

聚乙烯片晶中链折迭区的能态*

卜海山 于同隐

(复旦大学材料科学研究所)

摘 要

按照 EHMO 方法,计算了聚乙烯链段取近邻规则折迭构型的能量以及取全反式构型的能量,并进行了比较和讨论。前者与后者相比,能量的升高小于 3%,因此作者认为聚乙烯结晶时发生近邻规则折迭是可能的。

在结晶高聚物中,片晶内链折迭的存在已得到承认^[1-7]。关于片晶中的分子形态-链折迭区的结构是否是晶体学上规则结构,以及链折入的方式是否是近邻折入,却有两种看法。Keller^[4]认为大分子长链有形成规则折迭的可能。Kay 等^[9]对环状石蜡烃($C_{34}H_{68}$)晶体进行了 X-射线衍射结构分析,定出了折迭区的规则折迭构型。某些聚合物、生物高分子也存在规则折迭构型^[9-11]。Krimm 等^[12-14]根据氘化聚乙烯和非氘化聚乙烯由溶液结晶的混晶红外分析,主张近邻折入。Keller^[4,15-17]由溶液结晶聚乙烯的小角中子散射(SANS)结果,提出超折迭(superfolding)概念,并同意 Flory^[18]所作的 Monte Carlo 计算分析,即在同一折迭层中存在近邻折迭链的稀释(Stern dilution)。这也就是说 Keller 承认不是完全的近邻折入,但坚持认为这只是对近邻折入的偏离。Guttman^[6]对熔体结晶聚乙烯的 SANS 数据也进行了 Monte Carlo 计算,认为在熔体结晶的试样中近邻折入占 60—80%。而 Flory 等^[7,18-20]根据结晶动力学的考虑和 SANS 的结果,否认近邻折入的可能,坚持溶液结晶的配电板(Switchboard)模型^[21-22],以及和配电板模型相符的熔体结晶模型^[18]。

片晶中的分子形态决定了片晶表面的结构及片晶之间的联系。Kay 等^[8]根据环状石蜡烃晶体的亚胞参数和聚乙烯三斜晶体的亚胞参数相近,而认为在聚乙烯片晶中可能存在环状石蜡烃晶体那样近邻规则折迭构型(图1)。聚乙烯的长链大分子结晶时能否取这样的近邻折迭构型,则部分取决于这种折迭构型的能态。为此本文从量子化学角度,根据 EHMO (Extended Hückel Molecular Orbital) 方法^[23],计算了链段取这种折迭构型的能量以及相应长度的链段取全反式构型的能量,进行了比较和讨论。

EHMO 方法

将分子轨道波函数表示为 N 个原子轨道 Slater 函数的线性组合:

$$\Psi_i = \sum_p c_{ip} \Psi_p \quad (p = 1, 2, \dots, N) \quad (1)$$

* 1982年9月24日收到。

式中, $\Psi_p = A r^{n-1} e^{-\alpha r} y_{Lm}(\theta, \phi)$ (2)

这里, n 是主量子数, α 是轨道指数, $y_{Lm}(\theta, \phi)$ 是球谐函数, A 是归一化系数.

原子轨道线性组合系数 c_{ip} 满足齐次线性方程组:

$$(H - \epsilon S) \begin{pmatrix} c_{i1} \\ c_{i2} \\ \vdots \\ c_{iN} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3)$$

久期方程为: $|H - \epsilon S| = 0$ (4)

式中 $H - \epsilon S$ 是矩阵 H 的特征矩阵. 在 EHMO 方法中, 将 H 的矩阵近似地取为:

$$\begin{cases} H_{pp} = -I_p \\ H_{pq} = KS_{pq}(H_{pq} + H_{qp})/2 \end{cases} \quad (5)$$

I_p 是轨道电离势, K 是 Wolfsberg-Helmholz 常数, S_{pq} 是原子轨道的重叠积分:

$$S_{pq} = \int \phi_p \phi_q d\tau \quad (6)$$

总能量:

$$E = \sum_i n_i \epsilon_i \quad (7)$$

ϵ_i 是第 i 个分子轨道的能量, n_i 是第 i 个分子轨道上的电子占有数.

