

· 研究简报 ·

间规聚苯乙烯同质多晶现象的研究*

卜文胜 李育英 何嘉松**

(中国科学院化学研究所分子科学中心工程塑料国家重点实验室 北京 100080)

关键词 间规聚苯乙烯, 同质多晶

间规聚苯乙烯(*s*PS)是由日本出光公司在1985年首先合成,由于其优良的耐热性(熔点高达270℃),立刻被认为有可能或为下一世纪最重要的工程塑料.独特的分子结构,使间规聚苯乙烯具有密度低、尺寸稳定、耐热性、耐溶剂性好等诸多优点,因而引起研究人员的广泛重视.同时,间规聚苯乙烯存在复杂的同质多晶现象,共有 α 、 β 、 γ 和 δ 四种晶型.以不同的条件从熔体结晶,间规聚苯乙烯可形成平面锯齿结构的 α 晶和 β 晶.其中, α 晶属六方晶系,晶胞参数为: $a = 2.63\text{nm}$, $c = 0.78\text{nm}$; β 晶是斜方晶,晶胞参数为: $a = 0.88\text{nm}$, $b = 2.63\text{nm}$, $c = 0.78\text{nm}$.

与传统的全同聚丙烯的同质多晶现象不同,间规聚苯乙烯的 α 晶和 β 晶均比较稳定,彼此不能转换.不同的晶态,将赋予间规聚苯乙烯不同的性能.目前,国际上已开始对间规聚苯乙烯同质多晶形成条件的研究. Guerra等^[1]率先研究了间规聚苯乙烯从熔体和玻璃态的结晶过程,认为熔融热历史和降温速率是影响间规聚苯乙烯晶型的关键.在完全消除热历史的情况下,缓慢的降温速率有利于 β 晶的形成;快速降温($>10^\circ\text{C}/\text{min}$)会得到 α 晶;降温速率适中,可得到 α 晶和 β 晶混合物.

本文对完全消除热历史的间规聚苯乙烯样品,用FTIR和广角X射线衍射表征晶型,研究了结晶温度对间规聚苯乙烯同质多晶现象的影响.

1 实验

间规聚苯乙烯由中科院化学所胡友良研究员提供,基本参数如表1.

先将间规聚苯乙烯制成约0.05mm厚的膜,上下用盖玻片夹好,在320℃的热台上保持5min,消除热历史.再迅速将样品转移到一定的温度硅油中等温结晶.结晶温度分别为150、170、185、200、215、230、250℃,结晶时间除250℃时为60min外,其它

温度时均为20min.

Table 1 Characteristics of materials used

Sample	$T_m(^{\circ}\text{C})$	M_w^a	M_w/M_n^a	Syndiotacticity ^b
<i>s</i> PS	267	9.6×10^4	4.6	97%

^a Measured by GPC

^b Measured by high resolution NMR

红外表征用Perkin-Elmer公司的FTIR2000型傅立叶红外光谱仪,扫描范围1300~850 cm^{-1} ,扫描次数10次.已有研究结果表明^[2],间规聚苯乙烯中 α 晶的特征谱带在902 cm^{-1} , β 晶的特征谱带在911 cm^{-1} ,906 cm^{-1} 是非晶谱带.特征谱带的强弱,可直观地反映样品中 α 晶和 β 晶含量的多少.

广角X射线衍射使用CuK α 辐射,Ni滤波,扫描范围(2θ) $5^\circ \sim 25^\circ$,扫描速率 $2^\circ/\text{min}$. β 晶的特征谱带为 $2\theta = 6.1^\circ, 12.2^\circ, 18.6^\circ$ 等, α 晶为 $2\theta = 6.7^\circ, 11.6^\circ$ 等^[1].其中,可用11.6°和12.2°的谱带强弱分别代表 α 晶和 β 晶含量的多少.

2 结果

图1是间规聚苯乙烯在不同温度下等温结晶后的红外光谱图.由图1可以看到,当结晶温度在250℃和230℃时,只有911 cm^{-1} 一条特征谱带,伴随906 cm^{-1} 有一个肩峰,表明仅有 β 晶形成;伴随结晶温度下降(215、200、185℃), α 晶的特征谱带902 cm^{-1} 开始出现,并且随结晶温度的降低,强度逐渐增强.与此同时, β 晶的特征谱带强度逐渐减弱.说明在此温度区间内等温结晶,得到的是 α 晶和 β 晶的混合物,且结晶温度的降低有利于 α 晶形成;当结晶温度降到170、150℃,仅有 α 晶的特征谱带902 cm^{-1} 出现.

