

综 述

高聚物环带球晶的研究进展

张雪勤^a, 杨 琥^a, 王治流^a, 程 时^{a,b,*}

(a. 南京大学化学化工学院化学教育部重点实验室, 高分子科学与工程系, 南京 210093;

b. 华南理工大学材料学院高分子研究所, 广州 510640)

摘要: 系统概述了目前提出的有关高聚物环带球晶形成的原理及其理论模型, 并对已发现可以形成环带球晶的高聚物进行了分别介绍。

关键词: 环带球晶; 高聚物; 综述

球晶是结晶高聚物最常见的结晶形态。在不存在应力和流动的情况下, 高聚物从浓溶液或熔体冷却结晶时, 均倾向于生成球晶。球晶是由放射状生长的扭曲片晶组成, 在偏光显微镜的正交偏振光下, 呈现出特有的黑十字消光图像, 这种球晶称为放射状球晶。一些聚合物在特定条件下结晶, 可以呈现出一种更为复杂的消光图案, 即除了黑十字消光外, 还存在围绕球晶中心的消光圆环(如图1所示), 这种在偏光显微镜下同时具有黑十字消光和同心消光环带图案的球晶称为环带球晶。

20世纪50年代中期, Keller^[2,3]用偏光显微镜研究高密度聚乙烯的结晶形态, 发现当聚乙烯熔融结晶温度高于80℃时观察到了锯齿状的消光圆环, 开始了高聚物环带球晶的研究工作。由于环带球晶是高聚物球晶的一种特殊形态, 对研究高聚物球晶形成机理是一个很好的突破口, 因此引起了很多学者的研究兴趣。对于环带球晶的形成原因, 前人进行了广泛的研究, 并提出了许多不同的理论模型。如Keller等^[4]提出的晶片周期性扭曲模型, Bassett等^[5]提出的螺旋位错模型等。然而, 对环带球晶形成过程中如晶片扭曲等现象的研究由于受研究手段的限制, 未能实现晶片尺寸上的实时观测, 导致环带球晶的形成与高聚物链结构、共聚或共混组成的关系以及环带的形成机制等方面的重要问题尚未能解决。近年来, 随着研究手段的日益丰富, 电子显微镜、原子力显微镜、电子衍射、X光衍射等技术已应用到研究中来, 从而掀起了环带球晶的又一轮研究热潮。本文概述了环带球晶研究的发展历史和当前的一些最新进展。

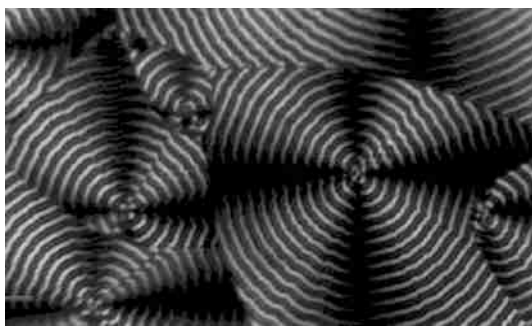


图1 聚3-羟基丁酸酯环带球晶的偏光显微图^[1]

Figure 1 Polarized optical micrographs of banded spherulites of poly(3-hydroxybutyrate)

1 可以形成环带球晶的高聚物

由于环带球晶的形成与高聚物链结构的关系这一基本问题至今还尚未能解决, 因此人们还不能从高

基金项目: 国家自然科学基金(No. 20204004, 20474026); 教育部博士点基金(20030284003);

作者简介: 张雪勤(1978—), 女, 现为南京大学博士研究生。

*通讯联系人: 程 时(1927—), 中国科学院院士, 现任南京大学教授, 主要研究方向: 高分子溶液理论及高分子凝聚态结构的研究。E-mail: ischeng@nju.edu.cn.

聚物链结构上判定什么样的高聚物在一定条件下一定能形成环带球晶。到目前为止,人们从实践中发现,只有部分半结晶高聚物在一定的结晶条件下可以形成环带球晶。下面本文对这部分高聚物进行分别介绍。

1.1 聚乙烯

在迄今为止发现的可以形成环带球晶的高聚物中,聚乙烯环带球晶的研究开始较早,研究得也比较充分,因此很多针对环带球晶形成机制的理论模型都是从研究聚乙烯环带球晶中提出的。Keller^[2]在早期研究聚乙烯的结晶形态时就发现聚乙烯在 80℃以上结晶时可以长成环带球晶,但是环带不规整,带宽随结晶温度的降低而变窄。Keith 等^[6]研究发现高密度聚乙烯环带球晶在非偏光显微镜下观察环带依然存在,但是亮带和暗带的对比度下降,他们还还对环带结构进行了定量的计算。Lustiger 等^[7]利用透射电子显微镜(TEM)研究了线形聚乙烯环带球晶的表面形态及内部结构,发现当样品膜较厚时形成的环带球晶中心有一孔洞,并且在球晶表面观察到了C形的晶片,他们认为是晶体中C形的晶片以孔洞为中心对称排列,形成环带球晶。

