

中国科学技术大学

硕士学位论文



等规聚丙烯在流动场中的非线性
流变行为及其对结晶的影响

作者姓名：朱珊珊

学科专业：同步辐射及应用

导师姓名：李良彬 研究员

完成时间：二〇一四年五月八日


Y2601540

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



**The nonlinear behavior of
isotactic polypropylene in flow
field and its influence to
crystallization**

Author's Name: Shanshan Zhu
Speciality: Synchrotron radiation and application
Supervisor: Prof. Liangbin Li
Finished time: May 8th, 2014

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: 朱海明

签字日期: 2014.6.3

中国科学技术大学学位论文授权使用声明

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

保密的学位论文在解密后也遵守此规定。

公开 保密(____年)

作者签名: 朱海明

导师签名: 李良彬

签字日期: 2014.6.3.

签字日期: 2014.6.3

摘要

在 高 分 子 材 料 加 工 工 业 中，外 加 流 场 引 起 分 子 链 构 象 的 改 变 及 熔 体 流 变 行 为 的 不 同 而 导 致 分 子 链 间 的 组 合 路 径 譬 如 结 晶 行 为 发 生 变 化。理 解 流 动 场 诱 导 结 晶 的 机 理 需 要 明 确 外 加 流 场、熔 体 流 变 行 为 和 结 晶 三 者 之 间 的 关 系。然 而 在 加 工 中 聚 合 物 熔 体 总 是 处 于 非 线 性 流 变 区 域，由 于 其 流 动 的 不 稳 定 性，局 部 流 动 场 与 表 观 参 数 会 有 很 大 偏 差，使 得 流 动 场 和 结 晶 之 间 的 关 系 变 得 更 加 复 杂。在 外 力 作 用 下 的 非 线 性 流 动 场 中，剪 切 变 稀 通 常 表 现 为 均 匀 状 态。而 壁 滑、剪 切 带 和 延 迟 运 动/断 裂 等 通 常 以 宏 观 非 均 匀 的 形 式 出 现 在 基 础 实 验 和 工 业 加 工 中。这 些 非 线 性 流 变 行 为 与 结 晶 的 关 系 使 我 们 对 高 分 子 在 外 场 作 用 下 的 响 应 有 了 进 一 步 理 解，并 提 供 了 更 多 通 过 控 制 外 场 来 获 得 理 想 样 品/产 品 的 方 法。

在 缠 结 高 聚 物 流 体 中，剪 切 带 和 延 迟 断 裂 的 出 现 获 得 了 很 多 关 注，并 且 在 一 定 程 度 上 颠 覆 了 我 们 对 高 分 子 动 力 学 的 传 统 认 识。尽 管 对 这 种 非 线 性 行 为 的 解 释 仍 存 在 争 议，也 已 有 很 多 课 题 组（包 括 本 组）确 认 观 察 到 这 种 现 象。那 么 这 种 非 线 性 流 变 行 为 怎 样 影 响 着 高 分 子 的 流 动 场 诱 导 结 晶 成 为 我 们 研 究 的 重 点。在 高 分 子 的 流 动 场 诱 导 结 晶 实 验 中，通 常 认 为 流 场 均 匀 且 没 有 考 虑 像 剪 切 带 和 延 迟 断 裂 等 非 线 性 流 变 行 为 的 出 现，这 就 导 致 了 真 实 流 动 场 和 结 晶 行 为 参 数 的 不 匹 配。

在 本 文 的 研 究 中，我 们 将 带 有 粒 子 示 踪（PTV）功 能 的 剪 切 流 变 装 置 和 同 步 辐 射 微 焦 点 宽 角 X 射 线 衍 射（SR- μ WAXD）相 结 合 来 研 究 等 规 聚 丙 烯（iPP）的 流 动 场 诱 导 结 晶 行 为。有 趣 的 是，在 施 加 了 大 剪 切 速 率 或 大 应 变 的 一 步 应 变 剪 切 之 后，通 过 PTV 装 置 观 察 到 了 剪 切 后 的 熔 体 运 动 及 延 迟 断 裂 现 象。通 过 离 线 SR- μ WAXD 检 测，我 们 发 现 延 迟 运 动 中 样 品 前 进 层 保 持 高 晶 体 取 向 度 而 运 动 后 退 层 对 应 于 低 取 向 度，这 证 明 了 跨 越 样 品 厚 度 方 向 晶 体 取 向 度 的 不 均 匀 分 布。剪 切 后 的 延 迟 运 动 和 晶 体 取 向 度 的 关 系 表 明 我 们 工 作 中 观 察 到 的 延 迟 断 裂 行 为 取 决 于 惯 性 和 弹 性 回 复 力 共 同 作 用 的 结 果，其 中 惯 性 推 动 熔 体 向 前 走 而 回 弹 力 使 其 后 退 并 耗 散 剪 切 效 果。尽 管 现 在 的 工 作 只 建 立 了 真 实 流 场 和 结 晶 行 为 之 间 的 定 性 关 系，却 给 我 们 提 供 了 一 条 新 的 途 径 来 揭 开 流 动 场 诱 导 结 晶 的 真 实 图 像。

关键词：非线性流变行为 流动场诱导结晶 剪切带 延迟断裂 取向度

Abstract

In polymer material processing, external flow field induces the change of chain conformation and difference of rheological behaviors, which lead to variation of combination path as crystallization. To understand flow-induced crystallization needs the clear point of relationship among external flow field, polymer rheological behavior and crystallization. While polymer melt is almost in nonlinear rheological region in processing. Local flow field perhaps largely differs from apparent condition due to instability of flow, which makes relationship between flow field and crystallization more complicated. Shear thinning is always in a homogenous way under external flow while wall slip, shear banding and delayed fracture often occur during both experiments and industrial processing in heterogeneous ways. The correlation between these nonlinear rheological behaviors and crystallization makes us understand in depth and provide much more ways to control external condition to acquire ideal samples/products.

Recent observations of shear banding and delayed fracture in entangled polymer liquid have attracted a great deal of attention in polymer community, which challenge our current understanding of polymer dynamics. Though the interpretation on such non-linear behaviors is still a matter of debate, the observations have been confirmed by different groups (including our group). An immediate question is raised up: how do such non-linear rheological behaviors affect flow-induced crystallization (FIC) of polymer? In the study of FIC of polymer, a homogeneous flow field is generally assumed and non-linear rheological behaviors like shear banding and delayed fracture have not been taken into account, which may leads to a mismatch between flow field and crystallization behavior.

In this study, we combine particle-tracking velocimetry (PTV) and synchrotron radiation microbeam wide angle X-ray diffraction (SR- μ WAXD) to study FIC of isotactic polypropylene. Interestingly, post-shear movement and delayed fractures are observed with PTV after a step strain shear when large shear rates and strains are imposed. With ex-situ SR- μ WAXD, we found that the layers moving forward keep high crystal orientations while the layers moving backward show low orientations, which manifests a non-uniform distribution of crystal orientation across the sample thickness. The correlation between post-shear movement and crystal orientation indicates that delayed fracture observed in current work is due to interplay between

inertia and elastic retraction, where inertia drives forward while retractive force pulls backward and dissipates the effect of shear. Though current work only establishes a qualitative correlation between real flow and crystallization behavior, to the best of the authors' knowledge, it may be the first effort in this direction, which gives a clear warning that simply correlating crystallization behavior with apparent flow may lead to misinterpretations and hinder us to unveil the real physics of FIC.

