

中国科学技术大学

---

硕士学位论文

---

高分子原位检测装置的设计与建造

---

姓名：王广林

---

申请学位级别：硕士

---

专业：同步辐射及应用

---

指导教师：李良彬

---

20090501

## 摘要

本论文主要就高温PTV（粒子跟踪测量法）流变仪的设计制作与调试过程以及利用该装置研究壁滑和原位挤出装置的设计制作与调试过程进行阐述。

第一章主要介绍了高温PTV粒子跟踪装置的设计与制作、调试。研究分析了市场上目前存在的流变仪及其特点，针对我们特定的研究对象高分子熔体的相关性质改进了传统流变仪的设计，参考Akron大学王十庆教授高分子溶液PTV流变仪，扩大仪器测量的范围与精度，从而使研究的剪切场更接近于工业加工过程中的剪切场。并在此基础上用CCD观察高分子熔体在高速剪切场中的微观运动。借助于机械设计和软件控制这些手段将高扭矩电机、高频率扭矩传感器和高速CCD（数字摄像机）整合成为完整的高分子熔体PTV流变仪。最后，在经过反复的调试后，对已经完工的流变仪进行了初期测试。测试结果表明仪器能够达到我们预期效果，可以正式进入实验阶段。

第二章利用PTV技术研究了等规聚丙烯熔体在大幅震荡下的壁滑行为。发现在高剪切频率下熔体发生壁滑，并且壁滑发生在界面处。同时结合扭矩参数可以将速度场与应力结合起来，得到熔体的流变性能。

第三章主要介绍了红外和X射线原位挤出装置的设计与制造，利用红外原位装置研究剪切场诱导高分子构象有序和结晶前的预有序，发现在高于熔点较高的温度剪切场可以诱导产生长螺旋结构；同时，利用X射线原位装置发现长螺旋出现时没有晶体形成，证明了剪切产生的预有序结构为液晶结构。

**关键词：** 高分子熔体 非线性流动 剪切场 PTV 流变仪 CCD 壁滑 大幅震荡剪切 剪切诱导构象有序 结晶

## ABSTRACT

The article is mainly concerned on the designing and testing process of a new PTV (particle tracking velocimetry) rheometer and an extrusion. And PTV rheometer is used to study the wall slip of isotactic polypropylene.

In the first chapter, mainly concerned on the designing and testing process of a new PTV (particle tracking velocimetry) rheometer for polymer melts. Rheometer on the markets is introduced and discussed about their properties. According to the distinct properties of polymer melts and PTV rheometer for polymer solutions at Professor Shiqing Wang's lab at University of Akron., improvement is done for the designing. For example, the range of testing is enlarged by using accessories of high quality to simulate the producing process at factories. And high-speed CCD is used to track such a process. With the help of mechanical design and software control high-speed motor, high-level transducer and high-speed CCD is combined for the new PTV rheometer for polymer melts. As such a rheometer comes out some adjustments are done for the improvement. And finally, a perfect test is performed to claim the success of the whole instrument.

In the second chapter, PTV is used to study melt iPP under LAOS for wall slip. We discovered that wall slip happens under high frequency shear. And it happens on the interface. Torque parameters can be combined with velocity field, the melt rheological properties was studied.

In the third chapter in situ extrusion was designed and production for FTIR and X-ray scattering. Flow-induced conformational ordering in the supercooled isotactic polypropylene is studied by in situ IR device. At temperature around the normal melting point of iPP, even longer helices can be induced by shear and the formation of the long helices need an induction and growth process. In the meantime, the use of situ X-ray device found no crystal when there is the formation of the long helices. Flow-induced precursor may be a liquid crystal phase.

**Key Words:** polymer melts, nonlinear flow, shear field, PTV, rheometer, CCD, wall slip, large amplitude oscillatory shear, shear induced conformational ordering, crystallization

## 中国科学技术大学学位论文原创性和授权使用声明

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。

本人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。

保密的学位论文在解密后也遵守此规定。

作者签名: \_\_\_\_\_

年 月 日

# 第一章 PTV 高温流变装置的设计与建造

## 第一节 引言

### 1.1.1 高分子流变学简介与发展

流变学是一门研究材料流动及变形规律的科学。高分子流变学则是研究高分子液体，主要指高分子熔体、高分子溶液，在流动状态下的非线性粘弹行为，以及这种行为与材料结构及其他物理、化学性质的关系<sup>[1-3]</sup>。

聚物流变性质的本构方程可以用三种方法来描述：实验方法、连续介质力学方法和统计力学方法。这三种方法各有其优缺点，需要互相补充。流变学的发展要求流变学工作者通晓这三种方法<sup>[4]</sup>，并将它们有机地结合起来，更好地解决理论和实际问题。

从聚合物分子的微观力学模型<sup>[5]</sup>出发，用统计力学方法，导出描述聚合物宏观力学性质的本构方程，这就是聚物流变学的分子理论<sup>[6]</sup>。分子理论力图揭示物质的宏观流变性质与其分子微观结构之间的内在联系，从本质上认识物质的属性，近二十年来受到人们的重视，得到了较快的发展。现在，根据聚物流变学的分子理论不但能导出许多连续介质力学方法得到的本构方程，而且能提出一些新形式的本构方程。应用分子理论还能分析聚合物分子在流动中的形态。分子理论已成为流变学不可缺少的一个分支。

按流体的微观结构模型，聚物流变学分子理论可分为三类<sup>[7]</sup>：

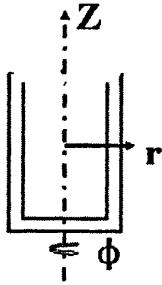
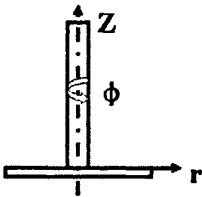
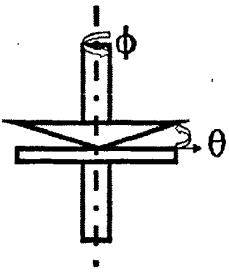
- 1、以单个分子的力学模型为基础的分子运动论，也称为相空间理论。
- 2、以聚合物分子网络模型为基础的分子网络理论。
- 3、介于上述两种模型之间的蠕动管和滑移环网络理论。

对聚合物稀溶液分子运动论的研究由Kramer开创于四十年代，以后Rouse、Zimm、Kirkwood、Giesekus、Lodge、Yamakawa和Fixman等都对理论的发展作出了贡献。1976年Curtiss、Bird和Hassager在总结前人工作的基础上提出任意珠簧串分子模型的相空间理论<sup>[8]</sup>。当时，这一理论只适用于聚合物稀溶液。后来，受Doi和Edwards提出的蠕动管和滑移环网络概念的启发，1981年Curtiss和Bird把“蠕动”的概念引入聚合物溶液的相空间理论，用各向异性的流体力学阻力来描绘聚合物分子之间的相互作用，从而把相空间理论推广到浓溶液和熔体。以后，Curtiss和Bird又进一步把理论从单一分子量分布推广到考虑任意分子量分布情形。由于采用复杂的分子模型往往无法克服数学上的困难，得不到精确的本构方程<sup>[9]</sup>。近年来人们的努力集中在两个方面：对简单的分子模型作一些经验的修正，得出一些实用的本构方程；用计算机模拟分子模型的布朗运动以加深对分子微观运动规律的认识及检验理论假设<sup>[10]</sup>。

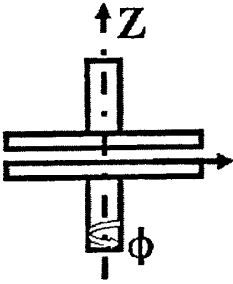
1.1.2 流变测量法的进展

各种流变仪的比较及特征

表1.1 流变学研究中常用的流变仪的流动方式及其响应特征公式

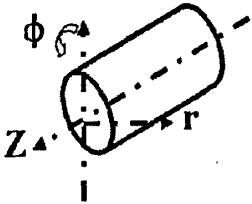
几何型式	流动方向	梯度方向	等同方向	切应力	切速率	
同心圆筒		$\phi$	$r$	$Z$	$\tau(r) = \frac{T_0}{2\pi r^2 L}$	$\dot{\gamma} = \frac{\frac{2}{n}\beta}{1-\beta^n}$
旋转圆盘		$\phi$	$z, r$	-	$\tau_a = \frac{4}{\pi} K \Omega f(n)$	$\dot{\gamma}_a = g(n) \Omega$
椎板		$\phi$	$\theta$	$r$	$\tau = \frac{3T_0}{2\pi R^3}$	$\dot{\gamma} = \frac{\Omega}{\theta}$

平行板



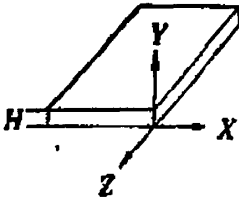
$$\phi \quad Z \quad r \quad \tau_R = \frac{T_0}{2\pi R^3} (3+n) \quad \dot{\gamma} = \frac{R\Omega}{H}$$

圆管流



$$\phi \quad r \quad Z \quad \tau_w = \frac{P_c D}{4L} \quad \dot{\gamma} = \frac{\dot{V}}{\pi R^3} \left(3 + \frac{1}{n}\right)$$

狭槽流



$$Z \quad Y \quad X \quad \tau_w = \frac{HP_c}{2L} \quad \dot{\gamma}_w = \frac{2\dot{V}}{H^2} \left(2 + \frac{1}{n}\right)$$



表1.2 各种型式流变仪的优缺点比较

型式	优点	缺点	评述
椎板式	1、切速率处处相等，数据处理简单； 2、直接测定法向应力差； 3、试样用量少； 4、易清洗，恒温快。	1、边缘效应大； 2、一起精度要求高； 3、转速高时，试样甩出； 4、悬浮体易发生梗阻。	精密流变仪的型式，可测定多种物料函数。
平行板式	1、可直接测定法向应力差； 2、平行板较椎板易制造； 3、间隙可调，适于悬浮体； 4、易清洗，恒温快。	1、切速率随半径变化； 2、转速高时试样甩出。	椎板式的附体，作为补充。
共轴圆筒	1、粘度计较易制作； 2、对同粘度液体扭矩较大； 3、速度可高些； 4、垂直缝隙，适于悬浮体。	1、切速率的非牛顿性修正较大； 2、试样用量较多。	便易粘度计，适合低粘，低弹流体。
毛细管	1、切速率范围大； 2、达高切应力范围； 3、宽温度范围易实现； 4、仪器装置较容易； 5、试样不暴露。	1、实验较费事，难清洗； 2、切速率非牛顿性修正较大； 3、实验总精度低些。	宽范围表观粘度测定（尤适于高速，高粘。）

各种几何式的流变仪有其各自的优缺点，宜于各种不同用途，在选择时应注意。

### 1.1.3 椎板流变仪

椎板粘度计是用来测量粘性高分子熔体粘度的常用仪器。它由一块半径为 $r$

的圆形平板和一个线性同心椎体组成。

平板和椎体之间的间隙充填被测流体，平板以角速度 $\omega$ 匀速旋转，检测椎体所受到的转矩 $M$ 。在距离轴心 $r$ 处流体的线速度为 $r\omega$ ，而剪切面间的距离（试样厚度） $h = r \cdot \tan \alpha$ ，当椎板夹角 $\alpha$ 很小时（通常 $\alpha < 5^\circ$ ，避免二次流动等影响），

$h \cong r\alpha$ ，剪切速率为：

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dh} = \frac{r\omega}{r\alpha} = \frac{\omega}{\alpha}$$

所得 $\dot{\gamma}$ 近似与 $r$ 无关，即椎板间剪切速率是近似均一的，见表一。剪切应力可以从转矩求得：

$$\sigma_s = 3M/2\pi R^3$$

被测流体的粘度为：

$$\eta = \sigma_s / \dot{\gamma} = 3\alpha M / 2\pi\omega R^3 = M/b\omega$$

式中  $b = \frac{2\pi R^3}{3\alpha}$  是仪器常数。此式对牛顿流体和非牛顿流体一般均可适用<sup>[11]</sup>。

椎板粘度计的主要优点是剪切速率均一，试样用量少，装填和清理容易，可用于较粘试样的测量，数据处理简单。缺点是转速较高时试样有溢出和破坏倾向，得不到正确数据。

#### 1.1.4 非线性流变学

非牛顿流体是指不满足牛顿黏性实验定律的流体，即其剪应力与剪切应变率之间不是线性关系的流体。在日常生活和工业生产中常遇到的各种高分子溶液、熔体、膏体、凝胶、交联体系、悬浮体系等复杂性质的流体，差不多都是非牛顿流体。有时为了工业生产的目，在某种牛顿流体中，加入一些聚合物，在改进其性能的同时，也将其变成为非牛顿流体，如为提高石油产量使用的压裂液、新型润滑剂等

非牛顿流体有许多奇妙的特性，如射流胀大、无管虹吸、剪切变稀、拔丝、湍流减阻等，其中有一个使人感兴趣的特性，就是部分非牛顿流体具有弹性，亦称为黏弹性流体。当旋转杆插入黏弹性流体时，流体将沿杆向上爬，液面呈凸形。

在剪切流或拉伸流中，当应力或应变较大，或应变速率较快时，物料的响应就不符合线性粘弹性。例如：法向应力不为零，模量、柔量等物料函数都依赖于时间和应变，判断线性和非线性的界限，缺乏确切的理论判据，往往从物

料函数的应变或应力依赖性等实验结果来判断, 实质在于当应变中包含较大的弹性应变部分, 物料响应就偏离线性粘弹性。<sup>[12]</sup>

近些年, 非线性粘弹性引起较大的注意, 这是发展非线性流变学本构方程的需要, 对于工程流动中大形变条件下流变特性的研究也很重要。研究切流动的非线性粘弹性物料函数主要有四类实验: (1) 起始流, 即切速率从零突跃至定切速率, 此时切应力随时间增长, 对高分子浓体系往往还要达到一极大值再降至平衡值。法向应力也有相同的趋势, 这一现象称为应力过冲。因此切应力增长函数与第一法向应力与第二法向应力函数及相应的系数是在这汇总应变方式下可以测定的物料函数; (2) 稳切流停止, 即从一恒定的且速率突然停止时应力随时间衰减; (3) 阶跃应变后的松弛模量, 在线性粘弹性应力松弛实验中是一个小量。当这个阶跃较大时, 切应力松弛模量就将是函数的函数。同样, 法向应力的松弛也是应变的函数。在这里, 类似剪切变稀, 松弛模量随应变加大而减小; (4) 蠕变与回缩, 在定切应力下应变的发展用切蠕变柔量来表示, 它一般也是应力的函数。因此稳态柔量一般地也有其极限值, 线性粘弹性的稳态柔量是不依赖于应力的, 是不依赖于应力的, 是代表物料弹性的一个量。<sup>[13]</sup>

### 1.1.5 非缠结运动学

Rouse模型是聚合物运动学最简单的分子模型。分子链被描绘为一个由弹簧连接的珠子体系。珠子间不存在流体力学相互作用。周围的介质仅通过珠子的摩擦系数影响链的运动。在聚合物熔体中, 流体力学相互作用被周围的其他链所屏蔽。聚合物熔体中的非缠结链按Rouse运动松弛<sup>[14]</sup>, 其单元的摩擦系数为 $\zeta$ 。整条链的摩擦系数为 $N\zeta$ , 这使得扩散系数与链长成反比:

$$D_R = \frac{kT}{N\zeta}$$

Zimm模型认为珠子(或单元)的运动通过流体力作用与其它单元相耦合。分子链扩张体积内的聚合物和溶剂在稀溶液中一起运动。Zimm模型中分子链的扩散系数与胶体粒子在液体中扩散的Stokes-Einstein<sup>[15]</sup>公式形式相同:

$$D_z \approx \frac{kT}{\eta_s R}$$

因其简易性和准确性, 稀溶液中聚合物的特性黏度是测量线团尺寸极为重要的手段。由Zimm模型可直接推导出特性黏度的Fox-Flory公式, 进而导出Mark-Houwink公式:

$$[\eta] = \phi \frac{R^3}{M} = KM^{3\nu-1}$$

聚合物的松弛时间是其扩散移动其自身尺寸的距离 ( $\tau \approx R^2/D$ )。Rouse和Zimm模型的松弛时间很容易从扩散系数中获得:

$$\tau_R \approx \frac{\zeta NR^2}{kT} \approx \tau_0 N \left(\frac{R}{b}\right)^2 \quad \text{和} \quad \tau_Z \approx \frac{\eta_s R^3}{kT} \approx \tau_0 \left(\frac{R}{b}\right)^3$$

