

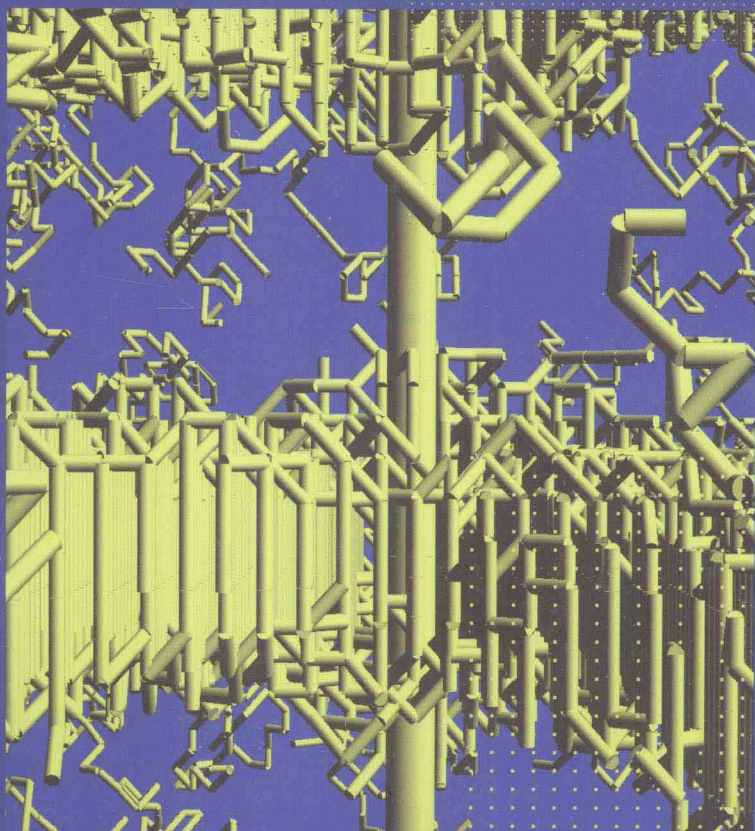


国家科学技术学术著作出版基金资助出版

高分子结晶学原理

Principles of Polymer Crystallization

胡文兵 著



化学工业出版社

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

高分子结晶学原理

Principles of Polymer Crystallization

胡文兵 著



化学工业出版社

本书从微观分子角度出发系统地介绍了高分子结晶热力学、动力学和形态学的基本概念以及当前研究进展,并重点介绍了在无规共聚物、纳米空间和嵌段共聚物自组装微畴等受限条件下高分子结晶学的研究进展,附录还介绍了作者所擅长的动态蒙特卡罗分子模拟方法。

本书适合从事高分子凝聚态物理、高分子材料、高分子化学和化工、生物物理等研究和开发领域的科研人员、教师、企业技术人员、研究生和高年级本科生阅读。

图书在版编目 (CIP) 数据

高分子结晶学原理/胡文兵著. —北京:化学工业出版社, 2013.3

国家科学技术学术著作出版基金资助出版
ISBN 978-7-122-16499-5

I. ①高… II. ①胡… III. ①高分子化学-晶体学-研究
IV. ①07

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 025744 号

责任编辑:成荣霞
责任校对:顾淑云

文字编辑:王琪
装帧设计:王晓宇

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装订:三河市万龙印装有限公司

710mm×1000mm 1/16 彩插1 印张29¼ 字数524千字

2013年7月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 128.00 元

版权所有 违者必究

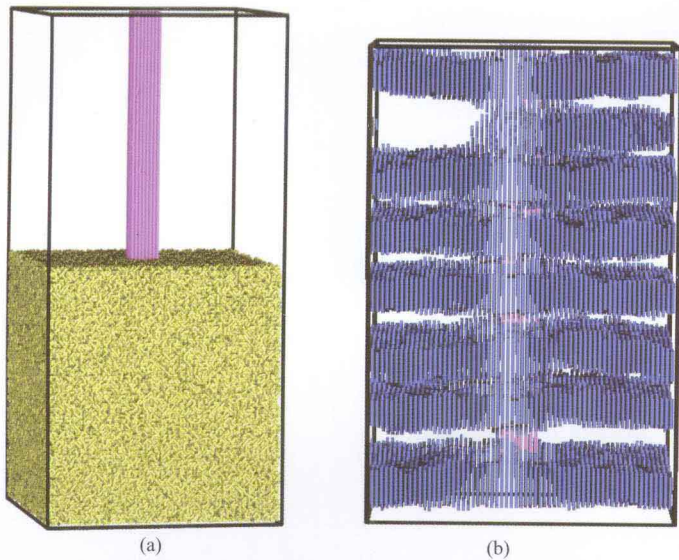


图 7.56 伸展链构成的纤维晶诱导片晶生长的分子模拟结果^[139]

