

聚合物环带球晶的结晶机理

徐 军*, 叶海木, 刘 津, 郭宝华

(清华大学化工系高分子研究所, 北京 100084)

摘要: 聚合物环带球晶作为一类特殊的球晶结构, 其结晶机理一直倍受关注。经过几十年的研究, 对于环带球晶形成机理的认识在不断深入, 但是仍有许多问题尚未解决。本文总结了常见聚合物环带球晶的分类, 综述了国内外在聚合物环带球晶片晶组织形式和片晶扭转机理研究上的主要进展, 力图展示聚合物环带球晶研究的整体概况。根据前期研究结果, 总结了手性聚羟基脂肪酸酯环带球晶的形成机理。最后, 提出了目前环带球晶研究中尚未解决的一些问题。

关键词: 环带球晶; 片晶; 组织方式; 片晶扭转

引言

环带球晶(banded spherulite)是在正交偏光显微镜下, 不仅显示 Maltese 黑十字, 还呈现出明暗交替的周期性带状结构的一类球晶。通常情况下, 这些明暗相间的条带在球晶中呈同心环形, 有时又被称为环状球晶(ringed spherulite)。多种聚合物, 如聚乙烯、聚偏氟乙烯、聚酯和聚酰胺等, 在一定的条件下, 均可以形成环带球晶^[1, 2]。此外, 一些小分子结晶时, 也能形成环带球晶^[3]。聚合物环带球晶以其美丽的外表和神秘的内部结构吸引了众多研究者的关注。目前, 聚合物环带球晶的研究已有 50 多年的历史了, 对环带球晶的微观结构和形成机理的认识在不断深入, 但是对环带球晶中片晶的组织形式和片晶扭转的驱动力方面, 仍然有不同的看法, 许多问题尚待解决。本文参考相关文献和笔者在可降解聚酯环带球晶中的研究结果, 拟总结聚合物环带球晶的种类及其形成机理。读者还可以参考近年来的两篇综述, 分别总结了聚合物环带球晶中表面应力的来源^[2]和国内外聚合物环带球晶研究的进展^[1]。本文将主要集中于环带球晶中片晶的组织形式以及单根片晶扭转的动态过程和微观机制。关于聚合物环带球晶的文献不胜枚举, 疏漏之处, 欢迎批评指正。

1 聚合物环带球晶的种类

偏光显微镜是观察环带球晶最直接、最简单的方法。我们首先从偏振光学角度分析环带形成的物理光学机制。不考虑光吸收时, 在正交偏光显微镜下, 通过检偏镜的光强如下式:

$$I = I_0 \sin^2(2(\phi - \theta)) \sin^2(\Delta n' \pi d / \lambda) \quad (1)$$

式中 I_0 为入射到球晶表面的线偏振光光强, ϕ 为球晶中某一点的极坐标, θ 为垂直光束的晶体面内主光轴和起偏镜偏振方向的夹角, $\Delta n'$ 是垂直光束的晶体面内两个主光轴的折射率之差^[4]。 d 为晶体厚度, λ 为入射光的波长。根据公式(1), 偏光显微镜下球晶中某一点的透过光强和样品厚度、晶体垂直于入射光平面上的两个主折射率之差以及主折射率和起偏镜的夹角有关。

按照上述光学原理, 根据条带光强变化的物理机制, 可以把条带结构分为以下几类:

(1) 样品厚度周期性变化, 但沿半径向外, 片晶取向不变。这一情况下, 不同环带的双折射符号相同。等规聚苯乙烯在超薄膜中的结晶^[5, 6]、浓溶液结晶形成的环带球晶^[7~9]就属于这一类(见图 1), 该类环带球晶中样品表面的高度起伏和样品的总厚度在同一数量级;

基金项目: 本文研究结果受到国家自然科学基金(20334020, 20504019, 20974060)的资助;

作者简介: 徐军, 男, 工学博士, 副教授, 主要研究领域有: 高分子结晶; 高分子材料的加工、结构与性能表征; 生物可降解高分子材料的合成、表征、加工和应用。E-mail: jun-xu@tsinghua.edu.cn.

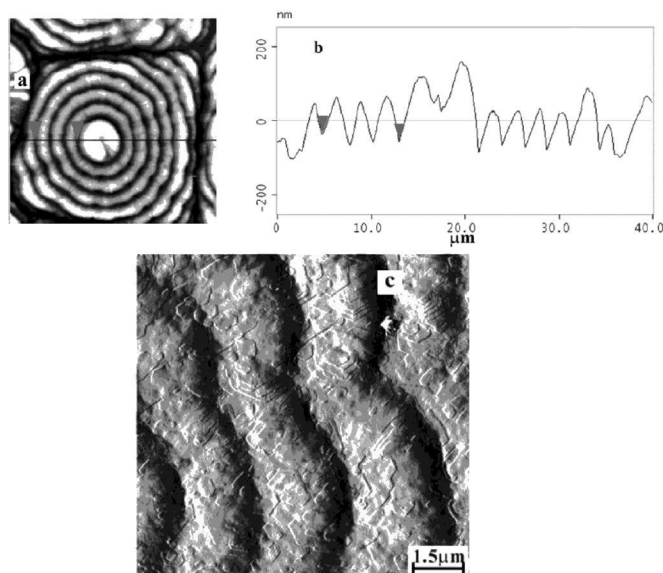


图1 薄膜中等规聚乙烯熔体结晶形成的厚度周期性变化的环带球晶^[5]。

(a)为原子力显微镜高度图;(b)为(a)图划线截面对应的高度起伏;

(c)为放大后的原子力显微镜相位图,显示片晶全为平躺取向。

Figure 1 Atomic force microscopy of banded spherulite of isotactic polystyrene crystallized from thin melt film; (a) AFM height image; (b) a through-diameter height trace and (c) AFM phase image showing flat-on orientation of the lamellae. The figure is adopted from Ref. 5.

(2)主折射率和起偏器的夹角周期性变化,而样品厚度、晶体垂直于入射光平面上的两个主折射率都不随位置变化。高分子液晶受剪切力作用后形成的条带就属于这种情况,条带是液晶分子的指向矢在样品平面内变化的结果^[10~12];

(3)晶体垂直于入射光平面上的两个主折射率随位置变化,例如,晶体扭转会导致这一结果。大部分聚合物环带球晶属于这一情况。此外,两组分间歇式结晶形成的组分周期分布的环带球晶^[13, 14]也可归入这一类。需要指出的是,实际的环带球晶,还可能是上述三个因素中两种或三种因素的组合。偏光显微镜观察到的聚合物环带球晶样品,其厚度通常在 $10\mu\text{m}$ 以上。晶体扭转会导致在不同条带,沿厚度方向是不同的生长轴,在该方向生长的速率也不同,扩散限制导致不同条带的最终高度也略有不同。在原子力显微镜的高度图上,可以看到周期性的高度起伏。通常这一高度起伏为几十到几百纳米^[15, 16],小于高度的 10%。由于这一高度起伏造成的相位差和片晶扭转造成的双折射相位差相比小很多,因此可以认为片晶扭转是这类球晶偏光下形成环带形态的主要原因。

微区 X 射线衍射^[17~21]和带倾斜台的偏光显微镜^[22~24]可以直接判断环带球晶中是否存在片晶扭转。采用扫描电子显微镜或原子力显微镜,通过观察球晶表面的片晶形态,也可以获得片晶取向变化的信息^[16, 24~31]。但是,观察结晶完成的成熟球晶,由于片晶的相互交叉和遮掩,获得的片晶取向变化的信息不一定完全准确,这一点后面我们会详细述及。对于本体样品,通过观察切片或者刻蚀后的表面,也可以获得环带球晶内部的结构信息^[32~35]。此外,通过原子力显微镜原位实时观察聚合物环带球晶中片晶的生长过程,发现片晶在生长过程中存在扭转^[36, 37]。最近,采用透射电子显微镜,通过倾斜样品获得不同角度的截面信息,再运用三维重建,也获得了环带球晶中片晶扭转的证据^[38]。

