

中国科学技术大学
博士学位论文



聚丙烯/聚丁烯-1 双结晶性高
分子共混体系研究

作者姓名: 纪又新
学科专业: 核科学与技术
导师姓名: 李良彬 教授
完成时间: 二〇一六年五月十日

Y3020477

University of Science and Technology of China
A dissertation for doctor's degree



**The Study of Binary Crystalline
Polymer Blends:
Polypropylene/Polybutene-1**

Author's Name: Youxin Ji
Specialty: Nuclear Science and Technology
Supervisor: Prof. Liangbin Li
Finished Time: May. 10th, 2016

中国科学技术大学学位论文原创性声明

本人声明所呈交的学位论文,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: 纪新

签字日期: 2016.6.5

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: 纪新

导师签名: 李正

签字日期: 2016.6.5

签字日期: 2016.6.5

摘 要

聚合物共混改性是一种简单有效的获取理想性能材料的方法,同时还能降低成本、提高材料加工性能。共混体系组分单体性能和体系的凝聚态结构共同决定了共混体系的最终使用性能。结晶性/结晶性共混体系由于能够形成更为丰富的凝聚态结构而获得更多样化的性能,近年来吸引了大量研究者的关注。聚合物共混体系大部分是热力学不相容或者部分相容的,在降温结晶时会发生两种相变:液液相分离与结晶。两种相变的相互作用决定了共混体系最终的聚集态结构,进而影响到制品的使用性能。有关共混体系中相分离与结晶相互作用的研究依然处于探索阶段。

聚丙烯(iPP)和聚丁烯-1(iPB-1)是应用非常广泛的聚烯烃材料,二者性能互补,通过共混技术可获取理想性能的材料。从基础研究角度出发,iPP和iPB-1化学结构类似且相对简单并具有一定的相容性,可作为结晶性/结晶性共混体系研究的模型体系。本论文系统地研究了聚丙烯/聚丁烯-1(iPP/iPB-1)共混体系的相容性、共混对组分结晶行为及凝聚态结构的影响、热处理过程中相分离和结晶之间的耦合竞争作用对体系相分离和组分结晶行为的影响。本论文主要结果和结论总结如下:

1) 利用显微镜研究了不同组分比共混样品在熔体时相态结构随时间的变化,结果显示体系发生相分离,并且相分离机理随组分比改变而变化,证实了iPP/iPB-1共混体系为具有最高临近温度(UCST)相图的特性。

2) 利用光学显微镜、DSC和傅立叶变换红外吸收光谱(FTIR)技术研究了共混体系组分比对体系组分的晶体形态和结晶行为的影响。结果显示随在体系中含量增加,组分的晶体形态逐渐规整完善;iPP组分的加入能促进iPB-1结晶,iPB-1组分对iPP结晶动力学的影响由两方面因素决定:iPB-1作为高粘度溶剂的加入抑制iPP结晶;两组分相分离过程促进结晶。

3) 利用光学显微镜和红外吸收光谱研究了降温前熔体相态对体系相分离和iPP组分结晶的影响。结果显示熔体相态对降温后体系相分离和结晶发生的相对速率有影响。体系熔体状态相容程度越高,相分离越容易发生。动力学实验结果表明当体系中相分离和结晶同时发生时,体系相分离对iPP组分结晶有促进作用,相分离越剧烈,促进作用越明显。

4) 设计两步结晶实验,首先iPP在不同温度下结晶,然后降温使iPB-1等温结晶,研究iPP结晶温度对iPB-1结晶动力学的影响。由于不同温度下体系相分离和iPP结晶的相对速率不同而导致体系相态结构不同,iPP的结晶温度越高,降温后iPB-1结晶动力学越快;iPP在中间温度区间结晶时,iPB-1出现快慢两种

结晶模式。

5)研究了热处理条件对 iPB-1 结晶晶型的影响。结果显示在特定条件下 iPB-1 能直接从熔体结晶生成晶型 I', 而且随体系相容程度越高、iPB-1 结晶温度越低, iPB-1 晶型 I' 的相对含量越高, 表明体系中相分离和结晶同时发生时, 相分离可对结晶路径产生影响。

关键词: 结晶性/结晶共混体系 相容性 相分离 结晶 耦合竞争

Abstract

Polymer blending provides a simple and effective approach for the preparation of materials with new desirable properties as well as reducing the basic costs and improving the processability. The properties of polymer blends depend not only on the constituents' individual properties but also on their aggregation structure. Recently, the crystalline/crystalline polymer blends have received much attention, as they can produce a wide variety of superstructures, which is more helpful in tailoring the properties. As most polymer pairs are thermodynamically immiscible or partially miscible, two types of phase transitions, liquid-liquid phase separation (LLPS) and crystallization may occur simultaneously upon cooling the blend melt. The final morphology and property of the polymer blends are controlled by the pathways determined by the competition and interaction between these phase transitions. However, up to now, the complexity of the interplay between LLPS and crystallization remains largely unexplored.

Isotactic polypropylene (iPP) and isotactic poly(1-butene) (iPB-1) are widely used polymer materials, with many attractive properties, however, may have shortcomings in some aspects. Blending them together can complement each other's advantages. As two kinds of crystalline poly- α -olefin, the similarities of iPP and iPB-1 in chemical structure and helical conformation ensure the miscibility of iPP/iPB-1 blends to some extent, which can be a model system of crystalline/crystalline polymer blends. In this thesis, the miscibility of iPP/iPB-1 blends, the effects of blending on the crystallization behavior and morphology, the interplay between LLPS and crystallization and its influence on LLPS and crystallization behavior of each component have been systematically studied. The major work and conclusions are summarized as follows:

- (1) The evolution of phase morphology of blends melt with different compositions were studied by optical microscope (OM). LLPS take place with different mechanisms, depending on the compositions. Results show that iPP/iPB-1 blends are partially miscible with an UCST type of phase diagram.
- (2) The effects of blending on the crystal morphology and crystallization behavior of each component were studied by combining OM, DSC and FTIR. The morphology of crystals became regular with the increase of the corresponding

content; Mixing with iPP always promotes the crystallization kinetics of iPB-1, while the addition of iPB-1 introduces two opposite effects: the crystallization of iPP may be suppressed since iPB-1 may act as one kind of high viscosity polymeric diluent, while iPB-1 may also be assisted by the LLPS in the blend system.

- (3) The influence of initial state before cooling on LLPS and the interplay of LLPS and iPP crystallization were studied by OM and FTIR. The initial state of blend melt plays an important role in the relative rate of LLPS and iPP crystallization. The higher the mixing degree of the melt state, the easier the LLPS occurs. If LLPS and iPP crystallization take place simultaneously, the crystallization kinetics of iPP can be accelerated to a large extent, which depends on the strength of LLPS.
- (4) A two-step crystallization experiment was performed. iPP component crystallized first at different temperatures which were too high for iPB-1 to crystallize. The competition of LLPS and iPP crystallization in the first crystallization procedure at different temperatures produces blend states with different phase structures. The effect of phase structure on the crystallization of iPB-1 was studied. The crystallization of iPB-1 is enhanced with the increase of iPP crystallization temperature; while when iPP is crystallized at a moderate temperature, two types of iPB-1 crystallization occur, which is due to the distribution and concentration of iPB-1 component.
- (5) The influence of thermal processes on the polymorphism of iPB-1 was studied. Form I' crystal can be generated directly at atmospheric pressure when cooling the iPP/iPB-1 blend melt. The formation of form I' is promoted by increasing the mixing degree of blend melt, while it is suppressed by raising the quenching temperature. Results indicate that crystallization pathway can be altered by the interplay between LLPS and crystallization.

Keywords: crystalline/crystalline polymer blend, miscibility, phase separation, crystallization, interplay

目 录

第1章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 高分子共混体系热力学理论	2
1.2.1 高分子共混体系的相容性	2
1.2.2 高分子共混体系的热力学基础 (Flory-Huggins 晶格模型理论)	3
1.3 高分子共混体系相图的确定及相分离机理	6
1.3.1 高分子共混体系相图	6
1.3.2 高分子共混体系相分离机理	7
1.4 高分子材料的结晶	10
1.4.1 高分子晶体结构模型	10
1.4.2 高分子结晶经典理论	12
1.4.3 高分子晶体结构和形态学	17
1.4.4 高分子结晶动力学	21
1.5 高分子共混体系中结晶与相分离相互关系的研究	22
1.5.1 含有结晶性组分共混体系典型相变过程描述	22
1.5.2 相分离对结晶行为的影响	24
1.5.3 相分离与结晶的耦合竞争	25
1.6 本研究体系研究进展	29
1.7 本论文的研究内容和意义	30
参考文献	31
第2章 样品体系介绍及表征	39
2.1 单组份样品物性	39
2.2 共混样品制备	41
2.3 共混样品基础物理性质表征	41
2.4 iPP/iPB-1 共混体系相图确定	43
2.4.1 实验装置及实验方法	43
2.4.2 实验结果与讨论	44
2.4.3 讨论部分	49

2.3.4 结论.....	49
参考文献.....	50
第3章 共混对 iPP/iPB-1 体系中各组分结晶行为的影响.....	53
3.1 引言.....	53
3.2 实验部分.....	53
3.2.1 试验样品.....	53
3.2.2 试验方法.....	54
3.3 实验结果.....	55
3.3.1 共混对组分结晶能力的影响.....	55
3.3.2 共混对组分晶体形貌的影响.....	56
3.3.3 共混对组分结晶动力学影响.....	58
3.4 讨论部分.....	62
3.5 结论.....	63
参考文献.....	63
第4章 iPP/iPB-1 共混体系熔体相态对相分离和 iPP 组分结晶行为的影响.....	67
4.1 引言.....	67
4.2 实验部分.....	68
4.2.1 试验样品.....	68
4.2.2 试验方法.....	68
4.3 实验结果.....	69
4.3.1 高温下体系相态变化.....	69
4.3.2 相分离先与结晶发生.....	70
4.3.3 高温处理不同时间实验结果.....	73
4.3.4 不同组分比样品实验结果.....	74
4.4 结果与讨论.....	76
4.4.1 相分离与结晶过程发生先后顺序与组分比的关系.....	77
4.4.2 降温前体系熔体相态对相分离和结晶过程的影响.....	78
4.5 结论.....	79
参考文献.....	80
第5章 共混体系相态结构对 iPB-1 组分结晶动力学的影响.....	83

5.1 引言	83
5.2 实验部分	85
5.2.1 试验样品	85
5.2.2 试验方法	85
5.3 实验结果	86
5.3.1 不同结晶温度下相态变化	86
5.3.2 结晶温度对 iPP 晶体形态的影响	91
5.3.3 iPP 不同温度下结晶对 iPB-1 结晶行为的影响	91
5.3.4 iPP 不同温度下结晶对 iPB-1 结晶行为的影响 (5/5 样品)	92
5.4 讨论	93
5.5 结论	94
参考文献	94
第 6 章 iPP/iPB-1 共混体系相分离与结晶相互作用对 iPB-1 结晶晶型的影响	97
6.1 前言	97
6.2 实验部分	98
6.2.1 试验样品	98
6.2.2 实验步骤	99
6.2.3 分析测试	99
6.3 实验结果	101
6.4 讨论部分	111
6.5 结论	113
参考文献	114
致 谢	119
在读期间发表的学术论文与取得的研究成果	121

第 1 章 绪论

1.1 引言

材料被誉为人类社会进步的里程碑。材料的发展推动着人类文明的发展和社会的进步。人类经历石器时代、铜器时代、铁器时代进入到现在的新材料时代。作为当代新材料后起之秀的高分子材料,自 20 世纪问世以来,仅经过半个多世纪就得到迅速发展,在很多领域逐步取代了金属和陶瓷等传统材料¹⁻⁴。2014 年世界合成高分子材料的总年产量约 3.11 亿吨,其体积产量远超金属材料。高分子材料是现代工业和高新技术的重要基石,已成为国民经济基础产业,并被国家提升到战略重要地位。

高分子材料被誉为 20 世纪改变人类生活最重要的发明,它的问世给人类生活带来了翻天覆地的变化。环顾四周,用来制作衣服的合成纤维,发展现代农业所用的农用薄膜,建筑用建材、管材、涂料,汽车轮胎及零部件,空调、冰箱、电脑、打印机等家电及办公用品等,高分子材料已遍布人类日常生活的衣、食、住、行、用;在电子信息、生物技术、新能源开发、航空航天等领域,高分子材料也是不可缺少的重要材料;在国防领域,新型高分子材料是国家安全不可或缺的重要材料之一。

高分子材料的迅速发展得益于其优异的性能。高分子材料的性能包括材料内在性能、材料加工性能及制品使用性能三个方面。材料的内在性能是指材料固有的物理属性,包括密度、熔点、导热系数、折光指数等,取决于材料的化学组成与结构。材料的加工性能是指材料加工的难易程度,有些高分子材料虽然内在性能优异,但其苛刻的加工条件也严重阻碍了其工业化应用的进程。制品的使用性能是指制品的强度、韧性、抗冲击及耐热耐久性等,决定着样品的使用领域。

高分子材料按其应用领域可分为塑料、纤维、橡胶、涂料、胶粘剂和高分子基复合材料等几大类。目前已报道的新型聚合物材料多达几千种,但真正能够实现大量工业生产并应用的种类很少。高分子材料在各领域应用的扩展对高分子材料的综合性能提出了更高的要求。目前的通用高分子材料在某些方面具有优异的性能,但可能在另一些方面存在缺陷。例如应用最广泛的聚丙烯材料,具有质轻价廉、无毒无味、耐腐蚀、耐高温、机械强度高等优点,但是成型收缩性大、老化性和抗低温性差等不足,限制了其在某些领域的应用⁵。为得到综合性能优异的材料,开发合成新型高分子聚合物是一种途径,然而该方法成本高、技术难度大、周期长而且收效低。自 20 世纪 80 年代以后,几乎没有新的工业化大品种

高分子材料出现。相比较而言,基于现有聚物品种,通过共混改性技术获取理想性能材料的方法显示出了其特有的优势⁶。该技术工艺过程简单、成本相对较低、开发周期短,与开发新品种优秀单体相比,共混改性技术更为经济实用。多组分共混技术在近年来受到越来越多的关注并取得较快的发展⁷。

目前在实际工业应用中,大多数高分子材料不再是单一的高分子体系,而是多组分聚合物共混体系⁸⁻¹⁰。高分子共混改性是指将两种或两种以上的高分子原料通过物理或化学方法使其混合,根据共混组分凝聚态结构的不同,可将高分子共混体系分为非晶性/非晶性共混体系、结晶性/非晶性共混体系和结晶性/结晶性共混体系¹¹⁻¹⁹。相比单一聚合物体系,共混体系具有更复杂的相行为。对于含有结晶性组分的共混体系,体系的相容性以及结晶和相分离之间的相互作用一直是高分子共混体系研究领域的重点方向。除了对晶体形态、结构和动力学影响之外,有关多晶型共混体系中组分晶型的改变以及对晶型固-固相转变的影响也开展了相应的研究。对高分子共混体系的充分了解,有助于优化体系的凝聚态结构,对获得理想性能的高分子材料,提高材料的使用性能、改善加工性能、降低生产成本都具有重要的意义。

高分子共混研究主要包括以下几个部分:共混体系相容性研究、共混体系相分离过程研究、共混体系结晶行为研究以及共混体系中存在的两种相变:液-液相分离与结晶之间关系的研究。本章节将对以上几个部分进行系统的介绍。

1.2 高分子共混体系热力学理论

按照高分子共混体系组分间相容性的不同,可将其分为完全相容共混体系、完全不相容共混体系和部分相容共混体系。高分子共混体系的相容性直接决定着高分子材料的相行为以及最终制品的相态结构和聚集态结构。高分子共混体系相容性的研究是高分子共混改性技术研究的基础。

1.2.1 高分子共混体系的相容性

两组分共混体系的相容性取决于共混前后体系 Gibbs 自由能的变化。根据热力学基本定律,两种聚合物共混时,体系相容的条件是:²⁰

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m < 0 \quad (1.1)$$

$$\left[\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \Phi_A^2} \right]_{T,P} > 0 \quad (1.2)$$

式中, ΔG_m 、 ΔH_m 和 ΔS_m 分别为共混前后体系的混合自由能变、混合焓变和混合

熵变, T 为共混温度, ϕ_A 是高分子 A 在共混体系中所占的质量分数。如果式(1.1)及式(1.2)同时成立, 则该体系为热力学相容体系。如果式(1.1)成立而式(1.2)不成立, 则该体系为热力学部分相容体系。如果式(1.1)不成立, 则该体系为热力学不相容体系。

由于共混过程一般为吸热过程, 如果聚合物分子链间没有其他特殊的相互作用(如氢键、离子对、偶极-偶极相互作用), 那么通常情况下 $\Delta G_m > 0$ 。而且聚合物分子量大, 链节多, 共混过程中熵变很小。因此在通常情况下, 聚合物很难达到分子或链段水平的互容。事实上, 绝大多数高分子共混体系是部分相容的, 相行为也最复杂。由式(1.1)和(1.2)可知, 混合自由能的变化与温度有密切的关系。按照温度对体系相容性的影响, 高分子共混体系的热力学相图一般可分为以下几种类型: 1) 存在最高临界共容温度(Upper Critical Solution Temperature, 简称 UCST), 对该类体系而言, 当温度高于最高临界共容温度时, 体系互容; 2) 存在最低临界共容温度(Lower Critical Solution Temperature, 简称 LCST), 对该体系而言, 当温度低于最低临界相容温度时, 体系互容; 3) 同时存在最高和最低临界共容温度的环形相图; 4) 同时存在最高和最低临界共容温度的双曲线相图; 5) 存在多重临界共容温度的沙漏型相图。

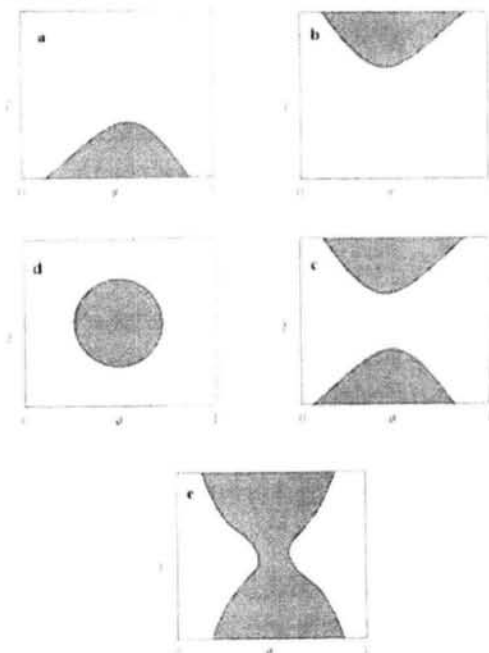


图 1.1 不同类型热力学相图示意图。²⁰

1.2.2 高分子共混体系的热力学基础 (Flory-Huggins 晶格模型理论)

基于平均场理论并考虑了高分子的长链特性，借鉴晶格模型，Flory 和 Huggins 提出了针对高分子共混体系的理论模型²¹，对高分子共混体系的热力学性质进行了讨论。

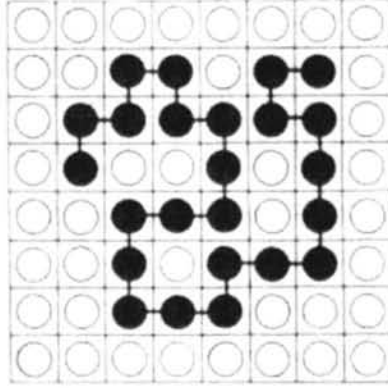


图 1.2 利用 Flory-Huggins 晶格模型描述的共混体系分子链状态。²¹

对于由摩尔数分别为 n_A 和 n_B 的聚合物 A 和 B 组成的共混体系，为简化处理，假定两种聚合物是单分散的，并且两者均匀混合成单相，根据 Flory-Huggins 晶格模型理论，体系的混合熵和混合焓可表示为：^{21,22}

$$\Delta S = -R(n_A \ln \Phi_A + n_B \ln \Phi_B) \quad (1.3)$$

$$\Delta H_m = RT \chi_{AB} \Phi_A \Phi_B \quad (1.4)$$

式中， Φ_A 和 Φ_B 分别为两组分的质量分数。二者数值均小于 1，因此 $\ln \Phi_A$ 和 $\ln \Phi_B$ 数值都小于零，所以共混导致体系熵增。根据式 (1.1)，熵增有利于体系自由的降低，有助于组分互容。 χ_{AB} 为与温度有关的 Flory-Huggins 相互作用参数。体系的混合自由能为：

$$\Delta G_m = -RT(n_A \ln \Phi_A + n_B \ln \Phi_B + \chi_{AB} \Phi_A \Phi_B) \quad (1.5)$$

由式 (1-5) 可知，体系混合自由能 ΔG_m 与 χ_{AB} 及温度 T 有关。当温度一定时， χ_{AB} 值越大，混合焓 ΔH_m 对混合自由能 ΔG_m 贡献越大。根据 χ_{AB} 值不同， ΔG_m 随 Φ_A 和 Φ_B 的变化情况如图 1.3 所示。

根据不同 χ_{AB} 值情况下，体系混合自由能 ΔG_m 随 Φ_A 和 Φ_B 变化的不同，可将体系分为三种情况：

1) χ_{AB} 值很小时，混合过程中焓变很小，体系混合自由能曲线如图 1.3 中曲线 A 所示，在整个组分浓度范围内混合自由能都小于零，曲线有一个极小值，该情况下，体系在任意组分比下互容；

2) χ_{AB} 值较高时，混合过程中焓变相对熵变对混合自由能贡献大，体系混合自由能曲线如图 1.3 中曲线 C 所示，在整个组分浓度范围内混合自由能都大于零，曲线有极大值，在这个组分范围内，任意组分比的共混物自由能高于相应的聚合

物 A 和 B 的自由能加和, 该情况下, 体系不相容:

3) χ_{AB} 为中间某些数值时, 体系混合自由能曲线可能出现如图 1.3 中曲线 B 所示情况, 在整个组分浓度范围内混合自由能均小于零, 但是此时曲线有两个极小值。两个自由能极小值点对应的组成为 Φ' 和 Φ'' 。如果体系的组成浓度处于 Φ' 和 Φ'' 之间, 体系会向具有更低自由能的状态转变, 此时会发生分相, 最终形成组成分别为 Φ' 和 Φ'' 的两相。如果体系的组成浓度处于 Φ' 和 Φ'' 范围以外, 体系的自由能是最小的, 此时是均相的。也就是说体系在某些组分浓度范围是互容的, 在其他组分浓度范围是分相的。该情况下, 体系为部分相容体系。绝大多数的聚合物共混体系属于该类型。²³

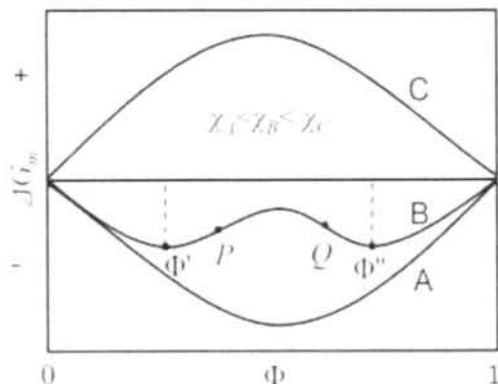


图 1.3 不同 χ_{AB} 值情况下体系混合自由能 ΔG_m 随组分质量分数 Φ_A 和 Φ_B 的变化示意图。²³

在上述第 3) 种也就是图 1.3 中曲线 B 所示的情况下, 曲线 B 上还存在两个拐点 P 和 Q, 两拐点对应的临界条件为:

$$\frac{\partial^2 \Delta F}{\partial \Phi_B^2} = 0 \quad (1.6)$$

此时, 考虑高分子共混体系的不可压缩性前提, 并取临界条件:

$$\frac{\partial^3 \Delta F}{\partial \Phi_B^3} = 0 \quad (1.7)$$

对式 (1.5) 取对数, 可得到临界条件下的 Flory-Huggins 相互作用参数:

$$\chi_c = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{N_A^{1/2}} + \frac{1}{N_B^{1/2}} \right]^2 \quad (1.8)$$

式中, N_A 和 N_B 分别是聚合物组分 A 和 B 的聚合度。一般当共混体系的 Flory-Huggins 相互作用参数 $\chi > \chi_c$ 时, 共混体系在整个组分浓度范围内都处于自由能较高的状态, 会通过发生相分离来降低体系的混合自由能。对聚合物而言, N_A 和 N_B 数值一般较大, 因此对应的临界 Flory-Huggins 相互作用参数一般都比

较小。通常情况下，如果聚合物之间不存在强相互作用（如氢键、离子对、偶极-偶极），大多数聚合物共混体系都不能完全相容。

需要指出，Flory-Huggins 晶格模型理论以体系体积不可压缩为前提，同时假定了本体相中高分子链为高斯分布的理想链并且忽略了分子链的末端效应。同时，该理论是基于平均场理论建立的，因此适用于能用平均场理论处理的体系。体系是否满足平均场可用 Ginzburg 判据 ($|1-\chi/\chi_c| \sim 1/N$ ，此处 N 为聚合度， χ_c 为临界温度下的相互作用参数) 进行判断，以确保体系可忽略涨落效应^{24,25}。对聚合物共混体系而言，当聚合度 N 很高时 ($N > 10^3$)，平均场仅在临界点附近非常小的区域失效。

1.3 高分子共混体系相图的确定及相分离机理

由 Flory-Huggins 晶格模型理论描述的高分子共混体系热力学性质可知，大多数情况下共混体系是不相容的，会发生相分离。下面结合温度、组成及混合自由能的关系曲线来讨论共混体系的相图绘制及相分离发生的具体过程。

1.3.1 高分子共混体系相图

如图 1.4 所示，当体系温度为 T_1 时， $\Delta G_m-\Phi$ 曲线上存在两个极小值。两个极小值对应的平衡相组成浓度为 Φ' 和 Φ'' 。此时，为保证体系自由能最低，体系会发生相分离，相分离的目标组成浓度为自由能最低 Φ' 和 Φ'' 的状态。这两个浓度分别对应于温度-组成曲线上温度为 T_1 时的 b' 和 b'' 。由式 (1-6) 得到的 $\Delta G_m-\Phi$ 曲线上的两个拐点对应的浓度为 Φ_s' 和 Φ_s'' ，再对应到温度-组成曲线上温度为 T_1 时的 s' 和 s'' 。当体系温度变为 T_2 时，根据该状态下 ΔG_m -组成曲线及温度-组成曲线，可得到 T_2 温度下相应的自由能极小值点及拐点。改变一系列温度，可得到相对应的一系列特征点。把这些点汇总到温度-组成图上，可得到如图 1.4 下半部分所示的两条曲线。其中，由对应于各温度下 $\Delta G_m-\Phi$ 曲线上极小值点所绘制的曲线被称为双节线 (binodal)，由对应于各温度下 $\Delta G_m-\Phi$ 曲线上拐点所绘制的曲线被称为旋节线 (spinodal)。

相图上的双节线、旋节线和临界点可通过混合自由能各阶偏导数来确定。其中，双节线对应：

$$\left[\frac{\partial \Delta G_m}{\partial \Phi_B} \right]_{T,P} = 0 \quad (1.9)$$

旋节线对应：

$$\left[\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \Phi_B^2} \right]_{T,P} = 0 \quad (1.10)$$

临界点处对应:

$$\frac{\partial^3 \Delta G_m}{\partial \Phi_B^3} = 0 \quad (1.11)$$

在实验中,共混体系的双节线可通过测定体系的浊点确定。通过测定体系的小角激光光散射或中子散射,根据平均场原理,外推散射强度趋近于零时的温度即为该组成对应的双节线温度点。

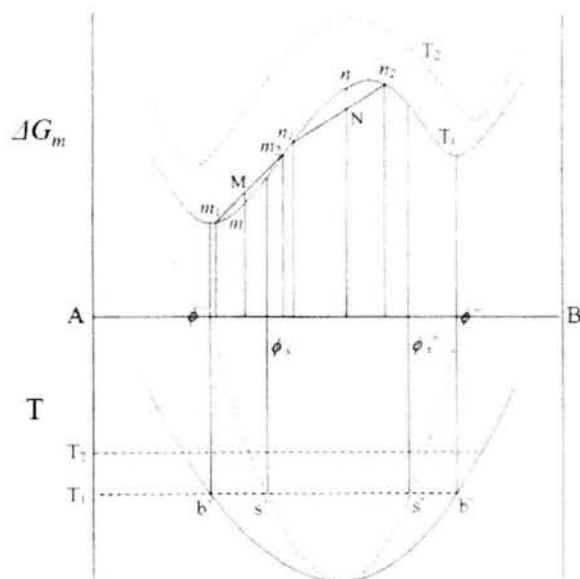


图 1.4 混合自由能 ΔG_m 随组分质量分数 Φ_A 和 Φ_B 变化示意图; 根据不同温度下混合自由能曲线上特征点绘制的温度组成曲线。²⁴

1.3.2 高分子共混体系相分离机理

假定体系的组成浓度处于两拐点之间任一点,如图 1.4 中 $\Delta G_m-\Phi$ 曲线上 n 点,当体系发生微小涨落时,相分离即会发生。因为在此条件下分相后形成的两相组成浓度必定在 n 点两侧,假定为 n_1 和 n_2 ,则分相后体系总自由能 N 肯定低于 n 点对应自由能(见图 1.4)。因此两拐点之间体系是不稳定的,能够自发的分相,分散相在体系中处处存在,并且两相的组成浓度逐渐接近双节线所对应的平衡浓度(如图 1.5 所示)。这是因为体系处于双节线对应浓度时,自由能最低。这种分相机理被称为不稳相分离机理或旋节线相分离机理(Spinodal Decomposition, SD)。^{26,27}

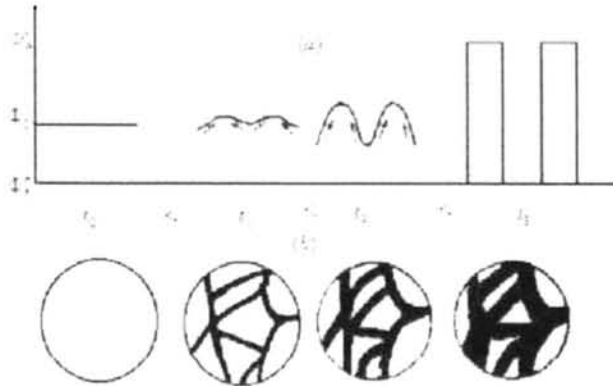


图 1.5 旋节线相分离不同阶段相畴内组分浓度及相畴尺寸增长示意图。²⁴

假定体系的组成浓度在混合自由能极小值点和拐点之间任一点，如图 1.4 中 $\Delta G_m-\phi$ 曲线上 m 点。假如体系发生分相，分相后的组成浓度在 m 两侧，则分相过程中体系的自由能 M 肯定高于 m 点对应自由能（见图 1.4）。因此在这种情况下，体系不会自发的进行相分离。但是此时体系自由能最低的状态仍然是组成浓度为 ϕ' 和 ϕ'' 的状态，此时体系处于亚稳定区。要想达到自由能最低的状态，需要“跨越”能垒。这种情况下相分离不会自发进行，需要有较大的能量涨落，需要首先在体系中形成浓度组成为 ϕ' 和 ϕ'' 的“核”，这些“核”在体系中随机产生。当“核”的尺寸大于临界尺寸，体系会继续分相，体系自由能降低，进一步的相分离就会自发进行，“核”尺寸逐渐增大增长，体系中呈现液滴状分布（如图 1.6 所示）。这种分相机理被称为成核生长机理（Nuclear and Grown, NG）。²⁸

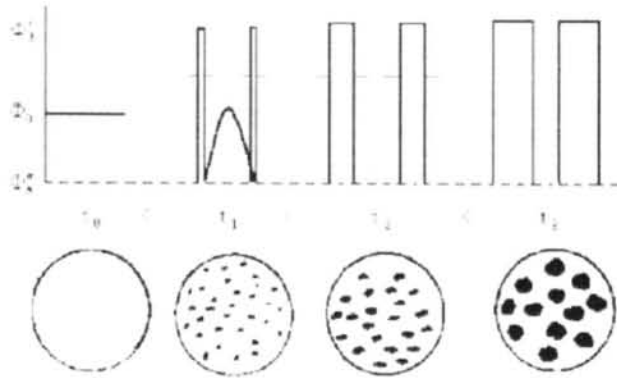


图 1.6 成核生长机理相分离不同阶段相畴内组分浓度及相畴尺寸增长示意图。²⁴

SD 和 NG 两种类型的相分离过程之间存在很大差别。在 SD 相分离的早期阶段，相分离从整个体系开始，相畴特征长度几乎不变，组分通过向高浓度方向反向扩散达到共存组分浓度，后期由于流动聚集，到相分离完成时分散相畴才会真正分散开（图 1.5）。对于 NG 相分离，由于成“核”需要经历活化过程，所以

需要较长的等待时间，而且“核”随机分布在体系中，所形成的“核”的组分浓度在相分离过程中保持不变，为体系能量最低状态的浓度，而相畴的特征尺寸随相分离过程的进行而逐渐变大，到相分离完成时两相相畴大小由杠杆原理决定（图 1.6）。两种机理相分离形成的相态结构有明显不同：SD 机理相分离倾向于形成双连续结构，相畴组分浓度差别小、相畴尺寸较小；NG 机理相分离则一般形成较为规则的球状液滴分散相。

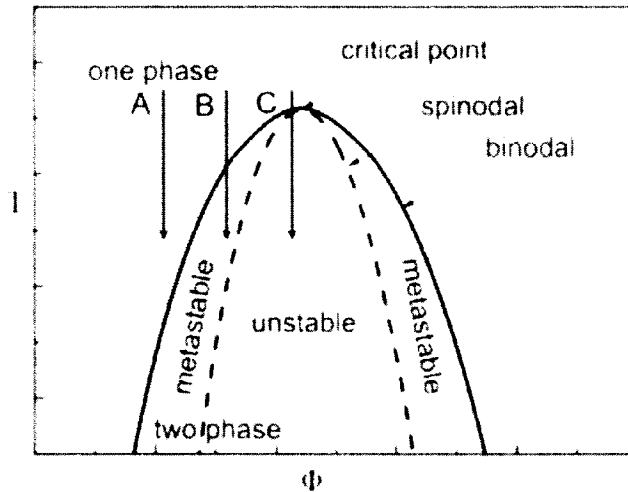


图 1.7 由 Flory-Huggins 晶格模型理论确定的高分子共混体系相图，其中实线表示双节线，虚线表示旋节线。²¹

根据以上讨论，可以由 Flory-Huggins 晶格模型理论确定高分子共混体系的相图，如图 1.7 所示。为方便讨论，我们选取相图类型为 UCST 的共混体系加以说明，讨论结果可直接推广到其他类型相图的情况。

图 1.7 所示相图中的双节线和旋节线把相图分成了三个区域：稳定区、亚稳定区和不稳定区。双节线以外的区域被称为稳定区，均相的共混体系可稳定存在。双节线所包括的区域，体系处于非稳定的状态，将发生相分离。其中双节线和旋节线间的区域，体系处于亚稳定状态，而旋节线以内的区域，体系处于不稳定状态。图 1.7 中给出初始组分浓度不同的体系的三条降温路径，即使由同一温度降温到另一相同温度，由于降温后三者所处状态的不同，体系会发生不同的变化。当沿图 1.7 中路径 A 降温到双节线以上时，因为体系仍然处于稳定区，所以共混体系稳定存在不会发生分相；当沿图 1.7 中路径 B 降温到亚稳定区内时，体系发生 NG 机理相分离；当沿图 1.7 中路径 C 降温到不稳定区时，体系发生 SD 机理相分离。

1.4 高分子材料的结晶

上世纪初, 研究者们把 X 射线衍射技术应用到高分子研究领域, 证实了高分子材料中存在结构不完善的晶体²⁹。由于高分子独特的长链特性及其缓慢的扩散速率, 高分子晶体的结构及高分子的结晶过程激起了研究者们极大的兴趣。直到今天, 高分子结晶行为的研究一直是高分子物理领域的基础热点问题。研究者们基于已有的实验基础, 提出了多种模型及理论去解释他们所观察到的实验现象。随着实验条件和检测技术的发展, 这些模型和理论经历了多次修正和完善, 同时也出现很多新的理论及模型。

1.4.1 高分子晶体结构模型

高分子晶体的 X 射线衍射信号的出现表明高分子晶体不仅具有分子尺度的长程有序, 而且在排入晶格时具有原子尺度的位置有序。同时宽角 X 射线晶体散射花样和弥散信号同时出现表明高分子聚集态结构中存在着晶区和非晶区。下面介绍几种具有代表性的高分子晶体结构模型。这些模型在成功解释一些实验现象的同时, 仍存在或多或少的不足和片面性, 不同观点之间至今仍存在争议。

(1) 缨状微束模型

20 世纪 30 年代研究者提出缨状微束模型³⁰。该模型的提出建立在 X 射线检测技术的基础上。结晶高分子的 X 射线衍射信号中同时出现晶体衍射信号和弥散信号, 同时根据 X 射线数据计算出的晶区尺寸远远小于高分子的链长。据此, 研究者提出了缨状微束模型 (如图 1.8 所示)。该模型认为聚合物晶区和非晶区同时存在, 且互相穿插。在单个晶区内, 分子链段平行有序排列且紧密堆积成规整的晶体结构, 晶区内分子链是各向异性的。但是由于分子链长度远大于晶区的尺寸, 因此认为单根分子链可同时穿过几个非晶区与晶区。非晶区内分子链是各向同性的无规排列。

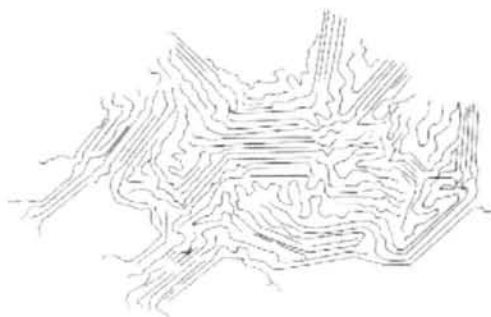


图 1.8 缨状微束模型。⁴⁶

(2) 折叠链模型

20世纪50年代开始,电子显微镜引入到高分子凝聚态结构的研究后,研究尺度从以往X射线衍射方法的几纳米扩展到几十微米的范围。1957年, Keller运用电子显微镜检测聚乙烯单晶,测得其厚度为10纳米左右且不受聚乙烯分子量影响。同时单晶电子衍射结果表明分子链高度取向,且取向方向垂直于单晶表面。而推算出的分子链的伸直尺寸在 10^3 纳米以上,远大于单晶的厚度。据此, Keller提出了折叠链模型(如图1.9所示)³¹。

分子链伸展之后容易形成链束,其长度远大于单根分子链。链束内的分子链排列规整,是高分子结晶的基本结构单元。这种链束表面能很大,不能稳定存在,会自发的进行折叠形成晶核。折叠虽然在一定程度上破坏了转折点处的规整度,但是降低了表面自由能,在热力学上是趋于稳定的。在晶核产生之后,链束会在晶核表面折叠生长,从而进一步降低表面能。也有人认为结晶以单根分子链为基本单位进行折叠而非链束。后期随电镜、核磁等其他新实验证据的出现,基于折叠链模型提出的链折叠思想对该模型进行了多次修正,松散折叠链模型和隧道折叠链模型等被提出。

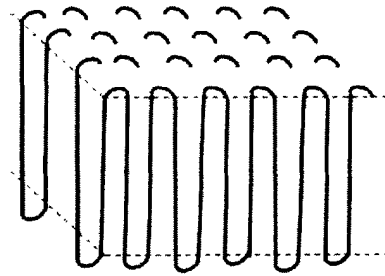
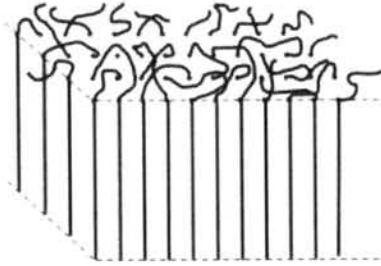


图 1.9 折叠链模型。⁴⁶

(3) 插线板模型

基于高分子分子链处于无规线团形态的假定, Flory 半定量地推算了聚乙烯熔体的松弛时间,发现其无法与实验中聚乙烯快速的结晶速度匹配,也就是分子链在结晶时间内无法做到规整折叠,据此, Flory 提出了插线板模型(如图 1.10 所示)^{32,33}。聚合物分子链在结晶过程中并不会进行近邻折叠,而是简单的调整分子链之后无规的排入片晶。一根分子链可以穿过晶区进入非晶区之后再排入当前所在的晶区或者下一个晶区,在折回原晶区时并不是近邻折叠。晶体表面的分子链排列既不紧凑也不规整,形成非晶区。根据此模型推测,晶体中和熔体中分子链应具有相同的分子链均方旋转半径。该推论被许多中子小角散射研究均方旋转半径的实验所证实。³⁴

图 1.10 插线板模型。⁴⁶

1.4.2 高分子结晶经典理论

高分子结晶包括成核和生长两个阶段。成核过程关注体系中结晶相变起始阶段也就是晶区出现前后体系发生了哪些变化，并描述晶区如何产生的微观图像。生长过程主要描述成核出现晶区后晶区如何扩展到整个体系。

(1) 经典成核理论

体系总是向自由能更低的状态转变。熔体与晶体间自由能差为结晶提供了驱动力。但是结晶的发生首先需要克服成核位垒。成核位垒来源于成核过程中新形成的晶体与熔体界面处的表面自由能。小分子的成核过程如图 1.11 所示。

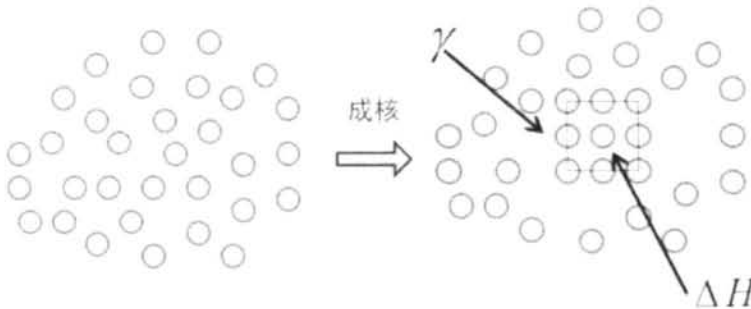


图 1.11 小分子成核过程示意图。

假定单位体积小分子在晶体与熔体中体自由能分别为 μ_c 与 μ_L ，则分子排入晶体后体系的自由能变化为：^{35,36}

$$\Delta H = -i * (\mu_L - \mu_c) < 0 \quad (1.12)$$

式中， i 代表晶核的体积。假设晶核是正方体，那么晶体与熔体形成的界面所增加的自由能可表示为 $6\gamma * i^{2/3}$ ，其中 γ 是单位面积界面自由能，成核过程总的自由能变化为：

$$\Delta G(i) = -i * \Delta H + 6\gamma * i^{2/3} \quad (1.13)$$

表面自由能、体自由能以及体系总的自由能随晶核体积 i 的变化如图 1.12

所示。当晶核尺寸达到一定临界值时，自由能变化达到最大值。只有当晶核尺寸达到临界值时，晶核才能稳定生长，而小于临界尺寸的次级晶核则逐渐消失。

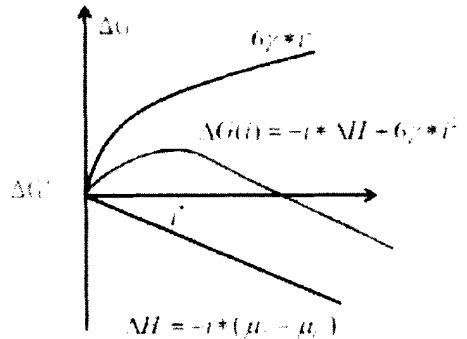


图 1.12 自由能随晶核尺寸的变化。

把经典成核理论引入到高分子领域，参考小分子成核过程，假定形成的晶核为长方体，尺寸为 $a*a*l$ 。相应的在晶核形成过程中会生成四个侧表面和两个端面，那么体系整体自由能变化为：

$$\Delta G = a_2 l * \Delta H + 4al * \sigma + 2a^2 * \sigma_e \quad (1.14)$$

式中， σ_e 和 σ 分别为晶核端表面和侧表面自由能。对 ΔG 求极值可得到临界核的尺寸与临界自由能变化为：

$$a^* = 4\gamma T_m / (\Delta h_f \Delta T \rho_c) \quad (1.15)$$

$$l^* = 4\gamma_c T_m / (\Delta h_f \Delta T \rho_c) \quad (1.16)$$

$$\Delta G^* = 32\gamma^2 \gamma_c T_m^2 / (\Delta h_f \Delta T \rho_c)^2 \quad (1.17)$$

