

1003-7713/2005/03-379-10

均聚物结晶与熔融化转变的稳态和亚稳态统计理论 IV

分子分凝统计结晶动力学 ~ 结晶增长区域的 区划和它们对温度和生长机制的依赖性*

宋名实**, 徐 强, 胡桂贤, 王海侨, 吴丝竹, 李效玉
(北京化工大学可控化学反应科学与技术基础教育部重点实验室, 北京 100029)

摘 要: 首先对高分子结晶增长动力学的实验规律进行全面总结, 并指出了当前高分子结晶增长动力理论中存在的难题. 然后按我们建议的评估微晶粒尺寸增长速率的新方法推导出了四种不同微观生长机制(折叠、伸直、折叠同伸直并联并存和折叠同伸直串联并存等方式)下微晶粒高分子链组的微晶粒尺寸增长速率定量表征式, 又导出了四种不同生长机制下微晶粒尺寸增长速率同结晶温度和过冷温度间关系的表达式. 根据四种不同微观生长机制同宏观增长方式差别和它们出现的结晶温度同过冷温度之积值高低, 可把结晶动力学的结晶增长区域图中三组交叉线区划为三个不同增长区域, 最后又根据三个增长区的理论关系式讨论了增长区中晶体形貌同结晶温度和过冷温度间的相关性, 其理论预测能同近期实验观测基本符合.

关键词: 结晶动力学; 微晶尺寸增长速率; 结晶增长区域; 微观生长机制
中图分类号: O781 文献标识码: A

Statistical Theory of Stable and Meta-stable Transition for Crystallization and Fusion of Homopolymers IV *

Statistical Dynamics of Polymeric Crystallization by Molecular Segregation – Division of Crystal Grow-rate Regimes and Their Temperature and Growth Mechanism Dependences

Song Mingshi**, Xu Qiang, Hu Guixian, Wang Haiqiao, Wu Sizhu, Li Xiaoyu
(The Key Laboratory of Science and Technology of Controlled Chemical Reaction,
Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract First a short review on the crystal growth theories and the experimental data was presented. Then a set of quantitative expressions for the size growth-rate of crystals produced by four different micro-growth mechanisms (folding, extending and two types of combination for folding and extending) was derived by a general evaluating method. A set of quantitative expressions for the correlations between the crystal size growth-rate and the product of crystalline temperature and super-cooling temperature at four different micro-growth mechanisms was obtained. Three growth-rate regimes were divided, the variations of the morphology for the crystals in the three types of regimes with the crystalline and super-cooling temperatures were discussed. They showed that these theoretical

* Project supported by the Special Funds for Major State Research Projects of China (G1999064809).

** Corresponding author, Email: songmingshi@mail.buct.edu.cn Received 31 March 2004.

correlations between the morphology of crystals and the crystalline and super-cooling temperatures are in agreement with the later important observation on the lateral shape of crystals.

Key words Kinetics of crystallization, Crystal size growth-rate, Crystal growth-rate regimes, Micro-growth mechanism

1 引言

分子分凝是高分子结晶中成核和增长动力学的理论基础,它又是阐明成核机理和增长途径同晶体结构与形态间相关性的有效依据,但这方面的研究很少.而大量实验结果表明,高分子结晶增长动力学均共同地遵守以下基本规律^[1,2]:

微晶尺寸增长速率满足以下方程:

$$G = G^0 \exp\left(-\frac{K_g}{T_c \Delta T}\right) \quad (1)$$

G 为微晶尺寸线性增长速率(即球晶径向增长速率); G^0 为线性增长速率常数; K_g 为增长动力学常数; T_c 为结晶温度; $\Delta T (= T_m^0 - T_c)$ 为过冷温度, T_m^0 为平衡态的熔点.

晶粒起始厚度可表征为:

$$L_c^* = C/\Delta T + \delta L_c^* \quad (2)$$

L_c^* 为晶粒起始厚度; C 和 δL_c^* 均为常数.

晶粒的宏观形貌强烈地依赖于高分子链结构(链规整性、柔性、分子量和其多分散性)和结晶条件(浓度、温度、流场和压力场等).对同种起始链结构高分子其晶体形貌常具有以下特征:① 高温熔体结晶:它易于通过折叠同伸直链串联并存的微观生长机制,形成宏观三维增长表面粗糙的球状或椭圆形晶体.② 低温溶液结晶:(如 PE)它在良溶剂内于低温下易于通过折叠链式微观生长机制形成宏观二维增长表面平滑的片晶或平面晶体^[3-5];但在非良溶剂内于高温下易通过折叠链式微观生长机制形成宏观二维增长表面粗糙的圆形和椭圆形晶体^[3-5].③ 压力场下熔体结晶,它易于通过伸直链式的微观生长机制,形成宏观一维增长的伸直链轴晶或伸直链片晶^[2,3].④ 流场下溶液(或熔体)结晶,它易于通过伸直链同折叠链并联并存的微观生长机制,形成宏观二维增长的串晶、柱状晶或纤维状晶体^[1,3].

当以式(1)中 $\log(G/G^0)$ 对 $1/T_c \Delta T$ 作图,根据微观生长机制的异同,宏观增长维数差别和它们出现的温度同过冷温度乘积($T_c \Delta T$)区域高低,可把该图划为三个不同增长区域,它们分别定义为 G_I 、

G_{II} 和 G_{III} .这四种不同微观生长机制(折叠链式、伸直链式、折叠链同伸直链串联并存式和折叠链同伸直链并联并存式)就成为三种不同宏观增长方式的主要增长区域.因折叠链式和折叠链同伸直链并联并存式两者间互为相关简并,从而使两者合并为一.故只有三种独立宏观增长方式的增长区域 G_I 、 G_{II} 和 G_{III} .

当前高分子结晶增长动力学研究有以下三种理论:L. H(Lauritzen 和 Hoffman)热成核理论^[6-8]; S. G(Sodler 和 Gilmer)熵理论^[9]; Keller 亚稳态(meta-stable phase)理论^[10].而三种理论在计算结晶体系的结晶粒数和尺寸增长速率以及区划结晶增长区域时,均存有共同的难题:① 如何确定结晶成核与生长空间、维数、生长的机制和途径(habit path)以及区分它们之间的独立性;② 如何建立 G 对高分子起始结构(摩尔质量 M_n 、构象分布和链的柔性)的依赖性;③ 如何建立 G 同结晶条件(结晶温度(T_c)、过冷温度(ΔT)、时间(t)和浓度(W_c)等)间的相关性;④ 如何建立 G 同结晶生长机制(折叠链晶、伸直链晶、串晶和球晶)间的相关性;⑤ 如何区划晶体的超分子结构和形态对 T_c 和 ΔT 间的依赖性(即如何区划晶体结晶增长区).为了解决上述难题,我们在文献[11]中建议了一种评估和计算微晶粒尺寸增长速率的新方法和原则,基于该种计算方法和原则用统计力学和动力学相结合法推导出了高分子熔体和溶液内四种不同结晶生长机制(近邻折叠、近邻伸直分凝和近邻折叠同近邻伸直分凝并存等生长方式)下微晶粒-高分子链组的微晶粒数增长速率和微晶粒尺寸增长速率动力学方程.它们的微晶粒尺寸增长速率具有以下形式:近邻折叠式生长机制的微晶粒尺寸增长速率的表征式^[11]:

$$G_f = \frac{1}{C_{cn}} \frac{f}{2} b(M_{nTof})^{1/2-f(1-\psi)} \left\{ \frac{KT}{h} P_f J_{f1} \frac{1}{l_u} \times \exp\left[\frac{-U_f^*}{R(T-T_\infty)}\right] \exp\left(\frac{-4B\sigma_f\sigma_{fc}}{\Delta f_f K T_c}\right) \right\}^{1/2} \quad (3)$$

