

聚合物结晶理论进展

严大东 张兴华

Recent development on the theory of polymer crystallization

Yan Da-Dong Zhang Xing-Hua

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 188201 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.188201

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.188201>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I18>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

冷却速率对温敏聚 N-异丙基丙烯酰胺胶体结晶过程的影响

Effect of cooling rate on crystallization process of thermo-sensitive poly-N-isopropylacrylamide colloid

物理学报.2016, 65(10): 106403 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.106403>

不变本征算符方法求解含不同在位势的一维双原子链的色散关系

Solving dispersion relations of one-dimensional diatomic chain with on-site potential by invariant eigen-operator method

物理学报.2013, 62(15): 156301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.156301>

氟化时间对环氧树脂绝缘表面电荷积累的影响

Influence of fluorination time on surface charge accumulation on epoxy resin insulation

物理学报.2012, 61(15): 158201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.158201>

专题: 软物质研究进展

聚合物结晶理论进展*

严大东^{1)†} 张兴华²⁾

1) (北京师范大学物理系, 北京 100875)

2) (北京交通大学理学院, 北京 100044)

(2016年9月13日收到; 2016年9月19日收到修改稿)

本文简要回顾了高分子结晶理论发展的历史. 在介绍传统的 Hoffman-Lauritzen 理论的基础上, 总结了近年来高分子结晶实验特别是 X 光散射实验方面的最新进展. 介绍了建立在这些实验基础之上的一些新的结晶理论, 主要代表工作包括 Strobl 的中介相模型、Olmsted 的 spinodal 辅助结晶理论、Muthukumar 的分子模拟与成核理论等.

关键词: 聚合物, 结晶, 理论, 模拟

PACS: 82.35.-x, 64.70.dg, 63.70.+h

DOI: 10.7498/aps.65.188201

1 引言

高分子结晶理论不仅是高分子物理中最后的理论难题之一, 也是材料物理最关心的问题之一. 在材料物理这一目前应用最广泛的材料中, 超过 2/3 的种类可以结晶, 其结晶的程度和形态是影响材料相行为以及体系的力学性能、传热性能、光电性能等特性的关键因素. 在不同的结晶情况下, 材料可以是弹性体、塑料、纤维或胶黏剂. 高分子晶态的导电、传热以及光伏性能都要比无定形态下有显著提升, 因而材料中晶体不同形态的设计和调控是发展和应用新型高分子材料的关键技术.

在过去的几十年中, 高分子结晶的实验研究取得了巨大的进展, 积累了大量的实验数据. 在结晶理论方面, 自 Keller 提出分子链的折叠理论以来, 人们提出了一系列不同的模型和观点, 其代表人物包括 Fischer, Flory, Frank, Hoffman, Keller, Kovacs, Krimm, Point, Stein, Wunderlich 等. 在 20 世纪六、七十年代一系列以结构为导向的学术会议上, 关于高分子结晶问题一直争论不断. 这些

争论以 1979 年在剑桥召开的法拉第讨论会 (Faraday Discussion) 为标志^[1]. 此后, 随着时间的推移, Hoffman, Lauritzen 及其合作者的理论^[2-4] 逐渐被多数人接受, 特别是在美国. 原因是他们的理论图像比较简单易懂, 并且可以给出关于片晶厚度和生长率的相对简单的方程. 尽管也一直存在着争议, 但其基础并没有动摇. 到了 20 世纪八十年代, 这一理论被当成是高分子结晶的“标准模型”而被广泛应用.

进入 20 世纪九十年代, 实验上有了新的进展, 越来越多的传统理论所不能解释的现象凸现出来. 主要代表性的实验包括: 1) Keller 及其合作者^[5,6] 发现在高压下聚乙烯首先形成无序的六角相, 然后才形成正交的晶体, 并推测在常压下也是如此; 2) Kaji 及其合作者^[7] 发现在 X 射线散射实验中, 先于晶体结构的广角 X 射线散射 (WAXS) 峰出现之前已经出现了一个来自前导 (有序) 结构的小角 X 射线散射 (SAXS) 峰; 3) 温度依赖的 SAXS 实验发现片晶厚度在平衡熔点之下由过冷度控制^[8].

基于 Kaji 等^[7] 的实验结果, Olmsted 等^[9] 提

* 国家自然科学基金 (批准号: 21374011, 21434001) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yandd@bnu.edu.cn

出了一个唯象的 spinodal 辅助的结晶理论. 这一理论可以解释上述 Kaji 等的散射实验, 但实验本身的可靠性却遭到了质疑. 这一质疑更多地来自于美国的结晶工作者. 此后, Muthukumar 及其合作者 [10-12] 基于模拟的结果, 也提出了对上述散射实验新的理论解释 [13,14].

与此同时, Strobl [15-17] 根据大量温度依赖的散射实验数据, 发现在不同片晶厚度时具有不同的熔融、结晶、生长行为, 而且结晶线与熔融线在片晶厚度趋于无穷时不交于同一个温度, 并由此推测出片晶生长前端有一个预取向的中间相.

这些新的实验结果和理论模型的出现, 又引发了新一轮关于结晶问题的争论. 与小分子晶体不同, 高分子晶体不仅要形成周期的空间结构, 同时分子链处于基态的螺旋构象且沿择优方向有取向. 可以看出高分子结晶是微观上多自由度、宏观上多相参与的复杂问题. 同时, 高分子具有数目巨大的内部自由度, 这导致构象熵对结晶起着关键的作用. 从形态上来讲, 高分子晶体一般并不是伸直链单晶结构, 而是由折叠分子链形成的片晶. 片晶与片晶之间是无定形结构区, 从而总体上表现为半晶态. 在不同尺度上半晶态的高分子表现为不同的形态特征. 在宏观上表现为尺度为微米—毫米的球晶, 它是由介观尺度上的片晶结构组成; 而在微观上, 则是伸直的螺旋链密排成晶格结构. 因此, 研究片晶的形成机理就构成了结晶理论的核心. 本文主要讨论片晶形成和生长的热力学和动力学理论.

2 高分子结晶特点与结晶的经典理论

经典的结晶理论是建立在热力学准平衡基础之上的, 它可以在一定程度上解决成核的早期过程、片晶厚度、片晶的生长速度等问题.

高分子的结晶温度介于熔融温度与玻璃化转变温度之间. 因此在研究片晶厚度之前先讨论一下与片晶形成相反的一个过程, 即一个已经形成的片晶在什么温度下可以熔融. 这一温度被称作片晶的熔融温度, 它可以由 Thomas-Gibbs 方程给出 [18],

$$T_m = T_m^0 \left(1 - \frac{2\sigma_e}{l\Delta h} \right),$$

其中, T_m^0 是片晶厚度为无限长时的熔融温度, T_m 是片晶厚度为 l 时的熔融温度. σ_e 为折叠表面单位面积的吉布斯自由能, Δh 是在 T_m^0 下单位体积的熔融热.

