



北京大學

博士研究生学位论文

题目：高分子结晶中的路径选择与形态演化：对低分子量聚氧乙烯的一些实验和理论研究

姓名：刘一新
学号：10410899
院系：化学与分子工程学院
专业：高分子化学与物理
研究方向：高分子凝聚态物理
导师姓名：陈尔强 教授

二〇〇九年五月

摘 要

本论文从实验上和理论上系统考察了低分子量聚氧乙烯 (PEO) 结晶的路径选择和形态演化行为。低分子量 PEO 在结晶时通常生成整数次折叠链 (IF(n)) 片晶。研究内容可以分为热力学和动力学两个方面。

平衡态结构和稳定性是高分子片晶的两个重要热力学性质。基于统计热力学分析方法, 通过计算伸展链片晶 (IF(0)) 系统的正则系综配分函数从而得到其自由能, 可求得 IF(0) 片晶的平衡态结构, 它是由晶区和处于片晶上下层的无定形区组成的。无定形区的尺寸则由本体结晶自由能的损失和上下两层无定形区中的链段通过链滑移运动交换位置获得的多余熵两部分的竞争所确定。统计分析的结果预测无定形区的尺寸随着温度的升高而增大, 这可用结晶度测量实验和小角 X 射线散射 (SAXS) 实验进一步验证。

我们研究了 PEO 云母表面单层片晶的熔融行为。通过引入链折叠表面的表面自由能 (σ_e) 的温度负线性相关依赖性, 修正了 Gibbs-Thomson 方程, 由此得到的方程可以很好地描述片晶熔点和厚度的关系。另一方面我们也研究了高分子链端基对单层片晶熔点的影响。在片晶厚度和链折叠次数相同的前提下, 两个末端均为羟基的 PEO (HPEO) 的 IF(n) 片晶的熔点将低于一个末端为羟基另一末端为甲氧基的 PEO (MHPEO) 的 IF(n) 片晶的熔点, 这一熔点降低行为可归因于末端羟基与空气的强烈排斥作用。进一步地, MHPEO IF(2) 片晶的熔点随着结晶温度的升高而增大, 这是由片晶上表面末端羟基含量的减少引起的, 并且我们也给出了描述片晶熔点与结晶温度关系的经验公式。

我们详细研究了云母表面上 HPEO ($M_n=3000$ g/mol) 结晶时的相选择路径。在 IF(1)-IF(0) 转变温区内 IF(0) 片晶和 IF(1) 片晶的生长速率相近, 两者在动力学上相互竞争。我们用附有热台的 AFM 原位跟踪了这一转变温区中的动力学行为, 观察到四条结晶路径: 熔体 \rightarrow IF(0) 片晶 (S0); 熔体 \rightarrow IF(1) 片晶 (S1); IF(1) 片晶 \rightarrow IF(0) 片晶转变 (S10); 后两条路径的组合过程 (S2)。这四条结晶路径均与经典成核理论的预测相符。然而, 当过冷度超过某个临界值 (相应的结晶温度称为分叉点) 时 S0 过程不能在 S1 过程之前发生这个事实只能通过引入 Gránásy-Oxtoby 成核理

论来解释。在正空间中，这种在亚稳定相（IF(1)片晶）中成核生长稳定相（IF(0)片晶）的动力学过程（S10）很难在其它体系中观察到。因此，我们的体系为以高分辨和足够的时间分辨率研究这一类相转变过程提供了一个独特的对象。

我们也用 AFM 原位跟踪了 HPEO IF(1)单层片晶在不同退火温度下的增厚行为并且记录其一系列形貌演化图。实验发现经过一段诱导期后，IF(0)片晶通过在 IF(1)片晶中产生增厚粒子而形成。增厚粒子数目随着时间逐渐增加的同时，增厚粒子的厚度随着时间呈 S 形增长而其侧向尺寸呈线性增长。这一现象表明片晶增厚符合成核与生长机理。用基于相场理论的计算机模拟方法可重复这一实验现象。结合实验观察和模拟结果可以得到以下结论：高分子链在晶格内的纵向链滑移提供增厚的方式，而 σ_e 主导了增厚位垒。如果考虑 σ_e 随温度上升而下降（这被大多数文献所忽略），增厚速率将随着温度升高而增大。

关键词：聚氧乙烯 AFM 亚稳态 结晶 增厚

Abstract

The phase selection pathways and morphological evolution in crystallization of several low molecular weight poly(ethylene oxide) (PEO) fractions, which form integral folded chain [IF(n)] crystals, were studied experimentally and theoretically. Our work can be divided into two subcategories of thermodynamics and kinetics.

The equilibrium structures and the stability are two important thermodynamic properties of polymer lamellar crystals. After calculating the canonical-ensemble partition function thus the free energy of an extended chain [IF(0)] crystal system on the basis of statistical thermodynamic analysis, we can show that the equilibrium structure of the IF(0) lamellar crystal, which always consists of a crystalline core and two amorphous layers, is governed by competition between the loss of the bulk free energy of crystallization, and the gain of the entropic free energy via exchanging segments between the two amorphous layers via sliding diffusion. We predict that the thickness of amorphous layers increase with increasing temperature, which is further confirmed by crystallinity measurements and small angle X-ray scattering (SAXS) experiments.

We studied the melting behavior of PEO monolayer crystals on mica surfaces. Taking account of the linear decrease of fold surface free energy (σ_e) with temperature, we have shown that the relations between melting points and thickness and/or fold number can be described rather well by our modified Gibbs-Thomson equation. The end group effect of the monolayers on mica surfaces was analyzed. The lower melting points of IF(n) crystals of PEO with two hydroxyl end groups (HPEO) compared to those of IF(n) crystals of PEO with one hydroxyl end group and one methoxyl group (MHPEO) with same thickness and fold number can be ascribed to the strong repulsive interaction between hydroxyl end groups and air. The melting point of MHPEO IF(2) monolayers increase with crystallization temperature is attributed to the decrease of the number of hydroxyl end groups on the top surface, which can be described by a proposed phenomenological law.

The phase selection pathways in crystallization of HPEO ($M_n = 3000$ g/mol) monolayer on mica surfaces was intensively investigated. We focused on a temperature region where the crystallization kinetics of IF(0) and IF(1) crystals are expected to compete with each other. The crystallization kinetics was in situ monitored by atomic force microscope (AFM) coupled with a hot stage. Four pathways are identified: melt \rightarrow IF(0) crystals (S0), melt \rightarrow IF(1) crystals (S1), IF(1) crystals \rightarrow IF(0) crystals (S10), and the composite fluctuation of the latter two (S2). This observation agrees with classical nucleation theory. However, the fact that S0 cannot occur before S1 when the undercooling exceeds some critical value (the corresponding crystallization temperature is called bifurcation point) can only be understood by introducing the Gránásy-Oxtoby nucleation theory. The real space observation of the nucleation of stable phase (IF(0) crystals) within a metastable phase (IF(1) crystals) (i.e. pathway S10) can be hardly obtained in other systems. Therefore, our system provides a unique opportunity to study this phase transition kinetics with high spatial and sufficient time resolution.

The thickening behavior of IF(1) monolayer crystals subjected to different annealing temperatures was also in situ followed by AFM and the morphological evolution was recorded sequentially. IF(0) crystals form via creating thickening domains within the IF(1) mother phase with an induction period. While the number of thickening domains increases with time, the thickness behaves a sigmoidal increase and lateral size increases linearly. This phenomenon highly indicates that lamellar thickening follows a nucleation and growth mechanism, which has been actually reproduced by our phase field simulation. Combining the experimental and simulation results, we can conclude that while the longitudinal sliding diffusion within the crystalline lattice provides the manner of thickening, the fold surface free energy (σ_e) dominates the thickening barrier. As σ_e reduces with temperature (an effect has been neglected in most literatures), the thickening rate will increase.

Keywords: poly(ethylene oxide), AFM, metastable state, crystallization, thickening

目录

摘 要	I
Abstract.....	III
目录	V
第一章 文献综述.....	1
1.1 引言	1
1.2 高分子片晶的结构	2
1.2.1 高分子结晶的结构模型.....	2
1.2.2 高分子片晶的厚度.....	5
1.2.3 高分子片晶的侧向习性.....	6
1.2.4 PEO 片晶的结构	7
1.3 高分子片晶的热稳定性	10
1.3.1 高分子片晶的平衡熔点的测量方法.....	11
1.3.2 低分子量 PEO 片晶的熔点与厚度关系	14
1.4 高分子片晶的形成及其厚度选择	16
1.4.1 高分子结晶的初次成核过程.....	19
1.4.2 高分子结晶的生长过程.....	24
1.4.3 IF(1)片晶和 IF(0)片晶形成过程的竞争动力学	27
1.5 高分子片晶的重组过程	32
1.5.1 高分子片晶增厚行为.....	33
1.5.2 高分子片晶增厚机理.....	35
1.6 课题的提出	38
参考文献	40
第二章 样品与实验方法.....	59
2.1 引言	59
2.2 样品介绍及制备	59

2.2.1	PEO 样品	59
2.2.2	样品制备	61
2.3	试剂与溶剂	61
2.4	主要实验仪器和测试条件	61
2.4.1	原子力显微镜 (AFM)	61
2.4.2	小角 X 射线散射仪 (SAXS)	65
2.4.3	其它实验仪器和测试条件	67
	参考文献	68
第三章	高分子伸展链片晶的平衡态结构	71
3.1	引言	71
3.2	片晶平衡态结构的统计热力学分析	72
3.2.1	粗粒化模型	72
3.2.2	片晶自由能	73
3.2.3	片晶平衡状态下晶区和无定形区厚度	75
3.3	片晶平衡态结构的实验研究	78
3.3.1	层状系统散射曲线的解析方法	78
3.3.2	HPEO 伸展链片晶变温散射实验	81
3.4	结论	85
	参考文献	85
第四章	高分子结晶过程的路径选择	89
4.1	引言	89
4.2	PEO 在 $T_m(1)$ 附近的结晶行为	90
4.3	Gránásy-Oxtoby 成核理论与结晶路径	99
4.4	相转变动力学	103
4.4.1	图像分析技术简介	104
4.4.2	体积转化速率	107
4.4.3	线生长速率	108

4.4.4	等温结晶过程中的 IF(1)→IF(0)转化动力学	111
4.5	结论	122
	参考文献	123
第五章	高分子片晶重组过程的实验观察	127
5.1	引言	127
5.2	片晶增厚过程	129
5.2.1	IF(1)片晶熔点	129
5.2.2	片晶增厚过程中的形貌演化.....	130
5.3	片晶表面粗糙度	133
5.3.1	AFM 垂直分辨率.....	134
5.3.2	AFM 探针作用力对表面粗糙度测量的影响.....	135
5.3.3	单层片晶初始表面粗糙度.....	137
5.3.4	等温退火过程中单层片晶表面粗糙度.....	138
5.3.5	表面粗糙度对片晶增厚的影响.....	140
5.4	片晶增厚中的成核动力学	142
5.5	增厚粒子的生长动力学	145
5.5.1	增厚粒子厚度的生长动力学.....	148
5.5.2	增厚粒子侧向尺寸的生长动力学.....	153
5.6	结论	154
	参考文献	155
第六章	高分子片晶重组过程的计算机模拟研究	159
6.1	引言	159
6.2	片晶的粗粒化模型	160
6.2.1	序参量.....	162
6.2.2	构造自由能泛函.....	164
6.3	相场理论在片晶增厚中的应用	171
6.3.1	相场方程.....	171

6.3.2	描述片晶增厚过程的相场方程.....	171
6.4	计算机模拟片晶增厚过程.....	174
6.4.1	相场方程的离散化.....	174
6.4.2	参数选择.....	176
6.4.3	成核速率.....	176
6.4.4	增厚粒子生长动力学.....	183
6.4.5	成核位垒.....	185
6.5	结论.....	191
	参考文献.....	192
	第七章 高分子片晶在表面上的热稳定性	197
7.1	引言.....	197
7.2	一维受限条件下的片晶熔点.....	198
7.2.1	云母表面上片晶熔点与厚度关系.....	199
7.2.2	表面 Gibbs-Thomson 方程的推导.....	201
7.2.3	表面自由能的温度依赖性.....	203
7.3	高分子链端基对片晶熔点的影响.....	208
7.3.1	MHPEO 片晶在云母表面上的熔点.....	208
7.3.2	MHPEO IF(1)片晶熔点的结晶温度依赖性.....	210
7.4	结论.....	213
	参考文献.....	213
	附录 攻读博士学位期间论文发表情况.....	217
	致 谢.....	219
	北京大学学位论文原创性声明和使用授权说明.....	221

第一章 文献综述

1.1 引言

高分子结晶在分子物理领域的研究中一直是一个备受关注并且被广泛探讨的课题^[1-7]。高分子结晶过程的分子机理、结晶热力学、结晶动力学等构成了分子物理的重要内容，认识高分子结晶的成核与生长使有效地控制高分子晶体的结构和形态成为可能，进而为改善高分子材料的物理性能（强度、韧性、弹性和透明度等）提供了依据。聚乙烯（PE），工业中应用最为广泛的一类高分子，即是一种结晶性高分子。可见，研究高分子结晶问题无论在理论上还是在应用上都具有极为重要的意义。

然而，从上世纪 20 年代开始用 X 射线衍射技术研究天然高分子纤维的结晶结构到缨状胶束模型的提出^[8]，再从 50 年代中后期发现高分子单晶^[9, 10]并提出折叠链片晶模型^[11]到结晶动力学理论的发展和广泛应用，虽然对高分子结晶的研究经历了将近一个世纪，但是目前人们对于其背后的基本过程的认识仍然是相当初步的^[3]。高分子结晶是一个将无规线团转变为具有完美有序结构的晶体的过程。作为结晶基本单元的重复单元由于受彼此之间共价键联的影响，其排入晶格的方式与小分子截然不同。因此高分子结晶行为及其所得的晶体形态远比小分子复杂，有些现象甚至为高分子所特有。

由高分子长链性质导致的结晶行为复杂性一般表现在两个方面。一方面是晶体形态的多样性和多层次性。根据结晶初始状态和结晶条件的不同，高分子可以生成单层片晶（lamella）、多层片晶（multilayer crystal）、树枝晶（dendrite）、串晶（shish-kebab crystal）、纤维晶（fibrous crystal）、等轴晶（isometric crystal）和球晶（spherulite）等不同形态的晶体^[7]。它们的尺寸可从纳米级到毫米级不等。其中单层片晶处于这些多层次形态结构的最底层，是构成其它高级形态结构的基本单元。高分子结晶行为复杂性表现在另一方面是所得晶体的亚稳定性。通常情况下，作为基本结构单元的单层片晶的厚度远小于分子的轮廓长度（contour length），分子链只能通过折叠的方式重新回到片晶中。这种折叠链片晶结构与完

美晶体相比能量相对较高，因此它必然是一种亚稳态结构^[12]。对亚稳态的研究是相当困难的。首先亚稳态的形成依赖于特定的动力学途径，通过不同动力学途径到达的亚稳态结构和性质很可能不同。这就要求研究时必须精确控制所有实验条件。其次，在一定条件生成的亚稳态结构总是倾向于向更稳定的结构转变。如果要研究亚稳态结构的热力学性质，必须保证其在热力学处理过程中不发生任何转变。

本论文的工作主要针对上述的高分子结晶复杂性的第二方面展开研究。在这一章中我们将介绍高分子结晶中单层片晶这种亚稳态的结构、稳定性、形成过程以及转变过程等的研究背景。为了不失一般性和普适性，我们所讨论的高分子体系限于由重复单元共价连接而成、柔性并且是非化学特异性的长链高分子，最典型的例子是 PE、聚氧乙烯（PEO）和它们的低分子量类似物等。

1.2 高分子片晶的结构

高分子片晶区别于小分子晶体一个很重要的特点是其结晶度不可能达到 100%。这也就是说高分子片晶不仅包含完全有序的晶区，还应该包含处于无定形态的非结晶部分。在此基础上建立的各种片晶模型，区别仅在于高分子链在晶区和无定形区中的分布方式，而它们最基本的特征是一致的，即均包含晶区和无定形区两部分，因此可以把它们统称为两相模型。

1.2.1 高分子结晶的结构模型^[13-16]

随着实验技术的进步和新的实验事实的出现，人们提出了各种高分子结晶的结构模型用以解释观察到的各种实验现象，进而探讨高分子结晶的结构与性能的关系。高分子结晶的结构模型是指从分子层面上指明晶区和无定形区中分子链的空间分布情况。由于高分子结晶本身的复杂性，很难提出一个普遍适用的结构模型。现存的各种结构模型均是依赖于高分子结晶中某一方面的实验证据而提出，或多或少存在一定的片面性。目前，各种不同观点之间的争论仍在进行^[15, 17, 18]。以下我们就其中最主要的几个结构模型进行简要介绍。

缨状胶束模型于 20 世纪 30 年代基于 X 射线对多种结晶性高分子的研究结果提出^[16]。该模型认为结晶高分子中，晶区和非晶区互相穿插，同时存在，在晶区中，分子链互相平行排列成规整的晶体结构，但晶区尺寸很小（约为几十纳米），一根分子链可以同时穿过几个晶区和非晶区，晶区和晶区之间通常是无规取向的；而在非晶区中，分子链的状态与熔体中一致（见图 1.1a）。这个模型能解释很多实验现象。例如结晶高分子的宏观密度比按晶胞推算的密度小，是由于晶区和非晶区的共存；聚合物拉伸后，X 射线衍射图上出现分裂的圆弧形斑点，是由于晶区在拉伸时出现择优取向；结晶高分子熔融时熔程较宽，是由于晶区大小存在分布，等等。因此缨状胶束模型在当时被广泛接受。

直到上世纪 50 年代，电子显微镜（TEM）这一实验技术被用来研究高分子的凝聚态结构，人们第一次清晰地看到了精心培养的高分子单晶的异常规整的外形，由此人们开始质疑缨状胶束模型。1957 年 Keller^[11] 从二甲苯的稀溶液中得到侧向尺寸大于 50 μm ，厚度仅为 10 nm 左右的菱形片状 PE 单晶。他根据以上实验事实再加上电子衍射结果提出了著名的折叠链模型（见图 1.1b）。折叠链模型认为高分子链通过邻位折叠的方式排入晶体部分（高分子链中每段结晶部分称为晶杆（stem）），而连接每个晶杆的链折叠部分仅含少数几个重复单元，它们构成了片晶的上下表面。折叠链模型的提出直接导致了高分子动力学结晶理论的兴起和发展，并最终成为目前最为流行的高分子结晶理论。

但是，还有很多实验是用上述折叠链模型很难解释的。例如电镜、核磁和其它实验研究发现，即使在聚合物单晶中，仍然存在着晶体缺陷，特别是有些单晶表面结构非常松散，使单晶密度远小于理想晶体的密度值。这说明即使是单晶，其表面层在一定程度上也是无序的，分子链不可能像折叠链模型描述的那样规整地折叠。因此，Fischer 在原来的折叠链模型基础上提出了松散折叠链模型，认为在 高分子结晶时，仍以折叠的分子链为基本结构单元，只是折叠处可能是一个环圈（loop），松散且不规整，但分子链的相连晶杆仍然是相邻排列的。

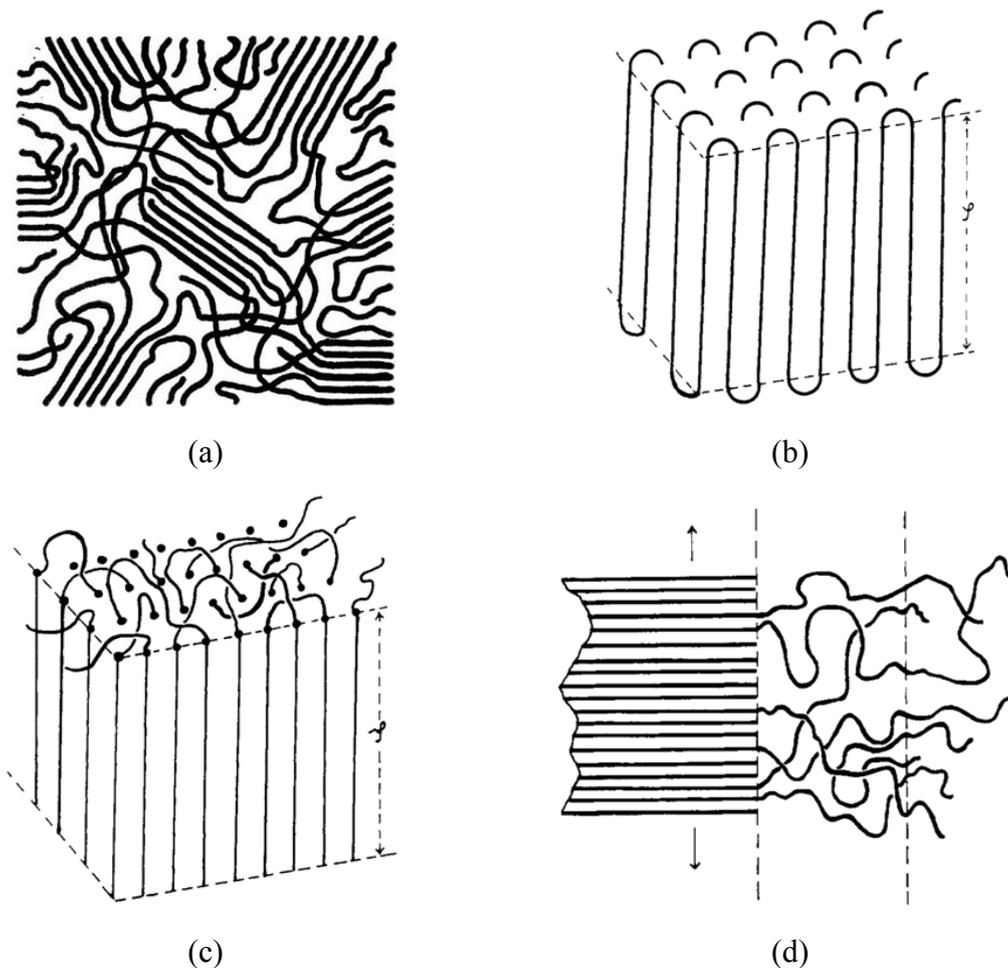


图 1.1 高分子片晶的各种结构模型。(a) 缨状胶束模型^[16]，(b) 近邻规整折叠链模型^[19]，(c) 插线板模型^[19]，(d) 片晶之间的过渡层示意图^[19]。

Flory 从他的高分子无规线团的概念出发，认为高分子结晶时，分子链作近邻规整折叠的可能性很小。由于熔体中无规线团松弛时间太长，结晶时分子链根本来不及规整地折叠，而只能一边对局部链段作必要的调整一边排入晶格，即分子链是完全无规进入片晶中的（见图 1.1c）。因此在片晶中，相邻排列的两段分子链并不像折叠链模型那样属于同一根高分子链，而很可能是属于两根不同的分子链。在多层片晶中，一根分子链可以从一个片晶通过非晶区进入到另一个片晶中去；如果它再回到原先的片晶，也很可能不是在邻接的位置进入。此模型通常被称为插线板模型。Flory 等^[20, 21] 进一步通过格子理论计算得出在多层片晶中，晶区和非晶区之间并没有一个明确的分界线，在它们之间存在一个过渡层（见图

1.1d)。这个过渡层的有序度介于晶区和非晶区之间。插线板模型也得到大量实验事实特别是中子小角散射实验的支持。过渡层最近也被 Ivanov 等人^[17] 用 TEM 观察聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 片晶形貌而证实。

以上各种片晶模型各有所长, 它们强调了高分子结晶的不同侧面。折叠链片晶模型适合于描述高分子链较柔性、较规整, 因此结晶度也较高的单晶结构; 而插线板模型则似乎更适合于描述熔体结晶形成的多层片晶。一种折衷的看法, 即认为片晶中既有邻近规整折叠又有非邻近折叠, 可能可以比较真实地反映片晶中分子链排列的特征。在以后的讨论中, 如无特殊说明, 片晶均以折叠链模型描述。

1.2.2 高分子片晶的厚度^[18]

高分子片晶的两个主要特征是很小的厚度和侧向习性 (lateral habit), 其中厚度问题又尤为重要, 因为它直接与晶杆长度相关, 表征了高分子链在片晶中的折叠状态。晶杆长度作为一个分子尺度上的物理量与高分子结晶过程密切相关, 预测晶杆长度是高分子结晶理论的最基本内容。在小分子晶体中, 分子尺度上的结构与宏观晶体形态是两个独立内容, 需要分别研究; 而在高分子片晶中, 却由晶杆长度这一独特物理量将这两者紧密联系在一起。通过测量片晶的厚度可以获得片晶在结晶过程中的分子尺度上的结构信息, 对于研究高分子结晶过程具有极为重要的意义。

高分子片晶厚度(包括了晶区和非晶区的厚度)的常用测量方法可分为四大类: 实空间测量、倒易空间测量、光谱法和热力学测量。实空间测量方法根据实验手段不同又可分为 TEM 法和原子力显微镜 (AFM) 法等。早期人们通过测量 TEM 图像中片晶的投影长度^[11]或者通过 TEM 切片的方法^[7]测量片晶的厚度。近年来, AFM 以极高的测量精度 (约为 0.1nm) 成为测量片晶厚度的有力工具^[22-26], 它甚至能够原位跟踪片晶厚度的演化过程^[3, 27-29]。

倒易空间测量方法主要测量手段是小角 X 射线散射 (SAXS)。通过布拉格方程可将 SAXS 散射峰位置倒算回片晶层状系统的长周期。早期的研究将此长周期作为片晶厚度^[30-32], 但它实际上是晶区厚度 (即晶杆长度) 和片晶之间的无定形

区厚度的和。Strobl 等人^[30, 33-36] 从上世纪 70 年代开始发展了一维相关函数方法 (one-dimensional correlation function method) 用于分离长周期中的晶区厚度和无定形区厚度, 并以此研究所谓的高分子片晶的表面熔融^[37]。最近, Albrecht 和 Strobl^[38-40] 还将 Ruland^[41, 42] 发展的界面分布函数 (interface distribution function) 方法引入到片晶层状系统的解析中, 这种方法克服了一维相关函数方法要求额外测量结晶度的缺点, 但是对于 SAXS 散射曲线的处理要求也更严格。

光谱法主要是指拉曼纵向声模法 (LAM), 这个方法只在 PE^[43, 44] 和 PEO^[45, 46] 等少数几个高分子体系得到了应用。LAM 法通过测得片晶中晶杆的纵向声振动频率, 利用合适的转化方程将频率换算为长度即得片晶厚度。此方法测得片晶厚度通常比 SAXS 方法小, 因为它测得的实际是在晶区中的晶杆长度, 而 SAXS 测得的长周期总是包含无定形部分的厚度。但是当分子链轴倾斜于片晶表面时, LAM 法测得的片晶厚度可以大于 SAXS 方法测得的值^[47]。

热力学法是测量片晶厚度的一种间接方法。它的理论基础是高分子片晶厚度与熔点满足 Gibbs-Thomson 方程^[48]。通过 DSC 测得相应片晶的熔点, 再加上已知的熔融焓和表面自由能, 即可利用 Gibbs-Thomson 方程求出片晶的厚度。Gibbs-Thomson 方程是讨论片晶厚度与稳定性的重要关系式, 我们将在 1.3 节深入讨论。

以上四种方法各有利弊, 实空间法受到观察范围的影响只能统计单个或若干个片晶的厚度, 样品制备过程通常也较复杂; SAXS 方法对数据处理要求较高, 所测厚度是大量片晶厚度的平均值, 具有统计意义但同时又不能区分单个片晶的厚度; LAM 方法能准确测得晶杆长度, 但适用范围较小; 热力学法依赖于相关热力学参数的可靠性, 是一种间接测量的方法。因此在实际应用中, 往往结合实空间法和 SAXS 法, 各取所长, 以期全面反映体系中片晶厚度这一重要物理量。

1.2.3 高分子片晶的侧向习性

高分子片晶的侧向习性是研究高分子片晶的另一重要方面, 它主要包括片晶表面链折叠的结构, 片晶表面链折叠的排列方式和片晶形态等。

正如 1.2.1 节所述, 至今人们仍未对片晶表面链折叠的结构达成共识。折叠链模型认为链折叠为紧密折叠 (tight fold), 插线板模型认为分子链只是无规的穿插在同一个片晶或相邻片晶中。支持前者最直接的证据来源于高分子单晶具有规整的 facet 晶面 (可定出晶面指数), 并且这种单晶的厚度非常均一, 表明晶体表面不太可能存在大量的无定形链段^[18]。而支持后者的证据主要来源于散射实验以及高分子结晶的某些宏观性质, 比如结晶度、密度和力学性能等^[49]。虽然目前难以认定这两种模型的任何一种, 但是它们均肯定在片晶表面存在无定形链段, 只是它们的结构和含量多少存在差别, 因此两者均可用两相模型来概括。虽然片晶表面结构非常重要, 但在实际应用中, 可以采用表面自由能这一宏观物理量来描述它而忽略其具体的结构细节。

事实上, 片晶表面链折叠的排列方式主要是对折叠链模型而言的, 因为对于插线板模型而言不存在清晰的链折叠概念。按照折叠链模型, 分子链在单晶生长面上规则折叠的一个重要结果是晶体将被分成若干扇区, 这种扇形化作用是高分子单晶独有的特征。在聚合物单晶的不同扇区中链折叠的方向是不同的。反过来, 在单晶中发现扇区也强有力地证明了折叠链模型的正确性^[18]。高分子单晶的扇形化现在已经为人们所熟知, 并在多种高分子体系中被发现和认定^[7, 50-53]。

具有规则晶面的高分子单晶形态与小分子的单晶一样, 它反映了晶格结构的对称性, 单晶的平衡形态可以用 Wulff 法构造出来^[54]。当然, 改变结晶条件, 单晶形态也会发生变化, 也许会生长出非密排的晶面, 或者发展为针状, 甚至生成树枝状等更为复杂的形态。这一系列的形态演化过程与小分子结晶的情况是一致的。然而, 在单晶片晶形态中, 单晶晶面发生弯曲形成曲线轮廓或圆形的晶体或许更值得关注, 因为可以通过研究这种片晶来区分不同的高分子结晶理论^[18, 55]。

1.2.4 PEO 片晶的结构

PEO 是主链具有 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 重复单元的线性高分子, 化学结构简单、规整, 并具有较高的柔顺性, 因此是除 PE、长链烷烃之外研究高分子结晶最重要的模型分子。

PEO 可形成具有三斜和单斜两种晶胞结构的晶体, 其中前者只存在于外部力场作用下^[56, 57]。因此在通常条件下观察到的 PEO 晶体均为单斜结构, 其晶胞参数为: $a=0.805\text{ nm}$, $b=1.304\text{ nm}$, $c=1.948\text{ nm}$, $\beta=125.4^\circ$, 对应的空间群为 $(P2_1/a-C_{2h})$ ^[56, 58]。PEO 分子链在晶体中以 7_2 螺旋构象排列, 结合晶胞参数可知每个重复单元在晶体中沿 c 轴方向的投影长度 c_0 为 0.2783 nm 。

PEO 结晶的最基本形态也是片晶, 其中 c 轴即分子链轴与片晶表面垂直。如果已知片晶厚度 l , 结合 c_0 即可求出每个晶杆所含的单体单元数 $L=l/c_0$, 这相当于给出了片晶在这一维度分子尺度上的信息。对于低分子量 PEO, Arlie 等人^[59] 通过 SAXS 研究首次发现 PEO 片晶厚度随着过冷度降低呈现阶梯式增大, 并且厚度总是伸展链片晶厚度的整数分之一。他们认为在这种 PEO 片晶中, PEO 分子链端基被排除到晶区之外而位于片晶的表面 (见图 1.2), 形成了所谓的整数次折叠链片晶 (IF(n)) 片晶, n 表示分子链在片晶中的折叠次数)。随后, 正是利用低分子量 PEO 片晶这一性质, Kovacs 等人运用偏光显微镜对 PEO IF(n) 片晶的形态学、生长动力学和稳定性进行了系统深入的研究, 在本论文后面的内容里我们还将多次引述其研究结果。

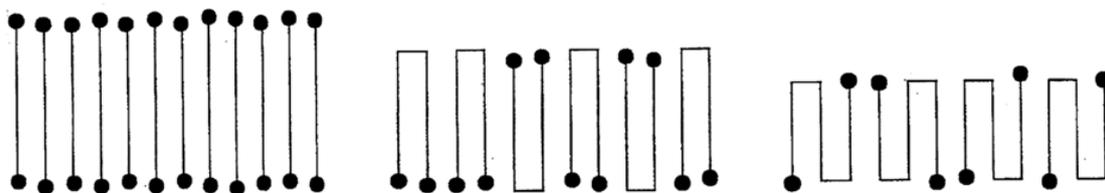


图 1.2 低分子量 PEO 整数次折叠链片晶的示意图^[60]。从左至右分别为伸展链片晶 IF(0)(厚度为 l_0), 一次折叠链片晶 IF(1) (厚度为 $l_0/2$) 和二次折叠链片晶 IF(2) (厚度为 $l_0/3$)。

关于 PEO 片晶中分子链以及链折叠的排列方式, 早在 1977 年 Kovacs 等人^[61] 就提出了如图 1.3a 所示的分子模型。在这个模型中, 分子链沿着最有利的 $\{120\}$ 面折叠。最近, Motomatsu 等人^[62] 用高分辨率 AFM 得到了 PEO 片晶表面形貌图 (见图 1.3b), 图中亮区表示链折叠, 具有类似晶胞结构的规则排列图案。若将图像

进行傅里叶变换，可得链折叠之间的距离约为 0.65 nm，这与据晶胞结构计算得到的 0.46 nm 非常接近。这表明 PEO 单晶符合邻位规整折叠链模型。

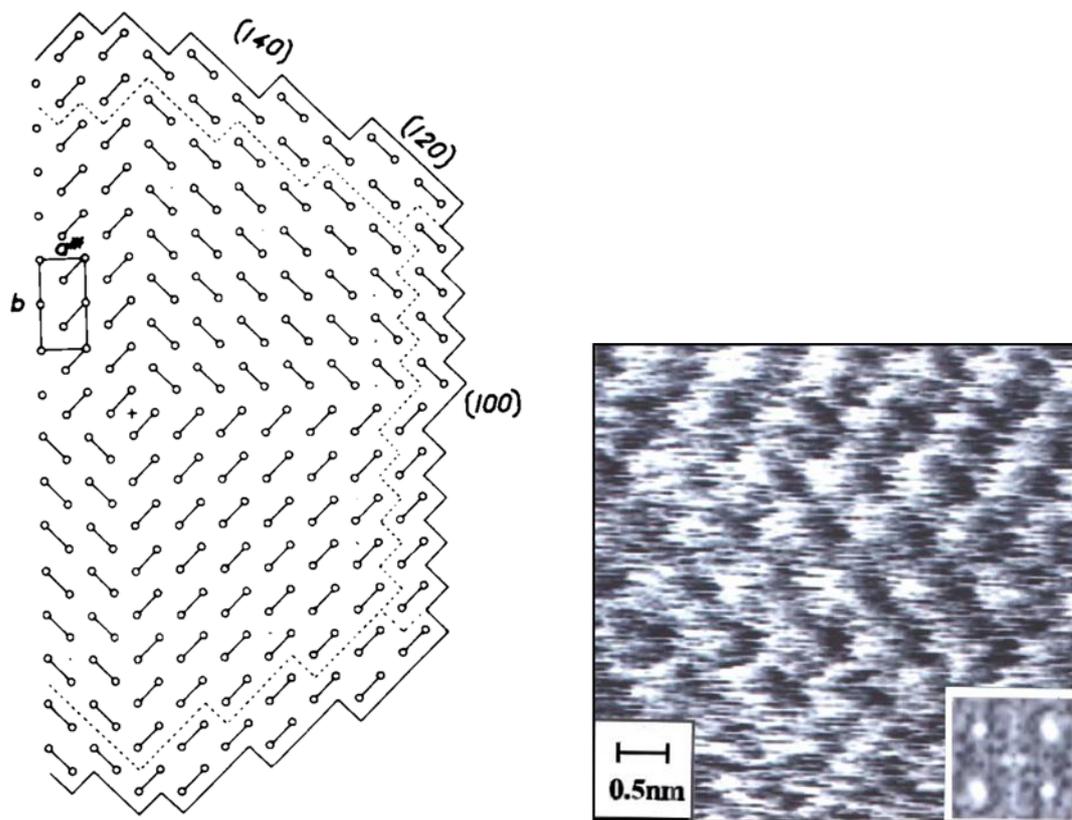


图 1.3 (a) PEO 片晶中分子链排列的分子模型示意图^[61]。其中连接两小圆圈的线段表示链折叠，它沿 $\{120\}$ 面排列。(b) AFM 扫描 PEO 片晶表面所得的高度图^[62]。右下角为原高度图经过傅里叶变换后得到的图。

在 Kovacs 等人的模型中（见图 1.3），PEO 单晶的生长面为四个 $\{140\}$ 面和两个 $\{100\}$ 面，因而晶体形状为六方形。然而， $\{140\}$ 并非晶体的密排面，这引起了人们的注意^[58]。不久前，Shcherbina 和 Ungar^[55]运用 Frank-Seto 模型计算证明 PEO 单晶的生长面实际为四个 $\{120\}$ 和两个 $\{100\}$ 面。

Cheng 等^[58]研究了低分子量 PEO 熔体结晶形成的单晶形貌和结晶温度之间的关系。如图 1.4 所示，PEO 结晶时，随着结晶温度升高，单晶形貌从六方形变化到类似圆形再重新回到六方形。单晶生长的各向异性可用垂直方向（ b 轴）和水平方

向 (a^* 轴) 上的单晶尺寸的比值 r 来表征。 r 从 47 °C 时的 1 (各向同性值) 逐渐升至 50.2 °C 时的 1.28, 表明单晶沿 b 轴的生长快于 a^* 轴。在 51.2 °C 结晶时, r 又迅速降为各向同性值, 然后继续降低直至到 55.2 °C 时的 0.8。 r 值从大于 1 降低到小于 1 表明(120)面和(100)面的生长速率发生了反转。因此可以认为不同的单晶生长面具有各自特定的成核位垒。以上 r 值变化表明与(120)面和(100)面相关的成核位垒具有不同的过冷度依赖性^[12]。

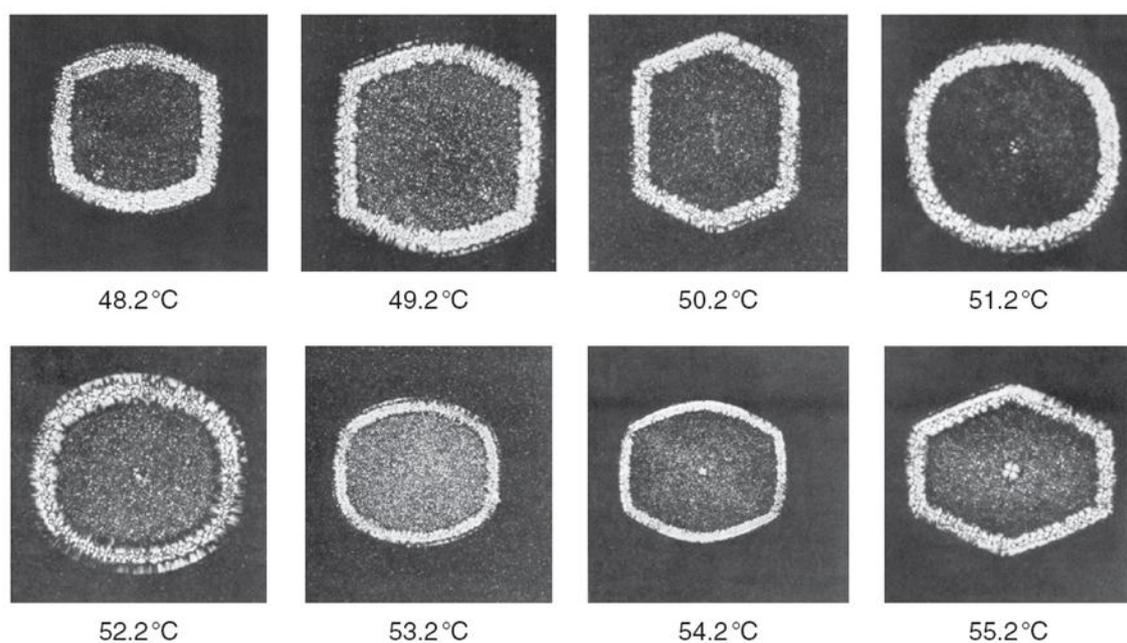


图 1.4 偏光显微镜下观察到的一系列 PEO ($M_n=3000$ g/mol) 单晶形貌图^[12, 58]。单晶由熔体在不同温度结晶得到, 大小在 100 μm 左右。

1.3 高分子片晶的热稳定性

晶体热稳定性由熔点来表征。在熔点以上, 熔体自由能低于晶体, 晶体发生熔融; 在熔点以下, 熔体自由能高于晶体, 过冷的熔体开始结晶生成晶体; 而在熔点时, 熔体和晶体两相平衡, 熔融速率与结晶速率相同。结晶和熔融均是一级相转变过程。热力学上定义的熔点不考虑晶体尺寸的影响, 即认为晶体尺寸无限大。然而当晶体尺寸小到一定程度后, 晶体的表面开始发挥作用, 额外的表面自由能

使晶体熔点降低，表明晶体的稳定性降低。早在 150 年前，人们已经发现这种熔点与尺寸的关系满足 Gibbs-Thomson 方程^[12]。

在 高分子 结晶中，高分子片晶的厚度通常在 5 到 50 nm 之间，因此熔点的尺寸效应总是存在。Hoffman 和 Weeks^[48] 首次将 Gibbs-Thomson 引入到高分子结晶中用以描述熔点与片晶厚度的关系，因此在高分子结晶领域这个关系式又常被称为 Hoffman-Weeks 方程（注意与 Hoffman-Weeks 外推法区别，见下文）。高分子片晶满足的 Gibbs-Thomson 方程一般写为

$$T_m = T_m^0 \left(1 - \frac{2\sigma_e}{l\Delta h_f}\right) \quad (1.1)$$

其中 T_m 表示厚度为 l 的片晶的熔点； T_m^0 为无限厚片晶的平衡熔点； Δh_f 为平衡熔融焓； σ_e 为片晶（链折叠）表面的表面自由能。推导(1.1)式有多种方法^[12, 48, 63]，在此我们不做详细介绍，仅推荐 Cheng^[12] 整理的 Wunderlich^[5] 的热力学方法，该方法同时考虑了片晶厚度变化的影响。注意(1.1)式隐含了片晶在其余两个维度上无限大的假设。另外，当高分子的分子量不太大时，实验发现不同分子量同一厚度的晶体对应的熔点不同^[19, 64, 65]，因此(1.1)式不能直接使用。

从热力学上看，厚度为 l 的高分子片晶的单位重复单元的能量要高于无限厚片晶的能量，因此它是一种亚稳态结构，Cheng 和 Keller^[66] 又将这种类型的亚稳态称为“环境亚稳态”。沿着亚稳态的概念，如果用片晶厚度代表体系的亚稳定度（metastability），那么可认为每一种厚度的片晶对应一个“亚稳定相”（polymorph）^[66]。

1.3.1 高分子片晶的平衡熔点的测量方法

高分子晶体的平衡熔点 T_m^0 是一个非常重要的物理量，它与结晶温度的差即是过冷度，而过冷度则决定了高分子结晶过程的驱动力。根据定义， T_m^0 是无限厚片晶的熔点，无法通过实验直接测得而只能用外推的方法得到。目前已经发展出四种外推方法：Gibbs-Thomson 外推法^[5, 63, 67-69]；Flory-Vrij 外推法^[19, 70, 71]；Hoffman-Weeks 外推法^[48, 72, 73]；Marand 拟合法^[74, 75]。下面分别介绍这四种方法。

Gibbs-Thomson 外推法的基本依据是(1.1)式给出的 Gibbs-Thomson 方程。高分子片晶的熔点 T_m 可通过 DSC 或形貌学等方法测得；厚度 l 的测量方法可参见 1.2.2 节。以熔点对厚度的倒数作图可得一直线（见图 1.5），通过外推到厚度的倒数等于 0（对应的厚度为无限大）所对应的纵坐标值即为平衡熔点。Gibbs-Thomson 外推法因其直观简便而被广泛采用，但必须注意它的有效性目前仍存争议^[76]。在实际运用时必须满足以下两个条件：片晶在侧向尺寸足够大；厚度必须在正好熔融前测定或在测量熔点过程中保持片晶厚度不变，以尽可能避免片晶熔融-再结晶，增厚等的影响。

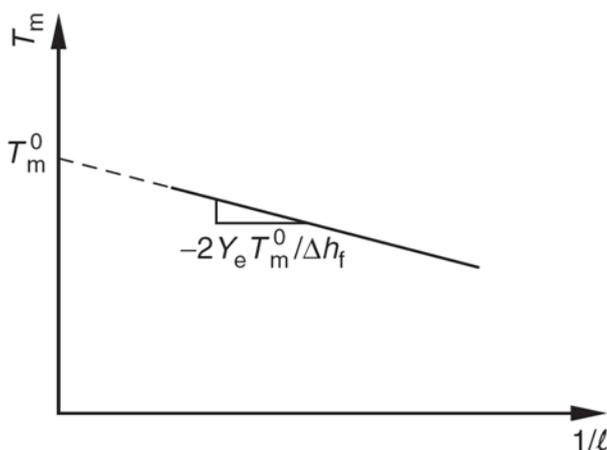


图 1.5 Gibbs-Thomson 外推法求平衡熔点 T_m^0 示意图^[12]。熔点直线在纵轴上的截距为 T_m^0 ，斜率为 $-2\sigma_e T_m^0 / \Delta h_f$ 。

Flory-Vrij 外推法是由 Flory 和 Vrij^[77] 为了从一系列直链烷烃 C_nH_{2n+2} ($n < 100$) 的熔点数据外推求平衡熔点而提出的。他们在计算直链烷烃片晶的自由能时除了考虑结晶自由能和表面自由能外，还引入了直链烷烃链端基在片晶表面配对所产生的熵效应，因此片晶自由能可写为

$$n\Delta G = n\Delta G_u + \Delta G_e - RT \ln n \tag{1.2}$$

在这个方程中， ΔG_u 代表温度 T 时熔融自由能； ΔG_e 是表面自由能，它与 n 无关。 $RT \ln n$ 为分子链末端基所产生的多余熔融熵，它的意义是当烷烃链在片晶中时，链端基在片晶表面只能和邻近的链末端基配位，而当片晶熔融后，烷烃链的链端基

可以自由运动，因此可以和分子链中任何一个链段配对，配对数目增加导致熵增加。将自由能按 T_m^0 展开代入式后并重排可得

$$\frac{n\Delta h_f \Delta T}{R} - \frac{n\Delta C_p (\Delta T)^2}{2R} - T_m T_m^0 \ln n = \frac{T_m^0}{R} (T_m \Delta S_e - \Delta H_e) \quad (1.3)$$

其中 $\Delta T = T_m^0 - T_m$ ， ΔC_p 为比热。如果以 ΔS_e 和 ΔH_e 为拟合参数，把上式左边看作一整体对 T_m^0 作图应该得到一条直线。平衡熔点是使得拟合出的线性关系最好（标准差最小）的 T_m^0 值。Flory 和 Vrij 由此得到直链烷烃体系（包括 PE）平衡熔点为 145.5 °C。其后 Wunderlich 和 Czornyj^[78]，以及 Hay^[79] 分别对 Flory-Vrij 外推法进行过一些修改，但 Mandelkern 和 Stack^[65] 随后通过详细比较这几种方法认定原始的 Flory-Vrij 外推法能给出最为准确的结果。最近，Crist 对这一方法求得的 PE 平衡熔点作了质疑^[80]。Flory-Vrij 外推法原则上要求组成片晶的所有分子链长度必须相同，因此目前只能用于长链烷烃和分子量分布极窄的低分子量 PEO 等少数体系。不过对于后者，虽然分子量分布极窄，但也可能产生影响，Ashman 和 Booth^[70] 曾考虑过这个因素。

Hoffman-Weeks 外推法是将 Lauritzen-Hoffman 表面成核理论^[67, 68] 得到的片晶厚度表达式代入 Gibbs-Thomson 方程后得到的。Hoffman-Weeks 外推法的基本方程是

$$T_m = T_m^0 \left(1 - \frac{1}{\gamma}\right) + \frac{1}{\gamma} T_c \quad (1.4)$$

其中 T_c 为结晶温度； T_m 为在 T_c 结晶得到片晶熔点； γ 为增厚系数，如果片晶不发生增厚 $\gamma=1$ ，文献中常用值为 1 或 2。上式表明当 γ 为常数时，以 T_m 对 T_c 作图得到一直线，该直线与直线 $T_m=T_c$ 的交点即为平衡熔点。由于 γ 的不确定性，使这种外推法具有很大的任意性，得到的结果未必可靠。Marand 等人^[72] 通过详细计算指出以上外推法实际上只在一个很窄的过冷度范围内适用，而在较大过冷度时非线性效应开始显现，必须用更复杂的方法对数据进行分析。

最近，Huang, Prasad 和 Marand 等人^[74, 75] 提出了通过拟合结晶生长速率来求平衡熔点的方法，我们将它简称为 Marand 拟合法。根据 Lauritzen-Hoffman 表面成核理论^[67, 68]，结晶生长速率 G_i 与结晶温度 T_c 的关系满足

$$\ln G_i + \frac{U^*}{R(T_c - T_\infty)} = \ln G_i^0 - \frac{K_{g(i)}}{T_c \Delta T f(T_c)} \quad (1.5)$$

其中下标 i 代表 Lauritzen-Hoffman 理论中不同的结晶动力学区间 regime I、regime II 和 regime III; $\Delta T = T_m^0 + T_c$ 为过冷度; $f(T_c) = 2T_c / (T_m^0 + T_c)$; $K_{g(i)} = 2j_i b_0 \sigma \sigma_e T_m^0 / R \Delta h_f$ 为成核常数。把上式等号左边看作一整体对 $1/T_c \Delta T f(T_c)$ 作图可得一直线。如果 T_m^0 未知, 则可以用一系列猜测的 T_m^0 值代入(1.5)式并逐一对其进行最小二乘法线性拟合, 能得到最好线性的 T_m^0 值即为平衡熔点。该方法涉及参数众多, 实验复杂, 并且结晶生长速率对应的结晶温度不在同一个动力学区间会进一步将问题复杂化。

以上四种方法中, 最直接的是 Gibbs-Thomson 外推法, 应用也最为广泛。Flory-Vrij 外推法是测量平衡熔点最为准确可靠的方法, 但适用范围非常有限。Hoffman-Weeks 外推法和 Marand 拟合法均以 Lauritzen-Hoffman 理论为基础, 因为 Lauritzen-Hoffman 理论本身还未被完全证实^[12, 63], 所以这两种方法的可靠性仍值得商榷。

1.3.2 低分子量 PEO 片晶的熔点与厚度关系

至今, 人们对 PEO 平衡熔点的认定仍存在较大分歧。这主要有两种观点, 一种认为 T_m^0 在 69 °C 左右; 另一种认为是在 76 °C 左右。一方面, Spegt 等人^[81] 对低分子量 PEO 熔点数据进行 Gibbs-Thomson 外推得到 T_m^0 为 68.5 °C; Braun 等人^[82] 报道的 T_m^0 为 69.0 °C; Vidotto 等人^[83] 从 PEO 自成核实验中估算 T_m^0 为 69.6 °C; 最为细致的研究来自于 Buckley 和 Kovacs^[84], 他们用 Flory-Vrij 外推法分析一系列低分子量 PEO 伸展链片晶的熔点, 得出的 T_m^0 为 68.9 ± 0.4 °C; Murphy 等人^[85] 用 Hoffman-Weeks 外推法得到的 T_m^0 也为 69 °C。另一方面, Beech 和 Booth^[86] 用 Hoffman-Weeks 外推法研究分子量为 6.1 × 10⁵ g/mol 的 PEO 的熔点数据得到 T_m^0 为 76 °C; Hay^[79] 基于 Flory-Vrij 外推法得到一种新的拟合方法, 并用它研究一系列低分子量 PEO 的熔点求得 T_m^0 为 75 °C。Mandelkern 和 Stack^[65] 通过对比分析 Kovacs 和 Hay 的外推方法, 指出两者均在推导过程中存在一些问题。另外, 他们

根据高分子量 PEO 晶体实际测得的熔点可达 69°C 和 72°C ，并进一步用 Flory-Vrij 方法拟合分析熔点数据说明 T_m^0 应该至少比 69°C 高，但没有给出具体的 T_m^0 。

Kovacs 等^[64, 84] 详细研究了低分子量 PEO 的熔融行为。他们发现 PEO IF(n)片晶的熔点不但取决于片晶厚度 l ，还受折叠次数 n 的影响。厚度相同的片晶，其熔点随着 n 的增加而升高。例如， $M_n=2000\text{ g/mol}$ 的 IF(0)片晶与 $M_n=4000\text{ g/mol}$ 的 IF(1)片晶两者厚度几乎相同，但是前者熔点为 52.7°C 比后者的 55.9°C 低了 3.2°C 。这表明片晶的熔点具有分子量依赖性。

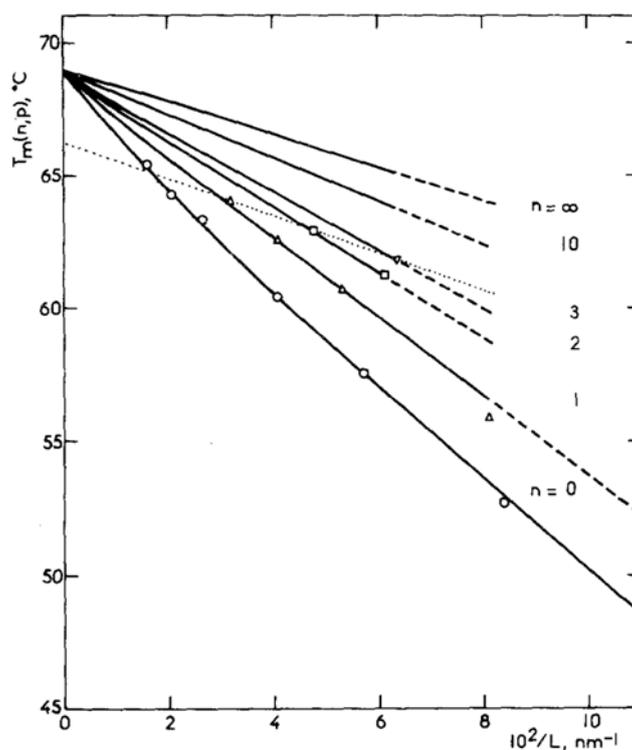


图 1.6 低分子量 PEO 熔点 $T_m(n,p)$ 与片晶厚度的倒数 $1/L$ 和折叠次数 n 的关系图^[64]。

Kovacs 等人认为这种依赖性有两种因素引起：一是 Flory-Vrij 理论提出的熔融多余熵 $RT\ln C_p$ （见 1.3.1 节）；二是不同折叠次数的片晶折叠表面的结构不同，导致表面自由能不同，这个表面自由能可表示为

$$\Sigma(n,T) = 2\sigma_{e,e}(n,T) + 2n\sigma_{e,f}(n,T) \quad (1.6)$$

其中 $\sigma_{e,e}$, $\sigma_{e,f}$ 分别为单位 cilia 和单位链折叠所贡献的表面自由能。同时考虑这两种因素并写出 IF(n) 片晶自由能（以理想熔体为能量零点）。IF(n) 片晶自由能为零时表示片晶和熔体达到平衡，由此可求出片晶的熔点。由此，Kovacs 等人得到如下关系式：

$$T_m(n, p) = \frac{T_m^0 [p\Delta h_f - (\Sigma(n, T_0) + RT_0 \ln C)(1 + \alpha T_0)]}{p\Delta h_f + RT_m^0 \ln p - (\Sigma(n, T_0) + RT_0 \ln C)\alpha T_0} \quad (1.7)$$

利用片晶厚度 l 与折叠次数 n 和聚合度 p 的关系 $l = pc_0/(n+1)$ 可进一步得到 T_m 以 n 和 l 为变量的表达式。把相关参数代入(1.7)式后选择不同的 n 分别计算 T_m-l 曲线，得到结果以实线绘制在图 1.6 中。图 1.6 也同时给出了实验测得的熔点数据。可见，利用(1.7)式可以很好地描述低分子量 PEO 体系片晶熔点与厚度的关系。

1.4 高分子片晶的形成及其厚度选择

探讨高分子片晶这种在某一维度上仅有纳米级尺寸的特殊结构是如何形成的无疑是高分子结晶领域中最为人关注和最重要的课题。高分子链长一般都在一百纳米以上，而由它形成的片晶厚度仅在 5 到 50 nm 之间，高分子链必须发生折叠，然而链折叠的产生必然使体系的能量升高，那么随之而来的问题是高分子链为什么要选择折叠呢？

从历史上看，研究这一问题主要有两种思路：从热力学平衡角度考虑的平衡态理论和从动力学角度考虑的动力学理论^[63]。平衡态理论的出发点是：通过研究高分子片晶的热力学平衡结构，阐明厚度小于高分子链长的折叠链片晶能否处于热力学上的最稳定态，此时片晶的能量为全局最小值；换句话说，片晶的厚度（即分子链是否折叠）是由热力学平衡条件决定的。而传统的高分子结晶动力学理论则认为：高分子晶体生长总是选择使生长速率达到最大的方式进行，此时形成的片晶厚度为生长的最可几厚度，即高分子片晶不是达到热力学稳定态，而是沿着动力学最快的路径达到一个热力学亚稳态；也就是说，片晶的厚度是由动力学因素决定的。

为了比较以上两种研究思路，我们有必要先简要介绍普通的相转变理论。结晶过程是一级相转变过程，高分子结晶也不例外。一级相转变的机理可分为成核与生长机理和旋节线相分离（spinodal decomposition）机理两种。对单组分体系，从过冷熔体中结晶应为按成核生长机理进行的，为了清晰起见，我们仅讨论经典成核与生长机理（classical nucleation and growth mechanism，简称为 CNT）。对于两相（A 相和 B 相）体系，CNT 认为在一定的热力学条件下（如过冷度，过饱和度等）变得不稳定的 A 相，不能在瞬间完全转变为稳定的 B 相，而是需要在 A 相中通过热涨落形成很小的 B 相颗粒（称为核），然后由这些核的生长最终将 A 相完全转化为 B 相。一般地，成核过程体系自由能变化可表为

$$\Delta G = \Delta G_c + \Sigma \sigma A \quad (1.8)$$

其中， $\Delta G_c = G_B - G_A$ 是 B 相和 A 相自由能之差； σ 是 B 相核与 A 相界面的表面自由能； $\Sigma \sigma A$ 表示对所有表面的表面自由能求和。因为 B 相比 A 相稳定，所以 $\Delta G_c < 0$ ，这一项使体系能量降低，有利于成核。又因为表面自由能总是正值，所以(1.8)式右边第二项大于零，它使体系能量升高，因此阻止 B 相核的产生。考虑三维情况，并且假设 B 相的核为球形，那么(1.8)式可进一步写为

$$\Delta G = -\frac{4\pi\rho\Delta g_c}{3M} R^3 + 4\pi\sigma R^2 \quad (1.9)$$

其中， Δg_c 为 A 相与 B 相的摩尔吉布斯自由能之差； R 为核的半径。图 1.7 为 ΔG 以 R 为自变量的函数曲线图。当核的尺寸非常小时，核的比表面积大使表面自由能项起主导作用，核的生长将导致体系自由能升高，因此核尺寸只能变小直至消失；当核的尺寸超过某个临界值后，本体自由能项开始起主导作用，此时核的尺寸增加反而使体系能量降低，因此这个过程可以一直进行下去。 $\Delta G-R$ 曲线的最高点对应的核成为临界核，对应的自由能变化值称为成核位垒 ΔG^* ，对应的半径称为临界核半径。可见，从 A 相到 B 相的相转变过程必须克服成核位垒，这是本体自由能和表面自由能这两个对成核过程起相反作用的因素相互竞争的结果。其它几何形状的核或者在其它维数的空间中成核均不会改变以上得到的基本结论。

文献中一般把以上所描述的成核过程称为初次成核，而把稳定核产生以后在核表面继续生长的过程根据核表面的情况依次称为二次成核或三次成核^[6]，二次成核

和三次成核均是对相生长而言的。初次成核又可分为均相成核和异相成核。均相成核指不存在外来表面，直接由 A 相的热涨落形成 B 相的核的过程。反之，异相成核指以外来的杂质、容器壁或者人为加入的分散小粒子等表面为中心，吸附 A 相物质直接成核的过程。由于在外来表面上成核比没有外来表面的情况来得容易，所以异相成核成核位垒比均相成核时大大减小，成核速率也得以加快。

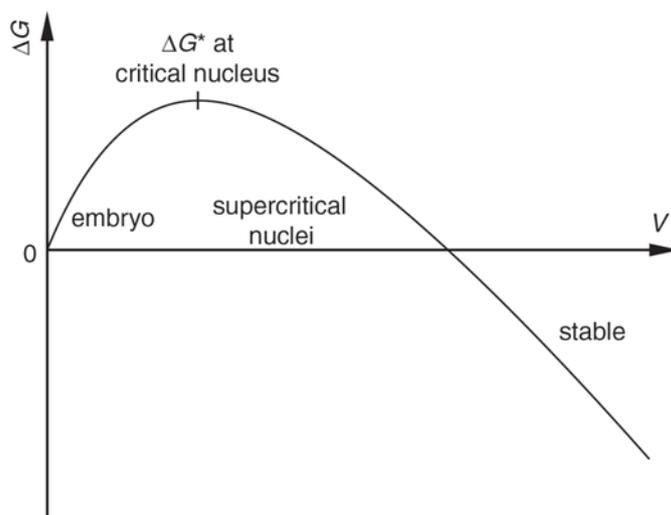


图 1.6 一级相转变过程中体现自由能 ΔG 对核半径 R 的变化曲线示意图^[12]。

让我们再回到高分子结晶的情形。假如高分子结晶遵循 CNT 机理，那么即使平衡态理论能够得出厚度为 l 的片晶是热力学稳定态的结论，也只是指明体系在热力学平衡下会以厚度为 l 的片晶这种状态存在，就像上述讨论中体系最终会只含 B 相一样。可见，平衡态理论难以解决诸如体系如何从无规的高分子线团转变为高分子片晶之类本质上是动力学性质的问题。虽然平衡态理论不能描述片晶形成的动力学过程，但它对片晶热力学性质和平衡态结构的研究仍是非常重要的，这在讨论高分子片晶的初次成核过程时得以体现（见 1.4.1.2 节）。

接着来看动力学理论。根据 CNT 机理，高分子片晶的形成应包括成核和生长两个步骤。传统的高分子结晶动力学理论，包括 Lauritzen-Hoffman 表面成核理论^[67, 68, 87-91]、Sadler-Gilmer 粗糙面生长理论^[92-97]、Point 多途径接触理论^[98]、Wunderlich 分子成核理论^[99-103]和 Hikosaka 链滑移扩散理论^[104-108]等均属于高分

子结晶的生长理论，它们侧重描述在已有的晶核表面生长晶体，只涉及高分子片晶的生长这一步骤。

关于高分子结晶的初次成核的研究最近才刚刚兴起并已逐渐成为一个热点。高分子初次成核的研究可以分为晶体形成之前的结晶初期阶段的研究和高分子以成核方式形成晶核这个过程的研究。后者与片晶平衡态性质密切相关，因为在计算初次成核过程中体系自由能变化时必然会遇到如何求高分子片晶自由能的问题。从这个角度看，关于高分子结晶成核过程的理论或许应该称为平衡态动力学理论。

综上所述，一个完整的高分子结晶理论应包含高分子片晶这个相的平衡态性质和结构研究，初次成核过程研究和生长过程研究三部分。不久前，Hu 等人^[109-111]提出的分子内成核模型（intramolecular nucleation model）同时涉及了这三部分内容，他们的理论可以成功解释高分子结晶时发生的分子分凝现象（molecular segregation）。

1.4.1 高分子结晶的初次成核过程

1.4.1.1 成核前的密度涨落

近年来，高分子结晶初期的行为引起了人们的广泛关注^[112, 113]。一方面是实验技术的进步使得人们有可能研究体系结晶度极低的结晶初期行为；另一方面是以目前的实验条件还不能直接观察到传统高分子结晶理论中的成核尺度，对其直接验证还存在困难。在高分子结晶初期过程的研究中发现的一些新的实验现象使人们推测在高分子晶体形成之前存在一些所谓的预有序结构（pre-ordering）。一些研究者认为在高分子晶体形成前体系先以成核方式进入一个中间相（mesomorphic phase）^[112, 114-116]，然而也有人认为在高分子晶体形成前体系以类似于旋节线相分离方式形成预有序的中间相^[117-121]。目前，人们对高分子结晶初期是否存在预有序结构以及体系以何种方式（成核或旋节线相分离）形成预有序结构尚无定论^[112, 122]。

1.4.1.2 片晶的平衡态性质与高分子结晶的初次成核过程

由于传统高分子结晶动力学理论关注片晶的生长过程，更多关注表面成核（二次成核）及其相关的物理过程，而关于高分子结晶初次成核的研究长期被忽视。最近这一方向的研究重新得到关注，这得益于人们对片晶平衡态性质认识的深入。如前所述，片晶的平衡态性质，特别是平衡态结构决定了其热力学特征，是计算初次成核过程体系能量变化的基础。因此，我们首先介绍人们对片晶平衡态性质的认识。

其实早在 60 年代，人们就发展了关于折叠链片晶的平衡态理论。Peterlin、Fischer 和 Reinhold^[123] 用格子动力学 (lattice dynamics) 研究了长链分子形成的晶体。他们指出晶格中分子链的热振动导致体系自由能升高，并且分子链越长能量升高越大。另一方面，片晶表面的链折叠同时也能使体系能量升高，并且分子链越长，表面链折叠密度越低，使体系能量升高得越少。综合这两方面因素可以得出：处于热力学稳定态的是某一有限厚度的折叠链片晶。显然，这个理论只考虑晶体这一相态的能量，因而不能解释片晶厚度的过冷度依赖性。Peterson 和 Lindenmeyer^[124] 将链末端（或 cilia）看作缺陷，计算了不同厚度片晶的自由能。他们发现那些能够使得链末端被分布在片晶表面的片晶厚度（即 $IF(n)$ 片晶）对应了体系局部自由能最小值状态。对于单分散体系，伸展链片晶处于全局自由能最小值状态；而对于多分散体系，额外的熵效应将使具有平均厚度的片晶处于体系自由能最小值状态。Peterson-Lindenmeyer 模型的重要性在于明确提出在计算片晶自由能时必须考虑无定形部分的构象熵。其后 Ishinabe^[125] 将链折叠构象熵引入到 Peterson-Lindenmeyer 模型中，对于单分散体系，计算结果与 Peterson-Lindenmeyer 模型的结果是一致的。Chen 等人^[126] 基于 Ishinabe 方法并考虑侧表面自由能预测了单链单晶的平衡形态。

Wunderlich^[6] 总结了早期人们对高分子结晶初次成核的研究，其中重要的是 Mandelkern 等人 and Zachmann 的工作。Mandelkern^[127-129] 将 Flory^[130] 关于链端基熵效应的自由能表达式应用到计算初次核的临界尺寸和成核位垒。Zachmann^[131, 132] 则将此思路扩展到计算（松散）折叠链片晶的链折叠和 cilia 的构象熵。

近年来迅速发展的计算机模拟方法是对高分子结晶理论和实验研究的重要补充。Kavassalis 和 Sundararajan^[133] 首次用分子动力学模拟研究了稀溶液中 PE 的结晶过程，模拟发现该体系能形成折叠链片晶，并且能观察到均相成核以及生长两个过程。其后 Muthukumar 等人^[134-136] 用 Langevin 动力学模拟同样研究了长链高分子在稀溶液中的结晶行为。他们通过统计体系中不同厚度片晶出现的几率得到了体系自由能对片晶厚度的关系图，图中包含许多能量极小值点，分别对应不同折叠次数的 IF(n)片晶，并且某个折叠次数 n_0 还对应了自由能全局最小值点。Muthukumar 等人据此认为折叠链片晶是热力学稳定态，这与通常认为伸展链片晶是热力学稳定态的观点矛盾，引起了很大的争论。

为了解释这一现象，Muthukumar 等人^[134] 还提出了一个理论模型，这一模型成为近来人们研究高分子片晶初级成核过程的理论基础。与其它两相模型一样，他们假设晶核由晶区部分的晶杆和无定形区部分的链折叠和 cilia 共同组成（见图 1.7a），高分子链聚合度为 N 。他们求得这种晶核的单位高分子链的自由能为：

$$\frac{\Delta G}{k_B T} = -\mu m \epsilon + \sigma \sqrt{\mu m} - \ln Z(m, \mu) \quad (1.10)$$

其中， μ 为每根分子链包含的晶杆数（即折叠次数加 1）； m 为每根晶杆所含的单体单元数； ϵ 为单位单体单元的熔融自由能； σ 为单位单体单元的侧表面自由能。上式等式右边第一项表示晶区部分的自由能，第二项为侧表面自由能的贡献，这

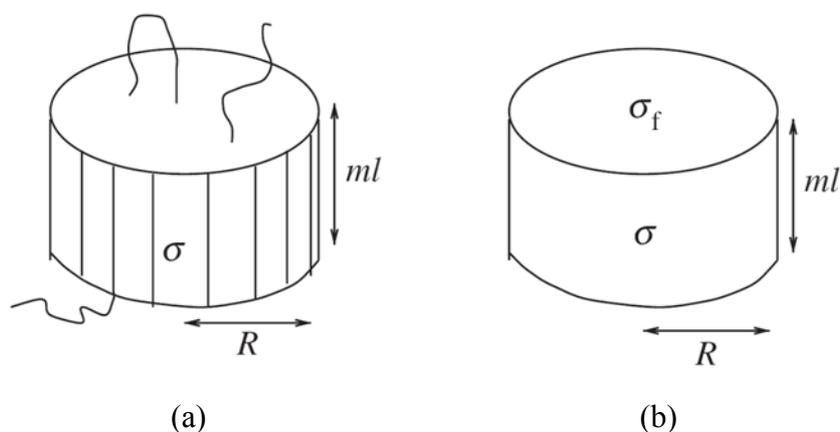


图 1.7 高分子片晶的晶核示意图^[134]。(a)显式地考虑链折叠与 cilia，(b)经典模型。

两项与经典的初次成核理论类似。第三项由 Muthukumar 等人首次提出，它表示分子链中晶杆、链折叠和 cilia 三者排布方式变化产生的熵对晶核能量的贡献，熵增加使能量降低，故第三项前为负号。 Z 包含两部分的贡献，一是假设片晶表面的链折叠相互区别（含有的单体单元数不同，构象不同等）导致位置交换熵，二是每个链折叠本身被看做一个高斯环圈（Gaussian loop），它的构象数也提供一个熵。因此 Z 是 m 和 μ 的函数。Muthukumar 等人通过计算也得到了 Z 的表达式（此处省略）。注意到(1.10)式并不包含片晶链折叠表面的表面自由能，这是因为在最后一项已经包括这一部分能量。按照(1.10)式，代入相关参数做出 ΔG 关于 m 和 μ 的函数图，可以发现该函数曲面确实存在一个全局能量最小值点，与 Muthukumar 等人的模拟结果一致。作为对比，Muthukumar 等人还同时计算了经典模型（见图 1.7b）中晶核自由能，

$$\frac{\Delta G}{k_B T} = -\mu m \epsilon + \sigma \sqrt{\mu m} + 2\mu \sigma_f \quad (1.11)$$

与(1.10)式相比，上式仅将 Z 项替换为片晶链折叠表面自由能，按照经典模型假设，它与 m 和 μ 无关。将相关参数代入上式，同样做出 ΔG 关于 m 和 μ 的函数曲面，曲面中并不存在任何全局能量极小值点（但存在极大值，对应体系的临界晶核）。

然而就在不久前，Sommer^[137, 138] 和 Crist^[139] 几乎同时对 Muthukumar 等人的结果做了重要补充。他们均注意到 Muthukumar 等人无论是在计算机模拟研究中还是在理论分析中，体系尺寸均非常小，通常只有一根或几根链。他们在 Muthukumar 等人提出的理论模型基础上引入链数这一变量，重新推导发现，实际上体系的结晶行为与体系的尺寸（即链数）是密切相关的。对于单链或寡链体系，折叠链片晶可处于全局自由能极小值点，即折叠链片晶为热力学稳定态；而当体系中分子链数超过一定值后，折叠链片晶不再是热力学稳定态，取而代之的是预期的伸展链片晶。这里仅以 Sommer 的分析为例做一简要介绍。对于 n 条链的体系，晶核中单位分子链的自由能可写为

$$\frac{\Delta G}{k_B T} = -N\epsilon + \sigma \sqrt{\frac{mN}{n}} + \frac{2N}{m} (\sigma_{f0} + \sqrt{a\epsilon}) \quad (1.12)$$

其中 N 为聚合度。等式右边第一项与(1.10)式中的相同；第三项原则上也与(1.10)式中的相同，但 Sommer 做了简化已经将 Z 估算出。与(1.10)式本质不同之处在于第二项，这里侧表面自由能多了一个与链数有关的系数 $n^{-1/2}$ ，它校正了每根链对侧表面自由能的贡献，Muthukumar 等人正是忽略这个系数导致结论只适用于单链体系（或近似适用于寡链体系，因为 n 很小作用不明显）。用式(1.12)可求得片晶的平衡厚度

$$m^* = \left(\frac{4\sigma_{f0} + 4\sqrt{a\epsilon}}{\sigma} \right)^{\frac{2}{3}} N^{\frac{1}{3}} n^{\frac{1}{3}} \quad (1.13)$$

上式表明片晶的平衡厚度随着 n 的增大而增大，因此当 n 大到一定程度后，片晶的平衡厚度可达到伸展链片晶的厚度（见图 1.8）。将 $m^*=N$ 代入(1.13)式可求得链数的临界值为

$$n_{ext} = N^2 \left(\frac{\sigma}{4\sigma_{f0} + 4\sqrt{a\epsilon}} \right)^2 \quad (1.14)$$

当体系的链数 $n > n_{ext}$ 时，体系的热力学平衡态即为伸展链片晶。

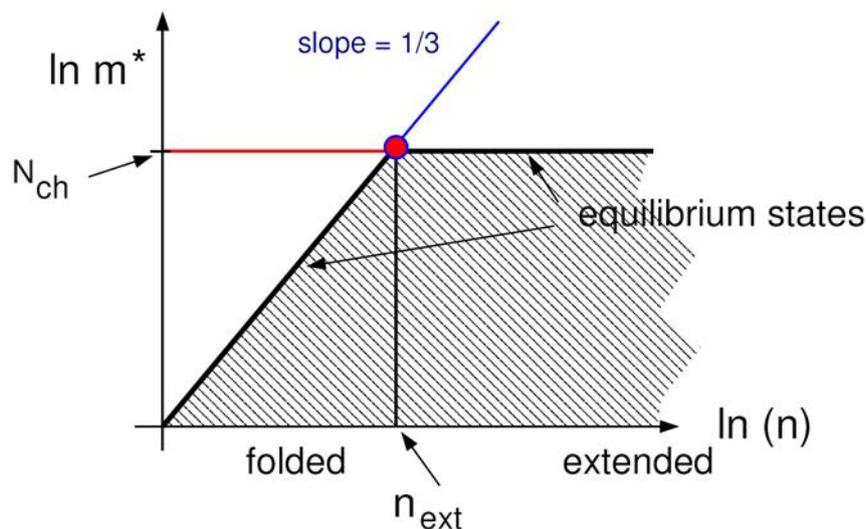


图 1.8 高分子片晶的相图^[138]。热力学稳定态用粗实线表示。粗实线下阴影部分为实验中经常观察到的热力学亚稳态。

在此基础上, Cryst^[139] 进一步研究了片晶形成的初次成核问题。以经典模型为例, 在(1.11)式中, 分别对 m 和 μ 求极大值, 就可求得临界核的尺寸 m_c 和 μ_c , 将两者代回(1.11)式又可得成核位垒 ΔG_c 。有趣的是, m_c 和 μ_c 就是体系尺寸为 $n_c = m_c^2 \mu_c$ 时的片晶的平衡尺寸。因此, 根据前一部分的结论, 只要 $n_c < n_{ext}$, 那么体系的临界核的厚度就小于伸展链片晶的厚度。除了临界核尺寸, 还可以定义稳定核 (stable nucleus) 尺寸 m_s 和 μ_s , 这个尺寸是指使晶核自由能 $\Delta G = 0$ 的平衡尺寸。超过这个尺寸后晶核的能量将比熔体 (或溶液) 中的高分子低。对于经典模型而言, m_s 和 μ_s 分别是 m_c 和 μ_c 的 1.5 倍。

而 Hu 等人^[109, 110] 则把对初次成核过程的研究限制在单根高分子之内, 他们所采用的片晶自由能表达式类似于经典模型的(1.11)式, 不过他们将晶核表面看作是各向同性的, 即不显式地区分侧表面自由能和链折叠表面自由能而统一用一个表面自由能代替。他们的分析表明在同一结晶温度下, 片晶形成的初次成核位垒与分子链长无关, 这与实验观察一致。