两个公式的后一步都写成了一个单元的松弛时间的形式:

$$\tau_0 \approx \eta_s b^3 / kT \approx \zeta b^2 / kT$$

这些公式通用性很强, 只要体系中称为缠结的拓扑相互作用可以忽略就能够应用。

### 1.1.6 缠结运动学

被称为缠结的拓扑约束表明了分子链之间不能相互穿越的事实。关于分子链的缠结, 至今尚未有基于最基本原理的微观模型, 迄今最成功的是Edwards的管道模型 (Tube Model)。该模型假定周围分子链的拓扑约束降任何长链的运动都限制于一个管状区域之中。这种假定将缠结聚合物溶液和熔体中复杂的多链问题分解为两个简单问题: 单链在自身管中的运动和由于周围分子链的运动所产生的管运动。

管模型的主要参数为管径 $a$ , 它的尺寸取决于周围分子链限定的涨落振幅<sup>[16]</sup>。

管径与缠结网链中单元数 $N_e$ 的关系为:

$$a \approx b\sqrt{N_e}$$

无热溶剂中的管径正比于但大于相关长度 $\xi$ :

$$a(\phi) \approx a(1)\phi^{-0.76} \quad \text{无热溶剂}$$

$\theta$  溶剂中管径正比于但大于二元接触间距:

$$a(\phi) \approx a(1)\phi^{-2/3} \quad \Theta \text{ 溶剂}$$

缠结网链中的单元数与浓度的关系与在所有溶剂中相同, 均为  $N_e \propto \phi^{-1.3}$ 。缠结网

链中的单元数通常通过平台模量 $G_e$  (缠结网链松弛时间 $\tau_e$ 时的松弛模量)测定:

$$G_e \approx \frac{kT}{v_0 N_e} \quad \text{聚合物熔体}$$

缠结聚合物溶液的平台模量与浓度的关系在所有溶剂中相同, 均为  $G_e \propto \phi^{2.3}$ 。

de Gennes 首先提出线形分子链沿限制管的基本运动方式为爬行。爬行运动在整体上是分子链沿管轮廓方向的蛇行扩散，具有Rouse曲线扩散系数。熔体的松弛时间为分子链爬出初始管所需的时间，称为爬行时间  $\tau_{rep}$ 。简单爬行模型预测缠结聚合物的爬行时间和黏度均与聚合物摩尔质量的立方成正比[17]：

$$\tau_{rep} \propto \eta \propto M^3$$

简单爬行模型预测三维扩散系数与聚合物摩尔质量的平方成反比：

$$D \propto M^{-2}$$

N单元分子链管长L的概率分布函数近似为Gauss分布，均方涨落振幅为分子链均方末端距的量级。管长随时间涨落，使松弛时间、黏度和扩散系数有更强的摩尔质量依赖性，这与一定摩尔质量范围内的实验观察相符：

$$\tau_{rep} \propto \eta \propto M^3$$

$$D \propto M^{-2.4}$$

管长的涨落修正了缠结聚合物的流变学响应。爬行运动学在自由Rouse模型中新增了一个均方单元位移的  $t^{1/4}$  区域<sup>[18]</sup>。这个新增的区域体现了限制管中分子链Rouse运动的特征。

### 1.1.7 对经典流变理论的挑战

市场上的流变仪主要的功能是测溶液或熔体的模量和粘度。其功能也仅仅是对研究对象的性能进行的表征。Akron大学的王十庆教授最近提出了PTV (Particle Tracking Velocimetry)测量方法，将椎板流变仪的功能由普通的表征工具升级到了科学研究工具，并以此为基础在PRL上发表多篇文章<sup>[19-21]</sup>。所谓的PTV方法，是在测量对象中，如高分子溶液中加入少量的镀银玻璃球(直径为10 $\mu$ m)，通过激光打在玻璃球上发生散射，用CCD来跟踪粒子在流变仪中的运动过程。我们认为，镀银微粒的运动应该反映了高分子溶液的运动，这一点与布朗运动类似。自从de Gennes, Doi, Edwards等提出高分子流变的理论体系后，科学家们一直希望通过实验来看到高分子真实的流变过程。当然，很多努力，如X光散射，激光散射等都以失败告终。而PTV法目前在我们可以解释的范围内，是很成功的。借助于这样一种观测手段，王十庆教授也对经典的流变理论提出了挑战。即在更接近于加工条件(高分子熔体的剪切速率很高)时，经典的Tube Model不能再适用了，因为熔体已经开始发生断层(shear banding)现象了，即在高剪切速率下，高分子溶液或熔体更多的表现出了固体的性质。有意思的是，诺贝尔奖得主de Gennes在其去世前最后一篇文章中对自己所提出的经典理论进行了最后的维护，认为是镀银玻璃球导致了溶液或熔体的壁滑而不是高分子本身发生的断层<sup>[22]</sup>。虽然王十庆组上已经通过相关实验否决了这样的影响<sup>[22]</sup>，但很多问题还在争议之

中。不管怎么说，可以具体观测高分子运动的流变仪，已经为高分子科学的研究打开了一片天窗，也许里面的世界跟我们原先的想象并不一样，只是我们究竟能够看多远，看多深，还需要更多的努力与进一步的探索。

高分子流体具有小分子流体所不具有的性质，比如剪切变稀行为。传统的流变仪最大扭矩只有0.2 N·m。测量对象往往是粘度比较低的流体。即使是测量高分子熔体，也通过其他方法如减小样品大小、升高测试温度来减小扭矩。Tube理论可以很好的解释线性区高分子流体的流变行为。然而这样一个完美的理论很可惜地脱离了加工的实际情况：在工业加工中，由于剪切速率太快，高分子流体基本都处于非线性区。在这样一种矛盾下，我们需要一个更强大的流变仪和一个更完美的流变理论。这部分工作自然是任重而道远的，我们所做的工作也许只是开头。

## 第二节 PTV 流变仪的设计

### 1.2.1 流变仪设计参数

#### 1.2.1.1 熔体测试参数

我们设计的流变仪测试的熔体有其自身的一些性质，而市场上目前存在的基本的流变仪并不能满足测量的要求，所以有必要设计出专门针对高分子熔体的流变仪。图1.1 反映了需要测量的高分子熔体的参数<sup>[21]</sup>。

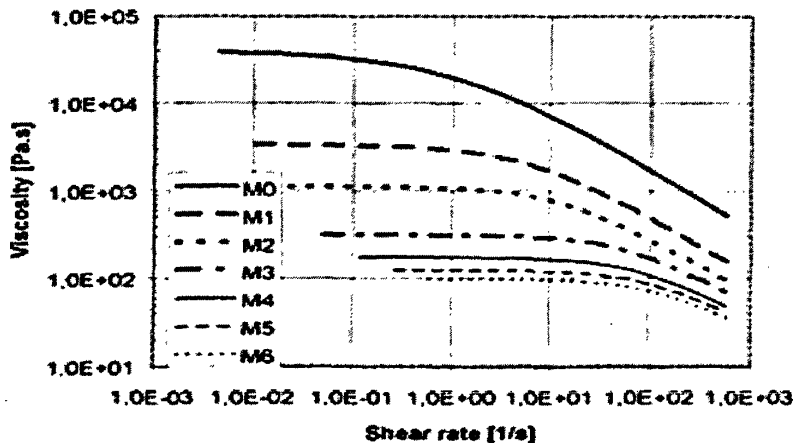


图1.1 熔体参数

表1.3 不同分子量等规聚丙烯参数

Materi al	Cp (wt%)	Mw (kg/mol)	Mw/ Mn	MFR °C/2.16kg(g /10min)	230 Flexural mod.(MPa )	Charpy impact (kJ·m <sup>-2</sup> )
M0	0	766	5.5	0.4	1419	7.5
M1	0.026	453	3.5	3.4	1247	4.7
M2	0.051	318	3.1	8.6	1213	3.9
M3	0.108	231	2.8	28	1208	3.0
M4	0.146	181	2.7	51	1175	2.6
M5	0.175	157	2.7	81	1157	2.4
M6	0.24	135	2.5	149	1150	1.9

如图 1.1 所示, 当发生剪切变稀行为时, 剪切速率取值  $0.1 \text{ s}^{-1} \sim 10000 \text{ s}^{-1}$ , 而粘度值域为  $10 \text{ Pa}\cdot\text{S} \sim 100000 \text{ Pa}\cdot\text{S}$ 。相对于王十庆教授所做的高分子溶液<sup>[23]</sup>, 我们的高分子熔体需要更高的剪切速率并且表现出更高的粘度。具体表现就是椎板流变仪的电机需要更大的额定扭矩, 而扭矩传感器的采集频率要求更高。

### 1.2.1.2 CCD (工业数字摄像头) 参数设计

已知参数: 上椎板  $\theta = 5^\circ$ ,  $r = 12.5 \text{ mm}$

由公式: 
$$\dot{\gamma} = \frac{\omega}{\theta},$$

当  $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$  时,  $\omega = 100 \times \frac{5}{180} \times \pi$ ,  $v = r\omega$

所以椎板边缘的运动速度可以达到  $10.5 \text{ cm/s}$ 。参照王十庆的实验参数<sup>[22]</sup>, 剪切速率为  $2 \text{ s}^{-1}$  椎板边缘的运动速度为  $0.21 \text{ cm/s}$ , 数量级的差距要求我们使用采集速率更高的 CCD, 王十庆的组上所使用的 CCD 为一般产品, 采集速率在  $30 \text{ fps}$  已经够了。价格不超过  $300$  美元。由此, 我们的 CCD 最好能达到  $300$  以上, 暂取  $300 \text{ fps}$  进行计算。视场范围一般为  $1.91 \text{ mm} \times 1.44 \text{ mm}$ , 运动速度取为  $10.5 \text{ cm/s}$ , 同一个粒子在视场内出现的次数:

$$n = \frac{1.91}{105 \cdot \frac{1}{300}} \approx 5.4$$

对于我们计算出一个粒子的运动速度完全可以。

### 1.2.1.3 扭矩传感器

$$\eta = \sigma_s / \dot{\gamma} = 3\alpha M / 2\pi\omega R^3 = M / b\omega$$

根据图1,  $\eta$  取值  $10^2 \sim 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ,  $\dot{\gamma}$  取值  $10 \sim 100 \text{ s}^{-1}$

计算所用参数,  $\eta = 1 \times 10^3 \text{ Pa}$ ,  $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$ ,  $R = 12.5 \text{ mm}$

$$M = \frac{2\pi R^3 \eta \omega}{3\theta} = \frac{2\pi R^3 \eta \dot{\gamma}}{3} = 0.4 \text{ N}\cdot\text{m}$$

电机额定扭矩需要大于  $0.4 \text{ N}\cdot\text{m}$ 。同时, 在流变仪的使用过程中, 根据不同的测试方法 (Startup shear, Step shear, Large Amplitude Oscillatory shear)<sup>[24]</sup>, 电机要能够根据不同的软件控制下以连续转动、脉冲转动、正弦扭动等等方式进行运动。所以, 需要与编码器配套的低压伺服电机。当然, 与该电机相配套的还要一个比市场产品精度更高的扭矩传感器。

样品在高速运动时, 扭矩传感器的输出频率要足够高以减少读数的失真。根据一般溶液测量的数据<sup>[23]</sup>, 扭矩传感器的采集频率为  $1000 \text{ s}^{-1}$  (即在  $1 \text{ s}$  内, 采集数据点  $1000$  个)。

由于计算的扭矩范围在  $0.4 \text{ N}\cdot\text{m}$  左右, 所以扭矩传感器的量程定位  $1 \text{ N}\cdot\text{m}$ , 采集精度为  $1\%$  (市场上一般精度为  $5\%$ , 由于我们所测扭矩很小, 为了降低噪音, 定制精度为  $1\%$  的扭矩传感器)。

采集频率为  $10 \text{ kHz}$  的扭矩传感器, 其仪表读数已经不能满足我们的要求 (经测试电脑  $232$  接口的输入频率最高只能有  $60 \text{ Hz}$ )。需要定制数据采集卡, 采集频率需要  $10 \text{ kHz}$  以上 (采集频率起码需要为输出频率的  $2.8$  倍以上才能输出完整的傅立叶转换波形)<sup>[26]</sup>。

### 1.2.1.4 加热炉的参数设计

#### 1.2.1.4.1 热量估算

内壁 铜的密度:  $8.9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , 铜的比热容:  $0.39 \times 10^3 \text{ J/kg}\cdot^\circ\text{C}$

体积:  $V = \pi(r_1^2 - r_2^2)h = (25^2 - 17^2) \times 50 \cdot \pi = 52.75 \text{ cm}^3$



$$\text{质量: } m = \rho V = 8.9 \times 52.75 = 469.5 \text{g}$$

$$\text{热量: } Q = cm\Delta T = 390 \times 0.4695 \times (300 - 30) = 49438 \text{J}$$

#### 1.2.1.4.2 圆柱形炉壁的传热估算:

内壁温度可以达到300 °C，而外壁温度需要在60 °C以下（保护CCD镜头，电机和扭矩传感器），中间层为空气隔热，经查阅，空气导热系数  $\lambda = 0.0244 (\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$

$$\text{由公式: } Q = \frac{\lambda S_m (t_1 - t_2)}{b} = \frac{\lambda S_m (t_1 - t_2)}{r_2 - r_1}$$

$$S_m = \frac{2\pi L(r_2 - r_1)}{\ln \frac{r_2}{r_1}} = 2\pi l r_m \quad r_m = \frac{r_2 - r_1}{\ln \frac{r_2}{r_1}}$$

平均面积

式中， $r_m$  为  $r_1$  和  $r_2$  的对数平均值，即对数平均半径；

$S_m$  为对数平均面积。

代入计算：

$$r_m = \frac{r_2 - r_1}{\ln \frac{r_2}{r_1}} = \frac{33 - 25}{\ln \frac{33}{25}} = 28.8 \text{mm}$$

$$S_m = \frac{2\pi L(r_2 - r_1)}{\ln \frac{r_2}{r_1}} = 2\pi l r_m = 2 \times 0.05 \times 0.0288 \cdot \pi = 0.009 \text{m}^2$$

$$Q = \frac{\lambda S_m (t_1 - t_2)}{b} = \frac{\lambda S_m (t_1 - t_2)}{r_2 - r_1} = \frac{0.0244 \times 0.009 \times (300 - 60)}{0.033 - 0.025} = 6.62 \text{W}$$