最初提出的关于片晶厚度的理论是一次成核理论, 它试图解释片晶的厚度. 尽管人们很快发现这一理论是错误的, 但回顾一下还是很有启发意义的.

假设一个晶核的厚度为 l , 链间距为 a , 含有 ν 个分子链. 因此由于成核所产生的过剩吉布斯自由能为

$$\Delta G = 4la\sqrt{\nu}\sigma + 2\nu a^2\sigma_e - \nu a^2 l \Delta f,$$

其中, $\Delta f \approx \Delta h \Delta T / T_m^0$ 是结晶后每单位体积吉布斯自由能之差. 上式对 l 和 ν 求极值, 可得到成核位垒所对应的临界片晶厚度

$$l^* = \frac{4\sigma_e}{\Delta f}.$$

事实上, 这一结论是不正确的. 但即使如此, l^* 在数量级上还是正确的.

在一个已经形成的片晶侧表面上形成一个新的供片晶进一步生长的核的过程叫二次成核, 如图 1 所示. 实验表明, 二次成核对于决定片晶厚度更为重要. 如果仿照一次成核的方法, 则会得到

$$l^* = \frac{2\sigma_e}{\Delta f}.$$

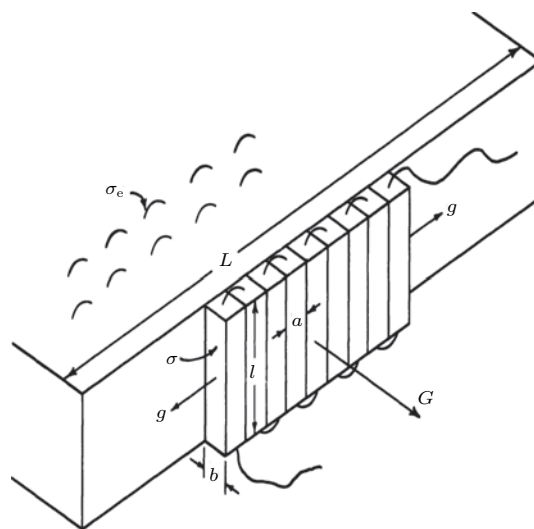


图 1 表面成核和折叠结晶生长模型 [18]

Fig. 1. Model of surface nucleation and growth of chain folded crystal [18]

将这一结果代入熔融温度公式, 则会得到 $T_m = T_c$, 即在熔融温度结晶, 这显然是不对的. 因此, 片晶厚度应该介于一次核与二次核之间, 即

$$l^* = \frac{2\sigma_e}{\Delta f} + \delta l.$$

在假设折叠链的厚度在成核之后不再变化的基础上, Hoffman 和 Lauritzen [2,3] 于 20 世纪六十

年代初提出了富有影响的结晶理论(H-L 理论). 他们把分子链在片晶侧表面上的折叠当作一系列链段的顺序加成. 链段从熔体($\nu = 0$) 转变成核上的第一个折叠链茎($\nu = 1$), 随后便沿着这一结晶的链茎依次折叠生长下去, 并形成稳定的生长速度. 在这一过程中, 自由能随链茎数目的变化如图2所示.

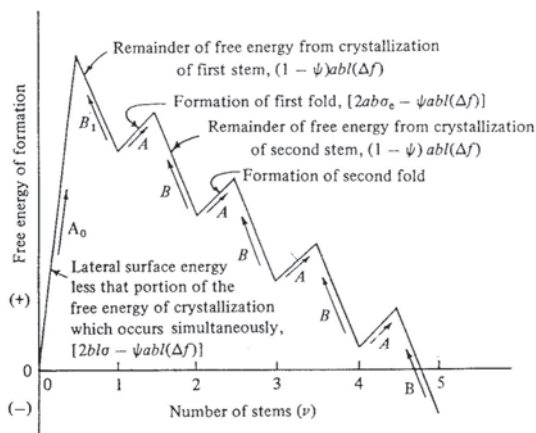


图2 生成链折叠表面核的自由能 [18]

Fig. 2. Free energy of formation of a chain-folded surface nucleus [18].

这一理论的核心是引入了一个参数 ψ , 它介于 0 到 1 之间, 描述在链茎数目从 ν 到 $\nu + 1$ 这一过程中, 链茎的附着活化能与解附着活化能之间的分配比例, 也就是与吸附同时发生的链茎结晶的比例.

根据这一理论, 片晶厚度按照生长速率 $S(l)$ 的加权平均来得到的, 即

$$\langle l \rangle_{av} = \int_{2\sigma_e}^{\infty} l S(l) dl / \int_{2\sigma_e}^{\infty} S(l) dl,$$

最后可以得到

$$\langle l \rangle_{av} = \frac{2\sigma_e}{\Delta f} + \left(\frac{k_B T}{2b\sigma} \right) \times \frac{2 + (1 - 2\psi)a\Delta f / (2\sigma)}{[1 - a\Delta f\psi / (2\sigma)][1 + a\Delta f(1 - \psi) / (2\sigma)]}.$$

对于 $\psi = 1$, 即吸附与结晶同时发生, 此时折叠表面生长的自由能位垒最小, 上式简化为

$$\langle l \rangle_{av} = \frac{2\sigma_e}{\Delta f} + \left(\frac{k_B T}{2b\sigma} \right) \frac{4\sigma/a - \Delta f}{2\sigma/a - \Delta f} = \frac{2\sigma_e}{\Delta f} + \delta l,$$

当 $\Delta f = 2\sigma/a$ 时, δl 为无限大, 即所谓的“ δl 大灾难”.

对于 $\psi = 0$, 即先吸附再结晶, 此时折叠表面生长的自由能位垒最大, 上式简化为

$$\langle l \rangle_{av} = \frac{2\sigma_e}{\Delta f} + \left(\frac{k_B T}{2b\sigma} \right) \frac{4\sigma/a + \Delta f}{2\sigma/a + \Delta f},$$

则意味着在这一情形下没有“ δl 大灾难”. 调整参数 ψ , 可以得到与实验一致的理论结果.

稀溶液中生长的等规立构聚苯乙烯的理论实验结果对比如图3所示.

