

# 溶剂诱导结晶 PET 的 形态和晶体结构\*

杨始壁 关德炽 陈玉君 钟俊文 潘鉴元

(高分子研究所)

**摘要** 应用X射线衍射和扫描电子显微镜研究了溶剂诱导结晶PET的形态和结晶结构。表明球状结构仅在表层形成,结晶程度、晶粒尺寸和晶区密度都依赖于所用溶剂,同时结晶度随处理时间的变化可用作溶剂渗透动力学的测定。

**关键词** 聚对苯二甲酸乙二酯,溶剂诱导结晶,晶体结构,结晶完整性

聚对苯二甲酸乙二酯(PET)在加工和使用中都少不了与溶剂接触。研究PET与溶剂的相互作用,其中特别是溶剂诱导结晶,是很有实际意义的课题,国内外均进行了不少研究<sup>[1~3]</sup>。高聚物结晶完整性,即晶区密度在一定范围内可变的问题,是高聚物结晶理论上一个值得探讨的重要课题<sup>[3]</sup>。研究溶剂诱导PET的结晶作用及其形成的晶体结构和晶胞参数的变化,无论是对溶剂诱导结晶理论,还是对关于结晶完整性的认识,都是有意义的。

## 1 实验部分

### 1.1 无定形PET试片的制备

将已干燥的PET切片置于聚酰亚胺薄膜之间,加热至290~300℃熔化,压成薄片,保持熔化温度5~10min以消除热历史及压片时的剪切应力,然后连同聚酰亚胺薄膜一起淬火于水中,取出试片,经X射线衍射和偏振光检验,表明是无定形态。

### 1.2 表面形态的扫描电子显微镜观察

不同的溶剂处理的PET试片,减压除去溶剂后均分为二半,一半直接用于表面形态的观察,另一半则用 $4 \times 10^{-2}$  铬酸-浓硫酸溶液在30℃刻蚀后再用HITACHI-520型扫描电子显微镜观察,试片经喷金处理。

### 1.3 X射线衍射

应用SHIMADZU-X射线衍射仪作宽角X-射线衍射测定,条件:狭缝为 $0.15^\circ$ ,电压40kV,电流20mA,测一点的时间为10s,控制测量误差 $< 2 \times 10^{-2}$ 。对于计算晶胞参数所须的数值,均采用步进扫描(每步 $0.16^\circ$ ),重复测量3次的平均数。计算在Apple-

本文1991年5月18日收到

• 国家自然科学基金资助项目

Ⅱ 微机上用自编程序完成。

结晶度与处理时间关系测定中, 结晶度从X射线衍射曲线求取:

$$W_{c,x} = (I_{总} - I_a) / I_{总}$$

式中:  $W_{c,x}$  为X射线衍射法测定结晶度;  $I_{总}$ 、 $I_a$  分别为衍射曲线的总面积和非结晶部分衍射的面积;  $I_c = I_{总} - I_a$  为各晶面衍射强度(衍射峰面积)总和。

## 2 结果与讨论

### 2.1 关于诱导结晶的形态

前文<sup>1)</sup>已报告, 对无定形PET溶剂诱导形成的表层形态可分为二类, 并从断面的形态研究结果指出球状结构仅在表层。本文应用铬酸刻蚀前后形态对比, 得到相一致的结论。图1是扫描电子显微镜(SEM)观察刻蚀前后的形态, 可看到大部分溶剂诱导形成球状堆砌的形态, 球状体的直径与溶剂有关, 相应于氯仿, 1,2-二氯乙烷, 1,1,2,2-四氯乙烷, 硝基苯和二氧六环的球直径为7, 5, 4.5, 3和1 $\mu$ m, 刻蚀后表面已看不到这种球状结构, 呈现的是网络条带状结构形态, 再次证明球状结构只在表层形成。此外,

