力学方法(Ozawa 法、Jeziorny 法和莫志深法<sup>[7]</sup>)分析了 PEG 的非等温结晶过程, 从不同角度分析了 PEG 非等温结晶特点。

一般认为, 高聚物的非等温结晶过程较复杂, 等温结晶过程可用 Avrami 方程来描述<sup>[4]</sup>。在非等温结晶研究领域, Ozawa<sup>[5]</sup>导出了求取 Avrami 指数( $n$ )的非等温结晶动力学模型。Jeziorny<sup>[6]</sup>提出了非等温动力学结晶能力的概念。近年来, 也有用描述等温结晶过程的 Avrami 公式导出非等温结晶动力学方法研究聚酯、聚酰胺的非等温结晶过程。

### 2 实验部分

#### 2.1 仪器和试样

美国 TA 公司 2910 型差示扫描量热仪。聚乙二

醇, 广东汕头市西陇化工厂, 相对分子量 20000。

#### 2.2 实验条件

试样量,  $(5.43 \pm 0.25)$  mg; 吹扫载气,  $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  (氮气); 熔融热和温度校正用钢作标准, 熔融热校正值为  $28.70 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。DSC 的操作条件: 快速升温至  $70.0 \text{ }^\circ\text{C}$  使 PEG 熔融, 恒温 5 min, 消除热历史后, 分别以 5, 3, 2, 1  $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  降温速率降至室温。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 冷却速率对结晶温度的影响

图 1 为不同冷却速率下 PEG 的 DSC 曲线。PEG 试样的结晶终止温度( $T_f$ )、结晶峰温( $T_p$ )和开始结晶温度( $T_s$ )与冷却速率之间的线性关系见图 2。结晶温度都随着冷却速率增大而降低, 这是因为冷却速率增大时, 结晶温度下降很快, 高分子链在高温下来不及作规则排列, 结晶热效应在较低温度下显现, 结晶平衡需要在较宽温度范围才能达到。

#### 3.2 冷却速率对结晶时间的影响

由聚合物熔体降温 DSC 曲线得特征温度: 结晶峰温( $T_p$ )、开始结晶温度( $T_s$ )和非等温结晶过程峰面积达总面积 50% 的温度( $T_{1/2}$ )。从  $T_s$ 、 $T_{1/2}$  和  $\beta$ , 由下式得半结晶时间:

$$t_{1/2} = (T_s - T_{1/2})/\beta \quad (1)$$

假设结晶放热峰对称, 且不考虑曲线的非均衡性, 则可用  $T_p$  代替  $T_{1/2}$ , 于是有:

$$t_{1/2} = (T_s - T_p)/\beta \quad (2)$$

对 PEG 的非等温结晶过程, 由特征结晶温度计算的半结晶时间( $t_{1/2}$ )见表 1。

将  $t_{1/2}$  的倒数对  $\beta$  作图, 得图 3 所示直线, 直线斜率  $d(1/t_{1/2})/d\beta$  被定义为结晶速率参数 CRP (crystallization rate parameter), 它表明 PEG 开始结晶时, 结晶

收稿日期: 2007-12-05; 修回日期: 2008-02-14

基金项目: 火炸药燃烧国防科技重点实验室基金(No. 9140C3501010601)

作者简介: 党永战(1971-), 男, 博士, 主要从事固体推进剂配方和工艺研究。e-mail: npecc@163.com

速率较慢,然后慢慢加快,约在  $t_{1/2}$  达到最高,而到了后期,结晶速率又降低。由图3直线斜率求得 PEG 的 CRP 值为 0.098。

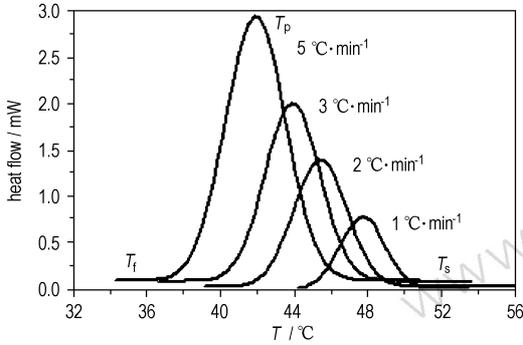


图1 不同冷却速率下 PEG 结晶过程的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of the crystallization process of PEG at different cooling rates

