

高分子结晶的新进展、新模型

高小铃¹, 傅 强^{1*}, G. Strobl²

(1. 四川大学 高分子材料科学与工程系, 高分子材料工程国家重点实验室, 成都 610065;

2. Department of Physics, Albert-Ludwigs-University, Freiburg 79104)

摘要:回顾了高分子结晶经典模型——成核与生长模型, 讨论了近年来高分子结晶研究的新结果、新进展。特别介绍了德国著名高分子物理学家 Strobl 提出的高分子结晶是从熔体先形成中间相, 中间相转变为小晶块, 最后小晶块融合为均匀片晶的全新模型。

关键词:高分子结晶; 中间相; 模型

高分子的结晶结构与形态对高分子材料的物理机械性能具有重要影响, 高分子结晶过程的分子机理、结晶热力学、结晶动力学等构成了高分子物理的重要内容。高分子结晶的研究经历了从溶液培养单晶, 确定折迭链模型, 到高压结晶获得伸直链聚乙烯晶体, 再到成核与生长理论的提出与应用和 Regime Transition 的理论与实验论证等重要发展阶段, 形成了以 Hoffman 和 Lauritzen 的成核与生长(nucleation and growth)为代表的结晶理论, 被广泛的接受和应用。近年来对高分子结晶研究的热点集中到了对高分子结晶早期过程(晶体形成之前的诱导期)和受限空间内高分子的结晶行为与形态的研究。

对高分子结晶早期过程研究发现了一些新的实验现象:

(1) 在特定条件下, 某些高分子结晶过程可能是一个结晶部分与无定形部分发生旋节线相分离的过程;

(2) 高分子在形成晶体之前, 经历了预有序的阶段, 即存在一个中间相;

(3) 在均匀的片晶形成之前, 先形成小晶块。

这些现象是传统的成核与生长模型不能解释的。本文回顾了传统的成核与生长模型, 讨论高分子结晶研究中的一些新的实验现象和新的结晶模型。

1 传统的成核与生长模型

高分子结晶过程是将缠结的大分子熔体转变成片晶的过程, 与小分子结晶不同, 高分子结晶不能得到 100% 的晶体, 而只能得到具有亚稳定结构的折迭链片晶, 片晶之间由无定形组成。结晶温度增高, 晶片厚度增大, 但相应的结晶生长速率减慢。关于高分子是怎样结晶的, 长期以来一直是国内外科学家争论的热点, 相继提出了许多结晶生长模型, 如表面成核模型、分子成核模型、连续生长模型、成核与连续生长模型, 最为成功的是成核与生长模型^[1,2]。该模型能够很好的解释结晶时间随结晶温度变化的指数关系, 认为结晶温度愈高, 需要克服的活化能的位垒愈大。因而二次成核在决定生长速率时起关键作用, 片晶的厚度也由核的横向增长而固定下来, 图 1 是晶体从熔体中生

基金项目:国家杰出青年科学基金和德国洪堡基金(Alexander von Humboldt-Stiftung)资助项目, 在此深表谢意;

作者简介:高小铃(1978—), 女, 四川省仁寿县人, 硕士生, 主要从事聚甲醛纳米复合材料的研究;

* 通讯联系人, 联系电话: 028-85460953。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

长的示意图。由于片晶表面存在的折迭和缠结，晶体的生长只能横向进行，即局限在两维方向。Hoffman 等在该模型的基础上提出了著名的 Regime Transition 理论，并在一些高分子结晶中得到实验验证，也进一步确立了成核与生长模型在高分子结晶研究中的主导地位。图 2 是 Regime Transition 理论的示意图，该理论认为随结晶温度的不同，结晶可以分为三个 Regime。Regime I，高温段为成核控制过程，Regime III，低温段为生长控制过程，Regime II，中温段为成核与生长同时控制的过程，三个 Regime 区的生长速率 G ，存在固定的比例关系。

