

中国科学技术大学
博士学位论文



基于同步辐射显微技术
原位研究高分子球晶的生长前端

作者姓名： 丛远华
学科专业： 同步辐射及其应用
导师姓名： 李良彬 教授
完成时间： 二〇一二年五月八日



University of Science and Technology of China
A dissertation for doctor's degree



**Studing growth front
of polymer spherulite with in-situ
synchrotron radiation
micro-analyzing techniques**

Author's Name: Yuanhua Cong
Speciality: Synchrotron radiation and application
Supervisor: Prof. Liangbin Li
Finished time: May. 8th, 2012

中国科学技术大学学位论文原创性声明

本人声明所呈交的学位论文,是本人在导师指导下进行研究工作所取得的成果。除已特别加以标注和致谢的地方外,论文中不包含任何他人已经发表或撰写过的研究成果。与我一同工作的同志对本研究所做的贡献均已在论文中作了明确的说明。

作者签名: 丛远华

签字日期: 2012.6.3

中国科学技术大学学位论文授权使用声明

作为申请学位的条件之一,学位论文著作权拥有者授权中国科学技术大学拥有学位论文的部分使用权,即:学校有权按有关规定向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版,允许论文被查阅和借阅,可以将学位论文编入《中国学位论文全文数据库》等有关数据库进行检索,可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。本人提交的电子文档的内容和纸质论文的内容相一致。保密的学位论文在解密后也遵守此规定。

公开 保密 (____年)

作者签名: 丛远华

导师签名: 李良彬

签字日期: 2012.6.3

签字日期: 2012.6.3

摘 要

“预有序是否存在？”这一极富有争议性的科学难题不仅仅存在于高分子体系，在其他凝聚态体系如胶体、液晶中也同样存在。完美的晶体包含了分子内有序以及分子间有序（取向有序和位置有序）。如果预有序存在，可以预见的是：预有序结构将会包含了其中的一到两种有序。在针对诱导期的相关研究中，小角 X 射线散射，傅里叶红外光谱等实验结果显示在结晶开始之前的诱导期内，分子链已开始损失部分构象熵，首先形成分子内有序，进而分子间耦合形成分子间有序。如果从无序到有序存在预有序过程。那么从逻辑上讲，在晶体生长的前端，分子链从无序到形成规整的晶体排列也会存在预有序。如果能确定晶体的生长前端的位置，我们便可以预知预有序发生的地点（假如预有序存在的话）。此时结合微区分析的技术特点，便可直接确定生长前端的分子图像，直接回答：“预有序是否存在？”这一长期困扰科学界的难题。

基于以上分析思路，我们以生长中的等规聚丙烯球晶为模型体系，利用微焦点 X 射线衍射以及显微红外谱学成像作为研究手段，获得生长中的等规聚丙烯球晶样品的晶体以及构象有序的空间分布，描绘出球晶的生长前端的分子图像，直接回答了“预有序是否存在？”这一科学难题。主要的研究工作及结论如下：

- (1) 建立和发展同步辐射显微红外与微聚焦 X 射线衍射的原位研究高分子晶体生长的方法学；
- (2) 以等规聚丙烯为模型体系，利用微聚焦 X 射线衍射确定了生长中球晶的真实边界。在获得了真实边界信息的基础上，利用显微红外成像研究了生长前端的分子有序行为。实验结果显示：在晶体生长前端，存在构象有序链段。偏振红外成像进一步证明构象有序链段存在取向有序的特点，基于此，发现了晶体生长前端预有序存在的直接证据，并描绘出预有序的分子图像。
- (3) 球晶的生长包含两种晶体生长前端，一种是撑起球晶框架的 dominant 片晶的生长前端，另一中是框架内填充过程的 subsidiary 片晶的生长前端，我们基于显微红外成像结果，通过定量化计算，发现在 subsidiary 片晶的生长前端也存在预有序行为。
- (4) 流动场诱导结晶，长久以来存在一科学难题：宏观外场参数与分子链所感受的外场应力之间存在错位。换言之，即无法将外场功定量准确地耦合到单根分子链上。这一错位直接导致了无法实现定量模型的建立。针对该难题，区别于宏观的流动场加载方式，本论文设计了双结晶性两嵌段共聚物左旋聚乳酸-*b*-氧化乙烯嵌段共聚物(PLLA-*b*-PEO)模型体系，通过 PLLA

来对共价键连接的另一端的 PEO 施加均匀的单分子力拉伸作用。借此从分子尺度研究了拉伸诱导结晶行为。

本论文的主要创新点如下：

- (1) 建立和发展原位同步辐射显微技术研究高分子晶体生长的方法学；
- (2) 描绘出高分子球晶的生长过程的分子图像，回答“晶体生长前端，预有序是否存在？”这一科学问题。
- (3) 在凝聚态体系中，发展了单分子力学拉伸诱导结晶的方法学，通过准静态的拉伸过程，首次将外场参数（应变）定量化的耦合到每根分子链上，在分子尺度研究了拉伸诱导高分子结晶的行为。

关键词：高分子预有序，高分子球晶，显微红外成像，微焦点X射线衍射

ABSTRACT

Whether pre-ordering exists is a crucial fundamental question about polymer crystallization, which is also a big challenge in condensed matter physics. Ideal crystal requires both intramolecular and intermolecular long range ordering (orientational and position ordering), while preordering structures contain one or two of them in which intrachain conformational ordering seems to be essential. In the induction period, conformational ordering has indeed been observed before the occurrence of crystallization. It is natural to conjecture that conformational ordering should also take place at the growth front of crystal. If the location of growth front is targeted, the position where preordering occurs would be predicted. Additionally, with the combination of micro-analyzing techniques, we could get involved into the question whether preordering exists or not.

Aimed to answer it, in this thesis, a series of in-situ micro-analyzing techniques were employed to study the growth front of isotactic polypropylene (iPP) spherulite, especially the region outside the boundary observed with optic microscope (B_{OM}). With the combination of micro-beam X-ray diffraction and micro IR imaging, we find the direct evidences to prove that a pre-ordering layer occurs at the growth front of iPP spherulite. The existence of this growth front layer with a thickness of 30 μm provides us a new physical picture to understand polymer crystallization. The major work and conclusion are listed as follows:

(1) A series of methodologies for studying polymer crystallization with in-situ micro IR imaging and micro-beam X-ray diffraction were developed based on synchrotron radiation source.

(2) Real growth boundary of growing iPP spherulite was firstly determined by in-situ micro beam X-ray diffraction. The growth front of dominant lamellae was checked by micro IR imaging. The IR data indicates that a layer of conformational ordering segments exist at the growth front, whose thickness is 30 μm . Polarized IR imaging data further demonstrate that these conformational ordered segments are organized perpendicular to the growth direction of growing spherulite. All of these evidences provide preordering exists at the growth front.

(3) The growth front of subsidiary lamellae was also checked by micro IR imaging. Quantitative calculation results reveal that pre-ordering exists at the growth front of subsidiary lamellae. Accordingly, a new physical picture of growing

spherulite is proposed.

(4) Flow induced crystallization is a long standing non-equilibrium thermodynamic challenge in physics. An obstacle on solving this challenge is how to correlate macroscopic external field to single molecular conformation or strain. Herein, we devise a single molecular force generating method in a condensed system, which is possible to give molecular strain and allows us to correlate molecular strain with stretch-enhanced nucleation quantitatively. This single molecular force “generator” is constituted by a symmetric poly(L-lactide)-b-poly(ethylene oxide) (PLLA-b-PEO) diblock copolymer. In-situ SAXS and DSC measurements reveal that the increase of force and strain on each PEO block promotes the nucleation of PEO crystal. The free energy of the stretched PEO chain, calculated with the brush model, is incorporated into the classical nucleation theory, which accounts the major acceleration of nucleation rate. This single molecular force generating approach with direct correlation between molecular strain and nucleation rate is an effective tool toward the establishment of molecular theory of flow induced crystallization.

Therefore, the main innovations of the present research work are listed as follows:

(1) A series of methodologies for studying polymer crystallization with in-situ micro IR imaging and micro-beam X-ray diffraction are developed based on synchrotron radiation source.

(2) The controversy question whether preordering exists at the growth front is answered. And a related physical picture of growing spherulite is also proposed.

(3) A single molecular force generating method is devised in a condensed system, which is possible to give molecular strain and allows us to correlate molecular strain with stretch-enhanced nucleation quantitatively.

Keywords: preordering, spherulite, micro IR imaging, micro-beam X-ray diffraction

目录

第一章 绪论(高分子结晶的研究现状).....	1
1.1 引言.....	1
1.2 结晶理论的基础.....	2
1.2.1 晶体模型.....	2
1.2.2 平衡态热力学.....	3
1.2.3 Turnbull 和 Fisher 的小分子经典成核理论.....	5
1.3 Lauritzen-Hoffman 结晶理论.....	6
1.3.1 LH 理论的物理图像.....	6
1.3.2 LH 理论中的链段的沉积过程.....	7
1.3.3 LH 理论中的三个生长区域(growth regimes).....	8
1.4 SG 粗糙表面生长模型.....	10
1.5 旋节相分离辅助成核模型.....	11
1.5.1 Olmsted 等人提出的普适性温度—归一化密度相图.....	11
1.5.2 Kaji 等人提出的旋节相分离辅助成核模型.....	12
1.6 多步生长模型.....	14
1.6.1 多步生长模型的分子图像.....	15
1.6.2 实验证据.....	16
1.7 Muthukumar 的晶体生长前端熵垒模型.....	20
1.8 其他成核理论.....	21
1.9 静态条件下, 高分子结晶的问题和挑战.....	22
1.9.1 结晶是否从无规线团开始?	22
1.9.2 折叠链模型是否正确?	23
1.9.3 预有序是否存在?	23
1.10 本论文的研究内容和意义.....	24
1.12 参考文献.....	26
第二章 发展同步辐射显微成像技术原位研究高分子结晶的方法学	33
2.1 前言.....	33

2.2 研究内容	36
2.2.1 研制与同步辐射显微红外、微焦点 X 射线衍射技术联用的微型加热装置	36
2.2.2 同步辐射显微红外、微焦点 X 射线衍射数据处理	37
2.3 研究结果	37
2.3.1 研制配合同步辐射显微红外、微束 X 射线衍射装置使用的微型热台	37
2.3.2 等规聚丙烯球晶原位生长实验	39
2.3.3 数据处理	40
2.3.3.1 使用 FPA 成像	40
2.3.3.2 Mapping 成像	40
2.3.3.3 针对高分子球晶体系发展方位角积分程序	41
2.4 本章总结	41
2.5 参考文献	43
第三章 高分子球晶生长前端的构象有序行为	45
3.1 前言	45
3.2 实验部分	46
3.2.1 实验原料	46
3.2.2 样品制备	46
3.2.3 仪器设备	46
3.2.4 实验过程	47
3.3 实验结果	47
3.3.1 球晶的真正生长边界的确定	47
3.3.2 球晶生长前端的构象有序的空间分布	49
3.3.3 球晶生长前端的构象有序链段的取向信息	50
3.3.4 球晶生长前端的构象有序层的径向生长速率以及构象有序层厚度与温度的依赖关系	52
3.4 实验讨论	52
3.5 本章总结	54
3.6 参考文献	54
第四章 等规聚丙烯生长中球晶内部的构象有序行为	59
4.1 前言	59
4.2 实验部分	60
4.2.1 实验原料	60

4.2.2 样品制备	60
4.2.3 仪器设备	60
4.2.4 实验过程	60
4.3 实验结果	61
4.3.1 等规聚丙烯生长中球晶的原位成像	61
4.3.2 等规聚丙烯球晶在 142 °C 的生长动力学过程	62
4.3.3 等规聚丙烯生长中球晶内部的预有序含量的定量计算	63
4.3.4 142 °C 等温结晶过程中, 等规聚丙烯球晶内的预有序含量分布随时间的演化过程	64
4.3.5 等规聚丙烯球晶中心区域的预有序含量与等温结晶温度的依赖关系	65
4.4 讨论	66
4.5 本章小节	67
4.6 参考文献	68
第五章 通过单分子力学机理研究拉伸诱导结晶	75
5.1 前言	75
5.2 实验部分	76
5.2.1 实验材料	76
5.2.2 实验仪器	76
5.2.3 实验过程	77
5.3 实验结果与讨论	77
5.3.1 PEO 分子链的应变与 PLLA 等温结晶温度的依赖关系	77
5.3.2 PEO 等温结晶动力学过程	78
5.3.3 PEO 非等温结晶动力学过程	79
5.3.4 定量拟合与讨论	80
5.4 本章总结	81
5.5 参考文献	82
附录——第六章 一种简易的界面反应方法制备壁厚可调控的磁性中空纳米球	87
6.1 前言	87
6.2 实验部分	88
6.2.1 实验材料	88
6.2.2 磁性中空纳米球制备过程	89

6.2.3 实验表征.....	89
6.3 结果与讨论.....	90
6.3.1 磁性中空球的合成和表征.....	90
6.3.2 控制壳层的厚度.....	90
6.3.3 磁性研究.....	94
6.3.4 中空结构的形成机理.....	94
6.4 本章小结.....	96
6.5 参考文献.....	96
致谢.....	101
攻读学位期间发表的学术论文与取得的其他研究成果.....	103

第一章 绪论（高分子结晶的研究现状）

1.1 引言

人类的文明起源于漫长的石器时代，迈过数千年的铜器和铁器时代，如今跨进了飞速发展的高分子时代。高分子，这一被誉为二十世纪最伟大发明，广泛的出现在民用、军事、航天等各领域。由于高分子材料拥有易于成型加工、比强度高特点，在很多领域，它逐步取代了传统金属和非金属材料[1-4]。高分子材料改变了人类的生活。各式的塑料、橡胶、天然或合成高分子纤维让我们有了华美的服饰、舒适的家居、便捷的交通……对于高分子材料，全球年使用 2.3 亿吨，其中三分之二为可结晶性的。调控结晶性高分子的结晶过程可以影响高分子的晶型和晶体形态，进而决定了制品最终的热学、光电、机械等性能。而针对高分子结晶开展的研究为改进加工成型工艺、控制并提高制品的最终性能提供了可靠的科学依据。同时，高分子结晶是一种重要的相变过程，是凝聚态物理中的基础研究课题之一。因此高分子的结晶成为科学界和工业界所广泛关注的研究热点[5-8]。

高分子结晶，其物理实质为在热力学驱动下的液固相转变。所以，高分子结晶的相关理论发展，绝大多数借鉴了小分子结晶的成型的研究方式或者成熟的理论基础。但是与小分子结晶不同，因为高分子具有长链结构，通过共价键连接的重复单元在参与晶格排列时，高分子链“牵一发而动全身”。这样的长链化学结构特性注定了高分子具有更为复杂、奇妙的结晶过程，因此吸引了众多科学工作者的关注和兴趣，但同样也给研究者带来了极大的挑战。从 20 世纪 30 年代，Abitz, Gerngross 和 Herman[9]提出高分子结晶的纒状微束模型（如图 1.1a）开始，高分子结晶领域的科学家一直致力于清晰的描绘高分子结晶的分子图像，进一步发展相关的分子理论。1957 年 Keller, Till 和 Fisher [10-13]分别独立观察到了高分子单晶，由此推断出长链折叠的概念（如图 1.1b）。1961 年，Lauritzen 与 Hoffman 发展了相应的生长理论雏形[14,15]。近年来，随着同步辐射 X 射线散射技术、原子力显微镜技术等新技术的发展，旋节分解辅助成核（spinodal-assisted nucleation）模型[16-22]和多步成核模型（multiple stage growth）[23,24]也相应的提出。但是，目前为止，对利用加工条件调控高分子材料的结晶及最终性能的研究工作仍处于探索阶段，其根本原因之一是缺乏一个完善的高分子结晶的分子机理。多达 1.5 亿吨的结晶性高分子材料绝大多数仅仅用于满足简单的日常生活需要。但针对具有高性能的高分子高端产品的开发、利用还处于相对初级的阶段，其根本原因之一也是高分子结晶的理论基础不够完善。而缺乏直接、有效的手段

跟踪高分子结晶过程直接制约高分子基础研究[14-16,23-29]。

本章中,首先简要的介绍高分子结晶理论的基础,而后简单的介绍描述高分子结晶的动力学过程的 LH 理论,接下来几个小节,再简单地介绍近 20 年所提出的新的模型。

1.2 高分子结晶理论的基础

1.2.1 晶体模型

随着人们对高分子结晶的认识的深入,在实验基础上,发展各自的高分子结晶的模型,企图解释所观察到的各种实验现象。但是由于研究设备的限制,这些模型或多或少具有片面性,不同的观点之间的争论仍在进行,尚无定论。下面介绍几种主要的结晶模型。

当高分子学者逐步接受了高分子的长链这种物理图像后,X 射线衍射也引入高分子的研究领域。相关的研究结果证实了不完善的晶体结构的存在。打破了关于高分子无规线团杂乱无章的聚集态概念。20 世纪 30 年代, Abitz, Gemgross 和 Herman 等人提出了纒束状模型[9]。如图 1.1a 所示,模型认为,单根分子链会横穿多个晶体。在晶区内,多根分子链并行排列形成规整的晶体结构;在非晶区内,分子链无序排列。这些晶体扮演着物理交联点的角色。纒束状模型可以解释一些实验现象,比如:高聚物的宏观密度比晶胞密度小。在当时,纒束状模型被研究者广泛接受,并沿用了很长时间。

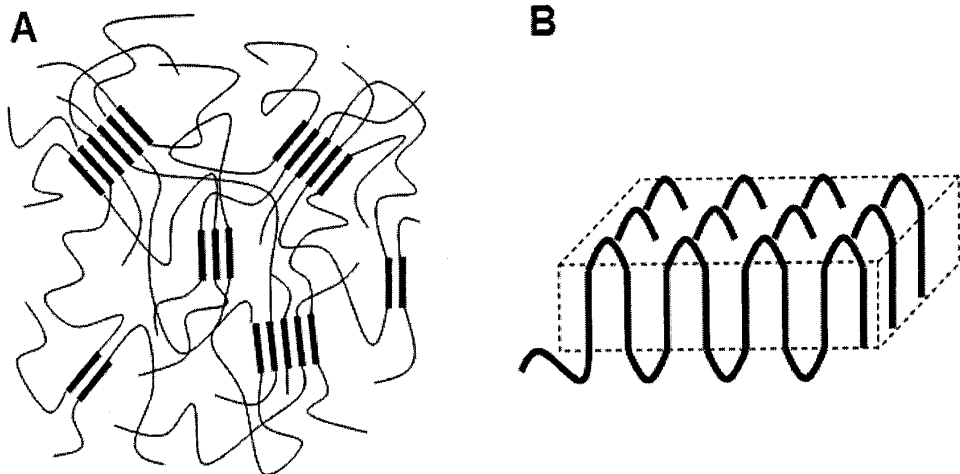


图 1.1 (a) 纒束状模型的示意图; (b) 折叠链模型的示意图。

20 世纪 50 年代后,随着电子显微镜的发展,并应用到高分子结晶领域,Keller

等人借此观测到溶液培养的聚乙烯单晶的结构[10]。实验结果显示，高分子单晶的厚度约为 10 nm。而电子衍射结果进一步显示高分子链沿着单晶的薄片的法向方向而取向。根据这些实验结果，高分子链只有沿着单晶薄片的法向方向进行折叠，才能形成这一的凝聚态结构。因此，产生了折叠链模型（如图 1.1b）。当然基于链折叠这一思想，也发展了松散折叠链模型、隧道折叠链模型等[10-13]。

基于高分子无规线团概念，Flory 通过半定量地推算，以聚乙烯为例，得到聚乙烯的松弛时间太长的结论。而在实验中，聚乙烯的结晶速率太快。这样两者所导致的结果是：聚乙烯分子链来不及产生近邻折叠，只能对局部的链段进行调整。因此推测在片晶中，如图 1.2，绝大部分相邻并行排列的两段分子链分属于不同分子的链段，与折叠链模型不同（折叠链模型中相邻的链段属于同一根分子链）[30]。小角中子散射实验结果显示：聚乙烯、等规聚丙烯、等规聚苯乙烯中分子链的均方回转半径和熔体中的一样[31]。这一系列结果支持了支持 Flory 的插线板模型。

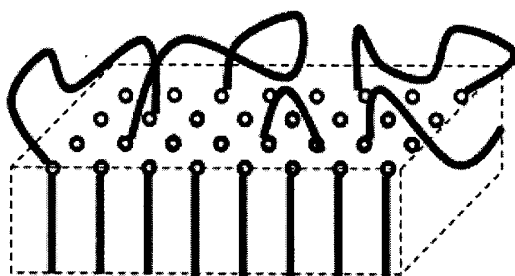


图 1.2 插线板模型示意图

1.2.2 平衡态热力学

在平衡态理论中，涉及到两个平衡状态的问题时，最基本的要求就是给出两个平衡状态的自由能的差值。基于此，对于结晶而言，不管是处理熔体结晶，还是溶液结晶的问题，我们需要写出厚度为 l 的晶体与熔体之间的自由能差额的表达形式。借此用来描述所谓的结晶驱动力。并且需要确立了厚度为 l 的晶体处于稳态或者亚稳态的条件下，物理参数比如温度、厚度等等之间的相互关系。在描述自由能之差时，从熔体环境中形成一个晶体，自由能通常有两项变化，一部分是体自由能（结晶会导致自由能的降低），另外一部分是表面自由能（由于晶体创造出若干个新的晶面，会导致自由能的增加）。对于体自由能而言，通常热力学上会做一个假设处理：假设我们所描述的晶体是无限大的晶体中的一部分。换

言之,认为单位体积的体自由能不随着晶体尺寸的大小而变化。而表面自由能的出现,则增加了整体的自由能。如果在熔体中产生一个新的晶核,那么自由能的变化可以用如下热力学方程进行描述[32]:

$$\Delta G = \sigma + 2A\sigma_e - \Delta FAl \quad (1.1)$$

此处 σ_e 代表端表面的自由能(A 表示端表面的面积,高分子片晶核有上下两个端表面,所以作出的自由能的贡献为 $2A\sigma_e$), ΔF 是体自由能, l 为片晶厚度, σ 表示侧表面,边缘棱角等作出的自由能的贡献的总和。如果折叠面(端表面)自由能比较大,则第一项 σ 可以忽略,可以得到如下方程:

$$\Delta G = 2A\sigma_e - \Delta FAl \quad (1.2)$$

只有当 $\Delta G < 0$ 时,晶体才有可能稳定存在。因此有:

$$l > 2\sigma_e / \Delta F \quad (1.3)$$

在给定的 ΔF 条件下,对于高分子片晶而言,上述不等式的最低值为高分子片晶所具有的可能的最小厚度 l_{min} 。通常将高分子晶体的厚度表述为:

$$l = l_{min} + \delta l \quad (1.4)$$

如果 $\delta l/l$ 非常小,且 ΔF 可以用温度的函数来表达时,方程 1.3 可以用来确定熔点和计算端表面的自由能。假设高分子链无限长,此时暂不考虑端基的影响。对于无限长的高分子链:

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S \quad (1.5)$$

式中, ΔH 与 ΔS 分别为本体的单位体积的焓变和熵变,两者具有温度依赖性。此处的本体热力学参数都是基于无限大的晶体来考虑的。在平衡熔点(the equilibrium melting point, T_f^∞):

$$\Delta F = \Delta H - T_f^\infty \Delta S = 0 \quad (1.6)$$

此处,近似假设 ΔH 与 ΔS 在 T_f^∞ 附近恒定不变,则对于 T 温度下,

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S = \Delta H \cdot \Delta T / T_f^\infty \quad (1.7)$$

式中的, $\Delta T = (T_f^\infty - T)$ 为过冷度。将方程 1.7 带入方程 1.3 得到:

$$l > \frac{2\sigma_e T_f^\infty}{\Delta H \cdot \Delta T} \quad (1.8)$$

从上式可以看出,片晶厚度随着过冷度成反比例变化。同样地,我们将方程 1.11 写出温度的关系式,在给定的片晶厚度 l 的条件下,温度满足:

$$T < T_f^\infty \left\{ 1 - \frac{2\sigma_e}{l\Delta H} \right\} \quad (1.9)$$

上述不等式的最大值就是片晶的熔点($T_m(l)$)的表达式。方程 1.8 与 1.9 使用下图曲线表示。

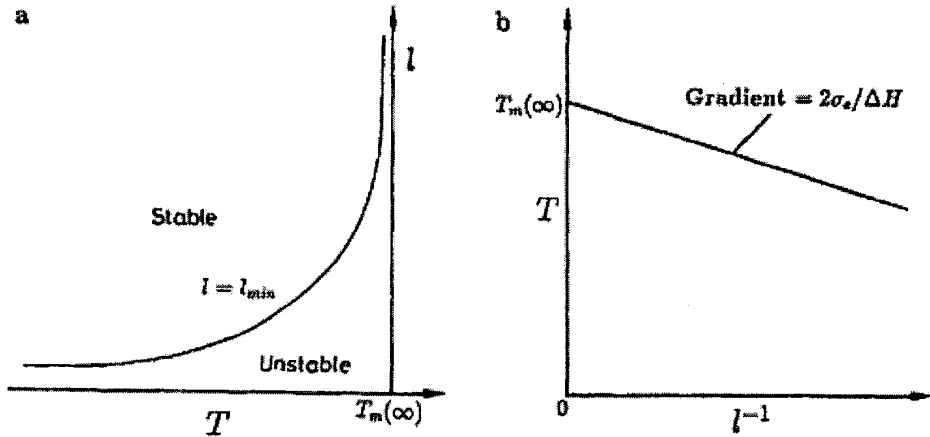


图 1.3 等温结晶温度与片晶厚度以及片晶厚度倒数之间的依赖关系[32]。

实验发现,上述考虑到分子链的端基效应在中、高分子量的体系内可以忽略。即片晶的熔点仅仅与片晶的厚度相关,而跟分子量无关。所以方程 1.9 可以用于确定平衡熔点,也即使将片晶的厚度外推到无限厚,即 l^{-1} 趋近于零时与 T 轴的交点即为平衡熔点。如果 ΔH 已知,上图 b 中的斜率可以用来确定端表面自由能 σ_e 的大小[32]。

1.2.3 Turnbull 和 Fisher 的小分子经典成核理论

结晶可以用均相成核 (homogeneous nucleation, 也叫做初次成核, primary nucleation) 和晶体生长 (crystal growth, 也可以称为二次成核或者是表面成核, secondary nucleation) 来进行描述。经典的晶体成核概念由 Gibbs, Volmer, Kossel 所提出[33-36]。该概念建立在这样一个假设基础上:在过冷状态下,热力学涨落会克服成核位垒,达到热力学稳定状态。该成核位垒,主要由晶粒形成所创造的新的表面自由能所提供。一个具有恒定体积和能量的核子,它的存在的概率可以通过波尔兹曼定律来进行计算。它正比于 $\exp(\Delta S/k)$, 其中 ΔS 为熵变, k 为波尔兹曼常数。在恒定的压力和温度下,一个给定尺寸的核子的存在的概率正比于 $\exp(-\Delta G/kT)$ 。基于这些假设,Turnbull 和 Fisher 根据反应速率理论提出了晶体的成核速率[37-40]:

$$I^* = (NkT/h) \exp\left[-(\Delta G^* + \Delta G_n)/kT\right] \quad (1.10)$$

其中, h 是普朗克常数, N 是参与结晶过程中未结晶的单元个数, ΔG^* 为成

核位垒, ΔG_n 为扩散活化能。方程 1.13 也可以使用在二次成核上。这种情况下, 分子在平坦表面上的二次结晶, 经历了由成核控制的过程, 成核速率与成核位垒和扩散活化能成指数关系。

1.3 Lauritzen-Hoffman 结晶理论

高分子的结晶过程是由无序的高分子链自发, 在热力学驱动力的作用下, 形成了三维的规整的有序结构。如果试图去研究高分子的结晶过程, 最直接的方法是看到每根分子链的运动路径。显然目前没有任何一种实验方法可以实现。单纯的去跟踪在结晶过程中的某一根分子链, 而它的轨迹并不能代表所有的分子链的行为。为了能试图去清晰地描述高分子的结晶过程, 在这里, 将平均场的处理方法引入高分子结晶: 将所有分子链等价成一根分子链, 由这根分子链来代表所有分子链的行为。而 Lauritzen-Hoffman 所提出的结晶理论 (Lauritzen-Hoffman Theory, LH 理论) 正是采用了这种处理方法[5,14,15,41]。

1.3.1 LH 理论的物理图像

基于经典的小分子成核理论, 和上述的平均场处理方法, 1961 年开始, Hoffman, Lauritzen, Frank 和 Tosi 等人提出并发展了 LH 理论[15,41]。他们使用侧向生长、表面成核控制过程来描述高分子片晶的生长速率。该理论的分子图像如图 1.4 所示: 已经存在的一个光滑的晶体表面提供了一个晶体生长前端, 熔体状态的高分子可以基于该生长前端进一步参与晶格排列。高分子链在基底表面上, 首先沉积第一个链段上去, 即表面成核 (二次成核)。在此过程中, 需要形成两个新的侧表面, 其表面自由能为 σ , 同时体自由能会降低。以后的链段在此侧表面两侧沉积时不再产生新的侧表面, 但是分子链反复进入晶体时, 会产生折叠, 需要克服链折叠功 q 。由于分子链的反复折叠将会产生折叠表面, 该折叠表面也称为端表面, 其表面自由能为 σ_e 。刚才所提及的第一个沉积上去的链段就是核 (阴影部分), 成核以后以侧向生长速率 g 向两边铺展, 铺满一层即形成厚度为 b_0 (链尺寸) 的新的晶层。如此反复一层接一层的生长, 晶体生长前端就以线生长速度 G 不断扩展 (线性生长速率 G 的方向沿着晶体生长前端的法线方向, 该生长速率与结晶温度成线性关系)。此处所指的基底, 可以是一个均相的初始核, 也可以是一个异相核或已经生成的晶体, 其厚度即以后的折叠链长度 $l = l_g^*$; 基底的表面上因存在某些终止缺陷而被分成平均长度 $L = n_L * a_0$ 的小区

域, a_0 是链段的宽度, n_L 是链段数目[5]。

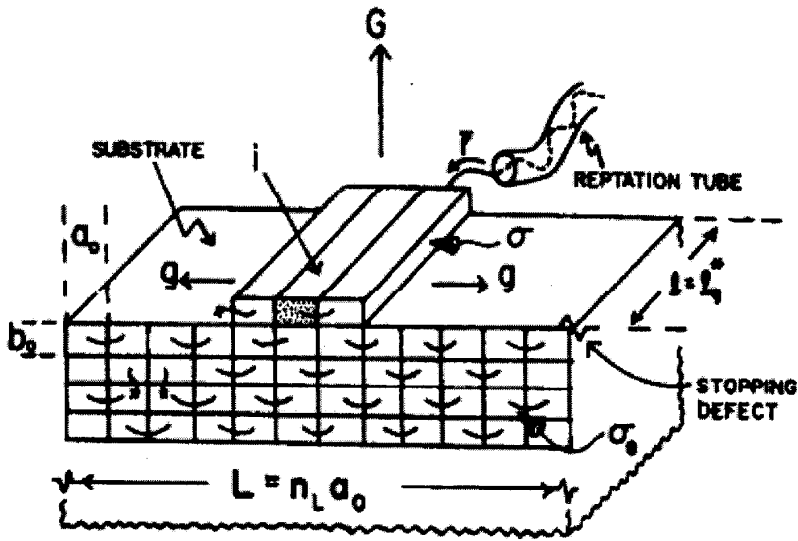


图 1.4 LH 理论的表面成核与生长模型[5]。

1.3.2 LH 理论中的链段的沉积过程

LH 理论的分子图像是分子链吸附到生长面, 形成该生长面的核, 然后进行近邻折叠在核两侧进行生长。那么基于这样的分子图像, 在 LH 理论中, 表面成核与生长的自由能变化, 以及链段参与结晶和离开晶面的速度常数如图 1.5 所示。其中最困难的一步为核的形成, 也就是第一个链段沉积在基底表面上的过程。第一个链段的成核过程需要克服最大的自由能位垒(因为其所需要创造的新的表面最多)。LH 理论所描述的第一个链段成核过程如下: 第一个链段结晶时, 首先吸附在生长面上形成活化络合状态, 这种活化络合状态使分子链的一段损失一部分构象熵, 在生长面上变成伸直状态, 与基底表面平行排列。但此时, 分子链段尚未参与进入晶格的排列。并没有结晶热焓的释放。这一步所对应的速率常数为 A_0 , A_0 是整个结晶过程的最慢速率步骤。当吸附的分子链达到活化络合状态以后, 分子链段便以很快的结晶速率 A 在晶体生长表面上参与结晶, 此时创造出两个新的侧表面。刚才所提及的第一个链段离开晶格的速度常数为 B_1 。当第一个链段填入晶格以后, 形成了新的成核位点, 在它的两边创造出两个可结晶的位置, 则后续分子链段在此两侧仅需生长参与晶格的排列。而这些后续的链段的结晶将不再产生新的侧表面和表面自由能。但是这一过程会形成链的近邻折叠, 分子链必须克服链折叠做功 q , 因此这一步是决定铺展速率的慢步骤, 速率常数为 A' 。折叠后分子链再次参与晶格的排列。此后链段排入晶格的步骤是快速过程, 其速率常数为 A' , 后续链段离开晶格的速率常数为 B [5,44]。

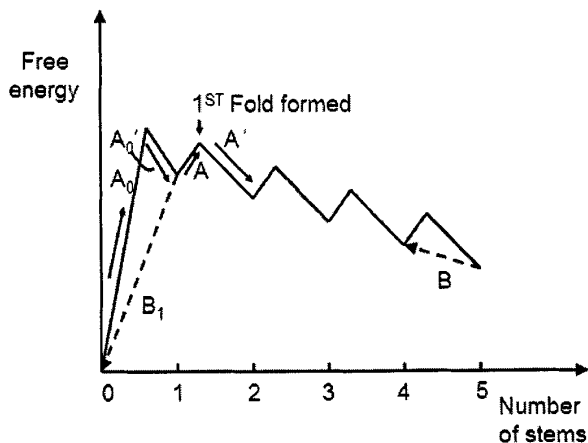


图 1.5 表面成核过程中新增加茎杆的自由能变化曲线示意图

1.3.3 LH 理论中的三个生长区域 (growth regime)

LH 理论中的结晶分子模型是折叠链片晶。基于这一出发点, Hoffman 等人认为, 折叠链片晶形成的过程就是高分子以链序列的方式从各向同性的熔体中直接吸附在生长面, 并自我调整, 参与至晶格的排列的过程 (1.4.2 描述了分子链参与晶格排列的过程以及自由能的变化)。其中每个链序列长度和片晶厚度都相等。在分子的结晶过程中, 高分子链段, 会将前一次形成的光滑晶面作为基底吸附上去, 并调整构象, 形成一个新的所谓的“晶核”, 这个过程可以称之为次级成核或者二次成核过程; 然后, 其他的链段会沿着这个“晶核”向两侧迅速的铺展, 此铺展速率为 g 。设 l 为稳定的最小片层厚度, σ_e 为折叠链端表面能, ΔF 为体自由能 (与过冷度 ΔT 成比例), 则有以下结论:

$$l = 2\sigma_e / \Delta F \quad (1.11)$$

$$G \propto \exp\left(\frac{-K}{T\Delta T}\right) \quad (1.12)$$

基于以上理论基础上, Hoffman 等人进一步提出了 Regime Transition 模型 [5], 该模型预言了三种不同的生长区域, 即: Regime I, II 和 III。其分子图像, 如图 1.6 所示, 这三个生长区域分别对应不同的动力学方程。该模型认为, Regime I 处于高等温结晶温度段, 此时过冷度低, 成核难, 为成核控制过程; Regime III 处于低等温结晶温度段, 此时过冷度高, 成核容易, 为生长控制过程; Regime II, 处于低等温结晶温度和高等温结晶温度段中间, 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。处于熔体状态的高分子链在晶体生长前端的晶面上, 首先沉积第一个链段上去, 形成次级成核。在此过程

中,增加了两个新的表面自由能为 σ , 这个过程需要克服一定能量位垒。

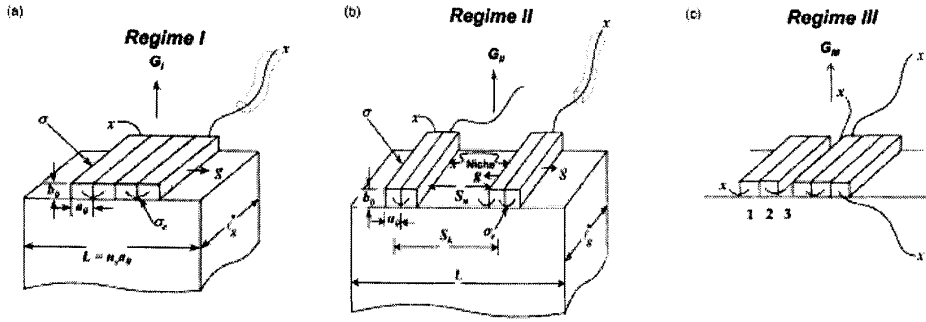


图 1.6 LH 理论的 Regime 转变生长理论分子示意图: (a) Regime I, 成核控制过程; (b) Regime II, 成核与生长同时控制过程; (c) Regime III 生长控制过程 [44]

Regime I 发生在高结晶温度区域, 对应着低过冷度 ΔT 。此时成核速度慢, 可以认为在晶体的生长前端, 高分子链参与晶格的排列从一个表面成核开始, 此时发生的次级成核速率是晶体线生长速率的决定因素, 当一个表面成核形成之后, 其余分子链则迅速在核两侧进行侧向生长, 又形成一个光滑的生长前端。如此反复。当在基底上完成长度为 L 的铺展, 使晶体增加 b_0 的厚度。Regime I 的线生长速度为[5,14,15,41-44]:

$$G_I \equiv ib_0L = b_0i(n_L a_0) = \left(\frac{C_1}{n}\right) \exp(-Q_D^*/RT) \exp(-K_{g(I)}/T(\Delta T)) \quad (1.13)$$

