应用化学 1991, 8(2): 1～6 ·综述
Chinese Journal of Applied Chemistry

聚合物晶态结构研究的新进展

莫志深
（中国科学院长春应用化学研究所，高分子物理开放实验室，长春130022）

摘 要 本文综述了近年来国际上对晶态聚合物结构研究的几个活跃问题，内容包括高分子折叠链，结晶-非晶中间层，晶态聚合物的形变机理，聚合物附生结晶。并简要介绍了各种实验技术及方法在这方面的研究结果。

关键词 晶态聚合物，高分子折叠链，结晶-非晶中间相，形变机理，聚合物附生结晶，综述

晶态聚合物的结构研究是现代高分子物理学核心内容之一，是近年来国际上活跃的研究领域，下面拟就几个重要问题予以讨论。

1. 高分子折叠链

1.1 缨状胶束模型 对结晶聚合物分子链在晶体中的形态，早期用“经典两相模型”——缨状胶束模型 (fringed micelle model)(图 1)解释。这个模型特点是结晶的高聚物分子链段主要属于不同晶体，即一个分子链可以同时穿过若干个晶区和非晶区，分子链在晶区中互相平行排列，在非晶区相互缠结卷曲无规排列。这个模型似乎解释了早期许多实验结果，受到高分子科学工作者近三十年(1930～1957)的偏爱。

1.2 邻位规则折叠模型(adjacent re-entry model, 简称R.F) 这个模型为Keller等[1]提出，认为高聚物分子链呈杆状(Stem)部分在片晶内规则折叠，邻位相连 (图2a)，而夹在片晶层间不规则链段为非晶区。Krimm等在早期的PE+PED(氘化PE)IR研究中指出，在溶液中生长的PE晶体主要沿110面邻位规则折叠。目前已知许多聚合物如聚甲醛，聚酰胺和各种全同立构聚α-烯烃等的稀溶液在一定条件下均可生成折叠链片晶。结晶高聚物折叠链形态的发现，对经典“两相模型”给予了巨大冲击，是高分子聚集态结构研究的一个重大突破。

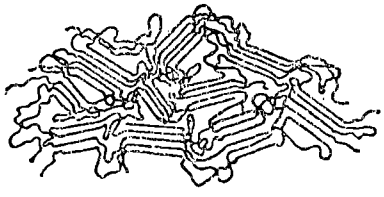


图 1 结晶聚合物缨状胶束模型

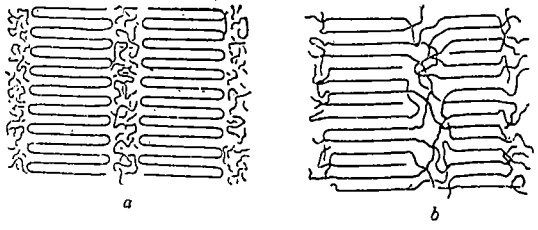


图 2 结晶聚合物分子链折叠模型
(*a*) 邻位规折叠， (*b*) 非邻位无规折叠

1.3 插线板模型 60年代初Flory等提出“插线板”模型(Switchboard model, 简称S.F.)，认为组成片晶的杆 (Stem) 为无规连接，即从一个片晶出来的分子链，并不在其邻位处回折到同一片晶，而是在非邻位以无规方式再折回，也可能进入另一片晶(图 2 (*b*))。近十年来，

中子散射(包括小,中，大角；SANS，IANS，WANS)的研究结果，有力支持了“插线板”模型.Flory等[2]从中子散射理论计算与实验结果比较了熔体结晶PE及it-PP散射函数$F_n(\mu)$.按邻位折叠几率$P_{ar}<0.3$时才能与实验结果接近，即从熔体结晶聚合物非邻位无规折叠（插线板)模型占优势.Wignall[3,4]等指出按中子散射理论计算两种折叠的极端情况几率$P_{ar}=1.0$，属全部邻位折叠，$P_{ar}=0$属全部非邻位折叠，但只有在$P_{ar}=0$时才与实验数据符合较好(图3)．表1结果进一步说明结晶聚合物熔体及晶体具有几乎相同的分子链形态，因为如果是邻位规则折叠，在两种不同物理态情况下回转半径应有很大差别．即对高分子熔体结晶不能用邻位折叠观点，而应采用“插线板”模型[3]．