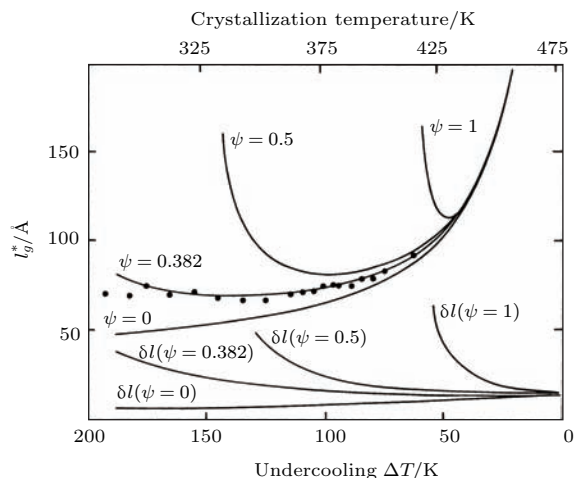


图3 从稀溶液中生长的等规立构聚苯乙烯的片晶厚度 l_g^* 和 δl 随过冷度的变化在不同 ψ 下的理论与实验值(圆点)对比 [18]

Fig. 3. Lamellar thickness l_g^* , and δl of isotactic poly(styrene) crystals from dilute solution as a function of undercooling for several values of ψ . The dots represent the experimental results [18].

此外, 经典结晶理论还可以给出了片晶的生长速度. 限于篇幅, 这里不再赘述. 有兴趣的读者可以参考 Bassett 的综述 [18].

迄今为止人们关于高分子结晶的图像大多都是以 H-L 理论为基础的. 在过去的五十多年中, 虽然对于这一理论有很多修正和改进 [19], 但却始终未改变其基本思想. H-L 理论的出发点是二次成核理论, 它假定片晶生长是始于一个具有有限厚度的平坦的生长面. 片晶通过高分子的链段在生长表面上的表面能和内聚能的竞争来达到一个稳定的片晶厚度和生长速度. 尽管在很多方面, 特别是在研究片晶生长问题上, H-L 理论取得了很大成功, 但这一经典理论没有讨论初始核形成的动力学过程, 也忽略了晶体和熔体间的界面结构. 它是一个建立在一个个相继的准平衡热力学理论之上的赝动力学理论, 不是一个真正的动力学理论; 它忽略了高分子的链状构象特征在热力学和动力学中的作用, 而这些则是影响成核、生长的关键因素. 特别是在解释散射实验的结果时, H-L 理论表现得无能为力 [7,15,16,20,21].

3 散射实验与理论模型的新进展

近年来随着实验上的最新进展,特别是散射实验的进展,人们提出了一些新的结晶理论和观点,以下举几个最有代表性的例子.

3.1 Strobl的中介相模型

Strobl^[15-17]根据大量温度依赖的散射实验数据,发现结晶线与熔融线在片晶厚度趋于无穷时不交于同一个温度;而且,在不同的温区(对应于不同的片晶厚度)具有不同的熔融行为.其实验结果可总结于图4中,它表示片晶厚度倒数随着温度升高的变化.

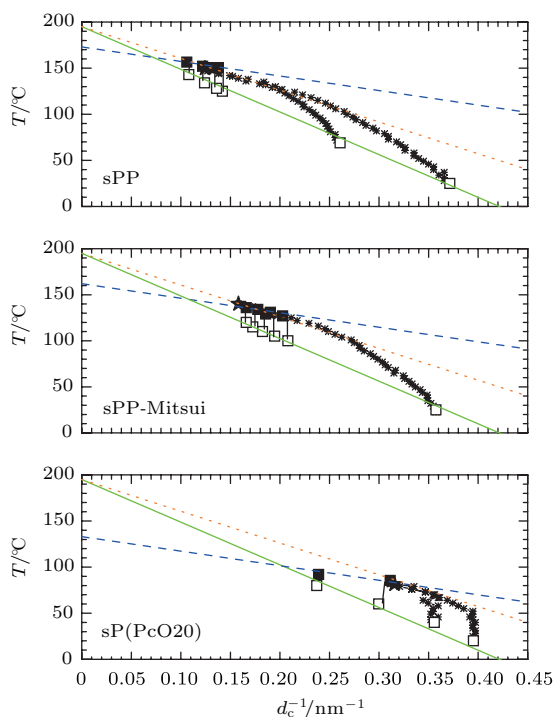


图4 sPP的三个不同样品在不同温度下的结晶与熔融.图中空心方块、实心方块、星形点分别代表在初始点、熔融点、重结晶过程的终点时片晶厚度的倒数.对于不同的样品,结晶线(实线)和重结晶线(点线)不变,而熔融线(虚线)平移^[16]

Fig. 4. Three different samples of sPP, crystallized at various temperatures and heated: Inverse crystallite thicknesses at the beginning (open squares), at melting points (filled squares), and at the end point of recrystallization processes (stars). All crystallization and recrystallization lines (dots) are identical, the melting lines (dashes) are shifted against each other^[16].

从图4中的实验数据不难发现,熔融线上有一个特殊点,它对应于一个特定的片晶厚度:当片晶厚度大于这一特定厚度时,在加热过程中,片晶由

结晶线直接过度到熔融线而片晶厚度保持不变;而当片晶厚度小于这一特定厚度时,在从结晶线到熔融线的加热过程中,片晶厚度随着温度升高而增加.同时,还存在一条被称之为重结晶的线,它表示了在上述特殊点右侧片晶的熔融行为.

为使进一步的分析简明起见,我们把图4中代表了熔融、结晶、重结晶行为的三条线重新画到图5中,并可以用数学形式表示为:

$$\text{熔融线: } d_c^{-1} = C_f(T_f^\infty - T), \quad C_f = \frac{\Delta h_f}{2\sigma_e T_f^\infty},$$

$$\text{结晶线: } d_c^{-1} = C_c(T_c^\infty - T),$$

$$\text{重结晶线: } d_r^{-1} = C_r(T_c^\infty - T).$$

更多的实验结果显示,结晶线与重结晶线都不随样品的化学结构(如立构规整性和共聚单元含量)而变化,而熔融线则不然.当化学结构无序性增高时,熔融线会向低温移动.可见,熔融线是完整的片晶熔融时所对应的温度,它高于结晶温度.结晶并不是熔融的反过程.

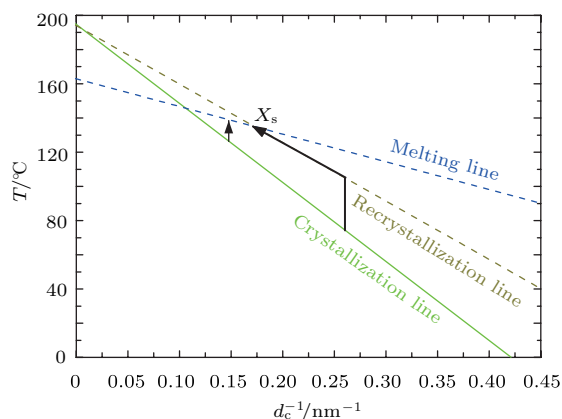


图5 sPP结晶、重结晶、熔融的典型数据示意图.在高温区和低温区升温时具有不同的熔融路径^[16]

Fig. 5. General scheme treating crystallization, recrystallization, and melting, exemplified with data of sPP. Pathways followed during heating processes subsequent to an isothermal crystallization at low temperatures (recrystallization before melting) and high temperatures (melting without prior recrystallization)^[16].