式中:

$$C_1 = C_0 \kappa n_L \left[\frac{b_0 k T}{h} \right] \left[\frac{k T a_0 (\Delta G)}{4 b_0 l_0 \sigma^2} \right] \quad (1.14)$$

$$K_{g(I)} = \frac{4 b_0 \sigma \sigma_e T_m}{\Delta h_f k} \quad (1.15)$$

Q_D^* 为扩散活化能。其中 L 为基底的宽度, 在 $g/L \ll iL$ 条件下, 该生长基底上仅仅形成一个表面核子[45]。

当过冷度 ΔT 增加时, 进入了 Regime II 区域, 如图 1.6b 所示的分子图像, 此时成核速度比较快, 在长度为 L 的生长前端晶面上多处成核, 晶体线生长速率受次级成核速率 i 和侧向生长速率 g 两个因素共同控制。Regime II 的线生长速度为:

$$G_{II} \equiv b_0(2ig)^{1/2} = \left(\frac{C_{II}}{n}\right) \exp(-Q_D^*/RT) \exp(-K_{g(II)}/T(\Delta T)) \quad (1.16)$$

式中:

$$C_{II} = C_0^{1/2} \kappa \left(\frac{b_0 kT}{h} \right) \left(\frac{a_0(\Delta G)}{\sigma} \right) \left(\frac{kT}{2b_0 \sigma l_u} \right)^{1/2} \exp(-q/2kT) \quad (1.17)$$

$$K_{g(II)} = \frac{2b_0 \sigma \sigma_e T_m}{\Delta h_f k} \quad (1.18)$$

Regime II 中的生长速率与 L 无关[46,47]。

Regime III 发生在高过冷度区域, 此时成核速度极快, 以致核与核之间的平均距离已接近链的宽度。这种情况下, 事实上已经不存在侧向铺展的过程, 而是被表面成核所代替, 所以生长速度 $G_{III} \propto i$ 。据此, Regime III 的生长速度表式应类似于 Regime I, 但指前因子较小。同时在 Regime III, 生长面在微观尺度上是粗糙的。Regime III 的生长速度定义为:

$$G_{III} \equiv b_0 i(n_{III} a_0) = C_0 \kappa n_{III} \left[\frac{b_0 kT}{h} \right] \left[\frac{kT a_0(\Delta G)}{4b_0 l_u \sigma^2} \right] \quad (1.18)$$

式中 n_{III} 一般为 2.0-2.5[5]

$$C_{III} = C_0 \kappa n_{III} \left[\frac{b_0 kT}{h} \right] \left[\frac{kT a_0(\Delta G)}{4b_0 l_u \sigma^2} \right] \quad (1.19)$$

$$K_{g(III)} \approx K_{g(I)} = \frac{4b_0 \sigma \sigma_e T_m}{\Delta h_f k} \quad (1.20)$$

1.4 SG 的粗糙表面生长模型

Sadler 教授等人在 1983 年首次对动力学理论中成核是速度控制因子提出了质疑。其质疑实验基础是在特定的温度条件下, 晶体的生长前端会由平直转变为粗糙的。在高温条件下, 这些特殊形状的晶体更容易出现。而通过选择不同的溶剂, 也会得到这些结果。Sadler 教授等人根据低分子量体系的相关实验, 提出了晶体的生长前端是粗糙表面的生长机理[48-50]。该机理描述了一个全新的晶体生长前端的图像: 晶体生长前端有很多的起伏, 是粗糙的, 并非是光滑的平面。与 LH 理论中茎杆在生长前端的增加不同, 在粗糙表面生长模型中, 在生长前端新增加的茎杆不会创造出过多的表面, 表面自由能也不是主要自由能位垒的主要贡献者 (LH 模型中自由能位垒的主要贡献是表面自由能)。在 SG 的模型中, 自由能位垒的主要来源是: 在晶体生长前端, 不同长度的茎杆在不断地尝试网生长前端吸附。当短的茎杆 (小于片晶的厚度) 吸附到生长前端, 则阻碍了长的茎杆往

生长前端吸附。所以只有当短茎杆从生长前端脱附下来,长的茎杆才有机会和可能往生长前端进行吸附。在 SG 模型中,由于统计不同长度的茎干在生长前端的吸附非常复杂,所以很难给出定量表达式。该模型也认为片晶的厚度仍然是动力学上由最快生长速率的片晶来决定。且片晶厚度总体上均一。使用 SG 模型可以解释短链高分子片晶生长的自中毒现象。短链高分子结晶通常形成伸直链晶体或者整数次折叠片晶。片晶厚度不连续变化。而长链高分子在晶体生长过程中则可以采用非整数次折叠,片晶的厚度随着结晶温度连续变化[26,48-50]。

1.5 旋节相分离辅助成核模型

1.5.1 Olmsted 提出的普适性温度—归一化密度相图

1998 年, Olmsted 教授等人提出了高分子熔体的普适性温度—归一化密度相图,如图 1.7 所示[51]。其中横轴表示归一化的密度 ρ_w , 它的定义是熔体的平均密度与单体核体积 (specific volume of monomer core) 的乘积。换句话说就是平均密度与单体核的紧密堆积的最大的密度的比值。所以该最大密度比值是不可能被任何状态超越的。该理论的一个重要内容是:考虑了分子链的构象从无规线团到螺旋结构的转变所对应的自由能的变化。其中此处的螺旋结构与晶体的中的规整构象基本一样。Olmsted 所绘制的相图与双组份体系的相图类似,但是此处序参量不同。在双组份体系中,序参量是两组份的组分含量比值,而在此处,对于单组份的高分子熔体,序参量可以说是链的构象,或者粗略的讲是刚性链段的长度或者是取向度。在这个相图里面,结晶的方式和过冷度相关,当高分子熔体被淬冷到熔点 T_m 和 binodal 温度之间的共存区域,那么晶核会直接从熔体中产生,这就是通常我们所说的均相成核机理。但是,如果将高分子熔体直接淬冷到 binodal 温度以下,那么在晶体成核之前体系的状态会发生构象有序的变化。因此,在体系被淬冷到亚稳态区域 (binodal 温度与 spinodal 温度之间的时候),体系会通过成核生长的机理产生出各向同性相与各向异性相 (向列相) 的相分离。如果低于 spinodal 温度,那么体系将会首先经过旋节相分离机理控制的相分离过程。当相分离结束之后,晶核将首先从取向的区域产生,而各向同性相将会有可能转变为各向异性相[16,51]。

尽管不可能从定量的角度使用这个相图去分析真实的高分子,但是我们可以定性的去理解相分离过程。比如根据这个相图,可以推测在 PE 体系中比 PET 体系中更难发生 SD 相分离。PE 的归一化密度 ρ_w 约为 0.685, 该值大于归一化密度的临界值 0.53, 所以 SD 相分离会在更低的温度发生,而对于 PET 体系而言,由于其相关长度较大,导致归一化密度较低,且接近于临界值,所以该体系中,

SD 相分离所发生的温度会比较高[16,51]。

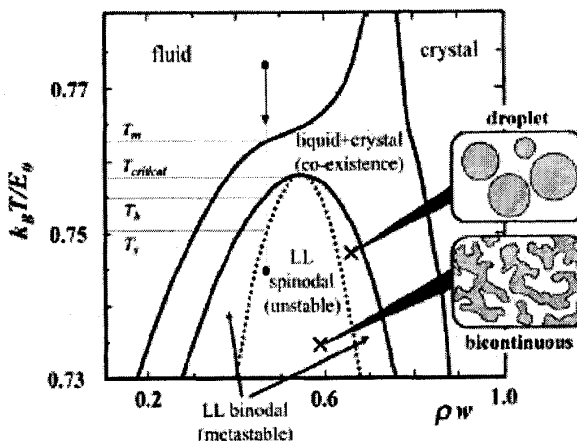


图 1.7 Olmsted 所提出的温度—密度相图[51]。

1.5.2 Kaji 等人提出的旋节相分离辅助成核模型

Kaji 教授等人基于小角 X 射线散射、傅里叶红外光谱、去偏振光散射等试验结果推测出了旋节相分离辅助成核模型[16-19]。旋节相分离辅助成核模型的核心物理思想是：分子链从无序到有序过程中经历了分子内有序，分子间有序以及随后的相分离过程。他们所提出的模型描述的从无序到有序的过程如图 1.8 所示：首先，分子链从无规线团出发，损失部分构象熵，形成局部分子内有序(形成规整的构象)，如螺旋结构 (helical chain)，“之”字链构象 (zigzag)，该过程中能量变化约为 $40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ；在形成局部分子链内有序后，进行了早期的旋节相分离阶段 (early stage of SD)，在该阶段分子链内的构象有序链段 (螺旋结构等)，开始并行排列。分子链段并行排列的区域形成了取向的微区 (oriented domain)，其他区域分子链仍处于无规状态，这个过程可以使用 Doi 理论进行描述，也称之为 Doi 区域；随后便进入旋节相分离后期 (Late stage of SD) 也即是 Binder 区域，在上个过程中形成的取向的微区进一步生长，微区之间具有自相似性，这些取向微区的生长通过团簇的扩散和界面处的随机交换产生[16-19]。

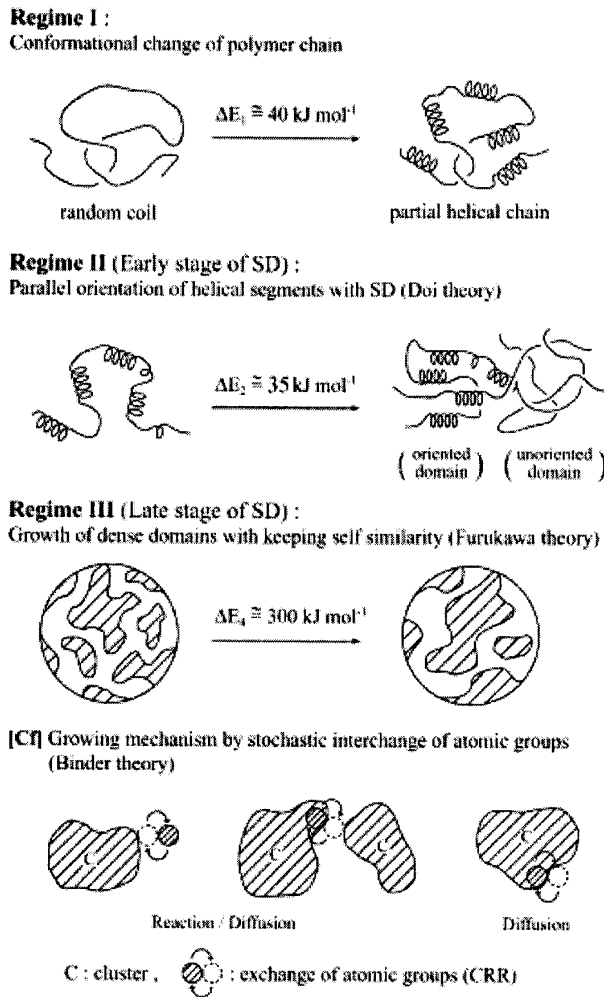


图 1.8 在非稳态结晶前的诱导期内的结构形成机理示意图[16]

根据上述所提出的旋节分解相分离辅助成核模型, 基于 Olmsted 所给出的温度—密度相图, Kaji 教授等人进一步提出了对于单组份体系的均相成核的结晶机理 (如图 1.9)。当结晶温度在 T_b 以上时, 在液相和晶体相共存区域成核直接从熔体开始, 这就是广为人知的高分子晶体的成核机理。如果在共存区内, 结晶速率非常低, 将会在熔体中形成单晶。当结晶速率比较高的时候, 通常都会伴随着相分离。如果样品被淬冷到 T_b 以下, 将会发生相分离。最常见的例子是 PE 和 PP, 当将这两种体系淬冷到 T_b 和 T_s 温度之间, 进入了亚稳区域, 将会通过成核生长类型的相分离的方式形成了液滴状的取向的微区 (向列相)。在另一方面, 样品通过淬冷的方式, 直接冷却到 T_s 以下, 进入非稳区域, 将会通过 SD 形式的相分离产生各向同性相和取向相 (向列相)。在这两种相分离发生后, 在成核生长方式中形成的向列相液滴或者是 SD 方式中形成的取向相中所产生的向列相将会通过 SD 的方式经历一个二次相分离过程。这种相分离在晶体成核之前发生。通

过二次相分离，产生近晶相和无定性相（各向同性），并且产生最终的晶粒。在这个过程中，向列相内的缠结高分子链将会通过分子链沿着轴向的滑移机理被排除在近晶相之外。这个二次相分离的过程将会在成核之前产生生长周期，这就是所谓的“小角 X 射线散射先于广角 X 射线衍射先出现变化”。在这种情况下，成核生长方式是通过一次相分离形成的大液滴进一步发展成为球晶。而通过 SD 相分离方式得到的小球晶，因为核会被限制在特征波长尺寸的相区内[16-19]。

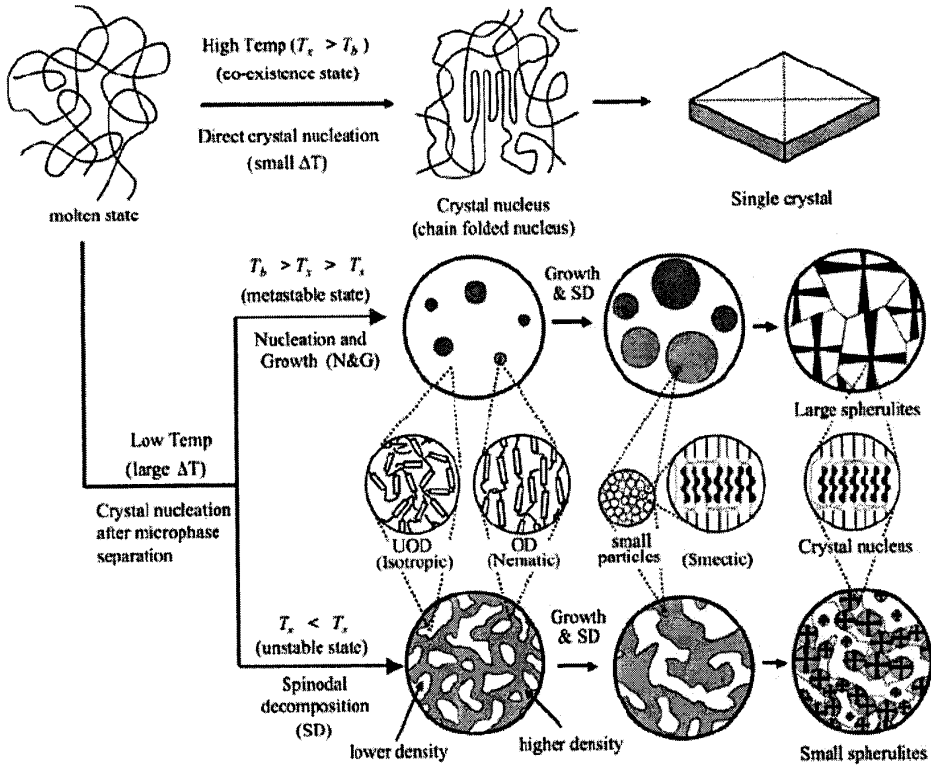


图 1.9 单组份体系的均相成核的结晶机理示意图[16]。

Kaji 教授等人提出的结晶的初始状态的结构形成示意模型图。其中 N&G 代表取向微区的成核生长；SD：通过旋节相分离方式得到的各向同性和取向相区； T_b , T_s , T_c 分别为双节相分离温度，旋节相分离温度和结晶温度；I：各向同性；N：近晶相；C：晶体。

1.6 多步生长模型

自20世纪90年代开始，随着同步辐射X射线衍射，AFM等仪器的发展，越来越多的新的实验现象引发了科研工作者对高分子结晶的重新审视。

1.6.1 多步生长模型的分子图像

Strobl教授提出了缠结的高分子熔体中的片晶生长机理,该机理的核心思想是:在片晶的生长前端,分子链并非处于无规线团状态。从无序到完善的片晶,分子链存在一个连续的渐变过程,其示意图如图1.10所示。该示意图描绘了Strobl模型中从mesomorphic层直到最终片晶的连续变化过程。高分子结晶的过程首先由无规线团开始,分子链形成分子内构象有序以及部分分子间有序附着到晶体的生长面前端的侧表面,形成了一层mesomorphic层。该mesomorphic层内,分子链处于部分被拉伸状态(部分的取向有序和位置有序,即局部的分子间有序),但是它们也已经具有了部分规整的构象排列。也即是具有了部分分子内有序以及分子间有序。在生长前端,聚集体的密度随着空间位置的变化而变化。Mesomorphic层内密度略微高于远端各向同性的熔体区域的密度,而低于晶体的密度。Mesomorphic层内的分子链具有较高的运动性,使得分子链从熔体与mesomorphic层之间的边界开始并行排列,排列的同时形成折叠和loop。该mesomorphic层具有一个最小的厚度,该厚度可以确保在熔体之中,该层能稳定的存在(mesomorphic层的侧表面与熔体接触形成一个新的边界)。这些并行排列的分子链不断的自发增厚。在mesomorphic层增厚的过程中,分子链沿着链方向运动能力也在变化,在与熔体的边界处运动能力比较强,并且在mesomorphic层增厚过程中运动能力减弱,运动能力的降低导致了中介层的增厚达到一个临界值。此时,mesomorphic层向具有更高有序的结构转变,此时形成所谓的粒晶层(granular crystal layer)。在粒晶合并为片晶的过程中,也就是粒状层内部晶体完善的过程,最终得到片晶。

综上,Strobl教授认为片层生成过程主要分为三个步骤:首先,高分子链段先产生一个能结晶的mesomorphic层;其次,当mesomorphic层的厚度达到某一临界值时,转化成粒晶层;最终,粒晶层合并为完善的片晶,到达稳定状态[23,24,52-54]。

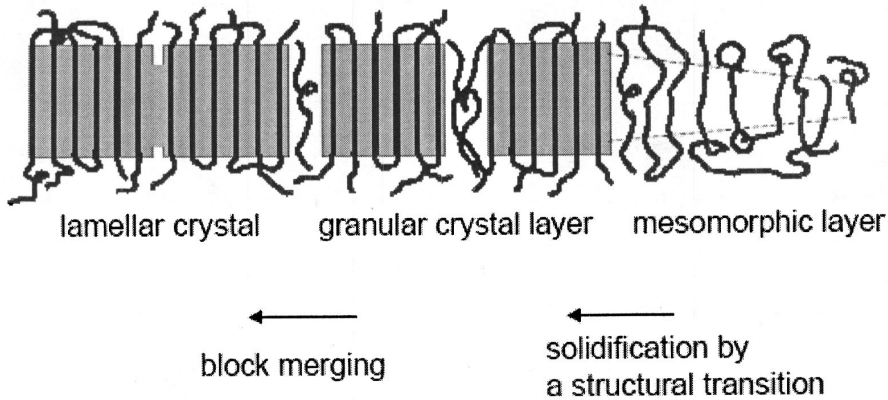


图1.10 Strobl等人所提出的晶体多步生长模型[24]

1.6.2 实验证据

Strobl教授的模型的实验基础主要来源于对迄今为止发现的所有研究体系中结晶线 (crystallization line) 和熔融线 (melting line) 的差别。Strobl等利用原位的小角X射线散射 (SAXS) 研究sPP[55], PE, PCL[56]和iPP[57] 等一系列聚合物等温结晶和熔融过程。为了避免片晶增厚等因素影响熔融过程, 所以在选择研究体系的时候引入了共聚单元和立构缺陷 (除了PCL体系之外)。基于可控温度的原位SAXS检测, 通过后期针对散射曲线的数据拟合, 可以得到长周期 (L)、片晶厚度 (d_c)、结晶度等数据。根据散射强度的变化趋势可以推测结晶过程或者熔融过程中结晶度的变化。将上述数据进一步与温度参数进行对应, 得到温度依赖关系。通过上面的实验方法, Strobl等人得到了两个普遍的现象: (1) 晶体的厚度 d_c 不管在等温结晶还是熔融过程都保持不变; (2) 超过结晶温度 T_c , 熔融过程立即开始。并且在熔点 T_f 达到到熔融曲线的最大值。基于这两个现象, Strobl等人进一步研究了结晶温度 T_c 、熔点 T_f 以及片晶厚度 d_c 三者的关系。通过一系列不同样品的结晶和熔融实验的结果, 得到了如下图 (1.11) 所示的熔融线、重结晶线与结晶线[51]。

熔融线、重结晶线与结晶线, 这三条线显示了高分子结晶过程中, 结晶温度、熔融温度与片晶厚度的倒数之间的依赖关系。根据Strobl等人系列的实验数据发现, 结晶线和重结晶线均不随着样品的化学结构的变化而变化。而且在共聚单元的含量和立构规整度的改变的同时, 这两条曲线基本不受影响。熔融线与前两者不同。熔融线会伴随着化学结构变化而发生改变。当共聚单元的含量增加或者是立构缺陷增加时, 熔融线会向低温近似平移。在图中, 重结晶线与熔融线存在一个交点 X_3 , 该点的物理含义是表示重结晶的结束点。如果片晶的初始厚度小于 X_3 ,

所对应的厚度,那么在熔融发生之前,都会先发生重结晶的现象。在加热的过程中,无论在哪里到达重结晶线, d_c^{-1} 都会沿着重结晶线变化,一直达到 X_s 所对应的温度,则此时晶体开始熔化。

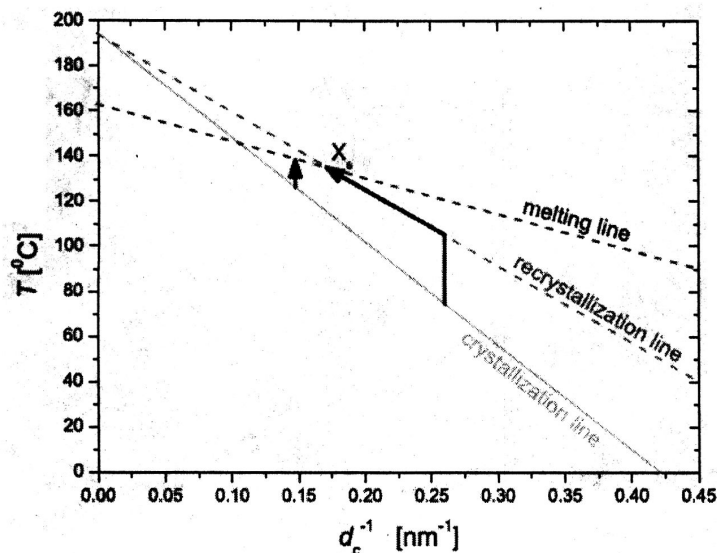


图1.11 熔融线、重结晶线与结晶线的普适示意图[51]

图中1.11中熔融线 (melting line) 描述了熔点与 d_c^{-1} 的对应关系。当片晶厚度趋于无穷大时, 即 d_c^{-1} 趋近于0, 便得到平衡熔点 T_f^∞ 。结晶线 (crystallization line) 描述了结晶温度与 d_c^{-1} 的对应关系。实验数据的处理结果显示结晶线的斜率要高于熔融线, 且两线存在交点。同样的与熔融线类似, 将片晶厚度再进行外推, 趋于无穷大时, 得到一外推熔点 T_c^∞ , 其中 $T_c^\infty \geq T_f^\infty$ 。那么如何去理解这些曲线? 熔融线描述的是从晶体相到熔体的转变温度与相尺寸之间的依赖关系。结晶线所要表达的也是从熔体到晶体转变与相尺寸之间的依赖关系, 即结晶与 d_c^{-1} 的关系。而且 $T_c^\infty \neq T_f^\infty$ 。从实验结果可以很明显的看出, 结晶线与熔融线存在差别, 这一差别说明了结晶和熔融是两个不同规律所控制的过程, 并非两个可逆过程。也即使说结晶线所揭示的相转变过程并非熔融线所描述的相变过程的逆过程。且 $T_c^\infty \neq T_f^\infty$, 所以结晶线所描述的结构并非熔融线中所描述的片晶结构, 而是高分子从 mesomorphic 层到晶粒相转变。而且这些有序度低于片晶的结构在 T_c 上便会会熔融。也就是说在结晶的初期所得到的初始态晶体并不是完善的片晶, 而熔融线所对应的是完善的片晶。这也就合理地解释了“为什么熔融温度总是高于结晶温度?”这一问题。这里, 所描述的基本思想是: 结晶并非熔融的逆向过程。熔融的过程是: 晶面上的有序分子链离开晶面变成无序的熔体过程; 而结晶的过程是经历了多步结晶过程, 而并不是分子链直接吸附到晶面, 参与到片晶的晶格排列。据此 Strobl 等人提出了自己的片晶多步生长模型[23, 24, 52-58]。

Strobl教授所提出的多步生长模型，也有一些其他实验证据可以验证。Michler在低密度聚乙烯体系中，使用TEM看到了聚乙烯的片晶由一节节的小晶粒组成[59]。Strobl等人通过sPP体系为研究对象，观察到未经过退火处理的晶体里面存在明显的粒状的亚结构，在经过退火处理后，粒状结构消失，得到了均匀的平滑的片晶[60]。

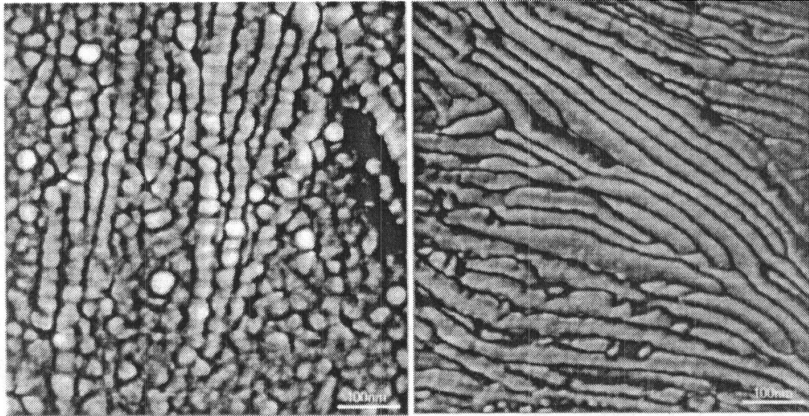


图1.12 左图为使用AFM的轻敲模式所得的sPP在135 °C等温结晶照片，右图为上述样品立即升温至150 °C进行退火处理的测试结果[60]。

如果片晶的生长前端存在mesomorphic层，那么对于球晶体系，在球晶体系的生长前端也会存在。因为球晶有大量的片晶组成。Olley与Bassett曾将等规聚丙烯进行等温结晶，获得孤立的生长球晶，然后迅速将上述样品淬冷到玻璃态。使用偏光显微镜进行观测，得到淬冷的球晶样品的表面存在一层“quench-halo”（如图1.13所示）[61]。

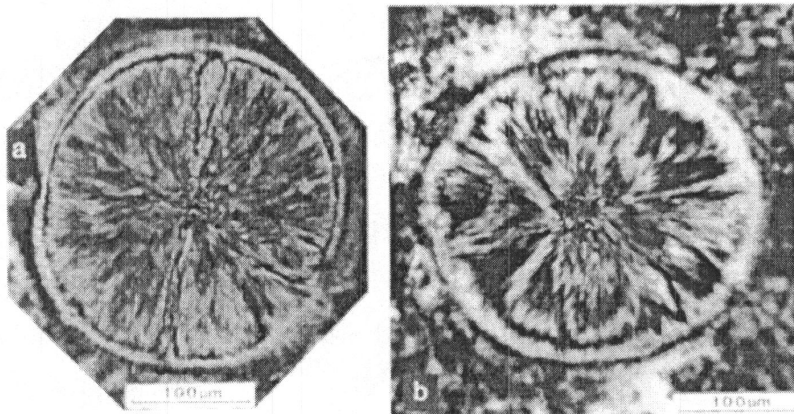


图1.13 在155 °C等温结晶过程中，所生长的等规聚丙烯球晶经过淬冷到玻璃态，发现球晶周围出现了“quench-halo”[61]。

Strobl等人使用偏光显微镜，原位观测以聚乙烯共聚物(PEcO14)的球晶生

长过程。得到如下球晶生长动力学过程的偏光显微镜照片。如图1.14所示，发现在生长过程中，视场内存在 $5\ \mu\text{m}$ 尺寸的预有序结构，这些预有序结构在偏光显微镜下的强度逐渐增加。随着等温结晶时间的增加，在预有序结构中间形成球晶的晶核，球晶进一步长大。球晶内部的光强要强于外部的预有序结构。最终球晶长满整个视野[62]。

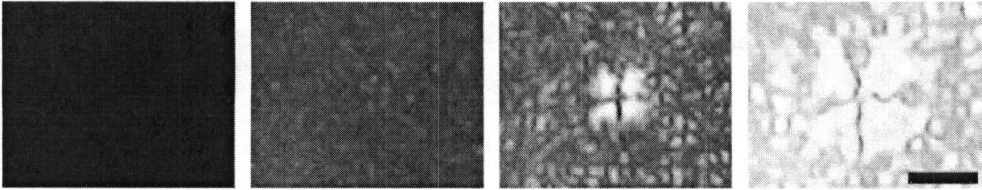


图1.14 PEcO14在 $92\ ^\circ\text{C}$ 的等温结晶过程的偏光显微镜照片。所对应的采集时间分别为0,600,1800和63000 s (从左到右)，图中的标尺为 $10\ \mu\text{m}$ [62]。

而在其他特殊的体系，比如共聚多酯C7TB4，Perez等人研究了C7TB4在不同等温结晶温度下的晶体生长过程。实验发现，在高温下($114\ ^\circ\text{C}$)，体系只经历了从无序到晶体相的直接转变；而在低温下，经历了由无序到向列相，再到晶体相的两步转变。在中间温度(99 和 $109\ ^\circ\text{C}$)，这两种转变方式共存[63]。

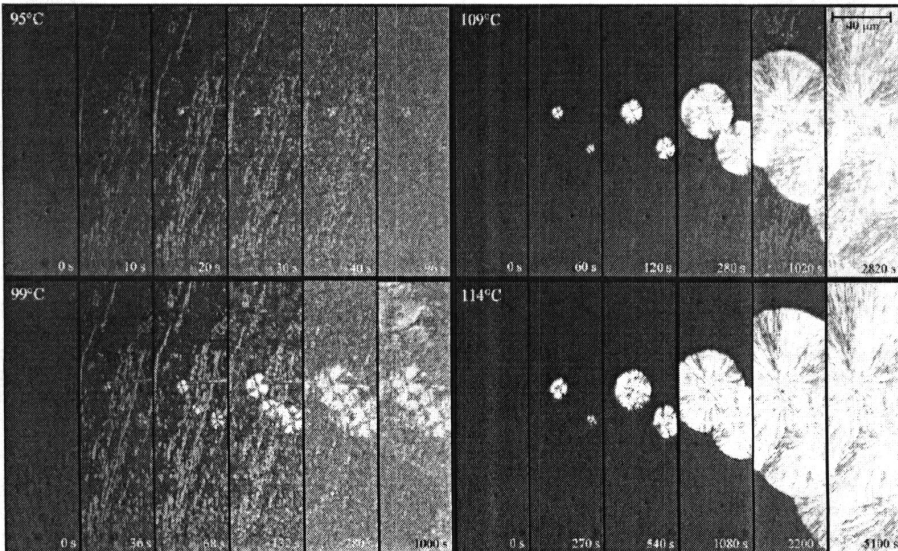


图1.15 在不同等温结晶温度下，C7TB4的结晶过程的原位光学显微镜照片。其中 $95\ ^\circ\text{C}$ 通过两步转变完成结晶。在 $114\ ^\circ\text{C}$ ，无序直接向晶体完成转变。而中间温度，两者共存[63]。

Gatos等人使用显微拉曼,扫描了生长过程中等规聚丙烯球晶。实验结果发现在球晶外的A和B点,偏光显微镜中并未发现有任何结构的存在,但是使用 809 cm^{-1} 所计算的“结晶度”大约为5-10%。作者虽然解释其为使用拉曼检测方法时,一些无规的构象所导致的统计误差,但是这里很有可能是真实存在的结构信息。何况作者所使用的 809 cm^{-1} 作为结晶峰还存在争议[64]。

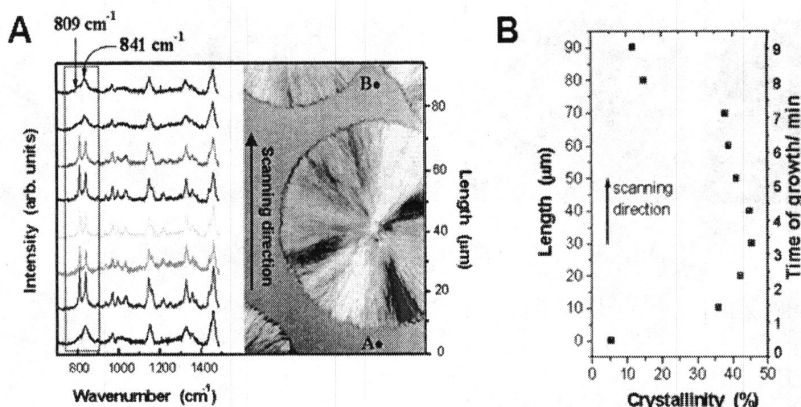


图1.16 (A) 使用显微拉曼从A点至B点,扫描生长中的等规聚丙烯球晶,步长 $10\text{ }\mu\text{m}$,左图为系列单谱,右图为实空间偏光显微镜照片。(B) 系列扫描位置所计算的结晶度与扫描距离的对应图[64]。

1.7 Muthukumar 的晶体生长前端熵垒模型

高分子结晶是个非常复杂的多步过程。其中最大阻碍结晶速率的因素为速率决定因子。比如:对于熔体结晶和高分子量的体系的溶液结晶而言,互穿高分子链的缠结对于结晶的动力学而言将会至关重要。而在低分子量体系的溶液结晶中,自由的扩散将会控制结晶的动力学过程。在低分子量结晶中,结晶速率基本在 $10^{-3}\text{-}10\text{ }\mu\text{m/h}$,而在扩散控制的晶体生长中,结晶速率一般在 $10\text{-}10^5\text{ }\mu\text{m/h}$ 的范围。很明显,高分子结晶的速率低于扩散控制的晶体的结晶速率近四个量级。从这里可以推测,在低分子量结晶的生长前端,会存在某种位垒,或者是熵的张力。基于这一推测,Muthukumar教授等人提出了晶体生长前端模型,如下图1.17所示。该模型假设,在一定厚度的高分子晶体的生长前端,会有一些高分子链堆积在此。由于高分子链的堆积,导致生长前端的高分子浓度(C_m)显著的大于本体浓度(C_0),并形成一层边界层(boundary layer)。由于边界层的高分子链的浓度较高,这些互穿的、并未吸附到生长前端的高分子长链将会损失部分的构象熵,形成了一个熵垒。高分子链在吸附到晶体的生长前端之前,必须要克服这个熵垒[65,66]。

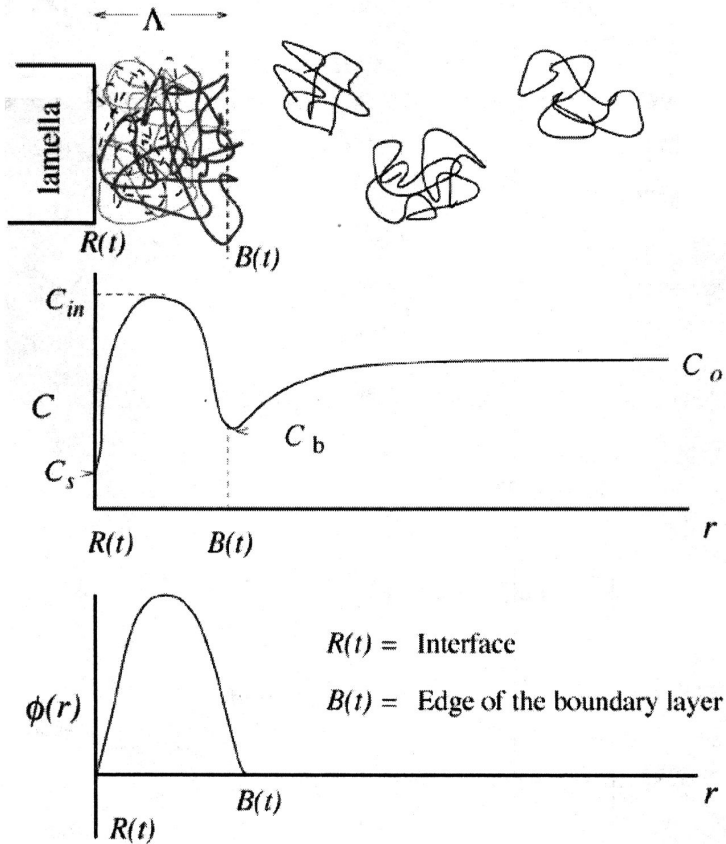


图 1.17 浓度 (C) 和自由能 (Φ) 随着离界面距离 (r) 的变化曲线。高分子链堆积在生长前端 (上图), 形成一层边界层, 此处的分子浓度急剧增加, 同样创造了下图中的熵垒[65]。

1.8 其他成核理论

Wunderlich 教授等人基于 LH 理论中的次级成核过程, 提出了分子成核理论。该理论核心观点是: 高分子结晶的出发点为高分子的整链, 而非链内的某些链段。Wunderlich 等人认为每条单独的高分子链在进入晶体时, 都会遇到比通常的次级成核更高的自由能位垒, 该位垒的存在导致晶体生长比较困难。长链相对于短链而言, 更容易参与晶格的排列。通过实验, Wunderlich 等人发现, 在分子量宽分布的体系中结晶时, 当分子量大于某一临界值之后, 才有可能在生长面参与晶格的排列。而低于该临界值的分子链则保持熔体状态。与 LH 理论不同, Wunderlich 的理论认为晶核的尺寸为固定值, 它是由等于片晶厚度的链段长度决定[67-69]。

胡文兵教授等人在 Wunderlich 提出的分子成核理论的基础上提出了新的片

晶生长动力学模型,即高分子成核和生长的链内成核模型。他们认为,分子链参与片晶生长的位垒不同于 LH 理论中在光滑的生长前端生成新的茎杆的位垒,而是在初级成核或者片晶生长前端的单链发生链内折叠次级成核所需要克服的位垒。该模型主要研究对象是长链的柔性高分子,对于短链和刚性的高分子,链间成核往往更重要[70-73]。

1.9 静态条件下, 高分子结晶的问题和挑战

通过以上对几个主要的高分子结晶理论和模型的相关研究工作的总结,发现虽然科研工作者针对高分子结晶展开大量的工作,也取得了很重要的进展,但是依然很多问题存在并处于长期的争论之中。

1.9.1 结晶是否从无规线团开始?