参考于目前市场标准，采用功率为100 W的加热棒。

## 1.2.2 机械设计

### 1.2.2.1 整体框架图

主要分为两个部分：基本流变仪测量部分即主架（左图）；激光发射与CCD探测部分即CCD观测台（右图），如图1.2。

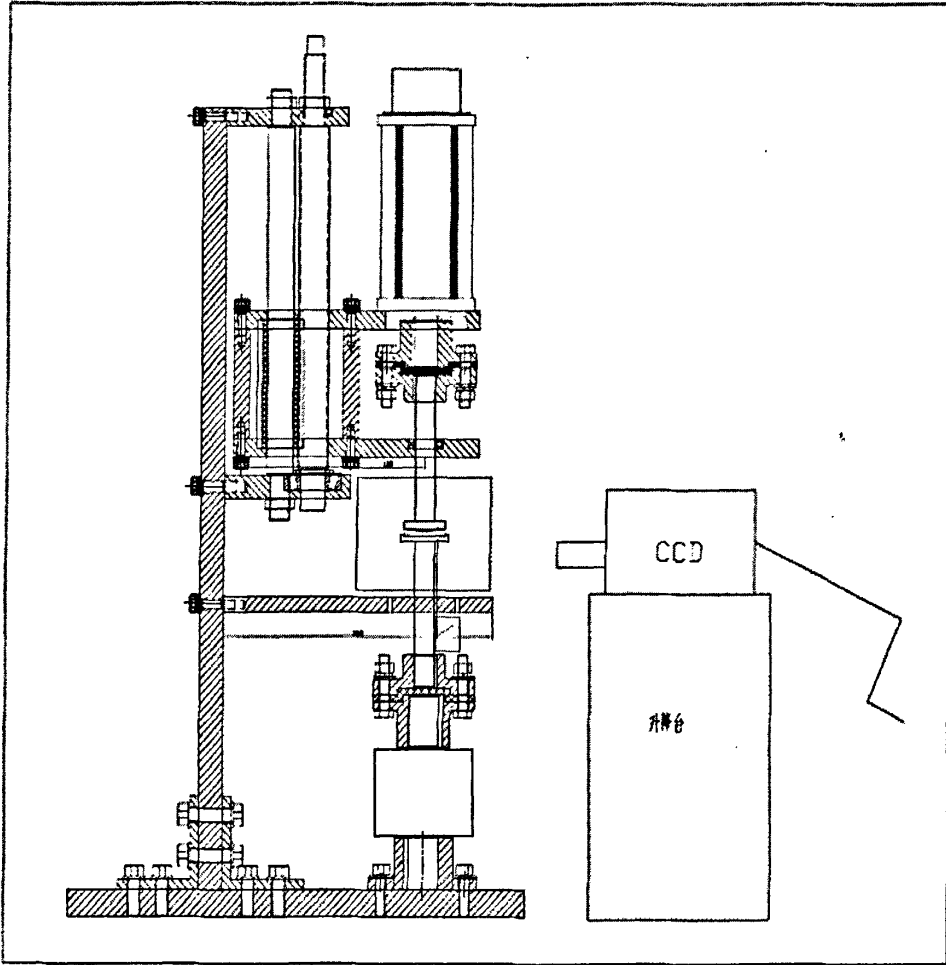


图1.2 整体图

主架设计机械制图：

以下只是我们的机械整体图，各个部件的拆分图由于数量众多，就不粘贴了。

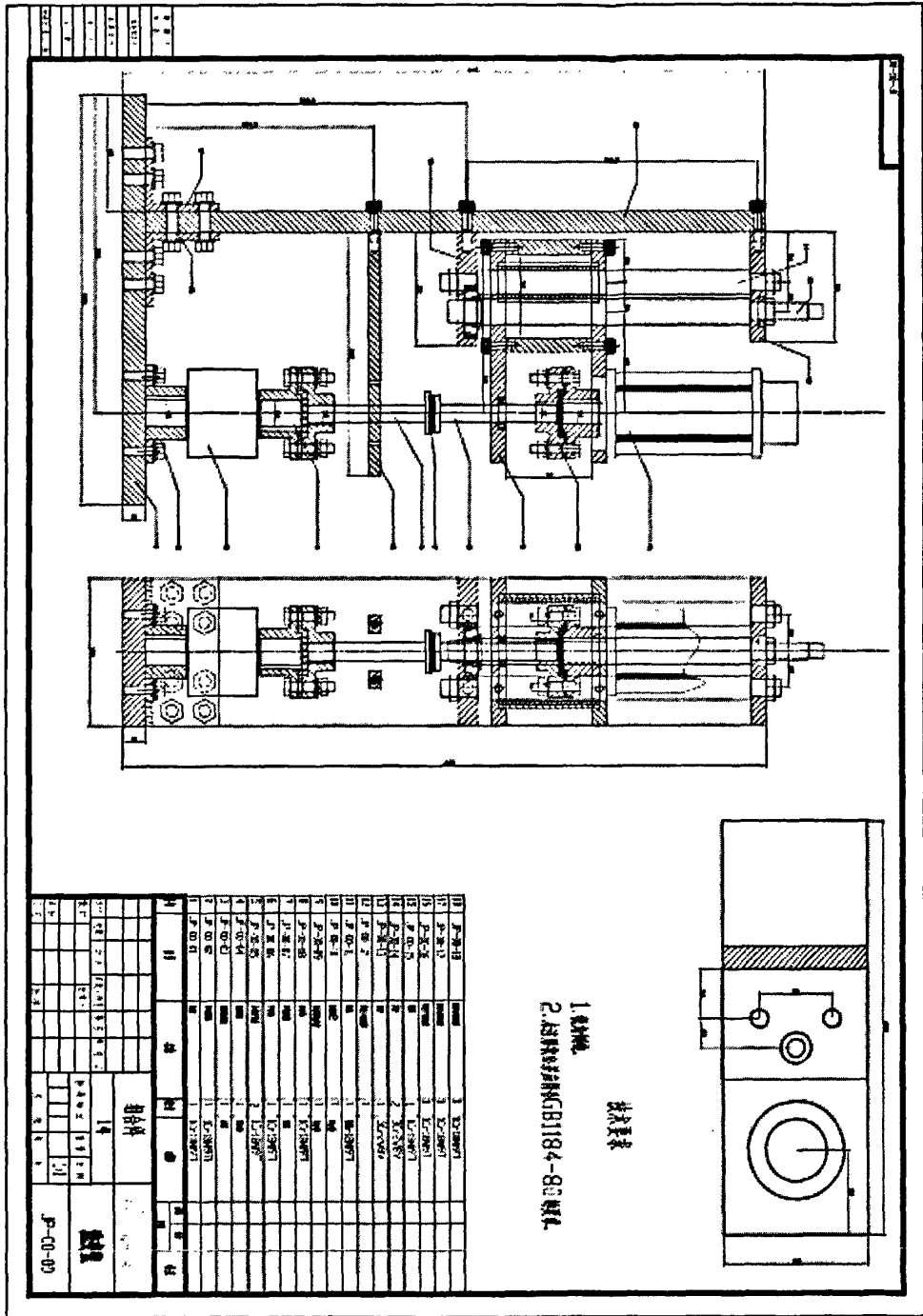


图1.3 主架

主架部分主要分为固定架、活动板、测试台。固定架板块及联轴器主要采用不锈钢制作，不锈钢优点是密度大、重心稳、导热系数小、隔热效果良好；缺点是价格太贵，仅一个底座就 1000 元。活动板使用硬铝制作，优点是密度小、机械强度高、加工性能好、价格便宜，在非必须处是不锈钢板的理想替代品；

缺点是导热系数高，不能有效的保护电机与扭矩传感器。

### 1.2.2.2 加热炉

加热炉内层（上图）用紫铜制作，导热性能优良；厚度8 mm，壁上插入加热棒；外层（下图）用不锈钢制作，导热性能较差，两层之间为空气隔热层。另外在侧壁开CCD观测孔。在使用过程中为了避免由于孔的影响，在有孔的地方贴上一层耐高温的透明膜。

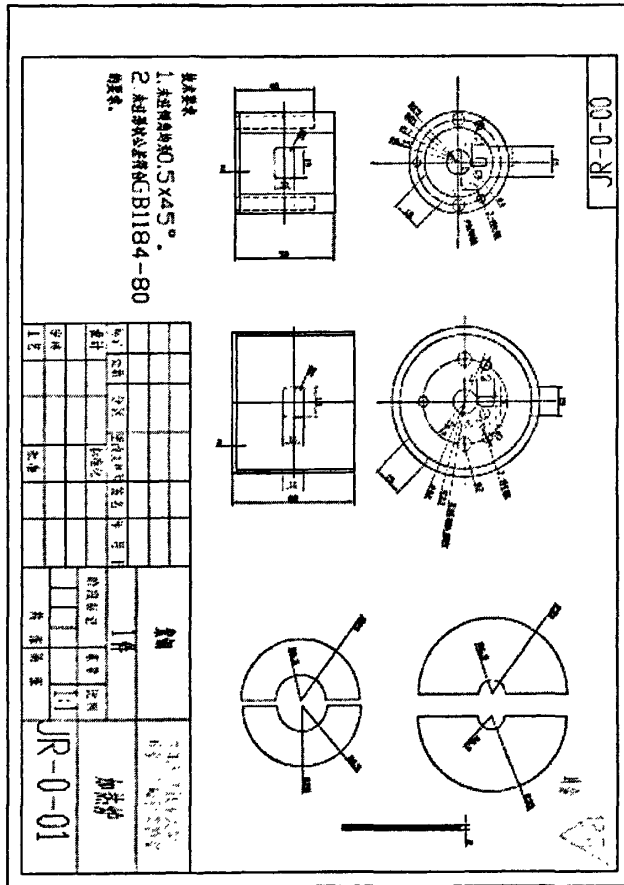


图1.4 加热炉

温度控系统主要由温控仪，加热棒与热电偶组成。加热棒从内壁插入，热电偶从底盘进入，接触样品台。同时，从加热炉下方通入氮气，保护样品。

### 1.2.2.3 CCD 支架

材料硬铝，主要作用是固定CCD与升降台，其螺丝可调节水平，如图1.5所示。

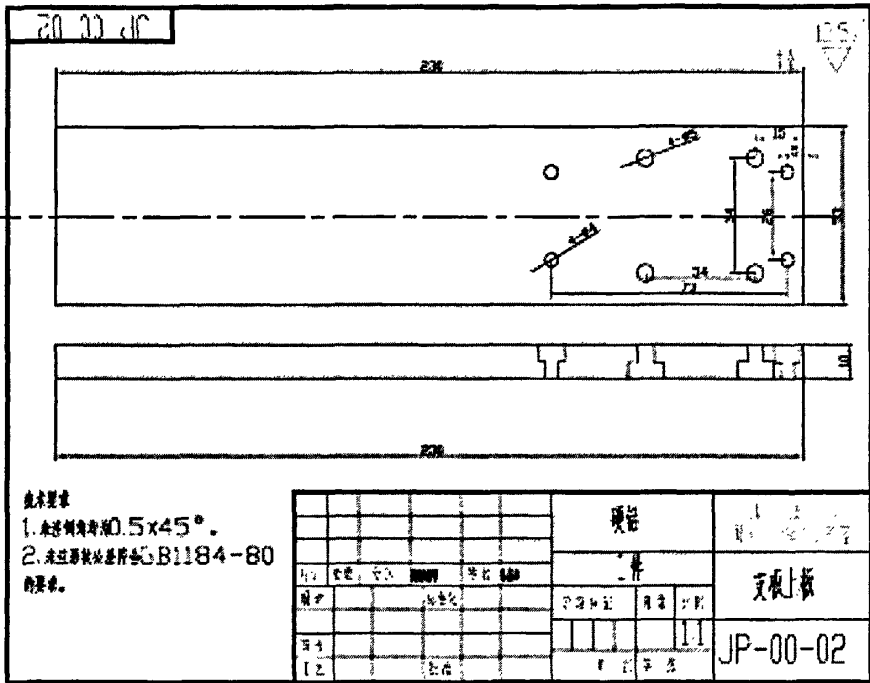


图1.5 CCD支架

流变仪除了主架及CCD台之外，还有很多的控制部件。如电机电源、伺服电机的控制器，数据采集卡与激光电源。电线繁多，为此专门做了控制机箱。固定电源与控制器，设计航空插头，设计电源总开关。该机箱作为我们控制系统的一部分。

#### 1.2.2.4 流变仪部件的采购

机械加工分为两个部分，主架加工由龙河路加工厂完成，加工费预算8740元，加热炉与CCD支架由中国科技大学同步辐射实验室加工厂完成，加工费预算1200元。整个流变仪的预算成本为45223元，采购细节见下表：

表1.4 部件采购

部件	公司	型号	价格(元)
电机	北京和利时电机技术有限公司	HUM-100508A	3600
减速器	北京和利时电机技术有限公司	1: 100	2000

CCD	中国大恒集团有限公司北京图像视觉技术分公司	AVT PIKE F-032B	22000
镜头	青岛西努光学仪器有限公司	MTD20-90 视频显微光学系统	1500
扭矩传感器	欧瑞特科技有限公司	ORT-802 系列静止扭矩传感器	3700
数据采集卡	上海恩艾仪器有限公司	6008	1598
电机电源	合肥三恩电子有限公司	S-350-24	200
激光笔	BOAMA 博冠	50mW	235
激光笔电源	合肥三恩电子有限公司	S-100-3V	90
加热棒	上海双宏电热器厂	100W	200
热电偶	合肥三恩电子有限公司	PT100	35
航空插头	正泰集团安徽销售总公司	φ16	125

### 1.2.3 软件部分:

对于电机的控制,我们采用 labview 软件编写的程序来控制电机运动。根据实验需要,我们编写了一下四种运动形式的程序:

- 1、按照一定速度匀速运动
- 2、脉冲形式;
- 3、正弦曲线模式;
- 4、逐渐缓慢加速到某一速度。

分别对应于流变研究中的 step shear、startup、LAOS (Large Amplitude Oscillatory shear) 等剪切形式。电机的独立转动速率可以从 1 rpm~3000 rpm,同时由于购买了 1: 100 的减速器,所以可以测量 0.01~1 rpm。

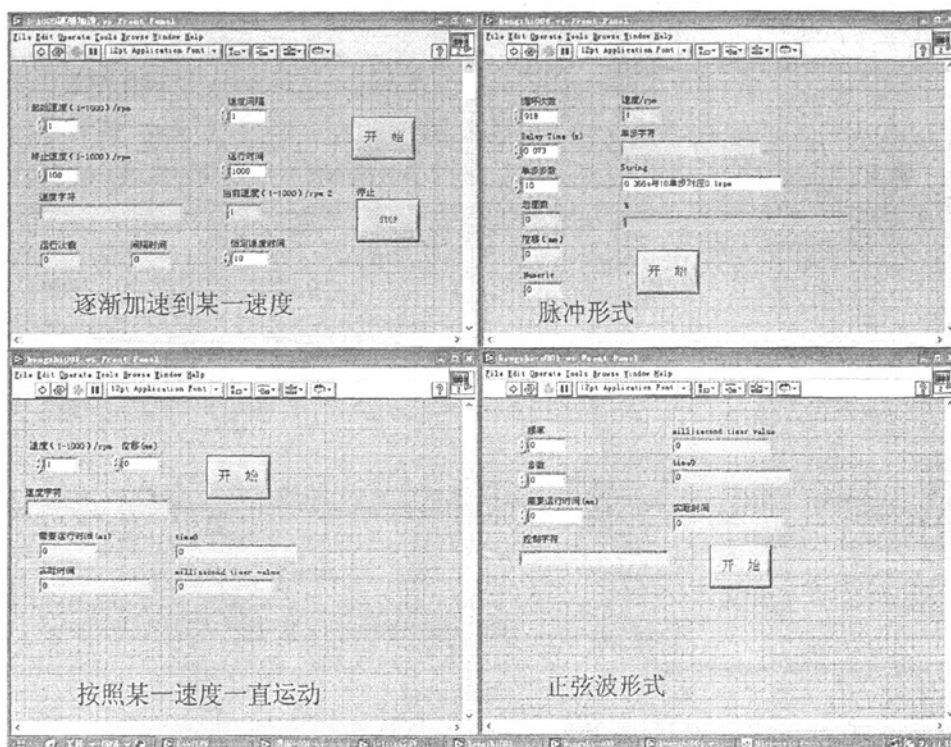


图 1.6 控制电机按照不同模式的 labview 程序

同时需要采集扭矩数据，

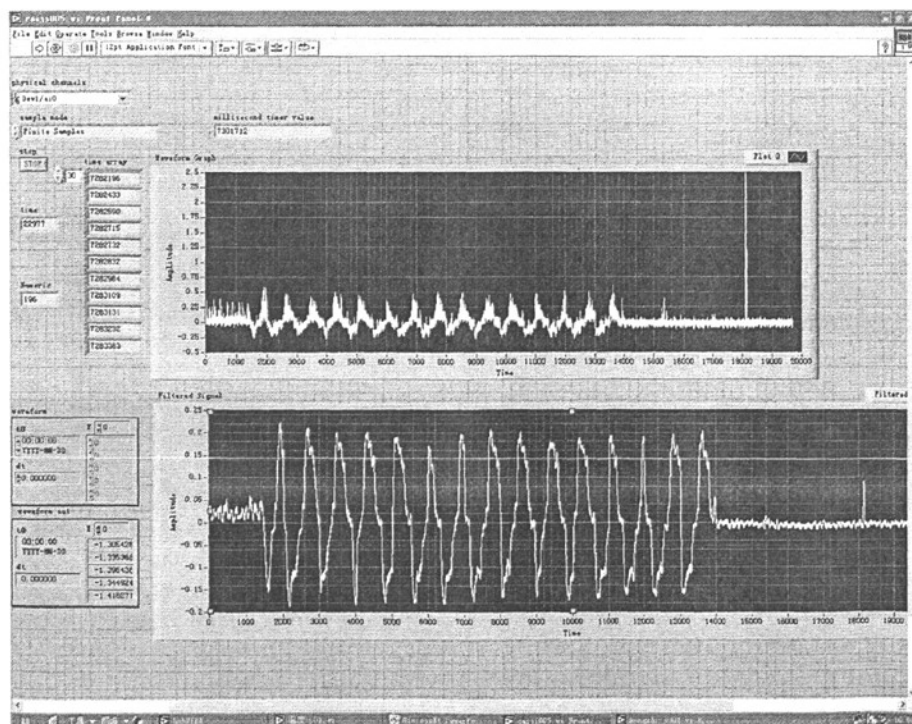


图 1.7 使用 labview 编写的扭矩采集程序

### 第三节 组装与调试

#### 1.3.1 流变仪组装过程

##### 1.3.1.1 主架

机械零件组装与测试主要由龙河路加工厂完成，包括公差调试，水平调试。调试测量工具：千分表，水平仪，游标卡尺。在加工厂精度范围内，主架基本成型。调试中要注意到关键技术性问题就是电机主轴、联轴器1、轴承、椎板上轴、椎板下轴、联轴器2、扭矩传感器联轴器3的中心与重心在一条直线上，即后面要强调的中心校准。只有这样才能保证样品可以在测试中心区域并且受力均匀，没有震荡性影响。

