

分子动力学方法研究单链聚乙烯的结晶过程*

陈彦 杨小震** 徐懋

(中国科学院化学研究所高分子物理开放实验室 北京 100080)

摘 要 用分子动力学方法(MD)研究了单链聚乙烯在不同温度(100K、200K、300K、400K、500K)下的结晶过程,并用能量和结构参数进行了描述.结果表明伸直分子链的结晶过程都经历了三个阶段,首先是伸直链的卷曲与聚集,然后通过链段的排列形成规整的片晶结构,最后是结晶形成的片晶在结构与能量上的涨落变化.研究表明,结晶温度越高,分子链的内聚速度越快.研究发现,分子链在内聚阶段经历一个局部凝聚的中间状态,在结晶温度很低(100K)时,局部凝聚的结构是有序的.而在500K时,该结构为无规线团.结晶温度的差异,一般来说,将导致得到的片晶厚度的不同.对于模拟的单链,随着结晶温度的降低而形成了较厚的片晶.该行为与聚乙烯本体结晶中片晶厚度对结晶温度的依赖性相反.在有序化阶段和之后的片晶调整运动阶段,分子链线团的回转半径基本保持不变.这与宏观多链体系的结果相同.另外,在模拟中发现,尺寸微小的单链聚乙烯晶片的扭转运动.

关键词 分子动力学,单链,聚乙烯,结晶

近年来,单链聚合物凝聚态物理(单链玻璃体、单链橡胶态、甚至单链单晶)的研究特别活跃^[1~7].单链聚合物凝聚态中不存在分子间缠结,只存在分子内的链段缠结,凝聚态颗粒小(几十纳米),而且具有高的比表面积,这些与聚合物本体不同的结构特点,使之表现出与聚合物本体不同的一些独特的性能.但是,单链聚合物颗粒太小,目前很难用实验手段来捕捉单链聚合物结晶过程的信息.分子动力学(MD)模拟方法为研究单链或寡链聚合物的物理转变过程提供了一种研究手段^[8~12].我们借助计算机工具,用分子动力学模拟方法研究了真空中单链聚乙烯从伸直链状态开始在300K的结晶过程^[13,14],结果表明整个模拟过程可以分成三个阶段,与聚合物本体结晶过程中结晶成核、晶体生长和晶体完善相似.在此基础上,本文用MD方法模拟单链聚乙烯在不同温度下的结晶,旨在研究单链聚乙烯结晶过程对温度的依赖性.结果表明,结晶温度越高,从伸直链卷曲到形成规整的折叠链片晶结构的速度越快,这与高分子本体从熔体开始的结晶过程不同;结晶温度不同,结晶过程经过的中间状态不同,最后得到的片晶结构也不尽相同(在我们的模拟时间尺度内);同时我们用计算机工具,能直观地观察晶体的扭转运动模式,有益于深入理解单链聚合物的结晶过程.

1 模拟方法和模型

链长为 800CH_2 单元的单链聚乙烯链的研究对象,其起始状态为完全伸直的全反式

* 1997-09-05 收稿,1998-12-22 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 29674038)和 863 高技术资助项目

** 通讯联系人

构象,并把 CH_2 近似处理为一个“组合原子”以简化计算.用商业软件 Cerius²2.0 模拟结晶过程,采用正则系综(Canonical)Nosé-Hoover 分子动力学方法(恒温恒容过程, NVT)^[15].该法允许体系和环境之间进行热交换.模拟结晶温度为 100K、200K、300K、400K 和 500K,每 0.1 皮秒(ps)调整体系的温度,使体系温度涨落限制在 $\pm 15\text{K}$;模拟结晶时间为 1600ps,积分步长为 0.001ps;模拟结晶过程采用 Dreiding 2.21 分子力场,单键旋转位垒为 8.37 kJ/mol,用 Lennard-Jones 6-12 函数计算非键原子间相互作用,长程相互作用的有效距离为 0.9 nm.体系的总能量(E_{total})包括动能(E_k)和势能(E_p).势能是成键原子能量(E_{valence})和非键原子能量(E_{nonbond})的加和.成键原子能量由键伸缩能(E_{bond})、键角面内弯曲能(E_{angle})、二面角扭转能(E_{torsion})和原子的中心排斥能($E_{\text{inversion}}$)四项组成,而非键原子能量即范德华能量(E_{vdw}).在计算分子链中反式构象分数时,二面角为 $180 \pm 15^\circ$ 均计为反式构象.