进一步的实验表明,在H-L理论中由以下方程控制晶体生长速率,

$$u = u_0 \exp\left(-\frac{T_A^*}{T}\right) \exp\left(-\frac{T_G}{T_f^\infty - T}\right).$$

上述方程表明,晶体生长率将终止于 $T = T_f^\infty$.但新的SAXS实验数据表明,上述方程中的 T_f^∞ 应由更低的温度 T_{zg} 所取代, T_{zg} 表示晶体生长率为零(zero-growth)时所对应的温度.

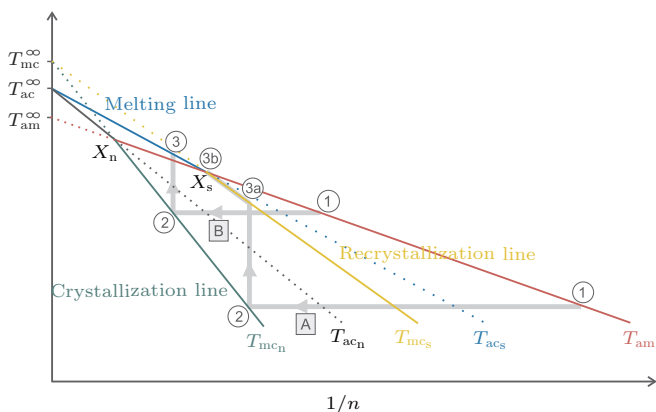


图6 熔体相(a)、中介相(m)、初生晶体相(c_n)、稳定晶体相(c_s)相图. 其中, 1/n与片晶厚度成正比, 依赖于它的各种相转变用不同的线来表示. 例如T_{mc_n}对应于从中介相到初始晶体相的转变温度, 以此类推. 路径A和B分别表示在低温区和高温区中的等温结晶和后续的加热过程. 三相点X_n(X_s)表示熔体相、中介相、初始晶体相(稳定晶体相)具有相同的吉布斯自由能^[16]

Fig. 6. T/n^{-1} phase diagram for polymer layers in a melt (label a) dealing with three phases: mesomorphic (m), native crystalline (c_n), and stabilized crystalline (c_s). Lines of size-dependent phase transitions: T_{mc_n} between mesomorphic and native crystalline layers, T_{ac_n} , T_{mc_s} , T_{ac_s} , and T_{am} with corresponding meanings. Two routes for an isothermal crystallization followed by heating: route A for low crystallization temperatures and route B for high crystallization temperatures. Triple points $X_n(X_s)$ with coinciding Gibbs free energies of the melt, a mesomorphic layer, and a native (stabilized) crystalline layer with the same thickness^[16]

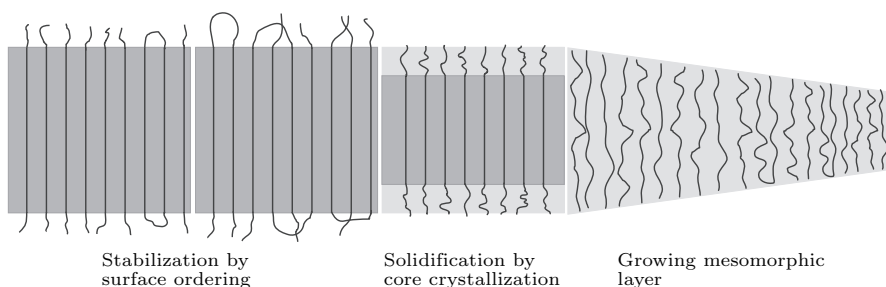


图7 高分子晶体生长的多阶段模型^[16]

Fig. 7. Multistage model of polymer crystal growth^[16].

3.2 Olmsted的spinnodal辅助结晶理论^[9]

传统的聚合物熔体结晶图像表明, 在经过一个成核诱导期后, 会观察到一个WAXS布拉格峰, 它对应于实空间中晶格的尺度; 同时伴随着SAXS峰, 对应于在无定形区域中的片晶间的距离; 而在诱导期之内, 没有SAXS峰出现. 然而, 最新的实验^[22-25]报道了不同的聚合物熔体(PET, PE,

这样我们可以把图5拓展到图6 ($T_{zg} = T_{am}^{\infty} < T_f^{\infty} = T_{ac}^{\infty} < T_c^{\infty} = T_{mc}^{\infty}$). 可以做一条 T_{zg} 点与 X_n 点的连线, 得到 T_{am} 线; 它与结晶线相交于 X_n 点. 连接片晶厚度为无穷时的熔点(即 T_{ac}^{∞} 点)与 X_n 点, 可以得到 T_{ac_n} 线. 类似的做法可以得到 T_{ac_s} 线. 在这一相图中, 共有5条线, 除了前述的熔融线(T_{ac_s})、结晶线(T_{mc_n})、重结晶线(T_{mc_s})外, 还多了两条线 T_{ac_n} 和 T_{am} . 这样, 就引进了新的中介相(m)以及初生晶体相(c_n)、稳定晶体相(c_s). T_{mc_n} 对应于从中介相到初始晶体相的转变温度, 以此类推.

这一相图对应于图7所示的结晶图像. 在这一结晶图像中有四个相, 从右到左无序依次为熔体相(a)(包围着中介相的部分没有画出)、中介相(m)、初生晶体相(c_n)、稳定晶体相(c_s). 从m相到c_n和c_s的过程分别对应于结晶线和重结晶线, 从c_s到a的过程则对应于熔融线. 这一结晶图像最核心的观点是片晶生长前端有一个中间相, 在这一层中分子链预取向. 这一层进一步转变为初始晶体, 再固化成稳定的片晶. 因此, 片晶的形成是一个两步的过程, 而最关键的还是第一步.

Strobl的这一结晶图像具有一定的合理性, 逐渐有一些研究者认同这一新机理. 但是这一模型推测了一些相, 目前还没有足够的直接实验结果来证实这些相的存在及其性质, 因而这一模型的真实性和普适性还有赖进一步的实验和理论进展.

i-PP)在诱导期内(即WAXS布拉格峰出现前)就有SAXS峰出现, 而且峰的强度随时间指数增长, 遵从Cahn-Hilliard(CH)理论, 它对应于spinnodal分离过程. 这个峰随时间向小角方向移动(对应于实空间中尺度增大), 并终止于布拉格峰的出现.

