



可结晶共聚物的分子建模及其应用

胡文兵*

南京大学化学化工学院高分子科学与工程系, 配位化学国家重点实验室, 南京 210023

*通讯作者, E-mail: wbhu@nju.edu.cn

收稿日期: 2023-01-26; 接受日期: 2023-02-27; 网络版发表日期: 2023-03-31

国家重点基础研究发展规划(编号: 2020YFA0711504)和国家自然科学基金(编号: 21734005)资助项目

摘要 共聚是调控高分子材料结晶性能的有效手段, 因而共聚物链单元的序列结构对其结晶行为的影响机制是高分子结构与性能关系研究中的重要科学问题. 本文从可结晶共聚物链单元序列化学结构的分子建模出发, 围绕无规共聚物和嵌段共聚物序列结构对其结晶行为的调控机制, 总结了近年来采用动态蒙特卡罗(Monte Carlo)分子模拟方法所开展的相关研究进展. 以静态条件下温度调控结晶和动态条件下应变诱导结晶这两个方面为脉络, 本文结合线型低密度聚乙烯结晶、两嵌段共聚物自组装受限结晶和热塑性弹性体取向诱导结晶等典型应用案例, 旨在表明有效的分子建模有助于研究人员深入理解共聚物结晶的微观调控机制, 从而更好地从事高分子材料的基础研究和应用开发.

关键词 分子模拟, 结晶, 自组装, 聚乙烯, 热塑性弹性体

1 引言

结晶为高分子材料带来了必要的强度和韧性, 是高分子材料结构与性能关系中重要的物理转变过程^[1]. 然而, 在聚合反应制备高分子材料时, 分子链的化学结构单元容易出现各种各样化学的、几何的和立构的序列结构缺陷^[2,3], 对应的常见材料分别有高密度和低密度聚乙烯(HDPE和LDPE)及各种热塑性弹性体(TPE)、天然和合成橡胶(顺式聚1,4-异戊二烯)和等规聚丙烯(iPP)等. 这些链单元的序列缺陷将抑制高分子结晶的分子间密堆砌, 降低高分子的结晶能力. 实际上, 可结晶高分子材料也常常通过人为地共聚引入化学序列结构缺陷, 给结晶行为带来化学受限效应, 从而有效调控结晶度, 如线型低密度聚乙烯(LLDPE). 因

此, 作为高分子结晶的四个主要特点之一, 共聚物的结晶调控机制是高分子结构与性能关系研究中的重要基础研究课题^[4]. 另外, 与聚合物结晶发生近邻折叠类似, 蛋白质的基本二级结构之一Beta折叠作为疏水内核为其天然结构带来热力学稳定性, 蛋白质Beta折叠受限于有限规整氨基酸序列长度所带来的物理化学效应^[5]. 所以, 共聚物结晶的化学受限机制也对我们深入理解蛋白质Beta折叠的调控机制具有重要的参考价值.

计算机分子模拟可桥接复杂高分子体系的实验研究和理论研究之间的鸿沟, 是高分子结构与性能关系研究的基本方法之一^[6,7]. 本文从可结晶共聚物的分子建模出发, 系统介绍近年来采用动态蒙特卡罗(Monte Carlo)分子模拟研究无规共聚物和嵌段共聚物结晶的微观机制所取得的主要进展. 内容将按照静态条件下

引用格式: Hu W. Molecular modeling and its applications in crystallizable copolymers. *Sci Sin Chim*, 2023, 53: 606–615, doi: [10.1360/SSC-2023-0026](https://doi.org/10.1360/SSC-2023-0026)

温度调控结晶和取向加工动态拉伸条件下应变诱导结晶这两个方面展开, 结合线型低密度聚乙烯结晶、两嵌段共聚物自组装受限结晶和热塑性弹性体应变诱导结晶等典型应用场景, 以期展示有效的分子建模对我们系统理解高分子结构与性能关系的重要作用, 鼓励更多的学者采用高分子的分子模拟来开展高分子材料的基础和应用研究, 并加强学术界和工业界的密切合作.

2 可结晶共聚物的分子建模

高分子作为长链大分子, 其可结晶的序列单元在晶相中以链茎秆平行排列的方式发生有序密堆砌. 共聚的其他非晶序列单元一般不利于分子链间的密堆砌, 其或者如聚乙烯基共聚物中拥有较大体积的共聚单元1-辛烯被排除出晶相微畴, 或者如聚丙烯基共聚物中拥有较小体积的乙烯基链单元作为结构缺陷被包容在晶相区里. 我们采用高分子格子链发生局部平行排列键对之间的相互作用势能降低 E_p 作为高分子结晶的分子间驱动力模型^[8], 发展了高分子结晶的统计热力学理论, 预测了平衡熔点性质, 计算了多组分体系液-固相图, 理论预测结果还获得了动态蒙特卡罗分子模拟的平行验证^[9]. 在热力学理论基础上, 我们可以针对实际可结晶共聚物的化学结构特点, 在动态蒙特卡罗分子模拟中进一步假设非晶共聚单元的参与, 将导致平行排列的键对失去结晶能力, 即分子间势能 E_p 不再降低; 同时, 针对共聚单元被排除在晶区之外所带来的动力学效应, 我们也可进一步假设共聚单元无法在分子链的微松弛运动中通过沿着链的滑移运动进入到有可结晶键平行排列的晶区里^[10], 如图1所示.

