

聚苯乙烯结晶及其晶型转化

窦红静, 朱诚身*, 何素芹

(郑州大学材料工程系, 郑州 450052)

摘要:介绍了等规和间规聚苯乙烯的合成、晶型及晶体结构研究的进展情况。重点对高间规度聚苯乙烯的各晶型及其相互转化进行了综述。

关键词:等规聚苯乙烯; 间规聚苯乙烯; 晶型

聚苯乙烯根据其链结构的不同可分为等规聚苯乙烯(*i*-PS)、间规聚苯乙烯(*s*-PS)和无规聚苯乙烯(α -PS)。其中等规聚苯乙烯的研究较早, 也较为成熟和完善, 不是本文的重点; 而间规聚苯乙烯则是近年来研究的热点, 对其晶体结构本文将加以重点阐述。

1 等规聚苯乙烯

等规聚苯乙烯(*i*-PS) 于 1955 年首次由 Natta 等发现, 此后不断有有关的文章发表^[1~4, 17]。

1.1 等规聚苯乙烯晶体结构

结晶态 *i*-PS 分子是由 C—C 键骨架的旁式(*G*) 和反式(*T*) 构象有规则重复出现而形成了(3/1)螺旋构象。

1.2 等规聚苯乙烯结晶的影响因素

共混对其结晶有影响。如将 α -PS 加入等规聚苯乙烯中, 有利于等规聚苯乙烯结晶, 但对其熔点有降低作用。

而加入更多 α -PS 后, 则由于稀释效应而使 *i*-PS 的结晶度(*x*%) 线性下降。将 PE 和 PC 分别与 *i*-PS 共混, 发现在 *i*-PS/PE 系列中, *i*-PS 的 *X*% 随 PE 含量的增加变化很小, 但在 *i*-PS/PC 系列中, *i*-PS 的 *X*% 随含量增加而增加, 至 PC 含量为 20% 时达最大值, 然后又有所下降, 变化较为复杂。这是因为在 PE/*i*-PS 共混物中, PE 与 *i*-PS 不互容, PE 又是非极性的, 在 *i*-PS 最大结晶温度(180℃) 附近仍处于熔融状态, 不可能对 *i*-PS 有成核结晶作用。而 PC/*i*-PS 共混体系中, 则可能是由于 PC 大分子中极性较强的酯基对 PS 大分子上的苯环产生诱导作用, 而使 PS 相中有少量 PC 溶解, 从而对 *i*-PS 的结晶性能发生影响^[5]。

结晶温度对 *i*-PS 的结晶性能也发生影响。低过冷度下, 对于高聚物的结晶过程有 Lauritzen 和 Hoffman^[6] 的成核理论:

$$L = \delta_L + A_o / \Delta T$$

式中 L —— 片晶厚度, δ_L —— 极限厚度, A_o —— 常数, ΔT —— $T_d^0 - T_c$, T_d^0 —— 平衡溶解温度。高过冷度下聚合物的结晶过程则研究较少。Tanzawa 等^[7] 研究了高过冷度下结晶温度(T_c) 和分子

作者简介: 窦红静 (1977—), 河南省商丘人。1997 年至 2000 年在郑州大学材料工程系攻读高分子材料专业硕士学位。主要从事高分子结构与性能方面的研究工作。

* 通讯联系人。

量对 *i*-PS 片晶厚度 (L) 的影响,发现 L 与 L_c 的关系可用下式来表达:

$L = \bar{L} + A \times \exp(-B/T_c)$ ($A = 2700\text{nm}$, $B = 3200\text{K}$), 分子量对 L 的影响是由于其对极限厚度 $\bar{L}$ 的影响,此结晶的产生是由于链折叠产生的线团的平均长度具有分子量依赖性。

2 间规聚苯乙烯

间规聚苯乙烯(*s*-PS)作为另一种立体规整的聚苯乙烯,其发展相对于 *i*-PS 而言是较晚的,这是因为高间规度($>98\%$)的 *s*-PS 直到 1985 年才用均相的钛配合物/MAO 催化体系合成出来^[8]。此后才不断有合成方法报道^[9~11],从而促进了对其晶体结构的研究。

