

非等温条件下聚合物结晶动力学模型研究进展

邹晓轩, 戴文利^{*}, 田际波
(湘潭大学化学学院, 湘潭 411105)

摘要:介绍了在非等温条件下聚合物结晶动力学模型的研究进展, 给出了在非等温静态条件下和剪切诱导条件下结晶的几个重要的动力学模型, 并进行了比较和讨论。

关键词:非等温; 动力学; 结晶; 模型

引言

随着计算机技术的发展, 计算机辅助工程(CAE)技术已经成为聚合物产品开发、模具设计及产品加工中薄弱环节的最有效的解决途径, 与传统的手工设计与制造方式相比, CAE 技术提供了从制品设计到生产的完整解决方案, 预测聚合物熔体在型腔中的整个成型过程, 帮助研判潜在的问题, 有效地防止问题发生, 大大缩短了开发周期, 降低生产成本。而 CAE 技术的核心是建立可靠的数学模型。

研究表明在注射成型过程中结晶性聚合物会经历一个从熔体到橡胶态再到玻璃态或晶态的转变过程, 并且由于剪切作用, 最终的制品在厚度方向上具有结构不同的多层结构^[1~10], 即所谓的“表-芯”结构, 表层具有因剪切诱导作用形成的高度取向的晶体结构, 典型的如所谓的“Shish-Kebab”(串羊肉)结构, 或称之为串晶, 而芯层受剪切作用很小或可忽略, 其结晶过程可以认为是静态结晶, 可见聚合物在成型条件下的结晶至少包括非等温的静态结晶与剪切诱导结晶两个部分, 因此等温静态条件下的动力学方程还不能满足 CAE 技术的要求, 于是研究者对在非等温和剪切诱导条件下的结晶展开了深入的探讨。

非等温静态结晶方面的研究比较多, 理论发展也比较成熟, 较早的有 Nakamura^[11, 12]的基于等动力学的模型, Eder 和 Janeschitz-Kriegl 等^[13, 14]则提出了一个更为完整的模型; 对于非等温剪切诱导结晶的研究, 过去主要是对实验事实的研究, 动力学模型方面的研究则是在近来才得以深入展开, 如 Eder 等^[13]提出了剪切速率相关的模型, Isayev 等^[15, 16]则提出基于分子形变的模型, 目前国内这方面研究报道较少。

1 等温静态结晶

在介绍非等温和剪切诱导条件下的结晶理论之前, 对等温结晶理论的回顾是必要的, 因为这是上述理论发展的基础。

聚合物静态下的等温结晶动力学常用 Avrami^[17~19]方程来描述, 其一般形式如下:

$$1 - \xi = \exp(-kt^n) \quad (1)$$

作者简介:邹晓轩(1976—), 硕士研究生, 主要从事塑料成型 CAE 方面的研究;

^{*} 通讯联系人。

式中 ξ 为相对结晶度, k 为结晶速率常数, n 为 Avrami 指数, 从(1) 中还可得到结晶速率常数 k 与半结晶期 $t_{1/2}$ 之间的关系:

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}^n} \quad (2)$$

而关于聚合物的结晶成核理论则是由 Lauritzen 和 Hoffman^[20] 在 1960 年首先提出, 并逐渐发展出一个较为成熟的结晶理论^[21,22], 根据该理论, Hoffman 推导了晶体的径向增长速率 G 与结晶温度的关系式^[21~23]:

$$G(T) = G_0 \exp\left[-\frac{U^*}{T - T_\infty}\right] \exp\left[-\frac{K_g}{T \Delta T f}\right] \quad (3)$$

式中, G_0 是指前因子, 包括与温度无关的所有项; R 是气体常数; U^* 是活化能, 对大多数聚合物, 使用普适经验值 6.28 kJ/mol ; K_g 为成核指数; f 为校正项, 用于校正单位体积熔融热 ΔH_f 随温度的变化; T 是结晶温度; 过冷度 $\Delta T = T_m^0 - T$, T_m^0 是平衡熔点; $T_\infty = T_g - 30$, T_g 为玻璃化转变温度。