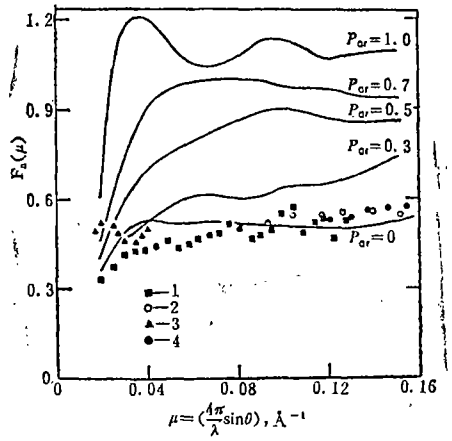


图3　邻位折叠几率(P_{ar})函数($F_n(\mu)$)理论计算值(——)与各实验值(1，2，3，4)的比较

1—Schelten, et al, (1976),
2—Sadler, et al, (1977),
3—Summerfield et al, (1973),
4—Stamm, et al, (1979),
PE($n=2000$)
μ：散射矢量，n：分子链中化学键数目

1.4 固化模型　Fischer等[5]认为熔融态构象为无规线团的高分子链，链区(如图4(a)粗线所示）在冻结过程中，分子链不会产生长范围扩散及大规模重排，而仅仅是高分子链部分伸展成杆状(Stem)，如图4(b)中垂直平行排列部分链段，若干个“Stem”折叠成“固化”模型片晶结构．“Stem”目前已较普遍被接受，用作描述折叠链片晶的“基元”．它是指在一个结晶高聚物中，高分子链象杆状部分，可与非杆状部分或链末端连结，或一端与非杆状部分另一端与链末端连结．

表 1　结晶高聚物熔体及晶体回转半径的比较[3]

聚合物	结晶方式	$Rg/M_w^{1/2}$(Å/(g/mol)$^{1/2}$)	
		熔　体	晶　体
PE	由熔体快速淬火	0.46	0.46
it-PP	由熔体快速淬火	0.35	0.34
	在139℃等温结晶	0.35	0.38
	由熔体快速淬火后随即在137℃退火	0.35	0.36
PEO	缓慢冷却	0.42	0.52
it-PS	140℃结晶5小时	0.26～0.28	0.24～0.27
	140℃结晶5小时后180℃再结晶50分钟		0.26
	200℃结晶1小时	0.22	0.24～0.29

近年来Jing等[6]用比例非常高的PEH/PED研究了CD_2弯曲振动模式，表明在片晶中无规折叠占优势，沿(110)面约有三个“Stem”近邻折叠，而沿(200)这样折叠不明显，修改了他们的邻位规则折叠观点．

其实聚合物晶区中分子链如何折叠很难用一个统一的模型描述．一些高晶性聚合物从稀溶液缓慢结晶时，链运动比较自由，规则排列较充分，邻位折叠可能占优势[7]，若从熔体

结晶(表1)，非邻位折叠就可能占多数．再者对于低晶性聚合物，如拉伸才能结晶的橡胶，聚氨脂类，粘胶人造丝等可能用缨状胶束模型来说明更适宜；也可能原先具有折叠链结构，经拉伸后部分转变为缨状胶束结构，反之，缨状胶束经热处理后可能转变为折叠链片晶结构．无论经典缨状胶束还是折叠链模型，均把结晶高聚物看作是由晶相和非晶相"两相"组成．

2 结晶-非晶中间相

随着对聚合物结晶结构研究的深入，"两相结构"已不能满意解释聚合物的结晶结构．已证明在PE的晶区与非晶区间存在一个过渡区（transition zone），或称中间相(interphase)[8-14]（图5），但由于许多实验技术及理论问题待解决，进展不明显．

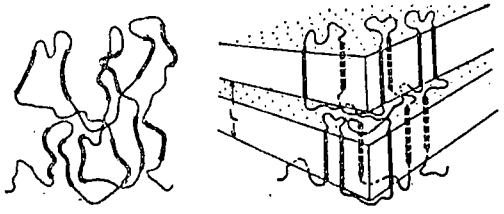


图4 固化模型(Solidification model)[5]
(a)熔融态，(b)晶态

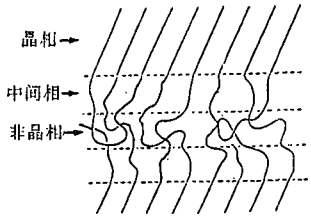


图5 结晶聚合物结晶-非晶中间层示意图

不久前Flory[15]等从统计力学出发，将晶格理论应用到高分子界面，指出半结晶聚合物片层间存在一个结晶-非晶中间相(Crystal-amorphous interphase)．中间相的性质既不同于晶相，也不同于真正非晶相(各向同性)，即高聚物结晶形态由三个区域组成：片层状三维有序区，非晶区，中间层(过渡区)．有关结晶聚合物中间层研究的进展，笔者已有研究报导及综述[17]．

