

聚合物单晶生长的三维相场模拟研究*

王冬 苗宗成 王向轲 曹晖**

(北京科技大学材料科学与工程学院 北京 100083)

摘要 利用元胞自动机方法与相场模型的结合建立新型三维模拟相场模型.同时,为模拟真实的、三维的高分子结晶的过程,采用元胞自动机方法离散方程,且元胞几何形状的选取符合真实聚合物晶格扩散方式的物理规律,以及新建立的相场模型套用间规聚丙烯的实验参数.利用该模型模拟了多种三维立方体或者薄层的晶体形貌及其相互之间的演化过程,包括正方形、长方形、菱形、六边形、多层单晶等.通过模拟结果与真实形貌作对比来证明所建立的相场模型真实可靠性.

关键词 相场模型, 聚合物单晶, 三维模拟

由于计算机运算能力以及微观组织数值模型的限制,以往大多数的模拟结果都局限于简化的二维微观组织,针对三维结晶的模拟研究相对较少,但随着科技的发展,二维模拟的结果能给我们提供的信息越来越有限,而实际聚合物结晶(包括聚合物单晶)的微观组织形态都是三维的,因此进行三维模拟聚合物结晶生长势必成为未来发展的热点课题之一.

相场方法用统一的控制方程,不必区分固液相及其界面,不必跟踪固液界面,因此,适合于晶粒生长的三维模拟.近年来,国内外学者在凝固微观组织形成模拟方面做了很多的研究工作,取得了很大进步.清华大学柳百成课题组,在铸造凝固过程宏观数值模拟方面取得巨大成果基础上,近年来采用元胞自动机法和相场法在合金凝固微观组织模拟方面进行了深入研究,取得了可喜进展^[1].杨玉娟等^[2,3]采用KKSO多相场模型,研究了固定层片间距不同层片厚度条件下三维过共晶层片生长形态的演化行为.朱昌盛等^[4]基于薄界面限制、耦合界面能各向异性的相场模型,采用动态计算区域的加速算法,对纯物质的三维枝晶生长进行了定量模拟,真实再现了枝晶的生长过程.

目前,大部分相场模拟研究集中在小分子体系,主要是金属体系的结晶过程模拟.由于高分子体系的复杂特点,针对高分子体系的研究则相对较少. Douglas 在 2002 年采用 Ni-Cu 合金体系的参数,利用相场方法模拟了 PEO/PMMA 体系的树

枝晶形貌,并采用此形貌与实验体系的形貌进行对比,证明了所建立模型的可靠性^[5]. Granasy 等提出了基于自由能泛函热力学一致性的相场模型的基本框架,依旧利用完全无机物体系的参量来参与模拟聚合物球晶、树枝晶、海藻形晶体形貌及过程^[6].但是,该模型里面完全没有任何聚合物的概念或者参数.因此,在我们前期的研究工作中,将聚合物结晶过程中一些重要参量引入相场模型中,并成功地模拟了二维高分子单晶的结晶生长过程^[7].

本文以已经应用的高分子相场模型作为基础,特别之处为采用元胞自动机法和三维相场模型结合后的模型作为三维模拟模型,并且采用元胞几何形状的选取以及扩散方程离散方式符合真实聚合物晶格扩散方式的物理规律.同时,将该模型结合聚合物凝固的复杂特征,建立时空动态相场模型,来模拟和预测聚合物单晶凝固过程中的三维微观凝固组织演变特性.

1 相场模型

1.1 理论模型

本文采用文献[7~10]中所使用的相场模型,如公式(1):

$$\frac{\partial \psi}{\partial \tau} = -\tilde{\Gamma} [W\psi(\psi-1)(\psi-\zeta) - \tilde{k}^2 \nabla^2 \psi] \quad (1)$$

其中 ψ 代表结晶序参量; $\tilde{\Gamma}$ 代表转动性(与熔体年

* 2012-07-04 收稿,2012-09-11 修稿;国家自然科学基金(基金号 51103010 和 51203011)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: caohui@mater.ustb.edu.cn

度有关); ζ 和 W 代表无量纲常数; ζ 非稳态能量因子; k^2 代表界面梯度系数. 此相场模型已经被应用在多个聚合物体系^[7-10], 并通过与实验结果相对比证明了其在聚合物结晶体系模拟中应用的合理性.

