

聚合物熔体冷却阶段结晶行为的多尺度模拟*

阮春蕾 欧阳洁**

(西北工业大学理学院 西安 710129)

摘要 针对结晶型聚合物熔体冷却过程的结晶行为,建立了耦合宏观温度场与微观结晶形态的多尺度模型.该模型揭示了宏观温度的变化会引起晶核数、晶体生长速率的改变,从而影响微观结晶形态;而微观结晶释放的潜热也将导致宏观温度的改变.为了求解上述多尺度模型,提出了有限体积/像素法耦合的多尺度算法,即在粗网格上采用有限体积法对宏观温度场进行求解,而在细网格上采用像素法对微观结晶形态进行模拟.基于多尺度模型及多尺度算法,文中对二维聚合物熔体模壁等速降温的冷却问题进行了研究,考察了温度、相对结晶度的变化及结晶形态的演化,并比较了不同冷却速率、初始温度对温度、相对结晶度及结晶形态的影响.数值结果表明,冷却速率是影响结晶行为的关键.高冷却速率下,温度平台出现较早,持续较短;结晶过程对应的温度范围较广;且平均晶体直径较小.而初始温度只影响温度平台及结晶行为出现的早晚,与其持续时间几乎无关.

关键词 多尺度, 结晶, 形态, 温度

结晶型聚合物的结晶行为是影响其微观结构并决定制品最终性能的关键因素^[1~4].在高聚物材料的制备中,结晶过程主要发生在熔体冷却阶段.成型过程中的热历史对结晶度和结晶形态起着决定作用.同时,结晶过程为放热过程,是聚合物加工成型时所必须考虑的问题.因此,准确模拟聚合物结晶行为不仅要准确模拟微观层面的聚合物形态,同时要精细捕捉宏观温度场的变化.

本文建立了宏观温度场与微观结晶形态的多尺度模型.针对该模型,提出了有限体积/像素法耦合的多尺度算法.并采用多尺度模型及算法对二维聚合物熔体模壁等速降温的冷却过程进行了研究,考察了温度、相对结晶度的变化及结晶形态的演化,同时分析了冷却速率、初始温度的变化所产生的影响.

1 多尺度模型

结晶型聚合物熔体冷却过程中,宏观温度的变化会引起晶体成核数、生长速率的改变,从而改变结晶形态;而随着微观结晶过程的进行,所释放的潜热也将改变宏观温度.为了刻画这种宏观温度变化与微观结晶行为相互耦合的特征,本文建立了耦合宏观温度与微观结晶形态的多尺度模型.

1.1 宏观温度场的描述

在聚合物熔体冷却过程中,温度的影响举足轻重,其满足的能量方程为

$$\rho c_p \left[\frac{\partial T}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) T \right] = \nabla \cdot (k_p \nabla T) + \tau : \nabla \mathbf{u} + \rho \Delta H X_\infty \frac{d\alpha}{dt} \quad (1)$$

其中, ρ 为密度, c_p 为比热容, T 为温度, t 为时间, $\mathbf{u}$ 为速度矢量, k_p 为热导率, τ 为应力张量, ΔH 为结晶热焓, X_∞ 为最大结晶度, α 为相对结晶度.

在静态条件下,不考虑熔体的可流动性,式(1)可简化为^[1,2]

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (k_p \nabla T) + \rho \Delta H X_\infty \frac{d\alpha}{dt} \quad (2)$$

式中,最后项为结晶释放的潜热项.需要指出的是,本文忽略了不同相态下物料参数的不一致性^[3].

1.2 微观聚合物形态与结晶度的描述

聚合物的结晶过程通常可分为成核-生长-碰撞3部分.

