

·综述·

高分子结晶理论的新概念与新进展^{*}

温慧颖^{1,2,4} 蒙延峰³ 蒋世春^{1**} 安立佳¹

(¹ 中国科学院长春应用化学研究所高分子物理与化学国家重点实验室 长春 130022)

(² 东北林业大学工程技术学院 哈尔滨 150040) (³ 鲁东大学化学与材料学院 烟台 264025)

(⁴ 中国科学院研究生院 北京 100049)

摘 要 回顾了传统的高分子结晶成核与生长模型,指出了该模型在应用中遇到的一些问题,同时总结了 Strobl 根据近年小角 X 射线散射结果提出的高分子结晶新机理.中介相机理.介绍了 Strobl 等构建的热动力学图解对熔体、中介相和片晶的转变过程,阐述了各相间的平衡转变温度、潜在的转变热以及表面自由能,说明了处于熔体和晶体之间的中介相的热力学性质是理解高分子结晶过程的重要依据.

关键词 高分子结晶, 中介相, 预有序, 片晶

1 高分子结晶传统理论——Lauritzen-Hoffman(LH)理论

相对于小分子而言,高分子很难得到完美的结晶,只能得到部分结晶的结构,因此通常称之为半结晶高分子.高分子结晶一直是高分子物理领域内具有挑战性的基础问题之一.高度缠绕并互相贯通的高分子链段以及高分子的拓扑连通性质,变成一个有序结晶的过程似乎永远也不会完成.然而,这样的高分子不但完成了结晶过程,而且与那些非聚合物系统相比高分子晶体由于分子链的排列和堆积不同拥有众多的形态结构和与众不同的结晶过程.

小分子结晶由成核和生长过程控制.第一步骤是成核过程,当新的胚核尺寸增大到临界值越过成核自由能位垒后,便可以稳定存在并能继续生长.人们把这种尺寸大于某一临界值的胚核称为新相的核心或晶核.下一步骤就是生长过程,在这个过程中不存在明显的位垒.很长时间以来,传统的高分子结晶主导理论由 Lauritzen 和 Hoffman 提出,即 LH 理论^[1~4].该理论是建立在小分子结晶的成核与生长理论基础上的,但是长期以来被用来解释高分子的结晶过程.LH 理论描述高分子的结晶行为时有一个假设.就是认为作为结晶初始态的非晶态是由一种或者多种组分组成的均相

体系.众所周知,一般情况下组成高分子的亚结构单元是折叠链片晶. Hoffman 等将折叠链片晶的形成认为是高聚物分子以链序列的方式从各向同性的熔体中直接附在生长面上的过程,是一个一步过程,并且每个序列长度和片层厚度相当.首先,以上一次形成的光滑晶面为基底先结晶上去一段高分子链段,这一过程类似成核过程,为了区别成核过程称之为次级成核,速率为 i ,该过程是决定晶体生长速率的决定性步骤;然后,沿此所谓的“晶核”向两侧迅速地铺展,速率为 g .在这个模型中,一个主要结论就是得到了稳定的最小片层厚度 $2\sigma/\Delta F$, σ 为折叠链表面能, ΔF 为自由能密度(与过冷度 ΔT 成比例).另一个主要结论就是给出一个简单的生长速率方程 $G \sim \exp(-K/T\Delta T)$, 在这里参数 K 和温度没有关系.经典的成核生长理论认为结晶必须经历先成核而后生长的过程. Hoffman 进一步提出 Regime Transition 模型,如图 1 所示.在 Regime I, 高温段为成核控制过程($g > i$), Regime II, 中温段为成核与生长同时控制的过程, Regime III, 低温段为生长控制过程, 3 个 Regime 区的生长速率存在固定的比例关系.

2 传统理论面临的问题

在分子的结晶研究过程中,逐渐出现了一些经典的成核和生长理论难以解释的现象.作为占据高分子结晶领域的主导理论, LH 理论被许多

^{*} 2007-08-31 收稿, 2007-10-16 修稿. 国家自然科学基金(基金号 50773082, 20574069, 50621302, 20490220)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: scjiang@ciac.jl.cn

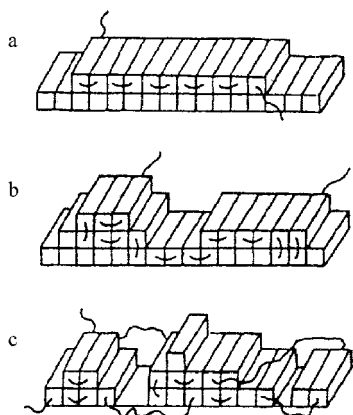


图 1 Schematic of Hoffman's regime transition

- a) Regime I controlled by nucleation process; b) Regime II controlled by nucleation process and growth process simultaneously; c) Regime III controlled by growth process