最近,Janjmak 等^[8]利用原子力显微镜(AFM)和 TEM 研究了分子量对茂金属催化高密度聚乙烯熔融结晶形态的影响,发现随着分子量的增加,晶片分支和发散,导致球晶形态变化。当分子量大于 100 000 时,高聚物可以形成规整的环带球晶,当分子量低于 50,000 时,聚乙烯晶体中束状结构占优势,并且环带球晶的带宽随着分子量的增加而减小。Sasaki 等^[9]利用近场扫描偏光显微镜(polarizing near-field scanning optical microscopy, NSOM)和 AFM 研究了高密度聚乙烯在一系列温度下等温结晶产生的环带球晶结构,发现 NSOM 观察到的球晶表面微观结构与环带球晶的双折射相一致,即晶体表面的凸起和凹陷部分分别与偏光显微镜下的亮带和暗带部分相对应,在凸起部分,晶胞 c 轴平行于样品膜表面,在凹陷部分,晶胞 c 轴垂直于样品膜表面。环带球晶的带宽随结晶温度的升高而增加,并且扭曲晶片的峰-谷高度差也随结晶温度的升高而增大。有趣的是 Trifonova 等^[10]研究发现,挤压成型的高密度聚乙烯管也会形成环带球晶,球晶尺寸、环带周期和晶片厚度都受冷却温度的影响,而聚乙烯管侧面内部和管截面部分的球晶形态差别不大。遗憾的是外力场对环带球晶生长的影响目前还很少有报道。

1.2 聚酯类

除了聚乙烯可以在多种条件下生长成环带球晶之外,研究发现很多种脂肪族聚酯都可以长成环带球晶。Keller^[3]利用光学显微镜观察聚戊二酸亚丙基酯(PTG)的球晶形态,发现 PTG 在 35℃~40℃温度范围内结晶可以长成清晰规整的环带球晶,结晶温度升高,环带宽增加,但是环带规整性变差。聚辛二酸乙二酯和聚癸二酸乙二酯^[11]在高于最快结晶速度温度且离熔点不远的温度结晶也可以长成环带球晶。另外,在芳香族聚酯中,人们也发现一些聚合物能够形成环带球晶结构。聚对苯二甲酸乙二酯^[2]在 180℃~240℃温度范围内结晶,可以生长成规整的环带球晶。Xue 等^[12]研究聚对二苯甲酸亚丙基酯(PTT)的变温结晶时发现 PTT 在 170℃~200℃范围内结晶可以生长成规整的环带球晶,并且环带宽受样品厚度的影响,薄的样品环带宽比较小。

1.2.1 聚 ϵ -己内酯 聚 ϵ -己内酯(PCL)在 50℃以上结晶时能长成环带球晶^[13]。在高聚物中加入一定量的非晶第二组分,往往更容易形成环带球晶,并且会影响高聚物长环带球晶的行为的显著变化,研究共混体系中环带球晶的生长,也是探索环带球晶形成机制的一种新途径。由于 PCL 与很多高聚物具有很好的相容性,并且可以改善高聚物的应用性能,很多人对其共混体系的结晶形态进行了研究。

Keith 等^[14]研究加入少量的聚氯乙烯(PVC)和聚乙烯基丁缩醛(PVB)对 PCL 环带球晶的影响发现,在 PCL 中混入 1%的 PVC, PCL 生长环带球晶的成核密度明显降低, 35℃即能生长成环带球晶,生长环带球晶的温度降低了 15℃,并且环带更清晰规整,带宽更窄。并发现结晶温度降低, PVC 的含量增加,或 PCL 的分子量增大,都会使 PCL 环带球晶的带宽变窄。而且混入 PVB 对环带球晶的影响比 PVC 更强烈,这说明加入非晶第二组分可能更有利于环带球晶的形成。Woo 等^[15]比较了 PCL 和聚甲基丙烯酸苄酯(PBzMA)共混与 PCL 和聚甲基丙烯酸苯基酯(PPhMA)共混形成环带球晶的关系,也发现了类似的现象, PBzMA 和 PPhMA 的加入均能使 PCL 在较低的结晶温度下长成环带球晶,但是在相同的结晶条件下 PCL/

PPhMA 共混体系形成的环带球晶比 PCL/PBzMA 共混体系形成的环带球晶更加清晰规整(见图 2), 他们认为这是由于 PPhMA 与 PCL 的分子间相互作用力强于 PBzMA 与 PCL 的分子间相互作用力的缘故。这说明共混体系组分间一定的分子间相互作用和一定的相容性都更有利于环带球晶的形成。

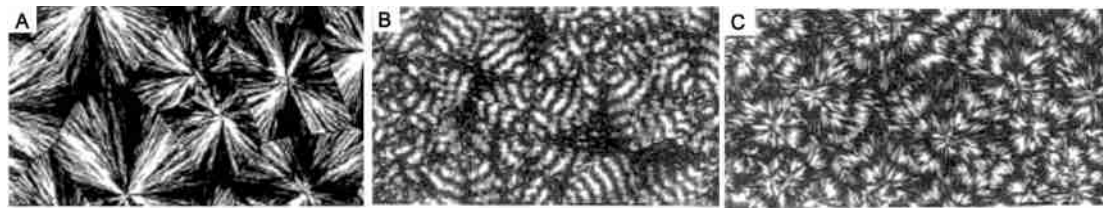


图 2 PCL 及其共混物在 40℃长成的环带球晶偏光显微镜照片^[15]
(a: PCL; b: 80% PCL+ 20% PPhMA; c: 80% PCL+ 20% PBzMA)

Figure 2 Polarized optical micrographs of PCL and its blends banded spherulites crystallized at 40℃