其中 Δh_f 为结晶前后焓变， T_m 为平衡熔点， ΔT 为过冷度， ρ_c 为晶体密度。

晶核的形成依靠热涨落，热涨落取决于体系的状态数，热涨落程度与体系熵变有关。在温度和压力确定的条件下，具有一定尺寸核子存在的概率与其能量相关。Turnbull-Fisher 基于此，根据可逆反应速率公式推导出了晶体成核速率的表达式：³⁷⁻⁴⁰

$$i = (NkT/h) \exp[-(\Delta G^* + Q_D^*) / kT] \quad (1.18)$$

式中： h 为普朗克常数， k 为玻尔兹曼常数， N 为未结晶的单元个数， ΔG^* 为成核位垒， Q_D^* 为扩散活化能。

(2) Lauritzen-Hoffman 成核生长理论

高分子结晶过程是指分子链在热力学驱动下形成规整排列结构的过程。该过程包含很多分子链的协同作用。为了能清晰描述该过程，Lauritzen-Hoffman 采用了平均场处理方法，把体系内所有分子链等价为“一根分子链”，提出了高分子结晶的次级成核和生长理论（LH 理论）。⁴¹⁻⁴³

LH 理论的分子图像如图 1.13 所示。首先假定已经存在一个基底表面，该表面为晶体的生长前端。第一根链段沉积到表面时，发生次级成核。在此过程中，需要克服一定能量位垒形成两个新的侧表面，其表面自由能为 σ 。以后的链段继续沉积时将不再产生新的侧表面，但是需要经历折叠重新排入晶体，该过程会不断地产生一个折叠表面被称为端表面，其表面自由能为 σ_e 。图 1.11 中阴影部分表示的沉积的第一根链段就是核，成核以后其他链段继续沉积，以侧向生长的方式向两边铺展，侧向生长速率为 g 。当链段铺满一层时就产生厚度为链尺寸 b 的新晶层。如此一层层的铺展，晶体前沿就以线生长速度 G 不断生长。此处所假定已存在的基底，可能是均相初始核，也可能是异相核或已经生成的晶体，其厚度等于折叠链长度 l 。基底表面上可能存在缺陷而被分成多个小区域，区域的平均长度为 $L = n_L \cdot a_0$ ，其中 n_L 为区域内包括的链段数目， a_0 为链段侧向宽度。

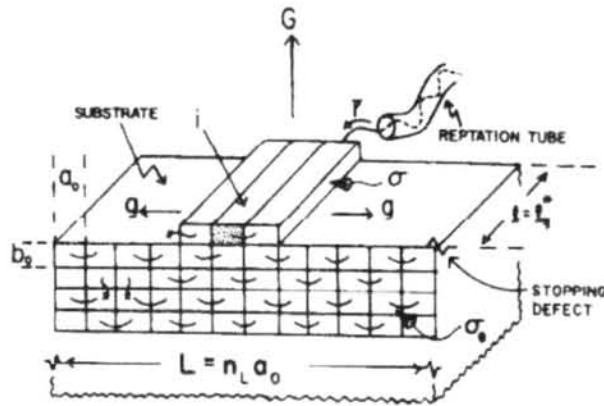


图 1.13 L-H 成核与生长模型的分子图像。⁴²

表面成核与生长过程中自由能的变化以及链段沉积和脱离的速度常数如图 1.14a 所示。第一个链段沉积在基底表面上最为困难，需要克服最大的位垒 $\Delta\Phi^*$ 。第一根链段结晶时，首先形成活化络合状态，如图 1.14b 所示，这种活化络合状态使链段在基底表面伸直，与基底表面平行排列配对，但链段尚未进入到晶格位置。链段伸直构象熵减小，但因还未真正结晶而没有结晶热的释放。该过程是整个结晶过程中最慢的一步，对应的速率常数为 A_0 。链段达到活化络合状态以后可能沉积到基底表面参与结晶也可能移开表面，两种情况的速率常数分别为 A 和 B_1 。第一根链段沉积结晶以后，在它的两边各出现一个可结晶的位置，此后沉积的链段不需要产生新的侧表面。但该过程需要克服链折叠功才能再次排入晶格，该过程速率较慢，决定着晶体侧向生长速率。

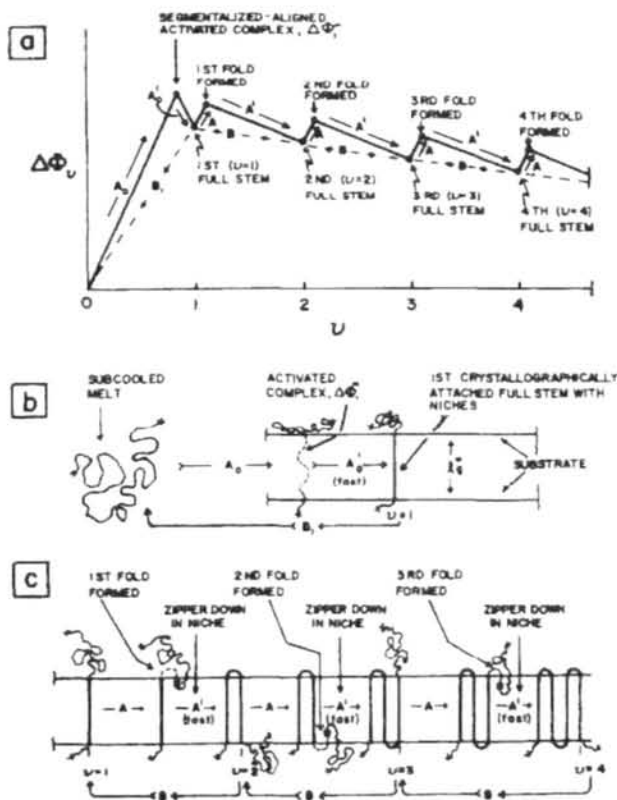


图 1.14 表面成核与生长过程示意图。⁴²

LH 理论描述的结晶过程由成核与侧向生长过程组成，两个过程对自由能 ΔG 的依赖关系不同，而 ΔG 取决于过冷度的大小。据此，Hoffman 等人提出了 Regime Transition 模型。根据过冷度不同，该模型定义了三种不同的结晶区域：Regime I、II 和 III，分别对应不同的动力学过程，其分子图像如图 1.15 所示。Regime I 区，过冷度低，成核困难，结晶速率受成核过程控制；Regime III 区，过冷度高，成核容易且密集，几乎无侧向生长过程，结晶速率同样受成核过程控制；Regime II 区，过冷度适中，结晶速率受成核与生长过程同时控制。

Regime I 发生在高结晶温度区域，此时成核速度慢，在晶体生长面上发生的次级成核速率是晶体线生长速率的决定因素。成核后在基底上完成长度为 L 的铺展，使晶体增加 b 的厚度。Regime I 的线生长速度为：

$$G_1 = \left(\frac{C_1}{n} \right) \exp(-Q_D^*/RT) \exp(-K_{g(I)}/T(\Delta T)) \quad (1.19)$$

式中：

$$C_1 = C_0 \kappa n_l \left[\frac{b_0 k T}{h} \right] \left[\frac{k T a_0 (\Delta G)}{4 b_0 l_0 \sigma^2} \right] \quad (1.20)$$

$$K_{g(l)} = \frac{4 b_0 \sigma \sigma_e T_m^0}{\Delta h_f k} \quad (1.21)$$

Regime II 发生在中间结晶温度区域, 此时成核速度比较快, 在长度为 L 的片晶层上多处成核, 晶体线生长速率, 由次级成核速率和侧向生长速率共同决定。

Regime II 的线生长速度为:

$$G_{II} = \left(\frac{C_{II}}{n} \right) \exp(-Q_D^*/RT) \exp(-K_{g(II)}/T(\Delta T)) \quad (1.22)$$

式中:

$$C_{II} = C_0^{1/2} \kappa \left(\frac{b_0 k T}{h} \right) \left(\frac{a_0 (\Delta G)}{\sigma} \right) \left(\frac{k T}{2 b_0 \sigma l_u} \right)^{1/2} \exp(-q/2kT) \quad (1.23)$$

$$K_{g(II)} = \frac{2 b_0 \sigma \sigma_e T_m^0}{\Delta h_f k} \quad (1.24)$$

Regime III 发生在低结晶温度区域, 此时成核速度非常快, 核与核之间的平均距离已接近链的宽度。这种情况下, 已经不存在侧向生长过程。Regime III 的生长速度表达式应类似于 Regime I, 区别在于其指前因子较小。Regime III 的生长速度定义为:

$$G_{III} = b_0 i (n_{III} a_0) \quad (1.25)$$

式中 n_{III} 为 2.0 到 2.5 之间的数值得:

$$C_{III} = C_0 \kappa n_{III} \left[\frac{b_0 k T}{h} \right] \left[\frac{k T a_0 (\Delta G)}{4 b_0 l_u \sigma^2} \right] \quad (1.26)$$

$$K_{g(III)} \approx K_{g(l)} = \frac{4 b_0 \sigma \sigma_e T_m^0}{\Delta h_f k} \quad (1.27)$$

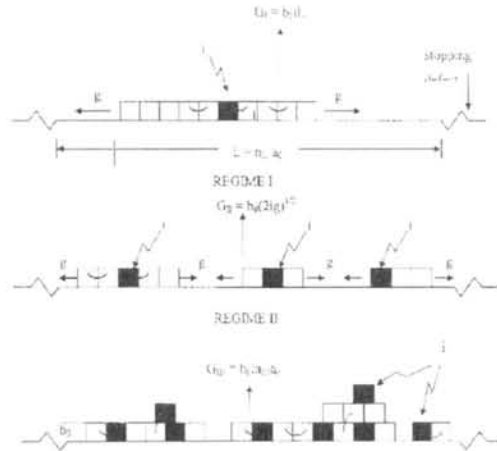


图 1.15 Regime Transition 理论示意图。⁴²

1.4.3 高分子晶体结构和形态学

高分子材料的结构具有多尺度和非均匀的特点，对结晶性高分子材料而言，包含从分子尺度的构型（如共聚、支链）、分子构象，纳米尺度的晶体结构、片晶、片晶簇，以及微米毫米尺度的片晶层、球晶和其它织构。

(1) 高分子晶体结构

高分子的长链要想排入晶格，分子链内要形成比较伸展的构象，分子链间要彼此平行排列。分子链内的构象和分子链间的排布方式（决定晶胞参数）决定了高分子晶体的结构，其研究方法主要是 X 射线衍射和电子衍射技术。^{44,45} 高分子晶体中分子链的构象受分子内和分子间相互作用的影响。分子链优先采取的构象为能保证等同状态下结构单元可进行规整密堆积的位能最低的构象。对于分子间没有特殊相互作用的大多数高分子，晶体中的分子构象一般为由分子内因素控制的位能最低的构象。聚乙烯分子链采用位能最低的锯齿形全反式构象。等规聚- α 烯烃由于侧基的存在，则一般采取反式旁氏交替出现的螺旋形构象，如聚丙烯、聚丁烯-1 和聚苯乙烯一般采取 H_3 螺旋构象；若取代基位阻增大会导致螺旋扩张，会出现 H_7 、 H_4 等其他螺旋构象（如图 1.16 所示）。间规聚- α 烯烃由于取代基间相隔较远，一般采取锯齿形全反式构象。分子内取代基能形成氢键的高分子情况比较复杂，如聚乙烯醇，等规时采取全反式构象而间规时为螺旋构象。⁴⁶⁻⁴⁸

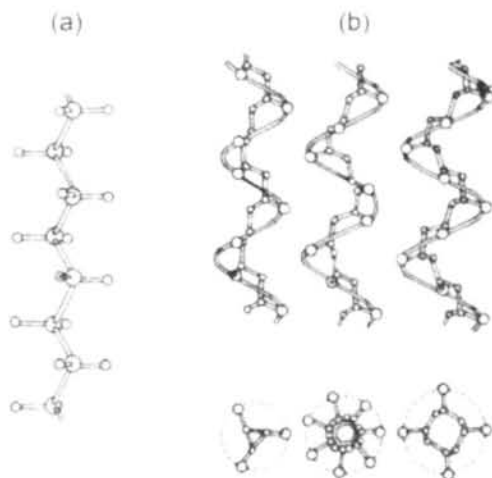


图 1.16 聚乙烯分子链的全反式构象 (a); 等规聚- α 烯烃分子链的 3_1 、 7_2 、 4_1 螺旋构象。⁴⁶

分子链规整排入晶格时, 需要平行排列。排列方向都与主链中心轴平行, 一般定义为 c 方向。在该方向上, 原子间通过化学键连接, 原子间距受主链化学键长控制。而在其他的两个方向上都是依靠分子间作用力, 分子链间距离为分子间作用力控制的范德华距离。这样在三个方向上就存在各向异性, 因此高分子结晶不会形成立方晶格。

晶胞晶格类型种类受分子链的结构控制。不同结构的高分子链可形成四方、六方、三方、单斜、三斜和正交六种晶格结构的晶胞。比如聚乙烯晶胞为正交晶系, 等规聚丙烯 α 型晶胞为单斜晶系, 聚甲醛晶胞为三方晶系, 聚对苯二甲酸乙二酯晶胞为三斜晶系等。⁴⁶⁻⁴⁸

同一种高分子, 结晶条件的改变可能导致晶型的改变, 也就是高分子存在同质多晶现象。主要原因是条件改变引起分子链构象或者密堆积方式发生了变化。比如聚乙烯在静态下一般结晶形成正交晶型, 拉伸条件下可能出现单斜或三斜晶型; 等规聚丙烯在不同温度或拉伸作用下, 可形成具有相同 $H3_1$ 螺旋构象而晶胞参数不同的 α 、 β 和 γ 晶型^{44,49,50}; 全同聚丁烯-1 则能形成具有不同链构象的多种晶型⁵¹⁻⁵⁴。(如图 1.17 所示)

聚合物	晶型	晶系	螺旋构象
全同聚丙烯	α	单斜	3_1
	β	六方	3_1
	γ	斜	3_1
全同聚丁烯-1	II	四方	11_2
	I	六方	3_1
	III	正交	4_1

图 1.17 聚丙烯和聚丁烯-1 的多晶型性。

(2) 高分子晶体形态学

早期引入高分子物理领域的结构检测技术, X 射线衍射和电子衍射等可检测的结构尺度为纳米级, 可用来确定晶体内部分子链的排列情况, 但无法观察整个晶体尺度上的结构。随着光学显微镜和电子显微镜等检测技术的发展, 观测尺度拓展到微米、毫米尺度范围, 为进一步认识高分子晶体的聚集态状态提供了条件。利用光学显微镜和电子显微镜可直接观察晶粒及其组成的聚集体, 发现高分子结晶具有多种形态。高分子晶体形态与结晶条件有关, 按其形态结构特点可分为单晶、球晶、树枝晶、纤维状晶、串晶、伸直链晶体等, 其中以球晶最常见^{46,47}。

球晶, 顾名思义, 指的是形状为圆球形的晶体。当高分子从浓溶液析出或从熔体降温结晶时, 无外场作用的情况下, 一般倾向于生成球晶。球晶尺寸一般在微米级别, 可在显微镜下直接跟踪观察其生长过程。图 1.18 给出了显微镜观察到的聚丁烯-1 从熔体降温结晶时球晶的生长过程。球晶从晶核开始, 以相同的速率同时向各个方向生长。

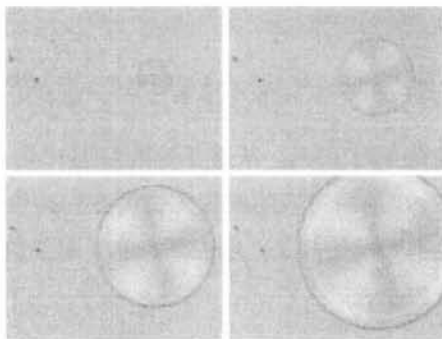


图 1.18 光学显微镜下聚丁烯-1 球晶生长过程 (时间间隔 2 min)。

在偏光显微镜下观察球晶, 会看到明显的黑十字消光现象(如图 1.19 所示)。这表明高分子球晶具有双折射性质。其原因在于球晶垂直和平行与半径两方向上折射率不一样。保持检偏器和起偏器位置不动, 旋转样品, 黑十字消光方向不发生变化, 这表明球晶所有半径单元是等价的, 球晶在晶体学上是对称的。

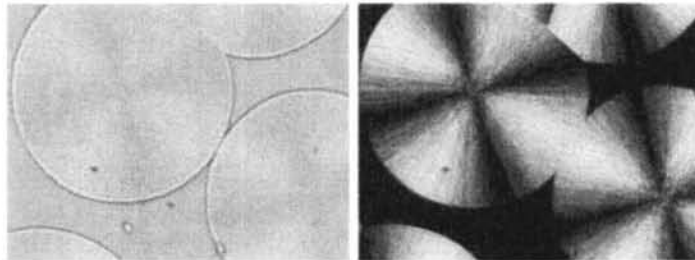


图 1.19 聚丁烯-1 球晶的光学和偏光显微镜照片。

研究者利用电子显微镜借助蚀刻技术获得了球晶内部结构的照片，结果显示球晶是由沿球晶径向发散生长的微纤所组成（如图 1.20 所示）。微纤是厚度在 10-20 纳米之间的长条形晶片，分子链的方向垂直于晶片的平面，因此分子链与球晶半径方向相垂直。这一结果与利用微焦点 X 射线技术研究球晶微区得到的结果一致。



图 1.20 聚乙烯球晶内部晶片结构的电子显微镜照片。⁴⁶

球晶的生长过程如图 1.21 所示。从最开始的多层片晶（图 1.21a）逐渐向外生长（图 1.21b, c）。给出的所对应的俯视图说明在初始生长阶段，仍然属于多层片晶。之后继续生长不断发生分叉，形成捆束状（图 1.21d），最后形成具有等价对称性的球晶（图 1.21e）。

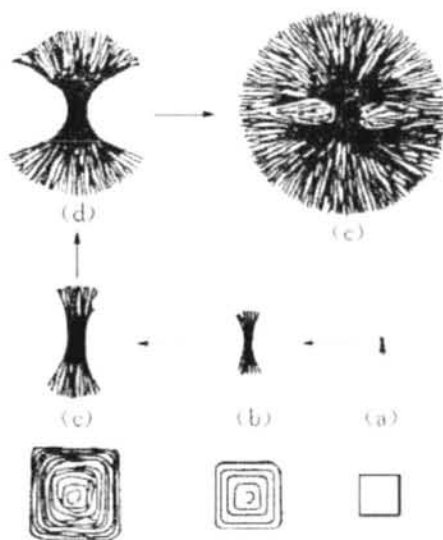


图 1.21 球晶生长过程示意图，最下方为 (a)、(b)、(c) 对应俯视图。⁴⁶

球晶最终可以填满球形的空间,主要是因为其在生长过程中发生了连续的非结晶学意义上的小角度的分叉。同时,小角度的分叉使得长条形晶片始终沿径向生长。实验证明,包含杂质的粘稠体(高分子体系,有机化合物和小分子矿物质)等均可生长球晶。据此,Keith 和 Paddan 认为,由于体系粘度大,晶体生长时间范围内,杂质无法扩散出晶区而在生长前端富集,导致了晶片生长过程中的小角度分叉⁵⁵。(如图 1.22 所示)对高分子体系而言,长度过短或结构不规整的分子链都可能起到杂质的作用。

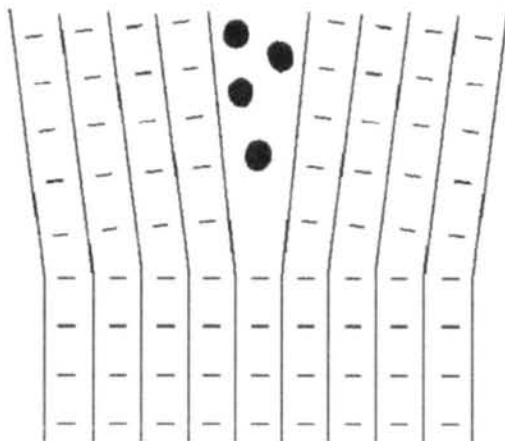


图 1.22 杂质聚集导致晶片小角度分叉生长示意图。⁴⁶

1.4.4 高分子结晶动力学

结晶速度受温度、分子链结构、相对分子量、添加剂、溶剂、压力和应力等因素的影响。对高分子工业加工而言,结晶速度是一个非常重要的物理量,只有选择合适的加工条件如挤出速度、口模/模具温度及保温时间等参数才能高效的开展生产。

高分子结晶过程中,常伴随有很多物理性质或热力学上的变化。通过测定发生变化的物理量可得到高分子的结晶速度。常用的方法包括光学显微镜、电子显微镜、膨胀计法、小角激光散射法、X 射线散射/衍射法(SAXS/WAXD)、傅里叶变换红外吸收光谱法(FTIR)、差示扫描量热法(DSC)等。

利用能够测定结晶总速度的测试方法,得到相应物理量随时间变化的曲线,也就是结晶过程的动力学曲线。在等温结晶条件下,高分子的结晶过程与小分子情况类似,一般都经历三个阶段:诱导期、快速结晶期和趋于平衡期。高分子的等温结晶过程也可以用 Avrami 方程描述:⁵⁶⁻⁵⁹

$$\frac{v_t - v_\infty}{v_0 - v_\infty} = \exp(-kt^n) \quad (1.28)$$

式中, v 为所测量物理量, 下标 0、 ∞ 和 t 分别表示起始、最终和 t 时刻, k 为结晶速率常数, n 是 Avrami 指数。对式 (1-28) 进行数学变换再两边同时取对数:

$$\lg \left[-\ln \left(\frac{v_t - v_\infty}{v_0 - v_\infty} \right) \right] = \lg k + n \lg t \quad (1.29)$$

因此, 利用实验所得数据, 用 $\lg t$ 对 $\lg \left[-\ln \left(\frac{v_t - v_\infty}{v_0 - v_\infty} \right) \right]$ 作图所得为一直线, 直线的

斜率为 n , 截距为 $\lg k$ 。当 $(v_t - v_\infty)/(v_0 - v_\infty) = 0.5$ 时, 可以得到半结晶时间:

$$t_{1/2} = [(\ln 2) / k]^{1/n} \quad (1.30)$$

以上所得几个参数中, Avrami 指数 n 与晶体成核机理和生长方式有关, 在数值上等于成核过程的时间维度与生长的空间维度之和。图 1.23 列出了不同情况下 n 值的含义。半结晶时间 $t_{1/2}$ 和 k 则都是衡量结晶速率的判据。

成核与生长	成核方式	
	二相成核	单相成核
热力学平衡 (等温结晶)	0, 1	0, 1
非平衡 (非等温结晶)	0, 2	0, 1
非平衡 (非等温结晶)	0, 2	0, 2

图 1.23 不同成核和生长类型的 n 值。

1.5 高分子共混体系中结晶与相分离相互关系的研究

由上述 1.2 和 1.3 部分可知, 高分子共混体系一般表现为部分相容或不相容, 因此体系中总是伴随着液-液相分离 (liquid-liquid phase separation, LLPS)。对于含有结晶性组分的高分子共混体系而言, 当温度处于结晶性组分的熔点以下时, 液-固相转变 (liquid-solid phase transition, 也就是结晶) 也会发生。因此对含有结晶性组分的高分子共混体系, 在热处理过程中同时存在 LLPS 和结晶两种相变过程。两种相变同时发生并且相互影响, 导致该类体系研究的复杂程度大大增加。同时其竞争和耦合关系决定着共混材料的凝聚态及相态结构, 使得该类体系研究结果更具多样性和有趣性, 并且更利于探索制备具有理想目标使用性能的共混材料, 因而近些年来一直是高分子共混体系研究领域的热点课题。⁶⁰⁻⁶⁶

1.5.1 含有结晶性组分共混体系典型相变过程描述

下面以含有结晶性组分的、具有 UCST 特性的二元高分子共混体系为例, 对

热处理过程中体系内存在的相变过程进行描述。图 1.24 给出了该类体系的典型相图。相图中存在三条线：熔融线（或结晶线）、双节线和旋节线。熔融温度受体系组成影响，随另一组分含量增加而降低。熔融线把相图分为上下两个区域，熔融线以上的区域为熔体，温度低于熔融线时要发生结晶。双节线和旋节线把相图分成了三个区域：稳定区（互容区）、亚稳定区和不稳定区。双节线以外的区域被称为稳定区，共混体系表现为均一稳定状态。双节线和旋节线之间的区域（灰色部分），体系处于亚稳定状态，将发生 NG 机理相分离。旋节线以内的区域，体系处于不稳定状态，将发生 SD 机理相分离。图 1.24 中 A、B、C、D 为四条不同的热处理路径，分别对应不同的相变行为。

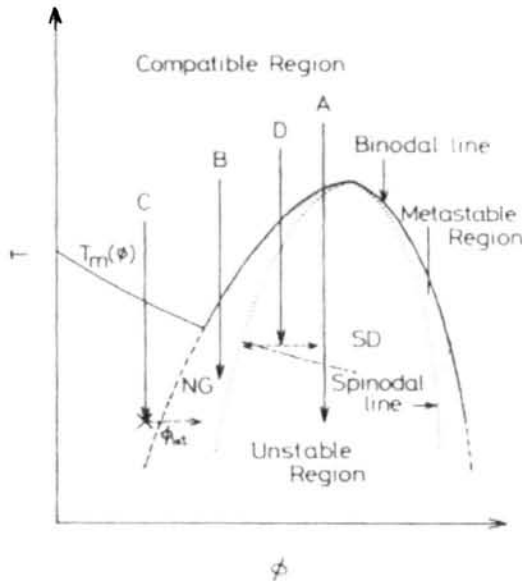


图 1.24 含有结晶性组分的二元 UCST 共混体系典型相图。⁶⁷

路径 A 所示热处理过程，体系由互容区降温进入不稳定区。因为体系处于不稳定区，SD 相分离因为能自发进行而立刻发生。同时由于处于熔融线以下，结晶相变也会发生。不同时期，两种相变过程可能分别占主导地位。

路径 B 所示热处理过程，体系由互容区降温进入亚稳定区，并且温度低于熔融温度。此时，NG 相分离和结晶可能同时发生。两种相变都不是自发过程，因此两种相变发生的先后与强弱与各自的驱动力有关。

路径 C 所示热处理过程，体系由互容区降温到熔融线以下双节线附近区域。体系仍然处于互容区，那么结晶相变首先发生。随着结晶的进行，非结晶组分被排出晶区而富集，可结晶组分由于形成晶体而从体系中分离，造成体系的组成浓度变化。结晶发生到一定程度后，体系可能进入亚稳定区而发生 NG 相分离。也

就是说，结晶可能诱导发生相分离。

路径 D 所示热处理过程，体系由互容区降温进入不稳定区，并且温度稍高于熔融温度。SD 相分离首先自发进行。随着相分离的进行，组分浓度发生变化，熔融温度也随之变化。相分离发生到一定程度，可能导致此时所处环境温度低于结晶性组分富集区域的熔融温度，因此结晶相变可能发生。也就是说，相分离也可能诱导结晶。

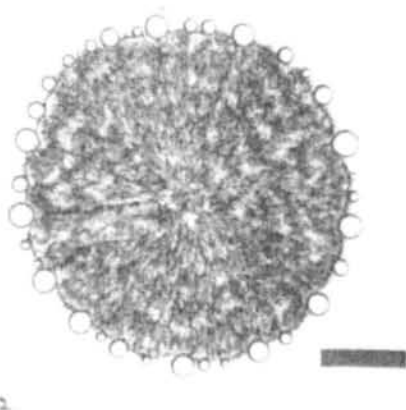


图 1.25 PCL/PS 样品在 50 °C 等温结晶 6000 分钟后的光学显微镜照片。⁶⁷

Tanaka 等人⁶⁷在对聚己内酯/聚苯乙烯 (PCL/PS) 体系的研究中在实验上直接观察到了结晶诱导相分离现象的发生。把质量比为 7/3 (PCL/PS) 的样品降温到稍低于 PCL 熔点温度使 PCL 缓慢结晶足够长时间，结果如图 1.25。结果显示在 PCL 晶体的生长前端出现了很多液滴状的 PS 富集区。而此时体系其他未结晶的区域仍然为均一混合相，PS 富集区只在生长前端出现。这一现象可以用上述路径 D 的描述解释。本实验中能够成功观察到这一现象的原因在于巧妙的体系选取及实验条件控制，体系中 PS 分子量很低 (M_w 和 M_n 分别约 950 和 840)，在实验温度下 PCL 结晶速率很慢而 PS 分子扩散能力较强。

1.5.2 相分离对结晶行为的影响

对含有结晶性组分的共混体系，相分离的程度对其中可结晶组分的结晶行为有很大的影响。Han 课题组及合作研究人员对相分离程度对结晶的影响做了比较系统的研究。Matsuba^{68,69}，Shimizu⁷⁰，Zhang^{71,72} 等人利用光学显微镜和小角/宽角 X 射线散射技术研究了聚乙烯-己烯共聚物 (poly (ethylene-co-hexene)) / 聚乙烯-丁烯共聚物 (poly (ethylene-co-octene)) (PEH/PEB) 共混体系。他们发现对于预先发生一定程度相分离后降温结晶和从相容状态直接降温结晶的样品，在成核数目、晶体生长速率、片晶厚度及晶体形态结构上存在较大差异。Shi 等人⁷³

利用相差和偏光显微镜研究了聚甲基丙烯酸甲酯/等规聚丙烯 (PMMA/iPP) 共混体系。他们发现晶核优先产生于相分离产生的两相界面处, 并且晶体环绕生长在不定型相富集区周围。Wang 等人⁷⁴ 研究了等规聚丙烯/聚乙烯-辛烯共聚物 (iPP/PEOc) 相分离程度对相态的影响及其对力学性能的影响, 发现随相分离程度增加, 相区尺寸越大, 力学性能下降, 主要原因是因为两相界面层厚度降低。He 等人⁷⁵ 利用相差显微镜、差示扫描量热技术和扫描电子显微镜研究了聚丁二酸丁二醇酯/聚氧化乙烯 (PBS/PEO) 共混体系相分离程度对结晶动力学和相态结构的影响。如图 1.26 所示, 他们发现随相分离程度增加, 体系整体结晶动力学变慢, 成核密度降低。同时, PEO 的存在状态由连续相变为被包裹进 PBS 晶体片晶间的小区域, 继续降温 PEO 表现出受限结晶的行为。

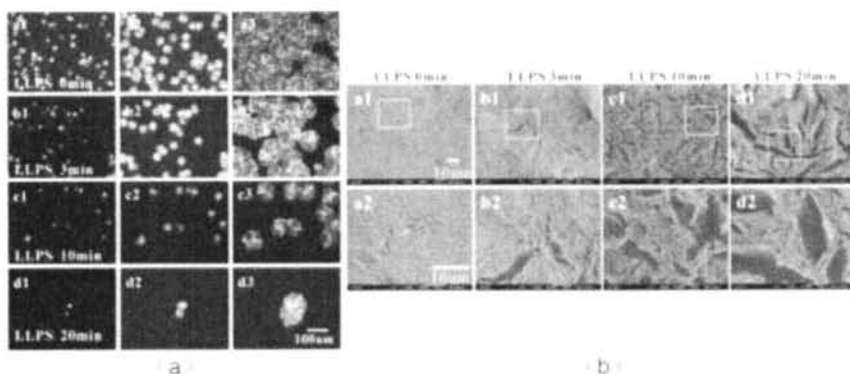


图 1.26 PBS/PEO 体系不同相分离程度对成核和相态结构的影响。⁷⁵

1.5.3 相分离与结晶的耦合竞争

共混体系中相分离和结晶同时发生时, 其耦合竞争关系决定着凝聚态及相态结构, 进而影响宏观性能。耦合竞争的结果主要取决于两种相变的相对速率。

根据 WLF 方程, 扩散速率 v_d 对温度的关系可表示为:

$$v_d = v_d^0 \exp\left[\frac{-\Delta G_d(T_g, T_c)}{RT_c}\right] \quad (1.31)$$

结晶速率 v_c 对温度的关系可表示为:

$$v_c = v_c^0 \Phi_c \exp\left[\frac{-k_c}{T_c(T_m - T_c)f} + \frac{c_3 T_m \ln \Phi_c}{(T_m - T_c)}\right] \exp\left[\frac{-\Delta G_d}{RT_c}\right] \quad (1.32)$$

式中, Φ_c 是结晶组分的体积分数, T_c 、 T_g 和 T_m 分别是结晶温度、玻璃化转变温度和熔融温度, k_c , f , c_3 是常数。两者与温度的关系如图 1.27a 所示: 结晶速率在玻璃化转变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；扩散速率随温度提高而提高。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，其特征如图 1.27b。当结晶温度较低时($v_d \ll v_c$)，非晶组分（可能是不结晶组分，也可能是熔点更低的可结晶性组分）被快速生长的晶体限制在片晶之间，体系的组成浓度和初始浓度相同不发生变化（如图 1.27b 中 Regime I 所示）。这种情况下球晶结构存在很多缺陷，表面粗糙，可用光学显微镜和 X 射线散射进行检测。升高结晶温度到一定范围，结晶与扩散的速率相当 ($v_d \sim v_c$)，此时非晶组分在晶体生长过程中被部分的排出晶体，非晶组分在晶体中含量逐渐降低，同时在晶体生长前端富集，导致晶体生长前端的非晶组分浓度高于体系平均（如图 1.27b 中 Regime II 所示）。当结晶温度很高时 ($v_d \gg v_c$)，非晶组分可通过扩散排出球晶区域，主要集中在球晶与球晶之间，其在球晶之间的浓度高于球晶内部（如图 1.27b 中 Regime III 所示）。

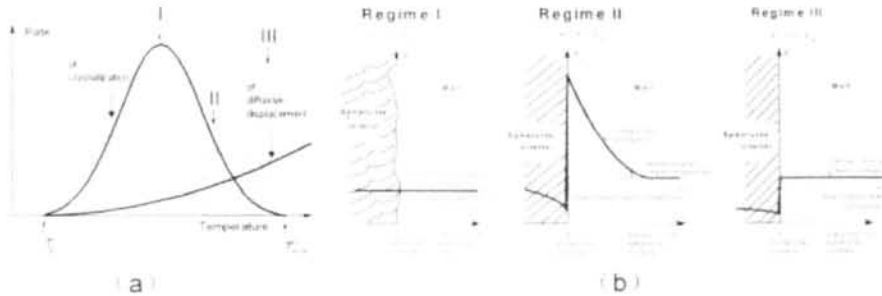


图 1.27 结晶速率与扩散速率随温度的关系 (a)：相分离与结晶耦合竞争示意图 (b)。⁸⁵

(1) 耦合竞争对结晶凝聚态结构和相态结构的影响

耦合竞争会影响晶体形貌和两相分布状态。Tanaka 等人⁷⁶⁻⁷⁹研究了球晶生长速率和分子扩散速率的相互关系，并从微观尺度上证实了结构多样化与耦合竞争作用的复杂关系。Hashimoto 等人^{80,81}利用光散射和显微镜系统研究了聚丙烯/乙-丙共聚物 (PP/EPR) 共混体系中结晶和相分离的竞争关系。结果显示：如果结晶速率快于分子的扩散速率（相分离速率），原有的相态结构会被结晶过程冻结，球晶尺寸远大于相态结构的特征长度，在整个体积内填充（如图 1.28a）。如果结晶速率比相分离速率慢，相分离首先快速进行，相分离程度高，导致结晶优先在 PP 富集区产生。同时相态结构一直随相分离演化，相态结构的特征长度远大于晶体尺寸，在同一 PP 富集区内可能有多个球晶生长（如图 1.28b）。因此，通过改变条件，控制相分离程度及相分离与结晶的相对速度，可以很好的实现对共混体系相态结构的调控。

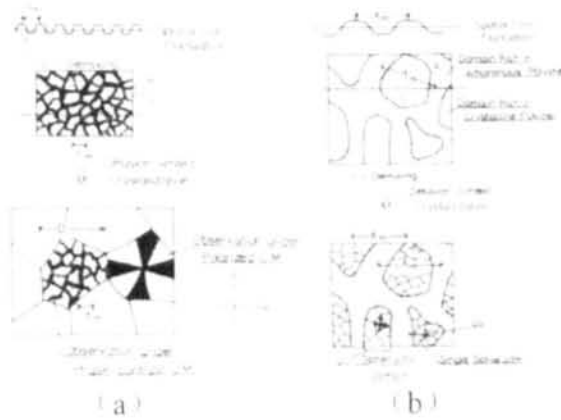


图 1.28 相分离与结晶相对快慢对相态结构的影响。⁸¹

Hudson 等人⁶³利用光学和电子显微镜对聚醚醚酮/聚醚酰亚胺 (PEEK/PEI) 共混体系, Yan 等人⁸²利用偏光显微镜和原子力显微镜对聚丁二酸丁二醇酯/聚丁烯己二酸酯 (PBS/PBA) 共混体系 (图 1.29a), Saito 等人¹⁵利用光散射、偏光显微镜和原子力显微镜对聚偏二氟乙烯/聚甲基丙烯酸甲酯 (PVDF/PMMA) 共混体系, He 等人⁸³利用扫描电镜对 PBS/PEO 共混体系中, 结晶形貌和两相分布状态进行了研究, 发现随着体系组分含量和结晶温度的变化, 结晶形貌及两相分布发生了明显的变化, PBS 相可能分布于球晶内片晶间、片晶束间或者球晶与球晶之间 (如图 1.29b 所示)。其最终原因来源与结晶与相分离相对速率的差异。

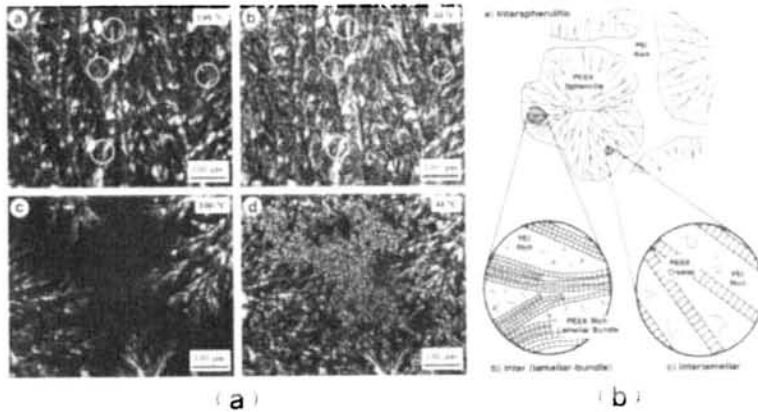


图 1.29 PBS/PBA 共混体系中不同相态结构 (a)⁸²; 两相相态结构示意图 (b)。⁸³

(2) 耦合竞争对晶体生长过程中生长速率的影响

耦合竞争会导致结晶性组分晶体的非线性生长现象。当体系处于上述讨论的 Regime II 状态时, 非晶组分在球晶生长前端富集。这对结晶的影响主要体现在以下两点: 1) 球晶生长前端结晶组分浓度变低, 结晶组分链段扩散到生长前端

所需时间变长，以规整有序状态有效排入晶格的概率降低；2) 生长前端处，组分浓度发生变化，非晶组分含量的增加导致该区域共混熔体中结晶组分的熔融温度降低，因而即使结晶温度保持一致，随着结晶的进行，生长前端处过冷度越来越小，结晶驱动力降低。由此造成的结果就是晶体生长速率偏离线性。Tanaka 等人^{67,79}在对 PCL/PS、Lorenzo 等人⁸⁴在对 PBT/PCL、Zheng 等人⁸⁵在对 PHE/PEO、Inoue 等人⁶⁴在对等规聚丙烯/石蜡 (iPP/LP)、Shimizu 等人⁸⁶在对 PEH/PEB、Hwang 等人¹⁵在对 PET/PEI、Saito 等人¹⁵在对 PVDF/PMMA (图 1.30) 共混体系的研究中实验上都观察到晶体的非线性生长现象。

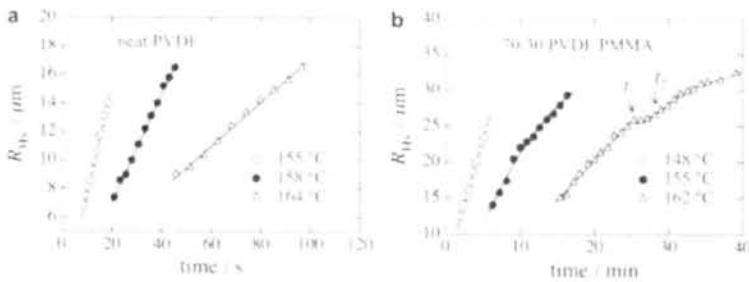


图 1.30 PVDF 纯料球晶线性生长 (a) 和 PVDF/PMMA 共混体系中球晶的非线性生长。¹⁵

(3) 耦合竞争促进结晶 (Fluctuation Assisted Crystallization, FAC)

Han 课题组⁸⁷⁻⁸⁹在具有 UCST 特性的共混体系的研究中发现，在相分离和结晶同时可能发生的情况下，体系初始的相容程度越高，降温后结晶成核密度越大，而且晶核优先在两相界面处产生。他们提出了 Fluctuation Assisted Crystallization (FAC) 的机理来解释实验中的现象，其机理如图 1.31 所示。当体系进入到非稳定区时，从热力学角度考虑，体系要进行分相来降低能量，体系能量最低的组成浓度为双节线与所处温度的交点。体系要分相，就存在浓度的涨落。相分离发生时，在两相界面处分子链扩散移动，此过程可能造成链段的取向或有序排列，有助于成核的发生，并且优先成核于界面处。相分离对结晶促进作用的效果依赖于相分离过程涨落的强度，相分离过程涨落的强度由相分离驱动力决定，相分离驱动力来自于初始状态和目标状态之间能量差。初始状态由初始时熔体状态相容程度决定；目标状态由温度决定，温度越低时，该温度对应的目标状态越偏离起始状态。也就是说，熔体状态时相容程度越高或者降温温度越低，对结晶的促进作用越强。Muthukumar、Hu 与 Frenkel 等人也报道过类似的研究结果⁹⁰⁻⁹²。

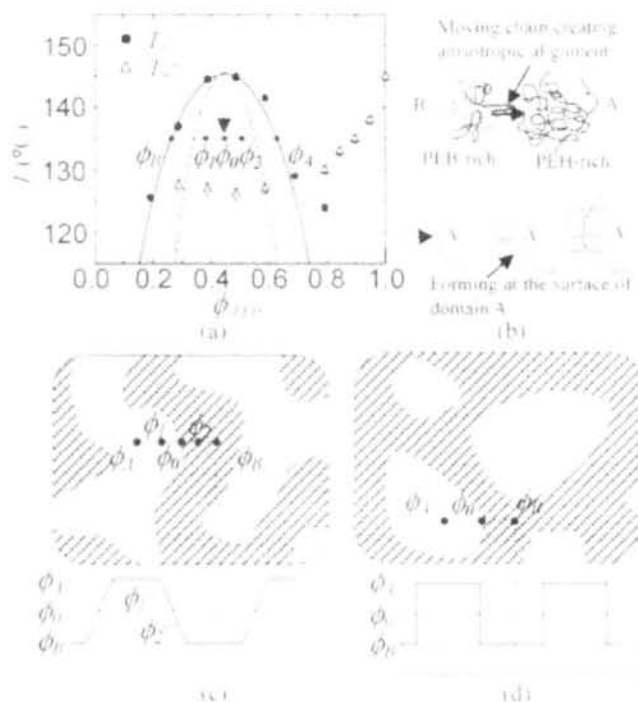


图 1.31 Fluctuation Assisted Crystallization 机理的示意图。⁸⁸

1.6 本研究体系研究进展

本论文研究的对象是等规聚丙烯/等规聚丁烯-1 (iPP/iPB-1) 双结晶性共混体系。过去几十年, 研究者对 iPP/iPB-1 共混体系的研究大多集中在体系的相容性。