1.2 模型参数设定

以聚合物(s-PP)为例模拟其凝固过程的结晶生长, 高分子相场模型参数为 $\zeta = 0.18$; $\tilde{\Gamma} = 1$; $W = 15$. 所有参数根据以及计算方法详见文献[7, 11]. 结晶轴对应着三维直角坐标系的 X 轴、 Y 轴和 Z 轴, 相场的计算网格数为 $51 \times 51 \times 51$ 或者 $256 \times 256 \times 256$. 初生晶核设为在网格中加一个强干扰, 例如, 一个半径为 3 的高斯分布晶核. 采用无量纲化的公式(1)来模拟. 离散方法和计算方法根据具体体系而定. 制图方法采用 Tecplot 软件和 MATLAB 软件来可视化三维单晶晶貌随时间

的演化过程. 为了初步研究三维聚合物凝固过程结晶的生长行为, 相场法模拟中仍然采用了等温近似处理, 进行等温凝固过程的模拟.

1.3 空间离散设定

本文对空间离散方法进行了改进. 在以前研究中通过对空间离散的改进, 从而赋予扩散方程一个更直接的物理概念, 即将聚合物晶格扩散方式和扩散方程之间建立直接联系. 本文方法为采用 8 点方法来离散扩散方程, 给这 8 个点每个点一个扩散几率系数 p (代表聚合物链能够在该格点排列进入晶格的几率), 对于不同的晶面采用不同的 p 值体系. 本章引言中介绍了现有的三维相场模型, 多为结合元胞自动机方法. 本章中也将沿用这一有效方法. 在公式(2)中给出了利用元胞自动机方法离散扩散方程的一种通常的表达式:

$$\begin{aligned} \nabla^2 \phi = & \left(\frac{\phi_{i+1,j,k} + \phi_{i-1,j,k} + \phi_{i,j+1,k} + \phi_{i,j-1,k} + \phi_{i,j,k+1} + \phi_{i,j,k-1}}{\Delta^2} \right) \times \frac{6}{80} \\ & + \left(\frac{\phi_{i+1,j+1,k} + \phi_{i-1,j-1,k} + \phi_{i+1,j-1,k} + \phi_{i-1,j+1,k} + \phi_{i+1,j,k+1} + \phi_{i-1,j,k-1} + \phi_{i+1,j,k-1} + \phi_{i-1,j,k+1}}{\Delta^2} \right. \\ & \left. + \frac{\phi_{i-1,j,k+1} + \phi_{i,j+1,k+1} + \phi_{i,j-1,k-1} + \phi_{i,j+1,k-1} + \phi_{i,j-1,k+1}}{\Delta^2} \right) \times \frac{3}{80} + \\ & \left(\frac{\phi_{i+1,j+1,k+1} + \phi_{i-1,j-1,k-1} + \phi_{i+1,j-1,k-1} + \phi_{i-1,j-1,k+1} + \phi_{i-1,j+1,k+1} + \phi_{i+1,j+1,k-1}}{\Delta^2} + \frac{\phi_{i-1,j+1,k-1} + \phi_{i+1,j-1,k+1}}{\Delta^2} \right) \times \\ & \left(\frac{1}{80} - \frac{\phi_{i,j,k}}{\Delta^2} \right) \end{aligned} \quad (2)$$

采用文献所描述的方法给三维中心点周围的每一个格点一个扩散几率 p , 由此可以得到修正

后的公式(3). 此处的扩散几率的选值可以根据具体情况而定.

