文章编号:1000-5773(2006)04-0439-06

高压结晶 PET/PC 共混体系中大尺寸聚合物伸直链晶体的形态观察*

吕 军[1],何 阳[1],李良彬[2],黄 锐[1]

(1.四川大学高分子科学与工程学院,四川成都 610065;
2.中国科技大学合肥国家同步辐射实验室,安徽合肥 230026)

摘要:大尺寸聚合物伸直链晶体在低维体系物理学的研究中具有不可替代的重要作用。但以往高压合成的聚合物伸直链晶体,尺寸较小且合成时间过长,使其作用至今未能显现。加入 10%(质量分数)聚碳酸酯(PC)于聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)中,在研究 PET/PC 共混体系高压结晶行为的过程中快速合成了大量生长厚度超过 100 μm 的聚合物伸直链晶体,并采用扫描电子显微镜对其进行了深入研究。研究表明,高压结晶 PET/PC 共混体系中存在不同类型的大尺寸伸直链晶体:完善的伸直链晶体、沿平行或垂直于 *C* 轴方向发生断裂的伸直链晶体、内聚能密度较大而发生内聚破裂的伸直链晶体、不同断裂方式下呈不同形态的楔形状伸直链晶体以及弯曲的伸直链晶体。同时对不同形态伸直链晶体的形成机理作了阐述。

关键词:聚对苯二甲酸乙二醇酯;聚碳酸酯;高压结晶;伸直链晶体
中图分类号:O631 **文献标识码**:A

1 引 言

随着晶体材料研究的不断发展和完善,凝聚态物理已由研究具有规则点阵排列的晶体转向研究二维及一维规则排列或完全无规的聚集体,从有序到无序已成为凝聚态物理发展的主流。分子链沿 *C* 轴规整排列的聚合物伸直链晶体既不同于溶液中或熔体中生长的较大尺寸折叠链晶体,又不同于拉伸导致的分子链取向,作为一种具备热力学稳定结构的平衡晶体,它在低维体系物理学的研究中具有不可替代的重要作用。而低维体系物理学正是近年来凝聚态物理学研究的热点和取得重大进展的领域,所以对聚合物伸直链晶体的深入研究会大大推进低维体系物理学的发展。

将高压极限手段运用于聚合物研究领域,不仅可以获得在常压下得不到的有关材料的结构、形态和性能方面的信息,而且对宇航、国防等尖端领域所需的超高强度、超高模量材料的研制具有重要的理论和实践意义。自从 Wunderlich 等[1]利用高压条件合成聚合物伸直链晶体的发现以来,众多材料研究者相继对聚乙烯(PE)[1-3]、聚酰胺(PA)[4]、聚三氟氯乙烯(PCTFE)[5]、聚偏二氟乙烯(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]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,并都获得了这些聚合物的伸直链晶体。然而所合成的聚合物伸直链晶体都比较小,并且合成时间较长,如获得生长厚度 40 μm 的高密度聚乙烯(HDPE)伸直链晶体所需时间达 200 h。这就极大地制约了高分子物理与凝聚态物理其它方面的同步发展。

我们研究了聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)/双酚 A 型聚碳酸酯(PC)共混体系在高压下的结晶行

* **收稿日期**:2005-11-06;**修回日期**:2006-09-09
基金项目:国家自然科学基金(50503015)
作者简介:吕 军(1971—),男,博士,工程师,主要从事高分子物理与高分子材料研究. E-mail:lvjun2003@eyou.com
通讯作者:黄 锐(1934—),男,教授,博士生导师,主要从事高分子物理与高分子材料研究. E-mail:huangrui@scu.edu.cn

为[13-16]，首次在较短时间内获得了大量生长厚度超过 100 μm 的聚合物伸直链单晶体，其组成为 PET 或 PET/PC 嵌段共聚物。认为聚合物晶体的快速增厚是酯交换反应、链段成核以及链滑移扩散三种机理共同作用的结果，属于典型的聚合物多相体系在化学反应诱导下进行的高压自组装过程。共混物中的 PC 类似于生物系统中的酶，在晶体生长中起到了一种大分子催化剂的作用。本工作通过扫描电子显微镜(SEM)对其进行分析，提供高压结晶 PET/PC 共混体系中大尺寸聚合物伸直链晶体的典型形态，以期能对其深入研究有所贡献。

