

文章编号: 1004-0609(2006)02-0377-06

PEO 及其与 LiClO_4 复合体系的非等温结晶动力学^①

刘清泉¹, 潘春跃², 申少华¹

(1. 湖南科技大学 化学化工学院 材料科学与工程系, 湘潭 411201;

2. 中南大学 化学化工学院 有机功能高分子研究所, 长沙 410083)

摘 要: 用示差扫描量热法(DSC)研究了聚氧化乙烯(PEO)及其与高氯酸锂(LiClO_4)复合体系的非等温结晶过程。依次用 Jeziorny 方法、一种结合 Avrami 和 Ozawa 方程的方法分析了以上体系中 PEO 的非等温结晶过程, 得到了 PEO 在不同体系中非等温结晶时的动力学参数。动力学参数表明 LiClO_4 晶粒缩短了 PEO 的结晶时间, 使复合体系中 PEO 的结晶速率大于 PEO 体系的, 但 PEO 体系形成更完善晶体; 为使二者达到相同的相对结晶度, PEO 体系需要更大的冷却速率。结果表明, LiClO_4 晶粒能够有效地将 PEO 的结晶相转变成非晶相, 即 LiClO_4 可有效地抑制 PEO 的结晶过程。

关键词: 聚氧化乙烯(PEO); 高氯酸锂; 复合体系; 非等温; 结晶动力学

中图分类号: O 793

文献标识码: A

Non-isothermal crystallization kinetics of poly(ethylene oxide) and its composite with lithium perchlorate

LIU Qing-quan¹, PAN Chun-yue², SHEN Shao-hua¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering,

Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China;

2. Institute of Organic Chemistry and Functional Polymer,

School of Chemistry and Chemical Engineering,

Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The non-isothermal crystallization kinetics of poly(ethylene oxide) (PEO) and its composite with lithium perchlorate(LiClO_4) were investigated via differential scanning calorimetry (DSC). Non-isothermal crystallization process of PEO in the above system was described by Jeziorny method and a new method combined with the Avrami and Ozawa equation. The kinetics parameters of PEO in various system were obtained. The results show that grains of LiClO_4 have curtailed crystalline time of PEO, and the overall crystallization rate of PEO in composite is higher than that of PEO system. However, more perfect crystal is formed in PEO system. A conclusion can be deduced that LiClO_4 can be effective in producing and stabilizing the amorphous structure of PEO, that is to say, the addition of LiClO_4 can availably hinder PEO crystallization.

Key words: poly(ethylene oxide); lithium perchlorate; composite; non-isothermal; crystallization kinetics

聚合物固体电解质在锂离子电池、传感器、电致显色器件等方面有着广泛的应用前景^[1]。聚氧化

乙烯(PEO)是发现最早、研究最多的一种聚合物固体电解质基体。它与碱金属盐组成的高分子复合体

① 基金项目: 湖南省教育厅资助项目 (03C499)

收稿日期: 2005-02-21; 修订日期: 2005-07-19

作者简介: 刘清泉(1974-), 男, 讲师

通讯作者: 刘清泉; 电话: 0732-8290045; E-mail: lqqlem@126.com

系是一种典型的离子导体^[2]。由于 PEO 容易结晶,使其依靠链段运动而产生的离子导电能力在部分结晶后降低,这是阻碍 PEO 应用的主要问题,如其室温电导率能达到 10^{-4} S/cm, PEO 将具有实用意义,故目前的研究工作主要集中在降低 PEO 的结晶能力^[3-5]。研究发现多种无机微粒可以有效地抑制 PEO 链段的规整排列和堆砌,降低其结晶能力,从而提高电解质的离子传递能力^[6-8]。

Matsuo 等^[9]研究了 PEO/LiCF₃SO₃ 复合体系的离子电导率,在该体系中加入纳米 SiO₂ 可降低 PEO 的结晶能力,且该体系的电导率提高了 1~2 个数量级。Kumar 等^[10]分析了各种锂盐对 PEO 聚集态结构的影响,发现 LiClO₄ 最能有效地将 PEO 的结晶相转变成非晶相,而且能稳定其非晶相结构。半结晶性的聚合物,如 PEO,从熔融态进行非等温结晶时将形成部分晶态结构,冷却速率显然会影响聚合物的结晶行为及最终结晶度。本文的目的是研究 PEO 和复合体系中 PEO 的非等温结晶动力学,通过比较两体系中 PEO 的结晶行为,分析了 LiClO₄ 对 PEO 结晶行为的影响。