Hahn等[16]用SAXS及介电松弛方法研究得出PVDF具有"三相结构"，并且PVDF/PMMA共混体系的结构形态也是由三部分组成：结晶相，由PVDF及PMMA贡献的主非晶相，和纯PVDF贡献的结晶-非晶中间相，由一维电子密度相关函数经"去模糊"后的SAXS曲线求得中间层的厚度约2～2.5nm．笔者等[17,18]最近研究了尼龙-1010的SAXS现象．求得结晶与非晶中间层厚度为0.9nm；相容共混体系PVA/PVP的过渡层厚度随PVP组份含量的增加可由2.0nm增至6.5nm．Silvestre等[19]用SAXS研究了PEO与SPMMA，IPMMA及APMMA的共混体系，指出三种共混物中PMMA对体系中间相厚度的影响有所不同．这说明聚合物共混体系也符合"三相结构模型"，有力地支持了Flory理论．

用介电松弛谱[16]，电子显微镜，SANS[3,20,21]，偏光显微镜[22]等在界面及中间相的研究中都已取得了一些结果．可以预期，随着结晶聚合物界面，特别是中间相的深入研究，聚合物结晶"三相结构模型"可能取代目前的"两相结构模型"．

3 结晶聚合物形变机理

关于结晶聚合物形变机理的争论，已有三十年历史，在此期间人们曾提出了各种模型，下面仅就具有代表性模型进行讨论．

3.1 Peterlin模型[23] 目前较为普遍被接受的模型．该模型认为在应力作用下，球晶首先发生塑性形变，破裂，组成球晶的片层倾斜，链滑移，最后折叠链取向排列成纤维结构（即球晶→片晶→纤维结构）．

3.2 应力-熔融-再结晶模型 Harrison等[24]研究了PE，PP拉伸过程，认为应力可转变为热，使微晶熔融再结晶，提出形变过程应力诱导重结晶机理："应力-熔融-再结晶"，解析大形变及长周期变化。Hendra等[25]指出PE在低拉伸速度时会产生单斜晶，但高速拉伸时单斜晶消失，推断由于高速拉伸产生热，使PE内部单斜微晶熔融至消失，并提出用单斜晶作为"分子热敏计"(Sensitive molecular level thermometer)测量拉伸过程热效应，进一步支持及补充了Harrison模型。亦有文献认为Hendra的实验及推断是错误的，认为Peterlin模型正确[26]。Martuscelli等[27]用WAXS研究了it-PP/EPR共混体系的拉伸形变，并提出了各向异性及取向度表达式，结果表明形变分两个阶段进行，原始球晶转为纤维结构，取向纤维在发生塑性形变，非晶态EPR在共混体系拉伸过程中起润滑作用，支持了Peterlin模型。目前对立两派大多采用PE为研究对象，用PE熔体慢冷结晶时在720cm^{-1}尖锐的IR吸收峰处，经拉伸后在716cm^{-1}出现肩峰(图6)，归属为单斜晶的CH_2摇摆振动，并且根据峰面积A_{716}和A_{731}计算了单斜晶含量。但在理论上有欠缺。

WAXD的单斜晶含量采用下式计算[26]：

$$M(\%) = IM_{001}/(IO_{110} + IO_{200} + IM_{001}) \times 100\%$$

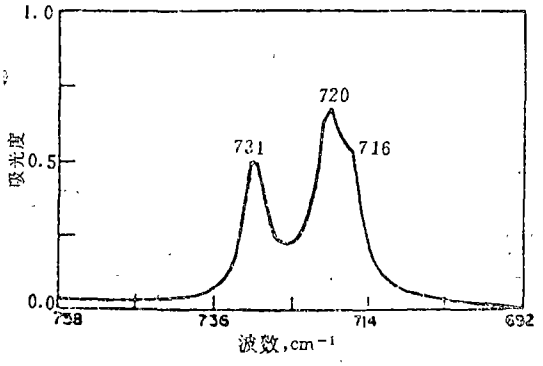


图6 拉伸PE的IR谱[29]