Siegmann 等人^{93,94} 研究了不同配比 PP/PB 样品的模量, 发现共混样品的模量等于两纯料模量按组成比的叠加, 并且体系只存在一个玻璃化转变温度, 他认为 PP/PB 体系具有较高的相容性。Geil 等人⁹⁵ 通过比较淬冷后冷结晶的 PP/PB 样品和熔体结晶样品的形貌、力学性能, 认为 PP/PB 是相容的, 甚至在一定条件下可以达到互容, 只是互容很难通过传统的熔融共混来实现。Chen 等人⁹⁶ 利用 DSC 对溶液共混的 PB-1/PP 样品进行了测试, 通过各配比样品的平衡熔点计算了体系的相互作用参数, 发现其在整个组分范围内都小于零, 证明 PB-1/PP 体系是相容的。

Marand 等人⁹⁷ 研究了 iPP/iPB-1 共混体系相分离对结晶的影响。他们首先通过预处理使得样品发生相当程度的相分离 (如图 1.32a), 然后降温到 iPP 结晶温度研究 iPP 的结晶 (结果如图 1.32b)。结果显示 iPP 晶体优先在 iPP 富集区内成

核，同时可在穿越 iPB-1 富集区后连续生长。但是两个相区内晶体的形貌、球晶的生长速率和熔点都有很大差别，并且表现出温度依赖性。此现象产生的原因主要是分相后相区内组分浓度的差异。他们的实验证实了 iPP/iPB-1 共混体系是部分相容的，具有 UCST 特性并且推测对于他们所选用的样品，临近温度可能高于材料的热降解温度。

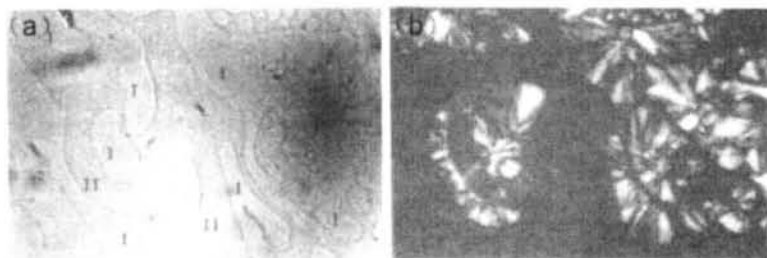


图 1.32 iPP/iPB-1 分相样品 iPP 结晶前后的显微镜照片对比。⁹⁷

1.7 本论文的研究内容和意义

本论文研究的对象是 iPP/iPB-1 双结晶性共混体系。从工业应用角度出发，iPP 和 iPB-1 都是工业生产中应用非常广泛的塑料材料，而且二者性能互补，通过共混技术可能获取理想性能的材料。从基础研究角度出发，iPP 和 iPB-1 分子组成相同、结构类似且相对简单并具有一定的相容性，因此 iPP/iPB-1 共混体系可作为结晶性/结晶性共混体系研究的模型体系。

高分子物理研究领域对于 iPP 和 iPB-1 各自的结晶行为、结构与性能关系等方面已做了大量的工作，为该共混体系的研究积累了丰富的基础。对于本研究体系，当温度处于 iPP 结晶温度区间而高于 iPB-1 结晶温度时，此时体系中 iPB-1 始终保持熔体状态，而体系的相分离和 iPP 组分的结晶可能同时发生，因此可开展体系相分离与 iPP 组分结晶相互作用的研究。不同条件下，体系相分离和 iPP 组分结晶间的竞争关系导致的体系相态结构的差异又会影响到 iPB-1 组分的结晶行为。几种相变行为共同作用，决定着体系的聚集态结构，进而影响材料的最终使用性能。

共混体系相容性研究是开展其他研究工作的基础，对 iPP/iPB-1 共混体系的相容性一直以来没有明确的结论。本文希望首先确定 iPP/iPB-1 共混体系相容性，在此基础上，结合以往对单体研究的成果，系统地开展以下研究：1) 共混及组分比对两组分的晶体形态、结晶温度和结晶动力学等有何影响；2) 熔体相态对体系相分离和结晶行为的影响；3) 相态结构对组分结晶行为的影响；4) 体系相分离与结晶对组分结晶晶型的影响。

基于以上分析, 本论文开展了如下工作:

1) 利用光学显微镜研究了不同组分比共混样品在熔体时相态结构随时间的变化并根据不同组分比样品相分离发生的机理确定了体系的相图。

2) 利用光学显微镜、DSC 和傅立叶变换红外吸收光谱 (FTIR) 技术研究了共混体系组分比对 iPP 和 iPB-1 的晶体形态和结晶行为的影响。

3) 把共混样品置于熔点以上不同时间, 获取具有不同熔体相态的样品, 降温后, 利用光学显微镜、DSC 和傅立叶变换红外吸收光谱 (FTIR) 技术研究熔体相态对体系相分离和 iPP 组分结晶的影响。

4) 设计两步结晶实验, 首先 iPP 在不同温度下结晶, 由于不同温度下体系相分离和 iPP 结晶的相对速率不同而导致体系相态结构不同, 然后降温使 iPB-1 等温结晶, 研究相态结构对 iPB-1 结晶动力学的影响。

5) 改变热处理及结晶条件, 研究了相分离和结晶过程对 iPB-1 结晶晶型的影响。

参考文献

- 1 <http://defense-update.com/products/d/Dyneema.html>
- 2 www.boeing.com/commercial/787family/programfacts.html
- 3 Lu, K. The future of metals. *Science* 328, 319-320 (2010).
- 4 Shen, S., Henry, A., Tong, J., Zheng, R. & Chen, G. Polyethylene nanofibres with very high thermal conductivities. *Nature nanotechnology* 5, 251-255 (2010).
- 5 王德禧 & 江梅. 聚丙烯及其改性技术. *工程塑料应用* 26, 26-30 (1998).
- 6 王国全. 聚合物共混改性原理与应用. (中国轻工业出版社, 2007).
- 7 吴陪熙 & 张留成. 聚合物共混改性. (北京: 中国轻工业出版社, 1995).
- 8 Olabisi O., Robeson L.M., Shaw M.T. *Polymer-Polymer Miscibility*; Academic:New York, 1979, P89.
- 9 Paul D.R., Newman S. Eds. *Polymer Blends*; Academic:New York, 1978, Vols. 1 and 2.
- 10 Gunton, J., San Miguel, M., Sahni, P. S., Domb, C. & Lebowitz, J.(Academic, New York, 1983).
- 11 Basire, C. & Ivanov, D. A. Evolution of the lamellar structure during crystallization of a semicrystalline-amorphous polymer blend: time-resolved hot-stage SPM study. *Phys Rev Lett* 85, 5587 (2000).
- 12 Chen, H.-L., Li, L.-J. & Lin, T.-L. Formation of segregation morphology in

- crystalline/amorphous polymer blends: molecular weight effect. *Macromolecules* 31, 2255-2264 (1998).
- 13 Cheung, Y. W. & Stein, R. S. Critical Analysis of the Phase Behavior of Poly (ϵ -caprolactone)(PCL)/Polycarbonate (PC) Blends. *Macromolecules* 27, 2512-2519 (1994).
- 14 Kit, K. & Schultz, J. Simulation of the effect of noncrystalline species on long spacing in crystalline/noncrystalline polymer blends. *Macromolecules* 35, 9819-9824 (2002).
- 15 Saito, H. & Stuehn, B. Exclusion of noncrystalline polymer from the interlamellar region in poly (vinylidene fluoride)/poly (methyl methacrylate) blends. *Macromolecules* 27, 216-218 (1994).
- 16 Penning, J. & St. John Manley, R. Miscible blends of two crystalline polymers. 1. Phase behavior and miscibility in blends of poly (vinylidene fluoride) and poly (1, 4-butylene adipate). *Macromolecules* 29, 77-83 (1996).
- 17 Qiu, Z., Ikehara, T. & Nishi, T. Miscibility and crystallization in crystalline/crystalline blends of poly (butylene succinate)/poly (ethylene oxide). *Polymer* 44, 2799-2806 (2003).
- 18 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* 40, 5047-5053 (2007).
- 19 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* 46, 8744-8747 (2013).
- 20 王嫣, 顾正彪, 洪雁 & 李兆丰. 淀粉接枝醋酸乙烯酯 (VAc) 胶粘剂的性能优化 [J]. *食品与生物技术学报* 26, 25-30 (2007).
- 21 Flory, P. J. Thermodynamics of heterogeneous polymers and their solutions. *The Journal of chemical physics* 12, 425-438 (1944).
- 22 Scott, R. L. The thermodynamics of high polymer solutions. V. Phase equilibria in the ternary system: polymer 1—polymer 2—solvent. *The Journal of chemical physics* 17, 279-284 (1949).
- 23 卓启疆. 聚合物自由体积[M]. 成都: 成都科技大学出版社, 1987.
- 24 Binney, J. J., Dowrick, N., Fisher, A. & Newman, M. *The theory of critical phenomena: an introduction to the renormalization group.* (Oxford University Press, Inc., 1992).
- 25 Chen, J.-h. & Lubensky, T. Landau-Ginzburg mean-field theory for the nematic to smectic-C and nematic to smectic-A phase transitions. *Physical Review A* 14, 1202 (1976).
- 26 Han, C. C. & Akcasu, A. Z. Phase decomposition in polymers. *Annual Review of Physical Chemistry* 43, 61-90 (1992).
- 27 Hashimoto, T. Dynamics in spinodal decomposition of polymer mixtures. *Phase Transitions:*

- A *Multinational Journal* 12, 47-119 (1988).
- 28 Kaji, K. et al. Spinodal crystallization of polymers: Crystallization from the unstable melt. *Adv Polym Sci* 191, 187-240, doi:10.1007/12_013 (2005).
- 29 Fredrich et al., 1912, 1913.
- 30 W Abitz, O Gerngross, K Herrmann - *Naturwissenschaften*, 1930.
- 31 Jaccodine & Ralph. Observations of spiral growth steps in ethylene polymer. *Nature* 176, 305-306 (1955).
- 32 Flory, P. J. Molecular morphology in semicrystalline polymers. *Nature* 272, 226-229 (1978).
- 33 Yoon, D. Y. & Flory, P. J. Small-Angle Neutron-Scattering by Semicrystalline Polyethylene. *B Am Phys Soc* 22, 258-258 (1977).
- 34 Schelten, J., Ballard, D. G. H., Wignall, G. D., Longman, G. & Schmatz, W. Small-angle neutron scattering studies of molten and crystalline polyethylene. *Polymer* 17, 751-759 (1976).
- 35 JW, G. On the equilibrium of heterogeneous substances. *American Journal of Science* 16, 441-458 (1878).
- 36 Abraham, D. B. Ising-Model Surface-Tension Using Real-Space Renormalization-Group Methods - Comment. *Phys Rev B* 19, 3833-3834, doi:DOI 10.1103/PhysRevB.19.3833 (1979).
- 37 (Wunderlich B. *Macromolecular physics, crystal structure, morphology, defects*[M]. Academic Press, 1973).
- 38 Turnbull, D. & Cormia, R. L. Kinetics of Crystal Nucleation in Some Normal Alkane Liquids. *J Chem Phys* 34, 820-&, doi:Doi 10.1063/1.1731681 (1961).
- 39 Turnbull, D. Kinetics of Heterogeneous Nucleation. *J Chem Phys* 18, 198-203, doi:Doi 10.1063/1.1747588 (1950).
- 40 Turnbull, D. & Fisher, J. C. Rate of Nucleation in Condensed Systems. *J Chem Phys* 17, 71-73, doi:Doi 10.1063/1.1747055 (1949).
- 41 Hoffman, J. D. & Lauritzen, J. I. Crystallization of Bulk Polymers with Chain Folding - Theory of Growth of Lamellar Spherulites. *J Res Nat Bur Stand A* 65, 297-& (1961).
- 42 Hoffman, J. D. & Miller, R. L. Kinetics of crystallization from the melt and chain folding in polyethylene fractions revisited: Theory and experiment. *Polymer* 38, 3151-3212 (1997).
- 43 Frank, F. C. & Tosi, M. ON THEORY OF POLYMER CRYSTALLIZATION. *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences* 263, 323-&, doi:10.1098/rspa.1961.0163 (1961).
- 44 De Rosa, C. & Auriemma, F. Structural-mechanical phase diagram of isotactic polypropylene. *Journal of the American Chemical Society* 128, 11024-11025 (2006).
- 45 Rastogi, S., Hikosaka, M., Kawabata, H. & Keller, A. Role of Mobile Phases in the

- Crystallization of Polyethylene .I. Metastability and Lateral Growth. *Macromolecules* 24, 6384-6391, doi:Doi 10.1021/Ma00024a003 (1991).
- 46 何曼君, 陈维孝 & 董西侠. 高分子物理. Vol. 244 (复旦大学出版社, 1983).
- 47 刘凤岐 & 汤心颐. 高分子物理. (高等教育出版社, 1995).
- 48 Miyoshi, T., Mamun, A. & Hu, W. Molecular ordering and molecular dynamics in isotactic-polypropylene characterized by solid state NMR. *The Journal of Physical Chemistry B* 114, 92-100 (2009).
- 49 Kang, Y.-A. et al. In-situ analysis of fiber structure development for isotactic polypropylene. *Polymer* 52, 2044-2050 (2011).
- 50 Swartjes, F. H. M., Peters, G. W., Rastogi, S. & Meijer, H. E. Stress induced crystallization in elongational flow. *International Polymer Processing* 18, 53-66 (2003).
- 51 Kopp, S., Wittmann, J. C. & Lotz, B. Phase-II to Phase-I Crystal Transformation in Polybutene-1 Single-Crystals - a Reinvestigation. *J Mater Sci* 29, 6159-6166 (1994).
- 52 Kopp, S., Wittmann, J. C. & Lotz, B. Epitaxial Crystallization and Crystalline Polymorphism of Poly(1-Butene) - Form-III and Form-II. *Polymer* 35, 908-915 (1994).
- 53 Lotz, B. et al. Chirality constraints in crystal-crystal transformations: Isotactic poly(1-butene) versus syndiotactic polypropylene. *Macromolecules* 31, 9253-9257 (1998).
- 54 Mathieu, C., Stocker, W., Thierry, A., Wittmann, J. C. & Lotz, B. Epitaxy of isotactic poly(1-butene): new substrates, impact and attempt at recognition of helix orientation in form I' by AFM. *Polymer* 42, 7033-7047 (2001).
- 55 Padden Jr, F. & Keith, H. Spherulitic crystallization in polypropylene. *Journal of applied physics* 30, 1479-1484 (1959).
- 56 Banks, W. & Sharples, A. The AVRAMI equation in polymer crystallization. *Die Makromolekulare Chemie* 59, 233-236 (1963).
- 57 Chan, T. & Isayev, A. Quiescent polymer crystallization: modelling and measurements. *Polymer Engineering & Science* 34, 461-471 (1994).
- 58 Lorenzo, A. T., Arnal, M. L., Albuerno, J. & Müller, A. J. DSC isothermal polymer crystallization kinetics measurements and the use of the Avrami equation to fit the data: guidelines to avoid common problems. *Polymer testing* 26, 222-231 (2007).
- 59 Pérez - Cardenas, F. C., Castillo, L. & Vera - Graziano, R. Modified Avrami expression for polymer crystallization kinetics. *J Appl Polym Sci* 43, 779-782 (1991).
- 60 刘念才, 黄华. 高分子共混物增容用反应性高分子. *高分子材料科学与工程* 12, 1-8 (1996).
- 61 吴培熙. 聚合物共混改性进展. *塑料工程*, 19-48 (1994).

- 62 Chen, H.-L., Hwang, J. C., Yang, J.-M. & Wang, R.-C. Simultaneous liquid-liquid demixing and crystallization and its effect on the spherulite growth in poly (ethylene terephthalate)/poly (ether imide) blends. *Polymer* 39, 6983-6989 (1998).
- 63 Hudson, S. D., Davis, D. D. & Lovinger, A. J. Semicrystalline morphology of poly (aryl ether ether ketone)/poly (ether imide) blends. *Macromolecules* 25, 1759-1765 (1992).
- 64 Okada, T., Saito, H. & Inoue, T. Nonlinear crystal growth in the mixture of isotactic polypropylene and liquid paraffin. *Macromolecules* 23, 3865-3868 (1990).
- 65 Wang, H. et al. Competing growth kinetics in simultaneously crystallizing and phase-separating polymer blends. *The Journal of chemical physics* 116, 7311-7315 (2002).
- 66 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* 44, 7405-7412, doi:10.1016/j.polymer.2003.09.024 (2003).
- 67 Tanaka, H. & Nishi, T. New types of phase separation behavior during the crystallization process in polymer blends with phase diagram. *Phys Rev Lett* 55, 1102 (1985).
- 68 Matsuba, G., Shimizu, K., Wang, H., Wang, Z. & Han, C. C. Kinetics of phase separation and crystallization in poly (ethylene-ran-hexene) and poly (ethylene-ran-octene). *Polymer* 44, 7459-7465 (2003).
- 69 Matsuba, G., Shimizu, K., Wang, H., Wang, Z. & Han, C. C. The effect of phase separation on crystal nucleation density and lamella growth in near-critical polyolefin blends. *Polymer* 45, 5137-5144 (2004).
- 70 Shimizu, K. et al. Crystallization and phase separation kinetics in blends of linear low-density polyethylene copolymers. *Polymer* 45, 7061-7069 (2004).
- 71 Zhang, X., Wang, Z. & Han, C. C. Fine structures in phase-separated domains of a polyolefin blend via spinodal decomposition. *Macromolecules* 39, 7441-7445 (2006).
- 72 Zhang, X., Wang, Z., Zhang, R. & Han, C. C. Effect of liquid-liquid phase separation on the lamellar crystal morphology in PEH/PEB blend. *Macromolecules* 39, 9285-9290 (2006).
- 73 Shi, W., Chen, F., Zhang, Y. & Han, C. C. Viscoelastic phase separation and interface assisted crystallization in a highly immiscible iPP/PMMA blend. *ACS Macro Letters* 1, 1086-1089 (2012).
- 74 Pang, Y., Dong, X., Zhao, Y., Han, C. C. & Wang, D. Time evolution of phase structure and corresponding mechanical properties of iPP/PEOc blends in the late-stage phase separation and crystallization. *Polymer* 48, 6395-6403 (2007).
- 75 He, Z. et al. Effective Morphology Control in an Immiscible Crystalline/Crystalline Blend by Artificially Selected Viscoelastic Phase Separation Pathways. *Macromolecules* 47, 1741-1748 (2014).

- 76 Tanaka, H., Hayashi, T. & Nishi, T. Application of digital image analysis to the study of high - order structure of polymers. *Journal of applied physics* 59, 653-655 (1986).
- 77 Tanaka, H., Hayashi, T. & Nishi, T. Application of digital image analysis to pattern formation in polymer systems. *Journal of applied physics* 59, 3627-3643 (1986).
- 78 Tanaka, H. & Nishi, T. Direct determination of the probability distribution function of concentration in polymer mixtures undergoing phase separation. *Phys Rev Lett* 59, 692 (1987).
- 79 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* 39, 783 (1989).
- 80 Inaba, N., Sato, K., Suzuki, S. & Hashimoto, T. Morphology Control of Binary Polymer Mixtures by Spinodal Decomposition and Crystallization .I. Principle of Method and Preliminary-Results on Pp/Epr. *Macromolecules* 19, 1690-1695, doi:Doi 10.1021/Ma00160a036 (1986).
- 81 Inaba, N., Yamada, T., Suzuki, S. & Hashimoto, T. Morphology control of binary polymer mixtures by spinodal decomposition and crystallization. 2. Further studies on PP/EPR. *Macromolecules* 21, 407-414 (1988).
- 82 Wang, H., Gan, Z., Schultz, J. M. & Yan, S. A morphological study of poly (butylene succinate)/poly (butylene adipate) blends with different blend ratios and crystallization processes. *Polymer* 49, 2342-2353 (2008).
- 83 He, Z., Liang, Y. & Han, C. C. Confined Nucleation and Growth of Poly (ethylene oxide) on the Different Crystalline Morphology of Poly (butylene succinate) From a Miscible Blend. *Macromolecules* 46, 8264-8274 (2013).
- 84 Di Lorenzo, M. L. & Righetti, M. C. Self - decelerated crystallization in poly (butylene terephthalate)/poly (ϵ - caprolactone) blends. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 45, 3148-3155 (2007).
- 85 Zheng, S. & Jungnickel, B. J. 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* 38, 1250-1257 (2000).
- 86 Shimizu, K. et al. Interplay of crystallization and liquid-liquid phase separation in polyolefin blends: a thermal history dependence study. *Polymer* 48, 4226-4234 (2007).
- 87 Hong, S. et al. Liquid-liquid phase separation and crystallization in thin films of a polyolefin blend. *Macromolecules* 41, 2311-2314, doi:10.1021/ma7025379 (2008).
- 88 Zhang, X. H., Wang, Z. G., Muthukumar, M. & Han, C. C. Fluctuation-assisted crystallization: In a simultaneous phase separation and crystallization polyolefin blend system.

- Macromol Rapid Comm 26, 1285-1288, doi:10.1002/marc.200500304 (2005).
- 89 Zhang, X. H., Wang, Z. G., Dong, X., Wang, D. J. & Han, C. C. Interplay between two phase transitions: Crystallization and liquid-liquid phase separation in a polyolefin blend. *J Chem Phys* 125, doi:Artn 02490710.1063/1.2208997 (2006).
- 90 Mitra, M. K. & Muthukumar, M. Theory of spinodal decomposition assisted crystallization in binary mixtures. *J Chem Phys* 132, doi:Artn 18490810.1063/1.3425774 (2010).
- 91 Hu, W. B. & Frenkel, D. Effect of metastable liquid - Liquid demixing on the morphology of nucleated polymer crystals. *Macromolecules* 37, 4336-4338, doi:10.1021/ma049581t (2004).
- 92 tenWolde, P. R. & Frenkel, D. Enhancement of protein crystal nucleation by critical density fluctuations. *Science* 277, 1975-1978 (1997).
- 93 Siegmann, A. Crystalline/crystalline polymer blends: Some structure-property relationships. *J Appl Polym Sci* 24, 2333-2345 (1979).
- 94 Siegmann, A. Crystallization of crystalline/crystalline blends: Polypropylene/polybutene - 1. *J Appl Polym Sci* 27, 1053-1065 (1982).
- 95 Hsu, C. & Geil, P. Structure - property - processing relationships of polypropylene - polybutylene blends. *Polymer Engineering & Science* 27, 1542-1556 (1987).
- 96 Shieh, Y.-T., Lee, M.-S. & Chen, S.-A. Crystallization behavior, crystal transformation, and morphology of polypropylene/polybutene-1 blends. *Polymer* 42, 4439-4448 (2001).
- 97 Cham, P., Lee, T. & Marand, H. On the state of miscibility of isotactic poly (propylene)/isotactic poly (1-butene) blends: Competitive liquid-liquid demixing and crystallization processes. *Macromolecules* 27, 4263-4273 (1994).

第2章 样品体系介绍及表征

2.1 单组份样品物性

iPP 和 iPB-1 都是典型的多晶型聚合物。表 2.1 给出了 iPP 和 iPB-1 不同晶型的物理特性。不同晶型的产生受结晶条件控制。¹⁻¹²

表 2.1 iPP 和 iPB-1 的多晶型性。

聚合物	晶型	晶系	螺旋构象	熔点	生成条件
iPP	α	单斜	3_1	160~175 °C	熔体或溶液结晶
	β	六方	3_1	140~150 °C	温度梯度, 成核剂、剪切诱导
	γ	三斜	3_1	135~150 °C	高压
iPB-1	II	四方	11_3	110~120 °C	熔体结晶
	I	六方	3_1	120~135 °C	室温下 II 转变
	I'	六方 (三斜)	3_1	90~100 °C	溶液结晶
	III	正交	4_1	90~100 °C	稀溶液结晶

对于 iPP, α 晶是最常见的晶型, 从熔体或溶液降温结晶一般都生成 α 晶。在特定条件下, 如存在温度梯度、成核剂或剪切应力的情况下, 倾向于生成 β 晶^{13,14}。在高压条件下会优先生成 γ 晶^{15,16}。此外淬冷熔体或者拉伸 α 晶会得到具有近晶结构的 mesophase^{4,17}。从晶型热力学稳定性上比较, α 晶是最稳定的晶型, 在升温过程中, β 、 γ 和 mesophase 都会向 α 晶转变。以上几种晶型具有不同的晶胞参数, 可用宽角 X 射线衍射 (WAXD) 对晶型进行区分 (如图 2.1)¹⁷。由于 iPP 分子结晶时采取 $H3_1$ 螺旋构象, 而且不同的螺旋构象长度对应不同的红外光谱特征吸收峰, 因此在实验中可用红外光谱特征吸收峰的演化来表征 iPP 的结晶动力学 (图 2.2)。¹⁸

iPB-1 常见的晶型包括晶型 I, 晶型 II, 晶型 III 及晶型 I'^{12,19-21}。从熔体降温一般生成晶型 II¹⁰, 属于四方晶系, 分子链为 $H 11_3$ 螺旋构象。晶型 II 是一种亚稳定的晶型, 在室温条件下会自发向稳定的晶型 I 转变。晶型 I, 属六方晶系, 分子链 $H3_1$ 螺旋构象, 一般通过晶型 II 自发相转变形成。晶型 III, 属正交晶系, 晶体中分子链 $H4_1$ 螺旋构象, 一般由从 iPB-1 稀溶液中结晶得到。晶型 I' 与晶型 I 具有相同的 $H3_1$ 螺旋构象, 属于三斜晶系, 一般是由 iPB-1 熔体在极端条件下 (如高压、纳米受限等) 结晶生成。²²⁻²⁷

晶型 I 和晶型 II 具有不同的晶胞结构和分子螺旋构象, 因此可以通过 WAXD 和 FTIR 进行区分 (如图 2.3)。由于晶型 I' 和 I 具有相同的晶胞参数与分子链构

象, 无法用 WAXD 和 FTIR 进行进行鉴定^{28,29}。两者物理性质的差异主要体现在熔融温度的不同, 晶型 I 的熔点在 120 °C 到 135 °C, 而晶型 I' 的熔点在 90 °C 到 100 °C。^{30,31} 因此可以通过 DSC 测试或者利用 WAXD 跟踪晶体熔融过程中晶体信号消失的温度来对两者进行区分。

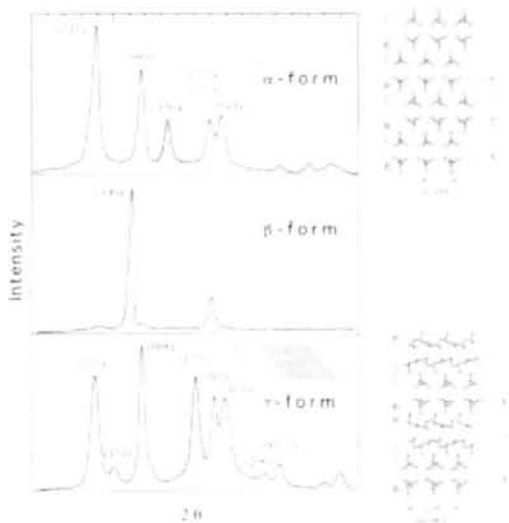


图 2.1 iPP 不同晶型的一维 WAXD 曲线。¹⁷

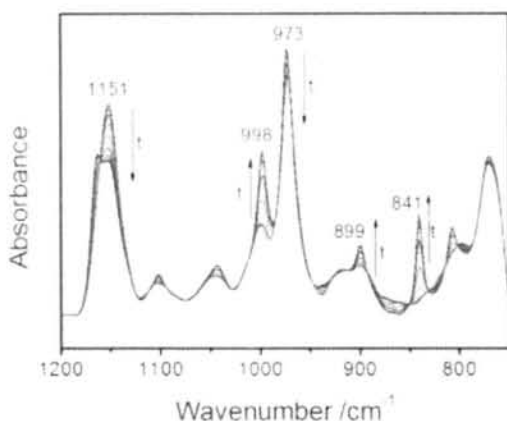


图 2.2 iPP 的红外特征吸收峰及其在结晶过程中演化。

本研究中使用的 iPP 茂金属催化合成, 由 LyondellBasell 公司提供, 重均分子量约 212 kg/mol, 熔体流动指数为 30 g/10 min (230 °C/2.16 kg, ASTM D), 等规度[*mr*]%、[*rr*]%和[*mm*]%分别为 3.09、0.86 和 96.05。³² 由 DSC 测得熔点约 145 °C (如图 2.4a)。

iPB-1 同样由 LyondellBasell 公司提供, 商品号是 PB0110M, 重均分子量约 711 kg/mol, 熔体流动指数为 0.4 g/10 min(190 °C/2.16 kg, ISO 1133)。平均立构规

整度与立构规整部分的立构规整度分别是 92.9% 与 97.4% [mmmm]%.³³ 由 DSC 测得晶型 I 与晶型 II 的熔点分别约为 128 °C 与 115 °C (如图 2.4b)。

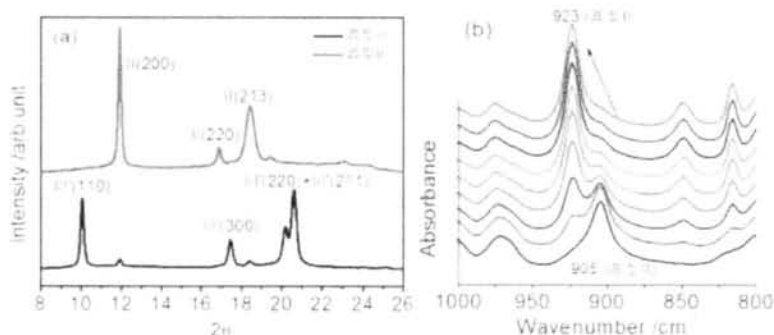


图 2.3 iPB-1 不同晶型 WAXD 曲线 (a); 相转变过程中红外吸收光谱演变 (b)。

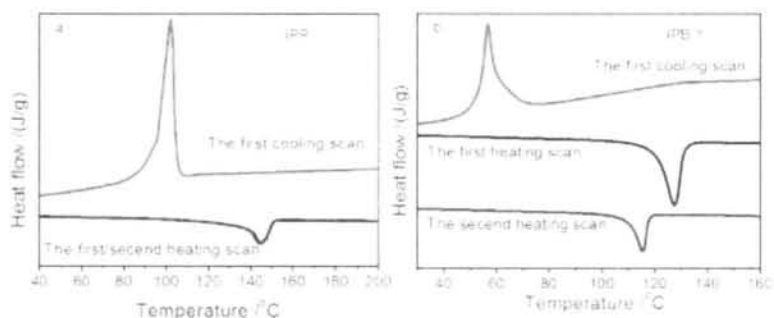


图 2.4 iPP 与 iPB-1 的 DSC 升降温曲线, 升降温速率 10 °C/min。

2.2 共混样品制备

iPP/iPB-1 共混样品采用溶液共混法制备。将不同质量比的 iPP 和 iPB-1 原料溶于热的二甲苯溶剂中(质量分数 3%), 在 130 °C 回流 90 min。待原料完全溶解后, 将溶液倒入冰甲醇中萃取(甲醇与二甲苯的体积比为 6: 1), 同时用玻璃棒快速搅拌, 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 60 °C 干燥 72 h。通过该法制得不同质量比的 iPP/iPB-1 絮状共混样品。之后再在平板硫化机上 200 °C 真空压膜, 得到厚度约 70 μm 的薄膜样品。iPP 和 iPB-1 纯料样品也进行同样的溶剂处理。

2.3 共混样品基础物理性质表征

利用上述方法制得了 iPP/iPB-1 质量比分别为 1/9、2/8、3/7、4/6、5/5、6/4、7/3、8/2、9/1 的共混样品和两种经过相同过程处理的纯料样品。利用 WAXD、

FTIR 对压膜后放置超过一个月的共混样品薄膜进行了初步表征。

WAXD 测试使用实验室搭建的 X 射线装置进行, 光源为 Cu K α (Incoatec, GmbH, $\lambda=0.154$ nm), 样品到探测器的距离 364 mm。衍射信号使用成像板探测器收集 (Mar 345, 共有 3072 \times 3072 像素点, 像素点尺寸是 150 μ m), 数据采集时间为 15 min。WAXD 二维散射数据由欧洲同步辐射光源提供的 Fit-2D 软件进行分析。不同组分样品的 WAXD 结果如图 2.5 所示。在共混样品中都测到了 iPP 和 iPB-1 的晶体衍射峰, 其强度基本等于组分按比例叠加。并且 iPP 和 iPB-1 晶体衍射峰的峰位与纯料一致, 说明共混没有影响到两者的晶格结构, 也就是没有发生共结晶。所测试的样品都已在压膜后放置了一个月以上, 一般情况下, iPB-1 中晶型 II 到晶型 I 的转变应该已经完成。但所有包含 iPB-1 的样品中 (包括防放置了约半年时间的纯 iPB-1) 都还存在晶型 II 的衍射峰, 这可能跟所选用 iPB-1 本身的分子结构, 如等规度等因素有关。

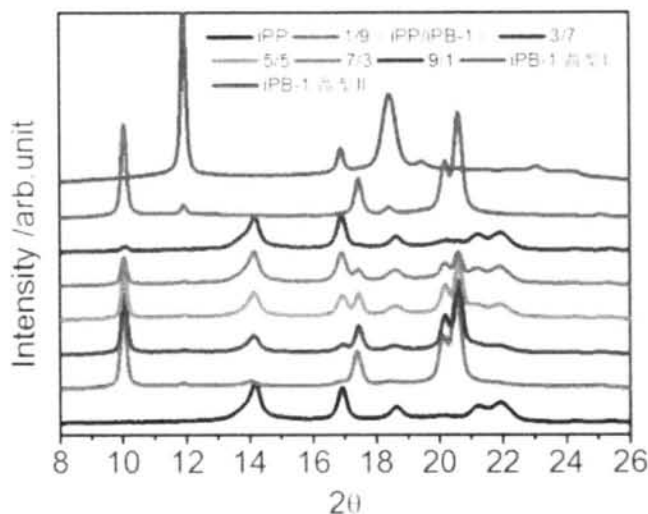


图 2.5 不同组分比共混样品及纯料样品的 WAXD 结果。

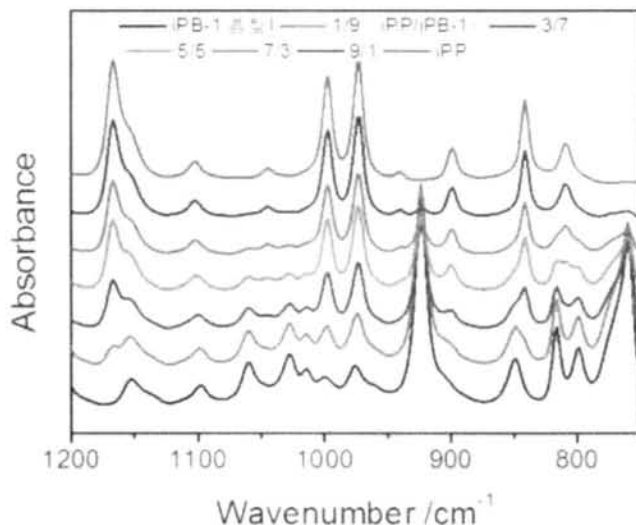


图 2.6 不同组分比共混样品及纯料样品的 FTIR 谱图。

采用傅立叶变换红外光谱仪 (TENSOR 27 Bruker) 测试了共混样品的红外吸收, 采集波数范围为 $3900-700\text{ cm}^{-1}$, 波数分辨率 4 cm^{-1} , 每张谱图重复采集 64 次取平均。图 2.6 给出了不同组分样品的 FTIR 谱图。谱图中吸收峰为 iPP 和 iPB-1 的红外特征吸收峰的叠加, 峰强也基本等于按组分比例加和。在谱图测试范围内没有新的吸收峰出现, 说明 iPP 和 iPB-1 分子间没有特殊相互作用, 这主要是因为两者分子链化学结构简单。

2.4 iPP/iPB-1 共混体系相图确定

高分子共混体系的相容性对体系的相行为起决定作用, 进而决定了材料的结构及宏观使用性能, 体系相容性的研究是开展其他研究的基础。我们结合显微镜观察到的 iPP/iPB-1 共混体系熔体相态结构随高温处理时间的演化规律及高温处理时间对 iPP/iPB-1 共混体系中 iPB-1 直接生成的晶型 I' 相对含量的关系, 讨论了 iPP/iPB-1 共混体系的相容性。

2.4.1 实验装置及实验方法

光学显微镜、红外光谱仪等测试装置由于光路设计及检测原理的考虑, 预留的样品原位处理空间都比较小。商用的样品原位处理装置如 Linkam 热台无法在此类装置上开展原位实验, 因此我们组设计了能与光学显微镜、红外光谱仪及 X 射线散射等多种检测方法联用进行原位在线检测的微型控温热台(如图 2.7 所示)。配合 Eurothem 温控装置控制样品升降温速率及目标温度, 实现 $25-300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度范

围内精度 $\pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度控制。同时，窗口材料可以方便更换，可配合光学显微镜、红外光谱仪及 X 射线散射等检测技术开展一般结晶性高分子消除热历史及等温、变温结晶的原位在线实验。

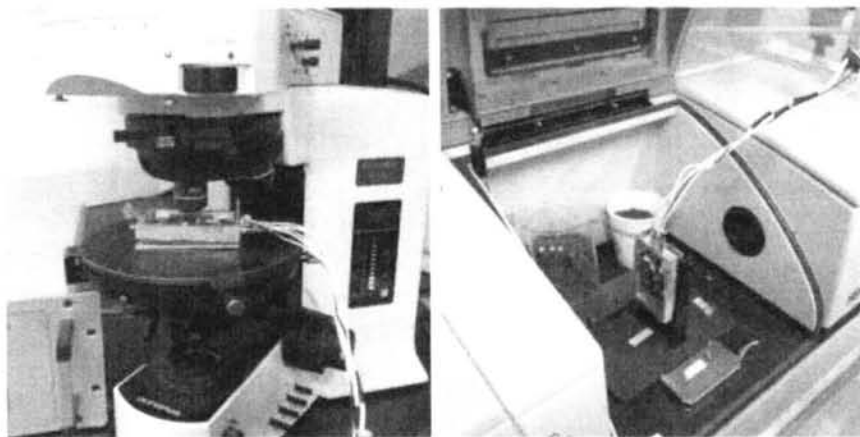


图 2.7 微型控温热台与光学显微镜及红外光谱仪配合使用。

实验方法如下：

- 1) 用微型控温热台把共混样品快速升温到目标实验温度 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，利用光学显微镜 (BX51 Olympus) 在线检测 3/7 (iPP/iPB-1)、5/5、7/3 共混样品体系相态结构随时间的变化；
- 2) 样品在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处理不同时间 10、30、60 min，然后降温到 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 使 iPP 组分等温结晶，对比在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处理不同时间的样品中 iPP 组分晶体形态的不同。
- 3) 将 6/4 样品在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 分别处理 10 min 和 60 min，然后投入液氮中，使熔体相态冻结，在偏光显微镜下比较其差异。

2.4.2 实验结果与讨论

图 2.8 给出了 5/5 样品在 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处理不同时间的光学显微镜照片。样品刚刚加热至 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时，体系并不是均一的状态，而是存在对比度差异比较明显的颗粒状结构，可能的原因是样品在热压成膜的处理过程中或是在升温过程中发生了一定程度的相分离。随着热处理时间的延长，相畴尺寸不断增长。两相畴边界处的界面逐渐模糊，两相对比度差异不断降低。对比度差异与相畴中组分的浓度决定，因此随着高温热处理时间的延长，毗邻的 iPP 富集相与 iPB-1 富集相互融合形成更大的相畴，新形成的相畴间的对比度差异降低。当高温热处理时间足够长时，体系相容形成均一的熔体。在对其他样品及更高温度 ($250\text{ }^{\circ}\text{C}$) 下实验同样观察到两组分在热处理过程中互容的趋势，表明 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上样品发生互容。

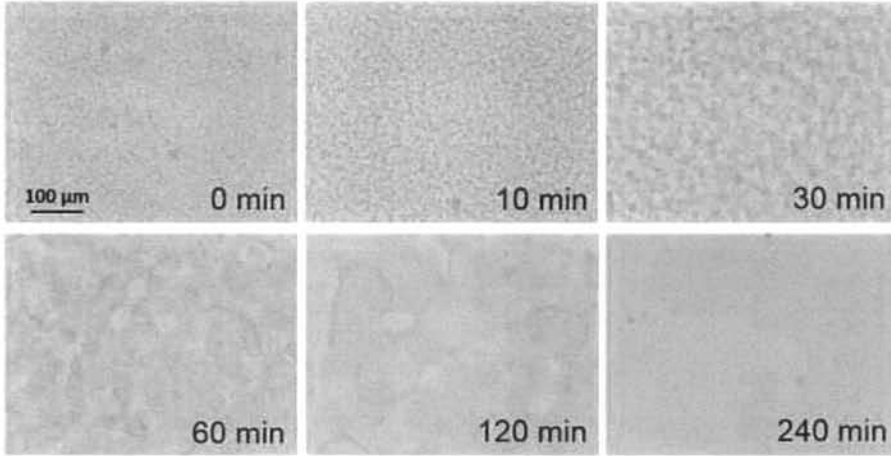
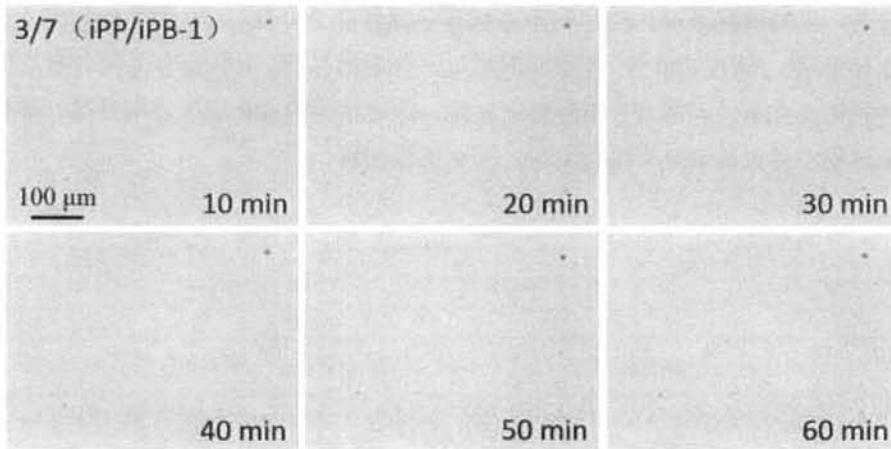


图 2.8 5/5、7/3 样品在 200 °C 下熔体相态结构随时间的变化。

图 2.9 分别给出了 3/7 (iPP/iPB-1)、5/5 和 7/3 样品在 200 °C 下保持，体系熔体相态结构随时间的变化。结果显示，当温度刚达到预设温度时，样品也不是呈现均一的状态，同样可能是由于样品在热压成膜的处理过程中发生了相分离。随着保持时间的增加，三组样品中均出现了明显的相分离现象。对比三组样品的相分离过程，发现随组分比不同，相分离的机理不同。对于组分为 3/7 和 5/5 的样品，在相分离初期，体系相态呈两相交错的双连续结构并随时间连续变化。该现象表明两组样品均发生了旋节线机理 (Spinodal Decomposition, SD) 的相分离。随处理时间延长，相畴逐渐流动、凝聚呈液滴状分散在体系中。对于组分为 7/3 的样品，相分离开始后，体系内出现大量对比度存在差异的小颗粒状区域，随时间进行，颗粒状区域逐渐变大，后期互相融合成球状液滴，表明 7/3 样品发生的是成核生长机理 (Nuclear and Grown, NG) 的相分离。