近邻伸直分凝式生长机制的微晶粒尺寸增长速率的表征式^[11]:

$$G_e = \frac{1}{C_{cn}} \frac{f}{2} b(M_{nToe})^{1-f(1-\psi)} \left\{ \frac{1}{a_u} \frac{KT}{h} P_e J_{e1} \times \right.$$

$$\exp\left[\frac{-U_e^*}{R(T-T_\infty)}\right] \exp\left(\frac{-4B\sigma_e\sigma_{ec}}{\Delta f_e K T_c}\right) \quad (4)$$

近邻折叠同近邻伸直分凝并联并存复生式生长机制的微晶粒尺寸增长速率 G_{fe1} 的表征式^[11]

$$G_{fe1} = \frac{1}{C_{cn}} \frac{f}{2} b (M_{nT_0})^{-f(1-\psi)} \frac{M_{nT_{of}} a_u}{M_{nT_{oe}} l_u} \frac{(KT/h)_f}{(KT/h)_e} \times \frac{P_f J_\Omega}{P_e J_{e1}} \frac{\exp\left[\frac{-U_f^*}{R(T-T_\infty)}\right] \exp\left(\frac{-4B\sigma_f\sigma_{fc}}{\Delta f_f K T_c}\right)}{\exp\left[\frac{-U_e^*}{R(T-T_\infty)}\right] \exp\left(\frac{-4B\sigma_e\sigma_{ec}}{\Delta f_e K T_c}\right)} \quad (5)$$

近邻折叠同近邻伸直分凝串联并存复生式生长机制的微晶粒尺寸增长速率的表征式^[11]

$$G_{fe2} = \frac{1}{C_{cn}} \frac{f}{2} b (M_{nT_0})^{-f(1-\psi)} \left\{ M_{nT_{of}} M_{nT_{oe}} \frac{1}{l_u} \frac{1}{a_u} \times \left(\frac{KT}{h}\right)_f \left(\frac{KT}{h}\right)_e P_f P_e J_\Omega J_{e1} \exp\left[\frac{-U_f^*}{R(T-T_\infty)}\right] \times \exp\left[\frac{-U_e^*}{R(T-T_\infty)}\right] \exp\left(\frac{-4B\sigma_f\sigma_{fc}}{\Delta f_f K T_c}\right) \times \exp\left(\frac{-4B\sigma_e\sigma_{ec}}{\Delta f_e K T_c}\right) \right\}^{1/3} \quad (6)$$

式中, C_{cn} 为微晶粒的形状因子; f 为初级核表面连接链段数; b 为可结晶化基元(stem)的厚度; M_{nT_0} 、 $M_{nT_{oe}}$ 和 $M_{nT_{of}}$ 分别为总微晶核-高分子链组数、折叠式增长的和伸直式增长的微晶核-高分子链组数; K 为 Boltzamen 常数; h 为 Blank 常数; T 为绝对温度; l_u 和 a_u 分别为折叠和伸直增长中 stem 的长和宽度(或宽和长度); $B = \frac{f}{2} b$;

$$P_f = \frac{KT \exp(-2\Delta G_{ef}^0/KT)}{2\sigma_f B + (1-\psi)aB\Delta f_f} - \frac{KT}{2B\sigma_f - \psi aB\Delta f_f} \quad (7)$$

$$J_\Omega = \exp\left(-\frac{\Delta F^*}{RT}\right) \quad (8)$$

ΔF^* 为链的扩散活化自由能; σ_f 和 σ_{fc} 分别为折叠增长中的微晶粒侧面和折叠面表面自由能; ΔG_{ef}^0 为折叠增长可结晶基元的构象形变自由能; Δf_f 为单位体积的折叠式结晶热焓; U_f^* 和 U_e^* 分别为链段的扩散迁移和滑移迁移的活化能; T_∞ 为低于玻璃化温度 30 K 的温度; $(1-\psi)$ 为表面上连接链段的左右式构象分数; σ_e 和 σ_{ec} 分别为伸直链增长中微晶粒的侧面和前面的表面自由能。

$$P_e = \frac{KT \exp(-2\Delta G_{e1}^0/KT)}{2\sigma_e B + (1-\psi)lB\Delta f_e} - \frac{KT}{2B\sigma_e - \psi lB\Delta f_e} \quad (9)$$

Δf_e 和 Δf_f 为单位体积的伸直和折叠链式结晶热焓; ψ 为表面上连接链段的反式构象分数;

$$J_{e1} = \exp\left(-\frac{\Delta F^*}{RT}\right) \quad (10)$$

ΔF^* 为链段滑移自由能; ΔG_{e1}^0 为伸直增长中可结晶基元的构象形变自由能。

2 结晶增长区域的划分和它们对结晶温度

和生长机制的依赖性

2.1 G 对生长机制、结晶和过冷温度之积的依赖性

2.1.1 近邻折叠式生长机制的微晶粒尺寸增长速率 G 对过冷温度和结晶温度之积的依赖性. 把 $\Delta f_f = \Delta h_f^0 \Delta T/T_{mf}^0$ 代入(3)式, 得到:

$$G_f = \frac{1}{C_{cn}} \frac{f}{2} b (M_{nT_0})^{1/2-f(1-\psi)} \left(\frac{KT}{h} P_f J_\Omega \frac{1}{l_u}\right)^{1/2} \times \exp\left[\frac{-U_f^*}{R(T-T_\infty)}\right]^{1/2} \exp\left(\frac{-2T_{mf}^0 B \sigma_f \sigma_{fc}}{\Delta h_f^0 \Delta T K T_c}\right) \quad (11)$$

2.1.2 近邻伸直分凝式生长机制的微晶粒尺寸增长速率对过冷温度和结晶温度之积的依赖性. 同样, 将 $\Delta f_e = \Delta h_e^0 \Delta T/T_{me}^0$ 引入(4)式得到:

$$G_e = \frac{1}{C_{cn}} \frac{f}{2} b (M_{nT_{oe}})^{1-f(1-\psi)} \frac{1}{a_u} \frac{KT}{h} P_e J_{e1} \times \exp\left[\frac{-U_e^*}{R(T-T_\infty)}\right] \exp\left(\frac{-4T_{me}^0 B \sigma_e \sigma_{ec}}{\Delta h_e^0 \Delta T K T_c}\right) \quad (12)$$