2 材料与方法

2.1 材料

加入 10%(质量分数)PC(重庆长风化工厂，$M_\eta = 2.75\times10^4$)于 PET(燕山石油化工公司，$M_\eta = 1.82\times10^4$)中，在 Haake Rheocord 90 转矩流变仪中熔融混合(15 min，543 K，40 r/min)，之后将混合好的原料粉碎用于高压实验。在熔融混合及高压处理前，所有出发源都在 368 K 下真空干燥 48 h 以除去水分。

2.2 高压处理方法

实验采用传统活塞-圆筒式自制高压装置[13]。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(623 K)，该温度下必须保证样品处于完全熔化状态，等达到平衡后，再加压至设定压力(200 MPa)，并保温保压到实验设定时间，之后降温卸压取出样品。该实验操作规程既能保证聚合物在结晶前充分熔化，又能抑制其在高结晶温度下的降解过程。

2.3 结构分析和性能测试

结晶形态观察利用 JEOL-JSM-5900LV(Tokyo，Japan)型扫描电子显微镜；试样在液氮温度下脆断，断面真空镀金膜。

3 结果与讨论

高压结晶 PET/PC 样品断面上的大尺寸伸直链晶体多数具备较完善的形貌。图 1 给出了这些晶体的典型二次电子像(SEI)，平行条纹状分布的晶体形貌呈现出聚合物伸直链晶体的典型特征。图 1(a)、图 1(b)、图 1(c)是在结晶时间为 6 h 条件获得的，生长厚度分别约为 130 μm、135 μm 及 180 μm，图 1(d)中晶体的生长时间为 12 h，生长厚度约为 130 μm。

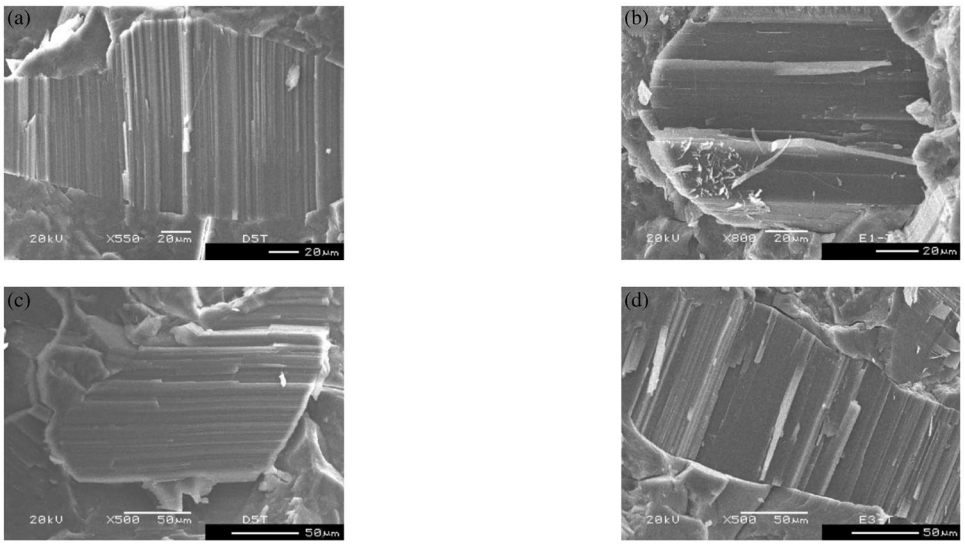


图 1 高压结晶 PET/PC 样品中完善伸直链晶体的二次电子像(结晶时间：(a)～(c) 6 h，(d) 12 h)

Fig. 1 SEIs of perfect extended-chain crystals in high-pressure crystallized PET/PC blend samples (Crystallization time：(a)～(c) 6 h，(d) 12 h)

同时,在样品断面上观察到少数沿平行或垂直于 C 轴方向发生断裂的大尺寸伸直链晶体。图 2 是这些晶体的典型二次电子像。图 2(a)、图 2(b)、图 2(c)的样品结晶时间是 6 h,晶体厚度分别约为 150 μm、180 μm 和 200 μm;图 2(d)和图 2(e)中晶体的合成时间则为 9 h,生长厚度分别达到 160 μm 及 165 μm,均沿平行于 C 轴方向发生断裂,显示出这些晶体沿 C 轴方向关联性较强,但片晶分子链间相互作用力较弱;图 2(f)中则可以观察到结晶时间 6 h 生成的厚度约为 400 μm 的伸直链晶体,虽完全沿垂直于 C 轴方向发生断裂(箭头标示出伸直链晶体的断裂区),但还没有相互分开,裂纹却已清晰显露,这表明部分片晶厚度较大时,脆性相应变大,沿 C 轴方向关联性变弱。