结晶型聚合物在平衡熔点 T_m^0 以下的任何温度都可以成核.成核数与过冷度 $\Delta T = T_m^0 - T$ 有关.通常 ΔT 越大,成核数越多;相反 ΔT 越小,则成核数越少.两者间的关系往往采用经验公式给

* 2009-06-15 收稿,2009-08-12 修稿;国家自然科学基金(基金号 10590353, 10871159)、国家重点基础研究发展计划(973 计划,项目号 2005CB321704)和西北工业大学博士创新基金(基金号 CX200817)资助项目;** 通讯联系人,E-mail:jieouyang@nwpu.edu.cn

出. 这里, 我们考虑成核方式为瞬时成核, 成核数满足^[5,6]

$$N(T) = N_0 \exp[\psi \Delta T]$$

(3)

其中, N_0, ψ 为经验参数. 对于二维情况, 有^[11]

$$N_{2D} = 1.458 (N_{3D})^{2/3}$$

(4)

成核结束后, 便进入了晶体的生长阶段. 在静态条件下, 晶体一般为球晶, 其生长速率与温度有关, 通常采用 Hoffman-Lauritzen 方程^[5,6]表示

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

(5)

其中, G_0, K_g 为参考因子, U^* 为聚合物的分子活化能, R_g 为气体常数, $T_\infty = T_g - 30$, T_g 为玻璃化转变温度, $f = 2T/(T_m^0 + T)$.

晶体在生长到一定情况下, 不可避免会发生碰撞. 所谓碰撞, 就是指晶体在生长过程中, 若接触到其他晶体或者模壁, 晶体沿该径向停止生长. 目前关于晶体碰撞边界的捕捉方法通常可分为 4 类, Voronoi 图法, 遍历法^[7], 元胞自动机法^[1,8,9], 像素法^[10]. Voronoi 图法只适用于成核数不随时间变化的情况. 而对于非等温结晶, 由于其成核数随时间推移逐渐增多, Voronoi 图法就无能为力了. 遍历法规则简单, 但计算量较大. 元胞自动机法和像素法存在一些共同之处, 但后者规则简单, 实施较为方便; 且前者基于网格单元, 后者基于网格节点, 理论上后者比前者更为准确.

确定结晶形态后, 需准确计算出相对结晶度, 以达到宏观与微观尺度耦合的目的. 这里, 定义相对结晶度

$$\alpha = X_c / X_\infty$$

(6)

其中, X_c 为随时间变化的结晶度. 相对结晶度为结晶过程进行程度的表征.

2 多尺度算法

由于温度场与结晶形态的空间尺度相差若干个数量级^[11], 建立耦合温度场与结晶形态的多尺度算法十分必要. 本文建立了有限体积^[12]/像素法耦合的多尺度算法, 即在粗网格上用有限体积法求解温度场, 而在细网格上用像素法^[10]对结晶形态进行模拟, 从而获得相对结晶度, 进而实现与宏观温度场的耦合. 图 1 给出了算法的示意图.

对于上述多尺度算法, 首先需对研究区域进行粗网格划分. 这里, 采用有限体积外节点法的布置^[12], 认为边界点 (除角点外) 有半个控制体单

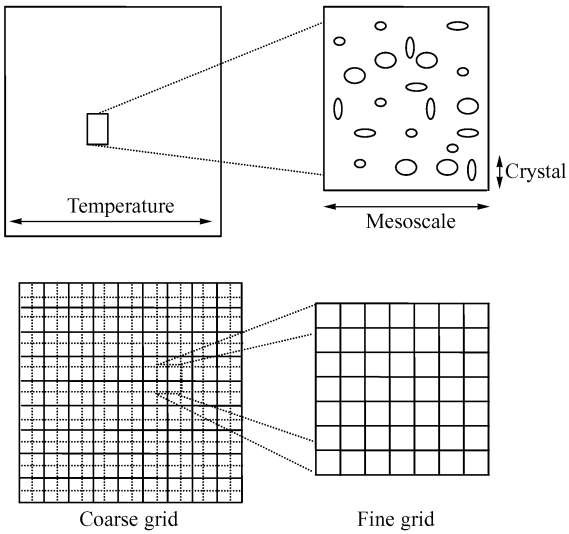


Fig. 1 Schematic representation of multiscale algorithm

元, 角点处有 1/4 个控制体积单元, 而内点则有一个控制体积单元. 粗网格上存储两个变量即温度和相对结晶度. 相对结晶度通过控制体上像素法捕捉到的结晶形态进行更新, 其计算公式为

$$\alpha = \text{晶体占据的网格节点数} / \text{总体网格节点数}$$

(7)

