

聚合物熔体结晶的方式(Regime) 理论

余 坚, 何嘉松*

(中国科学院化学所, 分子科学中心, 工程塑料国家重点实验室, 北京 100080)

摘要: 综述了基于链折叠概念的聚合物熔体结晶的方式理论, 详述了结晶的三个方式并列举了文献提到的存在方式转变的体系, 并对理论参数的获得和方式转变与形态变化的关系进行了讨论。

关键词: 结晶; 方式理论; 链折叠

前言

聚合物结晶的方式(regime)理论已有 20 多年的历史。结晶方式理论最初出现于小分子体系, Hillig^[1]在分析已形成的基体上小分子成核及随后增长的过程时, 考虑了两种极端情况, 方式Ⅰ和方式Ⅱ。方式Ⅰ中核在基体侧面的增长速率远大于成核速率, 而方式Ⅱ中在核增长过程中允许有新核形成。1975 年, Hoffman^[2]等在熔体结晶的聚乙烯级分中发现方式Ⅰ和方式Ⅱ的特性。1979 年, Hoffman^[3]和 Phillips^[4]还分别预测了方式Ⅲ的存在, 并在 1983 年由 Hoffman^[5]提出了理论解释。随着研究的深入, 聚合物结晶方式理论渐趋完善, 一些理论预测在越来越多的体系中得到证实, 同时, 聚合用催化剂与聚合反应的发展又为结晶理论的研究提供了新的材料。作者将该理论研究的最新数据进行综述。

1 聚合物结晶的链折叠

1957 年, Keller^[6]在对从稀溶液得到的聚乙烯单晶的研究中最早提出折叠链概念。在通常情况下, 线性高分子结晶时分子链采取折叠的形式进行排列, 形成薄片状, 厚度为 5nm~20nm, 与之相比, 其它的两个方向的尺寸非常大, 这种结构被称为“折叠链片晶”。

对于熔体结晶, 柔性的线性聚合物一般形成球晶, 其它还有轴晶等一些类型。而球晶主要结晶单元也是折叠链片晶, 呈径向分布, 在折叠的部位与厚度上与单晶具有相似的特性。线性聚合物形成链折叠晶所应具备的基本条件是^[2]: ①分子链要规整, 应该是可结晶的; ②分子链要足够长, 以补偿结晶自由能中链折叠自由能的消耗。如含 16~94 个碳原子的短 n -烷烃的链不能折叠, 而分子量相当于 123 个碳原子的 PE 每分子能形成一个折叠; ③链必须有合适的柔性, 因此在形成折叠时, 不必消耗太多的功, 条件③为②的推论。在主链刚性单元间若有足够长的可旋转的 C-C、C-O-C、Si-O-Si 或 -CO-NH-C-键时, 足以具备形成折叠链的能力, 如聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、聚(p -二甲苯)。而聚(p -苯撑)(图 1)则是不能折叠的聚合物例子。不过, 在适当条件下, 大部分线性聚合物在结晶中均能表现出链折叠现象。

作者简介: 余坚(1972-), 男, 福建福清市人, 1999 年于中国科学院化学所获理学博士学位, 现在北京大学化学与分子工程学院进行博士后研究;

* 通讯联系人。

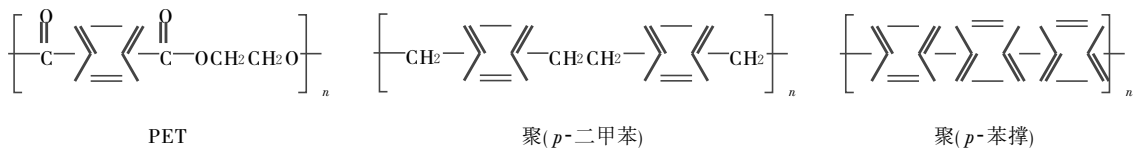
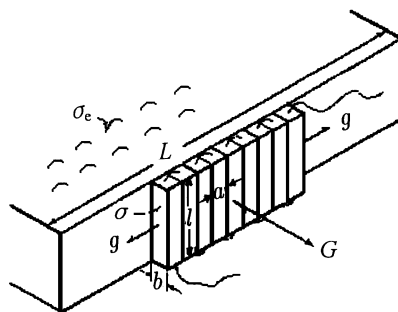
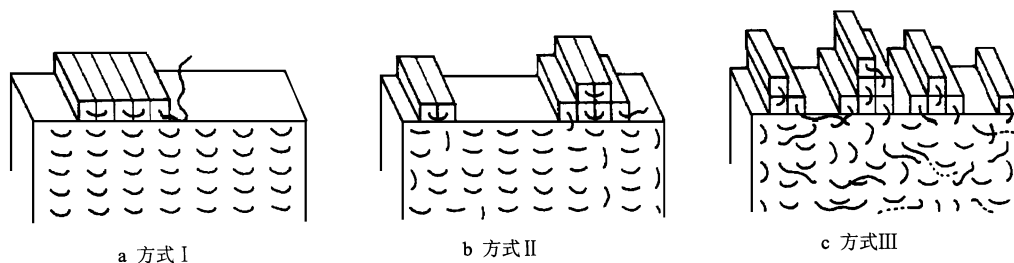