偏光显微镜下观察到的环带球晶,在形态上也有单环带和双环带之分,如图 2。对于双轴晶体,存在三个主折射率($n_1 < n_2 < n_3$),如果片晶沿 n_2 所在轴扭转,那么就会出现亮/黑/灰/黑的周期性带状结构。由于黑带和背景相同,且很窄,所以常被忽略,称为双环带球晶。对于片晶扭转导致的双环带球晶,亮带和灰带的双折射符号相反。当扭转片晶倾斜于基板生长时,可能会观察到螺旋形的环带^[39],螺旋方向取决于片晶扭转方向和片晶扭转轴的倾斜方向。如果去除起偏镜和检偏镜,则可以判断螺旋形环带是真实

存在还是光学假象。

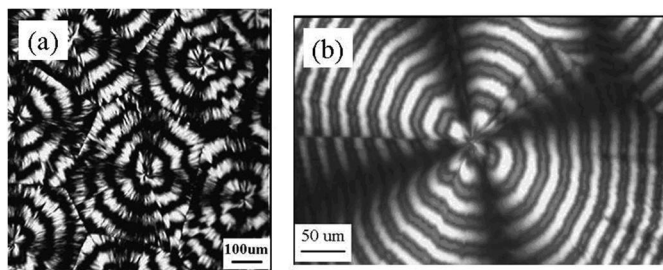


图 2 偏光显微镜下观察到的两种环带球晶:

(a) 聚乳酸的单环带球晶; (b) 聚(*R*-3-羟基丁酸酯)的双环带球晶。

Figure 2 Two types of birefringent banded spherulites observed under polarized optical microscope:

(a) Single banded spherulites of poly(*L*-lactide); (b) double banded spherulite of poly(*R*-3-hydroxybutyrate).

2 环带球晶中片晶的组织形式

不论哪一种环带球晶,欲形成规整的环带,都需要片晶按照一定的规则协同地组织起来。可以说,只有了解了环带球晶中片晶的组织方式,才可能认识环带球晶的形成机理。过去几十年中,广大研究者对于不同聚合物环带球晶中片晶的组织方式进行了广泛的研究。

厚度变化引起的聚合物环带球晶,其片晶的组织方式比较确定。这些片晶在薄膜中采取平躺的取向(flat-on 或者 face-on),分子链轴垂直于基板平面。平躺片晶通过螺位错的方式增殖,保证了片晶取向的一致。环带的周期,即样品表面高度起伏的周期,是由以下竞争机制决定的:片晶生长速率和熔体扩散速率的竞争^[5~9],更具体地说,是片晶沿半径方向生长速率、沿厚度方向螺位错增殖速率和沿半径方向新的螺位错成核速率和熔体扩散速率的竞争^[6]。

对于片晶扭转形成的环带球晶,其中片晶的组织形式比较复杂,这也正是研究者提出不同的环带球晶形成机理的主要原因。目前,对于非手性的高分子,聚乙烯、聚偏氟乙烯环带球晶中片晶组织方式的研究较为系统和深入。Point、Keller、Keith 和 Parden、Price 最早报道了聚合物环带球晶偏光形态的光学机理,提出了片晶扭转的推测^[22, 40~43]。Fisher 等观察了线性聚乙烯环带球晶表面复型的形态,发现沿半径方向存在片晶取向的变化^[25]。随后,Fujiwara 采用微区 X 射线衍射,确证了聚乙烯环带球晶中晶胞取向沿球晶半径呈螺旋状(screw like)变化^[17]。后来,Bassett 等采用刻蚀聚乙烯的方法,采用 SEM 和 TEM 等系统研究了聚乙烯环带球晶中片晶的形态和组织方式^[27, 32, 34, 44~48]。采用透射电镜研究了聚乙烯环带球晶样品超薄切片中的片晶形态,并通过旋转样品获得了片晶扭转的信息。观测结果表明,平均片晶取向沿半径方向螺旋线形变化(spiralling twist),但未观察到单根片晶螺旋面形扭转(helicoidal twist, 垂直于螺旋轴的截面为直线)的确切证据。侧立片晶的 *b* 轴和半径方向呈 30°甚至更大的夹角,占据 1/4 到 1/3 的环带周期,这部分片晶没有扭转^[32]。结晶温度对聚乙烯片晶形态有显著影响,PE 在不同温度下熔体结晶,主要形成三种形态的片晶,分别是脊型、平直型和 S 型(沿 *b* 轴观测)^[44, 45]。环带球晶形成于熔体结晶的第 II 区,其中的主片晶呈 S 型或 C 型(S 型的一半),其间填充的次级片晶为平直型,这两种片晶的折叠面都为(201)面。基于观察结果,Bassett 等提出 S 型主片晶在螺位错处因为片晶间排斥而产生取向改变。一连串方向相同的螺位错,导致片晶取向不断变化,产生不连续扭转,而单根主片晶没有观测到扭转^[27, 47]。除了 S 形片晶,PE 熔体结晶时还观察到椅式片晶^[49]。椅式片晶沿 *b* 和 *a* 轴观察过去,分别呈 S 形和 C 形^[50]。S 形片晶是形成 PE 环带球晶的必要条件,但不是充分条件,环带球晶的形成还需要 S 形片晶协同组织起来。采用超高分子量聚乙烯纤维诱导普通聚乙烯外延结晶形成串晶结构,在不同截面处进行切片,可以获得不同半径处(不同生长时间)的片晶形态。结果表明,对于聚乙烯环带球晶,生长前沿形成的片晶表面是无序折叠的,此时 *c* 轴垂直于折叠表面。随后,片晶折叠表面有序化,导致 *c* 轴倾斜

于折叠表面,形成S形片晶,使得折叠表面的应力得以松弛。而在更高温度(结晶I区)形成的球晶,由于生长速率慢,在第二层分子链排入晶格时,折叠表面有足够的时间有序化,生长前沿的片晶就采取(201)的折叠面,生成脊型和平直型片晶,不能形成环带球晶^[34]。超薄膜中结晶早期的PE样品淬火后,采用柔和的刻蚀方式,可以获得稀疏的未被破坏的片晶。观察结果表明,结晶初期就形成了S型或C型的片晶,片晶通过手性的螺位错分叉增殖,在螺位错处由于分叉片晶间的排斥发生不连续的扭转,使得沿半径方向,扭转手性一直得以保持。在同一个S型片晶的两个生长端,螺位错的手性相反^[47, 50]。

