

高分子结晶过程动力学统计理论

许 松 岩

(中国科学院福建物质结构研究所)

关于高分子结晶机构与动力学理论问题,目前已经报道过好几种理论^[1-5],其中主要理论有二种,其一,是由 Mandelkern-Flory 提出的结晶动力学理论^[6-8];其二,是由 Lauritzen-Hoffman 提出的结晶动力学理论^[9]. 这些理论的基本论点主要是建立在 Avrami^[10] 和 Turnbull-Becker^[11-12] 较早期分别提出的金属结晶动力学和均匀成核结晶理论的基础上. 但随着人们对高分子结晶过程本质的深入研究,发现应用这些理论来阐明结晶机构问题时,遇到了不少困难. 例如,结晶速率常数依赖结晶温度关系、片晶尺度依赖结晶温度关系、片晶尺度与晶体的熔化温度关系,以及球晶生长动力学方程等问题,理论与实验存在着不可克服的矛盾.

一般来说,高分子结晶过程的机构是比较复杂的,这是由于结晶时要经过分子链的伸展、取向、折叠、叠合等阶段,而这些过程主要是取决于分子链的序态结构变化和它们的相互作用. 此外,溶液的粘度、浓度、分子量分布也影响到晶核的形成. 所以对高分子的结晶成核很难是均匀的. 同样,把晶体的生长看成是由液相的简单分子或离子均匀地向晶相扩散也是不适宜的,这是由于在结晶时它要受到长序分子链的牵制和粘度的影响. 由此导致了晶核的生长维数 n 不是简单的整数. 另外,对结晶的高分子,它并不显示出明锐的结晶熔点,反映出结晶并不是十分完整的. 这些事实表明了高分子结晶过程存在着内部的特殊性.

我们认为,目前所提出的理论是不能够令人满意的,它存在一定的局限性. 值得指出的是,当理论与实验不一致时,某些作者采取了不正确的处理方法,例如, Mandelkern 认为不满足他们的理论方程是由于所测量的结晶熔点偏低,因此,任意提高晶体的熔点来适应理论方程. 而 Lauritzen-Hoffman 却主观地划分三个结晶温度区域范围来建立他们的理论方程,这是不合理的. 此外,就理论方程本身的推导过程也是不够严密的.

分析上述情况,本文根据高分子结晶时,其晶核形成过程的基本特征和球晶形成与生长的习性,考虑到体系的晶核大小有一定的范围分布和晶核表面自由能的变化,应用统计分布理论,提出了高分子结晶过程动力学统计理论,比较系统地推导出动力学理论方程,并企图用来阐明高分子结晶过程的机构问题.

一、高分子结晶过程基本模型与假设

1. 成核过程与生长机构

关于高分子结晶机构问题,最近有些评论性文章^[13-16],其中由 Penning^[17] 提出了一个比较合理的模型——分子链的伸展与分子链折叠的相结合结构模型 (a “Shish”-“kebabs” Structure). 归纳起来,高分子的结晶大致要经过如图 1 所示的机构.

图 1 中 a、b、c 的模型表示成核与生长过程. 在无外界压力影响条件下,结晶体系内分子

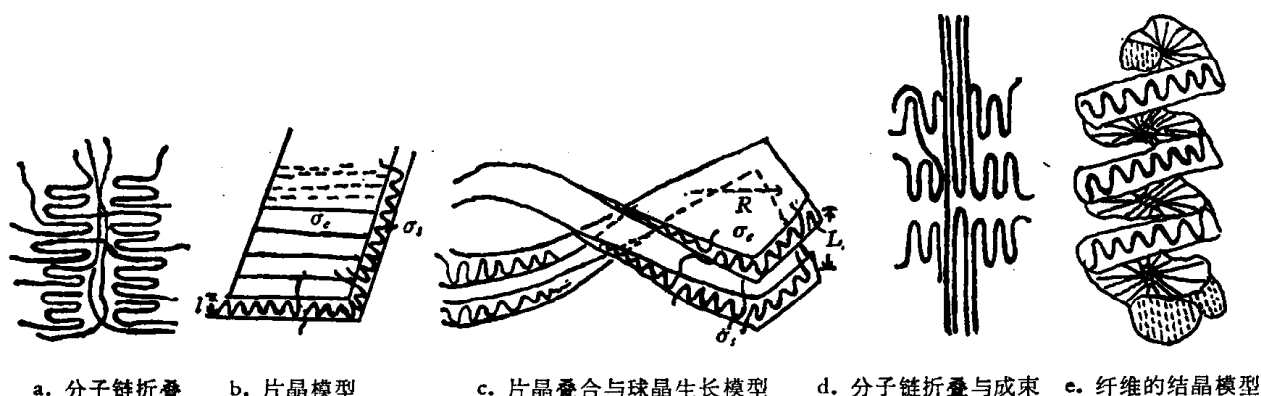


图1 高分子结晶过程基本模型示意图

链首先经过伸展, 择龙取向, 折迭来形成晶核(设它的半径为 r_0), 然后逐渐扩展形成具有一定厚度的片晶(设它的厚度为 l_0), 这时仍然有无折迭的分子链段以共价键的形式穿出片晶界面, 从而构成每两片晶之间的相互叠合(设它们的叠合恒等周期为 L)。根据分子链的序态构型变化和晶体生长习性, 球晶形成是以螺旋台阶方式堆砌起来, 按径向半径 R 方向生长来构成球晶的形态。对纤维的结晶, 如图1中 d、e 所示, 由于分子链已有一定的取向或成束, 部分取向链段折迭、叠合形成片晶, 另一部分成束的链段通过片晶界面构成纤维结晶。

