[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201112202

www.whxb.pku.edu.cn

超支化聚酯对聚乙二醇非等温结晶行为的影响

刘晶如* 徐洁 董鸿超 俞强

(常州大学材料科学与工程学院, 江苏 常州 213164)

摘要: 利用差示扫描量热法(DSC)、偏光显微镜(POM)以及傅里叶变换红外(FTIR)光谱研究了一种超支化聚酯(HBP)对聚乙二醇(PEG)非等温结晶行为的影响, 用 Ozawa 法、Jeziorny 法和莫志深法对非等温结晶动力学进行了分析. 结果表明: PEG 和 HBP/PEG 的非等温结晶过程可用 Ozawa 和莫志深动力学方程描述, 与 Jeziorny 动力学方程不符; 超支化聚酯的加入改变了 PEG 的结晶成核和生长机理, 对 PEG 的结晶有一定的延缓作用. 超支化聚酯中的羰基与 PEG 的端羟基形成的氢键以及超支化聚酯自身较大的分子体积和高度支化的结构所导致的位阻效应是超支化聚酯延缓 PEG 结晶的主要原因.

关键词: 聚乙二醇; 非等温结晶; 超支化聚酯; 差示扫描量热法

中图分类号: O643

Effect of Hyperbranched Polyester on the Non-Isothermal Crystallization Behavior of Polyethylene Glycol

LIU Jing-Ru* XU Jie DONG Hong-Chao YU Qiang

(School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, Jiangsu Province, P. R. China)

Abstract: The effect of hyperbranched polyester (HBP) on the non-isothermal crystallization behavior of polyethylene glycol (PEG) was studied by differential scanning calorimetry (DSC), polarizing microscopy (POM), and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. The non-isothermal crystallization data for PEG and HBP/PEG were analyzed by the Ozawa, Jeziorny, and Mo Zhi-Shen methods. The results indicate that the non-isothermal crystallization processes of PEG and HBP/PEG may be described using the kinetic equations of Ozawa and Mo, but do not agree with the Jeziorny equation. The addition of HBP affected the crystallization process and crystal form of pure PEG, and slowed the rate of crystallization. The hydrogen bond formed between the carbonyl group of HBP and the terminated-hydroxyl group of PEG, and the larger size and highly branched structure of HBP are the main reasons for the slower crystallization.

Key Words: Polyethylene glycol; Non-isothermal crystallization; Hyperbranched polyester; Differential scanning calorimetry

1 引言

聚乙二醇(PEG)是一种结构规整且柔性良好的端羟基聚醚, 有多种优良特性而被广泛应用.¹ PEG 作为硝酸酯增塑聚醚(NEPE)推进剂的常用粘合剂, 与硝酸酯的相容性好, 与硝化甘油的最大混溶比可达 4 以上, 有利于推进剂能量的提高.²⁻⁴ 以 PEG 为粘

合剂的 NEPE 推进剂目前遇到的最大问题是力学性能较差, 这主要是由于 PEG 极易结晶, 而结晶是相分离的驱动力, PEG 的结晶会降低所制备的推进剂的应变能力和改变其与含能增塑剂的互溶能力, 从而影响推进剂的力学性能.^{5,6}

以 PEG 为粘合剂相的网络结构(即 PEG 基聚氮

Received: October 20, 2011; Revised: December 12, 2011; Published on Web: December 20, 2011.

*Corresponding author. Email: ruruli1028@163.com; Tel: +86-13813669351.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20674032).

国家自然科学基金(20674032)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

酯弹性体)是NEPE推进剂的基础,其力学性能的好坏直接决定了推进剂力学性能的优劣.⁷超支化聚合物具有独特的支化分子结构,分子之间无缠结,并且含有大量的端基,因而表现出高溶解度、低粘度、高的化学反应活性等许多线形聚合物所不具备的优异性能.⁸⁻¹⁷前期我们将少量超支化聚酯(HBP)引入到PEG基聚氨酯弹性体中,发现弹性体的拉伸强度和断裂伸长率均提高了2倍以上,取得了较好的增强增韧效果.¹⁸本文进一步采用差示扫描量热法(DSC)研究PEG和HBP/PEG的非等温结晶过程,用三种动力学方法(Ozawa法、Jeziorny法、莫志深法)分析其非等温结晶动力学,探讨HBP对PEG结晶行为的影响.

