聚乙烯单晶弧形边的成因

颜德岳
(上海交通大学应用化学系, 上海 200030)

摘要 聚乙烯在不良溶剂中高温结晶时, 往往在{200}面形成弧形边. 因为不良溶剂的影响, 此时形成的临界核长度较短. 这种薄的片晶在高温条件下是热力学不稳定的, 在缓慢的单晶生长过程中不可避免地伴随着退火的过程. 在片晶生长的前沿仍然保持着临界核厚度的同时, 它的中心部分已经由于退火作用而增厚. 这就使得所得单晶从中心到边缘具有一定的厚度梯度(即中间厚, 边缘薄). 另一方面, 晶胞参数与片晶的厚度有关: 在较厚的片晶中晶胞较小, 而在较薄的片晶中晶胞较大. 因此, 在前述具有厚度梯度的片晶中, 从中心到边缘晶胞尺寸逐渐增大. 这种变化在晶格中产生了一种应力, 必然引起晶格的应变. 如果主要生长面{110}的边变成同一套具有巨大半径的同心圆的圆弧, 晶格的排列就可适应上述晶胞尺寸的变化. 由于同心圆的半径很大, 而单晶中{110}面的边只是圆弧的很小一部分, 故仍然接近直线. 与此同时, 生长较慢的{200}面的边却随之变为椭圆的一部分, 具有明显的曲率.

关键词 **聚乙烯单晶 弧形边 晶格畸变**

聚乙烯(PE)从不良溶剂或熔体中高温结晶时, 所得单晶的{200}面具有弧形边[1,2]. Sadler[3]引入生长面在高温下粗糙化的概念来解释这种现象. Toda[4]认为生长面被杂质、溶剂和大分子链的缺陷毒害, 也会使PE单晶具有弧形边. Mansfield[5]和Toda[6]采用移动边界条件, 对描写聚合物单晶形状的Frank's方程[7]作了近似解. Miller等人[8]则推广其聚合物结晶的次级成核理论处理了这个问题. Point等人[9]采用一种非常特殊的边界条件又进一步求解了Frank's方程.

Sadler[3]的表面粗化概念来自小分子结晶的理论. 当结晶温度很高时, 晶体生长面上的一些分子会因为热运动而离开晶格, 使生长面变为粗糙, 进而变为各向同性, 因此形成了弧形边. 这种解释看来是合理的. 高分子结晶的次级成核理论已成功地阐明了一些实验现象, 也是建立Frank's方程的基础, 虽然与Sadler[3]的表面粗化理论不大协调, 但我们没有理由怀疑其正确性. 高分子链具有成千上万个结构单元, 它的结晶过程是复杂的, 除了上面提到的原因之外, 可能还有别的原因也会导致弧形边的出现. 本文基于PE在不良溶剂中高温结晶时晶体生长和退火两种过程并存的原理, 并根据长链大分子结晶的特点, 指出晶格畸变也会使PE单晶的{200}面呈现弧形.

PE在相对较低的温度下从良溶剂(例如对二甲苯)的稀溶液中结晶时, 得到菱形和去角菱形的单晶(见图1). 只有在高温的条件下从不良溶剂或本体结晶时, PE单晶才具有弧形边. 实验数据表明[10]: 在不良溶剂中生成的高分子单晶比较薄. 然而体系的温度又相当高, 结晶速率比较缓慢, 较薄的片晶在高温下是热力学不稳定的, 在缓慢的单晶生长过程中, 不可避免地伴随着退火过程. 此时, PE单晶生长面的前沿仍然保持着临界核的厚度, 而中心部分则因退火效应已经增厚, 这就在PE的单晶中造成了一定的厚度梯度, 即从边缘到中心, 厚度逐渐增加. Davis等人[11]曾经报道: PE单晶的晶胞参数是其厚度的函数, 即片晶越薄, 晶胞越大. 这是片晶中大分子链的折叠作用引起的, 因为折叠链的伸直部分越短, 折叠部位的排斥作用影响就越大, 于是晶胞参数增大. 这种折叠作用完全是长链大分子结晶所固有的特性, 在小分子

