

流动致结晶建模方法的研究进展

孙雅杰, 杨 其, 李光宪*, 毛益民, 冯德才, 杨 坤

(四川大学高分子科学与工程学院高分子材料工程国家重点实验室, 成都 610065)

摘要:自上个世纪 60 年代以来, 人们对聚合物熔体的流动致结晶进行了大量实验研究并提出了相关的理论模型。但是基于应变诱导结晶的传统模型存在着一定的局限性, 理论预测值和实验结果也有出入。近年来, 人们又提出了一些全新的流动致结晶理论, 比如分子模型和唯象模型。本文综述了这些理论模型的理论背景, 建模思想以及适用范围等, 对比了各个模型的优势和不足, 展望了流动致结晶理论研究领域的研究趋势和前景。

关键词:流动致结晶; 模型; 聚合物熔体

结晶聚合物由于其突出的性能指标, 在实际的生产应用中占有重要的地位。但是在成型过程中, 如注射、挤出、吹膜、纺丝等方法, 聚合物往往受到拉伸或剪切的作用。在这种外力作用下, 结晶聚合物的结晶行为有很大差异, 从而决定制品最终性能的好坏。因此, 研究聚合物熔体在流动条件下的结晶行为对于指导生产实践具有重要意义。

流动致结晶的实验研究已经获得了不少的研究成果^[1~7]。关于流动致结晶的主要结论有: (1) 流动可以导致聚合物熔体的结晶温度升高; (2) 聚合物熔体受到剪切或拉伸作用后, 体系的结晶诱导时间变短、成核速率或生长速率增大; 即使是在较低的剪切或拉伸速率下, 这些参数都有数量级的变化; (3) 流动对结晶的影响主要发生在成核阶段, 并且长链分子在流动条件下更容易取向形成束状晶核 (threadlike nuclei); (4) 流动场存在下, 晶体的形态会发生改变, 比如球晶生长出现各向异性或者是出现 shish-kebab 结构。

基于上述的一些实验结果, 人们提出了关于流动诱导结晶的理论模型^[8,9]。早期的流动致结晶模型都是建立在 Flory 提出的应变诱导结晶 (strain-induced crystallization) 理论上^[8]。应变诱导结晶模型最早用来研究具有网络结构体系 (如橡胶) 在拉伸后的结晶情况。当橡胶受到拉伸作用后, 交联点之间的分子链伸直导致体系的构象熵减小, 结晶过程中需要损失的熵值减小, 有利于结晶。与橡胶的化学交联点不同的是, 聚合物熔体中的缠结点主要是物理缠结。因此人们往往采用网络体系的应变诱导结晶模型描述聚合物熔体的流动致结晶行为, 并且推导出平衡熔点或过冷度随应力或应变的变化关系, 将结晶速率的提高解释为过冷度的增加^[1,10,11]。但是有实验^[2]证明, 即使是在“平衡熔点升高”可以忽略时 (通常在弱剪切条件下), 结晶的转变速率还是有显著提高, 所以仅仅依靠过冷度的升高不能解释结晶速率的显著提高。

因此, 为了更加准确地描述流动对结晶过程的影响, 最近几年又提出了一些新的流动致结晶理论与模型。这些模型大致可以分为两类: 分子模型^[12~14]和唯象模型^[15~17]。分子模型的出发点是根据不同的分子模型计算体系的自由能变化, 再通过数学处理或者结合传统的 Lauritzen-Hoffman 结晶理论^[18]推导出结晶参数的变化情况。唯象模型是根据晶体的生长情况计算体系结晶的诱导时间和晶体尺寸等信息。本文将具体解释这两类模型的建模方法以及基本内容, 并对比这些模型的优点及不足。

1 分子模型

1.1 分子模型与经典的结晶理论结合

基金项目:国家自然科学基金 (编号: 29934070, 50273023);

