

· 综述 ·

高分子结晶理论进展*

张兴华^{1**} 严大东^{2**}

(¹ 北京交通大学理学院 北京 100044) (² 北京师范大学物理系 北京 100875)

摘 要 高分子结晶与玻璃化转变、流变学等问题一样是高分子科学中始终没有最后解决的难题之一。高分子材料的性质通常强烈依赖其结晶的行为和结晶的结构与形态,因而也是高分子物理关心的最基本问题。由于高分子具有很长的线型结构,使得构象熵在结晶过程中占据不可忽视的作用,因而相对于小分子而言,高分子的结晶行为变得极其复杂。一直以来对实验现象的解释和结晶理论的建立争议都非常大。近年来,随着大量实验数据、计算机分子模拟结果的积累和理论手段的不断进步,在理论上揭示结晶本质的时机已日渐成熟。本文从高分子结晶有别于小分子结晶的基本特点出发,综述了高分子结晶的经典理论,近二十年来实验和计算机模拟带来的新现象,以及针对这些新现象理论的最新进展和所面临的困难。

关键词 高分子, 结晶, 理论

高分子结晶理论是相变理论中的基本问题。它不仅是高分子物理理论中的最后堡垒之一,同时也是材料物理最关心的问题之一。在材料这一目前应用最广泛的材料中,超过三分之二的种类可以结晶,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型状态下有显著提升,因而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。从历史上看,结晶历来是高分子物理和高分子材料科学中的核心和经典研究问题之一,而高分子结晶的理论则是实验研究的必要基础。在过去的几十年中,高分子结晶的实验研究取得了非常多的进展,积累了大量的实验数据;但结晶理论方面,自 Keller 的链折叠理论提出到现在五十多年过去了,人们还没有取得一个共识,争论仍在继续。

1 高分子结晶特点与经典理论

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。如果仅有取向序,空间上

没有周期结构,那么体系处于液晶状态;反之,如果仅有空间有序没有取向序,则成为塑晶(plastic crystal)。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。高分子具有着的巨大的内部自由度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,而表现为半晶态^[1]。半晶态是由折叠链片晶结构和片层间的处于无定形状态的结构组成。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,则是伸展的螺旋链密排成晶格结构。

在众多结晶理论和图像中,最早的也是接受范围最广的是 20 世纪 60 年代提出的 Hoffman-Lauritzen (HL) 理论^[2]。目前为止人们关于高分子结晶的图像大多都是以 HL 理论为基础的。在过去的五十多年中,对于这一理论有很多的修正和改进,但始终未改变其基本思想。其出发点是二次成核理论,它假定片晶生长是开始于一个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,HL 理论取得了很大成

* 高分子结晶专题报道;2014-04-14 收稿,2014-05-21 修稿;国家自然科学基金(基金号 21374011,21304008)资助项目。

** 通讯联系人,E-mail: zhangxh@bjtu.edu.cn; yandd@bnu.edu.cn

doi:10.11777/j.issn1000-3304.2014.14130

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臆动力学理论,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.特别是在解释有争议的现象时,HL 理论表现得无能为力.因此它自提出之始,就饱受争论^[3-6]. HL 理论中的位垒来自晶体生长表面上形成新的链节导致的表面能, Sadler 和 Gilmer 指出这一借鉴成核理论提出的模型高估了位垒高度,与实验不符.他们提出熵位垒模型(简记为 SG 模型),认为该位垒来自于链排入晶格导致熵的降低^[7,8]. 两个基于格子模型的理论给出合理的定性的片晶生长的图景.然而这些经典模型中采用了过于简单的链模型,模型参数的任意性较大,不能准确的描述结晶过程中起决定性作用的晶体-熔体或晶体-溶液界面.在接下来的论述中我们将看到,一方面,经典理论之后的其它理论也存在这样那样的问题;另一方面,联系微观和介观两个尺度的新的实验结果已有了相当的积累.因此,发展和建立一个新的结晶理论就显得更有必要.

2 结晶理论的新进展

近二十年来,随着高分子结晶的表征手段跨越式的进步、新的高分子晶体形态、成核、生长动力学定律相关的实验现象以及计算机模拟结果的积累,建立在 HL 理论上的经典结晶图像不断面临挑战,一系列有关结晶机制的新图像被提出来.这些研究进展为深入理解结晶机制,总结和发展完善的结晶理论提供了非常好的机遇.其中争论最多的是关于结晶早期的成核问题^[9,10]、片晶结构的热力学(Thomson-Gibbs 方程)^[5]和生长动力学性质^[6]的讨论.

