

1003-7713/2005/02-197-14

# 均聚物结晶与熔融化转变的稳态和亚稳态统计理论

## III. 分子分凝统计结晶动力学 ~ 熔体内结晶增长速率 的一般化表征和它们对生长机制的依赖性\*

宋名实\*\*, 胡桂贤, 王海侨, 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, 北京 100029)

**摘要:** 首先对微晶粒尺寸增长速率的表征进行总结. 从微晶核和粒—高分子链组网络结构特点(高分子链组是微晶核和微晶粒同连接链段的复合体)同增长速率间的三个相关性的特征: ① 晶核和晶粒加大同连接链段缩短的并存性; ② 微晶核和粒表面上连接链段的缩短机制存有简并性; ③ 微晶粒内和粒表面上 stem 的反顺式构象共存性出发. 建议了一种评估和计算微晶粒尺寸增长速率的新方法和原则, 基于该种计算方法和原则用统计力学和动力学相结合法推导出了高分子熔体内几种不同结晶生长机制(近邻折叠、近邻伸直分凝和近邻折叠同近邻伸直分凝并存等生长方式)下微晶粒—高分子链组中微晶粒数增长速率和微晶粒尺寸增长速率动力学方程.

**关键词:** 结晶生长机制; 结晶生长动力学; 晶粒数增长速率; 晶粒尺寸增长速率

中图分类号: O631.1 文献标识码: A

## Statistical Theory of Stable and Metastable Transition for Crystallization and Fusion of Homopolymers III Statistical Dynamics of Polymeric Crystallization by Molecular Segregation A General Characteristics for Growth-Rate of Melt-grown Crystals and Their Grown Mechanism Dependences\*

Song Mingshi\*\*, Hu Guixian, Wang Haiqiao, Li Xiaoyu

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

**Abstract** At first a comprehensive and short review on the characteristics for size growth-rate of crystals is presented. Based on the structural model of micro-nucleus- and crystal-constituent chains and the feature of grown mechanism for crystallization by the molecular segregation of stems, a general principle and method for characteristics of the number growth-rate for micro-crystal-constituent chains and the size growth-rate for crystals by melt-crystallization was proposed. According to the principle, a set of quantitative expressions for the number growth-rate of constituent chains with different sizes and different lengths of segments and the size growth-rate of crystals by four different types of growth with folding, extending, parallel combination of folding and extending and series combination of folding and extending chains was derived by the combination method of statistical mechanics and kinetics. Then

\* Project supported by the Special Funds for Major State Research Projects of China(C1999064809).

\*\* Corresponding author, Email: songmingshi@mail.buct.edu.cn Received 23 February March 2004.

four growth-rate equations for the number of constituent chains and the size of crystals produced by four different types of growth are also obtained. These equations can be successful in relating the growth-rate to the different types of growth and temperature of crystallization and super-cooling.

**Keywords** Growth mechanism of crystallization, Dynamics of growth for crystallization, Growth-rate for the number of constituent chains, Growth-rate for the size of crystals

## 1 引言

分子分凝是高分子结晶中成核和增长动力学的理论基础,它又是阐明成核机理和增长途径同结晶结构与形态间相关性的有效依据,但有关分子分凝这方面研究较少.当前高分子结晶动力学研究存有以下几种理论:L. H. (Lauritzen 和 Hoffman) 热成核理论<sup>[1-3]</sup>, S. D. (Sanchez 和 Dimarzia) 理论<sup>[4]</sup>, L. D. P. (Lauritzen, Dimarzia 和 Passaglia) 理论<sup>[5]</sup>, S. G. (Sodler 和 Gilmer) 熵理论<sup>[6]</sup> 和亚稳态 (Metastable Phase) 理论<sup>[7]</sup>. 其广为应用的是 L. H. 理论. 它们在推导和计算熔体和溶液结晶体系的结晶尺寸增长速率( $G$ )对结晶条件、生长机制、高分子起始结构等依赖性和区划结晶区域虽然有多种方法,但均共同地遇到以下难题:① 如何确定结晶成核与生长空间、维数、生长的机制和途径(habit path)以及区分它们之间的独立性;② 如何建立  $G$  对高分子起始结构(摩尔质量  $M_n$ 、构象分布和链的柔性)的依赖性;③ 如何建立  $G$  同结晶条件(结晶温度( $T_c$ )、过冷温度( $\Delta T$ )、时间( $t$ )和浓度( $W_c$ )等)间的相关性;④ 如何建立  $G$  同结晶生长机制(折叠链晶、伸直链晶、串晶和球晶)间的相关性;⑤ 如何区划晶体的超分子结构和形态对  $T_c$  和  $\Delta T$  间的依赖性(即如何区划晶体结晶增长区). 所以 Binsbergen 在批评当时的结晶动力学理论和经典成核理论(CNT)时指出<sup>[8]</sup>: 由于上述困难的多重性和复杂性,使得现有结晶动力学理论还不能给出  $G$  对结晶条件、生长机制和高分子起始结构等依赖性的一般表征式,只能就表面成核和二维晶面增长(扩展)中下述三种特定条件的  $G$  作出表征<sup>[9]</sup>:

$$G = bS^*N_0 \quad (1)$$

式中,  $b$  为折叠晶片的厚度;  $N_0$  为同结晶时间无关的可结晶的晶核点数;  $S^*$  为单个晶核在单位时间内的成核速率. (1)式只在  $S^* \gg S$  条件成立,即表面成核速率( $S^*$ )远远大于晶面增长(扩展)速率( $S$ ).

$$G = b(SS^*)^{1/2} \quad (2)$$

式(2)为表面成核二维晶面增长(扩展)中一维维数

受到限制下  $G$  的表征式<sup>[8]</sup>.

$$G = b(S^2S^*)^{1/3} \quad (3)$$

式(3)为表面成核下二维晶面增长的  $G$  的表征式<sup>[8]</sup>. 式(2)和(3)亦分别独立地为 Hilling 和 Calvert 从多元成核和 Fringed Miller 成核的结晶动力学理论推导出<sup>[10,11]</sup>. 最近 Point 用(1)和(2)式重新处理了稀溶液的聚乙烯结晶增长速率实验数据<sup>[12]</sup>. 即  $\lg G$  对  $1/(\Delta TT_c)$  作图,以所得到宏观表面能( $\sigma$ ,  $\sigma_c$ )值不合理为理由对式(1)和(2)的真实性和合理性提出质疑. 他认为当前结晶动力学理论所推导出的(1)和(2)式均不能真实地反映出一元成核速率( $S^*$ )和二维晶面扩展(或增长)速率( $S$ )的确切指数值,上述内容就是当前结晶尺寸增长速率( $G$ )理论表征的研究现状.

大量实验结果证实,高分子的熔体和溶液内的  $G$  除同连接链段上 stem 数连续缩短的微观总结晶动力学方程  $E_{cr}(t)$  有关外<sup>[13]</sup>, 它还强烈地依赖于微晶核和粒的体积和形状连续增大的宏观总结晶动力学方程  $E_{nr}(t)$ . 正如我们在本系列研究第 II 报中<sup>[13]</sup> 所指出的那样,即它除同多元性成核和多重增长过程中分子分凝机制、连接链段上 stem 分凝的平均生长维数( $f$ )和简并度( $p_f$ )有关外,它更强烈依赖于微晶核和粒的形状、微晶核和粒的独立生长维数( $n_n$  和  $n_p$ )以及晶面的生长方向( $R$ ). 因此,以下三个问题就成为  $G$  的定量表征的重大难题:① 难以从该结晶体系内连接链段上 stem 分凝的单个微观净流出通量方程来求解三个微观结晶速率常数值(成核系数  $A_c$ 、增长系数  $A_f$  和解增长系数  $B_f$ );② 难以导出具有各种不同形状多元核在多维生长空间和给定晶面内增长速率  $G$  的一般表达式,因为该  $G$  即同宏观晶体形状和它的指定生长晶面有关,更依赖于该宏观晶粒的元数  $n_u$  和该晶面的  $R$ . 当不知它的形状、晶面数、生长维数和生长方向等时,就无法确定它的形状和它在给定晶面和生长方向的  $G$  值;③ 当已知条件①和②后,还要解决如何把①中的三个微观分子分凝式结晶速率常数同宏观晶粒上给定晶面的增长速率间关系起来. 只有把①和②间有机地

联系起来才能给出任何形状晶粒在  $n_v$  维生长空间内给定晶面和给定生长方向上的  $G$ 。

我们基于高分子结晶是结晶体系内微晶核和微晶粒-高分子链组中连接受阻无规链段的长度连续缩短同微晶核和微晶粒的体积和形状连续增大的统一效应,即它们之间既存有序共存性又存有简并性.然后用本系列研究分子分凝统计结晶动力学中已建立的研究方法和计算原则<sup>[13]</sup>,通过把微观总结晶动力学方程同宏观总结晶动力学方程间有机结合起来创建一种能合理评估微晶尺寸增长速率新方法和原则,进而得到具有结晶条件(温度、时间和浓度);晶体形状和生长机制(折叠片晶、伸直链晶、串晶和球晶);宏观平均生长维数和可结晶高聚物起始结构依赖性的一般表征式。

## 2 晶态均聚物多重网络结构模型和微晶粒尺寸增长速率的计算原则和方法

### 2.1 晶态均聚物的多重网络结构模型

2.1.1 网络结构模型<sup>[13]</sup>:晶态高分子结构可分为晶区、界面区和非界面区三个部分,它们是由以下内容组成:微晶核和微晶粒,即晶区;连接在微晶核和微晶粒表面上连接受阻无规链段-界面区和非晶区中缠结网络,即缠结链组.两者间又连接组合成为微晶核-高分子链组和微晶粒-高分子链组.这三种高分子链组再相互结合成为网络,该网络结构都是非均一的。

2.1.2 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)如图 1 所示.它是由异种连接链段中  $(f/2)$  个 stem 的聚集体—晶核和同它的表面相连接着  $f$  条连接受阻无规链段所组成.微晶核-高分子链组模型,它是由  $(f/2 + vf)$  个 stem 聚集体-晶粒和同它相连着  $f$  条连接受阻无规链段所组成,如图 2 所示.缠结-高分子链组模型如图 3 所示。

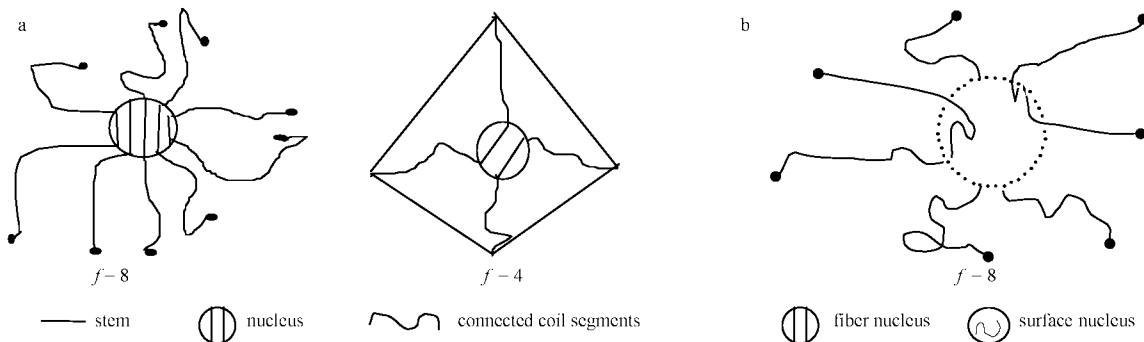


图 1 a. 单个平面元微晶核-高分子链组; b. 单个体积元微晶核-高分子链组  
Fig. 1 a. Model of elementary micro-nucleus-constituent chains in an unit plane;  
b. Model of elementary micro-nucleus-constituent chains in an unit volume.