基于上述实验结果, Olmsted及其合作者^[9]提出了一个新的结晶图像. 他们认为, 聚合物链在

结晶之前必须调整到正确的构象. 例如, 聚乙烯链在晶相里为全反式(或 zigzag) 构象, 而在熔体中则为无规的反式或非对称构象. 通常认为构象序(链内)和结晶序(链间)同时发生; 但在这一理论中, 他们认为这一过程相继发生. 在聚合物熔体(以下也称液体)中, 链构象会与密度耦合, 从而导致构象意义上的相分离, 继而成核、结晶. 具有“正确”(螺旋)构象的链通常比有无序构象的链排列得更为紧密. 因此, Olmstead 提出由构象-密度耦合能诱导液-液相分离的观点, 并提出了一个唯象的自由能,

$$f = f_0(\bar{\rho}) + f_*(\bar{\rho}, \rho_*) + f_\eta(\eta, \bar{\rho}, \rho_*),$$

其中, $\bar{\rho}$ 是平均质量密度, ρ_* 是晶体密度在倒空间的展开系数, 它代表结晶比例的多少; f_0 是无规链构象的自由能; f_* 是结晶的自由能; 参数 η 表示链构象的无序程度, 即当温度从高温降到低温(低于结晶温度)时, 体系从完全无序 ($\eta = 0$) 光滑地变化到完全有序 ($\eta = 1$); f_η 描述了链构象分布随 η 的变化. 作者巧妙地猜测了一个 f_η 形式, 即

$$f_\eta(\eta, \bar{\rho}, \rho_*) = \frac{k_B T \bar{\rho}}{2M_B} \left[\eta^2 \cosh^2 \left(\frac{\beta E}{2} \right) - \eta \sinh(\beta E) \right].$$

之所以取这样的自由能形式, 是因为它能使体系满足玻尔兹曼分布. 其中,

$$\eta(T) = \tanh(\beta E/2),$$

$\eta(T)$ 的这一形式使它能够满足上述随温度变化情况.

有了上述自由能形式, 就可以计算相图. 在典型的参数条件下, 其相图如图 8 所示. 可见, 在两相共存区包埋着一个液-液相分离区. 这里相分离指的是“构象上”的相分离(而不是组分上的), 也就是说存在着两种构象不同的液体, 密度越大些的液体中的高分子链越接近结晶所需要的排列. 这一相分离可以形象地用图 9 表示.

这样, 如果结晶过程直接从液相到晶相, 即从液相和晶相公切线所对应的相 ρ_L 相到 ρ_c 相(以 ρ 作为序参量), 就需要翻越一个较高的位垒, 使得结晶并不容易; 但如果先发生一个“构象意义上的”液-液相分离, 则从密度较高的一相(密度 ρ_{L2}) 到晶相(密度 ρ_c) 只须翻越一个很小的位垒, 从而使结晶变得更为容易. 如图 10 所示.

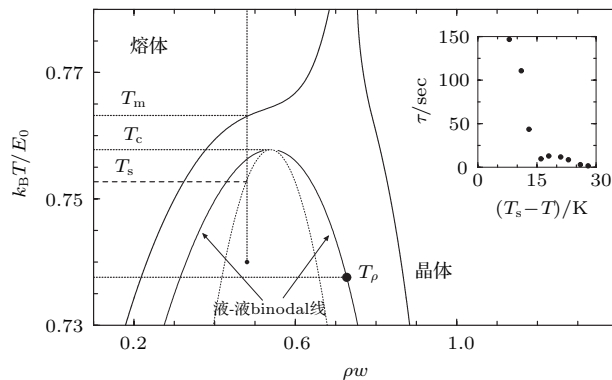


图 8 构象-密度耦合诱导的液-液相分离的相图 [9]

Fig. 8. Proposed generic phase diagram for a polymer melt [9]

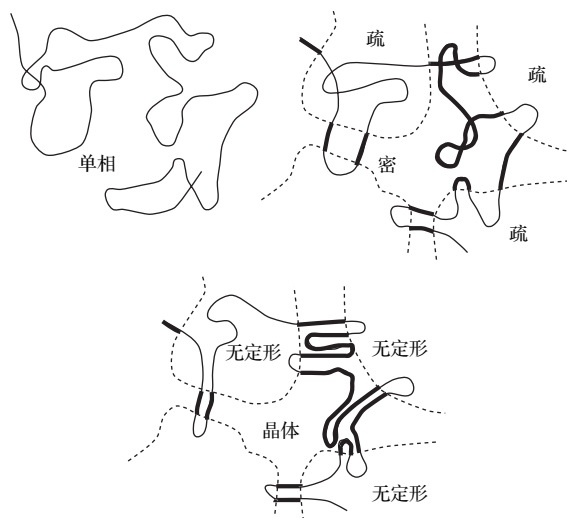


图 9 后期段液-液 spinodal 相分离的示意图. 细线: 无序构象; 粗线: 与结晶一致的(螺旋)构象. 每根链都可看作是“构象意义上的嵌段共聚物” [9]

Fig. 9. Schematic representation of the late-stage spinodal texture for coexisting liquid phases with different conformations, showing a single chain; thin line: disordered conformation; thick line: correct (helical) conformation for crystallization. Each chain is a “conformational copolymer” [9].

按上述观点, 实验上的 SAXS 峰对应于 spinodal 结构的特征长度. 这一结构的粗化过程在诱导期结束时终止, 此时特征长度为 ξ_m . 接着布拉格峰在 WAXS 中出现. 迄今为止并不清楚 spinodal 结构在诱导期结束时如何演化成了球晶, 但是 spinodal 结构最后的长度 ξ_m 控制了最初片晶的厚度.

这一理论的核心是构象-密度耦合. 一旦链段接受了正确的(螺旋的)构象, 持久长度将会增加, 这样链的密度就与取向序相耦合. 事实上, Imai 等的退极化光散射发现了结晶的 PET 熔体的 spinodal 相中存在着取向涨落. 但是, 取向序不足以导

致相分离的转变, 向列相序参数只是使含 η 项的系数被重整. 在某些情况下, 伴随着构象序而来的链刚性的增强可能足以导致从各向同性排列到向列相转变, 对应于一个更为复杂的3步过程, 即熔体 \rightarrow (各向同性的) 液体1+液体2 以及液体2 \rightarrow 向列相 \rightarrow 晶体.