传统的成核与生长理论有两个特点：(1) 结晶过程是从熔体直接到均匀的片晶过程，没有任何中间相介于之间；(2) 晶体的形成必须先成核，再生长。

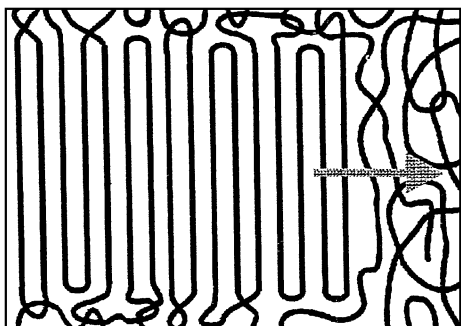


图 1 聚合物从熔体中结晶，晶面生长沿箭头方向

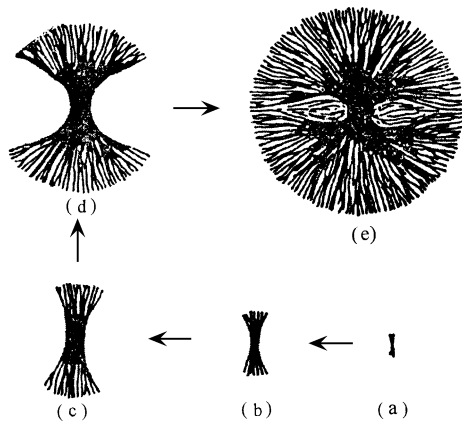


图 3 经典理论中的球晶生长过程

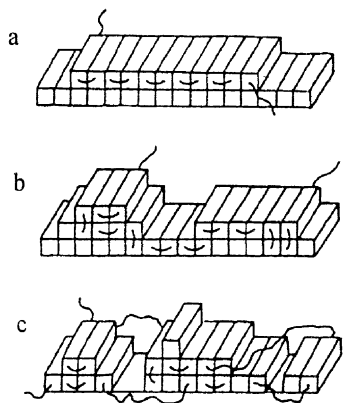


图 2 Hoffman 的 regime 转变理论示意图

- a - regime I，成核控制过程；
- b - regime II，成核与生长同时控制过程；
- c - regime III，生长控制过程；

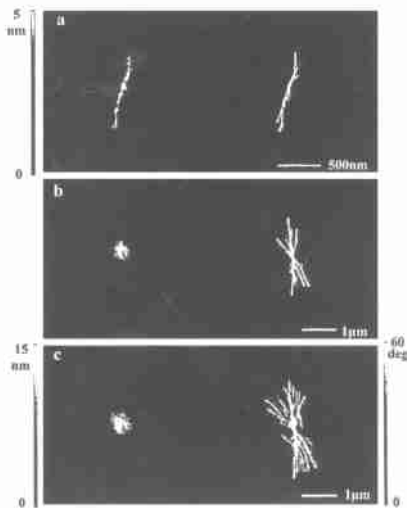


图 4 树叶状片晶生长过程

- a 单核生长片晶
- b 片晶扩散生成更多片晶
- c 树叶状片晶的形成

为了能在链段尺寸上研究片晶的生长和成核形成过程,李林等^[3~5]通过改变高聚物的链结构,合成了可在室温下缓慢结晶的高聚物。其室温下的结晶速度与 AFM(原子力显微镜)的观察速度相匹配,同时利用 AFM 的相位成像方法,第一次在链段尺寸上($\sim 10\text{nm}$)直接观察到球晶形成的全过程,如成核、二次成核、片晶生长和球晶生长的形成过程,提出因母体片晶中剩余的链段导致形成二次核,造成片晶的分叉,而不是杂质的嵌入所致;片晶间的相交不一定导致片晶生长的终止,但能使生长中的片晶弯曲。首次用实验的方式证实了热力学所预期的晶种的出现和消失,为传统的结晶成核与生长理论提供了有力的实验证据。图 3 为中外教科书中所使用的有关高聚物结晶生长过程的示意图。图 4 是通过原位研究获得的成核片晶生长的实验结果。他们的研究结论如下。

(1)由高分子链段热运动而形成的晶种是不稳定的,只有当晶种大于某一尺寸,才能形成一个稳定的原始晶核;

(2)随着更多的高分子链段排列到原始晶核中,晶核逐渐生长成一根片晶。片晶生长到一定的长度后,会诱导形成二次晶核,并逐渐发展成一束片晶;

(3)由于所有观察到的二次成核点都靠近母体片晶,他们推测二次晶核的形成是某一高分子链的部分链段没有排列到母体片晶的晶格中,这部分链段的运动受到母体片晶中整齐排列的链段影响,非常容易排列成与母体片晶结构相类似的核,即二次晶核(图 5)。所以观察到的二次晶核都很稳定,在一定面积内二次晶核形成的几率远远大于原始晶核形成的几率;