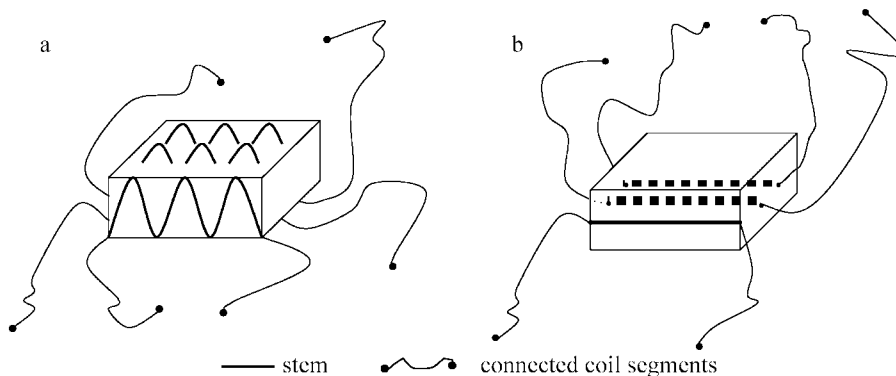


图 2 a. 折叠链晶单个微晶粒-高分子链组模型 ( $v_f=3$  次,  $f=6$ )  
b. 伸长链晶单个微晶粒-高分子链组模型 ( $v_e=3$  次,  $f=6$ )

Fig. 2 a. Model for elementary micro-crystal-constituent chains by folding chains ( $v_f=3, f=6$ ),  
b. Model of elementary micro-crystal-constituent chains by extending chains ( $v_e=3, f=6$ )

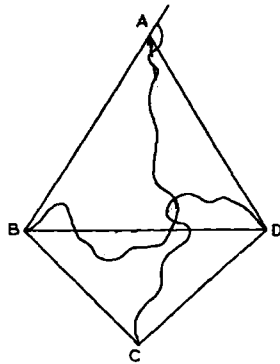


图3 单个缠结-高分子链组

Fig.3 Model of elementary entanglement-constituent chains

## 2.2 结晶体系内微晶粒体积增大和连接链段链长缩短的基本特征<sup>[13]</sup>

因为微晶粒-高分子链组是微晶粒和同它相连接着  $f$  条无规连接链段的复合体. 这两者间具有较强的以下三重相关性: ① 微晶粒同  $f$  条连接链段间以  $f$  个化学键相连接着; ② 微晶粒是通过连接链段中  $f/2 + 2v$  个 stem 以结晶结合力而构成; ③ 微晶粒内和连接链段上的 stem 分别以反式(晶粒内的 stem)  $\Psi$  构象分数和左右式构象分数  $(1 - \psi)$  (连接链段上的 stem) 共存. 该三重相关性中, 其①是使微晶粒加大同连接链段长度缩短间呈现出并存性; 其②是使微晶粒增长机制中某些生长途径 (habit path) 间呈现出简并性 (degeneracy), 该简并性(度)是指其增长机制中生长途径并非均是独立的, 而其中某些途径处于相同相空间和生长维数, 它们的生长途径、自由能和增长速率全同; 其③是使按连接链段上具有左右式构象分数的 stem 数的减少和按微晶粒内具有反式构象分数的 stem 数的增加来计算的结晶度具有等同性,  $W_{CCR}^{(i)} = W_{CnT}^{(i)}$ , 其  $W_{CCR}^{(i)}$  是以晶粒表面上连接链段具有左右式构象分数的 stem 数作为基础来定义的结晶度,  $W_{CnT}^{(i)}$  是以晶核和粒内具有反式构象分数的 stem 数作为基础来定义的结晶度. 当微晶核和粒内 stem 全为反式构象而连接链段上的 stem 全为左右式构象分数时, 则可得到  $W_{CCR}^{(i)} = \bar{W}_{CnT}^{(i)}$ .

## 2.3 计算微晶粒数和尺寸增长速率 $\dot{N}$ 和 $\dot{G}$ 应遵守的原则

当把引言中所提出的难点和难点来源同 2.2 节中微晶粒体积增大和连接链段长度缩短的特征对比后, 进而再把其特征中结晶程度表征量  $\bar{W}_{CR}^{(i)}$  改为用

它们的 stem 数来表征后, 自然会提出以下计算微晶粒内 stem 的净流入通量  $S_{CTT}$  和连接链段上 stem 数的净流出通量  $S_{PTT}$  的方法以及两者净流量间相关性所应遵守以下四项原则:

(1) 结晶增长中折叠和伸直分凝速率常数表征. 假定折叠分凝增长中每次折叠和解折叠速率常数分别为  $A_f$  和  $B_f$ , 它们满足以下关系:  $A_{1f} = A_{2f} = A_{3f} = \dots = A_{vf} = A_f$ ,  $B_{1f} = B_{2f} = B_{3f} = \dots = B_{vf} = B_f$ ; 而伸长分凝增长中每次伸直和解伸直速率常数分别为  $A_e$  和  $B_e$ , 它们满足以下关系:  $A_{1e} = A_{2e} = A_{3e} = \dots = A_{ve} = A_e$ ,  $B_{1e} = B_{2e} = B_{3e} = \dots = B_{ve} = B_e$ . 在分凝中折叠和伸直均进行相同次数  $v$  的分凝.

(2) 计算结晶体系内连接链段长度连续缩短的总净流出通量  $\langle S_{PTT} \rangle_f$  和  $\langle S_{PTT} \rangle_e$ <sup>[13,14]</sup>. 采用文献[13]中的方法 1 (连接链段长度连续缩短法) 来计算结晶体系内微晶粒-高分子链组中  $f$  条连接链段上全左右式 stem 于单位时间内, 在相同空间和方向经过  $v$  次分立的折叠和伸直分凝后, 能离开该连接链段转化成为结晶化的全反式 stem 总数, 定义该表征量为结晶体系的连接链长连续缩短总流出通量  $\langle S_{PTT} \rangle_f$  和  $\langle S_{PTT} \rangle_e$ .

(3) 计算结晶体系内微晶粒形状和体积连续增大的  $\langle S_{CTT} \rangle_f$  和  $\langle S_{CTT} \rangle_e$ <sup>[13,14]</sup>. 采用文献[13]中方法 2 (微晶粒形状和体积连续增大法) 来计算结晶体系内微晶粒-高分子链组中  $f$  条连接链段上全左右式 stem 于单位时间内, 在  $n_v$  维独立生长空间和方向, 经  $v$  次分立的折叠和伸直分凝后, 能进入微晶粒内转化为结晶化的全反式 stem 总数, 定义该表征量为结晶体系的微晶粒形状和体积连接连续增大总流入通量  $\langle S_{CTT} \rangle_f$  和  $\langle S_{CTT} \rangle_e$ .

(4) 建立  $S_{PTT}$  同  $S_{CTT}$  间的互关性. 根据结晶过程中结晶体系内连接链段同微晶粒间的 stem 应遵守物料守恒原理, 于是有:

$$\langle S_{PTT} \rangle = \langle S_{CTT} \rangle \quad (4)$$

上式表明结晶体系内单位时间总微晶粒体积增加的 stem 数(净流入通量)应等于结晶体系内单位时间总连接链段长度缩短的 stem 数(净流出通量). 对两种不同增长方式于是有:

$$\langle S_{PTT} \rangle_f = \langle S_{CTT} \rangle_f, \quad \langle S_{PTT} \rangle_e = \langle S_{CTT} \rangle_e \quad (5)$$

有了上述四项原则, 就可以成功地把求解  $S_{PTT}$  方程中三个速率常数 ( $A_{0f}$ 、 $A_{vf}$  和  $B_{vf}$  或  $A_{0e}$ 、 $A_{ve}$  和  $B_{ve}$ ) 和建立  $S_{CTT}$  方程中微晶粒形状、晶面和生长方向的两项难题转化为建立  $S_{PTT}$  和  $S_{CTT}$  两个净流量表达式

和计算两种净流通量的问题. 从而可以不需要求解三个速率常数和确立微晶粒具体形状、晶面和生长方向, 只借用  $\langle S_{PTT} \rangle = \langle S_{CTT} \rangle$  等式来建立不同形状、晶面和生长方向的微晶粒数增长速率和微晶粒尺寸增长速率的一般表达式.

### 2.4 $\langle S_{PTT} \rangle$ 和 $\langle S_{CTT} \rangle$ 的计算方法

2.4.1  $\langle S_{PTT} \rangle$  的计算<sup>[13,14]</sup>: 首先采用  $f$  条连接链段上 stem 数  $N_{fso}$  (总分子数) 作为自变量, 按 Hoffman 方法来计算第  $i$  种单个微晶粒-高分子链组内连接链段上  $\bar{N}_{fso}$  个 stem, 于单位时间内在相同生长空间和生长方向上经过  $v$  次分立折叠和伸直分凝后, 能离开该连接链段转化成为已结晶化全反式 stem 数  $\langle S_{pi} \rangle$ , 它可表征为:

$$S_{pif} = \int_{2\sigma_{fj}/\Delta f_j}^{\infty} \frac{1}{l_u} S(l) dl \quad (\text{对折叠链段}) \quad (6)$$

$$S_{pie} = \int_{2\sigma_{ec}/\Delta f_e}^{\infty} \frac{1}{a_u} S(a) da \quad (\text{对伸直链段}) \quad (6')$$

式中,  $l$  和  $a$  分别为折叠和伸直分凝生长中的 stem 的长度, 而  $l_u$  和  $a_u$  分别为它们俩相对应的单体 (monomer) 长度. 再计算出  $n_{noi}$  个第  $i$  种微晶粒-高分子链组中连接链段于单位时间内, 能离开该  $n_{noi}$  链组内的连接链段转化成为全反式 stem 数  $\langle S_{PTi} \rangle$ , 它可表征为:

$$\langle S_{PTif} \rangle = n_{noi} S_{pif} = \frac{1}{l_u} \int_{2\sigma_{fj}/\Delta f_j}^{\infty} n_{noi} S(l) dl \quad (7)$$

$$\langle S_{PTie} \rangle = n_{noi} S_{pie} = \frac{1}{a_u} \int_{2\sigma_{ec}/\Delta f_e}^{\infty} n_{noi} S(a) da \quad (7')$$

最后计算出结晶体系的总连接链段的总净流出通量  $\langle S_{PTT} \rangle$ . 即对结晶体系内各种微晶粒-高分子链中所有连接链段求和, 它可表征为:

$$\langle S_{PTT} \rangle_f = \sum_{i=1} \langle S_{PTif} \rangle \quad (\text{对折叠链段}) \quad (8)$$

$$\langle S_{PTT} \rangle_e = \sum_{i=1} \langle S_{PTie} \rangle \quad (\text{对伸直链段}) \quad (8')$$

