

间规聚苯乙烯的同质多晶现象

廖霞, 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)

摘要: 间规聚苯乙烯具有复杂的同质多晶现象, 有 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ 四种晶型和两种介晶型。本文综述了间规聚苯乙烯的晶体结构、晶型转变以及其结晶和熔融行为等方面的研究进展。

关键词: 间规聚苯乙烯; 晶型; 晶体结构; 熔融行为

前言

聚苯乙烯根据其链结构的不同可分为无规聚苯乙烯(*a*PS)、等规聚苯乙烯(*i*PS)、间规聚苯乙烯(*s*PS)。

传统的聚苯乙烯是由自由基或阴离子引发聚合, 这样得到的是无规聚苯乙烯。由于缺乏分子结构的规整性, 其热变形温度较低, 耐热性和耐化学药品性差。等规聚苯乙烯在 1955 年由 Ziegler—Natta 配位催化剂合成得到^[1]。其苯环全部在主链的一侧, 结晶速度很慢, 熔点为 240℃。1985 年, 日本出光公司 Ishihara 等^[2]用高效茂钛催化剂($\text{CpTiCl}_3/\text{MAO}$)成功地合成了高间规度($>98\%$)的间规聚苯乙烯, 从而使 *s*PS 的合成、结构与性能研究得以迅速而广泛展开。*s*PS 的苯环在主链两侧交互排列, 结构规整, 具有较高的结晶度, 其结晶速率比 *i*PS 高两个数量级^[3]。独特的分子结构使 *s*PS 具有密度低、尺寸稳定、优良的耐热性(熔点高达 270℃)、耐水、耐化学药品性、低介电常数和良好的电绝缘性和成型加工性, 同时具有优异的刚性和抗张强度, 是一类具有潜在应用前景的新型聚烯烃工程塑料^[4]。

*s*PS 具有复杂的多晶现象^[5-9]。对于具有高立体规整性的聚合物, 由于其结晶条件如结晶温度、溶剂及热处理条件等不同, 其晶体构象也不同, 在聚合物中经常多种晶型同时存在。*s*PS 有 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ 四种晶型和两种介晶型。 α 和 β 晶型的分子链采取完全伸展的平面锯齿型 TTTT 构象, 其等同周期为 0.51 nm^[3,7,10]。 α 和 β 晶型由于结晶条件不同还会出现不同的有序结构, 即两种有限无序变体(limiting disordered modification) α' 和 β' 以及两种有限有序变体(limiting ordered modification) α'' 和 β'' ^[11-15]。这种结构上的有序无序是指高分子骨架位置的变化, 而苯环的位置则基本不变^[7]。 γ 和 δ 晶型的分子链则具有 S(2/1)₂ 螺旋形的 TTGG 构象, 其等同周期为 0.77 nm^[16,17]。两种介晶型分别具有 TTTT 构象和 TTGG 构象。*s*PS 晶区的分子链构象如图 1 所示^[18]。

本文综述了近年来有关 *s*PS 的晶体结构、结晶动力学、晶型转变等方面的研究进展。

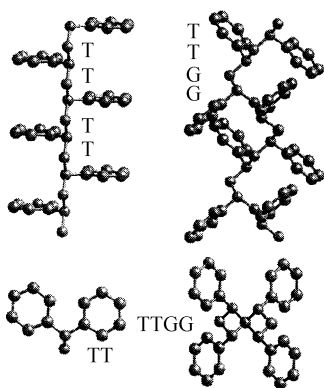
1 晶体结构

1.1 α 晶

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20274056);

作者简介: 廖霞(1973-), 女, 中国科学院研究生院博士研究生, 主要从事超临界流体在聚合物中的应用研究。

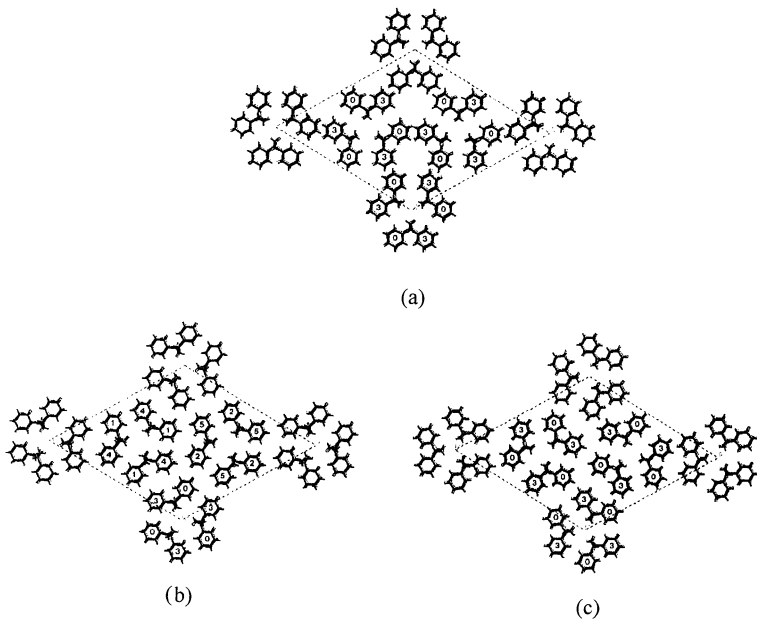
* 通讯联系人。

图1 sPS 晶区分子链构象^[18]

α 晶型是 sPS 中一种较稳定的晶型。 α 晶的链段是由三个伸展链(extended chains)组成的“簇”(triplets)堆砌而成的。这三个链的骨架组成了簇的核心,苯环指向簇的边缘。簇在晶体中相对排列有不同的模型。

Greis^[8]提出了 α'' 的六方晶系模型,晶胞参数为 $a = b = 2.626\text{nm}$, $c = 0.504\text{nm}$,其空间群为 $P6_2c$ 。三个簇具有相同的高度,其中两个簇的方向相同而另一个旋转了 180° 。而 De Rosa^[11]则提出了晶胞参数相同的三方晶系模型,其空间群为 $P3c1$ 。他们认为在 Greis 模型的基础上,簇应沿 c 轴移动 $c/3$ 并旋转 30° 。任意三个相邻的簇中,一个簇总是沿一个方向取向而另外两个簇相对于这个簇旋转 60° 。在随后的研究中,他们认为所有的簇应再旋转 7° ,且空间群为 $P3$ ^[14]。Lotz 等^[19]提出了不同的 α'' 晶模型,其三个簇的旋转方

位不同于 Greis 和 De Rosa 的模型。在这种模型中,旋转方位和簇间的相对位移使两个簇间的相互作用增大,而第三个簇与邻近的簇间作用减小。这个模型与 α 单晶的电子衍射图相符。

