

均聚物结晶与熔融化的稳态和亚稳态转变统计理论*

宋名实**, 陈建全, 胡桂贤, 赵彬, 李效玉**

(北京化工大学可控化学反应科学与技术基础教育部重点实验室, 材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要: 基于多重微晶网络结构模型和分子分凝机制建立了高分子晶体的微晶核-和微晶粒-高分子链组模型, 推导出了平衡态下高分子预结晶动力学方程, 计算出了平衡态下不同尺寸微晶核-和微晶粒-高分子链组的几率分布函数. 建立了非稳态下不同尺寸微晶核-高分子链组的成核演化方程和微晶粒-高分子链组的增长演化方程. 求解一般状态下的两个演化方程后, 得到了不同时间和不同尺寸微晶核-和微晶粒-高分子链组的一般密度分布函数. 最后根据成核自由能和增长自由能对晶核和晶粒的尺寸大小的依赖性, 提出了微晶核-高分子链组和微晶粒-高分子链组存在稳定性的热力学条件和动力学条件, 成功地表征为三个特征区(稳态、亚稳态和非稳态).
关键词: 分子分凝折叠链晶; 结晶动力学; 成核演化方程; 增长演化方程; 稳态和亚稳态

中图分类号: 文献标识码: A

Statistical Theory of the Stable and Metastable Transitions for Crystallization and Fusion of Homopolymers*

Song Mingshi**, Chen Jianquan, Hu Guixian, Zhao Bin, Li Xiaoyu**

(The Key Laboratory of Science and Technology of Controlled Chemical Reaction, Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract Based on the structural model of multiple crystal networks and the mechanisms of crystallization by molecular segregation of stems, the process of crystallization for homopolymers was divided into three kinds of correlative and separatory steps, namely, the process of precrystallization under the equilibrium state, the evaluation process of dynamics for nucleation in the unsteady state and the evaluation process of dynamics for growth in the dynamic state. The kinetic equation of precrystallization under the equilibrium state, the evaluation equation of dynamics for the nucleation of micro-nucleus-constituent chain and the growth of micro-crystal-constituent chains under the unequilibrium state were established. The probability distribution functions for the micro-nucleus-constituent chains and the micro-crystal-constituent chains by extending and folding chains with different sizes and the end-to-end vectors at different times(t) were obtained, respectively, from the solutions of the evaluation equations of dynamics for nucleation and growth. A new method of establishing the criterion for the stability and metastability of micro-nucleus and micro-crystal-constituent chains was proposed. It is based on the dependence of change in the free energy for the formation of micro-nucleus and micro-crystal-constituent chains(ΔG_{nf} and ΔG_{cv}) and in the rate of ($\partial \Delta G_{nf} / \partial f$) and ($\partial \Delta G_{cv} / \partial v$) on their sizes(f and v), so that three regions (unstable, metastable and stable) are divided.

Key words Dynamics of crystallizations, Evaluation equation for nucleation, Evaluation equation for growth, Stability and metastability, Molecular segregation

* 国家重点基础研究专项基金资助项目(G1999064809). ** 通讯联系人, E-mail: songmingshi@mail.buct.edu.cn

收稿日期: 2002-05-27; 修回日期: 2003-03-03.

1 引言

众所周知,分子分凝是结晶成核、增长、终止和总结晶动力学的理论基础,它又是高分子结晶的成核机制和增长习惯同晶体结构形态间相关性的桥梁。但这方面研究却很少,特别是微晶核成核和微晶粒增长的演化方程以及它们尺寸大小的分布等研究。本工作试图从分子分凝机制来建立高分子统计结晶动力学,因为一个完善的分子分凝结晶动力学理论不仅必须包含有相互连接和相互统一的成核、增长、终止和总结晶动力学方程四个组成部分,它还应能说明以下实验事实:所得到晶体的晶型和其结构形态;折叠片晶的厚度对过冷温度和分子量的依赖性;晶体表面光滑度同晶核的多元性和其增长机制的相关性;晶粒生长速度同结晶机制、时间、温度、浓度和分子量等的相关性。故我们应首先回顾以下均聚物晶体结构模型和其结晶与熔融过程的特征和机理。

1.1 晶态均聚物结构模型及其特点

其结构模型虽然较多,但广泛流行的只有以下三种^[1]: 纒状胶束模型(fringed micellar model)^[2]; 邻位规整折叠(adjacent folding)和非邻位无规折叠模型(switchboard folding model)^[3]; Fisher 的凝固化模型(solidification model)^[4]。而这三种模型的特点是:其晶胞是由高分子链段中可结晶基元(stem)链节构成;其规整堆砌排列程度低并多会产生畸变晶格及缺陷;结构和形态均有多样性和复杂性。

1.2 均聚物结晶与熔融化转变的本质特征

由于在分子内核间存在多重限制作用(内聚能和空间拓扑缠结),从而使高分子结晶与熔融转变具有协同性和受阻性。高分子链上多重连接链段的连接方式和受阻程度对晶体结构规整性、结晶生长速率、晶体类型和晶体熔点 T_m 的依赖性。高分子结晶过程是由三个相关而分立的步骤完成的:稳态分子分凝成核、晶核动态增长、阻碍终止。这三个相关分立的结晶动力学过程使所得到的晶体常可能处于亚稳态和全稳态结构,前者是晶体的局部区域自由能处于最低值,后者是晶体的整体自由能处于最低值。当由局部区域自由能值转换为全部整体自由能值时,它的晶体结构就从亚稳态结构转变成全稳态结构。其中最突出的实例就是聚乙烯从 Orthorhombic phase(*O*)转变成 hexagonal phase(*h*),其转

变对温度和时间依赖性可见文献^[5]中的图7。

稀溶液中结晶具有易于生成近邻折叠式片晶的特殊性。结晶增长具有结晶时温记忆效应和相空间的平均维数效应。当把上述三种(时间、温度和空间)记忆效应通过两种链组数和链组的尺寸大小分布函数引入总结晶动力学过程后,就得到了具有强制指数函数形式的结晶动力学 Avrami 方程^[6,7]和 Weibull 式 DSC 谱图分布函数^[7,8]。从而它们证实了等温和非等温下总结晶过程具有时间、温度和生长相空间维数的记忆效应。不同结晶实施条件(浓度、温度、压力和形变)下具有晶型多样性和它对结晶增长机制和结晶条件的依赖性。若在总结晶过程中存有多重成核机制、增长机制和终止方式,则体系内可存有复合(或附生)晶体、多重总结晶动力学方程和 DSC 谱图的多重分布峰值^[7]。

当前存有一种结晶理论:晶片厚度理论^[9]; Lauritzen 和 Hoffman 热成核理论^[10-12]; Sanchez 和 Dimarzio 理论^[13]; Sodler-Gilmer 熵理论^[14,15]; 亚稳态理论(Metstable phase)^[16,17]; 而结晶的分子动态模拟研究^[18,19]亦有报导。当把这些理论同结晶体结构和形态特征对比后,它们各自均有成功与不足之处。为此,我们基于结晶过程中上述结构特点和转变本质,用统计力学和动力学相结合法,深入全面地研究了两种分子分凝(折叠和伸直)方式结晶过程中的微晶核成核和微晶粒增长的演化方程和总结晶动力学方程、结晶与熔融过程中的粘弹性力学行为和热力学行为等,提出了均聚物结晶与熔融转变的稳态和亚稳态统计理论,它包含有三种统计理论(分子分凝统计结晶动力学理论、结晶过程中形状改变和体积收缩的粘弹性分子统计理论与结晶本构方程及结晶过程中热行为的热力学统计理论)和五项内容(①两种分子分凝方式中晶核成核和晶粒增长的演化方程及其存在稳定性;②从两种演化方程的解来推导总结晶转化(*E*)方程、结晶动力学 Avrami 方程和 DSC 谱图分布函数^[7];③总结晶程度(\bar{w}_{cr})和结晶生长速率(*G*)对晶型生长机制(折叠链、伸长链、球晶和串晶)结晶条件(时间、温度和浓度)和起始结构(\bar{M}_n 和链柔)的依赖性;④形状改变和体积收缩的粘弹性动静态力学行为和结晶本构方程;⑤结晶与熔融的热力学行为。本工作主要讨论两种分子分凝方式结晶过程中晶核成核和晶粒增长的演化方程及其存在稳定性。

2 等温下不同尺寸的微晶核-高分子链组形成的演化方程

2.1 晶态均聚物的多重网络结构模型

网络结构模型:晶态高聚物结构可分为晶区、界面区和非晶区三个部分^[16,17].微晶核和微晶粒区(即晶区);连接在晶核和晶粒表面上的连接受阻无规链段-界面区(可移动相);非晶区中缠结网络,即非晶区(熔体相).

三种高分子链组的结构模型:微晶核-高分子链组模型:单个微晶核-高分子链组模型.它是由异种连接链段中 $f/2$ 个 stem 的聚集体和同它表面相连接着 f 条连接受阻无规链段所组成,它是晶相和可移动相的统一体;微晶粒-高分子链组模型:它是由 $f/2 + vf$ 个 stem 聚集体-晶粒和同它相连接着 f 条连接受阻无规链段所组成,它同样是晶相和可移动相的统一体;缠结-高分子链组模型如图 1 所示.它是构成熔体的结构单元.

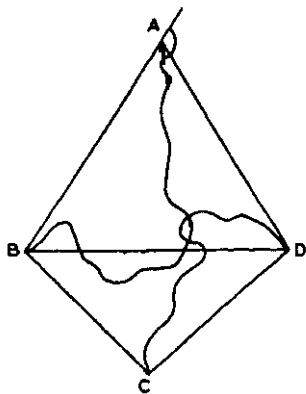


图 1 单个缠结-高分子链组

Fig. 1 Model of elementary entanglement-constituent chains

从而在分子结晶体系内可存有三种相态结构^[16,17]:晶相、可移动中介相和液相及三种两相间的转变形式^[16,17]:晶-中介相间转变;液-晶间转变和中介相-晶间转变.

2.2 高分子结晶理论的新进展

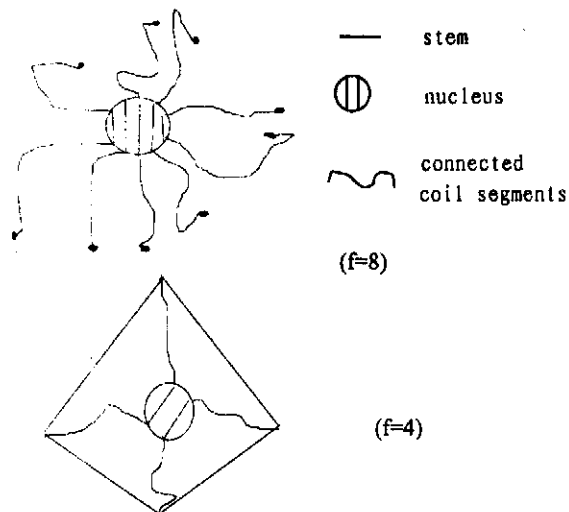
近年来, Ryan、Terril 和 Olmsted 等以小角 X 射线散射(SAXS)和广角 X 射线衍射(WAXD)相结合的方法,深入地研究了聚乙烯(polyethylene, PE)、聚丙烯(polypropylene, IPP)和聚对苯二甲酸乙二醇酯(polyethylene-terphtalate, PET)等长诱导结晶周期下的预结晶过程^[20-22].实

验结果证实,它们在经典成核和增长机制之前均存有预结晶.当这些高分子处在低于稳态极限(stability limit)温度 T_s 下,由于构象-密度起伏(conformation coupling density fluctuation)作用可诱发高分子链段上 stem 的分凝(segregation)和熔体内分凝后 stem 间的微相凝聚分相(sponidal decomposition),从而形成两相,一相为富有结晶行为的反式构象(trans form conformation)高分子链段序列,另一相则为位于缠结点或不能结晶缺陷附近难以结晶的左右式构象高分子链段序列.由于所形成的微凝相织构(spinodal texture)的生成位垒低于或等于 KT 值,从而使预结晶体系微相分离在预结晶期间内可处在亚平衡状态,故体系常以先后顺序显示出散射谱和衍射谱.可结晶单元(stem)的分凝使 SAXS 谱中出现散射信号,而分凝后 stem 间的凝聚分相诱发 WAXD 谱中显示衍射峰.基于这些事实, Ryan 等提出了 SAC(sponidal assisted crystallization)模型^[22],它成功地把构象-密度起伏效应同分凝微相分离有机地结合起来.

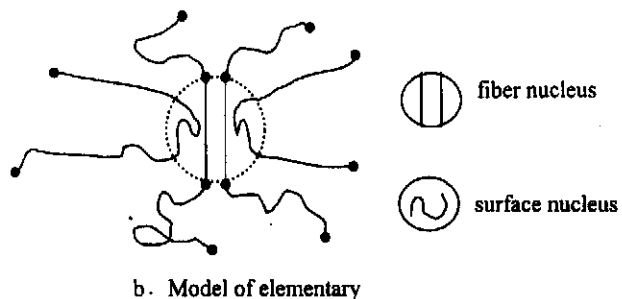
因此,近代高分子结晶理论又把结晶划分为以下三个相关分立过程:平衡态下预结晶过程,即平衡态下微晶核-高分子链组形成过程;非稳态下微晶核的成核演化过程,即非稳态下微晶核-高分子链组的成核演化方程;动态下微晶粒的增长演化过程,即动态下微晶粒-高分子链组的增长演化方程.下面我们就以此来讨论高分子结晶的结晶动力学演化方程(Evolution Equation of Dynamics for Polymer Crystallization)和结晶机理.