1.4.2 高分子结晶的生长过程^[63]

传统高分子结晶理论均属于晶体生长理论, 旨在解释高分子片晶的厚度选择以及预测结晶生长速率。与平衡态理论和初次成核理论不同, 传统高分子结晶理论认为高分子片晶的厚度完全是由动力学因素决定的。具体地说, 高分子结晶时存在两种相反的作用 (见图 1.9): 结晶驱动力和结晶位垒。结晶驱动力与过冷度有关。对特定厚度的晶体而言, 结晶驱动力就取决于晶体厚度 l 。只有当 $l > l_{min}$ (l_{min} 代表该结晶温度下能够稳定存在的片晶的最小厚度) 时, 驱动力为正, 并随着 l 的增加而增加。如果晶体生长过程只存在这一种力的话, 晶体能够生长为无限厚 (当然前提是分子链要无限长)。但是作为相反作用的结晶位垒的存在阻碍了厚晶体的形成。对这个位垒, 不同的动力学理论有不同的理解。总的来说有两种观点: 一种称为表面成核理论, 以 Lauritzen-Hoffman 理论^[67] 为代表, 即存在能量位垒 (energy barrier)。当高分子链排入晶体表面结晶时, 必须通过热涨落来克服这个位垒, 且位垒随着片晶厚度增加而增大; 另一种称为熵理论, 以 Sadler-Gilmer

理论^[95] 为代表, 即分子在结晶过程中可能有很多的结晶路径, 其中只有少部分是生长所允许的。如果晶体表面存在禁阻构象, 要继续生长必须首先把“错误”的构象移除。这些禁阻构象的数目随着晶体厚度的增加而增加, 相应的熵位垒 (entropic barrier) 也增加。

因此, 稳态平衡下的平均片晶厚度可以表示为:

$$l_g^* = \frac{2\sigma_e}{\Delta G_c} + \delta l = \frac{2\sigma_e T_m^0}{\Delta h_f \Delta T} + \delta l \quad (1.15)$$

其中, T_m^0 为平衡熔点; Δh_f 为无限厚晶体的熔融焓; $\Delta T = T_m^0 - T_c$ 为过冷度。(1.15) 式中左边第一项即为 l_{min} , δl 为一小量。(1.15) 式第二个等号是将熔融自由能按最常用的一级近似展开后得到的结果。可见, 高分子片晶厚度是由过冷度决定的, 近似正比于 $1/\Delta T$, 符合实验观察到的结果。

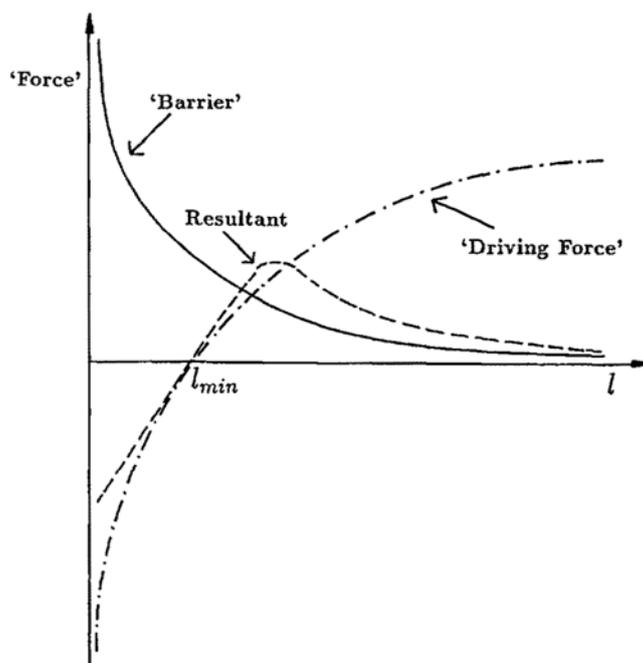


图 1.9 结晶驱动力合结晶位垒共同决定了高分子结晶速率^[63]。

上世纪 60 年代 Hoffman 和 Lauritzen 提出了第一个完整的高分子结晶动力学理论, 即 Lauritzen-Hoffman 理论或二次成核理论 (secondary nucleation theory)^[140, 141]。这个理论在随后的研究中得到不断完善和发展, 较好地解释了片晶形态和链折叠构象的形成, 成为目前应用最广泛的高分子结晶理论。1997 年 Hoffman 和

Miller 根据高分子结晶学理论和实验的发展, 提出了新版的 Lauritzen-Hoffman 理论^[67]。详细内容可参考原始文献, 我们在此仅介绍其对片晶厚度的预测。

Lauritzen-Hoffman 理论模型描述的晶体生长过程是, 在已有的一个平整晶体表面上, 高分子链首先克服一个较大的能量位垒成核为一根晶杆 (长度为 l), 随后分子链以长为 l 的晶杆在其两侧以侧向结晶速度 g 铺展, 直至在长为 L_s 的基底上铺满厚度为 b_0 的一层晶体。Lauritzen-Hoffman 理论认为, 在平整晶体表面上成核第一个链段这个步骤最困难。通过反应速率理论可得越过能垒的流量为

$$S(l) = N_0 A_0 (1 - B/A) \quad (1.16)$$

其中, N_0 为可参与成核的样本; A_0 为在晶体表面沉积第一根晶杆的速率 (forward rate); A 为在第一根晶杆之后沉积晶杆的速率; B 为从晶体表面移除一根晶格的速率, 这里已经隐含假设移除第一根和移除其余晶杆的速率相等。初始片晶厚度为所有越过能垒的厚度为 l 的晶核的厚度的平均值, 即

$$\langle l \rangle = l_g^* = \frac{\int_{l_{\min}}^{\infty} l S(l) dl}{\int_{l_{\min}}^{\infty} S(l) dl} \quad (1.17)$$

将(1.16)式及相关热力学参数代入上式即可求得初始片晶厚度为,

$$l_g^* = \frac{2\sigma_e}{\Delta G_c} + \frac{kT}{2b_0\sigma} \left[\frac{\Delta G_c + 4\sigma/a_0}{\Delta G_c + 2\sigma/a_0} \right] \quad (1.18)$$

将上式与(1.15)式对比可知, Lauritzen-Hoffman 理论成功得到了片晶厚度与 $1/\Delta T$ 成正比的结果, 并且给出了 δl 的具体表达式。注意, 如果初始片晶在随后生长过程中不发生增厚或其它变化, 那么在同一过冷度下将只能生长 l_g^* 这个最可几厚度的片晶。虽然 Lauritzen-Hoffman 理论在过去几十年里取得了巨大成功, 但随着新的实验现象的发现, 越来越多的实验结果不能用其解释, Cheng^[12]、Armitstead 和 Goldbeck-Wood^[63] 以及 Keller 和 Goldbeck-Wood^[18] 对 Lauritzen-Hoffman 理论的不足进行了总结。

1.4.3 IF(1)片晶和 IF(0)片晶形成过程的竞争动力学

长链烷烃和低分子量 PEO 等以其化学结构简单、链长均一或分布极窄、结晶性能良好等特点成为研究高分子结晶的重要模型体系。它们在结晶时通常能形成非常完美的单晶，并且单晶的厚度一般为链长的整数分之一（见 1.2.4 节中 PEO 单晶介绍），通常称为整数次折叠链片晶（IF(n)片晶），以 n 代表一根分子链发生折叠的次数。虽然通过研究这些单晶的形态可以为认识高分子结晶过程提供重要的线索，但是最主要和最直接结果应该来自于结晶动力学过程的测量，比如结晶生长速率（包括结晶度变化速率、球晶径向生长速率和单晶某个晶面的生长速率等）。以下我们也只介绍人们在结晶速率方向的研究成果。

传统高分子结晶理论给出晶体生长速率 $G=S(l)$ 的一般均可用(1.16)式表示。特别地，对于 Lauritzen-Hoffman 理论，三个基元步骤的速率表达式分别为

$$A_0 = \beta e^{-\frac{2b_0 l \sigma}{kT}} e^{-\frac{2b_0^2 \sigma_e}{kT}} \quad (1.19)$$

$$A = \beta e^{-\frac{2b_0^2 \sigma_e}{kT}} \quad (1.20)$$

$$B = \beta e^{-\frac{2b_0^2 \Delta G_c}{kT}} \quad (1.21)$$

其中， β 为与 T 和 l 均无关的指前因子； b_0 是分子链宽度；其余参数意义同上。将以上三式代入(1.16)式后得

$$G = \beta e^{-\frac{2b_0 l \sigma}{kT}} e^{-\frac{2b_0^2 \sigma_e}{kT}} \left(1 - e^{-\frac{2b_0^2 l \Delta h_f \Delta T}{kT_m}} \right) \quad (1.22)$$

上式中括号前的项 (A_0 的具体表达式) 代表结晶位垒，它随着片晶厚度 l 指数下降；而括号中的项 ($1-B/A$ 的具体表达式) 代表结晶驱动力，随着片晶厚度增加而增加（见图 1.10 中的虚线）。这两个相反因素使生长速率对片晶厚度曲线含有一个极大值点。当片晶厚度超过某个最小厚度 l_{\min} ，生长速率大于零。

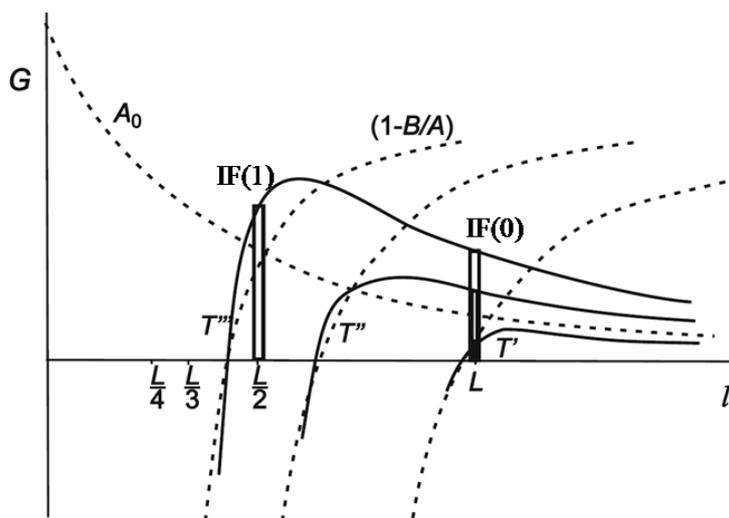


图 1.10 整数次折叠链片晶体系的生长速率对厚度关系示意图^[142]。A₀ 代表结晶位垒，与 Lauritzen-Hoffman 理论的 A₀ 相同；(1-B/A) 为结晶驱动力，其三条虚线对应的结晶温度从高到低依次为 T'，T''，T'''。长条矩形表示 IF(1) 片晶和 IF(0) 片晶的生长速率；

如果是高分子量体系，分子链通过折叠可以形成任意厚度的片晶，那么体系将生长这个极大值点对应厚度的片晶。但是对于低分子量体系而言，由于只能生长 IF(n) 片晶，因此片晶厚度必须满足 $l=L/(n+1)$ ，其中 L 为分子链长，也即 IF(0) 片晶的厚度。当过冷度不太大时，改变结晶温度只影响结晶驱动力，比如图 1.10 给出三个结晶温度下体系的结晶驱动力曲线， $T > T'' > T'''$ 。在 T 和 T'' 时， $l_{\min} > L/2$ ，因此只有 IF(0) 片晶能够生长。然而，一旦结晶温度降到使 $l_{\min} < L/2$ ，那么 IF(1) 片晶的生长速率变为正值，并且它以更快的速率随过冷度降低而增大，所以立即超过 IF(0) 片晶的生长速率，取代 IF(0) 片晶而开始生长。

Kovacs 等人^[61, 143-145] 研究了一系列低分子量 PEO（数均分子量从 2000 g/mol 到 10000 g/mol）的结晶生长速率与过冷度的关系。他们发现在一系列转变温度 T* 时，片晶生长速率的变化速率 $dG/d(\Delta T)$ 均存在一个突然的变大。实际上，T* 对应于体系从生长 IF(x) 片晶转为生长 IF(x+1) 片晶所对应的温度，图 1.11 给出了一个具体的例子。按照前面一段的讨论并参考图 1.10 可以看出，Lauritzen-Hoffman 理论至少在定性上可以解释这种现象。然而，当把考察的片晶厚度固定，在较小的过冷度下，可以将(1.22)式展开后得到生长速率与过冷度的关系为

$$G \propto \Delta T = T_m(n) - T_c \quad (1.23)$$

其中 $T_m(n)$ 为 IF(n) 片晶的熔点。注意 G 和 ΔT 的正比关系也可以从 Sadler-Gilmer 理论中得到解释^[96]。Point 和 Kovacs^[144] 通过将 G 和 ΔT 作图，通过计算得到侧表面自由能 σ 只有约 2 mJ/m^2 ，远小于公认的 10 mJ/m^2 。因此他们认为 Lauritzen-Hoffman 理论存在严重的缺陷。

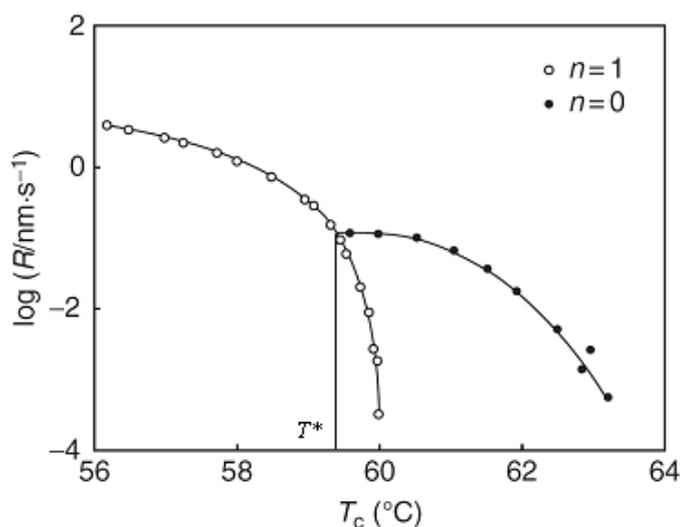


图 1.11 数均分子量 $M_n=6000 \text{ g/mol}$ 的 PEO IF(1) 和 IF(0) 片晶的线生长速率^[12, 61]。IF(1) 片晶的熔点为 $60.3 \text{ }^\circ\text{C}$ ；IF(0) 片晶熔点为 $63.7 \text{ }^\circ\text{C}$ 。IF(1) 片晶和 IF(0) 片晶生长速率曲线的交点温度 $T^*=59.4 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

随后，Cheng 等人^[12, 58] 在一个低分子量 MPEO（甲氧基封端， $M_n=3000 \text{ g/mol}$ ）结晶中观察到，从 IF(0) 片晶生长到 IF(1) 片晶生长这段转变温区内，生长速率对过冷度的变化率在 T^* 处不仅发生突变，而且在极靠近 T^* 处 IF(0) 片晶生长速率对过冷度变化率是一个负值，这使得体系在 T^* 时的结晶速率表现为一个极小值行为，而在 IF(0) 片晶生长的温区范围内，生长速率还存在一个极大值行为（见图 1.12a）。以目前的 Lauritzen-Hoffman 理论还无法解释这个生长速率的极小值^[142]。

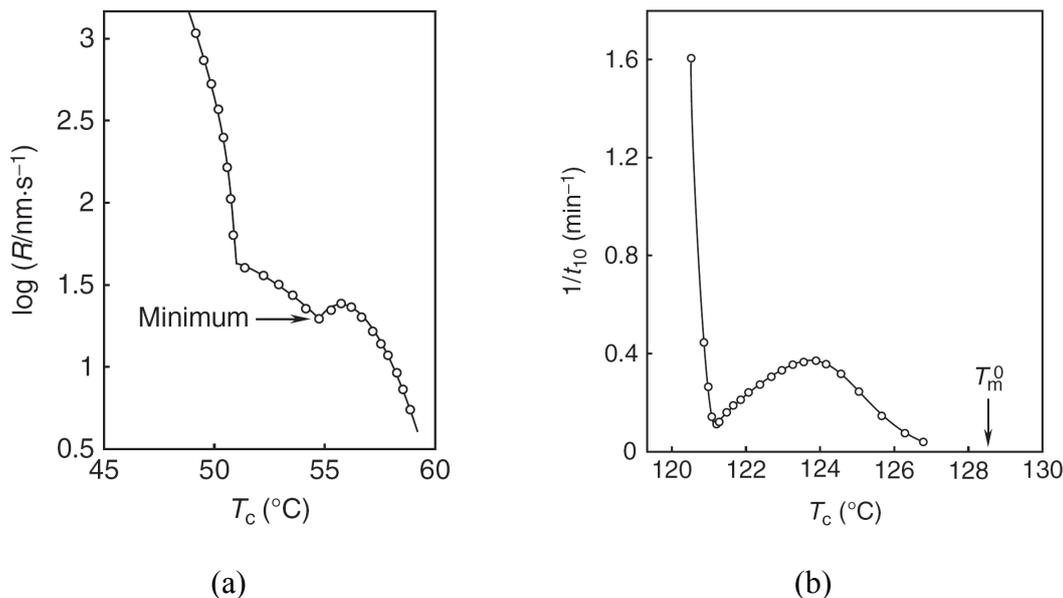


图 1.12 (a)数均分子量 $M_n=3000$ g/mol 的甲氧基封端 PEO IF(1)和 IF(0)片晶的线生长速率^[12]。(b) $C_{246}H_{494}$ 熔融结晶时 IF(1)和 IF(0)片晶的结晶速率。

Ungar 等人^[142, 146-156] 对 IF(0)片晶和 IF(1)片晶在转变温区内生长速率的竞争行为进行了系统研究。他们以长链烷烃为研究对象，长链烷烃在结晶时通常也生长 IF(n)片晶。图 1.12b 是他们在研究中观察到的一个典型例子。长链烷烃 $C_{246}H_{494}$ 形成的 IF(0)片晶熔点在 $128.6\text{ }^\circ\text{C}$ ，生长 IF(0)片晶和 IF(1)片晶的转变温度 $T^*=121.2\text{ }^\circ\text{C}$ 。 $C_{246}H_{494}$ 在结晶时，与低分子量 MPEO 类似，在 T^* 处的生长速率也表现为一个极小值，但这个极小值更为明显；IF(0)片晶生长速率随着过冷度升高先是增大而后在靠近 T^* 时又重新减小，表现出极大值行为。

Organ、Ungar 和 Keller^[154] 将这种生长速率的延缓现象称为自毒害效应 (self-poisoning effect)，并由此提出了描述片晶生长的自毒害机理。他们认为在 T^* 以上但靠近 T^* 的温区内，长链烷烃的 IF(1)构型(长为 $L/2$ 的晶杆)也可能在 IF(0)晶体表面沉积，此时晶体生长表面被这种错误的 IF(1)构型所“毒害”，阻碍了 IF(0)构型(长为 L 的晶杆)在晶体生长表面的生长。要继续生长 IF(0)片晶就必须移除这些 IF(1)构型，从而使生长速率降低。当结晶温度愈靠近 T^* 时，IF(1)构型在 IF(0)晶体生长表面沉积的几率也愈大，从而 IF(0)片晶的生长速率就愈小。结晶温度低于 T^* 后，这种竞争行为消失，即晶体生长表面只能沉积 IF(1)构型进而生长 IF(1)

片晶。结合以上两个温区 ($T_c > T^*$ 和 $T_c < T^*$) 的讨论即知在 T^* 时体系生长速率处于极小值。

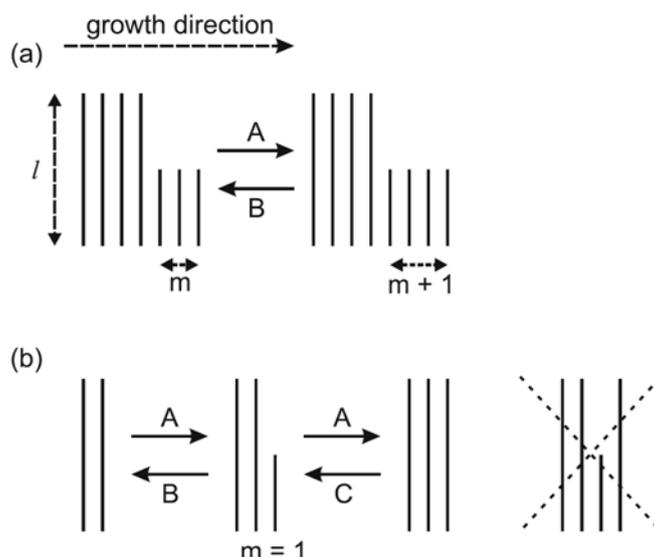


图 1.13 Ungar 自毒害效应的模型示意图。A, B, C 为每个基元过程的速率^[152]。m 代表晶体表面长为 IF(1)片晶厚度的晶杆的数目。

Higgs 和 Ungar^[152] 还在一个简化的一维模型（见图 1.13）的基础上得到了生长速率的分析解，这个解与实验观察到的片晶生长的自毒害现象一致。如图 1.13 所示，IF(0)构型被分为分为两段，每段为一个 IF(1)构型，它可以通过两个步骤沉积到晶体生长表面。图 1.13a 表示当晶体生长表面为 IF(1)构型时，后续的 IF(1)构型可以沉积到生长表面（A），或者原有的 IF(1)构型也可以从生长表面脱离（B）。图 1.13b 则表示在晶体生长表面沉积 IF(0)构型要经过两个步骤，并且 IF(0)构型不能直接在 IF(1)构型上沉积。基于同样的模型，Higgs 和 Ungar^[152] 还用蒙特卡洛模拟方法研究了二维生长的情形，得到的生长速率结果也符合实验观察，并且可以给出晶体形状这一额外信息。

值得注意的是 Sadler-Gilmer 理论也能预测生长速率极小值现象。将其与 Lauritzen-Hoffman 理论对比可以发现，后者不能解释这个现象的原因是它引入了两个过于简化的假设：（a）忽略了晶杆在表面沉积时是以链段的方式逐步沉积的。

Point 等考虑到这一点提出了多途径生长理论，解决了一直困扰 Lauritzen-Hoffman 理论的“ δ 突变”问题（ δ -catastrophe）；（b）忽略了不同长度的晶杆在晶体表面沉积时的竞争行为。Sadler-Gilmer 理论不受以上两个假设的限制。

1.5 高分子片晶的重组过程

高分子片晶的重组过程是高分子结晶中的又一重要课题。以上我们介绍的高分子片晶的形貌和结构是研究高分子结晶的基础，高分子片晶的热稳定性决定了其存在的可能和条件，高分子片晶的成核与生长讨论了高分子片晶形成的原因和方式。而在这一节我们将介绍高分子片晶形态和结构的演化过程的研究工作。

高分子片晶的重组过程可以按照退火温度 T_a 的高低分为三种类型^[6]：（I）在 T_a 较低时，高分子片晶的完善化；（II）在 T_a 中等时，高分子片晶的固-固转变（solid-to-solid transition），包括片晶的增厚和减薄；（III）在较高 T_a 时（接近熔点或具有一定厚度的片晶熔点以上），高分子片晶的熔融-再结晶。高分子片晶的完善化是指在退火时释放内应力、减少晶体缺陷和提高结晶度等过程，而片晶的厚度改变不大。重组过程 II 和 III 最明显的特征都是片晶厚度发生了显著的变化，但是两者的片晶厚度变化方式不同，前者片晶通过在晶体（固体）内部的分子链运输使片晶厚度发生变化，而后者则是通过将薄片晶熔融后再重新结晶形成厚片晶。由于退火温度高于原始片晶形成时的结晶温度，根据上一节 1.4 节的讨论可知片晶厚度必然增加。在实验上区别过程 II 和 III 是困难的，特别是在初始高分子片晶熔点未知的情况下尤其如此。

文献中关于高分子重组 II 的研究最多。早在上世纪五六十年代，人们已经开始对片晶增厚过程进行研究^[31, 157-166]。而片晶减薄过程则在上世纪八十年代初才由 Ungar 和 Keller^[167]在长链烷烃（ $C_{246}H_{494}$ ）的等温结晶过程中首次观察到。其后，Cheng 等人^[168-170]在低分子量 PEO 体系等温结晶过程中也观察到了同样的现象。片晶减薄过程发现较晚可能是因为，通常人们认为越厚的片晶其稳定性也越高，在退火时片晶只能发生增厚。但 Cheng 等人通过研究表明，由于低分子量体系的特殊性，即整数次折叠链片晶（IF）通过将链端基排除在片晶表面降低了自身能量，

非整数次折叠链片晶 (NIF) 的能量反而较高。如果体系一开始得到的是 NIF 晶体, 它在退火时要么向厚度更大的 $IF(n)$ 片晶转变, 要么向厚度更小的 $IF(n+1)$ 转变, 具体采用哪种转变方式则取决于这两个过程发生所需克服的能量位垒。这一节我们主要讨论片晶增厚过程及其机理。

1.5.1 高分子片晶增厚行为

在本体中, 研究高分子片晶增厚行为的主要方法是用 SAXS 测量高分子片晶体系的长周期变化。在早期, 人们把长周期等同于片晶厚度。Fischer 和 Schmidt^[31] 在研究 PE 结晶时发现, 无论是熔融结晶的样品还是溶液结晶出的单晶样品, 将 SAXS 测得的长周期 l 对退火时间 t 的对数作图均能得到直线关系 (见图 1.14a)。

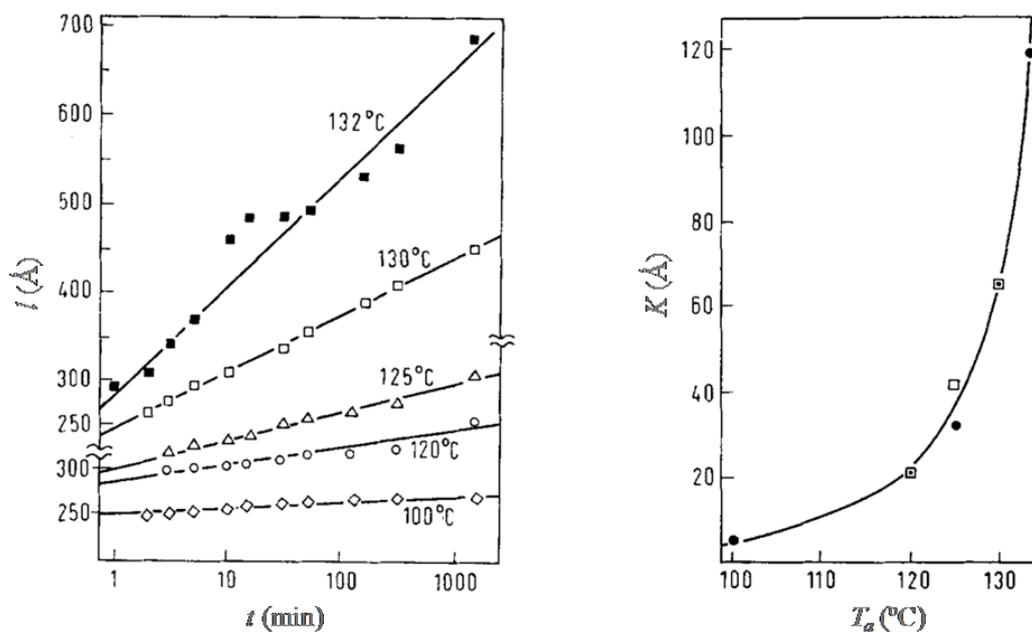


图 1.14 (a)PE 熔融结晶样品在不同温度退火时 SAXS 测得的长周期 l 与退火时间 t 的关系图^[31]。注意 t 用的是对数坐标。(b)由熔融结晶样品 (实心点) 和溶液培养单晶样品 (空心方块) 的退火实验得到的增厚速率 K 与退火温度的关系图^[31]。

他们提出用如下方程描述高分子片晶在退火过程中厚度随退火时间的演化,

$$l = K(T_a) \ln(t/t_0 + 1) + l_0 \quad (1.24)$$

其中, l_0 是初始片晶厚度; t_0 为校正初始时刻存在厚度的一个时间参数, 引入它可使 $t=0$ 时刻 (退火实验开始的时刻) 对应片晶厚度为 l_0 。

进一步地, 他们还利用(1.24)式拟合实验数据得到了各个 T_a 下对应的增厚速率 K 。如图 1.14b 所示, 片晶增厚过程随着退火温度升高而迅速加快。其后, 对其它长链高分子体系, 比如聚丙烯(PP), 四氟乙烯-六氟丙烯共聚物, 以及聚甲醛(POM)等的研究表明(1.24)式是普遍适用的^[6]。对产生这种厚度与退火时间关系的机理研究我们将在下一小节介绍。

然而用散射方法研究增厚过程很难得到诸如高分子片晶侧向尺寸, 形貌, 增厚区域分布等的演化行为。Hikosaka 等人^[104, 105, 108] 研究了在高压下通过熔融结晶方式生长六方相的 PE 伸展链片晶的动力学过程。他们用 TEM 观察到片晶在侧向生长的同时在厚度方向也在不断增厚直至伸展链片晶的厚度, 因而整个片晶成楔形 (tapered shape)。他们发现这种 PE 片晶的侧向生长速率与纵向生长速率的对数均与过冷度的倒数成正比。Hikosaka 等人提出了所谓的链滑移理论 (sliding diffusion theory) 来解释这一实验现象。他们强调片晶中分子链在纵向的链滑移对于生长伸展链片晶 (增厚) 是非常重要的。

最近, 原子力显微镜 (AFM) 的引入使人们对高分子片晶的增厚过程研究取得了新的进展。实践证明, AFM, 特别是附有热台的 AFM, 是研究高分子结晶和片晶增厚过程的绝佳工具。它的优势在于, 不仅能够在实空间中以纳米级的侧向分辨率观察高分子晶体的形貌, 提供亚纳米级 (0.1 nm) 左右的纵向分辨率 (对于 flat-on 片晶, AFM 测得的纵向高度即为片晶的厚度), 而且可以对高分子结晶和片晶增厚等动力学过程实施原位跟踪。Magonov 等人^[50, 171-173] 率先使用 AFM 观察 PE、*i*-PP、PEO、长链烷烃等高分子体系的结晶和增厚过程。例如, 他们观察到在石墨表面, 长链烷烃 $C_{390}H_{782}$ 从溶液中生长的 IF(5)单晶在退火过程中会发生完整的 IF(5)→IF(4)→IF(3)→IF(2)→IF(1)→IF(0)阶梯式增厚, 整个过程是缓慢而连续的。

Reiter 和 Sommer^[3, 76, 174-176] 也研究了 PEO 在经氧化处理的硅片表面上的单层片晶增厚现象。他们发现, 甚至在熔点以下温度退火, PEO 片晶的局部增厚也会导致非常显著的类似液态的形态变化, 类似于液体的不浸润现象。片晶边缘首先增厚, 限制了内部晶体的进一步增厚; 等温更长时间后, 内部开始产生空洞。Zhai

和 Wang 等人^[27, 29] 也研究了 PEO ($M_n=5000$ g/mol) 在硅片表面的单层片晶的增厚行为。他们发现 PEO 片晶在退火过程中存在自发增厚到诱导增厚 (inductive thickening) 的过程: 首先, 片晶的某一部分自发增厚, 导致体系中片晶厚度出现不同; 然后, 未增厚的片晶变得不稳定, 被迫熔融, 进入无定形相并输运到增厚晶体周围重结晶为厚晶体 IF(0)片晶。在自发增厚阶段和第一诱导阶段片晶以链滑移的方式增厚, 而在第二诱导阶段 (退火温度相应升高) 则以熔融-再结晶方式增厚^[27]。Wang 和 Li 等人^[177] 考察了基底对其上单层片晶增厚的影响。他们比较了聚丁二酸丁二醇酯 (PBS) 单层片晶在喷碳云母表面和云母表面熔融和退火行为: PBS 单层片晶在喷碳云母表面熔点低于在云母表面的熔点; PBS 单层片晶在喷碳表面退火时开始增厚的温度低于在云母表面上的退火温度, 并且形貌发生演化的方式也不同。他们认为是这两种基底与 PBS 片晶接触面的表面自由能不同导致了上述行为。

1.5.2 高分子片晶增厚机理

人们在研究高分子片晶的增厚行为过程中提出了很多机理, 其中有唯象的模型, 比如 Dreyfus 和 Keller^[159]的片晶厚度加倍机理 (最近被 Rastogi 等人^[178] 推广到多层片晶)、Buckley 和 Kovacs 的成核机理^[143]、Wang 等人^[27, 29] 的诱导增厚机理等; 也有定量的模型。总结前人研究片晶增厚过程提出的定量模型^[6, 157, 158, 160, 161, 179], 可以发现由模型得到的用于描述片晶增厚速率 (dl/dt) 与片晶厚度 l 和退火温度 T 等变量的关系式具有共同的形式如下

$$\frac{dl}{dt} = A(M, l, T)e^{-B(T)l} \quad (1.25)$$

其中 A 是分子量 M 和片晶厚度 l 的函数, 与退火温度 T 为弱或无依赖关系; B 是 T 的函数。表 1.1 列出了三个最典型的增厚机理对应的 A 和 B 的表达式。这些方程都基于分子链在晶格中能在分子链轴方向 (垂直晶面方向) 发生链滑移扩散 (sliding diffusion) 的假设, 并且都能很好的描述高分子片晶在中等温度退火时厚度 (SAXS 测得的长周期) 随退火时间的逐步增大行为: 若忽略 A 与 l 的依赖关系, 将(1.25)式两边积分后重排即可得到(1.24)式。

表 1.1 不同增厚机理推得的增厚方程中系数 A 和 B 的具体表达式^[180]

	$A(M, l, T)$	$B(T)$
Hirai et al. ^[6, 179]	$\frac{4c_0kT}{h}$	$\frac{1}{kT} \left(\frac{\Delta h_f S_0 \Delta T}{T_m^0} + \frac{2c_0\sigma^2}{\sigma_e} \right)$
Peterlin ^[160, 161]	$A_0 \left(\frac{l}{M}\right)^2$ or $A_0 \left(\frac{l}{M}\right)^3$	$\frac{1}{kT} \left(\frac{E_m}{c_0} + \frac{2c_0\sigma^2}{\sigma_e} \right)$
Sanchez et al. ^[157, 158]	$A_1(M) \frac{1-(l/l_e)^{3/2}}{l}$	$\frac{1}{kT} \frac{\Delta h_f S_0 \Delta T}{T_m^0}$

注: k =玻兹曼常数; A_0 =常数; $A_1(M)$ =以分子量为变量的函数; l_e =片晶平衡厚度; Δh_f =单位体积熔融焓; s_0 =高分子链的横截面积; c_0 =重复单元在晶格中沿分子链轴方向的长度; σ_e =片晶折叠面表面自由能; σ =片晶侧面自由能; E_m =重复单元在两个连续的平衡位置运动的能量位垒; T_m^0 =平衡熔点; h =普朗克常数。

Hirai 等人^[6] 在 1961 提出了片晶增厚的成核机理, 在 Hirai 的推导中隐含了一个错误, 其后 Weeks^[179] 对其作了修正, 这里我们仅给出 Weeks 的推导过程。如图 1.15a 所示, 在厚为 l 的平整晶面上, 体系通过热涨落导致片晶内的链滑移从而产生一个长方体形的增厚核, 其厚为 h , 底边为正方形, 边长为 x 。增厚核的出现导致片晶局部自由能变化, 变化大小可表示为

$$\Delta G = 4xh\sigma - \frac{2x^2h}{l}\sigma_e \quad (1.26)$$

式中等号右边第一项表示多出四个侧面使体系增加的能量; 第二项为片晶增厚后在局部的体积守恒导致折叠表面的面积减少而使体系减小的能量, 故为负值。(1.26)式中有两个变量, h 和 l , 但是它的极大值位置与 h 的大小无关 ($d\Delta G/dh$ 与 h 无关), 因此增厚核的高可取作重复单元长度 c_0 。一旦通过热涨落形成的增厚核边长 x 超过一个临界值后, 片晶在一个非常大的区域内全部增厚到 $l+c_0$ 。Weeks 指出这个非常大的区域的面积究竟需要多大取决于外部融合 (external

impingement)、张力和其他更复杂的因素。增厚过程的成核位垒可通过令 $d\Delta G/dx=0$ 求出临界核尺寸 $x^*=\sigma l/\sigma_e$ ，然后代入(1.26)式得到

$$\Delta G^* = \frac{2c_0\sigma^2}{\sigma_e} l \quad (1.27)$$

那么体系的增厚速率可以写为

$$\frac{dl}{dt} = Ae^{-Bl} \quad (1.28)$$

其中 $B=2c_0\sigma^2/\sigma_ekT$ 。虽然上式可以描述片晶长周期与退火时间的对数成正比，但是它无法解释增厚速率 B 的强烈温度依赖性（见图 1.14b）。其后 Hirai 等人^[6] 又引入部分熔融（partial melting），从而使增厚速率与过冷度关联起来，他们得到的最终表达式见表 1.1。另外，Peterlin 在 Hirai 模型的基础上，引入一个和链滑移有关的项，得到了表 1.1 所示的表达式。他认为链滑移的发生需要克服一个活化能垒 E_m ，而这个能垒随着退火温度升高而快速降低，从而解决了增厚速率的温度依赖性问题。但是 E_m 无法从其它实验中获得。

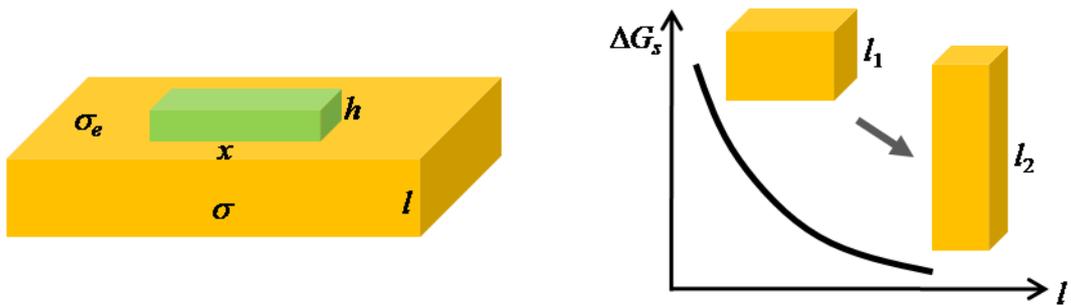


图 1.15 (a) Hirai 成核机理的模型示意图。增厚核的形状为高为 h ，底边长为 x 的长方体。(b) Sanchez 不可逆动力学机理的模型示意图。

Sanchez 等人^[157, 158] 在上世纪 70 年代年提出了不可逆动力学机理。如图 1.15b，假设参与增厚的片晶为底面为正方形的长方体，其体积 V 固定（称为关联体积：coherent volume），那么片晶厚度为 l 时底边长为 $(V/l)^{1/2}$ 。于是该片晶的能量为

$$\Delta G_s = 4\sqrt{Vl}\sigma + \frac{2V}{l}\sigma_e \quad (1.29)$$

上式中 ΔG_s 有极小值,使能量取极小值时片晶厚度即为平衡厚度 l_e ,容易求得 $l_e=(V\sigma_e^2/\sigma)^{1/3}$ 。当 $l < l_e$ 时,片晶能量较平衡时能量高,因此 l 会增大到 l_e 。通过与通常的不可逆过程类比(比如扩散过程),Sanchez等人认为可用Fick第一定律描述片晶厚度的变化,即

$$\frac{V}{l} \frac{dl}{dt} = -\lambda \frac{d\Delta G_s}{dl} \quad (1.30)$$

其中 λ 可看作扩散速率,通过假设体系要进行链滑移必须熔融相应 ν 个重复单元得到 λ 的表达式为

$$\lambda = \frac{k_0}{\sigma_e} e^{-\frac{\nu\Delta h_f\Delta T}{RTT_m^0}} \quad (1.31)$$

将(1.29)式和(1.31)式代入(1.30)式并写为 dl/dt 与 l 的函数关系式即可得表 1.1 中的结果。

此外,最近人们也采用计算机模拟的方法来研究片晶增厚机理。早期的比如Ichida等人^[180]结合了Hirai成核机理、Sanchez不可逆动力学机理和熔融再结晶机理对PE片晶增厚机理用蒙特卡洛模拟方法进行了研究。最近分子动力学模拟也被用于研究聚乙烯单链片晶的重组行为,比如Zhang等人^[181]的工作。而Sommer和Reiter^[76,182]则用蒙特卡洛动力学模拟的方法成功重现了AFM观察到的PEO单层片晶在硅片表面的增厚过程。

1.6 课题的提出

如前所述,虽然人们对高分子结晶进行了长期而广泛的研究,但对其基本过程的认识仍相当缺乏。之所以会造成这种局面,高分子结晶本身的复杂性固然是一个重要因素,但研究体系和实验条件的限制同样不可忽略。传统的用于高分子结晶研究的高分子体系分子量分布宽,这势必影响其结晶行为。SAXS等研究本体性质的实验手段很难观察到高分子片晶的侧向信息,而TEM等实空间实验手段又只能进行离位观察,给出的高分子晶体的尺寸信息不全面,很难实施原位跟踪,实验过程也较为复杂。可见,为了更好的研究高分子结晶,选择一个良好的高分子体系和合适的实验工具是非常有帮助的。

我们实验室在前期的工作中，选取分子量分布极窄的低分子量 PEO 为研究对象，用附有热台的原子力显微镜（AFM）对 PEO 云母表面的结晶行为进行了研究^[60]。低分子量 PEO 是用于高分子结晶研究的重要模型体系，人们已经对其本体结晶行为做了大量工作，而在表面上的行为研究则相对较少。AFM 作为一种新型的表面形貌的表征工具，能够同时在侧向和纵向上给出纳米级分辨率的信息，并且利用其原位跟踪功能还能细致研究结晶的动力学过程，这些都是 AFM 所特有的优势。我们实验室前期工作研究了云母表面上 PEO 单层片晶的制备、各种分子量 IF(*n*)片晶的熔点以及用 AFM 原位跟踪 PEO 单层片晶的生长和增厚过程，这些工作表明以这种体系研究高分子结晶问题是合适的。

在实验室前期工作的基础上，并从高分子片晶这种亚稳态结构出发，我们希望从高分子片晶的结构、形成、重组以及热稳定性等四个方面深入研究高分子结晶问题：

1. 高分子片晶的平衡态结构。早期的平衡态理论的一个重要内容是发展了研究折叠片晶结构的统计热力学方法，而对处于热力学稳定态的伸展链片晶的研究一直被忽略。用统计热力学方法研究伸展链片晶的平衡态结构，并用实验加以验证是一项有意义的工作。
2. 高分子片晶的形成。我们实验室之前已经对 PEO 单层片晶在云母表面的生长过程进行了详细研究，侧重于考察不同过冷度和不同分子链端基对片晶生长速率的影响^[183]。而本论文感兴趣的是形成 IF(1)片晶和 IF(0)片晶这两种稳定性不同的相态之间的竞争过程。前人已经详细研究了 IF(1)片晶和 IF(0)片晶在本体中生长过程中的竞争行为（见 1.4.3 节），作为对比，我们希望在云母表面这种一维受限环境中能观察到这种竞争行为更为细致的动力学过程。
3. 高分子片晶的重组过程。前人研究高分子片晶的增厚行为通常在本体中进行，只能给出片晶厚度随时间的演化关系。但利用我们的体系，可以同时观察到单层片晶的形貌以及厚度在退火中的演化。我们希望通过细致分析新的实验数据进一步加深对片晶增厚过程的认识。
4. 高分子片晶的热稳定性。前人的研究表明，本体中 IF(*n*)片晶的熔点与厚度

由于受端基等因素的影响，一般不满足Gibbs-Thomson方程。与本体不同，云母表面上IF(n)片晶的两个端表面分别与云母和空气接触，其周围环境的变化可能进一步影响片晶稳定性。我们希望通过分析IF(n)片晶熔点的分析，阐明表面自由能对片晶稳定性的影响。此外，由于分子链端基分布在IF(n)片晶的上下表面，改变端基也将改变片晶表面自由能，因此我们还将研究端基对IF(n)片晶的熔点的影响。

参考文献

- [1] Reiter, G.; Strobl, G. R., *Progress in Understanding of Polymer Crystallization* Springer: Berlin Heidelberg, 2007; Vol. 714.
- [2] Mandelkern, L. *Crystallization of Polymers Vol. 2*, 2nd ed. Cambridge University Press: Cambridge, 2004.
- [3] Reiter, G.; Sommer, J. U. *Polymer Crystallization: Observations, Concepts and Interpretations* Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, 2003.
- [4] Mandelkern, L. *Crystallization of Polymers Vol. 1*, 2nd ed. Cambridge University Press: Cambridge, 2002.
- [5] Wunderlich, B. *Macromolecular Physics Vol. 3* Academic Press: New York, 1980.
- [6] Wunderlich, B. *Macromolecular Physics Vol. 2* Academic Press: New York, 1976.
- [7] Wunderlich, B. *Macromolecular Physics Vol. 1* Academic Press: New York, 1973.
- [8] Khoury, F.; Passaglia, E., "The Morphology of Crystalline Synthetic Polymers" In *Crystalline and Noncrystalline Solids Vol. 3* Hannay, N. B., Ed. Plenum Press: New York, 1976.
- [9] Till, P. H. "The Growth of Single Crystals of Linear Polyethylene" *J. Polym. Sci* **1957**, *24*, 301.

- [10] Jaccodine, R. "Observations of Spiral Growths in Ethylene Polymers" *Nature* **1955**, *176*, 305.
- [11] Keller, A. "A Note On Single Crystals in Polymers: Evidence for a Folded Chain Configuration" *Philos. Mag.* **1957**, *2*, 1171.
- [12] Cheng, S. Z. D. *Phase Transitions in Polymers: The Role of Metastable States* Elsevier: Amsterdam, 2008.
- [13] 何曼君; 张红东; 陈维孝; 董西侠, *高分子物理*. 3rd ed. 复旦大学出版社: 上海, 2007.
- [14] 殷敬华; 莫志深 *现代高分子物理学 (下册)* 科学出版社: 北京, 2001.
- [15] Mandelkern, L. "The Structure of Crystalline Polymers" *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 380.
- [16] Oppenlander, G. C. "Structure and Properties of Crystalline Polymers" *Science* **1968**, *159*, 1311.
- [17] Ivanov, D. A.; Pop, T.; Yoon, D. Y.; Jonas, A. M. "Direct Observation of Crystal-Amorphous Interphase in Lamellar Semicrystalline Poly(Ethylene Terephthalate)" *Macromolecules* **2002**, *35*, 9813.
- [18] Keller, A.; Goldbeck-Wood, G., *Polymer Crystallization: Fundamentals of Structure and Crystal Growth of Flexible Chains In Comprehensive polymer science: 2nd Supplement*, Aggarwal, S. L.; Russo, S., Ed. Elsevier: Oxford, 1996.
- [19] Flory, P. J. "On the Morphology of the Crystalline State in Polymers" *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 2857.
- [20] Flory, P. J.; Yoon, D. Y.; Dill, K. A. "The Interphase in Lamellar Semicrystalline Polymers" *Macromolecules* **1984**, *17*, 862.
- [21] Yoon, D. Y.; Flory, P. J. "Chain Packing at Polymer Interfaces" *Macromolecules* **1984**, *17*, 868.
- [22] Sanz, N.; Hobbs, J. K.; Miles, M. J. "In Situ Annealing and Thickening of Single Crystals of C₂₉₄H₅₉₀ Observed by Atomic Force Microscopy" *Langmuir*

- 2004**, *20*, 5989.
- [23] Schönherr, H.; Frank, C. W. "Ultrathin Films of Poly(ethylene oxides) on Oxidized Silicon. 2. In Situ Study of Crystallization and Melting by Hot Stage Afm" *Macromolecules* **2003**, *36*, 1199.
- [24] Winkel, A. K.; Hobbs, J. K.; Miles, M. J. "Annealing and Melting of Long-Chain Alkane Single Crystals Observed by Atomic Force Microscopy" *Polymer* **2000**, *41*, 8791.
- [25] Reiter, G.; Sommer, J. U. "Crystallization of Adsorbed Polymer Monolayers" *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 3771.
- [26] Pearce, R.; Vancso, G. J. "Imaging of Melting and Crystallization of Poly(ethylene oxide) in Real-Time by Hot-Stage Atomic Force Microscopy" *Macromolecules* **1997**, *30*, 5843.
- [27] Zhai, X.; Zhang, G.; Ma, Z.; Tang, X.; Wang, W. "Thickening Processes of Lamellar Crystal Monolayers of a Low-Molecular-Weight PEO Fraction on a Solid Surface" *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, *208*, 651.
- [28] Zhu, D. S.; Liu, Y. X.; Shi, A. C.; Chen, E. Q. "Morphology Evolution in Superheated Crystal Monolayer of Low Molecular Weight Poly(ethylene oxide) on Mica Surface" *Polymer* **2006**, *47*, 5239.
- [29] Zhai, X. M.; Wang, W.; Ma, Z. P.; Wen, X. J.; Yuan, F.; Tang, X. F.; He, B. L. "Spontaneous and Inductive Thickenings of Lamellar Crystal Monolayers of Low Molecular Weight PEO Fractions on Surface of Solid Substrates" *Macromolecules* **2005**, *38*, 1717.
- [30] Fischer, E. W.; Strobl, G. R. "Small-Angle Scattering Studies for Investigation of Structure of Solid Polymers" *J. Appl. Cryst.* **1974**, *7*, 187.
- [31] Fischer, E. W. "Long Periods in Drawn Polyethylene" *Angew. Chem. Int. Ed.* **1962**, *1*, 488.
- [32] Keller, A.; O'Connor, A. "Large Periods in Polyethylene: the Origin of Low-Angle X-ray Scattering" *Nature* **1957**, *180*, 1289.

- [33] Strobl, G. R.; Schneider, M. "Direct Evaluation of the Electron-Density Correlation-Function of Partially Crystalline Polymers" *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* **1980**, *18*, 1343.
- [34] Strobl, G. R.; Schneider, M. J.; Voigtmartin, I. G. "Model of Partial Crystallization and Melting Derived From Small-Angle X-ray-Scattering and Electron-Microscopic Studies on Low-Density Polyethylene" *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* **1980**, *18*, 1361.
- [35] Strobl, G. R. "Determination of Lamellar Structure of Partially Crystalline Polymers by Direct Analysis of Their Small-Angle X-ray-Scattering Curves" *J. Appl. Cryst.* **1973**, *6*, 365.
- [36] Strobl, G. R.; Müller, N. "Small-Angle X-Ray-Scattering Experiments for Investigating the Validity of the Two-Phase Model" *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* **1973**, *11*, 1219.
- [37] Strobl, G. *The Physics of Polymers: Concepts for Understanding their Structures and Behavior* 3rd ed. Springer: Berlin, 2007.
- [38] Albrecht, T.; Strobl, G. "Observation of the Early Stages of Crystallization in Polyethylene by Time-Dependent SAXS: Transition from Individual Crystals to Stacks of Lamellae" *Macromolecules* **1996**, *29*, 783.
- [39] Albrecht, T.; Strobl, G. "Temperature-Dependent Crystalline-Amorphous Structures in Linear Polyethylene: Surface Melting and the Thickness of the Amorphous Layers" *Macromolecules* **1995**, *28*, 5827.
- [40] Albrecht, T.; Strobl, G. "Temperature-Dependent Crystalline-Amorphous Structures in Isotactic Polypropylene: Small-Angle X-ray Scattering Analysis of Edge-Bounded Two-Phase Systems" *Macromolecules* **1995**, *28*, 5267.
- [41] Stribeck, N.; Ruland, W. "Determination of the Interface Distribution Function of Lamellar Two-Phase Systems" *J. Appl. Cryst.* **1978**, *11*, 535.
- [42] Ruland, W. "The Evaluation of the Small-Angle Scattering of Lamellar Two-Phase Systems by Means of Interface Distribution Functions" *Colloid*

- Polym. Sci.* **1977**, 255, 417.
- [43] Mizushima, S.; Simanouti, T. "Raman Frequencies of *n*-Paraffin Molecules" *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, 71, 1320.
- [44] Strobl, G. R.; Eckel, R. "A Raman Spectroscopic Determination of the Interlamellar Forces in Crystalline *n*-Alkanes and of the Limiting Elastic Modulus E_c of Polyethylene" *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1976**, 14, 913.
- [45] Kim, I.; Krimm, S. "Raman Longitudinal Acoustic Mode Studies of a Poly(ethylene oxide) Fraction during Isothermal Crystallization from the Melt" *Macromolecules* **1996**, 29, 7186.
- [46] Song, K.; Krimm, S. "Raman Longitudinal Acoustic Mode (LAM) Studies of Folded-Chain Morphology in Poly(ethylene oxide) (PEO) .1. Normal Mode Analysis of LAM of a Helical-Chain Oligomer of PEO" *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* **1990**, 28, 35.
- [47] Kim, I.; Krimm, S. "Tilted-Chain Lamellar Morphology in Initially Crystallized Low-Molecular-Weight Poly(ethylene oxide) from Raman Longitudinal Acoustic Mode Spectra" *Macromolecules* **1994**, 27, 5232.
- [48] Hoffman, J. D.; Weeks, J. J. "Melting Process and the Equilibrium Melting Temperature of Polychlorotrifluoroethylene" *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A* **1962**, 66, 13.
- [49] Flory, P. J. "Conformations of Macromolecules in Condensed Phases" *Pure Appl. Chem* **1984**, 56, 305.
- [50] Magonov, S. N.; Yerina, N. A.; Ungar, G.; Reneker, D. H.; Ivanov, D. A. "Chain Unfolding in Single Crystals of Ultralong Alkane $C_{390}H_{782}$ and Polyethylene: An Atomic Force Microscopy Study" *Macromolecules* **2003**, 36, 5637.
- [51] Zhou, W.; Cheng, S. Z. D.; Putthanarat, S.; Eby, R. K.; Reneker, D. H.; Lotz, B.; Magonov, S.; Hsieh, E. T.; Geerts, R. G.; Palackal, S. J.; Hawley, G. R.; Welch, M. B. "Crystallization, Melting and Morphology of Syndiotactic

- Polypropylene Fractions. 4. In Situ Lamellar Single Crystal Growth and Melting in Different Sectors" *Macromolecules* **2000**, *33*, 6861.
- [52] Kajiyama, T.; Ohki, I.; Takahara, A. "Surface Morphology and Frictional Property of Polyethylene Single Crystals Studied by Scanning Force Microscopy" *Macromolecules* **1995**, *28*, 4768.
- [53] Wittmann, J. C.; Lotz, B. "Epitaxial Crystallization of Monoclinic and Orthorhombic Polyethylene Phases" *Polymer* **1989**, *30*, 27.
- [54] Saito, Y. *Statistical Physics of Crystal Growth*; World Scientific: Singapore, 1996.
- [55] Shcherbina, M. A.; Ungar, G. "Asymmetric Curvature of Growth Faces of Polymer Crystals" *Macromolecules* **2007**, *40*, 402.
- [56] Takahashi, Y.; Tadokoro, H. "Structural Studies of Polyethers, $-(\text{CH}_2)_m\text{-O-})_n$. X. Crystal Structure of Poly(ethylene oxide)" *Macromolecules* **1973**, *6*, 672.
- [57] Yasuhiro Takahashi, I. S. H. T. "Structural Studies of Polyethers. IX. Planar Zigzag Modification of Poly(ethylene oxide)" *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1973**, *11*, 2113.
- [58] Cheng, S. Z. D.; Chen, J. H. "Nonintegral and Integral Folding Crystal Growth in Low-Molecular Mass Poly(ethylene oxide) Fractions. III. Linear Crystal Growth Rates and Crystal Morphology" *J. Polym. Sci. Pt B: Polym. Phys.* **1991**, *29*, 311.
- [59] Arlie, J. P.; Spegt, P. A.; Skoulios, A. E. "Etude De La Cristallisation Des Polym ères. II. Structure Lamellaire Et Repliement Des Cha ãnes Du Polyoxy éthyl ène" *Makromol. Chem.* **1967**, *104*, 212.
- [60] 朱敦深. 准二维空间中低分子量聚氧乙烯受限结晶和熔融行为的研究. 北京大学博士学位论文, 北京大学, 北京, 2006.
- [61] Kovacs, A. J.; Straupe, C.; Gonthier, A. "Isothermal Growth, Thickening, and Melting of Poly(ethylene oxide) Single Crystals in the Bulk. II" *J. Polym. Sci. Polym. Symp.* **1977**, *59*, 31.

- [62] Motomatsu, M.; Nie, H.; Mizutani, W.; Tokumoto, H. "Surface Morphology Study of Poly(ethylene oxide) Crystals by Scanning Force Microscopy" *Polymer* **1996**, *37*, 183.
- [63] Armitstead, K.; Goldbeck-Wood, G.; Keller, A. "Polymer Crystallization Theories" *Adv. Polym. Sci.* **1992**, *100*, 219.
- [64] Buckley, C. P.; Kovacs, A. J. "Melting Behaviour of Low Molecular Weight Poly (ethylene-oxide) Fractions" *Colloid Polym. Sci.* **1976**, *254*, 695.
- [65] Mandelkern, L.; Stack, G. M. "Equilibrium Melting Temperature of Long-Chain Molecules" *Macromolecules* **1984**, *17*, 871.
- [66] Cheng, S. Z.; Keller, A. "The Role of Metastable States in Polymer Phase Transitions: Concepts, Principles, and Experimental Observations." *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1998**, *28*, 533.
- [67] Hoffman, J. D.; Miller, R. L. "Kinetic of Crystallization from the Melt and Chain Folding in Polyethylene Fractions Revisited: Theory and Experiment" *Polymer* **1997**, *38*, 3151.
- [68] Hoffman, J. D.; Davis, G. T.; Lauritzen, J. I., *Crystalline and Noncrystalline Solids In Treatise on solid state chemistry* Hannay, N. B., Ed. Plenum Press: New York, 1976; Vol. 3.
- [69] Marand, H.; Hoffman, J. D. "Determination of the Fold Surface Free Energy and the Equilibrium Melting Temperature for α -Phase Poly(pivalolactone) Crystals" *Macromolecules* **1990**, *23*, 3682.
- [70] Ashman, P. C.; Booth, C. "Interpretation of Melting Data for Low Molecular Weight Poly(ethylene oxide)" *Polymer* **1972**, *13*, 459.
- [71] Stack, G. M.; Mandelkern, L.; Voigt-Martin, I. G. "Crystallization, Melting, and Morphology of Low Molecular Weight Polyethylene Fractions" *Macromolecules* **1984**, *17*, 321.
- [72] Marand, H.; Xu, J.; Srinivas, S. "Determination of the Equilibrium Melting Temperature of Polymer Crystals: Linear and Nonlinear Hoffman-Weeks

- Extrapolations" *Macromolecules* **1998**, *31*, 8219.
- [73] Alamo, R. G.; Viers, B. D.; Mandelkern, L. "A Re-Examination of the Relation Between the Melting Temperature and the Crystallization Temperature: Linear Polyethylene" *Macromolecules* **1995**, *28*, 3205.
- [74] Huang, J.; Marand, H. "Kinetics of Spherulitic Growth of Poly(pivalolactone) in Blends with Poly(vinylidene fluoride-co-tetrafluoroethylene): Effect of Specific Interactions on the Thermodynamic and Kinetic Secondary Nucleation Parameters" *Macromolecules* **1997**, *30*, 1069.
- [75] Huang, J.; Prasad, A.; Marand, H. "Study of the Temperature Dependence of Isothermal Spherulitic Growth Rate Data for Poly(pivalolactone) in Blends with Poly(Vinylidene Fluoride): A Link Between Coherent Secondary Nucleation Theory and Mixing Thermodynamics" *Polymer* **1994**, *35*, 1896.
- [76] Sommer, J. U.; Reiter, G. "Crystallization in Ultra-Thin Polymer Films: Morphogenesis and Thermodynamical Aspects" *Thermochim. Acta* **2005**, *432*, 135.
- [77] Flory, P. J.; Vrij, A. "Melting Points of Linear-Chain Homologs. The Normal Paraffin Hydrocarbons" *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3548.
- [78] Wunderlich, B.; Czornyj, G. "A Study of Equilibrium Melting of Polyethylene" *Macromolecules* **1977**, *10*, 906.
- [79] Hay, J. N. "Use of Model Compounds to Determine Equilibrium Melting Points of Polymers" *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1976**, *14*, 2845.
- [80] Crist, B. "Yet Another Visit to the Melting of Polyethylene Crystals" *J. Polym. Sci. Pt. B: Polym. Phys.* **2007**, *45*, 3231.
- [81] Spegt, P. P. A.; Terrisse, J.; Gilg, B.; Skoulios, A. "Étude De La Cristallisation Des Poly èmres. III. D étermination De La Temp ératore De Fusion Et Cin étique De Fusion Isotherme Des Polyoxy éthyl ènes De Faible Masse Mol éculaire" *Makromol. Chem.* **1967**, *107*, 29.
- [82] Braun, W.; Hellwege, K.; Knappe, W. "Enthalpie Von Polyoxy äthylenen Im

- Temperaturbereich Von 15 – 100 °C" *Colloid Polym. Sci.* **1967**, 215, 10.
- [83] Vidotto, G.; L'évy, D.; Kovacs, A. "Cristallisation Et Fusion Des Polym ères Autoensemenc és" *Colloid Polym. Sci.* **1969**, 230, 289.
- [84] Buckley, C.; Kovacs, A. "Melting Behaviour of Low Molecular Weight Poly (ethylene oxide) Fractions I. Extended Chain Crystals" *Prog. Colloid Polym. Sci.* **1975**, 58, 44.
- [85] Murphy, C. J.; Henderson, G. V. S.; Jr Murphy, E. A.; Sperling, L. H. "The Relationship Between the Equilibrium Melting Temperature and the Supermolecular Structure of Several Polyoxetanes and Polyethylene Oxide" *Polym. Eng. Sci.* **1987**, 27, 781.
- [86] Beech, D. R.; Booth, C. "Thermodynamic Melting Point of Poly(ethylene oxide)" *J. Polym. Sci. Pt. B: Polym. Lett.* **1970**, 8, 731.
- [87] Hoffman, J. D. "Transition From Extended-Chain to Once-Folded Behaviour in Pure *n*-Paraffins Crystallized From the Melt" *Polymer* **1991**, 32, 2828.
- [88] Hoffman, J. D.; Miller, R. L. "Surface Nucleation Theory for Chain-Folded Systems with Lattice Strain: Curved Edges" *Macromolecules* **1989**, 22, 3038.
- [89] Hoffman, J. D.; Miller, R. L. "Test of the Reptation Concept: Crystal Growth Rate as a Function of Molecular Weight in Polyethylene Crystallized from the Melt" *Macromolecules* **1988**, 21, 3038.
- [90] Lauritzen, J. I.; Hoffman, J. D. "Extension of Theory of Growth of Chain-Folded Polymer Crystals to Large Undercoolings" *J. Appl. Phys.* **1973**, 44, 4340.
- [91] Hoffman, J. D. "Thermodynamic Driving Force in Nucleation and Growth Processes" *J. Chem. Phys.* **1958**, 29, 1192.
- [92] Doye, J. P. K.; Frenkel, D. "The Mechanism of Thickness Selection in the Sadler-Gilmer Model of Polymer Crystallization" *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 7073.
- [93] Sadler, D. M.; Gilmer, G. H. "Selection of Lamellar Thickness in Polymer

- Crystal Growth: A Rate-Theory Model" *Phys. Rev. B* **1988**, *38*, 5684.
- [94] Sadler, D. M.; Gilmer, G. H. "Rate-Theory Model of Polymer Crystallization" *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 2708.
- [95] Sadler, D. M.; Gilmer, G. H. "A Model for Chain Folding in Polymer Crystals: Rough Growth Faces Are Consistent with the Observed Growth Rates" *Polymer* **1984**, *25*, 1446.
- [96] Sadler, D. M. "Roughness of Growth Faces of Polymer Crystals: Evidence from Morphology and Implications for Growth Mechanisms and Types of Folding" *Polymer* **1983**, *24*, 1401.
- [97] Doye, J. P.; Frenkel, D. "Mechanism of Thickness Determination in Polymer Crystals" *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 2160.
- [98] Point, J. J. "A New Theoretical Approach of the Secondary Nucleation at High Supercooling" *Macromolecules* **1979**, *12*, 770.
- [99] Cheng, S. Z. D.; Noid, D. W.; Wunderlich, B. "Molecular Segregation and Nucleation of Poly(ethylene oxide) Crystallized from the Melt .4. Computer Modeling" *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* **1989**, *27*, 1149.
- [100] Cheng, S. Z. D.; Bu, H. S.; Wunderlich, B. "Molecular Segregation and Nucleation of Poly(ethylene oxide) Crystallized From the Melt .3. Morphological-Study" *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* **1988**, *26*, 1947.
- [101] Cheng, S. Z. D.; Wunderlich, B. "Molecular Segregation and Nucleation of Poly(ethylene oxide) Crystallized from the Melt .2. Kinetic-Study" *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* **1986**, *24*, 595.
- [102] Cheng, S. Z. D.; Wunderlich, B. "Molecular Segregation and Nucleation of Poly(ethylene oxide) Crystallized from the Melt .1. Calorimetric Study" *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* **1986**, *24*, 577.
- [103] Wunderlich, B.; Mehta, A. "Macromolecular Nucleation" *J. Polym. Sci. Polym. Ed.* **1974**, *12*, 255.
- [104] Hikosaka, M.; Watanabe, K.; Okada, K.; Yamazaki, S. "Topological

- Mechanism of Polymer Nucleation and Growth - The Role of Chain Sliding Diffusion and Entanglement" *Adv. Polym. Sci.* **2005**, *191*, 137.
- [105] Hikosaka, M.; Amano, K.; Rastogi, S.; Keller, A. "Lamellar Thickening Growth of an Extended Chain Single Crystal of Polyethylene (II) : ΔT Dependence of Lamellar Thickening Growth Rate and Comparison with Lamellar Thickening" *J. Mater. Sci.* **2000**, *35*, 5157.
- [106] Okada, M.; Nishi, M.; Takahashi, M.; Matsuda, H.; Toda, A.; Hikosaka, M. "Molecular Weight Dependence of the Lateral Growth Rate of Polyethylene - 2. Folded-Chain Crystals" *Polymer* **1998**, *39*, 4535.
- [107] Nishi, M.; Hikosaka, M.; Toda, A.; Takahashi, M. "Molecular Weight Dependence of Lateral Growth Rate of Polyethylene (I) - An Extended Chain Single Crystal" *Polymer* **1998**, *39*, 1591.
- [108] Hikosaka, M.; Amano, K.; Rastogi, S.; Keller, A. "Lamellar Thickening Growth of an Extended Chain Single Crystal of Polyethylene. 1. Pointers to a New Crystallization Mechanism of Polymers" *Macromolecules* **1997**, *30*, 2067.
- [109] Hu, W. "Molecular Segregation in Polymer Melt Crystallization: Simulation Evidence and Unified-Scheme Interpretation" *Macromolecules* **2005**, *38*, 8712.
- [110] Hu, W.; Frenkel, D.; Mathot, V. B. F. "Intramolecular Nucleation Model for Polymer Crystallization" *Macromolecules* **2003**, *36*, 8178.
- [111] Hu, W.; Frenkel, D.; Mathot, V. B. F. "Free Energy Barrier to Melting of Single-Chain Polymer Crystallite" *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 3455.
- [112] Baert, J.; Van Puyvelde, P. "Density Fluctuations During the Early Stages of Polymer Crystallization: An Overview" *Macromol. Mater. Eng.* **2008**, *293*, 255.
- [113] 高小玲; 傅强; Strobl, G. "高分子结晶的新进展、新模型" *高分子通报* **2003**, 第一期, 25.
- [114] Strobl, G. "Crystallization and Melting of Bulk Polymers: New Observations, Conclusions and a Thermodynamic Scheme" *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31*, 398.

- [115] Strobl, G. "A Thermodynamic Multiphase Scheme Treating Polymer Crystallization and Melting" *Eur. Phys. J. E* **2005**, *18*, 295.
- [116] Strobl, G. "From the Melt via Mesomorphic and Granular Crystalline Layers to Lamellar Crystallites: A Major Route Followed in Polymer Crystallization?" *Eur. Phys. J. E* **2000**, *3*, 165.
- [117] Matsuba, G.; Kaji, K.; Nishida, K.; Kanaya, T.; Imai, M. "Conformational Change and Orientation Fluctuations Prior to the Crystallization of Syndiotactic Polystyrene" *Macromolecules* **1999**, *32*, 8932.
- [118] Olmsted, P. D.; Poon, W. C.; McLeish, T. C.; Terrill, N. J.; Ryan, A. J. "Spinodal-Assisted Crystallization in Polymer Melts" *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 373.
- [119] Terrill, N. J.; Fairclough, P. A.; Towns-Andrews, E.; Komanschek, B. U.; Young, R. J.; Ryan, A. J. "Density Fluctuations: The Nucleation Event in Isotactic Polypropylene Crystallization" *Polymer* **1998**, *39*, 2381.
- [120] Imai, M.; Mori, K.; Mizukami, T.; Kaji, K.; Kanaya, T. "Structural Formation of Poly (ethylene terephthalate) during the Induction Period of Crystallization: 1. Ordered Structure Appearing before Crystal Nucleation" *Polymer* **1992**, *33*, 4451.
- [121] Imai, M.; Mori, K.; Mizukami, T.; Kaji, K.; Kanaya, T. "Structural Formation of Poly(ethylene terephthalate) during the Induction Period of Crystallization: 2. Kinetic Analysis Based on the Theories of Phase Separation" *Polymer* **1992**, *33*, 4457.
- [122] Wang, Z. G.; Hsiao, B. S.; Sirota, E. B.; Agarwal, P.; Srinivas, S. "Probing the Early Stages of Melt Crystallization in Polypropylene by Simultaneous Small-And Wide-Angle X-ray Scattering and Laser Light Scattering" *Macromolecules* **2000**, *33*, 978.
- [123] Peterlin, A.; Fischer, E. W.; Reinhold, C. "Thermodynamic Stability of Polymer Crystals. II. Torsional Vibrations of Chain Molecules" *J. Chem. Phys.*

- 1962**, 37, 1403.
- [124] Peterson, J. M.; Lindenmyer, P. H. "Statistical Thermodynamics of Polymer Crystallization" *Makromol. Chem.* **1968**, 118, 343.
- [125] Ishinabe, T. "Statistical Thermodynamics of Chain-Folded Polymer Crystals" *J. Chem. Phys.* **1978**, 68, 1808.
- [126] Chen, E. Q.; Bu, H. S.; Hu, X. L. "Statistical Thermodynamics of Single-Chain Single Crystals" *Macromol. Theory Simul.* **1994**, 3, 409.
- [127] Mandelkern, L.; Alamo, R. G.; Haigh, J. A. "Crystallization Kinetics of High Molecular Weight *n*-Alkanes" *Macromolecules* **1998**, 31, 765.
- [128] Mandelkern, L.; Fatou, J. G.; Howard, C. "The Nucleation of Long-Chain Molecules in Monomolecular Layers" *J. Phys. Chem.* **1965**, 69, 956.
- [129] Mandelkern, L.; Fatou, J. G.; Howard, C. "The Nucleation of Long-Chain Molecules" *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 3386.
- [130] Flory, P. J. "Thermodynamics of Crystallization in High Polymers. IV. A Theory of Crystalline States and Fusion in Polymers, Copolymers, and Their Mixtures with Diluents" *J. Chem. Phys.* **1949**, 17, 223.
- [131] Zachmann, H. G.; Peterlin, A. "Influence of Surface Morphology on Melting of Polymer Crystals .1. Loops of Random Length and Adjacent Reentry" *J. Macromol. Sci. Pt. B-Phys.* **1969**, 3, 495.
- [132] Zachmann, H. "Der Einfluß Der Konfigurationsentropie Auf Das Kristallisations- Und Schmelzverhalten Von Hochpolymeren Stoffen" *Colloid Polym. Sci.* **1967**, 216-217, 180.
- [133] Kavassalis, T. A.; Sundararajan, P. R. "A Molecular-Dynamics Study of Polyethylene Crystallization" *Macromolecules* **1993**, 26, 4144.
- [134] Muthukumar, M. "Molecular Modelling of Nucleation in Polymers" *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **2003**, 361, 539.
- [135] Welch, P.; Muthukumar, M. "Molecular Mechanisms of Polymer Crystallization from Solution." *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 87, 218301.

- [136] Liu, C.; Muthukumar, M. "Langevin Dynamics Simulations of Early-Stage Polymer Nucleation and Crystallization" *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 2536.
- [137] Sommer, J., *Theoretical Aspects of the Equilibrium State of Chain Crystals* In *Progress in Understanding of Polymer Crystallization* Reiter, G.; Strobl, G. R., Eds. Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, 2007; p 19.
- [138] Sommer, J. "The Role of the Amorphous Fraction for the Equilibrium Shape of Polymer Single Crystals" *Eur. Phys. J. E* **2006**, *19*, 413.
- [139] Crist, B. "Equilibrium Aspects of Folded Chain Polymer Crystals" *Macromolecules* **2006**, *39*, 1971.
- [140] Hoffman, J. D.; Lauritzen, J. J. I. "Crystallization of Bulk Polymers with Folding: Theory of Growth of Polymer Spherulites" *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect A* **1961**, *65*, 297.
- [141] Lauritzen, J. J. I.; Hoffman, J. D. "Theory of Formation of Polymer Crystals with Folded Chains in Dilute Solution" *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect A* **1960**, *64*, 73.
- [142] Ungar, G.; Putra, E. G.; de, S. D.; Shcherbina, M. A.; Waddon, A. J. "The Effect of Self-Poisoning on Crystal Morphology and Growth Rates" *Adv. Polym. Sci.* **2005**, *180*, 45.
- [143] Buckley, C. P.; Kovacs, A. J., *Chapter 7 Chain-Folding in Polymer Crystals: Evidence From Microscopy and Calorimetry of Poly(ethylene oxide)*. In *Structure of Crystalline Polymers*, Hall, I. H., Ed. Elsevier Applied Science Publishers: London, 1984.
- [144] Point, J. J.; Kovacs, A. J. "A Critical Look at some Conceptual Aspects of Kinetic Theories of Polymer Crystal Growth" *Macromolecules* **1980**, *13*, 399.
- [145] Kovacs, A. J.; Gonthier, A.; Straupe, C. "Isothermal Growth, Thickening, and Melting of Poly(ethylene oxide) Single Crystals in the Bulk" *J. Polym. Sci. Polym. Symposia* **1975**, *50*, 283.
- [146] Putra, E. G.; Ungar, G. "Step Initiation and Propagation Rate Minima in

- Solution Crystallization of Five Long Alkanes" *Macromolecules* **2003**, *36*, 3812.
- [147] Putra, E. G.; Ungar, G. "In Situ Solution Crystallization Study of n -C₂₄₆H₄₉₄: Self-Poisoning and Morphology of Polymethylene Crystals" *Macromolecules* **2003**, *36*, 5214.
- [148] Higgs, P. G.; Ungar, G. "The Dilution Wave in Polymer Crystallization is Described by Fisher's Reaction-Diffusion Equation" *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 6958.
- [149] Ungar, G.; Mandal, P. K.; Higgs, P. G.; de, S. D.; Boda, E.; Chen, C. M. "Dilution Wave and Negative-Order Crystallization Kinetics of Chain Molecules" *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 4397.
- [150] Boda, E.; Ungar, G.; Brooke, G. M.; Burnett, S.; Mohammed, S.; Proctor, D.; Whiting, M. C. "Crystallization Rate Minima in a Series of n -Alkanes from C₁₉₄H₃₉₀ to C₂₉₄H₅₉₀" *Macromolecules* **1997**, *30*, 4674.
- [151] Organ, S. J.; Keller, A.; Hikosaka, M.; Ungar, G. "Growth and Nucleation Rate Minima in Long n -Alkanes" *Polymer* **1996**, *37*, 2517.
- [152] Higgs, P. G.; Ungar, G. "The Growth of Polymer Crystals at the Transition from Extended Chains to Folded Chains" *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 640.
- [153] Ungar, G.; Organ, S. J. "Isothermal Refolding in Crystals of Long Alkanes in Solution 1. Effect of Surface Self-Poisoning" *J. Polym. Sci. Pt. B: Polym. Phys.* **1990**, *28*, 2353.
- [154] Organ, S. J.; Ungar, G.; Keller, A. "Rate Minimum in Solution Crystallization of Long Paraffins" *Macromolecules* **1989**, *22*, 1995.
- [155] Ungar, G.; Keller, A. "Inversion of the Temperature Dependence of Crystallization Rates due to Onset of Chain Folding" *Polymer* **1987**, *28*, 1899.
- [156] Ungar, G.; Stejny, J.; Keller, A.; Bidd, I.; Whiting, M. C. "The Crystallization of Ultralong Normal Paraffins: The Onset of Chain Folding" *Science* **1985**, *229*, 386.

