文章编号：1000-5773(2010)01-0006-09

聚对苯二甲酸乙二醇酯-双酚 A 型聚碳酸酯共混体系中聚合物伸直链晶体的形态分析*

吕 军[1,2]，黄 锐[2]，李良彬[3]

(1. 西南交通大学材料科学与工程学院材料先进技术教育部重点实验室，四川成都 610031；
2. 四川大学高分子科学与工程学院，四川成都 610065；
3. 中国科技大学合肥国家同步辐射实验室，安徽合肥 230026)

摘要：利用扫描电子显微镜(SEM)和原子力显微镜(AFM)等表征手段，研究了聚对苯二甲酸乙二醇酯-双酚 A 型聚碳酸酯(PET-PC)共混物的高压结晶样品。研究发现共混体系中存在具备不同形态特征的伸直链晶体，其中包括楔形晶体、弯曲晶体以及楔形弯曲晶体。通过对这些晶体的形态观察，揭示出体系中大尺寸聚酯伸直链单晶体的增厚生长首先要经历形成折叠链晶核的成核阶段，然后才是在酯交换反应和链滑移扩散两种机制共同作用下的等温增厚的链伸展过程。有助于深入理解 PET-PC 共混物中伸直链单晶体生长过程的本质因素，以便在类似聚合物体系中合成大尺寸的同类晶体。

关键词：晶体形态；伸直链晶体；高压；熔体生长；聚合物
中图分类号：O631 **文献标识码**：A

1 引 言

虽然早在 20 世纪初，就有关于聚合物在高压下结构性能发生变化的报道，但真正掀起利用高压研究聚合物的热潮还是关于聚乙烯(PE)伸直链晶体的发现[1]。1964 年，Wunderlich 及其合作者发现，在 500 MPa 压力下结晶生成的 PE 片晶的厚度高达 3 μm，平均厚度与分子链长度相当，并且其断面形貌类似于Anderson发现的相对分子质量为12 000的 PE 在真空下、128 ℃结晶 10 d 生成约 100 nm 的片晶(分子链几乎完全伸直)的形貌[2]。因此，他们将所得到的晶体称为伸直链晶体(Extended-Chain Crystal)。这一发现引起了众多材料研究者的极大兴趣，相继对 PE[1-3]、聚酰胺(PA)[4]、聚三氟氯乙烯(PCTFE)[5]、聚偏氟乙烯(PVDF)[6-7]、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)[8-11]、聚对萘二甲酸乙二醇酯(PEN)[12]、双酚 A 型聚碳酸酯(BAPC)[13-14]以及聚苯硫醚(PPS)[15-16]等结晶性聚合物在高压下的结晶行为进行了广泛深入的研究，并且都获得了这些聚合物的伸直链晶体。同时，链滑移扩散(Sliding Diffusion)和交换反应(Exchange Reaction)等机理被用来解释不同聚合物体系中伸直链晶体的增厚过程[4,17]。

与亚稳的折叠链晶体不同，伸直链晶体被认为是热力学上稳定的形态结构，而高分子学界最初对其产生兴趣也主要来源于此。近年来，由于在伸直链晶体的基础和应用领域等方面的研究进展相对较小，利用高压研究聚合物的热度已有所下降，有关这方面的报道也呈递减趋势。但实际上，作为三维晶体有序和长链分子定向有序的结合体，聚合物伸直链晶体是研究低维体系物理学的理想体系，并且其在功能器件领域中也具有潜在的巨大应用价值[10]。由于伸直链晶体中分子链沿 c 轴规整排列，其力学性能按

* **收稿日期**：2009-01-20；**修回日期**：2009-09-30
基金项目：国家自然科学基金资助(50973089)
作者简介：吕 军(1971—)，男，博士，副教授，韩国 Chonnam National Univeristy 博士后研究员. 主要从事高分子物理与高分子材料方面研究. E-mail: junluprc@hotmail.com

预测超过通常折叠链晶体材料两个数量级[18]。若分子链具有某些特殊的光电或压电功能性,则这些分子链构成的伸直链晶体就应该是宏观的准一维功能晶体材料[6-7]。然而,尽管已合成出的聚合物伸直链晶体的厚度远超过对应的折叠链晶体,但是其尺寸仍然不能满足单晶应用于功能器件的要求。据我们所知,至今尚无报道表明可以从聚合物体系中直接得到 c 轴厚度超过 100 μm 的伸直链晶体。并且利用普通的高压结晶手段以生长厚度较大的晶体所需时间过长,如获得沿 c 轴方向生长厚度约 40 μm 的 PE 伸直链晶体所需时间达 200 h[3]。这表明传统小分子晶体的培养方法并不太适合于生长大尺寸的聚合物晶体,没有从根本上解决高分子结晶过程中由于长链大分子所引起的动力学问题[19]。因此,若想在较短时间内合成大尺寸的聚合物伸直链单晶体,一种有别于小分子晶体生长的新方法就显得特别重要。

