

中国科学技术大学

博士学位论文



显微红外原位研究聚丙烯、聚丁烯及其共混物的结构与性能关系

作者姓名：陈炜

学科专业：同步辐射及应用

导师姓名：李良彬 研究员

完成时间：二〇一四年五月一号

University of Science and Technology of China

A dissertation for doctor's degree



**The relationship between structure
and properties in polypropylene,
Polybutene-1 and its blends: An in
situ FTIR imaging study**

Author's Name: Wei Chen
Specialty: Synchrotron Radiation and Application
Supervisor: Prof. Liangbin Li
Finished Time: May 1st, 2014



Y2709173

中国科学技术大学学位论文原创性声明

本人声明所提交的学位论文,是本人在导师指导下进行研究工作所取得的成果。除已特别加以标注和致谢的地方外,论文中不包含任何他人已经发表或撰写过的研究成果。与我一同工作的同志对本研究所做的贡献均已在论文中作了明确的说明。

作者签名: 陈伟签字日期: 2014.6.4

中国科学技术大学学位论文授权使用声明

作为申请学位的条件之一,学位论文著作权拥有者授权中国科学技术大学拥有学位论文的部分使用权,即:学校有权按有关规定向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版,允许论文被查阅和借阅,可以将学位论文编入《中国学位论文全文数据库》等有关数据库进行检索,可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。本人提交的电子文档的内容和纸质论文的内容相一致。

保密的学位论文在解密后也遵守此规定。

公开 保密(____年)

作者签名: 陈伟导师签名: 李良树签字日期: 2014.6.4签字日期: 2014.6.4

摘要

高分子材料的结构与性能关系是高分子物理学科研究中的重要课题。高分子特有的长链结构奠定了结晶在高分子凝聚态的重要地位,也使得结晶性高分子成为高分子材料应用中最大的门类。结晶性高分子材料特有的多尺度和多相态的特征,也为其微观结构与宏观力学性能的关系研究变得复杂和有趣。本文从原位研究方法着手,结合原位样品装置和显微红外谱学成像技术,系统研究并对比了结晶性高分子材料聚丙烯(iPP)和聚丁烯(PB)球晶样品在形变过程中的空间结构演化,并着重关注了两种薄膜材料在拉伸过程中的结构演变与力学行为的相关性。在单一高分子球晶力学性能研究的基础上,我们进一步研究了iPP/PB共混体系中的晶体形态,加深了解不同相变耦合与竞争对晶体形态调控的物理机制。

拉伸诱导PB单个球晶的晶型转变研究表明,菱形球晶和球晶样品力学行为上表现出相同的三个阶段:第一阶段(应变 $\epsilon < 0.2$),此阶段晶型I晶体的生成速率非常缓慢;第二阶段($0.2 < \epsilon < 1.2$),晶型II到晶型I的转变过程明显被加速;第三阶段($\epsilon > 0.8$),晶型II完全转变成晶型I。以上三个阶段分别对应分子链不同的形变方式。实验结果还表明大球晶相对较高的模量易形成应力集中,并导致大球晶内部转变速率要快于周围小晶粒,这种差异在菱形球晶中体现的更加明显,归因于其更加规整的片晶排列方式。

iPP单个球晶形变行为研究表明,大球晶相对较高的模量抵抗细颈扩展过程,直到硬化阶段,大球晶的形变才明显发生。塑性形变过程,晶体与无定形的取向演化通过特征峰 998 和 973 cm^{-1} 在线跟踪。基于相关性研究方法同时表现了形变过程中晶体与无定形取向的空间相关性。相关性研究结果表明大球晶内无定形取向高于晶体,而球晶外则表现相反,来源于不同区域晶体稳定性和缠结密度的共同作用。并且晶体和无定形取向分布保持正相关性,当应力作用时,晶体的取向变化要快于无定形。

iPP/PB共混体系晶体形态研究表明,热历史对iPP晶体形态的影响来自于对浓度分布的调控。相同结晶温度,iPP晶体生长速率随着热处理次数的增加而降低,在相行为上表现出不可逆性。通过两组份各自的红外特征峰,我们对球晶生长前端PB浓度进行了标定,并采用了 1219 和 998 cm^{-1} 相对强度表示结晶过程中PB和iPP的浓度分布。实验结果表明,不同热历史条件下的相态分布都不均匀。高温起始消除热历史,PB富集区域依然相对集中,iPP球晶在相应区域出现分叉。然而各个方向上的生长速率却几乎保持一致,对应的球晶生长前端的PB浓度则呈现出较大的波动。随着热处理次数增加,生长前端出现新的树枝状晶体,球晶尺寸达到 $100\text{ }\mu\text{m}$ 后就几乎不再变化,在生长速率上表现为非线性生长行为。球晶生长前端PB浓度的波动幅度明显减小,浓度整体上也有所下降。原先富集

较为集中的 PB 组分逐渐与 iPP 形成更加均匀的相态分布。

关键词: 结构与性能 等规聚丙烯 聚丁烯 显微红外 原位样品装置 相容性结晶/
结晶共混高分子 晶体形态 相分离 结晶

Abstract

The relationship between structure and properties of polymer materials is an important issue in polymer physics research. Unique long chain of crystalline polymer structure laid an important position in condensed matter, and makes it becoming the largest category of polymer application. Polymer with multiscale and multiphase characteristics has become complex and interesting study of the relationship between microstructure and properties mechanical properties. In this paper, we combined in situ sample devices and Fourier Transform Infrared Sepectroscopic imaging (FTIRI) to study the spatial evolution of structure in crystalline polymer materials of polypropylene (iPP) and Polybutene (PB) during the deformation process. Meanwhile, we focus on the correlation between structure evolution and mechanical behavior. On the basis of the structure and properties of a single polymer system, we turn to study the unique crystal morphologies in iPP/PB blends. We have a better understanding on the phase transformation coupled with the competition for the physical mechanism of crystal morphology regulation.

Crystal-crystal transition of Polybutene-1 (PB-1) from forms II to I inside and outside a large hedrite or spherulite during deformation is investigated with in situ FTIRI technique and miniature tensile tester. Three stages have been observed for both of samples. In the first stage, form I crystal formed slowly under the effect of deformation. When entering the second stage II, the crystal-crystal transition was accelerated significantly. In the third stage, form II translates into form I almost completely. It was also found that the transition rate inside large hedrite and spherulite is slightly faster than the surrounding initially, especially for the hedrite. However, the difference inside and outside becomes negligible when $\varepsilon > 0.8$. We proposed that the difference in crystal-crystal transformation between spherulite and hedrite is attributed to the different alignment of lamellar stacks in two samples. The results demonstrate the effect of different morphologies on the crystal-crystal transition during deformation.

In this study, microstructural change of isotactic Polypropylene (iPP) inside and outside a large spherulite during tensile deformation is monitored with in situ Fourier Transform Infrared Sepectroscopic Imaging (FTIRI) with polarized radiation technique. Two different mechanical processes are identified when stretching at room temperature. Polymer chains are first oriented accompanying with fibril formation outside the spherulite, whereas spherulite remains unchanged basically in necking

propagation region. When entering the strain hardening region, spherulite starts to deform under external stress until destruction, resulting in the significant decrease of crystallinity. The polymer chains inside the spherulite are also oriented along the tensile direction. Furthermore, the evolution processes of crystalline and amorphous fractions are also monitored with their characteristic bands at 998 and 973 cm^{-1} , respectively. Analysis demonstrates the positive correlation between the orientation evolutions in crystalline and amorphous phases. During the plastic deformation, crystalline orientation is higher than amorphous orientation outside the spherulite, while that is opposite inside the spherulite. When necking appears, the higher degree of crystalline orientation comparing with amorphous is attributed to the fast relaxation of amorphous phase than crystalline phase. The difference in the orientation direction of crystalline and amorphous phases was ascribed to the crosshatched structure of a crystal.

The study of crystal morphologies in iPP/PB blends shows that the influence of thermal history on the crystal morphologies is attributed to the regulation of the concentration distribution. At the same crystallization temperature, the growth rate of iPP spherulite is decreasing with the number of heating treatments, in which the phase behavior presents the irreversibility. Through the characteristic infrared peaks of each composite, we determine the PB concentration at the growth front of iPP spherulite. Meanwhile, the relative intensities of 1219 and 998 cm^{-1} were calibrated the concentration distribution of PB and iPP during crystallization. The experimental results show that the phase morphologies were inhomogeneous after different thermal history. Starting from high melting temperature, PB-rich phase remains relatively concentrated, and bifurcation was found in the corresponding region. However, the growth rate in all directions almost keeps constant, and the corresponding concentration of PB at the growth front of iPP presents large fluctuation. As the increasing of the number of heating treatment, the dendrite appears at the growth front of the spherulite. There is no change with the spherulite growing until reach to 100 μm , accompanying with the growth rate was deviated from the linear growth behavior. The concentration fluctuation of PB at growth front was decreasing, which promote the compatible between the two components.

Key Words: structure and properties, isotactic polypropylene, polybutene-1, FTIR imaging, in situ sample device, miscible crystalline/crystalline polymer blends, spherulite morphology, phase separation, crystallization

目录	
第一章 绪论.....	1
1.1 高分子结构与性能研究.....	1
1.1.1 高分子材料的力学性能.....	2
1.1.2 结晶性高分子形变机理.....	4
1.1.3 高分子球晶在单轴拉伸过程中的形变.....	7
1.2 高分子共混材料.....	8
1.2.1 高分子共混体系的相容性.....	8
1.2.2 高分子共混体系的相分离与结晶.....	11
1.2.3 高分子共混体系的晶体形态.....	14
1.3 红外光谱在 高分子材料研究中的应用.....	16
1.3.1 红外光谱技术.....	16
1.3.2 红外二向色性.....	17
1.3.3 显微红外技术.....	19
1.4 原位样品装置及样品体系.....	21
1.5 本论文的研究思路和研究内容.....	24
参考文献.....	26
第二章 显微红外原位研究聚丁烯单个球晶的晶型转变.....	40
2.1 前言.....	40
2.2 样品制备与实验方法.....	41
2.3 实验结果.....	43
2.4 讨论.....	48
2.5 结论.....	49
参考文献.....	50
第三章 显微红外原位研究聚丙烯单个球晶形变行为.....	53
3.1 前言.....	53
3.2 样品制备与实验方法.....	54
3.3 实验结果与讨论.....	55
3.4 结论.....	62
参考文献.....	64
第四章 聚丙烯/聚丁烯共混体系独特晶体形态研究.....	68
4.1 前言.....	68
4.2 样品制备与实验方法.....	69
4.3 实验结果与讨论.....	70

4.4 结论.....	83
参考文献.....	83
总结及展望.....	87
致谢.....	89
在读期间发表的学术论文与取得的其他研究成果.....	90

第一章 绪论

1.1 高分子结构与性能研究

高分子材料的优异性能改变了人类的生活，由于拥有易成型加工、比强度高等特点，高分子材料在很多领域逐步取代了传统金属和无机材料^[1]。曾几何时，我们的眼镜片不再是玻璃而变成树脂，镜架不再是金属而变成碳纤维。日本神户1995年发生的地震之灾，让我们认识到用聚乙烯管传输燃气比金属管更安全，因为前者能抵抗地震冲击而不破裂，从而避免由于燃气泄漏带来的次生灾难（例如火灾）。如今，现代家庭生活中很难再找到金属管道，燃气、水和暖气都是通过高分子管（如PPR）输送到我们每一个家庭，让我们在舒适的环境下享受外面世界带来的资源。正是由于其具有的高比强度，在现代的交通工具中（如汽车、火车和飞机）都大量使用高分子材料替代金属材料，波音公司最新超大型客机787使用的制作材料中就用50%为高分子。而一辆普通的汽车上，高分子部件多达数百件，包括保险杆、通风空调、电器、仪表盘、方向盘、座椅、车内装饰、橡胶轮胎等等。高分子材料已使金庸小说里刀枪不入的软盔甲成为现实，而谁又能想象高分子材料具有可与金属媲美的导热性，更让人无法相信的是这些“绝世武功”只不过是简单、最普通的高分子—聚乙烯^[2]。

高分子材料的结构与性能之间有着非常紧密的联系。相同高分子，却可以拥有不同的结构和性能。以通用高分子材料聚乙烯为例，它可以加工成弹性泡沫、硬质塑料和高强纤维三种不同类型的材料。而产生这些差别的真正原因是晶体结构的差异。结晶性高分子材料拉伸后期在力学行为上会表现出应变硬化现象，对于这种现象的产生原因，科学家们有着不同的解释。高分子晶体结构的稳定性和无定形网络的缠结密度共同决定应变硬化现象产生^[3]。对应变硬化起重要作用的是片晶间起连接作用的系带分子。把含支链的聚乙烯和线形聚乙烯共混，由于支链的引入增加了系带分子的含量，导致了聚乙烯应变硬化现象的提前发生^[4,5]。在实际高分子材料生产加工过程中，高分子材料的微观结构变化对于高分子制品的最终性能，包括力学性能、光学性能、导电性能、阻隔性能、阻燃性能都有着非常重要的影响。高分子材料的性能可以分为内在性能、加工性能和制品性能三大类。内在性能是材料的物理属性，其特点取决于材料的物理和化学结构，如熔点、热膨胀系数、模量等。加工性能是材料的可加工性，有些高分子具有非常好的内在性能，但加工条件非常苛刻，大大妨碍了其工业化的进程。制品性能归属于材料的应用范畴，包括使用性和耐久性。按照使用性分类，高分子材料可以划分成大家熟知的塑料、橡胶、纤维等。制品性能强烈的依赖于材料的外观和尺寸。

高分子材料的结构是高分子所有性能的基础。高分子是由成千上万的重复单

元组成，相对分子质量较大，结构比一般小分子化合物复杂的多。高分子从结构上可以分为两个层次：分子链结构和凝聚态结构。其中，分子链结构又可分为近程结构和远程结构^[6,7]。近程结构主要是分子的构型，包括分子重复单元、分子键接方式和序列、重复单元的构型和空间排列、支化和交联；远程结构主要是分子的构象，包括无规线团、螺旋构象、伸直链、折叠链、相对分子量及分布。聚集态结构是大量原子和分子以某种结合力聚集在一起，并能稳定存在的物质形态。包括晶态结构、非晶态结构、液晶态结构、多相结构。高分子的链结构是决定高分子基本性质的内在因素，凝聚态结构随着形成条件的改变会有很大的变化，因此凝聚态结构是决定高分子本体性质的关键因素。高分子材料的结构研究表现为“非”（非平衡态、非均匀性、非线性）和“多”（多尺度、多组分、多分散、多元相互作用）两种特性^[8]。高分子材料的多尺度结构在空间上有数量级的差别。如图 1.1 所示，从价键长度为埃 (10^{-10} m) 的单体链节到纳米尺度 (10^{-9} ~ 10^{-7} m) 的链段和大分子链以及晶体中的片晶和长周期，再到微米尺度 (10^{-6} m) 的片晶叠层和球晶。在时间尺度上，不同的结构层次对应着不同的运动单元和运动形式，如键长键角的变化、分子链运动、晶型相态的转变等等。不同的运动方式又对应有不同的松弛时间。在力学测试过程中，材料微观结构在不断发生变化，宏观表现出的某种特性可能只是对应的时间上有所响应的微观结构。正是由于高分子结构研究中“非”和“多”特性，时间和空间分辨在分子材料结构测试中体现的更加重要。针对高分子材料的多尺度结构，我们的研究对象可以从微观的链节、链段和单分子链运动，到介观的相态结构，再到宏观材料的结构和物理性能。不同尺度的结构对应有不同的结构测试方法，常用的分析方法是让光波通过样品，然后检测其散射、吸收、谱学以及成像。根据光子能量（即波长）的不同，可以检测不同高分子的电子、原子和分子结构。凝聚态结构是影响高分子物理力学性能的主要因素。

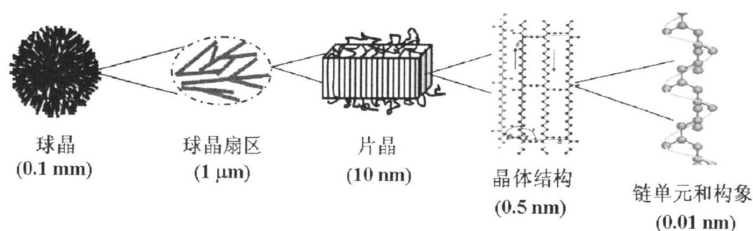


图 1.1 结晶性高分子材料的多尺度结构。

1.1.1 高分子材料的力学性能

力学性能可以说是一切高分子材料应用的基础,从分子角度上来看,高分子之所以具有抵抗和承载外力作用的能力,主要靠分子内的化学键合力和分子间的范德华力和氢键。高分子材料的宏观力学性能参数主要包括杨氏模量、屈服应力、拉伸强度以及断裂伸长率等等^[9]。图 1.2a 是典型的结晶性高分子单轴拉伸的工程应力应变曲线,应力 (σ) 和应变 (ε) 分别表示为:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (1.1)$$

$$\varepsilon = \frac{l-l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (1.2)$$

F -拉力, A -横截面积, l_0 -样品初始长度, l -样品长度。杨氏模量就是工程应力与工程应变的比值:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (1.3)$$

整个力学曲线可以分为三个阶段,分别对应不同的微观结构和宏观形变。第一阶段是弹性形变阶段(A点之前),此阶段高分子材料遵从胡克定律,表现为可回复的线性变形。外力去除后,材料能够恢复拉伸前的状态。图中虚线斜率即代表杨氏模量。高分子材料的杨氏模量通常在 $10^5 \sim 10^6 \text{ N/m}^2$,远小于金属材料的杨氏模量 ($\sim 10^{10} \text{ N/m}^2$)。第二阶段,材料发生屈服(B点)并伴随细颈现象的产生(B点之后),此时分子取向度明显增加。材料进入塑性形变阶段后,此时发生的变形将具有不可逆性。在细颈扩展过程中,应力几乎保持不变,直至整个样品完全变细为止(CD区域)。第三阶段为应变硬化阶段(DE区域),应力开始急剧增加,表明有新结构的生成,直到材料发生断裂。

单轴拉伸后的高分子材料呈现明显的力学各向异性,在取向方向上强度非常高。而垂直拉伸方向上,则相对较低。在实际拉伸过程中,由于样品的尺寸在不断发生变化,所以应力和应变中所包含的样品尺寸需要用瞬时尺寸。真应力(σ_t)定义为瞬时单位面积上的力。同样,以瞬时长度 l 代替原长 l_0 ,真应变(ε_t)定义为:

$$\varepsilon_t = \int dl/l = \ln(l/l_0) \quad (1.4)$$

在塑性形变中,高分子材料的体积变化非常小,可忽略不变。于是就有:

$$Al = A_0 l_0 \quad (1.5)$$

又因为 $l = l_0(1 + \varepsilon)$, 则瞬时面积 $A = A_0 / (1 + \varepsilon)$, 真应力即表示为:

$$\sigma_t = \frac{P}{A} = \frac{P(1 + \varepsilon)}{A_0} = \sigma(1 + \varepsilon) \quad (1.6)$$

在真应力应变曲线中（图 1.2b），并没有应变软化的出现。应力在形变过程中始终增加直到材料断裂。在真应力应变曲线测量过程中，通过与拉伸装置配套一个 CCD 摄像头，记录样品在形变过程中的宽度变化，便可以获得拉伸过程中样品厚度与截面积的数值，从而绘制出真应力应变曲线。

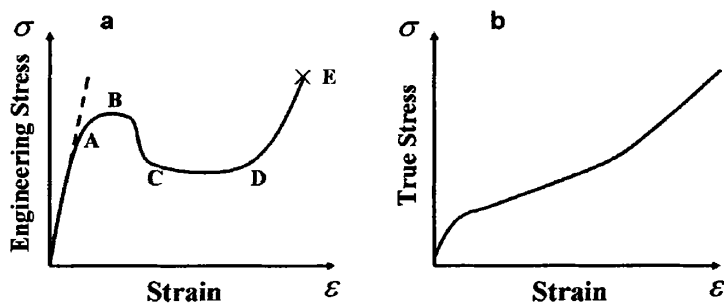


图 1.2 a 结晶性高分子材料工程应力应变曲线；b 真应力应变曲线。

由于高分子的黏弹特性，拉伸过程其实也是一种松弛过程。所以拉伸速度和温度对高分子材料的力学行为有非常重要的影响。当材料中的链段松弛时间和应变速率相当时，材料可以在断裂前发生屈服，表现为强迫高弹性。当应变速率非常快时，材料屈服的产生则需要更大的外力，表现为屈服强度升高。温度对于高分子材料的韧性作用明显，对于结晶性高分子而言，材料的韧性主要来源于无定形部分的高弹性，而球晶结构的高分子材料的抗冲击能力要明显下降。力学性能同时还受到材料自身的结构的影响，包括主链单元、分子链的支化和交联以及分子量大小与分布等。

1.1.2 结晶性高分子形变机理

结晶性高分子主要由晶体和无定形两部分组成，即被广泛接受的两相模型^[10]。常规条件下形成的晶体，折叠链片晶之间由无定形分开，系带分子穿过无定形区连接各个片晶，单层片晶与无定形厚度的加和称为长周期。结晶性高分子在拉伸过程伴随着复杂的分子凝聚态结构变化，包括分子取向、晶体破坏、晶型转变以及重结晶等等。结晶性高分子形变机理在过去几十年中已经有了非常深入的研究^[11-13]。1974 年，剑桥大学 Bowden PB 和 Young RJ 首次对结晶性高分子的无定形和晶体形变机理做出了系统总结。在结晶高分子弹性形变过程中，无定形由于模量相对较小，首先发生形变。如图 1.3 所示，无定形分子包含三个形变模型：1) 片晶间滑移；2) 片晶间分离；3) 片晶层旋转。片晶间的滑移类似片晶之间的剪

切运动，高分子材料形变过程产生的弹性主要来自于片晶间的滑移作用。通过 X 射线衍射分析，低密度 PE 弹性形变过程中就伴随着片晶间滑移^[14,15]。片晶间分离由平行于片晶表面的压力引起。这种形变的发生相对比较困难，同时需要侧向体积的收缩。而无定形的高弹形态具有较高的弹性模量和较低的剪切模量，因此，形变过程中更倾向发生剪切运动。高强纤维在拉伸过程中的无定形密度减小，可能来源于这种片晶间分离的方式^[16]。片晶层的旋转是片晶叠层与之间无定形整体的运动，此时周围的无定形区主要承担外力作用下的变形。这种形变方式可以通过利用小角 X 射线散射确定，当体系的宏观应变较明显时，片晶间的无定形厚度的变化小于宏观形变。同非晶态高分子力学状态一样，无定形随温度的形变曲线也可以分为玻璃态、高弹态、黏流态。在玻璃态下，分子的运动能力很低，链段处于被冻结状态。只有侧基、支链这些较小的运动单元才可以运动，分子链不能实现构象的转变，在外力作用下会导致共价键的破坏。随着温度的升高，分子热运动能力增强。当足以克服主链内旋转的位垒，链段运动便开始发生。在外力作用下，分子链从蜷曲状态变为伸展状态，并具有回复特征。温度进一步升高，无定形在外力作用下便发生黏性流动，变形过程具有不可逆性。

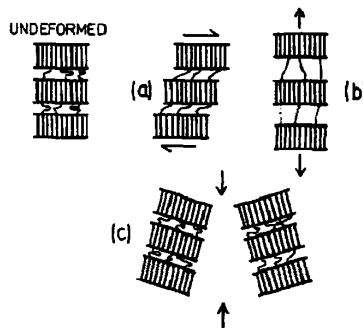


图 1.3 结晶高分子中无定形的形变机理。a 片晶间滑移；
b 片晶间分离；c 片晶层旋转。

结晶性高分子的晶体弹性形变实际上是晶体形状的变化过程，而晶体的有序结构并不会受到影响。进入塑性阶段后，晶体会被破坏并重新生成取向晶体，形变过程中纤维晶的产生和晶型转变都来源于此。高分子晶体的形变机理包括晶面滑移、孪生形变、马氏体转变、位错。其中，晶面滑移是最主要的形变方式。如图 1.4a 所示，晶面滑移体系的模型参数主要包括滑移面(hkl)和滑移方向(HKL)。滑移面通常是晶体的密堆积面，与折叠面方向相同。滑移方向是晶面的移动方向，滑移过程中，晶面倾向朝应力方向旋转（如图 1.4b 所示）。所以根据高分子的晶胞结构，可以预测拉伸过程中晶面滑移的行为和规律。晶面滑移包含两种方式：

1) 滑移方向平行于分子链 (分子链滑移); 2) 滑移方向垂直于分子链 (横向滑移)。这两种滑移方式都包含分子链的运动, 并且滑移过程中分子链的共价键不会发生破坏。高分子晶体形变过程中, 某些晶面滑移可能优先发生, 这主要来源于晶面排列方式的差异。分子链滑移过程就包含两种不同的运动形式: 第一种称为精细滑移 (fine slip), 指晶面整体上发生了大量微小的协同运动, 并导致分子链方向和晶面法线方向呈一定角度。第二种称为粗糙滑移 (coarse slip), 指晶面局部发生了相对较大的滑移, 分子链方向和晶面法线方向之间的角度不变。以上两种不同的滑移方式可通过宽角、小角 X 射线散射进行区分。HDPE 晶体形变过程中, 精细滑移在小应变阶段占主导, 高度取向后其变形主要来源于粗糙滑移, 并形成微纤结构。

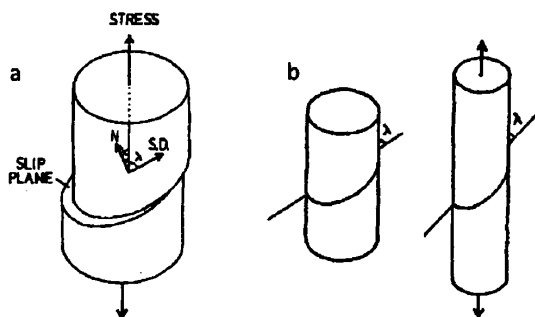


图 1.4 a 滑移面和滑移方向; b 晶面滑移。

在晶体形变过程中, 当滑移面上的分解应力达到某一临界值时, 晶体滑移才能够发生。到目前为止, 已知少数几种高分子晶体的临界分解应力都是基于完美晶体结构测量出的。PE 四方晶系, (100)[001]滑移体系的临界应力为 7.2 MPa, (100)[010]滑移体系的临界应力为 12.2 MPa, (010)[001]分子链滑移体系的临界应力为 15.6 MPa^[17]。在 iPP 的 α 晶体中, 最容易产生滑移的体系是(010)[001]。晶体塑性形变所需要的临界剪切应力通常由 Coulomb 屈服理论常来计算:

$$\mathcal{G} = \mathcal{G}_c - k\phi_n \quad (1.7)$$

\mathcal{G} -剪切面内的分解应力, ϕ_n -垂直于剪切面的分解压力, \mathcal{G}_c -临界剪切应力。

孪晶是指一个晶体的两部分沿一个公共晶面即孪晶面构成镜面对称的位向关系, 这两部分就称为孪晶。当剪切方向发生在孪晶面时, 孪晶中的一部分发生了变形。而另外一部分只是发生了旋转, 并未遭受变形。变形的晶体与未变形的晶体保持镜面关系。PE 晶体形变过程就包含孪晶形变方式^[18]: (110)和(310)晶面分别绕[001]晶轴旋转 67°和 55°。马氏体相变又称为晶型转变, 是一种可逆的相

变过程。利用宽角 X 射线衍射能够检测到 PE 在高压条件下发生正交晶到单斜晶的转变^[19]。不同的结晶条件，马氏体相变和以上两种形变会起不同的主导作用。还是以 PE 为例，溶液结晶容易产生马氏体相变。而熔体冷却结晶，则更容易发生滑移或孪生形变。高分子晶体形变的位错理论来源于晶体中的缺陷，对于正交晶胞而言，应力的大小与晶格参数有关^[20,21]。如果(110)面为晶体的密堆积面，面间相互作用最弱，滑移所需要的能量较小。因此产生位错所需的临界应力也较小。片晶中的位错还有可能来自于晶体的热涨落。外界所做的功与热涨落共同提供了产生位错所需要的能量^[22]。

1.1.3 高分子球晶在单轴拉伸过程中的形变

当结晶性高分子从熔体冷却或浓溶液结晶时，在无应力作用的情况下，通常形成球晶。球晶是结晶性高分子最基本的组成单元。通过电子显微镜观察球晶生长过程发现，球晶是由径向发射生长的长条形晶片即微纤构成。在片晶中，分子沿垂直于晶片平面方向排列，并总是与球晶的半径方向垂直。研究球晶在拉伸过程中的形变行为，包括结晶度和取向度的变化，对于理解结晶性高分子的塑性形变具有十分重要的意义。在显微镜观察下，球晶随拉伸过程逐渐变成椭圆状，双折射发生明显变化（如图 1.5a 所示）^[23]。球晶的形变过程非常复杂，按照力学行为可以将其划分成三个阶段：1）弹性形变区，球晶形变可以恢复；2）细颈扩展阶段，球晶逐渐转变成微纤结构；3）应变硬化阶段，微纤结构进一步取向。小角 X 射线散射研究表明，在球晶塑性形变阶段中，纤维晶的片晶厚度和初始的样品的片晶厚度并不相等，表明拉伸过程中存在晶体破坏或熔融再结晶现象^[24,25]。由于径向排列的各向异性片晶和无定形的存在，球晶形变本质上来讲是不均匀的。Hay 和 Keller 把球晶形变过程简单的分为均匀形变和非均匀形变两种方式，但实际情况下球晶形变特征大部分介于两者之间^[26]。均匀形变情况下，球晶各个部分几乎同时变形（又称作仿射形变）。片晶间滑移和片晶层转动是主要形变机理，之后球晶能自发或是在加热条件下回复原状。屈服过后球晶形变开始变得不均匀，形变主要集中在球晶边界以及垂直拉伸方向的区域。

球晶的非均匀形变与片晶取向密切相关。如图 1.5b 所示，按照片晶内和片晶间的形变机理，球晶非均匀形变可分成三个区域：赤道区、斜线区、极线区。这三个区域的划分虽然没有明确的界限，但是形变机理却不尽相同。在赤道区，片晶几乎垂直于拉伸方向。片晶间分离和分子链滑移优先发生，而片晶取向相对较困难。在极线区，片晶排列方式与赤道区相反。分子链的取向过程会伴随着片晶的旋转，因此取向过程比赤道区要困难。斜线区的形变特点介于赤道区形变和极线区形变之间。在此区域，分子链滑移和晶面滑移可能占主导。此外，温度对

球晶的形变也有着常重要的影响。不同温度下，球晶的形变方式和机理都有所不同。电子显微镜观察 PE 球晶的形变过程，低温时形变不均匀，形变主要发生在球晶间区域。升高温度，球晶抵抗外力作用增强，形变也变得均匀，并可以观察到片晶间的形变^[27]。

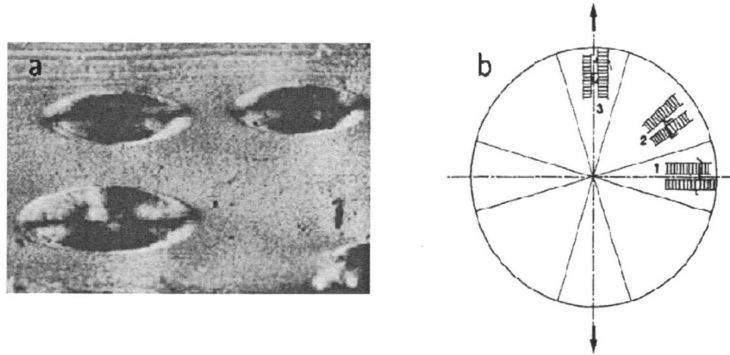


图 1.5 a 聚丁烯晶型 I 球晶形变光学照片；b 球晶单轴拉伸三个区域划分。
1 赤道区；2 斜线区；3 极线区。

1.2 高分子共混材料

高分子共混是将两种或两种以上的高分子原料通过溶液或熔融的方式使其混合。在工程塑料界，高分子共混材料又称为高分子合金。而在科学研究领域，相容性良好的共混体系才称作高分子合金。高分子共混是改善高分子材料性能的重要手段之一。其特点包括：1) 在性能上可以进行优势互补。例如，在聚苯乙烯等脆性材料中加入少量的橡胶类物质，可大大提高材料的抗冲击性，即韧性；2) 改善高分子材料的加工性能。聚苯醚耐热性能较好，但由于其软化点温度较高，导致加工过程较困难。通过加入与之共溶的聚丙烯材料，可将其玻璃化温度降低到 100 °C 左右，从而大大降低材料的加工温度；3) 对某些性能卓越，但价格昂贵的工程塑料，可采用共混手段，在不影响使用性能的前提下，大大降低生产成本。

