

溶剂诱导聚合物结晶的研究进展

杨 坤, 李光宪*, 杨 其, 毛益民, 孙雅杰

(四川大学高分子科学与工程学院 高分子材料工程国家重点实验室, 成都 610065)

摘要: 溶剂诱导结晶(SINC)又称为液体诱导结晶,它是结晶性高聚物在溶剂(或包括其蒸汽)作用下,在低于通常 T_g 下诱导结晶,而在高于通常 T_g 时能加速结晶的现象。本文主要对溶剂诱导结晶的机理、动力学和形态学进行了讨论。

关键词: 溶剂诱导结晶; 机理; 动力学; 形态学

高聚物的结晶可以通过三种方式得到:一种是工业上非常重要的,已经研究得相当广泛的热诱导结晶(从熔体或从玻璃态);另一种是应变诱导结晶;还有一种是溶剂诱导结晶。溶剂诱导结晶(SINC)又称为液体诱导结晶,它是结晶性高聚物在溶剂(或包括其蒸汽)作用下,在低于通常 T_g 下诱导结晶,而在高于通常 T_g 时能加速结晶的现象。其过程大致包括以下几个阶段^[1]:溶剂通过扩散进入高聚物;溶剂与高聚物之间的相互作用,破坏了高聚物链段间的力,提高了聚合物链段的活动性。如果聚合物与溶剂间的相互作用足够强,聚合物大分子可能会发生重排,变成一种热力学上能量更低态——通常为结晶态(已经知道,对于热诱导结晶,这些稳定的晶体会慢慢发展为更加有序的球晶),因此,与聚合物有强烈相互作用的溶剂能够诱导结晶。

Kolb 和 Izard^[2]最早做了关于溶剂对 PET 作用的实验研究,他们考虑的是一些有机和无机液体对 PET 的作用;Sheldon^[3],Zachmann 等^[4]研究了不同溶剂对 PET 溶剂诱导结晶动力学的影响;Desai 和 Wilkes^[5],Durning^[6],杨始^[7]等研究了溶剂诱导结晶得到的晶体的形态结构;Tashiro 等^[8]研究了溶剂诱导结晶的机理。对于溶剂诱导结晶主要研究的是聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET),因为 PET 能容易地从熔融态淬冷到玻璃态,能够排除溶剂诱导结晶前可能存在的晶体的影响。另外,PET 商业上的重要性也是一个原因。除了 PET 外,还研究了聚碳酸酯(PC),等规聚丙烯(iPP),聚醚醚酮(PEEK)等聚合物的溶剂诱导结晶。可以用光散射方法,膨胀计法,X 射线衍射法,差示扫描量热法(DSC),扫描电子显微镜(SEM)等方法研究溶剂诱导结晶现象。本文主要讨论溶剂诱导结晶的机理、动力学和形态学。

1 溶剂诱导结晶形态学

溶剂诱导结晶的形态结构与热结晶有很大的差别,主要是 SINC 生成球形结构形态和空穴。

1.1 空穴

空穴又分表面空穴和内部空穴(空洞)。表面和内部空穴的形成是同一个物理过程,有以下相同特征:(1)全溶胀聚合物结晶时空洞的发展是在结晶完成前,溶剂浸透无定形聚合物的过程;(2)晶粒生长时空穴是在相同时间尺度发展的。

现在关于空穴的成因大致有以下几种观点:一般认为与诱导结晶的过程有关,且多在表面,Durning 等^[9]发现用二甲基甲酰胺(DMF)和二氯甲烷处理 PET 时,表面空穴迅速增长,但并不向内部进一步扩散,表面空穴的尺寸和厚度均与球的尺寸和厚度相近;吕美娟^[10]认为是在 PET 受溶剂作用后,大分子向不同的球晶中心聚集,造成球晶间的空隙结果;Weigmann 等^[11,12]认为空穴的形成来源于 PET 溶胀时产生了结

基金项目: 基金项目:国家自然科学基金资助项目(29934070);

作者简介: 杨坤,男,工学硕士。主要从事高分子材料共混改性 with 聚合物结晶的研究。

* 通讯联系人;E-mail: nie8601@scu.edu.cn

晶; Jameel 等^[13]则归因于溶剂处理 PET 时, 表面形成一层“表面粗糙物”, 粗糙物脱落(溶剂洗去)的结果; 杨始^[7]的研究成果指出除形成球晶的过程中把溶剂排挤于球晶增长界面导致空穴外, 观察到的球晶脱落可能也是空穴的成因之一, 此现象可把 Durning 和 Jameel 的结果统一起来。