分子链线团的形状可用回转半径张量^[16,17]来描述,一般来说,若 X_m, Y_m, Z_m 为 n 个原子体系的重心,体系中各原子坐标对重心的置换矩阵可用下面的 $n \times 3$ 矩阵表示:

$$X = \begin{bmatrix} x_1 - x_m & y_1 - y_m & z_1 - z_m \\ x_2 - x_m & y_2 - y_m & z_2 - z_m \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ x_n - x_m & y_n - y_m & z_n - z_m \end{bmatrix} \quad (1)$$

而回转半径张量可以通过矩阵(2)的内积求算:

$$S = \left(\frac{1}{n} \right) X^T X \quad (2)$$

回转半径张量的本征值给出三个互相垂直方向的分量 R_α^2 ($\alpha = x, y, z$), R_α 是分子链线团椭球的三个轴.

2 结果与讨论

图 1 给出了聚乙烯链线团在不同结晶温度下随结晶时间的变化.它们的结晶过程大致都可分为三个阶段.完全伸直的聚乙烯链在真空中的结晶过程,首先要经过伸直链的卷曲而凝聚成能量和熵有利的分子链线团,引阶段称之为内聚阶段.在这个阶段,分子链的均方回转半径急剧减小,与 Mattice^[18,19]研究的完全伸直的聚氯乙烯和聚反式 1,4-丁二烯链的凝聚过程的第一个阶段相似;而后是通过分子链段的局部运动,伸分子链段间的排列逐步有序而逐渐形成类似片晶的结构,为第二阶段(有序化阶段).最后,得到的片晶结构不断地动态调整,能量和结构比较稳定(调整阶段).

当温度较高时,伸直链在内聚阶段能形成无规线团结构.当结晶温度较低,如 100K 和 200K,接近于聚乙烯的玻璃化转变温度 T_g (如果以 145K 当作聚乙烯的 T_g ^[20])时,分子链中保持较长的伸直键段,形成尺寸上明显各向异性、且分子链段排列也有较高的有序度的分子链椭球,而不能形成无规线团.

在有序化阶段,分子链段调整其构象和取向,彼此排列规整而形成片晶结构.在 100K 和 200K 下结晶得到的片晶厚度(沿链轴方向的长度)大致相等为 0.5nm,随着结晶温度升高,结晶形成的片晶变薄,约 2nm.当结晶温度为 500K 时,分子链段很难形成规整的片

晶结构.