为了实现对结晶形态的捕捉, 每个粗网格控制体积单元又被划分为若干个细网格. 显然, 细网格数越多则模拟结果越精确. 这里, 我们认为温度在粗网格控制体积单元中是一致的, 即不考虑温度的空间不一致性^[11], 那么晶体生长仍为球晶, 而非椭球晶^[11]. 本文采用像素法在细网格中对结晶形态进行模拟. 像素法^[10]的基本思想是保证同一晶体内有相同颜色; 不同晶体通过不同颜色以示区分. 下面是作者修改文献[10]的算法后, 给出的算法步骤: ① 初始化, 所有网格点赋底色值为 0; ② 用式(3)、(4)计算成核数, 随机产生新增核数圆心坐标, 判断其是否落入晶相中 (该坐标处是否为底色值 0), 若非 0, 则已有晶体占据该点, 不对其进行操作; 否则对其赋非 0 值, 且应保证各晶体 (圆心) 值不同, 记录下产生该晶体的时间 t , 将其添加进入边界点队列; ③ 用式(5)计算生长速率 G 及生长半径 $r = G\Delta t$ (Δt 为时间步长), 对所有边界点 p_k 进行遍历, 找出包含在以 p_k 为圆心, r 为半径的圆内的所有点 p , 并对其的判断; 若 p 不在晶相中, 则对其赋与 p_k 相同的值, 将其标注为下一层边界点, 并计算从 p_k 到达 p 所用的时间 $\tau_k = \|p - p_k\| / G$, 标注 p 点处时间 $t_k + \tau_k$ (t_k 为产生该晶体的时间). 若 p 在晶相中, 计算

从 p_k 到达 p 所用的时间 $\tau_k = \|p - p_k\|/G$, 若 $t_k + \tau_k < \tau$ (τ 为 p 处已有时间), 则将 p 赋与 p_k 相同值, 并将其标注为下一层边界点, 否则不变; ④ 释放 p_k , 结束单次循环。

下面给出整个多尺度算法流程:

①用式(2) 计算温度场; ②用像素法步骤中的②③捕捉晶体形态; ③用式(7) 计算相对结晶度; ④若未达到终止条件, 则返回①。

3 问题描述与数值模拟

3.1 问题描述

如图2 所示, 对1 cm × 1 cm 区域上的聚合物熔体, 在其4 条边界即模壁同时进行等速降温操作。由于几何对称性, 只对区域ABCD 进行求解。边界条件为, 在AB, AD 上, $T = T_0 - c \times t$, 其中 T_0 为初始温度, c 为冷却速率; 在BC 上, $\frac{\partial T}{\partial y} = 0$; 在CD 上, $\frac{\partial T}{\partial x} = 0$ 。

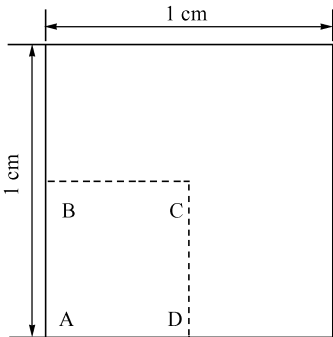


Fig. 2 Schematic representation of computational geometry

模拟中采用的参数^[5,6] 为 $N_0 = 17.4 \times 10^6/\text{m}^3$, $\psi = 0.155$, $G_0 = 2.1 \times 10^{10} \mu\text{m/s}$, $U^*/R_g = 755 \text{ K}$, $K_g = 534858 \text{ K}^2$, $T_m^0 = 467 \text{ K}$, $T_g = 266 \text{ K}$, $\rho = 900 \text{ kg/m}^3$, $c_p = 2.14 \times 10^3 \text{ J/(kg} \cdot \text{K)}$, $k_p = 0.193 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$, $\Delta H X_\infty = 107 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}$ 。若无特殊说明, 取初始温度 $T_0 = 420 \text{ K}$, 冷却速率 $c = 2 \text{ K/min}$ 。多尺度算法中, 粗网格节点数为 6×6 , 细网格节点数为 100×100 。

为了便于下面的比较分析, 图3 给出了由式(3)、(4) 计算所得的晶体成核数以及式(5) 计算所得的生长速率与温度的关系。由图可知, 成核数与温度呈单调关系, 温度越低, 成核数越多。而晶体生长速率则随温度降低呈先增大后减小趋势, 并在350 K 左右达到峰值。通常情况下, 晶体在生