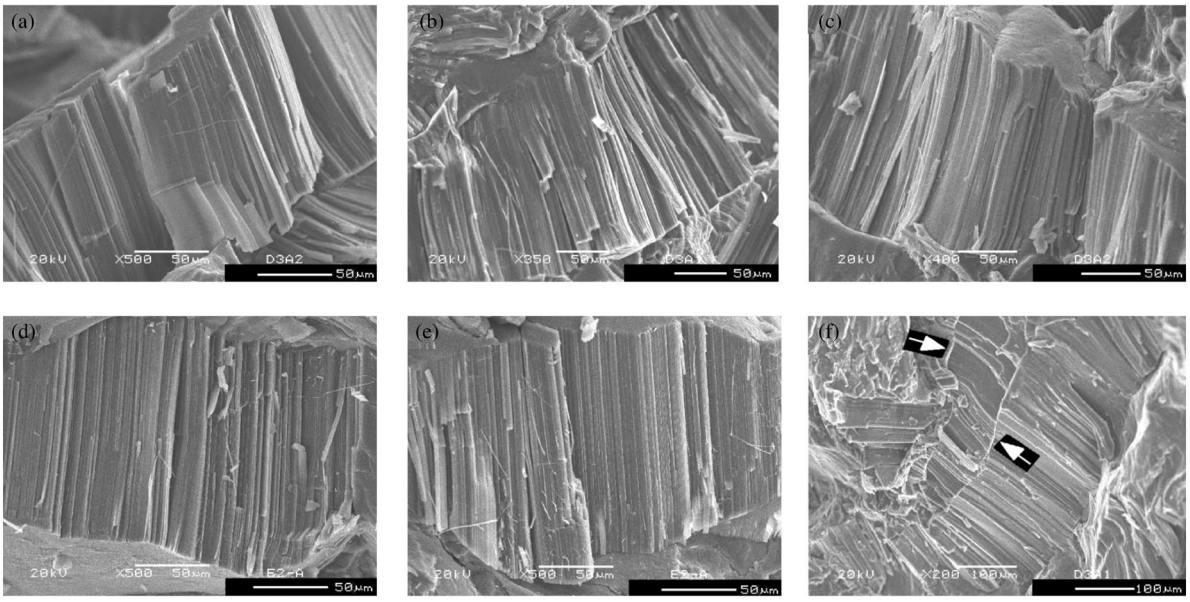


图 2　高压结晶 PET/PC 样品中沿平行或垂直于 C 轴方向断裂的伸直链晶体的二次电子像
(结晶时间:(a)～(c) 6 h,(d)和(e) 9 h,(f) 6 h)

Fig. 2　SEIs of extended-chain crystals fractured along or perpendicular to C axis in high-pressure crystallized PET/PC blend samples(Crystallization time:(a)～(c) 6 h,(d) and (e) 12 h,(f) 6 h)

图 3 是另外一些大尺寸伸直链晶体断面的典型二次电子像。显示出这些晶体沿 C 轴方向的关联性及片晶分子链间相互作用力均较强,内聚能密度较大而导致内聚破裂。图 3(a)和图 3(b)中样品的结晶时间分别为 6 h 及 9 h,伸直链晶体的厚度分别为 160 μm 及 340 μm,因分子间相互作用力较强,晶体沿平行及垂直于 C 轴方向同时发生断裂,且断裂过程中的拉伸造成其表面碎裂,部分伸直链晶体在断裂中留在了另一断面上。图 3(c)中生长厚度 120 μm 的伸直链晶体同样是在 6 h 条件下得到的,清晰地显示出断裂过程的拉伸导致表面纤维状晶体的隆起。

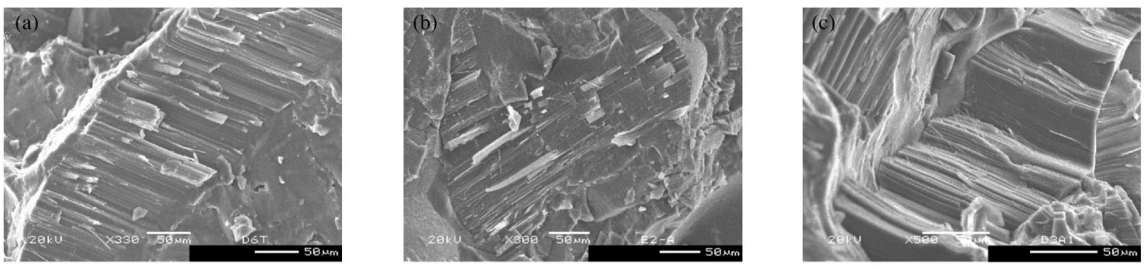


图 3　高压结晶 PET/PC 样品中内聚破裂的伸直链晶体的二次电子像
(结晶时间:(a) 6 h,(b) 9 h,(c) 6 h)