2 实验部分

2.1 实验原料

PEG, 纯度98%, 数均分子量6000, 熔点为57 °C, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司, 100 °C下减压脱水至无气泡后使用; HBP, 自制. PEG和HBP的质量比为100:6, HBP为直接加入, PEG和HBP熔融后调匀.

超支化聚酯的合成: 以三羟甲基丙烷(TMP)为核, 2,2-二羟甲基丙酸(bis-MPA)为支化单体, 按1:3的摩尔比加入三口烧瓶中, 再加入占原料总质量比为0.3%的催化剂对甲苯磺酸, 在氮气保护下, 120 °C熔融搅拌40 min, 升温至140 °C, 抽真空, 继续反应4 h, 得到无色块状固体, 为第一代的超支化聚酯. 然后继续加入2倍于初始量的二羟甲基丙酸和对应量的对甲苯磺酸, 重复前面的过程即可制得第二代的

超支化聚酯. 依次类推, 重复前面的过程就可以得到第三代超支化聚酯(HBP-OH).

超支化聚酯的改性及提纯: 在装有回流冷凝管、搅拌器、分水器、温度计并通氮气保护的三口烧瓶中加入一定量的HBP-OH、过量的十八酸以及质量分数为0.3%的对甲苯磺酸, 加热至回流, 反应3 h, 抽真空至体系无水泡冒出, 得到的棕色蜡状固体(HBP).

在500 mL烧杯加入250 mL冰醋酸和50 g改性后的HBP, 然后加热至60 °C左右, 使其溶解, 用玻璃棒充分搅拌后, 得到混浊体系, 在室温下冷却5-6 h, HBP凝固在冰醋酸上层, 将其取出后捣碎, 用大量去离子水冲洗, 吹干后将其加热熔融, 趁热加入足量的去离子水使醋酸尽量去除, 将产物捣碎后放入三口烧瓶中, 加热熔融后搅拌, 分别用水泵和油泵抽真空至体系无气泡生成. 在100 °C下, 将最后所得产物置于真空干燥箱中24 h, 取出冷却至室温, 得到提纯的HBP, 为白色蜡状固体.

反应式和产物结构如图1所示.

2.2 实验仪器及测试条件

非等温结晶动力学测试在美国Perkin Elmer公司生产的DSC-7型差示扫描量热仪上进行. 样品质量约为10 mg, 氮气气氛, 氮气流量为40 mL·min⁻¹. 首先快速升温至75 °C使样品熔融, 恒温10 min以消除热历史, 然后分别以1、2、3、4、5 °C·min⁻¹的降温速率降至室温, 得到一系列不同降温速率下的非等温DSC结晶曲线.

HBP、PEG及HBP/PEG置于研钵中与溴化钾研磨均匀后用压片机压片, 在美国尼高力公司生产的

图1 反应式及产物结构

Fig.1 Reaction formula and chemical structures of products

TMP: tri(hydroxymethyl) propane; bis-MPA: 2,2-dimethylol propionic acid; HBP: hyperbranched polyester

Nicolet 370 型傅里叶变换红外光谱仪上进行红外测试, 扫描次数 64 次, 分辨率 0.4 cm^{-1} , 扫描范围 $500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$.

端羟基超支化聚酯的溶剂为氘代二甲基亚砷, HBP 的溶剂为氘代氯仿, 在瑞士 Bruker 公司生产的 AVANCE III 500 MHz 核磁仪上进行 ^1H 核磁共振 (NMR) 测试.

采用日本岛津公司生产的 DSC-60 差示扫描量热仪来表征超支化聚酯的熔点, 样品质量约为 5 mg, 氮气气氛, 氮气流量为 $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. 为消除热历史, 采用二次升温的办法, 一次升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 从室温到 $100\text{ }^\circ\text{C}$, 恒温 5 min 以消除热历史, 然后以 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的降温速率降至 $0\text{ }^\circ\text{C}$, 再以 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率升温至 $100\text{ }^\circ\text{C}$.

