

间规聚苯乙烯晶体结构的研究 ——等温结晶球晶形态及生成条件研究*

朱诚身 奚红静 何素芹**

(郑州大学材料工程系 郑州 450052)

摘 要 用偏光显微镜研究了 $200^{\circ}\text{C} \sim T_m$ 等温熔体结晶间规聚苯乙烯(*s*-PS)的球晶形态及其生成条件,发现 *s*-PS 共可生成八类球晶.在较低温度($T_c < 240^{\circ}\text{C}$)下,生成大量晶片排列疏散的羽毛状球晶;而 $T_c > 240^{\circ}\text{C}$ 时,生成大量晶片堆砌紧密的八瓣球晶及少量四瓣球晶;此外, 230°C 附近还有带螺旋消光环的正球晶和串晶生成.

关键词 间规聚苯乙烯,等温结晶,球晶形态

间规聚苯乙烯(*s*-PS)是一种较脆且极易结晶的高聚物,而以大球晶形态存在的 *s*-PS 更易具有性脆的缺点.因而研究 *s*-PS 球晶形态及大小与生成条件的关系对改善 *s*-PS 力学性能具有一定指导意义.间规聚苯乙烯(*s*-PS)是一种多晶型化合物,其熔体等温结晶时可生成具有平面锯齿形(TTTT)链构象的 α 、 β 两种晶型^[1-3],其中 α 晶型以六方堆积存在^[4],而 β 晶具有正交单元晶胞^[5].Woo^[6]和 Cimmino^[7]等通过研究均发现 *s*-PS 球晶的平均直径随等温结晶温度升高而减小, Woo 在 254°C 得到的直径为 $50\mu\text{m}$ 的球晶可明显看出其片晶结构^[6].但对于不同温度下熔体结晶的 *s*-PS 球晶形态尚未见系统研究.本文用偏光显微镜(PLM)系统观察了 $200^{\circ}\text{C} \sim T_m$ 范围等温熔体结晶 *s*-PS 的球晶形态,发现随结晶条件的不同,在以上温度范围内共可生成八类球晶.

1 实验部分

1.1 *s*-PS 样品来源

由中山大学高分子研究所提供用 Me_5CpTi , (OBz)₃/MAO 催化剂合成. $M_n = 40.7 \times 10^5$, 间规度 97.4%. $T_m = 275.1^{\circ}\text{C}$ (DSC), 熔程为 $264.7 \sim 282.2^{\circ}\text{C}$.

1.2 PLM 样品的制备

将 *s*-PS 样品置载玻片上在 305°C 热台上加热并保持 5min 至完全熔融,迅速移至另一预定温度的结晶炉上,恒温 20min 后取出在空气中冷却.

结晶炉与热台控温精度为 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$. 结晶好的各样品在新天 XP3C 型 PLM 下观察球晶形态并拍照. 照片边线均与偏光方向平行.

2 结果与讨论

球晶是高聚物结晶的一种最常见的特征形式.当结晶性高聚物熔体冷却结晶时,多倾向于生成这种较复杂的晶体.在偏光显微镜(PLM)下可观察到不同种类的高聚物球晶.一般球晶在 PLM 下多呈黑十字消光图形,若黑十字与起、检偏振动方向平行,为正常球晶;若与之交 45° ,为所谓变态球晶.若球晶中链带或晶片沿径向呈放射状排列,称之为放射状球晶;若除黑十字外,还有许多同心消光圈或锯齿形消光图形,为环状(或螺旋状)球晶.根据球晶双折射的不同可确定球晶的正负光性:加入一级红补色器用 PLM 观察,每个球晶沿起、检偏振光方向被分为四个象限,若 1、3 象限为蓝色,2、4 象限为黄色,为正光性球晶,即沿半径方向的折射率大于切线方向的折射率,其 $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp} > 0$;反之为负光性球晶,若各象限蓝、黄优势不明显,则为混合光性球晶^[8].

根据 PLM 观察的 *s*-PS 球晶形态及光性,可将其分为八种类型.

2.1 正光性羽毛状球晶

在 $220 \sim 230^{\circ}\text{C}$ 的较低温度范围内,可得到正光性羽毛状球晶.其双折射比较明显,但没有明显的黑十字消光,从球晶中心向周围呈羽毛状发散,

* 2000-03-30 收稿,2000-06-30 修稿;中科院高分子物理开放实验室基金及郑州大学科研基金资助项目; ** 通讯联系人

整个球晶没有明显边界,可清晰看到晶片沿晶核向四周的分叉生长,长成的各晶束绕晶核排列松

散,是不完善和不成熟的球晶.图 1 为 225℃ 等温结晶时处于不同生长阶段的正光性羽毛状球晶.