2.1.3 近邻折叠同近邻伸直分凝并联并存复生式生长机制的微晶粒尺寸生长速率对过冷温度和结晶温度之积的依赖性. 同样, 把 $\Delta f_f = \Delta h_f^0 \Delta T/T_{mf}^0$ 和 $\Delta f_e = \Delta h_e^0 \Delta T/T_{me}^0$ 代入(5)式, 得到:

$$G_{fe1} = \frac{1}{C_{cn}} \frac{fb}{2} (M_{nT_0})^{-f(1-\psi)} \frac{M_{nT_{of}} a_u}{M_{nT_{oe}} l_u} \frac{(KT/h)_f}{(KT/h)_e} \times \frac{P_f J_\Omega}{P_e J_{e1}} \exp\left[-\frac{U_f^* - U_e^*}{R(T-T_\infty)}\right] \times \exp\left(\frac{-4T_{mf}^0 B \sigma_f \sigma_{fc}}{\Delta h_f^0 \Delta T K T_c} + \frac{4T_{me}^0 B \sigma_e \sigma_{ec}}{\Delta h_e^0 \Delta T K T_c}\right) = \frac{1}{C_{cn}} \frac{fb}{2} (M_{nT_0})^{-f(1-\psi)} \frac{M_{nT_{of}} a_u}{M_{nT_{oe}} l_u} \frac{(KT/h)_f}{(KT/h)_e} \times \frac{P_f J_\Omega}{P_e J_{e1}} \exp\left[-\frac{U_f^* - U_e^*}{R(T-T_\infty)}\right] \times \exp\left[\left(\frac{-4T_{mf}^0 B \sigma_f \sigma_{fc}}{\Delta h_f^0 \Delta T K T_c}\right) \left(1 - \frac{T_{me}^0 \Delta h_f^0 \sigma_e \sigma_{ec}}{T_{mf}^0 \Delta h_e^0 \sigma_f \sigma_{fc}}\right)\right] \quad (13)$$

2.1.4 近邻折叠同近邻伸直分凝串联并存复生式生长机制的微晶粒尺寸增长速率对过冷温度和结晶温度之积的依赖性.

同样,把 $\Delta f_f = \Delta h_f^0 \Delta T / T_{mf}^0$ 和 $\Delta f_e = \Delta h_e^0 \Delta T / T_{me}^0$ 代入(6)式得到:

$$\begin{aligned} G_{fe2} &= \frac{1}{C_{cn}} \frac{fb}{2} (M_{nT_0})^{-f(1-\psi)} \left\{ M_{nT_{of}} M_{nT_{oe}} \frac{1}{l_u} \frac{1}{a_u} \times \right. \\ &\quad \left. \left(\frac{KT}{h} \right)_f \left(\frac{KT}{h} \right)_e P_f P_e J_{fl} J_{el} \exp \left[- \frac{U_f^* + U_e^*}{R(T - T_\infty)} \right] \times \right. \\ &\quad \left. \exp \left(- \frac{4T_{mf}^0 B \sigma_f \sigma_{fc}}{\Delta h_f^0 \Delta T K T_c} - \frac{4T_{me}^0 B \sigma_e \sigma_{ec}}{\Delta h_e^0 \Delta T K T_c} \right) \right\}^{1/3} \\ &= \frac{1}{C_{cn}} \frac{fb}{2} (M_{nT_0})^{-f(1-\psi)} \left\{ M_{nT_{of}} M_{nT_{oe}} \frac{1}{l_u} \frac{1}{a_u} \left(\frac{KT}{h} \right)_f \times \right. \\ &\quad \left. \left(\frac{KT}{h} \right)_e P_f P_e J_{fl} J_{el} \right\}^{1/3} \exp \left[- \frac{U_e^* (1 + U_f^* / U_e^*)}{3R(T - T_\infty)} \right] \times \\ &\quad \exp \left[- \frac{4}{3} \frac{T_{me}^0 B \sigma_e \sigma_{ec}}{\Delta h_f^0 \Delta T K T_c} \left(1 + \frac{\Delta h_e^0 T_{mf}^0 \sigma_f \sigma_{fc}}{\Delta h_f^0 T_{me}^0 \sigma_e \sigma_{ec}} \right) \right] \end{aligned} \quad (14)$$

式中 Δh^0 和 T_m^0 分别为单位体积的熔融热和平衡熔点.

2.2 晶体生长区域的划分和它们同独立生长方式、增长维数和超分子结构间的相关性

2.2.1 四种结晶体系增长速率区域的特征.

G_{fII} 区(折叠链片晶区域)特征.(11)式可变为:

$$\begin{aligned} G_{fII} &= G_{fIII}^0 \exp \left(- \frac{2T_{mf}^0 B \sigma_f \sigma_{fc}}{\Delta h_f^0 K T_c \Delta T} \right) \\ &= G_{fIII}^0 \exp \left(- \frac{K_{gf}}{T_c \Delta T} \right) \end{aligned} \quad (15)$$

$$\text{或 } G_{fII} = G_{fII}^0 \exp \left[\frac{-U_f^*}{2R(T - T_\infty)} \right] \exp \left(- \frac{K_{gf}}{T_c \Delta T} \right) \quad (16)$$

式中

$$\begin{aligned} G_{fIII}^0 &= \frac{1}{C_{cn}} \frac{fb}{2} (M_{nT_0})^{1/2-f(1-\psi)} \times \\ &\quad \left(\frac{1}{l_u} \frac{KT}{h} P_f J_{fl} \right)^{1/2} \exp \left[\frac{-U_f^*}{2R(T - T_\infty)} \right] \end{aligned} \quad (17)$$

$$G_{fII}^0 = \frac{1}{C_{cn}} \frac{fb}{2} (M_{nT_0})^{1/2-f(1-\psi)} \left(\frac{1}{l_u} \frac{KT}{h} P_f J_{fl} \right)^{1/2}$$

$$K_{gf} = \frac{2T_{mf}^0 B \sigma_f \sigma_{fc}}{K \Delta h_f^0}$$

G_{el} 区(伸直链晶区域)特征. 式(12)又可改为:

$$\begin{aligned} G_{el} &= G_{elI}^0 \exp \left(- \frac{4T_{me}^0 B \sigma_e \sigma_{ec}}{K \Delta h_e^0 T_c \Delta T} \right) \\ &= G_{elI}^0 \exp \left(- \frac{K_{ge}}{T_c \Delta T} \right) \end{aligned} \quad (18)$$

$$\text{或 } G_{el} = G_{elI}^0 \exp \left[\frac{-U_e^*}{R(T - T_\infty)} \right] \exp \left(- \frac{K_{ge}}{T_c \Delta T} \right) \quad (19)$$

式中

$$\begin{aligned} G_{elI}^0 &= \frac{1}{C_{cn}} \frac{fb}{2} (M_{nT_0})^{1-f(1-\psi)} \times \\ &\quad \frac{1}{l_u} \frac{KT}{h} P_e J_{el} \exp \left[\frac{-U_e^*}{R(T - T_\infty)} \right] \\ G_{el}^0 &= \frac{1}{C_{cn}} \frac{fb}{2} (M_{nT_0})^{1-f(1-\psi)} \frac{1}{a_u} \frac{KT}{h} P_e J_{el} \\ K_{ge} &= \frac{4T_{me}^0 B \sigma_e \sigma_{ec}}{K \Delta h_e^0} \end{aligned} \quad (20)$$