(a)初始态, $8 \times 8 \times 128$ 的纤维晶处在 $64 \times 64 \times 128$ 的中间呈浅紫红色, 无定形高分子呈黄色; (b)在热力学条件 $E_p/E_c=1$, 链滑移阻力 $E_p/E_c=0.1$, 温度 $kT/E_c=5.15$ 下等温结晶 3.0×10^6 MC 周期观察到的单侧片晶的生长

图 7.57 图 7.56 所示片晶生长过程中 1.0×10^6 MC 周期时出现单侧生长的早期形貌^[139] (参与上下片晶的链呈黄色, 中间片晶只显示结晶部分的蓝色)

(a)黄色只显示 85 ~ 115 层参与上下片晶的高分子链的侧面观测; (b)98 ~ 108 层的截面观测, 可看出左侧黄色链的密集程度大于右侧

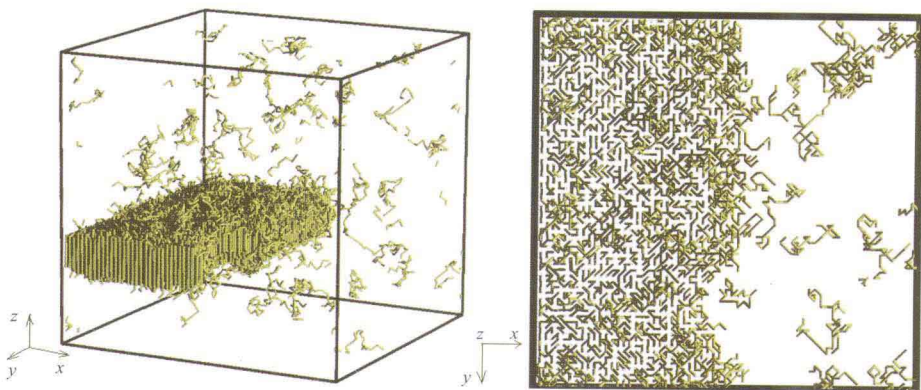
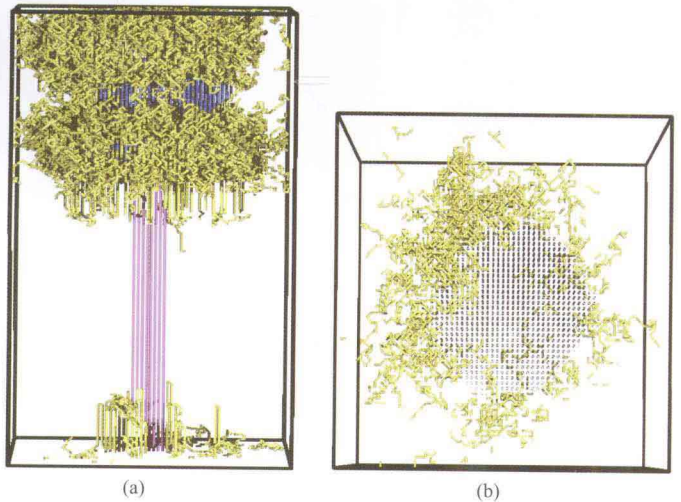


图 7.58 不同视角观察立方格子空间中单层片晶的生长^[148] (晶体生长由模板所引发, 同时无热混合的溶液空间中弥补高分子链的损失, 构成恒浓溶液体系, 如果不弥补, 则构成 NVT 溶液体系。空间体积为 64^3 , 分子链长为 32, 初始体积分数为 0.0097, 在 $E_p/E_c=1$ 和 $T=3.4E_c/k$ 条件下发生晶体生长 10^7 MC 周期)