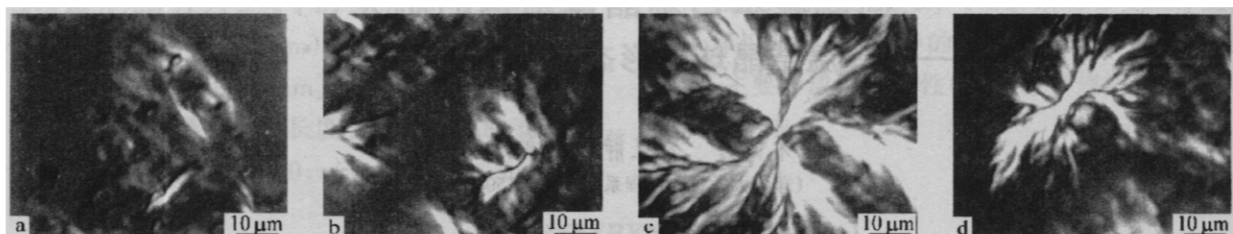


Fig. 1 Photographs of growing process of positive feathered spherulite

由图 1 可以看出,此类球晶中晶束沿晶核的松散排列与一般球晶生长阶段的小角度分叉明显不同.究其原因,可能是 *s*-PS 熔体在此温度下流动性太差,过短和结构不规整链在生长的晶片附近浓集,使相邻生长晶片分叉,造成形成的晶束沿晶核排列疏散.

2.2 螺旋晶

在较低结晶温度(225~230℃)下,*s*-PS 除生成如 1 中所述的无明显十字消光正光性羽毛状球晶外,还可生成双折射十分明显且带螺旋消光纹的螺旋晶,如图 2 所示.从图中可看到各球晶螺旋消光环的螺距大致相等,加一级红补色器观察发现其光性为正.

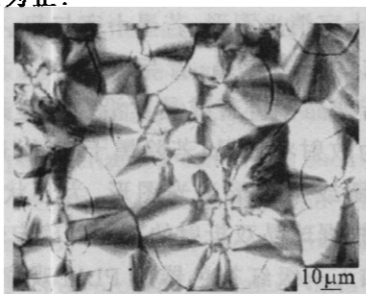


Fig. 2 Photograph of four-sectional spherulite of *s*-PS with the helical matting ring

从图中还可发现,在大量螺旋晶之间还无规分布着一些正光性羽毛状球晶,且两种球晶大小相近,这说明二种球晶的生长是相互独立的,且生长速率大致相等.由于熔体结晶所得 *s*-PS 为 α 、 β 两晶型的混合物^[3],二者可能各自对应于 *s*-PS 的不同晶型(α 或 β 晶型),也可能是在分子链规整度较高和分子量分布窄的地方生成双折射明显、结构规整的螺旋晶;而在短分子链及结构不规整链浓集处则生成结构疏散的羽毛状晶.

2.3 串晶

图 3 是 *s*-PS 在 230℃ 等温熔体结晶所形成的串晶,其轴向长度达 500 μm ,而径向长度则为 30 μm 左右.这是由于作为串晶脊纤维的纤维状晶分子链的取向是平行于纤维轴的,其长度(即串晶轴向长度)不受分子链平均长度的限制,而径向宽度则由附生片晶大小决定,因附生片晶的大小仅在 μm 级^[9],故径向长度远小于轴向长度.

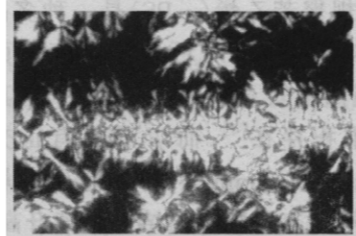


Fig. 3 Photograph of *s*-PS shish-kebab obtained by melt crystallization at 230℃ ($\times 140$)

2.4 混合光性羽毛状球晶

随结晶温度升高,在 230℃ 以上形成的羽毛状球晶不再为明显的正光性,而是混合光性羽毛状球晶,加一级红补色器用 PLM 观察,各象限黄蓝优势不明显,如图 4 所示,球晶直径可达 60 μm 以上.

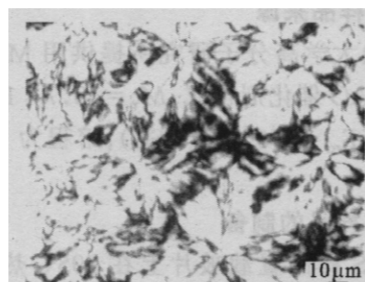


Fig. 4 Polarized optical micrograph of *s*-PS crystallized at 245℃ for 20min

2.5 混合光性四瓣球晶

当结晶温度达 260°C 以上时可生成混合光性四瓣球晶,如图 5 所示.球晶的十字消光比较明显,加一级红补色器观察,发现其为混光性球晶,各象限均为黄蓝混合.但仔细观察可发现其一、三象限中心为黄色,边缘为蓝色;二、四象限则反之,中心为蓝色,边缘为黄.而且整个球晶呈圆形,形状规整,生长较为完善.