1 实验原理

在过去 20 多年间,已提出一系列用于处理聚合物结晶动力学的模型。在众多模型中,Avrami 方程被普遍地用于分析聚合物的等温结晶行为,其前提是聚合物的相对结晶度随时间的增加而增加,Avrami 方程可表示为^[11]

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

式(1)可转换成如下形式:

$$\lg[-\ln(1 - X(t))]/\lg t = \lg Z + n \lg t \quad (2)$$

式中 $X(t)$ 是聚合物的相对结晶度,它是时间 t 的函数; Z 是结晶速率常数;而 n 是 Avrami 指数。 n 是与聚合物的成核机理和晶体生长方式有关的常数,等于生长的空间维数和成核过程的时间维数之和^[11]。以 $\lg[-\ln(1 - X(t))]/\lg t$ 作图,直线的斜率为 n ,从其截距可求得 Z 。

Avrami 方程只适用于描述聚合物的等温结晶过程,为了分析其非等温结晶过程,先后对该方程做了各种不同的修正。殷敬华等^[12]给出了几种非等温结晶动力学模型。其中,Jeziorny 方法直接把 Avrami 方程推广应用于解析等速变温 DSC 曲线,但考虑到非等温结晶过程的特点,对获得的结晶速率常数按下式进行校正:

$$\lg Z_c = \lg Z / \Phi \quad (3)$$

式中 Z_c 为非等温条件下的结晶速率常数; Φ 为冷却速率。令结晶完成 50% 的时间为结晶半时间 ($t_{1/2}$),它是结晶动力学中最重要的一个参数。 $t_{1/2}$ 与动力学参数 Z_c 、 n 的关系为^[13]

$$t_{1/2} = (\ln 2 / Z_c)^{1/n} \quad (4)$$

通常用结晶半时间的倒数 ($\tau_{1/2} = 1/t_{1/2}$) 来直接描述聚合物的结晶速率。

刘天锡等^[14, 15]结合 Avrami 和 Ozawa 方程,提出了解析非等温结晶动力学参数的新方法。式(1)和式(2)给出了 Avrami 方程。在 Ozawa 方程中,用冷却速率 Φ 取代时间变量 t ,这样相对结晶度就被表达为冷却速率的函数^[12]:

$$1 - X(T) = \exp[-k(T)/\Phi^n] \quad (5)$$

$$\lg[-\ln(1 - X(T))]/\lg \Phi = \lg k(T) - n \lg \Phi \quad (6)$$

式中 $X(T)$ 是相对结晶度; m 是 Ozawa 指数; $k(T)$ 是温度 T 时的动力学参数。 m 与 n 一样,也依赖于形核机理和晶体生长方式。综合式(2)和式(6),在某一相对结晶度下,可得到如下方程^[14]:

$$\lg \Phi = \lg F(T) - a \lg t \quad (7)$$

式中 $F(T) = [k(T)/Z]^{1/m}$, $a = n/m$ 在某一相对结晶度下,以 $\lg t$ 对 $\lg \Phi$ 作图,斜率为 $-a$,截距为 $\lg F(T)$ 。 $F(T)$ 的物理意义为对于某一聚合物体系,在单位时间内达到某一相对结晶度必须选取的冷却速率值^[15]。

2 实验

2.1 样品准备

实验用 PEO 为日本进口,上海化学试剂公司分装厂分装,分子量 1.8~2.0 万,熔点 68 °C 左右,在室温下真空干燥 24 h 后,将其研磨成粉状即可。LiClO₄ 由北京化学试剂厂提供,真空干燥后与 PEO 混合,控制其 [O]:[Li] 为 8:2,然后将混合物加热到 180 °C,用磁力搅拌器搅拌均匀,保持 30 min 后冷却即可。熔融混合过程在干燥箱里进行。