格子链高分子的动态蒙特卡罗分子模拟采用了模仿实际高分子的典型局部微松弛运动模式, 来实现高分子链的随机布朗运动, 是介观尺度研究高分子链构象熵和局部相互作用竞争引发相变的高效模拟方法. 如图2a所示, 微松弛模型采用了链单元跳跃的键长涨落模型^[11]和沿着链的分子滑移模型^[12], 并将滑移终止于沿着链的第一个折点展开^[13]. 同时, 微松弛运动避免链单元的重复堆叠和分子键的交错, 来模仿高分子链之间的实占体积排斥作用. 在有限尺寸的模拟体系边界还可采用周期性边界条件. 这种微松弛模型可以有效地复现实际高分子无序态链构象的线团尺寸与链

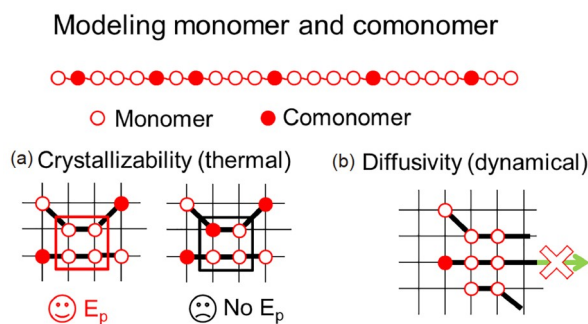


图1 可结晶共聚物的分子建模示意图^[4]. (a) 在热力学方面, 假设格子高分子链的一对平行排列的相邻键中如果包含有至少一个共聚单元, 其就失去结晶能力, 于是在分子模拟中将不再考虑其平行排列能 E_p 的势能变化. (b) 在动力学方面, 假设共聚单元无法通过局部链滑移的微松弛运动进入到包含至少一对平行排列键对的有序晶区里, 该运动将在分子模拟中被拒绝(网络版彩图)

Figure 1 Illustration of molecular modeling of crystallizable copolymers with a sequence distribution of crystallizable monomers and noncrystallizable comonomers [4]. (a) On thermodynamic aspect, there assumes that the parallel packing of two bonds will not make the potential energy down if it involves at least one comonomer, in other words, no more change in its parallel potential E_p . (b) On dynamic aspect, there assumes that every comonomer will not be allowed to slide into the parallel packing region of at least two crystallizable bonds, in other words, such a trial move will be rejected (color online).

长的高斯(Gauss)链标度依赖关系, 并复现实短链高分子无序本体链单元的均方位移与松弛时间的劳斯(Rouse)链标度依赖关系^[9]. 这里, 分子模拟的时间单位 Monte Carlo cycle (MCC)被定义为每个链单元平均获得一次尝试运动的机会所需要的总抽样次数. 接着, 我们采用反映统计热力学玻尔兹曼分布原理的Metropolis抽样方法^[14], 计算每一步微松弛尝试前后所发生的局部分子内和分子间势能总变化, 来决定结晶热力学势能降低对分子链随机布朗运动的影响. 分子内势能考虑了沿着格子链相邻两个键产生有序共线构象的势能降低 E_c , 分子间势能考虑了局部链间相邻两个键发生有序平行排列的势能降低 E_p , 如图2b所示. 实际计算时, 我们一般以 E_c 作为约化参数, 调节 E_p/E_c 值作为结晶的分子驱动力, 以及 $k_B T/E_c$ 值作为约化温度, 调节体系的热力学温度变化. 这里 k_B 是玻尔兹曼常数, T 是模拟体系的温度参数. 由于分子链可以沿着对角线方向取向, 局部相互作用的势能变化计算也包括对角线方向的相邻链单元和键对, 于是链单元的格子空间配位数就高达26 (6个沿着坐标轴, 12个沿着面对角线, 8个沿着体对角线), 这样可以有效地避免非连续空间模

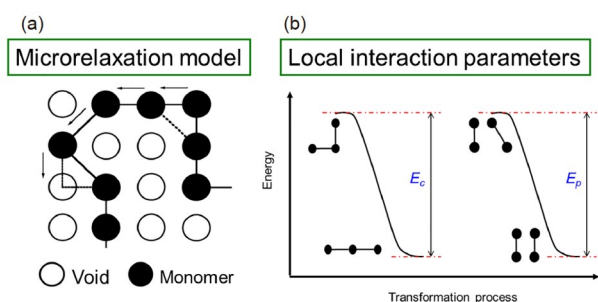


图 2 格子高分子模拟实际高分子的局部微松弛运动模型(a)^[13]及局部分子内和分子间相互作用模型(b)。局部微松弛运动包括单点跳跃和必要时沿着链的滑移,后者终止于第一个折点(kink)的展开。局部分子内共线构象产生的势能降低 E_c 反映了高分子结晶有序构象的分子内势能降低,局部分子间平行排列产生的势能降低 E_p 反映了高分子结晶密堆砌的分子间势能降低(网络版彩图)

Figure 2 Illustration of local microrelaxation model of lattice polymers in mimicking to the real polymers (a) [13] as well as local intramolecular and intermolecular interaction model (b). The local microrelaxation includes single-site jumping and sliding diffusion if necessary. The latter will stop at the expansion of the first kink along the chain. Local collinear connection of two bonds along the chain brings intramolecular potential energy E_c down, while local parallel packing of neighboring bonds causes intermolecular potential energy E_p down, both for the crystalline order of polymers (color online).

拟相变时的有限配位数效应。在研究多组分体系的时候,还需要引入组分间的混合相互作用参数 B 。在研究应变诱导结晶时,还会引入拉伸过程的新插入空格排除出模拟体系的驱动力。

接下来,本文将按照静态条件下温度变化和动态条件下拉伸变形这两个方面,分别介绍以上分子建模在面向线型低密度聚乙烯的统计型无规共聚物、面向纳米自组装带来受限结晶的两嵌段共聚物和面向热塑性弹性体的嵌段共聚物等开展动态蒙特卡罗分子模拟研究其结晶行为的典型应用案例。

3 可结晶共聚物的典型应用

3.1 静态条件下温度调控结晶

3.1.1 线型低密度聚乙烯结晶

作为化工原料的乙烯单体来源广泛,成本低廉,聚乙烯是目前世界上产量最大的合成材料。根据聚乙烯支化链含量对结晶度及产物密度的影响,早期聚乙烯分为高密度聚乙烯和低密度聚乙烯。石油化工行业也通常采用共聚少量非晶共聚单体来引进支化链,从而调控聚乙烯的结晶度及其综合力学性能,即所谓的线