作者简介:孙雅杰 (1981-), 男, 硕士研究生, 从事聚合物结晶以及共混物的相行为研究。

* 通讯联系人

该理论的两个基本假设是:(1)流动的作用主要表现在成核阶段;(2)流动对成核速率的影响只是成核的热力学驱动力增加了,即自由能发生了变化。由于分子模型可以比较准确的描述聚合物熔体的流变特性以及分子内部结构在流动场存在下的变化情况,因此可以更加准确的计算聚合物熔体的自由能在流动条件下的变化 ΔG_f 。流动条件下,结晶过程中液相和晶相的总自由能变化 ΔG 由静态结晶的自由能变化 ΔG_q 和流动导致的体系自由能变化 ΔG_f 两部分组成。根据 Lauritzen-Hoffman 理论,等温条件下聚合物的成核速率为^[18,19]:

$$N = CkT\Delta G\exp\left[-\frac{E_a}{kT}\right]\exp\left[-\frac{K_n}{T(\Delta G)^n}\right] \tag{1}$$

式中, C 是常数; k 是 Boltzmann 常数; T 是温度; E_a 是过冷液体核界面的活化能; K_n 是包含晶核能量和尺寸因素的常数。指数 n 以及 K 的下标 n 表示的是发生均相成核时的温度区域,其值可以假设为 1 或 2。将总的自由能变化 ΔG 代入等式(1)就可以计算出流动条件下的成核速率,所以讨论流动致结晶的影响最终归结于计算流动导致的聚合物熔体的自由能变化值。

计算聚合物熔体在流动场下的自由能变化可以采用两种模型^[13,14]:哑铃模型(dumbbell)^[20]和独立分布近似(independent alignment approximation, IAA)^[21]。哑铃模型假想分子是由两端的两个液滴(或摩擦点)和中间的一个弹簧组成。任意时刻液滴的位置用分离向量 $\mathbf{R}$ 来表示,其构象分布函数 $\Psi(\mathbf{R}, t)$ 满足扩散方程^[20,22]:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \left[\left[\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{R} \right] \Psi - \left[\frac{2kT}{\zeta} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \Psi \right] - \frac{2}{\zeta} \mathbf{F}_e \Psi \right] \tag{2}$$

式中, $\boldsymbol{\kappa}$ 是速度梯度张量, ζ 是液滴的摩擦系数, $\mathbf{F}_e$ 是弹性力,可以通过 Hook 定律计算。求出等式(2)的通解^[23],则可以计算哑铃系统中流动引起的自由能变化 ΔG_f 为^[24]:

$$\Delta G_f = ckT \ln \frac{\Psi}{\Psi_0} \tag{3}$$

式中, Ψ_0 是对应的平衡分布, c 是单位体积的链段密度。

第二种计算自由能变化的方法是根据 Doi-Edwards 流变理论以及 IAA 方法^[21]。通过流变学理论可以计算流动引起的自由能改变量为^[25]:

$$\Delta G_f = 3ckT \int_{-\infty}^t \mu(t, t') A[\mathbf{E}(t, t')] dt' \tag{4}$$

式中, $A(x)$ 是关于形变梯度张量 $\mathbf{E}$ 的函数, μ 是记忆函数。对于稳定的单轴拉伸和剪切流动,公式(4)可以表示为:

$$\Delta G_f = 3ckT \int_0^{+\infty} \mu(z) A(De z) dz \tag{5}$$

式中 De 是 Deborah 常数,即形变速率与聚合物的松弛时间的乘积。

假设诱导时间和成核速率成反比, $N \propto \frac{1}{\vartheta}$, 根据公式(1)计算出无因次诱导时间为:

$$\Theta(T_c, \gamma) \equiv \frac{\vartheta_t}{\vartheta} \cong \frac{N_q}{N_f} = \frac{1}{1 + \Delta G_f / \Delta G_q} \exp \left\{ \frac{K_n}{T_c (\Delta G_q)^n} \left[\frac{1}{(1 + \Delta G_f / \Delta G_q)} - 1 \right] \right\} \tag{6}$$