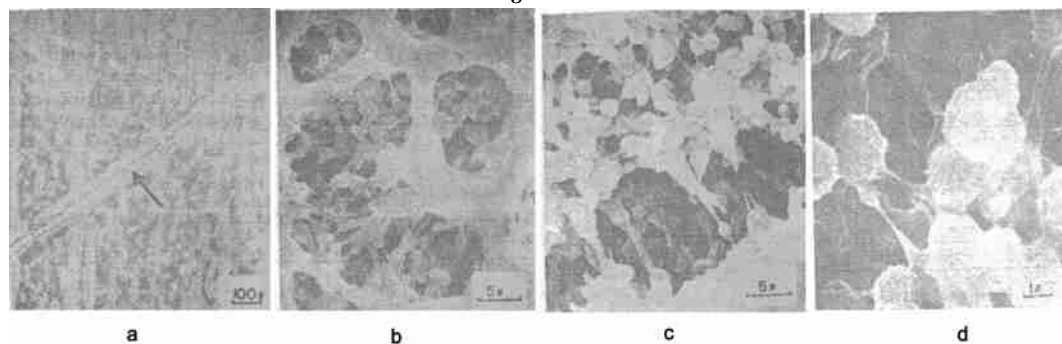


图1 26℃二氧杂环己烷诱导 PET 结晶的 SEM 显微图

(a) 5s; (b) 15s; (c) 5s; (d) 5s

Figure 1 SEM micrographs of PET crystallization in dioxane at 26°C

(a) 5s; (b) 15s; (c) 5s; (d) 5s

Desai 和 Wilkes^[1]用 SEM 观察了有机溶剂渗透 0.3mm 厚 PET 膜的表面结构, 聚合物浸入与之溶解度参数相似的, 有相互作用的溶剂后, 空洞、多孔表面能观察到。溶剂与聚合物作用非常短的时间(5~15s)就会有大的表面孔隙率, 同时浸透温度对结构无多大影响。显微照片显示不连续的球状体(片状球晶)堆积成空洞和沟渠状的弯曲网络结构, 如图 1 所示。滴一滴溶剂到试样表面, 并让其蒸发, 可得到明显的气孔率, 扣除聚合物的溶解或低聚物的析出, 可用来解释空洞的形成。光学显微镜观察断面结构得出空洞形成到与表面层距离为 11mm 处停止。根据溶剂与其饱和蒸汽热力学等当量, 得出通过相互作用的溶剂蒸汽也能诱导聚合物得到空穴。PET 与二氧杂环己烷蒸汽体系符合该结果, 但有的体系得出结果相反, 饱和溶剂蒸汽只能使聚合物诱导产生一些小的表面粗糙度。0.01mm 厚的 PET 膜与 0.1mm 厚的 PC 膜通过溶剂诱导结晶后, 观察到聚合物内部有空穴, 说明内部空穴的形成是由于局部晶粒生长的时间尺度大于了溶剂渗透入试样的时间尺度; 当溶剂渗透时间尺度大于局部晶粒生长的时间尺度时, 如 0.2mm 的 PET 膜的溶剂诱导结晶后的聚合物内部没有空穴。液态丙酮通过 0.08mm 厚 PET 膜, 观察到在丙酮吸收过程要结束时, 突然出现了不透明区, 表明内部空穴在微观尺寸的发展上是有序的。光学显微镜观察证明不透明区出现前没有空穴存在, 一旦不透明区出现, 大量的空穴便会沿着膜的中线形成。

Lawton 和 Cates^[14]研究了非常薄的 PET 膜(2μm)用各种有机溶剂诱导结晶后的形态。因为在薄的膜中, 溶剂渗透的时间尺度很小, 得到的结晶聚合物内部有大量的空穴。Durning 等^[9]用 SEM 观察二氯甲烷和 DMF 处理过的 PET 膜的结晶, 从实验中得出浸入溶剂后, 大量的表面空洞迅速形成, 得到的聚合物形态对浸入溶剂的温度不敏感, 表面空洞不会向膜内部延伸太多。暴露于饱和溶剂蒸汽中的膜表面只得到很小的空洞, 溶剂蒸汽引起膜表面形成空洞的能力小于液体溶剂。液体溶剂与溶剂蒸汽诱导聚合物结晶的不同不能用热力学来解释, 他们认为这是由于聚合物暴露于溶剂蒸汽中时, 对溶剂质量传输有小的外部抵制引起的。对断面结构的观察得到内部空穴, 但内部空穴只在薄的(1mm)膜中出现, 且随温度升高而减少, 内部空穴大多沿着膜中线, 这与早期 Sheldon 等得出结果一致。Lee 等^[15]研究 PET 的溶剂诱导结晶发现, 溶剂为丙酮时, 结晶所得空穴可以忽略, 结晶后试样表面粗糙度很小, 只有几十纳米, 不同于用其它溶剂时所得的 3~5μm。