型低密度聚乙烯。线型低密度聚乙烯的自由基共聚反应制备机理,可以通过马尔可夫链增长反应的统计模型来描述^[10,15]。对于单活性中心催化剂,共聚反应关键的调控因素是可结晶单体和非晶共聚单体的竞聚率和投料比。对于统计意义上的无规共聚物而言,要求两种单体的竞聚率都等于1。如果二者的竞聚率不同,其乘积小于1,链单元的序列分布就偏向交替共聚物;其乘积大于1,则偏向嵌段共聚物。另外,投料方式也会影响共聚单元在共聚物体系中的分布:对于弯管连续法投料的聚合工艺,获得的聚合产物里所有的聚合物都包含相同的共聚单元含量,这可以称为同构共聚物(homogeneous copolymers);而对于釜式间歇法投料的聚合工艺,反应早期获得的聚合产物含有较多的高竞聚率单元,后期聚合产物则含有较多的低竞聚率单元,于是共聚物表现得像是共混物,这可以称为异构共聚物(heterogeneous copolymers)。目前聚烯烃工业普遍采用的多活性中心的齐格勒-纳塔催化剂,聚合产物如果把支化点看作共聚单元,多为异构共聚物。高密度聚乙烯分子量较低的级份往往含有较多的支化点,结晶性不好,并且在结晶之前容易与可结晶的高分子量级份发生宏观相分离,对聚合产品的力学性能产生不利影响。目前产业界已通过多元催化剂的优化组合,来降低低分子量级份的支化点含量,以提升低分子量级份的结晶能力及其与高分子量级份的相容性,显著改善高密度聚乙烯的力学性能,如中石化的双峰PE100。

动态蒙特卡罗分子模拟可以针对以上线型低密度聚乙烯的共聚反应统计特点建模。图3展示了根据马尔可夫链增长反应统计模型获得链长均为128个链单元的同构无规共聚物、同构偏交替型共聚物和异构共聚物在相同共聚单元摩尔分数0.44的情况下,1920条共聚物链根据其所含共聚单元数的链数目分布。后者参考了结晶单体乙烯和非晶共聚单体1-辛烯在使用单活性中心的钒系茂金属催化剂时,竞聚率分别是24.7和0.017的例子。由于二者竞聚率的乘积小于1,同构共聚物共聚单元的序列分布偏交替型,在共聚物链中的浓度分布与无规共聚物一样比较均匀;而异构共聚物则表现为二元共混物,共聚单元的序列分布呈现两侧极端分布的两种均聚物。图3中也列表比较了一系列共聚单元摩尔分数下三种共聚物的可结晶键总数。可以看出,在相同共聚单元摩尔分数0.44情况下,异构共聚物的可结晶键总数高达122111,几乎是同构偏交替

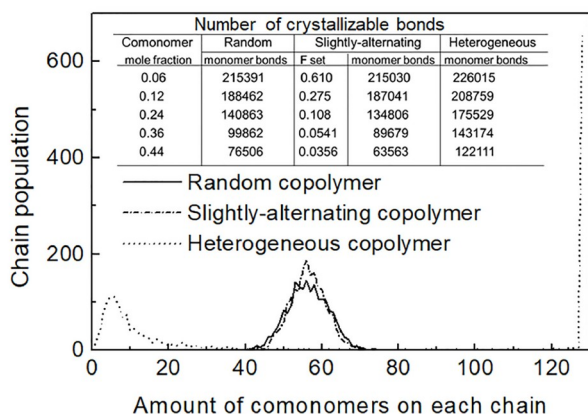


图3 在共聚单元摩尔分数为0.44的三种典型共聚物中1920条共聚物链按照每条链的共聚单元含量的分布。图中表格为一系列共聚单元摩尔分数下三种共聚物中可结晶键数目比较。 F 为偏交替型同构共聚物的投料比参数^[10]

Figure 3 Distributions of 1920 copolymer chains according to their comonomer contents in three kinds of copolymers all holding the same total comonomer mole fraction 0.44. The inset table lists the amount of crystallizable bonds in three kinds of copolymers holding a series of total comonomer mole fractions for comparison. F is the feeding ratio of comonomer to monomer for the slightly-alternating copolymers [10].

型共聚物63563的两倍。可见, 共聚单元的序列分布规律, 与共聚单元含量一样重要, 都是调控共聚物结晶行为的关键化学结构因素。

随着同构共聚物的共聚单元含量增加, 降温过程中共聚物的结晶温度降低, 所获得的相对结晶度也减小。同构偏交替型共聚物与实际的乙烯基1-辛烯共聚物的实验结果相对应。而异构共聚物降温结晶则受共聚单元含量的影响相对较小, 并且在结晶发生之前就有明显的宏观相分离。图4比较了在64边长的立方格子空间中上述1920条链同构无规共聚物(a)和异构共聚物(b)在一系列共聚单元摩尔分数下降温结晶的低温区结晶形貌截图。可以看出, 同构无规共聚物的结晶度被增加的共聚单元含量显著抑制, 而异构共聚物在这种极端竞聚率差别的体系中受共聚单元含量增加影响较小。前者在高共聚单元含量0.44时与常规自由基聚合反应制备的有机玻璃(PMMA)和聚苯乙烯(PS)等低规整序列的非晶聚合物一样, 几乎不能结晶。异构共聚物还呈现出明显的宏观组分相分离, 相分离的热力学驱动力来自于共混物两种组分的结晶能力差别对混合自由能的贡献^[16], 因为多组分体系的结晶本身就会带来相分离, 类似的例子还有等规聚丙烯与无规聚丙烯的熔体不相容性。在共混物熔体的平衡熔点附近,