从 Avrami 方程中的 k 实际上是一个总的结晶速率常数, 它包括了初级成核 (primary nucleation) 和晶体生长步骤, 而 Hoffman-Lauritzen 的速率方程中 (见 3 式) 得到的是晶体生长速率, 其仅考虑在已有晶体表面的增长, 如果知道初级成核类型以及晶体的几何结构, 可得到两者的对应关系^[24], 如下式:

$$n = 3 \text{ 时 } k = \frac{4}{3} \pi N G^3 \quad (4)$$

式中, N 为核的数目。

2 非等温静态结晶

目前, 已有许多文献报道了高聚物的非等温结晶动力学研究, 这些研究在处理非等温结晶数据的较为流行的方法有 Ozawa 方程^[25]、Ziabicki 法^[26]、Jeziorny 法等^[27], 这方面国内多有文献报道^[28~31], 但这些方法只适用于等速变温的实验条件, 在这种条件下忽略了热传递的问题, 而实际成型过程中的非等温结晶必须要考虑热传递的问题, 因此动力学模型必须结合热传递微分方程。目前国外这方面的模型已提出了很多^[11, 13, 32~36], 这些理论大部分都是从 Avrami 等温结晶动力学理论的基础上发展而来的, 这里主要介绍两种代表性的模型, 一是文献常引用的 Nakamura^[11, 12] 模型, 另一个是 Eder 和 Janeschitz-Kriegl^[13] 提出的模型。

2.1 Nakamura 模型

Nakamura 等在等动力学 (isokinetics) 的基础上对 Avrami 的等温结晶理论进行了扩展, 假定成核和生长两个阶段具有相同的温度依赖性, 提出了一个非等温结晶动力学模型, 其微分形式如下:

$$\frac{d\theta}{dt} = nK(T)(1-\theta)[- \ln(1-\theta)]^{\frac{n-1}{n}} \quad (5)$$

式中 θ 为相对结晶度, K 为速率常数, n 为 Avrami 常数, T 为温度, t 为时间, 其中速率常数 K 的温度依赖性一般用 Hoffman-Lauritzen 表达式来描述^[20, 21, 39, 40]:

$$K(T) = (\ln 2)^{\frac{1}{n}} \left[\frac{1}{t_{1/2}} \right]_0 \exp\left[-\frac{U^*}{T - T_\infty}\right] \exp\left[-\frac{K_g}{T \Delta T f}\right] \quad (6)$$

式中 $f = \frac{2T}{T + T_m^0}$, T_m^0 为平衡熔点。

2.2 Eder-Janeschitz-Kriegl 模型

Eder 和 Janeschitz-Kriegl 在 Avrami 等温结晶理论和 Tobin^[37, 38] 相转变动力学理论的基础上, 考虑

了活化时间,提出了新的模型。与 Nakamura 模型不同,Eder 等的模型对成核和生长阶段有不同的处理。

在成核阶段,Eder 等认为活化核是由潜在核经一定活化时间后而形成的,在 Avrami 理论中,假定了初始时单位体积里存在的潜在核的数目为一个与温度无关的定值 N ,Eder 等则认为潜在核的数目 N 会因为活化随时间下降,并提出了下面的方程:

$$N = \sum \overline{N_i} e^{-t/\tau_i} \quad (7)$$

式中 $\sum \overline{N_i} = N$, τ_i 是 i 种活化机理的活化时间。

显然,与温度有关的 τ_i 是不相同的,这样就存在一个活化时间的分布。

那么在考虑非等温条件下的活化时间分布,Eder 等给出了活化核数目的表达式:

$$N'_0(t) = N \int_0^t ds \sum_i \nu_i \frac{e^{-\int_0^s dt'/\tau_i(t')}}{\tau_i(s)} \quad (8)$$