Fig. 3　SEIs of extended-chain crystals with cohesive fracture surfaces in high pressure crystallized PET/PC blend samples(Crystallization time:(a) 6 h,(b) 9 h,(c) 6 h)

高压结晶 PET/PC 共混体系样品的断面上还存在一些平行条纹簇呈楔形的大尺寸聚合物伸直链晶体。图 4 给出了两种不同断裂方式下观察到的这类晶体的典型二次电子像。图 4(a)中的伸直链晶体存在于圆柱形样品轴向断面上,是在结晶时间为 6 h 条件下得到的,生长厚度约 180 μm,晶体呈月牙形弯曲的楔形状。图 4(b)中的伸直链晶体则存在于垂直于圆柱形样品轴向的断面上,生长时间为 12 h,生长厚度超过 220 μm,晶体未发生任何弯曲。与此类形态相似的伸直链晶体曾在高压结晶 PE 试样中观察到,并且被认为是链滑移扩散理论的直接实验证据[17]。

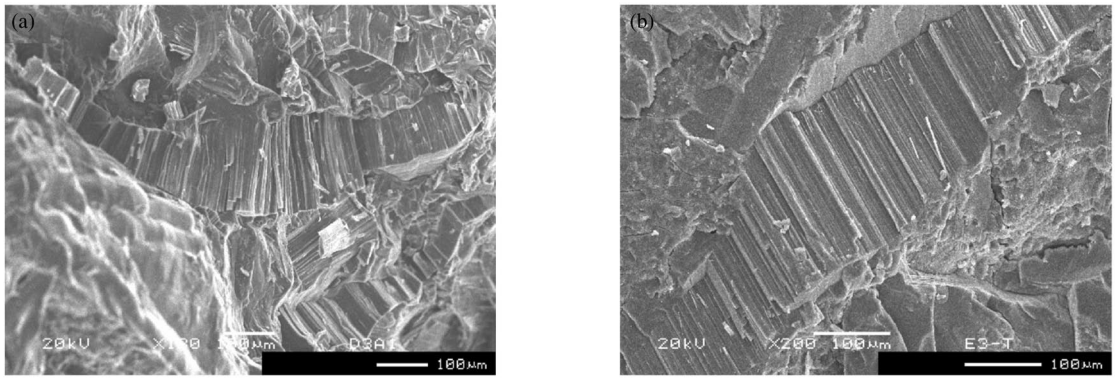


图 4 高压结晶 PET/PC 样品中不同断裂方式下的两类楔形伸直链晶体的二次电子像(结晶时间:(a) 6 h,(b) 12 h)

Fig. 4 SEIs of two wedge-shaped extended-chain crystals observed on different fracture surfaces in high-pressure crystallized PET/PC blend samples(Crystallization time:(a) 6 h,(b) 12 h)

按 Wunderlich 等人的看法,一般认为伸直链片晶是指一种由完全伸展的分子链平行规整排列而成的片状晶体,其晶片厚度可以与分子链的伸展长度相当,甚至更大[3,18]。我们却在高压结晶 PET/PC 样品横断面上观察到一类大尺寸伸直链晶体,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,虽仍是由伸展的分子链规整构成,但并不是完全平行排列的,将此类晶体定义为"弯曲伸直链晶体"。图 5 给出了实验中观察到的大尺寸弯曲伸直链晶体的二次电子像。图 5(a)和图 5(b)中晶体的生长时间均为 6 h,生长厚度分别达到 320 μm 及 350 μm。图 5(a)中构成伸直链晶体的分子链呈自然过渡的圆弧状,而图 5(b)中则呈起伏的波浪形。此类晶体的形成机理目前还不清楚,根据以往对 PET 的研究结果[19],我们的解释是:此类大尺寸晶体是由多个不同尺寸的伸直链晶体在高压下通过酯交换反应连接到一起来逐步构成的,而并非一次形成,由于各种小尺寸晶体中分子链位置并非完全对应,所以最终造成了构成大尺寸伸直链晶体的分子链并非完全平行排列,而是具有一定弧度,形成了弯曲伸直链晶体。