2.2 DSC 测试

测试是在 Perkin-Elmer DSC-7 型示差扫描量热仪上进行,以氮气作保护气体,以钢作温度校正,温差为 ± 0.1 °C。将大约 3 mg 样品加热至熔融态,保温 15 min,以消除热历史,然后以 20 °C/min 降温,记录 DSC 放热曲线。重复以上过程,改变冷却速率(10 °C/min、5 °C/min、2.5 °C/min),分别记录放热曲线。

3 结果和讨论

3.1 DSC 测试结果

图 1 所示为 PEO 和复合体系非等温结晶的 DSC 曲线, 其结晶放热峰都随冷却速率的提高而向低温方向移动, 表明高冷却速率可有效地抑制 PEO 及其复合体系的结晶^[14]。

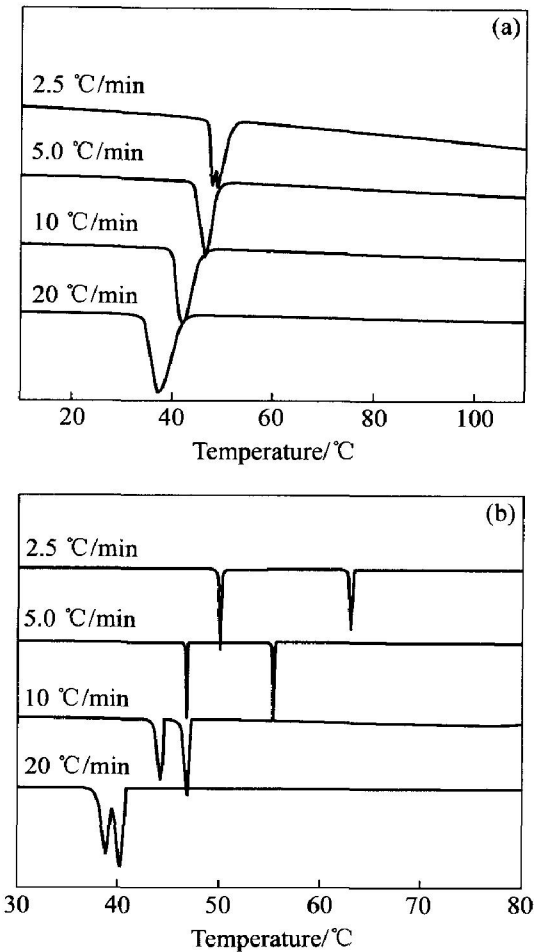


图 1 PEO 和 PEO/LiClO₄ 复合体系非等温结晶时的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of non-isothermal crystallization for PEO(a) and PEO/LiClO₄ composite(b) at different cooling rates

由 PEO 体系的 DSC 曲线可知, 冷却速率为 2.5 °C/min 时结晶放热峰出现分叉, 这可能与二次结晶有关, 二次结晶是在聚合物的结晶后期, 由球晶界面的接触所引起^[13]; 其余冷却速率下都只观察到单一的结晶放热峰。复合体系中出现两个结晶放热峰, 根据其温度范围可知, 低温区是 PEO 的结晶放热峰, 高温区则为 LiClO₄ 的放热峰。随着冷却速率的增加, 两结晶放热峰之间的距离依次减

小, 即二者的结晶温度差依次减小。当冷却速率为 20 °C/min 时, 两个结晶放热峰已发生部分重叠, 表明在 PEO 结晶之前, LiClO₄ 已完全或部分结晶。

此外, 由 PEO 结晶放热峰的宽度可知, 在相同的冷却速率下, 复合体系中 PEO 的结晶时间较短。

由 DSC 曲线得到的 PEO 和复合体系中 PEO 的峰值温度 (T_p) 及结晶放热量 (ΔH_c) 列于表 1。在相同的冷却速率下, PEO 体系的峰值温度稍低于复合体系中的 PEO; 而其结晶放热量却远大于后者, 表明 LiClO₄ 可有效地抑制了 PEO 的结晶, 使其结晶度降低, 放热量减小。

