

光学解偏振法测定高聚物的结晶速度*

徐振淼 陈寿羲

(中国科学院化学研究所)

摘 要

制成了光学解偏振法测定高聚物结晶过程的仪器。测试了聚丙烯、尼龙6等几种试样。本方法的优点是:样品用量少,测试温度范围宽,可以测定较快的结晶过程。由于设计了透射光强度自动控制电路,实验结果可靠,重复性好,并能自动记录。

高聚物的结晶过程是合成纤维和塑料加工成型过程中的一个重要环节,是直接影响纤维和塑料制品使用性能的一项主要因素。

测定高聚物结晶速度的方法很多。原理都是基于测定伴随结晶过程所发生的热力学、物理或力学性质的变化。最常用的是膨胀计法。这是经典的方法,结果比较准确可靠。但是由于实验系统的热容量大,不能用来测定速度较快的结晶过程。

光学解偏振法是根据高聚物结晶具有双折射性质,即置于正交偏振镜之间的高聚物样品,当熔体结晶生长时所产生的解偏振光强度变化的原理建立的。该法最初是以偏光显微镜法测定高聚物球晶径向生长速度的实验装置为基础,将摄影装置换成光电接收元件改装而成^[1,2]。这种装置的缺点是视野小,样品的不均匀性往往使试验的重复性变差,而且高温显微镜不适于生产单位广泛采用。近年来有报道不使用偏光显微镜的实验装置来测定高聚物结晶速度的工作^[3]。本工作是研制简单易行的光学解偏振法测定高聚物结晶速度的仪器。经实验证明,仪器性能良好,操作简便。与膨胀计法相比,它具有试样用量少,热容量小,热平衡时间短,重复性好以及可以自动记录等优点,可以大大提高工作效率。

实验装置及原理

整个仪器由熔化炉、结晶浴、解偏振光检测系统和透射光强度补偿电路等四部分组成。图1是原理图。

熔化炉的温度控制范围和精度为室温至 $350^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$,应根据不同高聚物材料选定不同的熔融温度,以完全消除样品的结晶历史。

结晶浴以硅油为加热介质,温度控制范围和精度为室温至 $250^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 。

解偏振光检测系统由光源(6伏,15瓦灯泡),透镜组,起偏镜,检偏镜,光电倍增管1以及记录仪组成。透镜组用于产生平行光,经起偏镜后变为平面偏振光,穿过检偏镜的光

* 1978年7月15日收到。

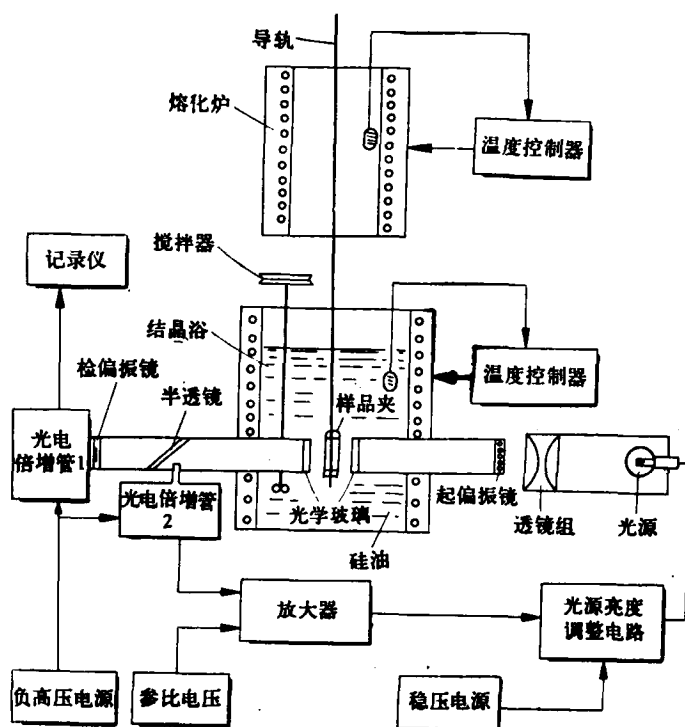


图 1 光学解偏振法测定高聚物结晶过程仪器图原理

线照射在光电倍增管 1 上,所产生的光电流信号由记录仪记出。仪器在使用前应首先缓缓转动起偏镜使记录仪示出的光电流信号为最小,这时起偏镜与检偏镜的振动平面互相垂直,即处于完全消光的位置。高聚物熔体呈光学各向同性,当样品熔融后移入结晶浴时并不立刻产生解偏振光。但当结晶生长后,由于高聚物晶体呈光学各向异性,因而产生解偏振光。随着结晶过程进行,样品的结晶度逐渐增高,解偏振光强度也随之增强。这一过程由记录仪记出,即得一等温结晶曲线。