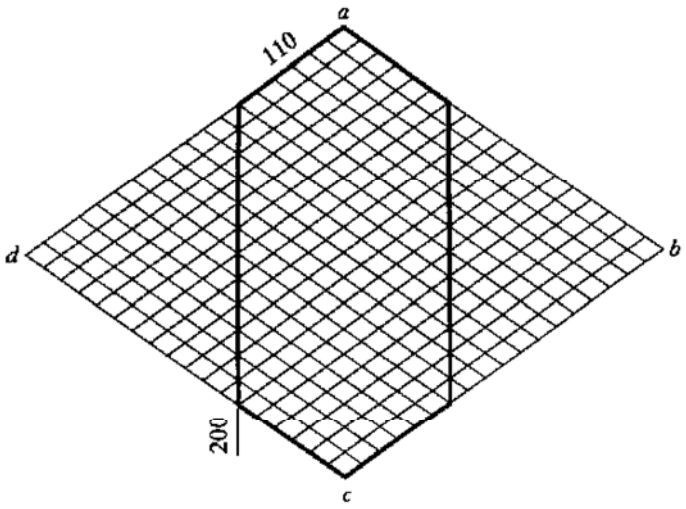

图 1 在较低温度从对二甲苯稀溶液中生成的聚乙烯单晶, {110} 和{200} 面

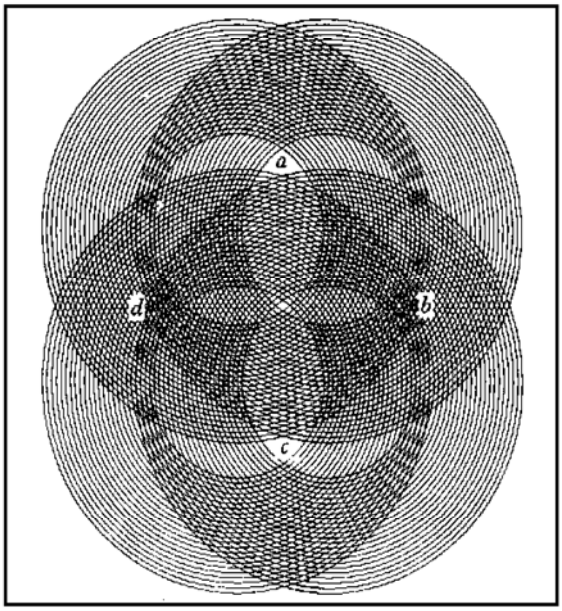

图 2 晶格畸变示意图

结晶中并不存在. 根据 Davis 等人[11] 关于晶胞参数与片晶厚度的关系, 我们可以作出下面的推论: PE 单晶中的厚度梯度必然引起该单晶中晶胞参数的变化, 亦即从中心到边缘, 晶胞尺寸逐渐增大. 晶胞参数的这种变化在晶格中产生了一种应力, 显然这些晶胞已经不能再按图 1 所示的晶格来排列. 只有 PE 单晶中的主要生长面{110} 的边按同心圆的圆弧来排列(见图 2) , 才能使片晶的厚度梯度引起的应力得到松弛. 如果通过片晶的中心画两条垂直于各{110} 面的交叉直线, 那么图 2 中 4 套同心圆的圆心就分别位于片晶中心四侧的直线上. 在图 1 中, 主要生长面{110} 的边都是直线. 这些直线也可以看作是同心圆的弧线, 不过同心圆的直径趋近于无限长罢了. 作为{110} 面发生上述应变的结果, {200} 面的边就变成椭圆的一部分, 具有明显的曲率, 但{110} 面的边则因同心圆的半径很大, 较短的一段圆弧仍然接近直线(见图 3) . 当{110} 面生长很快时, 它最后就会消失, 得到玉桂树叶状的 PE 单晶(见图 4) . 若 PE 结晶在较低的温度和良溶剂中进行, 退火效应就可忽略. 此时, 4 套同心圆的半径接近无穷大, 图 2 和图 3 就退化为图 1, 得到菱形和去角菱形的 PE 单晶. 必须指出, 晶格畸变只是 PE 单晶出现弧形边的原因之一, 并不排斥 Sadler[3] 的表面粗化理论和次级成核理论[8]. 在一定的条件下, 某种原因可能起主要作用, 也可能几种因素协同作用, 使 PE 单晶具有弧形边. 如上所述, 小分子结晶的弧形边一般认为是表面粗化引起的. 这种作用在高分子结晶中也很重要. 但是长链大分子的结晶过程比小分子结晶远为复杂, 还会有它自己的(即小分子结晶所没有的) 特点. 例如: 晶胞参数对片晶厚度的依赖关系, 就是长链大分子结晶的一种特有的性质. 聚合物结晶的这种特性是本文提出的晶格应力和应变模型的基础之一. 因此本文的理论模型只适用于长链大分子在不良溶剂或本体中的高温结晶过程. 还须指出: 仅当高分子单晶生长动力学过程和同时发生的退火动力学过程相匹配时, 才能在该单晶中形成适当的厚度梯度, 这就说明为什么具有弧形边的单晶在不良溶剂中只能在较窄的温度范围内(4~ 5 ℃) 生成. 文献[2] 的图 9 展示了 PE 熔体等温结晶完成以前淬火得到的单晶, 其具有弧形边的部分, 厚度确实从中间到边缘逐渐减小. 这一样品的结晶是在 128 ℃进行的, 历时 2 天[2], 所以退火是不可避免的. 只