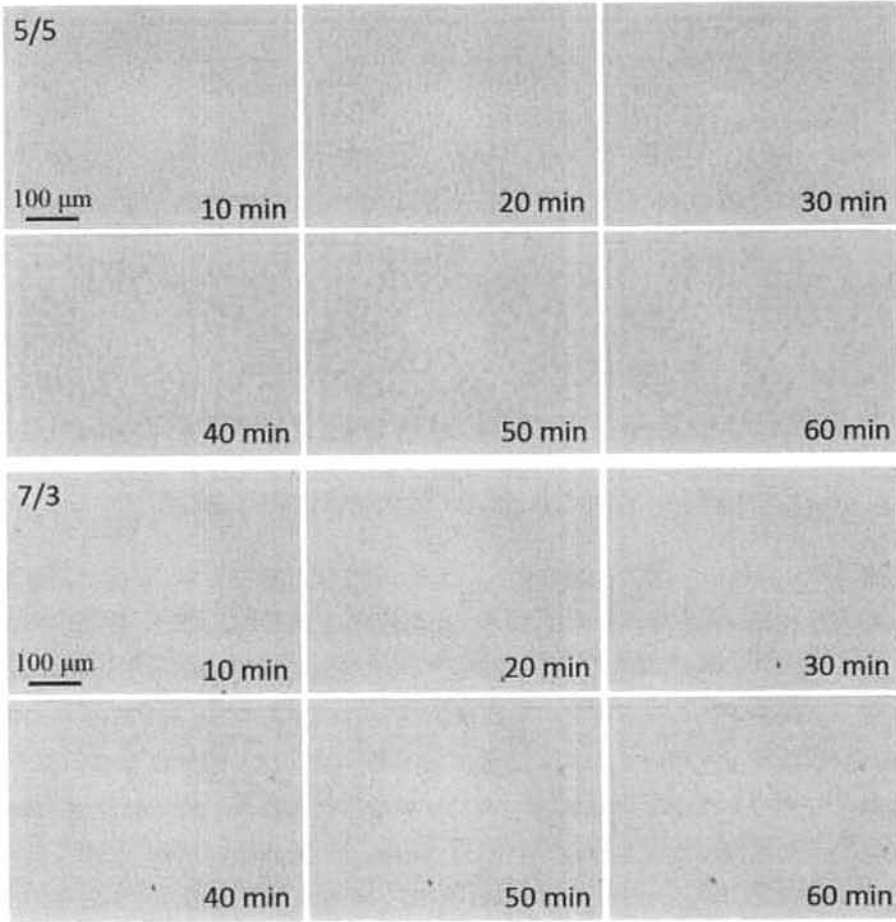


图 2.9 3/7 (iPP/iPB-1)、5/5、7/3 样品在 200 °C 下熔体相态结构随时间的变化。

把样品先在 200 °C 下分别处理 10、30、60 min 后，降温到 120 °C 使 iPP 完全结晶，不同情况下 iPP 的晶体形态证实了体系在 200 °C 下发生了相分离。如图 2.10 所示，随在 200 °C 处理时间增加，降温结晶后，iPP 组分晶体分布逐渐集中且更加完善，表明 iPP 组分逐渐富集，随着相畴内 iPP 浓度逐渐升高，晶体生长过程中包含的 iPB-1 组分更少，因此更为完善。

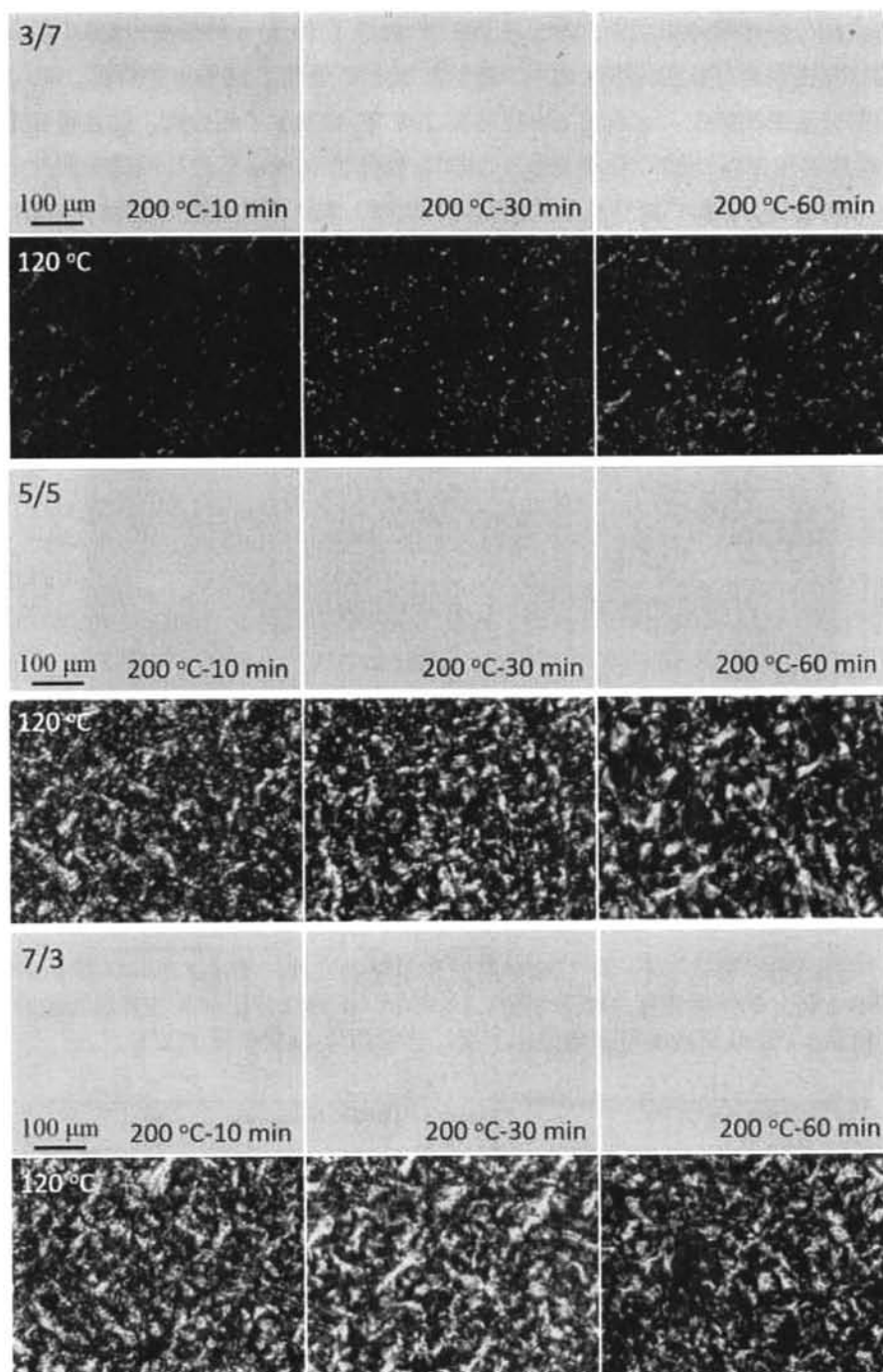


图 2.10 3/7、5/5、7/3 样品在 200 °C 保持 10、30、60 min 的熔体显微镜照片及对应降温到 120 °C iPB 组分等温结晶完成后的偏光照片 (iPB-1 仍为熔体状态)。

图 2.11 给出了 6/4 样品在 200 °C 分别处理 10 min 和 60 min 后用液氮淬冷后的显微镜照片。偏光照片中亮的区域为 iPB-1 组分的晶体。从光学照片中可看到

相态结构与偏光照片相对应。对于在 200 °C 处理了 10 min 的样品，iPB-1 组分主要富集在很多分散的球形区域中。对于在 200 °C 处理了 60 min 的样品，iPB-1 组分的分布更加集中。这表明 6/4 样品在 200 °C 时发生了相分离，并且可能是 NG 机理的相分离。此外，仔细观察在 200 °C 处理了 10 min 后淬冷的偏光照片，在两相界面处，iPB-1 组分晶体的偏光信号更强，表明两相界面处更利于 iPB-1 组分的结晶。

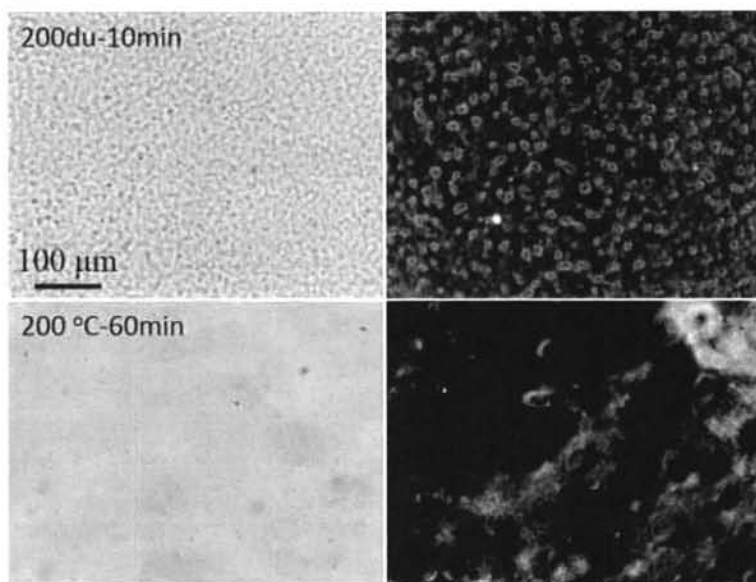


图 2.11 6/4 样品在 200 °C 下熔体相态结构随时间的变化。

利用 DSC 测试了不同组分比样品的升温熔融过程，统计了不同样品中 iPP 和 iPB-1 组分的熔融温度，结果如图 2.12 所示。不同组分比样品在升温熔融时，iPP 和 iPB-1 组分熔融温度基本保持不变，分别约为 145 °C 和 128 °C。

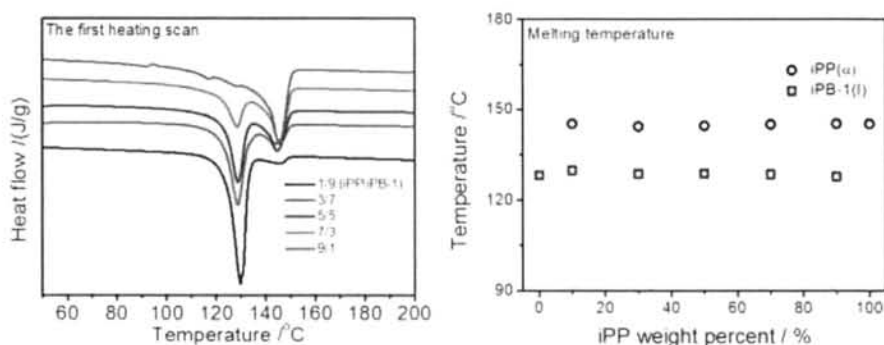


图 2.12 不同组分比样品 iPP、iPB-1 组分的熔融温度。

2.4.3 讨论部分

尽管热力学上对高分子共混体系相容性及判定有明确的论述,但在实际实验中,共混体系相容性的判定是很复杂的问题,而且在相容尺度的界定上也存在争议。依靠光学显微镜一种检测方法很难准确地判定体系的相行为,但根据其结果我们可以大致推测 iPP/iPB-1 的相图。在此我们先简要介绍一下我们其他的实验结果:(1) 3/7 样品从 200 °C 降温到 120 °C 时,发现相分离先于结晶发生的现象(实验在第四章详述);(2) 在 220 °C 处理能诱导 iPP/iPB-1 体系中 iPB-1 晶型 I' 的直接生成,并且其相对含量随在高温处理时间延长而增加,晶型 I' 的生成需要严苛的条件,那么其直接生成必然与 iPP 组分的加入有关,而且二者还要有紧密的作用才可能产生这一现象,如果在高温处理时体系发生了相分离,那么 iPP 与 iPB-1 分离,使得共混样品中的 iPB-1 更接近于普通熔体状态,显然,不利于晶型 I' 的生成,与实验中观测到的晶型 I' 的相对含量随高温处理时间延长而增加这一结果不符(实验在第六章详述)。综合以上实验结果,在 220 °C 时,体系相容;在 200 °C 时,3/7 和 5/5 样品发生旋节线机理相分离,6/4 和 7/3 样品发生成核与生长机理相分离;iPP 和 iPB-1 熔融温度随组分比变化几乎保持不变,分别为 145 °C 和 128 °C,我们半定量的绘制了 iPP/iPB-1 体系的相图。如图 2.13 所示,该体系具有 UCST 特性,临近浓度偏向 iPB-1 一侧,临界温度为 200-220 °C 之间。

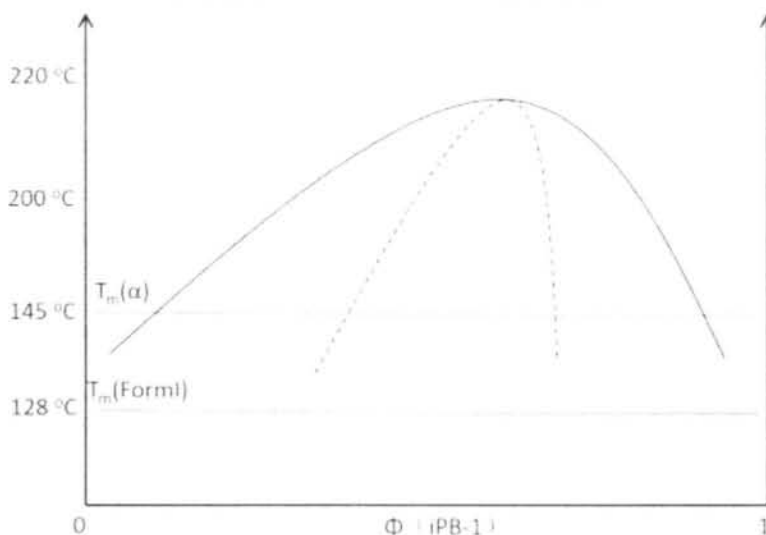


图 2.13 iPP/iPB-1 体系相图示意图。

2.3.4 结论

利用光学显微镜原位在线研究了 iPP/iPB-1 共混体系熔体相态结构随处理时间的演化规律,结合 220 °C 处理时间对 iPP/iPB-1 共混体系中 iPB-1 直接生成的晶型 I' 相对含量的影响,给出了 iPP/iPB-1 体系相图的示意图。需要指出的是,

即使是相同材料组成的共混体系,体系的相容性还受分子链结构如等规度的影响。并且在通过检测相态结构变化判定相容性的实验中,其结果还与影响分子扩散运动能力的因素如分子量大小、分子量分布等有关。

参考文献

- 1 Sergio Bruckner et al. Polymorphism in Isotactic Polypropylene. Prog. Polym. Sci., Vol. 16, 361-404, 1991
- 2 De Rosa, C. Auriemma, F. Structural-mechanical phase diagram of isotactic polypropylene. Journal of the American Chemical Society 128, 11024-11025 (2006).
- 3 Kang, Y.-A. et al. In-situ analysis of fiber structure development for isotactic polypropylene. Polymer 52, 2044-2050 (2011).
- 4 Ma, Z. et al. Critical stress for drawing-induced α crystal-mesophase transition in isotactic polypropylene. Polymer 50, 2706-2715 (2009).
- 5 Swartjes, F. H. M., Peters, G. W., Rastogi, S. & Meijer, H. E. Stress induced crystallization in elongational flow. International Polymer Processing 18, 53-66 (2003).
- 6 Wang, Y. et al. Spatial distribution of γ -crystals in metallocene-made isotactic polypropylene crystallized under combined thermal and flow fields. The Journal of Physical Chemistry B 114, 6806-6816 (2010).
- 7 柏莲桂, 王道亮, 李良彬, 潘国强 & 李秀宏. 等规聚丙烯子母晶结构引起的拉伸胀大. 中国科学技术大学学报 40, 618-622 (2010).
- 8 Holland, V. F. & Miller, R. T. Isotactic Polybutene-1 Single Crystals: Morphology. J Appl Phys 35, 3241-3248 (1964).
- 9 Luongo, J. P. & Salovey, R. Infrared Spectra of Polybutene-1 Polymorphs. Journal of Polymer Science Part B-Polymer Letters 3, 513 (1965).
- 10 Goldbach, G. & Peitsche, G. Infrared Investigations of Polymorphic Modifications of Polybutene-1. Journal of Polymer Science Part B-Polymer Letters 6, 783 (1968).
- 11 Fukui, Y., Onogi, S. & Asada, T. Rheo-Optical Studies of High Polymers .20. Time and Temperature Dependences of Crystalline and Amorphous Orientation in Low-Density Polyethylene. Polym J 3, 100 (1972).
- 12 Fujiwara, Y. I-I-Phase Transformation of Melt-Crystallized Oriented Lamellae of Polybutene-1 by Shear Deformation. Polym Bull 13, 253-258 (1985).
- 13 Dragaun, H., Hubeny, H. & Muschik, H. Shear - induced β - form crystallization in isotactic polypropylene. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition 15, 1779-1789 (1977).

- 14 Huo, H., Jiang, S., An, L. & Feng, J. Influence of shear on crystallization behavior of the β phase in isotactic polypropylene with β -nucleating agent. *Macromolecules* 37, 2478-2483 (2004).
- 15 Angeloz, C. et al. Crystallization of isotactic polypropylene under high pressure (γ phase). *Macromolecules* 33, 4138-4145 (2000).
- 16 Brückner, S., Phillips, P. J., Mezghani, K. & Meille, S. V. On the crystallization of γ -isotactic polypropylene: A high pressure study. *Macromol Rapid Comm* 18, 1-7 (1997).
- 17 Burgt, Frank P.T.J. van der., Crystallization of isotactic polypropylene: The influence of stereo-defects. Eindhoven :Technische Universiteit Eindhoven, 2002.
- 18 Zhu, X. Y. et al. In-situ FTIR spectroscopic study on the conformational change of isotactic polypropylene upon heating. *Chem J Chinese U* 22, 1425-1427 (2001).
- 19 Gohil, R. M., Miles, M. J. & Petermann, J. On the Molecular Mechanism of the Crystal Transformation (Tetragonal-Hexagonal) in Polybutene-1. *J Macromol Sci Phys B* 21, 189-201 (1982).
- 20 Kopp, S., Wittmann, J. C. & Lotz, B. Phase-II to Phase-I Crystal Transformation in Polybutene-1 Single-Crystals - a Reinvestigation. *J Mater Sci* 29, 6159-6166 (1994).
- 21 Kopp, S., Wittmann, J. C. & Lotz, B. Epitaxial Crystallization and Crystalline Polymorphism of Poly(1-Butene) - Form-II and Form-I. *Polymer* 35, 908-915 (1994).
- 22 Yamashita, M. Direct crystal growth of isotactic polybutene-1 trigonal phase in the melt: In-situ observation. *J Cryst Growth* 310, 1739-1743, doi:10.1016/j.jcrysgro.2007.11.220 (2008).
- 23 Zhang, B., Yang, D. C. & Yan, S. Direct formation of form I poly(1-butene) single crystals from melt crystallization in ultrathin films. *J Polym Sci Pol Phys* 40, 2641-2645, doi:10.1002/Polb.10327 (2002).
- 24 Yamashita, M., Hoshino, A. & Kato, M. Isotactic poly(butene-1) trigonal crystal growth in the melt. *J Polym Sci Pol Phys* 45, 684-697, doi:10.1002/polb.21052 (2007).
- 25 Yamashita, M. Melt growth rate and growth shape of Isotactic polybutene-1 tetragonal crystals. *J Cryst Growth* 311, 556-559, doi:10.1016/j.jcrysgro.2008.09.078 (2009).
- 26 Yamashita, M. Crystal growth kinetics and morphology of isotactic polybutene-1 trigonal phase in the melt. *J Cryst Growth* 311, 560-563, doi:10.1016/j.jcrysgro.2008.09.079 (2009).
- 27 De Rosa, C. et al. Crystallization Properties and Polymorphic Behavior of Isotactic Poly(1-Butene) from Metallocene Catalysts: The Crystallization of Form I from the Melt. *Macromolecules* 42, 8286-8297, doi:10.1021/Ma901453x (2009).
- 28 Marigo, A., Marega, C., Cecchin, G., Collina, G. & Ferrara, G. Phase transition II to I in isotactic poly-1-butene: wide- and small-angle X-ray scattering measurements. *Eur Polym J* 36, 131-136 (2000).

- 29 Clampitt, B. H. & Hughes, R. H. Differential Thermal Analysis of Polybutene-1. *Journal of Polymer Science Part C-Polymer Symposium*, 43-& (1964).
- 30 Di Lorenzo, M. L. & Righetti, M. C. The three-phase structure of isotactic poly(1-butene). *Polymer* 49, 1323-1331, doi:DOI 10.1016/j.polymer.2008.01.026 (2008).
- 31 Li, L., Liu, T. & Zhao, L. in *Modern Trends in Polymer Science-Epf 09 Vol. 296 Macromolecular Symposia* (eds F. Stelzer & E. Wiesbrock) 517-525 (Wiley-V C H Verlag Gmbh, 2010).
- 32 Wang, Y. et al. Spatial Distribution of gamma-Crystals in Metallocene-Made Isotactic Polypropylene Crystallized under Combined Thermal and Flow Fields. *Journal of Physical Chemistry B* 114, 6806-6816, doi:10.1021/jp1002484 (2010).
- 33 Hadinata, C. Flow-induced crystallization of polybutene-1 and effect of molecular parameters. (2007).

第3章 共混对 iPP/iPB-1 体系中各组分结晶行为的影响

3.1 引言

聚合物共混改性是一种简单有效的获取理想性能材料的方法¹。目前世界范围使用的聚合物中大约有三分之一为共混材料²⁻⁴。共混体系组分单体性能和体系的凝聚态结构共同决定了共混体系的最终使用性能。结晶性/结晶性共混体系由于能够形成更为丰富的凝聚态结构而获得更多样化的性能,近年来吸引了大量研究者的关注⁵⁻⁸。

聚丙烯(iPP)和聚丁烯-1(iPB-1)是应用非常广泛的聚烯烃材料,二者性能互补,通过共混改性可获取理想性能的材料。从基础研究角度出发,iPP和iPB-1化学结构类似且相对简单并具有一定的相容性,可作为结晶性/结晶性共混体系研究的模型体系⁹⁻¹⁶。

对高分子工业加工而言,目标是获得优异性能的制品同时要保证高效的生产效率^{1,17-19}。制品最终使用性能由材料的微观聚集态结构决定,材料的结晶速度是影响生产效率的关键因素。共混过程中,两种组分的混合将对各组分的晶体形态和结晶行为产生重要影响。

本章节中,我们通过光学显微镜、DSC、红外吸收光谱技术研究了不同组分比的iPP/iPB-1共混样品的晶体形态、结晶能力和结晶动力学。结果发现不同组分比的样品结晶形成的聚集态结构差异很大,同时可能造成晶体生长维度的改变;iPP组分的加入能促进iPB-1组分结晶,iPB-1组分对iPP结晶动力学的影响由两方面因素决定:iPB-1作为高粘度溶剂的加入抑制iPP结晶;两组分相分离过程促进结晶。

3.2 实验部分

3.2.1 试验样品

本研究中使用的iPP为通过茂金属催化合成,重均分子量约212 kg/mol,熔体流动指数为30 g/10 min(230 °C/2.16 kg, ASTM D),熔点约145 °C。iPB-1的重均分子量约711 kg/mol,熔体流动指数为0.4 g/10 min(190 °C/2.16 kg, ISO 1133),晶型I与晶型II的熔点分别约为128 °C与115 °C。两种原料都由LyondellBasell

公司提供。

iPP/iPB-1 共混样品采用溶液共混法制备。将不同质量比的 iPP 和 iPB-1 混料溶于热的二甲苯溶剂中(质量分数 3%)，在 130 °C 回流 90 min。待原料完全溶解后，将溶液倒入冰甲醇中萃取(甲醇与二甲苯的体积比为 6: 1)。同时用玻璃棒快速搅拌，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 60 °C 干燥 72 h。通过该法制得不同质量比的 iPP/iPB-1 絮状共混样品。再将其在平板硫化机上 200 °C 真空压膜，得到厚度约 70 μm 的薄膜样品。iPP 和 iPB-1 纯料样品也进行同样的溶剂处理。

3.2.2 试验方法

(1) DSC 测试

DSC 测试使用 TA Q2000 (TA Instruments)在氮气保护下开展测试。使用的样品质量约 5-8 mg。样品从室温升温到 220 °C 保持 5 min 后降回室温，升降温速率为 10 °C/min。使用 Universal Analysis 2000 软件 (TA Instruments)分析处理升降温数据。

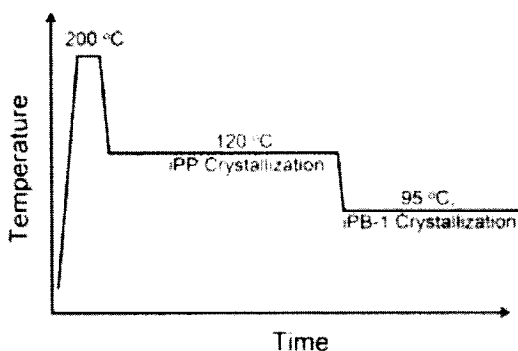


图 3.1 样品热处理过程。

(2) 光学显微镜及红外吸收光谱测试

使用本组自行设计加工的微型控温热台实现对样品的热处理。利用光学显微镜和红外吸收光谱技术原位在线研究共混对各组分晶体形貌和动力学的影响。本实验中，选用锡化锌 (ZnSe) 圆片作为窗口支撑材料。ZnSe 可透过可见光并且在红外波段无特征吸收，是理想的窗口材料。裁剪合适大小的样品置于窗口上，通过 Eurothem 温控装置控制实现微型控温热台的升降温。热处理过程如图 3.1 所示，整个热处理过程通氮气保护。共混样品快速升温到 200 °C 保持 10 min 消除热历史。然后快速降温到 120 °C，此温度高于 iPB-1 熔点，此时体系中 iPP 组分等温结晶。待 iPP 等温结晶完全后，再降温到 95 °C，使 iPB-1 等温结晶。整

个过程用光学显微镜和红外吸收光谱进行原位在线研究。利用光学显微镜(BX51 Olympus)跟踪等温结晶过程中晶体形态随时间的演化。用傅立叶变换红外光谱仪(TENSOR 27 Bruker)在线研究共混样品等温结晶过程中 iPP 和 iPB-1 结晶动力学情况。红外吸收测试采集波数范围为 $3900-700\text{ cm}^{-1}$, 波数分辨率 4 cm^{-1} , 每张谱图重复采集 64 次取平均。

3.3 实验结果

3.3.1 共混对组分结晶能力的影响

图 3.2 给出了共混样品的 DSC 升降温曲线。共混样品在 DSC 升温过程中出现两个吸热峰。在 $128\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近的吸热峰对应 iPB-1 晶型 I 的熔融, 在 $145\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近的对应 iPP 晶体的熔融。两吸热峰的相对强弱受共混体系中对应该组分含量的影响。在 DSC 降温过程中一般也出现两个放热峰, 较高和较低温度处的放热峰分别对应 iPP 和 iPB-1 组分的结晶, 其相对强度也与共混体系中两组分的相对含量有关。组分比为 9/1 (iPP/iPB-1) 的样品升温扫描时在较低温度存在多次微弱的熔融再结晶过程。可能的原因是该样品中 iPB-1 含量少, 其结晶完善程度低, 升温过程中发生不完善晶体的再结晶完善过程。在降温时, 没有检测到组分比为 1/9 (iPP/iPB-1) 的样品中 iPP 的放热峰。

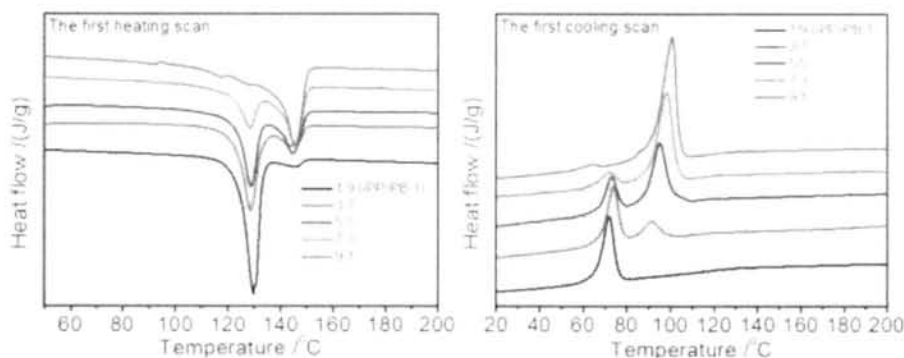


图 3.2 不同组分比共混样品 DSC 升降温结果。

为了研究另一组分的添加对组分原有结晶行为的影响, 表 3-1 统计了升降温过程中 iPP 和 iPB-1 组分的熔融温度和结晶温度, 统计时选取吸热或放热峰的峰值作熔融或结晶温度。结果显示, 不同组分比样品升温过程中, 各组分共混样品中 iPP 和 iPB-1 组分的熔融温度都约为 $145\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $128\text{ }^{\circ}\text{C}$, 并且也与纯料样品没有明显差别。但结晶温度的变化比较明显。

表 3.1 不同配比共混样品熔融和结晶温度 (组分为 iPP/iPB-1, 单位为 °C)。

	iPB-1	1/9	3/7	5/5	7/3	9/1	iPP
T_m (iPB-1)	128.2	129.7	128.6	128.7	128.4	127.7	-
T_m (iPP)	-	145.2	144.3	144.5	145.0	145.2	145.2
T_c (iPB-1)	56.7	71.9	73.8	73.0	72.2	63.8	-
T_c (iPP)	-	-	91.5	94.9	98.2	100.1	102.2

组分比对 iPP 和 iPB-1 结晶温度的影响如图 3.3 所示。相比于纯料 iPB-1, iPP 组分的加入提高了共混样品中 iPB-1 的结晶温度。少量 iPP 的加入即可明显提升 iPB-1 的结晶温度。当加入 10% 的 iPP 时, iPB-1 的结晶温度由纯料 iPB-1 的 56.7 °C 提高到 71.9 °C。当 iPP 含量达到 30% 时, iPB-1 的结晶温度最高, 之后随 iPP 含量的增加, iPB-1 的结晶温度开始降低。所有共混样品中 iPB-1 的结晶温度均高于纯料 iPB-1。共混样品中 iPP 组分的结晶温度随 iPB-1 含量的增加一直降低。当 iPB-1 的含量达到 90% 时, DSC 降温测试中检测不到 iPP 的放热峰。

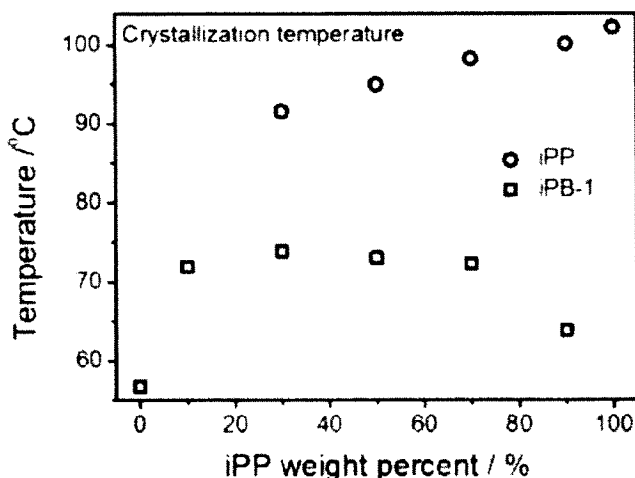


图 3.3 不同组分比共混样品 iPP 和 iPB-1 结晶温度的变化。

3.3.2 共混对组分晶体形貌的影响

两步结晶实验首先研究样品中 iPP 组分的结晶情况。图 3.4 给出了不同组分比样品在 200 °C 保持 10 min 后降温到 120 °C 等温结晶过程中的显微镜照片。结果显示, 不同的组分比样品中 iPP 组分晶体的形态存在很大差异。对于 3/7 (iPP/iPB-1) 组分样品, 在光学显微镜下看到体系不均匀, 存在对比度差异明显的相态结构, 但在偏光状态下仅看到有零星亮点出现, 这表明光学显微镜下看到的相态不均匀结构并不是由结晶引起的。5/5 组分样品可明显看到 iPP 晶体的聚集, 晶体的形状不规则, 而且晶体聚集区内相结构不均匀, 包含尺寸较大的异相成分。7/3 组分样品的晶体规整性有所提高, 基本具有了球晶形态, 晶体聚集区

内部包含的异相结构的尺寸也比 5/5 组分样品减小。9/1 组分样品的球晶形态更加规则，在偏光显微镜下显示出黑十字消光的现象，球晶内部仅包含少量的异相成分。

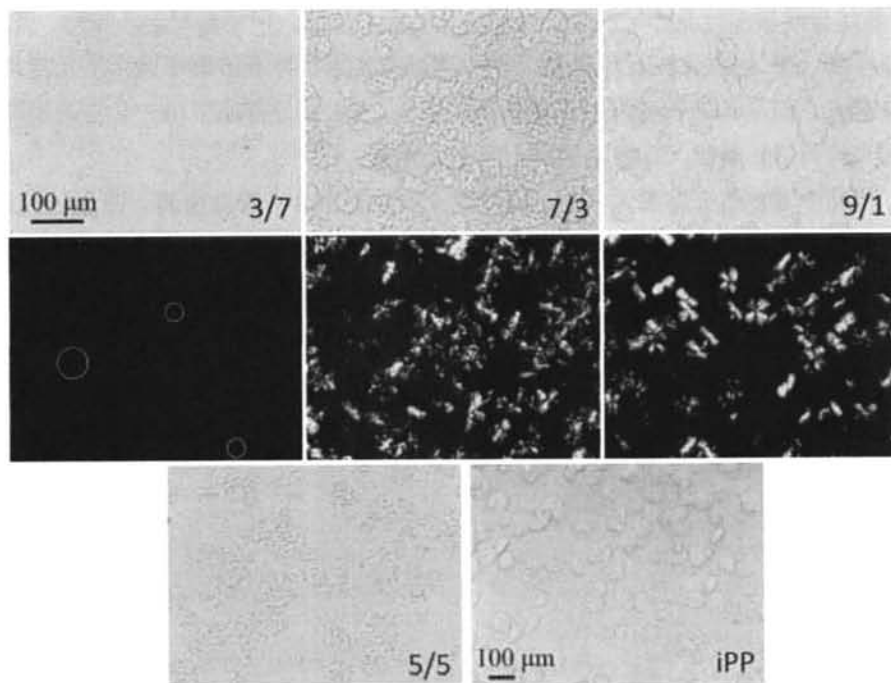


图 3.4 不同组分比样品在 200 °C 保持 10 min 后降温到 120 °C 等温结晶 20 min 时的 OM 照片；偏光照片分别与图中 3/7 (iPP/iPB-1)、7/3 和 9/1 照片对应，纯料 iPP 实验中放大倍数与其他实验不同。

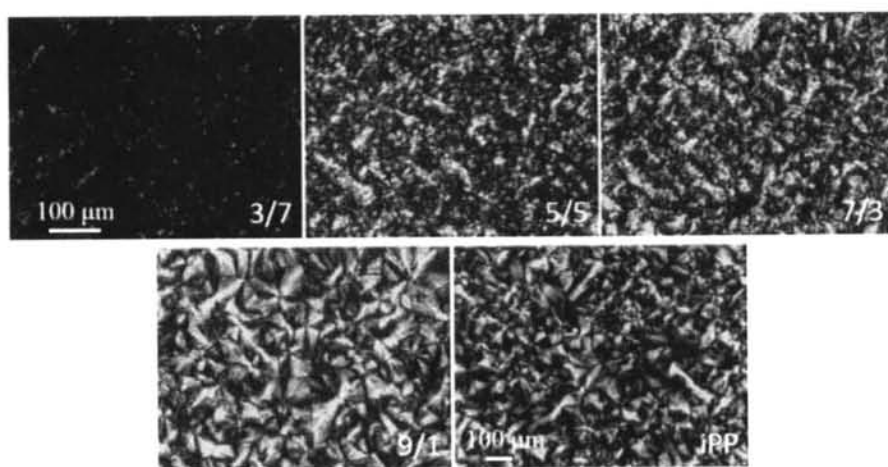


图 3.5 不同组分比样品在 200 °C 保持 10 min 后降温到 120 °C 等温结晶完成后的偏光照片(纯料 iPP 实验中放大倍数与其他实验不同，标尺如图中所示)。

图 3.5 给出了不同组分比样品在 200 °C 保持 10 min 后降温到 120 °C 等温结晶完成后的偏光照片。可以清楚的看到 iPP 晶体形态的差异。3/7 组分样品中 iPP 晶体含量比较少，在体系中分散分布，不具有规则的聚集形态。5/5 组分样品中 iPP 晶体含量增多，晶体布满整个区域，并且开始聚集，但聚集形态不规则。7/3 组分样品 iPP 结晶完成后球晶由于相互接触失去球状外形导致在偏光下无法分辨其形态，但晶体生长过程中以球晶形态生长。9/1 组分样品中 iPP 晶体的形态基本与纯料 iPP 类似，有明显的黑十字消光现象。

样品中 iPP 组分结晶完成后，降温到 95 °C 使 iPB-1 等温结晶。图 3.6 给出了纯料 iPB-1、3/7 (iPP/iPB-1) 和 5/5 样品中 iPB-1 组分在 95 °C 等温结晶过程中和完成后的偏光照片。iPB-1 在 95 °C 等温结晶形成致密的球晶。3/7 组分的样品中 iPB-1 晶体以球晶形态生长，生长过程中会把已结晶的 iPP 组分包括进去，导致晶体较松散，但总能保持球晶形态。5/5 样品由于大量 iPP 晶体存在，iPB-1 晶体的生长不容易区分，从结晶动态过程可看到 iPB-1 和 iPP 晶体都布满样品。

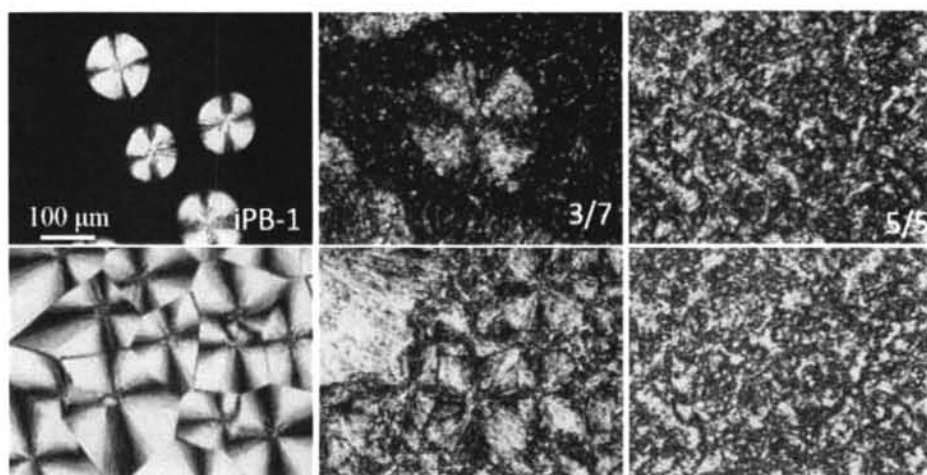


图 3.6 iPB-1 组分在 95 °C 等温结晶过程中和结晶完成后 POM 照片。

3.3.3 共混对组分结晶动力学影响

利用 FTIR 对两步结晶过程中 iPP 和 iPB-1 组分各自的结晶动力学进行了研究。由于 iPP 和 iPB-1 化学组成元素相同，而且都属聚烯烃类具有类似的分子结构，所以其具有类似的红外吸收峰。图 3.7 给出了 iPP 和 iPB-1 及共混物从熔体降温结晶完成后的红外吸收谱图（从熔体降温 iPB-1 结晶形成晶型 II）。iPP 的晶体特征吸收峰有 841、899、1103 和 1255 cm^{-1} 等，iPB-1 的特征吸收峰有 905、1219 cm^{-1} 等。为了准确的表征组分的结晶动力学，最好是选取吸收峰附近无其他干扰、吸收峰强较强的特征峰作为判断依据。综合考虑，选择了 841 和 905 cm^{-1}

分别作为 iPP 和 iPB-1 组分的特征吸收峰。在数据处理时,采用差减谱的方法尽可能突出特征峰变化、消除其他峰的干扰。谱图差减运算可用红外光谱仪配套的 OPUS 处理软件或 Origin 软件进行。

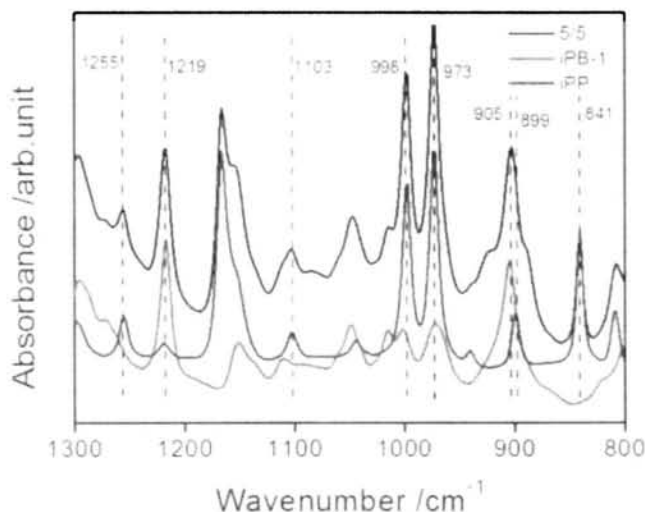


图 3.7 组分单体和共混样品红外吸收谱图对比。

图 3.8 给出了 5/5 组分样品在 200 °C 处理 10 min 后降温到 120 °C 等温结晶过程中的红外吸收谱图 (a) 和红外吸收差减谱 (b)。可以看到 841 cm^{-1} 特征吸收峰的变化在进行差减谱运算后增强。

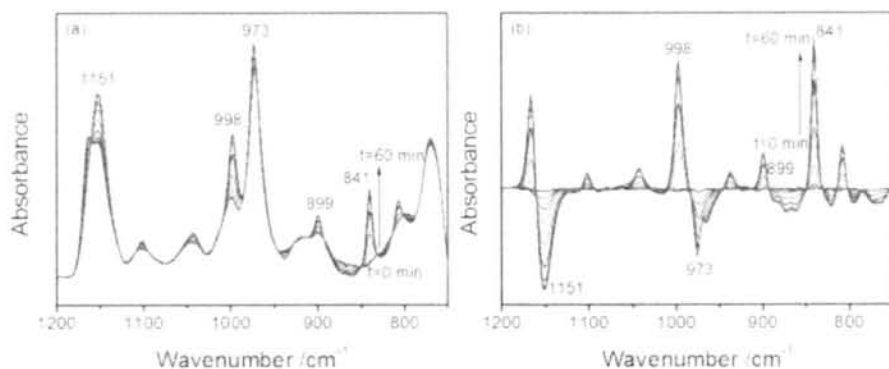


图 3.8 5/5 组分样品等温结晶过程中的红外吸收谱图 (a) 和红外吸收差减谱 (b)

图 3.9 给出了通过统计 841 cm^{-1} 特征吸收峰强度随时间变化并归一化后得到的不同组分比样品中 iPP 组分在 120 °C 等温结晶动力学。结果显示, iPP 的结晶动力学受样品组分比影响较大。3/7 组分样品中 iPP 组分的结晶动力学明显慢于纯料 iPP, 表明当样品中 iPP 含量为少量时, 其结晶动力学被 iPB-1 抑制。当样品中 iPB-1 组分含量低于 50% 时, iPB-1 的加入对 iPP 结晶动力学有促进作用,

但增强的幅度较小, 并且随 iPB-1 组分含量的增加促进作用减弱。放大 iPP、7/3 和 5/5 曲线发现, 7/3 样品晶体特征吸收峰强度首先升高, 表明 7/3 样品中 iPP 最早成核。5/5 样品和纯料 iPP 在结晶初期吸收峰强度变化几乎一样, 从等温结晶 20 min 以后出现明显的区别, 5/5 样品中 iPP 组分比纯料 iPP 提前结晶完成, 虽然两种情况下半结晶时间差别不大。