早期成核的动力学过程是高分子结晶中遇到的第一个难题,该问题几十年来一直是高分子结晶实验和理论争论的热点,而 HL 理论则回避了这一点.争论来自于最早可以追溯到 1967 年的实验^[10,11],以及近年来不断取得的新进展^[8,9].人们发现在深过冷度情况下(即结晶温度接近玻璃化转变温度),在结晶早期大尺度的密度涨落先于晶格的形成而出现,即小角 X 射线散射信号出现在广角 X 射线散射的信号(布拉格散射峰)之前.对早期的密度涨落的动力学分析得出此时的扩散

系数为负;而且密度涨落的色散关系可以类比于二元共混体系中 spinodal 相分离的行为^[13].基于这些发现, Olmsted 提出 spinodal 辅助成核理论^[14].这一理论认为在结晶早期由于温度降低,链段逐渐处于能量更低的反式构象.这一构象涨落诱发在介观尺度上的 spinodal 相分离,体系分为分子取向较好的高密度区和无规取向的低密度区(如图 1 所示).相对体系平均密度而言,高密度区有着更高的密度和更好的取向序,这使得这里的结晶成核位垒被大大降低.持反对意见的研究者认为,这种构象上的不同不应称为相,因此不存在所谓“构象意义上的相分离”;或者认为相关现象或可以归咎于实验系统误差;或可以在经典成核、生长理论的框架下得到解释.值得指出的是,上述实验中的类 spinodal 行为都是在结晶温度接近玻璃化温度的体系中观测到的,因此这一行为很可能与玻璃化相关,而不一定是结晶的普适行为.这一点在 Olmsted 的理论中并没有提及.在过去的二十年中,虽然陆续有一些支持传统成核与 spinodal 辅助成核的实验、模拟和理论的报道^[10],但成核早期的动力学问题仍是高分子结晶领域争议最大的问题之一.

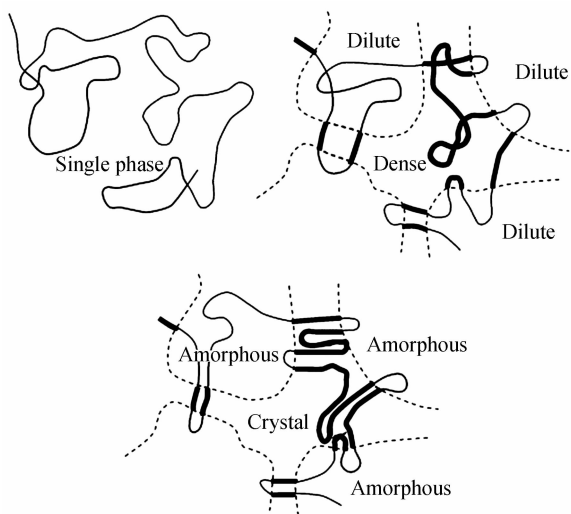


Fig. 1 Schematic representation of the spinodal texture for coexisting liquid phases with different conformations^[14].
(Copyright (1998) by the American Physical Society)

与此同时, Strobl 等在多个高分子体系中细致地研究了片晶的热力学性质^[5].对于厚度 d 较大的片晶在加热时温度会持续升高直到熔融,而其厚度 d 保持不变.片晶的结晶温度和熔融温度随着厚度 d 的变小而降低,且均满足 Gibbs-

Thomason 关系,即温度正比于片晶厚度的倒数,在温度与片晶厚度倒数 $1/d$ 关系图中为两条直线,但是斜率和外推到 $d \rightarrow \infty$ 时的截距不同(如图 2 所示).斜率对应不同的折叠链表面能与晶体本体自由能之比,而截距对应无穷大晶体的热力学性质.而对于厚度 d 很小的片晶,结晶满足与高温区相同的规律;而在加热过程中重结晶现象代替了熔融.加热片晶发现温度和片晶厚度同时持续升高,直到某一固定温度开始熔融,且这一温度不依赖初始片晶厚度.为了理解这些规律,Strobl 提出了的多步生长模型(multistage model).在这个模型中,熔体中的分子链在形成晶体前要经历一个介晶相(mesomorphic phase),而不是像 HL 理论当中那样直接附着到光滑的生长表面.为了解释相同厚度的片晶结晶温度和熔融温度不同,还要进一步假设存在两种不同状态的晶体.这一反映介观层次上结晶规律的实验已经得到广泛认可,但是 Strobl 提出的模型仍存在较大争论^[4].特别是介晶相的存在并没有直接的实验证据,也没有从微观上得到分子模拟和理论的支持.此外结晶线和熔融线的线性外推得到的截距并不重合,结晶线的截距更高.究竟哪一个外推点对应的是无穷大晶体的热力学性质,或该如何解释这两个外推点,迄今为止并不清楚.