图 1 可折叠与不可折叠聚合物实例

2 Hoffman 的结晶方式理论^[2,5,7]

由于片晶的折叠面具有较大的自由能,因此片晶在热力学上为亚稳态,片晶的形成和增长由动力学因素决定。Hoffman 基于折叠链的概念和动力学的考虑,推导了与表面自由能紧密相关的确定成核速率的表面成核理论。图 2 为该理论示意图。假设结晶基体宽为 L , 厚为 l , 过冷熔体无定形相中分子链(宽度为 a , 厚度为 b) 通过蠕动(reptation)在基体侧面上形成核, 速率为 i , 称为表面成核速率; 核在基体侧面扩展成一个新层, 速率为 g , 称为表面扩展速率, 总的效果是基体在 G 方向上进行增长。 i 和 g 均以每单位时间覆盖的面积为单位。按照二次成核速率与表面扩展速率的相对关系可将结晶分成三种方式, 即方式 I ($i \ll g$)、方式 II ($i \approx g$) 和方式 III ($i > g$)。

方式 I 的结晶温度高, 成核速率 i 足够小, 吸附的分子能在新核形成之前自由地通过链折叠方式在片晶基体的宽度方向上以速率 g 扩展, 迅速地在基体增长前缘产生一个厚为 b_0 长为 L 的新层(如图 3a 所示)。总增长速率正比于成核速率, 即 $G_I \equiv ib_0L$ 。方式 I 中, 晶体的增长表面在与 L 相当的尺度上很光滑。^[2]

图 2 表面成核和折叠链晶增长模型^[2]图 3 方式 I、II 和 III 的示意模型^[6]

在低温下(高过冷度), 总增长速率同样正比于表面成核速率, 即 $G_{III} \equiv ib_0L$; 这是由于 i 非常大, 使得吸附的分子可能具有的进一步扩展的空间很小。 L' 是有效的基体长度, 相当于 $(2 \sim 3)a$ 。通常情况下, $L' \ll L$ 。方式 III 结晶主要通过分子链的成核过程的累积进行, 而对于其它结晶方式, 分子链几乎是通过分子链的表面扩展进入晶体的。方式 III 形成的增长面在分子尺度上特别粗糙, 因为结晶时存在多重成核和涉及多个增长平面(图 3c)^[5,7]。

在中间温度区, 增长行为介于方式 I 和 III 之间, 成核速率高于方式 I。在晶体侧面, 邻近核存在

着扩展竞争;同时核的密度不如方式Ⅲ中的密集而阻碍侧面上的增长。方式Ⅱ中,总增长速率正比于成核速率的平方根,为 $G_{\text{II}} \equiv b(2ig)^{1/2}$ 。方式Ⅱ新形成的表面在分子尺度上是不平整和粗糙的。^[2]

3 增长速率与温度关系^[2,5,7]

根据方式理论,Hoffman 推导了晶体的径向增长速率 G 与结晶温度的关系式:

$$G = G_0 \exp[-U^*/R(T_c - T_\infty)] \exp[-K_g/T_c(\Delta T)f] \quad (1)$$

式中, G_0 是指前因子,包括与温度无关的所有项。第一项包含扩散过程对增长速率的贡献,类似于粘弹性分析中的分段跳变速率。 U^* 是链运动的活化能,控制结晶性单元穿过界面的短程扩散,低于温度 T_∞ 时,分子链运动停止。文献对该项采用两种处理方式,一种 U^* 和 T_∞ 值基于 WLF 方程, $U^* = 17.2 \text{ kJ/mol}$, $T_\infty = T_g - 51.6 \text{ K}$, 与粘弹性测量有关,但在结晶速率分析中较少使用。对大多数聚合物,使用另一组普适的经验值: U^* 在 6.28 kJ/mol 左右, $T_\infty = T_g - 30 \text{ K}$ 能得到更好的拟合结果。在方式Ⅰ和Ⅱ中,本项允许使用 $\exp[-Q_D^*/RT]$ 代替, Q_D^* 为蠕动的测量活化焓。第二项是结晶温度 T_c 和过冷度 $\Delta T (= T_m^0 - T_c)$ 的函数,反映临界尺寸的表面核增长的 Gibbs 自由能的贡献。 f 是校正项,用于校正单位体积熔融热 ΔH_f 随温度的变化,通常用经验式 $f = 2T_c/(T_c + T_m^0)$ 表示。成核常数 K_g 很重要,包含反映不同的结晶方式特性可变的 Y 值:

$$K_g = Yb \sigma \alpha T_m^0 / k(\Delta H_f) \quad (2)$$

对于方式Ⅰ和方式Ⅲ, Y 为 4; 方式Ⅱ, Y 为 2。 σ 和 α 分别是侧向和折叠的表面自由能, σ 在 $(5 \sim 20) \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 之间,而 α 较大,一般为 σ 的 $5 \sim 10$ 倍。 k 是 Boltzmann 常数。