工作者质疑并且不断改进^[5~7],但是无论怎样争论,都是建立在同一个前提条件下,即认为在成核和结晶尚未开始前系统是均相的.然而越来越多的研究倾向于认为,在晶体形成之前,高分子链进行着有利于晶体形成的构象调整和取向变化,即存在着一个预有序相.这个与传统成核与生长的一步结晶过程的背离可以追溯到奥斯特瓦尔德的阶段定律(Ostwald's "rule of stages")^[8].该定律说明了晶体总是首先形成晶核然后转变为介晶或者结晶的结构,这种转变不同于宏观稳定的晶型改变.该结构是亚稳定性的,具有纳米尺寸的大小.同时,愈来愈多的实验结果也表明了预有序相结构的存在^[9~20]. Kanig 早在 1983 年就通过 TEM 观察 PE 结晶,发现先于结晶片层有预有序相现象的出现^[9,10]. 后来 Tashiro 通过 FTIR 发现归于预有序相——六方相的谱带先于正交晶相结晶的谱带出现,证明了预有序相的存在.随着晶相谱带强度的增加,预有序相——六方相谱带强度同时发生降低^[11]. 最近 Li 等也通过 FTIR 发现剪切的 *i*PP 熔体中存在构象有序现象^[17]. Hsiao 等^[18,19]用同步辐射 SAXS 和 WAXS 同时在线研究 *i*PP 和 PBT 的结晶过程,结果发现 $t_{\text{SAXS}} < t_{\text{WAXS}}$,即在三维有序晶体形成之前,从熔体结晶的系统中已经出现了密度起伏,显示有序层状结构.同时对于 *i*PP 还发现 $t_{\text{IS}} < t_{\text{SAXS}}$,即在这种层状结构出现之前,已检测到长程有序结构. Fukao^[20]等通过对 PET 的介电松弛研究还发现了在结晶之前熔体中存在着分子动力学的变化,同样验证了在晶体形

成之前存在预有序结构.

对于高分子结晶,预有序结构往往被认为是“记忆”(memory)效应.对某些聚合物来说,完全熔融的样品(根据 DSC 和流变数据)仍然可以部分地保留原有的晶体结构,这通过对材料的升温熔融,随后降温并且通过显微镜观察新长出的球晶与原球晶的位置相同的发现可略见一二. Ziabicki^[21]发现从晶态熔融的样品其结晶补偿温度较从非晶态熔融的样品要高,这表明熔融残余的晶体在降温时充当成核剂的作用.这可能是熔融过程中高分子链的慢松弛所产生某种程度的定向有序性,故称之为预有序结构. Kumaraswamy^[22]对 *i*PP 进行熔体剪切,研究结果表明经过剪切诱导的样品结晶速率明显地加快,但是熔体中聚合物链间的定向相互作用并没有随剪切而立即衰减.这表明了剪切可能导致了晶体的预有序结构的产生.

3 高分子结晶理论的新概念

近年来,关于高分子结晶机理的研究得到了越来越广泛的关注.几年前,许多工作者对高分子结晶的新进展,新模型^[23,24]做过系统的介绍,本文着重论述逐渐被越来越多研究者所认同的 Strobl 所提出的关于高分子结晶的新机理——中介相机理.这个机理的提出建立在对结晶高分子小角 X 射线散射的大量研究基础上,它从全新的角度解释高分子熔体结晶过程,不同于传统的成核生长理论. Strobl 等^[24~29]认为,结晶初始态的非晶态是局部有序的,聚合物片晶并不直接从各向同性的熔体中生长出来.在结晶前存在着一个预有序相或预有序结构.认为片晶形成是一个经过中间态的多步过程,如图 2 所示.高分子结晶首先由链序列从熔体到有着介晶性质内结构薄层的侧向生长面的附着开始.层中的密度稍高于熔体密度,但是还远远达不到晶体密度.该薄层通过外延力来稳定,所有的立体缺陷和共聚单元都被形成的侧向生长面所排斥.在该模型中,中介层需要一个最小的厚度值来保持在熔体环境中的稳定性,较高的内流动性使得通过伸直链序列的附着在侧向进行延展并且自发增厚.已有报道表明了熔体中的链段是以束状链的形式参与到晶体中^[29].在中介层增厚的过程中,内流动性大小也不是恒定不变,在生长面上内流动性比较大,并且在中介相增厚过程中内流动性也变小,内流动性的降低导

致了中介层的增厚达到一个临界值. 这时, 薄层进行加固, 向一个更高有序的结构转变, 可以被称作粒状晶层, 由小晶块在平面组合而成. 这个转变过程以一个很简单的方式进行, 并没有跨越很高的活化能位垒. 在粒状晶块合并为片晶的过程中, 也就是内部结构的优化过程, 导致了整个体系 Gibbs 自由能的下降. 最终得到片晶的厚度和小晶块的厚度一致. 因此片层生成过程主要分为 3 个步骤, 首先, 高分子链段先产生一个能结晶的介晶层. 其次, 当达到某一临界值时, 介晶层固化成粒状晶层. 然后, 这种粒状晶层块合并为均相的片晶, 到达稳定状态.