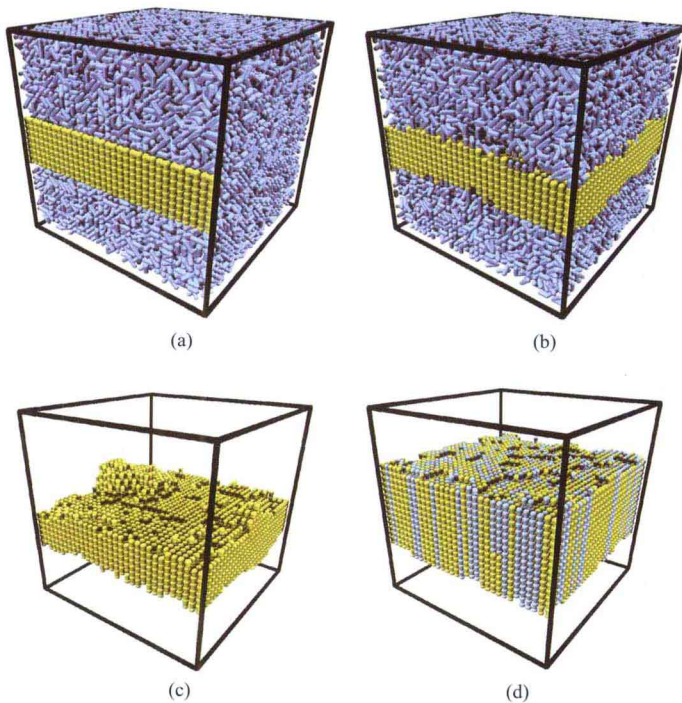


图8.9 短链16-mer熔体从一次折叠的单层片晶开始增厚的分子模拟快照^[53] [黄色代表已经发生结晶的键，蓝色代表非晶的键。图(c)和(d)只显示结晶部分的键；其中在图(d)黄色代表原先结晶的键，蓝色代表增厚过程新结晶的键]

(a)在 32^3 格子中宽度为8个格子的结晶模板；(b)由模板在 $T=4.50E_j/k(E_v/E_c=1, E_f/E_c=0.02)$ 条件下诱导生长19000MC周期得到的一次折叠片晶；(c)一次折叠片晶在 $T=4.58E_j/k$ 等温增厚140000MC周期；(d)一次折叠片晶在 $T=4.58E_j/k$ 等温增厚804000MC周期并完成增厚

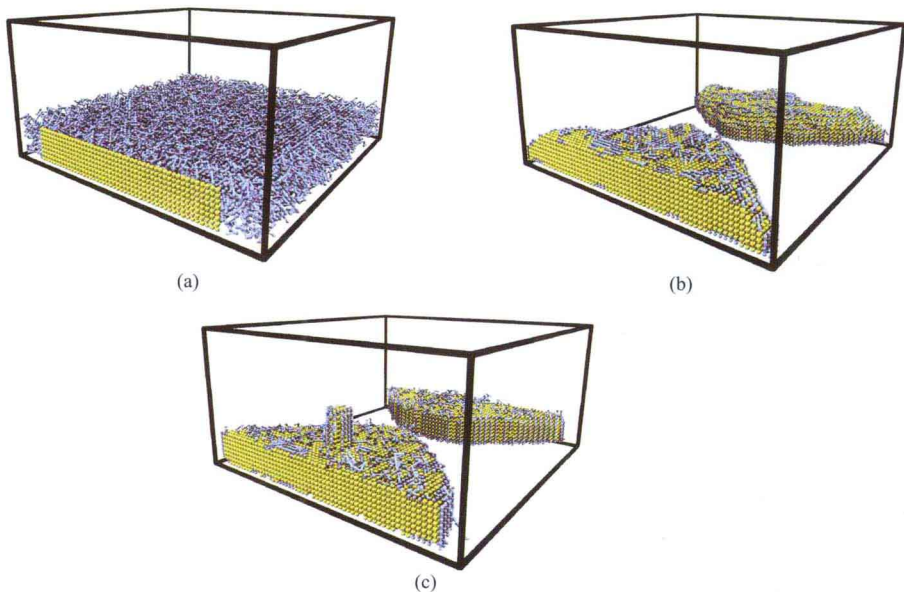


图8.13 在薄膜中模板诱导一次折叠的16-mer片晶生长和增厚的分子模拟快照^[53]