图2 (a) Greis^[8], (b) De Rosa^[11] 和 (c) Lotz^[19] 提出的 α'' 晶结构模型

Greis 提出一种单簇三方单元晶胞,这种晶胞形成了 α' 型 sPS^[8]。De Rosa^[14,20] 在 X 射线衍射和电子衍射实验的基础上通过计算提出 α' 的晶胞参数 $a = b = 2.626\text{nm}$, $c = 0.504\text{nm}$,其空间群为 $R\bar{3}$ 。 α' 型 sPS 晶体结构见图 3^[20]。

尽管有争议,但所有的模型所预测的 α 晶密度均为 1.033g/cm^3 ,小于无定形区的密度($1.0490 \pm 0.0005\text{g/cm}^3$)。Prodpran 等的实验证明了这个结果^[21]。

1.2 β 晶

β 晶型 sPS 具有平面锯齿形链构象,其密度为 1.068g/cm^3 ,略高于无定形区的密度^[21]。 β' 晶和 β'' 晶同属正交晶系,其晶胞参数为 $a = 0.881\text{nm}$, $b = 2.882\text{nm}$, $c = 0.551\text{nm}$ 。

Chatani^[15]和De Rosa^[12]认为晶胞按 $P2_12_12_1$ 空间群堆砌形成了 β'' 晶,其苯环中心的相对高度为 $c/4$ 。如果链的统计分布在晶胞的 $a-b$ 面上产生一个假中心,则形成 β' ,其空间群为 $Cmcm$ 。其晶体结构见图4^[12]。De Rosa等根据晶胞的堆砌缺陷对 β' 和 β'' 这两种晶型的结构差异进行了区分,他们认为 β'' 晶是一种规则的连续堆砌的有序结构,而 β' 晶则是因堆砌过程中出现缺陷而成的无序变体。

1.3 γ 晶

sPS在熔体结晶过程中不会生成 γ 晶和 δ 晶。通常通过溶剂处理使sPS先生成 δ 晶,然后加热除去溶剂即得 γ 晶^[7, 22-24]。 γ 晶也可以通过丙酮处理无定形sPS随后在真空中加热除去溶剂直接得到^[25, 26]。 γ 晶是螺旋构象,但其晶体学和结构模型没有深入的研究。

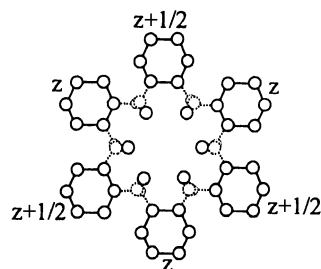


图3 α' 晶的结构模型^[20]

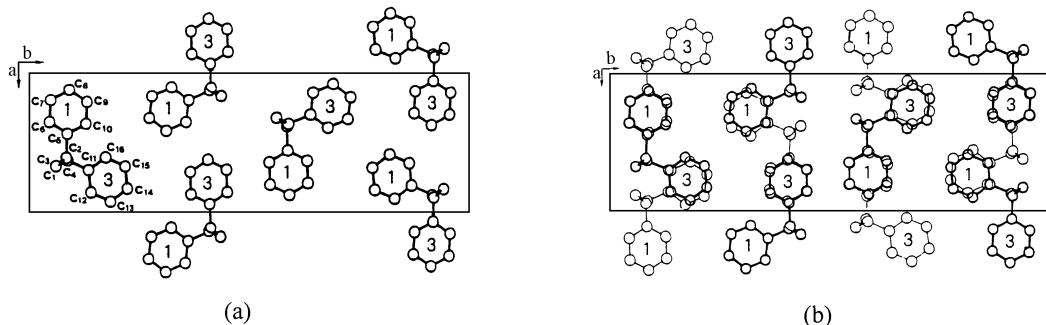


图4 (a) β'' 晶和(b) β' 晶的结构模型^[12]

1.4 δ 晶

δ 晶是由形成晶格的sPS螺旋链(主体)与位于其间的溶剂(客体分子)共络合组成的笼形物。 δ 晶笼形结构均属单斜晶系,但晶胞参数随客体分子的种类和含量不同而改变^[8, 27, 28]。

δ 型sPS溶胀于甲苯中的晶体结构如图5所示,其晶胞参数 $a=1.758\text{nm}$, $b=1.326\text{nm}$, c (主轴) $=0.771\text{nm}$, $\gamma=121.2^\circ$, $P2_1/a$ 空间群。每个晶胞包括两条分子链和两个甲苯分子。大分子链采用双螺旋 $(\text{TTGG})_2$ 构象,每个甲苯分子都独自占有苯环与相邻分子链的空隙^[27, 28]。

空笼形 δ_c 晶sPS,即没有包含溶剂分子的纯螺旋形sPS可由 δ 晶sPS去除溶剂得到。 δ_c 晶sPS的晶体密度为 $0.977\text{g}/\text{cm}^3$,低于非晶区的密度。将 δ 晶中的溶剂分子完全去除后,晶体的堆砌方式不变,但其尺寸会发生明显的改变。图6为除去甲苯溶剂后的 δ 晶(δ_c 晶)的晶体结构示意图^[28],晶胞参数 $a=1.74\text{nm}$, $b=1.185\text{nm}$, $c=0.770\text{nm}$, $\gamma=117^\circ$,其 b 轴方向的尺寸比 δ 晶有所减少。

1.5 介晶

sPS经过热或溶剂处理可能诱导产生介于非晶相和晶相之间的中间相——介晶相。介晶也可以通过拉伸诱导产生。它具有一定程度的构象有序但缺乏结晶有序^[29]。

2 sPS的晶型、结晶度、分子结构的表征

2.1 DSC 表征

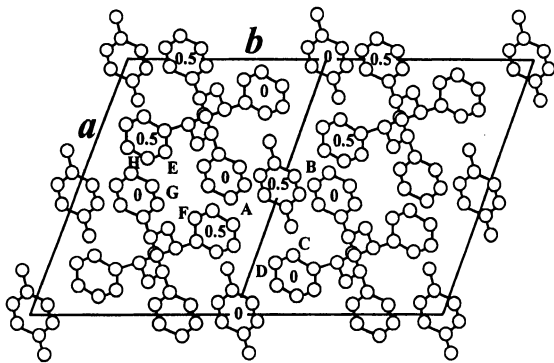


图5 含有甲苯分子的 δ 晶晶体结构示意图^[27]

Pasztor 等^[30]将 T_g 处的 C_p 与熔融热焓作图,外推得到 100% 结晶度的 sPS 熔融热焓为 53.2 J/g。因此 sPS 的结晶度可由下式计算:

$$X_c = \Delta H_m / \Delta H_m^0 \tag{1}$$

式中 ΔH_m 为样品的熔融热, $\Delta H_m^0 = 53.2 \text{ J/g}$ 。

由于 sPS 在熔融过程中重结晶现象非常严重,不同扫描速率下测得的样品结晶度不同。从表 1 中可以看出,提高扫描速率可以减少 sPS 熔融过程中的结晶重排^[31]。