Vaughan报道了 α -PVDF环带球晶刻蚀样品的片晶取向,发现平直的侧立和平躺片晶交替分布。和聚乙烯环带球晶结果类比后,推测片晶也不是连续扭转^[29]。Briber和Khoury采用大量聚(丙烯酸乙酯)稀释PVDF的方法来研究球晶中片晶的组织方式^[51],在形成环带球晶的温度范围内熔体结晶,淬火后用丙酮加热回流溶解掉聚(丙烯酸乙酯),然后表面喷金制备SEM样品,或者表面复型制备TEM样品。研究结果表明,在0.5/99.5比例的共混物中,PVDF片晶呈菱形,生长面为(110),片晶是平直的,分子链垂直于折叠面,螺位错主要形成于菱形的锐角处,形成多层片晶。在5/95比例的共混物中,PVDF片晶呈船形,沿半径向外,片晶聚集体表现出周期性的扭转-扇形展开形貌。他们推测这一形貌的周期是由应力反复积累-释放决定的,同时指出,纯PVDF球晶中片晶是否采取这一组织方式还有待研究。笔者认为,Briber和Khoury观察到的扇形展开是共混另一组分的结果,文中环带球晶的偏光照片也说明了这一点。随聚(丙烯酸乙酯)共混组分含量增加,晶纤在切向的距离增加,即分叉角度变大,以填满整个空间。他们提出的应力反复积累-释放的观点,还有待更精细的实验验证。其后,Lovinger和Keith用电子衍射测定了熔体结晶的PVDF的晶体结构,确认 c 轴倾斜于片晶的折叠平面^[52]。Crämer等采用刻蚀,然后两阶段复型,用TEM研究了PVDF环带球晶的环带细节,发现了交替的flat-on和edge-on的片晶,但片晶取向的扭转是非匀速的^[53]。Toda等研究了PVDF/PEA共混物中PVDF单根片晶的三维形貌。结果表明,环带球晶中片晶为椅式,片晶中 c 轴倾斜于折叠表面,片晶通过一串相同方向的螺位错分叉增殖^[54]。采用AFM观测了生长中环带球晶前沿和表面,同样发现沿半径向外,螺位错方向不变^[55]。但由于片晶分布稠密,不能判断片晶的扭转方向。

聚酯的环带球晶则更为普遍。很多研究者对PCL环带球晶进行了细致的研究。PCL和第二组分非晶聚合物共混,可以显著扩大PCL环带球晶形成的温度范围,提高环带规整性^[56~59]。在PCL/SAN共混物中PCL环带球晶凸起环带上观察到了片晶扭转^[60]。PCL/PVC共混物中PCL环带球晶由交替的侧立和平躺片晶组成^[61]。Nozue等采用微区X射线衍射测定了PCL/PVB共混物中PCL片晶的扭转,发现在同一球晶中同时存在左手和右手的片晶扭转^[62]。随结晶温度升高,环带球晶中的片晶扭转由连续变为分步扭转,且 c 轴垂直于片晶的折叠表面^[63]。Ikehara等采用透射电镜观察不同倾斜角的60nm厚样品切片,再通过图像重建获得其中片晶的三维形态。研究发现,样品中PCL的片晶在远小于环带间距的距离内就发生了扭转,片晶呈S形^[38]。

聚对苯二甲酸丙二酯在某一中间温度范围内熔体结晶时,形成环带球晶,球晶上的凸区由edge-on的片晶构成,而凹区则由flat-on的片晶构成,分别对应偏振光学显微镜下的亮和暗带,选区电子衍射结果表明,链柱与片晶的折叠表面不垂直^[33, 64]。聚己二酸丁二酯^[65]、聚对苯二甲酸辛二酯^[66]、聚对苯二甲酸壬二酯^[67, 68]、聚癸二酸乙二酯^[69]等也都可以形成环带球晶。聚己二酸丁二酯在形成 α 和 β 混合晶型的29~31℃温度区间范围内形成环带球晶^[65]。其中聚对苯二甲酸壬二酯、聚癸二酸乙二酯有两种环带球晶形态,单环带和双环带球晶,依赖于结晶的条件。聚癸二酸乙二酯的单环带和双环带球晶属于不同的晶型^[70]。聚对苯二甲酸壬二酯是否也是这一情形,目前尚无报道。

研究者对手性高分子环带球晶中片晶的组织方式也进行了探究。聚(*R*-表氯醇)和聚(*S*-表氯醇)这两种手性聚合物熔体结晶时都可以形成规整的环带球晶,但它们的1:1共混物不能生成环带球晶^[71]。AFM观察表明,环带球晶表面存在环形的高度起伏,凸起和凹陷的最大高度差达40nm。凸起区由侧立取向的片晶组成,对应偏光显微镜下的亮环带;凹陷区由平躺片晶组成。球晶中心核处的侧立片晶,形成螺旋形的结构。螺旋方向和分子手性一一对应,聚(*S*-表氯醇)的螺旋为逆时针,聚(*R*-表氯醇)的螺旋为

顺时针。在样品边缘较薄的地方,可以看到树枝形的结晶结构。聚(*S*-表氯醇)的树枝晶中,片晶是弯曲的,显示出逆时针方向的风车形结构,而 1/1 的对映体中片晶是直的^[72]。在溶液结晶的聚(*R*-表氯醇)、聚(*S*-表氯醇)单晶中,观察到晶体的(020)生长面呈卷曲状^[73]。聚(*R, S*-环氧丙烷)在低的过冷度下结晶时,也可以形成环带球晶。原子力显微镜原位观察片晶生长过程表明,片晶的截面呈 *S* 型弯曲,但未观察到片晶扭转的细节^[30]。

从这些结果可以看出,在单根片晶和协同扭转的片晶聚集体的两个尺度中间,仍然存在缺失的信息,那就是未获得实时生长过程中的片晶扭转和协同取向的细节,这给环带球晶形成机理的研究带来了较大的困难。基于这一情况,我们认为,原位实时观察环带球晶中片晶的生长过程,有可能揭示片晶扭转的细节和协同性的机制。Hobbs 等^[36]最早采用原子力显微镜原位实时观测环带球晶中片晶扭转的动态过程,结果表明,聚(*R*-3-羟基丁酸酯-*co*-24 mol% *R*-3-羟基戊酸酯)环带球晶中片晶周期性偏离半径方向,并且可以看到片晶扭转。但是,所用样品的生长速率较大(5-12 nm/s),片晶很稠密,妨碍了单根片晶扭转细节的观察,推测是不连续扭转。为此,我们采用带热台的原子力显微镜,实时观察了微生物合成的聚(*R*-3-羟基丁酸酯-*co*-17 mol% *R*-3-羟基己酸酯)(PHBHHx)环带球晶在超薄膜中的片晶生长过程^[37]。这一样品具有如下特点:成核和生长速率慢,径向生长速率小于 2 nm/s,可以长时间观察生长前沿;环带间距较小,在一幅可以清晰分辨每根片晶的 AFM 图像上,可以显示一个环带周期;分级后样品的片晶分叉频率低,未观察到可能干扰主片晶的次级片晶。图 3 为 45℃ 等温结晶的环带球晶的 AFM 图像。图 3a 为整个球晶的 AFM 高度图像,球晶表面存在周期约 1 μm 的环形高度起伏,环带间距和偏光显微镜观察结果一致,高度起伏的幅度为 10~15 nm,如图 3b 所示。图 3c 和 3d 为局部区域放大后的高度和相位图像,结果显示,环带由侧立片晶和平躺片晶交替组成。由于图 3d 中片晶非常密集,无法给出片晶扭转的细节,但转变区给人以片晶生长方向由径向偏转到切向的印象。这和在其他聚合物环带球晶表面片晶形

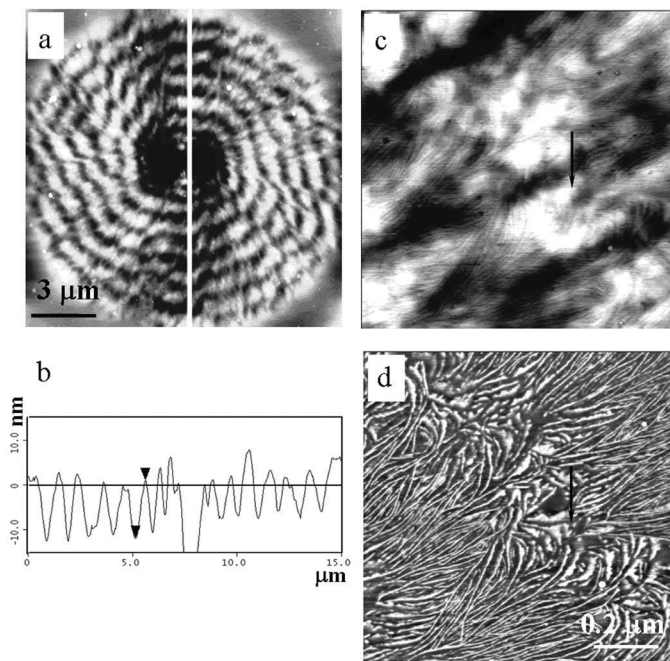


图 3 聚(*R*-3-羟基丁酸酯-*co*-17 mol% *R*-3-羟基己酸酯)环带球晶的原子力显微镜图像^[37];