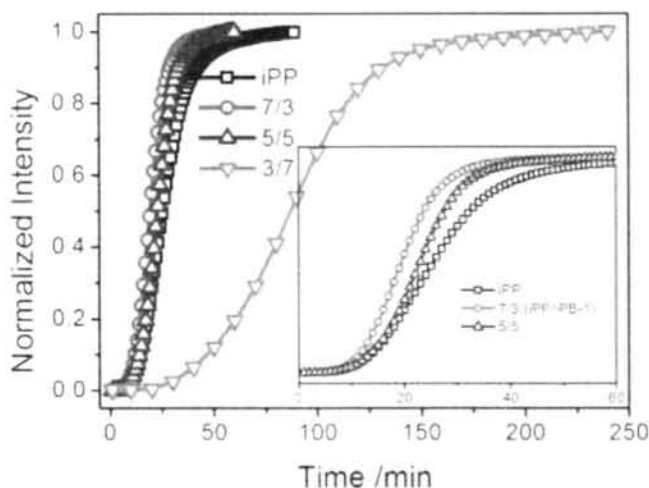


图 3.9 不同组分比样品中 iPP 组分在 120 °C 等温结晶动力学。

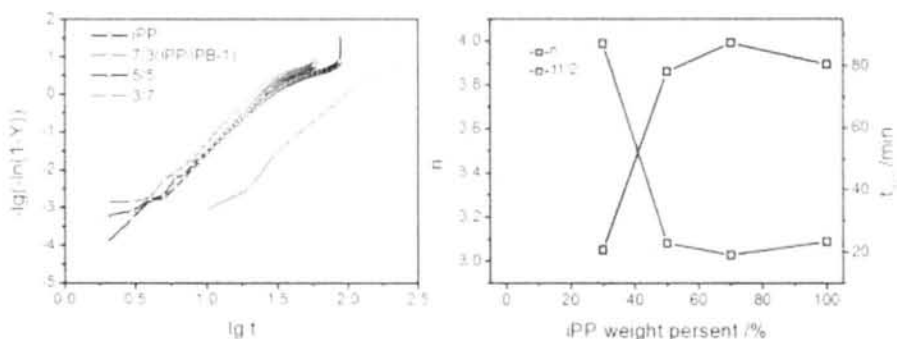


图 3.10 iPP 结晶动力学 Avrami 拟合结果。

使用 Avrami 方程对 841 cm^{-1} 特征结晶峰强度进行拟合, 由此得到 Avrami 指数 n 和半结晶时间 $t_{1/2}$, 结果如图 3.10 所示。相比于纯料 iPP, 7/3 和 5/5 样品中 n 值有所增加、 $t_{1/2}$ 减小。3/7 样品的区别比较明显, n 值减小了接近 1, $t_{1/2}$ 从 23 min 增加到 87 min。

共混样品中 iPP 组分结晶完成后, 降温到 95 °C , 使 iPB-1 组分结晶。iPP 已经结晶完全, 因此在 95 °C 等温保持的过程中组分中 iPP 的红外吸收几乎不再发生变化, 这样尽管 iPB-1 的 905 cm^{-1} 与 iPP 的 899 cm^{-1} 特征吸收峰在谱图中重合

度很高,也能通过差减谱运算的方法把 905 cm^{-1} 的变化突出增强。差减谱后统计 905 cm^{-1} 吸收峰强度并归一化得到不同组分比样品 iPB-1 组分的结晶动力学如图 3.11 所示。结果显示, 3/7 (iPP/iPB-1) 共混样品中 iPB-1 组分的结晶动力学最快, 随 iPP 含量的增加, iPB-1 结晶动力学有所减慢, 但均明显快于纯料 iPB-1。

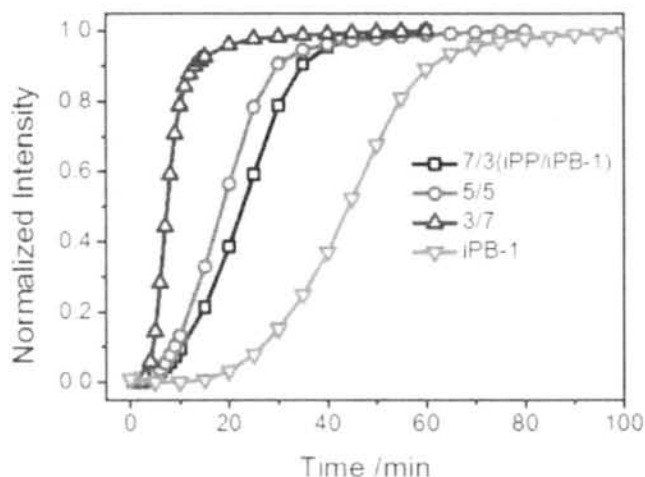


图 3.11 不同组分比样品中 iPB-1 组分在 $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ 等温结晶动力学。

同样使用 Avrami 方程对 905 cm^{-1} 特征结晶峰强度进行拟合, 由此得到 iPB-1 等温结晶过程中 Avrami 指数 n 和半结晶时间 $t_{1/2}$, 结果如图 3.12 所示。相比于纯料 iPB-1, 3/7 (iPP/iPB-1) 样品中 n 值有所增加, $t_{1/2}$ 由约 44 min 缩短到 7 min 。而 5/5 和 7/3 组分比样品中 n 值降低都很明显, $t_{1/2}$ 相比 3/7 样品情况变长, 而且随样品中 iPP 组分的增加而变长, 但都明显比纯料 iPB-1 样品结晶动力学要快。

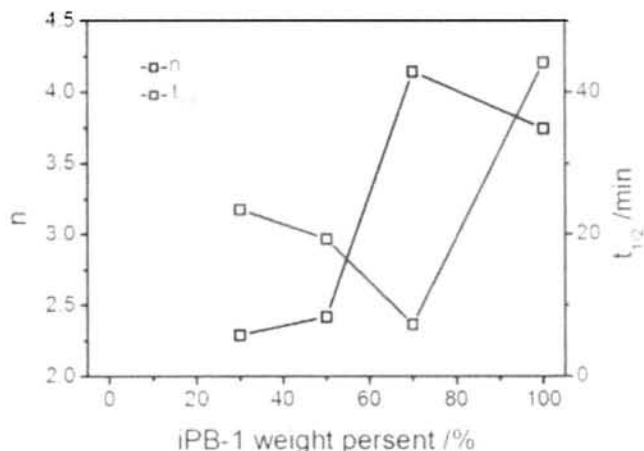


图 3.12 iPB-1 结晶动力学 Avrami 拟合结果。

3.4 讨论部分

DSC、OM 和 FTIR 实验结果表明 iPP 与 iPB-1 共混时, 两种组分各自的结晶行为包括降温过程中结晶能力、晶体形态及等温结晶动力学都受到另一组分的影响。

OM 结果表明, 共混对两组分的晶体形态均有影响, 组分比对晶体形态影响显著。对于组分为 3/7 (iPP/iPB-1) 样品, iPP 晶体在 POM 照片中呈分散的状态, 没有形成规则的介观尺度的聚集态结构。结合该组分样品 iPP 等温结晶时 Avrami 指数比纯料 iPP 情况降低接近 1, 可推测由于大量 iPB-1 组分的存在, iPP 晶体的生长维度也受到限制。iPB-1 组分结晶时也有类似现象, 当样品中 iPP 含量较高时, iPB-1 晶体介观尺度不规则, 对应于等温结晶过程中 n 值明显降低。

具有 UCST 相图特性的共混体系, 从高温降温到临界温度以下时, 相分离和结晶这两个相变过程可能会同时发生。本实验中, 3/7 样品在 120 °C 等温结晶时, 通过 OM 观察到, 非结晶相变会引起对比度差异明显的不均匀相态结构。这一实验现象证实了相分离和结晶会同时发生, 同时也证实了 iPP/iPB-1 共混体系的 UCST 特性。这一现象的出现需要满足相分离速率快于结晶速率。这与在对不同组分比样品中 iPP 等温结晶动力学研究中, 3/7 样品结晶动力学最慢相一致。本实验条件下, 虽然其他组分比的样品在 OM 下没明显观察到相分离先于结晶发生的现象, 但不能证明相分离过程没有发生, 因为 OM 能否观测到相分离, 还与相畴间对比度、相分离尺度等因素有关。相分离会导致分相, 分相后 iPP 结晶优先发生在 iPP 组分的富集区内。因此, POM 观察到 3/7 样品中 iPP 晶体在体系中分散分布, 不具有规则的介观尺度的形态。

DSC 降温结晶实验和 FTIR 实验数据显示, iPP 组分在整个组成比范围内, 都能提高 iPB-1 的结晶温度, 同时使其等温结晶动力学加快, 因此 iPP 组分的存在对 iPB-1 的结晶具有促进作用。实验发现, 促进作用的强弱依赖于两组分的相对含量, 存在最优配比, 当低于或高于该含量时, 促进作用减弱。可能的原因如下: 在降温及两步结晶实验过程中, 从熔体降温时 iPP 优先于 iPB-1 结晶, iPP 作为异相成分可起到 iPB-1 组分结晶成核剂的作用, 因此 iPP 的加入能显著促进 iPB-1 结晶; 但是随 iPP 含量增加, iPP 组分中未结晶的部分对 iPB-1 而言相当于高粘度的溶剂, 这部分 iPP 会对 iPB-1 结晶起抑制作用, 两个作用效果相反, 所以在 iPP 为中间某一含量时促进效果最显著。

iPB-1 对 iPP 结晶行为的影响比较复杂。DSC 结果显示降温结晶时, iPP 组分的结晶温度随 iPB-1 组分含量的增加而降低; 当 iPP 含量过少时 (10%) 甚至可能不结晶。这表明在降温过程中 iPB-1 的存在抑制了 iPP 的结晶。红外吸收光谱实验结果表明, 当 iPB-1 含量较高时 (大于 70%), iPP 的结晶动力学明显变慢,

结晶被抑制,这与 DSC 结果一致。该现象发生的原因可能是:iPP 结晶时,iPB-1 一直保持熔体状态,iPB-1 作为高粘度溶剂填充到 iPP 中,同时 iPB-1 分子的存在使得 iPP 分子链扩散到晶体生长前端并有效排入晶格的难度增加。当 iPB-1 含量较低时,iPB-1 的存在又能促进结晶,使 iPP 的结晶动力学加快。这有别于以往对高分子共混体系研究所得出的高熔点组分的结晶由于低熔点组分的加入而被抑制的结论¹¹。分析不同组分比样品 iPP 等温结晶动力学曲线发现,7/3 样品中 iPP 成核和生长都比纯料 iPP 快,5/5 样品在结晶后期生长速度要快于纯料 iPP。这一现象可借鉴 Han 等人²⁰⁻²²提出的共混体系中 Fluctuation Assisted Crystallization 的机理来解释。他们提出,相分离过程中两相相互扩散形成浓度波动,在两相界面处由于表面能的降低有利于成核发生,同时扩散还有助于分子链取向有序排列。所以,共混样品中 iPB-1 组分对 iPP 结晶动力学的影响由两方面因素决定:iPB-1 作为高粘度溶剂的加入抑制 iPP 结晶;两相相分离过程促进结晶。相分离过程的强弱受温度、体系初始相容程度等因素影响,因此改变热处理条件,体系的结晶行为也发生改变,这一部分的内容将在第四章中介绍。

3.5 结论

本章节我们利用 OM, DSC 和 FTIR 研究了共混对 iPP 和 iPB-1 组分结晶行为的影响。我们观察到了相分离先于结晶发生的实验现象,证实了 iPP/iPB-1 体系具有 UCST 相图的特性。在对结晶动力学的研究中发现共混体系中 iPB-1 含量高时抑制 iPP 结晶,含量降低时促进其结晶,这可能与体系中同时存在的两种相变,相分离和结晶的相互作用有关。此外,不同组分比的样品结晶形成的聚集态结构差异很大,同时可能造成晶体生长维度的改变。聚集态结构对应着不同的使用性能,可通过调整组分配比生成合适的聚集态结构,来获得具有不同性能的材料。iPP 的加入对 iPB-1 的结晶起促进作用,能大幅度提高其结晶速度。材料结晶速度的提升能缩短制品保温成型时间,在实际生产中大幅度提高生产效率。

参考文献

- 1 王国全. 聚合物共混改性原理与应用. (中国轻工业出版社, 2007).
- 2 Olabisi O., Robeson L.M., Shaw M.T. Polymer-Polymer Miscibility; Academic:New York, 1979, P89.
- 3 Paul D.R., Newman S. Eds. Polymer Blends; Academic:New York, 1978, Vols. 1 and 2.
- 4 Gunton, J., San Miguel, M., Sahni, P. S., Domb, C. & Lebowitz, J. (Academic, New York,

1983).

5 Qiu, Z., Ikehara, T. & Nishi, T. Miscibility and crystallization in crystalline/crystalline blends of poly (butylene succinate)/poly (ethylene oxide). *Polymer* 44, 2799-2806 (2003).

6 Ikehara, T., Kimura, H. & Qiu, Z. Penetrating spherulitic growth in poly (butylene adipate-co-butylene succinate)/poly (ethylene oxide) blends. *Macromolecules* 38, 5104-5108 (2005).

7 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* 40, 5047-5053 (2007).

8 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* 46, 8744-8747 (2013).

9 Cham, P., Lee, T. & Marand, H. On the state of miscibility of isotactic poly (propylene)/isotactic poly (1-butene) blends: Competitive liquid-liquid demixing and crystallization processes. *Macromolecules* 27, 4263-4273 (1994).

10 Leel, M.-S. & Chen, S.-A. The polymer-polymer interaction parameter in polybutene-1/polypropylene blends. *Journal of Polymer Research* 3, 235-238 (1996).

11 Shieh, Y.-T., Lee, M.-S. & Chen, S.-A. Crystallization behavior, crystal transformation, and morphology of polypropylene/polybutene-1 blends. *Polymer* 42, 4439-4448 (2001).

12 Kalay, G. & Kalay, C. Compounding and injection molding of polybutene - 1/polypropylene blends. *J Appl Polym Sci* 88, 806-813 (2003).

13 Ardakani, F., Jahani, Y. & Morshedian, J. Dynamic viscoelastic behavior of polypropylene/polybutene - 1 blends and its correlation with morphology. *J Appl Polym Sci* 125, 640-648 (2012).

14 He, Z. et al. Effective Morphology Control in an Immiscible Crystalline/Crystalline Blend by Artificially Selected Viscoelastic Phase Separation Pathways. *Macromolecules* 47, 1741-1748 (2014).

15 He, Z., Liang, Y., Wang, P. & Han, C. C. Effect of lower critical solution temperature phase separation on crystallization kinetics and morphology of poly (butylenes succinate)/poly (ethylene oxide) blend. *Polymer* 54, 2355-2363 (2013).

16 He, Z., Liang, Y. & Han, C. C. Confined Nucleation and Growth of Poly (ethylene oxide) on the Different Crystalline Morphology of Poly (butylene succinate) From a Miscible Blend. *Macromolecules* 46, 8264-8274 (2013).

17 吴培熙. 聚合物共混改性进展. *塑料工程*, 19-48 (1994).

- 18 吴陪熙 & 张留成. 聚合物共混改性. (北京: 中国轻工业出版社, 1995).
- 19 刘念才 & 黄华. 高分子共混物增容用反应性高分子. 高分子材料科学与工程 12, 1-8 (1996).
- 20 Zhang, X. H., Wang, Z. G., Muthukumar, M. & Han, C. C. Fluctuation-assisted crystallization: In a simultaneous phase separation and crystallization polyolefin blend system. *Macromol Rapid Comm* 26, 1285-1288, doi:10.1002/marc.200500304 (2005).
- 21 Zhang, X. H., Wang, Z. G., Dong, X., Wang, D. J. & Han, C. C. Interplay between two phase transitions: Crystallization and liquid-liquid phase separation in a polyolefin blend. *J Chem Phys* 125, doi:Artn 024907 10.1063/1.2208997 (2006).
- 22 Hong, S. et al. Liquid-liquid phase separation and crystallization in thin films of a polyolefin blend. *Macromolecules* 41, 2311-2314, doi:10.1021/ma7025379 (2008).

第4章 iPP/iPB-1 共混体系熔体相态对相分离和 iPP 组分结晶行为的影响

4.1 引言

高分子材料由于其分子量大,链节多,共混过程中的熵变很小。同时共混一般为吸热过程,如果分子链间没有其他特殊的相互作用(如氢键、离子对、偶极-偶极相互作用),通常情况下高分子共混体系是部分相容或者不相容的,因此体系中总是伴随着液-液相分离。对于含有结晶性组分的高分子共混体系而言,当温度处于结晶性组分的熔点以下时,液-固相转变(也就是结晶)也会发生。因此,在热处理过程中同时存在相分离和结晶两种相变过程。两种相变同时发生并且相互影响,导致该类体系研究的复杂程度大大增加。同时其竞争和耦合关系决定着共混材料的凝聚态及相态结构,使得该类体系研究结果更具多样性和有趣性,而且更利于探索制备具有理想目标使用性能的共混材料,因而近些年来一直是高分子共混体系研究领域的热点课题¹⁻⁵。

共混体系中相分离和结晶同时发生时,结晶性组分结晶时分子链有序密堆积引起相分离,相分离导致体系状态的改变又会对结晶造成影响。两种相变之间存在着耦合竞争关系决定着体系的相态结构⁵⁻¹²及结晶行为¹³⁻¹⁹。

相分离的发生可能有助于结晶。Han 课题组²⁰⁻²²在具有 UCST 特性的共混体系的研究中发现,在相分离和结晶同时可能发生的情况下,体系初始的相容程度越高,降温后结晶成核密度约大,而且晶核优先在两相界面处产生。他们提出了 Fluctuation Assisted Crystallization (FAC) 的机理来解释实验中的现象。当体系进入到非稳定区时,从热力学角度考虑,体系要进行分相来降低能量,体系能量最低的组成浓度为双节线与所处温度的交点。体系要分相,就存在浓度的涨落。相分离发生时,在两相界面处分子链扩散移动,此过程可能造成链段的取向或有序排列,有助于成核的发生,并且优先成核于界面处。相分离对结晶促进作用的效果依赖与相分离过程涨落的强度,相分离过程涨落的强度由相分离驱动力决定,相分离驱动力来自于初始状态和目标状态之间能量差。初始状态由初始时熔体状态相容程度决定;目标状态由温度决定,温度越低时,该温度对应的目标状态越偏离起始状态。也就是说,熔体状态时相容程度越高或者降温温度越低,对结晶的促进作用越强。

在本章工作中,我们选用 iPP/iPB-1 双结晶性共混体系作为研究对象,研究

了不同组分比样品在热处理过程中体系相分离和 iPP 组分结晶的关系。实验结果表明相分离和结晶的相对速率有体系组分比和熔体相态共同决定。在某些条件下能观察到明显的相分离先于结晶发生的现象。实验中还发现共混体系的相分离加速了 iPP 组分的结晶动力学。

4.2 实验部分

4.2.1 试验样品

本研究中使用的 iPP 为通过茂金属催化合成, 重均分子量约 212 kg/mol, 熔体流动指数为 30 g/10 min (230 °C/2.16 kg, ASTM D), 熔点约 145 °C。iPB-1 的重均分子量约 711 kg/mol, 熔体流动指数为 0.4 g/10 min (190 °C/2.16 kg, ISO 1133), 晶型 I 与晶型 II 的熔点分别约为 128 °C 与 115 °C。两种原料都由 LyondellBasell 公司提供。

iPP/iPB-1 共混样品采用溶液共混法制备。将不同质量配比的 iPP 和 iPB-1 混料溶于热的二甲苯溶剂中(质量分数 3%), 在 130 °C 回流 90 min。待原料完全溶解后, 将溶液倒入冰甲醇中萃取(甲醇与二甲苯的体积比为 6: 1)。同时用玻璃棒快速搅拌, 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 60 °C 干燥 72 h。通过该法制得不同质量比的 iPP/iPB-1 絮状共混样品。再将其在平板硫化机上 200 °C 真空压膜, 得到厚度约 70 μm 的薄膜样品。iPP 和 iPB-1 纯料样品也进行同样的溶剂处理。共混本实验选取 iPP/iPB-1 组分比为 3/7、5/5 和 7/3 的样品进行实验。

4.2.2 试验方法

本实验对样品的热处理过程如图 3.1 所示。热处理过程由本组研制的微型控温热台实现。样品快速升温到 200 °C, 分别保持 10、30 和 60 min, 之后快速降温到 120 °C, 使 iPP 等温结晶。该温度高于 iPB-1 熔点, 因此该过程中 iPB-1 不会结晶。实验中选用 ZnSe 薄片作为支撑窗口, 整个热处理过程通氮气保护。等温结晶过程中利用光学显微镜 (BX51 Olympus) 和红外吸收光谱仪 (SENSOR 27 Bruker) 原位在线检测等温结晶过程中体系的相态变化及 iPP 结晶动力学。红外吸收光谱测试中, 波数分辨率选择 4 cm^{-1} , 吸收波数范围选取 3900-700 cm^{-1} , 每张谱图重复采集 64 次取平均。红外吸收数据由 OPUS 软件处理。

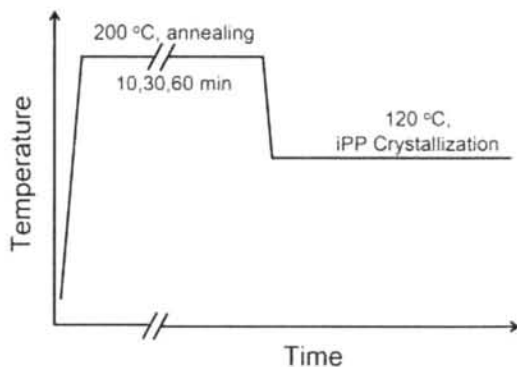


图 4.1 样品热处理过程。

4.3 实验结果

4.3.1 高温下体系相态变化

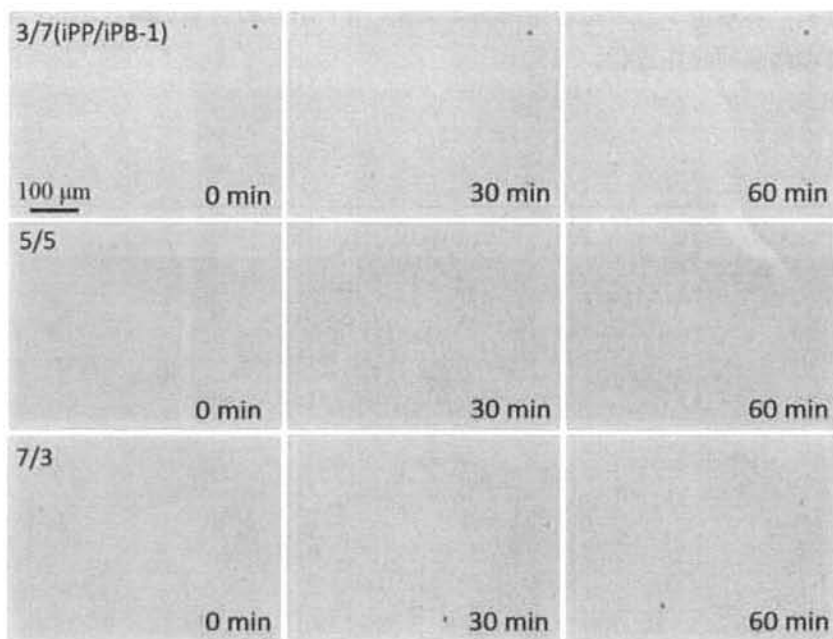


图 4.2 共混样品在 200 °C 时相态变化。

图 4.2 给出了在 200 °C 时，共混样品相态结构随时间变化的 OM 照片。三种组分比的共混样品在 200 °C 时都发生了相分离。随处理时间的增加，富集相相畴逐渐长大。比较不同组分的相分离过程，7/3 (iPP/iPB-1) 样品随在 200 °C 处理时间的延长，体系中出现颗粒状分相结构并慢慢长大成球状液滴相畴分散与

体系中，表明 7/3 样品以成核生长（Nuclear and Grown, NG）机理分相。5/5 和 3/7 的样品相分离初期以双连续相的结构变化，到后期富集相畴开始分散，表明 5/5 和 3/7 样品的分相机理为旋节线相分离机理（Spinodal Decomposition, SD）。

4.3.2 相分离先与结晶发生

图 4.3 给出了 3/7（iPP/iPB-1）样品在 200 °C 处理 10 min 后降温到 120 °C 等温结晶过程的 OM 和相应时刻的 POM 照片。结果显示，共混样品降温至 120 °C 保持 3 min 时，在光学显微镜中观察到体系中开始出现对比度有差异的不均匀相态结构。随时间延长，不均匀相态结构的对比差异增大、尺度增加。10 min 时可在显微镜下清晰看到。但是在偏光显微镜下却没有看到晶体。20 min 时的光学显微镜和偏光照片的放大对比如图所示。光学显微镜照片中存在明显的大尺度不均匀相态结构，但在偏光照片中仅在图示位置观察到很少量晶体存在，而此时光学显微镜下的不均匀结构已经在体系中广泛分布。该现象表明体系中早期出现的不均匀相态结构并不是由结晶相变引起的，也就是说相分离先于结晶过程发生。随时间延长，体系中不均匀相态结构继续变化，iPP 组分的晶体也继续生长，说明相分离和结晶同时在进行。

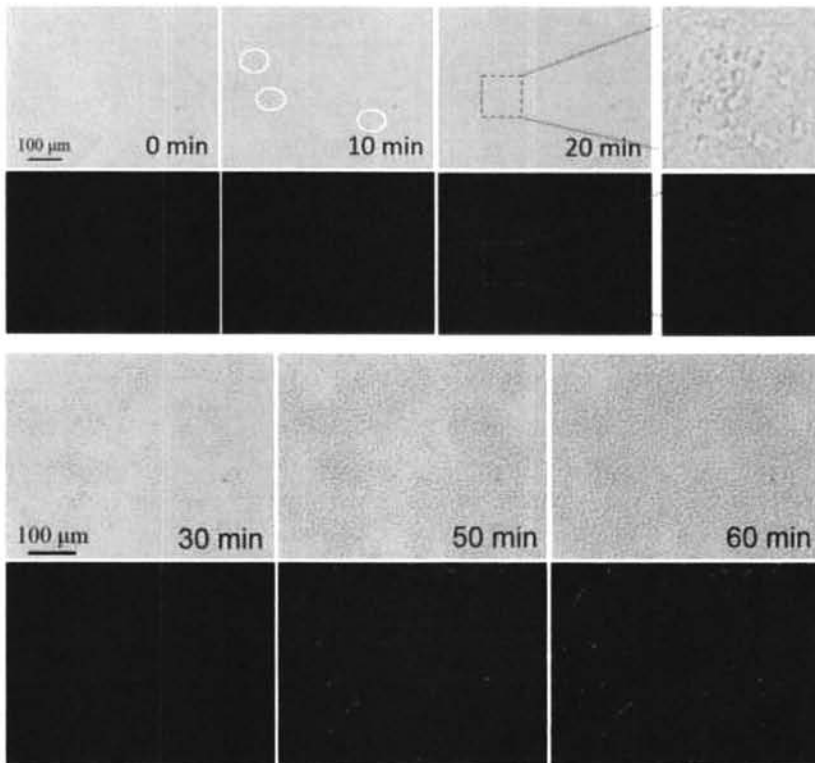


图 4.3 3/7 样品在 200 °C 处理 10 min 后降温到 120 °C 等温结晶过程显微镜照片。

利用红外吸收光谱数据计算表征高分子结晶动力学的原理和方法见第三章 3.3.3 部分。图 4.4 给出了利用 841 cm^{-1} 特征吸收峰强度随时间变化计算出的 iPP 等温结晶动力学。结果显示，在结晶开始的前 15 min 内，代表 iPP 晶体特征吸收峰的 841 cm^{-1} 强度几乎没有变化，表明体系中 iPP 的结晶存在诱导期，此时间段内 iPP 还没有结晶。到 20 min 时，吸收峰强开始增加，与 POM 照片中开始出现零星晶体信号结果对应。这一结果证实了早期体系中存在的不均匀相态结构不是由结晶相变引起而是起源于相分离过程。

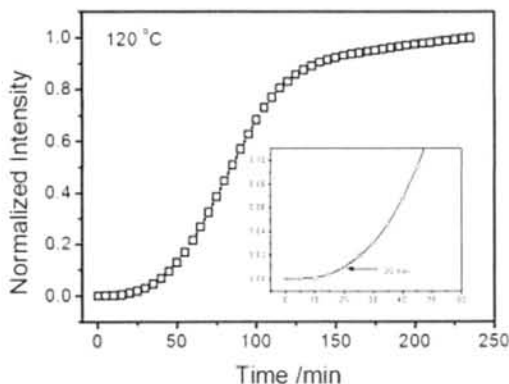
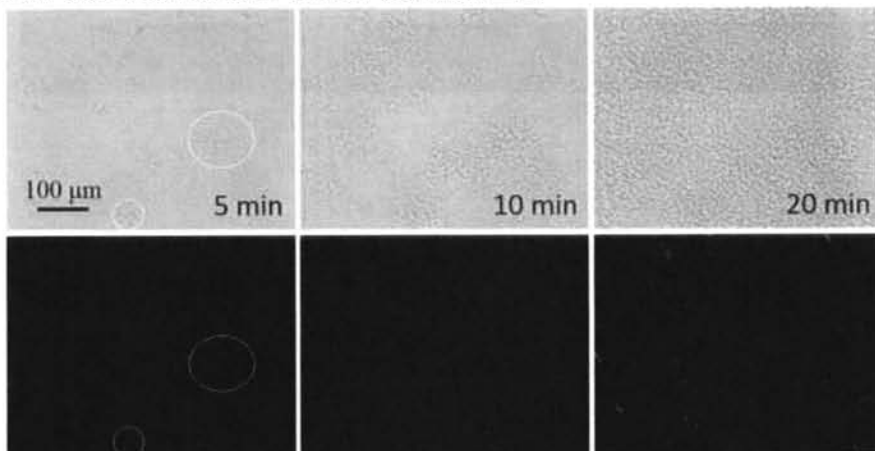


图 4.4 3/7 样品在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处理 10 min 后降温到 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 等温结晶动力学。

3/7 样品在其它结晶温度等温结晶的实验中，也观察到这一现象。图 4.5 给出了在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处理 10 min 后降温到 $115\text{ }^{\circ}\text{C}$ 等温结晶光学显微镜照片和等温结晶动力学数据。在 5 min 时，光学显微镜中观察到明显的不均匀相态结构。POM 照片和动力学数据表明此时体系中没有晶体生成。



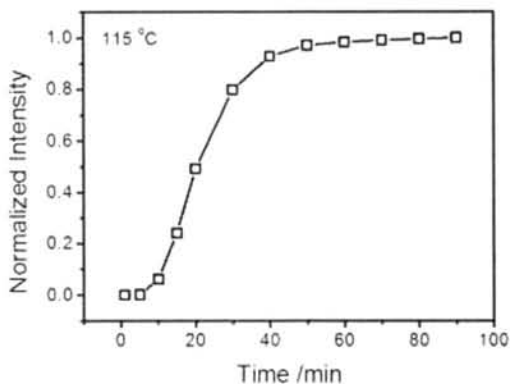


图 4.5 3/7 样品在 200 °C 处理 10 min 后降温到 115 °C 等温结晶的光学显微镜照片和结晶动力学数据。

图 4.6 给出了 3/7 样品在 200 °C 分别处理 30 min 和 60 min 后降温到 120 °C 等温结晶过程中的显微镜照片。两组实验中均观察到明显的相分离过程先于结晶发生的现象。

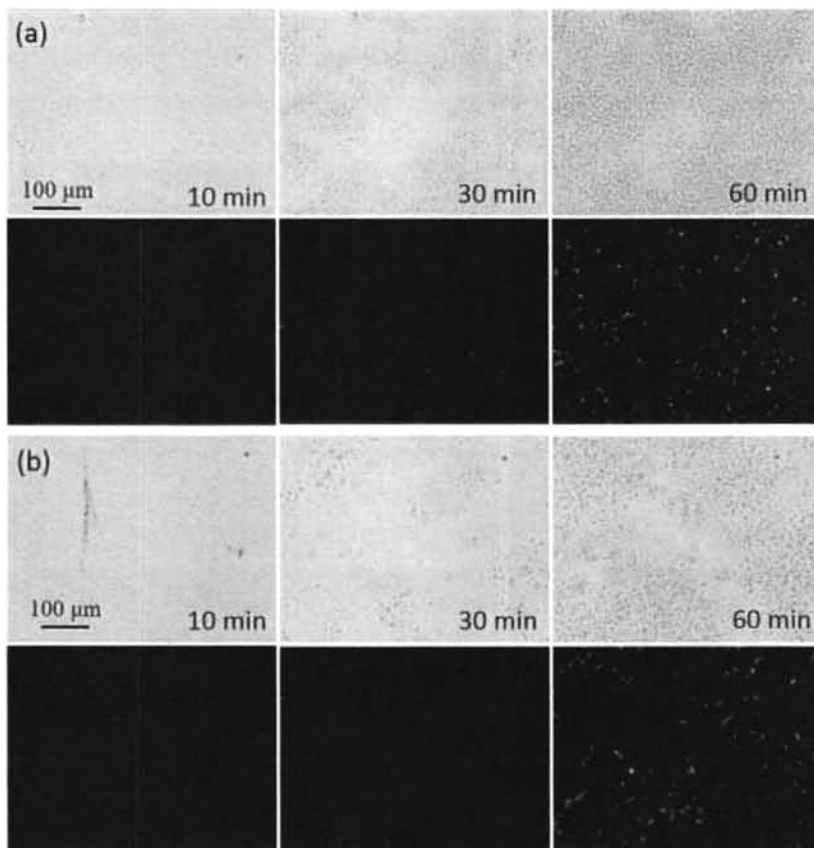


图 4.6 3/7 样品在 200 °C 处理 30 min (a) 和 60 min (b) 后降温到 120 °C 等温结晶过程中显微镜照片。

4.3.3 高温处理不同时间实验结果

对比 3/7 样品在 200 °C 分别处理 10 min、30 min 和 60 min 的结果可以发现，随着样品在 200 °C 处理时间的增加，相分离发生的位点明显减少，整个体系完全相分离所需的时间增加，如图 4.7 所示。

图 4.8 给出了三种条件下相分离发生的细节过程。体系中出现相分离位点然后以球形形态生长使相畴长大。此结果显示在三种情况都发生了 NG 机理的相分离，表明此时体系处于亚稳定区。NG 相分离发生后，在相区内相态继续改变，从 iPP 富集区开始结晶。

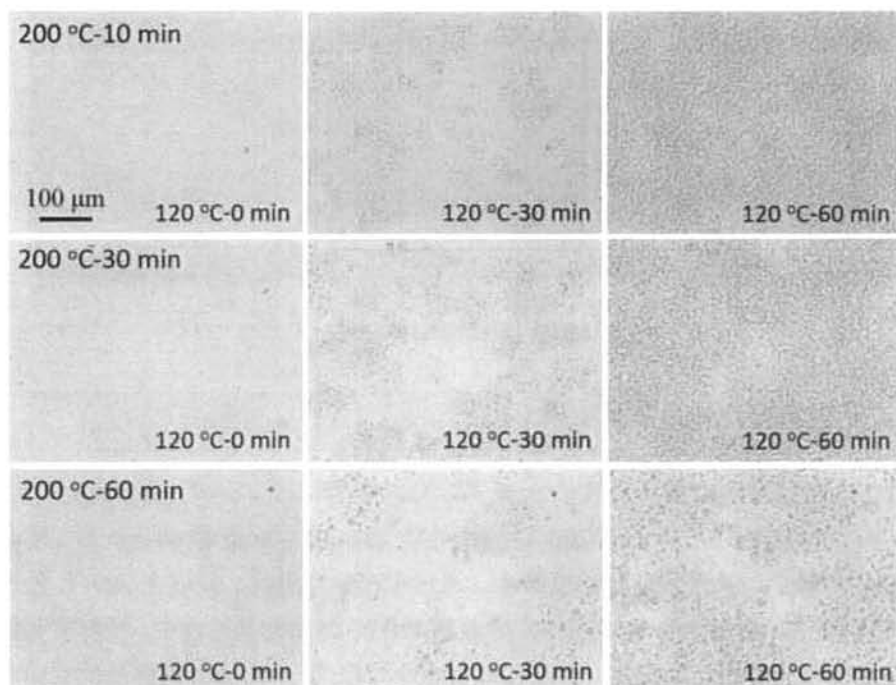


图 4.7 3/7 样品在 200 °C 分别处理 10 min、30 min 和 60 min 后降温到 120 °C 等温结晶过程中相态结构变化对比。

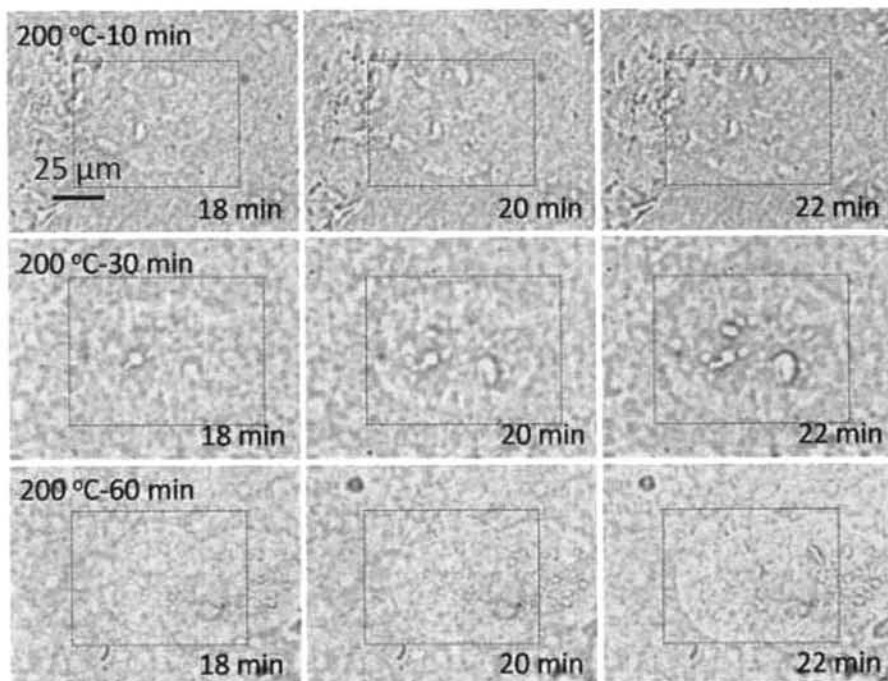


图 4.8 结晶前的相分离过程。

4.3.4 不同组分比样品实验结果

(1) 5/5 样品实验结果

图 4.9 给出了 5/5 样品在 200 °C 分别处理 10 min、30 min 和 60 min 后，降温到 120 °C 等温结晶过程的显微镜照片。通过对比偏光照片，发现在 200 °C 处理时间为 10 min 和 30 min 处理的样品降温到 120 °C 等温结晶过程中，没有明显的结晶快于相分离的现象出现。但是在对在 200 °C 处理了 60 min 的样品的实验中发现，光学显微镜下看到的相畴大于偏光照片中晶体区域，如图 4.10 所示。表明此情况下，相分离的发生要早于结晶。同时发现光学显微镜下的相畴以球形生长，表明发生的是 NG 机理的相分离。

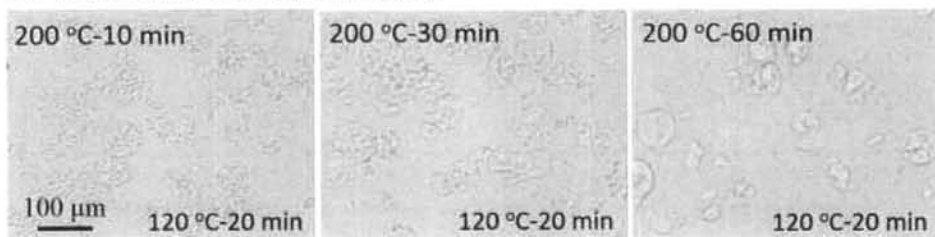


图 4.9 5/5 样品在 200 °C 分别处理 10 min、30 min 和 60 min 后，降温到 120 °C 等温结晶过程的显微镜照片。

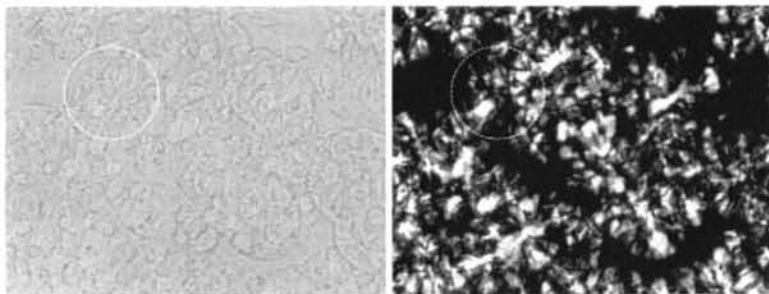


图 4.10 5/5 样品在 200 °C 处理 60 min 后在 120 °C 等温 40 min 时的显微镜照片对比。

利用红外吸收光谱技术测试了 5/5 样品在 200 °C 处理不同时间后降温到 120 °C iPP 组分的等温结晶动力学，如图 4.11 所示。结果显示，随在 200 °C 处理时间的增加，iPP 组分的结晶动力学变慢。与纯料 iPP 相比，在 200 °C 处理 10 min 的样品的结晶动力学有所加快，处理 30 min 和 60 min 后的样品结晶动力学比纯料 iPP 慢。

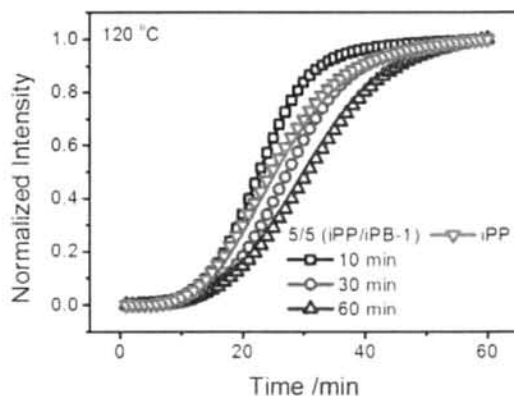


图 4.11 5/5 样品在 200 °C 处理不同时间后降温到 120 °C iPP 组分的等温结晶动力学。

(2) 7/3 (iPP/iPB-1) 样品实验结果

图 4.12 给出了 7/3 样品在 200 °C 处理不同时间后降温到 120 °C 等温结晶过程的显微镜照片。即使是在 200 °C 处理 60 min 的样品，也没观察到结晶快于相分离的现象出现。

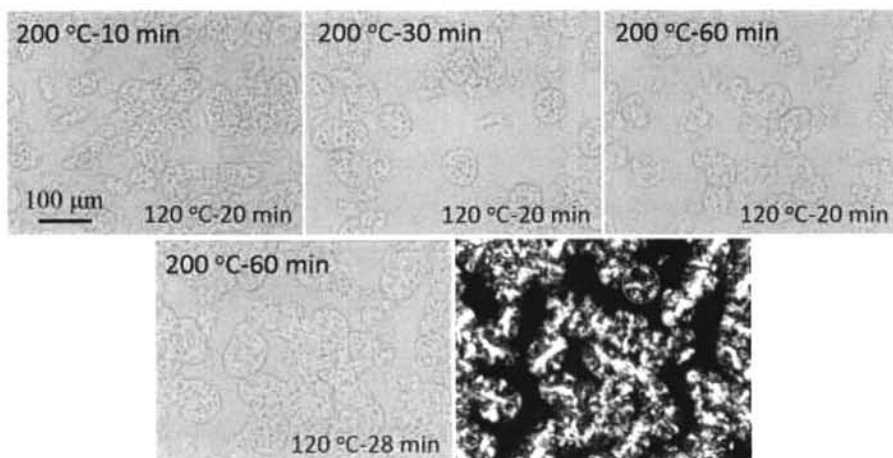


图 4.12 7/3 样品在 200 °C 分别处理 10 min、30 min 和 60 min 后，降温到 120 °C 等温结晶过程的显微镜照片。

图 4.13 给出了 7/3 样品在 200 °C 处理不同时间后降温到 120 °C iPP 组分的等温结晶动力学结果。随在 200 °C 处理时间的增加，iPP 组分的结晶动力学速率降低，但总是快于纯料 iPP。