我们近期研究了聚对苯二甲酸乙二醇酯-双酚 A 型聚碳酸酯(PET-PC)共混物的高压结晶行为[20-22]。之所以选择 PET 和 PC 作为研究对象,是因为在这两种聚合物的分子链中都有含共轭 π 电子的苯环,而这些苯环是一些光电功能高分子如聚乙炔和聚噻吩等的基本构筑单元,所以实验结论应该对功能高分子晶体的生长具有普遍的指导意义[23]。研究结果表明,高压条件下在 PET-PC 共混物中能够快速生长出大量 c 轴厚度超过 100 μm 的伸直链单晶体,其中一些晶体的组成为 PET,而另外一些则为 PET-b-PC 嵌段共聚物。然而,二元共混体系中聚合物伸直链晶体的快速增厚机理仍需更多的实验证据,以进行深入细致的阐述。本工作利用扫描电子显微镜(SEM)和原子力显微镜(AFM 等测试手段,研究了高压结晶 PET-PC 共混物样品,提供了在研究过程中得到的一些不同特征伸直链晶体的典型形态,并且讨论了它们的生长过程和机理。结果表明:PET-PC 共混体系在高压结晶过程中同时存在着酯交换反应和链滑移扩散两种机理,而大尺寸晶体的快速生长则是一个由化学反应诱导的聚合物多相体系的高压自组装过程。

2　实　验

2.1　原料

PET 购自燕山石油化工公司,$M_\eta = 1.82\times10^4$;PC 购自重庆长风化工厂,$M_\eta = 2.75\times10^4$。

将 $w_{PET} : w_{PC} = 90 : 10$ 的原材料放入 Haake Rheocord 90 型转矩流变仪中熔融混合(温度为 543 K,时间为 15 min,转速为 30 r/min),之后将混炼好的原料粉碎,用于高压实验。在熔融混合及高压处理前,所有出发源(PET、PC 和 PET-PC 共混物)都在 368 K 下真空干燥 48 h,以除去水分。

2.2　PET-PC 共混物高压结晶样品的制备

实验采用传统活塞-圆筒式自制高压装置[9]。操作过程如下:首先将原料放入模腔,加热升温到一定温度(558 K)使其熔化。然后加一定低压(100 MPa),再把温度升高到实验设定值,该温度下必须保证样品处于完全熔化状态,达到平衡后,再加压至设定压力,并保温保压到实验设定时间,之后降温卸压取出样品。估算 PET 在高压下的熔点依据 He 等人提出的经验公式[20]

$$T_m = 537.2 + 0.5058p \tag{1}$$

式中:T_m 为熔点(单位为 K),而 p 为压强(单位为 MPa)。

2.3　结构分析和性能测试

SEM 观察采用 JEOL-JSM-5900LV 型扫描电子显微镜,试样在液 N_2 温度下脆断,断面在真空下镀金膜。AFM 分析利用 SPI3800N/SPA-400 型原子力显微镜中的敲击成像模式,试样在液 N_2 温度下作深冷切割,以得到足够平坦的晶体断面。

3　结果与讨论

在高压结晶 PET-PC 共混物样品中形成了大量的楔形伸直链晶体(Wedge-Shaped Extended-Chain Crystal),而在对单相体系 PET 的高压结晶行为的研究过程中,则没有检测到这类晶体形态的存在。图 1 是在 300 MPa、613 K 和 6 h 条件下制备的 PET-PC 共混物样品断裂表面的典型二次电子像(SEI),从中可以看到楔形伸直链晶体簇的分布较为密集。相似的形貌曾在 PE 高压结晶样品中观察到,并且

被认为是链滑移扩散理论的直接实验证据[17]。因此,PET-PC 共混体系中楔形伸直链晶体的存在表明,其生长过程可以部分移用 PE 的片晶增厚模型。对 PET 和 PC 原料的熔混以及随后进行的对 PET-PC 共混物的高压退火会导致酯交换反应的发生,部分 PET 和 PC 被消耗掉而生成 PET-b-PC 共聚物[20]。PC 单元对 PET 主链的嵌入可能会在高压条件下促进某种中间相(Mesophase)的形成[20-21],而这种中间相在 PET-PC 共混物结晶过程中所起的作用则类似于 PE 在高压结晶过程中所形成的六方相(Hexagonal Phase),它使得大分子链的长程滑移扩散过程得以进行。折叠分子链首先沉积在片晶的生长前缘,然后通过滑移扩散运动的方式,使晶体沿分子链方向进行生长。同时熔体中的分子链扩散到晶体的侧表面,进行侧面生长。具备楔形轮廓的伸直链晶体实质上就是两种生长的共同作用结果。晶体生长经过一段时间后发生碰撞,主期增厚过程随之结束,继之而来的则是次期增厚阶段的开始。图 2 是在高压结晶 PET-PC 共混物样品中所观察到的这类晶体形态的一些典型 SEM 照片。一些楔形伸直链晶体具备较为完善的外观,而另外一些晶体中的部分片晶可能在断裂过程中留在了另外一断面上,使得片晶之间的缝隙较大,但排列较为规整。这表明片晶侧表面间的相互作用较弱,两片晶间易于相互滑移,从而造成部分片晶脱落。在 200 MPa、623 K 和 6 h 条件下处理的共混物样品中,部分大尺寸(c 轴厚度超过 100 μm)聚合物单晶体也呈现出楔形轮廓。图 2(a)中的晶体清晰地暴露出伸直链晶体的最典型特征——平行条纹状分布的片晶[24],而图 2(b)中的晶体则部分留在了另一断面上,只能观察到一个楔形尖端的存在。尽管我们称这类晶体为"楔形伸直链晶体",但图 2(c)和图 2(d)中的晶体形态表明,它们在整体上原本应该为中间厚而边缘薄的碟状单晶,只不过在脆断过程中容易呈现出其楔形横断面而已。另外,高压结晶共混物样品中的楔形