(a)在 $64 \times 64 \times 32$ 立方格子空间中包含有序一次折叠的模板的厚度为8个格子的薄膜；(b)在 $T=4.30E_j/k(E_v/E_c=1, E_f/E_c=0, \text{上表面空气 } B_s/E_c=0.3, \text{下表面基板 } B_b/E_c=0)$ 条件下生长290000MC周期得到的一次折叠链单层片晶；(c)在 $T=0.455E_j/k(E_v/E_c=0.1, E_f/E_c=0)$ 条件下等温增厚600000MC周期得到的结果

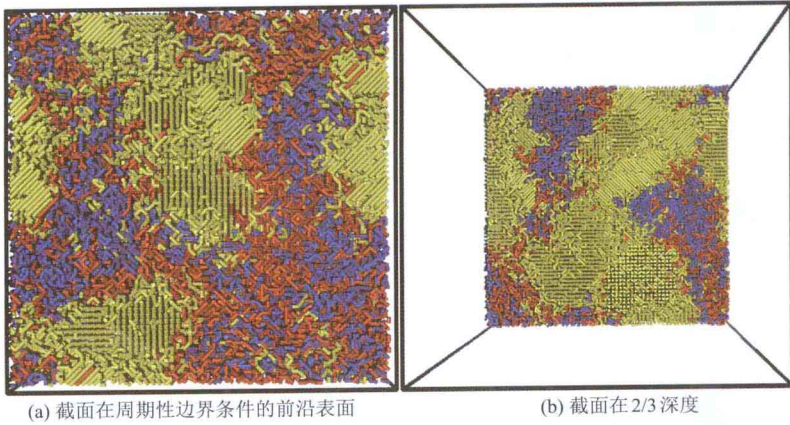


图 13.23 降温到 $k_B T/E_p=2$ 时系列 B 含 0.54 摩尔分数共聚单元非均匀型共聚物的分子模拟快照图^[39] (小圆柱表示高分子链上的键, 其中黄色表示可结晶组分, 红色表示中间组分, 蓝色表示不能结晶组分)

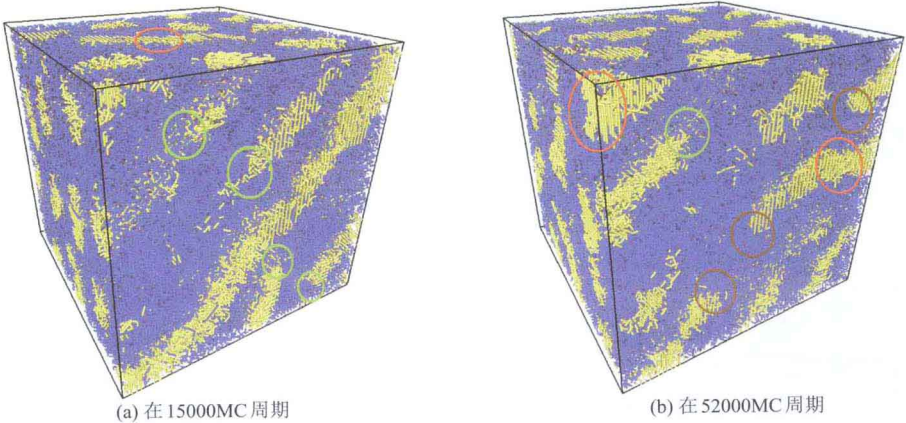


图 15.42 嵌段共聚物柱状微畴受限条件下在 $kT/E_c=3.35$ ($E_p/E_c=1, B/E_c=0.4, E_r/E_c=0$) 等温结晶的快照图^[76] (图中绿色圈标出柱状微畴出现上下起伏的波纹形, 红色圈标出柱状微畴突围合并现象, 棕色圈标出柱状微畴断裂现象)