##### 1.3.1.2 椎板

椎板上下轴的同心校准，椎板上板坡度 $5^\circ$ ，主要表现在测量Gap（即上下板边缘的距离）为1.09 mm。上板用高温油漆涂黑，因为在做PTV时，上板的反光会导致镀银粒子无法看清。下板开两个孔，然后粘贴打磨光滑的圆形玻璃。一个孔插入热电偶，抵住玻璃板，测试样品的温度，实现温控；另一个孔打入激光，透过Gap利用镀银粒子的散射观察高分子熔体在流变剪切过程中的微观表现。椎板下轴与扭矩传感器相连，通过扭矩传感器测力学参数。

##### 1.3.1.3 扭矩传感器

扭矩传感器插头分四根线，两根连接电源，两根输出信号。该扭矩传感器输出的是频率信号，扭矩主要表现为频率大小。基本频率（即零点）10.02 kHz，所输出经过傅立叶转化后的频率对零点相减，即可得到我们的扭矩，进而可通过粘度与扭矩正比的关系式，将其转化成粘度。

扭矩传感器的量程为 $0\sim 1\text{ N}\cdot\text{m}$ ，精度1%，使用温度： $-10\sim 50\text{ }^\circ\text{C}$ 。

##### 1.3.1.4 数据采集卡

数据采集卡采购自美国NI公司的产品，labview调试程序，先用虚拟仪器将频率数据采集到数据表，对该数据输出波形图。波形分析模块将波形的频率数据读出，作出走势图，设计数据保存模块，将该走势图数据存为txt文件，导入origin处理。

数据采集卡输入信号电压在 $-5\sim 5\text{ V}$ ，而从扭矩传感器输出的电压为 $-10\sim 10\text{ V}$ ，若直接接上数据采集卡，会烧坏该元件。用两个10欧姆的电阻做一个串联电路，将信号电压缩小为 $-5\sim 5\text{ V}$ 再输入至数据采集卡，信号正常。



### 1.3.1.5 CCD

处理 CCD 数据的软件由 VIT 提供的 smartview 软件。该 CCD 为高速 CCD，采集频率在缩小分辨率的前提下最高可达 378 fps。调节频率时须在选定的分辨率（一定的分辨率限制了其最大的采集频率）后，在 adv.1 按钮里改变 shutter 响应时间，当响应时间为 5000  $\mu\text{s}$  时，采集频率为 200 fps。响应时间和采集频率之间是倒数关系。

## 1.3.2 流变仪调试过程

### 1.3.2.1 主架

主要出现的问题：

电机转速在 5 rpm 时，出现轻微的振荡，当转速达到 10 rpm，主架振荡严重，已经无法使用。

问题分析：

电机转轴中心与椎板连接的非同心造成，这是转动过程出现进动的原因，即我们所看到的振荡。

解决措施：

对椎板，轴承，联轴器（即市场上所称的法兰盘，我们为自制）进行同心校准。经过逐步分析每个元件的影响后发现只要我们安装上联轴器，电机在高速转动过程中就会出现严重的振荡。所以联轴器的加工精度达不到，导致本身就存在重心偏离，所以无论怎样也难达到同心校准。干脆去除联轴器，我们直接重做椎板，连接到电机轴上，三点定位调整同心。支架作相应的调整，去除轴承（轴承增加了同心校准的难度）。

### 1.3.2.2 加热炉

主要出现的问题：

原先设计的长方体加热炉固定不稳，形状扭曲，气体对流不畅，导致温度场的不均匀。

问题分析：

炉子设计太别扭，长方体，首先造成每个面之间的连接粗糙（用螺丝螺固定），然后很不实际地开了 X 光入射孔，由于空间太小冷凝水铜管撑得整个炉子变形。

解决措施：

决定一切从简，直接重做一个圆柱形炉子，先不要冷凝水，不要 X 光入射孔，螺丝点尽量少，注重整体化，尽量以实用为出发点。

### 1.3.2.3 CCD

#### 问题分析:

CCD软件控制问题解决。镜头工作距离为90 mm，景深444  $\mu\text{m}$ 。焦距调节过程曾一度出现很长时间的误区。一直以为图1.8 (a)，为我们所看到的镀银玻璃球的成像图，粒子太小，运动过程无明显规律，屡次调节而无法用它来观察运动。在经历种种失败后，终于发现是焦距调节上存在问题，经正确调节后，粒子成像如图1.8 (b)，这个图像跟王十庆在文献中给出的图像完全吻合。

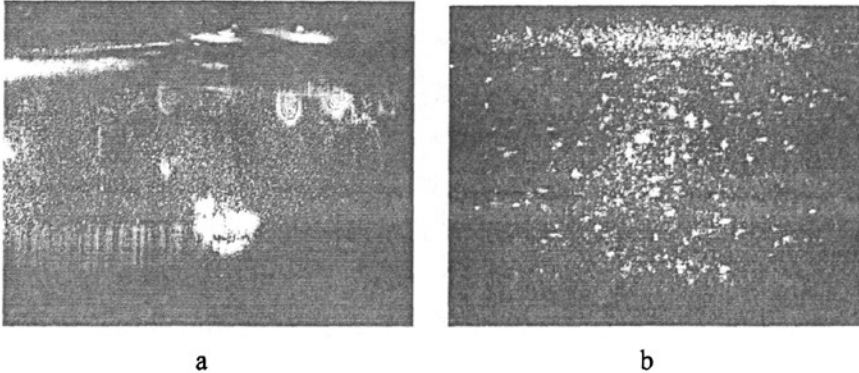


图1.8 a: 焦距未调整好 b: 焦距调整恰当

### 1.3.2.4 扭矩传感器:

#### 问题分析:

扭矩传感器在整个调节过程中是工作量比较小的，主要为软件控制问题。用示波器观察，传感器给出的数据为输入波的频率变化，这个跟市场上振幅示数的扭矩传感器存在比较大的不同。根据美国NI(National Instruments)公司出品的labview设计程序，对扭矩传感器的输出信号分析读取，最终得到频率变化的曲线，也即我们的扭矩变化曲线。

### 1.3.2.5 数据采集卡

#### 主要问题:

数据采集卡采集的波形不稳定。将扭矩传感器的信号同时输出给数据采集卡与示波器，示波器可以给出很规则的方波，扭矩的变化就是测方波的频率变化。而数据采集卡给出的波形很紊乱，进而频率变化的读书也在很大范围内波动。

#### 问题分析:

一直以为这是由于仪器的噪音造成的，经过多次改良与调试，数据采集卡(6008)给出的信号仍然是没有改善。多次分析后发现，这样大的噪音是由于数据采集卡的采集频率仍不够高。软件设计中有规定：数据采集的频率最低为信号输

出频率的2.8倍。我们扭矩传感器的输出频率为10 kHz，数据采集卡6008的采集频率为10 kHz，所以数据采集卡无法完整的给出信号的傅立叶分析波形。

解决措施：

再次联系 NI 公司在中国的代理：上海恩艾仪器有限公司，购买规格高一级的数据采集卡 6009。这款数据采集卡的采集频率为 48 kHz，并且具有自身更强的抗噪音功能，针对扭矩传感器信号，可以给出完整的傅立叶分析波形。

### 1.3.3 总结

机械设计方面，一个重要的瓶颈就是一般加工厂加工精度的问题。当我们过高地估计了加工厂的加工精度，将很多部件设计复杂化，最终导致的结果就是误差效应的放大化。这一点就跟数据处理过程类似，要尽量减少或避免可以产生误差的步骤。所以像比如连轴器，轴承这类可以产生误差的零件在非不得已的情况下是要避免使用的。

光路调节方面，由于经验不足，在这方面耽误了很多时间，所以以后在类似工作中要首先抓住主要矛盾，找准焦点位置，在此基础上再作相应分析。

软件设计方面，NI公司出品的labview的G语言给了机械设计人员很方便的软件设计方法，这种虚拟仪器编程语言在整个流变仪的设计过程中主要优点表现在伺服电机的控制与扭矩传感器的数据采集方面。数据采集卡的设计失误造成了资金的浪费。这点主要也由于设计人员对软件控制方面知识的匮乏。但整个过程的确给了我们很大的受益，这样一个技术性的错误在以后的工作中可以避免。

### 1.3.4 最终装置图

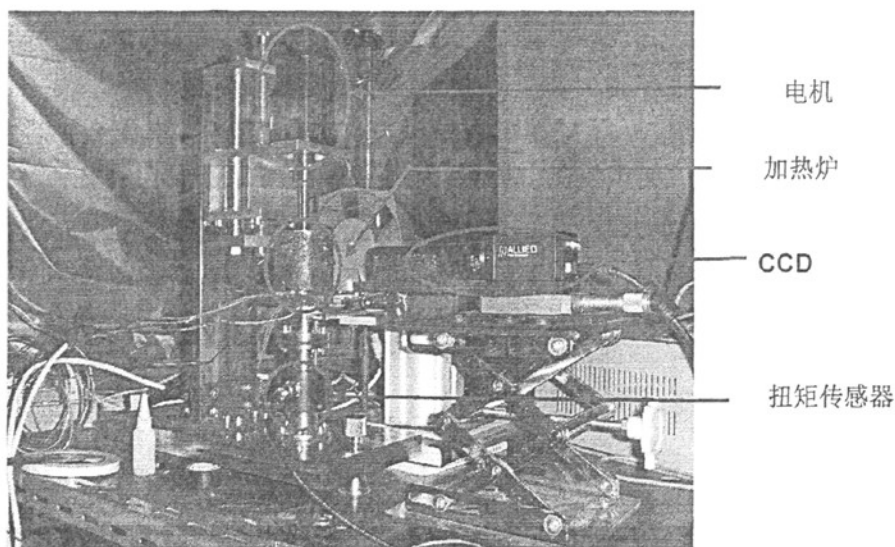


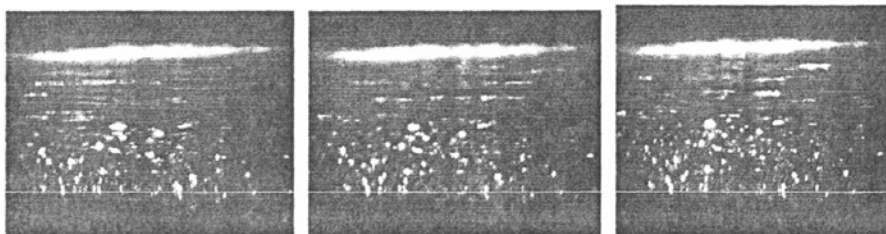
图1.9 最终装置图

### 1.3.5 流变仪的初期测试

样品：等规聚丙烯 iPP

国际牌号1412，熔体流动速率 2300 (230 °C /2.16 kg(g/10 min))，密度 0.91 g/cm<sup>3</sup>，分子量分布 2.34。首先，用双辊流变仪将300ppm的玻璃微球混入聚丙烯中，混料温度175 °C，混7~8 min。然后220 °C，先5 MPa压力下压2 min，然后放气，在10 MPa压力下压2 min。冷却，得到2 mm厚样片。剪成直径25 mm的圆片，放入自制的高温PTV流变仪平板上，升温至240 °C，等温20 min，消除热历史，然后降至剪切温度，等温10 min。图1.10 为我们在给样品(iPP)一定剪切速率时所得。

采集参数：电机转动速率20 rpm，温度170 °C，CCD采集频率100 fps。



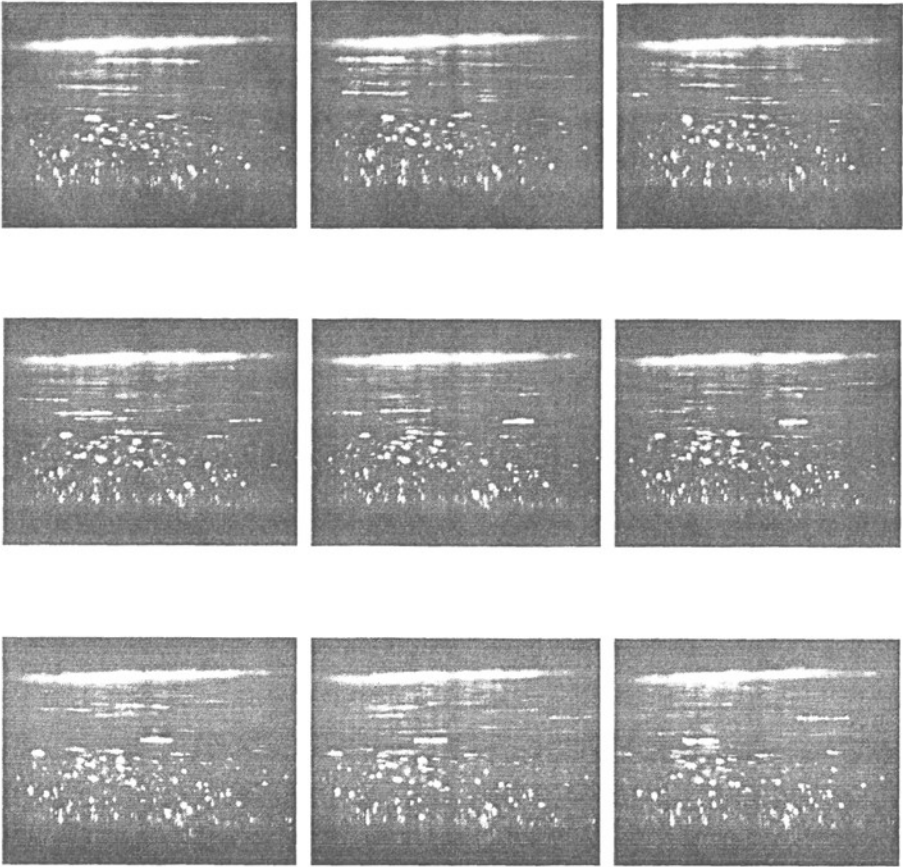


图1.10 连续剪切采图

分析讨论:

从采集的参数 (100 fps) 来看, 这12张连续的图只在瞬间 (约0.1 s内) 采完。不过由于电机的高速转动 (20 rpm), 已经可以看出镀银粒子从右向左运动的过程 (中间层的亮点), 更完整的动态录像, 可以参考<ftp://202.38.77.244>。转速达到20 rpm时, 熔体的运动已经进入了非线性区, 即我们实验需要测量的有效区域。从图像观察, 电机的转动, CCD的采集已经可以达到我们需要的范围与精度。仪器的运行是没有问题的。接下来可以直接进入实验阶段。采集图中上层银粒子呈现拉长状 (主要由于上层运动太快, CCD曝光时间长), 下层圆点状。表明在初试过程中由于剪切速率较高, iPP已经表现出了断层现象, 即下层运动与上层之间速度分布存在突变 (可参考<http://www3.uakron.edu/rheology/>, 断层现象的速度分布图), 这点与已经做过的高分子溶液的运动比较吻合<sup>[23]</sup>。

## 参考文献

- [1]. Lodge A S. *Elastic Liquids*. London: Academic Press, 1964

- [2]. Han C D. 聚合物加工流变学, 徐喜, 吴大诚等译. 北京: 科学出版社, 1985
- [3]. 小野木重治. 高分子材料科学. 林福海译. 北京: 纺织工业出版社, 1983
- [4]. Vinogradov CV, Malkin A Ya, *Rheology of Polymers*. Berlin: Springer-Verlag, 1980
- [5]. Tschoegl N W. *The Phenomenological Theory of Linear Viscoelastic Behavior*, Berlin: Sprin-Verlag, 1989
- [6]. 马德柱, 何平笙, 徐种德, 周漪琴, 高聚物的结构与性能 (第二版), 北京: 科学出版社, 1995
- [7]. Astarita G, Marrocci G. *Princeptions of Non-Newtonian Fluid*. London: McGraw Hill, 1974
- [8]. Pearson J R A, *Mechanics of Polymer Processing*. London: Elsevier, 1985
- [9]. Reiner M. *Am J Math*, 1945, 67: 350
- [10]. Curtiss, C. F., Bird, R. B., Hassger, O., *Ad. Chem. Phys.*, 35, 1976
- [11]. Meissner, J., *Ann. Rv. Fluid Mech.*, 17, 1985, 45
- [12]. [http://www.sciencenet.cn/m/user\\_content.aspx?id=216580](http://www.sciencenet.cn/m/user_content.aspx?id=216580)
- [13]. 许元泽 高分子结构流变学 1988
- [14]. Ramsteiner F. *Rheol Acta*, 1970, 9(3)
- [15]. Cox W P, Merz E H. *Polymer Science*, 1958, 28 Issue 188: 619~622
- [16]. Marrucci G. *Rheol Acta*, 1979, 18: 193~198
- [17]. Winter H H. *Rheol Acta*, 1978, 17: 589~594
- [18]. Rouse P E. *J of Chemical Physics*, 1953, 21(7): 1272~1280
- [19]. Prashant Tapadia, Shiqing Wang, *Phys. Rev. Lett.* 2006: 96, 196001
- [20]. Prashant Tapadia, Shiqing Wang, *Phys. Rev. Lett.* 2006: 96, 016001
- [21]. Shiqing Wang, *Phys. Rev. Lett.* 2006: 97, 187801
- [22]. De Genns, *Eur. Phys. J. E* 2007, 23, 3-5
- [23]. Pouyan E., Boukany, Shiqing Wang, *Macromolecules* 2008, 41, 1455-1464
- [24]. Debye P. *J Chem Phys*, 1948, 16: 565
- [25]. Wu Qiye. *Proceedings of the China-Japan international Conference on Rheology*, 1991, Beijing China: 324~327
- [26]. Doi M, Edwards S F, *J C S Faraday II*, 1978, 74:1789~1801