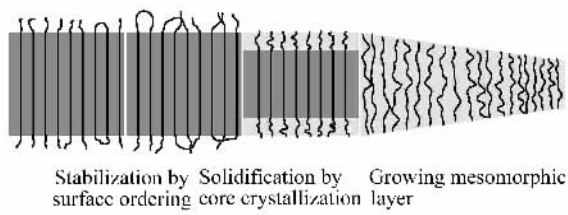


Fig. 2 Multistage model, a possible pathway followed in the growth of polymer crystallites^[26]

Strobl 建立这个模型的主要依据是对迄今为止发现的所有系统中结晶温度 T 对于片晶厚度倒数 d_c^{-1} 的线性关系的研究所发现的结晶线和熔融线的差别. 利用小角 X 射线散射技术对 sPP, PE, PCL 和 iPP 等一系列聚合物等温结晶过程进行研究^[29~31], 发现熔融范围在结晶温度 T_c 和熔点 T_f 之间, 结晶厚度 d_c 无论在等温结晶或者之后的加热过程中均保持不变. 图 3 所示为 sPP 及其共聚物的 T_c 和 T_f 对应于结晶厚度倒数 d_c^{-1} 的关系. d_c^{-1} 和熔融温度 T_f 随着共聚物含量的不同呈现一系列的平行线并且它们符合 Gibbs-Thomson 方程. 这个方程设定了一个条件, 那就是结晶和熔解过程只能通过一个完整序列在侧相晶面的附生和迁移来发生. 随着共聚物含量的增加, 熔融线向低温方向移动. 这与 Gibbs-Thomson 方程表达的熔点下降归因于晶体受限尺寸的理论一致. 同时, 可以发现结晶厚度倒数 d_c^{-1} 和结晶温度 T_c 的关系并没有体现出共聚物含量的效应. 即在给定的结晶温度下, 片层厚度不随共聚物含量的改变而改变. 结晶线的斜率大于熔融线的斜率, 并且相交于限定值 d_c^{-1} . 平衡熔点 T_f^∞ 由熔融线外推 $d_c^{-1} \rightarrow 0$ 得到, T_f^∞ 小于 T_c^∞ . Strobl 发现晶体厚度和长周期会随着结晶温度而发生变化, 但是结晶度在很大

的温度范围内都保持常数, 如图 4 所示. 也就是说, 结晶度对于每个样品来说在一定温度范围内是常数, 随着共聚物的含量升高会有所降低.

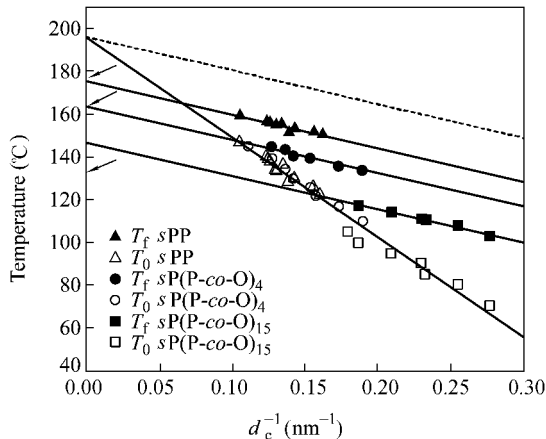


Fig. 3 Relations between the inverse crystallite thickness d_c^{-1} , the crystallization temperature T_c and the melting peak T_f , obtained for the two investigated copolymers sP(P-co-O) (4% and 15% of octen units) and the sPP with 3% meso diads. The dashed line represents the extrapolated $T_f(d_c^{-1})$ dependence of a perfect sPP; The arrows indicate the zero growth rate-limiting temperatures^[31].

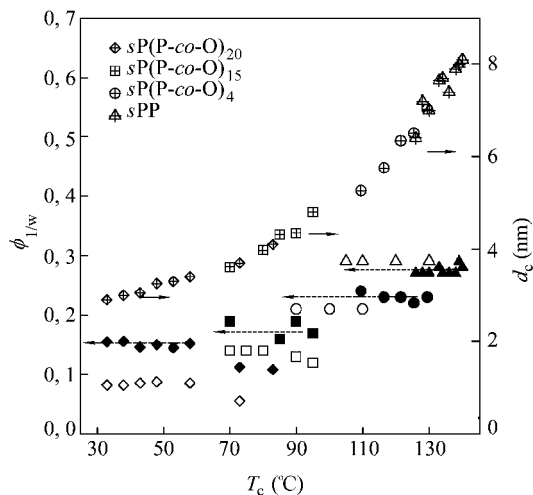


Fig. 4 Crystallinities of sPP and sP(P-co-O)_x after isothermal crystallizations at different T_c 's, weight fraction crystallinity Φ_w derived from the DSC signal (open symbols) and linear crystallinity Φ_l deduced from $K(z)$ (full symbols).

The T_c dependence of d_c is shown for comparison (right-hand axis)^[32].

熔融线是结晶熔点随片晶厚度的变化直线, 表示各向异性结晶和各向同性熔体之间的转变. 结晶线也用相似的方式来解释, 也代表了相转变

的厚度依赖性.那些在结晶温度 T_c 以上马上熔解的晶体结构经历了这种转变.这预示了结晶发展经历了两个步骤,晶体首先以初始形态出现,然后转变为最终的片晶.后者由温度差 $T_f - T_c$ 来提供稳定性,在这个过程中 d_c^{-1} 保持不变. Strobl 及其合作者根据一系列样品的结晶和熔融实验总结了如下的 3 条线如图 5.