- [157] Sanchez, I. C.; Peterlin, A.; Eby, R. K.; McCrackin, F. L. "Theory of Polymer Crystal Thickening during Annealing." *J. Appl. Phys.* **1974**, *45*, 4216.
- [158] Sanchez, I. C.; Colson, J. P.; Eby, R. K. "Theory and Observations of Polymer Crystal Thickening" *J. Appl. Phys.* **1973**, *44*, 4332.
- [159] Dreyfus, P.; Keller, A. "Simple Chain Refolding Scheme for the Annealing Behavior of Polymer Crystals." *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **1970**, *8*, 253.
- [160] Peterlin, A. "Molecular Weight Dependence of Isothermal Long Period Growth of Polyethylene Single Crystals" *Polymer* **1965**, *6*, 25.
- [161] Peterlin, A. "Thickening of Polymer Single Crystals During Annealing." *J. Polym. Sci. Pt. B: Polym. Lett.* **1963**, *1*, 279.
- [162] Kawai, T. "On the Thickening of Lamellar Crystals during Isothermal Crystallization" *Colloid Polym. Sci.* **1969**, *229*, 116.
- [163] Kawai, T. "On the Thickening Mechanism of Polymer Single Crystals on Annealing" *Colloid Polym. Sci.* **1965**, *201*, 104.
- [164] Mandelkern, L.; Sharma, R. K.; Jackson, J. F. "On the Annealing of Polyethylene Crystals Formed from Dilute Solution" *Macromolecules* **1969**, *2*, 644.
- [165] Nakajima, A.; Hayashi, S.; Nishimura, H. "Change in Lamellar Thickness of Polyethylene Single Crystal during Isothermal Annealing in Bulk" *Colloid Polym. Sci.* **1969**, *229*, 107.
- [166] Mandelkern, L.; Posner, A. S.; Diorio, A. F.; Roberts, D. E. "Low-Angle X-ray Diffraction of Crystalline Nonoriented Polyethylene and Its Relation to Crystallization Mechanisms" *J. Appl. Phys.* **1961**, *32*, 1509.
- [167] Ungar, G.; Keller, A. "Time-Resolved Synchrotron X-ray Study of Chain-Folded Crystallization of Long Paraffins" *Polymer* **1986**, *27*, 1835.
- [168] Chen, E. Q.; Lee, S. W.; Zhang, A.; Moon, B. S.; Mann, I.; Harris, F. W.; Cheng, S. Z. D.; Hsiao, B. S.; Yeh, F.; Von Merrewell, E.; Grubb, D. T. "Isothermal Thickening and Thinning Processes in Low-Molecular-Weight

- Poly(ethylene oxide) Fractions Crystallized From the Melt. 8. Molecular Shape Dependence." *Macromolecules* **1999**, *32*, 4784.
- [169] Chen, E. Q.; Lee, S. W.; Zhang, A.; Moon, B. S.; Honigfort, P. S.; Mann, I.; Lin, H. M.; Harris, F. W.; Cheng, S. Z. D.; Hsiao, B. S.; Yeh, F. "Isothermal Thickening and Thinning Processes in Low Molecular Weight Poly(ethylene oxide) Fractions Crystallized from the Melt 6. Configurational Defects in Molecules." *Polymer* **1999**, *40*, 4543.
- [170] Cheng, S. Z. D.; Zhang, A.; Barley, J. S.; Chen, J.; Habenschuss, A.; Zschack, P. R. "Isothermal Thickening and Thinning Processes in Low Molecular Weight Poly(ethylene oxide) Fractions. 1. From Nonintegral-Folding to Integral Folding Chain Crystal Transitions" *Macromolecules* **1991**, *24*, 3937.
- [171] Boschetti-De-Fierro, A.; Spindler, L.; Reiter, G.; Olmos, D.; Magonov, S.; Abetz, V. "Thin Film Morphology in Triblock Terpolymers with One and Two Crystallizable Blocks" *Macromolecules* **2007**, *40*, 5487.
- [172] Magonov, S. N.; Reneker, D. H. "Characterization of Polymer Surfaces with Atomic Force Microscopy" *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1997**, *27*, 175.
- [173] Stocker, W.; Magonov, S. N.; Cantow, H. J.; Wittmann, J. C.; Lotz, B. "Contact Faces of Epitaxially Crystallized α - And γ -Phase Isotactic Polypropylene Observed by Atomic Force Microscopy" *Macromolecules* **1993**, *26*, 5915.
- [174] Reiter, G. "Model Experiments for a Molecular Understanding of Polymer Crystallization" *J. Polym. Sci. Pt. B: Polym. Phys.* **2003**, *41*, 1869.
- [175] Reiter, G.; Castelein, G.; Sommer, J. U. "Liquidlike Morphological Transformations in Monolamellar Polymer Crystals" *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 5918.
- [176] Reiter, G.; Sommer, J. U. "Polymer Crystallization in Quasi-Two Dimensions. I. Experimental Results" *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 4376.
- [177] Wang, X.; Zhou, J.; Li, L.; Chan, C. "The Effect of Substrate on the Annealing

- of Poly(butylene succinate) Single Crystals" *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, 28, 2001.
- [178] Rastogi, S.; Spoelstra, A. B.; Goossens, J. G. P.; Lemstra, P. J. "Chain Mobility in Polymer Systems: On the Borderline Between Solid and Melt. 1. Lamellar Doubling during Annealing of Polyethylene" *Macromolecules* **1997**, 30, 7880.
- [179] Weeks, J. J. "Melting Temperature and Change of Lamellar Thickness with Time for Bulk Polyethylene" *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect A* **1963**, 67, 441.
- [180] Ichida, T.; Tsuji, M.; Murakami, S.; Kawaguchi, A.; Katayama, K. "Thickening Process of Polyethylene Single Crystals at an Early Stage of Annealing II. Computer Simulation of Lamellar Thickening" *Colloid Polym. Sci.* **1985**, 263, 293.
- [181] Zhang, X.; Li, Z.; Lu, Z.; Sun, C. C. "The Reorganization of the Lamellar Structure of a Single Polyethylene Chain during Heating: Molecular Dynamics Simulation" *J. Chem. Phys.* **2001**, 115, 10001.
- [182] Sommer, J. U.; Reiter, G. "Polymer Crystallization in Quasi-Two Dimensions. II. Kinetic Models and Computer Simulations" *J. Chem. Phys.* **2000**, 112, 4384.
- [183] Zhu, D. S.; Liu, Y. X.; Chen, E. Q.; Li, M.; Chen, C.; Sun, Y. H.; Shi, A. C.; VanHorn, R. M.; Cheng, S. Z. D. "Crystal Growth Mechanism Changes in Pseudo-Dewetted Poly(ethylene oxide) Thin Layers" *Macromolecules* **2007**, 40, 1570.

第二章 样品与实验方法

2.1 引言

本论文主要以低分子量聚氧化乙烯 (poly(ethylene oxide), PEO) 为对象, 研究其在本体中晶体热力学平衡态的结构和在表面上的结晶动力学性质。聚氧化乙烯, 又称聚环氧乙烷或聚乙二醇(poly(ethylene glycol), PEG), 其低分散度低分子量组分是研究高分子结晶的重要模型分子。PEO 是主链具有 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 重复单元的线性分子, 因不含大侧基而内旋转能垒不高, 具有较高的柔顺性。PEO 是一种半结晶性高分子 (semicrystalline polymer), 但与其它水溶性聚合物相比吸湿性相当低, 从而结晶度较高, 尤其适合于在敞开体系, 比如原子力显微镜样品台上进行实验研究。

在本章中, 我们分别介绍了所选用的 PEO 样品的情况以及所使用的实验仪器和测试条件。重点介绍了原子力显微镜 (AFM) 和小角 X 射线散射仪两个关键实验设备。其它用于样品表征和样品处理的实验仪器包括凝胶渗透色谱 (GPC)、核磁共振氢谱 ($^1\text{H NMR}$)、差式扫描量热仪 (DSC)、天平和热台等。

2.2 样品介绍及制备

2.2.1 PEO 样品

本论文实验中使用的一系列不同端基或不同分子量的 PEO 列于表 2.1。HPEO 表示 PEO 分子链两个末端均为羟基的样品, MHPEO 表示 PEO 分子链一端为羟基另一端为甲氧基的样品。其中, MHPEO 由本实验室朱敦深博士经过沉淀法分级后得到分子量分布较窄的样品。详细的分级和表征过程可参见朱敦深博士的博士论文^[1]。

PEO 的玻璃化转变温度 (T_g) 为 $-67\text{ }^\circ\text{C}$, 熔点 (T_m) 则与测量时熔融的片晶厚度相关, 通过 Gibbs-Thomson 方程外推得到的无限厚片晶的熔点 ($T_m(\infty)$) 为 $68.9\text{ }^\circ\text{C}$ ^[2]。无定形 PEO 密度为 1.123 g/cm^3 , PEO 晶体密度为 1.220 g/cm^3 。

表 2.1 PEO 样品分子量及来源

样品	M_n (g/mol) ^a	聚合度 ^a	PDI ^b	来源
HPEO 2000	2000	45	1.05	Polymer Source
HPEO 3000	3000	68	1.03	Polymer Laboratory
MHPEO 2000	2000	45	1.02	Fluka (自分级)
MHPEO 4700	4700	107	1.04	Fluka (自分级)

^a 由 ¹H NMR 测得; ^b 由 GPC 测得。

PEO 晶体存在两种晶胞结构: 三斜晶胞和单斜晶胞, 其中前者只有在外力场作用下才能稳定存在, 当力场消失后就会转化为后一种结构。^[3, 4] 具体晶胞结构在文献[1]中已详细总结过, 在此不在赘述。

片晶是 PEO 晶体的基本构筑单元, 根据晶体结构可以确定 PEO 分子链轴方向平行于片晶折叠表面的法向, 而在链轴方向上每个长为 1.93 nm 的周期结构中含有 7 个单体单元, 所以每个重复单元长度为 0.2783 nm。通过以下公式可以计算已知厚度的片晶中晶杆 (stem) 的单体单元数,

$$L = \frac{l}{0.2783} \quad (2.1)$$

其中 l 为片晶厚度, 单位是 nm。片晶中 PEO 分子链的折叠次数可以进一步按下式求得,

$$n = \frac{M_n}{44} - 1 \quad (2.2)$$

其中 44 (g/mol) 是 PEO 重复单元的分子量。通过 n 的值可以判断 PEO 晶体是否为整数次折叠链片晶。本论文中涉及的在云母表面上生成的单层片晶一般为 flat-on 构型, 即分子链轴垂直于云母表面^[1], 通过 AFM 测量这种片晶的高度值即可代表其厚度 l , 再结合(2.1)式和(2.2)式可求得链折叠次数。

2.2.2 样品制备

AFM 超薄膜样品的制备^[5,6]

用于 AFM 实验的超薄膜样品主要通过溶液静态浇铸法 (static solution casting) 制备。具体过程为：称取适量 PEO 固体样品溶于二氯甲烷中配制成 0.5 mg/mL 的溶液。用镊子将新剥离的云母片水平放置，同时用吸管吸取 1 滴 (~50 μ L) 上述溶液滴至云母片上。迅速将云母片竖直与滤纸接触吸去富余溶液，此时制得的 PEO 薄膜在 5 ~ 30 nm 之间。之后将该样品放置在真空烘箱中，室温条件下至少干燥 1 天，以尽量除去残余溶剂。所得样品即可直接置于 AFM 样品台上进行后续的实验研究。

SAXS 样品的制备

用于 SAXS 测量的样品制备过程如下：将 Anton Paar 公司提供的贴片样品池附件 (paste cell) 的窗口材料换成自制的铝箔后置于热台上，再将 PEO 固体粉末填至样品池中，加热到 100 $^{\circ}$ C 后将样品熔融，继续补充 PEO 粉末使 PEO 熔体充满样品池，然后降温至所需温度后等温结晶。等温完毕后小心刮去样品池表面的 PEO 晶体。样品池封好后即可置于 SAXS 仪器样品支架 (sample-holder unit) 中备用。

2.3 试剂与溶剂

本论文主要使用二氯甲烷 (分析纯，北京化学试剂公司) 作为溶剂配制 PEO 溶液，该溶液用于上一节所述的超薄膜样品制备。

2.4 主要实验仪器和测试条件

2.4.1 原子力显微镜 (AFM)

2.4.1.1 AFM 工作原理

原子力显微镜 (AFM) 由 Binnig 等在 1986 年发明^[7]，它能够在接近原子尺度 (纳米级) 上研究包括绝缘体在内的材料的三维形态和结构，还能以亚微米分

分辨率测量材料的多种物理性能，如力学性能、电性能、磁性能和吸附性能等。AFM 已成为目前应用最为广泛的一种扫描显微镜。AFM 具有操作简便、样品制备简单、操作环境不受限制及分辨率高等优点。根据针尖与样品接触方式不同，可以将 AFM 的工作模式分为接触模式（contact mode）、非接触模式（noncontact mode）和轻敲模式（tapping mode）三种。其中，轻敲模式结合了接触模式分辨率高和非接触模式对样品损害小的优点，不仅能反映样品真实拓扑形貌，还能通过记录相位图（phase image）反映样品表面硬度和粘弹性等物性的变化，因此在高分子科学和生命科学等软物质科学领域得到了广泛应用。

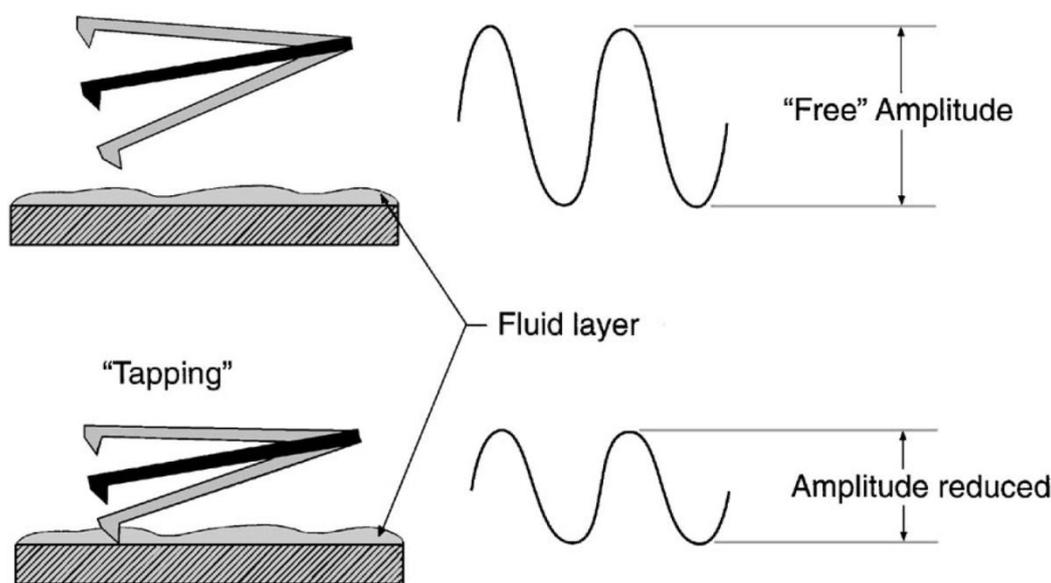


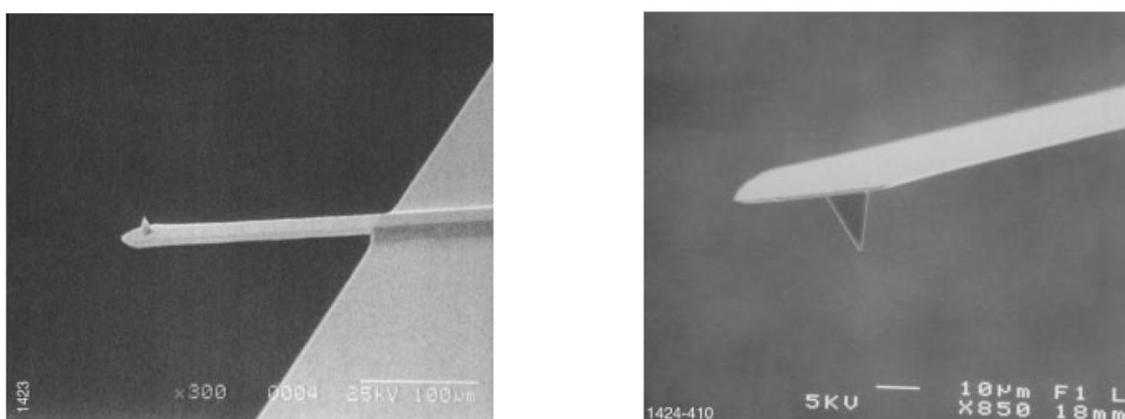
图 2.1 轻敲模式 AFM 工作原理示意图^[8]。

AFM 工作在轻敲模式时，在扫描之前 AFM 探针由压电陶瓷元件驱动使其在共振频率上自由振动，此时的振幅记为 A_0 ，如图 2.1 所示。如果让以 A_0 振幅振动的探针靠近待扫描表面，由于探针-样品作用（tip-to-sample interaction）会导致探针的振幅减小。实际扫描时可设定一个预定振幅 A_{sp} ，通过改变探针与样品的距离使 A_{sp} 保持恒定，此时通过仪器的光学测量系统记录探针位置的变化即可得到样品的表面形貌。可以看到， $A_0 - A_{sp}$ 的值实际上决定了探针-样品作用的大小，因此通过增大 A_0 或减小 A_{sp} 可增大探针-样品作用。Mogonov 等^[8]发现根据 $r_{sp}=A_0/A_{sp}$ 的大小

可以将轻敲模式 AFM 再细分为 light tapping ($r_{sp} > 0.8$), moderate tapping ($0.3 < r_{sp} < 0.8$)和 hard tapping ($r_{sp} < 0.3$)三种。探针-样品作用对 AFM 相位图的影响最为显著,可以据此分辨样品表面不同区域的力学性质及表面上的台阶、裂痕等拓扑缺陷。当需要扫描只有微小起伏的表面(表面粗糙度 $R_q < 1.0$ nm)时如何选取合适的 r_{sp} 值要根据实际情况而定,在后续章节我们将详细介绍。

2.4.1.2 AFM 仪器介绍

本论文中我们使用的 AFM 仪器是 Veeco Instruments Inc. 的 NanoScope IIIA Multimode AFM, 并附有样品台控温单元, 可进行在线升降温实验。样品台加热时实际温度经过二苯甲酮 ($T_m=47.9$ °C) 和萘 ($T_m=79.8$ °C) 标样进行校正。仪器配有集成了在线控制和离线数据处理功能的软件 Nanoscope Software (版本号为 4.43r8 或 5.12r2)。



Parameter	All Metrology Probes	Schematic	
Side Angle, Macro*	$18^\circ \pm 2^\circ$	Front View	Side View
Front Angle, Macro*	$15^\circ \pm 2^\circ$		
Back Angle, Macro*	$25^\circ \pm 2^\circ$	Side Angle	Front Angle
Side Angle, Micro*	$15^\circ \pm 4^\circ$		
(Front + Back)/2 Angle, Micro*	$15^\circ \pm 4^\circ$	Tip Height	SetBack
Tip SetBack	$25 \mu\text{m} \pm 10 \mu\text{m}$		
Tip Radius	$< 15 \text{ nm}, 10 \text{ nm typical}$		
Tip Height	$17.5 \mu\text{m} \pm 2.5 \mu\text{m}$		

* Macro is greater than 1um from apex; Micro is less than 1um from apex.

图 2.2 (a) RTESP 型探针的悬臂和针尖的扫描电子显微镜 (SEM) 图^[9]。(b) 针尖的几何参数^[10]。

为了获得较大的扫描范围，我们使用 AS-130V 型扫描头（J vertical scanner），最大扫描范围为 $125 \times 125 \mu\text{m}$ ，最大垂直距离 $5.0 \mu\text{m}$ 。仪器样品台可容纳直径和高度均小于 2 cm 的样品。探针采用 NanoDevices RTESP 型单晶硅探针，其悬臂和针尖形状分别示于图 2.2a。探针的共振频率范围为 $200 \text{ kHz} \sim 400 \text{ kHz}$ ，典型值为 300 kHz ，弹性参数约为 40 N/m ，针尖曲率一般小于 15 nm ，典型值为 10 nm ，更详细的几何参数可参考图 2.2b。

所有实验均在轻敲模式下进行，同时记录高度图（height image）和相位图。典型的 AFM 图像像素分辨率为 $256 \times 256 \text{ pixel}^2$ ，扫描范围为 $0.5 \sim 30 \mu\text{m}$ ，对应的扫描速率为 $2.0 \sim 0.5 \text{ Hz}$ （扫描尺度越大则扫描速率应该越小）。扫描中 RMS 振幅（RMS amplitude，表示从探针表面反射的激光的值）和 A_{sp} 的典型值分别为 2.0 和 $0.7 \sim 1.4 \text{ V}$ ， A_0 由仪器自身选定，其值在 $1.5 \sim 1.7 \text{ V}$ 之间。在进行原位变温或等温扫描时，实验温度均低于 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ，因此无需对 AFM 探针进行加热。

2.4.1.3 AFM 图像处理技巧

原始 AFM 图像一般存在随机噪音、基线漂移等因素导致的图像模糊、扭曲等问题，不能直接用于量化分析。组合使用 Nanoscope Software 自带的 planefit 和 flatten 功能可以有效解决绝大部分这方面问题。本论文 AFM 图像一般由平整的云母基底表面和分布其上的 PEO 单层片晶构成，云母基底到片晶上表面高度急剧地从 0 上升至 5 nm 以上，导致仪器内在反馈电路不能很好地预测当前扫描线的基线，从而使扫描得到的图像中片晶周围区域云母表面高度明显低于正常的云母表面的高度。此时，可以通过选取图像中云母表面区域（不包含片晶部分的最大区域），使用 planefit 功能对图像 X 方向（快扫描方向）进行 1 级校正，接着对图像 Y 方向（慢扫描方向）进行 3 级校正后得到基线一致的图像。接着在 flatten 功能界面里用矩形工具把 PEO 片晶全部圈出，如有多个片晶则可用多个矩形圈出（注意要使云母表面区域尽可能大），之后对整个图像使用 1 级 flatten 校正便可完成所有校正操作。由于 flatten 对边沿部分包含片晶的图像校正效果很不理想，实验中在

选取扫描区域时应尽量避免图像边沿包含晶体等较高的物体。所有校正必须严格按照先 `planefit` 后 `flatten` 的顺序进行。

经过上述校正的图像原则上还要进行几何去卷积处理 (`geometric deconvolution`)，这是因为实际使用的探针针尖总有一定尺寸，扫描得到的图像总是针尖几何形状与样品实际形貌的几何卷积的结果。我们采用 Villarrubia 发展的去卷积算法^[11]对典型的 AFM 图像进行了去卷积处理。为简便起见，我们假设探针针尖的几何形状为抛物线状，抛物线顶点的曲率半径根据图 2.2b 中数据分别选取为 10 nm, 12 nm 以及 15 nm。通过对比原始图像的剖面曲线 (`section profile`) 和去卷积处理后的曲线，我们发现探针针尖的卷积效应对 AFM 图像的影响在误差范围之内，故在本论文中将不再对每个图像进行去卷积处理而是直接使用 `planefit` 和 `flatten` 校正后的图像。

我们用 AFM 主要观察样品的结晶动力学行为，需要对一系列 AFM 图像进行分析，而 Nanoscope Software 缺少使用的批量处理功能。我们通过引入开源图像处理软件 ImageJ^[12]，在其基础上开发插件以及自行开发 AFM 图像文件分析软件等方式提高了对系列 AFM 图像的分析效率。CtrlNano 可以在指定时间间隔重复一系列 AFM 在线操作以采集一系列 AFM 图像。DateNano 可以从 AFM 图像原始文件 (`raw` 格式) 中读取时间信息并制作成时间序列。LineNano 可以将一系列只含一个峰 (或平台区) 的剖面曲线按峰值位置对齐。AnaNano 可以读取并显示 AFM 图像的原始文件并可进行批量的粒子分析 (`particle analysis`)。使用 ImageJ 软件提供的 Watershed 算法功能可以分开粘连的粒子，从而对每个粒子进行独立统计。

2.4.2 小角 X 射线散射仪 (SAXS)

SAXS 用于研究 PEO 样品在本体中的平衡态结构。实验使用 Anton Paar SAXSess 型高通量小角 X 射线散射仪，该仪器的 X 射线源为 Philips PW3830 型 X 射线发生器，取 Cu K α 线，波长为 0.154 nm，并使用 Kratky 模块进行准直，得到线聚焦的 X 射线，工作电压/电流为 40 kV/40 mA。普通的线光路 SAXS 仪器 (不含 Kratky 准直模块) 的光路示意图如图 2.3 所示。散射后的 X 射线信号用感光影

象板收集，并用 Perkin-Elmer Cyclone 扫描仪读取后将数据存储到计算机中供后续数据处理使用。感光板的分辨率为 $42.3 \times 42.3 \mu\text{m}^2$ ，测试角度的范围为 $0.1^\circ \sim 40.0^\circ$ ，可同时收集小角和广角散射的信号，样品到感光板距离为 264.5 mm。变温实验可使用仪器配置的 TCS 300 型控温单元，温度范围为室温至 300°C ，升降温速率均不可调节，控温精度为 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 。样品制备方法已在 2.2.2 节中详细介绍，仪器扫描时间定为 15 min。

为获得一维散射曲线，还需要使用仪器自带的 SAXSquant 1.01 软件将 Cyclone 扫描仪得到的图像进行选区积分约化。曲线横坐标通过以下公式

$$q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad (2.3)$$

由仪器距离参数转换为倒空间散射矢量 q ，单位为 nm^{-1} ，其中 θ 为散射角的一半， λ 为 X 射线的波长。这样得到的一维数据曲线仍然不能直接用于分析，还需要进行数据截取压缩、基底吸收校正、背景散射扣除、恒定背景校正和去模糊化 (desmearing) 等处理。数据截取压缩可使用仪器自带的 PCG 软件套装中 PDH 工具的 binning 功能。由于本论文中使用的窗口材料铝箔在小角区内并没有特征散射，所以没有进行背景散射扣除和基底吸收校正。

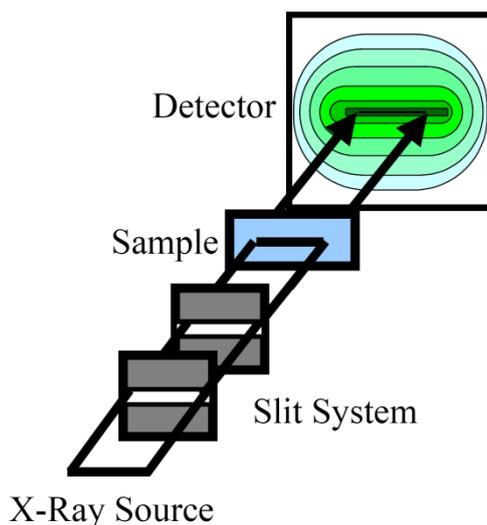


图 2.3 线聚焦准直型小角 X 射线散射仪的光路示意图^[13]。

背景校正可以通过 Porod law 在高角部分拟合实验曲线得到恒定背景值从而将之扣除来实现。具体地，由于样品或基底材料存在非相干散射，即康普顿散射（Compton scattering）^[13]，实验所得散射曲线在高角部分收敛到一个未知的恒定背景值。根据 Porod law，高角部分的散射满足以下关系^[14]

$$I_{\text{exp}} = B + \frac{K_p}{q^3} \quad (2.4)$$

其中 B 是未知的恒定背景值。注意上式仅对线聚焦准直的情形适用。我们将 $I_{\text{exp}}q^3$ 对 q^3 作图可得一直线，从直线的斜率即可求得 B 值。再把原始实验曲线减去 B 值就可得校正后曲线，即

$$\Delta I_1 = I_{\text{exp}} - B \quad (2.5)$$

以上处理过程可组合使用 PDH 工具的 Porod 功能和 Subtract 功能完成^[15]。

去模糊化处理可以消除线聚焦准直情形下产生的长度和宽度的模糊化效应（smearing）。光源的长度轮廓曲线和宽度轮廓曲线均可由 SAXSquant 软件积分得到，其中长度轮廓曲线须经过 PCG 软件套装中 LengthProfile 工具再处理后才能使用。本论文做去模糊化处理时采用了 Anton Paar 公司 Heimo Schnablegger 博士提供的基于 Lake 迭代算法^[16]的软件。

2.4.3 其它实验仪器和测试条件

凝胶渗透色谱（GPC）

测量使用 Waters 2410 凝胶渗透色谱仪；Waters 2410 折光检测仪；Waters μ -Styragel（孔径大小为 10^3 ， 10^4 ， 10^5 Å）；Waters Millennium 32 处理软件。测试条件为 THF 流动相，流速 1.0 mL/min，测试温度 35 °C，单分散的线性聚乙烯标样。GPC 用于测量 PEO 样品的表观数均分子量和分散度。

核磁共振氢谱（¹H NMR）

测量使用 Bruker ARX400 核磁共振波谱仪。测试条件为室温，TMS 为内标，氘代氯仿为溶剂。¹H NMR 用于测定 PEO 的聚合度和确定端基改性 PEO 的结构。

差示扫描量热仪 (DSC)

测量使用 Perkin-Elmer Pyris I 型差示扫描量热仪, 制冷单元使用 Perkin-Elmer Intracooler 1P 型制冷附件。温度范围为 $-30\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, DSC 范围为 $0.2\text{ }\mu\text{W} \sim 800\text{ mW}$, 灵敏度为 $0.2\text{ }\mu\text{W}$, 程序速率为 $0.01 \sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。DSC 的温度和热焓用标准物质铟 (In, 熔点 $156.6\text{ }^{\circ}\text{C}$, 熔融热焓 28.45 J/g) 校正, 校正使用的加热速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。仪器配有高纯氮气保护系统以避免样品在高温下发生热分解。实验采用仪器配置的标准坩锅, 并经过仔细筛选后保证样品坩锅和参比坩锅间的质量差不超过 0.05 mg , 可使用本人编制的坩锅配对程序 QPair (<http://www.chem.pku.edu.cn/cheneq/QPair/qpair.htm>) 实现一次配出若干对坩锅备用。为了尽量减少热滞后效应的影响, PEO 样品一般取 $1 \sim 2\text{ mg}$ 。

天平

Sartorius AG MC5 型天平用于样品称量, 可精确读数至 0.001 mg 。

热台

Mettler Toledo FP900 热系统用于进行样品热处理, FP 90 为中央处理器单元, 温度范围 $-100 \sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, 加热速率 $\pm 0 \sim 20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 精度是 $\pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

参考文献

- [1] 朱敦深. 准二维空间中低分子量聚氧乙烯受限结晶和熔融行为的研究. 北京大学博士学位论文, 北京大学, 北京, 2006.
- [2] Buckley, C. P.; Kovacs, A. J. "Melting Behaviour of Low Molecular Weight Poly (ethylene oxide) Fractions" *Colloid Polym. Sci.* **1976**, 254, 695.
- [3] Takahashi, Y.; Tadokoro, H. "Structural Studies of Polyethers, $(-(\text{CH}_2)_m\text{-O-})_n$. X. Crystal Structure of Poly(ethylene oxide)" *Macromolecules* **1973**, 6, 672.
- [4] Takahashi, Y.; Tadokoro, H. "Structural Studies of Polyethers. IX. Planar Zigzag Modification of Poly(ethylene oxide)" *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1973**, 11,

- 2113.
- [5] Zhu, D. S.; Liu, Y. X.; Chen, E. Q.; Li, M.; Chen, C.; Sun, Y. H.; Shi, A. C.; VanHorn, R. M.; Cheng, S. Z. D. "Crystal Growth Mechanism Changes in Pseudo-Dewetted Poly(ethylene oxide) Thin Layers" *Macromolecules* **2007**, *40*, 1570.
- [6] Zhu, D. S.; Liu, Y. X.; Shi, A. C.; Chen, E. Q. "Morphology Evolution in Superheated Crystal Monolayer of Low Molecular Weight Poly(ethylene oxide) On Mica Surface" *Polymer* **2006**, *47*, 5239.
- [7] Binnig, G.; Quate, C. F.; Gerber, C. "Atomic Force Microscope" *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 930.
- [8] Magonov, S. N.; Reneker, D. H. "Characterization of Polymer Surfaces with Atomic Force Microscopy" *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1997**, *27*, 175.
- [9] Scanning Probe Microscopy Training Notebook, 2000.
- [10] RTESP Tappingmode AFM Probes: Application Note, 2001.
- [11] Villarrubia, J. S. "Algorithm for Scanned Probe Microscope Image Simulation, Surface Reconstruction, and Tip Estimation" *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **1997**, *102*, 425.
- [12] Abramoff, M. D.; Magelhaes, P. J.; Ram, S. J. "Image Processing with ImageJ" *Biophotonics International* **2004**, *11*, 36.
- [13] Schnablegger, H., The Theory of SAXS: Getting Acquainted with the Principles. In 2005.
- [14] Strobl, G. R.; Schneider, M. J.; Voigtmartin, I. G. "Model of Partial Crystallization and Melting Derived From Small-Angle X-Ray-Scattering and Electron-Microscopic Studies On Low-Density Polyethylene" *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* **1980**, *18*, 1361.
- [15] Glatter, O. *PCG Software Manual*, 2005.
- [16] Lake, J. A. "An Iterative Method of Slit-Correcting Small Angle X-ray Data" *Acta Crystallogr.* **1967**, *23*, 191.

第三章 高分子伸展链片晶的平衡态结构

3.1 引言

从热力学上看,伸展链片晶是高分子片晶最终达到热力学平衡时的稳定态,而折叠链片晶则处于各种稳定度不同的热力学亚稳态^[1]。然而在实验上通常只能观察到折叠链片晶,只有在某些特殊条件下高分子才能生成伸展链片晶,比如在高压下结晶的 PE 体系^[2] 和低分子量高分子体系^[3-5]。因此研究高分子片晶的形成机理从一开始就成为高分子结晶理论的核心内容。在分子结晶动力学理论尚未流行之前,人们也试图从热力学平衡角度来解释高分子片晶特别是折叠链片晶的形成机理,发展了高分子结晶的平衡态理论^[6]。例如, Lindenmeyer^[7]把链折叠中的重复单元处理成晶态结构后利用格子理论推导了片晶系统的配分函数; Zwanzig 和 Lauritzen^[8] 将片晶中高分子链粗粒化后建立了介于一维和二维之间的伊辛模型; Zachmann 等^[9-11] 处理了非邻位链折叠的情形; Ishinabe^[12] 利用热力学统计方法在分子尺度讨论了折叠链片晶的热力学稳定性; Chen 和 Bu 等^[13] 则基于 Ishinabe 的理论框架分析了单链单晶的平衡形态。这些平衡态理论通过计算以片晶厚度为变量的片晶自由能,着眼于讨论折叠链片晶是否能够处于热力学平衡态。但是这些理论发展的处理片晶的方法,也被用以解释片晶增厚,片晶熔程宽度,特别是片晶中存在无定形区等现象。

近来,计算机模拟方法给研究高分子结晶提供了新思路。Muthukumar^[14] 利用 Langevin 动力学模拟了单链的结晶行为,通过计算晶体自由能,他们发现折叠链片晶可以成为体系的最低能量态,使平衡态理论重新回到人们的视野。随后 Sommer^[15, 16] 指出折叠链片晶能否成为体系的最低能量态取决于体系所包含的分子链数目,当体系高分子链数足够时伸展链片晶便成为最低能量态。Crist^[17]从另一个角度得到了相同的结论。他们都采用了片晶的两相模型,即承认片晶中包含了晶区和非晶区两部分,从而显式处理了片晶中无定形区对片晶自由能的贡献,并得到了无定形区与晶区平衡时的尺寸。Strobl 等^[18-20]用 SAXS、调制式 DSC 及热波谱 (heat wave spectroscopy) 等实验手段详细研究了片晶中无定形区与温度的关系,提出并阐述了可逆表面熔融 (reversible surface melting) 的概念。

在本章中，基于前人的研究结果，为了更加详细地考察片晶中无定形区的平衡态性质，主要是其熵效应对晶体自由能的影响，我们首先用统计热力学的方法研究高分子伸展链片晶的平衡态结构，并通过计算片晶自由能来预测无定形区尺寸与退火温度的关系。在实验上，我们用 SAXS 方法原位测量了 HPEO2000 伸展链片晶在不同温度退火时的散射曲线，并利用相关函数方法得到了晶区和无定形区的尺寸。最后用实验结果对理论预测进行了对比验证。

3.2 片晶平衡态结构的统计热力学分析

3.2.1 粗粒化模型

我们研究的热力学系统是由 N 条高分子链结晶而成的伸展链片晶，其中每条高分子链长度为 L 。为了计算方便而又不失一般性，我们仿照文献中常用的两相模型（two-phase model）^[16, 21, 22] 构造了类似的粗粒化模型。如图 3.1 所示，该伸展链片晶具有“三明治”结构，其中间层为晶区，晶区中的分子链段互相平行排列并入晶格中；而在上下层的两个非晶区中则含有无定形（amorphous）的链段。根据体系的质量守恒，以下关系式成立，

$$NL = C + A = \text{常数} \quad (3.1)$$

其中 C 、 A 分别是晶区和无定形区包含的链段数。

假设在某个温度 T 下（ $T < T_m$ ）一根高分子链的晶区包含 l 个链段；而无定形区上下两层的链段数分别是 g_1 和 g_2 ，总数记为 g ，即

$$g = g_1 + g_2 \quad (3.2)$$

根据模型，体系中每根高分子链的链段数均为 L ，那么有

$$L = l + g \quad (3.3)$$

成立。

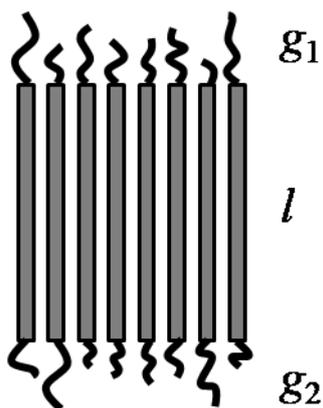


图 3.1 高分子伸展链片晶的两相模型示意图。晶区以规则排列的长条形表示， l 为一根高分子链晶区所含链段数；无定形区分为上下两部分， g_1 、 g_2 分别是一根高分子链在上下层所含的链段数。

在热力学平衡条件下，体系的晶区和无定形区中所含的链段数达到一个平衡值，即 C 和 A 不变，记为 C_e 和 A_e 。那么平均到每个高分子链上的晶区和无定形区平衡链段数分别为 $l_e = C_e/N$ ， $g_e = A_e/N$ 。然而具体到某一根高分子链的 l 和 g 的值，则可以在平衡值附近波动。进一步假设高分子链中无定形区上下两层的链段数可以在保证其总和为 g 的前提下任意转化，也就是说伸展链片晶中允许在链轴方向上的链滑移运动 (sliding motion)^[23]。高分子片晶中的链滑移运动是一个重要概念，已被广泛接受^[23-26]。将在第六章讨论折叠链片晶自由能时，我们还将基于这一概念做理论分析。

3.2.2 片晶自由能

根据统计热力学的基本原理，如果我们能够计算出体系的配分函数，即可通过下式

$$\frac{F}{N} = -kT \ln q \quad (3.4)$$

求得体系的自由能，其中 F 为体系总自由能， k 为玻耳兹曼常数， q 是体系配分函数。

体系的配分函数可用下式给出

$$q = q^* \sum_j \Omega_j \exp(-\beta \varepsilon_j) \quad (3.5)$$

其中 q^* 是一个链段的内部配分函数，在我们的模型中与 l 或 g 值无关。为简单起见在以后的处理中我们将之省略。容易验证这一简化并不影响计算结果。 $\beta=1/kT$ 是统计热力学常用表示法。 ε_j 是亚体系能量， Ω_j 是对应的状态数目。这里 ε_j 指体系中链段之间相互作用能的总和。在理想高分子熔体中，链段相互作用能设为 0；在晶体中，链段之间作用能 u 可以近似地看作是晶体熔融焓 Δh_f ，即断裂一个晶格键所需的能量。如果假设我们模型中无定形区链段之间相互作用与理想熔体一样，那么亚体系能量可用下式求得

$$\varepsilon_j = \sum_g N_g (L-g)(-u) \quad (3.6)$$

其中 N_g 是无定形区链段数为 g 的高分子链数目，它必须满足

$$\sum_g N_g = N \quad (3.7)$$

具有能量 ε_j 的亚体系数目为

$$\Omega_j = \frac{N!}{\prod_g N_g!} \left(\prod_g \left(\sum_{g_1+g_2=g} \omega_{g_1} \omega_{g_2} \right)^{N_g} \right) \quad (3.8)$$

其中 ω_{g_i} ($i=1, 2$) 表示 g_i 个链段可以取到的构象数。将(3.6)式和(3.8)式代入到(3.5)式中，配分函数具体形式变为

$$q = \sum_{\{N_g\}} \frac{N!}{\prod_g N_g!} \left(\prod_g \left(\sum_{g_1+g_2=g} \omega_{g_1} \omega_{g_2} \right)^{N_g} \right) \exp\left(\sum_g N_g (L-g)u\right) \quad (3.9)$$

运用摘取最大项原理^[27]可得 N_g 的一个分布，使得(3.9)式中 q 值可用该分布来代替， N_g 满足

$$\frac{N_g}{N} = \frac{1}{\xi} \left(\sum_{g_1+g_2=g} \omega_{g_1} \omega_{g_2} \right) \exp(-g\beta u) \quad (3.10)$$

其中的 ξ 值按下式求得

$$\xi = \sum_g \left(\sum_{g_1+g_2=g} \omega_{g_1} \omega_{g_2} \right) \exp(-g\beta u) \quad (3.11)$$

于是用这个最大项代替(3.9)式中的求和，容易得到

$$q = \xi^N \exp(NL\beta u) \quad (3.12)$$

将上式代入(3.4)式后可求得片晶自由能为

$$\frac{F}{N} = -Lu - kT \ln \xi \quad (3.13)$$

为了进一步计算 ξ 值，我们必须知道 ω_{g_i} 的具体表达式，这里我们选取 Ishinabe 推荐的形式：

$$\omega_x = \gamma^x \quad (x = g_1, g_2) \quad (3.14)$$

其中 γ 是每个链段单元可以取到的构象数。将上式代入(3.11)式并假设片晶中每根高分子链无定形区的链段数均为 g ，可以求和得到

$$\xi = (g+1)\gamma^g \exp(-g\beta u) \quad (3.15)$$

结合(3.13)式和(3.15)式最终可得到体系的自由能表达式为

$$\frac{F}{N} = -kT \ln(g+1) - (\ln \gamma)kTg + ug - Lu \quad (3.16)$$

3.2.3 片晶平衡状态下晶区和无定形区厚度

根据热力学第二定律，在等温条件下，体系达到平衡态时自由能取最小值。在(3.16)式中，如果已选定高分子，那么自由能函数只含有 g 一个变量，体系在下式

$$\frac{\partial F}{\partial g} = 0 \quad (3.17)$$

成立并同时满足

$$\frac{\partial^2 F}{\partial g^2} > 0 \quad (3.18)$$

时，自由能取得最小值。通过计算可知自由能的二阶导数始终大于0，再结合(3.16)式解(3.17)式得到体系平衡时无定形区含有的链段数 g_e ：

$$g_e = \frac{kT}{\Delta h_f - (\ln \gamma)kT} - 1 \quad (3.19)$$

我们注意到上式与 Sommer^[15]用标度理论得到的结果极为相似，他给出的结果是

$$g_e = \frac{kT}{\epsilon + rkT} \quad (3.20)$$

其中 r 是标度理论无法给出的比例系数， ϵ 是晶体的吉布斯自由能。原则上 r 值可通过实验测得不同温度下片晶的晶区和无定形区两相厚度并经过拟合得到。仔细对比以上两式，它们仍存在一些区别：在分母中，我们使用晶体熔融焓，而 Sommer 使用吉布斯自由能；我们能明确系数 $\ln \gamma$ 的物理意义，而比例系数 r 值却很难得到表达式。

实际上(3.19)式也可写成以 ϵ 表示的形式。考虑理想熔体在熔点时的熵（单位链段），它可以写作

$$S_m = k \ln \alpha \quad (3.21)$$

其中 α 是理想熔体链每个链段能取到的构象数，显然有 $\alpha > \gamma$ 。在熔点时，晶体和熔体两相自由能相等，即

$$-\Delta h_f = -T_m S_m \quad (3.22)$$

容易验证，利用以上两式可以将(3.19)式改写为

$$g_e = \frac{kT}{\epsilon + (\ln p)kT} - 1 \quad (3.23)$$

其中 ϵ 与(3.20)式中的意义相同，与晶体熔融焓的一级近似关系为

$$\epsilon = \left(1 - \frac{T}{T_m}\right) \Delta h_f = \frac{\Delta T}{T_m} \Delta h_f \quad (3.24)$$

$p = \alpha/\gamma > 1$ 表明 $\ln p$ 恒正。至此我们建立了由统计热力学计算的高分子伸展链片晶平衡态结构与由标度理论得出结果的直接对应。如果不考虑(3.23)式第二项中的常数，两者的对应关系为

$$r = \ln p \quad (3.25)$$

从上式可以看出 kr 表示理想熔体和片晶无定形区链段熵的差。

原则上, (3.19)式和(3.23)式是等价的, 但是(3.19)式在形式上较为简单, 我们在下一节中将使用该式来拟合实验数据。唯一要注意的一点是从(3.23)式可以看出在 $T < T_m$ 时, 分母恒大于 0, 于是 γ 必须满足下式:

$$\ln \gamma < \frac{\Delta h_f}{kT_m} \quad (3.26)$$

图 3.2 给出了对于不同的 g 值, 按(3.19)式计算得到的 HPEO2000 伸展链片晶在温度 T 下达到热力学平衡时无定形区厚度 (以链段数表示), 其中与 HPEO2000 相关的物理参量 $\Delta h_f = 8652.6 \text{ J/mol}$ 和 $T_m = 325.7 \text{ K}$ 均取自文献值。无定形区的厚度随着温度升高先是缓慢增大, 当接近 T_m 时则迅速增大, g 值越大增长速度越快, 并且无定形区厚度也越大。这个预测非常符合物理直观, 当温度升高时, 一方面链段的运动性增加, 使其倾向于破坏晶格结构; 另一方面也导致吉布斯自由能 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 中熵一项贡献比重加大, 使晶格键逐渐失去主导优势, 从而一部分结晶链段可转化为无定形态。

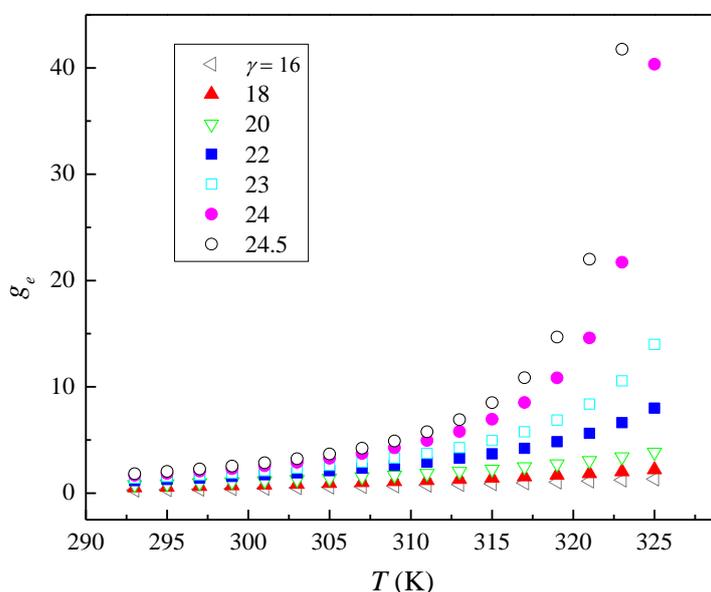


图 3.2 理论预测的 HPEO 2000 IF(0) 片晶在平衡状态下无定形区链段数 g_e 与温度 T 的关系曲线。

这里我们有必要进一步分析对这种转化起作用的是哪一部分熵的贡献。注意到在(3.16)式中体系自由能的几个组成部分, 最后一项是结晶的贡献, 它降低体系自

由能。根据(3.26)式，第二和第三项应该加起来看，他们表示无定形部分对能量的贡献，它们使体系能量升高。如果我们只看后三项，那么晶体中无定形部分应该越少越好。所以最关键的是第一项，它是个负值能使自由能降低。从形式上看它是温度 T 与熵 $k\ln(g+1)$ 的乘积，我们可以把这个熵看做是无定形区上下层中的链段互相交换位置所产生的。当温度升高时，这一项所占比重加大，增加无定形区厚度 g 对整个体系自由能更有利，这正是无定形区厚度随温度增大的热力学原因。

3.3 片晶平衡态结构的实验研究

为了验证上节的理论预测，我们选用 HPEO2000 为研究对象，用 SAXS 研究了其伸展链片晶在不同退火温度下的散射行为。选用 HPEO2000 体系主要有两个原因：（1）它能容易地通过熔融结晶生成具有完美层状堆叠结构的伸展链片晶；（2）伸展链片晶已经处于稳定态，不会在升温过程中发生增厚、熔融-再结晶等转变，这就排除了一些可能干扰实验数据分析的因素。

3.3.1 层状系统散射曲线的解析方法

由熔体结晶得到的高分子片晶通常堆积成层状系统（lamellar stack），通过其 SAXS 曲线上的衍射峰位置可以大致估算这个系统的长周期，即体系中片晶的平均厚度。但是若想分别得到片晶中晶区与无定形区的尺寸，则需要使用整条散射曲线的信息。前人发展了一系列适用于解析具有不同规整程度的层状系统散射曲线的方法。Ungar 等^[28, 29]发展了只适用于具有完美层状周期性结构的电子密度曲线重构方法。运用这一方法时，一般要求散射曲线中至少有五级散射，这就限制了它的应用范围。Strobl 等为了解析半结晶性高分子体系的散射曲线，分别提出了适用于具有二级衍射以上散射体系的结构因子（structure factor）方法^[21, 30] 和适用于从熔体结晶获得的具有不规则结构的一维相关函数的方法^[31, 32]。Ruland 等发展的界面分布函数方法（interface distribution function）可以解析各种层状系统，并且不需要额外测定晶态和无定形态的密度值就能得到层状系统两相中尺寸较小的相尺寸，但是它对散射曲线处理要求非常严格，具有较大的不确定性。

本论文讨论的 HPEO 伸展链片晶体系具有三级衍射, 综合考虑各种解析方法的优缺点, 我们选用 Strobl 一维相关函数方法。为了尽可能减少噪音的影响, 我们还运用了 Glatter 提出的傅里叶逆变换技术来计算一维相关函数^[33-35]。以下简要介绍一维相关函数方法的基本理论和解析技术。

假设层状系统沿层法向的总厚度和平行于层平面方向的尺寸均远大于层周期, 那么一维相关函数 $K(z)$ 描述了层状系统内法线方向电子密度涨落的关联程度, 可以表示为

$$K(z) = \langle [\eta(z') - \langle \eta \rangle][\eta(z'+z) - \langle \eta \rangle] \rangle \quad (3.27)$$

其中尖括号表示对所有 z' 求平均, η 、 $\langle \eta \rangle$ 分别是体系在某个坐标位置处的电子密度和平均电子密度。另一方面, 根据熟知的散射基本定律, $K(z)$ 又可以与散射强度曲线 $I(q)$ 通过下式联系起来:

$$K(z) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty I(q) q^2 \cos qz dq \quad (3.28)$$

若在实验中用线光源获得散射曲线, 则需注意上式要求使用去模糊化后的散射曲线。如果不做绝对强度实验, 那么可以对上式归一化

$$\gamma_1(z) = \frac{\int_0^\infty I(q) q^2 \cos qz dq}{\int_0^\infty I(q) q^2 dq} \quad (3.29)$$

如图 3.3(a) 所示, 典型的 $K(z)$ 曲线在原点附近表现为一个自相关三角形, 它由纵轴和 $K(z)$ 曲线基线的延长线 (图中标有 A 的虚线) 为两直角边, $K(z)$ 曲线的直线部分为斜边构成。三角形的斜边与纵轴相交于 Q 点, Q 值即为体系的积分不变量。此斜边另一端在 $K(z)$ 曲线的基线延长线上, 其横坐标是层内某一相的平均尺寸 \bar{d} , 其纵坐标为基线值 A 。斜边的斜率由比内表面积 O_s 和两相电子密度差 $(\eta_c - \eta_a)$ 共同决定。通过第一个波峰的位置可得到体系的长周期 L 。这些量的相互关系满足:

$$Q = \phi_c (1 - \phi_c) (\eta_c - \eta_a)^2 \quad (3.30)$$

$$A = \phi_c^2 (\eta_c - \eta_a)^2 \quad (3.31)$$

$$\frac{dK(z)}{dz} = -\frac{O_s}{2} (\eta_c - \eta_a)^2 \quad (3.32)$$

$$\bar{d} = \frac{\phi_c}{O_s/2} \tag{3.33}$$

$$\rho_c - \rho_a = \frac{M}{Z_e} (\eta_c - \eta_a)^2 \tag{3.34}$$

式中， ϕ_c 为结晶度， ρ_c ， ρ_a 分别为样品在某一温度下的晶区密度和无定形区密度， M 和 Z_e 是样品单体单元质量和核外电子数。对于严格的一维周期性层状系统，比内表面积和长周期满足以下关系：

$$O_s = \frac{2}{L} \tag{3.35}$$

而对于一般规整性不够的层状系统， O_s 与 L 往往不满足以上关系，必须将它们看做两个变量。具体到图 3.3(a)的例子，从图中可直接读出 Q ， A ， L 和 \bar{d} 的值，通过联立(3.30)式和(3.31)式可求得结晶度 ϕ_c ，再用(3.33)式可求出 O_s 。以下我们将这种解析方法简记为 Strobl 方法 I。

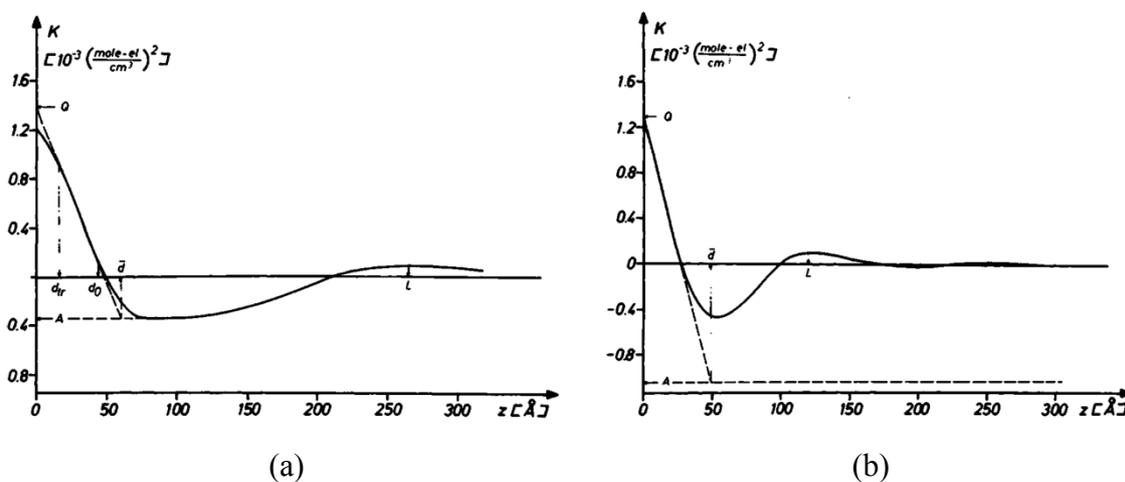


图 3.3 一维自相关函数示例。(a) LDPE 在 100 °C 结晶的样品，(b) LDPE 在室温下结晶的样品。^[31]

图 3.3(b)给出了另一种情形，此时 $K(z)$ 的基线部分不可见，无法从图中确定基线 A 的位置，也就无法得到 \bar{d} 值，这种情况一般出现在体系结晶度低于 0.7 而又高于 0.3 的时候。一个解决思路是通过其它途径获得 ρ_c 和 ρ_a ，再利用(3.34)式求出 $(\eta_c -$

η_a), 之后便可顺利求得 \bar{d} , 其缺点是聚合物在不同温度下密度值文献报道不多, 一般需要自行测量。

回到我们的 HPEO 伸展链片晶体系, 退火温度在 42 °C 以上的 $K(z)$ 曲线的基线均消失, 这给我们测定体系的晶区和无定形区尺寸造成了一定困难。由于体系散射曲线具有三级衍射, 可认为层状系统具有较好的周期性结构, 假设(3.35)式成立, 这样可通过 L 值确定 O_3 。我们又注意到自相关三角形的斜边与横轴的交点很容易确定, 其值 z_0 具有以下性质,

$$z_0 = (1 - \phi_c) \bar{d} \quad (3.36)$$

将上式与(3.33)式联立即可求得 ϕ_c 和 \bar{d} 。以下我们将这种解析方法简记为 Strobl 方法 II。

3.3.2 HPEO 伸展链片晶变温散射实验

我们将 HPEO2000 样品在 40 °C 下等温结晶 120 min 后置于 SAXS 仪器样品台扫描, 仪器样品台已经预先设置到 40 °C。从散射曲线中测量片晶的长周期为 13.2 nm 证实样品在 40 °C 结晶时生成的是伸展链片晶。确定这一点后, 我们原位扫描了此样品在不同温度下退火后 60 min 后的散射曲线, 结果示于图 3.4 中。图 3.4(a) 给出的小角区域散射除 52 °C 外均有三级衍射, 而且一级衍射峰位置几乎没有改变, 表明在 52 °C 以下退火的样品均能保持较好的周期性结构。

首先, 我们考察了样品的结晶度。结晶度能够大致地反映样品中伸展链片晶中无定形态所占的比重, 如果片晶的无定形区尺寸随着温度的升高而增大, 那么样品的结晶度也会随之降低。通过 SAXS 曲线广角区的散射 (图 3.4(b)), 我们测量了每个退火温度下样品的结晶度, 结果见图 3.6(a)。在 48 °C 以下结晶度的变化都不是很显著, 表明无定形区尺寸可能变化较小, 而越靠近熔点结晶度下降越是剧烈, 这与图 3.2 中理论计算所预测的变化方式是一致的。此外, 我们也用 DSC 测量了样品的表观结晶度。图 3.5 是样品在 40 °C 等温结晶 120 min 后在不同温度 (与 SAXS 实验对应) 退火 60 min 后用 DSC 扫描得到的升温曲线。对熔融峰积分可求

得熔融热焓 Δh ，那么样品的结晶度为 $\Delta h/\Delta h_f$ ，其中 $\Delta h_f=8652.6\text{ J/mol}$ 是完全结晶的样品的熔融热焓值。同样地，我们把从 DSC 熔融实验所测得的结晶度对退火温度作图得到图 3.6(b)，可以看到 DSC 结果与衍射法的结果是类似的。

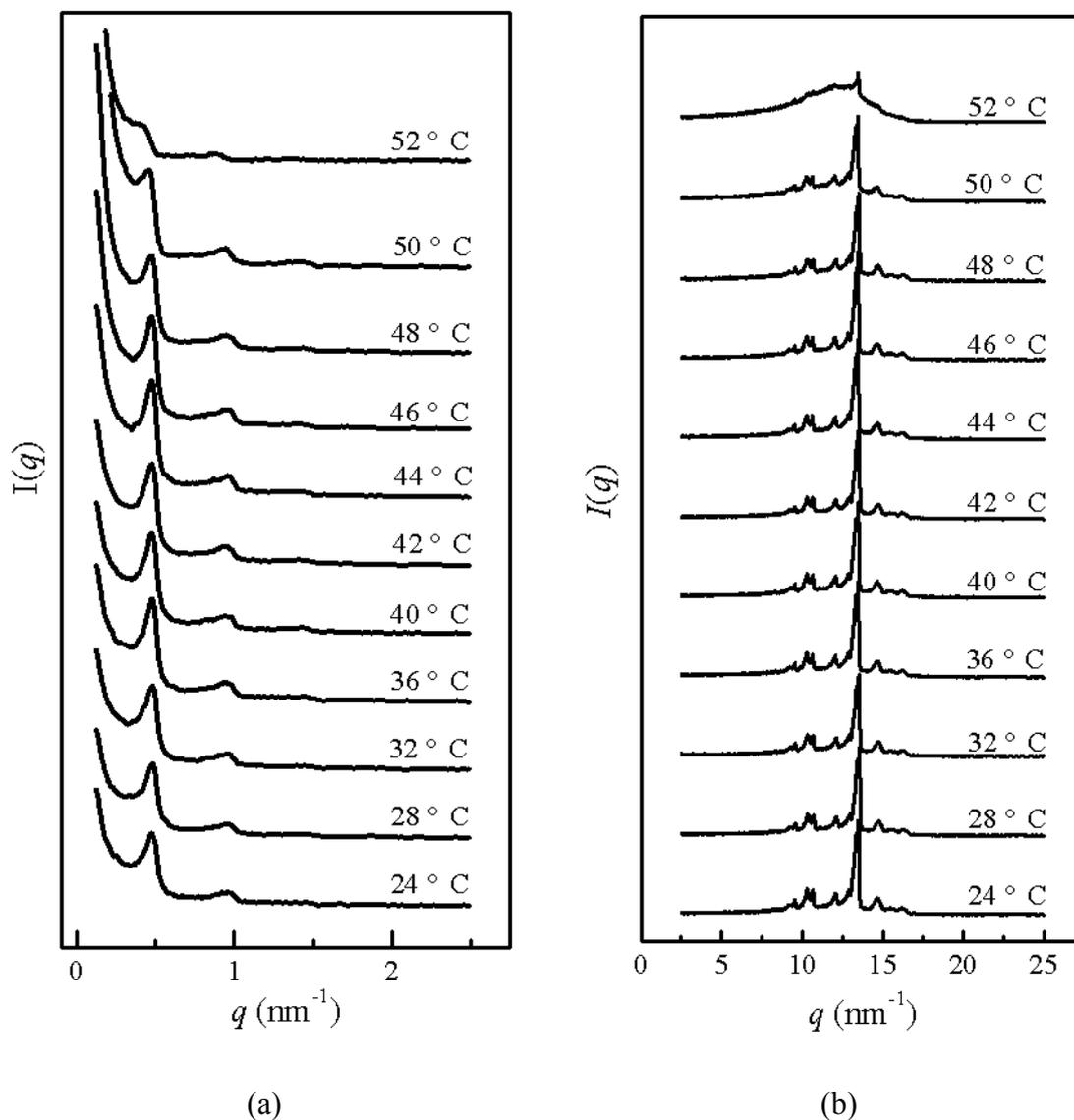


图 3.4 HPEO2000 伸展链片晶样品在不同退火温度下 (a) 小角区和 (b) 广角区的 SAXS 散射曲线图。每个温度下退火时间均为 60 min。SAXS 扫描时间为 15 min。

接下来，我们根据 SAXS 曲线计算了相应的一维相关函数，并运用上一节介绍的解析方法求出了非晶的尺寸 d_a 。从图 3.7(a)可以发现，温度低于 42 °C 时 $K(z)$ 基线非常清晰，可以直接用 Strobl 方法 I 求出 \bar{d} 。再结合图 3.5 的结晶度数据，这些

温度下结晶度均超过 50%，根据 Babinet 的倒易定理 (Babinet's reciprocity theorem) 可以进一步认定 \bar{d} 即为无定形区尺寸 d_a 。

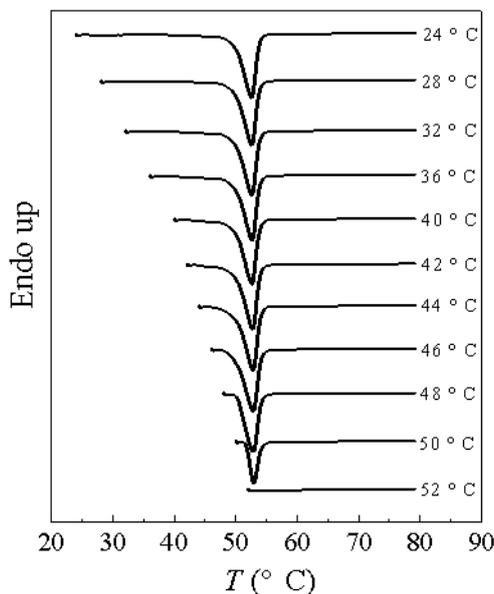


图 3.5 HPEO2000 伸展链片晶样品在不同温度退火后的 DSC 升温曲线，升温速率为 10 °C。

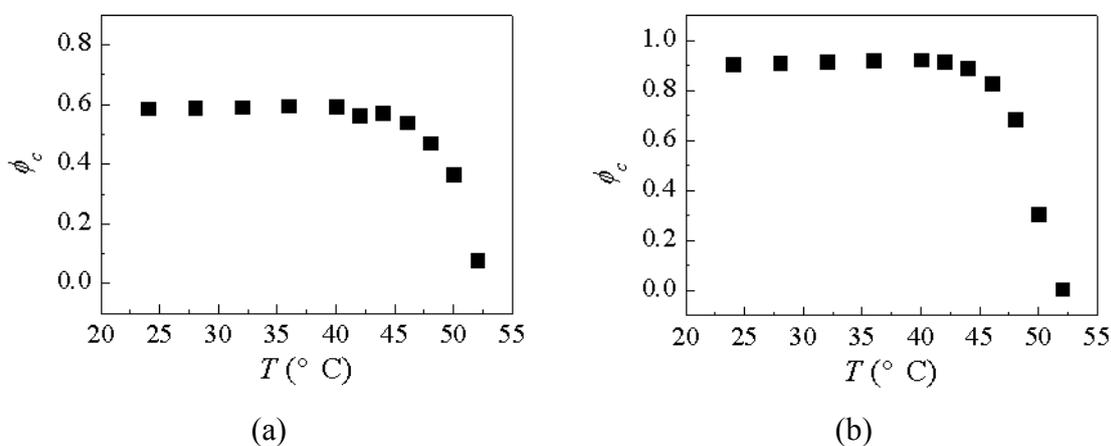


图 3.6 HPEO2000 伸展链片晶样品的结晶度与温度关系图。(a) 通过 SAXS 曲线广角区域衍射求得，(b) 通过 DSC 热焓方法求得。

当退火温度高于 42 °C 而又低于 50 °C 时, $K(z)$ 基线不可见, 此时我们运用 Strobl 方法 II 求 \bar{d} 。若结晶度仍高于 50%，可以判断无定形区尺寸仍然是 \bar{d} 。对于 50 °C

和 52 °C 时的情形，结晶度已经非常低，运用 Strobl 方法 I 得到的 \bar{d} 为晶区尺寸，而无定形区尺寸则为 $d_a = L - \bar{d}$ 。为了证明 Strobl 方法 II 的有效性，我们也用它求出 42 °C 以下温度的 d_a 值作为对比。以上所有结果均总结在图 3.7(b) 中。用 Strobl 方法 I 和 Strobl 方法 II 得到的结果是一致的，确认了 Strobl 方法 II 得到的结果是可靠的。

图 3.7(b) 给出的无定形区尺寸变化趋势与图 3.2 非常相似。但是注意到实验测得的无定形区尺寸是物理长度，而理论预测的尺寸则用链段数来衡量。为了用(3.19)式拟合实验结果，我们引入一个假设：片晶中无定形区的尺寸与其所含的链段数 g 成正比，即

$$d_a = \sigma g \quad (3.37)$$

其中 $\sigma = 1/c_A \xi^2$ ， c_A ， ξ 分别为无定形区中链段密度和两个晶杆之间的间距。将(3.37)式代入(3.19)式后重排得到适合拟合实验数据的表达式，

$$\frac{1}{d_a} = \frac{\Delta h_f}{\sigma R T} - \frac{\ln \gamma}{\sigma} \quad (3.38)$$

(3.38) 式中仅有两个可调参数 σ 和 γ 。将 $1/d_a$ 对 $1/T$ 作图可得一条直线，因此可以采用最小二乘法对实验数据进行线性拟合。

利用(3.38)式即可对图3.7(b)中的实验数据（40 °C 以上）进行拟合，拟合结果在图中以实线给出，拟合得到的 σ ， γ 的值分别为 0.45 ± 0.02 nm 和 22 ± 2 ，可以看到在 40 °C 以上的实验数据与拟合曲线能较好地吻合。HPEO 单体单元以 7/2 螺旋构型排入晶格，晶格中每个单体单元的平均尺寸为 0.2783 nm（见第二章 2.2 节），而我们通过拟合得到无定形区中每个单体单元的平均尺寸 σ 为 0.45 nm，这表明无定形区中的分子链构象比较伸展。我们也注意到在 40 °C 之下的实验观察到的无定形区厚随退火温度变化很小，因此逐渐偏离了拟合曲线，这可能是由于 HPEO 端羟基之间形成氢键，链段的运动性降低，等温时间过短等因素导致体系未能达到最终平衡态。至此，我们用实验证实了上一节的理论预测是正确的。

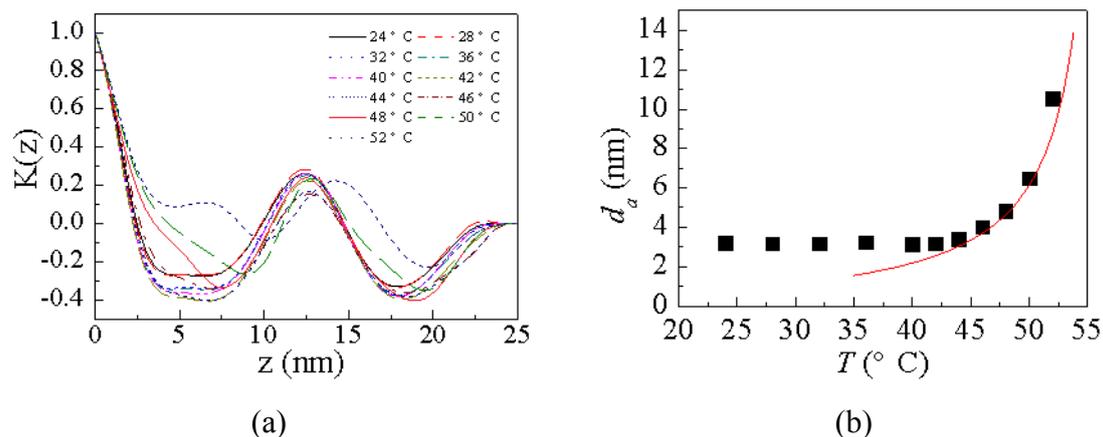


图 3.7 (a) HPEO2000 伸展链片晶样品的一维相关函数图, (b) 从一维相关函数图中求出的晶区和无定形区尺寸与温度的关系图, 其中实线为拟合曲线。

3.4 结论

高分子伸展链片晶在热平衡时的结构可由统计热力学的方法进行预测。无定形区的尺寸随着温度的升高而逐渐增大, 并且越靠近片晶熔点增大的速率也将越快。这种高分子片晶两相结构的出现是由于在晶区上下层的无定形区中链段可以通过链滑移的方式交换位置增加系统的熵, 从而降低了系统的自由能, 以至于以这种方式形成的片晶比只含晶区的片晶能量更低。这一问题在以往的高分子结晶学研究中并没有得到足够的重视。用 SAXS 观察 HPEO2000 伸展链片晶在不同退火温度下的无定形区尺寸的实验结果也证实了上述理论计算结果。

参考文献

- [1] Cheng, S. Z. D. *Phase Transitions in Polymers: The Role of Metastable States*; Elsevier: Amsterdam, 2008.
- [2] Rastogi, S.; Hikosaka, M.; Kawabata, H.; Keller, A. "Role of Mobile Phases in the Crystallization of Polyethylene. Part 1. Metastability and Lateral Growth" *Macromolecules* **1991**, *24*, 6384.
- [3] Cheng, S. Z. D.; Zhang, A.; Barley, J. S.; Chen, J.; Habenschuss, A.; Zschack, P. R. "Isothermal Thickening and Thinning Processes in Low Molecular Weight

- Poly(ethylene oxide) Fractions. 1. From Nonintegral-Folding to Integral Folding Chain Crystal Transitions" *Macromolecules* **1991**, *24*, 3937.
- [4] Ungar, G.; Stejny, J.; Keller, A.; Bidd, I.; Whiting, M. C. "The Crystallization of Ultralong Normal Paraffins: The Onset of Chain Folding" *Science* **1985**, *229*, 386.
- [5] Buckley, C.; Kovacs, A. "Melting Behaviour of Low Molecular Weight Poly (ethylene-oxide) Fractions I. Extended Chain Crystals" *Prog. Colloid Polym. Sci.* **1975**, *58*, 44.
- [6] Armitstead, K.; Goldbeck-Wood, G.; Keller, A. "Polymer Crystallization Theories" *Adv. Polym. Sci.* **1992**, *100*, 219.
- [7] Lindenmeyer, P. H. "Theory of Polymer-Chain Folding" *J. Chem. Phys.* **1967**, *46*, 1902.
- [8] Zwanzig, R.; Lauritzen, J. J. I. "Exact Calculation of the Partition Function for a Model of Two-Dimensional Polymer Crystallization by Chain Folding" *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 3351.
- [9] Roe, R. "Statistical-Mechanical Study of Stability of Folded-Chain Polymer Crystals with Irregular Fold Surfaces" *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 3026.
- [10] Zachmann, H. "Der Einfluß Der Konfigurationsentropie Auf Das Kristallisations- Und Schmelzverhalten Von Hochpolymeren Stoffen" *Colloid Polym. Sci.* **1967**, *216-217*, 180.
- [11] Fischer, E. W. "Das Grenzfl ächenschmelzen Der Kristallite in Teilkristallisierten Hochpolymeren" *Colloid Polym. Sci.* **1967**, *218*, 97.
- [12] Ishinabe, T. "Statistical Thermodynamics of Chain-Folded Polymer Crystals" *J. Chem. Phys.* **1978**, *68*, 1808.
- [13] Chen, E. Q.; Bu, H. S.; Hu, X. L. "Statistical Thermodynamics of Single-Chain Single Crystals" *Macromol. Theory Simul.* **1994**, *3*, 409.
- [14] Muthukumar, M. "Molecular Modelling of Nucleation in Polymers" *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **2003**, *361*, 539.
- [15] Sommer, J., *Theoretical Aspects of the Equilibrium State of Chain Crystals In*

- Progress in Understanding of Polymer Crystallization*, Reiter, G.; Strobl, G. R., Eds. Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, 2007.
- [16] Sommer, J. "The Role of the Amorphous Fraction for the Equilibrium Shape of Polymer Single Crystals" *Eur. Phys. J. E* **2006**, *19*, 413.
- [17] Crist, B. "Equilibrium Aspects of Folded Chain Polymer Crystals" *Macromolecules* **2006**, *39*, 1971.
- [18] Albrecht, T.; Armbruster, S.; Keller, S.; Strobl, G. "Dynamics of Surface Crystallization and Melting in Polyethylene and Poly(ethylene oxide) Studied by Temperature-Modulated DSC and Heat Wave Spectroscopy" *Macromolecules* **2001**, *34*, 8456.
- [19] Hu, W. B.; Albrecht, T.; Strobl, G. "Reversible Surface Melting of PE and PEO Crystallites Indicated by TMDSC" *Macromolecules* **1999**, *32*, 7548.
- [20] Albrecht, T.; Strobl, G. "Temperature-Dependent Crystalline-Amorphous Structures in Linear Polyethylene: Surface Melting and the Thickness of the Amorphous Layers" *Macromolecules* **1995**, *28*, 5827.
- [21] Strobl, G. R.; Muller, N. "Small-Angle X-ray-Scattering Experiments for Investigating the Validity of the Two-Phase Model" *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* **1973**, *11*, 1219.
- [22] 殷敬华; 莫志深 *现代高分子物理学 (下册)* 科学出版社: 北京, 2001.
- [23] Schmidt-Rohr, K.; Spiess, H. W. "Chain Diffusion Between Crystalline and Amorphous Regions in Polyethylene Detected by 2D Exchange ^{13}C NMR" *Macromolecules* **1991**, *24*, 5288.
- [24] Hikosaka, M.; Amano, K.; Rastogi, S.; Keller, A. "Lamellar Thickening Growth of an Extended Chain Single Crystal of Polyethylene. 1. Pointers to a New Crystallization Mechanism of Polymers" *Macromolecules* **1997**, *30*, 2067.
- [25] Hirsching, J.; Schaefer, D.; Spiess, H. W.; Lovinger, A. J. "Chain Dynamics in the Crystalline α -Phase of Poly(vinylidene fluoride) by 2-Dimensional Exchange ^2H NMR" *Macromolecules* **1991**, *24*, 2428.

- [26]Schultz, J. M. "Qualitative Theory for Picture Frame Morphology of Annealed Lamellar Crystals" *J. Macromol. Sci. Pt. B-Phys.* **1970**, *4*, 775.
- [27]汪志诚 *热力学统计物理*, 第二版 高等教育出版社: 北京, 1993.
- [28]Zeng, X. B.; Ungar, G. "Semicrystalline Lamellar Phase in Binary Mixtures of Very Long Chain *n*-Alkanes" *Macromolecules* **2001**, *34*, 6945.
- [29]Zeng, X. B.; Ungar, G. "Lamellar Structure of Non-Integer Folded and Extended Long-Chain *n*-Alkanes by Small-Angle X-ray Diffraction" *Polymer* **1998**, *39*, 4523.
- [30]Strobl, G. R. "Determination of Lamellar Structure of Partially Crystalline Polymers by Direct Analysis of their Small-Angle X-ray-Scattering Curves" *J. Appl. Cryst.* **1973**, *6*, 365.
- [31]Strobl, G. R.; Schneider, M. "Direct Evaluation of the Electron-Density Correlation-Function of Partially Crystalline Polymers" *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* **1980**, *18*, 1343.
- [32]Strobl, G. R.; Schneider, M. J.; Voigtmartin, I. G. "Model of Partial Crystallization and Melting Derived From Small-Angle X-ray-Scattering and Electron-Microscopic Studies on Low-Density Polyethylene" *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* **1980**, *18*, 1361.
- [33]Fruhirth, T.; Fritz, G.; Freiberger, N.; Glatter, O. "Structure and Order in Lamellar Phases Determined by Small-Angle Scattering" *J. Appl. Cryst.* **2004**, *37*, 703.
- [34]Glatter, O.; Kratky, O. *Small Angle X-ray Scattering*; Academic Press: New York, 1982.
- [35]Glatter, O. "A New Method for the Evaluation of Small-Angle Scattering Data" *J. Appl. Cryst.* **1977**, *10*, 415.

