

尼龙 1010 异常光性球晶的旋转观察^{*}

朱诚身 王经武 杨桂萍 郭志远

(郑州大学材料工程系 郑州 450052)

摘 要 通过在偏光显微镜下对尼龙 1010 三类异常光性球晶的旋转观察, 发现其消光图案和加一级红补色器时的颜色分布, 均随观察角度不同而呈周期性变化, 表明其结构单元并非沿任一半径均等效排列, 而可能是半径不等效的。

关键词 尼龙 1010, 异常光性球晶, 半径不等效性

结晶性高聚物从熔体结晶时, 多形成球晶结构, 一般在偏光显微镜(PLM)下观察, 呈黑十字消光图案; 加入一级红补色器时, 若 1, 3 象限为蓝色, 2, 4 象限为黄色, 为正光性球晶, 即沿半径方向光的折射率大于垂直于半径方向光的折射率; 反之为负光性球晶。球晶结构的特点是具有半径等效的结构单元, 即球晶中沿任一半径方向结构的排列形式与任何其他半径方向都是等同的, 用 PLM 观察时, 旋转载物台, 球晶的消光图案不变; 加一级红补色器时, 球晶的颜色分布不变^[1]。

在尼龙 1010 的球晶结构研究中, 发现除生成正、负和混合光性球晶外, 还生成两瓣、不对称四瓣和六瓣形球晶, 在加一级红补色器时分别呈现蓝、黄对半, 一半蓝, 另一半为黄-蓝-黄, 和蓝-黄交替六瓣形图案, 称之为异常光性球晶。与之对应的正、负、混合光性球晶, 称之为正常光性球晶^[2~4]。

正常光性球晶具有中心对称的消光图案与颜色分布, 与其结构单元的半径等效分布——中心对称分布有关。异常光性球晶具有中心非对称图案与颜色分布, 预示着其结构单元的排列, 可能具有中心非对称, 即半径不等效分布, 在用 PLM 对异常光性球晶进行旋转观察时, 发现其消光图案与颜色分布均随载物台的旋转而变化, 并存在一定规律。

1 实验部分

1.1 样品

尼龙 1010 粒料, 开封化工三厂产品, II 型, $\eta_{\text{sp}}=2.1$, $T_m=203\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

1.2 仪器

XP-3C 型偏光显微镜, 贵阳新天精密光学仪器厂产品。

1.3 球晶样品的制备

将样品于 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ 熔 10 ~ 15min, 然后在等温或非等温条件下结晶一定时间, 得不同光性球晶样品。

1.4 球晶的旋转观察

^{*} 1994-01-06 收稿; 1995-04-30 修回; 河南省青年自然科学基金资助项目

将不同结晶形态的球晶调到 PLM 视场中央, 使球晶呈最典型的形态时作为载物台 0° , 固定样品; 旋转载物台一周, 每隔 $22.5^\circ (\pi/8)$ 或 $45^\circ (\pi/4)$ 拍照一次, 观察消光图案的变化; 再加入一级红补色器, 观察颜色分布的变化, 并在同一位置彩色照像。

2 结果与讨论

2.1 正常光性球晶的旋转观察

将正、负放射状球晶和正环状球晶放在 PLM 下观察, 其消光图案和颜色分布确实不变。图 1 为尼龙 1010 负放射状球晶旋转观察半周的照片, 另半周与之相同, 说明正常光性的球晶确是半径等效的。