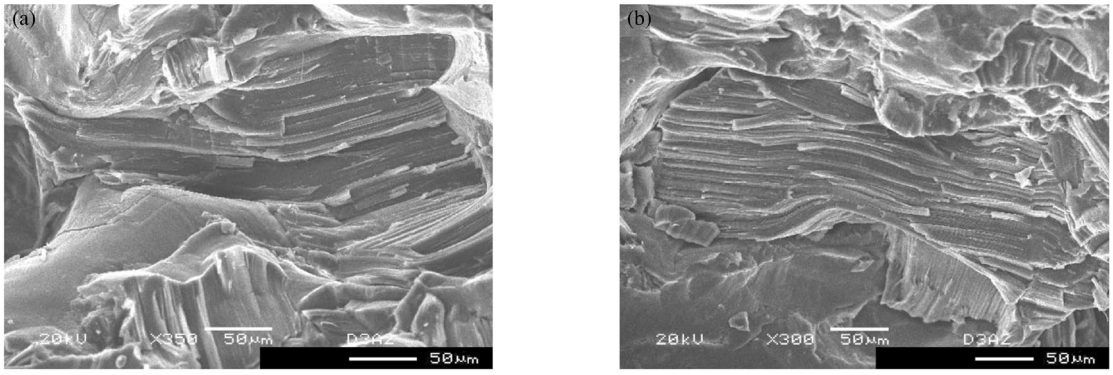


图 5 高压结晶 PET/PC 样品中弯曲伸直链晶体的二次电子像(结晶时间:6 h)

Fig. 5 SEIs of bending extended-chain crystals in high-pressure crystallized PET/PC blend samples(Crystallization time:6 h)

4 结　论

采用 PET/PC 共混体系,在压力 200 MPa、温度 623 K 的条件下,在较短的结晶时间内合成了大量生长厚度超过 100 μm 的聚合物伸直链晶体,并利用 SEM 对其进行了深入分析。研究表明,高压结晶 PET/PC共混体系中存在不同类型的大尺寸伸直链晶体,即完善的伸直链晶体,沿平行或垂直于 C 轴方向发生断裂的伸直链晶体,内聚能密度较大而发生内聚破裂的伸直链晶体,不同断裂方式下呈不同形态的楔形状伸直链晶体以及弯曲的伸直链晶体。同时阐述了不同形态伸直链晶体的形成机理。

References:

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

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

[3] Hatakeyama T, Kanetsuna H, Hashimoto T. Large Polyethylene Crystals Formed under High Pressure [J]. Journal of Macromolecular Science-Physics, 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 Journal, 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]. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 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]. Polymer, 2000, 41: 6943-6947.

[10] Li L, Huang R, Hong S. Sintering Polymer Nano-Crystals at High Pressure [J]. Journal of Materials Science Letters, 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]. Journal of Macromolecular Science-Physics, 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, 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]. Macromolecular Rapid Communications, 2005, 26: 1478-1482.

[14] 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.

[15] 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(12): 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.

[16] Lü J, Huang R, Chen Y, et al. Extended-Chain Crystals in High-Pressure Crystallized Poly(Ethylene Tereph-

thalate)/Bisphenol a Polycarbonate Blends [J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2006, 44: 3148-3156.

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

[18] Wunderlich B. Macromolecular Physics (1) — Crystal Structure, Morphology, Defects [M]. New York: Academic Press, 1973.

[19] Liangbin L, Rui H, Ling Z, et al. A New Mechanism in the Formation of PET Extended-Chain Crystals [J]. Polymer, 2001, 42: 2085-2089.

SEM Observation of Large Polymer Extended-Chain Crystals in High-Pressure Crystallized PET/PC Blends

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

(1. *College of Polymer Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu* 610065, *China*;
2. *National Synchrotron Radiation Laboratory and Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei* 230026, *China*)

Abstract: Large polymer extended-chain crystals have an important role that cannot be replaced in the study on low dimensional systems of physics. However, the small size of polymer extended-chain crystals that formerly had to be obtained through a long time confined their effect. Adding 10% (mass fraction) PC to PET, we obtained plenty of polymer extended-chain single crystals with *C* axis thickness exceeding 100 μm during the study on the high-pressure crystallization behaviors of PET/PC blends with a self-made piston-cylinder apparatus. For the first time, scanning electron microscope was employed to analyze them in a deep-going way. Large extended-chain crystals with various morphologies were observed by SEM, i. e. perfect extended-chain crystals, extended-chain crystals fractured along or perpendicular to *C* axis, extended-chain crystals with cohesive fracture surfaces, different wedge-shaped extended-chain crystals on different fracture surfaces and bending extended-chain crystals. Some mechanisms were also put forward for the formation of the observed large crystals.

Key words: poly (ethylene terephthalate); polycarbonate; high-pressure crystallization; extended-chain crystal