高聚物晶区和非晶区具有不同的折光指数,因而在晶区与熔体界面上有散射光产生,随着结晶过程的进行,晶区不断增加,散射光强度也不断增加,样品的透明度不断下降。这样,当光源亮度不变时,透射过样品的光强度不断减弱,直接影响了实验结果的可靠性。为了消除散射光带来的影响,设计了透射光强度的补偿装置。它由图 1 中的半透镜,光电倍增管 2,参比电压、放大器、光源亮度调整电路组成。图 2 是补偿装置的电路原理图。电池 E 和电位器 R_1 构成参比电压电路,可以提供 0—1.5 伏的参比电压。固体电路 8FC1 组成增益为 -40 分贝的线性放大电路。晶体管 BG1、BG2、BG3 连结成复合管与电源串联构成光源亮度调整电路,用 WYJ-9A 型晶体管稳压电源供电。补偿装置的工作原理是:透射过样品的光线由半透镜反射出一部分(约 4%),照射在光电倍增管 2 上,于是在其负载电阻 R_1 上产生一个与透射过样品的光强度成比例的电压信号,经电阻 R_2 送入 8FC1 的输入端 1,参比电压经电阻 R_3 送入 8FC1 的输入端 2。当 R_1 上的电压与参比电压不相等时,偏差信号由放大器放大后在 8FC1 的输出端 5 输出,并经电阻 R_4 送入复合管

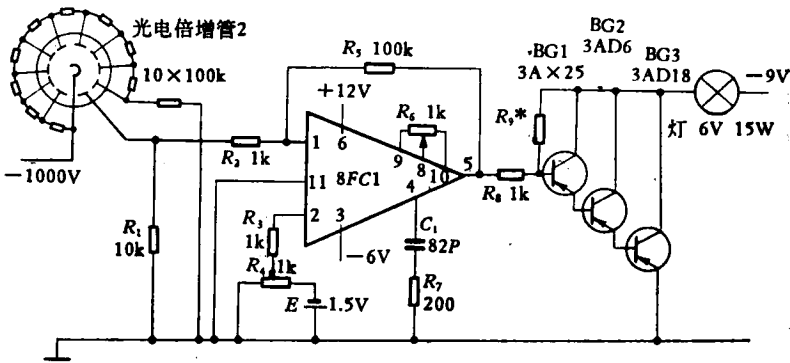


图 2 透射光补偿电路原理图

的基极,以控制光源迴路的电流,从而改变光源亮度、透射光强度以及电阻 R_1 上的电压,直至 R_1 上的电压与参比电压相等,偏差信号消失。当样品结晶生长,散射光增强,即透过样品的光减弱时, R_1 上的电压小于参比电压,该偏差信号经放大后控制光源迴路电流增强,使在 R_1 上所产生的电压恢复到与参比电压相等,这样就保证了结晶过程中自始至终保持透射过样品的光强度为一恒定值,从而消除了散射光的影响。改变参比电压大小,可以调整透射过样品的光强度。试验前应调节参比电压使光源亮度暗一些,给予透射光强度补偿电路留有适当范围的调节量,以保证实验过程中光源的工作电压不超过其额定值。实验证明,透射光强度补偿电路工作稳定可靠,响应迅速,从而提高了实验结果的可靠性。

与膨胀计法同样道理,光学解偏振法所能测定的最快结晶速度的范围也受系统热平衡时间的限制。为了测定系统的热平衡时间,于样品中埋入一直径为 0.1 毫米的铜-康铜热电偶,以观察样品从熔化温度至结晶浴温度的变化。结果表明,样品从熔化温度达到结晶浴温度所需的时间为 40 秒,所以在数据处理上以样品移入结晶浴之后 40 秒做为结晶诱导期的起点。