结晶线代表了结晶厚度倒数 d_c^{-1} 和结晶温度 T_c 的关系.方程如下:

$$d_c^{-1} = C_c (T_c^\infty - T) \quad (1)$$

重结晶线控制了重结晶过程.方程如下:

$$d_c^{-1} = C_r (T_c^\infty - T) \quad (2)$$

熔融线决定了所有的最终熔点 T_f . 根据 Gibbs-Thomson 方程可以如下所示:

$$d_c^{-1} = C_f (T_f^\infty - T_f) \quad (3)$$

3 条线揭示了高分子结晶相转变温度与片晶厚度之间的关系.结晶线和重结晶线都不随样品化学结构的变化发生改变,也就是说,这两条线不受立构规整性和共聚单元含量的影响.当链中的化学结构无序性高时,熔融线将会向低温移动,但是它的斜率保持不变.图中熔融线和重结晶线的交点用 X_s 表示, X_s 表示重结晶的结束点.假如片晶厚度的初始值大于 X_s 所对应的片晶厚度值,不会发生重结晶,只有熔融.如果片晶厚度的初始值小于 X_s 所对应的片晶厚度值,在熔融发生之前会存在重结晶.在加热过程中,无论在哪里达到重结晶线,片晶厚度的倒数 d_c^{-1} 都沿着重结晶线开始变化,直到温度到达 X_s 所对应的温度值,此时,晶体开始熔解.

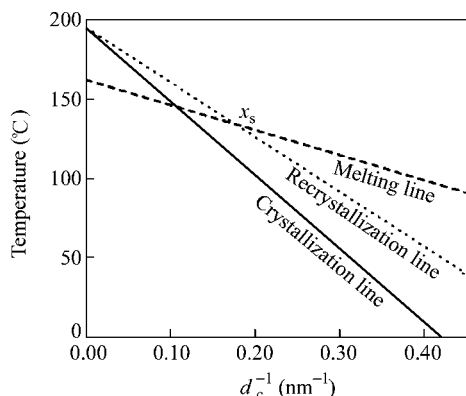


Fig. 5 A general scheme treating crystallization, recrystallization and melting of sPP
Common crystallization line, common recrystallization line, sample dependent melting line (here for sPP-Mitsui) [33]

为了解释图 5 中的 T 和 d_c^{-1} 的线性关系. Strobl 认为,首先,结晶线和熔融线的差别说明了结晶和熔融是由不同的规律控制.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),因而结晶线揭示的相转变不同于熔融线揭示的相转变.熔融线代表的高分子片晶的熔解可以用 Gibbs-Thomson 方程表示,结晶线代表的转变是高分子从中介相到粒状晶相的转变.这也很好地解释了为什么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).在这里,结晶并不是熔融的反向过程,反之亦然.熔融是横向晶面上链序列直接转移到熔体中的过程,而结晶明显是另一条路线.片晶厚度不依赖于分子链的立构规整性或者共聚单元含量而只是依赖于远远不同于平衡熔点的温度 T_c^∞ . 以上种种迹象表明了存在着一个中介相,其结构介于熔体和晶体中间.他们认为高分子结晶首先开始于预有序结构的中介相形成,中介层的增厚导致小晶块在生长面形成,最后小晶块向片晶过渡.这个假设有很多实验观察可以验证 [9,32, 34-42]. Rastogi 等 [34] 通过光学显微镜观察高温高压下 PE 晶体的形成分两个步骤进行,首先形成中介相-六方相,然后自发的增厚转变成为正交晶相. Strobl 以 sPP 为研究对象,从未经过退火晶体形貌发现片层的边缘和表面并不是连续的平面(图 6 上图),而是存在着明显的粒状的亚结构,而经退火后,粒状结构消失而得到均匀平滑的片晶(图 6 下图) [35]. Michler 等对支化聚乙烯片晶的 TEM 研究结果表明聚乙烯的片晶是由一节节的小晶块组成 [36]. Okui 等 [39,40] 曾经观察到过亚结构和平滑的片层结构共存的情况,后来 Mathot [41,42] 等发现乙烯共聚物中非晶单元的会增加会降低稳定微晶的数量,并且尺寸也随之减小最终导致完全的粒状结构产生. Strobl 和其合作者认为对于任何高分子均聚物或者共聚物,在结晶过程中中介相的形成总是晶体生长的第一步,这与最终的结构无关.中介层出现在限定厚度的预取向区域,并且沿着由外延力诱导的生长面伸展增厚形成粒状晶块.之后,粒状晶块合并到片晶中,厚度不变,在这个步骤中由 $T_f - T_c$ 保障了晶体的稳定性.当然他们也发现并不是所有的小晶块在合并过程中都进入到生长片晶中.如果其中的非晶成分具有较高含量

的共聚单元,聚集在小晶块的侧面会导致这种合并发生不容易发生.在这种情况下,一些在温度 T_c 以上的原始小晶块将会再一次熔解,最终系统中会存在大量的粒状形式的晶体.