式中 $\nu_i = N_i/N$, $\sum_i \nu_i = 1$ 。

但上面的方法仍然比较复杂。Eder 等提出了一个活化时间与温度之间依赖性的假定,

$$\tau_i(T) = \begin{cases} \infty & T > T_j \\ 0 & T < T_j \end{cases} \quad (9)$$

这样 $N'_0(t)$ 不再是时间的函数,而直接是温度的函数,数学上的处理就更简便了。对于晶体生长阶段,Eder 等在考虑活化时间分布情况下,从 Avrami 的理论中推出了一个关于结晶度的方程:

$$-\ln(1 - \xi) = \frac{1}{V_\infty} \sum_j \frac{N_j}{\tau_j} \int_0^t v(t, z) e^{-z/\tau_j} [1 - \xi(z)] dz \quad (10)$$

ξ 为结晶度, V_∞ 时间为无穷大时的晶相的体积分数, $v(t, z)$ 是在 z 时间开始生长,到 t 时间新相粒子的体积。

在非等温条件下,上式也可写为:

$$-\ln(1 - \xi) = \frac{1}{V_\infty} \int_0^t v(t, z) dN'(z) \quad (11)$$

上述式中 $v(t, z)$ 与晶体生长速率有下面的关系:

$$v(t, z) = \sigma_m \left[\int_z^t G dt \right]^m \quad (12)$$

式中 σ_m 是形状参数, $m=3$ 时为 $(4\pi/3)$,即三维的球粒, G 是晶体线性生长速率,可以采用 Hoffman 的理论算出,这样从(10)和(11)中结晶度就可得到。

从目前的非等温静态结晶的研究来看,采用 Nakamura 的模型处理上虽然为简单,但不能得到更多的微观结构方面的信息,而 Eder 模型的这种处理方法是目前采用得比较多的,即先确定活化核的数目和晶体的线性生长速率,再在 Avrami 的理论基础上可以得到晶体的尺寸、半结晶期和结晶度等,Eder 等的模型在确定活化核数目上的数学处理仍然是比较复杂的,因此也有人采取了较为简单的方法来处理^[41],而对于晶体的线性生长速率一般则采用 Hoffman-Lauritzen 的表达式。但在某些 Hoffman 的理论不适用的情况下,如对于介晶相仍不得不采用 Nakamura 的模型来处理^[42]。

3 剪切诱导结晶

3.1 剪切流动对结晶的影响

早期的关于剪切诱导结晶的研究主要是对实验现象的研究^[43~53],从这些研究成果中可以发现

剪切流动对结晶过程有明显的加速效应,在 Stein 等^[51]的实验中发现这种加速效应主要是通过缩短诱导时间(即成核的时间)来实现的,Price^[52]及 Wolkowicz 等^[53]的实验结果也证明了这一点,并发现剪切对晶体生长过程影响不大。分子量及分子量的分布对剪切诱导结晶也有很大的影响^[50, 53~56],结晶动力学上的剪切增强的主要原因是因为分子取向诱导的初级核的生成,而其主要贡献又来自于高分子量的长链分子^[56]。这些实验研究为后面的动力学模型的研究提供了一个基础。