(a) 整个环带球晶的高度图; (b) 图(a)中白线所在截面的高度起伏; (c) 和 (d) 为同一区域放大后的高度图和相位图。箭头指示为高度凸起的环境,由平躺片晶组成。等温结晶的温度为 45℃。

Figure 3 AFM images showing topography of poly(*R*-3-hydroxybutyrate-*co*-17 mol% *R*-3-hydroxyhexanoate) banded spherulites crystallized at 45℃^[37]: (a) Height image showing the overall morphology;

(b) Cross-section of the spherulite along the line shown in Figure 3a; (c) Height image showing some ridges and valleys; (d) Phase image showing the lamellar morphology in the same region as Figure 3c.

态的观测结果相似,都难以看到扭转细节,而是给出偏转的信息。

为了获得稀疏分布的片晶,在更高的结晶温度下观测片晶生长过程。 75°C 等温结晶时的片晶生长过程如图4所示,径向生长方向从右下到左上。由于片晶分布较稀疏,片晶扭转和分叉的细节很清晰地显露出来。侧立取向的片晶在生长中观察到逆时针方向的弯曲(见图4b),生长到一定长度后扭转成平躺的片晶(见图4c)。平躺的片晶呈鞘状,扭转积累到一定程度后,产生螺位错,导致片晶增殖(见图4d-4f)。这些片晶再往前生长并扭转成侧立的片晶,螺位错产生的相邻片晶取向平行(见图4f)。片晶扭转导致的取向变化是连续的,扭转的方向为右手螺旋,这一细节只能在其刚发生时观测到(见图4c和4d),随后,片晶的进一步生长掩盖了扭转的细节,图4e表现出片晶是突然扭转的假象。这一结果表明了实时观察的优越性和必要性。此外,我们的结果表明,扭转先于螺位错发生,即螺位错不是扭转的原因。

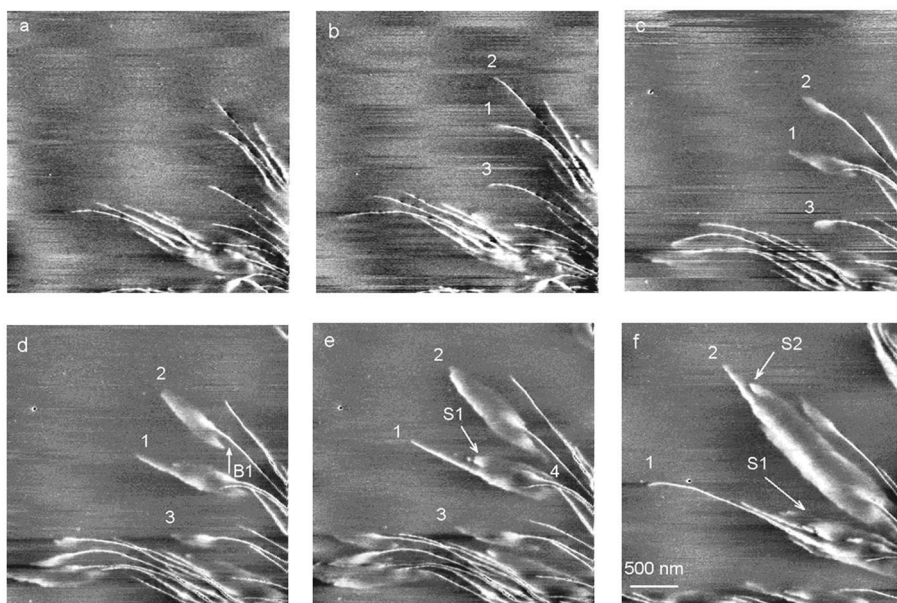


图4 聚(*R*-3-羟基丁酸酯-co-17 mol% *R*-3-羟基己酸酯)在 75°C 等温结晶时片晶生长过程的原子力显微镜图像^[37]。和a图相比,b、c、d、e和f对应的图片分别为6、12、18、24和36分钟后的图像。

图中球晶由右下向左上生长,箭头B1指示片晶向后生长,S显示螺位错导致的片晶分叉。

Figure 4 Real-time AFM phase images showing lamellar twisting from edge-on to flat-on views at 75°C ^[37].

The images in b, c, d, e and f correspond to elapsed time of 6, 12, 18, 24 and 36 min, respectively, with respect to the first image. Arrow B1 indicates backward growth and arrow S indicates screw dislocation leading to branching.

为了观察片晶协同生长的机制,我们对稍大范围进行AFM观测,结果如图5所示。处于生长最前沿的侧立片晶生长到一定程度后,扭转生成平躺的片晶(见图5b)。此时,扭转细节可以看到。随后,后续的侧立片晶的生长很快遮盖了扭转细节(见图5c和5d)。如仅从图5c和5d判断,就会得到片晶突然扭转的假象。我们推测,以前的研究者,在密集片晶组成的环带球晶表面没能看到片晶的连续扭转,也是由于其它片晶遮盖的结果。平躺片晶沿径向和切向同时生长,沿切向的展宽很快阻挡了后续的侧立片晶。平躺片晶一边生长一边扭转,生长到一定程度后,取向又变为侧立。平躺或侧立片晶通过螺位错增殖,形成近似平行的一簇片晶,保证相邻片晶具有相近的取向,这是片晶扭转协同性的原因。对于相邻的不同片晶,扭转周期会存在偏差,如果这些片晶都一直向前生长,偏差的积累会越来越大,会最终导致环带失去规整性。实际上,扭转后生成的平躺片晶在切向展宽,逐渐延缓并阻止了后续侧立片晶的生长。平躺片晶扭转成侧立后,又重新通过螺位错产生新的一簇平行取向侧立片晶。这一机制使最先形成的片晶的前端一直处于生长前沿,并且相邻片晶的相位偏差不会传递到下一个环带,保证偏差在一定范围内。在同一半径处,切向片晶的相位差取决于螺位错的密度。螺位错密度越高,相邻片晶的相位偏差越小。随结晶温度升高,螺位错密度下降,相邻片晶的相位偏差增大。薄膜中侧立片晶和平躺片晶的生长竞争

导致随温度升高,侧立片晶分数逐渐下降,导致环带越来越不规整并最终消失。

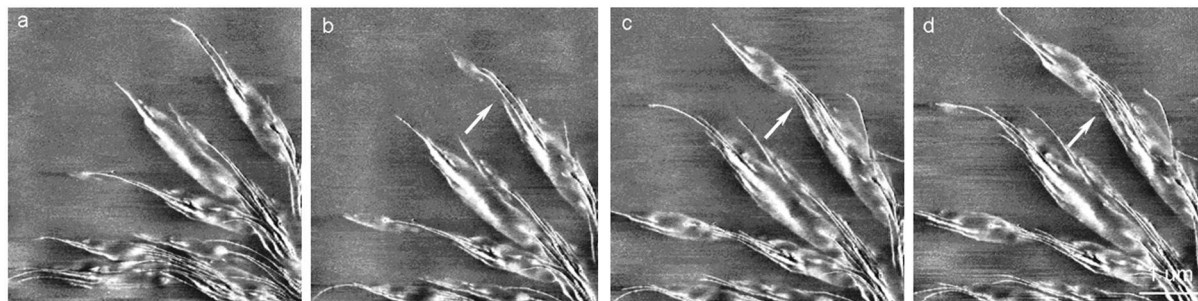


图 5 片晶扭转被掩盖的图像^[37]。箭头表示片晶扭转处,很快被周围片晶的生长所遮盖和 a 图相比,b、c、d 对应的图片分别为 6、18、24 分钟后的图像。

Figure 5 Real-time AFM phase images showing lamellar packing in the spherulite at 75°C^[37]. The images in (b), (c), (d) correspond to elapsed time of 6, 18 and 24 min, respectively, with respect to the first image. The arrow indicates the position where lamellar twisting occurred and then hidden due to overgrowth of lamellar crystals.

