• 研究论文 •

弹性散射法研究间规聚苯乙烯的冷结晶行为

郭建维^a 刘明凯^a 杨 金^b 周菊英^b 杨 琨^b 陈旭东^{*,b}

(^a 广东工业大学轻工化工学院 广州 510006)

(^b 中山大学化学与化学工程学院高分子研究所 广州 510275)

摘要 用弹性光散射方法研究了间规聚苯乙烯(s-PS)的非等温冷结晶行为和等温结晶动力学。结果表明,弹性散射信号对 s-PS 的冷结晶过程中的构象变化非常敏感。弹性散射法所得的大分子链玻璃化转变温度 T_g 以及冷结晶温度 T_c 与 DSC 的测量结果一致。此外,通过散射强度随温度的变化可以更为清晰地分辨出冷结晶过程中各个阶段,包括晶体成核期,晶核生长期以及二次结晶期。通过等温弹性散射测试,同时结合 Arrhenius 方程,计算得到 s-PS 冷结晶表现活化能 E_a 为 309 kJ/mol。

关键词 间规聚苯乙烯; 弹性散射; 冷结晶; 动力学

Elastic Light Scattering Studies on Cold-crystallization Behaviors of Syndiotactic Polystyrene

Guo, Jianwei^a Liu, Mingkai^a Yang, Jin^b Zhou, Juying^b

Yang, Kun^b Chen, Xudong^{*,b}

(^a School of Light and Chemical Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006)

(^b Institute of Polymer Science, School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275)

Abstract The cold-crystallization behavior of syndiotactic polystyrene (sPS) and its isothermal kinetics were studied by elastic scattering method in this work. It was shown that the scattering signal was very sensitive to the conformational change of sPS chains upon heating. The glass transition temperature (T_g) and cold-crystallization temperature (T_c) obtained by elastic scattering were in good agreement with those measured by DSC method. In addition, it can be clearly observed in the plot of temperature-dependent scattering intensity, there are several stages during the cold-crystallization process, *i.e.*, nucleation phase, nucleus growth phase and secondary crystallization phase. By using isothermal scattering data and Arrhenius equation, the apparent activation energy of cold-crystallization of sPS was estimated to be 309 kJ/mol.

Keywords syndiotactic polystyrene; elastic scattering; cold crystallization; kinetics

间规聚苯乙烯(s-PS)是聚烯烃工程塑料中具有很好应用前景的一种聚合物,其熔点高于 280 °C,具有良好的耐热和耐溶剂性能,但是较脆且极易结晶^[1~4]。在工业生产中,聚合物是在非等温条件下进行实际加工的,如挤出、模压或成膜等^[5,6]。因此,研究 s-PS 的非等温冷结晶行为对实际应用有一定的指导意义。

光散射是指光通过光学到不均匀性介质时,在入射光方向以外的各个方向上观察的一种光辐射现象。弹性光散射是入射辐射频率与散射辐射频率相同的散射,它在散射中无频率位移和能量损失,因此又被称为经典散射或静态散射,它包括瑞利(Rayleigh)、德拜(Debye)和米氏(Mie)散射^[7]。近来,弹性光散射技术(elastic light

* E-mail: cesxcd@mail.sysu.edu.cn; guojw@gdut.edu.cn

Received June 27, 2011; revised September 7, 2011; accepted October 19, 2011.

Project supported by the Key Technical Innovation Project of Universities of Guangdong Province (No.100187) and the Science and Technology Project of Guangdong Province (No. 0100121).

广东省高校重点技术创新项目(No. 100187)和广东省科技计划项目(No. 0100121)资助项目。

scattering, ELS), 由于其灵敏度高、操作方便、仪器简单和快速, 已经成为许多研究者关注的焦点. Corrales 和 Crenshaw 等已将弹性光散射技术应用于温度诱导的相转变^[8,9]和大分子聚集^[10]的研究中. 弹性光散射光谱是利用荧光分光光谱仪进行测试得到的, 即同步扫描激发和发射单色器($\Delta\lambda=0$ nm)^[11,12]. 根据文献[13], 本文中采用与共振光散射相同的测试方法所得到的散射光归属于弹性光散射. 伴随着温度的升高, 聚合物从无定形状态转变到结晶态, 弹性光散射强度会发生明显的变化^[14,15]. 弹性光散射强度(I_{ELS})可以用来表征聚合物的聚集态行为, 其中 I_{ELS} 被认为是聚合物聚集程度的一个指数. 因此, 弹性光散射强度的变化可以敏锐地反映出大分子聚集态行为的变化.

本文从无定形 s-PS 在升温过程中发生的结晶(冷结晶)和等温过程的结晶情况入手, 研究间规聚苯乙烯的结晶情况和结晶动力学, 以期对实际生产中 s-PS 的应用和加工提供一些理论依据.

