

分子链大尺度高度取向小尺度接近无规取向态的 无规聚苯乙烯*

宋锐 陈晶 高金贵 林辛 范庆荣**

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

摘要 在 T_g 以上 30°C 对无规聚苯乙烯(a-PS)薄膜进行了热拉伸,然后用各种实验方法测定的结果表明,该试样在红外二向色性,光学双折射及广角 X-光衍射(WAXD)方面表现出各向同性;但是在热膨胀、溶剂溶胀以及应力-应变行为方面表现出显著的各向异性.以上结果表明,该试样小区域基本上无取向,而各向异性的性质是和试样中存在的大区域取向相联系的.

关键词 无规聚苯乙烯,大区域取向,小区域取向

Slonimsky 等^[1~2]最早注意到区分大区域和小区域取向的概念,钱人元等^[3]对此进行了更深入的研究和阐述,指出当非晶态的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)在高于 T_g $20\sim 30^\circ\text{C}$ 的温度以较低的拉伸速度拉伸到一定的拉伸比时,分子链段的小区域取向由于弛豫时间较短基本上可以弛豫掉,而整个分子链的大尺度取向却来不及弛豫.此时从 WAXD,红外二向色性,声速法和光学双折射表明它处于各向同性,但在大尺度范围内分子链确是高度取向的,这从热收缩,热传导和应力-应变的各向异性以及扫描电镜的观察可以判断. Stein 等^[4]也有类似的报道.

钱人元等将这种在高于 T_g $20\sim 30^\circ\text{C}$ 的温度下,单轴拉伸时得到的处于大区域高度取向,小区域几乎完全无序的状态,简称为 GOLR(Global Orientation and Local Random)态.根据非晶态 PET 的研究结果,处于 GOLR 态的非晶态高分子材料具有特殊的性质,其弛豫行为更是表现出耐人寻味的规律.那么 GOLR 态是否是非晶态高分子材料的普遍现象, GOLR 态高分子材料的物理本质如何,回答这些问题,对于揭示高聚物取向的本质以及进一步研究大区域取向对材料物理性能的影响,无疑有着重要的意义.本文的工作即从典型的非晶态样品无规聚苯乙烯出发,通过在其 T_g 温度以上拉伸,获得 GOLR 态的样品,并以各种测试手段进行了表征和验证.

1 实验部分

1.1 试样制备

无规聚苯乙烯树脂由佳木斯合成材料厂提供,粘均分子量为 1.5×10^5 . 首先用热压

* 1996-12-10 收稿,1997-06-06 修稿;本文得到国家重大基础研究项目“高分子凝聚态的基本物理问题研究的资助”;** 通讯联系人

机在 160℃ 条件下制成厚度约为 0.1~0.15mm 的膜片,然后取中间均匀部位,裁成 $9 \times 9\text{cm}^2$ 的面积,放到东洋精机单双轴拉伸机的加热室中,在 130℃ 温度下预热 2~3min,然后两边自由幅(无夹持)单轴拉伸至 2.7 到 3.0 倍,拉伸速率为 $500\% \cdot \text{min}^{-1}$,裁取中间均匀部分进行测试。

1.2 样品的表征

1.2.1 红外二向色性的研究 使用 PE-2000 型傅立叶变换红外光谱仪,分辨率为 4cm^{-1} ,线栅起偏器,偏振效率为 0.99,硫酸二甘肼(TGS)为检偏器,扫描速度为 $0.2\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$,选取波数为 1028 和 2850cm^{-1} 两个谱带,计算各自的取向因子 $\langle P_2(\cos\theta) \rangle$ 。

测试用的薄膜系用上述树脂,配成重量比为 2.78% 的甲苯溶液,在洁净的玻璃板上成膜,揭掉后室温干燥,然后在真空烘箱中 100℃ 下处理 24h,膜厚 20~40 μm 。用自制的小型拉伸机在 130℃ 进行单轴拉伸,拉伸速率为 $98\% \cdot \text{min}^{-1}$,拉伸比为 2.7,之后室温冷却,作测试用。