微晶核的预成核是指异种高分子链段内已分凝后具有反式构象的 stem 通过内聚能作用进行分凝成核,其凝聚方式可有两种:其一是按 wunderlich 分子分凝成核模型^[6]把 $f/2$ 个 stem 平行于高分子链方向规整地排列在单位面积元内(图 2a),把它称之为“nematic mesophase nucleation”或“fringed micellar nucleation”^[6],即溶液(或熔体)内的平面晶核;其二是在熔体或浓溶液内把分凝后的 $f/2$ 个 stem 平行于高分子链方向规整地排列在单位体积元内(图 2b),把它称之为熔体内的体形晶核.连接在平面晶核上的无规连接链段在稀溶液内易折叠分凝成为片晶,在熔体(或浓溶液)内易折叠分凝成为球晶;连接在体形晶核上的无规连接链段在静压流体场内易伸直分凝成为伸直链晶,在拉伸流体场内易通过折叠与伸直分凝并存方式成为一般串晶(shish-ke-

banb)^[23] 在交替性压缩与拉伸流体场内易通过折叠与伸直并存方式成为套环型串晶(row nucleated shish-kebab)^[23, 24]。



8. Model of elementary micro-nucleus-constituent chains in a unit plane



b. Model of elementary

图 2 微晶核-高分子链组(f=8)

Fig. 2 Micro-nucleus-constituent chain in an unit volume(f=8)

2.3 等温预结晶中分子分凝动力学和平衡态下四种高分子链组的几率密度分布函数

2.3.1 三种高分子链组数：微晶核-高分子链组网络中微晶核数和其链组数：把每个微晶核中 f_k 个 stem 聚集体看成具有不同半径 a_k 的微区，而 k 为伸直形链节，若某一类型微区中总共有 ξ_{ki} 个 stem，而每 f_k 个 stem 构成一个微晶核的微区，则这种第 i 类型的微晶核微区数应为：

$$\mu_{nkT} = \sum_{i=1} \frac{\xi_{ki}}{f_k}$$

因为每个微晶核微区表面上都连接着 $2f$ 条无规链段。我们把每个微晶核微区和同它表面相连接的 $2f$ 条无规链段的复合体称之为微晶核-高分子链组，则这一类型的微晶核-高分子链组数就应为：

$$\mu_{nkT} = \sum_{i=1} \frac{\xi_{ki}}{f_k}$$

因微晶粒的增长机理有四种：近邻折叠式；近邻伸直分凝式；近邻折叠式同近邻伸直分凝间并联并存式（串晶式）；近邻折叠式同近邻伸直分凝式间串联并存式（球晶式）。它们的微晶粒数和其链组数亦有四种，若把近邻 v 次折叠或 v 次分凝的 $2v_j$ 和 $2v_k$ 个 stem 同原核中 f_k 个 stem 的聚集体作为不同半径 a_{bj} 或 a_{bk} 的微区，此时微区中分别有 $(f_k + 2v_j)$ 或 $(f_k + 2v_k)$ 个 stem，其第二个下标 j, k 为折叠式和伸直式链节。若这两种第 i 个类型的微晶粒中总共有 ξ_{bj} 或 ξ_{kk} 个 stem，而 f_k 个 stem 就能构成一个微晶粒微区，则这两类型中第 i 种的微晶粒微区数应分别为：

$$\mu_{ckkT} = \sum_{i=1} \frac{\xi_{kki}}{f_k} \quad \text{和} \quad \mu_{ckjT} = \sum_{i=1} \frac{\xi_{kji}}{f_k}$$

而每个微晶粒微区表面还同样连接着 f_{kk} 和 f_{kj} 条受阻无规链段，我们把两者之间的复合体分别称之为近邻折叠式微晶粒-高分子链组和近邻伸直分凝式微晶粒-高分子链组。它们的邻折叠式和近邻伸直分凝式微晶粒-高分子链组数分别为：

$$\mu_{ckkT} = \sum_{i=1} \frac{\xi_{kki}}{f_k} \quad \text{和} \quad \mu_{ckjT} = \sum_{i=1} \frac{\xi_{kji}}{f_k}$$

以同样的方法可定义出近邻折叠同近邻伸直分凝间并联并存式的微晶粒数和微晶粒-高分子链组数：

$$\mu_{csbjkT} = \sum_{i=1} \frac{\xi_{sbjkji}}{f_k} \quad \text{和} \quad \mu_{csbjkT} = \sum_{i=1} \frac{\xi_{sbjkji}}{f_k}$$

和第四种近邻折叠同或近邻伸直分凝间串联并存式的微晶粒数和微晶粒-高分子链组数：

$$\mu_{cspkjkT} = \sum_{i=1} \frac{\xi_{spkjkji}}{f_k} \quad \text{和} \quad \mu_{cspkjkT} = \sum_{i=1} \frac{\xi_{spkjkji}}{f_k}$$

缠结-高分子链组网络中缠结链组数可表征为^[7, 8]：

$$\mu_{eT} = \sum_{i=1} \frac{\xi_{ei}}{4}$$

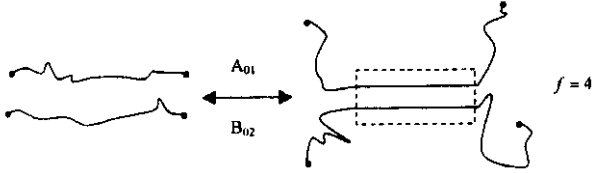
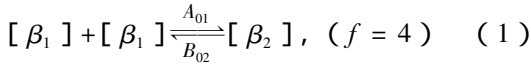
ξ_{ei} 为第 i 种缠结链组中的总缠结链段数，4 为每单元缠结链组中的链段数。

高分子结晶总转化方程和动力学 Avrami 方程可通过不同方法导出：自由状态下等温场诱导结晶，可用经典方法从求统计分布函数 Poisson 分布的数学期望 $\langle E \rangle$ 值得到^[7]，该研究内容是本课题的讨论重点；等温和非自由状态下应力（或应变）场诱导结晶，不易以经典方法从求 E 值得到，因为在不同应力场下进行结晶，结晶基本事件不符合等几率原则，故只能以统计力学和动力学相结合来推

导^[25]. 本工作主要是研究等温度场(或等速升降温)下结晶的成核和增长动力学和它们存在的稳定性.

2.3.2 等温平衡态下分子分凝预成核的动力学方程和其预成核的几率密度分布函数:

在平衡条件下其成核基元反应可表示为:



其中 $[\beta_1]$ 和 $[\beta_2]$ 分别为单个高分子链段和两个 stem 聚集后的微晶核-高分子链组的摩尔数浓度; A_{01} 为单个 stem 微晶核-高分子链组的成核速率常数; B_{02} 为双 stem 微晶核-高分子链组分解速率常数. A_{01} 和 B_{02} 可表示为:

$$A_{01} = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_{\eta}}{kT}\right) \times \exp\left(-\frac{2Bl\sigma - \psi abl\Delta f - \Delta G_{e1}^0}{kT}\right) = D \exp\left[-\frac{\Delta(\Delta G_{01})}{kT}\right] \quad (2)$$

$$B_{02} = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_{\eta}}{kT}\right) \times \exp\left[-\frac{(1-\psi)abl\Delta f + \Delta G_{e2}^0}{kT}\right] = D \exp\left[-\frac{\Delta(\Delta G_{02})}{kT}\right] \quad (3)$$

式(1)的动力学方程可表示为:

$$\frac{d[\beta_2]}{dt} = A_{01}[\beta_1][\beta_1] - B_{02}[\beta_2] \quad (4)$$

在平衡条件下有:

$$\frac{A_{01}}{B_{02}} = \frac{D \exp\left[-\frac{\Delta(\Delta G_{01})}{kT}\right]}{D \exp\left[-\frac{\Delta(\Delta G_{02})}{kT}\right]} = \exp\left(-\frac{\Delta d(\Delta G_{01})}{kT}\right) = 1$$

则上式给出:

$$\Delta d(\Delta G_{01}) = 0 \quad (5)$$

上述关系式中, ΔG_{01} 为 $[\beta_1]$ 的自由能; ΔG_{02} 为 $[\beta_2]$ 的自由能; D 为连接链段的迁移扩散系数; ΔG_{η} 为链组内单个连接链段的迁移蠕动自由能; a 和 B 分别为由 $f/2$ 个 stem 所组成的长方体初级核

前面边长宽和侧面边长厚; l 为 stem 的长度; σ 和 σ_c 分别为侧面和折叠面的表面能; Δf 为单位体积的热焓; ΔG_{e1}^0 和 ΔG_{e2}^0 分别为在成核过程中由于晶核中 $2f$ 个 stem 构象变化(由左右式构象变成反式构象)所产生的形变自由能; k 为 Boltzmann 常数; T 为温度; h 为 Planck 常数.

$$d\Delta G_{01} = \Delta G_{02} - \Delta G_{01}$$

$$d\Delta G_{02} = \Delta G_{01} - \Delta G_{02}$$

平衡态下预成核下微晶核-高分子链组的几率分布函数 $w_{nf}(\bar{r}_{nf}'\bar{\Lambda}_{nf}'f)$: 从式(4)、(5)和平衡条件可得到其成核几率分布形式:

$$[\beta_2] = \frac{A_{01}}{B_{02}}[\beta_1]^2 = [\beta_1]^2 \quad (f=4)$$

当把 $[\beta_2] = [\beta_1]^2$ 关系式推广到 $f/2$ 个 stem 所组成的第 i 种微晶核-高分子链组体系则有:

$$[\beta_f] = [\beta_i]^f = \prod_{i=1}^f [\beta_i] \quad (6)$$

再把式(6)中 $[\beta]$ 改用摩尔分数浓度 $[\bar{\beta}]$ 和具有不同 stem 个数和不同连接链段的微晶核-高分子链组的几率分布函数来表征时, 则有

$$w_{nf}(\bar{r}_{nf}'\bar{\Lambda}_{nf}'f) = \prod_{i=1}^f w_i(r_0, \chi, \Delta\tau)^f \quad (7)$$

(7)式正好与文献^[8, 25]计算不同尺寸 $\bar{\Lambda}_{nf}'$ 和不同平均末端距 \bar{r}_{nf}' 的微晶微区-高分子链组的计算式完全相同, 我们用文献^[25, 8]中的计算方法计算了以化学连接的微晶核-和微晶粒-高分子链组的质心出现在 $\bar{r}_{nf}' \rightarrow \bar{r}_{nf}' + d\bar{r}_{nf}'$ 球核间的几率 $w_{nf}(\bar{r}_{nf}'\bar{\Lambda}_{nf}'f)$. $w_{nf}(\bar{r}_{nf}'\bar{\Lambda}_{nf}'f)$ 为具有 f 条连接受阻无规链段的 $\bar{\Lambda}_{nf}'$ 和 \bar{r}_{nf}' 的微晶核-高分子链组在 $\bar{\Lambda}_{nf}'$ 和 \bar{r}_{nf}' 维相空间出现在 $\bar{r}_{nf}' \rightarrow \bar{r}_{nf}' + d\bar{r}_{nf}'$ 球核间几率, $\Delta\tau$ 为体积元. $w_{nf}(\bar{r}_{nf}'\bar{\Lambda}_{nf}'f)$ 经过上述双重相空间的规一化因子 Ω_0 规一化和再除以 $d\bar{r}_{nf}'d\bar{\Lambda}_{nf}'d\bar{\Lambda}'_{nfz}d\bar{\Lambda}'_{nfz}$ 后就得到了具有 f 条连接受阻无规链段的 $\bar{\Lambda}_{nf}'$ 和 \bar{r}_{nf}' 的微晶核-高分子链组的几率密度分布函数:

$$F_{nf}(\bar{r}_{nf}'\bar{\Lambda}_{nf}'f) = \frac{w_{nf}(\bar{r}_{nf}'\bar{\Lambda}_{nf}'f)}{dr_{nf}'d\Lambda_{nf}'} \times \frac{1}{\Omega_0 d\bar{r}_{nf}'d\bar{\Lambda}_{nf}'d\bar{\Lambda}'_{nfz}d\bar{\Lambda}'_{nfz}} \quad (8)$$

2.3.3 平衡态下微晶粒和核高分子链组几率密度分布函数: 平衡态下具有 f 条连接受阻无规链段的微晶核-高分子链组 $\bar{\Lambda}_{nf}'$ 和 \bar{r}_{nf}' 的几率密度分布函数. 我们用以前系列工作中计算方法^[8, 25], 按式(7)计算出起始单个链段分布函数为高斯分布函数

$w_i(r_0)$ 的微晶核-高分子链组 \bar{r}_{nf}' 的几率密度分布函数 $F_{enf}(\bar{r}_{nf}'\bar{\Lambda}_{nf}'f)$, r_0 为连接链段的末端距, $w_i(r_0)$ 为具有末端距 r_0 的第 i 种单个起始连接链段的末端距几率分布函数. 若高分子链组中第 i 种起始单个连接链段符合高斯分布:

$$w_i(r_0) = \beta_0^3 \pi^{3/2} e^{-\beta_0 r_0^2} \quad (9)$$

代入(7)式,就得到了平衡态下化学连接微晶核-高分子链组的几率密度分布函数:

$$F_{enf}(\bar{r}_{nf}'\bar{\Lambda}_{nf}'f) = C_{n0}(-2) \frac{f^2 \beta \bar{\Lambda}_{nf}'^3 \beta_{r_{nf}}'^3}{\pi^2 \beta_0^2} \times e^{-\beta_0^2(2\bar{\Lambda}_{nf}'^2 + \bar{r}_{nf}'^2)} \frac{\bar{r}_{nf}'}{\bar{\Lambda}_{nf}'} \times \text{Sinh}(2f\beta_0^2 \bar{\Lambda}_{nf}' \bar{r}_{nf}') \quad (10)$$

式中, $\beta_0^2 = 3/2 r_0^2$; C_{n0} 为形状尺寸因子.

平衡态下微晶核-高分子链组中 f 条无规链段经四种增长方式的 v 次折叠或伸直分凝后就形成了平衡态下 $\bar{\Lambda}_{vf}'$ 和 \bar{r}_{vf}' 的微晶核-高分子链组,它们的几率密度分布函数可直接从微晶核-高分子链组的几率密度分布函数得到,因为四种不同增长方式的微晶核-高分子链组中微粒的增长均只是原来微晶核连续加大和连接无规链段逐步缩短的统一效应,而它们的连接链段数 f 和其 β 参数在增长中均为常数,此时,这两者间的统一效应可用平均折叠度 v_f 和平均可分凝度 v_e 来表征. 当把经过 v 次折叠或伸直分凝后的微晶核-高分子链组的 $\bar{\Lambda}_{vf}'$ 或 $\bar{\Lambda}_{ve}'$ 和 \bar{r}_{vf}' 或 \bar{r}_{ve}' 改为用未折叠或伸直分凝前的微晶核-高分子链组的 $\bar{\Lambda}_{nf}'$ 或 $\bar{\Lambda}_{ne}'$ 和 \bar{r}_{nf}' 或 \bar{r}_{ne}' 及其经过 v 次折叠或伸直分凝后平均形状尺寸因子比和末端距收缩比(或称为形状因子系数和长度收缩系数) $a_{c\bar{\Lambda}'}$ 和 $a_{c\bar{r}'}$ 来表征时,则有:

$$a_{c\bar{r}'_f} = \bar{r}_{vf}'/\bar{r}_{ne}', \quad a_{c\bar{\Lambda}'_f} = \bar{\Lambda}_{vf}'/\bar{\Lambda}_{nf}' \quad (11)$$

$$a_{c\bar{r}'_e} = \bar{r}_{ve}'/\bar{r}_{ne}', \quad a_{c\bar{\Lambda}'_e} = \bar{\Lambda}_{ve}'/\bar{\Lambda}_{ne}' \quad (11')$$

$$\bar{r}_{vf}' = a_{c\bar{r}'_f} \bar{r}_{nf}', \quad \bar{\Lambda}_{vf}' = a_{c\bar{\Lambda}'_f} \bar{\Lambda}_{nf}' \quad (12)$$

$$\bar{r}_{ve}' = a_{c\bar{r}'_e} \bar{r}_{ne}', \quad \bar{\Lambda}_{ve}' = a_{c\bar{\Lambda}'_e} \bar{\Lambda}_{ne}' \quad (12')$$

对不可压缩熔体体系,其形状因子比均应为 1 或常数(即 $a_{c\bar{\Lambda}'_f} = 1$ 和 $a_{c\bar{\Lambda}'_e} = 1$).