G_{feIII} 区(串晶类区—近邻折叠同近邻伸直并联并存)特征. 在式(13)中引入 $2T_{me}^0 \sigma_e \sigma_{ec} \Delta h_f^0 = T_{mf}^0 \sigma_f \sigma_{fc} \Delta h_e^0$, $U_f^* = 2U_e^*$ 和相关简并条件: $a_u = l_u^{1/2}$, $(P_f J_{fl})^{1/2} = P_e J_{el}$, $(KT/h)_f^{1/2} = (KT/h)_e$ 和 $M_{nT_{oe}} = (M_{nT_{of}})^{1/2} = (M_{nT_0})^{1/2}$ 后, (13)式可简化为两种形式:

$$G_{feIII} = G_{feIII}^0 \exp \left(- \frac{K_{gfeI}}{T_c \Delta T} \right) \quad (21)$$

$$G_{feIII} = G_{feIII}^0 \exp \left[\frac{-U_f^*}{2R(T - T_\infty)} \right] \exp \left(- \frac{K_{gfeI}}{T_c \Delta T} \right) \quad (22)$$

式中

$$\begin{aligned} K_{gfeI} &= \frac{2T_{mf}^0 B \sigma_f \sigma_{fc}}{K \Delta h_f^0} \\ G_{feIII}^0 &= \frac{1}{C_{cn}} \frac{f}{2} b (M_{nT_0})^{1/2-f(1-\psi)} \times \\ &\quad \left\{ \frac{1}{l_u} \frac{KT}{h} P_f J_{fl} \exp \left[\frac{U_f^*}{R(T - T_\infty)} \right] \right\}^{1/2} \\ G_{feIII}^0 &= \frac{1}{C_{cn}} \frac{fb}{2} (M_{nT_0})^{1/2-f(1-\psi)} \left(\frac{1}{l_u} \frac{KT}{h} P_f J_{fl} \right)^{1/2} \end{aligned} \quad (23)$$

当 $2T_{me}^0 \sigma_e \sigma_{ec} \Delta h_f^0 = T_{mf}^0 \sigma_f \sigma_{fc} \Delta h_e^0$ 时, 则 $K_{gfeI} = 2T_{mf}^0 B \sigma_f \sigma_{fc} / K \Delta h_f^0$, 于是有 $K_{gf} = K_{gfeI}$, 此时, 区域 G_{feIII} 同区域 G_{fII} 的 $K_{gf} = K_{gfeI}$ 和 $G_{feIII}^0 = G_{fII}^0$.

G_{feIV} 区(球晶区—近邻折叠同近邻伸直分凝串并联并存)的特征. 在式(14)中引入 $2T_{me}^0 \sigma_e \sigma_{ec} \Delta h_f^0 = T_{mf}^0 \sigma_f \sigma_{fc} \Delta h_e^0$ 和 $U_f^* = 2U_e^*$ 关系后, 可简化为两种形式:

$$G_{feIV} = G_{feIV}^0 \exp \left(- \frac{K_{gfe2}}{T_c \Delta T} \right) \quad (24)$$

$$\text{或 } G_{feIV} = G_{feIV}^0 \exp \left(\frac{-U_e^*}{R(T - T_\infty)} \right) \exp \left(- \frac{K_{gfe2}}{T_c \Delta T} \right) \quad (25)$$

式中

$$G_{feIV}^0 = \frac{1}{C_{cn}} \frac{fb}{2} (M_{nT_0})^{-f(1-\psi)} \left\{ M_{nT_0f} M_{nT_0e} \frac{1}{l_u} \frac{1}{a_u} \times \left(\frac{KT}{h} \right)_f \left(\frac{KT}{h} \right)_e P_f P_e J_{f1} J_{e1} \right\}^{1/3} \exp \left[\frac{-U_e^*}{R(T - T_\infty)} \right]$$

$$G_{feIV}^0 = \frac{1}{C_{cn}} \frac{fb}{2} (M_{nT_0})^{-f(1-\psi)} \left\{ M_{nT_0f} M_{nT_0e} \frac{1}{l_u} \frac{1}{a_u} \times \left(\frac{KT}{h} \right)_f \left(\frac{KT}{h} \right)_e P_f P_e J_{f1} J_{e1} \right\}^{1/3}$$

$$K_{gfe2} = \frac{4T_{me}^0 B \sigma_e \sigma_{ec}}{3K \Delta h_e^0}$$

当 $2T_{me}^0 \sigma_e \sigma_{ec} \Delta h_f^0 = T_{mf}^0 \sigma_f \sigma_{fc} \Delta h_e^0$ 时, 则有 $K_{gfe2} = 4T_{me}^0 B \sigma_e \sigma_{ec} / K \Delta h_e^0$, 即 $K_{ge} = K_{gfe2}$, 此时增长区的 G_{feIV} 同 G_{eI} 的直线斜率完全相同, 但 G_{feIV}^0 不等于 G_{eIV}^0 , 其截距不同。

2.2.2 四种增长区域的区划.

当以四种分子分凝生长机制下的增长速率方程式(15)、(18)、(21)和(24)的 $\log(G/G_U^0)$ 对 $1/T_c \Delta T$ 作图, 会呈现出图 1 中四组不同生长机制下不同斜率和不同截距交叉直线, 按其斜率(K_g 值)和截距(G_U^0 值)的大小, 可把该四组直线区划为四区个域 G_{fII} 、 G_{eI} 、 G_{feIII} 和 G_{feIV} . 但实验结果表明, 折叠和伸直两组中增长结晶体系的微观增长热力学参数之间满足 $2T_{me}^0 \sigma_e \sigma_{ec} \Delta h_f^0 = T_{mf}^0 \sigma_f \sigma_{fc} \Delta h_e^0$ 关系, 从而在它们间出现 $K_{gfeI} = K_{gf}$ 和 $K_{gfe2} = K_{ge}$, 结果使 G_{feIV} 直线的斜率同 G_{eI} 直线的斜率重合, G_{feIII} 直线的斜率同 G_{fII} 直线的斜率重合, 最后使该四组不同斜率的直线变为两组不同斜率的直线。

又在这四种生长机制中存在有折叠同伸直并联和串联并存两种增长方式, 在折叠同伸直并联并存式生长机制中折叠同伸直间存在有相关性, 而折叠同伸直串联并存生长机制中折叠同伸直间是非相关的. 故前者间存在有以下简并关系: $a_u = l_u^{1/2}$; $(P_f J_{f1})^{1/2} = P_e J_{e1}$; $U_f^* = 2U_e^*$; $(KT/h)_f^{1/2} = (KT/h)_e$ 和 $M_{nT_0e} = (M_{nT_0f})^{1/2}$, 将上述关系引入式(13)后, 使折叠同伸直并联并存式增长体系的结晶增长系数 G_{feIII}^0 等于单独折叠式增长体系的结晶增长速率常数 G_{fII}^0 , 即 $G_{fII}^0 = G_{feIII}^0$, 而折叠同伸直串联并存式增长体系中折叠和伸直间是非相关性的, 它们间不存有简并关系. 从而 a_u 、 l_u 、 $P_f J_{f1}$ 、 $P_e J_{e1}$ 、 $(KT/h)_f$ 、 $(KT/h)_e$ 、 M_{nT_0e} 和 M_{nT_0f} 等都是独立的, 故串联并存式增长体系的结晶增长速率常数 G_{feIV}^0 是独立的. 最终结果使这四组不同斜率和截距交叉直线成为两组不同斜率和

三组不同截距的三条交叉直线, 如表 1 和表 2 及图 1 所示.