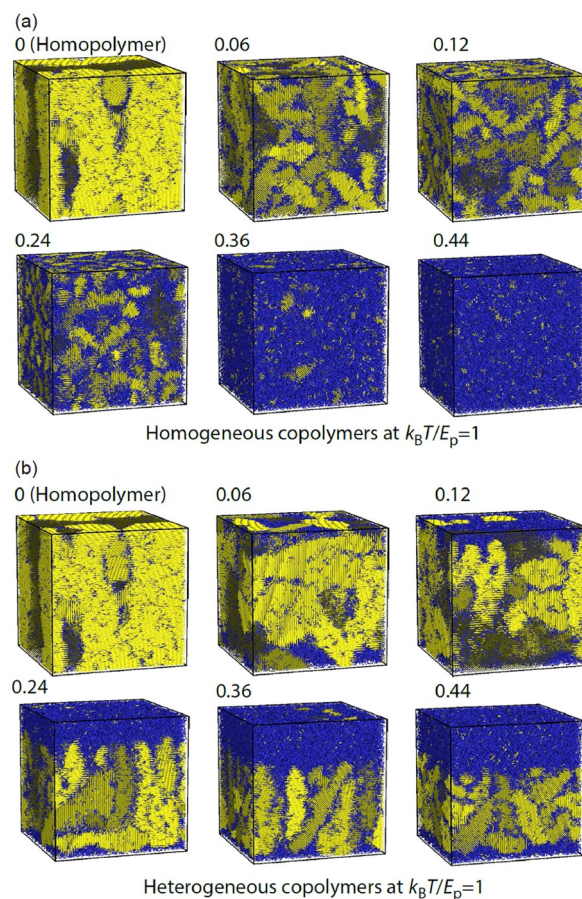


图4 动态蒙特卡罗分子模拟所获得的拥有不同共聚单元摩尔分数的同构无规共聚物(a)和异构共聚物(b)降温结晶形貌截图。截图为周期边界条件边长为64的立方格子空间内的本体共聚物, 上方标示的是共聚单元摩尔分数, 黄色为周围平行排列结晶单元键数大于10的结晶状态键, 蓝色为其他非晶状态键^[4] (网络版彩图)

Figure 4 Snapshots of dynamic Monte Carlo simulations of homogeneous random copolymers (a) and heterogeneous copolymers (b) holding various comonomer mole fractions as labeled above. Bulk copolymers in cubic lattice box with the size 64 sites and the periodic boundary conditions for 1920 chains, each holding 128 monomers. The crystalline bonds, each holding more than ten parallel crystallizable bonds, are drawn in yellow cylinders, while the other noncrystalline bonds are in blue [4] (color online).

这种结晶相互作用的差别所驱动的分相现象还会因有序化热涨落而得以强化^[17]。异构共聚物如果含有较多的中间共聚单元含量的组分, 其主要分布于两相界面, 也有利于增进组分的相容性^[18], 实际的例子有乙烯共聚的抗冲聚丙烯。

异构共聚物由于拥有较宽非晶共聚单元含量的聚合物分布, 会带来优先结晶能力不同的聚合物级份分布, 工业界可以通过降温结晶法(CRYSTAF)或升温溶

解淋洗法(TREF)对常规聚烯烃的异构共聚物级份分布特点进行表征^[19]. 这些聚合物分级方法适用于采用Ziegler-Natta催化剂的异构型聚合产物, 但并不适用于采用茂金属催化剂等单活性中心催化剂连续法聚合制备的同构共聚物. 后者的序列长度分布特点可采用分步降温结晶法(step-crystallization, SC)^[20]或逐步降温自成核和退火法(successive self-nucleation and annealing, SSA)进行示差扫描量热技术(DSC)测试表征^[21]. 其依据的原理是同构共聚物降温结晶出现可结晶单元序列长度的序列分凝(sequence segregation)现象, 即较长的可结晶单元序列在高温区优先结晶^[22], 分子模拟证明序列分凝的物理机制类似于基于链内结晶成核机制的分子分凝(molecular segregation)现象^[23]. 相对于均一序列长度的两嵌段共聚物发生强微相分离的情景, 可结晶序列长度的较宽分布使得无规共聚物的可结晶和不可结晶序列之间发生微相分离的能力被弱化^[24]. 而结晶驱动的序列长度分凝, 直接帮助了被弱化的微相分离的实现, 后者在晶体熔化后仍能在一定温度范围内稳定存在, 为结晶带来很强的记忆效应, 可显著加速共聚物的初级结晶成核速率^[25,26].

分子建模考虑了非晶共聚单元被限制以链转移方式进入晶区, 动态蒙特卡罗分子模拟证明后者显著抑制了无规共聚物片晶的厚度, 因而将共聚物的结晶温度和晶体熔化温度移向低温区^[27]. 高接枝密度的长侧链结晶也受到主链结晶与否的影响, 从而揭示了主链对侧链结晶的抑制作用^[28].

3.1.2 两嵌段共聚物自组装受限结晶

当可结晶单元和非晶共聚单元的竞聚率乘积远大于1时, 同构共聚物链的两侧链端将各自偏向不同的单元组分, 属于典型的两嵌段共聚物. 此时, 嵌段共聚物内的两组分分凝由于受到嵌段链接的限制, 只能在纳米尺度上发生微相分离, 不同组成比的分子自组装可实现片层状、柱状和球状等空间有序分布的纳米微畴^[29], 为随后的结晶带来了空间有序分布的模板^[30]. 纳米微畴内的受限结晶也是一个重要的科学问题^[31]. 首先, 嵌段链接点有利于结晶的分子茎秆垂直于界面取向成核, 但是当嵌段比较长或者说嵌段链接点比较稀少的时候, 两组分界面有利于结晶的分子茎秆平行于界面取向成核, 也就是说嵌段共聚物在纳米微畴受限结晶会表现出取向优势现象^[32]. 虽然此时不再需要

假定非晶共聚单元滑移进入晶区的限制, 我们仍可以考虑非晶嵌段处于玻璃态所带来的硬受限环境; 而在非晶段处于液态的软受限环境下, 结晶时的片晶增厚还会导致非晶侧的嵌段发生界面拥挤, 为较软的微畴界面带来起伏, 甚至导致微畴发生聚并引入纳米图案缺陷^[33]. 另外, 已结晶的嵌段还会为非晶嵌段在低温区发生分步结晶带来额外的受限效应^[34]. 纳米微畴的几何形状也会为结晶带来特殊的限制效应. 图5显示了随不同嵌段组成比和热力学相分离条件的变化, 纳米微畴从片层状到柱状, 甚至球状, 而柱状微畴更为显著地依赖于嵌段链接点的导向作用^[35], 其带来软界面的突破也有特殊现象^[36], 球状微畴则更为依赖于微畴的大小, 也就是界面的曲率对嵌段构象和结晶度的影响^[37].