2.4.2  $\langle S_{CTT} \rangle$  的计算<sup>[13,14]</sup>. 首先选用以第  $i$  种微晶核-高分子链组的微晶核数  $n_{noi}$  和同该单个微晶核表面上相连接的全左右式  $(1-\psi)$  stem 数  $fN_{so}$  两者间之积作为自变量  $(n_{noi}^0 f \bar{N}_{so})^{f(1-\psi)}$ , 来计算第  $i$  种  $n_{cvi}(t)$  微晶粒-高分子链组内的总连接链段上全左右式 stem 于单位时间内, 在  $f$  维平均生长空间和方向经过  $v$  次分立的折叠和伸直分凝后, 能进入第  $i$  微晶粒-高分子链组微晶粒内转化为已结晶化全反式 stem 数  $\langle S_{CTif} \rangle$  和  $\langle S_{CTie} \rangle$ , 它们可表征为:

$$\langle S_{CTif} \rangle = \left[ C_{cn}^{1/\bar{f}_e} \frac{dn_{cvi}(t)}{dt} (n_{noi}^0 f \bar{N}_{sof})^{f(1-\psi)\psi(t)} \right]^{\bar{f}_e}$$

$$(\text{对折叠链段}) \quad (9)$$

$$\langle S_{CTie} \rangle = \left[ C_{cn}^{1/\bar{f}_e} \frac{dn_{cvi}(t)}{dt} (n_{noi}^0 f \bar{N}_{soe})^{f(1-\psi)\psi(t)} \right]^{\bar{f}_e}$$

$$(\text{对伸直链段}) \quad (9')$$

然后计算微晶核表面上  $f$  条连接链段 stem 于单位时间内, 在  $P_f$  和  $P_e$  维筒并生长空间和方向上进行  $v$  次分立折叠和伸直分凝后, 所产生的筒并性全反式 stem 数即筒并效应的过流通量, 它可表征为:

$$\langle S_{CTiP_f} \rangle = \left[ C_{cn}^{1/P_f} \frac{dn_{cviP_f}(t)}{dt} (n_{noi}^0 f \bar{N}_{so})^{f(1-\psi)\psi(t)} \right]^{P_f}$$

$$(\text{对折叠链段}) \quad (10)$$

$$\langle S_{CTiP_e} \rangle = \left[ C_{cn}^{1/P_e} \frac{dn_{cviP_e}(t)}{dt} (n_{noi}^0 f \bar{N}_{so})^{f(1-\psi)\psi(t)} \right]^{P_e}$$

$$(\text{对伸直链段}) \quad (10')$$

再从  $\langle S_{CTif} \rangle$  和  $\langle S_{CTie} \rangle$  中扣除由于筒并效应所产生的过净流出通量  $\langle S_{CTiP_f} \rangle$  和  $\langle S_{CTiP_e} \rangle$ , 即得到了连接链段上全左右式 stem 于单位时间内, 在  $n_v$  维独立生长空间和方向上经过  $v$  次折叠和伸直分凝后, 能流入第  $i$  种微晶粒内的净流入通量  $\langle S_{CTif-P_f} \rangle$  和  $\langle S_{CTif-P_e} \rangle$ , 它可别表示为:

$$\langle S_{CTif-P_f} \rangle = \frac{\left[ C_{cn}^{1/\bar{f}_e} \frac{dn_{cvi}(t)}{dt} (n_{noi}^0 f \bar{N}_{so})^{f(1-\psi)\psi(t)} \right]^{\bar{f}_e}}{\left[ C_{cn}^{1/P_f} \frac{dn_{cviP_f}(t)}{dt} (n_{noi}^0 f \bar{N}_{so})^{f(1-\psi)\psi(t)} \right]^{P_f}}$$

$$= C_{cn} \left[ \frac{dn_{cvi}(t)}{dt} (n_{noi}^0 f \bar{N}_{so})^{f(1-\psi)\psi(t)} \right]^{n_{vf}}$$

$$(\text{对折叠链段}) \quad (11)$$

$$\langle S_{CTif-P_e} \rangle = C_{cn} \frac{\left[ \frac{dn_{cvi}(t)}{dt} (n_{noi}^0 f \bar{N}_{so})^{f(1-\psi)\psi(t)} \right]^{\bar{f}_e}}{\left[ \frac{dn_{cviP_e}(t)}{dt} (n_{noi}^0 f \bar{N}_{so})^{f(1-\psi)\psi(t)} \right]^{P_e}}$$

$$= C_{cn} \left[ \frac{dn_{cvi}(t)}{dt} (n_{noi}^0 f \bar{N}_{so})^{f(1-\psi)\psi(t)} \right]^{n_{ve}}$$

$$(\text{对伸直链段}) \quad (11')$$

式中,  $n_v = \bar{f} - P_f$ , 它称之为微晶粒独立生长方式维数 (宏观生长维数);  $C_{cn}$  为微晶粒宏观形状因子. 对不同形状晶体其  $C_{cn}$  值不同, 具体值见表 1, 在给定成核和生长机制下形成晶体它应为常数, 表 1 给出了微晶形状因子和微晶粒 (phatom crystal) 的体积和其宏观微晶生长维数.

最后计算结晶体系内微晶粒-高分子链组中总微晶粒形状和体积增大的净流入通量  $\langle S_{CTT} \rangle_f$  和  $\langle S_{CTT} \rangle_e$ , 它们可分别表征为:

$$\begin{aligned} \langle S_{CTT} \rangle_f &= \sum_{i=1} \langle S_{CTi(\bar{f}-p_f)} \rangle \\ &= C_{cn} \sum_{i=1} \left[ \frac{dn_{cvi}(t)}{dt} (n_{noif}^0 f N_{so})^{f(1-\psi)\psi(t)} \right]^{n_{vf}} \\ &\quad (\text{对折叠链段}) \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \langle S_{CTT} \rangle_e &= \sum_{i=1} \langle S_{CTi(\bar{f}-\bar{p}_e)} \rangle \\ &= C_{cn} \sum_{i=1} \left[ \frac{dn_{cvi}(t)}{dt} (n_{noie}^0 f N_{so})^{f(1-\psi)\psi(t)} \right]^{n_{ve}} \\ &\quad (\text{对伸直链段}) \end{aligned} \quad (12')$$

表1 微晶形状因子和微晶粒体积及其宏观微晶维数

Table 1 Micro and macro-growth dimension shape factors and volumes of micro-crystals

Macroscopic parameter ( $n = \bar{f} - \bar{P}_f = 3$ )				
Direction of growth	Crystal shape	$C_{cn}$	$V$	
$R$	Sphere	$4\pi/3$	$4\pi R^3/3$	
$a$	Cube	1	$a^3$	
$R$	Cylindrical disk with thickness $d$	$\pi d$	$\pi d R^3$	
$a$	Tetragonal plate with thickness $h$	$h$	$h a^2$	
$l$	Circular cylinder with radius $r$	$\pi r^2$	$\pi r^2 l$	
$h$	Tetragonal column with side $b$	$b^2$	$b^2 h$	

Microscopic parameter:  $f(1-\psi)$  is dimensions of segregation for stems,  $f$  is dimensions of growth for stems,  $\bar{f} = \sum_{v=1} f_v \bar{D}_v (1-\psi)$  is dimensions of average growth for stems,  $\bar{P}_f = \sum_{v=1} p_v \bar{D}_v (1-\psi)$  is dimensions of average growth for stems with degeneracy.

Macroscopic parameter:  $C_{cn}$  is shape factor,  $V$  is crystal volume.

### 3 结晶体系内连接链段长度连续缩短的微

#### 观动力学和其总净流出通量的表征

近年来实验结果表明,高分子在结晶过程中常有结晶和熔融共存,故我们采用正反折叠和正反伸直共存生长机制,用统计力学和动力学相结合方法来研究结晶体系  $\langle S_{PTT} \rangle$  的表征<sup>[14]</sup>. 当体系总连接链段上流出通量 ( $J_{\text{出}}^+$ ) 大于总连接链段上流入通量 ( $J_{\text{入}}^-$ ), 则它定义为体系的净流出通量  $J_{\text{净}}^+ = \langle S_{PTT} \rangle$ . 于是有:

$$J_{\text{净}}^+ = J_{\text{出}}^+ - J_{\text{入}}^- = \langle S_{PTT} \rangle \quad (13)$$

#### 3.1 折叠或伸直分凝的增长机理

结晶增长是微晶核-高分子链组内的同种多重受阻连接链段上 stem 数以折叠速率常数  $A_f$  和  $B_f$  或

以伸直分凝速率常数  $A_e$  和  $B_e$  进行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  $f$  和不同长度  $\bar{N}_{so}$  的无规连接链段连续缩短,最后使它转变为具有不同尺寸大小的微晶粒-高分子链组,它是晶粒增大和受阻无规链段缩短的统一效应. 其增长机制有四种<sup>[14]</sup>: ① 微晶核-高分子链组中  $f$  条相关受阻无规链段,在相同相空间和生长方向上经过  $v$  次多重连续近邻折叠成为折叠晶片; ② 微晶核-高分子链组中  $f$  条相关受阻无规连接链段在相同相空间和生长方向上经过  $v$  次多重连续近邻伸直分凝成为伸直链微晶; ③ 微晶核-高分子链组中  $f$  条相关受阻无规连接链段以  $v_f$  次近邻折叠同  $v_e$  次近邻伸直分凝间并联并存连续增长方式形成串晶; ④ 微晶核-高分子链组中  $f$  条相关受阻无规连接链段以  $v_f$  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复合微晶粒,然后复合微晶粒中连接链段再连续增长成串联复合晶片. 最后该复合晶片再沿着径向方向排列成为球晶.

我们采用在文献[14]中所提出的折叠和伸直分凝机制,即有限长高分子链上受阻连接链段的多元性成核和多重式折叠和伸直分凝增长机制: ① 首先把  $f$  条相关受阻连接无规缠结链段,交联链段和稀溶中无规链团 (coil) 聚集区间的连接链段上具有反式构象分数  $\Psi$  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,形成由  $f/2$  个 stem 并排的具有  $l$  长、 $a$  宽和  $B = \frac{f}{2}b$  厚的长方体 ( $b$  为单个连接链段的厚度),它作为初级核; ② 连接在初级核表面上  $f$  条相关无规链上 stem 再分别按相同生长方向以向上、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; ③ 经过第 1 次折叠或伸直分凝后的新生面上的  $f$  条无规连接链段上 stem 再以  $A_f$  和  $B_f$  或  $A_e$  和  $B_e$  进行第 2 次折叠或伸直分凝; ④ 如此连续  $v$  次折叠或伸直分凝,直到折叠或伸直分凝作用受到缠结点、交联点或微晶粒间的阻碍作用而终止,从而使所生成的折叠链晶成为菱形晶体 (truncated polyethylene lozenge), 而其表面上呈现出扇形面化 (sectorization) 的形态,其扇形面的平均尺寸同时间无关<sup>[4]</sup>. 它很可能是同无规链团 (coil) 聚集区间和缠结点间的连接链段的长度 (stem 链节数) 恒定 ( $M_e = \text{常数}$ ) 有关,故使其所生成的扇形尺寸大小亦正好同时间  $t$  无关. 其  $l$  和  $a$  又分别代表在不同生长机制

中的不同物理量,在折叠生长中,  $l$  和  $a$  分别为 stem 的长度和宽度;而在伸直生长中,  $l$  和  $a$  则分别调换为 stem 的宽度和长度,但  $B$  量不变.