1 实验部分

1.1 s-PS 样品来源及其制备

间规聚苯乙烯样品是用 $\text{Me}_5\text{CpTi}(\text{Obz})_3/\text{MAO}$ 催化剂合成, 由中山大学材料科学研究所提供, $M_n=2.3 \times 10^5$, 间规度 97.4%, $T_m=272$ °C.

将间规聚苯乙烯颗粒在 310 °C 的热台上恒温 5 min, 充分熔融后进行压膜处理, 用液氮快速淬火后, 得到厚度为 5 μm 的无定形间规聚苯乙烯样品薄膜^[16,17].

1.2 测试

红外测试用 Nicolet 6700 傅里叶变换红外光谱仪.

弹性散射测试在 RF-5301PC 型荧光光谱仪(Perkin)上进行. 将入射波长设置为 500 nm, 检测器在 500 nm 处收集散射光强度. 样品放置角度为半透射 45°角. 变温过程由仪器自带程序进行控温, 在整个实验过程中, 程序温度控制误差为 ± 0.1 °C.

在 DSC-7C 型示差扫描量热仪(Perkin-Elmer)进行间规聚苯乙烯的非等温测试. 取熔融淬火得到的样品 5~9 mg, 升、降温速率均为 10 °C/min, 扫描范围 50~220 °C, 测试均在氮气气氛中进行.

2 结果与讨论

2.1 红外光谱进行样品分析

s-PS 的红外光谱具有明显的特征峰^[6], 可以通过红外光谱验证所制备的 s-PS 样品, 确定其为无定形状态.

将熔融淬火的样品进行红外分析, 如图 1(a)所示, 所得样品在 1222 cm^{-1} 处没有 s-PS 结晶的特征峰, 证明了所得的 s-PS 薄膜为无定形样品. 作为对比, 将实验结束时的样品在同样的条件下进行了红外分析. 如图 1(b)中所示, 可以看到在 1222 cm^{-1} 处有明显的 s-PS 结晶的特征峰.

图 1 无定形 s-PS 和结晶 s-PS 的红外光谱

Figure 1 Infrared spectra of amorphous and crystalline s-PS

2.2 温度对散射强度的影响

本文采用的弹性散射强度为相对强度 R , 以减小因样品厚度不均一而带来的实验误差^[18]. 相对散射强度 R 由下式计算得出:

$$R = I_t / I_0 \quad (1)$$

I_t 和 I_0 分别表示 t 时刻和初始时刻($t=0$)的弹性光散射强度.

弹性散射实验中, 为了避开吸收带, 在荧光光谱仪上, 选择入射光波长为 500 nm, 选择检测器的检测范围(位置)为 500 nm, 收集散射强度. 在升温过程中, 散射的强度变化如图 2 所示. 从图中可以看到, 散射光强度在玻璃化转变温度(T_g)处及结晶区(T_c)附近都有明显的拐点, 在 152 °C 的时候, 强度变化速率达到最大, 同等样品进行 DSC 测试, 如图 3 所示, 从 DSC 曲线中可以看到, 本实验所使用间规聚苯乙烯样品的玻璃化转变温度(T_g)为 93 °C, 当 $T=152$ °C 时, 结晶速率达到最大值. 对比图 2 和图 3, 可以看到, 弹性光散射强度在间规聚苯乙烯聚合物开始结晶以及结晶过程中, 都发生了明显的变化, 而且散射强度转折点的位置与 DSC 数据得到的玻璃化转变温度和结晶最大速率温度点相吻合. Su 等^[19,27]利用小角/广角 X 射线散射, 根据大分子链规整排列所形成的结晶区尺寸(R_g), 将 s-PS 冷结晶过程准确地分成了成核期(90~130 °C)、生长期(130~180 °C)、二次结晶期(180~240 °C). 本文根据弹性散射强度对温度的依赖性, 将结晶温度区间分成四个区域(I, II, III, IV)

图2 升温过程中弹性散射强度随温度的变化

Figure 2 Temperature dependence of the elastic scattering intensity of s-PS during the heating process

图3 s-PS 在升温过程中的 DSC 曲线

Figure 3 DSC curve of s-PS under heating process

(图2), I 是晶体成核期, II, III 是晶核生长期(其中 II 是结晶速率增长最大的阶段), IV 是二次结晶期。

2.3 弹性散射关于 s-PS 等温冷结晶的动力学研究

在 s-PS 的结晶成核期阶段(93~130 °C)与晶核生长期(130~180 °C)取不同的温度值进行等温弹性光散射实验, 研究 s-PS 的结晶动力学。弹性光散射强度的变化情况如图 4 所示。可以看到, 温度越高, 间规聚苯乙烯完成结晶过程所需的时间越短, 特别是在 155 °C 的情况下, 6~7 min 便可以完成结晶。而 125 °C(结晶成核期)等温条件下, 间规聚苯乙烯完成结晶的过程非常缓慢, 需要约 60 min 才能完成结晶。