表面自由能常以 $\text{erg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 为单位($1 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2} = 1 \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-2}$), 熔融焓以 $\text{erg} \cdot \text{cm}^{-3}$ 为单位($1 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3} = 10 \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-3}$)。

实验及理论预测的典型的的增长速率与温度的关系曲线如图 4 所示^[9]。式(1)的第一和第二项分别决定 G 在低温和高温处的下降。根据 Hoffman 理论,在方式Ⅰ和Ⅱ及方式Ⅱ和Ⅲ之间,应该出现图示的转折,即发生“方式”的转变,且 $\log G + U^*/2.303R(T_c - T_\infty) \sim 1/T_c(\Delta T)f$ 图的斜率 K_g 在转变点两边的比值应为 2。转变温度可通过结晶动力学分析确定。

大部分聚合物得到的结晶数据,仅为全部增长速率曲线非常有限的区域,并集中于高温区,因此出现方式Ⅲ的体系较少。到目前为止,仅在少数结晶性聚合物体系中观察到全部的三种结晶方式。它们是聚乙烯(PE)、聚异戊二烯(*cis*-PI)、聚(3,3-二甲基硫杂环丁烷)(PDMT)、聚氧乙烯(PEO)和小分子量的等规聚丙烯(*i*-PP)。详见后面的说明。

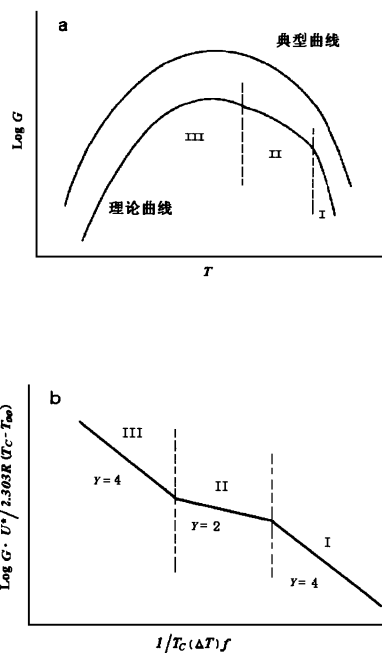


图 4 方式理论的结晶的三种方式与增长速率曲线示意图

(a) 足够宽温度范围得到的聚合物增长速率曲线及方式特性的理论曲线示意图; (b) 具有方式转变的增长速率曲线的动力学分析示意图^[8]

方式 I / II、II / III 的转变温度均在 $G(T)$ 最大值对应的温度之上。进一步研究表明这些方式转变温度与化学结构及链柔性^[9]、分子量^[10]、多分散指数^[11]有关。

4 结晶方式转变

最早在线性 PE 的窄分子量分布的级分中观察到结晶方式转变, 为方式 I / II 转变^[2]。在详细阐述了方式 III 的理论之后, Hoffman^[5]确定文献报道的商品聚甲醛(POM) 晶体径向增长速率数据存在方式 II / III 转变。而第一个在同一试样中具有两个转变的体系是 Phillips^[11]报道的级分的聚异戊二烯。最初方式转变的研究体系主要是集中在聚合物的窄分布级分, 随着研究的深入, 在越来越多商品聚合物中也发现有方式转变, 但一些体系中 $K_g(\text{III})$ 与 $K_g(\text{II})$ 或 $K_g(\text{I})$ 与 $K_g(\text{II})$ 的比值与理论值 2 有偏差, 一般认为是聚合物宽分子量分布引起的, 而且宽分布还可能掩盖方式转变。

4.1 确定结晶方式的动力学处理方法

在等温结晶实验中, 文献通常使用两种不同的动力学处理方法, 一个是总结晶速率, 一般采用 Avrami 方程处理; 另一个是晶体增长速率。前者包括初级成核(primary nucleation) 和晶体增长步骤, 后者仅考虑在已有晶体表面的增长。如果知道初级成核类型(有热、非热) 以及晶体的几何结构, 可得到两个方法间的对应关系。

Hoffman 结晶方式理论是描述晶体径向增长速率 G 随结晶温度的变化规律, 很多报道表明总结晶动力学同样也能反映 Hoffman 理论所描述的结晶方式和方式转变, 且两种动力学方法得到的转变温度是一致的^[12~15, 18, 19, 21, 24, 25, 27]。在总结晶动力学方法中, 以 $K^{-1/n}$ 或 t_x^{-1} 代替式(1) 中的 G 、 K 、 n 分别为 Avrami 方程中的结晶速率常数和 Avrami 指数, t_x 为相对结晶度达 x 时的时间。一般情况下, t_x 取半结晶时间 $t_{1/2}$ 。对于二次结晶明显的体系, x 选用较低的数值如 0.05 或 0.1。这两种动力学方法各有长短, 在研究中可互为补充。对于晶体增长速率, 受级分子量的限制, 但较为直观, 不象总结晶速率受初级成核方式的影响。而总结晶速率能在很宽的分子量范围内研究, 尤其适合高分子量级分。表 1 为文献中使用两种方法得到的存在方式转变的体系。