2. 在结晶体系中, 假定在一定时间内, 形成晶核的数目满足于 Maxwell's 的质量统计分布

高分子的结晶主要取决于分子链的取向, 折迭和规整性排列情况, 要完成这些步骤, 必须克服自己的内应力和分子链间的作用力, 这就必然受到未折迭无序链段的牵制。因此, 很难保证体系中所有分子链的一致取向和折迭, 其中仍然包含着无序链段, 它们相互串联起来, 造成链的交叉、缔结或局部区域形成缺陷, 即不但由于热运动而产生的一级点阵畸变, 而且由于长序分子链的骚动而产生局部区域的二级畸变, 从而导致了成核过程的不均匀性。此时小的晶核大量产生, 同时某些微小的晶核可能重新熔解掉, 较大的晶核的增长受到长序链的牵制。因此, 在体系中较大的晶核数量总是比较少的。显然, 晶核大小的分布范围不可能以对称分布形式出现。我们假定它近似服从于 Maxwell's 的质量统计分布。对晶核的几何形状因子, 我们选择按球状(三维)、片状(二维)、圆柱状(一维)生长方式来处理。

3. 在结晶体系中, 晶核的表面自由能的变化近似服从 Gauss 的能量统计分布

关于晶核的表面自由能问题, 对低分子物质的结晶而言, 可以考虑是由每个简单分子或离子从液相逐渐均匀地扩散进入晶相点阵, 每个晶核的表面自由能基本上看成是相同的。但对比较复杂的高分子结晶过程, 由于受到各种因素的干扰, 它很难以整条分子链均匀地从液相进入晶相点阵。因此, 一般只能由部分不同长度链折迭进入晶相点阵, 而另一部分未折迭的无序链段仍然穿插在一起, 从而导致晶核的表面存在一定的波动起伏, 这就使晶核的表面自由能变化要有一定范围的分布, 我们选择用 Gauss 的能量统计分布函数来描述。

二、统计动力学理论方程的推导

假定在单位时间内, 结晶体系的晶核形成速率用 I 来表示, I 假定以晶核形成的总个数 N_n 、这些晶核所占的总体积 V_n 以及晶核的总的表面自由能 ϕ_n 的函数来描述; 又假定 ϕ_n 只是与结晶温度 T , 晶核的几何形状因子有关的函数, 那么成核速率常数 I , 可用如下动力学方

程来表示:

$$I = I_0 \sum_{n=0}^{\infty} P_n N_n(R) V_n(R) \phi_n(R \Delta T). \quad (1)$$

在(1)式中, P_n 表示在单位时间内体系第 n 个晶核出现的几率, R 是表示晶核的形状因子, ΔT 表示结晶体系的过冷度 (即 $\Delta T = T_m^0 - T$, T_m^0 是结晶熔点, T 是结晶温度), I_0 作为不明显依赖结晶温度的近似常数.

由于在体系中晶核的不断产生与逐步增长, 即可以把方程(1)式用连续函数来处理, 因此可写成积分形式:

$$I = I_0 \int_0^{\infty} P_n N_n(R) V_n(R) \phi_n(R \Delta T) dR. \quad (2)$$

在(2)式中 $N_n(R) dR$ 这一项表示在 R 到 dR 范围内晶核出现的总数目, 如果将 $N_n(R)$ 这一项近似用 Maxwell's 质量统计分布 $M(R)$ 来描述, 同时晶核按球状模型(三维)处理, 那么 $V_n(R)$ 用 $\frac{4}{3} \pi R^3$ 来代替, 方程(2)式可进一步改写如下形式:

$$I = K I_0 \int_0^{\infty} M(R) R^3 \phi(R \Delta T) dR, \quad (3)$$

式中 K 是比例因子.

对 $M(R)$ 分布函数, 我们选择用 Maxwell's 质量统计分布, 则

$$M(R) = \frac{2}{r_0^{n+1} \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)} R^n e^{-\frac{R^2}{r_0^2}}. \quad (4)$$

(4) 式中 $\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)$ 是格码函数, 它是用来描述与结晶形状, 结晶程度有关的函数, r_0 、 R 、 n 是待定参数, 将分别定义为“临界晶核”半径、片晶厚度、晶核的生长维数.

由于成核过程的不均匀性, 那么 n 不可能用简单整数来表示, 因此, 我们把 n 的边界条件限制在 $0 < n \leq 4$ 范围, 如图 2 表示以不同 n 值的 Maxwell's 分布曲线.