间规聚苯乙烯熔点高(达 270°C),并具有优良的耐热、耐化学、耐水和耐溶剂性,结晶速率范围较宽,因此适合常规的加工方法,是一种有开发前景的新型工程塑料。

间规聚苯乙烯具有复杂的多晶型现象,有关其相转变行为及表征的报道较多^[12~14]。对于其大分子链及构象,大多数看法是当 *s*-PS 从溶液中结晶时,大分子链具有 $s(2/1)2$ 螺旋构象(TTGG),*s*-PS 与溶剂分子形成分子化合物;当将此分子化合物退火时(如 180°C 退火),溶剂分子就会从复合物中转移,大分子链构象相应地变成平面锯齿形(TTTT)。也有人认为 *s*-PS 结晶中具有两种不同的分子链构象^[15,16],熔融结晶的 *s*-PS 样品具有伸展的完全反平面锯齿形构象(α 型),其纤维等同周期是 0.51nm ,熔融温度约 540K ;而那些从稀溶液中结晶的则形成双折叠螺旋结构,这种螺旋构象在加热至 460K 附近时可转变成 α 型构象,这说明 α 型相对于螺旋形构象较为稳定。

Rosa^[13]则认为可将 *s*-PS 晶体分为四种不同的晶型, α 、 β 、 γ 和 δ 。 α 和 β 晶型中有反平面构象的分子链(等同周期为 0.51nm),而 γ 和 δ 晶型则具有 $S(2/1)2$ 螺旋形构象(等同周期约为 0.77nm)。 α 和 β 晶型又各以两种具有不同结构有序程度的变体存在,两种极限不规则型(α' 和 β')和两种极限规则型(α'' 和 β'')。除了上述四种晶型 α 、 β 、 γ 和 δ 以外,还有两种介晶型 *s*-PS,分别各具有反平面构象和 $S(2/1)$ 双螺旋构象。

下面分别就 α 、 β 、 γ 和 δ 四种晶型加以讨论。

2.1 螺旋型 *s*-PS

α 晶型是 *s*-PS 的一种较稳定晶型,它又可分为极限不规则型(α')和极限规则型(α'')^[18],对于 α 型 *s*-PS 的晶体形态许多研究者提出了多种看法。

Rosa 等认为 α 晶型 *s*-PS 以六方堆积存在^[29]。Greis 等^[19]认为 α' 实际上是由 3 个伸展链组成的“簇”(triplets)而形成,3 个这种“簇”以三方形式堆积成的晶胞参数为: $a = b = 2.626\text{nm}$, $c = 0.504\text{nm}$ 。另外他们还提出了一种单“簇”三方单元晶胞,这种晶胞形成了 α 型 *s*-PS。Greis 等^[19]提出的另一种堆积方式—— α' 型如图 1。

Cartier 等^[20]则重新研究了 *s*-PS 的 α' 型结构,得出 3 个“簇”的旋转方位不同于以往任何一种。这种堆积方式很适于三重链的单元晶胞。

而 Rosa 则认为在 Gries 模型的基础上应使所有的“簇”旋转约 37° ;如图 2 所示^[19]。

2.2 锯齿型 *s*-PS

制备 β 型 *s*-PS 的方法大多是将单轴取向的 *s*-PS/甲苯分子化合物在 200°C 以上退火,根据 Guerra^[13]的观点, β 型 *s*-PS 具有正交单元晶胞和平面锯齿形链构象。但作为一种结晶聚合物, β 型 *s*-PS 晶体中不可避免地也会含有晶体缺陷。Tosaka^[21]研究了 $(150\sim 210)^\circ\text{C}$ 稀溶液等温结晶的 β 型 *s*-PS 晶体中的堆积缺陷,发现其影响了新的聚合物母体与不平行于 *bc* 面的横向生长面的接触,造