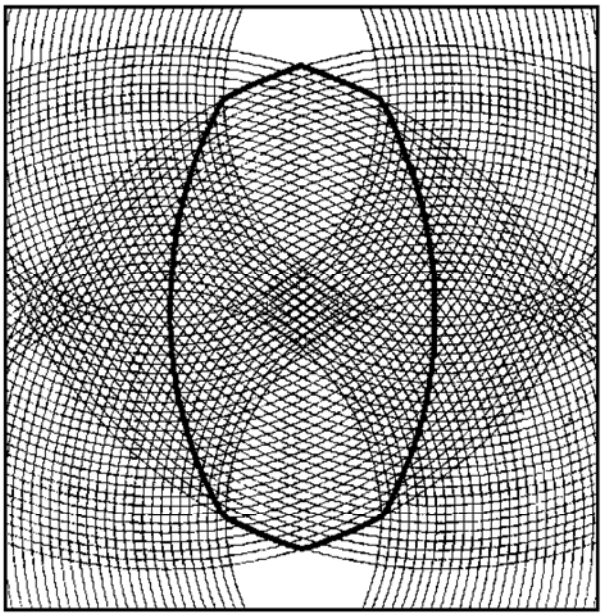

图3 具有弧形边的聚乙烯单晶

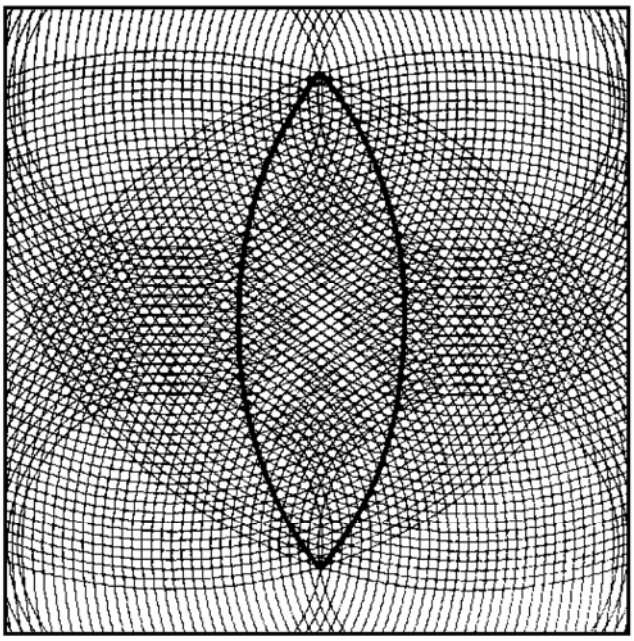

图4 玉桂树脂叶的聚乙烯单晶

有用本文提出的晶格应力和应变机理,才能比较满意地解释观察到的这一实验现象.

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号:29474163)资助项目.

参 考 文 献

1 Organ S J, Keller A. Fast growth rates of polyethylene single crystals grown at high temperatures and their relevance to crystallization theories. J Polym Sci, Part B, 1986, 24: 2 319

2 Keith H D, Padden Jr F J, Lotz B, et al. Asymmetries of habit in polyethylene crystals grown from the melt. Macromolecules, 1989, 22: 2 230

3 Sadler D M. On the growth of two dimensional crystals: 1. Fluctuations and the relation of step free energies to morphology. J Chem Phys, 1987, 87(3): 1 771

4 Toda A. Impurities effect on the growth model and lateral habit of polymer single crystals. J Phys Soc Japan, 1986, 55: 3 419

5 Mansfield M L. Solution of the growth equations of a sector of a polymer crystal including consideration of the changing size of the crystal. Polymer, 1988, 29: 1 755

6 Toda A. Rounded lateral habit of polyethylene single crystals. Polymer, 1991, 32(5): 771

7 Frank F C. Nucleation_controlled growth on a one_dimensional growth of finite length. J Cryst Growth, 1974, 22: 233

8 Miller R L, Hoffman J D. Nucleation theory applied to polymer crystals with curved edges. Polymer, 1991, 32(6): 963

9 Point J J, Villers D. Nucleation_controlled growth and normal growth: a unified view. J Cryst Growth, 1991, 114: 228

10 Allegra G, Ganazzoli F, Meille S V, et al. Isotactic polystyrene: An unusually large lamella thickness as an effect of a thermodynamically good solvent. Makromol Chem, 1990, 191: 1 013

11 Davis G T, Weeks J J, Martin G M, et al. Cell dimensions of hydrocarbon crystals: surface effects. J Appl Phys, 1974, 45: 4 175

(1997-09-23 收稿)