长速率达到峰值之前就因碰撞而停止生长。

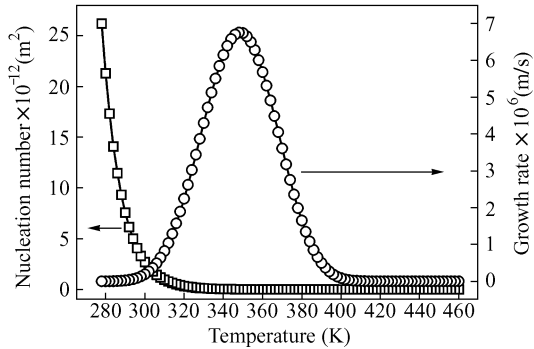


Fig. 3 Relationship between temperature and nucleation number according to Eqs. (3) (4) as well as growth rate according to Eq. (5)

3.2 像素法有效性验证

为了验证像素法的有效性, 图4 给出了等速降温条件下像素法所得结果与Kolmogorov 模型^[2,4,5] 预测结果的比较。由图4 可见, 两者解吻合很好, 并且, 该结果与文献[13] 给出的实验结果在定性上一致。图5 给出了冷却速率为 $c = 10 \text{ K/min}$ 时一个控制体积单元上的结晶形态演化。其中白色部分为熔体, 其余部分为晶体。在非等温结晶过程中, 成核数随时间推移逐步增多, 从而导致各批次晶体直径有所不同。该模拟获得的形态与文献[7] 采用遍历法及文献[9] 采用元胞自动机法所得结果相吻合。从而说明本文采用的像素法正确有效。

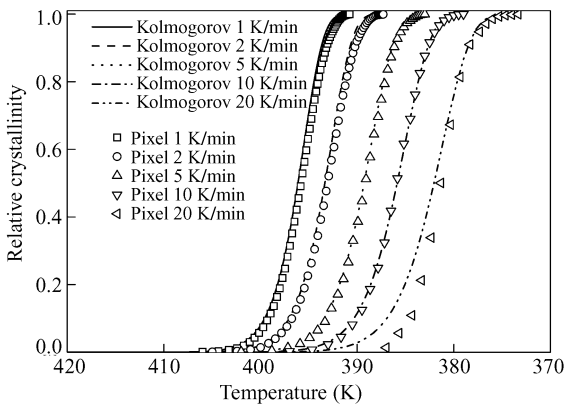


Fig. 4 Comparison at constant cooling rate of relative crystallinity, between Kolmogorov model and pixel method

3.3 多尺度算法结果

为了便于分析, 图6 给出了上边界即BC 边上距离B 点不同位置处温度与结晶度随时间的变化。由于采用第二类边界条件, 芯层C 点处(距

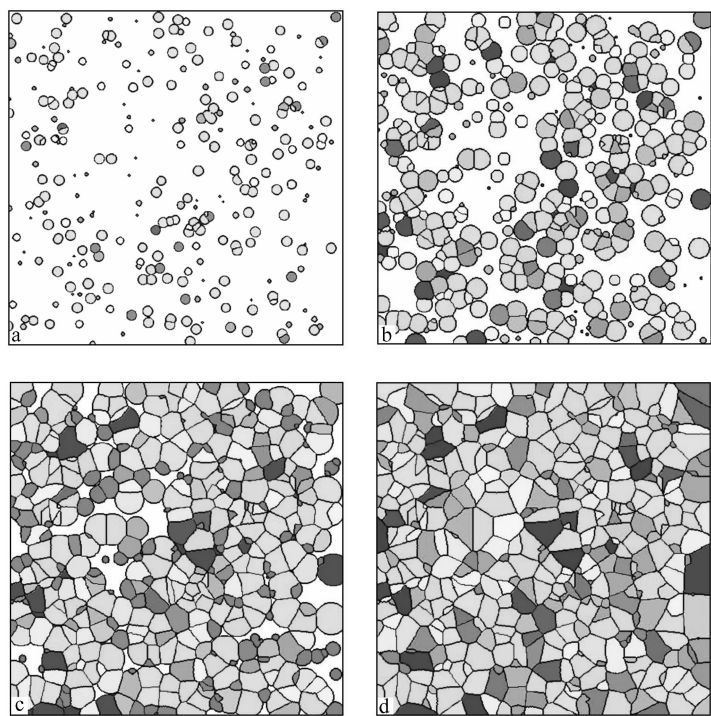


Fig. 5 Evolution of morphology with cooling rate $c = 10\text{ K/min}$ in a control volumes: (a) 465 s, (b) 487 s, (c) 504 s and (d) 531 s