(4)所有观察到的二次成核点都远远落后与母体片晶生长的最前端($\sim 500\text{nm}$)。在片晶生长的最前端,高分子链段的排列上不完善,在外力的诱导和作用下,片晶的生长方向会发生改变;

(5)生长中的片晶可以以各种方式相交,相交在一起的片晶在一定条件下可以分开继续生长。高分子链段正是通过片晶间的相交及母体片晶诱导生成二次晶核而从一片晶排列到相邻的片晶晶格中;

(6)片晶生长过程中出现的弯曲和片晶间的相交等现象是由于高分子链段在多个片晶间排列,从而产生应力所造成的。片晶生长过程中分叉现象是由于二次晶核的不对称生长所导致的;

(7)由一个稳定的原始晶核发展成的片晶束通过片晶的不断生长和不断诱导形成新的二次晶核,逐渐生长成一个球晶骨架,最后形成一个完整的球晶;

(8)形成球晶的一个最重要的原因,他们认为是高分子链段可以在多个片晶间排列。

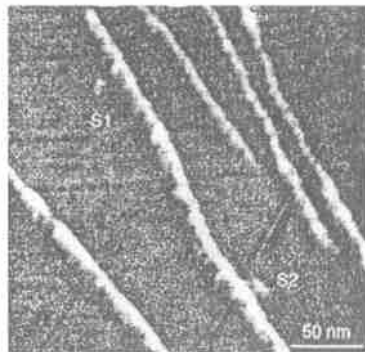


图 5 二次成核和二次“edge-on”片晶的 AFM 照片

2 旋节线相分离模型

传统的结晶理论认为结晶是成核控制的过程,即是一个双节线相分离过程,而结晶的旋节线相分离模型,认为高分子是晶体和无定形组成的“共混物”,结晶过程是晶体与无定形发生旋节线相分离的过程,相分离的结果使缠结点、构象错位等缺陷排除进入无定形区域,而得到规整排列的晶体。支持这一模型的实验证据来自于对取向 PET 和 PVDT 从玻璃态结晶的研究结果。X 射线和光学显微镜的研究结果显示,从无定形到结晶的转变是一个连续的相转变过程,体系中的密度涨落持续增加,在结晶初期为光学均匀性,这与生成晶球时的各向异性不同,这是旋节线相分离的典型特征。

图 6 是取向 PET 无定形纤维在 T_g 以上退火时的 SAXS 研究结果^[6]。在 q 低于临界值 $q_c = 0.95\text{nm}^{-1}$ 时,强度 $S(q)$ 随时间增加,而 q 大于 q_c 时,强度随时间减少,在最大值 $q = 0.55\text{nm}^{-1}$ 时的强度 I 与时间成指数定律关系。表明长程有序的涨落随时间增加,而短程有序的涨落减少。图 7 为 PVDF 从取向的玻璃态结晶的实验结果^[7], SAXS 和 WAXS 被用于同时检测结晶过程, WAXS 显示在 t_2 时,试样仍为液体状呈三维无序态,而 SAXS 显示早在 t_1 时($t_1 < t_2$)就有衍射峰存在,而该峰的强度随时间而增大,并移向小角度,这是体系发生旋节线相分离的典型特征。

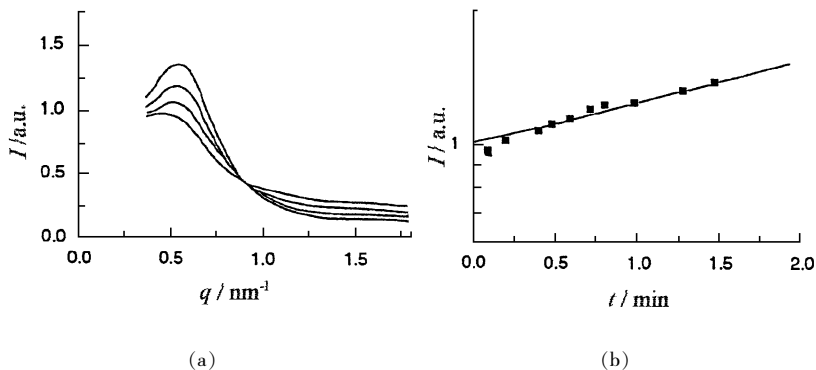


图 6 通过拉伸预取向使 PET 从无定形的玻璃态结晶
(a) 在 95°C 退火 0.1、0.3、0.8 及 1.5min 后的 SAXS 曲线
(b) 在分散强度为最大值 $q = 0.55\text{nm}^{-1}$ 时的时间依赖性