而分布函数的归一化条件是:

$$\int_0^{\infty} P_n R^n e^{-\frac{R^2}{r_0^2}} dR = 1. \quad (5)$$

根据 Γ 函数的性质:

$$\Gamma(m) = 2 \lim_{R \rightarrow \infty} \int_0^R e^{-\frac{R^2}{r_0^2}} \left(\frac{R}{r_0}\right)^{2m-1} d\left(\frac{R}{r_0}\right),$$

$$\text{令 } m = \left(\frac{n+1}{2}\right),$$

$$\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right) = \int_0^{\infty} 2 \frac{R^2}{r_0^2} e^{-\frac{R^2}{r_0^2}} d\left(\frac{R}{r_0}\right) = \int_0^{\infty} 2 \frac{R^n}{r_0^{n+1}} e^{-\frac{R^2}{r_0^2}} dR. \quad (6)$$

将上式两边用 $\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)$ 除, 并作为常数处理, 则可得

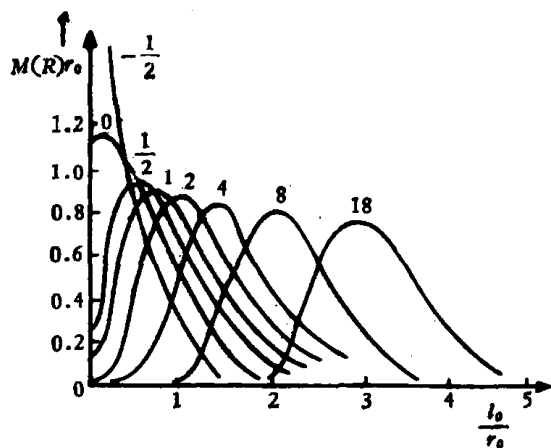


图 2 不同 n 值的 Maxwell's 分布曲线

$$\frac{\int_0^{\infty} 2 \frac{R^n}{r_0^{n+1}} e^{-\frac{R^2}{r_0^2}} dR}{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)} = \int_0^{\infty} \frac{2R^n e^{-\frac{R^2}{r_0^2}}}{r_0^{n+1} \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)} dR = 1. \quad (7)$$

如把 R 作为片晶厚度 l_0 时, 那么它与晶核半径 r_0 之间的关系可通过下式求得:

$$\bar{R}^* = \frac{\int_0^{\infty} M(R) R dR}{\int_0^{\infty} M(R) dR} = r_0 \frac{\Gamma\left(\frac{n}{2} + 1\right)}{\Gamma\left(\frac{n}{2} + \frac{1}{2}\right)}. \quad (8)$$

从 Lauritzen-Hoffman^[9] 结晶动力学理论所得到的片晶厚度 $\bar{l}$ 与结晶温度关系式是:

$$\bar{l} = \frac{4\sigma_e T_m^0}{\Delta h_f T \Delta T}. \quad (9)$$

事实上, 片晶厚度与结晶温度的关系并不是简单的关系. 在这里如果把 $\bar{l}$ 作为我们所推导的临界成核半径 r_0 , 那么根据方程 (8) 马上可以得到相应的关系式:

$$l_0 = r_0 \frac{\Gamma\left(\frac{n+2}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)} = \frac{4\sigma_e T_m^0}{\Delta h_f T \Delta T} \frac{\Gamma\left(\frac{n}{2} + 1\right)}{\Gamma\left(\frac{n}{2} + \frac{1}{2}\right)}. \quad (10)$$

同样从 Lauritzen-Hoffman 理论中所得到的片晶厚度与晶体的熔化温度 $T_m(l)$ 的关系式:

$$T_m(l) = T_m^0 \left(1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta h_f \bar{l}}\right). \quad (11)$$

在此关系式中, 可通过 $T_m(l)$ 对 $\bar{l}$ 作图应该是满足直线关系, 从而求得结晶熔点 T_m^0 以及晶体的表面自由能 σ_e 与晶体的熔化热焓 Δh_f 的比值. 但是实验结果并非如此^[2,19,20]. 因此, 由该方程式所求得参数不能真正反映客观事实. 我们如果用他们的关系式(9)代入(11)式, 便可以发现这些关系式是错误的: $T_m(l) = T_m^0 \left(1 - \frac{\Delta T}{2T_m^0}\right)$. 把它整理一下可得:

* 方程 (8) 式补充证明如下:

令 $\frac{n+2}{2} = m$, 则得

$$\Gamma\left(\frac{n+2}{2}\right) = 2 \int_0^{\infty} \frac{R^{n+1} e^{-\frac{R^2}{r_0^2}} dR}{r_0^{n+2}}; \quad (A)$$

再令 $\frac{n+1}{2} = m$, 则得

$$\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right) = 2 \int_0^{\infty} \frac{R^n e^{-\frac{R^2}{r_0^2}} dR}{r_0^{n+1}}. \quad (B)$$