## 第二章 利用 PTV 高温流变仪研究等规聚丙烯壁滑

## 第一节 引言

## 2.1.1 壁滑

流体连续介质力学中有个基本假设，在流动过程中，与界面接触的流体速度与界面处壁的速度相同。在高分子材料成型加工过程和流变测量学中，都不加证明地假定其中的高分子液体的流动，无论是剪切流动还是拉伸流动，均为稳定的连续流动。流场中流线平行，不发生紊乱。同时也提出“管壁无滑移假定”，认为流场中最贴近管壁、器壁的那一层物料，是紧贴在壁上，与壁的运动状态一致。在连续介质力学中，最早库伦就用振荡法测量水的无壁滑。他用表面涂有油脂的椎板和油脂的表面在粘一层沙颗粒，发现表面对剪切没有影响<sup>[1]</sup>。

经过两个世纪，人们已经普遍接受了在简单流体与固体界面无壁滑。但是如果固体表面经过化学修饰而不浸润，或者表面的光滑程度已经比简单分子的尺寸还小，那么无壁滑假设就不再成立<sup>[2,3]</sup>。在最简单的情况下，根据线性响应理论，有壁滑速度  $V_s$  和应力  $\sigma$  有个简单的关系  $\sigma = kV_s$ <sup>[1]</sup>。这里  $k$  是固液界面单位面积上的动摩擦系数。因此如果有流体是简单的层流关系，在两个平行板之间速度  $v = v_x(y) e_x$ ，那么  $V_s = \eta/k$  其中  $\eta$  是表观粘度， $\eta/k = b$  是一个无量纲的量，称为外推长度。如图 2.1:

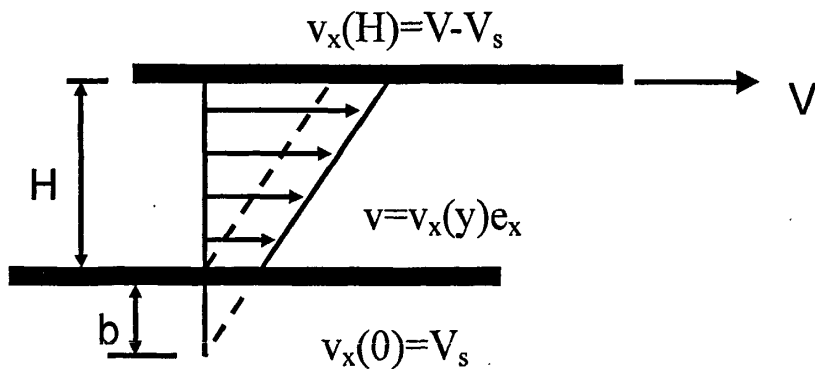


图 2.1 Couette 平行板剪切时界面的壁滑

不像简单流体那样只在表面不浸润或低的表面粗糙度的时候才有壁滑，高分子溶液在表面壁滑有多种机理从而给研究带来了巨大的困难。这方面的工作已有好几个研究组做了，尤其是过去十年，认为  $V_s$  和  $b$  依赖于表面状况<sup>[4-8]</sup>。

清楚的看到，聚合物吸附与界面处的分子链相互作用对于了解分子尺度的解释壁滑有相当重要的作用。在某些情况下，界面处出现粘附失效，通常认为这种情况是真正的壁滑（True Slip）。在另外一些情况下，壁滑来自于界面处厚度为一个  $R_g$  或多个  $R_g$  厚度的聚合物分子链之间的解缠，这种成为表观壁滑（Apparent slip）<sup>[9-12]</sup>。

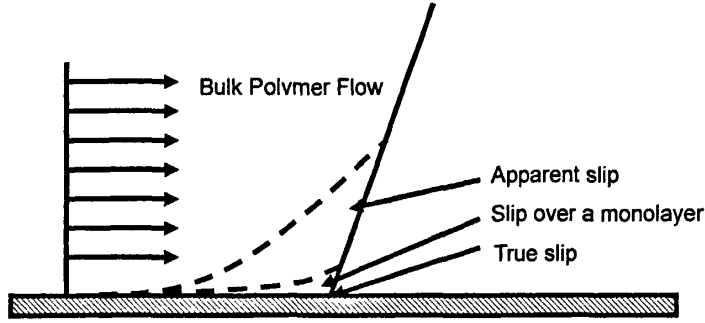


图2.2 表观壁滑和真实壁滑

## 2.1.2. 实验技术

### 2.1.2.1 间接测量

最普通的有效的间接测量方法是在简单的流变装置中测量应力和流动速率。Couette 平行板剪切装置是一个很好的测量装置。这种流变仪的优点在于它是一个理想的，层流、并且应力不随位置变化的。在这种剪切下，假设板足够大，边缘破碎影响可以忽略不计，并且无壁滑。那么在速度场中：

$$v = v_x(y)e_x = \dot{\gamma} y e_x$$

$\dot{\gamma} = V/H$  是剪切速率，是两板间的距离， $v_x$  是上板边缘处流体的速度。这里面就只有一个非零的速度梯度张量， $\nabla v = \dot{\gamma} e_y e_x$ ，仅仅和两板间的位置有关。上下板间的剪切应力处处相同，而且如果上下表面的材质、粗糙度相同时，上下板处的壁滑情况相同，即  $y=0$  和  $y=H$  处相同。

如果界面处流体与固体表面有一个相对速度  $V_s$ ，那么真实的剪切速率  $\dot{\gamma}$  就应该是

$$\dot{\gamma}_T = \dot{\gamma}_n - 2 \frac{V_s}{H}$$

其中  $\dot{\gamma}_n = V/H$  是给定的剪切速率。那么



$$\frac{\dot{\gamma}_n}{\dot{\gamma}_T} = 1 + \frac{2b}{H}$$

如果  $b \ll H$  那么壁滑就可以忽略不计。同时可以从上面方程看出在剪切速率和两板间的距离成反比。因此改变两板间距离, 用给定剪切速率  $\dot{\gamma}_n(H)$  对  $1/H$  绘图可以得到一条直。从而可以得到  $b$  和  $V_s$ 。

$$b = \frac{(a-1)H_1H_2}{2(H_1 - aH_2)}$$

其中  $a = \frac{\dot{\gamma}_n(H_2)}{\dot{\gamma}_n(H_1)}$ ,  $H_i$  是两板间的距离<sup>[13]</sup>。

### 2.1.2.2 直接测量:

直接测量的手段一般有三种: 荧光褪色恢复技术<sup>[14-16]</sup>、粒子示踪技术(P TV)<sup>[17-20]</sup>和热膜测速法<sup>[21,22]</sup>。荧光褪色回复技术是一种利用光学显微镜, 给带有荧光标记的样品一个脉冲光, 测量荧光的褪色区域长度, 从而测量样品的移动能力。热膜测速法是利用不同样品不同结构热传导率不同, 测量样品的流动速率。

Akron大学的王十庆教授最近利用PTV (Particle Tracking Velocimetry) 测量方法, 研究了高分子溶液的流变性能, 观察到了一些新的现象, 并此为基础在PRL上发表多篇文章<sup>[19-21]</sup>。所谓的PTV方法, 是在测量对象中, 如高分子溶液中加入少量的镀银玻璃球(直径为10  $\mu\text{m}$ ), 通过激光打在玻璃球上发生散射, 用CCD来跟踪粒子在流变仪中的运动过程。我们认为, 镀银微粒的运动应该反映了高分子溶液的运动, 这一点与布朗运动类似。

### 2.1.3 大幅震荡剪切(Large amplitude Oscillatory shear LAOS)

震荡剪切变形是一种有效的测试复杂流体流变性能的手段。小幅震荡剪切由于振幅小没有扰乱样品的微观结构, 从而可以得到多种粘弹性材料的结构信息。大幅震荡剪切是一种应变和频率变化较小幅震荡要大。大幅震荡较连续剪切相比可以最大化的减小边缘破碎的影响。大幅震荡已经广泛的应用在探测胶体、乳液、表面活性剂、高分子溶液和熔体等体系的非线性流变行为<sup>[23, 24]</sup>。但是这些体系都是仅仅通过分析应力和表观的剪切速率来分析材料的性能。我们利用所设计的高温PTV技术和LAOS来研究高分子熔体, 从而来研究高分子熔体的非线性流变性能。

## 第二节 实验和结果

### 2.2.1 实验部分

#### 2.2.1.1 原料

茂金属催化 iPP, 牌号 N (Basell 公司) Mn: 102290、Mw: 226265 分子量分布 2.212。10  $\mu\text{m}$  空心玻璃微球。购于秦皇岛秦皇玻璃微珠有限公司。

#### 2.2.1.2 镀银空心玻璃微球的制备

按照以下顺序镀银:

1) 洗涤: 用蒸馏水超声洗涤 10 min, 抽滤, 洗涤。清洗前加少量乙醇使其浸润。

2) 粗化: 1 g  $\text{NH}_4\text{F}$  溶于 50 ml 蒸馏水, 加微珠搅拌下反应 10 min, 抽滤, 用蒸馏水洗涤。

3) 敏化: 首先是配  $\text{Sn}_2\text{Cl}$  溶液。1 g 氯化亚锡溶于 2 ml 浓盐酸, 静置至澄清。使用前稀释至 50 ml。加微珠搅拌下反应 18 min, 抽滤。转移至烧杯中加蒸馏水洗涤, 再抽干。

4) 活化: 0.2 g  $\text{AgNO}_3$  加蒸馏水 20 ml 溶解。滴加浓氨水, 使沉淀出现, 再加浓氨水至沉淀消失。加微珠搅拌下反应 8 min。

5) 施镀: 首先是镀液配制。1.8 g  $\text{AgNO}_3$  溶于 170 ml 水中, 加浓氨水使沉淀出现, 再加浓氨水至沉淀消失。1 g  $\text{NaOH}$  溶于 10 ml 水中, 分三次加入上述溶液。每次加入后出现黑色沉淀, 加浓氨水使其消失。然后是还原液。1.8 g 葡萄糖溶于 10 ml 水中, 加三毫升乙醇。完成后先将还原液倒入步骤 4 中溶液, 待颜色变黑后滴加镀液。加完后继续反应至溶液澄清, 此时镀液已反应完全。抽滤, 洗涤后烘干。

#### 2.2.1.3 PTV 使用样品的制备

首先, 用双辊流变仪将 300 ppm 的玻璃微球混入聚丙烯中, 混料温度 175 $^{\circ}\text{C}$ , 混 7~8 min。待混料完毕, 升温至 220  $^{\circ}\text{C}$ , 在 5 MPa 压力条件下保持 2 min, 然后放气, 升高压强至 10 MPa 保持 2 min 后冷却, 得到 2 mm 厚样片。剪成直径 25 mm 的圆片, 放入自制的高温 PTV 流变仪平板上, 升温至 240  $^{\circ}\text{C}$ , 等温 20 min, 消除热历史, 然后降至剪切温度, 等温 10 min。按照大幅震荡剪切。振幅 400%, 剪切周期 120, 剪切频率 0.25 Hz、0.5 Hz、1 Hz、3 Hz。同时原位采集扭矩数据, 以及粒子运动的图像。

## 2.2.2 结果与讨论

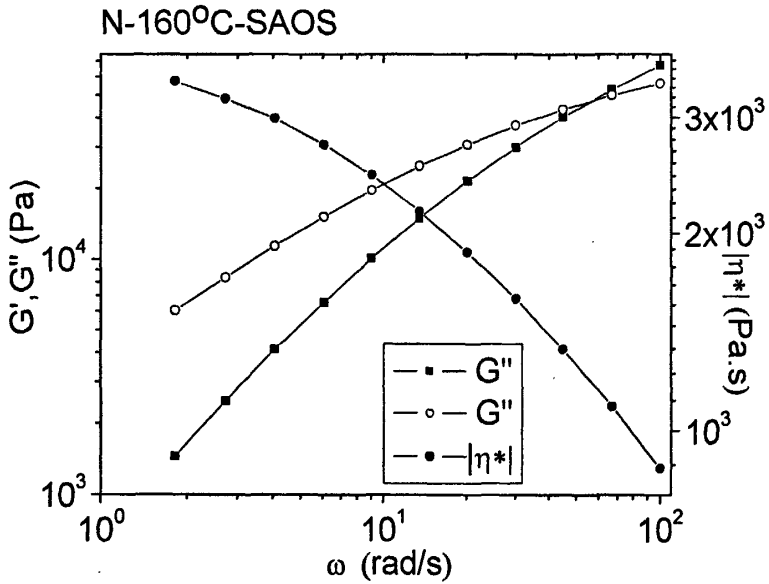
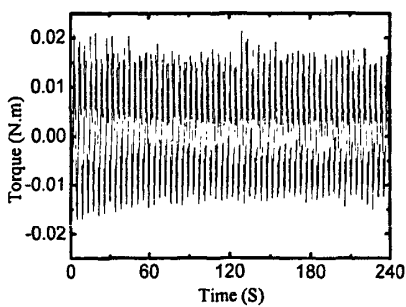
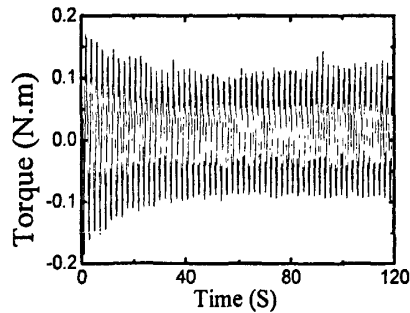


图 2.3 N-SAOS-160 °C

图 2.3 是牌号为 N 的等规聚丙烯 160 °C 下小幅震荡剪切 (SAOS) 时, 粘度随剪切速率的变化。从图上可以看出, 当剪切速率达到  $10^0 \text{ s}^{-1}$  时, 粘度已经开始下降, 进入了非线性区。G' 和 G'' 的交点, 是高分子的最终松弛时间。当剪切速率大于这个时间, 高分子液体表现出凝胶或固体性能。在大形变下, 整个固体没法产生均匀大形变 (譬如 >100%), 而只可能是壁滑和破碎或断裂。由于壁滑和融体破碎, 造成流动场在空间中的不均匀性。



N-0.25 Hz-400%



N-0.5 Hz-400%

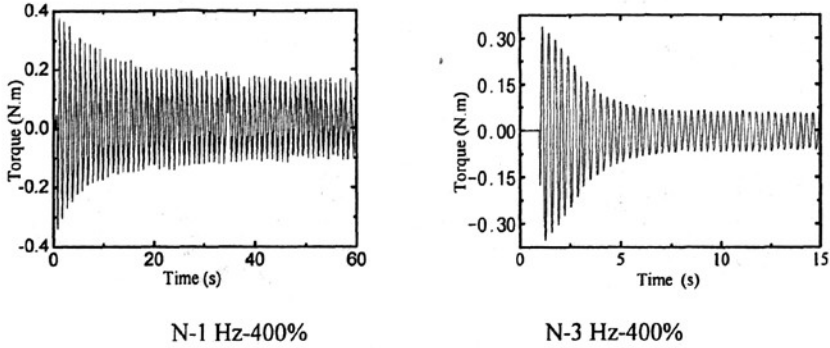


图 2.4 N-LAOS-160 °C

图 2.4 是 160 °C 时，振幅为 400%，频率为 0.025 Hz、0.5 Hz、1 Hz、3 Hz 时扭矩的变化。可以看出在频率为 0.5 Hz、1 Hz、3 Hz 的时候，扭矩曲线在第一个周期和最终稳态之间有个差值，这就是通常所说的剪切变稀或壁滑。同时可以从图 2.4 发现剪切频率越高，剪切变稀或壁滑就越明显<sup>[25]</sup>。