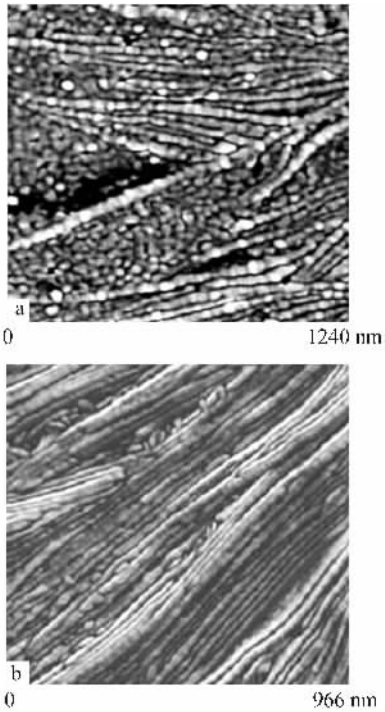


图 6 AFM 相图 of sPP
a) Isothermally crystallized at 135 °C ; b) Subsequently annealed at 150 °C [35]

图 7 描述了中介相能影响结晶过程的热力学条件.示意图中晶相(用 c 表示)的化学势和中介相(m)的化学势分别与熔体(a)的化学势的差可以表示为 Δg_{ac} 和 Δg_{am} .从高温下降到熔体化学势之下的晶相化学势和平衡熔点相交的温度点 T_{ac}^∞ 要大于中介相化学势降到熔体化学势之下的温度点 T_{am}^∞ . T_{mc}^∞ 代表了一个在中介相和晶相之间的一个虚拟转变温度.转变温度 $T_{mc}^\infty > T_{ac}^\infty > T_{am}^\infty$.既然晶体的化学势始终低于中介相的化学势,那么中介相在宏观系统中只能是亚稳定的.然而,对于有着纳米尺寸的较小对象,稳定性就可以反转.较薄的中介层有着具有较低的表面自由能故比具有同样厚度的晶粒有着较低的 Gibbs 自由能.

热力学动力学关联了 3 个转变温度 $T_{am}^\infty, T_{ac}^\infty, T_{mc}^\infty$ 分别对应着热转变 $\Delta h_{ca} = h_a - h_c$ 和 $\Delta h_{ma} = h_a - h_m$.由于 Δg_{am} 和 Δg_{ac} 可以通过热熵变化 $\Delta s_{ma} = s_a - s_m$ 和 $\Delta s_{ca} = s_a - s_c$ 表示.可以如下表示:

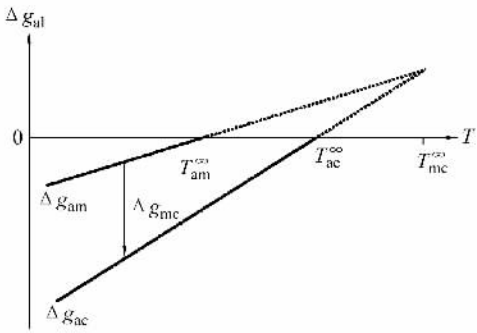
$$(T_{mc}^\infty - T_{ac}^\infty)\Delta s_{ca} = (T_{mc}^\infty - T_{am}^\infty)\Delta s_{ma} \quad (4)$$


Fig. 7 Temperature dependencies of the bulk chemical potentials of the mesomorphic (hexagonal) and the crystalline (orthorhombic) phase
The potentials are referred to the chemical potential of the melt and denoted Δg_{am} and Δg_{ac} respectively [43].

即：

$$\frac{\Delta h_{ma}}{\Delta h_{ca}} \approx \frac{\Delta s_{ma}}{\Delta s_{ca}} = \frac{T_{mc}^\infty - T_{ac}^\infty}{T_{mc}^\infty - T_{am}^\infty} \quad (5)$$

图 8 是热力学动力学示意图,其中有两条没有被共聚物单元或立构整规性影响的结晶线和重结晶线,还有一条熔融线.包含了 4 个不同的相,熔体、中介层(m)、原始晶(c_n)和稳定晶体(c_s).该示意图描绘了 4 个相的稳定范围和转变线.变量依旧是温度和片层厚度倒数.相转变条件分别为 $T_{mc_n}, T_{ac_n}, T_{mc_s}, T_{ac_s}$ 和 T_{am} .需要注意的是图中的交点 X_s 和 X_n ,在 X_n 处中介层、本地晶体和熔体都有着相同的 Gibbs 自有能,在 X_s 处对于稳定晶同样适用. X_s 和 X_n 控制熔融之后等温结晶的实施.为了和实验相一致,可以设计两个步骤.在图中分别表示路线 A 和路线 B.路线 B 通过高温结晶来实现,在开始点,标记为 1,这时,分子链开始从熔体中以较小的厚度粘附在中介层的横向面上.这个层开始自发的增厚直到达到一个转变线 T_{mc_n} ,由此达到了另一个点 2,同时本地晶体开始快速增长.随后的稳定过程使它们达到了一个较低的自由能状态.加热时晶粒保持稳定直至上升到与晶体融化相联系的 T_{ac_s} .路线 A 即所谓的低温结晶,开始是一样的,链序列粘附到自发增厚的中介层上,然后,一旦到达 T_{mc_n} ,本地晶开始形成随后稳定.当开始加热稳定晶体的时候,开始时刻他们保持住他们的结构.继续加热,发现 T_{mc_s} 转变线先于熔融线达到,也就是意味着与路线 B 直接熔融不同而先会经历中介相的结构.进一步的加

热会使中介相持续的重结晶(图 83a 至 83b). 最后到达相交点 X_s , 这时晶体开始熔解.