离 B 点为 5 mm 处) 的温度以及相对结晶度与相邻内点处(距离 B 点为 4 mm 处)的结果一致, 所以未将其画出. 由图 6 可以看出, 芯层温度在 700 ~ 1100 s 时存在一个平台^[3], 而对应的相对结晶度也在该时间段由 0 变为 1. 不难得出, 该温度平台是由结晶释放的潜热引起. 此外, 芯层的温度平台比表层的更宽更明显, 结晶持续时间也比表层持续时间长约 300 s. 该现象主要是由于聚合物熔体较低的热传导率所致. 这使得芯层由于结晶释放的潜热不利于向表层传递, 从而导致其温度变化较小.

图 7 给出了整个模拟区域即 ABCD 上结晶形态的演化. 白色部分为熔体, 其余部分为晶体. 由图 7 可以看出, 结晶首先出现在表层附近, 随着时间的推移, 逐渐向芯层推进. 由图 3 已经获知, 温度在 380 ~ 400 K 间, 晶体生长速率随温度降低而增大. 表层由于温度较低, 生长速率较大; 而内部温度较高, 虽已有不少晶核, 但生长速率小, 不适于晶体生长. 随着时间的推移, 内部温度有所降低, 从而导致生长速率增加, 晶体进一步加速生长.

3.4 冷却速率的影响

为了分析冷却速率对聚合物结晶过程的影响, 下面给出冷却速率分别为 1, 2, 5 K/min 时的计算结果.