马德柱等^[16]研究了 PCL 和乙基纤维素(EC) 共混体系的环带球晶及液晶形态, 发现在 PCL/EC 共混体系中, PCL 形成环带球晶的温度范围是有限的, 但是存在一最佳温度, 在 37℃到 47℃温度范围内结晶形成的环带花样最清晰, 环带规整且间距小, 并且在一定结晶温度下, 环带的周期随着 PCL 含量的下降而减小。他们认为, 非晶聚合物混入 PCL, 只要与其有一定的混溶性就可以对环带球晶的形成有显著的影响, 使其形成变得比较容易, 且花样清晰。Xiao 等^[17]研究了混入热致性液晶羟乙基纤维素(HECA) 对 PCL 环带球晶的影响, 结果表明, 混入 HECA 有利于 PCL 环带球晶的形成, HECA 的混入量在 0.5%-5%范围内, 随着 HECA 含量的增加, PCL 环带球晶带宽迅速减小, HECA 含量超过 5%后继续增加, 带宽只有微量的下降, 并且带宽还随结晶温度的升高而增加。马德柱等^[18]还比较了 PCL 中分别混入 PVC、聚双酚 A 碳酸酯(PC) 和环氧树脂形成环带球晶的形态, 发现环带球晶的规整性 PCL/PVC> PCL/环氧树脂> PCL/PC> 纯的 PCL, 他们认为这与共混体系中混合物之间的分子间相互作用有关, 结晶高聚物的结晶速率和非晶组分的扩散速率要相匹配, 匹配性越好, 越容易形成环带球晶, 而且环带更清晰规整。他们还总结了共混体系中生长环带球晶行为的变化^[11], 认为组分间一定的相容性往往更利于环带球晶的形成, 在结晶条件下第二组分呈现为非晶性是形成环带球晶的必要条件之一。但是, 添加第二组分对形成环带球晶的影响很复杂, 是不是组分间强的相互作用和良好的相容性就一定有利于环带球晶的生长, 目前还没有定论。

迄今为止, 有关共混体系环带球晶的研究大都是在物理共混体系中进行的, 在化学共混体系(如嵌段共聚物)中, 不同链段的组成及链段间相容性等因素对环带球晶的生长会产生什么样的影响, 目前还鲜有报道。

1.2.2 聚 3-羟基丁酸酯 生物合成法制备的聚 3-羟基丁酸酯(PHB) 是一种手性高分子材料, 其分子结构具有高度的规整性, 可以在一定的结晶温度范围内长成环带球晶, 而且其消光花样十分清晰^[19]。Hobbs 等^[20]将 PHB 加热到 190℃熔融, 首先在 60℃淬火 1min, 然后以 10℃/min 的速度降温至 30℃, 随即再以 10℃/min 的速度升温到 60℃。得到的 PHB 球晶在偏光显微镜下观察到的是螺旋状的消光, 而不是通常的环带, 并且研究发现加热时形成逆时针螺旋, 冷却时形成顺时针螺旋。徐军等^[21,22]研究 PHB 环带球晶形貌时, 还观察到球晶上消光环带和同心环线共存。他们利用 AFM 研究了在偏光显微镜下看到的规整环带球晶的表面形貌, 结果表明, 环带球晶表面有山形的起伏, 幅度为几十纳米上下, 水平面内的周期为 5μm, 恰与光学下消光带的间距相同, 推测是由于晶片的不同取向造成的, 晶片扭曲生长的原因很可能是螺位错。他们认为 PHB 上的同心环线是台阶而不是裂缝, 并且认为这种环线是由于聚合物熔融薄层在结晶过程中受球晶表面和盖玻片的限制生成的。

还有一些研究表明, PHB 的共聚物更易于生长成环带球晶。Bauer 等^[23]研究了 3-羟基丁酸酯和 3-羟基戊酸酯无规共聚物[P(3HB-co-3HV)] 的球晶形态, 发现, 在 80℃熔融结晶, 共聚物可以生成环带球晶, 而 PHB 均聚物无法生成环带球晶, 这说明 P(3HB-co-3HV) 比 PHB 均聚物更易生成环带球晶。Jiang 等^[24]利用 AFM 研究了 P(3HB-co-3HV) 90℃等温结晶形成环带球晶的表面形态, 发现环带球晶的径向生长方向有明显的周期性凹凸起伏, 并且凸起和凹陷部分分别与偏光显微镜下的亮带和暗带相对应(见图 3), 他

们认为凸起部分主要是 edge-on 生长晶片组成, 凹陷部分主要是 flat-on 生长晶片组成。

此外, 很多学者对 PHB 的共混物结晶形态也进行了广泛的研究。Hasan 等^[25]对 PHB/聚丁二酸亚乙基酯(PES)共混体系的结晶性能和晶体形态进行了研究, 发现 PHB 和 PES 在熔融状态下混溶, 在 PES 组分含量高达 80% 时, 仍能形成规整的环带球晶, 并且带宽随 PES 组分含量的增加而变窄。Koyama 等^[26]研究了 PHB 与己内酯和乳酸的无规共聚物 $P(\text{CL-co-LA})$ 共混体系的结晶形态, 发现二组分的相容性对球晶形成有显著影响。80 °C 等温结晶, PHB 与 $P(\text{CL-co-LA})$ 不混溶, 长不成环带球晶, 且球晶的生长速率只受结晶温度影响, 与组分含量无关; 而 100 °C 等温结晶, PHB 与 $P(\text{CL-co-LA})$ 有一定的混溶性, 可以长成环带球晶, 且球晶生长速率随 $P(\text{CL-co-LA})$ 含量的增加而降低。他们认为能长成环带球晶的原因是两组分的相容性得到了改善。Xing 等^[27]研究了 PHB/聚对乙烯基苯酚(PVPh)共混体系的环带球晶, 发现非晶组分 PVPh 的加入, 更有利于 PHB 环带球晶的形成, 并且环带球晶的带宽随 PVPh 含量的增加而减小, 球晶生长速率也随 PVPh 含量的增加而降低。