聚合物的等温冷结晶过程与小分子物质相似, 可以用经典的 Avrami 方程来描述^[19~22]:

$$X_t = 1 - \exp(-Kt^n) \quad (2)$$

式中 X_t 为 t 时刻聚合物的相对结晶度; K 是结晶动力学速率常数; n 是 Avrami 指数, n 值与成核及结晶生长方式

有关。

其中相对结晶度可通过下式计算:

$$X_t = (R_t - R_0) / (R_\infty - R_0) \quad (3)$$

利用公式(3)计算出等温条件下, 间规聚苯乙烯的相对结晶度 X_t 的时间依赖性(图 5 所示)。从图中可以看出, 随着温度的提高, 曲线的斜率明显加大, 说明 s-PS 的结晶速率明显加快。Luo 等^[18]在利用荧光光谱法研究聚对苯二甲酸丙二醇酯(PTT)过程中, 将荧光相对强度曲线进行微分处理, 与原曲线作图比较, 将 PTT 冷结晶过程分为了四个阶段: 结晶诱导阶段、成核阶段、生长阶段、二次结晶阶段。本文选择 135 °C 的相对结晶度变化曲线进行微分处理(图 5 中插图), 根据相对结晶度和微分曲线变化情况, 将结晶过程分为三个阶段(I, II, III), 其中 I 是晶体成核期, II 是晶核生长期, III 是二次结晶期^[18]。

图4 s-PS 弹性散射相对强度随温度的变化

Figure 4 Elastic scattering intensity of s-PS at different temperatures

图5 s-PS 相对结晶度在等温条件下对时间的依赖性

Figure 5 Dependence of relative crystallinity on crystallization time of cold-crystallized s-PS at different temperatures

对公式(2)两边进行对数处理可得:

$$\lg(-\ln(1 - X_t)) = \lg K + n \lg t \quad (4)$$

通过公式(4)可以计算出 Avrami 指数 n 和结晶的速率常数 K , 所得结果列于表 1 中. 利用 $\lg(-\ln(1-X_t))$ 对 $\lg t$ 作图, 如图 6 所示, 可以得到 s-PS 结晶的主结晶区. 其中线性部分为主结晶区, 非线性部分为 s-PS 冷结晶的二次结晶区^[19,27].

实验中所得 Avrami 指数 n 的范围为 1.86~4.1. n 值依赖于结晶成核过程和晶体生长过程, 对于线性一维生长, n 值为 1 或者 2; 盘状二维生长, n 值为 2 或者 3; 而球晶三维生长模式, n 值则为 3 或 4^[22]. 许多实验结果表明, 由于分子链结构的复杂性, 以及受壁面、杂质等外部因素影响, 计算得到的 Avrami 指数往往不是整数值^[23,24], 甚至 n 值出现大于 4 的情况^[25]. 根据实验中得到的 n 值大小, 可以推测 s-PS 在结晶过程中可能同时存在均相成核与异相成核, 晶核生长方式会出现从线性一维生长到球晶三维生长模式的转变.

图 6 不同温度下 $\lg(-\ln(1-X_t))$ 对 $\lg t$ 作图

Figure 6 Avrami plots of isothermally cold-crystallized s-PS measured by elastic scattering

半结晶期($t_{1/2}$)是指结晶完成 50%所需要的时间, 是等温结晶的一个重要参数. 计算方程式为:

$$t_{1/2} = (\ln 2/K)^{1/n} \quad (5)$$

Arrhenius 方程作为经典的计算活化能的方程式, 在聚合物结晶动力学研究过程中应用广泛^[26].

$$\ln K = \ln A - E_a/RT \quad (6)$$

式中 K 聚合物结晶的速率常数; T 热力学温度; E_a -表观活化能; A 指前因子(也称频率因子); R 摩尔气体常量.

根据样品在等温条件下的结晶速率, 利用公式(6)中 $\ln K-1/T$ 作图(如图 7 所示), 根据斜率可以得到结晶的表观活化能. 试验中得到 s-PS 在等温冷结晶过程中的表观活化能 E_a 为 309 kJ/mol.