4.2 方式 / 转变

4.2.1 PE Ergoz 等^[12]选用了粘均分子量在 $4200 \sim 8 \times 10^6$ 之间的 PE 样品, 用膨胀计法测定总结晶速率。在 $\log 1/t_{0.04} \sim T_m^0/T_c \Delta T$ 曲线上, 方式 I / II 的转变温度在 $(398.2 \sim 402.2) \text{ K}$ 之间 ($T_m^0 = 418.7 \text{ K}$), 分子量 $> 10^5$ 时, 随分子量变化不大。

Allen 和 Mandelkern^[13]总结文献和自己的实验结果, 分子量范围在 4.7×10^4 到 8×10^6 之间, 认为分子量大于或等于 1.2×10^6 时, 总结晶速率的 K_g 没有转变, 但在所有较低分子量的样品中, 均观察到明显的方式 I / II 的转变。转变过冷度为 $\Delta T = 17.5 \text{ K}$ ($T_m^0 = 418.7 \text{ K}$)。而球晶增长速率显示, 分子量在 1.2×10^5 之上的样品观察不到转变的存在。

Phillips 和 Lambert^[15]将 HDPE 交联之后进行抽提, 用光学解偏振法分别研究溶胶与凝胶两部分的总结晶速率, 同时以未交联的 PE 作参照, 其中凝胶的交联程度以交联点之间的分子量来表征。发现只有未交联的 PE 存在方式 I / II 的转变, 温度为 396.2 K ($T_m^0 = 417.7 \text{ K}$), 实验条件下凝胶不出现结晶方式 I, 而溶胶为结晶方式 I。

4.2.2 等规聚丙烯(*i*-PP) 对于 *i*-PP, Allen 和 Mandelkern^[13]综合文献结果, 报道了方式 I / II 的转变过冷度为 $\Delta T \approx 56 \text{ K}$ ($T_m^0 = 481.2 \text{ K}$)。但未给出分子量数据和测试方法。

Cheng^[18]等研究了 *i*-PP 的不同分子量级分的结晶方式转变。发现对于分子量为 2000 ($T_m^0 =$

425. 2K) 和 3000($T_m^0=427. 2K$) 的级分, 增长速率和总结晶速率在过冷度为 37K 时均有方式 I / II 的转变; 分子量为 $1. 5\times 10^4$ ($T_m^0=443. 2K$) 的级分^[14], 增长速率的转变过冷度也是 37K。

Cheng^[16]等发现分子量超过一定数值的 *i*-PP 级分中观察不到方式 I 的结晶。PE^[2]、*cis*-PI^[11]体系亦有类似情况。

表 1 文献报道的有结晶方式转变的聚合物体系

聚合物	分子量 ^a	结晶温度/K	方法 ^b	方式 I / II 转变 温度/K	方式 II / III 转变 温度/K	T_m^0 /K	文献
PE	$2. 6\times 10^4\sim 2. 0\times 10^5$		A	$\Delta T\approx 16$	$\Delta T\approx 24^e$	418. 2	5
	$4. 2\times 10^3\sim 8\times 10^6$	388. 2~405. 3	B	398. 2~402. 2		418. 7	12
	$4. 7\times 10^4\sim 8\times 10^6$		B	$\Delta T=17. 5$		418. 7	13
HDPE	$1. 95\times 10^4\sim 8\times 10^6$ (9)	388. 2~401. 2	B	398. 2~402. 2	392. 2~393. 5($<10^6$)	418. 7	14
交联 LPE	Sclairlink ^g , $1. 7\times 10^4\sim 1. 3\times 10^3$ ^f	378. 2~392. 2	B	396. 2	386. 2(1900) 382. 2(1300)	417. 7	15
<i>i</i> -PP	$1. 5\times 10^4$ [1. 7] $3. 0\times 10^5$ [2. 0]	$\Delta T=20\sim 70$	A	$\Delta T\approx 37$ ($1. 5\times 10^4$)	$\Delta T\approx 48$	443. 2, 458. 2	16
	$5. 6\times 10^4$	393. 2~422. 2	A	$428. 2\pm 3^c$	411. 2	481. 2	8
	$0. 787\sim 0. 988$ ^d (4)		A	$\Delta T=60$	$\Delta T\approx 48$	436. 2~457	17
	2000, 3000(2) [1. 5]	365~395	A, B	$\Delta T\approx 37$	$\Delta T\approx 48$	425. 2, 427. 2	18
<i>s</i> -PP	$1. 0\times 10^4\sim 2. 3\times 10^5$ (9) [$<1. 2$]	358. 2~388. 2	B		$\Delta T=50$	431. 2~433. 2	19
PLLA	$1. 5\times 10^5\sim 6. 9\times 10^5$ (4)	387. 2~440. 2	A	436. 2($1. 5\times 10^5$)		480. 2	20
	Resomer TM L214 ^e	363. 2~408. 2	B		388. 2	479. 2	21
POM	Delrin TM 150 ^e	420. 2~439. 2	A		431. 2	471. 5	22
<i>cis</i> -PI	$3\times 10^5\sim 1. 4\times 10^6$	233. 2~273. 2	A	255. 1, 256. 0	268. 2($5. 43\times 10^5$)	308. 7	11
PEO	$2. 3\times 10^4\sim 1. 1\times 10^5$ (3) [$\leq 1. 05$]	$\Delta T=7\sim 30$	A	$\Delta T=10\pm 0. 5$	$\Delta T=17. 5\pm 0. 5$	340. 4~341. 7	23
	$<9. 5\times 10^5$		A	$\Delta T=24$		353. 7	13
	$<6. 3\times 10^6$		B	$\Delta T=24$ ($<3. 8\times 10^6$)		353. 7	13
PDMT	$6. 5\times 10^3\sim 1. 2\times 10^5$ (3) [1. 1~1. 3]	243. 2~280. 2	B	$\Delta T=15\sim 16$	$\Delta T=23\sim 26$	281~291	24
PDOL	$8. 8\times 10^3\sim 1. 2\times 10^5$ (4)	283. 2~313. 2	A, B	303		366	13, 25
PPS	$1. 5\times 10^4, 5. 1\times 10^4$ (2) [1. 3, 1. 7]	373. 2~553. 2	A	524~536 ^e	481. 2($5. 1\times 10^4$)	576. 2, 588. 2	9
PHB	$1. 33\times 10^5$ (1) [2. 7]	323. 2~433. 2	A		403. 2	470. 2	26
PEEK	$3. 5\times 10^3\sim 6. 0\times 10^4$ (9) [1. 2~1. 5]	508. 2~593. 2	B		566. 2	668. 2	27
	150p ^e , $1. 03\times 10^4$ (1) [2. 6]	538. 2~583. 2	A		$\sim 568. 2$	668. 2	28, 29
PI			B		$\Delta T=65\sim 75$	541~613	30
PPVL		453. 2~491. 2	A		476. 2	542. 2	31