1.2.1 高分子共混体系的相容性

高分子共混体系的相容性决定了微观聚集态结构形貌以及相结构大小，是影响共混材料最终应用性能的重要因素。通过相容性的划分，可将高分子共混体系分为以下三类：相容性高分子共混体系^[28-50]、部分相容性高分子共混体系^[51-62]、不相容性高分子共混体系^[63-76]。根据组分的不同凝聚态结构可将高分子共混体系分为以下三类：非晶/非晶高分子共混体系、结晶/非晶高分子共混体系、结晶/

结晶高分子共混体系。当然，如果结合相容性以及结晶能力又可以将高分子共混体系划分成更多的类型。

根据热力学基础理论，两种高分子之间具有相容性的前提是：

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m < 0 \quad (1.8)$$

$$\left[\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_A^2} \right]_{T,P} > 0 \quad (1.9)$$

式(1.8)中， ΔG_m 、 ΔH_m 、 ΔS_m 分别为体系的混合自由能、混合焓和混合熵， ϕ_A 是高分子 A 在共混体系中所占的质量分数。当以上两个方程同时成立时，体系则表现为热力学相容。混合自由能与温度之间存在非常复杂的关系。按照温度对相容性的影响，高分子共混体系的热力学相图通常有以下几种类型：1) 具有最高临界共溶温度的相图 (Upper Critical Solution Temperature, 简称 UCST)。当温度高于最高临界温度时，共混体系表现为均相。低于此温度，体系则在一定组成范围内发生相分离；2) 具有最低临界共溶温度的相图 (Lower Critical Solution Temperature, 简称 LCST)。与 UCST 相图相反，当温度低于最低临界温度时，共混体系表现为均相。反之，则发生相分离；3) 同时具有最高临界共溶和最低临界共溶温度的相图；4) 具有多重临界共溶温度的相图。

在 Flory-Huggins 的晶格理论中^[77,78]，非晶态高分子的混合熵和混合焓分别为：

$$\Delta S_M = -k(N_A \ln \phi_A + N_B \ln \phi_B) \quad (1.10)$$

$$\Delta H_M = kT \chi N_A x_A \phi_B \quad (1.11)$$

N_A 和 N_B 分别为组分 A 和 B 的摩尔数， ϕ_A 和 ϕ_B 分别为两组份各自的质量分数。由于 $\ln \phi_A$ 和 $\ln \phi_B$ 都小于零，所以混合其实是一个熵增的过程。熵增有利于自由能的降低，并导致两组份之间的互容。 χ 为 Flory-Huggins 相互作用参数。体系的混合自由能为：

$$\Delta G_m = kT(N_A \ln \phi + N_B \ln(1-\phi) + \chi x_A N_A(1-\phi)) \quad (1.12)$$

当相互作用参数为负值时，两组份之间相容。反之，两组份之间则不相容。组分之间的相互作用会导致各自发生平衡熔点下降的现象。由 Hoffman-Weeks 方程^[79]可以外推结晶组分的平衡熔点：

$$T_m = \eta T_c + (1-\eta)T_m^0 \quad (1.13)$$

再由 Flory-Huggins 理论可以计算两组份的相互作用参数 χ ：

$$\frac{1}{T_m^0(\text{blend})} - \frac{1}{T_m^0(\text{pure})} = -\frac{RV_2}{\Delta H^0V_1} \left[\frac{\ln \phi_2}{m_2} + \left(\frac{1}{m_2} - \frac{1}{m_1} \right) \phi_1 + \chi_{12} \phi_1^2 \right] \quad (1.14)$$

由于形态变化对于平衡熔点也有很重要的影响,所以很多文献基于这些特点对以上方程进行了修正^[80-82]。高分子本身由于分子量较大,熵增对相容性的贡献其实非常小。因此,共混体系是否相容主要还是取决于两组份之间的相互作用。相互作用越大,共混体系相容性越好^[83]。相互作用包括氢键相互作用、离子对相互作用等等^[84,85]。不相容的高分子也可以通过加入增容剂的方法使体系达到相容效果。

与相容性非晶/非晶高分子共混物相比,相容性结晶/结晶高分子共混体系的研究报道的相对较少^[86]。主要是因为结晶性高分子在混合中通常伴随吸热过程,即 $\Delta H_m > 0$ 。所以绝大多数结晶性高分子共混物都很难达到分子水平的混合,只能在一定温度或组成范围内形成互容。除了以上提到的相互作用外,相似的结构单元(相似相容)也有利于组份之间的相容。例如聚丙烯和聚丁烯共混物、高密度聚乙烯和低密度聚乙烯共混物等等。

不相容高分子共混物并不意味着其最终制品缺乏应用性。反而,一些具有独特相态分布的不相容高分子共混体系往往具有十分重要的研究和应用价值。例如,少量的聚对苯酰胺(PBA)混合在聚苯乙烯(PS)中,PBA会在PS本体中形成一个个均匀的微球(如图 1.6a 所示)。将聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和聚乙烯醇(PVA)等比例混合(如图 1.6b 所示),共混物会形成均匀的层状结构。这种特殊结构的复合材料被大量应用于碳酸型饮料的包装(PET 可以使包装材料具有一定的强度,而 PVA 则起到维持气泡的效果)。

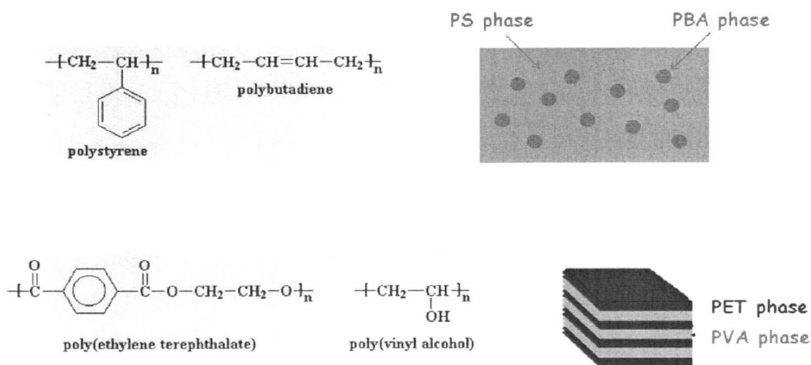


图 1.6 a PS/PBA 共混体系的相态分布; b PET/PVA 共混体系的相态分布。

高分子共混体系相容性的表征手段主要包括形态观察和热力学分析。形态观察方法基于共混体系的相态结构,最常用的检测方法是光学显微镜和电子显微

镜。显微镜观察要求两相之间的折射率存在一定的差异，在一定的对比度即衬度下才能进行区分各组分在熔体状态下的相态分布。不同波长的激光和 X 射线散射对共混体系内的密度差异变化非常敏感，从而可以检测不同尺度的相态分布。热力学分析是针对高分子的结构（如玻璃化转变温度， T_g ）的特性来判断共混体系的相容性，包括热分析法（DSC）、动态力学分析法（DMA）及流变学方法等。通过 DSC 测得的共混物玻璃化转变温度反映了链段运动尺度上的松弛环境。对于相容的高分子共混体系而言，共混物只显示单一 T_g 。该温度介于两组份 T_g 之间，并且随着组分的变化而变化^[87-89]。在临界互溶状态下，转变温度范围加宽^[90]。当两种高分子的 T_g 差别较小时，利用 DSC 方法研究高分子之间的相容性存在一定的局限性。其它热力学方法还可以通过测定共混体系的热力学参数，如相互作用参数的方法来判断体系的相容性。

1.2.2 高分子共混体系中的相分离与结晶

相分离的发现和研究表明始于冶金行业，并逐渐发展形成了完整的理论模型^[91-94]。近些年来，基于 Cahn 和 Hilliard 提出的平均场理论，有关高分子体系中的相分离行为及分相机理也有了非常深入的研究^[95-115]。高分子由于其长链分子特性，具有粘度高、松弛时间长等特点，相分离其实也是一个非平衡态过程。如图 1.7a 所示，在二元体系的热力学相图中，包括了单相区和两相区，它们之间的边界称作共存线（binodal curve）。不同温度下混合自由能对体积分数的理论曲线中，共存线通过自由能对体积分数的一阶导数为零时即极值的连线所得。两相区又可以分为亚稳区和不稳区，它们之间的边界称作旋节线（spinodal curve）。旋节线是自由能对体积的二阶导数为零时即所有拐点的连线。共存线与旋节线的交点称为临界点（critical point），对应极值与拐点的重合，即三阶导数为零。分相过程对共混物的形态结构和物理性能有很大的影响。在亚稳区，相分离不能自发进行，通过局部热涨落或密度变化才能促进形成，过程中需要克服成核位垒，称为成核与生长（Nucleation and Growth）型相分离。因成核不分先后，形成的相结构大小不均一，在形态上表现为海岛状。不稳区的相分离过程可以自发进行，通过反向扩散形成双连续或网络状的聚集态结构。这种分相过程称为旋节线相分离（Spinodal Decomposition），形成的相结构比较均一。

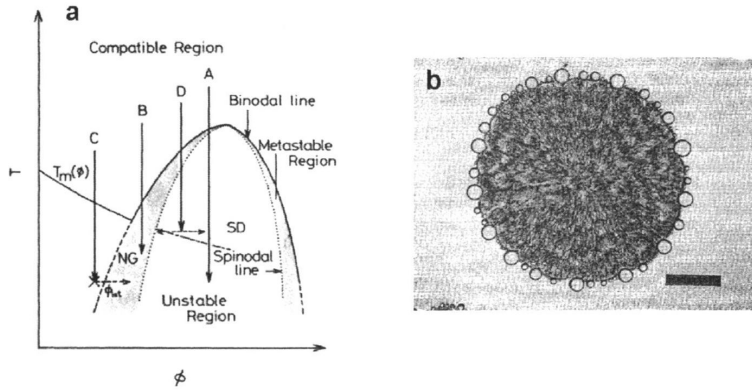


图 1.7 a PCL/PS 共混体系热力学相图。 Φ 代表 PCL 的组成比， T_m 代表熔融线。箭头 A、B、C、D 分别代表不同的温度条件。b PCL/PS 在 50 °C 等温结晶的光学显微镜照片。

在含有结晶性高分子的共混体系中，在一定的温度条件下，相分离与结晶会同时发生。这种介于非平衡态之间的耦合竞争过程使得共混体系的形态结构的研究变得更加复杂和有趣。以结晶/非晶高分子共混体系为例，图 1.7a 是质量比为 7/3 的聚己内酯（PCL）和聚苯乙烯（PS）共混体系的热力学相图。A 点和 B 点分别处在不稳区和亚稳区，当熔体从单相区降温到这两个区域，结晶和相分离过程同时发生。此时共混体系的晶体形态会强烈的依赖于结晶温度的变化。C 点处于单相区并靠近共存线，由结晶引起的浓度波动可能会激发成核与生长相分离的发生。D 点处于不稳区并靠近熔点之上，因此，由旋节线相分离引起的浓度变化又有可能诱导结晶的产生。图 1.7b 是 PCL 从熔体降温至 50 °C 后约 6000 min 时的球晶光学显微镜照片。PCL 在结晶过程中，非晶组分 PS 逐渐被生长中的 PCL 球晶所排斥并形成局部富集。这张图片直观的表现了结晶诱导相分离的过程，出现在 PCL 球晶生长前端的小液滴就是 PS 的富集相。

结晶性高分子组分在其共混体系中的结晶过程中，无定形组分的分子运动能力决定了其分子的聚集态。当两组份相互作用较弱时，无定形组分比较容易聚集在片晶叠层及片晶间区域^[116]。在强的相互作用条件下，处于无定形状态的高分子组分即使具有较高分子量、较高玻璃化温度和较低含量，也会被排斥进更大的球晶之间区域。当共混体系中组份 A 和 B 都是可结晶性高分子时，如果组分 A 的结晶温度处于组分 B 的熔点之上。那么在一定温度范围内，该体系也可以认为是一个结晶/非晶高分子共混物。在单一高分子熔体结晶过程中，球晶的生长前端因为有足够的本体供给，所以球晶的生长速率都表现为线形。在结晶性高分子共混体系中，无定形组分如果被限制在片晶之间这个尺度范围内。那么实际上无定形组分的扩散对结晶组分的生长速率几乎没有什么影响。然而，当无定形

组分的扩散速率较快时,此时无定形倾向于聚集在球晶与球晶之间的区域。并且随着球晶尺寸的增加,该区域中无定形组分进一步富集。当无定形的浓度达到一临界后,球晶的生长过程受到限制,在晶体生长速率上表现为偏离线性。

在很多高分子共混体系中都能观察到结晶组分的非线性生长过程^[117,118]。例如聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)和聚己内酯(PCL)的共混体系,两组份都是可结晶性的。但是前者的结晶温度要高于后者的熔点。图 1.8a 是质量比为 8/2 的 PBT/PCL (PCL 分子量为 10000) 共混体系在相同过冷条件下的球晶生长速率统计。该共混体系中在整个实验温度范围内球晶生长速率都表现为线性增长。相反,在 PCL 分子量为 1250 的共混体系中(图 1.8b),球晶生长速率一开始表现为线性。随后生长速率逐渐偏离,生长速率明显降低,而此时处于生长过程中的 PBT 球晶之间并未发生接触。PCL1250 由于分子量较小,并且两组份之间有氢键相互作用。所以在熔体条件下,PBT 与 PCL1250 互容。而 PCL10000 由于分子量太大,PBT 与 PCL 分别以两相的形式存在于熔体当中。在相同过冷度和质量比的条件下,含 PCL 分子量较小的共混体系,其 PBT 起始生长速率相对更快。然而 PCL 分子量为 10000 的共混体系,其 PCL 分子扩散速度又相对较慢。于是 PBT 的晶体生长与 PCL 的熔体扩散之间形成了竞争关系,并形成了不同的无定形聚集态。

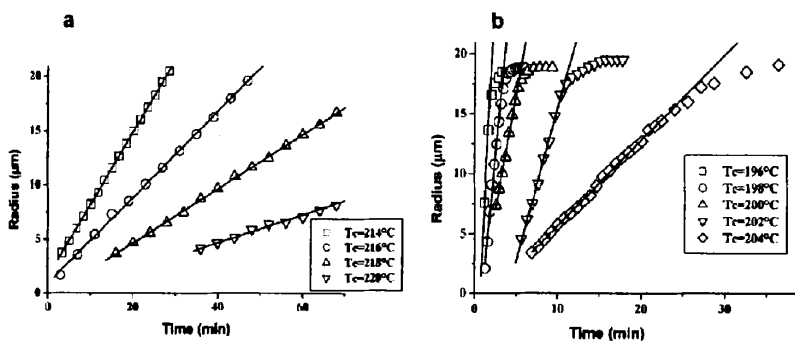


图 1.8 PBT/PCL 共混体系在不同结晶温度下 PBT 球晶生长速率。
a PCL 分子量为 10000; b PCL 分子量为 1250。

根据 WLF 方程,结晶温度对扩散速率(v_d)的影响可以表示为^[119]:

$$v_d = v_d^0 \exp \left[\frac{-\Delta G_d(T_g, T_c)}{RT_c} \right] \quad (1.15)$$

而结晶速率(v_c)可用表示为:

$$v_c = v_c^0 \phi_c \exp \left[\frac{-k_c}{T_c(T_m - T_c)f} + \frac{c_3 T_m \ln \phi_c}{(T_m - T_c)} \right] \exp \left[\frac{-\Delta G_d}{RT_c} \right] = F_p \times F_n \times F_e \times F_v \quad (1.16)$$

ϕ_c 是结晶组分的体积比, k_c , f , c_3 是常数。 F_p 是前因子, F_n , F_e , F_v 分别是成核, 混合熵以及玻璃化温度对结晶速率的影响。如图 1.9 所示, 结晶速率在玻璃化温度与熔点之间存在一个极大值。当趋近两临界温度时, 结晶速率为零。根据结晶温度范围, 可以将结晶速率与扩散速率的相互关系分成三个区域。当结晶温度比较低时 ($v_d < v_c$), 非晶组分被限制在晶体的片晶间 (区域 I)。此时球晶的内部结构相对比较松散, 通过小角 X 射线散射和光学显微镜可进行检测。随着结晶温度的升高, 结晶速率与扩散速率相当 ($v_d \approx v_c$, 区域 II)。非晶组分被部分的排斥到球晶生长前端, 此时球晶表面的浓度起伏明显。当结晶温度较高时 ($v_d > v_c$), 非晶组分的扩散速率增加并远离球晶生长表面, 此时非晶组分集中在球晶之间的区域 (区域 III)。

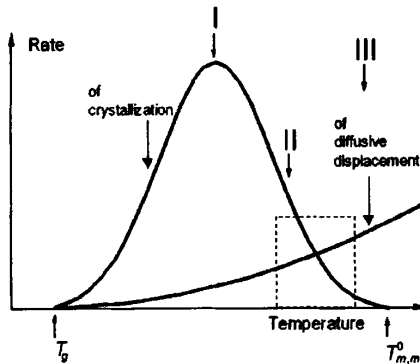


图 1.9 结晶温度对晶体生长速率和无定形扩散速率的影响。

1.2.3 高分子共混体系中的晶体形态

在 高 分 子 共 混 体 系 中, 两 组 份 的 熔 点 差 异 对 结 晶 组 分 的 晶 体 形 态 有 着 十 分 重 要 的 影 响。以 聚 醚 砜 (PES) 和 聚 氧 化 乙 烯 (PEO) 共 混 体 系 为 例, 两 组 份 之 间 的 熔 点 差 值 约 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ [120]。在 组 成 比 分 别 为 8/2、6/4、4/6 的 共 混 样 品 中, $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 等 温 结 晶 只 能 观 察 到 高 熔 点 组 分 PES 的 结 晶 过 程。当 体 系 中 PEO 含 量 达 到 80%, 同 样 结 晶 温 度 条 件, PES 和 PEO 球 晶 能 够 同 时 出 现。如 图 1.10a 所 示, 小 而 疏 松 的 是 PES 球 晶, 大 而 紧 密 的 是 PEO 球 晶。两 组 分 球 晶 接 触 后, PEO 球 晶 在 PES 球 晶 的 内 部 继 续 生 长, 并 最 终 形 成 互 穿 形 态 的 混 合 球 晶 (penetrated spherulites)。这 种 独 特 的 球 晶 形 态 来 源 于 两 种 晶 体 的 片 晶 密 度 的 差 异, 形 态 疏 松 的 PES 球 晶

为 PEO 在其内部的生长提供了所需的空空间。

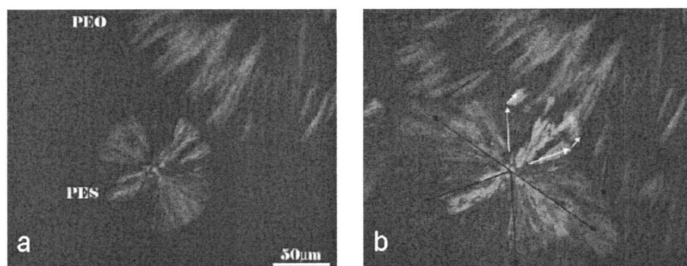


图 1.10 PES/PEO 共混体系 50 °C 形成的互穿球晶形态。a 221 s; b 245 s。

受限结晶形态通常出现在两组份熔点相差较大的共混体系中，从熔体两步结晶，高熔点组分首先结晶并充满整个空间，低熔点组分继而在前者的球晶内成核生长。当低熔点组分的成核能力较差并且含量较高时，才有可能观察到其晶体的生长过程。图 1.11 是光学显微镜下观察到的质量比为 3/7 的聚偏氟乙烯(PVDF)和聚丁二酸丁二醇酯 (PBS) 共混体系的受限结晶形态^[121]。高熔点组分 PVDF 首先在 155 °C 等温结晶并充满整个采集空间 (图 1.12a)，此温度下 PBS 以熔体的形式存在于 PVDF 的片晶叠层之间。在低温 80 °C，PVDF 球晶中局部折射率开始出现明显的变化，对应 PBS 晶体的生长。如图 12c 和 12d 中箭头所指，受限结晶 PBS 的形态呈椭圆形，其沿着 PVDF 球晶的径向方向进行生长。

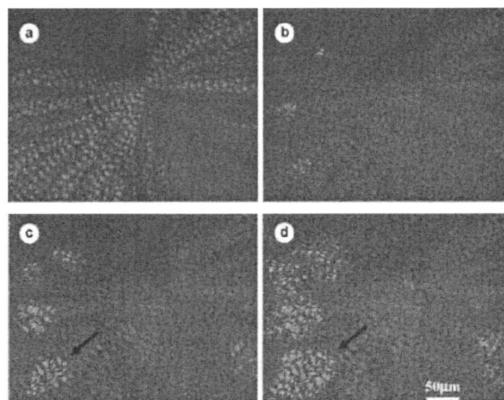


图 1.11 PVDF/PBS 共混体系两步结晶过程。a 155 °C PVDF 结晶；b-d 80 °C PBS 结晶。

除了熔点差异之外，组成比和结晶温度也是影响共混体系晶体形态的重要因素。在亚微米薄膜聚醚砜 (PESu) 和聚乙烯基酚 (PVPh) 共混体系中，通过调

节组成比和结晶温度,光学显微镜下可以观察到 9 种不同形态的 PESu 晶体^[123]。图 1.12 是 9 种球晶形态的示意图,分别包括常规球晶、皱边型球晶、分叉型球晶、皱边分叉型球晶、花朵树枝型球晶、菱形树枝型球晶、分叉树枝型球晶、海藻型球晶、海星型球晶。这些不同形态的球晶在外观和双折射上都表现出明显的差异。其中分叉型球晶主要由侧立生长 (edge-on) 的片晶组成,而皱边和树枝型球晶主要由平躺生长 (flat-on) 的片晶组成。皱边分叉型球晶则同时包括了两种生长方式的片晶。在结晶温度相对较高以及无定形组分含量较少时,结晶组分的分子运动能力增强,晶核容易在薄膜和基底的界面上形成,并诱发片晶平躺生长。两种片晶共存的晶体形态最初生长过程可能以侧立生长的片晶为母体,并逐渐向周围以平躺的片晶生长方式张开。当片晶平躺生长速率快于侧立生长速率时,便有可能形成复合形态的球晶。组成比和结晶温度对于晶体形态的影响还是来源于无定形分子的聚集态,同样取决于高分子链的扩散速率与晶体生长速率之间的竞争作用。

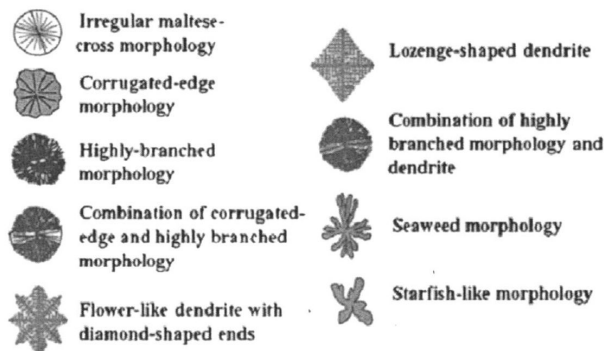


图 1.12 PESu/PVPh 共混体系在不同组成比及结晶温度下产成的晶体形态。

1.3 红外光谱在分子材料研究中的应用

1.3.1 红外光谱技术

红外光谱是一种分子吸收光谱,通过光激发分子内原子核之间的振动和转动能级的跃迁,产生红外吸收。红外光谱的波长位置反映了分子结构的特点,可以用来鉴定待测样品的化学成分。而吸收峰的峰强则与分子组成相关,可用于结构的定性及定量分析。红外光波长范围大约在 $0.7\sim 1000\ \mu\text{m}$ 。如图 1.13 所示,根据波数的大小,通常可以将红外光分为三个波段:远红外波段 ($400\sim 10\ \text{cm}^{-1}$)、中红外波段 ($4000\sim 400\ \text{cm}^{-1}$) 和近红外波段 ($10000\sim 4000\ \text{cm}^{-1}$)。其中,中红外波段主要集中了分子中原子振动的基频谱带,即基态到第一激发态的能级跃迁。

4000~1300 cm^{-1} 波段, 分子基团和振动频率的对应关系比较明确, 适用于高分子材料的官能团检测。在 1300 cm^{-1} 波段以下为指纹区, 该区谱带特征比较复杂, 通常用于高分子材料构象有序检测。结晶高分子在指纹区的谱带主要包括以下四类^[124,125]: 1) 构象谱带: 构象谱带与高分子链的分子构象相关, 构象的转变通过分子热运动带动 C-C 单键的内旋转完成, 高分子液态、液晶态和晶态具有不同的构象吸收峰; 2) 立构规整谱带: 立构规整谱带由高分子链中不同的构型引起。构型之间的转变只能通过化学键断裂的方式来实现。顺式和反式聚 1,4 丁二烯的吸收峰位置分别在 738 和 967 cm^{-1} ; 3) 构象规整谱带: 构象规整谱带与分子链的螺旋序列长度有关, 来源于高分子链相邻基团间的振动耦合。平面锯齿和螺旋结构是高分子最常见的构象规整性结构。例如 iPP 的 998 cm^{-1} 吸收峰对应 10 个螺旋单体单元的协同运动; 4) 结晶谱带: 结晶谱带来源于高分子链排列的长程有序。例如 PE 正交晶系, 晶胞内含有两条分子链。由于分子链的相互作用, 使 CH_2 基团面内摇摆振动分裂成 731 和 739 cm^{-1} 两个吸收峰。以上提到的构象谱带和立构规整谱带与构象或构型的结构单元振动相关, 而构象规整谱带和结晶谱带取决于分子链内或链间的协同振动。

Lamber-Beer 定律是红外吸收光谱定量分析的基础:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = abc \quad (1.17)$$

A 为吸光度; I_0 和 I 分别表示红外入射光和出射光的强度; a 为样品吸收系数; b 为样品的厚度 (单位为 cm), c 为样品浓度。同一样品在不同浓度下具有相同的吸收系数。

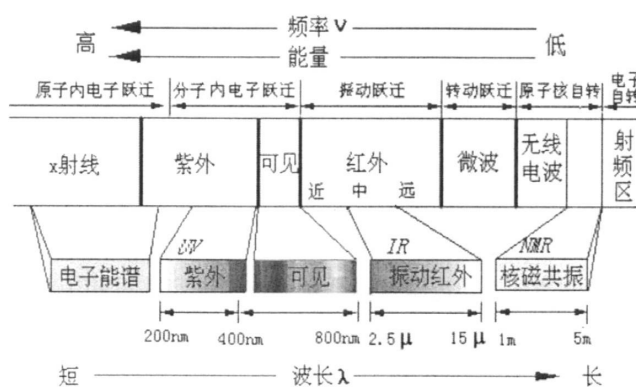


图 1.13 光波谱区及能量跃迁示意图。

1.3.2 红外二向色性

高分子的取向实际上是分子链和链段的择优排列过程，导致光学上形成各向异性效果，并产生双折射现象。高分子对光的折射率会在与取向平行和垂直的两个方向上出现明显差异。经红外光源发出的圆偏振光经过红外偏振片后，会形成一束红外线偏光。当该线偏光通过高分子薄膜时，如果样品中某个基团振动的偶极矩变化方向（即跃迁矩方向， M 如图 1.14 所示）与线偏光的电矢量方向平行，则该基团振动吸收强度最强。相反，如果基团振动的跃迁矩方向与线偏光的电矢量方向垂直，则该基团振动不产生吸收。这种现象即称为红外二向色性。

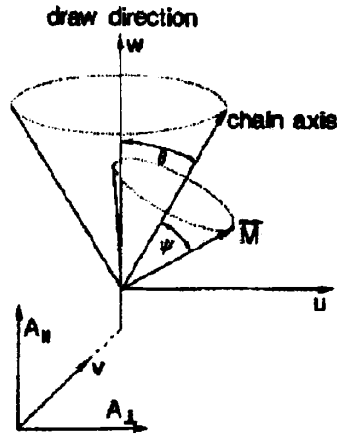


图 1.14 红外光偏振方向与分子链及其跃迁矩矢量关系图^[19]。

将上述的红外平行线偏光和垂直线偏光吸收强度分别记作 A_{\parallel} 和 A_{\perp} ，两强度之比对应该吸收谱带的二向色性比 R ：

$$R = \frac{A_{\parallel}}{A_{\perp}} \quad (1.18)$$

R 值在零（平行方向无吸收）到无穷大（垂直方向无吸收）之间。红外二向色性可用于测定高分子在拉伸作用下的取向度。根据取向高分子样品结晶和无定形吸收峰的二向色性，便可确定晶体和无定形在形变过程中的取向变化。对于单轴取向的高分子样品，如果所有的分子都沿着拉伸方向取向，则二向色性之比为：

$$R_0 = \frac{A_{\parallel}}{A_{\perp}} = 2 \cot^2 \psi \quad (1.19)$$

ψ 为偶极矩与分子链轴间的夹角。当 ψ 为 54° 时， $R_0=1$ 。即二向色性不存在。实际情况中体系中并不是 100% 的分子都朝拉伸方向发生取向，因而需要借助一个取向函数 f 来表示分子链的取向程度。其定义为：当体系中有 f 分数的分子朝

拉伸方向取向，剩下的 $1-f$ 分数朝任意方向取向，此时的二向色性比为：

$$R = \frac{f \cos^2 \psi + \frac{1}{3}(1-f)}{\frac{1}{2} f \sin^2 \psi + \frac{1}{3}(1-f)} \quad (1.20)$$

取向度可表达成：

$$f = \frac{R-1}{R+2} \times \frac{2}{3 \cos^2 \psi - 1} = \frac{(R-1)(R_0+2)}{(R+2)(R_0-1)} \quad (1.21)$$

R 为吸收峰的二向色性比； R_0 为吸收峰完全取向时的二向色性比。假设实际情况中分子链与和拉伸方向成 θ 角，取向度 f 可表示为：

$$f = \frac{(3 \cos^2 \theta - 1)}{2} \quad (1.22)$$

当偶极矩与分子链轴夹角 $\psi=0^\circ$ 时， f 可表达为：

$$f_{\parallel} = \frac{R-1}{R+2} \quad (1.23)$$

当跃迁矩与链轴夹角 $\psi=90^\circ$ 时， f 可表达为：

$$f_{\perp} = -\frac{R-1}{R+2} \quad (1.24)$$

图 1.16 是利用红外二向色性方法研究了 iPP 薄膜在拉伸过程中晶体与无定形取向度随应变的变化过程^[126,127]。从图 1.15a 中可以清晰的看出晶体与无定形取向度的线性增加开始于样品细颈的产生。并且在整个形变过程中，不同的 iPP 薄膜的晶体取向度与无定形取向度均表现出线性的相关性（图 1.15b）。

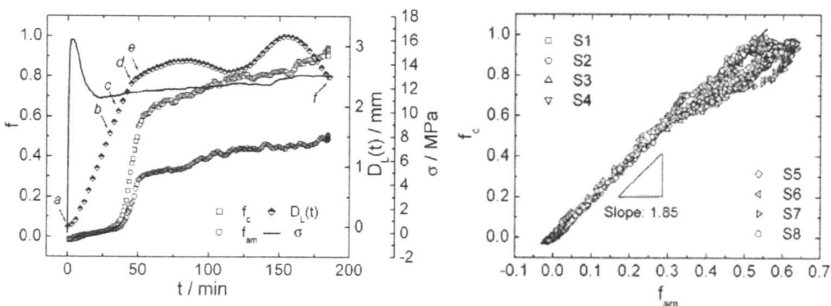


图 1.15 a iPP 淬冷样品形变过程中晶体与无定形取向度的变化及应力应变曲线；b 不同 iPP 应变过程中晶体取向度与无定形取向度的相关性。

1.3.3 显微红外技术

红外谱学成像是一种显微分析测试技术（即显微红外技术），其成像系统主要包括红外光谱仪与红外显微镜。如图 1.16a 所示，红外显微镜的成像系统主要包括目镜、物镜、载物台、红外探测器以及反射光圈等光学器件。其中聚焦面阵探测器（Focal Plane Array, FPA）由四千多个独立的探测单元组成，排列组成一个矩阵面。通过光学显微镜选择待测样品上具体的空间位置，便可以方便的将 FPA 红外探测器的探测单元与检测微区相对应。通过软件的线形扫描和光学成像技术，便可将各个像素点之间的化学成分差异显示出来^[128,129]。主要的仪器参数包括：光圈尺寸、扫描次数、分辨率。光圈尺寸主要根据采集区域的大小确定。光圈尺寸越大，采集区域越大。由于衍射效应，传统光源使用条件下的光圈尺寸通常大于红外光波长。谱带叠加采用加和方式，因此扫描次数越高，性噪比越好，但同时会降低时间分辨率，不适合跟踪快速动力学过程。分辨率的大小决定了光谱图中可以分辨的两吸收峰之间的波数间距。同步辐射光源相比于传统光源，具有更高的空间分辨率，甚至可以达到红外光的衍射极限。根据红外光的波长范围，中红外的空间分辨在 3~8 μm ，而远红外的空间分辨可以达到亚微米量级^[130]。