1.2 球形结构形态

Desai 和 Wilkes^[1]测得球晶常常团聚成束, 有统一的大小 1~3μm, 且得到球的尺寸不随处理温度及溶剂性质而变; Durning 等^[9]则发现薄试样的球直径要比厚试样的小; 杨始^[7]对溶剂诱导 PET 结晶的表层与断面结构形态的形成进行了探讨: (1)对表层结构形态用偏光显微镜观察球晶增长及最终形成的形态的结果, 如图 2 所示, 典型的马尔他“十”字花纹是球晶的结构特征, 基本上是单个的, 但也有两个联在

一起的,及多个聚集在一起的,球晶之间有全消光的黑视场区,可能是结晶把溶剂排挤出球晶增长面之外的结果。照片中还可看到由于球晶脱落而漂浮于溶剂中的现象,这是很易理解的,当溶剂作用于 PET 表层,先行均匀的渗入和溶胀,紧随着结晶又将溶剂挤至球晶表面之外,形成单个的球状的球晶,从表面脱落下来是完全可能的。应用小角激光光散射考察结果,同样证明溶剂诱导 PET 结晶首先形成球晶,四叶瓣的散射图形是其判据。随着处理时间的增加,在四叶瓣的图形上,增添了棒晶的散射,已知棒晶散射是散射强度从中心往外衰减,没极大值,棒晶的存在将使四叶瓣图形的中心变得模糊。扫描电子显微镜 (SEM)对形态的观察能得到更细微的图象,观察到的球是球晶,它与热结晶得到的球晶是多角形不同,其次球与球之间确存在无高聚物存在的空隙。在重复实验中,他们发现制样影响表面结构,以致影响溶剂诱导结晶作用及其形成的形态;(2)对断面结构形态采用切片法和蚀刻法研究的结果,证明球状堆砌结构仅在表层形成,有时在接近表层的部分可看到少量的空穴。对于部分试样的 SEM,基本上可看到三层不同形态的结构:外层为球状堆砌;第二层呈条或长块的形态;第三层是由亮条——溶剂扩散前沿与第二层分开的更里一层,这一层或比较平滑,或有应力纹。表明球状的结构形态是在表层,同时,由于表层形成球晶之后,使溶剂渗入到第二层时不可能是均匀的,先接触到溶剂的先结晶,而形成的结晶又将改变溶剂渗入的途径,所以也就不可能如表层那样先同时溶胀再往结晶核聚集而形成球状球晶了。

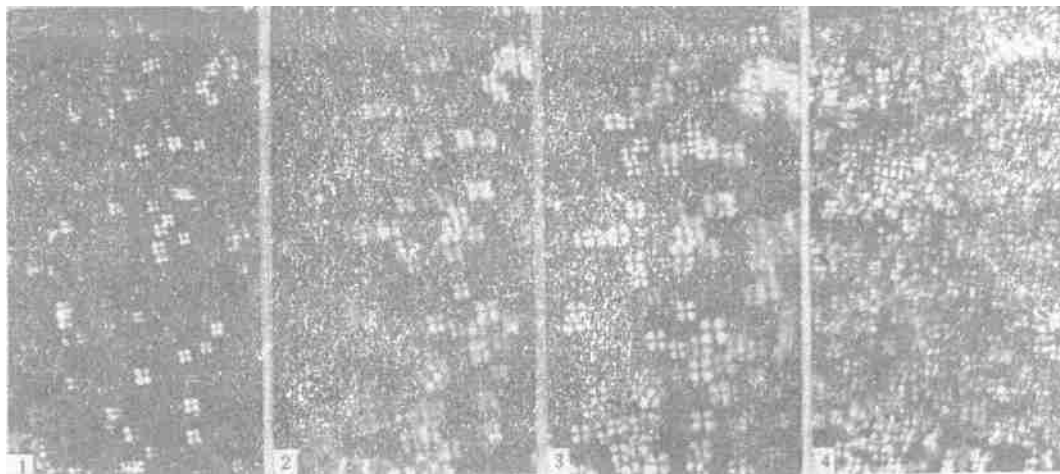


图 2 不同溶剂(质量比 1:1 的苯酚/四氯乙烷)处理时间(40s, 100s, 130s, 最终)得到的 SINC 的 PET 球晶的偏光显微镜图

Figure 2 Polarized light microscopic photographs of spherulites morphology in the process of SINC Treatment time: 40s, 100s, 130s, end