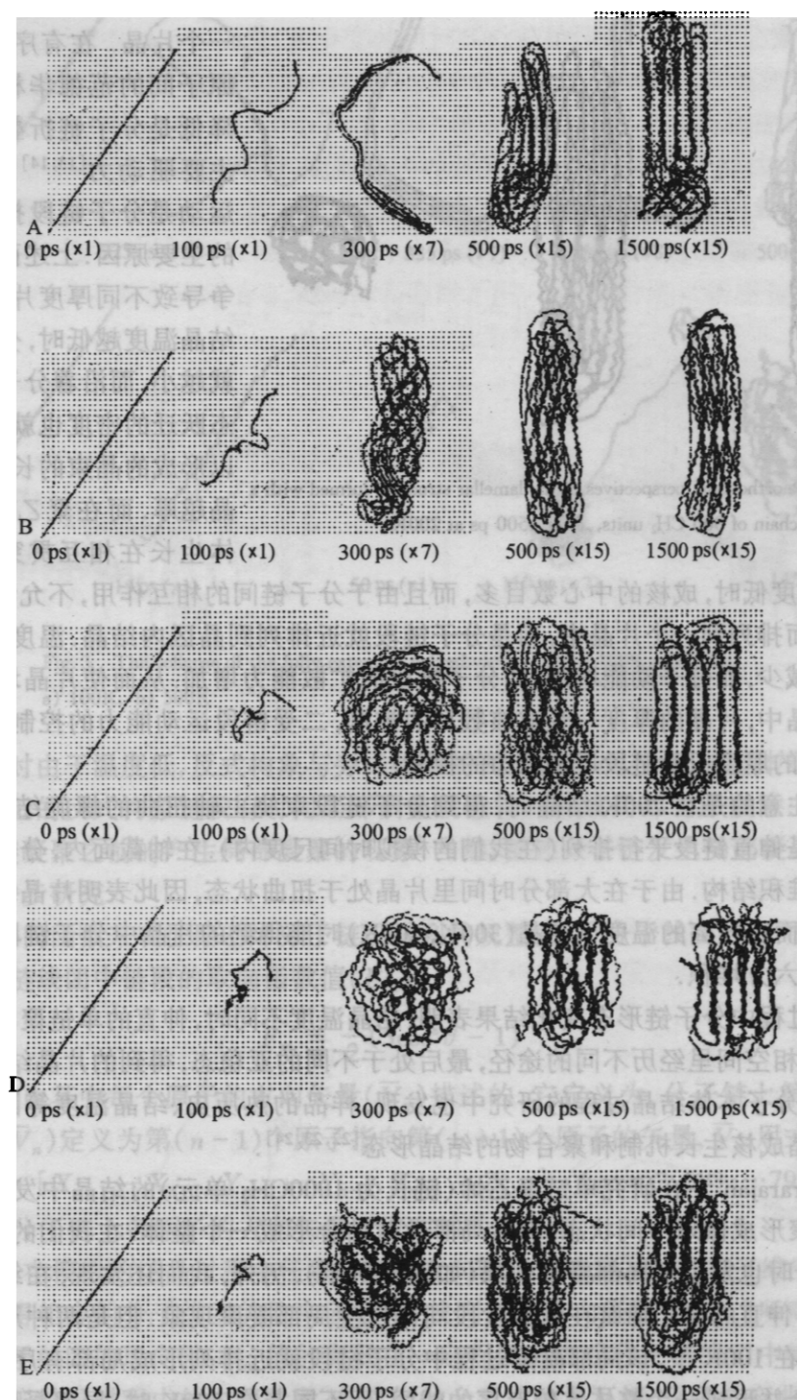


Fig.1 Time evolution of the shapes of a polyethylene chain with 800 CH_2 units at different temperatures
a) 100K, b) 200K, c) 300K, d) 400K, e) 500K

这个结果与聚乙烯本体结晶情况相反^[21]. 它不象聚乙烯本体随结晶温度的升高而增加片晶厚度. 这是因为, 孤立的单链聚乙烯体系, 在真空中由于内聚能的驱动, 最后只形成一个片晶. 在有序化阶段, 非键

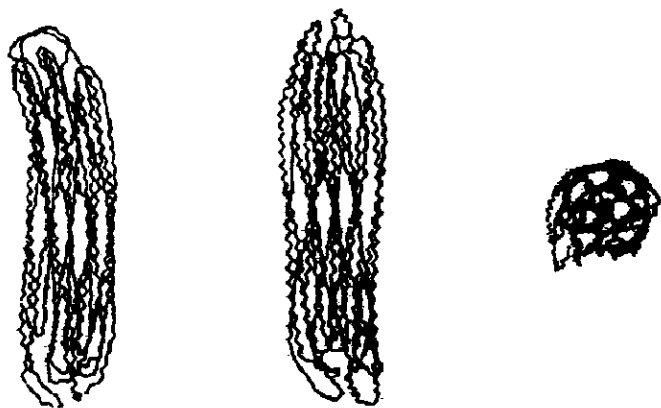


Fig. 2 Three orthogonal perspectives of the lamellar structure formed with a polyethylene chain of 800 CH_2 units, after 1500 ps at 200K