### 3.2 折叠过程中的自由能和折叠分凝速率常数及它净流出通量的表征

3.2.1 折叠自由能的表征<sup>[14]</sup>: 初级核的成核自由能:

$$\Delta G_{f_0} = 2Bl\sigma_f + 2a\sigma_{fc} + 2aB\sigma_{fc} - aBl\Delta f_f - \Delta G_{el0}^0 \quad (14)$$

第1次折叠的增长自由能:

$$\Delta G_{f_1} = 2Bl\sigma_f + 2aB\sigma_{fc} - 2aBl\Delta f_f - \Delta G_{el1}^0 \quad (15)$$

第  $v$  次折叠分凝的增长自由能:

$$\Delta G_{f_v} = 2Bl\sigma_f + 2vaB\sigma_{fc} - (v+1)(aBl\Delta f_f - \Delta G_{elv}^0) \quad (16)$$

活化能(折叠前后自由能差):

$$\Delta E_f = \xi \quad (17)$$

成核(活化能):

$$\Delta E_{f_0} = \xi_{f_0} = 2Bl\sigma_f - \psi aBl\Delta f_f - \Delta G_{el0}^0 \quad (0 < \psi < 1) \quad (18)$$

增长活化能:

$$\Delta E_{f_v} = \xi_{f_v} = 2aB\sigma_{fc} - \psi aBl\Delta f_f - \Delta G_{elv}^0 \quad (0 < \psi < 1) \quad (19)$$

解增长活化能:

$$\Delta E_{f(v+1)} = \xi_{f(v+1)} = (1-\psi)aBl\Delta f_f + \Delta G_{el(v+1)}^0 \quad (0 < \psi < 1) \quad (20)$$

构象熵变化的弹性形变自由能:

$$\Delta G_{el0}^0 = \frac{f\rho RT}{M_s}(\alpha_x^2 + \alpha_y^2 + \alpha_z^2 - 3) \quad (21)$$

$$\Delta G_{elv}^0 = \frac{f\rho RT}{M_s}(\alpha_x^2 + \alpha_y^2 + \alpha_z^2 - 3)$$

式中,  $\sigma_f$  和  $\sigma_{fc}$  分别为侧面和折叠面表面自由能;  $\Delta G_{el0}^0$  和  $\Delta G_{elv}^0$  分别为  $f$  条相关连接链段上单个 stem 在成核和增长中的构象形变自由能;  $\alpha_x$ 、 $\alpha_y$ 、 $\alpha_z$  分别为 stem 在  $x$ 、 $y$ 、 $z$  轴上伸直比;  $\rho$  为高分子的密度;  $M_s$  为单个 stem 的平均分子量;  $\Delta f_f$  为单位体积的结晶热焓.  $\Delta f_f$ 、 $\Delta G_{el0}^0$  和  $\Delta G_{elv}^0$  均为负值,而  $\sigma_f$  和  $\sigma_{fc}$  均为正值,当  $\Delta f_f$  和  $\Delta G_{el}^0$  之和大于后两项之和值时,则微晶粒-高分子链组就能自发地结晶.

3.2.2  $A_f$  和  $B_f$  与  $A_{0f}$  和  $B_{0f}$  的表征<sup>[14]</sup>. 我们定义从 0 到  $f/2$  个 stem 的伸直式分凝和解分凝称之为初级成核和解成核速率常数  $A_{0f}$  和  $B_{0f}$  为:

$$A_{0f} = \beta \exp\left[\frac{-(2Bl\sigma_f - \psi aBl\Delta f_f - \Delta G_{el0}^0)}{KT}\right]$$

$$(0 < \psi < 1) \quad (22)$$

$$B_{0f} = \beta \exp\left\{\frac{-[(1-\psi)aBl\Delta f_f + \Delta G_{el0}^0]}{KT}\right\} \quad (0 < \psi < 1) \quad (23)$$

$$\beta_f = D = \frac{KT}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G_{\eta}}{KT}\right) = \frac{KT}{\xi} = LKT \quad (24)$$

式中,  $1-\psi$  为晶核表面上连接链段的左右式构象分数;  $\psi$  为晶核内连接链段的反式构象分数;  $\xi$  为迁移摩擦系数;  $L$  为迁移淌度;  $K$  为 Boltzmann 常数;  $h$  为 Blanck 常数.

定义从  $f/2 - fv$  个 stem 的折叠和解折叠称为折叠和解折叠增长速率常数  $A_{fv}$  和  $B_{f(v+1)}$ . 对向上折叠或正折叠分凝:

$$A_{fv} = \beta_f \exp\left[\frac{-(2aB\sigma_{fc} - \psi aBl\Delta f_f - \Delta G_{f_v}^0)}{KT}\right] \quad (0 < \psi < 1) \quad (25)$$

对向下折叠或负折叠分凝:

$$B_{f(v+1)} = \beta_f \exp\left\{\frac{-[(1-\psi)aBl\Delta f_f + \Delta G_{f(v+1)}^0]}{KT}\right\} \quad (0 < \psi < 1) \quad (26)$$

$A_{fv}$  和  $B_{fv}$  间存有:

$$A_{f1} = A_{f2} = A_{f3} \cdots A_{fv} = A_f \quad (27)$$

$$B_{f1} = B_{f2} = B_{f3} \cdots B_{f(v+1)} = B_f$$

3.2.3 折叠和解折叠中净流通量动力学. 单个微晶核-高分子链内  $f$  条相关连接链段上  $N_{f_0}$  个 stem 于单位时间内,在相同生长空间经过  $v$  次折叠分凝后的净流通量表<sup>[14]</sup>. 在稳态下第  $i$  种单个微晶核-高分子链组内  $f$  条相关连接链段在相同生长空间和方向上经过  $0 \rightarrow v$  次折叠后的净流通量的动力学方程可按改正后的 Hoffman 计算方法来推导. 该单个链组内  $f$  条相关连接链段上  $N_{f_0}$  个 stem 经过  $0 \rightarrow v \rightarrow (v+1)$  次折叠的净流通量动力学方程可表征为:

$$S_{\mu if} \begin{cases} = \bar{N}_{f_0} A_{f_0} - \bar{N}_{f_1} B_{f_1} \\ = N_{f_1} A_{f_1} - N_{f_2} B_{f_2} \\ = \bar{N}_{f_2} A_{f_2} - \bar{N}_{f_3} B_{f_3} \\ \cdots \\ = N_{f_v} A_{f_v} - N_{f(v+1)} B_{f(v+1)} \end{cases} \quad (28)$$

式中,  $\bar{N}_{f_0}$ 、 $\bar{N}_{f_1}$ 、 $\bar{N}_{f_2}$ 、 $\bar{N}_{f_3}$ 、 $\cdots$ 、 $\bar{N}_{f_v}$  和  $\bar{N}_{f(v+1)}$  分别为第  $i$  种单个初级核表面上  $f$  条连接链段在相同生长方向上分别经过 0、1、2、3、 $\cdots$ 、 $v$  和  $(v+1)$  次折叠分凝后仍可进行折叠分凝的 stem 数(摩尔链节数),

而  $N_{fsv}$  同  $N_{sv}$  间存有  $N_{fsv} = fN_{sv}$  和  $N_{fs0} = fN_{s0}$  关系,  $N_{s0}$  为单个起始连接链段的可折叠分凝的 stem 链节数. 当式(28)中的最后项  $N_{fs(v+1)}$  改用  $N_{fsv}$  表征后, 则它可改写为:

$$\bar{N}_{fs(v+1)} = \frac{A_f}{B_f} \bar{N}_{fsv} - \frac{S_{pif}}{B_f} \quad (29)$$

再连续地把  $N_{fsv}$  换为用  $N_{fs(v-1)}$ 、 $N_{fs(v-2)}$ 、 $N_{fs1}$  和  $N_{fs0}$  表征, 则上式即可改变为以下形式:

$$\bar{N}_{fs(v+1)} = \left(\frac{A_f}{B_f}\right)^v \left(N_{fs1} - \frac{S_{pif}}{A_f - B_f}\right) + \frac{S_{pif}}{A_f - B_f} \quad (30)$$

式(30)表明, 对所有  $v$  值 ( $0 \rightarrow \infty$ ),  $N_{fs(v+1)}$  值均应为非零的有限值, 因  $A_f > B_f$ , 当  $v \rightarrow \infty$ , 则  $(A_f/B_f)^v \rightarrow \infty$ , 要使  $N_{fs(v+1)}$  值为非无穷大的有限值, 就要求式(31)中  $(A_f/B_f)^v$  的系数必须为零, 即必须是  $\bar{N}_{fs1} - \frac{S_{pif}}{A_f - B_f} = 0$ , 于是有:

$$N_{fs1} = \frac{S_{pif}}{A_f - B_f} \quad (31)$$

把式(31)再同式(28)中前项结合后得到:

$$\begin{aligned} S_{pif} &= \bar{N}_{fs0} A_{j0} \frac{1 - B_f}{A_f} \\ &= fN_{s0} A_{j0} \frac{1 - B_f}{A_f} \end{aligned} \quad (32)$$

式中,  $f\bar{N}_{s0}$  为起始时间(第  $i$  种单个链组内  $f$  条连接链段上)的 stem 数;  $fN_{s0} A_{j0} (B/A)$  为单位时间内第  $i$  种单个链组内  $f$  条连接链段经过  $v$  次折叠分凝后可熔融解折叠化的 stem 数, 两者之差就称之为折叠与解折叠后的净结晶化 stem 数, 即第  $i$  种单个高分子链组的净流出通量  $S_{pif}$ . 当把上述的三种速率常数  $A_{j0}$ 、 $B_f$  和  $A_f$  值代入上式后得到:

$$\begin{aligned} S_{pif} &= S(l) \\ &= fN_{s0} \beta_f \exp\left[-\frac{[2Bl\sigma_f - (\psi) aBl\Delta f_f - \Delta G_{fv}^0]}{KT}\right] \times \\ &\quad \left\{1 - \exp\left[\frac{-(-2aB\sigma_{fc} + aBl\Delta f_f + 2\Delta G_{fv}^0)}{KT}\right]\right\} \\ &\quad (0 < \psi < 1) \end{aligned} \quad (33)$$

式中  $\beta_f = \frac{KT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_{\eta}}{kT}\right)$ .

3.2.4  $n_{i0i}$  个微晶核-高分子链组净流出通量的  $(S_{PTi})_f$  表征. 第  $i$  种  $n_{i0i}$  个微晶核-高分子链组中  $f$  条相关连接链段于单位时间内经过  $v$  次折叠和解折叠分凝后净流出通量可表征为:

$$\langle S_{PTi} \rangle_f = \frac{1}{l_u} \int_{2\sigma_{fc}/\Delta f}^{\infty} n_{i0i} S(l) dl \quad (34)$$

积分后

$$\begin{aligned} \langle S_{PTi} \rangle_f &= n_{i0i} f \bar{N}_{s0} \beta_f P_f \exp\left(\frac{\Delta G_{el}^0}{KT}\right) \exp\left(\frac{2\psi a B \sigma_{fc}}{KT}\right) \times \\ &\quad \exp\left(\frac{-4B\sigma_f \sigma_{fc}}{\Delta f K T}\right), \quad (0 < \psi < 1) \end{aligned} \quad (35)$$

式中  $P_f = \frac{KT \exp(-2\Delta G_{el}^0/KT)}{2\sigma_f B + (1-\psi) a B \Delta f_f} - \frac{KT}{2B\sigma_f - \psi a B \Delta f_f}$ .