PHBHHx 环带球晶中的扭转片晶,表现出复杂的几何外形,如图 6 所示。逆半径方向看过去,片晶截面呈 S 形;沿切向看过去,则呈反 S 形^[74]。即片晶取向不仅沿半径方向扭转,而且沿切线方向扭转,这和 Li 等^[75]观测到的双螺旋晶体相似。

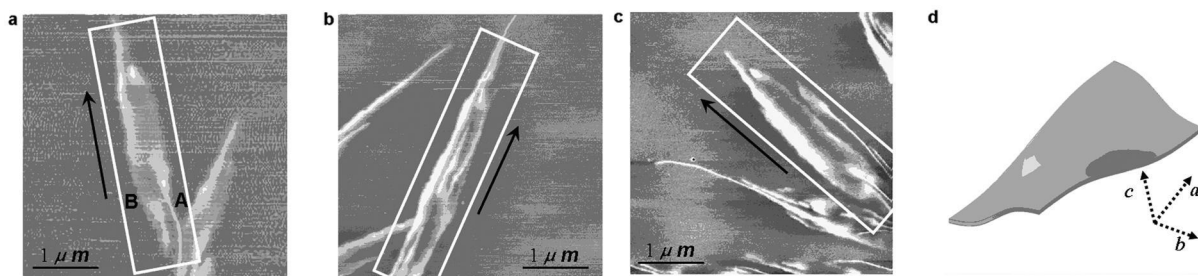


图 6 聚(*R*-3-羟基丁酸酯-co-17 mol%*R*-3-羟基己酸酯)扭转片晶的复杂外形^[75]沿最快生长方向看过去,片晶截面为 S 形;沿切向看过去,则为反 S 形。

Figure 6 AFM images and the scheme showing the curvature of poly(*R*-3-hydroxybutyrate-co-17 mol%*R*-3-hydroxyhexanoate) lamellae crystallized at 75°C^[75]. The arrows indicate the radial growth direction (a axis) and the rectangular frames indicate the lamella with complicated curvature, which shows S and anti-S profile when viewed against the radial growth direction and the tangential direction, respectively. Namely, it is a double twisted lamella.

对于手性的聚乳酸,最初研究者认为聚(*L*-乳酸)(PLLA)熔体结晶不能形成环带球晶,共混相容非晶组分才能形成规整的环带球晶^[76~79]。PLLA/无定型 PHB 共混物中,PLLA 形成环带球晶,微区 WAXD 结果表明,片晶绕 *a* 轴(半径方向)周期性扭转^[19]。纯 PLLA 球晶则未观测到规整的环带球晶,*a* 轴沿半径方向,但晶胞的 *b*, *c* 轴没有确定的取向。通过特殊的结晶程序,我们设法降低了球晶的主成核密度,从而获得了较大尺寸的球晶^[80]。在 120~140°C 范围内,都可以获得纯 PLLA 的环带球晶。AFM 观测结果表明,PLLA 环带球晶由侧立和平躺片晶交替组成。侧立片晶沿球晶切向很好地平行排列。PLLA 环带球晶的间距很大,达 50~300 μm,这为测定环带球晶不同条带的径向生长速率提供了方便。测定结果表明,亮带和暗带的径向生长速率相同。采用无定型聚合物稀释后,环带间距下降,且环带间距随温度升高而增加的趋势变缓。由于 PLLA 在形成环带球晶的温度区间生长速率较大,实时观察片晶扭转过程很困难。在 160°C 等温结晶的 PLLA 超薄膜中观察到结晶早期形成的 S 形侧立片晶,以及一些侧立片晶前沿的平躺片晶^[81, 82]。在超薄膜中,PLLA 和聚(*D*-乳酸)(PDLA)侧立片晶分别表现出 S 形和反 S 形的弯曲^[83],而本体环带球晶中片晶的扭转方向则分别为右手和左手扭转^[24],采用 Keith 和 Padden

的不对称表面应力模型可以很好地解释片晶弯曲和扭转方向间的联系。

在研究聚酯环带球晶的过程中,我们发现聚(*R*-3-羟基戊酸酯)环带球晶表现出特殊的形貌,在同一球晶中存在两种光学形态:眼睛型区域为双环带,双折射符号正负交替;其它区域为正双折射的单环带球晶,如图7所示^[84]。通过一系列结构表征,我们发现这两种形态是同一种晶型,但是两者的径向生长方向不同,分别沿晶胞的 *a* 和 *b* 轴。球晶生长速率测定的结果显示,沿 *b* 轴的生长速率比 *a* 轴约大 12%,导致沿 *b* 轴的生长区域最终包裹沿 *a* 轴的生长区域,其边界为几何上的对数螺线。更有趣的是,这两个区域的片晶扭转手性不同,分别为左手和右手螺旋。

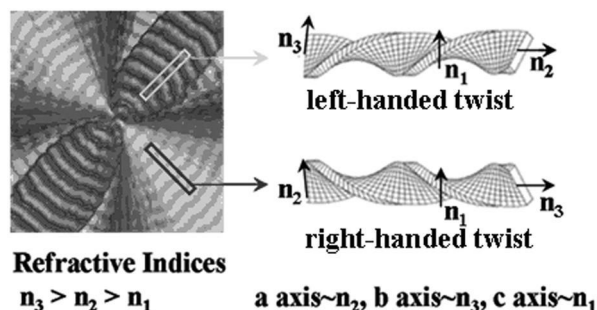


图7 聚(*R*-3-羟基戊酸酯)环带球晶的两个不同区域。眼睛形的双环带区域以 *a* 轴为半径方向,片晶为左手扭转;另外的单环带区域,以 *b* 轴为半径方向,片晶为右手扭转^[84]。

Figure 7 Scheme of the two radial growth directions and twist senses in the normal region and the eye-like region of the poly(*R*-3-hydroxyvalerate) spherulite. In the eye-like region, the radial direction is along *a* axis with left-handed lamellar twisting. In the other region, the radial direction is along *b* axis with right-handed twisting^[84].