第四章 高分子结晶过程的路径选择

4.1 引言

前一章我们研究了高分子伸展链片晶的平衡态结构，然而实际的高分子结晶体系，除了长链烷烃、低分子量 PEO、高压下聚乙烯等少数几个能够生成伸展链片晶外，通常都只能形成处于亚稳态的折叠链片晶结构。因此研究这种亚稳态片晶的形成具有重要的理论和实际意义。

在第一章中，我们已经介绍过亚稳态的形成的一般理论以及高分子折叠链片晶这种特殊亚稳态的形成机理。传统的高分子结晶动力学理论在解释长链烷烃、低分子量 PEO 等能形成整数次折叠链片晶的体系的结晶行为时遇到诸多困难^[1]。这些体系结晶形成的片晶厚度往往是以台阶形式变化的，而动力学理论预测的片晶厚度往往是连续变化的^[2]。整数次折叠链片晶之间厚度差别较大，相互之间转化的位垒一般也较高^[3]，因此每个亚稳态都能在热力学上清晰地分辨。正是基于此，Ungar 等人^[4-8] 讨论了长链烷烃中 IF(1)片晶与 IF(0)片晶的竞争行为。他们发现长链烷烃在结晶时，低过冷度时生成 IF(0)片晶，超过一定过冷度（定义为转变温度）后首先生成的是 IF(1)片晶。在转变温度结晶时，体系结晶速率达到极小值，降低过冷度时结晶速率出现反常增大，到达峰值后又开始减小。他们提出所谓的“自毒害”效应来解释上述现象：在转变温度以上结晶时，由于此时靠近 IF(1)熔点位置，IF(1)的晶杆在 IF(0)片晶生长前沿不断沉积，IF(0)要继续生长则必须清除这些“错误”构型的晶杆，重新再在生长前沿表面沉积 IF(0)片晶晶杆，从而使 IF(0)结晶速率大为降低。

然而他们并未充分讨论 IF(1)片晶和 IF(0)片晶在转变温区附近的结晶路径选择行为，这和他们所用的实验手段的局限性有关。根据亚稳态形成的动力学解释，可以想象在转变温区附近不仅仅只能生长一个相，有可能两个相因为生长速率相近而能同时生长，此时靠近亚稳态相的熔点，它向另一个态转化可能性也大为提高，我们推测也应该能够观察到亚稳态向稳定态转化这一过程。事实上，由于实验条件和实验体系的制约，对于转变温区内的相转变路径和相转变动力学行为的

研究极少有人报导^[9],因此在正空间中原位观察转变温区内各相的形貌和动力学过程将具有极为重要的意义,这正是本章工作的主要内容。

本章我们使用 AFM 原位跟踪了 HPEO3000 在 $T_m(1)$ 附近的结晶行为,通过观察晶体生长的形貌变化研究了体系是如何选择相应路径进行结晶的,接着通过对 AFM 所记录的高度图进行分析研究了体系各种相转变过程的动力学性质。我们的实验首次给出了亚稳态和稳定态在转变温区内竞争过程的详细路径和动力学特征。

4.2 PEO 在 $T_m(1)$ 附近的结晶行为

HPEO3000 在云母表面上通过降低过冷度可依次结晶形成 IF(0)片晶, IF(1)片晶和 IF(2)片晶,我们用 AFM 测得它们的尺寸分别为 19.0 nm, 9.5 nm 和 6.3 nm,这与理论计算的结果完全一致(可参见第二章 2.2 节)。根据文献中的 AFM 原位升温方法^[10, 11]测得以上三种片晶的熔点 $T_m(0)$, $T_m(1)$, $T_m(2)$ 依次为 58 ± 1 °C, 46 ± 1 °C 以及 31 ± 1 °C。在这一章里我们主要感兴趣的是 HPEO3000 在 $T_m(1)$ 附近的结晶行为。

在云母表面上的熔体薄膜由于一维受限,均相成核变得非常困难。实验发现 HPEO3000 样品完全熔融后迅速降至 35 °C 等温一天后也不会结晶;而在本体中一样品在此条件下的结晶非常快,几分钟便可完成。因此为了研究 HPEO3000 在 $T_m(1)$ 附近的结晶行为,我们必须采用类似自成核的方法来生长单层片晶^[10]。具体过程是先将 AFM 热台以 5 °C/min 升温至 $T_m(0)$ 以下 5 °C 左右的温度,等温约 2 min,以使在室温下生成的高次折叠链片晶快速增厚为 IF(1)片晶或 IF(0)片晶;之后每升高 1 °C 扫描两张 AFM 图像(尺寸 20 $\mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ 或 10 $\mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$, 分辨率 256 \times 256, 扫描速率 1 Hz)观察片晶是否熔融;待片晶开始熔融后,等温扫描,片晶尺寸会逐渐缩小,直至大部分片晶熔融,只剩下 1 至 2 个尺寸足够小(约几百纳米到 1 微米)的晶核(此时需要以较小的 A_{sp} 扫描以使针尖能够穿透附着于片晶表面的熔体,并从相图辨认晶核)后,迅速降至预设温度进行结晶,并用 AFM 原位实

时跟踪扫描；如果片晶熔融过慢可适当提高温度，一般是每次提高 0.2 °C，否则片晶很容易全部熔融导致自成核实验失败。

图 4.1 为 HPEO3000 自成核后，迅速降到 46.0 °C 等温结晶时 AFM 原位跟踪所记录的全过程。图 4.1a 给出的是 AFM 记录到的第一张高度图，图片中背景区域为云母表面，分布在表面上的近似圆形的物体为熔体团，半径在 0.5 μm 到 1 μm 之间，高度可到几百纳米。由于熔体团的高度落差大及熔体对针尖的粘滞效应，AFM 图中的熔体团一般没有锐利的边界，而片晶的上表面一般非常平整，在高度图中具有非常清晰的边界，这就为区分熔体和片晶提供了方便。据此，图 4.1a 正下方的平整亮色区域即为晶核，高度在 40 nm 左右，此时晶核周围已经结晶出少量的 IF(1)片晶。

为了更加清晰地观察晶体生长，可将 AFM 扫描范围适当缩小，如图 4.1d。在结晶进行 30.5 min 之前，晶核周围只生长 IF(1)片晶，厚度约为 9.5 nm，我们将熔体 \rightarrow IF(1)片晶这种结晶路径记为 S1。当 IF(1)片晶长大到一定程度后，其内部会发生增厚生长 IF(0)片晶，增厚区域以近似圆形粒子的形式出现，厚度正好是 IF(0)片晶的厚度约为 19.0nm，参见图 4.1e-i。我们将 IF(1)片晶 \rightarrow IF(0)片晶这种结晶路径记为 S10。比较图 4.1e 和 f 可以看到在 IF(1)片晶生长的同时增厚粒子也不断地从其内部发育出来，两者形成极为相似分布图案。

随着结晶继续进行，IF(1)片晶生长趋缓，增厚粒子有机会在生长前沿发育出来（图 4.1g），此时增厚粒子向云母片上的熔体层暴露了 IF(0)片晶的生长面，从而诱导了 IF(0)片晶直接从熔体获取材料进行生长，我们将这种熔体 \rightarrow IF(0)片晶的结晶路径记为 S0。值得注意的是，此时 IF(1)片晶和 IF(0)片晶能够同时从熔体直接生长，这与传统结晶动力学理论是不相容的，反映出低分子量高分子在一维受限条件下结晶的特殊性，其意义我们将在下一节详细讨论。

在体系出现 S0 过程一段时间后，比较图 4.1h 和 i 发现 IF(1)片晶生长前沿几乎没有改变可知 S1 过程几乎停止，而经由 S0 和 S10 两种路径生长的 IF(0)片晶含量始终在增加。由于 S1 的停止和 S10 不断的进行，我们推测 IF(1)片晶最终将消失。但由于实验时间限制，我们并未对这一终态作原位观察。

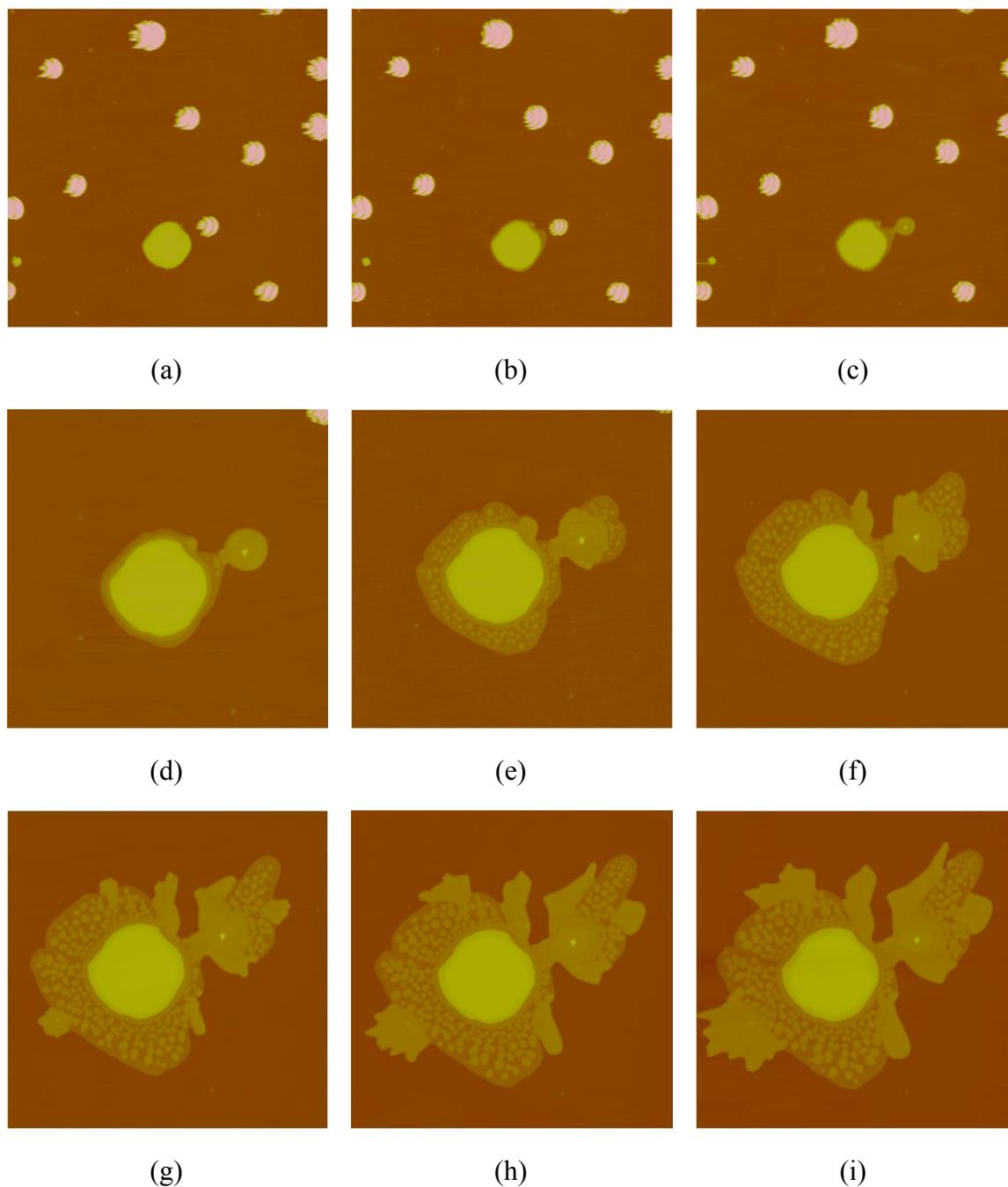


图 4.1 HPEO3000 在 46.0 °C 等温结晶时 AFM 原位跟踪记录的高度图。(a) 5.1 min, (b) 15.7 min, (c) 20.0 min, (d) 30.5 min, (e) 102.2 min, (f) 173.0 min, (g) 243.4 min, (h) 314.0 min, (i) 382.2 min。图像尺寸为(a-c) 20 μm \times 20 μm , (d-i) 10 μm \times 10 μm 。

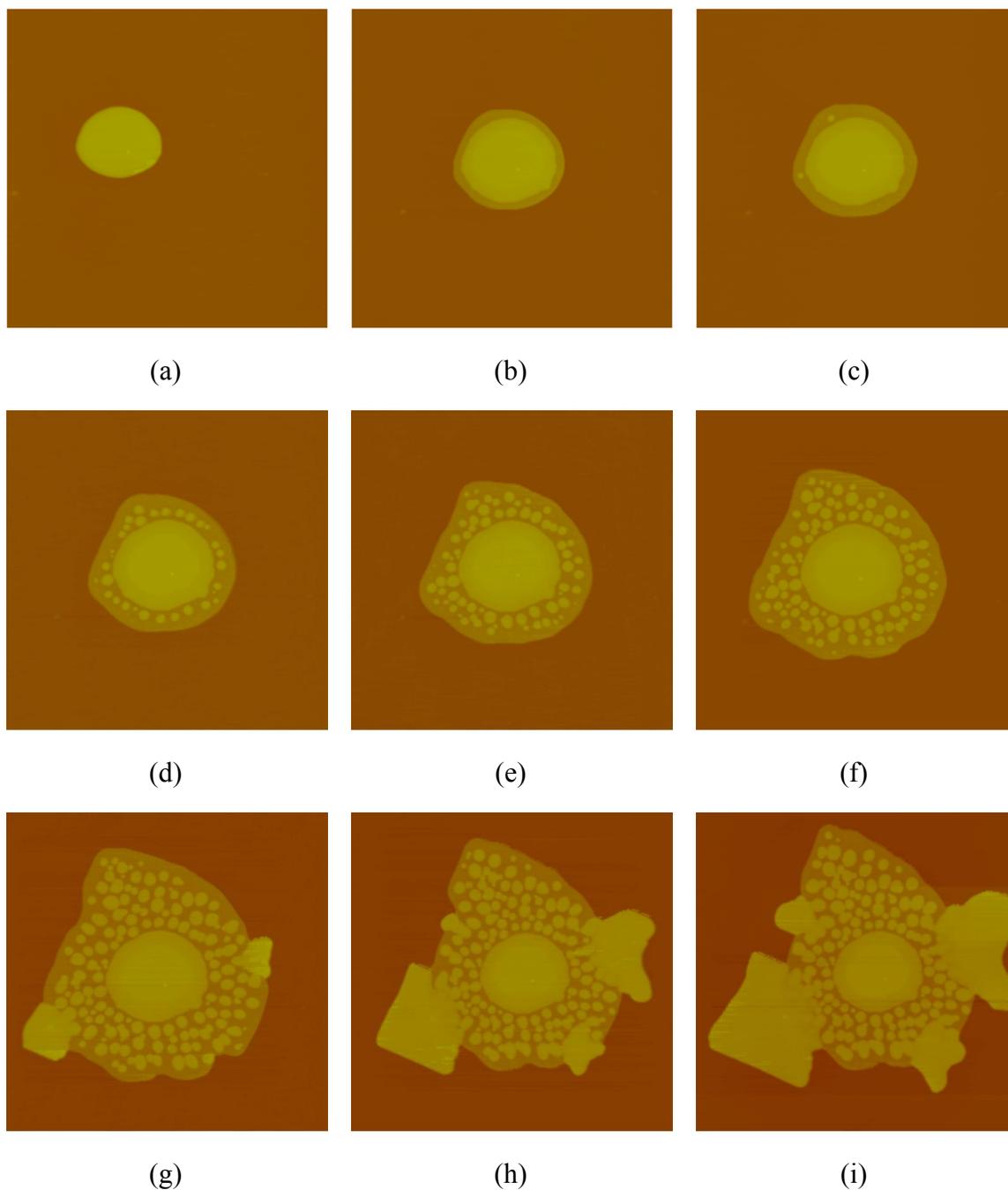


图 4.2 HPEO3000 在 47.0 °C 等温结晶时 AFM 原位跟踪记录的高度图。(a) 0 min, (b) 11.8 min, (c) 17.6 min, (d) 29.2 min, (e) 43.5 min, (f) 58.0 min, (g) 87.0 min, (h) 121.2 min, (i) 150.5 min。图像尺寸为(a-g) $7\ \mu\text{m} \times 7\ \mu\text{m}$, (h, i) $8\ \mu\text{m} \times 8\ \mu\text{m}$ 。

以上结晶过程大致可以分为三个阶段。第一阶段只有 IF(1)片晶在晶核周围生长, 当 IF(1)片晶生长到一定尺寸后, 增厚粒子随之出现, 从而转入第二阶段。在这一阶段, S1 过程和 S10 过程形成竞争, 当增厚粒子出现的速率(单位时间生长

单位粒子数所需的最小面积) 超过 IF(1)片晶的生长速率(单位时间新增的面积)时, 增厚粒子在 IF(1)片晶的生长前沿发育并与熔体直接接触, 诱导生长 IF(0)片晶由此进入第三阶段。第三阶段时, S1 速率因为 S0 的竞争而减慢直至最终停止, 同时 S10 过程又不断消耗 IF(1)片晶使其消失, 体系最终只存在稳定的 IF(0)片晶。可以看出 HPEO3000 在 $T_m(1)$ 附近结晶确实具有极为复杂的动力学过程, 其中不仅包含多种结晶路径, 而且各种结晶路径之间存在先后顺序, 彼此之间的竞争又把整个过程分为三个阶段。

HPEO3000 在 47.0 °C 等温结晶过程示于图 4.2。与 46.0 °C 结晶时类似, 结晶过程也可以分为三个阶段, 分别对应于图 4.2a-b, 图 4.2c-f 和图 4.2g-i。与 46.0 °C 的情况相比, 一个最明显的区别是 47.0 °C 时增厚粒子的尺寸普遍比 46.0 °C 时的大, 这可能是因为 47.0 °C 时增厚粒子的侧向生长速率较快, 并且伴随着增厚粒子的融合。另外, 不同于 46.0 °C 的另一点是第三阶段 S0 过程生长的 IF(0)片晶生长面比较平直(见图 4.2g-i 左下角), 表明在这个温度 IF(0)的生长很可能是按成核生长机理^[10]进行。关于以上这两个温度之间的动力学我们将在 4.4 节详细讨论。

图 4.3 给出了一系列 HPEO3000 在 47.5 °C 等温结晶的 AFM 高度图。在这个温度下的结晶过程虽然也可以分为三个阶段, 但每个阶段的界限不再明显, 而且每个阶段历时很短。图 4.3a 到 c 只经过 39.6 分钟, HPEO3000 的结晶已经进行到了第三阶段。正是因为第三阶段很快到达, S1 过程没有时间充分进行从而使 IF(1)片晶长得很少, 又因为在较高温度下 S10 过程速率较快, 所以使我们在 111.8 min 后就能观察到体系完全转化为 IF(0)片晶。这在 46.0 °C 和 47.0 °C 结晶时都没有观察到, 这也证明我们先前的预测是完全可能的。一个值得注意的细节是由 S10 转化得到的 IF(0)片晶的厚度比由 S0 生长的稍微小一点, 在 AFM 高度图中表现为晶核周围略暗的区域, 见图 4.3e。这表明每个增厚点其实并不是突出到 IF(1)片晶以上的一个均一厚度的圆盘, 而是在其与 IF(1)接触的交界区有一个厚度逐渐下降的界面, 在接下来增厚粒子相互融合的过程中, 这个界面没有完全被消除, 从而在增厚所得的 IF(0)片晶区域中保留厚度稍小的区域, 这可以从 AFM 略暗区域还包含一些与未融合前增厚粒子同形状的较亮小区域这一事实进一步得到证实。图 4.3f 中原本较暗的区域的亮度又有所提高, 表明在这个温度下等温 IF(0)片晶内部仍然

在不断完善，这意味着在 IF(0)片晶中高分子链仍然具有相当的运动能力，特别是在链轴方向的链滑移运动。

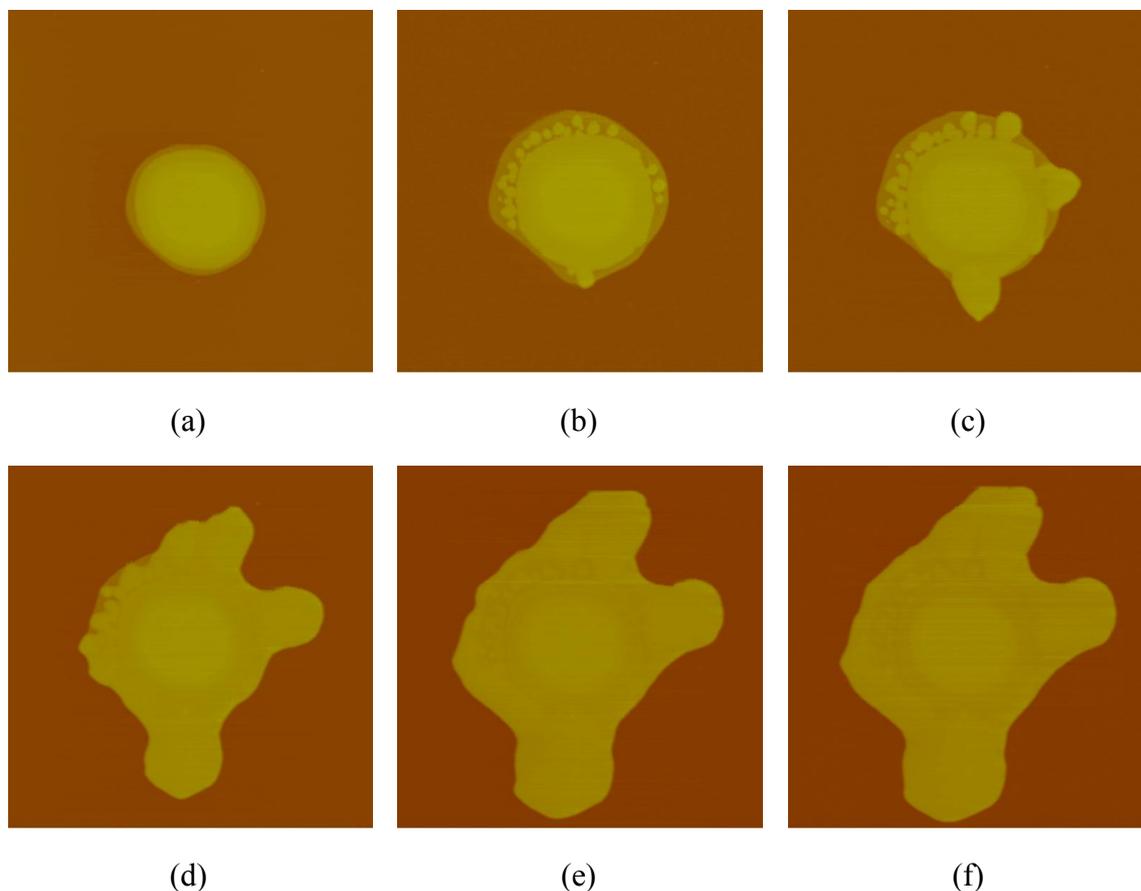


图 4.3 HPEO3000 在 47.5 °C 等温结晶时 AFM 原位跟踪记录的高度图。(a) 0 min, (b) 22.3 min, (c) 39.6 min, (d) 83.0 min, (e) 111.8 min, (f) 117.7 min。图像尺寸均为 7 μm \times 7 μm 。

以上三个温度下结晶过程的基本特征是一致的，均是先生长 IF(1)片晶，随后 IF(0)片晶以增厚粒子的形式在片晶内部长出，最后部分增厚粒子突出到晶体前沿从而诱导 IF(0)片晶直接从熔体中开始生长。如果将等温结晶温度再升高 0.5 °C，即在 48.0 °C，则结晶过程会发生极大的变化，如图 4.4 所示。在结晶最初期，晶核周围即开始直接生长 IF(0)片晶，然而仔细观察可以看到每张图中 IF(0)片晶生长前沿左上方有一个向外突出的小区域，其厚度正好是 IF(1)片晶的厚度。这个 IF(1)片晶小突起并不随着结晶进行而长大或者被转化为 IF(0)片晶，而是与它后面的 IF(0)片晶连成为一个整体后作为片晶的生长前沿。从图 4.4b 沿标出的水平直线方

向作高度的截面图得到图 4.4f 所示的轮廓曲线，可见水平直线正好从 IF(1)片晶的小区域中心穿过，轮廓曲线左方的界面呈阶梯状，第一级台阶对应 IF(1)片晶的厚度，而高的一级厚为 19.2 nm，正好是 IF(0)片晶的厚度。这样的台阶形界面一直处于片晶生长前沿，形成经典成核理论中所谓的组合晶核界面。我们将这一特殊的结晶路径记为 S2。

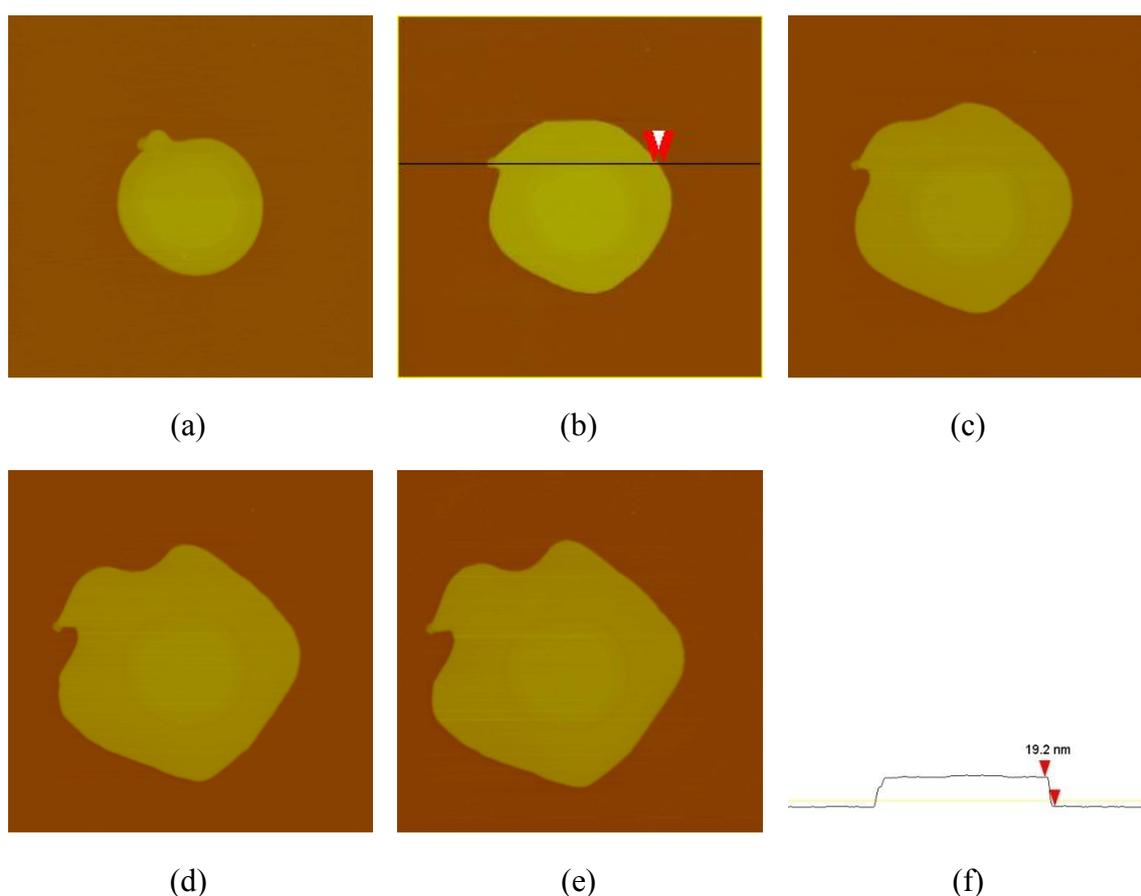


图 4.4 HPEO3000 在 48.0 °C 等温结晶时 AFM 原位跟踪记录的高度图(a-e)以及沿(b)中直线处的高度截面曲线图(f)。(a) 0 min, (b) 23.4 min, (c) 58.1 min, (d) 89.9 min, (e) 104.4 min。AFM 高度图尺寸均为 $7 \mu\text{m} \times 7 \mu\text{m}$ 。

继续升高结晶温度则只能在晶核周围以 S0 过程生长 IF(0)片晶。48.5 °C, 49.0 °C 和 51.0 °C 结晶一段时间后的形貌如图 4.5 所示，说明 48.0 °C 正是一个结晶机理转化的转变点。可以看到随着结晶温度升高，片晶的生长前沿越来越规整，平直的生长面数目也越来越少，这表明过冷度降低使得高分子链在晶体前沿的表面成核

越来越困难，片晶的形貌将由成核控制。如果进一步降低过冷度则可能生长出具有完美晶面的六角形或正方形“facet”晶体。

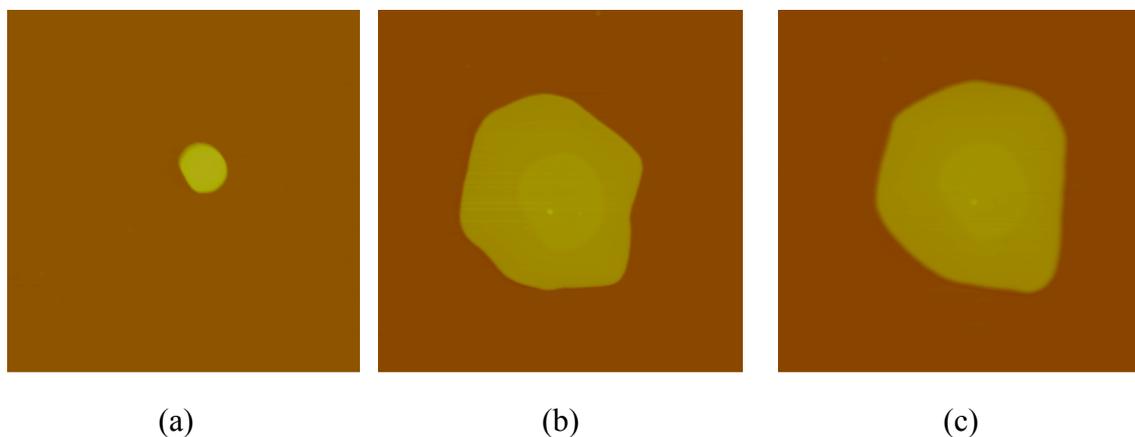


图 4.5 HPEO3000 在(a) 48.5 °C, (b) 49.0 °C 及(c) 51.0 °C 结晶(a) 63.5 min, (b) 89.4 min, (c) 127.5 min 后的 AFM 高度图。图像尺寸均为 7 μm × 7 μm。

最后，为了对比，我们也观察了 HPEO3000 在远离 $T_m(1)$ 时等温结晶过程，图 4.6 给出了 40.0 °C 和 56.0 °C 结晶时的情形。40 °C 时除了 S1 外，S10 过程在结晶中也能发生，只是要等到 IF(1) 片晶长大到比较大尺寸以后（这个尺寸比 46.0 °C 时 S10 发生所需的 IF(1) 片晶尺寸更大），表明降低结晶温度时 IF(1) 片晶 → IF(0) 片晶转化变困难。另一方面，片晶内的增厚粒子数密度进一步增大，粒子的平均尺寸也相应减小。但是在 IF(1) 片晶生长前沿附近却很少有增厚粒子，说明 S10 过程速率始终小于 S1 的生长速率。这种条件下，增厚粒子几乎不可能在生长前沿发育出，而第三阶段的 S0 过程也就不能出现。在另一个极端，结晶温度远高于 $T_m(1)$ 的 56.0 °C 时，只能观察到 S0 过程，并且生长的 IF(0) 片晶是六角形的“facet”晶体，表明晶体生长完全受成核控制。在结晶温度很低时，晶体的整体形貌为菊花状(图 4.6b-c)，这表明晶体生长属于典型的扩散控制生长所形成的形貌。

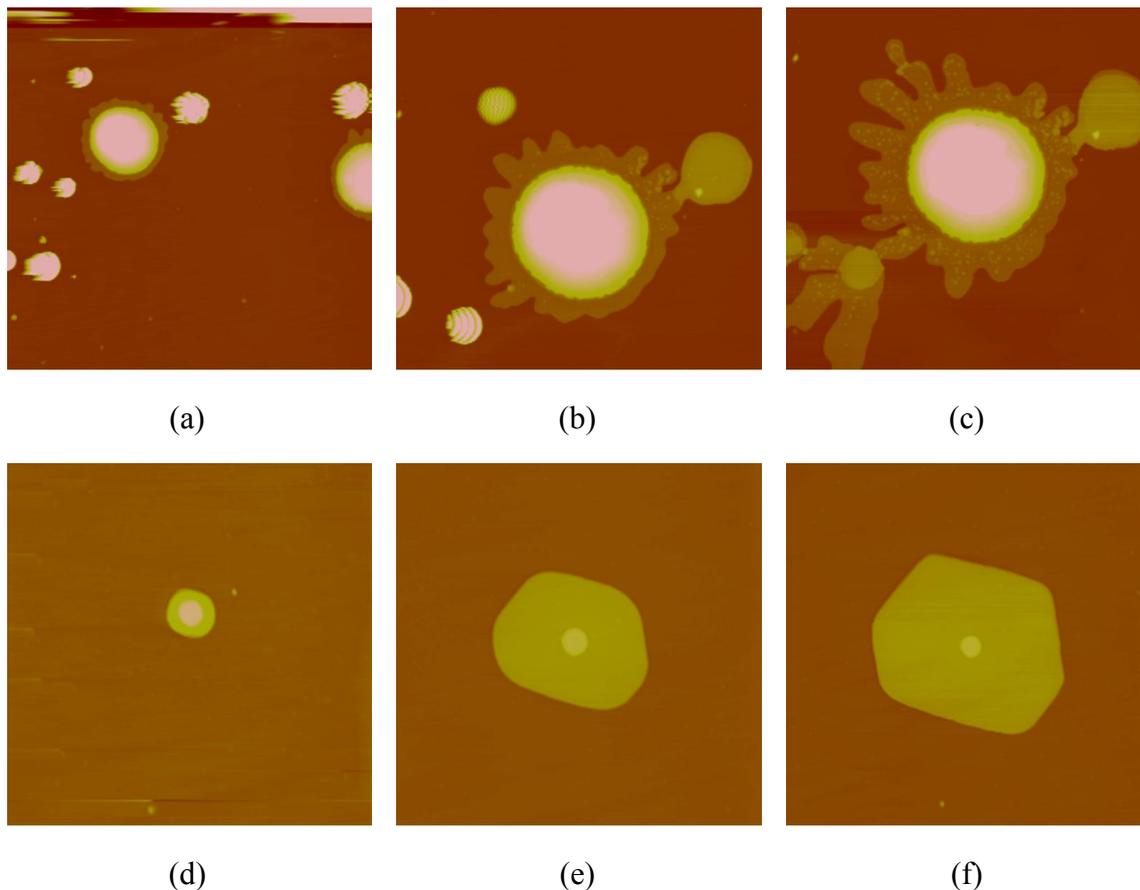


图 4.6 HPEO3000 在(a-c) 40.0 °C 和(d-f) 56.0 °C 结晶的 AFM 高度图。(a) 39.6 min, (b) 67.7 min, (c) 234.3 min, (d) 0 min, (e) 148.5 min, (f) 756.5 min。图像尺寸(a) 20 μm \times 20 μm , (b, c) 10 μm \times 10 μm , (d, e) 7 μm \times 7 μm , (f) 9 μm \times 9 μm 。

HPEO3000 在 40.0 °C 到 56.0 °C 这个温区内结晶时形貌发生的变化可以通过以下讨论来理解。一般而言, PEO 在云母表面上的结晶过程包括两个基本步骤, 分别是熔体中高分子链在云母表面上扩散到晶体的生长前沿的过程和在生长前沿表面进行成核最终结晶的过程。第一个步骤将高分子材料输运到晶体生长前沿, 其速率(扩散速率)随着温度升高而增大, 这是因为温度升高导致体系粘度降低, 链扩散运动容易进行; 而表面成核速率在结晶温度升高时由于过冷度减小而显著降低。如果扩散速率小于表面成核速率, 晶体的生长受扩散控制, 这对应于低温结晶的情形; 相反地, 如果扩散速率大于表面成核速率, 晶体的生长则受表面成核控制, 这对应于高温结晶时的情形。因此 HPEO3000 从低温到高温结晶的晶体形貌从最初的完全由扩散控制形成的菊花状, 演变为转变温区中扩散和成核两者

竞争，形成的近似圆形同时又存在一定平直晶面的形貌，最终到形成 56.0 °C 时完全由成核控制的“facet”晶体形貌。由于扩散控制和成核控制的晶体生长机理完全不同，直接比较由实验测定的生长速率的数值大小并无意义。这一点需要在转变温区内讨论体系动力学性质时引起格外注意，在讨论前应该区分粒子的生长究竟由那个过程控制。

4.3 Grán ásy-Oxtoby 成核理论与结晶路径

总结上节中 HPEO3000 在 $T_m(1)$ 附近的结晶行为，主要存在四种结晶路径：S1, S0, S10 和 S2，其中 S1 过程生长 IF(1)片晶，S0 和 S10 过程均生长 IF(0)片晶，而 S2 过程较为特殊，主要生长的也是 IF(0)片晶，但是在生长前沿存在一个 IF(1)片晶的小区域。上节实验中另一个重要发现是 S1 和 S0 这两个过程能够同时进行，也就是说体系中存在两种厚度的片晶从熔体直接生长。传统的动力学理论认为高分子晶体生长是由动力学控制的，体系选择使生长速率达到最大的最可几厚度生长片晶。对于每个特定的过冷度只对应于一个最可几厚度，不可能出现我们在实验中观察到的 S1 和 S0 共存的生长模式。我们认为在分子量体系中普遍适用的动力学理论在低分子量体系失效的原因是它忽略了结晶过程中的热力学因素。要理解上述新的实验事实，我们必须额外考虑体系热力学的一些特点。

在低分子量体系中，由于端基占整根高分子链的比重比高分子量体系要大，对结晶能够产生一定的影响，主要表现为端基被优先排除到片晶的上下表面，减少其在片晶内部形成缺陷所造成的能量损失，而这样形成的晶体必然是整数次折叠链片晶。整数次折叠链片晶彼此之间厚度差别一般较大，特别是 IF(0)片晶和 IF(1)片晶，前者的厚度在理论上是后者的两倍。从体系能量上考虑，IF(1)片晶拥有较大的上下表面积，其能量比 IF(0)片晶高，但是又低于熔体的能量，因此它应该是一个热力学上的一个结构明确的亚稳态^[9, 12]。在某一过冷度下，将这个具有亚稳态的体系自由能 G 对片晶厚度 l 作图可得到一个三势阱函数^[13]，熔体、IF(1)片晶和 IF(0)片晶这三个“相态”分别处于三个势阱的极小值，如图 4.7a 所示。由于 IF(1)片晶和 IF(0)片晶之间厚度差别很大，三势阱函数极小值之间相隔很远，两个“相态”能够被很好的定义。对于具有这种自由能形式的体系，经典成核理论预测在

过冷条件下存在四条结晶路径，分别是熔体→亚稳态晶体的结晶过程，熔体→稳定态晶体的结晶过程，亚稳态晶体→稳定态晶体的转变过程以及综合前述第一、第二种结晶过程的组合晶核结晶过程^[14]。

事实上，我们可以依据经典成核理论将我们实验观察到的结晶路径进行很好的归类，图 4.7b 给出了我们体系的结晶路径与经典成核理论预测的对应关系。另外，经典成核理论并不排斥各种结晶路径同时存在，也就是说 S1 和 S0 完全可以在同一过冷度下发生。可以看到，通过引入热力学亚稳态概念，之前以动力学观点很难解释的实验结果只是经典成核理论中一个显然的结果。当然经典成核理论对结晶路径的选择也不是完全任意的，在亚稳态的熔点之上，S1 和 S2 这两种需要形成 IF(1)相态的结晶路径是不可能存在的。

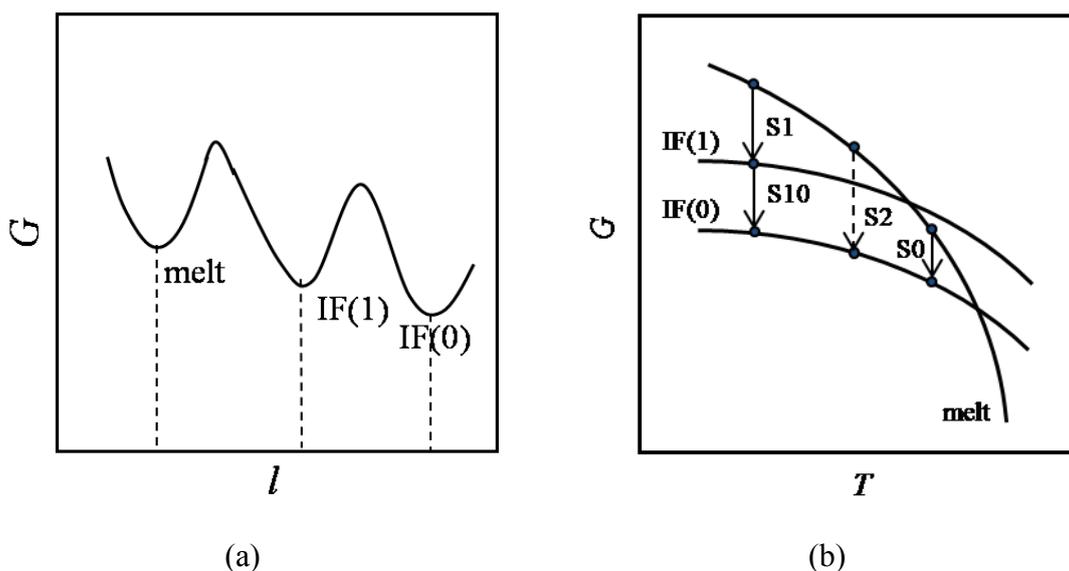


图 4.7 结晶性高分子体系的吉布斯自由能与片晶厚度(a)和温度(b)的关系示意图。

不过，经典成核理论并不能解释我们观察到的全部实验事实。比如，在上一节中我们指出在 48.0 ℃ 以下结晶时，晶核周围总是优先生长 IF(1)片晶，S0 过程从未在结晶初期被观察到，也就是说在较大过冷度下，S0 过程总是被禁止的。至于在结晶后期才出现的 S0 过程，是由增厚粒子的诱导加上 S1 过程变慢等动力学因素导致的，与经典成核理论讨论的结晶路径选择无关。这种在较大过冷度下亚稳态优先成核生长而稳定态成核被禁止的现象不仅在我们体系中存在，而且广泛存

在于各种具有亚稳态的体系中，例如水在高过冷度下 ($T_c=160-240K$) 结晶优先生成亚稳态的立方结构的冰^[15, 16]，又如 Fe-Cr-Ni 合金体系在某个临界过冷度以下结晶时只能生成亚稳态的 BCC 相，而升高温度退火时稳定的 FCC 相从 BCC 相中以成核方式生成^[17, 18]。

在对实验结果进行分析时，我们注意到 Gránásy 和 Oxtoby 用相场理论对三势阱体系的成核问题研究非常有意义。他们考虑了如图 4.8a 所示的由三个开口向上的抛物线组成的三势阱自由能函数，并利用 Cahn-Hilliard 理论计算预测这种体系在结晶时的路径选择行为。图 4.8b 给出了一个典型的计算结果，横轴 β 为过冷度，纵轴 W^* 为各种结晶路径的成核位垒。S1、S2、MS 分别代表熔体→稳定态晶体、组合晶核模式以及熔体→亚稳态晶体的转变过程。在低过冷度区间 MS 过程成核位垒高于 S1 过程，提高过冷度两者的成核位垒均单调下降，但 S1 过程下降得比 MS 过程来得慢，最后 MS 成核位垒可以低于 S1 过程。而 S2 过程曲线始终在 S1 和 MS 过程曲线之上，并且在某一过冷度时和 S1 交于一点。图中与经典成核理论最大的区别就是：在这个交点以上的过冷度区间内，无论是 S1 或者 S2 过程曲线都

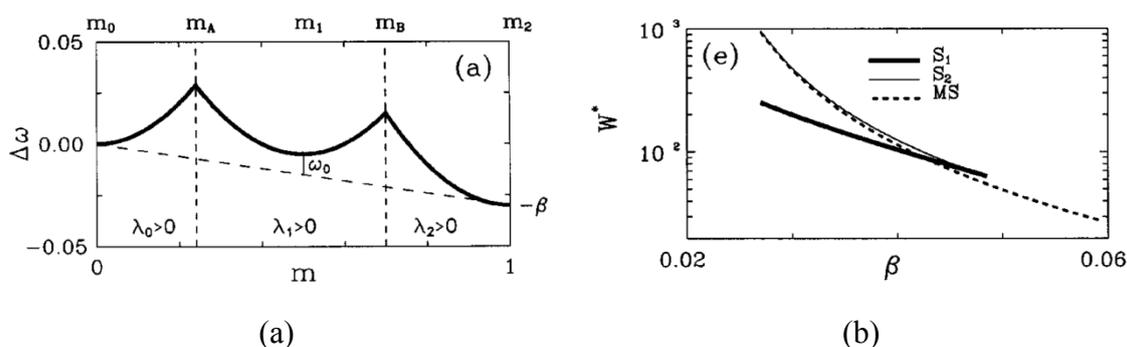


图 4.8 (a) Gránásy-Oxtoby 提出的三势阱自由能函数^[14]，(b) Cahn-Hilliard 理论预测的三势阱模型体系的不同结晶路径的成核位垒与过冷度关系^[14]，S1：熔体→稳定态晶体，S2：组合晶核模式，MS：熔体→亚稳态晶体。

不复存在，表明这个交点是体系相变的一个分叉点 (bifurcation point)，此时对应的过冷度记为 β_b ，对应的温度记为 T_b 。在 T_b 以下结晶时，Gránásy-Oxtoby 成核理

论预测体系只能选择 MS 路径进行结晶，即首先生成亚稳态晶体，而后可以通过在亚稳态内部成核的方式生长稳定态晶体。与我们的实验结果对比容易看出 Gránásy-Oxtoby 成核理论的这一预测与我们的实验结果完全符合。

Gránásy-Oxtoby 成核理论除了能预测三势阱自由能体系存在分叉点外，还可以通过计算进一步得到各相的稳态生长速率，其余的结果与成核理论是相同的。因此，使用这个理论便能很好地描述我们体系所观察到的所有实验事实。我们把实验观察到的结晶路径与 Gránásy-Oxtoby 成核理论预测结果的对应总结在图 4.9 中。在对应过程中，我们使用了三个最重要的判据。一是 S2 过程发生的温度必须处于 T_b 和 $T_m(1)$ 之间，因为我们认定 48.0 °C 时发生的是 S2 过程，所以可以确定

$$T_b < 48.0 \text{ °C} < T_m(1) \quad (4.1)$$

二是在 47.5 °C 及以下结晶时 S0 被禁止，据此可以判定

$$T_b > 47.5 \text{ °C} \quad (4.2)$$

三是在 48.5 °C 及以上结晶时只能采取 S0 结晶路径，于是

$$T_m(1) < 48.5 \text{ °C} \quad (4.3)$$

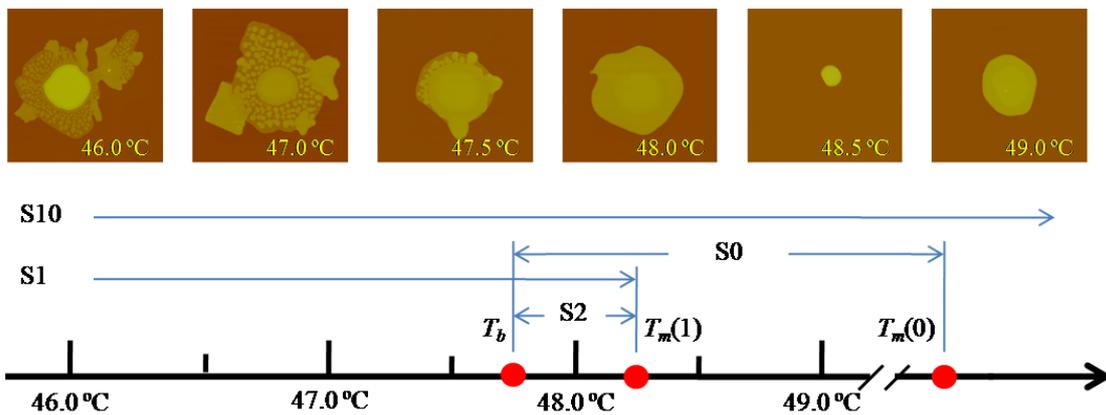


图 4.9 HPEO3000 在 $T_m(1)$ 附近的结晶路径与 Gránásy-Oxtoby 成核理论预测的结晶路径的对应关系。每个温度附有一张在此温度下结晶的具代表性的 AFM 高度图。 T_b : 分叉点; $T_m(1)$: IF(1)片晶熔点; $T_m(0)$: IF(0)片晶熔点; T_{10} : IF(1)片晶与 IF(0)片晶热力学平衡点。

在上述讨论中我们不难发现, 通过观察 HPEO3000 在 $T_m(1)$ 附近的结晶行为并与 Gránásy-Oxtoby 成核理论对照, 我们甚至可以非常确定的测得 $T_m(1)$ 。联立(4.1)式和(4.3)式可得,

$$48.0\text{ }^\circ\text{C} < T_m(1) < 48.5\text{ }^\circ\text{C} \quad (4.4)$$

可见, 通过这种方法确定的 $T_m(1)$ 虽然是一个温度范围, 但在我们的实验中, 其跨度不超过 $0.5\text{ }^\circ\text{C}$, 这也就意味着如果取 $48.2\text{ }^\circ\text{C}$ 作为 $T_m(1)$ 时误差将不超过 $0.3\text{ }^\circ\text{C}$, 这已经比 AFM 逐步升温方法更为精确了。并且用这种方法确定 $T_m(1)$ 可以避免通常熔点测定方法中遇到的片晶增厚、片晶厚度不均匀、片晶缺陷和片晶曲率等诸多因素的影响, 这些因素往往导致测定的熔点值过低。比如 HPEO3000 的 IF(1)片晶用 AFM 逐步升温法测定的 $T_m(1)$ 为 $46.0\text{ }^\circ\text{C}$, 比此处测得的 $48.2\text{ }^\circ\text{C}$ 足足小了 $2\text{ }^\circ\text{C}$ 。

4.4 相转变动力学

在亚稳态和稳定态竞争的温区内, 体系不仅具有复杂的结晶路径选择行为, 每个结晶路径过程中的动力学性质也极为丰富。这里有必要强调, 我们用 AFM 在正空间中原位跟踪记录的 HPEO3000 在 $T_m(1)$ 附近的结晶过程为研究亚稳态和稳定态竞争温区内的动力学提供了极为重要的信息, 迄今为止的报导中, 我们还未发现有关于在这个温区内各个相态生长动力学的详细研究^[9]。我们的体系是目前我们所知的唯一一个能够在正空间直接观察到亚稳态和稳态转变温区内如此丰富和系统的相转变动力学过程的体系。在这个体系中, 我们不仅证实了 Gránásy-Oxtoby 成核理论所预测的所有结晶路径, 还能更加深入地研究其中每个相的转变动力学, 这对人们认识亚稳态和稳定态的竞争与转化都有重要的意义。本节我们通过分析 AFM 高度图得到了各个相的尺寸、分布等数据, 这些数据详细刻画相转变动力学过程的特征。

4.4.1 图像分析技术简介

为了提取 AFM 高度图中的各相信息，我们运用了大量图像分析技术 (image processing)，在这一小节，我们对一些关键的技术做简要介绍。在进行图像分析之前，AFM 高度图必须按照第二章 2.4.1.3 节所描述的方法进行校正。

仪器记录的 AFM 图像是 16 位灰度图，图像中每个像素点的像素值表示当前位置的相对高度，以仪器在测定时电路反馈的电压值表示。由于每个像素值由 16 位二进制数表示，取值范围为-32768~32767，表观分辨率可达 $1/65536$ 。本章所用的数据中，不含熔体团时的高度图记录的高度区间典型值为 50 nm，表观分辨率可高达 $50/65536=8\times 10^{-4}$ nm，这远远超过 AFM 仪器所能达到的分辨率 (0.1 nm)，因此为了减小后续分析中的计算量，我们可先将 16 位灰度图转化为易于处理的 8 位灰度图，此时表观分辨率将为 $1/256$ ，对 50 nm 的典型高度区间，其表观分辨率为 0.2 nm，正好满足要求。

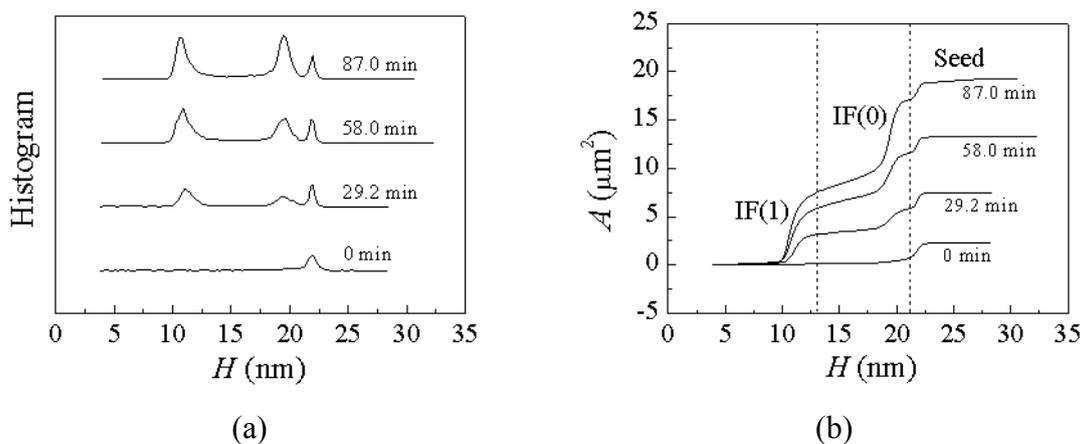


图 4.10 (a) AFM 高度图的直方图分析 (histogram analysis)，(b) 基于直方图分析的支撑位分析 (bearing analysis)。横轴均为 AFM 量得的高度 (以云母表面为基准位置)。分析使用 HPEO3000 在 47.0 °C 结晶 AFM 扫描得到的高度图，图中标示的时间为结晶时间。

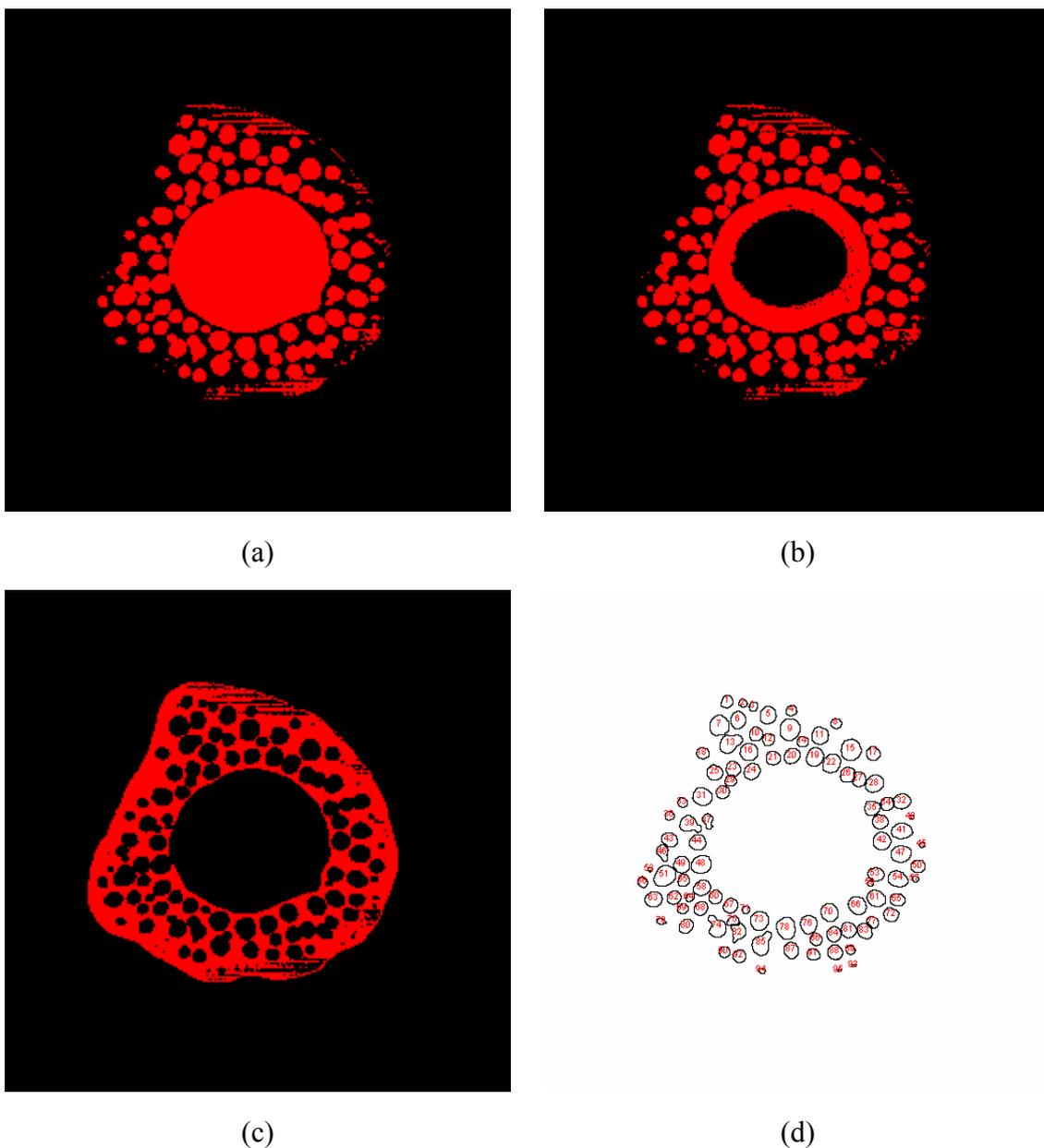


图 4.11 (a-c) 不同阈值范围时二值化图 (binary), (d) 粒子分析 (particle analysis), 分离粘连粒子采用 Watershed 算法。分析使用 HPEO3000 在 47.0 °C 结晶 58.0 min 后用 AFM 扫描得到的高度图。

在本章中, 一张典型的 AFM 高度图, 一般由云母表面, IF(1)片晶区域, IF(0)片晶区域以及晶核四部分组成, 它们高度依次递增并且彼此相差较大且分界面明显, 那么在图像分析中通过高度即像素值即可把它们分离。具体步骤是: (1) 对图像进行直方图分析 (histogram analysis), 从直方图中读出云母表面的高度值,

重新以此值为基准校正整个图像的高度值。(2) 对直方图积分或者对图像做支撑位分析 (bearing analysis), 支撑位分析结果曲线中平台分隔了各个部分, 以平台开始高度组成各个部分的高度范围。(3) 以第 2 步得到的高度范围为阈值对图像分别做二值化处理, 如果某个像素点的像素值在这个高度范围内, 那么就保留它, 反之就丢弃, 这样便可提取出每个部分的像素点。(4) 以各个部分的二值图为蓝本, 统计像素点个数可求得某个部分的面积, 如果取出 8 位灰度图或者是 16 位灰度图中对应位置的像素值, 统计像素值总和又可求得某个部分的体积。(5) 对于增厚粒子, 我们可以对 IF(0) 片晶部分的二值图进行粒子分析 (particle analysis), 对每个增厚粒子进行标号后分别提前, 可得到诸如增厚粒子数、每个增厚粒子的面积、体积、质心和直径等物理参数。如果粒子之间有粘连, 还可以使用 Watershed 算法对原始的二值图进行预处理分开各个粒子。

为了更好的说明上述步骤, 我们以 HPEO3000 在 47.0 °C 结晶记录的部分高度图的图像分析过程为例做进一步介绍。图 4.10a 是以云母表面为基准 (高度为 0) 对四个结晶时间下记录的高度图进行的直方图分析的结果。在 0 min 时, 高度图中只有晶核, 它在直方图中对应为一个峰, 峰值位置 22 nm 表示其最可几厚度, 而峰宽反映了它的高度并不均一, 存在一个分布。结晶 29.2 min 后, IF(1) 片晶和 IF(0) 片晶均出现, 它们分别对应 11 nm 和 19 nm 的两个峰。可以从直方图看出随着结晶过程进行, 晶核的峰大小基本不变, 而 IF(1) 片晶和 IF(0) 片晶的峰持续长大, 表明 IF(1) 和 IF(0) 两个相在生长。从图 4.10b 给出的支撑位分析曲线容易看出分隔 IF(1) 片晶和 IF(0) 片晶, IF(0) 片晶和晶核的高度分别是 13.5 nm 和 21 nm。以 (13.5, +) 为阈值范围进行二值化得到图 4.11a, 可以看到图中给出的是 IF(0) 片晶和晶核两个部分; 如果以 (13.5, 21) 为阈值范围进行二值化则得到图 4.11b, 此时图中只含 IF(0) 片晶; 再以 (-, 13.5) 为阈值范围进行二值化得到图 4.11c, 此图中仅含 IF(1) 片晶部分。可以看到图 4.11b 中不仅含有增厚粒子, 还含有晶核周围一小部分不以增厚粒子形式增厚而来的 IF(0) 片晶, 对图 4.11b 进行粒子分析后可得到图 4.11d, 图中粒子以粒子轮廓线加粒子编号的形式给出。由于晶核周围一圈 IF(0) 片晶面积比增厚粒子大很多, 可以容易地在粒子分析中加以排除。注意在粒子分析中我们可以根

据粒子的编号、形状因子，面积等参数容易地筛选出目标粒子，这给分析提供了极大的自由度。

4.4.2 体积转化速率

在 4.2 节中，我们直观描述了各个结晶温度下每个相的转变过程，IF(1)片晶通过 S10 过程生长得到，IF(0)片晶可通过 S10 和 S0 两个不同的过程得到。由于 IF(1)相处于亚稳态，它持续地通过 S10 过程向 IF(0)相转化，这就与 S1 过程形成了竞争，S1 过程使 IF(1)片晶增加，S10 使其减少，同时 S0 和 S10 又使 IF(0)增加，那么体系中这两个相具有怎样的关系呢？我们引入 IF(1)相与 IF(0)相的体积比作为考察对象，

$$\rho = \frac{V_1}{V_0} \quad (4.5)$$

其中 V_1 、 V_0 分别为 IF(1)相和 IF(0)相的体积。以此体积比对结晶时间作图可得图 4.12a，可以看到在 46.0 °C 到 48.0 °C 的接近温区中， ρ 随时间是单调下降的，表明 IF(0)片晶的增长速率一直高于 IF(1)片晶。而在结晶初期 S0 还未出现时， ρ 的单调下降也意味着 S10 的转化速率要高于 S1 过程的生长速率与 S10 的消耗速率的差。如果假设各相的体积生长速率为恒定值，S1 过程记为 v_1 ，S10 过程记为 v_{10} ，那么我们有 $v_{10} > v_1 - v_{10}$ ，所以 $v_{10} > v_1/2$ ，即 S10 过程速率至少是 S1 过程速率的一半。不过这只是个粗略的估计值，因为 S1 过程的体积速率与尺寸是相关的，实验观测表明尺寸越大这一速率越小。

对于不同的结晶温度， ρ 的变化速率是不同的，温度越高该变化速率下降越快。图 4.12a 中虚线是 $\rho=0.2$ 等值线，与 46.0 °C，47.0 °C，47.5 °C，48.0 °C 曲线交点分别在 321.1 min，118.3min，33.4 min 和 0 min，这表示体系中 IF(0)相体积达到 IF(1)相 5 倍的所需时间随结晶温度升高迅速缩短。

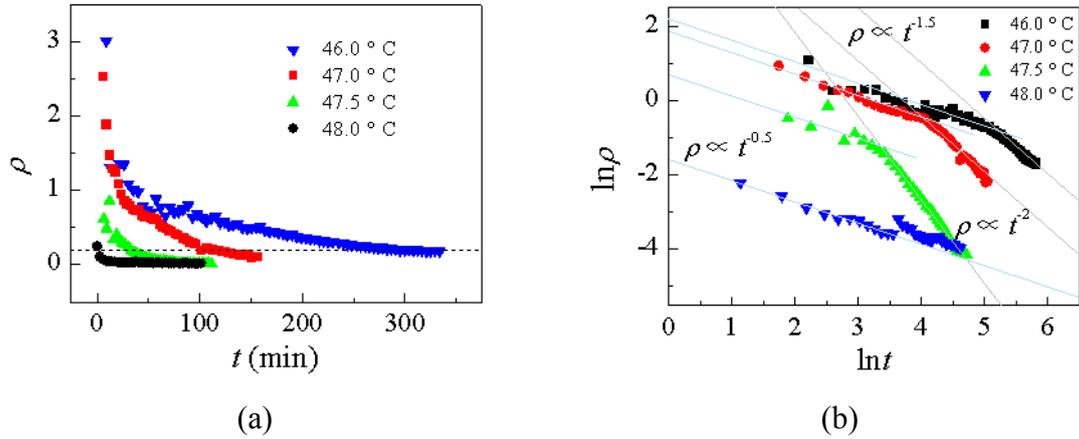


图 4.12 (a) IF(1)相与 IF(0)相体积比与时间关系图, (b) IF(1)相与 IF(0)相体积比与时间关系的双对数图。

一般地, 我们可以将体积对时间关系表示为幂函数,

$$V = vt^\alpha \tag{4.6}$$

在云母表面这种一维受限环境中, 如果相变完全由成核控制, $\alpha=2$; 如果相变完全由扩散控制, $\alpha=1$; 如果成核速率与扩散速率量级相当, 则 $1<\alpha<2$ 。结合(4.5)式和(4.6)式可以近似认为 ρ 也是 t 的幂函数。若以 $\ln\rho$ 对 $\ln t$ 作图可得一直线, 直线斜率即表征了 IF(1)相和 IF(0)相的竞争关系, 如图 4.12b 所示。从图中可以看出, 除了 48.0 °C, 其它温度下 ρ 的变化清晰的分为两个阶段。第一阶段 ρ 的下降速率比较慢, 以 $t^{0.5}$ 形式下降, 对应于结晶前期 S1 过程和 S10 过程之间的竞争行为, 第二阶段 ρ 以 t^2 ($T_c=47.5$ °C) 或 $t^{1.5}$ ($T_c=46.0$ °C, 47.0 °C) 的形式快速下降, 此时对应于 S0 的出现, S10 过程继续进行而 S1 过程逐渐停止的后期结晶行为。在第二阶段 47.5 °C 指数高于其余两个温度, 这是由于在这个温度下 S1 过程在 S0 出现后马上停止, 致使 IF(1)片晶面积呈现负增长, 而在其余两个温度时 S1 过程与 S10 过程速率大致相当使 IF(1)相面积几乎保持恒定值。

4.4.3 线生长速率

除了测量 IF(1)片晶和 IF(0)片晶的总体积, 对于具有平直生长晶面的片晶我们也可以直接测量其向前移动的距离, 由此可以测得每个相生长的线速度。在这一

节中我们主要讨论结晶温度为 46.0 °C 和 47.0 °C 时的情形，选择这两个温度是因为 IF(1)相和 IF(0)相均有较长的生长区间。图 4.13 是这两个温度下熔体→IF(1)结晶的生长面移动距离与时间关系。可以看到这些生长面的生长大致也可以分为两个阶段。在第一阶段，生长面几乎呈线性生长，同一温度每个生长面的生长速率非常接近，可取 A、B、C、D 四个面的生长速率平均值，46.0 °C 和 47.0 °C 的平均速率分别为 6.3 ± 0.1 nm/min 和 16.4 ± 0.2 nm/min。值得注意的是 47.0 °C 时的生长速率比 46.0 °C 时还要高，这与动力学理论预测的结晶速率与过冷度正相关不符。根据 4.2 节的讨论，我们认为这可能是由于在此温度区间内测得的增长速率实际上是扩散和表面成核共同作用导致的，这个速率大小并不能反映高分子链在晶体生长前沿实际的表面成核速率。而在第二阶段，S0 过程开始出现并与 S1 过程争夺材料使 S1 过程速率下降，从而在图 4.13b 和 d 中出现转折点。此阶段中各晶面的生长速率很不相同，这可能是受其周围发生 S0 过程的位置和数量等因素的影响。

同样地，我们也测量了这两个温度下 IF(0)相的线生长速率，结果如图 4.14 所示。在 46.0 °C 结晶时，S0 过程生长的 IF(0)片晶均为长条形的晶枝，不包含平整的生长面，只能测量晶枝前端的生长速率。从图 4.14b 可以看到晶枝长度在结晶中期呈线性增长，生长速率平均值为 9.9 ± 0.1 nm/min。而在 47.0 °C 结晶时既有平整的 IF(0)片晶生长面，也不规则形状的晶枝，我们测量了图 4.14c 中标出的两个平整晶面的生长速率，其平均值为 17 ± 2 nm/min，此速率也比 46.0 °C 时的大，与 IF(1)相生长情况类似，可认为这个速率也是由扩散和表面成核共同决定的。高温有助于提高扩散速度，因此扩散和表面成核这两者中前者的贡献应该更大。

对比同一温度下 S1 过程和 S0 过程的线生长速率，在 46.0 °C 时分别是 6.3 nm/min 和 9.9 nm/min，在 47.0 °C 时分别是 16.4 nm/min 和 17 nm/min，可以看到在这两个温度下两种相转变过程的生长速率均是非常接近的，表明两者确是相互竞争的。

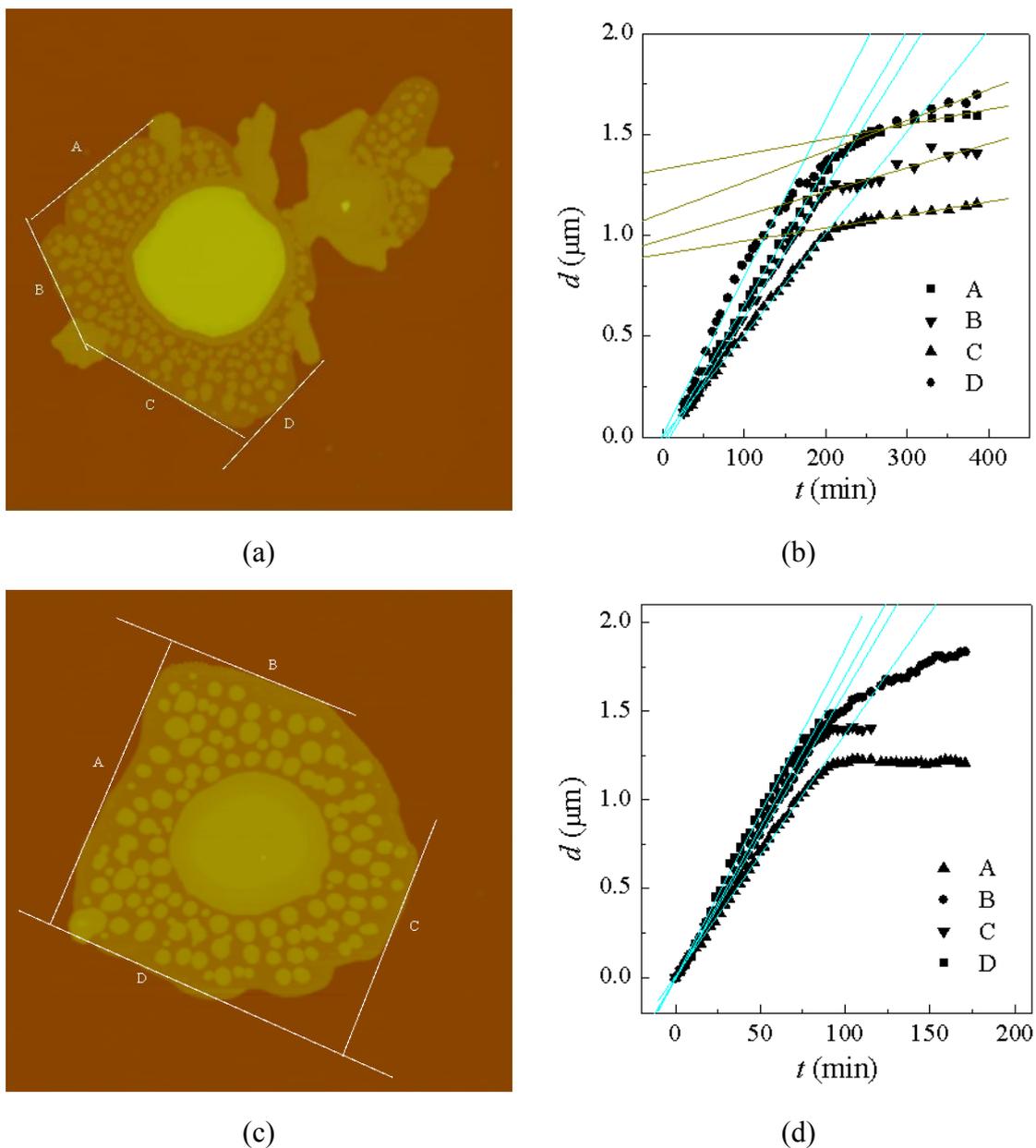


图 4.13 HPEO3000 在 46.0 °C 和 47.0 °C IF(1)片晶生长面的线速度。(a, c) AFM 高度图，图中直线标出了所测量的晶面，每个面用字母标注以区别。(b, d) 晶面前进距离的变化曲线。

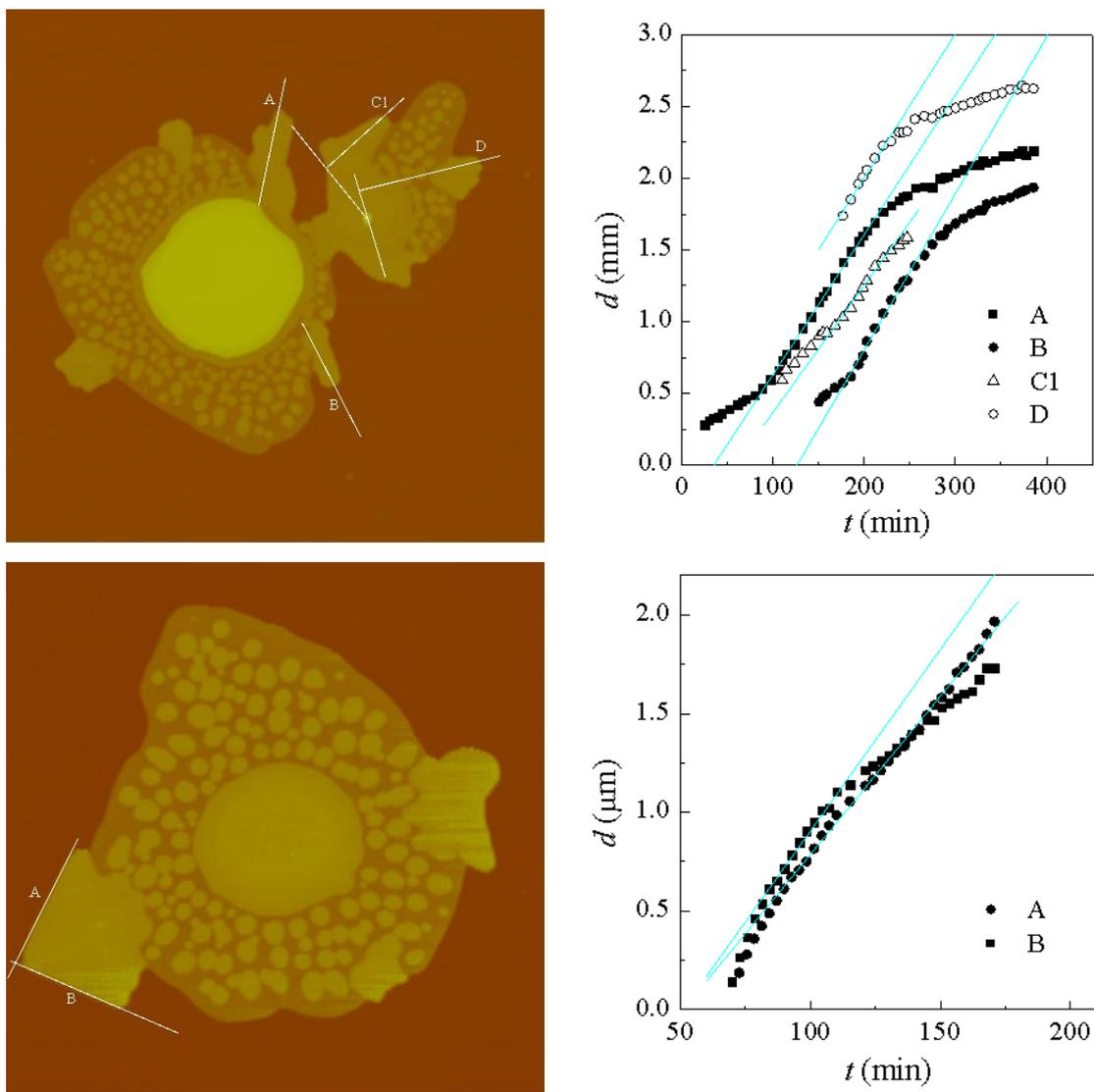


图 4.14 HPEO3000 在 46.0 °C 和 47.0 °C IF(0)片晶生长面的线速度。(a, c) AFM 高度图，图中直线标出了所测量的晶枝生长方向或生长晶面，每条线用字母标注以区别。(b, d) 晶面前进距离的变化曲线。