1.2.2 声传播速度和声模量的测试 采用 SSY-1 型声速仪作有关测试,将单丝挂在声速仪(其声波频率为 1.33KHz)的声反射端和接收端之间,纤维下垂的一端悬挂一砝码使纤维拉紧。逐渐增加砝码的重量直至两个应力条件下所测得声速不变,即为对该样品适合的应力。分别读出接收端在 l_1 和 l_2 处的声传播时间 t_1 和 t_2 ,则此温度下纤维中的声速为 $v = l_2 - l_1 / t_2 - t_1$,其声模量为: $E_s = \rho v^2$ 。

1.2.3 光学双折射的测定 根据文献[5]提供的方法,使用 WZS-2 型阿贝折光仪,以肉桂油(n_D^{20} 为 1.590~1.610,上海同济大学产)为消光试剂,钠光灯(波长为 589nm)为单色光源,可以测得拉伸膜平行和垂直于拉伸方向的折射率,进而求得膜的双折射 Δn 。

1.2.4 WAXD 的测试 所有广角 X-光衍射(WAXD)的实验是在日本理学的 Dmax- γ A 衍射仪上进行的,40kV,25mA,采用 $\text{CuK}\alpha$ 辐射, Ni 滤波。实验的狭缝系统为 DS/RS/SS = $0.5^\circ/0.15\text{mm}/0.5^\circ$,方位角扫描速度为 $4^\circ \cdot \text{min}^{-1}$,扫描范围为 $0 \sim 180^\circ$ 。

1.2.5 热膨胀行为的测试 将 a-PS 膜片的均匀部分裁制成宽约为 0.5cm,长度为 7cm 的长条,放置于加热炉的中心位置,用空气介质加热。加热炉的内径为 10mm,长度为 160mm,用温度控制仪恒温至 $\pm 1^\circ\text{C}$,根据样品的原始长度和升温一定时间后的长度,可求得样品的热收缩和热伸长率。

1.2.6 溶胀行为的各向异性的测试 用读数显微镜(JXD-1 型,锦州光学仪器二厂)观察在试剂中浸泡一定时间后样品平行和垂直拉伸方向上的尺寸变化,试剂为乙醚/石油醚(体积比为 8:100)。

1.2.7 应力-应变行为的测定 膜片的拉伸在 Instron 1122 型拉伸机上进行,拉伸部位尺寸(长度 $\times$ 宽度 $\times$ 厚度) $20 \times 5 \times 0.08\text{mm}$,拉伸速率为 $1\% \cdot \text{min}^{-1}$,拉伸温度为 17.5℃。

2 结果与讨论

2.1 红外二向色性的研究

图 1 为测得的 a-PS 热拉膜平行和垂直拉伸方向的红外差谱图。根据文献[6,7]提供的 1028 和 2850 两个谱带的偏振角以及两谱带的吸光度,可以求得对应的取向因子。结果见表 1。

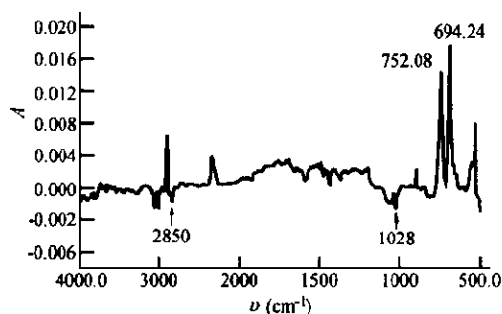


Fig. 1 Differential infrared spectra of atactic polystyrene stretched at 130°C to $\lambda = 2.7 \sim 3.0$

Table 1 The orientation function $\langle P_2(\cos\theta) \rangle$ calculated from IR dichroism of 1028 and 2850 cm^{-1} bands

Wave number(cm^{-1})	$\alpha_v(^{\circ})^*$	$A_{//}$	$A_{\perp}$	$R(A_{//}/A_{\perp})$	$\langle P_2(\cos\theta) \rangle$
1028	32	0.174	0.181	0.986	-0.008
2850	34	0.145	0.145	0.988	-0.008

* α_v : The angle between the chain axis and the transition moment

$$\langle P_2(\cos\theta) \rangle = \frac{(R-1)(R_0+2)}{(R+2)(R_0-1)} \quad R_0 = 2\cos^2\alpha_v$$