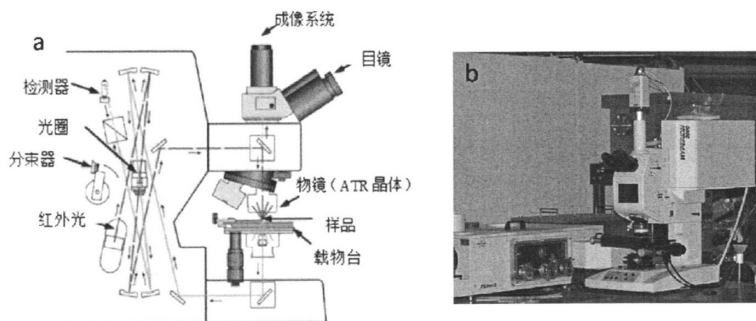


图 1.16 a 红外显微镜光路示意图；b 显微红外整体实物图。

图 1.17b 是显微红外的整体实物图，在实验过程中，通过样品中不同红外吸收峰的强度分布，便可以比较对应的分子结构的空間信息。因此，显微红外技术特别适合研究不均匀的高分子体系。近些年来，显微红外在温度或应力场下的高分子凝聚态结构的演化过程，包括共混高分子体系中的相态分布、结晶性高分子的分子构象有序都有了非常广泛的研究和应用^[131-160]。以晶型分布研究为例， α 晶是 iPP 最常见的晶型，在温度梯度场、拉伸剪切、成核剂等条件下易形成 β 晶。这两种晶型对应的分子链构象都是 3_1 螺旋，在红外光谱中的吸收分别为 1168 和 1330 cm^{-1} 。图 1.17a 是 iPP 球晶的偏光显微镜照片，图中仅能发现晶体的双折射存在一定的差异。图 1.17b 是两种晶型红外吸收峰的强度比值成像图，可以明显

的辨别 α 晶和 β 晶在球晶内外的分布情况。如箭头所指。从球晶中心到采集边缘提取一系列红外光谱，其中 841 cm^{-1} 强度随方位角呈周期性变化（图 1.17c）。由于 841 cm^{-1} 代表的甲基官能团的偶极矩平行于分子链方向，可以看出 α 晶分子链的取向方向几乎垂直于 β 晶^[161]。这种现象来源于 α 晶中特有的子母晶结构。同样利用显微红外对 PLA 球晶进行分析，可以发现其晶体 (872 cm^{-1}) 和无定形 (956 cm^{-1}) 吸收峰强度分布在球晶内外存在差异，球晶内晶体吸收峰强度要明显高于周围。而无定形吸收峰强度则表现相反。从定量的光谱吸收数据来看，球晶内晶体吸收峰强度几乎是球晶外的一倍。

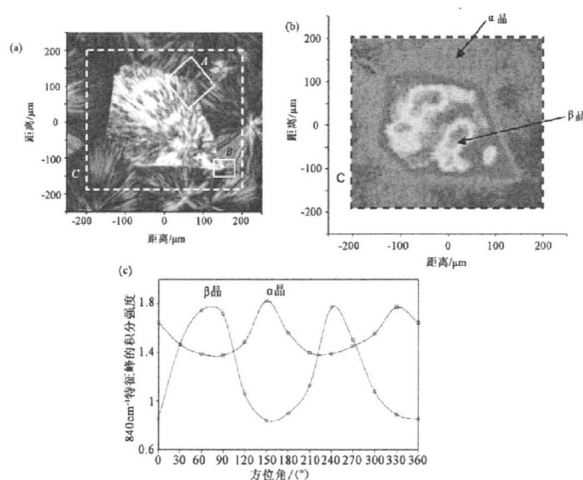


图 1.17 a iPP 球晶偏光显微镜照片；b 1330 和 1168 cm^{-1} 强度比值；c 840 cm^{-1} 强度随方位角的变化。

1.4 原位样品装置及样品体系

原位样品装置是开展原位实验，在线跟踪不同环境条件下高分子结构变化的基础。商用的原位样品装置有 Linkam THM600 型控温热台，温度精度为 $\pm 0.1\text{ }^\circ\text{C}$ ，采用氮气和水冷的方式，最大升降温速率为 $30\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。该样品台最初为光学显微镜设计，目前已广泛用于 X 射线检测，仅需将石英窗口改为适合 X 射线穿透的窗口。Linkam CSS450 型剪切热台，温度范围从室温到 $450\text{ }^\circ\text{C}$ ，其它温控参数类似与 Linkam THM600 热台。Linkam CSS450 型剪切热台具有连续剪切、脉冲剪切、振荡剪切三种不同的剪切方式。该装置已经广泛用于国外同步辐射装置上与 X 射线散射联用，同时也需要重新设计窗口的结构^[162]。Linkam TST350 型控温拉伸装置可以在 $-200\text{--}350\text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内进行拉伸实验，拉力范围 20 N 。虽然商品化仪器有一些独到的优势，但缺乏具体的实验针对性。自行研制开发的原

位样品装置也可以拥有很好的可操作性。并且可以充分发挥检测仪器的优势,拓展原位研究的领域和范围。如控温热台^[163]、熔体拉伸装置^[164-171]、控温拉力装置^[172-178]、椎板剪切装置^[179-180]、横幅宽单轴拉伸装置^[181]等等。

根据原位实验的需要,我们实验室自主研制了两款配合显微红外实验使用的样品装置。图 1.18a 是控温热台,采用加热棒加热,铜块传热的方式。整体高度为 8 mm,外框使用铝材质,上下表面用绝热材料进行密封。2 根直径 3 mm、功率 25 W 的加热棒由导热胶粘接在铜块当中,并由四根螺栓悬空固定在铝框中心。热电偶(PT-100)安放在铜块的表面。使用 EuroThem 温控装置调控升降温过程。加热温度范围 25~300 °C,控温精度 ± 0.1 °C。样品放置在 2 mm 厚的硒化锌(ZnSe)窗口上。由于铜块与窗口的热导率不同,存在一定的温差。原位实验中所用的温度均是校准温度。在原位实验过程中,整个样品室是气密的,并且开有氮气的进出孔。

图 1.18b 是微型拉伸装置,使用瑞士进口的 Maxon RE16 型电机进行驱动,直径为 16 mm,额定电压为 48 V。配置了减速比为 4592:1 的行星齿轮箱,配置型号为 EPOS24 的驱动器。拉伸过程由电机通过齿轮带动双向螺杆转动,双向螺杆的螺距为 1 mm,当螺杆转动一圈时,样品即被拉伸 2 mm。两根滑臂(上端固定在双向螺杆上,下端固定在直线导轨上)在直线导轨上向相反方向匀速运动。夹样方式选用两个 M2 的螺钉的来拧紧夹头,夹头之间放入橡胶垫以防在夹头端发生样品断裂。拉力通过力传感器采集(量程为 20 N,电源电压为 24 V)和数据采集卡(美国 NI 公司 6008 型)进行读取。装置整体的尺寸分别为长 160 mm、宽 120 mm、高 20 mm。拉伸速率范围在 0.05~15 $\mu\text{m/s}$ 。微型拉伸装置采用电脑一体化控制,控制程序采用 Labview 软件编写。该程序配有匀速控制模式,速度范围即为装置的拉伸速率范围。编写程序时调用了电机自带的高级位置模式,可采集到电机速度、位移、电流、程序运行时间以及拉力。拉力值即电压值,此程序中 1V 电压对应 4 N 的拉力。

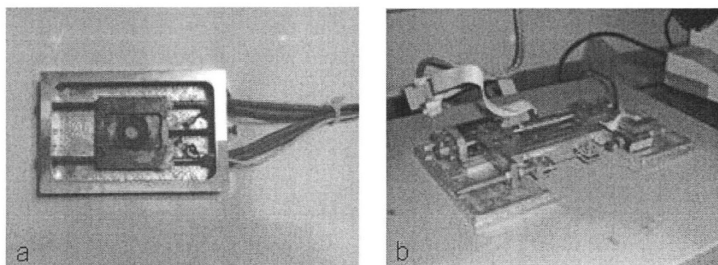


图 1.18 原位样品装置。a 控温热台; b 微型拉伸装置。

本实验所用到的样品体系主要是通用聚烯烃高分子聚丙烯 (iPP) 和聚丁烯 (PB)。这两种材料的物理特性如表 1 所列。iPP 主要有三种晶型, 分别是 α 晶、 β 晶和 γ 晶。 α 晶属于单斜晶系, 晶胞参数为 $a=0.665 \text{ nm}$, $b=2.096 \text{ nm}$, $c=0.65 \text{ nm}$, $\beta=99^\circ$, 每个晶胞含有 4 条分子链。 α 晶是 iPP 最稳定的晶型并具有特殊的子母晶结构。熔点较高, 通常在熔体或溶液结晶形成。 β 晶属于六方晶系, 晶胞参数为 $a=b=1.908 \text{ nm}$, $c=0.649 \text{ nm}$, 每个晶胞含有 9 条分子链。其熔点相对较低, 倾向于在温度梯度场、剪切应力或成核剂的条件下生成。 β 晶在形变过程中, 可以发生向 α 晶的转变^[182,183]。 γ 晶属于三斜晶系, 晶胞参数为 $a=0.638 \text{ nm}$, $b=0.638 \text{ nm}$, $c=0.633 \text{ nm}$, 每个晶胞只含有 1 条分子链。 γ 晶只有在高压条件下才能形成。除了这三种晶型外, 还存在一种介于晶体与无定形之间的亚稳相 (近晶相)。这种特殊的相态通常由 iPP 熔体淬冷或拉伸 α 晶诱导产生, 并且两种形成方式的机理各不相同。在升温过程中亚稳相又可以转变成 α 晶。以上四种晶型都具有相同的 3_1 分子螺旋构象, 分子链方向的重复周期都在 0.65 nm 左右。

PB 也是一种多晶型高分子, 主要有四种类型: 晶型 II、晶型 I、晶型 I'、晶型 III^[184-190]。晶型 II 属于四方晶系, 晶胞参数为 $a=b=1.46 \text{ nm}$, $c=2.12 \text{ nm}$, 分子构象为 11_3 螺旋结构。从熔体结晶可以直接得到晶型 II, 在室温条件下, 晶型 II 会自发的向晶型 I 发生转变。晶型 I 属于六方晶系, 是 PB 中最稳定的晶型, 熔点范围 $120\sim 135^\circ\text{C}$, 晶胞参数为 $a=b=1.77 \text{ nm}$, $c=0.65 \text{ nm}$, 分子构象为 3_1 螺旋结构。晶型 I' 属于非孪生六方晶系, 分子链构象与晶型 I 相同, 通常在溶液或熔融液压下结晶获得。晶型 III 属于正交晶系, 晶胞参数 $a=1.25 \text{ nm}$, $b=0.89 \text{ nm}$, $c=0.76 \text{ nm}$, 分子构象为 4_1 螺旋结构。晶型 III 通常形成于稀溶液中, 室温下可稳定存在。PB 的晶型转变现象非常普遍^[191-194], 除了上面提到的晶型 II 向晶型 I 转变外, 在缓慢升温过程中, 晶型 III 会部分转变成晶型 I'。室温拉伸, 晶型 I' 转变成非取向的晶型 II, 晶型 III 在高温下形变会转变成取向的晶型 II, 低温拉伸时则形成晶型 I'。

表 1.1 聚丙烯和聚丁烯的物理特性。

样品	晶型	晶系	螺旋构象	熔点	生成条件
聚丙烯 (iPP)	α	单斜	3_1	$160\sim 175^\circ\text{C}$	熔体或溶液结晶
	β	六方	3_1	$140\sim 150^\circ\text{C}$	温度梯度, 成核剂
	γ	三斜	3_1	$135\sim 150^\circ\text{C}$	高压
	mesophase	近晶	3_1		熔体淬冷
聚丁烯 (PB)	II	四方	11_3	$110\sim 120^\circ\text{C}$	熔体结晶
	I	六方	3_1	$120\sim 135^\circ\text{C}$	室温下 II 转变
	I'	六方	3_1	$90\sim 100^\circ\text{C}$	溶液结晶
	III	正交	4_1	$90\sim 100^\circ\text{C}$	稀溶液结晶

1.5 本论文的研究目的和研究内容

高分子材料的结构与性能关系是高分子物理学科研究中的重要课题,材料微观的分子结构决定了宏观的物理性能。高分子材料的内在结构也不单单来自于材料固有的化学组成和物理属性,在真实的成型加工过程中,外场条件如温度、应力都在不断地改变分子的运动状态,从而影响材料最终的使用性能。对于通用聚烯烃高分子而言,绝大多数都是可结晶性的,其多尺度、多相态结构为材料的结构与性能研究增加了复杂性与挑战性。本文研究目的从研究方法着手,结合原位样品装置和红外谱学成像技术,在线研究通用结晶性高分子 iPP 和 PB 球晶样品形变过程中的空间结构演化,借助微区分析手段,总结出结晶性高分子材料介观形变、晶型转变与力学性能关系的规律以及物理原理。在共混体系中,如果结晶与相分离的相变温度接近,那么两个相变将同时发生。其最终形态结构取决于两个相变动力学的相对强弱。认识不同相变耦合与竞争的物理机制是实现形态结构和性能调控的基本前提。基于 iPP 和 PB 纯料体系中的相变特征,我们将结构与性能研究拓展到 iPP/PB 共混体系当中,通过探索这些通用高分子的复杂相变过程,为进一步创造和优化功能性复合材料提供理论及实验依据。

本论文的研究内容主要包含以下三个部分:

1) 不同形态的 PB 球晶在拉伸过程中的晶型转变。结晶高分子晶型转变是高分子十大相变之一,通常发生在不均匀的介质当中。PB 从熔体冷却不同温度结晶,会形成两种不同形态的晶型 II 晶体。室温条件下,晶型 II 会自发转变成热力学更稳定的晶型 I。已有研究表明,拉伸可以大大加速晶型 II 到晶型 I 的转变,有利于提高材料的强度和韧性。在这部分工作中,我们关注两种形态的晶型 II 球晶在相同基体环境下的形变过程,借助显微红外微区分析手段,着重比较了晶型转变在空间上可能出现的差异以及形态对转变过程的影响。通过原位力学测试,我们进一步关联晶型转变过程中的力学行为。

2) iPP 单个球晶形变过程中晶体与无定形的取向相关性。高分子薄膜在拉伸过程中由厚变薄,必然伴随着细颈的产生。在细颈扩展过程中,细颈区的晶体和无定形取向度急剧增加,并且呈现不均匀的分布特征。细颈区的结构分布决定了细颈的稳定性与扩展速率,从而决定了薄膜在加工过程中的稳定性。在这部分工作中,我们针对 iPP 单个球晶的力学响应,采用空间数据处理技术,着重研究分析形变过程中晶体与无定形取向相关性以及取向度与结晶度的演化。重点突出不同应变阶段下晶体与无定形各自对力学行为的贡献。

3) iPP/PB 共混体系中独特的晶体形态。共混高分子材料的性能很大程度上取决于两组份之间的相容性。对于含结晶高分子的共混体系而言,晶体形态与性能之间有着十分紧密的联系。iPP/PB 是典型的相容性结晶高分子共混体系,在这

部分工作中，我们首先采用溶液共混法制备了五种不同配比的共混样品。在不同的热处理方式下，利用光学显微镜比较晶体形态与生长动力学差异。并进一步结合显微红外的化学组成分析，确定相变过程中各组分的浓度分布对晶体形态产生的影响，加深理解了 iPP/PB 共混体系的相容性特征。

参考文献

- [1] Lu K. The future of metals. *Science*. 2010, 328, 319-320.
- [2] 陈炜, 丛远华, 洪执华, 苏凤梅, 周韦明, 李良彬. 同步辐射显微技术在高分子材料结构研究中的应用. *物理*, 2012, 41, 236-243.
- [3] Men YF, Rieger J. Role of the entangled amorphous network in tensile deformation of semicrystalline polymers. *Physical Review Letters*. 2003, 91.
- [4] Hubert L, David L, Seguela R, Vigier G, Degoulet C, Germain Y. Physical and mechanical properties of polyethylene for pipes in relation to molecular architecture. I. Microstructure and crystallization kinetics. *Polymer*. 2001, 42, 8425-8434.
- [5] Rajendra KK, Yang Q, Ballester LF, Kornfield JA. Effect of the distribution of short-chain branches on crystallization kinetics and mechanical properties of high-density polyethylene. *Macromolecules*. 2008, 41, 1693-1704.
- [6] 何曼君, 陈维孝, 董西侠, 高分子物理 (修订版), 上海: 复旦大学出版社, 2000.
- [7] 马德柱, 何平笙, 徐种德. 高聚物的结构与性能 (第二版), 北京: 科学出版社, 1995.
- [8] 许璐, 柏莲桂, 颜廷姿, 王玉柱, 王劼, 李良彬. 同步辐射小角和广角 X 射线散射在高分子材料研究中的应用. *高分子通报*, 2010, 10, 1-26.
- [9] 何平笙, 高聚物的力学性能, 北京: 科学出版社, 2009.
- [10] Keller A. Polymer crystals. *Reports on Progress in Physics*. 1968, 31, 623-628.
- [11] Bowden PB, Young RJ. Deformation mechanisms in crystalline polymers. *Journal of Materials Science*. 1974, 9, 2034-2051.
- [12] Lin L, Argon AS. Structure and plastic deformation of polyethylene. *Journal of Materials Science*. 1994, 6, 294-323.
- [13] Galeski A. Strength and toughness of crystalline polymer system. *Progress in Polymer Science*. 2003, 43, 1643-1699.
- [14] Hay IL, Keller A. A study on orientation effects in polyethylene in the light of crystalline texture. *Journal of Materials Science*. 1967, 2, 538-558.
- [15] Cowking A, Rider JG, Hay IL. A study on the orientation effects in polyethylene in the light of crystalline texture part 3 On the effect of applied stress on the molecular and texture orientation. *Journal of Materials Science*. 1968, 3, 646-654.
- [16] Quynn RG, Brody H. Elastic hard fibers. 1. *Journal of Macromolecular Science-Physics*. 1971, 5, 721-766.
- [17] Bartczak Z, Argon AS, Cohen RE. Deformation mechanisms and plastic resistance in single-crystal-textured high-density polyethylene. *Macromolecules*. 1992, 25, 5036-5053.
- [18] Bevis M, Crellin EB. Geometry of twinning and phase transformations in crystalline

- polyethylene. *Polymer*. 1971, 12, 666-676.
- [19] Tanaka K, Seto T, Hara T. Crystal structure of a new form of high-density polyethylene, produced by press. *Journal of the Physical Society of Japan*. 1962, 17, 873-878.
- [20] Peierls R. The size of a dislocation. *Proceedings of the Physical Society*. 1940, 28952, 34-37.
- [21] Nabarro FRN. Dislocations in a simple cubic lattice. *Proceedings of the Physical Society of London*. 1947, 59, 256-262.
- [22] Crist B. Small-angle X-ray-scattering of semicrystalline fibers. *Bulletin of the American Society*. 1974, 34, 565-572.
- [23] Samuels RJ. *Structured polymer properties*. New York: Wiley.
- [24] Peterlin A, Balta-calleja FJ. Plastic deformation of polypropylene.3. small-angle X-ray scattering in neck region. *Journal of Applied Physics*. 1969, 40, 4283-4242.
- [25] Balta-calleja FJ, Peterlin A. Plastic deformation of polypropylene. 2. Influence of temperature and draw-ratio on axial long period. *Journal of Materials Science*. 1969, 4, 772-776.
- [26] Hay IL, Keller A. Polymer deformation in terms of spherulites. *Kolloid-Zeitschrift and zeitschrift Fur Polymere*. 1965, 204,1, 43-45.
- [27] Bulter MF, Donald AM. Deformation of spherulite polyethylene thin films. *Journal of Materials Science*. 1997, 32, 3675-3685.
- [28] Alfonso GC, Russel TP. Kinetics of crystallization in semicrystalline/amorphous polymer mixture. *Macromolecules*. 1968, 19, 1143-
- [29] Wang TT, Nishi T. Spherulitic crystallization in compatible blends of poly(vinylidene fluoride) and poly(methyl methacrylate). *Macromolecules*. 1977, 10, 421-
- [30] Martuscelli E, Silvestre C, Gismondi C. Morphology, crystallization and thermal behavior of poly(ethylene oxide)/poly(vinyl acetate) blends. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2003. 189, 1189-1197.
- [31] Lee JC, Tazawa H, Ikehara T, Nishi T. Miscibility and crystallization behavior of poly(butylenes succinate) and poly(vinylidene fluoride). *Polymer Journal*. 1998, 30, 327-
- [32] Defieuw G, Groeninckx G, Reynaers H. Miscibility, crystallization and melting behavior, and semicrystalline morphology of binary blends of polycaprolactone with poly(hydroxyl ether of bisphenol A). *Polymer*. 1989, 30, 2164-
- [33] Xing PX, Dong LS, An YX, Feng ZL, Avella M, Martuscelli E. Miscibility and crystallization of poly(β -hydroxybutyrate) and poly(*p*-vinylphenol). *Macromolecules*. 1997, 30, 2726-
- [34] Pizzoli M, Scandola S, Ceccurulli G. Crystallization kinetics and morphology of poly(3-hydroxybutyrate)/cellulose ester blends. *Macromolecules*. 1994, 27, 4755-
- [35] Amelino L, Martuscelli E, Sellitti C, Silvestre C. Isotactic polystyrene/poly(vinyl methyl

- ether) blends: miscibility, crystallization and phase structure. *Polymer*. 1990, 31, 1051-
- [36] Liu LZ, Chu B, Penning JP, manley RS. A time-resolved synchrotron SAXS study of crystallization in a miscible blend of poly(vinylidene fluoride) and poly(1,4-butylene adipate). *Journal of Macromolecular Science, Part B*. 1998, 37, 485-
- [37] Yang JM, Chen HL, You JW, Hwang JC. Miscibility and crystallization of poly(L-lactide)/poly(ethylene glycol) and poly(L-lactide)/poly(ϵ -caprolactone) blends. *Polymer Journal*. 1997, 29, 657-
- [38] Chen HL, Wang SF. Crystallization induced microstructure of polymer blends consisting of two crystalline constituents. *Polymer*. 2000, 41, 5157-
- [39] Saito H, Okada T, Hamane T, Inoue T. Crystallization kinetics in mixtures of poly(vinylidene fluoride) and poly(methyl methacrylate): two-step diffusion mechanism. *Macromolecules*. 1991, 24, 4446-
- [40] Russell TP, Ito H, Wignall GD. Neutron and X-ray scattering on semicrystalline polymer blends. *Macromolecules*. 1988, 21, 1703-
- [41] Silvestre C, Cimmino S, Martuscelli E, Karasz FE, Macknight WJ. Poly(ethylene oxide)/poly(methyl methacrylate) blends: influence of tacticity of poly(methyl methacrylate) on blend structure and miscibility. *Polymer*, 1987, 28, 1190-
- [42] Privalko VP, Petrenko KD, Lipatov YS. Miscible polymer blends. 1. Thermodynamics of the blend melts poly(methyl methacrylate)-poly(ethylene oxide) and poly(methyl methacrylate)-poly(vinylidene fluoride). *Polymer*, 1990, 31, 1277-
- [43] Moskala EJ, Varnell DF, Coleman MM. Concerning the miscibility of poly(vinyl phenol) blends-FTIR study. *Polymer*. 1985, 26, 228-
- [44] Talibuddin S, Wu L, Runt J, Lin JS. Microstructure of meltmiscible, semicrystalline polymer blends. *Macromolecules*. 1996, 29, 7527-
- [45] Wu L, Lisowski M, Talibuddin S, Runt J. Crystallization of poly(ethylene oxide) and melt-miscible PEO blends. *Macromolecules*. 1999, 32, 1576-
- [46] Defieuw G, Groeninckx G, Reynaers H. Diffusion and segregation phenomena in miscible binary polymer blends during crystallization. *Polymer Communication*. 1989, 30, 267-
- [47] Chen HL, Li LJ, Lin TL. Formation of segregation morphology in crystalline/amorphous polymer blends: molecular weight effects. *Macromolecules*. 1998, 31, 2255-
- [48] Okada T, Saito H, Inoue T. Kinetic studies of crystallization in mixtures of isotactic polystyrene and atactic polystyrene. *Polymer*. 1994, 35, 5699-
- [49] Kit KM. A possible explanation for nonlinear spherulite growth rates. *Polymer Communication*. 1998, 20, 4969-

- [50] Huang J, Parsad A, Marand H. Study of the temperature dependence of isothermal spherulitic growth rate for poly(pivalactone) in blends with poly(vinylidene fluoride): a link between coherent secondary nucleation theory and mixing thermodynamics. *Polymer*. 1994, 35, 1896-
- [51] Hoffman JD, Miller RL, Marand H, Roitman DB. Relationship between the lateral surface free energy σ and the chain structure of melt-crystallized polymers. *Macromolecules*. 1992, 25, 2221-
- [52] Martuscelli E. Influence of composition, crystallization conditions and melt phase structure on solid morphology, kinetics of crystallization and thermal behavior of binary polymer/polymer blends. *Polymer Engineering and Science*. 1984, 24, 563-
- [53] Charoensirisomboon P, Saito H, Inoue T, Weber M, Koch E. Crystallization in polyamide 6/polysulfone blends: effect of polysulfone particle size. *Macromolecules*. 1998, 31, 4963-
- [54] Avella M, Martuscelli E, Orsello G, Raimo M, Pascucci B. Poly(3-hydroxybutyrate)/poly(methyleneoxide) blends: thermal, crystallization and mechanical behavior. *Polymer*, 1997, 38, 6135-
- [55] Marentette JM, Brown GR. The crystallization of poly(ethylene oxide) in blends with neat and plasticized poly(vinyl chloride). *Polymer*. 1998, 39, 1415-
- [56] Chen HL. Miscibility and crystallization behavior of poly(ethylene terephthalate)/poly(ether imide) blends. *Macromolecules*. 1995, 28, 2845-
- [57] Chen HL, Hwang JC, Yang JM, Wang RC. Simultaneous liquid-liquid demixing and crystallization and its effect on the spherulite growth in poly(ethylene terephthalate)/poly(ether imide) blends. *Polymer*. 1998, 39, 6983-
- [58] Inaba N, Tamada T, Suzuki S, Hashimoto T. Morphology control of binary polymer mixtures by spinodal decomposition and crystallization. 2. Further studies on polypropylene and ethylene-propylene random copolymer. *Macromolecules*. 1988, 21, 407-
- [59] Inaba N, Sato K, Suzuki S, Hashimoto T. Morphology control of binary polymer mixtures by spinodal decomposition and crystallization. 1. Principle of method and preliminary results. *Macromolecules*. 1986, 19, 1690-
- [60] Li Y, Stein M, Junghnickel BJ. Competition between crystallization and phase separation in polymer blends. I. Diffusion controlled supermolecular structures and phase morphologies in poly(ϵ -caprolactone)/polystyrene blends. *Colloid and Polymer Science*. 1991, 269, 772-
- [61] Li Y, Junghnickel BJ. The competition between crystallization and phase separation in polymer blends. 2. Small angle X-ray scattering studies on the crystalline morphology of poly(ϵ -caprolactone) in its blends with polystyrene. *Polymer*. 1993, 34, 9-
- [62] Tanaka H, Nishi T. Local phase separation at the growth front of a polymer spherulite during

- crystallization and nonlinear spherulitic growth in a polymer mixture with a phase diagram. *Physical Review A*. 1989, 39, 783-
- [63] Arnal ML, Muller AJ. Fractionated crystallization of polyethylene and ethylene/ α -olefin copolymers dispersed in immiscible polystyrene matrices. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 1990, 200, 2559-
- [64] Gubbels F, Jerome R, Teyssie P. Selective localization of carbon-black in immiscible polymer blends- A useful tool to design electrical conductive composites. *Macromolecules*. 1994, 27, 1972-1974.
- [65] Utracki LA. On the viscosity-concentration dependence of immiscible polymer blends. *Journal of Rheology*. 1991, 35, 1615-1637.
- [66] Tanaka K, Takahara A, Kajiyama T. Film thickness dependence of the structure of immiscible polystyrene/poly(methyl methacrylate) blends. *Macromolecules*. 1996, 29, 3232-3239.
- [67] Ray SS, Pouliot S, Bousmina M. Role of organically modified layered silicate active interfacial modifier in immiscible polystyrene/polypropylene blends. *Polymer*. 2004, 45, 8403-8413.
- [68] Wang Y, Zhang Q, Fu Q. Compatibilization of immiscible poly(propylene)/polystyrene blends using clay. *Macromolecular Rapid Communications*. 2003, 24, 231-235.
- [69] Barlow JW, Paul DR. Mechanical compatibilization of immiscible blends. *Polymer Engineering and Science*. 1984, 24, 525-534.
- [70] Favis BD, Willis JM. Phase size composition dependence in immiscible blends- Experimental and theoretical considerations. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*.
- [71] Anastasiadis SH, Gancarz I, Koberstein JT. Interfacial-tension of immiscible polymer blends- Temperature and molecular weight dependence. *Macromolecules*. 1988, 21, 2980-2987.
- [72] Lee HM, Park OO. Rheology and dynamics of immiscible polymer blends. *Journal of Rheology*. 1994, 38, 1405-1425.
- [73] Favis BD, Therrien D. Factors influencing structure formation and phase size in an immiscible polymer blend of polycarbonate and polypropylene prepared by twin-screw extrusion. *Polymer*. 1991, 32, 1474-1481.
- [74] Dell'Erba R, Groeninckx G, Maglio G. Immiscible polymer blends of semicrystalline biocompatible components: thermal properties and phase morphology analysis of PLLA/PCL blends. *Polymer*. 2001, 42, 7831-7840.
- [75] Minale M, Moldenaers P, Mewis J. Effect of shear history on the morphology of immiscible polymer blends. *Macromolecules*. 1997, 30, 5470-5475.
- [76] macaubas PHP, Demarquette NR. Morphologies and interfacial tensions of immiscible

polypropylene/polystyrene blends modified with triblock copolymers. *Polymer*. 2001, 42, 2543-2554.

[77] Flory PJ. Thermodynamics of heterogeneous polymers and their solutions. *Journal of Chemistry Physics*. 1944, 12, 425-438.

[78] Scott RJ. The thermodynamics of high polymer solutions. V. Phase equilibria in the ternary system: Polymer 1-polymer 2-solvent. *Journal of Chemistry Physics*. 1949, 17, 279-284.

[79] Hoffman JD, Weeks JJ. *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A-Physics and Chemistry*. 1962, 66, 13.

[80] Nishi T, Wang TT. Melting point depression and kinetic effects of cooling on crystallization in poly(vinylidene)-poly(methyl methacrylate) mixture. *Macromolecules*. 1975, 8, 909-919.

[81] Kwei K, Frisch HL. Interaction parameter in polymer mixture. *Macromolecules*. 1978, 11, 1267-

[82] Chow TS. Miscible blends and blocks and block copolymers. Crystallization, melting and interaction. *Macromolecules*. 1990, 23, 333-

[83] Moskala EJ, varnell DF, Coleman MM. Concerning the miscibility of poly(vinylphenol) blends-FTIR study. *Polymer*, 1985, 26, 228-234.

[84] Lee YJ, Painter PC, Coleman MM. Hydrogen-bonding in polymer blends. 3. Blends involving polymers containing methacrylic-acid and ether groups. *Macromolecules*. 1988, 21, 346-354.

[85] Lee YJ, Painter PC, Coleman MM. Hydrogen-bonding in polymer blends. 4. Blends involving polymers containing methacrylic-acid and vinylpyridine groups. *Macromolecules*. 1988, 21, 346-354.