原子 A 第 P 个轨道上的电荷集居数:

$$N_A(P) = \sum_i n_i c_{ip} \left(c_{ip} + \sum_{B(\neq A)} \sum_q^{q \in B} c_{ip} c_{iq} \right) \quad (8)$$

A, B 键上的电荷集居数:

$$B(A, B) = 2 \sum_i n_i \sum_p^{p \in A} \sum_q^{q \in B} c_{ip} c_{iq} \quad (9)$$

式中, $\sum_q^{q \in B}$ 表示对原子 B 的一切轨道 q 求和; $\sum_p^{p \in A}$ 表示对原子 A 的一切轨道 p 求和; $\sum_{B(\neq A)}$

表示对所有 B 原子加和. 本文, 采用 "EHMO-FD1978" 通用程序^[24] 计算 E 和 $B(A, B)$. 取 $K = 1.75$; 轨道指数 α 取自 Clementi^[25] 的原子 Hartree-Fock 计算结果, 对 $H(1s)$ 轨道, $\alpha = 1.15$, 对 $C(2s)$ 轨道, $\alpha = 1.6083$, 对 $C(2p)$ 轨道, $\alpha = 1.5679$; I_p 取自原子能极数据, 对 $H(1s)$ 轨道, $I_p = 0.500\text{au}$ (原子单位), 对 $C(2s)$ 轨道, $I_p = 0.7154\text{au}$, 对 $C(2p)$ 轨道, $I_p = 0.3919\text{au}$.

分子链形态和原子座标

1. 近邻规则折迭构型

图 1 是环状石蜡烃晶体的近邻规则折迭构型^[8]. Kay 列出了图中 $C(1) \sim C(17)$ 的碳原子和氢原子在三斜晶胞坐标系中的坐标. 由原子坐标的 XY, XZ 平面投影图可知对称中心是 $(-4.086, 0, 0)$, 求其余一半的原子坐标为作 EHMO 计算, 须将三斜坐标 (x, y, z) 变换成直角坐标 (x', y', z') . 由晶胞参数^[8] α, β, γ , 得到下列变换关系:

$$(x', y', z') = (x, y, z) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ -0.27676 & 0.96094 & 0 \\ -0.09005 & 0.02309 & 0.99567 \end{pmatrix} \quad (10)$$