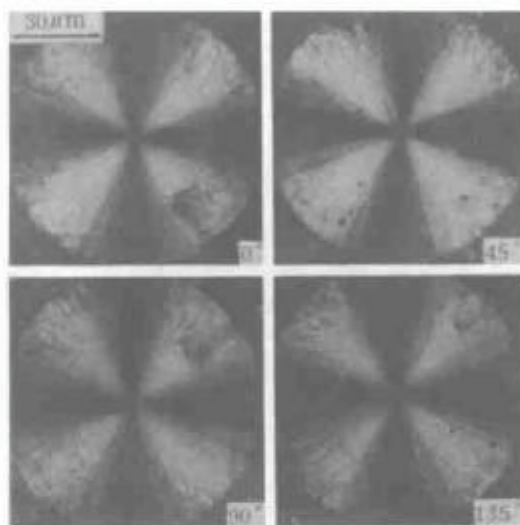


Fig.1 Rotating observation of negative nonringed spherulite of nylon 1010 by PLM

2.2 两瓣形球晶的旋转观察

两瓣形球晶在旋转观察过程中可分为三种情况: 一是呈现出三种球晶形态, 二是呈现两种球晶形态, 三是只呈现一种球晶形态, 但均不出现正常球晶的形态。

2.2.1 两瓣—不对称四瓣—六瓣形(2-A4-6)变化 图 2 为每隔 $22.5^\circ (\pi/8)$ 拍摄得到的两瓣形球晶的旋转变化情况, 图中 Y、B 代表黄、蓝色。这个球晶(A)在旋转观察时, 每隔 $\pi/8$ 发生一次消光图案和颜色分布的变化, 其中旋转位置为 $n \cdot \pi/2$ (n 为自然数, 下同) 时呈现为两瓣形, 周期为 $\pi/2$; 位置为 $(2n \pm 1)\pi/4$ 时为六瓣形, 周期也为 $\pi/2$, 可见两瓣形与六瓣形的相位差为 $\pi/4$, 互为变化的中间状态; 位置 $(2n \pm 1)\pi/8$ 处为不对称四瓣(简称四瓣 A4, 下同), 变化周期为 $\pi/4$, 与两瓣和六瓣的相位差为 $\pm\pi/8$, 为两者变化的中间状态。同时球晶在旋转过程中呈现 $\pi(180^\circ)$ 反对称, 即在 α 位置时的照片转 π 角度与 $(\alpha \pm \pi)$ 处的图象完全重合, 因此只需观察 $0 \sim \pi$ 的变化, 根据反对称原理, 即可了解旋转一周时的变化情况, 故本文只选 $0 \sim \pi$ 时的照片。

2.2.2 两瓣—不对称四瓣(2-A4)变化 图 3 所示的球晶(B), 在 $(2n \pm 1)\pi/8$ 处没有

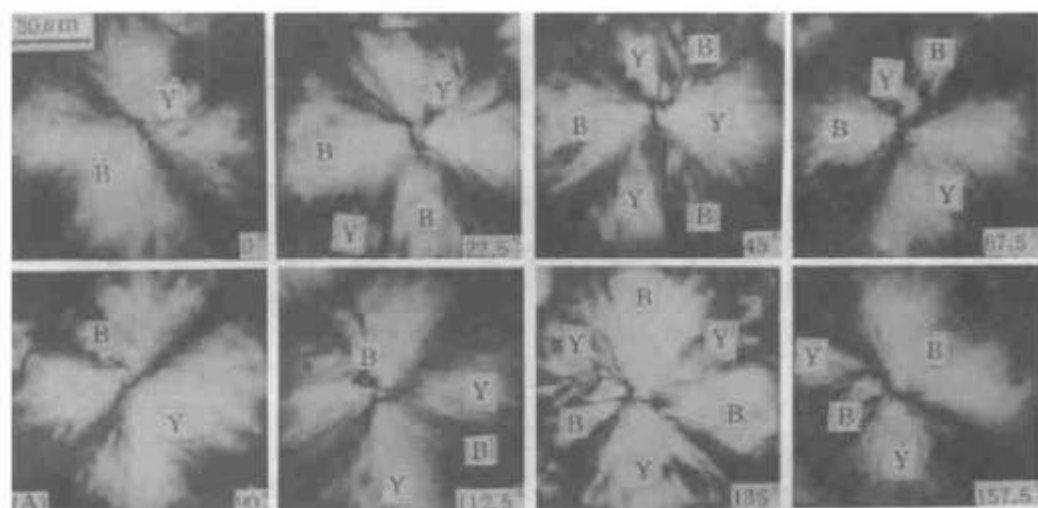


Fig.2 Rotating observation of 2-sectional-asymmetric 4-sectional-6-sectional (2-A4-6) nonringed spherulite (A)

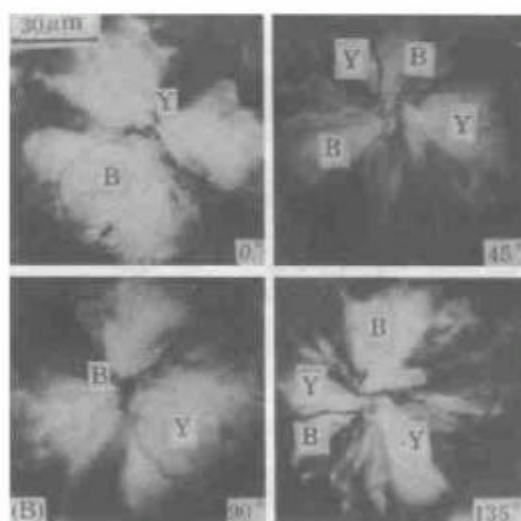


Fig.3 Rotating observation of 2-sectional-asymmetric 4-sectional (2-A4) nonringed spherulite (B)