[86] Liu J, Jungnickel B. Crystallization kinetical and morphological peculiarities in binary crystalline/crystalline polymer blends. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*. 2007, 45, 1917-1931.

[87] Paul DR, Newman S. *Polymer blends*. New York: Academic Press; 1978

[88] Utracki LA. *Polymer alloys and blends, thermodynamic and rheology*. Munich: Hanser, 1989.

[89] Olabisi O, Robeson LM, Shaw MT. *Polymer-polymer miscibility*. New York: Academic Press. 1979.

[90] Berticat PH, Boiteux G, Dallox JC, Douillard A, Guillet J, Seytre G. Some morphological-characteristics of polymer mixtures with propene and butene base. *European Polymer Journal* 1980, 16, 479-488.

[91] Cahn JW. Phase separation by spinodal decomposition in isotropic systems. *Journal of Chemistry Physics*. 1965, 42, 93-99.

- [92] Cahn JW, Hilliard JE. Free energy of a non-uniform system, I Interfacial free energy. *Journal of Chemistry Physics*. 1958, 28, 258-267.
- [93] Cahn JW. Initial stages of phase separation. *American Ceramic Society Bulletin*. 1965, 44, 307.
- [94] Hilliard JE, Cahn JW. On the nature of the interface between a solid metal and its melt. *Acta Metallurgica*. 1958, 6, 772-774.
- [95] Tanaka H, Nishi T. New types of phase-separation behavior during the crystallization process in polymer blends with phase-diagram. *Physical Review Letters*. 1985, 55, 1102-1105.
- [96] Hashimoto T, Kumaki J, Kawai H. Time-resolved light scattering studies on kinetics of phase separation and phase dissolution of polymer blends: 1. Kinetics of phase separation of a binary mixture of polystyrene and poly(vinyl methyl ether). *Macromolecules*. 1983, 16, 641-648.
- [97] Yang H, Shibayama M, Stein RS, Shimizu N, Hashimoto T. Deuteration effects on the miscibility and phase-separation kinetics of polymer blends. *Macromolecules*. 1986, 19, 1667-1674.
- [98] Sasaki K, Hashimoto T. Time-resolved light-scattering studies on the kinetics of phase-separation and phase dissolution of polymer blends. 3. Spinodal decomposition of ternary mixtures of polymer-A, polymer-B, and solvent. *Macromolecules*. 1984, 17, 2818-2825.
- [99] Nakai A, Wang W, Hashimoto T, Blumstein A, Maeda Y. Phase-separation process and self-organization of textures in the biphasic region of thermotropic liquid-crystalline poly(4,4'-dioxo-2,2'-dimethylazoxybenzene-dodecanedioyl). 1. A study on the athermal conditions. *Macromolecules*. 1994, 27, 6963-6972.
- [100] Motowoka M, Jinnai H, Hashimoto T, Qiu Y, Han CC. Phase-Separation in deuterated polycarbonate poly(methylmethacrylate) blend near glass-transition temperature. *Journal of Chemical Physics*. 1993, 99, 2095-2100.
- [101] Kumaki J, Hashimoto T. Time-resolved light-scattering-studies on kinetics of phase separation and phase dissolution of polymer blends. 4. Kinetics of phase dissolution of a binary mixture of polystyrene and polyvinyl methyl-ether. *Macromolecules*. 1986, 19, 763-768.
- [102] Hashimoto T, Sasaki K, Kawai H. Time-resolved light-scattering studies on the kinetics of phase-separation and phase dissolution of polymer blends. 2. Phase-separation of ternary mixtures of polymer-A, polymer-B, and solvent. *Macromolecules*. 1984, 17, 2812-2818.
- [103] Hashimoto T, Kumaki J, Kawai H. Time-resolved light-scattering studies on the kinetics of phase-separation and phase dissolution of polymer blends. 1. Kinetics of phase-separation of a binary mixture of polystyrene and polyvinyl and polyvinyl methyl-ether. *Macromolecules*. 1983, 16, 641-648.

- [104] Edel V. Early and late stage phase separation dynamics of polystyrene/poly(methyl-methacrylate-stat-cyclohexyl methacrylate) blends. *Macromolecules*. 1995, 28, 6219-6228.
- [105] Kyu T, Saldanha JM. Phase separation by spinodal decomposition in polycarbonate/poly(methyl methacrylate) blends. *Macromolecules*. 1988, 21, 1021-1026.
- [106] Bruder F, Brenn R. Spinodal decomposition in thin films of a polymer blends. *Physical Review Letters*. 1992, 69, 624-627.
- [107] Snyder HL, Meakin P. Dynamical aspects of phase separation in polymer blends. *Macromolecules*. 1983, 16, 757-762.
- [108] Roe RJ, Kuo CM. Effect of added block copolymer on phase-separation kinetics of a polymer blend. 1. A light-scattering study. *Macromolecules*. 1990, 23, 4635-4640.
- [109] Binder K. Collective diffusion, nucleation, and spinodal decomposition in polymer mixtures. *Journal of Chemistry physics*. 1983, 79, 6387-6409.
- [110] de Gennes PG. Dynamics of fluctuations and spinodal decomposition in polymer blends. *Journal of Chemistry Physics*. 1980, 72, 4756-4763.
- [112] Furukawa H. A dynamic scaling assumption for phase separation. *Advances in physics*. 1985, 34, 703-750.
- [113] Furukawa H. Asymptotic behavior of structure function at small wave numbers in late stage of phase separation. *Progress of Theoretical Physics*. 1989, 99, 358-368.
- [114] Ball RC, Essery RLH. Spinodal decomposition and pattern formation near surfaces. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 1990, 2, 10303-10320.
- [115] Puri S, Binder K. Surface-directed spinodal decomposition: phenomenology and numerical results. *Physical Review A*. 1992, 46, 4487-4489.
- [116] Hudson SD, Davis DD, Lovinger AJ. Semicrystalline morphology of poly(aryl ether ether ketone) poly(ether imide) blends. *Macromolecules*. 1992, 25, 1759-1765.
- [117] Di Lorenzo ML, Righetti MC. Self-decelerated crystallization in poly(butylene terephthalate)/poly(epsilon-caprolactone) blends. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*. 2007, 45, 3148-3155.
- [118] Di Lorenzo ML. Spherulite growth rates in binary polymer blends. *Progress in Polymer Science*. 2003, 28, 663-689.
- [119] Zheng S, Jungnickel BJ. Self-decelerated crystallization in blends of polyhydroxyether of bisphenol A and poly(ethylene oxide) upon isothermal crystallization. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*. 2000, 38, 1250-1257.
- [120] Lu JM, Qiu ZB, Yang WT. Effects of blend composition and crystallization temperature on unique crystalline morphologies of miscible poly(ethylene succinate)/poly(ethylene oxide) blends.

- Macromolecules. 2008, 41, 141-148.
- [121] Wang TC, Li HH, Wang F, Yan SK, Schultz JM. Confined growth of poly (butylene succinate) in its miscible blends with poly(vinylidene fluoride): morphology and growth kinetics. *Journal of Physical Chemistry B*. 2011, 115, 7814-7812.
- [123] Nimah H, Woo EM, Nurkhamidah S. Diversification of spherulite patterns in poly(ethylene succinate) crystallized with strongly interacting poly(4-vinyl phenol). *Journal of Polymer Research*. 2014, 21, 339.
- [124] Zerbi G, Ciampelli F, Zamboni V. Classification of crystallinity bands in the infrared spectra of polymers. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*. 1963, 7, 141-151.
- [125] Siesler HW. Rheo-optical fourier-transform infrared spectroscopy vibrational spectra and mechanical properties of polymers. *Advances in Polymer Science*. 1984, 65, 1-77.
- [126] Song YH, Nitta KH, Nemoto N. Molecular orientation and true stress-strain relationship in isotactic polypropylene film. *Macromolecules*. 2003, 36, 8066-8073.
- [127] Song YH, Nitta KH, Nemoto N. Deformation mechanisms of polymer thin films by simultaneous kinetic measurement of microscopic infrared dichroism and macroscopic stress. 2. Molecular orientation during necking process of isotactic polypropylene. *Macromolecules*. 2003, 36, 1955-1961.
- [128] Bhargava R, Wang SQ, Koenig JL. FTIR microspectroscopy of polymeric systems. *Advances in Polymer Science*. 2003, 163: 137-191.
- [129] Koenig JL, Wang SQ, Bhargava R. FTIR images. *Analytical Chemistry*. 2001, 73, 360-369.
- [130] Bhargava R, Wang SQ, Koenig JL. FTIR microspectroscopy of polymeric systems. *Liquid Chromatography Ftir Microspectroscopy Microwave Assisted Synthesis*. 2003, 163, 137-191.
- [131] Suttiwijitpukdee N, Sato H, Unger M, Ozaki Y. Effect of Hydrogen bond intermolecular interactions on the crystal spherulite of poly(3-hydroxybutyrate) and cellulose acetate butyrate blends: studied by FT-IR and FT-NIR imaging spectroscopy. *Macromolecules*. 2012, 45, 2738-2748.
- [132] Hikima Y, Morikawa J, Hashimoto T. Imaging of two-dimensional distribution of molecular orientation in poly(ethylene oxide) spherulite using IR spectrum and birefringence. *Macromolecules*. 2012, 45, 8356-8362.
- [133] Hikima Y, Morikawa J, Hashimoto T. Wavenumber dependence of FT-IR image of molecular orientation in banded spherulites of poly(3-hydroxybutyrate) and poly(L-lactic acid). *Macromolecules*. 2013, 46, 1582-1590.
- [134] Hikima Y, Morikawa J, Hashimoto T. FT-IR image processing algorithms for in-plane orientation function and azimuth angle of uniaxially drawn polyethylene composite film.

Macromolecules. 2011, 44, 3950-3957.

[135] Su FM, Li XY, Zhou WM, Chen W, Li HL, Cong YH, Hong ZH, Qi ZM, Li LB. Accelerating crystal-crystal transition in poly(1-butene) with two-step crystallization: An in-situ microscopic infrared imaging and microbeam X-ray diffraction study. *Polymer*. 2013, 54, 3408-3416.

[136] Su FM, Li XY, Zhou WM, Zhu SS, Ji YX, Wang Z, Qi ZM, Li LB. Direct formation of isotactic poly(1-butene) form I crystal from memorized ordered melt. *Macromolecules*. 2013, 46, 7399-7405.

[137] Cong YH, Hong ZH, Qi ZM, Zhou WM, Li HL, Liu H, Chen W, Wang X, Li LB. Conformational ordering in growing spherulites of isotactic polypropylene. *Macromolecules*. 2010, 43, 9859-9864.

[138] Cong YH, Hong ZH, Zhou WM, Chen W, Su FM, Li HL, Li XY, Yang K, Yu XH, Qi ZM. Conformational ordering on the growth front of isotactic polypropylene spherulite. *Macromolecules*. 2012, 45, 8674-8680.

[139] Hong ZH, Cong YH, Qi ZM, Li HL, Zhou WM, Chen W, Wang X, Zhou YG, Li LB. Studying deformation behavior of a single spherulite with in-situ infrared microspectroscopic imaging. *Polymer*, 2012, 53, 640-647.

[140] Chen W, Li XY, Li HL, Su FM, Zhou WM, Li LB. Deformation-induced crystal-crystal transition of polybutene-1: an in situ FTIR imaging study. *Journal of Materials Science*. 2013, 48, 4925-4936.

[141] Li HL, Zhou WM, Ji YX, Hong ZH, Miao B, Li XY, Zhang J, Qi ZM, Wang X, Li LB, Li ZM. Spatial distribution of crystal orientation in neck propagation: an in-situ microscopic infrared imaging study on polyethylene. *Polymer*, 2013, 54, 972-979.

[142] Vogel C, Wessel E, Siesler HW. FT-IR imaging spectroscopy of phase separation in blends of poly(3-hydroxybutyrate) with poly(L-lactic acid) and poly(ϵ -caprolactone).

[143] Vogel C, Wessel E, Siesler HW. FT-IR spectroscopic imaging of anisotropic poly(3-hydroxybutyrate)/poly(lactic acid) blends with polarized radiation. *Macromolecules*. 2008, 41, 2975-2977.

[144] Bhargava R, Wang SQ, Koenig JL. FTIR microspectroscopy of polymeric systems. *Advance in Polymer Science*. 2003, 163, 137-191.

[145] Miller-Chou BA, Koenig JL. Dissolution of symmetric diblock copolymers with neutral solvents, a selective solvent, a nonsolvent, and mixtures of a solvent and nonsolvent monitored by FT-IR imaging. *Macromolecules*. 2003, 36, 4851-4861.

[146] Gonzalez-Benito J, Koenig JL. FTIR imaging of the dissolution of polymers. 4. Poly(methyl

- methacrylate) using a cosolvent mixture (carbon tetrachloride/methanol). *Macromolecules*. 2002, 35,7361-7367.
- [147] Miller-Chou BA, Koenig JL. FT-IR imaging of polymer dissolution by solvent mixtures. 3. Entangled polymer chains with solvents. *Macromolecules*. 2002, 35, 440-444.
- [148] Ribar T, Koenig JL, Bhargava R. FTIR imaging of polymer dissolution. 2. Solvent/nonsolvent mixtures. *Macromolecules*. 2001, 34, 8340-8346.
- [149] Ribar T, Bhargava R, Koenig JL. FT-IR imaging of polymer dissolution by solvent mixtures. 1. Solvents. *Macromolecules*. 2000, 33, 8842-8849.
- [150] Bhargava R, Wang SQ, Koenig JL. FTIR imaging studies of a new two-step process to produce polymer dispersed liquid crystals. *Macromolecules*. 1999, 32, 2748-2760.
- [151] Merten C, Kowalik T, Asshoff SJ. FTIR imaging of poly(3-hydroxybutyrate) and isotactic poly(propylene oxide) spherulites. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2010, 211, 1627-1631.
- [152] Koenig JL, Bobiak JP. Raman and infrared imaging of dynamic polymer systems. *Macromolecular Materials and Engineering*. 2007, 292, 801-816.
- [153] Gonzalez-Benito J, Koenig JL. Nature of PMMA dissolution process by mixtures of acetonitrile/alcohol (poor solvent/nonsolvent) monitored by FTIR-imaging. *Polymer*. 2006, 47, 3065-3072.
- [154] Counts-Lendon C, Koenig JL. Visualization strategies for infrared spectroscopic images. *Applied Spectroscopy*. 2005, 59, 717-723.
- [155] Bobiak JP, Koenig JL. Fourier transform infrared imaging of stereoregular poly(methacrylate) dissolution. *Applied Spectroscopy*. 2004, 58, 1141-1146.
- [156] Coutts-Lendon CA, Wright NA, Mieso EV. The use of FT-IR imaging as an analytical tool for the characterization of drug delivery systems. *Journal of Controlled Release*. 2003, 93, 223-248.
- [157] Rafferty DW, Koenig JL. FT-IR imaging of patterned photocrosslinkable poly(vinyl cinnamate). *Applied Spectroscopy*. 2002, 56, 1549-1551.
- [158] Li GY, Koenig JL. FT-IR imaging of the thermal oxidation of polyisoprene (PI) rubber at high temperature. *Applied Spectroscopy*. 2002, 56, 1390-1396.
- [159] Rafferty DW, Koenig JL, Magyar G. Fourier transform infrared imaging of nematic liquid crystals. *Applied Spectroscopy*. 2002, 56, 284-287.
- [160] Shin EM, Ribar T, Koenig JL, Wright N. Analysis of binary solvent diffusion into cross-linked poly(butadiene) using fast scan fourier transform infrared imaging spectroscopy. *Applied Spectroscopy*. 2001, 55, 1573-1579.
- [161] Torre J, Gortazar M, Gomez MA. Nature of the crystalline interphase in sheared iPP/Vectra

model composites by microfocus X-ray diffraction and IR microspectroscopy using synchrotron radiation. *Macromolecules*. 2006, 39, 5564-5568.

[162] Ran SF, Zhong XH, Fang DF. Studies of the mesophase development in polymeric fibers during deformation by synchrotron SAXS/WAXD. *Journal of Materials Science*. 2000, 36, 3071-3077.

[163] Li XY, Su FM, Ji YX, Tian N, Lu J, Wang Z, Qi ZM, Li LB. Influence of the memory effect of a mesomorphic isotactic polypropylene melt on crystallization behavior. *Soft Matter*. 2013, 9, 8579- 8588.

[164] Yan TZ, Zhao BJ, Cong YH, Fang YY, Cheng SW, Li LB, Pan GQ, Wang ZJ, Li XH, Bian FG. Critical strain for shish-kabab formation. *Macromolecules*. 43, 602-605.

[165] Tian N, Zhao BJ, Li XY, Liu YP, Zhou WQ, Cui KP, Liu D, Li LB. Confined crystallization in end-linked PEO network under uniaxial extension. *Polymer*. 2013, 54, 7088-7093.

[167] Tian N, Liu D, Li XY, Wang Z, Zhu SS, Cui KP, Zhou WQ, Li LB. Relaxation propelled long period change in the extension induced crystallization of polyethylene oxide. *Soft Matter*. 2013, 9, 10759-10767.

[168] Tian N, Zhou WQ, Cui KP, Liu YP, Fang YY, Wang X, Liu LB, Li LB. Extension flow induced crystallization of poly(ethylene oxide). *Macromolecules*. 2011, 44, 7704-7712.

[169] Liu D, Tian N, Cui KP, Zhou WQ, Li XY, Li LB. Correlation between flow-induced nucleation morphologies and strain in polyethylene: from uncorrelated oriented point-nuclei, scaffold-network, and microshish to shish. *Macromolecules*. 2013, 46, 3435-3443.

[170] Zhou WQ, Cui KP, Tian N, Liu D, Liu YP, Meng LP, Li XY, He J, Li LB, Li XH. Disentanglement decelerated flow-induced nucleation. *Polymer*. 2013, 54, 942-947.

[171] Cui KP, Meng LP, Tian N, Zhou WQ, Liu YP, Wang Z, He J, Li LB. Self-acceleration of nucleation and formation of shish in extension-induced crystallization with strain beyond fracture. *Macromolecules*. 2012, 45, 5477-5486.

[172] Zhao BJ, Tian N, Liu YP, Yan TZ, Zhou WQ, Li LB, Zhou YG, Weng GS, Huang GS. Strain-induced crystallization of natural rubber with high strain rates. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*. 2012, 1630-1637.

[173] Zhao BJ, Li XY, Huang YJ, Cong YH, Ma Z, Shao CG, An HN, Yan TZ, Li LB. Inducing crystallization of polymer through stretched network. *Macromolecules*. 2009, 42, 1428-1432.

[174] Liu YP, Zhou WQ, Cui KP. Extensional rheometer for in situ X-ray scattering study on flow-induced crystallization of polymer. *Review of Scientific Instrument*. 2011, 82.

[175] Wang DL, Shao CG, Zhao BJ, Bai LG, Wang X, Yan TZ, Li JJ, Pan GQ, Li LB. Deformation-induced phase transitions of polyamide 12 at different temperatures: an in situ

- wide-angle X-ray scattering study. *Macromolecules*. 2010, 43, 2406-2412.
- [176] Ma Z, Shao CG, Wang X, Zhao BJ, Li XY, An HN, Yan TZ, Li ZM, Li LB. Critical stress for drawing-induced α crystal-mesophase transition in isotactic polypropylene. *Polymer*. 2009, 50, 2706-2715.
- [177] Shao CG, An HN, Wang X. Deformation-induced linear chain-ring transition and crystallization of living polymer sulfur. *Macromolecules*. 2007, 40, 9475-9481.
- [178] Bai LG, Hong ZH, Wang DL, Li JJ, Wang X, Pan GQ, Li LB, Li XH. Deformation-induced phase transitions of polyamide 12 in its elastomer segmented copolymers. *Polymer*. 2010, 51, 5406-5411.
- [179] Fang YY, Wang GL, Tian N, Wang X, Zhu XY, Lin PP, Ma GL, Li LB. Shear inhomogeneity in poly(ethylene oxide) melts. *Journal of Rheology*. 2011, 55, 939-949.
- [180] Zhu SS, Wang Z, Su FM, Zhou WQ, Tian N, Li XY, Li LB. The influence of inertia and elastic retraction on flow-induced crystallization of isotactic polypropylene. *Journal of Rheology*. 2013, 57, 1281-1296.
- [181] Meng LP, Li J, Cui KP, Chen XW, Lin YF, Xu JL, Li LB. A simple constrained uniaxial tensile apparatus for in situ investigation of film stretching processing. *Review of Scientific Instrument*. 2013, 84.
- [182] Lotz B. Molecular aspects of structure and morphology of isotactic polypropylene. 2002. *Journal of Macromolecular Science Part B*. 2002, 41, 685-709.
- [183] Turner-Jones A, Aizlewood JM, Beckett DR. Crystalline forms of isotactic polypropylene. *Macromolekulare Chemie*. 1964, 75, 134-158.
- [184] Belfiore LA, Schilling FC, Tonelli AE, Lovinger AJ, Bovey FA. Magic angle spinning carbon-13 NMR spectroscopy of three crystalline forms of isotactic poly(1-butene). *Macromolecules*, 1984, 17, 2561-2565.
- [185] Boor J, Mitchell JC. Apparent nucleation of a crystal-crystal transition in poly-1-butene. *Journal of Polymer Science*, 1962, 62, 70-73.
- [186] Maring D, Wilhelm M, Spiess HW, Meurer B, Weill G. Dynamics in the crystalline polymorphic forms I and II and form III of isotactic poly-1-butene. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 2000, 38, 2611-2624.
- [187] Kaszonyiova M, Rybnikar F, Geil PH. Crystallization and transformation of Polybutene-1. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*. 2004, 43, 1095-1114.
- [188] Kaszonyiova M, Rybnikar F, Geil PH. Structure and morphology of isotactic poly(butene-1) phase III. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*. 2007, 46, 195-205.
- [189] Aronne A, Napolitano R, Pirozzi B. Thermodynamic stabilities of the three crystalline forms

of isotactic poly-1-butene as a function of temperature. *European Polymer Journal*. 1986, 22, 703-706.

[190] Kopp S, Wittmann JC, Lotz B. Epitaxial crystallization and crystalline polymorphism of poly(1-butene): forms III and II. *Polymer*. 1994, 35, 908-915.

[191] Nakafuku C, Miyaki T. Effect of pressure on the melting and crystallization behavior of isotactic Polybutene-1. *Polymer*. 1983, 24, 141-148.

[192] Geacintov C, Miles RB, Schuubmans HJL. Multiple phase transitions of Polybutene-1. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, 1996, 14, 283-290.

[193] Jiang ZY, Sun YY, Tang Y, Lai Y, Men YF. Polymorphic transformation of isotactic poly(1-butene) in form III upon heating: in situ synchrotron small- and wide-angle X-ray scattering studies. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2010, 114, 6001-6005.

[194] Nakakuma K, Aoide T, Usaka K, Kanamoto T. Phase transformation in poly(1-butene) upon drawing. *Macromolecules*, 1999, 32, 4975-4982.

第二章 显微红外原位研究聚丁烯单个球晶的晶型转变

2.1 前言

在不同的工艺条件下,相同的高分子原料可以加工形成具有不同晶体结构的高分子制品,并有效地改善材料最终的力学、热力学及光学性能^[1-3]。例如,等规聚丙烯(iPP)在不同温度场或应力场条件下会形成三种不同的晶型:它们分别是 α 晶(单斜相)、 β 晶(三方相)和 γ 晶(正交相),以及介于晶体和无定形之间的亚稳相即中间相^[4]。当加热至40 °C以上时,由熔体淬冷得到的亚稳相可以转变成热力学更稳定的 α 晶体^[5-7]。另一个很好的例子是等规聚丁烯(PB)样品,在不同的温度条件下它能够形成四种晶型^[8-13]:它们分别是晶型 I (3_1 螺旋构象,对称,六方相),晶型 I' (3_1 螺旋构象,非对称,六方相),晶型 II (11_3 螺旋构象,四方相);晶型 III (4_1 螺旋构象,正交相)。当 PB 从熔体冷却结晶时,从动力学上会优先生成晶型 II。晶型 II 由于热力学不稳定,所以在室温条件下会自发地转变成热力学更稳定的晶型 I (如图 2.1 所示)。已有实验表明, PB 从晶型 II 到晶型 I 的转变实际上是一个成核控制过程。晶核倾向于在片晶缺陷处及晶体表面形成^[14]。此外, X 射线和电子衍射测试结果表明,晶型 II 和晶型 I 具有相同的(110)晶面^[15]。这意味着从晶型 II 到晶型 I 转变过程中,螺旋取代所需要的能量变化非常微小。

晶型转变在有些结晶性高分子材料中是可以自发进行的,但转变速率十分缓慢。例如,在室温条件下, PB 晶型 II 完全转变成晶型 I 需要几周的时间。然而在高压、添加剂、应力以及共聚单体等条件作用下,晶型转变速率会被大大的加速。在这些外界因素当中,形变是最重要也是最有效的方法之一^[16]。拉伸诱导 PB 晶型转变研究在过去几十年中已经受到了广泛的关注^[15,17-21]。在静态条件下,由热应力诱导形成的晶型 I 晶核通常形成于不规则的片晶当中^[17]。当样品被施加外力作用后,晶型 II 与晶型 I 之间的自由能差值增加($\Delta G = \Delta G_q + \Delta G_f$, ΔG_q 是静态条件下的热驱动力; ΔG_f 是来自于外场作用的驱动力)。应力增加了晶型 II 的自由能并同时降低了晶型 I 的成核能垒,从而导致了晶型加速转变的进行。Weynant 等人提出 PB 薄膜在室温下的应力应变曲线存在三个阶段^[18]。第一个阶段是弹性区,晶型转变还未发生;第二个阶段,晶型 II 到晶型 I 的转变开始进行。晶型转变完全后,再继续拉伸形变就会导致样品发白。光学显微镜原位观察 PB 晶型 II 形变过程的实验结果表明,形变过程中 PB 球晶的赤道方向首先出现黑色的环带,并逐渐扩展至整个球晶。第三个阶段,晶型转变完全。晶型 I 开始成为承担应力的载体,直到样品最终发生断裂。相对于以上 Weynant 等人提出的观点, Yang 等人提出了在形变过程中存在两步应变硬化^[19]。Gohil 等人的研究表

明, 当低于 PB 的玻璃化转变温度 ($-10\text{ }^{\circ}\text{C}$) 时, 晶型转变过程会受到抑制^[17]。然而在有应力存在的条件下, 哪怕只有 20% 的形变, 即使在 $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 也能观察到晶型转变的发生。他们认为在这种情况下, 原有的片晶在拉伸过程中形成一些独立存在的纤维, 并作为晶型 I 成核的场所。最近, 我们课题组利用同步辐射宽角 X 射线衍射技术研究了不同温度下 PB 晶型 II 到晶型 I 的转变过程。工程应力应变曲线包括线形形变、应力平台以及应变硬化三个力学阶段。它们分别对应晶型 I 的孵化、成核及凝胶过程。有意思的是, 在室温条件下, 晶型转变是通过晶面滑移直接实现。而在高温条件下, 晶型转变却经历了一个间接的熔融再结晶过程^[21]。

需要强调的是, 在以往的拉伸诱导 PB 晶型转变的研究中, 大家通常认为转变过程是均匀发生的。然而, 实际情况下可能并非如此。根据光学显微镜的原位观察结果, Weynant 推测晶型转变优先发生在 PB 球晶的赤道方向^[18]。这需要微米精度的观测手段就可以实现。显微红外技术由于具有独特的空间分辨优势, 其最近在高分子材料的结构和性能研究当中受到了广泛的关注^[23]。在这部分工作中, 我们结合红外谱学成像技术和微型拉伸装置, 原位研究了不同形态的 PB 球晶在拉伸作用下的晶型转变过程。在特定的温度下, 首先形成具有一定尺寸的 PB 球晶, 随后经过一个自然降温过程。通过晶型 II 和晶型 I 对应的红外吸收峰^[24], 我们研究对比了不同晶体形态的样品在二维空间上的晶型转变过程。实验结果表明在球晶和菱形球晶的中心都存在应力集中现象, 并且中心区域的转变速率要快于球晶周围区域。而这个现象在菱形球晶的转变过程中体现的更加明显。

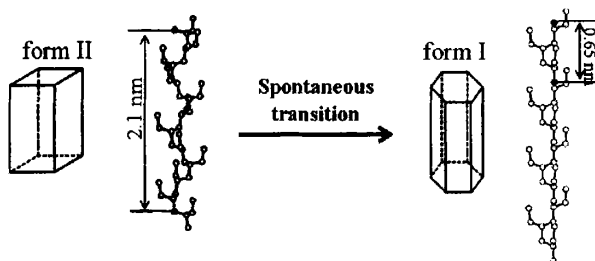


图 2.1 PB 晶型转变过程中的晶型和构象变化示意图。

2.2 样品制备与实验方法

PB-0110 由 Basell 公司提供, 晶型 I 和晶型 II 的熔点分别约 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。质均和重均分子量分别为 104 和 323 Kg/mol。利用平板硫化机将 PB 原料热压成厚度约 $100\text{ }\mu\text{m}$ 的薄膜。薄膜样品在控温热台中首先经过 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 消除热历史 10

min, 再分别降至 90 °C 和 100 °C 等温结晶, 分别形成图 2.2a 和 2.2d 中的球晶和菱形球晶。当球晶直径长到约 100 μm 后, 再自然降至室温。如图 2.2c 和 2.2f 所示, 球晶和菱形球晶分别被小球晶包围。样品随后被裁成矩形条状 (宽 3 mm, 长 6 mm) 等待拉伸实验。

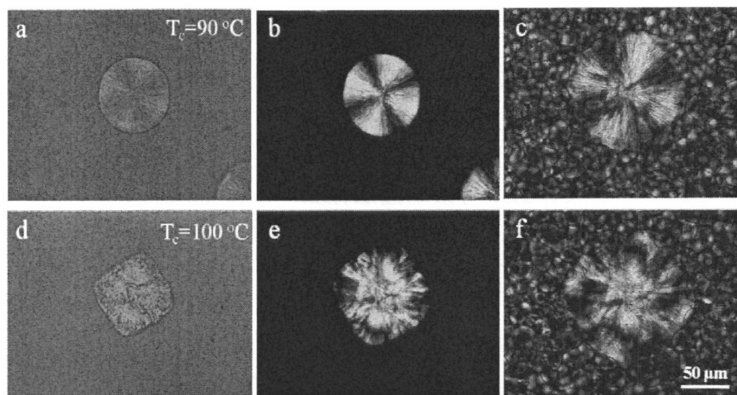


图 2.2 a-c 球晶和 d-f 菱形球晶光学及偏光显微镜照片。a、b 和 d、e 的晶体形态分别在 90 °C 和 100 °C 温度条件下形成。c 和 f 是冷却室温后的状态。

本实验用到的拉伸装置如图 2.3 所示。样品被夹在两个夹头之间, 通过电机带动齿轮实现双向丝杆的反向运动从而进行拉伸作用 (详细过程见综述 1.4)。拉力数据通过连接在夹头和滑臂之间的力传感器读取。在本实验中, 样品起始长度约 3 mm (装好样品先慢速拉伸, 等有力学响应时测得的初始长度), 拉伸速率为 0.3 μm/s。选择较低拉伸速率的原因是充分满足显微红外采集的时间分辨, 并可以认为这是一个准静态的过程^[22]。拉伸实验都在室温条件下进行。红外数据通过 OPUS 5.5 软件进行分析, 红外吸收峰的积分成像通过峰高进行拟合。PB 晶型 II 和晶型 I 对应的红外特征吸收峰 905 和 923 cm⁻¹ 的归一化强度由以下公式获得:

$$I = \frac{I' - I_{\min}}{I_{\max} - I_{\min}} \quad (2.1)$$

其中 I' 是某一应变下的吸收强度, I_{\max} 和 I_{\min} 分别是最大和最小吸收强度。

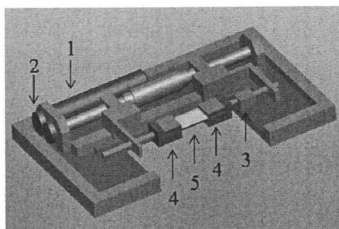


图 2.3 微型拉伸装置示意图：1-电机；2-齿轮；3-力传感器；4-夹头；5-样品。

2.3 实验结果

我们首先分析了拉伸过程中菱形球晶内外的晶型转变过程。图 2.4a 是 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 等温结晶的菱形球晶形变过程中的工程应力应变曲线以及不同应变条件下的球晶光学显微镜照片。如图所示，屈服点（应变 $\varepsilon=0.2$ ）可以将整个工程应力应变曲线分成两个区域。第一个区域（ $\varepsilon < 0.2$ ），应力随应变几乎呈线形增长，从光学照片可以看出，菱形球晶的轮廓几乎保持不变。我们定义这个区域为球晶的弹性形变区域。第二个区域（ $\varepsilon > 0.2$ ），应力随应变的增加开始变得减缓。由于配合显微红外使用的光学显微镜不带有偏振片，因此这里没有给出菱形球晶的偏光照片。与前人的实验结果相似^[18]，当 $\varepsilon=0.9$ 时，菱形球晶中心沿垂直于应力的方向出现黑色环带，随后扩展至整个球晶。