将 PEG 及 HBP/PEG 于 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 熔融后, 迅速降温至 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 结晶制片. 在江南光学公司生产的 XPT-7 型偏光显微镜上观察样品的结晶形态.

3 结果与讨论

3.1 HBP 的结构表征

HBP-OH 和 HBP 的红外光谱如图 2 所示. 可以看出, HBP-OH 在 3400 cm^{-1} 附近的峰为醇羟基的特征吸收峰, 2980 和 2880 cm^{-1} 附近的峰为亚甲基的不对称和对称伸缩振动的特征吸收峰, 1738 cm^{-1} 处为酯基的特征吸收峰, 说明 HBP-OH 是端羟基超支化聚酯; 用十八酸改性后, HBP 在 3400 cm^{-1} 处的羟基峰消失, 2918 和 2848 cm^{-1} 附近亚甲基吸收峰的强度明显增强, 且在 721 cm^{-1} 附近出现了 4 个以上亚甲基相连 ($-(\text{CH}_2)_n-$, $n\geq 4$) 时的亚甲基平面摇摆振动的特征吸收峰, 说明改性后超支化聚酯的亚甲基数目明显增加, 超支化聚酯端羟基已被长链烷基取代.

图2 HBP-OH 和 HBP 的红外(IR)光谱图
Fig.2 Infrared (IR) spectra of HBP-OH and HBP

图3 HBP-OH 和 HBP 的 ^1H NMR 谱
Fig.3 ^1H nuclear magnetic resonance (NMR) spectra of HBP-OH and HBP
DMSO: dimethyl sulfoxide; TMS: trimethyl silane

图 3 为 HBP-OH 和 HBP 的 ^1H NMR 谱, 可以看出, HBP-OH 的端羟基质子峰出现在 4.96 和 4.64 处, 在 $4.0\text{--}4.2$ 处为与酯基相连的亚甲基质子峰, $3.3\text{--}3.6$ 为与端羟基相连的亚甲基质子峰, $0.9\text{--}1.2$ 为甲基的质子峰; 用十八酸改性后, 羟基在 4.96 和 4.64 处的质子峰消失, 4.2 处为与酯基相连的亚甲基质子峰, 与端羟基相连的亚甲基在 $3.3\text{--}3.6$ 处的质子峰消失, 用十八酸酯化后与酯基相连的第一个亚甲基的质子峰出现在 2.3 处, 酯化后与酯基相连的第二个亚甲基质子峰出现在 1.6 处, 脂肪族链的亚甲基质子峰在 $1.2\text{--}1.4$ 处, 甲基质子峰在 0.9 处. 这说明十八酸已通过酯化反应成功接到超支化聚酯的端基上.

已有实验结果¹⁶表明, 聚合物的末端结构对聚合物的结晶性能有很大影响. 图 4 为 HBP 的 DSC 升温曲线, 可以看出 HBP 在 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 左右存在一个明显的吸热峰, 归属于脂肪族长链端基结晶的熔融, 即所合成的超支化聚酯是结晶聚合物.

3.2 PEG 及 HBP/PEG 的非等温结晶过程

图4 HBP 的 DSC 曲线
Fig.4 DSC curve of HBP

3.2.1 降温速率对结晶温度的影响

图5为不同降温速率下PEG和HBP/PEG的DSC曲线. 可以看出, 结晶温度都随着降温速率增大而降低. 这是因为降温速率增大时, 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.