4.4.4 等温结晶过程中的 IF(1) → IF(0)转化动力学

与前一小节讨论的 S1 和 S0 过程相比，S10 过程具有更丰富的动力学性质，我们不仅能观察到相生长过程，更重要的是可以观察到 IF(1)→IF(0)相转变的成核过程。以下我们仍以 46.0 °C 和 47.0 °C 两个温度为例，测量了增厚粒子的直径、平均直径、体积分数、粒子数、粒子数密度、粒子数对直径分布和粒子的取向等，从各个侧面详细描述了 S10 过程的动力学行为。

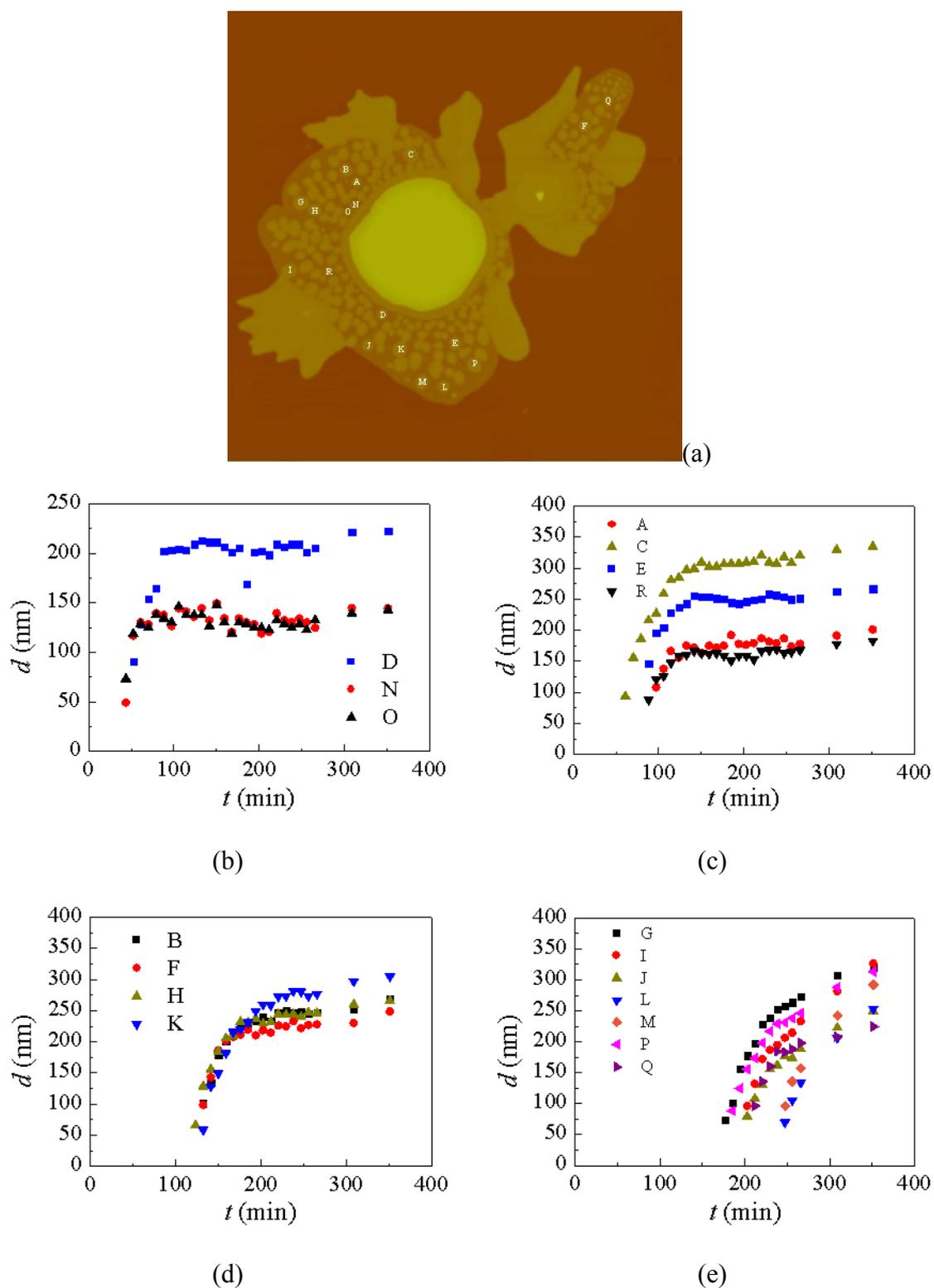


图 4.15 HPEO3000 在 46.0 °C 结晶时单个粒子半径的测量结果。(a)标注了所测量的增厚粒子的 AFM 高度图, (b-e)按增厚粒子据晶核的距离将其分类后直径与时间关系图。

利用粒子分析方法可以提取出每个增厚粒子的信息，图 4.15 和图 4.16 分别为 46.0 °C 和 47.0 °C 结晶时单个增厚粒子的直径随结晶时间的增长关系图。粒子分析方法只能给出每个粒子的面积信息。为了得到等效直径，我们利用下式进行转化，

$$d = 2\sqrt{\frac{A}{\pi}} \quad (4.7)$$

其中 A 为面积， d 为把粒子看作圆形时的等效直径。对于 46.0 °C 的情形，我们选择测量了 18 个增厚粒子在每个结晶时间下的等效直径，并按其与类自成核过程中所留原始中心晶核的距离远近分为 4 组，分别作图（图 4.15b-e）。不论增厚粒子与晶核的距离大或小，它的生长总可以分为两个阶段，包括前期的快速增长和后期的趋于饱和。后期增厚粒子增长趋缓甚至停止是其周围可用于转化的 IF(1)片晶被消耗的缘故。在这个时刻的这个区域中，已不可能成核出新的增厚粒子，换句话说这个区域的有效成核位点(nucleation site)已经被完全消耗。接下来我们比较增厚粒子与晶核距离对直径演化的影响。从图 4.15b-e 可以看出主要有两点影响：(1) 增厚粒子离晶核越远，他们出现的时间就越迟，由于直径快速增长阶段所经历的时间几乎不受影响（均为 50 min 左右），那么转入下一阶段的时间也将依次延后。

(2) 增厚粒子离原始中心晶核越远，最终能够达到的直径饱和值就越大。从图 4.15a 中也可以看到越靠近 IF(1)片晶生长前沿的增厚粒子往往直径也越大。这似乎是由于离晶核越远增厚粒子数密度变低引起的。

47.0 °C 时的情形与 46.0 °C 是类似的。我们也按离晶核距离的远近选择了 14 个增厚粒子进行测量，结果示于图 4.16b-d 中。与 46.0 °C 相比，直径快速增长阶段经历的时间大为缩短，仅为 20 min 左右，不到 46.0 °C 时的一半，而直径增大的幅度几乎不变，这表明 47.0 °C 时第一阶段的线生长速率明显变大。这个结果用 Gránásy-Oxtoby 理论是无法解释的，我们将在第 6 章详细讨论片晶增厚过程动力学性质的反常温度依赖性，这里我们仅给出最终结论：片晶增厚过程动力学受到片晶上表面自由能的强烈影响，而上表面自由能对温度的线性下降关系直接导致了在高温（低过冷度）下成核和生长速率均变大而不是减小。

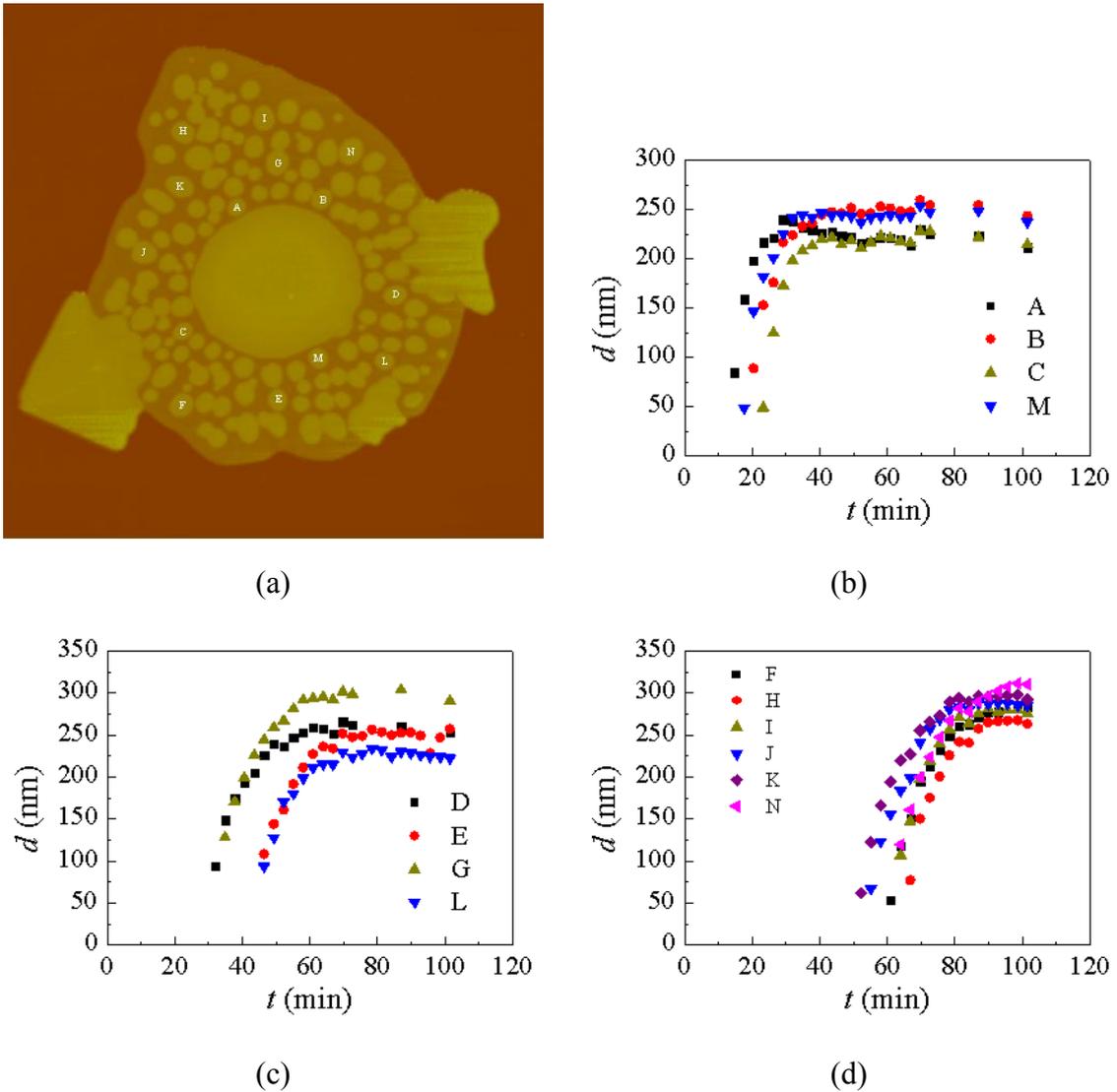


图 4.16 HPEO3000 在 47.0 °C 结晶时单个粒子直径的测量结果。(a)用字母标注所测量的增厚粒子的 AFM 高度图，(b-d)按增厚粒子据晶核的距离将其分类后直径与时间关系图。

讨论相转变的动力学过程使用平均数据往往更为简洁明了。为此我们分别统计了以上两个温度下增厚粒子的平均直径。图 4.17 中，权均直径 d_a 由(4.7)式直接计算，而 d_w 表示面积权重平均直径^[19]，通过下式计算可得

$$d_w = \frac{2 \sum_i A_i^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{\pi} \sum_i A_i} \quad (4.8)$$

其中 A_i 是第 i 个增厚粒子的面积。从实际计算结果看 d_a 和 d_w 在具体数值上虽然存在差异，当总体趋势是一致的，因此我们仅讨论 d_a 。增厚粒子的平均直径生长也

可分为两个阶段，每一阶段都是一个线性生长，曲线的斜率即是生长速率，前一阶段的生长要快于后一阶段。对比 46.0 °C 和 47.0 °C 时对应阶段的生长速率，后者是前者的几倍，这与单个粒子快速增长阶段生长速率与温度关系是一致的。另外，这两个阶段的转折点在 46.0 °C 和 47.0 °C 时的位置分别在 108.4 min 和 28.5 min。在转折点之前，所有增厚粒子均处于直径快速增长的阶段，平均直径增长较快；而在转折点之后，增厚粒子陆续进入饱和阶段，再与新出现的增厚粒子的快速增长共同作用，结果使平均直径增长变缓。

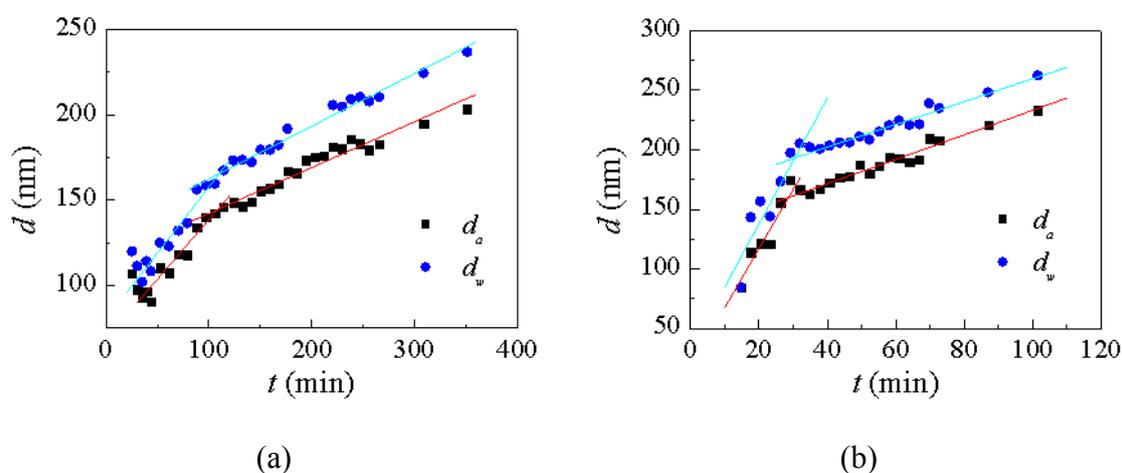


图 4.17 HPEO3000 结晶时 S10 过程增厚粒子平均直径的演化。结晶温度(a) 46.0 °C, (b) 47.0 °C 。
 d_a : 平均直径, d_w : 面积权重平均直径。(a) d_a 曲线在前后两个阶段的斜率分别为 0.70 ± 0.06 nm/min 和 0.27 ± 0.01 nm/min, 交点在 108.4 min; d_w 曲线的斜率分别为 0.77 ± 0.07 nm/min 和 0.31 ± 0.01 nm/min, 交点在 110.9 min。(b) d_a 曲线在前后阶段的斜率分别为 5.0 ± 0.7 nm/min 和 1.02 ± 0.06 nm/min, 交点在 28.5min; d_w 曲线的斜率分别为 5.3 ± 0.9 nm/min 和 0.97 ± 0.07 nm/min, 交点在 30.4 min。

接下来我们测量了增厚粒子占体系的体积分数 ρ_v 和面积分数 ρ_a , 结果示于图 4.18。 ρ_v 和 ρ_a 的计算方法如下,

$$\rho_v = \frac{V_{10}}{V_{10} + V_1} \quad (4.9)$$

$$\rho_a = \frac{A_{10}}{A_{10} + A_1} \quad (4.10)$$

其中 V_{10} , V_1 分别是 S10 过程产生的增厚粒子的总体积和 IF(1)片晶的体积, A_{10} , A_1 分别是增厚粒子的总面积和 IF(1)片晶的面积, 并且 V_{10} 和 A_{10} 满足 $V_{10}=A_{10}l_0$, 同样地, V_1 和 A_1 满足 $V_1=A_1l_0/2$, l_0 为 HPEO3000 伸展链片晶厚度。由于 ρ_v 和 ρ_a 在分母上只相差 $A_1/2$, 两者的变化趋势应该是相似的, 图 4.18 也明显反映出这种相似关系, 它们的变化趋势均可分为两个阶段, 并且转折点出现的时间也一样。把它们与前一段中增厚粒子平均直径的变化相比, 不仅趋势相同, 而且转折点位置也几乎相同。这并不是巧合, 如果把增厚粒子的平均直径近似为

$$d = 2\sqrt{\frac{A_{10}}{\pi n(t)}} \quad (4.11)$$

其中 $n(t)$ 为 t 时刻增厚粒子总数, 它大致正比于 $A_{10}+A_1$, 那么 d 大致就正比于 $\rho_a^{0.5}$, 于是它们关于 t 的曲线的转折点应该是一致的。

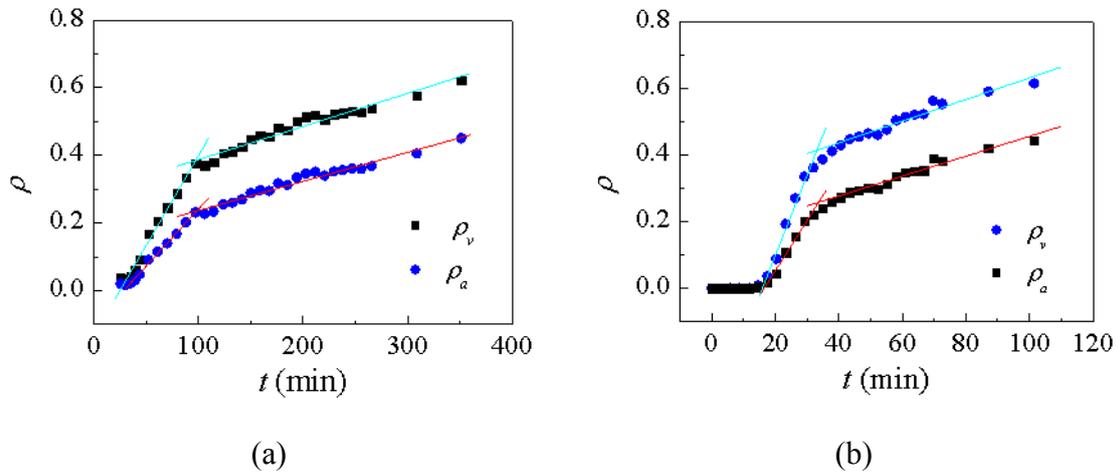


图 4.18 HPEO3000 结晶时 S10 过程增厚粒子占体系的体积分数和面积分数的演化。结晶温度 (a) 46.0 °C, (b) 47.0 °C。 ρ_v : 体积分数, ρ_a : 面积分数。(a) ρ_v 曲线的斜率在前后两个阶段的斜率分别为 $5.3 \pm 0.2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 和 $9.8 \pm 0.5 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, 交点在 97.6 min。 ρ_a 曲线的斜率为 $3.4 \pm 0.1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 和 $8.6 \pm 0.4 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, 交点在 98.3 min。(b) ρ_v 曲线的斜率在前后两个阶段的斜率分别为 $0.024 \pm 0.002 \text{ min}^{-1}$ 和 $3.3 \pm 0.2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, 交点在 33.4 min。 ρ_a 曲线的斜率为 $0.015 \pm 0.001 \text{ min}^{-1}$ 和 $3.0 \pm 0.2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, 交点在 33.1 min。

前一部分内容我们主要讨论了 S10 过程的生长动力学, 无论是增厚粒子的平均尺寸, 还是体积或面积分数, 其变化均可分为两个阶段, 第一阶段变化快, 第二阶段变化慢, 我们发现这是单个增厚粒子本身的尺寸生长分为快慢两个阶段并与 IF(1)相的稳定生长共同作用的结果。IF(1)相的生长为 IF(0)相在其中的成核提供了额外的成核位点, 接下来我们将具体分析在生长的母相 (即 IF(1)) 中的成核动力学。

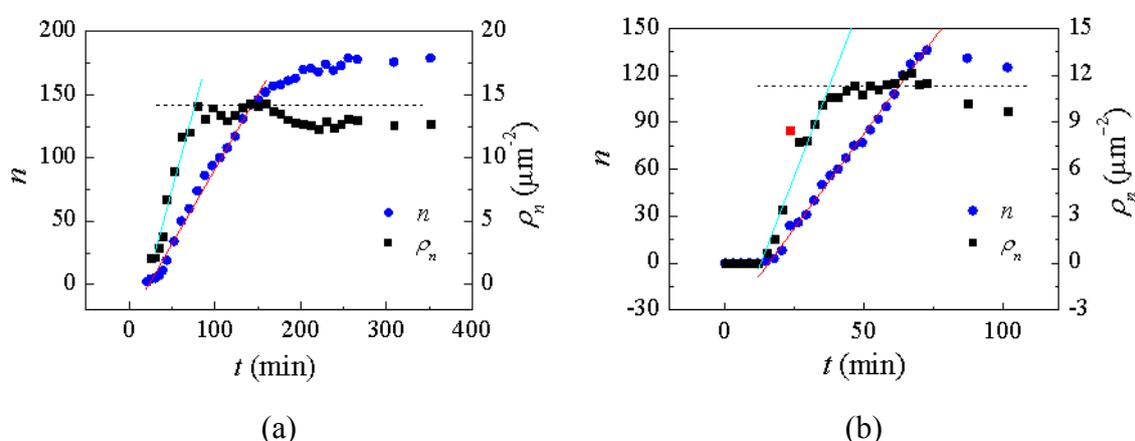


图 4.19 HPEO3000 结晶时 S10 过程增厚粒子数和增厚粒子数面密度的演化。结晶温度(a) 46.0 °C, (b) 47.0 °C。 n : 增厚粒子数, ρ_n : 增厚粒子数面密度。(a) n 和 ρ_n 曲线的斜率为分别为 $1.18 \pm 0.04 \text{ min}^{-1}$ 和 $0.25 \pm 0.03 \text{ } \mu\text{m}^{-2}\text{min}^{-1}$, 转折点位置分别是 159.2 min 和 75.7 min, (b) n 和 ρ_n 曲线的斜率为分别为 $2.41 \pm 0.04 \text{ min}^{-1}$ 和 $0.46 \pm 0.04 \text{ } \mu\text{m}^{-2}\text{min}^{-1}$, 转折点位置分别是 69.7 min 和 37.2 min。

我们知道在通常的成核相转变体系中, 母相的含量由于新相的生成总是逐渐耗尽的, 而在我们的体系中, 正如 4.4.2 节总结的那样, 母相的含量不仅会被 S10 过程消耗, 而且也会由 S1 过程不断补充, 只有等到 S0 过程出现以后, S1 的补充过程才会逐渐停止, 这时的体系与通常成核体系一致, 但此时由于成核位点几乎完全被消耗, 只能观察到 S10 过程的生长阶段。图 4.19 分别给出了 46.0 °C 和 47.0 °C 这两个温度下增厚粒子数 n 和粒子数面密度 ρ_n 的变化趋势图。可以看到 n 在诱导期之后几乎是线性变化的, 后期增长趋缓或下降是由于粒子之间发生融合, 整个

变化过程与通常的成核体系是类似的。对照 AFM 图像数据,我们发现稳定增长区间结束所对应的时间(即出现转折点的时间,具体位置请看图 4.19)恰好对应于 S0 刚开始出现的时间。此时 S0 出现抑制了 S1 过程,母相生长几乎停止,成核位点被耗尽后体系进入了粒子融合期,粒子数也随之开始下降。但对于 ρ_n ,情况就很不相同了。除了诱导期、稳定增长区间和下降区间外,还存在一个平衡区间,在这个区间中, ρ_n 几乎不变。平衡区间的时间范围是,46.0 °C 时在 75.7 min 到 159.2 min 之间,47.0 °C 时在 37.2 min 到 69.7 min 之间,此区间的上限是 n 曲线的转折点,而下限则大致与增厚粒子平均直径变化转折点(108.4 min, 28.5 min)相对应,这就表明平衡区间的出现是因为母相面积稳定增长速率与新相的成核速率正好相当。这种平衡区间的出现是我们体系区别于通常的成核体系最重要的特征。

考察体系的成核动力学另一个有意义而且有效的工具是统计体系中粒子数对自身尺寸(直径、半径、面积、体积等)的分布^[20],即粒径分布(size distribution)^[21-25]。HPEO3000 在 46.0 °C 和 47.0 °C 结晶时 S10 过程产生的粒子数在几十个到几百个之间,非常适于统计。对于通常的成核体系,粒径分布函数为一单调递减函数,粒径尺寸在临界尺寸以下时,函数值快速下降,到达临界尺寸后出现一平台或缓慢下降区;平台宽度随着时间逐渐加大,然后又是一段快速下降区间。经典成核理论预测在平台区,粒径分布函数具有一个普遍标度规律^[26],

$$\frac{f(d,t)}{n(t)} \propto d^{-(D-\nu)} \quad (4.12)$$

其中 $f(d,t)$ 为 t 时刻粒径分布函数, $n(t)$ 为 t 时刻体系中粒子数, D 为体系的空间维度,指标参数 ν 可反映“单体”生长(结晶单元)到粒子上的具体分子机理,对于“单体”以成核方式进入粒子则 $\nu=1$,以扩散方式进入粒子则 $\nu=2$ 。

然而在我们的体系中,如图 4.20,粒径分布函数为一峰形分布,函数值先是上升,到达峰值后又开始下降,这与通常的成核体系完全不同。Shi 等人^[27-29]在薄膜中从无定形硅生长多晶硅粒子的实验里也发现了同样的现象。他们认为这样的粒径分布可用一个对数正态分布函数来描述^[29]。

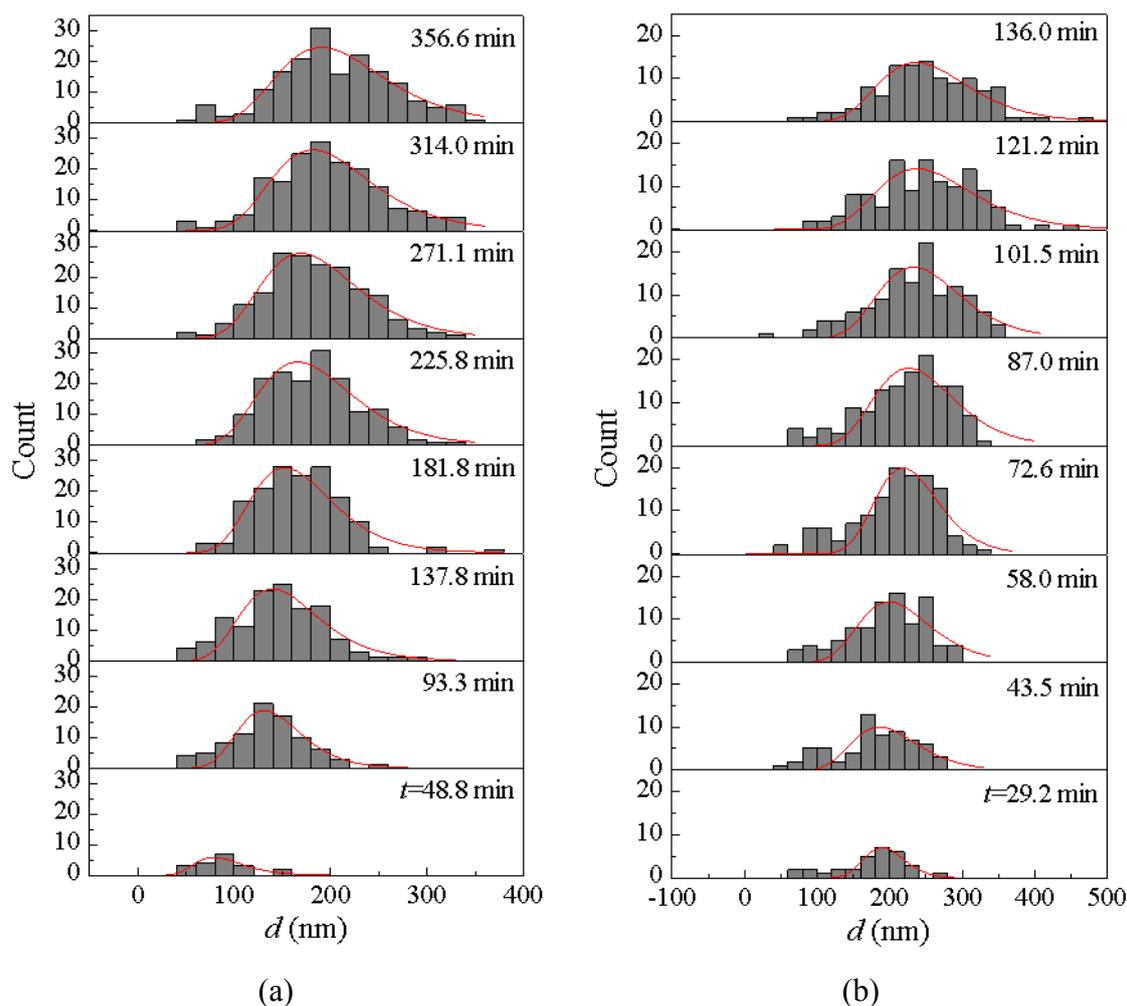


图 4.20 HPEO3000 结晶时 S10 过程增厚粒子粒径分布的演化。结晶温度(a) 46.0 °C, (b) 47.0 °C。直方图为实验统计结果，实心曲线为用对数正态分布对实验数据进行拟合的结果。

Shi 等人强调在他们体系中出现对数正态分布的机理是体系的成核位点耗尽致使成核过程停滞，这不同于通常大家所熟知的粒子融合机理^[27]。图 4.20 的实心曲线即是用对数正态分布对实验数据进行拟合的结果，采用的对数正态分布函数的形式为，

$$f(d,t) = \frac{C}{d\sqrt{2\sigma}} e^{-\frac{(\ln d - \mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (4.13)$$

其中 C 是因粒径分布函数未归一而引入的系数。可见拟合结果是相当令人满意的。也就是说，对于我们的体系也适用对数正态分布函数来描述体系的粒径分布。从我们的实验结果可以看出，成核体系中出现具有对数正态分布的粒径分布函数可

以既不通过粒子融合机理（发生在结晶后期）也不通过成核位点耗尽机理产生。这是因为在我们观察的时间范围内，粒子之间并未融合或只有极少数发生融合，所以不适用粒子融合机理。又因为在我们研究的时间范围内，从图 4.19 中可以看到粒子数一直在稳定增长，所以也不适用成核位点耗尽机理。对于我们体系出现对数正态分布的粒径分布的一个可能的解释是，在某一时刻，新生长出新的 IF(1) 片晶母相中所有新增的可用成核位点立即被耗尽，而在下一时刻的成核只能在新增长的母相中发生，之前的母相只能提供材料给粒子生长而不能提供有效成核位点。我们体系能满足这一机理的原因是增厚过程在固相中发生，成核的临界尺寸相对较大，可用的成核位点很少，再加上增厚粒子在第一阶段的粒径生长又非常快。

Shi 等人还研究了粒径分布函数对时间的演化行为^[27]。他们发现用粒子数约化后的粒径分布函数 $f(d,t)/n(t)$ 随着结晶时间增加，峰位置向大尺寸方向移动，峰值变小，而峰形也相应展宽。结合成核位点耗尽机理和经典成核理论即可推得这些特征。峰位置的移动表明体系中平均粒径增大，峰值下降和峰形展宽表明体系中粒子在后期生长速率下降使得粒径分布变均匀。为了对比，我们也将图 4.20 中拟合得到的一系列对数正态分布函数用对应时刻下的粒子数进行约化，并作于同一张图中，如图 4.21 所示。不管是 46.0 °C 还是 47.0 °C，除了 47.0 °C 中少数几个时间外，其它分布曲线均能很好的与 Shi 等人的结果对应。我们相信如果结合使用我们所提出的机理加上经典成核理论也能够推得同样的结果，进一步的理论工作还在进行中。

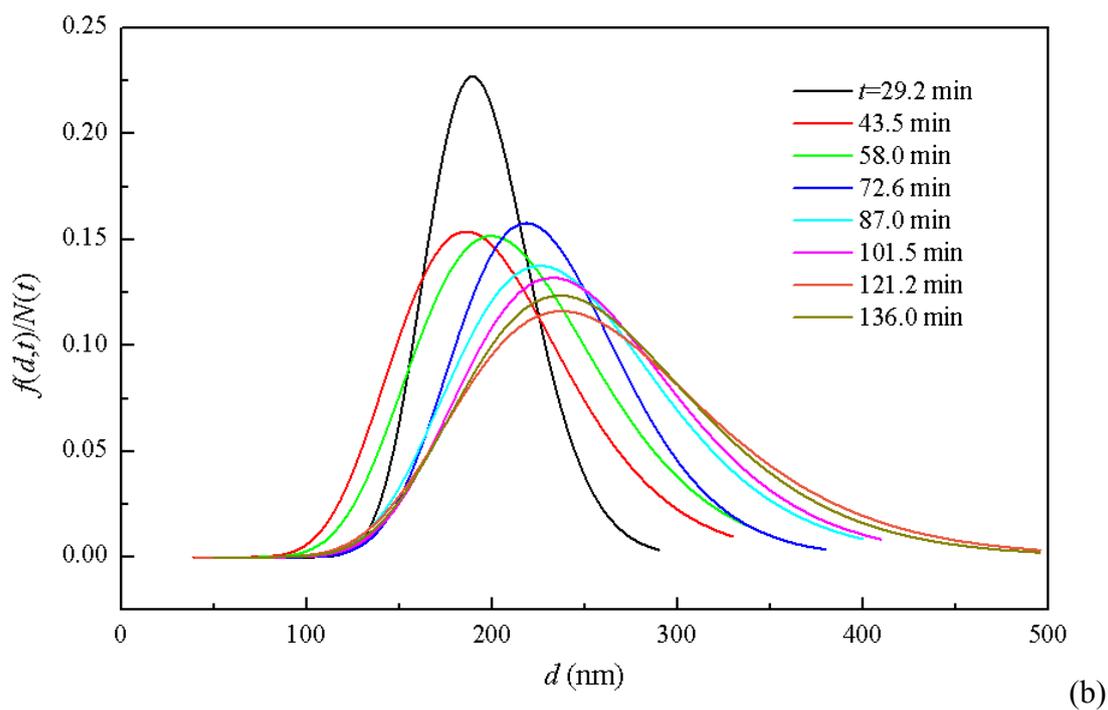
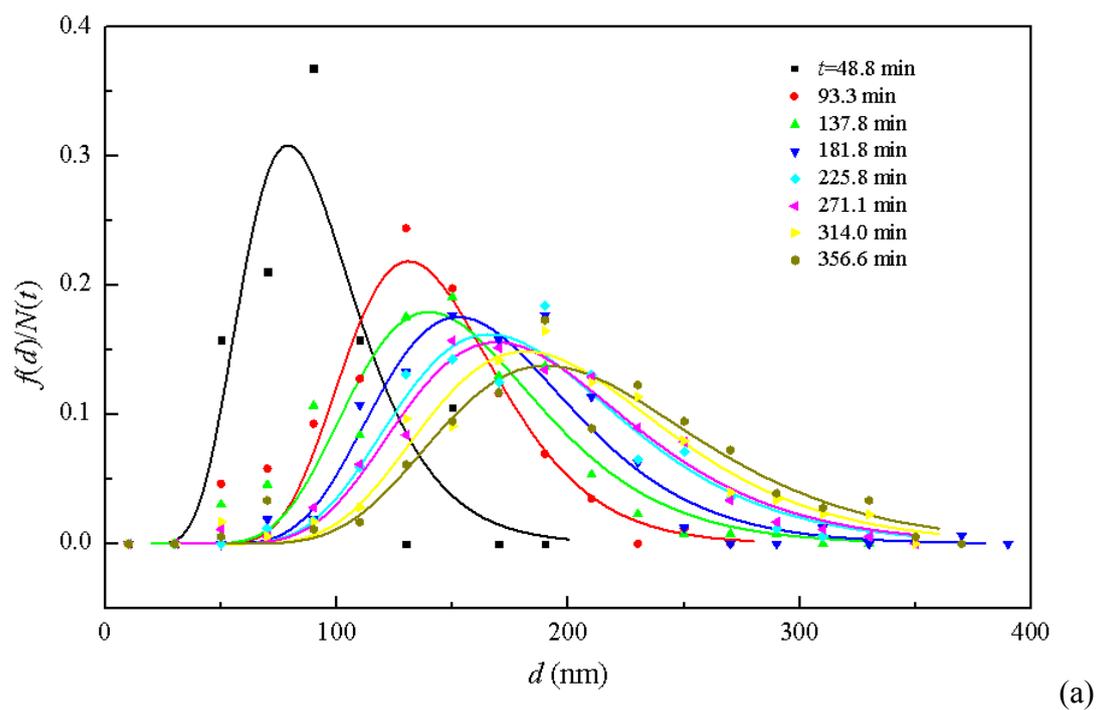


图 4.21 HPEO3000 结晶时 S10 过程增厚粒子数对半径分布的演化。结晶温度(a) 46.0 °C, (b) 47.0 °C。实心点为实验数据点，实心曲线为对数正态分布拟合曲线。

最后，我们注意到从 IF(1)相中生长的 IF(0)相增厚粒子的形状并不是正圆形的，在粒子分析中我们可以用椭圆形勾勒出它们的轮廓线（如图 4.22 中增厚粒子外围

的白色边界)。一个更为显著的特征是每个粒子的长轴方向几乎都具有一定的取向,它们均指向 IF(1)片晶的生长前沿,并与生长前沿的切线方向垂直。目前我们还不清楚这种取向的机制。但我们仍可以进行如下推测。人们认为在生长前沿刚结晶的高分子链仍远离平衡态结构,此时片晶上表面的链折叠(fold)包含的单体单元数较多呈松弛状态,此时链末梢(cilia)较其平衡态下的长度要长,晶杆中完全结晶部分的长度也较平衡时短^[30]。因此,可以想象高分子链在生长前沿这个区域拥有最大的运动能力,也就是说他们在晶格中进行链滑移运动比片晶中其他部分要容易得多。引用我们在第六章中的结果,链滑移运动的增强使增厚容易发生^[31],于是一旦增厚粒子成核出现后,必将在靠近生长前沿的方向优先生长,也就具有了一定的取向度。

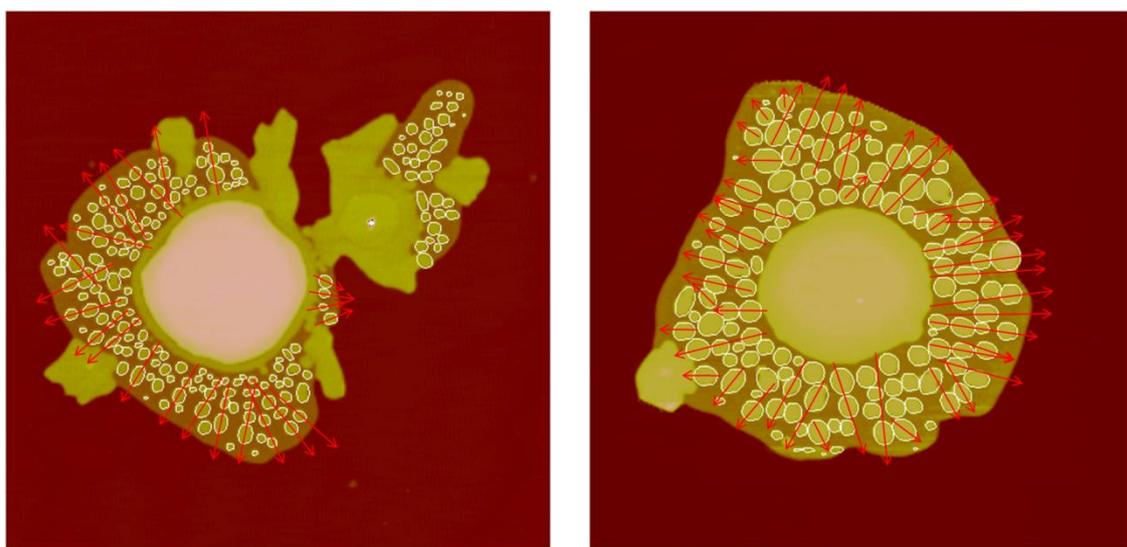


图 4.22 HPEO3000 结晶时 S10 过程增厚粒子的形状。结晶温度(a) 46.0 °C, (b) 47.0 °C。箭头指向给出了增厚粒子的长轴方向。

4.5 结论

HPEO3000 在 $T_m(1)$ 附近结晶时表现出极为丰富的结晶路径选择行为和相转变动力学行为。HPEO3000 在 $T_m(1)$ 附近结晶主要有四条结晶路径:熔体→IF(0)转变(S0)、熔体→IF(1)转变(S1), IF(1)→IF(0)转变(S10), 和以后两种方式组合而成的转变(S2)。体系根据结晶温度和结晶时间选择这四种路径的一种或几种

进行结晶，选择机制可由 Gránásy-Oxtoby 成核理论进行预测。对结晶路径的选择行为研究为准确测定 $T_m(1)$ 提供了新的方法。体积转化速率、IF(1)相和 IF(0)相的线生长速率随结晶温度升高而迅速增加。由于母相含量的不断变化，S10 过程区别于普通的成核过程，其动力学相对更为复杂。生长过程的尺寸变化可分为快和慢两个阶段，粒径分布遵循典型的对数正态分布这一特殊的分布规律，增厚粒子形状不规则并能指向母相生长前沿进行取向生长。

参考文献

- [1] Keller, A.; Goldbeck-Wood, G., *Polymer Crystallization: Fundamentals of Structure and Crystal Growth of Flexible Chains In Comprehensive polymer science: 2nd Supplement*, Aggarwal, S. L.; Russo, S., Eds. Elsevier: Oxford, 1996; p 241.
- [2] Armitstead, K.; Goldbeck-Wood, G.; Keller, A. "Polymer Crystallization Theories" *Adv. Polym. Sci.* **1992**, *100*, 219.
- [3] Cheng, S. Z. D.; Chen, J.; Barley, J. S.; Zhang, A.; Habenschuss, A.; Zschack, P. R. "Isothermal Thickening and Thinning Processes in Low Molecular Weight Poly(ethylene oxide) Fractions. 3. Molecular Weight Dependence" *Macromolecules* **1992**, *25*, 1453.
- [4] Ungar, G.; Putra, E. G.; de, S. D.; Shcherbina, M. A.; Waddon, A. J. "The Effect of Self-Poisoning on Crystal Morphology and Growth Rates" *Adv. Polym. Sci.* **2005**, *180*, 45.
- [5] Higgs, P. G.; Ungar, G. "The Growth of Polymer Crystals at the Transition from Extended Chains to Folded Chains" *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 640.
- [6] Ungar, G.; Keller, A. "Inversion of the Temperature Dependence of Crystallization Rates due to Onset of Chain Folding" *Polymer* **1987**, *28*, 1899.
- [7] Ungar, G.; Stejny, J.; Keller, A.; Bidd, I.; Whiting, M. C. "The Crystallization of Ultralong Normal Paraffins: The Onset of Chain Folding" *Science* **1985**, *229*, 386.
- [8] Putra, E. G.; Ungar, G. "In Situ Solution Crystallization Study of $n\text{-C}_{246}\text{H}_{494}$:"

- Self-Poisoning and Morphology of Polymethylene Crystals" *Macromolecules* **2003**, *36*, 5214.
- [9] Cheng, S. Z. D. *Phase Transitions in Polymers: The Role of Metastable States* Elsevier: Amsterdam, 2008.
- [10]Zhu, D. S.; Liu, Y. X.; Chen, E. Q.; Li, M.; Chen, C.; Sun, Y. H.; Shi, A. C.; VanHorn, R. M.; Cheng, S. Z. D. "Crystal Growth Mechanism Changes in Pseudo-Dewetted Poly(ethylene oxide) Thin Layers" *Macromolecules* **2007**, *40*, 1570.
- [11]朱敦深. 准二维空间中低分子量聚氧乙烯受限结晶和熔融行为的研究. 北京大学博士学位论文, 北京大学, 北京, 2006.
- [12]Cheng, S. Z. D.; Keller, A. "The Role of Metastable States in Polymer Phase Transitions: Concepts, Principles, and Experimental Observations" *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1998**, *28*, 533.
- [13]Alamo, R. G.; Mandelkern, L.; Stack, G. M.; Kroehnke, C.; Wegner, G. "Isothermal Thickening of Crystals of High-Molecular-Weight *n*-Alkanes" *Macromolecules* **1993**, *26*, 2743.
- [14]Granasy, L.; Oxtoby, D. W. "Cahn--Hilliard Theory with Triple-Parabolic Free Energy. II. Nucleation and Growth in the Presence of a Metastable Crystalline Phase" *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 2410.
- [15]Mayer, E.; Hallbrucker, A. "Cubic Ice from Liquid Water" *Nature* **1987**, *325*, 601.
- [16]Bruggeller, P.; Mayer, E. "Complete Vitrification in Pure Liquid Water and Dilute Aqueous Solutions" *Nature* **1980**, *288*, 569.
- [17]Koseki, T.; Flemings, M. "Solidification of Undercooled Fe-Cr-Ni Alloys: Part II. Microstructural Evolution" *Metall. Mater. Trans. A* **1996**, *27*, 3226.
- [18]Koseki, T.; Flemings, M. "Solidification of Undercooled Fe-Cr-Ni Alloys: Part I. Thermal Behavior" *Metall. Mater. Trans. A* **1995**, *26*, 2991.
- [19]Fritter, D.; Knobler, C. M.; Beysens, D. A. "Experiments and Simulation of the Growth of Droplets on a Surface (Breath Figures)" *Phys. Rev. A* **1991**, *43*, 2858.

- [20] Onuki, A. *Phase Transition Dynamics* Cambridge University Press: Cambridge, 2002.
- [21] Kozisek, Z.; Demo, P.; Sveshnikov, A. M. "Size Distribution of Nuclei in a Closed System" *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 114504.
- [22] Shneidman, V. A. "Transient Nucleation Distributions and Fluxes at Intermediate Times and Sizes" *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 8141.
- [23] Crespo, D.; Pradell, T. "Evaluation of Time-Dependent Grain-Size Populations for Nucleation and Growth Kinetics" *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 3101.
- [24] Yang, Y. N.; Luo, Y. S.; Weaver, J. H. "Scanning-Tunneling-Microscopy Study of Ge/GaAs(110). I. Initial Nucleation and Growth" *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 15387.
- [25] Family, F.; Meakin, P. "Scaling of the Droplet-Size Distribution in Vapor-Deposited Thin Films" *Phys. Rev. Lett.* **1988**, *61*, 428.
- [26] Shi, F. G.; Seinfeld, J. H. "Nucleation in the Pre-Coalescence Stages: Universal Kinetic Laws" *Mater. Chem. Phys.* **1994**, *37*, 1.
- [27] Kumomi, H.; Shi, F. G. "Alternative Origin of Log-Normal Size Distributions of Crystallites in Controlled Solid-Phase Crystallization of Amorphous Si Thin Films" *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 2717.
- [28] Bergmann, R. B.; Shi, F. G.; Krinke, J. O. "Noncoarsening Origin of Logarithmic-Normal Size Distributions during Crystallization of Amorphous Thin Films" *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 1011.
- [29] Bergmann, R. B.; Shi, F. G.; Queisser, H. J.; Krinke, J. "Formation of Polycrystalline Silicon with Log-Normal Grain Size Distribution" *Appl. Surf. Sci.* **1998**, *123-124*, 376.
- [30] Hoffman, J. D. "Transition From Extended-Chain to Once-Folded Behaviour in Pure *n*-Paraffins Crystallized From the Melt" *Polymer* **1991**, *32*, 2828.
- [31] Liu, Y. X.; Li, J. F.; Zhu, D. S.; Chen, E. Q.; Zhang, H. D. "Direct Observation and Modeling of Transient Nucleation in Isothermal Thickening of Polymer Lamellar Crystal Monolayers" *Macromolecules* **2009**, *42*, 2886.

第五章 高分子片晶重组过程的实验观察

5.1 引言

在前一章中我们考察了 HPEO3000 在 IF(1)-IF(0)转变温区的结晶行为，在四条结晶路径中尤以 S10 过程 (IF(1)→IF(0)片晶转变过程) 的形貌演化最为丰富，而且未被前人所观察和探讨过。由于结晶过程中的 IF(1)→IF(0)转变过程非常迅速，我们并未观察到增厚粒子在厚度方向的变化过程。因此我们不禁要问，增厚粒子厚度方向的变化是如何的呢？是在刚产生时就达到了 IF(0)片晶的厚度还是经过一个连续变化过程最终才达到 IF(0)片晶厚度？如果厚度是连续变化的过程，那么在什么条件下增厚过程可以进行得足够慢，从而使我们能用 AFM 这种时间分辨在分钟级的实验手段进行跟踪？这正是本章所要研究的内容。我们发现在远低于 IF(1)片晶熔点结晶形成的 IF(1)片晶中的增厚过程与等温结晶过程中发生的 S10 过程极为相似，只是前者的增厚速率正好适合用 AFM 跟踪观察。

当然，研究片晶增厚的意义并不止于此。人们很早就发现处于亚稳态的折叠链片晶在结晶过程或随后的退火过程中能够转化为更厚的折叠链片晶甚至是伸展链片晶^[1]，然而至今仍然缺少一个统一的理论可以解释所有的实验现象。早期的增厚实验主要在本体中进行，能够测量的物理量是由 SAXS 实验提供的片晶长周期。实验发现在退火过程中片晶长周期与退火时间的对数成正比。就这个现象，先后有 Hirai 等人^[1]，Peterlin 等人^[2,3]，Sanchez 等人^[4,5] 以及 Ichida 等人^[6,7] 从不同角度提出了对这一增厚过程的机理阐释。近来，Cheng 等^[8] 用 SAXS 方法系统研究了低分子量 PEO 非整数次折叠链片晶 (NIF) 向整数次折叠链片晶 (IF) 转变的过程；Ungar 等^[9-14] 也用 SAXS、LAM、AFM 和中子散射等实验手段研究了长链烷烃 NIF 晶体和 IF 晶体的结构和转变过程。然而仅仅用片晶长周期这一个变量描述增厚过程显然是不够的，这也是 SAXS 等倒易空间测量方法的局限所在，它们不能或者很难给出片晶在厚度以外两个空间维度的信息。仅凭片晶长周期的值不能判断增厚是以什么形式在片晶中发生的，比如片晶是否作为一个整体同时增厚

一定的尺寸，或者是在片晶中形成局部的增厚区域然后慢慢扩张，又或者同时形成增厚区域和空洞。

运用一些观察实空间的实验手段，比如偏光显微镜（PLM），TEM，AFM 等方法对研究增厚过程就显得十分重要。比如 Kovacs 等人^[15, 16] 就曾用自修饰（self-decoration）手段并用 PLM 详细研究了低分子量 PEO 在结晶过程中的增厚行为，他们发现 PEO 片晶的增厚主要是通过通过在自成核的晶核周围持续将 IF(1)片晶转变为 IF(0)片晶，处于 IF(1)片晶内部的 IF(0)增厚区域侧向尺寸可以不断增大来生长。Hikosaka 等人^[17] 则用 TEM 的方法观察了 PE 在高压下结晶时通过持续增厚生长伸展链片晶的过程。但是以上两种方法除了很难进行原位跟踪增厚过程外，也不能方便地给出片晶具体的厚度分布。近来，AFM 由于其极高的分辨率和可实施原位跟踪等优势，逐渐引起人们的关注，也被引入到增厚的研究当中。Reiter 和 Sommer^[18-20] 用 AFM 对硅片表面的 PEO 单层片晶进行了相当细致的研究。他们发现在熔点以下退火，晶体边缘首先增厚，长时间退火片晶内部则会产生空洞。Wang 等人^[21, 22] 也用 AFM 研究了硅片表面的 PEO 单层片晶的增厚行为，他们发现的现象与 Reiter 和 Sommer 的观察结果是类似的。然而目前仍然相当缺乏依据此方法对增厚过程进行定量研究。

在本章和下一章我们将分别从实验和理论两个方面分析单层片晶中的增厚过程。在本章中，我们以 AFM 为主要实验手段，从实验上研究了 HPEO3000 和 HPEO2000 这两个样品 IF(1)片晶在其熔点附近退火时的增厚行为。我们将首先介绍单层片晶增厚的基本过程及其形貌演化，然后讨论片晶表面粗糙度的测量方法及其对增厚的影响，最后我们将从成核动力学和生长动力学两方面定量研究增厚粒子的形成以及生长过程。

5.2 片晶增厚过程

5.2.1 IF(1)片晶熔点

在本章中我们主要考察 HPEO2000 和 HPEO3000 两个样品的 IF(1)片晶通过增重组为 IF(0)片晶的过程。确定 IF(1)片晶的熔点是制备 IF(1)片晶, 选择退火温度的实验基础。

在云母表面通过改变结晶温度 (T_c) HPEO2000 可以分别生成 IF(0)片晶和 IF(1)片晶。我们使用 AFM 逐步升温法测得 IF(0)片晶熔点为 51.0 °C, 略低于本体 (52.7 °C^[23])。HPEO2000 在本体中不能生长 IF(1)片晶^[24]; 在云母表面上虽然能生长 IF(1)片晶, 但该片晶在升温过程中很容易增厚为 IF(0)片晶, 实验上难以准确测得其熔点。Buckley 和 Kovacs^[24]从热力学分析出发, 结合拟合本体中 HPEO 多种整数次折叠链片晶的熔点数据, 推导出 IF(n)片晶熔点与高分子聚合度 p 及链折叠次数 n 的自洽关系, 所得表达式如下:

$$T_m(n, p) = \frac{T_m^0 [p\Delta h_f - \sigma(1 + \alpha T_0)]}{p\Delta h_f + RT_m^0 \ln p - \alpha\sigma T_0} \quad (5.1)$$

其中 σ 是表面自由能, α 是表面自由能的温度系数, $T_0=61.2$ °C 是参考温度, Δh_f 是无限厚晶体单位单体单元的熔融焓。利用上式可预测 HPEO2000 的 IF(1)片晶在本体中的熔点是 38.8 °C。然而, 实验发现云母片上 HPEO 单层片晶的熔点与本体中的熔点有较大的差别, 特别是晶片厚度小于 10 nm 时, 与本体的偏差更大, 且一般都比本体小^[25]。基于上述考虑, 我们认为 38.8 °C 是 IF(1)片晶在云母表面上熔点的上限值。另一方面, 我们利用实验测得的云母表面上 HPEO 单层片晶的熔点数据^[25], 按照 Buckley 和 Kovacs 的推导方法, 得到了适用于云母表面上 IF(n)片晶的熔点表达式, 并由此计算 HPEO2000 IF(1)片晶的熔点为 30.5 °C (见第 7 章)。于是我们可以推测在云母表面上的 HPEO2000 IF(1)片晶熔点应该在 30.5~38.8 °C 之间。

HPEO3000 的 IF(1)片晶已经在上一章被准确测得, 其值为 48.2 ± 0.3 °C。其 IF(0)片晶可方便的由 AFM 逐步升温法测得, 其值为 58 ± 1 °C。

5.2.2 片晶增厚过程中的形貌演化

本小节我们以 HPEO2000 样品的 IF(1)片晶为例介绍增厚过程中片晶形貌的演化，HPEO3000 IF(1)片晶的增厚过程是类似的。云母表面上 HPEO2000 熔体在室温或以下温度结晶可直接生成 IF(1)片晶，熔体完全消耗。此时 IF(1)片晶生长过程受扩散控制，以有限扩散凝聚（diffusion-limited aggregation, DLA）机理^[26]形成树枝状图案^[27-30]，如图 5.1a 所示。片晶厚度比较均一，约为 6.0 nm（见图 5.1b），这与 IF(1)片晶的理论计算厚度 6.3 nm 非常接近。

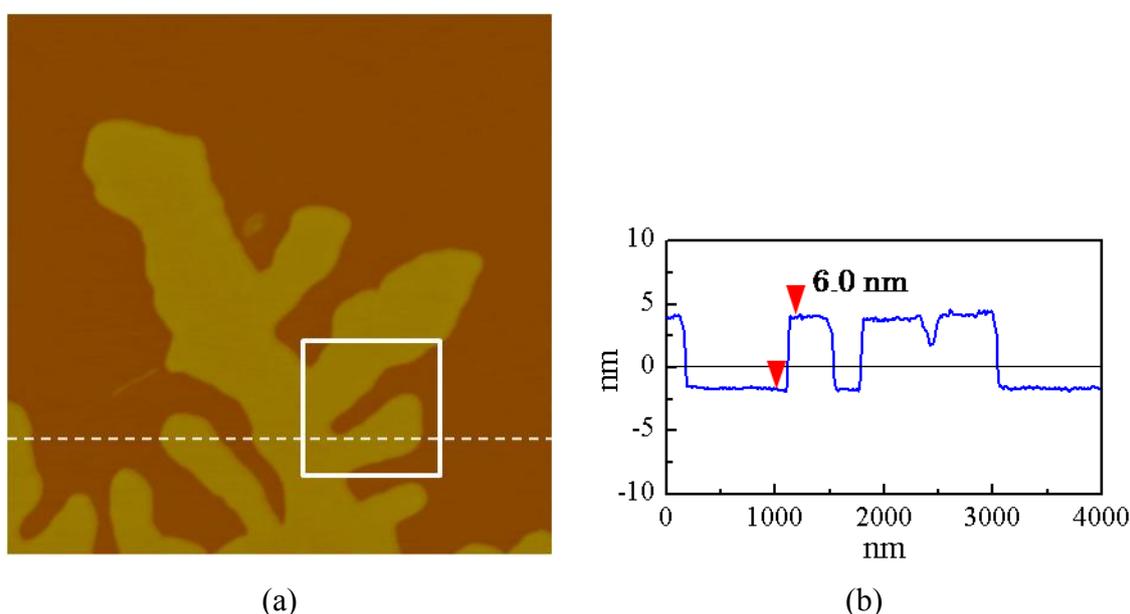
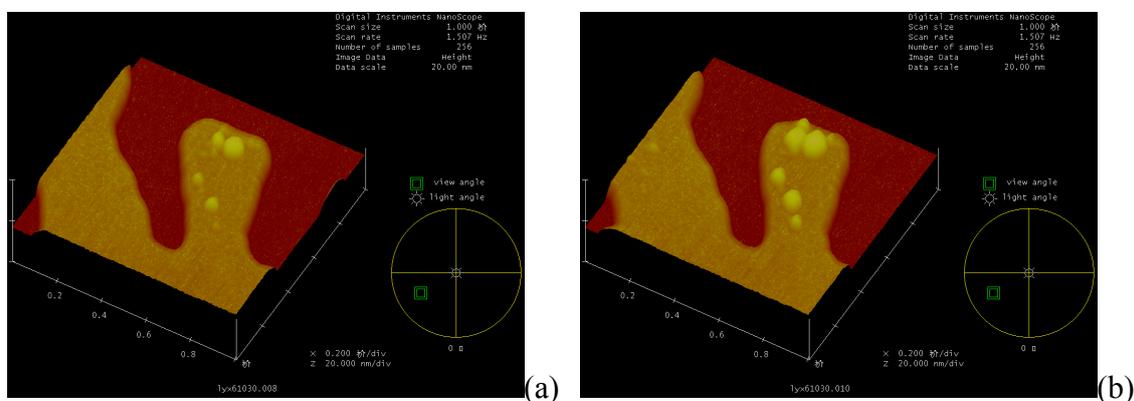


图 5.1 HPEO2000 在 18 °C 结晶形成的 IF(1)片晶退火前形貌。(a)AFM 高度图，图像尺寸为 4 μm ×4 μm 。(b)沿 a 图中水平虚线的高度截面曲线图。

观察增厚过程的实验步骤是：以上述制备的 IF(1)片晶为初始状态，利用 AFM 中的选区工具将扫描范围缩小至选定片晶区域，再升温至退火温度开始等温，同时用 AFM 连续扫描并记录高度图和相图。图 5.2 为 AFM 原位跟踪 HPEO2000 IF(1)片晶在 30.0 °C 退火时的一系列高度图（用 Nanoscope Software 的 surface plot 功能展示）。IF(1)片晶的增厚过程是从平整的片晶表面出现较大的涨落开始的，表面粗糙度增大；接着在片晶中某个区域厚度突然变大，侧向尺寸也超到 AFM 横向分辨率的极限（如图 5.2c 中左下方的小亮点），此时厚度只是比 IF(1)片晶的厚度稍

大而远比 $IF(0)$ 片晶的厚度小；之后这个小的增厚区域持续发育，在厚度和侧向尺寸两个维度同时生长，发展为一个增厚粒子；当增厚粒子厚度达到 $IF(0)$ 厚度后，只有侧向尺寸能够继续增大，直到与其它增厚粒子融合。 $IF(1)$ 片晶转变为 $IF(0)$ 增厚粒子时，厚度变为原来的两倍，由于质量守恒的限制，其面积必然要相应缩小为原来的 $1/2$ 。在增厚过程前期，增厚粒子的数目和尺寸均较小，片晶覆盖面积变化不明显，但在增厚过程后期，由于增厚粒子消耗了大量的 $IF(1)$ 片晶内的材料使片晶边界出现明显收缩，可对比图 5.2a 和 h 中的晶枝变化来看。

与文献中报导的增厚过程相比，这个体系的增厚行为有两个显著的特点。其一是片晶增厚以增厚粒子在片晶内部成核生长的形式出现，这极不同于 Reiter 等人在 PEO 单层片晶体系中观察到在晶枝边缘优先增厚的现象^[18, 19]，他们认为在片晶边缘高分子链由于缺少约束而具有较大的自由度，从而优先发生增厚。Wang 等人^[21, 22]也研究了 PEO 单层片晶体系在硅片表面的增厚行为，他们观察到的增厚位置大多也在片晶的边缘。我们的实验结果表明增厚完全可以以另外的形式发生。另一个特点是增厚粒子所消耗的 $IF(1)$ 片晶材料均通过从片晶边缘以长程固相扩散的方式运输，因此片晶边缘不断收缩，而在片晶内部几乎不会产生空洞，而其它体系的增厚往往伴随着空洞的产生^[1]。我们认为，高分子链在 $IF(1)$ 相中的扩散速率决定了空洞是否产生，如果高分子链在片晶中协同作用好而使扩散速率足够快，从片晶边缘运输的高分子链足以补充增厚粒子生长所消耗的量，这就可以避免空洞的产生。



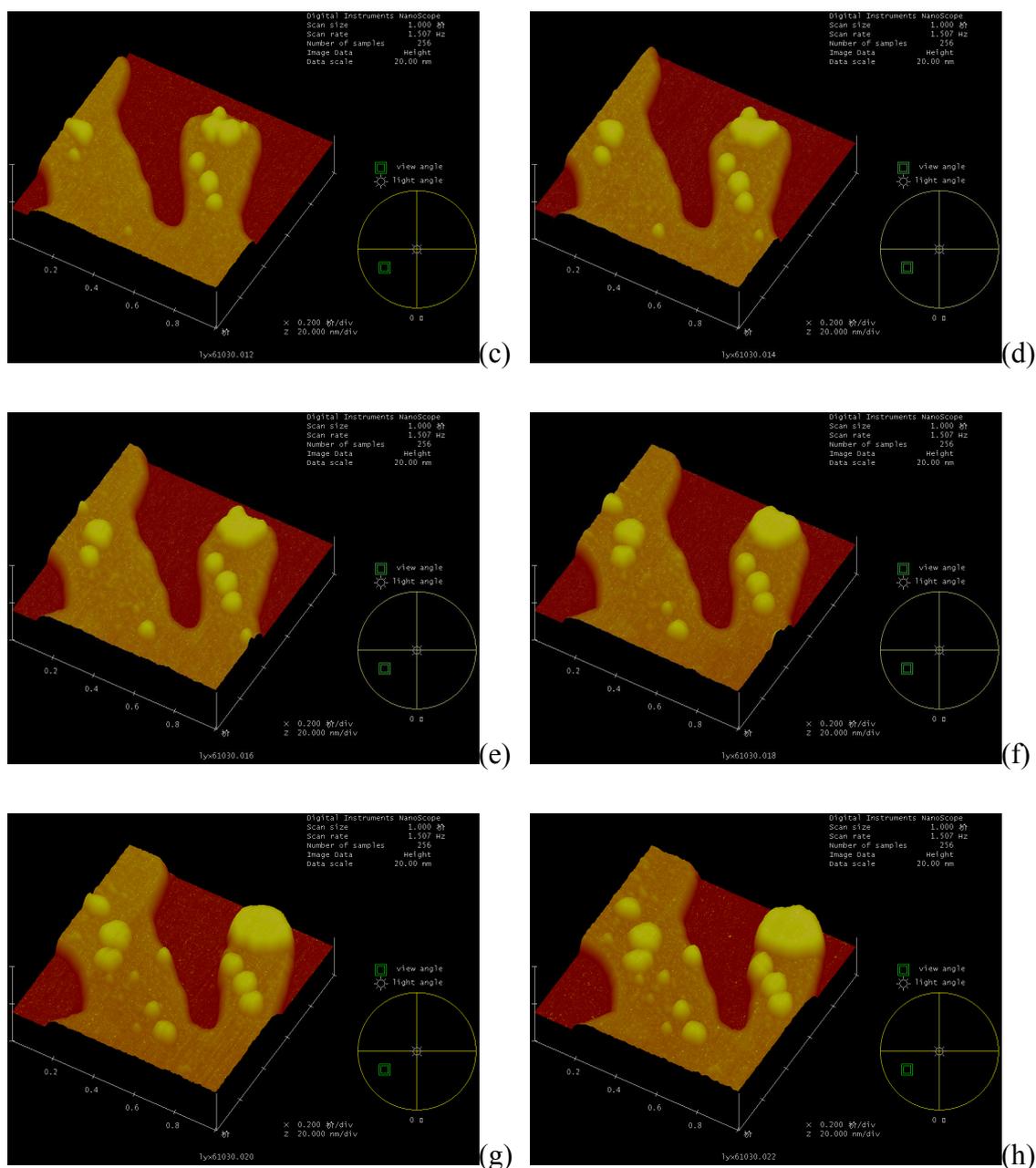


图 5.2 HPEO2000 的 IF(1)片晶在 30.0 °C 退火时形貌演化的 surface plot 图。退火时间：(a) 19.9 min, (b) 25.6 min, (c) 31.4 min, (d) 37.1 min, (e) 42.9 min, (f) 48.6 min, (g) 54.4 min, (h) 60.1 min。扫描区域对应于图 5.1a 中的白色方框。图像尺寸均为 1 μm \times 1 μm 。

我们注意到在退火条件下的增厚过程与上一章中在结晶过程中发生的 S10 过程有很多相似的地方，特别是增厚粒子在 IF(1)片晶内部发育的现象。因此，比较这两种 IF(1) \rightarrow IF(0)转化过程将很有趣。在上一章中，由于增厚过程非常迅速，加

上 AFM 扫描范围较大降低了横向分辨率而没有观察到增厚粒子在厚度方向的生长过程，我们观察到的增厚粒子几乎均具有 IF(0) 片晶的厚度。而在退火体系中，增厚明显变慢。我们尽可能缩小 AFM 的扫描范围，从而为研究增厚粒子的厚度生长过程提供了条件，具体结果将在第 5.5 节中讨论。我们希望通过研究增厚粒子在厚度这个维度的行为的研究补充上一章中对 S10 过程的认识。另外，退火体系不同于结晶体系的另一特点是，IF(1) 片晶已经生长完全，云母表面上不存在熔体。因此增厚过程发生在一个质量守恒的体系中，可把它看成一个普通的成核体系。这有利于我们运用现成的成核理论方法，比如成核速率，生长动力学分析等即可对其进行研究。

需要指出的是，要在 IF(1) 片晶体系中观察到增厚粒子在片晶内部发育必须注意一些实验细节。首先，初始 IF(1) 片晶必须足够稳定，因为我们无论是调整 AFM 的扫描范围还是选择合适的片晶区域均需要花费较长的时间，一般在 10 min 到一小时不等，如果在这个准备阶段片晶即发生增厚，我们将不能观察到增厚过程的初始阶段。实验发现，对于 HPEO2000 IF(1) 片晶在 20.0 °C 下放置时，可以在几小时内不发生变化，完全满足要求。而 HPEO3000 在 40.0 °C 生长可得较稳定的 IF(1) 片晶，在室温放置不发生变化，也满足要求。其次，IF(1) 片晶的初始粗糙度也会影响增厚行为，具体影响将在下节介绍。实验最好选用表面粗糙度小、较为平整的片晶。

5.3 片晶表面粗糙度

对于在云母表面结晶形成的 PEO 片晶，晶体表面并不是完全平整的，而是具有一定的粗糙度，起伏范围在 0.1 nm 左右。为了定量描述片晶表面粗糙度，我们引入平均粗糙度参数 R_q ，按下式计算：

$$R_q = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N Z_i^2}{N}} \quad (5.2)$$

其中 Z_i 为 AFM 高度图中第 i 个像素点位置处的高度值, N 为 AFM 高度图中像素点总个数。一般地, R_q 值越大表明表面高度起伏越剧烈, 从而可以用来量度物体表面粗糙度的大小。

5.3.1 AFM 垂直分辨率

由于片晶初始表面粗糙度本身就很小, 我们必须考虑 AFM 自身的垂直分辨率, 它由压电陶瓷在 Z 方向的精确度所决定, 通常可小于 0.1 nm。但 AFM 垂直分辨率也会因 AFM 图像在 XY 方向的扭曲、噪音和探针状态等因素的影响而降低。对于在 XY 方向严重扭曲的图像, 分别测量 planefit 前和 planefit 后的 AFM 高度图, 在同一位置高度可相差 0.2 nm。本章中我们研究的 IF(1) 片晶的晶枝宽度在 500 nm 左右, 如果扫描范围一般为 $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$, AFM 高度图中将包含很多晶枝, 必然存在许多从片晶表面到云母表面的界面突变, 致使图像在 XY 方向的扭曲变大, 从而降低 AFM 在垂直方向的分辨率。因此在测量片晶表面粗糙度时, 我们一般选用 $500\ \text{nm} \times 500\ \text{nm}$ 或以下的扫描范围, 这样可以只扫描片晶中某个晶枝内部的表面而避开片晶与云母的界面, 从而最大程度的降低了图像扭曲, 提高了垂直分辨率。

探针状态的影响则是由轻敲式 AFM 中的非线性效应引起的。Garcia 等人^[31]指出, 轻敲式 AFM 在扫描过程中具有两个稳定态: H 态和 L 态。通常 H 态时探针和样品表面有更强的相互作用, 探针有可能使样品表面发生变形甚至穿透外表面, 导致测得的高度比在 L 态测得值要低。通过仔细分析 AFM 高度图的清晰度以及相图的相位值, 可以确定轻敲式 AFM 扫描过程中探针属于 H 态还是 L 态。一般而言, 相图中相位移超过 90° 为 L 态, 如果位移小于 90° 则为 H 态。图 5.3 给出了针尖分别工作在 L 态和 H 态时扫描所得的典型 AFM 图像。图 5.3a-b 分别是第一次 AFM 扫描所得的高度图和相图, 而图 5.3c-d 分别是抬起针尖重新 tuning 后 AFM 再次扫描所得的高度图和相图。比较图 5.3a 和图 5.3c, 红色标记处同一位置的高度, 前者为 11.3 nm, 后者仅为 8.8 nm; 而绿色标记处云母和晶体表面高度差均为 5.9nm。注意到前者相图中晶体表面相位均略大于零, 而后者相图中增厚点位置处的相位远远小于零, 从而表明这前后两张图针尖工作在不同的稳定状态。根据高

度图中高度的差别以及后者相图中相位明显低于前者，我们判定图 5.3a 和 b 是针尖的 L 态，而图 5.3c 和图 1d 是针尖的 H 态。可见，探针状态对高度值的影响非常大，处于不同状态往往相差可达几个纳米，在实验中很容易区分也很容易避免。一旦发现高度图中厚度值不对，通过反复 tuning 便可使探针工作在正常状态。

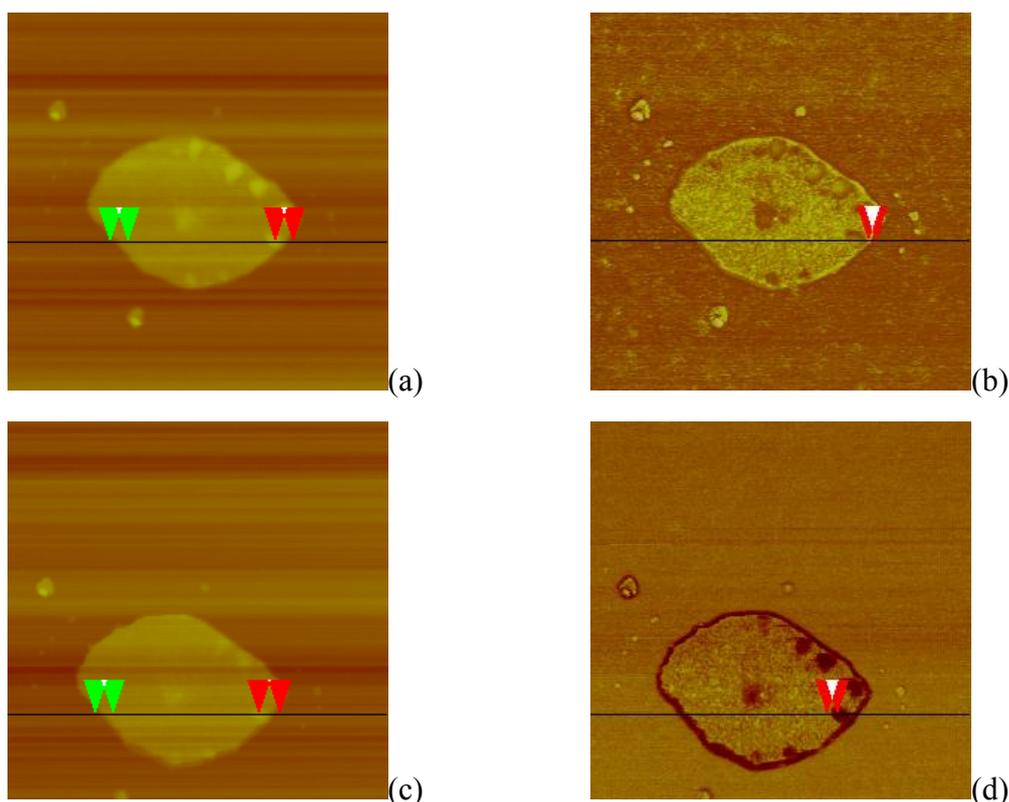


图 5.3 探针针不同状态对高度测量的影响。探针在 L 态扫描所得的 AFM 高度图(a)和相图(b)，探针在 H 态扫描所得的 AFM 高度图(c)和相图(d)。图像尺寸均为 $1\ \mu\text{m}\times 1\ \mu\text{m}$ 。

5.3.2 AFM 探针作用力对表面粗糙度测量的影响

在确定了扫描范围以及针尖状态之后，可以将 AFM 的垂直分辨率提高到小于 $0.1\ \text{nm}$ 。但这并不能保证扫描到晶体表面真实的形貌，原因是对于 AFM 探针施加不同的力，就可能扫描到晶体表面不同的层次的结构^[32]。由第三章对片晶平衡态结构的研究可以看出，片晶表面总是存在一定尺寸的无定形区，它的力学性质应该