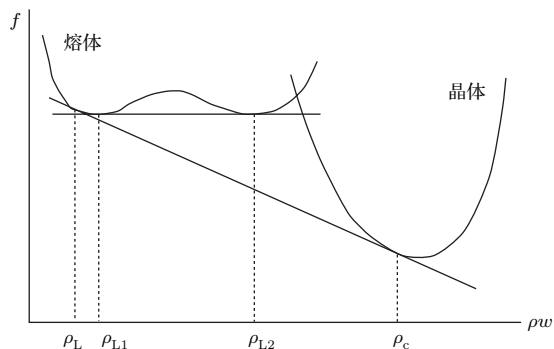


图10 给定温度之下的自由能密度示意图. 在该温度下密度为 ρ ($\rho_L < \rho < \rho_c$) 的熔体将发生相分离, 进入液体(熔体)与晶体的两相共存区. 液体部分的公切线给出了亚稳态的液-液相分离双节线对应的密度 ρ_{L1} 和 ρ_{L2} (参见图8) [9]

Fig. 10. Schematic free energy density plots at a particular temperature. At this temperature, a melt with density $\rho_L < \rho < \rho_c$ will phase separate into coexisting liquid and crystal phases at densities ρ_L and ρ_c . The common tangent drawn on the liquid branch alone gives the densities, ρ_{L1} and ρ_{L2} , on the metastable L-L binodal (see Fig. 8) [9]

这一理论的后续发展是利用含时金兹堡-朗道(TDGL)理论计算了SAXS峰的动力学[26]. 传统的CH理论给出的 ω_q/q^2 随 q^2 变化关系在 q 较大时是线性行为(图11(a)中实线和图11(b)中虚线), 这与实验结果不一致. 而利用上述Olmsted等所提出的包含取向序的自由能泛函, 结合TDGL理论, 则给出当 q 较大时对线性行为(CH理论所描述的长波涨落)的偏离, 与实验结果一致(图11(a)中实验点和图11(b)中实线). 其物理本质在于大 q 对应于小的实空间尺度, 因而是构象(或取向)涨落的尺度; 而只包含密度涨落(大空间尺度因而是小 q) 的CH理论则不能解释大 q 行为. 值得指出的是, 当 q 较小时这一理论同CH理论一样, 无法得到实验上能得到的 ω_q/q^2 随 q^2 减小而减小的行为. 然而, 实验上关于 q 较小时的解释也是有争议的. 有人认为 q 较小时 ω_q/q^2 随 q^2 减小是非本质的. 目前的理论对 q 较小时的解释究竟是否正确还有待于未来实验的检验.

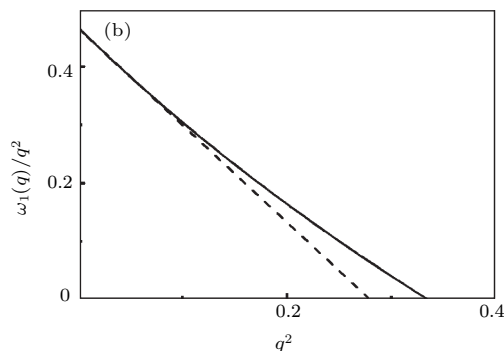
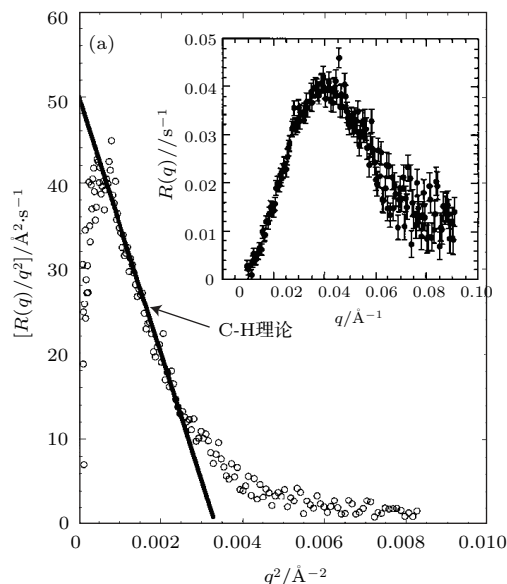


图11 实验结果(a)与构象辅助下的密度涨落成核理论(b)的对比. 取自文献[26]及其中参考文献[7]

Fig. 11. Comparison with the experimental results and the theoretical results of nucleation based on the spinodal-assisted theory. From Ref. [26] and Ref. [7] therein.

另一个重要的后续发展是关于结晶成核的spinodal机理的计算机并行计算模拟研究[27]. 研究者用了 10^6 个CPU计时(2048 Intel Xeon 2.4 GHz和4096 Intel Itanium Tiger 1.4 GHz), 模拟了足够大的体系, 可以看到与spinodal相分离相联系的长波涨落, 也就是图12中的直线部分; 同时, 也看到了大 q^2 时对线性行为的偏离.

Spinodal机理的反对者认为, Kaji等小组的散射实验结果并不可靠. 他们不认为可以从构象上把无规和取向的链看成是两个相, 不认同“构象上”的相分离. 此外, 在上述实验体系中, 结晶温度非常接近玻璃化转变温度. 是否只有在这种情形下才能观测到spinodal行为, 或者两者之间是否存在着的联系? 目前还没有这方面的研究.

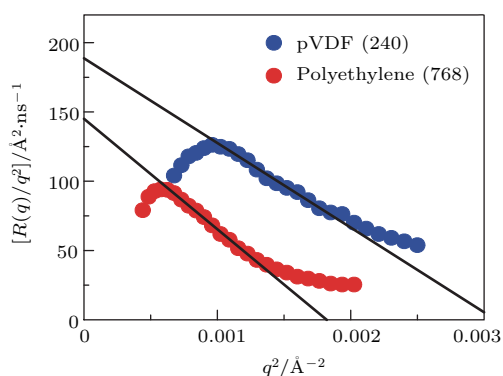


图 12 结晶成核早期过程的原子模拟. 其中直线部分满足 Cahn-Hilliard 行为, 说明其中 spinodal 相分离机理起主导作用 [27]

Fig. 12. The Cahn-Hilliard plot derived from the early stages of the nucleation process in atomistic simulations. The linear nature of the plot demonstrates the presence of a spinodal phase separation [27].

3.3 Muthukumar 的分子模拟与成核理论 [10-14]

Muthukumar 及其合作者 [10-12] 首先对聚合物结晶过程进行了计算机模拟. 模拟结果显示, 在成核之前同一根链会先生成几个连在一起的“子核” (baby nuclei), 继而这些子核的取向序增加并长大形成近晶的珠链, 最后形成具有折叠链结构的晶体 (如图 13 所示). 而且, 模拟中观察到, 子核之间的距离基本不变, 而连接于其间的单体的数目伴随着子核内单体的取向的增长而随时间增长. 他们以此来解释散射实验观测到的结构因子 $S(q, t)$ 随时间增长的规律, 并把散射峰位置 q_{\max} 所对应的尺度解释为实空间中子核之间的距离.

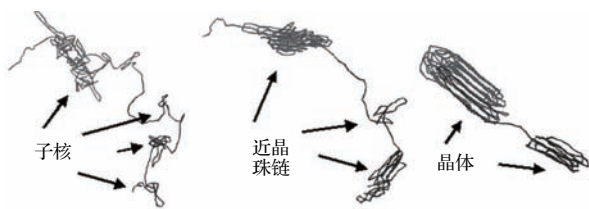


图 13 聚合物结晶成核机理的分子动力学模拟 [13]

Fig. 13. Growth of smectic pearls by reeling in the connector [13].