式中 N 表示成核速率, ϑ 表示结晶诱导时间。

分子模型和结晶模型相结合可以成功地预测剪切或拉伸流动场下的结晶诱导时间,如图 1 所示。其中 IAA 方法的理论预测值与实验值非常接近,然而通过哑铃模型计算的诱导时间比实验结果偏高,尤其在高剪切速率下偏差更明显^[13]。这主要是没有考虑在剪切速率过大时,分子链的伸长可能达到极限值,而哑铃模型中使用的 Hook 定律在这种情况下是不成立的。该理论中输入参数较少,仅有缠结点之间的分子量 M_e , 聚合物密度 ρ , 解缠时间 T_d 以及形变速率,并且很容易通过实验或者计算得到。但是这种理论只能应用于连续的流动场条件,不能描述流动停止后的结晶过程。

1.2 分子模型与非平衡热力学结合

传统的应变诱导结晶理论是建立在平衡应变的基础上,不能描述在流动过程中分子链的形变和松弛

过程。将应变诱导结晶模型中的分子模型和基于 Hamiltonian Poisson 括号^[26]的非平衡热力学理论相结合则可以很好地解决这个问题。其建模思路是^[12]：采用分子模型计算出体系最终的自由能，进而得到体系的 Hamiltonian 函数，最后根据 Hamiltonian Poisson 括号推导流动致结晶过程中任何一个参数的动力学方程。

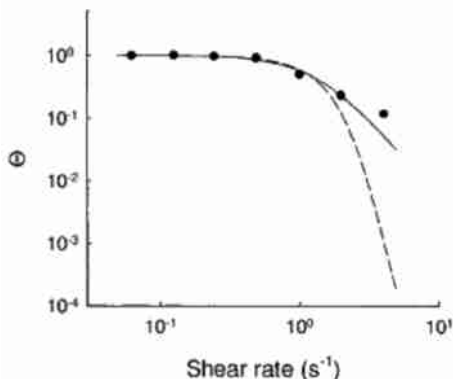


图 1 聚乙烯的无因次诱导时间随剪切速率的变化情况

图中的点是 Lagasse 和 Maxwell^[2] 的实验数据，实线是 IAA 方法的模拟结果，虚线是哑铃模型的模拟结果。

Figure 1 Dimensionless induction time as a function of shear rate for a polyethylene

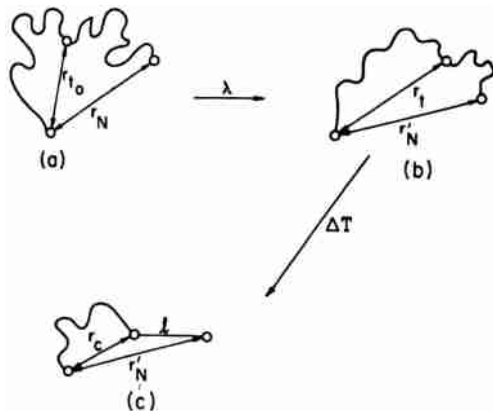


图 2 应力诱导结晶模型

(a) 未形变分子链；(b) 发生形变的无定形分子链；
(c) 发生形变的结晶分子链。

Figure 2 Schematic of the strain-induced crystallization model

(a) Undeformed chain; (b) deformed amorphous chain;
(c) deformed crystallized chain.