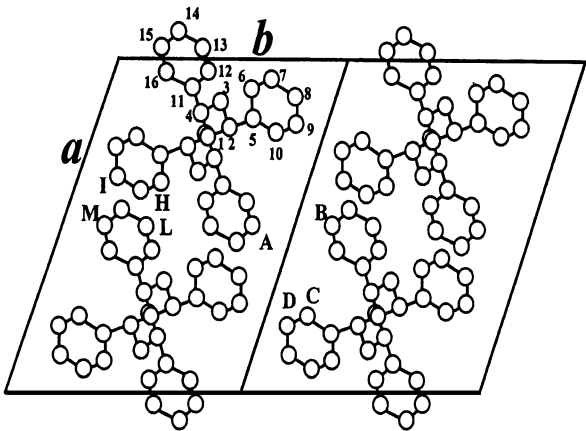


图6 空笼型 δ 晶(δ_c)晶体结构示意图^[28]

表 1 DSC 不同扫描速率下 sPS 样品的结晶度^[31]

扫描速率 \ 样品							
	1	2	3	4	5	6	7
20℃/min	20.0	26.0	38.0	46.0	53.0	56.0	50.0
80℃/min	14.0	17.0	30.0	39.0	51.0	54.0	45.0

sPS 由于结晶条件的差异,其晶型与片晶厚度均有所不同,在 DSC 曲线上表现出不同的熔融行为。晶型的确定需要与 X 射线衍射、红外光谱、拉曼光谱等结合。

2.2 X 射线表征

有关 sPS 晶型的 X 射线衍射研究非常多,对于不同晶型的衍射峰的确定也有争议。不同的研究者在不同结晶条件得出的相同晶型 sPS 的衍射峰峰位略有差异,但大体是一致的。一般公认的 sPS 几种晶型的衍射峰位置如表 2 所示。

表 2 不同晶型 sPS 的特征 X 射线衍射峰的位置

α' ^[32]	6.7°	11.8°	18.0°								
α'' ^[32]	6.8°	10.3°	11.7°	14.0°	15.6°	17.0°	20.2°				
α'' ^[33]	6.7°	11.7°	13.2°	15.6°	17.8°						
β' ^[33]	6.1°	10.4°	12.3°	13.6°	18.6°	20.2°	21.4°	23.9°	24.9°	35°	
β'' ^[34]	11.8°	15.8°									
γ ^[26]	9.2°	16.0°	19.9°	28.3°							
γ ^[35]	9.2°	10.3°	13.9°	15.9°	19.9°	28.1°					
δ _(邻二氯苯) ^[12]	7.8°	10.1°	14.6°	16.8°	18.8°	19.3°	19.7°	22.3°	23.3°	24.6°	28.3°

De Rosa 等^[7]用广角 X 射线衍射(WAXD)研究了熔体结晶样品中 α 晶与 β 晶的含量。在 $2\theta=10.8^\circ$ 和 $2\theta=14.8^\circ$ 间强度最低处画一条基线, 计算在 $2\theta=11.6^\circ$ 和 $2\theta=12.2^\circ$ 处两峰的峰面积, 样品中 α 晶的相对含量可以近似用下式计算:

$$P_{\alpha} = \frac{1.8A(11.6)/A(12.2)}{1+1.8A(11.6)/A(12.2)} \times 100$$

(2)

式中 1.8 是同样厚度的纯 α 晶与纯 β 晶样品在相同的测试条件下得到的衍射峰在 1.6° 与 12.2° 处的强度比值; $A(11.6)$ 和 $A(12.2)$ 分别指样品在 11.6° 和 12.2° 处衍射峰的面积。

2.3 红外光谱和拉曼光谱表征

对 sPS 的多晶结构和分子构象及振动已有较深入的研究^[3,22,23,32,36~58]。Woo 等^[32]认为 905.5 cm^{-1} 处为 sPS 无定形区的吸收峰, 901.7 cm^{-1} 处是 α 晶的特征峰, 856.8 cm^{-1} , 852 cm^{-1} 处分别是 α' 和 α'' 的特征峰。Chang 等^[43,44]用红外光谱确定 sPS 中 α 晶和 β 晶的结晶度。 α 晶、 β 晶以及无定形 sPS 在 $940\sim820\text{ cm}^{-1}$ 的特征吸收峰如表 3 所示。

表 3 sPS 的红外特征吸收谱带^[44]

形态	特征吸收谱带位置/ cm^{-1}	
无定形区	905	841
α 晶型	901	851
β 晶型	911	858

用 a_{α} 代表 α 晶 A_{851}/A_{841} 的吸收系数比, a_{β} 代表 β 晶 A_{858}/A_{841} 的吸收系数比,

$$a_{\alpha} = (A_{851})/(A_{841}^* - A_{841\alpha})$$

(3)

$$a_{\beta} = (A_{858})/(A_{841}^* - A_{841\beta})$$

(4)

其中 A_{841}^* 为淬火样品的无定形区吸收峰面积, A_{851} 和 $A_{841\alpha}$ 分别为冷结晶后 α 晶和无定形区的吸收峰面积, A_{858} 和 $A_{841\beta}$ 分别为熔体结晶后 β 晶和无定形区的吸收峰面积。则 α 晶和 β 晶的结晶度可以用下式表示:

$$C_{\alpha} = \frac{A_{851}/a_{\alpha}}{A_{841} + A_{851}/a_{\alpha} + A_{858}/a_{\beta}} \times 100\%$$

(5)

$$C_{\beta} = \frac{A_{858}/a_{\beta}}{A_{841} + A_{851}/a_{\alpha} + A_{858}/a_{\beta}} \times 100\%$$

(6)

Tashiro 等^[46]研究了 sPS-甲苯溶液和 sPS-苯溶液的红外光谱和拉曼光谱。他们认为在红外光谱中 570cm^{-1} 和 549cm^{-1} 代表 sPS 的 T_2G_2 构象振动, sPS 在苯与甲苯中的 T_2G_2 构象振动是相同的。在拉曼光谱中, 422cm^{-1} 和 1252cm^{-1} 处的吸收峰代表了 sPS-甲苯体系中 T_2G_2 构象的振动。

Savage 等^[39]研究了 sPS-溶剂体系的低频拉曼光谱。他们认为 50cm^{-1} 处宽的强偏振谱带是骨架上苯环的扭转振动, 其与立构规整度、结晶度和分子量无关。不同晶型的 sPS 在 50cm^{-1} 处的带宽和谱带强度不同。在螺旋构象的 sPS-溶剂体系中 52cm^{-1} 处出现了一个尖锐的吸收峰, 该峰与 sPS 苯环和溶剂间的相互作用有关, 去除溶剂后, 52cm^{-1} 处的峰消失。这种方法可用以研究 sPS 中苯环的自由体积。