平衡态下 f 条无规链段经过 v 次折叠后化学连接折叠链晶的微晶核-高分子链组的 $\bar{\Lambda}_{vf}'$ 和 \bar{r}_{vf}' 几率密度分布函数为:

$$F_{ecvf}(f v_f \bar{r}_{vf}' \bar{\Lambda}_{vf}') = C_{nv_f} \frac{-2f^2 \beta \bar{\Lambda}_{vf}'^3 \beta_{r_{vf}}'^3}{\pi^2 \beta_0^2} \times e^{-\beta_0^2(\bar{r}_{vf}'^2 + 2\bar{\Lambda}_{vf}'^2)} \frac{\bar{r}_{vf}'}{\bar{\Lambda}_{vf}'}$$

$$\text{Sinh}(2f\beta_0^2 \bar{\Lambda}_{vf}' \bar{r}_{vf}') \quad (13)$$

把式(12)和 $a_{c\bar{\Lambda}'_f} = 1$ 代入上式得到:

$$F_{ecvf}(f v_f \bar{r}_{vf}' \bar{\Lambda}_{vf}') = C_{nv_f} (-2) \frac{f^2 \beta \bar{\Lambda}_{nf}'^3 \beta_{r_{nf}}'^3}{\pi^2 \beta_0^2} \times e^{-f\beta_0^2[(\alpha_{c\bar{r}'_f} \bar{r}_{nf}')^2 + 2\bar{\Lambda}_{nf}'^2]} \frac{\alpha_{c\bar{r}'_f} \bar{r}_{nf}'}{\bar{\Lambda}_{nf}'} \times \text{Sinh}(2f\beta_0^2 \bar{\Lambda}_{nf}' \alpha_{c\bar{\Lambda}'_f} \bar{r}_{nf}') \quad (13')$$

平衡态下 f 条无规链段经过 v 次伸直分凝后,化学连接伸直链晶的微晶核-高分子链组的 $\bar{\Lambda}_{ve}'$ 和 \bar{r}_{ve}' 几率密度分布函数为:

$$F_{ecve}(f v_e \bar{r}_{ve}' \bar{\Lambda}_{ve}') = C_{nv_e} \frac{-2f^2 \beta \bar{\Lambda}_{ve}'^3 \beta_{r_{ve}}'^3}{\pi^2 \beta_0^2} \times e^{-\beta_0^2(\bar{r}_{ve}'^2 + 2\bar{\Lambda}_{ve}'^2)} \frac{\bar{r}_{ve}'}{\bar{\Lambda}_{ve}'} \times \text{Sinh}(2f\beta_0^2 \bar{\Lambda}_{ve}' \alpha_{c\bar{\Lambda}'_e} \bar{r}_{ve}') \quad (14)$$

把式(12)和 $\alpha_{c\bar{\Lambda}'_e} = 1$ 代入上式得到:

$$F_{ecve}(f v_e \bar{r}_{ve}' \bar{\Lambda}_{ve}') = C_{nv_e} \frac{-2f^2 \beta \bar{\Lambda}_{ne}'^3 \beta_{r_{ne}}'^3}{\pi^2 \beta_0^2} \times e^{-f\beta_0^2[(\alpha_{c\bar{r}'_e} \bar{r}_{ne}')^2 + 2\bar{\Lambda}_{ne}'^2]} \frac{\alpha_{c\bar{r}'_e} \bar{r}_{ne}'}{\bar{\Lambda}_{ne}'} \times \text{Sinh}(2f\beta_0^2 (\bar{\Lambda}_{ne}' a_{c\bar{r}'_e} \bar{r}_{ne}')) \quad (14')$$

式(13)和(13')中 C_{nv_f} 和 C_{nv_e} 分别为折叠和伸直晶的形状尺寸因子.

平衡态下 f 条无规链段经过 v 次折叠和伸直分凝并存方式增长后,化学连接微晶核-高分子链组的 $\bar{\Lambda}'_{v_{j_e}}$ 和 $\bar{r}'_{v_{j_e}}$ 几率密度分布函数为 $F_{ecv_{j_e}}(f v_{j_e} \bar{r}'_{v_{j_e}} \bar{\Lambda}'_{v_{j_e}})$.

折叠和伸直分凝并存增长后微晶核-高分子链组的微晶核是由折叠增长和伸直增长两者组成. 在其形成时两者的增长不能同时进行,只能互为先后(即只能折叠增长后再进行伸直分凝或伸直分凝增长后再进行折叠),但两者可有两种方式组合:两者间并联组合(即它们 stem 的扩展为平行同向排列),它是形成串晶条件,故这种组合后的微晶核-高分子链组称之为串晶微晶核-高分子链组;两者间串联组合(即它们 stem 的扩展为垂直异向排列),它是形成球晶条件,故把这种组合后的微晶核-高分子链组称之为球晶微晶核-高分子链组. 在这两种组合后的微晶核-高分子链组的几率密度分布函数中,其 f 和 β 参数同样亦应为常数,故可采用纯折叠或分凝微晶核-高分子链组的组合方法来推出化学连接串晶和球晶微晶核-高分子链组几率密度分布函数. 只要定义:

$$a_{\bar{c}r_{shfe}'} = \bar{r}_{shfe}' / \bar{r}_{nfe}' , \quad a_{c\bar{\Lambda}'_{shfe}} = \bar{\Lambda}'_{shfe} / \bar{\Lambda}'_{nfe}' \quad (11'')$$

$$a_{\bar{c}r_{spfe}'} = \bar{r}_{spfe}' / \bar{r}_{nfe}' , \quad a_{c\bar{\Lambda}'_{spfe}} = \bar{\Lambda}'_{spfe} / \bar{\Lambda}'_{nfe}' \quad (12'')$$

式中, $a_{\bar{c}r_{shfe}'}$ 、 $a_{c\bar{\Lambda}'_{shfe}}$ 、 $a_{\bar{c}r_{spfe}'}$ 和 $a_{c\bar{\Lambda}'_{spfe}}$ 分别为球晶和串晶微晶粒-高分子链组平均末端距收缩比和平均形状尺寸因子比. 按同方法即可得到化学连接的串晶和球晶微晶粒-高分子链组几率分布函数:

$$F_{ecvshfe}(f \nu \bar{r}_{shfe}' \bar{\Lambda}'_{shfe}) = C_{nvsh} \frac{-2f^2 \beta_{\bar{\Lambda}'_{shfe}}^3 \beta_{r_{shfe}'}^3}{\pi^2 \beta_0^2} \times e^{-f\beta_0^2(\bar{r}_{shfe}'^2 + 2\bar{\Lambda}'_{shfe}'^2)} \frac{\bar{r}_{shfe}'}{\bar{\Lambda}'_{shfe}'} \times \text{Sinh}(2f\beta_0^2 \bar{\Lambda}'_{shfe}' \bar{r}_{shfe}') \quad (15a)$$

$$F_{ecvspfe}(f \nu \bar{r}_{spfe}' \bar{\Lambda}'_{spfe}) = C_{nvsp} \frac{-2f^2 \beta_{\bar{\Lambda}'_{spfe}}^3 \beta_{r_{spfe}'}^3}{\pi^2 \beta_0^2} \times e^{-f\beta_0^2(\bar{r}_{spfe}'^2 + 2\bar{\Lambda}'_{spfe}'^2)} \frac{\bar{r}_{spfe}'}{\bar{\Lambda}'_{spfe}'} \times \text{Sinh}(2f\beta_0^2 \bar{\Lambda}'_{spfe}' \bar{r}_{spfe}') \quad (15b)$$

式(15a)和(15b)中 C_{nvsh} 和 C_{nvsp} 分别为球晶和串晶的形状尺寸因子; \bar{r}_{shfe}' 、 $\bar{\Lambda}'_{shfe}$ 、 \bar{r}_{spfe}' 和 $\bar{\Lambda}'_{spfe}$ 分别为串晶和球晶微晶粒-高分子链组的平均末端距和尺寸大小. 同样把式(11'')、(12'')、 $a_{c\bar{\Lambda}'_{shfe}} = 1$ 和 $a_{c\bar{\Lambda}'_{spfe}} = 1$ 引入上式后, 即可得到串晶和球晶微晶粒-高分子链组的几率密度分布函数,

$$F_{ecvshfe}(f \nu \bar{r}_{shfe}' \bar{\Lambda}'_{shfe}) = C_{nvsh} \frac{-2f^2 \beta_{\bar{\Lambda}'_{shfe}}^3 \beta_{r_{shfe}'}^3}{\pi^2 \beta_0^2} \times e^{-f\beta_0^2[(a_{\bar{c}r_{shfe}'} \bar{r}_{shfe}')^2 + 2\bar{\Lambda}'_{shfe}'^2]} \frac{\bar{r}_{shfe}' a_{\bar{c}r_{shfe}'}}{\bar{\Lambda}'_{shfe}'} \times \text{Sinh}(2f\beta_0^2(a_{\bar{c}r_{shfe}'} \bar{\Lambda}'_{shfe}' \bar{r}_{shfe}')) \quad (15c)$$

$$F_{ecvspfe}(f \nu \bar{r}_{spfe}' \bar{\Lambda}'_{spfe}) = C_{nvsp} \frac{-2f^2 \beta_{\bar{\Lambda}'_{spfe}}^3 \beta_{r_{spfe}'}^3}{\pi^2 \beta_0^2} \times e^{-f\beta_0^2[(a_{\bar{c}r_{spfe}'} \bar{r}_{spfe}')^2 + 2\bar{\Lambda}'_{spfe}'^2]} \frac{\bar{r}_{spfe}' a_{\bar{c}r_{spfe}'}}{\bar{\Lambda}'_{spfe}'} \times \text{Sinh}(2f\beta_0^2(a_{\bar{c}r_{spfe}'} \bar{\Lambda}'_{spfe}' \bar{r}_{spfe}')) \quad (15d)$$

式(13')、(14')、(15c)和(15d)分别为平衡态下不同晶型(折叠、伸直、串晶和球晶)、不同大小(\bar{r}_{cv}' 、 $\bar{\Lambda}_{cv}'$)和不同层次($f \nu$)超分子结构的微晶粒-高分子链组几率密度分布函数; \bar{r}_{nfe}' 、 $\bar{\Lambda}_{nfe}'$ 分别为未折叠和分凝前串晶和球晶微晶核-高分子链组的平均末端距和尺寸大小.

物理吸附连接的缠结-高分子链组的几率密度分布函数为^[8]:

$$F_c(4 \bar{r}_e' \bar{\Lambda}_e') = (-32) \frac{\beta_{\bar{\Lambda}_e'}^3 \beta_{r_e'}^3}{\pi^2 \beta_0^2} e^{-4\beta_0^2(\bar{r}_e'^2 + 2\bar{\Lambda}_e'^2)} \times$$

$$\frac{\bar{\Lambda}_e'}{r_e'} \text{Sinh}(8\beta_0^2 \bar{\Lambda}_e' r_e') \quad (16)$$

式(10)、(13)、(14)和(15)均共同证明, 由于连接链段受到限制作用, 在微晶核和粒-高分子链组的尺寸和平均末端距几率密度分布函数中连接链段向量 r' 均不再符合 Gaussian 分布函数.

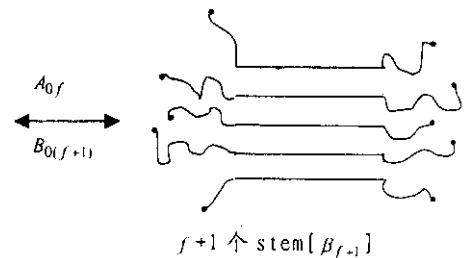
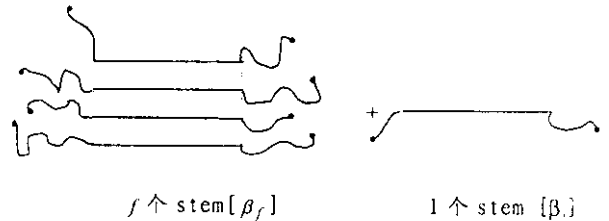
2.4 等温非稳态下不同尺寸和末端距的微晶核-高分子链组生成的演化方程

最近, 分子动态模拟研究结果表明, 聚乙烯在结晶过程中伴有结晶与熔融的重组机制(即结晶、熔融和再结晶), 故我们采用正反折叠和正反伸直分凝机制和统计结晶动力学方法来计算结晶与熔融并存下的结晶净流通量 J . 它被定义为正向折叠或伸直分凝下的结晶流通量 J^+ 同反向折叠或伸直解分凝下的熔融流通量 J^- 之差. 下面就按这种方法来建立结晶与熔融并存下结晶体系的统计结晶动力学演化方程.

首先采用 Turnbull 计算方法^[26]来建立不同尺寸不同末端距微晶核-高分子链组形成的演化方程.

2.4.1 非稳态下成核的动力学方程:

$$[\beta_f] + [\beta_1] \xrightleftharpoons[B_{(\alpha f+1)}]{A_{0f}} [\beta_{f+1}] \quad (17)$$



式(17)的一般成核动力学的净流通量 j 可表征为:

$$j = d[\beta_{f+1}] / dt = A_{0f}[\beta_f][\beta_1] - [\beta_{(\alpha f+1)}][\beta_{f+1}] = j^+ - j^- \quad (18)$$

为了推导和计算结晶体系中微晶核-高分子链组演化方程方便, 在此把结晶体系中不同连接无规链段数 f 微晶核-高分子链组的摩尔浓度 $[\beta_f]$ 同未成核的单个受阻连接无规链段的摩尔浓度 $[\beta_1]$ 分

开,并分别改用它们的摩尔分数 $[\bar{\beta}_{f+1}]$ 和 $[\bar{\beta}_f]$ 来表征.此时体系中第 $f+1$ 种和第 f 种微晶核-高分子链组的摩尔分数分别为:

$$[\bar{\beta}_{f+1}] = \frac{[\beta_{f+1}]}{\sum_{j=2}^{\infty} [\beta_{j+1}]}, [\beta_f] = \frac{[\beta_f]}{\sum_{j=2}^{\infty} [\beta_j]}$$

未成核单个受阻连接无规链段的摩尔分数定义为:

$$[\bar{\beta}_f] = [\beta_1] / [\beta_1] = 1$$

把摩尔数改用摩尔分数后,则式(18)可改写为:

$$j = j^+ - j^- \\ = A_0[\beta_f] - [\beta_{(f+1)}] I[\beta_{f+1}] \quad (19)$$

2.4.2 等温非稳态下微晶核-高分子链组成核中的自由能和自由能变化:成核中不同组分和状态的自由能和其活化能可用图3来表征.