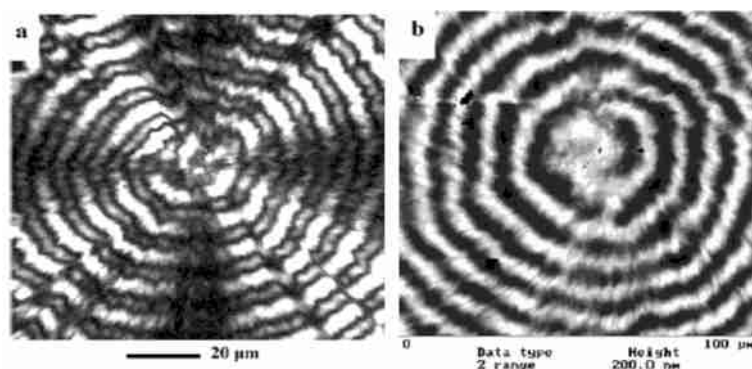


图 3 P(3HB-3HV) 90 °C 长成的环带球晶的偏光显微镜照片和原子力显微镜照片^[24]
(a: 偏光显微镜照片; b: AFM 照片)

Figure 3 Polarized optical micrograph and AFM height image of a banded spherulite of a P(3HB-3HV) film isothermally crystallized at 90 °C from the melt.
(a: Polarized optical micrograph, b: AFM height image)

1.3 其它聚合物

另外, 还有一些聚合物也可以长成环带球晶。具有光学活性的聚表氯醇可以生长成清晰规整的环带球晶, 但是其对映体的克分子当量共混物生成的球晶却不能观察到环带^[28]。Beekmans 等^[29]利用原位 AFM 研究聚环氧丙烷(PPO)的结晶形态发现, 在 60 °C 等温结晶, *S*-环氧丙烷(*S*-PPO)可以生长成清晰规整的环带球晶, 而 *R*, *S*-环氧丙烷(*RS*-PPO)只能形成不规则的、弱的环带球晶, 只有在较低的过冷程度下结晶, *RS*-PPO 才能生长成较规则的环带球晶。他们认为手性链更有利于有序结构的形成。

Stein 等^[30]研究了聚偏氟乙烯(PVDF)的球晶形态, 发现它在比较靠近熔点的温度下结晶可以长成环带间隔很小的环带球晶。Braun 等^[31]认为 PVDF 在靠近熔点的高温下长时间长成的环带球晶是 α 晶型。Kyū 等^[32]研究了 PVDF 与聚乙酸乙烯酯(PVAc)共混体系球晶的生长方式, 发现球晶的生长速率是间歇式的, 且亮带主要由 PVDF 组成, 暗带主要由 PVAc 组成, 这与王志刚等^[33,34]观察到的 PCL 和丙烯腈-苯乙烯无规共聚物(SAN)共混体系的结晶有些相似。

Ren 等^[35]研究发现尼龙 1212 在 161 °C ~ 170 °C 温度范围内结晶也可以形成环带球晶。Su 等^[36]研究了顺式 1, 4-聚丁二烯的球晶生长的分子量依赖性, 发现不同分子量的顺式聚丁二烯在一定的温度范围内可以长成环带球晶。张志毅等^[37]研究发现聚醚醚酮在 300 °C 以上结晶时也可以形成环带球晶, 如果结晶后冷却, 环带消失, 这与大部分环带球晶一旦形成便稳定存在的现象有所不同, 具体原因未见进一步的报道。聚己二酰己二胺和聚亚己基癸二酰胺在一定的结晶条件下可以形成环带球晶^[2]。另外有趣的是, 一些生物大分子也可以形成环带球晶, 如骨胶原^[38]、骨胶原三嵌段肽^[39]和 DNA^[40]等。

2 环带球晶的形成机理及理论模型

由上可见,相当一部分高聚物在一定条件下能形成环带球晶,而对于环带球晶同心消光环的形成原因,前人也已进行了广泛的研究,并提出了不同的理论模型,其中占主要地位的是晶片周期性扭曲模型和螺旋位错模型,另外,分步结晶生长模型最近被结晶/非晶共混物及结晶/结晶共混物的实验观察所证实。但是至今还没有一种模型可以解释所有的实验现象。