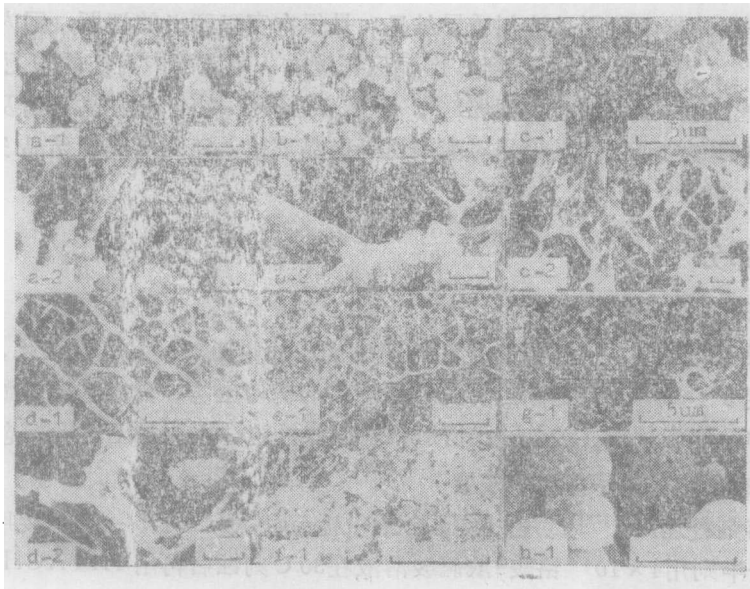


图1 溶剂诱导结晶PET的SEM图

Fig. 1 SEM photographs of SINC-PET

a. 1,1,2,2-四氯乙烷, b. 1,2-二氯乙烷, c. 硝基苯, d. 苯,  
e. 二氧六环, f. 丙酮, g. 二甲基亚砜, h. 三氯甲烷

- 1表示未刻蚀表面, 2表示刻蚀后表面, 刻蚀时间除苯为6min外, 均为5min
- 标尺除注明者外, 均为5.0 $\mu$ m

1) 杨始璠等. 全国高分子学术论文报告会论文集, 1987年9月

在二氧六环和苯处理的未刻蚀的试片表面亦可看到条带状结构, 尽管它们对PET的诱导结晶作用的强弱不同, 但都观察到这种条带。因此, 如同溶剂渗透到里层时不均匀渗透造成的那样, 它可能是溶剂诱导结晶进行到一定阶段的产物。

## 2.2 溶剂处理时间与结晶度

从X射线衍射测定结果可看到, 尽管试片浸入溶剂处理的时间仅有很短的1s (未包括除去溶剂的时间, 即取出试片即刻用滤纸压干和置于真空系统抽去溶剂的时间), 便出现了结晶衍射峰, 表明诱导结晶速度确实是很快。图2是用二氯甲烷的实验结果, 可看到随时间延长, 结晶度升高, 考虑到X射线能进入试样的厚度可达1mm左右, 试片的厚度仅约0.1mm, 所以结晶度的这种随时间的变化, 可看作是溶剂渗入试片内的深度不同的结果, 故它符合 Fick 的扩散动力学规律<sup>[9]</sup>。

将图2的直线推到 $\lg t = 0$ , 交于结晶度为 $38 \times 10^{-2}$ , 与处理时间1s的 $39.5 \times 10^{-2}$ 甚接近, 而不是原试片的 $W_{c,x} = 0$ , 这不仅说明溶剂实际作用的时间远超过浸入的时间, 也从另一方面说明溶剂诱导结晶的速度实际快于扩散速度, 图2的结果并不反映溶剂诱导结晶动力学。

## 2.3 晶体结构

溶剂诱导结晶PET除在形态上与热结晶不同外, 关于晶体结构, 包括结晶度、晶粒大小和结晶完整性问题等, 却研究报导甚少, 它与热结晶的有什么异同, 是值得探讨的。

2.3.1 结晶度—关于结晶完全程度问题 对不同溶剂充分诱导结晶后的试样, 用X射线衍射法测的结晶度列于表1。从结果可见结晶度与所用溶剂有关, 作用较强, 诱导结晶较迅速的丙酮、二氯乙烷等, 形成较高的结晶度。虽然试片本身的品质也有关系, 但基本的规律是一致的。

表1 不同溶剂诱导的PET的结晶度\*

Tab. 1 Crystallinity of solvent induced crystalline PET

溶剂名称	丙酮	二氧六环	二氯甲烷	二氯乙烷	氯苯	N,N-二甲 基甲酰胺
结 晶 度 ( $10^{-2}$ )	PET-I	45.2	38.9		47.6	40.1
	PET-II	55.4	31.8	48.4		57.8