图 7 不同温度下的 $(1/n)\ln K_p$ 对 $1/T_c$ 做图

Figure 7 Plot of $(1/n)\ln K_p$ of s-PS at different temperatures against the reciprocal of temperature

表 1 弹性散射法得到的 s-PS 冷结晶的动力学参数

Table 1 Kinetic parameters of cold-crystallized amorphous s-PS determined by elastic light scattering

$T/^\circ\text{C}$	$t_{1/2}/\text{min}$	$K/(\text{min}^{-n})$	n	$E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
125	28.9	3.16×10^{-7}	1.86	309
130	19.4	7.94×10^{-7}	2.03	
135	14.1	1.99×10^{-6}	2.91	
140	9.4	9.37×10^{-6}	3.13	
150	6.6	3.31×10^{-5}	3.53	
155	4.5	7.90×10^{-5}	4.10	

3 结论

弹性散射法研究间规聚苯乙烯(s-PS)非等温冷结晶行为以及等温结晶动力学结果表明: 随着温度的升高, 弹性光散射强度有明显的变化, 其拐点揭示了 s-PS 聚合物玻璃化转变以及结晶过程. DSC 的测试结果进一步证明了弹性散射法研究聚合物结晶过程中的分子链折叠重排信息(如 T_g , T_c)的可靠性. 在等温结晶过程中得到的 Avrami 指数 n 在 1.86~4.10 之间, s-PS 在结晶过程中可能同时存在均相成核与异相成核. 结合结晶速率常数 K , 通过 Arrhenius 求得 s-PS 的表观结晶活化能 $E_a=309$ kJ/mol.

References

- Daniel, C.; Montefusco, T.; Rizzo, R.; Musto, P.; Guerra, G. *Polymer* **2010**, *51*, 4599.
- Oreste, T.; Maria, M. S.; Vittorio, P. *Eur. Polym. J.* **2009**, *46*, 456.
- Oreste, T.; Vittorio, P.; Vincenzo, V.; Gaetano, G. *Polymer* **2006**, *47*, 2402.
- Nobuyuki, S.; Atsuhiko, F.; Toru, M. *Polymer* **2005**, *46*, 167.

- 5 Long, Y.; Shangks, R. A.; Stachurski, Z. H. *Prog. Polym. Sci.* **1995**, *20*, 651.
- 6 Akiko, Y.; Kohji, T. *Polymer* **2003**, *40*, 6681.
- 7 Paula, J. C.; Robblee, J. H.; Pasternack, R. F. *Biophys. J.* **1995**, *68*, 335.
- 8 Corrales, T.; Peinado, C.; Bosch, P.; Catalina, F. *Polymer* **2004**, *45*, 1545.
- 9 Crenshaw, B. R.; Weder, C. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1471.
- 10 Itagaki, H.; Arakawa, S. *Polymer* **2003**, *44*, 3921.
- 11 Hashimoto, H.; Hasegawa, M.; Horie, K.; Yamashita, T.; Ushiki, H.; Mita, I. *J. Polym. Sci., Part B* **1993**, *31*, 1187.
- 12 Cao, T.; Magonov, S. N.; Qian, R. Y. *Polym. Commun.* **1988**, *29*, 43.
- 13 Allen, N. S.; Mckellar, J. F. *Makromol. Chem.* **1978**, *179*, 523.
- 14 Lu, W.; Shang, J. C. *Spectrochim. Acta, Part A* **2009**, *74*, 285.
- 15 Yao, G.; Li, K. A.; Tong, S. Y. *Talanta* **1999**, *50*, 585.
- 16 Woo, E. M.; Sun, Y. S.; Lee, M. L. *Polymer* **1999**, *40*, 4425.
- 17 Lu, H. B.; Nutt, S. J. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *89*, 3464.
- 18 Luo, W. A.; Liao, Z. F.; Yang, J.; Chen, X. D.; Mai, K. C.; Zhang, M. Q. *Macromolecules* **2008**, *41*, 7513.
- 19 Su, C. H.; Jeng, U.; Chen, S. H.; Cheng, C. Y.; Lee, J. J. *Macromolecules* **2009**, *42*, 4200.
- 20 Wang, C.; Lin, C. C.; Chu, C. P. *Polymer* **2005**, *46*, 12595.
- 21 Woo, E. M.; Sun, Y. S.; Yang, C. P. *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26*, 945.
- 22 Sun, Y. S.; Woo, E. M. *Macromolecules* **1999**, *32*, 7836.
- 23 Cai, J. L.; Han, Y. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *103*, 1311.
- 24 Bu, W. S.; Li, Y. J.; He, J. S.; Zeng, J. J. *Macromolecules* **1999**, *32*, 7224.
- 25 Wu, H. D.; Wu, S. C.; Wu, I. D.; Chang, F. C. *Polymer* **2001**, *42*, 4719.
- 26 Stanton, S. G.; Pecora, R.; Hudson, B. S. *J. Chem. Phys.* **1981**, *75*, 5615.
- 27 Su, C. H.; Jeng, U.; Chen, S. H.; Lin, S. J.; Wu, W. R.; Chuang, W. T. *Macromolecules* **2009**, *42*, 6656.

(A1106272 Lu, Y.)