PB 各个红外吸收峰的归属已有明确的文献报道。 923 cm^{-1} 是由 CH_2 与 CH_3 基团的弯曲振动耦合而成^[25]。 905 和 923 cm^{-1} 吸收峰强度与晶型 II 和晶型 I 含量变化非常敏感，因此适合原位跟踪晶型转变过程^[24-28]。为了更好的表现晶型转变动力学过程，我们提取了一系列不同形变下的菱形球晶中心处的红外光谱。如图 2.4b 所示，在拉伸之前，样品主要是晶型 II 占主导。红外光谱中也能发现极少量的晶型 I，可能是样品拉伸之前已有少量的晶型 I 出现。随着应变的增加， 923 cm^{-1} 吸收峰的强度缓慢增加，同时伴随着 905 cm^{-1} 强度的逐渐减弱。拉伸过程中，晶型 II 和晶型 I 吸收峰的归一化强度如图 2.4c 所示。为了方便比较，我们将工程应力应变曲线也放在了同一张图内。很可以清晰的看到，晶型转变过程可以分为三个阶段（图中用红色的虚线区分）。第一阶段在屈服应变之前（ $\varepsilon < 0.2$ ），样品中的晶型 II 含量占主导。随着应变增加，晶型 II 含量逐渐降低，晶型 I 含量逐渐增加。第二阶段（ $0.2 < \varepsilon < 1.2$ ）， 923 cm^{-1} 的强度开始显著增加，表明晶型转变的开始被加速。巧合的是，这也正好对应力学曲线的第二个线形区域（ $\varepsilon > 0.2$ ）。第三个阶段（ $\varepsilon > 1.2$ ）， 923 cm^{-1} 吸收峰强度变化进入平台区，表明晶型转变已完全。

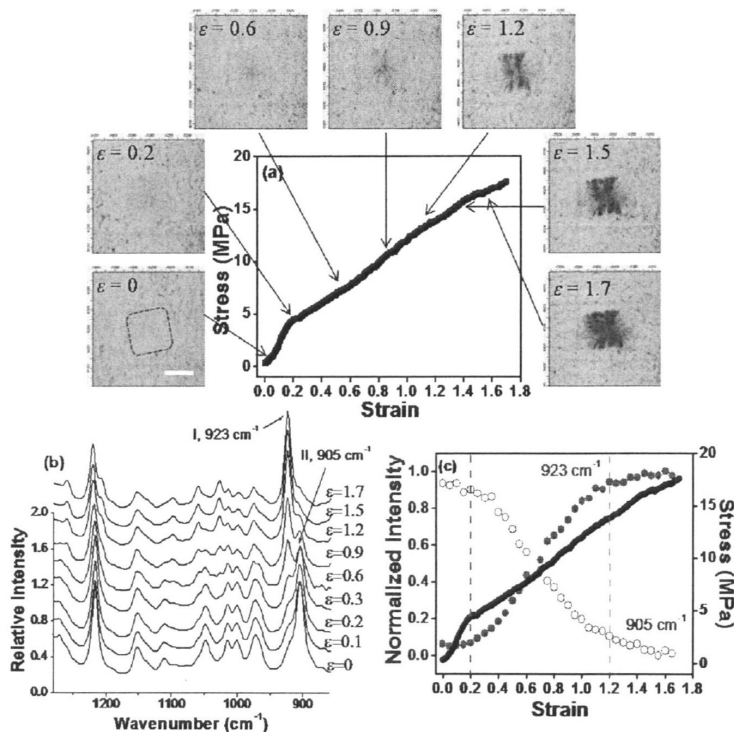


图 2.4 a 100 °C 等温结晶样品的工程应力应变曲线及不同应变条件下菱形球晶的光学显微镜照片。标度尺为 50 μm 。拉伸方向为水平方向。b 不同应变条件下菱形球晶中心的一系列红外光谱图。c 拉伸过程中的晶型 II 和晶型 I 归一化强度及应力应变曲线。

图 2.5b 是应变为 0.6 时，菱形球晶样品三个不同区域（如图 2.5a 所示）的红外光谱图。红外光谱强度是相对强度，与样品的厚度有关。以晶型 II 吸收峰 905 cm^{-1} 为参考，点 3 区域的 923 cm^{-1} 强度要高于点 1。在本工作中，我们定义晶型 II 到晶型 I 的转化率为：

$$C_I = \frac{I_{923\text{cm}^{-1}}}{I_{923\text{cm}^{-1}} + I_{905\text{cm}^{-1}}} \quad (2.2)$$

其中， $I_{905\text{cm}^{-1}}$ 和 $I_{923\text{cm}^{-1}}$ 分别代表晶型 II 和晶型 I 对应的红外吸收峰的强度。图 2.5c 是应变为 0.6 时的转化率三维分布图像。可以清晰地看到，菱形球晶内部的晶型 I 含量要明显高于球晶周围，这表明晶型转变在空间上并不均匀。

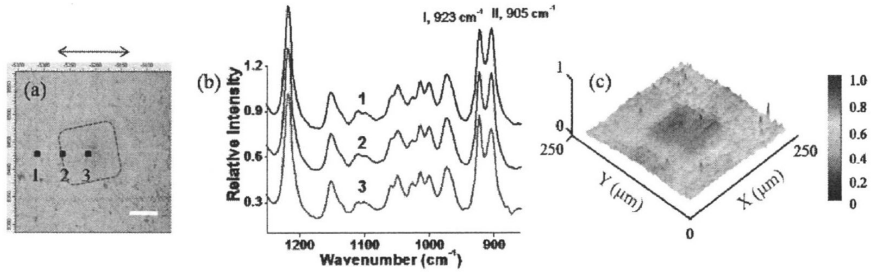


图 2.5 a 应变为 0.6 时的菱形球晶光学显微镜照片。拉伸方向为水平方向。标度尺为 50 μm 。b 图 5a 中标记的点 1、2、3 分别对应的红外光谱图。c 应变 0.6 时晶型转化率的三维分布。

图 2.6 是菱形球晶在不同应变条件下的晶型转化率的三维图像分布。为了方便比较，图像色差均采用统一色比度。拉伸之前，图像分布均匀。晶型转化率几乎为零。当应变增加到 0.1 时，转化率分布图像上出现了清晰的色差，表明此应变下菱形球晶内部的晶型转变要快于球晶的外部。随着拉伸的进行，菱形球晶内外的晶型 I 含量都在持续增加，从三维图像分布上仍然能看出晶型转化率的空间差异。当应变达到 0.9 后，晶型转化率的空间差异消失，表明晶型 I 的含量分布变的均匀。

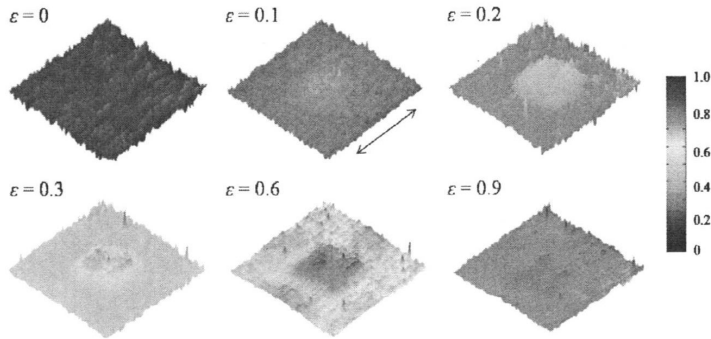


图 2.6 菱形球晶不同应变条件下的晶型转化率的三维分布图像。拉伸方向如图中标记。

与上述拉伸条件一致，90 $^{\circ}\text{C}$ 等温结晶的球晶形变过程中的工程应力应变曲线以及不同应变条件下的球晶光学显微镜照片如图 2.7a 所示。与菱形球晶的力学行为相似。球晶拉伸的工程应力应变曲线同样可以划分为两个区域（屈服点同样也为 0.2）。球晶中心也出现了黑色环带，并逐渐扩展至整个球晶区域。不同形

变条件下球晶中心处的红外光谱如图 2.7b 所示。应变为 0.1 时，可以发现晶型 I 对应的 923 cm^{-1} 吸收峰的出现，表明晶型 II 在拉伸作用下已发生晶型转变。从图 2.7c 两种晶型特征吸收峰的归一化强度看出，晶型转变的加速过程同样出现在屈服点之后。晶型转变同样划分为三个阶段。应变为 0.6 时，球晶样品不同位置的红外光谱如图 2.8a 所示。很明显，球晶内部的晶型 I 的 923 cm^{-1} 吸收峰的强度依然高于球晶外部。以上实验结果都表明不同形态的晶型 II 晶体在转变过程中都存在空间分布的差异性。

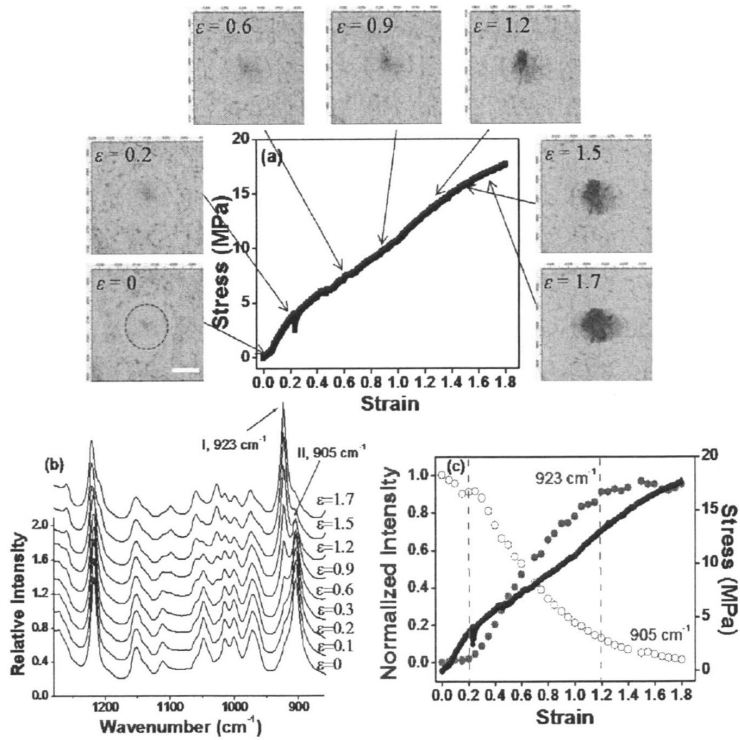


图 2.7 a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 等温结晶样品的工程应力应变曲线及不同应变条件下球晶的光学显微镜照片。标度尺为 $50\text{ }\mu\text{m}$ 。拉伸方向为水平方向。b 对应变条件下球晶内的一系列红外光谱。c 晶型 II 和晶型 I 吸收峰的归一化强度及工程应力应变曲线。

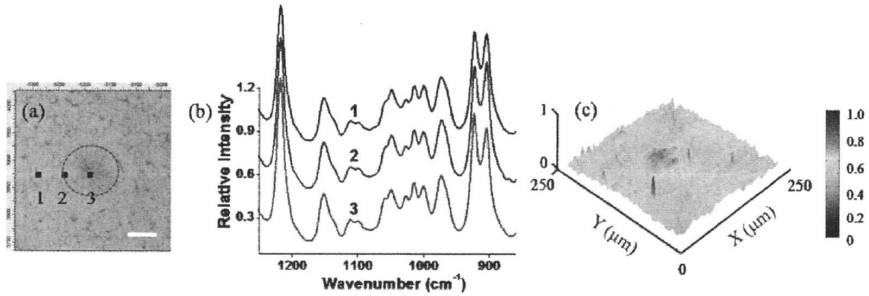


图 2.8 a 应变为 0.6 时球晶的光学显微镜照片。拉伸方向为水平方向。标度尺为 $50 \mu\text{m}$ 。b 与图 2.8 a 中标记的点 1、2、3 对应的红外光谱图。c 应变为 0.6 时转化率的三维分布。

为了更好的比较晶体形态对晶型转变的影响，拉伸过程中球晶和菱形球晶内外区域的转变动力学过程如图 2.9 所示。图中黑色实心曲线代表球晶内的晶型 I 含量，黑色空心曲线代表球晶外的晶型 I 含量。我们分别用了临近的五个采集点做平均。对于菱形球晶样品，在小应变阶段球晶内部的转变速率要快于球晶周围。然而，当应变超过 0.8 时，两个区域的转变速率差异变得微小。不同于菱形球晶，形变初期球晶内外区域的转变几乎同时进行，在屈服点之后能看出球晶内部的转化率略高于球晶周围。为了更直观的比较两种晶体形态的晶型转变差异，我们通过两个区域的转变速率之比 ($C_{I-in/out}$) 做了进一步对比 (图中蓝色曲线所示)。可以清楚地看到，两个球晶样品都是先达到一个最大值 (当应变约为 0.3 时)。随后， $C_{I-in/out}$ 逐渐减弱并在应变为 0.8 时达到平台。

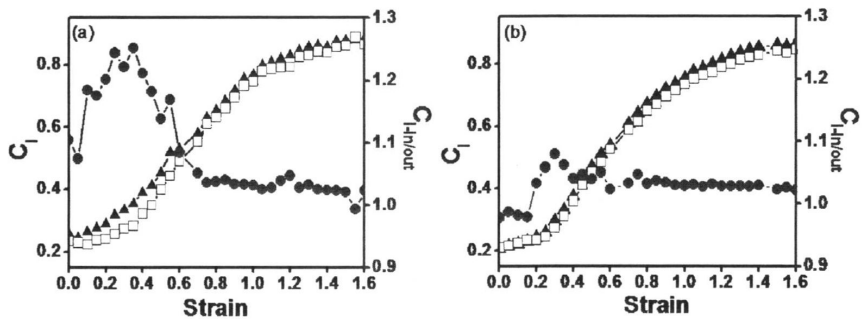


图 2.9 菱形球晶 a 与球晶 b 的内部和外部的晶型转变动力学过程 (内部, 黑色实心三角; 外部, 黑色空心方块) 以及球晶和菱形球晶拉伸过程中内部和外部的转化率的比值 (蓝色实心圆圈)。

2.4 讨论

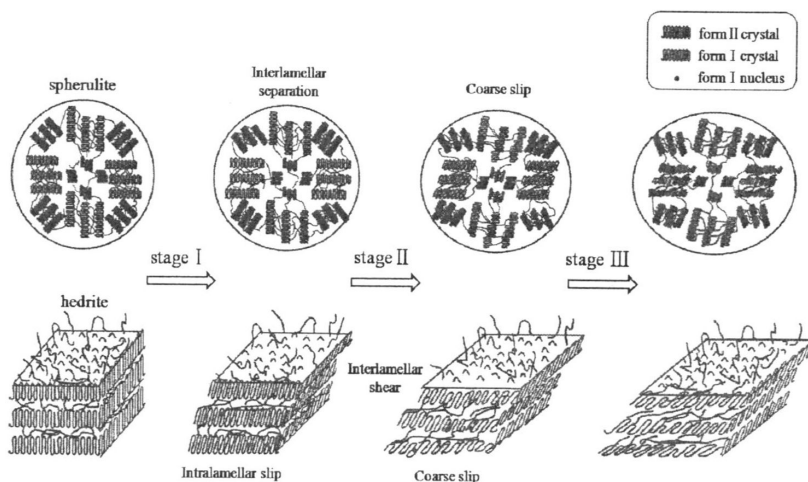


图 2.10 球晶 a 和菱形球晶 b 在拉伸过程中的晶型 II 到晶型 I 转变示意图。

通过以上的实验结果，我们可以发现在拉伸过程中不同的晶体形态具有相同的晶型转变过程。无论是菱形球晶还是球晶，或是晶体内部和外部，在工程应力应变曲线中都可以分为相同的三个阶段。图 2.10 是不同晶体形态的样品从晶型 II 到晶型 I 的转变示意图。屈服点之前是第一阶段（两种样品都具有相同的屈服点）。在此阶段中，晶型 II 占主导，晶型 I 在此阶段的生成速率还十分缓慢。球晶内部的晶型 I 的生成速率略大于外部。内外转变速率的差异随着应变的增加而增加，在屈服点处（应变为 0.2）达到最大。相对于周围小晶粒而言，大的球晶具有较高的结晶度和模量，在样品形变过程可以承担更多的应力。因此应力集中是产生内外区域晶型转变速率差异的主要原因。值得一提的是，晶型 II 的 905 cm^{-1} 吸收峰强度在第一阶段下降的非常明显。在此阶段下，晶型 I 的 923 cm^{-1} 吸收峰却几乎没有什么改变。这表明晶型 II 中部分分子经历了链尺度的倾斜和滑移，而并不是立即转变成晶型 I。晶型 II 到晶型 I 的转变过程包含了链构象的改变，从晶型 II 到晶型 I 转变过程，每个化学链单元需要螺旋链从 0.187 伸长至 0.217 nm ^[18]。根据结晶高分子的形变机理^[29,30]，可以预测分子链方向上的拉伸可以有效促进晶型转变的进行。

从屈服点到应变 1.2，属于第二个阶段。此时晶型 II 的分子链不能再承受拉力作用，片晶粗糙滑移开始发生，并提供更多的晶型 I 成核的场所。因此，晶型转变加速变得明显。同时，球晶外的小晶粒逐渐承担更多的应力作用，从而使得球晶内外的晶型转变速率的差异变得越来越小。当应变为 0.8 时，这种差异变得微乎其微，晶型转变过程变得均匀。进一步拉伸，应变进入了第三个阶段。在这

个阶段中，晶型 II 到晶型 I 的转变基本上已完全，此时样品中的晶型 I 占主导。从显微镜中能看到黑色的环带占据了整个球晶或菱形球晶区域，表明分子链取向完全平行于拉伸方向。

然而，球晶和菱形球晶的晶型转变过程也存在一定的差异。对于菱形球晶样品，其内部的晶型转变速率要早于外部。而对于球晶样品，内外转变几乎同时发生。这可能来源于两种形态晶体不同的分子链排列方式。球晶是由各向同性取向的片晶组成。在发生小应变时，赤道方向上容易发生片晶间分离。而极限区方向上则需要更多的应力去诱导片晶内滑移的发生（如图 2.10 所示）。据文献报道，菱形球晶中的分子链是垂直于基体分布^[31-33]。当施加应力作用时，片晶内滑移在小应变时就可能发生。因此，可以想象菱形球晶的晶型转变比球晶更加容易。

值得一提的是，除了拉力和形态，我们组前期的实验表明温度对于晶型转变过程的影响也十分显著^[21]。在低温时，应力可以放大局部热应力并且创造更多的晶型 I 成核场所，导致从晶型 II 到晶型 I 的快速直接转变。室温下，40 min 时的晶型转化率就可达到 80%。另一方面，高温时会导致热应力的快速松弛，从而抵消了形变对于晶型转变的加速效应。高温转变时通过间接的熔融再结晶的方式，降低了晶型转变速率，40 min 后的转变速率还不到 20%。

2.5 结论

本部分内容用显微红外技术原位研究了拉伸过程中不同晶体形态 PB（菱形球晶和球晶）从晶型 II 到晶型 I 的转变过程。实验结果表明球晶不同区域的晶型转变速率存在差异。两种球晶样品都存在三步转变过程：当应变小于屈服应变时（stage I），部分晶型 II 中的分子链经历了倾斜和滑移，而并不是立即转变成晶型 I。在这里仅有少量的晶型 I 生成。当应变超过屈服应变（stage II），晶型转变明显被加速。在最后阶段（stage III），晶型转变基本完全，晶型 I 成为样品中的主导。实验结果还表明了起始形变阶段菱形球晶内部的转变速率要快于球晶外部，归因于应力集中的缘故。相比于周围的小晶粒，大的球晶具有更高的结晶度和模量。菱形球晶的晶型转变过程表现的比球晶更加容易，这归因于片晶内不同的分子链排列方式。

参考文献

- [1] Galeski A. Strength and toughness of crystalline polymer system. *Progress in Polymer Science*. 2003, 28, 1643-1699.
- [2] Luciani L, Seppala J, Lofgren B. Poly-1-butene-its preparation, properties and challenges. *Progress in Polymer Science*. 1988, 13, 37-62.
- [3] Meijer HEH, Govaert LE. Mechanical performance of polymer systems: The relation between structure and properties. *Progress in Polymer Science*. 2005, 30, 915-938.
- [4] Krache R, Benavente R, Lopez-Majada JM, Perena JM, Cerrada ML, Perez E. Competition between alpha, beta, and gamma polymorphs in beta-nucleated metallocenic isotactic polypropylene. *Macromolecules*, 2007, 40, 6871-6878.
- [5] Ran SF, Zong XH, Fang DF, Hsiao BS, Chu B, Cunniff PM, Phillips RA. Studies of the mesophase development in polymeric fibers during deformation by synchrotron SAXS/WAXD. *Journal of Materials Science*. 2001, 36, 3071-3077.
- [6] Ran SF, Zong XH, Fang DF, Hsiao BS, Chu B, Phillips RA. Structural and morphological studies of isotactic polypropylene fibers during heat/draw deformation by in-situ synchrotron SAXS/WAXD. *Macromolecules*. 2001, 34, 2568-2578.
- [7] Arranz-Andres J, Benavente R, Perez E, Cerrada ML. Structure and mechanical behavior of the mesomorphic form in a propylene-b-poly(ethylene-co-propylene) copolymer and its comparison with other thermal treatments. *Polymer Journal*. 2003, 35, 766-777.
- [8] Holland VF, Miller RL. Isotactic polybutene-1 single crystals-morphology. *Journal of Applied Physics*. 1964, 35, 3241.
- [9] Marigo A, Marega C, Cecchin G, Collina G, Ferrara G. Phase transition II-I isotactic poly-1-butene: wide- and small-angle X-ray scattering measurements. *European Polymer Journal*. 2000, 36, 131-136.
- [10] Azzurri F, Flores A, Alfonso GC, Calleja FJB. Polymorphism of isotactic poly(1-butene) as revealed by microindentation hardness. 1. kinetics of the transformation. *Macromolecules*. 2002, 35, 9069-9073.
- [11] Lotz B, Mathieu C, Thierry A, Lovinger AJ, De Rosa C, de Ballesteros OR, Auriemma F. Chirality constraints in crystal-crystal transformations: isotactic poly(1-butene) versus syndiotactic polypropylene. *Macromolecules*. 1998, 31, 9253-9257.
- [12] Maruyama M, Sakamoto Y, Nozaki K, Yamamoto T, Kajioaka H, Toda A, Yamada K. Kinetic study of the II-I phase transition of isotactic polybutene-1. *Polymer*. 2010, 51, 5532-5538.
- [13] Nakamura K, Aoike T, Usaka K, Kanamoto T. Phase transformation in poly(1-butene) upon drawing. *Macromolecules*. 1999, 32, 4975-4982.

- [14] Goldbach G. Conversion polymorphic structure of polybutene-1 under action of mechanical stress. *Angewandte Makromolekulare Chemie*. 1973, 29, 213-227.
- [15] Fujiwara Y. II-I-phase transformation of melt-crystallized oriented lamellae of polybutene-1 by shear deformation. *Polymer Bulletin*. 1985, 13, 253-258.
- [16] Kopp S, Wittmann JC, Lotz B. Phase-II to phase-I crystal transformation in polybutene-1 single-crystals-a reinvestigation. *Journal of Materials Science*. 1994, 29, 6159-6166.
- [17] Gohil RM, Miles MJ, Petermann J. On the molecular mechanism of the crystal transformation(tetragonal-hexagonal) in polybutene-1. *J. Macromol. Sci. Phys*. 1982, 21, 189-201.
- [18] Weynant E, Haudin JM, G'Sell C. Plastic-deformation and solid-phase transformation in polybutene-1. *Journal of Materials Science*. 1982, 17, 1017-1035.
- [19] Yang YC, Geil PH. Deformation mechanisms of isotactic poly(1-butene). *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics*. 1985, 186, 1961-1978.
- [20] Hsu TC, Geil PH. Deformation and stress-induced transformation of polybutene-1. *Journal of Macromolecular Science-Physics*. 1989, 28, 69-95.
- [21] Liu YP, Cui KP, Tian N, Zhou WQ, Meng LP, Li LB, Ma Z, Wang XL. Stretch-induced crystal-crystal transition of polybutene-1: an in situ synchrotron radiation wide-angle X-ray scattering study. *Macromolecules*. 2012, 45, 2764-2772.
- [22] Hong ZH, Cong YH, Qi ZM, Li HL, Zhou WM, Chen W, Wang X, Zhou YG, Li LB. Studying deformation behavior of a single spherulite with in-situ infrared microspectroscopic imaging. *Polymer*. 2012, 53, 640-647.
- [23] Vogel C, Wessel E, Siesler HW. FT-IR spectroscopic imaging of anisotropic poly(3-hydroxybutyrate)/poly(lactic acid) blends with polarized radiation. *Macromolecules*. 2008, 41, 2975-2977.
- [24] Chau KW, Yang YC, Geil PH. Tetragonal-twinned hexagonal crystal phase-transformation in polybutene-1. *Journal of Materials Science*. 1986, 21, 3002-3014.
- [25] Ukita M. Vibrational spectra and vibrational assignments of isotactic polybutene-1. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 1966. 39, 742.
- [26] He AH, Xu CS, Shao HF, Yao W, Huang BC. Effect of molecular weight on the polymorphic transformation of isotactic poly(1-butene). *Polym. Degrad. Stab*. 2010, 95, 1443-1448.
- [27] Shi JY, Wu PY, Li L, Liu T, Zhao L. Crystalline transformation of isotactic polybutene-1 in supercritical CO₂ studied by in-situ fourier transform infrared spectroscopy. *Polymer*. 2009, 50, 5598-5604.
- [28] Abedi S, Sharifi-Sanjani N. Preparation of high isotactic polybutene-1. *Journal of Applied Polymer Science*. 2000, 78, 2533-2539.

- [29] Bowden PB, Young RJ. Deformation mechanisms in crystalline polymers. *Journal of Materials Science*. 1974, 9, 2034-2051.
- [30] Peterlin A. Molecular model of drawing polyethylene and polypropylene. *Journal of Materials Science*. 1971, 6, 490-508.
- [31] Fu Q, Heck B, Strobl G, Thomann Y. A temperature- and mass-dependent change in the crystallization mechanism of poly(1-butene): transition from chain-folded to chain-extended crystallization? *Macromolecules*. 2001, 34, 2502-2511.
- [32] Baert J, Puyvelde PV. Effect of molecular and processing parameters on the flow-induced crystallization of poly-1-butene. Part 1: Kinetics and morphology. *Polymer*. 2006, 47, 5871-5879.
- [33] Kawashima K, Kawano R. Morphological changes in flat-on and edge-on lamellae of poly(ethylene succinate) crystallized from molten thin films. *Journal of Macromolecular Science. Part B-Physics*. 2003, 42, 889-899.

第三章 显微红外原位研究聚丙烯单个球晶的形变行为

3.1 前言

结晶性高分子材料等规聚丙烯 (iPP) 的宏观物理性能强烈依赖于其微观的晶体与无定形结构。已有研究表明, 结晶性高分子材料的强度和韧性主要来源于塑性形变过程, 这其中就包含晶体和无定形组分的形变^[1,2]。晶体提供了材料的强度, 而无定形则提供韧性。在形变过程中, 两相结构对材料力学特性的影响会随着形变的进行而不断地发生改变^[3,4]。结晶性高分子材料的塑性形变研究在过去几十年中受到了广泛的关注^[5-7]。到目前为止, 在学术界存在两个普遍认可的形变机理。一方面认为形变伴随着晶面滑移 (片晶内与片晶间) 过程^[8-10]。另一方面则认为在应力作用下, 局部片晶会被熔融, 并且熔融的分子链会沿着拉伸方向重新生成取向晶体即纤维晶^[11-15]。而最近的一些关于结晶性高分子的真应力应变实验结果表明, 结晶性高分子材料的塑性形变过程完全是由应变决定的, 并且在塑性形变过程中存在着一个临界应变^[16-18]。在拉伸过程中, 大晶块的滑移首先进行, 随后伴随着在大应变下发生的应力诱导的晶体破坏和重结晶。而临界转变的发生则取决于分子链缠结状态与晶块稳定性之间的相互作用^[19,20]。

结晶性高分子材料在应力作用下会表现出非常复杂的力学行为, 这来源于结晶性高分子的多尺度结构, 包括分子构象, 片晶叠层以及球晶结构等, 它们之间有数量级的差别。从很大程度上来说, 晶体的形态对于结晶性高分子材料的形变具有很大的影响。例如, 具有中间相结构的 iPP 材料的形变机理与球晶结构的 iPP 的拉伸行为截然不同。对于含中间相结构的 iPP 而言, 其形变过程遵从仿射形变方式。而具有球晶结构的 iPP 在室温下进行拉伸时, 原始的球晶结构会经历一个完全的破坏过程^[21]。

iPP 样品在形变过程中, 其晶体与无定形的形变机理到目前为止已经有了很深入的研究^[8,10,22-30]。Bourson 等人研究表明了在 iPP 的力学曲线中存在三个阶段。第一个阶段是弹性区, 此时无定形的形变占主导作用。相反, 晶体区域分子链的运动尚未被激活。进入第二个阶段后 (应变软化阶段), 晶体取向开始成为主导, 并且伴随着结晶度的下降。第三个阶段是应变硬化阶段, 此时晶体和无定形的取向都达到稳定。结晶度下降也达到了最低值^[22]。Michler 等人对比了 iPP 的 α 晶体和 β 晶体的晶体和无定形的取向行为^[23]。它们都包含了三个相同的形变过程。1) 片晶间的无定形分子链开始分离; 2) 小应变下的片晶滑移和旋转; 3) 大应变下的片晶内滑移。由于 α 晶和 β 晶的分子链排列的差异, 各自倾向的形变机理又有所不同。除了研究晶体和无定形组分在形变过程中对力学行为的独立贡献之外, 形变过程中的两相相互作用也有了一些研究^[24-26]。宋义虎等人在研究淬冷的

iPP 样品拉伸过程中发现, 不同的形变历史都不会改变晶体取向与无定形取向的相关性形变过程中晶体与无定形取向度之比为定值。他们认为在细颈扩展早期, 片晶取向是由无定形的分子链所决定。最近, 晶体与无定形取向的空间相关性在 PE 样品体系中也开展了一些研究^[31]。通过晶体取向与无定形取向的差谱分析, 可以实现两者在二维空间上的相关性研究。

拉伸过程中 iPP 样品的分子取向度的计算有很多种测试方法^[21,32,33]。双折射法和广角 X 射线衍射可用于检测晶体的平均取向信息, 却很难用于分析无定形的取向^[34]。红外二向色性可以定量分析包括晶体和无定形在形变过程中的取向度变化。结合显微红外技术, 便可以同时获得分子取向和空间分布信息^[36-40], 特别适合研究不均匀的高分子体系。在本工作中, 结合偏振显微红外和微型拉伸装置, 我们着重研究了 iPP 球晶样品在形变过程中的晶体和无定形的取向分布以及结晶度的演化过程。样品首先在一定的结晶温度下形成直径约 150 μm 大小的球晶。随后自然冷却至室温, 在大球晶周围形成小的球晶。通过与晶体和无定形相对应的红外吸收峰 998 和 973 cm^{-1} , 我们分别获取了不同应变条件下的晶体与无定形的取向分布。实验结果表明了晶体与无定形取向都存在相似的不均匀分布。在细颈扩展阶段, 分子取向优先发生在大球晶的周围。达到应变硬化后, 球晶内的分子链运动开始被激活。并且在塑性形变过程中, 晶体与无定形的取向还存在一定的相关性。