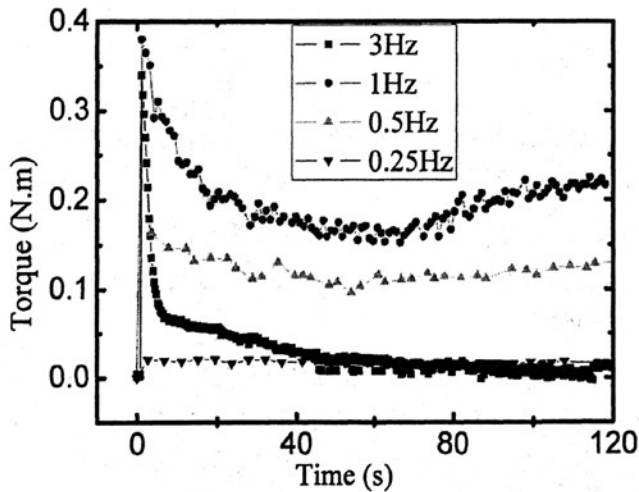


图 2.5 不同剪切频率下扭矩变化

图 2.5 是不同剪切频率下，扭矩的变化曲线。可以看出随着剪切频率增加，扭矩逐渐增加，但是频率为 3 Hz 的扭矩却小于频率为 1 Hz 的扭矩。并且在稳态的时，也是随着剪切频率的增加扭矩增加。但是频率为 3 Hz 的扭矩却小于 1 Hz。

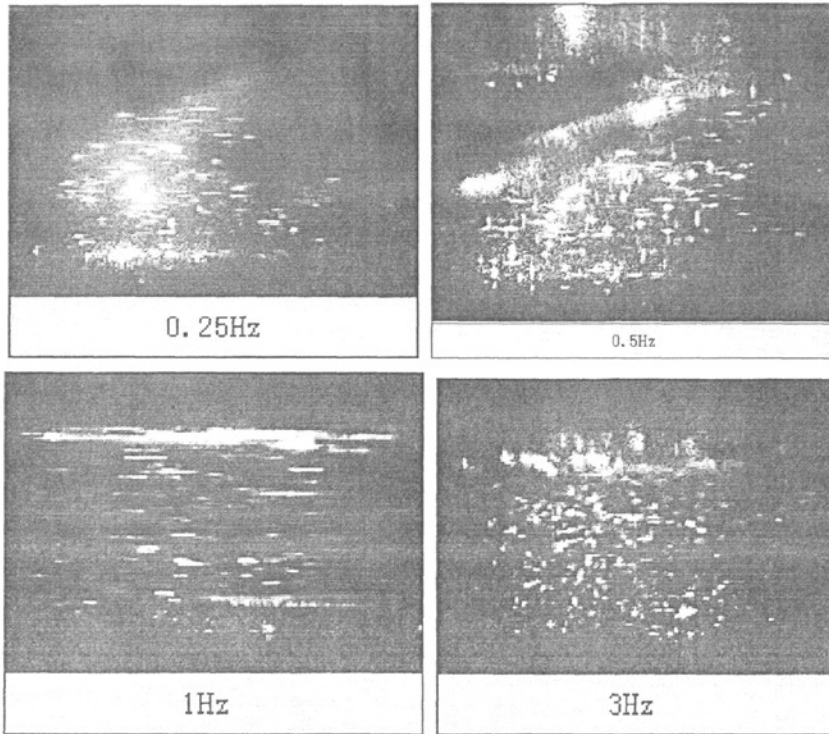


图 2.6 N-LAOS-Movie

图 2.6 是大幅震荡剪切时，观察到的 PTV 录像，可以通过录像发现不同剪切时刻的粒子的运动情况，频率越高，粒子运动速度越快。同时发现高频率(1Hz, 3 Hz)时随着剪切时间的增加，粒子运动的振幅和速度都减小，并且在剪切开始阶段就出现壁滑。频率低时(0.25 Hz)时，即使增加剪切时间，粒子运动的振幅和速度一直保持不变。

通过比较扭矩和录像发现，当频率为 0.25 Hz 时，扭矩从开始剪切开始至稳态，没有变化；同时示踪粒子的振幅和速度一直没有变化。从 0.5 Hz 开始时，扭矩和粒子运动速度都是在剪切开始时最大，然后逐渐减小。并且发现在 3Hz 时，从剪切一开始就发现壁滑的出现了，从而 3 Hz 的扭矩比 1 Hz 的小。

从录像上我们可以看出，剪切过程中，当频率为 3 Hz 的时候，由于剪切速率较大，上板和下板处都发生壁滑。并且壁滑都发生在界面处。这与传统的 Cohesive failure 机理不同。Cohesive failure 认为壁滑熔体本体分子链之间缠结-解缠结引起的滑移<sup>[26,27]</sup>。而我们观察到的是界面处的失效，因此认为壁滑发生在界面处，分子链与固体表面脱离而产生的。当剪切速率大于一定值时，分子链与界面处的吸附力小于熔体本身的内聚力，从而产生壁滑。

### 2.2.3 结论

通过高温 PTV 技术和 LAOS, 我们发现随着剪切频率的增加, 高分子熔体出现壁滑。并且壁滑是出现在界面处。在 0.5 Hz 和 1 Hz 时壁滑出现在施动板界面处, 而在 3 Hz 时, 壁滑出现在上下板处。同时通过 PTV 技术我们可以得到剪切时的真实剪切速率, 从而将剪切速率与扭矩结合起来, 研究高分子熔体的流变性能。

### 参考文献

- [1]. Goldstein, S. *Modern Developments in Fluid Dynamics*; Oxford University Press: London, 1938; Vol. 2, 676–680.
- [2]. Silliman, W.J.; Scriven, L.E. *J. Comput. Phys.* 1980, 34, 287–313.
- [3]. Dussan, E.B. *Annu. Rev. Fluid Mech.* 1979, 11, 371–400.
- [4]. El Kissi, N.; Piau, J.M. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 1990, 37, 55–94.
- [5]. Wang, S.-Q. *Adv. Polym. Sci.* 1999, 138, 227–275.
- [6]. Joshi, Y.M.; Lele, A.K.; Mashelkar, R.A. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 2000, 89, 303–335.
- [7]. Ramamurthy, A.V. *J. Rheol.* 1986, 30, 337–357.
- [8]. Kalika, D.S.; Denn, M.M. *J. Rheol.* 1987, 31, 815–834.
- [9]. Pearson J R A, *Mechanics of Polymer Processing*, Elsevier, London 1985
- [10]. Hatzikiriakos S G, Dealy J M. *J Rheol*, 1992, 36:845
- [11]. Islam, M.T.; Archer, L.A. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 2001, 39, 2275–2289.
- [12]. Archer, L.A.; Chen, Y.L.; Larson, R.G. *J. Rheol.* 1995, 39, 519–525.
- [13]. Savvas Hatzikiriakos and Kalman B . *Migler Polymer Processing Instabilities Control and Understanding 2005 New York*
- [14]. Migler, K.B.; Herve, H.; Leger, L. *Phys. Rev. Lett.* 1993, 70, 287–290.
- [15]. Migler, K.B.; Massey, G.; Herve, H.; Leger, L. *J. Phys. Condens. Matter.* 1994, 6, A301–A304.
- [16]. Miehlich, R.; Gaub, H.E. *Rev. Sci. Instrum.* 1993, 64, 2632–2638.
- [17]. Prashant Tapadia, Shiqing Wang, *Phys. Rev. Lett.* 2006: 96, 196001
- [18]. Prashant Tapadia, Shi-Qing Wang, *Phys. Rev. Lett.* 2006: 96, 016001
- [19]. Shiqing Wang, *Phys. Rev. Lett.* 2006: 97, 187801
- [20]. Pouyan E., Boukany, Shiqing Wang, *Macromolecules* 2008, 41, 1455-1464
- [21]. Kraynik, A.M.; Schowalter, W.R. *J. Rheol.* 1981, 25, 95–114.
- [22]. Lim, F.J.; Schowalter, W.R. *J. Rheol.* 1989, 33, 1359–1382.

- [23]. Sham Ravindranath, Shiqing Wang. *J. Rheol.* 2008, 52(2), 341.
- [24]. Raghavan, S. R., and S. A. Khan, *J. Colloid Interface Sci.* 1997, 185, 57–67
- [25]. S.G. Hatzikiriakos, J. M. Dealy. *J. Rheol.* 1991, 35(4), 497.
- [26] Brochard-Wyart, F.; Gay, C.; de Gennes, P.G, *Macromolecules* 1996, 29, 377–382.
- [27] Brochard, F.; de Gennes, P.G, *Langmuir* 1992, 8, 3033–3037.

## 第三章 原位 X 射线、红外挤出装置的设计与建造

### 第一节 引言

#### 3.1.1 高分子结晶

高分子科学是上个世纪诞生的一门科学。虽然从它诞生至现在只经历了短短的几十年，但它的发展及应用已经给人类社会带来了巨大的变化。可以说，没有高分子科学，就不会有人类社会的现代文明。但是高分子科学的发展历程终究较短，再加上高分子分子量大( $10^4 \sim 10^7 \text{g/mol}$ )、分子量分布宽、分子链结构复杂以及聚集态结构等复杂等因素，高分子科学尚不完善。其中，高分子结晶是高分子科学中最为诱人且最具争议的研究领域之一。

二十世纪三十年代，高分子学说历经 50 多年的争论，终于战胜了胶体缔合论，作为一门新兴的学科诞生了。不久之后，根据 X 射线研究结果，人们发现某些聚合物中存在着不完善的晶体结构。基于结晶高聚物 X 射线图上衍射花样和弥散环同时出现，以及测得的晶区尺寸远小于高分子链长等主要实验事实，人们在四十年代提出了樱状微束模型，即两相模型<sup>[1]</sup>。其主要内容为：晶区与非晶区互相穿插，同时存在；在晶区中，分子链互相平行排列形成规整的结构，但晶区尺寸很小，一根分子链可以同时穿过几个晶区和非晶区；晶区在通常情况下是无规取向的，而在非晶区中，分子链的堆砌是完全无序的。

1957 年，Keller、Till 和 Fisher 分别利用电子显微镜观察到了聚乙烯的单晶<sup>[2-4]</sup>。Keller 从二甲苯的稀溶液中得到了大于 50  $\mu\text{m}$  的菱形片状聚乙烯单晶，测得片晶厚度为 10 nm，并根据电子衍射的结果证明了分子链的 C 轴垂直与单晶表面，从而提出了折叠链模型，即大分子是经折叠后规整排列的。这是高分子结晶领域中划时代的贡献。然而，自从折叠链模型提出后，就存在着近邻规整折叠和近邻松散折叠的争论，双方争论的焦点在于是否存在近邻规整折叠及其所占比例。不久，Flory 亦加入了这场争论，双方争论的焦点转移到是否存在规整折叠这一关键问题上来。Flory 从高分子无规线团的概念出发，认为高聚物在结晶过程中特别是快速冷却结晶时，分子链根本来不及作规整的折叠，因而只能是大分子局部链段做必要的调整后砌入晶格。就一层片晶而言，分子链的排列方式与老式电话插线板相似。这就是著名的插线板模型，它从根本上否定了规整折叠的存在<sup>[5]</sup>。

最近，Strobl 提出了高分子结晶过程是从熔体到中间相，由中间相形成小



晶块,小晶块融和而形成片晶的新模型。Strobl 认为结晶过程是先形成含有活动中间相的层状结构,伸展的分子链有序排列在层内,由于链伸展不完全,含有许多构象缺陷,因而层体的各向异性非常小,层的厚度必须大于一临界尺寸才能在周围熔体中稳定存在,层的横向生长是通过并入所需长度的伸展链得以实现。由于中间相的高度活动性,层厚随时间而进一步增加,当厚度达到一个临界值时,发生由一维中间相到三维晶体结构的相转变,而使层体“固化”,增厚停止,即得到小晶块。随后小晶块融和晶体进一步完善而得到均匀的片晶。该模型不同于传统的成核与生长模型,有两个主要特点:(1)高分子结晶不是直接从熔体到片晶的过程,而是借助于中间相和小晶块;(2)晶体的形成不需要成核,从一维有序的中间相到三维有序晶体是通过协同作用进行的(co-operative structure transition)<sup>[6]</sup>。

愈来愈多的实验结果表明,在晶体形成之前的诱导期内,高分子链不是无所作为的,而是进行有利于晶体形成的构象调整和取向变化,即存在一个预有序中间相。这个与传统成核与生长的一步结晶过程的背离可以追溯到奥斯瓦尔德的阶段定律。该定律说明总是首先形成晶核然后转变为介晶或者结晶的结果,这种转变不同于宏观稳定的晶型改变。该结构是亚稳定性的,具有纳米尺寸的大小。同时愈来愈多的实验结果也表明了预有序相结构的存在。Kaing 早在 1983 年就通过 TEM 观察 PE 结晶,发现先于结晶片层有预有序相现象的出现<sup>[7,8]</sup>。后来 Tashiro 通过 FTIR 发现归于预有序相—六方相的谱带先于正交晶相结晶的谱带出现,证明了预有序相的存在。随着晶相谱带强度的增加,预有序相—六方相谱带强度同时发生降低<sup>[9]</sup>。

最近,本课题组利用 FTIR 发现剪切的 iPP 熔体中存在构象有序现象<sup>[10,11]</sup>。但是由于实验装置是平行来回剪切,可能会存在厚度变化引起的构象有序的出现,因此本实验设计并且制造了一台可以避免剪切前后样品厚度变化的剪切装置;选择的剪切温度为熔点附近,这有利于长螺旋结构的出现;同时本实验中数据处理上用了差谱法,提高了数据的质量,提供了关于构象有序的直接证据。

### 3.1.2 熔体在狭缝中的流动

熔体在一个厚度  $h$  比宽度  $W$  小得多,狭缝通道忽略了两侧面方向上的黏性阻力,假定熔体在无限宽的两平板之间作压力流动。非牛顿流体在狭缝通道中流动的剪切速率为:

$$\dot{\gamma} = \frac{4n+2}{n} \frac{q_v}{Wh^2}$$

对于牛顿流体在狭缝中的表观剪切速率:

$$\dot{\gamma}_a = \frac{6q_v}{Wh^2}$$

聚合物在熔体通道中的体积流量:

$$q_v = \frac{2n}{2n+1} \left(\frac{\Delta p}{KL}\right)^{\frac{1}{n}} W \left(\frac{h}{2}\right)^{\frac{2n+1}{n}}$$

其中  $n$  代表流体幂律指数。由此式, 对流程长  $L$  的压力降计算式为:

$$\Delta p = \left(\frac{4n+2}{n}\right)^n q_v^n \frac{2KL}{W^n h^{2n+1}}$$

式中稠度  $K$  和表观稠度  $K'$ , 有

$$K = K' \left(\frac{4n}{3n+1}\right)^n$$

同样, 在  $n=1$  时有牛顿流体在狭缝通道中流量和压力降计算式:

$$q_v = \frac{\Delta p Wh^3}{12KL}$$

$$\Delta p = \frac{12KLq_v}{Wh^3}$$

此时, 稠度  $K$  等于牛顿粘度  $\eta$  [12]。

### 3.1.3 研究流动场诱导结晶的装置

研究流动场诱导结晶的装置主要有两大类, 一类是由旋转流变仪演变来的旋转剪切, 一类是毛细管流变仪演变而来的挤出剪切。

旋转剪切

现在用的最多的旋转剪切装置是商用化的 Linkam CSS450 剪切热台。其中一个板动, 另一个板不动, 从而实现原位剪切, 其装置结构图如图 3.1 所示。其优点是温度可以精确控制, 但调节两板相互平行较困难, 电机的扭矩较小, 同时最小转动时间过长 [13-15]。

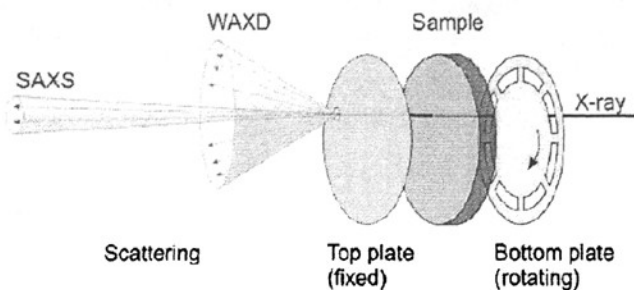


图 3.1 Linkam CSS450 剪切热台原位检查结构示意图

### 挤出剪切

这种装置最早是由 Janeschitz-Kriegl's 报道的, 后来加州理工的 Julia Kornfield 等人又重新设计了一个类似的挤出, 前者的需要样品量较大后者需要很小量的样品, 0.5 g 就可以了。他们的装置都是后面一个气压的推动, 中间是一个加热的腔, 可以储存样品, 前端是一个狭缝, 同时在狭缝两端开有光学窗口, 用于检测。这种装置的缺点在于气压调节挤出速度比较复杂。和电机控制系统相比调节速度较差<sup>[16-18]</sup>。其工作原理如图 3.2 所示。