3.2.5 结晶体系的总净流出通量. 结晶体系的微晶核-高分子链组中  $f$  条相关连接链段上  $\bar{N}_{fs0}$  个 stem 链节于单位时间内在同一生长方向经过  $v$  次折叠与解折叠后的总净流出通量  $\langle S_{PTT} \rangle_f$  的表征, 对结晶体系内所有微晶核-高分子链组数求和 ( $N$  种) 后得到

$$\begin{aligned} \langle S_{PTT} \rangle_f &= \sum_{i=1}^N \langle S_{PTi} \rangle_f \\ &= \sum_{i=1}^N n_{i0i} \frac{1}{l_u} \int_{2\sigma_{fc}/\Delta f}^{\infty} S(l) dl \end{aligned} \quad (36)$$

积分后并求和得到

$$\begin{aligned} \langle S_{PTT} \rangle_f &= \frac{N_{nTT} f \bar{N}_{s0}}{l_u} \beta_f P_f \exp\left(\frac{\Delta G_{el}^0}{KT}\right) \times \\ &\quad \exp\left(\frac{2\psi a B \sigma_{fc}}{KT}\right) \exp\left(\frac{-4B\sigma_f \sigma_{fc}}{\Delta f K T}\right) \\ &= \frac{M_{nT0} \beta_f P_f}{l_u} \exp\left(\frac{\Delta G_{el}^0}{KT}\right) \times \\ &\quad \exp\left(\frac{2\psi a B \sigma_{fc}}{KT}\right) \exp\left(\frac{-4B\sigma_f \sigma_{fc}}{\Delta f K T}\right) \\ &\quad (0 < \psi < 1) \end{aligned} \quad (37)$$

式中,  $M_{nT0} = N_{nTT} f \bar{N}_{s0}$ ,  $N_{nTT}$  和  $M_{nT0}$  分别为结晶体系内总的初级微晶核-高分子链组数和总的可折叠的可结晶化 stem 数. 式(37)称之为结晶体系内的总净流出通量.

$\langle S_{PTT} \rangle_f$  的简化: 在低温下, 链段的输送成为首要因素. 对熔体结晶常把  $\beta_f$  简化为:

$$\beta_f = \frac{KT}{h} J_{\eta} \exp\left[\frac{U^*}{R(T - T_{\infty})}\right] \quad (38)$$

式中,  $T_{\infty}$  为低于玻璃化温度 30 K;  $U^*$  为链的扩散迁移活化能约 7 kJ/mol;  $J_{\eta} = \exp(-\Delta F^*/RT)$ . 对溶液结晶体系  $\beta_f$  可表征为:

$$\beta_f = C' \frac{KT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta H^*}{RT} + \frac{\Delta S^*}{R}\right) \quad (39)$$

式中,  $C'$  为溶液体积分数浓度;  $\Delta H^*$  为扩散活化热焓. 把(38)式代入(37)式得到

$$\langle S_{PTT} \rangle_f = \frac{M_{nT0} KT}{l_u h} J_{\eta} P_f \times$$



$$\exp\left[\frac{-U^*}{R(T-T_\infty)}\right]\exp\left(\frac{-4B\sigma_f\sigma_{fc}}{\Delta f_f KT}\right) \quad (40)$$

式中  $J_{f1} = \exp\left(\frac{2aB\psi\sigma_{fc} + \Delta G_{elv}^0}{KT}\right)\exp\left(-\frac{\Delta S^*}{R}\right)$ .

### 3.3 伸直分凝过程中的自由能和分凝速率常数及它净流出通量的表征

3.3.1 伸直分凝的自由能表征<sup>[14]</sup>. 初级核的成核自由能:

$$\Delta G_{e0} = 2Bl\sigma_e - aBl\Delta f_e + 2a\sigma_e - \Delta G_{e0}^0 + 2Bl\sigma_{ec} \quad (41)$$

第1次伸直分凝增长自由能:

$$\Delta G_{e1} = 2aB\sigma_e + 2B\sigma_{ec}l - 2aBl\Delta f_e - \Delta G_{e1}^0 \quad (42)$$

第  $v$  次伸直分凝增长自由能:

$$\Delta G_{ev} = 2Ba\sigma_e + 2vBl\sigma_{ec} - (v+1)(aBl\Delta f_e - \Delta G_{elv}^0) \quad (43)$$

活化能(伸直分凝前后的自由能差)为  $\Delta E_e$ . 成核自由能差(活化能):

$$\Delta E_{e0} = \xi_{e0}^* = 2Ba\sigma_e - \psi aBl\Delta f_e - \Delta G_{e0}^0 \quad (44)$$

伸直增长活化能:

$$\Delta E_{ev} = \xi_{ev}^* = 2Bl\sigma_{ec} - \psi aBl\Delta f_e - \Delta G_{elv}^0 \quad (45)$$

解伸直增长活化能:

$$\Delta E_{e(v+1)} = \xi_{e(v+1)}^* = (1-\psi)aBl\Delta f_e + \Delta G_{e(v+1)}^0 \quad (0 < \psi < 1) \quad (46)$$

构象熵变化的弹性形变自由能:

$$\Delta G_{e0}^0 = \frac{f\rho RT}{M_s}(\alpha_x^2 + \alpha_y^2 + \alpha_z^2 - 3) \quad (47)$$

$$\Delta G_{elv}^0 = \frac{f\rho RT}{M_s}(\alpha_x^2 + \alpha_y^2 + \alpha_z^2 - 3)$$

式中,  $\sigma_e$  和  $\sigma_{ec}$  分别为侧面和折叠面表面自由能;  $\Delta f_e$  为单位体积的结晶热焓.  $\Delta f_e$ 、 $\Delta G_{e0}^0$  和  $\Delta G_{elv}^0$  均为负值, 而  $\sigma_e$  和  $\sigma_{ec}$  均为正值, 当  $\Delta f_e$ 、 $\Delta G_{e0}^0$  和  $\Delta G_{elv}^0$  之和大于后两项之和值时, 则微晶粒-高分子链组就能自发地结晶.

3.3.2 成核和伸直分凝增长中的速率常数的表征.

初级核成核和解成核速率常数为:

$$A_{0e} = \beta_e' \exp\left[\frac{-(2Bl\sigma_e - \psi aBl\Delta f_e - \Delta G_{e0}^0)}{KT}\right] \quad (0 < \psi < 1) \quad (48)$$

$$B_{0e} = \beta_e' \exp\left\{\frac{-[(1-\psi)aBl\Delta f_e + \Delta G_{e0}^0]}{KT}\right\} \quad (0 < \psi < 1) \quad (49)$$

正反伸直分凝的速率常数

$$A_{ev} = \beta_e' \exp\left[\frac{-(2Bl\sigma_{ec} - \psi aBl\Delta f_e - \Delta G_{elv}^0)}{KT}\right] \quad (0 < \psi < 1) \quad (50)$$

$$B_{e(v+1)} = \beta_e' \exp\left\{\frac{-[(1-\psi)aBl\Delta f_e + \Delta G_{e(v+1)}^0]}{KT}\right\} \quad (0 < \psi < 1) \quad (51)$$

$A_{ev}$  和  $B_{e(v+1)}$  的关系式:

$$A_{e1} = A_{e2} = A_{e3} \cdots A_{ev} = A_e \quad (52)$$

$$B_{e1} = B_{e2} = B_{e3} \cdots B_{e(v+1)} = B_e$$

3.3.3 伸直和解伸直中净流通量动力学. 单个微晶核-高分子链内  $f$  条相关连接链段上  $N_{fs0}$  个 stem 于单位时间内, 在相同生长空间经过  $0 \rightarrow v$  次伸直分凝后的净流出通量表征<sup>[14]</sup>. 在稳态下第  $i$  种单个微晶核-高分子链组内  $f$  条相关连接链段在相同生长空间和方向上经过  $0 \rightarrow v$  次伸直分凝后的净流出通量可按上节计算折叠增长方式的方法来推导. 它的净流出通量动力学方程可表征为:

$$S_{pie} \begin{cases} = \bar{N}_{fs0}A_{e0} - \bar{N}_{fs1}B_{e1} \\ = N_{fs1}A_{e1} - N_{fs2}B_{e2} \\ = \bar{N}_{fs2}A_{e2} - \bar{N}_{fs3}B_{e3} \\ \cdots \\ = \bar{N}_{fsv}A_{ev} - \bar{N}_{fs(v+1)}B_{e(v+1)} \end{cases} \quad (53)$$

式中,  $N_{fs0}$ 、 $N_{fs1}$ 、 $N_{fs2}$ 、 $N_{fs3}$ 、 $\cdots$ 、 $N_{fsv}$  和  $N_{fs(v+1)}$  分别为第  $i$  种单个初级核表面上  $f$  条连接链段在相同生长方向上分别经过  $0, 1, 2, 3, \cdots, v$  和  $(v+1)$  次伸直分凝后仍可进行伸直分凝的 stem 摩尔数, 而  $N_{fsv}$  同  $N_{sv}$  间存有如下关系,  $N_{fsv} = fN_{sv}$ ,  $N_{fs0} = fN_{s0}$ ,  $N_{s0}$  为单个起始连接链段的可伸直分凝的 stem 数. 当式(53)中最后项  $\bar{N}_{fs(v+1)}$  改为用  $\bar{N}_{fsv}$  表征后, 则它可变为:

$$\bar{N}_{fs(v+1)} = \frac{A_e}{B_e}\bar{N}_{fsv} - \frac{S_{pie}}{B_e} \quad (54)$$

再连续地把  $\bar{N}_{fsv}$  换为用  $\bar{N}_{fs(v-1)}$ 、 $\bar{N}_{fs(v-2)}$ 、 $\bar{N}_{fs1}$  和  $\bar{N}_{fs0}$  表征, 则上式即可变为:

$$N_{fs(v+1)} = \left(\frac{A_e}{B_e}\right)^v \left(N_{fs1} - \frac{S_{pie}}{A_e - B_e}\right) + \frac{S_{pie}}{A_e - B_e} \quad (55)$$

式(55)表明, 对所有  $v$  值( $0 \rightarrow \infty$ ),  $N_{fs(v+1)}$  值均应为非零的有限值, 因  $A_e > B_e$ , 当  $v \rightarrow \infty$  时, 则  $(A_e/B_e)^v \rightarrow \infty$ , 要使  $N_{fs(v+1)}$  值为非无穷大的有限值, 就要求式(55)中  $(A_e/B_e)^v$  的系数必须为零, 即必须是

$$N_{fs1} - \frac{S_{pie}}{A_e - B_e} = 0, \text{ 于是有}$$

$$\bar{N}_{fs1} = \frac{S_{pie}}{A_e - B_e} \quad (56)$$

把式(56)再同式(53)中前一项结合后得到:

$$S_{pie} = N_{fs0} A_{e0} \frac{1 - B_e}{A_e} = f N_{so} A_{e0} \frac{1 - B_e}{A_e} \quad (57)$$

式中,  $fN_{so}$  为起始时间单个链组内  $f$  条相关连接链段上 stem 数;  $fN_{so} A_{e0} (B_e/A_e)$  为单位时间内单个链组内  $f$  条相关连接链段经过  $v$  次伸直分凝后可熔化的 stem 数, 两者之差就称之为伸直分凝和解伸直分凝后的净结晶化 stem 数, 即单位时间内第  $i$  种单个高分子链组的净流出通量  $S_{pie}$ .

当把上述的三种速率常数  $A_{e0}$ 、 $B_e$  和  $A_e$  值代入(57)式后得到:

$$\begin{aligned} S_{pie} &= S(a) \\ &= f \bar{N}_{so} \beta_e' \exp \left[ \frac{- (2Bl\sigma_e - \psi aBl\Delta f_e - \Delta G_{el0}^0)}{KT} \right] \times \\ &\quad \left\{ 1 - \exp \left[ \frac{- (-2Bl\sigma_{ec} + aBl\Delta f_e + 2\Delta G_{elv}^0)}{KT} \right] \right\} \end{aligned} \quad (58)$$

式中,  $\beta_e' = \frac{T}{h} \exp \left( \frac{-\Delta G_s}{KT} \right)$ ,  $\Delta G_s$  为高分子链段上 stem 链节滑动时的蠕动;  $l$  为 stem 长度; 上式代表第  $i$  种单个微晶核-高分子链组内微晶核表面上  $f$  个相关连接链段在单位时间内和相同生长方向上经过  $v$  次伸直与解伸直分凝后 stem 数即净流出通量.