$$\begin{aligned} \nabla^2 \phi = & \left(\frac{p_{i+1,j,k} \times \phi_{i+1,j,k} + p_{i-1,j,k} \times \phi_{i-1,j,k} + p_{i,j+1,k} \times \phi_{i,j+1,k} + p_{i,j-1,k} \times \phi_{i,j-1,k}}{\Delta^2} + \right. \\ & \left. \frac{p_{i,j,k+1} \times \phi_{i,j,k+1} + p_{i,j,k-1} \times \phi_{i,j,k-1}}{\Delta^2} \right) \times \frac{6}{80} + \\ & \left(\frac{p_{i+1,j+1,k} \times \phi_{i+1,j+1,k} + p_{i-1,j-1,k} \times \phi_{i-1,j-1,k} + p_{i+1,j-1,k} \times \phi_{i+1,j-1,k} + p_{i-1,j+1,k} \times \phi_{i-1,j+1,k}}{\Delta^2} + \right. \\ & \left. \frac{p_{i+1,j,k+1} \times \phi_{i+1,j,k+1} + p_{i-1,j,k-1} \times \phi_{i-1,j,k-1} + p_{i+1,j,k-1} \times \phi_{i+1,j,k-1} + p_{i-1,j,k+1} \times \phi_{i-1,j,k+1}}{\Delta^2} + \right. \\ & \left. \frac{p_{i,j+1,k+1} \times \phi_{i,j+1,k+1} + p_{i,j-1,k-1} \times \phi_{i,j-1,k-1} + p_{i,j+1,k-1} \times \phi_{i,j+1,k-1} + p_{i,j-1,k+1} \times \phi_{i,j-1,k+1}}{\Delta^2} \right) \times \frac{3}{80} + \\ & \left(\frac{p_{i+1,j+1,k+1} \times \phi_{i+1,j+1,k+1} + p_{i-1,j-1,k-1} \times \phi_{i-1,j-1,k-1} + p_{i+1,j-1,k-1} \times \phi_{i+1,j-1,k-1}}{\Delta^2} + \right. \\ & \left. \frac{p_{i-1,j+1,k+1} \times \phi_{i-1,j+1,k+1} + p_{i+1,j+1,k-1} \times \phi_{i+1,j+1,k-1} + p_{i-1,j+1,k-1} \times \phi_{i-1,j+1,k-1}}{\Delta^2} + \right. \\ & \left. \frac{p_{i-1,j-1,k+1} \times \phi_{i-1,j-1,k+1} + p_{i+1,j-1,k+1} \times \phi_{i+1,j-1,k+1}}{\Delta^2} \right) \times \frac{1}{80} - \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \left(\frac{p_{i+1,j,k} + p_{i-1,j,k} + p_{i,j+1,k} + p_{i,j-1,k} + p_{i,j,k+1} + p_{i,j,k-1} + p_{i+1,j+1,k} + p_{i-1,j-1,k}}{\Delta^2} + \right. \\ & \frac{p_{i+1,j-1,k} + p_{i-1,j+1,k} + p_{i+1,j,k+1} + p_{i-1,j,k-1} + p_{i+1,j,k-1} + p_{i-1,j,k+1} + p_{i,j+1,k+1}}{\Delta^2} + \\ & \frac{p_{i,j-1,k-1} + p_{i,j+1,k-1} + p_{i,j-1,k+1} + p_{i+1,j+1,k+1} + p_{i-1,j-1,k-1} + p_{i+1,j-1,k-1}}{\Delta^2} + \\ & \left. \frac{p_{i-1,j-1,k+1} + p_{i-1,j+1,k+1} + p_{i+1,j+1,k-1} + p_{i-1,j+1,k-1} + p_{i+1,j-1,k+1}}{\Delta^2} \right) \times \phi_{i,j} \end{aligned} \tag{3}$$

2 三维单晶生长的模拟

2.1 聚合物正方体单晶

聚合物方形单晶的本质是薄层层状晶体,而正方体单晶聚合物在实验体系中鲜见报道.虽然这种单晶在很多方面来讲是非常简单的,但是,对这种三维立方体状的晶体研究可以作为其它大体积聚合物单晶形貌出现的基础.无论如何,作为示范目的,我们还是首先选择研究这种各向同性的、简单的生长方式.这种形貌的形成可以用很简单的概念理解,例如,六个面生长方向(包括元胞自动机 26 个方向)等速生长应可以生长成方形

单晶.

对于正方体单晶的模拟直接按正方体格子体系来模拟结晶过程,控制方程选定公式(1).对于正方体来说各个方向的扩散几率应该相等,即所有的 p 值都设定为 1.采用公式(3)来离散扩散方程,模拟 S-PP 聚合物结晶生长的动态连续演变过程,结果见图 1.如图所示,中间颜色较深的是固相,外围无颜色的是液相,颜色较浅并具有一定梯度的是固液界面.从图 1 可以看出,首先,在结晶生长初期主要是初生晶核完整化,并逐步萌发;随着凝固时间的增加,结晶逐渐地长大并充满整个计算区域.