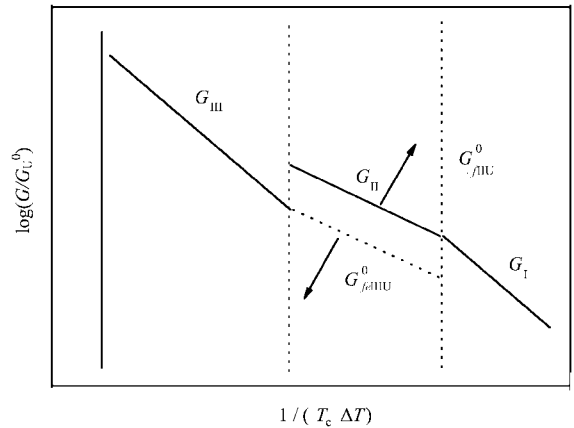


图 1 线型聚乙烯的结晶增长区域对四种不同生长机制的依赖性

——两区域的直线斜率和截距完全重合.

Fig. 1 Schematic curve for the change in growth-rate

-----regimes with four different types of growth.

2.2.3 四种区域的对比和简化. 就微观分子分凝增长动力学方程来区分, 结晶尺寸增长区域可有四种形式, 其中两种为独立增长区域(即区域 G_I 和 G_{II} —伸直和折叠分凝区), 两种为复生增长区域(即区域 G_{III} 和 G_{IV} —并联和串联并存增长区), 而这四种区域间有两种区域能相互重合(即 G_{fII} 和 G_{feIII} 区), 故只有三种独立存在区域(即 G_I 、 G_{II} 和 G_{III}), 详细对比可参见表 1 和表 2 及图 1.

2.2.4 增长区中微晶形貌对结晶温度的依赖性. 图 1 和表 2 表明增长区中的微晶形貌具有明显的温度 (ΔT 和 T_c) 的依赖性, 它们具有以下基本特征. 图 1 显示: ① G_{III} 中的晶体多出现在 T_c 同 ΔT 之积值的高温区; ② G_{II} 中的晶体多出现在 T_c 同 ΔT 之积值的中等温区; ③ G_I 中的晶体多出现在 T_c 同 ΔT 之积值的低温区. 表 2 显示: ① G_{III} 区中晶体多为球形和近多边形正方形晶体, 它们正好出现在 T_c 同 ΔT 之积高温区; ② G_{II} 区中晶体多为片晶、串晶, 厚度为 d 的圆盘晶和厚度为 h 的四面晶. 它们正好出现在 T_c 同 ΔT 之积值的中等温区; ③ G_I 区中晶体多为伸直链晶, 半径为 r 的轴晶和边长为 b 的柱晶, 它们正好出现在 T_c 同 ΔT 之积的低温区.

上述结果明显地反映了晶体形貌同结晶温度间的相关性, 这些预测正好同近期 Organ 和 Keller^[4] 以及 Bassent 和 Deheil 的图 2 和 3 中实际观测相符合.

众所周知, 公式(15)、(18)、(21)和(24)表明

$\log(G/G_c^0)$ 是 $1/T_c$ 和 $1/\Delta T$ 之乘积的双元函数, 当 $T_c = K''$ (固定) 时, 则 $\log(G/G_c^0)$ 就成为 $1/\Delta T$ 的单元函数, 反之当 $\Delta T = K'$ (固定), 则 $\log(G/G_c^0)$ 就成为 $1/T_c$ 的单元函数. 因此, 用 $\log(G/G_c^0)$ 对 $1/T_c$ 作图所区划增长区 (G_I 、 G_{II} 和 G_{III}) 应是 $1/T_c$ 的单元函

数; 反之当 $\Delta T = K'$ 时, 则增长区 (G_I 、 G_{II} 和 G_{III}) 亦应是 $1/\Delta T$ 的单元函数. 故在图 2 和图 3 中不同 T_c 下所得到单晶的形貌具有以下明显特征: ① 在不同溶剂内结晶聚乙烯单晶的外貌 (lateral shape) 随着结晶温度增高而明显地改变; ② 于 p-xylene 溶液

表1 线型聚乙烯四种微观分子分凝生长机制下结晶尺寸增长速率方程的对比

Table 1 Comparison between the growth-rate equations with different growth mechanisms for linear polyethylene

Regimes	$G_I (G_{eI})$	$G_{II} (G_{fII} \text{ and } G_{feIII})$	$G_{III} (G_{feIV})$
Mechanism of microgrowth	Type of growth with extending chains	Type of growth with folding chain and by the parallel combination of folding and extending chains	Type of growth by the series combination of folding and extending chains
Expression of K_g	$K_{ge} = \frac{4T_{me}^0 B \sigma_e \sigma_{ec}}{K \Delta h_e^0}$ for extending chains	$G_{fII}: K_{gf} = \frac{2T_{mf}^0 B \sigma_f \sigma_{fc}}{K \Delta h_f^0}$ for folding chains, $G_{feIII}: K_{gfeI} = \frac{4T_{mf}^0 B \sigma_f \sigma_{fc}}{K \Delta h_f^0} \left(1 - \frac{T_{me}^0 B \sigma_e \sigma_{ec} / K \Delta h_e}{BT_{mf}^0 \sigma_f \sigma_{fc} / K \Delta h_f} \right)$ for parallel combination of folding and extending chains	$G_{feIV}: K_{gfe2} = \frac{4T_{me}^0 B \sigma_f \sigma_{fc}}{3K \Delta h_e^0} \left(1 + \frac{BT_{mf}^0 \sigma_f \sigma_{fc} / K \Delta h_f}{T_{me}^0 B \sigma_e \sigma_{ec} / K \Delta h_e} \right)$ for series combination of folding and extending chains
Approximate expression of K_g	$K_{ge} = \frac{4T_{me}^0 B \sigma_e \sigma_{ec}}{K \Delta h_e^0}$	$K_{gfeI} = K_{gf} = \frac{2T_{mf}^0 B \sigma_f \sigma_{fc}}{K \Delta h_f^0}$ After introducing the follow expression of degeneracy for the parallel combination of extending and folding chains: $a_u = l_u^{1/2}; (P_f J_f)^{1/2} = P_e J_{eI}; U_f^* = 2U_e^*;$ $(KT/h)_f^{1/2} = (KT/h)_e, M_{nTof} = (M_{nTof})^{1/2}.$ Then we have $G_{fIIU}^0 = G_{feIIIU}^0$	$K_{gfe2} = K_{ge} = \frac{4T_{me}^0 B \sigma_e \sigma_{ec}}{K \Delta h_e^0}$ There is no existence of degeneracy for the series of combination of folding and extending chains. Thus it is independent. $U_f^* = 2U_e^*$
Expression of G_c^0	G_{eIU}^0	$G_{fIIU}^0 = G_{feIIIU}^0$	G_{feIVU}^0

表2 晶体宏观增长区域同宏观增长方式、独立增长维数 n_v 和外部形貌间的关系Table 2 Correlation of growth-rate regimes to the types of macro-growth, macro-growth dimension n_v and morphology of crystals

Regimes	G_I	G_{II}	G_{III}
Mechanisms of microgrowth	Growth with extending chains	Growth by the parallel combination of folding and extending chains	Growth by the series combination of folding and extending chains, growth with folding chains
Spaces and dimensions n_v for microgrowth of crystals	$n_{ve} = 1$ growth with 1 dimension	$n_{vf} = 2$ growth with 2 dimensions	$n_{vfe2} = 3$ growth with 3 dimensions
Crystal shape and the characteristics of their supermolecular structures	Crystal with extending chains; circular cylinder crystals with radius r ; tetragonal crystals with side b	Lamellae; shish kebabs; cylinder disk with thickness d ; tetragonal plate with thickness h	Spherulites with radius R ; cube with side a
Shape factor C_{en}	$\pi r^2, b^2$	$\pi d, h$	$4\pi/3, 1$
Crystal volume V	$\pi r^2 l, b^2 h$	$\pi d R^2, h a^2$	$4\pi R^3/3, a^3$
Direction of growth for crystals	L, h	R, a	R, a