现代高分子物理的发展,是基于Flory的理想链无规线团模型。然而这仅仅只是一个假设。当高分子链处于熔体状态时,高分子链的构象是否真实如Flory所提出的处于无规线团状态[74-76]?

Flory理想链模型的直接证据是分子量与线团尺寸(均方回转半径)的标度关系。然而线团尺寸只是一个非常粗略的描述,基于小角中子散射的实验证据,在有序晶体与无序熔体中,分子链的均方回转半径几乎完全相同。当分子链在晶格中并行排列时,显然分子链已经不是无规状态。但是此时的均方回转半径却保持一致,因此,在逻辑上讲,回转半径并不能确证无疑地支持无规线团模型。最近,法国Strasburg研究组通过计算机模拟和理论分析发现,即使是在没有任何特殊相互作用的条件下,链段的取向相关也不是按无规线团模型预测的指数衰减(exponential decay),而是按幂律衰减(power-law decay),该结果表明理想链似乎并不存在[77]。

对Flory所提出的无规线团模型,还需要重新审视,该科学问题是:“结晶是否真正的从无规线团开始?”或者引申开:“在熔体状态下,分子链是否已经存在了局部有序?”

1.9.2 折叠链模型是否正确?

20世纪30年代, Abitz, Gerngross 和 Herman 等人提出了纒束状模型[9]。

随后 Flory 等人发现,如果按照按照纒束状模型,晶核的尺寸和形状将受到限制,如果需要形成大晶核,分子链必须与端表面法向方向呈 30° 夹角。而更为严重的一个问题是来源于端表面的无定形分子链对晶体部分的影响[78], Zachmann 等人使用了二维格子模型,计算了纒束状模型下的端表面自由能,对于聚乙烯体系,计算结果为 700 erg/cm^2 ,而折叠链模型的端表面自由能的实验值为 $50\text{-}200 \text{ erg/cm}^2$,借此得出纒束状模型较折叠链模型而言自由能更高、不稳定的结论[79]。这是折叠链模型成为主流分子模型的一个重要证据。而 Keller 等人通过溶液结晶所得到的片晶实验证据支持了这一模型。在稀溶液体系中,高分子链通过链折叠的方式形成片晶[11-13]。这一模型无可厚非。

2010 年, Milner 基于 PE 的熔体结晶的计算机模拟实验发现,在熔体结晶中, PE 成核倾向于纒束状模型,且分子链从无序到结晶经历了“rotator phase”的中间过程[80]。在 Flory 所假设的无规线团状态可能不存在之际,在熔体体系中,折叠链模型还是否正确?

1.9.3 预有序是否存在?

“高分子体系内预有序是否存在?”这一科学问题要追溯至 1967 年。Yeh 等人使用电子显微镜,研究了 PET 淬冷至玻璃态的样品。在该样品中,他们首次发现了颗粒状结构(nodule)。颗粒状结构平均直径为 7.5 nm 。颗粒之间的平均间距为 12 nm [81]。基于此 Yeh 等人提出了折叠链纒束状颗粒模型(folded-chain fringed micellar grain model)[82],该模型认为从分子链无序到有序的晶体排列之间,会先经历一个分子链形成一个松散的折叠链取向结构的过程。该模型当时引起了极大的争论[83,84],并被提出强烈的质疑。因为该模型直接与 Flory 等人提出的无定形态下,分子链以无规线团状态存在的概念相冲突[85]。由于当时学者认为,小角中子散射可以证实 Flory 的模型[86],所以反对 Yeh 的模型的意见认为颗粒状结构可能为实验中的人为因素造成(电子显微镜的虚焦)。但最近 Geil 等人反复的证实了 nodule 结构确实存在[87]。

基于以上争论, Kaji 等人使用 SAXS、DPLS、IR 等检测方式开始系统的研究了结晶发生之前诱导期内的分子图像。通过 PET 的淬冷至玻璃态样品的退火等温结晶的 SAXS 实验,他们发现在结晶开始之前,体系内出现了 SD 相分离,实验发现特征波长大约为 15 nm ,这一结果与 Yeh 的电子显微镜结果一致。DPLS 进一步证实了刚性的高分子链段的取向导致了 SD 相分离。在 iPS 体系中,通过 IR 实验,发现在结晶之前,体系内分子链已经出现分子内有序,形成大量的螺旋结构,这些螺旋结构增加了分子链的刚性。这一结果并在其他体系得到重

复。基于以上实验结果, Kaji 等人提出了旋节分解辅助结晶机理[16-19]。Olmsted 进一步发展了相应的理论[51]。

针对晶体的生长前端, 也是一个从无序到有序的动态过程。Strobl 等人根据 SAXS 原位研究 PE, PCL, PP 等柔性链高分子的结晶与熔融过程提出了“多步生长模型”——在晶体的生长前端, 分子链从无序状态, 形成了中间层, 中间层的分子链进一步转化形成粒晶层, 粒晶层进一步完成形成片晶。AFM, TEM 等实验证据支持 Strobl 的模型[23,24,52-54]。Muthukumar 等人的计算机模拟实验也支持预有序存在的观点[65,66]。

当然, 预有序是否存在? 一直处于争论当中, 2000 年, Cheng 教授、Lotz 教授、Strobl 教授以及 Muthukumar 教授便在 *The European Physical Journal E* 杂志发表综述性文章讨论预有序是否存在这一问题[23,27-29]。Cheng 与 Lotz 认为, 在晶体生长前端, 并无中间相的存在。分子链首先吸附到晶体生长前端, 然后分子内有序与分子间有序同时发生, 参与晶格的排列[27,28]。Wang 等人对 Kaji 等人的实验结果也提出了质疑, 将 SAXS 先于 WAXD 出现结构信息归因于 SAXS 和 WAXD 的探测器的灵敏度[88,89]。Ryan 等人提高了 WAXD 探测器的灵敏度, 发现 SAXS 的结构信息在 WAXD 之前产生[90,91]。

越来越多的证据显示, 不仅仅是高分子体系, 在胶体等凝聚态体系中, 从无序到有序会存在一个预有序过程, 但是面对着传统观念的冲突, 预有序到底是否存在[92-102]? 如果预有序存在, 那么其分子图像是什么? 对于这一系列问题的解答, 有助于让我们清晰的重新认识高分子的结晶过程。为进一步建立完善的高分子结晶理论奠定实验基础。

1.10 论文的研究内容和意义

“预有序是否存在?” 这是争议性科学难题不仅仅在 高分子体系中出现, 在其他凝聚态体系中同样存在这一问题。在 高分子体系中, 目前仍然缺乏有力的直接实验证据证明预有序的存在。那么接下来的问题是: “如果预有序存在, 为何我们很难获得预有序的结构参数?” 换句话说: “为何我们无法给出预有序的分子图像?”

完美的晶体包含了分子内有序以及分子间有序(取向有序和位置有序), 而可以预见的是, 所谓的预有序, 仅仅包含了其中的一到两种有序。相对于晶体而言, 预有序结构还近似的接近于熔体特性。在针对诱导期的相关研究中, 如果存在预有序, 根据 Kaji 等人的图像, 其空间分布不均匀, 那么预有序结构将被包埋在大量的熔体环境中, 如果使用常规 SAXS, IR, DPLS 等检测预有序结构的话,

显然对仪器的分辨率提出了更高的要求。而且 SAXS 的检测特点是电子密度差, 当 SAXS 捕捉到预有序的结构特征时, 显然, 预有序的早期形成过程已经缺失。而 IR 可以检测预有序的早期形成过程——分子内有序, 但对于某些体系无法直接给出分子间的相互作用。DPLS 可以提供分子链段取向信息, 却也无法给出分子细节图像。所以基于以上考虑, 要确切的回答: “预有序是否存在?” 并给出预有序的结构参数, 有以下三个需要努力的方向: (1) 提高探测器的分辨率; (2) 发展多种检测方式联用装置; (3) 发展微区分析技术。

对于方向 (3), 如果能预期判定预有序发生的位置, 使用微区的分析方式, 直接聚焦预有序位置, 便可以将周围的大量的熔体背底信号排除。以此提高对预有序结构的分析能力。在诱导期内, 很难预知预有序在何处发生, 或者预知晶体成核从哪里开始。这无疑极大增加了研究难度。而如果从无序到有序存在预有序过程。那么从逻辑上讲, 在晶体生长的前端, 分子链从无序到形成规整的晶体排列也会存在预有序过程。而且如果拥有了晶体的生长前端, 我们便可以预知预有序发生的地点 (假如预有序存在的话)。此时结合微区分析的技术特点, 便可以回答: “预有序是否存在?” 这一长期困扰科学界的难题。

本论文基于以上分析思路, 开展了如下工作:

(1) 建立和发展同步辐射显微红外与微聚焦 X 射线衍射的原位研究高分子晶体生长的方法学;

(2) 以等规聚丙烯为模型体系, 利用微聚焦 X 射线衍射首次确定了生长中球晶的真实边界, 在获得了真实边界信息的基础上, 利用显微红外成像研究了生长前端的分子有序行为, 发现了在晶体生长前端, 存在构象有序链段, 并使用偏振红外成像进一步描述了构象有序链段存在取向有序的特点, 基于此发现晶体生长前端预有序存在的直接证据, 并描绘出预有序分子图像;

(3) 球晶的生长包含两种晶体生长前端, 一种是撑起球晶框架的 dominant 片晶的生长前端, 另一中是框架内填充过程的 subsidiary 片晶的生长前端, 我们基于显微红外成像结果, 通过量化计算, 发现在 subsidiary 片晶的生长前端也存在预有序行为;

(4) 同时, 流动场诱导结晶领域, 长久以来存在一科学难题: 宏观外场参数与分子链所感受的外场应力之间存在错位。换言之, 即无法将外场功定量准确地耦合到单根分子链上。这一错位直接导致了无法实现定量模型的建立。针对该难题, 区别于宏观的流动场加载方式, 本论文设计了双结晶性两嵌段共聚物 PLLA-*b*-PEO 模型体系, 通过 PLLA 来对共价键连接的另一端的 PEO 施加均匀的单分子力拉伸作用。借此从分子尺度研究了拉伸诱导结晶行为。

根据以上分析思路和实验工作, 本论文具有如下研究意义:

- (1) 建立和发展原位同步辐射显微技术研究高分子晶体生长的方法学;
- (2) 回答“晶体生长前端, 预有序是否存在?”这一科学难题并描绘高分子晶体生长前端预有序分子图像;
- (3) 首次在凝聚态体系中, 发展了单分子力学拉伸诱导结晶的方法学, 通过准静态的拉伸过程, 首次将外场参数(应变)定量化的耦合到每根分子链上, 在分子尺度研究了拉伸诱导高分子结晶的行为。

参考文献

- [1] Lu K. 2010. The future of metals[J]. Science, 328: 319
- [2] www.boeing.com/commercial/787family/programfacts.html
- [3] <http://defense-update.com/products/d/Dyneema.htm>
- [4] Sheng S, Asegun H, Jonathan et al. 2010. Polyethylene nanofibres with very high thermal conductivities Nature nanotechnology[J]. 5: 251.
- [5] Hoffman JD, Miller RL. 1997. Kinetic of crystallization from the melt and chain folding in polyethylene fractions revisited: theory and experiment[J]. Polymer, 38: 3151
- [6] Onuki A. Phase transition dynamics[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2002.
- [7] Flory P J. Statistical mechanics of chain molecules[M]. Cincinnati: Hanser Gardner press, 2000.
- [8] De Gennes. Scaling concepts in polymer physics[M]. New York: Cornell University Press, 1979.
- [9] Abitz W, Gerngross O, Hermann K. 1930. X-ray examination of gelatin micelles[J]. Nature, 18: 754-755.
- [10] Jacodine R. 1955. Observations of spiral growth steps in ethylene polymer[J]. Nature, 176: 305-306.
- [11] Keller A. 1957. Single crystals in polymers: evidence of a folded-chain configuration[J]. Philos. Mag., 2: 1171.
- [12] Till PH. 1957. The growth of single crystals of linear polyethylene[J]. J. Polym. Sci., 24: 301.
- [13] Fischer EWZ. 1957. Naturforsch. Teil A, 12: 753.
- [14] Point JJ, Rault J, Hoffman JD, et al. 1979. Faraday Discussions of the Chemical Society[M]. Faraday Discuss., 68: 365-490.
- [15] Hoffman JD, Lauritzen JIJr. 1961. Crystallization of bulk polymers with chain folding: theory

- of growth of lamellar spherulites[J]. *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 65A: 297-336.
- [16] Kaji K, Nishida K, Kanaya T, et al. 2005, Spinodal crystallization of polymers: Crystallization from the unstable melt[J]. *Adv. Polym. Sci.*, 191: 187-240.
- [17] Imai M, Kaji K, Kanaya T. 1994, Structural formation of poly(ethylene terephthalate) during the induction period of crystallization. 3. evolution of density fluctuations to lamellar crystal[J]. *Macromolecules*, 27: 7103-7108.
- [18] Matsuba G, Kaji K, Nishida K, Kanaya T, Imai M. 1999, Conformational change and orientation fluctuations prior to the crystallization of syndiotactic polystyrene[J]. *Macromolecules*, 32: 8932-8937.
- [19] Matsuba G, Kanaya T, Saito M, Kaji K, Nishida K. 2000, Further evidence of spinodal decomposition during the induction period of polymer crystallization: Time-resolved small-angle x-ray scattering prior to crystallization of poly(ethylene naphthalate)[J]. *Phys. Rev. E*, 62: R1497-1500.
- [20] Ryan AJ, et al. 1999, A scattering study of nucleation phenomena in polymer crystallization[J]. *Faraday Discuss.*, 112: 13-29.
- [21] Heeley EL, Poh CK, Li W, Maidens A, Bras W, Dolbnya IP, Gleeson AJ, Terrill NJ, Fairclough JPA, Olmsted PD, Ristic RI, Hounslow MJ, Ryan AJ. 2003, Are metastable, precrystallisation, density-fluctuations a universal phenomena?[J] *Faraday Discuss.*, 122: 343-361.
- [22] Heeley EL, Maidens AV, Olmsted PD, Bras W, Dolbnya IP, Fairclough JPA, Terrill NJ, Ryan AJ. 2003, Early stages of crystallization in isotactic polypropylene[J]. *Macromolecules*, 36: 3656-3665.
- [23] Strobl G. 2000, From the melt via mesomorphic and granular crystalline layers to lamellar crystallites: a major route followed in polymer crystallization?[J] *Eur. Phys. J. E*, 3: 165-183.
- [24] Strobl G. 2006, Crystallization and melting of bulk polymers: New observations, conclusions and a thermodynamic scheme[J] *Prog. Polym. Sci.*, 31: 398-442.
- [25] Li LB, De Jeu WH. 2005, Flow-induced mesophases in crystallizable polymers[J]. *Adv. Polym. Sci.*, 181: 75-120.
- [26] Sadler DM, and Gilmer GH. 1986. Rate-theory model of polymer crystallization[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 56: 2708-2711.
- [27] Cheng, SZD, Li CY, Zhu L. 2000. Commentary on polymer crystallization: selection rules in different length scales of a nucleation process[J]. *Eur. Phys. J. E*, 3: 195-197.
- [28] Lotz B. 2000. What can polymer crystal structure tell about polymer crystallization processes?[J] *Eur. Phys. J. E*, 3: 185-194.

- [29] Muthukumara M. 2000. Commentary on theories of polymer crystallization[J]. Eur. Phys. J. E, 3: 199-202.
- [30] Flory P, Yoon D. 1978. Molecular morphology in semicrystalline polymers[J]. Nature, 272: 226-229.
- [31] Yoon D, Flory P. 1977. Small-angle neutron scattering by semicrystalline polyethylene[J]. Polymer, 18: 509-513.
- [32] Armistead K, Goldbeck-Wood G, Keller A. 1992. Polymer crystallization theories[J]. Adv. Polym. Sci., 100 : 219-312.
- [33] Gibbs JW. 1878. On the equilibrium of heterogenous substances[J]. Trans. Conn.Acad. III: 343.
- [34] Gibbs JW. 1906. The scientific work of J. Willard Gibbs[M]. Longmans,Green. Vol.I: 219.
- [35] Volmer M. 1939. Kinetic der Phasenbildung[M]. Dresden: Steinkopff.
- [36] Kossel W. 1927. Zur Theories des Krystallwachstums[J]. Nachr. Ges. Wis. Gottingen. 135
- [37] Wunderlich B. Macromolecular physics, crystal structure, morphology, defects[M]. Academic Press, 1973.
- [38] Turnbull D. 1949. Rate of nucleation in condensed systems[J]. J. Chem. Phys. 17:11.
- [39] Turnbull D. 1950. Kinetics of heterogenous nucleation[J]. J. Chem. Phys. 18:198.
- [40] Turnbull D, Cormia RL. 1961. Kinetics of crystal nucleation of some n-alkanes[J]. J. Chem. Phys. 34:820.
- [41] Frank FC, Tosi M. 1961, Proc R Soc (London) 1961;A263:323.
- [42] Hoffman JD, Davis GT, Lauritzen JI. In treatise on solid state chemistry[M]. Hannay N B, ed. New York: Plenum Press, 1976. Vol.3,497.
- [43] Hoffman JD. 1983. Regime III crystallization in melt-crystallized polymers: The variable cluster model of chain folding[J]. Polymer, 24:3.
- [44] Cheng SZD, Lotz B. 2005. Enthalpic and entropic origins of nucleation barriers during polymer crystallization: the Hoffman-Lauritzen theory and beyond[J]. Polymer, 46: 8662-8681.
- [45] Frank FC. 1974. Nucleation-controlled growth on a one dimensional growth of finite length[J]. J Cryst. Growth., 22:233-236.
- [46] Khoury F, Barnes JD. 1972. The formation of curved polymer crystals: poly(4-methylpentene-1) [J]. J Res. Natl. Bur. Stand.,76A:225-252.
- [47] Patel D, Bassett DC. 1994. On spherulitic crystallization and the morphology of meltcrystallized poly(4-methylpentene-1)[J]. Proc. R. Soc. London, A445:577-595.

- [48] Sadler DM. 1987. New explanation for chain folding in polymers[J]. *Nature*, 326:174-177.
- [49] Sadler DM. 1983. Roughness of growth faces of polymer crystals: Evidence from morphology and implications for growth mechanisms and types of folding. *Polymer*[J]. 24: 1401-1409.
- [50] Sadler DM, Gilmer GH. 1984. A model for chain folding in polymer crystals: rough growth faces are consistent with the observed growth rates[J]. *Polymer*, 25:1446-1452.
- [50] Olmsted PD, et al. 1998. Spinodal-assisted crystallization in polymer melts[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 81: 373-376.
- [51] Strobl G. 2009. Colloquium: Laws controlling crystallization and melting in bulk polymers[J]. *Reviews of Modern Physics*, 81:1287.
- [52] Strobl G. *The physics of polymers: concepts for understanding their structures and behaviors*. Berlin Heidelberg: Springer Verlag, 2007. Chapter 5
- [53] Strobl G, Cho TY. 2007. Growth kinetics of polymer crystals in bulk[J]. *Eur. Phys. J. E*, 23: 55-65.
- [54] Michler GH. 1992. *Kunststoff mikromechanik: morphologie, deformations und bruchmechanismen von polymerwerkstoffen*[J]. Munich: Carl Hanser, 2: 87-191.
- [55] Hauser G, Schmidtke J, Strobl G. 1998. The role of co-units in polymer crystallization and melting: new insights from studies on syndiotactic poly (propene-co-octene)[J]. *Macromolecules*, 31:6250-6258.
- [56] Heck B, Hugel T, Iijima M, Sadiku E, Strobl G. 1999. Steps in the transition of an entangled polymer melt to the partially crystalline state[J]. *New J. Phys.*, 1:17.
- [57] Iijima M, Strobl G. 2000. Isothermal crystallization and melting of isotactic polypropylene analyzed by time-and temperature-dependent small-angle X-ray scattering experiments[J]. *Macromolecules*, 33:5204-5214.
- [58] 高小玲, 傅强, Strobl G. 2003. 高分子结晶的新进展、新模型[J]. *高分子通报*, 1:25-33.
- [59] 温慧颖, 蒙延峰, 蒋世春, 安立佳. 2008. 高分子结晶理论的新概念与新进展[J]. *高分子学报*, 2: 107-115.
- [60] Hugel T, Strobl G, Thomann R. 1999. Building lamellae from blocks: the pathway followed in the formation of crystallites of syndiotactic polypropylene[J]. *Acta. Polym.*, 50:214-7.
- [61] Olley RH, Bassett DC. 1989. On the development of polypropylene spherulites[J]. *Polymer* 30: 399.
- [62] Hafele A, Heck B, Kawai T, Kohn P, Strobl G. 2005. Crystallization of a poly(ethylene-co-octene): a precursor structure and two competing mechanisms[J]. *Eur. Phys. J. E.*, 16: 207-16.
- [63] Heck B, Perez, E, Strobl, G. 2010. Two competing crystallization modes in a smectogenic

- polyester[J]. *Macromolecules*, 43:4172-4183.
- [64] Gatos KG, Minogianni C, Galiotis C. 2007. Quantifying crystalline fraction within polymer spherulites[J]. *Macromolecules*, 40; 786-789.
- [65] Kundagrami A, Muthukumar M. 2007. Continuum theory of polymer crystallization[J]. *J. Chem. Phys.*, 126:144901.
- [66] K.Mitra M, Muthukumar M. 2011. Long-time growth kinetics of first order phase transition in the presence of a boundary layer[J]. *J. Chem. Phys.* 044901
- [67] Wunderlich B, Mehta A. 1974. Macromolecular nucleation[J]. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 12: 255-263.
- [68] Mehta A, Wunderlich B. 1975. A study of molecular fractionation during the crystallization of polymers[J]. *Colloid. Polym. Sci.*, 253: 193-205.
- [69] Wunderlich B. 1979. Molecular nucleation and segregation[J]. *Faraday Discuss.*, 68: 239.
- [70] Hu W B. 2007, Intramolecular crystal nucleation[J]. In *Lecture Notes in Physics*. 714:47-63
- [71] Hu W B , Frenkel D , Mat hot VBF. 2003, Intramolecular nucleation model for polymer crystallization[J]. *Macromolecules*, 36: 8178~8183.
- [72] 郝丽娟, 马禹, 蒋中英, 胡文兵, 2010, 高分子结晶的链内成核模型[J]. *高分子通报*, 12:1-13.
- [73] Hu W B , Cai T. 2008. Regime transitions of polymer crystal growth rates: molecular simulations and interpretation beyond Lauritzen-Hoffman model[J]. *Macromolecules*, 41: 2049-2061.
- [74] Flory PJ. 1945. Thermodynamics of dilute solutions of high polymers[J]. *J. Chem. Phys.*, 13: 453.
- [75] Flory PJ. 1949. The configuration of real polymer chains[J]. *J. Chem. Phys.*, 17: 303.
- [76] Flory PJ. *Statistical mechanics of chain molecules*[M]._Oxford University Press, New York, 1988.
- [77] Wittmer JP, Beckrich P, Meyer H, Cavallo A, Johner A, Baschnagel J. 2007. Intramolecular long-range correlation in polymer melts: The segmental size distribution and its moments[J]. *Phys. Rev. E*, 76: 011803.
- [78] Flory PJ. 1962. On the morphology of the crystalline state in polymers[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 84: 2857.
- [79] Zachmann H. 1969. Statistische thermodynamik des kristallisierens und schmelzens von hochpolymeren stoffen[J]. *Kolloid. Z. Z. Polym.*, 231: 504.
- [80] Milner ST. 2011. Polymer crystal-melt interfaces and nucleation in polyethylene[J]. *Softmatter*, 7: 2909.

- [81] Yeh GSY, Geil PH. 1967. Crystallization of poly(ethylene terephthalate) from the glassy amorphous state[J]. *J. Macromol. Sci. Phys.*, B1:235–249.
- [82] Yeh GSY. 1972. A structural model for the amorphous state of polymers: folded-chain fringed micellar grain model[J]. *J. Macromol. Sci. Phys.*, B6:465–478
- [83] Uhlmann DR. 1979. Electron microscopy and SAXS studies of amorphous polymers[J]. *Faraday Disc. Chem. Soc.*, 68:87–95.
- [84] Geil PH. 1979. Additional remark[J]. *Faraday Disc. Chem. Soc.* 68:141–144
- [85] Flory PJ. 1956. Statistical Thermodynamics of Semi-Flexible Chain Molecules[J]. *Proc. Roy. Soc. A*, 234:60–73.
- [86] Kaji K. Applications of Neutron Scattering to Soft Condensed Matter[M]. Gordon and Breach Science Publisher, Amsterdam, 2000. P107-161
- [87] Geil PH. Handbook of thermoplastic polyesters[M]. Wiley, Weinheim 2002. P105-224.
- [88] Wang ZG, Hsiao BS, Sirota EB, Agarwal P, Srinivas S. 2000. Probing the early stage of melt crystallization in polypropylene by simultaneous small and wide angle x-ray scattering and laser light scattering[J]. *Macromolecules*, 33: 978-989.
- [89] Wang ZG, Hsiao BS, Srinivas S, Brown GM, Tsou AH, Chen SZD, Stein RS. 2001. Phase transformation in quenched mesomorphic isotactic polypropylene[J]. *Polymer*, 42:7561–7566.
- [90] Ryan AJ, Fairclough JPA, Terrill NJ, Olmsted PD, Poon WCK. 1999. A scattering study of nucleation phenomena in polymer crystallization[J]. *Faraday Discuss.*, 112:13-29.
- [91] Heeley EL, Kit Poh C, Li W, Maidens A, Bras W, Dolbnya IP, Gleeson AJ, Terrill NJ, Fairclough JPA, Olmsted PD, Ristic RI, Hounslow MJ, Ryan AJ. 2003. Are metastable, precrystallisation, density-fluctuations a universal phenomena[J]? *Faraday Discuss.*, 122: 343-361.
- [92] Tanaka H. 2011. Roles of bond orientational ordering in glass transition and crystallization[J]. *J. Phys.: Condens. Matter*, 23:284115
- [93] Tanaka H. 2010. Bond orientational ordering in a metastable supercooled liquid: a shadow of crystallization and liquid–liquid transition[J]. *J. Stat. Mech.*, 12: 12001.
- [94] Schope HJ, Bryant G, van Megen W. 2006. Two-step crystallization kinetics in colloidal hard-sphere systems[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 96: 175701.
- [95] Savage JR, Dinsmore AD. 2009. Experimental evidence for two-step nucleation in colloidal crystallization[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 102: 198302.
- [96] Iacopini S, Palberg T, Schope HJ. 2009. Crystallization kinetics of polydisperse hard-sphere-like microgel colloids: Ripening dominated crystal growth above melting[J]. *J. Chem. Phys.*, 130: 084502.

- [97] Zaccarelli E, Valeriani C, Sanz E, Poon WCK, Cates ME, Pusey PN. 2009. Crystallization mechanism of hard sphere glasses[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 103: 135704.
- [98] Schilling T, Schöpe H, Oettel M, Opletal G, Snook I. 2010. Precursor-mediated crystallization process in suspensions of hard spheres[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 105: 25701.
- [99] Lechner W, Dellago C, Bolhuis PG. 2011. Role of the prestructured surface cloud in crystal nucleation[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 106: 85701.
- [100] Lutsko JF, Nicolis G. 2006. Theoretical evidence for a dense fluid precursor to crystallization[J]. *Phys. Rev. Lett.* 96: 46102.
- [101] Auer S, Frenkel D. 2004. Numerical prediction of absolute crystallization rates in hard-sphere colloids[J]. *J. Chem. Phys.*, 120: 3015.
- [102] Gasser U, Weeks ER, Schofield A, Pusey PN, Weitz DA. 2001. Real-space imaging of nucleation and growth in colloidal crystallization[J]. *Science*, 292: 258.

第二章 发展同步辐射显微成像技术原位研究高分子结晶的方法学

2.1 前言

高分子材料已经广泛地应用于世界的每一个角落，在军事、民用、航天等领域逐渐替代了金属、合金、非金属等材料（如被称为“梦想飞机”的新型波音787机体结构的61%为高分子材料）。纵观全球，每年使用的聚合物高达4亿吨，其中结晶性高分子材料占有量达到三分之二。因此，高分子结晶成为了工业界和科学界所关注的焦点领域[1-4]。高分子科研工作者经历近70年的不懈努力，在晶体结构和晶体生长过程方面已积累了丰富的实验数据。绝大多数高分子结晶的理论和模型都是基于小分子结晶的理论发展起来。小分子的理论 and 模型，能够充分的描述热力学平衡状态。但是针对高分子的结晶过程，由于高分子的长链特性，平衡态理论并不能详尽地描绘出高分子结晶过程的动态分子图像。比如针对高分子晶体生长的诱导期还缺乏清晰认识，这正是近20年高分子结晶领域研究最多、争议最多的一个研究课题。该方向包含着一系列的科学谜团，比如：高分子结晶是否真正的从无规线团出发？在结晶开始之前，分子链是否无所作为、是否存在所谓的预有序过程？高分子的原始核是什么样的分子图像？这一系列的科学谜团的存在，说明对于高分子结晶，仍然缺乏一个完善的分子理论，甚至连结晶过程的分子图像仍然模糊不清。而在结晶性高分子材料的加工过程中，对利用加工条件调控材料结构形态及最终性能的研究工作也仍旧处于探索阶段，其根本原因之一是缺乏一个完善的高分子结晶的分子机理。多达2.6 亿吨的结晶性高分子材料绝大多数仅仅用于满足简单的日常生活需要。但针对具有高性能的高分子高端产品的开发、利用还处于相对初级的阶段，其根本原因之一也是高分子结晶的理论基础不够完善。而缺乏直接、有效的手段跟踪成型加工过程中微观结构和性能变化直接制约高分子基础研究[5-8]。

2009 年高分子物理前言科学问题研讨会认为：从整个高分子物理研究焦点来看，近年来，高分子物理正呈现“非”与“多”的特点。其中“非”是指高分子体系中的非平衡态、非均匀性以及非线性。而“多”是指多尺度、多组分、多分散和多元相互作用。对于结晶、流变、玻璃化等难题，由于其问题的复杂性，目前的研究工作缺乏突破性的进展。而制约因素与合适的研究手段的匮乏直接相关。其中，“非平衡态”和“非线性”等要求研究手段的时间分辨以便跟踪研究对象的变化过程；“非均匀”、“多组分”等特点则需要空间分辨对样品的各组分

或者是均匀性的空间分布进行检测；“多尺度”特点要求研究手段能同时检测材料不同尺度结构。细分到高分子结晶，其过程同样存在“非”与“多”的特性。高分子的结晶动力学控制生长过程，并形成了多尺度结构。若要能详尽的研究高分子结晶，需要原位的观测其结晶的动力学过程。针对以上高分子结晶中体现的“非”与“多”的特点，若要真实、准确地描绘出高分子结晶的分子图像，必须发展具有时间分辨、空间分辨并能分析多尺度结构的研究手段[9]。

第三代同步辐射光源的主要特点是增加了插入件技术。这一革命性的技术提升使同步辐射光源的亮度提高到 10^{20} 光子/秒。进而导致同步辐射 X 射线的亮度大幅度提高。三代光源的 X 射线与常规光源相比，其亮度提高了 12 个数量级左右。高亮度的光给实验技术带来的革新有两点：第一：缩短了单个数据采集的时间，提高的样品检测时间分辨，这一特点保证我们可以跟踪材料结构形成和演化动力学。第二：通过聚焦等技术，将高亮度的光源聚焦到微米甚至亚微米尺度的光斑，并且聚焦后的亮度仍足以保证较高的时间分辨。再聚焦光下，将样品通过精确的位移平台进行空间定位，便可以实现对样品的中不同空间位置的结构信息的直接探测；如果辅助空间扫描程序，便可以对材料的整个空间进行显微和成像。目前，微区吸收和衍射成像已经成为同步辐射发展的一个重要方向。高分子结晶缓慢的发展，主要由于其“多”与“非”的特点，加上缺乏有效的检测手段，导致其相关的理论发展遇到瓶颈。而同步辐射的显微分析技术正是解决目前高分子学科发展的关键技术。

高分子材料多尺度、非均匀、非平衡的结构特点对原位检测技术提出以下几点要求：(i) 此检测技术能够检测不同尺度的结构信息。通常一种结构分析技术涵盖的尺度范围都是有限的，因此，常常需要是多种检测手段的结合（比如 IR, WAXD, SAXS 等）。(ii) 结构的非均匀特性需要检测技术具有一定的空间分辨。以等规聚丙烯球晶为例，其球晶直径在 $100\ \mu\text{m}$ 尺度，检测技术的空间分辨在几个微米就满足基本的要求。(iii) 非平衡和结构的动态演化特性需要检测技术具有时间分辨。所幸高分子“分子链长”的特点，其结晶速率相对较慢。通过控制结晶温度，时间分辨在秒至几分钟量级是可行的。

关于结晶性高分子，其分子结构和构象等信息在红外波段都有对应的特征吸收谱带，使用红外光谱是跟踪分子尺度结构信息的有效手段，其检测尺度在分子尺度。而其形成的规整有序结构可以使用 X 射线衍射来进行检测，其检测尺度在纳米尺度。对于研究高分子结晶而言，红外吸收和 X 射线散射是一对理想的互补技术，可以检测从分子尺度到 $100\ \text{nm}$ 的结构。再以原位联用的显微镜配合，整体的研究尺度直接从分子尺度涵盖到微米尺度。由于同步辐射技术的发展，其高亮度所带来的高空间分辨和高时间分辨，为还原结晶动力学过程提供了保障。

因此，具有时间分辨的同步辐射红外谱学和 X 射线散射微区分析技术将是研究多尺度、非均匀、非平衡高分子结晶有效手段。下面我们简要介绍两种同步辐射微区分析技术的发展状况：

红外谱学的方法能够提供包括从链段重复单元、分子链的构象到晶体结构等丰富的结构信息。结合偏振技术，可以得到基团或者分子的取向信息。将其和显微技术相结合，可以对微小区域进行研究，通过选择特征的吸收谱带积分成像，便同时将分子信息和空间分布信息进行耦合，是研究高分子聚集态和多相体系的理想工具。根据红外光的波长，其显微的空间分辨极限在 3-8 μm 。当然使用近场显微的方式，可以将空间分辨率推进到亚微米量级。相比于常规光源，同步辐射红外源的高亮度特点使得红外显微可以在衍射限制空间分辨率上进行研究，并将测试波长范围延伸至远红外极低的波数区域。使用同步辐射红外光源展开研究在 1993 年已经有成功的案例。1993 年，世界上第一条显微红外实验站在 Brookhaven 实验室建立。近几年，基于同步辐射光源的红外显微技术取得了重要的进展，并日趋成熟。目前世界上已有超过 30 条红外光束线站正在运行，已在化学、生命、材料、表面等学科领域都取得重要进展。同步辐射红外显微技术的发展，对于研究高分子材料也提供新的机遇。在研究高分子结晶，固-固相变和相分离以及分子链取向等结构变化中，不再是提供空间平均的结构信息，而获得微区结构的演化动力学，其结果不仅告诉我们结构变化什么时候开始，更能告诉我们从那儿开始[10-17]。

图 2.1 A 和 B 分别是热致液晶纤维诱导聚丙烯结晶的偏光显微镜照片和沿纤维两侧红外光谱图分布，通过 α 和 β 晶型特征吸收峰的比值，可以清楚地得出不同晶型空间分布的信息（图 2.1C）[5]。从图 2.1C 可以看出纤维首先诱导 α 晶的生成，然后 α 晶再诱导 β 晶成核生长[15]。同样的原理，利用特征吸收峰，显微红外成像可以研究高分子共混体系中不同组分的空间分布。同步辐射光源的高通量在时间和空间分辨率有非常大的优势，有望能原位检测微区相分离，结晶和其它有序过程。