分子模型中将结晶聚合物体系看成是两相模型，一相是用哑铃模型表示的无定形相，另一相是用刚性棒表示的晶相，如图 2 所示^[9]。以完全伸直链的构象为基准，根据等式(2)(3)同样可以计算出非晶相形变分子链的 Helmholtz 自由能，不同的是在计算分布函数时需要考虑结晶部分占有的体积分数 ϕ_c 。流动过程中结晶聚合物的 Hamiltonian 函数 H 是体系势能和动能的总和，其中势能由形变分子的 Helmholtz 自由能和晶体自由能两部分组成。

在 Hamiltonian Poisson 括号形式下，体系中任何一个函数 F 的动力学表达式为：

$$\frac{dF}{dt} = \{[F, H]\} \equiv \langle F, H \rangle + [F, H] \quad (7)$$

式中大括号项表示连续的 Poisson 括号，中括号项表示的是耗散括号。用所要计算的变量代替等式(4)中的 F 就可以得到一系列体系变量的微分方程^[12]，比如构象张量、应力张量以及结晶度等。求解这些微分方程就得到体系变量随时间的变化情况。

采用非平衡热力学理论可以同时得到聚合物熔体的流动动力学以及结晶动力学。除了适用于连续的流动场以外，该理论也适用于短暂流动后的结晶情况。最后计算得到的结晶诱导时间均是达到静态条件下的平衡结晶度所需的时间，理论预测值和实验结果达到了同样的数量级。但是该理论不能区分成核和生长过程，且数学推导非常复杂，计算量较大。

2 唯象模型

分子模型只涉及到流动致结晶的诱导时间或者结晶度，却不能给出最终生成晶体的数目和尺寸大小，也不能描述在振动剪切过程中聚合物熔体的结晶过程。在注射过程中，距离模壁不同位置的聚合物熔体的结晶得到的晶体形态是不同的，可以分为皮层和芯层。根据实验结果，Eder^[15]通过改进 Schneider 速率方程^[27]模拟注射过程中的流动致结晶行为。在狭管流动中，体系等温结晶后存在两种晶体，球晶和流动诱导的晶体。流动存在时聚合物长链分子首先形成束状晶核，束状晶核一方面轴向生长，一方面沿径向垂直生长，形成圆柱状晶体的形态。两种晶体生长的微分方程如表 1 所示。

表 1 两种晶体的微分方程
Table 1 The differential equations of two kinds of crystals

球晶		剪切诱导晶体	
$(\dot{\phi}_3=8\pi\alpha \quad (\dot{\phi}_3=8\pi N))$	(8-1a)	$\dot{\phi}_3+\frac{\phi_3}{\tau_n}=8\pi\left(\frac{\gamma}{\gamma_n}\right)^2g_n \quad (\psi_3=8\pi N_f)$	(8-1b)
$\dot{\phi}_2=G\dot{\phi}_3 \quad (\dot{\phi}_2=4\pi R)$	(8-2a)	$\dot{\phi}_2+\frac{\phi_2}{\tau_l}=\phi_3\left(\frac{\gamma}{\gamma_l}\right)^2g_l \quad (\psi_2=4\pi L_f)$	(8-2b)
$\dot{\phi}_1=G\dot{\phi}_2 \quad (\dot{\phi}_1=S)$	(8-3a)	$\dot{\phi}_1=G\dot{\psi}_2 \quad (\dot{\phi}_1=S_f)$	(8-3b)
$\dot{\phi}_0=G\dot{\phi}_1 \quad (\dot{\phi}_0=V)$	(8-4a)	$\dot{\phi}_0=G\dot{\psi}_1 \quad (\dot{\phi}_0=V_f)$	(8-4b)

其中, N, R (或 L), S, V 分别表示晶体生长速率, 晶核数目, 晶体的半径(或长度), 表面积和体积, 下标 f 表示剪切诱导的晶体; α 和 G (或 g) 分别表示成核速率和晶体生长速率, τ 是松弛时间, γ 是剪切速率, 下标 n, l 分别表示径向和轴向。

由于晶体中存在两种形态, 则晶体的总的体积分数则是两种晶体体积分数的叠加。当晶体发生碰撞时, 根据 Avrami 模型可得:

$$-\ln(1-\xi_g)=\phi_0+\phi_0$$

(9)