2.1 晶片周期性扭曲模型

Keller^[2,3,4] 用光学显微镜研究高密度聚乙烯结晶形态,观察到环带球晶在偏光显微镜下的消光图案是由黑十字和锯齿状的圆环组成,从而提出环带球晶是由于带状晶片保持(010)晶轴方向平行于球晶半径的周期性扭曲而形成,这就是晶片周期性扭曲模型。随后,这一模型得到了 Keith、Padden 等的支持。Keith 和 Padden^[14,41] 从带状扭曲性模型出发阐述了环带球晶消光花样形成的光学原理,并对实际观察到的各种环带球晶的消光花样的成因做了解释。他们还认为聚合物晶体生长过程中的不规则的折叠面可能造成结晶过程中产生应力,这应力导致了球晶中晶片的扭曲。Fujiwara^[42] 利用 X 射线衍射研究了聚乙烯的环带球晶结构,得到了不对称纤维状衍射图形,认为在球晶内部晶胞不会任意取向,而是晶胞 *b* 轴沿半径方向, *a* 轴和 *c* 轴围绕着半径方向周期性地扭转变化,使得在显微镜的正交偏振下呈现环带图样, *c* 轴为分子链方向。Toda 等^[43] 研究了聚偏氟乙烯和聚丙烯酸乙酯共混物(PVDF/PEA)单晶及环带球晶的生长形态,观察到了椅式单晶,认为在 PVDF 晶体生长过程中,聚合物分子链倾斜于折叠面折叠,形成椅式结晶,导致了晶片的周期性扭曲。Ho 等^[44] 利用电子衍射对聚对苯甲酸亚丙基酯(PTT)单晶结构及环带球晶起源进行了研究,认为 PTT 环带球晶是由于晶片沿球晶半径方向上的周期性扭曲造成的,高聚物主干链倾斜于折叠面,PTT 晶片以三斜晶结构生长,内部应力的积累导致晶片沿半径方向扭曲,并且给出了晶片扭曲的几何模型。这一实验结果支持 Keller 的晶片周期性扭曲模型。

Hobbs 等^[20] 研究 PHB 的不等温结晶,观察到螺旋状消光,并且螺旋取向与结晶过程的升温程序有关,他们认为环带球晶是晶片以恒定的角度沿球晶半径方向螺旋扭曲而形成的。Xu 等^[45] 利用实时跟踪 AFM 方法研究了 3-羟基丁酸酯和 3-羟基己酸酯的无规共聚物(PHB- ω -HHX)环带球晶的生长机制,认为环带球晶的径向生长方向周期性凸凹起伏,分别对应于片晶的 edge-on 生长和 flat-on 生长的交替变化,首先 edge-on 生长的晶片扭曲成 flat-on 生长,新的 flat-on 晶片扩大,阻碍了拖尾的 edge-on 晶片的生长,扭曲晶片的螺旋位错导致了相同取向片晶的重叠,即晶片通过扭曲改变取向,而扭曲晶片巨大的螺旋位错导致片晶的重叠、分支。他们还研究了单个晶片的生长过程,认为螺旋位错不会引起晶片扭曲,在螺旋位错产生之前晶片已经开始扭曲,导致晶片扭曲的原因可能是晶体结构的手性。

对于共混体系非晶第二组分的加入往往会使得环带球晶更易于形成的原因,Keith 和 Padden^[41] 从晶片周期性扭曲模型出发给出了解释,他们认为共混体系的相互作用可能引起两种晶片堆砌的变化,其一是以螺旋位错方式晶片生长分支频率增加,其二是由于非晶第二组分被吸附在折叠面起桥接作用而使晶片间的联系增强,这两种变化都使得晶片及晶片的排列规整性得到改善,有利于晶片周期性扭曲,从而使环带球晶更加规整。

2.2 螺旋位错模型

虽然晶片周期性扭曲模型得到了许多学者的支持,但是仍有很多实验现象无法用这一模型进行解释。如 Low 等^[46] 用电子衍射研究了高密度聚乙烯环带球晶亮带微区中晶片生长方向与晶面(020)垂直,而暗带微区中晶片生长方向垂直于(110)晶面。晶片中微晶体的取向沿晶片生长方向变化着,但不是像晶片周期性扭曲模型所预示的那样。这一实验结果不支持晶片周期性扭曲模型。

Schultz 和 Kinloch^[47] 研究发现,实验观察到的聚乙烯环带球晶晶片的扭曲程度与计算的位错空间相一致,认为是晶体生长过程中产生的螺旋位错导致了晶片的扭曲,从而提出了螺旋位错模型。随后, Bassett 等对此模型进行了修饰。Bassett 等^[3] 利用刻蚀法研究聚乙烯环带球晶微观结构,指出实验中没有发现聚乙烯中存在这种均匀扭曲的晶片,而只是观察到轻度扭曲的晶片,这种轻度扭曲的部分大约占环带球晶周

期的 1β , 呈现为突然的晶片取向变化。范泽夫等^[48]利用 AFM 原位观察了 PHB- ω -HHX 共聚物环带球晶生长时晶片的动态扭转过程, 发现晶片的扭转不是均匀连续的, 而是出现在相对较窄的区域。

Bassett 等^[49]还研究了熔融结晶聚乙烯单个晶片的形态及生长过程, 观察到聚乙烯单晶是边界为扇形的菱形面, 折叠面接近于 (201), 认为轻微的链倾斜使主晶片分支, 导致螺位错产生。Patel 等^[50]利用 TEM 观察到聚乙烯 S 形晶片, 探讨了其环带球晶的起源。他们认为折叠链倾斜于折叠面导致晶片表面应力不对称, 使最初的平面形晶片变成 S 形, S 形片晶的轴倾向于 b 轴, 导致了晶体结构的不对称, 并且晶片沿对称轴方向有轻微的扭曲。S 形晶片生长产生巨大的螺位错, 正是这种螺位错使扭曲加剧, 从而形成环带球晶。