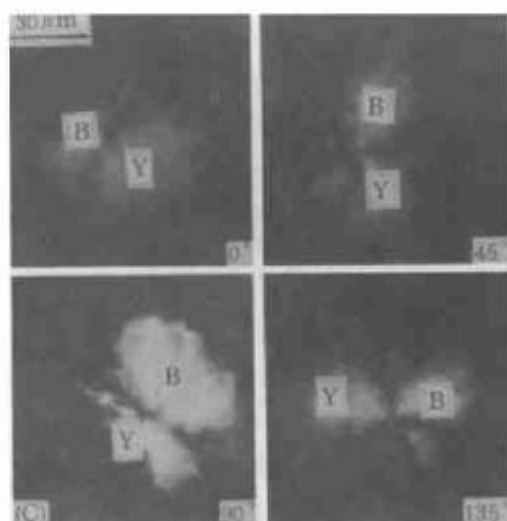


Fig.4 Rotating observation of 2-sectional nonringed spherulite (C)

明显的形态变化, 故每隔 $\pi/4$ 拍照一次(下同)。其中 $n \cdot \pi/2$ 处为两瓣形图案, 与 A 球晶相同, 周期为 $\pi/2$; $(2n \pm 1)\pi/4$ 处为不对称四瓣图象, 周期 $\pi/2$, 而球晶 A 此位置为六瓣图象。同时 B 球晶颜色分布的变化也是 $\pi/2$, 与两瓣形图象的出现同步, 而 A 球晶没有这一现象。比较图 2 和 3 知, 球晶 A 与 B 明显不同的是, B 球晶不呈现六瓣形图象, 四瓣时出现的位置也与 A 不同。球晶 A 和 B 是同一标本上紧挨着的两个球晶, 在不同角度均能呈现为两瓣形球晶, 但不能同时呈现两瓣形图象, 形态与颜色分布相同

时的位置有一相位差, 比较两者共存的照片知, 当 B 由 0 转到 2π 时, 呈 $2-A4-2-A4-\dots$ 的交替变化, 共存的 A 为 $6-2-6-2-\dots$ 变化, 颜色分布相同的位置两者相差为 $\pi/4$; 同时, 当 A 由 0 转到 $5\pi/8$ 时, 可看到照片上共存的 B 球晶, 此时 A 经历了 $2-A4-6-A4-2-A4$ 的变化, 而 B 一直呈现为不对称四瓣形, 说明两者的相位差不小于 $\pi/8$, 因此两球晶的相位差介于 $\pi/8$ 到 $\pi/4$ 之间。

2.2.3 两瓣形变化 图 4 所示的两瓣形球晶 C, 在旋转一周观察时, 均呈现为两瓣形球晶, 只是颜色的分布 $\pi/2$ 时变化一次, 载物台按逆时针方向旋转, 颜色分布按顺时针方向旋转; 形状按 $\pi/4$ 周期变化, $n \cdot \pi/2$ 时相近, $(2n \pm 1)\pi/4$ 时形状相近。

由上述 A、B、C 三个球晶的旋转观察可知, 两瓣形球晶的消光图象与加入一级红补色器时的颜色分布, 旋转过程中均有变化, 但变化规律不同, 说明三者间的结构存在差异。

2.3 不对称四瓣球晶的旋转观察

图 5 所示的球晶 D, 在旋转观察中均呈现为不对称四瓣形图象, 但颜色分布与球晶消光图象有变化, 载物台逆时针旋转时, 颜色分布按顺时针方向, 每 $\pi/2$ 转一次, 消光图象 $n \cdot \pi/2$ 时相似, $(2n \pm 1)\pi/4$ 时相似。

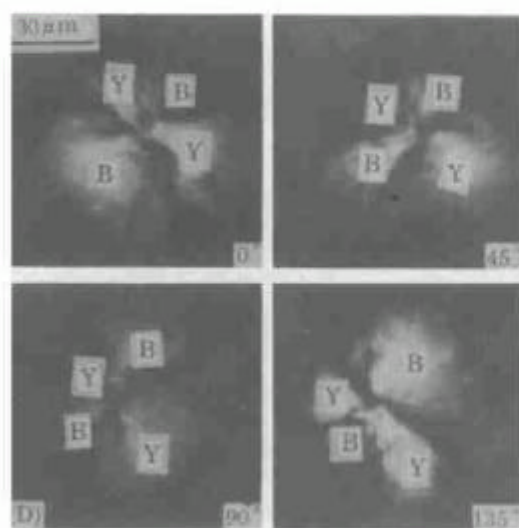


Fig.5 Rotating observation of asymmetric 4-sectional nonringed spherulite (D)