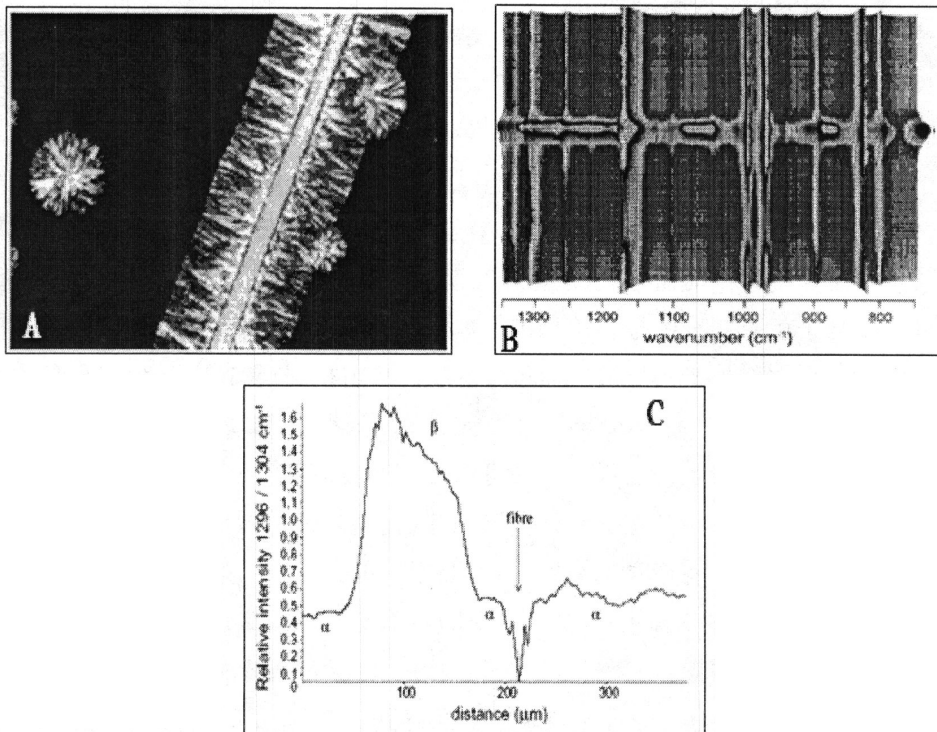


图 2.1 (A) 热致液晶纤维诱导聚丙烯结晶的偏光显微镜照片；(B) 沿纤维两侧的红外光谱图分布；(C) α 和 β 晶型空间分布。

同步辐射微聚焦 X 射线衍射、荧光以及近边吸收技术能以亚微米尺度的空间分辨能力捕捉晶体结构、元素分布和价态等信息，被广泛应用于环境、生物和材料等领域[18]。对于高分子材料，微焦点 X 射线衍射能获得晶体结构信息及其空间分布，由于光源和聚焦导致的亮度提高，使该技术可开展结构演化动力学研究。就 X 射线检测技术本身特质而言，其对测试环境、样品的要求不高。这样便可以将 X 射线检测技术与变温、拉伸、剪切、高压等多种原位检测装置进行原位结合。同时，还可以将其与红外、拉曼等方法结合。国际上，欧洲同步辐射中心 (ESRF)，日本 Spring-8 同步辐射中心都建设了微焦点小角和广角 X 射线散射实验站。基于此，高分子科研者已经开始使用微聚焦显微技术开展相关工作并取得了一些结果。ESRF 的 Riekel 教授是发展微焦点 X 射线衍射的开拓者，他与多个高分子研究组合作，研究了高分子的二次结晶，蜘蛛丝、合成高分子纤维样品的结构与力学性能关系。日本的 Nozue 教授研究了 PCL 和 PVB 共混物的带状球晶结晶。我国第三代同步辐射光源—上海光源的一期线站就已经建成一条微焦点 X 射线显微线站 (BL15U)。目前，通过 KB 镜聚焦，微焦点 X 射线的光斑尺寸可以达到微米量级，通量保持在 10^{11} photo/s。如此高的光通量使单点检测需要的时间可以到亚秒量级，已达到一般探测器的响应极限[18-25]。

如图 2.2 所示，将一只蜘蛛缚于固定架，使滚轮旋转引导蜘蛛纺丝，利用同步辐射微焦点 X 射线衍射直接将光斑聚焦在蜘蛛丝上，在线跟踪蜘蛛纺丝过程，研究蛛丝成型过程中的结构变化[23]。同理，利用同步辐射微焦点 X 射线显微技术能够直接对高分子材料结晶过程中不同空间区域的晶体结构的形成的动态过程进行捕捉。如果能控制结晶速率，并辅助空间扫描，便可原位得到晶体结构、结晶度等信息的空间分布。

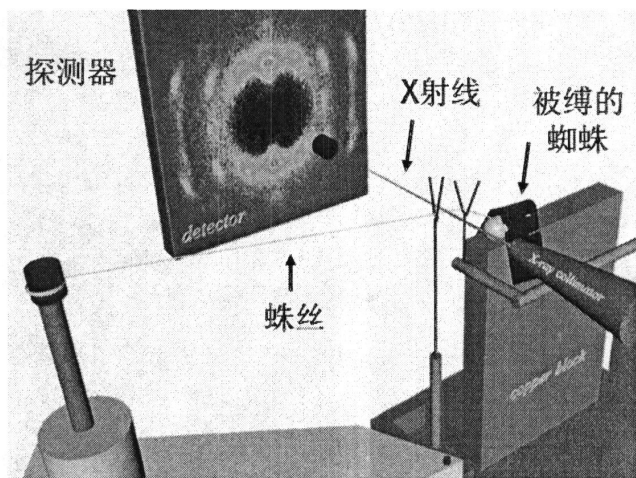


图 2.2 使用同步辐射微焦点 X 射线衍射技术，在线跟踪蜘蛛纺丝过程中的结构有序过程

针对“高分子球晶的生长前端是否存在预有序”这一科学问题，将同步辐射显微红外与微焦点 X 射线衍射结合使用是目前研究这一问题的最佳手段。使用显微红外，我们可以获得分子有序的空间分布信息，而微焦点 X 射线衍射可以提供晶体信息的空间分布。根据以上思路，如果要回答这一科学问题，首先我们必须发展同步辐射原位显微成像技术研究高分子结晶的方法学。

2.2 研究内容

2.2.1 研制与同步辐射显微红外、微焦点 X 射线衍射技术联用的微型加热装置

机械尺寸设计：所设计的微型加热装置，必须符合合肥国家同步辐射实验室（NSRL）红外实验站的红外显微系统以及上海光源（SSRF）微焦点 X 射线衍射实验站的空间尺寸和光路要求设计（图 2.3 所示）。

对于国家同步辐射实验室红外实验站的红外显微系统（Bruker Hyperion

3000), 配合显微红外使用的原位拉伸装置必须满足以下两点: (1) 样品所处的水平位置距离显微红外载物台的表面的垂直距离小于 8 mm; (2) 加热装置整体厚度小于 28 mm。

上海光源的微焦点 X 射线衍射实验站所使用的样品台是由日本 Kohzu 公司的七个不同运动方式的电机组合成的七维位移平台, 最大承重 3 Kg, 而且聚焦光斑所处的水平位置到样品台的水平位置的垂直距离约为 52 mm, 样品台可竖直上下运动的垂直距离为 10 mm。配合微焦点使用的热台必须满足以下点: (1) 整体重量小于 3 Kg; (2) 该原位加热装置还必须满足样品中心到底面的距离为 52 ± 1 mm。

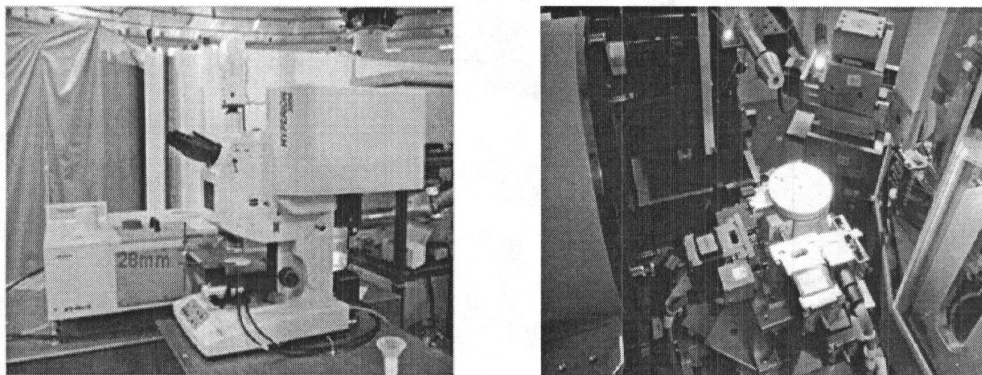


图 2.3 (左) 国家同步辐射实验室红外站的显微红外光谱仪; (右) 上海光源硬 X 射线微聚焦及应用站的样品台照片。

控制温度范围设计: 针对常用结晶性高分子体系的消除热历史温度及等温结晶温度, 目标设计温度加热范围在 25-350 °C, 温度精度为 ± 0.1 °C。

2.2.2 同步辐射显微红外、微焦点 X 射线衍射数据处理

显微红外光谱进行微区实验时, 一种方法是用面阵探测器 (FPA) 同时采集几千个红外光谱, 另外一种方法是首先设置扫描的范围和每点的大小, 然后样品台逐步移动, 用常规探测器收集每个点的红外谱图, 即 **mapping** 方法, 对于微束 X 射线衍射实验, 也是通过 **mapping** 方法来实现微区的空间分辨实验。但是两种实验都会产生大量的数据, 因此, 开展同步辐射微区技术应用于高分子的方法学研究的一项任务是建立一套高效、准确的数据分析方法和批处理软件。

2.3 研究结果:

2.3.1 研制配合同步辐射显微红外、微束 X 射线衍射装置使用的微型热台

如图 2.4A 和 B 所示, 为我们所设计、制作的超薄微型加热热台。加热部件为两根 3 mm 的加热棒。加热载体为铜块, 厚度 5 mm, 使用三根螺栓将热台悬空固定, 减少与外框的接触面积。外框使用铝材质, 上下表面使用绝热材料保温。热台整体厚度为 8 mm, 加热温度范围为 25-350 °C。温度控制精度为 ± 0.1 °C。该微型加热热台可以配合常规光学显微镜使用 (如图 2.4C); 也实现了配合同步辐射显微红外装置连用 (如图 2.4D)。

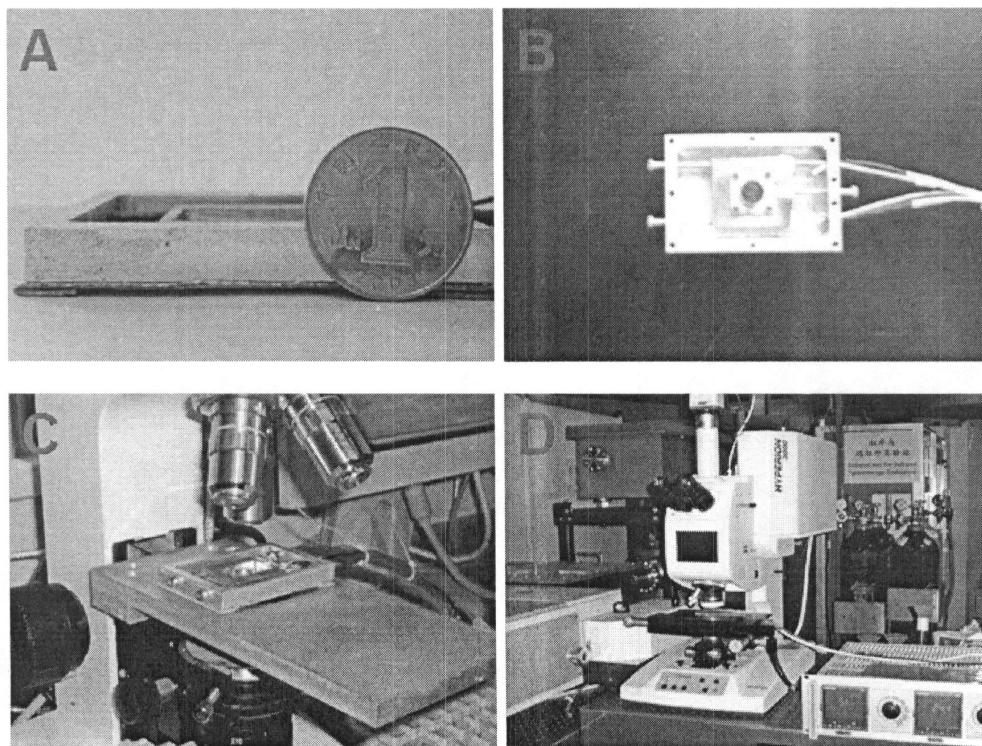


图 2.4 (A) 超薄微型加热热台实物图; (B) 微型加热热台内部结构图; (C) 微型加热热台配合常规光学显微镜使用; (D) 配合同步辐射显微红外装置连用。

如图 2.5A 所示, 为配合微束 X 射线衍射使用的接触式加热热台, 温度加热范围 25-350 °C, 温度控制精度为 ± 0.1 °C。但是样品两侧使用 kapton 薄膜作为窗口, 传热差, 与加热块接触点和样品中心存在温差。考虑到温差的存在, 我们调整方案使用气体加热, 如图 2.5B 所示, 据此消除了温差的因素。以上所有加热

装置均使用 EuroThem 温控。

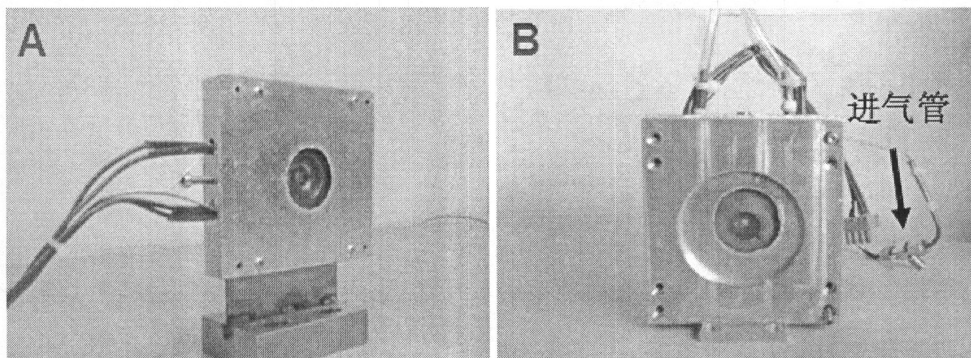


图 2.5 (A) 接触式加热微焦点热台；(B) 气体加热微焦点热台。

2.3.2 等规聚丙烯球晶原位生长实验

使用图 2.4 中超薄微型加热热台原位生长等规聚丙烯球晶，升温至 210°C ，消除热历史 10 min，后降温至 135°C 成核。成核后升温至 140°C ，进行等温结晶。结晶过程每隔 20 min 采集一幅光学显微镜照片（如图 2.6 所示）。图中等规聚丙烯晶体成规则的球型。随着等温结晶时间的增加，球晶尺寸不断增加。

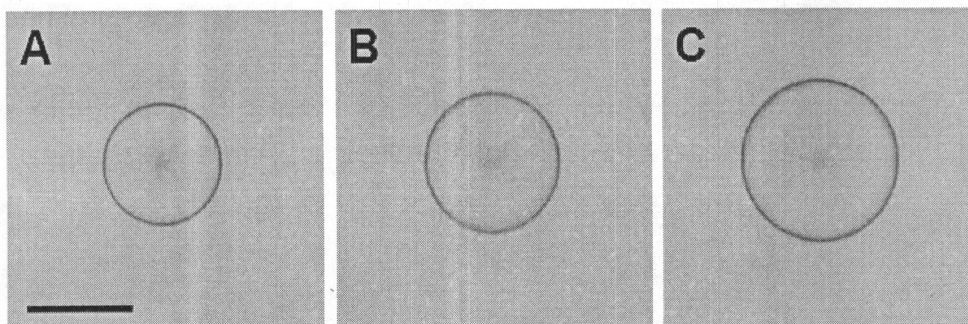


图 2.6 在 140°C ，等规聚丙烯球晶原位生长动力学过程。图中标尺为 $100\ \mu\text{m}$ 。

使用图 2.5 中气体加热热台原位生长等规聚丙烯球晶，升温至 210°C ，消除热历史 10 min，后降温至 135°C 成核。成核后升温至 140°C ，进行等温结晶。结晶过程每隔 20 min 采集一幅光学显微镜照片（如图 2.7 所示）。

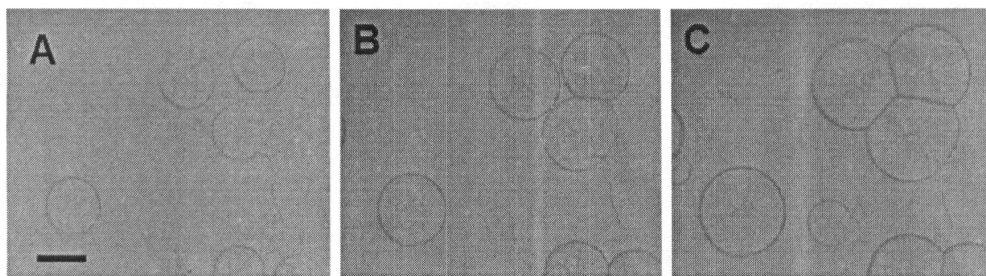


图 2.7 在 145 °C，等规聚丙烯球晶原位生长动力学过程（时间间隔 40 分钟）。图中标尺为 100 μm 。

2.3.3 数据处理:

2.3.3.1 使用 FPA 成像

显微红外系统（Bruker Hyperion 3000）配备了 FPA（Focal Plane Array）探测器，该探测器可以实现同时对空间面积为 250 $\mu\text{m}\times 250 \mu\text{m}$ 的区域进行同时探测。该面积内含有 64 \times 64 个单点探测器，共计 4096 条红外单谱曲线。则空间分辨可达到近 4 μm 。可以选择单谱中的特征峰（在 高分子体系中对应链单元、链构象到晶体结构和取向），通过使用 OPUS 5.5 软件积分成像处理，可以实现二维强度等高线图与三维强度分布图的绘制（如图 2.8A, B 和 C）。

2.3.3.2 Mapping 成像

针对 Mapping 成像，首先设置扫描的范围和每点的大小，然后样品台逐步移动，用常规探测器收集每个点的红外谱图，即 Mapping 方法，对于微束 X 射线衍射实验，也是通过 Mapping 方法来实现微区的空间分辨实验。若要处理这两者产生大量的数据。必须发展批处理程序。该批处理程序主要由课题组另外成员发展，笔者工作重点在发展原位装置。

2.3.3.3 针对高分子球晶体系发展方位角积分程序

使用 FPA 技术，对高分子球晶的生长过程进行原位检测。选定特征峰，进行强度积分，并得到二维等高线强度分布。确定球晶中心后，便可实现 0-360° 方位角积分，得到强度随着径向距离的变化曲线（如图 2.8D）。

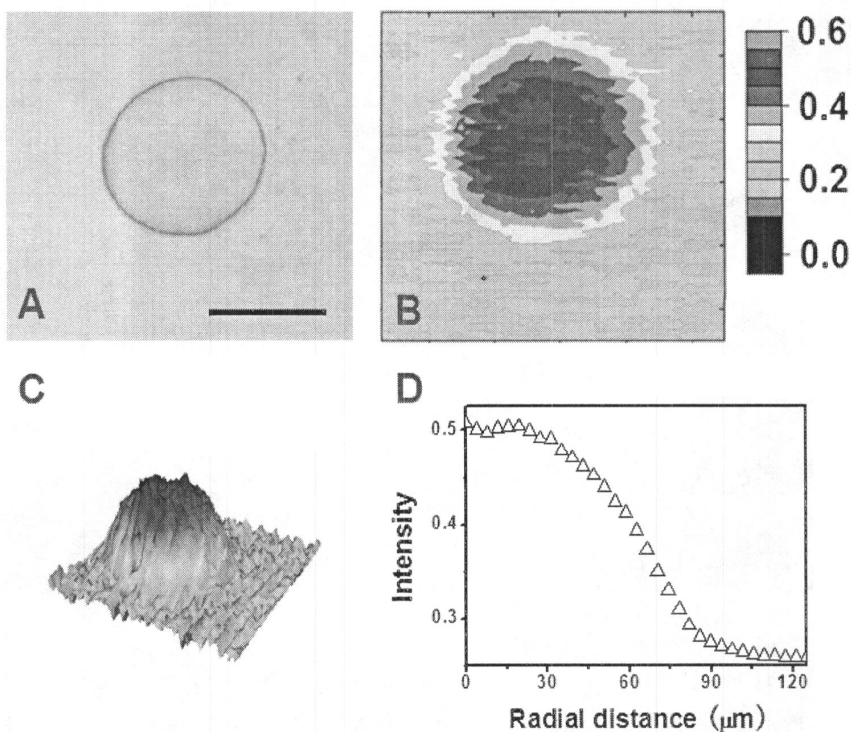


图 2.8 (A) 142 °C 等温结晶过程中等规聚丙烯球晶的显微镜照片；(B) 998 cm^{-1} 特征峰的强度所对应的二维等高线图；(C) 998 cm^{-1} 所对应的三维空间强度分布；(D) 经过方位角积分处理软件所得到的 998 cm^{-1} 强度与径向距离的依赖关系图。

2.4 本章总结

本章节，为了解决“高分子晶体的生长前端是否存在预有序？”这一科学问题，我们需要基于同步辐射显微红外与微束 X 射线散射技术来原位研究高分子球晶的生长过程。根据合肥国家同步辐射实验室显微红外站以及上海光源微聚焦 X 射线衍射站的装置参数，我们研制了相应的原位的加热实验装置，并发展、建立数据处理分析方法，该系列方法学的建立，为解决上述“高分子晶体的生长前端是否存在预有序？”这一科学问题奠定了基础。也为其他高分子领域其他原位变温实验提供了实现的辅助。

参考文献

- [1] Lu K. 2010, The Future of Metals[J]. Science, 328: 319
- [2] www.boeing.com/commercial/787family/programfacts.html
- [3] <http://defense-update.com/products/d/Dyneema.htm>
- [4] Sheng S, Asegun H, Jonathan et al. 2010, Polyethylene nanofibres with very high thermal conductivities Nature nanotechnology[J]. 5: 251.
- [5] Hoffman JD, Miller RL. 1997, Kinetic of crystallization from the melt and chain folding in polyethylene fractions revisited: theory and experiment[J]. Polymer, 38: 3151
- [6] Onuki A. Phase Transition Dynamics[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2002.
- [7] Flory P J. Statistical Mechanics of Chain Molecules[M]. Cincinnati: Hanser Gardner press, 2000.
- [8] De Gennes. Scaling Concepts in Polymer Physics[M]. New York: Cornell University Press, 1979.
- [9] www.nsf.gov.cn/Portal0/InfoModule_407/29085.htm.
- [10] Bhargava R, Wang SQ, Koenig JL. 2003, FTIR microspectroscopy of polymeric systems[J]. Adv Polym Sci, 163: 137-191.
- [11] Ellis G, Santoro G, Gómez MA, Marco C. 2010, Synchrotron IR microspectroscopy: Opportunities in polymer science[J]. Materials Science and Engineering, 14: 012019.
- [12] Ellis G, Marco C and Gomez M, 2004, Highly resolved transmission infrared microscopy in polymer science[J]. Infrared Phys. Tech, 45: 349-364.
- [13] Sergei GK, Andrew Chan KL, 2004, FTIR imaging of polymeric materials under high-pressure carbon dioxide[J]. Macromolecules, 37: 579-584.
- [14] Christian V, Wessel E, Siesler H W. 2008, FT-IR spectroscopic imaging of anisotropic poly(3-hydroxybutyrate)/poly(lactic acid) blends with polarized radiation[J]. Macromolecules, 41: 2975-2977.
- [15] Ellis G, Marco C and Gomez M. 2004, Highly resolved transmission infrared microscopy in polymer science[J]. Infrared Phys. Tech., 45: 349.
- [16] Bhargave R, Wang SQ and Koenig JL, 2003, FTIR microspectroscopy of polymeric systems[J]. Adv. Polym. Sci., 163: 137.
- [17] Bhargave R, Wall BG and Koenig JL, 2000, Comparison of the FT-IR mapping and imaging techniques applied to polymeric systems[J]. Appl. Spectrosc., 54: 470.
- [18] Gene E. Ice, John D. Budai, Judy W. L. Pang. 2011, The race to X-ray microbeam and nanobeam science[J]. Science, 334: 1234-1239.

- [19] Davies RJ, Burghammer M, Riekel C. 2006, Simultaneous microfocus raman and microfocus XRD: probing the deformation of a single high-performance fiber[J]. *Macromolecules*, 39: 4834-4840.
- [20] Davies RJ, Burghammer M, Riekel C. 2007, Probing the internal structure of high-performance fibers by on-axis scanning diffractometry[J], *Macromolecules*, 2007, 40: 5038-5046.
- [21] Kikuzuki T, Shinohara Y, Nozue Y, Ito K, Amemiya Y. 2010, Determination of lamellar twisting manner in a banded spherulite with scanning microbeam X-ray scattering[J]. *Polymer*, 51: 1632-1638.
- [22] Nozue Y, Shinohara Y, Ogawa Y, Takamizawa T, Sakurai T, Kasahara T, Yamaguchi N, Yagi N, Amemiya Y. 2010, Deformation behavior of banded spherulite during drawing investigated by simultaneous microbeam SAXS-WAXS and POM measurement[J] *Polymer*, 51: 222-231.
- [23] Riekel C, Muller M and Vollrath F 1999, In-situ X-ray diffraction studies during forced silking spider silk[J]. *Macromolecules*, 32: 4464.
- [24] Riekel C, Davies R J. 2005, Applications of synchrotron radiation micro-focus techniques to the study of polymer and biopolymer fibers[J]. *Curr. Opin. Colloid In.*, 9: 396.
- [25] Nozue Y, Shinohara Y, Amemiya Y. 2007, Application of microbeam small- and wide-angle X-ray scattering to polymeric material characterization[J]. *Polymer Journal*, 39: 1221.

第三章 高分子球晶生长前端的构象有序

3.1 前言

从 1960 年开始, 高分子结晶成为高分子物理界的一个重要的挑战, 它吸引了工业界和科学界的广泛关注。但是到目前为止, 还是缺乏让人满意的分子理论来描述高分子的结晶行为。其中一个至关重要但是悬而未决的问题就是在诱导期内和晶体的生长前端, 预有序是否存在? [1-10]在诱导期内, 基于散射和谱学实验证据, Kaji 等人提出了旋节相分离诱导结晶 (spinodal assisted crystallization) [10-16]。Olmsted 构建了相关的理论[17]。Strobl 提出了多步结晶理论, 其中推测在生长前端[8,9]。我们课题组也发现了在生长中的球晶内部, 存在着预有序结构。[18]。但是, 到目前为止, 关于预有序, 还是缺乏直接、清晰的结构信息。

对于初级成核, 很难预测成核点在哪里。这给直接探测成核位点的分子信息带来了极大的挑战。与初级成核相比, 研究晶体的生长前端就相对容易多了。如果存在预有序, 只要确定了生长前端的位置, 便可以预知预有序发生的地点。结合显微成像技术, 便能回答晶体的生长前端是否存在预有序这一科学难题。球晶是一个非常理想体系, 因为它拥有一个很清晰的边界, 这个边界可以使用光学显微镜进行观测。并且球晶体系还提供大量的片晶的生长前端。如果试图回答晶体的生长前端是否存在预有序这个问题, 第一步必须确定球晶的生长前端在哪里。

球晶的结构最早由 Bassett 等人使用电子显微镜和刻蚀的方法确定出来的 [19-22]。他们的研究工作中提出了主要片晶 (dominant lamellae) 和次生片晶 (subsidiary lamellae) 的概念。主要片晶的连续生长构筑成了球晶的框架结构, 次生片晶在框架中的生长成为了球晶的填充过程。由于扩张过程和填充过程的差别, 在淬冷的球晶样品中, 能够观察到有几微米厚度的一层扩张层, 层内只有主要片晶的存在[19-29]。原子力显微镜也被使用来原位的研究球晶的生长[30-34], 实验结果证实了电子显微镜中的结果。而电子显微镜与原子力显微镜均只能探测表面结构, 这样的检测方式可能会导致探测的结构信息和三维生长中的不同。由于晶体和熔体之间的折射指数不同, 在光学显微镜和偏光显微镜中会得到一个明显的边界线 (B_{OM} 或者是 B_{POM})。但是缺乏在边界附近的细节信息[35-40]。同步辐射微焦点显微 x 射线衍射证实在淬冷的等规聚丙烯球晶的偏光显微镜中边界 B_{POM} 的内部有约 30 微米厚度的结晶度比较低的一层存在。这一数据大于 AFM 与电子显微镜的结果[41]。在 B_{OM} 外部, 显微拉曼的结果得到有一层有序的构象层存在, 并将此构象有序层归咎与预有序而并不是结晶[42]。虽然针对球晶的生

长前端, 有各种各样的描述, 但是对于球晶边界的定义还是比较模糊。

在本章的工作中, 同步辐射微束宽角 X 射线衍射 (synchrotron radiation source micro-beam wide angle X-ray diffraction, SR- μ WAXD) 被首次使用与确定生长中球晶的边界。在确定了生长边界之后, 采用常规光源与同步辐射偏振红外成像技术的方法学来原位探测球晶的生长前端的分子信息。这一系列的显微实验结果证实真正的球晶生长边界之外, 有一层厚度为 30 微米的构象有序层存在。层内分子链段高度取向。这一结果给出了预有序存在的直接证据。根据这些实验结果, 我们提出了一个新的球晶的生长模型。

3.2 实验部分

3.2.1 实验原料

高分子量等规聚丙烯, 牌号为 H, 重均分子量和数均分子量分别为 720 kg/mol 和 150 kg/mol, 熔融指数 0.3 g/10 min (230 °C/2.16 kg, ASTM D1238), 熔点为 165 °C。由 SABIC-Europe 公司提供。

3.2.2 样品制备

将等规聚丙烯在真空压片机上 210 °C 热压成 200 μ m 的薄膜。实验前, 裁成红外窗口大小, 平铺在红外窗口上。

3.2.3 仪器设备

(1) 常规光源显微谱学成像实验在国家同步辐射实验室的红外谱学与显微谱学成像站进行。该线站装配了 Bruker HYPERION 3000 显微镜与 Bruker IFS 66v FTIR 光谱仪。使用 FPA(Focal Plane Array 探测器。探测面积 250 μ m \times 250 μ m。

(2) 同步辐射偏振红外显微谱学成像实验在国家同步辐射实验室的红外谱学与显微谱学成像站进行。装配了 Bruker HYPERION 3000 显微镜与 Bruker IFS 66v FTIR 光谱仪。使用 FPA(Focal Plane Array 探测器。探测面积 250 μ m \times 250 μ m。同步辐射光含有 90% 的偏振度, 该光源使用 Specac KRS5 偏振片纯化上述光源。偏振片插入光路的位置介于分束片和样品之间。经纯化后的光强比常规红外光源 (globar 光源) 使用 Specac KRS5 所产生的偏振光的强度高 7 倍。光斑大小为 50 μ m \times 180 μ m

(3) 微束宽角 X 射线衍射实验在上海光源 BL15U 线站进行。该实验使用 Mar165 CCD 探测器，光源 X 射线波长为 0.124 nm，光斑大小 ($2.3 \mu\text{m} \times 1.7 \mu\text{m}$)。样品到探测器距离为 185.25 mm。

(4) 真空压片机：上海三发科学仪器有限公司，DZF-6050。

(5) 自制配合显微红外使用超薄热台，温度精度 $\pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$ 。(详情请参见第二章)。

(6) 自制配合微束宽角 X 射线衍射使用气体加热热台，温度精度 $\pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$ 。(详情请参见第二章)。

(7) 温控 EuroTherm

3.2.4 实验过程

在氮气保护氛围中，将样品升温至 $210 \text{ }^\circ\text{C}$ ，保持 10 min，快速降温到 $135 \text{ }^\circ\text{C}$ 成核，而后升温到目标温度，等温结晶。待球晶长到合适尺寸开始测试，时间分辨 5 min。其中红外光谱采集时间为 3 min 50 s。对于所有的实验，测试波数范围为 $3900\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$ ，重复扫描次数为 128 次。在使用软件 OPUS 5.5 进行基线校正后，将峰高作为积分对象，代表特征峰的强度。

微束 X 射线衍射实验的球晶制备过程和上述过程类似，首先使用 CCD 摄像机（光学显微镜）在样品薄膜的法线方向进行图像采集，然后用步进电机将 CCD 摄像机切换到 Mar165 CCD 用于采集二维 X 射线衍射图案（如图 3.1 所示）。在每个探测点，为了避免辐射损伤曝光时间为 4 秒。扫描步长为 $5 \mu\text{m}$ 。

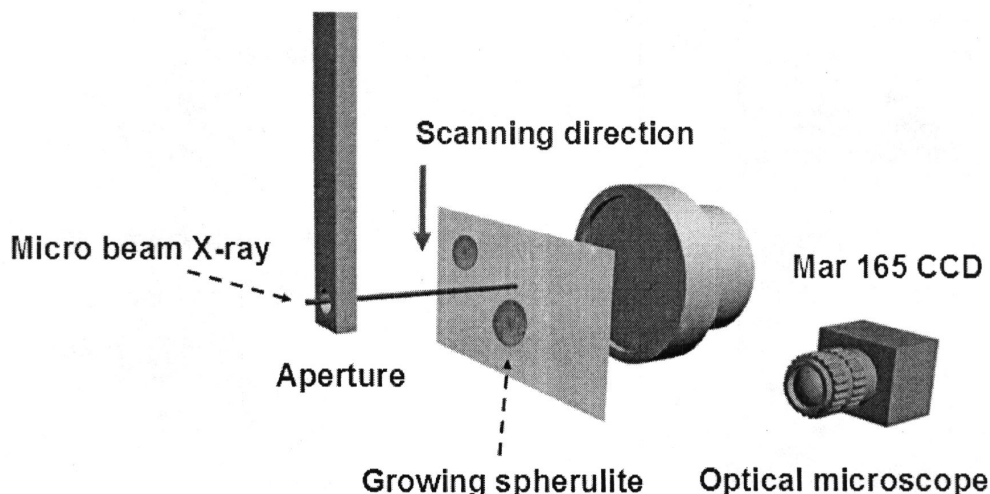


图 3.1 微聚焦显微 X 射线成像实验示意图。

3.3 实验结果

3.3.1 球晶的真正生长边界的确定

为了回答“在球晶的生长前端是否存在预有序？”这一基本问题首先必须确定真实的生长边界。我们使用 SR- μ SXRD 跟踪了一个生长中的等规聚丙烯球晶。考虑到球晶的生长速率，结晶温度选择在 $145\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，可以确保在整个扫描过程所占有的时间内，球晶的径向生长距离小于一个扫描步长 ($5\text{ }\mu\text{m}$)。图 3.2 是使用 CCD 摄像机采集的生长中球晶的光学照片，其中 A 到 G 点是选择的几个入射点作为例子。其中点 A 和 G 在显微镜中球晶边界 B_{OM} 的外部 $20\text{ }\mu\text{m}$ 。对应的二维衍射数据显示没有布拉格衍射峰出现，说明此探测点的样品仍为熔体状态。D 点是球晶的中心，探测该点，出现了系列的衍射弧，证明在球晶中心有晶体结构。C 和 E 点，已经进入了 B_{OM} 内侧，出现方位角很窄的衍射弧，说明 C 和 E 点有着取向的片晶结构[43]。而 B 和 F 点，在 B_{OM} 外，但接近于 B_{OM} ，衍射图案为弥散环。证明在该区域没有晶体存在。

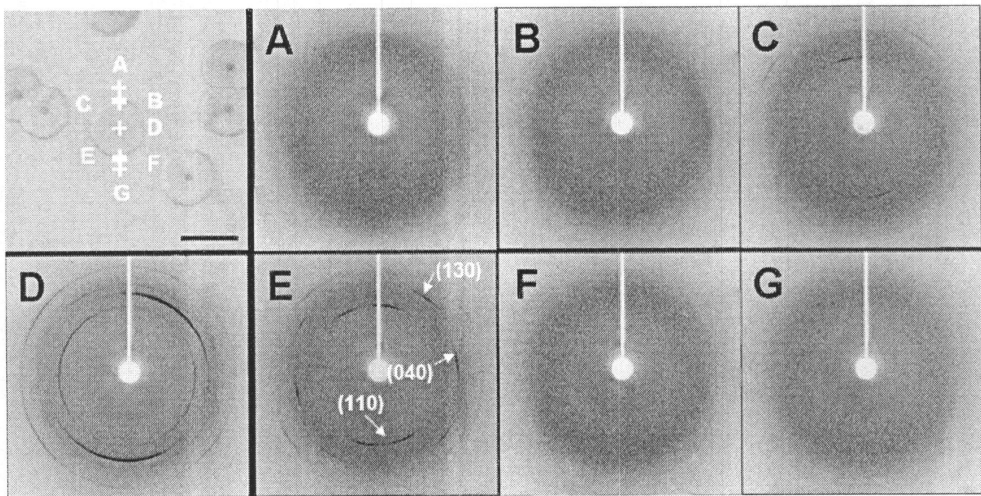


图 3.2 生长中的单个球晶的显微镜照片，从所扫描的系列位置中选取 7 个位置作为实例，使用 A 到 G 字母进行标记。所标记点的二维衍射图案使用相应的字母进行标注。图中显微镜照片标尺为 $100\text{ }\mu\text{m}$ 。

将上述二维衍射图案，经过 Fit2D 积分处理得到相应的一维衍射曲线，并绘制在图 3.3A 中。 $2\theta=11.34^{\circ}, 13.59^{\circ}, 14.87^{\circ}, 17.20^{\circ}$ 和 17.52° 的五个衍射峰显示该晶体为等规聚丙烯的单斜 α 晶。且晶体仅仅在球晶内部出现。为了更直观的看到晶体分布，我们将每个探测点的结晶度计算出来并将其与扫描距离的依赖关系绘

制在图 3.3B 中。图中 A 到 G 点与图 3.2 中所标识的位置一致。在 B_{OM} 外 $20\ \mu\text{m}$ 处，结晶度为 0。当扫描点进入 B_{OM} 时，结晶度迅速增加。随着探测距离的增加，结晶度也增加，直到球晶的中心 D 点，结晶度达到最大值。这一结果与 Kolb 等人所研究的淬冷球晶中的结晶度分布一致。同样与 Gatos 的显微拉曼数据也吻合。当扫描点从球晶中心往球晶外面行进时，所得的结晶度分布的趋势和先去呈对称分布。根据以上的“钟罩状”结晶度分布曲线，我们可以得到一个明显的结论， B_{OM} 就是生长中球晶的真正的边界。