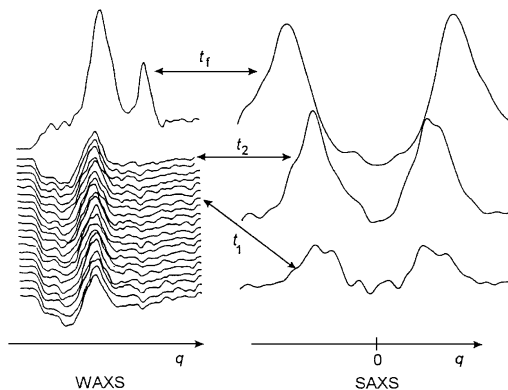


图 7 距挤出机机头不同距离的熔体纤维型 PVDF 的 WAXS 和 SAXS 图
箭头表明曲线中的相同位置, 结构演变对应的时间为 t_1 、 t_2 和 t_3

3 晶体形成之前的构象调整和预有序现象

愈来愈多的实验结果表明,在晶体形成之前的诱导期内,高分子链不是无所作为的,而是进行有利于晶体形成的构象调整和取向变化,即存在一个预有序中间相, Kaji 等^[8~10]通过傅里叶转换红外光谱(FT-IR)和解偏振光散射(DPLS)等手段研究了等规聚苯乙烯(*i*-PS)和间规聚丙烯(*s*-PP)从玻璃态结晶过程。DSC 的研究结果,表明将玻璃态的 *s*-PP 在 120°C 退火,在 30min 前没有晶体形成,为所谓的结晶诱导期,而 FT-IR 显示在 30min 之前分子链却在进行构象调整。图 8 为 TTT/

GTTG 的构象随退火时间增加的实验结果。由图 8 可见在诱导期内 *TTT/GTTG* 构象的相对吸收强度从 0.890 增加为 0.95, 而晶体形成以后相对吸收强度继续增加至 1.04, 即在整个退火时间内 (包括诱导期) 分子的构象是在逐渐向有利于结晶的 *TTT/GTTG* 构象转变。而与此同时, 光散射的研究结果表明, 在 30min 的诱导期, 取向涨落强度随时间增加一直持续到晶体形成之后 (图 9)。这一结果也表明, 解偏振光的强度 (代表取向度大小) 也是在整个退火时间 (包括结晶诱导期) 内逐渐增加, 即晶体在形成之前存在一个预有序过程。