将 (A) 与 (B) 两式相除, 则得

$$\frac{\Gamma\left(\frac{n+2}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)} = \frac{2 \int_0^{\infty} \frac{R^{n+1} e^{-\frac{R^2}{r_0^2}} dR}{r_0^{n+2}}}{2 \int_0^{\infty} \frac{R^n e^{-\frac{R^2}{r_0^2}} dR}{r_0^{n+1}}} = \frac{1}{r_0} \frac{\int_0^{\infty} M(R) R dR}{\int_0^{\infty} M(R) dR} = \frac{1}{r_0} \bar{R}^*.$$

$$T_m(l) = \frac{1}{2} (T_m^0 + T). \quad (12)$$

从(12)式表明任何一种高分子的结晶熔点等于二倍的熔化温度扣除它的结晶温度,显然,这是毫无意义的。

但如果从我们所得方程(10)代入(11)式,则可得到与 Lauritzen-Hoffman 相应的关系式:

$$T_m(l) = T_m^0 \left(1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta h_f \frac{\Gamma\left(\frac{n}{2} + \frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{n}{2} + 1\right)} l} \right), \quad (13)$$

整理得:

$$T_m(l) = T_m^0 \left(1 - \frac{1}{2\beta} \right) + \frac{T}{2\beta}, \quad (13')$$

$$\beta = \frac{\Gamma\left(\frac{n}{2} + 1\right)}{\Gamma\left(\frac{n}{2} + \frac{1}{2}\right)}.$$

从(13')式可反映出,结晶高分子的熔化温度不仅与片晶厚度有关,而且取决于结晶程度。如果把(13')式令 $\beta = 1$ 时,则可以还原到由 Lauritzen-Hoffman 的关系式(12)。

现在我们进一步来分析表面自由能函数 $\phi_n(R, \Delta T)$ 问题,假定它只与结晶温度、晶核几何形状因子以及临界稳定成核表面自由能 ΔF^* 有关,这函数关系用 Gauss 的能量统计分布函数来描述:

$$\phi_n(R, \Delta T) = A e^{-\frac{R^2 \Delta F^*}{kT}}. \quad (14)$$

式中 A 是常数, k 是波尔兹曼常数, ΔF^* 是表示临界晶核表面自由能,令 $\frac{\Delta F^*}{kT} = q$, 将(14)式代入(3)式,然后对方程进行积分:

$$\begin{aligned} I &= K' \int_0^\infty M(R) R^3 e^{-R^2 q} dR = K' \int_0^\infty \frac{2R^n R^3}{r_0^{n+1} \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)} e^{-\frac{R}{r_0^2}} e^{-R^2 q} dR \\ &= 2K' \int_0^\infty \frac{R^{n+3}}{r_0^{n+1} \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)} e^{-\frac{R}{r_0^2}} e^{-R^2 q} dR \\ &= 2K' \int_0^\infty \frac{\left[\left(\frac{1}{r_0} + q\right)^{\frac{1}{2}} R\right]^{n+3} e^{-\left[\left(\frac{1}{r_0} + q\right)^{\frac{1}{2}} R\right]^2}}{\left(\frac{1}{r_0} + q\right)^{\frac{n+4}{2}} r_0^{n+1} \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)} d\left[\left(\frac{1}{r_0} + q\right)^{\frac{1}{2}} R\right] \\ &= \frac{2K' \Gamma\left(\frac{n+4}{2}\right) r_0^3}{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)} \left[\frac{1}{r_0^2} + q\right]^{-\left(\frac{n+4}{2}\right)} = A \left[\left(\frac{1}{r_0}\right)(1 + r_0^2 q)\right]^{-\left(\frac{n+4}{2}\right)}. \end{aligned} \quad (15)$$

将(15)式的两边取对数,则可得球晶成核速率常数依赖结晶温度的关系式:

$$\log I = A' - \left(\frac{n+4}{2}\right) \log \left(1 + \frac{r_0^2 \Delta F^*}{kT}\right), \quad (16)$$

相对应的片晶成核速率常数:

$$\log I' = A' - \left(\frac{n+3}{2}\right) \log \left(1 + \frac{r_0^2 \Delta F^*}{kT}\right), \quad (17)$$

如 ΔF^* 采用 Mandelkern-Flory 理论所得到的表示式:

$$\Delta F^* = 16\pi\sigma_s^2 T_m^0 / \delta \Delta h_f^2 k T \Delta T^2.$$

将此式代入(16)式,则可得到结晶统计动力学理论方程:

$$\log I = A' - \left(\frac{n+4}{2}\right) \log \left(1 + \frac{r_0^2 16\pi\sigma_s^2 T_m^0}{\delta \Delta h_f^2 k T \Delta T^2}\right). \quad (18)$$

如将(18)式用泰勒级展开,取它第一项,则可得到由 Mandelkern-Flory、Lauritzen-Hoffman、Price 等分别所建立的高分子结晶动力学理论方程.