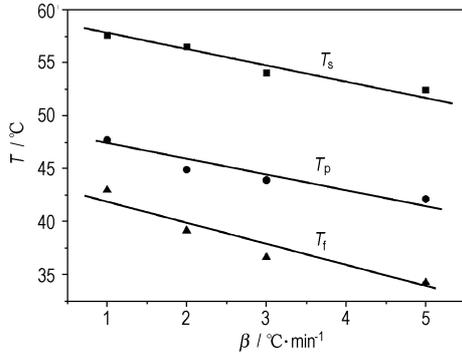


图2 冷却速率对 PEG 结晶温度的影响

Fig. 2 Effect of cooling rate on crystallization temperature of PEG

表1 PEG 的结晶特征温度和半结晶时间  
Table 1 Crystallization temperature and half-crystallization time of PEG

| $\beta / ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ | $T_s / ^\circ\text{C}$ | $T_p / ^\circ\text{C}$ | $T_i / ^\circ\text{C}$ | $t_{1/2} / \text{min}$ |
|--|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| 1  | 57.56                  | 47.68                  | 42.98                  | 9.88                   |
| 2  | 56.49                  | 44.91                  | 39.14                  | 5.79                   |
| 3  | 54.03                  | 43.92                  | 36.63                  | 3.37                   |
| 5  | 52.42                  | 42.14                  | 34.26                  | 2.06                   |

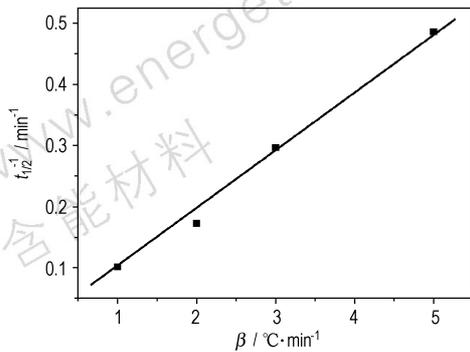


图3 PEG 的  $t_{1/2}^{-1}$ - $\beta$  关系

Fig. 3  $t_{1/2}^{-1}$  vs  $\beta$  relationship for PEG

### 3.3 用 Ozawa 方程处理的 PEG 结晶动力学

Ozawa 方程是 20 世纪 70 年代出现的处理聚合物非等温结晶过程的方法,以聚合物结晶的成核和生长为着眼点,导出了不同  $T$  时  $\alpha(T)$  与  $\beta$  之间的关系式:

$$1 - \alpha(T) = \exp[-k(T)/\beta^n] \quad (3)$$

对式(3)进行简单数学变换,得:

$$\lg[-\ln(1 - \alpha(T))] = \lg k(T) - n \lg \beta \quad (4)$$

式中,  $\alpha(T)$  为在温度  $T$  时的相对结晶度;  $k(T)$  与成核方式、成核速率  $T$ 、晶核生长速率等因素相关,是温度的函数,称为冷却结晶函数;  $n$  为 Avrami 指数。在给定温度的条件下,用  $\lg[-\ln(1 - \alpha(T))]$  对  $\lg \beta$  作图,得图 4 所示斜率为  $n$  的直线。