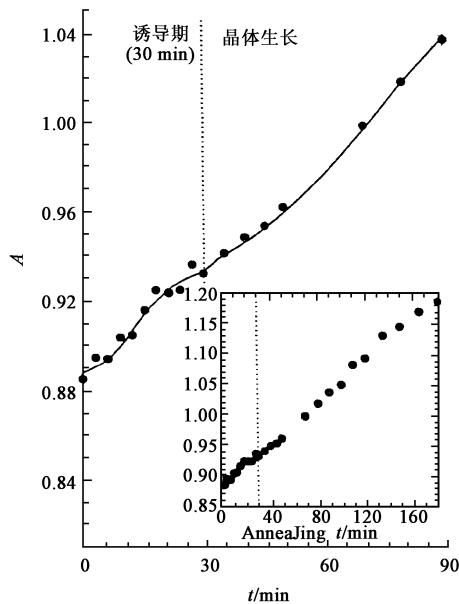


图 8 退火时间对强度为 537cm^{-1} 区谱带的影响
当温度升高到 120°C 后强度归一化处理
A 为相对吸收强度

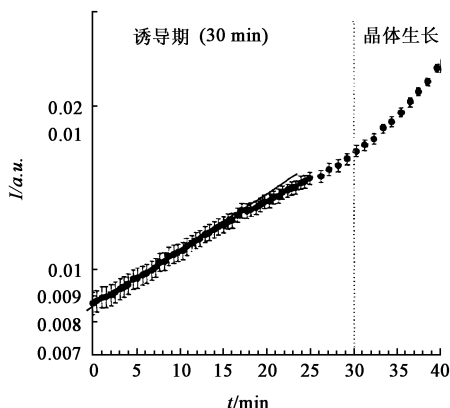


图 9 在结晶诱导期内, 去极化光散射
强度随退火时间的变化

在晶体形成之前先形成有序的中间相的实验依据还可以在等规聚丙烯 (*i*-PP) 的光散射实验中得到进一步证实。图 10 为 Pogodina 等^[11] 研究 *i*-PP 在设定温度下等温结晶时, 解偏振光和偏振光强度随时间的变化, 结果表明早在与晶体生长有关的解偏振光产生之前, 取向结构的偏振光就已经出现, 而在偏振光强度达到最大值时, 解偏振光的强度才刚刚出现, 进一步的研究发现偏振光的强度达到最大值之前, 其特征长度是随时间而增加的, 即结晶过程为先形成中间相, 中间相再转变为晶体。Hsiao 等^[12] 最近用同步加速辐射 SAXS 和 WAXS 在线同时研究 *i*-PP 的结晶过程, 结果发现 $t_{\text{WAXS}} > t_{\text{SAXS}} > t_{\text{LS}}$, 即在三维有序晶体 (WAXS) 形成之前, SAXS 上已显示有序的层状结构, 而在这种层状结构出现之前, 已用光散射 (LS) 检测到长程有序结构 (图 11)。

聚乙烯的六方晶是不稳定的中间相, 要向正交晶相转化, 因而研究聚乙烯等温结晶时的六方晶形成、生长与转变对“中间相”理论具有特别重要的意义。Tashiro 等^[13] 用 FT-IR 光谱研究线性低密度聚乙烯的等温结晶过程 (图 12)。研究发现, 与六方晶有关的振动峰 1368cm^{-1} 先于正交晶相的振动峰 728cm^{-1} 出现。六方相的振动强度达到最大值后减少, 表明发生了六方相向正交相的转变, 而

对应于正交相的振动强度随之增加。对于中间相存在直接而最有说服力的证据,应是 Rastogi 等^[14]对聚乙烯高压结晶的在线研究结果,用 X 射线在线检测可以区分六方晶和正交相,再用偏光显微镜直接观察六方相的增长和向正交相的转变(图 13)。这一结果虽然是在高压下获得的,但借助于六方中间相结晶的生长机理无疑是对结晶之前先形成中间相理论的有力支持。