即使不发生微相分离, 两嵌段共聚物的其中一段结晶本身也会在溶液中驱动两嵌段组分发生局部的分凝, 此时非晶段如果比较长, 就会拥挤在晶体表面, 导致片晶体生长受限, 只能发生纤维状晶体的生长, 这也称为结晶驱动的嵌段共聚物溶液自组装^[38]. 如图6所示, 动态蒙特卡罗分子模拟研究表明, 这种受限一维晶体生长的动力学与聚合物溶液单晶生长动力学的基

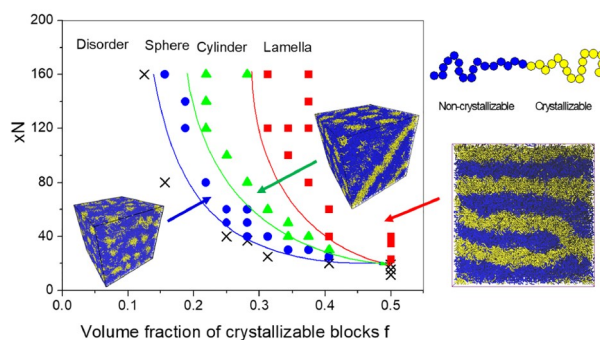


图5 动态蒙特卡罗分子模拟摸索两嵌段共聚物随可结晶嵌段组分含量及相分离热力学条件变化所获得的层状、柱状和球状纳米微畴图案相图. 模拟了7680条 $N=32$ 个链单元长度的两嵌段共聚物在64边长的立方格子空间中. Flory-Huggins相互作用参数 χ 发生变化. 插图所示获得的三种典型纳米微畴图案的截图. 可结晶嵌段的键显示为黄色, 非晶嵌段为蓝色^[31] (网络版彩图)

Figure 5 Phase diagram of modeling diblock copolymers for lamellar, cylinder and sphere nano-microdomains with three typical snapshots. The simulation involves 7680 copolymer chains, each holding 32 units with various contents of crystallizable monomers in the cubic lattice box of 64 side lengths. Flory-Huggins interaction parameter χ changes. Inset snapshots are three typical nano-patterns obtained in the simulations, with the yellow crystallizable blocks and the blue noncrystallizable blocks ^[31] (color online).

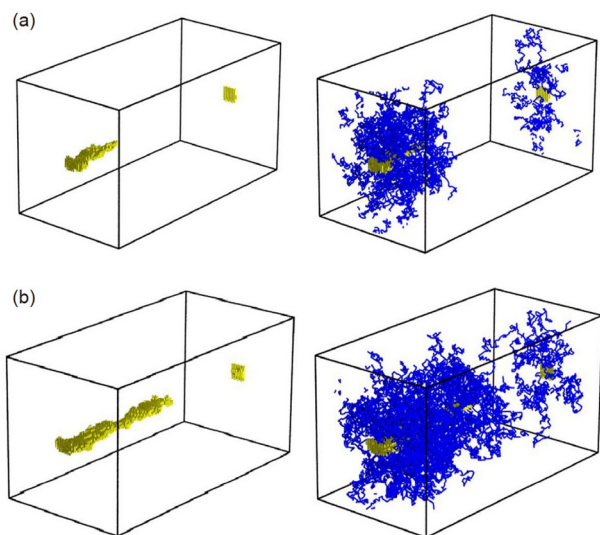


图 6 动态蒙特卡罗分子模拟在 $128 \times 64 \times 64$ 立方格子空间中 1200 条两嵌段共聚物链(每条一侧含 16 个可结晶单元, 另一侧含 112 个非晶共聚单元, 溶液部分的共聚物体积分数 0.293 保持基本不变)在折叠链模板(8×8 排布的折叠链长 64 个可结晶单元)诱导下的单晶受限生长截图。在结晶段溶剂混合作用能 $B_{01}/E_c=0$, 非晶段 $B_{02}/E_c=0.02$, $E_p/E_c=1$, $E_f/E_c=0.3$ (链滑移阻力), $k_B T/E_c=3.30$ 的热力学条件下分别生长(a) 400000 和 (b) 700000 MC cycles (模拟的时间单位)。左图只显示平衡排列结晶键数大于 15 的黄色结晶键; 右图添加了参与结晶共聚物的蓝色其他非晶键^[40] (网络版彩图)

Figure 6 Snapshots of dynamic Monte Carlo simulations of 1200 diblock copolymers, each hold 16 crystallizable monomers at one end and 112 noncrystallizable comonomers at the other end, with the volume fraction 0.293 of solution copolymers remained unchanging in $128 \times 64 \times 64$ cubic lattice box, for single crystal growth induced by the template of 8×8 folded 64-mer. Under the same thermodynamic conditions of the mixing interaction between solvent and crystallizable monomers $B_{01}/E_c=0$, noncrystallizable comonomers $B_{02}/E_c=0.02$, $E_p/E_c=1$, $E_f/E_c=0.3$ (sliding diffusion penalty in crystalline phase) and $k_B T/E_c=3.30$, the crystal growth periods are at 400000 (a) and 700000 (b) MC cycles separately. Left picture shows only the yellow crystalline bonds, each holding more than 15 parallel crystallizable bonds; right picture also shows the blue noncrystalline bonds for those copolymers joining into the crystalline growth^[40] (color online).

