

专 论

结晶性芳香聚酯高压结晶行为研究进展

吕 军¹, 黄 锐^{1*}, 袁绍彦¹, 杨鸣波¹, LI Liang-bin²

(1 四川大学 高分子科学与工程学院, 成都 610065; 2 FOM-Institute of Atomic and Molecular Physics·Kruislaan 407, 1098 SJ Amsterdam, Netherlands)

摘要:运用高压极限手段研究聚合物的结构、形态和性能是20世纪60年代以来兴起的一项聚合物前沿课题。本文主要结合作者自己的研究工作,重点叙述聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的高压结晶行为研究,包括温度、压力、时间及分子量对PET高压结晶行为的影响,高压结晶PET的形态,以及对PET伸直链晶体结晶机理的探讨,同时简要介绍了对其它结晶性芳香聚酯诸如聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)及聚对萘二甲酸乙二醇酯(PEN)的高压结晶行为研究,反映了该领域的研究概况和最新进展,并对今后的研究提出了展望。

关键词:聚对苯二甲酸乙二醇酯; 聚对萘二甲酸乙二醇酯; 聚对苯二甲酸丁二醇酯; 高压结晶; 伸直链晶体

早在20世纪40年代,Bridgman^[1]就已利用高压研究了聚乙烯(PE)在室温下的压缩性。第一个研究聚合物在高压下结构变化的则是Fawcett^[2]。但真正掀起利用高压研究聚合物热潮的还是关于PE伸直链晶体的发现。1964年,wunderlich等^[3]发现,在500MPa下结晶生成的PE片晶厚度高达3μm,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12000的PE在真空下128℃结晶10d生成的约100nm片晶(分子链几乎完全伸直)的形貌。因此,他们将所得到的晶体称为伸直链晶体(extended-chain crystal)。相继,世界各国学者对其它结晶性聚合物如尼龙(PA)^[4~6]、聚三氟氯乙烯(PTFE)^[7]、聚偏二氟乙烯(PVDF)^[8,9]、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)^[10]等在高压下的结晶行为都进行了较为深入的研究,发现它们在一定条件下都能生成伸直链晶体,并在各种聚合物伸直链晶体的生成规律、高压相图、晶体生成的微观机制和结晶动力学等方面都取得了许多有意义的成果。比如PE和PVDF高压六方晶相与伸直链晶体生成的关系^[11,12]、PA系列伸直链晶体生成与酰胺基交换反应的关系等^[6]。现已合成出厚度高达40μm的超高分子量聚乙烯(UHMHDPE)伸直链晶体^[13]。

作者课题组在国家自然科学基金的资助下,自1997年起就结晶性芳香聚酯高压结晶行为进行了较深入系统地研究,并取得一系列重要进展,现将主要结果进行总结,以聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)为重点,同时简要介绍对其它结晶性芳香聚酯诸如聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)及聚对萘二甲酸乙二醇酯(PEN)的高压结晶行为研究。

基金项目:国家自然科学基金重点项目(29434010);

作者简介:吕军(1971—),男,工程师,硕士研究生,1992年哈尔滨工业大学应用化学系高分子材料专业毕业,现在四川大学高分子科学与工程学院从事高聚物的加工-形态-性能关系及其中的化学物理变化的研究。

* 通讯联系人,联系电话:028-85403513

1 PET 高压结晶行为研究

PET 是一种包含晶区和非晶部分的半结晶性聚合物,通过改变结晶条件,其微观结构有很大变化。晶粒尺寸、形状、体积分数、取向和完善度都可以通过控制结晶过程而改变^[14]。PET 的结晶行为还对热历史^[15]、应变^[16~18]、二甘醇的含量^[19,20]、水分^[21]、剩余催化剂^[22,23]等非常敏感。正是由于多种因素的综合影响增加了对其结晶行为研究的难度,也增加了研究的有趣性。