对于片晶扭转形成的环带球晶表面的高度起伏,我们认为,这是有限熔体供应下不同取向的片晶具有不同生长速率(厚度方向)导致的生长竞争的结果。平躺片晶通过螺位错增殖的方式沿厚度方向升高,而侧立片晶直接通过二次成核方式生长。通常,前者生长速率慢于后者,随着生长的进行,后续熔体不能完全满足供应。沿厚度方向生长快的侧立片晶通常可以获得更多熔体,因而长得更高。

3 片晶扭转的驱动力

对于聚合物环带球晶的片晶扭转的驱动力,不同研究者提出过不同的解释。Hoffman 和 Lauritzen 最早提出聚合物环带球晶中的片晶扭转源于折叠引起的表面应力^[85]。片晶通过扭转以降低体系的总自由能,据此,Okano 推导了残余表面应力导致扭转的近似公式,结果表明,片晶扭转周期正比于片晶厚度的平方^[86]。Schultz 和 Kinloch 推测片晶通过一串同向螺位错的方式降低自由能^[87]。Bassett 等基于刻蚀聚乙烯样品的观测结果,提出片晶扭转归因于螺位错形成的分叉片晶的相互排斥,导致片晶扭转是不连续的,单根片晶没有发生扭转^[34, 44~48]。把观察到的 S 型片晶的弯曲归结为快速结晶时无序的折叠表面随后发生有序化,是应力松弛的结果。Keith 和 Padden 发展了表面应力导致单根片晶持续扭转的观点,并提出表面应力来源于倾斜片晶锐角和钝角所在的上下折叠表面拥挤程度不同,导致片晶的上下表面应力不对称。而且,片晶中 *c* 轴的倾斜方向,决定片晶扭转的方向^[88~91]。运用这一观点,可以成功解释观察到的超薄膜中半片晶的弯曲。Schultz 提出温度、组分和应力场导致片晶扭转的推测^[92],但这一观点不能解释片晶扭转方向的持续性和环带的特殊性。我们的原位原子力显微镜观察结果表明,片晶扭转可以先于螺位错发生,尽管在螺位错处,由于片晶宽度减小而导致扭转加剧,但整个片晶扭转是连续的,而且螺位错不是片晶扭转的原因^[37]。Lotz 和 Cheng 总结了多种聚合物环带球晶的片晶结晶结构信息,强调是表面应力导致手性和非手性环带球晶中片晶弯曲、卷曲和扭转,表面应力来源于片晶上下表面折叠构象的不对称^[2]。

非手性聚合物环带球晶中,两个方向的片晶扭转手性同时存在^[62],这是由于片晶分子链 *c* 轴向顺时

针或逆时针方向倾斜的概率相同。对于手性聚合物的环带球晶,片晶扭转表现出确定的方向,研究者试图发现片晶扭转手性和分子结构等低层次结构手性的关系。使用带倾斜样品台的偏光显微镜,可以测定环带球晶的片晶扭转方向。聚(*S*-表氯醇)、聚(*S*-环氧丙烷)、聚(*R*-3-羟基丁酸酯)和聚(*D*-乳酸)的片晶扭转为左手螺旋方向;聚(*R*-表氯醇)、聚(*R*-环氧丙烷)、聚(*R*-3-羟基戊酸酯)和聚(*L*-乳酸)的片晶扭转则为右手螺旋方向^[23, 72, 73, 24, 93]。在超薄膜中生长的样品,还可以观察到片晶弯曲,聚(*R*-表氯醇)和聚(*L*-乳酸)的片晶弯曲方向为顺指针方向,聚(*S*-表氯醇)和聚(*D*-乳酸)的片晶弯曲方向则为逆时针方向^[72, 83]。由于对映异构体的片晶扭转手性相反, Singfield 等推测在主链手性和片晶扭转手性间存在一定的联系,并进一步提出了四个层次手性的概念:分子手性、构象手性、片晶尺度的构象手性以及捆束尺度的构象手性^[23]。电子衍射结果表明,聚表氯醇和聚环氧丙烷单晶中分子链轴都垂直于折叠表面^[73]。对于聚(*R*-3-羟基丁酸酯)、聚(*R*-3-羟基戊酸酯)单晶,其分子链也都垂直于片晶折叠表面。即在这些手性高分子中,排除了分子链倾斜导致片晶扭转的可能。在这些手性高分子的单晶中都可以观察到方向相反的螺旋位错^[73]。这些结果表明,片晶层次的手性并不完全取决于分子手性,还受到其它因素的影响。

作者在聚(*R*-3-羟基戊酸酯)的环带球晶中观察到片晶沿 *a* 轴生长时,片晶扭转方向为左手螺旋,沿 *b* 轴生长时则为右手螺旋,而晶胞的结晶结构完全相同^[84]。在非对映手性高分子的同一个环带球晶中,发现两种片晶扭转的手性,打破了以前认为的特定手性高分子的结晶对应特定的片晶扭转手性的认识。基于 Keith 和 Padden 提出的非对称表面应力模型^[88],引入表面应力的各向异性,很好地解释了沿不同生长轴片晶扭转手性不同的实验结果。

对于聚(*R*-3-羟基丁酸酯-*co*-*R*-3-羟基戊酸酯)共聚物环带球晶,片晶扭转手性随 *R*-3-羟基戊酸酯共聚含量升高,从左手扭转逐渐变为右手扭转,而分子手性和链段手性不变^[74]。基于各向异性的表面应力,通过建立力学模型,可以解释这些实验结果。模型结果表明,表面应力的方向变化会改变片晶扭转的方向,分子手性和片晶弯曲和扭转的方向性没有必然的直接联系。通过共聚或者共混,改变片晶折叠表面的化学结构,会导致表面应力的方向和大小发生改变。对于两侧外形不对称的片晶,除了扭转,还可能发生弯曲,弯曲的方向和扭转的方向不必一一对应。力学分析表明,熔体结晶的聚(*R*-3-羟基丁酸酯-*co*-*R*-3-羟基戊酸酯)共聚物环带球晶,片晶的上下表面应力的差值随过冷度下降而减小。

Okano 推导了环带间距和各向同性表面应力的定量关系^[86]:

$$l \cong \frac{\pi}{6} \sqrt{\frac{G}{\sigma_e}} h^2$$

式中, *l* 为片晶扭转周期的一半,即环带间距; *G* 是剪切模量, σ_e 是片晶扭转前单位面积的过剩表面自由能密度,和残余表面应力有关, *h* 和 δ 分别为片晶厚度和片晶表面应变层厚度。

Owen 推导出的环带间距公式^[94]:

$$P = \left(\frac{2}{3} \right)^{1/2} \pi \sin \theta \cos \theta \left(\frac{E}{\sigma} \right)^{1/2} t^{3/2}$$

式中, *t* 为片晶厚度。如果 δ 正比于片晶厚度,则两个公式是一致的,即环带间距与片晶厚度的 1.5 次方成正比。

事实上,表面应力及残余表面能和结晶温度,更严格地,过冷度有关。我们的拟合结果表明,表面应力随过冷度变化,过冷度越小,表面应力越小^[74]。此外,需要注意,表面应力是各向异性的,即沿不同方向,表面应力大小不同。如果沿生长方向的分量比较大,则对于半片晶,会观测到明显的弯曲,例如 PLA 片晶;如沿切向的分量比较大,则片晶会表现出卷曲,例如 γ -PVDF 片晶。目前,纳米厚度的聚合物折叠链片晶的各向异性表面应力的定量测定仍然很困难。Monte Carlo 模拟 PE 倾斜折叠链片晶的结果表明,表面应力确实是各向异性的^[95]。

总结一下发生片晶扭转的聚合物折叠链片晶,可以发现这些片晶在结构上都存在不对称因素,即不存在通过半径方向的对称面。晶体结构的不对称性,或者体现在晶胞结构上,或者体现在整个片晶的结晶结构上。对于非手性高分子,单斜或者三斜晶系的容易出现环带球晶。对于正交晶系,例如聚乙烯,需

要分子链倾斜引入片晶尺度的不对称,以形成环带球晶。对于具有光学活性手性高分子,由于晶胞结构上不存在对称面,容易形成环带球晶。

仅仅片晶扭转还不足以形成环带球晶,只有片晶取向协同扭转的体系才能观察到规整的环带球晶。螺旋位错是片晶协同取向的一个重要机制,通过螺旋位错形成的分叉片晶,在熔体结晶时,具有相近的取向。此外,片晶间的互锁,也可能是相邻片晶取向一致的一个因素^[88]。改变结晶温度,改变薄膜厚度,或者共混其它组分,都可能会影响片晶的协同取向,从而影响环带的规整性。对于环带球晶中片晶扭转的协同性,目前的认识还有待深入。