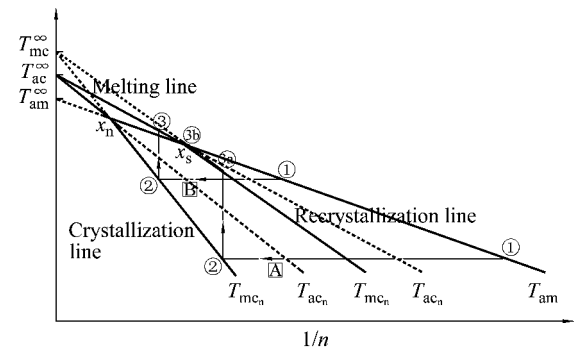


Fig. 8 $(T/n - 1)$ -phase diagram for polymer layers in a melt (“a”) dealing with 3 phases: mesomorphic “m”, native crystalline “ c_n ” and stabilized crystalline “ c_s ”. Two pathways for an isothermal crystallization followed by heating, A (low crystallization temperatures) and B (high crystallization temperatures); The experimental “crystallization line” is identical with T_{mc_n} , the “melting line” is identical with T_{ac_s} , the “recrystallization line” is to be identified with T_{mc_s} [43].

根据 Scherrer 方程, 片晶的亚结构-小晶块的直径可以由 WAXS 的衍射线宽来得到, 如图 9 所示. 可以看到不同的 sPP 及其共聚物的所有 $D_{200}^{-1}(T)$ 处在一条共同线上, 这如同 sPP 结晶线一样延伸出去终止于 $T_c = 195^\circ$. 同时, 对结晶过程进一步研究发现, 温度控制的结晶过程的特征时间符合定律 $\Delta \lg \tau \propto \Delta T$, τ 表示特征时间, 例如到达最终结晶度一半所需要的时间. τ 随着温度变化的关系可以理解成为晶体的生长也是如同成核步骤一样与一个活化位垒有关. 由实验研究得到球晶生长速率对温度的依赖性的关系可以利用方程 (6) 表示.

$$u = u_0 \exp - \frac{T_A}{T - T_V} \cdot \exp - \frac{T_G}{T_{zero} - T} \quad (6)$$

在实验的温度范围内起到决定作用的是第二个指数因子. Strobl 利用中介相模型对方程 (6) 中第二个指数因子由温度决定的活化位垒的本质加以研究, 并且回答了零生长速率 T_{zero} 的表示意义. 图 2 的多步模型包含了如下几个活化位垒, 首先, 链序列往中介层生长面上粘附过程应该是占主导的, 有的实验结果支持这个假设. 在序列生成前的熔体是线团状态, 为了粘附就需要一个活化过程来使之转变成全面伸直的形态. 中介层和晶体不同之处是容许构象的变化. 这个伸直长度最少要达到中介层的初始厚度值. 序列中单体的数量 n^* ,

由下面的公式来决定.

$$n^* = \frac{2\sigma_{am} T_{am}^\infty}{\Delta h_{ma}} \frac{1}{T_{am}^\infty - T} \quad (7)$$

因为链的伸直导致了与链序列长度有关的熵的降低, 由此需要引入了一个熵活化位垒:

$$- \frac{\Delta S}{k} \propto n^* \quad (8)$$

位垒转变发生的概率如下:

$$\exp \frac{\Delta S}{k} = \exp - \frac{\text{Const}}{T_{am}^\infty - T} \quad (9)$$

假如 T_{zero} 与 T_{am}^∞ 一致, 这和方程 (6) 的实验结果一致. 因此, 到达 T_{am}^∞ 的距离就是控制高温区高分子结晶生长速率的因素.

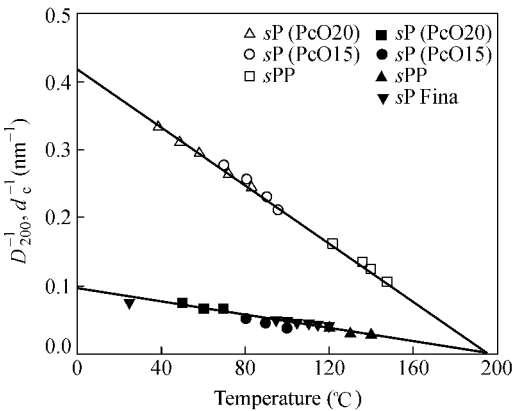


Fig. 9 Different samples of sPP (sPP, sP(P-co-O)_x and the commercial Fina sPP) crystallized at various temperatures T_c : crystallization line d_c^{-1} versus T_c determined by SAXS (from Ref [32]) and lateral coherence lengths D_{200} derived from the line width of the 200 reflection (filled symbols) [44]