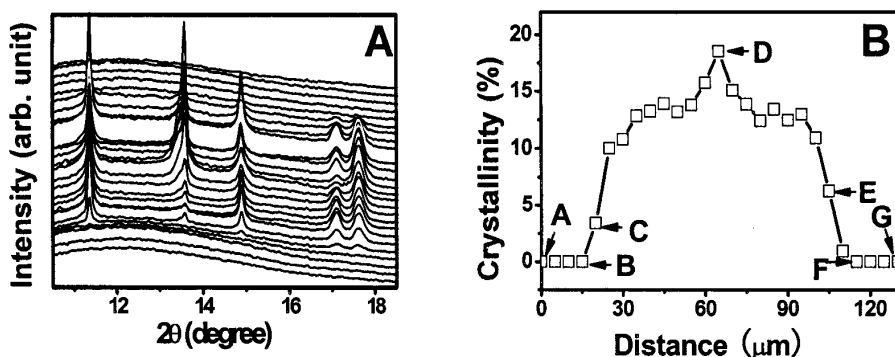


图 3.3 (A) 通过逐步扫描方法横跨图 3.2 中球晶所得的系列一维 X 射线衍射曲线。(B) 基于上述一维 X 射线衍射曲线，计算所得的结晶度分布曲线。

3.3.2 球晶生长前端的构象有序的空间分布

当确定了真正的生长边界时，我们使用 CS- μIR 成像直接原位研究 B_{OM} 外的生长方式。图 4A 为 $145\ ^\circ\text{C}$ 等温结晶生长过程中的球晶的显微镜照片，同时采集了相应的红外光谱。这里 $998\ \text{cm}^{-1}$ 谱带被选为分析对象。因为 $998\ \text{cm}^{-1}$ 谱带可以代表常规熔体、预有序、和晶体中的构象有序链段 (conformational order segments, CORS) [18,44-48]。这里我们分别用 CORS_m , CORS_p 和 CORS_c 来代表常规熔体，预有序和晶体中的 CORS。为了方便描述，我们将 CORS_m 和 CORS_c 的强度定义为 $I_{\text{CORS-M}}$ 和 $I_{\text{CORS-C}}$ 。如果预有序存在， CORS_p 的强度定义为 $I_{\text{CORS-P}}$ 。通过成像处理，我们将 $998\ \text{cm}^{-1}$ 谱带强度的空间分布绘制成 3D 图 (如图 3.4B 示)。其中高度的增加代表 $998\ \text{cm}^{-1}$ 谱带强度的增加。我们将 $998\ \text{cm}^{-1}$ 谱带随着球晶径向距离的强度分布进行了定量化统计，统计曲线绘制在图 3.4C 中。球晶中心的强度最高，随着径向距离的增加， $998\ \text{cm}^{-1}$ 强度降低，最后达到平台区域 (熔体区域)。显微镜照片中所确定的球晶边界 B_{OM} 使用虚线标示在图 3.4C 中。在 B_{OM} 处， $998\ \text{cm}^{-1}$ 谱带明显的强于平台区域的强度，该结果与 Gatos 的结果一致 [43]。在 B_{OM}

外部, 998 cm^{-1} 谱带的强度持续递减, 经过约 $30\text{ }\mu\text{m}$ 的区域后达到平台区域。上述实验证据, 显示在 B_{OM} 外部, 存在宽度为 $30\text{ }\mu\text{m}$ 层, 层内含有大量的构象有序螺旋结构。为了方便描述, 我们这里把此层命名为生长前端层 (growth front layer, GFL)。

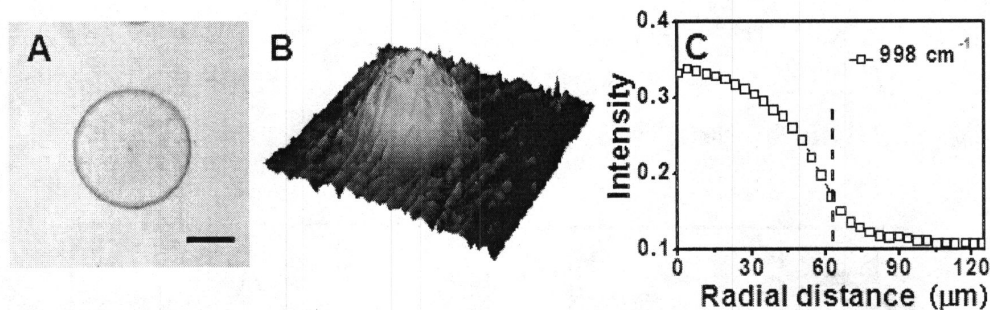


图3.4 (A) 生长中的单个等规聚丙烯球晶的光学显微镜照片; (B) 根据图A中球晶对应的红外谱图, 使用 998 cm^{-1} 特征谱带进行积分成像, 所得到的3D空间分布图像; (C) 998 cm^{-1} 特征谱带与径向距离的依赖关系。(图A中显微镜标尺为 $50\mu\text{m}$)。

3.3.3 球晶生长前端的构象有序链段的取向信息

我们使用 SR- μ PIR 成像来进一步确认这些螺旋结构的取向。同样的, 在 $145\text{ }^{\circ}\text{C}$ 生长的等规聚丙烯球晶被作为研究对象, 显微镜照片如图 3.5A 所示。SR- μ PIR 入射光通过的双刀口光学狭缝的面积为 $50\text{ }\mu\text{m} \times 180\text{ }\mu\text{m}$ 。经过纯化后的红外光偏振方向在图 3.5A 中使用红色箭头标记。相应的 998 cm^{-1} 谱带强度的二维等高线图绘制在图 3.5B 中。与预料的一样, 在球晶区域 (B_{OM} 内部), 998 cm^{-1} 谱带强度明显强于 B_{OM} 外远端熔体的强度。但是比较有意思的是, 在 B_{OM} 与远端的熔体区域中间, 存在一个区域的 998 cm^{-1} 谱带强度要低于熔体区域的强度, 该区域正好对应着 GFL 层。将其与图 3.4C 进行对比时, 更容易发现这一强度减弱区域的存在。显然, 在 GFL 内, 998 cm^{-1} 谱带强度变低的原因是螺旋结构的取向。因为 998 cm^{-1} 谱带强度的吸收方向平行于螺旋结构的轴向, 而偏振红外光的方向平行于球晶的轴向, 据此判断螺旋结构的轴向垂直于球晶的径向方向排列[49]。

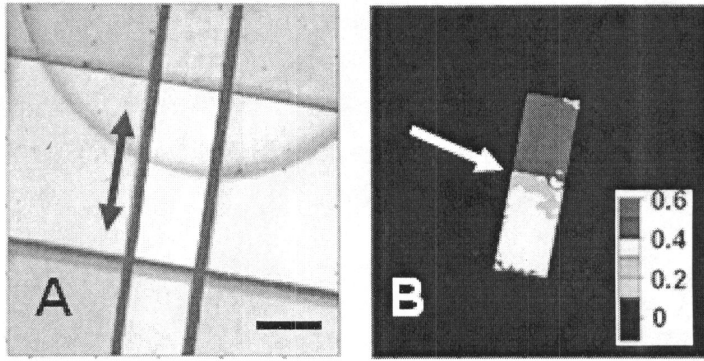


图 3.5 (A) 生长中单个等规聚丙烯球晶的原位显微镜照片；(B) 根据图 A 中球晶对应的红外谱图，使用 998 cm^{-1} 特征谱带进行积分成像，所得到的二维强度分布图像。图 A 中标尺 $50\text{ }\mu\text{m}$ 。

我们使用同样的方法确认了等规聚丙烯在 $135\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的等温结晶过程，每组数据的采集的时间间隔为 5 min 。系列光学显微镜照片（如图 3.6A₁、A₂ 和 A₃）显示了球晶生长的动力学过程。与之对应的 998 cm^{-1} 谱带的强度分布绘制在图 3.6 B₁、B₂ 和 B₃。如系列 B 图所示，在整个结晶过程中， 998 cm^{-1} 谱带在熔体区域基本保持不变，且明显低于球晶中心区域。GFL 层的强度依然最低，但是它伴随着球晶的生长往前推移。图中在狭缝边缘的强度略低的区域是由于本身同步辐射光在靠近狭缝附近分布不均所导致。综上，结合 998 cm^{-1} 谱带的强度分布和取向信息，我们可以得到 GFL 层有如下特征：(1) 层内构象有序链段的浓度要高于熔体区域；(2) 层内螺旋结构垂直于球晶的径向方向排列；(3) GFL 层会伴随着球晶的生长往前推移。

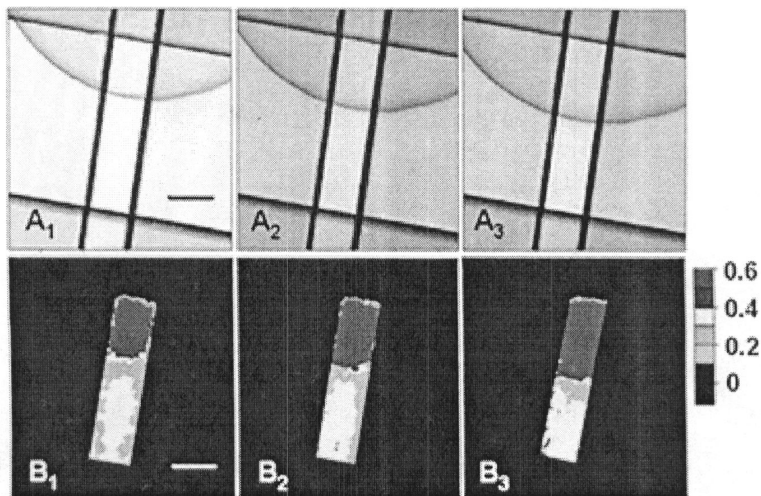


图 3.6 原位采集的单个等规聚丙烯球晶的生长过程 (A 行)；与之对应的 998 cm^{-1}

cm^{-1} 特征谱带空间强度分布图 (B 行), 其中 1-3 采集于 $135\text{ }^{\circ}\text{C}$ 等温结晶过程中的不同时间。图中标尺为 $50\text{ }\mu\text{m}$ 。

3.3.4 球晶生长前端的构象有序层的径向生长速率以及构象有序层厚度与温度的依赖关系

我们将GFL层的线生长速率和 B_{OM} 的线生长速率进行了统计并绘制在图3.7A中。其中 B_{OM} 的线生长速率随着等温结晶温度的增加而降低。GFL的线生长速率也遵循了同样的趋势。在实验的误差范围内, 两者的生长速率一致。针对GFL层的厚度与温度的关系, 我们同样进行了统计。此处, 我们已经扣除了红外测试过程中球晶边界的扩张距离。(在采集完光学显微镜照片后立即切换到红外测试模式, 红外测试过程需要3.36 min, 在此过程中, 球晶仍在生长, 所以我们计算出3.36 min内球晶的扩张距离)。消除过上述测试时间影响后的统计结果如图3.7B所示, GFL厚度的与等温结晶的成非单调的依赖关系。钟罩状的曲线在 $142\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时到达最大值。

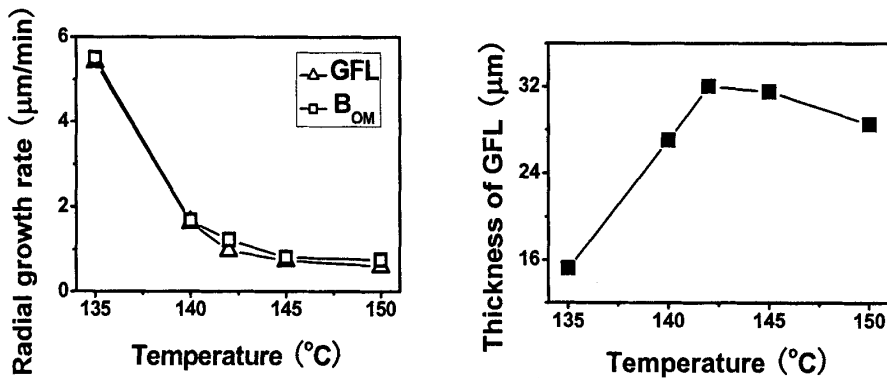


图 3.7 (A) GFL 层与 B_{OM} 的径向生长速率与结晶温度的依赖关系; (B) GFL 层的厚度与结晶温度的依赖关系。

3.4 实验讨论

正如从光学显微镜与偏光显微镜的实验数据所期待, 在生长中的等规聚丙烯的球晶外部, 没有发现晶体结构信息。惊奇的是, 根据 $\text{CS-}\mu\text{IR}$ 数据 (图3.3C), 在生长前端, GFL层内, I_{CORS} 的强度明显大于熔体平台区域的 $I_{\text{CORS-M}}$ 。换言之, 在GFL层内, 含有较高浓度的CORS, 且浓度大于远端的熔体区域内的含量。多余的CORS有可能是晶体或者预有序导致。而 $\text{SR-}\mu\text{SXR}$ D证实在GFL层内并没有

晶体的存在（如图3.2与3.3）。当然，这里存在一种可能：这些多余的CORS是晶体，但是由于结晶度非常低，超过了Mar165 CCD的探测极限，而红外可以探测到。假设上述的可能性成立，我们针对GFL区域的“结晶度”进行了估算，大概为1.8%。我们使用不同结晶度的等规聚丙烯探测Mar165 CCD的探测极限，实验结果显示0.2%的结晶度均可以探测到。这个数值比上述1.8%的结晶度要低一个量级。这也就意味着，1.8%的晶体含量是完全可以使用Mar165 CCD探测。而此处实验数据显示，GFL层内，Mar165 CCD显示弥散环，证明所有这些多余的CORS并非来源于晶体。而是预有序！这一结论与Gatos的显微拉曼数据相吻合[43]。他的实验结果显示在 B_{OM} 外 $10\ \mu\text{m}$ 的位置，估算的“结晶度”为10%，此处Gatos也认为并非为真正的晶体，可惜他并无任何实验证据。常规红外谱学的方式仅仅能够提供分子内构象有序的信息。而同步辐射偏振红外可以进一步显示这些构象有序的信息。图3.5B和3.6证实在GFL层内这些CORS链段平行排列，说明了在片晶的生长前端不仅仅是构象有序发生了，而且还存在着取向有序。而同步辐射微束X射线显微证明GFL层内没有晶体。综合以上的系列的显微实验结果，我们得到了直接的证据来证明在晶体生长前端存在着预有序结构，而且我们进一步给出了这些预有序结构的分子细节特征。这一结构证实了Strobl模型中的mesomorphic layer的存在。据此，我们绘制了相关的生长中的球晶的分子示意图，如图3.8示。

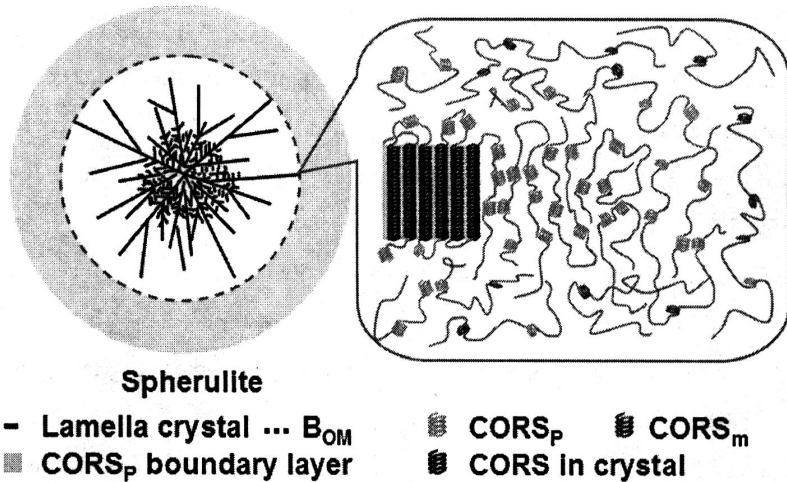


图 3.8 生长中球晶的分子图像

根据图 3.7A, GFL 层的线生长速率与 B_{OM} 的线生长速率一致，因此生长速率并不能影响 GFL 层的厚度。换言之，GFL 层的厚度仅仅与温度因素存在依赖性（如图 3.7B）。该预有序层的存在也可以解释了，在淬冷球晶至玻璃态时，球晶

的周围出现了“quench-halo” [25]。该预有序层当然也成为在球晶周围形成液晶有序结构提供了来源[35,36]。部分的有序的 CORS 参与了主要片晶的生长, 其余的将可能会被包埋在片晶之间[18]。

3.5 本章总结

本章节我们使用系列的原位显微实验技术研究了生长中的等规聚丙烯球晶的生长前端。微束 X 射线衍射的实验结晶清晰地证明了 B_{OM} 为生长中球晶的边界。而通过 CR- μ PIR 的实验数据, 惊讶的显示在球晶的生长前端存在一厚度为 30 μ m 的层, 层内含有较高浓度的 CORS 链段。而偏振 SR- μ PIR 进一步显示, 层内 CORS 链段具有着取向有序并且垂直于球晶的径向方向。所有的数据清晰的证实在等规聚丙烯的球晶的生长前端存在预有序。

参考文献

- [1] Li LB, De Jeu WH. 2005, Flow-induced mesophases in crystallizable polymers[J]. *Adv. Polym. Sci.*, 181 : 75-120.
- [2] Point JJ, Rault J, Hoffman JD, et al. 1979, Faraday discussions of the chemical society[M]. *Faraday Discuss.*, 68: 365-490.
- [3] Hoffman JD, Miller RL. 1997, Kinetics of crystallization from the melt and chain folding in polyethylene fractions revisited: theory and experiment[J]. *Polymer*, 38: 3151-3212.
- [4] Sadler DM, and Gilmer GH. 1986, Rate-theory model of polymer crystallization[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 56: 2708-2711.
- [5] Cheng, SZD, Li CY, Zhu L. 2000, Commentary on polymer crystallization: selection rules in different length scales of a nucleation process[J]. *Eur. Phys. J. E*, 3: 195-197.
- [6] Lotz B. 2000, What can polymer crystal structure tell about polymer crystallization processes?[J] *Eur. Phys. J. E*, 3: 185-194.
- [7] Muthukumara M. 2000, Commentary on theories of polymer crystallization[J]. *Eur. Phys. J. E*, 3: 199-202.
- [8] Strobl G. 2000, From the melt via mesomorphic and granular crystalline layers to lamellar crystallites: a major route followed in polymer crystallization?[J] *Eur. Phys. J. E*, 3: 165-183.
- [9] Strobl G. 2006, Crystallization and melting of bulk polymers: New observations, conclusions and a thermodynamic scheme[J] *Prog. Polym. Sci.*, 31: 398-442.

- [10] Kaji K, Nishida K, Kanaya T, et al. 2005, Spinodal crystallization of polymers: Crystallization from the unstable melt[J]. *Adv. Polym. Sci.*, 191: 187-240.
- [11] Imai M, Kaji K, Kanaya T. 1994, Structural formation of poly(ethylene terephthalate) during the induction period of crystallization. 3. evolution of density fluctuations to lamellar crystal[J]. *Macromolecules*, 27: 7103-7108.
- [12] Matsuba G, Kaji K, Nishida K, Kanaya T, Imai M. 1999, Conformational change and orientation fluctuations prior to the crystallization of syndiotactic polystyrene[J]. *Macromolecules*, 32: 8932-8937.
- [13] Matsuba G, Kanaya T, Saito M, Kaji K, Nishida K. 2000, Further evidence of spinodal decomposition during the induction period of polymer crystallization: Time-resolved small-angle x-ray scattering prior to crystallization of poly(ethylene naphthalate)[J]. *Phys. Rev. E*, 62: R1497-1500.
- [14] Ryan AJ, et al. 1999, A scattering study of nucleation phenomena in polymer crystallization[J]. *Faraday Discuss.*, 112: 13-29.
- [15] Heeley EL, Poh CK, Li W, Maidens A, Bras W, Dolbnya IP, Gleeson AJ, Terrill NJ, Fairclough JPA, Olmsted PD, Ristic RI, Hounslow MJ, Ryan AJ. 2003, Are metastable, precrystallisation, density-fluctuations a universal phenomena?[J] *Faraday Discuss.*, 122: 343-361.
- [16] Heeley EL, Maidens AV, Olmsted PD, Bras W, Dolbnya IP, Fairclough JPA, Terrill NJ, Ryan AJ. 2003, Early stages of crystallization in isotactic polypropylene[J]. *Macromolecules*, 36: 3656-3665.
- [17] Olmsted PD, et al. 1998, Spinodal-assisted crystallization in polymer melts[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 81: 373-376.
- [18] Cong YH, Hong ZH, Qi ZM, Zhou WM, Li HL, Liu H, Chen W, Wang X, Li LB. 2010, Conformational ordering in growing spherulites of isotactic polypropylene[J]. *Macromolecules*, 43: 9859-9864..
- [19] Bassett DC. *Principles of polymer morphology*[M], Cambridge University Press: New York, 1981.
- [20] Bassett DC, Keller A, Mitsuhashi S. 1963, New features in polymer crystal growth from concentrated solutions[J]. *J. Polym. Sci., Part A*, 1: 763-788.
- [21] Bassett DC, Olley RH. 1984, On the lamellar morphology of isotactic polypropylene spherulites[J]. *Polymer*, 25: 935-943.
- [22] Bassett DC, Vaughan AS. 1985, On the lamellar morphology of melt-crystallized isotactic polystyrene[J]. *Polymer*, 26: 717-725.

- [23] Keller A, Sawada S. 1964, On the interior morphology of bulk polyethylene[J]. *Makromol. Chem.*, 74: 190-221.
- [24] Bassett, D. C.; Hodge, A. M.; Olley, R. H. 1981, On the morphology of melt-crystallized polyethylene II. lamellae and their crystallization condition[J]. *Proc. R. Soc. Lond.*, 377: 61-67.
- [25] Olley RH, Bassett DC, 1989, On the development of polypropylene spherulites[J]. *Polymer*, 30: 399-409.
- [26] Bassett DC. 1994, Lamellae and their organization in melt-crystallized polymers[J]. *Philos. Trans. R. Soc. Lond.*, 348: 29-43.
- [27] Li JX, Ness JN, Cheung WL. 1996, Lamellar structure of POM spherulites imaged by a two-stage RuO₄ staining technique[J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 59: 1733-1740.
- [28] Li JX, Cheung WL. 1999, RuO₄ staining and lamellar structure a- and b-PP[J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 72 : 1529-1538.
- [29] Bassett DC. 2003, Polymer spherulites: A modern assessment.[J]. *J. Macromol. Sci. B Phys*, B42: 227-256.
- [30] Hobbs JK, McMaster TJ, Miles MJ, Barham PJ. 1998, Direct observations of the growth of spherulites of poly(hydroxybutyrate-co-valerate) using atomic force microscopy[J]. *Polymer*, 39: 2437-2446.
- [31] Li L, Chan CM, Li JX, Ng KM, Yeung KL, Weng LT. 1999, A direct observation of the formation of nuclei and the development of lamellae in polymer spherulites[J]. *Macromolecules*, 32: 8240-8242.
- [32] Li L, Ng KM, Chan CM, Feng J, Zeng XM, Weng LT. 2000, Surface studies of the rearrangement of end groups of a polymer by ToF-SIMS and AFM[J]. *Macromolecules*, 33 : 5588-5592.
- [33] Li L, Chan CM, Yeung KL, Li JX, Ng KM, Lei YG. 2001, Direct observation of growth of lamellae and spherulites of a semicrystalline polymer by AFM[J]. *Macromolecules*, 34 : 316-325.
- [34] Jiang Y, Yan DD, Gao X, Han CC, Jin XG, Li L, Wang Y, Chan CM. 2003, Lamellar branching of poly(bisphenol A-co-decane) spherulites at different temperatures studied by high-temperature AFM[J]. *Macromolecules*, 36 : 3652-3655.
- [35] Häfele A, Heck B, Kawai T, Kohn P, Strobl G. 2005, Crystallization of a poly(ethylene-co-octene): I A precursor structure and two competing mechanisms[J]. *Eur. Phys. J. E.* 16: 207-216.
- [36] Häfele A, Heck B, Kawai T, Kohn P, Strobl G. 2005, Crystallization of

- poly(ethylene-co-octene): II Melt memory effects on first order kinetics[J]. *Eur. Phys. J. E.*, 16: 217-224.
- [37] Keller A. 1955, The spherulitic structure of crystalline polymers[J]. *J. Polym. Sci.*, 17: 291-308.
- [38] Keith HD, Padden FJJr. 1959, The optical behavior of spherulites in crystalline polymers. Part I. Calculation of theoretical extinction patterns in spherulites with twisting crystalline orientation[J]. *J. Polym. Sci.*, 39: 101-122.
- [39] Varga J. 1992, Supermolecular structure of isotactic polypropylene[J]. *J. Mater. Sci.*, 27: 2557-2579.
- [40] Hutter JL, Bechhoefer J. 1999, Morphology transitions in diffusion- and kinetics-limited solidification of a liquid crystal[J]. *J. Phys. Rev. E*, 59: 4342-4352.
- [41] Kolb R, Wutz C, Stribeck N, Von Krosigk G, Riekel C. 2001, Investigation of secondary crystallization of polymers by means of microbeam X-ray scattering[J]. *Polymer*, 42: 5257-5266.
- [42] Gatos KG, Minogianni C, Galiotis C. 2007, Quantifying crystalline fraction within polymer spherulites[J]. *Macromolecules*, 40: 786-789.
- [43] Nozue Y, Shinohara Y, Ogawa Y, Sakurai T, Hori H, Kasahara T, Yamaguchi N, Yagi N, Amemiya Y. 2007, Deformation behavior of isotactic polypropylene spherulite during hot drawing investigated by simultaneous microbeam SAXS-WAXS and POM measurement[J]. *Macromolecules*, 40: 2036-2045.
- [44] Zerbi G, Ciampelli F, Zamboni V. 1963, Statistical thermodynamics of crystallization and melting of high polymers[J]. *J. Polym. Sci.*, C7: 141-151.
- [45] Zhu XY, Yan DY, Fang YP. 2001, In situ FTIR spectroscopic study of the conformational change of isotactic polypropylene during the crystallization process[J]. *J. Phys. Chem. B*, 105: 12461-12463.
- [46] An HN, Li XY, Geng Y, Wang YL, Wang X, Li LB, Li ZM, Yang CL. 2008, Shear-induced conformational ordering, relaxation, and crystallization of isotactic polypropylene[J]. *J. Phys. Chem. B*, 112: 12256-12262.
- [47] Geng Y, Wang GL, Cong YH, Bai LG, Li LB, Yang CL. 2009, Shear-induced nucleation and growth of long helices in supercooled isotactic polypropylene[J]. *Macromolecules*, 42: 4751-4757.
- [48] An HN, Zhao BJ, Ma Z, Shao CG, Wang X, Fang YP, Li LB, Li ZM. 2007, Shear-induced conformational ordering in the melt of isotactic polypropylene[J]. *Macromolecules*, 40: 4740-4743.

[49] McDonald MP, Ward IM, 1961, The assignment of the infra-red absorption bands and the measurement of tacticity in polypropylene[J]. Polymer, 2: 341-355.

[50] Heck B, Perez, E, Strobl, G. 2010, Two competing crystallization modes in a smectogenic polyester[J]. Macromolecules, 43:4172-4183.

第四章 等规聚丙烯生长中球晶内部的构象有序

4.1 前言

高分子结晶是高分子物理领域长期存在的一个挑战。由于其具有重要的科学意义和工业价值吸引了广泛的关注。在过去的 60 年中,通过不懈的努力,尽管提出和建立了各种各样的不同的理论和模型,但是缺乏一个完善的理论[1-10]。其中最重要的一个问题是:在结晶之前有没有预有序阶段。

基于经典成核生长模型所建立的 Lauritzen-Hoffman (LH)理论[2-3]假设在生长前端,高分子链从无规线团直接参与到晶体的形成,没有经历任何的中间过程。虽然在过去的 60 年, LH 理论一直存在争议,但是该理论主导了高分子结晶的发展。从 1990 年开始,越来越多的证据显示从缠结的熔体到最终的晶体的中间过程有亚稳的结构存在[10-22]。Kaji 教授等人从小角 X 射线散射、去偏振光散射、傅里叶红外、等试验结果推测出了旋节相分离辅助成核模型。他们的实验结果发现在结晶开始之前,存在着取向的涨落,这些取向涨落是由构象有序链段组成的 nematic 相[10-16]。Olmsted 发展了旋节相分离辅助成核的理论[17]。其他也有大量的实验和计算机模拟工作支持或者质疑此理论[10-24]。与前者关注诱导期不同的是, Strobl 提出了多步生长模型[8,9]。该模型描绘的分子图像是:在生长前端存在预有序结构,这些预有序结构转化成为颗粒状晶体状态(Granular crystal state)。原子力显微镜[25]、等其他实验证据支持了这一模型[8,9]。

虽然不同的模型所描述的分子链间有序的细节不同,但是构象有序对于预有序机理和经典成核理论来说都是必要条件[1-10]。高分子的有序包括链内构象有序和链间的取向有序和位置有序。而传统的经典成核理论和预有序机理的根本区别在于,链内有序与链间有序是同时发生还是先后发生。理想的晶体中所有的有序必须是长程有序。预有序中,只具有一到两种有序,其中构象有序是必须发生的。因此,跟踪链内的构象有序是揭示复杂的高分子结晶过程的第一步。这一思路已经被一些研究组所采用[26-30]。实验证明:在诱导期内,构象有序在结晶开始之前确实存在。因此也自然而然的想到,在晶体生长的前段也会存在构象有序。这样的分子图像也许不能直接的支持 Strobl 的模型,但他也提出了一个与 LH 理论完全不同的分子图像。直接探测晶体生长前端的构象有序是一个巨大的挑战,需要具有纳米量级的空间分辨和秒量级的时间分布的谱学方法。

本工作中,我们采用了一种非直接测量的方式去确认晶体生长前端的构象有序。此处,原位的傅里叶红外显微谱学成像方法被用来跟踪生长球晶。由于球晶的生长前端很难确定,此处我们并没有直接检测球晶的生长前端。球晶的生长主

要由 dominant 片晶和 subsidiary 片晶两部分组成，其中 dominant 片晶的分叉和铺展形成了球晶的框架，框架之间存在很多熔体。而 subsidiary 片晶在框架之间的熔体中形成，填充球晶[31-34]。我们的方法是检测 subsidiary 片晶的生长前端是否存在构象有序。通过晶体峰与构象有序峰的对比我们发现构象有序确实存在。

4.2 实验部分

4.2.1 实验原料

高分子量等规聚丙烯，牌号为 H，重均分子量和数均分子量分别为 720 kg/mol 和 150 kg/mol，熔融指数 0.3 g/10 min (230 °C/2.16 kg, ASTM D1238)，熔点为 165 °C。由 SABIC-Europe 公司提供。

4.2.2 样品制备

将等规聚丙烯在真空压片机上 210 °C 热压成 200 μm 的薄膜。实验前，裁成红外窗口大小，平铺在红外窗口上。

4.2.3 仪器设备

(1) 红外显微谱学成像在国家同步辐射实验室的红外谱学与显微谱学成像站进行。该线站装配了 Bruker HYPERION 3000 显微镜与 Bruker IFS 66v FTIR 光谱仪。使用 FPA(Focal Plane Array 探测器。探测面积 250 μm ×250 μm 。)

(2) 真空压片机：上海三发科学仪器有限公司，DZF-6050。

(3) 自制配合显微红外使用超薄热台，温度精度 ± 0.1 °C 温控 EuroTherm。

4.2.4 实验过程

在氮气保护氛围中，将样品升温至 210 °C，保持 10 min，快速降温到 135 °C 成核，而后升温到目标温度，等温结晶。待球晶长到合适尺寸开始测试，时间分辨 5 min。其中红外光谱采集时间为 230 s。对于所有的实验，测试波数范围为 3900-700 cm^{-1} ，重复扫描次数为 128 次。在使用软件 OPUS 5.5 进行基线校正后，将峰高作为积分对象，代表特征峰的强度。

4.3 实验结果

我们使用红外谱学成像的方法对不同的等温结晶条件下的等规聚丙烯样品的螺旋结构含量的空间分布进行了动力学的原位跟踪。构象特征谱带 1303 和 998 cm^{-1} 被作为分析对象。其中 13 个单体长度的螺旋结构对应的特征峰 1303 cm^{-1} 伴随着结晶的开始而出现, 因此用其代表晶体信息[27,35]。而 10 个单体长度的螺旋结构对应的特征峰 998 cm^{-1} 在熔体中也存在, 并且伴随着结晶的开始其强度迅速增加, 此处用于代表构象有序[27,35]。在结晶开始后, 998 cm^{-1} 的强度有晶体和熔体两部分贡献。如果存在预有序, 那么 998 cm^{-1} 的强度也会包含预有序。为了方便描述, 我们将三种对 998 cm^{-1} 的峰强的贡献定义为晶体, 通常熔体中的构象有序链段 (CORS_m) 和预有序中的构象有序链段 (CORS_p)。

4.3.1 等规聚丙烯生长中球晶的原位成像

如图 1A 所示, 我们捕捉到在 $145\text{ }^{\circ}\text{C}$ 等温生长的球晶。在拍摄完光学显微镜照片后, 立即使用 FPA 面探测器采集相应的红外谱图。图 1A 中红线所横跨的区域包含了晶体与熔体区域, 共 64 条单谱。此系列单谱被绘制成瀑布图(如图 1B)。图中都能清晰的看到各构象峰。 $1220, 1167, 1303, 998, 1153$ 和 973 cm^{-1} 对应着螺旋结构的有序度从高到低[27,28,30,35]。其中 $973, 1153$ 和 998 cm^{-1} 在熔体区域和球晶区域均出现。 $1303, 1167$ 和 1220 cm^{-1} 只在球晶区域出现。其中 973 和 1153 在熔体区域的强度比球晶区域的强度要高。短螺旋结构的含量的减少是因为其转化为长螺旋结构。而新生成的长螺旋结构导致了构象峰 $1303, 1167, 1220\text{ cm}^{-1}$ 的出现和强度的增加。我们所关注的构象峰 998 cm^{-1} 所对应的强度的二维分布等高线图与 3D 的空间分布图经过数据处理并分别绘制成图 1C 和 1D。图 1C 中, 强度标尺从深蓝色到粉色表示构象峰吸收强度的增加。图 1D 中, 高度的增加亦表示构象峰吸收强度的增加。从图 1C 和 D 中, 能清楚的看到, 998 cm^{-1} 特征峰在熔体区域仍有吸收, 而进入球晶区域后, 强度迅速增加。这样的变化趋势与先前的相关工作完全一致。基于显微谱学成像的方法学, 我们不仅仅能够获得球晶的几何形状、尺寸等信息, 而且同时能够得到不同有序度的螺旋结构含量的空间分布。这是显微红外谱学成像的一个非常重要的优势。

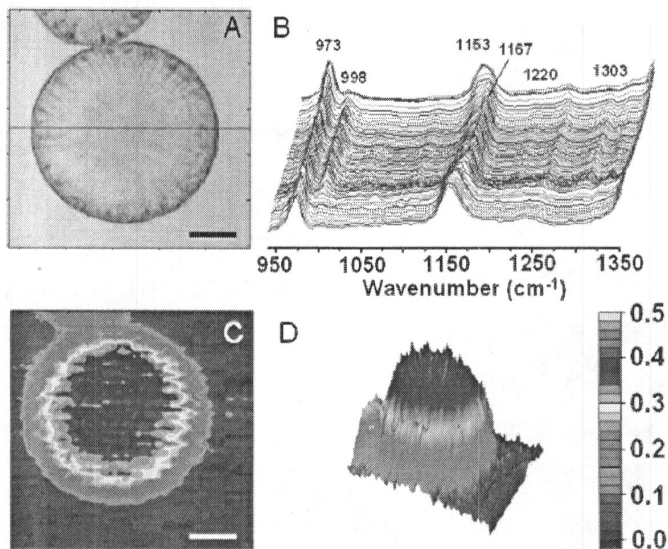


图 4.1 (A) 两个碰撞球晶的光学显微镜照片；(B) 沿 A 图中红线所标志路径的系列单谱图；(C) 和 (D) 分别为特征峰 998 cm^{-1} 的强度分布的等高线图与三维空间分布图。

4.3.2 等规聚丙烯球晶在 $142\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的生长动力学过程

如图 2A 所示，系列的光学显微镜照片显示了 $142\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的 iPP 球晶的生长动力学过程。同样我们采集了与之对应的红外光谱。通过数据成像处理，我们得到了构象峰 1303 与 998 cm^{-1} 的空间分布，分别对应着图 2B 和 C 中的三维图。从图 2C，可以发现，在熔体区域， 998 cm^{-1} 的强度明显的小于球晶区域的吸收强度，且熔体区域的吸收强度保持不变。将 998 cm^{-1} 特征峰与显微图片所各自显示的球晶生长的动力学过程相比较，能够清楚地发现 998 cm^{-1} 对球晶的生长更为敏感。 998 cm^{-1} 谱带的强度在球晶边缘和中心的强度的增加分别归咎于 dominant 片晶的扩展过程和 subsidiary 片晶的填充过程。 1303 cm^{-1} 的信号只在显微镜中球晶区域出现，这与前人使用常规 FTIR 所研究等规聚丙烯的熔体结晶的结果保持 [27,28]。利用我们发展的方法学，可以描绘出球晶生长过程中不同有序度的螺旋结构的含量空间分布。