3.2 剪切诱导结晶的动力学模型研究

对于剪切诱导结晶动力学模型的研究是在近年来才得到相对较多的关注。已经提出了许多不同的模型,有 Ito^[57]、Kulkarni 和 Beris^[58]的基于应变的模型, Zuidema^[61]提出的基于可回复应变的模型,但这类模型基本上是源自对橡胶的研究, Bushman 和 Mchugh^[59]、Doufas 等^[60]提出了的基于分子构象的模型,这类模型实际上更适于对熔融纺丝过程的模拟,在这种情况下剪切应力会沿着纤维方向连续的增加。Eder 和 Janeschitz-Kriegl 等^[13, 14, 62]进行了一系列更接近实际的注射成型过程的实验,提出了一个剪切速率相关的模型,这个模型能较好预测生成的晶体结构,对实验现象也有比较合理的描述,而且从实际中的计算机模拟的角度看,采用剪切速率作为参数也更为方便, Isayev 和 Guo 等^[15, 16]则对 Eder 等的模型进行了修正,在 Nakamura 模型基础上结合唯象方法提出了基于分子形变的模型,成功地预测了注射成型制品中表层的厚度,此外, Emmanuelle 等^[41]也在 Eder 等的基础上提出了基于流变行为的模型,本文主要对 Eder 和 Isayev 的模型加以介绍。

3.2.1 Eder-Janeschitz-Kriegl 模型 Eder 和 Janeschitz-Kriegl 把剪切速率作为结晶的驱动力,他们假定在流动诱导结晶中能够发生成核的点都是由流动所产生的,在流动开始之前这些点都是不存在的,这样可以定义一个结晶前体存在的几率 Φ ,并推出一个其生长和消亡的微分方程:

$$\tau \Phi = (\gamma/\gamma_a)^2 (1 - \Phi) - \Phi \quad (13)$$

γ_a 是临界的活化剪切速率, τ 是松弛时间。

Eder 等认为剪切诱导结晶只发生在流动开始以后,即 $\Phi(0) = 0$ 。Eder 等还假定在一个剪切流动场里在三维方向上的晶体生长并不等效,这样就有 3 个生长速率 G_1 , G_2 和 G_3 , 一个成核速度 G_n

$$G_i = g_i \Phi \quad i = 1, 2, 3$$

$$G_n = g_n \Phi$$

式中 g_i 单位为 $\text{m} \cdot \text{sec}^{-1}$, g_n 的单位为 $\text{m}^{-3} \text{sec}^{-1}$, g_i 和 g_n 都假定只是温度的函数,在上述假定的基础上, Eder 和 Janeschitz-Kriegl 分别推出了剪切诱导结晶中活化核的数目 N (见 13 式) 和晶体自由体积分数 Φ_0 (见 14 式):

$$N = \left(\frac{\gamma}{\gamma_a} \right)^2 g_n - \frac{N}{\tau} \quad (14)$$

$$\Phi_0 = 8 \int_0^t \prod_i \left[\int_s^t g_i(T(z)) \Phi(z) dz \right] g_n(T(s)) \Phi(s) ds \quad (15)$$

式中的 Φ_0 是晶体从 s 时间开始生长,到 t 时间时的自由体积分数, (14) 式只用于等温的剪切诱导结晶,对于非等温的剪切诱导结晶过程, Eder 和 Janeschitz-Kriegl 假定生长函数 g_i 和 g_n 具有同样的温度依赖性 [$g_i(T) = g_{i0} f(T)$, $g_n(T) = g_{n0} f(T)$], 从(14) 式中推得下式:

$$\Phi_0 = \left(\frac{\Phi_0(t)}{2} \right)^{1/4} = \int_0^t \hat{g}(T(z)) \Phi(z) dz \quad (16)$$

这里 $\hat{g}(T) = \sqrt[4]{g_{10} g_{20} g_{30} g_{n0} f(T)}$ 是生长函数的几何表示, Φ_0 是一个辅助函数在 $\Phi_1 = \Phi$ 下, 对

时间微分则有

$$\frac{1}{\dot{g}[T(t)]} \frac{\partial \psi_0}{\partial t} = \psi_1 \quad (17)$$

利用方程(13)对上式的进一步微分则有:

$$\frac{\partial \psi_1}{\partial t} = \left[\frac{\gamma}{\gamma_a} \right]^2 \frac{1 - \psi_1}{\tau} - \frac{\psi_1}{\tau} \quad (18)$$