3.2.2 降温速率对结晶时间的影响

图6是相对结晶度 $\alpha(t)$ 与结晶时间 t 的关系, 相对结晶度 $\alpha(t)$ 可由公式(1)计算而得:

$$\alpha(t) = \frac{X_c(T)}{X_c(T_\infty)} = \frac{\int_{T_0}^T \frac{dH_c(T)}{dT} dT}{\int_{T_0}^{T_\infty} \frac{dH_c(T)}{dT} dT} \quad (1)$$

式中, T_0 和 T_∞ 分别代表初始结晶的温度及完全结晶时的温度, $X_c(T)$ 和 $X_c(T_\infty)$ 分别代表温度 T 时及完全结晶时的结晶度, $H_c(T)$ 代表温度 T 时的结晶焓. 利用温度-时间转换公式 $t = (T_0 - T)/\beta$ 可以计算出达到某一相对结晶度时所需的时间(β 为降温速率). 由图6

表1 PEG和HBP/PEG的半结晶时间($t_{1/2}$)

Table 1 Half-crystallization time ($t_{1/2}$) of PEG and HBP/PEG

$\beta/(\text{°C} \cdot \text{min}^{-1})$	$t_{1/2}/\text{min}$	
	PEG	HBP/PEG
1	3.972	4.405
2	1.834	2.358
3	1.562	1.596
4	1.215	1.054
5	0.866	0.867

可以看出, 开始很短一段时间内相对结晶度增长缓慢, 之后随温度和时间增加而呈线性急剧增长, 最后增长速度逐渐变缓. 通过图6可以确定出用于表征结晶速率的半结晶时间 $t_{1/2}$, 结果列于表1. 从表1可以看出, 降温速率小于 $3 \text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, HBP/PEG的 $t_{1/2}$ 值比PEG的大; 当降温速率大于 $3 \text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, HBP/PEG的半结晶时间与PEG的半结晶时间差不多, 甚至小于PEG的半结晶时间.

3.3 非等温结晶动力学

非等温结晶动力学过程较为复杂, 目前的理论分析和数据处理方法都不能准确地对这一过程进

图5 不同降温速率(β)下PEG (A)及HBP/PEG (B)结晶过程的DSC曲线

Fig.5 DSC curves of the crystallization process of PEG (A) and HBP/PEG (B) at different cooling rates (β)

$\beta/(\text{°C} \cdot \text{min}^{-1})$: (a) 1; (b) 2; (c) 3; (d) 4; (e) 5

图6 不同降温速率下PEG (A)及HBP/PEG (B)相对结晶度($\alpha(t)$)随时间的变化

Fig.6 Plots of relative crystallinity ($\alpha(t)$) vs time of PEG (A) and HBP/PEG (B) at different cooling rates

$\beta/(\text{°C} \cdot \text{min}^{-1})$: (a) 1; (b) 2; (c) 3; (d) 4; (e) 5

行描述, 较为常用的处理方法有 Ozawa 法、Jeziorny 法以及莫志深法等。

3.3.1 用 Ozawa 方程处理的非等温结晶动力学

Ozawa 方程¹⁹是一种常用的解析聚合物非等温结晶动力学参数的方法, 它从聚合物结晶的成核和生长出发, 导出了等速升温或等速降温时的结晶动力学方程:

$$\lg[-\ln(1-\alpha(T))]=\lg k(T)-n\lg\beta \quad (2)$$

公式(2)中, $\alpha(T)$ 为温度 T 时的相对结晶度; $k(T)$ 为与温度有关的冷却结晶函数; n 为 Avrami 指数. 在给定温度的条件下, 以 $\lg[-\ln(1-\alpha(T))]$ 对 $\lg\beta$ 作图, 得图 7 所示的斜率为 $-n$ 的直线。

由图 7 得不同温度时的 n 值, 结果如表 2 所示. Avrami 指数 n 反映了高聚物成核机理和生长方式的情况, 整数 n 等于成核过程的时间维数和晶体生长的空间维数之和. 成核过程有均相成核和异相成核两种. 均相成核有时间依赖性, 时间维数为 1, 而异相成核与时间无关, 其时间维数为 0. 由表 2 数据可见, n 值为非整数, 且不同温度下的 n 值和冷却结晶函数 $\lg k(T)$ 值均相差较大, 说明 PEG 和 HBP/PEG 的结晶机理复杂, 不同温度下存在着不同的结晶机制. 随着温度的升高, PEG 体系的 Avrami 指数 n 逐渐增大, 数值在 1~5 之间, 说明随着温度的升高, PEG 晶体生长方式由一维增长逐渐发展到三维球晶生长; 而 HBP/PEG 体系 Avrami 指数 n 变化幅度不大, 平均值为 0.979, 说明其成核方式为异相成核, 生长方式为针状晶体的一维生长, 这主要是由于 HBP 的端基为长链烷基, 存在结晶性, 结晶的端基可起到异相成核剂的作用. 超支化聚酯的加入改变了 PEG 晶体的生长方式。