最近两年,作者与毛益民^[16~19]应用小角激光散射法研究不同结晶方法下 PET 的结晶发现, PET 试样 180℃热诱导结晶有结晶诱导期,而 50℃DMF 诱导结晶不经过诱导期,且结晶速率最快,得到的球晶内部结构最规整,但所得晶粒半径和结晶度也最小。Harron 等^[20]研究聚碳酸酯在乙酸丁酯蒸汽中诱导结晶发现除了得到球晶之外,在球晶之间是弥散的,并且包含有长的原纤维,这与杨始^[21]等得到的 PET 溶剂诱导结晶生成的球晶与球晶之间存在无高聚物存在的空隙相矛盾。Lin 等^[21]则发现 PET 在苯中溶剂诱导结晶时会发生 gauche-trans 异构化现象。Ray 等^[22]研究间同立构聚苯乙烯发现溶剂诱导结晶所得形态与试样厚度有关,薄的试样能够得到纤维状的网络结构。Gorasi 等^[23]研究溶剂诱导间同立构聚丙烯,把聚丙烯从熔融态先淬冷得到分子链成反式构型(trans-planar)的中间相,然后进行溶剂诱导结晶,发现溶剂诱导其分子链由反式构形转变为螺旋形。Chidambaram 等^[24]通过研究溶剂处理聚酯纤维发现溶剂诱导聚酯纤维得到完善的微晶,并且溶剂可以使热处理聚酯纤维得到的结构发生改变。Andrade 等^[25]研究 PET-粘土纳米复合材料制得的膜的溶剂诱导结晶,发现得到的膜的结晶度是冷结晶所得结晶度的四倍。

2 溶剂诱导结晶动力学

溶剂诱导结晶动力学包括两个部分:溶剂的渗透扩散和晶体的生长。

2.1 溶剂的渗透扩散

扩散主要分为 Fickian(Ⅰ类)扩散和非 Fickian(Ⅱ类,不规则的)扩散。当玻璃态聚合物被有机溶剂包围住时,基体受到力学应力和化学位影响,溶剂从高浓度移向低浓度。如果溶胀发生,溶剂会在基体上形成一个重要的应力。当进一步溶胀或基体原子发生重排时,这些应力会松弛。Alfrey 等总结了玻璃态聚合物中溶剂扩散,得出如果渗透浓度低,渗透分子或原子小,溶胀不重要,溶剂扩散由 Fickian 法则控制,则称为Ⅰ类。如果渗透浓度高,渗透分子大,溶胀明显,溶剂扩散由应力松弛控制,则称为Ⅱ类。当扩散动力学以Ⅱ类为主时,渗透量与时间 t 成线性比例关系;而当扩散动力学以Ⅰ类为主时,溶剂吸收量与时间 $t^{1/2}$ 成比例。Ⅰ类和Ⅱ类混合起来的无规扩散与时间成比例时的时间的指数在 $1/2$ 和 1 之间。

Kwei 等^[26]提出一种模型,用来描述Ⅰ类扩散行为和Ⅱ类扩散行为在半无穷介质中的情况。从热力学上考虑,溶剂扩散进入聚合物后,聚合物中的溶剂浓度 $c(x, t)$ 有如下关系:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} [D(c, x, t) \frac{\partial c}{\partial x} - B(c, x, t) Sc] \tag{1}$$

D 为溶剂的扩散系数, B 是溶剂活动性的参数, S 是溶剂本身应力与聚合物吸收的溶剂总量之间的比例因子, x 为溶剂在聚合物中的位置(聚合物与溶剂开始接触的界面处 $x=0$), t 为时间。当认为聚合物为半无穷介质时, D 和 $v=BS$ 都为常数,此时 $c(x, t)$ 表示为:

$$c(x, t) = \frac{C_0}{2} [e^{x/D} \operatorname{erfc}(\frac{x + vt}{2\sqrt{Dt}}) + \operatorname{erfc}(\frac{x - vt}{2\sqrt{Dt}})] \tag{2}$$

t 时刻聚合物吸收的溶剂总量 M_t 为:

$$M_t = C_0 \{ \frac{D}{v} \operatorname{erfc}[\frac{v}{2}(\frac{t}{D})^{1/2}] + \frac{vt}{2} \operatorname{erfc}[-\frac{v}{2}(\frac{t}{D})^{1/2}] + (\frac{Dt}{\pi})^{1/2} \exp(-v^2 t/4D) \} \tag{3}$$