\* 二种PET试片的浸入溶剂时间分别为 I, 178h; II > 72h

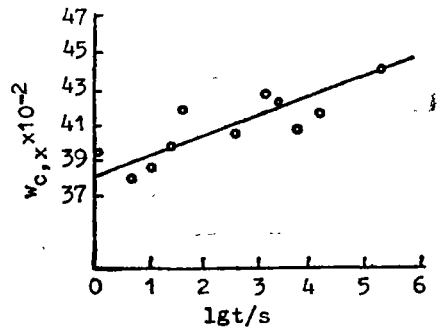


图2 结晶度与溶剂(二氯甲烷)处理时间( $t$ )  
Fig. 2 Crystallinity vs. solvent treating  
time (solvent: dichloromethane)

2.3.2 晶粒尺寸 溶剂诱导结晶形成的结晶,其晶面衍射比较弥散,如图3,所以要定量计算其晶粒尺寸比较困难,会引入较大的主观误差,故此只作定性的分析对比。

晶面衍射峰的峰宽随晶粒尺寸的增大而变窄,从图3可见,除个别的外,多数的晶面衍射峰都是宽且矮的峰形,它表明溶剂诱导形成的结晶细小,结晶尺寸不大。已知要使处于玻璃体的PET结晶,首先须使其分子链段能够运动,方法是加热到玻璃化温度以上,或用溶剂作用使其分子链间相互作用减弱而能运动,其次,结晶的规律已阐明:结晶温度愈低,结晶成核速度愈迅速,形成的结晶愈多愈细。溶剂诱导结晶过程发生在较低的温度,所以形成的结晶较细较多是符合规律的。

二氯乙烷处理的PET与其他的有不同X射线衍射曲线特征:  $2\theta = 17.5^\circ$ 的(010)晶面衍射强度高于  $2\theta = 26^\circ$ 的(100)晶面衍射强度,且峰形尖锐,峰宽较窄,说明在(010)晶面方向的晶粒尺寸较大,这结果表明二氯乙烷有利于(010)晶面方向上的增长。从(010)晶面方向的晶粒尺寸来比较,有二氯乙烷>二氧六环>丙酮>氯苯,从(100)晶面方向来比,则是丙酮>二氯乙烷,二氧六环>氯苯。显然不同的溶剂有不同的效果。

2.3.3 晶胞参数——关于结晶完整性问题 结晶完整性与结晶完全程度是二个不同含义的概念。本文讨论的结晶完整性是指高分子链在晶区中堆砌紧密程度,即晶区密度大小问题,与晶胞参数大小和晶区中缺陷有关。

经不同溶剂充分处理的PET试片,其晶胞参数测得结果列于表2,从晶区密度( $\rho_c$ )

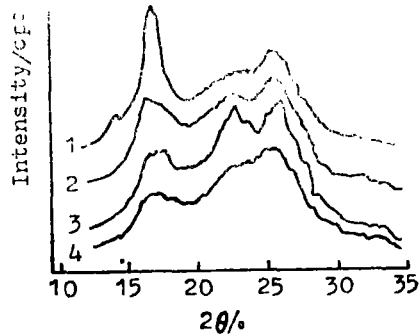


图3 溶剂诱导结晶的PET的X射线衍射(处理178h)

Fig. 3 X-ray diffraction of solvent induced crystalline PET

- 1. 二氯乙烷, 2. 二氧六环,
- 3. 丙酮, 4. 氯苯

表2 溶剂诱导结晶PET的晶胞参数\*

Tab. 2 Unit cell parameters of solvent induced crystalline PET

溶 剂	晶 胞 参 数						V Å <sup>3</sup>	$\rho_c$ g·cm <sup>-3</sup>
	a	b	c	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$		
	Å	Å	Å	度	度	度		
硝基苯	4.853	6.000	11.009	96.92	123.30	111.30	227.59	1.401
四氢呋喃	4.528	6.033	10.816	98.70	117.36	112.23	223.11	1.430
丙 酮	4.702	5.923	10.750	99.06	120.37	109.92	221.88	1.437
二氯乙烷	4.510	5.976	11.172	98.95	117.15	111.85	228.57	1.395
二氧六环	4.920	5.866	10.821	97.29	125.08	109.63	219.01	1.456
苯	4.913	5.926	11.009	97.42	124.51	110.12	225.21	1.416