实验和结果

本仪器所用样品为一块厚度 0.1 毫米,直径 10 毫米的薄膜。如样品为块状或颗粒状应先在高于熔点温度下熔化压制成薄膜状,充分干燥后,保存在干燥器中待用。实验时取一直径约 10 毫米大小的薄膜夹持在二块厚度为 0.14 毫米的盖玻片之间,并将它们放入样品夹中。样品夹放入轨道后可以上下滑动。首先将样品移入已控制在一定温度的熔化炉中,熔化一定时间后,迅速移入已控制在一定温度的结晶浴中结晶。随着结晶过程的进行,解偏振光强度不断增大,在记录仪上即划出一条等温结晶曲线,如图 3。

我们用本仪器测定了全同立构聚丙烯(粘均

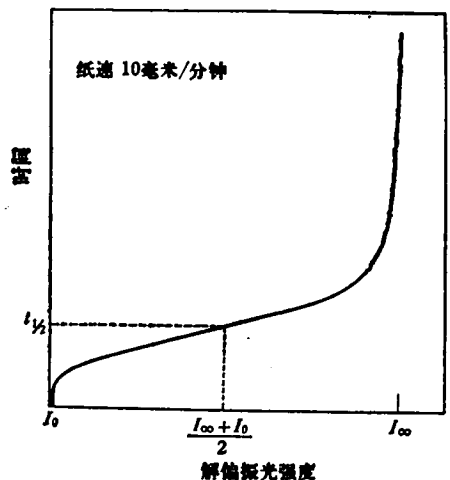


图 3 全同立构聚丙烯 124.9℃ 的等温结晶曲线

分子量为 13 万), 水解聚合尼龙 6 (95% 硫酸, 特性粘数 2.68) 和碱催化聚合尼龙 6 (95% 硫酸, 特性粘数 2.66) 的结晶过程。样品熔化温度和熔化时间的选择很重要, 熔化温度过高或熔化时间过长, 样品容易降解; 反之, 容易造成晶粒熔化不完全, 这两种情况都会造成实验结果不准确及重复性不好。我们选用的熔化条件为: 全同立构聚丙烯熔化温度 280℃, 熔化时间 30 秒。尼龙 6 熔化温度 300℃, 熔化时间 30 秒。

与膨胀计法相似, 光学解偏振法的实验结果也用 Avrami 方程解析, 求出各结晶参数。

$$\frac{X_c}{X_\infty} = 1 - \exp(-kt^n)$$

式中 X_c 是 t 时刻的结晶相重量分数, 即 t 时刻的结晶度, X_∞ 是结晶过程终了时的结晶度, t 为时间, k 为结晶速度常数, n 为与成核及生长机理有关的指数。

$$\text{膨胀计法: } \frac{X_c}{X_\infty} = (V_0 - V_t)/(V_0 - V_\infty)$$

式中 V_0 , V_t 和 V_∞ 分别表示结晶开始, 结晶到 t 时刻以及结晶终了时样品的比容。

$$\text{光学解偏振法: } X_c/X_\infty = (I_0 - I_t)/(I_0 - I_\infty)$$

式中 I_0 , I_t 和 I_∞ 分别表示结晶开始, 结晶到 t 时刻和结晶终了时的解偏振光强度。

高聚物链段松弛时间范围很宽, 完成结晶所需的时间往往很长, 以致在实验上难以确定。所以常采用结晶过程进行到一半所需时间的倒数 ($1/t_{1/2}$) 作为表征高聚物结晶速度的参数。结晶半时间 $t_{1/2}$ 可以很方便地在实验结果曲线上求得。全同立构聚丙烯在不同结晶温度下的结晶半时间的倒数 ($1/t_{1/2}$) 对温度作图所得曲线如图 4。