1.1 温度、压力和时间对 PET 高压结晶行为的作用

1.1.1 PET 高压结晶能否形成伸直链晶体 对 PET 高压结晶能否生成伸直链晶体, Siegmann 和 Harget^[10]、Hiramatu 和 Hirakawa^[24]、Phillips 和 Tseng^[25]、Zachmann^[26,27]、Roland^[28] 及 Kitano 等^[29] 对此进行过报道,总的来说尚存在较大争议。Li 和 Huang 等^[30] 基于实验结果和分析,认为 PET 在高压下结晶不但可以生成伸直链晶体,而且片晶厚度可以高达平均分子链长的数十倍,结论是基于以下证据:(1)DSC 曲线中的高温峰 对 300MPa 下结晶的 PET 试样进行热分析发现,DSC 熔融曲线熔化峰温度较常压结晶试样的熔点(527K)高出 30K 左右。为了确定熔点大幅度升高是否来源于新晶型的生成,以 WAXD 对试样进行分析,结果显示所有衍射峰都对应于三斜晶体结构,与常压结晶试样相同,因而熔点的升高并非来源于新的晶体结构,而应是晶体形态的改变,即生成了伸直链晶体。(2)红外光谱图中 988cm⁻¹吸收峰 红外光谱通过检测对应于晶态和非晶态中分子链的不同构型,可用于表征结晶度,而对于 PET 来说,还有一特殊的 988cm⁻¹吸收峰对应于折叠链片晶的尖锐折叠表面链的振动。通过检测 988cm⁻¹吸收峰的相对强弱及有无,可表征晶体的形态。在 PET 试样(结晶条件:300MPa、603K、12h)的红外光谱图中并没有 988cm⁻¹吸收峰,即不存在尖锐的折叠表面,而仅生成了伸直链晶体。(3)电子显微镜脆断面形貌中的条纹状结构 对 PET 在 300MPa、603K 下结晶 6h(a)、12h(b)、24h(c)试样脆断表面的二次电子图像(SEI)进行分析,可以看到,脆断表面都存在平行条纹状分布的片晶,这是聚合物伸直链晶体最典型的形貌。伸直链晶体的厚度高达 6 μ m,远大于初始分子链的长度。(4)热分析中对加热速率的反应 伸直链晶体的熔化对热分析中升温速率的依赖性强于折叠链晶体,高压结晶 PET 试样的高温峰随升温速率的增加而升高的幅度明显高于常压结晶的试样,从而可推断出 DSC 曲线中高温峰是由伸直链晶体贡献。

1.1.2 温度对 PET 高压结晶行为的影响^[31] 以特征粘度为 0.64 的 PET 为出发点,在压力为 300MPa、结晶时间为 6h 的条件下,温度从 573K 到 633K 间变化,调查结晶温度对 PET 晶体形态结构的作用。综合 DSC、IR、SEM 和 TEM 的结果与分析表明,在相同压力和结晶时间的条件下,要想获得伸直链晶体,结晶温度必须达到一定值才能满足要求,即过冷度不能太低,否则只能生成折叠链晶体,并且晶体尺寸随结晶温度的升高而明显增大,熔点也上升。但结晶温度太高,可能含有如降解等其它反应出现,结晶度也会下降。

1.1.3 压力对 PET 高压结晶行为的影响 压力对高分子的聚集态结构具有重要的调节作用。关于高压对 PET 的结晶行为和晶体形态结构的具体影响,虽然过去的报道差异很大,但几乎一致认为高压可以促进 PET 结晶,能在较短的时间内获得高结晶度的试样。李良彬等^[31] 设定温度和结晶时间不变(603K, 90min),调查 PET 结晶行为随压力变化(150MPa~600MPa)而改变的规律,得出高压不但可以促使 PET 伸直链晶体的生成,而且基于晶相和非晶相不同的压缩率,压力可以减小晶相与非晶相熵的差值,从而增大结晶过程中的相变驱动力,促进 PET 晶体的成核和生长过程,获得高结晶度的试样。已制备出目前报道的结晶度最高的试样,熔化热高达 138.2J/g,超过部分研究者采用的平衡热焓值(135J/g)。

1.1.4 结晶时间对 PET 高压结晶行为的影响 在聚合物结晶行为研究中,除关于形态结构的研究外,主要是有关结晶动力学方面的研究,Avrami 方程是常用于描述结晶动力学的公式。以往关于 PET 高压结晶中考虑时间的影响主要是集中于结晶动力学方面的报道,结果显示 PET 高压结晶后期与 Avrami 方程发生偏差,存在主期结晶和次期结晶两个阶段^[32]。针对高压下晶体形态结构随时间变化而改变的研究未见报道,李良彬等^[32]研究了结晶时间对 PET 高压结晶行为的影响,实验条件为 300MPa、603K、5min~24h,认为 PET 伸直链晶体的形成是基于折叠链晶体,结晶初期首先生成折叠链晶体,然后再出现伸直链晶体。晶体在不同时间段的增厚速率不同,前期较慢,中期非常快,达到一定时间后就无明显增厚趋势。