Key words: nonlinear rheological behavior, flow-induced crystallization, shear banding, delayed fracture, crystal orientation

目录

第 1 章 绪论.....	1
1.1 非线性流变行为.....	2
1.1.1 在均匀状态下的非线性流动 – 剪切变稀.....	2
1.1.2 在不均匀状态下的非线性流动 – 壁滑、剪切带和延迟运动/断裂.....	4
1.2 非线性流变行为与结晶行为的相互作用.....	7
1.2.1 非线性流变行为对结晶的影响.....	7
1.2.2 结晶对流变行为的反作用.....	11
1.3 剪切诱导的流体不稳定现象.....	13
1.3.1 密度变化导致的机械不稳定性.....	13
1.3.2 剪切不稳定导致的宏观断裂现象.....	15
参考文献.....	17
第 2 章 剪切流变测量装置.....	25
2.1 引言.....	25
2.2 剪切流变装置类型概述.....	25
2.2.1 常用流变测量装置.....	25
2.2.2 常用流变测量手段.....	30
2.3 高温粒子示踪剪切流变装置.....	33
2.3.1 电机及相关部件的选择.....	33
2.3.2 仪器整体使用说明.....	36
2.4 改变加减速装置调试.....	36
2.4.1 电机及相关部件的选择.....	36
2.4.2 程序调制.....	37
2.5 温度跳变装置的设计.....	38
2.5.1 设计目的.....	38
2.5.2 设计方案.....	39
参考文献.....	40
第 3 章 惯性和弹性回复对流动场诱导等规聚丙烯.....	41

结晶影响的研究	41
3.1 引言	41
3.2 实验部分	42
3.2.1 样品制备	42
3.2.2 仪器设备	42
3.2.3 实验细节	43
3.3 结果与讨论	44
3.3.1 实验结果	44
3.3.2 实验讨论	51
3.4 结论	53
参考文献	53
第 4 章 改变剪切方式对聚丙烯延迟运动及结晶的影响	57
4.1 前言	57
4.2 实验部分	57
4.2.1 样品制备	57
4.2.2 仪器设备	58
4.2.3 实验过程	58
4.2.4 实验结果与讨论	58
4.3 结论	67
参考文献	68
总结与展望	69
致 谢	71
在读期间发表的学术论文与取得的研究成果	73

第1章 绪论

流动场诱导结晶在聚合物加工工业中非常重要,几乎所有加工操作如挤出,注塑等都包括流动场^[1],它可以改变物质结构并控制产品的最终性能^[2-6]。尽管其重要性在聚合物工业开端时就被广泛认识到,但是流动场诱导结晶这一课题无论在学术还是工业界中仍是一个开放性的挑战。给体系施加外部流动场导致高分子链构象改变^[7,8],随后会影响链之间的组成路径譬如结晶过程^[9]。我们知道大多数的流动场诱导结晶实验都在非线性流变区域中开展,但这复杂的流动现象及其机理对我们来说仍旧不是那么清晰。

缠结的高分子溶液或熔体通常会表现出一些小分子非缠结流体不具备的特性:如非线性流变行为和非静态松弛现象。在聚合物流变学中有一项非常重要的工作就是对这些非线性流变行为的实验测定和理论描述。壁滑和界面屈服是高度缠结分子网络的重要特性并且在聚合物加工中普遍存在,在二十世纪五十年代高分子壁滑等这类现象就已被提出^[10,11]。法国物理学家 De Gennes 在 1979 年首次提出对缠结的高分子能够表现出明显的宏观尺度壁滑的理解,且定义了外推长度 b 来描述壁滑的程度,这个现象与熔体粘度息息相关且被看作是应变软化的诱因^[12-15]。近几年来阿克隆大学的王十庆教授发现在启动剪切实验中的流动不均匀行为不单是壁滑现象,还有本体中的剪切带^[16-19]。之后研究者们探索了各种因素来解释观察到的剪切带,而且研究了它与界面滑移之间的关系并定义了转换因子^[20]。在宽分子量分布的聚合物体系中发现了另一个非线性流变行为,即一步剪切之后的延迟断裂^[21]。在此情况下,高分子链的松弛行为则为非均匀和非静态松弛^[22]。据此可知,缠结高分子体系的非线性响应远比我们一直认为的要复杂的多,且给流变实验带来了很大的挑战。即使我们使用商业流变仪来进行简单剪切实验时,也不能再单纯的假设流体的形变状态及流动是均匀的。

由于非线性流变行为^[14,15,23]和流动非稳定性的出现,真实的局部流动场与表观参数产生了很大的不同^[7,24-26],使得流动场和结晶之间的关系变得更加复杂。显然,直接探索局部流动场的实际情况和结晶行为将会让我们更加接近流动场诱导结晶的真实图像。相关流动参数如与结晶行为有关的应变(ε or γ)和应变速率($\dot{\varepsilon}$ or $\dot{\gamma}$)都是研究流动场诱导结晶的关键。在解释体系内 shish-kebab 形成机理^[27]的经典卷曲-伸展转变(Coil-Stretch Transition, CST)^[28]物理思想中,强调了对于特定的分子量,需要一个临界应变速率来伸展分子链,也就是 $\dot{\varepsilon}_{CS} \propto M^\alpha$ 。其中应变速率 $\dot{\varepsilon}$ 假设在稳定流动中,意味着应变 ε 有可能无限大。

最近温森伯格常数 (Weissenberg Number, W_e) 也被引入作为判断流动场对结晶作用效果的标准^[29-31], 定义为剪切速率与终端松弛时间的乘积 ($W_e = \dot{\epsilon}\tau_d$ or $W_e = \dot{\gamma}\tau_d$)。当 $W_e \gg 1$ 时, 流动场表现出了对结晶的明显影响, 此时流动速度足够快来克服分子链的松弛动力学, 导致链的取向和伸展。流动速率和应变的结合对解释流动场诱导结晶的总体效果很有必要^[9, 32], 尤其是在大多数流动场诱导结晶一步应变实验中^[14, 15, 33]。Mykhaylyk 等人也通过用流动比功 (Specific Work), 即由应变和应变速率组成的外加功来关联成核密度和取向形态的形成。需要形成 shish-kebab 结构流动比功的量级根据高分子化学结构和分子量分布的不同来变化, 这两个参数都影响着长链的 Rouse 松弛时间^[34, 35]。而在一步剪切或拉伸的流动实验中, 很多研究组都报道过把应变和串晶的形成及整体成核和结晶动力学联系起来。所有的努力都强调了流动参数和结晶之间的定量关系, 也为理解流动场诱导结晶打下了基础。然而, 这也许会被实验中均匀流场的假设所转移。因为在流动场诱导结晶的非线性流变区域研究中, 真实的流场与表观流场会有很大的偏离。^[22, 34, 36, 37]所以建立一个非线性流变行为和结晶之间的机理非常重要。

1.1 非线性流变行为

大多数与流变测量和流动场诱导结晶的实验几乎都做了均匀状态的假设。在流变测量中, 我们通常运用三个假设: 无滑移边界条件, 剪切中均匀的速度梯度场和剪切停止后的静态松弛。然而基于结合流变学和速度测量学的许多实验都发现了宏观不均匀现象, 发生较多的有: 壁滑, 剪切带和剪切停止后的明显宏观运动。

1.1.1 在均匀状态下的非线性流动 -- 剪切变稀

众所周知高分子溶液/熔体可以表现出非线性粘弹性。在这个缠结高分子网络不寻常的流变性质中, 剪切变稀现象时常发生, 可以说大多数的高分子熔体都是剪切变稀流体。剪切变稀效应是在高形变速率下粘度的降低, 而对于这种现象的普遍解释为高分子链的解缠结。

高度缠结的高分子流体有着复杂的流变学行为。在剪切变稀中表现了应力对速率的非牛顿依赖性。在分散体系中, 公式

$$\eta = \eta_{\infty} + (\eta_0 - \eta_{\infty}) / [1 + (\lambda\dot{\gamma})^m] \quad (1.1)$$