1028 表征的是苯环上 C—H 键的面内弯曲振动, 2850 表征的是 CH_2 对称伸缩振动。两个谱带不受构象变化的影响, 微观上可以用来作分子链总体取向的表征。由计算所得的取向因子可以判断, 试样中分子链基本上处于无规取向状态。

2.2 光学双折射的测定

对两个拉伸速率不同, 而其余拉伸条件基本相同的薄膜样品进行了双折射测试, 结果如表 2 所示。

Table 2 The birefringence values obtained for samples with different drawing rates

	Drawing rate($\% \text{ min}^{-1}$) [*]	$n_x(//)$	$n_y(\perp)$	$\Delta n(10^{-4})$
S-1	500	1.6032	1.6037	-5.0
S-2	98	1.5894	1.5892	-2.0

* The samples were drawn at 130°C, draw ratio was 2.7~3.0

由于光学双折射反映的是链段长度的小区域的平均取向情况, 因此从表中的数据 (10^{-4} 数量级) 可以判断, 两种样品的小区域基本上是各向同性的。

2.3 广角 X-光衍射的研究

从样品的衍射图上(图 2)用切线法找出 a-PS 非晶态弥散峰的峰值(约为 19.8°), 然后从 $0 \sim 180^{\circ}$ 作该衍射角的方位角扫描(图 3), 算得起伏程度小于统计误差(1.1%), 从而基本上可认为样品的小区域尺度上是各向同性同。

2.4 热膨胀行为的测定

图 4 和图 5 分别为样品在 T_g 附近温度时平行和垂直于拉伸两个方向上的热膨胀行

为.由图可以看到明显的热膨胀行为的各向异性.在平行方向上,样品的热膨胀为负值,且数值很大,这是由于在高于 T_g 时,大区域的弛豫所引起的收缩所致.而在垂直方向上,试样首先表现出热膨胀行为的增加,待发展到一定程度后,样品才开始表现出收缩,这是由于样品在单向两边自由幅拉伸时,垂直拉伸方向上也会有一定程度的取向造成的.另外,这些样品在 120℃,15min 处理后,测得的平行拉伸方向上的最大收缩率达 71%,也说明了大区域的取向程度是相当大的.

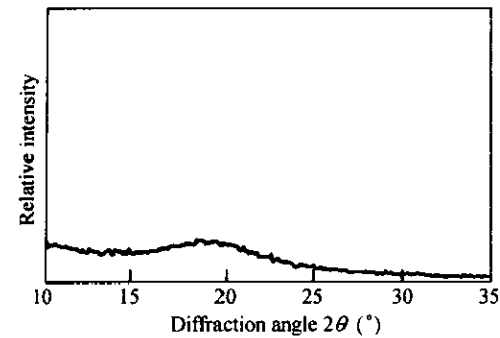


Fig.2 X-ray diffraction equatorial scan of stretched a-PS film

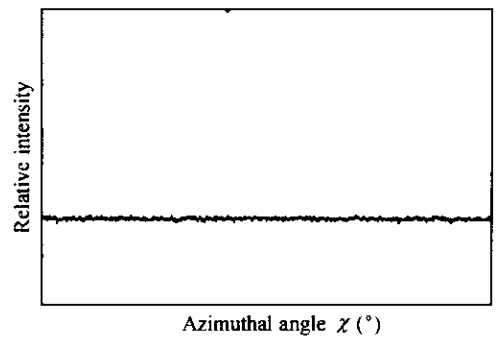


Fig.3 Orientation scan of the amorphous halo ($2\theta = 19.8^\circ$) for stretched a-PS film

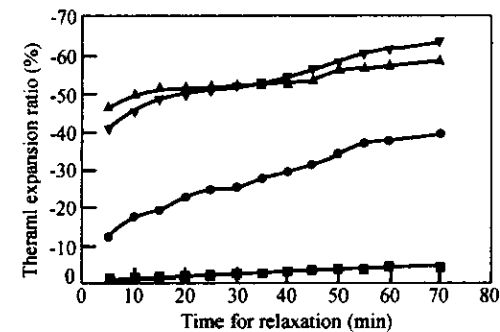


Fig.4 The thermal expansion in the draw direction (■)95℃;(●)100℃;(▲)115℃;(▼)110℃.