为验证以上结果,用广角X射线衍射分别测试了150~250℃结晶的样品,得到与FTIR完全一致的结果^[3],图2示出了三个典型温度下的X射线

* 1999-09-08 收稿,2000-02-29 修稿; ** 通讯联系人

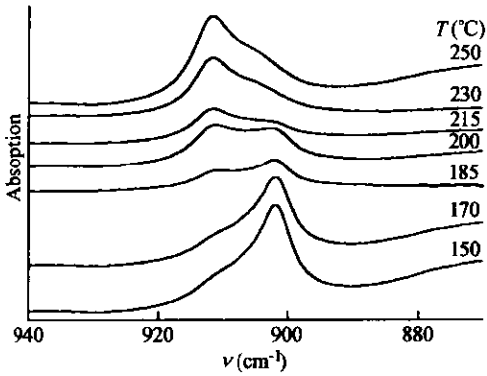


Fig. 1 FTIR spectra of sPS films crystallized at different temperatures, after quenching from melt to T_c .

衍射图.当结晶温度高于 230℃,仅有 β 晶的特征谱带出现 ($2\theta = 6.1^\circ, 12.2^\circ, 18.6^\circ$).而当结晶温度低于 170℃,则仅有 α 晶的特征谱带 ($2\theta = 6.7^\circ$ 、

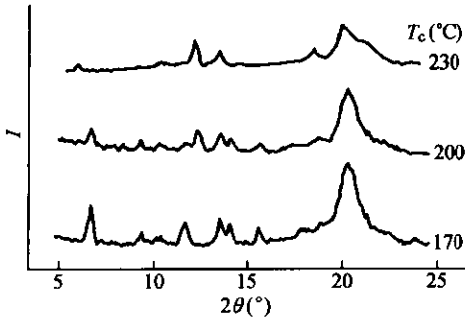


Fig. 2 X-ray diffraction patterns (CuK α) of sPS films crystallized at different temperatures.

11.6°) 出现.当结晶温度在 170~230℃ 之间,得到的是 α 晶和 β 晶的混合体.

以上结果表明,结晶温度是影响间规聚苯乙烯形成 α 晶或 β 晶的关键因素.只有当结晶温度高于 230℃,才能得到纯 β 晶;纯 α 晶只能在 170℃ 以下得到;当结晶温度在 170~230℃ 之间, α 晶和 β 晶共同存在,且随结晶温度的降低, α 晶的含量逐渐增加.

在以往的研究工作中,一般认为降温速率决定了间规聚苯乙烯形成 α 晶或 β 晶.而结晶温度对间规聚苯乙烯同质多晶现象的影响,至今无文献报道较少.我们认为结晶温度是决定间规聚苯乙烯形成 α 晶或 β 晶的关键,降温速率的影响则是通过影响间规聚苯乙烯在不同温度区间的结晶时间来实现的.间规聚苯乙烯熔融结晶时, β 晶可在较高温度下形成,因而在冷却过程中首先形成 β 晶.当降温速率较低时,在达到 230℃ 之前, β 晶有足够的时间达到最大结晶度.继续降温,达到 α 晶的结晶温度时,间规聚苯乙烯已无法再结晶.因此得到纯 β 晶的样品.当降温速率足够快时, β 晶几乎没有时间在高温结晶,在低温段仅有 α 晶形成.因此快速降温时,仅得到 α 晶的样品.降温速率适中时, β 晶在高温首先结晶,但又没有足够的时间达到最大结晶度,在低温段 α 晶仍能结晶.因此得到的样品中 α 晶和 β 晶共同存在.这和 Rosa 等^[4]的结果“ α 晶的含量随降温速率的增加而增加”是一致的.

REFERENCES

1 Guerra G, Vitagliano V M, De Rose C, Petraccone V, Corradini P. *Macromolecules*, 1990, 23: 1539~1544
2 Guerra G, Musto P, Karasz F, Macknight, W J. *Macromolecules*, 1990, 1991: 2111~2117
3 Bu W, Li Y, He J, Zeng J. *Macromolecules*, 1999, 32: 7224~7225
4 De Rosa C, Rapacciuolo M, Guerra G, Petraccone V, Corradini P. *Polymer*, 1992, 33: 1423~1428

STUDY ON POLYMORPHISM OF SYNDIOTACTIC POLYSTYRENE

BU Wensheng, LI Yuying, HE Jiasong

(*State Key Laboratory of Engineering Plastics, Center for Molecular Science, Institute of Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*)

Abstract The crystallization of the α - and β -form crystals of syndiotactic polystyrene (sPS) is determined by the crystallization temperature. Being crystallized at various temperatures from the melt, sPS forms the β form crystal at high temperatures above about 230°C, α form crystal at low temperatures below about 170°C and a mixture of the α and β form at intermediate temperatures. The effect of different cooling rates is considered in more details. Since the β form crystallizes at high temperature from the melt. It will first crystallize during cooling. At low cooling rates, the crystalline phase of the β form has almost reached the maximum crystallinity of the sample by cooling to 230°C. So even the temperature for the α form formation is reached, there is no more crystallizable sPS portion remaining for the α form formation. That is the reason why the β form is always obtained by cooling at a slow or moderate rate. If cooling rate is high enough that the β form has almost no time to crystallize at high temperature, only the α form can crystallize at low temperature. That is the reason why only the α form crystal is obtained under quenching conditions. It clearly indicates that the crystallization temperature is the intrinsic factor controlling the formation the α - and β -form crystals.

Key words Syndiotactic polystyrene, Polymorphism