很好的表达出了完整的流动曲线。在中等剪切速率下 ($\eta_0 \gg \eta \gg \eta_{\infty}$), 方程

(1.1) 为幂律关系给出了一个近似值 $m=1-n$, 也就是说, 在这个区域中 $d \log \eta / d \log \dot{\gamma} = -m$ 。前期的工作⁴表明指数 m 与多分散性有关, 然而对于单分散体系也有一个上限。在线性高分子聚合物中, 指数 m 通过经验方程与分子量分布关系起来了 $m = (\overline{M}_w / \overline{M}_N)^{-1/5}$ 。可知随着多分散性的增大, m 值减小且 $d \log \eta / d \log \dot{\gamma}$ 受到影响, 此时在剪切变稀区域中流动曲线扩展且非牛顿区域延续到一个更宽的剪切速率范畴, 那么重心自然就集中到了剪切速率上。我们都知道剪切变稀是当剪切速率增大时体系粘度减小, 这在高分子溶液和熔体中普遍存在。对于缠结体系, 剪切速率 $\dot{\gamma}$ 和高分子链的松弛时间 λ 这两个参数非常重要。当施加的剪切速率接近松弛时间的倒数时, 任何流体都会经历明显的剪切变稀过程。

剪切应力 σ_{xy} 与速率 $\dot{\gamma} = \partial v_x / \partial y$ 的关系在不同本构方程中被提出, 图 1.1 为牛顿流体的 Couette 流动。

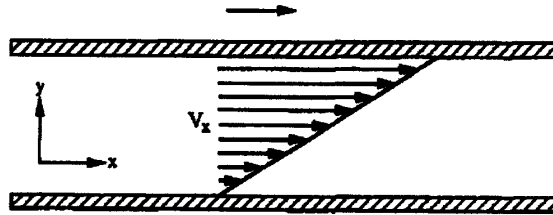


图 1.1 牛顿流体的 Couette 流动, 剪切应力与剪切速率成正比。

非线性粘度 η 可以由 $\eta(\dot{\gamma}) = K\dot{\gamma}^{n-1}$ 表达。对于一个特定的流体, 在方程 $\sigma_{xy} = K\dot{\gamma}^n$ 中的 K 和 n 是恒定的。幂律指数 n 在牛顿流体中为 1 而在剪切变稀流体中小于 1, 但这个特殊的词仍存在争议。依据 Doi-Edwards 理论, 缠结高分子的本构方程来自爬行模型且剪切变稀的开始与最慢的高分子松弛过程相比的剪切速率有关, 即管道的解缠结速率 τ_d^{-1} , τ_d 是管道的爬行时间又称终端松弛时间^[38]。 $\eta(\dot{\gamma})$ 和图 1.2 中的松弛方程 $h(\dot{\gamma}\tau_d)$ 由零剪切粘度 η_0 得到。在 $\dot{\gamma}\tau_d \gg 1$ 时, 粘度下降速度比 $\dot{\gamma}^{-1}$ 快很多, 剪切应力从剪切速率的某个值上开始下降。此外, 爬行理论的微观测试通常包含分子链动力学的测量, 尤其是布朗运动。就这一点而言, 质心的自扩散 (D_s) 被考虑了进去。半稀溶液 ($c > c^*$) 中, 对于分子量 M 和高分子浓度的相关标度关系是

$$D_s \sim M^{-2} c^{(2-\nu)/(1-3\nu)} \quad (1.2a)$$

$$\tau_d \sim M^3 c^{(3\nu-3)/(1-3\nu)} \quad (1.2b)$$

$$\eta_0 \sim M^3 c^{3/(1-3\nu)} \quad (1.2c)$$

其中, 指数 ν 将无规线团的末端距和单体的子单元的数目相关联, 且根据高

分子线团服从高斯链或排除体积的程度（由溶剂质量决定的影响）， ν 需要一个在 0.5 和 0.6 之间的数值。 M_c 是缠结开始的临界分子量。

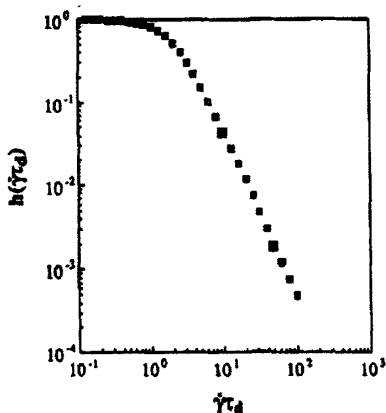


图 1.2 Doi-Edwards 的松弛方程 $h(\dot{\gamma}\tau_d)$ ，在有着管道解缠结时间为 τ_d 的缠结高分子中，把与剪切相关的粘度和剪切速率 $\dot{\gamma}$ 联系在一起。其中 $\eta = \eta_0 h(\dot{\gamma}\tau_d)$ ， η_0 为零剪切粘度^[39]。

需要很清楚的一点是，在半稀溶液中一旦剪切速率超过平衡管道更新速率 τ_d^{-1} 的数值时，缠结网络就会被破坏^[39]。

1.1.2 在不均匀状态下的非线性流动 -- 壁滑、剪切带和延迟运动/断裂

无论是启动形变剪切还是一种剪切实验，缠结高分子网络的流动场通常被认为是均匀的。在剪切中，大多接近线性速度梯度，而且施加的剪切速率和得到的“稳定状态”与剪切应力呈单调关系。然而，壁滑和剪切带的预测打破了这个传统看法，直到在粒子示踪装置（Particle Tracking Velocimetry, PTV）中观察到了这些宏观可见的不均匀现象。

1.1.2.1 壁滑和剪切带

二十世纪五十年代起^[10, 11, 40-42]，从毛细管流变仪中挤出线性聚乙烯这一实验出发，包括壁滑的一些现象就被提出。多年来，与壁滑有关的信息如“什么时候，为什么及怎么样发生”仍未达到统一的认知。直到 1979 年，Navier-De Gennes 首次提出对这一现象的理解，即缠结的高分子能够表现出明显的宏观尺度壁滑，而且用了外推长度 b 来描述壁滑的程度。

$$b = \left(\frac{\eta}{\eta_i}\right)_a \quad (1.3)$$

其中 η 是本体的剪切粘度, η_i 是在高分子熔体/壁界面的局部粘度, a 是分子尺度上的界面滑移层厚度。当剪切速率集中在边界附近时, 壁滑发生, 此现象受流动历史, 熔体性质和剪切板的情况 (譬如剪切板与流体的相互作用, 粗糙度等) 综合影响。从那时起, 很多研究组开展了多种研究力求能够通过理论来描述 de Gennes 提出的外推长度 b 以及它是如何依赖流动条件如剪切应力或外加速度场变化的。即使在简单剪切中高度缠结的高分子熔体也会发生明显的壁滑, 根据公式 (1.3) 可知, 正是由于链缠结产生的高剪切粘度导致熔体宏观运动。然而壁滑的机理可以解释为链从剪切壁面解吸附或者从熔体中解缠结, η_i 的减小使得粘度比率非常的大。在完全解缠结的假设下, 在界面处的局部粘度可以用溶液中溶剂的来表示。用缠结的高分子溶剂或大分子量的熔体可以减小滑移。根据 de Gennes 外推长度 b 的公式, 有研究组用缠结的 DNA 溶液来估计壁滑的程度^[43]。这个估算表明即使在像水般的 DNA 溶液中, 两个剪切板之间发生的界面间滑移可以很大程度的改变流动场, 是流体像塞子一样运动, 其特征尺寸大约为 0.1 cm。由图 1.3 可得, 如果对称的壁滑发生, 由滑移速度 V_s 和真实的剪切速率 V_c/H 可得 $b = (V_s/V_c)H$ 及 $V = V_c + 2V_s$ 。