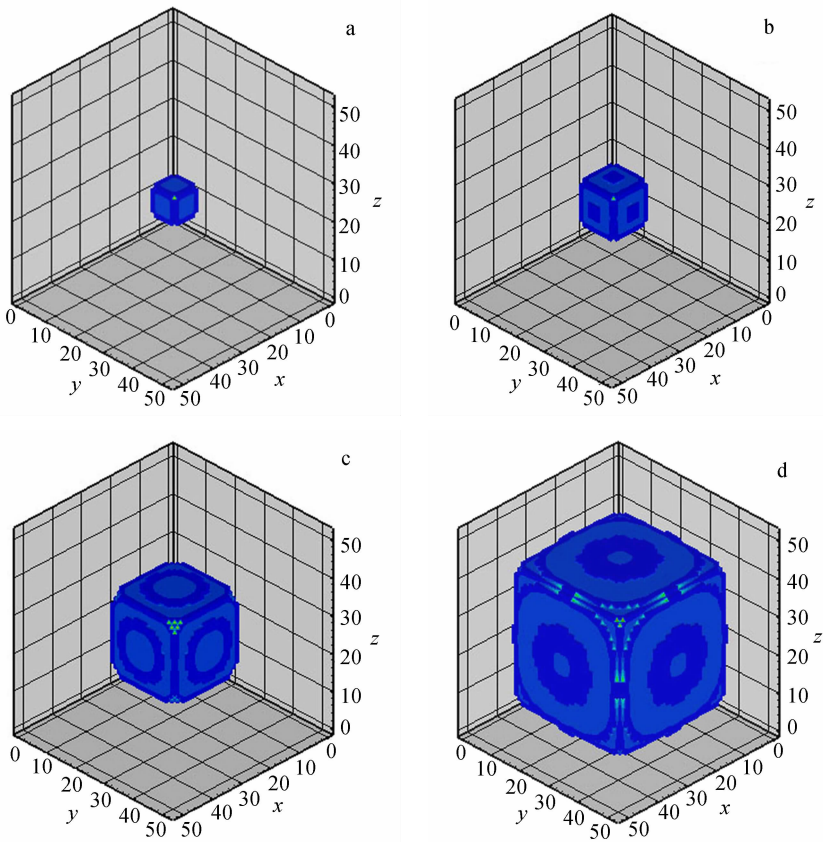


Fig. 1 The spatiotemporal growth of square shaped single crystal (a) $\tau = 100$, (b) $\tau = 300$, (c) $\tau = 600$ and (d) $\tau = 1000$

2.2 聚合物薄层正方形单晶

聚合物方形单晶的本质是薄层层状晶体,实验中也发现薄层的厚度并不随时间的增加而增厚,只是与实验温度有直接关联.这些现象说明薄层单晶向薄层面积最大面的法向方向的扩散几乎是停止的,因此,我们认为由中心点向上或者向下(包括斜上和斜下)的扩散几率应该较小,当然也可能为0.元胞几何形状的选取应符合真实的物理规律,基于这个变化可以做一系列具有不同 p 选值体系的模拟.如果 Z 方向作为薄层面积最大面的法向方向,中心格点则可以视为平行于 Z 方向的一个具有一定长度的链段,如图2.

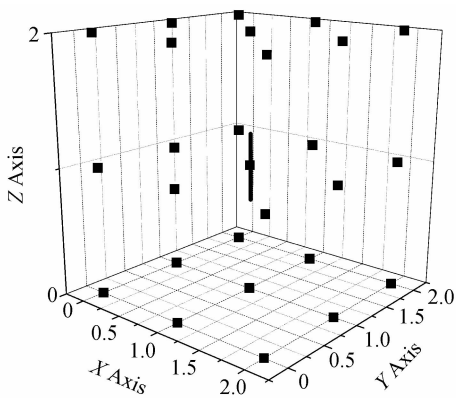


Fig. 2 Distribution of polymer chains in the lattice of cellular automaton model

在中心点链段附近的格点类型可分为5种情况,则 p 选值可分为5种情况.公式(4)给出了这5种情况下每个 p 选值的分类情况.

$$\begin{aligned} r1 &= p(i-1,j,k) = p(i+1,j,k) = \\ & p(i,j-1,k) = p(i,j+1,k) \\ r2 &= p(i,j,k+1) = p(i,j,k-1) \\ r3 &= p(i-1,j-1,k) = p(i-1,j+1,k) = \\ & p(i+1,j-1,k) = p(i+1,j+1,k) \\ r4 &= p(i-1,j,k-1) = p(i-1,j,k+1) = \\ & p(i+1,j,k-1) = p(i+1,j,k+1) \\ &= p(i,j-1,k-1) = p(i,j+1,k-1) = \\ & p(i,j-1,k+1) = p(i,j+1,k+1) \\ r5 &= p(i-1,j+1,k-1) = \\ & p(i+1,j-1,k-1) = p(i-1,j-1,k+1) = \\ & p(i+1,j-1,k+1) = p(i+1,j+1,k-1) = \\ & p(i-1,j+1,k+1) = p(i-1,j-1,k-1) = \\ & p(i+1,j+1,k+1) \end{aligned} \tag{4}$$