这一模拟结果与实验基本相符, 如图 14 所示. 但这里值得注意的是, 当 q^2 变大时, 模拟结果同样偏离线性行为. 而在其随后的理论中, 并不能解释甚至没有提及这一点.

在上述模拟结果的基础上, Muthukumar 等提出了如图 15 的模型来解释散射实验中 q_{\max} 的起

因, 这一模型包括由 m 个单体连接的两个晶粒 (分别由 N_1 和 N_2 个单体组成).

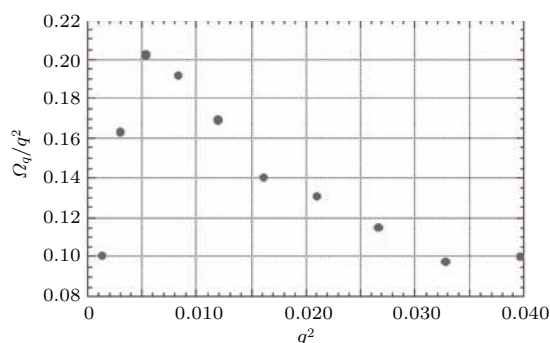


图 14 q/q^2 与 q^2 关系的分子动力学模拟结果 [13]

Fig. 14. Dependence of growth rate of density fluctuations on the square of the wave vector [13].

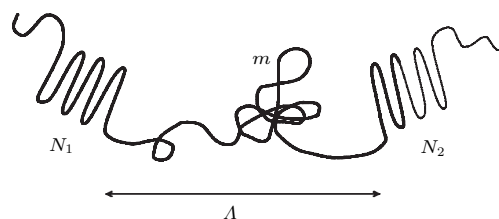


图 15 考虑连接熵的理论模型 [13]

Fig. 15. Model to consider connector entropy [13]

于是, 自由能可写为

$$\frac{F_0}{k_B T} = -(N - m)\epsilon + \frac{3}{2} \frac{A^2}{ml^2},$$

对自由能求极值, 就得到

$$\frac{A}{l} \sim \sqrt{m^*} \sim \frac{1}{\sqrt{\epsilon}}.$$

这样, 最初的平均距离由 ϵ 决定, 因而也就是由过冷度决定.

此外, Muthukumar 等还用 Fokker-Planck 方程描述了晶粒的生长, 其结果在成核初期与实验数据符合得很好, 但后期并不相符.

为了解释密度涨落的增长, 即 ω_q/q^2 与 q^2 的关系, Muthukumar 提出如下的自由能形式, 它包括以下三项:

$$F \sim \sum_q \left(-\Delta T + q^2 + \frac{1}{q^2} \right) \psi_q^2,$$

其中, ψ_q 是与波矢相关的密度差. 第一项来自于过冷度的贡献; 第二项来自于由密度梯度所导致的表面能的贡献; 第三项来自于由于链的连接性所导致的单体-单体间的关联. 这一自由能结合含时金兹

堡-朗道方程, 就得到与实验一致的散射光强随时间指数增长, 即 $I(q, t) \sim \exp(2\omega_q t)$, 而且

$$\omega_q = q^2 \left(\Delta T - q^2 - \frac{1}{q^2} \right).$$

这样, 当 q 较小时, ω_q/q^2 随 q^2 的减少快速下降; 当 q 较大时, ω_q/q^2 随 q^2 的增加线性下降; 在两者之间有一个最大值. 这些都与实验结果一致. 可是, 当 q 更大时, 不能得到实验上 ω_q/q^2 随 q^2 增加对线性行为的偏离. 因此, 应当说目前还没有一个理论能够完全解释散射实验的结果, 或许每个理论都只抓住

了某一个机理, 或许实验结果需要重新认识.

结晶中另一个重要的问题是片晶的厚度. 在传统的 H-L 理论中, 片晶厚度最主要的决定因素是晶体的表面能, 尤其是折叠表面能; 而在 Muthukumar 的理论中, 折叠面对自由能的贡献来自于折叠面上分子链环状 (loop) 部分的构象熵. 与之相对应, 片晶厚度不再像 H-L 理论中那样对应于鞍点, 而是对应于一个极小值. (图 16 中, (a) 是 Muthukumar 的理论, (b) 是 H-L 理论) 数值模拟的结果也证明了这一点.

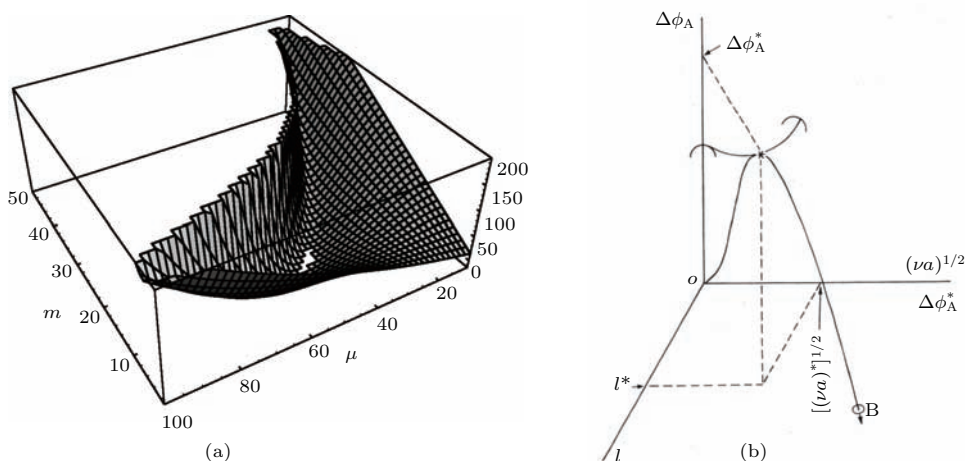


图 16 自由能与片晶大小关系的 Muthukumar 理论 (a) 与 Hoffman-Lauritzen 理论 (b) 对比 [13]

Fig. 16. Comparison Muthukumar's theory with Hoffman-Lauritzen's theory of the size-dependent free energy [13].

最后, 还要谈到片晶生长的动力学问题. Muthukumar 等的模拟结果表明, 与 H-L 理论不同, 片晶生长过程中没有自由能位垒. 片晶的生长是通过新的分子链吸附、折叠, 然后在生长前缘重新调整以适应原来片晶的厚度.