ΔT 表示发生方式转变的过冷度;
a () 内为样品个数; [] 内为分子量分布;
b 方法 A: $\ln G+U^*/R(T-T\infty)\sim 1/T$ (ΔT) f 图。方法 B: $\ln(t_x^{-1})+U^*/R(T-T\infty)\sim 1/T$ (ΔT) f 图;
c 为预测值; d 为等规度范围; e 为商品牌号; f 为交联点分子量。

4. 2. 3 PEO Allen 和 Mandelkern^[13]将从文献获得的结晶动力学数据进行分析。发现分子量在 $9. 5\times 10^5$ 以下, 样品的球晶增长速率存在有方式 I / II 的转变。但用膨胀计法研究最大分子量为 $6. 3\times 10^6$ 的级分的总结晶速率时, 在分子量 $<3. 8\times 10^6$ 时, 存在方式转变, 方式 I / II 的转变过冷度为 24K($T_m^0=353. 7K$)。

4. 2. 4 *cis*-PI Phillips 和 Vatansever^[11]以分子量为 $3\times 10^5\sim 1. 4\times 10^6$ 的 *cis*-PI 级分为对象。发现较低分子量存在全部的三种结晶方式, I / II 转变温度为 255. 1K($3. 1\times 10^5$) 和 256K($3. 5\times 10^5$)。

分子量为 5.4×10^5 的级分没有结晶方式Ⅰ;而分子量大于 8.97×10^5 时,只有结晶方式Ⅲ。转变温度与分子量有关,Ⅰ/Ⅱ转变与热力学相关,而Ⅱ/Ⅲ转变受动力学因素影响。他们还发现,在方式Ⅰ/Ⅱ转变温度之上也有一个转变,更高温度下结晶行为类似于方式Ⅱ。

4.3 方法 / 转变

4.3.1 PE 在 Phillips 和 Lambert^[15]的研究中,交联 PE 的凝胶部分的结晶主要为方式Ⅲ,并在交联程度最大的两个样品中(S-3.1,交联点间的分子量为 1300;S-2.5,分子量为 1900)出现方式Ⅱ/Ⅲ的转变,转变温度分别为 386.2K 和 382.2K($T_m^0=417.7K$)。

由于等温结晶研究的温度范围较窄,Spruiell^[32]等发展了一种用非等温度法获得准等温结晶动力学的新技术。该技术使用定温的冷却气体使样品冷却,平均冷却速率在(5~2500)K/min 之间。冷却初期,样品的温度下降很快,当结晶放热补偿了冷却介质带走的热量时,样品达到一个平衡温度,即认为是结晶发生的温度。Spruiell 用光学解偏振法研究 HDPE($M_w/M_n \approx 2$)的总结晶动力学。方式Ⅱ/Ⅲ的转变温度在 $392.2 \pm 1K$ ($T_m^0 \approx 415.2K$)。两方式 K_g 比大于 2,认为是由于总结晶速率包括许多方面原因,如成核速率、增长速率及二次结晶而造成的。