(17)(18) 两个微分方程在初始条件 $\psi_i(0) = 0$ 情况下与能量方程可一起解出得到非等温条件下剪切诱导结晶的晶体自由体积分数 Φ_0 , 而自由体积分数 $\Phi_0 = -\ln(1 - \xi)$, ξ 是实际结晶度, 这样即可将 t 时间时的结晶度算出。

3.2.2 Isayev 模型 Eder 和 Janeschitz-Kriegl 的模型中对剪切诱导结晶的诱导期考虑不是很充分, Isayev 等对 Eder 和 Janeschitz-Kriegl 模型进行了修正, 在这个基础上, 结合 Nakamura 的非等温静态结晶模型 Isayev 和 Guo 提出了一个基于流动诱导所致分子形变的统一的结晶模型。Isayev 模型的主要内容有两个: 一个是分子形变的观点及在此基础上提出的“竞争机理”; 另一个则在前面基础上引入诱导时间指数, 以确定诱导时间, 基于剪切对结晶的加速效应是通过缩短诱导时间这一实验事实, Isayev 模型的重心放在了成核阶段, 对生长阶段则采用了 Nakamura 的理论来简化处理。

Isayev 等认为, 在结晶的诱导期间, 随分子形变的程度不同, 会形成不同形状的核, 而这些核就是后面晶体生长的前体。依赖于先于结晶开始的分子取向, 也就得到不同晶体类型, 而这种分子取向是剪切速率和温度场的函数。Isayev 等还假定: 静态下的聚合物熔体具有已缠结的分子链, 这些分子的构型假定是处于“最随机”的状态, 以使熵最大化。当剪切应力作用于聚合物熔体时会有两种特有的响应, 即取向和分子链的解缠结。这些反应可以与宏观上的聚合物流动和弹性结构联系起来, 因此, 在非等温流动过程中可以假定有两种特有的结构上的竞争过程: 一个为剪切流动引起的分子取向, 另一个为链的弹性所致的分子的解缠结, 两者之间的动态平衡决定了聚合物熔体经过过冷过程和越过结晶位能后核变形后的形状。根据这一假定 Isayev 等提出了一个唯象方程:

$$\tau \frac{d\Phi}{dt} + \Phi = \left[\frac{E}{\gamma_a} \right]^s (1 - \Phi) \quad (19)$$

式中, Φ 代表分子形变因子; s 是指数; τ 是与流动引起的分子取向有关的松弛时间; γ_a 是由流动所得到的一个指定晶体类型的临界活化剪切速率; E 是变形强度, 由下式得出

$$E = \sqrt{2tr(\underline{e} \cdot \underline{e})}$$

$\underline{e}$ 是形变率张量。

我们可以看到该方程与(13)式很类似。从该动力学方程可以看出, 对于流动剪切 $0 \leq \Phi \leq 1$ 。方程中采用变形强度 E 而不是剪切速率保证了分子变形因子只与剪切速率的大小有关, 而与方向无关。基于这种分子变形的观点, Isayer 等还提出了一个“竞争机理”, 即认为在任何一个材料点上都存在着剪切诱导结晶与静态结晶之间的竞争, 分子变形因子有一个临界值 Φ_c , $\Phi > \Phi_c$ 时形成的是高度取向的晶体结构, $\Phi < \Phi_c$ 时形成的是其他的晶体结构如球晶。

为说明在结晶中剪切的增速效应, Isayev 等假定流动诱导结晶的诱导时间与静态下结晶诱导时间有关, 给出了下面的关系式:

$$t_i(T, \Phi) = \frac{t_{qi}(T)}{1 + \kappa\Phi} \quad (20)$$

式中, t_i 和 t_{qi} 分别是流动诱导和“纯”静态结晶的等温诱导时间; κ 是剪切增强系数。但这一方程只适用于温度和分子变形因子不变的情况, 在实际的加工过程中, 分子变形因子会在非等温剪切的条