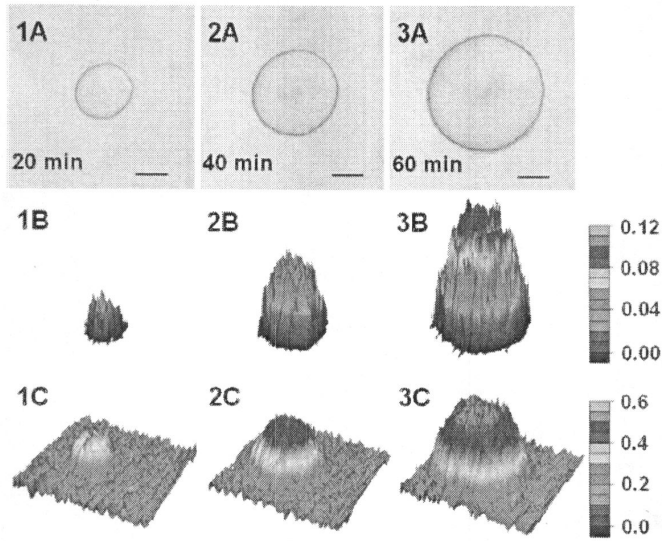


图 4.2 (A) 单个球晶生长过程的原位显微镜照片；(B) 和 (C) 与之相对应的不同有序度的螺旋结构的含量的空间分布图。其中 (B) 代表 1303 cm^{-1} 谱带, (C) 代表 998 cm^{-1} 谱带。1-3 对应在 $142\text{ }^{\circ}\text{C}$ 等温结晶过程中几个不同的时间点。图中长度标尺为 $50\text{ }\mu\text{m}$ 。

4.3.3 等规聚丙烯生长中球晶内部的预有序含量的定量计算

为了能定量的分析构象有序和晶体的分布, 我们计算了 998 和 1303 cm^{-1} 谱带的强度随球晶径向距离 x 的变化。基于图 2B 和 2C 的数据, 我们的统计结果绘制在图 3 中。 998 cm^{-1} 的强度在球晶中心位置最高, 并随着径向距离 x 的增加而减小, 最后在熔体区域强度到达平台。相应的, 1303 cm^{-1} 谱带的强度的变化趋势也与 998 cm^{-1} 类似。两者强度变化的趋势可以归结为两个原因: (1) 几何因子, 如图 4a 所示, 在垂直方向, 球晶的厚度随着径向距离的增加而减小; (2) 结构因子, 因为填充过程的存在, 结晶度随着径向距离的增加也在减小。我们所关注的是结构因子, 也就是填充过程中的结晶度和构象有序。因此我们首先必须消除几何因子的影响。

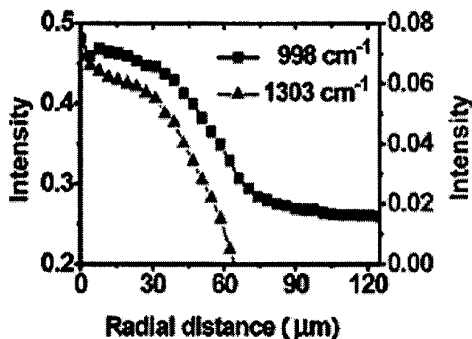


图 4.3 998 和 1303 cm^{-1} 谱带随着径向距离 x 的变化曲线图。

在所测试的等规聚丙烯薄膜中，目标球晶的几何形状为球形，因此，通过几何处理，我们可以得到在垂直方向上，球晶的厚度 $d = 2\sqrt{R^2 - x^2}$ 。其中 R 为球晶的半径， x 为水平方向的径向距离（图 4A）。根据 Beer-Lambert 法则，吸收强度与样品的厚度成正比。因此我们可以将吸收强度直接除以垂直方向的厚度即可消除几何因子的影响。通过几何因子的校正，吸收强度的变化将直接和结构因子相关。

1303 cm^{-1} 在单位高度上的强度 ($I_{1303}(x)/2(R^2 - x^2)^{1/2}$) 与径向距离的曲线图绘制在图 4B 中，其中 $I_{1303}(x)$ 是 1303 cm^{-1} 谱带的吸收强度。 $I_{1303}(x)/2(R^2 - x^2)^{1/2}$ 的值随着径向距离 x 的变化趋势显示，在球晶中心区域， $I_{1303}(x)/2(R^2 - x^2)^{1/2}$ 的值相对处于一个平台区，随着径向距离 x 的进一步增加， $I_{1303}(x)/2(R^2 - x^2)^{1/2}$ 迅速的降低。换言之，在径向距离小于 30 μm 的区域内，单位高度的结晶度（1303 cm^{-1} 谱带代表晶体）基本保持不变，而在较大的径向距离区域内，单位高度的结晶度迅速降低。

通过 1303 cm^{-1} 的强度 $I_{1303}(x)$ 估算了晶体的分布之后，我们通过 998 cm^{-1} 谱带的强度来计算 CORS 的含量。如图 3，998 cm^{-1} 谱带的总强度 ($I_{998\text{-total}}(x)$) 由球晶内部和外部的晶体和 CORS 构成。图 4A 中， M_{in} 和 M_{out} 分别代表球晶内和球晶外的熔体。等规聚丙烯薄膜的厚度标注为 l_f ，则球晶外部熔体 (M_{out}) 的厚度为 $l_f - 2(R^2 - x^2)^{1/2}$ 。因此，消除球晶外部熔体的影响，球晶内部的 998 cm^{-1} 的强度可以表示为：

$$I_{998}(x) = I_{998\text{-total}}(x) - I_{A0} \cdot (l_f - 2\sqrt{R^2 - x^2}) \quad (1)$$

在方程 1 的左侧， $I_{998}(x)$ 是球晶区域的 998 cm^{-1} 谱带的吸收强度。右侧第二项为球晶外熔体区域的吸收强度。 I_{A0} 代表熔体中，单位高度上 998 cm^{-1} 谱带的

吸收强度。 I_{A0} 可以通过测试同一个样品的熔体区域的单位高度的吸收强度得到。如果没有预有序的存在, 那么 $I_{998}(x)$ 由球晶内部的熔体部分的 $CORS_m$ 与晶体部分所贡献。而且在这样的假设条件下, 球晶外部的 998 cm^{-1} 谱带的单位高度吸收强度和球晶内部的 998 cm^{-1} 的单位高度吸收强度值相同。所以 $I_{998}(x)$ 可以表示为:

$$I_{998}(x) = I_{C-998}(x) + I_{A0} \cdot 2\sqrt{R^2 - x^2} \cdot [1 - \phi_C(x)] \quad (2)$$

其中, $I_{C-998}(x)$ 晶体部分所贡献的吸收强度。该值与 $I_{1303}(x)$ 成正比, 因为两者的来源都是同一晶体。所以两者的关系式可以表述为: $kI_{1303}(x) = I_{C-998}(x)$ 。其中 k 为常数, $\phi_C(x)$ 是结晶度, 与径向距离 x 相关, 其表达式为:

$$\phi_C(x) = \frac{kI_{1303}(x)}{I_{C0} \cdot 2\sqrt{R^2 - x^2}}$$

上式中, I_{C0} 表示晶体单位高度上 998 cm^{-1} 的吸收强度。定义 $K = k(1 - \alpha)$, 式中 $\alpha = I_{A0}/I_{C0}$ 。因为 k , I_{C0} 和 I_{A0} 都为常数, 故 K 也应该为常数。基于方程 (2), 在没有预有序存在的情况下, K 的表达式为:

$$K = \frac{I_{998}(x) - I_{A0} \cdot 2\sqrt{R^2 - x^2}}{I_{1303}(x)} \quad (3)$$

图 4C 绘制了 K 值随着径向距离 x 的变化趋势。首先, K 值随着 x 的增加缓慢的增加, 在接近球晶边界时, K 值迅速的增加。先前得到 K 值为常数的结论是基于“没有预有序存在”这一假设条件。而此处根据实验数据的计算结果明显与我们的推论相违背。因此这一假设条件不成立。即球晶区域内的熔体的与球晶外部的熔体不同 ($M_{in} > M_{out}$)。换言之, 在球晶内部, 有额外的 $CORS$ 或者预有序结构存在(之前定义为 $CORS_p$)。此时考虑 $CORS_p$ 对 998 cm^{-1} 吸收强度的贡献, 方程 (2) 修改如下:

$$I_{998}(x) = I_{C-998}(x) + I_{A0} \cdot 2\sqrt{R^2 - x^2} \cdot [1 - \phi_C(x) - \phi_p(x)] + I_{p0} \cdot 2\sqrt{R^2 - x^2} \cdot \phi_p(x) \quad (4)$$

式中, 等式右侧第三项直接由 $CORS_p$ 贡献。 $\phi_p(x)$ 是 $CORS_p$ 的相对浓度, I_{p0} 为 $CORS_p$ 在单位高度上的吸收强度。为了直接获得 $\phi_p(x)$, 方程 (4) 变化为:

$$\beta \cdot \phi_p(x) = \frac{(K' - K) \cdot I_{1303}(x)}{2\sqrt{R^2 - x^2}} \quad (5)$$

此处 $K = k \cdot (1 - \alpha)$, 为常数。

$K' = \frac{I_{998}(x) - I_{A0} \cdot 2\sqrt{R^2 - x^2}}{I_{1303}(x)}$ 随着径向距离 x 的改变而改变。虽然 K' 的表达式

式与之前 K 的表达式相同, 但是此处 K' 的定义是基于“预有序存在”这一条件。

因为 $\beta = (I_{P0} - I_{A0})$ 为一常数, 则 $\beta \cdot \phi_p(x)$ 直接代表预有序的含量 $\phi_p(x)$ 。此处, 我们无法直接得到 k 与 α 进而通过 $K = k \cdot (1 - \alpha)$ 得到 K 值, 但是我们得到的数值是 $I_{1303}(x)$ 与 $I_{998}(x)$, 只要我们选取的 x 点不存在预有序, 那么通过方程 3 计算得到准确的 K 值。当然在我们的体系中, 我们无法得到完全的 100% 结晶度的球晶样品。故我们只要选择结晶度最高点, 即预有序的含量也是最低的, 此时 K 值也为最低。通过将所有数据进行比较, 在 135 °C 条件下, 球晶中心位置的 K 值最低, 为 2.0, 含有的 $CORS_p$ 的含量最低。此时 K 值是最接近于真实 K 值。通过我们估算的 K 值, 我们计算了 $\beta \cdot \phi_p(x)$ 与径向距离 x 的依赖关系。绘制在图 4D 中, $\beta \cdot \phi_p(x)$ 的变化趋势显示在球晶内部存在 $CORS_p$, 并且其含量随着径向距离 x 的增加而增加。

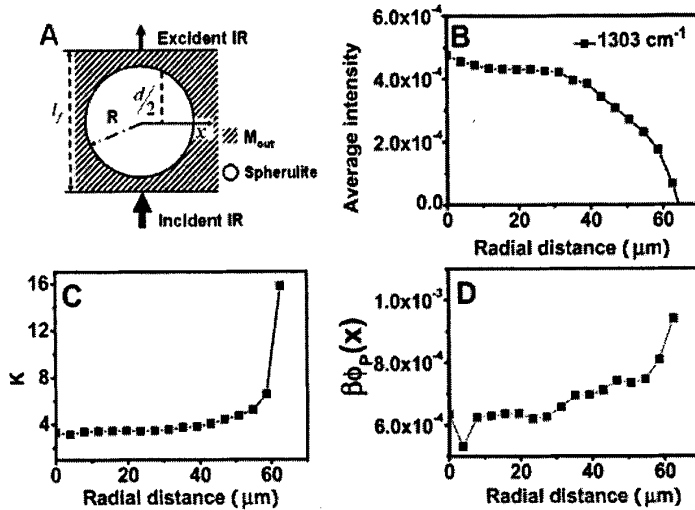


图 4.4 (A) 包埋在熔体中的生长中球晶的剖面图; (B) 单位高度上 1303 cm^{-1} 的平均强度与径向距离的曲线图; (C) K 值与径向距离的曲线图; (D) $\beta \cdot \phi_p(x)$ 与径向距离的曲线图。

4.3.4 142 °C 等温结晶过程中, 等规聚丙烯球晶内的预有序含量分布随时间的演化过程

根据图 4 中的数据处理方法, 我们分析了在 142 °C 等温结晶, 不同的结晶时间条件下的 $CORS_p$ 的含量分布。数据结果绘制在图 5 中。所有的 $\beta \cdot \phi_p(x)$ 与径向距离 x 的依赖关系的曲线走势与图 4D 完全类似: 在球晶中心区域, $\beta \cdot \phi_p(x)$

缓慢增加；在接近球晶边缘的地方， $\beta \cdot \phi_p(x)$ 迅速增加。在等温结晶过程中的不同时间所处理的数据均显示， $\beta \cdot \phi_p(x)$ 迅速增加区域的厚度基本保持恒定，约为 $20 \mu\text{m}$ 。而且随着等温结晶时间的增加，球晶中心的 $\beta \cdot \phi_p(x)$ 值在轻微的降低。从这些数据可以得到：生长边界有大量的 CORS_p 层的存在是高分子结晶的一个固有性质。

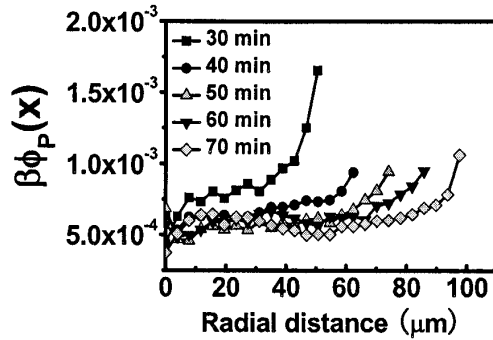


图 4.5 在 142°C ，不同的等温结晶时间下 $\beta \cdot \phi_p(x)$ 随着径向距离 x 的变化曲线图。

4.3.5 等规聚丙烯球晶中心区域的预有序含量与等温结晶温度的依赖关系

在此工作基础上，我们进一步确认了不同等温结晶温度下的 $\beta \cdot \phi_p(x)$ 变化趋势。我们选择近似尺寸的不同等温结晶温度下的球形作为研究对象。这些不同温度下等温生长到相同尺寸球晶所需要的生长时间不同，分别为 12 (135°C)，38 (140°C)，46 (142°C)，70 (145°C) 和 167 min (150°C)。所采集的此系列球晶的数据也使用上述的处理方法得到相应的 $\beta \cdot \phi_p(x)$ 随着径向距离 x 的变化曲线图，并绘制在图 6A 中。而球晶中心 $\beta \cdot \phi_p(x)$ 的平均数值与等温结晶温度呈现非单调的变化的依赖关系。随着等温结晶温度的增加， $\beta \cdot \phi_p(x)$ 先增加，在 142°C 达到最大值；然后随着等温结晶温度的增加， $\beta \cdot \phi_p(x)$ 降低。球晶中心区的 $\beta \cdot \phi_p(x)$ 的平均值与等温结晶的温度依赖关系绘制在图 6B 中。

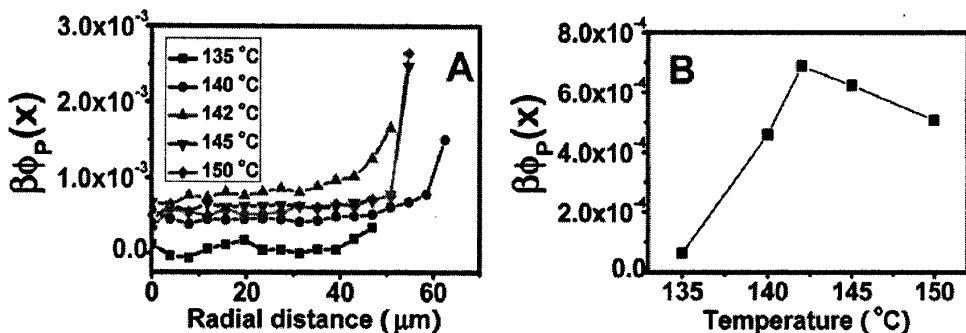


图 4.6 (A) 不同等温结晶温度下 $\beta \cdot \phi_p(x)$ 随着径向距离 x 的变化曲线; (B) 球晶中心区域的 $\beta \cdot \phi_p(x)$ 平均值与等温结晶温度的依赖关系。

4.4 讨论

$\beta \cdot \phi_p(x)$ 与温度的依赖关系曲线证明了球晶内部的 subsidiary 晶体生长前端存在着 CORS_p (如图 5 和 6)。由于 CORS_p 的存在导致单位高度上 M_{in} 的 CORS 的含量要高于 M_{out} 的 CORS 的含量。换句话说, 即是除了结晶之外, “额外的 CORS ” 在球晶内部存在。我们首先针对“额外的 CORS ” 的产生的原因进行讨论, 然后根据我们的实验结果构建球晶生长的分子模型。

“额外的 CORS ” 可能是结晶所导致的, 也可能是结晶的预有序。毫无疑问, 结晶会导致在片晶周围的熔体中“额外的 CORS ” 产生。高分子长链的这种自然特性, 决定了其特殊的晶体生长方式。当一根单链的部分参与了晶格排列, 该分子链上还有剩余的部分链段保持在熔体区域。最终该目标分子链会穿越多个片晶以及片晶间的无定形区域。如果我们把片晶当成“基板”(substrate), 这样的生长方式会在基板上产生缠结的高分子刷 (polymer brush)。基于 Zachmann 计算晶核表面的模型[36]与 crowded brush 的构象理论[37,38], 当分子链一端被固定的时候, 整个分子链将会损失构象熵, 这即是构象有序。LH 理论中的卷绕力 (reeling force) 也会得出同样的结论, 因为将分子链拉伸至更大的末端距会导致 CORS 的含量和有序长度的增加[2,3]。根据上面的分析, 结晶会导致片晶间的无定形区比球晶外的熔体区域产生“额外的 CORS ”, 这也就是所谓的 rigid amorphous[39]。因此, 在结晶过程中, 结晶会在片晶的周围诱导产生构象有序, 这个也可以定义为结晶的预有序。

如果所有的“额外的 CORS ” 均是由 brush 模型多导致, 那么由此能够推测的是: “额外的 CORS ” 的浓度和结晶度成正比。但是, 我们的实验结果却不能支持这一推论。根据图 4B, 针对 1303 cm^{-1} 谱带的吸收强度, 我们进行了几因

子的校正，实验数据证实在球晶中心，结晶度高于球晶边界的结晶度。而在图 5 和 6 中显示，在球晶中心 $\beta \cdot \phi_p(x)$ 基本保持不变，而随着径向距离 x 的增加，在靠近球晶边缘区域 $\beta \cdot \phi_p(x)$ 迅速增加。这证明了在接近球晶边缘的地方 CORS_p 的含量高于球晶中心。基于此能够直接推断：预有序与片晶的含量无关。

不同的等温结晶温度下，不同的等温结晶时间所得到的 $\beta \cdot \phi_p(x)$ 与径向距离 x 的依赖关系均证实：在生长中的球晶边界处含有高浓度的预有序（图 5 和 6）。基于这一结论，如图 7，我们绘制出了新的球晶生长模型。图 7 中，结合第三章结果，在球晶外部和内部都存在一层预有序结构。

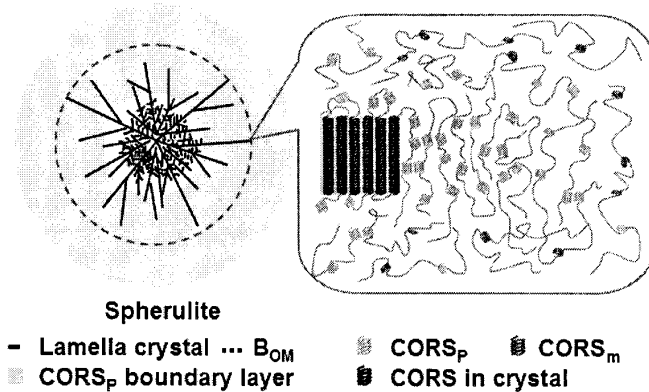


图 4.7 生长中球晶的模型图

在过冷状态下的熔体中，关于 CORS_p 有两个转化过程：一个是 CORS_p 的形成，另外一个 CORS_p 转化为晶体。因此上述 CORS_p 层的厚度取决于 CORS_p 的形成速率 (I_{cor}) 与 CORS_p 转化为晶体的速率 (I_{cry}) 的竞争。也即是说，预有序层的厚度依赖于 $\Delta I = I_{cor} - I_{cry}$ （两者的协同作用），而并非单一的速率。尽管两者的速率都随着等温结晶温度的降低（过冷度的增加 ΔT ）而增加。但是他们有着不同的温度依赖关系。形成 CORS_p 所需的过冷度比结晶的要低，随着温度的降低， I_{cry} 增加的比 I_{cor} 快。在 142°C 以上， I_{cry} 与 I_{cor} 都比较慢，这会导致 ΔI 比较小，形成比较薄的构象有序层。当温度低于 142°C 时，尽管 I_{cor} 增加了， I_{cry} 甚至增加得更多。这同样会导致低浓度的 CORS_p 。 I_{cry} 与 I_{cor} 之间的竞争导致了在 142°C 时产生了 ΔI 的最大值。这同样也可以解释为什么在球晶中心的 $\beta \cdot \phi_p(x)$ 要低于边界的值。如图 7 所示，构象有序层包围了整个球晶，而 $\beta \cdot \phi_p(x)$ 值已经通过 $2(R^2 - x^2)^{1/2}$ 进行了校正。在生长过程中，构象有序层的厚度保持不变并且球晶中心区域晶体在随着时间生长。这会导致厚度方向构象有序的比重的减少，最终导致 $\beta \cdot \phi_p(x)$ 的降低。

因为红外谱学的方法仅仅对等规聚丙烯分子内构象有序敏感，所以我们只能得到的结论是在生长中球晶内部存在构象有序层。但是基于目前的数据，并不能判定是否存在分子间有序。如果 CORS_p 平行排列于生长前端，那么这即是 Strobl

所提出的多步生长模型[8,9]。这存在着很大的可能性,因为如果需要稳定住这些大量的 $CORS_p$, 需要额外的相互作用。此时分子间有序就提供稳定这些 $CORS_p$ 的可能。如果这些并行排列的 $CORS_p$ 处在片晶的上下端表面,则会成为 subsidiary 片晶的开始点。这也就解释了球晶在生长过程中的分叉机理 (branching), 尤其是一些 subsidiary 片晶与 dominant 片晶根本没有直接接触这一特殊现象[32]。

4.5 本章小节

本章节我们使用原位的红外谱学成像研究了不同等温结晶温度下,等规聚丙烯球晶的生长前端的构象有序。与第三章节不同的是,此处我们所关注的焦点是球晶内部 subsidiary 片晶的生长前端。通过将结晶与构象谱带的强度对比,我们发现在球晶内部的 subsidiary 片晶的生长前端也存在一层构象有序层。该层的厚度取决于构象有序的形成速率和转化为晶体的速率的竞争。尽管这些构象有序间的相互作用目前还不清楚,但是能肯定的是,由于这些构象有序的含量与结晶度无关,这一层构象有序层确实是预有序。综合第三章的研究结果,证实在 dominant lamellae 以及 subsidiary lamellae 的生长前端均存在预有序结构。

参考文献

- [1] Li LB, De Jeu WH. 2005, Flow-induced mesophases in crystallizable polymers[J]. *Adv. Polym. Sci.*, 181 : 75-120.
- [2] Point JJ, Rault J, Hoffman JD, et al. 1979, Faraday Discussions of the Chemical Society[M]. *Faraday Discuss.*, 68: 365-490.
- [3] Hoffman JD, Miller RL. 1997, Kinetics of crystallization from the melt and chain folding in polyethylene fractions revisited: theory and experiment[J]. *Polymer*, 38: 3151-3212.
- [4] Sadler DM, and Gilmer GH. 1986, Rate-theory model of polymer crystallization[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 56: 2708-2711.
- [5] Cheng, SZD, Li CY, Zhu L. 2000, Commentary on polymer crystallization: selection rules in different length scales of a nucleation process[J]. *Eur. Phys. J. E*, 3: 195-197.
- [6] Lotz B. 2000, What can polymer crystal structure tell about polymer crystallization processes?[J] *Eur. Phys. J. E*, 3: 185-194.
- [7] Muthukumara M. 2000, Commentary on theories of polymer crystallization[J]. *Eur. Phys. J. E*, 3: 199-202.

- [8] Strobl G. 2000, From the melt via mesomorphic and granular crystalline layers to lamellar crystallites: a major route followed in polymer crystallization?[J] *Eur. Phys. J. E*, 3: 165-183.
- [9] Strobl G. 2006, Crystallization and melting of bulk polymers: New observations, conclusions and a thermodynamic scheme[J] *Prog. Polym. Sci.*, 31: 398-442.
- [10] Kaji K, Nishida K, Kanaya T, et al. 2005, Spinodal crystallization of polymers: Crystallization from the unstable melt[J]. *Adv. Polym. Sci.*, 191: 187-240.
- [11] Imai M, Kaji K, Kanaya T. 1994, Structural formation of poly(ethylene terephthalate) during the induction period of crystallization. 3. evolution of density fluctuations to lamellar crystal[J]. *Macromolecules*, 27: 7103-7108.
- [12] Matsuba G, Kaji K, Nishida K, Kanaya T, Imai M. 1999, Conformational change and orientation fluctuations prior to the crystallization of syndiotactic polystyrene[J]. *Macromolecules*, 32: 8932-8937.
- [13] Matsuba G, Kanaya T, Saito M, Kaji K, Nishida K. 2000, Further evidence of spinodal decomposition during the induction period of polymer crystallization: Time-resolved small-angle x-ray scattering prior to crystallization of poly(ethylene naphthalate)[J]. *Phys. Rev. E*, 62: R1497-1500.
- [14] Ryan AJ, et al. 1999, A scattering study of nucleation phenomena in polymer crystallization[J]. *Faraday Discuss.*, 112: 13-29.
- [15] Heeley EL, Poh CK, Li W, Maidens A, Bras W, Dolbnya IP, Gleeson AJ, Terrill NJ, Fairclough JPA, Olmsted PD, Ristic RI, Hounslow MJ, Ryan AJ. 2003, Are metastable, precrystallisation, density-fluctuations a universal phenomena?[J] *Faraday Discuss.*, 122: 343-361.
- [16] Heeley EL, Maidens AV, Olmsted PD, Bras W, Dolbnya IP, Fairclough JPA, Terrill NJ, Ryan AJ. 2003, Early stages of crystallization in isotactic polypropylene[J]. *Macromolecules*, 36: 3656-3665.
- [17] Olmsted PD, et al. 1998, Spinodal-assisted crystallization in polymer melts[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 81: 373-376.
- [18] Gee RH, Lacevic N, Fried LE. 2006, Atomistic simulations of spinodal phase separation preceding polymer crystallization[J]. *Nat. Mater.*, 5: 39-43.
- [19] Hu W, Frenkel D, Mathot VBF. 2003, Intramolecular nucleation model for polymer crystallization[J]. *Macromolecules*, 36: 8178-8183.
- [20] Muthukumar M. 2005, Modeling polymer crystallization[J]. *Adv. Polym. Sci.*, 191: 241-274.
- [21] Yamamoto T. 2004, Molecular dynamics modeling of polymer crystallization from the melt[J]. *Polymer*, 45: 1357-1364.

- [22] Soccio M, Nogales A, Lotti N, Munari A, Ezquerra TA. 2007, Evidence of early stage precursors of polymer crystals by dielectric spectroscopy[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 98: 037801.
- [23] Hsiao BS, et al. 1995, New insight of isothermal melt crystallization in poly(aryl ether ether ketone) via time-resolved simultaneous Small-Angle X-ray Scattering/Wide-Angle X-ray diffraction measurements[J]. *Macromolecules*, 28: 6931-6936.
- [24] Wang W, Schultz JM, Hsiao BS. 1997, Dynamic study of crystallization and melting induced phase separation in PEEK/PEKK blends[J]. *Macromolecules*, 30: 4544-4550.
- [25] Magonov S, Godovsky Y. 1999, Atomic force microscopy, part 8: visualization of granular nanostructure in crystalline polymers[J]. *Am. Lab*, 31: 52-58.
- [26] Kimura T, et al. 1998, In situ FTIR spectroscopic study on crystallization process of isotactic polystyrene[J]. *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 36: 1227-1233.
- [27] Zhu XY, Yan DY, Fang YP. 2001, In situ FTIR spectroscopic study of the conformational change of isotactic polypropylene during the crystallization process[J]. *J. Phys. Chem. B*, 105: 12461-12463.
- [28] An HN, Zhao BJ, Ma Z, Shao CG, Wang X, Fang YP, Li LB, Li ZM. 2007, Shear-induced conformational ordering in the melt of isotactic polypropylene[J]. *Macromolecules*, 40: 4740-4743.
- [29] Geng Y, Wang GL, Cong YH, Bai LG, Li LB, Yang CL. 2009, Shear-induced nucleation and growth of long helices in supercooled isotactic polypropylene[J]. *Macromolecules*, 42: 4751-4757.
- [30] An HN, Li XY, Geng Y, Wang YL, Wang X, Li LB, Li ZM, Yang CL. 2008, Shear-induced conformational ordering, relaxation, and crystallization of isotactic polypropylene[J]. *J. Phys. Chem. B*, 112: 12256-12262.
- [31] Bassett, D. C. *Principles of polymer morphology*[M]. Cambridge Univ Press, 1981.
- [32] Li L, Chan CM, et al. 2001, Direct observation of growth of lamellae and spherulites of a semicrystalline polymer by AFM[J]. *Macromolecules*, 34: 316-325.
- [33] Hobbs JK, et al. 1998, Direct observations of the growth of spherulites of poly(hydroxybutyrate-co-valerate) using atomic force microscopy[J]. *Polymer*, 39: 2437-2446.
- [34] Kolb R, Wutz C, Stribeck N, Von Krosigk G, Riekel C. 2001, Investigation of secondary crystallization of polymers by means of microbeam X-ray scattering[J]. *Polymer*, 42: 5257-5266.
- [35] Zerbi G, Ciampelli F, Zamboni V. 1963, Statistical thermodynamics of crystallization and melting of high polymers[J]. *J. Polym. Sci.*, C7: 141-151.
- [36] Zachmann HG. 1969, Adsorption of chain molecules with a polar head a scaling

- description[J]. *Kolloid Z. Z. Polym.*, 231 : 504-534.
- [37] Alexander S. 1977, Adsorption of chain molecules with a polar head: a Scaling Description[J]. *J. Phys. (Paris)*, 38 : 983-987.
- [38] De Gennes PG. 1980, Conformations of polymers attached to an interface[J]. *Macromolecules*, 13 : 1069-1075.
- [39] Menczel J, Wunderlich B. 1981, Heat capacity hysteresis of semicrystalline macromolecular glasses[J]. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 19: 261-264.

第五章 通过单分子力学机理研究拉伸诱导结晶

5.1 前言

流动场诱导结晶是物理学中一个长期存在的非平衡热力学挑战。这个问题不仅仅对于材料科学，对食品，生命科学同样非常重要。高分子的加工成型通常会经历流动场诱导结晶过程。在这个过程中会形成多样的结构并且决定了最终的性能。尽管科学界和工业界在这个领域花费了超过半个世纪的努力，但是很遗憾仍然没有能形成一个完善的分子理论[1,2]。在理论上，简单的热力学处理方式是将在外场做功和直接耦合进入吉布斯自由能，并降低了成核位垒，因此导致了成核速率的增加[3]。但是实验上，难点在于无法将宏观的外场功分散到单根分子链上，这一难题阻碍了通过实验的方法定量的检测理论模型的正确性[4]。

在聚合物熔体上施加流动场作用会显著的增加成核速率，并且会导致串晶（shish-kebab）的产生。串晶在空间上的分布是不均匀的。虽然长、短链在流动场诱导结晶中的作用还存在争议[5-8]，但是这样的分子量的多分散性可能是导致该不均匀性的重要原因。而且高分子流动的不稳定性比如熔体破裂（melt fracture）、剪切带（shear banding）和壁滑（wall slip）也会让微观局部的流场与表观的宏观流动完全的背离[9]。如果缺乏分子尺度的关于流动场的信息，那么通过 Weissenberg 常数和 Deborah 数将表观剪切速率与分子链的松弛时间相关联的方式都会出现不可预知的错误。如果要将外场参数与分子链相关联，最直接的方式是将外场功直接作用到分子链上。这个可以通过原子力显微镜、光学镊子等单分子力学谱的方式实现[10]。但是这类方法学的结果不能被凝聚态体系所借鉴，用来研究多链体系中相转变。因此我们需要一种革命性的方法学来研究凝聚态体系中的流动场诱导结晶。

由于嵌段共聚物具有丰富的相行为，他们通常被当做模型体系来研究高分子结晶[11-42]。在本章节的工作中，我们设计了双结晶性对称的两嵌段共聚物——左旋聚乳酸-*b*-氧化乙烯（poly(L-lactide)-*b*-poly(ethylene oxide), PLLA-*b*-PEO)，我们利用 PLLA 嵌段来实现对 PEO 嵌段的拉伸来解决这一难题。我们的想法的示意图绘制在图 5.1 中。PLLA 的熔点比 PEO 的熔点高约 100 °C，这就为 PLLA 的结晶提供了一个很宽的温度窗口，在这个温度范围内，PEO 仍然是熔体状态。当增加 PLLA 的等温结晶温度时，会导致 PLLA 的片晶厚度 l_{PLLA} 增加。因为 l_{PLLA} 与过冷度 ΔT 成反比。而 PEO 层的厚度 l_{PEO} ，也会相应地增加，因为两嵌段的体积比几乎恒定。这样只需要调控 PLLA 的等温结晶的温度，就可以对 PEO 施加不同的应变。又因为每根 PEO 分子链都通过共价键与 PLLA 链接，那么在统计

学上, 每根 PEO 分子链都会受到同样的应力和应变。类似的想法已经被 Chen 等人使用与研究高分子刷的拥挤转变 (crowding transition of polymer brush) [43-45]。我们的想法部分也来源于嵌段共聚物的强相分离作用, 这里由于表面自由能的平衡也会导致分子链被拉伸[46]。而和相分离相比, 结晶会产生更大的应变, 而且应变还可以通过控制结晶温度来进行调控。通过这样的方式, 我们在凝聚态体系中实现了对单分子链施加拉伸作用, 并在分子尺度研究了拉伸诱导结晶。

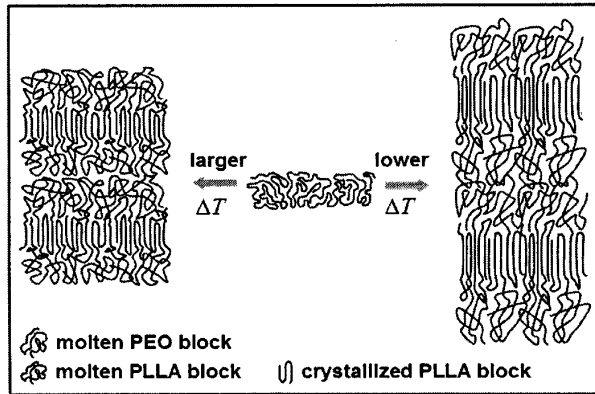


图 5.1 PLLA-*b*-PEO 单分子力发生机理示意图

5.2 实验部分

5.2.1 实验材料

本章节所使用的对称两嵌段共聚物左旋聚乳酸-*b*-聚氧化乙烯(PLLA-*b*-PEO)通过开环聚合得到[47], 两个嵌段的数均分子量均为 5000 g/mol, 分子量分布为 1.05。

5.2.2 实验仪器

原位小角 X 射线散射实验使用布鲁克 Nanostar 小角 X 射线散射装置。该装置配备了二维布鲁克 AXS 探测器 (探测通道 512×512)。波长 0.1541 nm。研究层状结构的小角 X 射线散射实验在上海光源 (Shanghai Synchrotron Radiation Facility, SSRF) 和台湾同步辐射研究中心进行。波长也为 0.1541 nm。

示差扫描量热仪 (Differential scanning calorimetry, DSC) 实验装置使用 TA 公司 2000 型号设备。使用前使用铟做温度校正, 温度精度 ±0.2 °C。样品密封

在铝锅中。

5.2.3 实验过程

针对等温结晶实验,样品真空干燥 24 小时后封装在黄铜容器中,使用 Kapton 膜作为窗口。首先使用 Nanostar 的附带加热设备(温度精度 $\pm 0.1\text{ }^\circ\text{C}$),在真空中,将样品加热到 $170\text{ }^\circ\text{C}$,保持 5 min。然后快速降温到 PLLA 嵌段的等温结晶温度($T_{\text{C-PLLA}}$, 90, 100, 110, 120 和 $130\text{ }^\circ\text{C}$)。值得注意的是,在 PLLA 结晶之前,并没有相分离发生。因此,此时的结晶是从均一相开始的。并且由于结晶,导致了 PLLA 和 PEO 形成了交替的层状结构。当 PLLA 嵌段结晶完全之后,迅速降到 PEO 的等温结晶温度 $45.5\text{ }^\circ\text{C}$ 。为了防止高温时候的降解,整个过程都在真空条件下进行。每 10 min 采集一幅小角 X 射线散射图。

非等温结晶实验在 DSC 装置上进行。所有的样品处理过程按照如下步骤:首先将样品升温至 $170\text{ }^\circ\text{C}$,保持 5 min。然后快速降温到 PLLA 嵌段的等温结晶温度($T_{\text{C-PLLA}}$, 90, 100, 110, 120 和 $130\text{ }^\circ\text{C}$)。待 PLLA 结晶完全,迅速将样品转移至 DSC,在氮气保护下,检测 PEO 非等温结晶过程。降温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