此 p 选值体系还应符合真实的物理规律.如果聚合物链按照(100)晶面扩散,聚合物链就只能够

在最近邻的晶格点上扩散,而在次近邻晶格点上扩散几率为0.如果聚合物链按照(110)晶面扩散,聚合物链就只能能够在次近邻的晶格点上扩散,而在最近邻晶格点上扩散几率为0.而在中心点向上或者向下(包括斜上和斜下)的扩散并无实验证明其扩散几率的大小.本论文则假设几种情况,并确定数值来观察各个格点扩散几率对模拟形貌的影响规律.

对于聚合物方形单晶,文献中已经证明单晶在 x 和 y 轴方向具有几乎相等的晶胞参数(poly-4-methylpentene, $a = b = 1.94 \text{ nm}$),晶面为(110)^[12,13].首先采用相对简单的设置方法,如由中心点向上或者向下(包括斜上和斜下)的扩散几率为0,并且聚合物链按照(100)晶面扩散时, $r1 \sim r5$ 可以分别设置为 $r1 = 1; r2 = r3 = r4 = r5 = 0$.对于正方形薄层单晶的模拟,直接按正方体格子体系来模拟结晶过程;控制方程选定公式(1);采用公式(3)来离散扩散方程,模拟S-PP聚合物结晶生长的动态连续演变过程,结果见图3.其图中给出分别为具有不同 k^2 值的结果.分析图可见,当 k^2 较小时,晶核不向外扩散;随着 k^2 增加,在相同时间步内晶体尺寸依次增大.当然也可以采用此方法对聚合物链按照(110)晶面扩散体系进行模拟,选择 $r3 = 1; r1 = r2 = r4 = r5 = 0$,模拟结果见图4.

无论聚合物链按照是(100)晶面还是(110)晶面扩散,模拟结果总体上看都为正方形薄层单晶形貌.其边界并不是平整的,这是由于晶核设定的原因.由于层与层之间互不干扰,因此,晶体的生长就会与 Z 方向上晶核数值有关.由于我们设置的晶核为半径为3的高斯核,因此,沿着 Z 方向上每一层的晶核数值都不同,所以,扩散所得的晶体外围并不光滑.如果晶体的尺寸足够大的情况,可以忽略此现象,或者将晶核设定为特殊形状,例如,圆柱形晶核.采用圆柱形晶核的模拟结果见图5,其形貌可生成完整正方形薄层单晶形貌.

采用此参数体系同样可以针对不同的形貌进行模拟.包括计算格点尺寸选择、分区域选择离散方式、颜色标记等模拟方法详见参考文献[7],模拟结果见图6.图6(a)为长方形薄层单晶形貌;图6(b)为菱形薄层单晶形貌;图6(c和6d)分别为六边形薄层单晶形貌和分扇区六边形薄层单晶形貌.其中菱形被认识4个(110)晶面构成^[14,15];六边形被认为是2个(110)晶面和2个