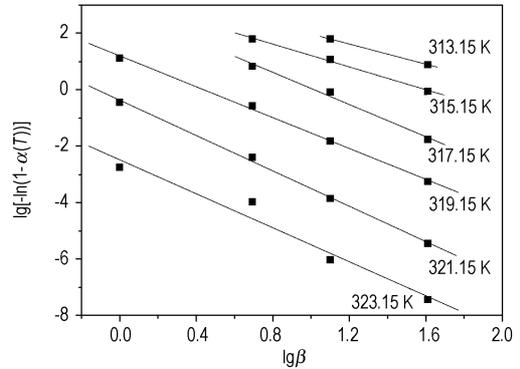


图4 不同温度时 PEG 结晶过程的  $\lg[-\ln(1 - \alpha(T))]$  对  $\lg \beta$  的关系

Fig. 4  $\lg[-\ln(1 - \alpha(T))]$  vs  $\lg \beta$  relationship for the crystallization process of PEG at different temperatures

由图4得不同温度时的  $n$  值,结果见表2。由表2数据可见,  $n$  为非整数,不同温度下的  $n$  值和冷却结晶函数  $\ln k(T)$  值相差较大,说明 PEG 结晶成核机理复杂,不同温度下结晶机理有所不同。

表2 不同温度时 PEG 的  $n$  和  $\ln k(T)$  值  
Table 2 The Avrami exponent  $n$  and  $\ln k(T)$  of PEG at different temperatures

| $T / \text{K}$ | 313.15 | 315.15 | 317.15 | 319.15 | 321.15 | 323.15 |
|----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $n$            | 1.036  | 2.022  | 2.850  | 2.735  | 3.133  | 3.013  |
| $\ln k(T)$     | 2.748  | 3.232  | 2.893  | 1.198  | -0.371 | -2.484 |

### 3.4 用 Jeziorny 方程处理的 PEG 结晶动力学

Jeziorny 法是直接把 Avrami 方程推广为解析等速变温 DSC 曲线的方法,其实质是先把聚合物的非等温结晶过程按等温结晶过程来处理,然后对所得参数进行修正。

Avrami 方程

$$(1 - \alpha) = \exp(-Zt^m) \quad (5)$$

可写成如下的线性形式：

$$\lg[-\ln(1-\alpha)] = \lg Z + m \lg t \quad (6)$$

式中,  $Z$  为复合结晶速率常数;  $m$  为 Avrami 指数, 与成核机理和形成晶体的形态有关。以  $\ln[-\ln(1-\alpha)]$  对  $\lg t$  作图, 从直线斜率得  $m$ , 从截距得  $Z$ 。由这种方法求出的  $Z$  随  $\beta$  而变化, 考虑到  $\beta$  的影响, 用下式对其进行校正。

$$\lg Z_c = \frac{\lg Z}{\beta} \quad (7)$$

Jeziorny<sup>[6]</sup> 把  $Z_c$  作为表征非等温结晶动力学的参数。

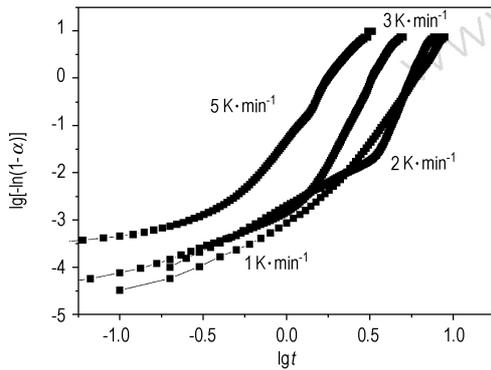


图 5 不同冷却速率时 PEG 结晶过程的  $\lg[-\ln(1-\alpha)]$  与  $\lg t$  的关系

Fig. 5 The  $\lg[-\ln(1-\alpha)]$  vs  $\lg t$  relationship for the crystallization process of PEG at different cooling rates

用 Jeziorny 方程处理的 PEG 结晶动力学关系见图 5。由图 5 可知,  $\lg[-\ln(1-\alpha(T))]$  与  $\lg t$  在低结晶度时线性关系较好, 而在高结晶度会产生线性偏离。PEG 相对分子量在 20000 左右, 结晶初期, 受成核控制。当结晶度达到一定程度时, 体系粘度增大, 链段运动困难, 结晶受扩散控制, 二次结晶导致了这种线性偏离。