内在 70 ~ 90°C 下结晶聚乙烯单晶呈现出很完整的 {110} 和 {100} 单晶面；③ 随着结晶温度的提高，其 {100} 面的相对尺寸大小和其圆形化程度均逐步增大；④ 到 130°C 下熔体结晶后其 {100} 面只剩很小一部分成为圆周，而它的其余大部分变为圆形表面；⑤ 图 3 中 B/A 比值和其计算的增长速率比 G_{110}/G_{100} 均随结晶温度增加而加大。

这种晶体外形 (lateral shape) 和侧面粗糙程度 (roughness of lateral face) 对结晶温度的依赖性就成为当前结晶增长动力学研究热门课题。

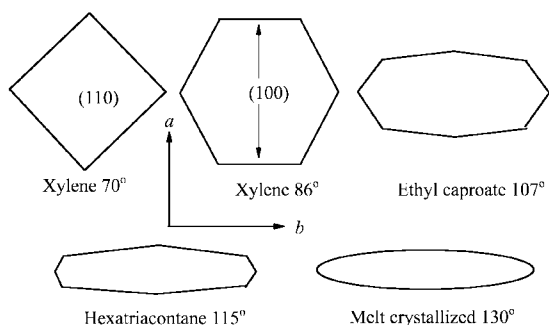


图 2 在不同温度下和不同溶剂中稀溶液结晶 PE 晶体的形貌
Fig. 2 Lateral shape of crystals of PE crystallized in dilute solution with different solvents at different temperatures

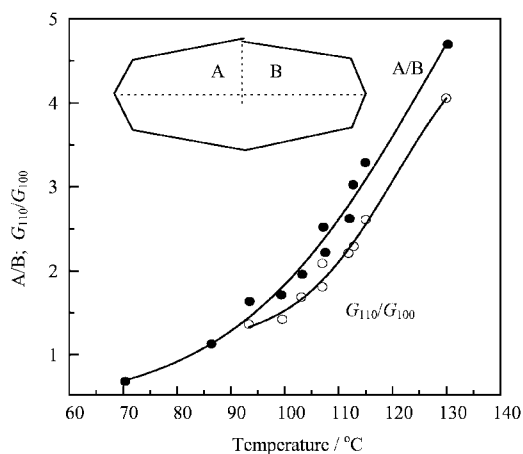


图 3 侧面的 B 和 A 的比值和垂直于 {110} 以及 {100} 面的计算增长速率比值对结晶温度的依赖性
Fig. 3 Lateral aspect ratio and calculated ratio of the linear growth rates perpendicular to {110} and {100}

众所周知，分子分凝微观生长机制是决定晶面粗糙程度首要因素，微晶宏观增长方式是控制晶体宏观外貌重要条件，因而具有不同温度依赖性的成核和增长的双重势垒函数就成为控制晶体微观生长分凝机制和宏观外形增大的决定性因素。故我们基于微晶核和粒 - 高分子链组模型按以下方法和步骤

来建立高分子结晶增长动力学理论：① 采用具有不同温度依赖性的成核和增长双重势垒 (热焓势垒和熵势垒) 来计算结晶动力学参变量，因熵势垒为 SD 理论的核心；② 采用具有不同力学强度依赖性 (有压和常压的力学场) 的多重分子分凝方式 (折叠链式、伸直链式、折叠同伸直链并联和串联并存式) 的微观生长机制来计算连接链段的净流出通量并建立其微观生长动力学方程，而这种折叠链和伸直链生长机制正好是 Keller 增厚理论的核心。③ 采用具有不同独立增长空间和维数来计算微晶粒的净流入通量并建立其宏观增长方式动力学方程。④ 根据连接链段净流出通量同微晶粒净流入通量守恒原则建立微晶粒数 \dot{N} 和尺寸增长速率方程，以及它们的增长区域 (G_I 、 G_{II} 和 G_{III})。

上述四者的结合和统一就成为本结晶增长动力学理论基础。结果表明该理论既能表征线性结晶增

长速率 (\dot{N} 和 G)、区划增长区域 G_I 、 G_{II} 和 G_{III} 和预测晶体形貌对结晶温度的依赖性，又实施了上述三种理论 (L. H. S. D 和 Keller 结晶理论) 有机结合和统一，这些内容是当前所有其他理论无法比拟的。就宏观晶体增长方式、独立增长维数 n_v 和超分子结构特征来区分又可分为表 2 中的三个区域。就宏观同微观相结合方面来区分，当以表 1 中的四个区域 G_{el}/G_{elU}^0 、 G_{fl}/G_{flU}^0 、 G_{feIII}/G_{feIIIU}^0 、 G_{feIVU}/G_{feIVU}^0 的 $\log(G_{el}/G_{elU}^0)$ 、 $\log(G_{fl}/G_{flU}^0)$ 、 $\log(G_{feIII}/G_{feIIIU}^0)$ 、 $\log(G_{feIVU}/G_{feIVU}^0)$ 对 $1/T_c \Delta T$ 作图，得到图 1。

表 1、表 2 和图 1 的结果表明，该微晶尺寸增长速率区域 G_I 、 G_{II} 和 G_{III} 的表征和划分即是微观分子分凝式连接链段长度缩短动力学同宏观微晶粒尺寸增长方式动力学有机的统一，又能成功地把 L. D 热核理论、S. D 熵理论和 Keller 亚稳态 (metastable phase) 三者有效地结合起来。故该增长动力学能成功地得到两方面重要结论：在微观分子分凝式生长动力学方面，能预测四种生长机制下分子分凝结晶动力学 Avrami 方程、平均生长维数同结晶度间的关系以及结晶度同分子量和结晶温度间定量关系^[12]；能阐明四种不同生长机制的结晶温区的存在；能证明两种基本生长机制下 (折叠和伸直) 的结晶表面能只同微观生长机制和高聚物品种有关而同高聚物分子量无关的实验事实，如文献 [1] 中图 8. 19 和图 8. 20 所示；能预测到增长速率系数值除同微观生长机制和结晶条件 (温度和浓度) 有关外，还强烈地依

赖于高聚物起始结构 (M_n 和链的柔性), 该内容将另外详细报导. 在宏观微晶粒形体增长方式动力学方面, 能预测不同生长机制下的宏观生长方式总转化程度的动力学方程, 其内容详见文献 [12]; 能预测晶体的宏观独立生长空间、生长维数和方向; 能预测增长区域晶体的超分子结构特性和其形状因子. 从而能成功地把分子分凝微观生长机制同宏观增长所形成晶体的形貌特征有机结合起来, 使高分子分子分凝结晶动力学理论取得了重大进展.

3 理论关系式同实验的对比

3.1 试验方法和结果

我们从文献中收集了多种高聚物熔体和溶液内的结晶增长速率对结晶温度、过冷温度依赖性实验数据: 不同分子量聚乙烯级分的结晶^[8,13]; 聚氧乙烯 (POM) 的结晶^[8]. 它们的实验方法参阅相关文献^[8,13]. 其实验结果分别给在图 4 ~ 图 9.