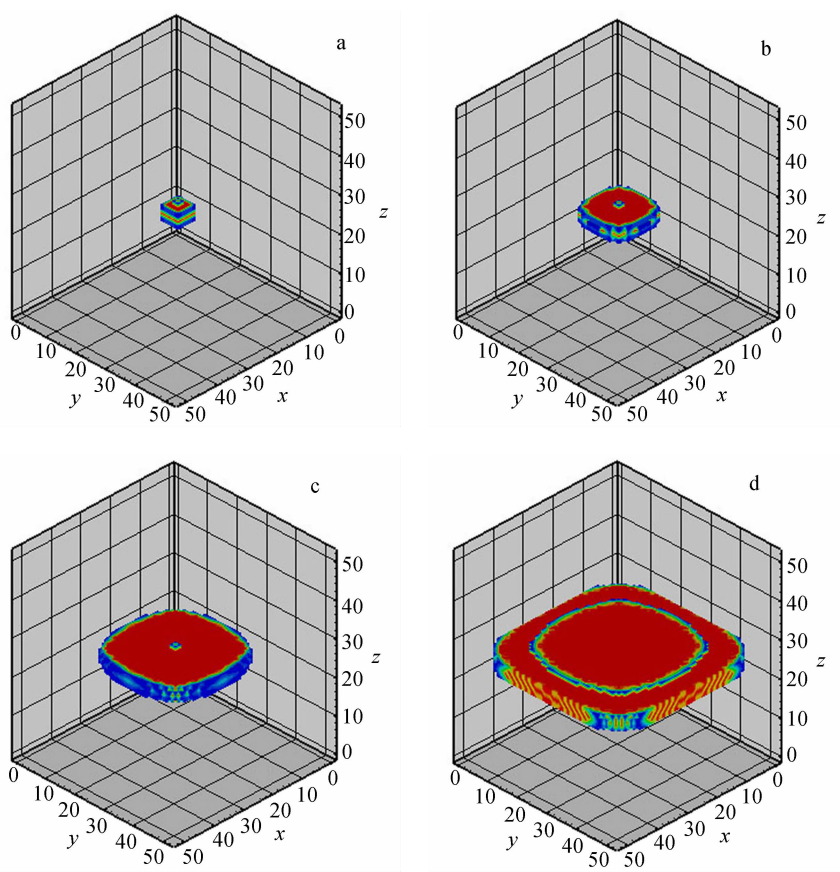


Fig. 3 The spatiotemporal growth of cuboid shaped single crystal: (a) $k^2 = 1.674$, (b) $k^2 = 1.953$, (c) $k^2 = 2.79$ and (d) $k^2 = 5.022$ ($r1 = 1$, $r3 = 0$, $\tau = 1000$)

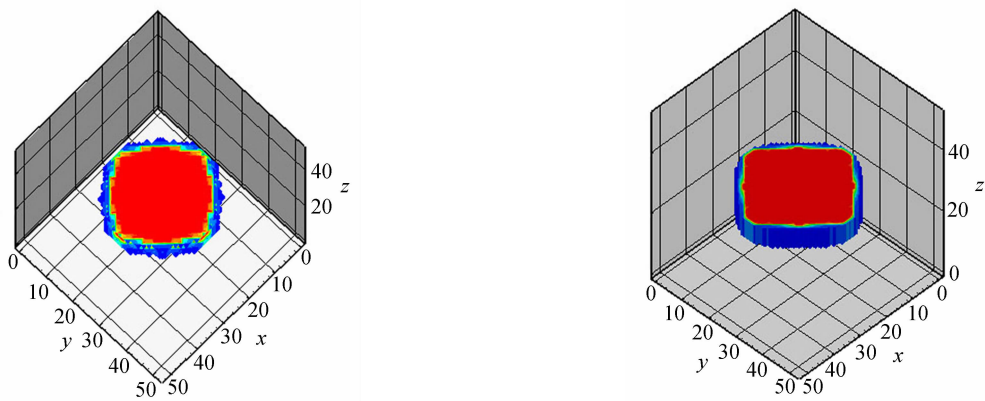


Fig. 4 The cuboid shaped single crystal morphology with (110) crystal growth plane simulated by phase field model ($k^2 = 2.79$, $r1 = 0$, $r3 = 1$, $\tau = 1000$)

Fig. 5 The cuboid shaped single crystal morphology with (110) crystal growth plane and cylindric crystal nucleus simulated by phase field model ($k^2 = 3.8$, $r1 = 0$, $r3 = 1$, $\tau = 1000$)

(100)晶面构成^[15,16]. 上述模拟结果与实验观察的结果具有很好的一致性^[12-16].

2.3 聚合物多层正方形薄层堆积单晶

聚合物正方形薄层单晶往往并不是单独存在的,很多文献报道了多层聚合物正方形薄层单晶形貌^[12]. 形成此形貌的原因仍然不清楚,而我们

对上面所提到的方法应进行改进才可以模拟此形貌.