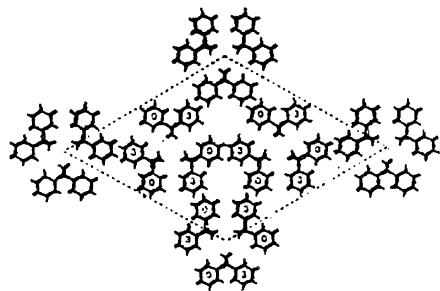


图 1 Greis 等提出的 α 型 s -PS
晶体结构示意图^[19]

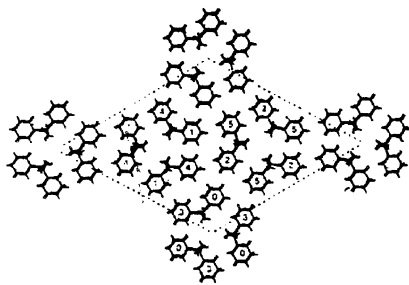


图 2 Rosa 等提出的 α 型 s -PS
晶体结构示意图^[19]

成单晶的不规则折叠表面。

Tosaka 的另一项工作^[22]研究了与上述同样结晶条件下形成的 β 型 s -PS 晶体中形成堆积缺陷的可能性。发现形成缺陷的可能性(P)与结晶温度有关。在结晶温度为 165°C 时 P 达最大值,且即使将 165°C 所得到的 β 型 s -PS 单晶于 260°C 等温退火,也只能使其中的堆积缺陷减少极少一部分。他们还在此基础上讨论了通过退火减少堆积缺陷的困难及分子机理。

将从实验中得到的 P 对 T_c 的依赖性与理论结果相比较,可推断出 β 型 s -PS 中规整结构与堆积缺陷间的相对能量差 $\Delta E/\Delta H_f$ 随 T_c 增加而降低。 $(\Delta H_f - \Delta E)$ 和 ΔH_f 分别是缺陷结构和规整结构的熔化热。 ΔE 为缺陷结构和规整结构的堆积能之差。由此可知当 T_c 大于某临界温度时,晶体缺陷将占有支配地位^[23]。这种结构的电子(ED)衍射模型为 hko 衍射模型,且 $h+k$ = 奇数的衍射消失,事实上这种衍射模型确实已由 Rosa 等发现^[29]。

2.3 煜燿燿型 s -PS

δ 型用来表示笼形结构,即 s -PS 单环(主体)形成一个晶格,而晶格内部的空间可容纳另一种物质(客体)进入。对于这种笼形物结构,X 射线衍射模型的强度和峰位将随“笼”内包含客体的种类和多少而变。

空笼形 s -PS(δ 形),即没有包含客体分子的纯的螺旋形 s -PS,可由 δ 型 s -PS 样品通过合适的溶剂萃取得到。而反过来 δ 型 s -PS 样品则可迅速地吸收合适的有机物质而转变为 δ 型 s -PS。 δ 型 s -PS 的这种可选择吸收有机物的能力可用于分离有机溶剂混合物或纯化被污染的水^[26]。

δ 型 s -PS 与 γ 型 s -PS 同为螺旋形 $S(2/1)2$ 构象。 δ 型 s -PS 以单斜晶胞堆积,其 $a=1.74\text{nm}$, $b=1.185\text{nm}$, $c=0.77\text{nm}$, $\gamma=117^{\circ}$; $P2_1/a$ 空间群。 δ 型 s -PS 的晶体密度($0.977\text{g}/\text{cm}^3$)低于非晶相密度($1.055\text{g}/\text{cm}^3$)。

δ 型 s -PS 可通过在 α 或 γ 型 s -PS 的非晶或半晶样品中吸收合适的化合物(如:氯代甲烷,1,2-二氯乙烷,甲苯等)的方法得到。已有人分别对包含甲苯^[24]和碘^[25]的 δ 型 s -PS 晶体结构进行了探讨。