三、待定参数 r_0 、 n 、 l_0 和 $\frac{\sigma}{\Delta h_f}$ 的求解

将方程(18)式凡是与结晶温度有关的可变数归纳一项处理,令 $A = \frac{16\pi\sigma_s^2 T_m^0}{\delta k \Delta h_f^2}$, 则(18)式写成:

$$\log I = A' - \left(\frac{n+4}{2}\right) \log \left(1 + \frac{Ar_0^2}{T\Delta T^2}\right), \quad (18')$$

当 $\frac{Ar_0^2}{T\Delta T^2}$ 这一项较小时,上式可以近似简化:

$$\log I = A' - \left(\frac{n+4}{2}\right) Ar_0^2 \log \frac{1}{T\Delta T^2}. \quad (18'')$$

采用近似图解法,以 $\log I$ 对 $\log \frac{1}{T\Delta T^2}$ 作图,从斜率求出 $\left(\frac{n+4}{2}\right) Ar_0^2$ 的数值,再令 $Q = \frac{Ar_0^2}{T\Delta T^2}$ ($A' = \left(\frac{n+4}{2}\right) Ar_0^2$), 然后建立以 $Q^2 I$ 对 Q 的关系式作图,可得到如图 3 的分布曲线. 将(18)式令

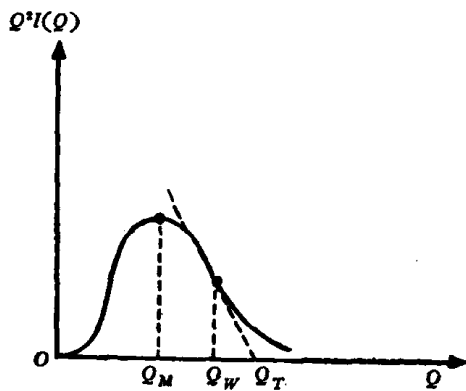


图3 $Q^2 I(Q)$ 对 Q 作图的分布曲线

$$Y = \frac{Q^2 I}{A''} = Q^2 [1 + Q^2]^{-\frac{1}{2}(n+4)}, \quad (19)$$

将(19)式求一级微商,并令 $\frac{dY}{dQ} = 0$, 则可得到相当于图3分布曲线的极大值位置 Q_M 的关系式:

$$\frac{dY}{dQ} = \frac{2Y}{Q} = \left[\frac{1 - \frac{1}{2} Q^2 (n+2)}{1 + Q^2} \right] = 0, \quad (20)$$

从(20)式求得:

$$Q_M^2 = \frac{2}{n+2} = \frac{r_0^2 A'}{\Delta T_M^2 T_M}, \quad (20a)$$

对二维片晶成核过程而言,可得相应关系式:

$$Q_M^2 = \frac{2}{n+1} = \frac{r_0^2 A'}{\Delta T_{M'}^2 T_{M'}}, \quad (20b)$$

如果将(20)式再求二级微商,并令 $\frac{d^2 Y}{dQ^2} = 0$, 则可得到相当于图3分布曲线的拐点位置 Q_w , 当选定 $Q_w > Q_M$ 时, 所得到右边拐点位置应该满足如下方程:

$$\frac{d^2 Y}{dQ^2} = \frac{2Y}{(1+Q^2)} \left[\frac{1}{Q^2} - 8 - \frac{5n}{2} + Q^2 \frac{(n+2)(n+3)}{2} \right] = 0, \quad (20c)$$

从(20c)可解得

$$Q_w^2 = \frac{4.5}{n+2} = \frac{r_0^2 A'}{\Delta T_{w'}^2 T_{w'}}, \quad (20d)$$

对二维而言,

$$Q_{w'}^2 = \frac{4.5}{n+1} = \frac{r_0^2 A}{\Delta T_{w'}^2 T_{w'}}, \quad (20e)$$

也可采用通过拐点位置求斜率 Q_T :

$$Q_T - Q_w = \frac{-Y}{\frac{dY}{dQ}} = \frac{1 + Q_w^2}{2 \left[\frac{1}{2}(n+2)Q_w - \frac{1}{Q_w} \right]}, \quad (20f)$$

从(20f)求得相关式:

$$Q_T^2 = \frac{10}{n+2} = \frac{r_0^2 A'}{\Delta T_T^2 T_T} \quad \text{或} \quad Q_{T'}^2 = \frac{10}{n+1} = \frac{r_0^2 A'}{\Delta T_{T'}^2 T_{T'}}. \quad (20g)$$

通过(20)各关系式联立可求 n 、 r_0 与 A' 的数值。当然,也可近似通过如下关系式求得 n 、 r_0 与 l_0 之间的关系:

$$\frac{Q_T}{2Q_M} - 1 \cong \frac{1}{\sqrt{2(n+1)}}, \quad (21a)$$

$$r_0 = \frac{1}{h_M} \sqrt{\frac{6}{n+2}}, \quad (21b)$$

$$l_0 = \frac{1}{h_M} \sqrt{\frac{6}{n+2}} \frac{\Gamma\left(\frac{n+2}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)}. \quad (21c)$$

四、球晶生长结晶统计动力学方程

若晶核是按三维球形方式生长,其增长的径向半径 R 是结晶时间 t 的函数,那么在结晶体系中,经过时间 t 之后,晶核增长体积 $V_c(t, z)$ (z 定义为起始时间)可用如下关系式表示:

$$V_c(t, z) = \frac{4\pi}{3} R^3(t-z)^3, \quad (22)$$

对二维晶核生长,假定厚度为 l_c , 则

$$V_c(t, z) = \pi l_c R^2(t-z)^2. \quad (22')$$

将上两式令 $z = 0$, 并分别代入(3)式,凡是式中含有 R 作为 t 的函数近似用 t 来代替,然后通过该方程对时间 t 求积分,则可以类似推导出相应的球晶或片晶结晶生长动力学理论方程整理后得:

$$\log\left(\frac{1}{1-x}\right) = \log K + \frac{n+4}{2} \log(1+r_0^2 t), \quad (23a)$$