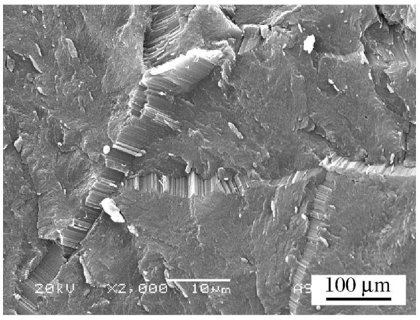
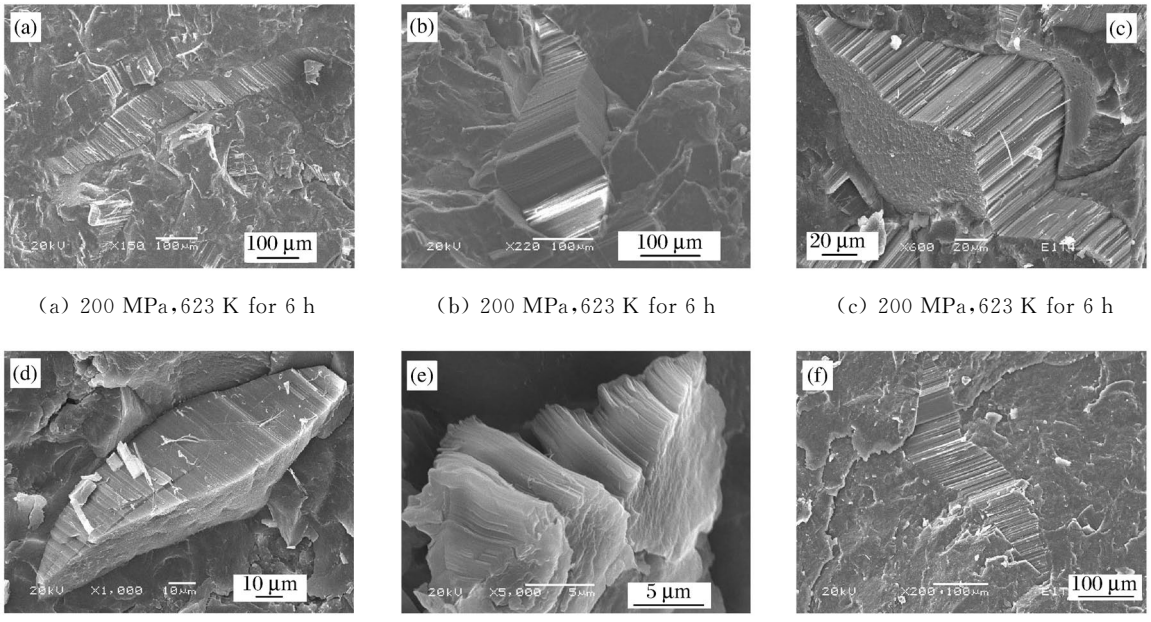


图 1 高压结晶 PET-PC 共混物样品断裂表面的典型二次电子像
(结晶条件:300 MPa,613 K 及 6 h)

Fig. 1 The SEI of the fracture surface of a PET-PC blend sample crystallized at 300 MPa, 613 K for 6 h



(a) 200 MPa,623 K for 6 h (b) 200 MPa,623 K for 6 h (c) 200 MPa,623 K for 6 h

(d) 200 MPa,623 K for 6 h (e) 200 MPa,623 K for 6 h (f) 300 MPa,623 K for 6 h

图 2 高压结晶 PET-PC 共混物样品中楔形伸直链晶体的典型二次电子像

Fig. 2 SEIs of the wedge-shaped crystals in the PET-PC blend samples crystallized

伸直链晶体也存在一些特殊的外观。图 2(e)中的晶体本质上应该属于伸直链类型,只是其内部的大分子链发生了扭曲,似乎还没有完成伸展过程。而图 2(f)中的伸直链晶体则与此相反,分子链的平行排列非常规整有序,但是晶体在生长过程中整体上则出现了变形,使得两个楔形尖端最终呈现一个小于 180°的夹角。