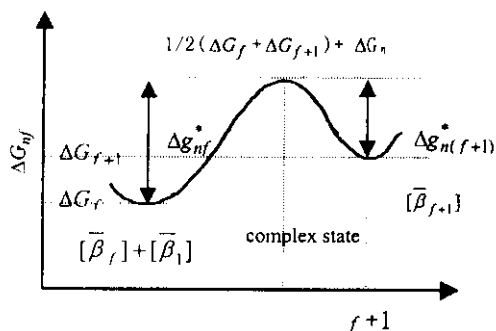


图3 微晶核-高分子链组的生成自由能 ΔG_{nf} 同相空间维数 f 间的关系

ΔG_{nf} 为 $[\bar{\beta}_f]$ 的自由能; $\Delta G_{n(f+1)}$ 为 $[\bar{\beta}_{f+1}]$ 的自由能;
 $[\bar{\beta}_1]$ 定义为标准状态; Δg_{nf}^* 为正向反应的活化自由能;
 $\Delta g_{n(f+1)}^*$ 为反向反应的活化自由能,
 假定 $[\bar{\beta}_f] + [\bar{\beta}_1]$ 间的络合状态下自由能大于 ΔG_{nf} 或 $\Delta G_{n(f+1)}$.

Fig. 3 Dependence of the free energy for the formation of micro-nucleus-constituent chains on the number of dimensions(or stems)

ΔG_{nf} and $\Delta G_{n(f+1)}$ represent the free energy of the formation for the micro-nucleus-constituent chains.

Δg_{nf}^* and $\Delta g_{n(f+1)}^*$ represent the activation energy for the forward and reverse rates of nucleus.

The maximum free energy represents the activated complex of $[\bar{\beta}_f]$ and $[\bar{\beta}_1]$.

过渡态下成核自由能的变化值^[26]正向变化:

$$\Delta g_{nf}^* = 2Bl\sigma - \psi aBl\Delta f - \Delta G_{el1}^0 \\ = \frac{1}{2}(\Delta G_f + \Delta G_{f+1}) - \Delta G_f \\ = \frac{1}{2} \frac{\partial \Delta G_f}{\partial f}$$

反向变化:

$$\Delta g_{n(f+1)}^* = (1 - \psi) aBl\Delta f + \Delta G_{el2}^0 \\ = \frac{1}{2}(\Delta G_f + \Delta G_{f+1}) - \Delta G_{f+1} \\ = \frac{1}{2} \frac{\partial \Delta G_f}{\partial f}$$

$D = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_{\eta}}{kT}\right)$ 为连接链段迁移扩散系数;

ΔG_{η} 为链组内连接链段的迁移蠕动自由能; ΔG_{el1}^0 和 ΔG_{el2}^0 分别为成核后由于核中 $2f$ 个 stem 构象变化所产生的弹性形变自由能,故我们提出新结晶理论中即考虑到热焓的作用,又计算了构象熵,从而使该理论成为焓熵共存的结晶动力学理论,它既引入了 Hoffman 的热焓成核部分,又包括了 S-G 理论熵的成分, ψ 和 $(1 - \psi)$ 为连接链段的反式和左右式或顺式构象分数.

ΔG_{nf} 对链组中连接链段数 f 间的关系可用图4表征.图4表明 ΔG_{nf} 对 f 的曲线通过最大值 ΔG_{nf}^* ,然后无限递减.

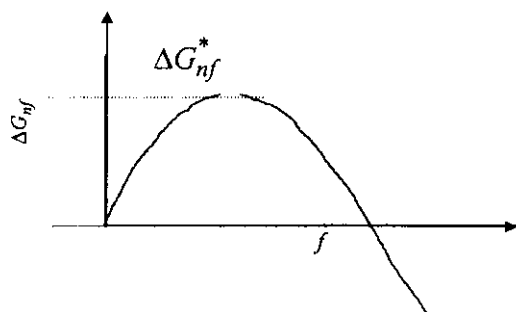


图4 成核自由能 ΔG_{nf} 同可成核单元数 f 的关系

Fig. 4 Dependence of free energy for the formation of nucleus ΔG_{nf} on the number of stems f

2.4.3 非稳态下受阻连接无规链段上微晶核-高分子链组生成的演化方程:

把 $A_{0f} = D \exp\left(\frac{\Delta G_{f+1} - \Delta G_f}{2kT}\right)$ 和 $B_{\alpha(f+1)} = D \exp\left(-\frac{\Delta G_{f+1} - \Delta G_f}{2kT}\right)$ 代入(19)式后,将其中的 $\exp\left(\frac{\Delta G_{f+1} - \Delta G_f}{2kT}\right)$ 和 $\exp\left(-\frac{\Delta G_{f+1} - \Delta G_f}{2kT}\right)$ 两项按 $\exp\left(\pm \frac{x}{kT}\right) = 1 \pm \frac{x}{kT}$ 级数形式展开后得到:

$$j = j^+ - j^- \\ = D \left[[\bar{\beta}_f] + \frac{1}{2} [\bar{\beta}_f] \frac{\Delta G_{f+1} - \Delta G_f}{2kT} \right] -$$

$$\left([\bar{\beta}_{f+1}] - \frac{1}{2} [\bar{\beta}_{f+1}] \frac{\Delta G_{f+1} - \Delta G_f}{2kT} \right) \quad (20)$$

式(20)代表非稳定态下第 f 条受阻连接链段成核的净流量. 再把式中 $[\bar{\beta}]$ 改为用微晶核-高分子链组密度分布函数 F_{nf} 来表征后, 并引入关系

$$\Delta G_{f+1} - \Delta G_f = \frac{\partial \Delta G_f}{\partial f} \quad (df = 1)$$

$$F_{n(f+1)} - F_{nf} = \frac{\partial F_{nf}}{\partial f} \quad (df = 1)$$

则有:

$$j = -D \left(\frac{\partial F_{nf}}{\partial f} + \frac{F_{nf} + F_{n(f+1)}}{2kT} \frac{\partial \Delta G_f}{\partial f} \right) \quad (21)$$

因为 $f \gg 1$, 则有 $F_{n(f+1)} \approx F_{nf}$, 所以(21)简化为:

$$j = -D \left(\frac{\partial F_{nf}}{\partial f} + \frac{F_{nf}}{kT} \frac{\partial \Delta G_f}{\partial f} \right) \quad (22)$$

因为 $D = kT/\xi$, ξ 为连接链段的摩擦系数, 而 $1/\xi = \tau_n$, 又定义 τ_n 为淌度, 把此关系引入(21)式得到:

$$j = -\tau_n \left(kT \frac{\partial F_{nf}}{\partial f} + F_{nf} \frac{\partial \Delta G_f}{\partial f} \right) \quad (23)$$

再把(21)式代入连续方程:

$$\partial F_{nf}(t) / \partial t = -\partial j / \partial f \quad (24)$$

则有:

$$\frac{\partial F_{nf}(t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial f} \tau_n \left(kT \frac{\partial F_{nf}}{\partial f} + F_{nf} \frac{\partial \Delta G_f}{\partial f} \right) \quad (25)$$

式中 $F_{nf}(t, f, \bar{r}_{nf}', \bar{A}_{nf}')$ 为在时间 t 和 f 维成核空间内微晶核-高分子链组的几率密度分布函数. 式(25)代表以 $(t, f, \bar{r}_{nf}', \bar{A}_{nf}')$ 为自变量的微晶核-高分子链组成核的演化方程, $\partial \Delta G_f$ 为成核的总驱动力. 该方程正是 Smoluchowski 方程^[27], 又称为 Fokker-Plank 形式方程, 同 Ziabicki 所得到的成核演化方程^[28] 完全一致, 但推导方法完全不同. 它可用来表征在非稳态下时间 t 内不同晶型生长机制(折叠链、伸直链、串晶和球晶)、不同大小 $(\bar{r}_{nf}', \bar{A}_{nf}')$ 和不同层次 f 超分子结构的微晶核-高分子链组的成核演化方程.

2.4.4 非稳定态下结晶体系的微晶核-高分子链组生成的演化方程: 因为每个高分子链上含有 N 种连接无规链段, 故在由 m 个高分子链所组成的结晶体系内应有 $f_1 f_2 f_3 \dots f_N = \{f\}$ 个自由度, 若用 $\{f\}$ 来表征 $f_1 f_2 f_3 \dots f_N$ 种连接无规链段在不同时间 t 内和不同尺寸大小的微晶核-高分子链组的运动状态时, 则整个结晶体系的微晶核-高分子链组的成核演化方程应对所有微晶核-高分子链组的成核演化方程求和, 故它又可表征为:

$$\sum_{f, n, m} \frac{\partial F_{nf}(t, f, \bar{r}_{nf}', \bar{A}_{nf}')} {\partial t} = \sum_{f, n, m} \frac{\partial}{\partial f_n} \tau_{nm} \left(kT \frac{\partial F_{nf}}{\partial f_m} + F_{nf} \frac{\partial \Delta G_f}{\partial f_m} \right) \quad (26)$$

式中 τ_{nm} 为迁移淌度矩阵(transport mobility matrix).

(26)式为结晶体系的微晶核-高分子链组成核的演化方程. 它同样亦是 Smoluchowski 方程. 它的受阻连接链段满足以下关系:

连接受阻高分子链段的迁移力:

$$F_{nf} = -\frac{\partial \Delta G_n}{\partial f_n}$$

连接受阻高分子链段的迁移速度:

$$V_{nf} = \sum \tau_{nm}(f) F_{nf}$$

τ_{nm} 定义为正对称有限值淌度矩阵(symmetric positive definite matrix), 它满足以下关系式^[27]:

$$\tau_{nmf} = \tau_{mnf} \quad (\text{对所有 } F_{nf}) \quad (26')$$

$$\sum_{nm} F_{nf} F_{mf} \tau_{nmf} \geq 0$$

3 不同尺寸的微晶粒-高分子链组增长的演化方程

3.1 微晶粒-高分子链组的尺寸和末端距几率密度分布函数

具有 f 条连接受阻无规链段的微晶粒-高分子链组的尺寸和平均末端距的几率密度分布函数 $F_{nf}(f, \bar{r}_{nf}', \bar{A}_{nf}')$ 在 2.3.3 节已计算出.

3.2 微晶粒-高分子链组增长的基本特征和其动力学方程

3.2.1 微晶粒-高分子链组折叠式或伸直分凝式增长的物理图像 根据结晶与熔融化转变的特征和成核方式可知, 结晶增长是指微晶核-高分子链组内的同种多重受阻连接无规链段上的 stem 以折叠速率常数 A_f 和 B_f 或以伸直分凝聚速率常数 A_e 和 B_e 进行多重折叠或伸直分凝过程, 结果使原微晶核尺寸逐步增大, 而其表面上受阻连接着的不同数目 f 和不同长度 \bar{N}_0 的无规链段连续缩短, 最后转变成成为具有不同尺寸大小的微晶粒-高分子链组. 它是晶粒增大和无规链段缩短的统一效应. 其增长机理有四种: 具有 f 条连接无规链段的微晶核-高分子链组中的 f 条连接无规链段, ① 在相同方向上, 经过 v 次多重连续近邻折叠后生长成为折叠链晶片, 见图 5; ② 在相同方向上, 经过 v 次多重连续近邻伸直分凝后生长成为伸直链微晶, 见图 6; ③ 以 v_f 次近邻折

叠同 v_f 次近邻伸直分凝间并联并存方式连续增长形成可结晶基元平行同向排列的并联复合串晶, 见图 7c; ④ 以 v_f 次近邻折叠同 v_e 次近邻伸直分凝间串联并存增长方式形成可结晶基元垂直异向排列的球晶复合晶片, 最后该复合晶片再沿着径向排列成为球晶, 见图 7d.

3.2.2 微晶粒-高分子链组的生长机制和步骤: 折叠或伸直分凝聚机理: 我们采用 Hoffman 的推导方法^[10,11], 但两者间的成核和增长机理完全不同, Hoffman 采用无限长高分子链上单元成核和无限次折叠机理, 而我们采用有限长高分子链上多元成核和受阻连接链段间有限折叠增长机理, 其主要不同

之处有六点 ① 结构统计单元不同: Hoffman 以吸附在成核表面层上无限长高分子链作为无限折叠基元, 而我们是连接在多元成核表面上 f 条连接受阻无规链段(缠结链、交联链段等)作为有限折叠或伸直分凝基元; ② 折叠或分凝机制不同: Hoffman 以单个链中 stem 进行无限次折叠, 而我们以 f 条相关受阻连接链段中 stem 进行有限次折叠或伸直分凝成为微晶片, 并在微晶面可折叠呈现扇形形状; ③ 增加一项新的形变自由能 ΔG_{fel1}^0 或 ΔG_{fel2}^0 : 它们分别为由于折叠或伸直分凝后 $f/2$ 个 stem 的构象熵变所产生的弹性形变自由能; ④ 成核形式不同: Hoffman 为吸附链上 stem 单元成核, 而我们为 f 条

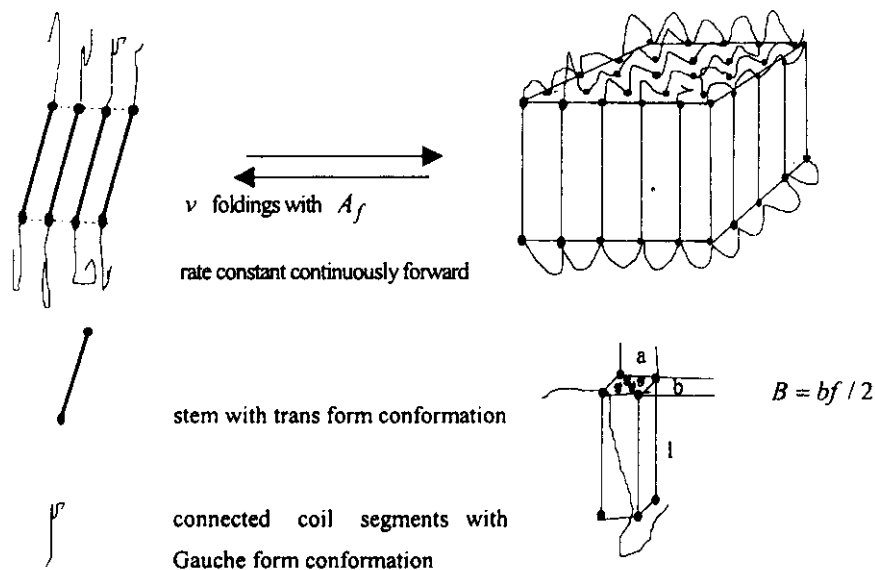


图 5 f 条连接受阻无规链经 v_f 次折叠增长后的微晶模型示意图

Fig. 5 Schematic representation of the ideal model for the growth of chainfolding crystals through v_f foldings