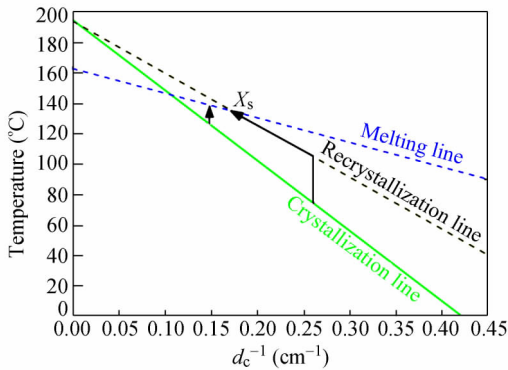


Fig. 2 Scheme diagram of melting line, recrystallization line and crystallization line in Strobl's experiments^[5]
(Copyright (2009) by the American Physical Society)

无论是结晶早期的 spinodal 诱导成核机制,还是 Strobl 的介晶相生长模型,这些讨论都围绕着高分子链在结晶前的预取向会对成核与结晶起着重要作用这一观点展开.这种预取向的状态一般可以理解为液晶状态.为深入了解过渡态的存在、形成与其对结晶的影响,国内外的实验学家开展了广泛的研究. Cheng 用同一种分子分别从液

晶态和各向同性态开始结晶,发现无论是初级成核速率还是晶体的生长速率在液晶态下都得到显著的增强^[15]. Li 用剪切场来取向刚性和柔性高分子的过冷熔体,观察到了取向的过渡态,即在结晶前形成了近晶相液晶,并研究了影响过渡态形成的因素^[16~18]. Han 小组研究了二元高分子共混体系中的成核问题,发现晶核多形成于界面区域,说明界面区由于相分离导致了分子链取向,从而有助于成核^[19]. Yan 研究了附生结晶中的链取向问题,得出了链的取向序有助于结晶的规律^[20]. 与 Cheng 的结论相同,这一系列实验也验证了过渡态对成核速率和生长速率两个方面的增强. 另一方面,受限体系也是研究和验证结晶理论的理想体系. 在超薄膜结晶实验研究中, Doi^[21,22]、Chen 小组^[23]、Li 小组^[24]的一系列实验研究了受限体系中通过尺度调控涨落的取向和大小,以及在分子链与表面上的相互作用下可以在微观上调控分子的取向. Cheng 等另辟蹊径,在嵌段共聚物形成的层状结构中实现受限结晶,并讨论了片晶取向与受限和结晶温度的关系^[25,26].

通常动力学理论是建立在热力学理论基础上的. 高分子结晶中之所以存在如此之多的争议,其根本原因在于迄今为止还没有从微观上得到完善的包括熔体和晶体在内的共存体系的热力学理论,即从高分子的链状特征出发,描述熔体、晶体和二相共存区的自由能泛函. 如果有了这一自由能,就能够同时描述熔体、液晶、塑晶以及晶体这些高分子结晶可能涉及的状态的相行为,从而进一步讨论熔体-晶体界面、临界核的热力学,并利用含时金茨堡-朗道(Ginzburg-Landau)方程来研究成核和片晶的生长过程. 高分子结晶热力学研究的一个有益尝试是十年前 van der Schoot 基于液体理论建立的高分子结晶的密度泛函理论^[27]. 他利用这一理论来研究取向场中的结晶行为^[28]. 然而这一理论是不完备的,它的序参量仅仅是空间位置的函数,完全忽略了链取向. 这样,这一理论无法用来研究诸如密度、取向耦合、过渡态等这些争议问题,也无法区分塑晶和高分子晶态. 从 van der Schoot 的理论到现在为止,还没有一个操作性强、可全面描述结晶的热力学理论. 在没有很好的热力学理论的情况下, Olmsted 从实验上所得到的高分子状态方程出发,唯象地给出了自由能,来讨论结晶早期的 spinodal 辅助成核^[14]. 在此基础上, Yan 也讨论了这一自由能的动力学性质,给