表 1 不同冷却速率下 PEO 和复合体系中 PEO 的 t_p 和 ΔH_c 值

Table 1 Values of t_p and ΔH_c for PEO and PEO in composite at various cooling rates

Item	Φ (°C · min ⁻¹)	t_p / °C	ΔH_c / (J · g ⁻¹)
PEO	2.5	49.03	- 173.85
	5	46.40	- 169.50
	10	42.05	- 168.25
	20	37.13	- 161.50
PEO in composite	2.5	50.28	- 77.54
	5	46.76	- 99.24
	10	44.29	- 77.72
	20	38.92	- 82.42

3.2 Jeziorny 方法

根据式(2), PEO 和复合体系中 PEO 的 Avrami 分析如图 2 所示。

从图 2 中可知, 当冷却速率为 20 °C/min 时, 实验点呈现出良好的线性关系, 整个结晶过程符合 Avrami 模型。这可能是温度下降较快, PEO 分子能够进行规整排列和堆砌的时间较少, 许多分子来不及扩散到晶核的表面, 温度就下降到玻璃化温度以下, 使 PEO 分子失去活动能力, 故样品中完成结晶的部分较少, 形成的晶体尺寸不大, 没有达到球晶界面相互接触的程度, 也就无二次结晶的现象。在其它冷却速率下, 从结晶开始到相对结晶度为 70% 左右还能较好地符合 Avrami 模型, 当晶体进一步生长, 球晶界面相互接触, 出现二次结晶而偏离 Avrami 模型。从初始直线的斜率和截距可求出 Avrami 指数 n 和结晶速率常数 Z ; 根据式(3)对

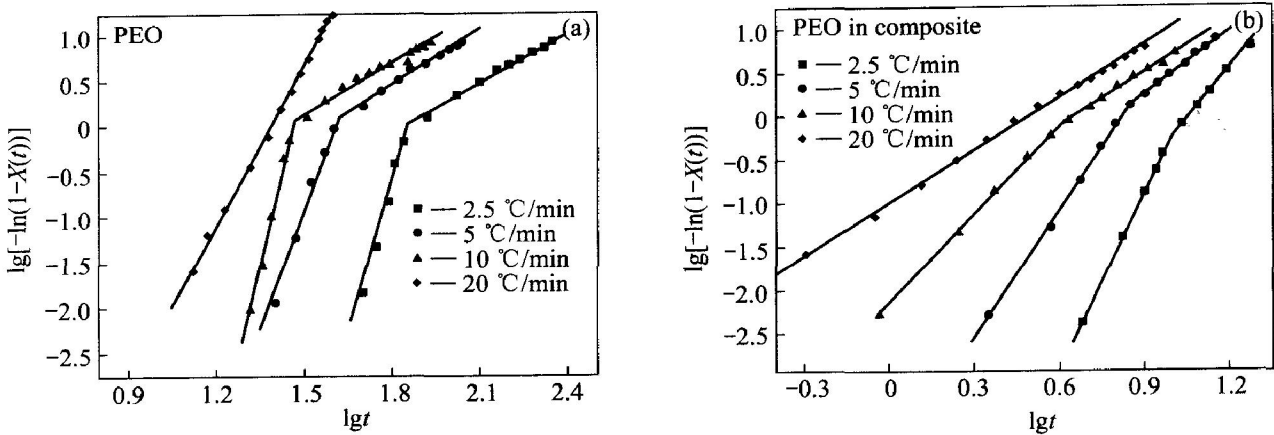


图 2 非等温结晶时 PEO(a) 和复合体系中 PEO(b) 的 $\lg[-\ln(1-X(t))]$ 与 $\lg t$ 关系图

Fig. 2 Plots of $\lg[-\ln(1-X(t))]$ vs $\lg t$ for non-isothermal crystallization of PEO(a) and PEO in composite(b) at different cooling rates

结晶速率常数进行修正; 根据式(4) 计算结晶半时间 $t^{1/2}$ 和结晶总速率 $\tau^{1/2}$, 各动力学参数值列于表 2。

表 2 PEO 和复合体系中 PEO 的非等温结晶动力学参数值

Table 2 Values of non-isothermal crystallization kinetics parameters for PEO and PEO in composite