3.3.2 用 Jeziorny 方程处理的非等温结晶动力学

表 2 不同温度下 PEG 和 HBP/PEG 的 n 和 $\lg k(T)$ 值
Table 2 Avrami exponent n and $\lg k(T)$ of PEG and HBP/PEG at different temperatures

T/K	PEG		HBP/PEG	
	n	$\lg k(T)$	n	$\lg k(T)$
305.15	1.592	1.484	0.716	1.008
306.15	1.810	1.472	0.514	0.809
307.15	2.500	1.670	0.661	0.806
308.15	3.045	1.649	0.929	0.810
309.15	4.154	1.857	0.990	0.597
310.15	4.857	1.794	1.268	0.337
311.15	5.444	1.578	1.392	-0.061
312.15	4.271	0.583	1.359	-0.591

n : Avrami exponent; $k(T)$: cooling function related to temperature

Jeziorny 法²⁰是直接把 Avrami 方程推广应用于解析等速变温 DSC 曲线的方法, 其实质是把结晶过程先当作等温结晶过程来处理, 然后再对动力学参数 Z 进行修正。

Avrami 方程:

$$(1-\alpha(T))=\exp(-Zt) \quad (3)$$

可写成如下的线性形式:

$$\lg[-\ln(1-\alpha(T))]=\lg Z+m\lg t \quad (4)$$

公式(3)和(4)中, Z 为复合结晶速率常数; m 为 Ozawa 指数, 与成核机理和形成晶体的形态有关. 以 $\lg[-\ln(1-\alpha(T))]$ 对 $\lg t$ 作图, 从直线斜率得 m , 从截距求得 Z . 由这种方法求出的 Z 随 β 而变化, 考虑到 β 的影响, 用公式(5)对其进行校正:

$$\lg Z_c=(\lg Z)/\beta \quad (5)$$

Jeziorny 把 Z_c 作为表征非等温结晶动力学的参数。

图 8 为用 Jeziorny 方程处理的 PEG 和 HBP/PEG 结晶动力学关系曲线. 由图 8 可以看出, $\lg[-\ln(1-\alpha(T))]$ 与 $\lg t$ 在低结晶度时线性关系较好, 而在高结晶度时产生了线性偏离. 这是因为当结晶度达到一定

图 7 不同温度下 PEG (A) 及 HBP/PEG (B) 结晶过程的 $\lg[-\ln(1-\alpha(T))]$ 与 $\lg\beta$ 的关系

Fig.7 $\lg[-\ln(1-\alpha(T))]$ vs $\lg\beta$ relationship for the crystallization process of PEG (A) and HBP/PEG (B) at different temperatures

图8 不同降温速率下 PEG (A)及 HBP/PEG (B)结晶过程的 $\lg[-\ln(1-\alpha(t))]$ 与 $\lg t$ 的关系
Fig.8 $\lg[-\ln(1-\alpha(t))]$ vs $\lg t$ relationship for the crystallization process of PEG (A) and HBP/PEG (B) at different cooling rates
 $\beta/(^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$: (a) 1; (b) 2; (c) 3; (d) 4; (e) 5

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。

3.3.3 用莫志深法处理的非等温结晶动力学

莫志深等²¹⁻²³提出了一种解析结晶动力学参数的新方法,将 Avrami 方程和 Ozawa 方程结合,得到如下方程:

$$\lg\beta = \lg F(T) - a \lg t \quad (6)$$

公式(6)中, $F(T) = [K(T)/Z]^{1/m}$, $a = n/m$, n 和 m 分别是 Avrami 指数和 Ozawa 指数, $F(T)$ 表示单位结晶时间内体系要达到某一相对结晶度时所必须选取的降温速率值,即样品在一定结晶时间内达到某一结晶度时的难易程度。