### 3.5 用莫志深法处理的 PEG 非等温结晶动力学

莫志深等人<sup>[7]</sup> 把 Avrami 方程和 Ozawa 方程结合, 同时考虑非等温结晶过程中结晶时间与温度的关系, 得

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

式中,  $F(T) = [K(T)/Z_c]^{1/m}$ , 表示单位结晶时间内体系达到某一结晶度时所需的降温速率, 表征样品在一定结晶时间内达到某一结晶度时的难易程度,  $a = m/n$ 。

图 6 为采用莫志深法获得的  $\lg \beta \sim \lg t$  关系曲线。由图 6 可知,  $\lg \beta$  与  $\lg t$  有较好线性关系, 由直线的斜率和截距可分别求出  $a$  和  $F(T)$ , 结果见表 3。

从表 3 数据可见, PEG 的  $F(T)$  值随结晶度增大而增加, 表明在单位时间内达到一定结晶度所需的  $\beta$  在增加, 即说明其在一定结晶时间内达到某一结晶度时的难易程度,  $\beta$  越大, 结晶速率越慢。

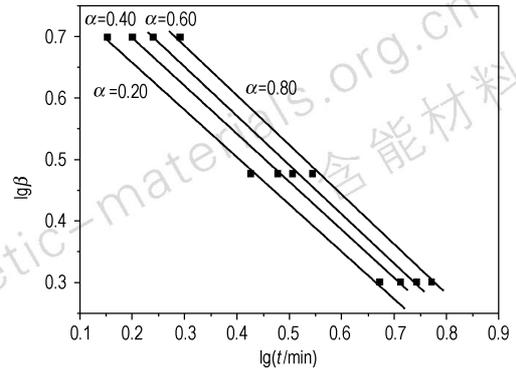


图 6 PEG 的  $\lg \beta$  与  $\lg t$  的关系

Fig. 6 The  $\lg \beta$  vs  $\lg t$  relationship for the crystallization process of PEG

表 3 用莫志深法计算的非等温结晶动力学参数

Table 3 Non-isothermal crystallization parameters of PEG obtained by MO Zhi-shen method

| $\alpha$ | $a$   | $F(T)$ |
|----------|-------|--------|
| 0.20     | 0.766 | 6.49   |
| 0.40     | 0.777 | 7.11   |
| 0.60     | 0.792 | 7.69   |
| 0.80     | 0.828 | 8.63   |

## 4 结 论

(1) 对不同  $\beta$  下 PEG 结晶过程的 DSC 曲线分析, 探讨了  $\beta$  对 PEG 结晶温度和结晶时间的影响, 求得 PEG 结晶速率参数 (CRP) 为 0.098。

(2) PEG 非等温结晶过程可用 Ozawa 方程和莫志深法动力学方程描述, 而不能用 Jeziorny 方法处理的 Avrami 动力学方程描述。

(3) Ozawa 方程所得到的  $n$  随着  $\beta$  值的变化在 1.036 ~ 3.133 之间变动。通过莫志深法处理得到的 PEG 非等温动力学参数  $F(T)$  在不同  $\beta$  下随结晶度的增大而增加, 表明在单位时间内达到一定结晶度所需的降温速率在增加。

### 参考文献：

[1] 王伟, 尚丙坤, 胡少强, 等. 聚乙二醇稳定性研究的方法及抗氧化剂选择[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2004, 2(5): 39-41.  
WANG Wei, SHANG Bing-kun, HU Shao-qiang, et al. The study of PEG stability and the selection of antioxidants for PEG[J]. *Chemical Propellant & Polymeric Materials*, 2004, 2(5): 39-41.