3.2 样品制备与实验方法

iPP 原料由 Sabic 公司提供, α 晶的熔点约 160 $^{\circ}\text{C}$ 。平板硫化机 200 $^{\circ}\text{C}$ 热压, 薄膜厚度约 100 μm 。薄膜样品在控温热台中 200 $^{\circ}\text{C}$ 消除热历史 10 min, 随后降至 135 $^{\circ}\text{C}$ 等温结晶, 待球晶直径达到 150 μm 左右。快速冷却至室温, 样品随后被裁成矩形条状 (宽 3 mm, 长 6 mm)。样品被固定在微型拉伸装置的夹头上, 夹头间距约 3 mm, 在实际拉伸过程中测量。拉伸在室温条件下进行, 拉伸速度 0.3 $\mu\text{m}/\text{s}$ 。形变过程通过显微红外 (Bruker Hyperion 3000 显微镜, 64 \times 64 elements FPA 红外探测器以及 Specac KRS5 型偏振片) 原位检测薄膜的形变过程。每幅图像采用 250 \times 250 μm^2 吸收模式, 光谱采集范围是 4000~600 cm^{-1} , 空间分辨率 4 μm 。红外光谱数据用 OPUS 5.5 软件进行分析。通过相应吸收峰的积分高度进行红外吸收成像。

显微红外原位采集拉伸过程中样品的结构信息, 并间断调整偏振片方向 (平行和垂直拉伸方向)。取向参数 f 通过取向度公式计算而得:

$$f = \frac{R-1}{R+2} \cdot \frac{R_0+2}{R_0-1} \quad (3.1)$$

式(3.1)中, R 是平行方向与垂直方向的吸收度之比 (式(3.2))。 R_0 由式(3.3)表示为:

$$f = \frac{A_{\parallel}}{A_{\perp}} \quad (3.2)$$

$$R_0 = 2 \cot^2 \psi \quad (3.3)$$

式(3.3)中, ψ 是分子链轴与偶极矩之间的角度。在本工作中, 晶体与无定形的取向度分别用 998 和 973 cm^{-1} 红外吸收峰进行表征。iPP 的红外吸收峰的归属已有明确报道。998 cm^{-1} 代表晶体吸收峰, 其包含了 CH_3 的弯曲振动, C-CH_3 的伸缩振动以及 CH 的弯曲振动。973 cm^{-1} 吸收峰对应 CH_3 的弯曲振动以及 C-C 伸缩振动。973 cm^{-1} 包含了晶体与无定形的振动^[41,42]。因此, 晶体的取向参数可以间接计算而得。平均取向参数通过两相模型计算而得:

$$f_{av} = X_c \cdot f_c + (1 - X_c) \cdot f_{am} \quad (3.4)$$

式(3.4)中, f_{av} 是平均取向参数。 X_c 是结晶度, 其通过 998 和 973 cm^{-1} 吸收峰强度之比计算而得:

$$X_c = \frac{\varepsilon_0(973) \cdot A_0(998)}{\varepsilon_0(998) \cdot A_0(973)} \quad (3.5)$$

式(3.5)中, ε_0 是特征峰的吸收系数, A_0 是吸收度。

3.3 实验结果与讨论

图 3.1a 给出了 iPP 球晶样品的工程应力应变曲线。从图中可以看出存在三个不同的应变阶段。第一阶段, $0 < \text{宏观应变 } \varepsilon < 0.5$, 对应于 iPP 的弹性形变区, 应力随应变呈线性增长。当应变为 0.5 时材料达到屈服, 屈服应力为 17 MPa; 第二阶段, $0.5 < \varepsilon < 8$, 对应应变软化和细颈扩展。当细颈产生后, 应力开始明显下降。随后, 细颈向样品夹头两边均匀扩展, 应力稳定在 14 MPa 左右。第三阶段, $8 < \varepsilon < 10$, 对应为应变硬化阶段, 应力出现从 14 到 16 MPa 的小幅度增加。

图 3.1b 是拉伸过程中 iPP 球晶的光学显微镜照片。应变为 2 时, 可以清楚地看到细颈扩展前端。在光学显微镜照片中显示为黑色的环带 (左边), 随后逐

渐扩展并穿越整个球晶。随着应变增加，球晶逐渐从球形转变成椭圆形，并且沿拉伸方向带有两个明显的拉伸痕迹，此时球晶外的小晶粒已发生明显变形。直到应变硬化阶段（应变大于 9），球晶形变才开始发生。

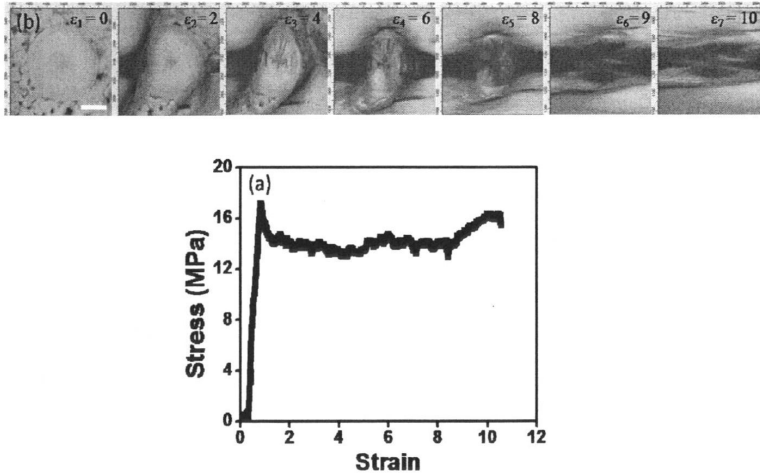


图 3.1 a iPP 薄膜的工程应力应变曲线； b 不同应变条件下 iPP 球晶的光学显微镜照片。比例尺大小为 $50\ \mu\text{m}$ 。拉伸方向为水平方向。

图 3.2b 是宏观应变为 6 时（此应变处于稳定的细颈扩展阶段，应力不变），球晶两个不同区域（图 3.2a）的红外光谱图。点 I 在球晶内，998 和 $973\ \text{cm}^{-1}$ 平行方向（黑色实线）的吸收强度与垂直方向（红色虚线）的吸收强度相近。点 II 在球晶外，绿色实线的 998 和 $973\ \text{cm}^{-1}$ 强度要明显强于蓝色虚线。由于 998 和 $973\ \text{cm}^{-1}$ 的 $\psi = 0^\circ$ ，意味着当偏振方向与分子链方向平行时，吸收强度最大。从以上不同区域的偏振红外光谱的强度可知，当应变为 6 时，球晶内的分子链取向还没有发生。而球晶外的晶体和无定形分子链已经发生了取向。

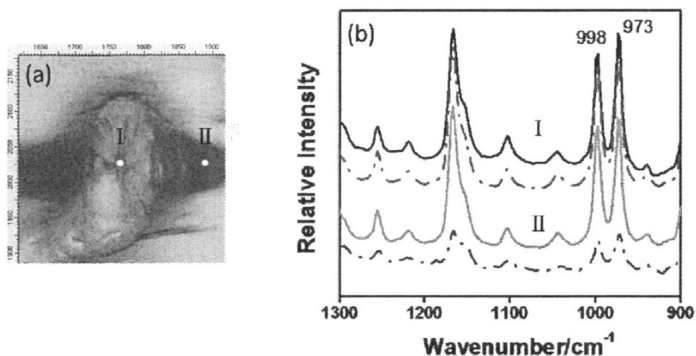


图 3.2 a 宏观应变为 6 时的球晶光学显微镜照片。b 图 a 中点 I 和点 II 对应的平行方向（实线）和垂直方向（虚线）的偏振红外光谱。

不同宏观应变下的晶体和无定形分子的取向分布图像如图 3.3a 和 3.3b 所示，为了统一比较，每幅图像均采用相同的色比度。拉伸之前（应变为 0 时），晶体和无定形的取向几乎呈现相同的分布，平均值在零左右。表明拉伸前样品中的分子链排布为各向同性。当样品发生屈服后（应变为 2 时），晶体取向（ f_c ）和无定形取向（ f_{am} ）在空间分布上都出现了明显的差异。球晶外， f_c 和 f_{am} 都表现为明显的上升趋势，然而在球晶的内部却看不出与拉伸前有明显的差别。当应变达到 8 时，整个球晶外区域被红黄色覆盖，球晶轮廓变得清晰。表明球晶周围的分子链已经发生了取向。进入应变硬化阶段后（应变大于 8），从球晶内的颜色变化中可以看出，该区域的分子链发生被取向。形变过程中球晶及周围小晶粒的结晶度分布如图 3.3c 所示。在整个塑性形变过程中，大球晶相对于周围的小晶粒始终具有较高的结晶度。并且结晶度的分布与光学显微镜拍到的球晶轮廓一致。由于大球晶的结晶度和模量相对更高，所以相对于周围的小球晶，其具有更好的机械稳定性去抵抗细颈的扩张过程。晶体和无定形的取向分布都呈现出相同的不均匀性。

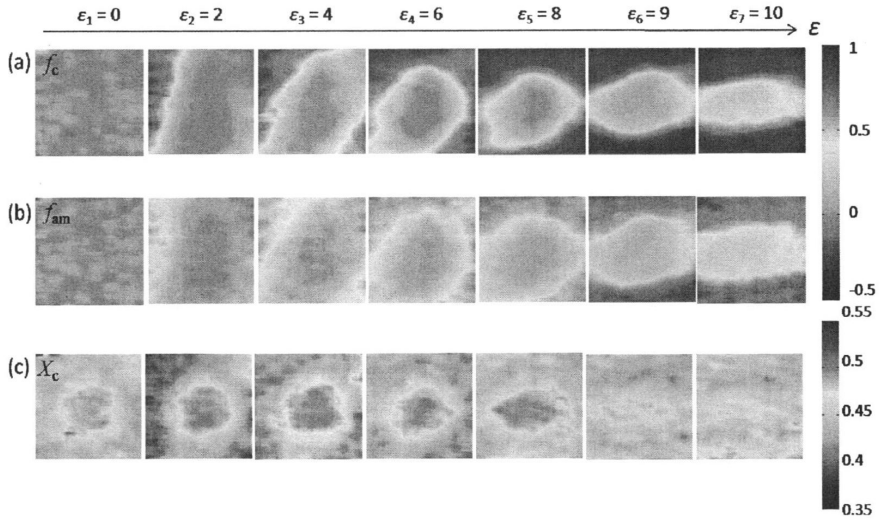


图 3.3 不同应变条件下的 a 晶体 (f_c) 和 b 无定形 (f_{am}) 分子链的取向分布图像。
c 拉伸过程中的结晶度分布 (X_c)。

图 3.4a 和 3.4b 是不同应变条件下的晶体和无定形取向分布的一维曲线，采集点为通过图像正中心的 64 个数据点，为了降低误差，每个数据点又由 10 个纵向相邻的像素点平均组成。当应变为 0 时，晶体和无定形取向均表现为随机分布。当应变为 4 时，从球晶中心至球晶外围可以发现明显的取向递增，取向分布变化范围为 $0 < f_c < 0.7$ 以及 $0 < f_{am} < 0.5$ 。此时球晶中心区域仍然保持与初始状态相同的随机取向分布。进入应变硬化阶段后，球晶外的晶体与无定形取向度的降低伴随着球晶内取向度的增加，最终球晶中心处的晶体与无定形取向度达到稳定， $f_c = f_{am} = 0.3$ 。不同应变条件下的结晶度分布的一维曲线如图 3.4c 所示。每个数据点同样由 10 个纵向相邻的像素点平均组成。在整个塑性形变过程中，球晶中心处的结晶度总是相对较高。拉伸之前，结晶度呈钟形分布。当应变处于 $4 < \epsilon < 6$ 时，我们发现球晶内外的结晶度变化呈现相反的趋势。球晶外部分晶体可能遭到破坏，结晶度从 44% 下降到 42%。相反，球晶内的结晶度从 49% 上升到 51%，可能由于拉伸形成了更紧密的片晶结构。进入应变硬化阶段后，球晶内的晶体开始发生破坏，导致了结晶度的下降。在应变为 10 时，结晶度达到稳定， $X_c = 46\%$ 。

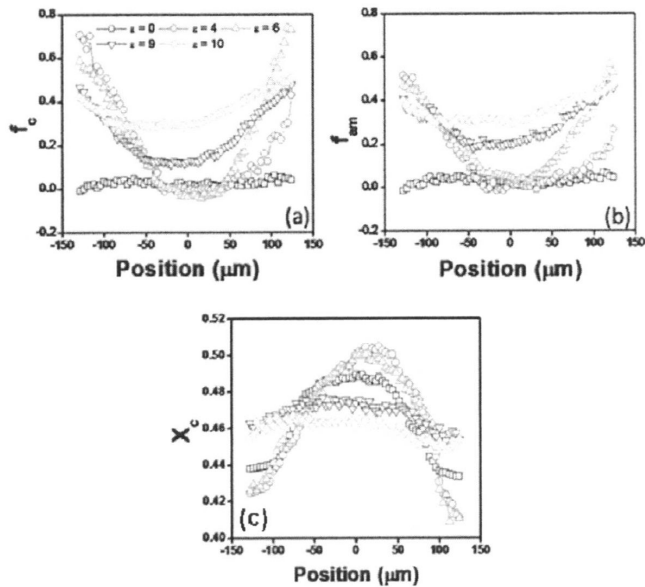


图 3.4 不同应变条件下的晶体 a 和无定形 b 分子链取向的一维分布曲线。
c 拉伸过程中结晶度分布一维曲线。

拉伸过程中晶体与无定形的取向度及结晶度的演化 (Δf_c 、 Δf_{am} 、 ΔX_c) 过程如图 3.5 所示。每幅图像均由相邻的两幅取向度或结晶度图片相减所得。差谱数据由 matlab 软件中的矩阵命令重新生成 64×64 点阵的二维分布图。在形变的初始阶段, 我们能看到球晶外细颈扩展区域的结晶度发生了明显的下降, 并且伴随着相同区域的晶体和无定形取向度增加。这是由于部分晶体在拉伸过程中发生了破坏, 并使小球晶中晶体与无定形分子链从无规自由状态快速转变成高度取向状态。随着应变的增加, 发生破坏的晶体以及少量拉伸诱导熔融的分子链重新朝着拉伸方向生成纤维晶, 从而导致大球晶周围区域的结晶度又有所升高 (如图 S₃₋₂)。同时, 晶体和无定形取向出现在球晶的 45° 角区域, 表明球晶受到了由非均匀细颈扩展带来的剪切作用。随后在图 S₄₋₃ 中, 取向在垂直于应力场的方向 (球晶的上下边缘) 进一步增加。在此应变阶段, 球晶内的部分晶体分子链沿垂直于应力场方向发生了小幅度的取向。值得注意的是, 在细颈扩展阶段, 球晶内分子链并没有发生明显的取向。因此, Δf_c 为负值表明晶体分子链是沿垂直方向取向。进一步形变, 取向继续出现在球晶的压缩方向上 (如图 S₅₋₄), 表明球晶的形变即将发生, 并且在球晶边缘出现了结晶度的增加。当进入应变硬化阶段后, 球晶形变开始明显发生并伴随着球晶内的晶体破坏, 从而导致结晶度的明显下降以及取向度的明显上升 (图 S₆₋₅)。这些重要的变化表明应力逐渐从周围的小球晶转移到大球晶上。应力集中诱导了局部取向度的增加, 这与我们上章实验中的 PB

单个球晶形变非常相似。在这里，应力诱导的球晶形态的变化是拉伸方向上取向度减小的原因。在最后的应变阶段，球晶被进一步压缩，球晶内的取向度继续增加。而结晶度的小幅度降低表明球晶内并没有纤维晶产生。

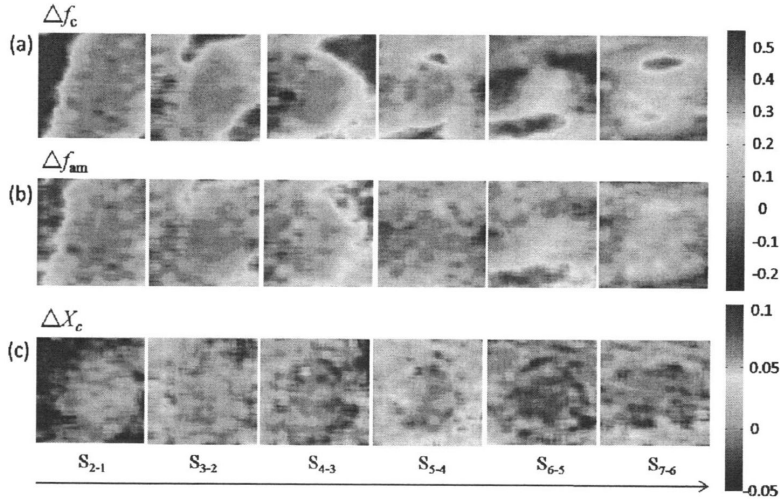


图 3.5 拉伸过程中晶体取向度演变 (Δf_c) a 及无定形取向度的演变 (Δf_{am}) b; c 拉伸过程中的结晶度演变 (ΔX_c)。

为了进一步分析拉伸过程中晶体与无定形的取向相关性，我们又将不同宏观应变条件下的晶体与无定形取向度的相除 f_c / f_{am} 与相减 $f_c - f_{am}$ 得到数值转换成了二维的分布图像。如图 3.6a 和 3.6b 所示，拉伸之前， f_c / f_{am} 呈现随机分布，且比值在 1 左右，对应于 $f_c - f_{am}$ 差值中的 0。表明起始状态下，晶体与无定形的取向分布几乎一致。当细颈产生后，球晶外的 f_c / f_{am} 比值大于 1，而 $f_c - f_{am}$ 差值大于 0，这表明晶体的取向度比无定形取向度高。相比于无定形取向度，晶体取向度更高可能是因为无定形分子链在慢速拉伸过程中更容易松弛。相反，用以上方法得到的球晶内的晶体与无定形取向度的关系分别为 $-1 < f_c / f_{am} < 1$ 以及 $f_c - f_{am} < 0$ 。表明无定形取向度比晶体取向度略高，符合结晶高分子弹性形变的特征。不同区域的相对结晶度高还来源于缠结密度和晶体稳定性的共同作用。大球晶在 135 °C 等温结晶过程中形成，相对于周围的小球晶具有较厚的片晶和较低的缠结密度。当样品被拉伸时，厚的片晶和高的缠结密度需要更大的应力作用才能发生形变。

在细颈扩展过程中（应变小于 6 时），球晶内 f_c / f_{am} 保持随机分布状态。一旦细颈完全穿越球晶，球晶内的晶体与无定形的取向度比为负值（0 到 -1 之间），这说明晶体与无定形的分子链呈现相反的取向方式。根据以上描述的取向度演变

过程,我们得知球晶内的晶体分子链是垂直于拉伸方向,而无定形的分子链平行于拉伸方向。球晶内这两种不同的分子链取向方式可能来源于 iPP (α 晶)特有的子母晶结构^[41-42],它们分别由母晶(parent lamellae)和子晶(daughter lamellae)组成(它们之间的角度为 80 或 100°)。当球晶遭受形变时,无定形分子链优先发生并沿着拉伸应力场方向取向。在球晶的赤道和子午线方向,母晶的滑移和分离会导致子晶朝垂直于拉伸方向旋转(由于母晶相对子晶具有较高的弹性模量)。进入应变硬化阶段后,母晶和子晶中的分子链取向方向又表现为一致(都沿拉伸方向取向)。晶体与无定形取向度的比值趋于稳定。

通过以上结论,可以发现单个球晶的 iPP 样品的形变行为完全不同于球晶填充样品以及淬冷的 iPP 样品。相比于淬冷 iPP 样品的仿射形变过程,室温下的 iPP 球晶结构样品可以证实存在两个不同的力学过程。当样品遭受形变时,无定形分子链由于其较低的模量首先发生取向。在细颈扩展阶段,无论是细颈外还是在细颈区,球晶形态变化微小。大球晶周围的小球晶区域经历了一个从快速无规状态到高度取向的分子链排列过程。由于大球晶相对周围的小球晶具有更高的结晶度和模量,所以形变过程中,大球晶一定程度上阻碍了细颈的扩展过程。当应变进一步增加,缠结的无定形分子所能抵抗的外力达到了临界值,片晶不再稳定,并沿着拉伸方向形成纤维晶体。从而导致球晶外结晶度的下降。另一方面,球晶在生长过程中形成的一些小的缺陷,例如分子链端在拉伸过程中被排出片晶外部,导致了局部结晶度的升高。

球晶内部的片晶存在取向分布,并且由于片晶与片晶间无定形的共存,导致了球晶在形变过程中的不均匀性。在应变硬化阶段,球晶外的晶体结构已转变成高度取向的微纤结构。然而球晶内的晶体与无定形分子链则刚刚被激活,随之伴随着结晶度的下降。在均匀形变过程中,屈服通常发生在球晶的子午线方向或者球晶的边界(在球晶填充体系中),因为分子链平行于拉伸方向或缺陷区域有利于分子链取向。相对于细颈扩展阶段,应变硬化阶段球晶中的结晶度分布表现为平台趋势,意味着球晶的各个区域都进行着相同的形变过程。除了晶体滑移模型,无定形分子链的形变过程主要有片晶间滑移和片晶内分离两种方式。当应力施加到球晶上时,片晶间滑移以及片晶内分离很容易实现,从而导致无定形分子链的优先取向。同时,晶体状态保持稳定。进一步拉伸,片晶间的无定形分子链运动能力受到相邻片晶的制约,并且无定形分子不能再继续承受应力。可以想象片晶间的滑移开始发生,折叠链片晶通过系带分子的绷紧继而发生破坏,从而导致了分子链的伸直及取向晶体的形成。因此,应变硬化阶段,无定形分子链相比于晶体更容易发生取向。

在整个塑性形变过程, iPP 球晶在室温下的形变过程中存在两个力学阶段。

在细颈扩展阶段，取向度和结晶度的变化首先发生在大球晶外围，随后进入应变硬化阶段，球晶内分子链的取向才开始发生。图 3.6c 是拉伸过程中晶体与无定形取向度演化的微分二维图 ($\Delta f_c / \Delta f_{am}$)。在整个塑性形变过程中，晶体与无定形取向度的演变几乎都表现为一个正相关的过程。在细颈扩展阶段，大球晶外区域在剪切和压缩的影响下，晶体取向度的变化要快于无定形。这点与球晶内的取向特征正好相反。微分结果证明了当应力作用于样品时，晶体分子链更容易发生取向。因此，当大应变发生时（应变硬化阶段），球晶内晶体分子链的取向相对较快。

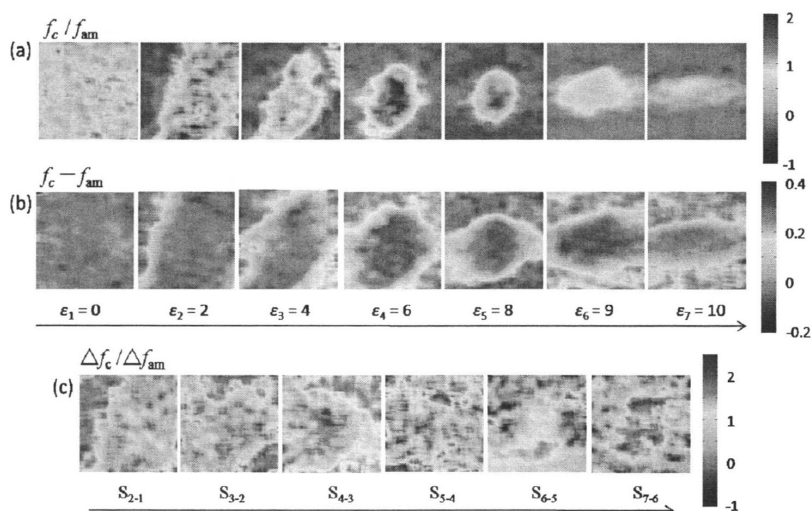


图 3.6 不同宏观应变条件下晶体与无定形取向度的除值 (f_c / f_{am}) a 与差值 ($f_c - f_{am}$) b 的图像分布。c 拉伸过程中晶体与无定形取向变化的微分图。

3.4 结论

在本工作中，通过偏振显微红外光谱实现了原位检测 iPP 单个球晶的形变过程。实验结果表明了晶体和无定形的不均匀取向特征遵从球晶的形变行为。在细颈扩展过程中，球晶外的晶体与无定形分子链优先发生取向。此时，球晶内的分子链只发生了微小的改变。当细颈穿越整个球晶后，晶体与无定形分子链表现出相反的取向方式。当进入应变硬化阶段后，晶体与无定形分子链的取向又趋于一致（沿拉伸方向取向）。同时，球晶形变开始明显发生，并且伴随着结晶度的小幅度下降。此外，在整个塑性形变过程中，球晶内无定形的取向度略高于晶体的取向度。实验结果还表明晶体与无定形取向度演变呈现正相关性。另外，当应力

作用于样品时，晶体分子链的取向速度比无定形要快。

参考文献

- [1] Galeski A. Strength and toughness of crystalline polymer system. *Progress in Polymer Science*. 2003, 28, 1643-1699.
- [2] Meijer HEH, Govaert LE. Mechanical performance of polymer systems: The relation between structure and properties. *Progress in Polymer Science*. 2005, 30, 915-938.
- [3] Jiang ZY, Tang YJ, Rieger J, Enderle HF, Lilge D, Roth SV, Gehrke R, Heckmann W, Men YF. Two lamellar to fibrillar transitions in the tensile deformation of high-density polyethylene. *Macromolecules*. 2010, 43, 4727-4732.
- [4] Jiang ZY, Fu LL, Sun YY, Li XH, Men YF. Deformation-induced phase separation in blends of poly(epsilon-caprolactone) with poly(vinyl methyl ether) *Macromolecules*. 2011, 44, 7062-7065.
- [5] Liu YP, Cui KP, Tian N, Zhou WQ, Meng LP, Li LB, Ma Z, Wang XL. Stretch-induced crystal-crystal transition of polybutene-1: An in-situ synchrotron radiation wide-angle X-ray scattering study. *Macromolecules*. 2012, 45, 2764-2772.
- [6] Weynant E, Haudin JM, G'Sell C. *In situ* observation of the spherulite deformation in polybutene-1 (Modification I). *Journal of Materials Science*. 1982, 15, 2677-2692.
- [7] Weynant E, Haudin JM, G'Sell C. Plastic deformation and solid-phase transformation in polybutene-1. *Journal of Materials Science*. 1982, 17, 1017-1035.
- [8] Peterlin A. Molecular model of drawing polyethylene and polypropylene. *Journal of Materials Science*. 1971, 6, 490-508.
- [9] Lin L, Argon AS. Structure and plastic deformation of polyethylene. *Journal of Materials Science*. 1994, 6, 294-323.
- [10] Bowden PB, Young RJ. Deformation mechanisms in crystalline polymers. *Journal of Materials Science*. 1974, 9, 2034-2051.
- [11] Zhu B, He Y, Asakawa N, Yoshie N, Nishida H, Inoue Y. Polymorphic crystallization and melting-recrystallization behavior of poly(3-hydroxypropionate). *Macromolecules*. 2005, 38, 6455-6465.
- [12] Wang YT, Jiang ZY, Wu ZH, Men YF. Tensile deformation of polybutene-1 with stable form I at elevated temperature. *Macromolecules*. 2013, 46, 518-522.
- [13] Li JX, Cheung WL. On the deformation mechanisms of beta-polypropylene: 1. effect of necking on beta-phase PP crystals. *Polymer*. 1998, 39, 6935-6940.
- [14] Flory PJ, Yoon DY. Molecular morphology in semi-crystalline polymers. *Nature*. 1978, 272, 226-229.
- [15] Chuah HH, Lin JS, Porter RS. On deformation of polyethylene-the question of melting and recrystallization. *Macromolecules*. 1986, 19, 2732-2736.

- [16] Hobeika S, Men YF, Strobl G. Temperature and strain rate independence of critical strains in polyethylene and poly(ethylene-co-vinyl acetate). *Macromolecules*. 2000, 33, 1827-1833.
- [17] Hiss R, Hobeika S, Lynn C, Strobl G. Network stretching, slip process, and fragmentation of crystallites during uniaxial drawing of polyethylene and related copolymers. A comparative study. *Macromolecules*. 1999, 32, 4390-4403.
- [18] Al-Hussein M, Strobl G. Strain-controlled tensile deformation behavior of isotactic poly(1-butene) and its ethylene copolymers. *Macromolecules*. 2002, 35, 8515-8520.
- [19] Men YF, Rieger J. Role of the entangled amorphous network in tensile deformation of semicrystalline polymers. *Physical Review Letters*. 2003, 91,
- [20] Men YF, Strobl G. Critical strains in poly(epsilon-caprolactone) and blends with poly(vinyl methyl ether) and poly(styrene-co-acrylonitrile). *Macromolecules*. 2003, 36, 1889-1898.
- [21] Qiu J, Wang ZG, Yang L, Zhao JC, Niu YH, Hsiao BS. Deformation-induced highly oriented and stable mesomorphic phase in quenched isotactic polypropylene. *Polymer*, 48, 6934-6947.
- [22] Martin J, Poncot M, Hiver JM, Bourson P, Dahoun A. Real-time Raman spectroscopy measurements to study the uniaxial tension of isotactic polypropylene: a global overview of microstructural deformation mechanisms. *Journal of Raman Spectroscopy*. 2013, 44, 776-784.
- [23] Huy TA, Adhikari R, Lupke T, Henning S, Michler GH. Molecular deformation mechanisms of isotactic polypropylene in α - and β -crystal forms by FTIR spectroscopy. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*. 2004, 42, 4478-4488.
- [24] Song YH, Nitta KH, Nemoto N. Molecular orientation and true stress-strain relationship in isotactic polypropylene film. *Macromolecules*. 2003, 36, 8066-8073.
- [25] Song YH, Nitta KH, Nemoto N. Deformation mechanisms of polymer thin films by simultaneous kinetic measurement of microscopic infrared dichroism and macroscopic stress. 2. Molecular orientation during necking process of isotactic polypropylene. *Macromolecules*. 2003, 36, 1955-1961.
- [26] Song YH, Nemoto N. Application of an interpenetrating network model to the necking in the microcrystalline region in four annealed isotactic polypropylene films subjected to uniaxial stretching at room temperature. *Polymer*, 2006, 47, 489-497.
- [27] Su R, Wang K, Zhang Q, Chen F, Fu Q, Xu WF, Na B. Orientation and epitaxy in the injection-molded bars of linear low-density polyethylene/isotactic polypropylene blends: An infrared dichroism measurement. *Journal of Physical Chemistry B*. 2009, 113, 7423-7429.
- [28] Wu PD, Vandergiesse E. On improved 3-D non-gaussian network models for rubber elasticity. *Mechanics Research Communications*. 1992, 19, 427-433.
- [29] G'Sell C, Dahoun A. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties*

- Microstructure and Processing. 1994, 175, 183.
- [30] Bartczak Z, Galeski A, Argon AS, Cohen RE. On the plastic deformation of the amorphous component in semicrystalline polymers. *Polymer*. 1996, 37, 2113-2123.
- [31] Hikima Y, Morikawa J, Hashimoto T. FT-IR image processing algorithms for in-plane orientation function and azimuth angle of uniaxially drawn polyethylene composite film. *Macromolecules*. 2011, 44, 3950-3957.
- [32] Tanaka M, Young RJ. Molecular orientation distributions in the crystalline and amorphous regions of uniaxially oriented isotactic polypropylene films determined by polarized raman spectroscopy. *Journal of Macromolecular Science-Physics B*. 2005, 44, 967-991.
- [33] Zuo F, Keum JK, Chen XM, Hsiao BS, Chen HY, Lai SY, Wevers R, Li J. The role of interlamellar chain entanglement in deformation-induced structure changes during uniaxial stretching of isotactic polypropylene. *Polymer*, 2007, 48, 6867-6880.
- [34] Tanaka M, Young RJ. Molecular orientation distribution in uniaxially oriented poly(L-lactic acid) films determined by polarized raman spectroscopy. *Macromolecules*. 2006, 39, 3312-3321.
- [35] Parthasarthy G, Sevegney M, Kannan RM. Rheoptical fourier transform infrared spectroscopy of the deformation behavior in quenched and slow-cooled isotactic polypropylene films. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. 2002, 40, 2539-2551.
- [36] Hong ZH, Cong YH, Qi ZM, Li HL, Zhou WM, Chen W, Wang X, Zhou YG, Li LB. Studying deformation behavior of a single spherulite with in-situ infrared microspectroscopic imaging. *Polymer*, 2012, 53, 640-647.
- [37] Hikima Y, Morikawa J, Hashimoto T. Imaging of two-dimensional distribution of molecular orientation in poly(ethylene oxide) spherulite using IR spectrum and birefringence. *Macromolecules*. 2012, 45, 8356-8362.
- [38] Hikima Y, Morikawa J, Hashimoto T. Wavenumber dependence of FT-IR image of molecular orientation in banded spherulites of poly(3-hydroxybutyrate) and poly(L-lactic acid). *Macromolecules*. 2013, 46, 1582-1590.
- [39] Vogel C, Wessel E, Siesler HW. FT-IR spectroscopic imaging of anisotropic poly(3-hydroxybutyrate)/poly(lactic acid) blends with polarized radiation. *Macromolecules*. 2008, 41, 2975-2977.
- [40] Li HL, Zhou WM, Ji YX, Hong ZH, Miao B, Li XY, Zhang J, Qi ZM, Wang X, Li LB, Li ZM. Spatial distribution of crystal orientation in neck propagation: an in-situ microscopic infrared imaging study on polyethylene. *Polymer*, 2013, 54, 972-979.
- [41] Zhu XY, Yan DY, Fang YP. In situ FTIR spectroscopic study of the conformational change of isotactic polypropylene during the crystallization process. *Journal of Physical Chemistry B*. 2001,

105, 12461-12463.