此外, Gomez 等^[13]用 ^{13}C NMR 研究了 sPS 在二氯甲烷或氯仿中的链构象。Capitaini 等^[59]用 ^1H NMR 研究了 α 、 β 、 γ 晶型 sPS 的松弛行为。Barnes 等^[60]用小角 X 光散射研究了 sPS 的晶体结构。Spells 等^[61]用小角中子散射研究了 δ 和 γ 晶相的分子尺寸。Moyses 等^[62]用中子散射研究了不同分子量的 sPS 在乙苯溶液中片晶的链构象。Nitta^[63]用动态力学谱(DMA)研究了 sPS 的结晶机理。Tosaka^[64]和 Wang^[65]等用透射电镜(TEM), Woo 等^[32]用偏光显微镜(POM), 扫描电子显微镜(SEM)研究了 sPS 的晶体结构与形态。

3 热处理过程中 sPS 的结晶形态和熔融行为

3.1 α 晶和 β 晶的平衡熔融温度(T_m^0)

确定 sPS 的 T_m^0 很重要, 因为结晶动力学主要与过冷度($\Delta T = T_m^0 - T_c$, T_c 为结晶温度)有关。线性 Hoffman-Weeks 方程^[66]被广泛应用于确定结晶聚合物的 T_m^0 , 其式如下:

$$T_m = (1 - \frac{1}{\gamma})T_m^0 + \frac{1}{\gamma}T_c \quad (7)$$

式中 γ 为片晶的增厚因子, 其值为片晶厚度 l 与晶核在 T_c 下的厚度 l^* 之比。

图 7 是 α'' 晶的熔融温度与结晶温度示意图^[67], 外推法得出 $T_{m,\alpha}^0 = 281.7^\circ\text{C}$ 。从图中可以看出, 熔融温度与过冷度有关, 但熔融热焓与过冷度无关, 从而得出 $\Delta H_{f,\alpha}$ 的平均值为 27.9 J/g 。同样的方法得出 $T_{m,\beta}^0 = 288.7^\circ\text{C}$, $\Delta H_{f,\beta} = 31.51\text{ J/g}$ 。而 Ho 等^[68]的结果为 $T_{m,\alpha}^0 = 273.1^\circ\text{C}$, $T_{m,\beta}^0 = 278.6^\circ\text{C}$, Wang 等^[69]的结果为 $T_{m,\alpha}^0 = 281^\circ\text{C}$, $T_{m,\beta}^0 = 291^\circ\text{C}$ 。Wang 得出的 $T_{m,\beta}^0 = 291^\circ\text{C}$ 高于 Arnauts^[70]的 285.5°C 和 Ho^[68]的 278.6°C 。由于实验使用的都是高分子量 sPS, 因此 Wang 认为可能是 sPS 的间规度不同造成的。Wang 等^[65]还用 Gibbs-Thomson 方程研究了层状 β 晶的平衡熔融温度。他们得出 T_m^0 为 $292.7 \pm 2.7^\circ\text{C}$, 表面自由能为 $(2.02 \pm 0.26) \times 10^{-2}\text{ J/m}^2$ 。

Marand 等^[71,72]认为, 线性的 H-W 方程只适用于结晶度非常低的样品。样品的结晶度增大, 外推法得到的 T_m^0 低于实际值。因此他们提出了非线性 H-W 外推法, 即 MX 法。图 8 是 β 晶的线性 H-W 和 MX 曲线的比较图^[69]。两种方法得到的 $T_{m,\alpha}^0$ 和 $T_{m,\beta}^0$ 值如表 4 所示。不同方法得到的 $T_{m,\beta}^0$ 均高于 $T_{m,\alpha}^0$, 这表示根据其结构的亚稳定性, β 晶比 α 晶稳定。

3.2 sPS 的熔体结晶行为和影响聚合物晶型的温度参数

在熔体结晶的条件下, sPS 生成 α 和 β 两种晶型。sPS 的结晶行为非常复杂, 样品的初始形态、最高熔融温度($T_{m,\max}$)、结晶温度、冷却速率、熔融时间和结晶时间等均影响样品的晶型和结晶形态, 从而在 DSC 上表现出不同的熔融行为, WAXD 上表现出衍射峰的位置不同, 红外和拉曼光谱中的吸收峰位置发生变化以及 TEM、POM、SEM 图上观察到不同的结晶形态。各种研究手段应相互结合

β 晶的含量增大。Woo 等^[67]研究了 sPS 在 $T_{\max} = 380^\circ\text{C}$ 下处理 0.5min, 然后分别在 230、240、250、260 $^\circ\text{C}$ 下结晶 120min 后的熔融行为。380 $^\circ\text{C}$ 足以消除任何晶核。他们发现, 230 $^\circ\text{C}$ 下结晶的样品同时生成 α 和 β 两种晶型。240、250 $^\circ\text{C}$ 下处理的样品 β 晶的熔融峰强度增大。而在 260 $^\circ\text{C}$ 下, 由于 α' 晶的成核和生长速率都降低, 仅出现一个 β 晶的熔融峰。而初始晶型为 β' 的样品在 $T_{\max} = 280^\circ\text{C}$ 下处理 1min, 然后在 230、240、250、260 $^\circ\text{C}$ 下结晶 120min, 均是 α'' 和 β' 晶共存。因此, 低的 $T_{\max}$ 和 T_c 温度都有利于 α'' 的生成。

当以很慢的速度冷却时, 分子链在高温下堆砌成晶体的时间长; 而以很快的速度冷却时, 分子链在低温下堆砌成晶体的时间长。从图 11^[74] 可以看出, 以 0.5 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 冷却的样品在 267 $^\circ\text{C}$ 出现一尖锐的熔融峰, 在 270 $^\circ\text{C}$ 处出现一肩峰, 分别对应于 P1 和 P3 峰。随着冷却速率的加快, 出现了 P2、P4 峰, 且 P1 峰强度降低, 这表明快速冷却有利于 α 晶生成。Ho^[68] 也发现随冷却速率的加快, 样品中 α 晶的含量增加。而 He 等^[36, 75] 的研究结果表明冷却速率对 340 $^\circ\text{C}$ 下熔融 5min 的样品中 α 与 β 晶的形成没有本质的影响。形成 α 或 β 晶主要决定于 T_c , T_c 在 230 $^\circ\text{C}$ 下生成 α 晶, 当温度高于 230 $^\circ\text{C}$ 生成 β 晶。