综上所述,PET 高压结晶条件中,压力、温度和时间的关联性非常强,在一定范围内压力和温度的升高都可以促进片晶增厚;相同压力下,获得一定厚度的片晶还存在时温等效关系。特别是 PET 伸直链晶体的生成条件较窄,主要是熔点对压力的依赖性强,从而导致高压下要求的结晶温度高(实质是保证过冷度不能太大),但温度太高会导致 PET 大量降解,应控制在 643K 以下。

1.2 分子量对 PET 高压结晶行为的影响

分子量是聚合物的一个重要特征参数,它直接影响着聚合物的凝聚状态和性能。关于分子量对晶体相态的影响已有很多报道,如低分子量 PE 在高压下不再出现高压六方晶相,高分子量 PE 形成伸直链晶体的条件较高^[33],低分子量的 PEO 只生成伸直链晶体等^[34]。李良彬等^[31]研究了分子量的大小对 PET 高压结晶的影响,首先调查了 PET 预聚体在高压下的结晶和退火过程,之后作了高分子量 PET 的工作。

1.2.1 PET 预聚体在高压下的结晶 以特征粘度为 0.18,粘均分子量为 4000 的预聚体为出发源,实验条件为 300MPa、563K~603K、1.5h~24h,调查低分子量 PET 预聚体的高压结晶,发现低分子量 PET 高压结晶形成伸直链的条件较低,主要体现在温度和结晶时间上。在结晶的开始阶段,相同尺寸片晶,出发源分子链越短,熔点越低,但随结晶时间的延长,差值不明显。

1.2.2 PET 预聚体的高压退火 退火是在接近熔点的温度下对固相进行热处理,它可以激活体系内部的流动和提高材料的稳定性,消除内应力和缺陷,使材料更趋于热力学稳定状态。通常聚合物退火处理后结晶度都会提高。退火温度较高时,片晶也有增厚现象。PET 预聚体高压退火和结晶的关系与 PE 相似,相同条件下,退火试样的熔点和片晶厚度较结晶试样低,但结晶时间越长,差别越小。

1.2.3 高分子量 PET 的高压结晶行为 实验中所用 PET 特征粘度为 0.85,是在通常熔融状态缩聚获得的终聚体(特征粘度为 0.64)的基础上,固相缩聚制备。研究发现高分子量 PET 的高压结晶行为对温度条件的变化不敏感,在 300MPa、603k、6h 和 300MPa、623k、6h 处理的两试样熔点几乎完全相等。

通过对低分子量和高分子量高压结晶调查,并结合有关中分子量 PET 的研究,认为 PET 在高压下结晶时,存在晶体内部的缩聚反应,从而起到消除内部缺陷,使熔点升高的作用(见图 1)。这种效果在分子量较低和温度较高时十分明显。

1.3 高压结晶 PET 晶体的形态

聚合物形态学在分子学科中具有举足轻重的地位。它首先对微观结构成像,提示真实的内部复杂体系的组成,为结构的形成机理和性能提供丰富的信息。针对过去关于 PET 高压结晶的报道差异主要在形态上,部分研究工作者虽然获得了高熔点的样品,却无法观察到伸直链晶体的典型形貌以及目前关于聚合物球晶形成机理争议较大的事实, Li 和 Huang 等^[35,36]用 SEM 对高压结晶

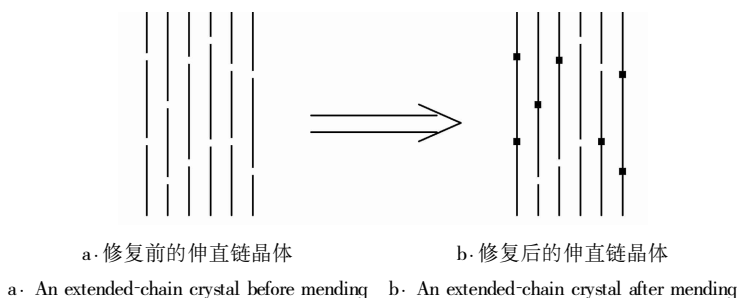


图 1 PET 伸直链晶体缺陷修复过程示意图

Figure 1 An illustration of defect-mending procedure in PET extended-chain crystals