式中, ξ_g 是晶体所占的实际体积分数, 右边一项是无碰撞发生情况时晶体总的体积分数。

实验测定不同温度下的成核速率常数和晶体生长速率常数等参数, 通过晶体生长的微分方程就可以计算出晶体的形态参数以及结晶度等。

Meijer 等^[16, 17]对唯象的模型进行改进, 认为原模型中的剪切速率只能表征流体的宏观运动学, 不能表征分子在流动过程中的流变特性以及分子的取向程度对结晶的影响。因此在改进的唯象模型中采用可回复应变张量偏分部分的第二积分不变量 J_2 作为流动诱导结晶的驱动力, 则将等式(8-1b)(8-2b)包含剪切速率的一项用 J_2 的函数表示即可, 且 J_2 的值可以通过粘弹性流体的本构方程可以求解。改进的唯象模型的模拟结果与实验结果的比较如图 3 所示^[16], 实验结果与模拟结果非常吻合。

唯象模型及其改进模型的优点在于, 可以给出更多的关于流动致结晶的晶体形态信息, 并且很容易将不同的晶体形态组合起来, 也可以将成核以及晶体生长的贡献区分开。改进的唯象模型的优点是采用松弛时间谱将分子量分布联系起来, 通过可回复应力能清楚地描述流动作用下分子的内部结构变化, 且更加接近于实际情况。相对于传统的唯象模型, 可回复形变改进的唯象模型可以准确地预测在高形变情况下的流动诱导结晶的形态。

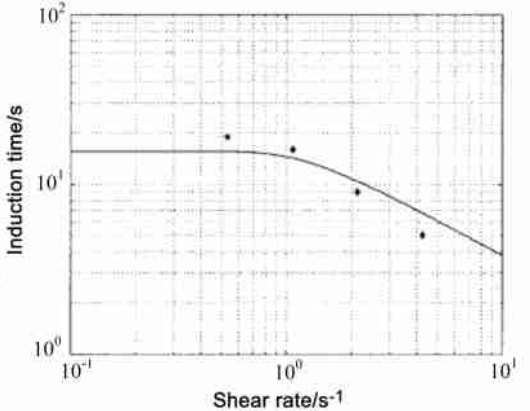


图 3 剪切条件下聚丙烯的结晶诱导时间。
实心点是 Lagasse 和 Maxwell^[2] 的实验数据,
实线是改进的唯象模型的模拟数据。

Figure 3 The induction time according to the modified phenomenological model (solid line) together with measurements by Lagasse and Maxwell^[2] (solid points) for polypropylene.

3 小结及展望

与大量流动致结晶的实验研究相比, 关于流动致结晶的理论模型的研究还比较缺乏。由于流动致结晶的复杂性, 现在的这些模型都只能涉及到流动致结晶的某一方面, 不能比较系统地描述流动条件下结晶的整个过程。流动致结晶的理论发展一方面决定于结晶理论今后的研究进展, 一方面依赖于流动致结晶的实验结果。在静态或者外力作用下, 聚合物结晶过程是否存在过渡态, 它对结晶的影响又是怎样? 传统的结晶理论在流动条件下是否完全适用? 这些问题的解决可以使流动致结晶建模具有更坚实的理论基础。在分子模型中, 关键问题是如何准确地计算出分子在不同状态的自由能, 并将此模型延伸到结晶生长等后期过程。在实际应用方面, 由于不同地加工过程的

外力作用情况不同,需要建立各自的流动致结晶模型。总之,现今关于流动致结晶的理论研究还处于现象性描述的阶段,还存在许多问题需要研究者解决,我们也期待着新的流动致结晶理论模型的出现。

参考文献:

- [1] Haas T W, Maxwell B. *Polym Eng Sci*, 1969, 9, 225~241.
- [2] Lagasse R R, Maxwell B. *Polym Eng Sci*, 1976, 16, 189~199.
- [3] Tribout C, Monasse B, Haudin J-M. *Colloid Polym Sci*, 1996, 274, 197~208.
- [4] Kumaraswamy G, Issaian A M, Kornfield J A. *Macromolecules*, 1999, 32, 7537~7547.
- [5] Kumaraswamy G, Kornfield J A, Yeh F, et al. *Macromolecules*, 2002, 35, 1762~1769.
- [6] Lellinger D, Floudasa G, Alige I. *Polymer*, 2003, 44, 5759~5769.
- [7] Devaux N, Monasse B, Haudin J-M, et al. *Rheol Acta*, 2004, 43, 210~222.
- [8] Flory P J. *J Chem Phys*, 1947, 15, 397~408.
- [9] Gaylord R J, Lohse D J. *Polym Eng Sci*, 1976, 16, 163~167.
- [10] Mitchell J C, Meier D J. *J Polym Sci*, 1968, A2, 6, 1689~1703.
- [11] Tan V, Gogos C G. *Polym Eng Sci*, 1976, 16, 512~525.
- [12] Bushman A C, McHugh A J. *J Polym Sci, B: Polym Phys*, 1996, 34, 2393~2407.
- [13] Coppola S, Grizzuti N, Maffettone P L. *Macromolecules*, 2001, 34, 5030~5036.
- [14] Coppola S, Balzano L, Gioffredi E, et al. *Polymer*, 2004, 45, 3249~3256.
- [15] Eder G, Janeschitz-Kriegl H. *Crystallization In: Processing of Polymers*, chapter 4 of volume 18 of *Material Science and Technology*, eds: Cahn R W, Haasen P, Kramer E J, VCH Verlagsgesellschaft mbh, Weinheim, 1997, 189~268.
- [16] Zuidema H, Peters G W M, Meijer H E H. *Macromol Theory Simul*, 2001, 10, 447~460.
- [17] Peter G W M, Swartjes F H M, Meijer H E H. *Macromol Symp*, 2002, 185, 277~292.
- [18] Lauritzen J I Jr, Hoffman J D. *J Res Natl Bur Stand*, 1960, 64A, 73~102.
- [19] Turnbull D, Fisher J C. *J Chem Phys*, 1949, 17, 71~73.
- [20] Bird R B, Hassager O, Armstrong R C, et al. *Dynamics of polymeric liquids*, Vol II, New York: Wiley, 1987.
- [21] Doi M, Edwards S F. *The theory of polymer dynamics*, Oxford: Clarendon Press, 1986, 260~264.
- [22] McHugh A J. *Polym Eng Sci*, 1982, 22, 15~26.
- [23] McHugh A J, Silebi C A. *Polym Eng Sci*, 1976, 16, 158~162.
- [24] Sarti G C, Marrucci G. *Chem Eng Sci*, 1973, 28, 1053~1059.
- [25] Marrucci G, Grizzuti N. *J Rheol*, 1983, 27, 433~450.
- [26] Edwards B J, ? ttinger H C, Jongschaap R J J. *J Non-Equil thermodyn*, 1997, 22(4), 356~373.
- [27] Schneider W, Koppl A, Berger J. *International Polymer Processing II*, 1988, 3(4), 151~154.

Progress in the Modeling Approach to Flow-Induced Crystallization

SUN Ya-jie, YANG Qi, LI Guang-xian, MAO Yi-min, FENG De-cai, YANG Kun

(College of Polymer Science and Engineering, the State Key Laboratory for Polymer Materials Engineering,
Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Since the 1960s, many experiments of flow-induced crystallization in polymer melts have been conducted and related models have been proposed. However, based on the strain-induced crystallization theory, the classical models have some limitations and their expectation deviates from the experimental results. In recent years, some new model approaches have been adopted to explain the flow-induced crystallization, such as the molecular model and the phenomenological model. This paper will review the essential theory and the applications of the models, compare their advantages and disadvantages, and anticipate the trend in the field of flow-induced crystallization.

Key words: Flow-induced crystallization; Model; Polymer melts