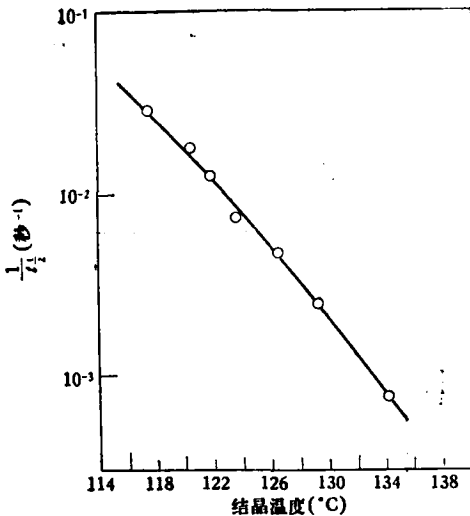


图 4 全同立构聚丙烯等温结晶速度与温度的关系

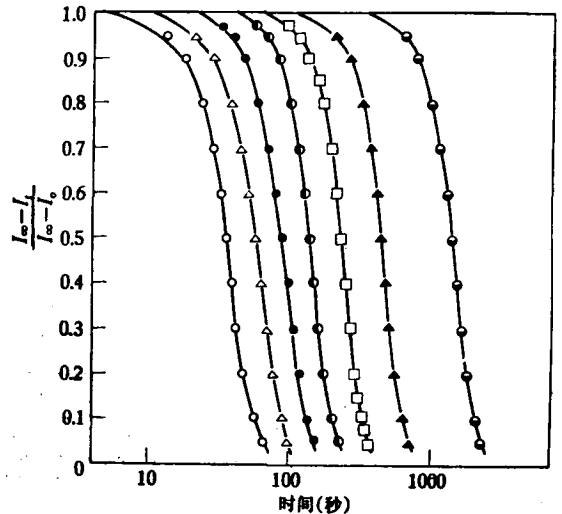


图 5 全同立构聚丙烯在不同温度下的等温结晶曲线

○117.4℃; △120.4℃; ●121.6℃; ●123.4℃;
□126.6℃; ▲129.0℃; ○133.9℃。

膨胀计法测定高聚物结晶过程的大量实验表明, 高聚物的结晶过程大致符合 Avrami 方程。如以不同温度的 $(1 - \frac{X_c}{X_\infty})$ 对 $\log t$ 作图则得一组反 S 形曲线, 其中各条曲线沿

$\log t$ 座标平移具有完全重叠的性质。图 5 是用本仪器测定全同立构聚丙烯的 $\frac{I_{\infty} - I_t}{I_{\infty} - I_0}$ 对 $\log t$ 作图的一组曲线, 可以看出

出这一组曲线沿 $\log t$ 座标平移具有很好的重叠性。

图 6 示出了水解聚合尼龙 6 和碱催化聚合尼龙 6 的等温结晶曲线。比较这两种样品的结晶过程可以看出, 同一组中的曲线平移可以重叠, 而不同组的曲线不能重叠。表明虽然两者 $1/t_{1/2}$ 与温度的关系无明显差异, 但结晶过程的机理有所不同, 这证明本仪器能够灵敏反映出结晶过程中的细微差别。

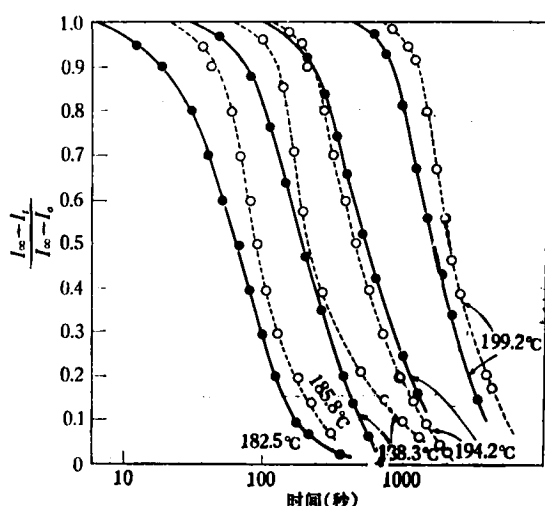


图 6 水解聚合(实线)和碱催化聚合(虚线)尼龙 6 等温结晶过程的比较

如以不同结晶温度的 $\log \left(\ln \frac{X_{\infty}}{X_{\infty} - X_c} \right)$ 对 $\log t$ 作图, 则得一组直线, 其斜率即为 Avrami

指数 n 的值。图 7 是用本仪器测定全同立构聚丙烯的 $\log \left(\ln \frac{I_{\infty} - I_0}{I_{\infty} - I_t} \right)$ 对 $\log t$ 作图, 图中直线的斜率约为 3, 与通常用膨胀计法测定的结果大致相符。但是由于本方法是通过测定解偏振光强度来反映结晶过程, 它具有一定的复杂性^[4], 当用来研究结晶机理时要考虑到这一点。

根据高聚物晶体具有双折射, 而熔化时双折射消失的原理, 用本仪器也可以方便地测定高聚物的熔点^[5]。图 8 是测定全同立构聚丙烯(粘均分子量为 13 万)熔点的实验曲线,