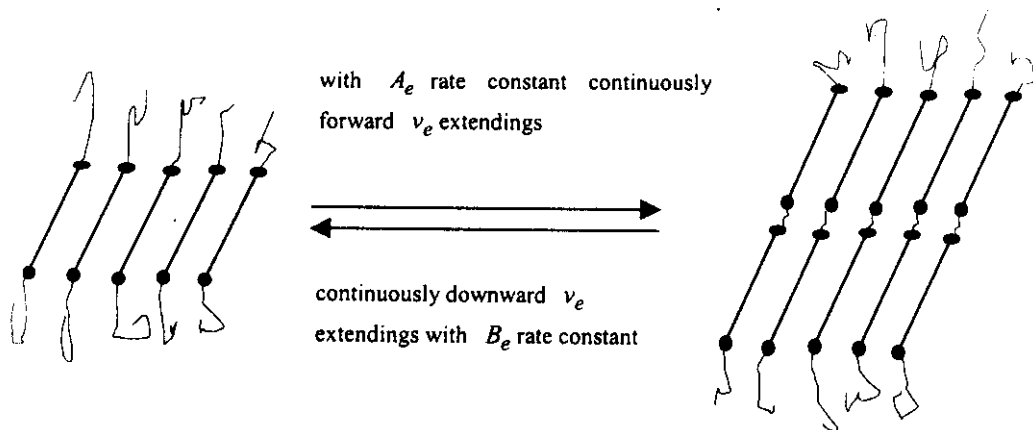


图 6 f 条连接无规链段经过 v_e 分凝后的伸直链增长后的微晶模型示意($f=10 \quad v=1$)

Fig. 6 Schematic representation of the ideal model for the growth of chain-extending crystals through v_e extendings($f=10 \quad v=1$)

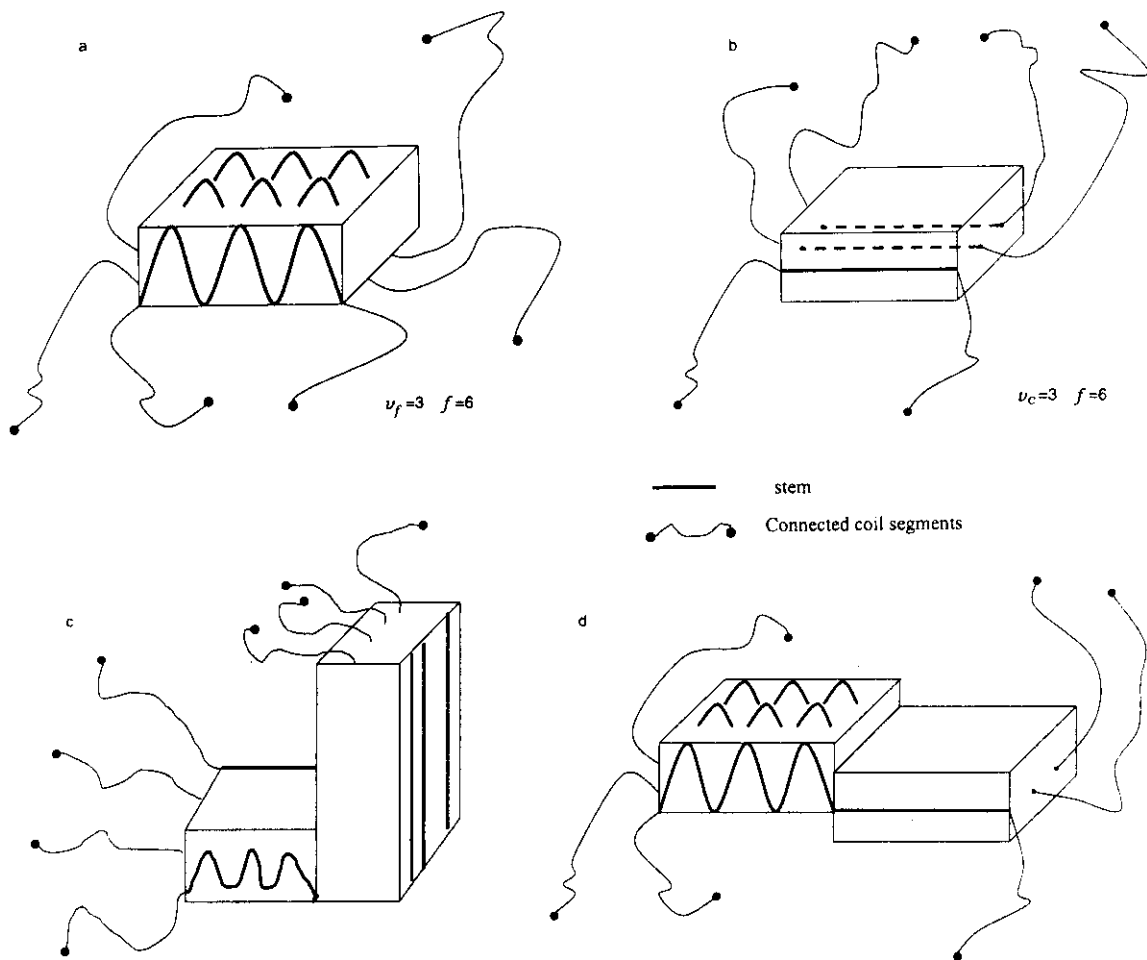


图7 四种不同形式的微晶粒-高分子链组模型

- (a) 近邻折叠式 ; (b) 近邻伸直式 ; (c) 近邻折叠同近邻伸直间并联并存式
(d) 近邻折叠同近邻伸直间串联并存式微晶粒-高分子链组

Fig. 7 Models of four kinds of Micro-crystal-constituent chains with folding and extending chains.

- (a) Micro-crystal constituent chains by adjacent folding chain ;
(b) Micro-crystal-constituent chains by adjacent extending chains ;
(c) Micro-shish-kebab-crystal-constituent chains by the parallel combination of micro-crystal-constituent chains with adjacent folding and extending chains ;
(d) Micro-spherulite-crystal-constituent chains by the series combination of micro-crystal-constituent chains with adjacent folding and extending chains.

无规连接链段上 $f/2$ 个 stem 分子分凝型多元成核, 从而它能预测多元成核和增长机制同结晶形态和晶面粗糙间的相关性; ⑤ 终止机制不同: Hoffman 为不能再折叠的自由末端终止, 而我们为增长到受到缠结点或交联点的限制作用而终止; ⑥ Hoffman 结晶动力学理论为热成核理论, 而我们的结晶理论为焓熵共存动力学理论。

折叠或伸直分凝步骤: 首先把 f 条连接受阻无规链段上每单个具有反式构象的 $f/2$ 个 stem 以初级

成核速率常数 A_0 并排在同一平面元内或体积元内, 形成具有长、宽、厚的 $f/2$ 个 stem 并排的长方体(或立方体), 它作为初级核。连接在初级核表面上 f 条无规链段上 stem 再分别按相同方向以向上、下折叠速率常数 A_f 和 B_f 进行第 1 次折叠或以正负伸直分凝速率常数 A_e 和 B_e 进行第 1 次分凝。在经过第 1 次折叠或伸直分凝后的新生表面上的 f 条无规链段上的 stem 再以 A_f 和 B_f 或 A_e 和 B_e 速率常数进行第 2 次折叠或伸直分凝聚; 生长过程中的微晶核和粒

表面上均连接着不同链数和不同长度的连接链段。如此连续 v 次折叠或伸直分凝聚, 直到折叠或分凝作用受到缠结点或交联点阻碍作用而终止增长, 从而生成折叠链晶片或伸直链微晶。

采用上述机理可以很好地阐明“原整个自由链的折叠机理”所不能解释的事实: ① 高分子能在很短时间内进行降温结晶, 甚至以淬火方法也难以得到完全玻璃体, 这是因为分子链内存在缠结点, 但其解缠结速度太慢, 尚未达到解缠时间缠结链段就已开始结晶所致; ② 高分子结晶应为受阻连接链段的结晶, 因此, 交联分子能在交联链段进行结晶, 如硫化天然橡胶在低温下能快速结晶; ③ 高分子晶体均存有超过来自高分子链末端所预测的缺陷量, 并因有缠结作用存在使得它难以制备出全晶的大晶体; ④ 为何由 DSC 谱峰所得到的 T_m 和 T_c 值不相同^[29], T_m 是整链蠕动的最低温度, T_c 是缠结链段运动被冻结最高温度, 由于两者运动结构单元不同, 故 T_m 和 T_c 不相同; ⑤ 从多元成核和增长机理来预测晶面的粗糙度; ⑥ 从本机制出发还能推导出结晶增长速率 G 对分子量的依赖性, 并能证明两者间关系的指数可取分数值。此外, 还能证明 Avrami 方程^[7]的指数可取分数值并随着结晶度而改变。

3.3 非稳态下不同尺寸微晶粒-高分子链组增长的演化方程

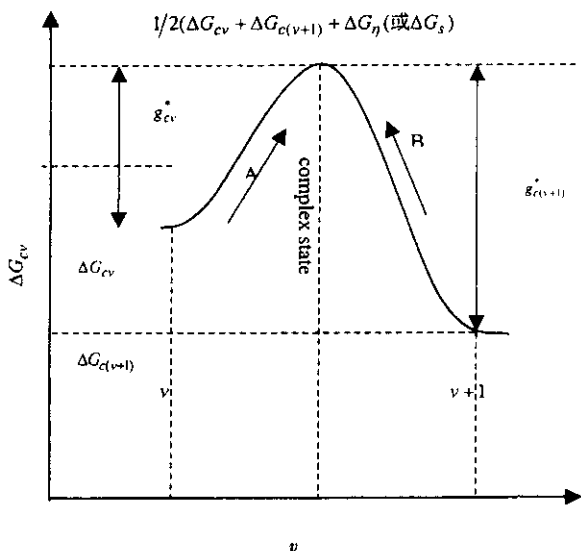
众所周知, 高分子结晶的增长机制的种类可以概括为: 近邻折叠式增长—形成片晶; 近邻伸直式增长—形成伸直链晶; 近邻折叠同近(或远)邻伸直间并联并存式增长—形成折叠链同伸直链并联并存增长的串晶和近邻折叠同近邻伸直链间串联并存式增长—形成折叠链同伸直链间串联并存增长的球晶或其他晶型。

3.3.1 近邻折叠式微晶粒-高分子链组增长的演化方程: 不同长度可折叠连接链段的净流通量 S_f 的表征: 我们按 Hoffman 算法^[10]来计算稳定态下单位时间内初级核表面上连接链段在相同生长方向经过 v 次折叠后的净流通量 S , 它可表征为:

$$\begin{aligned} S_f &= \bar{N}_{f0}A_{f0} - \bar{N}_{f1}B_{f1} = S_0^+ - S_1^- \\ S_f &= \bar{N}_{f1}A_{f1} - \bar{N}_{f2}B_{f2} = S_1^+ - S_2^- \\ &\dots\dots \\ S_f &= \bar{N}_{fv}A_{fv} - \bar{N}_{f(v+1)}B_{f(v+1)} \\ &= S_v^+ - S_{(v+1)}^- \end{aligned} \quad (27)$$

式中 \bar{N}_{f0} 、 \bar{N}_{f1} 、 \bar{N}_{f2} 、 \dots 、 \bar{N}_{fv} 和 $\bar{N}_{f(v+1)}$ 分别为单位时间内连接在初级核表面上 f 条连接链段在相同生长方向经过 0、1、2、3、 \dots 、 v 和 $v+1$ 次折叠连接链段上仍可折叠的 stem 摩尔数。

增长过程中的自由能和自由能变化以及向上和向下折叠速率常数 A_f 、 B_f 的表征: 微晶核-高分子链组中连接链段在每次折叠过程中, 它们的组分和状态自由能可用图 8 来表征。



The abscissa: Number of folding or extendings v in the micro-crystal constituent chains with folding or extending chains
The ordinate: Free energy for the formation of micro-crystal-constituent chains with folding or extending chains.

图 8 单个微晶粒-高分子链组连接链段单程折叠或伸直分凝的自由能和自由能变化

Fig. 8 Schematic representation of the change in free energy and activation energy of coil segments for the growth of the v th elementary micro-crystal-constituent chain with folding and extending chains to the elementary micro-crystal-constituent chain

折叠过程中自由能变化值:

$$\begin{aligned} g_{cv}^* &= 2aB\sigma_c - \psi aBl\Delta f - \Delta G_{fel1}^0 \\ &= \frac{1}{2}(\Delta G_v + \Delta G_{(v+1)}) - \Delta G_{vf} \\ &= \frac{1}{2} \frac{\partial \Delta G_{vf}}{\partial v} \\ g_{c(v+1)}^* &= (1 - \psi)aBl\Delta f - \Delta G_{fel2}^0 \\ &= \frac{1}{2}(\Delta G_v + \Delta G_{(v+1)}) - \Delta G_{(v+1)\gamma} \\ &= -\frac{1}{2} \frac{\partial \Delta G_{vf}}{\partial v} \end{aligned}$$

ΔG_{cf} 对折叠次数的关系见图9.

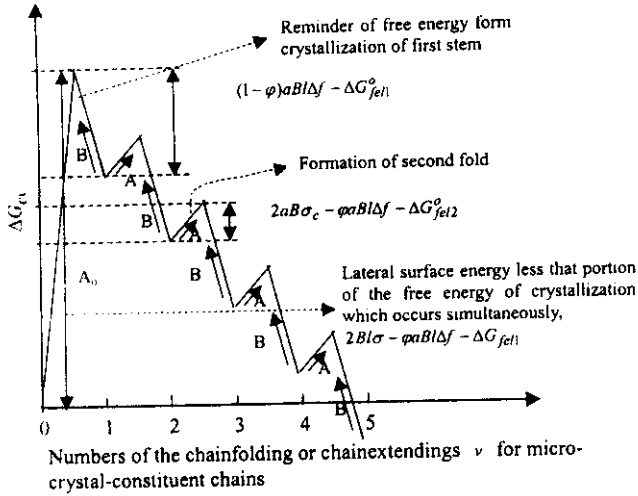


图9 可折叠或伸直分凝晶粒-高分子链组的形成自由能对折叠或伸直分凝次数的依赖性

Fig.9 Dependence of free energy for the formation of micro-crystal-constituent chains with chain foldings and chain extendings on the numbers of chain foldings or chain extendings

折叠的速率常数:

$$A_f = A_{f1} = A_{f2} = A_{f3} = \dots = A_{fv} = A_f$$

$$B_f = B_{f1} = B_{f2} = B_{f3} = \dots = B_{fv} = B_f$$

$$A_{f0} = D_0 \exp \frac{-(2Bl\sigma - \psi aBl\Delta f - \Delta G_{fe1}^0)}{kT}$$

$$A_f = D_f \exp \frac{-(2aB\sigma_c - \psi aBl\Delta f - \Delta G_{fe1}^0)}{kT}$$

$$= D_f \exp \frac{-\frac{1}{2} \frac{\partial \Delta G_{cf}}{\partial v}}{kT} \quad (28)$$

$$B_f = D_f \exp \frac{-[(1-\psi)aBl\Delta f + \Delta G_{fe2}^0]}{kT}$$

$$= D_f \exp \frac{-\frac{1}{2} \frac{\partial \Delta G_{cf}}{\partial v}}{kT} \quad (29)$$

$$D_f = \frac{kT}{h} \exp \frac{-\Delta G_\eta}{kT}$$

$$\Delta G_{fe1}^0 = \frac{2fpRT}{M_{e1}} [(\alpha_x^2 + \alpha_y^2 + \alpha_z^2)^2 - 3]$$

$$\Delta G_{fe2}^0 = \frac{2fpRT}{M_{e2}} [(\alpha_x^2 + \alpha_y^2 + \alpha_z^2)^2 - 3]$$

式中, ΔG_{cf} 为微晶粒-高分子链组中 f 条连接链段经过第 v 次折叠后的自由能; $\Delta G_{\langle v+1 \rangle}$ 为微晶粒-高分子链组中 f 条连接链段经过第 $v+1$ 次折叠后的自由能; $g_{\langle v+1 \rangle}$ 为微晶核-高分子链组中 f 条链段单程

向上折叠时的活化自由能; $g_{\langle v+1 \rangle}$ 为微晶粒-高分子链组中的 f 个链段单程向下折叠时的活化自由能; ΔG_η 为链组内连接链段的迁移蠕动自由能; A_f 为单个微晶粒-高分子链组中的连接链段向上折叠的速率常数; B_f 为单个微晶粒-高分子链组中的连接链段向下折叠的速率常数; α_x 、 α_y 、 α_z 分别为折叠前后单个 stem 收缩比 α 在 x 、 y 、 z 方向的分量; ρ 为高聚物密度; M_{e1} 为向上折叠 v 次后第 v 个 stem 的分子量; M_{e2} 为向下折叠 $v+1$ 次后第 $v+1$ 个 stem 的分子量; $\partial \Delta G_{cf}$ 就成为折叠链晶的结晶主驱动力; ΔG_{fe1}^0 为 f 条链段向上折叠第 v 次后第 $2f$ 个 stem 构象变化所产生的弹性形变自由能; ΔG_{fe2}^0 为链段向下折叠第 $v+1$ 次后第 $2f$ 个 stem 构象变化所产生的弹性形变自由能; D_f 为链段的迁移扩散系数.