原子间的范德华相互作用能的降低是分子链折叠形成片晶的主要驱动力^[13,14]. 而分子链热运动是分子链段排列趋于无序的主要原因. 上述两种作用的竞争导致不同厚度片晶的形成. 当结晶温度越低时, 分子链的动能就越小, 而沿着分子链发生构象态跃迁的密度也就减得越少. 所以形成的晶束的长轴越长, 或片晶越厚. 而在聚乙烯本体中, 晶体生长在相互贯穿的多链体系

中. 结晶温度低时, 成核的中心数目多, 而且由于分子链间的相互作用, 不允许一个分子链整体松弛而排列到一个片晶中, 而是分子链段就近排列到晶区内结晶. 温度升高, 成核的中心数目减少, 而分子动能增加, 即分子链段的扩散能力增加. 从而使片晶增厚. 所以, 在本体的结晶中, 片晶的厚度一受成核数目的控制, 二受链段运动能力的控制. 在单链的结晶中, 片晶的厚度只受链段运动能力的控制.

值得注意的是在 200K 结晶时, 得到分子链段束绕主轴扭曲的螺旋结构(如图 2 所示), 而不是伸直链段平行排列(在我们的模拟时间尺度内). 在轴截面内, 分子链段束又近似成六方堆积结构. 由于在大部分时间里片晶处于扭曲状态, 因此表明片晶结构是绕轴来回扭转的. 而在较高的温度下结晶(300K, 400K)时能得到的片晶中分子链段束基本平行排列, 并呈六方堆积.

结晶过程中分子链形态变化结果表明, 结晶温度不同时, 伸直的单链聚乙烯在结晶过程中, 将在相空间里经历不同的途径, 最后处于不同的亚稳态, 得到的片晶结构也会不同. 同样, 在高分子本体结晶过程的研究中也发现, 样品的热历史、结晶温度等因素会影响聚合物的结晶成核生长机制和聚合物的结晶形态^[22,23,24].

Sandararajan^[25]在研究单链聚乙烯(链长为 1000CH_2 单元)的结晶中发现, 分子链经局部凝聚形成微球中间状态, 而后局部微球结合形成一个整体. 在我们的研究中, 分子链在 500K 时也发生了局部凝聚现象(如图 3 所示). 另外, 我们还发现, 在结晶温度很低(100K)时, 伸直的聚乙烯链在内聚阶段同样发生局部凝聚现象. 但是两种局部凝聚现象是不同的. 在 100K 下, 该局部凝聚过程中分子链段就近排列形成局部有序区, 然后局部有序区再合并形成一个整体比较有序的线团. 而不同与在 500K 时, 局部凝聚得到的是局部无序小球.

我们认为, 结晶温度很低(100K)时, 沿分子链低几率的弯曲运动造成了较长的反式构象链段. 当较长的反式构象链段靠近时, 由于链段间较强的范德华相互作用使分子链段