图9为在4个选定的相对结晶度下, $\lg\beta$ 与 $\lg t$ 的关系曲线。很明显, $\lg\beta$ 与 $\lg t$ 有较好的线性关系,由直线的斜率和截距求出的 a 和 $F(T)$ 列于表3。由表3可见,相同试样、不同结晶度 α 下的 a 变化不大,随着相对结晶度的提高,PEG 和 HBP/PEG 的 $F(T)$ 值均逐渐增大,说明其结晶速率随着相对结晶度的提高而

逐渐变慢;比较表3的数据发现,在相同的相对结晶度下,添加了超支化聚酯的 PEG 其 $F(T)$ 值均小于纯 PEG 的 $F(T)$ 值。 $F(T)$ 值的减小说明 HBP/PEG 在单位结晶时间内达到某一结晶度所必须选取的降温速率比纯 PEG 的小,需要给予足够的结晶时间才能使其在单位结晶时间内达到某一结晶度,表明超支化聚酯的加入延缓了 PEG 的结晶。聚合物的结晶过程包括晶核生成和晶体生长两个步骤,因此结晶速率应该包括晶核生成速率、晶体生长速率以及由它们共同决定的结晶总速率。超支化聚酯在 PEG 中起到异相成核剂的作用,促进成核,但是对 PEG 的结晶总速率却起着延缓作用。

3.4 HBP对PEG结晶过程影响的原因分析

3.4.1 HBP自身的非等温结晶过程

图10为不同降温速率下 HBP 的非等温结晶 DSC 曲线,可以看出,随着温度的降低,在不同的降温速率下均出现了一个较大的结晶放热峰,对应于长链端烷基有序排列而造成的结晶。采用 Ozawa 方

图9 不同相对结晶度时 PEG (A)及 HBP/PEG (B)结晶过程的 $\lg\beta$ 与 $\lg t$ 的关系
Fig.9 $\lg\beta$ vs $\lg t$ relationship for the crystallization process of PEG (A) and HBP/PEG (B) at different relative crystallinity
 α : (a) 0.2; (b) 0.4; (c) 0.6; (d) 0.8

表3 用莫志深法计算的PEG和HBP/PEG非等温结晶动力学参数

α	PEG		HBP/PEG	
	a	$F(T)/(^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$	a	$F(T)/(^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$
0.2	1.071	3.516	0.974	3.396
0.4	1.070	4.285	0.981	4.111
0.6	1.103	5.047	0.990	4.742
0.8	1.149	6.067	1.038	5.741

$a=n/m$, n : Avrami exponent, m : Ozawa exponent;
 $F(T)$: selected cooling rate

程处理其非等温结晶动力学, 在给定温度的条件下, 以 $\lg[-\ln(1-\alpha(T))]$ 对 $\lg\beta$ 作图, 得到如图 11 所示的斜率为 $-n$ 的直线. 由图 11 得不同温度时的 n 值, 结果如表 4 所示. 封麟先等²⁴认为, n 值的大小代表了聚合物熔体结晶时结晶生长点的数目. HBP 在不同温度下的 Avrami 指数 n 均小于 0.5, 说明其成核方式为异相成核, 生长方式为针状晶体的一维生长, 且为受限结晶.

图10 不同降温速率下HBP结晶过程的DSC曲线
 Fig.10 DSC curves of the crystallization process of HBP at different cooling rates

图11 HBP结晶过程的 $\lg[-\ln(1-\alpha(T))]$ 与 $\lg\beta$ 的关系
 Fig.11 $\lg[-\ln(1-\alpha(T))]$ vs $\lg\beta$ relationship for the crystallization process of HBP

表4 不同温度下HBP的 n 和 $\lg k(T)$ 值
 Table 4 Avrami exponent n and $\lg k(T)$ of HBP at different temperatures

T/K	n	$\lg k(T)$
293.15	0.161	0.638
296.15	0.058	0.453
299.15	0.113	0.296
302.15	0.173	0.091
305.15	0.447	-0.195