晶片连续扭曲模型和螺位错模型既有共同之处, 也存在有很大的分歧。共同点是他们都认为正是由于球晶中晶片的扭曲才导致了偏光显微镜下消光环带的出现。他们的根本分歧在于, 晶片周期性扭曲模型认为晶片的扭曲是连续的, 聚合物晶体生长过程中的不规则的折叠面造成结晶过程中产生应力, 这应力导致了球晶中晶片沿球晶径向方向周期性扭曲。螺位错模型认为晶片的扭曲是不连续的, 并且导致晶片扭曲的主要原因是晶体生长过程中产生的螺位错。

2.3 分步晶体生长模型

另外, Keith 和 Padden^[51, 52]在普通显微镜非偏光条件下观察聚乙烯球晶时, 看到了与在偏光显微镜下相同的环带, 他们指出晶片扭曲生长并不是高聚物形成环带球晶的唯一原因, 而由于晶体分步生长导致的结构不连续也会引起环带球晶的形成。由此, 他们提出了分步晶体生长 (rhythmic crystal growth) 模型, 也称为结构不连续性 (structure discontinuity) 模型。

近年来, 特别是在高聚物共混体系中研究环带球晶生长的一些实验事实支持了这一模型。Wang 等^[34]研究 PCL/SAN 共混体系环带球晶生长过程时发现, 在恒温结晶条件下晶体生长速度不恒定, 亮带生长速度慢, 暗带生长速度快, 他们认为这可能与球晶表面的凹凸结构有关, 并且认为形成环带球晶的主要原因是晶体的分步生长。Okabe 等^[32, 53]利用 AFM 观察 PVDF/聚乙酸乙烯酯 (PVAc) 共混体系的球晶形态时也发现了类似的现象, 环带呈螺旋状, 晶体生长速度不恒定, 呈周期性生长, 偏光显微镜下观察到的亮带和暗带部分分别与 AFM 下凸起和凹陷部分相对应, 凸起部分的组分主要是 PVDF, 凹陷部分的组分主要是 PVAc。他们还利用 Ginzburg-Landau 方程模型 C (TDGL model C) 对球晶生长过程进行了理论模拟, 结果也证明 PVDF/PVAc 共混体系的球晶是分步生长的。他们认为, 高聚物组分和片晶取向之间强烈的相互作用会对晶体结构产生一定的影响, 随着扭曲晶片的取向, 这些影响相互叠加, 最终导致环带球晶结构的出现。这一实验结果有力的支持了分步晶体生长模型。

最近, Yang 等^[54]利用刻蚀法研究了液晶高聚物聚芳醚酮 (LC-PAEK) 和聚芳醚醚酮 (PEEK) 共混物球晶的结构形态, 发现共混比例为 70:30 时的 LC-PAEK/PEEK 共混物在非等温结晶条件下可以形成较规整的环带球晶, 球晶中存在完全不同的两相, 亮带主要由 LC-PAEK 组成, 暗带由大部分的 PEEK 和少量的 LC-PAEK 组成。他们认为这种环带球晶与传统的环带球晶不同, 是由于晶体分步生长形成的, 在共混物熔体降温结晶过程中, LC-PAEK 液晶相尺寸较小且高度有序, 首先形成固体相, 充当球晶的晶核, 同时 PEEK 分子链被排挤到晶核的外围, 在 LC-PAEK 核的周围形成富 PEEK 区域, 这样的分步生长重复进行, 结果就形成了环带球晶。这一实验结果同样也很好的支持了分步晶体生长模型。

然而, 上述三种模型虽然都得到了很多实验结果的支持, 但是至今还没有一种模型可以将所有实验事实很好地统一起来。除了以上介绍的三种模型外, 人们就环带球晶的生长机制还提出了许多其它不同的理论模型。例如: Chuang 等^[55]研究 PTT 环带球晶的生长机制时, 发现在不同的结晶温度下球晶的生长机制不同, 随着结晶温度的下降, PTT 结晶形态由椭圆形环带球晶变成环带球晶, 再变成非环带球晶。在椭圆形环带球晶和环带球晶表面的凸起部分观察到 edge-on 晶片, 在环带球晶的凹陷部分和非环带球晶表面观察到台阶状晶片。在 PTT 薄膜样品结晶中, 环带球晶还呈现出间歇式的生长, 在凸起区域晶体生长速度慢, 在凹陷区域晶体生长速度快。他们提出了新的生长模型, 认为 flat-on 晶片是由于巨大的螺位错而形成的, flat-on 片晶堆积形成台阶状晶片, edge-on 片晶堆积形成纤维状晶片, 在非平衡结晶条件下晶

片自组装形成宏观的有序结构,即环带球晶。

Wu 等^[59] 还利用示差扫描量热仪(DSC)和扫描电子显微镜(SEM)研究了 PTT 熔融行为与环带球晶的关系,在偏光显微镜下观察到了黄白相间的条纹,这与传统的明暗相间的条纹不同,并且环纹一旦形成,就会稳定存在,如果在较高温度下退火,环纹更清晰。他们还发现 PTT 在较低的温度下结晶,DSC 曲线上有三个或两个吸热峰时,偏光显微镜下可以观察到环带,而如果在特定的温度下结晶,使 DSC 曲线上只有一个吸热峰,环带则消失。他们认为环带是由于球晶中存在不同的晶型而形成的,flat-on 片晶较薄且不稳定,在较高温度下退火时重结晶,形成较厚且稳定的 edge-on 片晶。