式中IM_{001}为PE单斜晶001面衍射强度，IO_{110}，IO_{200}分别为PE正交晶系110，200面衍射强度。问题是单斜晶001面$2\theta = 19.5°$(d = 0.455nm)，完全与PE的非晶峰$2\theta = 19.5$($d_0 = 0.455$nm)重叠，难以进行峰的分解及归属。Porter等[28]最近总结了17种晶态聚合物形变及晶相转变情况，为获得一个预期结构产品，如为获得晶态高聚物大形变，使折叠链片晶解开，又不发生断裂，控制形变过程条件是关键。下面几方面值得注意(*a*)过冷度$\Delta T = T_m - T_{DR}$由拉伸温度(T_{DR})决定，T_m为平衡熔点温度；(*b*)应变速率；(*c*)拉伸比；(*d*)静压力等。(*a*)是关键，上述条件改变都会影响晶态聚合物形变过程及机理。由于结晶高聚物结构多重性，形变过程复杂性，尚难以一个统一模型说明。

4 聚合物附生结晶(Epitaxial crystallization of polymer)

附生(也称外延)结晶是一种结晶物质在另一种物质(基质)上的取向生长。研究聚合物在无机盐类离子上的附生结晶始于50年代后期，聚合物-聚合物间附生结晶是八十年代中期才开始的新研究领域[30]。Petermann等[39]指出当加热it-PP与PE的"三明治"薄膜(Sandwiched film)时，温度比PE熔点高，比it-PP低，不同温度下淬火可获得PE在it-PP上的取向附生结晶。附生结晶相互作用非常特殊，尤其对两组份都为结晶聚合物的共混体系或复合体系其结构形态和性能都有显著的变化。目前聚合物附生结晶研究值得注意的几个方面：

4.1 不相容共混体系[32,33]由于相界面之间缺乏粘结其力学性能往往较差，但若其中一个组份能在另一组份上附生结晶，则界面之间有较强的"键合"作用，可期望提高其力学性能。在这方面研究最多是具有平面锯齿链构象高分子与螺旋链高分子之间附生结晶，如PE在it-PP及在聚酰胺上附生结晶。

4.2 螺旋构象聚合物之间附生结构 申宇等[33]及Petermann等[31]指出it-PP与聚丁烯

-1及聚(4-甲基戊烯-1)没有附生作用，但Cantow等[34]报导了 it-PP 可在聚戊烯-1上取向附生生长。可见螺旋链侧基大小有可能是螺旋—聚合物附生作用的支配因素。

4.3 晶格尺寸匹配[32] 最近研究结果表明聚合物-聚合物间晶格尺寸匹配是附生结晶的一个重要因素，基质的晶格尺寸对取向附生结晶的结构形态会产生重要影响。聚合物-聚合物间的附生结晶机理，结构形态及性能的深入研究，有可能制造出具有新结构，新性能的材料。

除上述外，近十多年来聚合物结晶动力学[35,36]，聚合物取向及应力诱导结晶等[37]研究都有长足进步，最近出现的被称作为"原位复合材料"(in-situ composites)，是诱导取向及诱导结晶相结合使产生新型复合材料的新尝试，已引起人们重视[38]。大大推进了现代高分子物理学核心内容之一晶态结构研究，晶态结构的物理图象越来越清晰地展示在人们面前。