4 结语

近年来关于高分子结晶机理的争论成为热点, 逐渐出现了传统的成核和生长模型不能解释的一些现象. Strobl 借助于一些新的仪器和手段, 得到了有关高分子结晶的一些新结果, 并且提出了高分子结晶的新模型. 虽然 Strobl 所提出的中介相的高分子结晶模型还没有被人们广泛地接受, 但是其对于传统高分子结晶理论的挑战有目共睹. 目前, Strobl 提出的中介相模型引起了新的热点和讨论, 对高分子结晶理论和现代高分子物理的发展产生了很大影响. 在 Strobl 提出的中介相新模型的基础上, Sirota 讨论了片层的粒状结构就是瞬时中介层的“手印”, 其不断增厚逐渐达到高密度状态, 而中介相的低界面能就是由于低密

度产生^[45].最近又有人讨论了中介相形成高分子的两种模型-低温结晶和高温结晶来讨论中介相在 高分子结晶过程中的作用^[46].他们提出,只有低温结晶才符合奥斯特瓦尔德的阶段定律定律 (Ostwald's rule).Cho 等认为存在一个中间层介于结晶和熔融体之间,并且导致了最后的结晶有序.通过重结晶进一步证明了中介相在结晶过程中的重要作用^[47].我们工作组在对 sPP 剪切结晶的

SAXS 的研究过程中发现,在微晶尺度上和片晶尺度上的取向程度有着很大的差别,我们认为这是中介相的作用导致,中介层在剪切的作用下取向使得片晶尺度上的取向相对明显^[48].在目前高分子结晶的研究阶段,认为高分子结晶是一个存在中介亚稳定性相的多步骤过程是一个全新的尝试,它从全新的角度阐释了高分子结晶过程.

REFERENCES

1 Hoffman J D,Lauritzen J I Jr. J Res Natl Bur Stand,1961,65A 297 ~ 336

2 Hoffmann J D,Davis G T,Lauritzen J I. In ˆHannay N B,ed. Treatise on Solid State Chemistry. New York ˆPlenum Press,1976. Vol. 3,497 ~ 614

3 Hoffman J D. Polymer,1983,24 3 ~ 26

4 Hoffman J D,Miller R L. Polymer,1997,38 3151 ~ 3212

5 Armistead K,Goldbeck-Wood H. Adv Polym Sci,1992,100 219 ~ 312

6 Point J J,Dosi re M. Polymer,1989,30 2292 ~ 2296

7 Sadler D M. Nature,1987,326 174 ~ 177

8 Ostwald W Z. Phys Chem Leipzig,1900,34 495 ~ 499

9 Kanig G. Colloid Polym Sci,1983,261 373 ~ 374

10 Kanig G. Colloid Polym Sci,1991,269 1118 ~ 1125

11 Tashiro K,Sasaki S,Gose N,Kobayashi M. Polymer J,1998,30 485 ~ 491

12 Okada T,Saito H,Inoue T. Macromolecules,1992,25 1908 ~ 1911

13 Imai M,Mori K,Mizukami T,Kaji K,Kanaya T. Polymer,1992,33 4457 ~ 4462

14 Olmsted P D,Poon W C K,McLeish T C B,Terrill T C B,Ryan A J. Phys Rev Lett,1998,81 373 ~ 376

15 Pogodina N V,Siddiquee S K, Van Egmond, J W, Winter H H. Macromolecules,1999,32 1167 ~ 1177

16 Imai M,Kaji K,Kanaya T,Sakai Y. Phys Rev B,1995,52 12696 ~ 12704

17 An H N,Zhao B J, Ma Z,Shao C G,Wang X,Fang Y P,Li L B,Li Z M. Macromolecules,2007,40 4740 ~ 4743

18 Hsiao B S,Wang Z G,Yeh F J,Gao Y,Sheth K C. Polymer,1999,40 3515 ~ 3524

19 Wang Z G,Hsiao B S. Macromolecules,2000,33 978 ~ 989

20 Fukao K,Miyamoto Y. Phys Rev Lett,1997,79,4613 ~ 4616

21 Ziabicki A,Alfonso G C. Colloid Polym Sci,1994,272 1027 ~ 1042

22 Kumaraswamy G,Issaian A M,Kornfield J A. Macromolecules,1999,32 7537 ~ 7547

23 Gao X L,Fu Q, Strobl G. Polymer Bulletin,2003,1 25 ~ 33

24 Strobl G. Progress in Polymer Science,2006,31 398 ~ 442

25 Strobl G. The Physics of Polymers ˆConcepts for Understanding Their Structures and Behaviors. Berlin Heidelberg ˆSpringer-Verlag,2007. Chapter 5

26 Strobl G,Cho T Y. Eur Phys J E,2007,23 55 ~ 65

27 Strobl G. Euro Phys J E,2000,3 165 ~ 183

28 Fu Q,Heck B,Strobl G,Thomann Y. Macromolecules,2001,34 2502 ~ 2511

29 Graf R,Heuer A,Spiess H W. Phys Rev Lett,1998,80 5738 ~ 5741

30 Iijima M,Strobl G. Macromolecules,2000,33 5204 ~ 5214

31 Hauser G,Schmidtke J,Strobl G. Macromolecules,1998,31 6250 ~ 6258

32 Heck B,Hugel T,Iijima M,Sadiku E,Strobl G. New Journal of Physics,1999,1 17.1 ~ 17.15

33 Heck B,Siegenf hr,Strobl G,Thomann R. Polymer,2007,48,1352 ~ 1359

34 Rastogi S,Hikosaka M,Kawabata H,Keller A. Macromolecules,1991,24 6384 ~ 6391

35 Hugel T,Strobl G,Thomann R. Acta Polym,1999,50 214 ~ 218

36 Michler G H. Kunststoff-Mikromechanik ˆMorphologie,Deformations- und Bruchmechanismen von Polymerwerkstoffen. Munich ˆCarl Hanser,1992. 187 ~ 191