最后,值得一提的是本课题组在利用偏光显微镜全程摄像跟踪观察聚环氧乙烷(PEO)球晶的生长历程时,发现了一种围绕球晶中心的衍射环形结构^[57] (见图 4),这种衍射环纹不同于上述的球晶中的环带,且仅在相邻球晶间发生碰撞后出现,并且这种衍射环纹首先出现在两球晶界面附近,然后随着球晶的进一步生长,环纹几乎是垂直于径向生长并向球晶中心推进,并且在低过冷程度结晶生长速度较慢的条件下,衍射环纹不易形成。另外,当 PEO 膜比较厚时,不仅能观察到上述的衍射环纹,还观察到一种以球晶中心为圆心的同心环线(见图 5),这种环线在其它高分子球晶中也曾被观察到^[21,22,38]。作者发现在结晶温度较高,也就是低过冷程度下结晶生长速度较慢时,这种环线结构同上述衍射环纹一样也不能出现,这可能暗示了 PEO 球晶上的环线和衍射环纹的出现与球晶内部结构存在着联系。但是,这种衍射环纹和环线是否也与球晶中环带的形成存在着一定的内在联系还有待进一步的研究。



图 4 PEO 的偏光显微镜照片^[57]

Figure 4 The polarized optical micrograph of PEO sphenulite



图 5 PEO 的光学显微镜照片

Figure 5 The optical micrograph of PEO sphenulites

3 结 论

尽管人们对环带球晶已经进行了几十年的研究,取得了一定的成就,但是到目前为止仍有很多问题没有得到很好的解决,如外力场对环带球晶的形成会产生什么样的影响,环带球晶的稳定性与哪些因素有关,具有什么样链结构的高聚物才能形成环带球晶,共聚或共混组成的关系对环带球晶生长的影响等。关于环带球晶的形成机制,虽然晶片周期性扭曲模型已被广泛接受,但是晶片是怎样扭曲的,促使晶片扭曲的驱动力是什么,这些问题目前的研究结果还无法给出满意的结论,有待进一步的研究。作者认为从分子水平上探讨链结构对环带球晶的影响,在微观尺寸上研究晶片的产生、生长、堆砌过程来解释环带球晶的生长机制可能是未来环带球晶研究的走向。在共混或共聚体系,特别是嵌段共聚物体系中观察环带球晶的生长可能是研究环带球晶生长机制的一种有效途径。

致谢: 本课题得到国家自然科学基金面上基金(No: 20204004, 20474026) 以及教育部博士点基金(20030284003) 的资助。

参考文献:

[1] Saracovan I, Keith H D, Manley R St J, et al. Macromolecules, 1999, 32: 8918
[2] Keller A. J Polym Sci, 1955, 17: 291
[3] Keller A. J Polym Sci, 1955, 17: 351
[4] Keller A. J Polym Sci, 1959, 39: 151
[5] Bassett D C, Hodge A M. Polymer, 1978, 19: 469.
[6] Keith H D, Padden F J. J Polym Sci, 1958, 32: 415
(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