2.4 燿燿燿与煜燿燿型 s -PS 的特征 X 射线衍射峰及各晶型之间的相互转化

α γ 型与 δ δ 型 s -PS 间可相互转化(如图 3 所示)。如将 δ 或 δ 型 s -PS 在 130°C 左右退火可得 γ 型 s -PS^[27],在非晶相 s -PS 或 α γ 型半晶相 s -PS 样品中吸附合适的化合物(如氯甲烷,1,2-二氯乙烷,甲苯等)则可得到 δ 型 s -PS。而 β 型则相对稳定,只能在其非晶相中吸收这些溶剂。通过这种效应可将 δ 型 s -PS 和非晶相的笼合作用区别开来^[28]。

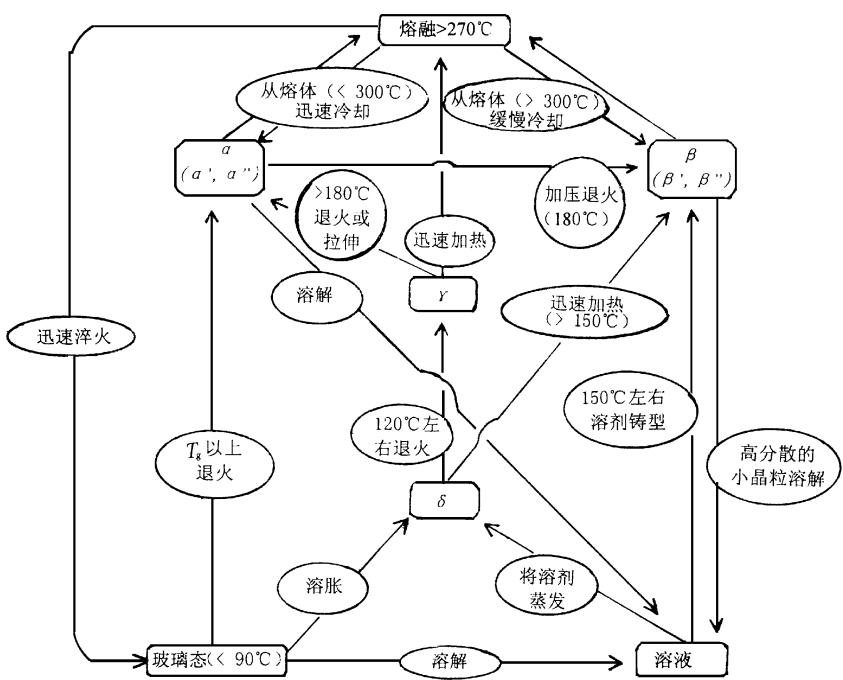


图 3 α β γ 与 δ δ 各晶型 s-PS 间的相互转化示意图^[14]

间规聚苯乙烯各晶型的特征 X 射线衍射峰位如表 1 所示。

表 1 s-PS 各晶型的特征 X 射线衍射峰位

晶型		特征 X 射线衍射峰位, $2\theta / ^\circ$					
α	6.5	11.5	13.2	13.8	15.5	18.0	20.2
β	5.6	10.1	12.0	13.2	15.5	18.5	19.9
γ	9.0	10.2	15.6	19.9	28.0		
δ	8.0	10.5	13.3	17.0	20.8	22.6	28.0(与 CH_2Cl_2 的笼形复合物)

3 结语

近年来,对于高规整度聚苯乙烯的研究逐渐成为聚苯乙烯晶体结构研究的热点。由于高规整度聚苯乙烯所具有的特殊性能,必将使其在某些领域得到应用,而对其晶体结构的研究对其应用将起到积极的指导和促进作用。

参考文献:

[1] Xinhua Z, Zhenhe Z, Yun L, Shanggan L. Chinese J Polym Sci, 1987, 4: 309.
[2] 林尚安, CN, 85, 102: 292.
[3] Yamada K, Machama S, Ozuru M. Jpn Pat, 1990, 02, 158: 608.
[4] Yanagihara H, Soga K. Jpn Pat, 1989, 01, 254: 708.