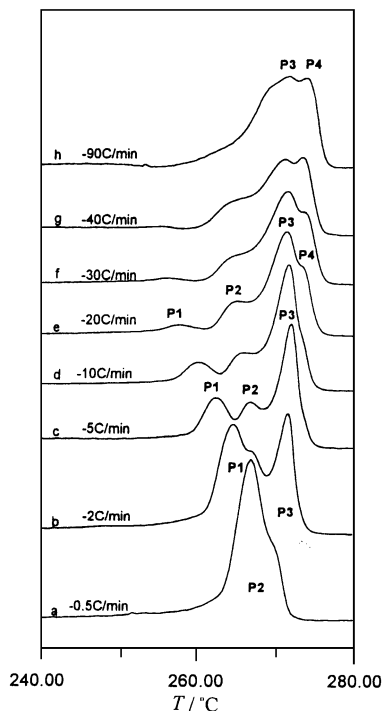


图 11 不同冷却速率下 sPS 样品的 DSC 曲线^[74]

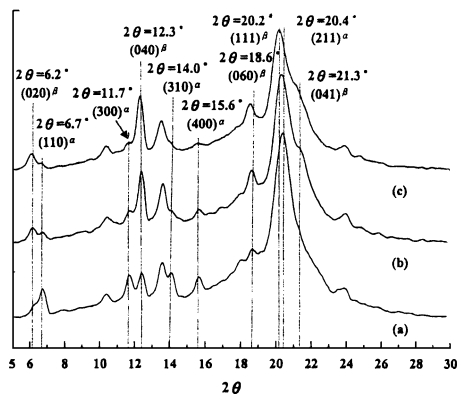


图 10 sPS 在 (a) 235 $^\circ\text{C}$, (b) 240 $^\circ\text{C}$, (c) 245 $^\circ\text{C}$ 下结晶后样品的 WAXD 图^[68]

3.2.3 熔融时间和结晶时间的的影响 Guerra

等^[7]将样品在 $T_{\max} = 300^\circ\text{C}$ 下处理 60min 后, 只生成 β 晶。而 Woo 等^[67]认为当 $T_{\max}$ 相同时, 停留时间延长并没有消除更多的 α'' 晶核或只生成 β 晶, sPS 多晶形态的形成与在 $T_{\max}$ 处的处理时间无关。

Woo 等^[67]研究了原始晶型为 α'' 的样品在 $T_{\max} = 280^\circ\text{C}$ 下处理 1min, 然后在 240 $^\circ\text{C}$ 下结晶不同时间后的熔融行为。从图 12 可以看出, 虽结晶时间不同, 但都只有 α'' 而没有 β' 的熔融峰。X 射线衍射结果表明没有发生 $\alpha'' \rightarrow \beta'$ 的转变。只是随结晶时间的延长, P2 峰的小片晶逐渐变厚, 其熔融峰向高温移动。

此外, HÖhne^[76]用高压 DSC 研究了 sPS 在高压下的结晶和熔融行为。在高压下 α 晶的熔点不变而 β 晶的熔点随压力升高而降低, 这表明高压下 β 晶变得不稳定。Wesson^[77]研究了不同分子量的 sPS 的结晶动力学, 发现结晶速率与分子量相关。低温下低分子量的 sPS 结晶速度快, 而高温下高分子量的 sPS 结晶速度快。Jeong 等^[78]研究了聚碳酸酯与 sPS 的相容性。Woo 等^[79, 80]研究了 sPS 在 sPS/ α PS, sPS/PPO 共混体系的晶型和结晶形态。

3.3 sPS 的冷结晶行为

冷结晶是指聚合物是在玻璃态而非熔融态下结晶。相对于熔融态而言, 玻璃态的链段具有高的刚性、低的柔顺性和高的有序度。sPS 的冷结晶行为研究较少^[32, 33, 81]。冷结晶过程中 sPS 堆砌形成 α 晶, 而熔体结晶视 T_c 与

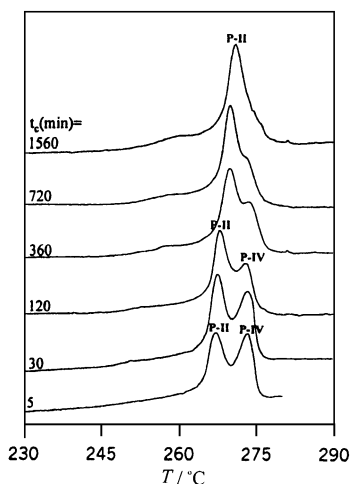


图 12 α'' 晶 sPS 在 240°C 下结晶不同时间后样品的 DSC 曲线^[67]

度高于 225°C 仅有 α'' 的吸收峰。

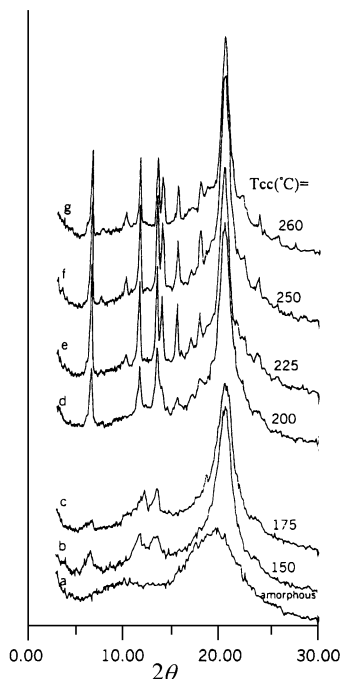


图 13 (a) 无定形 sPS, 和 sPS 在 (b) 150°C, (c) 175°C, (d) 200°C, (e) 225°C, (f) 250°C, (g) 260°C 下冷结晶 120min 后的 WAXD 图^[32]

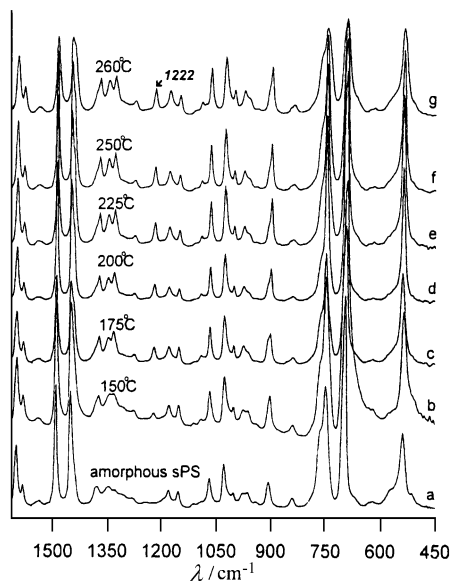


图 14 (a) 无定形 sPS, 和 sPS 在 (b) 150°C, (c) 175°C, (d) 200°C, (e) 225°C, (f) 250°C, (g) 260°C 下冷结晶 120min 后的红外光谱^[32]