除了链滑移扩散,相邻片晶间的酯交换反应也在 PET-PC 共混体系中晶体的增厚过程中起着非常重要的作用,这与 PET 体系相类似[25]。通过 SEM 测试,在高压结晶 PET-PC 共混物样品的横断面上检测到一类伸直链晶体,其局部看来均是由完全伸展的分子链平行规整排列组成,而从整个晶体宏观上看来,分子链则发生了曲折,我们将这类晶体定义为弯曲伸直链晶体(Bent Crystal)。图 3 是在 250 MPa、623 K 和 6 h 条件下制备的共混物样品断面的二次电子像,从中可以清楚地观察到晶体的弯曲部分。相似的结晶形貌曾在对 PE、PA 以及 PET 的高压结晶行为研究过程中有过报道[4,10,26]。根据 Gogolewski的观点[4],在缩聚产物 PA 的伸直链晶体中,曲折分子链的不规则排列是由于转酰氨基作用的缘故,并且是分子链达到完全伸展所必须经历的一种状态,这与自由基产物 PE 的伸直链晶体中经常出现的扭结带(Kink Band)有着本质的区别。因此以往对 PA 和 PET 的研究结果表明[4,10],PET-PC 共混物中的弯曲伸直链晶体应该是由多个不同尺寸的伸直链晶体通过酯交换反应连接到一起逐步构筑的,而并非一次生成。高温高压条件下酯交换反应的发生导致相邻片晶间的大分子链以解缠结的方式形成新的酯键(—COOC—),由于各种小尺寸晶体中分子链的位置并非完全对应,并且短期内也难以通过酯交换反应进行分子链堆砌方式的调整而呈现出理想伸直链晶体的外观,所以使得构成晶体的分子链整体上出现扭曲现象。图 3 中伸直链晶体的弯曲部分恰好是酯交换反应发生的位置,其中包含了 PET 和 PET、PET 和 PC 以及 PC 和 PC 间的化学反应。图 4 提供了一些被冻结下来的生长中的晶体的 SEM 照片,形象地描述了弯曲伸直链晶体的形成。图 4(a)表明体系中不同的伸直链晶体生长一段时间后发生碰撞,即将开始通过酯交换反应所进行的连接过程,而图 4(b)中的两个晶体则已经部分融合在一起,但尚未成为一个整体。同时图 4(c)和图 4(d)显示出了共混物中不同晶体连接部位的典型状况。图 4(e)中的晶体明显是由两个楔形伸直链晶体演化而来,而图 4(f)则表明一个已经利用酯交换反应达到快速增厚的弯曲伸直链晶体正在进行新的合并,以生长出厚度更大的晶体。我们还在高压结晶 PET-PC 共混物样品中发现了与上述形态不尽相同的另外一类弯曲伸直链晶体,晶体断裂面显示出分子链沿 c 轴方向呈起伏的波浪形(图 5(a)和图 5(b))或自然过渡的圆弧状(图 5(c)和图 5(d)),而很难从中找到明显的发生酯交换反应的部位。这些晶体形态的存在清楚地表明,弯曲伸直链晶体可以随着酯交换反应的进行而逐渐提高其完善程度。另外,我们仅仅是从外观的意义上才将这些晶体称为“弯曲伸直链晶体”而加以分类,由于分子链的长度远小于所生长的晶体厚度,晶体的弯曲有时并不表明分子链的非伸展状态,这一点可以从晶体断面的 AFM 图像中得到证明,特别是反映在 AFM 相图上(图 6)。

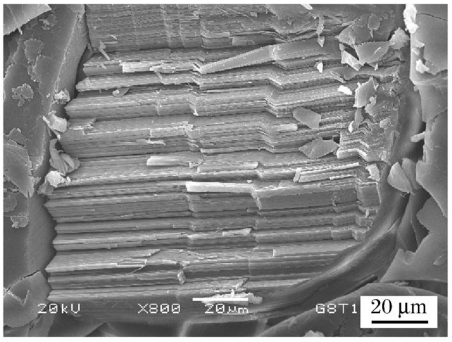
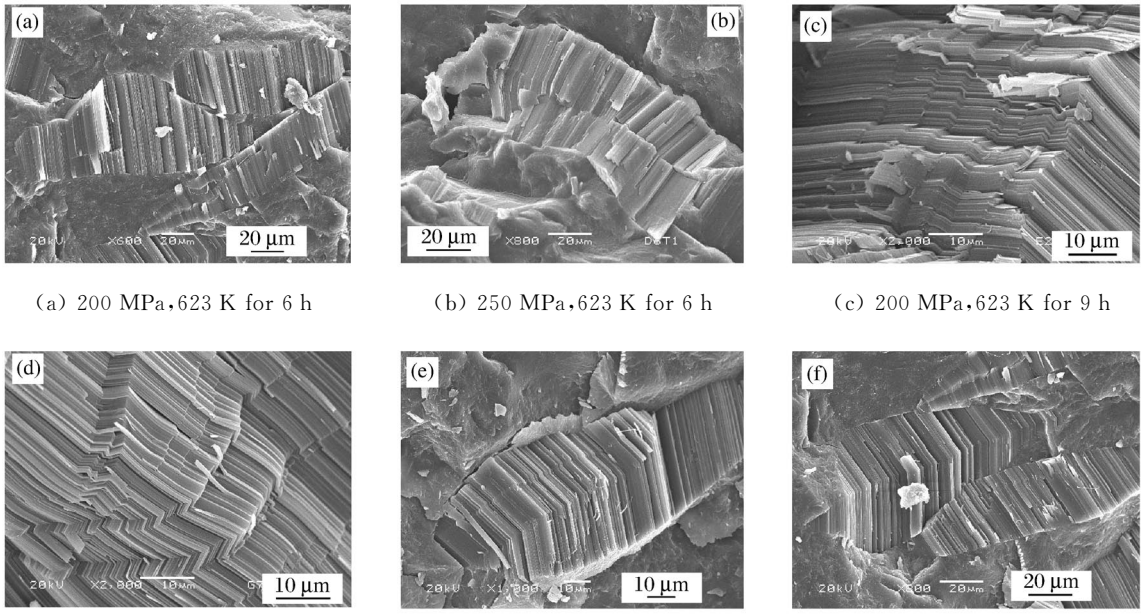


图 3　高压结晶 PET-PC 共混物样品中弯曲伸直链晶体的典型二次电子像(结晶条件:250 MPa,623 K 及 6 h)

Fig. 3　The SEI of a bent crystal in a PET-PC blend sample crystallized at 250 MPa, 623 K for 6 h