C_0 是聚合物与溶剂开始接触的界面处($x=0$)的浓度,为一常数。

Hammon 等^[27]把 Kwei 模型从半无穷介质延伸到有限介质中。Hammon 模型可用来处理Ⅰ类,Ⅱ类和无规扩散。根据他们的模型, t 时刻聚合物吸收的溶剂总量 M_t 为:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\alpha_n^2 [1 - 2\cos \alpha_n e^{-\alpha_n^2 D}] }{\beta_n^4 [1 - \frac{2D}{vL} \cos^2 \alpha_n]} e^{-\beta_n^2 D/L^2} \tag{4}$$

M_∞ 是溶剂完全饱和时的总量, D 和 v 分别为Ⅰ类扩散率和Ⅱ类扩散速率。 α_n 和 β_n 由下式得到:

$$\alpha_n = \frac{vL}{2D} \tan \alpha_n \tag{5}$$

$$\beta_n^2 = \alpha_n^2 + v^2 L^2/4D^2 \tag{6}$$

由此得出,Ⅱ类扩散的方向由Ⅱ类扩散速率 v 的正负来控制。如果 v 为正,扩散从聚合物中心到外表面;相反地,若 v 为负,则扩散从聚合物外表面到中心。

Kim 等^[28]研究溶剂诱导 PEN 的结晶行为,观察到在 40°C 和 60°C 时,二氧杂环己烷的扩散行为不是纯的 Fickian 而是表观 Fickian,并且扩散由结晶控制;在 25°C 时扩散行为不是纯的Ⅱ类。Ouyang 等^[29]研究丙酮在 PET 中的扩散,发现溶剂从聚合物外表面渗透入中心时符合Ⅰ类扩散动力学,当溶剂从聚合物中心渗透到外表面时符合Ⅱ类扩散动力学,这表明纯的Ⅱ类扩散行为不会在 PET——丙酮体系中出现。Gupper 等^[30]应用 FT-IR 技术研究甲苯诱导间同立构聚苯乙烯结晶得出结论,溶剂在聚合物与溶剂界面的含量和溶剂通过聚合物的扩散决定聚合物结晶的速率。

2.2 晶体的生长

聚合物中单独的球状晶粒的生长被描述为一种稳态,表面成核过程。Makarewicz 和 Wilkes^[31]把该稳态成核理论延伸到了聚合物与溶剂体系,同时他们对其作了四个修改:

- (1)溶剂的加入降低了结晶单元的浓度,因此减小了跃迁频率;
- (2)溶剂增加了聚合物分子在熔体中的活动性,降低了 T_g ;
- (3)溶剂降低了聚合物的熔点 T_m ;
- (4)溶剂改变了形成稳定结晶界面的自由能垒。

Makarewicz 和 Wilkes 用此方法算出了典型溶剂对 PET 诱导结晶的晶粒增长速率的影响,表明溶剂使结晶温度范围($T_g < T < T_m$)变宽,与纯聚合物相比,结晶温度范围向低温方向移动。这一研究说明在相同温度下,溶剂诱导 PET 晶体增长速率快于未处理过的 PET,这是因为活化能的大大减小,而溶剂对自由能垒的影响相对较小。

Zachmann^[4]提出一种模型,用来描述聚合物吸收溶剂时结晶动力学。他认为溶剂进入试样时有一尖锐前端,其位置与试样膜表面有关,并随时间 $t^{1/2}$ 线性增加。由此模型得出,结晶行为由渗透时间尺度与晶粒生长尺度的比率决定。若该比率值小,结晶由球粒增长控制;该比率值大,结晶由溶剂渗透控制。改变温度或膜厚会使渗透时间尺度与晶粒生长尺度的比率发生巨大变化。Durning 和 Russel^[32]提出一种与 Zachmann 概念相似的模型,该模型包括了溶剂渗透的更真实的描述,并且提供了一种方法来计算溶剂诱导结晶后产生的空洞的分布,由该模型同样得出结晶行为由渗透时间尺度与晶粒生长尺度的比率决定。陈玉君等^[33]通过溶剂对 PET 的诱导结晶的研究,发现溶剂诱导结晶与热结晶一样存在成核和增长两过程,增长速度与溶剂分子大小、极性等有关,随溶剂的溶剂化能力、分子的极性等差异,趋于停止增长的时间不同。由于诱导结晶速度快于渗透扩散速度,所以他们认为溶剂诱导结晶动力学符合扩散动力学之说值得商榷。溶剂诱导结晶的成核过程几乎在瞬时完成,即 90% 以上的晶核几乎是同时形成。Vittoria^[34]研究全同立构聚丙稀在环己烷中的诱导结晶发现,溶剂诱导结晶时是否经过溶剂的渗透扩散和晶体的生长两个过程与结晶温度有关。当结晶温度低时,可以观察到溶剂的渗透扩散和晶体的生长两个过程;随着结晶温度的升高,溶剂渗透扩散的过程将变短,而当结晶温度高到一定值后,就只能观察到晶体的生长过程。