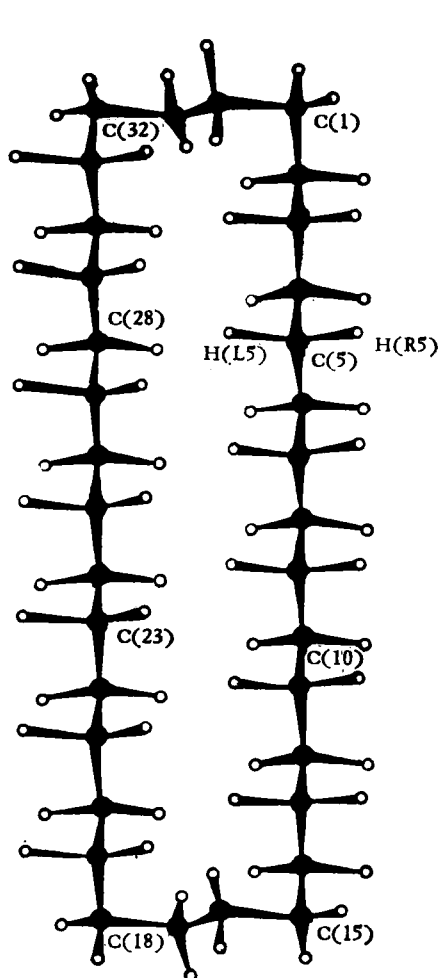


图1 近邻规则折迭构型

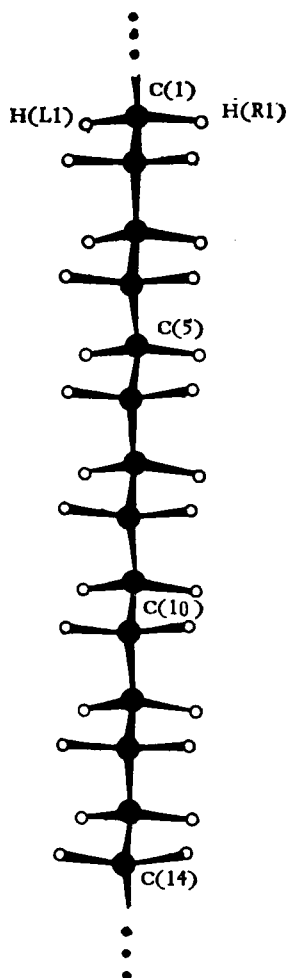


图2 全反式构型

按公式(10)将计算中涉及到的原子坐标变换成直角坐标,并折算到原子单位。

2. 反式构型

全反式构型如图2所示。取C—C—C角为 112° , H—C—H角为 $109^\circ 28'$, C—C键长为 $1.54 \text{ \AA}$, C—H键长为 $1.09 \text{ \AA}$ 。令—C—C—链平面躺在XZ平面上,链方向取 z 方向,将C(7)—C(8)键的中心点放在原点上,定出全部碳原子和氢原子的坐标,折算到原子单位。

结果和讨论

由式(7)计算了图1中有关链段的能量。图1中折迭区C(13)—C(18)有四个旁式

键: C(18)—C(17)、C(17)—C(16)、C(15)—C(14)、C(14)—C(13), 首先计算了折迭区 C(13)—C(18)(C₆H₁₂) 的能量. 又计算了图 1 中链段 C(11)—C(20)(C₁₀H₂₀) 以及链段 C(9)—C(22)(C₁₄H₂₈) 的能量. 同时也计算了图 2 中相应长度链段的能量. 结果列于表 1 中.

由表 1 可见, 折迭区 C(13)—C(18) 的能量比全反式构型相应长度链段的能量升高 2.9%. 而且能量升高不仅存在于折迭区, 随着折迭构型链段长度增长, 能量净升高 (ΔE) 愈大. 但总的看来, 能量的相对升高 ($\Delta E/E_2$) 都小于 3%.

表 1 折迭构型和全反式构型相应长度的链段能量

折迭构型链段	C(13)—C(18) C ₆ H ₁₂	C(11)—C(20) C ₁₀ H ₂₀	C(9)—C(22) C ₁₄ H ₂₈
折迭构型链段能量 $E_1(\epsilon_0)$	-21.3093286	-35.7406778	-50.0723382
全反式构型链段	C(5)—C(10) C ₆ H ₁₂	C(3)—C(12) C ₁₀ H ₂₀	C(1)—C(14) C ₁₄ H ₂₈
全反式构型链段能量 $E_2(\epsilon_0)$	-21.9523903	-36.6275412	-51.3095470
$\Delta E = E_2 - E_1$	-0.6430617	-0.8868634	-1.2372088
$\Delta E/E_2$	2.9%	2.4%	2.4%

注 ϵ_0 , 能量的原子单位, $\epsilon_0 = e^2/a_0 = 4.36 \times 10^{-11}$ 尔格

为了了解折迭区以外链段能量升高的原因, 又进一步计算, 结果列于表 2 中. 由表 2 可见, 图 1 中链段 C(4)—C(11)(C₈H₁₆) 的能量和链段 C(22)—C(29)(C₈H₁₆) 的能量之和与体系 C(4)—C(11)……C(22)—C(29)(C₁₆H₃₂) 的能量偏离很小 (0.02%), 说明图 1 中两条近乎平行的链之间只存在分子间的范德华相互作用, 并不存在强排斥作用. 因此图

表 2 图 1 中直链部分链间相互作用

直链部分链段	C(4)—C(11) C ₈ H ₁₆	C(22)—C(29) C ₈ H ₁₆	C(4)—C(11)……C(22)—C(29) C ₁₆ H ₃₂
能 量 (ϵ_0)	-28.7453014	-28.8595834	-57.6180373

1 中直链部分能量的升高, 主要是因为 C—C 键的键角、键长受折迭的影响而发生了畸变, 都不同程度地偏离了正常值 112° 、 $1.54 \text{ \AA}$.