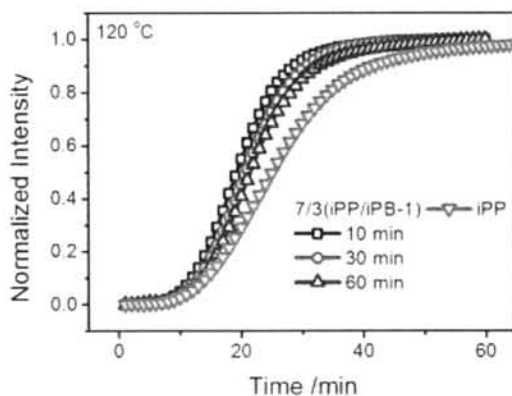
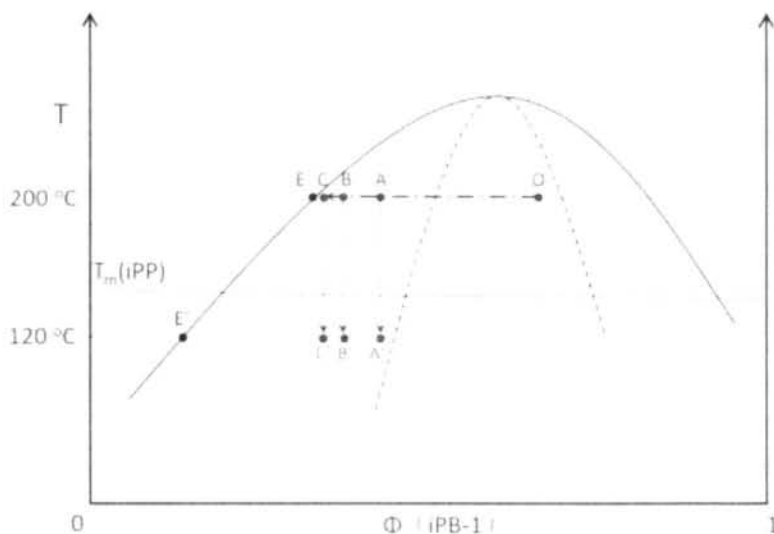


图 4.13 7/3 样品在 200 °C 处理不同时间后降温到 120 °C iPP 组分等温结晶动力学。

4.4 结果与讨论

不同组分比共混样品在 200 °C 处理时相态结构变化的实验结果表明，共混样品在 200 °C 下发生相分离，并且相机理因组分比不同而不同。iPP/iPB-1 体系具有 UCST 相图特性，如图 4.14 所示，图中箭头代表热处理路径，每个点代表经过热处理后体系的状态。为方便论述，相分离过程中体系状态及组分浓度变化以 iPP 组分富集相为例进行详细说明，iPB-1 组分富集相相应的变化可由此类

推。虽然目前无法准确确定该体系不同相区之间的边界，但通过实验结果可以推测：在 200 °C 时，7/3 样品处于亚稳定区（如图 4.14 中点 O'），以 NG 机理分相；3/7 和 5/5 样品处于不稳定区（如图 4.14 中点 O），以 SD 机理分相。与结晶过程一样，相分离是由热力学驱动的动力学过程，相分离发生的难易程度及强度由热力学上初始状态与稳定状态之间的能量差决定，相分离程度则与时间相关。因此样品在 200 °C 处理不同时间后由于相分离程度的不同导致样品具有不同的熔体相态。



4.14 热处理过程中体系状态变化示意图，图中每个点代表经过相应热处理后体系的状态。

4.4.1 相分离与结晶过程发生先后顺序与组分比的关系

当样品温度从 200 °C 降温到 120 °C 后，体系进入相图中更加不稳定的区域，相分离继续进行。同时该温度低于共混样品中 iPP 熔点，iPP 组分也会结晶。因此体系处于该温度时，相分离和结晶这两个相变过程均会发生。是否能够在实验中独立观测到相分离或结晶，取决于两者的相对速率。相分离过程伴随体系相区组分含量的变化，其引起的对比度差异远弱于结晶。如果相分离先与结晶过程发生，那么可以在实验中独立观察到这两个相变过程；如果结晶先于相分离或两者同时发生，由于结晶过程带来的体系相态状态的改变更明显，就很难观察到相分离过程。因此，即便在实验中没有直接观察到相分离，不代表该过程没有发生。事实上，对于具有 USTC 相图特性的高分子共混体系在处于非稳定区并在熔点以下时，两个过程都会发生。对于 3/7 样品，由于 iPP 为含量少的组分，其结晶困难，相分离的速度快于结晶，因此在 3/7 样品的实验中观察到明显的相分离先于结晶发生的现象。降温到 115 °C 时，由于相分离和结晶同时被加速，两者的动

力学时间差被缩短。对于 7/3 样品, iPP 含量较多, 在 120 °C 时, 相分离和结晶速度相当或结晶速度快于相分离, 所以没有独立的观察到两个过程。对于 5/5 样品, 相分离和结晶发生的先后顺序受在 200 °C 处理的时间长短的影响。此外, 对于 3/7 样品, 在 200 °C 处理不同时间后降温到 120 °C 等温结晶时, 相分离发生的位点有明显差别。而在 200 °C 不同的处理时间对应着降温前体系不同的熔体相态。因此, 降温前体系熔体相态对降温后体系中相分离与结晶过程有重要影响。

4.4.2 降温前体系熔体相态对相分离和结晶过程的影响

对于给定的温度, 体系组分的平衡浓度是双节线上该温度对应的浓度, 在 200 °C 时, 即可用图 4.14 中点 E 表示。在该温度下, 体系要通过相分离过程分相以使体系从初始的非稳定状态点 O 最终变为稳定的点 E。随着处理时间的增加, 体系状态逐渐趋近与点 E。那么在 200 °C 处理不同时间后, 虽然我们不能知道此时体系对应的准确状态, 但我们可以表示出其在相图中的相对位置。以 3/7 样品为例, 3/7 样品在 200 °C 处理 10 min、30 min 和 60 min 后体系的相态就可以用图 4.10 中点 A、B 和 C 分别表示。

在对 3/7 样品的实验中发现, 在 200 °C 处理不同时间的样品, 降温后都观察到相分离先于结晶发生, 并且在 120 °C 时发生的都是 NG 机理的相分离。在 200 °C 时, 3/7 样品处于体系的不稳定区, 发生 SD 机理相分离, 随着相分离的进行, 体系内浓度发生变化对应图中的点 A、B、C, 而点 A、B、C 对应的组分浓度在 120 °C 时位于亚稳定区, 所以发生了 NG 机理的相分离。三组实验中, 相分离发生的位点数目也就是成核位点数目有很大差异。随着在 200 °C 处理时间的增加, 成核位点数目明显减少。以 NG 机理进行的相分离, 首先需要克服成核位垒, 成核的难易程度取决于成核驱动力的大小。实验中降温过程为快速降温, 可忽略该过程中体系的组分浓度变化, 因此当温度达到 120 °C 时, 在 200 °C 分别处理 10min、30 min 和 60 min 条件下体系对应的状态可分别表示为图 4.14 中点 A'、B'和 C'。前面提到成核驱动力来自于体系状态和平衡状态之间的能量差。对于给定的温度 120 °C, 其对应的平衡状态表示为图 4.14 中点 E'。由示意图可以看出, 此时点 A'对应的状态与平衡状态之间的能量差最大, 也就是最容易成核。随在 200 °C 处理时间延长, 能量差变小, 导致难于成核。因此, 可以此来解释实验中观察到的在 120 °C 等温结晶时, 成核位点数目随着在 200 °C 处理时间的增加而明显减少的实验现象。

5/5 和 7/3 样品中 iPP 等温结晶动力学实验结果表明, 某些条件下, 相比纯料 iPP, iPB-1 组分的加入可以促进 iPP 的结晶。这有别与以往高分子共混体系

研究所得出的结论：高熔点组分的结晶由于低熔点组分的加入而被抑制²³。这表明在等温结晶过程中，存在某种作用使得 iPP 结晶变得容易。Han 等人²⁰⁻²²在对高分子共混体系的研究中发现，体系的相容程度高，结晶时成核密度大，而且晶核优先在两相界面处产生。他们提出 Fluctuation Assisted Crystallization 的机理来解释。他们认为相分离过程两相相互扩散形成浓度波动，在两相界面处由于表面能的降低有利于成核发生，同时扩散还有助于分子链取向的有序排列。两个因素都有助于结晶的发生。该机理也可用来解释我们的实验结果，也就是体系中同时存在的相分离过程有助于 iPP 的结晶。

相分离对结晶促进作用的效果依赖与相分离过程的强度，相分离过程的强度由相分离驱动力决定。从对 3/7 样品实验结果的讨论中我们知道，随着在 200 °C 处理时间的增加，降温到 120 °C 后，相分离过程的驱动力减弱。相应的，其对结晶的促进作用减弱。对于 5/5 和 7/3 样品同样存在此类情况，因此可以此来解释 5/5 和 7/3 样品中 iPP 的等温结晶动力学随在 200 °C 处理时间的增加而变慢的实验现象。

另外我们还发现对于 5/5 样品，在 200 °C 分别处理 10min、30 min 和 60 min 后降温到 120 °C，在处理 60 min 后的实验中观察到 NG 机理的相分离先于结晶发生的现象。从前面的讨论可知，随在 200 °C 处理时间的增加，降温到 120 °C 后，体系发生相分离的能力减弱。但是在实验中观察到了相分离先于结晶发生的现象。这一现象原因如下：对于 5/5 样品，在含有 50% iPB-1 组分的情况其结晶动力学还与纯料 iPP 相当甚至更快，此情况下 iPP 的结晶很大程度上来自于相分离过程的促进作用。同时 5/5 样品在 200 °C 时发生 SD 机理的相分离，SD 机理相分离产生双连续的相态结构，随相分离程度的增加，两相界面面积减少，所以促进作用进一步减弱。因此，虽然随着在 200 °C 处理时间的增加，体系发生相分离的能力减弱，但是相比较而言体系结晶能力的降低更为明显，所以在该条件下出现了相分离先于结晶发生的情况。

4.5 结论

本章节我们利用 OM 和 FTIR 研究了体系熔体相态对相分离和 iPP 组分结晶行为的影响。实验发现，在 iPP 组分含量较低时，在等温结晶过程中能观察到相分离先于结晶发生的情况，并且随着在 200 °C 处理时间的增加，降温到 120 °C 后，体系发生 NG 相分离的成核位点明显减少。这是由于 200 °C 时的相分离改变了体系熔体相态，使得相分离驱动力减弱导致的。在 iPP 组分含量高的样品实验中没有独立观察到相分离现象是由于该样品中 iPP 结晶速度快于相分离速度。

此外共混样品中 iPP 组分的动力学实验结果表明相分离对结晶具有促进作用。5/5 的样品中能否独立观察到相分离现象受 200 °C 处理时间影响, 表明降温前体系熔体相态的改变对相分离和结晶的影响程度不同。

参考文献

- 1 He, Z., Liang, Y., Wang, P. & Han, C. C. Effect of lower critical solution temperature phase separation on crystallization kinetics and morphology of poly (butylenes succinate)/poly (ethylene oxide) blend. *Polymer* 54, 2355-2363 (2013).
- 2 Shi, W., Chen, F., Zhang, Y. & Han, C. C. Viscoelastic phase separation and interface assisted crystallization in a highly immiscible iPP/PMMA blend. *ACS Macro Letters* 1, 1086-1089 (2012).
- 3 Matsuba, G., Shimizu, K., Wang, H., Wang, Z. & Han, C. C. The effect of phase separation on crystal nucleation density and lamella growth in near-critical polyolefin blends. *Polymer* 45, 5137-5144 (2004).
- 4 tenWolde, P. R. & Frenkel, D. Enhancement of protein crystal nucleation by critical density fluctuations. *Science* 277, 1975-1978 (1997).
- 5 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 on Pp/Epr. *Macromolecules* 19, 1690-1695, doi:Doi 10.1021/Ma00160a036 (1986).
- 6 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* 39, 783 (1989).
- 7 Tanaka, H., Hayashi, T. & Nishi, T. Application of digital image analysis to the study of high - order structure of polymers. *Journal of applied physics* 59, 653-655 (1986).
- 8 Inaba, N., Yamada, T., Suzuki, S. & Hashimoto, T. Morphology control of binary polymer mixtures by spinodal decomposition and crystallization. 2. Further studies on PP/EPR. *Macromolecules* 21, 407-414 (1988).
- 9 Hudson, S. D., Davis, D. D. & Lovinger, A. J. Semicrystalline morphology of poly (aryl ether ether ketone)/poly (ether imide) blends. *Macromolecules* 25, 1759-1765 (1992).
- 10 Wang, H., Gan, Z., Schultz, J. M. & Yan, S. A morphological study of poly (butylene succinate)/poly (butylene adipate) blends with different blend ratios and crystallization processes. *Polymer* 49, 2342-2353 (2008).
- 11 Saito, H. & Stuehn, B. Exclusion of noncrystalline polymer from the interlamellar region in

- poly (vinylidene fluoride)/poly (methyl methacrylate) blends. *Macromolecules* 27, 216-218 (1994).
- 12 He, Z., Liang, Y. & Han, C. C. Confined Nucleation and Growth of Poly (ethylene oxide) on the Different Crystalline Morphology of Poly (butylene succinate) From a Miscible Blend. *Macromolecules* 46, 8264-8274 (2013).
- 13 Tanaka, H. & Nishi, T. New types of phase separation behavior during the crystallization process in polymer blends with phase diagram. *Phys Rev Lett* 55, 1102 (1985).
- 14 Di Lorenzo, M. L. & Righetti, M. C. Self - decelerated crystallization in poly (butylene terephthalate)/poly (ϵ - caprolactone) blends. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 45, 3148-3155 (2007).
- 15 Zheng, S. & Jungnickel, B. J. 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* 38, 1250-1257 (2000).
- 16 Okada, T., Saito, H. & Inoue, T. Nonlinear crystal growth in the mixture of isotactic polypropylene and liquid paraffin. *Macromolecules* 23, 3865-3868 (1990).
- 17 Shimizu, K. et al. Crystallization and phase separation kinetics in blends of linear low-density polyethylene copolymers. *Polymer* 45, 7061-7069 (2004).
- 18 Chen, H.-L., Hwang, J. C., Yang, J.-M. & Wang, R.-C. Simultaneous liquid-liquid demixing and crystallization and its effect on the spherulite growth in poly (ethylene terephthalate)/poly (ether imide) blends. *Polymer* 39, 6983-6989 (1998).
- 19 Okabe, Y., Murakami, H., Osaka, N., Saito, H. & Inoue, T. Morphology development and exclusion of noncrystalline polymer during crystallization in PVDF/PMMA blends. *Polymer* 51, 1494-1500 (2010).
- 20 Zhang, X. H., Wang, Z. G., Muthukumar, M. & Han, C. C. Fluctuation-assisted crystallization: In a simultaneous phase separation and crystallization polyolefin blend system. *Macromol Rapid Comm* 26, 1285-1288, doi:10.1002/marc.200500304 (2005).
- 21 Zhang, X. H., Wang, Z. G., Dong, X., Wang, D. J. & Han, C. C. Interplay between two phase transitions: Crystallization and liquid-liquid phase separation in a polyolefin blend. *J Chem Phys* 125, doi:Artn 024907 10.1063/1.2208997 (2006).
- 22 Hong, S. et al. Liquid-liquid phase separation and crystallization in thin films of a polyolefin blend. *Macromolecules* 41, 2311-2314, doi:10.1021/ma7025379 (2008).
- 23 Shieh, Y.-T., Lee, M.-S. & Chen, S.-A. Crystallization behavior, crystal transformation, and morphology of polypropylene/polybutene-1 blends. *Polymer* 42, 4439-4448 (2001).

第 5 章 共混体系相态结构对 iPB-1 组分结晶动力学的影响

5.1 引言

共混体系中相分离和结晶同时发生时,其耦合竞争关系决定着凝聚态及相态结构,进而影响宏观性能¹⁻⁶。耦合竞争的结果主要取决于两种相变发生的相对速率^{2,7-11}。

相分离速率(v_d)和结晶速率(v_c)与温度的关系如图 5.1(a)所示^{3,4,7}: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;扩散速率随温度提高而提高。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,其特征如图 5.1(b)。当结晶温度较低时($v_d \ll v_c$),非晶组分(可能是不结晶组分,也可能是熔点更低的可结晶性组分)被快速生长的晶体限制在片晶之间,体系的组成浓度和初始浓度相同不发生变化(如图 5.1(b)中 Regime I 所示)。升高结晶温度到一定范围,结晶与扩散的速率相当($v_d \approx v_c$),此时非晶组分在晶体生长过程中被部分的排出晶体,非晶组分在晶体中含量逐渐降低,同时在晶体生长前端富集,导致晶体生长前端的非晶组分浓度高于体系平均(如图 5.1(b)中 Regime II 所示)。当结晶温度很高时($v_d \gg v_c$),非晶组分可通过扩散排出球晶区域,主要几种在球晶与球晶之间,其在球晶之间的浓度高于球晶内部(如图 5.1(b)中 Regime III 所示)。

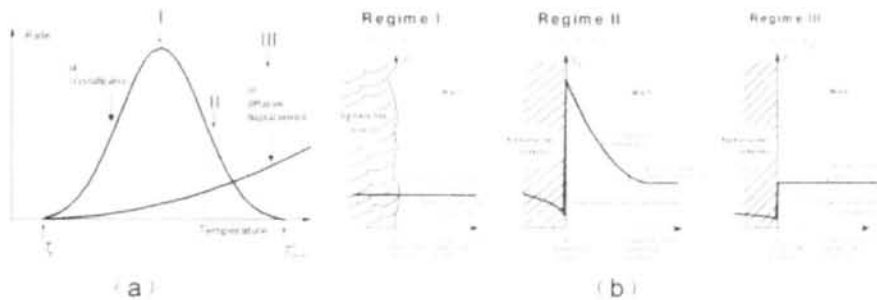


图 5.1 结晶速率与扩散速率随温度的关系 (a) 相分离与结晶相对速率差异导致的组分浓度情况⁷。

耦合竞争会影响晶体形貌和两相分布状态。Tanaka 等人^{8,9,12}研究了球晶生长速率和分子扩散速率的相互关系,并从微观尺度上证实了结构多样化与耦合竞争作用的复杂关系。Hashimoto 等人^{13,14}利用光散射和显微镜系统研究了聚丙烯/乙-丙共聚物 (PP/EPR) 共混体系中结晶和相分离的竞争关系。结果显示:如果结晶速率快于分子的扩散速率(相分离速率),原有的相态结构会被结晶过程冻

结, 球晶尺寸远大于相态结构的特征长度, 在整个体积内填充。如果结晶速率比相分离速率慢, 相分离首先快速进行, 相分离程度高, 导致结晶优先在 PP 富集区产生。同时相态结构一直随相分离演化, 相态结构的特征长度远大于晶体尺寸, 在同一 PP 富集区内可能有多个球晶生长。因此, 通过改变条件, 控制相分离程度及相分离与结晶相对速度, 可以很好的实现对共混体系相态结构的调控。

Hudson 等人¹⁵利用光学和电子显微镜对聚醚醚酮/聚醚酰亚胺 (PEEK/PEI) 共混体系, Yan 等人¹⁶利用偏光显微镜和原子力显微镜对聚丁二酸丁二醇酯/聚丁烯己二酸酯 (PBS/PBA) 共混体系, Saito 等人¹⁷利用光散射、偏光显微镜和原子力显微镜对聚偏二氟乙烯/聚甲基丙烯酸甲酯 (PVDF/PMMA) 共混体系, He 等人¹⁸利用扫描电镜对 PBS/PEO 共混体系中, 结晶形貌和两相分布状态进行了研究, 发现随着体系组分含量和结晶温度的变化, 结晶形貌及两相分布发生了明显的变化, PBS 相可能分布于球晶内片晶间、片晶束间或者球晶与球晶之间。其最终原因来源与结晶与相分离相对速率的差异。

耦合竞争会导致结晶性组分的非线性生长现象。结晶速度与相分离速度相当时, 非晶组分在球晶生长前端富集。这对结晶的影响主要体现在以下两点: 1) 球晶生长前端结晶组分浓度变低, 结晶组分链段扩散到生长前端所需时间变长, 以规整有序状态有效排入晶格的概率降低; 2) 生长前端处, 组分浓度发生变化, 非晶组分含量的增加导致该区域共混熔体中结晶组分的熔融温度降低, 因而即使结晶温度保持一致, 随这结晶的进行, 生长前端处过冷度越来越下, 结晶驱动力降低。由此造成的结果就是晶体生长速率偏离线性。Tanaka 等人^{12,19}在对 PCL/PS、Lorenzo 等人²⁰在对 PBT/PCL、Zheng 等人⁷在对 PHE/PEO、Inoue 等人²¹在对等规聚丙烯/石蜡 (iPP/LP)、Shimizu 等人²²在对 PEH/PEB、Hwang 等人²²在对 PET/PEI、Saito 等人¹⁷在对 PVDF/PMMA 共混体系的研究中实验上都观察到晶体的非线性生长现象。

在本章工作中, 我们选用 iPP/iPB-1 双结晶性共混体系作为研究对象, 通过设计两步结晶实验, 研究了不同 iPP 结晶温度对 iPB-1 组分结晶的影响。实验结果表明, 在不同温度下结晶时体系相分离和 iPP 组分结晶发生的相对速率, 影响着体系的相态结构也就是 iPB-1 组分的浓度和分布, 进而影响到 iPB-1 组分的结晶动力学。

5.2 实验部分

5.2.1 试验样品

本研究中使用的 iPP 为通过茂金属催化合成，重均分子量约 212 kg/mol，熔体流动指数为 30 g/10 min (230 °C/2.16 kg, ASTM D)，熔点约 145 °C。iPB-1 的重均分子量约 711 kg/mol，熔体流动指数为 0.4 g/10 min (190 °C/2.16 kg, ISO 1133)，晶型 I 与晶型 II 的熔点分别约为 128 °C 与 115 °C。两种原料都由 Lyondell Basell 公司提供。

iPP/iPB-1 共混样品采用溶液共混法制备。将不同质量配比的 iPP 和 iPB-1 混料溶于热的二甲苯溶剂中(质量分数 3%)，在 130 °C 回流 90 min。待原料完全溶解后，将溶液倒入冰甲醇中萃取(甲醇与二甲苯的体积比为 6: 1)。同时用玻璃棒快速搅拌，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 60 °C 干燥 72 h。通过该法制得不同质量比的 iPP/iPB-1 絮状共混样品。再将其在平板硫化机上 200 °C 真空压膜，得到厚度约 70 μm 的薄膜样品。iPP 和 iPB-1 纯料样品也进行同样的溶剂处理。共混本实验选取 iPP/iPB-1 组分为 3/7、5/5 的样品进行实验。

5.2.2 试验方法

本实验对样品的热处理过程如图 5.2 所示。热处理过程由本组研制的微型控温热台实现。样品快速升温到 200 °C 保持 30 min，之后快速降温到中间温度，使 iPP 组分等温结晶，iPP 等温结晶温度选取 105 °C、110 °C、115 °C、120 °C 和 125 °C。由于温度较高，此时 iPB-1 不会结晶。待 iPP 结晶完全后，再降温到 95 °C，使 iPB-1 等温结晶。实验中选用 ZnSe 薄片作为支撑窗口，整个热处理过程通氮气保护。等温结晶过程中利用光学显微镜 (BX51 Olympus) 和红外吸收光谱仪 (TENSOR 27 Bruker) 原位在线检测等温结晶过程中体系的相态变化及 iPP 结晶动力学。红外吸收光谱测试中，波数分辨率选择 4 cm⁻¹，吸收波数范围选取 3900-700 cm⁻¹，每张谱图重复采集 64 次取平均。红外吸收数据由 OPUS 软件处理。

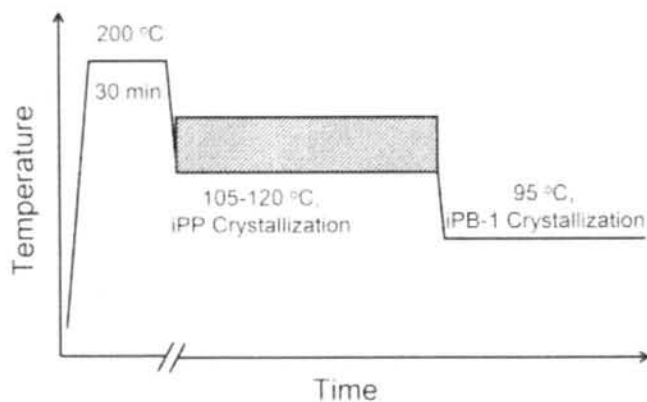


图 5.2 样品热处理过程。

5.3 实验结果

5.3.1 不同结晶温度下相态变化

(1) 125 °C 等温结晶

图 5.3 给出了 3/7(iPP/iPB-1)样品在 125 °C 等温结晶时的光学显微镜照片。从局部放大图中可以看出，在 125 °C 等温结晶时，体系中相分离先于结晶发生，首先发生了成核生长 (Nuclear and Grown, NG) 机理的相分离。在分相后的区域内，iPP 组分优先成核结晶。从 iPP 晶体生长过程的照片可以看出，晶体的生长限制在分相形成的相区以内。

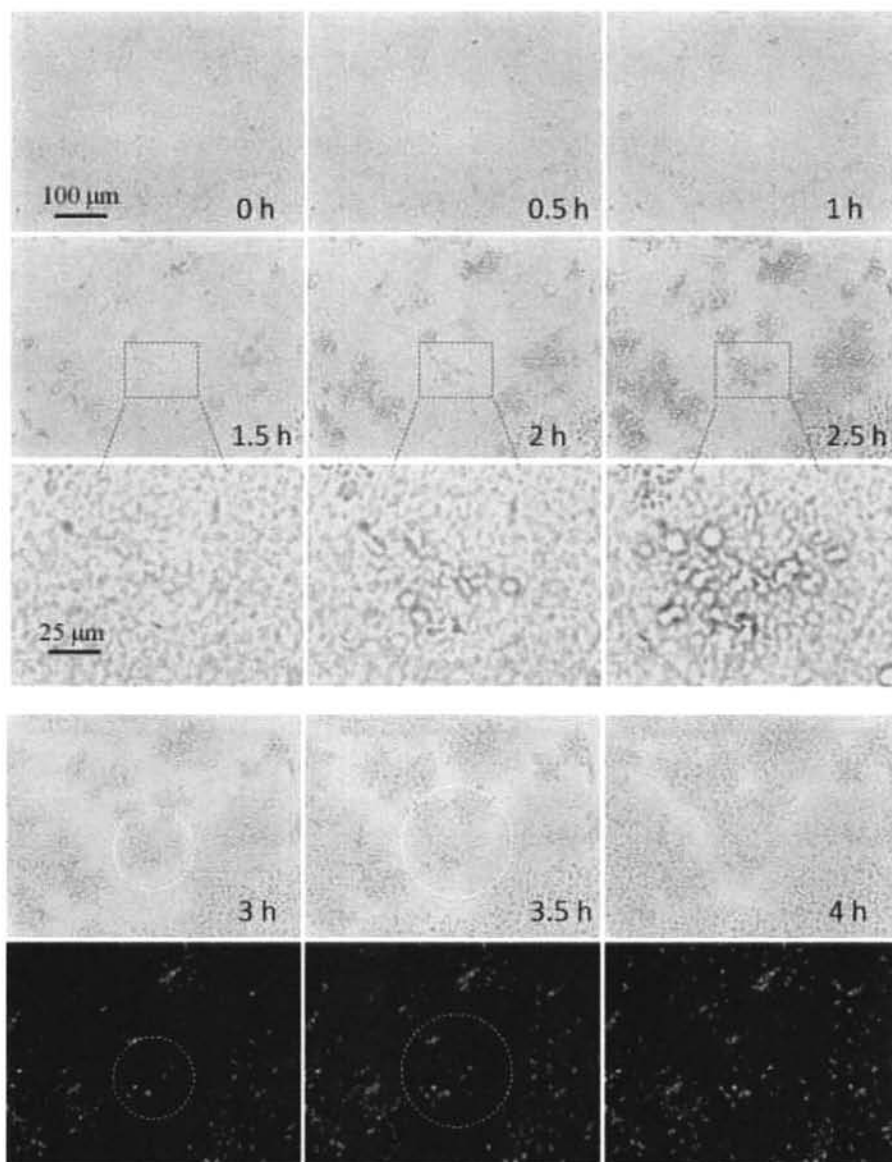


图 5.3 3/7 (iPP/iPB-1) 样品在 125 °C 等温结晶时的光学显微镜照片。

(2) 120 °C 等温结晶

图 5.4 给出了 3/7 样品在 120 °C 等温结晶时的光学显微镜照片。与 125 °C 结晶时情况类似，也是先发生 NG 机理的相分离，结晶优先在相分离形成的相区内进行。

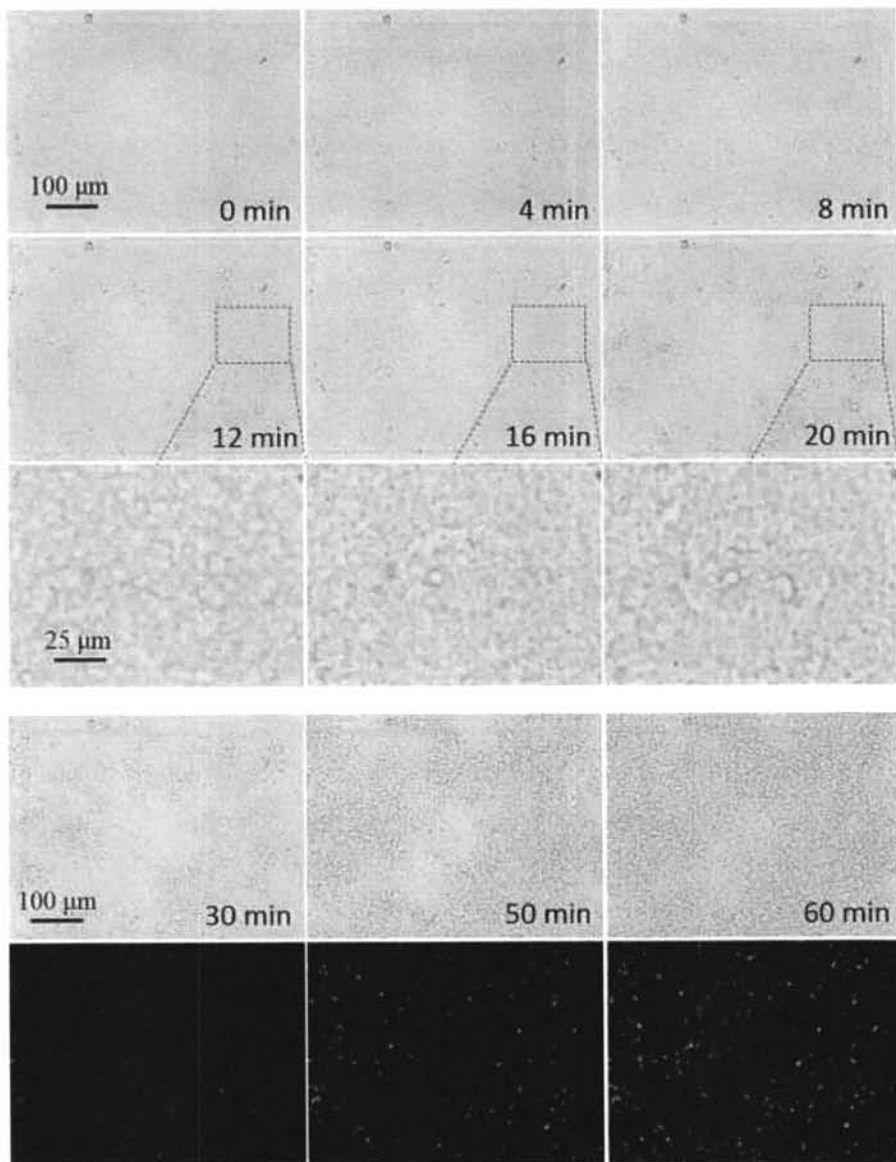


图 5.4 3/7 样品在 120 °C 等温结晶时的光学显微镜照片。

(3) 115 °C 等温结晶

图 5.5 给出了 3/7 样品在 115 °C 等温结晶时的光学显微镜照片。结果显示也是先发生 NG 机理的相分离，结晶优先在相分离形成的相区内进行。

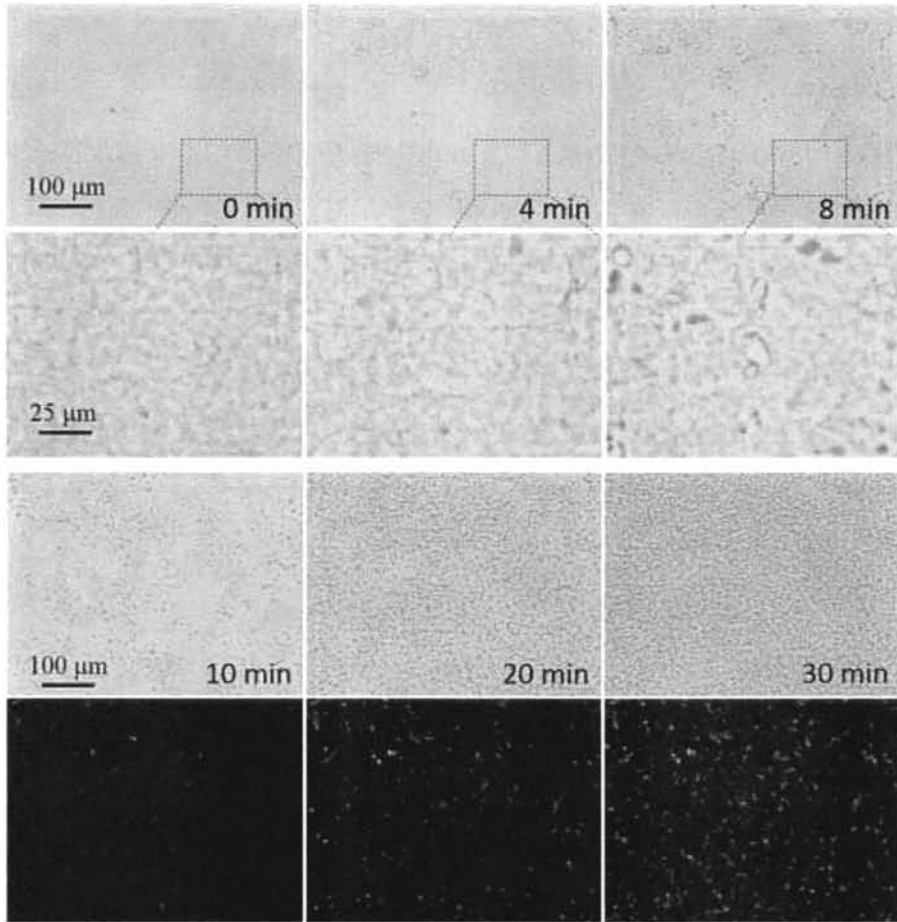


图 5.5 3/7 样品在 115 °C 等温结晶时的光学显微镜照片。

(4) 110 °C 等温结晶

图 5.6 给出了 3/7 样品在 110 °C 等温结晶时的光学显微镜照片。由于该温度下 iPP 结晶速率特别快，很难从光学显微镜中区分相分离和结晶过程。

(5) 105 °C 等温结晶

图 5.7 给出了 3/7 样品在 105 °C 等温结晶时的光学显微镜照片。结果和 110 °C 结晶时情况类似，由于该温度下 iPP 结晶速率特别快，很难从光学显微镜中区分相分离和结晶过程。

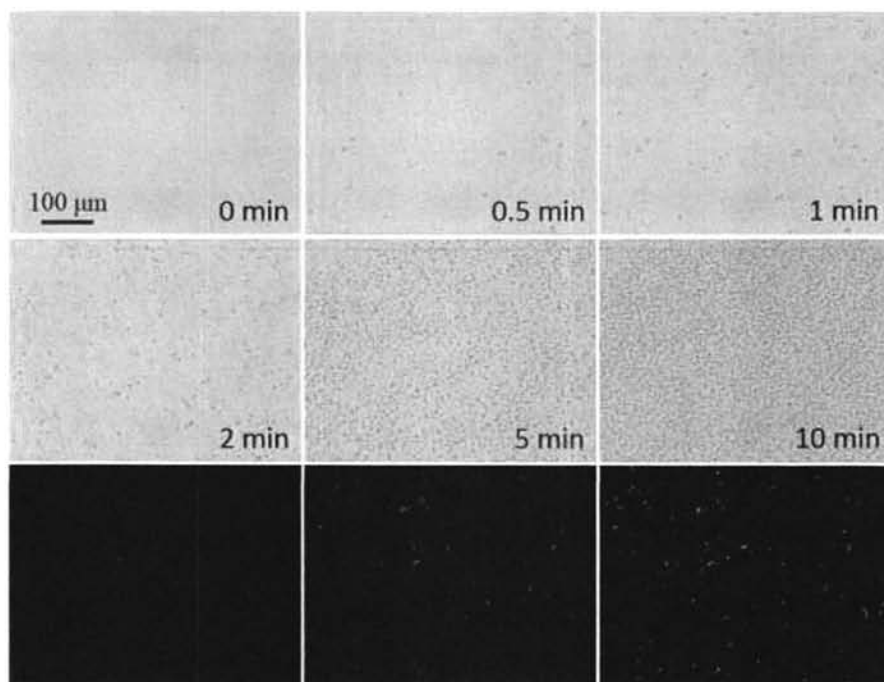


图 5.6 3/7 样品在 110 °C 等温结晶时的光学显微镜照片。

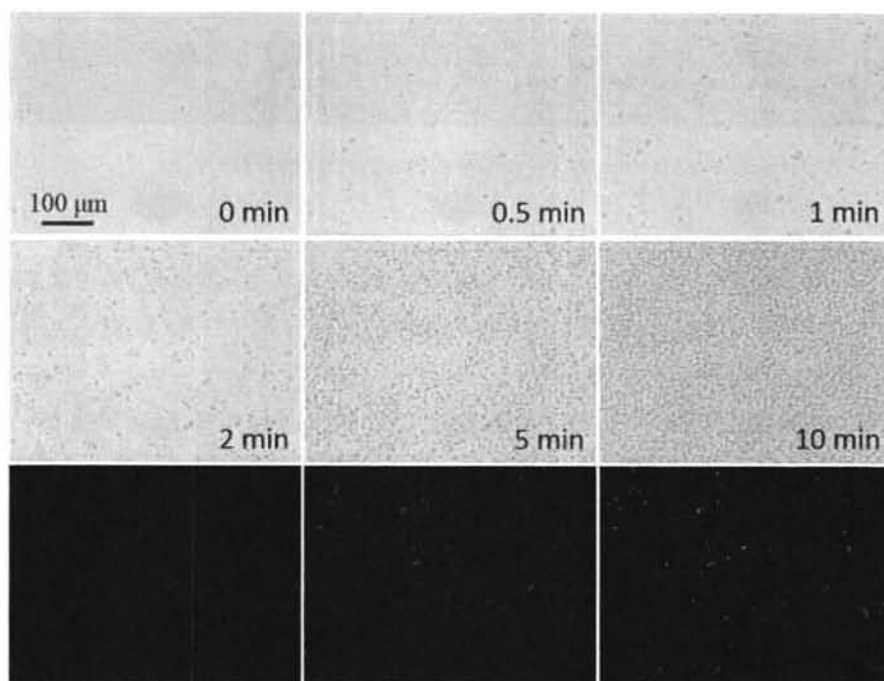


图 5.7 3/7 样品在 105 °C 等温结晶时的光学显微镜照片。

5.3.2 结晶温度对 iPP 晶体形态的影响

图 5.8 给出了 3/7 样品在 200 °C 处理 30 min 后在降温到不同温度 iPP 组分等温结晶完成后的偏光显微镜照片。结果显示：在温度比较高时，iPP 结晶比较充分，这是因为温度较高时体系先发生相分离 iPP 组分富集，同时结晶速度较慢，iPP 分子链有足够时间调整排入晶体；在温度较低时，由于结晶速度过快，iPP 结晶主要发生在 200 °C 时相分离产生的 iPP 组分富集区域，在偏光中表现为零星的亮点分布。

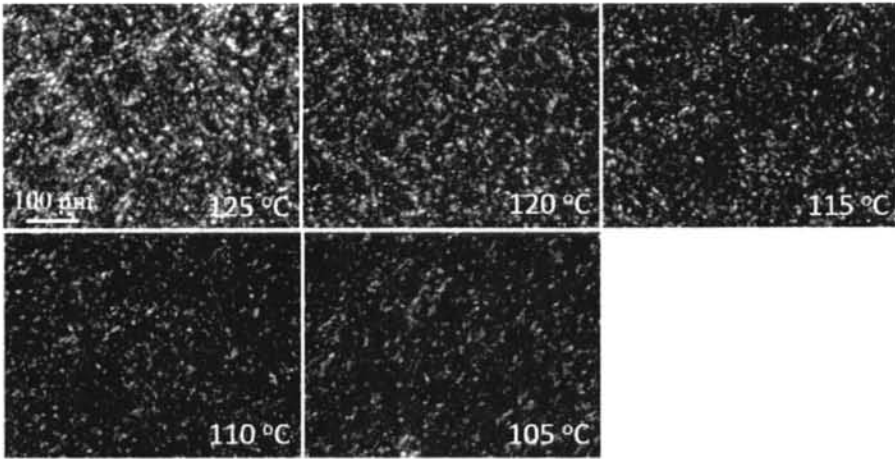


图 5.8 3/7 样品在不同温度下结晶形态。

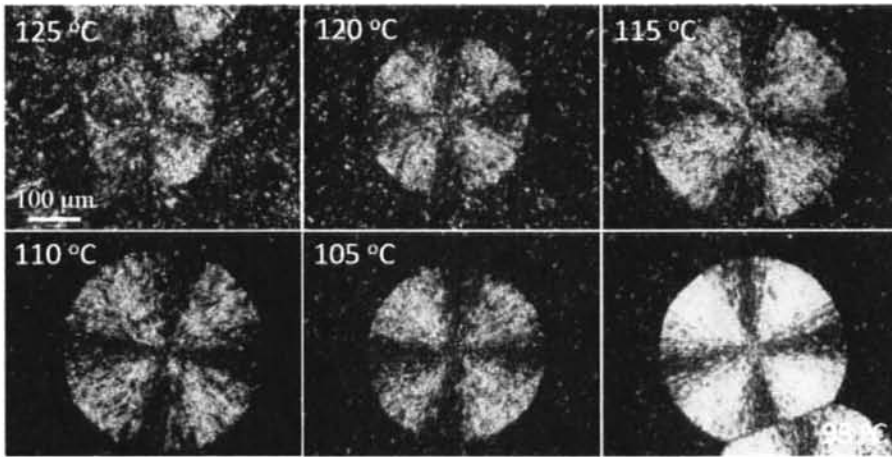


图 5.9 3/7 样品经过不同温度等温结晶后降温到 95 °C iPB-1 等温结晶球体形态。

5.3.3 iPP 不同温度下结晶对 iPB-1 结晶行为的影响

图 5.9 给出了 iPP 组分在不同温度下等温结晶完成后，降温到 95 °C iPB-1 等

温结晶过程中的球晶形态。同时给出的还有共混样品从熔体直接降温到 95 °C 等温结晶的情况。结果显示, 经过 125 °C 等温处理的样品成核密度远高于其他条件。从熔体直接降温到 95 °C 结晶时, iPB-1 结晶时球晶形态最致密。iPB-1 球晶最终能布满样品。

统计了不同条件下 iPB-1 球晶的生长速率, 结果如图 5.10 所示。iPB-1 球晶生长速率随时间均为线性。经过不同温度等温结晶处理后的样品, 球晶生长速率差别不大。

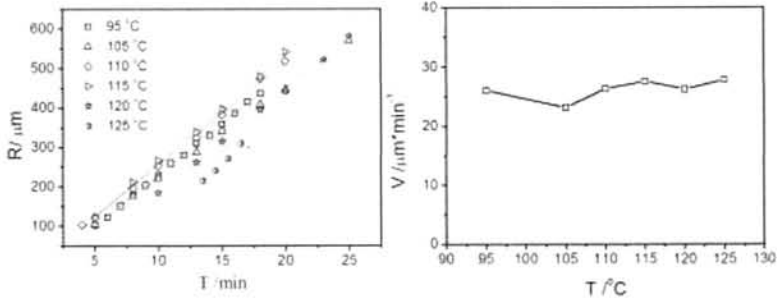


图 5.10 不同条件下 iPB-1 球晶生长速率

5.3.4 iPP 不同温度下结晶对 iPB-1 结晶行为的影响 (5/5 样品)