或对二维而言,

$$\log\left(\frac{1}{1-x}\right) = \log K + \frac{n+3}{2} \log(1+r_0^2 t), \quad (23a')$$

如果用体积变化来表示,上式可改写成:

$$\log\left[\frac{V_\infty - V_0}{V_\infty - V_t}\right] = \log K + \frac{n+4}{2} \log(1+r_0^2 t), \quad (24a)$$

或对二维而言,

$$\log\left[\frac{V_\infty - V_0}{V_\infty - V_t}\right] = \log K + \frac{n+3}{2} \log(1+r_0^2 t), \quad (24a')$$

上式中 x 表示结晶分数, K 是成核与生长总的速率常数, t 是结晶时间, V_∞ 、 V_0 、 V_t 分别表示足够长时间、起始时间和在 t 时间内的结晶体积. 我们可以采用以 $\log\left(\frac{1}{1-x}\right)$ 对 $\log(1+r_0^2 t)$

作图,其中 r_0 的数值估计与晶体单胞大小数量级相接近,把实验数值代入是呈直线关系的,从斜率与截距可求出 n 与 K 的数值.

五、主要结论

从上述所推导的高分子结晶过程统计动力学理论方程,我们得到如下几点结论:

1. 建立在均匀成核理论的高分子结晶动力学理论方程,只是我们所推导的结晶统计动力学理论方程的一个近似解. 如果我们把统计动力学理论方程用泰勒级数展开,当 $\frac{A'r_0^2}{T\Delta T^2}$ 这一项较小的情况下,近似取它的第一项,其结果便是由 Mandelkern-Flory、Lauritzen-Hoffman、Price 以及 Avrima 所提出的结晶动力学方程.

2. 由结晶统计动力学理论方程所引进的待定参数: 晶核半径 r_0 、片晶厚度 l_0 、晶核生长维数 n , 以及晶核的表面自由能 σ 和熔化热焓 Δh_f 的比值,可以通过求二阶微分方程,从而得到它们之间的关系式,并联立求出这些参数.

3. 从统计动力学理论方程所引伸得到的片晶厚度 l_0 与结晶温度 T 、片晶厚度 l_0 与晶体熔化温度 $T_m(l)$, 以及熔化温度 $T_m(l)$ 与结晶熔点 T_m^0 等关系式是比较完善的. 因为从 Lauritzen-Hoffman^[9], Mandelkern^[8] 的相对应关系式,并不能如实反映它们之间的关系. 例如,片晶厚度并不能与结晶温度呈现出简单的直线关系,它不但取决于结晶温度,而且与高分子的结晶程度有关. 因此,采用统计动力学关系式来描述和阐明结晶机构问题是比较合理的.

4. 应用统计动力学理论方程的关系式来处理实验数据. 例如,结晶速率常数依赖结晶温度关系,可以通过 $\log I$ (或 $\log k_s$) 对 $\log\left(1 + \frac{A'r_0^2}{T\Delta T^2}\right)$ 作图,其中 $A'r_0^2$ 可以通过逐步逼近图解法求出. 或者,当 $\frac{A'r_0^2}{T\Delta T^2}$ 这一项数值较小的条件下,可以近似采用 $\log I$ 对 $\frac{1}{T\Delta T^2}$ 作图. 我们采用 Mandelkern^[6] 和 Gordon^[18] 的已知实验数据来处理,其结果如图 4 中 a、b 和图 5、图 6 中 a、b 所示.

从图 4、5、6 中 a、b 的对照结果表明,采用统计动力学理论所得到的关系式来描述高分子的结晶过程是比较符合客观实际的.

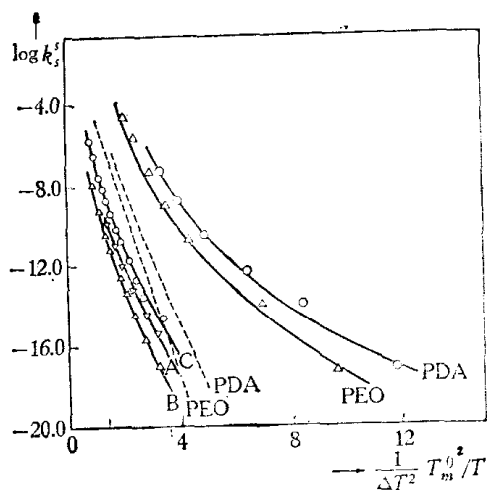


图 4 a 各种聚合物 $\log k_t$ 对 $\left(\frac{1}{\Delta T^2}\right) T_m^0^2/T$ 作图

PDA——聚己二酸癸二醇酯；PEO——聚氧乙烯；A、B、C 分别表示三种不同分子量的聚-N-N'-癸二酰吡嗪。虚线—— T_m^0 再提高 3°C 时曲线 [Mandelkern^[61]]