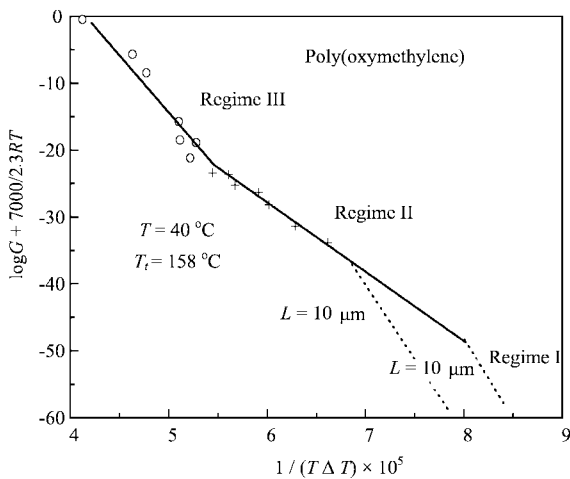


图 4 POM 的 $\log G + 7000/2.3RT$ 同 $1/T_c \Delta T$ 间的关系

Fig. 4 Relationship between $\log G + 7000/2.3RT$ and $1/T_c \Delta T$ for POM

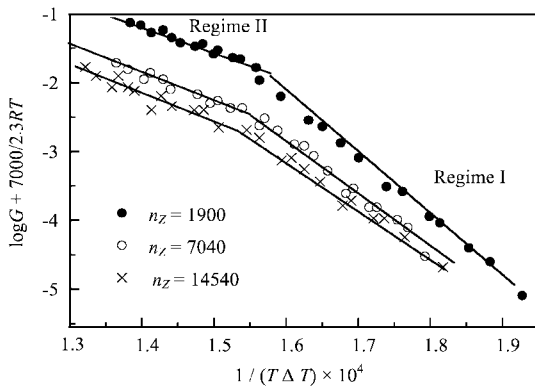


图 5 PE 的 $\lg G + 7000/2.3RT$ 同 $1/T_c \Delta T$ 间的关系

Fig. 5 Relationship between $\lg G + 7000/2.3RT$ and $1/T_c \Delta T$ for PE

3.2 理论关系式同实验的对比

3.2.1 三种不同生长机制下微晶粒尺寸增长速率对过冷温度和结晶温度的依赖性.

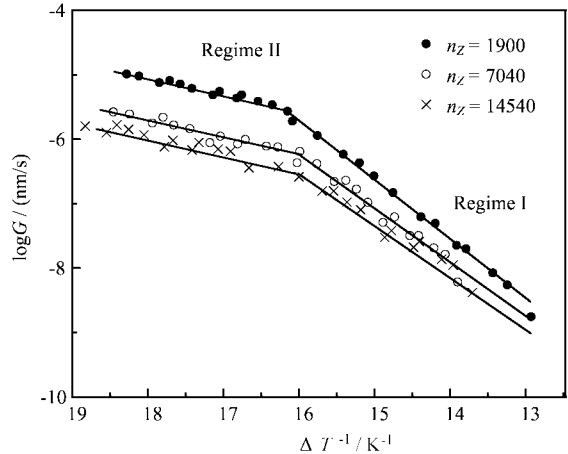


图 6 PE 的 $\log G$ 同 $1/\Delta T$ 间的关系

Fig. 6 Relationship between $\log G$ and $1/\Delta T$ for PE

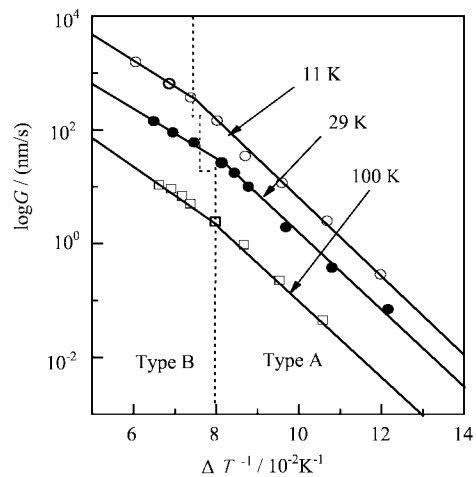


图 7 为三种不同分子量 PE 的 $\log G$ 同 $1/\Delta T$ 间的关系

Fig. 7 Relationship between $\log G$ and $1/\Delta T$ for PE with three different molecular mass

POM 熔体结晶体系^[8]. 我们分别用 (16)、(19)、(22) 和 (25) 式对 POM (polyoxymethylene) 的微晶粒尺寸增长速率 G (或 G_{fl} 、 G_{el} 、 G_{feIII} 和 G_{feIV}) 同 $1/T_c \Delta T$ 间的相关性进行处理. 当 $U^* = 29$ kJ/mol 时, 则式 (16)、(19)、(22) 和 (25) 同 Hoffman 的相应关系式具有相同数学形式^[8]. 但其系数 (G_{fl}^0 、 G_{el}^0 、 G_{feIII}^0 和 G_{feIV}^0) 值因表征方法间的差异却同 Hoffman 的相应式完全不同.

当以 $\log G + 7000/2.3RT$ 对 $1/T_c \Delta T$ 作图, 得到了图 4 中 POM 三条不同斜率的交叉直线, 按它们在

不同温度区域的斜率值可把这组交叉直区划为三种不同增长机制的结晶区域(即 G_{III} 、 G_{el} 和 G_{feIV})。虽这些图形同 Hoffman 的相应图形^[8]很好一致,但其晶区中晶体形态却具有完全不同的物理意义,主要差别为我们区由球晶折叠链片晶和串晶组成而 Hoffman 区域则由球晶和片晶组成。

这些一致性只说明本工作所得到的理论表征式

(16)到(25)式同 Hoffman 的相应关系式具有相同形式,但其中 G_{III}^0 、 G_{el}^0 、 G_{feIII}^0 和 G_{feIV}^0 等系数和 K_{gf} 、 K_{ge} 、 K_{gfeI} 及 K_{gfe2} 等指数的物理意义及其晶区中的形态结构却不完全相同。从而使所得到的相应表面自由能值(σ_e 、 σ_{ec} 和 σ_f 、 σ_{fc})亦具有不同的物理意义和相应数值。