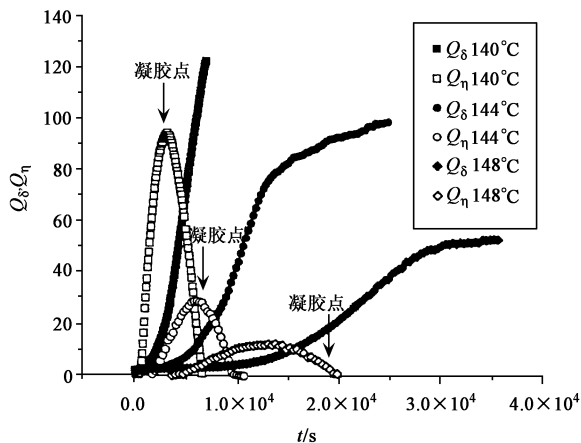


图 10 *i*-PP 在不同温度下结晶不改变和改变偏振方向下光散射强度的时间依赖性

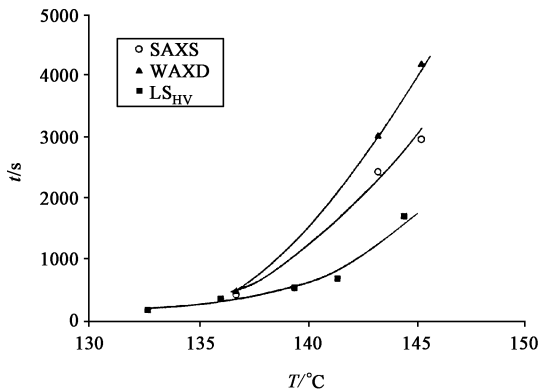


图 11 *i*-PP 在不同温度下结晶的 SAXS、WAXD 和 LS 的起始时间的比较

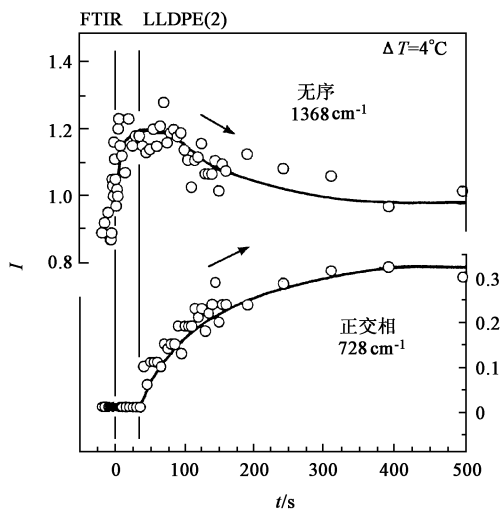


图 12 时间分辨 FTIR 光谱跟踪 LLDPE 的等温结晶过程
I 为振动强度

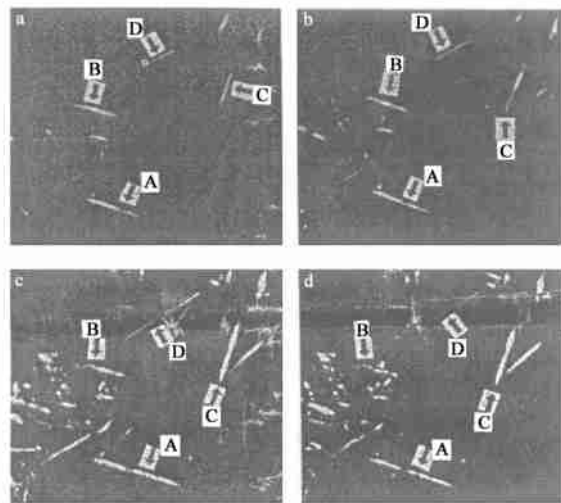


图 13 偏光显微镜观察 282MPa 压力下 PE 等温晶体发展的不同阶段

六方晶形的形成和生长以及转向正交晶形并终止生长,改变晶粒表面诱导这种转变(晶体 B, 在 a 和 b 之间转变; A 在 b 和 c 之间转变; C, 无转变)

4 从小晶块到均匀的高分子片晶

愈来愈多的实验结果表明,高分子结晶不是直接生长均匀的片晶而是先形成小晶块,小晶块进

一步融和完善而形成均匀的片晶。直接的证据来自于 Michler 等^[15]对支化聚乙烯片晶的 TEM 研究结果。图 14 清楚可见聚乙烯的片晶是由一节节的小晶块组成。Strobl 等用 AFM(原子力显微镜)研究 *s*-PP 的晶体形貌进一步证实了小晶块的存在和完善(图 15)。在未经退火的初始晶体明显呈粒状结构,而经退火后,粒状结构消失而得到均匀的晶片。同样的实验现象在 PE(聚乙烯)、*i*-PP(等规聚丙烯)、PEO(聚氧化乙烯)等高分子结晶初始晶中体也观察到^[17,18]。