5.3 实验结果与讨论

5.3.1 PEO 分子链的应变与 PLLA 等温结晶温度的依赖关系

当 PLLA 在不同的等温结晶温度结晶完全时,降温到 $45.5\text{ }^\circ\text{C}$ (PEO 仍然处于熔体状态)。此时与之对应的 SAXS 数据被转化为一维曲线,绘制在图 5.2a 中。其中 x 轴 $q = 4\pi \sin \theta / \lambda$, q 是散射矢量的模, 2θ 是散射角, λ 是 x 射线的波长。当 PLLA 的结晶温度增加时,散射峰向低 q 区连续偏移。根据 Bragg 定律, $L = 2\pi / q$, 结合图 5.2a 中的一阶峰的 q 值,我们计算出了相应的 PLLA-*b*-PEO 的长周期。DSC 数据显示,在五个温度点 PLLA 的结晶度基本恒定在 60%,这意味着仍然有部分的 PLLA 链段处于无定形状态。根据同步辐射的 SAXS 数据,我们进行了电子密度重构[48-51],发现无定形的 PLLA 链段处于 PEO 层和 PLLA 晶体之间。这些无定形的 PLLA 的存在也是合理的,因为 PLLA 嵌段的结晶会对 PEO 嵌段施加拉伸作用,同样的 PLLA 嵌段也会受到 PEO 前端的反作用力。PLLA 焓变增加与 PEO 构象熵的减少之间的妥协最终阻止了 PLLA 的部分链段的结晶。也最终导致了 PLLA 的部分链段以无定形的状态处于 PLLA 晶体和 PEO 熔体之间。

根据 PLLA 的结晶度, PEO 熔体密度 ($1.124 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) [52], 以及 PLLA 晶体和熔体的密度 (1.290 和 $1.248 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) [53], 我们计算了 PEO 层的厚度 l_{PEO} , 并将其与 $T_{\text{C-PLLA}}$ 的依赖关系绘制在图 5.2b 中。跟我们所预期的一样, l_{PEO} 随着 $T_{\text{C-PLLA}}$ 的增加而增加 (此处 l_{PEO} 的计算值与电子密度反演所得到的结果保持一致)。通过这样的方法, 我们实现了对 PEO 嵌段施加了不同的应力和应变。施加在 PEO 嵌段的力学强度, 可以通过 reduced tethering density ($\bar{\sigma}$) 来进行估算。其中 $\bar{\sigma}$ 定义为 $\bar{\sigma} = \pi N_A l_{\text{PEO}} \rho_{M-\text{PEO}} R_g^2 / M_n$ [54], 式中 N_A , $\rho_{M-\text{PEO}}$, M_n 和 R_g 分别是 Avogadro 常数, PEO 熔体的密度[52], 数均分子量, PEO 分子链在无扰状态下的均方回转半径。 R_g 通过 $\langle R_g^2 \rangle = Nb^2/6$ 来计算, N 和 b 分别为库仑单元 (Kuhn monomer) 的个数和库仑长度 (Kuhn length)。 $\bar{\sigma}$ 的物理意义是在一个无扰状态下的无规线团所覆盖的投影面上连接的分子链的个数[43-45,54]。根据我们的实验数据, $T_{\text{C-PLLA}}$ 为 90°C 时, $\bar{\sigma}$ 的计算值最低, 为 17.68。该数值已经远远超过分子刷高度拉伸区域 (highly stretched brush regime) 的临界点 (14.3) [44]。这也就意味着我们的工作中的所有的 PEO 分子链都处于被高度拉伸状态, 受到较强的应力作用。

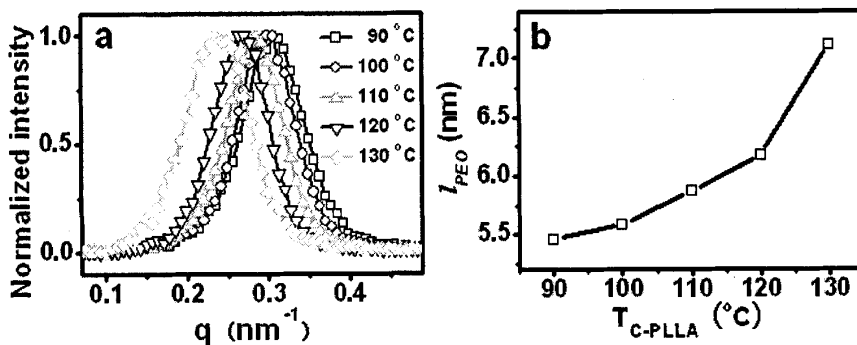


图 5.2 (a) PLLA-*b*-PEO 在不同的 $T_{\text{C-PLLA}}$ 进行等温结晶, 结晶完全后, 降温到 45.5°C 所对应的一维 SAXS 曲线。(b) PEO 层的厚度与 $T_{\text{C-PLLA}}$ 的依赖关系曲线。

5.3.2 PEO 等温结晶动力学过程

当获得了应变的信息, 我们使用原位的 SAXS 研究了 45.5°C 下, 拉伸诱导 PEO 嵌段的等温结晶行为。在 PEO 嵌段结晶后, PEO 的电子密度 ($\rho_{e-\text{PEO}}$) 会

增加。因为散射强度 $I(q)$ 与两相的电子密度差 ($\Delta\rho_e = \rho_{e-PLLA} - \rho_{e-PEO}$, PLLA 与 PEO 层的电子密度差) 的平方成正比, 所以 PEO 的电子密度的增加会导致 $I(q)$ 的减少。这一点确保了我们可以通过研究 $I(q)$ 的变化来跟踪 PEO 的结晶过程。图 5.3a 显示了在不同的 T_{C-PLLA} 等温结晶完全 (对 PEO 施加不同的应变), 迅速降温到 PEO 的等温结晶温度后, 经过归一化处理的 $I(q)$ 随着时间的系列演变曲线。在较高的 T_{C-PLLA} (PLLA 对 PEO 施加较大的应变), PEO 的诱导期更短。这一规律与先前研究流动场诱导结晶的结论一致。因为我们主要关注流动场诱导成核的过程, 所以我们统计了图 5.3a 中五组样品的诱导期。为了方便后续的讨论, 我们将诱导期与 l_{PEO} 进行对应并绘制在图 5.3b 中, 因为 l_{PEO} 直接代表了 PLLA 对 PEO 所施加的应变和 reduced tethering density。PEO 结晶的诱导期随着 l_{PEO} (应变) 的增加单调递减。在最低的应变条件下 ($l_{PEO} \approx 5.46$ nm), 诱导期为 90 min; 当 l_{PEO} 增加到 7.11 nm 时, 诱导期缩短为 20 min。有趣的是, 从 $I(q)$ 的衰减曲线看, 晶体的生长速率与应变的变化无关。PEO 分子链被高度拉伸的状态也会阻止了 PEO 分子链的扩散, 这一点会抵消了表面成核增加效果, 最终导致了这五组生长速率基本不变。

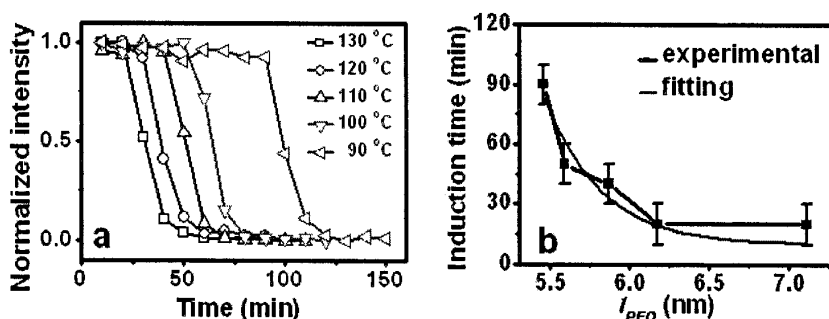


图 5.3 (a) 在 PEO 嵌段的等温结晶温度 45.5°C , 经过归一化处理的 $I(q)$ 随着时间的系列演变曲线。图中所示温度为 PLLA 等温结晶温度。(b) PEO 的诱导期与 l_{PEO} 的对应曲线。

5.3.3 PEO 非等温结晶动力学过程

针对单分子力拉伸诱导 PEO 结晶的非等温过程, 我们使用 DSC 对其进行了原位的研究。与 SAXS 检测过程一致, 当 PLLA 前端等温结晶完全之后, 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的降温速率, 使 PEO 嵌段结晶。降温过程中的放热曲线如图 5.4a 所示, 随着 l_{PEO} 的增加, 放热峰明显的往高温区域偏移。我们选取开始结晶的温度来代表 PEO 的成核速率, 并将其与 l_{PEO} 的依赖关系绘制在图 5.4b 中。在低应变下 ($l_{PEO} \approx 5.46$ nm), PEO 开始结晶的温度为 32.7°C 。当 l_{PEO} 增加到 7.11 nm 时,

PEO 开始结晶的温度为 38.0 °C。PEO 的非等温结晶行为进一步证明了拉分子力拉伸诱导 PEO 结晶。值得注意的是，微区的体积同样也会影响成核速率[56]。在我们的工作中，PEO 层的空间变化很小（从 5.46 nm 到 7.11 nm），却导致了结晶温度出现比较大的幅度的变化（从 32.7 °C 到 38.0 °C）。如果根据参考文献[56]的数据，单纯的尺寸效应不会导致结晶温度出现如此之大的变化。依据经典成核理论，成核仅仅是局部的密度涨落。如果体系的尺寸明显的大于初始核，应该不会影响成核。所谓的体积效应也许是表面张力所导致的结果。

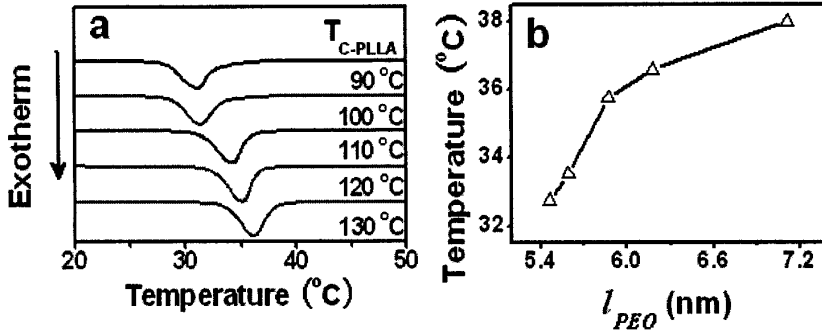


图 5.4 (a) PLLA-*b*-PEO 样品在降温过程中的系列 DSC 放热曲线。图中所标志的温度为 PLLA 等温结晶的温度。(b) PEO 开始结晶的温度与 l_{PEO} 的对应关系。

5.3.4 定量拟合与讨论

PLLA 嵌段所产生的单分子力拉伸作用是如何去影响 PEO 的成核速率？拉伸 PEO 分子链，使 PEO 分子链在 PLLA 片晶端表面产生表面拥挤 (surface crowding)，直接导致了 PEO 分子链的自由能的增加。这相应的降低了 PEO 的成核位垒 ΔG^* ，增加了热力学驱动力 $\Delta G = G_L - G_S$ （液相的自由能 G_L 与晶体相的自由能 G_S 之差）。根 Lauritzen 与 Hoffman 提出的经典成核理论，在没有外场施加的条件下，成核速率 N_q 可以表示为[57-58]：

$$N_q = CkT_C \Delta G \exp\left(-\frac{E_a}{kT_C}\right) \exp\left[-\frac{K_n}{T_C (\Delta G)^n}\right] \quad (1)$$

式中， k , C , T_C 和 E_a 分别为波尔兹曼常数，常数项，结晶温度和扩散活化能。 K_n 为常数，反应着核子的能量和几何因子。指数 n 根据不同的成核方式而改变。对于初次成核，指数 $n=2$ 。此时 K_2/T_C 的值为 $32\sigma_e\sigma^2 / (kT_C\rho_{C-PEO}^2)$ 。其中， σ_e 和 σ 分别为端表面和侧表面自由能。 ρ_{C-PEO} 为 PEO 晶体的密度 ($1.239 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)。[52] 拉伸所贡献的额外功 (ΔG_f) 增加了热力学驱动力 (ΔG)。假设扩散活化能不受拉伸作用的影响静态下的成核速率 (N_q) 和受外场拉伸作用下的成核速率的比值

(N_f) 可以表示为[3]:

$$\frac{N_q}{N_f} = \frac{1}{1 + \Delta G_f / \Delta G_q} \exp \left[\frac{K_2}{T_c (\Delta G_q)^2} \left(\frac{1}{(1 + \Delta G_f / \Delta G_q)^2} - 1 \right) \right] \quad (2)$$

而在不同应变下的成核速率的比值可以近似反比于诱导期的比值 (t_{iq} 和 t_{if} 分别为静态和拉伸状态下的诱导期), 据此, 整理方程 2, 得:

$$t_{if} = \frac{t_{iq}}{1 + \Delta G_f / \Delta G_q} \exp \left[\frac{K_2}{T_c (\Delta G_q)^2} \left(\frac{1}{(1 + \Delta G_f / \Delta G_q)^2} - 1 \right) \right] \quad (3)$$

由于高分子刷在高度拉伸区域[59], 拉伸所导致其自由能的改变可以表述为:

$$\Delta G_f = \frac{\pi^2 k T_c N_A}{16 N M b^2} \cdot l_{PEO}^2 \quad (4)$$

其中 N , M 和 N_A 分别为库仑单元的个数, PEO 嵌段的分子量与阿伏伽德罗常数。将方程 (4) 代入 (3), 我们可以使用方程 (3) 来拟合图 5.3b 中的曲线获得 K_2/T_c (拟合曲线在图 5.3b 中)。拟合结果: 在方程中 (3) 添加了 y 偏移量后, $K_2/T_c = (1.80 \pm 0.58) \times 10^4 J^2 \cdot g^{-2}$ 。此处的 y 偏移量的物理含义是: 即使分子链被完全拉直, 其结晶仍然需要诱导期。拟合结果的 y 偏移量为 10 min, 小于最短的诱导期时间 (20 min)。由于侧表面自由能不随着结晶条件的变化而变化, 我们使用 Cheng 和 Kovacs 报道的 $\sigma = 10.6 \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-2}$ [60,61], 去估算拉伸诱导成核的端表面自由能 σ_e 。我们数据中所计算的 σ_e 为 $34.0 \pm 10.9 \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-2}$, 该数据与 Cheng 和 Kovacs 报道在误差范围内基本一致 ($22.4 \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-2}$) [60,61]。拟合结果与前人报道的吻合也进一步说明基于经典的成核理论, 外场功耦合进入热力学驱动力的处理方法可以使用与所有的流动场诱导结晶。

与宏观的流动场诱导结晶相比, 我们的单分子力拉伸诱导结晶机理避免了宏观流动场与分子构象信息错位的关联。这样的错位会给流动场诱导结晶的理论的发展设置很大的障碍。我们所发展的单分子力拉伸诱导结晶的方法是一个准静态的热力学过程。可以将分子应变与成核量化的关联。这是建立非平衡态热力学领域的流动场诱导结晶理论的关键一步。

5.4 本章总结

本章工作中, 我们设计 PLLA-*b*-PEO 对称两嵌段共聚物, 在凝聚态体系中实现了对单分子链施加拉伸作用。由于 PLLA 对 PEO 施加的准静态拉伸行为, PEO

的成核速率被加速了。将拉伸状态的 PEO 分子链的自由能耦合进入经典的成核理论，定量化的研究 PEO 成核速率加快的原因。

参考文献

- [1] Miller RL. Flow-induced crystallization in polymer systems[M]. Gordon and Breach Press, 1979.
- [2] Li LB, and De Jeu WH. 2005, Flow-induced mesophases in crystallizable polymers[J]. *Adv. Polym. Sci.*,181: 75-120.
- [3] Coppola S, Grizzuti N, and Maffettone PL. 2001, Microrheological modeling of flow-induced crystallization[J]. *Macromolecules*, 34: 5030-5036.
- [4] Graham RS, and Olmsted PD. 2009, Coarse-grained simulations of flow-induced nucleation in semicrystalline polymers[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 103: 115702.
- [5] Kimata S, Sakurai T, Nozue Y, Kasahara T, Yamaguchi N, Karino T, Shibayama M, Kornfield JA. 2007, Molecular basis of the shish-kebab morphology in polymer crystallization[J]. *Science*, 316: 1014-1017.
- [6] Hsiao BS, Yang L, Somani RH, Avila-Orta CA, Zhu L. 2005, Unexpected shish-kebab structure in a sheared polyethylene melt[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 94: 117802.
- [7] Zhao BJ, Li XY, Huang YJ, Cong YH, Ma Z, Shao CG, An HN, Yan TZ, Li LB. 2009, Inducing crystallization of polymer through stretched network[J]. *Macromolecules*, 42 : 1428-1432.
- [8] Balzano L, Kukalyekar N, Rastogi S, Peters GWM, Chadwick JC. 2008, Crystallization and dissolution of flow-induced precursors[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 100: 048302.
- [9] Tapadia P, Ravindranath S, Wang SQ. 2006, Banding in entangled polymer fluids under oscillatory shearing[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 96 : 196001.
- [10] Neuman KC, Nagy A. 2008, Single-molecule force spectroscopy: optical tweezers, magnetic tweezers and atomic force microscopy[J]. *Nature Methods*, 5: 491-505.
- [11] Reiter G, Castelein G, Sommer JU. 2001, Direct visualization of random crystallization and melting in arrays of nanometer-size polymer crystals[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 87: 226101.
- [12] Darko C, Botiz I, Reiter G, Breiby DW, Andreasen JW, Roth SV, Smilgies DM, Metwalli E, Papadakis CM. 2009, Crystallization in diblock copolymer thin films at different degrees of supercooling[J]. *Phys. Rev. E*, 79: 041802.
- [13] Hong S, MacKnight WJ, Russell TP, Gido SP. 2001, Orientationally registered crystals in

- thin film crystalline/amorphous block copolymers[J]. *Macromolecules*, 34: 2398–2399.
- [14] Shin D, Shin K, Aamer KA, Tew GN, Russell TP. 2005, A morphological study of a semicrystalline poly(L-lactic acid-b-ethylene oxide-b-L-lactic acid) triblock copolymer[J]. *Macromolecules*, 38: 104–109.
- [15] Lutkenhaus JL, McEnnis K, Serghei A, Russell TP. 2010, Confinement effects on crystallization and curie transitions of Poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene)[J]. *Macromolecules*, 43: 3844–3850.
- [16] Miranda DF, Russell TP, Watkins JJ. 2010, Ordering in mixtures of a triblock copolymer with a room temperature ionic liquid[J]. *Macromolecules*, 43: 10528–10535.
- [17] Wei XY, Li L, Kalish JP, Chen W, Russell TP. 2011, A study on the kinetics of a disorder-to-order transition induced by alkyne/azide click reaction [J]. *Macromolecules*, 44: 4269–4275.
- [18] Li LB, S  r  ro Y, Koch MHJ, De Jeu WH. 2003, Microphase separation and crystallization in an asymmetric diblock copolymer: coupling and competition[J]. *Macromolecules*, 36: 529–532.
- [19] Li LB, Zhong ZY, De Jeu WH, Dijkstra PJ, Feijen J. 2004, Crystal structure and morphology of poly(L-lactide-b-D-lactide) diblock copolymers[J]. *Macromolecules*, 37: 8641–8646.
- [20] Li LB, Lambreva D, de Jeu WH. 2004, Lamellar ordering and crystallization in a symmetric block copolymer[J]. *J. Macro. Sci. Phys.*, B43: 59–70.
- [21] Li LB, Meng FH, Zhong ZY, Byelov D, De Jeu WH, Feijen J. 2007, Morphology of a highly asymmetric double crystallizable poly(ϵ -caprolactone-b-ethylene oxide) block copolymer[J]. *J. Chem. Phys.* 126: 024904.
- [22] Rottele A, Thurn-Albrecht T, Sommer JU, Reiter G. 2003, Thermodynamics of formation, reorganization, and melting of confined nanometer-sized polymer crystals[J]. *Macromolecules*, 36: 1257–1260.
- [23] Nandan B, Hsu JY, Chen HL. 2006, Crystallization behavior of crystalline-amorphous diblock copolymers consisting of a rubbery amorphous block[J]. *J. Macromol. Sci. Polymer Rev.*, 46: 143–172.
- [24] Loo YL, Register RA, Ryan AJ. 2000, Polymer crystallization in 25-nm spheres[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 84: 4120.
- [25] Loo YL, Register RA, Ryan AJ. 2002, Modes of crystallization in block copolymer microdomains: breakout, templated, and confined[J]. *Macromolecules*, 35: 2365–2374.
- [26] Loo YL, Register RA. In *developments in block copolymer science and technologies*[M]. John Wiley & Sons Press, 2004, p 213–243.

- [27] Hobbs JK, Register RA. 2006, Imaging block copolymer crystallization in real time with the atomic force microscope[J]. *Macromolecules*, 39: 703–710.
- [28] Hamley IW, Fairclough PJA, Ryan AJ, Bates FS, Towns-Andrews E. 1996, Crystallization of nanoscale-confined diblock copolymer chains[J]. *Polymer*, 37: 4425–4429.
- [29] Fairclough PJA, Mai SM, Masten MW, Bras W, Messe L, Turner SC, Gleeson AJ, Booth C, Hamley IW, Ryan AJ. 2001, Crystallization in block copolymer melts: Small soft structures that template larger hard structures[J]. *J. Chem. Phys.* 114: 5425–5431.
- [30] Hamley IW, Fairclough PJA, Terrill NJ, Ryan AJ, Lipic PM, Bates FS, Towns-Andrews E. 1996, Crystallization in oriented semicrystalline diblock copolymers[J]. *Macromolecules*, 29: 8835–8843.
- [31] Castillo RV, Müller AJ. 2009, Crystallization and morphology of biodegradable or biostable single and double crystalline block copolymers[J]. *Prog. Polym. Sci.*, 34: 516–560.
- [32] Müller AJ, Balsamo V, Arnal ML. 2005, Nucleation and crystallization in diblock and triblock copolymers[J]. *Adv. Polym. Sci.*, 190: 1–63.
- [33] Müller AJ, Albuerno I, Marquez L, Raquez JM, Degée P, Dubois P, Hobbs J, Hamley IW. 2005, Self-nucleation and crystallization kinetics of double crystalline poly(p-dioxanone)-b-poly(ϵ -caprolactone) diblock copolymers[J]. *Faraday Discuss.*, 128: 231–252.
- [34] Michell RM, Müller AJ, Castelletto V, Hamley IW, Deshayes G, Dubois P. 2009, Effect of Sequence Distribution on the morphology, crystallization, melting, and biodegradation of Poly(ϵ -caprolactone-co- ϵ -caprolactam) copolymers[J]. *Macromolecules*, 42: 6671–6681.
- [35] Cai C, Wang L, Dong CM. 2006, Synthesis, characterization, effect of architecture on crystallization, and spherulitic growth of poly(L-lactide)-b-poly(ethylene oxide) copolymers with different branch arms[J]. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 44: 2034–2044.
- [36] Wu T, He Y, Fan ZY, Wei J, Li SM. 2008, Investigations on the morphology and melt crystallization of poly(L-lactide)-poly(ethylene glycol) diblock copolymers[J]. *Polym. Eng. Sci.*, 48: 425–433.
- [37] Huang CI, Tsai SH, Chen CM. 2006, Isothermal crystallization behavior of poly(L-lactide) in poly(L-lactide)-block-poly(ethylene glycol) diblock copolymers[J]. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 44: 2438–2448.
- [38] Kim KS, Chung S, Chin IJ, Kim MN, Yoon JS. 1999, Crystallization behavior of biodegradable amphiphilic poly(ethylene glycol)-poly(L-lactide) block copolymers[J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 72: 341–348.
- [39] Yang JL, Zhao T, Zhou YC, Liu LJ, Li G, Zhou EL, Chen XS. 2007, Crystallization behavior

- of biodegradable amphiphilic poly(ethylene glycol)-poly(L-lactide) block copolymers[J]. *Macromolecules*, 40: 2791-2797.
- [40] Kubies D, Rypáček F, Kovářová J, Lednický F. 2000, Microdomain structure in polylactide-block-poly(ethylene oxide) copolymer films[J]. *Biomaterials*, 21: 529-536.
- [41] Zhu L, Cheng SZD, Calhoun BH, Ge Q, Quirk RP, Thomas EL, Hsiao BS, Yeh FJ, Lotz B. 2000, Crystallization temperature-dependent crystal orientations within nanoscale confined lamellae of a self-assembled crystalline-amorphous diblock copolymer[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 122: 5957-5967.
- [42] Pfefferkorn D, Kyeremateng SO, Busse K, Kammer HW, Thum-Albrecht T, Kressler J. 2011, Crystallization and melting of poly(ethylene oxide) in blends and diblock copolymers with Poly(methyl acrylate)[J]. *Macromolecules*, 44: 2953-2963.
- [43] Chen WY, Zheng JX, Cheng SZD, Li CY, Huang P, Zhu L, Xiong HM, Ge Q, Guo Y, Quirk RP, Lotz B, Deng LF, Wu C, Thomas EL. 2004, Onset of tethered chain overcrowding[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 93: 028301.
- [44] Zheng JX, Xiong HM, Chen WY, Lee K, Van Horn RM, Quirk RP, Lotz B, Thomas EL, Shi AC, Cheng SZD. 2006, Onsets of tethered chain overcrowding and highly stretched brush regime via crystalline-amorphous diblock copolymers[J]. *Macromolecules*, 39: 641-650.
- [45] Hisao MS, Zheng JX, Van Horn RM, Quirk RP, Thomas EL, Chen HL, Lotz B, Cheng SZD. 2009, Poly(ethylene oxide) Crystal Orientation change under 1D nanoscale confinement using Polystyrene-block-poly(ethylene oxide) copolymers: confined dimension and reduced tethering density effects[J]. *Macromolecules*, 42 : 8343-8352.
- [46] Semenov AN. 1993, Theory of block copolymer interfaces in the strong segregation limit[J]. *Macromolecules*, 26 : 6617-6621.
- [47] Hiemastra C, Zhong ZY, Li LB, Dijkstra PJ, Feijen J. 2006, In-situ formation of biodegradable hydrogels by stereocomplexation of PEG-(PLLA)₈ and PEG-(PDLA)₈ star block copolymers[J]. *Biomacromolecules*, 7: 2790-2795.
- [48] Zeng XB, Ungar G. 1998, Lamellar structure of non-integer folded and extended long-chain n-alkanes by small-angle x-ray diffraction[J]. *Polymer*, 39: 4523-4533.
- [49] Ungar G, Zeng XB, Brooke GM, Mahammed S. 1998, Structure and formation of noninteger and integer folded-chain crystals of linear and branched monodisperse ethylene oligomers[J]. *Macromolecules*, 31: 1875-1879.
- [50] Zeng XB, Ungar G. 2001, Semicrystalline lamellar phase in binary mixtures of very long chain n-alkanes[J]. *Macromolecules*, 34: 6945-6954.
- [51] Zeng XB, Ungar G, Spells SJ, Brooke GM, Farren C, Harden A. 2003, Crystal-amorphous

- polymer interface studied by neutron and x-ray scattering on labeled binary ultralong alkanes[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 90: 155508.
- [52] Wunderlich B. *Macromolecular physics, crystal structure, morphology, defects*[M]. Academic Press, 1973.
- [53] Fischer EW, Hans JS, Wegner G. 1973, Investigation of the structure of solution grown crystals of lactide copolymers by means of chemical reactions[J]. *Kolloid Z. Z. Polym.*, 251: 980-990.
- [54] Kent MS. 2000, A quantitative study of tethered chains in various solution conditions using Langmuir diblock copolymer monolayers[J]. *Macromol. Rapid Commun.*, 21: 243-270.
- [55] Rubinstein M and Colby RH. *Polymer Physics*[M]. Oxford Univ. Press, 2003.
- [56] Massa VM, Carvalho JL, Dalnoki-Veress K. 2006, Confinement effects in polymer crystal nucleation from the bulk to few-chain systems[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 97: 247802.
- [57] Lauritzen JJ, and Hoffman JD. 1960, Theory of formation of polymer crystals with folded chains in dilute solution[J]. *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 64A: 73-102.
- [58] Ziabicki A. 1996, Crystallization of polymers in variable external conditions. Part 2. Effects of cooling in the absence of stress and orientation[J]. *Colloid Polym. Sci.*, 274: 705-716.
- [59] Wang ZG, Safran SA. 1991, Curvature elasticity of diblock copolymer monolayers[J]. *J. Chem. Phys.*, 94: 679-687.
- [60] Cheng SZD, Chen JH, and Janimak JJ. 1990, Crystal growth of intermediate-molecular-weight poly(ethylene oxide) fractions from the melt[J]. *Polymer*, 31: 1018-1024.
- [61] Kovacs AJ, Straupe C, and Gonthier A. 1977, Isothermal growth, thickening, and melting of poly(ethylene oxide) single crystals in the bulk. II [J]. *J. Polym. Sci.: Polym. Symp.*, 59: 31-54.

附录一第六章 一种简易的界面反应方法制备壁厚可调控的磁性中空纳米球

6.1 前言

由于尺寸效应所导致的具有特殊性能的磁性纳米粒子吸引了越来越多的关注。这些磁性粒子拥有广泛的应用前景，比如：信息领域的数据存储、化工领域的催化[1-4]、IT 工业[5-7]、生物药理学领域的诊断和靶向传递[8-12]。由于磁性、催化、生物药理和传输性能直接受到粒子的尺寸、尺寸分布、形状和表面化学的控制，因此制备这些磁性粒子的方法学的研究成为了一个最重要的挑战[7,13,14]。

创造出空心的结构给调节这新磁性纳米球的性能提供了一个新的维度，通过这样的方式可以给这种新颖的材料带来更多的附加性能。一个直接的结果是空心结构可以降低粒子的密度，这一特性可以打破在电磁波吸附材料中的密度限制。如果在中空球内部填入其他特定的材料将会提供一个新的途径和方法去保护个人的信息存储[5]。对于生物药理学应用，有了中空结构，将所需的药物直接填入内部，则可以将诊断和治疗一次完成。这些中空的结构同样可以使四氧化三铁单一的催化功能变得多样化，比如可以运输反应物或者作为纳米反应容器。与实心固体粒子相比，中空纳米球的最基本的优势在于运输功能和空间效应。当然中空纳米球的功能和应用还远远没有被完全开发。要很好的利用中空纳米球的功能并达到实际工业生长和应用，需要一种低成本的制备方式，该制备方法还必须确保中空纳米球具有高质量的基本结构参数（尺寸、尺寸分布、形状、中空结构和壁厚等）。因此，科研工作者投入了大量的精力用于发展制备可控结构和性质的中空磁性纳米球的方法学的建立。

“模板法”是一种制备无机中空球的常用方法，已经被许多课题组所采用[15-31]。此处，通常使用聚苯乙烯乳胶粒子作为模板，将无机材料通过均相沉淀反应或者金属醇盐的缩聚反应沉积在乳胶粒子的表面[32-37]。然后出去模板便得到了空心结构的无机材料。比如：Caruso[32]报道了基于胶体模板，利用静电自组装制备中空球的方法。该法通过将磁性二氧化硅复合层以及磁性层通过包覆在聚苯乙烯粒子表面，然后在 500 °C，氮气氛围内煅烧 4 小时，紧接着在氧气氛围中煅烧 12 小时，除去模板获得了磁性及其复合物纳米空心球。平均尺寸为 650 nm。除此之外，也有一些特殊的方式用于制备此类中空结构粒子。Chen[38]等人通过一种液相反应方式制备了四氧化三铁中空微球。他们使用乙二醇（ethylene glycol, EG）作为液相环境，将六水合三氯化铁（ $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）与尿

素 (urea) 作为反应物添加进入乙二醇内, 体系内不含有其他的表面活性剂或者是模板。在高压釜中, 200 °C 条件下反应 12 小时得到产物。当在乙二醇内添加 PVP 时, 平均的中空纳米球的尺寸可以达到 200 nm。Yu[39]等人发展了一种简单的一步法制备四氧化三铁空心微球。他们的体系中也使用了乙二醇作为液相环境, 在乙二醇中添加了十二胺作为模板来控制中空球的形态。反应在 220 °C, 真空条件下反应 12 小时。所得到的中空磁性纳米球尺寸大于 200 nm。Zhu[40]等人也通过类似的方法实现了制备中空纳米球。尺寸也超过 200 nm。Peng[31]等人报道了液相合成单分散的四氧化三铁纳米粒子的方法。通过控制单质铁纳米粒子的氧化, 除去中心的 Fe 单质核, 得到 10 nm 左右的四氧化三铁纳米中空球。在这个实验过程中, 氧化反应通过在 210 °C 加入氧化三甲胺 (trimethylamine *N*-oxide, Me_3NO) 来实现。这些所有的合成路径都包括高温、高压或者是昂贵的试剂。更重要的是, 大部分的粒子的尺寸都在 200 nm 以上。这个将会生命体或者其他领域内使用成为一个限制因素。因此, 我们需要把研究热点聚焦在寻找一种方便的、经济的方式来制备尺寸可调控、单分散、形状规整的磁性中空纳米粒子。

此附录介绍了我们在制备磁性中空纳米球领域的进展。我们发展了一种新颖的、简便的合成方式实现了上述目的。我们采用了复相乳液体系 (Water in oil in water, W/O/W)。铁盐和亚铁盐溶液在外水相中, 而沉淀剂在内水相中。基于反相胶束传输机理, 沉淀反应发生在油水两相的界面, 最终产生磁性中空纳米球。并且我们通过控制反应物的用量, 实现了对磁性中空纳米球的壳层厚度的调节。我们进一步通过动态光散射 (dynamic light scattering, DLS) 和投射电子显微镜 (TEM) 对产物的尺寸和尺寸分布进行了表征。实验结果证实我们所制备的磁性中空纳米球尺寸分布窄、壁厚可调控的特性。X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 确认了为磁性中空纳米球四氧化三铁, 并无其他任何杂质铁的氧化物。

6.2 实验部分

6.2.1 实验材料

分析纯高氯化铁 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 七水合硫酸亚铁 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), 单油酸脱水山梨糖醇酯 (Span-80), 聚氧乙烯山梨糖醇酐单油酸酯 (Tween-80), 氨水 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 25%), 正己烷 (n-hexane), 甲苯 (toluene), 辛酸亚锡 (stannous octoate), 乙醇 (ethanol) 以上样品均购于上海国药厂, 使用前未经过任何处理。去离子水。

6.2.2 磁性中空纳米球制备过程

磁性中空纳米球通过简单的三步法来实现(如图 6.6.)。(1)通过如下步骤制备稳定的反相乳液体系:将沉淀剂 10.0 mL 氨水加入到水相中搅拌均匀后待用(WP-1)。20.0 mL 正己烷, 1.20 g Span-80 和 0.90 g Tween-80 混合均匀作为油相。室温,在搅拌的条件下,将水相逐滴加入到油相中。然后将上述反相乳液在超声环境中保持 10 min。(2)将铁盐与亚铁盐加入到 70.0 mL 去离子水中作为外水相(WP-2),在搅拌条件下,将上述反相乳液逐步滴加如 WP-2 中。反应体系在 20 °C,氮气保护条件下,持续搅拌 12 小时。(3)反应沉淀物通过高速离心机分离并反复用去离子水和乙醇清洗。详细的反应物用量会在结果部分提供。

6.2.3 实验表征

反应粒子的形态使用高分辨的透射电子显微镜表征(TEM, JEOL-2010, 加速电压 200 kV)。真对 TEM 分析,首先将产物的醇水混合物滴加在铜网上,待溶液挥发,进行测试。

反应粒子的尺寸和尺寸分布使用动态光散射进行测试(Malvern Zetasizer Nano Z6.90, He-Ne laser (633 nm), 测试角度 90°)。所有的样品都分散在乙醇溶液中,并预先使用 0.45 μm 微孔滤膜过滤。测试时在室温条件下进行。所有数据使用 Malvern Dispersion Technology Software 4.20 进行分析。

中空球的晶型使用转靶阳极 X 射线粉末衍射仪(MAC Science Co. Ltd MXPAHF, 波长 0.154 nm)进行表征。扫描速率 8°/min,扫描范围 10-70°。测试前,样品使用去离子水和乙醇多次清洗,并使用磁铁分离样品。在 80 °C,真空中干燥 8 h。

6.3 结果与讨论

6.3.1 磁性中空球的合成和表征

图 6.1 为样品 1 的典型的 TEM 照片,该样品的合成条件为:20 °C,浓度为 25.00 wt% (10 mL) 的氨水沉淀剂,70 mL FeCl₃·6H₂O (3.85 g) 与 FeSO₄·7H₂O (2.00 g) 水溶液。所有的产物均为规则球状的中空结构。平均直径和壳层厚度分别为 160 nm 和 30 nm。

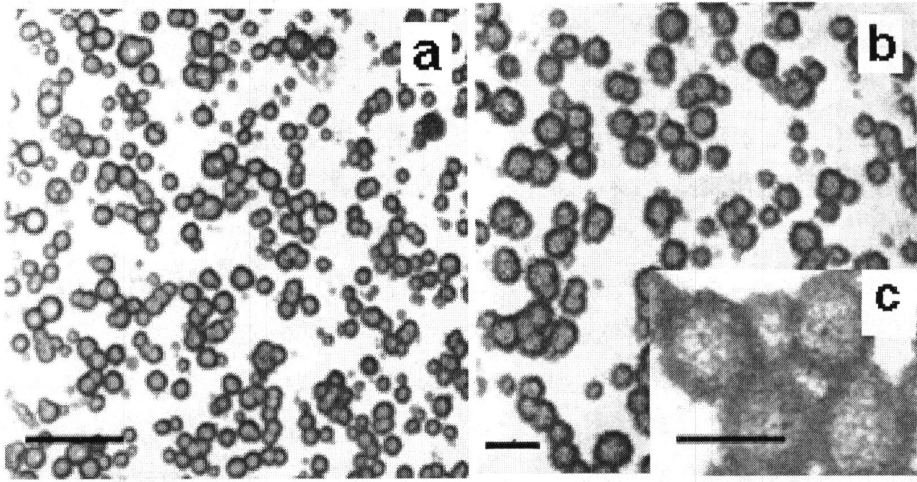


图 6.1 样品 1 的 TEM 照片, a 图中标尺为 1 μm , b 图中标尺为 300 nm, c 图中为 200 nm。

针对样品 1 中磁性中空球的晶体结构, 使用粉末 X 射线衍射进行了表征。如图 6.2 所示, 几个衍射峰对应的 2θ 分别为 30.34° (晶面间距 $d = 2.944 \text{ \AA}$, 半峰宽 $\text{FWHM} = 0.72^\circ$), 35.78° ($d = 2.508 \text{ \AA}$, $\text{FWHM} = 0.66^\circ$), 43.34° ($d = 2.086 \text{ \AA}$, $\text{FWHM} = 0.64^\circ$), 53.68° ($d = 1.706 \text{ \AA}$, $\text{FWHM} = 0.50^\circ$), 57.34° ($d = 1.606 \text{ \AA}$, $\text{FWHM} = 0.70^\circ$), and 63.00° ($d = 1.473 \text{ \AA}$, $\text{FWHM} = 0.76^\circ$)。对照 ASTM 标准(American Society for Testing and Materials, JCPDS 85-1436, $a = 8.393 \text{ \AA}$)这些衍射峰分别对应着立方相的四氧化三铁, 对应的晶面分别为(220), (311), (400), (422), (511)和(440)。并在衍射曲线中未发现任何杂质相的存在。根据谢乐公式 (Scherrer equation) 纳米晶体的平均尺寸为 13.3 nm。