4.3.2 *i*-PP Cheng^[16]等发现,对于*i*-PP 不同分子量($M_w/M_n \leq 2$)的级分,虽然样品的平衡熔点不同,但增长速率发生方式Ⅱ/Ⅲ转变的过冷度均为 48K($T_m^0=443.2K$ ($M_n=1.5 \times 10^4$),458.2K(3.0×10^5));Monasse^[8]等用 $M_n=5.6 \times 10^4$ 的样品测定球晶增长速率,方式Ⅱ/Ⅲ转变的过冷度为 70K($T_m^0=481.2K$);Clark 和 Hoffman^[7]综合 8 篇文献的增长速率数据,得到方式Ⅱ/Ⅲ转变的过冷度为 48K($T_m^0=458.2K$)。

Cheng^[17]等还研究了等规度对增长速率转变温度的影响。样品分子量约为 2×10^5 ,等规度在 0.787~0.988 的范围内($T_m^0=(436.2 \sim 457)K$)。等规度 ≥ 0.882 的级分,方式Ⅱ/Ⅲ转变的过冷度为 48K,而低等规度样品不出现方式Ⅲ结晶。

Shi^[33]等通过加入庚二酸和硬脂酸钙双组分 β 成核剂制得*i*-PP 的 β 晶。利用连续的溶解-沉淀过程除去多余的成核剂以达到控制成核速率的目的。对于不同的商品,增长速率分别在 $\Delta T=37K$ 和 43.5K 处出现方式Ⅱ/Ⅲ的转变($T_m^0=449.2K$)。 $K_{g(Ⅲ)}$ 与 $K_{g(Ⅱ)}$ 之比均小于 2。

4.3.3 间规聚两烯(*s*-PP) Cheng^[19]等使用数均分子量在 1.03×10^4 到 2.34×10^5 、多分散指数在 1.1~1.2 之间的间规聚丙烯测定总结晶速率。在 $\Delta T=50K$ 时有方式Ⅱ/Ⅲ的转变,与样品的平衡熔点无关($M_n=2.08 \times 10^4$, $T_m^0=431.2K$; $M_n \geq 5.32 \times 10^5$, $T_m^0=433.2K$)。

4.3.4 无规共聚 PP Monasse^[34]等研究一种乙烯含量为 2.8%(wt)的无规共聚 PP 的增长速率($M_w=4.5 \times 10^5$, $M_n=6.6 \times 10^4$,其方式Ⅱ/Ⅲ的转变温度为 403.2K($T_m^0=457.2K$),且 $K_{g(Ⅲ)}$ 与 $K_{g(Ⅱ)}$ 之比接近 2。

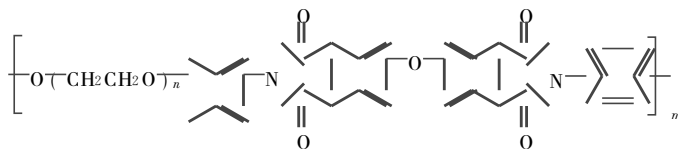
4.3.5 聚醚醚酮(PEEK) Chen^[28,29]等使用商品 PEEK,牌号为 150P($M_n=1.03 \times 10^4$, $M_w=2.68 \times 10^4$),发现在转变温度约为 568K($T_m^0=668.2K$), $K_{g(Ⅲ)}$ 与 $K_{g(Ⅱ)}$ 小于 2。他们在等速降温条件下,求得球晶半径与温度的关系,从中推出等温条件下,球晶增长速率与温度的关系,以改变传统

表 2 表 1 中的聚合物全称

缩写	聚合物名称
PDMT	聚(3,3-二甲硫杂环丁烷)
PDOL	聚二氧戊烷
PEEK	聚醚醚酮
PEO	聚氧乙烯
PHB	聚(3-羟基丁酸酯)
cis-PI	异戊二烯
PI	聚酰亚胺
PLLA	聚(L-乳酸)
POM	聚甲醛
i-PP	等规聚丙烯
s-PP	间规聚丙烯
PPVL	聚新戊内酯
PPS	聚苯硫醚

的等温增长速率测定太费时的缺点。得到的结果与等温条件下的一致。

4.3.6 聚酰亚胺(PI) 分子式如下式所示, n 分别为 1, 2 和 3。用达到 5% 相对结晶度时间的倒数 $t_{(0.05)}^{-1}$ 进行计算^[30], 方式 II / III 转变的过冷度随 n 值的增大而降低, 分别为 75K ($n=1, T_m^0=613\text{K}$)、70K ($n=2, T_m^0=577\text{K}$) 和 65K ($n=3, T_m^0=541\text{K}$), 所有 $K_{g(\text{II})}$ 与 $K_{g(\text{III})}$ 之比接近 2。



5 方式理论参数的获得

5.1 平衡熔融热 Δh_f 和平衡熔点 T_m^0 ^[2]

对于平衡熔融热 Δh_f , 可制备一系列不同结晶度的样品, 使用从 WAXD 得到的结晶度数据以及从 DSC 用不同的升温速率得到的熔融热数据来求得。在快速升温速率下, 熔融热为常数, 与速率无关。这个熔融热不包含升温过程中的退火效应。将熔融热与结晶度作图, 并进行外推, 100% 结晶度处的熔融热即为平衡熔融热。这个 Δh_f 不包括有缺陷晶体的贡献。

