

·研究简报·

聚环氧乙烷球晶中同心环形纹的形成*

尹唯斯¹ 杨 琥^{1**} 程镭时^{1,2**}

(¹ 南京大学化学化工学院介观化学教育部重点实验室 南京 210093)

(² 华南理工大学材料学院高分子研究所 广州 510640)

关键词 同心环形纹, 聚环氧乙烷, 球晶

聚环氧乙烷(PEO)是一种易结晶的柔性高聚物,它形成的球晶比较大,易于观察,是研究高聚物结晶的常用材料^[1~3].有人发现 PEO 球晶在正交偏振片观察下呈现有明暗相间的同心圆环,并指出 PEO 球晶中的此圆环结构不是普通的消光,因为在非偏振光下此结构仍然存在^[4,5];并认为这种同心环形纹的出现与球晶阶梯式生长或螺旋式生长方式有关.本文作者利用偏光显微镜在观察 PEO 单个球晶的生长过程中,并未发现有这种同心环形纹的出现;为了进一步认识环形纹的形成原因,本文作者对 PEO 的结晶过程进行了全程跟踪观察,对同心环形纹的形成给予了一种解释.

1 实验

PEO(上海化学试剂采购供应站)分子量 6000,凝固点 54~60℃.

偏光显微镜是德国 Leica 公司生产的 DMLP 型透射光显微镜,附带 5、10、20、50 及 63 倍偏光物镜;配备有 Linkam 公司生产的 THMSE-600 型液晶型冷热台,温度控制范围为 -196~600℃;以及 JVC 彩色摄像头,最高摄像速度为 1 s/帧.

置 PEO 晶体薄片于正交偏光显微镜下,在氮气保护下,以 20 K/min 的升温速度升温至 100℃ 熔融恒温 3 min,然后以 10 K/min 降温速度降温至 20℃ 使之冷却结晶,在此过程中每隔一定时间拍摄一次.光源为白光,采用平行入射方式.本实验中采用了 1/4 波长补偿片,以便于试验观察.

2 讨论

图 1 为 PEO 球晶生长完全后在正交偏光显微镜下拍摄得到的照片图.从偏光显微镜数据处理软件中可测得球晶的平均直径约为 2000 μm,而

利用千分尺测得的样品厚度约为 4 μm 左右(实验前用千分尺测载玻片和盖玻片的厚度,实验后再测含有 PEO 膜的两玻片厚度,两厚度之差即样品的厚度),远小于球晶在偏光显微镜视野中的尺寸,这可认为晶片基本上是沿样品平面取向,即是盘状晶体或二维球晶.从图 1 中可以很清晰地看到在球晶径向上有许多同心环形纹存在.在实验过程中还发现,这些同心环形纹在去偏光的情况下依然存在,如图 2 所示,在去偏光及不同波长补偿片条件下,均观察到了环形纹现象.这一试验现象与文献[5]报道一致.

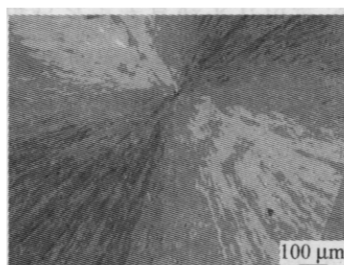
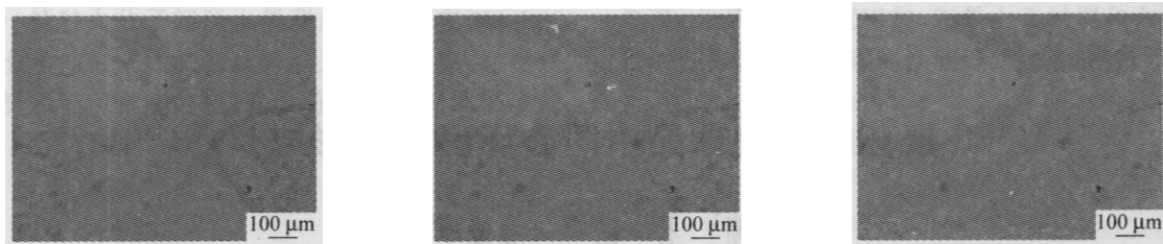


Fig. 1 The optical micrograph of a PEO spherulite(10 lens)

为了进一步研究这些环形纹的生长历程,作者在正交偏光显微镜下对 PEO 的结晶过程进行了全程摄像跟踪观察.图 3 描述了此环形纹的形成过程.有趣的是,在球晶生长初期,也就是球晶间还没有发生碰撞时,环形纹并没有出现,如图 3(a)所示;但是当球晶之间一旦发生接触,环形纹即出现了,如图 3(b)所示;并且这种环形纹首先出现在两球晶界面附近,然后随着球晶的进一步生长,环形纹垂直于径向生长并向球晶晶核推进,如图 3(c),(d)所示.