4 结论和展望

综上所述,聚合物环带球晶有不同的类型,其形成机理也不尽相同。薄膜厚度、折射率和晶体生长方向的周期性变化,都可以导致样品透射光强度的周期性变化,从而观察到环带。扩散控制下的结晶过程、应力作用下的液晶指向矢取向松弛和表面应力松弛导致的片晶扭转,都可能导致周期性的环带结构。要揭示环带球晶的形成机理,不仅要从小偏光形态入手,还要关注片晶形态、片晶相互间的连接方式,以及微观的结晶结构。原位实时观测结晶的动态过程,可以获得静态结构测定难以揭示的新的结构信息,有助于加深对环带球晶形成机理的认识。

经过五十多年的研究,对于聚合物环带球晶形成机理的认识在不断深入,但是仍有如下问题尚未解决:非手性高分子片晶的扭转过程,到底是连续扭转还是不连续的间断扭转,目前还有争论;对于表面应力导致的片晶扭转,表面应力的大小和各向异性分布如何,在实验测定上还有困难;片晶扭转对结晶速率、片晶熔点和材料性能有何影响,还鲜见文献报道。分子结构和结晶条件对非平衡的聚合物片晶结晶结构的影响,动力学因素对表面应力的影响,表面应力对片晶形貌的影响,片晶生长和分叉对片晶协同组织的影响,这些问题还有待深入研究。

作者认为,上述问题的解决,需要更深入地揭示多尺度聚集态结构,包括结晶结构和片晶间的无定形结构,需要发展或者借用新的结构表征手段,例如定量双折射、三维图像重建等;此外,合成结晶速率特别慢的环带球晶样品,采用 AFM 等原位观测片晶的动态生长过程,有助于获得片晶扭转和分叉的信息。进一步地,结合实验观测和结构测定,通过分子模拟或者连续介质力学为桥梁,建立微观结构和宏观形态间的定量关系,有助于揭示环带球晶的结晶机理,必将加深我们对高分子结晶的理解。

致谢:本项目受到国家自然科学基金项目(20334020,20504019,20974060)的资助。生物系陈国强教授提供了多种微生物合成的手性高分子,原子力显微镜实时研究片晶生长过程是和中科院化学所李林研究员、姜勇博士和周建军博士合作完成的,力学分析是和清华大学力学系冯西桥教授、王建山博士合作的结果,在此一并表示感谢。

参考文献:

- [1] 张雪勤,杨琥,王治流,程镭时. 高分子通报, 2006, (2):1~8.
- [2] Lotz B, Cheng S Z D. Polymer, 2005, 46(3):577~610.
- [3] Hutter J L, Bechhoefer J. J Cryst Growth, 2000, 217(3):332~343.
- [4] 金石琦. 晶体光学, 北京:科学出版社, 1995, 187~189.
- [5] Duan Y X, Jiang Y, Jiang S D, Li L, Yan S K, Schultz J M. Macromolecules, 2004, 37(24):9283~9286.
- [6] Duan Y X, Zhang Y, Yan S K, Schultz J M. Polymer, 2005, 46(21):9015~9021.
- [7] Wang Z B, Hu Z J, Chen Y Z, Gong Y M, Huang H Y, He T B. Macromolecules, 2007, 40(12):4381~4385.
- [8] Wang Z B, Alfonso G C, Hu Z J, Zhang J D, He T B. Macromolecules, 2008, 41(20):7584~7595.
- [9] Luo C X, Huang W H, Wang H F, Han Y C. J Chem Phys, 2007, 127(24):244903.
- [10] 陈寿羲,龙程奋,蔡丽英. 高分子通讯, 1981, (6):424~429.
- [11] Chen S X, Jin Y Z, Qian R Y, Cai L Y. Macromol Chem, 1987, 188(11):2713~2719.
- [12] 陈寿羲,金永泽,钱人元,黄勇. 高分子学报, 1991, (4):424~429.
- [13] Chen J, Yang D C. Macromolecules, 2005, 38(8):3371~3379.
- [14] 刘新才,王冬,张万金,杨德才. 高等学校化学学报, 2006, 27(7):1392~1394.
- [15] 徐军,郭宝华,张增民,陈国强,王秀凤. 高等学校化学学报, 2002, 23(6):1216~1218.

- [16] Jiang Y, Zhou J J, Li L, Xu J, Guo B H, Zhang Z M, Wu Q, Chen G Q, Weng L T, Cheung Z L, Chan C M. *Langmuir* 2003, 19(18);7417~7422.
- [17] Fujiwara Y. *J Appl Polym Sci*, 1960, 4(10);10~15.
- [18] Gazzano M, Focarete M L, Riekel C, Ripamonti A, Scandola M. *Macromol Chem Phys*, 2001, 202(8);1405~1409.
- [19] Gazzano M, Focarete M L, Riekel C, Scandola M. *Biomacromolecules*, 2004, 5(2);553~558.
- [20] Nozue Y, Kurita R, Hirano S, Kawasaki N, Ueno S, Iida A, Nishi T, Amemiya Y. *Polymer*, 2003, 44(20);6397~6405.
- [21] Tanaka T, Fujita M, Takeuchi A, Suzuki Y, Uesugi K, Doi Y, Iwata T. *Polymer*, 2005, 46(15);5673~5679.
- [22] Keith H D, Padden F J. *J Polym Sci*, 1959, 39(135);101~123.
- [23] Singfield K L, Hobbs J K, Keller A. *J Cryst Growth*, 1998, 183(4);683~689.
- [24] Maillard D, Prud'homme R E. *Macromolecules*, 2008, 41(5);1705~1712.
- [25] Eppe R, Fischer G W, Stuart H A. *J Polym Sci*, 1959, 34(127);721~740.
- [26] Breedon J E, Jackson J F, Marcinkowski M J, Taylor M E. *J Mater Sci*, 1973, 8(1);143~145.
- [27] Bassett D C, Hodge A M. *Proc R Soc London, Ser A, Mathem Phys Sci*, 1981, 377(1768); 61~71.
- [28] Lustiger A, Lotz B, Duff T S. *J Polym Sci Pol Phys*, 1989, 27(3);561~579.
- [29] Vaughan A S. *J Mater Sci*, 1993, 28(7);1805~1813.
- [30] Beekmans L G M, Hempenius M A, Vancso G J. *Eur Polym J* 2004, 40(5);893~903.
- [31] Jeon K, Krishnamoorti R. *Macromolecules*, 2008, 41(19);7131~7140.
- [32] Bassett D C, Hodge A M. *Polymer*, 1978, 19(4);469~472.
- [33] Ho R M, Ke K Z, Chen M. *Macromolecules*, 2000, 33(20);7529~7537.
- [34] Abo el Maaty M I, Bassett D C. *Polymer*, 2001, 42(11);4957~4963.
- [35] Wang Z B, Li Y, Yang J, Guo Q T, Wu Y, Wu X D, Liu P B, Gu Q. *Macromolecules*, 2010, 43(10);4441~4444.
- [36] Hobbs J K, McMaster T J, Miles M J, Barham P J. *Polymer*, 1998, 39(12);2437~2446.
- [37] Xu J, Guo B H, Zhang Z M, Zhou J J, Jiang Y, Yan S K, Li L, Wu Q, Chen G Q, Schultz J M. *Macromolecules*, 2004, 37(11); 4118~4123.
- [38] Ikehara T, Jinnai H, Kaneko T, Nishioka H, Nishi T. *J Polym Sci Pol Phys*, 2007, 45(9);1122~1125.
- [39] Hobbs J K, Binger D R, Keller A, Barham P J. *J Polym Sci Pol Phys*, 2000, 38(12);1575~1583.
- [40] Point J J. *Bull Acad Roy Belg*, 1955, 41;982.
- [41] Keller A. *J Polym Sci*, 1955, 17(84);291~308.
- [42] Price F P. *J Polym Sci*, 1959, 39(135);139~150.
- [43] Keller A. *J Polym Sci*, 1959, 39(135);151~173.
- [44] Bassett D C, Hodge A M. *Proc R Soc London, Ser A, Mathem Phys Sci*, 1981, 377(1768);25~37.
- [45] Bassett D C, Hodge A M. *Proc R Soc London, Ser A, Mathem Phys Sci*, 1981, 377(1768);39~60.
- [46] Bassett D C. *Philos Trans R Soc London Ser A*, 1994, 348(1688);29~44.
- [47] Patel D, Bassett D C. *Polymer*, 2002, 43(13);3795~3802.
- [48] Abo el Maaty M I, Bassett D C. *Polymer*, 2002, 43(24);6541~6549.
- [49] Toda A, Keller A. *Colloid Polym Sci*, 1993, 271(4);328~342.
- [50] Toda A, Okamura M, Hikosaka M, Nakagawa Y. *Polymer*, 2005, 46(20);8708~8716.
- [51] Briber R M, Khoury F. *J Polym Sci Pol Phys*, 1993, 31(10);1253~1272.
- [52] Lovinger A J, Keith H D. *Macromolecules*, 1996, 29(26);8541~8542.
- [53] Crämer K, Lima M F S, Magonov S N, Hellmann E H, Jacobs M, Hellmann G P. *J Mater Sci*, 1998, 33(9);2305~2312.
- [54] Toda A, Arita T, Hikosaka M. *Polymer*, 2001, 42(5);2223~2233.
- [55] Toda A, Arita T, Hikosaka M, Hobbs J K, Miles M J. *J Macromol Sci B*, 2003, 42(3/4);753~760.
- [56] Keith H D, Padden F J, Russell T P. *Macromolecules*, 1989, 22(2);666~675.
- [57] Li W, Yan R J, Jiang B Z. *Polymer*, 1992, 33(4);889~892.
- [58] Ma D Z, Luo X L, Zhang R Y, Nishi T. *Polymer*, 1996, 37(9);1575~1581.
- [59] Ma D Z, Zhang J B, Wang M Z, Ma J W, Luo X L. *Macromol Chem Phys*, 2001, 202(7);961~966.
- [60] Wang Z, An L, Jiang W, Jiang B, Wang X. *J Polym Sci Pol Phys*, 1999, 37(18);2682~2691.
- [61] 范泽夫, 王霞瑜, 姜勇, 罗艳红, 徐军, 郭宝华, 李林. *中国科学(B辑)*, 2003, 33(1);40~46.
- [62] Nozue Y, Hirano S, Kurita R, Kawasaki N, Ueno S, Iida A, Nishi T, Amemiya Y. *Polymer*, 2004, 45(25);8299~8302.
- [63] Kikuzuki T, Shinohara Y, Nozue Y, Ito K, Amemiya Y. *Polymer*, 2010, 51(4);1632~1638.
- [64] Wang B J, Li C Y, Hanzlicek J, Cheng S Z D, Geil P H, Grebowicz J, Ho R M. *Polymer*, 2001, 42(16);7171~7180.
- [65] Gan Z, Kuwahara K, Abe H, Iwata T, Doi Y. *Polym Degrad Stab*, 2005, 87(1);191~199.