尽管对两种增厚机理采取了分步叙述的方式,但实际上在 PET-PC 共混物中链滑移扩散和相邻片晶间的酯交换反应是同时发生的。图 7 给出了在 250 MPa、623 K 和 6 h 条件下处理的共混物样品中所观察到的一类晶体的二次电子像。该伸直链晶体在宏观上呈楔形轮廓,但从其断面上却可发现弯曲伸直链晶体的典型特征。基于以上讨论,楔形晶体形态归因于链滑移扩散,而其弯曲状态则是酯交换反应的贡献,所以此类楔形弯曲伸直链晶体(Wedge-Shaped Bent Crystal)的增厚生长应该为两种机理共同作用的结果。与其它聚合物相比,这是非常独特的。对于 PE 的伸直链结晶过程来讲,晶体在六方相的

存在下同时沿分子链方向及侧面进行生长，而当六方相转化为正交相(Orthorhombic Phase)或者晶体发生碰撞后，其生长速率则减慢或者生长过程完全停止[17]。与主期增厚生长相比，次期增厚速率极其缓慢，实际上已使得晶体的生长过程不再进行，这导致体系中无法形成厚度较大的伸直链片晶。然而，由于 PET-PC 共混体系在压力的作用下可以发生酯交换反应，其中聚酯伸直链晶体的增厚过程则与 PE

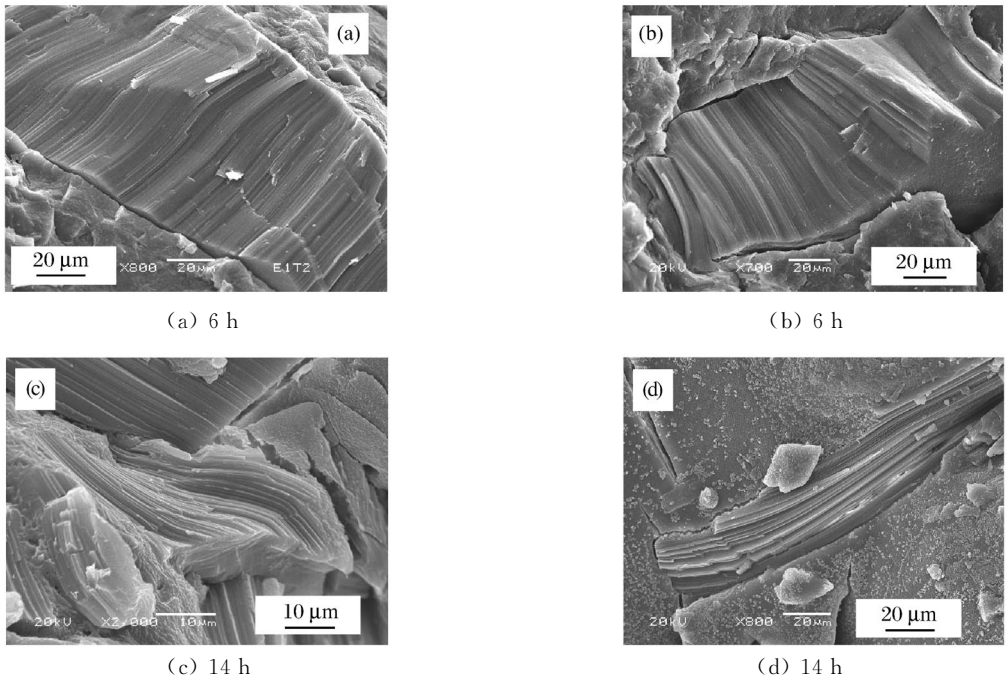


(a) 200 MPa，623 K for 6 h　(b) 250 MPa，623 K for 6 h　(c) 200 MPa，623 K for 9 h

(d) 200 MPa，623 K for 14 h　(e) 200 MPa，623 K for 6 h　(f) 300 MPa，623 K for 6 h

图 4　高压结晶 PET-PC 共混物样品中弯曲伸直链晶体的二次电子像

Fig. 4　SEIs of the bent crystals in PET-PC blend samples crystallized

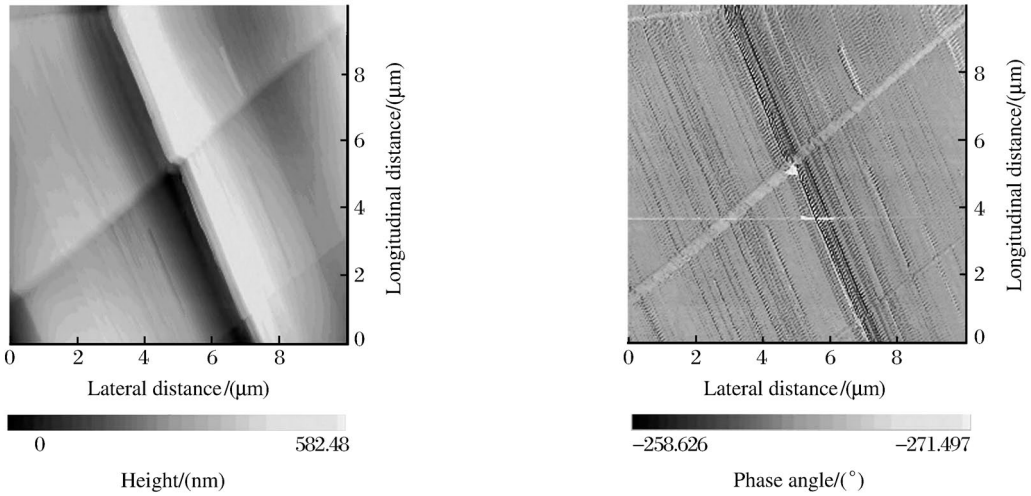


(a) 6 h　(b) 6 h

(c) 14 h　(d) 14 h

图 5　200 MPa 及 623 K 条件下结晶 PET-PC 共混物样品中弯曲伸直链晶体的二次电子像

Fig. 5　SEIs of the bent crystals in PET-PC blend samples crystallized at 200MPa，623K for different times