对于 PE (Polyethylene) 结晶体系^[8], 以 $\log G +$

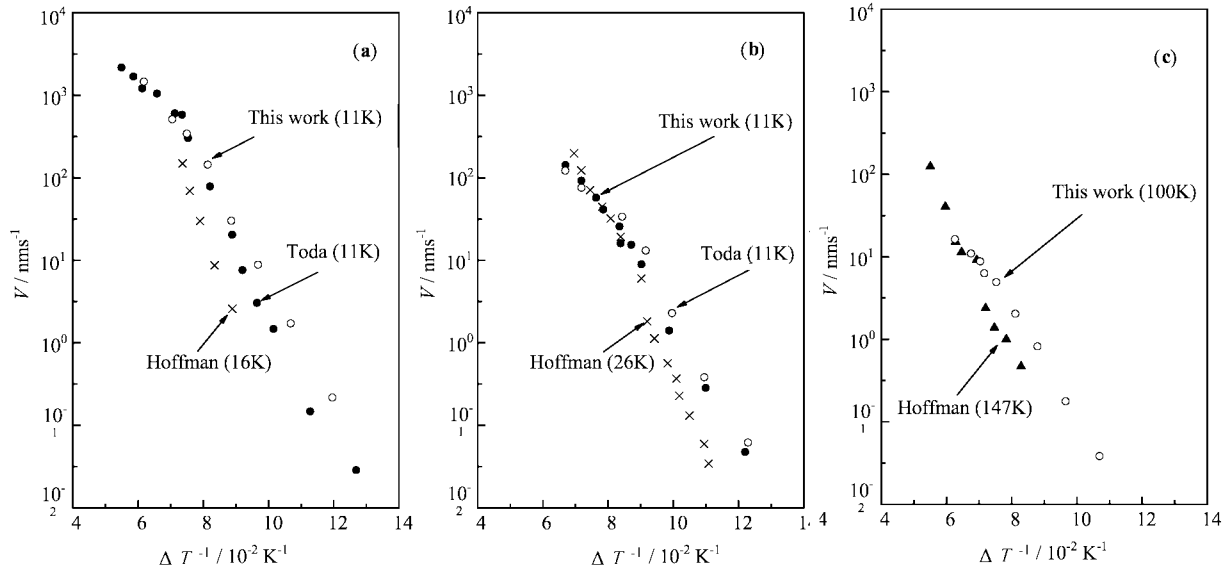


图 8 PE 的 $\log G$ 同 $1/\Delta T$ 间的关系(不同作者 PE 结晶体系的对比,其中 $\log G = V$)

Fig. 8 Relationship between $\log G$ and $1/\Delta T$ for PE obtained by different researchers ($\log G = V$)

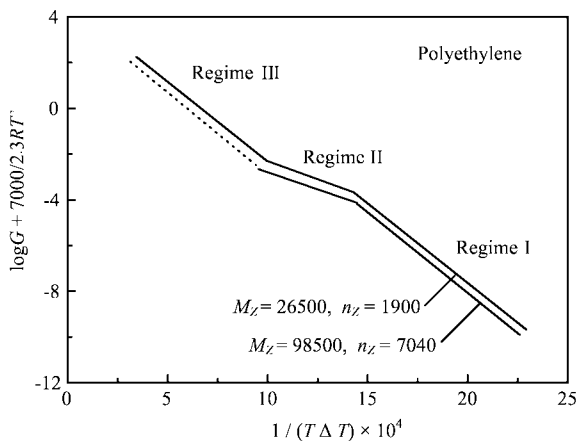


图 9 PE 的 $\log G + 7000/2.3RT$ 同 $1/T_c \Delta T$ 对关系和 G_I 、 G_{II} 和 G_{III} 的差别

Fig. 9 Change in growth rate regimes (G_I 、 G_{II} and G_{III}) for melt-crystallized polyethylene with different molecular mass and relationship between $\lg G + 7000/2.3RT$ and $1/T_c \Delta T$ for PE

分别得到图 5 和 6. 它们均显示出两种不同增长机制的生长区 G_{el} 、 G_{III} , 该两个区域顺序为 $G_{el} < G_{III}$.

三种不同分子量 PE 结晶体系^[13]. 以 $\log G$ 对 $1/\Delta T$ 作图, 得到图 7, 它们亦同样显示出 2 个区域, 区域顺序为 $G_{el} < G_{III}$.

不同作者 PE 体系的实验结果对比. 同样以 $\log G$ 对 $1/\Delta T$ 作图得到图 8. 它们均显示出 2 个区域, 其区域的顺序为 $G_{el} < G_{III}$.

3.2.2 不同分子量 PE 的区划^[8].

按式(16)、(19)、(22)和(25)以 $\log G + 7000/2.3RT$ 对 $1/T_c \Delta T$ 作图得到图 9. 两种不同分子量的 PE 均显示出三组不同的区域 G_I 、 G_{II} 和 G_{III} . 对 G_I 和 G_{III} 区: 不同分子量的 G_I 和 G_{III} 区的直线斜率 ($K_{ge} = K_{gfe2}$) 完全相同, 但两者间的直线截距 ($G_I^0 \neq G_{III}^0$) 却不相同, 它说明 K_g 值同分子量无关, 而 G_I^0 和 G_{III}^0 值同分子量有依赖性, 因分子量大小不同而异. 对 G_{II} 区: 不同分子量的 G_{II} 两条直线斜率相同, 但其截距仍然不同, 这就更充分证实 G_{II}^0 值(截距)具有分子量

7000/2.3RT 对 $1/T_c \Delta T$ 作图和 $\log G$ 对 $1/\Delta T$ 作图

依赖性,并随着分子量增大而减小.上述这些实验结果同我们的增长速率理论表达式的预测值很好符合.关于增长速率定量表达式和四种不同生长机制下结晶尺寸增长速率对结晶条件(温度,过冷温度和浓度等)和高聚物起始结构的依赖性(分子量和链的柔性)将在以后详细讨论.

4 结 论

1. 根据结晶体系内可结晶基元(stem)数守恒原则和两种净流通量定量式,创建了一种计算不同生长机制下结晶体系的总微晶粒尺寸增长速率(G)的新方法.

2. 得到了结晶体系的总微晶粒尺寸增长速率对结晶条件(温度、过冷温度和时间)和生长机制(片晶、伸直链晶、串晶和球晶)的依赖性的一般表达式.

3. 研究和讨论了四种生长方式下结晶增长区域对结晶温度范围的相关性,区划出三种不同结晶增长区域,并创建了它们同微观生长机制和宏观结晶特征间的相关性.

参 考 文 献

- [1] Strobl G. *The Physics of Polymers*, Chap7 ~ 8, Springer-verlog, Berlin, 1996.
- [2] Bassett D C. *Principles of Polymer Morphology*, Chapt: 2,3,6,7, London, Cambridge University Press, 1981.
- [3] Song M S (宋名实), Chen J Q (陈建全), Hu G X (胡桂贤), *et al. Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2003, **16**: 270
- [4] Organ S J, Keller A. *J. Mater. Sci.*, 1985, **20**: 1571
- [5] Bassett O C, Olley R H, AL Rehell I A M. *Polym.*, 1998, **39**: 4146
- [6] Hoffman J D, dovis G T, Lauritzen J Z. In *Treatise on Solid Chemistry*. Vol3, Chapt. 7, NewYork; Plenum Press, 1976.
- [7] Hoffman J D. *Polym.*, 1982, **23**: 656
- [8] Hoffman J D, Regine III. *Polym.*, 1983, **24**: 1
- [9] Sadler D M, Gilmer G H. *Polym.*, 1984, **25**: 1446
- [10] Keller A, Hikosoka M, Rastogt S, *et al. J. Mater. Sci.*, 1994, **29**: 2574
- [11] Song M S (宋名实), Hu G X (胡桂贤), Wang H Q (王海侨), *et al. Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2005, **18**: 197
- [12] Song M S (宋名实), Hu G X (胡桂贤), Jiang C D (姜朝东), *et al. Science in China A* (中国科学 A 辑), 2002, **32**: 551
- [13] Okada M, Nishi M, Takahashi M, *et al. Polym.*, 1998, **39**: 4536
- [1] Strobl G. *The Physics of Polymers*, Chap7 ~ 8, Springer-