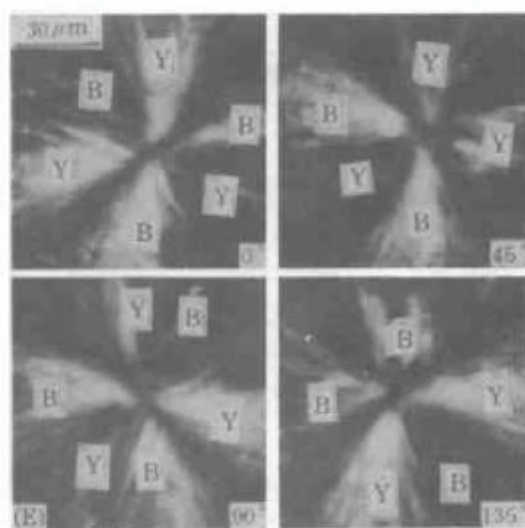


Fig.6 6-sectional-asymmetric 4-sectional (6-A4) nonringed spherulite (E)

2.4 六瓣形球晶的旋转观察

六瓣形球晶的旋转观察有两种情况, 一是呈两种形态, 二是只呈现一种形态。

2.4.1 六瓣—不对称四瓣(6-A4)变化 图 6 为六瓣形球晶 E 旋转观察时的图象, 可以看出, 球晶逆时针旋转时, 颜色按顺时针 $\pi/2$ 变化一次; 消光图象 $\pi/4$ 变化一次, $n \cdot \pi/2$ 时为六瓣形; $(2n \pm 1)\pi/4$ 时为不对称四瓣形, 变化周期均为 $\pi/2$ 。球晶 E 与 B 所不同的是, E 呈 6-A4 变化, 而 B 为 2-A4 变化, 变化规律相似。

2.4.2 六瓣形变化 图 7 的球晶 F 在旋转一周时均呈现六瓣形消光图象, 但颜色分布

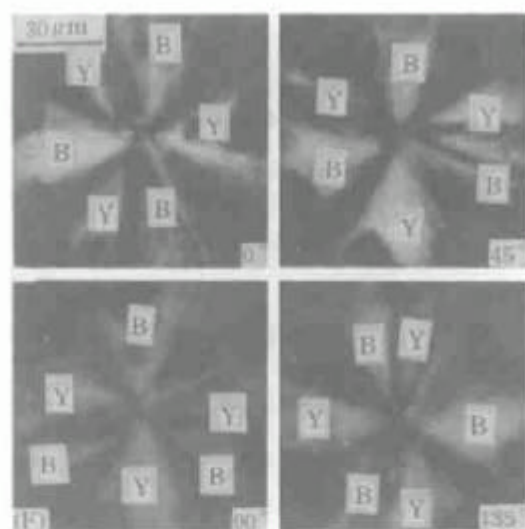


Fig.7 Rotating observation of 6-sectional nonringed spherulite (F)

沿顺时针方向转变, 且不呈现 180° 反对称。

综上所述可知, 尼龙 1010 三类异常光性球晶在旋转观察时, 消光图案和颜色分布均发生变化, 说明这些球晶的结构可能不是半径等效的, 而是存在着不对称结构, 因而在旋转观察时消光图案和颜色分布才发生变化; 在旋转过程中, 这三类球晶有的能呈现所有三种图象, 有的呈现其中两种, 还有的始终不变, 说明三者的结构有相似之处, 这从其生成条件相同^[2-4]可得到佐证。但也有不同之处, 即使是同一类球晶也有不同的变化规律, 其结构中应有差异, 但异常光性球晶形成的原因, 及其结构特征如何, 还有待进一步深入研究。

参 考 文 献

- [1] Bassett D C. Principles of Polymer Morphology, Cambridge: Cambridge University Press, 1981, 16
- [2] 朱诚身, 李修道, 李华光等. 高分子学报, 1992, (4): 449
- [3] 朱诚身, 李修道, 李华光等. 高等学校化学学报, 1991, 12(12): 1677
- [4] 朱诚身, 李修道, 王经武等. 高分子材料科学与工程, 1992, 8(3): 61

ROTATING OBSERVATION OF NYLON 1010 SPHERULITES WITH UNUSUALLY OPTICAL PROPERTY

ZHU Chengshen, WANG Jingwu, YANG Guiping, GUO Zhiyuan

(*Department of Material Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052*)

Abstract There are three kinds of unusually optical property spherulites in nylon 1010: two-sectional (2), asymmetric four-sectional (A4), and six-sectional (6) spherulites. Rotating observation of the spherulites by a polarizing microscope (PLM), the morphologies and colour distribution added the first red compensating plate are variable periodly. The two-sectional, asymmetric four-sectional and six-sectional spherulites have 3, 1 and 2 kind changes: 2-A4-6(A), 2-A4(B), 2-2(C); A4-A4 (D), and 6-A4(E), 6-6(F) respectively. So that the all radii of these spherulites may be crystallographically inequivalent.

Key words Nylon 1010, Unusually optical property spherulite, Radial inequivalence