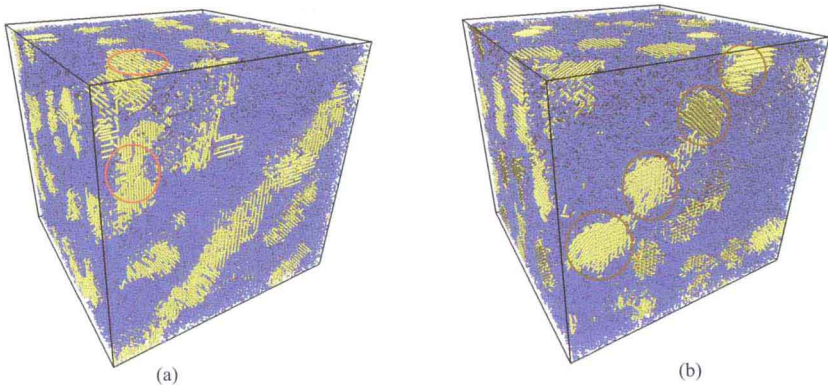


图 15.45 嵌段共聚物柱状微畴受限条件等温结晶得到的快照图^[76]
 (a) 低温允许片晶增厚, $kT/E_c=2.0, E_p/E_c=1, B/E_c=0.4, E_r/E_c=0$, 在 90000MC 周期时刻; (b) 高温不允许片晶增厚, $kT/E_c=3.75, E_p/E_c=1, B/E_c=0.4, E_r/E_c=0.3$, 在 50000MC 周期时刻

前 言

自从人类对材料进行开发和利用以来，结晶态为金属、陶瓷和高分子材料提供了必要的强度。目前全球生产的合成高分子材料三分之二体积以上是可结晶的，涵盖了主要的几大类合成纤维和工程塑料。甚至许多橡胶和热塑性弹性体都拥有或多或少的结晶能力和结构。常见的几种通用塑料如聚乙烯、聚丙烯和聚氯乙烯等都能发生部分结晶。主要的天然高分子材料，如纤维素、淀粉和甲壳素，以及许多生命大分子如 DNA、RNA、羊毛和蚕丝等，也都包含有取向有序的结晶结构。因此，高分子结晶的热力学、动力学以及形态学是高分子凝聚态物理学、高分子化学、高分子化工、高分子材料科学和生物物理等学科交叉领域的重要研究内容。然而，有关此研究领域的专著却比较少见。国际上曾经有 1963 年 Phillip H. Geil 的“Polymer Single Crystals”、1964 年 Leo Mandelkern 的“Crystallization of Polymers”（2002 年再版）、1973~1981 年 Bernhard Wunderlich 的“Macromolecular Physics”三卷本、1981 年 David Bassett 的“Principles of Polymer Morphology”（1987 年由张国耀和黎书樾翻译成中文版书《聚合物形态学原理》，科学出版社出版）以及 2001 年 Jerold Schultz 的“Polymer Crystallization: The Development of Crystalline Order in Thermoplastic Polymers”较为深入系统地介绍了该领域的实验和理论研究进展，此后只有少量的专题综述性文章和论文集引起人们的关注。近年来，随着计算机分子模拟技术的兴起，从分子水平上对高分子结晶的理解取得了许多重要的进展，如果有一本专著对这些进展进行较为系统的总结介绍，并传承早期研究积淀下来的基本实验和理论知识，将有利于我们在这一重要科学研究领域工作的深入开展。

高分子由于其链状分子结构基本特征，结晶相转变行为及机理均有别于普通的小分子。笔者与他人合作，在 高分子结晶统计热力学理论和成核生长动力学模型等基本理论和概念上取得了一系列的研究进展，并采用动态蒙特卡罗分子模拟方法系统地研究了与高分子材料加工、纳米材料科学和生命科学等领域密切相关的许多高分子结晶学的重要前沿课题。在本书部分内容中笔者系统地总结了自己二十多年来在这一领域的学习和研究经验，从分子水平上全方位地介绍了高分子结晶学的基本原理。本书相当一部分的内容也是基于笔者在复旦大学和南京大学研究生专业课程“高分子结晶与结构”和“有序高分子材料”的授课内容，旨在

系统地介绍高分子结晶的基本热力学、动力学和形态学知识。本书重点介绍的内容包括高分子结晶的统计热力学理论及熔点预测、链内成核结晶机理、高分子结晶独特的动力学和形态学现象、统计性和嵌段共聚物结晶以及高分子纳米受限结晶，主要取材于笔者及其合作者近年来的一系列研究成果，它们曾陆续发表在本领域主要的国际核心期刊上。

全书分为四个部分共 15 章，分别介绍了高分子结晶的热力学、动力学、形态学和特定条件下的结晶行为研究，内容涵盖了结晶热力学、结晶中介相、结晶统计热力学、平衡熔点预测、结晶相图的理论计算、高分子结晶与多组分液态相分离的相互作用、结晶成核和生长动力学、等温 and 不等温总结晶动力学、结晶形态及其生长机制，以及特殊结构高分子在特定条件下的结晶行为等研究方向。最后一个方向包含的主题如统计性共聚物结晶、嵌段共聚物结晶和纳米空间受限结晶，均是当前高分子凝聚态物理学研究的前沿热点课题。