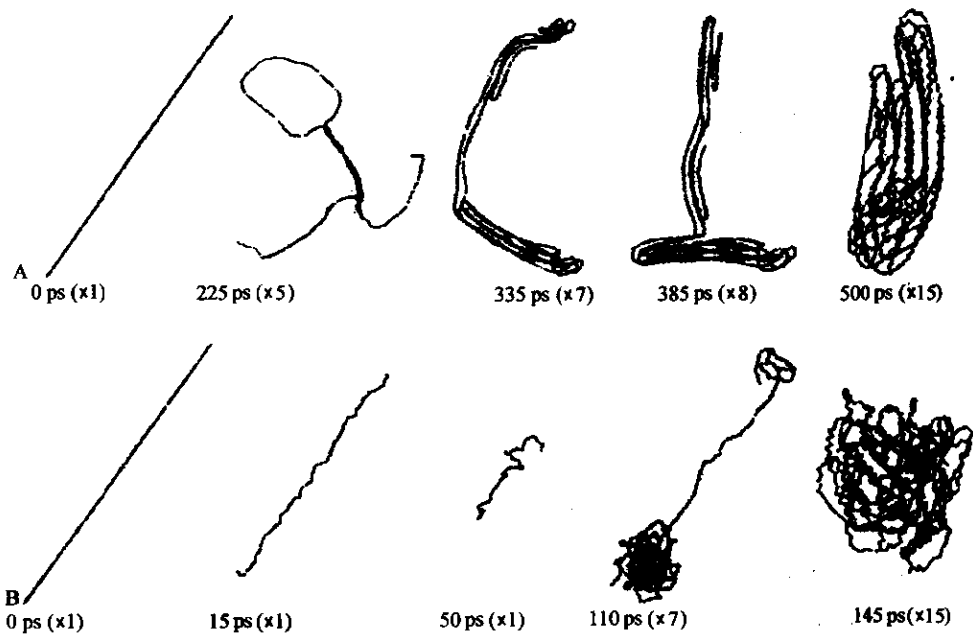


Fig. 3 The collapse of the fully extended polyethylene chain at 100K and 500K
a) 100K, b) 500K

趋于平行.同时由于温度低,反式构象与旁式构象的跃迁速率小,分子链整体弯曲折叠时间长,彼此靠近的反式构象链段有时间局部调整就近排列形成局部有序微区.因此,发生在整个分子链凝聚之前的产生局部凝聚的现象.当然,描述分子链发生局部凝聚的定量条件还有待进一步研究.

本文用取向函数来表征聚乙烯分子链段排列的规整度.对分子线团的取向轴,用下式(3)求分子链线团中链段的取向函数值(F_m):

$$F_m = \frac{1}{2}(\overline{3\cos^2\theta} - 1) \tag{3}$$

链段的取向是由其中每个原子的方向矢量($\bar{V}_n$)描述的.它定义为,分子链上第 n 个原子的方向矢量($\bar{V}_n$)定义为第 $(n-1)$ 个原子指向第 $(n+1)$ 个原子的矢量, $\bar{V}_n$ 用式(4)表示:

$$\bar{V}_n = [X_{n+1} - X_{n-1}, Y_{n+1} - Y_{n-1}, Z_{n+1} - Z_{n-1}] \quad (n = 2, 3, \cdots, 799) \tag{4}$$

式(3)中 θ 为分子链上各原子的方向矢量对取向轴的取向角.

分子线团在模拟的结晶过程中任意时刻的取向轴很难确定.但是,在三维空间中改变取向方向,求得相应的分子线团的取向函数值,找到最大取向函数值(F_m)所对应的取向方向,即为分子线团的取向轴. F_m 值的高低在一定程度上表明分子链线团中链段排列的规整性.在模拟结晶过程中的内聚阶段,伸直链的全反式构象瓦解,分子链弯曲,分子链的反式构象分数减小,分子链的取向函数值降低.在有序化阶段,通过分子链段间的调整,形成比较规整的锯齿形链段(Zigzag),它们平行排列而形成片晶.在此阶段,分子链的反式构象分数又逐渐升高,取向函数值也回升.通过分子链的反式构象分数和取向函数值的变

化, 可以看到在结晶过程不同阶段的转变. 处于全反式构象的伸直链状态, 分子链完全取向, F_m 值为 1, 分子链的反式构象分数也为 1. 图 4 是聚乙烯链在 200K 和 300K 结晶过程中, 反式构象分数和取向函数值随结晶时间的变化图. 从图中可以找到结晶过程中从内聚阶段向有序化阶段转变的时间分别为 242ps 和 170ps. 同样能得到在 100K、400K 和 500K 结晶时该转变的时间为 500ps, 150ps 和 140ps.