[2] 唐根, 郭翔, 庞爱民, 等. PEG/N-100 弹性体单向拉伸断裂行为[J]. 含能材料, 2007, 15(4): 356-358.  
TANG Gen, GUO Xiang, PANG Ai-min, et al. Unilateral tension fracture behavior of PEG/N-100 matrix [J]. *Chinese Journal of*

- Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(4): 356–358.
- [3] 李静峰, 司馥铭. NEPE 推进剂燃烧性能调节技术研究[J]. 含能材料, 2002, 10(1): 4–9.
- LI Jing-feng, SI Fu-ming. Study on modification technology of the combustion property of the NEPE propellant[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2002, 10(1): 4–9.
- [4] 边界, 叶胜荣, 封麟先. PET, PBT 结晶过程 Avrami 方程的探讨[J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(9): 1481–1484.
- BIAN Jie, YE Sheng-rong, FENG Lin-xian. Investigation on avrami equation of PET and PBT in crystallization[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2000, 21(9): 1481–1484.
- [5] Ozawa T. Kinetics of non-isothermal crystallization [J]. *Polymer*, 1971, 12: 150–158.
- [6] Jeziorny A. Parameters characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate) determined by DSC [J]. *Polymer*, 1978, 19: 1142–1144.
- [7] 刘结平, 莫志深, 綦玉臣, 等. 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[J]. 高分子学报, 1993(1): 1–6.
- LIU Jie-ping, MO Zhi-shen, QI Yu-chen, et al. Kinetics of non-isothermal crystallization of PEO/PBHE Blends[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 1993(1): 1–6.
- [8] Schaaf E, Zimmermann H. Non-isothermal crystallization kinetics of nucleated poly(ethylene terephthalate) [J]. *J Chem Anal*, 1988, 33: 1053–1058.

## Non-isothermal Crystallization Kinetics of Polyethylene Glycol

DANG Yong-zhan, ZHAO Feng-qi, GAO Hong-xu, HU Rong-zu, KANG Bing

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** The non-isothermal crystallization kinetics of polyethylene glycol (PEG) was studied with differential scanning calorimetry. The non-isothermal crystallization data of PEG was analyzed by the methods of Ozawa, Jeziorny, and MO Zhi-shen. Results show that the non-isothermal crystallization process of PEG may be described with Ozawa kinetic equation, but does not agree with Avrami equation processed in the Jeziorny method. The linearity of treating non-isothermal crystallization kinetic curves with Ozawa method and MO Zhi-shen method is better. Parameter of crystallization velocity for PEG is 0.098.

**Key Words:** physical chemistry; polyethylene glycol (PEG); non-isothermal crystallization; kinetics; differential scanning calorimetry (DSC)

(上接 294 页)

## Differential and Integral Isoconversional Non-linear Methods and their Application in Physical Chemistry Study of Energetic Materials

### V. Theory and Numerical Method Based on Kooij's Formula

HU Rong-zu<sup>1</sup>, ZHAO Feng-qi<sup>1</sup>, GAO Hong-xu<sup>1</sup>,  
ZHANG Hai<sup>2</sup>, ZHAO Hong-an<sup>3</sup>, MA Hai-xia<sup>4</sup>

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China;

2. Department of Mathematics, Northwest University, Xi'an 710069, China;

3. College of Communication Science and Engineering, Northwest University, Xi'an 710069, China;

4. College of Chemical Engineering, Northwest University, Xi'an 710069, China)

**Abstract:** Eight typical differential and integral isoconversional non-linear equations based on Kooij's formula for computing the apparent activation energy ( $E_{\alpha}$ ) from isothermal and non-isothermal data were derived. The numerical methods of computing the value of  $E_{\alpha}$  of decomposition reaction of energetic materials via the equations were presented.

**Key words:** physical chemistry; energetic materials; differential isoconversional non-linear method; integral isoconversional non-linear method; decomposition reaction; apparent activation energy