本书的读者范围包括大学高年级本科生、研究生、教师、科技工作者和企业的专业技术人员。本书尤其适合从事高分子结晶学研究和高分子材料开发的读者。

本书许多具体的研究课题不求百科全书式地介绍，而是主要关注课题的基本思路，写得比较简明扼要，更多详尽的知识请读者参阅各章后面所附的参考文献。书中许多专业名词在第一次出现时尽可能地标注了英文，希望能有助于读者进一步的国际学术交流。笔者必须承认由于受个人经历和科研背景所限，本书在内容和选材上有相当的局限性，许多本领域重要或原始的学术贡献及最新的研究进展由于篇幅所限和时间仓促不能全面及时地加以介绍，在此深表歉意！书中若有不妥之处，敬请读者不吝指正！

借此机会笔者衷心感谢引领笔者进入高分子结晶学研究领域大门的卜海山教授、引导笔者踏入计算机模拟研究领域殿堂的杨玉良院士，以及引介笔者初窥高分子相变研究奥妙的江明院士！特别感谢笔者的博士生导师于同隐教授多年来对笔者的关心和支持！有幸作为博士后先后与本研究领域世界知名的学者 Gert Strobl 教授、Bernhard Wunderlich 教授、Vincent Mathot 教授和 Daan Frenkel 教授，以及作为合作者与 Günter Reiter 教授、Goran Ungar 教授、Akihiko Toda 教授、Jamie Hobbs 教授、Christoph Schick 教授、Rufina Alamo 教授、Charles Han 教授、Mitchell Winnik 教授、An-Chang Shi 教授、吴奇院士、陈尔强教授、闫寿科教授、Howard Wang 教授、Go Matsuba 教授、马余强教授、邱枫教授、黄俊廉教授、吴一弦教授、李良彬教授、余木火教授和胡祖明教授等开展了多年的合作研究，使笔者受益匪浅，并从 Andrew Keller 教授、Karl

Freed 教授、Masao Doi 教授、Murugappan Muthukumar 教授、Stephen Z. D. Cheng 教授、Bernard Lotz 教授、Jerold Schultz 教授、Peter Lemstra 教授、Giancarlo Alfonso 教授、Paul J. Phillips 教授、Benjamin Hsiao 教授、Christopher Li 教授、Lei Zhu 教授、Jens-Uwe Sommer 教授、Sanjay Rastogi 教授、Kari Dalnoki-Veress 教授、Joachim Loos 教授、Annette Thierry 教授、Thomas Thurn-Albrecht 教授、Ullrich Steiner 教授、Robert Shanks 教授、Kenichi Yoshikawa 教授、Takeji Hashimoto 教授、Masamichi Hikosaka 教授、Norimasa Okui 教授、Toshiji Kanaya 教授、Takashi Yamamoto 教授、Toshikazu Miyoshi 教授、何荣明教授、陈信龙教授、石天威教授、张希院士、张丽娜院士、薛奇教授、郑强教授、傅强教授、童真教授、王维教授、李林教授、张平文教授、何天白研究员、韩艳春研究员、王笃金研究员、甘志华研究员、赵江研究员、门永锋研究员、苏朝晖研究员、张军研究员、严大东教授、蒋世春教授、王志刚教授、李忠民教授、张建明教授和周东山教授等处得到过许多指导和讨论，在此一并表示感谢！也特别感谢我所有学生在课题组的合作研究和课堂讨论中给予我的诸多启发，使本书的大部分内容经历了科研和教学实践的检验。化学工业出版社的相关编辑也为书稿付出了很大的耐心和帮助，特此致谢！最后，感谢我的家人为本书顺利出版所给予的无私的支持和付出！