PET 试样断面观察,除了发现平行条纹状分布的 PET 伸直链晶体典型形貌外,还发现了似棒状、纤维状的晶体,并对试样的断裂行为进行分析。晶体断裂过程通常都沿片晶链端界面处断裂,暴露出 (001) 平面。难于观察到平行条纹状分布的片晶形貌,片晶尺寸较大时,也出现晶体断裂的现象。结晶温度太高和时间较长时,片晶表面有明显降解的痕迹。根据高压结晶试样中观察到的一些立体开放球晶,提出了聚合物球晶生长机理。认为球晶生长是由相畴扩散速率 V_d 和晶体成核速率 V_n 的相对大小决定的,当 $V_n > V_d$ 时,肯定会生成球晶,其分叉也会越密集,这种状态对应于过冷度较大的情况。随着结晶温度的上升,过冷度减小, V_n/V_d 减小,分叉应该会减少,到达一定值后,会出现立体开放的球晶,其分叉仅在球心处出现,向外生长时,不再出现分叉现象。过冷度进一步减小, $V_d > V_n$ 就不再出现分叉,而只生成单晶。随过冷度的减小,球晶二维形态变化示意如图 2 所示。

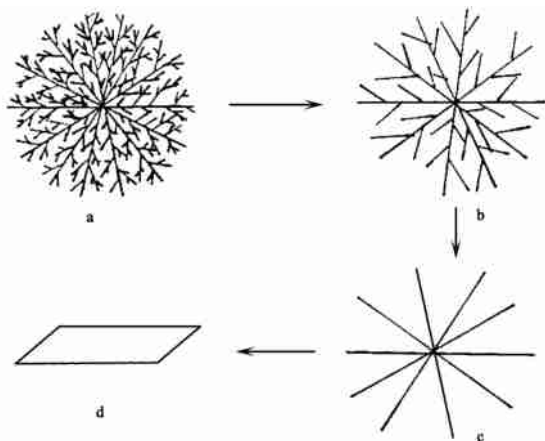


图 2 随过冷度减小球晶形态变化示意图

Figure 2 An illustration of morphological change concerning spherulites with the undercooling decreasing

1.4 PET 伸直链结晶机理的探讨

1.4.1 PET 伸直链结晶是否存在链滑移扩散 Hikosaka 在 Bassett^[37] 和 Yamamoto 等^[38] 工作的基础上,提出了链滑移扩散理论。认为 PE 在高压下处于六方相区,由于六方相中分子链存在大量的旁式构型,六方晶体结构的晶格能较大,分子链间的相互作用力弱,分子链易于滑移扩散,使晶体沿 C 轴方向增厚,从而生成热力学更为稳定的伸直链晶体^[11,12]。该理论除对 PE 适用外,在 PVDF、PTFE 等中也得到证实^[39]。李良彬等^[31] 基于 DSC 和 WAXD 的显示结果,认为 PET 高压结晶过程中存在

一松散排列的晶体结构,链滑移扩散在 PET 伸直链结晶过程中也存在。

1.4.2 酯交换反应与 PET 伸直链结晶 PET 在高压既无新晶相的报道,分子链中又有苯环和酯基等大的基团,分子链间的相对滑移很难,因此,单用链滑移扩散理论来解释 PET 伸直链晶体的快速增厚过程并不充分。Li 和 Huang 等^[40]调查了酯交换反应对 PET 伸直链晶体生成的作用。由于酯交换反应在单一体系中很难检测分析,因此通过调查酯交换反应催化剂和抑制剂对结晶过程的影响来进行表征。实验采用特征粘度为 0.64 的 PET 终聚体,并以钛酸丁酯 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 和磷酸三苯酯 $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3$ 分别作为酯交换反应的催化剂和抑制剂。根据研究结果,提出了化学反应诱导伸直链结晶的新机理,即缠结分子链通过交换反应使分子链解缠结和折叠链晶体通过折叠表面分子间交换反应,达到分子链伸展,如图 3 所示。图 3(a)是主要发生在熔体和无定形区域的解缠结过程,图 3(b)则是折叠链晶体折叠链表面间交换反应使分子链伸展,从而快速形成伸直链晶体的模型。只有采用这一模型,才能较完满解释 PET 伸直链晶体的快速增厚现象。