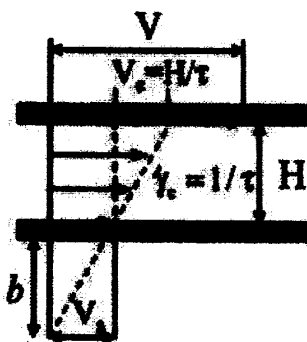


图 1.3 在简单剪切中的应力平台区对壁滑的描述, 滑移长度 b 表征了界面间的滑移效果^[43]。

缠结的高分子熔体或溶液在制成最终的产品之前都会经历复杂的流动。对于缠结高分子非线性流动行为的正确理解对优化加工过程和完成理想的产品有很大帮助。^[44]另一个在加工过程中的非均匀现象就是剪切带, 它发生在本体中并被看作是壁滑的普适化现象。以下三个问题有助于更好的理解: (1) 壁滑和剪切带的关系及其转换条件, (2) 链缠结的程度怎样影响剪切带的特性, (3) 剪切带现象是瞬时的还是稳定的。

在对外部形变不均匀的响应中, 壁滑总是先于其他熔体内部屈服发生, 因为缠结熔体内部的结合力比壁面/高分子界面间的粘附力要强很多, 根据维森伯格常数^[28, 31]

$$Wi_{ws-sb} = 1 + 2b_{\max} / H \quad (1.4)$$

其中下标“ws-sb”表示壁滑和剪切带转换的临界剪切条件。在剪切实验中以屈服应力流体为实验体系来证明剪切带现象不一定在整个过程中都稳定存在^[45]。因为屈服应力流体无老化性和触变性，对剪切带持续时间的影响可以限制到剪切速率上。结果显示这样瞬时区域的寿命随着剪切速率呈指数下降。对于 $\dot{\gamma} \leq 0.1 \text{ s}^{-1}$ 条件下，非均匀流动可以观察到长达 10^5 s 。

根据传统观念，无论缠结高分子的粘度有多大，剪切带都不会出现。然而通过 PTV 装置中 CCD (Charge Coupled Device) 的直接观察，给我们提供了高分子流动场中的不同景象。事实上对于缠结较好的高分子在强烈的外场条件下，体系很容易发生不均匀形变，因为这个时间短于 Rouse 模型松弛时间。在足够高的剪切速率下，外部形变会导致高分子熔体经历和固体一样的断裂，称之为结合力结构破坏^[46]，而流动场中熔体某一层的断裂有助于避免在简单剪切中熔体其他层的继续瓦解。使得缠结高分子分离成快和慢的流动区域，但并不是以我们通常认为的均匀的方式。最近的报道提出第一次观察到了缠结高分子熔体在分子动力学模拟中出现的剪切带，观察到的现象与 Fielding 和 Olmsted 发展的现象学非常一致。这些发现也为实验上的剪切带现象提供了一个简单的证实方法^[47]。

譬如说，在简单剪切流场中流体速度在一个方向 (x 方向)，且在坐标上有正交方向的 $v_x = \dot{\gamma}y$ 呈线性关系。其中 $\dot{\gamma}$ 被称作剪切速率，而且这被认为是最简单的流变实验。事实上，在有小间隙限制的库艾特 (Couette) 或椎板-平板流变仪中就可以做这种简单剪切。然而，通常无法保证流体会按照均匀速度场来流动，有时会产生剪切带。当速度集中在边缘时，另一个可能性就是壁滑。除了剪切历史，剪切带就只依赖于流体性质。剪切带现象的发生也被纳入本构不稳定性，值得吸引更多的关注。原始的 Doi-Edwards 管道理论确实预测了当剪切速率在爬行时间倒数 τ_d^{-1} 附近时得到应力最大值，然而轮廓长度涨落和约束释放会减小剪切带发生的倾向。在启动剪切中，王十庆教授及其合作者发现除了稳定状态的剪切带，一些流体会显示瞬时剪切带，通常认为它们在稳定状态下消失。屈服应力流体就用来研究这种行为，在某个应力阈值 σ_c 之下时，体系成弹性响应；反之，当应力大于 σ_c 时，体系像流体一样流动。它们的屈服性质由老化和剪切诱导恢复之间的竞争引起，这会导致剪切带现象包含了一个临界剪切速率 $\dot{\gamma}_c$ 。的确，对于施加的剪切速率 $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_c$ 时，整个流体流动；然而对于 $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_c$ 时，可观察到一个稳固的区域伴随着消失的局部剪切速率 $\dot{\gamma}_{loc} = 0$ 和一个在 $\dot{\gamma}_{loc} = \dot{\gamma}_c$ 剪切下的流动区域。这里剪切速率控制的实验展现出：(i) 从固态向流体态转变的瞬时状态行为涉及到一个剪切带流动；(ii) 这个瞬时状态的持续时

间 τ_f 随着施加的剪切速率呈指数下降 $\tau_f \propto \dot{\gamma}^{-\alpha}$; (iii) 在这个瞬时剪切带过后流动总是表现出均匀。这个结果不仅证明了在没有触变性条件下体系无法观察到稳态的剪切带, 还证明了一个屈服应力流体可以呈现一个长达 10^5 s 的瞬时状态。

1.1.2.2 延迟运动/断裂

1996年“二次流动”现象被提出^[21], 即一步剪切实验后出现在剪切表面附近的延迟壁滑和熔体内部的可见运动, 这种非线性流变行为通过椎板-平板剪切装置中对聚乙烯(PEO)熔体的粒子示踪技术来研究^[48]。然而一步大应变剪切之后, 在样品内部观察到了更显著的非均匀宏观运动^[22], 称之为非静态松弛。王十庆教授实验组利用PTV原位检测技术, 对样品实施应变仅仅刚大于1的一步剪切, 停止之后观察到了熔体内示踪粒子宏观的运动。此时应变小于使得应力过冲点出现的数值。对于这种剪切停止后的宏观运动, 可能有以下几种原因。类似于毛细管流动, 如果在剪切间隙之间存在残余的剪切应力梯度, 回流就会发生; 或者在样品内部直接发生了解缠结。通过很多实验证实, 无论是剪切中的还是剪切停止之后的非均匀流动行为都与高分子缠结情况密切相关。由于 $l_{ent}^2 \propto M_e(\phi)$ 的关系, 与缠结点距离 l_{ent} 和缠结分子量 $M_e(\phi)$ 相关的剪切应力 $\sigma = G(\phi)\gamma$ 和熵减也要考虑进去。当应变 γ 增加时, 每条伸展链的弹性回复力都会增加, 直到缠结链和熵减及构象再调整之间达到平衡。为了适应这种与熵有关的转变或重排, 需要一个临界力使得链从缠结点中滑出。这个缠结力可以用 $F_{ent} \approx \kappa_B TR_0 / l_{ent}^2$ 来估计。通过缠结力 F_{ent} 和弹性力 F_e 的等同, 王十庆教授等发现了一个独立于缠结程度的临界条件 $\gamma_c \sim 5/4$ 。对于非静态松弛的新解释为, 由于施加剪切产生了足够的弹性力, 一条链可以克服熵垒并在短时间内生成一个与周围介质产生更少缠结相互作用的新构象^[22]。

1.2 非线性流变行为与结晶行为的相互作用

1.2.1 非线性流变行为对结晶的影响

在流动中有序的形态与样品状态及表面性质有很大的关系。随着剪切速率的增加, 高分子熔体和壁面之间的界面出现各种各样的现象, 即 (a) 光滑边界时的稳定流动, (b) 鲨鱼皮现象, (c) 粘滑转变, (d) 明显的熔体破裂和 (e) 诱导的产生的晶体。对粘-滑转变区域的关注非常重要, 压力震荡导致熔体有不同程度的压缩, 实际得到的剪切速率并不恒定。我们可以从挤出、注塑等外部施加