以内聚时间(τ)的倒数表示伸直链的内聚速度, 如果内聚速度与温度符合下式(5), 以 $\ln(1/\tau) \sim 1/T$ 作图可求算伸直链的内聚活化能 ΔE_c 为 1.47kJ/mol, 可见伸直聚乙烯链的内聚活化能很小.

$$\ln\left(\frac{1}{\tau}\right) = \ln K_0 - \frac{\Delta E_c}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (5)$$

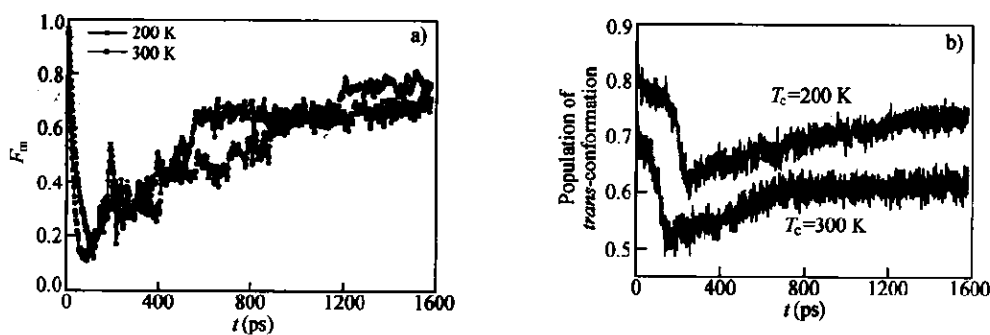


Fig.4 Evolution of the value of orientation function and population of *trans*-conformation versus simulation time at 200K and 300K

a) value of orientation function, b) *trans*-conformation.

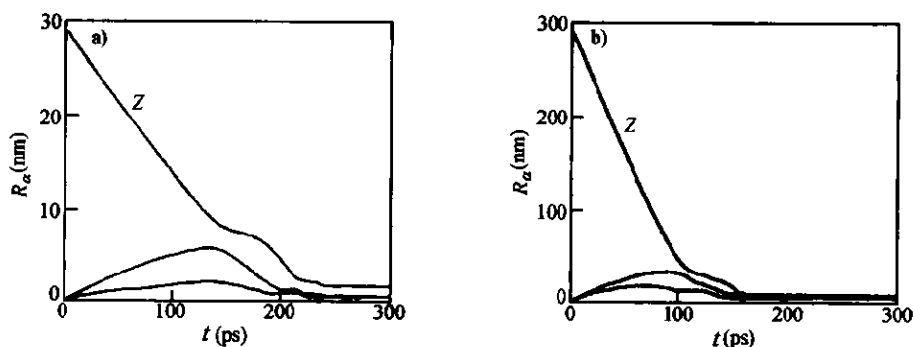


Fig.5 The evolution of three radii for *x*, *y*, *z* directions of the radius of gyration tensor at a) 200K, b) 300K

由式(1)和式(2)计算在模拟结晶过程中任意时刻分子线团的回转半径张量, 从而求算椭球状分子线团的三个轴的长度(R_α , $\alpha = x, y, z$), 从而得到分子形状在结晶过程中的变化. 图 5 是在 200K 和 300K 下分子链的 R_α 随结晶时间变化图. 随着伸直链的瓦解, Z 轴的长度急剧下降, 但是由于结晶温度的不同, R_α 的变化规律也不一样. 结晶温度为

200K 时, 只能形成尺寸明显各向异性的结构, 在转变点(242ps)的 R_g 值为(0.551nm, 0.668nm, 1.605nm), 尺寸明显各向异性, 伸直链的破坏不彻底, 到 1500ps, 稳定片晶形成后, 此时的 R_g 为(0.459nm, 0.442nm, 1.772nm), 在有序化阶段, 分子链线团的形状基本保持. 结晶温度为 300K 时, 情况不同, 在转变点(170ps)的 R_g 为(0.505nm, 0.786nm, 0.956nm), 此时分子链线团在三个方向的尺寸相近, 到 156ps 时, 规整片晶的 R_g 为(0.533nm, 0.568nm, 1.167nm), 可见在 300K 结晶时有序化阶段, 分子链线团在 Z 轴方向变长, 形成规整的片晶结构, 能量上更为有利. 从图 1 中也能直观地看到分子线团形状随结晶时间变化. 在 100K、200K 结晶得到的片晶的长径比约为 3.5, 而在 300K、400K、500K 结晶得到的片晶长径比约为 2. 可见结晶温度不同, 得到的片晶结构明显不同.