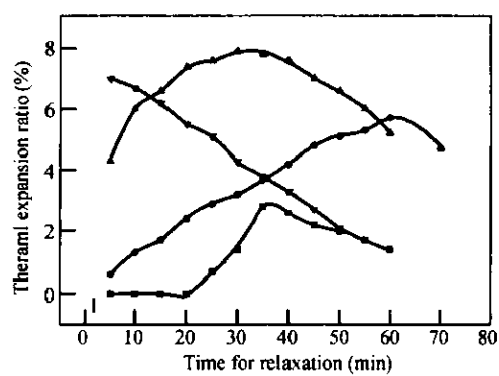


Fig.5 The thermal expansion in the transversal direction (■)95℃;(●)100℃;(▲)105℃;(▼)115℃

2.5 a-PS 热拉膜溶胀行为的测定

图 6 为 a-PS 膜样品在乙醚/石油醚混合液中的溶胀情况,可以看出,两个方向上的尺寸变化有很大的差异,平行方向上,溶胀率随时间而渐渐加大,但另一方向上溶胀率随时间的变化却很复杂.溶胀程度不及平行方向,试样长时间浸泡甚至会发生收缩.

2.6 a-PS 热拉膜应力-应变行为的测试

分别研究了平行和垂直拉伸方向热拉膜的拉伸力学性能,测试结果表明,在室温拉伸条件下,试样在两个方向上均呈现脆性断裂行为,但在两方向上的拉伸力学性能参数却有

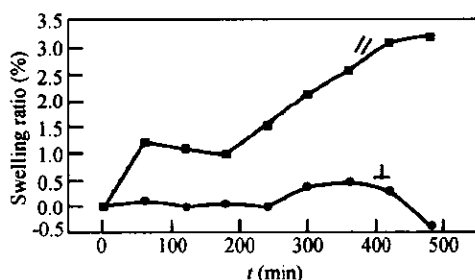


Fig. 6 Anisotropy of swelling behavior of a-PS drawn films

较大的差异. 平行拉伸方向上的断裂强度(σ_t , MPa), 初始模量(E_t , GPa)和断裂伸长率($\Delta\epsilon$, %)分别为 81.6, 1.64, 5.2; 垂直拉伸方向上的对应值为 19.1, 0.92, 2.2.

REFERENCES

- 1 Slonimsky G L. Polymer Bulletin, 1960, (1): 52~59
- 2 Kargin W A, Slonimsky G L. "Kratkiye Otscherki po Fiziko-Khimii Polimerov". Editedty, Moskva: Moscour Univ. 1960, 122~134
- 3 Qian R, He J, Zhu L. Makromol Chem, Rapid Commun, 1981, 2: 499~505
- 4 Hill A, Stein R S, Windle A H. Macromolecules, 1987, 20: 1720~1722
- 5 HU Shiru(胡世如), XU Mao(徐 懋). Chemistry Bulletin(化学通报), 1985, (3): 20~25
- 6 Jasse B, Koenig J L. J Polym Phys Edn, 1979, 17: 799~810
- 7 Lefebvre D, Jasse B. Polymer, 1983, 24: 1240~1244

THE STATE OF HIGH GLOBAL CHAIN ORIENTATION BUT NEARLY RANDOM SEGMENTAL ORIENTATION OF ATACTIC POLYSTYRENE

SONG Rui, CHEN Jing, GAO Jingui, LIN Xin, FANG Qingrong

(Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract The atactic polystyrene (a-PS) was slowly uni-axial stretched at temperature 30°C above its T_g . The resulting samples were characterized by a series of measurements. The results of IR dichroism, WAXD and optical birefringence all showed that in the segmental sense the samples were nearly isotropic, while the global orientation was remained, this can be indicated by the large elastic recovery of samples heated to temperatures above T_g . These samples showed large anisotropy in the solution swelling, the thermal expansion and stress-strain behavior.

Key words Orientation, Atactic Polystyrene, Uni-axially Drawn film