由式(9)计算了键上的电荷集居数, 通常称为键数. 键级按经典概念是键的数目, 用来表示两个相邻原子间的成键强度, 它与这两个原子的原子轨道的电子云重叠有关, 结果列于表 3. 全反式构型链段键级之和比折迭构型相应长度的链段的键级之和要大, 这是与全反式构型链段的能量较低相对应的. 在折迭构型中, 键级相差比较大些, 其中有两个键 C(10)—C(11)、C(15)—C(16) 键级较小. 通常, 当键角不发生畸变时, 键级应与键长有对应关系, 键愈长, 键级愈小. 而在折迭构型中, 键长、键角都发生了畸变, 这二者都要影响相邻原子间的电子云重叠, 所以键级的计算结果不及全反式构型那样均匀. 在 Kay^[8]的报道中, C(10)—C(11)、C(15)—C(16) 两个键虽不是最长的, 可能也因为键角发生

表 3 键级

全反式构型碳-碳键号	键 级	折迭构型碳-碳键号	键 级
C(1)—C(2)	0.7818121	C(9)—C(10)	0.9022423
C(2)—C(3)	0.6970618	C(10)—C(11)	0.4923453
C(3)—C(4)	0.7455116	C(11)—C(12)	0.6696992
C(4)—C(5)	0.7434730	C(12)—C(13)	0.7178065
C(5)—C(6)	0.7472202	C(13)—C(14)	0.5552004
C(6)—C(7)	0.7478428	C(14)—C(15)	0.7680517
C(7)—C(8)	0.7478425	C(15)—C(16)	0.4429335
C(8)—C(9)	0.7478428	C(16)—C(17)	0.7222077
C(9)—C(10)	0.7472202	C(17)—C(18)	0.6157830
C(10)—C(11)	0.7434728	C(18)—C(19)	0.8775035
C(11)—C(12)	0.7455114	C(19)—C(20)	0.6532989
C(12)—C(13)	0.6970595	C(20)—C(21)	0.6391562
C(13)—C(14)	0.7818143	C(21)—C(22)	0.8091048

畸变的缘故,造成这两对原子间原子轨道电子云重叠较少。同时,在 Key^[8] 报道中,结构可靠性指数 ($R = 0.16$) 偏高,说明原子坐标并非定得很精确。根据上述计算结果,像图 1 那样的近邻规则折迭构型的能量升高只有 2.9%,因此,聚乙烯长链大分子结晶时,发生这种近邻规则折迭从能量上考虑不是不可能的。自从 Kay 完成了环状石蜡烃晶体的结构分析,确定了折迭构型以后, Keller^[4] 便声称近邻规则折迭从能量上考虑是可能的。但是如果取这种折迭构型的能态较高,聚乙烯长链大分子结晶时仍然不会发生这种折迭。本文的计算结果比较好的回答了这个问题,大分子长链取近邻规则折迭构型时能量升高并不太大。

一般来说,溶液结晶时,如果浓度很稀,大分子链极少缠结;结晶过冷程度又很低,大分子链有较大的运动能力,并有足够的时间作规则排列,那么发生近邻规则折迭的可能性很大。熔体结晶时,能否发生近邻规则折迭,首先取决于大分子链能否发生大规模分子运动。Wunderlich 等^[26]根据聚乙烯分级结晶现象,认为在低过冷度熔体结晶时,大分子链能发生大规模分子运动。Geil^[27] 也认为聚乙烯、聚丙烯等结晶时因分子运动而发生近邻折入。如果熔体结晶时,确能发生部分近邻规则折迭,这就避免了 Flory 熔体结晶模型所遭到的片晶之间分子链发生拥挤的困难^[4,5]。但是,在熔体中,大分子链相互贯穿缠结在一起,以何种方式解结以实现近邻规则折迭仍难以想象是值得讨论的问题。