比较柔软，当对 AFM 探针施加较大的力时，探针就有可能穿透这个无定形区，从而扫描到片晶内部的晶区部分，致使得到的图像不能反映晶体原始的表面形貌。

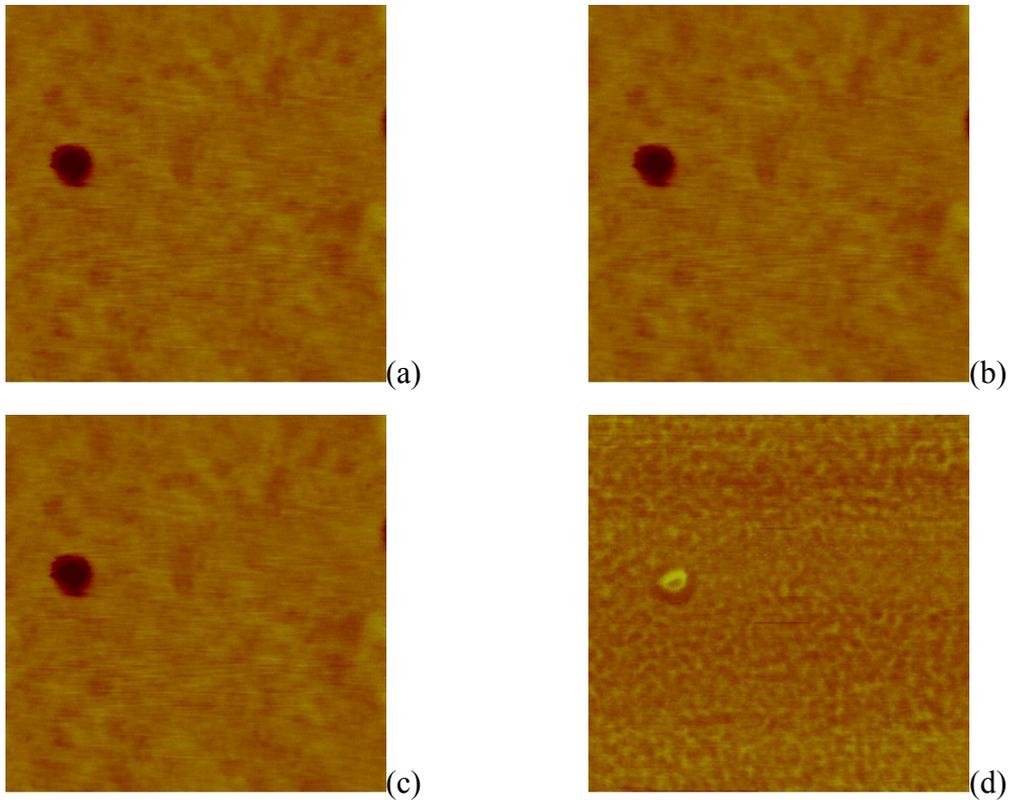


图 5.4 探针作用力对表面粗糙度测量的影响。探针作用力 $A_{sp}=1.295$ mV 扫描所得的 AFM 高度图(a)和相图(b)，探针作用力 $A_{sp}=1.524$ mV 扫描所得的 AFM 高度图(c)和相图(d)。图片尺寸 400 nm×400 nm。

为了考察探针这一效应，我们先用一较大的力扫描，然后在同一位置逐步减小探针上施加的力直到探针漂离片晶表面而不能稳定地进行扫描为止。图 5.4a-b 分别是 $A_{sp}=1.295$ mV 时扫描得到的高度图和相图。可以发现高度图中存在明暗相间的区域，但比较模糊，而且在 X 方向（水平方向）有明显的探针拖拽痕迹，说明此时对探针所施的力过大。相图中几乎分辨不出不同高度区域的相位差，这也印证了探针作用力过大。图 5.4c 给出了探针作用力 $A_{sp}=1.524$ mV 时扫描得到的高度图，图 5.4d 是相应相图。当作用力降低后，可以清晰地看到晶体表面高出的区域

为蠕虫状，宽度较为均匀，与低洼区域交替出现，呈现出类似于 spinodal decomposition 过程所产生的图案。相图中较亮的区域对应于高度图中高低区域转变的边界地带，可以近似看成是高度图的负片。除此之外，探针作用力对测量到的晶体表面粗糙度也有影响，图 5.4a 中 R_q 为 0.13 nm，而图 5.4c 中 R_q 则增大到 0.14 nm，表明减小施加到探针上的力，可以减少探针探测到晶体表面以下的深度。因此我们认为扫描晶体表面最合适的力应该是能采集到清晰稳定图像的最小力 A_{sp}^* 。

5.3.3 单层片晶初始表面粗糙度

HPEO2000 样品在 15~20 °C 之间结晶，形成的单层片晶都具有初始粗糙度，其值在 0.10-0.25 nm 之间。树枝状片晶不同区域的表面粗糙度相差较大。改变扫描范围可观察到不同尺度上片晶的表面粗糙度。图 5.5 给出了在不同扫描范围下得到的典型的 AFM 高度图与相图。图 5.5a 中树枝状晶体有两个明显的特征：一是在树干部分晶体厚度较小，并且越靠近初始生长点厚度也越小，在接近生长点的位置，甚至可以清晰的看到晶体表面的高度涨落；另一个特征是在晶体中存在大小不同的孔洞，它们是在晶体生长过程中形成的。可见片晶表面形貌与生长时间有关，在生长后期，动力学过程较为稳定（缓慢），其晶面也相对平整，并且不容易形成孔洞（缺陷）。将观察尺寸缩小到 1.5 μm × 1.5 μm ，如图 5.5c-d 所示，高度图和相图均能清晰地表现出晶体表面在树干的内部位置较低且高度涨落较大，而在晶体边缘以及树枝处则较为平整。继续将扫描范围缩小到只能探测晶体表面而避开云母表面，如图 5.5e-f 所示，此时我们看到晶体表面高度涨落的细致结构，高度图由明暗相间的条带构成，条带的宽度约为 20 nm，明暗交替的长周期约为 25~35 nm，总长度可达几百纳米。图 5.5e 中，最高点和最低点之间高度差达 1.8 nm，最大的峰高（涨落振幅）为 1.2 nm，表面粗糙度 R_q 为 0.21 nm。相图则清晰地勾勒出晶体表面高低起伏的边界。

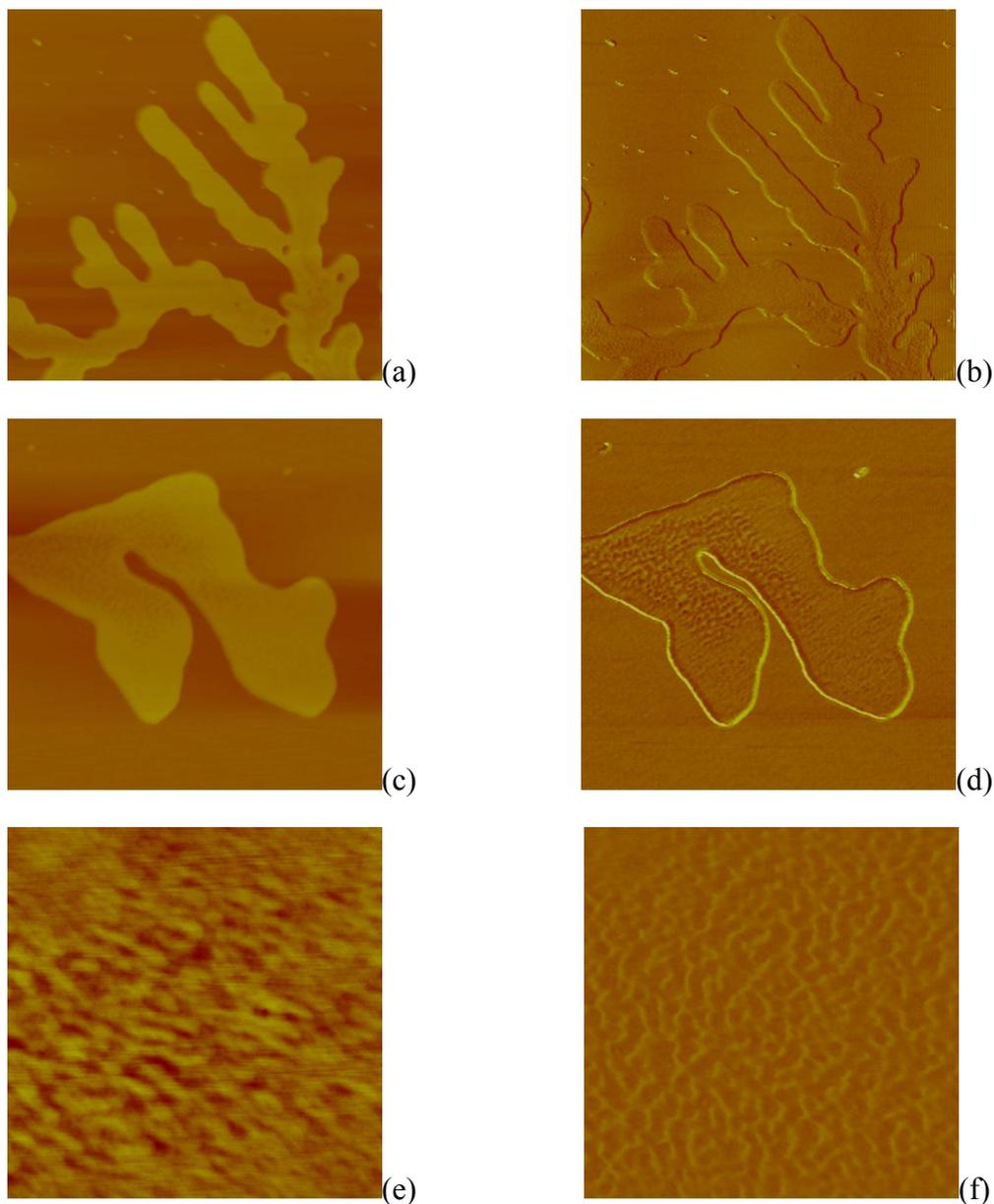


图 5.5 不同扫描范围时 HPEO2000 IF(1)片晶表面形貌图，其中(a, c, e)为高度图，(b, d, f)为相图。图像尺寸：(a, b) $3.4\ \mu\text{m}\times 3.4\ \mu\text{m}$ ，(c, d) $1.5\ \mu\text{m}\times 1.5\ \mu\text{m}$ ，(e, f) $446\ \text{nm}\times 446\ \text{nm}$ 。

5.3.4 等温退火过程中单层片晶表面粗糙度

接下来，我们考察了片晶在退火过程中表面粗糙度随时间的变化情况。如果高分子链在退火温度下确实能够在链轴方向（即垂直于云母表面的方向）进行滑移，那么可以预计经过一段退火时间后，晶体将具有比初始表面更大的表面粗糙度。

图 5.6 给出了 HPEO2000 的 IF(1)片晶在 $26\ ^\circ\text{C}$ 下表面粗糙度与时间的变化关系。图

5.6a-c 的高度图中, 明暗区间的对比度逐渐加大, 表明片晶表面起伏加大。图 5.6d 是粗糙度参数 R_q 对时间的曲线, 从中也可以定量看到片晶表面的 R_q 值从初始的 0.16 nm 缓慢的增大, 122 min 后达到 0.30 nm, 表明片晶表面的涨落幅度确实在增大。

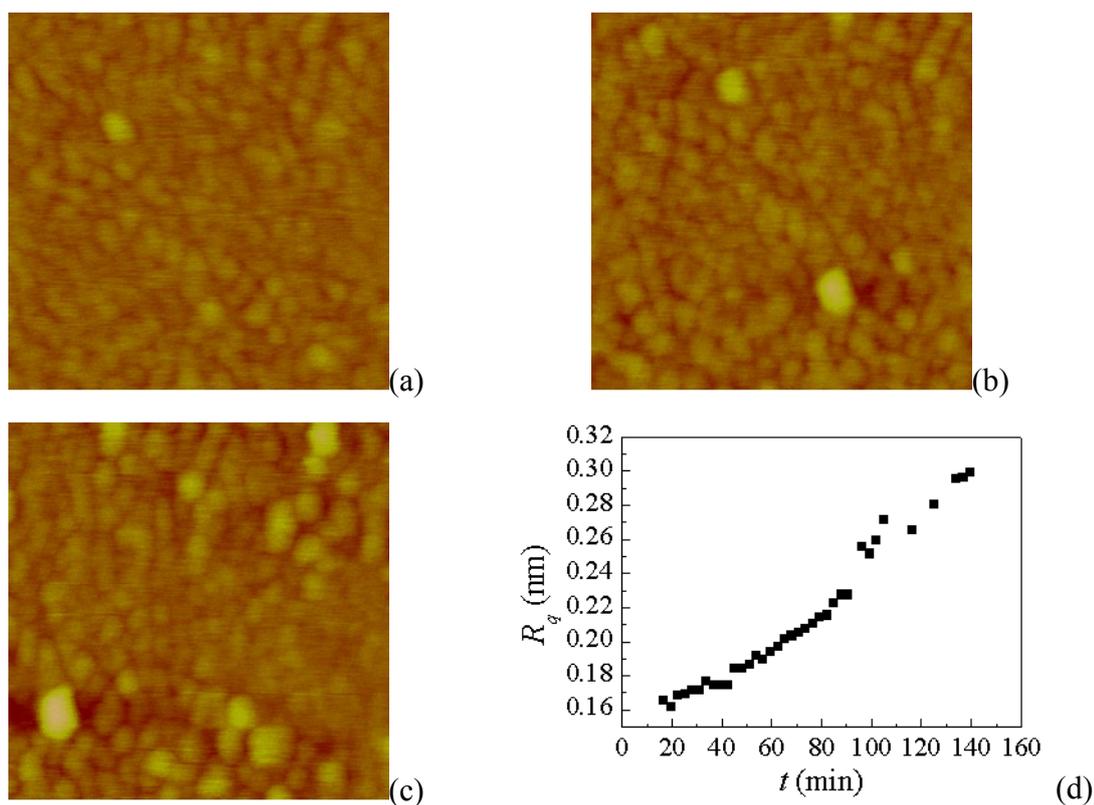


图 5.6 HPEO2000 IF(1)片晶在 26 °C 退火时表面粗糙度随时间演化。(a-c) 片晶表面的 AFM 高度图, (d) 表面粗糙度与时间关系图。退火时间: (a) 16.4 min, (b) 45.0 min, (c) 73.3 min, (d) 139.0 min。图片尺寸均为 400 nm×400 nm。

图 5.7 研究了晶体表面在升降温过程中的变化。每幅图的时间是指在该温度下退火的时间。具体实验过程是将 HPEO2000 IF(1)片晶在 28.0 °C 退火 41.2 min, 图 5.7a 给出了 29.7 min 时片晶表面形貌图。再将温度降至 20.0 °C 退火 54.8 min, 图 5.7b 是等温 52.0 min 扫描得到的片晶表面形貌图。接着重新将温度升至 28.0 °C 退火 48.9min, 图 5.7c 是等温 34.6 min 时的片晶表面形貌图。最后将温度又降回 20.0

°C 退火 164.2 min, 图 5.7d 是等温 164.2 min 后的片晶表面形貌图。从这一系列图中可以发现, 无论升温还是降温, 片晶的表面粗糙度始终在增大, 并且高度较高的区域与较低区域相对位置并不发生明显的变化。这就表明在一个较高温度退火后使片晶表面形成较大的高度涨落, 降温到一个较低的退火温度并不能使片晶表面的高度涨落回复到原来的水平, 随退火时间延长, 高度涨落将继续加强。

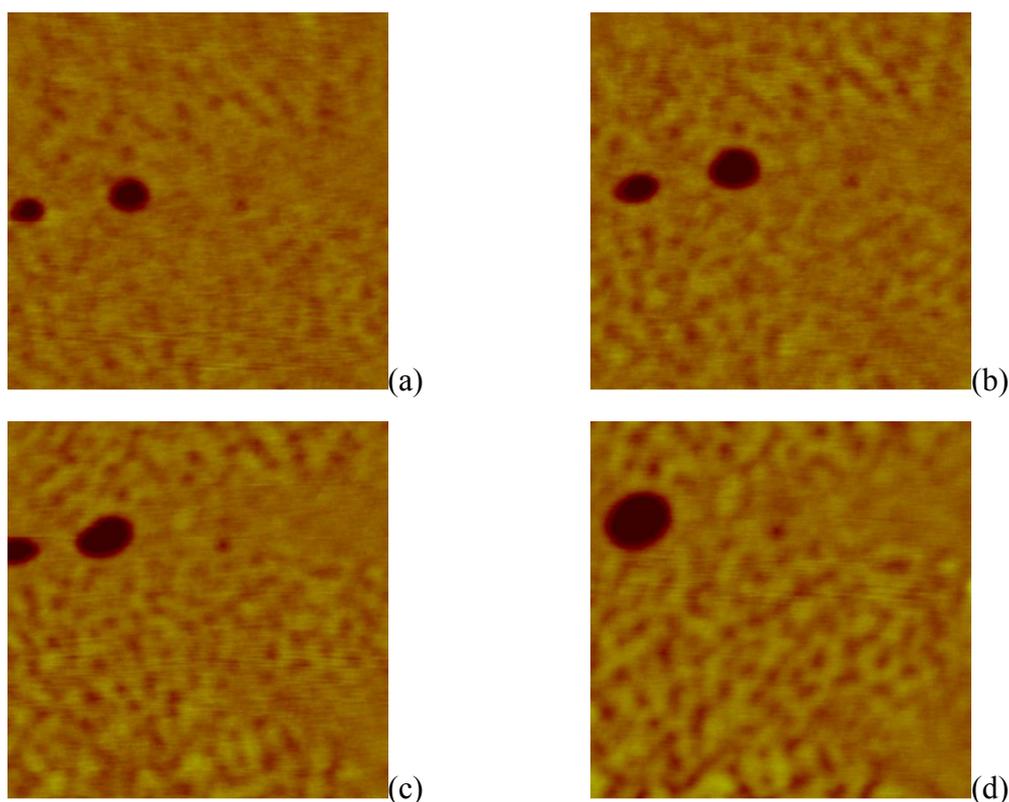


图 5.7 升降温过程对基体表面形貌的影响。(a) 28 °C, 29.7 min, $R_q=0.16$ nm, (b) 20 °C, 52.0 min, $R_q=0.18$ nm, (c) 28 °C, 34.6 min, $R_q=0.21$ nm, (d) 20 °C, 164.2 min, $R_q=0.23$ nm。图像尺寸均为 400 nm×400 nm。

5.3.5 表面粗糙度对片晶增厚的影响

在上一节中我们介绍过, 云母表面的 IF(1)单层片晶中, 增厚表现为在片晶内部或边缘出现增厚粒子。增厚粒子在片晶中出现后, 尺寸会随着时间慢慢增大, 因此可以根据在同一片晶中各增厚点颗粒的大小大致推测它们出现的时间前后顺

序。图 5.8 给出了在不同退火温度下片晶中增厚粒子分布的情况。除图 5.8a，其余图中的增厚粒子均分布在树枝的边缘及靠近边缘的部分，而树干中分布极少甚至没有增厚粒子。5.3.3 节中提到，晶体树干部分高度厚度较小且表面粗糙度较大，而树枝部分较为平整且厚度与 IF(1)片晶的理论计算厚度相当。我们推测虽然厚度较小的树干部分的较大高度涨落应有利于诱导成核，但是由于其厚度太小，以至于需要更大的涨落幅度才能达到临界核的高度。也就是说，晶体内部树干部分厚度较低的状态可能导致成核位垒变大，在选定退火温度下分子运动不足以克服该位垒发生成核。另一方面，片晶边缘或树枝处其初始厚度较大，并且，如 Reiter 等指出的，这些区域中的高分子链运动的自由度较大^[18]，成核位垒相应较低，更容易成核。

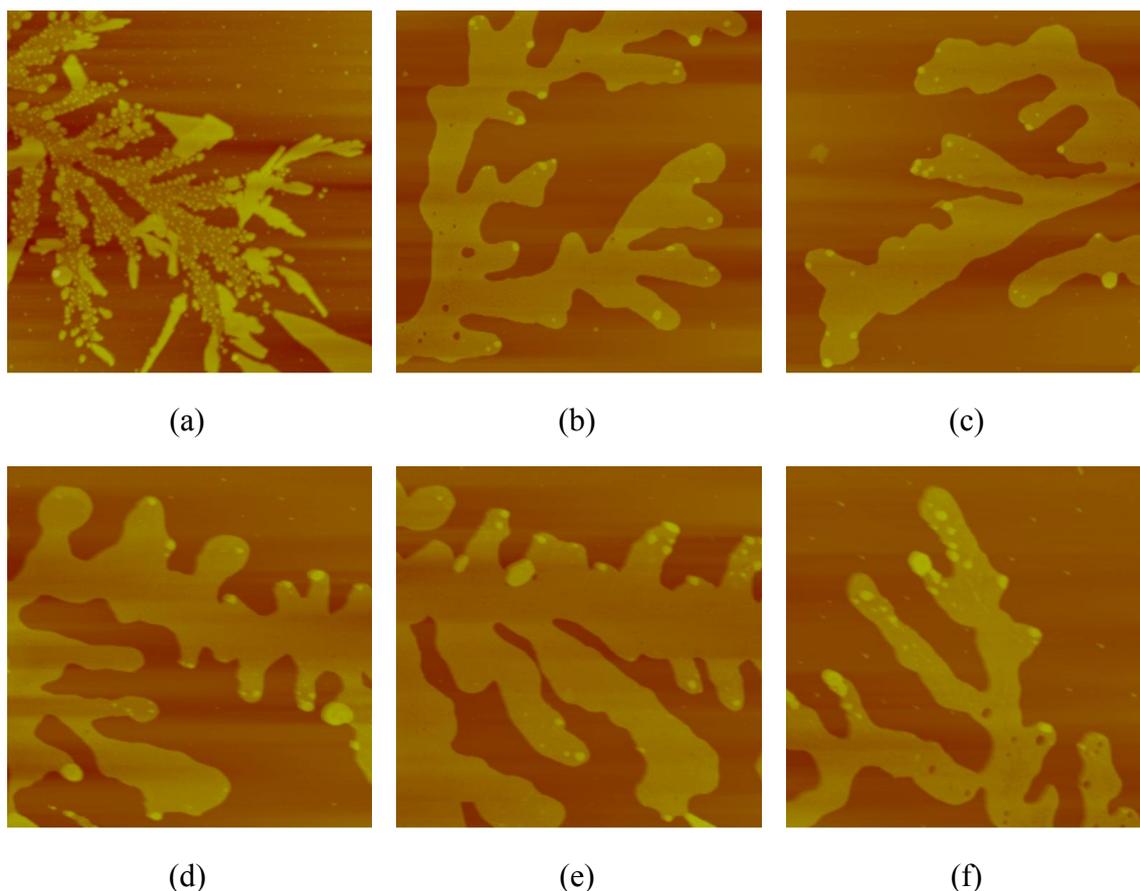


图 5.8 不同退火温度下增厚点出现的位置。退火温度: (a) 20 °C, (b) 24 °C, (c) 26 °C, (d) 28 °C, (e) 30 °C, (f) 32 °C。图像尺寸为(a) 8.0 $\mu\text{m}\times 8.0 \mu\text{m}$, (b-e) 3.8 $\mu\text{m}\times 3.8 \mu\text{m}$, (f) 3.4 $\mu\text{m}\times 3.4 \mu\text{m}$ 。

图 5.8a 中增厚粒子分布在晶体各个区域，但如果仔细考察增厚点的大小，我们可反推出它们出现的次序。仍然可以看出增厚点优先出现在晶体树枝边缘部分。晶体内部出现大量增厚粒子是因为在 20 °C 下，增厚点生长很慢，不足以快速消耗晶体内部的 IF(1)片晶，而树干内部区域在长时间退火处理下，一方面可以调整晶片的厚度（晶体的完善过程）从而降低成核位垒，另一方面有足够的材料和时间进行增厚点成核及生长。

图 5.8b-f 中片晶内部均有空洞的产生，且主要分布于树干部位。由于片晶树干部位厚度较小，而片晶在退火过程中又会逐步完善，使自身厚度增大，这就需要消耗一定的高分子材料。如果在此过程中，并没有外界材料的流入，势必要消耗晶体内部的材料，从而使某些位置高度将降低，直至形成空洞。这个过程与 NIF 晶体的减薄过程类似^[33]，即从 NIF 晶体到厚度逐渐减少至零（孔洞）的转化。孔洞的出现也进一步确证了晶体内部材料的缺乏导致成核困难，从而无法形成增厚粒子。

从这些实验现象的描述中可见，片晶初始表面粗糙度对增厚影响显著。为了观察到增厚粒子在片晶内部成核的现象，必须选择厚度均一，表面粗糙度尽可能小的 IF(1)片晶区域，而避免选择图 5.5a 和图 5.8b-f 中表面粗糙度大或者存在空洞的 IF(1)片晶。

5.4 片晶增厚中的成核动力学

由 5.2 节以及上一章的讨论，我们可以将 IF(1)片晶增厚过程看作一个成核生长过程。在这一节我们讨论增厚过程的成核动力学。测量成核速率主要采用统计体系中增厚粒子数的方法，因此选取合适 AFM 扫描范围是关键。如果 AFM 扫描范围过小，图片包含的增厚粒子数目太少不适于统计；而当 AFM 扫描范围太大时，受横向分辨率限制，增厚粒子只能在生长一段时间达到一定尺寸后才能被观察到。为了确定合适的扫描范围，我们测量了增厚粒子高度刚达到 IF(0)片晶厚度时的尺寸。如图 5.9 所示，HPEO2000 IF(1)片晶在退火时其中的增厚粒子刚达到 IF(0)片晶厚度时的典型的直径大小约为 60 nm。如果我们要在某 AFM 扫描范围内能分辨

出这个增厚粒子，必须使其在高度图中至少包含 4 个像素点，于是 AFM 横向分辨率必须达到 $60/4=15 \text{ nm/pix}$ 。在我们的实验中，为了满足时间分辨率的要求，我们通常将 AFM 图像的像素分辨率通常取为 256×256 。对应上述横向分辨率，则扫描范围可以确定为 $256 \times 15 \approx 3.8 \mu\text{m}$ 。在本小节中如未加说明，AFM 均在 $3.8 \mu\text{m} \times 3.8 \mu\text{m}$ 范围下扫描。

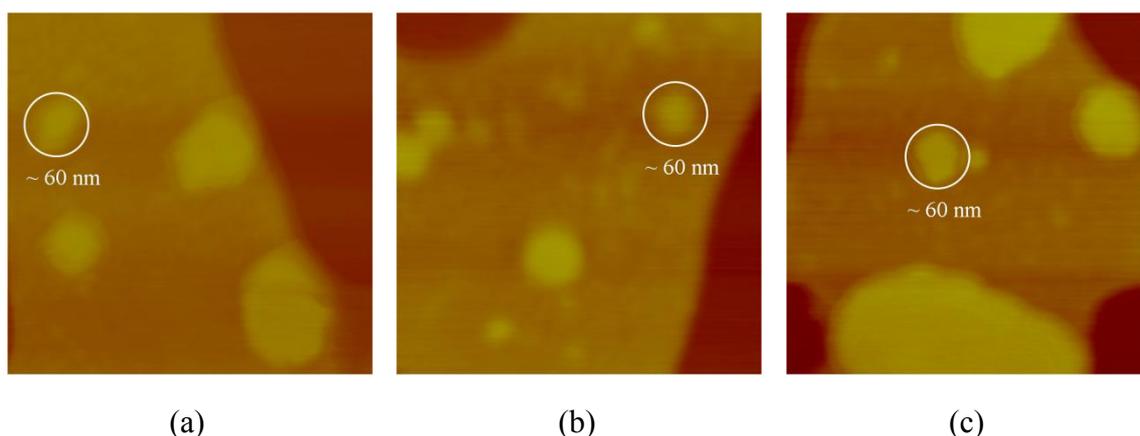


图 5.9 HPEO2000 IF(1)片晶在不同温度退火时增厚粒子刚达到 IF(0)片晶厚度时的尺寸。退火温度：(a) 28.0 °, (a) 30.0 °, (a) 32.0 °。图像尺寸均为 $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$ 。

经典成核理论定义对于半径大于 R 的粒子，其成核速率为

$$I(R,t) = \frac{d\rho_n(R,t)}{dt} \quad (5.3)$$

其中 $\rho_n(R,t)$ 是在 t 时刻粒子尺寸大于 R 的粒子数密度。 I 一般取 ρ_n 随时间线性生长阶段的值。如果体系中 t 时刻包含 $n(t)$ 个尺寸超过 R 的粒子，体系的容量为 A ，对于二维成核， A 即表示面积，那么体系的粒子数密度为

$$\rho_n(R,t) = \frac{n(t)}{A} \quad (5.4)$$

同时它也满足

$$\rho_n(R,t) = \frac{1}{A} \int_R^\infty f(r,t) dr \quad (5.5)$$

其中 $f(r,t)$ 为在 t 时刻体系中粒子粒径分布函数。典型的粒子数密度函数（对 t ）在初始阶段内保持为 0，称为体系的诱导期（induction time 或 induction period 或 time lag），随后单调增大，其变化速率逐渐加快，最后趋于稳定呈一直线。将 ρ_n 后期

的直线部分向下延长，交横轴于一点，此点对应时间即为 Frisch 诱导时间^[34]，而直线斜率则由(5.3)式定义为体系的成核速率。

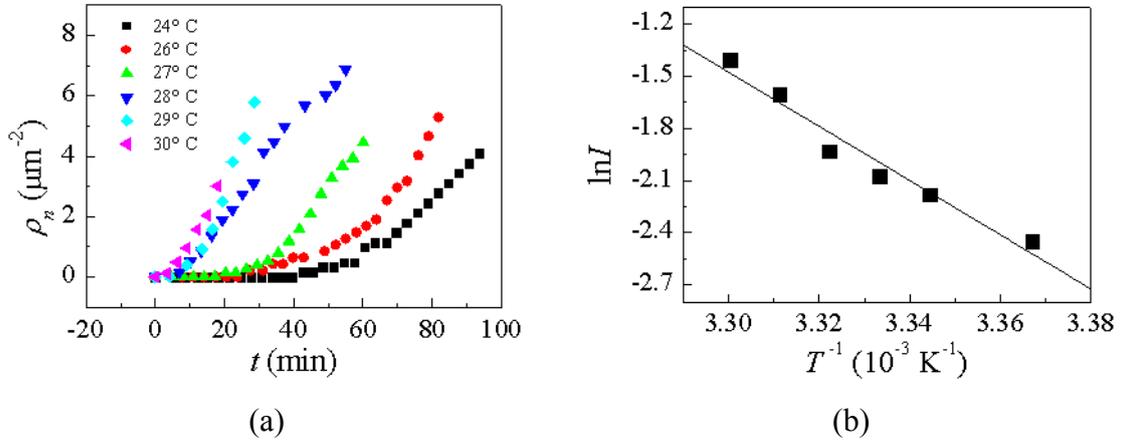


图 5.10 (a) HPEO2000 IF(1)片晶在不同温度退火时增厚粒子数密度 ρ_n 的演化。(b) 由 ρ_n 线性增长阶段测定的成核速率的温度依赖关系图。

图 5.10a 为 HPEO2000 IF(1)片晶在不同温度退火时增厚粒子数密度对时间的关系图，其中时间零点定在体系恰好到达退火温度的时刻。由于统计的时间段处于增厚过程的中前期，在计算 ρ_n 时忽略了片晶面积的变化。AFM 扫描范围为 $3.8 \mu\text{m} \times 3.8 \mu\text{m}$ ，所以能够观察到的增厚粒子最小尺寸 $R=60 \text{ nm}$ 。可以看到 ρ_n 的变化符合经典成核理论所描述的成核过程。升高退火温度，体系的诱导时间缩短，而成核速率也逐渐变大，这与上一章中的结果也是一致的。将成核速率的对数值对退火温度的倒数作图（见图 5.10b）可得一线性关系，即两者满足阿伦尼乌斯定律，

$$I = Ae^{-\frac{W^*}{kT}} \quad (5.6)$$

其中 W^* 可理解为活化能。在这个体系中， W^* 的大小为 129.7 kJ/mol 。有趣的是，成核速率与温度这种依赖关系颇为特殊，与通常成核体系的 $\exp(-\Delta T^2)$ 依赖关系完全不同。再者，这一体系的成核速率随着温度升高而增大，也与普通成核体系的行为正好相反。为了理解这种特殊的温度依赖性，我们将在下一章利用计算机模拟方法进行详细研究。

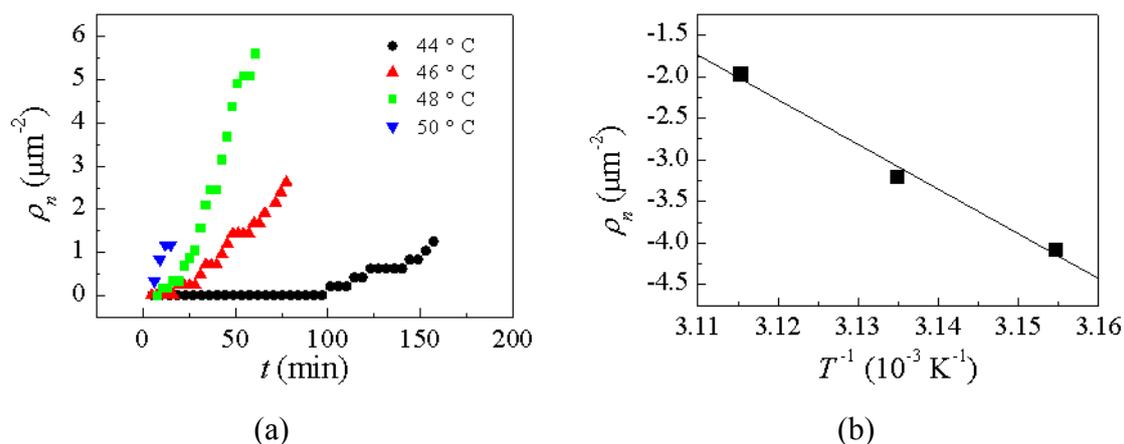


图 5.11 (a) HPEO3000 IF(1)片晶在不同温度退火时增厚粒子数密度 ρ_n 的演化。(b) 由 ρ_n 线性增长阶段测定的成核速率的温度依赖关系图。

HPEO3000 IF(1)片晶的增厚行为与 HPEO2000 体系是类似的，只是退火温度相应升高。这是由 HPEO3000 IF(1)片晶熔点较高导致的。增厚过程在越靠近 IF(1)片晶熔点退火时成核速率越快，因此，我们可以再实验允许的测量时间内测量增厚成核速率。图 5.11a 中我们统计了 4 个退火温度下体系的增厚粒子数密度，并由线性增长部分求得体系的成核速率，结果示于图 5.11b。体系在 50.0 °C 退火时，由于该温度已经超过了 IF(1)片晶的熔点（48.2 °C），增厚粒子成核的同时还伴随着 IF(1)片晶的熔融，已经无法用经典成核理论来描述，故没有测得该温度下的成核速率。根据图 5.12b 中的线性拟合求得体系增厚的活化能为 447.3 kJ/mol，大于 HPEO2000 体系的活化能值。Cheng 等人^[8] 研究了低分子量 PEO 在本体中的增厚行为，他们发现随着分子量的增加，IF(1)片晶和 IF(0)片晶厚度差距拉大使增厚变得困难。应用到我们的体系，对于 HPEO2000，IF(1)片晶与 IF(0)片晶厚度相差 6.3 nm，而对于 HPEO3000，IF(1)片晶与 IF(0)片晶厚度相差 9.5 nm，可以推测 HPEO3000 体系的活化能必然大于 HPEO2000 体系。

5.5 增厚粒子的生长动力学

在这一节中我们讨论增厚粒子的生长动力学。由 5.2 节的描述可知增厚粒子可以在厚度和侧向尺寸两个维度上生长。以 HPEO2000 IF(1)片晶在 26.0 °C 退火为例，

其增厚过程的形貌演化参见图 5.12。在图 5.12a 中白色箭头指向的区域是在当前 AFM 分辨率下能观察到的最小尺寸的增厚粒子，其它图中的白色箭头指向了同一个增厚粒子。可以看到增厚粒子的颜色随着退火时间逐渐加深，所占面积也在增大，说明它在两个维度上的生长是同时进行的。

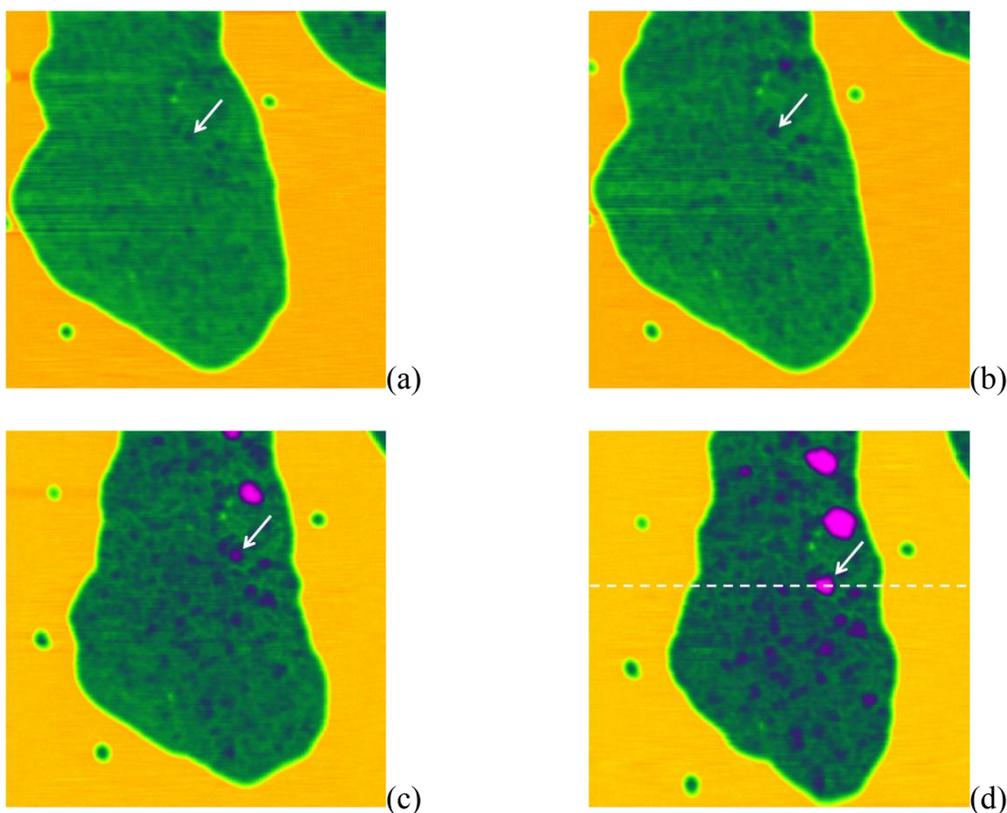


图 5.12 HPEO2000 IF(1)片晶在 26.0 °C 退火时增厚过程的 AFM 高度图。退火时间：(a) 7.0 min, (b) 20.2 min, (c) 35.9 min, (d) 50.8 min。图像尺寸均为 800 nm×800 nm。

增厚粒子为近似圆形，可用沿增厚粒子最大厚度处的高度截面曲线表征其形状和尺寸。截面曲线中的峰就是增厚粒子的一个剖面，峰值是增厚粒子的最大厚度，其尺寸可用半高峰宽表示，可近似认为是增厚粒子的直径。图 5.13a 给出了图 5.12 中箭头指向的增厚粒子在不同退火时间时沿最大厚度处的截取的一系列高度截面曲线，图中 $x=0$ 位置即是增厚粒子最大厚度位置，图 5.12d 的白色虚线给出了一个具体的截取位置。高度截面曲线图使我们可以把增厚粒子的生长过程分为三个阶

段。在退火 7.0 min 时，位于 $x=0$ 处的增厚粒子与周围的基线难以区分，在随后的很长一段时间内峰高和半高峰宽均没有太大变化，此为第一阶段。第二阶段从 47.9 min 开始， $x=0$ 处峰高变大，峰形变得较为清晰，之后增厚粒子在厚度和侧向尺寸上迅速增大，到 59.9 min 时转入第三阶段。此时增厚粒子的厚度达到 IF(0)片晶的厚度，不可能继续增大，而侧向尺寸则可以继续生长，此时增厚粒子剖面图表现为一平台向两侧展开。

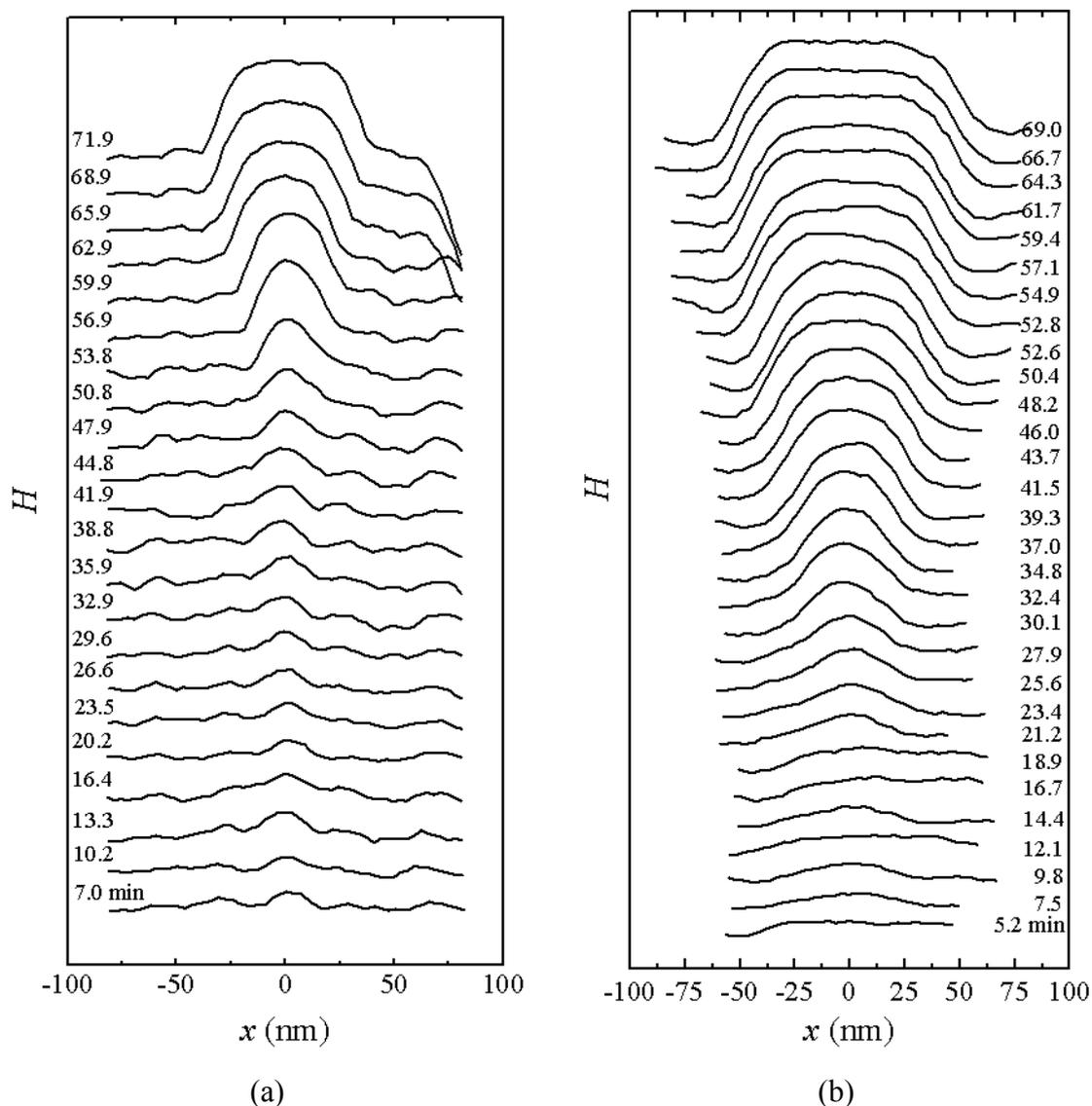


图 5.13 增厚粒子的 AFM 高度图截面曲线。(a) HPEO2000 IF(1)片晶在 26.0 °C 退火，(b) HPEO3000 IF(1)片晶在 44.0 °C 退火。

图 5.13b 是 HPEO3000 IF(1) 片晶在增厚过程中某个增厚点的截面曲线随时间的演化图，与 HPEO2000 是极为相似的，但 $x=0$ 处峰的演化过程似乎更为清晰。在 5.2 min 到 18.9 min 之间基本是无规涨落；21.2 min 发育出峰之后，峰形变化明显，峰高和峰宽均有规律的增大，43.7 min 后高度达到 IF(0) 片晶厚度，平台开始出现，增厚进入第三阶段。

5.5.1 增厚粒子厚度的生长动力学

按照图 5.13 的给出的测量结果，我们可以读出 $x=0$ 的高度作为增厚粒子厚度，并将其对时间作图可得图 5.14。从图 5.14 可知，在每个退火温度下曲线都呈 S 形，并且随着温度升高，曲线的变化加快。增厚粒子厚度的这种生长模式与文献报道是非常相似的。然而文献中的增厚实验一般在本体中进行，并且片晶厚度值基本是由 SAXS 实验测定的，所测厚度为空间平均的结果。如果本体中片晶也按增厚粒子成核的方式发生增厚，那么用 SAXS 测定的值并不能反映某个粒子的厚度变化，而可能是处于不同增厚阶段的增厚粒子厚度的一个平均结果，也就是说在厚度变化曲线中也包含了体系中所有增厚粒子成核过程的信息。既然两种独立的实验给出类似的结果，我们有理由认为，在本体中，增厚过程要么是以增厚粒子成核方式进行，这就要求所有增厚粒子同时从体系中成核出来（athermal 过程），要么是以片晶整体为单位同时增厚。

我们在第一章已经介绍过前人提出的一些增厚机理，包括 Sanchez 等人^[4,5] 的不可逆动力学机理、Hirai 和 Peterlin 等人^[2,3] 的增厚成核机理以及 Ichida 等人^[6] 的成核加熔融-再结晶相结合的增厚机理。这些机理均存在某些缺点，比如 Sanchez 不可逆动力学机理提出的“相关体积”模型无法经由实验证实；Hirai 成核机理缺乏温度依赖性，无法解释温度升高增厚加快的现象；Peterlin 成核机理虽然能够反映温度依赖性，但是链段在片晶中的活化能无法测量；Ichida 机理依赖于计算机模拟而无解析解。而增厚过程是否一定需要熔融-再结晶也值得商榷（至少在我们的实验中未观察到这一过程）。在此，我们提出一种新的增厚成核机理，它能较圆满解释增厚粒子厚度变化随时间的 S 形演化和厚度变化速率与温度的关系。

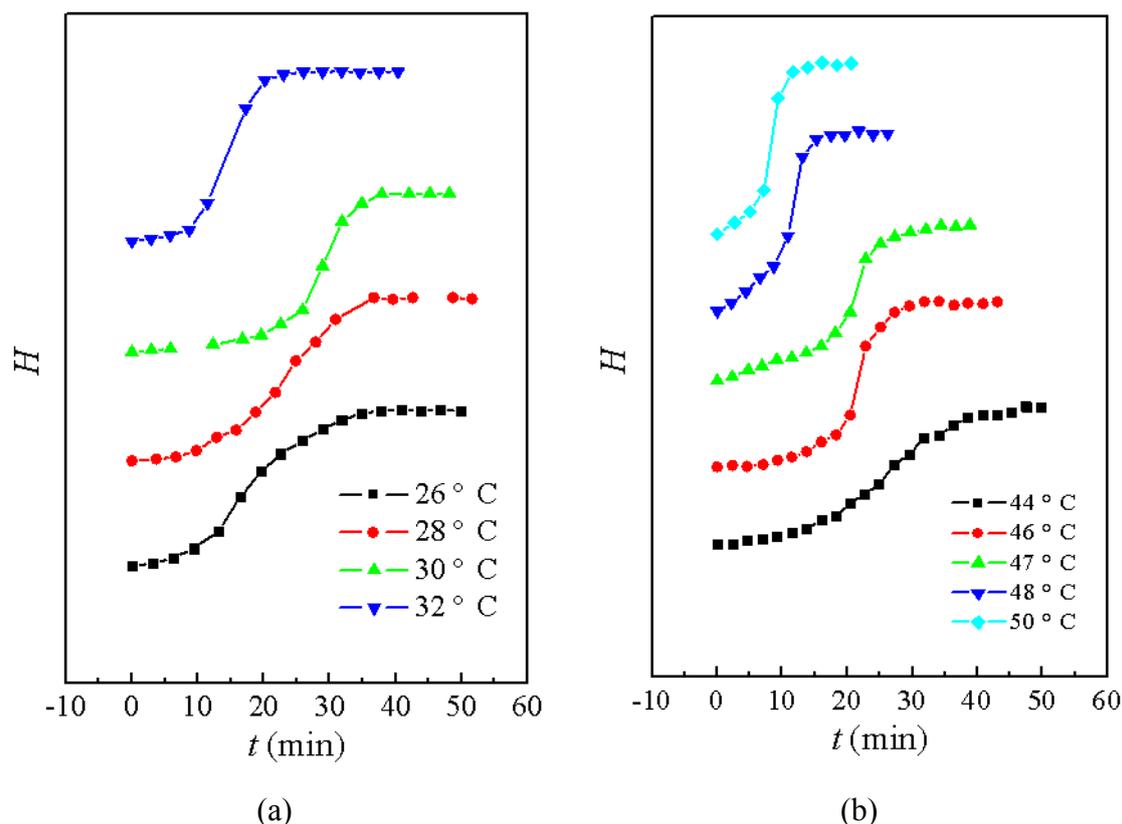


图 5.14 IF(1)片晶在不同温度退火时增厚粒子最大高度的演化。(a) HPEO2000, (b) HPEO3000。

假设厚度为 l 的片晶，在其中增厚的核为长方体形，相对于母相片晶，其厚度为 c_0 （一个重复单元在晶格中的长度，对于 PEO 片晶， $c_0=0.2783$ nm），底面为正方形， x 为边长。片晶发生增厚时，侧表面积增加，而上下表面积减小，并且增厚粒子侧表面上的单体单元损失了晶格中的配位数。侧表面积的增加可近似为增厚核四个侧表面积之和 $4xc_0$ ，使体系能量升高 $4\sigma_e c_0$ ， σ_e 为侧表面自由能。上下表面积的减小可用增厚前后片晶质量守恒关系求得，即

$$x_0^2 l = x^2 (l + c_0) \quad (5.7)$$

其中 x_0 为增厚前片晶所占的面积。于是体系由于上下表面积减小能量降低了

$$2(x_0^2 - x^2)\sigma_e = \frac{2c_0\sigma_e}{l} x^2 \quad (5.8)$$

其中 σ_e 是上下表面自由能，其值远比侧表面自由能大^[1]。假设在增厚粒子侧表面上暴露的单体单元由于配位数减少而失去结晶自由能，这样的单体单元共有 $4x/\xi$

个, ξ 为相邻“晶杆”间的距离。于是体系能量升高了 $(4\Delta G/\xi)x$, 其中 ΔG 为结晶自由能。综合以上三种作用, 体系在增厚前后的自由能变化可写为

$$\Delta F = 4(c_0\sigma + \frac{\Delta G}{\xi})x - \frac{2c_0\sigma_e}{l}x^2 \quad (5.9)$$

ΔF 为二次函数, 具有这种形式的自由能变化过程是一个典型的二维成核过程, 其临界核尺寸对应于 ΔF 取极大值的位置, 可通过令 ΔF 对 x 的导数为0求得, 即

$$\frac{d\Delta F}{dx} = 4(c_0\sigma + \frac{\Delta G}{\xi}) - \frac{4c_0\sigma_e}{l}x = 0 \quad (5.10)$$

体系的临界核尺寸为

$$x^* = \left(\frac{\sigma}{\sigma_e} + \frac{\Delta G}{\xi c_0 \sigma_e} \right) l \quad (5.11)$$

将上式代入(5.9)式可求得体系增厚必须克服的成核位垒

$$\Delta F^* = \frac{2c_0}{\sigma_e} \left(\sigma + \frac{\Delta G}{\xi c_0} \right)^2 l \quad (5.12)$$

按 Hirai 等人的假设^[1], 此时体系的增厚速率可用 Turnbull-Fisher 速率表达式^[35]给出,

$$\frac{dl}{dt} = \frac{NkT}{h} e^{-\frac{2c_0}{\sigma_e kT} \left(\sigma + \frac{\Delta G}{\xi c_0} \right)^2 l} \quad (5.13)$$

结晶自由能可在熔点附近一级近似展开为

$$\Delta G = \frac{\Delta h_f}{T_m} \Delta T \quad (5.14)$$

其中 $\Delta T = T_m - T$ 为过冷度, T_m 为片晶熔点。

在靠近片晶熔点进行退火增厚时, ΔG 很小, 在(5.13)式中可忽略 ΔG 的平方项并结合(5.14)式, (5.13)式可简化为

$$\frac{dl}{dt} = \frac{NkT}{h} e^{-\frac{1}{kT} \left(\frac{2c_0\sigma^2}{\sigma_e} + \frac{4\sigma\Delta h_f}{\sigma_e \xi T_m} \Delta T \right) l} \quad (5.15)$$

此式与 Hirai 等人得到的表达式是类似的, 增厚速率均与厚度的指数呈正比, 但是此处指数项中多了与温度的关系, 这点与 Sanchez 等人的表达式又是一致的。所以

可以认为我们推导的表达式综合了 Hirai 与 Sanchez 的结果，不仅能够描述厚度随时间的变化，也能描述增厚速率与时间的关系。

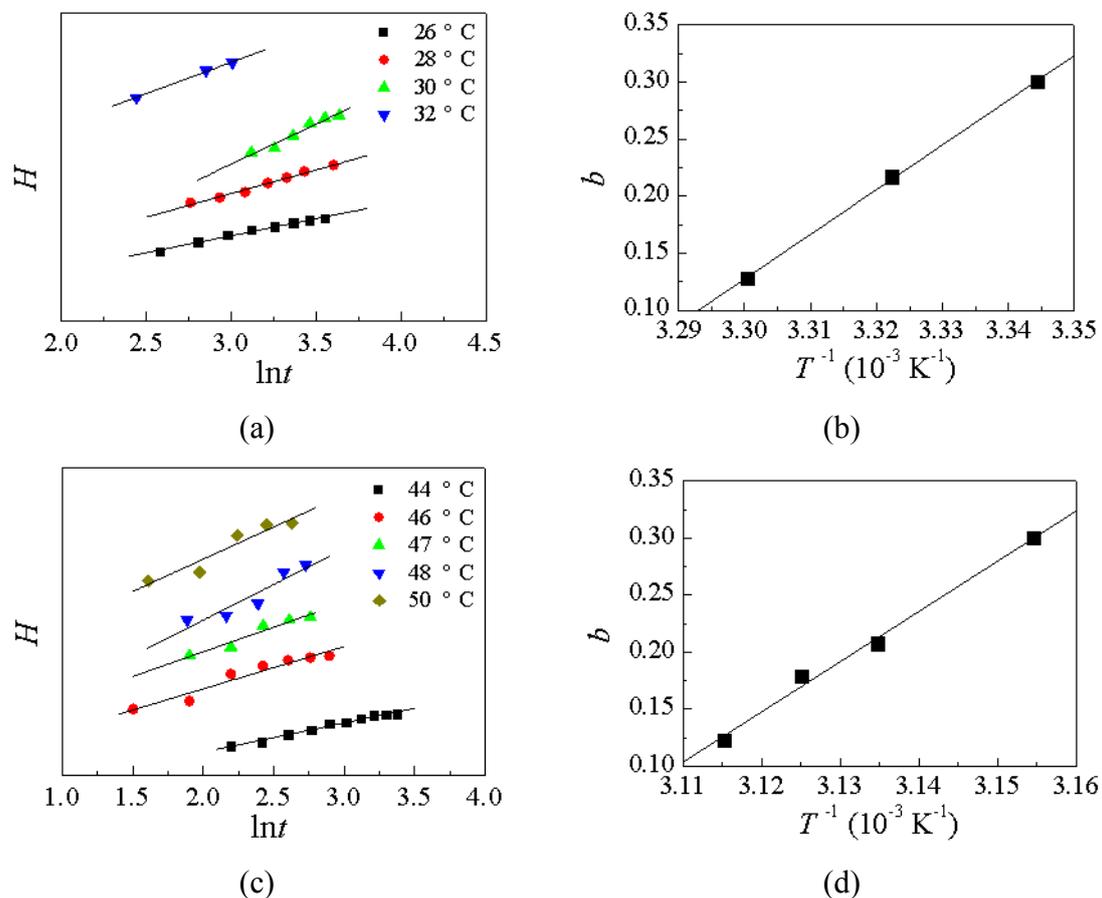


图 5.15 IF(1)片晶增厚过程中增厚粒子厚度与时间对数的关系(a, c)以及增厚速率与温度的关系(b, d)。(a-b) HPEO2000, (c-d) HPEO3000。

具体运用到我们的体系，先将(5.15)式积分得到厚度与时间的关系如下

$$H = \frac{\ln(bA)}{b} + \frac{1}{b} \ln\left(t + \frac{1}{bA} e^{bH_0}\right) \quad (5.16)$$

其中用 H 表示增厚粒子厚度（以 IF(1)片晶表面为基准测量得到）， $A=NkT/h$ ， b 由下式定义

$$b = \frac{1}{kT} \left(\frac{2c_0\sigma^2}{\sigma_e} + \frac{4\sigma\Delta h_f}{\sigma_e \xi T_m(1)} \Delta T \right) \quad (5.17)$$

不难看出, (5.16)式的函数形式与 Hirai 等人的表达式是相同的, 即增厚粒子的厚度与时间的对数成正比。然后将图 5.14 中数据以 H 对 $\ln t$ 方式重新作图, 在 t 较大时应该得到一系列直线, 结果示于图 5.15a 和 c。以 HPEO3000 为例, 除了退火温度为 50.0 °C 以外, 其余直线的斜率均随着退火温度的升高而增大。因为 50.0 °C 已经高于 IF(1)片晶的熔点, 所以(5.16)式不再适用, 也就不会符合上述规律。直线斜率的倒数即是 b 的值, 将 b 对退火温度的倒数作图也可得一条直线, 如图 5.15d 所示。通过显式的代入 $\Delta T = T_m - T$, 可将 b 的定义式改写为

$$b = \left(\frac{2c_0\sigma^2}{k\sigma_e} + \frac{4\sigma\Delta h_f}{k\sigma_e\xi} \right) \frac{1}{T} - \frac{4\sigma\Delta h_f}{\sigma_e\xi kT_m} \quad (5.18)$$

可见 b 与 $1/T$ 确为线性关系。直线在纵轴上的截距为 $-4\sigma\Delta h_f/\sigma_e\xi kT_m(1)$, 已知 $T_m(1)=48.2$ °C, $N_A\Delta h_f=8652.6$ J/mol, $N_Ak=8.314$ J mol⁻¹ K⁻¹, ξ 用每个晶杆垂直链轴方向的截面积等效为正方形求得, $\xi=0.463$ nm, 于是可用图 5.15b 中线性拟合结果求得 σ/σ_e 的值。图 5.15b 中拟合得到的截距数值 $-b_0=-13.58$, 那么按下式

$$\frac{\sigma}{\sigma_e} = \frac{b_0\xi kT_m}{4\Delta h_f} \quad (5.19)$$

计算得到的 σ/σ_e 值为 0.485。在增厚过程中, 片晶厚度为非整数次折叠, 上表面基本为折叠链表面, Kovacs 等人^[24]测得 PEO 片晶折叠链表面的表面自由能 σ_e 为 2.88 kJ/mol。因此可计算 PEO 片晶侧表面自由能 σ 为 1.40 kJ/mol。在先前的研究中, 这个数值通常只能通过 PEO 的结晶数据或经验公式获得。比如用 Lauritzen 和 Hoffman 提出的经验公式 $\sigma=0.1\Delta h_f(ab)^{1/2}$, 可得 $\sigma=11.1$ erg/cm², 对于 PEO 片晶表面 1 erg/cm²=0.129 kJ/mol^[24], 于是 $\sigma=1.43$ kJ/mol, 这个值和我们得到的 1.40 kJ/mol 几乎完全相同。Point 和 Kovacs^[36]曾利用分子量为 150000 g/mol 的 PEO 结晶生长速率求得 $\sigma=1.29$ kJ/mol, 与我们在此得到的 σ 值相近。但从 PEO 熔体均相成核数据得到的 3.87 kJ/mol^[37] 和从低分子量 PEO 结晶生长速率得到的 0.1~0.6 kJ/mol^[36] 与我们的实验结果相差较大。

在 HPEO2000 体系中, 退火温度在 32.0 °C 时 $H-\ln t$ 直线斜率开始下降, 表明 HPEO2000 IF(1)片晶的熔点低于 32.0 °C。在 5.2 节中我们曾推测出 HPEO2000 IF(1)片晶熔点高于 30.5 °C, 所以 HPEO2000 $T_m(1)$ 的一个合理值为 31.2 °C。从图 5.15b

给出的拟合后的 $-b_0=-12.80$ ，利用(5.19)式计算得到 σ/σ_e 值为 0.433，此数值与 HPEO3000 体系得到的值比较接近，表明我们提出的方法是自洽的。根据以上比值可计算得 σ 值为 1.25 kJ/mol。

5.5.2 增厚粒子侧向尺寸的生长动力学

片晶增厚过程中，伴随着增厚粒子厚度的变化，增厚粒子的侧向尺寸也在不断增大。那么增厚粒子的侧向尺寸具体是如何变化的呢？图 5.16 是从图 5.13a 中测得的不同退火时间下增厚粒子的半高峰宽与时间的关系图。与增厚粒子厚度的生长划分为三个阶段不同，在我们实验观察的时间范围内，其侧向尺寸的生长可划分为两个阶段。第一阶段中增厚粒子的侧向尺寸在 10 到 20 nm 之间波动，没有明显的增长趋势。值得注意的是，这一阶段结束的时间正好与厚度变化过程的第一阶段结束的时间，两者均为 47.9 min（见图 5.16），可以认为在这段时间范围内，增厚粒子并未完全发育出，热涨落仅引起的一个局部片晶厚度的波动，反映了晶杆在片晶内部的链滑移。

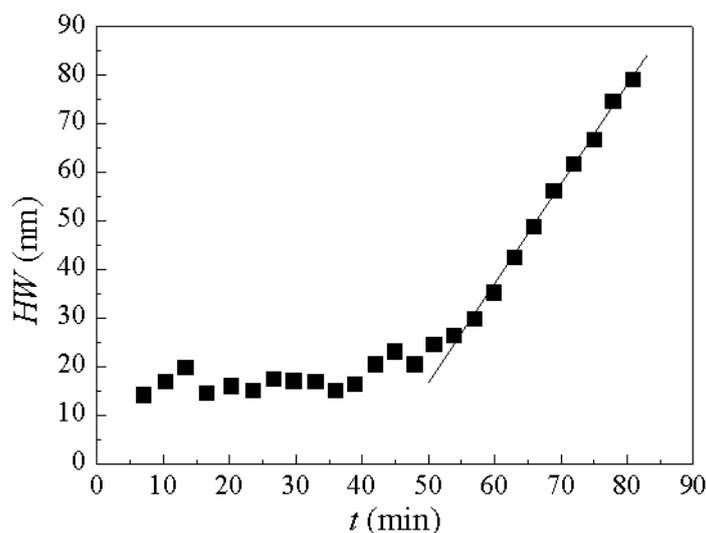


图 5.16 HPEO2000 IF(1)片晶在 26.0 °C 退火时增厚粒子侧向尺寸的演化。侧向尺寸为图 5.13a 中 AFM 高度图截面曲线中增厚粒子的半高峰宽。

第二阶段的时间范围对应于增厚粒子厚度生长过程的第二和第三阶段, 此时侧向尺寸进入线性生长阶段。在 59.9 min 时增厚粒子厚度即达到 IF(0) 片晶厚度, 进入厚度变化的第三阶段, 而侧向尺寸的生长并不受厚度变化停止生长的影响, 仍然按照之前的斜率继续线性生长。直线的斜率给出了增厚粒子在该退火温度下侧向尺寸的生长速率, 在此例中 $v=2.04 \pm 0.04$ nm/min。

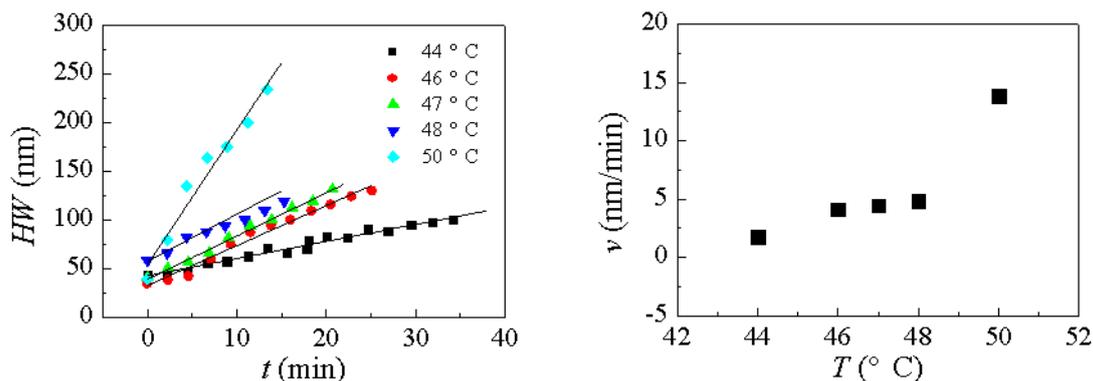


图 5.17 退火温度对侧向尺寸生长速率的影响。样品为 HPEO3000。(a) 增厚粒子侧向尺寸的演化, (b) 生长速率对温度作图。

通过测量不同退火温度下的侧向尺寸与时间关系, 也可以研究侧向生长速率与退火温度的关系。图 5.17a 为不同退火温度下增厚粒子侧向尺寸在第二阶段的生长情况。从图中可以看到退火温度越高, 直线的斜率也越大。将生长速率对温度作图可得图 5.17b。与增厚粒子在厚度维度上的生长速率所不同的是, 无论退火温度低于还是高于 IF(1) 片晶熔点, 侧向生长速率总是随着退火温度升高而增大, 表明增厚成核及增厚粒子侧向生长这两个过程的生长机理是有区别的。增厚粒子在厚度方向的生长可看作一个二维成核过程, 而在侧向的生长则更接近于一个二维生长过程。

5.6 结论

对于具有十分平整表面的 HPEO3000 和 HPEO2000 IF(1) 单层片晶, 其在云母表面的增厚可以按照在片晶内部产生增厚粒子的独特方式进行。增厚粒子在片晶内

部的产生和发育是一个成核生长过程。成核速率随着温度升高而增大，并满足阿伦尼乌斯定律。增厚粒子可在厚度和侧向尺寸两个维度同时生长。厚度方向的生长过程可用增厚成核机理来描述，生长速率指数与退火温度的倒数成正比。侧向生长过程则是一个典型的二维生长过程，生长速率随退火温度升高而增大，并且不受IF(1)片晶熔点的影响。

参考文献

- [1] Wunderlich, B. *Macromolecular Physics Vol. 2* Academic Press: New York, 1976.
- [2] Peterlin, A. "Molecular Weight Dependence of Isothermal Long Period Growth of Polyethylene Single Crystals" *Polymer* **1965**, 6, 25.
- [3] Peterlin, A. "Thickening of Polymer Single Crystals during Annealing." *J. Polym. Sci. Pt. B: Polym. Lett.* **1963**, 1, 279.
- [4] Sanchez, I. C.; Peterlin, A.; Eby, R. K.; McCrackin, F. L. "Theory of Polymer Crystal Thickening during Annealing." *J. Appl. Phys.* **1974**, 45, 4216.
- [5] Sanchez, I. C.; Colson, J. P.; Eby, R. K. "Theory and Observations of Polymer Crystal Thickening" *J. Appl. Phys.* **1973**, 44, 4332.
- [6] Ichida, T.; Tsuji, M.; Murakami, S.; Kawaguchi, A.; Katayama, K. "Thickening Process of Polyethylene Single Crystals at an Early Stage of Annealing II. Computer Simulation of Lamellar Thickening" *Colloid Polym. Sci.* **1985**, 263, 293.
- [7] Kawaguchi, A.; Ichida, T.; Murakami, S.; Katayama, K. "Thickening Process of Polyethylene Single Crystals at an Early Stage of Annealing" *Colloid Polym. Sci.* **1984**, 262, 597.
- [8] Cheng, S. Z. D.; Chen, J.; Barley, J. S.; Zhang, A.; Habenschuss, A.; Zschack, P. R. "Isothermal Thickening and Thinning Processes in Low Molecular Weight Poly(ethylene oxide) Fractions. 3. Molecular Weight Dependence" *Macromolecules* **1992**, 25, 1453.
- [9] Zeng, X. B.; Ungar, G.; Spells, S. J.; King, S. M. "Real-Time Neutron Scattering Study of Transient Phases in Polymer Crystallization" *Macromolecules* **2005**, 38,

7201.

- [10] Magonov, S. N.; Yerina, N. A.; Ungar, G.; Reneker, D. H.; Ivanov, D. A. "Chain Unfolding in Single Crystals of Ultralong Alkane C₃₉₀H₇₈₂ and Polyethylene: An Atomic Force Microscopy Study" *Macromolecules* **2003**, *36*, 5637.
- [11] Ungar, G.; Zeng, X. B.; Spells, S. J. "Non-Integer and Mixed Integer Forms in Long *n*-Alkanes Observed by Real-Time LAM Spectroscopy and SAXS" *Polymer* **2000**, *41*, 8775.
- [12] Zeng, X. B.; Ungar, G. "Lamellar Structure of Non-Integer Folded and Extended Long-Chain *n*-Alkanes by Small-Angle X-ray Diffraction" *Polymer* **1998**, *39*, 4523.
- [13] Organ, S. J.; Ungar, G.; Keller, A. "Isothermal Refolding in Crystals of Long Alkanes in Solution. II. Morphological Changes Accompanying Thickening." *J. Polym. Sci. Pt. B: Polym. Phys.* **1990**, *28*, 2365.
- [14] Ungar, G.; Organ, S. J. "Isothermal Refolding in Crystals of Long Alkanes in Solution 1. Effect of Surface Self-Poisoning" *J. Polym. Sci. Pt. B: Polym. Phys.* **1990**, *28*, 2353.
- [15] Kovacs, A. J.; Straupe, C.; Gonthier, A. "Isothermal Growth, Thickening, and Melting of Poly(ethylene oxide) Single Crystals in the Bulk. II" *J. Polym. Sci. Polym. Symposia* **1977**, *59*, 31.
- [16] Kovacs, A. J.; Gonthier, A.; Straupe, C. "Isothermal Growth, Thickening, and Melting of Poly(ethylene oxide) Single Crystals in the Bulk" *J. Polym. Sci. Polym. Symposia* **1975**, *50*, 283.
- [17] Hikosaka, M.; Amano, K.; Rastogi, S.; Keller, A. "Lamellar Thickening Growth of an Extended Chain Single Crystal of Polyethylene. 1. Pointers to a New Crystallization Mechanism of Polymers" *Macromolecules* **1997**, *30*, 2067.
- [18] Reiter, G.; Castelein, G.; Sommer, J. U. "Liquidlike Morphological Transformations in Monolamellar Polymer Crystals" *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 5918.
- [19] Reiter, G.; Sommer, J. U. "Polymer Crystallization in Quasi-Two Dimensions. I.

- Experimental Results" *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 4376.
- [20] Sommer, J. U.; Reiter, G. "Polymer Crystallization in Quasi-Two Dimensions. II. Kinetic Models and Computer Simulations" *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 4384.
- [21] Zhai, X.; Zhang, G.; Ma, Z.; Tang, X.; Wang, W. "Thickening Processes of Lamellar Crystal Monolayers of a Low-Molecular-Weight PEO Fraction on a Solid Surface" *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, *208*, 651.
- [22] Zhai, X. M.; Wang, W.; Ma, Z. P.; Wen, X. J.; Yuan, F.; Tang, X. F.; He, B. L. "Spontaneous and Inductive Thickenings of Lamellar Crystal Monolayers of Low Molecular Weight PEO Fractions on Surface of Solid Substrates" *Macromolecules* **2005**, *38*, 1717.
- [23] Kovacs, A. J.; Gonthier, A. "Crystallization and Fusion of Self-Seeded Polymers II. Growth Rate, Morphology and Isothermal Thickening of Single Crystals of Low Molecular Weight Poly(ethylene-oxide) Fractions" *Colloid Polym. Sci.* **1972**, *250*, 530.
- [24] Buckley, C. P.; Kovacs, A. J. "Melting Behaviour of Low Molecular Weight Poly(ethylene-oxide) Fractions" *Colloid Polym. Sci.* **1976**, *254*, 695.
- [25] 朱敦深. 准二维空间中低分子量聚氧乙烯受限结晶和熔融行为的研究. 北京大学博士学位论文, 北京大学, 北京, 2006.
- [26] Reiter, G.; Sommer, J. U. "Crystallization of Adsorbed Polymer Monolayers" *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 3771.
- [27] Ma, Z.; Zhang, G.; Zhai, X.; Jin, L.; Tang, X.; Yang, M.; Zheng, P.; Wang, W. "Fractal Crystal Growth of Poly(ethylene oxide) Crystals from its Amorphous Monolayers" *Polymer* **2008**, *49*, 1629.
- [28] Boschetti-De-Fierro, A.; Spindler, L.; Reiter, G.; Olmos, D.; Magonov, S.; Abetz, V. "Thin Film Morphology in Triblock Terpolymers with One and Two Crystallizable Blocks" *Macromolecules* **2007**, *40*, 5487.
- [29] Mareau, V. H.; Prud'homme, R. E. "In-Situ Hot Stage Atomic Force Microscopy Study of Poly(ϵ -Caprolactone) Crystal Growth in Ultrathin Films" *Macromolecules*

- 2005**, 38, 398.
- [30] Taguchi, K.; Miyaji, H.; Izumi, K.; Hoshino, A.; Miyamoto, Y.; Kokawa, R.
"Growth Shape of Isotactic Polystyrene Crystals in Thin Films" *Polymer* **2001**, 42,
7443.
- [31] Garcia, R.; Perez, R. "Dynamic Atomic Force Microscopy Methods" *Surf. Sci. Rep.*
2002, 47, 197.
- [32] Magonov, S. N.; Reneker, D. H. "Characterization of Polymer Surfaces with
Atomic Force Microscopy" *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1997**, 27, 175.
- [33] Cheng, S. Z. D.; Zhang, A.; Barley, J. S.; Chen, J.; Habenschuss, A.; Zschack, P. R.
"Isothermal Thickening and Thinning Processes in Low Molecular Weight
Poly(ethylene oxide) Fractions. 1. From Nonintegral-Folding to Integral Folding
Chain Crystal Transitions" *Macromolecules* **1991**, 24, 3937.
- [34] Frisch, H. L.; Carlier, C. C. "Time Lag in Nucleation" *J. Chem. Phys.* **1971**, 54,
4326.
- [35] Turnbull, D.; Fisher, J. C. "Rate of Nucleation in Condensed Systems" *J. Chem.*
Phys. **1949**, 17, 71.
- [36] Point, J. J.; Kovacs, A. J. "A Critical Look at some Conceptual Aspects of Kinetic
Theories of Polymer Crystal Growth" *Macromolecules* **1980**, 13, 399.
- [37] Koutsky, J. A.; Walton, A. G.; Baer, E. "Nucleation of Polymer Droplets" *J. Appl.*
Phys. **1967**, 38, 1832.