件下发生连续的变化。为此, Isayev 等在一个无穷小的持续时间段里采用了微观动力学的假定, 引入了一个诱导时间指数, $\bar{t}$:

$$\bar{t} = \int_0^t \frac{dt}{t_i(T, \Phi)} = \int_0^t \frac{1 + \kappa\Phi(T, \gamma)}{t_{qi}(T)} dt \quad (21)$$

上式在运动介质当中的微分形式如下:

$$\frac{D\bar{t}}{Dt} = \frac{1 + \kappa\Phi(T, \gamma)}{t_{qi}(T)} \quad (22)$$

在低剪切速率下, 分子变形因子 $\Phi \rightarrow 0$, 上面的方程可以简化为“纯”的静止结晶。因为变形因子依赖于温度和剪切强度, 可以预期剪切增强系数 κ 是一个材料常数。

那么根据“竞争机理”, 在 $\Phi > \Phi_c$ 时与 $\Phi < \Phi_c$ 时就会有不同的诱导时间指数, 在一个临界点上诱导时间指数会趋于一致, 这个临界点也就是不同晶体结构的交界, 即区分表层和芯层的界限, 根据上面的理论 Isayev 等成功地预测了在注射成型 iPP 试样中的表层厚度。

对于诱导期后的晶体生长过程, Isayev 等则从简化出发, 基于剪切对晶体生长速率影响不大这一实验事实, 直接采用了 Nakamura 的非等温静态结晶模型来计算最后的结晶度。

从目前的这些模型来看, 对于剪切诱导结晶的动力学过程还没有一个比较统一的观点。在成核阶段, Eder 等把所有的核都认为是剪切流动所致, 而 Emmanuelle 等^[41]则把总的成核应分为静态成核与剪切流动成核两部分的贡献: Isayev 模型的贡献在于能把表层与芯层的界线确定下来, 在此基础上对表层和芯层采取不同的动力学模型来处理就比较方便了。而对于剪切诱导结晶的生长阶段, 现有的模型还不能提供一个比较好的生长理论, 得不到更多的最终微观结构方面的信息, 这主要也是因为剪切诱导结晶的晶体生长速率具有方向性, 而且还有附晶的生长, 使得问题比较复杂, 这方面仍需要进一步的研究。

4 结束语

聚合物成型 CAE 技术是当今聚合物工程中热门的研究课题之一, 它依赖于聚合物结晶动力学理论的完善。目前, 对聚合物在非等温条件下结晶过程的研究还很不成熟, 与实际成型过程还有很大的差距, 由于理论研究上的限制, 象 Moldflow 这样使用最为广泛的软件对结晶方面的考虑也是有限的, 这必然对其预测最终制品的性能有很大影响。因此, 聚合物的结晶动力学不论是在纯粹的科学研究上, 还是在工业实践上都有很大的研究价值。

参考文献:

- [1] Kantz M R, Newman H D, Stigale F H. J Appl Polym Sci, 1972, 16, 1249.
- [2] Kantz M R. Intern. J Polym Mater, 1974, 3, 245.
- [3] Fitchmun D P, Mencik Z. J Polym Sci, Polym Phys Ed, 1973, 11, 951.
- [4] Mencik Z, Fitchmun D R. J Polym Sci, Polym Phys Ed, 1973, 11, 973.
- [5] Fujiyama M, Awaya H, Kimura S. J Appl Polym Sci, 1977, 21, 3291.
- [6] Fujiyama M, Kimura S. J Appl Polym Sci, 1978, 22, 1225.
- [7] Fujiyama M, Azuma K. J Appl Polym Sci, 1979, 23, 2807.
- [8] Katti S S, Schultz M. Polym Eng Sci, 1982, 22, 100.
- [9] Kamal M R, Moy F H. J Appl Polym Sci, 1983, 28, 1787.
- [10] Fujiyama M, Wakino T. J Appl Polym Sci, 1988, 35, 29.
- [11] Nakamura K, Watanabe T, Katayama K, Amano T. J Appl Polym Sci, 1972, 16, 1077.