3.4.2 PEG及HBP/PEG的结晶形态

图 12 为在相同放大倍数的偏光显微镜下拍得的 PEG 和 HBP/PEG 的结晶形态, 可以看出, PEG 晶体呈现出球晶所特有的黑十字消光图像, 同时成核并以相同速率生长的晶界面是一个平面; HBP/PEG 晶体的偏光显微镜照片与 PEG 晶体相似, 但黑十字消光图像非常模糊, 多面体内部由大量径向发射生长的针状晶体紧密堆积而成, 说明 HBP/PEG 晶体的主要生长方式与 HBP 相同, 均为针状晶体的一维生长, HBP 起到了异相成核剂的作用. 这与用 Ozawa 方程处理得到的结果相符.

3.4.3 红外测试

图 13 为 PEG、HBP/PEG、HBP 的红外光谱图. 可以看出, 加入超支化聚酯后, PEG 的羟基吸收峰由 3431.6 cm^{-1} 移至 3423.6 cm^{-1} , 红移了 8 cm^{-1} . 这表明超支化聚酯中的羰基与 PEG 的端羟基形成了氢键; 同

图12 25 °C时PEG (a)及HBP/PEG (b)的偏光显微镜照片
 Fig.12 Polarizing microscope photos of PEG (a) and HBP/PEG (b) at 25 °C

图13 PEG、HBP、HBP/PEG的红外光谱图

Fig.13 IR spectra of PEG, HBP, and HBP/PEG

时, 超支化聚酯较大的分子体积以及高度支化的结构所导致的位阻效应也影响了PEG大分子链向晶核表面的排列堆砌过程,²⁵ 使得PEG的结晶总速率降低。

4 结论

(1) PEG和HBP/PEG的非等温结晶过程可用Ozawa和莫志深动力学方程描述, 与Jeziorny动力学方程不符;

(2) 用Ozawa方程处理的非等温结晶动力学得到的Avrami指数 n 均为非整数, 且不同温度下的 n 值和冷却结晶函数 $\lg k(T)$ 值相差较大, 说明PEG和HBP/PEG的结晶机理复杂, 不同温度下存在着不同的结晶机制, 超支化聚酯的加入改变了PEG晶体的生长方式。在相同的相对结晶度下, 用莫志深法处理得到的HBP/PEG体系的 $F(T)$ 值小于纯PEG的 $F(T)$ 值, 说明超支化聚酯的加入延缓了PEG的结晶;