致谢: 在计算工作中得到江逢霖、骆薇薇、谢瓌等同志的帮助,谨致谢忱。

参 考 文 献

- [1] Keller, A., *Phil. Mag.*, **1957**, 2, 1171.
- [2] Fischer, E. W., *Z. Naturforsch, A*, **1957**, 12, 753.
- [3] Till, P. H., *J. Polym. Sci.*, **1957**, 24, 301.
- [4] Keller, A., *Faraday Disc. Chem. Soc.*, **1979**, 68, 145.
- [5] Frank, F. C., *Faraday Disc. Chem. Soc.*, **1979**, 68, 7.
- [6] Guttman, C. M., et al., *Faraday Disc. Chem. Soc.*, **1979**, 68, 297.

- [17] Yoon D. Y. and Flory, P. J., *Polymer*, 1977, 18, 509.
- [18] Kay, H. F. and Newman, B. A., *Acta. Cryst.*, 1968, B24, 616.
- [19] Gardner, K. H., Magill, J. H. and Atkins, E. D. T., *Polymer*, 1978, 19, 370.
- [10] Geddes, A. J., et al., *J. Mol. Biol.*, 1968, 32, 343.
- [11] Keith, H. D., et al., *J. Mol. Biol.*, 1969, 33, 423.
- [12] Tasumi, M. and Krimm, S., *J. Polym. Sci., A-2*, 1968, 6, 995.
- [13] Bank, M. I. and Krimm, S., *J. Polym. Sci., A-2*, 1969, 7, 1785.
- [14] Krimm, S. and Cheam, T. C., *Faraday Disc. Chem. Soc.*, 1979, 68, 244.
- [15] Sadler, D. M. and Keller, A., *Science*, 1979, 203, 263.
- [16] Sadler, D. M. and Keller, A., *Macromolecules*, 1977, 10, 1128.
- [17] Spells, S. J., Sadler, D. M. and Keller, A., *Polymer*, 1980, 21, 1121.
- [18] Yoon, D. Y. and Flory, P. J., *Faraday Disc. Chem. Soc.*, 1979, 68, 288.
- [19] Yoon, D. Y., *J. Appl. Cryst.*, 1978, 11, 531.
- [20] Flory, P. J. and Yoon, D. Y., *Nature*, 1978, 272, 226.
- [21] Flory, P. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, 84, 2857.
- [22] Fischer, E. W. and Schmidt, G., *Angew. Chem.*, 1962, 74, 551.
- [23] Hoffmann, R., *J. Chem. Phys.*, 1963, 39, 1397.
- [24] 江逢霖、骆薇薇、谢璠、张开明, 催化学报, 1980, (1), 202.
- [25] Clementi, E., Raimondi, D. L., *J. Chem. Phys.*, 1963, 38, 2686.
- [26] Wunderlich, B., "Macromolecular Physics, Vol. 2, Crystal Nucleation, Growth, Annealing", Academic Press, New York, 1976.
- [27] Geil, P. H., International Union of Pure and Applied Chemistry, 28th Macromolecular Symposium Proceedings, 1982, p577.

ENERGY STATE OF CHAIN FOLDING IN POLYETHYLENE LAMELLA

Bu Haishan and Yu Tongyin

(Institute of Material Science, Fudan University)

ABSTRACT

The energy of regular adjacent reentry conformations as well as that of all trans-conformation in polyethylene chain segment was calculated by means of EHMO method. Their results were compared and discussed. In comparison with the latter, the elevation of energy in the former case is less than 3%. Thus, the authors believe that it is quite possible for polyethylene to have regular adjacent reentry.