但并不是所有的聚合物都在溶剂的渗透扩散时进行溶剂诱导结晶,Zhang 等^[35]就发现聚醚醚酮主要是在二氯甲烷解吸时发生诱导结晶的。此外, Lee 等^[15]研究 PET 的溶剂诱导结晶得出结晶过程分为四个阶段,前三个阶段为主要结晶,第四个阶段为二次结晶。二次结晶产生前的诱导期随温度的升高而减少,二次结晶速率随温度的升高而加快。

3 溶剂诱导结晶机理

目前,对于溶剂诱导结晶机理,通常归因于溶剂与聚合物的相互作用,即溶剂对聚合物进行增塑,使其玻璃化温度(T_g)和结晶活化能降低,导致聚合物在低于通常的结晶温度下结晶^[36]。增塑作用强的溶剂使 PET 的 T_g 下降到远低于室温,从而使 PET 分子链在室温条件下有可能进行活动(链段的旋转和局部的迁移),形成晶核,产生溶剂诱导结晶作用。

Yoshioka 等^[37,38]研究间同立构聚苯乙烯的溶剂诱导结晶得出,与间同立构聚苯乙烯的溶解性越好或相互作用越大的溶剂使其 T_g 下降程度越大。Ouyang 等^[39,40]认为溶剂诱导结晶时试样的溶胀导致试样中产生了应力和应变,应力的松弛产生大的表面溶剂浓度,从而提高了聚合物分子链的活动性,结晶可在更低的温度下进行。杨始强等^[36]认为溶剂对试样的表里作用过程不同,一旦溶剂接触到试样表面时,便均匀地往内渗透。因为此时试样处于无定形态,溶剂均匀渗进去的同时,把聚合物溶胀,构成浓溶液体系,它是过饱和的,随着晶核的形成而相分离——聚合物分子链析出并形成结晶。他们通过观察溶剂诱导结晶得到的 PET 晶体的表层和内部结构形态

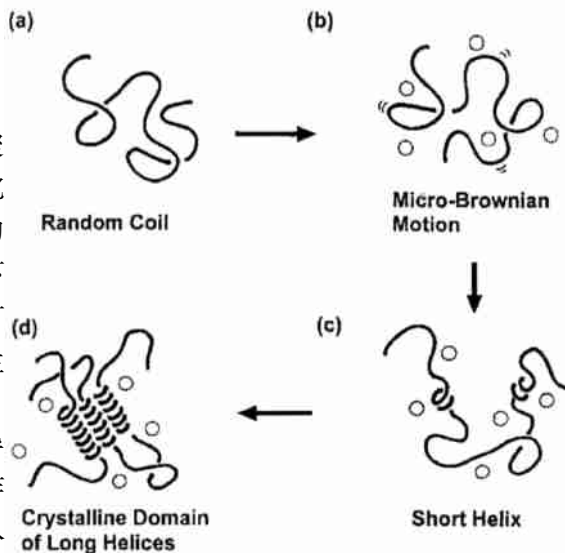


图 3 无定形部分的无规线团(a);
被激活发生微布朗运动(b);通过
吸收溶剂分子,短的有规螺旋段产生(c);
长长形成晶体晶格(d)

Figure 3 Random coil in the amorphous part

(a) is activated to make a micro-Brownian motion
(b) by absorbing solvent molecules, and then the short regular
helical segments are generated (c), which grow to longer helices
and form the crystalline lattice (d)