出了实验上观测到的 q 值较大时偏离线性行为 (Cahn-Hilliard 理论) 的原因^[29] (如图 3 所示). 然而这一理论不是建立在微观模型基础上的, 虽然它能给出结晶早期一个合理的动力学图像, 但是却不能最终判断 spinodal 辅助成核和经典成核两个学说的正确性. 为了研究微观上构象涨落如何引起介观尺度上的密度涨落, Gee 等用超过 2×10^6 个原子的大规模分子动力学模拟给出了初始成核期在介观和微观两个尺度上结构演化的联系, 并在大 q 值得到了偏离线性行为的结果^[30].

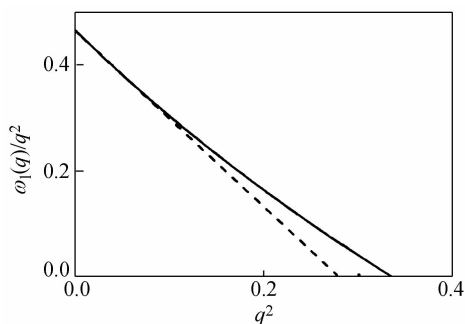


Fig. 3 Prediction of deviation of dispersion relation to the Cahn-Hilliard theory by Tan and Yan's theory (Reprinted with permission from Ref. [29]; Copyright [2003], AIP Publishing LLC)

为了从微观上了解热力学, 给出成核的机制, Hu 发展了格子上有各向异性相互作用的分子链模型^[31], 用动态蒙特卡罗模拟方法来研究结晶问题. 在平均场的基础上给出自由能, 并用多系综的模拟方法讨论了结晶成核的自由能位垒^[32]. 热力学的分析表明, 单链体系中在熔体和晶体的平衡点上, 自由能位垒随着高分子链长的变长而增高. 从结晶动力学上来看, 随着链长的增加, 结晶温度不断增高, 直到某一链长 L^* 时增长变缓, 它对应着在单链中的临界核的大小. 小于这一链长的高分子不能形成足够大的核, 此时结晶主要通过多链成核; 而长链高分子都倾向于找到最低能量路径, 即长度为 L^* 的链段形成的临界核, 所以长链的成核总是在一条高分子内, 即所谓的“链内成核模型”^[33]. 基于这一模型, Hu 还进一步研究了显含溶剂分子情况下 spinodal 辅助结晶的机制^[34,35]、自晶种方法复制单晶^[36]、受限体系中的高分子结晶^[37]、短链高分子在形成的片晶中整数次折叠问题^[38].

为解释成核初期小角中子散射的实验结果, Muthukumar 用朗之万动力学模拟了单链的结晶,

得到了与实验定性符合的增长因子. 他在此基础上提出了“子核” (baby nuclei) 模型, 从微观层次上来解释增长因子与 q 的关系^[39,40]. 他指出密度涨落的关联是限于单个链内部的, 实验观察到的散射峰的位置对应于两个子核间距离的倒数^[41]. 但是这一模型却无法解释在大 q 值区域对 Cahn-Hilliard 理论预言的线性行为的偏离.

高分子晶体与熔体间的界面结构包括折叠链表面和非折叠链表面. 晶体、熔体界面的形态以及高分子链在这两个表面附近的构象统计行为对结晶行为有着重要的影响, 然而目前这方面的研究的还不完善. Muthukumar 假设折叠面的表面能是由高分子链形成 loop 构象导致熵的变化而带来的 (如图 4 所示). 这一包含界面结构的理论能够预言片晶厚度的自发选择, 并定性上解决了这一问题^[41]. 但其计算是基于高斯链基础上的, 对于近邻折叠和折叠层较薄的非晶区显然误差太大. 以这一理论为基础, Sommer 验证了多链片晶折叠表面的表面能, 并考虑了折叠链在晶体中沿主轴方向滑移熵的贡献. 他指出伸直链晶体存在的条件是晶体内的链的数目要接近于链长的平方^[42,43]. 高分子的片晶是二维生长的结构, 其折叠表面决定片晶的热力学性质, 非折叠表面则决定了片晶的生长行为. HL 理论中生长表面被看成是无结构的, 即晶体、熔体界面的宽度为零. 而在 Strobl 的过渡态模型中, 这一界面结构对片晶的形态和稳定性起着关键作用. 早期对 Hoffman 理论的修正之一就是 Sanchez 和 DiMarzio 人为引入粗糙的生长表面^[44], 这相当于考虑了有结构的界面. Muthukumar 的连续结晶理论唯象地考虑到了这一界面结构 (过渡态如图 5 所示) 的存在对生长速率的影响^[45]. 这一理论给出了高分子链从熔体中扩散到生长表面所要克服的由构象熵变化导致的自由能位垒, 从而为长链、短链情况下的片晶