- [12] Nakamura K, Katayama K, Amano T. *J Appl Polym Sci*, 1973, 17; 1031.
- [13] Eder G, Janeschitz-Kriegl H, Liedauer S. *Prog Polym Sci*, 1990, 15; 629.
- [14] Janeschitz-Kriegl H. *Prog Colloid Polym Sci*, 1992, 87; 117.
- [15] Guo X, Isayev A I, Guo L. *Polym Eng Sci*, 1999, 39(10); 2096.
- [16] Guo X, Isayev A I, Guo L. *Polym Eng Sci*, 1999, 39(11); 2132.
- [17] Avrami M. *J Chem Phys*, 1939, 7; 1103.
- [18] Avrami M. *J Chem Phys*, 1939, 8; 212.
- [19] Avrami M. *J Chem Phys*, 1939, 9; 117.
- [20] Lauritzen J I Jr, Hoffman J D. *Res Natl Bur Stand*, 1960, 64; 73.
- [21] Hoffman J D, Davis G T, Lauritzen J I Jr. *Treatise on Solid State Chemistry*, Hannay N B Ed. New York; Plenum Press, 1976, Vol 3, Chapter 7.
- [22] Hoffman J D. *Polymer*, 1983, 24; 3.
- [23] Clark E J, Hoffman J D. *Macromolecules*, 1984, 17; 878.
- [24] 余坚, 何嘉松. *高分子通报*, 2001, 1; 25.
- [25] Ozawa T. *Polymer*, 1971, 12; 150.
- [26] Ziabicki A. *Colloid Polym Sci*, 1978, 256; 332.
- [27] Jeziorny A. *Polymer*, 1978, 19; 1142.
- [28] 张志英, 朱兆付. *高分子材料科学与工程*, 1994, 6; 80.
- [29] 李海鹏, 沈家瑞, 祝方明. *应用化学*, 1999, 16, 2; 27.
- [30] 余坚, 何嘉松. *高分子学报*, 1999, 5; 513.
- [31] 许光学, 林尚安. *高分子材料科学与工程*, 1999, 15, 2; 66.
- [32] Hsiung C M, Cakmak M. *Polym Eng Sci*, 1991, 31; 1372.
- [33] Mandelkern L. *Crystallization of Polymers*, McGraw-Hill, New York, 1964.
- [34] Wunderlich B. *Crystal Nucleation, Growth Annealing*, Academic Press, New York, 1976.
- [35] Wunderlich B. *Macromolecular Physics*, Vol 2, Academic Press, London, 1976.
- [36] Schneider W, Kopol A, Berger J. *Intern Polym Proc*, 1988, 2; 151.
- [37] Tobin M C. *J Polym Sci, Phys Ed*, 1974, 12; 399.
- [38] Tobin M C. *J Polym Sci, Phys Ed*, 1976, 14; 2253.
- [39] Chan T W, Isayev A I. *Polym Eng Sci*, 1994, 34; 461.
- [40] Chan T W, Shyu G D, Isayev A I. *Polym Eng Sci*, 1995, 35; 733.
- [41] Emmanuelle K, Rene F. *Polymer*, 2002, 43; 6931.
- [42] Coccorullo I, Pantani R, Titomanlio G. *Polymer*, 2003, 44; 307.
- [43] Haas TW, Maxwell B. *Polym Eng Sci*, 1969, 9; 225.
- [44] Kobayashi K, Nagasawa J. *J Macromol Sci Phys B*, 1970, 4(2); 331.
- [45] Wereta A, Gogos C. *Polym Eng Sci*, 1971, 11; 19.
- [46] Krueger D, Yeh G S Y. *J Appl Phys*, 1972, 43; 4339.
- [47] Fritzsche A K, Price F P, Ulrich R D. *Polym Eng Sci*, 1976, 16; 189.
- [48] Tan V, Gogos C. *Polym Eng Sci*, 1971, 11; 512.
- [49] Lagasse R R, Maxwell B. *Polym Eng Sci*, 1976, 16; 189.
- [50] Fritzsche A K, Price F P, Ulrich R D. *Polym Eng Sci*, 1976, 16; 182.
- [51] Sherwood C, Price F P, R S Stein. *J Polym Sci Polym Symp*, 1978, 63; 77.
- [52] Ulrich R D, Price F P. *J Appl Polym Sci*, 1976, 20; 1077.
- [53] Wolkowicz M D. *J Polym Sci Polym Symp*, 1978, 63; 365.
- [54] Vleeshouwers S, Meijer H E H. *Rheol Acta*, 1996, 35; 391.
- [55] Tribout C, Monasses B, Haudin J M. *Colloid Polym Sci*, 1996, 274; 197.