平衡熔点 T_m^0 可以通过两种常用的方法的其中一种得到。第一个方法是基于以下的原理: 厚度为 l 的片晶熔点为 T_m' , 假设片晶其它尺寸远大于片晶厚度 l , 可通过热力学关系得到:

$$T_m' = T_m^0 \left[1 - \frac{2\sigma}{(\Delta h_f)l} \right] \quad (3)$$

将 T_m' 对 $1/l$ 作图, 截距即为 T_m^0 , 若 Δh_f 已知, 则还可从斜率 $2\sigma/(\Delta h_f)$ 求得 σ 。第二种方法为 $T_m' \sim T_c$ 图法。基于以下假设: 在增长的球晶中, 片晶厚度 l 约正比于动力学控制的初始片晶厚度 l_g^* , 即 $l \cong \gamma l_g^*$, 其中 $\gamma > 1$ (等温增厚效应)。 l_g^* 可用下式表示:

$$l_g^* = 2\sigma T_m / \Delta h_f \Delta T + \delta \quad (4)$$

当 δ 对 l_g^* 的小贡献可被忽略时, 有以下表达式:

$$T_m' \cong T_m^0 \left[1 - \frac{1}{\gamma} \right] + \frac{T_c}{\gamma} \quad (5)$$

假设 γ 为常数或接近常数, 对 $T_m' \sim T_c$ 进行线性最小二乘方拟合, 其与直线 $T_m' = T_c$ 的交点即为平衡熔点 T_m^0 。由于计算中使用了 γ 为常数的假设, 因此由 $T_m' \sim T_c$ 图得到的 T_m^0 值不如 $T_m' \sim 1/l$ 图得到的准确。

5.2 表面自由能 σ 和 σ^* ^[2,34]

从 $T_m' \sim 1/l$ 图的斜率可以得到折叠表面自由能 σ 值。根据式(2)从增长速率数据中可得到 $\sigma\alpha$, 进而通过 $\sigma = \sigma\alpha/\alpha$ 求得侧向表面自由能 σ 的实验值。在得不到实验值的情况下, σ 可用经验公式从 Δh_f 估算:

$$\sigma = \alpha \Delta h_f (ab)^{1/2} \quad (6)$$

a, b 分别为分子链的宽度和分子层的厚度, ab 即为链的横截面积。对于不同聚合物, 系数 α 有不同的数值。具有明确链方向的偶极聚酯, 如 PPVL、PHB、PLLA 等, 利用 σ 实验值计算的 α 值均较高, 为 0.25 ± 0.03 。文献也报道 PEEK^[29]、PPS^[9] 的 α 值为 0.25 和 0.3 时能得到 σ 的合理的估算值。而非极性或非极性的聚合物, 特别是以 C—C 键为主链的 PE、PP, 等规聚苯乙烯(*i*-PS) 的 α 值均接近

于 0.1。从 α 可得到链折叠功 q ：

$$q = 2\alpha ab \quad (7)$$

一般认为, q 值可用作分子链刚性的度量, q 在 (8~13) kJ/mol, 分子链为非常柔性链, 如聚酯; 在 ~21 kJ/mol 左右, 为中等柔性链, 如 PE, PP; 而 (29~38) kJ/mol 之间为刚性链, 如 *i*-PS, PPS。

6 方式转变和形态变化的关系

在实验中, 一般观察到方式转变伴随着晶体形态的变化。高温为轴晶或多角晶(hedrite), 低温下为球晶, 对于 PE^[5]、PLLA^[20] 和聚萘二甲酸乙二酯(PEN)^[35] 分别对应的是方式 I 和 II, 而 POM^[5,22]、PEO^[23] 和 PPVL^[31] 则为方式 II 和 III。*i*-PP 在 II/III 转变温度之下为负球晶, 之上为正球晶^[16]。也有体系在方式 II/III 转变时不产生形态的变化, 如 PPS^[9], *i*-PP^[16]。方式理论并没要求宏观形态在结晶方式转变时要有大的变化。

Allen 等^[13] 对以分子量为纵坐标, 结晶温度为横坐标的形态图进行分析, 得到超分子结构在不同结晶方式下的变化。他们认为, PE 的方式 I/II 转变与形态类型的变化不相关。对大多数级分来说, 从一种结晶方式到另一种结晶方式的转变发生在某一特定的晶体结构下。在 PEO 和 *i*-PP 亦可发现同样的结论。例如, 对于 PP, 级分的分子量小于或等于 10^5 时, I/II 转变出现在非球晶区; 而 PEO 中, 不同结晶方式的分界线穿过多种晶体形态区域。因此, 方式之间的分界线与球晶-非球晶形态的改变并不一致。