胡文兵

2013 年 2 月

于南京大学鼓楼校区

目 录

第一部分 高分子的结晶热力学	1
第 1 章 高分子的分子结构特点	3
1.1 什么是高分子?	3
1.2 高分子链结构的表征	4
1.3 高分子内在分类结构特点	6
1.3.1 链的非柔顺性	6
1.3.2 高分子链间复杂的相互作用	8
1.4 高分子外在个别结构特点	9
1.4.1 分子量及其分布	9
1.4.2 链的拓扑构造.....	10
1.4.3 链的序列不规整性.....	13
参考文献	15
第 2 章 结晶热力学和相态	16
2.1 有序相转变的热力学.....	16
2.2 多重有序相态.....	18
2.3 多组分体系结晶相图.....	23
2.4 晶相的结构表征.....	25
参考文献	33
第 3 章 结晶统计热力学和平衡熔点性质	36
3.1 微观相互作用模型的建立.....	36
3.2 平均场统计处理计算高分子溶液的配分函数.....	39
3.2.1 格子模型和平均场假定.....	39
3.2.2 混合熵的计算.....	40
3.2.3 混合焓的计算.....	43
3.2.4 配分函数及溶液相图的计算.....	44
3.3 高分子平衡熔点的性质.....	45
3.3.1 对内在链结构特点的依赖性.....	45

3.3.2	对外在结构特点分子量的依赖性	48
3.3.3	对外在结构特点链序列规整性的依赖性	49
3.3.4	对多组分体系浓度的依赖性	51
	参考文献	53
第4章	结晶与多组分液态相分离的相互作用	56
4.1	溶液中的热力学相互作用	56
4.2	高分子溶液相分离对结晶成核的加速作用	59
4.3	结晶有序化相互作用对共混物相分离的增强作用	69
4.4	不相容体系界面对结晶成核的增强作用	73
4.5	单链体系中的相变及其相互作用	78
4.6	嵌段共聚物体系中相分离与结晶相互作用	82
	参考文献	84
第二部分	高分子结晶动力学	89
第5章	结晶成核动力学	91
5.1	成核原理及基本模式	91
5.2	成核动力学	99
5.3	成核剂和成核促进剂	103
5.4	链内成核模型	105
	参考文献	109
第6章	晶体生长动力学	114
6.1	晶体生长的基本模式	114
6.1.1	扩散控制生长	115
6.1.2	界面控制生长	116
6.2	高分子折叠链片晶	121
6.2.1	折叠链片晶模型	121
6.2.2	片晶的界面区	128
6.2.3	片晶的厚度及其来源	130
6.3	片晶生长动力学	135
6.3.1	次级成核作为速率决定步骤	135
6.3.2	Lauritzen-Hoffman 理论	138
6.3.3	伸展链晶的二维生长理论	142
6.3.4	链内成核理论	147

6.3.5 其他基于非次级成核的片晶生长模型	155
参考文献	163
第7章 高分子片晶生长的特殊动力学现象	173
7.1 短链整数次折叠和片晶生长自中毒现象	173
7.1.1 短链整数次折叠结晶	173
7.1.2 短链片晶生长的自中毒现象	176
7.2 分子量效应及二元共结晶速率	184
7.2.1 分子量对片晶线生长速率的影响	184
7.2.2 分子量效应的理论解释	186
7.2.3 二元链长混合物的共结晶速率	188
7.3 结晶分子分凝现象	197
7.3.1 高分子结晶的分子量分级	197
7.3.2 结晶分子分凝的微观动力学机制	199
7.4 片晶生长速率温度依赖性的 regime (区域) 转变现象	203
7.4.1 regime 转变的实验观测	203
7.4.2 regime 转变的 Lauritzen-Hoffman 理论解释	204
7.4.3 regime 转变的分子模拟及链内成核理论解释	206
7.5 片晶生长导致的半结晶织态结构	214
7.5.1 半结晶织态结构的成因	214
7.5.2 动力学成因的分子模拟证据	214
7.6 溶液准一维生长的片晶线生长速率	215
7.6.1 恒浓溶液体系	215
7.6.2 恒量溶液体系	216
参考文献	218
第8章 片晶的退火和熔化	226
8.1 片晶的退火增厚	226
8.1.1 片晶的退火效应	226
8.1.2 片晶增厚的分子机理	230
8.1.3 单层片晶增厚的动力学	234
8.2 片晶的可逆熔化	238
8.2.1 片晶可逆熔化的实验证据	238
8.2.2 片晶可逆熔化的分子机理	240
8.3 片晶的不可逆熔化	243