(3) 超支化聚酯中的羰基与PEG的端羟基形成的氢键以及超支化聚酯自身较大的分子体积和高度支化的结构所导致的位阻效应是超支化聚酯延缓PEG结晶的主要原因。

References

- (1) Wang, W.; Shang, B. K.; Hu, S. Q.; Li, J. *Chem. Propel. Polymer. Mater.* **2004**, 2 (5), 39. [王伟, 尚丙坤, 胡少强, 李洁. 化学推进剂与高分子材料, **2004**, 2 (5), 39.]
- (2) Chen, F. T.; Duo, Y. Q.; Luo, S. G.; Luo, Y. J.; Tan, H. M. *Propel. Explos. Pyrotech.* **2003**, 28 (1), 7.
- (3) Zhang, X. P.; Zhao, X. B.; Du, L.; Zheng, J. *Acta Polym. Sin.* **2004**, No. 3, 388. [张小平, 赵孝彬, 杜磊, 郑剑. 高分子学报, **2004**, No. 3, 388.]
- (4) Byoung, S. M. *Propel. Explos. Pyrotech.* **2008**, 33 (2), 131.
- (5) Zhao, X. B.; Zhang, X. P.; Zheng, J.; Du, L. *J. Propul. Technol.* **2002**, 23 (3), 252. [赵孝彬, 张小平, 郑剑, 杜磊. 推进技术, **2002**, 23 (3), 252.]
- (6) Jian, X. X.; Xiao, L. Q.; Zhou, W. L.; Xu, F. M. *J. Solid Rocket Technol.* **2008**, 31 (4), 377. [菅晓霞, 肖乐勤, 周伟良, 徐复铭. 固体火箭技术, **2008**, 31 (4), 377.]
- (7) Liu, J. R.; Song, X. J.; Yang, Y. J. *Solid Rocket Technol.* **2010**, 33 (1), 72. [刘晶如, 宋雪晶, 杨寅. 固体火箭技术, **2010**, 33 (1), 72.]
- (8) Gao, C.; Yan, D. Y. *Prog. Polym. Sci.* **2004**, 29 (3), 183.
- (9) Vuković, J.; Steinmeier, D.; Lechner, M. D.; Jovanović, S.; Božić, B. *Polym. Degrad. Stab.* **2006**, 91 (8), 1903.
- (10) Žagar, E.; Huskić, M.; Žigon, M. *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, 208 (13), 1379.
- (11) Dodds, J. M.; Luca, E. D.; Hutchings, L. R.; Clarke, N. *J. Polym. Sci. Part B-Polym. Phys.* **2007**, 45 (19), 2762.
- (12) Jena, K. K.; Raju, K. V.; Prathab, B.; Aminabhavi, T. M. *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111 (30), 8801.
- (13) Fu, Q.; Liu, J. H.; Shi, W. F. *Prog. Org. Coat.* **2008**, 63 (1), 100.
- (14) Ikladios, N. E.; Mansour, S. H.; Rozik, N. N.; Dirnberger, K.; Eisenbach, C. D. *J. Polym. Sci. Part A-Polym. Chem.* **2008**, 46 (16), 5568.
- (15) Zhang, X. L. *Polym. Int.* **2011**, 60 (2), 153.
- (16) Žagar, E.; Žigon, M. *Prog. Polym. Sci.* **2011**, 36 (1), 53.
- (17) Tan, H. M.; Luo, Y. J. *Hyperbranched Polymers*; Chemical Industry Press: Beijing, 2005; pp 1–16. [谭惠民, 罗运军. 超支化聚合物. 北京: 化学工业出版社, 2005: 1–16.]
- (18) Liu, J. R.; Chao, L. L.; Yu, Q.; Zhu, M. B.; Gu, C. M. *Spectrosc. Spectral. Anal.* **2011**, 31 (4), 983. [刘晶如, 巢玲玲, 俞强, 朱梦冰, 顾春苗. 光谱学与光谱分析, **2011**, 31 (4), 983.]
- (19) Ozawa, T. *Polymer* **1971**, 12 (3), 150.
- (20) Jeziorny, A. *Polymer* **1978**, 19 (10), 1142.
- (21) Liu, J. P.; Mo, Z. S.; Qi, Y. C.; Zhang, H. F.; Chen, D. L. *Acta Polym. Sin.* **1993**, No. 1, 1. [刘结平, 莫志深, 綦玉臣, 张宏放, 陈东霖. 高分子学报, **1993**, No. 1, 1.]
- (22) Ren, M. Q.; Mo, Z. S.; Chen, Q. Y.; Zhang, H. F.; Song, J. B.; Zhang, H. L.; Sun, X. H. *Acta Polym. Sin.* **2005**, No. 3, 374. [任敏巧, 莫志深, 陈庆勇, 张宏放, 宋剑斌, 张会良, 孙小红. 高分子学报, **2005**, No. 3, 374.]
- (23) Mo, Z. S. *Acta Polym. Sin.* **2008**, No. 7, 656. [莫志深. 高分子学报, **2008**, No. 7, 656.]
- (24) Bian, J.; Ye, S. R.; Feng, L. X. *Chem. J. Chin. Univ.* **2000**, 21 (9), 1481. [边界, 叶胜荣, 封麟先. 高等学校化学学报, **2000**, 21 (9), 1481.]
- (25) Liu, J. R.; Yu, Q.; Chen, K. J.; Xie, L. J. *Chem. Eng. Chin. Univ.* **2011**, 25 (3), 447. [刘晶如, 俞强, 陈科军, 谢磊. 高校化学工程学报, **2011**, 25 (3), 447.]