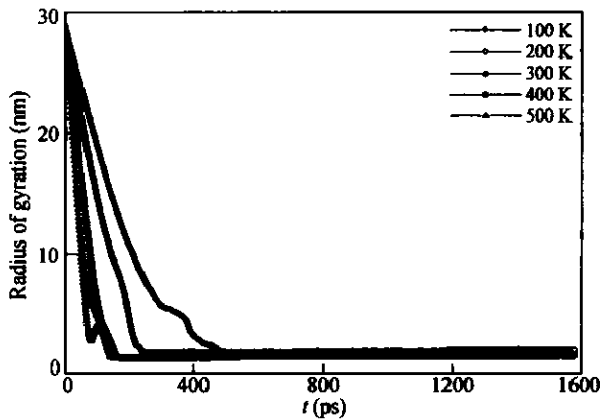


Fig. 6 Variation of the radius of gyration of the polyethylene chain with simulation time at different temperatures.

均方回转半径(S)是表征分子线团尺寸的物理量. 图 6 是分子线团在结晶过程中均方回转半径随时间的变化图. 结果表明, 在伸直链瓦解和无规线团形成的过程中, S 急剧下降. 但是, 在有序化阶段和之后的片晶调整运动阶段, S 基本保持不变. 但是, 结晶温度不同, 得到的片晶结构不同, 其 S 大小不等. 在 100K 和 200K 结晶时, S 值较大, 分别为 1.75nm 和 1.86nm, 在 300K、400K、500K 结晶时, S 值接近, 分别为 1.40nm、1.38nm、1.42nm. Flory^[26, 27] 的中子散射实验结果表明聚合物从熔体结晶前后, 分子链的均方回转半径不变, 文献[28~31]的中子散射实验结果也支持在玻璃态、 Θ 溶液状态或结晶态, 聚合物分子的均方回转半径相同. Flory 认为由于处于过冷状态的高分子熔体, 分子链很难通过链段的迁移而从无规线团状态形成规整折叠排列, 高分子熔体的液态拓扑结构在结晶过程基本保持不变, 结晶只是分子链段在局部的调整. 所以在高分子熔体结晶前后, 分子链的均方回转半径保持不变. 本文研究的单链聚乙烯体系在有序化过程中, 回转半径也基本保持不变. 从模拟的细节也能直观地看到, 在有序化阶段, 分子链线团的椭球形状及分子链段的走向基本不变, 线团中的分子链段是通过局部调整而形成排列规整的片晶结构, 这个结果支持 Flory 对结晶过程细节的推断.