37 Magonov S,Godovsky Y. American Laboratory,1999,31 55 ~ 58

38 Loos J,Thune P C,Niemantsverdriet J W,Lemstra P J. Macromolecules,1999,32 8910 ~ 8913

- 39 Okui N, Kawai T. *Makromol Chem*, 1972, 154: 161 ~ 176
- 40 Bassett D C, Patel D. *Polymer*, 1994, 35: 1855 ~ 1862
- 41 Minick J, Moet A, Hiltner A, Baer E, Chum S P. *J Appl Polym Sci*, 1995, 58: 1371 ~ 1379
- 42 Mathot V B F, Scherrenberg R L, Pijpers T F J. *Polymer*, 1998, 39: 4541 ~ 4559
- 43 Strobl G. *Eur Phys J E*, 2005, 18, 295 ~ 309
- 44 Hippler T, Jiang S, Strobl G. *Macromolecules*, 2005, 38: 9396 ~ 9397
- 45 Sirota E B. *Macromolecules*, 2007, 40: 1043 ~ 1048
- 46 Fernández-Blázquez J P, Pérez-Manzano J, Bello A, Pérez E. *Macromolecules*, 2007, 40: 1775 ~ 1778
- 47 Cho T, Heck B, Strobl G. *Chinese J Polym Sci*, 2007, 25(1): 83 ~ 94
- 48 Wen H Y, Jiang S C, Men Y F, Okuda H, An L J. *Chinese J Polym Sci*, 2008, (2): 153 ~ 160

THE NEW CONCEPTS AND NEW DEVELOPMENTS IN HTE THEORY OF POLYMER CRYSTALLIZATION

WEN Huiying^{1,2,4}, MENG Yanfeng³, JIANG Shichun¹, AN Lijia¹

(¹ *State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022*)

(² *College of Engineering and Technology, Northeast Forestry University, Harbin 150040*)

(³ *School of Chemistry & Material Science, Ludong University, Yantai 264025*)

(⁴ *Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049*)

Abstract Recently a debate about the initial crystallization process which has not been the hotspot for a long time since the theory proposed by Hoffman-Lauritzen (LH) dominated the field arose again. For a long time the Hoffman-Lauritzen model was always confronted by criticism, and some of the points were taken up and led to modifications, but the foundation remained unchanged which deemed that before the nucleation and crystallization the system was uniform. In this article the classical nucleation and growth theory of polymer crystallization was reviewed, and the confusion of the explanations to the polymer crystallization phenomenon was pointed out. LH theory assumes that the growth of lamellae is by the direct attachment of chain sequences from the melt onto smooth lateral sides. Whereas, more and more experimental results show that before the crystallite appears polymer chains go through conformation adjustment and orientation transformation which favor the formation of crystallites, *i. e.* a preordering structure exists before or at the early stage of polymer crystallization. This is a deviation from the simple process of nucleation and growth at the early stages of melt crystallization which can be gone back to Ostwald's "rule of stages". Strobl's multi-step crystallization mechanism based on recent SAXS results was summarized in the paper. The theory assumes for the formation of polymer crystallites, a passage through a transient mesomorphic phase. It is proposed that the initial step is always the creation of a mesomorphic layer which starts with an attachment of chain sequences from the melt onto a growth face of a mesomorphic layer with minimum thickness and spontaneously thickens, up to a 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 and this granular substructure is observed for many semicrystalline polymers. Crystallization of polymers is controlled by many factors which comprise of the variation of the main structural parameters such as lamellar thickness, long spacing, crystallinity with the crystallization temperature, the structural changes during recrystallization processes and the temperature dependence of growth rates *etc.* To expatiate upon the transforming process among melting, mesophase and lamellae a thermodynamics scheme was introduced. Many experiments indicate the existence of mesophase, and the thermodynamic framework by Strobl is generally feasible for many situations. Indeed, it is the interference of mesophase which generally dominates polymer crystallization by the selection of the lamellar thickness. Sirota argued that the granular structure of the lamellae was itself a fingerprint of the transient mesophase into which a lamella

originally grew, and it was then converted to the higher-density stable form, and the lower interfacial energy of the mesophases is connected with their lower density. Based on Strobl's suggestion two crystallization modes of mesophase forming polymers have been offered which were partitioned by crystallization rates and only the second case by high rates was deemed to apply to the Ostwald's rule of stages. In conclusion, it is very important to newly understand the polymer crystallization process for the thermodynamical properties of the mesophase between melting and crystallite.

Keywords Polymer crystallization, Mesophase, Precursor Structure, Lamellae