的差别得到该结论。Tashiro^[8]则提出一种溶剂诱导结晶的分子机理。他们认为当加入溶剂后,聚合物的无定形链段与溶剂相互作用,诱导产生了无定形链段的微布朗运动,使链段在 T_g 以下的活动性得到提高。链段的运动起到一个触发器作用,当高聚物浸入溶剂一定时间后,链段的运动会引起构形有序,产生一些短的螺旋段。一旦这些短的螺旋段产生,便会起到核的作用,长成长的螺旋段,聚集在一起形成晶区,如图3所示。他们通过对溶剂诱导间同立构聚苯乙烯结晶的研究,认为无定形的聚苯乙烯链被溶剂分子活化,使得结晶现象在低于 T_g 甚至室温下发生。红外、Raman、X 射线衍射等方法观察溶剂诱导结晶,得出链段从无规线团发展为有规的螺旋段,再通过这些有规螺旋段的堆积,形成晶格点阵。

另外,聚合物结晶前的初始形态对聚合物的溶剂诱导结晶有一定的影响。Jameel 等^[41]通过取向及结晶度对 PET 溶剂诱导结晶得到的物理结构和形态的研究,得出 PET 试样膜初始时具有低取向度时溶剂诱导结晶得到的表面结构为球形空穴结构,而膜初始具有高取向度时溶剂诱导结晶得到的表面结构为光滑平面结构。林辛等^[42]研究了大区域取向对非晶态 PET 溶剂诱导结晶的影响,得出以下结果:(1)大区域取向使结晶变快;(2)随着大区域取向程度的增加,甲苯在试样中的扩散速度也相应加快;(3)对于大区域取向程度较高(剩余收缩率为 34%)的 PET 试样,可以看到沿纤维轴向出现许多平行排列的微纤结构,这说明 PET 试样的大区域取向确实被保留住了。随着大区域取向的下降,平直的微纤结构变少,变短,而卷曲的微纤增多,并出现球晶结构,直至完全变成球晶结构。杨始^[43]等通过对 PET 溶剂诱导结晶的研究发现聚合物试样拉伸后再处理,虽还能诱导结晶,但比没拉伸的要困难一些,同时会发生应力开裂,难形成球状结构。Timm 和 Hsieh^[43]研究溶剂诱导 SPET 纤维的结构改变发现 SPET 纤维对任何一种溶剂的吸收水平与试样的蠕变和松弛过程无关,只与试样的整体大小和形状有关,即溶剂对纤维结构的影响在拉伸纤维中强于蠕变或松弛后的纤维。

小结

对于溶剂诱导结晶的研究主要集中在上世纪 60、70 年代,80 年代的研究相对较少,进入 90 年代后,对它的研究又开始活跃起来。迄今为止,通过对溶剂诱导结晶形态的观察,得出了一些动力学模型,并提出了相关的机理,但对于溶剂诱导结晶的研究还不够,有不少问题没有解决。在结晶形态学方面,空穴形成的原因还不是很清楚,存在争论;溶剂蒸汽对聚合物诱导结晶形成表面空穴或是只能产生小的表面粗糙度与聚合物的种类有关,其原因是什么,哪些是其影响因素;结晶所得晶体是否只有球晶,有无其它晶型,所得球晶间到底有无高聚物存在,是否与聚合物种类有关,所得球晶的尺寸是否真的不随处理温度及溶剂性质而变。在结晶动力学方面,溶剂诱导结晶动力学是否真的符合扩散动力学;溶剂渗透扩散的快慢对晶体生长速率的影响;提出更好的符合实际的模型来描述溶剂诱导结晶的过程。在结晶机理方面,现在提出的几个机理都不太令人满意,应提出更令人信服的结晶机理;找出溶剂诱导结晶在溶剂渗透扩散时发生或是在溶剂解吸时发生受哪些因素影响;溶剂诱导结晶是否也有结晶诱导期,是否真的存在成核和增长两过程;溶剂与溶剂蒸汽诱导聚合物结晶的机理是否相同。这些问题应在今后的研究工作中得到解决。另外,聚合物结晶前的初始形态对聚合物的溶剂诱导结晶的影响应在今后重点研究。

参考文献:

- [1] Desai A B, Wilkes G L. J Polym Sci; Polym Symp, 1974, 46; 291.
- [2] Kolb J, Izard E F. J Appl Phys, 1949, 20; 571.
- [3] Moore W R, Sheldon R P. Polymer, 1961, 2; 315.
- [4] Zachmann H G, Konrad G. Makromol Chem, 1968, 118; 189.
- [5] Desai A B, Wilkes G L. J Polym Sci; Polym Lett, 1974, 12(3); 113.
- [6] Durning C J, Rebenfeld L W. J Appl Polym Sci, 1984, 29(10); 3197.
- [7] 杨始^[43], 钟俊文. 高分子学报, 1993, 2; 195.
- [8] Tashiro K, Yoshioka A. Macromolecules, 2002, 35(2); 410.
- [9] Durning C J, Rebenfeld L W. J Polym Sci; Polym Phys, 1986, 24(6); 1341.

