
化学所在高分子结晶领域取得系列进展

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/15390.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

1957年，Andrew Keller在分子单晶研究的基础上提出了折叠链结晶模型，高分子结晶学由此成为高分子物理领域的基本研究内容之一。目前，结晶性高分子材料约占所有热塑性高分子材料的70%，因此高分子结晶的研究也受到工业界的广泛重视。尽管已有六十多年的研究历史，但目前仍然缺乏统一的、被普遍接受的高分子结晶学理论。2017年，*Macromolecules* 庆祝创刊50周年时，“高分子结晶理论”被该期刊列为高分子科学未解决的十大问题之首，充分说明了该领域研究的重要性和挑战性。

自2013年开始，在国家自然科学基金委、科技部和中国科学院的支持下，中科院化学研究所工程塑料院重点实验室

研究员刘国明、王笃金及合作者用阳极氧化铝模板（AAO）构建二维纳米受限空间，研究高分子受限结晶的若干基本科学问题，取得了一系列进展。

高分子的成核分为均相成核和异相成核。通常情况下，高分子结晶以异相成核为主；当结晶被限制在微纳米区域时，若微区密度大于异相成核点的密度，则可能出现均相成核。对均相成核的研究，常常受到“多重结晶现象”的干扰，即随着温度降低出现多个结晶过程。经过系统研究，该课题

组证明AA

O体系中“多重结晶”来源于表面残余的高分子造成的“微区连接”效应（[Macromolecules2017, 50, 9015](#)

）。在此基础上，利用同步辐射原位X射线衍射技术，发现聚乙烯（PEO）结晶速率正比于AAO孔体积，提供了一个确立均相成核的严格判据（[Langmuir2019, 35, 11799](#)

）。高分子结晶的独特之处在于，可以通过在一定的温度区间内保留“自晶核”来增加成核密度。

由于

熔体分割

效应，AAO中高分子自成核的温度区间随着孔径减小而变窄，并最终消失（[Macromolecules2021, 54, 3810](#)）。

在晶体取向方面，该课题组通过研究单分散的PEO在一系列不同孔径的AAO中的取向特征，发现当AAO孔的直径大于PEO链长时，PEO分子链垂直于孔道；AAO孔的直径低于PEO链长时，PEO分子链平行于孔道。这一结果证实了热力学稳定性对于晶体取向的决定性作用（[ACS Macro Lett.2013, 2, 181](#)

)
。进
一步，以
X射线极图法全面
表征了PEO的取向，阐明了其对结晶条件和孔径的依赖性 ([Macromolecules2018, 51, 9484](#))，并结合模拟和实验结果，提出了高分子取向的新模型 ([高分子学报2019, 50, 281](#))，弥补了传统认识的不足。

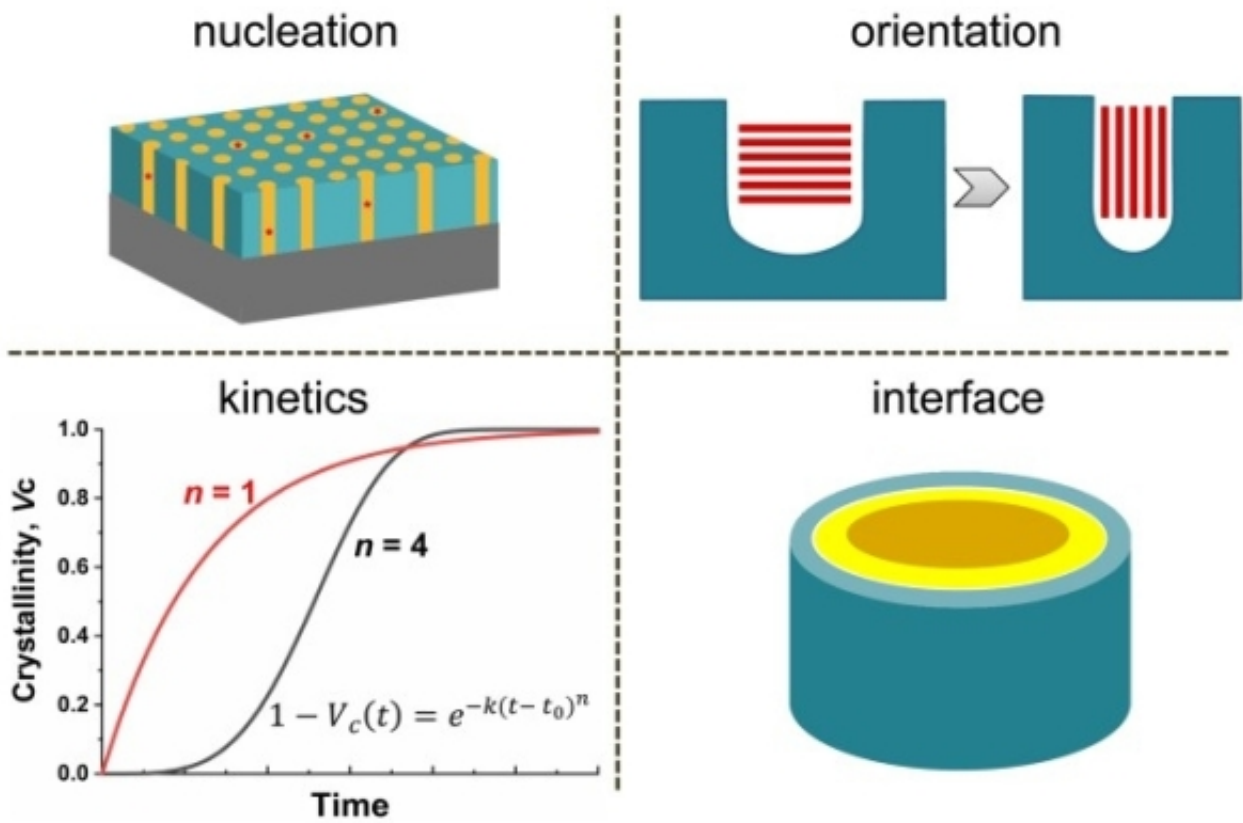
受限空间中高分子的物理行为除了受尺寸效应影响外，界面效应也不可忽视。但是，界面效应往往和尺寸效应耦合，难以单独讨论。该课题组发现，在AAO中聚乳酸 (PLLA) 从玻璃态结晶时，结晶速率大于本体高分子，显著不同于以往的报道 ([Macromolecules2015, 48, 2526](#))。

)。进一步研究发现，聚乳酸和AAO之间存在界面层，其中高分子链段松弛时间较本体材料更短，从而降低了成核能垒 ([Macromolecules2019, 52, 6904](#))。

)。另一个界面效应突出的例子是聚丁烯-1 (PB-1) 的晶型转变。PB-1结晶时优先生成亚稳性的Form II，其在室温退火过程中自发转变为稳定的Form I。在AAO中，随着孔径减小，Form II向Form I的转变速率降低。通过考察转化率和孔径的关系，推断存在厚度约为12 nm的界面层 ([Macromolecules2020, 53, 6510](#))。

基于在 高分子结晶和受限结晶领域取得的成果，近期该课题组应邀撰写关于高分子分级结晶的综述 ([Prog. Polym. Sci. 2021, 115, 101376](#)) 和高分子受限结晶的专论 ([Acc. Chem. Res.2021, 54, 3028](#))，

系统介绍了高分子在受限环境中成核和晶体生长的研究进展，并提出了该领域有待深入研究的重要科学问题。



高分子在纳米孔中的结晶行为

研究团队单位：化学研究所

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](http://www.iikx.com)转发