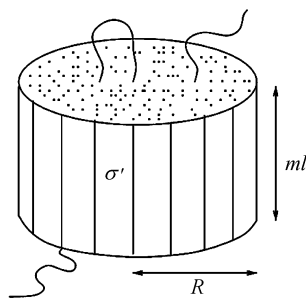


Fig. 4 Folding interface of crystal and noncrystal region model by Muthukumar (Reprinted from Ref. [41])

生长速率满足的不同规律给出了统一解释. 类比高分子共混体系相分离的成核、生长等问题的经验来看, 界面结构在成核热力学、生长动力学等性质上都起着关键的作用^[46], 这也间接地验证了 Muthukumar 理论的合理性. 遗憾的是目前还没有从微观分子链模型出发的, 能够定量描述熔体、晶体界面的密度泛函理论.

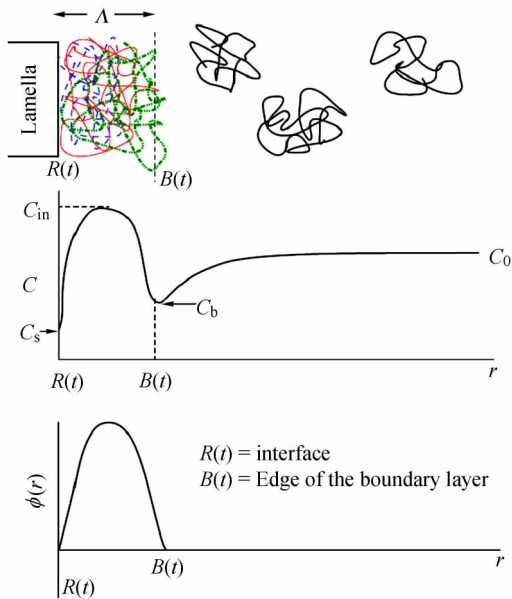


Fig. 5 Non-folding interface of crystal and noncrystal region model by Muthukumar (Reprinted with permission from Ref. [45]; Copyright [2007], AIP Publishing LLC)

现有的高分子物理理论方法(如介观上以高斯链为基础的场论方法^[47]和以液态理论为基础的 PRISM 方法^[48])还不能直接用于解决结晶问题. 在介观尺度上高分子的构象统计满足标度不变性, 有着很好的普适性. 上个世纪 de Gennes、Edwards 等先驱针对这一特性建立了介观上以高

斯链模型为基础的高分子场论模型, 并取得了巨大的成功. 在结晶问题中随着温度的降低, 高分子链的刚性不断增加, 从而高斯链模型不再适用. 因此就需要引进半刚性链模型. 其次考虑到分子链在晶体中的取向和螺旋构象, 单体的自由度数目应为 6, 即包括 3 个平动和 3 个描述取向和扭转的欧拉角. 此外, 高分子结晶是典型的多尺度问题, 如片晶厚度和晶格常数这两关键的参数就不在同一尺度上. 因此完善的结晶理论应建立在半刚性的蠕虫状链(worm-like chain)模型基础之上. 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. 比如早期 Yamakawa 发展的“篱笆墙图”方法^[49]以及后来 Kholodenko^[50]、Wang 和 Spakowitz^[51,52]对它的进一步推广. 对于半刚性高分子多链体系, 理论处理也是通过引入辅助涨落场把多链问题转化为单链问题, 自治地求解扩散方程得到链段的密度分布和取向分布. 这方面 Chen^[53]和 Tang 等^[54]都取得了重要进展. 总之, 半刚性链的理论框架已基本建立, 人们面临的是高效的数值求解技术上的困难.