\* PET试片在溶剂中浸渍时间: 除硝基苯为48h外, 其余均为178h. V是晶胞体积

可看出: 溶剂诱导结晶PET的晶体结构较通常热结晶的松散, 晶区密度除了二氧六环的外, 其他几种溶剂处理的均没达到文献报导的PET的 $\rho_c$ 值—Bunn值 $\rho_c = 1.455 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ <sup>[10]</sup>, 而与170°C以下短时间热结晶的结果相当, 同时因溶剂而异。

将表1的结晶度值与表2的晶区密度值联系起来看, 它们之间有一定的相关性。即结晶度高的, 晶区密度低。这可解释为: 诱导结晶较强的溶剂作用于PET时, 迅速形成较多量的结晶, 但由于结晶速度快, 且溶剂与PET分子链相互作用较强, 不易被排斥于晶区外, 从而导致结晶不紧密, 晶区中被包藏的溶剂较多, 缺陷增加, 结果晶区密度下降。

晶区密度低是分子链堆砌疏松, 将降低分子间的相互作用, 表现为熔解焓变( $\Delta H$ )下降和低熔点。按热结晶的研究结果, 它们将在170°C以下便会熔化, 由于这时还处于PET热结晶的温度范围, 在热的作用下, 从溶剂诱导形成的结晶熔化得到的树脂“熔体”便会再行结晶, 正如文献<sup>[11]</sup>报导的: 溶液流延制的PET膜, 其结晶的构象谱带强度随结晶温度变化关系中, 出现的异于一般规律那样。

### 3 结 论

用SEM和X射线衍射研究了几种溶剂对PET的诱导结晶作用, 结果表明:

(1) 不同溶剂诱导形成的球形结构有不同的直径, 用刻蚀法进一步证明球状结构仅在表层形成。

(2) 应用X射线法测得的结晶度随处理时间的变化, 是以结晶度作表征的扩散渗透动力学。

(3) 不同溶剂诱导的PET结晶, 在结晶度、晶粒大小、结晶增长方向以及结晶完整性等方面, 均是各不相同的, 从溶剂诱导结晶这一方面论证了晶胞参数随结晶条件而变的新观点。

### 参 考 文 献

- 1 Rebenfeld L *et al.* J Macromol Sci, Rev, Macromol Chem, 1976; C15 (2): 279
- 2 Durning C J *et al.* Polymer, 1985, 26: 131, 119
- 3 Durning C J *et al.* J Polym Sci, Part B, Polym Phys, 1986, 24: 1321, 1341
- 4 吕美娟. 合成纤维工业, 1986, (4): 11
- 5 吕美娟等. 合成纤维工业, 1988, (1): 30
- 6 董炎明等. 合成纤维工业, 1986, (1): 9
- 7 杨始堃等. 中山大学学报(自然科学)论丛, 1985, 7: 75
- 8 杨始堃等. 高分子材料科学与工程, 1988, 4(6): 1
- 9 J F 拉贝克. 高分子科学实验方法: 物理原理与应用(中译本). 北京: 科学出版社, 1987. 424
- 10 Bunn C W *et al.* Proc Roy Soc (London), 1954, A226: 531
- 11 杨始堃等. 中山大学学报(自然科学)论丛, 1990, 9(3): 48

## The Morphology and Crystal Structure of Solvent Induced Crystalline PET

*Yang Shikun\* Guan Dechi Chen Yujun Zhong Chengwen Pan Jinyuan*

**Abstract** The morphology and crystal structure of solvent induced crystalline PET were studied by X-ray diffraction and scanning electron microscope. It is shown that the ball-like structure is formed only in the surface layer, the crystallinity, crystal zone and crystalline density are depended on the solvent used, and the change of crystallinity with treating time can be used as the measurement of solvent permeation kinetics.

**Keywords** poly(ethylene terephthalate), solvent induced crystallization, crystal structure, crystal perfection

---

\* Institute of Polymer Science, Zhongshan University