第六章 高分子片晶重组过程的计算机模拟研究

6.1 引言

在我们的体系中,无论是第四章观察到的等温结晶时发生中的 S10 过程还是上一章观察到的退火中的片晶重组过程,增厚均以增厚粒子在 IF(1)片晶内部成核生长的独有方式进行,这是我们的实验与其他工作相比最重要的发现。通过与经典的二维成核过程类比,我们的实验证实了前人提出的成核机理^[1-3]。在上一章中我们还通过分析 AFM 高度图得到了增厚过程的动力学信息,其中最为特殊的一个动力学性质是增厚粒子的成核过程表现出反常的温度依赖性:成核速率随着温度升高反而增大。Peterlin 等人^[2, 3]的解释是增厚需要借助于高分子链在片晶内的链滑移,而链滑移的发生需要克服一定的活化能,此活化能随着温度升高而下降,从而导致成核速率在升温时增大。然而他们所说的成核速率实际上是指片晶在厚度方向上生长过程的速率(具体请见 5.5.1 节的讨论)。此外,他们在讨论中均将增厚的核假设为长方体形,且在厚度方向是固定的,这与我们在上一章实际观察到的增厚粒子的真实形状存在较大差别。

进一步考察我们体系中增厚粒子的形状,不难发现它与 IF(1)片晶母相的界面是曲线形的,这不满足经典成核理论关于新相与母相具有尖锐界面的假设^[4],表明我们所研究的增厚过程实际上是一个非经典的成核过程,用经典成核理论来处理可能会出现较大偏差。由于具有曲线界面的成核过程在分析方法上研究非常困难,近年来人们发展了密度泛函理论(DFT)^[5-7],蒙特卡洛模拟(MC)^[8-10]、分子动力学模拟(MD)^[11-16]和相场理论(phase field theory)^[17-20]等计算机模拟或数值计算方法来研究这种非经典的成核过程。其中,相场理论作为一种粗粒化的半经验方法,能够在介观尺度(mesoscale)上描述体系形貌演化过程,特别适合于研究微结构演化,图案形成等过程^[18],同时相场理论也被证明适用于均相成核^[21]、异相成核^[22]、晶体生长^[23]等相转变动力学过程。基于相场理论的计算机模拟方法因对体系进行粗粒化,大大减少了计算量,能够节约大量的计算成本和时间。因此,相场理论在过去二十年中迅速发展为模拟微结构演化过程最为强大

的工具之一^[20]。最近,人们也将相场理论引入到高分子结晶^[24-27]和相分离过程^[28]的研究当中。比如, Kyu 等人用含时金斯堡-朗道方程 (model C) 模拟了高分子结晶形成靶形球晶 (target spherulite) 和螺旋球晶 (spiral spherulite) 的过程^[25, 27], 他们还用含时金斯堡-朗道方程 (model A) 模拟了方形、菱形和曲边形高分子单晶的形成过程^[26]。又比如 Zhou 等人^[28]也用相场理论研究了高分子液液相分离体系中的结晶动力学过程。

在本章中,我们首次将基于相场理论的计算机模拟方法应用到片晶增厚的研究中。我们希望达到两个目的:(1)通过计算机模拟重现上一章的实验结果,并据此深入理解增厚过程机理。(2)演示我们体系的增厚过程可以作为研究非经典成核过程的一个理想模型体系。我们将首先介绍通过建立单层片晶的粗粒化模型构造出体系的自由能泛函。然后,介绍如何在片晶体系中应用相场理论描述体系中序参量的演化,接下来讨论如何用计算机模拟方法解相场方程以及如何选取相关参数,最后对计算机模拟结果进行了定量分析,并与实验结果进行对照。据此我们给出了对增厚过程新的认识。

6.2 片晶的粗粒化模型

相场理论方法用含时金斯堡-朗道方程 (time-dependent Ginzburg-Landau equation, TDGL) 描述体系中序参量的演化以及体系自由能相应降低的过程^[20]。体系自由能泛函通常取如下形式

$$F(\phi) = \int [f(\phi) + \frac{k}{2} |\nabla \phi|^2] d\bar{r} \quad (6.1)$$

文献中称为金斯堡-朗道-威尔森自由能泛函 (Ginzburg-Landau-Wilson free energy functional) 或朗道自由能泛函^[29], 其中 \bar{r} 为空间位置矢量, $\phi = \phi(\bar{r})$ 表示 \bar{r} 处的序参量 (order parameter), 又被称为相场变量 (phase field variable)。朗道自由能泛函由局部自由能密度函数 $f(\phi)$ 和梯度自由能函数 $k|\nabla \phi|^2/2$ 两项构成。前者与体系的本体自由能相关, 后者则与体系的界面自由能相关。

本体自由能项要求具有双势阱结构，函数的两个势阱分别代表体系的两个平衡相态。只要满足双势阱结构， $f(\phi)$ 可以采用多种函数形式，图 6.1a 给出了最为简单的一种，它的表达式如下

$$V(\phi) = (1 - \phi^2)^2 \quad (6.2)$$

这时 $f(\phi)$ 是对称的， $\phi = \pm 1$ 处的两个相具有相同的能量。如果 ϕ 表示两组分体系中某一体系的体积分数（质量分数），那么通过设定体系的初始 ϕ 分布即可研究体系的相分离过程。若 ϕ 处于函数两个拐点之间的区域 (critical quench)，体系将以 spinodal decomposition 机理分相，而 ϕ 处于函数拐点与极小值点之间时 (off-critical quench)，体系将以成核机理分相。可见相场理论是研究这两种分相机理的有力工具。

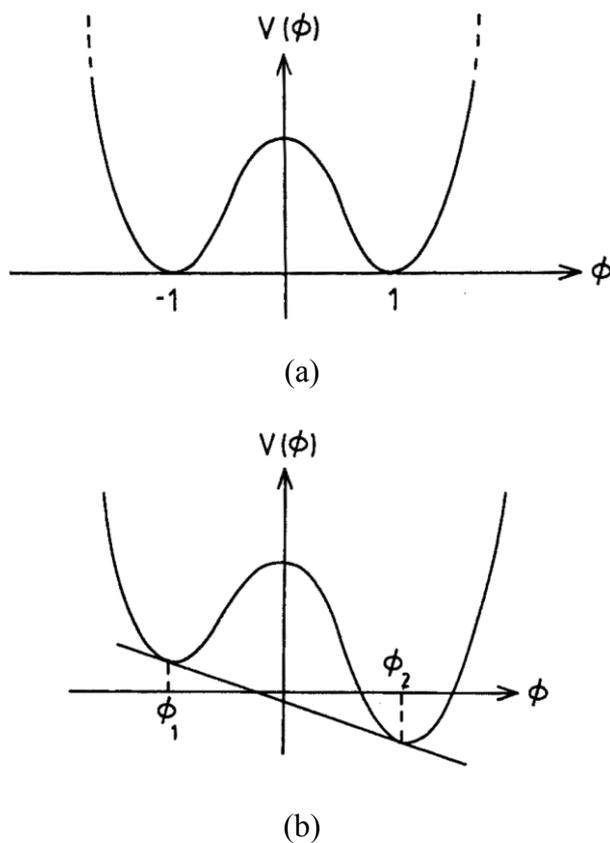


图 6.1 典型的局部自由能密度函数^[29]。(a)对称的双势阱函数，(b)不对称的双势阱函数。

相场理论也可以用于研究具有不对称局部自由能密度函数的体系。如图 6.1b 中的双势阱函数， ϕ_1 相的能量高于 ϕ_2 相，此时 ϕ_1 相处于亚稳态。对于单组分体系， ϕ 取体系的密度（或结构参数），以此函数作为 $f(\phi)$ 的相场理论可研究结晶、熔融和汽液相转变等一级相转变过程。

在我们所研究的片晶增厚体系中，IF(1)片晶相对于 IF(0)片晶来说处于亚稳态这一事实已为人所公认^[30]。由此自然可想到体系可能具有双势阱函数形式，其中 IF(1)相对应图 6.1 中序参量 ϕ_1 相，而 IF(0)相对应序参量 ϕ_2 相，因此这一体系的 IF(1)-IF(0)的转变可以用相场理论方法来研究。与先前的一些工作中任意选取一个满足双势阱形式要求的局部自由能密度函数的做法所不同的是，我们希望通过分析片晶结构建立分子模型而后用物理参数直接构造自由能泛函。在本节我们将简要介绍如何构造折叠链片晶体系的局部自由能密度函数和梯度自由能函数。

6.2.1 序参量

要构造体系的自由能泛函首先必须定义其变量，即序参量。序参量一般选取能区别体系所处相态并且较易被实验直接观察的特征物理量。考察 IF(1)片晶、IF(0)片晶和增厚粒子这三种状态，不难发现它们之间最重要区别是它们的厚度，IF(0)片晶和 IF(1)片晶的厚度分别为 l_0 和 $l_0/2$ ，而增厚粒子的厚度并不均一，可以取 $l_0/2$ 到 l_0 之间的任何值。于是我们可以将序参量定义为

$$\phi = \frac{l}{l_0} \quad (6.3)$$

采用这种形式的好处是 ϕ 约化为无量纲的变量，其值处于 1/2 到 1 之间，其中 $\phi=1/2$ 对应 IF(1)片晶， $\phi=1$ 对应 IF(0)片晶。假设高分子聚合度为 N ，而每根晶杆所含的单体单元数位 L ，那么 ϕ 又可表示为

$$\phi = \frac{L}{N} \quad (6.4)$$

注意由于 l 可取任意实数值， $L=l/c_0$ 不一定只取整数（ c_0 为晶格中重复单元的长度）。

接下来我们对片晶体系进行粗粒化处理。如图 6.2 所示，PEO 折叠链片晶由垂直于片晶上下表面的晶杆和近邻晶杆之间的链折叠组成。晶杆在平行于片晶上下

表面方向（以后简称为横向）的运动幅度非常小，而在垂直于片晶上下表面的链轴方向（以后简称为纵向）可以进行链滑移运动并能通过与邻近晶杆的协同作用导致高分子链的长程迁移^[31-34]。可见晶杆的纵向性质是重要的。如果忽略晶杆在横向的偏移，可以认为它被限制在一个纵向的管中运动，而描述这个运动用晶杆厚度这一个参数已经足够。于是我们可将一个晶杆等效为二维平面上的一个格点，格点的值可用晶杆的厚度与 l_0 的比值即序参量来表示。

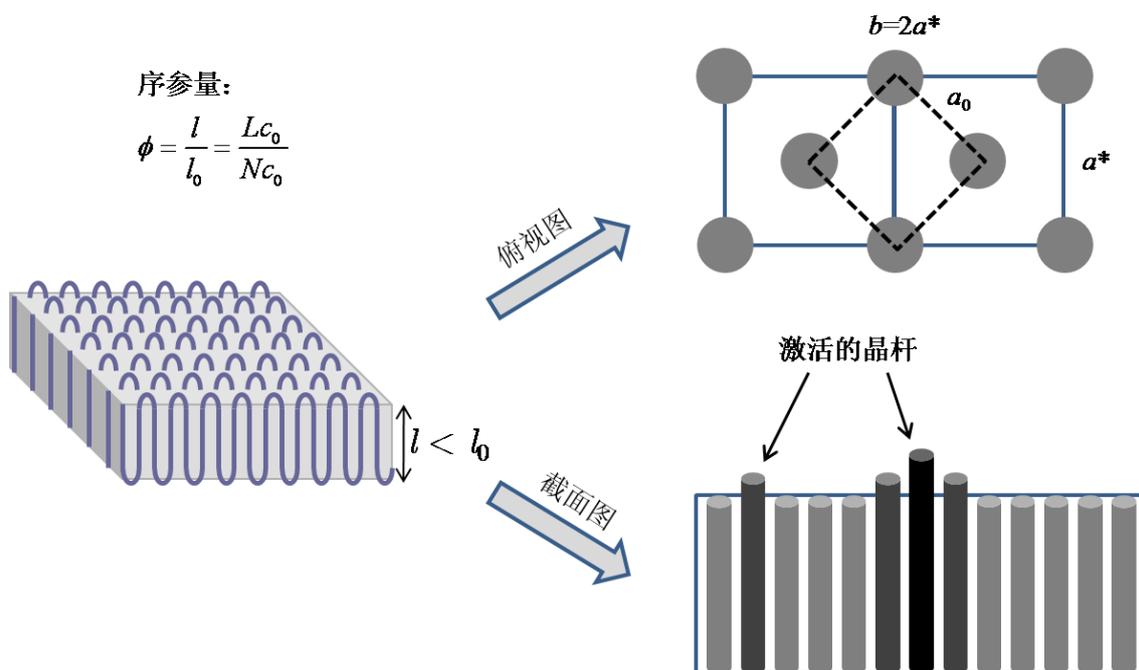


图 6.2 PEO 片晶的粗粒化模型。右上角为 PEO 晶体单斜晶胞结构示意图，晶胞参数

经过这种粗粒化处理，单层折叠链片晶被映射到一个二维平面上，二维平面上的每个格点对应片晶中的一根晶杆。又因为晶杆方向与 PEO 晶体的 c 轴方向是一致的，二维平面上的格点按照图 6.2 右上角所示的晶胞结构进行排列。对照 PEO 晶体的晶胞参数可知， $a^* = a \sin \beta = 0.656 \text{ nm}$ ， $b = 1.304 \text{ nm} \approx 2a^*$ ， $a_0 = a^* / \sqrt{2} = 0.464 \text{ nm}$ 。注意高分子链在 PEO 片晶中是沿着(120)面折叠的，即链折叠处在图 6.2 标注 a_0 的虚线所连接的两个晶杆之间^[35]。如果某个格点的 ϕ 值改变，则表明当前晶杆通过链滑移运动从周围晶杆获得（增厚过程）或失去（减薄过程）结晶链段。

6.2.2 构造自由能泛函

朗道自由能泛函由局部自由能密度函数和梯度自由能函数构成。基于上一小节建立的二维片晶模型，局部自由能密度即指单位晶杆所具有的本体自由能，梯度自由能则是单位晶杆表面上的表面自由能。平均来看，单位晶杆的本体自由能主要包括四部分：结晶自由能，处于无定形态的链折叠所引起的自由能升高，由端基在片晶内部产生晶格缺陷引起的自由能升高和晶杆在片晶中沿链轴方向的链滑移运动压缩或拉伸链折叠部分所引起的自由能升高。而梯度自由能函数可直接通过片晶表面积与表面自由能相乘获得。以下分别介绍这些自由能函数的具体表达式。

6.2.2.1 局部自由能泛函

首先考察局部自由能密度函数的结晶自由能部分。在片晶中，单位单体单元所含的结晶自由能记为 $-\Delta g < 0$ ，那么序参量为 ϕ 的晶杆所含的结晶自由能为 $L(-\Delta g) = -N\phi\Delta g$ 。为了计算方便，我们将 IF(0) 片晶中晶杆的能量选为零点。那么以此为基准的 ϕ 晶杆的能量为 $-N\phi\Delta g - (-N\Delta g) = (1-\phi)N\Delta g$ 。如果退火温度离平衡熔点 T_m^0 较远，可使用 Hoffman 等人^[36] 推导的近似式将 Δg 表为熔融焓与温度的函数如下

$$\Delta g = \frac{\Delta h_f}{(T_m^0)^2} (T_m^0 - T)T \quad (6.5)$$

于是单位晶杆的结晶自由能函数的最终形式为

$$f_c(\phi) = (1-\phi) \frac{N\Delta h_f}{(T_m^0)^2} (T_m^0 - T)T \quad (6.6)$$

接下来让我们来求局部自由能密度函数的链折叠自由能和缺陷自由能。由于我们选取了 IF(0) 片晶的晶杆为能量零点，那么链折叠自由能和缺陷自由能就是链折叠和缺陷的引入导致体系能量升高的值。链折叠处于无定形态，它使体系损失了结晶自由能，假设一个链折叠包含 N_f 个单体单元，那么它使体系能量升高了

$$\eta = N_f(-\Delta g) \quad (6.7)$$

同样地，由于链端基处于片晶内部破坏了晶格结构，引起的晶格缺陷导致体系能量升高为

$$\zeta = 2(-\Delta g) \quad (6.8)$$

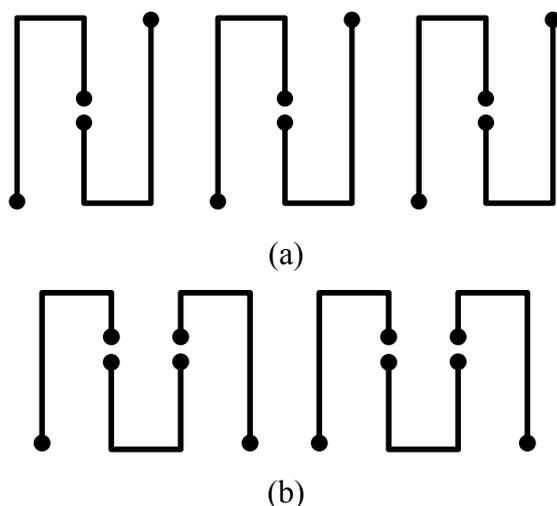


图 6.3 不同厚度的片晶中高分子链可能采取的排列构型。(a) $\phi=2/3$, (b) $\phi=3/4$ 。

对于 ϕ 值不同的片晶，其内部的高分子链发生折叠的方式是不同的。图 6.3 为 ϕ 值为 $2/3$ 和 $3/4$ 时所对应的高分子链在片晶中的构型示意图。 $\phi=2/3$ 时，高分子链在片晶中进行一次折叠，其中一段构成完整的一根厚度为 $N\phi$ 的晶杆，而剩下那一段的长度不足以形成一根完整的晶杆，只能与另外一根高分子链的同样一段共同组成一根晶杆。此时两根高分子链正好形成三根完整的晶杆，如图 6.3a 所示。我们可以认为 $\phi=2/3$ 的片晶是由这样排列的两根高分子链为基本单元进行周期性重复排列而成的。那么单位晶杆所含的折叠链数或缺陷数可直接从基本单元中求得，对于 $\phi=2/3$ 的片晶，单位晶杆的链折叠数 $2/3$ ，单位晶杆的缺陷数为 $1/3$ 。图 6.3b 给出了 $\phi=3/4$ 的例子，此时也容易求出单位晶杆的链折叠数为 $3/4$ ，单位晶杆的缺陷数为 $2/4=1/2$ 。一般地，对于 ϕ 为有理数的情形，一个基本单元由 n 根高分子链构成，其中共有 m 根晶杆，如果忽略链折叠所含的单体单元数，我们有如下关系式

$$nN = mL \quad (6.9)$$

n , N , m 和 L 均为整数。结合 ϕ 的定义式(6.3)可知

$$\phi = \frac{L}{N} = \frac{ng}{mg} \quad (6.10)$$

其中 g 为 L 和 N 的最大公约数。已知 ϕ 值，即可通过上式求出 n 和 m 的值，表明 n 和 m 均为 ϕ 的函数： $n=n(\phi)$, $m=m(\phi)$ 。这样的基本单元分别含有 $m-1$ 个链折叠，那么单位晶杆的链折叠数为

$$P_\eta = \frac{m-1}{m} \quad (6.11)$$

一个基本单元含有 n 根高分子链，共有 $2n$ 个链端基，除 2 个被排除到片晶上下表面外，共有 $2n-2$ 个端基在片晶内部形成 $n-1$ 个缺陷，因此单位晶杆的缺陷数为

$$P_\zeta = \frac{n-1}{m} \quad (6.12)$$

若 ϕ 为无理数，需要无穷多根高分子链才能排列成一个基本单元，即 $n \rightarrow \infty$, $m \rightarrow \infty$ ，所以可简化为

$$P_\eta = 1 \quad (6.13)$$

$$P_\zeta = \phi \quad (6.14)$$

综合以上结果，单位晶杆的链折叠自由能最终可写为

$$f_\eta = \eta P_\eta(\phi) \quad (6.15)$$

而单位晶杆的缺陷自由能最终可写为

$$f_\zeta = \zeta P_\zeta(\phi) \quad (6.16)$$

若晶杆在片晶中固定不动，则由上述三项即可构成局部自由能密度函数。但是我们已经知道晶杆在片晶中可以沿链轴方向运动，同时压缩或拉伸晶杆所连接的链折叠，这就引起了产生额外的能量升高。我们引入 Zachmann 等人^[37] 的链折叠模型计算了这部分能量值。他们的链折叠模型可用图 6.4a 的示意图来表示。折叠部分含有 N_f 个单体单元，均处于无定形态，并假设可用自由连接链模型来描述。根据 Zachmann 等人的推导，写出末端距为 h 的链折叠的熵为

$$S_l(N_f) = S_m(N_f) + k_B \ln \left[\frac{f_p^*(N_f, h) f_v^*(N_f, h) P(N_f, h)}{f_p(N_f) f_v(N_f)} \right] - k_B \ln 6 \quad (6.17)$$

按 Zachmann 的结论可知，式(6.17)中除了 $P(N_f, h)$ 与 h 有关外，其余均与 h 无关。

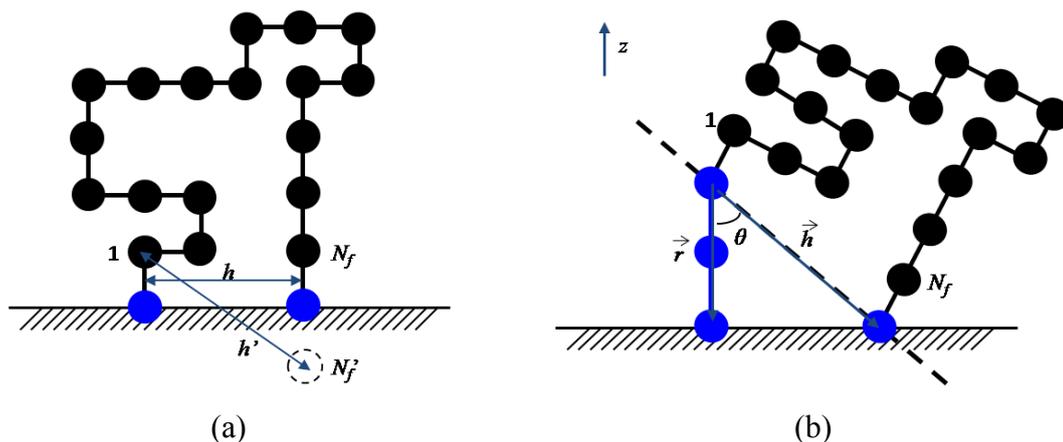


图 6.4 Zachmann 链折叠模型示意图^[37]。(a)链折叠处于平衡状态，(b)链折叠被上升的晶格压缩。浅色圆表示处于结晶态的链段，黑色圆表示链折叠中的无定形链段。

我们将与 h 无关的项合并得

$$S_l(N_f, h) = S_m(N_f) + S_0(N_f) - \frac{3k_B}{2(N_f - 1)} h^2 \quad (6.18)$$

另一方面，含 N_f 个单体单元的链折叠的熵可以写作

$$H_l(N_f) = \sigma_g(N_f) + H_m(N_f) \quad (6.19)$$

其中 $H_m(N_f)$ 表示 N_f 个单体单元处于熔体状态下的焓值，而 $\sigma_g(N_f)$ 则是 N_f 较小时，链折叠中含有 *gauche* 等高能构象时的额外焓值。于是链折叠的自由能为

$$\begin{aligned} F(N_f, h) &= H_l(N_f) - TS_l(N_f, h) \\ &= \frac{3k_B T}{2(N_f - 1)} h^2 + F_0(N_f) \end{aligned} \quad (6.20)$$

其中已经将与 h 无关部分并入 $F_0(N_f)$ 。根据(6.20)式，改变链折叠末端距所产生的沿末端距矢量的力为

$$f(\bar{h}) = \frac{\partial F(N_f, h)}{\partial h} = \frac{3k_B T}{N_f - 1} \bar{h} \quad (6.21)$$

上式表明这种作用力满足胡克弹簧定律，即它是一种弹性力。若片晶中某根晶杆突然发生增厚，长度从 z_0 变为 z ，如图 6.4b 所示，此时末端距变大，链折叠所能达到的构象数减少，在末端距矢量方向产生一个力的作用，大小由(6.21)式给出。

然而我们只关心竖直方向的力，于是取该力的数值分量得到

$$f(\bar{r}) = f_z(\bar{h}) = \frac{3k_B T}{N_f - 1} \bar{r} \quad (6.22)$$

它的大小可以对上式取模得到，即

$$f(z) = |f(\bar{r})| = \frac{3k_B T}{N_f - 1} \left(\frac{z - z_0}{c_0} \right) \quad (6.23)$$

那么晶杆从 z_0 位置增厚到 z 位置时，链折叠对晶杆做功，能量储存到链折叠的弹性势能中去，其大小可由(6.23)式给出的力对路径积分获得，

$$V(z) = \int_{z_0}^z f(z') dz' = \frac{3k_B T}{2(N_f - 1)c_0^2} (z - z_0)^2 \quad (6.24)$$

利用 $z = c_0 N \phi$ 可将 V 表达为 ϕ 的函数，其最终形式为

$$V(\phi, \phi_0) = \frac{3N^2 k_B T}{2(N_f - 1)} (\phi - \phi_0)^2 \quad (6.25)$$

这是一个二次函数形式的势阱。函数在 ϕ_0 时到达势阱的底部。

局部自由能密度函数由以上所讨论的四项能量组成，即

$$f(\phi) = \min_{\phi_0} [f_c(\phi_0) + f_\eta(\phi_0) + f_\zeta(\phi_0) + V(\phi, \phi_0)] \quad (6.26)$$

注意到我们并没有直接将四项能量相加，而是将函数对 ϕ_0 取极小值后的值作为函数值。其物理意义是，对于每个厚度为 ϕ 的晶杆，它总是采取能量上最有利的构型存在于片晶中。如果链折叠和缺陷的密度太高，则使 $V=0$ ，此时 $\phi_0=\phi$ 。如果 ϕ 值离某些有利的折叠形式（比如整数次，分数次折叠）很近，晶杆可以通过链滑移运动改变当前的厚度到 V 的势阱内从而降低体系的自由能。由(6.26)式定义的自由能函数没有解析表达式，只能通过数值计算的方法进行求解。在实际使用中，可将该函数做成一张表备用， ϕ 的精度可取 5×10^{-4} 。具体数值计算方法由于篇幅限制不作介绍，在此我们仅给出一个求解后的结果示于图 6.5 中，所涉及的参数将在 6.4 节介绍。可以看到， $f(\phi)$ 主要由一系列开口向上的抛物线以及连接它们的直线（近似）所构成。抛物线和直线分别代表了 $\phi_0 \neq 0$ 和 $\phi_0 = 0$ 两种情形。 $f(\phi)$ 近似具有双势阱的结构，两个最明显的极小值分别对应于 IF(1) 片晶和 IF(0) 片晶，并且 IF(0) 片晶的能量与之前选作能量参考点一致，其自由能为 0。因此我们已经成功构造出适用

于相场方程的局部自由能密度函数，并且体系在二维格子上的局部自由能泛函可写为

$$F_{local}(\phi) = \int_S f(\phi) du dv \quad (6.27)$$

其中 u 和 v 为约化的坐标，与物理尺寸的对应关系为 $u=x/a_0$, $v=y/a_0$ 。

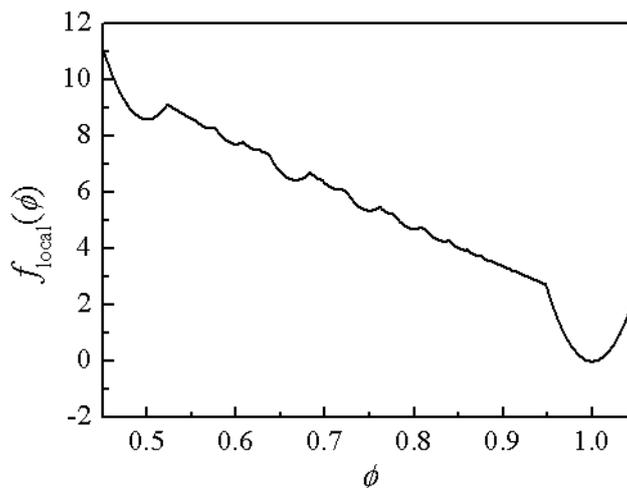


图 6.5 局部自由能密度函数图。

6.2.2.2 梯度自由能泛函

梯度自由能主要来源于体系中的界面自由能。朗道自由能泛函中这一项与序参量的梯度平方成正比，比例系数可由实验测量序参量在界面的分布函数（interface profile）确定。在我们的体系中，根据片晶粗粒化模型即可直接推得该项。

首先考虑具有平整上下表面的单层片晶，如图 6.6 左所示，它的界面自由能可写为

$$\int_S (\sigma_e + \sigma_m) dx dy = (\sigma_e + \sigma_m) S \quad (6.28)$$

其中 σ_e 是片晶与空气之间的表面自由能， σ_m 为片晶与云母之间的界面自由能， S 为片晶上下表面的面积。注意上式忽略了片晶的侧表面自由能，这是因为片晶的厚度只有几纳米到几十纳米，而片晶的横向尺寸一般为微米级别，片晶的上表面面积要远远大于侧表面面积，再加上侧表面自由能总是小于上下表面自由能^[1]，所以侧表面自由能相对于上下表面的自由能为一小量。

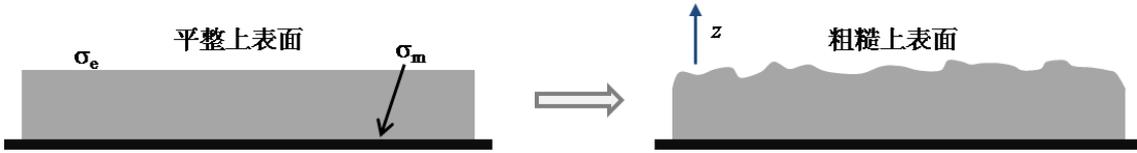


图 6.6 PEO 片晶上表面形貌示意图。

然而上一章实验告诉我们片晶上表面总是具有一定粗糙度的,如图 6.6 右所示,此时片晶上表面的面积增大,如果认为片晶与云母接触的表面仍然是平整的,并且表面自由能与表面曲率无关,那么界面自由能仍可用上下表面面积乘以各自的表面自由能求得,即

$$F_{grad} = \int_S [\sigma_e \sqrt{1 + (\bar{\nabla}z)^2} + \sigma_m] dx dy \quad (6.29)$$

其中 $\bar{\nabla} = \frac{\partial}{\partial x} \bar{i} + \frac{\partial}{\partial y} \bar{j}$ 是梯度算符, 第一项的积分相当于计算不平整的片晶上表面的

面积。继续假设片晶上表面的涨落具有很好的连续性, 且其涨落幅度非常小(在增厚粒子成核初期确实如此), 那么 $|\bar{\nabla}z| \ll 1$, 于是对(6.29)式进行一级近似后得

$$F_{grad}(z) = (\sigma_e + \sigma_m)S + \int_S \frac{\sigma_e}{2} (\bar{\nabla}z)^2 dx dy \quad (6.30)$$

利用 $x=ua_0$, $y=va_0$ 和 $z=Nc_0\phi$ 变换即可将上式映射到无量纲的二维平面格子上, 最后得到的梯度自由能函数项如下:

$$F_{grad}(\phi) = (\sigma_e + \sigma_m)S + \int_S \frac{b_\sigma}{2} (\bar{\nabla}\phi)^2 dudv \quad (6.31)$$

其中

$$b_\sigma = (Nc_0)^2 \sigma_e \quad (6.32)$$

对照(6.1)式第二项可知,我们推导的梯度自由能函数与朗道自由能泛函所假设的梯度自由能函数具有相同的形式, 两者仅相差一个常数(与 ϕ 无关) $(\sigma_e + \sigma_m)S$ 。

6.3 相场理论在片晶增厚中的应用

6.3.1 相场方程

对于序参量不守恒的体系，可用如下的相场方程描述体系中序参量的演化，

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -D \frac{\delta F(\phi)}{\delta \phi} \quad (6.33)$$

其中 D 为扩散系数。上述方程又被称为 TDGL 方程^[29] 或 Allen-Cahn 方程^[38]。该方程表明序参量的变化率正比于自由能泛函在泛函空间中的变化率。具有(6.1)式形式自由能泛函的 TDGL 方程是一个确定性微分方程，若要描述体系的成核过程，需要引入 Cook 噪音项^[18, 39]，

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -D \frac{\delta F(\phi)}{\delta \phi} + \xi(t) \quad (6.34)$$

其中 $\xi(t)$ 是引入的噪音项，通常采用高斯白噪音(white noise)的形式，满足涨落耗散定理 (fluctuation-dissipation theorem)，

$$\begin{aligned} \langle \xi(\bar{r}, t) \rangle &= 0 \\ \langle \xi(\bar{r}, t) \xi(\bar{r}', t') \rangle &= 2Dk_B T \delta(\bar{r} - \bar{r}') \delta(t - t') \end{aligned} \quad (6.35)$$

其中 k_B 为玻兹曼常数。此方程即是 TDGL model A 方程^[40]。

6.3.2 描述片晶增厚过程的相场方程

我们所研究的片晶一般为树枝状晶体，没有规则的形状，不适于直接用其进行计算机模拟，我们可选取片晶内部的一个正方形区域为研究对象。如图 6.7a 所示，片晶的总面积设为 S_0 ，而选中的区域面积为 S 。 S 中的能量可写为局部自由能泛函与梯度自由能泛函的和，即

$$F_s(\phi) = F_{local}(\phi) + F_{grad}(\phi) \quad (6.36)$$

其中 $F_{local}(\phi)$ 和 $F_{grad}(\phi)$ 分别由(6.27)式和(6.31)式给出。

在区域 S 中如果发生增厚，周围高分子链的迁入使序参量的总和增加，表明计算机模拟研究的体系内序参量是不守恒的，原则上可直接用上一小节介绍的 TDGL

model A 方程来描述。但是处理我们体系必须考虑一个特殊的限制。上一章的增厚实验发现片晶面积在增厚点大量出现后发生明显的缩小，对于相同数量的高分子链，IF(0)片晶所占的面积只有 IF(1)片晶的一半，这表明整个片晶的质量是守恒的。考虑到这一点，我们必须引入一个拉格朗日校正因子

$$\lambda(\phi) = \frac{S_0'}{S_0} \quad (6.37)$$

其中 S_0' 为 t 时刻片晶的表面积。引入能量相似假定，即假设片晶的能量密度与位置无关，那么片晶的总能量是区域 S 能量的 λ 倍，即

$$F(\phi) = \lambda(\phi)F_s(\phi) \quad (6.38)$$

如果进一步假设片晶中单体单元数的面密度与位置无关，那么 S_0' 可以通过单体单元数（质量）守恒求得。具体地， $t=0$ 时刻区域 S 中的单体单元数面密度为

$$\rho_0 = \frac{\int_S \phi_0(u, v) du dv}{S} \quad (6.39)$$

其中 ϕ_0 为区域 S 中序参量的初始分布。在 t 时刻单体单元数面密度变为

$$\rho = \frac{\int_S \phi(u, v) du dv}{S} \quad (6.40)$$

由于初始时刻与 t 时刻片晶中总的单体单元数守恒，即下式成立，

$$\rho_0 S_0 = \rho S_0' \quad (6.41)$$

联立以上三式及(6.37)式，可得

$$\lambda(\phi) = \frac{S_0 \int_S \phi_0(x, y) dx dy}{S \int_S \phi(x, y) dx dy} \quad (6.42)$$

上式给出了实际使用的拉格朗日校正因子表达式，因为 S_0 和 S 在计算机模拟前选定，则两个积分值可在计算机模拟过程中求出。



图 6.7 片晶整体 S_0 和计算机模拟时在其中所选取的区域 S 的示意图。(a) $t=0$, (b) $t=t$ 。

现在可以应用 TDGL model A 来描述我们的体系，结合(6.34)式和(6.38)式可得经过质量守恒校正的相场方程如下，

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -D \frac{\delta[\lambda(\phi)F_s(\phi)]}{\delta \phi} + \xi(t) \quad (6.43)$$

其中 $\xi(t)$ 仍满足(6.35)式。

下一步我们将上式中的变分简化为微分方程。首先使用变分的链式法则得

$$\frac{\delta(\lambda F_s)}{\delta \phi} = \lambda \frac{\delta F_s}{\delta \phi} + F_s \frac{\delta \lambda}{\delta \phi} \quad (6.44)$$

对于上式中的第一项，它是标准的自由能泛函变分，结合(6.27)式，(6.31)式和(6.36)式，容易求出其表达式为

$$\frac{\delta F_s}{\delta \phi} = \frac{\partial f(\phi)}{\partial \phi} - b_\sigma \nabla^2 \phi \quad (6.45)$$

其中第一项为局部自由能泛函的变分，第二项为梯度自由能泛函的变分。对于(6.44)式的第二项，只要注意到以下变分成立，

$$\frac{\delta[\int_S \phi(u,v)dudv]}{\delta \phi} = 1 \quad (6.46)$$

那么容易验证如下变分结果也同样成立，

$$\frac{\delta \lambda}{\delta \phi} = -\frac{\lambda}{\int_S \phi(u,v)dudv} \quad (6.47)$$

将(6.44)式，(6.45)式和(6.47)式代入(6.43)式，我们最终得到不含变分的相场方程

$$\frac{\delta\phi}{\delta t} = \lambda \left[\frac{\partial f(\phi)}{\partial \phi} - b_\sigma \nabla^2 \phi - \frac{F}{\int_S \phi(u, v) du dv} \right] + \xi(t) \quad (6.48)$$

6.4 计算机模拟片晶增厚过程

上节中最后得到的相场方程式难以求得解析解, 本节我们尝试用计算机模拟的方法求解。通过选择合适的模拟参数, 我们能够成功得到方程的稳定解。之后对增厚过程进行了模拟研究, 并得到了一些可以与上一章实验结果进行对照的结果。

6.4.1 相场方程的离散化

需要求解的方程为(6.48)式, 它是一个随机微分方程, 文献中已经发展了多种计算机模拟求解方法, 比如有限差分方法, 快速傅里叶变换方法, 半隐式傅里叶谱算法(semi-implicit Fourier-spectral algorithm), 正空间自适应格点算法(real-space adaptive grid algorithm)和扩散蒙特卡罗算法(diffusion Monte Carlo algorithm)等^[20], 其中最常用的是二阶有限差分方法。有限差分方法因使用均一的格子以及显式的计算表达式, 具有算法简单, 编写代码简易等优点, 但同时受到必须选取很小时间步长的制约。本章的计算机模拟采用有限差分方法中的标准欧拉算法, 格子形状为正方形。以下简要介绍对相场方程(6.48)式各部分的离散化过程。

等式左边序参量对时间的导数可离散为

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{\phi(t + \Delta t) - \phi(t)}{\Delta t} \quad (6.49)$$

其中 Δt 为时间步长。等式右边第一项局部自由能密度函数对序参量的导数可利用6.2节得到的 $f(\phi)$ 表通过数值方法求得。拉普拉斯算符那一项可离散为

$$\nabla^2 \phi = \frac{\phi(u + \Delta u, v) + \phi(u - \Delta u, v) + \phi(u, v + \Delta v) + \phi(u, v - \Delta v) - 4\phi(u, v)}{\Delta u^2} \quad (6.50)$$

其中我们使用了正方格子的边长相等, 即 $\Delta u = \Delta v$ 。

噪音项的处理比较复杂, 为简便起见以下推导我们仅使用(6.43)式, 并且只考虑某一个格点上的噪音。根据随机微分方程理论, 在离散条件下, (6.43)式可表示为

$$\begin{aligned}
\phi(t + \Delta t) &= \phi(t) + \int_t^{t+\Delta t} \frac{\partial \phi}{\partial s} ds \\
&= \phi(t) + \int_t^{t+\Delta t} -D \frac{\delta[\lambda(\phi)F_s(\phi)]}{\delta \phi} ds + \int_t^{t+\Delta t} \xi(s) ds \\
&= \phi(t) + f_{\Delta t}(t) + \omega_{\Delta t}(t)
\end{aligned} \tag{6.51}$$

如果时间步长足够短，第二项积分内在 Δt 时间内变化可忽略，因此

$$f_{\Delta t}(t) = -D \frac{\delta[\lambda(\phi)F_s(\phi)]}{\delta \phi} \Delta t \tag{6.52}$$

上式与(6.49)式是等价的。(6.51)式第三项是噪音项，应用(6.35)式，它具有如下两个性质，

$$\langle \omega_{\Delta t}(t) \rangle = 0 \tag{6.53}$$

$$\langle \omega_{\Delta t}(t) \omega_{\Delta t}(t') \rangle = 2Dk_B T \int_t^{t+\Delta t} ds \int_{t'}^{t'+\Delta t} \xi(s-s') ds' \tag{6.54}$$

将 t 和 t' 离散为 Δt 的时间步长上，设 $t=i\Delta t$ ， $t'=j\Delta t$ ， i, j 为整数。那么(6.54)式可积分为

$$\langle \omega_{\Delta t}(t) \omega_{\Delta t}(t') \rangle = 2Dk_B T \Delta t \delta_{ij} \tag{6.55}$$

其中 δ_{ij} 为 Kronecker 记号。结合以上两个性质可判定 $\omega_{\Delta t}(t)$ 为维纳过程 (Wiener process) 的差^[41, 42]，它可按式由计算机求解

$$\omega_{\Delta t}(t) = g(t) \sqrt{2Dk_B T \Delta t} \tag{6.56}$$

其中 $g(t)$ 为可用计算机获得的具有高斯分布的随机数。

可以选用中心极限定理法，累积函数逆变换法 (inverse cumulative distribution function method)、Box-Müller 法和 Polar Box-Müller 法等多种算法从均匀分布的随机数 (uniform random number) 获得具有高斯分布的随机数^[43]。通常 Polar Box-Müller 方法是最佳选择，我们也用此方法。其基本步骤是：(1) 用随机数发生器生成两个不相关的在 0 和 1 之间的均匀分布的随机数 u_1 和 u_2 ，(2) 令 $v_1=2u_1-1$ ， $v_2=2u_2-1$ ， $r^2=v_1^2+v_2^2$ ，(3) 如果 $r^2 \geq 1$ 则重复第 1, 2 步，否则就给出两个具有高斯分布的随机数

$$\begin{aligned}
 g_1 &= v_1 \sqrt{\frac{-2 \ln r^2}{r^2}} \\
 g_2 &= v_2 \sqrt{\frac{-2 \ln r^2}{r^2}}
 \end{aligned}
 \tag{6.57}$$

我们所采用的均匀分布的随机数发生器为同余随机数发生器。

最后，将(6.49)式，(6.50)式和(6.56)式代入(6.48)式可得到用于实际计算机模拟的离散方程。

6.4.2 参数选择

模拟所涉及的主要物理参数列于表 6.1，所列数据均为最终值，在整个模拟过程中不再改变。其中 D 和 S_0/S 的值均是通过多次尝试确定的。选择 D 和 S_0/S 的值有两个标准：（1）能够给出稳定的解，（2）能够在合理的时间内观察到增厚点的出现（几分钟到几天）。退火温度 T 和表面自由能 σ_c 均为所要研究的变量。

表 6.1 在模拟中用到的物理参数

l_0	Δh_f^a	T_m^{0a}	N_f	D	S_0/S
45	8652.6 J mol ⁻¹	342 K	4	0.008/301	10.0

^a Δh_f 和 T_m^0 的值来自文献^[44]。

和计算机模拟算法相关的其它参数主要有：格子尺寸取 256×256，空间步长 $\Delta u = \Delta v = 1$ ，时间步长 $\Delta t = 0.001$ 。计算机模拟程序以及相关的数据分析程序均用 Fortran90 自行编写。

6.4.3 成核速率

在这一节我们将通过计算机模拟得到体现增厚过程的成核速率，希望能重现上一章的实验结果。计算机模拟过程得到的结果用 256 级灰度图表示，每个像素点表示一个格点，像素值则表示序参量，因此可以将灰度图与 AFM 图片直接对比。

通过模拟我们发现如果固定 σ_e 的值，体系的成核速率将随着温度升高而减小，这是经典成核过程的温度依赖关系，与实验观察不符。然而这个结果并不难理解，因为计算机模拟所用的局部自由能密度泛函和梯度自由能泛函虽然在形式上与朗道自由能泛函有所区别，但是它们的特性是一致的：局部自由能泛函都具有双势阱结构，梯度自由能泛函也只是在系数的定义上存在差别。考虑到成核位垒是由两相的本体自由能差和表面自由能共同决定的，如果假定表面自由能与温度无关，那么经典成核过程中成核速率对过冷度的依赖关系完全来自于两相的本体自由能差。当模拟所得的一个成核过程的成核速率不符合实验观察到的过冷度依赖关系，我们很自然联想到表面自由能与温度无关这个假设是否正确。

事实上，在聚合物片晶体系中，人们早就发现由于片晶上下表面的特殊性，其自由能是温度的函数。Flory 和 Vrij^[45] 在研究长链烷烃熔点时，将片晶自由能分为本体和端基（表面）两部分，其中端基贡献的自由能又可展开为焓和熵两项（ $\Delta G_e = \Delta H_e - T\Delta S_e$ ），也就是说表面自由能与温度为负线性相关。Kovacs 和 Buckley^[44] 采用 Flory 和 Vrij 对表面自由能的处理方法很好解释了低分子量 PEO 片晶熔点与厚度的关系。Hoffman 等人^[36] 指出，片晶上下表面自由能 σ_e 与温度的负线性相关对于解释 PE 在结晶时片晶初始厚度和均相成核的成核速率都极为重要，他们认为 σ_e 随温度升高而降低是由片晶表面存在一定的粗糙度引起的。因此我们也可假设 σ_e 具有如下温度依赖关系

$$\sigma_e = C - BT \quad (6.58)$$

其中 C 和 B 为可调参数， B 主要与片晶上表面的熵有关。将上式代入(6.32)式可得

$$b_\sigma = (Nc_0)^2 C - (Nc_0)^2 BT \quad (6.59)$$

在计算机模拟中， D ， S_0/S 和 b_σ 共同决定了增厚的成核过程，为了与上节选定的 D 和 S_0/S 值相匹配，我们选定的 C ， B 的值分别为 1.505 和 4.866×10^{-3} 。至此，所有计算机模拟所需的参数都已确定。

利用这些参数，我们模拟了体系在退火温度 T 为 301 左右的增厚过程，并计算了体系的成核速率。以 $T=302.5$ 为例，图 6.8 为体系在该温度下退火时序参量的演化图。可以看到体系增厚通过产生增厚粒子的方式进行，并且增厚粒子的数目不

断增多，与上一章实验观察一致。而实验观察不到的是那些没有能成功达到临界核尺寸的增厚粒子，它们会消失而重新回到 IF(1)相，如图 6.8a 中的增厚粒子 1，图 6.8b 中的增厚粒子 13 和 14，它们均未能最后发育为稳定的增厚粒子，在图 6.8c 中这些增厚点消失。体系经过一段时间的尝试后，终于在 $t=300$ 时（图 6.8c）通过涨落形成了增厚粒子 20，该粒子能成功达到临界核尺寸并最终稳定生长，成为这一次模拟运行中第一个能稳定生长的核。之后体系继续生成一些能稳定生长的增厚粒子，如图 6.8e 中的增厚粒子 28，图 6.8f 中的增厚粒子 29，36 和 37。这些能稳定生长的增厚粒子在后期还将相互融合（见图 6.8i）。其它退火温度时体系演化与这个过程类似，只是随着 T 增大体系诱导期缩短，单位时间内产生增厚粒子的数目也会增多。

为了与实验结果进行更为定量的比较，我们必须计算每个退火温度下体系的成核速率。从图 6.8 不难发现在中等退火温度时每张图中的增厚粒子数目少于 10 个，难以用上一章统计增厚粒子数密度随时间演化的方法计算体系的成核速率。为此我们选用 Brendel 等人^[46, 47] 提出的统计初次成核时间的方法来计算成核速率。在相同的参数条件下，重复运行模拟程序 1000 次。在每次运行中，记录第一个能够稳定生长的核刚出现的时间 t_{nuc} ， t_{nuc} 以程序运行的步数表示。对于 6.4.2 节选定的参数组， t_{nuc} 可能从几十到几万不等，比如在 $T=305$ 时体系能马上成核， t_{nuc} 在 10 左右，而当 T 降至 299 时，最大可到十万甚至更高。当 T 超过 305 时，模拟一开始便有大量增厚区域出现并很快弛豫到 IF(0)片晶，表明在 305 以上温度退火体系的相转变不再是成核机理。而当 T 低于 299 时， t_{nuc} 成核可能性变得非常低，在非常长的模拟时间内都难以观察到成核现象。由于实验时间的限制，我们没有在此温度以下统计成核时间。

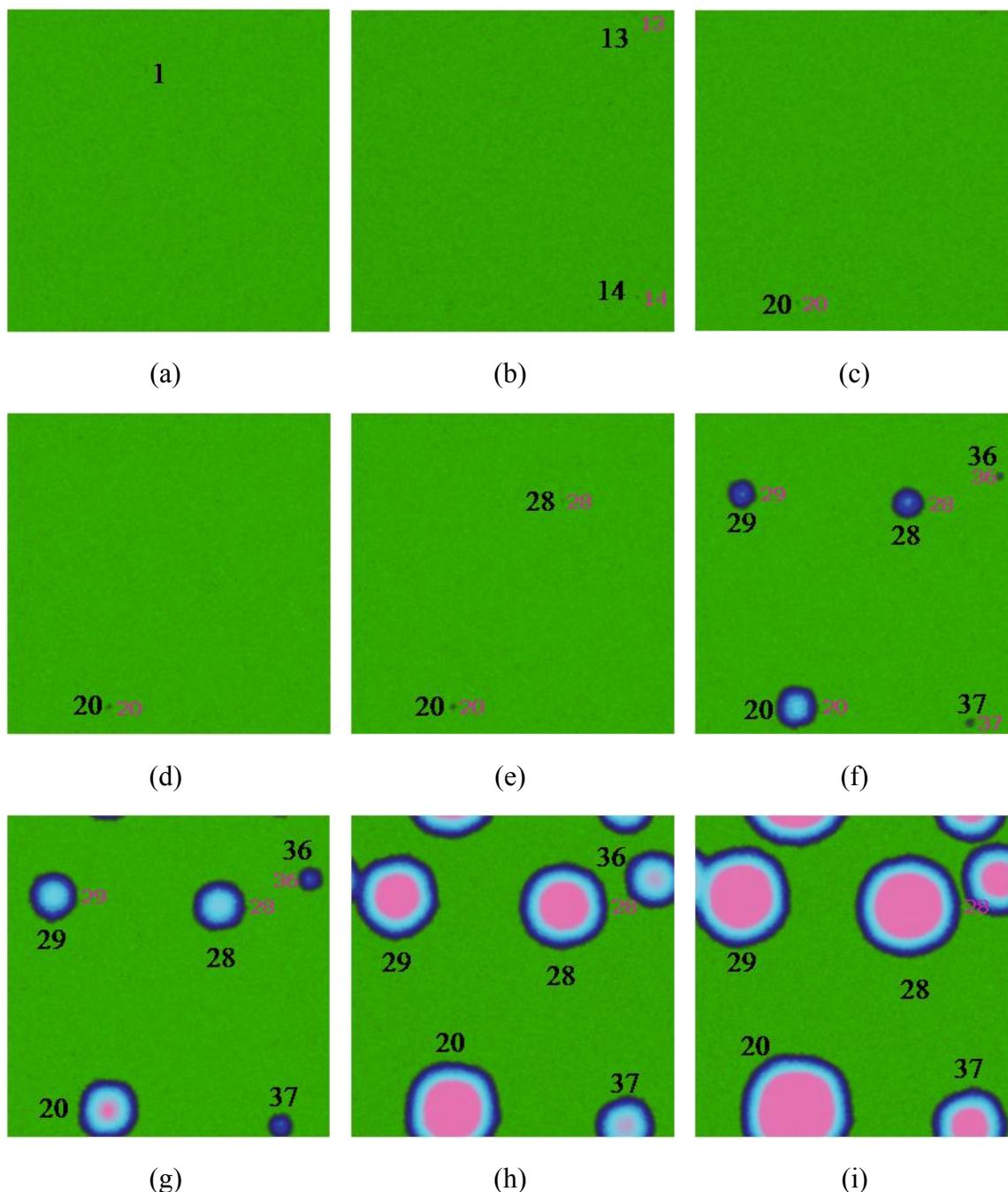
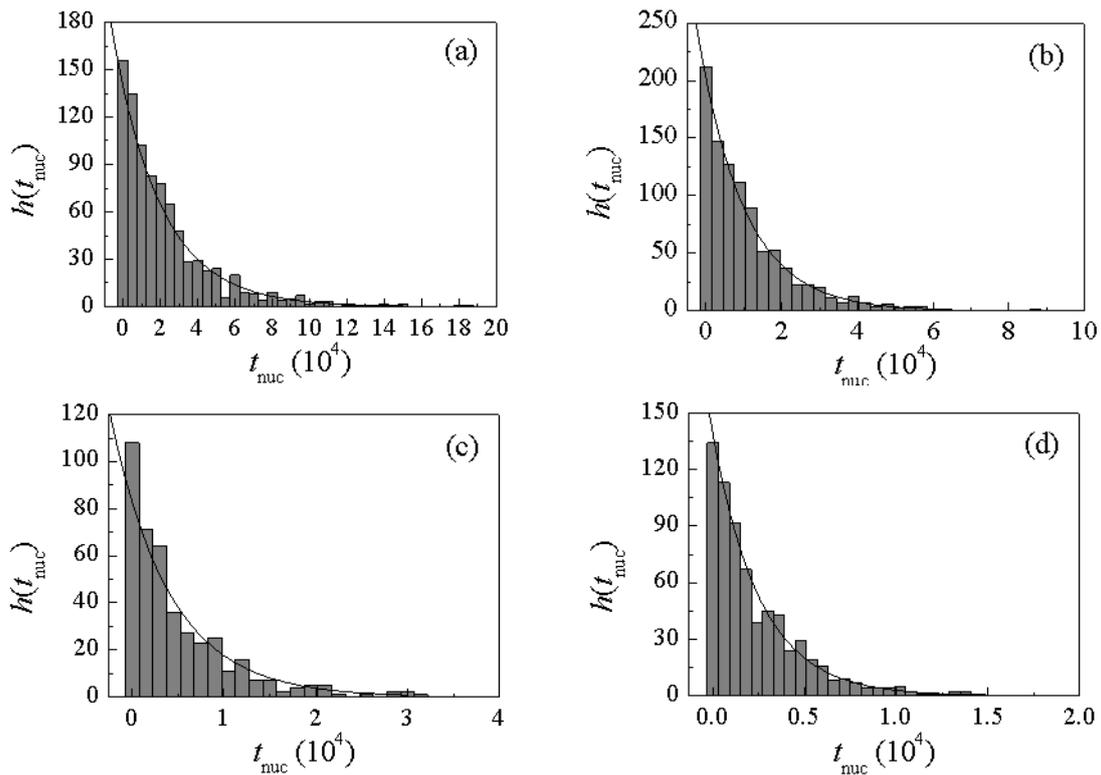


图 6.8 计算机模拟给出的 IF(1)片晶增厚过程。退火温度为 302.5。图中数字为增厚粒子的编号。退火时间分别为(a)30, (b)280, (c)300, (d)340, (e)350, (f)530, (g)620, (h)800, 和(i)900。

如何在模拟过程中认定第一个能够稳定生长的核是整个统计方法的关键。我们采用了如下方法：在模拟程序中我们建立一个监视单元，这个监视单元可以在每一步模拟之后找出当前体系中所有尺寸大于某个下限值 n_{\min} （本章取 $n_{\min}=5$ ）的增厚粒子，并根据其质心位置判断该增厚粒子是否在上一步出现。如果出现，则沿用

上一步中的编号，如果是新增的粒子，则按序将其编号。增厚粒子的尺寸是指彼此相邻并且序参量均超过一个给定下限值 ϕ_{\min} 的格点数。对于不同的退火温度， ϕ_{\min} 的取值略有不同，它的范围是从 $T=299$ 时的 $132/256$ 逐渐增大到 $T=305$ 的 $135/256$ 。在模拟中，监视单元记录的某些核在运行一段时间后会消失（如图 6.8 中编号为 1, 13, 14 的增厚粒子）。而其中某一个或几个核将能超过临界核尺寸从而进行稳定生长，在后期也可能相互融合（如图 6.8 中编号为 20, 28, 36 的增厚粒子）。监视单元跟踪所有增厚粒子，并在每一步模拟之后计算每个增厚粒子的存活时间，一旦某个增厚粒子的存活时间超过一个给定的下限值 t_{\min} ，那么这个增厚粒子即为第一个能够稳定生长的核。发现第一个能够稳定生长的核的时刻为 t ，此时它已经存在了 t_{\min} ，于是它刚出现的时间是 $t_{\text{nuc}}=t-t_{\min}$ 。



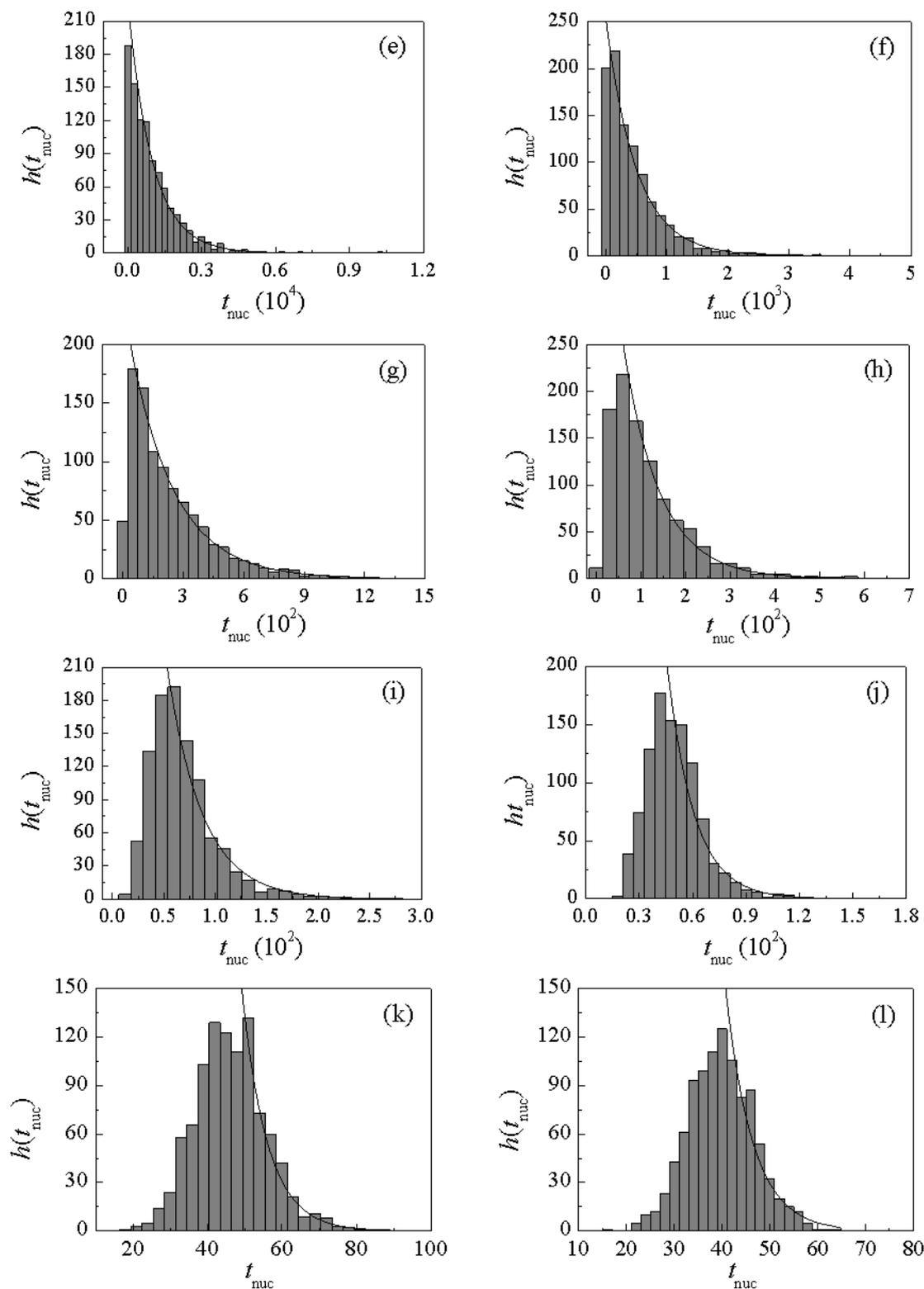


图 6.9 计算机模拟给出的成核时间分布直方图。图中实线为拟合曲线。退火温度分别为 (a)299.0, (b)299.5, (c)300.0, (d)300.5, (e)301.0, (f)301.5, (g)302.0, (h)302.5, (i)303.0, (j)303.5, (k)304.0, 和(l)304.5。

对于某个固定的参数组，在 1000 次独立的模拟运行里， t_{nuc} 存在一个分布。统计这 1000 个 t_{nuc} 值并作出分布直方图 $h(t_{\text{nuc}})$ ，结果示于图 6.9 中。Brendel 等人认为在大的 t_{nuc} 条件下， t_{nuc} 的分布 $h(t_{\text{nuc}})$ 遵循如下指数规律

$$h(t_{\text{nuc}}) = Ae^{-I_s t_{\text{nuc}}} \quad (6.60)$$

其中 I_s 就是我们所要求的成核速率。对上式两边取对数，可以得到

$$\ln h(t_{\text{nuc}}) = -I_s t_{\text{nuc}} + \ln A \quad (6.61)$$

于是 $\ln h(t_{\text{nuc}})$ 与 t_{nuc} 在 t_{nuc} 较大时为一线性关系。为了求出 I_s ，可对模拟得到的 t_{nuc} 分布进行线性拟合，如图 6.10a 所示，直线的斜率的绝对值即为 I_s 。我们也在图 6.9 的每个直方图中同时给出了线性拟合后的 $h(t_{\text{nuc}})$ 曲线，可以看到模拟得到的结果与拟合曲线在 t_{nuc} 较大时均能较好地吻合，表明这种计算方法是有效合理的。

按照如上所述的方法，我们求得了体系在 299 到 304.5 之间退火的成核速率。将成核速率对数对温度的倒数作图，我们得到了与上一章里图 5.10b 极为相似的线性关系， I_s 也满足阿伦尼乌斯定律，

$$I_s = Ae^{-\frac{W^*}{k_B T}} \quad (6.62)$$

其中 W^* 为成核位垒。可见，通过引入表面自由能对温度的负线性相关可使成核速

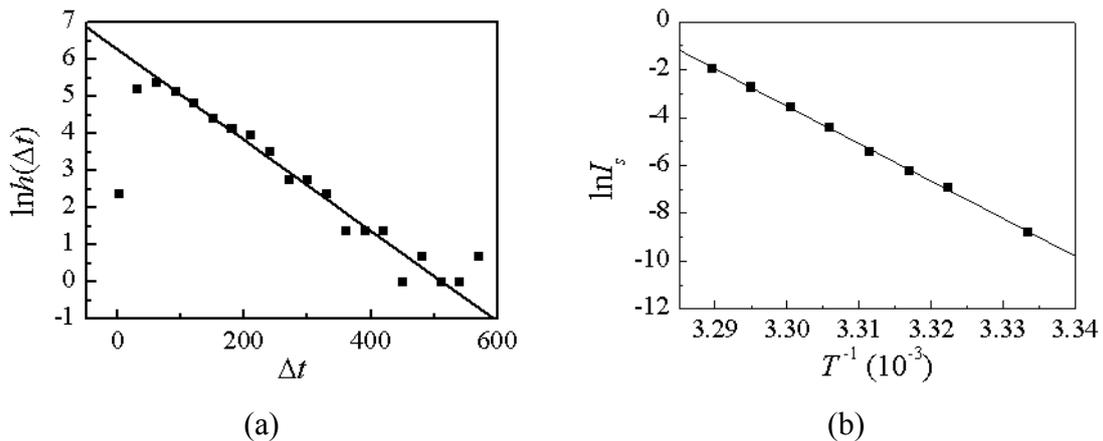


图 6.10 (a)线性拟合求计算机模拟增厚体系的成核速率，退火温度为 302.5。(b)计算机模拟给出的成核速率与退火温度的关系。

率与温度的依赖关系发生反转：从原来的随退火温度上升而下降变为随退火温度上升而上升。据此我们认为表面自由能的温度依赖性是影响增厚行为温度依赖性的关键因素，而这一点在以往的片晶增厚研究中一直被人们所忽略。

二维成核体系的成核位垒 W^* 由线张力 γ (line tension) 和两相本体自由能差 ϵ 共同决定，

$$W^* \propto \frac{\gamma^2}{\epsilon} \quad (6.63)$$

在我们的粗粒化模型中，根据相场理论线张力可粗略按下式计算

$$\gamma = \int_{1/2}^1 \sqrt{2b_\sigma f(\phi)} d\phi \quad (6.64)$$

其中 $f(\phi)$ 对 T 不敏感， γ 主要由 b_σ 决定，而 b_σ 又由 σ_e 决定（见(6.32)式），因此 σ_e 的温度依赖性将表现在对 γ 的影响上。于是减小 σ_e 将使 γ 减小，进而使成核位垒降低，最终导致成核速率增大。直观的说，随着退火温度升高，片晶上表面自由能降低，这时约束序参量变化即晶杆波动的线张力下降，通过热涨落形成增厚粒子变得更加容易，于是体系的成核速率也就增大了。可见晶杆在片晶中的链滑移运动只是为片晶厚度发生变化提供了一个具体途径，而上表面自由能却决定了增厚过程的温度依赖性。这不同于 Peterlin 等人^[2,3] 给出的增厚速率与温度依赖性的解释，他们指出这种温度依赖性来源于发生链滑移运动需克服一定的活化能垒。

6.4.4 增厚粒子生长动力学

为了进一步与上一章结果对比，我们也测量了单个增厚粒子的生长动力学。图 6.11a 给出了图 6.8 中编号为 28 的增厚粒子截面曲线，与上一章结果类似，增厚粒子的生长也可分为三个阶段。第一阶段增厚点的厚度在 IF(1)片晶厚度附近进行波动，这对应于 $t < 350$ 的时间段，图中没有给出。第二阶段是增厚粒子厚度和侧向尺寸同时增大。第三阶段是增厚粒子厚度达到 IF(0)片晶厚度后不再变化形成平台区，而侧向尺寸仍然在增大，直到与其它增厚粒子融合。图 6.11b 是同一增厚粒子厚度与侧向尺寸对时间关系图，其中侧向尺寸的线性变化与实验结果一致，而厚度变化虽没有表现出明显的 S 形，但变化的总体趋势与实验结果也是一致的。

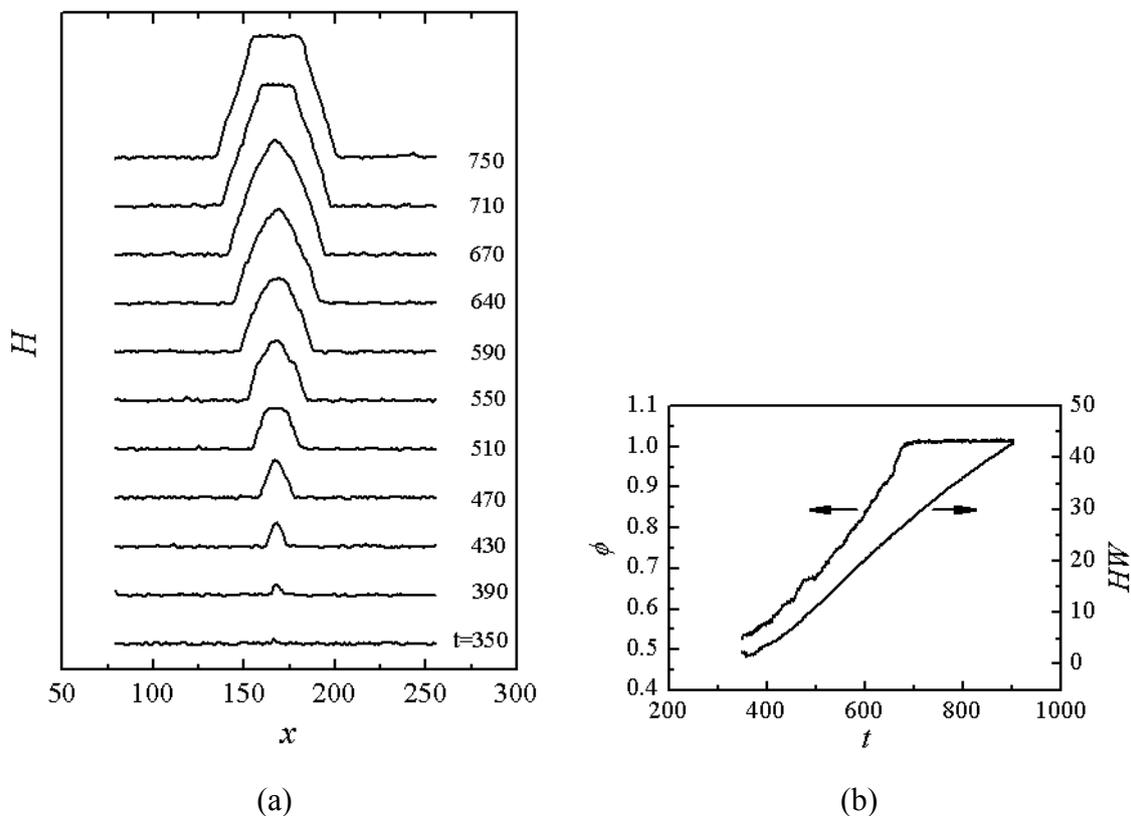


图 6.11 (a)沿增厚粒子中心的界面曲线图, (b)增厚粒子厚度 ϕ 及尺寸 HW 与时间关系图。增厚粒子选用图 6.8 中编号为 28 的增厚粒子。

我们进一步研究了退火温度对单个增厚粒子生长动力学的影响。图 6.12a 为不同退火温度下增厚粒子厚度与时间的关系图, 除了 $T=303$ 和 304 外, 其余退火温度 ϕ 的变化趋势差别并不很明显。随着退火温度的升高, ϕ 的变化趋势略微减缓, 这与实验结果是有区别的。图 6.12b 为增厚粒子侧向生长速率 v 与退火温度关系图, 可以看到 v 随着温度升高而下降, 这与实验结果也是不同的。上述结果表明当前使用的相场模型还难以描述退火温度对增厚粒子厚度和侧向尺寸上生长动力学的影响。我们初步推测这可能是由于忽略了扩散速率 D 对温度的依赖关系引起的。固-固转变过程中 D 对粒子的生长速率非常重要, 如果考虑 D 的温度依赖性, 升高温度可使 D 增大, 从而粒子的生长速率将变大。这些问题还有待于进一步研究。

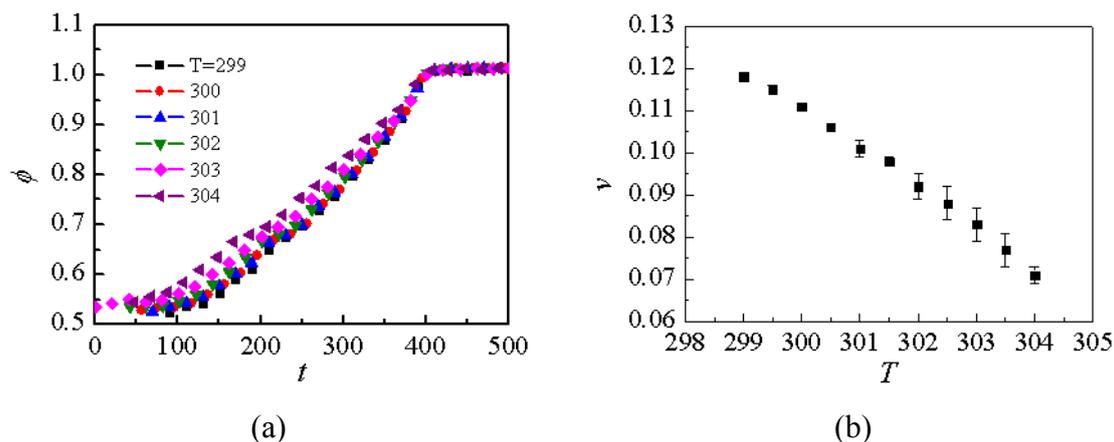


图 6.12 (a)不同退火温度下增厚粒子厚度与时间关系图, (b)增厚粒子侧向生长速率与退火温度关系图。

6.4.5 成核位垒

计算机模拟结果表明增厚过程为一典型的成核过程, 在稳定核出现之前, 一些未达到临界核尺寸的增厚粒子将消失重新回到 IF(1)相。在这一小节我们将通过结合片晶自由能泛函和模拟得到的两相界面曲线计算形成一定尺寸增厚粒子体系所需做的功, 并由此可求得体系的成核位垒。这也充分显示了计算机模拟在处理成核问题上的优势。

6.4.5.1 基于界面曲线的计算方法

计算体系成核位垒的基本思想是先用界面曲线计算出生成不同尺寸增厚粒子所需消耗的功 $W/k_B T$, 再将功对增厚粒子尺寸作图, 图中极大值即为成核位垒 $W^*/k_B T$, 而它所对应的增厚粒子尺寸就是临界核尺寸。这里我们简要介绍如何通过界面曲线和自由能泛函求增厚粒子的生成功。

体系的自由能泛函由(6.36)式给出。 $F_s[\phi(\vec{r}, t)]$ 表示体系在 $\phi(\vec{r}, t)$ 这种序参量分布时的自由能。由于 $\phi(\vec{r}, t)$ 可由计算机模拟确定, 所以可以通过自由能泛函表达式计算出当前体系的自由能。如果 $\phi(\vec{r}, t)$ 为某个增厚粒子与 IF(1)相的界面曲线, 那

么通过同样的方法可求得这个增厚粒子的能量，它的生成功就是它的能量与体系初始状态的能量差，即

$$\frac{W}{k_B T} = F_s[\phi(\bar{r}, t) = \phi_a(\bar{r}, t)] - F_s[\phi(\bar{r}, t) = \frac{1}{2}] \quad (6.65)$$

其中 $\phi_a(\bar{r}, t)$ 是增厚粒子的序参量分布。无论是实验中还是模拟中观察到的增厚粒子形状都是近似圆形的，因此使用极坐标计算上式将更加方便。将(6.27)式和(6.31)式代入(6.36)式并变换到极坐标系下可得

$$F[\phi(\rho, t)] = 2\pi \int_0^{R_0} f(\phi) \rho d\rho + \pi b_\sigma \int_0^{R_0} \left(\frac{\partial \phi}{\partial \rho}\right)^2 \rho d\rho \quad (6.66)$$

其中 R_0 是增厚粒子的半径， ρ 为极坐标径向坐标。

6.4.5.2 基于模拟界面曲线的近似计算方法

对于经典朗道自由能泛函（见(6.1)式），界面曲线 $\phi(\rho)$ 可通过令自由能泛函对序参量的变分为零求得^[48]，它具有如下的解析形式

$$\phi(\rho) = \tanh\left(\frac{\rho - R_0}{\sqrt{2k}}\right) \quad (6.67)$$

然而我们所用的局部自由能密度函数 $f(\phi)$ 比经典形式要复杂许多，并且本身就没有解析表达式，因此在我们体系中得不到 $\phi(\rho)$ 的解析形式。不过通过计算机模拟可以给出 $\phi(\rho)$ 的数值解。图 6.13a 为沿增厚粒子中心位置处所作的截面图，如果增厚粒子是完全中心对称的形状，这个截面图就是计算所需的界面曲线。为了进一步简化计算，我们把图 6.13a 中的曲线形式等效为图 6.13b 中的台阶函数，并保持两者序参量总和不变。

如图 6.14 所示，将界面曲线等效为台阶函数有两种方式，一种是使两者保持相同的厚度 ϕ_m ，另一种是使两者保持相同的面积等效半径 R_A 。以下分别介绍这两种等效方法。

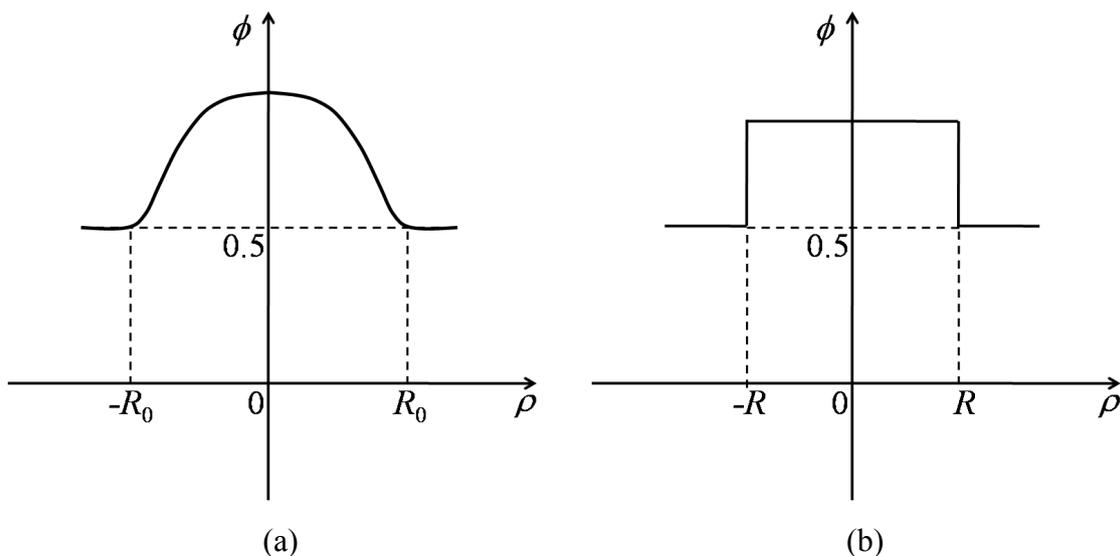


图 6.13 (a)曲线形式的界面曲线示意图。(b)将界面曲线等效为台阶形函数示意图。

对于第一种等效方法，根据序参量守恒有

$$V = \pi R^2 \phi_m \quad (6.68)$$

等式左边为计算机模拟所得界面曲线的序参量总和，可对增厚粒子内所有格点的序参量求和得到，而等式右边为台阶函数沿纵轴旋转形成的圆盘的序参量总和。因为 V 和 ϕ_m 均可从增厚粒子的序参量分布求得，通过上式即可确定 R 。台阶函数的具体表达式为

$$\phi(\rho) = \begin{cases} \phi_m & -R < \rho < R \\ 1/2 & \rho \leq -R \text{ or } \rho \geq R \end{cases} \quad (6.69)$$

将上式代入(6.66)式并化简可得

$$F[\phi(\rho)] = \pi f(\phi_m) R^2 + \pi b_\sigma (\phi_m - \frac{1}{2})^2 \frac{2R-1}{2} \quad (6.70)$$

如果 $R \gg 2$ ，上式可进一步化简为

$$F[\phi(\rho)] = \pi f(\phi_m) R^2 + \pi b_\sigma (\phi_m - \frac{1}{2})^2 R \quad (6.71)$$

增厚粒子对应的初始状态的半径可由序参量守恒求得，

$$\pi R_r^2 (\frac{1}{2}) = \pi R^2 \phi_m \quad (6.72)$$

初始状态时 $\phi(\rho)=1/2$ ，其能量可下式计算

$$F[\phi(\rho) = \frac{1}{2}] = \pi R_r^2 f(\frac{1}{2}) = 2\pi\phi_m f(\frac{1}{2})R^2 \quad (6.73)$$

结合(6.65)式, (6.71)式和(6.73)式, 最终可求得增厚粒子的生成功为

$$\frac{W}{k_B T} = \pi[f(\phi_m) - 2\phi_m f(\frac{1}{2})]R^2 + \pi b_\sigma (\phi_m - \frac{1}{2})^2 R \quad (6.74)$$