参 考 文 献

1 Keller A. *Phil Mag*, 1957, 2:1171
Fischer E W. *Naturforsch*, 1957, 120:753
Till P H. *J Polym Sci*, 1957, 17:447
2 Yoon Do Y, Flory P J. *Polym Bull*, 1981, 4:693
3 Wignall G D, Edwards M C, Glotin M. *J Polym Sci, Polym Phys Ed*, 1982, 20:245;
Wignall G D. *Polym Prep*, 1989, 30(2):268
4 Crist B, Wignall G D. *J Appl Cryst*, 1988, 21:701
5 Stamm M, Fischer E W, Dettenmaier M. *Faraday Discus*, 1979, 68:263
6 Jing X, Krimm S. *J Polym Sci, Polym Lett Ed*, 1983, 21:123
7 Spell S J, Keller A, Sadler D M. *Polymer*, 1984, 25:749
8 Mandelkern L. *Faraday Discus*, 1979, 68:310
9 Bergmann K. *J Polym Sci, Polym Phys Ed*, 1978, 16:1611
10 Bergmann K, Nawotki K. *Kolloid-Z Z Polym*, 1967, 219:132
11 Horii F, Kitamaru R. *J Polym Sci, Polym Phys Ed*, 1978, 16:265
12 Glotin M, Mandelkern L. *Colloid Polym Sci*, 1982, 260:182
13 王晋，赵永年，林德厚. 高分子通报，1989，2:32
14 Strobl G R, Schneider M. *J Polym Sci, Polym Phys Ed*, 1980,18:1343
15 Flory P J, Yoon Do Y, Dill K A, *Macromolecules*, 1984, 17:862
Yoon Dc Y, Flory P J. *Macromolecules*, 1984,17:868
16 Hahn B R, Hermann-Schonher O, Wendorff J H. *Polymer*, 1987, 28:210
Hahn B R, Wendorff J H, Yoon Do Y. *Macromolecules*, 1985, 18:718
17 莫志深，陈宜宜，高分子通报，1990，3:178;
莫志深，张宏放，孟庆波等. 高分子学报，1990，6:655
18 张宏放，殷敬华，莫志深等，高分子学报，1990，6:688
19 Silvestre C, Cimmino S, Martuscelli E, et al. *Polymer*, 1987, 28:1190
20 Tanaka H, Nishi T. *J Chem Phys*, 1985, 82:4326
21 Hashimoto T, Shibayama M, Kawai H. *Macromolecules*, 1980, 13:1237
22 西敏夫. 高分子，1986，35:382;
西敏夫. 表面，1982，20:316
23 Peterlin A. *Colloid Polym Sci*, 1975, 253:809
Peterlin A. *Polym Eng Sci*, 1969, 9:172
Peterlin A. *J Mater Sci*, 1971, 6:470
24 Juska T D, Harrison I R. *Polym Eng Rev*, 1982, 2(1):14
Liu Tuo-Min, Juska T D, Harrison I R. *Polymer*, 1986, 27:247
25 Hendra P J, Taylor M A, Willis H A. *Polymer*, 1985, 26:1501
26 詹才茂. 高分子学报，1989，1:93
27 Kammer H W, Greco R, Martuscelli E, et al. *Polymer*, 1988, 29:963
28 Saraf R F, Porter R S. *J Polym Sci, Polym Phys Ed*, 1988, 26(5):1049
29 Kikuchi Y, Krimm S. *J Macromol Sci Phys*, 1970, B4(3):461

30 Lotz B, Wittmann J C. *J Polym Sci. Polym Phys Ed*, 1986, 24:1559
31 Petermann J, Broza G. *J Mater Sci*, 1987, 22(3):1108
32 Wittmann J C, Lotz B. *Polymer*, 1989, 30:27
33 申宇，杨德才，冯之榴。应用化学，1990，7(2):49
申宇，中国科学院长春应用化学研究所博士论文，1989
34 Cantow H J. and Kunz M, et al. *Makromol Chem Macromol Symp*, 1989, 26:191
35 Cheng S Z D, Wunderlich B. *Macromolecules*, 1988, 21:3328
36 Fatouy J G. *Polymer Prep*, 1989, 30(2):286; 刘结平、莫志深，高分子通报，待发表
37 Yeh G S. *Polym Eng Sci*, 1976, 16(3)
罗志江，刘勇，李玄等，高分子物理学术论文报告会预印集(南京)，1990,10月,59
38 Kiss G. *Polym Eng Sci*, 1987, 26(6):410;
袁强，何嘉松，谢萍等。高分子物理学术论文报告会预印集(南京)，1990,10月，251
39 Petermann J. *Ann Meet Electron Microsc Soc Am*, 1987, 45th:454

(收稿：1990年4月13日；修改稿：1990年11月16日)

PROGRESS IN THE STRUCTURE STUDY OF CRYSTALLINE STATES OF POLYMERS

Mo Zhishen

(Laboratory of Polymer Physics, Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun 130022)

Recent progress in the structure study of the crystalline states of polymers is reviewed with emphasis on the chain folding in polymer crystals, crystal-amorphous interphase, plastic deformation in crystalline polymers and epitaxial crystallization.

Keywords: crystalline polymer, folded chain, crystal-amorphous interphase, deformation mechanism, epitaxial crystallization, review