本规律保持一致^[39]。溶液品质的变化, 特别是表面亲水基团变得稍微疏水一些, 可以抑制纤维状晶体的生长速率, 这对我们理解神经蛋白粥样聚集纤维状生长所引起的阿尔茨海默病的药物治疗机制具有参考意义^[40]。

3.2 动态条件下应变诱导结晶

3.2.1 无规共聚物应变诱导结晶

可结晶的高分子材料在实际加工成型过程中, 如注塑、发泡、拉膜和纺丝等工艺过程, 都有一个基本

的应变诱导结晶的物理固化机制, 对材料的微观结构及其各项性能具有重要的调控作用。高分子应变诱导结晶的热力学和动力学机制研究已经取得了系统的进展^[41]。Flory^[42]早在 1947 年就提出了基本的热力学解释, 即在高分子链发生取向变形这种典型的动态非平衡热力学条件下, 高分子构象熵的变化提升了晶体的平衡熔点, 因而增大了结晶过冷度, 即结晶热力学驱动力, 有利于结晶的发生。近期的实验研究表明, Flory 考虑了取向的结晶态, 所推导平衡熔点降低公式较为可靠^[43]。我们将 Flory 的无规共聚物熔点降低公式^[44]代入到 Flory 的应变诱导结晶的熔点升高公式中, 合并的公式很好地预测了一系列无规共聚物不同共聚单元摩尔分数下的结晶起始应变^[45], 并接近均聚物的起始应变规律^[46], 如图 7 所示。

应变诱导高分子结晶成核也从静态的折叠链成核模式转变为取向态的纒状微束成核模式, 说明了高分子结晶基本形态从静态条件下的折叠链片晶向取向条件下的串晶和纤维晶的转变^[46]。动态蒙特卡罗分子模拟证明非晶共聚单元不利于结晶成核模式的这个转变, 特别是较大尺寸非晶共聚单元更倾向于折叠链结晶成核^[47]。应变诱导结晶也有利于同构共聚物结晶的序列长度发生分凝, 类似升降温条件, 同样也会给周期性拉伸带来结晶记忆效应, 使得第二次应变诱导结晶被加速^[48]。

3.2.2 可结晶热塑性弹性体应变诱导结晶

可结晶的热塑性弹性体如聚氨酯、聚酯聚醚、聚酰胺聚醚和烯烃嵌段共聚物(POE)等主要由化学结构不相同的两种嵌段链交替连接而成, 利用其中硬段结晶的物理交联作用, 带来软段的高弹性和高韧性, 因此可采用通常的塑料加工工艺来制备弹性体, 有效地避免了硫化橡胶加工带来的一系列困难, 近年来获得了越来越广泛的实际应用^[49]。在加工过程中应变诱导结晶调控结晶微畴的尺寸大小分布, 是热塑性弹性体性能调控的关键因素。结晶微畴的大小与局部可结晶嵌段的浓度密切相关, 因此针对局部浓度涨落可产生的两种极端浓度情景, 动态蒙特卡罗分子模拟分别对这两种极端浓度情景开展了平行的应变诱导结晶研究^[50]。较稀场景下的应变诱导结晶受到稀释效应的显著影响, 产生较小的晶畴, 并且拉伸过程将使得大晶畴更大, 小晶畴更小, 拓展结晶微畴的尺寸分布, 有利

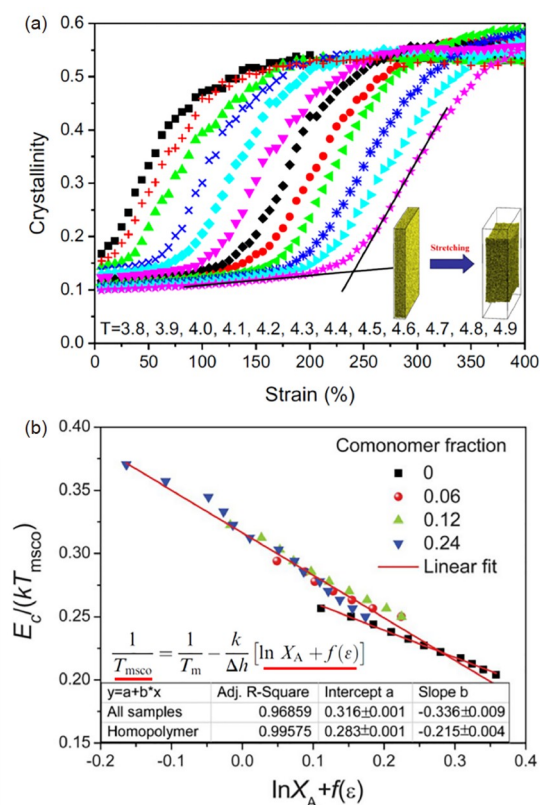


图7 (a) 动态蒙特卡罗分子模拟的本体均聚物在一系列温度下等温结晶度随恒速拉伸应变增大的曲线, 其显示了应变诱导结晶过程^[46]。两条相交的直线给出交叉点获得起始结晶应变。内插图显示拉伸起始态和最终态的均聚物本体体系。(b) 同构无规共聚物的结晶起始应变随拉伸温度和共聚单元摩尔分数变化的曲线, 其线性关系很好地服从Flory的理论预测, 也与均聚物结果很接近^[45] (网络版彩图)

Figure 7 (a) Strain evolution curves of crystallinity to demonstrate strain-induced crystallization upon stepwise stretching of constant speed at various denoted temperatures as observed in dynamic Monte Carlo simulations of lattice polymers^[46]. Two straight lines demonstrate the onset strain for crystallization at each temperature as recorded at their crossover point. The inset cartoon shows two snapshots at the initial and the final stretching process of bulk polymers. (b) Onset strains for crystallization versus crystallization temperatures of random copolymers holding various comonomer fractions as labeled, following the combination styles of Flory's equations as shown in the inset equations. The straight lines are drawn to guide the eyes. The function $f(\epsilon)$ represents Flory's expression of strain terms^[45] (color online).