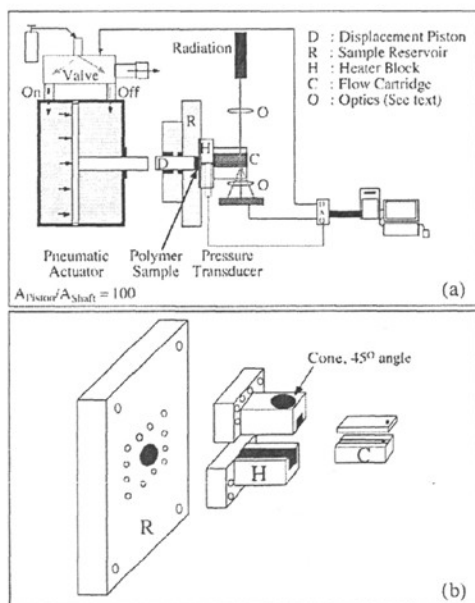


图 3.2 Julia A Kornfeild 课题组挤出装置示意图

## 第二节 挤出装置的设计

### 3.2.1 整体设计

鉴于研究构象有序对结晶的影响,针对我们前期研究有可能有剪切时厚度变化的问题,我们设计一个挤出装置,通过挤出狭缝厚度的不变来研究构象有序。对于我们所研究的材料等规聚丙烯来说,红外的样品厚度 0.5 mm 最好。这是因为对于我们所要分析的不管是熔体还是结晶过后的样品吸收峰都没有冒顶。对于宽度来说,当宽度与厚度的比值大于 10 就可以认为边缘的影响可以忽略不计,(若平行板狭缝形通道的宽与高之比大于 10,即可忽略宽度方向上两侧壁表面对熔体流动的摩擦阻力,认为熔体在狭缝中流动时只有上、下二平行板表面的摩擦阻力的作用,流体的速度只在狭缝高度方向上有变化,这就使原为二维流动的流变学关系能当作一维流动处理。<sup>[12]</sup>)。我们设计的宽度为 13 mm,宽度与厚度之比为 26 远远大于 10。通常情况下研究剪切诱导结晶时我们选择的应变都大于 1000%,因此我们设计的狭缝长度为 15 mm。同时对于不同的检测手段我们选用不同的窗口设计,对于红外,由于要选择与红外吸收较少的材料作为窗口,同时要保证在挤出时能够有一定的强度。因此我们选用 ZnSe 窗口。它的杨氏模量可以达到  $9.75 \times 10^6$  psi。由于我们的狭缝宽度是 13 mm 所以我们选用厚度为 1 mm,直径为 12.7 mm 的 ZnSe 窗口。

同时我们通过螺杆,将伺服电机的转动转化成平动,从而将样品挤出。挤出速度可在  $0 \text{ mm}^3/\text{s} \sim 450 \text{ mm}^3/\text{s}$ ,最小调节为  $0.15 \text{ mm}^3/\text{s}$ 。

对于 X 射线散射来说,窗口材料可以是 Kapton 膜(聚酰亚胺膜)、金刚石、铍等,由于金刚石价格昂贵、铍有毒通常情况下我们使用 Kapton 膜。同时由于 X 射线散射时需要一个较大的散射角,这样需要挤出头部位与红外的有一点差别。由于我们研究的材料等规聚丙烯的散射角主要集中在  $25^\circ$  以下,所以我们的散射孔开了一个  $30^\circ$  的锥形孔。而红外只需要开一个直径 6 mm 的通光孔就可以了。其红外工作原理示意图如图 3.3。

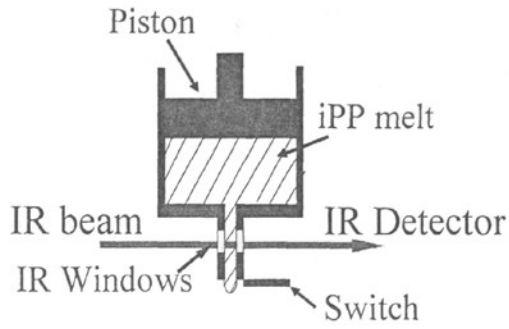
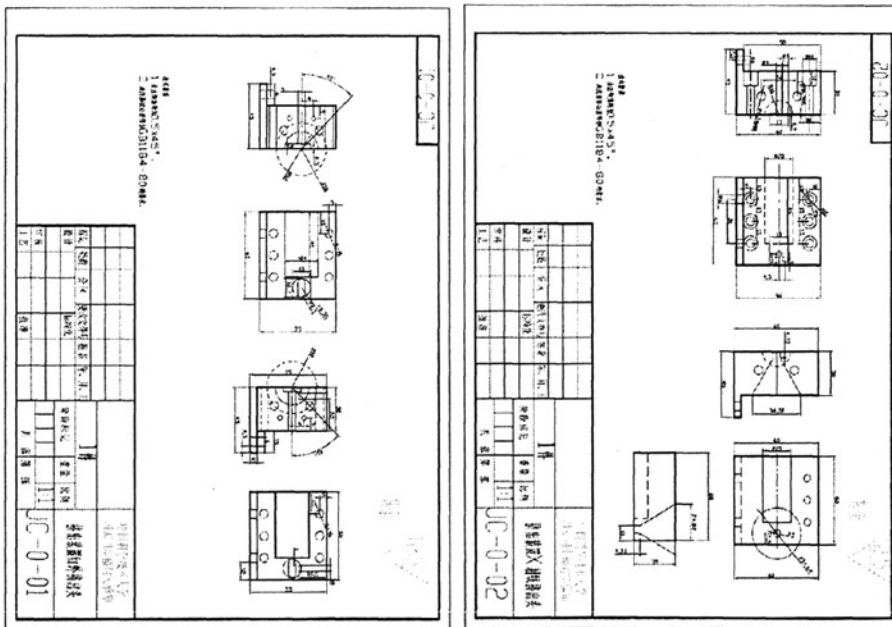


图 3.3 红外原位剪切流（挤出）装置示意图

### 3.2.2 设计框图

由于部件较多，限于篇幅只是将装配图和挤出头部分粘贴出来。如图 3.4 所示：



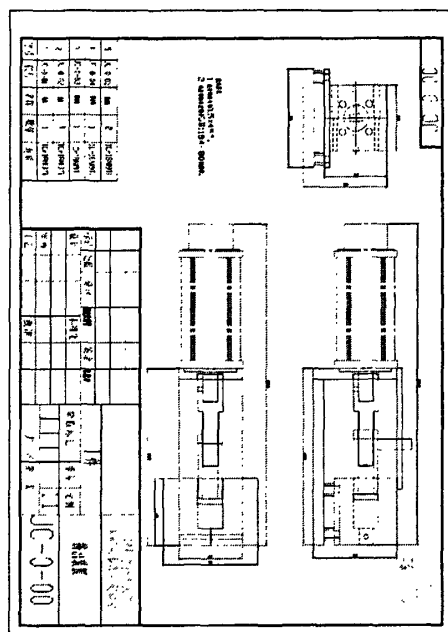


图 3.4 挤出机头部分和整体装配图

### 3.2.3 部件采购与加工

表3.1 部件采购

部件	公司	型号	价格(元)
电机	北京和利时电机技术有限公司	HUM-100508A	3600
减速器	北京和利时电机技术有限公司	1: 100	2000
驱动	北京和利时电机技术有限公司	HUM-130508A	3150
电机电源	合肥三恩电子有限公司	S-350-24V	200
窗口	武汉镭亚光电有限公司	ZnSe-12.7mm-1mm	400
窗口		Kapton膜	

### 3.2.4 软件部分

通过控制电机运动来控制挤出速度，电机的转速从 0.01~30 rpm，挤出速度  $0 \text{ mm}^3/\text{s} \sim 450 \text{ mm}^3/\text{s}$ ，最小调节为  $0.15 \text{ mm}^3/\text{s}$ 。

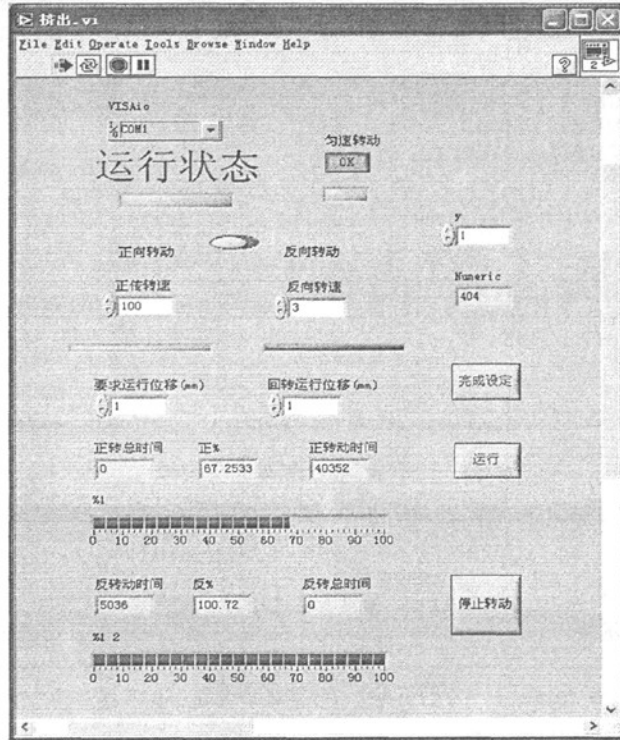


图 3.5 labview 编写的电机控制程序

## 第三节 挤出装置的组装与调试

### 3.3.1 组装、调试过程

整个装置结构比较简单，组装时按照设计尺寸安装，但是由于加工精度的限制，尺寸总有一些偏差，安装时最大的问题是挤出螺杆与机头桶的同心问题。通过调节挤出机头的高度和左右，来调节整个装置的同心度。同时由于刚开始时候设计的螺距是 1 mm，在挤出过程中由于阻力太大，导致螺纹损伤，后来改为大螺距 2 mm 的。从而避免了挤出过程中螺距的损伤。同时由于温度探头不是直接接触在样品上，所以在使用前需要校准温度。用一个薄片温度探头放在样品的位置，然后比较与温度探头的温度，确定样品的温度。

购买的加热棒由于制作的问题导致各个加热棒的功率不同，从而导致挤出头温度不均匀，因此在装加热棒是要尽可能的选用功率相同的加热棒。

由于设计初始没有考虑到由于挤出过后有压力的存在，熔体会从狭缝流出，所以又增加了一个开关，可以在剪切过后将往外流动的熔体挡住。

由于压强较大，尽可能选用厚一点的 Kapton 膜作为窗口，如果条件允许，使用金刚石作为窗口，同时避免了由于窗口变形，流动场变形的问题。

### 3.3.2 整个装置照片



图 3.6 挤出机在 X 射线衍射线站

## 第四节 实验部分

### 3.4.1 实验部分

#### 3.4.1.1 原料

等规聚丙烯，F401，购与兰州石化。重均分子量和数均分子量分别为 530 kg/mol 和 160 kg/mol，等规度为 97%。



### 3.4.1.2 红外测试

使用仪器傅里叶红外变换光谱仪，型号为 Tensor 37，购于 Bruker 公司。处理软件为 OPUS 5.0。测试的红外光谱范围是  $700\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ ，分辨率是  $2\text{ cm}^{-1}$ ，本实验中用差谱法来分析数据（所谓差谱法就是用所要分析的光谱减掉最初的光谱）。除此之外还用面积积分强度法来代表吸收峰的强度

在实验过程中，首先将样品升温到  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，并停留  $10\text{ min}$  来消除熔体存在的热历史。然后将样品的温度降到每个不同的剪切温度点，并且停留  $10\text{ min}$ ，一方面是使温度稳定，另一方面是使熔体中此时的构象有序水平达到该温度点应有的水平。当以一定的速度转动电机时，活塞便会推动熔体前进，此时在剪切装置前端的狭缝里便会形成剪切流。当剪切流速度稳定后，立即停止电动机，并且立即关闭狭缝前端的开关，使得熔体不能再继续流出，这样具有一定速率分布的剪切流所产生的剪切效果便在狭缝中形成。在本实验中用到的熔体挤出流速为  $4.5$ 、 $9$ 、 $18$ 、 $45$ 、 $75$ 、 $90$  和  $180\text{ mm}^3/\text{s}$ 。

### 3.4.1.3 WXR D 测试

于中国科学技术大学国家同步辐射实验室 X 射线衍射与散射实验线站完成的。使用的探测器是 Mar345。时间分辨率为  $200\text{ s}$ 。一维 X 射线衍射图可利用 FIT2D 软件由二维宽角 X 射线衍射图积分得到。

在实验过程中，首先将样品升温到  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，并停留  $10\text{ min}$  来消除熔体存在的热历史。然后将样品的温度降到每个不同的剪切温度点，并且停留  $10\text{ min}$ ，一方面是使温度稳定，另一方面是使熔体中此时的构象有序水平达到该温度点应有的水平。当以一定的速度转动电机时，活塞便会推动熔体前进，此时在剪切装置前端的狭缝里便会形成剪切流。当剪切流速度稳定后，立即停止电动机，并且立即关闭狭缝前端的开关，使得熔体不能再继续流出，这样具有一定速率分布的剪切流所产生的剪切效果便在狭缝中形成。在本实验中用到的熔体挤出流速为  $4.5$ 、 $9$ 、 $18$ 、 $45$ 、 $75$ 、 $90$  和  $180\text{ mm}^3/\text{s}$ 。

## 3.4.2 结果和讨论

### 3.4.2.1 红外结果

#### 3.4.2.1.1 等规聚丙烯的红外吸收峰和螺旋结构

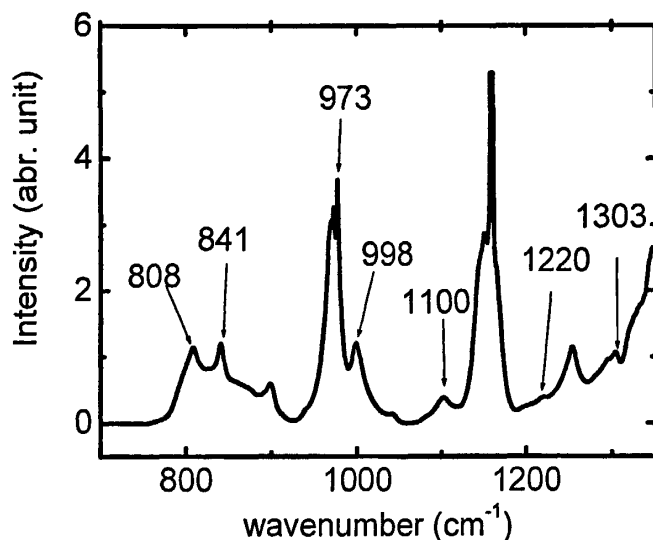


图 3.6 等规聚丙烯红外谱图

各个吸收峰所代表的螺旋结构如下表：

表 3.2 等规聚丙烯的构象有序峰的指认

Wave number ( $\text{cm}^{-1}$ )	Vibrational Mode (s)	Corresponding number of monomers in helices
973	C-C stretching; $\text{CH}_2$ rocking; $\text{CH}_3$ rocking	3-4
808	C-C stretching; Coupled C-H deformation	$\approx 7$
841	C-C stretching; $\text{CH}_2$ rocking; $\text{CH}_3$ rocking	12
900	C-C stretching; Coupled C-H deformation	$\approx 8$
940	C-C stretching; Coupled C-H deformation	>14
998	C-C stretching; $\text{CH}_2$ rocking; $\text{CH}_3$ rocking	10
1100	C- $\text{CH}_3$ stretching; $\text{CH}_3$ rocking; CH bending	$\approx 6$
1167	C-C stretching; $\text{CH}_3$ wagging	$\approx 6$
1220	$\text{CH}_2$ twisting; CH bending; C- $\text{CH}_3$ stretching	14
1303	C-H bending;	$\approx 13$
1330	CH bending; $\text{CH}_2$ twisting	$\approx 13$

本小组聚焦于分子内的构象有序，并于近来研究了剪切诱导等规聚丙烯的

无规线团向螺旋结构的转变<sup>[10,11]</sup>。如表格 3.2 所示, 因为不同的红外光谱代表不同的螺旋长度, 因此这有利于我们方便的跟踪剪切对螺旋结构和长度的影响。比如 1220、841、998 和 1100  $\text{cm}^{-1}$  分别代表单体数目为 14、12、10 和~6 的螺旋结构<sup>[19,20-22]</sup>。