(a) Height image　(b) Phase image

图 6　高压结晶 PET-PC 共混物样品中一类伸直链晶体深冷切割表面的 AFM 图像
(结晶条件:250 MPa,623 K 及 6 h)

Fig. 6　The AFM images of the cryogenically cut surface of an extended-chain crystal in a PET-PC blend sample crystallized at 250 MPa, 623 K for 6 h

完全不同。在 PET-PC 共混物中,晶体生长经过一段时间发生碰撞后,相邻片晶间的酯交换反应提供了一条增加次期增厚速率的途径,最终在相对较短的时间内形成了 c 轴厚度极大的伸直链晶体。酯交换反应与链滑移扩散并不矛盾,PET 和 PC 之间的酯交换反应有利于松散(Loose-Packed)结构相的出现,使得长程链滑移扩散过程得以进行,而在中间相的作用下大分子链的运动能力增强,又反过来促进了片晶间的交换反应,从而有利于晶体的快速增厚。图 8 是在同一共混物样品的晶体断面上得到的 AFM 照片,从中可以清楚地观察到楔形尖端的存在,进一步证实了体系中伸直链晶体的快速增厚是出自于两种机理共同促进的贡献。

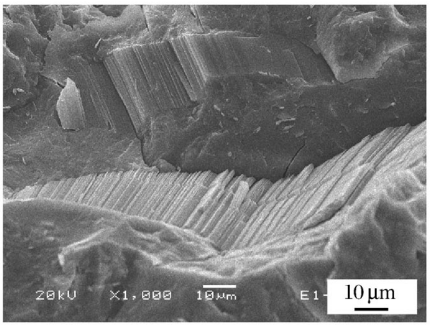
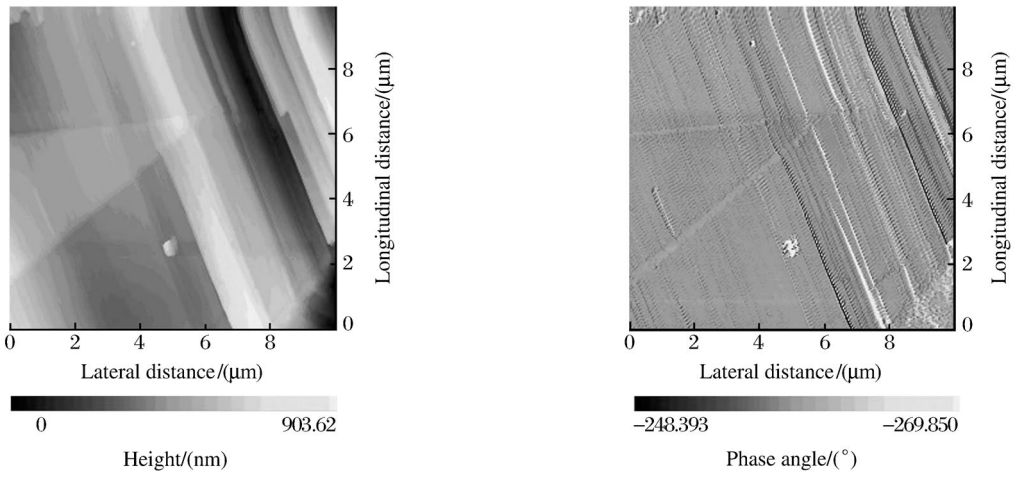


图 7　高压结晶 PET-PC 共混物样品中楔形弯曲伸直链晶体的典型二次电子像
(结晶条件:250 MPa,623 K 及 6 h)

Fig. 7　The SEI of a wedge-shaped bent crystal in a PET-PC blend sample crystallized at 250 MPa, 623 K for 6 h

根据以往对 PE 的研究结论[2,4],高压条件下 PET-PC 共混物中聚酯平衡晶体的生长应该经历两个步骤:首先是形成折叠链晶核的成核阶段,其次则是在链滑移扩散和酯交换反应两种机理共同作用下的等温增厚的链伸展阶段。即聚酯大分子链以薄层折叠链片晶的方式附生生长于体系中已形成的伸直链晶体表面,然后重新排列组合,直至进入完全伸展的状态。在聚酯伸直链晶体生长所涉及的各种机理中,酯交换反应是引发整个过程的中心环节。除了前面讨论的以外,酯交换反应还能够使分子链端连接起来,以消除晶体内部的缺陷,同时熔体中的这类反应也可以导致分子链的解缠结,而加快其向生长中片晶表面的扩散速率。



(a) Height image (b) Phase image

图 8 高压结晶 PET-PC 共混物样品中另一类伸直链晶体深冷切割表面的 AFM 图像
(结晶条件:250 MPa,623 K 及 6 h)

Fig. 8 The AFM images of the cryogenically cut surface of an extended-chain crystal in a PET-PC blend sample crystallized at 250 MPa, 623 K for 6 h