的剪切诱导结晶过程中发现类似现象^[49]。

如图1.4所示，熔体破裂被限制在高剪切速率区域且结晶被限制在低温区，在低温和高剪切速率中获得了稳定流动区域和光滑的形态。这给我们提供了一个新的避免壁滑或粘滑转变带来不利影响的方法，由此获得光滑的高品质样品，并可用于离线X射线检测。通常来说，壁滑在粘滑现象之后发生，应力变得不稳定。有时在剪切速率下，壁滑的发生同时伴随着明显的熔体破裂^[50]。强的高分子熔体/壁面附着力（非滑移条件）与低温稳定区域有关。在足够高Weissenberg常数的极限条件下，介质会失去其流动性且应该视为橡胶。这种流体向橡胶的转变被认为是不稳定的主要的机理，导致壁滑或者流动熔体的破裂。在高形变速率下的流体向橡胶转变的行为反映了从真正层流向壁滑的转变。非常值得注意的是在这里滑移被看做静态的现象，而不是一个与高分子熔体松弛行为相关的结果^[51]。

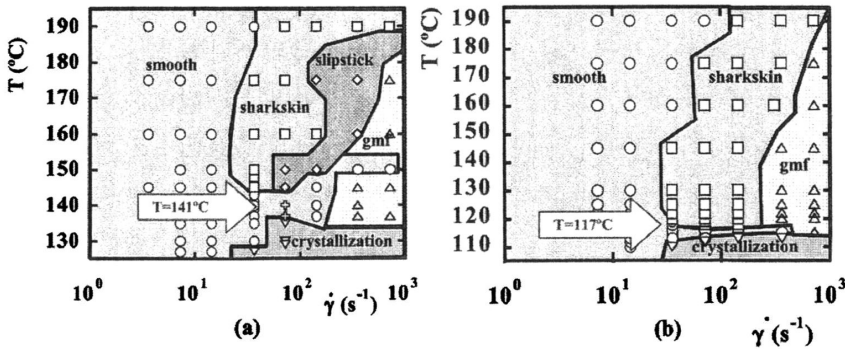


图 1.4 挤出物表现形态的温度-剪切速率图示。收集了所有与样品表现特性有关的结果及流动场诱导结晶数据。(a) 和 (b) 分别对应于样品 PE ($M_w=123,000$, $M_w/M_n=2.3$, $T_s=141$ °C, $T_m=112.6$ °C) 和 PE ($M_w=115,800$, $M_w/M_n=2.14$, $T_s=117$ °C, $T_m=95$ °C)。用圆圈来标记基于实验结果画出的边界。箭头内表示出特征温度 T_s (光滑挤出的临界温度)。(a) 中代替圆圈的十字形标志表示没有承受压力振荡的光滑样品^[50]。

然而从另一方面来说，在某些条件下壁滑是不能避免的。在关注高分子熔体的分子链构型上，人们认识到稀高分子溶液中的伸展流动导致的链伸展行为在简单的剪切流动中同样有效，并可预期得到所谓的高分子“卷曲-伸展转变”。如图1.5所示，Mackley等人推测当被拴住的链在固体/熔体界面中经历中等速率流动时，会经历卷曲伸展转变且使纤维晶体成核。然而如果明显的滑移存在，卷曲-伸展转变不会发生且加强的纤维晶体也不会出现^[52]。在高剪切速率下滑移在流动的高分子熔体和固体壁面之间发生，这个反过来引起了纤维晶体开始被抑制。由于壁滑，剪切应力不能增加是合理的。所以物理图像应该是这样：如果高分子基体的相互作用很弱或者界面间的摩擦力不够来压制壁滑，整个流动场就会被分为两个不同的区域：一个与壁面非常接近，称作边界层或者滑移层；另一个在边界层之外的叫做主要流动区域。优先于熔体中的区域，边界部分的结晶更快。在边

界层和主体流动区域之间的狭窄部分, 高分子流体的速度急剧变化且有很大的速度梯度。在这个流动场中, 高分子链局部取向且首先形成小晶核, 然后继续剪切使得这些小晶核转变成主要的shish晶核。在熔体中比表观剪切速率更小的真正剪切速率不会引起足够的链取向, 所以无法看到任何在本体中的shish-kebab^[53]。

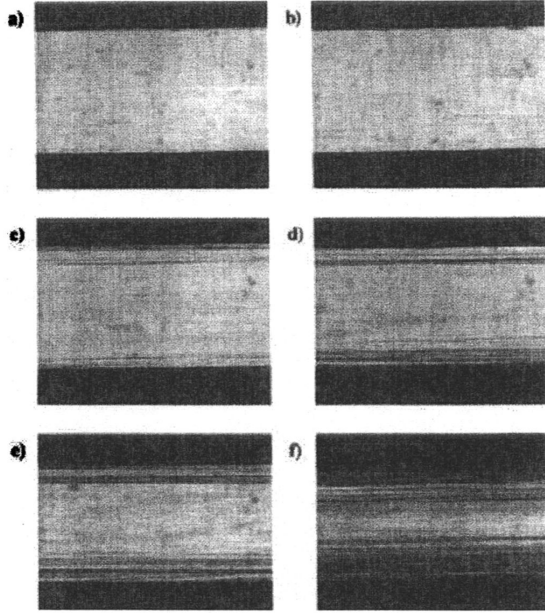


图 1.5 高倍放大下看到的剪切诱导纤维晶形成的开始^[53]。

通过一个垂直线性装置 (a straight-line-marker), Kaylon and Gevgilili^[54, 55]证明用高密度聚乙烯(HDPE)做的一步应变或稳态剪切实验中, 即使施加中等程度的应变, 壁滑也会变成一个很严重的问题。当应变增加时, 一步剪切实验通常会发生壁滑, 使得真实的应变低于表观参数非常多^[54], 或者层状的形变 (剪切带) 发生在样品本体内部^[56]。在一些情况下, 这两个现象非常难区分。正如图1.6所示, 在标记线上观察到一个卷曲, 这表明除了壁滑以外整体变形都是非均匀的^[57]。

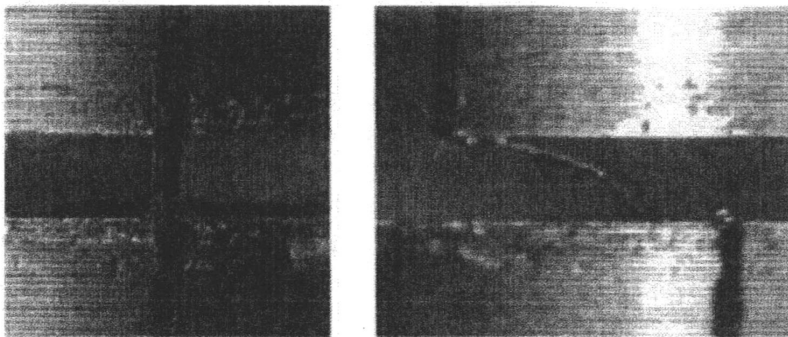


图 1.6 直线标记壁滑现象。平行剪切板直径为 25 mm, 间隙 1.21 mm, 剪切速率 3.0 s^{-1} , 应变时间为 126 ms ^[57]。

在挤出实验中, Keller 等人假设由于伸展链向亚稳相的转变, 在剪切壁表面的光滑面增加, 亚稳相起对整个高分子熔体起了润滑剂的作用。在流动过程中的原位宽角 X 射线衍射研究支持了这个假设^[58]。也就是说, 当分子链吸附在固体壁面上, 它们在剪切流动中会从自由链中解缠结, 然后伸展形成伸直链, 最后到达亚稳相。Weissenberg 常数常用来作为外场流动的判定标准。当 $W_e < 1$ 时, 外场流动不足以改变高分子熔体的最终形态, 此时高分子链达到内部平衡的速度快于施加外部应变导致的改变速度, 在这种情形下滑移流动不会发生。当 $W_e = 1$ 时, 卷曲-伸展转变发生。如果我们想获得滑流, W_e 应该大于 1。温度在流动场诱导结晶上起了很重要的作用, 包括壁滑过程。王十庆教授等人认为在低温下, 由流动引起的有序相可以减轻吸附链从自由链上的解缠结。随着温度的降低, 链在壁面上的吸附和解吸附过程及解缠过程会减缓, 即低温抑制了熔体内的链从吸附链上解缠结, 流动性的下降也会增加局部压力。由于吸附片段的密度提高且缠结点间的距离下降, 这两个效果都会产生粘流, 进一步降低温度, 内部熔体密度的增加和流动限制的上升会促进流动场诱导结晶(见图 1.7)^[59]。