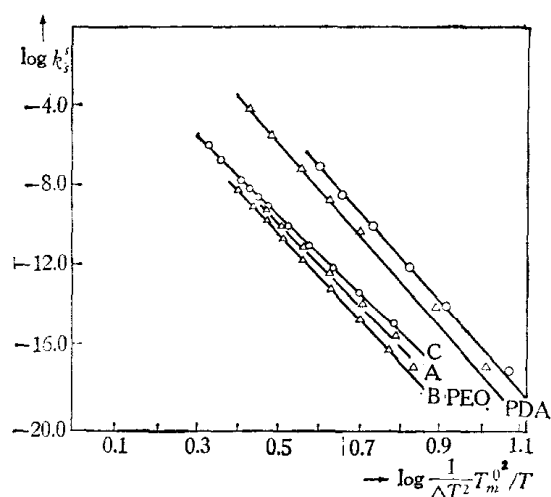


图 4 b 各种聚合物 $\log k_t$ 对 $\log\left(\frac{1}{\Delta T^2}\right) T_m^0^2/T$ 作图

PDA——聚己二酸癸二醇酯；PEO——聚氧乙烯；A、B、C 分别表示三种不同的分子量的聚-N-N'-癸二酰吡嗪 (Mandelkern^[61])

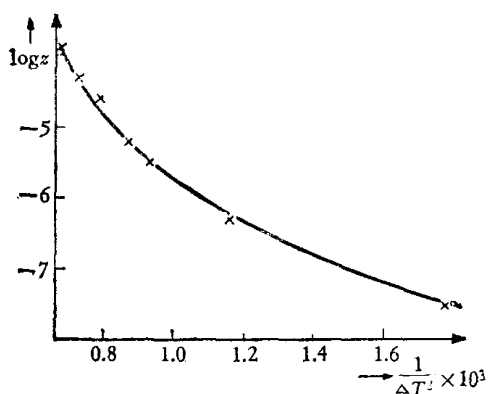


图 5 a 聚丙烯结晶速率常数与结晶温度关系 (M. Gordon^[181])

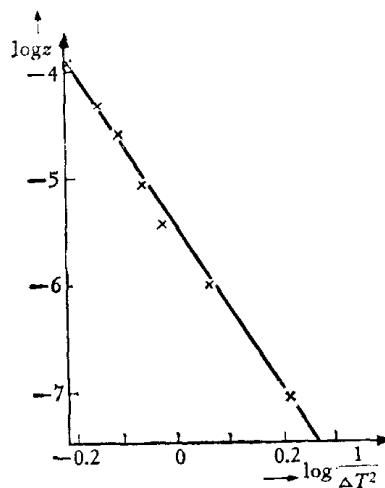


图 5 b 聚丙烯结晶速率常数与结晶温度关系 (M. Gordon^[181])

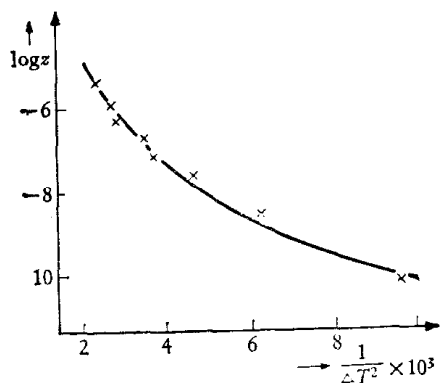


图 6 a 聚丁烯结晶速率常数与结晶温度关系 (M. Gordon^[181])

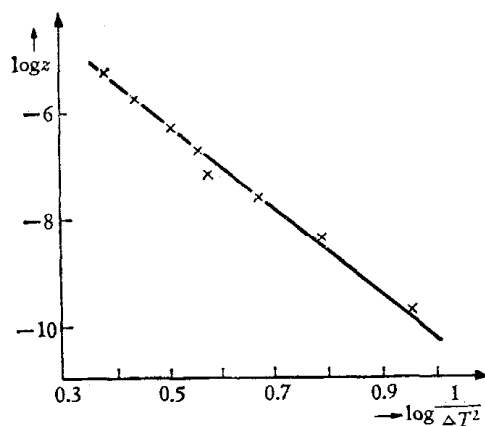


图 6 b 聚丁烯结晶速率常数与结晶温度关系 (M. Gordon^[181])

总之, 我们所提出的理论仅仅是初步的, 难免有不妥之处。毛主席教导我们: “一个正确的认识, 往往需要经过由物质到精神, 由精神到物质, 即由实践到认识, 由认识到实践这样多次的反复, 才能够完成。” 我们只能通过实践、认识、再实践、再认识的辩证唯物观点, 来检验、充实、提高、发展, 使理论逐步完善, 更加符合于客观规律性。