[42] Nitta KH, Odaka K. Influence of structure organization on tensile properties in mesomorphic isotactic polypropylene. *Polymer*. 2009, 50, 4080-4088.

[43] Zhu PW, Tung J, Edward G, Nichols L. Effects of different colorants on morphological development of sheared isotactic polypropylene: A study using synchrotron wide-angle x-ray scattering. *Journal of Applied Physics*. 2008, 103.

[44] Nozue Yoshinobu, Shinohara Y, Ogawa Y, Sakurai T, Hori H, Kasahara T, Yamaguchi N, Yagi N, Amemiya Y. Deformation behavior of isotactic polypropylene spherulite during hot drawing investigated by simultaneous microbeam SAXS-WAXS and POM measurement. *Macromolecules*. 2007, 40, 2036-2045.

[45] Chen W, Li XY, Li HL, Su FM, Zhou WM, Li LB. Deformation-induced crystal-crystal transition of polybutene-1: an in situ FTIR imaging study. *Journal of Materials Science*. 2013, 48, 4925-4936.

第四章 聚丙烯/聚丁烯共混体系独特球晶形态研究

4.1 前言

对于含结晶性高分子组分的共混体系而言,晶体形态与性能有着非常紧密的联系。在高于熔点的温度条件下,两组分间会发生纳米到微米尺度的相分离,并形成网络状或海岛状的相态分布^[1-2]。相分离和结晶之间的竞争耦合对样品最终的形态和力学性能都有着非常重要的影响^[3-15]。在相容性结晶共混高分子体系中,影响其晶体形态的因素除了相分离与结晶之间的相互作用外,两组份熔点差异也具有不可忽略影响。当两种高分子熔点差异较小时,光学显微镜下可以观察到两组份同时结晶过程,并形成互穿结构的混合球晶。当两种高分子熔点差异较大时,就很难再观察到两组份同时结晶的现象^[16-21]。共混熔体冷却过程中,较高熔点的组分会首先结晶,并充满整个采集空间。而较低熔点的组分只能在受限的空间下成核生长,即两步结晶过程^[22-27]。是否能观察到低熔点组分的结晶过程取决于其自身的成核能力和浓度。

在结晶性高分子共混体系中,相分离产生的浓度波动有利于结晶在两相界面处初级成核^[28]。这归因于界面成核时晶核表面能的降低,其次是由于扩散带来的分子有序度的提高。球晶生长前端的浓度分布随着晶体的生长而不断发生变化,并促使成核与生长型的相分离发生。已有研究表明,当高分子共混体系中某一组分为非晶时(或者是熔点差异较大的两结晶性高分子共混体系),较高熔点组分在晶体生长过程中会受到低熔点组分无定形分子扩散的影响。如果扩散速率快于结晶速率,球晶生长前端就会逐渐出现非晶相的富集。从而导致结晶性高分子共混体系中特有的晶体非线性生长现象^[29-31]。

纯料高分子从熔体冷却结晶,晶体形态通常受到结晶温度、样品厚度、分子量大小等因素条件的影响^[32-33]。例如在 120 °C,聚乳酸(PLA)形成具有黑十字消光的负球晶。而在 125 °C 时,又形成环带球晶。和纯料高分子熔体冷却结晶一样,在完全相容的高分子共混体系中,结晶组分通常以球晶的方式进行生长。当结晶组分含量较高或者分子量较大时,生成的球晶比较紧密。反之球晶则越松散,甚至出现树枝状晶体^[34-39]。等规聚丙烯(iPP)和聚丁烯(PB)是典型的具有最高临界共溶温度的两结晶高分子共混体系^[40-45]。iPP 晶体在两相共存的相态条件下表现为连续生长行为。光学显微镜下可以观察到 iPP 首先在其富集相内成核并生长,晶体形态与纯 iPP 球晶相似,比较致密。而生长过程经过 PB 富集相后,晶体生长则出现分叉现象,并且生长速率有所降低。

聚烯烃作为高分子材料中的一大类,由于组分内不含有杂原子,组分之间缺乏相互作用,所以绝大多数聚烯烃高分子之间都不具有相容性。iPP 和 PB 的相

容性来源于两者相似的重复单元结构。由于两种高分子材料具有非常广泛的用途，并且优势互补。所以有关其共混材料的开发和应用也越来越受到人们的关注。本文通过光学显微镜和控温热台原位研究了相分离的热处理温度对共混体系中 iPP 晶体形态的影响，并结合显微红外技术表征了 iPP 晶体生长过程中两组分的浓度分布。实验结果表明，不同的热处理过程（从高温起始消除热历史，从低温起始消除热历史），两者对应产生的晶体形态和生长动力学完全不同。热历史对晶体形态的调控来源于 PB 浓度的变化产生的影响。

4.2 样品制备与实验方法

本研究中使用的 iPP ($M_w=720$ kg/mol) 与 PB-0800M ($M_w=77$ kg/mol) 分别由 Sabic 公司和 Basell 公司提供。iPP/PB 共混样品采用溶液共混法制备。将不同配比的 iPP 和 PB 混料溶于热的二甲苯溶剂当中（质量分数 3%），在 130 °C 回流 1 h。待原料完全溶解后，将溶液倒入冰乙醇中进行萃取（乙醇与二甲苯的体积比为 2:1），同时用玻璃棒搅拌，立刻析出白色凝胶状物体。待减压蒸馏后，再放入真空干燥箱中 80 °C 干燥 72 h。通过该法共制得质量比分别为 10/0、7/3、5/5、3/7、0/10 五种 iPP/PB 共混样品。之后再在平板硫化机上 200 °C 热压成膜，膜厚约 100 μm 。

示差扫描量热仪 (Perkin-Elmer) 对共混样品进行热分析。温度曲线采用标样钢 (m.p. 156.6 °C, $\Delta H_f = 6.8$ cal g^{-1}) 进行校准。样品重量 ~5 mg。升降温速率分别为 20 和 10 °C/min。偏光显微镜 (OLYMPUS-BX51) 原位研究 iPP/PB 共混体系中的晶体形态和生长动力学过程。球晶生长速率 G 的计算如下所示： $G = dR / dt$ 。其中， R 为球晶半径， t 为结晶时间。光学显微镜和显微红外实验均使用同一个控温热台和窗口。如图 4.1 所示，不同热历史等温结晶过程包括：1) 高温起始消除热历史过程 (图 4.1a)，样品首先被加热至 250 °C (氮气保护)，保持 10 min 后降到 125 °C 等温结晶，方便起见，我们将高温起始的热处理过程称为 H_{t-1} 。待 iPP 完全结晶后，再升温至 220 °C 消除热历史 (H_{t-2})，保持 10 min 后再降到相同温度 (125 °C) 等温结晶。结晶完全后，再升温至 180 °C 消除热历史 (H_{t-3})，随后再重复结晶实验。整个实验过程不更换样品；2) 低温起始消除热历史过程 (图 4.1b)，样品首先被加热至 180 °C (L_{t-1})，保持 10 min 后降到 125 °C 等温结晶。待结晶完全后，再分别从 220 和 250 °C 温度下消除热历史 (L_{t-2} 和 L_{t-3})，随后降温并重复结晶实验。

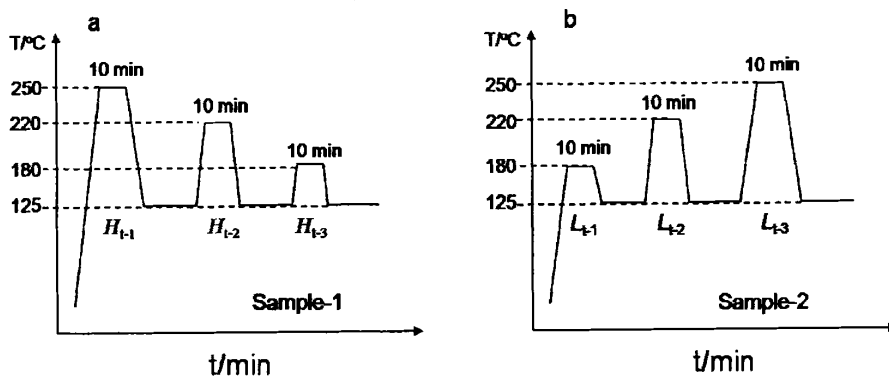


图 4.1 不同热历史等温结晶过程。a 高温起始消除热历史；b 低温起始消除热历史。

4.3 实验结果与讨论

图 4.2a 是 iPP/PB 共混样品降温过程的 DSC 曲线。纯 iPP 样品的结晶放热峰在 113 °C 左右。当共混体系中的 PB 含量增加到 50% 后，在 80 °C 左右附近出现晶型 II 晶体的结晶放热峰。此时 iPP 对应的结晶放热峰位置几乎没有变化。当体系中的 PB 含量达到 70% 后，iPP 的结晶放热峰明显变宽，并且峰位置向低温方向偏移。表明体系中 PB 含量的增加对 iPP 的结晶起到了一定的抑制作用。相对于纯 PB，共混体系中的 PB 结晶温度反而有所提高。意味着 iPP 晶体在 PB 的结晶过程中起到了成核剂的作用，有利于 PB 晶体的成核与结晶。图 4.2b 是 iPP/PB 共混样品升温过程的 DSC 曲线。纯 iPP 样品的吸热峰在 158 °C 左右，对应 α 晶的熔融。随着共混体系中 PB 含量的增加， α 晶熔融峰的峰型逐渐变宽，并且熔融温度略微有所下降。当体系中 PB 含量达到 70% 后，iPP 的熔融吸热峰在 155 °C 左右。iPP 平衡熔点的下降表明体系中两组份之间具有一定的相容性。纯 PB 样品的吸收峰在 112 °C 左右，对应晶型 II 晶体的熔融。共混样品在 80~100 °C 又出现了一个新的宽峰，对应于 PB 晶型 I' 晶体的熔融。由于晶型 I' 晶体在升温过程中可以转变成晶型 II，因而可以确定共混体系中 iPP 含量的增加抑制了 PB 晶型转变的发生。

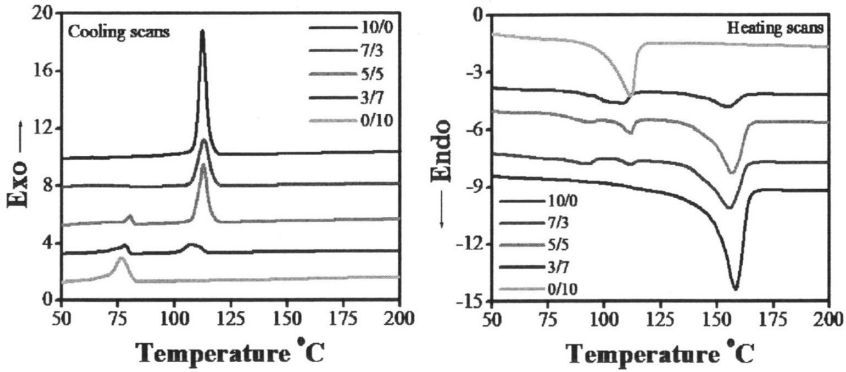


图 4.2 不同配比 iPP/PB 共混样品 DSC 曲线。a 降温过程；b 升温过程。

图 4.3a 是质量比为 5/5 的 iPP/PB 共混样品在 180 °C 保持 10 min 后的相态分布。样品在此温度下发生明显的相分离，且分相过程非常缓慢。继续升高到 220 °C (图 4.3b)，相畴尺寸逐渐增大，并呈现网络状的相态分布。保持 60 min 后 (图 4.3c)，相畴尺寸基本不再变化。随后降到 120 °C 结晶，从而将相态分布固化，于是能清晰地分辨两相的分布。如图 4.4d 所示，I 是 iPP 相区，II 是 PB 相区。当样品再次升高至熔融温度以上，网络状的相态分布依然保持 (图 4.4e)。当温度达到 250 °C 时，样品此时在光学显微镜下表现为均一的状态。而随后的升降温过程，熔体区域始终保持均一的状态。

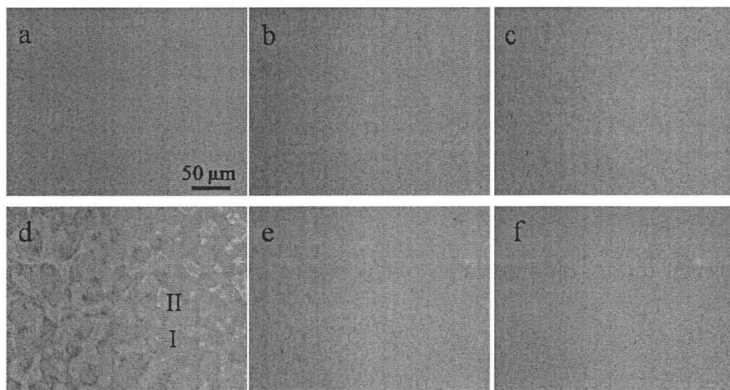


图 4.3 质量比 5/5 的 iPP/PB 共混样品不同温度下的分相过程：a 180 °C，10 min；b 220 °C，10 min；c 220 °C，60 min；d 120 °C，60 min；e 220 °C，10 min；f 250 °C，5 min。

图 4.4 是质量比 7/3 的 iPP/PB 共混样品不同热历史条件下结晶的光学显微镜照片。样品首先从室温升至 250 °C，在此温度保持 10 min，随后降至 125 °C 等温结晶 (H_{t-1})。从图 4.4a 可以看出， H_{t-1} 形成的 iPP 晶体形态仍然表现为致密性球晶，长满后的球晶界面非常清晰。此时 PB 熔体完全分散在 iPP 球晶内。结晶完全后，再升温至 220 °C (H_{t-2})。当温度达到 PP 熔点后，晶体立刻发生了熔融，但此时光学显微镜下看不到分相过程，仍表现为均一相的状态。由图 4.3d 可知，在 220 °C 温度条件下，体系将会有相分离发生。 H_{t-2} 随后的结晶过程，iPP 晶体形态发生了略微的变化。原先致密的球晶形态变得松散，球晶内能看到明显的分叉现象。与 H_{t-2} 相比， H_{t-3} 结晶过程中产生的晶体形态几乎没有什么变化，而光学显微镜下仍然看不到熔融后的分相过程。更换另一个同质量比 7/3 的共混样品，首先在 180 °C 保持 10 min (L_{t-1})。此温度下，相分离动力学过程十分缓慢。随后降温至 125 °C 等温结晶，iPP 球晶内出现了不规则的孔洞结构，孔洞尺寸与图 4.3a 相近，即对应 PB 熔体的富集区域。偏光照片中球晶的双折射与 H_{t-1} 相比有明显下降，表明球晶中片晶的取向性变差，从而导致各向异性效应降低。 L_{t-2} 结晶过程，iPP 球晶的孔洞结构消失，而偏光照片中的球晶双折射又显著增加。 L_{t-3} 结晶过程，iPP 晶体形态略微发生了一些变化，有些类似于花朵状，同一球晶中可能包含了不同的片晶生长方式。对比 L_{t-3} 与 H_{t-1} ，两者同样经历了 250 °C 消除热历史的过程，但前者产生的晶体形态与后者有明显的差异。这表明相同结晶温度，不同热历史条件产生的相态分布并不相似，也意味着分相过程在 iPP/PB 共混体系中具有不可逆性。图 4.5 是对以上同质量比的两个共混样品在 125 °C 等温结晶的晶体生长速率统计。由于该体系中 PB 含量相对较少，不同热历史条件下等温结晶过程，iPP 晶体都表现为线形生长方式。同一样品中球晶生长速率随着热处理次数的增加而降低，球晶的生长速率分别为 4.7、3.0、2.3 $\mu\text{m}/\text{min}$ (H_t) 和 3.5、3.2、1.3 $\mu\text{m}/\text{min}$ (L_t)。

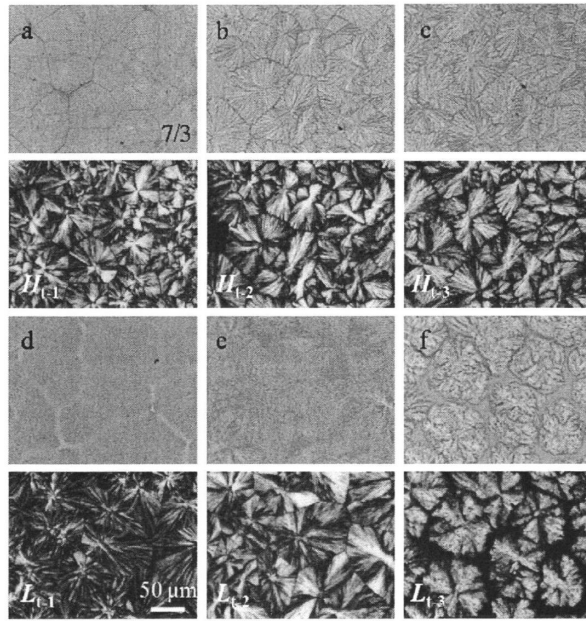


图 4.4 质量比 7/3 的 iPP/PB 共混样品 125 °C 等温结晶的光学显微镜照片。
a-c 高温起始消除热历史；d-f 低温起始消除热历史。

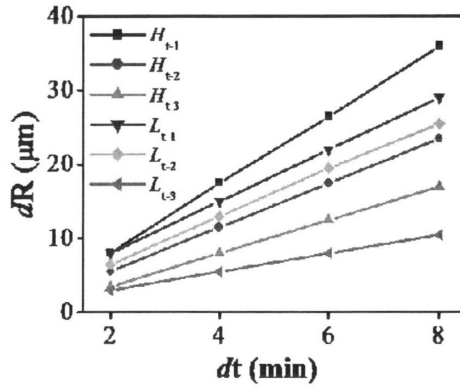


图 4.5 质量比 7/3 的 iPP/PB 共混样品 125 °C 等温结晶球晶生长速率统计。

图 4.6 是质量比 5/5 的 iPP/PB 共混样品在不同热历史条件下结晶的光学显微

镜照片。 H_{t-1} 结晶过程, iPP 球晶局部区域出现分叉, 可能来源于体系中 PB 含量增加的缘故。第二次等温结晶, 球晶形态发生了明显的变化。原先局部分叉的球晶形态变成了花朵形。当球晶直径达到 $100\ \mu\text{m}$ 左右时, 晶体生长速率开始变得缓慢。球晶生长前端出现了新的树枝状晶体, 并在熔体中继续保持生长。等温结晶 $600\ \text{min}$, 球晶之间仍有大量的熔体存在。 H_{t-3} 形成的晶体形态与 H_{t-2} 大致相似。 L_{t-1} 结晶过程, 孔洞结构相比于质量比 $7/3$ 的共混样品更加明显, 球晶的双折射进一步降低。在第二次和第三次结晶过程中, 树枝状晶体同样出现在球晶生长前端。图 4.7 是对以上两个样品球晶生长速率的统计。与质量比 $7/3$ 共混体系相同, 同一样品中的晶体生长速率都随着热处理次数的增加而逐渐降低, 而后两次结晶过程中的晶体生长速率非常接近。与质量比 $7/3$ 的共混体系不同的是, 第一次结晶过程中不同热历史条件下的晶体生长速率都表现为线形, 并且 L_{t-1} 对应的生长速率 ($3.9\ \mu\text{m}/\text{min}$) 快于 H_{t-1} ($1.7\ \mu\text{m}/\text{min}$)。第二次和第三次结晶过程, 晶体生长速率呈现非线性, 而线形区的生长速率几乎一致 ($\sim 0.4\ \mu\text{m}/\text{min}$)。

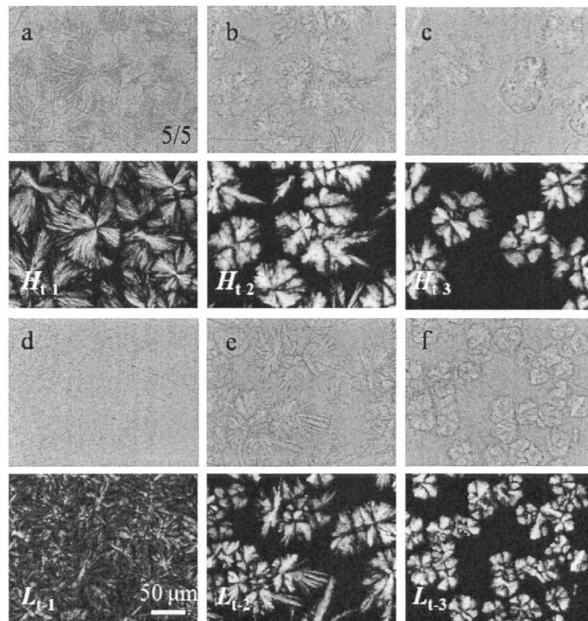


图 4.6 质量比 5/5 的 iPP/PB 共混样品 $125\ ^\circ\text{C}$ 等温结晶光学显微镜照片。
a-c 高温起始消除热历史; d-f 低温起始消除热历史。

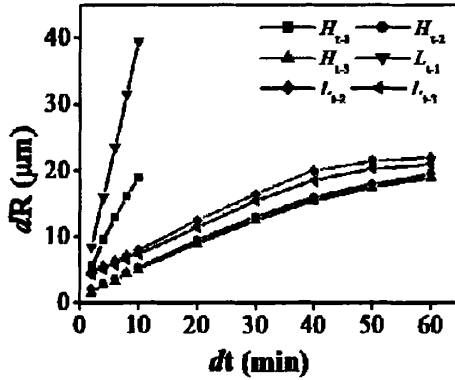


图 4.7 质量比 5/5 的 iPP/PB 共混样品 125 °C 等温结晶球晶生长速率统计。

图 4.8 是质量比 3/7 的 iPP/PB 共混样品不同条件下等温结晶的光学显微镜照片。与前两种配比的共混体系相比, $H_{t,1}$ 结晶过程, 球晶致密性进一步降低, 并在结晶后期出现树枝状晶体。在第二次和第三次结晶过程中, 球晶尺寸长到 50 μm 左右就不再变化。此时自由熔体中 PB 浓度的增加明显抑制了 iPP 晶体的生长。 $L_{t,1}$ 结晶过程, 两相分布清晰可辨。iPP 首先以球晶形态在两相中连续跨越生长。随着球晶尺寸的增加, 球晶轮廓逐渐模糊, 球晶双折射也变的非常微弱。第二次结晶过程, 球晶双折射明显, 球晶仍然能够长满整个空间。第三次结晶过程, 树枝状晶体在结晶初期就开始出现。达到一定尺寸后, 晶体停止生长, 球晶之间存在大量的自由熔体。图 4.9 是对以上两个样品球晶生长速率的统计。与前两种配比的共混样品一致, 同一样品中晶体生长速率均随着热处理次数的增加而降低。 $H_{t,1}$ 、 $L_{t,1}$ 和 $L_{t,2}$ 结晶过程中, 晶体生长都表现为线形生长行为。生长速率分别为 0.6、5.8、2.5 $\mu\text{m}/\text{min}$ 。 $H_{t,2}$ 结晶过程, 生长速率则在结晶后期偏离线形, 其线形区生长速率约为 0.3 $\mu\text{m}/\text{min}$ 。第三次等温结晶, 不同热历史条件下晶体生长速率都表现出非线性生长行为, 且线形区生长速率非常相近。

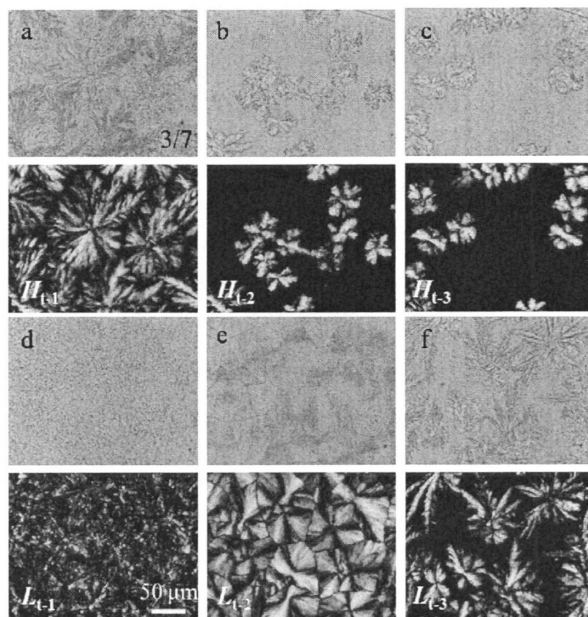


图 4.8 质量比 3/7 的 iPP/PB 共混样品 125 °C 等温结晶的光学显微镜照片。
a-c 高温起始消除热历史；d-f 低温起始消除热历史。

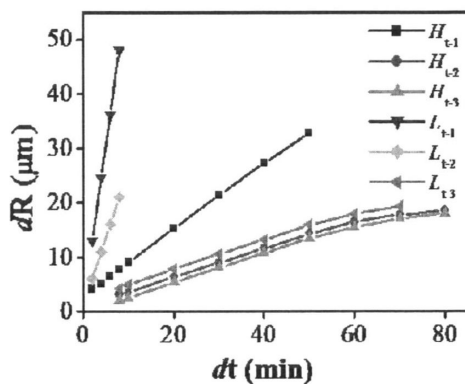


图 4.9 质量比 3/7 的 iPP/PB 共混样品 125 °C 等温结晶球晶生长速率统计。

图 4.10a 和 4.10b 是不同质量比 iPP/PB 共混样品以及 iPP 和 PB 纯料分别在 220 °C 和 125 °C 的红外光谱图，共混体系中各组分的吸收峰强度均随着含量的变化而变化。iPP 构象峰对应的螺旋结构按有序度高低排列依次为 1219、1167、1303、998、1153 和 973 cm^{-1} [46-48]。其中，iPP 晶体和熔体都存在 973、1153、998

cm^{-1} , 而 1303 、 1167 、 1219 cm^{-1} 仅在晶体中出现。且自由熔体中 1153 和 973 cm^{-1} 的强度要高于晶体。PB 从熔体冷却结晶首先生成晶型 II 晶体, 对应在 905 cm^{-1} 处出现较强的特征吸收。由于 PB 在 $125 \text{ }^\circ\text{C}$ 尚处于熔体状态, 因此看不到 905 cm^{-1} 的出峰。通过不同相态下的红外光谱图, 我们发现 iPP 与 PB 绝大多数吸收峰存在重叠现象。对比 iPP 和 PB 各自特征峰的相对强度, 不难发现: 在 PB 熔体中, 1219 和 1147 cm^{-1} 的峰位相对比较独立 (而 998 和 973 自身就存在重叠), 并且两特征峰的吸收强度比值为定值 (式 4.1) 且不随温度变化。由于 1219 cm^{-1} 仅在 iPP 晶体中出现, iPP 无定形特征峰 1151 cm^{-1} 与 PB 的 1147 cm^{-1} 完全重合, 因此我们通过式 4.2 标定晶体生长前端熔体区域的 PB 浓度。除此以外, 由 PB 熔体贡献的 998 cm^{-1} 峰强会随着 PB 浓度的变化而变化。但相对于 iPP 晶体生长引起的 998 cm^{-1} 强度变化却显得微不足道。因此我们分别用 1219 和 998 cm^{-1} 特征峰强度对共混体系中 PB 和 iPP 的相对含量做一些定性的结构分析。

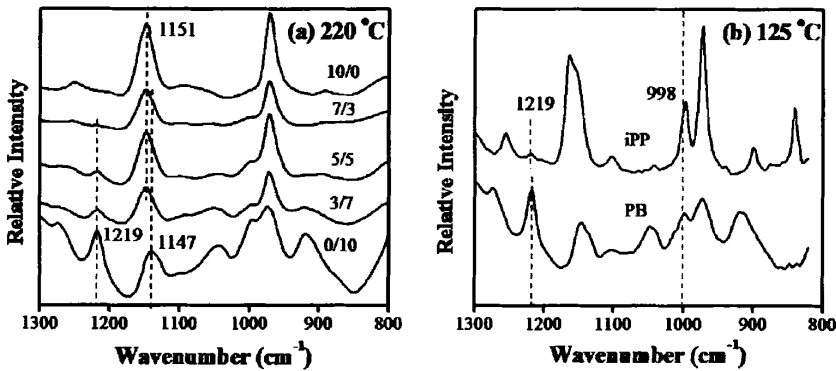


图 4.10 a 不同质量比 iPP/PB 共混样品 $220 \text{ }^\circ\text{C}$ 的红外光谱图; b iPP 和 PB 纯料在结晶温度 $125 \text{ }^\circ\text{C}$ 的红外光谱图。

$$\frac{A_{1219}}{A_{1147}} = k \quad (4.1)$$

$$C_{PB} = \frac{A_{1219}}{A_{1219} + k' A_{1151}} \quad (4.2)$$

图 4.11 是显微红外原位检测的质量比 $3/7$ 的 iPP/PB 共混样品在 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 消除热历史 10 min , 随后的 $125 \text{ }^\circ\text{C}$ 等温结晶过程。光学显微镜照片中, 球晶周围分

布的是均匀的熔体。然而两组份特征峰强度却表现为不均匀分布。 998 cm^{-1} 强度分布图中蓝色部分即为 PB 组分的富集区，对应 1219 cm^{-1} 强度分布图中的黄色区域。有意思的是，该配比共混样品在第一次结晶过程中，iPP 晶体特征峰 998 cm^{-1} 的强度分布与球晶形态并不完全吻合（如图中黑色轮廓所示）。吸收强度较弱的区域表明球晶内存在 PB 的浓度集中，而该区域正好对应结晶初期的 PB 富集区。球晶三个方向上的生长速率和对应的生长前端浓度分布如图 4.12a 和 b 所示，第一次等温结晶，球晶不同方向上的生长速率几乎相同 ($0.97\text{ }\mu\text{m}/\text{min}$)，都表现为线形生长方式。这表明 PB 的富集程度并没有影响 iPP 的晶体生长。而晶体生长前端的 PB 浓度达 90%，并且不同方向上的浓度表现出较大的波动状态。结晶过程中由扩散引起的浓度变化不断地改变生长前端 PB 的浓度。