8.3.1	片晶熔化的不可逆现象	243
8.3.2	片晶熔化的动力学	244
8.3.3	片晶过热度与升温速率的标度关系	249
	参考文献	252
第9章	高分子总结晶动力学	257
9.1	结晶度的表征	257
9.2	等温结晶过程的 Avrami 方程处理	260
9.2.1	总结晶速率	260
9.2.2	Avrami 方程	260
9.2.3	总结晶速率的复杂性	262
9.3	非等温结晶动力学	263
9.3.1	Ozawa 理论	263
9.3.2	动力学结晶能力	265
9.3.3	直接求 Avrami 指数法	266
	参考文献	266
第三部分	高分子结晶形态学	269
第10章	高分子单晶	271
10.1	高分子单晶的生长习性及其演变	271
10.2	聚乙烯单晶 (200) 弯曲生长面的解释	279
10.3	多层片晶	282
	参考文献	287
第11章	高分子球晶	290
11.1	球晶的形貌表征	290
11.1.1	球晶形貌的演化	290
11.1.2	球晶的偏光显微镜表征	290
11.1.3	球晶的小角光散射表征	294
11.2	球晶的微观结构	295
11.2.1	球晶初期的结构	295
11.2.2	球晶中片晶的分枝	298
11.2.3	环带球晶中片晶的扭曲机制	302
11.3	球晶的生成机制	309
11.3.1	Keith-Padden 理论	309

11.3.2 分枝生长的计算机模拟·····	312
11.4 反常球晶·····	313
参考文献·····	314
第12章 伴随其他过程的高分子结晶形态 ·····	319
12.1 伴随聚合反应的高分子结晶·····	319
12.1.1 高分子结晶的几种基本模式·····	319
12.1.2 单体结晶然后聚合·····	320
12.1.3 结晶与聚合同时发生·····	320
12.1.4 先聚合紧接着结晶·····	322
12.2 取向诱导结晶·····	324
12.2.1 取向诱导结晶的原理·····	324
12.2.2 界面诱导结晶·····	325
12.2.3 拉伸诱导结晶·····	332
12.2.4 流动诱导结晶·····	338
12.3 高分子结晶冻胶·····	344
12.3.1 静态条件·····	344
12.3.2 流动或搅拌条件·····	345
参考文献·····	346
 第四部分 受限高分子结晶 ·····	 353
第13章 无规共聚物结晶 ·····	355
13.1 共聚物序列结构的统计学分类·····	355
13.1.1 共聚物序列结构的统计学表征·····	355
13.1.2 三种典型的共聚物序列结构模拟·····	356
13.2 均匀型共聚物结晶·····	358
13.2.1 结晶度的定义·····	358
13.2.2 降温和升温结晶度曲线·····	359
13.2.3 共聚物结晶形貌·····	362
13.2.4 共聚物结晶的序列长度分凝现象·····	363
13.2.5 共聚单元进入晶区的影响·····	366
13.3 非均匀型共聚物结晶·····	367
13.3.1 结晶之前的相分离·····	367
13.3.2 中间组分对结晶的影响·····	369

13.4 无规共聚物结晶的特殊记忆效应	371
参考文献	378
第 14 章 均聚物纳米空间受限结晶	381
14.1 一维纳米受限结晶	381
14.1.1 超薄膜中晶粒的取向	381
14.1.2 超薄膜 Flat-on 片晶生长动力学	386
14.1.3 超薄膜 Edge-on 片晶生长动力学	390
14.1.4 超薄膜树枝晶形貌演化	393
14.2 二维纳米受限结晶	395
14.3 三维纳米受限结晶	399
参考文献	401
第 15 章 嵌段共聚物微畴受限结晶	407
15.1 嵌段共聚物的自组装及其结晶	407
15.1.1 嵌段共聚物微相分离	407
15.1.2 结晶驱动的嵌段共聚物自组装	408
15.1.3 嵌段共聚物纳米微畴中的受限结晶	412
15.2 层状相受限结晶	416
15.2.1 硬受限结晶	416
15.2.2 软受限结晶	419
15.2.3 双段结晶	425
15.3 柱状相受限结晶	430
15.3.1 硬受限结晶	430
15.3.2 软受限结晶	431
15.4 球状相受限结晶	436
参考文献	440
附录	446
A 高分子结晶的动态蒙特卡罗模拟方法	446
A1 格子链微松弛模型	446
A2 抽样方法	449
参考文献	450
索引	452

第一部分 高分子的 结晶热力学