非稳态下 f 个连接链段的微晶粒-高分子链组折叠式增长的演化方程:按 2.4.3 节中相同的方法处理,把式(28)和(29)代入式(27),再按

$$\exp\left(\pm \frac{\partial \Delta G_{cf}/\partial v}{2kT}\right) = 1 \pm \left(\frac{\partial \Delta G_{cf}/\partial v}{2kT}\right)$$

把 stem 摩尔数 N_{fv} 和 $N_{\langle v+1 \rangle}$ 改用为可折叠链微晶粒-高分子链组分布函数 F_{cfv} 和 $F_{\langle v+1 \rangle}$,并引入关系

$$\Delta G_{\langle v+1 \rangle} - \Delta G_{cf} = \partial \Delta G_{cf}/\partial v \quad (dv = 1)$$

$$F_{\langle v+1 \rangle} - F_{cf} = \partial F_{cf}/\partial v \quad (dv = 1)$$

(27)式就可改写为:

$$S_f = -D_f \left(\frac{\partial F_{cf}}{\partial v} + \frac{F_{cf} + F_{\langle v+1 \rangle}}{2kT} \frac{\partial \Delta G_{cf}}{\partial v} \right) \quad (30)$$

因为当 $v \gg 1$ 时, $F_{cf} \approx F_{\langle v+1 \rangle}$,所以上式简化为:

$$S_f = -D_f \left(\frac{\partial F_{cf}}{\partial v} + \frac{F_{cf}}{kT} \frac{\partial \Delta G_{cf}}{\partial v} \right) \quad (31)$$

把上式代入连续方程:

$$\partial F_{cf}(t)/\partial t = \partial S_f/\partial v \quad (32)$$

且 $D_f = kT\tau_{cf}$,则有

$$\frac{\partial F_{cf}(t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial v} \tau_{cf} \left(kT \frac{\partial F_{cf}}{\partial v} + F_{cf} \frac{\partial \Delta G_{cf}}{\partial v} \right) \quad (33)$$

式中, $F_{cf}(t, f, \bar{r}_{cf}')$ 为在时间 t 和 f 维成核空间内经过 v 次折叠增长后的微晶粒-高分子链组的 \bar{r}_{cf}' 和 \bar{r}_{cf}' 密度分布函数.式(33)代表以 $(t, f, \bar{r}_{cf}', \bar{r}_{cf}')$ 为自变量的微晶粒-高分子链组折叠增长的演化方程,它同样也是 Smoluchowski 方程^[27],但它的物理意义就完全不同了,同样 τ_{cf} 定义为淌度^[27].

非稳态下结晶体系的微晶粒-高分子链组折叠式增长的演化方程:因为结晶体系内每个高分子链上包含有 N 种连接无规链段,故由 m 个高分子链所

组成的结晶体系内应有 $v_1 v_2 v_3 \dots v_N = \{v\}$ 个自由度, 若用 $\{v\}$ 来表征 $v_1 v_2 v_3 \dots v_N$ 无规链段在不同时间 t 内不同尺寸的微晶粒-高分子链组增长的运动状态时, 则整个结晶体系的微晶粒-高分子链组增长的演化方程就是对所有微晶粒-高分子链组增长的演化方程求和, 故它又可表征为:

$$\sum_{v_n v_m} \frac{\partial F_{cvf}(t)}{\partial t} = \sum_{v_n v_m} \frac{\partial}{\partial v_n} \tau_{nmf} \left(kT \frac{\partial F_{cvf}}{\partial v_m} + F_{cvf} \frac{\partial \Delta G_{vf}}{\partial v_m} \right) \quad (34)$$

式中 τ_{nmf} 为迁移淌度矩阵^[27] (34) 式为结晶体系的微晶粒-高分子链组折叠式增长的演化方程, 它同样亦是 Smoluchowski 方程^[27] 的形式。

因 τ_{nmf} 是受阻连接链段的迁移淌度矩阵(transport mobility matrix), 它的受阻连接链段满足以下关系: 连接受阻高分子链段的迁移力 $\bar{F}_{vf} = -\partial G_n / \partial f_n$ 和迁移速度 $v_{vf} = \sum_{nm} \tau_{nmf}(v_f) \bar{F}_{vf}$, 以及 $\tau_{nmf} = \tau_{nmf}$ 和 $\sum_{nm} \bar{F}_{nvf} \bar{F}_{mvf} \tau_{nmf}(v_f) \geq 0$ (对所有 \bar{F}_{vf})。

3.3.2 近邻伸直分凝式微晶粒-高分子链组增长的演化方程: 采用上节相同计算法得到了单位时间内初级核表面上连接链段在相同生长方向经过 v_e 次伸直分凝后的净流量 S_e , 它可表征为:

$$\begin{aligned} S_e &= \bar{N}_{e0} A_{e0} - \bar{N}_{e1} B_{e1} \\ S_e &= \bar{N}_{e1} A_{e1} - \bar{N}_{e2} B_{e2} \\ &\dots\dots \\ S_e &= \bar{N}_{ev} A_{ev} - \bar{N}_{(v+1)} B_{(v+1)} \end{aligned} \quad (35)$$

式中 \bar{N}_{e0} 、 \bar{N}_{e1} 、 \bar{N}_{e2} 、 \dots 、 \bar{N}_{ev} 和 $\bar{N}_{(v+1)}$ 分别为单位时间内连接在初级核表面上 f 条相关连接链段在相同生长方向经过 0、1、2、 \dots 、 v 和 $v+1$ 次伸直分凝后连接链段上仍可进行伸直分凝的 stem 摩尔数。

伸直分凝过程中自由能变化值为:

$$\begin{aligned} g_{cve}^* &= 2lB\sigma_{ee} - \psi aBl\Delta f - \Delta G_{eel1}^0 \\ &= \frac{1}{2}(\Delta G_{ve} + \Delta G_{(v+1)e}) - \Delta G_{ve} \\ &= \frac{1}{2} \frac{\partial \Delta G_{ve}}{\partial v} \\ g_{(v+1)e}^* &= (1 - \psi)aBl\Delta f + \Delta G_{eel2}^0 \\ &= \frac{1}{2}(\Delta G_{ve} + \Delta G_{(v+1)e}) - \Delta G_{(v+1)e} \\ &= -\frac{1}{2} \frac{\partial \Delta G_{ve}}{\partial v} \end{aligned}$$

伸直分凝的速率常数表征为:

$$A_e = A_{e1} = A_{e2} = A_{e3} = \dots = A_{ev} = A_e$$

$$B_e = B_{e1} = B_{e2} = B_{e3} = \dots = B_{ev} = B_e$$

$$A_{e0} = D_e \exp \frac{-(2Bl\sigma - \psi aBl\Delta f - \Delta G_{eel1}^0)}{kT}$$

$$A_e = D_e \exp \frac{-(2lB\sigma_{ee} - \psi aBl\Delta f - \Delta G_{eel1}^0)}{kT}$$

$$= D_e \exp \frac{-\frac{1}{2} \frac{\partial \Delta G_{ve}}{\partial v}}{kT} \quad (36)$$

$$B_e = D_e \exp \frac{-[(1 - \psi)aBl\Delta f + \Delta G_{eel2}^0]}{kT}$$

$$= D_e \exp \frac{-\frac{1}{2} \frac{\partial \Delta G_{ve}}{\partial v}}{kT} \quad (37)$$

$$D_e = \frac{kT}{h} \exp \frac{-\Delta G_s}{kT}$$

$$\Delta G_{eel1}^0 = \frac{2f\rho RT}{M_{e1}} [(\alpha_x^2 + \alpha_y^2 + \alpha_z^2)^2 - 3]$$

$$\Delta G_{eel2}^0 = \frac{2f\rho RT}{M_{e2}} [(\alpha_x^2 + \alpha_y^2 + \alpha_z^2)^2 - 3]$$

式中, ΔG_{cve} 为微晶粒-高分子链组中 f 条连接链段经过第 v 次伸直分凝后的自由能; $\Delta G_{(v+1)e}$ 为微晶粒-高分子链组中 f 条连接链段经过第 $v+1$ 次伸直分凝后的自由能; g_{cve}^* 为微晶核-高分子链组中 f 条链段单程向上分凝时的活化自由能; $g_{(v+1)e}^*$ 为微晶粒-高分子链组中的 f 个链段单程向下分凝时的活化自由能; ΔG_s 为链组内连接链段的滑移蠕动自由能; A_e 为单个微晶粒-高分子链组中的连接链段向上分凝的速率常数; B_e 为单个微晶粒-高分子链组中的连接链段向下分凝的速率常数; α_x 、 α_y 、 α_z 分别为伸直分凝前后单个 stem 收缩比 α 在 x 、 y 、 z 方向的分量; ρ 为高聚物密度; M_{e1} 为向上伸直分凝 v 次后第 v 个 stem 的分子量; M_{e2} 为向下伸直分凝 $v+1$ 次后第 $v+1$ 个 stem 的分子量; $\partial \Delta G_{ve}$ 为伸直分凝链晶的结晶主驱动力; ΔG_{eel1}^0 为 f 条链段向上分凝第 v 次后第 $2f$ 个 stem 构象变化所产生的弹性形变自由能; ΔG_{eel2}^0 为 f 条链段向下分凝第 $v+1$ 次后第 $2f$ 个 stem 构象变化所产生的弹性自由能; σ_{ee} 、 σ_e 分别为侧表面和前表面的表面能; D_e 为链段的滑移扩散系数。

按 3.3.1 节中相同方法处理, 把式 (36) 和 (37) 代入式 (35), 再按

$$\exp\left(\pm \frac{\partial \Delta G_{ve}/\partial v}{2kT}\right) = 1 \pm \left(\frac{\partial \Delta G_{ve}/\partial v}{2kT}\right)$$

把可折叠链节摩尔数 \bar{N}_{fv} 和 $\bar{N}_{(v+1)}$ 改用为可伸直分

凝链微晶粒-高分子链组分布函数 F_{ce} 和 $F_{(v+1)}$, 并引入关系:

$$\begin{aligned} \Delta G_{(v+1)e} - \Delta G_{ve} &= \partial \Delta G_{ve} / \partial v \quad (dv = 1) \\ F_{(v+1)e} - F_{ve} &= \partial F_{ve} / \partial v \quad (dv = 1) \end{aligned}$$

(35)式就可改写为:

$$S_e = -D_e \left(\frac{\partial F_{ve}}{\partial v} + \frac{F_{ve} + F_{(v+1)e}}{2kT} \frac{\partial \Delta G_{ve}}{\partial v} \right) \quad (38)$$

因为当 $v \gg 1$ 时, $F_{ve} \approx F_{(v+1)e}$, 所以上式简化为:

$$S_e = -D_e \left(\frac{\partial F_{ve}}{\partial v} + \frac{F_{ve}}{kT} \frac{\partial \Delta G_{ve}}{\partial v} \right) \quad (39)$$

把上式代入连续方程:

$$\partial F_{ve}(t) / \partial t = -\partial S_e / \partial v \quad (40)$$

且 $D_e = kT\tau_{ne}$, 则有:

$$\frac{\partial F_{ve}(t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial v} \tau_{ne} \left(kT \frac{\partial F_{ve}}{\partial v} + F_{ve} \frac{\partial \Delta G_{ve}}{\partial v} \right) \quad (41)$$

式中, $F_{ve}(t, f, \bar{\Lambda}_{vf}')$ 为在时间 t 和 f 维成核空间内经过 v 次伸直分凝增长后的微晶粒-高分子链组的 $\bar{\Lambda}_{vf}'$ 和 \bar{r}_{vf}' 密度分布函数. 式(41)代表以 $(t, f, \bar{r}_{vf}', \bar{\Lambda}_{vf}')$ 为自变量的微晶粒-高分子链组伸直分凝增长的演化方程, 它同样也是 Smoluchowski 方程^[27]. $\partial \Delta G_{ve}$ 为增长的总驱动力; τ_{ne} 同样定义为淌度^[27].

因为结晶体系内每个高分子链上包含有 N 种连接无规链段, 故由 m 个高分子链所组成的结晶体系内应有 $v_1 v_2 v_3 \dots v_N = \{v\}$ 个自由度, 若用 $\{v\}$ 来表征 $v_1 v_2 v_3 \dots v_N$ 无规链段在不同时间 t 内不同尺寸的微晶粒-高分子链组增长的运动状态时, 则整个结晶体系的微晶粒-高分子链组增长的演化方程就是对所有微晶粒-高分子链组增长的演化方程求和, 故它又可表征为:

$$\sum_{v_n^m} \frac{\partial F_{ve}(t)}{\partial t} = \sum_{v_n^m} \frac{\partial}{\partial v} \tau_{nme} \left(kT \frac{\partial F_{ve}}{\partial v_m} + F_{ve} \frac{\partial \Delta G_{ve}}{\partial v_m} \right) \quad (42)$$

式中 τ_{nme} 为滑移淌度矩阵^[27] (42)式为结晶体系的微晶粒-高分子链组伸直分凝式增长的演化方程, 它同样亦是 Smoluchowski 方程^[27]的形式.