3.3.4  $n_{noi}$  个微晶核-高分子链组净流出通量的表征. 第  $i$  种  $n_{noi}$  个微晶核-高分子链组内的  $f$  条相关连接链段在单位时间内相同生长方向经过  $v$  次伸直和解伸直分凝后净流出通量可表征为:

$$\begin{aligned} \langle S_{PTi} \rangle_e &= \frac{1}{a_u} \int_{2\sigma_{ec}/\Delta f_e}^{-\infty} n_{noi} S(a) da \\ &\quad (0 < \psi < 1) \end{aligned} \quad (59)$$

上式积分后得到:

$$\begin{aligned} \langle S_{PTi} \rangle_e &= n_{noi} f \bar{N}_{so} \beta_e' P_e \exp \left( \frac{\Delta G_{elv}^0}{KT} \right) \exp \left( \frac{2\psi l B \sigma_{ec}}{KT} \right) \times \\ &\quad \exp \left( \frac{-4B\sigma_e \sigma_{ec}}{\Delta f_e KT} \right) \frac{1}{a_u}, \quad (0 < \psi < 1) \end{aligned} \quad (60)$$

3.3.5 结晶体系的总净流出通量. 结晶体系的微晶核-高分子链组内  $f$  条相关连接链段上  $N_{fs0}$  个 stem 链节在单位时间内相同生长方向经过  $v$  次伸直和解伸直分凝后的总净流出通量  $\langle S_{PTT} \rangle_e$ , 对结晶体系内所有微晶核-高分子链组数求和 ( $N$  种) 求和后得到:

$$\langle S_{PTT} \rangle_e = \sum_{i=1}^N \langle S_{PTi} \rangle_e$$

$$= \sum_{i=1}^N n_{noi} \frac{1}{a_u} \int_{2\sigma_{ec}/\Delta f_e}^{-\infty} S(a) da \quad (61)$$

积分后并求和得到:

$$\begin{aligned} \langle S_{PTT} \rangle_e &= \frac{N_{nTTa} f N_{so}}{a_u} \beta_e' P_e \exp \left( \frac{\Delta G_{elv}^0}{KT} \right) \times \\ &\quad \exp \left( \frac{2\psi l B \sigma_{ec}}{KT} \right) \exp \left( \frac{-4B\sigma_e \sigma_{ec}}{\Delta f_e KT} \right) \\ &= \frac{M_{nT0} \beta_e P_e}{a_u} \exp \left( \frac{\Delta G_{elv}^0}{KT} \right) \times \\ &\quad \exp \left( \frac{2\psi l B \sigma_{ec}}{KT} \right) \exp \left( \frac{-4B\sigma_e \sigma_{ec}}{\Delta f_e KT} \right) \end{aligned} \quad (62)$$

式中,  $M_{nT0} = N_{nTTa} f N_{so}$ ,  $N_{nTTa}$  和  $M_{nT0}$  分别为结晶体系内总的初级微晶核-高分子链组数和总的可伸直分凝的 stem 数. 式(62)称之为结晶体系内的总净流出通量.

$\langle S_{PTT} \rangle_e$  的简化: 在低温下 stem 滑移就成为结晶的首要因素. 对熔体结晶, 常把  $\beta'$  变成以下形式:

$$\beta_e = \frac{KT}{h} J_{e1} \exp \left[ \frac{-U^*}{R(T - T_\infty)} \right] \quad (63)$$

式中,  $U^*$  为链段滑移活化能, 它接近 6 kJ/mol;  $J_{e1} = \exp(-\Delta F^*/RT)$ . 对溶液结晶体系, 可表征为:

$$\beta_e' = C' \frac{KT}{h} \exp \left( -\frac{\Delta H^*}{RT} + \frac{\Delta S^*}{R} \right) \quad (64)$$

$\Delta H^*$  为滑移活化热. 把(64)式代入(62)式得到:

$$\begin{aligned} \langle S_{PTT} \rangle_e &= \frac{M_{nT0} KT}{a_u h} J_{e1} P_e \times \\ &\quad \exp \left[ \frac{-U^*}{R(T - T_\infty)} \right] \exp \left( \frac{-4B\sigma_e \sigma_{ec}}{\Delta f_e KT} \right) \end{aligned} \quad (65)$$

式中  $J_{e1} = \exp \left( \frac{2lB\psi\sigma_{ec} + \Delta G_{elv}^0}{KT} \right) \exp \left( \frac{-S^*}{R} \right)$

## 4 结晶体系内微晶粒形状和体积增大的宏观动力学和其净流入通量的表征

### 4.1 单位时间内 $n_{cvi}$ 个微晶粒-高分子链组在 $\bar{f}$ 维生长空间和方向的净流入通量<sup>[14]</sup>

为了计算  $n_{cvi}$  个微晶粒在  $t$  时间和  $\bar{f}$  维生长空间和方向上经过  $v$  次分立折叠和伸直分凝后能流入该  $n_{cvi}$  微粒内净流入通量, 在此首先定义一个第  $i$  种  $n_{noi}$  个微晶核-高分子链组在  $t$  时间内所贡献的结晶度  $\bar{w}_{cvi}^{(t)}$ , 它的  $\bar{f}$  次方可表征为:

$$\left( \bar{w}_{cvi}^{(t)} \right)^{\bar{f}} = \left\{ \frac{n_{cvi}^{(t)} [n_{noi}^{(0)} (fN_{so})]^{f(1-\psi)\psi(t)}}{n_{cvi}^{(\infty)} [n_{noi}^{(0)} (fN_{so})]^{f(1-\psi)\psi(\infty)}} \right\}^{\bar{f}} \quad (66)$$

式中分子和分母分别为在  $t$  时间和无限长时间内第

$n_{cvi}$  个链组中的  $f$  条连接链段上 stem 数;  $(W_{cvi}^{(t)})^{\bar{f}}$  为第  $n_{noi}$  个链组中连接链段于  $t$  时间内在  $\bar{f}$  维平均生长空间和方向上经过  $v$  次折叠和伸直分凝后的结晶度, 把它再乘无限长时间下 stem 数的  $\bar{f}$  次方及微晶粒形状因子  $C_{cn}$  后, 即得到第  $n_{cvi}$  个链组在  $t$  时间和  $\bar{f}$  维平均生长空间和方向上经  $v$  次折叠和伸直分凝后能转变为已结晶的全反式 stem 数, 可表征为:

$$C_{cn} \{ n_{cvi}^{(\infty)} [ n_{noi}^{(0)} (f\bar{N}_{so}) ]^{f(1-\psi)} \bar{W}_{cvi}^{(t)} \}^{\bar{f}} = C_{cn} \{ n_{cvi}^{(t)} [ n_{noi}^{(0)} (f\bar{N}_{so}) ]^{f(1-\psi)} \}^{\bar{f}} \quad (67)$$

上式经对  $t$  进行微商后即得到了第  $i$  种  $n_{cvi}^{(t)}$  个链组于单位时间和  $\bar{f}$  维生长空间和方向经过  $v$  次折叠和伸直分凝后所产生的净流入通量, 它们分别表征为:

$$\langle S_{CTi} \rangle_f = C_{cnf} \left[ \frac{dn_{cvi}^{(t)}}{dt} (n_{noi}^{(0)} f\bar{N}_{so})^{f(1-\psi)} \right]^{\bar{f}} \quad (对折叠链段) \quad (68)$$

$$\langle S_{CTi} \rangle_e = C_{cne} \left[ \frac{dn_{cvi}^{(t)}}{dt} [ n_{noi}^{(0)} (f\bar{N}_{so}) ]^{f(1-\psi)} \right]^{\bar{f}} \quad (对伸直链段) \quad (70')$$

#### 4.2 单位时间 $n_{cvi}$ 个微晶粒链组在 $P_f(\bar{P}_e)$ 维筒并生长空间和方向的净流入通量

$n_{cvi}^{(t)}$  个微晶粒-高分子链组中连接链段在单位时间和  $P_f(\bar{P}_e)$  维筒并生长空间和方向上经过  $v$  次折叠和伸直分凝后所产生的筒并净流入通量, 采用上节相同计算方法计算后, 可分别表征为:

$$\langle S_{CTi} \rangle_{\bar{P}_f} = C_{cnf} \left[ \frac{dn_{cvi}^{(t)}}{dt} (n_{noi}^{(0)} f\bar{N}_{so})^{f(1-\psi)} \right]^{P_f} \quad (对折叠链段) \quad (69)$$

$$\langle S_{CTi} \rangle_{P_e} = C_{cne} \left[ \frac{dn_{cvi}^{(t)}}{dt} (n_{noi}^{(0)} f\bar{N}_{so})^{f(1-\psi)} \right]^{P_e} \quad (对伸直链段) \quad (69')$$

#### 4.3 单位时间内 $n_{cvi}$ 个微晶粒-高分子链组在 $n_v$ 独立生长空间和方向的独立净流入通量

$n_{cvi}^{(t)}$  个微晶粒-高分子链组中微晶粒在单位时间内和  $n_v$  维独立生长空间和方向上经过  $v$  次折叠和伸直分凝后所产生的独立净流入通量可分别表征为:

$$\langle S_{CTi} \rangle_{n_v f} = \frac{C_{cnf} \left[ \frac{dn_{cvi}^{(t)}}{dt} (n_{noi}^{(0)} f\bar{N}_{so})^{f(1-\psi)} \right]^{\bar{f}}}{C_{cnf} \left[ \frac{dn_{cvi}^{(t)}}{dt} (n_{noi}^{(0)} f\bar{N}_{so})^{f(1-\psi)} \right]^{P_f}} = C_{cnf} \left[ \frac{dn_{cvi}^{(t)}}{dt} (n_{noi}^{(0)} f\bar{N}_{so})^{f(1-\psi)} \right]^{n_{vf}} \quad (对折叠链段) \quad (70)$$

$$\langle S_{CTi} \rangle_{n_{ve}} = \frac{C_{cne} \left[ \frac{dn_{cvi}^{(t)}}{dt} (n_{noi}^{(0)} f\bar{N}_{so})^{f(1-\psi)} \right]^{\bar{f}}}{C_{cne} \left[ \frac{dn_{cvi}^{(t)}}{dt} (n_{noi}^{(0)} f\bar{N}_{so})^{f(1-\psi)} \right]^{P_e}} = C_{cne} \left[ \frac{dn_{cvi}^{(t)}}{dt} (n_{noi}^{(0)} f\bar{N}_{so})^{f(1-\psi)} \right]^{n_{ve}} \quad (对伸直链段) \quad (70')$$

式中,  $n_{vf} = \bar{f} - \bar{P}_f$ ,  $n_{ve} = \bar{f} - \bar{P}_e$ , 它们分别为微晶粒的独立平均生长维数, 即微晶粒的宏观生长维数.