1,5-萘二异氰酸酯与 1,4-丁二醇基为基质的 多嵌段聚氨酯弹性体的合成与性能

摘要: 利用 1,5-萘二异氰酸酯(NDI)和 1,4-丁二醇(BDO)为均匀硬质分子单体,与不同软质分子单体(聚醚、聚酯、聚硅氧烷)缩合制备多嵌段聚氨酯弹性体,详细研究了硬嵌段相(NDI)弹性体的结构与性能间的关系,发现随着硬嵌段相长度的增加,或者氨基甲酸酯中胺基与聚醚、聚酯、聚硅氧烷中软段氧原子间氢键的减弱,都导致微相分离程度的增加,造成聚合物熔点和熔化热的升高。硬嵌段相熔化的多峰行为是由于形成了 NDI/BDO 半微晶区,在退火时转变为更加有序的结晶微区,当温度高于 180℃时,由于氢键的断裂,NDI/BDO 硬嵌段发生分解反应,该过程源于不很有序的硬嵌段半结晶微区。当温度高于 250℃时,发生快速的分解。在动态力学行为方面,NDI 基聚醚弹性体比其它硅氧烷基的弹性体展示了更高的硬嵌段区的稳定性,同时,在使用温度范围内,也显示出最高的储能模量值,表明刚性对温度的依赖性,以及 NDI/BDO 硬嵌段中活性填料的显著影响。

关键词: 聚氨酯弹性体; 亚萘基二异氰酸酯; 链段聚氨基甲酸酯; 单分散性硬链段; 结构与性能之间的关系

(上接 21 页)

- [56] Nogales A, Hsiao B S, Somani R H. *Polymer*, 2001, 42; 5247.
- [57] Ito H, Minagawa K, Takimoto J, Tada K. *International Polymer Processing XI*, 1996, 4; 363.
- [58] Kulkarni J A, Beris A N. *J Rheol*, 1998, 42; 971.
- [59] Bushman A C, McHugh A J. *J Polym Sci Polym Phys*, 1996, 34; 2393.
- [60] Doufas A K, Dairanieh I S, McHugh A J. *Polym Eng Sci*, 1995, 35(15); 1222.
- [61] Zuidema. *Flow Induced Crystallization of Polymers*, Eindhoven; Technische Universiteit Eindhoven, 2000.
- [62] Eder G, Janeschitz-Kriegl H, in: H E H Meijer(Ed.)·*Materials Science and Technology: Polymer Processing*, Vol 18, Wiley, Weinheim, 1998 (Chapter 5).

Nonisothermal Crystallization Kinetics of Polymers

ZOU Xiao-xuan, DAI Wen-li, TIAN Ji-bo

(College of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

Abstract: This paper reports the development on models of nonisothermal crystallization kinetic of polymers, especially in nonisothermal quiescent crystallization and shear-induced crystallization, and also discusses some chief models.

Key words: Nonisothermal; Kinetics; Crystallization; Model