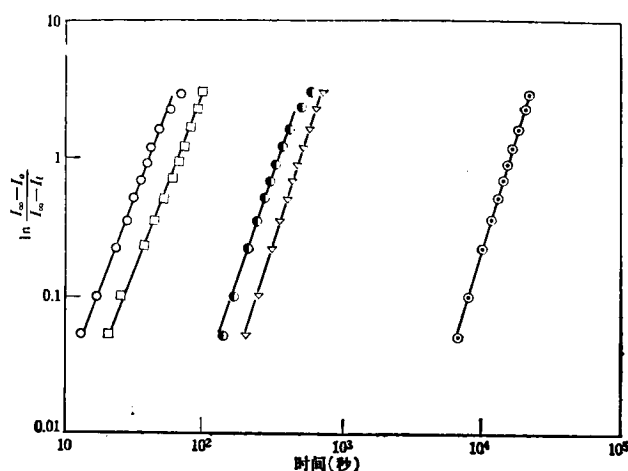


图 7 全同立构聚丙烯 $\log \left(\ln \frac{I_{\infty} - I_0}{I_{\infty} - I_t} \right)$ 对 $\log t$ 作图

○ 117.4°C, $n = 2.8$; □ 120.4°C, $n = 2.8$; ● 123.4°C, $n = 2.9$;
▽ 129.0°C, $n = 3.2$; ● 133.9°C, $n = 3.3$.

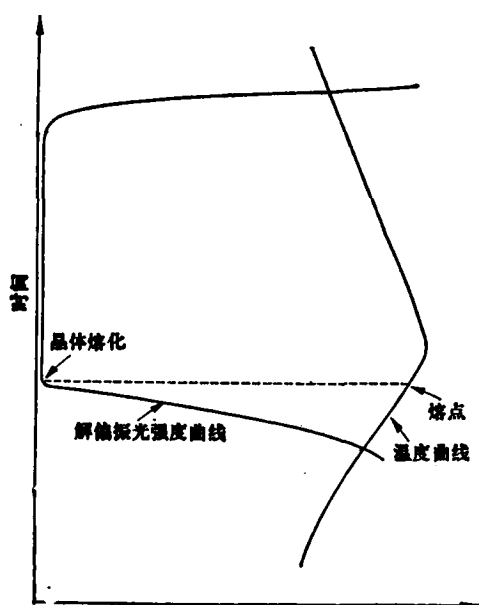


图 8 测定全同立构聚丙烯的熔点
升温速度: $1^{\circ}\text{C}/\text{分}$, 熔点: 170°C

升温速度为 $1^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 。曲线中解偏振光完全消失所对应的温度即为熔点, 其熔点为 170°C 。测定熔点的实验重复性一般在 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 范围内。

当测定熔点范围未知的高聚物时, 可以用较快的升温速度(如 $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$)进行测试, 这时本仪器可以很方便地用作熔点快速测定仪。当需要准确测定时, 则采用较慢的升温速度(如 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{分}$)。结合高聚物结晶过程的研究, 测定不同温度下进行等温结晶样品的熔点数据, 从而可以求得高聚物的平衡熔点。

致谢: 本工作承钱人元教授热情指导, 谨此致谢。

参 考 文 献

- [1] Magill, J. H., *Polymer*, 3, 655 (1962).
- [2] Magill, J. H., *Polymer*, 2, 211 (1961).
- [3] 岩波照男、高井良三、金子六郎, 高分子化学, 29, 336 (1972).
- [4] Binsbergen, F. L., de Lange, B. G. M., *Polymer*, 11, 309 (1970).
- [5] Hoek, C. W., Arbogast, J. F., *Analytical Chemistry*, 33, 462 (1961).

AN INSTRUMENT FOR DETERMINING RATE OF CRYSTALLIZATION OF POLYMER BY DEPOLARIZED LIGHT INTENSITY METHOD

Xu Zhen-miao and Chen Shou-xi

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

An instrument for determining the rate of crystallization of polymer from melt by depolarized light intensity method is described, and satisfactory results were obtained for isotactic polypropylene and nylon 6 samples. This method possesses following advantages: (1) only a small amount of sample is needed; (2) the crystallization rate of (t_1) not less than about 40 sec. can be measured. Reliable and reproducible results can be obtained by the use of an automatic control circuit to supply a constant light intensity through the sample cell.