于热塑性弹性体的高弹性和高韧性^[50]。动态蒙特卡罗分子模拟还进一步考察了链柔顺性不对称效应^[51]和微相分离效应^[52]对嵌段共聚物应变诱导结晶的影响。结果表明, 两种嵌段组分之间的热力学柔顺性(如取决于内旋转的旁式和反式势能差)不对称有利于拓展晶畴尺寸分布, 而动力学柔顺性(如内旋转势能垒)不对称则影响不大^[51]。嵌段间微相分离将与应变诱导结

晶发生竞争作用, 显著增多小晶粒, 也有利于扩展晶畴尺寸分布, 如图8所示^[52]。

这里的小晶粒对热塑性弹性体的拉伸模量有重要的贡献, 但是拉伸过程中小晶粒将被破坏, 吸收外力所做的功, 使得材料表现出较好的韧性。由于小晶粒不能及时恢复, 第二次拉伸时的杨氏模量就会显著降低, 热塑性弹性体材料表现出较普遍的应变软化现象, 也就是Mullins效应。

4 总结与展望

共聚物的复杂之处在于其不仅有分子内多组分, 如嵌段共聚物和无规共聚物等, 还可以扩展到分子间多组分, 如Ziegler-Natta催化剂制备的异构共聚物。对可结晶共聚物的复杂序列结构特征进行分子建模, 可有效地采用动态蒙特卡罗分子模拟对序列结构与其结晶行为之间的关系开展深入系统的机理研究, 促进我们对实际高分子材料结晶性能的理解和调控。我们以静态条件温度调控结晶和动态条件应变诱导结晶这两个方面展开分子建模的应用介绍, 结合了线型低密度

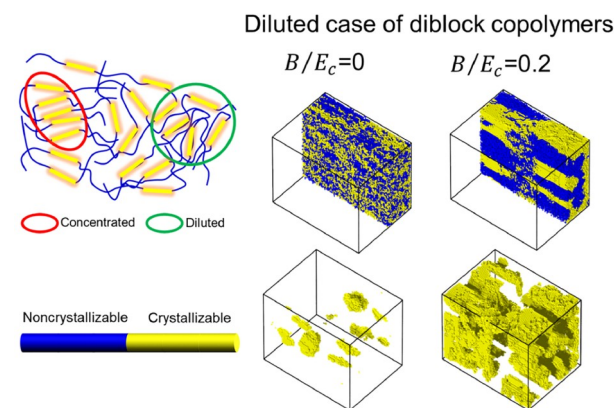


图8 动态蒙特卡罗分子模拟截图展示对应浓度涨落(左侧示意图)的极稀场景下, 两嵌段共聚物应变诱导结晶如果有混合相互作用 $B/E_c=0.2$ 驱动的微相分离就会生成大量的小晶畴。右侧下图只显示黄色平行排列可结晶键数大于10的结晶键, 右侧上图带上蓝色非晶键并且只显示中间剖面形貌结构^[52] (网络版彩图)

Figure 8 Snapshots of dynamic Monte Carlo simulations of strain-induced crystallization in the diluted case of diblock copolymers with ($B/E_c=0.2$) and without ($B/E_c=0$) microphase separation. The left cartoon illustrates the concentration fluctuations of crystallizable blocks for the local concentrated and diluted cases. The right down snapshots show only the yellow crystalline bonds holding more than 10 parallel crystallizable bonds, and the right up further show the blue noncrystalline bonds but only the half section^[52] (color online).

聚乙烯、两嵌段共聚物自组装受限结晶和热塑性弹性体加工过程结晶等典型实际应用场景, 目的是为了阐明分子建模在分子结晶机理研究中可以发挥重要的作用。

通过共聚物分子建模来研究结晶机理, 需要综合运用高分子化学与物理的许多基本知识, 涉及自由基聚合反应机理、链序列结构、链柔顺性、相分离、玻璃化转变和结晶等基本概念, 很好地展示了学习高分子科学基础知识的重要性。对结晶共聚物序列化学结

构进行有效的分子建模, 不仅有助于高分子材料的理性开发, 特别是对高分子材料基因组技术带来促进作用(基因概念原本就来自于生命大分子链的序列结构调控机制), 也有助于我们深入理解蛋白质分子序列结构对生命大分子的微相分离自组装和结晶链折叠以及彼此相互协同作用的微观决定机制。因此, 这是一个高分子科学链接材料科学和生命科学的重要交叉研究课题, 需要加强多学科协作来联合攻关, 也特别需要学术界和工业界的深度交流和携手合作。