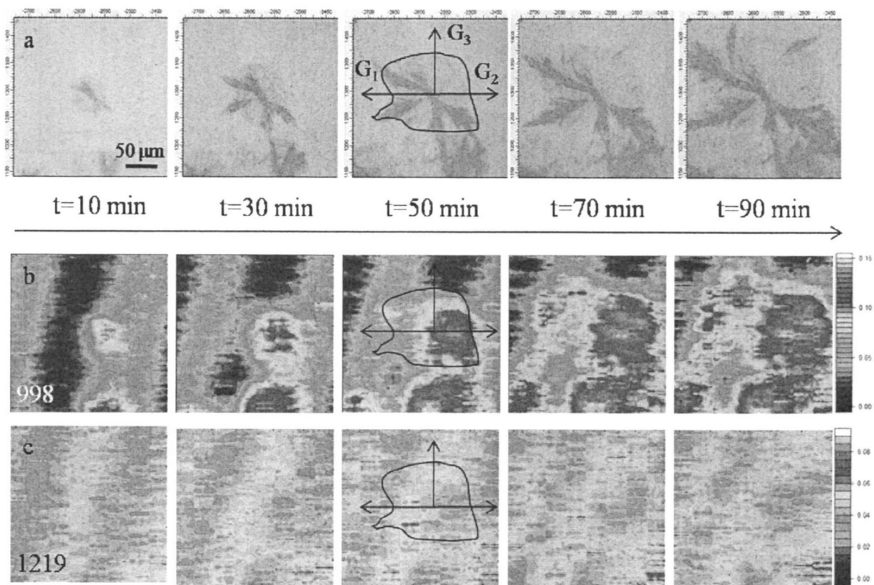


图 4.11 质量比 3/7 的 iPP/PB 共混样品 $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ 等温结晶过程 (H_{t_1})。

a 光学显微镜照片；b 998 cm^{-1} 强度分布；c 1219 cm^{-1} 强度分布。

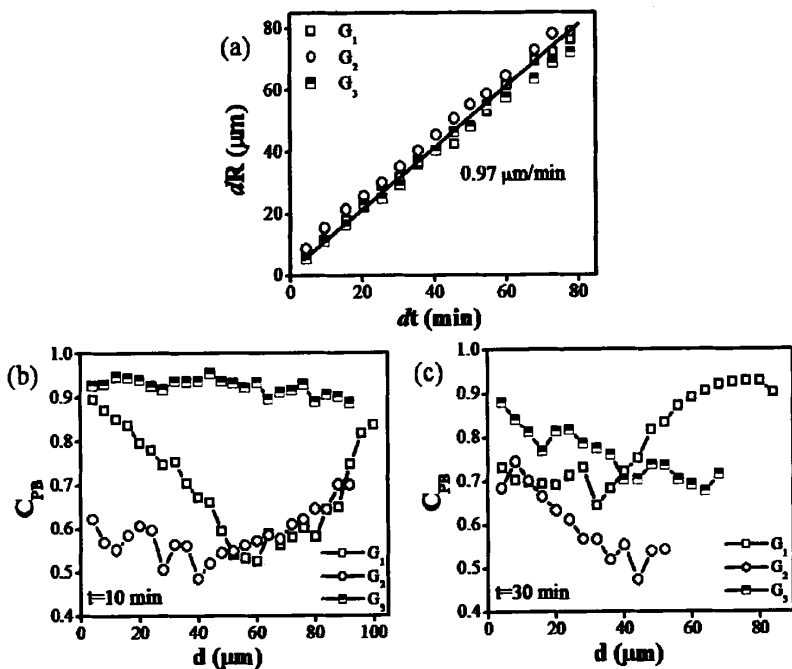


图 4.12 a 球晶不同方向上的生长速率; 10 min b 和 30 min c 时球晶生长前端的 PB 浓度分布。

第一次结晶完全后, 将样品升到 220°C 再次消除热历史 10 min。 125°C 第二次等温结晶过程如图 4.13 所示。与 H_{t-1} 热处理相似, 结晶初期依然能看到两组份浓度的不均匀分布。与第一次结晶过程不同, 两组份对应的特征峰强度分布与球晶形态基本吻合, 并且球晶内的强度分布也相对均匀。PB 和 iPP 的浓度分布在空间上有很好的对应。表明热处理次数增加改变了体系中两组份的浓度分布。

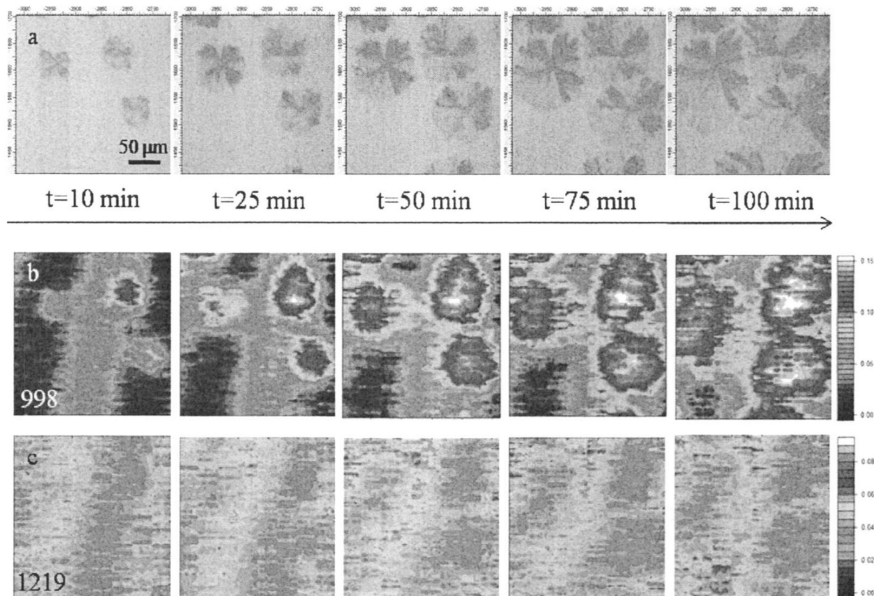


图 4.13 质量比 3/7 的 iPP/PB 共混样品 125 °C 等温结晶过程 (H_{t_2})。
a 光学显微镜照片；b 998 cm^{-1} 强度分布；c 1219 cm^{-1} 强度分布。

第二次等温结晶完全后，再升温至 180 °C 消除热历史 10 min。125 °C 第三次等温结晶过程如图 4.14 所示，球晶生长前端出现树枝状晶体。160 min 后，晶体尺寸不再变化。两组分特征峰强度分布与球晶轮廓非常匹配。不同方向上的生长速率都表现出非线性生长方式（图 4.15a）。与第一次结晶过程相比，生长速率均有所降低，球晶生长前端 PB 浓度整体下降到 60~80%（图 4.15b 和 c），接近组分的原始配比浓度 3/7。在相同的浓度坐标区间内，浓度波动幅度明显下降，生长前端的 PB 浓度经过多次热处理后变得相对均匀。表明循环热历史过程促进了两组份共溶，原先区域性富集的 PB 组分逐渐与 iPP 形成更均匀的相态分布。第一次热处理过程，PB 聚集较为集中，相畴尺寸分布较窄。晶体生长过程可实现绕道生长，从而生长速率并不受到影响。随着热处理次数增加，两相趋于共溶，聚丁烯富集程度减小，相畴尺寸分布变宽（如图 4.16）。晶体生长开始受到各个方向上 PB 组分的抑制，生长速率上也因此表现出非线性。同时，共溶过程使两组份的折射率差值变得更小，因此在光学显微镜下看不出相畴变化过程。

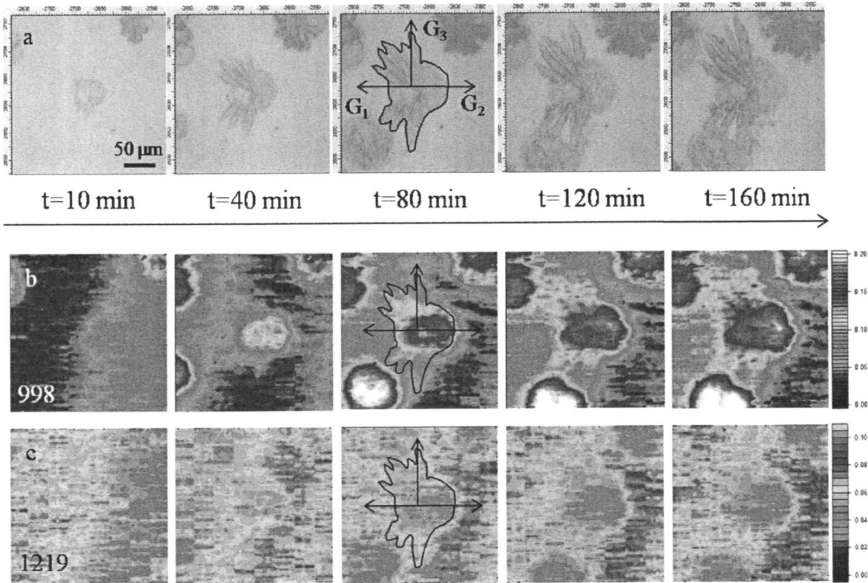


图 4.14 质量比 3/7 的 iPP/PB 共混样品 125 °C 等温结晶过程 (H_{t-3})。a 光学显微镜照片；b 998 cm^{-1} 强度分布；c 1219 cm^{-1} 强度分布。

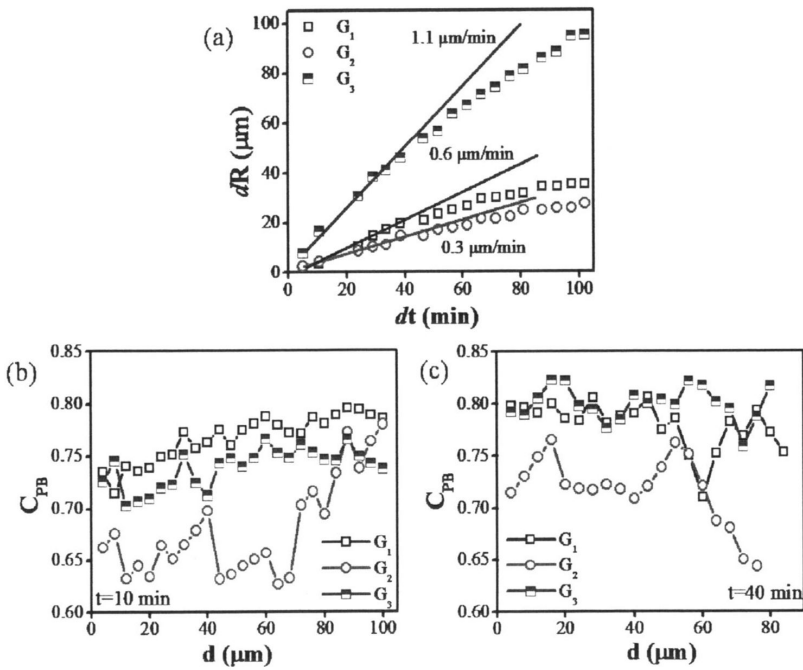


图 4.15 a 球晶不同方向上的生长速率；10 min b 和 40 min c 时球晶生长前端的 PB 浓度分布。

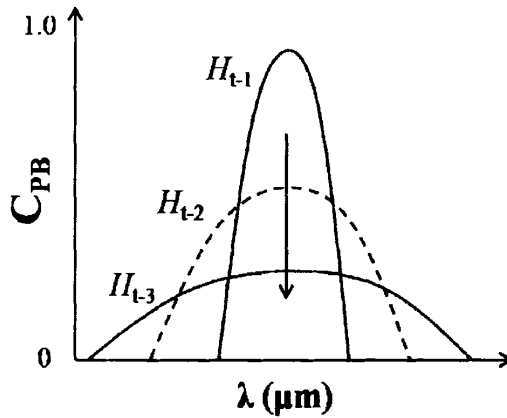


图 4.16 不同热历史条件下的两组份浓度与相畴尺寸分布的关系。

4.4 结论

本部分内容主要用光学显微镜和显微红外原位研究了不同质量比的 iPP/PB 共混体系中独特晶体形态的形成过程。实验结果表明不同热处理过程对球晶形态和晶体生长动力学有着显著的影响。同质量比的共混样品分别从高温和低温起始消除热历史，前者形成的球晶具有明显的双折射性，而后者则几乎没有。随着热处理次数的增加，晶体形态逐渐发生改变，分别由原先的致密性和孔洞型球晶转变成分叉和花朵形球晶，并且在球晶生长前端出现新的树枝状晶体。在不同组成比的共混样品中，晶体生长速率均随着热处理次数的增加而降低。当共混体系中 PB 含量较少时（30%），iPP 晶体都表现出线形生长行为。进一步增加 PB 含量至 50%和 70%，iPP 晶体在第一次热处理过程中仍然保持线形生长。而在随后的热处理过程中，线形生长速率开始偏离，表现出非线性的生长行为。在显微红外原位测试过程中，通过各组分对应的吸收峰强度分布，表明相过程在 iPP/PB 共混体系中具有不可逆性。热处理次数的增加有利于两组份发生共溶，原先富集较为集中的 PB 组分逐渐与 iPP 形成更为均匀的相态分布，iPP 球晶生长开始受到来自各个方向上的 PB 组分的限制。

参考文献

- [1] Vogel C, Wessel E, Siesler HW. FT-IR imaging spectroscopy of phase separation in blends of poly(3-hydroxybutyrate) with poly(L-lactic acid) and poly(epsilon-caprolactone). *Biomacromolecules*. 2008, 9, 523-527.
- [2] Vogel C, Wessel E, Siesler HW. FT-IR spectroscopic imaging of anisotropic poly(3-hydroxybutyrate)/poly(lactic acid) blends with polarized radiation. *Macromolecules*. 2008, 41, 2975-2977.
- [3] Wellscheid R, Wust J, Jungnickel BJ. The competition between crystallization and demixing in polymer blends .4. Detection of composition inhomogeneities around growing spherulites. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*. 1996, 34, 267-275.
- [4] Tanaka H, Nishi T. New types of phase-separation behavior during the crystallization process in polymer blends with phase-diagram. *Physical Review Letters*. 1985, 55, 1102-1105.
- [5] Shi W, Yang J, Zhang Y, Luo J, Liang Y, Han CC. Lamellar Orientation Inversion under Dynamic Interplay between Crystallization and Phase Separation. *Macromolecules*. 2012, 45, 941-950.
- [6] Shi W, Xie XM, Han CC. Frustrated Crystallization in the Coupled Viscoelastic Phase Separation. *Macromolecules*. 2012, 45, 8336-8346.
- [7] Shi W, Han CC. Dynamic Competition between Crystallization and Phase Separation at the Growth Interface of a PMMA/PEO Blend. *Macromolecules*. 2012, 45, 336-346.
- [8] Shi W, Chen F, Zhang Y, Han CC. Viscoelastic Phase Separation and Interface Assisted Crystallization in a Highly Immiscible iPP/PMMA Blend. *Acs Macro Letters*. 2012, 1, 1086-1089.
- [9] Zhang X, Wang Z, Zhang R, Han CC. Effect of liquid-liquid phase separation on the lamellar crystal morphology in PEH/PEB blend. *Macromolecules*. 2006, 39, 9285-9290.
- [10] Dong LS, Olley RH, Bassett DC. On morphology and the competition between crystallization and phase separation in polypropylene-polyethylene blends. *Journal of Materials Science*. 1998, 33, 4043-4048.
- [11] Di Lorenzo ML, La Pietra P, Errico ME, Righetti MC, Angiuli M. Poly(butylene terephthalate)/poly(epsilon-caprolactone) blends: Miscibility and thermal and mechanical properties. *Polymer Engineering and Science*. 2007, 47, 323-329.
- [12] Hudson SD, Davis DD, Lovinger AJ. Semicrystalline morphology of poly(aryl ether ketone) poly(ether imide) blends. *Macromolecules*. 1992, 25, 1759-1765.
- [13] Okabe Y, Murakami H, Osaka N, Saito H, Inoue T. Morphology development and exclusion of noncrystalline polymer during crystallization in PVDF/PMMA blends. *Polymer*. 2010, 51, 1494-1500.

- [14] Pang Y, Dong X, Zhang X, Liu K, Chen E, Han CC, Wang D. Interplay between crystallization behaviors and extensional deformation of isotactic polypropylene and its blend with poly(ethylene-co-octene). *Polymer*. 2008, 49, 2568-2577.
- [15] Yoshie N, Asaka A, Yazawa K, Kuroda Y, Inoue Y. In situ FTIR microscope study on crystallization of crystalline/crystalline polymer blends of bacterial copolyesters. *Polymer*. 2003, 44, 7405-7412.
- [16] Penning JP, Manley RSJ. Miscible blends of two crystalline polymers .1. Phase behavior and miscibility in blends of poly(vinylidene fluoride) and poly(1,4-butylene adipate). *Macromolecules*. 1996, 29, 77-83.
- [17] Penning JP, Manley RSJ. Miscible blends of two crystalline polymers .2. Crystallization kinetics and morphology in blends of poly(vinylidene fluoride) and poly(1,4-butylene adipate). *Macromolecules*. 1996, 29, 84-90.
- [18] Qiu ZB, Ikehara T, Nishi T. Unique morphology of poly(ethylene succinate)/poly(ethylene oxide) blends. *Macromolecules*. 2002, 35, 8251-8254.
- [19] Ikehara T, Kimura H, Qiu ZB. Penetrating spherulitic growth in poly(butylene adipate-co-butylene succinate)/poly(ethylene oxide) blends. *Macromolecules*. 2005, 38, 5104-5108.
- [20] Lu J, Qiu Z, Yang W. Effects of blend composition and crystallization temperature on unique crystalline morphologies of miscible poly(ethylene succinate)/poly(ethylene oxide) blends. *Macromolecules*. 2008, 41, 141-148.
- [21] Weng M, Qiu Z. A Spherulitic Morphology Study of Crystalline/Crystalline Polymer Blends of Poly(ethylene succinate-co-9.9 mol % ethylene adipate) and Poly(ethylene oxide). *Macromolecules*. 2013, 46, 8744-8747.
- [22] He Z, Liang Y, Han CC. Confined Nucleation and Growth of Poly(ethylene oxide) on the Different Crystalline Morphology of Poly(butylene succinate) From a Miscible Blend. *Macromolecules*. 2013, 46, 8264-8274.
- [23] Qiu ZB, Ikehara T, Nishi T. Miscibility and crystallization in crystalline/crystalline blends of poly(butylene succinate)/poly(ethylene oxide). *Polymer*. 2003, 44, 2799-2806.
- [24] Qiu ZB, Fujinami S, Komura M, Nakajima K, Ikehara T, Nishi T. Spherulitic morphology and growth of poly(vinylidene fluoride)/poly(3hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) blends by optical microscopy. *Polymer*. 2004, 45, 4355-4360.
- [25] Qiu Z, Yan C, Lu J, Yang W. Miscible crystalline/crystalline polymer blends of poly(vinylidene fluoride) and poly(butylene succinate-co-butylene adipate): Spherulitic morphologies and crystallization kinetics. *Macromolecules*. 2007, 40, 5047-5053.

- [26] Wang T, Li H, Wang F, Yan S, Schultz JM. Confined Growth of Poly(butylene succinate) in Its Miscible Blends with Poly(vinylidene fluoride): Morphology and Growth Kinetics. *Journal of Physical Chemistry B*. 2011, 115, 7814-7822.
- [27] Wang T, Li H, Wang F, Schultz JM, Yan S. Morphologies and deformation behavior of poly(vinylidene fluoride)/poly (butylene succinate) blends with variety of blend ratios and under different preparation conditions. *Polymer Chemistry*. 2011, 2, 1688-1698.
- [28] Di Lorenzo ML, Righetti M C. Self-decelerated crystallization in poly(butylene terephthalate) /poly(epsilon-caprolactone) blends. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*. 2007, 45, 3148-3155.
- [29] Zheng S, Jungnickel BJ. Self-decelerated crystallization in blends of polyhydroxyether of bisphenol A and poly(ethylene oxide) upon isothermal crystallization. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*. 2000, 38, 1250-1257.
- [30] Di Lorenzo ML. Spherulite growth rates in binary polymer blends. *Progress in Polymer Science*. 2003, 28, 663-689.
- [31] Okada T, Saito H, Inoue T. Nonlinear crystal-growth in the mixture of isotactic polypropylene and liquid paraffin. *Macromolecules*. 1990, 23, 3865- 3868.
- [32] Nurkhamidah S, Woo E M. Correlation of crack patterns and ring bands in spherulites of low molecular weight poly(l-lactic acid). *Colloid and Polymer Science*. 2012, 290, 275-288.
- [33] Norton DR, Keller A. The spherulitic and lamellar morphology of melt-crystallized isotactic polypropylene. *Polymer*. 1985, 26, 704-716.
- [34] Pang Y, Dong X, Zhao Y, Han CC, Wang D. Time evolution of phase structure and corresponding mechanical properties of iPP/PEO blends in the late-stage phase separation and crystallization. *Polymer*. 2007, 48, 6395-6403.
- [35] Liu J, Jungnickel BJ. Crystallization kinetical and morphological peculiarities in binary crystalline/crystalline polymer blends. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*. 2007, 45, 1917-1931.
- [36] Grozev N, Botiz I, Reiter G. Morphological instabilities of polymer crystals. *European Physical Journal E*. 2008, 27, 63-71.
- [37] Ferreiro V, Douglas JF, Warren J, Karim A. Growth pulsations in symmetric dendritic crystallization in thin polymer blend films. *Physical Review E*. 2002, 65.
- [38] Okerberg BC, Marand H. Crystal morphologies in thin films of PEO/PMMA blends. *Journal of Materials Science*. 2007, 42, 4521-4529.
- [39] Ni'mah H, Woo EM, Nurkhamidah S. Diversification of spherulite patterns in poly(ethylene succinate) crystallized with strongly interacting poly(4-vinyl phenol). *Journal of Polymer*

- Research. 2013, 21.
- [40] Siegmann A. Crystallization of crystalline crystalline blends-polypropylene polybutene-1. *Journal of Applied Polymer Science*. 1982, 27, 1053- 1065.
- [41] Siegmann A. Crystalline-crystalline polymer blends-some structure-property relationships. *Journal of Applied Polymer Science*. 1979, 24, 2333-2345.
- [42] Shieh YT, Lee MS, Chen SA. Crystallization behavior, crystal transformation, and morphology of polypropylene/polybutene-1 blends. *Polymer*. 2001, 42, 4439-4448.
- [43] Cham PM, Lee TH, Marand H. On the state of miscibility of isotactic poly(propylene) isotactic poly(1-butene) blends-competitive liquid-liquid demixing and crystallization processes. *Macromolecules*. 1994, 27, 4263-4273.
- [44] Hsu CC, Geil PH. Structure-property-processing relationships of polypropylene-polybutylene blends. *Polymer Engineering and Science*. 1987, 27, 1542-1556.
- [45] Ardakani F, Jahani Y, Morshedian J. Dynamic viscoelastic behavior of polypropylene/polybutene-1 blends and its correlation with morphology. *Journal of Applied Polymer Science*. 2012, 125, 640-648.
- [46] Zhu XY, Yan DY, Fang YP. In situ FTIR spectroscopic study of the conformational change of isotactic polypropylene during the crystallization process. *Journal of Physical Chemistry B*. 2001, 105, 12461-12463.
- [47] An H, Zhao B, Ma Z, Shao C, Wang X, Fang Y, Li L, Li Z. Shear-induced conformational ordering in the melt of isotactic polypropylene. *Macromolecules*. 2007, 40, 4740 -4743.
- [48] An H, Li X, Geng Y, Wang Y, Wang X, Li L, Li Z, Yang C. Shear-induced conformational ordering, relaxation, and crystallization of isotactic polypropylene. *Journal of Physical Chemistry B*. 2008, 112, 12256-12262.

总结与展望

iPP 和 PB 虽然具有相似的重复单元结构,然而在相同的环境基底上,它们各自的球晶形变方式却截然不同。PB 的球晶形变过程非常均匀,球晶以仿射形变的方式从球形逐渐变成椭圆形,伴随周围小球晶共同形变。在球晶赤道方向,应力集中导致的黑色环带随着形变过程在球晶内扩展。而 iPP 球晶的形变则明显受到了细颈扩展的影响,并表现为非均匀的形变方式。当细颈完全穿越整个球晶时,球晶形变几乎没有发生,而此时周围的小球晶已发生明显取向。直到应变硬化阶段,球晶的形变才逐渐发生。

在 PB 晶型 II 拉伸诱导晶型转变的基础上,我们进而开展了一些 PB 晶型 I 的力学行为研究。想进一步通过二维相关性的数据分析方法,比较 iPP 和 PB 两种球晶样品在拉伸过程中晶体与无定形取向相关性以及取向度与结晶度相关性的差异。通过偏振显微红外实验,我们对 PB 晶型 I 的晶体峰 923 cm^{-1} 做了强度积分处理。在整个形变过程中, 923 cm^{-1} 强度都表现为纺锤式的形态分布。与 iPP 体系不同的是,PB 红外光谱中可以代表无定形的特征峰在文献中未曾有报道。在第四章共混晶体形态实验中我们曾经提到, 1219 cm^{-1} 在 PB 熔体中的吸收非常强。纯 PB 熔体冷却结晶, 1219 cm^{-1} 强度会进一步增强。由于特征峰完全重合的缘故,我们没有就此问题再进行深入分析。

iPP 单个球晶拉伸过程的形变行为研究已经比较彻底,形变过程中结构如何演变也比较明确,取向度与结晶度的变化与力学行为都有很好的对应关系。虽然球晶结构是结晶性高分子的基本组成,其晶体形态、晶型、尺寸也都是决定材料宏观物理性能的主要因素。但单个球晶的形变研究其实是基于一种理想的模型。在真实的材料加工过程中,非等温结晶产生的都是不均匀、不规则的球晶形态。薄膜加工的后拉伸过程主要也是针对这种微观结构进行处理,并显著影响材料的最终应用性能。介观尺度的多球晶形变机理通常采用有限元模拟的方法来研究。借助显微红外的微区分析手段,我们对 iPP 长满球晶的样品进行了原位拉伸实验。与纯料 iPP 形变过程一样,球晶填充的 iPP 样品拉伸过程中也会有细颈产生。与纯料 iPP 细颈匀速扩展过程不同,当细颈扩展前端即将接近球晶时,形变倾向于在球晶的界面发生,并且很快球晶的轮廓就变得模糊不清。在原位采集过程中,由于细颈的原因,样品在不断的发生运动。数据采集时我们需要暂停施加拉力,以便捕捉固定区域的结构变化。因为无法跟踪球晶的运动过程,这就为微区分析带来了麻烦。

在 iPP/PB 混体系的晶体形态研究过程中,我们发现热处理温度对相态分布有显著的影响。在常规的相容性结晶高分子共混体系中,当样品处于共溶温度范围,两组分互容。处于单相温度区,两组份则发生分相。这个过程在相图上表

现为可逆性。然而在 iPP/PB 这个体系中，却表现的非常奇特。我们用显微镜观察并没有发现这个可逆过程（可能是因为两组份之间的折射率较为接近），然而通过显微红外，我们却发现不同热历史温度，两组份的不均匀分布始终存在。在该体系中似乎不存在完全共溶的状态。目前有关该体系的晶体形态研究都没有一个共同的温度起点，更多是在没有消除干净热历史的条件下就直接降温结晶，这必然对晶体形态及生长动力学产生影响。另外，在这部分研究工作中，我们仅仅给出了熔体中 PB 的一维浓度变化，而没有定量给出球晶内的浓度分布，因此缺少了整体的二维浓度分布图。针对这点，我们可以在数据处理方法上再加以改进，或者选用更具有代表性的样品体系。在高熔点 iPP 的结晶形态总结的基础上，我们还对低熔点 PB 组分的受限结晶过程进行了跟踪。通过逐步降温的方式，我们看到了 PB 球晶在 iPP 晶体中的生长过程，并拍摄了录像。有意思的是，PB 的球晶形态在发生互穿后却没有变化，但偏光双折射却变化明显。这是否来源于分层现象，即 iPP 与 PB 形成了层状结构，PB 在自身熔体区域自由生长，以至于显微镜看到的只是一种错位现象。这些特征都值得我们去进一步的探究。

致谢

本论文及相关研究工作是在导师李良彬教授的悉心指导下完成的，回想四年前拿到中国科大的博士录取通知书，至今我都庆幸自己能够成为软物质课题组的一名成员。四年研究生学习生活，感谢李老师在学业上给予我的鼓励与鞭策。李老师不仅仅为我们创造了良好的科研环境与学术氛围，让大家在科学探索的道路上奋勇前进。更重要的是拥有一份崇高的教育情怀，以培养人才为己任。努力发掘每位同学的学习潜能，并使之成为有核心竞争力的研究型人才。

在论文完成过程中，还要感谢国家同步辐射实验室的戚泽明老师为我提供了充足的显微红外机时，保证了实验的顺利开展。感谢汪啸工程师在软件编程上对我的帮助，大大优化了数据处理进度。感谢李向阳博士在文章写作上对我的指导，实现了我的第一篇 SCI。感谢课题组已经毕业的同学：远华、李俊、执华、道亮、许璐、海龙、卫青，谢谢曾经有你们的陪伴。感谢课题组即将毕业和在读的同学：田楠、刘艳萍、朱姗姗、陶娇娇、昆朋、刘栋、韦明、陈明明、令蒲、苏凤梅、又新、王震、卢杰、李静、晓伟、吕飞、胡婷婷、徐佳丽、刘红利、李薛宇、杨皓然，很荣幸能和你们成为同学。祝愿你们顺利完成学业，实现自己的人生理想。另外特别感谢辅导员裴香涛老师，核科学技术学院小邱老师对我毕业问题的关注。感谢曹老师给我工作上的建议。感谢于师傅和詹老师对我生活的关心！祝愿你们每天都过的开心快乐！

感谢国家自然科学基金（批准号：51033004,50973103,20774091,20904050）；国家重点基础研究发展计划（批准号：2010CB934504）资助项目；教育部博士点基金项目（批准号：200803580011）；中国科学院重大仪器支持项目（批准号：YZ200927）中国科学院百人计划择优支持项目（批准号：018）对本论文工作的支持。感谢我的母校-中国科学技术大学。在这里，我们有机会接受了更高层次的科学教育，聆听到了大师们的学术讲坛，重塑了自己对科学的理解和价值观。学校也为我们生活上提供了非常好的住宿和饮食条件，让我们在忙碌的学习之余，能够感受在家的温暖。最后，我想对自己的父母说一声感谢。感谢你们把我养育成人，感谢你们这一路的见证和陪伴，感谢你们一如既往的理解与支持。

随着博士论文的完成，意味着我即将离开校园生活，告别二十四年的求学之路。此刻，我不禁回想起我的小学、中学、大学生活中的一些场景，我很想念那时的老师和同学们。学生生涯纪录了我的成长经历，伴随着我从懵懂的小孩到而立之年，即将担负起家庭与社会的责任。作为一个曾经的专科生，我很感激拥有了这份完整。在此，打上一个句号。暂停脚步，给自己一个深深的拥抱！

在读期间发表的学术论文与取得的研究成果

已发表文章

- 1) 陈炜, 丛远华, 洪执华, 苏凤梅, 周韦明, 李良彬*, 同步辐射显微技术在高分子材料结构研究中的应用。 *物理*, 2012, 41, 236-243.
- 2) Wei Chen, Xiangyang Li*, Hailong Li, Fengmei Su Weiming Zhou Liangbin Li*. Deformation-induced crystal transition of Polybutene-1: an in situ FTIR imaging study, *Journal of Materials Science*, 2013, 48: 4925-4933.
- 3) Liang Chen, Wei Chen, Weiming Zhou, Jing Li, Yanping Liu, Zeming Qi, Liangbin Li*. In situ microscopic infrared imaging study on deformation-induced spatial orientation and phase transition distribution of PA12. *Journal of Applied Polymer Science*. Accept.
- 4) Jing Li, Hailong Li, Lingpu Meng, Xiangyang Li, Liang Chen, Wei Chen, Weiming Zhou, Zeming Qi, Liangbin Li*. In-Situ FTIR imaging on the plastic deformation of iPP thin films. *Polymer*, 2014, 55, 1103-1107.
- 5) Fengmei Su, Xiangyang Li, Weiqing Zhou, Wei Chen, Hailong Li, Yuanhua Cong, Zhihua Hong, Zeming Qi, Liangbin Li. Accelerating crystal-crystal transition in poly(1-butene) with two-step crystallization: An in-situ microscopic infrared imaging and microbeam X-ray diffraction study, *Polymer*, 2013, 54, 3048-3016.
- 6) Zhihua Hong, Yuanhua Cong, Zeming Qi, Hailong Li, Weiming Zhou, Wei Chen, Xiao Wang, Yingui Zhou, Liangbin Li, Studying deformation behavior of a single spherulite with in situ infrared microspectroscopic imaging, *Polymer*, 2012, 53, 640-647.
- 7) Yuanhua Cong, Zhihua Hong, Weiming Zhou, Wei Chen, Fengmei Su, Hailong Li, Xiangyang Li, Ke Yang, Xiaohan Yu, Zeming Qi, Liangbin Li. Conformation ordering on the growth front of isotactic polypropylene spherulite. *Macromolecules*. 2012, 45, 8674-8680.

待发表文章

- 8) Wei Chen, Xiangyang Li, Yanping Liu, Jing Li, Weiming Zhou, Liang Chen, Liangbin Li*. The spatial correlation between crystalline and amorphous orientations of isotactic polypropylene during plastic deformation: an *in-situ* observation with FTIR imaging. *European Polymer Journal*. Submitted.
- 9) Wei Chen, Youxin Ji, Weiming Zhou, Yanping Liu, Liang Chen, Liangbin Li*.

Influence of thermal history on crystalline morphologies of isotactic polypropylene in its miscible blends with Polybutene-1: an *in-situ* FTIR imaging study. In preparation.