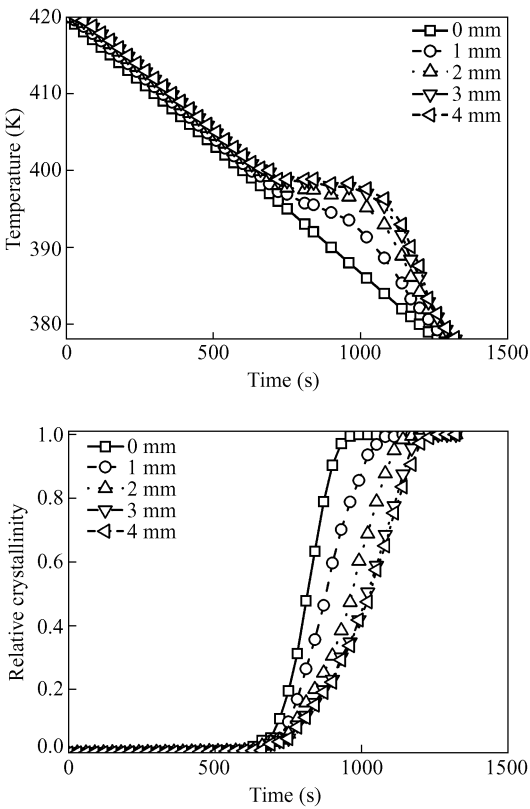


Fig. 6 Temperature and relative crystallinity evolution at different thicknesses

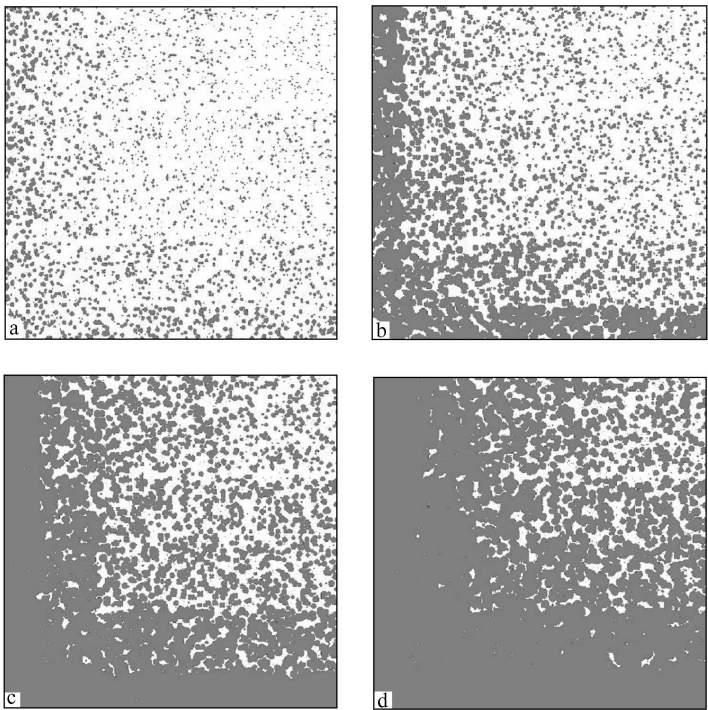


Fig. 7 Evolution of morphology in the whole computational zone: (a) 740 s, (b) 840 s, (c) 940 s and (d) 1040 s

图 8 为不同冷却速率下芯层 C 点处温度随时间的演化. 可以看出, 冷却速率越大, 温度平台出现得越早, 持续得越短. 图 9 为不同冷却速率下芯层 C 点处结晶度随温度的变化. 可见, 不同冷却速率下结晶出现的温度几乎一致, 高冷却速率下结晶持续的温度范围更广.

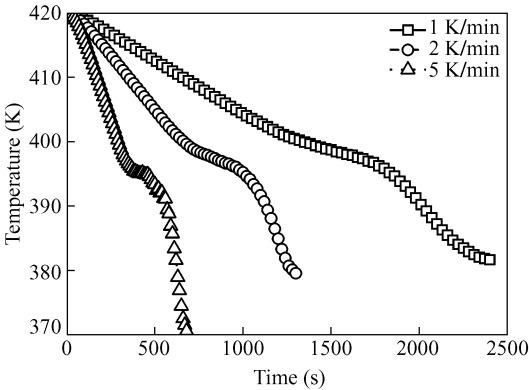


Fig. 8 Temperature evolution at polymer core for different cooling rates

图 10 给出了结晶完成后不同冷却速率下表层 B 点处其控制体积上与芯层 C 点处控制体积上的结晶形态. 将图 10 中的 (a) (b) 与 (c) (d) 分别进行对比可知, 表层的平均晶体直径比芯层的小. 而由 (a) (c) 与 (b) (d) 对比可知, 高冷却速率对应的平均晶体直径小于低冷却速率的平均晶体直径.

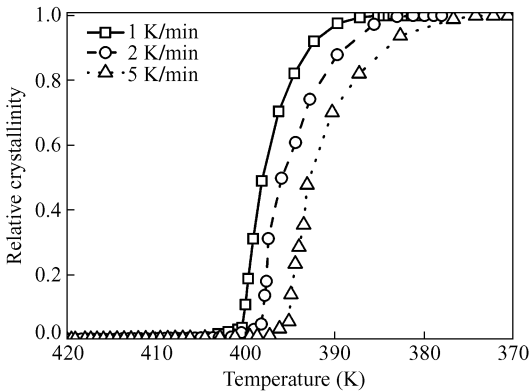


Fig. 9 Effect of cooling rate on crystallization at polymer core

在相同边界条件下, 由于表层冷却速率比芯层更快一些, 温度跨越较大, 能产生较多的晶核, 从而使得平均晶体直径较小. 同样, 增加冷却速率, 产生的晶核数越多, 进一步减小了平均晶体直径.

3.5 初始温度的影响

为了进一步分析热历史对聚合物冷却过程的影响, 下面考察不同初始温度对温度演化及相对结晶度的影响.