必须指出,滑移扩散与酯交换反应并不矛盾,滑移扩散可以促进晶体间的反应,对快速增厚也有贡献。

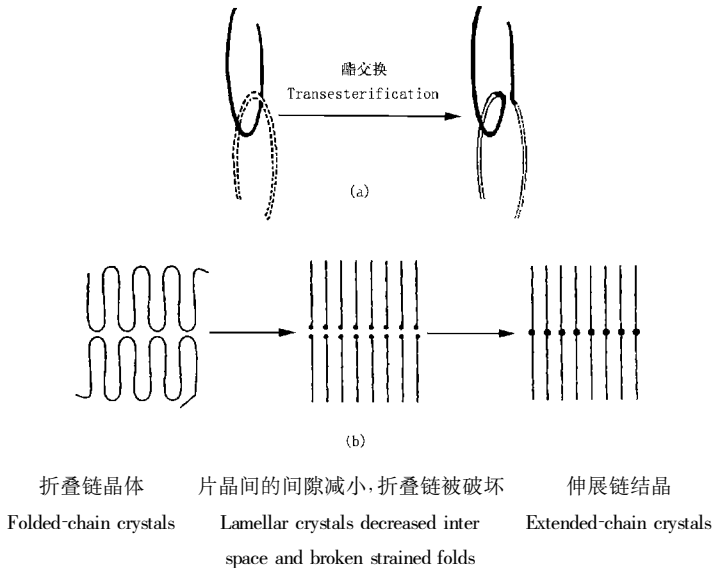


图 3 PET 伸直链晶体形成模型示意图

(a)PET 分子链的解缠结; (b)通过酯交换反应使分子链伸展

Figure 3 An illustration of disentanglement and chain extension through transesterification.

(a)Disentanglement of PET molecular chains; (b)Chain extension through transesterification

2 PEN 和 PBT 高压结晶行为研究

过去文献中几乎未见有调查 PEN 和 PBT 高压结晶行为及相态变化的报道。仅对 PBT 高压状态方程的研究曾有一篇文献报道过^[41],一些基本的高压状态参数已给出或是可以推出。如熔点随压力变化的关系为 $dT_m/dP=0.17\text{K}/\text{MPa}$,玻璃化温度随压力升高的关系为 $dT_g/dP=0.1\text{K}/\text{MPa}$ 。Li 和 Huang 等^[42]最近对 PEN 和 PBT 的高压结晶行为分别进行了调查。

2.1 PEN 高压结晶研究

PEN 与 PET 的结构类似,只是用萘环代替了 PET 中的苯环。由于萘环的引入,其链的刚性较

大,常压下结晶速率很慢,只能获得低结晶度的试样。以日本帝人的粘均分子量为 40000 的 PEN 进行高压结晶行为研究,实验条件 300MPa~400MPa、603K~623K、6h~24h。得出结论: PEN 在高压下长时间结晶,可以获得伸直链晶体,但样品结晶度较低,显示出链刚性的影响。结晶时间较短,球晶形貌暴露明显,时间较长,可以观察到伸直链片晶,厚度高达 2 μ m,熔点达 603k,比 Zachmann 推测的平衡熔点高出 30K。

2.2 PBT 高压结晶研究

与 PET 一样,PBT 也是饱和芳香聚酯中重要的一员,只是分子链单元中醇段多了两个亚甲基,其链的刚性降低,柔性增强,常压下加工性能较好,结晶能力显著提高。以粘均分子量为 40000 的 PBT,在 300MPa~600MPa、536k~553k、6h~48h 的实验条件下调查 PBT 高压结晶行为。结论是 PBT 在高压高温下同样可以生成伸直链晶体,但温度太高,降解作用突出,样品结晶度也较低。在获得的样品中观察到片晶的厚度达 2.5 μ m。

3 结晶性芳香聚酯高压结晶行为研究的方向

综合本课题组所做的工作可以看出,在结晶性芳香聚酯高压结晶行为研究方面已取得了许多有意义的成就,但是仍然有以下几方面的问题期待解决:(1)结晶性芳香聚酯伸直链晶体存在的进一步证据、物理力学性能的研究及应用研究;(2)高压下结晶性芳香聚酯大尺寸晶体的合成研究;(3)结晶性芳香聚酯高压相图的研究;(4)结晶性芳香聚酯高压下在其他因素诸如电磁场、溶剂及各种射线辐照等作用下的结晶行为研究等。

参考文献:

- [1] Bridgman P W. Rev Mod Phys, 1946, 1;18.
- [2] Fawcett E W. Trans Faraday Soc, 1936, 32;199.
- [3] Wunderlich B, et al. J Polym Sci, 1964, Part A2;3697.
- [4] Gogolewski S. Polymer, 1977, 18;647.
- [5] Gogolewski S. Polymer, 1977, 18;654.
- [6] Gogolewski S. Polymer, 1977, 18;660.
- [7] Miyamoto Y, et al. Polym J, 1972, 3;120.
- [8] Ohigashi H, et al. Ferroelectrics, 1995, 171;11.
- [9] Hattori T, et al. Polymer, 1996, 37;85.
- [10] Siegmann A, et al. J Polym Sci Phys Ed, 1980, 18;2181.
- [11] Hikosaka M. Polymer, 1987, 28;1257.
- [12] Hikosaka M. Polymer, 1990, 31;458.
- [13] Hatakeyama T, et al. J Macromol Sci Phys, 1973, B7;411.
- [14] Jog J P. J Macromol Sci Rev Macromol Chem Phys, 1995, C35;531.
- [15] Keller A, et al. Phil Trans-Roy Soc London, 1954, A247;1.
- [16] Sun T, et al. Polymer, 1988, 29;2115.
- [17] Nicholas P, et al. Polymer, 1988, 29;894.
- [18] Salem D R. Ibid, 1994, 35;771.
- [19] Fakirov S. polymer, 1980, 21;373.
- [20] Yu T, et al. Macromol Chem, 1986, 187;2697.
- [21] Seo K S, et al. J Appl Polym Sci, 1991, 42;845.
- [22] Jabarin S A. J Appl Polym Sci, 1989, 32;485.

- [23] Asano T, et al. J Mater Sci, 1989, 24,1967.
- [24] Hiramatu N, et al. Polym J, 1980, 12,105.
- [25] Phillips P J. Macromolecules, 1989, 22,1649.
- [26] Knocke U, Zachmann H G, et al. Macromolecules, 1996,29,6019.
- [27] Stribeck N, Zachmann H G, et al. J Mater Sci, 1997,32,1639.
- [28] Roland C M. Polym Eng Sci, 1991,31,849.
- [29] Kitano Y, et al. Polymer, 1995,36,1947.
- [30] Li L B, et al. Polymer, 2000, 41,6943.
- [31] 李良彬·结晶性芳香聚酯高压结晶行为研究及大尺寸聚合物晶体的合成·成都:四川大学博士论文,2000.
- [32] Wei K Y, et al. J Polym Sci Phys Ed, 1980, 18,343.
- [33] Asahi T. J Polym Sci Phys Ed, 1984,22,175.
- [34] 何天白,等·海外高分子科学的新进展·北京:化学工业出版社,1997. 51.
- [35] Li L B, et al. J Mater Sci Lett, 1999, 18,609.
- [36] Li L B, et al. J Polym Sci Phys Ed, 2000,38,1612.
- [37] Bassett D C. J Appl Phys, 1974, 45,4146.
- [38] Yamamoto T, et al. J Appl Phys, 1977, 16,1891.
- [39] Scheinbein J, et al. J Appl Phys, 1979, 50,4399.
- [40] Li LB, et al. Polymer, 2001, 42,2085.
- [41] Roebuck J, et al. Polymer, 1992, 33,227.
- [42] Li L B, et al. Polymer, 2001, 42,8867.

Progress of Study on High-pressure Crystallization Behaviors of Aromatic Polyesters

LU Jun¹, HUANG Rui¹, YUAN Shao-yan¹, YANG Ming-bo¹, LI Liang-bin²

(1. College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

2. FOM-Institute of Atomic and Molecular Physics, kruislaan 407, 1098 SJ Amsterdam, Netherlands)

Abstract: Research on the structure, morphology and properties of polymer employing high pressure method is a frontier project in polymer science. According to our studies carried out recently, in this paper, studies on high pressure crystallization behaviors of PET especially the influence of temperature, pressure, time and molecular weight on it, its morphology and the mechanism about its extended-chain crystals formation were illustrated in detail. Other high pressure behaviors about aromatic polyesters such as PBT and PEN were also discussed briefly. Prospects of research were also introduced. The progress made in this field was reflected in this paper.

Key words: Poly(ethylene terephthalate); Poly(ethylene naphthalate); Poly(butylene terephthalate); High-pressure crystallization; Extended-chain crystals