Material	Φ ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)	n	Z_c/s^{-n}	$t^{1/2}/\text{s}$	$\tau^{1/2}/\text{s}^{-1}$
PEO	2.5	9.67	3.91×10^{-8}	72.18	0.014
	5	9.61	8.50×10^{-4}	40.57	0.025
	10	6.45	7.21×10^{-2}	29.74	0.034
	20	4.96	0.436	26.83	0.037
PEO in composite	2.5	5.51	6.14×10^{-3}	9.57	0.104
	5	4.95	0.154	6.11	0.164
	10	3.49	0.578	4.42	0.226
	20	2.66	0.814	4.01	0.249

Xu 等^[16]发现在非等温条件下, Avrami 指数反映聚合物一次结晶时的晶体生长维数, 而且 n 值越大, 晶体越完善。从表 2 中可知, 随冷却速率增加, n 值依次减小, 表明晶体的完善程度依次降低。在相同的冷却速率下, 复合体系中 PEO 的 n 值较小, 晶体的完善程度较低, 表明 LiClO_4 晶粒能有效地将 PEO 的结晶相转变成非晶相, 与 Kumar 等^[10]报道的结果一致。

由表 2 可知, 结晶速率常数 Z_c 和结晶速率 $\tau^{1/2}$ 随冷却速率的增加而增加。这是因为冷却速度大意

味着高的过冷度, 而高的过冷度给系统提供更大的能量, 加速了 PEO 分子链的扩散和折叠, 导致高的结晶速率常数和结晶速率。然而, 当冷却速率超过 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 之后, 冷却速率对结晶速率常数和结晶速率的影响明显减弱。结晶速率随冷却速率的变化趋势如图 3 所示。

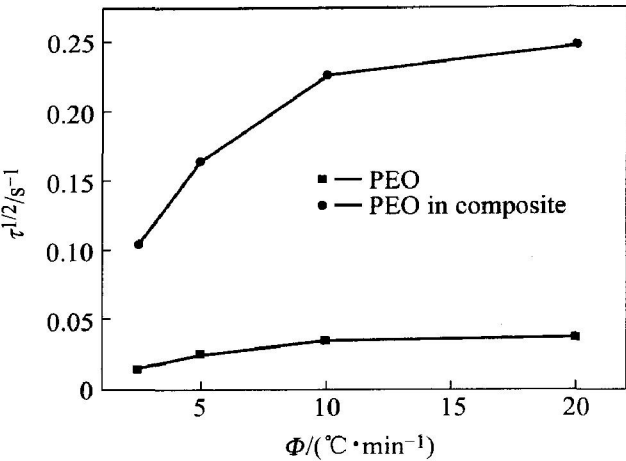


图 3 结晶速率随冷却速率变化关系图

Fig. 3 Graph of crystallization rate varying with cooling rate

从图 3 可知, 复合体系中 PEO 的结晶速率较大, 由于结晶半时间和结晶速率呈倒数关系, 即结晶速率越大; 结晶半时间越短, 所以在相同条件下, 复合体系中 PEO 的结晶时间较短。前已述及, 在复合体系中的 PEO 开始结晶之前, LiClO_4 已完全或部分结晶。因此, LiClO_4 晶粒增加了复合体系的熔融粘度, 随着温度的降低, PEO 的链段运动很快处于冻结状态, 缩短了 PEO 结晶时间。此外, 根