- [10] 吕美娟. 合成纤维工业, 1986, 4; 11.
- [11] Weigmann H D, Ribnick A S. Text Res J, 1974, 44(3); 165.
- [12] Weigmann H D, Scott M G. Text Res J, 1976, 46(8); 574.
- [13] Jameel H S, Noether H D. J Appl Polym Sci, 1982, 27(3); 773.
- [14] Lawton E L, Cates D M. J Appl Polym Sci, 1969, 13(5); 899.
- [15] Lee W H, Ouyang H. J Polym Res, 2003, 10(2); 133.
- [16] 毛益民, 李光宪, 杨坤. 2003 全国高分子学术论文报告会论文集, 杭州, 2003, B103.
- [17] 杨坤. 应用小角激光散射法研究不同结晶方法下 PET 的结晶行为. 成都: 四川大学, 2003.
- [18] Mao Y M, Li G X. Preprints of Third East Asian Polymer Conference, Chengdu, China, 2004; 341.
- [19] 毛益民. 无定形 PET 玻璃的结晶行为及诱导期内大尺度有序化波动现象的机理研究. 成都: 四川大学, 2004.
- [20] Harron H R. J Polym Sci; Polym Phys, 1996, 34(1); 173.
- [21] Lin S B. J Polym Sci; Polym Phys, 1983, 21(8); 1539.
- [22] Ray B, Elhasri S. Macromolecules, 2002, 35(26); 9730.
- [23] Gorraasi G, Guadagno L. Colloid and Polym Sci, 2003, 281(5); 467.
- [24] Chidambaram D, Venkatraj R. J Appl Polym Sci, 2003, 86(6); 1555.
- [25] Andrade M L Q, Manrich S. J Meta and Nano Materials, 2004, 22; 51.
- [26] Kwei T K, Zupko H M. J Polym Sci, 1969, 7(5); 867.
- [27] Harmon J P, Lee S. Polymer, 1988, 29(7); 1221.
- [28] Kim S J, Nam J Y. Polymer, 1999, 40(20); 5623.
- [29] Yang H O, Chen C C. J Polym Sci; Polym Phys, 1998, 36(1); 163.
- [30] Gupper A, Chan K L, Kazarian S G. Macromolecules, 2004, 37(17); 6498.
- [31] Makarewicz P J, Wilkes G L. J Polym Sci; Polym Phys, 1978, 16(9); 1559.
- [32] Durning C J, Russel W B. Polymer, 1985, 26(1); 119.
- [33] 陈玉君, 杨始. 合成纤维工业, 1992, 15; 4.
- [34] Vittoria V. Polymer, 1991, 32(5); 856.
- [35] Zhang M Q. J Appl Polym Sci, 1999, 74(14); 3376.
- [36] 杨始, 钟俊文, 陈玉君. 高分子学报, 1995, 2; 176.
- [37] Yoshioka A, Tashiro K. Polymer, 2003, 44(21); 6681.
- [38] Yoshioka A, Tashiro K. Macromolecules, 2004, 37(2); 467.
- [39] Ouyang H. J Polym Sci; Polym Phys, 2002, 40(14); 1444.
- [40] Ouyang H, Lee W H. Macromolecules, 2004, 37(20); 7719.
- [41] Jameel H. J Appl Polym Sci, 1982, 27(3); 773.
- [42] 林辛, 吴永升. 高分子学报, 1995, 5; 619.
- [43] Timm D A, Hsieh Y L. J Appl Polym Sci, 1994, 51(7); 1291.

Research Progress of Solvent-induced Crystallization

YANG Kun, LI Guang-xian, YANG Qi, MAO Yi-min, SUN Ya-jie

(College of Polymer Science and Engineering, The State Key Laboratory for Polymer Materials Engineering,
Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: The crystalline polymer could be crystallized below the glass transition temperature (T_g), and accelerate crystallizing rate above T_g , when it was immersed in the solvent or solvent steam. This was called solvent-induced crystallization, or liquid-induced crystallization. In this paper, the crystallization mechanism, kinetics and morphology of solvent-induced crystallization were reviewed and discussed.

Key words: Solvent-induced crystallization; Mechanism; Kinetics; Morphology