附表: 结晶统计动力学与均匀成核结晶动力学关系式比较表

	结晶统计动力学关系式	均匀成核结晶动力学关系式 ^[6,7,9,10]
结晶生长动力学方程	$\log\left(\frac{1}{1-x}\right) = \log K + \frac{n+4}{2} \log(1 + r_0^2 t)$	$\log\left(\frac{1}{1-x}\right) = K t^n$ (Avrami 方程)
结晶速率常数与结晶温度关系式	$\log l = K - \left(\frac{n+4}{2}\right) \log\left(1 + \frac{16\pi r_0^2 \sigma_s^2 T_m^0}{\delta \Delta h_f^2 k T \Delta T^2}\right)$	$\log l = K - \frac{16\pi r_0^2 \sigma_s^2 T_m^0}{\delta \Delta h_f^2 k T \Delta T^2}$ (Lauritzen-Hoffman 方程)
结晶速率常数与溶剂浓度关系式	$\log k_s^* = K - \left(\frac{n+4}{2}\right) \log\left(1 + \frac{c^2 r_0^2 r v_2^2 T_m^0}{\Delta h_f^2 k T \Delta T^2}\right)$	$\log k_s^* = K - \frac{c^2 r_0^2 r v_2^2 T_m^0}{\Delta h_f^2 k T \Delta T^2}$ (Mandelkern-Fiory 方程)
片晶厚度 l_0 与结晶温度 T 关系式	$l_0 = \frac{\Gamma\left(\frac{n}{2} + 1\right)}{\Gamma\left(\frac{n}{2} + \frac{1}{2}\right)} r_0 = \frac{2\sigma_s T_m^0}{\Delta h_f T \Delta T} \frac{\Gamma\left(\frac{n}{2} + 1\right)}{\Gamma\left(\frac{n}{2} + \frac{1}{2}\right)}$	$l_0 = \frac{2\sigma_s T_m^0}{\Delta h_f T \Delta T} = r_0$ (Lauritzen-Hoffman)
片晶厚度 l_0 与晶体熔化温度 $T_m(l)$ 关系式	$T_m(l) = T_m^0 \left(1 - \frac{2\sigma_s \Gamma\left(\frac{n}{2} + \frac{1}{2}\right)}{\Delta h_f^2 \Gamma\left(\frac{n}{2} + 1\right) l_0}\right)$	$T_m(l) = T_m^0 \left(1 - \frac{2\sigma_s}{\Delta h_f l_0}\right)$ (同上)
结晶熔点 T_m^0 与熔化温度 $T_m(l)$ 关系式	$T_m(l) = T_m^0 \left(1 - \frac{1}{2\beta}\right) + \frac{T}{2\beta}; \beta = \frac{\Gamma\left(\frac{n}{2} + 1\right)}{\Gamma\left(\frac{n}{2} + \frac{1}{2}\right)}$	$T_m(l) = \frac{1}{2} (T_m^0 + T)$ (同上)

致谢: 吉林大学唐敖庆老师曾对本文提出宝贵意见, 浙江化工研究所姜玄珍同志给予多方的支持与帮助, 特此表示感谢!

参 考 资 料

- [1] Price, F. P., *J. Polymer, Sci.*, **42** (1960), 49.
- [2] Price, F. P., *J. Chem. Phys.*, **35** (1961), 1884.
- [3] Frank, F. C. et al., *Proc. Roy. Soc. (London)*, **263** (1961), 323.
- [4] Sanchez, I. C. et al., *J. Chem. Phys.*, **55** (1971), 893.
- [5] Sanchez, I. C. et al., *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **A76** (1972), 213.
- [6] Mandelkern, L. et al., *J. Appl. Phys.*, **25** (1954), 830.
- [7] Mandelkern, L. et al., *J. Appl. Phys.*, **26** (1955), 433.
- [8] Mandelkern, L., *Crystallization of Polymer*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1964, 215—310.
- [9] Lauritzen, J. A. et al., *J. Research, Natl. Bur. Stand.*, **64A** (1960), 73; **65A** (1961), 297.
- [10] Avrami, M., *J. Chem. Phys.*, **7** (1939), 1103.
- [11] Turbull, D. et al., *J. Chem. Phys.*, **17** (1949), 86.
- [12] Becker, R. et al., *Ann. Physik.*, 1935, 5, 24.
- [13] Keller, A., *Morphology of Lamellar Polymer Crystal MTP Inter Revs. of Sci.*, Macromol. Sci. (Edit. by C. E. H. Bawn), **8** (1972), 105—159.
- [14] Lachmann, H. G., *Angew. Chemie, Inter. Edit. Eng.*, **13** (1974), 4, 244.
- [15] Sanchez, I. C., *J. Macromol. Sci.—Revs. Macromol. Chem.*, **100** (1974), 113—148.
- [16] 山下祐彦等, 晶体生长材料科学, **9** (1972), 1, 28.
- [17] Pennings, A. J. et al., *Kolloid. Z.*, **205** (1965), 160; **237** (1970), 336.
- [18] Gordon, M. et al., *Polymer*, **6** (1965), 4, 213.
- [19] Holland, V. F. et al., *J. Polymer. Sci.*, **57** (1962), 589.
- [20] Keller, A. et al., *Polymer*, **1** (1960), 163.