- [7] Lustiger A, Lotz B, Duff T S, et al. J Polym Sci, Polym Phys, 1989, 27: 561
- [8] Janimak J J, Markey L, Stevers G C. Polymer, 2001, 42: 4675.
- [9] Sasaki S, Sakaki Y, Takahara A, et al. Polymer, 2002, 43: 3441
- [10] Trifonova D, Drouillon P, Ghanem A, et al. J Appl Polym Sci, 1997, 66: 515
- [11] 马德柱. 高分子科学的近代论题. 上海: 复旦大学出版社, 1998, 42
- [12] Xue M L, Sheng J, Yu Y L, Chuah H H. Euro Polym J, 2004, 40: 881
- [13] Phillips P J, Rensch G J, Taylor K D. J Polym Sci, Polym Phys Ed, 1987, 25: 1725.
- [14] Keith H D, Padden F J, Russell T P. Macromolecules, 1989, 22: 666.
- [15] Woo E M, Mandal T K, Lee S C. Colloid Polym Sci, 2000, 278: 1032
- [16] 马德柱, 黄毅萍, 任小凡, 等. 应用化学, 1999, 16: 5
- [17] Xiao Q, Yang S, Rogausch K D, et al. J Appl Polym Sci, 2001, 80: 1681.
- [18] Ma D Z, Zhang J B, Wang M. Z, et al. Macromol Chem Phys, 2001, 202: 961.
- [19] Barham P J, Keller A, Otun E L, et al. J Mater Sci, 1984, 19: 2781
- [20] Hobbs J K, Bingeer D R, Kleller A. J Polym Sci, Polym Phys, 2000, 38: 1575.
- [21] 徐军, 郭宝华, 张增民, 等. 高等学校化学学报. 2002, 26: 1216
- [22] Xu J, Guo B H, Chen G Q, et al. J Polym Sci, Polym Phys, 2003, 41: 2128
- [23] Bauer H, Owen A J. Colloid Polym Sci, 1988, 266: 241.
- [24] Jang Y, Zhou J J, et al. Langmuir, 2003, 19: 7417.
- [25] Hasan A, Salah A, Polymer Bulletin, 1998, 41: 593
- [26] Koyama N, Doi Y. Macromolecules, 1996, 29: 5843
- [27] Xing P X, Dong L S, An Y X, et al. Macromolecules, 1997, 30: 2726.
- [28] Singfield K L, Klass J M, Brown G R. Macromolecules, 1995, 28: 8006.
- [29] Beekmans L G M, Hempenius M A, Vancso G J. Euro Polym J, 2004, 40: 893.
- [30] Morra B S, Stein R S. J Polym Sci, Polym Phys, 1982, 20: 2261
- [31] Braun D, Jacobs M, Hellmann G P. Polymer, 1994, 35: 706.
- [32] Kyu T, Chiu H W, Guentner A J, et al. Phys Rev Lett, 1999, 83: 2749
- [33] 王志刚, 罗军, 景蛟凯, 等. 高等学校化学学报, 1998, 19: 664.
- [34] Wang Z G, An L J, Jing B Z, et al. Macromol Rapid Commun, 1998, 19: 131.
- [35] Ren M Q, Mo Z S. Polymer, 2004, 45: 3511.
- [36] Cheng T L, Su A C. Polymer, 1995, 36: 73.
- [37] 张志毅, 曾汉民. 高分子学报. 1991, 4: 409.
- [38] Giraud-Guille M M. Bio Cell, 1989, 67: 97
- [39] Martin R, Waldmann L, Kapla D L. Biopolymers, 2003, 70: 435.
- [40] Livolant F. Euro J Cell Bio, 1983, 33: 300.
- [41] Keith H D, Padden F J. Polymer, 1984, 25: 28.
- [42] Fujiwara Y. J Appl Polym Sci, 1960, 4: 10.
- [43] Toda A, Arita T, Hikosaka M. Polymer, 2001, 42: 2223.
- [44] Ho R M, Ke K Z, Ming M, Macromolecules, 2000, 33: 7529.
- [45] Xu J, Gou B H, Zhang Z M, et al. Macromolecules, 2004, 37: 4118
- [46] Low A, Vesely D, Allan P, et al. J Mater Sci, 1978, 13: 711.
- [47] Schultz J M, Kinloch D R. Polymer, 1969, 10: 271
- [48] 范泽夫, 王霞瑜, 姜永, 等. 中国科学(B辑), 2003, 33: 40.
- [49] Bassett D C, Olley R H, et al. Polymer, 1988, 29: 1539
- [50] Patel D, Bassett D C. Polymer, 2002, 43: 3795.
- [51] Keith H D, Padden F J, Jr. J Polym Sci, 1959, 39: 123.
- [52] Keith H D, Padden F J, Jr. J Polym Sci, 1963, 34: 2409
- [53] Okabe Y, Kyu T, Saito H, Inoue T. Macromolecules, 1998, 31: 5823.
- [54] Chen J, Yang D C. Macromol Rapid Commun, 2004, 25: 1425
- [55] Chuang W T, Hong P D, Chuah H H, Polymer, 2004, 45: 2413.
- [56] Wu P L, Woo E M, J Polym Sci, Polym Phys, 2003, 41: 80
- [57] 尹唯斯, 杨琥, 程灏时. 高分子学报, 2003, 6: 899
- [58] 丁建东, 朱军祥, 杨玉良. 高等学校化学学报, 1996, 17(3), 498

(下转第 29 页)

[35] Matsuyama H, Hayashi K, Maki T. J Appl Polym Sci, 2004, 93: 471 ~ 474.
[36] Sun H, Rhee K B, Kitano T, et al. J Appl Polym Sci, 2000, 73: 2135 ~ 2142.
[37] Kim J J, Han J R, Kim U Y, et al. J Membr Sci, 1995, 108: 25 ~ 36.
[38] Shang M X, Matsuyama H, Teramoto M, et al. Polymer, 2003, 44: 7441 ~ 7447.
[39] Senthikumar R. J Membr Sci, 2002, 210: 175 ~ 180.
[40] Tanaka T, Lloyd D R. J Membr Sci, 2004, 238: 65 ~ 73.
[41] Matsuyama H, Takida Y. Polymer, 2002, 43: 5243 ~ 5248.
[42] 钟顺和, 李传峰. 膜科学与技术, 2002, 22(4): 21 ~ 25.

Polymeric Microporous Materials Formation via Thermally Induced Phase Separation Method

RUAN Wen-xiang, WANG Jian-li^{*}, JI Jian-bing, YAO Ke-jian, YU Xiao-mei
(Zhejiang Key Laboratory of Green Chemistry Synthesis Technology, College of Chemical Engineering
and Material Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: Thermally induced phase separation (TIPS) process is a valuable way of making microporous materials. The research and development of polymeric microporous materials formation via thermally induced phase separation method were introduced. In this process, the factors influence on the morphologies and properties of the resultant porous materials, such as polymer solution concentration, polymer molecular weight, diluents, extractants, cooling temperature and polymer density were summarized.

Key words: Microporous materials; Thermally induced phase separation; Research and Development

(上接第 8 页)

Research Progress in Banded Spherulites of Polymers

ZHANG Xue-qin^a, YANG Hu^a, WANG Zhi-Liu^a, CHENG Rong-shi^{a, b, *}

(a. Key Laboratory for Mesoscopic Chemistry of Ministry of Education, Department of Polymer Science & Engineering,
College of Chemistry & Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China;

b. College of Material Science and Engineering, Polymer Institute, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The progress in the formation of banded spherulites as well as their theoretical model was reviewed in this article. Particularly, some of polymers that could form banded spherulites known currently were introduced respectively.

Key words: Banded spherulites; Polymer; Review