REFERENCES

- 1 Liu L, Li H, Jiang Z, Zhou E, Qian R. *Makromol Chem Rapid Commun*, 1993, 14: 747~752
- 2 Bu H, Pang Y, Song D, Yu T, Voll T M, Czornyj G, Wunderlich B. *J Polym Sci B Polym Phys*, 1991, 29: 139~152
- 3 Bu H, Chen E, Xu S, Guo K, Wunderlich B. *J Polym Sci B Polym Phys*, 1994, 32: 1351~1357
- 4 Xue G, Wang Y, Yu Y. *Macromol Rapid Commun*, 1994, 15: 719~722
- 5 Mayo S L, Olafson B D, Goddard W A. *J Phys Chem*, 1990, 94: 8897~8912
- 6 Qian R, Wu L, Shen D, Napper D H, Mann R A, Sangster D F. *Macromolecules*, 1993, 26: 2950~2953
- 7 Kumaki J. *J Polym Sci B Polym Phys*, 1990, 28: 105~111
- 8 Rigby D, Roe R J. *J Chem Phys*, 1987, 87: 7285~7292
- 9 Rigby D, Roe R J. *J Chem Phys*, 1988, 89: 5280~5290
- 10 de Pablo J J, Laso M, Suter U W. *J Chem Phys*, 1992, 96: 2395~2403
- 11 Noid D W, Pfeiffer G A, Cheng S Z D, Wunderlich B. *Macromolecules*, 1988, 21: 3482~3485
- 12 Sumpter B G, Noid D W, Wunderlich B, Cheng S Z D. *Macromolecules*, 1990, 23: 4671~4677
- 13 Chen Y(陈彦), Yang X Z(杨小震), Xu X(徐翔), Xu M(徐懋). *Computers & Applied Chemistry(计算机与应用化学)*, 1999, 16: 81~88
- 14 Chen Y, Yang X Z, Qian R Y. *Chinese J Polym Sci*, 1999, 17(4): 315~322
- 15 Hoover W H. *Phys Rev A*, 1992, 100: 183~186
- 16 Yang X Z, Qian R Y. *Macromol Theory Simul*, 1996, 5: 75~80
- 17 Eichinger B E. *Macromolecules*, 1977, 10: 671~675
- 18 Genzo Tanaka, Wayne L Mattice. *Macromolecules*, 1995, 28: 1049~1059
- 19 Zhan Y J, Wayne L Mattice. *Macromolecules*, 1994, 27: 7056~7062
- 20 Hendra P J, Jobic H P, Holland-Moritz K. *J Polym Sci Polym Lett Ed*, 1975, 13: 365~367
- 21 Wunderlich B, Melillo L, Cormier C M, Davidson T, Snyder G. *J Macromol Sci Phys*, 1967, B1: 485~489
- 22 Clerk E J, Hoffman J D. *Macromolecules*, 1984, 17: 878~885
- 23 Hoffman J D. *Polymer*, 1982, 23: 656~670
- 24 Hoffman, J. D., *Polymer*, 1983, 24: 3~26
- 25 Kavassalis T A, Sundararajan P R. *Macromolecules*, 1993, 26: 4144~4150
- 26 Flory P J, Yoon D Y. *Nature*, 1978, 272: 226~229
- 27 Yoon D Y, Flory P J. *Polymer*, 1977, 18: 590~598
- 28 Yoon D Y, Flory P J. *Macromolecules*, 1976, 9: 294~299
- 29 Ballard D G H. *Polymer*, 1978, 19: 379~385
- 30 Kirste R G. *Polymer*, 1975, 16: 120~124
- 31 Scheiten J. *Polymer*, 1976, 17: 751~757

MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION ON CRYSTALLIZATION OF FULLY EXTENDED SINGLE-CHAIN POLYETHYLENE

CHEN Yan, YANG Xiaozhen, XU Mao

(*Polymer Physics Laboratory, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*)

Abstract Molecular dynamics (MD) simulation has been performed on the crystallization process of a single polyethylene chain from fully extended state in the vacuum at different

temperatures (100~500K with an interval of 100K). The results indicated that each of the simulated crystallization processes consists of three stages. The first stage is a self-cohesion stage, in which the extended chain collapsed to a coil with a sharp decrease of energy and size of the chain. The second stage is an ordering stage in which a lamella was formed by the chain in the way of the adjustment of the chain segments. The last stage is an adjusting stage, where the energy and the order keep almost constant, but the lamella shape varies to some extent. Even though there is a big gap in the time scale between MD simulation and laboratory experiments, the features of the simulated three stages were very similar to the three stages for bulk polymers in usual crystallization (the nucleation, the crystal growth and the perfection stage). The collapse process of extended chain proceeded via a two-step mechanism at 100K and 500K: a local collapse, forming compact domains, which subsequently coalesce to yield a fully collapsed state. It was found that the segments in the domains formed in local collapse step were ordered packed at 100K, while the randomly packed at 500K. The self-cohesion rate of the chain is found intensively dependent on the crystallization temperature. The higher temperature resulted in the faster cohesion process. The crystallization temperature also influenced the thickness of the final lamellae. The thicker lamella structure is likely formed at lower temperature. This is different from the crystallization process of polyethylene bulk.

Key words Molecular dynamics, Single-chain, Polyethylene, Crystallization