图 11 为不同初始温度下芯层 C 点处温度随时间的演化. 可知, 初始温度越高, 温度平台出现得越晚, 但平台出现时的温度及持续时间几乎不变. 图 12 为不同初始温度下芯层相对结晶度随温度的变

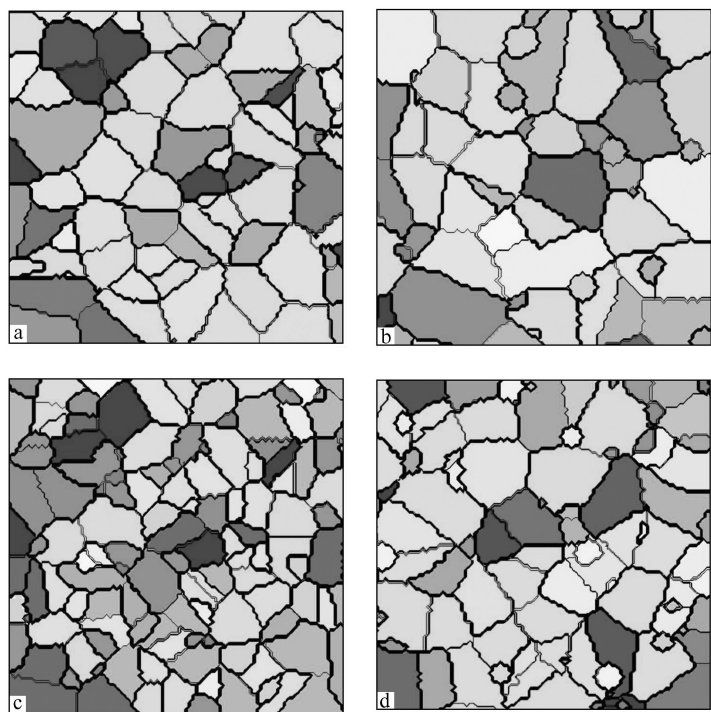


Fig. 10 Morphology at polymer skin in the control volume of point B and core layer in the control volume of point C for different cooling rates
a) Morphology at polymer skin with cooling rate $c = 1$ K/min in the control volume of point B; b) Morphology at polymer core with cooling rate $c = 1$ K/min in the control volume of point C; c) Morphology at polymer skin with cooling rate $c = 5$ K/min in the control volume of point B; d) Morphology at polymer core with cooling rate $c = 5$ K/min in the control volume of point C

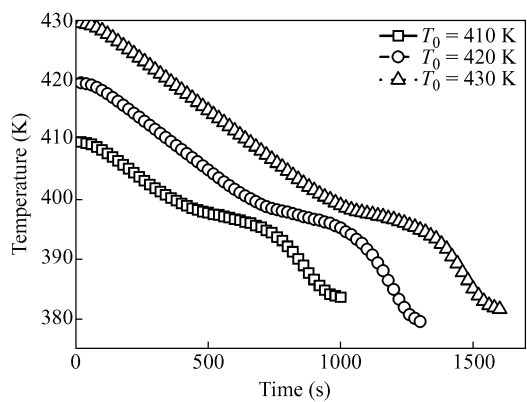


Fig. 11 Effect of initial temperature on temperature profile at polymer core

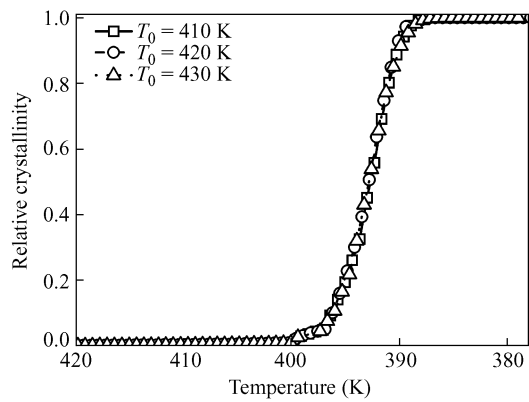


Fig. 12 Effect of initial temperature on crystallization at polymer core

化. 可见, 相对结晶度与初始温度几乎无关.