$T_{\max}$ 的不同形成 α 与 β 的混合晶。当样品从熔融态刚开始冷却时, 多数 sPS 分子有足够的运动能力, 因此在较高的温度下熔融结晶一开始形成 β 晶。而在熔体结晶的后期, sPS 体系部分固化, β 晶的堆砌受阻而形成 α 晶。因此熔体结晶中 α 晶的形成可能是基于 sPS 部分结晶或固化导致分子链的运动能力降低的分子堆砌机理。

图 13 是在不同冷结晶温度下处理 120min 的 sPS 样品的 WAXD 图^[32]。从图中可以看出, 样品仅生成了 α 晶。在较低温度 (150°C, 175°C) 下冷结晶的样品在 $2\theta=6.7^\circ$ 、 11.8° 、 18.0° 处出现了 α' 结晶衍射峰。当温度升至 200°C, 225°C, 250°C, 或 260°C 时样品在 $2\theta=6.8^\circ$ 、 10.3° 、 11.7° 、 14.0° 、 15.6° 、 17.0° 、 20.2° 处出现了尖锐的 α'' 结晶衍射峰。冷结晶 sPS 样品中均未出现与 β 晶有关的衍射峰。

从红外光谱^[32]中也可以看出无定形样品在 905.5cm^{-1} 处有一个峰, 而结晶后的样品在 901.1cm^{-1} (邻近 905.5cm^{-1}) 和 1222cm^{-1} 处出现了 α 晶特征谱带。200°C 下处理的样品在 856.8cm^{-1} 和 852cm^{-1} 处出现了两个小峰, 分别代表 α' 与 α'' 的吸收峰。而当冷结晶温

冷结晶与熔体结晶产生的片晶或球晶的形态也不相同。图 15^[32] 是不同结晶温度下 sPS 的 POM 和 SEM 图。从 A-1, A-2 中可以看出, 150°C 冷结晶的 sPS 形成了小晶粒结构, 晶粒小于 80nm。

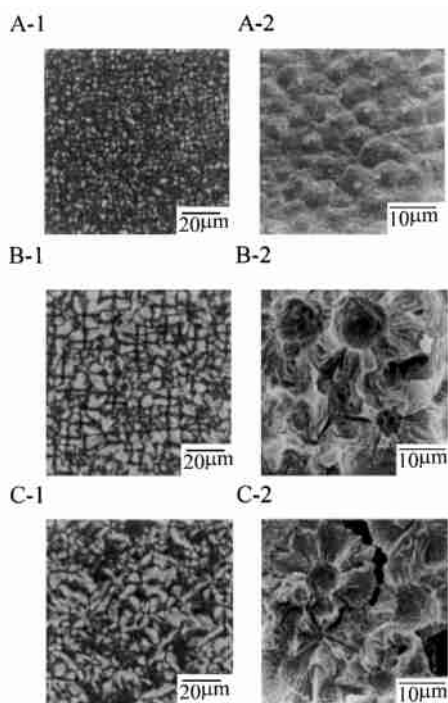


图 15 sPS 在(A-1&2) $T_{cc}=150^{\circ}C$, (B-1&2) $T_{cc}=225^{\circ}C$, (C-1&2) $T_{cc}=260^{\circ}C$ 下冷结晶 120min 后样品的 POM 和 SEM 照片^[32]

与所采用的溶剂相关。Candia 等^[25,82]研究了无定形 sPS 在室温下分别经己烷、甲苯、三氯甲烷、二氯乙烷、丙酮处理后样品的晶态。以丙酮为溶剂得到不含溶剂的 γ 晶样品,而其它几种溶剂处理后的 sPS 为笼形 δ 晶。他们认为不同的晶型是因为丙酮与其它溶剂的溶解度参数不同,更重要的是因为极性不同而使溶剂与 sPS 间相互作用有差异所导致的。Guerra 等^[83]研究了 sPS 经癸烷、壬烷、辛烷、庚烷、正己烷处理后的 WAXD 图。经庚烷和正己烷处理后的样品出现了 $\bar{2}10$ 晶面衍射,而 010 , 101 和 $\bar{1}11$ 晶面衍射减弱,这表明形成了笼形结构。

将 sPS 溶于邻二氯苯中,铺膜时溶液的温度不同会得到不同晶型的 sPS 。在 $100^{\circ}C$ 下铺膜,得到 δ 晶样品;在 $130^{\circ}C$ 下铺膜是 $\delta+\beta'$ 混合晶样品,将此样品在 $170^{\circ}C$ 下退火,得到 $\gamma+\beta'$ 晶样品;当铺膜温度高于 $140^{\circ}C$ 得到纯 β' 晶样品^[12]。

δ 晶在 $90^{\circ}C$ 下加热转变成螺旋介晶, $120^{\circ}C$ 下转变成 γ 晶,进一步升高温度到 $190^{\circ}C$ 则转变成 α 晶^[7,22-24,84]。经 δ 晶热处理得到的 γ 晶退火后生成 α' 晶,而丙酮处理生成的 γ 晶退火后生成比 α' 更有序的 α'' 晶^[26]。Yan 等^[85]在 $120^{\circ}C$ 下拉伸无定形 sPS 得到了介晶结构。如果在拉伸力为 $14MPa$ 的

与通常从熔融态开始生长的球晶不同^[4,8],在晶粒间没有观察到大量的层状结构。因此 $150^{\circ}C$ 下冷结晶的样品产生许多不完善小球晶聚集的独特结构可能是由于高的成核速率和低的分子运动所致。在较低的温度下高的成核速率意味着同时有许多晶核生成从而抑制了片晶的生长。而当结晶温度升高到 $225^{\circ}C$ 、 $260^{\circ}C$, POM 图上仅观察到了片层结构,球晶的双折射现象消失。从 SEM 图上可以看到, $225^{\circ}C$ 、 $260^{\circ}C$ 处理的样品形成了小晶体在中心,次级片层向外伸展的结构。

4 溶剂处理后 sPS 结晶形态及几种晶型间的相互转变

从以上的讨论可知,熔体结晶和冷结晶的 sPS 不会出现 γ 和 δ 晶型,只有溶剂处理才能生成。

Tashiro 等^[46]用红外光谱测定了无定形 sPS 经甲苯、苯、三氯甲烷处理前后的谱带宽度。他们认为溶剂提高了无定形区链段的运动能力,无规线团排列成短螺旋片段。随处理时间的延长,螺旋长度增加,然后长的螺旋链聚集成晶格,如图 16 所示。无定形区分子链运动能力的提高以及规整螺旋链的形成与所用的溶剂有关。