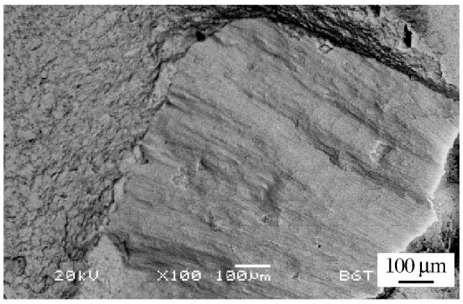


图 9 高压结晶 PET-PC 共混物样品中大尺寸伸直链晶体的典型二次电子像
(结晶条件:200 MPa,623 K 及 9 h)

Fig. 9 The SEI of an extended-chain crystal in a PET-PC blend sample crystallized at 200 MPa, 623 K for 9 h

在 200 MPa 和 623 K 的条件下,如果结晶时间超过 6 h,就可以在 PET-PC 共混物中培养出 c 轴厚度超过 100 μm 的伸直链单晶体。图 9 中的伸直链晶体是在 200 MPa、623 K 和 9 h 条件下制备的共混物样品中检测到的,聚酯伸直链晶体沿分子链排列方向的最大厚度已经超过 750 μm,而宽度则达到 1 150 μm,在高聚物熔融结晶中得到这样大尺寸的伸直链单晶体尚属首次。根据 Hoffman 等人提出的成核与生长模型,聚合物晶体的生长速率总体上取决于两个因素:晶体表面二次晶核的形成速率和晶体生长的扩散速率[27]。在 PET-PC 共混物的高压结晶实验中,大尺寸晶体仅仅生长于一个极低的过冷度范围内。比如在其它条件均相同的情况下,在 613 K 结晶温度所制备的样品中就没有观察到 c 轴厚度超过 100 μm 的伸直链单晶体。通常在上述的低过冷度状态下,较慢的成核速率是控制晶体总体生长速率的决定性因素。但是,如前所述,酯交换反应的发生使得部分 PET 和 PC 转变为 PET-b-PC 嵌段共聚物。PC 链段的刚性特性以及 PET 和 PC 嵌段之间的微相分离促进具备定向有序的中间相形成[28],中间相的这种定向有序则加快了低过冷度状态下的初级成核速率,从而有利于片晶生长的进行。我们将这个过程定义为链段成核(Segment Nucleation)。作为动力学因素(速率)和热力学因素(稳定性)协同作用的结果,PET-PC 共混体系中最终生长出厚度非常大的聚合物伸直链单晶体。这是一个在化学反应诱导下所进行的聚合物多相体系的高压自组装过程,其中包括了酯交换反应、链段成核以及链滑移扩散等 3 种共同作用的机理。

4 结 论

综上所述,SEM 和 AFM 测试提供了高压结晶 PET-PC 共混物样品中所形成的聚酯伸直链晶体的典型形态,其中一些独特形貌从未在高分子结晶领域报道过。楔形晶体、弯曲晶体以及楔形弯曲晶体的

出现表明:大尺寸伸直链单晶体的生长首先经历形成折叠链晶核的成核阶段,然后才是在链滑移扩散和酯交换反应两种机理共同作用下的等温增厚的链伸展过程。以上形态结构揭示了 PET-PC 共混物中大尺寸伸直链单晶体生长过程的本质因素,从而有利于在类似聚合物体系中合成同类晶体,以深入对高分子结晶学的研究,同时也可以加速其在功能器件领域的应用进程。

References:

[1] Wunderlich B, Arakawa T. Polyethylene Crystallized from the Melt under Elevated Pressure [J]. J Polymer Sci, 1964, A2: 3697-3706.

[2] Wunderlich B, Melillo L. Surface Recrystallization of Polyethylene Extended-Chain Crystals [J]. Sci, 1966, 154: 1329-1330.

[3] Hatakeyama T, Kanetsuna H, Hashimoto T. Large Polyethylene Crystals Formed under High Pressure [J]. J Macromoler Sci-Phys, 1973, B7: 411-415.

[4] Gogolewski S. A Possible Mechanism of Chain Extension in Nylon-6 during Crystallization under Pressure [J]. Polymer, 1977, 18: 63-68.

[5] Miyamoto Y, Nakafuku C, Takemura T. Crystallization of Poly(Chlorotrifluoroethylene) [J]. Polymer J, 1972, 3: 122-128.

[6] Ohigashi H, Hattori T. Improvement of Piezoelectric Properties of Poly(Vinylidene Fluoride) and Its Copolymers by Crystallization under High Pressures [J]. Ferroelectrics, 1995, 171: 11-32.

[7] Hattori T, Hikosaka M, Ohigashi H. The Crystallization Behaviour and Phase Diagram of Extended-Chain Crystals of Poly(Vinylidene Fluoride) under High Pressure [J]. Polymer, 1996, 37: 85-91.

[8] Siegmann A, Harget P J. Melting and Crystallization of Poly(Ethylene Terephthalate) under Pressure [J]. J Polymer Sci: Polym Phys Edit, 1980, 18: 2181-2196.

[9] Li L, Huang R, Lu A, et al. High Pressure Crystallized Poly (Ethylene Terephthalate): High Crystallinity and Large Extended-Chain Crystals [J]. Polym, 2000, 41: 6943-6947.

[10] Li L, Huang R, Hong S. Sintering Polymer Nano-Crystals at High Pressure [J]. J Mater Sci Lett, 2001, 20: 807-809.