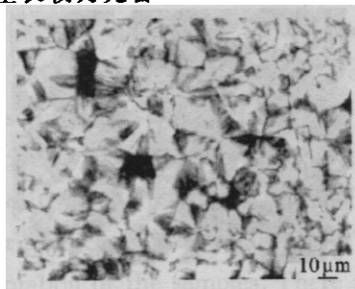


Fig. 5 Polarized optical micrograph of *s*-PS crystallized at 270°C for 20 min

通过与一、二类球晶的对比,可知三者存在一定联系.当结晶温度较低时,高聚物熔体流动性差,过短和结构不规整链以附近的晶核为中心生长,就形成如图 1 中所述晶片排列疏散的正光性羽毛状晶,随结晶温度的升高,熔体流动性增加,倾向生成混合光性羽毛状晶.当结晶温度接近于熔点时,更高的结晶温度利于分子链充分规整排列,从而生成结构规整晶片排列紧密的球晶.

2.6 八瓣球晶

一般球晶在 PLM 下观察,由于黑十字消光

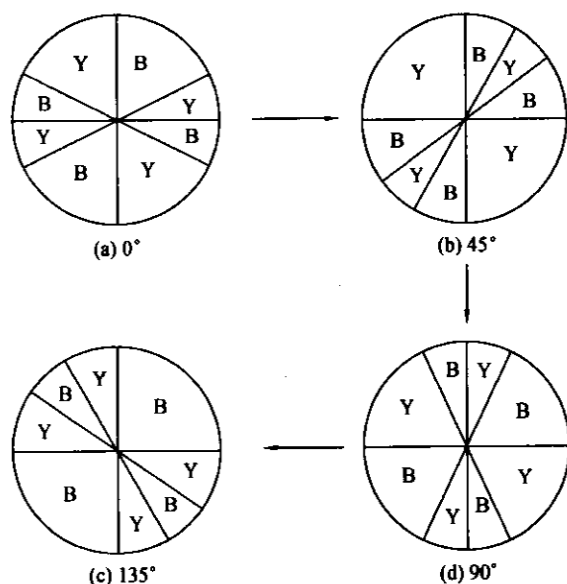


Fig. 6 The mode of four kinds of eight-sectional spherulites of *s*-PS

的存在,多呈四叶瓣形.但 *s*-PS 在较高温度 ($240^{\circ}\text{C} \sim T_m$) 下结晶,大量形成的却是八瓣球晶,即黑色消光臂把球晶分成八瓣,其中四瓣大四瓣小,瓣间界限规整清晰.用加一级红补色器的 PLM 观察,发现八瓣为黄-蓝-黄交替,如图 7 所示.根据各瓣大小及黄蓝分布,可将八瓣球晶分为如图 6 所示的四种类型.各类型随机出现,在八瓣球晶中所占比例大致相等.

为了进一步研究八瓣球晶各瓣大小及黄蓝分布,对同一八瓣球晶在加一级红补色器的 PLM 下进行旋转观察,如图 7(a)~(e) 所示.结果表明,八瓣球晶具有半径不等效性,之所以出现各瓣大小及黄蓝分布的不同,是由于各球晶相对于偏振光处于不同的角度,即图 6 所示的各类球晶实际上是八瓣球晶处在不同角度(相对于偏振光)时所致,(a)、(b)、(c)、(d) 各类型所对应的旋转观察角度已在图 6 上标出.

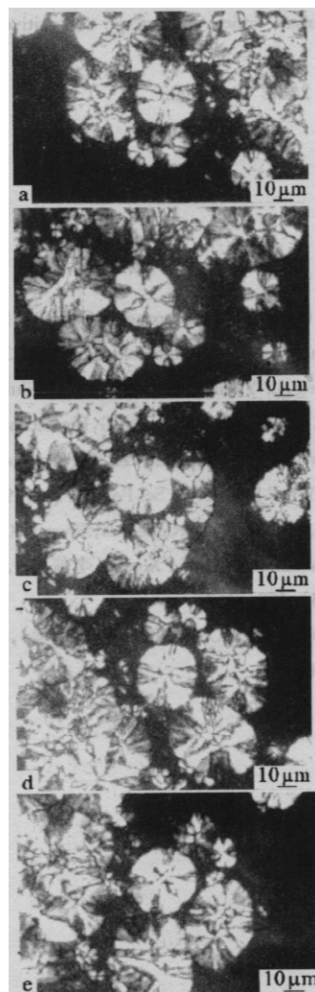


Fig. 7 Rotating observation of eight-sectional spherulite a) 0° ; b) 45° ; c) 90° ; d) 135° ; e) 180°