据聚合物的结晶形核机理^[12], LiClO₄ 晶粒可能充当 PEO 结晶时的形核剂, 这也是复合体系中 PEO 的结晶速率较大的原因之一。

3.3 一种结合 Avrami 和 Ozawa 方程的方法

在一系列相对结晶度下, PEO 和复合体系中 PEO 的 lg Φ 与 lgt 之间的关系如图 4 所示。

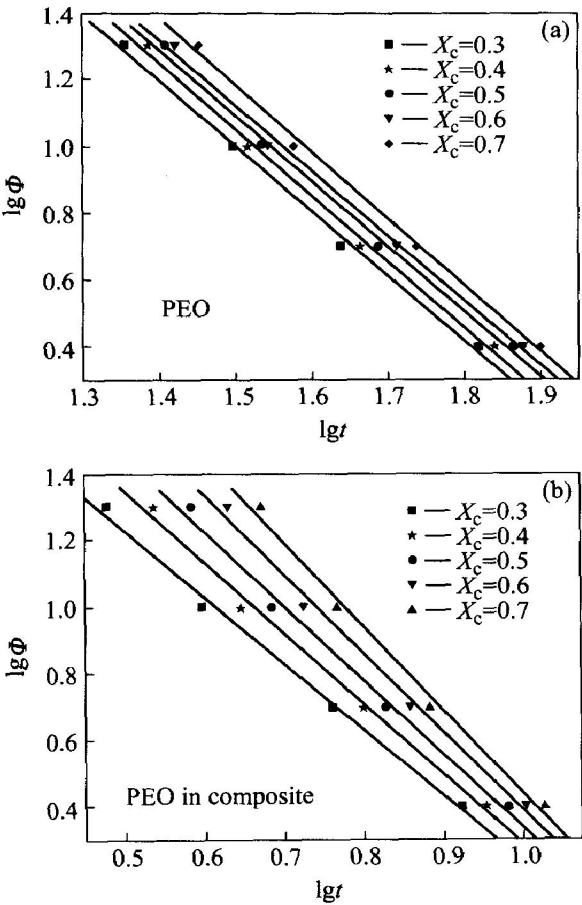


图 4 PEO(a) 和复合体系中 PEO(b) 非等温结晶时的 lg Φ 与 lgt 之间的关系图

Fig. 4 Plots of lg Φ vs lgt for PEO(a) and PEO in composite(b) under non-isothermal condition

从图 4 中可知, 实验点的线性关系较好, 说明在选定的冷却速率和相对结晶度下, 该方法适用于分析 PEO 和复合体系中 PEO 的非等温结晶动力学。相对结晶度在 0.3 到 0.7 之间时, 由图中直线的斜率及截距可分别求得的 $F(T)$ 和 a 值, 列于表 3。

前已述及, $F(T)$ 的物理意义是单位时间内达到某一相对结晶度必须选取的冷却速率值, 所以 $F(T)$ 值反映了结晶速率的大小, 即 $F(T)$ 值越大; 结晶速率越小^[14]。从表 3 中可知, 复合体系中 PEO 的 $F(T)$ 值较小, 其结晶速率较大, 和前面所得到

的结果一致。此外, 还说明要使二者在单位时间内达到相同的相对结晶度, PEO 体系需要更大的冷却速率。

表 3 PEO 和复合体系中 PEO 在不同相对结晶度下的动力学参数 $F(T)$ 与 a 值

Relative crystallinity / %	PEO		PEO in composite	
	$F(T) / (^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{n/m-1})$	a	$F(T) / (^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{n/m-1})$	a
30	3.93	1.95	2.23	2.00
40	4.03	1.99	2.41	2.13
50	4.04	1.96	2.57	2.24
60	4.06	1.94	2.75	2.37
70	4.18	1.99	2.96	2.52

随着相对结晶度的增加, 复合体系中 PEO 的 $F(T)$ 值增加的幅度较大, 表明冷却速率对复合体系中 PEO 的结晶影响更明显。这对于控制聚合物固体电解质的热处理条件有一定的指导作用。

5 结论

用 Jeziorny 方法分析的结果表明, 除冷却速率为 20 °C/min 外, PEO 在其余冷却速率下结晶时均出现了二次结晶现象。LiClO₄ 晶粒缩短了 PEO 的结晶时间, 使复合体系中 PEO 的结晶速率大于 PEO 体系; 但 PEO 体系结晶时形成的晶体更完善。LiClO₄ 微粒能有效地将 PEO 的结晶相转变成非晶相, 即 LiClO₄ 可有效地抑制 PEO 的结晶过程。用一种结合 Avrami 和 Ozawa 方程的方法分析结果表明, 为使二者在单位时间内达到同样的相对结晶度, PEO 体系需要更大的冷却速率。

REFERENCES

[1] 杨兰生, 单忠强, 邹建梅. 固态聚合物电解质[J]. 天津大学学报, 1995, 28(4): 503 - 507.
YANG Lan-sheng, SHAN Zhong-qiang, ZHOU Jian-mei. Solid polymer electrolyte[J]. Journal of Tianjing University, 1995, 28(4): 503 - 507.