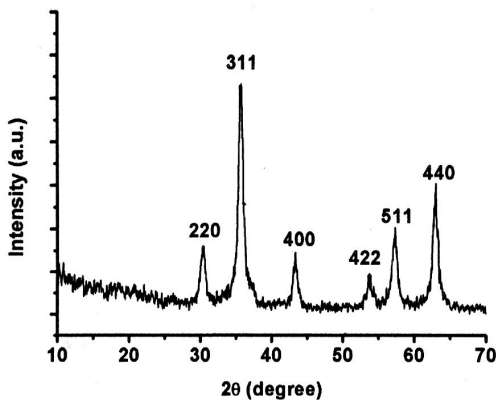


图 6.2 样品 1 的 XRD 粉末衍射曲线

6.3.2 控制壳层的厚度

为了控制中空纳米球的壳层厚度,我们改变了氨水和铁盐、亚铁盐的含量(如列表 6.1)。而表面活性剂以及油水介质的用量保持不变。这意味着 WP-1 与 WP-2 体积仍保持一致。使用这三组不同浓度的反应物,我们方便的控制了壳层的厚度,得到三组具有代表性的产物。在样品 1 中,我们使用了 10.00 mL 的氨水 (25.00 wt%), 2.00 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 3.85 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 而样品 2 的三种反应物的用量均为上述样品 1 的四分之三; 样品 3 则使用了样品 1 用量的二分之一。

Recipes	Sample 1	Sample 2	Sample 3
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{g}$	3.85	2.89	1.93
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{g}$	2.00	1.50	1.00
$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (10.0 mL)/wt %	25.00	18.75	12.50
Size/nm	180	173	182
PDI	0.099	0.091	0.048
Shell thickness/nm	30	23	

表 6.1 三组样品的反应物使用量参数

最终产物的平均尺寸和尺寸分布我们使用了动态光散射进行表征。结果如图 6.3a, b 和 c。在图 6.3a 中,样品 1 的平均直径为 180 nm, 分散指数 (polydispersity, PDI) 为 0.099。样品 2 的平均直径为 173 nm, 分散指数为 0.093 (图 6.3b)。而样品 3 的 DLS 数据显示平均尺寸为 182 nm, 分散指数为 0.048 (图 6.3c)。三组样品的 DLS 测试结果非常接近。这一结果证明, 改变反应物的浓度并未影响复相乳液的尺寸。

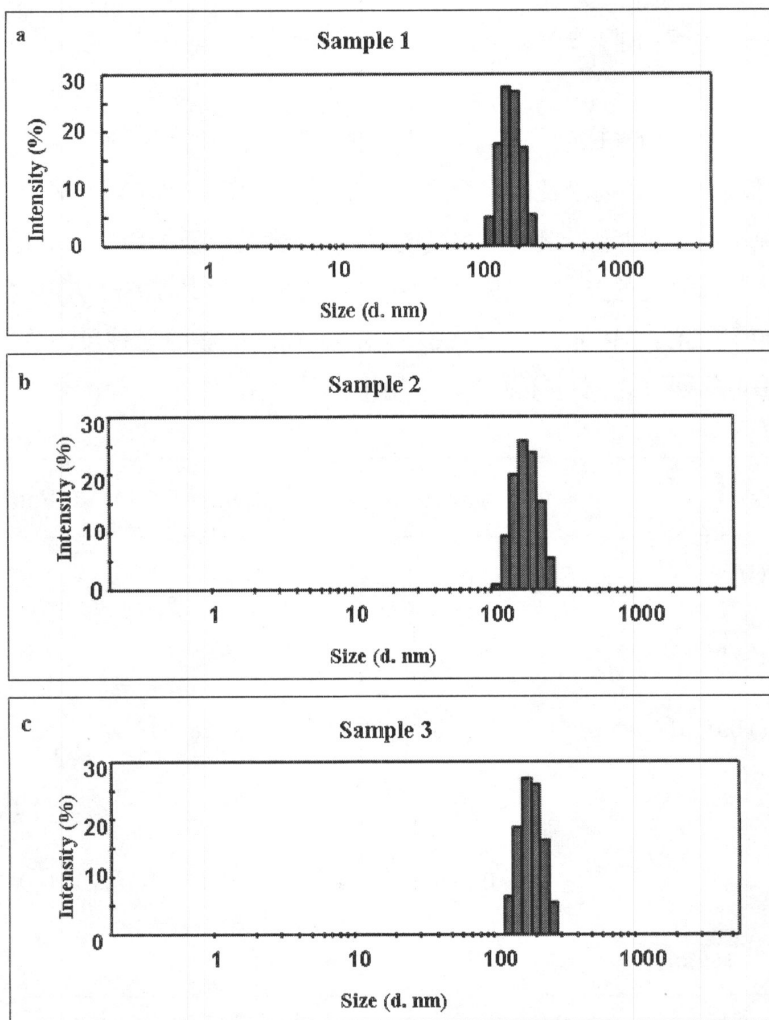


图 6.3 三组样品的 DLS 测试数据。样品名称在图表中进行了相应标注

我们使用 TEM 对三组样品的形貌和壳层厚度进行了表征。根据样品 1 的 TEM 照片 (如图 6.4a 和 b), 产物为中空纳米球, 壳层厚度约为 30 nm; 样品 2 (如图 6.4c), 结构也为中空状, 壳层厚度约为 23 nm, 这一数值约等于样品 1 壳层厚度的四分之三; 在样品三的 TEM 测试中, 由于壳层厚度比较薄, 溶剂的挥发导致壳层出现破裂, 如图 6.4e 和 f。粗略的估计壳层厚度约为 18 nm。TEM 所得到的中空纳米球的尺寸和 DLS 所表征的结果近似。

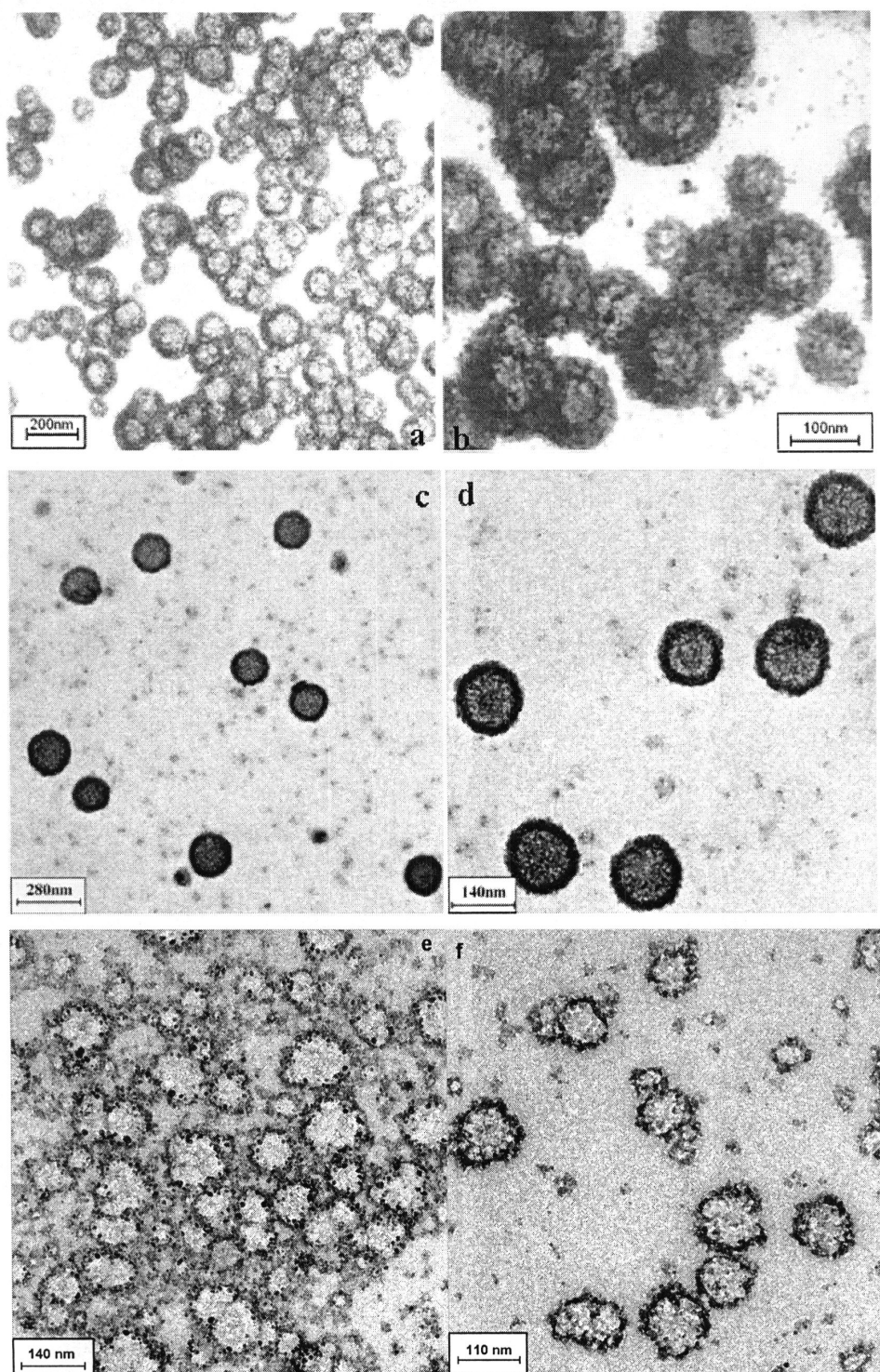


图 6.4 三组不同的产物的 TEM 照片：(a 和 b) 为样品 1；(c 和 d) 为样品 2；(e 和 f) 为样品三。

在 TEM 照片中，能够看到一些 10 nm 的粒子。如果一开始合成过程就存在

这里粒子,那么 DLS 数据中会显示其存在。根据 XRD 数据,我们并未发现有其他杂质相的存在,所以这些 10 nm 的粒子应该为四氧化三铁。结合 DLS 数据, XRD 数据,我们判断,这些 10 nm 的粒子是在制备 TEM 样品的挥发过程中所剥落。这些剥落的纳米粒子进一步证实了壳层是这些小的磁性粒子的堆砌所致。并且在壳层中会存在纳米孔洞,这便给小分子比如水等的通过提供了路径。这一特性为控制释放、纳米反应器等提供了必要条件。

我们目前的工作所关注的焦点是保持内水相、外水相和油相的体积不变的条件下,控制壳层的厚度,因为内水相 WP-1 的尺寸可以通过调控表面活性剂、水相和油相的比例来调节,所以通过改变 WP-1 的直径,在逻辑上能够获得不同直径的中空球。

6.3.3 磁性研究

图 6.5 记录了样品 1 分散在水中的状态,用于证明中空纳米球的磁性特征。在放置磁铁之前,样品均匀地分散在水中,整体呈黑色不透明状。当将磁铁放置到容器一侧,可以清晰地发现,磁性粒子均吸附到磁铁一端,余下的水溶液澄清透明。这个过程证实了分散物与磁铁间的相互吸引作用。

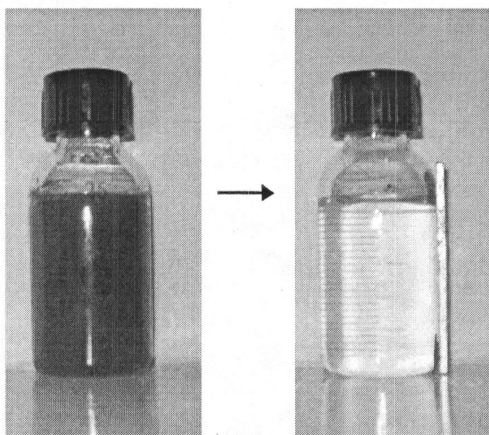


图 6.5 中空纳米球的磁性测试照片

6.3.4 中空结构的形成机理

上述的结果显示我们借助于复相乳液体系,通过界面反应,成功地合成了尺寸均已、分布较窄的磁性中空纳米球。整个制备过程无需高温、高压和其他的复杂的反应条件。并且也并未使用比较昂贵的反应试剂。

为了构建这个特殊的乳液体系,我们使用了两步方法来实现(如图 6.6): (1)

氨水溶液 (WP-1) 溶液, 分散在正己烷的连续相中 (OP); (2) 将反相乳液分散在铁盐与亚铁盐的外水相中 (WP-2)。通过这样的方法我们构筑了 W/O/W 的纳米反应器。

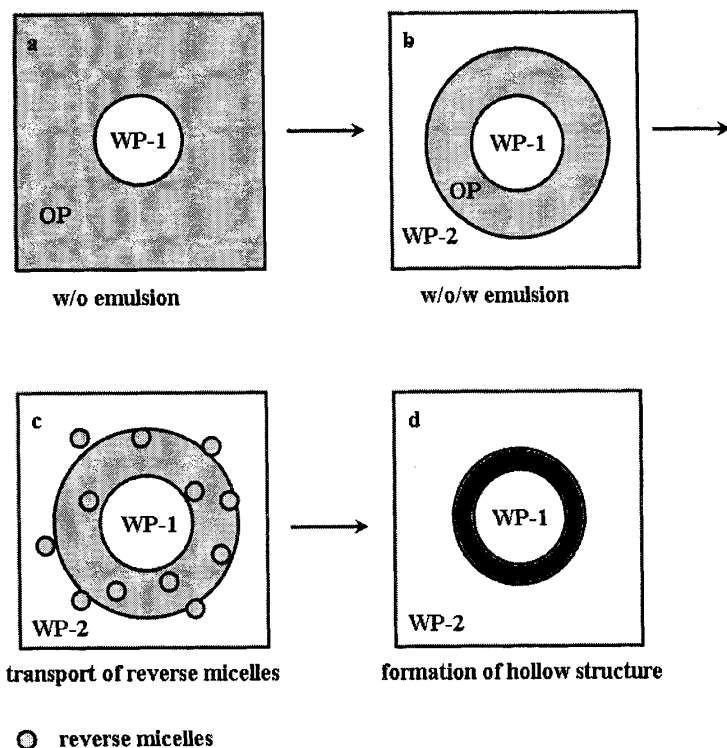
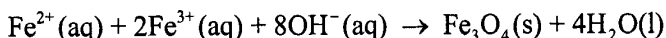


图 6.6 基于复相乳液体系, 利用界面反应发制备中空球示意图

两类反应物分别的分散在两个独立的水相当中 (WP-1 和 WP-2)。那么沉淀反应需要两者穿越油层进行扩散。根据 Kita 等人所提出的反相胶束 (reverse micelles) 机理 (由 Cheng 等人通过实验验证) [41-42], 离子通过油相是借助于反相胶束来实验。在水相中, 所有的粒子呈水合状态 (如图 6.7)。每个离子周围由于水合作用在其周围包覆了一层水层。被水层包覆的粒子团簇无规的扩散。当上述团簇接近了油水界面时, 由于 Span-80 的亲水极性一端与水相互作用, 就形成了反相胶束[43-44]。这些反相胶束能够在 OP/WP-1 和 WP-2/OP 的两个界面都形成。一旦反相胶束形成, 他们均可以从自己的初始相进入到油相当中。那么接下来的扩散方向和过程则取决于渗透压的大小和水相的离子浓度。因为反相胶束通过油相扩散到另外一水相时, 便会遇到各自的反应物, 则在界面上将会形成磁性纳米粒子。其化学反应方程式为: [45-47]



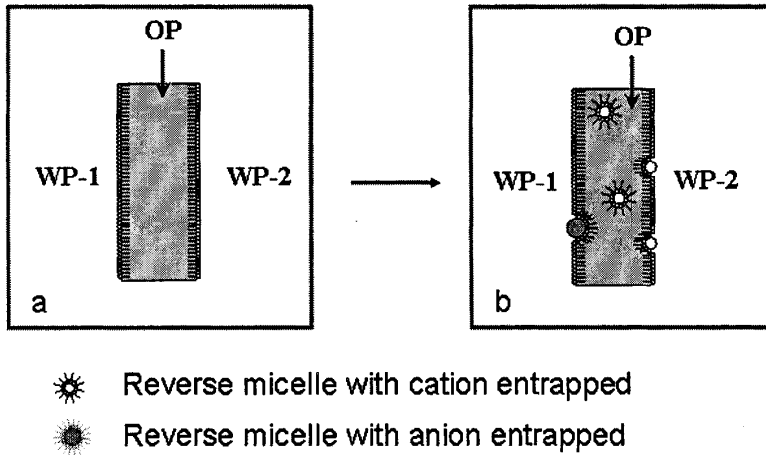


图 6.7 反相胶束形成和传输示意图

既然在 W/O/W 的体系中存在两个界面，那么到底是那个界面为反应发生的主要场所？这个将由两个条件来决定：（1）反应粒子的水合作用强度（ $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}/\text{OH}^-$ ）；（2）反相胶束的形成速率。第一个条件由水和离子的强度确定。在形成水合粒子的过程中，对于阴离子和阳离子，离子的 Pauling 半径是控制离子水合作用的关键因素[48]。在离子的 Pauling 半径增加时，水合作用则减弱。三价铁离子和二价铁离子的 Pauling 半径分别为 0.60 和 0.75 Å，这一数值小于氢氧根粒子的 Pauling 半径（1.37 Å）。显然在这个体系中，阳离子比阴离子更容易产生水合作用。因此反相胶束中主要包埋了阳离子。第二个条件主要由离子周围的水层决定。越小的粒子周围的水层厚度就越小，因而也更快的在水合粒子周围吸附表面活性剂形成反相胶束[42]。根据上述两点分析，反相胶束主要在 WP-2 中产生，并且穿越 OP，在 WP-1 和 OP 的界面上发生反应。

6.4 本章小结

与其他所报道的方法不同，我们基于复相乳液体系，提出了一种新颖的界面反应方法学用于合成磁性中空纳米球。该复相乳液体系通过三种液相并加入表面活性剂 Span-80 与 Tween-80 来制备。化学反应发生在复相乳液体系的界面上。所有的产物均呈现完好的球状中空结构。X 射线粉末衍射证实所有的产物均为单一的立方相的四氧化三铁，并无其他杂质存在。通过控制反应物的用量，我们实现了控制壳层的厚度。这一点可以应用于控制释放和其他领域。通过“反相胶束”机理，我们成功的解释了中空结构的形成机理和界面反应反生的具体位置（WP-1/OP 界面）。

参考文献

- [1] Abu-Reziq R, Alper H, Wang DS, Post ML. 2006, Metal supported on dendronized magnetic nanoparticles: highly selective hydroformylation catalysts[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 128: 5279.
- [2] Wang D, He J, Rosenzweig N, Rosenzweig Z. 2004, Superparamagnetic Fe₂O₃ beads-CdSe/ZnS quantum dots core-shell nanocomposite particles for cell separation[J]. *Nano Lett.*, 4: 409.
- [3] Woo K, Lee HJ, Ahn J, Park YS. 2003, Sol-Gel mediated synthesis of Fe₂O₃ nanorods[J]. *Adv. Mater.*, 15: 1761.
- [4] Chen J, Xu NL, Li WY, Guo XL. 2005, α -Fe₂O₃ Nanotubes in gas sensor and lithium-ion battery applications[J]. *Adv. Mater.*, 17: 582.
- [5] Hilbert I, Andra W, Bahring R, Daum A, Hergt R, Kaiser WA. 1997, Evaluation of temperature increase with different amounts of magnetite in liver tissue samples[J]. *Invest. Radiol.*, 32: 705.
- [6] Majetich SA, Jin Y. 1999, Magnetization directions of individual nanoparticles[J]. *Science*, 284: 470.
- [7] Sun SH, Murray CB, Weller D, Folks L, Moser A. 2000, Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices[J]. *Science*, 287: 1989.
- [8] Ferrari M. 2005, Cancer nanotechnology: Opportunities and challenges[J]. *Rev. Cancer*, 5: 161.
- [9] Perez JM, Simeone FJ, Saeki Y, Josephson L, Weissleder R. 2003, Viral-induced self-assembly of magnetic nanoparticles allows the detection of viral particles in biological media[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 125: 10192.
- [10] Xu C, Xu K, Gu H, Zheng R, Liu H, Zhang X, Guo Z, Xu B. 2004, Dopamine as a robust anchor to immobilize functional molecules on the iron oxide shell of magnetic nanoparticles[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 126: 9938.
- [11] Hong CY, Wu CC, Chiu YC, Yang SY, Hong HE, Yang HC. 2006, Magnetic susceptibility reduction method for magnetically labeled immunoassay[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 88: 212512.
- [12] Koh, I.; Wang, X.; Varughese, B.; Isaacs, L.; Ehrman, S. H.; English, D. S. 2006, Magnetic iron oxide nanoparticles for biorecognition: evaluation of surface coverage and activity[J]. *J. Phys. Chem. B*, 110: 1553.
- [13] Sun SH, Zeng H, Robinson DB. 2004, Monodisperse MFe₂O₄ (M = Fe, Co, Mn) nanoparticles [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 126: 273.

- [14] Hyeon T, Lee SS, Park J, Chung Y, Bin NH. 2001, Synthesis of highly crystalline and monodisperse maghemite nanocrystallites without a size-selection process [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 123: 12798.
- [15] Liz-Marzan LM, Giersig M, Mulvaney P. 1996, Synthesis of nanosized gold-silica core-shell particles [J]. *Langmuir*, 12: 4329.
- [16] Ohmori, M.; Matijevic, E. 1993, Preparation and properties of uniform coated inorganic colloidal particles: 8. silica on iron[J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 160: 288.
- [17] Caruso F, Caruso RA, Möhwald H. 1998, Nanoengineering of inorganic and hybrid hollow spheres by colloidal templating[J]. *Science*, 282: 1111.
- [18] Kawahashi N, Matijevic E. 1991, Preparation of hollow spherical particles of yttrium compounds[J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 143: 103-110.
- [19] Giersig M, Ung T, Liz-Marzan LM, Mulvaney P. 1997, Direct observation of chemical reactions in silica-coated gold and silver nanoparticles[J]. *Adv. Mater.*, 9: 570-575.
- [20] Philipse AP, van Bruggen MPB, Pathmamanoharan C. 1994, Magnetic silica dispersions: preparation and stability of surface-modified silica particles with a magnetic core[J]. *Langmuir*, 10: 92-99.
- [21] Dokoutchaev A, James JT, Koene SC, Pathak S, Prakash GKS, Thompson ME. 1999, Colloidal metal deposition onto functionalized polystyrene microspheres[J]. *Chem. Mater.*, 11: 2389-2399.
- [22] Ras RHA, Kemell M, Wit de J, Ritala M, Brinke ten G, Leskelä M, Ikkala O. 2007, Thicknesses by atomic layer deposition on self-assembled polymeric templates[J]. *Adv. Mater.*, 19: 102-106.
- [23] Van Bruggen MPB. 1998, Preparation and properties of colloidal core-shell rods with adjustable aspect ratios[J]. *Langmuir*, 14: 2245-2255.
- [24] Hall SR, Davis SA, Mann S. 2000, Cocondensation of organosilica hybrid shells on nanoparticle templates: A direct synthetic route to functionalized core-shell colloids[J]. *Langmuir*, 16: 1454-1456.
- [25] Hardikar VV, Matijevic E. 2000, Coating of nanosize silver particles with silica[J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 221: 133-136.
- [26] Hanprasopwattana A, Srinivasan S, Sault AG, Datye AK. 1996, Titania coatings on monodisperse silica spheres (characterization using 2-propanol dehydration and TEM)[J].

- Langmuir, 12: 3173-3179.
- [27] Guo XC, Dong P. 1999, Multistep coating of thick titania layers on monodisperse silica nanospheres[J]. Langmuir, 15: 5535-5540.
- [28] Pastoriza-Santos I, Koktysh DS, Mamedov AA, Giersig M, Kotov NA, Liz-Marzan LM. 2000, One-pot synthesis of Ag@TiO₂ core-shell nanoparticles and their layer-by-layer assembly[J]. Langmuir, 16: 2731-2735.
- [29] Shiho H, Kawahashi N. 2000, Iron compounds as coatings on polystyrene latex and as hollow spheres[J]. J. Colloid Interface Sci., 226: 91-97.
- [30] Fujiwara M, Shiokawa K, Tanaka Y, Nakahara Y. 2004, Preparation and formation mechanism of silica microcapsules (hollow sphere) by water/oil/water interfacial reaction[J]. Chem. Mater., 16: 5420-5426.
- [31] Peng S, Sun SH. 2007, Synthesis and characterization of monodisperse hollow Fe₃O₄ nanoparticles[J]. Angew. Chem. Int. Ed., 46: 4155-4158.
- [32] Caruso F, Spasova M, Susa A, Giersig M, Caruso RA. 2001, Magnetic nanocomposite particles and hollow spheres constructed by a sequential layering approach[J]. Chem. Mater., 13: 109-116.
- [33] Zhu YH, Da H, Yang XL, Hu Y. 2003, Preparation and characterization of core-shell monodispersed magnetic silica microspheres[J]. Colloid Surf. A, 231: 123-129.
- [34] Ohnishi M, Kozuka Y, Ye QL, Yoshikawa H, Awaga K, Matsuno R, Kobayashi M, Takahara A, Yokoyama T, Bandow S, Iijima S. 2006, Phase selective preparations and surface modifications of spherical hollow nanomagnets[J]. J. Mater. Chem. 16: 3215-3220.
- [35] Ye QL, Kozuka Y, Yoshikawa H, Awaga K, Bandow S, Iijima S. 2007, Effects of the unique shape of submicron magnetite hollow spheres on magnetic properties and domain states[J]. PHYSICAL REVIEW B, 75: 224404.
- [36] Huang ZB, Tang FQ. 2005, Preparation structure and magnetic properties of mesoporous magnetite hollow spheres[J]. J. Colloid Interface Sci., 281: 432-436.
- [37] Zhang YQ, Huang ZB, Tang FQ, Ren J. 2006, Ferrite hollow spheres with tunable magnetic properties[J]. Thin Solid Films, 515: 2555-2561.
- [38] Chen XY, Zhang ZJ, Li XX, Shi CW. 2006, Hollow magnetite (Fe₃O₄) spheres: synthesis, characterization, and magnetic properties[J]. Chemical Physics Letters, 422: 294-298.

- [39] Yu DB, Sun XQ, Zou JQ, Wang ZR, Wang F, Tang K. 2006, Oriented assembly of Fe₃O₄ nanoparticles into monodisperse hollow single crystal microspheres[J]. *J. Phys. Chem. B*, 110: 21667-21671.
- [40] Zhu LP, Xiao HM, Zhang WD, Yang G, Fu SY. 2008, One-pot template-free synthesis of monodisperse and single-crystal magnetite hollow spheres by a simple solvothermal route[J]. *Crystal Growth & Design*, 8: 957-963.
- [41] Kita Y, Matsumoto S, Yonezawa D. 1977, Viscometric method for estimating the stability of W/O/W-type multiple-phase emulsions[J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 62: 87-94.
- [42] Cheng J, Chen JF, Zhao M. 2007, Transport of ions through the oil phase of W₁/O/W₂ double emulsions[J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 305: 175-182.
- [43] Opawale FO, Burgess D. 1998, Influence of interfacial properties of lipophilic surfactants on water-in-oil emulsion stability[J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 197: 142-150.
- [44] Wen L, Papadopoulos KD. 2000, Effects of surfactants on water transport in W₁/O/W₂ emulsions[J]. *Langmuir*, 16: 7612-7617.
- [45] Massart R. 1981, Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media[J]. *IEEE Transact. Magnet.*, 17: 1247-1255.
- [46] Bacri JC, Perzynski R, Salin D, Cabuil V, Massart R. 1990, Ionic ferrofluids: A crossing of chemistry and physics[J]. *J. Magn. Magn. Mater.*, 85: 27-32.
- [47] Harris LA, Goff JD, Carmichael AY, Riffle JS, Harburn JJ, St. Pierre TG, Saunders M. 2003, Magnetite nanoparticle dispersions stabilized with triblock copolymers[J]. *Chem. Mater.*, 15: 1367-1377.
- [48] Zhou J, Lu X, Wang Y, Shi J. 2002, Molecular dynamics study on ionic hydration[J]. *Fluid Phase Equilib.*, 194: 257-270.

致 谢

本论文是在授业恩师李良彬研究员的悉心指导下完成的。导师渊博的专业知识、严谨务实的科研态度、对前沿科研领域的敏锐洞察力，尤其是对科研的思维方式 and 解决科学问题的坚持不懈的精神给我留下了终身难忘的印象，并成为我学习的榜样。导师正直善良的为人品质和平易近人的生活态度也使我受益非浅。感谢导师给予我在科研上的自由发挥空间和宽松的环境，使我在科研能力和综合素质的培养方面得到了锻炼，这些将使我受益终生。在此，谨向恩师表示我最诚挚的谢意和祝福！

感谢学校尤其是国家同步辐射实验室创造的实验条件和科研环境，使我的很多实验想法得以顺利的进行。同时也要感谢合肥国家同步辐射实验室、上海光源给予的宝贵机时。

感谢戚泽明副研究员、汪啸老师、周银贵老师对于论文工作的帮助与指导！

感谢南京大学胡文兵教授、Akron大学程正迪教授、台湾清华大学陈信龙教授、林明昌博士、鲁东大学杨传路教授、苏州大学钟志远教授、陈维博士、加州理工大学王振刚教授、Freiburg大学Strobl教授、亚琛工业大学Wim de Jeu教授、长春应用化学所门永锋教授、Sheffield大学Ungar教授、Charles Sadron研究所Lotz教授、中科院研究生院的苗兵老师对本论文的工作的帮助！感谢班主任宫晓梅老师，教学秘书王伟老师、邱友凤老师的关怀与帮助。

感谢国家同步辐射实验室软物质组已毕业成员赵佰金博士、黄又举博士、邵春光博士、王广林硕士、安海宁硕士、马哲硕士、李向阳硕士、胡振言硕士、柏莲桂硕士、王寅宁硕士、耿勇硕士、颜廷姿硕士、方郁野硕士；感谢软物质组现役成员李俊俊博士、王道亮博士、许璐博士、陈炜博士、田楠博士、刘艳萍博士、洪执华硕士、李海龙硕士、周韦明硕士、周卫青硕士、崔坤鹏硕士、刘栋硕士、陈明明硕士、苏凤梅硕士、朱珊珊硕士、陶娇娇硕士、孟令蒲硕士、纪又新硕士，感谢他们在实验上的帮助和生活上的关怀。感谢参与过本论文工作的刘浩、陈威及刘龙辉同学。感谢高分子科学与工程系03级主任刘和文教授，感谢所有的0320的成员，感谢这一路走来所有的老师、同学和朋友们。

感谢我的父母，妻子李郑霞以及岳父岳母，感谢他们多年来的理解和支持，使我坚定地走好生活的每一步，他们的支持和关心是我不断进取的源泉和动力。

丛远华

2012年5月

于中国科学技术大学

在读期间发表的学术论文与取得的其他研究成果

已发表论文:

- [1] Cong YH, Liu H, Wang DL, Zhao BJ, Yan TZ, Li LB, Chen W, Zhong ZY, Lin M-C, Chen H-L, Stretch-induced crystallization through single molecular force generating mechanism. *Macromolecules*, 2011, 44: 5878-5882.
- [2] Cong YH, Hong ZH, Qi ZM, Zhou WM, Li HL, Liu H, Chen W, Wang X, Li LB, Conformational ordering in growing spherulites of isotactic polypropylene, *Macromolecules*, 2010, 43: 9859-9864.
- [3] Cong YH, Wang GL, Xiong MH, Huang YJ, Hong ZF, Wang DL, Li JJ, Li LB, A facile interfacial reaction route to prepare magnetic hollow spheres with tunable shell thickness, *Langmuir*, 2008, 24: 6624-6629.
- [4] Huang YJ, Cong YH, Li JJ, Wang DL, Zhang JT, Xu L, Li WL, Li LB, Pan GQ, Yang CL, Anisotropic ionic conductivities in lyotropic supramolecular liquidcrystals, *Chem. Commun.*, 2009, 48: 7560-7562.
- [5] Hong ZH, Cong YH, Qi ZM, Li HL, Zhou WM, Chen W, Wang X, Zhou YG, Li LB, Mechanical behavior of a single spherulite under uniaxial stretch. *Polymer*, 2012, 53: 640-647.
- [6] Song LY, Cong YH, Wang MZ, Ge XW, Zhang ZC, Incorporation of disodium alkyl polyoxyethylene ether sulfosuccinate inside styrene droplets: Mechanism and its application for preparation of multihollow polymer spheres, *Journal of Colloid and Interface Science* 2008, 322: 231-236.
- [7] Geng Y, Wang GL, Cong YH, Bai LG, Li LB, Yang CL, Shear-induced nucleation and growth of long helices in supercooled isotactic polypropylene. *Macromolecules*, 2009, 42: 4751-4757.
- [8] Yan TZ, Zhao BJ, Cong YH, Fang YY, Chen SW, Li LB, Pan GQ, Wang ZJ, Li XH, Bian FG, Critical strain for shish-kebab formation, *Macromolecules*, 2010, 43: 602-605.
- [9] Li JJ, Huang YJ, Cong YH, Xu L, Wang DL, Hong ZF, Li LB, Pan GQ, Frustrated

structures of polycaprolactam and poly (p-benzamide) in their rod-coil-rod triblock copolymers, *Polymer*, 2010, 51: 232-239.

- [10] Song LY, Wang MZ, Cong YH, Liu WJ, Ge XW, Zhang ZC, The mechanism of ^{60}Co γ -ray radiation induced interfacial redox reaction in inverse emulsion and its application in the synthesis of polymer microcapsules. *Polymer*. 2007, 48: 150-157.
- [11] Geng Y, Wang GL, Cong YH, Bai LG, Li LB, Yang CL, Surface adsorption induced conformational ordering and crystallization of polyethylene oxide. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2010, 48: 106-112.
- [12] Zhao BJ, Li XY, Huang YJ, Cong YH, Ma Z, Shao CG, An HN, Yan TZ, Li LB, Inducing crystallization of polymer through stretched network, *Macromolecules*, 2009, 42: 1428-1432.
- [13] 陈炜, 丛远华, 洪执华, 苏凤梅, 周韦明, 李良彬, 同步辐射显微技术在 高分子材料结构研究中的应用, *物理*, 2012, 41: 236-243.
- [14] 徐松秀, 王寅宁, 丛远华, 蒋诗评, 李良彬, 静电纺丝法制备 PDMS 纳米 通道的研究, *应用化学*, 2012, 29: 23-28.
- [15] 柏莲桂, 韩玉岩, 丛远华, 李良彬, 纳米“鸡蛋盒”的简易新制法, *应用化学*, 2011, 28:131-135.
- [16] 胡振彦, 杨传路, 李良彬, 丛远华, 原子力显微镜研究聚四氟乙烯纳米粒 子对瑞氏木霉疏水蛋白 HFBII 的吸附, *四川师范大学学报*, 2009, 32: 220-225.

正在准备及待发表论文:

- [1] Cong YH, Hong ZH, Qi ZM, Zhou WM, Su FM, Li HL, Liu H, Chen W, Li LB, Conformational ordering at the growth front of isotactic polypropylene spherulite, in preparation.
- [2] Cong YH, Hong ZH, Zhou WM, Su FM, Li HL, Liu LH, Chen W, Li LB, Conformational ordering process in the induction period of isotactic polystyrene, in preparation.

会议论文:

- [1] **Cong YH**, Yan TZ, Zhao BJ, Geng Y, Li LB, Understanding the Nature of the Formation Mechanism of flow induced shish in molecular Scale. *PP'2010 International Conference* P244.
- [2] Li LB, Yan TZ, Geng Y, An HN, **Cong YH**, Is coil stretch transition a necessary condition for shish formation? *PP'2010 International Conference* P61.
- [3] Li LB, Zhao BJ, Cong YH, Liu H Flow-induced crystallization of polymer, *PC'2010 International Conference* S1-IL-13.
- [4] 黄又举, 丛远华, 李俊俊, 王道亮, 许璐, 李良彬。超分子液晶构筑的同轴纳米离子通道。2009 年全国高分子学术论文报告会, 514-514。
- [5] 李俊俊, 黄又举, 丛远华, 许璐, 王道亮, 李良彬。聚酰胺类硬-软-硬三嵌段共聚物的受限结构研究。2009 年全国高分子学术论文报告会 B-P-089。
- [6] Song LY, Wang, MZ, **Cong YH**, et. al., Polymer microcapsules prepared in inverse emulsion by ^{60}Co γ -ray induced interfacial initiation. *The 1st Asian-Pacific Symposium on Radiation Chemistry*, 2006-09.