首先,我们认为每隔一段时间,在原有的聚合物多层正方形薄层堆积单晶的基础上,重新生成另外一个新的晶核. 以此类推,随着时间步的推移就会不断的出现新聚合物层(其他参数参照文献

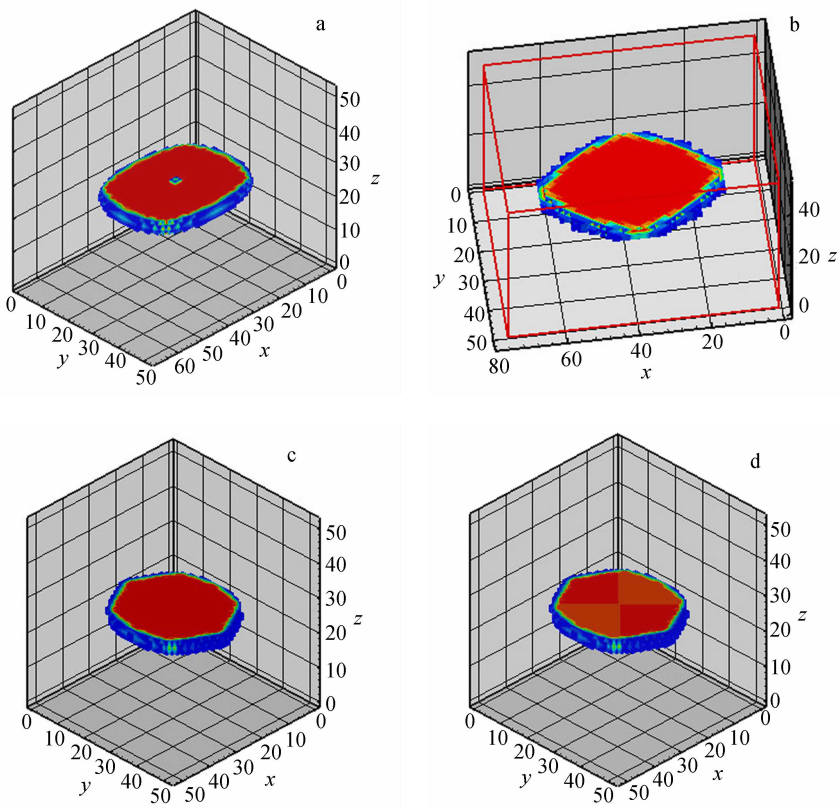


Fig. 6 The different shaped three dimensional single crystal morphologies simulated by phase field model ($\tau = 1000$)

[12]以及模拟方形单晶的方法设置),而整体上观察即为多层正方形薄层堆积单晶,且单晶厚度也不断增加,模拟结果见图 7.

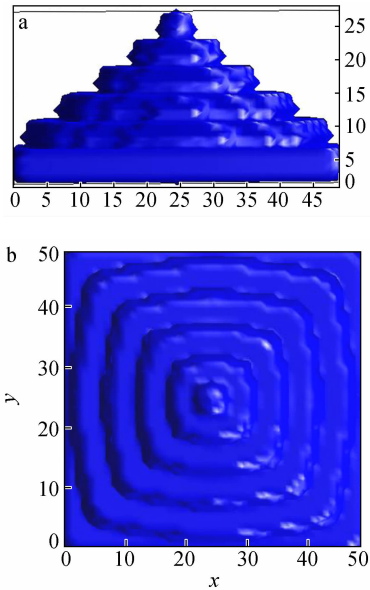


Fig. 7 The multilayer single crystal morphology simulated by phase field model ($\tau = 1500$, $\nabla \tau = 300$)

层的数量可以通过调整新生成核的速度来控制.例如将新生成核的时间步差由 300(见图 8)

调整到 500 时间步(见图 8),薄层数目、晶体厚度、层层间尺寸的差别都与预想的一致.

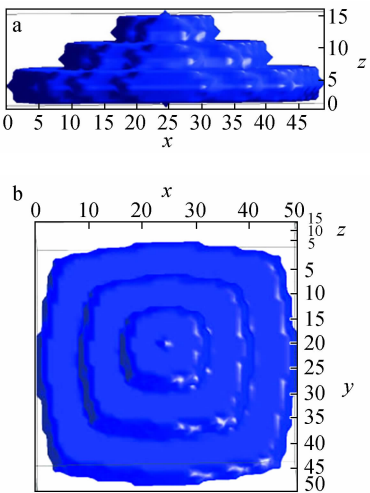


Fig. 8 The multilayer single crystal morphology simulated by phase field model ($\tau = 1500$, $\nabla \tau = 500$)

3 结论

利用元胞自动机方法与相场模型相互结合,同时使得元胞几何形状的选取符合真实聚合物晶格扩散方式的物理规律,以及间规聚丙烯的实验

参数,建立了新型聚合物三维模拟相场模型. 利用此模型模拟了多种三维立方体或者薄层的晶体形貌及其相互之间的演化过程,包括正方形、长方

形、菱形、六边形单晶等. 利用模拟所得形貌与真实形貌作对比来证明所建立的相场模型真实可靠性.