[2] Kwang S J, Hee S M, Jong W K. Role of functional nano-sized inorganic fillers in poly(ethylene) oxide-based polymer electrolytes [J]. Journal of Power Sources, 2003, 117(1): 124 - 130.

- [3] 赵旭, 熊焕明, 陈接胜. 以 PEO 为基质的离子及导电聚合物电解质[J]. 无机化学学报, 2002, 18(1): 63 - 66.
- ZHAO Xu, XIONG Huanming, CHEN Jiesheng. Proton-conducting and ionic-conducting polymer electrolytes based on polyethylene oxide(PEO)[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2002, 18(1): 63 - 68.
- [4] Choi B K, Kim Y W. Thermal history effects on the ionic conductivity of PEO-salt electrolytes[J]. Mater Sci Eng B, 2004, B107(1): 244 - 250.
- [5] Jong W K, Kwang S J, Jae P L, et al. Electrochemical characteristics of two types of PEO-based composite electrolyte with functional SiO₂ [J]. Journal of Power Sources, 2003, 119 - 121(2): 415 - 421.
- [6] Chang H P, Dong W K, Jai P, et al. Electrochemical stability and conductivity enhancement of composite polymer electrolytes[J]. Solid State Ionics, 2003, 159(1): 111 - 119.
- [7] Wesley A H, Stefano P. Ionic conductivity in crystalline-amorphous polymer electrolytes-P(EO)₆: LiX phases[J]. Electrochemistry Communications, 2003, 5(2): 575 - 578.
- [8] Joykumar S, Mimani T, Patil K C, et al. Enhanced lithium-ion transport in PEG-based composite polymer electrolyte with Mn_{0.03}Zn_{0.97}Al₂O₄ nanoparticles[J]. Solid State Ionics, 2002, 154 - 155(1): 21 - 27.
- [9] Matsuo Y, Kuwano J. Ionic conductivity of poly(ethylene glycol)-LiCF₃SO₃-ultrafine SiO₂ composite electrolytes: effects of addition of the surfactant lithium dodecylsulfate[J]. Solid State Ionics, 1995, 79(1): 295 - 299.
- [10] Kumar B, Rodrigues J, Koka S. The crystalline to amorphous transition in PEO-based composite electrolytes: role of lithium salts[J]. Electrochimica Acta, 2002, 47(11): 4125 - 4131.
- [11] Avrami M. Kinetics of phase change(II)[J]. J Chem Phys, 1940, 8: 212 - 224.
- [12] 殷敬华, 莫志深. 现代高分子物理学[M]. 北京: 科学出版社, 2001. 102 - 120.
- YING Jing-hua, MO Zhi-sheng. Modern Polymeric Physics[M]. Beijing: Science Press, 2001. 102 - 120.
- [13] Supaphol P, Spruiell E. Isothermal melt and cold crystallization kinetics and subsequent melting behavior in syndiotactic polypropylene: a differential scanning calorimetry study[J]. Polymer, 1999, 42(2): 699 - 712.
- [14] Liu T X, Mo Z S, Zhang H F. Nonisothermal crystallization behavior of a novel poly(aryl ether ketone): PEDEKMK[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 67(5): 815 - 821.
- [15] Liu T X, Mo Z S, Zhang H F. Isothermal and non-isothermal melt crystallization kinetic behavior of poly(aryl ether biphenyl ether ketone ketone): PEDEKK[J]. Journal of Polymer Engineering, 1998, 18(4): 283 - 289.
- [16] Xu G X, Lin S A. Study on the non-isothermal crystallization kinetics of syndiotactic polystyrene(SPS)[J]. Polymeric Materials Science and Engineering, 1999, 15(2): 65 - 68.

(编辑 何学锋)