[11] Li L, Huang R, Wang C, et al. The High-Pressure Crystallization and Annealing Behaviors of Polyethylene Terephthalate Oligomer [J]. J Macromoler Sci-Phys, 2001, B40(6): 1169-1178.

[12] Li L, Wang C, Huang R, et al. Morphology of High-Pressure Crystallized Poly (Ethylene 2, 6-Naphthalate) [J]. Polymer, 2001, 42: 8867-8872.

[13] Lü J, Oh I K, Huang R, et al. Growth of Novel Stereo-Open Spherulites in a Bisphenol-A Polycarbonate/Dioctyl Phthalate Blend at Hydrostatic Pressure [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2007, 28(2): 385-387. (in Chinese)
吕　军, 吴一权, 黄　锐, 等. 静高压下邻苯二甲酸二辛酯增塑双酚 A 型聚碳酸酯体系中立体开放球晶的生长 [J]. 高等学校化学学报, 2007, 28(2): 385-387.

[14] Lü J, Huang R, Oh I K. Morphology Investigation on High-Pressure Crystallized Bisphenol－A Polycarbonate/Dioctyl Phthalate Blends [J]. J Polymer Sci Part B: Polymer Phys, 2007, 45: 2715-2728.

[15] Lü J, Huang R, Oh I K. Melt Crystallization and Morphology of Poly (p-Phenylene Sulfide) under High Pressure [J]. Macromolec Chem Phys, 2007, 208: 405-414.

[16] Lü J, Oh I K, Huang R, et al. Electron Microscopy of High Pressure Crystallised Poly(p-Phenylene Sulfide) [J]. Plast, Rubb Composit, 2008, 37: 263-267.

[17] Keller A, Goldbeck-Wood G, Hikosaka M. Polymer Crystallization: Survey and New Trends with Wider Implications for Phase Transformat [J]. Faraday Discus, 1993, 95: 109-128.

[18] Ward I M. Mechanical Properties of Solid Polymers(2nd ed) [M]. New York: John Wiley & Sons, 1983.

[19] de Gennes P G. Scaling Concepts in Polymer Physics [M]. Ithaca: Cornell University Press, 1979.

[20] Lü J, Huang R, Li L, et al. Growth of Large Polymer Extended-Chain Single Crystals in a Poly(Ethylene Terephthalate)/Bisphenol A Polycarbonate Blend under High Pressure [J]. Macromolec Rapid Communicat, 2005, 26: 1478-1482.

[21] Lü J, Wang X L, Huang R, et al. Effect of Transesterification on High-Pressure Crystallization Behaviour of PET/PC Blend System [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2005, 26(8): 1556-1560. (in Chinese)
吕 军, 王选伦, 黄 锐, 等. PET/PC 共混体系的酯交换反应对其高压结晶行为的影响 [J]. 高等学校化学学报, 2005, 26(8): 1556-1560.

[22] Lü J, Wei G, Huang R, et al. Observation of Novel Spherulitic Morphology Formed in Extended-Chain Crystals in High-Pressure Crystallized PET/PC Blends [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2005, 26(8): 2391-2393. (in Chinese)
吕 军, 魏 刚, 黄 锐, 等. 高压结晶 PET/PC 共混体系中生长在伸直链晶体内部球晶形态的观察 [J]. 高等学校化学学报, 2005, 26(12): 2391-2393.

[23] Barford W. Electronic and Optical Properties of Conjugated Polymers [M]. Oxford: Clarendon Press, 2005.

[24] Wunderlich B. Macromolecular Physics (Vol. 1) [M]. New York: Academic Press, 1973.

[25] Li L B, Huang R, Zhang L, et al. A New Mechanism in the Formation of PET Extended-Chain Crystals [J]. Polymer, 2001, 42: 2085-2089.

[26] Bassett D C. Principles of Polymer Morphology [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1981.

[27] Hoffman J D, Miller R L. Kinetics and Crystallization from the Melt and Chain Folding in Polyethylene Fractions Revisited: Theory and Experiment [J]. Polymer, 1997, 38: 3151-3212.

[28] Li L B, Sererro Y, Koch M H, et al. Microphase Separation and Crystallization in an Asymmetric Diblock Copolymer: Coupling and Competition [J]. Macromolecules, 2003, 36: 529-532.

Morphology Investigation of the Extended-Chain Crystals in High-Pressure Crystallized Poly (Ethylene Terephthalate)-(Bisphenol-A) Polycarbonate Blends

LÜ Jun[1,2], HUANG Rui[2], LI Liang-Bin[3]

(1. *Key Laboratory of Advanced Technologies of Materials, Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu* 610031, *China*;
2. *College of Polymer Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu* 610065, *China*;
3. *National Synchrotron Radiation Lab and Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei* 230026, *China*)

Abstract: Morphologies of extended-chain crystals with different characteristics, i. e. wedge-shaped crystals, bent crystals and wedge-shaped bent crystals, were disclosed with scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscope (AFM) in the high-pressure crystallized poly (ethylene terephthalate)/bisphenol-A polycarbonate (PET-PC) blends. The observations revealed that the thickening growth for the large polyester extended-chain single crystals should first undergo the nucleation step leading to the folded-chain nuclei, and then, the chain extension process which is an isothermal thickening resulting from transesterification and sliding diffusion. The morphological structures shed light on the fundamental nature of the large single crystals in the blends, which may be instructive to grow such large crystals in similar polymer systems.

Key words: crystal morphology; extended-chain crystal; high pressure; melt growth; polymer