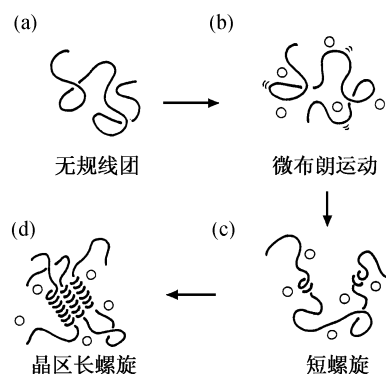


图 16 溶剂诱导对 sPS 结晶的结构变化过程示意图^[46]

条件下, γ 晶转变成 α 晶大约发生在 130°C ^[86]。如果将 δ 晶样品快速加热到 160°C , δ 晶直接转变成 β 晶^[7]。在 $120\sim 220^{\circ}\text{C}$ 下退火, T_4 结构的介晶可以直接转变成 α 晶, 而 T_2G_2 结构的介晶需先转变成 γ 晶然后才能转变成 α 晶^[81]。Rapacciuolo 等^[87]研究了 α 晶和 β 晶样品在二氯甲烷中的稳定性。 β 晶 *sPS* 仅在无定形区吸收二氯甲烷, 约 100g *sPS* 吸收 30g 溶剂, 而 100g α 晶 *sPS* 约吸收 60g 溶剂且可转变成笼形 δ 晶。Handa 等^[88,89]研究了 *sPS* 在压缩 CO_2 作用下介晶 $\rightarrow\alpha$ 晶, $\gamma\rightarrow\alpha$ 晶均可在比常规热处理条件低的温度下进行, 并且还可以发生常温下不能发生的 $\alpha\rightarrow\beta$ 晶的转变。He 等^[90]也发现 *sPS* 在 CO_2 中能发生 $\alpha\rightarrow\beta$ 晶的固相转变。*sPS* 的几种晶型间的相互转变详见参考文献[40]。

5 结束语

本文讨论了间规聚苯乙烯的 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ 四种晶型的晶体结构、结晶行为、熔融行为、形态学、稳定性、热力学和动力学等。由于 *sPS* 独特的分子结构使其具有许多优异性能, 被认为可能成为本世纪最重要的工程塑料, 而对 *sPS* 晶体结构的研究将对其应用起到积极的指导和促进作用。

参考文献:

- [1] Natta G. J Polym Sci, 1955, 16;143~154.
- [2] Ishihara N, Seimiya T, Kuramoto M, et al. Macromolecules, 1986, 19(9);2464~2465.
- [3] Cimmino S, Di Pace E, Martuscelli E, et al. Polymer, 1991, 32;1080~1083.
- [4] 中道昌宏, 三浦慎一. 塑料(日文), 2000, 51(11);41~46.
- [5] Immirzi A, De Candia F, Iannelli P, et al. Makromol Chem Rapid Commun, 1988, 9;761~764.
- [6] Manfredi C, De Rosa C, Guerra G, et al. Macromol Chem Phys, 1995, 196;2796~2808.
- [7] Guerra G, Vitagliano V M, De Rosa C, et al. Macromolecules, 1990, 23(5);1539~1544.
- [8] Greis O, Xu Y, Asano T, et al. Polymer, 1989, 30;590~594.
- [9] Chatani Y, Shimane Y, Inoue Y, et al. Polymer, 1992, 33(3);488~492.
- [10] Vittoria V, Russo R, De Candia F. J Macromol Sci —Phys, 1989, B28;419~431.
- [11] De Rosa C, Guerra G, Petraccone V, et al. Polymer J, 1991, 23(12);1435~1442.
- [12] De Rosa C, Rapacciuolo M, Guerra G, et al. Polymer, 1992, 33(7);1423~1428.
- [13] Gomez M A, Tonelli A E. Macromolecules, 1991, 24(12);3533~3536.
- [14] De Rosa C. Macromolecules, 1996, 29(26);8460~8465.
- [15] Chatani Y, Shimane Y, Ijitsu T, et al. Polymer, 1993, 34(8);1625~1629.
- [16] Vittoria V, De Candia F, Iannelli P, et al. Makromol Chem Rapid Commun, 1988, 9;765~769.
- [17] Vittoria V, Russo R, De Candia F. Polymer, 1991, 32(18);3371~3375.
- [18] Tashiro K, Ueno Y, Yoshioka A, et al. Macromolecules, 2001, 34(2);310~315.
- [19] Cartier L, Okihara T, Lotz B. Macromolecules, 1998, 31(10);3303~3310.
- [20] Corradini P, De Rosa C, Guerra G, et al. Eur Polym J, 1994, 30(10);1173~1177.
- [21] Prodpran T, Shenogin S, Nazarenko S. Polymer, 2002, 43(8);2295~2309.
- [22] Zimba C G, Rabolt J F, English A D. Macromolecules, 1989, 22(6);2867~2869.
- [23] Reynolds N M, Stidham H D, Hsu S L. Macromolecules, 1991, 24(12);3662~3665.
- [24] Wang Y K, Savage J D, Yang D, et al. Macromolecules, 1992, 25(14);3659~3666.
- [25] De Candia F, Romano G, Russo R, et al. Colloid Polym Sci, 1993, 271;454~459.
- [26] Naddeo C, Guadagno L, Acierno D, et al. Macromol Symp, 1999, 138;209~214.
- [27] Chatani Y, Shimane Y, Inagaki T, et al. Polymer, 1993, 34(8);1620~1624.