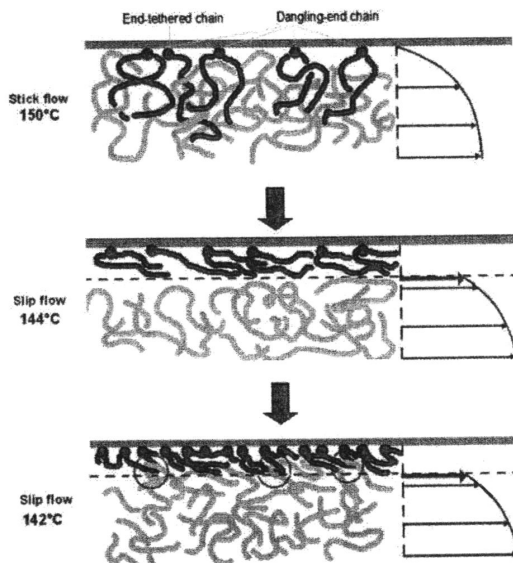


图 1.7 对于 LLDPE 粘-滑转变的流体动力学转变, 剪切速率 250 s^{-1} 。在 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 高温下, 很容易发生粘性流动, 如最上图所示, 此时吸附链不能保持伸展链的构象。当温度降低到 $144 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 由于吸附链从自由链上解缠结, 在整个解缠结的时间尺度中, 吸附链的伸展链构象可以保持在此温度, 主要发生滑移流动。继续降温到 $142 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 更多的链或者同一个链中更多的链片段可以吸附在毛细管的内壁上, 这样降低缠结点间距离且抑制了自由链从吸附链上解缠^[59]。

剪切带是另一种非线性流变行为, 它和壁滑有相似之处。在剪切形变中, 由于剪切带的形成, 高分子熔体被分割成不同层。沿着速度梯度的方向, 出现

一个两组分的结构并称之为梯度带。实际上，剪切带的不同特性依赖于剪切速率，剪切速率决定了导致不稳定性的物理效应^[60]。剪切带是不同软物质在相同应力下的内在现象，这与屈服有直接关系。剪切诱导相分离及不同浓度相的形成会导致剪切带；从另一方面说，剪切带的形成诱导了不同的结构^[61]。

1.2.2 结晶对流变行为的反作用

在很多情况下，剪切停止之前流场中会出现前驱体或其他有序结构，它们对高分子熔体的流变行为也有很重要的影响。在剪切或伸展流动中，高分子会结晶且并会生成所谓的串晶结构。通常认为串晶由伸直链晶体（shish）和周期性生长在shish周围的折叠连片晶（kebab）以最简单的方式组成。在近期讨论中，最主要的话题之一就是剪切过程中shish前驱体（“排核”或“shish状”前驱体）的形成机理。Alfonso和Kanaya的课题组报道了shish-kebab前驱体以微米级尺寸的存在^[62-65]，这些结构通常出现在结晶初期且深深的影响其最终形态。前驱体的小尺寸和快速动力学为探测带来一些困难，而原位小角/宽角X射线在对结晶前期的理解上起了重要的作用。

图1.8描述了对高分子量分子链拉伸之后并生成亚稳态针状前驱体的shish形成。这些前驱体可以结晶形成shish或通过高分子链的爬行理论机理来溶解。根据经典成核理论，在临界尺寸之下的前驱体趋于松弛但其相互作用会降低松弛动力学。一旦整体的相互作用足够大，体积自由能克服表面自由能，前驱体就会发展成稳定的晶核^[66]。

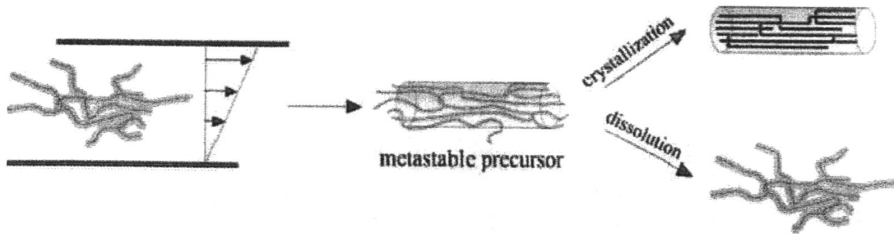


图 1.8 根据尺寸，流动场诱导前驱体结晶或溶解灰色部分为包含链的管道^[66]。

通过加入高分子量组分来提高剪切诱导前驱体的形成，即使是非晶组分也可以达到效果。由于长链的爬行时间很长，高分子量分子链的伸展和取向促进前驱体的生成(图1.9)。链的伸展和取向主要来自剪切速率和剪切应变，这由剪切引起前驱体的形成^[67]。Matsuba组研究了在平衡熔点处对间规聚苯乙烯进行剪切，发现当剪切速率接近终端松弛时间的倒数时，可以观察到取向片晶（kebabs），但是无法观察到伸展链晶体（shish），此时相邻缠结点间的链段仍旧是未伸展状态。这也是通过剪切速率和松弛时间竞争的研究来讨论晶体生长速率及形态。在

这个条件下，松弛时间只会控制取向和伸展链段，但并不是诱导row-nucleated或者shish-like前驱体的唯一因素。

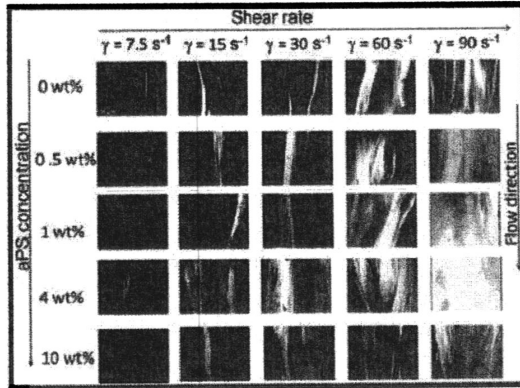


图 1.9 用偏光显微镜观察，在 250 °C 下不同剪切速率中剪切诱导前驱体的形成（iPS 和 aPS/iPS 混合物）^[67]。

在整个过程的后期，流动场诱导结晶在结构的进一步发展上起了重要作用而绳状结构是在早期通过流动场诱导相分离生成的。Hashimoto 教授等人提出，由耦合在动力学不对称组分分子中的应力扩散调节的相分离为导致shish-kebab形成的动力学路径提供了一个关键因素(图1.10)。卷曲-伸展转变局部的发生在致密区域和分层区域之间的桥接部分而产生束状的伸展链。