致谢 课题组学生对引用的合作论文做出了重要贡献, 在此一并致谢。

参考文献

- Hu WB. *Principles of Polymer Crystallization* (in Chinese). Beijing: Chemical Technology Publisher, 2013 [胡文兵. 高分子结晶学原理. 北京: 化工出版社, 2013]
- Hu WB. *Introduction to Polymer Physics* (in Chinese). Beijing: Science Press, 2011 [胡文兵. 高分子物理导论. 北京: 科学出版社, 2011]
- Hu WB. *Polymer Physics: A Molecular Approach*. Wien: Springer-Verlag, 2012
- Hu WB. *Chin J Polym Sci*, 2022, 40: 545–555
- Hu W. *Phys Rep*, 2018, 747: 1–50
- Yang YL, Zhang HD. *Monte Carlo Method in Polymer Science* (in Chinese). Shanghai: Fudan University Publisher, 2001 [杨玉良, 张红东. 高分子科学中的Monte Carlo方法. 上海: 复旦大学出版社, 2001]
- Hu WB. *Chin J Polym Sci*, 2022, 40: 709–710
- Hu W. *J Chem Phys*, 2000, 113: 3901–3908
- Hu WB, Frenkel D. *Adv Polym Sci*, 2005, 191: 1–35
- Hu W, Mathot VBF, Frenkel D. *Macromolecules*, 2003, 36: 2165–2175
- Carmesin I, Kremer K. *Macromolecules*, 1988, 21: 2819–2823
- Lu JM, Yang YL. *Sci China A*, 1991, 11: 1226–1232 (in Chinese) [陆建明, 杨玉良. 中国科学A, 1991, 11: 1226–1232]
- Hu W. *J Chem Phys*, 1998, 109: 3686–3690
- Metropolis N, Rosenbluth AW, Rosenbluth MN, Teller AH, Teller E. *J Chem Phys*, 1953, 21: 1087–1092
- Hu WB, Mathot VBF, Alamo RG, Gao HH, Chen XJ. *Adv Poly Sci*, 2017, 276: 1–43
- Hu W, Mathot VBF. *J Chem Phys*, 2003, 119: 10953–10957
- Ma Y, Hu WB, Wang H. *Phys Rev E*, 2007, 76: 031801
- Yang F, Gao H, Hu W. *J Mater Res*, 2012, 27: 1383–1388
- Huang HH, Wei D, Guo MF. *Petrochem Technol*, 2010, 39: 1166–1170 (in Chinese) [黄红红, 魏东, 郭梅芳. 石油化工, 2010, 39: 1166–1170]
- Keating MY, McCord EF. *ThermoChim Acta*, 1994, 243: 129–145
- Müller AJ, Arnal ML. *Prog Polym Sci*, 2005, 30: 559–603
- Hu W, Mathot VBF. *Macromolecules*, 2004, 37: 673–675
- Tao H, Gao F, Gao H, Hu W. *Mol Phys*, 2018, 116: 3020–3026
- de Gennes PG. *Macromol Symp*, 2003, 191: 7–10
- Reid BO, Vadlamudi M, Mamun A, Janani H, Gao H, Hu W, Alamo RG. *Macromolecules*, 2013, 46: 6485–6497
- Gao H, Vadlamudi M, Alamo RG, Hu W. *Macromolecules*, 2013, 46: 6498–6506
- Hu W, Karssenberg FG, Mathot VBF. *Polymer*, 2006, 47: 5582–5587
- Cai J, Wei Z, Luo W, Hu W. *Polymer*, 2022, 252: 124922
- Bates FS, Fredrickson GH. *Annu Rev Phys Chem*, 1990, 41: 525–557

- 30 Ma Y, Li C, Cai T, Li J, Hu W. *J Phys Chem B*, 2011, 115: 8853–8857
- 31 Zha L, Hu W. *Prog Polym Sci*, 2016, 54-55: 232–258
- 32 Hu W, Frenkel D. *Faraday Disc*, 2005, 128: 253
- 33 Hu W. *Macromolecules*, 2005, 38: 3977–3983
- 34 Li Y, Ma Y, Li J, Jiang X, Hu W. *J Chem Phys*, 2012, 136: 104906
- 35 Wang M, Hu W, Ma Y, Ma YQ. *J Chem Phys*, 2006, 124: 244901
- 36 Qian Y, Cai T, Hu W. *Macromolecules*, 2008, 41: 7625–7629
- 37 Cai T, Qian Y, Ma Y, Ren Y, Hu W. *Macromolecules*, 2009, 42: 3381–3385
- 38 Gädt T, Jeong NS, Cambridge G, Winnik MA, Manners I. *Nat Mater*, 2009, 8: 144–150
- 39 Shu R, Zha L, Eman AA, Hu W. *J Phys Chem B*, 2015, 119: 5926–5932
- 40 Chen J, Zha L, Hu W. *Polymer*, 2018, 138: 359–362
- 41 Hu W. *J Phys Chem B*, 2023, 127: 822–827
- 42 Flory PJ. *J Chem Phys*, 1947, 15: 684
- 43 Zhang C, Liu C, Wang L, Zhao Y, Liu G, Wang D. *Chem Commun*, 2021, 58: 286–289
- 44 Flory PJ. *Trans Faraday Soc*, 1955, 51: 848
- 45 Nie Y, Gao H, Wu Y, Hu W. *Soft Matter*, 2014, 10: 343–347
- 46 Nie Y, Gao H, Yu M, Hu Z, Reiter G, Hu W. *Polymer*, 2013, 54: 3402–3407
- 47 Nie Y, Gao HH, Wu Y, Hu W. *Eur Polym J*, 2016, 81: 34–42
- 48 Guan X, Gao H, Zha L, Wu Y, Hu W. *Polymer*, 2016, 98: 282–286
- 49 Drobny JG. *Handbook of Thermoplastic Elastomers*. 2nd Ed. Oxford: Elsevier, 2014
- 50 Guo Y, Wang J, Luo W, Hu W. *Soft Matter*, 2022, 18: 3376–3383
- 51 Guo Y, Luo W, Zhang J, Hu W. *J Phys Chem B*, 2022, 126: 10768–10775
- 52 Guo Y, Luo W, Zhang J, Hu W. *Polymer*, 2023, 264: 125512

Molecular modeling and its applications in crystallizable copolymers

Wenbing Hu^{*}

Department of Polymer Science and Engineering, School of Chemistry and Chemical Engineering, State Key Lab of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210023, China

**Corresponding author (email: wbhu@nju.edu.cn)*

Abstract: Copolymerization is an effective way to adjust the crystallization performance of polymer materials. The mechanism of how the sequence structures of copolymer units influence copolymer crystallization behaviors is thus an important scientific issue in the study of polymer structure-property relationships. This paper starts from an introduction of the molecular modeling on the chemical sequences of crystallizable copolymer units and summarizes the related development of dynamic Monte Carlo simulations in recent years to study the adjustment mechanisms of sequence structures of random copolymers and block copolymers on their crystallization behaviors. The applications of molecular modeling covered over two aspects: the temperature-controlled crystallization under quiescent conditions, and the strain-induced crystallization under dynamic conditions. The applications also combined some typical practical cases such as linear low-density polyethylene crystallization, confined crystallization in self-assembled microdomains of diblock copolymers, and strain-induced crystallization of thermoplastic elastomers. The review aims to demonstrate that an effective molecular modeling could facilitate our deep understanding of microscopic mechanism on adjusting copolymer crystallization behaviors, so as for better fundamental research and exploitation of polymer materials.

Keywords: molecular simulations, crystallization, self-assembly, linear low-density polyethylene, thermoplastic elastomers

doi: [10.1360/SSC-2023-0026](https://doi.org/10.1360/SSC-2023-0026)