7 结束语

聚合物结晶是高分子物理研究的一个重要领域, 而结晶方式理论经过不断的修正、改进, 在解释或预测结晶现象时取得了相当的成功。结晶方式理论对实践也有重要的指导意义, 例如结晶聚合物在不同处理方式下(淬火或退火)得到的样品含有不同结晶方式特性的微观晶体结构, 从而对性能有很大的影响。

同时, 新的实验数据的报道, 为理论的进一步发展提供了基础。除了常见的三种结晶方式, 在方式 I/II 转变温度之上(PP)^[17] 与方式 II 和 III 转变温度之下(*cis*-PI^[11]、PEO^[23]) 也发现存在着转变, 这就需要对已有的理论做补充和扩展来解释。

参考文献:

- [1] Hillig W B. Acta Metal, 1966, 14:1868.
- [2] Hoffman J D, Davis G T, Lauritzen J I Jr. Treatise on Solid State Chemistry, Hannay N B Ed., New York: Plenum Press, 1976, Vol 3, Chapter 7.
- [3] Hoffman J D, Guttman C M, DiMarzio E A. Discuss Faraday Chem Soc, 1979, 68:177.
- [4] Phillips P J. Polym Prepr, 1979, 20(2):483.
- [5] Hoffman J D. Polymer, 1983, 24:3.
- [6] Keller A. Phil Mag, 1957, 2:1171.
- [7] Clark E J, Hoffman J D. Macromolecules, 1984, 17:878.
- [8] Monasse B, Haudin J M. Colloid Polym Sci, 1985, 263:822.
- [9] Lovinger A J, Davis D D, Padden F J Jr. Polymer, 1985, 26:1595.
- [10] Hoffman J D, Miller R L. Macromolecules, 1988, 21:3038.
- [11] Phillips P J, Vatansever N. Macromolecules, 1987, 20:2138.

- [12] Ergoz E, Fatou J G, Mandelkern L · Macromolecules, 1982, 5; 147.
- [13] Allen R C, Mandelkern L · Polym Bull, 1987, 17; 473.
- [14] Fatou J P, Marco C, Mandelkern L · Polymer, 1990, 31; 1685.
- [15] Phillips P J, Lambert W S · Macromolecules, 1990, 23; 2075.
- [16] Cheng S Z D, Janimak J J, Zhang A, et al · Macromolecules, 1990, 23; 298.
- [17] Janimak J J, Cheng S Z D, Giusti P A, et al · Macromolecules, 1991, 24; 2253.
- [18] Janimak J J, Cheng S Z D, Polym Bull, 1989, 22; 95.
- [19] Rodriguez J, Zhang A Q, Cheng S Z D · Polymer, 1994, 35; 1884.
- [20] Vasanthakumari R, Pennings A J · Polymer, 1983, 24; 175.
- [21] Lannace S, Nicolais L · J Appl Polym Sci, 1997, 64; 911.
- [22] Pelzbauer Z, Galeski A · J Polym Sci Part C, 1972, 38; 23.
- [23] Cheng S Z D, Chen J, Janimak J J · Polymer, 1990, 31; 1018.
- [24] Lazcano S, Fatou J G, Marco C, et al · Polymer, 1988, 29; 2076.
- [25] Alamo R, Fatou J G, Guzman J · Polymer, 1982, 23; 379.
- [26] Barham P J, Keller A, Otun E L, et al · J Mater Sci, 1984, 19; 2781.
- [27] Day M, Deslandes Y, Roovers J, et al · Polymer, 1991, 32; 1258.
- [28] Chen M, Chen J Y · J Polym Sci Polym Phys Ed, 1998, 36; 1335.
- [29] Chen M, Chung C T · J Polym Sci Polym Phys Ed, 1998, 36; 2393.
- [30] Heberer D P, Cheng S Z D, Barley J S, et al · Macromolecules, 1991, 24; 1890.
- [31] Roitman D B, Marand H, Miller R L, et al · J Phy Chem, 1989, 93; 6919.
- [32] Supaphol P, Spruiell J E · J Polym Sci Polym Phys Ed, 1998, 36; 681.
- [33] Shi G Y, Zhang X D, Qiu Z X · Macromol Chem, 1992, 193; 583.
- [34] Monasse B, Haudin J M · Collid Polym Sci, 1988, 266; 679.
- [35] Lee S W, Cakmak M · J Macro Sci Phys, 1998, B37; 501.

Regime Theory of Polymer Melt Crystallization

YU Jian, HE Jia-song

(State Key Laboratory of Engineering Plastics, Center for Molecular Science, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100080, China)

Abstract: The Regime theory is reviewed for melt crystallization of polymer with chain folding. In the theory, three regimes, referred to as I, II and III, are defined according to the relationship of surface nucleation rate and surface spreading rate. Two kinetics methods used for detecting regime transition temperatures are mentioned; one is linear growth rate of lamella, the other is bulk overall crystallization rate. Polymer systems showing I/II or II/III transitions are listed and discussed. Some polymers exhibit both the two transitions in the same sample. This review also discusses the obtaining of theoretical parameters and the relationship between regime transition and morphology change.

Key words: Crystallization; Regime theory; Chain folding