图 5.11 给出了利用红外吸收光谱技术测得的 5/5 样品在 200 °C 处理 10 min 后分别降温到 125 °C、120 °C、115 °C、110 °C 和 105 °C 使 iPP 组分等温结晶后, 再降温到 95 °C 时 iPB-1 组分的等温结晶动力学。结果显示, 除了在 110 °C 处理过的样品外, 其他情况下 iPB-1 组分的结晶动力学随第一次等温结晶温度的提高而加快, 并且均比纯料 iPB-1 快。经过 110 °C 处理的样品, 其动力学曲线表明, iPB-1 在此情况下结晶时存在快慢两个过程。

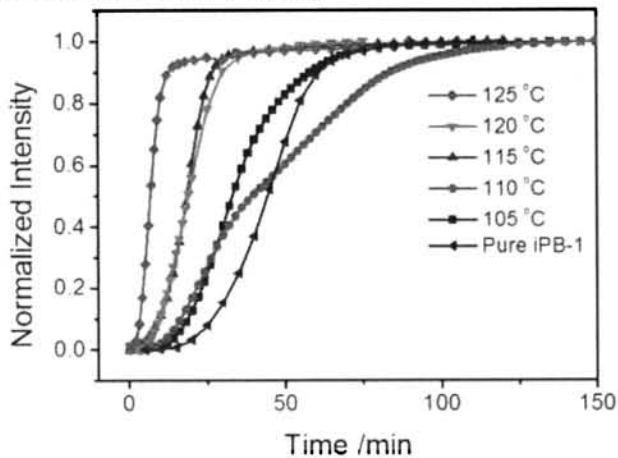


图 5.11 5/5 样品不同条件下 iPB-1 组分结晶动力学。

5.4 讨论

iPP/iPB-1 共混样品降温到不同温度 iPP 组分等温结晶过程中,相分离和 iPP 组分结晶发生的先后顺序说明两个过程的发生对温度有很强的依赖性。不同温度处理时,由于两个过程相对速率的不同,体系的相结构不同,也就是 iPB-1 组分存在的状态不同。温度较高时,相分离快于结晶, iPB-1 分子容易从 iPP 晶区排出而富集在 iPP 晶区之间。温度较低时, iPP 结晶速度快, iPB-1 分子来不及调整而被包裹进晶区内。

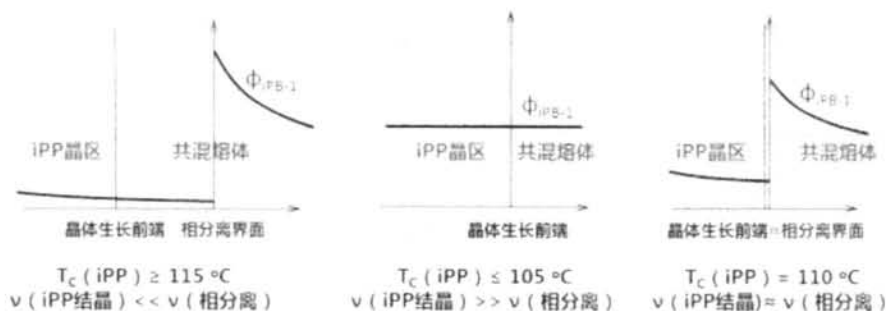


图 5.12 iPP 结晶温度与体系相结构关系

当降温到 $95^\circ C$ iPB-1 等温结晶时,对于 3/7 样品, iPB-1 球晶表现为线性的原因可能是该样品中 iPB-1 含量多,其分布和浓度受 iPP 组分的影响较少。对于 5/5 样品, iPB-1 的结晶动力学存在明显差异。经过 $120^\circ C$ 等温处理后的样品, iPB-1 组分的结晶动力学最快,可能原因是该温度下,相分离发生先于结晶,在 iPP 组分结晶时, iPB-1 被排出形成高浓度富集区, iPB-1 的成核和生长都更加容易,而被限制在 iPP 晶区的少量 iPB-1 因为浓度太低而不结晶,所以该条件下 iPB-1 结晶动力学最快。经过 $120^\circ C$ 和 $115^\circ C$ 处理过的样品,可能两种情况下相分离和 iPP 结晶发生的速率差异变小,导致 iPB-1 组分富集程度没有在 $125^\circ C$ 处理时高,因此 iPB-1 组分结晶动力学减慢。经过 $110^\circ C$ 处理过的样品,随着结晶速率的进一步加快可能与体系相分离速率相当, iPP 晶区外 iPB-1 组分富集程度进一步降低,而晶区内部包裹进的 iPB-1 浓度进一步增加。此时体系中 iPB-1 浓度分布表现为 iPP 晶区内部低于体系整体平均, iPP 晶区外部高于整体平均。相应的, iPP 晶区外部 iPB-1 组分浓度高的区域优先结晶,而 iPP 晶区内部 iPB-1 组分浓度低的区域结晶困难,在动力学上表现为图 5.10 所示的快慢两个过程。对于经过 $105^\circ C$ 处理过的样品,其结晶速度比 $110^\circ C$ 情况下慢过程要快,可能的原因是由于 $105^\circ C$ 时, iPP 结晶速度远快于相分离, iPB-1 分子链来不及扩散而被冻结在 iPP 晶区内,其相对浓度为体系整体平均,要高于 $110^\circ C$ 时球晶内部包裹的 iPB-1 组分。因此其结晶动力学稍快于 $110^\circ C$ 情况下的慢结晶过程。

5.5 结论

本章节我们, 通过设计两步结晶实验, 研究了不同 iPP 结晶温度对 iPB-1 组分结晶的影响。降温到不同温度 iPP 结晶时, 由于该温度下体系相分离和 iPP 结晶这两个过程发生的相对速率不同, 导致 iPP 结晶完成后, iPB-1 组分的浓度和分布存在差异, 进而影响到 iPB-1 组分的结晶动力学。当 iPP 结晶温度较高时, 体系相分离快于 iPP 结晶, 大量 iPB-1 被排出 iPP 晶区并富集, 使得 iPB-1 组分动力学最快。当结晶温度很低时, iPP 快速结晶使 iPB-1 冻结, 体系内 iPB-1 浓度分布比较平均, 因而其结晶动力学进一步降低。当温度较低体系相分离和 iPP 结晶速率相当时, 一部分 iPB-1 被排出并富集, 另一部被包裹进 iPP 晶区, 两部分 iPB-1 分别出现快、慢两种结晶情况。

参考文献

- 1 Matsuba, G., Shimizu, K., Wang, H., Wang, Z. & Han, C. C. Kinetics of phase separation and crystallization in poly (ethylene-ran-hexene) and poly (ethylene-ran-octene). *Polymer* 44, 7459-7465 (2003).
- 2 Li, Y., Stein, M. & Jungnickel, B.-J. Competition between crystallization and phase separation in polymer blends I. Diffusion controlled supermolecular structures and phase morphologies in poly (ϵ -caprolactone)/polystyrene blends. *Colloid Polym Sci* 269, 772-780 (1991).
- 3 Wellscheid, R., Wüst, J. & Jungnickel, B. J. The competition between crystallization and demixing in polymer blends. IV. Detection of composition inhomogeneities around growing spherulites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 34, 267-275 (1996).
- 4 Wellscheid, R., Wüst, J. & Jungnickel, B. J. The competition between crystallization and demixing in polymer blends. V. Numerical modeling and quantitative evaluation of crystallization - induced composition inhomogeneities. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 34, 893-900 (1996).
- 5 Li, Y. & Jungnickel, B.-J. 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* 34, 9-15 (1993).
- 6 Li, Y., Schneider, L. & Jungnickel, B. The competition between crystallization and demixing in polymer blends with miscibility gap. III. Supermolecular structures and crystallization kinetics in blends of poly (vinylidene fluoride) and poly (ethyl acrylate). *Polymer Networks & Blends* 2,

135-143 (1992).

7 Zheng, S. & Jungnickel, B. J. 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* 38, 1250-1257 (2000).

8 Tanaka, H., Hayashi, T. & Nishi, T. Application of digital image analysis to pattern formation in polymer systems. *Journal of Applied Physics* 59, 3627-3643 (1986).

9 Tanaka, H. & Nishi, T. Direct determination of the probability distribution function of concentration in polymer mixtures undergoing phase separation. *Physical Review Letters* 59, 692 (1987).

10 Tanaka, H., Hayashi, T. & Nishi, T. Application of digital image analysis to the study of high - order structure of polymers. *Journal of Applied Physics* 59, 653-655 (1986).

11 Vogel, C., Wessel, E. & Siesler, H. W. FT-IR imaging spectroscopy of phase separation in blends of poly (3-hydroxybutyrate) with poly (L-lactic acid) and poly (ϵ -caprolactone). *Biomacromolecules* 9, 523-527 (2007).

12 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. *Phys Rev A* 39, 783 (1989).

13 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 on Pp/Epr. *Macromolecules* 19, 1690-1695, doi:Doi 10.1021/Ma00160a036 (1986).

14 Inaba, N., Yamada, 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* 21, 407-414, doi:10.1021/ma00180a021 (1988).

15 Hudson, S. D., Davis, D. D. & Lovinger, A. J. Semicrystalline morphology of poly (aryl ether ether ketone)/poly (ether imide) blends. *Macromolecules* 25, 1759-1765 (1992).

16 Wang, H., Gan, Z., Schultz, J. M. & Yan, S. A morphological study of poly (butylene succinate)/poly (butylene adipate) blends with different blend ratios and crystallization processes. *Polymer* 49, 2342-2353 (2008).

17 Okabe, Y., Murakami, H., Osaka, N., Saito, H. & Inoue, T. Morphology development and exclusion of noncrystalline polymer during crystallization in PVDF/PMMA blends. *Polymer* 51, 1494-1500 (2010).

18 He, Z., Liang, Y. & Han, C. C. Confined Nucleation and Growth of Poly (ethylene oxide) on

the Different Crystalline Morphology of Poly (butylene succinate) From a Miscible Blend. *Macromolecules* 46, 8264-8274 (2013).

19 Tanaka, H. & Nishi, T. New Types of Phase-Separation Behavior during the Crystallization Process in Polymer Blends with Phase-Diagram. *Physical Review Letters* 55, 1102-1105, doi:DOI 10.1103/PhysRevLett.55.1102 (1985).

20 Di Lorenzo, M. L. & Righetti, M. C. Self - decelerated crystallization in poly (butylene terephthalate)/poly (ϵ - caprolactone) blends. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 45, 3148-3155 (2007).

21 Okada, T., Saito, H. & Inoue, T. Nonlinear crystal growth in the mixture of isotactic polypropylene and liquid paraffin. *Macromolecules* 23, 3865-3868 (1990).

22 Chen, H.-L., Hwang, J. C., Yang, J.-M. & Wang, R.-C. Simultaneous liquid-liquid demixing and crystallization and its effect on the spherulite growth in poly (ethylene terephthalate)/poly (ether imide) blends. *Polymer* 39, 6983-6989 (1998).

第6章 iPP/iPB-1 共混体系相分离与结晶相互作用对 iPB-1 结晶晶型的影响

6.1 前言

聚丁烯-1 (iPB-1) 具有优异的物理与化学特性, 如热变形温度高、突出的抗蠕变与抗高压开裂特性以及耐酸碱腐蚀等, 是一种应用广泛的半结晶性聚烯烃材料。¹ iPB-1 主要特征之一是具有多种的晶型, 并且晶型之间可以互相转变²⁻²⁶, 该特性在一定程度上限制了 iPB-1 的应用, 这种复杂多变的晶型特点对工业应用及基础科学研究都具有重要的价值与意义, 因此吸引着国内外众多研究者不断的研究与探索。

iPB-1 有四种晶型, 晶型 I, 晶型 II, 晶型 III 及晶型 I', 不同晶型的形成条件不同。^{2-6, 10} 晶型 I, 属六方晶系, 是一种最稳定的晶型, 晶体中分子链采取 3_1 螺旋构象, 一般由熔体结晶形成的晶型 II 晶体自发相转变形成。^{10, 11, 16-18} 晶型 II, 属四方晶系, 晶体中分子链采取 11_3 螺旋构象^{3, 19, 20}, 一般从 iPB-1 熔体降温结晶得到, 晶型 II 是一种亚稳的晶型, 在室温下放置会自发向稳定的晶型 I 转变。晶型 III, 属正交晶系, 晶体中分子链是 4_1 螺旋构象, 一般从 iPB-1 稀溶液中结晶得到。^{6, 12, 21, 23} 晶型 I' 中分子链与晶型 I 中分子链具有相同的 3_1 螺旋构象, 属于三斜晶系, 一般是由 iPB-1 熔体在高压、纳米受限等极端条件下结晶生成。^{5, 22} 晶型 I' 与晶型 I 两种晶体晶格排列与晶体中分子链的构象均相似, 二者的不同之处主要体现在二者熔融温度的不同。晶型 I 的熔点在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 到 $135\text{ }^\circ\text{C}$ 左右, 而晶型 I' 的熔点在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 到 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 。^{3, 11, 13-15} iPB-1 熔体结晶是一种典型的由动力学过程控制的过程, 动力学上倾向于生成的亚稳态晶型 II。晶型 II 向热力学稳定的晶型 I 的转变会使 iPB-1 材料制品性能发生改变, 同时由于晶型 II 与晶型 I 密度不同, 随着固-固相转变的进行, 制品会不断的翘曲变形。^{1, 9-11, 18, 25-28}

研究者对于如何有效的加速或避免 iPB-1 固-固相转变进行了大量研究与探索。工业界首选的方案是熔体结晶直接生成热力学相对稳定晶型 I', 避免生成热力学亚稳定的晶型 II。然而晶型 I' 的形成条件非常苛刻, 只有在高压²⁹⁻³¹ 或者在常压条件下经过特殊处理比如选取合适的基层模版^{13, 32}、超薄的样品^{33, 34}、晶体外延生长³⁴⁻³⁶、部分有序的记忆熔体³⁷、样品有一定构象缺陷³⁸⁻⁴⁰ 或者在烯烃的共聚物⁴¹⁻⁴⁶ 才能生成。这些极端结晶条件不仅使工业加工复杂、成本增加, 同时也掩盖了 iPB-1 或其共聚物生成晶型 I' 的机理。

聚合物共混是一种简单有效的能够降低成本、提高工业加工性能,同时又能赋予材料新的优异性能的方法。^{47,48} 共混聚合物的性能不仅取决于共混组分单体的特性,同时也取决于组分间的相容程度。近年来,聚合物共混改性受到了广泛的关注,其主要原因是,共混可以赋予聚合物更为丰富相态及聚集态结构,使得调控聚合物的性能成为可能。⁴⁹⁻⁵¹ 由于共混体系中两种聚合物大部分是热力学不相容或者部分相容的,在降温结晶时会发生两种相分离:液液相分离与结晶。⁵²⁻⁵⁸ 共混材料最终的结构结构与制品的性能由两种相分离互相竞争的结果决定。然而目前为止,共混聚合物降温时液-液相分离与结晶相互作用依然处于探索阶段。
52, 54, 55, 59-68

iPB-1 与聚丙烯 (iPP) 是两种应用非常广泛的聚烯烃材料,二者的分子结构相似,并且分子链都采取 3_1 螺旋构象。iPB-1 与 iPP 的相容性问题虽然经过多年的研究与讨论,至今仍没有一个统一的定论。^{60, 69-72} 关于 iPB-1 与 iPP 共混物的结晶行为,包括两组分的结晶动力学、晶体形貌以及结晶度等问题已经开展了大量的研究。^{60, 69-74} 这些已有的研究结果相同的结论是, iPP 组分的加入加快了 iPB-1 晶型 II 向晶型 I 转变的动力学过程,同时 iPB-1 固-固相转变动力学加快,该结果与 iPP 作为共聚物加入 iPB-1 分子链中的效果相同。^{44, 75}

以上文献结果给出了 iPP 能够在 iPP/iPB-1 共混体系中影响 iPB-1 结晶行为的实验证据。基于此,本部分工作针对 iPP 在共混体系中对 iPB-1 结晶与相行为的影响设计了一系列的实验。结合光学显微镜 (OM)、傅立叶变换红外光谱 (FTIR)、宽角 X 射线 (WAXD) 以及差示扫描量热法 (DSC) 对常压下不同热处理后的 iPP/iPB-1 共混熔体的结晶与相行为进行了研究。实验中模拟工业加工条件处理样品,共混样品在经历不同的热处理过程后快速降温,然后使用不同研究方法对样品结构进行表征,实验结果表明,共混熔体降温直接生成了 iPB-1 晶型 I'。通过改变热处理过程,可以调控 iPB-1 结晶的晶型,可生成晶型 II、晶型 I' 及两种晶型共存的晶体。对于 iPB-1 晶型 I' 与热处理之间关系的研究不仅有助于理解共混体系,同时能够指导工业界生产提高高分子制品的性能。

6.2 实验部分

6.2.1 试验样品

本研究中使用的 iPP 为通过茂金属催化合成,重均分子量约 212 kg/mol,熔体流动指数为 30 g/10 min (230 °C/2.16 kg, ASTM D),熔点约 145 °C, [m_r]% 与 [r_r]% 分别是 3.09 and 0.86, [mm]% 是 96.05。⁷⁷ iPB-1 的重均分子量约 711 kg/mol,

熔体流动指数为 0.4 g/10 min(190 °C/2.16 kg, ISO 1133), 晶型 I 与晶型 II 的熔点分别约为 128 °C 与 115 °C。iPB-1 平均立构规整度与立构规整部分的立构规整度分别是 92.9% 与 97.4% [mmmm]%.⁷⁶ 两种原料都由 LyondellBasell 公司提供。

iPP/iPB-1 共混样品采用溶液共混法制备。将不同质量配比的 iPP 和 iPB-1 混料溶于热的二甲苯溶剂中(质量分数 3%), 在 130 °C 回流 90 min。待原料完全溶解后, 将溶液倒入冰甲醇中萃取(甲醇与二甲苯的体积比为 6: 1)。同时用玻璃棒快速搅拌, 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 60 °C 干燥 72 h。通过该法制得不同质量比的 iPP/iPB-1 絮状共混样品。再将其在平板硫化机上 200 °C 真空压膜, 得到厚度约 70 μm 的薄膜样品。iPP 和 iPB-1 纯料样品也进行同样的溶剂处理。

6.2.2 实验步骤

实验中样品的热处理过程如图 6.1 所示。共混薄膜样品首先被加热至 220 °C (使用实验室自制微型控温热台, 温度控制精度为±0.1°C) 并分别保持 10、30、60 和 120 min (该过程在氮气保护下进行), 之后淬冷或降温至不同的温度使其等温结晶。样品冷却温度选择 0、25、60、90、以及 115 °C。对于等于及低于 90 °C 的冷却温度点, 样品被快速放置于对应温度的水中, 对于高于 100 °C 的温度点, 实验中使用热台实现对样品的控温。样品在 90 到 115 °C 之间等温结晶时间为 1 小时。

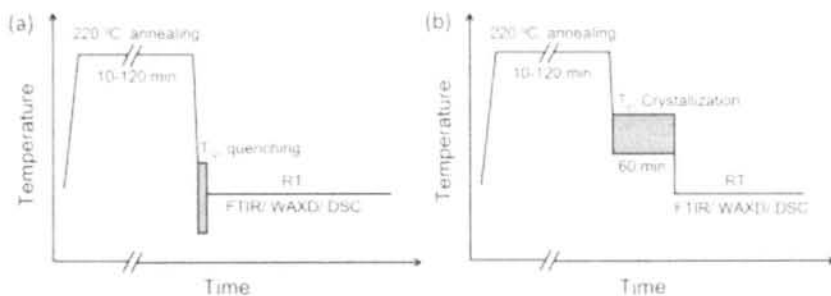


图 6.1 (a) 淬冷样品及 (b) 等温结晶样品热历史过程示意图。

6.2.3 分析测试

样品在 220 °C 热处理过程中, 使用 OM (BX51 Olympus) 原位观察样品的相态变化。经过以上热处理后的样品, 立即依次使用 FTIR、WAXD 与 DSC 进行表征。测试表征时间相比于样品相转变时间可以忽略。

采用傅立叶变换红外光谱仪 (TENSOR 27 Bruker) 测试了共混样品的红外吸收, 采集波数范围为 3900-700 cm^{-1} , 波数分辨率 4 cm^{-1} , 每张谱图重复采集

32 次取平均, 总共扫描时间在 1 min 以内。测试得到的红外谱图使用光谱仪自带的 OPUS 软件进行处理, 然后使用 Origin 软件对红外峰进行分峰处理。iPB-1 与 iPP 红外峰有部分重叠, 分峰方法如图 6.2 所示, 本工作中使用分峰得到峰面积定量分析红外峰吸收强度。

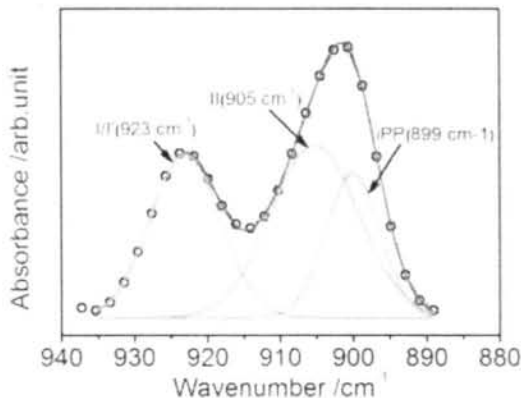


图 6.2 使用 Origin 对红外光谱进行分峰处理示例。

WAXD 测试使用实验室搭建的常规光源装置进行, 铜靶 Ka 光源, 射线波长 $\lambda=0.154 \text{ nm}$ ⁷⁸, 样品到探测器的距离是 364 mm。衍射信号使用成像板探测器收集 (Mar 345, 共有 3072×3072 像素点, 像素点尺寸是 150 μm), 数据采集时间是 15 min。WAXD 数据由欧洲同步辐射光源提供的 Fit-2D 软件进行分析。

DSC 测试使用 TA Q2000 (TA Instruments)在氮气保护下开展测试。使用的样品质量约 5-8 mg。样品首先以 10 °C/min 的速度升温至 220 °C 并保持 5 min, 再以 20 °C/min 的速度降温至 0 °C。升降温数据结果使用 Universal Analysis 2000 软件 (TA Instruments)进行分析, 得到样品升降温过程中熔融与结晶温度。

不同组分比样品降温经过热处理后的 FTIR 数据如图 6.3 所示, 结果显示各组分比样品均出现了晶型 I/I' 的特征吸收峰信号。本实验中选取 5/5 样品进行实验, 因为在该组分比时, 相畴较大且相差较大, 有利于观察 220 °C 热处理过程中的相行为。同时, 该组分比的共混物中, 两相融合的动力学过程快于其他组分比的共混物, 可以大大缩短两组分达到完全互容的时间, 防止样品降解。

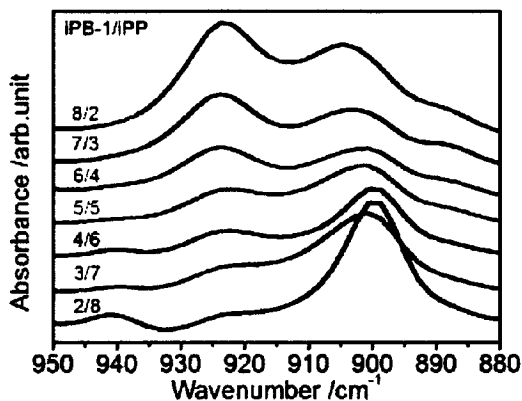


图 6.3 不同共混组分的样品在 220 °C 热处理 60 min 后降温至 0 °C 后的红外谱图。

6.3 实验结果

图 6.4 给出了在 220 °C 处理不同时间的光学显微镜照片。样品刚刚加热至 220 °C 时,体系并不是均一的状态,而是存在对比度差异比较明显的颗粒状结构,如图 6.4a 所示。该结果表明此时熔体处于相分离状态,可能的原因是样品在热压成膜的处理过程中或是在升温过程中发生了一定程度的相分离。随着热处理时间的延长,相畴尺寸不断增长。同时从图 6.4b 到图 6.4e 可以看到,两相畴边界处的界面逐渐模糊,两相折射指数之差不断降低。折射指数的大小与相畴中组分的浓度决定,因此随着高温热处理时间的延长,毗邻的 iPP 富集相与 iPB-1 富集相互相融合形成更大的相畴,新形成的相畴之间的折射指数之差降低。当高温热处理时间足够长时,体系相容形成均一的熔体,如图 6.4f 所示。我们在 250 °C 对样品进行了相同的热处理,同样观察到两组分在热处理过程中互容的趋势。由以上实验结果推测,iPB-1 与 iPP 具有最高临界共容温度(UCST),这与 Marand 等人的报道一致。⁶⁰在 UCST 以上处理相分离的共混样品时,随着热处理时间的延长,两组分间的相容程度增加。

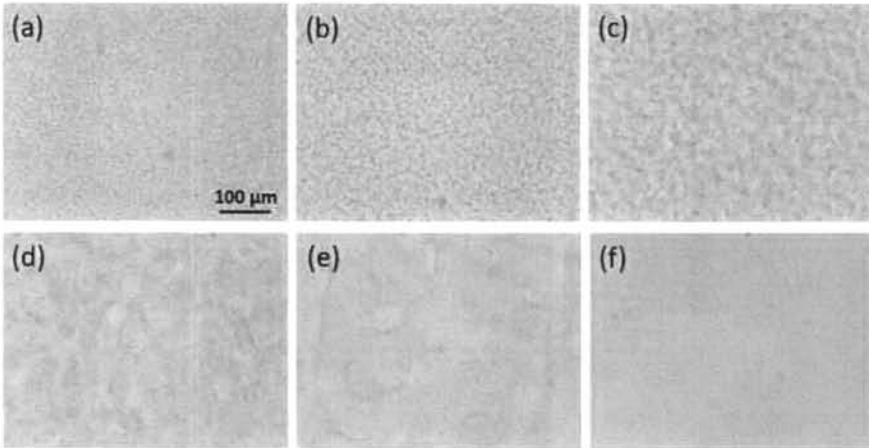


图 6.4 220 °C 热处理样品不同时间熔体的光学显微镜照片, (a) 0 min, (b) 10 min, (c) 30 min, (d) 60 min, (e) 120 min and (f) 240 min.

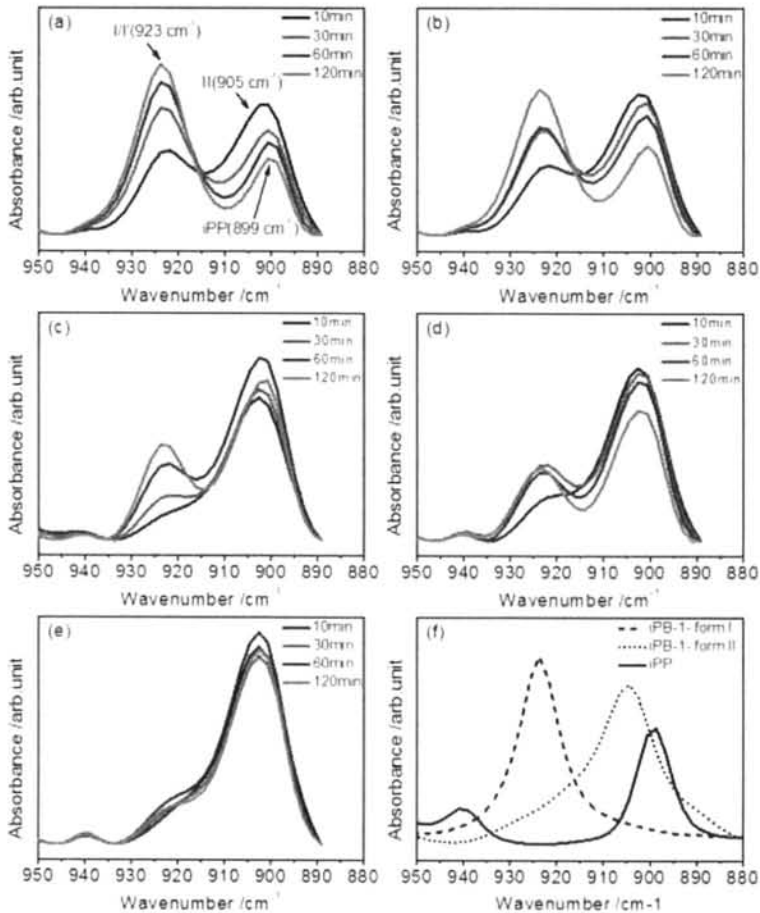


图 6.5 经过不同高温处理时间的样品淬冷至(a) 0 °C, (b) 25 °C, (c) 60 °C 及降至不同温度等温结晶(d) 90 °C, (e) 115 °C 后的红外吸收谱图。 (f) 纯 iPB-1 与 iPP 样品的红外谱图。

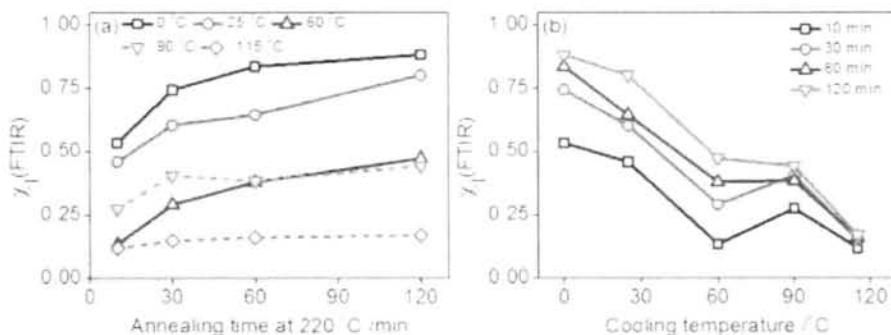


图 6.6 (a) 冷却至不同温度的样品中晶型 I/I' 的相对含量随样品在 220 °C 热处理时间的变化曲线。(b) 220 °C 处理不同时间的样品中晶型 I/I' 的相对含量随样品冷却温度的变化曲线。图 (a) 中实线与虚线分别代表样品淬冷与等温结晶过程。

将共混样品降温至 UCST 及组分的结晶温度以下时，体系中液-液相分离与结晶会同时发生。这里首先使用 FTIR 研究了相容程度与液-液相分离对 iPB-1 结晶晶型的影响。红外吸收光谱指纹区的特征吸收峰可以反映出晶体中分子链在晶体中排列及构象信息，因此可用于鉴别晶型，一般情况下会同时结合 WAXD 确认分子链是否排入晶格，即样品是否结晶。纯 iPB-1 与 iPP 的红外特征吸收峰如图 6.5f 所示。对于 iPB-1，923 cm^{-1} 是晶型 I/I' 的特征吸收峰，而 905 cm^{-1} 是晶型 II 的特征吸收峰。图 6.5 给出的是在 220 °C 处理不同时间的共混样品降温以后的 FTIR 谱图。从谱图中可以看到 923 与 900 cm^{-1} ，两个红外吸收峰。900 cm^{-1} 实际上是 iPB-1 晶型 II 红外峰 905 cm^{-1} 与 iPP 特征峰 899 cm^{-1} 叠加后的结果。有意思的是所有的谱图中均有 923 cm^{-1} ，而 923 cm^{-1} 是 iPB-1 晶型 I/I' 的红外特征峰。923 cm^{-1} 峰的强度随着 220 °C 热处理时间长短及降温温度变化。图 6.5a 中 923 cm^{-1} 是一个强峰而图 6.5e 中，923 cm^{-1} 是一个弱肩膀峰。说明随着样品冷却温度的升高，iPB-1 晶型 I / I' 含量降低。当样品冷却温度相同时，923 cm^{-1} 峰强随着样品在 220 °C 热处理时间的延长而增加，900 cm^{-1} 峰减弱并向 899 cm^{-1} 位置红移，说明 905 cm^{-1} 随样品在 220 °C 热处理时间延长减弱。需要说明的是，当样品淬冷至 0 °C 与 25 °C 时，随样品在 220 °C 处理时间的延长，923 与 900 cm^{-1} 两吸收峰的相对强弱会发生反转。而当样品冷却至 60、90 和 115 °C 时，在 220 °C 处理不同时间，900 cm^{-1} 吸收峰强度始终都比较强。

这里对 FTIR 谱图中不同晶型的红外特征峰强进行了定量处理以得到晶型 I 或 I' 的相对含量。通过使用 Origin 对 FTIR 谱图中晶型 I/I' (923 cm^{-1})、晶型 II (905 cm^{-1}) 以及 iPP (899 cm^{-1}) 红外特征峰峰面积进行了拟合。如图 6.2 所示。晶型 I/I' 的相对含量 $\chi_{I'}(\text{FTIR})$ 由以下公式计算得到：

$$\chi_I(\text{FTIR}) = \frac{A_{923}}{(A_{923} + A_{905})} \quad (6.1)$$

式中 A_{923} 与 A_{905} 分别是晶型 I' 与晶型 II 红外特征峰的峰面积 $\chi_I(\text{FTIR})$ 值取决于样品在 220 °C 处理的时间及样品热处理后的冷却温度, 数据汇总如图 6.6 所示。由于所关注的三个红外峰, 特别是 905 cm^{-1} 与 899 cm^{-1} 两个吸收峰峰位距离近, 导致重叠较多, 因此 $\chi_I(\text{FTIR})$ 绝对值可能会存在一些误差, 但不会影响整体趋势, 这点也可以通过直接对比红外谱图进行确认。

从图 6.6 可以看出, 当样品淬冷冷却温度相同时, $\chi_I(\text{FTIR})$ 随样品在 220 °C 处理时间的延长 (样品相容程度的增加) 而增大。当样品淬冷至低温时 (如图 6.6 (a) 中实线所示) $\chi_I(\text{FTIR})$ 随高温处理时间的延长有明显的增加, 增加幅度为 0.35, 而当温度降至 90 或 115 °C 等温结晶时 (如图 6.6 (a) 中虚线所示), 样品随热处理时间延长的增幅非常小。当保持样品高温热处理时间相同时 (相容程度相同), $\chi_I(\text{FTIR})$ 随冷却温度的升高明显降低 (从大于 0.5 降至 0.15 左右) (90 °C 除外)。

每组样品在 FTIR 测试后, 紧接着进行了 WAXD 测试, 来确认经过高温处理后的样品是否结晶及晶体类型。选取晶型 I' 的(110)晶面 ($2\theta=10.1^\circ$) 与晶型 II 的(200)晶面 ($2\theta=11.9^\circ$) 的衍射峰作为晶型 I' 与晶型 II 的特征峰。WAXD 数据的一维积分曲线如图 6.7a-e 所示。结果显示, 在所有的曲线中均有明显的 $2\theta=10.1^\circ$ 衍射峰, 说明常压条件下 iPP/iPB-1 共混样品中有 iPB-1 晶型为 I 或 I' 晶体生成。在 WAXD 一维积分曲线中, 可看到 iPB-1 晶型 I'、晶型 II、iPP- α 晶型以及 iPP-mesophase 等结构的衍射信号, 衍射信号交叠明显。图 6.7 中对不同衍射峰位置进行了标注。当样品降温至同意温度淬冷或等温结晶是, iPB-1 晶型 I' 的(110)在 $2\theta=10.1^\circ$ 的衍射峰强度与样品在 220 °C 热处理时间呈正相关, 相应的晶型 II (200) 晶面的衍射峰 $2\theta=11.9^\circ$ 的衍射峰强度与样品在 220 °C 热处理的时间呈负相关。在 220 °C 热处理 120 min 后的样品淬冷至 0 °C 后的 WAXD 一维积分曲线中只有晶型 I' 的特征衍射峰出现。淬冷至低温的共混样品中, 在一维 WAXD 中没有出现 iPP- α 晶型的衍射峰, 只在 $2\theta=14.8^\circ$ 和 21.8° 处有两个无定形宽峰。相应的, 如果共混样品被冷却至较高温度结晶时, 可以看到明显的 iPP- α 晶体的衍射峰。从图 6.7 中可以看出, iPP- α 晶体的(110)晶面的衍射峰在 $2\theta=14.1^\circ$ 左右, 其强度随共混物在 220 °C 热处理时间的延长而增加, 与 iPB-1 晶型 I' (110) 衍射峰强度的变化一致。WAXD 结果中没有看到明显的 iPB-1 晶型 III 或 iPP- β 或 γ 晶体, 也没有看到晶体衍射峰峰位置的明显偏移, 说明该体系中两组分没有出现共同结晶的现象, 这与 Siegmann^{69,70} 及 Geil 等人⁷¹ 报道的结果相同。这里需要提出说明的是, iPB-1 纯料淬冷或等温结晶时在 $2\theta=10.1^\circ$ 处没有晶型 I' (110)

的衍射峰(如图 6.7f 所示),也就是说 iPB-1 纯料降温结晶时只生成晶型 II 晶体。

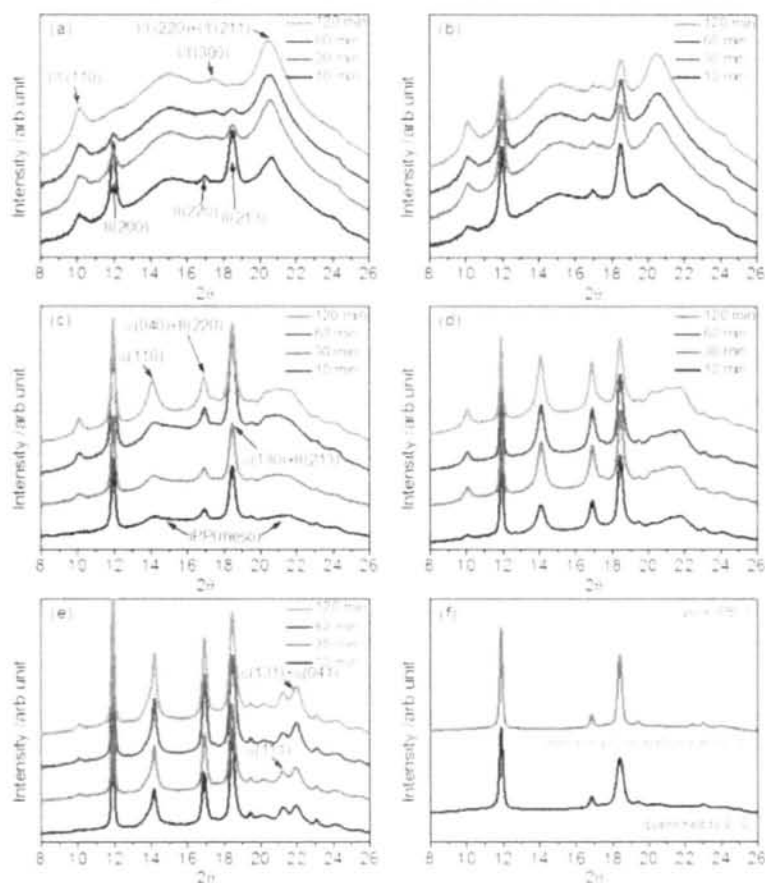


图 6.7 样品在 220 °C 热处理不同时间以后冷却至 (a) 0 °C, (b) 25 °C, (c) 60 °C 淬冷及 (d) 90 °C, (e) 115 °C 等温结晶后样品 WAXD 数据的一维积分曲线。晶型 I/I' 的 (110)、(300) 与 (200) + (211) 晶面的 2θ 分别在 10.1°、17.4° 以及 20.5°; 晶型 II 的 (200)、(220、以及 (213) 晶面的 2θ 分别在 11.9°、16.9° 以及 18.5°。(b) iPPα 晶型的 (110)、(040)、(130)、(111) 以及 (131) + (041) 晶面的 2θ 分别在 16.9°、18.5°、21.3°。晶面信息与 2θ 对应位置, 如图 (c) 和 (e) 所示。(f) 纯 iPB-1 在 220 °C 热处理 120 min 后淬冷至 0 °C 与在 90 °C 等温结晶后 WAXD 衍射数据的一维积分曲线。

由于 WAXD 一维谱图中衍射峰之间有高度的重叠, 无法计算所有衍射峰的峰面积, 本工作中只选用了 iPB-1 晶型 I/I' (110) 晶面与晶型 II (200) 晶面的衍射峰。以 iPB-1 (110) 晶面衍射峰为例, 峰面积 $A_{I(110)}$ 通过简单计算绿色与灰色网格部分的面积得到。简化后的峰面积的计算方法为:

$$A_{I(110)} = \left[\frac{1}{2}(y_1 + y_n) + (y_2 + y_{n-1}) \right] \times (x_2 - x_1) - \frac{1}{2}(y_1 + y_n) \times (x_n - x_1) \quad (6.2)$$

x_1 、 x_2 、 x_n 、 y_1 、 y_2 及 y_n 的位置如图 6.8 所示。WAXD 中使用峰面积表征 iPB-1

晶型 I/I' 与晶型 II 两种晶体的含量，晶型 I/I' 的相对含量 χ_I (WAXD) 由峰面积计算得到：

$$\chi_I(\text{WAXD}) = \frac{A_{I(110)}}{A_{I(110)} + A_{II(220)}} \quad (6.3)$$

不同实验条件下的 χ_I (WAXD) 汇总如图 6.9 所示。 χ_I (WAXD) 随着样品在 220 °C 热处理时间的延长而增加，也就是说 iPB-1 结晶生成晶型 I 或 I' 的比例随 iPB-1 与 iPP 相容程度的增加而增加。 χ_I (WAXD) 增加的幅度在样品淬冷时（尤其是淬冷至低温，如 0 °C）较大。在一些温度条件下， χ_I (WAXD) 值为 1，也就是说 iPB-1 组分全部生成了晶型 I 或 I' 而没有晶型 II 晶体。当在较高温度等温结晶时， χ_I (WAXD) 随样品在 220 °C 处理时间延长而增加的幅度较小，如图 6.9 中虚线所示。在样品高温热处理时间相同时， χ_I (WAXD) 与样品淬冷或等温结晶温度呈负相关关系。Cavallo 等人曾报道过丁烯/丙烯共聚物结晶时晶型 I' 的相对含量与结晶温度有相同的关系。⁴⁴ 当样品在 90 °C 等温结晶时，趋势会有所不同，FTIR 实验结果中有同样的结果。这可能是由于该温度条件下，液-液相分离与结晶同时发生导致的，这一问题将在讨论部分作进一步的讨论。

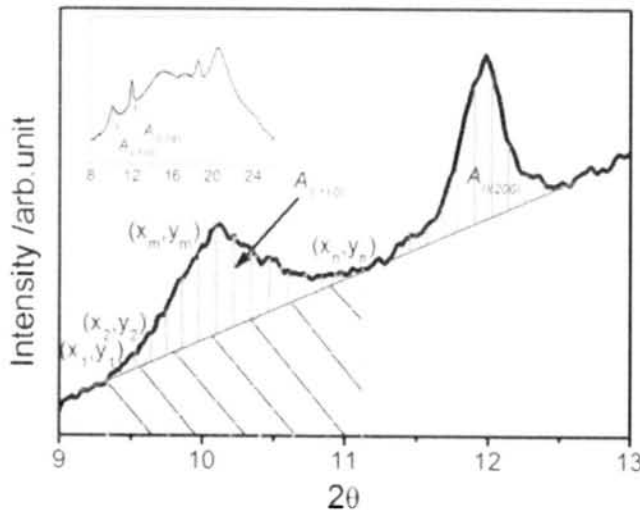


图 6.8 iPB-1 晶型 I/I' 的 (110) 晶面及晶型 II 的 (200) 晶面面积简化计算示意图。其中 $(x_1, y_1), (x_2, y_2) \dots (x_n, y_n)$ 是 WAXD 数据—维积分曲线中的数据点。

从 FTIR 与 WAXD 结果均可以看出 iPP/iPB-1 共混物熔体结晶过程中直接生成了 iPB-1 晶型 I 或 I' 晶体。iPB-1 晶型 I 或 I' 晶体一般会伴随着晶型 II 晶体生成，两种晶型之间存在一定的竞争关系；在某些温度条件下，只有晶型 I 或 I' 晶体生成。晶型 I/I' 晶体的生成不仅与共混样品中两组分相容程度有关，同时与样品淬