4 结论

针对结晶型聚合物冷却过程的结晶行为, 建立了耦合宏观温度场与微观结晶形态的多尺度模型. 根据该多尺度模型, 提出了耦合有限体积/像素法的多尺度算法. 基于该多尺度模型及算法, 考察了二维聚合物熔体冷却过程中温度、相对结晶度的变化及结晶形态的演化. 比较了不同冷却速

率、初始温度对温度、相对结晶度及结晶形态的影响. 研究表明, (1) 聚合物熔体在冷却过程中, 内部会出现温度平台, 且随着位置越靠近芯层该平台持续时间越长. 此外, 结晶持续时间也从表层向芯层逐渐变长. (2) 冷却速率对温度、相对结晶度、结晶形态影响显著. 高冷却速率下, 内部温度平台出现较早、持续时间较短. 结晶出现的温度与冷却速率的大小无关, 高冷却速率下结晶过程对应的温度范围更广. 结晶形态主要是由冷却速

率控制, 高冷却速率对应的平均晶体直径较小. 的早晚, 与平台或结晶持续时间几乎无关.
(3) 初始温度的改变只影响温度平台或结晶出现

REFERENCES

1 Charbon C, Swaminarayar S. Polym Eng Science, 1998, 38(4): 644 ~ 656
2 Zhou Yingguo(周应国), Shen Changyu(申长雨), Chen Jingbo(陈静波). Journal of University of Science and Technology Beijing(北京科技大学学报), 2007, 29(2): 186 ~ 192
3 Tao Siping(陶四平), Fu Xiaorong(付晓蓉), Yang Mingbo(杨鸣波), Yu Runze(于润泽). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2005, (1): 8 ~ 13
4 Sun H, Zhang Z, Wu S, Yu B, Xiao C. Chinese J Polym Sci, 2005, 23(6): 657 ~ 663
5 Pantanin R, Coccorullo I, Speranza V, Titomanlio G. Prog Polym Sci, 2005, 30: 1185 ~ 1222
6 Pantanin R, Coccorullo I, Speranza V, Titomanlio G. Polymer, 2007, 48: 2778 ~ 2790
7 Huang T, Kamal M R. Polym Eng Sci, 2000, 40(8): 1796 ~ 1808
8 Charbon C, Rappaz M. Acta Mater, 1996, 44(7): 2663 ~ 2668
9 Raabe D, Godara A. Modell Simul Mater Sci Eng, 2005, 13: 733 ~ 751
10 Micheletti A, Burger M. J Math Chem, 2001, 30(2): 169 ~ 193
11 Swaminarayar S, Charbon C. Polym Eng Sci, 1998, 38(4): 634 ~ 643
12 Tao Wenquan(陶文铨). Numerical Heat Transfer(数值传热学). Xi'an(西安): Xi'an Jiao Tong University Press(西安交通大学出版社), 2001. 28 ~ 32
13 Mubarak Y, Harrkin-Jones E M A, Martin P J, Ahmad M. Polymer, 2001, 42: 3171 ~ 3182

MULTISCALE MODELING AND SIMULATION OF POLYMER
CRYSTALLIZATION IN COOLING STAGE

RUAN Chunlei, OUYANG Jie

(School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129)

Abstract Aim to explore the polymer crystallization during the cooling stage, a multiscale model in which macroscopic temperature and microscopic crystal morphology are related with each other is built up. On the one hand, the variation of macroscopic temperature can bring in changes of nucleation number and growth rate of crystal, and thus results in changes of microscopic crystal morphology. On the other hand, the latent heat released by crystallization can cause significant rise of temperature with the evolution of the crystallization. According to this multiscale model, the algorithm of coupling finite volume method with pixel method is proposed. The finite volume method is used on the coarse grid to calculate the macroscopic temperature and the pixel method is employed on the fine grid to capture the morphology of crystallization. A 2-D polymer melt with its boundaries experiencing the constant cooling rate operation is studied and the temperatures, relative crystallinity as well as the evolution of crystal morphology are given. In addition, the roles of cooling rate and initial temperature are also discussed. The results indicate that cooling rate is a significant factor for the temperature, relative crystallinity as well as the morphology. In the case of higher cooling rate, the plateau of temperature turns on earlier and lasts shorter, and so does the relative crystallinity; the temperature which begins with the crystallization does not change, however, the range of temperature becomes wider; due to this wider temperature change, nucleation number becomes more, thus result in the smaller average crystal size. The initial temperature only affect the time of showing up of temperature plateau and crystallization, and is almost independent on the lasted time.

Keywords Multiscale, Crystallization, Morphology, Temperature