从图 6 中可以看出,四个象限虽然多有黄蓝两瓣,但总的来说总是在一、三象限蓝瓣所占比例大,二、四象限黄瓣所占比例大.据此可以推测八瓣球晶与四瓣正球晶存在某种联系,可能是成核及生长初期结构相同,在某个中间步骤上出现差别导致形成不同的形态.

2.7 四瓣正球晶

研究发现,在 $240^{\circ}\text{C} \sim T_m$ 之间, s -SP 除形成大量八瓣球晶外,还可产生极少量四瓣正球晶,如图 8 所示.



Fig. 8 Polarized optical micrograph of positive four-sectional spherulite
Crystallized at 255°C for 20 min

2.8 四瓣负球晶

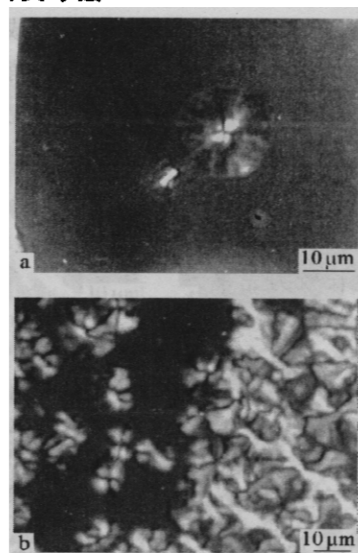


Fig. 9 Polarized optical micrographs of negative four-sectional spherulite

在 $250^{\circ}\text{C} \sim T_m$ 下 s -PS 除生成大量八瓣球晶和少量四瓣球晶外,还产生个别的四瓣负球晶,如图 9(a)、(b)分别为带混光性环和不带混光性环的四瓣负球晶.

REFERENCES

- De Rosa C, Guerra G, Petraccone V, Corradini P. *Polym J*, 1991, 12: 1435~1442
- Ya Sen Sun, Woo E M. *Macromolecules*, 1999, 32: 7836~7844
- Bu Wensheng, Li Yuying, He Jiasong, Zeng Jijun. *Macromolecules*, 1999, 32: 7224~7225
- De Rosa C, Rapacciuolo M, Guerra G, Petraccone V, Corradini P. *Polymer*, 1992, 33: 1423~1428
- Guerra G, Vitagliano V M, De Rosa C, Petraccone V, Corradini P. *Macromolecules*, 1990, 23: 1539~1544
- Woo E M, Wu F S. *J Polym Sci-Polym Phys*, 1998, 36: 2725~2735
- Cimmino S, Di Pace E, Martuscelli E, Silvestre C. *Polymer*, 1991, 32: 1080~1083
- Zhu Chengshen(朱诚身), Li Xiudao(李修道), Li Huaguang(李华光), Yang Guiping(杨桂萍). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1992, (4): 457~463
- He Manjun(何曼君), Chen Weixiao(陈维孝), Dong Xixia(董西侠). *Polymer Physics(高分子物理)*. Shanghai: Fudan University Press, 1994. 50

STUDY ON SPHERULITE MORPHOLOGY OF SYNDIOTACTIC POLYSTYRENE AND ITS FORMATION CONDITIONS IN ISOTHERMAL CRYSTALLIZATION

ZHU Chengshen, DOU Hongjing, HE Suqin

(Department of material Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052)

Abstract The spherulite morphology of syndiotactic polystyrene and the formation condition in isothermal crystallization have been studied by the polarizing microscope. There are eight kinds of spherulite formed as crystalline temperature (T_c) changed from 200°C to T_m . The spherulite is feathered and the lamellae structure is bulking as T_c lower than 240°C. The feathered spherulite is positive as 230°C > T_c > 220°C and becomes optically positive-negative mixed as 240°C > T_c > 230°C. In addition, the shish-kebab and four-sectional positive spherulite with a helical matting ring can form when crystallized isothermally near 230°C. Most spherulites crystallized at T_c > 240°C are eight-sectional, the distribution of the eight sections varies with the rotation of the samples. There are also very few Four-sectional positive and negative spherulites which coexist with the eight-sectional spherulites as T_c > 240°C and T_c > 250°C, respectively.

Key words Syndiotactic polystyrene, Spherulite morphology, Isothermal crystallization