3 结语

综上所述, 一方面, 从经典的 HL 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普适性结晶理论; 另一方面, 关于高分子结晶的机制的实验研究已经非常成熟. 因此, 目前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最好时机.

REFERENCES

- 1 Strobl G. The Physics of Polymers, 3rd ed. New York: Springer, 2007. 165 ~ 166
- 2 Hoffman J D, Davis G T, Lauritzen J I. Treatise on Solid State Chemistry, 1976, 3: 497 ~ 614
- 3 Cheng S Z D, Lotz B. Polymer, 2005, 46: 8662 ~ 8681
- 4 Lotz B, Cheng S Z D. Polym J, 2008, 40: 891 ~ 899
- 5 Strobl G. Rev Mod Phys, 2009, 81: 1287 ~ 1300
- 6 Muthukumar M. Lect Notes Phys, 2007, 714: 1 ~ 8
- 7 Sadler D M, Gilmer G H. Phys Rev Lett, 1986, 56: 2708 ~ 2711
- 8 Sadler D M. Nature, 1987, 326: 174 ~ 177
- 9 Kaji K, Nishida K, Kanaya T, Konishi T, Imai M. Adv Polym Sci, 2005, 191: 187 ~ 240
- 10 Baert J. van Puyvelde P. Macromol Mater Eng, 2008, 293: 255 ~ 273