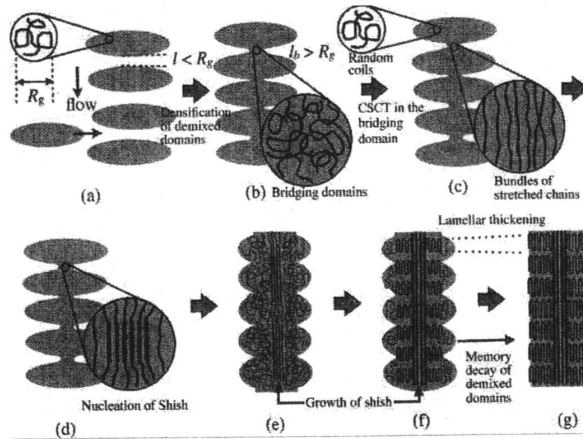


图 1.10 从线性到 shish-kebab 的转变模型图：(a) 分层区域的致密化 (b) 致密区域之间的架桥区域或架桥链的形成 (c) 束状伸展链的形成 (d) 在接枝分层区域的边缘，在架桥结构中 shish 核生长 (e) 束状伸展链及 shish 从边界向区域内部的生长 (f) kebab 片晶从分层区域的无规线团中向 shish 表面的外延生长。(g) 分子链随着已长成的 shish-kebab 进行长程重排，且引起分层区域 shish-kebab 想更有序结构发展的记忆^[68]。

1.3 剪切诱导的流体不稳定现象

1.3.1 密度变化导致的机械不稳定性

在标准流体动力学中^[69,70]流动时流体密度的变化常被忽略，这也隐藏着一个假设，即流体不可压缩。尤其是在简单剪切中并没有压力变化，由于粘性应力和惯性效果可以被忽略，则认为流体体积不变。基于以上两点可知，在简单剪切条件下，任何流动诱导的流体不稳定现象都不会发生。而 Tanaka 等人提出由于密度对粘度的依赖性，在简单剪切中也不能认为体系是不可压缩的，且必须把流动和密度波动耦合起来考虑。我们都知道当剪切速率大于一个临界值时，流体就会变得机械不稳定；而对于粘性流体来说，在中等剪切速率下就会出现这种不稳定行为，包括很多低雷诺数的流体^[71,72]，例如剪切诱导气泡和空洞的生成等^[71]。对于低粘度的流体，流动诱导空穴形成的现象已经被伯努利法则解释。这种惯性压力降和产生了空穴的现象对相当高的雷诺数 Re 也适用。对于低雷诺数 Re 流动，流动诱导的流体不稳定如空穴、剪切带或者剪切局域化等都可以广泛的观察到^[74,75]。Bair 等人通过系统的实验研究，将流变测量方法和直接显微镜观察结合起来，发现剪切流动诱导了空穴的产生并伴随着显著的剪切变稀行为^[72,76]。在低分子量非缠结高聚物熔体中，可以观察到在简单剪切下的空穴形成。液体在空穴出现之前表现为牛顿流体，这预示着这个现象不是由于粘性本构不稳定性引起的^[56,77]。那么对简单剪切下的流体不稳定现象作出新的解释非常有必要且很有基础和实际意义。

对于剪切的流体，已有几位研究人员提出空穴出现的标准。根据他们的标准，如果最大的应力是由剪切变形引起的，空穴就会产生，此分析基于在稳态下不可压缩流体的标准 Navier-Stokes 方程。然而，简单的剪切流动并不伴随着任何体积变化（密度波动）这就不能解释其中的不稳定性。Tanaka 等人在文章^[78]中证明在简单剪切变形中如何伴随着密度波动并提出了一种新的流动诱导不稳定的机制，或者对于违反不可压缩条件的新的标准。

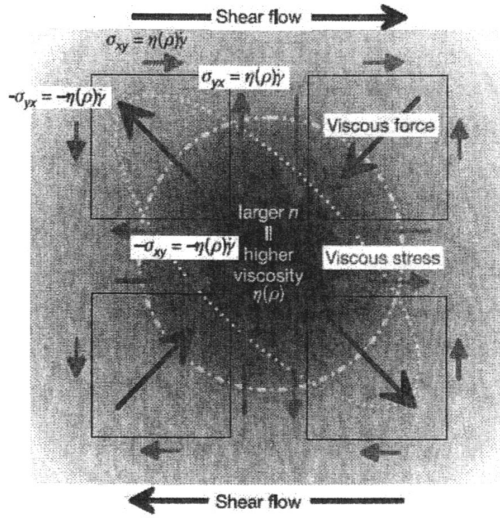


图 1.11 剪切诱导流体不稳定机制的直观解释^[78]。

图 1.11 为 Tanaka 等人对剪切诱导流体不稳定机制的直观解释，由于热扰动和剪切流动（黑色箭头）液体中心的密度较高。粘性应力由绿色的箭头表示，作用在方形的边缘部分。这些粘性应力作用在每个区域的总效果由粗的红色箭头表示，非均匀的粘性力用来提高密度波动。所以致密区沿着 $K_x=K_y$ 的方向变得狭窄，而垂直的方向被拓宽。对于高剪切速率，这种粘性不稳定作用力的作用强于热力学稳定性，则使得流体变得不稳定。

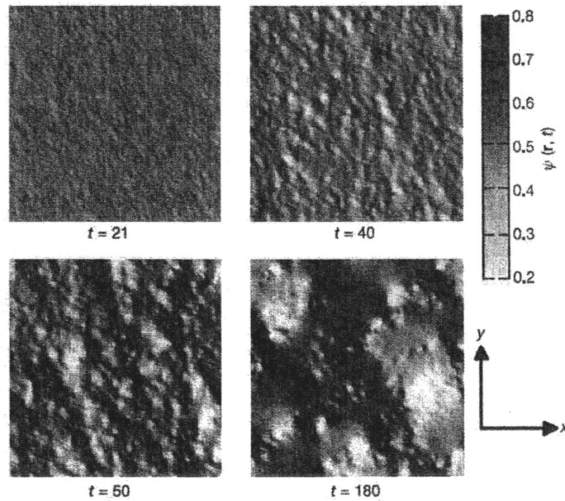


图 1.12 热力学稳定的流体由剪切诱导的不稳定性（剪切速率 $0.125s^{-1}$ （临界值为 0.014），浅色为低密度区，深色为高密度区。最初密度波动沿着 $K_x=K_y$ （单元波矢量）的方向发展，然后波动的振幅增加。在最后阶段，对流和非线性影响扮演重要的角色^[78]。

图 1.12 表示了密度随时间的发展变化，可以看出即使在简单的剪切流动下，

热力学稳定的单相流体都会变的机械不稳定, 在 $t \geq 70s$, 大幅密度波动才可以稳定的保持着。即使简单剪切流在临界剪切速率附近, 热力学稳定流体确实可以变得机械不稳定, 并且发生剪切变稀。

对于可压缩流体动力学可以通过以下流体动力学方程描述。密度遵循连续性方程

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho = -\nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) \quad (1.5)$$

其中 \mathbf{v} 是速度场, 根据 N-S 方程:

$$\rho \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \right) \mathbf{v} = -\nabla \cdot \bar{\Pi} + \nabla \cdot \bar{\sigma} \quad (1.6)$$

$\bar{\Pi}(\mathbf{r}, t)$ 是压力张量, 由局部平衡假设状态下的方程决定的

$$\Pi_{ij} = (p_0 + K_T^{-1} \frac{\partial p}{\partial \rho}) \delta_{ij} \quad (1.7)$$

p_0 是平均压力, $K_T = (\partial p / \partial p)_T / \rho$ 是等温压缩 (Π 的表达式包括非线性的和非局部的贡献), $\sigma(\mathbf{r}, t)$ 是粘性应力。张量表达如下:

$$\sigma_{ij} = \eta(\rho) (\nabla_i v_j + \nabla_j v_i - \frac{2}{d} \delta_{ij} \partial_m v_m) + \zeta(\rho) \partial_m v_m \quad (1.8)$$

d 是空间维数 (立体尺寸), $\eta(\rho)$ 和 $\zeta(\rho)$ 分别是剪切和体积粘性, 它们都依赖于密度。强调在方程 (4) 中的本构关系, 这主要用于简单流体当中, 不包含任何粘弹 (或结构的) 松弛。正是因为这个密度对黏度的依赖性导致了密度波动和剪切流动的耦合作用。