#### 4.4 单位时间内总微晶粒-高分子链组在 $n_v$ 独立生长空间和方向的总独立净流入通量

结晶体系的总微晶粒-高分子链组中连接链段在单位时间内和  $n_v$  维独立生长空间和方向上能流入总微晶粒内独立净流入通量<sup>[14]</sup>可分别表征为:

$$\langle S_{CTT} \rangle_{n_{vf}} = C_{cnf} \left\{ \sum_{i=1}^d \left[ \frac{dn_{cvi}^{(t)}}{dt} (n_{noi}^{(0)} f\bar{N}_{so})^{f(1-\psi)} \right] \right\}^{n_{vf}} = C_{cnf} [ (M_{nT0})^{f(1-\psi)} \dot{N}_{CTT} ]^{n_{vf}} \quad (对折叠链段) \quad (71)$$

$$\langle S_{CTT} \rangle_{n_{ve}} = C_{cne} [ (M_{nT0})^{f(1-\psi)} \dot{N}_{CTT} ]^{n_{ve}} \quad (对伸直链段) \quad (71')$$

$$式中 M_{nT0} = \sum_i (n_{noi} f\bar{N}_{so}), \quad \frac{d \sum_i n_{cvi}^{(t)}}{dt} = \frac{dN_{CTT}}{dt} = \dot{N}_{CTT}.$$

### 5 结晶增长中的物料守恒和其微晶粒增长

#### 速率的定量表征

##### 5.1 结晶体系内连接链段长度缩短和微晶粒形状和体积增大间的净流量守恒原则和其微晶粒形状与体积的净流入通量定量表征

根据结晶体系内物料守恒原则和 2.3 节中第四项内容, 即体系中总微晶粒体积增大的净流入通量应等于体系中微晶粒表面上总连接链段缩短的净流出通量的原则, 有 (4) 式  $\langle S_{CTT} \rangle = \langle S_{PTT} \rangle$ . 当把四种生长机制下结晶体系的总连接链段缩短净流出通量同四种生长机制下结晶体系的总微晶粒形状和体积增大净流入通量代入 (4) 式后, 就分别得到了四种生长机制下结晶体系总微晶粒的净流入通量的定量表征式.

因为  $\langle S_{CTT} \rangle$  的计算即涉及到结晶机制和微晶粒的形状, 又同流入方向和生长维数有关, 故它的定量表征应属于存有筒并计算量.

我们在 3.1 节把几种结晶生长机制概括为四种: ① 片晶的近邻折叠式机制; ② 伸直链晶的近

邻伸直分凝式机制; ③ 串晶的近邻折叠同近邻伸直分凝并联并存式机制; ④ 球晶的近邻折叠同近邻伸直分凝串联并存式机制. ②应为一维生长, ①和③应为二维生长, ④应为三维生长. 正如表1中所述, 伸直链晶、半径为  $r$  的圆柱晶体和边长为  $b$  的四面柱晶体等均为一维生长的晶型; 折叠链片晶、近邻折叠同近邻伸直分凝的并联并存式的串晶、厚度为  $h$  的四面晶体和厚度为  $d$  的圆盘晶体等均为二维生长的晶型; 折叠同伸直分凝串联并存式的球晶、球形晶体和立方晶体等均为三维生长的晶型.

下面我们就按其生长机制不同来讨论结晶体系的总微晶粒的净流入通量.

## 5.2 四种不同生长机制下总微晶粒的净流入通量

5.2.1 近邻折叠式的净流入通量. 引入  $n_{vf} = 2$  和  $\langle S_{CTT} \rangle_{n_{vf}} = \langle S_{PTT} \rangle_f$  关系后, (4) 式可变为:

$$\begin{aligned} \langle S_{CTT} \rangle_{n_{vf}} &= C_{cnf} (M_{nTof})^{f(1-\psi)} \dot{N}_{CTT}^{n_{vf}} \\ &= \frac{M_{nTof} \beta_f P_f}{l_u} \exp\left(\frac{\Delta G_{elf}^0}{KT}\right) \times \\ &\quad \exp\left(\frac{2\psi a B \sigma_{fc}}{KT}\right) \exp\left(\frac{-4B \sigma_f \sigma_{fc}}{\Delta f_f KT}\right)_f \\ &= C_{cnf} [(M_{nTof})^{f(1-\psi)} \dot{N}_{CTT}]_f^2 \\ &= \left[ \frac{M_{nTof} \beta_f P_f}{l_u} \exp\left(\frac{\Delta G_{elf}^0 + 2\psi a B \sigma_{fc}}{KT}\right) \times \right. \\ &\quad \left. \exp\left(\frac{-4B \sigma_f \sigma_{fc}}{\Delta f_f KT}\right) \right]_f \quad (72) \end{aligned}$$

5.2.2 近邻伸直分凝式的净流入通量. 引入  $n_{ve} = 1$  后, 可表征为:

$$\begin{aligned} \langle S_{CTT} \rangle_{n_{ve}} &= C_{cne} [(M_{nT0e})^{f(1-\psi)} \dot{N}_{CTT}]^{n_{ve}} \\ &= \frac{M_{nT0e} \beta_e P_e}{a_u} \exp\left(\frac{\Delta G_{ele}^0}{KT}\right) \times \\ &\quad \exp\left(\frac{2\psi B l \sigma_{ec}}{KT}\right) \exp\left(\frac{-4B \sigma_e \sigma_{ec}}{\Delta f_e KT}\right)_e \\ &= C_{cne} [(M_{nT0e})^{f(1-\psi)} \dot{N}_{CTT}]_e^1 \\ &= \left[ \frac{M_{nT0e} \beta_e P_e}{a_u} \exp\left(\frac{\Delta G_{ele}^0 + 2\psi B l \sigma_{ec}}{KT}\right) \times \right. \\ &\quad \left. \exp\left(\frac{-4B \sigma_e \sigma_{ec}}{\Delta f_e KT}\right) \right]_e \quad (73) \end{aligned}$$

对复生长方式结晶体系, 其增长方式可为折叠和伸直分凝两种并存, 从而使两种净流入通量间出现是否有相关性问题, 即 stem 的扩展方式是平行同向排列还是垂直异向排列? 如果平行同向排列, 则两

者间存有相关性(即简并度), 如果垂直异向排列则两者间不存有相关性(即非简并性). 对存有相关性体系, 体系的总净流入通量应为两种并联并存增长方式的两种净流入通量之商, 即  $\langle S_{CTT} \rangle_{n_{vfe1}} = \langle S_{CTT} \rangle_{n_{vf}} / \langle S_{CTT} \rangle_{n_{ve}}$ ; 若其结晶体系内两种增长方式的净流入方向和维数是非简并的(即两者之间流入方向互为异向垂直)可认为两种增长方式间的净流入通量是非相关的, 则体系的总净流入通量应为两种串联并存式的两种净流入通量之和之积, 即  $\langle S_{CTT} \rangle_{n_{vfe2}} = \langle S_{CTT} \rangle_{n_{vf}} \langle S_{CTT} \rangle_{n_{ve}}$ .

5.2.3 折叠同伸直分凝并联并存式的净流入通量.

引入  $n_{vf} = 2$ ,  $n_{ve} = 1$ ,  $n_{vfe1} = 1$  和  $\langle S_{CTT} \rangle_{n_{vfe1}} = \frac{\langle S_{CTT} \rangle_{n_{vf}}}{\langle S_{CTT} \rangle_{n_{ve}}}$

$$\begin{aligned} &= \frac{\langle S_{PTT} \rangle_f}{\langle S_{PTT} \rangle_e} \text{ 后, 则 } \langle S_{CTT} \rangle_{n_{vfe}} \text{ 可表征为:} \\ \langle S_{CTT} \rangle_{n_{vfe1}} &= C_{cnfel} [(M_{nT0fe})^{f(1-\psi)} \dot{N}_{CTT}]_{fel}^{n_{vfe1}} \\ &= \left[ \frac{M_{nT0f} \beta_f P_f}{M_{nT0e} \beta_e P_e} \frac{a_u}{l_u} \frac{\exp\left(\frac{\Delta G_{elf}^0}{KT}\right)}{\exp\left(\frac{\Delta G_{ele}^0}{KT}\right)} \times \right. \\ &\quad \left. \frac{\exp\left(\frac{2\psi a B \sigma_{fc}}{KT}\right) \exp\left(\frac{-4B \sigma_f \sigma_{fc}}{\Delta f_f KT}\right)}{\exp\left(\frac{2\psi B l \sigma_{ec}}{KT}\right) \exp\left(\frac{-4B \sigma_e \sigma_{ec}}{\Delta f_e KT}\right)} \right]_{fel} \\ &= C_{cnfel} [(M_{nT0fe})^{f(1-\psi)} \dot{N}_{CTT}]_{fel} \\ &= \left\{ \frac{M_{nT0f} \beta_f P_f}{M_{nT0e} \beta_e P_e} \frac{a_u}{l_u} \exp\left(\frac{\Delta G_{elf}^0 - \Delta G_{ele}^0}{KT}\right) \times \right. \\ &\quad \exp\left[\frac{2\psi B (\sigma_{fc} - l \sigma_{ec})}{KT}\right] \times \\ &\quad \left. \exp\left[\frac{-4B \left(\frac{\sigma_f \sigma_{fc}}{\Delta f_f} - \frac{\sigma_e \sigma_{ec}}{\Delta f_e}\right)}{KT}\right] \right\}_{fel} \quad (74) \end{aligned}$$

5.2.4 折叠同伸直分凝串联并存式的净流入通量.

引入  $n_{vf} = 2$ ,  $n_{ve} = 1$ ,  $n_{vfe2} = 3$  后, 则  $\langle S_{CTT} \rangle_{n_{vfe2}}$  为:

$$\begin{aligned} \langle S_{CTT} \rangle_{n_{vfe2}} &= C_{cnfe2} [(M_{nT0fe})^{f(1-\psi)} \dot{N}_{CTT}]_{fe2}^{n_{vfe2}} \\ &= \left\{ M_{nT0f} M_{nT0e} a_u l_u \beta_f \beta_e P_f P_e \exp\left(\frac{\Delta G_{elf}^0}{KT}\right) \times \right. \\ &\quad \exp\left(\frac{\Delta G_{ele}^0}{KT}\right) \exp\left(\frac{2\psi a B \sigma_{fc}}{KT}\right) \times \\ &\quad \left. \exp\left(\frac{2\psi B l \sigma_{ec}}{KT}\right) \exp\left(\frac{-4B \sigma_f \sigma_{fc}}{\Delta f_f KT}\right) \exp\left(\frac{-4B \sigma_e \sigma_{ec}}{\Delta f_e KT}\right) \right\}_{fe2} \\ &= C_{cnfe2} [(M_{nT0fe})^{f(1-\psi)} \dot{N}_{CTT}]_{fe2}^3 \end{aligned}$$

$$= \left\{ M_{n_{T0f}} M_{n_{T0e}} a_u l_u \beta_f \beta_e' P_f P_e \exp\left(\frac{\Delta G_{elf}^0 + \Delta G_{ele}^0}{KT}\right) \times \exp\left(\frac{2\psi B(a\sigma_{fc} + l\sigma_{ec})}{KT}\right) \exp\left[\frac{-4B\left(\frac{\sigma_f\sigma_{fc}}{\Delta f_f} + \frac{\sigma_e\sigma_{ec}}{\Delta f_e}\right)}{KT}\right] \right\}_{fe2} \quad (75)$$

式(72) ~ (75)表明,该组净流通量确实能成功有效地把四种增长机制的宏、微观总结晶动力学方程  $E_{CT}^{(i)}$  和  $E_{nT}^{(i)}$  通过两套结晶动力学参变量有机结合起来;证实了该组净流通量式是控制宏、微观动力学方程中的多种环节的重要关键物理量;如对方程组中各种参变量进行过简化,它将使净流通量对动力学中各个环节失去控制作用。

5.3 四种不同生长机制下结晶体系总晶粒数和尺寸的增长速率的定量表征

若定义  $\dot{N}_{CTT} = dN_{CTT}/dt$  为结晶体系内总微晶粒数在  $n_v$  独立生长空间和方向的增长速率. 因为初级核的尺寸为  $l$  高、 $a$  宽和  $B$  厚 ( $B = \frac{f}{2}b$ ) 的长方体,当  $\dot{N}_{CTT}$  乘以  $B$  后,就得到了该结晶体系在指定生长机制下总微晶粒于  $n_v$  独立生长空间和方向的尺寸增长速率  $G = \dot{N}_{CTT} \frac{fb}{2}$ ,下面按其生长机制的不同来讨论它们的定量表征。