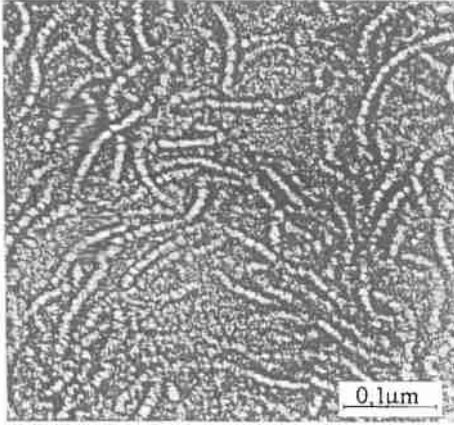


图 14 低密度聚乙烯的染色样品 TEM 照片

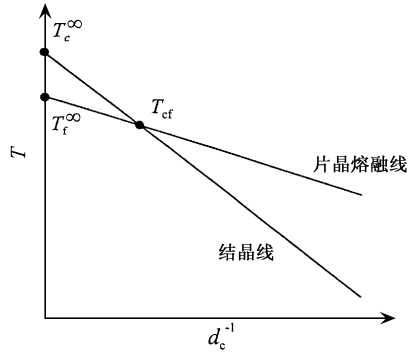


图 16 片晶厚度的倒数与结晶(熔融)温度关系图
结晶线与熔融线相交于片晶厚度 T_d

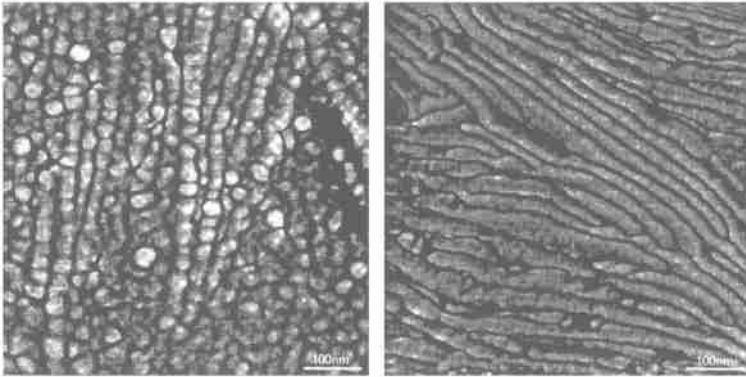


图 15 *s*-PP 在 135°C 等温结晶(左图),随后于 50°C 退火的 TEM 照片(右图)

高分子结晶形成不完善的小晶块,还可以从最近的 SAXS 实验中得到证实。Strobl 等^[19~22]对支化 PE、*s*-PP、*i*-PP、PCL(聚己内酰胺)、P1b(聚丁烯-1)等结晶过程用 SAXS 进行了系统的研究。研究发现:(1)晶片厚度在等温结晶和加热熔融的全过程均保持恒定(线性聚乙烯出现的增厚是由于晶体中存在 α 松弛的特殊现象);(2)熔融发生在结晶温度 T_c 并持续到熔点 T_f 。如果将熔融温度 T_f 、结晶温度 T_c 分别对晶片厚度的倒数 d_c^{-1} 作图,能得到很好线性关系的两条直线(图 16)。 T_f 与 d_c^{-1} 的关系称为熔融线, T_c 与 d_c^{-1} 的关系称为结晶线。熔融线表征了高分子晶体熔融相转变的厚度依赖性。与熔融线一样,结晶线同样表征一种相转变的厚度依赖性。由于 $T_c^\infty \neq T_f^\infty$ (T_c^∞ 和 T_f^∞ 分别为晶片厚度为无穷大时的结晶温度和熔融温度),因而结晶线表征的相转变不同于熔融线表征的相转变,即这是高分子从熔体结晶时熔体与晶体初始态(即熔体与小晶块之间的相转变),这

也很好解释了为什么晶体熔融温度总是高于结晶温度,即结晶时得到的是不完善的初始态晶体,而熔融线对应的是完善的均匀片晶(或部分完善的片晶)。

5 通过中间相、小晶块形成片晶的高分子结晶新模型

德国著名的高分子物理学家 Strobl 教授提出了高分子结晶过程是从熔体到中间相,由中间相形成小晶块,小晶块融和而形成片晶的新模型(图 17)^[23]。Strobl 认为结晶过程是先形成含有活动中间相的层状结构,伸展的分子链有序排列在层内,由于链伸展不完全,含有许多构象缺陷,因而层体的各向异性非常小,层的厚度必须大于一临界尺寸才能在周围熔体中稳定存在,层的横向生长是通过并入所需长度的伸展链得以实现。由于中间相的高度活动性,层厚随时间而进一步增加,当厚度达到一个临界值时,发生由一维中间相到三维晶体结构的相转变,而使层体“固化”,增厚停止,即得到小晶块。随后小晶块融和晶体进一步完善而得到均匀的片晶。该模型不同于传统的成核与生长模型,有两个主要特点:(1)高分子结晶不是直接从熔体到片晶的过程,而是借助于中间相和小晶块;(2)晶体的形成不需要成核,从一维有序的中间相到三维有序晶体是通过协同作用进行的(cooperative structure transition)。