冷或等温结晶的温度有关。晶型 I/I' 晶体的相对含量与样品在 UCST 以上热处理时间呈正相关关系而与样品淬冷或结晶温度呈负相关。

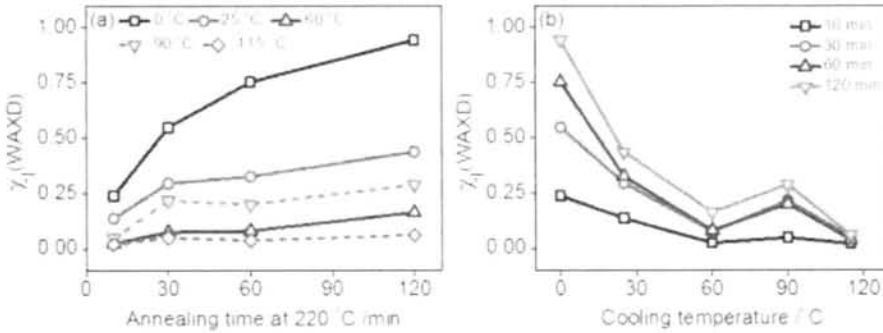


图 6.9 iPP 晶体中晶型 I/I' 相对含量随 (a) 共混样品在 220 °C 热处理时间及 (b) 淬冷或等温结晶温度的变化曲线。(a) 图中实线与虚线分别代表淬冷及等温结晶。

WAXD 结果中一个值得注意的现象是：随着样品在 220 °C 热处理时间的增加，样品淬冷后，WAXD 一维积分曲线中 $2\theta=14.1$ 处 iPP 的衍射峰从 mesophase 的宽峰变成微弱的 iPP- α 晶 (110) 衍射峰再转变为 iPP- α 晶体 (110) 强衍射峰；对于降温至较高温度等温结晶的样品，iPP- α 晶体 (110) 晶面的衍射峰强度同样会随着样品在 220 °C 热处理时间的延长而增加。对 iPP- α 晶体 (110) 晶面衍射峰峰面积进行了定量计算，所采用的计算方法与计算 iPB-1 晶型 I/I' (110) 晶面与晶型 II (200) 晶面衍射峰面积的方法与图 6.8 所示方法相同。这里只对淬冷至 60 °C 及冷却至 90 °C 与 115 °C 等温结晶的样品进行了计算，因为当样品淬冷至 0 °C 及 25 °C 的 WAXD 一维积分曲线中只有 mesophase 的宽峰，没有出现 iPP- α 晶体的衍射峰。图 6.10 给出了 iPB-1 晶型 I/I' (110) 及 iPP- α 晶型(110)晶面衍射峰峰面积随样品在 220 °C 热处理时间的变化曲线，两者呈正相关关系。这说明，共混两组分相容程度的增加不仅促进了 iPB-晶型 I/I' 晶体的生成，同时促进了 iPP 结晶。

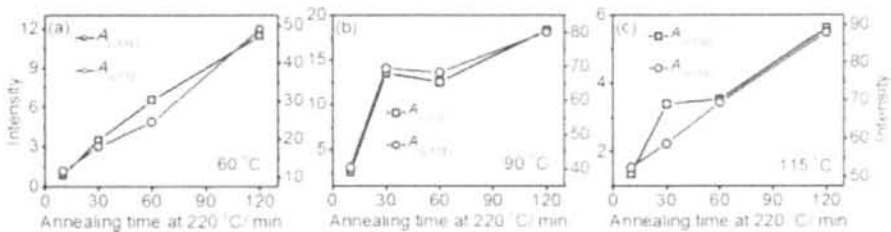


图 6.10 样品淬冷至 60 °C (a)、降温至 90 °C (b) 及 (c) 115 °C 等温结晶时，iPB-1 晶型 I/I'(110)晶面及 iPP α 晶体(110)晶面的衍射峰面积随样品在 220 °C 热处理时间的变化曲线。样品在 220 °C 热处理的时点是 10、30、60 及 120 min。

FTIR 与 WAXD 的实验结果数据证实了常压条件下 iPB-1 晶型 I 或 I' 能直接从 iPP/iPB-1 共混熔体中生成。但是现有的实验证据无法区分生成的到底是晶型 I 还是晶型 I'，因为这两种晶型中分子链的构象相同且两者具有类似的晶格排列方式，因而具有相同的红外特征吸收和宽角衍射信号。但可以根据两种晶型熔点不同的特点利用 DSC 测试或者利用 WAXD 跟踪晶体熔融过程中衍射峰信号消失的温度对两者进行区分。样品在 220 °C 等温结晶并淬冷至 0 °C 后再逐步升温至 100 °C 与 115 °C 熔融，同时使用 WAXD 测试升温后晶体结构变化。图 6.10 给出的曲线分别是样品冷却至 0 °C 后及升温至 100 °C 与 125 °C 的一维宽角积分曲线，图中对不同晶型的衍射峰进行了标注。样品淬冷至 0 °C 后的 WAXD 曲线中可以清楚看到 iPB-1 晶型 I/I'(110)、(220)+(211)和(300)晶面的衍射峰。此时 iPP 组分形成 mesophase。如果 iPB-1 结晶生产的是晶型 I，晶型 I 的熔点约为 128 °C，那么将样品升温至 100 °C 后，一维 WAXD 曲线中 (110) 晶面的衍射峰不会消失。从图 6.11 中可以看到升温结晶后的样品至 100 °C 后，一维 WAXD 曲线中 (110) 晶面衍射峰全部消失。这说明，以上 FTIR 和 WAXD 检测到的 iPB-1 组分从熔体结晶直接生成的是晶型 I'。同时，在熔融过程中会出现 iPB-1 晶型 II 及 iPP- α 晶，说明样品出现了熔融再结晶的现象。当升高样品温度至 125 °C 时，样品中 iPB-1 晶型 II 晶体熔融，只观察到 iPP- α 晶体。

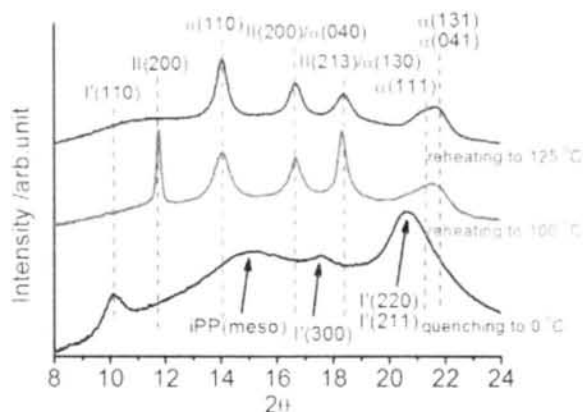


图 6.11 样品在 220 °C 处理 120 min 后淬冷至 0 °C 后再升温至 100 °C 及 125 °C 的 WAXD 的一维积分曲线。

为了进一步确认从 iPP/iPB-1 共混熔体中 iPB-1 直接生成的晶体中只有晶型 I' 没有晶型 I，结合 DSC 开展了更为系统的实验。为了方便介绍，这里将 DSC 实验使用的三组样品分别命名为 S_A 、 S_B 和 S_C 。 S_A 与 S_C 在 220 °C 分别处理 120 min 和 10 min 后淬冷至 0 °C。 S_B 在 220 °C 处理 120 min 后降温至 115 °C 等温结晶 60 min 后淬冷至 0 °C。三组样品热处理完成后立即依次开展 WAXD 与 DSC 测试。图 6.12 是三组样品在 DSC 实验过程中，第一次升温的 DSC 曲线，图中同时给

出了经过与共混样品相同制备方法处理过后的 iPB-1 及 iPP 纯样升温过程的 DSC 曲线进行对比。iPB-1 晶型 I 与晶型 I' 的熔点分别在 120-135 °C 及 90-100 °C。DSC 曲线中, 90 °C 左右的吸热峰归于 iPB-1 晶型 I' 晶体, 熔融过程中没有在 120-135 °C 温度范围内观察到吸热峰, 排除了样品中有晶型 I 晶体。因此, 可以确认在实验过程中发现的 iPB-1 熔体结晶生成的晶体是晶型 I'。

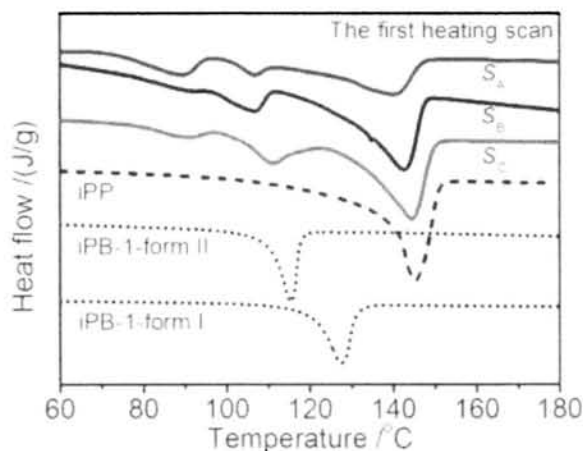


图 6.12 S_A 、 S_B 以及 S_C 样品第一次升温的 DSC 曲线。图中给出了 iPB-1 与 iPP 纯料样品熔融的 DSC 曲线。为了清晰展示, 对纯料样品的放热峰强度进行了修正但不改变峰位。实验中使用的纯样采用了与共混样品同样的溶液处理方法。

图 6.12 中共混样品熔融曲线中第二个吸热峰归属于 iPB-1 晶型 II。从 WAXD 数据中看到 S_A 样品含有极少量的 iPB-1 晶型(如图 6.13 所示), 然而 DSC 曲线中却看到明显的晶型 II 的吸热峰, 这可能是熔融再结晶过程中生成了晶型 II 晶体。从图 6.11 中同样可以看到熔融再结晶现象。DSC 曲线中 142 °C 附近的吸热峰是 iPP 晶体的熔融峰。

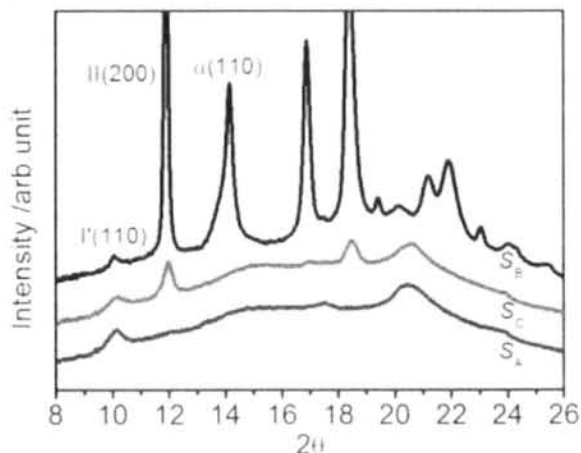


图 6.13 S_A 、 S_B 及 S_C 一维 WAXD 积分曲线。

DSC 实验中, 样品经历第一次升温熔融后立即进行第一次降温过程。实验结果如图 6.14 所示及表 6.1 所示。虽然经历过第一次 DSC 升温的样品的状态与在 220 °C 处理以后的样品的状态有所不同, 但晶体熔融形成的熔体中至少保留了部分保留了样品初始制备信息。实验中观察到降温过程中 iPB-1 与 iPP 结晶温度的飘移。对于 iPB-1 与 iPP 相容程度较低的样品, 与纯样相比, iPP 的结晶温度有所下降, 而 iPB-1 的结晶温度有所升高。对于相容程度高的 S_A 与 S_B 样品, iPB-1 与 iPP 的结晶温度均降低, 这说明相容使得两组分在降温过程中结晶能力减弱。图 6.14 中嵌入图中可以看到, S_A 与 S_B 样品降温过程中在低温段有两个弱放热峰, 说明这两个样品降温过程中可能存在两种不同状态的 iPB-1 的结晶。不同样品 DSC 降温曲线的差异可能是来自于组分不同的相容程度, 结果可能有助于揭示共混诱导 iPB 晶型 I' 生成的机理。

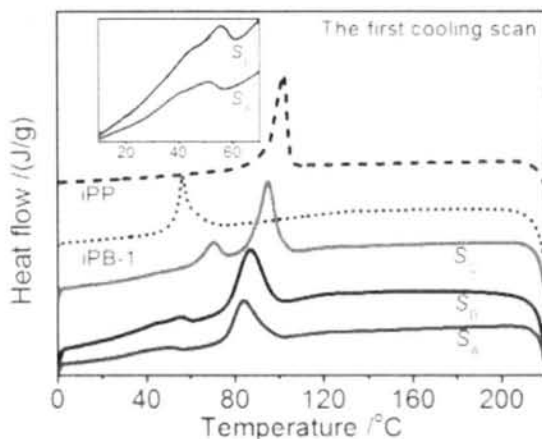


图 6.14 S_A , S_B , and S_C 及 iPB-1、iPP 纯样第一次降温 DSC 曲线。实验使用的 iPB-1、iPP 纯样使用了与共混样品同样的溶液法进行了处理。

表 6.1 统计了不同样品中不同晶型晶体的熔融温度与降温时结晶温度。组分相容程度低的样品 (如 S_C), 与纯料相比, iPP 组分结晶温度降低而 iPB-1 组分结晶温度升高, 这是因为相容程度较低的样品中, iPB-1 熔体充当 iPP 的高粘溶剂, 降低了 iPP 的结晶温度; 而 iPP 晶体充当 iPB-1 结晶的晶核, 使 iPB-1 的结晶温度升高。对于相容程度较高、甚至达到分子水平互容的样品, 如 S_A , iPP 与 iPB-1 的结晶温度均有所下降, 这说明, 两组分在降温过程中的结晶均被抑制。这主要是因为 1) 相容的两聚合物在共混时体系自由能降低, 达到比纯料样品更稳定的状态, 所以共混组分结晶的位垒升高、成核能力下降 2) 共混组分子链间的相互作用力会降低晶体生长前端分子链扩散速度。以上两个因素使共混样品中 iPB-1 与 iPP 组分的结晶比纯料样品困难, 因而结晶温度低于纯料样品。 S_A 相比于 S_B , S_A 样品中两组分结晶温度下降的幅度更大。这可能是由于 DSC 实验中, 降温以前, S_A 中两组分的相容程度高于 S_B 。DSC 实验之前, S_B 样品在 115 °C 等温结晶

了 60 min, 在该过程中样品中同时会发生相分离; S_A 样品结晶过程中, iPP 快速结晶从而保存了结晶之前两组分相容的状态。

由图 6.14 中 S_A 与 S_B 在降温 DSC 实验中观察到 iPB-1 有两个微弱的放热峰, 可以从图 6.14 嵌入的局部放大图中看到。Alamo 等人⁷⁹ 在乙烯/丙烯无规共聚物中也观察到类似的实验现象: 如果无规共聚物被加热到中等温度, 再次降温结晶时会观察到两个放热峰或一个展宽的放热峰, 该现象被认为是熔体长松弛时间引起的熔体记忆效应引起的。他们推断无规共聚物熔融后结晶有两种成核方式, 其一是自由熔体成核, 其二是非均匀的部分有序的熔体中成核, 这种部分有序的熔体中含有部分长程晶体有序。Hu 等人⁸⁰ 通过 Monte Carlo 模拟也观察到类似的实验现象。最近, Cavallo 等人³⁵ 在研究部分熔融的 iPB-1 结晶过程时, 也发现了降温结晶过程中, 有两个放热峰。在本实验中 iPB-1 两步结晶是由于共混体系中的浓度涨落, 导致存在两种状态的 iPB-1 熔体, 一部位普通熔体, 另一部分与 iPP 相容, 两种状态下的 iPB-1 的结晶温度存在差异。

表 6.1 DSC 曲线中的参数。

Sample ID	Thermal treatments		$T_m(I)$ (°C)	$T_m(II)$ (°C)	$T_m(I')$ (°C)	$T_m(iPP)$ (°C)	$\Delta H_m(I)$ (J/g)	$\Delta H_m(II)$ (J/g)	$T_c(iPB-1)$ (°C)	$T_c(iPP)$ (°C)
	Time _{iso} (min)	T_G^a or T_c^b (°C)								
S_A	120	0	89.5	106.3	-	141.2	7.4	1.9	80.9/40.1	83.7
S_B	120	11.5	89	106.6	-	142.1	6.7	1.1	85.8/44.6	87.1
S_C	10	0	96.5	110.9	-	144.1	2.0	6.2	70.6	95.0
iPB-1	-	-	-	115.3	127.5	-	-	-	56.8	-
iPP	-	-	-	-	-	135.4	-	-	-	102.3

^a 共混样品在 220 °C 热处理时间 ^b 淬冷温度, ^c 等温结晶温度

6.4 讨论部分

本章节使用 OM 原位观测了 iPP/iPB-1 共混样品在 220 °C 处理过程中体系熔体的相态变化并结合 FTIR、WAXD 与 DSC 对 iPB-1 结晶的晶型进行了研究, 得到了以下结果: (i) iPP/iPB-1 共混体系在 220 °C 组分间相容, 随保持时间不同, 体系相容程度不同; (ii) 从 iPP/iPB-1 共混熔体中直接得到了 iPB-1 晶型 I'; (iii) 延长样品在 UCST 温度以上处理的时间, 可以增加 iPB-1 与 iPP 的相容程度, 从而增加 iPB-1 生成晶型 I' 的相对含量; (iv) iPB-1 晶型 I' 的相对含量随冷却温度的提高而减少。iPB-1 在常压条件下结晶生成晶型 I' 是由于 iPP 组分的加入。晶型 II 与晶型 I' 两种晶体之间存在一定的竞争关系, 晶型 I' 的相对含量取决于熔体状态时两组分的相容程度, 同时取决于样品冷却结晶的温度。

从共混熔体中直接生成生成 iPB-1 晶型 I' 的机理值得进一步的研究与探索, 一般情况下, iPB-1 晶型 I' 只有在极端条件下才能够生成。^{35, 37, 38, 45} 在本实验中,

iPB-1 与 iPP 相容是 iPB-1 结晶生成晶型 I' 的关键条件。iPB-1 晶型 II 与晶型 I' 存在竞争关系, 某型情况下可能只生成晶型 I' 而没有晶型 II。

结晶过程中 iPP 分子链构象可能对 iPB-1 分子链的构象有一定影响。iPP 晶体中分子链与 iPB 晶型 I' 中分子链均是 H₃₁ 螺旋构象。另一方面, iPP 凝聚态结构起到骨架的作用, 会限制 iPB-1 结晶的空间, 类似于 iPB-1 部分熔融再结晶或超薄 iPB-1 薄膜结晶的条件。具有 UCST 的 iPP/iPB-1 共混样品, 两组分均为结晶性的, 体系更复杂。高温相容后的共混熔体在降温过程中会同时发生液-液相分离与液-固相变。液-固相变包括 iPB-1 与 iPP 的结晶, 二者可能会互相影响。由于高分子具有多晶型特点, 同一组分结晶时可能会出现不同晶型之间的竞争。因此, 对于 iPP/iPB-1 共混体系, 其相变复杂程度和众多的影响因素使得提出明确机理。然而共混样品中相容程度如何影响结晶过程的课题值得进一步的探索与讨论, 因此我们尝试通过共混熔体冷却时共同发生的液-液相分离与液-固的耦合提出对晶型 I' 的产生机理。

如以上内容提到的, 当共混样品的温度从 UCST 以上, 降至 UCST 及组分结晶温度以下时, 共混熔体进入热力学不稳态或亚稳态, 体系中会同时发生液-液相分离与结晶。Han 等人^{62, 63, 67, 68} 对共混聚烯烃体系中液-液相分离对结晶的研究进行了研究, 提出了 Fluctuation assisted crystallization 的机理。他们发现液-液相分离会对结晶形貌产生一定的影响。^{61, 64} Hu 与 Frenkel 等人也报道过类似的研究结果。^{65, 66} 相分离对结晶促进作用的效果依赖于相分离过程的强度, 相分离过程的强度由相分离驱动力决定。相分离驱动力来自于初始状态和目标状态之间能量差。初始状态由熔体状态相容程度决定; 目标状态由温度决定, 温度越低时, 该温度对应的目标状态越偏离起始状态。因此, 熔体状态时相容程度越高或者降温温度越低, 促进作用越强。在我们的研究中, iPB-1 形成晶型 I' 的相对含量与 iPP/iPB-1 的相容程度及体系冷却结晶的温度息息相关。iPB-1 晶型 I' 的形成与熔体相容状态及体系冷却温度的关系, 与 Han 等人提出处的 Fluctuation-assisted crystallization 的机理相符。Fluctuation-assisted crystallization 的机理可以用于解释我们的实验现象。浓度涨落引起的液-液相分离会改变熔体中分子链的状态, 不仅会促进结晶成核同时会改变结晶路径, 诱导 iPB-1 结晶生成晶型 I'。此外, 浓度涨落诱导的临界相畴之间的浓度差会对共混体系起到空间限制的作用, 这与晶体部分熔融及共聚体系类似。

基于以上分析与假设, 可以对本部分的实验结果进行以下解释。随着样品在 220 °C 热处理时间的延长, (i) iPB 晶型 I' 相对含量呈上升趋势, 是因为共混体系相容程度增加, 浓度涨落促进结晶的程度增加; (ii) 促进了 iPP- α 晶体生成 (在合适的条件下, 如图 6.7c、e 及图 6.10 所示), 也说明浓度涨落促进了结晶。在 220

°C 处理相同时间的共混熔体，两组分相容程度相同，样品淬冷至低温（如淬冷至 0 °C）时体系会进入深度不稳态。体系会在短时间内发生快速相分离，浓度涨落会促进结晶，于是体系中会有更多的 iPB-1 晶型 I' 生成；浓度涨落对结晶的促进作用会随样品淬冷温度的升高而降低（如 25 °C 及 60 °C），iPB-1 结晶生成的晶型 I' 含量下降；如果热处理后的共混体系被降至较高温度（如 115 °C）等温结晶时，随着时间的推移，iPP 组分结晶，iPB-1 聚 iPP 发生相分离。共混体系的浓度逐渐相该温度条件下两相共存的浓度靠近。115 °C 等温结晶一段时间之后再次将体系降温至 0 °C 时，浓度涨落同样会对结晶起到促进作用，只是促进作用相对减弱，所以 iPB-1 结晶仍会生成少量的晶型 I'；当样品被降至 90 °C 结晶时，液-液相分离与 iPB-1 结晶会同时发生，浓度涨落对结晶的促进作用会加强，因此该温度条件下 iPB-1 结晶生成晶型 I' 的相对含量较高（如图 6.6 与图 6.9 所示）。

6.5 结论

本部分工作对 iPP/iPB-1 体系的相行为及 iPB-1 在共混体系中结晶晶型进行了研究。FTIR、WAXD 以及 DSC 研究表明，共混体系降温结晶过程中，iPB-1 在常压条件下结晶生成了晶型 I' 晶体。晶型 I' 的相对含量与共混体系中两组分的相容程度及冷却结晶的温度相关。定量分析数据显示，晶型 I' 的含量与两组分的相容程度呈正相关而与体系冷却结晶的温度呈负相关。通过控制共混体系的相容程度及体系冷却结晶的温度可以调控共混组分的结晶过程。iPB-1 的结晶晶型可以从一般熔体结晶生成的晶型 II 变为晶型 II 与晶型 I' 的共混晶体，甚至只生成晶型 I' 晶体。iPB 相转变引起的制品翘曲、变形等一直制约着其应用与发展，本部分工作对 iPB-1 的工业加工有一定的指导作用。iPB-1 在 iPP/iPB-1 共混熔体中常压条件结晶生成晶型 I' 晶体，可以避免 iPB-1 相转变，为工业加工提供了一个可操作的加工方案。

本实验发现 iPB-1 结晶生成晶型 I' 以及 iPP 结晶均共混体系的相容程度及体系冷却结晶温度密切相关。共混体系组分的相容程度会改变组分的结晶行为，相容程度与液-液相分离会同时对结晶产生影响。我们通过液-液相分离与结晶耦合作用对以上实验现象进行了解释，可能还存在其它没有考虑到的因素，需要开展更系统细致的工作来进一步加深对该体系的理解。从基础研究的角度出发，进一步研究工作的开展可以使我们的认识理解液-液相分离之间的相互作用关系。

参考文献

- (1) Luciani, L.; Seppala, J.; Lofgren, B. *Prog Polym Sci* 1988, 13, (1), 37-62.
- (2) Danusso, F.; Gianotti, G. *Makromolekul Chem* 1963, 61, 139-156.
- (3) Jones, A. T. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Letters* 1963, 1, (8), 455.
- (4) Miller, R. L.; Holland, V. F. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Letters* 1964, 2, (5pb), 519.
- (5) Holland, V. F.; Miller, R. L. *Journal of Applied Physics* 1964, 35, (11), 3241.
- (6) Cojazzi, G.; Malta, V.; Celotti, G.; Zannetti, R. *Makromol Chem* 1976, 177, (3), 915-926.
- (7) Petraccone, V.; Pirozzi, B.; Frasci, A.; Corradini, P. *European Polymer Journal* 1976, 12, (5), 323.
- (8) Corradini, P.; Napolitano, R.; Petraccone, V.; Pirozzi, B. *European Polymer Journal* 1984, 20, (10), 931-935.
- (9) Danusso, F.; Gianotti, G. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Letters* 1965, 3, (7pb), 537.
- (10) Danusso, F.; Gianotti, G. *Makromolekul Chem* 1965, 88, (Oct), 149.
- (11) Boor, J.; Mitchell, J. C. *J Polym Sci Part A* 1963, 1, (1), 59.
- (12) Lotz, B.; Thierry, A. *Macromolecules* 2003, 36, (2), 286-290.
- (13) Kopp, S.; Wittmann, J. C.; Lotz, B. *Polymer* 1994, 35, (5), 916-924.
- (14) Kopp, S.; Wittmann, J. C.; Lotz, B. *Polymer* 1994, 35, (5), 908-915.
- (15) Goldbach, G.; Peitsche, G. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Letters* 1968, 6, (11PB), 783.
- (16) Natta, G.; Corradini, P.; Bassi, I. W. *Nuovo Cim* 1960, 15, (1), 52-67.
- (17) Powers, J.; Hoffman, J. D.; Weeks, J. J.; Quinn, F. A. *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section a-Physics and Chemistry* 1965, A 69, (4), 335.
- (18) Su, F. M.; Li, X. Y.; Zhou, W. M.; Chen, W.; Li, H. L.; Cong, Y. H.; Hong, Z. H.; Qi, Z. M.; Li, L. B. *Polymer* 2013, 54, (13), 3408-3416.
- (19) Petraccone, V.; Pirozzi, B.; Frasci, A.; Corradini, P. *European Polymer Journal* 1976, 12, (5), 323.
- (20) Corradini, P.; Napolitano, R.; Petraccone, V.; Pirozzi, B. *European Polymer Journal* 1984, 20, (10), 931-935.
- (21) Kaszonyiova, M.; Rybnikar, K.; Geil, P. H. *Journal of Macromolecular Science-Physics* 2005, B44, (3), 377-396.
- (22) Boor, J.; Youngman, E. A. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Letters* 1964, 2, (9PB), 903.
- (23) Dorset, D. L.; Mccourt, M. P.; Kopp, S.; Wittmann, J. C.; Lotz, B. *Acta Crystallogr B* 1994, 50, 201.
- (24) Alfonso, G. C.; Azzurri, F.; Castellano, M. *J Therm Anal Calorim* 2001, 66, (1), 197-207.

- (25) Azzurri, F.; Flores, A.; Alfonso, G. C.; Calleja, F. J. B. *Macromolecules* 2002, 35, (24), 9069-9073.
- (26) Azzurri, F.; Flores, A.; Alfonso, G. C.; Sics, I.; Hsiao, B. S.; Calleja, F. J. B. *Polymer* 2003, 44, (5), 1641-1645.
- (27) Hong, K. B.; Spruiell, J. E. *Journal of Applied Polymer Science* 1985, 30, (8), 3163-3188.
- (28) Chau, K. W.; Yang, Y. C.; Geil, P. H. *J Mater Sci* 1986, 21, (9), 3002-3014.
- (29) Nakafuku, C.; Miyaki, T. *Polymer* 1983, 24, (2), 141-148.
- (30) Kalay, G.; Kalay, C. R. *Journal of Applied Polymer Science* 2003, 88, (3), 814-824.
- (31) Li, L.; Liu, T.; Zhao, L. *Polymer* 2011, 52, (24), 5659-5668.
- (32) Mathieu, C.; Stocker, W.; Thierry, A.; Wittmann, J. C.; Lotz, B. *Polymer* 2001, 42, (16), 7033-7047.
- (33) Zhang, B.; Yang, D. C.; Yan, S. *J Polym Sci Pol Phys* 2002, 40, (23), 2641-2645.
- (34) Yamashita, M.; Hoshino, A.; Kato, M. *J Polym Sci Pol Phys* 2007, 45, (6), 684-697.
- (35) Cavallo, D.; Gardella, L.; Portale, G.; Muller, A. J.; Alfonso, G. C. *Polymer* 2014, 55, (1), 137-142.
- (36) Yamashita, M. *J Cryst Growth* 2009, 311, (3), 556-559.
- (37) Su, F. M.; Li, X. Y.; Zhou, W. M.; Zhu, S. S.; Ji, Y. X.; Wang, Z.; Qi, Z. M.; Li, L. B. *Macromolecules* 2013, 46, (18), 7399-7405.
- (38) De Rosa, C.; Auriemma, F.; de Ballesteros, O. R.; Esposito, F.; Laguzza, D.; Di Girolamo, R.; Resconi, L. *Macromolecules* 2009, 42, (21), 8286-8297.
- (39) De Rosa, C.; Auriemma, F.; Resconi, L. *Angewandte Chemie-International Edition* 2009, 48, (52), 9871-9874.
- (40) De Rosa, C.; Auriemma, F.; Villani, M.; de Ballesteros, O. R.; Di Girolamo, R.; Tarallo, O.; Malafrente, A. *Macromolecules* 2014, 47, (3), 1053-1064.
- (41) De Rosa, C.; Auriemma, F.; Vollaro, P.; Resconi, L.; Guidotti, S.; Camurati, I. *Macromolecules* 2011, 44, (3), 540-549.
- (42) De Rosa, C.; de Ballesteros, O. R.; Auriemma, F.; Di Girolamo, R.; Scarica, C.; Giusto, G.; Esposito, S.; Guidotti, S.; Camurati, I. *Macromolecules* 2014, 47, (13), 4317-4329.
- (43) Androsch, R.; Hohlfield, R.; Frank, W.; Nase, M.; Cavallo, D. *Polymer* 2013, 54, (10), 2528-2534.
- (44) Stolte, I.; Cavallo, D.; Alfonso, G. C.; Portale, G.; van Dronghen, M.; Androsch, R. *European Polymer Journal* 2014, 60, 22-32.
- (45) Wang, Y. T.; Lu, Y.; Zhao, J. Y.; Jiang, Z. Y.; Men, Y. F. *Macromolecules* 2014, 47, (24), 8653-8662.
- (46) Stolte, I.; Fischer, M.; Roth, R.; Borreck, S.; Androsch, R. *Polymer* 2015, 63, 30-33.
- (47) Paul, D.; Newman, S. *New York* 1978, 338.

- (48) Manson, J. A., *Polymer blends and composites*. Springer Science & Business Media: 1976.
- (49) Penning, J. P.; Manley, R. S. J. *Macromolecules* 1996, 29, (1), 77-83.
- (50) Qiu, Z. B.; Ikehara, T.; Nishi, T. *Polymer* 2003, 44, (9), 2799-2806.
- (51) Avella, M.; Martuscelli, E.; Raimo, M. *J Mater Sci* 2000, 35, (3), 523-545.
- (52) Tanaka, H.; Nishi, T. *Physical Review Letters* 1985, 55, (10), 1102-1105.
- (53) Tanaka, H.; Nishi, T. *Phys Rev A* 1989, 39, (2), 783-794.
- (54) Inaba, N.; Sato, K.; Suzuki, S.; Hashimoto, T. *Macromolecules* 1986, 19, (6), 1690-1695.
- (55) Inaba, N.; Yamada, T.; Suzuki, S.; Hashimoto, T. *Macromolecules* 1988, 21, (2), 407-414.
- (56) Cheng, S. Z., *Phase transitions in polymers: the role of metastable states: the role of metastable states*. Elsevier: 2008.
- (57) Fujita, K.; Kyu, T.; Manley, R. S. J. *Macromolecules* 1996, 29, (1), 91-96.
- (58) Lim, S. W.; Lee, K. H.; Lee, C. H. *Polymer* 1999, 40, (10), 2837-2844.
- (59) Di Marzio, E. A. *Prog Polym Sci* 1999, 24, (3), 329-377.
- (60) Cham, P. M.; Lee, T. H.; Marand, H. *Macromolecules* 1994, 27, (15), 4263-4273.
- (61) Zhang, X. H.; Wang, Z. G.; Zhang, R. Y.; Han, C. C. *Macromolecules* 2006, 39, (26), 9285-9290.
- (62) Jin, J.; Du, J.; Chen, H. Y.; Han, C. C. *Polymer* 2011, 52, (26), 6161-6172.
- (63) Zhang, X. H.; Wang, Z. G.; Muthukumar, M.; Han, C. C. *Macromolecular Rapid Communications* 2005, 26, (16), 1285-1288.
- (64) Shi, W. C.; Chen, F. H.; Zhang, Y.; Han, C. C. *Acs Macro Letters* 2012, 1, (8), 1086-1089.
- (65) tenWolde, P. R.; Frenkel, D. *Science* 1997, 277, (5334), 1975-1978.
- (66) Hu, W. B.; Frenkel, D. *Macromolecules* 2004, 37, (12), 4336-4338.
- (67) He, Z. Y.; Shi, W. C.; Chen, F. H.; Liu, W.; Liang, Y. R.; Han, C. C. *Macromolecules* 2014, 47, (5), 1741-1748.
- (68) He, Z. Y.; Liang, Y. R.; Wang, P. L.; Han, C. C. *Polymer* 2013, 54, (9), 2355-2363.
- (69) Siegmann, A. *Journal of Applied Polymer Science* 1979, 24, (12), 2333-2345.
- (70) Siegmann, A. *Journal of Applied Polymer Science* 1982, 27, (3), 1053-1065.
- (71) Hsu, C. C.; Geil, P. H. *Polym Eng Sci* 1987, 27, (20), 1542-1556.
- (72) Lee, M. S.; Chen, S. A. *J Polym Sci Pol Lett* 1987, 25, (1), 37-43.
- (73) Wasiak, A.; Wenig, W. *Colloid Polym Sci* 1984, 262, (6), 435-444.
- (74) Shieh, Y. T.; Lee, M. S.; Chen, S. A. *Polymer* 2001, 42, (9), 4439-4448.
- (75) Jones, A. T. *Polymer* 1966, 7, (1), 23-59.
- (76) Hadinata, C. "Flow-induced Crystallization of Polybutene-1 and Effect of Molecular Parameters". Ph.D. Thesis, Melbourne, 2007, 61-62.
- (77) Wang, Y.; Pan, J. L.; Mao, Y. M.; Li, Z. M.; Li, L. B.; Hsiao, B. S. *Journal of Physical Chemistry B* 2010, 114, (20), 6806-6816.

- (78) Cui, K. P.; Liu, Y. P.; Meng, L. P.; Li, X. Y.; Wang, Z.; Chen, X. W.; Li, L. B. *Polym Test* 2014, 33, 40-47.
- (79) Reid, B. O.; Vadlamudi, M.; Mamun, A.; Janani, H.; Gao, H. H.; Hu, W. B.; Alamo, R. G. *Macromolecules* 2013, 46, (16), 6485-6497.
- (80) Gao, H. H.; Vadlamudi, M.; Alamo, R. G.; Hu, W. B. *Macromolecules* 2013, 46, (16), 6498-6506.

致 谢

最后十天夜以继日的奋笔疾书，终于行文至“致谢”部分。尘埃落定之时，心中除了激动与兴奋，也有些许失落与自责，更多的是感悟与感恩。凌晨两点，聆听着窗外的细雨，往事最适合在此时回首。

回想五年前，拿着大多数学子梦寐以求的科大推免通知书，看着日渐白发的父母，是否应该在求学路上继续五年时光，内心充满犹豫、彷徨。五年后的今天，庆幸自己当时听从了父母、老师的建议，做出了正确的选择。

五年时光，有付出，有收获，有迷惘，有开悟。五年里，经历了很多失败和挫折，也积累了很多经验和教训。从能拿的出手的成果上讲，对自己很不满意，离自己所能及的最好差距甚远。反思自己，收获还是很多：这五年，让我懂得了做事时坚持的重要；这五年，让我懂得了效率来自于投入；这五年，让我懂得了责任的含义；这五年，让我以后的人生旅途不再孤单。

这五年，也在我人生中留下许多的人去感恩、感谢。

首先要衷心感谢我的导师李良彬教授，感谢李老师五年来在学习和生活中给予我的悉心指导和帮助。李老师用实际行动诠释着作为师者，传道、授业、解惑的真正含义。在对实验、对数据毫无头绪时，李老师的一两句点拨就能使柳暗花明；在对学习、生活迷罔时与李老师的促膝长谈，如醍醐灌顶，为生活开启一片新的天空；在遇到困难时，李老师无私的关爱和帮助，设身处地为学生考虑，情暖人心。李老师以育人为己任，经常告诫我们研究生学习中最重要不是发多少篇文章，而是做人做事方法、习惯上的培养，综合素质的提升。李老师在科研中渊博的学识、严谨务实的风格、敏锐的洞察力、永不妥协的精神和全身心的投入，使我受益匪浅。李老师在生活中无私正直的品格、乐观积极的心态、平易近人的态度感染、引导着我。这样一位学识渊博、人格魅力强大的师者，是我终生敬仰并学习的榜样。毕业之际，向我的恩师送上最真挚的谢意和祝福！

感谢黄宁东师姐对我学业的关心，在深夜不厌其烦的讨论数据、修改文章，才有了最终的顺利发表。感谢天津大学的马哲师兄、科学岛的李向阳师兄给予我关于数据讨论的指导。感谢詹玉华老师、宋丽贤老师、曹田老师、办公室龚晓梅老师、教学秘书邱友凤老师和班主任胡传胜老师对我生活的关心和帮助。感谢戚泽明老师、周银贵老师、张文华老师、陈亮老师、吴利徽老师、汪啸老师、刘群老师和杨俊生老师平时的帮助和指导。感谢科大高分子系王志刚老师及课题组成员白静、汪俊阳等同学在样品表征测试时提供的帮助。

五年里，感谢有众多同窗和好友的陪伴。感谢已经毕业的丛远华、李俊俊、

王道亮、陈炜、田楠、刘艳萍、洪执华、李海龙、崔昆朋、刘栋、周韦明、陈明明、韦承莎、周卫青、朱珊珊、陶娇娇、吴喜波、Majid，谢谢你们的指导和帮助，祝愿你们事业有成。感谢即将毕业和在读的孟令蒲、苏凤梅、王震、杨浩然、魏升慧、李静、李薛宇、卢杰、Sarmad、林元菲、陈晓伟、吕飞、胡婷婷、常家瑞、吕艳坤、鞠见竹、张瑞、张前磊、万彩霞、唐孝良、田富成、陈品章、许廷雨，感谢与你们一起度过的美好时光，祝愿你们一切顺利。

感谢郑州大学张晓黎老师和郑国强老师，你们是我科研路上的启蒙老师，感谢你们的关心和鼓励使我变得更好。

感谢在我生活遇到困难时给予我热心帮助的詹玉华老师、宋丽贤老师、曹田老师、吴利徽老师及孟令蒲、吕飞、陈晓伟、Sarmad、林元菲等同学，感谢马哲师兄、李向阳师兄、丛远华师兄、刘栋师兄和远在日本的崔昆朋师兄、德国的李海龙师兄及组内所有同学，感谢你们的关心和鼓舞，给了我坚持的信心和力量。感谢曾给予我帮助和鼓励的其他所有同学和朋友们。

感谢我的女朋友苏凤梅，五年来对我所有的宽容、理解和帮助，让我倍感温暖。感谢有你陪我共同承担学业的艰辛和人生旅途的风风雨雨。我们一起经历风雨也要一起见证彩虹，愿我们携手欣赏未来更多美好的风景！

五年时光很短，对于科大，对于软物质课题组，有太多不舍的人和事，自身也还有很多需要学习提升的地方，因此我决定：在软物质课题组继续待下去！

这一决定一如既往地得到我父母和姐姐的大力支持。

此时此刻，尤其要感谢我的父母家人。在我获得研究生推免资格时，从你们的眼神中我看到了荣耀，也看到了期待，我深知这份期待的分量。21年漫长求学路即将画上句号，在此，感谢父母近27年含辛茹苦的养育之恩，感谢你们无私的爱与奉献，感谢你们一直以来的理解和支持，感谢姐姐替我常伴父母身边，你们是我不断前进的动力！

纪又新

2016年5月10日
于中国科学技术大学

在读期间发表的学术论文与取得的研究成果

已发表学术论文:

1. **Youxin Ji**, Fengmei Su, Kunpeng Cui, Ningdong Huang*, Zeming Qi, and Liangbin Li*. Mixing Assisted Direct Formation of Isotactic Poly(1-butene) Form I' Crystals from Blend Melt of Isotactic Poly(1-butene)/Polypropylene. *Macromolecules*, 2016, 49 (5), pp 1761–1769.
2. 纪又新, 苏凤梅, 孟令蒲, 李良彬. 聚丙烯/聚丁烯-1 共混体系相容程度对组分结晶行为的影响, *高分子通报*, 2016, 已接收.
3. Kunpeng Cui, Zhe Ma, Zhen Wang, **Youxin Ji**, Dong Liu, Ningdong Huang, Liang Chen, Wenhua Zhang*, and Liangbin Li*. Kinetic Process of Shish Formation: From Stretched Network to Stabilized Nuclei. *Macromolecules*, 2015, 48 (15), pp 5276–5285.
4. Kunpeng Cui, Dong Liu, **Youxin Ji**, Ningdong Huang, Zhe Ma, Zhen Wang, FeiLv, Haoran Yang, and Liangbin Li*. Nonequilibrium Nature of Flow-Induced Nucleation in Isotactic Polypropylene. *Macromolecules*, 2015, 48 (3), pp 694–699.
5. Fengmei Su, Weiming Zhou, Xiangyang Li*, **Youxin Ji**, Kunpeng Cui, Zeming Qi, and Liangbin Li*. Flow-Induced Precursors of Isotactic Polypropylene: An in Situ Time and Space Resolved Study with Synchrotron Radiation Scanning X-ray Microdiffraction. *Macromolecules*, 2014, 47 (13), pp 4408–4416.
6. Kunpeng Cui, Lingpu Meng, **Youxin Ji**, Jing Li, Shanshan Zhu, Xiangyang Li, Nan Tian, Dong Liu, and Liangbin Li*. Extension-Induced Crystallization of Poly(ethylene oxide) Bidisperse Blends: An Entanglement Network Perspective. *Macromolecules*, 2014, 47 (2), pp 677–686.
7. Xiangyang Li, Fengmei Su, **Youxin Ji**, Nan Tian, Jie Lu, Zhen Wang, Zeming Qi and Liangbin Li*. Influence of the memory effect of a mesomorphic isotactic polypropylene melt on crystallization behavior. *Soft Matter*, 2013, 9, 8579–8588.
8. Fengmei Su, Xiangyang Li, Weiming Zhou, Shanshan Zhu, **Youxin Ji**, Zhen Wang, Zeming Qi*, and Liangbin Li*. Direct Formation of Isotactic Poly(1-butene) Form I Crystal from Memorized Ordered Melt. *Macromolecules*, 2013, 46 (18), pp 7399–7405.
9. Hailong Li, Weiming Zhou, **Youxin Ji**, Zhihua Hong, Bing Miao, Xiangyang Li, Jing Zhang, Zeming Qi, Xiao Wang, Liangbin Li and Zhong-Ming Li. Spatial

distribution of crystal orientation in neck propagation: An in-situ microscopic infrared imaging study on polyethylene. *Polymer* 54 (2013) 972-979.

待发表学术论文:

1. The influence of thermodynamic state of iPP/iPB-1 blends melt on the liquid-liquid phase separation and crystallization behaviour of iPP, under preparation, 2016
2. The influence of phase structure of iPP/iPB-1 blends on the crystallization behaviour of iPB-1, under preparation, 2016

专利:

1. 李良彬, 纪又新, 苏凤梅. 用于高分子薄膜材料原位结构检测的微型伸展流变装置及其试验方法 (发明专利, 专利号: ZL 2013 1 0014790.4) .