5.3.1 近邻折叠式生长机制的微晶粒数增长速率和微晶粒尺寸增长速率的表征. 当  $n_{vf} = 2$  时,

$$\dot{N}_{CTTf} = \frac{dN_{CTTf}}{dt} = \frac{1}{C_{cn}} \left\{ M_{n_{T0f}} \beta_f P_f \frac{1}{l_u} \exp\left(\frac{\Delta G_{elf}^0}{KT}\right) \times \exp\left(\frac{2\psi a B \sigma_{fc}}{KT}\right) \exp\left(\frac{-4B\sigma_f\sigma_{fc}}{\Delta f_f KT}\right) \right\}^{1/2} (M_{n_{T0f}})^{-f(1-\psi)} \quad (76)$$

$$\dot{N}_{CTTfe} = \frac{dN_{CTTfe}}{dt} = \frac{1}{C_{cn}} (M_{n_{T0e}})^{-f(1-\psi)} \frac{M_{n_{T0f}} \beta_f P_f \frac{1}{l_u} \exp\left(\frac{\Delta G_{elf}^0}{KT}\right) \exp\left(\frac{2\psi a B \sigma_{fc}}{KT}\right) \exp\left(\frac{-4B\sigma_f\sigma_{fc}}{\Delta f_f KT}\right)}{M_{n_{T0e}} \beta_e' P_e \frac{1}{a_u} \exp\left(\frac{\Delta G_{ele}^0}{KT}\right) \exp\left(\frac{2\psi B l \sigma_{ec}}{KT}\right) \exp\left(\frac{-4B\sigma_e\sigma_{ec}}{\Delta f_e KT}\right)} \quad (80)$$

$$G_{fe} = \dot{N}_{CTTfe} \frac{fb}{2} = \frac{1}{C_{cn}} \frac{f}{2} b (M_{n_{T0e}})^{-f(1-\psi)} \frac{M_{n_{T0f}} \beta_f P_f a_u \exp\left(\frac{\Delta G_{elf}^0}{KT}\right) \exp\left(\frac{2\psi a B \sigma_{fc}}{KT}\right) \exp\left(\frac{-4B\sigma_f\sigma_{fc}}{\Delta f_f KT}\right)}{M_{n_{T0e}} \beta_e' P_e l_u \exp\left(\frac{\Delta G_{ele}^0}{KT}\right) \exp\left(\frac{2\psi B l \sigma_{ec}}{KT}\right) \exp\left(\frac{-4B\sigma_e\sigma_{ec}}{\Delta f_e KT}\right)} \\ = \frac{1}{C_{cn}} \frac{f}{2} b (M_{n_{T0}})^{-f(1-\psi)} \frac{M_{n_{T0f}} a_u (KT/h)_f P_f J_{f1}}{M_{n_{T0e}} l_u (KT/h)_e P_e J_{e1}} \frac{\exp\left[\frac{-U_f^*}{R(T-T_\infty)}\right] \exp\left(\frac{-4B\sigma_f\sigma_{fc}}{\Delta f_f KT}\right)}{\exp\left[\frac{-U_e^*}{R(T-T_\infty)}\right] \exp\left(\frac{-4B\sigma_e\sigma_{ec}}{\Delta f_e KT}\right)} \quad (81)$$

$$G_f = \dot{N}_{CTTf} fb/2 \\ = \frac{1}{C_{cn}} \frac{f}{2} b (M_{n_{T0f}})^{1/2-f(1-\psi)} \left[ \beta_f P_f \frac{1}{l_u} \exp\left(\frac{\Delta G_{elf}^0}{KT}\right) \times \exp\left(\frac{2\psi a B \sigma_{fc}}{KT}\right) \exp\left(\frac{-4B\sigma_f\sigma_{fc}}{\Delta f_f KT}\right) \right]^{1/2} \\ = \frac{1}{C_{cn}} \frac{f}{2} b (M_{n_{T0f}})^{1/2-f(1-\psi)} \left\{ \frac{KT}{h} P_f J_{f1} \frac{1}{l_u} \times \exp\left[\frac{-U_f^*}{R(T-T_\infty)}\right] \exp\left(\frac{-4B\sigma_f\sigma_{fc}}{\Delta f_f KT}\right) \right\}^{1/2} \quad (77)$$

5.3.2 近邻伸直分凝式生长机制的微晶粒数增长速率和微晶粒尺寸增长速率的表征. 当  $n_{ve} = 1$  时,

$$\dot{N}_{CTTe} = dN_{CTTe}/dt \\ = \frac{1}{C_{cn}} (M_{n_{T0e}})^{1-f(1-\psi)} \left[ \beta_e' P_e \frac{1}{a_u} \exp\left(\frac{\Delta G_{ele}^0}{KT}\right) \times \exp\left(\frac{2\psi B l \sigma_{ec}}{KT}\right) \exp\left(\frac{-4B\sigma_e\sigma_{ec}}{\Delta f_e KT}\right) \right] \quad (78)$$

$$G_e = \dot{N}_{CTTe} fb/2 \\ = \frac{1}{C_{cn}} \frac{f}{2} b (M_{n_{T0e}})^{1-f(1-\psi)} \left\{ \beta_e' P_e \frac{1}{a_u} \exp\left(\frac{\Delta G_{ele}^0}{KT}\right) \times \exp\left(\frac{2\psi B l \sigma_{ec}}{KT}\right) \exp\left(\frac{-4B\sigma_e\sigma_{ec}}{\Delta f_e KT}\right) \right\} \\ = \frac{1}{C_{cn}} \frac{f}{2} b (M_{n_{T0e}})^{1-f(1-\psi)} \left\{ \frac{1}{a_u} \frac{KT}{h} P_e J_e \times \exp\left[\frac{-U_e^*}{R(T-T_\infty)}\right] \exp\left(\frac{-4B\sigma_e\sigma_{ec}}{\Delta f_e KT}\right) \right\} \quad (79)$$

5.3.3 近邻折叠同近邻伸直分凝并联并存复生式生长机制的微晶粒数增长速率和微晶粒尺寸增长速率的表征. 对并联并存复生式生长机制下结晶体系,两种净流入通量间应为简并的净流入通量. 故其并联增长方式的  $\dot{N}_{CTTfe}$  和  $G_{fe}$  的表征式可同样从式(74)得到. 当  $n_{vfe1} = 1$  时,

5.3.4 近邻折叠同近邻伸直分凝串联并存复生式生长机制的微晶粒数增长速率和微晶粒尺寸增长速率的表征. 对串联并存复生式生长机制下结晶体系,

$$\dot{N}_{crrfe} = \frac{dN_{crrfe}}{dt} = \frac{1}{C_{cn}} (M_{n70e})^{-f(1-\psi)} \left[ M_{n70f} M_{n70e} \beta_f \beta_e' P_f P_e \frac{1}{l_u} \frac{1}{a_u} \exp\left(\frac{\Delta G_{elf}^0}{KT}\right) \exp\left(\frac{\Delta G_{ele}^0}{KT}\right) \times \exp\left(\frac{2\psi a B \sigma_{fc}}{KT}\right) \exp\left(\frac{2\psi B l \sigma_{ec}}{KT}\right) \exp\left(\frac{-4B \sigma_f \sigma_{fc}}{\Delta f_f KT}\right) \exp\left(\frac{-4B \sigma_e \sigma_{ec}}{\Delta f_e KT}\right) \right]^{1/3} \quad (82)$$

$$G_{fc2} = \dot{N}_{crrfe} \frac{fb}{2} = \frac{1}{C_{cn}} \frac{fb}{2} (M_{n70})^{-f(1-\psi)} \left[ M_{n70f} M_{n70e} \beta_f \beta_e' P_f P_e \frac{1}{l_u} \frac{1}{a_u} \exp\left(\frac{\Delta G_{elf}^0}{KT}\right) \exp\left(\frac{\Delta G_{ele}^0}{KT}\right) \times \exp\left(\frac{2\psi a B \sigma_{fc}}{KT}\right) \exp\left(\frac{2\psi a B \sigma_{ec}}{KT}\right) \exp\left(\frac{-4B \sigma_f \sigma_{fc}}{\Delta f_f KT}\right) \exp\left(\frac{-4B \sigma_e \sigma_{ec}}{\Delta f_e KT}\right) \right]^{1/3} \\ = \frac{1}{C_{cn}} \frac{f}{2} b (M_{n70e})^{-f(1-\psi)} \left\{ M_{n70f} M_{n70e} \frac{1}{l_u} \frac{1}{a_u} \left(\frac{KT}{h}\right)_f \left(\frac{KT}{h}\right)_e P_f P_e J_f J_e \times \exp\left[\frac{-U_f^*}{R(T-T_\infty)}\right] \exp\left[\frac{-U_e^*}{R(T-T_\infty)}\right] \exp\left(\frac{-4B \sigma_f \sigma_{fc}}{\Delta f_f KT}\right) \exp\left(\frac{-4B \sigma_e \sigma_{ec}}{\Delta f_e KT}\right) \right\}^{1/3} \quad (83)$$

## 6 结论

1. 对当前结晶尺寸增长速率  $G$  的一般表征方法现状和难点进行全面总结.

2. 提出了计算结晶体系尺寸增长速率一般表征式的原则和两种计算净流通量的方法: 其一为微观连接链上 stem 数连续缩短的净流出通量法; 其二为宏观微晶粒体积和形状连续增大的净流入通量.

3. 根据结晶体系内 stem 数守恒原则和两种净流通量定量式, 创建了一种计算结晶体系在不同生长机制下总微晶粒数和尺寸增长速率的新表征法.

4. 得到了结晶体系的总微晶粒数和尺寸增长速率对生长机制(片晶, 伸直链晶, 串晶和球晶)的依赖性一般表达式.

## 参 考 文 献

- [1] Hoffman J D, dovis G T, Lauritzen J Z. In treatise on solid chemistry, Vol: 3, Chapt. 7, New York; Plenum Press, 1976.
- [2] Hoffman J D. *Polym.*, 1982, **23**: 656
- [3] Hoffman J D, Regine III. *Polym.*, 1983, **24**: 1

两种净流入通量间应是非简并的净流入通量, 故串联增长方式的  $\dot{N}_{crrfe}$  和  $G_{fc}$  的表征式同样可从式(75)得到. 当  $n_{vfe2} = 3$  时,

- [4] Sanchez I C, Dimarzio E A. *J. Chem. Phys.*, 1971, **55**: 893
- [5] Lauritzen Jr J I, Dimarzio E A, Passaglia E. *J. Chem. Phys.*, 1966, **45**: 4444
- [6] Sadler D M, Gilmer C H. *Polym.*, 1984, **25**: 1446
- [7] Keller A, Hikosoka M, Rastogi S, et al. *J. Mater. Sci.*, 1944, **29**: 2574
- [8] Binsbergen F L. *Polym.*, 1970, **237**: 289
- [9] Sanchez I C. *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.*, 1974, **C10**: 113
- [10] Hillig W B. *Acta. Met.*, 1966, **14**: 1868
- [11] Calvert P D, Uhlman D R. *J. Appl. Phys.*, 1972, **43**: 944
- [12] Point J J, Colet M C, Dosiere M. *J. Polym. Sci. B*, 1990, **28**: 1275
- [13] Song M S (宋名实), Hu G X (胡桂贤), Jiang C D (姜朝东), et al. *Science in China A* (中国科学 A 辑), 2002, **32**(6): 55
- [14] Song M S (宋名实), Chen J Q (陈建全), Hu G X (胡桂贤), et al. *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2003, **16**: 270