- 11 Katayama K, Sen' i Gakkaishi, 1967, 23 : S300
- 12 Katayama K, Amano T, Nakamura K, Kolloid Z Z. Polym, 1968, 226 : 125 ~ 134
- 13 Heeley E L, Maidens A V, Olmsted P D, Bras W, Dolbnya I P, Fairclough J P A, Terrill N J, Ryan A J. Macromolecules, 2003, 36 : 3656 ~ 3665
- 14 Olmsted P D, Poon W, McLeish C K, Terrill N J, Ryan A J. Phy Rev Lett, 1998, 81 : 373 ~ 376
- 15 Jing A J, Taikum O, Li C Y, Harris Y W, Cheng S Z D. Polymer, 2002, 43 : 3431 ~ 3440
- 16 Li L B, de Jeu W H. Phys Rev Lett, 2004, 92 : 075506-1 ~ 3
- 17 Li L B, de Jeu W H. Adv Polym Sci, 2005, 181 : 75 ~ 120
- 18 Li L B, W H. de Jeu. Faraday Discussion, 2005, 128 : 299 ~ 319
- 19 Zhang X H, Wang Z G, Muthukumar M, Han C C. Macromol Rapid Commun, 2005, 26 : 1285 ~ 1288
- 20 Yan C, Li H H, Zhang J M, Ozaki Y, Shen D Y, Yan D D, Shi A C, Yan S K. Macromolecules, 2006, 39 : 8041 ~ 8048
- 21 Kikkawa Y, Abe H, Fujita M, Iwata T, Inoue Y, Doi Y. Macromol Chem Phys, 2003, 204 : 1822 ~ 1831
- 22 Fujita M, Takikawa Y, Sakuma H, Teramachi S, Kikkawa Y, Doi Y. Macromol Chem Phys, 2007, 208 : 1862 ~ 1870
- 23 Liu Y X, Chen E Q. Coordination Chemistry Reviews, 2010, 254 : 1011 ~ 1037
- 24 Wang Y, Chan C, Ng K, Li L. Macromolecules, 2008, 41 : 2548 ~ 2553
- 25 Zhu L, Cheng S Z D, Calhoun B H, Ge Q, Quirk R P, Thomas E L, Hsiao B S, Yeh FJ, Lotz B. J Am Chem Soc, 2000, 122 : 5957 ~ 5967
- 26 Hsiao M S, Zheng J X, Leng S, Horn R M V, Quirk R P, Thomas E L, Chen H L, Hsiao B S, Rong LX, Lotz B, Cheng S Z D. Macromolecules, 2008, 41 : 8114 ~ 8123
- 27 Sushko N, van der Schoot P, Michels M A J. J Chem Phys, 2001, 115 : 7744 ~ 7752
- 28 Sushko N, van der Schoot P, Michels M A J. Macromolecules, 2004, 37 : 662 ~ 669
- 29 Tan H G, Miao B, Yan D D. J Chem Phys, 2003, 119 : 2886 ~ 2891
- 30 Gee R H, Lacevic N, Fried L E. Nature Materials, 2006, 5 : 39 ~ 43
- 31 Hu W B, Frenkel D. Adv Polym Sci, 2005, 191 : 1 ~ 35
- 32 Hu W B, Frenkel D, Mathot V B F. J Chem Phys, 2003, 118 : 3455 ~ 3457
- 33 Hu W B, Frenkel D, Mathot V B F. Macromolecules, 2003, 36 : 8178 ~ 8183
- 34 Ma Y, Hu W B, Wang H. Phys Rev E, 2007, 76 : 031801-1 ~ 7
- 35 Zha L Y, Hu W B. J Phys Chem B, 2007, 111 : 11373 ~ 11378
- 36 Xu J J, Ma Y, Hu W B, Rehahn M, Reiter G. Nature Materials, 2009, 8 : 348 ~ 353
- 37 Hu W B, Cai T, Ma Y, Hobbs J, Reiter G. Faraday Discussions, 2009, 143 : 129 ~ 141
- 38 Ma Y, Qi B, Ren Y J, Ungar G, Hobbs J K, Hu W B. J Phys Chem B, 2009, 113 : 13485 ~ 13490
- 39 Liu C, Muthukumar M. J Chem Phys, 1998, 109 : 2536 ~ 2542
- 40 Muthukumar M, Welch P. Polymer, 2000, 41 : 8833 ~ 8837
- 41 Muthukumar M. Phil Trans R Soc Lond A, 2003, 361 : 539 ~ 556
- 42 Sommer J U. Eur Phys J E, 2006, 19 : 413 ~ 422
- 43 Sommer J U. Lect Notes Phys, 2007, 714 : 19 ~ 45
- 44 Sanchez I C, DiMarzio E A. J Chem Phys, 1971, 55 : 893 ~ 908
- 45 Kundagrami A, Muthukumar M. J Chem Phys, 2007, 126 : 144901-1 ~ 14
- 46 Zhang X H, Qi S H, Yan D D. J Chem Phys, 2012, 137 : 184903-1 ~ 8
- 47 Mueller M and Schmid F. Adv Polym Sci, 2005, 185 : 1 ~ 58
- 48 Schweizer K S, Curro J G. Adv Chem Phys, 1997, 98 : 1 ~ 142
- 49 Yamakawa H. J. J Chem Phys, 1973, 59 : 3811 ~ 3815
- 50 Kholodenko A L. J Chem Phys, 1992, 96 : 700 ~ 713
- 51 Spakowitz A J, Wang Z G. J Chem Phys, 2003, 119 : 13113 ~ 13127
- 52 Spakowitz A J. EPL, 2006, 73 : 684 ~ 690
- 53 Chen Z Y. Phys Rev Lett, 1993, 71 : 93 ~ 96
- 54 Gao J, Tang P, Yang Y. Soft Matter, 2013, 9 : 69 ~ 81

Advances in Theory of Polymer Crystallization

Xing-hua Zhang^{1*}, Da-dong Yan^{2*}

(¹ School of Science, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044)

(² Department of Physics, Beijing Normal University, Beijing 100875)

Abstract Polymer crystallization, together with glass transition and rheology, is one of the problems which have not been eventually solved in polymer science. Because the properties of polymeric materials are strongly dependent on the crystallization behavior and morphology, polymer crystallization is the most fundamental problem of polymer physics. Comparing with the crystallization of small molecules, the conformational entropy plays a critical role in polymer crystallization due to its linear structure. This leads to complex behaviors of polymer crystallization and the controversies on both the understanding of phenomena and the establishment of the polymer theory. Recently, as the accumulation of the new phenomena from the experiments and computational simulation and the advances in theoretical methods, it is the right time to reveal the nature of polymer crystallization in theory. In present review, from point view of the difference of crystallization in polymer and small molecule systems, the classic theory, new phenomena from both experiments and computational simulation of polymer crystallization and the development and difficulties of theories focusing on these new phenomena were reviewed.

Keywords Polymer, Crystallization, Theory

* Corresponding authors; Xing-hua Zhang, E-mail: zhangxh@bjtu.edu.cn

Da-dong Yan, E-mail: yandd@bnu.edu.cn