因 τ_{nme} 是受阻连接链段的迁移淌度矩阵 (sliding mobility matrix), 它的受阻连接链段满足:

$$\begin{aligned} \bar{F}_{ve} &= -\partial G_s / \partial v_m, \quad \tau_{nme} = \tau_{mne}, \\ v_{ve} &= \sum_{nm} \tau_{nme}(v_e) \bar{F}_{ve} \end{aligned}$$

$$\sum_{nm} F_{nve} F_{mve} \tau_{nme}(v_e) \geq 0 \quad (\text{对所有 } F_{ve})$$

而近邻折叠同近邻伸直分凝间串联并存式的微晶粒-高分子链组的生长演化方程和近邻折叠同近邻伸

直分凝间并联并存式的微晶粒-高分子链组的生长演化方程可采用折叠和伸直分凝 stem 之和作为并存增长下复合基元, 以折叠同伸直共分凝的正反速率常数 A_f 和 B_f 来计算连接链段在相同生长空间的净流量 S_{fe} , 然后再按上述同样方法和步骤推导出它们的共增长演化方程. 在此从略.

4 成核和增长演化方程的求解和晶核与晶粒的存在稳定性

4.1 微晶核-高分子链组形成演化方程的求解

采用 Doi 方法^[27]求解微晶核-高分子链组生成的演化方程(26), 因为该方程完全为 Smoluchowski 方程形式, 故采用 Smoluchowski 方程本征函数的求解方法. 为了简便把该组变量 $f_1 f_2 f_3 \dots f_N = \{f\}$ 用 f 代表, 并把式(26)写成:

$$\partial F(f, t) / \partial t = -\Gamma(f) F(f, t) \quad (43)$$

Γ 为线性微分标符, 它作用到 $F(f, t)$ 上后得到:

$$\Gamma(f) F(f, t) = -\sum_{nm} \frac{\partial}{\partial f_n} \tau_{nm} \left(kT \frac{\partial F(f, t)}{\partial f_m} + F(f, t) \frac{\partial \Delta G_f}{\partial f_m} \right) \quad (44)$$

而 $\Gamma(f)$ 的共轭标符为 $\Gamma^+(f)$, 它对任何 $F(f)$ 和 $\Phi(f)$ 函数都应满足:

$$\int df F(f) \Gamma(f) \Phi(f) = \int df F(f) \Gamma^+(f) \Phi(f) \quad (45)$$

由(44)和(45)式可得到:

$$\Gamma^+(f) = -\sum_{nm} \left(kT \frac{\partial}{\partial f_n} - \frac{\partial \Delta G_f}{\partial f_n} \right) \tau_{nm} \frac{\partial}{\partial f_m} \quad (46)$$

令 $F_{p_n}(f)$ 为上式右端的本征函数, $W_{p_n}(f)$ 为它左端的本征函数后, 则有:

$$\Gamma(f) F_{p_n}(f) = \lambda_{p_n} F_{p_n}(f) \quad (47)$$

$$\Gamma^+(f) W_{p_n}(f) = \lambda_{p_n} W_{p_n}(f) \quad (48)$$

因为本征函数具有正交对角化特征, 故从该特征可以得到非稳态下左、右本征函数同平衡态下分布函数间的关系式:

$$F_{p_n}(f) = F_{eq}(f) W_{p_n}(f) \quad (49)$$

式(49)中平衡态下密度分布函数 $F_{eq}(f)$ 为零本征值状态 $p_n = 0$ 下 $a_0 = 1$ 和 $W_0 = 1$ 条件下的本征密度函数, 但其它所有本征值均为正值, 故微晶核-高分子链组的几率密度分布函数可写为多重本征函数的加和:

$$F_{nj}(t, f, \bar{r}_{nf}^-, \bar{\Lambda}_{nf}^-) = \sum_p a_{p_n}(t) W_{p_n}(f) F_{eq}(f) \quad (50)$$

式中 $a_{p_n}(t)$ 应满足:

$$a_{p_n}(t) = \int df W_{p_n}(f) F(f, t) \quad (51)$$

$F(f, t)$ 的归一化条件为 $a_0 = 1$ 和 $W_0 = 1$, 而 $a_{p_n}(t)$ 满足:

$$da_{p_n}(t)/dt = -\lambda_{p_n} a_{p_n}(t) \quad (52)$$

积分后得到:

$$a_{p_n}(t) = a_{p_n}(0) \exp(-\lambda_{p_n} t) \quad (53)$$

把(53)式代入(50)式后就得到微晶核-高分子链组在 t 时间和 f 维成核空间内的不同尺寸的几率密度分布函数:

$$F_{n_j}(t, f, \bar{r}_{n_j}^-, \bar{A}_{n_j}^-) = \sum_{p_n} a_{p_n}(0) \exp(-\lambda_{p_n} t) W_{p_n}(f) F_{eq}(f) \quad (54)$$

式中, $W_{p_n}(f)$ 为处于非稳态下第 p 种微晶核-高分子链组在时间 t 和 f 维成核空间内的本征函数; $a_{p_n}(t)$ 为处于非稳态下在 t 时间内第 p_n 种微晶核-高分子链组中受阻连接链段可变为稳态晶核的有效目数; λ_{p_n} ($\lambda_{p_n} = 1/\tau_{p_n}$) 为处于非稳态下第 p_n 种微晶核-高分子链组在时间 t 内的成核或解核速率常数或本征值; $F_{eq}(f)$ 为在平衡下和 f 维成核空间内微晶核-高分子链组尺寸和均方末端距的几率密度分布函数。

当把平衡态下微晶核-高分子链组 $\bar{A}_{n_j}^-$ 和 $\bar{r}_{n_j}^-$ 的几率密度分布函数式(10)代入(54)式就得到了非稳态下它们的不同尺寸和平均末端距的几率密度分布函数:

$$F_{en_j}(t, f, \bar{r}_{n_j}^-, \bar{A}_{n_j}^-) = \sum_{p_n} a_{p_n}(0) \exp(-\lambda_{p_n} t) W_{p_n}(f) \times C_{n0} \frac{-2f^2 \beta_{\bar{A}_{n_j}^-}^3 \beta_{\bar{r}_{n_j}^-}^3}{\pi^2 \beta_0^2} \frac{\bar{r}_{n_j}^-}{\bar{A}_{n_j}^-} \times e^{-f \beta_0^2 (\bar{r}_{n_j}^{-2} + 2\bar{A}_{n_j}^{-2})} \text{Sinh}(2f \beta_0^2 \bar{A}_{n_j}^- \bar{r}_{n_j}^-) \quad (55)$$

当时间 t 无限长时, 根据(51)、(52)式(55)式中 $a_0 = 1$ 和 $W_0 = 1$, $\exp(-\lambda_{p_n} t) = 1$. 于是有 $a_0 \exp(-\lambda_{p_n} t) W_0 = 1$, 此时(55)式就可近似地转变为平衡态下的 $F_{en_j}(f, \bar{r}_{n_j}^-, \bar{A}_{n_j}^-)$:

$$F_{en_j}(f, \bar{r}_{n_j}^-, \bar{A}_{n_j}^-) = C_{n0} (-2) \frac{f^2 \beta_{\bar{A}_{n_j}^-}^3 \beta_{\bar{r}_{n_j}^-}^3}{\pi^2 \beta_0^2} \times e^{-f \beta_0^2 (\bar{r}_{n_j}^{-2} + 2\bar{A}_{n_j}^{-2})} \frac{\bar{r}_{n_j}^-}{\bar{A}_{n_j}^-} \times \text{Sinh}[2f \beta_0^2 (\bar{A}_{n_j}^- \bar{r}_{n_j}^-)] \quad (56)$$

4.2 微晶核-高分子链组折叠式或伸直分凝式增长演化方程的求解

因为结晶体系的微晶核-高分子链组增长演化

方程(38)和(42)同结晶体系微晶核-高分子链组成核演化方程(26)式具有完全相同的形式, 只是方程中的物理参变量不同, 故可有用求解方程(26)相同的方法和步骤求解, 按上节同样方法计算后则得到以下一般增长(折叠、伸直和折叠同伸直并存)形式下微晶核-高分子链组的几率密度分布函数:

$$F_{cv, f, v, f_e}(t, f, v, \bar{r}_{v, f, f_e}^-, \bar{A}_{v, f, f_e}^-) = \sum_{p_c} a_{p_c}(0) \exp(-\lambda_{p_c} t) W_{p_c}(v) \times F_{ecv, f, f_e}(f, v, f, f_e, \bar{r}_{v, f, f_e}^-, \bar{A}_{v, f, f_e}^-) \quad (57)$$

当把平衡态下具有 f 条连接链段经 v_f 、 v_e 次折叠或伸直分凝后和 v_{f_e} 次折叠或伸直分凝并存的微晶核-高分子链组不同尺寸和平均末端距的几率密度分布函数 $F_{ecv, f}$ 、 F_{ecve} 、 F_{ecvspe} 和 $F_{ecvshfe}$ 的表达式(13')、(14')、(15a)和(15b)代入式(57)就得到了以下四种不同增长机制下在 t 时间内经过 v_f 、 v_e 、 v_{f_e} 次增长后, 微晶核-高分子链组的不同尺寸 ($\bar{A}_{v, f}^-$ 、 $\bar{A}_{v, e}^-$ 、 $\bar{A}_{v, shfe}^-$ 和 $\bar{A}_{v, spfe}^-$) 和不同平均末端距 ($\bar{r}_{v, f}^-$ 、 $\bar{r}_{v, e}^-$ 、 $\bar{r}_{v, shfe}^-$ 和 $\bar{r}_{v, spfe}^-$) 的几率密度分布函数, 它们具有以下形式: ①近邻折叠式增长机制下微晶核-高分子链组的几率密度分布函数(对折叠链晶):

$$F_{cv, f}(v, t, f, \bar{r}_{v, f}^-, \bar{A}_{v, f}^-) = \sum_{p_{cf}} a_{p_{cf}}(0) \exp(-\lambda_{p_{cf}} t) W_{p_{cf}}(v_f) \times C_{n_{cf}} \frac{f^2 \beta_{\bar{A}_{v, f}^-}^3 \beta_{\bar{r}_{v, f}^-}^3}{\pi^2 \beta_0^2} e^{-2f \beta_0^2 (\bar{r}_{v, f}^{-2} + 2\bar{A}_{v, f}^{-2})} \times \frac{\bar{r}_{v, f}^-}{\bar{A}_{v, f}^-} \text{Sinh}(2f \beta_0^2 \bar{A}_{v, f}^- \bar{r}_{v, f}^-) \quad (58)$$

$$F_{cv, f}(v, t, f, \bar{r}_{v, f}^-, \bar{A}_{v, f}^-) = \sum_{p_{cf}} a_{p_{cf}}(0) \exp(-\lambda_{p_{cf}} t) W_{p_{cf}}(v_f) \times C_{n_{cf}} \frac{-2f^2 \beta_{\bar{A}_{v, f}^-}^3 \beta_{\bar{r}_{v, f}^-}^3}{\pi^2 \beta_0^2} e^{-2f \beta_0^2 [a_{cv, f}^- \bar{r}_{v, f}^{-2} + 2\bar{A}_{v, f}^{-2}]} \times a_{cv, f}^- \frac{\bar{r}_{v, f}^-}{\bar{A}_{v, f}^-} \text{Sinh}(2f \beta_0^2 a_{cv, f}^- \bar{A}_{v, f}^- \bar{r}_{v, f}^-) \quad (59)$$

②近邻伸直分凝式增长机制下微晶核-高分子链组的几率密度分布函数(对伸直链晶):

$$F_{cve}(v, t, f, \bar{r}_{v, e}^-, \bar{A}_{v, e}^-) = \sum_{p_{ce}} a_{p_{ce}}(0) \exp(-\lambda_{p_{ce}} t) W_{p_{ce}}(v_e) \times C_{n_{ve}} \frac{-2f^2 \beta_{\bar{A}_{v, e}^-}^3 \beta_{\bar{r}_{v, e}^-}^3}{\pi^2 \beta_0^2} e^{-f \beta_0^2 (\bar{r}_{v, e}^{-2} + 2\bar{A}_{v, e}^{-2})} \times \frac{\bar{r}_{v, e}^-}{\bar{A}_{v, e}^-} \text{Sinh}(2f \beta_0^2 \bar{A}_{v, e}^- \bar{r}_{v, e}^-) \quad (60)$$

$$F_{cve}(v, t, f, \bar{r}_{v, e}^-, \bar{A}_{v, e}^-) = \sum_{p_{ce}} a_{p_{ce}}(0) \exp(-\lambda_{p_{ce}} t) W_{p_{ce}}(v_e) \times C_{n_{ve}} \frac{-2f^2 \beta_{\bar{A}_{v, e}^-}^3 \beta_{\bar{r}_{v, e}^-}^3}{\pi^2 \beta_0^2} e^{-f \beta_0^2 [(a_{cve}^- \bar{r}_{v, e}^{-2}) + 2\bar{A}_{v, e}^{-2}]} \times$$

$$a_{cr'_{ve}} \frac{\bar{r}'_{ne}}{\bar{\Lambda}'_{ne}} \text{Sinh}(2f\beta_0^2 a_{cr'_{ve}} \bar{\Lambda}'_{ne} \bar{r}'_{ne}) \quad (61)$$

以上述同样方法得到近邻折叠式同近邻伸直分凝式间并联并存增长机制下微晶粒-高分子链组的几率密度分布函数(对串晶):

$$F_{cvshfe}(v, t, f, \bar{r}'_{vshfe}, \bar{\Lambda}'_{vshfe}) = \sum_{P_{csh}} a_{p_{csh}}(0) \exp(-\lambda_{p_{csh}} t) \times w_{p_{csh}}(v_{shfe}) C_{nvsh} \frac{-2f^2 \beta_0^2 \bar{\Lambda}'_{shfe}{}^3 \beta_{r_{shfe}}{}^3}{\pi^2 \beta_0^2} \times e^{-f\beta_0^2(\bar{r}'_{shfe}{}^2 + 2\bar{\Lambda}'_{shfe}{}^2)} \times \frac{\bar{r}'_{shfe}}{\bar{\Lambda}'_{shfe}} \text{Sinh}(2f\beta_0^2 \bar{\Lambda}'_{shfe} \bar{r}'_{shfe}) \quad (62)$$

$$F_{cvshfe}(v, t, f, \bar{r}'_{vshfe}, \bar{\Lambda}'_{vshfe}) = \sum_{P_{csh}} a_{p_{csh}}(0) \exp(-\lambda_{p_{csh}} t) \times w_{p_{csh}}(v_{shfe}) C_{nvsh} \frac{-2f^2 \beta_0^2 \bar{\Lambda}'_{shfe}{}^3 \beta_{r_{shfe}}{}^3}{\pi^2 \beta_0^2} \times e^{-f\beta_0^2[(a_{cr'_{shfe}} \bar{r}'_{nfe})^2 + 2\bar{\Lambda}'_{nfe}{}^2]} a_{cr'_{shfe}} \times \frac{\bar{r}'_{nfe}}{\bar{\Lambda}'_{nfe}} \text{Sinh}(2f\beta_0^2 a_{cr'_{shfe}} \bar{\Lambda}'_{nfe} \bar{r}'_{nfe}) \quad (63)$$