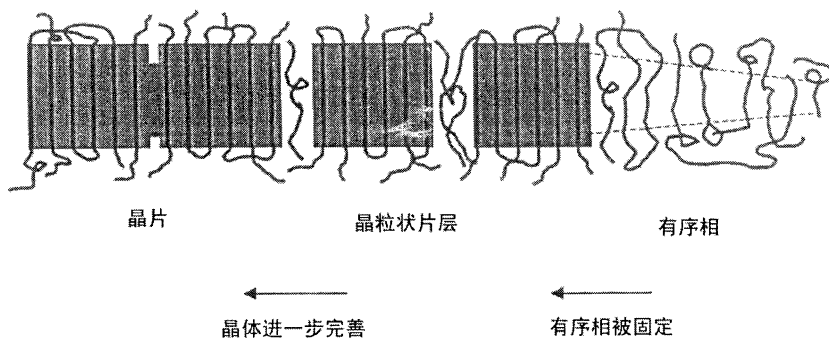


图 17 Strobl 提出的晶体生长模型

6 结束语

关于高分子是怎样结晶的问题争论已久,是还未完全搞清楚的老问题,近年来借助于一些新的研究仪器和手段,获得了有关高分子结晶的一些新结果,也引起了新的热点和讨论,特别是 Strobl 新模型的提出,在国际高分子物理界引起了轰动,也受到来自各方面的批评。随着相关研究的深入和继续,有关高分子是怎样结晶的新的实验结果和新模型的讨论,必将对高分子结晶理论和现代高分子物理产生重要的影响。传统的结晶理论已经不能用于解释新的实验现象,对高分子结晶的研究要有突破就必须有新思想、新概念。

参考文献:

[1] Hoffman J D, Davis G T, Lauritzen J I. Treatise on Solid State Chemistry, 1976. Plenum: 497.
 [2] Hoffman J D, Miller R L, Marand H, et al. Macromolecules, 1992, 25: 2221~2239.
 [3] Li L, Chan C M, Yeung K L, et al. Macromolecules, 2001, 34: 316~325.
 [4] Editor's Choice · Science, 2001, 291(5506), 949.

- [5] Li L, Chan C M, Li J X, et al. *Macromolecules*, 1999, 32, 8240~8242.
- [6] Gunther R. PhD thesis, University Mainz, 1984.
- [7] Cakmak M, Teitge A, Zachmann H G, et al. *J Polym Sci Polym Phys Ed*, 1993, 31, 371~382.
- [8] Matsuba G, Kaji K, Nishida K, et al. *Macromolecules*, 1999, 32, 8932~8937.
- [9] Matsuba G, Kanaya T, Saito M, et al. *Phys Rev*, 2000, 62 R1497~1500.
- [10] Matsuba G, Kaji K, Nishida K, et al. *Polymer*, 1999, 31(9), 722~729.
- [11] Pogodina N V, Siddiquee S K, Egmond J W, et al. *Macromolecules*, 1999, 32, 1167~1177.
- [12] Wang Z G, Hsiao B S. *Macromolecules*, 2000, 33, 978~989.
- [13] Tashiro K, Sasaki S, Gose N, et al. *Polymer J*, 1998, 30(6), 485~491.
- [14] Rastogi S, Hikosaka M, Kawabata H, et al. *Macromolecules*, 1999, 32, 1167~1182.
- [15] Michler G H. *Kunststoff-Mikromechanik*, Carl Hanser verlag, 1992, 187~191.
- [16] Hugel T, Strobl G, Thomann R. *Acta Polym*, 1999, 50, 214~218.
- [17] Magonov S, Godovsky Y. *American Laboratory*, 1999, 31, 55~58.
- [18] Loos J, Thune P C, Lemstra P J, et al. *Macromolecules*, 1999, 32, 8910~8923.
- [19] Hauser G, Schmidtke J, Strobl G. *Macromolecules*, 1998, 31, 6250~6266.
- [20] Heck B, Hugel T, Iijima M, et al. *New J Physics*, 1999, 1, 17~31.
- [21] Iijima M, Strobl G. *Macromolecules*, 2000, 33, 5204~5214.
- [22] Fu Q, Heck B, Strobl G, et al. *Macromolecules*, 2001, 34, 2502~2511.
- [23] Strobl G. *Eur Phys J*, 2000, E3, 165~184.

The New Development and New Models in the Crystallization of Polymers

GAO Xiao-ling¹, FU Qiang¹, G·Strobl²

(1. Department of Polymer Science & Materials, Sichuan University, State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Chengdu 610065, China;

2. Department of Physics, Albert-Ludwigs-University, Freiburg 79104, German)

Abstract: How polymers crystallize? This question stands for long time and argues for many years. Over the years various conceptual models have been proposed and work out. Among them, nucleation and growth theory, which developed by Hoffman and Lauritzen, is now widely used and dominant in the data treatment. However the recent results show that the formation and growth of lamellar crystallites is a multi-step process passing over intermediate states. This new development and new models are summarized in this paper. The novel model developed by Prof. Strobl is favorably induced. It is proposed that the initial step is always the creation of mesomorphic layer which spontaneously thickens, up to critical value, where it solidifies through a cooperative structural transition. The transition produces a granular crystalline layer, which transforms in the last step into homogeneous lamellar crystallites.

Key words: Polymer crystallization; Intermediate phase; Model