- [66] Chen Y F, Woo E M, Li S H. *Langmuir*, 2008, 24(20):11880~11888.
- [67] Woo E M, Chen Y F. *Polymer*, 2009, 50(19):4706~4717.
- [68] Chen Y F, Woo E M. *Macromol Rapid Commun*, 2009, 30(22):1911~1916.
- [69] Keith H D. *Macromolecules*, 1982, 15(1):114~122.
- [70] Keith H D. *Macromolecules*, 1982, 15(1):122~126.
- [71] Singfield K L, Brown G R. *Macromolecules*, 1995, 28(4):1290~1297.
- [72] Singfield K L, Klass J M, Brown G R. *Macromolecules*, 1995, 28(24):8006~8015.
- [73] Saracovan I, Cox J K, Revol J F, Manley R St J, Brown G R. *Macromolecules*, 1999, 32(3):717~725.
- [74] Ye H M, Wang J S, Tang S, Xu J, Feng X Q, Guo B H, Xie X M, Zhou J J, Li L, Wu Q, Chen G Q. *Macromolecules*, 2010, 43(13):5762~5770.
- [75] Li C Y, Cheng S Z D, Ge J J, Bai F, Zhang J Z, Mann I K, Harris F W, Chien L C, Lotz B. *Phys Rev Lett*, 1999, 83(22):4558~4561.
- [76] Tsuji H, Ikada Y. *Polymer*, 1996, 37(4):595~602.
- [77] Focarete M L, Ceccorulli G, Scandola M, Kowalczyk M. *Macromolecules*, 1998, 31(24):8485~8492.
- [78] Ohkoshi I, Abe H, Doi Y. *Polymer*, 2000, 41(15):5985~92.
- [79] Kim K S, Chin I J, Yoon J S, Choi H J, Lee D C, Lee K H. *J Appl Polym Sci*, 2001, 82(14):3618~3626.
- [80] Xu J, Guo B-H, Zhou J-J, Li L, Wu J, Kowalczyk M. *Polymer*, 2005, 46(21):9176~9185.
- [81] Kikkawa Y, Abe H, Iwata T, Inoue Y, Doi Y. *Biomacromolecules*, 2001, 2(3):940~945.
- [82] Kikkawa Y, Abe H, Fujita M, Iwata T, Inoue Y, Doi Y. *Macromol Chem Phys*, 2003, 204(15):1822~1831.
- [83] Maillard D, Prud'homme R E. *Macromolecules*, 2006, 39(13):4272~4275.
- [84] Ye H-M, Xu J, Guo B-H, Iwata T. *Macromolecules*, 2009, 42(3):694~701.
- [85] Hoffman J D, Lauritzen J I. *J Res NBS*, 1961, 65A:297.
- [86] Okano K. *Jpn J Appl Phys*, 1964, 3:351~353.
- [87] Schultz J M, Kinloch D R. *Polymer*, 1969, 10:271~278.
- [88] Keith H D, Padden F J. *Polymer*, 1984, 25(1):28~42.
- [89] Keith H D, Padden F J, Lotz B, Wittmann J C. *Macromolecules*, 1989, 22(5):2230~2238.
- [90] Keith H D, Padden F J. *Macromolecules*, 1996, 29(24):7776~7786.
- [91] Keith H D, Chen W Y. *Polymer*, 2002, 43(23):6263~6272.
- [92] Schultz J M. *Polymer*, 2003, 44(2):433~441.
- [93] Saracovan I, Keith H D, Manley R St J, Brown G R. *Macromolecules*, 1999, 32(26):8918~8922.
- [94] Owen A G. *Polymer*, 1997, 38(15):3705~3708.
- [95] Hütter M, in 't Veld P J, Rutledge G C. *Polymer*, 2006, 47(15):5494~5504.

Crystallization Mechanism of Polymer Banded Spherulites

XU Jun^{*}, YE Hai-mu, LIU Jin, GUO Bao-hua

(*Institute of Polymer Science & Engineering, Department of Chemical Engineering,
Tsinghua University, Beijing 100084*)

Abstract: Polymer banded spherulites have attracted intensive interest due to their intricate organization in the past half century. Understanding on banding mechanism of polymer spherulites is becoming deeper and deeper, thanks to the great efforts of the researchers. However, there are still some questions unsolved. In this article, an overview of the formation mechanism of polymer banded spherulites is outlined. We will focus on organization of lamellar crystals in the banded spherulites and the drive force for lamellar twisting. Banding mechanism of chiral polyhydroxyalkanoates is summarized. Finally, the remained questions are put forward for future research.

Key words: Banded spherulite; Lamellar crystals; Organization; Lamellar twisting.