* 2003-03-10 收稿,2003-05-12 修稿;国家自然科学基金(基金号 20204004)及国家教育部博士点基金(基金号 2000028404)资助项目;

** 通讯联系人

(a) $\lambda/4$ plate for the condenser disc(b) λ plate for the condenser disc

(c) No plate for the condenser disc

Fig. 2 Optical micrographs of a PEO spherulite without polarizer and analyser(10 lens)

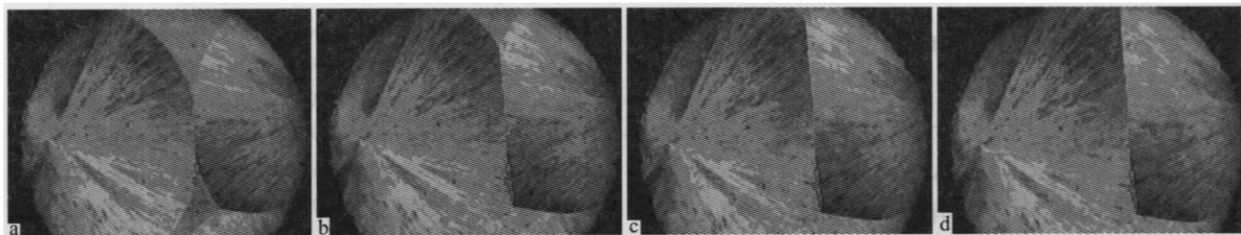


Fig. 3 The growth of the concentric banded stripe within poly(ethylene oxide) spherulites(5 lens)

通过对图 3 的分析,可以断定球晶中的同心环形纹是在球晶生长过程中,球晶间发生碰撞后出现的,可知此同心环形纹直接来源于生长着的球晶间的相互作用.在未受到其它球晶作用的单个球晶中并未发现有这种同心环形纹,可见单纯地认为环形纹是球晶台阶式或螺旋式生长造成的是不合适的.可以认为球晶在生长过程中球晶间发生碰撞时,接触面处产生一定的相互作用力,在这种相互作用力的协同作用下,使得球晶内部从

外向内产生周期性扭曲,从而出现了同心环形纹现象.

最后在尝试不同过冷程度条件下观察这一现象时,发现在低过冷程度下结晶时环形纹不易形成,而在较大过冷程度下环形纹现象明显,这说明环形纹的形成还与晶体生长的动力学过程有关.因此,可以认为同心环形纹的形成是一个非常复杂的过程,受诸多因素的影响,对于它的形成机理,还有待进一步研究.

REFERENCES

- 1 Kovacs A J, Gonthier A, Straupe C. J Polym Sci, Polym Symp, 1975, 50: 283 ~ 325
- 2 Cheng Z D, Bu H S, Wunderlich B. J Polym Sci, Polym Phys, 1988, 26: 1947 ~ 1964
- 3 Song Dandan(宋丹丹), Bu Haishan(卜海山), Yu Tongyin(于同隐). Acta Polym Sinica(高分子学报), 1993, 6(6): 698 ~ 706
- 4 Ding Jiandong(丁建东), Zhu Junxiang(朱军祥), Yang Yuliang(杨玉良). Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报), 1996, 17(2): 306 ~ 310
- 5 Ding Jiandong(丁建东), Zhu Junxiang(朱军祥), Yang Yuliang(杨玉良). Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报), 1996, 17(3): 498 ~ 499

FORMATION OF THE CONCENTRIC BANDED STRIPE WITHIN POLY(ETHYLENE OXIDE) SPHERULITES

YIN Weisi¹, YANG Hu¹, CHENG Rongshi^{1,2}

(¹ Key Laboratory for Mesoscopic Chemistry of Ministry of Education, College of Chem. & Chem. Eng., Nanjing University, Nanjing 210093)

(² College of Material Science and Engineering, Polymer Institute, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

Abstract A synchronization observation was carried out to investigate the growth of PEO spherulites by using a polarizing optical microscope in order to learn the phenomenon of concentric banded stripes occurred during the growth of PEO spherulites. It was found that the concentric banded stripe didn't come into being until at least two independent PEO-spherulites met each other, the formation of the concentric banded stripes were owing to the tortuosity of the spherulite after colliding with other spherulites.

Key words Concentric banded stripe, Poly(ethylene oxide), Spherulite