REFERENCES

1 Zhao Daiping(赵代平),Jing Tao(荆涛),Liu Baicheng(柳百成). Acta Physica Sinica(物理学报),2003,(52):1737~1742

2 Yang Yujuan(杨玉娟),Wang Jincheng(王锦程),Zhang Yuxiang(张玉祥),Zhu Yaochan(朱耀产),Yang Gencang(杨根仓). Acta Physica Sinica(物理学报),2008,(57):5290~5295

3 Yang Yujuan(杨玉娟),Wang Jincheng(王锦程),Zhang Yuxiang(张玉祥),Zhu Yaochan(朱耀产),Yang Gencang(杨根仓). Acta Physica Sinica(物理学报),2009,(58):2797~2802

4 Zhu Changsheng(朱昌盛),Feng Li(冯力),Wang Zhiping(王智平),Xiao Rongzhen(肖荣振). Acta Physica Sinica(物理学报),2009,(58):8055~8061

5 Granasy L,Pusztai T,Borzsonyi T,Warren J A,Douglas J F. Nat Mater,2004,3:645~650

6 Granasy L,Pusztai T,Tegze G,Warren J A,Douglas J F. Phys Rev E,2005,72:011605

7 Wang D,Shi T F,Chen J Z,An L J,Jia Y X. J Chem Phys,2008,129:194903

8 Kyu T,Chiu H W,Guenthner A J,Okabe Y,Saito H,Inoue T. Phys Rev Lett,1999,83:2749~2752

9 Mehta R,Keawwattana W,Kyu T. J Chem Phys,2004,120:4024~4031

10 Xu H,Keawwattana W,Kyu T. J Chem Phys,2005,123:124908

11 Kyu T,Mehta R,Chiu H W. Phys Rev E,2000,61:4161~4170

12 Iwata T,Doi Y. Macromolecules,2000,33:5559~5565

13 Lotz B,Lovinger A J,Cais R E. Macromolecules,1988,21:2375~2382

14 Ryousho Y,Sasaki S,Nagamura T,Takahara A,Kajiyama T. Macromolecules,2004,37:5115~5117

15 Organ S J,Hobbs J K,Miles M J. Macromolecules,2004,37:4562~4572

16 Dubreuil N,Hocquet S,Dosiere M,Ivanov D A. Macromolecules,2004,37:1~5

**SIMULATED THREE DIMENSIONAL MORPHOLOGICAL
LANDSCAPE OF POLYMER SINGLE CRYSTALS BY PHASE-FIELD MODEL**

Dong Wang, Zong-cheng Miao, Xiang-ke Wang, Hui Cao

(School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083)

Abstract The polymer crystallization process and mechanism were studied by computer simulation method. It is benefit to understand the crystallization kinetics by comparing the simulated results with the experimental results. Based on a nonconserved spatiotemporal Ginzburg-Landau equation TDGL model, a novel three dimensional phase field model was established by combining the cellular automaton method with the general phase field model. For simulating the real three dimensional polymer crystallization process, the cellular automaton method was modified by the different steric structures and discretization methods. The different steric structures or discretization methods are related to the lattice parameters of syndiotactic polypropylene single crystals and the crystal growth faces of polymer single crystals. It was suggested that the novel method is a way of building bridges between the diffusion equation and polymer characterization. Moreover, the diffusion equations are discretized according to the diffusion coefficient of every lattice site in various crystal growth faces, and the shape of lattice is selected based on the real proportion of the unit cell dimensions. Especially, the other physics parameters of syndiotactic polypropylene also were introduced into the phase field model. The spatio-temporal growth of syndiotactic polypropylene single crystals during isothermal crystallization was simulated by the novel three dimensional phase field model. Three dimensional numerical calculations are performed to elucidate the faceted single crystal growth including square, rectangular, lozenge-shaped, and hexagonal single crystals. The corresponding three dimensional results were illustrated by the MatLab. Our simulated patterns are in good agreement with the experimental morphologies, and the physical origin of polymer single crystal growth is discussed.

Keywords Phase field model, Polymer single crystals, Three dimensional simulation