### 3.4.2.1.2 不同温度剪切前后构象变化

图 3.7 给出了在 150 °C 不同剪切流速下的, 剪切之后一分钟内的经过统一标准基线校正后的谱图。从图上可以清楚的看到剪切诱导了构象有序峰明显的增长。还可以明显的看到这种构象有序峰的增加不是源于螺旋结构的取向, 而是源于螺旋结构的增加, 因为不管是垂直于螺旋结构还是平行于螺旋结构的振动吸收峰都有明显的强度增加。从图 3.7 中还可以看到, 当剪切流的速度减小到一定值的时候, 光谱的差别变得模糊, 从而不宜于再来分辨构象有序峰的变化。因此在本研究中引入了差谱法来处理数据 (即所有的光谱减掉最初的光谱), 这样可以

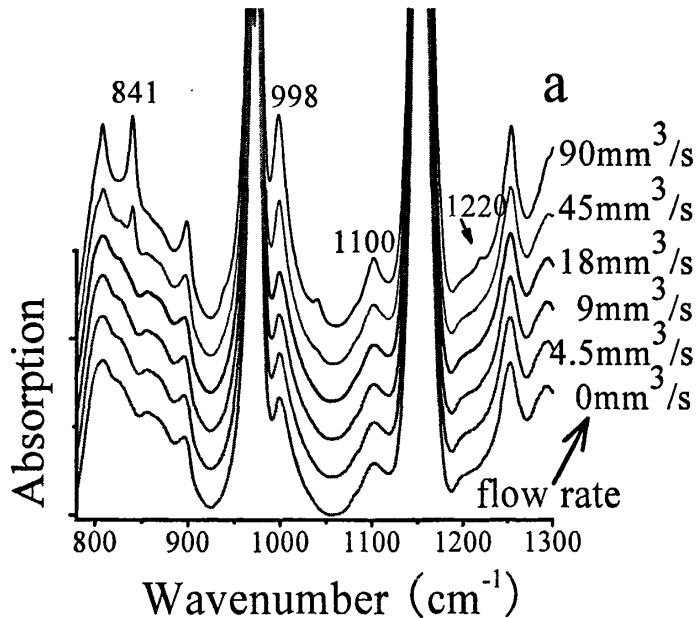


图 3.7 150 °C 不同剪切速率下剪切后的的谱图

清楚的看到光谱之间的微小的差别, 从而有利于本研究的数据分析。

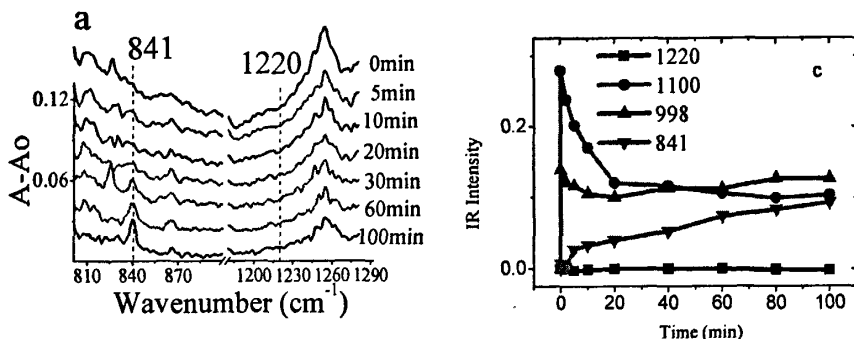


图 3.8 剪切过后 841  $\text{cm}^{-1}$  和 1220  $\text{cm}^{-1}$  谱图变化

图 3.8 给出了在 170  $^{\circ}\text{C}$  剪切流速为 180  $\text{mm}^3/\text{s}$  时, 剪切后的不同时间的差谱。代表 12 和 14 个单体的螺旋结构的构象有序峰 841 和 1220  $\text{cm}^{-1}$ , 在剪切后没有立即出现, 841  $\text{cm}^{-1}$  需要了大约为 2 分钟的时间才出现, 而 1220  $\text{cm}^{-1}$  在 100 分钟内没有出现。

通过对不同温度、不同剪切速率的研究发现, 在等规聚丙烯的熔点附近, 通过用傅立叶变换红外光谱仪和红外在线挤出装置的研究表明, 剪切可以诱导产生具有 12 和 14 个单体的螺旋结构。在剪切之后, 不同的构象有序峰的强度随时间的变化是不同的, 841  $\text{cm}^{-1}$  先有个剧烈的增长然后速度变慢, 而具有较短螺旋结构的构象有序峰在剪切后会有一变小的过程。长短螺旋所对应的红外吸收峰的变化表明, 在长度为 12 个单体的螺旋的形成中, 存在分子内有序和分子间有序的耦合, 这种耦合导致熔体由均一相向液晶相的转变, 因此这种剪切诱导的预有序结构为液晶相。841  $\text{cm}^{-1}$  在剪切之后的迅速增长, 以及长螺旋结构熔点与剪切后所等时间的关系, 表明这种预有序结构有一个完善过程, 并且后来将变成晶体从而引发晶体生长过程。

### 3.4.2.2 X 射线结果

#### 3.4.2.2.1 静态和挤出的结晶峰、取向

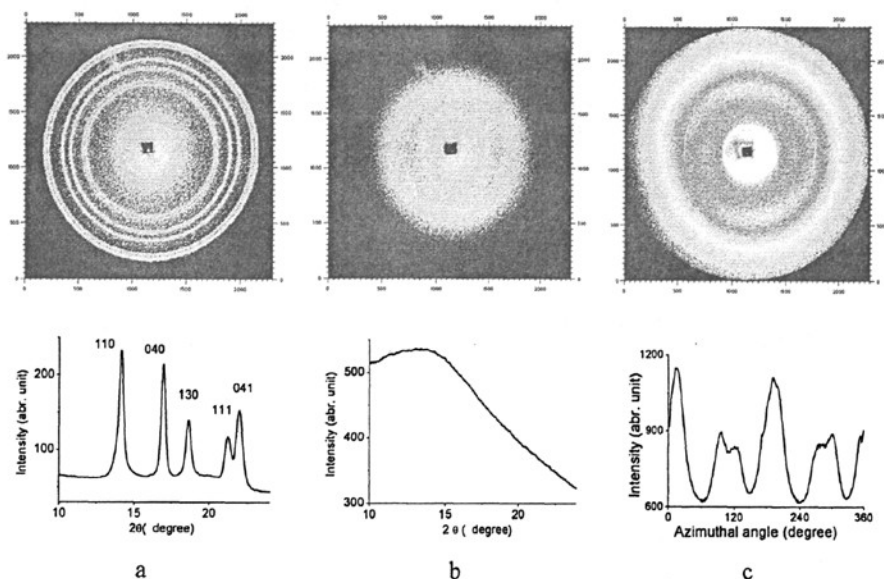


图 3.8 等规聚丙烯 X 射线衍射图，a：静态结晶二维 X 射线衍射图和一维 X 射线衍射曲线；b：220 °C，等规聚丙烯熔融二维 X 射线衍射图和一维 X 射线衍射曲线；c：150 °C，180 mm<sup>3</sup>/s 挤出后二维 X 射线衍射图和一维 X 射线衍射曲线。

通过在 X 射线的检测可以去看，所设计的装置可以使用，图 3.8 (a)是没有剪切下，降至室温的结晶图。可以明显的看出各个衍射峰。图 3.8 (b)是升温至 220 °C 是，聚丙烯完全融化之后的衍射图，可以看出所有的结晶峰已经完全消失了。图 3.8 (c)是在 155 °C 剪切过后等温结晶得到的谱图，从衍射图上可以明显的看出取向。积分图可以看到六个取向峰。由此可以看出本装置能够满足我们的实验需要，研究剪切诱导聚丙烯结晶。

#### 3.4.2.2.2 剪切前后结晶峰的变化, 以及不同剪切速率和不同温度的影响

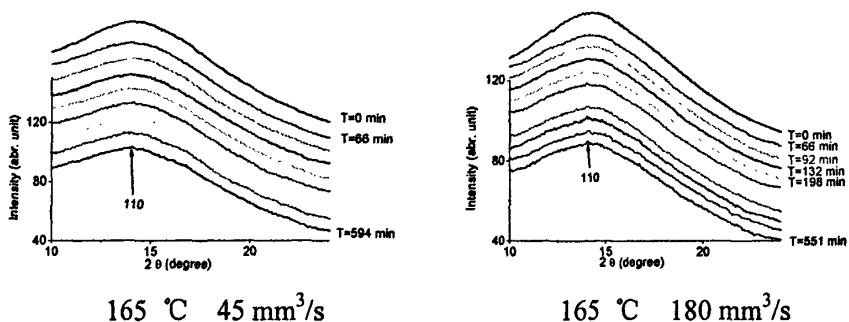


图 3.9 165 °C 不同剪切速率 X 散射

从图 2.9 上可以看出，在 165 °C 时，挤出速度为 45 mm<sup>3</sup>/s 时，从一维 X 衍射曲线上可以看出，在实验时间内 (594 min) 没有发现结晶峰的出现，挤出速度为 180 mm<sup>3</sup>/s 时，从一维 X 衍射曲线可以看出，在 92 min 时，发现结晶峰出现，从图上可以看出，在 14.14° 出现衍射峰，即 a 晶的 110 衍射峰出现了。

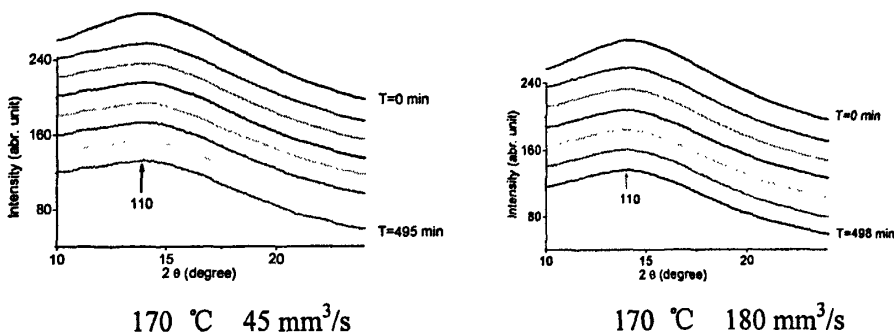


图 3.10 170 °C 不同剪切速率 X 射线散射

从图 3.10 可以看出，在 170 °C 时，挤出速度为 45 mm<sup>3</sup>/s 时，从一维 X 射线衍射曲线上可以看出，在实验时间内 (495 min) 没有发现衍射峰的出现，挤出速度为 180 mm<sup>3</sup>/s 时，从一维 X 射线衍射曲线可以看出，在实验时间内 (498 min) 也没有聚丙烯的衍射峰出现。

通过红外与 X 射线衍射的结果比较，我们发现，剪切诱导的预有序结构为液晶相，因为在红外谱图有变化时 (1220 没有变化，其他吸收峰有变化)，X 衍

射没有发现衍射峰的出现，从而证明了液晶相的存在。

### 3.4.3 结论

在等规聚丙烯的熔点附近，通过用傅立叶变换红外光谱仪和红外在线挤出装置的研究表明，剪切可以诱导产生具有 12 和 14 个单体的螺旋结构。在剪切之后，不同的构象有序峰的强度随时间的变化是不同的， $841\text{ cm}^{-1}$  先有个剧烈的增长然后速度变慢，而具有较短螺旋结构的构象有序峰在剪切后会有一变小的过程。长短螺旋所对应的红外吸收峰的变化表明，在长度为 12 个单体的螺旋的形成中，存在分子内有序和分子间有序的耦合，这种耦合导致熔体由均一相向液晶相的转变，因此这种剪切诱导的预有序结构为液晶相。 $841\text{ cm}^{-1}$  在剪切之后的迅速增长，以及长螺旋结构熔点与剪切后所等时间的关系，表明这种预有序结构有一个完善过程，并且后来将变成晶体从而引发晶体生长过程。并且通过 X 射线衍射证明，螺旋构象变化时，即  $1220$  吸收峰没有增加，熔体没有发生结晶。

## 参考文献

- [1]. 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理 (修订版), 复旦大学出版社, 上海, 1990.
- [2]. Keller A. Phil Mag 1957, 2, 1171.
- [3]. Till PH. J Polym Sci. 1957, 24, 30.
- [4]. Fisher EW. Uketten, Kolloid 1957, 159, 108.
- [5]. Flory PJ, Yoon DY. Nature 1987, 272, 226.
- [6]. Strobl G, Eur Phys J, 2000, E3, 165~184.
- [7]. Kanig G, Colloid Polym Sci, 1983,261: 373~374
- [8]. Kanig G, Colloid Polym Sci, 1991, 269: 1118~1125
- [9]. Tahiro K, Sasaki S, Gose N, Kobayashi M. Polymer J, 1998, 30: 485~491
- [10]. An, H. N.; Zhao, B. J.; Ma, Z, et al, Macromolecules 2007, 40 4740~4774.
- [11]. An, H. N.; Li, X. Y.; Geng, Y.;et al, J. Phys. Chem. B 2008, 112, 12256~12262
- [12]. 周达飞, 唐颂超. 高分子材料成型加工, 中国轻工业出版社, 2006.
- [13] <http://www.linkam.co.uk>

- [14]. Er-Qiang Chen, Xing Weng, Anqiu Zhang, et al, *Macromol. Rapid Commun.* 2001, 22, 611-615
- [15]. A. Nogalesab, B.S. Hsiaoa, R.H. Somani, *Polymer* 42 (2001) 5247-5256
- [16]. Kumaraswamy, G.; Issaian, A. M.; Kornfield, J. A, *Macromolecules* 1999, 32, 7537-7547.
- [17]. Kumaraswamy, G.; Verma, R. K.; Issaian, A. M.; et al, *Polymer* 2000, 41, 8931-8940.
- [18]. Guruswamy Kumaraswamy, Ravi K. Verma, Julia A. Kornfield, *Review of Scientific Instruments* Vol.70, No 4
- [19]. Zhu, X. Y.; Yan, D. Y.; Fang, Y. P, *J Phys Chem B* 2001, 105, 12461-12463.
- [20]. Suter, U. W.; Flory, P, *J, Macromolecule* 1975, 8, 765-776.
- [21]. Tonelli, A. E, *Macromolecule* 1972, 5, 563-566.
- [22]. Zerbi, G.; Ciampelli, F.; Zamboni, V. J. *Polym. Sci.* 1963, C7, 141-151.



## 致谢

首先我要向我的导师-李良彬研究员表示我最衷心的感谢!从仪器的设计、制作到实验的设计和实验数据的分析和实验结果的讨论,从文章的写作到毕业论文的撰写定稿都倾注了李老师大量的精力和心血。李老师不仅在学习中给我许多宝贵的指导,而且还非常关心我的生活和工作。李老师严谨的治学态度,广博的学识,对前沿科研领域敏锐的洞察力,对科研的巨大兴趣和坚持不懈的探索精神,以及忘我的工作精神,都使我受益匪浅。能够认识李老师,是我人生道路上的一件幸事!

感谢已毕业的马哲硕士生、安海宁硕士生、李向阳硕士和未毕业的邵春光博士、赵佰金博士、黄又举博士、丛远华博士在实验方面的讨论和宝贵的意见,感谢他们能够耐心的解答我提出的问题。感谢耿永硕士生,方郁野、田楠、邹联峰、张景拓、洪振飞同学在实验方面的帮助。感谢汪啸老师在实验技术方面的帮助。

感谢,李俊俊,柏莲桂,王寅宁等实验室其他成员在实验上生活上的建议和关心,是他们营造了一个团结,奋进,活泼的实验室环境。

同时感谢美国 Akron 大学王十庆教授课题组李铎博士和朱向阳博士的帮助。

感谢我的父亲母亲和所有亲人,一直以来对我的关心和支持,他们永远是我强有力的后盾。

感谢我的妻子,3年来给我的支持和理解。

最后我要感谢在我的成长的道路上给我关心的所有人!

2009年5月

## 在读期间发表的学术论文与取得的研究成果

- [1]. A tensile tester for in situ synchrotron radiation x-ray scattering measurement of structure-property relation **Wang Guanglin** Wang, Xiao Shao et al Nuclear Techniques accept.
- [2]. A Facile Interfacial Reaction Route to Prepare Magnetic Hollow Spheres with Tunable Shell Thickness Yuanhua Cong, **Guanglin Wang**, et al Langmuir, Vol. 24, No. 13, 2008, 6625
- [3]. Shear-induced nucleation and growth of long helices in supercooled isotactic polypropylene Interesting Yong Geng, **Guanglin Wang**, et al Macromolecules accept
- [4]. Surface adsorption induced conformational ordering and crystallization of polyethylene oxide Yong Geng, **Guanglin Wang**, et al Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. Submit
- [5]. How can entangled polymers flow homogeneously? Wang, Shi-Qing; Boukany, Pouyan; Ravindranath, Sham; Wang, Yangyang; Li, Xin; Zhu, Xiangyang; Li, Liangbin; **Wang, Guanglin**. Abstracts of Papers, 237th ACS National Meeting, Salt Lake City, UT, United States, 2009