4 结论与展望

高分子的结晶机理一直是高分子物理中的一个未解的难题. 关于这方面的争论和研究目前正在进行中. 一方面, 从经典的 H-L 理论到 Olmsted 的唯象理论和 Muthukumar 的分子理论, 都是局限在某一尺度上唯象地解释具体的问题, 而不是从高分子链的结构特征出发的普适性结晶理论. 另一方面, 现有的高分子物理理论方法 (如以高斯链为基础的场论方法) 还不能直接用于解决结晶问题. 因为在结晶过程中, 随着温度的降低高分子链的刚性不断增加, 高斯链模型已不再适用, 因此需要引进半刚性链模型. 考虑到分子链在晶体中的取向, 单

体的自由度数目应为 6 (包括 3 维平动和 3 个描述取向和扭转的欧拉角). 因此完善的结晶理论应建立 在半刚性的蠕虫状链模型之上. 在过去的几十年中, 人们发展了很多理论方法来研究这一类高分子链的构象统计. 特别是近年来发展起来的单链平均场理论对于处理半刚性链是一个特别有效的方法 [28]. 这种方法利用对单链构象的采样代替求解扩散方程. 而对于半刚性链, 因为构象数目少, 所以采样量大为减少, 从而大大地降低了计算量, 使半刚性链体系热力学的建立成为可能.

本文重点讨论了片晶的成核与生长. 进一步, 片晶还会分叉、生长, 最终形成球晶. 关于片晶分叉的机理也是一个没有最终解决的问题. Jiang 等 [29] 提出了在片晶折叠表面由于位错或其他缺陷形成表面二次核的机理. 这里特别指出的是在折叠表面成核, 以区别传统理论中在片晶生长表面二次成核的观点.

在实验上, 关于高分子结晶机理的研究已经日

趋完备和成熟. 在过去的二十多年中, SAXS和原子力显微镜 (AFM) 两种新的实验手段加入到结晶的研究中来. 传统的WAXS实验只能看到晶体形成后的结构, 只能通过类似于“考古”的方式来推演成核的早期过程; 而SAXS实验可以直接观察到成核早期过程中有序度的演化, 从而使结果更为可信. 散射实验的不足之处, 是它看到的只是有序行为的平均结果, 无法得到一些细节和局部的信息. AFM的最大优势是在纳米尺度上对形成的晶体实行原位地观测, 看到晶体的形貌, 从而可以对片晶的生长、分叉以及球晶的形成、生长给出更为直观的图像. 但AFM无法给出分子链的取向信息, 因而无法给出成核的过程. 总之, 对于结晶这样一个复杂的问题需要多种实验手段相结合, 单一的手段则很难给出结晶过程的全貌.

综上, 目前高分子结晶研究的理论手段日益成熟, 实验积累日趋完善, 正是发展以微观高分子链模型 (如蠕虫状链、螺旋链) 和密度泛函理论为基础的结晶理论的大好时机.

参考文献

- [1] Faraday-Discussion 1979 *Organization of Macromolecules in the Condensed Phase (Faraday discussions of the Chemical Society)* (Faraday Division, Chemical Society) **85**
- [2] Lauritzen J I, Hoffman J D 1961 *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A* **64** 73
- [3] Lauritzen J I, Hoffman J D 1961 *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A* **65** 297
- [4] Hoffman J D, Davis G T, Lauritzen J I 1976 in *Treaties on Solid State Chemistry* (Ed. by N. B. Hannay) (Vol. 3) (New York: Plenum) p497
- [5] Rastogi S, Hikosaka M, Kawabata H, Keller A 1991 *Macromolecules* **24** 6384
- [6] Keller A, Hikosaka M, Rastogi S, Toda A, Barham P, Goldbeck-Wood G 1994 *J. Mater. Sci.* **29** 2579
- [7] Imai M, Kaji K, Kanaya T, Sakai Y 1995 *Phys. Rev. B* **52** 12696
- [8] Hauser G, Schmidtke J, Strobl G 1998 *Macromolecules* **31** 6250
- [9] Olmsted P D, Poon W C K, McLeish T C B, Terrill N J, Ryan A J 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 373
- [10] Liu C, Muthukumar M 1998 *J. Chem. Phys.* **109** 2563
- [11] Muthukumar M, Welch P 2000 *Polymer* **41** 8833
- [12] Welch P, Muthukumar M 2000 *Phys. Rev. Lett.* **87** 218302
- [13] Muthukumar M 2003 *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **361** 539
- [14] Muthukumar M 2005 *Adv. Polym. Sci.* **191** 241
- [15] Strobl G 2000 *Eur. Phys. J. E* **3** 165
- [16] Strobl G 2009 *Rev. Mod. Phys.* **81** 1287
- [17] Strobl G 2007 *The Physics of Polymer* (New York: Springer)
- [18] Bassett D C 1981 *Principles of Polymer Morphology* (Cambridge: Cambridge University Press)
- [19] Hoffman J D, Miller R L 1997 *Polymer* **38** 3151
- [20] Imai M, Mori K, Mizukami T, Kaji K, Kanaya T 1992 *Polymer* **33** 4457
- [21] Imai M, Kaji K, Kanaya T 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71** 4162
- [22] Imai M, Kaji K, Kanaya T 1994 *Macromolecules* **27** 7102
- [23] Ezquerro T A, Lopezcabarcos E, Hsiao B S, Baltacalleja F J 1996 *Phys. Rev. E* **54** 989
- [24] Terrill N J, Fairclough J P A, Komanschek B U, Young R J, Ryan A J 1998 *Polymer* **39** 2381
- [25] Kaji K, Nishida K, Kanaya T, Mstsuba G, Konishi T, Imai M 2005 *Adv. Polym. Sci.* **12** 13
- [26] Tan H G, Miao B, Yan D D 2003 *J. Chem. Phys.* **19** 2886
- [27] Gee R H, Lacevic N, Fried L 2006 *Nature Mater.* **5** 39
- [28] Tang J Z, Zhang X H, Yan D D 2015 *J. Chem. Phys.* **143** 204903
- [29] Jiang Y, Yan D D, Gao X, Han C C, Jin X G, Li L, Wang Y, Chan C M 2003 *Macromolecules* **36** 3652

SPECIAL TOPIC — Progress in Soft Matter Research

Recent development on the theory of polymer crystallization*

Yan Da-Dong^{1)†} Zhang Xing-Hua²⁾

1) (*Department of Physics, Beijing Normal University, Beijing 100875, China*)

2) (*School of Science, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China*)

(Received 13 September 2016; revised manuscript received 19 September 2016)

Abstract

In this paper, the history and the recent development of polymer crystallization have been reviewed briefly. After introducing the conventional Hoffman-Lauritzen theory, the recent new experimental results, especially on X-ray scattering, have been summarized. Some new models of crystallization have been reviewed, such as Strobl's mesomorphic phase model, Olmsted's spinodal-assisted crystallization theory, and Muthukumar's molecular modeling of polymer crystallization.

Keywords: polymer, crystallization, theory, simulation

PACS: 82.35.-x, 64.70.dg, 63.70.+h

DOI: [10.7498/aps.65.188201](https://doi.org/10.7498/aps.65.188201)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 21374011, 21434001).

† Corresponding author. E-mail: yandd@bnu.edu.cn