同样方法得到近邻折叠式同近邻伸直分凝式间串联并存增长机制下微晶粒-高分子链组的几率密度分布函数(对球晶):

$$F_{cvspfe}(v, t, f, \bar{r}'_{vspfe}, \bar{\Lambda}'_{vspfe}) = \sum_{P_{csp}} a_{p_{csp}}(0) \exp(-\lambda_{p_{csp}} t) \times w_{p_{csp}}(v_{spfe}) C_{nvsp} \frac{-2f^2 \beta_0^2 \bar{\Lambda}'_{spfe}{}^3 \beta_{r_{spfe}}{}^3}{\pi^2 \beta_0^2} \times e^{-f\beta_0^2(\bar{r}'_{spfe}{}^2 + 2\bar{\Lambda}'_{spfe}{}^2)} \times \frac{\bar{r}'_{spfe}}{\bar{\Lambda}'_{spfe}} \text{Sinh}(2f\beta_0^2 \bar{\Lambda}'_{spfe} \bar{r}'_{spfe}) \quad (64)$$

$$F_{cvspfe}(v, t, f, \bar{r}'_{vspfe}, \bar{\Lambda}'_{vspfe}) = \sum_{P_{csp}} a_{p_{csp}}(0) \exp(-\lambda_{p_{csp}} t) \times w_{p_{csp}}(v_{spfe}) C_{nvsp} \frac{-2f^2 \beta_0^2 \bar{\Lambda}'_{spfe}{}^3 \beta_{r_{spfe}}{}^3}{\pi^2 \beta_0^2} \times e^{-f\beta_0^2[(a_{cr'_{spfe}} \bar{r}'_{nfe})^2 + 2\bar{\Lambda}'_{nfe}{}^2]} a_{cr'_{spfe}} \times \frac{\bar{r}'_{nfe}}{\bar{\Lambda}'_{nfe}} \text{Sinh}(2f\beta_0^2 a_{cr'_{spfe}} \bar{\Lambda}'_{nfe} \bar{r}'_{nfe}) \quad (65)$$

式中, $w_{p_c}(v)$ 为处于非稳态下第 p_c 种微晶粒-高分子链组在时间 t 经过 v 次折叠或分凝后和 v_{j_c} 次折叠同分凝并存后本征函数; $a_{p_c}(t)$ 为处于非稳态下在 t 时间内经过 v 次折叠或分凝后和 v_{j_c} 次折叠同分凝并存后第 p_c 种微晶粒-高分子链组可转变为稳态微晶粒-高分子链组的有效数目; λ_{p_c} ($\lambda_{p_c} = 1/\tau_{p_c}$) 为处于非稳态下第 p_c 种微晶粒-高分子链组的本征值(即第 p_c 种微晶粒-高分子链组的生成或分解的增

长速率); $F_{ev}(f, p)$ 为处于平衡态下经 v 次折叠或分凝后和经过 v_{j_c} 次折叠同分凝并存后的微晶粒-高分子链组的 \bar{r}'_{cv} 和 $\bar{\Lambda}'_{cv}$ 的几率密度分布函数; F_{cvj} 和 F_{cve} 分别为处于非稳态下在 t 时间内经过 v 次折叠和分凝后的微晶粒-高分子链组的不同尺寸和末端距密度分布函数; F_{cvspfe} 和 F_{cvspfe} 分别为处于非稳态下在 t 时间内经 v_{j_c} 次近邻折叠同 v_e 次近邻分凝间并联并存式增长后的微晶粒-高分子链组的不同尺寸和末端距密度分布函数和经 v_{j_c} 次近邻折叠同 v_e 次近邻分凝间串联并存式增长后的微晶粒-高分子链组的不同尺寸和末端距密度分布函数。

式(58)~(65)分别为非稳态下 t 时间内不同晶型生长机制(折叠链、伸直链、串和球晶)、不同尺寸大小(\bar{r}'_{cv} , $\bar{\Lambda}'_{cv}$)和不同层次(f, p)超分子结构的微晶粒-高分子链组的几率密度分布函数。式(55)、(58)~(65)中这些几率密度分布函数已分别得到应用和证实^[7]。

4.3 微晶核-和微晶粒-高分子链组的形成自由能和它们对尺寸大小的依赖性

任何大小的微晶核-高分子链组均可从最小微晶核开始,它具有一定的比表面自由能 r 、比表面积 A 及同微晶核表面相连接着的无规高分子链段,微晶核-高分子链组的形成自由能可按一般方法计算,它应为上述三者之和:

$$\Delta G_{nf} = \Delta G_{bf} + \sum_{i=1} A_i r_i + \Delta G_{fel}^0 \quad (66)$$

ΔG_{bf} 为微晶核的结晶自由能, $\Delta G_{bf} = G_c - G_m$, G_c 为微晶核晶区的自由能, G_m 为形成晶区前熔体自由能; $\sum_{i=1} A_i r_i$ 为总表面自由能; A_i 为第 i 个表面积; r_i 为第 i 个表面积的表面能; ΔG_{fel}^0 为微晶核表面上连接着的 f 条无规链段上 $2f$ 个 stem 构象变化(从左右式变为反式)所产生的弹性形变自由能。众所周知,表面自由能为正值,而 ΔG_{bf} 和 ΔG_{fel}^0 均为负值,因此, ΔG_{nf} 对微晶核-高分子链组的尺寸依赖性可呈现出一个最大值,按 Wunderlich 作图法^[6]可得到图 10。

按图 10 中热力学量 ΔG_{nf} 和动力学量 $d\Delta G_{nf}/df$ (即斜率)的变化可将图 10 划分为三个不同区域,其区域特征为:

I 区: $\Delta G_{nf} > 0$ 和 $d\Delta G_{nf}/df > 0$, 为 embryo 出现区,即热力学和动力学状态均非稳定区,高分子在此区域内固化时不能结晶,只能形成为非平衡态的玻璃体。

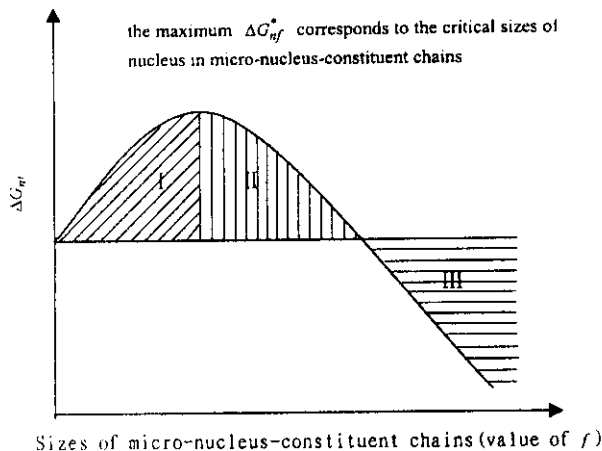


图 10 微晶核-高分子链组的形成自由能对其尺寸大小的依赖性

Fig. 10 Dependence of free energy for the formation of micro-nucleus-constituent chains on their size of nucleus

II 区： $\Delta G_{nf} > 0$ 和 $d\Delta G_{nf}/df < 0$ ，为动力学稳态而热力学非稳态下的亚稳态区。高分子在此区域固化它只能生成亚稳态晶体，如 h-PE 晶体。

III 区： $\Delta G_{nf} < 0$ 和 $d\Delta G_{nf}/df < 0$ 为热力学和动力学均处于稳定态，即全稳态区。高分子在此区域固化它能生成稳态晶体，如 o-PE 晶体^[5]。

我们按 Hoffman 作图法，把微晶粒-高分子链组的形成自由能对折叠或伸直分凝后具有反式构象的 stem 数（微晶粒-高分子链组尺寸大小）作图，得到图 11。当把图 11 中各折叠最低点的自由能连成曲线明显地呈现出到图中的 I、II、III 三个区域。

按图 11 中热力学量 ΔG_{cv} 和动力学量 $d\Delta G_{cv}/dv$ （即斜率）的变化可将图 11 划分为三个不同区域，其区域特征为：

I 区： $\Delta G_{cv} > 0$ 和 $d\Delta G_{cv}/dv > 0$ ，为临界微晶粒出现区，即热力学和动力学状态均为非稳定区，微晶粒-高分子链组难以出现，也就是已成核的微晶核亦难以增长，即非增长区。

II 区： $\Delta G_{cv} > 0$ 和 $d\Delta G_{cv}/dv < 0$ ，为动力学稳态而热力学非稳态下的亚稳态区。高分子在此区域固化易形成亚稳态晶体，如 h-PE 晶体。

III 区： $\Delta G_{cv} < 0$ 和 $d\Delta G_{cv}/dv < 0$ ，为热力学和动力学均处于稳定态，即全稳态区。高分子在此区域固化易形成稳态晶体，如 o-PE 晶体^[5]。

5 结 论

对当前晶态聚合物的结构和结晶与熔融化转变特征进行总结，提出了晶态高聚物的相态网络结构

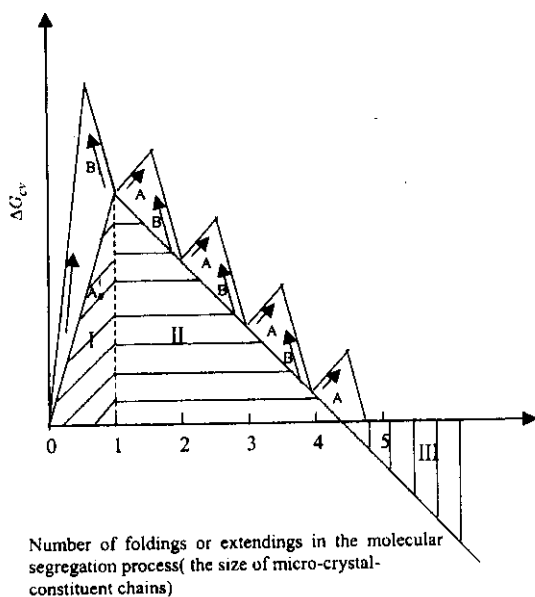


图 11 微晶粒-高分子链组的 ΔG_{cv} 对分凝过程中折叠或伸直分凝次数 v 的依赖性

Fig. 11 Dependence of free energy for the formation of micro-crystal-constituent chains with folding and extending chains on their sizes in the molecular growth process (or numbers of foldings or extendings)

模型，和分子分凝的微晶核成核机制和微晶粒四种增长机制。基于上述结构模型和结晶机制用统计力学和动力学方法计算出了平衡态下微晶核-和四种微晶粒-高分子链组的尺寸和平均末端距密度分布函数。用统计力学和动力学相结合的方法推导出了微晶核-和微晶粒-高分子链组的成核和增长演化方程 Smoluchowski 式方程。通过求解所得到的成核和增长演化方程，即 Smoluchowski 方程得到了非稳态下一般化的微晶核-和四种微晶粒-高分子链组的尺寸和平均末端距密度分布函数。

讨论了微晶核-和微晶粒-高分子链组的形成自由能对它们尺寸大小的依赖性，最后提出微晶核-和微晶粒-高分子链组存在稳定性的热力学和动力学条件（ ΔG_{nf} 和 ΔG_{cf} ， $d\Delta G_{nf}/df$ 和 $d\Delta G_{cv}/dv$ ），简单有效地区分出了高分子结晶中成核和增长的非稳态、亚稳态和全稳态三种状态。

参 考 文 献

[1] Muo Zhishen (莫志深). The Research on the Structure of polymer crystallization and non-crystallization (聚合物晶态和非晶态结构的研究), Beijing (北京): (化工出版社), 1994. 122

- [2] Bunn C W , *Fibres form Synthetic Polymers*. London : Amstertam Elsever , 1953. 240
- [3] Megil J H. Morphogenesis of Solid Polymer Microstructure. in " Treatise of Materials Science and Technology " , New York : Academic Press , 1977. 10 : 124 , 256
- [4] Yoon Do Y , Flory P J. *Polymer Bull.* , 1981 , **4** : 693
- [5] Keller A , Cheng , Stephen Z D. *Polymer* , 1998 , **39** : 4461
- [6] Wunderlich B. *Macromolecular Physics* , 1976 , **2** : 6 , 132
- [7] Song Mingshi (宋名实) , Hu Guixian (胡桂贤) , Jiang Chaodong (姜朝东) , Li Xiaoyu (李效玉). *Science in China A (中国科学 A)* , 2002 , **32** : 487
- [8] Song Mingshi (宋名实) , Chen Jianquan (陈建全) , Lu Ying (卢颖). *Science in China A (中国科学 A)* , 1999 , **29** : 550
- [9] Bassett D C. *Principles of Polymer Morphology* , Chapt 6. London : Cambrige University Press. 1981.
- [10] Hoffman J D. Davis G T , Lauritzen J I. In *Treatise on Solid Chemistry Vol : 3* , Chapt 7. New York : Plenum Press , 1976.
- [11] Hoffman J D. *Polymer* , 1982 , **23** : 656
- [12] Hoffman J D. *Polymer* , 1983 , **24** : 1
- [13] Sanchez I C. *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.* , 1974 , **c10** : 113
- [14] Sadler D M. *Polymer* , 1983 , **24** : 1401
- [15] Sadler D M , Gilmer G H. *Polymer* , 1984 , **25** : 1446
- [16] Keller A , Hikosaka M , Rastog S , Toda A , Barham P J. *J. Mater. Sci.* , 1994 , **29** : 2579
- [17] Goldbeck-wood G , *Polymer Crystallization* , Eds. by Eerden , Science and Technology of Crystal Growth , Kuller Academic Press Netherlands , 1995. 313
- [18] Kavassalis T A , Sundarajan P R. *Macromolecules* , 1993 , **26** : 4144
- [19] Zhang X B , Li Z S , Lu Z Y , Sun C C. *J. Chem. Phys.* , 2001 , **115** : 10001
- [20] Ryan A J , Fairclough J P A , Terrile F N , Olmsted P D , Poon W Ck. *Faraday Discuss* , 1999 , **112** : 13
- [21] Terril N J , Fairclough P A , Towns-Andrews E , Komanschek B L , Yong R J , Ryan A J. *Polymer* , 1998 , **29** : 2381
- [22] Olmsted P D , Poon W C K , Maleish T C B , Terrile N J , Ryan A J. *Phys. Rev. Lett.* , 1998 , **81** : 373
- [23] Strobl G. *The Physics of Polymers* , Springer-verlog , Berlin , 1996. Chap 7 : 154
- [24] Odell J A , Grubb D T , Keller A. *Polymer* , 1978 , **19** : 617
- [25] Song M S , Hu G X , Zhu Q R. *Colloid Polymer. Sci.* , 1993 , **271** : 911
- [26] Turnbull D , Fisher J C. *J. Chem. Phys.* , 1949 , **17** : 71
- [27] Doi M , Edwardes S T. *The Theory of Polymer Dynamics* , Oxford : Clarendon Press , 1986. 50
- [28] Ziabicki A , Alfans G C. *Colloid Polym. Sci.* , 1994 , **272** : 1027
- [29] Malhat Vincent B F , Scherrenberg Rolf L. *Polymer* , 1998 , **39** : 4541