- [5] 廖凯荣, 卢泽俭, 沈坚, 林尚安 · 高分子学报, 1994, 3; 263 .
- [6] Haffman J D, Davis G T, Lauritzen J I · Jr, in Treatise on Solid State Chemistry ' (Ed: N · B · Hannary) , Plenum · New York , 1976, vol. 3 .
- [7] Tanzawa Y, Miyaji H, Miyamoto Y, Kiho H · Polymer, 1988, 29; 904 .
- [8] Ishihara N, Kuramoto M, Uoi M · Macromolecules, 1988, 21; 3356 .
- [9] Reddy S S, Sivaram S · Progress in Polym Sci, 1995, 20; 309 .
- [10] Po R, Cardi N · Progress in Polym Sci, 1996, 21; 47 .
- [11] Po R, Cardi N, Abis L · Polymer, 1998, 39; 959 .
- [12] Garssi A · Longo P, Guerra G · Makromol Chem, Rapid Commu, 1989, 10; 687 .
- [13] Guerra G, Vitagliano V M, De Rosa C, Petraccone V, Corradini P · Macromolecules, 1990, 23, 1539 .
- [14] Kellar E J C, Galiotis C, Andrews E H · Macromolecules, 1996, 29; 3515 .
- [15] Tadokoro H, Kobayashi M, Kobayashi S, Yesufuku K, Mori K Rep Prog Polym Phys Jpn, 1966, 9; 181 .
- [16] Gomez M A, Tonelli A E · Macromolecules, 1991, 24; 3533 .
- [17] 陈德铨, 胡炳镛 · 合成树脂及塑料, 1997, 14(2) : 58 .
- [18] De Candia F, Filho A R, Vittoria V · Makromol Chem, Rapid Commun, 1991, 12; 295 .
- [19] Greis O, Xu J, Asano T, Petermann · J Polym, 1989, 30; 590 .
- [20] Cartier L, Okihara T, Lotz B · Macromolecules, 1998, 31; 3303 .
- [21] Tosaka M, Hamada N, Tsuji M, Kohjiya S, Ogawa T, Isoda S, Kobayashi T · Macromolecules, 1997, 30; 4132 .
- [22] Hamada N, Tosaka M, Tsuji M, Kohjiya S, Katayama K · Macromolecules, 1997, 30; 6888 .
- [23] Tosaka M, Hamada N, Tsuji M, Kohjiya S · Macromolecules, 1997, 30; 6592 .
- [24] Chatani Y, Shimane Y, Inagaki T, Ijitsu T, Yukinari T, Shikuma H · Polymer, 1993, 34; 1620 .
- [25] Chatani Y, Inagaki T, Shimane Y, Shikuma H · Polymer, 1993, 34; 4841 .
- [26] Guerra G · Manfredi C, Rapacciuolo M, Corradini P, Mensitieri G, Del Nobile M A · Italian Patent, 1994(CNR) .
- [27] Manfredi C, De Rosa C, Guerra G, Rapacciuolo M, Auriemma F, Corradini P · Macromol Chem Phys, 1995, 196; 2795 .
- [28] Guerra G, Manfredi C, Musto P, Tavone S · Macromolecules, 1998, 31; 1329 .
- [29] De Rosa C, Rapacciuolo M, Guerra G, Potraccone V, Corradini P · Polymer, 1992, 33; 1423 .

Polystyrene Crystal

DOU Hong-jing, ZHU Cheng-sheng, HE Su-qin

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

Abstract: This review focus on the isotactic polystyrene(i-PS) and syndiotactic polystyrene(s-PS) crystal. The synthesis and the crystalline structure of i-PS and s-PS had been introduced, the four polymorphic forms of syndiotactic polystyrene was reviewed in detail.

Key words: Isotactic polystyrene; Syndiotactic polystyrene; Synthesis; Crystalline structure; Polymorphic forms