- [28] De Rosa C, Guerra G, Petraccone V, et al. *Macromolecules*, 1997, 30(14);4147~4152.
- [29] Vittoria V, Filho A R, De Candia F. *J Macromol Sci-Phys*, 1990, B29;411~428.
- [30] Pasztor A J, Landes B G, Karjala P J. *Thermochimica Acta*, 1991, 177;187~195.
- [31] Kellar E J C, Evans A M, Knowles J, et al. *Macromolecules*, 1996, 29(10);3515~3520.
- [32] Sun Y S, Woo E M. *Polymer*, 2001, 42;2241~2245.
- [33] Woo E M, Sun Y S, Lee M L. *Polymer*, 1999, 40;4425~4429.
- [34] Lin R H, Woo E M. *Polymer*, 2000, 41;121~131.
- [35] Hong B K, Kim K H, Cho J C, et al. *Macromolecules*, 1998, 31(25);9081~9083.
- [36] Bu W, Li Y, He J, et al. *Macromolecules*, 1999, 32(21);7224~7225.
- [37] Nyquist R A. *Appl Spectrosc*, 1989, 43(3);440~442.
- [38] Kobayashi M, Nakaoki T, Ishihara N. *Macromolecules*, 1989, 22(11);4377~4382.
- [39] Savage J D, Wang Y K, Stidham H D, et al. *Macromolecules*, 1992, 25(12);3164~3169.
- [40] Kellar E J C, Galiotis C, Andrews E H. *Macromolecules*, 1996, 29(10);3515~3520.
- [41] Rastogi S, Goossens J G P, Lemstra P J. *Macromolecules*, 1998, 31(9);2983~2998.
- [42] Moyses S, Spells S J. *Macromolecules*, 1999, 32(8);2684~2689.
- [43] Wu H D, Wu I D, Chang F C. *Macromolecules*, 2000, 33(24);8915~8917.
- [44] Wu H D, Wu S C, Wu I D, et al. *Polymer*, 2001, 42;4719~4725.
- [45] Ho R M, Lin C P, Hsieh P Y, et al. *Macromolecules*, 2001, 34(19);6727~6736.
- [46] Tashiro K, Yoshioka A. *Macromolecules*, 2002, 35(2);410~414.
- [47] Vittoria V, Filho A R, De Candia F. *J Macromol Sci Phys*, 1991, B30;155~170.
- [48] Mustao P, Tavone S, Guerra G, et al. *J Polym Sci, Polym Phys*, 1997, 35;1055~1066.
- [49] Kobayashi M, Nakaoki T, Ishihara N. *Macromolecules*, 1990, 23(1);78~83.
- [50] Auriemma F, Petraccone V, Pogetto F D, et al. *Macromolecules*, 1993, 26(15);3772~3777.
- [51] Tashiro K, Ueno Y, Yoshioka A, et al. *Macromol Symp*, 1999, 141;33~46.
- [52] Petraccone V, Auriemma F, Poggetto F D, et al. *Makromolekulare Chemie-Macromol·Chem Phys*, 1993, 194;1335~1345.
- [53] López L C, Cieslinski R C, Putzig C L, et al. *Polymer*, 1995, 36(12);2331~2341.
- [54] Kaniel C, Menelle A, Brulet A, et al. *Polymer*, 1997, 38(16);4193~4199.
- [55] Tsutsui K, Tsujita Y, Yoshimizu H, et al. *Polymer*, 1998, 39(21);5177~5182.
- [56] Berghmans H, De Comman R, De Rudder J, et al. *Polymer*, 1998, 39(19);4621~4629.
- [57] Tsutsui K, Katsumata T, Yamamoto Y, et al. *Polymer*, 1999, 40;3815~3819.
- [58] Evans A M, Kellar E J C, Knowles J, et al. *Polym Eng Sci*, 1997, 37(1);153~165.
- [59] Capitani D, De Rosa C, Ferrando A, et al. *Macromolecules*, 1992, 25(15);3874~3880.
- [60] Barnes J D, McKenna G B, Landes B G, et al. *Polym Eng Sci*, 1997, 37(9);1480~1484.
- [61] Moyses S, Spells S J. *Polymer*, 1999, 40;3269~3274.
- [62] Moyses S, Sonntag P, Spells S J. *Macromol Symp*, 1997, 114;145~150.
- [63] Nitta K, Nakatani H, Yamada H, et al. *Macromolecules*, 1998, 31(10);3317~3321.
- [64] Tosaka M, Tsuji M, Cartier L, et al. *Polymer*, 1998, 39(21);5273~5275.
- [65] Wang C, Cheng Y W, Hsu Y C, et al. *J Polym Sci, Polym Phys*, 2002, 40;1626~1636.
- [66] Hoffman J D, Weeks J J. *J Chem Phys*, 1965, 42(12);4301~4302.
- [67] Woo E M, Sun Y S, Yang C P. *Prog Polym Sci*, 2001, 26;945~983.
- [68] Ho R M, Lin C P, Tsai H Y, et al. *Macromolecules*, 2000, 33(17);6517~6526.
- [69] Wang C, Hsu Y C, Lo C F. *Polymer*, 2001, 42;8447~8460.
- [70] Arnauts J, Berghmans H. *Polymer Commun*, 1990, 31;343~345.
- [71] Marand H, Xu J, Srinivas S. *Macromolecules*, 1998, 31(23);8219~8229.

- [72] Xu J, Srinivas S, Marand H. *Macromolecules*, 1998, 31(23):8230~8242.
- [73] Hong B K, Jo W H, Lee S C, et al. *Polymer*, 1998, 39(10):1793~1797.
- [74] Sun Y S, Woo E M. *Macromolecules*, 1999, 32(23):7836~7844.
- [75] Li Y, He J, Qiang W, et al. *Polymer*, 2002, 43(8):2489~2494.
- [76] Höhne G W H. *Thermochimica Acta*, 1999, 332:115~123.
- [77] Wesson R D. *Polym Eng Sci*, 1994, 34(14):1157~1160.
- [78] Koh K A, Kim J H, Lee D H, et al. *Eur Polym J*, 1998, 34(8):1229~1231.
- [79] Woo E M, Wu F S. *J Polym Sci, Polym Phys*, 1998, 36:2725~2735.
- [80] Woo E M, Lee M L, Sun Y S. *Polymer*, 2000, 41:883~890.
- [81] De Candia F, Filho A R, Vittoria V. *Colloid Polym Sci*, 1991, 269(7):650~654.
- [82] De Candia F, Carotenuto M, Guadagno L, et al. *J Macromol Sci-Phys*, 1996, B35(2):265~275.
- [83] Guerra G, Milano G, Venditto V, et al. *Macromol Symp*, 1999, 138:131~137.
- [84] De Candia F, Guadagno L, Vittoria V. *J Macromol Sci-Phys*, 1995, B34:95~103.
- [85] Yan R J, Ajji A, Shinozaki D M, et al. *Polymer*, 2000, 41:1077~1086.
- [86] De Candia F, Russo R, Vittoria V. *Polym Commun*, 1991, 32(10):306~309.
- [87] Rapacciuolo M, De Rosa C, Guerra G. *J Mater Sci Lett*, 1991, 10:1084~1087.
- [88] Handa Y P, Zhang Z, Wong B. *ANTEC*, 1998:1411~1414.
- [89] Handa Y P, Zhang Z, Wong B. *Macromolecules*, 1997, 30(26):8499~8504.
- [90] Li Y, He J. *Chin J Polym Sci*, 2002, 20(3):191~196.

Polymorphism, Crystal Transition, Crystallization Behavior and Melting Behavior of Syndiotactic Polystyrene

LIAO Xia, HE Jia-song

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

Abstract: It is known that syndiotactic polystyrene exhibits complex polymorphism. There are four types of crystalline form, α , β , γ , and δ , and two types of mesomorphic form. In this paper, the progress of the polymorphism, crystal transition, crystallization and melting behavior of syndiotactic polystyrene are reviewed.

Key words: Syndiotactic polystyrene; Polymorphism; Crystalline structure; Melting behavior