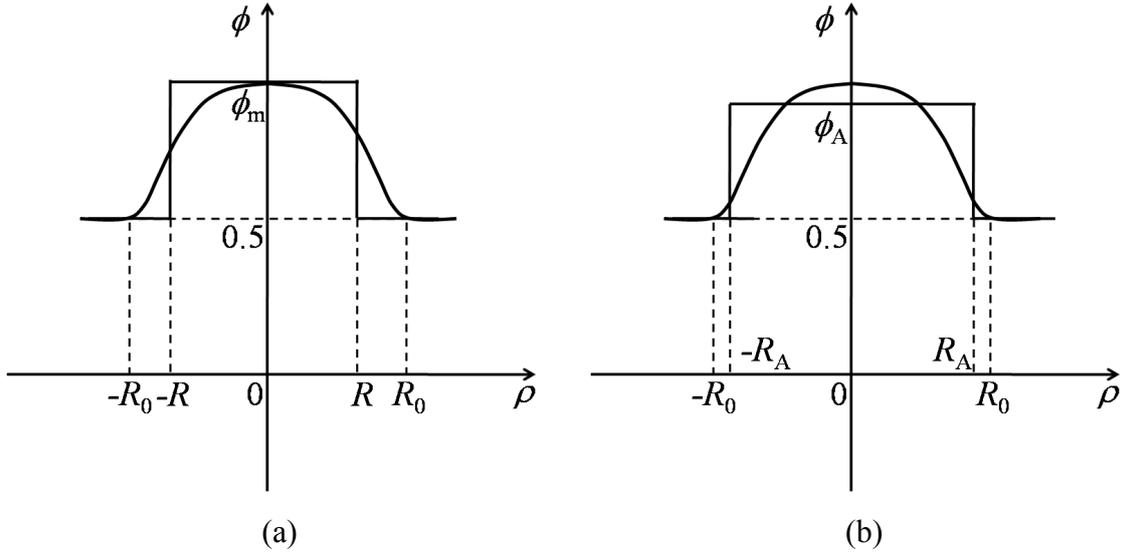


图 6.14 (a)保持界面曲线与台阶函数的(a)厚度一致和(b)面积等效半径一致的等效方法示意图。

再来看第二种等效方法。增厚粒子的面积 A 用它所占的格点数表示, 那么将增厚粒子等效为圆形后的半径为 $\sqrt{A/\pi}$ 。根据序参量守恒有

$$V = \pi R_A^2 \phi_A \quad (6.75)$$

其中 V 的意义与第一种方法相同。按照第一种方法同样的处理, 最终可得增厚粒子的生成功为

$$\frac{W}{k_B T} = \pi[f(\phi_A) - 2\phi_A f(\frac{1}{2})]R_A^2 + \pi b_\sigma (\phi_A - \frac{1}{2})^2 R_A \quad (6.76)$$

原则上来说, 如果界面曲线足够平滑, 那么以上两种方法均能给出满意的结果。但是由于模拟中加入了随机噪音, 使增厚粒子中序参量存在波动, 特别是当增厚粒子厚度较小时波动更明显, 这会严重影响 ϕ_m 的取值。因此第一种方法求得的尺寸较小的增厚粒子生成功波动很大, 不能给出满意结果。而第二种方法使用的是

增厚粒子的面积，包括了增厚粒子内所有序参量信息，从而消除了噪音的影响。我们在实际计算中采用第二种方法给出的(6.76)式。

6.4.5.3 计算结果与讨论

按照上节介绍的第二种等效方法，我们计算了不同退火温度下增厚粒子的生成功 $W/k_B T$ 。如图 6.15 所示，增厚粒子的生成功随着半径增大先是增大，然后越过一个极大值继而开始下降，半径到达一定值后生成功变为负值，增厚粒子开始自发生长。这是一个典型的成核过程所表现出的生成功与粒子尺寸关系。由于我们研究的是二维成核过程， $W/k_B T$ 与 R_A 应满足如下二次方程，

$$\frac{W}{k_B T} = w_0 + \gamma R_A - \epsilon R_A^2 \quad (6.77)$$

其中 γ 可认为是增厚粒子与 IF(1) 相界面处的表面自由能（即线张力）， $-\epsilon$ 代表本体自由能。利用上式拟合计算结果，可得到体系成核位垒，同时还可得到临界核半径和临界核厚度。图 6.15 中的实线给出了按(6.77)式拟合曲线，可以看到拟合结果和计算结果是相当吻合的。

图 6.16a 为由拟合得到的成核位垒与温度倒数的关系图。可以看到两者为线性关系，这表明如下关系式成立

$$\frac{W^*}{k_B T} = a + \frac{b}{T} \quad (6.78)$$

而体系的成核速率与成核位垒的指数成正比，利用上式有

$$I \propto e^{-\frac{W^*}{k_B T}} = e^a e^{-\frac{b}{T}} \quad (6.79)$$

上式表明 $\ln I$ 与 $1/T$ 成正比，这正是我们在上一章实验中和 6.4.3 节中所发现的规

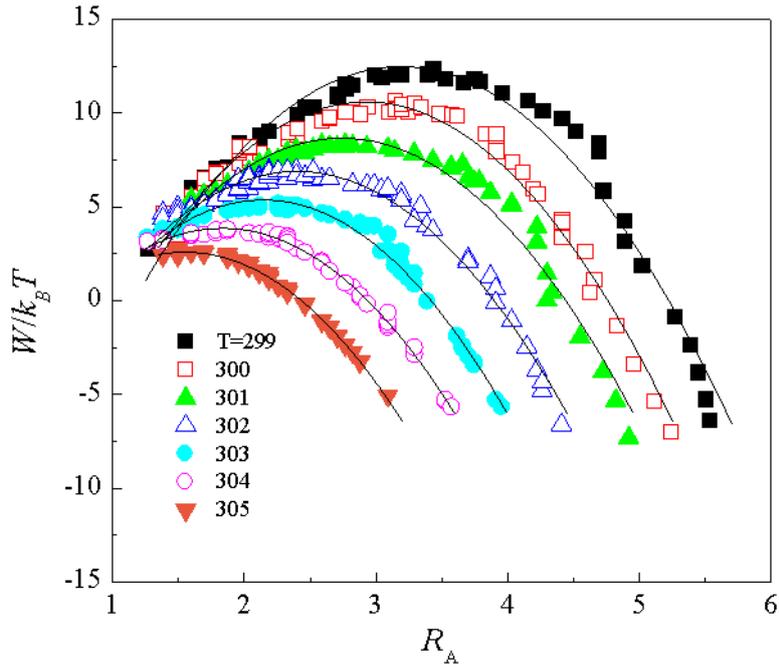


图 6.15 不同退火温度下增厚粒子生成与半径关系图。实线为拟合曲线。

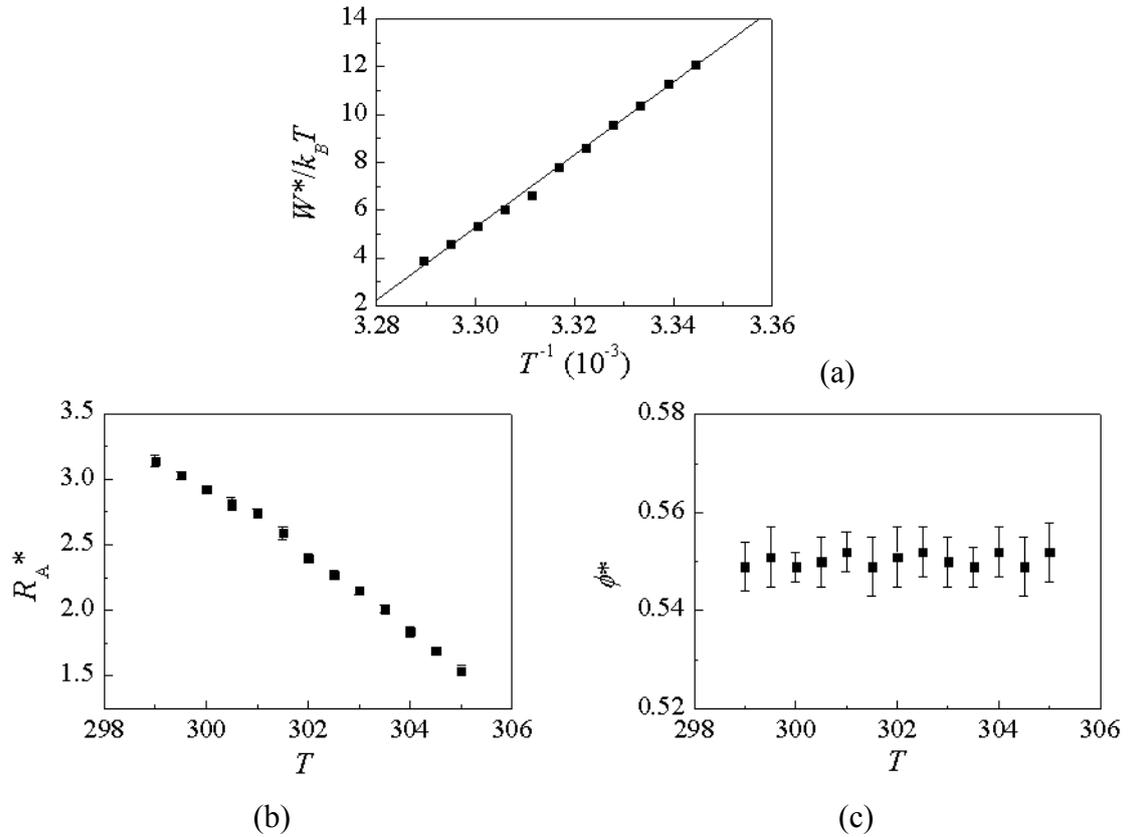


图 6.16 (a)成核位垒与温度倒数关系图, (b)临界核尺寸与温度关系图, (c)临界核厚度与温度关系图。

律。我们用多种方法研究增厚过程得到了自洽的结论，可见计算机模拟结果是完全可靠的。

另外，通过拟合我们还得到了不同退火温度下体系的临界核尺寸和临界核厚度，分别示于图 6.16b 和 c 中。临界核尺寸随着退火温度升高而下降，表明温度越高成核越容易，成核速率也将越快。这里我们注意到 R_A^* 的值在 1.5 到 3.0 之间，如果认为计算机模拟中格点与 PEO 片晶中的晶杆一一对应，那么其物理值在 $1.5 \times a_0 = 0.7 \text{ nm}$ 到 $3.0 \times a_0 = 1.4 \text{ nm}$ ，这远小于实验中我们所能观察到的增厚粒子最小半径在 10 nm 左右。一个可能的解释是由于 AFM 横向分辨率的限制（对于轻敲式 AFM，由针尖尺寸及扫描范围决定，一般在 1.0 nm 以上），我们并没有在实验上观察到临界核。另一个可能的解释是我们在计算机模拟中人为选定了一些物理参数，这可能引起 R_A^* 的测量偏差。这也反映出相场模型中粗粒化处理带来的局限性，模拟中一个格点的大小有可能代表了几根晶杆排在一起的尺寸。但我们认为 R_A^* 随温度变化的趋势是可靠的。结果从模拟中我们发现，临界核厚度 ϕ^* 几乎与退火温度无关。如图 6.16c 所示， ϕ^* 基本在 0.55 左右波动，这相当于增厚了 $(0.55-0.5) \times 12.5 / 0.2783 \approx 2$ 个单体单元。这似乎为我们在上一章 5.5.1 节所做的一个假设（体系增厚核的厚度不变，而横向尺寸变化）提供了依据。

6.5 结论

我们首次将相场理论应用到高分子片晶增厚过程的研究中。通过将晶杆粗粒化为二维平面格子中的点，可建立片晶的粗粒化模型，并能在此基础上用纯物理参数构造出适合于相场方程的自由能泛函。TDGL model A 方程可用于描述增厚过程中片晶厚度分布的演化过程。基于该方程的计算机模拟能够很好的重现实验中观察到的增厚现象。与实验结果相比，计算机模拟揭示出片晶上表面自由能与温度的线性负相关决定了增厚过程成核速率的反常温度依赖性。另一方面，通过模拟结果可计算增厚过程的成核位垒，得到对应的临界核尺寸。我们的模拟和实验工作高分子整数次折叠链片晶是除胶体晶体外研究一级相转变成核过程的又一个模型体系。

参考文献

- [1] Wunderlich, B. *Macromolecular Physics Vol. 2*; Academic Press: New York, 1976.
- [2] Peterlin, A. "Molecular Weight Dependence of Isothermal Long Period Growth of Polyethylene Single Crystals" *Polymer* **1965**, 6, 25.
- [3] Peterlin, A. "Thickening of Polymer Single Crystals during Annealing." *J. Polym. Sci. Pt. B: Polym. Lett.* **1963**, 1, 279.
- [4] Reiter, G.; Sommer, J. U. *Polymer Crystallization: Observations, Concepts and Interpretations*; Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, 2003.
- [5] Oxtoby, D. W. "Density Functional Methods in the Statistical Mechanics of Materials" *Ann. Rev. Mater. Res.* **2002**, 32, 39.
- [6] Harrowell, P.; Oxtoby, D. W. "A Molecular Theory of Crystal Nucleation from the Melt" *J. Chem. Phys.* **1984**, 80, 1639.
- [7] Cahn, J. W.; Hilliard, J. E. "Free Energy of a Nonuniform System. III. Nucleation in a Two-Component Incompressible Fluid" *J. Chem. Phys.* **1959**, 31, 688.
- [8] Neimark, A. V.; Vishnyakov, A. "Monte Carlo Simulation Study of Droplet Nucleation" *J. Chem. Phys.* **2005**, 122, 174508.
- [9] Sahni, P. S.; Srolovitz, D. J.; Grest, G. S.; Anderson, M. P.; Safran, S. A. "Kinetics of Ordering in Two Dimensions. II. Quenched Systems" *Phys. Rev. B* **1983**, 28, 2705.
- [10] Marro, J.; Lebowitz, J. L.; Kalos, M. H. "Computer Simulation of the Time Evolution of a Quenched Model Alloy in the Nucleation Region" *Phys. Rev. Lett.* **1979**, 43, 282.
- [11] Lu, J. P.; Morris, J. R.; Lo, Y. C. "Temperature-Dependent Mechanisms of Homogeneous Crystal Nucleation in Quenched Lennard-Jones Liquids: Molecular Dynamics Simulations" *Phys. Rev. B* **2008**, 78, 12201.
- [12] Horsch, M.; Vrabec, J.; Hasse, H. "Modification of the Classical Nucleation Theory Based on Molecular Simulation Data for Surface Tension, Critical Nucleus Size,

- and Nucleation Rate" *Phys. Rev. E* **2008**, 78, 11603.
- [13] Romer, F.; Kraska, T. "Homogeneous Nucleation and Growth in Supersaturated Zinc Vapor Investigated by Molecular Dynamics Simulation" *J. Chem. Phys.* **2007**, 127, 234509.
- [14] Bai, X. M.; Li, M. "Test of Classical Nucleation Theory via Molecular-Dynamics Simulation" *J. Chem. Phys.* **2005**, 122, 224510.
- [15] Turner, G. W.; Chushak, Y. G.; Bartell, L. S. "Molecular Dynamics Investigation of Transient Nucleation in the Freezing of Clusters of SeF₆" *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 1666.
- [16] Yamamoto, T. "Molecular Dynamics Modeling of Polymer Crystallization from the Melt" *Polymer* **2004**, 45, 1357.
- [17] Iwamatsu, M. "Direct Numerical Simulation of Homogeneous Nucleation and Growth in a Phase-Field Model Using Cell Dynamics Method" *J. Chem. Phys.* **2008**, 128, 84504.
- [18] Gránásy, L.; Pusztai, T.; Borzsonyi, T.; Toth, G.; Tegze, G. "Phase Field Theory of Crystal Nucleation and PolyerySTALLINE Growth: A Review" *J. Mater. Res.* **2006**, 21, 309.
- [19] Boettinger, W. J.; Warren, J. A.; Beckermann, C.; Karma, A. "Phase-Field Simulation of Solidification." *Ann. Rev. Mater. Res.* **2002**, 32, p163.
- [20] Chen, L. Q. "Phase-Field Models for Microstructure Evolution" *Ann. Rev. Mater. Res.* **2002**, 32, 113.
- [21] Gránásy, L.; Pusztai, T.; Toth, G.; Jurek, Z.; Conti, M.; Kvamme, B. "Phase Field Theory of Crystal Nucleation in Hard Sphere Liquid" *J. Chem. Phys.* **2003**, 119, 10376.
- [22] Castro, M. "Phase-Field Approach to Heterogeneous Nucleation" *Phys. Rev. B* **2003**, 67, 35412.
- [23] Morin, B.; Elder, K. R.; Sutton, M.; Grant, M. "Model of the Kinetics of Polymorphous Crystallization" *Phys. Rev. Lett.* **1995**, 75, 2156.

- [24] Wang, D.; Shi, T.; Chen, J.; An, L.; Jia, Y. "Simulated Morphological Landscape of Polymer Single Crystals by Phase Field Model" *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 194903.
- [25] Xu, H.; Chiu, H. W.; Okabe, Y.; Kyu, T. "Breakup of Spiral and Concentric Ringed Spherulites in Polymer Crystallization" *Phys. Rev. E* **2006**, *74*, 11801.
- [26] Kyu, T.; Mehta, R.; Chiu, H. W. "Spatiotemporal Growth of Faceted and Curved Single Crystals" *Phys. Rev. E* **2000**, *61*, 4161.
- [27] Kyu, T.; Chiu, H. W.; Guenther, A. J.; Okabe, Y.; Saito, H.; Inoue, T. "Rhythmic Growth of Target and Spiral Spherulites of Crystalline Polymer Blends" *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 2749.
- [28] Zhou, D.; Shi, A.; Zhang, P. "Numerical Simulation of Phase Separation Coupled with Crystallization" *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 154901.
- [29] Bray, A. J. "Theory of Phase-Ordering Kinetics" *Adv. Phys.* **2002**, *51*, 481.
- [30] Cheng, S. Z. D. *Phase Transitions in Polymers: The Role of Metastable States* Elsevier: Amsterdam, 2008.
- [31] Hikosaka, M.; Amano, K.; Rastogi, S.; Keller, A. "Lamellar Thickening Growth of an Extended Chain Single Crystal of Polyethylene. 1. Pointers to a New Crystallization Mechanism of Polymers" *Macromolecules* **1997**, *30*, 2067.
- [32] Schmidt-Rohr, K.; Spiess, H. W. "Chain Diffusion Between Crystalline and Amorphous Regions in Polyethylene Detected by 2D Exchange ^{13}C NMR" *Macromolecules* **1991**, *24*, 5288.
- [33] Hirschinger, J.; Schaefer, D.; Spiess, H. W.; Lovinger, A. J. "Chain Dynamics in the Crystalline α -Phase of Poly(vinylidene fluoride) by 2-Dimensional Exchange ^2H NMR" *Macromolecules* **1991**, *24*, 2428.
- [34] Schultz, J. M. "Qualitative Theory for Picture Frame Morphology of Annealed Lamellar Crystals" *J. Macromol. Sci. Pt. B-Phys.* **1970**, *4*, 775.
- [35] Cheng, S. Z. D.; Chen, J. H. "Nonintegral and Integral Folding Crystal Growth in Low-Molecular Mass Poly (ethylene oxide) Fractions. III. Linear Crystal Growth Rates and Crystal Morphology" *J. Polym. Sci. Pt. B: Polym. Phys.* **1991**, *29*, 311.

- [36] Hoffman, J. D.; Davis, G. T.; Lauritzen, J. I., *Crystalline and Noncrystalline Solids*
In *Treatise on solid state chemistry*, Hannay, N. B., Ed. Plenum Press: New York,
1976.
- [37] Zachmann, H. G.; Peterlin, A. "Influence of Surface Morphology on Melting of
Polymer Crystals .1. Loops of Random Length and Adjacent Reentry" *J. Macromol.*
Sci. Pt. B-Phys. **1969**, 3, 495.
- [38] Allen, S. M.; Cahn, J. W. "A Microscopic Theory for Antiphase Boundary Motion
and Its Application to Antiphase Domain Coarsening" *Acta Metal.* **1979**, 27, 1085.
- [39] Cook, H. E. "Brownian Motion in Spinodal Decomposition" *Acta Metal.* **1970**, 18,
297.
- [40] Hohenberg, P. C.; Halperin, B. I. "Theory of Dynamic Critical Phenomena" *Rev.*
Mod. Phys. **1977**, 49, 435.
- [41] Miguel, M. S.; Toral, R. "Stochastic Effects in Physical Systems"
arXiv:cond-mat/9707147 v1 **1997**.
- [42] Sancho, J. M.; Miguel, M. S.; Katz, S. L.; Gunton, J. D. "Analytical and Numerical
Studies of Multiplicative Noise" *Phys. Rev. A* **1982**, 26, 1589.
- [43] Gentle, J. E. *Random Number Generation and Monte Carlo Methods*
Springer-Verlag: New York, 1998.
- [44] Buckley, C. P.; Kovacs, A. J. "Melting Behaviour of Low Molecular Weight Poly
(ethylene-oxide) Fractions" *Colloid Polym. Sci.* **1976**, 254, 695.
- [45] Flory, P. J.; Vrij, A. "Melting Points of Linear-Chain Homologs. The Normal
Paraffin Hydrocarbons" *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3548.
- [46] Brendel, K.; Barkema, G. T.; Beijeren, H. "Nucleation Times in the
Two-Dimensional Ising Model" *Phys. Rev. E* **2005**, 71, 31601.
- [47] Alford, M.; Feldman, H.; Gleiser, M. "Thermal Activation of Metastable Decay:
Testing Nucleation Theory" *Phys. Rev. D* **1993**, 47, R2168.
- [48] Elder, K. R.; Grant, M.; Provatas, N.; Kosterlitz, J. M. "Sharp Interface Limits of
Phase-Field Models" *Phys. Rev. E* **2001**, 64, 21604.

第七章 高分子片晶在表面上的热稳定性

7.1 引言

前几章我们分别讨论了高分子片晶的平衡态结构、在云母表面上的低分子量 PEO 单层片晶的形成和重组的过程，这一章我们主要考察 PEO 片晶在云母表面上的熔点，据此研究单层片晶的热稳定性。高分子折叠链片晶的厚度远小于侧向尺寸，如果排除晶体缺陷、内应力等因素的影响，其稳定性主要由厚度决定。一般地，片晶厚度越大稳定性越高，相应的熔点也越高。

对于高分子量聚合物体系，人们发现将高分子片晶在本体中的熔点与厚度的倒数作图可得一直线，将此直线外推到厚度无限大时可得晶体的平衡熔点 T_m^0 ，这是结晶性高分子体系最重要的热力学性质之一^[1]。以上线性关系是描述晶体熔点与晶体尺寸关系的 Gibbs-Thomson 方程在聚合物体系中应用的一个实例^[2-4]。Gibbs-Thomson 方程的表达式为

$$T_m = T_m^0 \left(1 - \frac{2\sigma_e}{l\Delta h_f}\right) \quad (7.1)$$

利用此公式可进一步明确直线斜率的意义是片晶上下表面自由能 σ_e 与结晶熔融焓 Δh_f 的比值，从而又可从斜率求得 σ_e 这一与结晶动力学密切相关的重要参数。

然而对于低分子量聚合物体系，标准的 Gibbs-Thomson 方程不再适用^[5-11]。这是因为低分子量体系中分子量效应开始出现，即片晶熔点不仅取决于厚度，也与高分子的分子量有关。如果按照推导标准 Gibbs-Thomson 方程的方法寻找适用于低分子量体系的熔点-片晶厚度方程，遇到最大的困难是如何精确定义本体自由能项。对于高分子体系，最稳定的晶体是无限厚片晶，它不含表面自由能项。而对于低分子量体系，最稳定的晶体是伸展链片晶，因为它的厚度有限，表面自由能不可忽略，此时难以将本体自由能与表面自由能分离。Hoffman 等人的处理方法是将标准 Gibbs-Thomson 方程中的 T_m^0 直接替换为聚合度为 p 的伸展链片晶熔点 $T_m(0,p)$ ， Δh_f 取为伸展链片晶的熔融焓 $\Delta h_f[T_m(0,p)]$ 。由于 $\Delta h_f[T_m(0,p)]$ 并不完全是本体值，也包含表面的贡献，因此从这个角度来看他们的方法是不可靠的^[5]。另一

种处理方法是采用 Flory-Vrij 理论^[10, 11]，通过引入分子链端基在片晶表面的配对熵重新推导 Gibbs-Thomson 方程。Flory 和 Vrij^[10]，Hay^[12]，Wunderlich 和 Czornyj^[13] 以及 Mandelkern 等人^[6, 14] 利用该方法研究了 PE 的平衡熔点。Buckley 和 Kovacs^[9] 则在 Flory-Vrij 理论上进一步引入链折叠数为变量，深入考察了本体中低分子量 PEO 熔点与链折叠数、聚合度以及片晶厚度的关系。

本体中高分子片晶与熔点关系已被广泛研究，然而关于表面上单层片晶的熔点和稳定性研究非常少。Schönherr 和 Frank 报导了中等分子量 ($M_n > 10^5$ g/mol) PEO 在硅片表面薄膜或超薄膜中片晶的熔点与厚度关系，发现它们遵循与本体中同样规律。但是他们观察到的片晶厚度均在 10 nm 以上，这与 Kovacs 等人提出的本体中 PEO 片晶厚度下限是一致的^[9]。

在本章中，我们所要研究的是低分子量 PEO 整数次折叠链片晶在云母表面上的熔点。在本体中，片晶周围环境为熔体或其它片晶，片晶上下表面所感受到的作用是相同的。而在云母表面上，单层片晶下表面与云母直接接触，上表面则与空气直接接触，这两者的作用都与本体中的作用存在很大区别。因此，对于我们的体系，不仅要考虑分子量效应，还要额外考虑云母表面及空气对片晶表面自由能的影响。沿着这个思路，我们还可以通过改变 PEO 链端基改变片晶表面自由能，进一步考察表面自由能对片晶稳定性的影响。

7.2 一维受限条件下的片晶熔点

本节主要侧重于发展适用于描述表面上单层片晶熔点与厚度关系的理论方法。我们所研究的样品均为 HPEO，分子量从 1000 g/mol 到 10000 g/mol 不等。由实验可知，HPEO 在云母表面一般形成整数次折叠的 flat-on 晶体，因此其厚度可由第二章 2.2 节的关系式直接求出。按照前几章的记法，IF(n)表示分子链经过 n 次折叠的单层片晶。我们课题组的朱敦深博士先前已用 AFM 逐步升温法测量了一系列 HPEO IF(n)片晶的熔点^[15]。除了 HPEO 3000IF(1)片晶的熔点取第 4 章得到的值外，其余均采用他的测量数据。所有用于熔点测量的单层片晶都在过冷度尽可能小的条件下缓慢结晶形成，这就尽可能减少了片晶生长过快导致厚度不均匀，缺

陷等因素的影响。AFM 逐步升温法测得的 IF(n)片晶熔点的误差在 1 °C 左右，而 HPEO3000 IF(1)片晶的熔点误差是 0.3 °C。

7.2.1 云母表面上片晶熔点与厚度关系

在推导适于表面上单层片晶熔点与厚度关系的 Gibbs-Thomson 方程之前，让我们考察其必要性。图 7.1 为云母表面上 HPEO 单层片晶熔点与厚度的关系图。熔点数据按照片晶的折叠次数 n 分类。图中同时给出了根据 Buckley 和 Kovacs 推导的方程以及相关参数计算所得的熔点与厚度关系曲线。他们使用的 IF(n)片晶的自由能表达式为，

$$\Delta\mu(T) = p[\Delta H^*(T) - T\Delta S^*(T)] - \Sigma(n, T) - RT \ln pC \quad (7.2)$$

其中 p 为聚合度，最后一项为 Flory-Vrij 理论的结果，而 $\Sigma(n, T)$ 为他们新引入的与链折叠次数 n 有关的项，

$$\Sigma(n, T) = 2\sigma_{e,e}(n, T) + 2n\sigma_{e,f}(n, T) \quad (7.3)$$

其中 $\sigma_{e,e}$ 、 $\sigma_{e,f}$ 分别为单位 cilia 和单位链折叠的表面自由能。最后得到的熔点以 n 和 p 为变量的表达式为

$$T_m(n, p) = \frac{T_m^0[p\Delta h_f - (\Sigma(n, T_0) + RT_0 \ln C)(1 + \alpha T_0)]}{p\Delta h_f + RT_m^0 \ln p - (\Sigma(n, T_0) + RT_0 \ln C)\alpha T_0} \quad (7.4)$$

利用片晶厚度 l 与 n 和 p 及 c_0 （晶格中每个重复单元的长度）的关系式

$$l = \frac{pc_0}{1+n} \quad (7.5)$$

可求出 T_m 以 n 和 l 为量的表达式。Buckley 和 Kovacs 以实验测得的熔点数据拟合得到了(7.4)式所需的参数。将这些参数代入 $T_m(n, l)$ 的表达式即可得到图 7.1 中所示的一系列接近直线的曲线关系。这些曲线能成功拟合 Buckley 和 Kovacs 测得的熔点。可以看到，对于低分子量 PEO 片晶，它们的熔点与厚度之间并没有一个像 Gibbs-Thomson 方程一样的一对一关系。厚度相同但折叠次数不同的片晶熔点不同，并且 n 越大，熔点也越高。值得注意的另一点是这些直线在 $l \rightarrow \infty$ 时交于一点，表明它们均能外推到一个共同的平衡熔点。

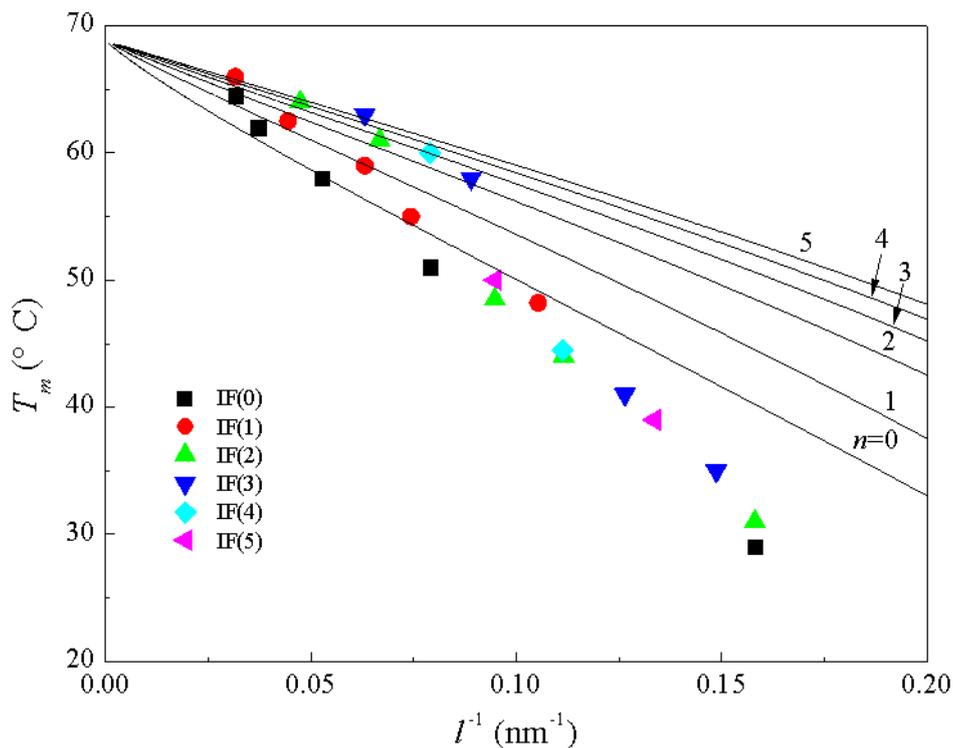


图 7.1 云母表面上 HPEO 单层片晶熔点与厚度关系图。图中散列点为单层片晶的熔点，除 HPEO3000 IF(1)片晶的熔点来自于本论文第 4 章外，其余熔点数据均来自于朱敦深博士的博士学位论文^[15]。直线为 Buckley-Kovacs 方程预测结果^[9]，数字代表片晶中的链折叠次数。

虽然 Buckley-Kovacs 方程能很好解释本体中低分子量 PEO 片晶熔点与厚度关系，但是这个方程并不能完全描述低分子量 PEO 单层片晶在云母表面上的熔融行为。从图 7.1 可以看到，当片晶厚度比较大时 ($l > 10 \text{ nm}$)，其熔点与 Buckley-Kovacs 方程预测的曲线能较好吻合，表明在这个厚度范围内云母及空气与片晶的界面作用几乎可以忽略，单层片晶的熔融性质与本体中的十分相近。而当片晶厚度小于 10 nm 时，实验测得的熔点与 Buckley-Kovacs 方程预测的曲线产生了严重偏离，例如 HPEO3000 IF(2)片晶的厚度为 6.3 nm ，熔点实测值为 $31 \text{ }^\circ\text{C}$ ，而按照 Buckley-Kovacs 方程的预测值为 $48.6 \text{ }^\circ\text{C}$ ，两者相差近 $18 \text{ }^\circ\text{C}$ ，这远远超出了实验误差范围。这表明在 10 nm 以下，表面对片晶的影响开始显现。由此可见，为了解低分子量 PEO 单层片晶在云母表面的熔点与厚度关系，必须重新推导适合于表面的 Gibbs-Thomson 方程。

7.2.2 表面 Gibbs-Thomson 方程的推导

在本小节我们推导适用于表面片晶熔融的 Gibbs-Thomson 方程。先考虑表面上熔体的自由能。假设本体中熔体单位单体单元的自由能为 G_m 。当将此熔体置于云母表面时，由于 HPEO 与亲水性云母表面有弱吸附作用，假设单个单体单元与云母表面完全接触时获得的吸附能为 $-RT\delta$ ，那么熔体自由能降低为^[16]

$$G_{ms} = G_m - RT\delta^2 \quad (7.6)$$

对于弱吸附作用， $0 < \delta < 1$ 。

然后考虑云母表面片晶的自由能，我们可把它分为本体自由能 G_c 和表面自由能两部分。本体自由能部分可认为与本体中的相同，而表面自由能部分与链折叠次数 n 有关。如图 7.2 所示，不同折叠链次数的片晶其高分子链在云母表面上采取不同的链折叠方式。在这里我们暂且认为由于 HPEO 链端基羟基与云母的强相互作用导致其优先与云母表面接触，例如 IF(1)片晶更可能采取两个端基与云母表面接触，而链折叠部分则倾向于与空气接触。可采用 Buckley 和 Kovacs 使用的(7.3)式定义表面自由能，但在我们体系中其形式更为复杂。根据 n 为偶数或奇数可分为两种情况考虑。在理想情况下，当 n 为偶数时，一根高分子链的两个端基中必为一个与云母表面接触，另一个与空气接触，而链折叠也是一半与云母表面接触另一半与空气接触，于是单位高分子链的表面自由能为

$$2\sigma_e = (\sigma_{ea} + \sigma_{em}) + \frac{n}{2}(\sigma_{fa} + \sigma_{fm}) \quad (7.7)$$

σ_{ea} , σ_{fa} , σ_{em} 和 σ_{fm} 的意义见图 7.2。当 n 为奇数时，可同样求得

$$2\sigma_e = 2\sigma_{em} + \frac{n+1}{2}\sigma_{fa} + \frac{n-1}{2}\sigma_{fm} \quad (7.8)$$

于是可写出云母表面单层片晶的单位单体单元自由能为

$$G_{cs} = G_c + \frac{2\sigma_e}{p} \quad (7.9)$$

注意上式中我们并没有考虑 Flory-Vrij 的“配对熵”。这有两个原因，一是我们使用的 HPEO 样品虽然分子量分布很窄，但并不是链长完全均一，根据 Mandelkern 和 Stack 的观点，“配对熵”项在这类体系不适用。二是由于链折叠的存在，高分

子链端基含量已经被稀释，而且它与云母表面还有相互作用，“配对熵”的影响可能不再显著。

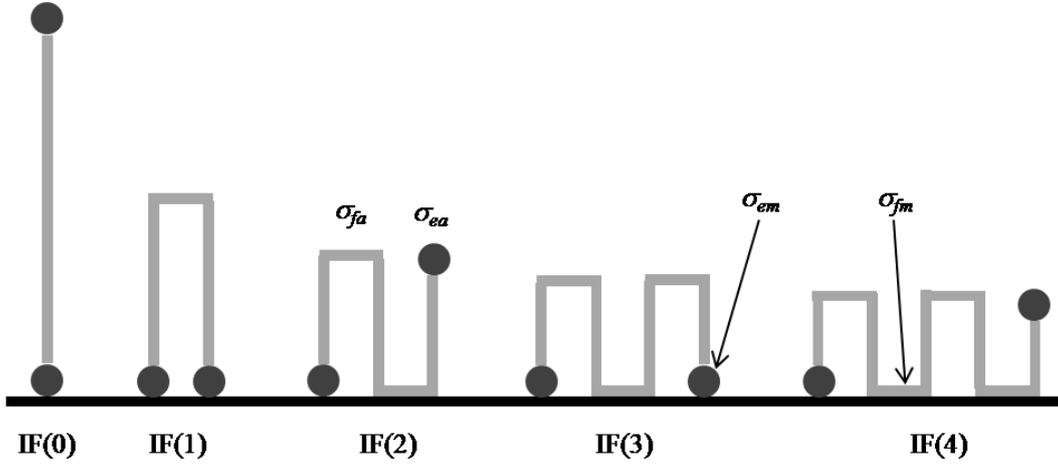


图 7.2 云母表面上不 HPEO 单层片晶中分子链的排列方式以及对应的 4 种表面自由能。 σ_{ea} 和 σ_{fa} 分别代表分子链末端基和链折叠与在片晶上表面的表面自由能， σ_{em} 和 σ_{fm} 分别代表分子链末端基和链折叠与在片晶下表面的表面自由能。

联立(7.6)式和(7.9)式即可求得片晶自由能与熔体自由能之差

$$\Delta G_s = -\Delta G + \frac{2\sigma_e}{p} + RT\delta^2 \quad (7.10)$$

其中 $\Delta G = G_m - G_c$ 为单体单元熔融时的自由能变化。由于我们所考察的大部分熔点值离 HPEO 平衡熔点 $T_m^0 = 68.9^\circ\text{C}$ 不远， ΔG 可取一级近似

$$\Delta G = \frac{\Delta h_f}{T_m^0} (T_m^0 - T) \quad (7.11)$$

其中 Δh_f 为晶体熔融焓。以下讨论均将链折叠数 n 固定，因此可重新定义一个单位晶杆（分子链轴）表面上的自由能：

$$2\bar{\sigma}_e = \frac{2\sigma_e}{n+1} \quad (7.12)$$

将上式以及(7.5)式和(7.11)式代入(7.10)式，可得，

$$\Delta G_s = -\frac{\Delta h_f}{T_m^0} (T_m^0 - T) + \frac{2\bar{\sigma}_e c_0}{l} + RT\delta^2 \quad (7.13)$$

当 $T=T_m$ 时, $\Delta G_s=0$, 在不考虑表面自由能的温度依赖性前提下可求出

$$T_m = \frac{T_m^0}{1 + \frac{RT_m^0 \delta^2}{\Delta h_f}} \left(1 - \frac{2\bar{\sigma}_e c_0}{l\Delta h_f}\right) \quad (7.14)$$

将上式与 Gibbs-Thomson 方程(7.1)对比可知,除了括号前分式的分母代表表面对熔体吸附作用的那一项外,两者完全相同。而表面对熔体吸附作用项与片晶厚度无关,因此 $T_m \sim 1/l$ 直线与纵轴的交点向下移动,同时使直线的斜率减小。将上式外推到 $1/l=0$ 时,所有链折叠次数对应的直线均与纵轴相交于同一点。而在图 7.1 可以看出, IF(n)片晶的熔点与厚度的倒数关系线性不是非常好,尤其是 IF(2)片晶和 IF(3)片晶,当它们厚度小于 10 nm 以后,片晶熔点变化趋势明显与厚度大于 10 nm 不同。即使我们认为实验数据在同一 n 时为线性,显然所有 n 对应的直线并不能交于同一点,而且彼此相差非常大。另外,如果对同一 n 的熔点和厚度的倒数进行线性拟合,通过纵轴截距得到的平衡熔点均将超过 70 °C,这与 Kovacs 等人所测得 68.9°C 不符。因此(7.14)式对实验数据的描述并不好。

仔细考察(7.13)式,我们发现唯一可以影响熔点与厚度依赖关系的只有表面自由能这个因素,表面自由能具有温度依赖性这个假设,不仅被我们在上一章证明对片晶的增厚过程是至关重要的,而且在研究低分子量体系片晶和长链烷烃片晶熔点时已被广泛接受和使用^[3, 6, 9, 10, 12, 13]。接下来我们将详细研究表面自由能的温度依赖性对片晶熔点和厚度关系的影响。

7.2.3 表面自由能的温度依赖性

在本小节中,我们分别引入了两种表面自由能的温度依赖性。第一种温度依赖性基于 Flory 和 Vrij^[10], Buckley 和 Kovacs^[9] 以及 Hoffman 等人^[3] 的假设:表面自由能与温度为负线性相关;第二种温度依赖性基于 Sommer 推导的表面自由能与过冷度的平方根呈正比^[17]。这两种温度依赖性有个共同特点,即表面自由能随温度升高而逐渐下降。以下我们分别研究这两种温度依赖性对片晶熔点对厚度关系的影响。

7.2.3.1 与温度线性负相关的表面自由能

Flory 和 Vrij^[10] 以及 Buckley 和 Kovacs^[9] 所采用的表面自由能形式为

$$\sigma_e = \Delta H_e - T\Delta S_e \quad (7.15)$$

其中 $\Delta H_e > 0$ 和 $\Delta S_e > 0$ 分别为表面自由能的焓和熵两部分。Hoffman 等人提出的表面自由能形式为

$$\sigma_e = \sigma_{e1}(1 + y\Delta T) \quad (7.16)$$

其中 $y > 0$ 是一个与表面自由能的熵部分相关的温度系数。从上式可以看出随着过冷度的升高, σ_e 也随之升高。我们知道过冷度越高, 片晶厚度越小, 因此 σ_e 对厚度小的片晶的影响将更为明显, 这个可以粗略地解释为什么厚度在 10 nm 以下片

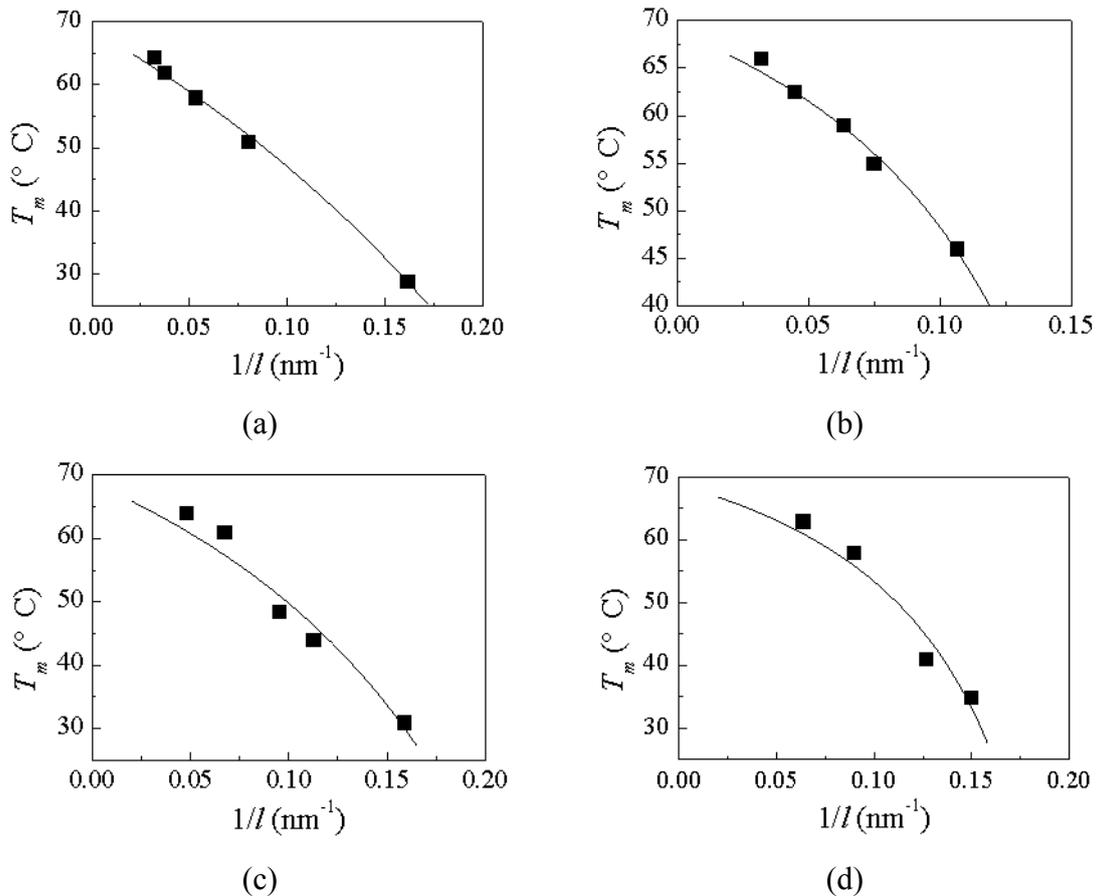


图 7.3 不同折叠次数的片晶熔点与厚度关系图。链折叠次数: (a) 0, (b) 1, (c) 2, (d) 3。图中实心曲线为引入表面自由能与温度的负线性相关依赖性的拟合曲线。

晶的熔点与预期值存在较大的偏离。

比较(7.15)式和(7.16)式，可以发现它们具有相同的温度依赖性，可以统一写为

$$2\sigma_e = \sigma_{e0} - T\Delta S_e \quad (7.17)$$

上式中第一项可以理解为忽略表面自由能的温度依赖性的原始值，而后一项则考虑了温度对表面自由能的影响，其中 $\Delta S_e > 0$ 表示表面自由能与温度为负线性相关。

将(7.17)式代入(7.13)式，并令 $\Delta G_s = 0$ 后可重新求得厚度为 l 的片晶熔点为

$$T_m = T_m^0 \frac{1 - \frac{c_0 \sigma_{e0}}{\Delta h_f} \frac{1}{l}}{1 + \frac{RT_m^0 \delta^2}{\Delta h_f} - \frac{c_0 \Delta S_e}{\Delta h_f} \frac{1}{l}} \quad (7.18)$$

上式与(7.14)式相比有一个很明显的区别，由于分母中存在与 $1/l$ 相关的项， T_m 不再单调地依赖于 $1/l$ 。如果厚度 l 减小，分母这一项的作用越来越重要，导致 T_m 向低温方向偏离。在(7.18)式中， $T_m^0 = 68.9^\circ\text{C}$ ， $c_0 = 0.2783\text{ nm}$ ， $\Delta h_f = 8652.6\text{ J/mol}$ 均为已知。我们把 δ ， σ_{e0} 和 ΔS_e 作为拟合参数，以(7.18)式分别对不同折叠次数的片晶熔点与厚度关系进行非线性拟合，结果在表 7.1 中给出，而拟合曲线与实验数据点的对照图见图 7.3。从图 7.3 可以看到拟合曲线与实验数据点拟合的很好，表明我们所推导的(7.18)式是合适的。

表 7.1 表面自由能与温度负线性相关时的拟合参数

	IF(0)	IF(1)	IF(2)	IF(3)
δ	0	0	0	0
$\sigma_{e0} (\times 10^3)$	67.5	149	97.0	136
ΔS_e	149	406	246	374
$2\sigma_e (T=300\text{K})$	22.7	27.3	23.1	24.1

注： $2\sigma_e$ 单位为 kJ/stem。

首先我们注意到表 7.1 中, 拟合给出的 δ 值均为 0, 表明表面对熔体的稳定效应实际上可以忽略。HPEO 与云母表面为弱相互作用, δ 值可大致取 0.1, 由此计算 $RT_m^0 \delta^2 / \Delta h_f$ 的值仅为 0.003, 此值远小于 1, 因此吸附能这一项可以忽略。

其次我们发现无论是对 σ_{e0} 和 ΔS_e , 还是对 $T=300\text{ K}$ 时的平均表面自由能 $2\sigma_e$, 同属偶数次折叠的 IF(0) 和 IF(2) 较接近, 同属奇数次折叠的 IF(1) 和 IF(3) 也较接近; 但偶数次及奇数次折叠链片晶之间的差别则相当大。这些特征都可以通过 IF(n) 片晶中高分子链的排列方式来理解。例如比较 IF(0) 片晶和 IF(1) 片晶, 由(7.7)式和(7.12)式可计算 IF(0) 片晶的平均表面自由能为

$$2\bar{\sigma}_e(0) = \sigma_{ea} + \sigma_{em} \quad (7.19)$$

同样由(7.8)式和(7.12)式可计算 IF(1) 片晶的平均表面自由能为

$$2\bar{\sigma}_e(1) = \sigma_{em} + \frac{1}{2}\sigma_{fa} \quad (7.20)$$

由表 7.1 可知 $2\sigma_e(1) > 2\sigma_e(0)$, 再结合以上两式即可得到

$$\sigma_{fa} > 2\sigma_{ea} \quad (7.21)$$

上式表明链折叠与空气接触的表面自由能大于链末端基与空气接触的表面自由能, 这与直接比较熔点考察片晶稳定性的方法得到的结论是一致的^[15]。

7.2.3.2 与过冷度相关的表面自由能

Sommer^[17] 在研究高分子片晶在平衡条件下的热力学性质时, 提出有效表面自由能的概念, 用以表示链折叠在无定形区时所具有的最小超额自由能。他给出的有效表面自由能表达式为

$$2\sigma_e = 2\sigma_{e0} + 2\sqrt{a\Delta G} \quad (7.22)$$

其中 $\sigma_{e0} = (RT \ln \kappa) / 2$ 为一与熵有关的表面自由能, κ 为描述链段运动的定域参数, ΔG 同样可由(7.11)式近似得到。(7.22)式中 a 为将链折叠看作高斯弹簧时的最大能量, 如果考虑链折叠较短的刚性效应, a 可写为 T 的函数

$$a = 4\pi^2 \zeta RT \quad (7.23)$$

其中 ζ 为链折叠的形状因子, 如果链折叠为圆形则 $\zeta=1$ 。将 σ_{e0} , ΔG 和 a 的表达式代入(7.22)式并写为 T 的函数可得

$$2\sigma_e = (R \ln \kappa)T + 4\pi\sqrt{\zeta R \Delta h_f} \sqrt{\frac{T(T_m^0 - T)}{T_m^0}} \quad (7.24)$$

分析上式可知, 如果 T 靠近 T_m^0 , $2\sigma_e$ 值随着温度的升高而下降, 这与上一节使用的表面自由能温度依赖性在变化趋势上是一致的。如果将此自由能用于求解片晶熔点, 可以预期它同样能给出令人满意的结果。

为了求 T_m , 可将(7.24)式代入(7.13)式, 在熔点时 $\Delta G_s=0$, 并经过一系列的化简后可得如下方程

$$Q\sqrt{t-1} = t-1-P \quad (7.25)$$

其中 t , P 和 Q 被定义为

$$t = \frac{T_m^0}{T_m} \quad (7.26)$$

$$P = \frac{c_0 R^2 T_m^0 \ln \kappa}{l \Delta h_f} \quad (7.27)$$

$$Q = \frac{4\pi c_0 R}{l \Delta h_f} \sqrt{\zeta R \Delta h_f} \quad (7.28)$$

容易从(7.25)式解出 t 的值,

$$t = 1 + P + \frac{Q^2}{2} \left(1 - \sqrt{\frac{4P}{Q^2} + 1}\right) \quad (7.29)$$

此处我们已经舍去了没有物理意义的解。上式可以重排为

$$T_m = \frac{T_m^0}{1 + \frac{\alpha}{l} + \frac{\beta}{l^2} \left(1 - \sqrt{1 + \frac{2\alpha}{\beta} l}\right)} \quad (7.30)$$

其中 $\alpha=Pl$; $\beta=Q^2 l^2/2$ 为一小量。将(7.30)式等号右边分母中根式展开到二阶后得

$$\frac{T_m^0}{T_m} = 1 - \frac{\alpha^2}{2\beta} \quad (7.31)$$

此时 T_m 与 l 无关。而将根式展开到三阶后也不能满足要求。继续展开到更高阶将使方程变得更为复杂而不适合对实验数据做拟合。因此我们没有进一步尝试利用(7.30)式对实验数据进行分析。但是可以验证(7.30)式所给出的 T_m 随 l 变化的基本趋势是与实验相符的。

7.3 高分子链端基对片晶熔点的影响

在上一节我们通过引入表面自由能的温度依赖性成功对实验数据进行了拟合，并且指出链折叠和端基与云母以及空气接触时其温度依赖性要明显强于本体中的情况。因此我们有理由认为，通过改变 PEO 分子的链端基的亲水性来改变片晶表面性质，可以改变片晶的稳定性。在这一节我们主要考察了将分子链中一个亲水性的羟基变为疏水性的甲氧基后所得 MHPEO 片晶的熔融行为。

7.3.1 MHPEO 片晶在云母表面上的熔点

我们用 AFM 逐步升温法分别测得了 MHPEO2000 和 MHPEO4700 两个样品 IF(n)片晶的熔点，结果列于表 7.2 中。为了便于对比，表中还包含了之前测得的 HPEO2000 和 HPEO5000 两个样品 IF(n)片晶的熔点。对于偶数次折叠的 IF(0)片晶和 IF(2)片晶，HPEO 和 MHPEO 的熔点相差比较大，并且后者总是大于前者。而对于奇数次折叠的 IF(1)片晶和 IF(3)片晶，HPEO 和 MHPEO 的熔点在实验误差范围内完全相同。可见改变 PEO 分子链的端基确实能改变片晶的熔点，但是对不同折叠次数的片晶影响不同。

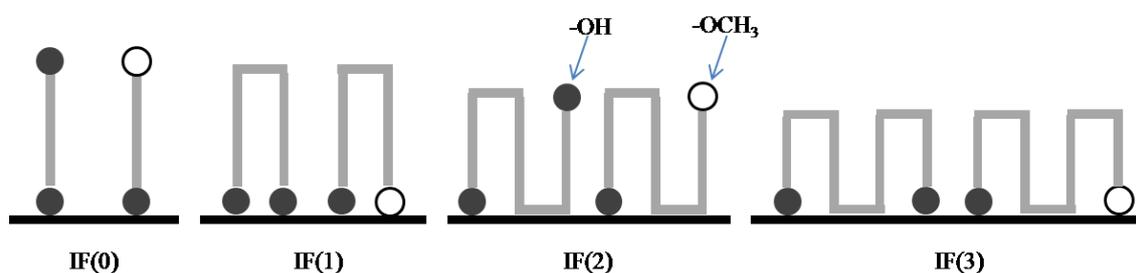
通过分析以上熔点与折叠次数的关系可以得到非常重要的信息。众所周之，云母表面是亲水性的，它和亲水性的羟基接触比和疏水性的甲氧基接触具有更小的表面自由能，因此 PEO 分子链端基中的羟基优先与云母接触。在理想情形下，片晶中的链端基能够选择最优的接触位置。图 7.4 总结了云母表面上 HPEO 和 MHPEO IF(n)片晶 ($n < 4$) 中 PEO 分子链的最优排列方式。HPEO 的最优排列方式在上一节已经介绍过。对于 MHPEO 偶数次折叠链片晶，两个链端基中甲氧基与空气接触，羟基则与云母表面接触。对于其奇数次折叠链片晶，我们假设两个链

端基均与云母接触，这是因为比起甲氧基和羟基与云母接触，链折叠与云母接触在能量上更不利。

表 7.2 PEO 端基对片晶熔点的影响

T_m (°C)	IF(0)	IF(1)	IF(2)	IF(3)
HPEO2000	51	-	-	-
MHPEO2000	53.5	-	-	-
HPEO5000	64.5	59	49	41
MHPEO4700	66	59	54	41

首先考虑偶数次折叠链片晶的情况。MHPEO IF(0)片晶熔点高于 HPEO IF(0)片晶熔点（见表 7.2），表明 MHPEO IF(0)片晶更稳定。而这两种片晶的唯一区别是前者以甲氧基与空气接触而后者是以羟基与空气接触，因此甲氧基与空气接触应具有更低的表面自由能从而使片晶更加稳定。这也可从空气的疏水性质直接推得。同理，对于 IF(2)片晶，除了额外形成的两个链折叠，其余与 IF(0)片晶完全一致，因此它们应该具有相似的行为。表 7.2 的熔点数据确实印证了这一点。

图 7.4 理想情况下 HPEO 和 MHPEO IF(n)片晶分子链排列方式示意图。

再让我们来考察奇数次折叠链片晶的情况。HPEO IF(1)片晶与 MHPEO IF(1)片晶的区别仅在于与云母表面接触的一个羟基被置换为甲氧基，而此置换似乎并

不影响片晶的稳定性，因为这两者的熔点相同。由此可知，甲氧基与云母表面接触的表面自由能和羟基与云母表面接触的表面自由能虽有差别，但是看来不会太大，否则 MHPEO IF(1)片晶的熔点将会低于 HPEO IF(1)片晶的熔点。

综上所述，羟基与空气接触的表面自由能比甲氧基与空气接触的表面自由能要大很多，而两者与云母表面接触的表面自由能则差不多。在分子链进行折叠排入晶格的过程中，羟基尽量避免与空气接触，而优先与云母表面接触。对所有的 IF(*n*)片晶而言，一旦羟基的位置确定，也就意味着另一个端基的位置也已确定。特别地，对于 MHPEO IF(2)片晶，甲氧基排列在片晶的上表面并不是因为它的疏水，而是因为另一端的羟基优先排列在云母表面。可以进一步推测，当 MHPEO IF(2)片晶中羟基由于某种因素未与云母表面接触时，由于羟基与空气接触的表面自由能加大，片晶熔点将降低。我们在实验中确实观察到这一现象，这一点将在下一小节详细介绍。

7.3.2 MHPEO IF(1)片晶熔点的结晶温度依赖性

上一小节中，我们根据链端基对片晶熔点的影响，预测 MHPEO IF(2)片晶在链端基排列错位的情况下熔点将会降低。我们用实验证实了这一猜想。将 MHPEO4700 在不同温度下结晶生成 IF(2)片晶，用 AFM 逐步升温法测定的熔点数据如图 7.5 所示。从图中可以看出，结晶温度越低，IF(2)片晶的熔点也越低。当结晶温度从 53 °C 降低到 42 °C 时，IF(2)片晶熔点从 54 °C 降到了 46 °C，降幅达 8 °C，这远远超出了实验的误差范围。值得注意的是，我们这里观察到的熔点与结晶温度关系与 Hoffman-Weeks 方程^[1, 4, 18] 所描述的关系是极为不同的。在我们的体系中，不同结晶温度下得到的 MHPEO4700 的 IF(2)片晶厚度几乎没有发生变化，唯一可能发生明显改变的只能是片晶中高分子链的排列方式，即改变链端基的排列位置。

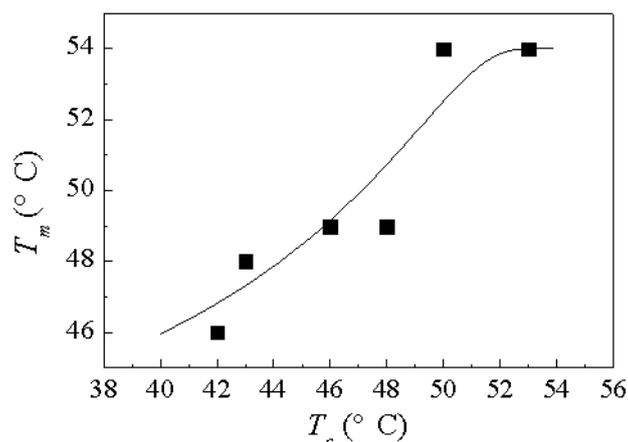


图 7.5 MHPEO4700 在不同结晶温度下结晶形成 IF(2)片晶的熔点。图中实线为按式拟合前三个数据点 ($T_c=42^\circ\text{C}$, 43°C , 46°C) 的结果。

如图 7.6 所示，在结晶温度较低时，片晶的生长速率非常快，链端基来不及选择最优位置排入片晶中，片晶上表面羟基和甲氧基的含量应该大致相同。由于此时片晶上表面含有大量的羟基，它与空气作用引起表面自由能升高从而使片晶熔点降低。当逐渐升高结晶温度时，片晶的生长速率随之下降，一部分高分子链可在排入晶格前调整链端基的位置，此时片晶上表面中羟基的含量将逐步减少，片晶熔点也就慢慢上升。最后，进一步升高结晶温度直至靠近 IF(2)片晶的真实熔点处，此时结晶非常慢，几乎所有高分子链有足够时间调整构象而后排入晶格，此时片晶羟基均与云母表面接触，因此测得的片晶熔点最高。

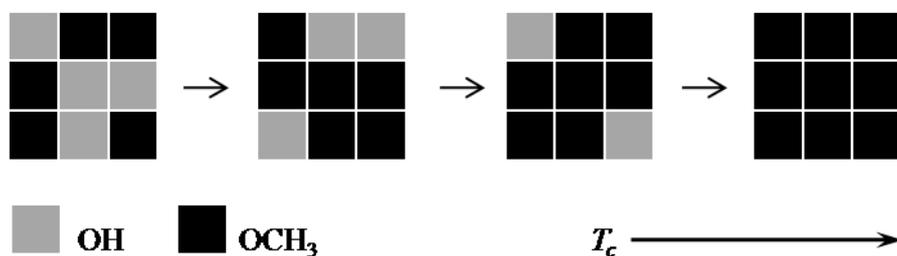


图 7.6 MHPEO4700 在不同结晶温度下结晶形成的 IF(2)片晶表面的羟基和甲氧基分布示意图。

定量地研究这一现象显然是极为困难的，我们在这里尝试用半经验方法进行初步分析。先定义 IF(2)片晶上表面羟基浓度 c 可表示为：

$$c = \frac{N_h}{N_h + N_m} \quad (7.32)$$

其中 N_h , N_m 分别为片晶表面羟基和甲氧基的数目。假设在 IF(2) 片晶熔点附近结晶形成的片晶 $c=1$, 在靠近 IF(3) 片晶熔点附近结晶形成的 IF(2) 片晶上表面 $c=1/2$, 进一步假设片晶熔点与羟基浓度为线性关系, 那么可以采用如下表达式来描述不同 c 时片晶熔点

$$T_m = T_m(2)[1 - \alpha(1 - c)] \quad (7.33)$$

其中 $T_m(2)$ 表示 IF(2) 片晶的理想熔点, α 与 $c=1/2$ 的片晶熔点有关的系数。由于结晶速度 v 越快, c 值越大, 假设两者为线性关系, 则有

$$c = 1 - \frac{v}{2v_{\max}} \quad (7.34)$$

其中 v_{\max} 为 $c=1/2$ 是片晶的生长速率。根据 Lauritzen-Hoffman 的表面成核理论^[19], 片晶在结晶温度 T_c 时的生长速率可写为

$$v = v_0 e^{-\frac{K_g}{T_c \Delta T}} \quad (7.35)$$

其中 $\Delta T = T_m(2) - T_c$ 为过冷度。将上式和(7.34)式代入(7.33)式, 最终可得片晶熔点与结晶温度的关系为

$$T_m = T_m(2) \left(1 - \frac{\alpha v_0}{2v_{\max}} e^{-\frac{K_g}{T_c \Delta T}} \right) \quad (7.36)$$

上式可以定性的描述熔点随 T_c 升高而增大。为了便于对实验数据进行拟合, 还可将上式重新写为

$$\ln\left(1 - \frac{T_m}{T_m(2)}\right) = -\frac{K_g}{T_c \Delta T} + \ln \frac{\alpha v_0}{2v_{\max}} \quad (7.37)$$

如果将等式左边看作一个整体, 它对 $1/T_c \Delta T$ 作图可得一直线, 以此可检验实验是否和这个方程预测一致。在图 7.5 中, 我们给出了对前三个数据点按(7.37)式拟合后得到的曲线。由于数据点较少, 我们将不对拟合得到的相关参数进行讨论, 因为它们的误差可能很大。但是从拟合曲线和数据点的对比看, 两者还是比较吻合, 拟合曲线成功地刻画了熔点随结晶温度的变化趋势。特别是在结晶温度升至 $T_m(2)$

附近时,拟合曲线进入一个平台区,这与实验观察到结晶温度在 50 °C 以上熔点进入平台区一致,但两者出现平台区的温度不同。平台区的出现表明结晶速率降低到某个值时链端基中的羟基就能全部排列在云母表面。如果在 c 与 v 的关系式(7.34)中考虑这个最小速率,就可以将拟合曲线的平台区提前。

7.4 结论

HPEO IF(n)片晶熔点在厚度小于 10 nm 时偏离按本体趋势计算的预期值,可通过引入表面自由能的温度依赖性来解释这种偏离。PEO 分子链端基在片晶上下表面的排列方式决定了链折叠次数不同时相应表面自由能也不同。片晶与空气和云母表面接触时的表面自由能的温度系数比本体中的温度系数大。链端基的不同也能导致表面自由能改变。羟基与空气接触的表面自由能远大于甲氧基与空气接触的表面自由能,也远大于羟基与云母表面接触的表面自由能。无论是 HPEO 还是 MHPEO IF(n)片晶,羟基总是优先排列在云母和片晶接触的界面上。MHPEO IF(2)片晶熔点的结晶温度依赖性来源于分子链末端羟基在片晶上下表面的含量的变化。结晶温度越低,结晶速率越快,片晶上表面上羟基含量越高导致片晶熔点降低。

参考文献

- [1] Marand, H.; Xu, J.; Srinivas, S. "Determination of the Equilibrium Melting Temperature of Polymer Crystals: Linear and Nonlinear Hoffman-Weeks Extrapolations" *Macromolecules* **1998**, *31*, 8219.
- [2] Cheng, S. Z. D. *Phase Transitions in Polymers: The Role of Metastable States* Elsevier: Amsterdam, 2008.
- [3] Hoffman, J. D.; Davis, G. T.; Lauritzen, J. I., *Crystalline and Noncrystalline Solids* In *Treatise on solid state chemistry*, Hannay, N. B., Ed. Plenum Press: New York, 1976.
- [4] Hoffman, J. D.; Weeks, J. J. "Melting Process and the Equilibrium Melting

- Temperature of Polychlorotrifluoroethylene" *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A* **1962**, 66, 13.
- [5] Armitstead, K.; Goldbeck-Wood, G.; Keller, A. "Polymer Crystallization Theories" *Adv. Polym. Sci.* **1992**, 100, 219.
- [6] Mandelkern, L.; Stack, G. M. "Equilibrium Melting Temperature of Long-Chain Molecules" *Macromolecules* **1984**, 17, 871.
- [7] Buckley, C. P.; Kovacs, A. J., *Chapter 7 Chain-Folding in Polymer Crystals: Evidence From Microscopy and Calorimetry of Poly(ethylene oxide)* In *Structure of Crystalline Polymers*, Hall, I. H., Ed. Elsevier Applied Science Publishers: London, 1984; p 261.
- [8] Point, J. J.; Kovacs, A. J. "A Critical Look at some Conceptual Aspects of Kinetic Theories of Polymer Crystal Growth" *Macromolecules* **1980**, 13, 399.
- [9] Buckley, C. P.; Kovacs, A. J. "Melting Behaviour of Low Molecular Weight Poly (ethylene-oxide) Fractions" *Colloid Polym. Sci.* **1976**, 254, 695.
- [10] Flory, P. J.; Vrij, A. "Melting Points of Linear-Chain Homologs. The Normal Paraffin Hydrocarbons" *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3548.
- [11] Flory, P. J. "Thermodynamics of Crystallization in High Polymers. IV. A Theory of Crystalline States and Fusion in Polymers, Copolymers, and their Mixtures with Diluents" *J. Chem. Phys.* **1949**, 17, 223.
- [12] Hay, J. N. "Use of Model Compounds to Determine Equilibrium Melting Points of Polymers" *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* **1976**, 14, 2845.
- [13] Wunderlich, B.; Czornyj, G. "A Study of Equilibrium Melting of Polyethylene" *Macromolecules* **1977**, 10, 906.
- [14] Stack, G. M.; Mandelkern, L.; Voigt-Martin, I. G. "Crystallization, Melting, and Morphology of Low Molecular Weight Polyethylene Fractions" *Macromolecules* **1984**, 17, 321.
- [15] 朱敦深. 准二维空间中低分子量聚氧乙烯受限结晶和熔融行为的研究. 北京大学博士学位论文, 北京大学, 北京, 2006.

- [16] Rubinstein, M.; Colby, R. *Polymer Physics* Oxford University Press: New York, 2003.
- [17] Sommer, J., *Theoretical Aspects of the Equilibrium State of Chain Crystals* In *Progress in Understanding of Polymer Crystallization*, Reiter, G.; Strobl, G. R., Eds. Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, 2007; p 19.
- [18] Alamo, R. G.; Viers, B. D.; Mandelkern, L. "A Re-Examination of the Relation between the Melting Temperature and the Crystallization Temperature: Linear Polyethylene" *Macromolecules* **1995**, 28, 3205.
- [19] Hoffman, J. D.; Miller, R. L. "Kinetic of Crystallization From the Melt and Chain Folding in Polyethylene Fractions Revisited: Theory and Experiment" *Polymer* **1997**, 38, 3151.

附录 攻读博士学位期间论文发表情况

学术期刊论文

1. **Liu, Y. X.**; Li, J. F.; Zhu, D. S.; Chen, E. Q.; Zhang, H. D. "Direct Observation and Modeling of Transient Nucleation in Isothermal Thickening of Polymer Lamellar Crystal Monolayers" *Macromolecules* **2009**, *42*, 2886.
2. Zhu, D. S.; **Liu, Y. X.**; Chen, E. Q.; Li, M.; Chen, C.; Sun, Y. H.; Shi, A. C.; VanHorn, R. M.; Cheng, S. Z. D. "Crystal Growth Mechanism Changes in Pseudo-Dewetted Poly(ethylene oxide) Thin Layers" *Macromolecules* **2007**, *40*, 1570.
3. Zhu, D. S.; **Liu, Y. X.**; Shi, A. C.; Chen, E. Q. "Morphology Evolution in Superheated Crystal Monolayer of Low Molecular Weight Poly(ethylene oxide) on Mica Surface" *Polymer* **2006**, *47*, 5239.
4. 朱敦深, 刘一新, 陈尔强, 李明, 程正迪, "云母表面上低分子量聚氧乙烯熔体的“假不浸润”行为” *高分子学报* **2006**(9), 1125。
5. Zhu, X. Q.; Liu, J. H.; **Liu, Y. X.**; Chen, E. Q. "Molecular Packing and Phase Transitions of Side-Chain Liquid Crystalline Polymethacrylates Based on *p*-Methoxyazobenzene" *Polymer* **2008**, *49*, 3103.
6. 朱敦深, 寿兴贤, 刘一新, 陈尔强, 程正迪, "原子力显微镜针尖诱导聚氧乙烯熔体结晶的研究” *高分子学报* **2006**(4), 553。
7. **Liu, Y. X.**; Zhu, D. S.; Su, S. Z.; Chen, E. Q. "Phase Selection Pathways in Crystallization of a Low Molecular Weight Poly(ethylene oxide) Fraction on Mica Surface" to be submitted.
8. **Liu, Y. X.**; Su, S. Z.; Zhu, D. S.; Chen, E. Q. "Nucleation and Growth Kinetics with a Growing Mother Phase in Crystallization of Low Molecular Weight Poly(ethylene oxide) Fraction on Mica Surface" in preparation

会议论文

1. **Liu, Y. X.**; Zhu, D. S.; Chen, E. Q. "Phase Selection in Crystal Monolayer of Low Molecular Weight Poly(ethylene oxide) on Mica Surface" *International Polymer Physics Workshop Xiamen*, **2008**.
2. 刘一新, 陈尔强, "云母表面上聚氧乙烯单层片晶的等温增厚行为”, *全国高分子学术论文报告会*, 成都, **2007**。

致 谢

地学楼前的西府海棠已经是第五次从繁花锦簇到绿叶青果，不知不觉到了自己毕业的年份，不禁感叹时间的相对论，对于年龄或许也是成立的。还记得小时候经常憧憬着长大可时间依旧漫长，如今长大了却蓦然发现自己总是跟不上时间的步伐。所幸，在北大的五年，人来人往中，无论是不变的老师或是流水的学生，都是优秀而勤奋的，在他们的感染下，时光终究没有被完全虚度。在此，我希望能用自己略显苍白的语言去表达我对他们深深的谢意，感谢那些曾经指导过、鼓励过和关心帮助过我的老师、同学和朋友们。

首先衷心感谢我的导师陈尔强教授，正是在他的引领下，我有幸窥得高分子物理学之一斑。我的博士论文能够得以顺利完成离不开陈老师的精心指导和心血付出。犹记得第一次和陈老师谈话，他用令人惊叹的清晰表述向我介绍了当时实验室在 PEO 表面结晶这个课题上的进展，让我这个对高分子物理一无所知的门外汉竟然也能领略到这个课题的魅力，并且激发了我强烈的探索欲望。陈老师的这种魅力来自于他对科学问题的深刻理解和敏锐的洞察力。不仅如此，陈老师还是一个学识渊博、理论功底深厚、细致严谨、精益求精并且对科学始终保持饱满热情和不懈追求的学者。每次和陈老师讨论工作都能让我受益匪浅，看到自己的不足，并努力去弥补。在学术上，陈老师就像一盏明灯时刻指引着我；而在生活上，陈老师不仅给予了大量的关心和照顾，同时也教给我一些做人的道理和人生的意义。

感谢复旦大学张红东教授在计算机模拟方面对我的悉心指导。在复旦大学访学的三周里，张老师无论是学习上还是生活上都给了我无微不至的关心。在我生病时，张老师甚至为我送来了给自己孩子预备的药；感谢美国 Akron 大学的程正迪教授在分子结晶理论方面给我的指导，程先生的每一个提示几乎都是关键的；感谢德国 Leibniz-Institute of Polymer Research 的 J. -U. Sommer 教授在分子结晶平衡态结构等方面的帮助，本论文中的一些思想起源于和他的交谈和通信；感谢加拿大 McMaster 大学的史安昌教授在相转变动力学方面的指导，他所推荐的书开阔了我的视野；感谢法国 Institute Charles Sadron 的 B. Lotz 教授和美国 University of Illinois 的 S. Granick 教授在分子单晶形貌和表面行为上进行的有益讨论。

感谢我的导师组成员李子臣教授和梁德海副教授的指导和帮助,我在博士期间各个阶段能顺利完成与他们的帮助是分不开的。感谢马玉国副教授组织的 Cume 综合考试和 Literature Seminar 以及 POPS 等活动,经过这些锻炼,我的知识范围和表达能力都有了较大提高。感谢高分子系周其凤院士、黄兰老师、贾欣茹教授、范星河副教授、邹德春教授、宛新华教授、沈志豪副教授、杜福胜副教授和陈小芳老师等在实验上的热情指导和支持以及在生活上的关心。

感谢化学学院中级仪器室和器材室的所有老师,正是他们辛勤的工作才能让实验工作能够顺利开展。

特别感谢两位师兄:朱敦深博士和复旦大学的李剑锋博士。朱敦深师兄不仅教会我使用 AFM 仪器,还留下了大量的实验技巧和数据,临毕业时更是与我一起讨论怎样规划未来课题的发展。与李剑锋师兄一起工作的三周时间里,我从他那学到了许多计算理论和数学方面的知识。他在我已发表的论文中也付出了相当的精力和提供了宝贵的建议。

感谢本实验室苏士钊师弟和于翔在实验上对我的大力支持,于翔和我共同完成了本论文中与 SAXS 相关的实验,苏士钊师弟补充了相关 AFM 实验数据,再次感谢他们的辛苦付出。感谢本实验室的刘鲁梅博士、任敏巧博士、叶春博士、余振强博士、刘嘉浩博士、计文希博士、白瑜博士、朱性齐博士、刘宣伯博士和杨曙光博士等师兄师姐对我的关心和帮助。感谢本实验室的严竞竞、谢鹤楼、刘恺鹏、扈楠、张云舒、郑军锋、王绍杰和张犇,和你们一起工作的日子真的非常开心。

另外,还要感谢高分子系所有同学和我的室友鲁树亮和郑波,以及在北京工作或已经出国的刘开旭、胡睿、翟彦杰、曾红萍、顾达萨和朱耀等朋友们。

最后的感谢要致给我最亲爱的父母和弟弟,谢谢你们宁可自己节衣缩食也要供我完成学业,你们的爱护和鼓励是我前进的最大动力!

刘一新

2009年5月7日于北京大学

北京大学学位论文原创性声明和使用授权说明

原创性声明

本人郑重声明： 所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品或成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本声明的法律结果由本人承担。

论文作者签名： 日期： 年 月 日

学位论文使用授权说明

(必须装订在提交学校图书馆的印刷本)

本人完全了解北京大学关于收集、保存、使用学位论文的规定，即：

- 按照学校要求提交学位论文的印刷本和电子版本；
- 学校有权保存学位论文的印刷本和电子版，并提供目录检索与阅览服务，在校园网上提供服务；
- 学校可以采用影印、缩印、数字化或其它复制手段保存论文；
- 因某种特殊原因需要延迟发布学位论文电子版，授权学校一年/两年/三年以后，在校园网上全文发布。

(保密论文在解密后遵守此规定)

论文作者签名： 导师签名：

日期： 年 月 日