1.3.2 剪切不稳定导致的宏观断裂现象

密度波动或体系内的不稳定运动最终可能导致体系局部破坏或宏观断裂现象, 在断裂的新型流变模型基础上, Tanaka 等人证明断裂及非线性行为是密度波动和变形场偶合作用的结果: 剪切诱导密度波动的提高通过导致致密区和低密度区的动力学和弹性的不对称性增大来实现。这个正反馈可能就是断裂的起始。

材料的断裂通常被分为两类: 发生在虎克弹性区域之后的脆性断裂和在最终断裂之前伴随着非线性区域的韧性断裂。韧性, 是保持大塑性形变而不发生断裂的能力, 是材料高加工性能的关键。在结晶固体中, 位错的生长和传播在塑性变形中起了重要作用。然而对于非晶无定形固体, 由于缺乏周期性, 位错概念不是很好定义。这样, 在无定形固体和过冷液体中塑性变形的机理可能很

显著的不同于结晶固体。为了解无定形材料或无序固体的不均匀塑性变形机理，微观的理论在经典自由体积理论^[77]的基础上已经发展起来。这些理论依赖于下面的物理图像，一个塑性剪切应变定位于结构的弱区域，当应力超过了临界值，则产生自由体积或剪切转换区域^[78]。实验观察到最突出的特性之一就是应力应变关系和变形模型强烈依赖于像温度、剪切速率这样的物理参数^[79]。增加应变速率或降低温度，像应力过冲和剪切变稀这种非牛顿行为变得越来越显著。此外，在足够低温度或足够高应变速率 ($\dot{\gamma}\tau \gg 1$)，破坏性的脆性断裂伴随着显著的宏观应变就会在局部发生。

在大多数材料中，材料密度越低（即更大的自由体积），越表现出流体的行为（更短的松弛时间和更小的模量）。松弛时间和模量对固有密度的依赖导致了密度波动和剪切变形的耦合关系，这是剪切诱导不稳定的关键。值得注意的是：尽管所有剪切诱导不稳定的类型看起来非常的相似，但是不稳定机理都有不同的起源。固体的不稳定性可以被密度对剪切弹性模量很大的依赖性引发，这是静态起源。相反的，流体的和粘弹型不稳定性在本质上都是相同的。不稳定性可以由大的密度对结构松弛时间的依赖，这是单纯的动态起源。

根据传统观点，流变不稳定性认为是在温森伯格数 $\dot{\gamma}\tau > 1$ 时发生。正如图 1.13 (a) 所示。然而之前文中叙述的密度对粘度（或松弛时间）有强烈的依赖性，这可以导致剪切诱导不稳定性甚至在剪切速率接近临界值时就发生，这比通常预期的值 $1/\tau_0$ 低很多。随着剪切速率的增大，断裂类型逐渐从流体型到粘弹型最终变为固体型。

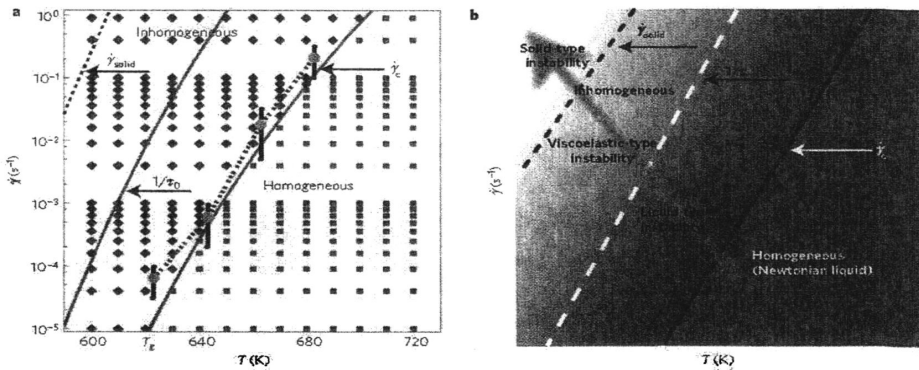


图 1.13 被剪切压缩的粘弹流体动态图像 (a) 数值分析, (b) 图解动态相图^[88]。

图 1.13 中，红色和蓝色的点分别表示相对稳定和不稳定的均匀状态。绿色和红色的实曲线代表预测的在粘性区域中的临界剪切速率。可以看到体系稳定的标准和动态相图中获得的数值相一致，而预测的临界剪切速率远低于松弛时间的倒数（几乎三个数量级）。这样，剪切诱导的均匀状态的不稳定性不应该

归咎于传统流变失稳。黑色的虚线代表固体临界剪切速率，在此之上固态类型的不稳定应该发生。橘黄色圆圈代表在实验中观察到的从牛顿行为到非牛顿剪切变稀行为的交叉剪切速率。根据目前的分析，交叉反应不均匀结构形成，如剪切带的增长。

材料的粘弹性质强烈依赖密度，特别是在 T_g 附近的：动态不对称与密度变化相关，在任何材料中都普遍存在。众所周知，复杂流体像高分子溶液的粘性强烈依赖于组分。这种流体叫做“动态非对称混合物”，因为它们是慢速和快速组分的混合物，通过剪切诱导相分离^[77,82]。Tanaka 等人的研究表明密度在单组份流体中的作用与在以上混合类型中组分的作用相同。简单或复杂流体断裂的一般原则是密度（浓度）波动是通过（渗透）压力依赖剪切黏度和剪切弹性模量，随着剪切诱导机械力发展，暗示着剪切诱导不稳定的基础通用机理。

在对粘弹流体的非线性响应进行表征中，常用手段之一是测量在稳态剪切中应力随着静止状态开始增长的状况。这种实验常在同轴锥板-平板剪切流变仪中展开，一个板以恒定的角速度旋转而另一个板静止。应力常用测量到的总扭矩来计算，而在数据分析中惯性效果总是被忽视。在剪切中一般认为一个稳态速度场在瞬间就可形成，或者相比于应力到达稳态所用的时间来说至少是非常短的。相似的情况在一步大应变剪切实验中也存在。惯性的贡献通常被忽略掉，然而惯性的作用可能很大，至少在剪切初期是有很大影响的。在非稳态流动中，惯性的影响吸引了很多流变学家的注意力^[83-86]，而至今为止所有对启动形变剪切且适当包括了惯性作用的分析中，都基于体系只有单个松弛时间。而在剪切到达稳态之前的振荡是会保持一段时间的，Graessley 等教授认为，当引入更多的真实松弛时间分布时，在剪切到达稳态前的振荡运动会消失很快，此时才近似认为惯性效果可以忽略^[87]。所以有时我们所忽略的却真实存在的现象可能很大程度上影响我们的实验结果。

参考文献

- [1] Kornfield J.A., Kumaraswamy G., and Issaian A.M. 2002. Recent advances in understanding flow effects on polymer crystallization[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 41(25): 6383-6392.
- [2] Hsiao B.S., Yang L., Somani R.H., et al. 2005. Unexpected shish-kebab structure in a sheared polyethylene melt[J]. *Physical Review Letters*. 94(11).
- [3] Hill M.J., Keller A. 1969. Direct Evidence for Distinctive, Stress-Induced Nucleus Crystals in Crystallization of Oriented Polymer Melts[J]. *Journal of Macromolecular Science-Physics*.

- B 3(1): 153-&.
- [4] Li L.B., de Jeu W.H. 2005. Flow-induced mesophases in crystallizable polymers[J]. *Interphases and Mesophases in Polymer Crystallization* Ii. 181: 75-120.
- [5] Seki M., Thurman D.W., Oberhauser J.P., et al. 2002. Shear-mediated crystallization of isotactic polypropylene: The role of long chain-long chain overlap[J]. *Macromolecules*. 35(7): 2583-2594.
- [6] Binsberg, F.I. 1966. Orientation-Induced Nucleation in Polymer Crystallization[J]. *Nature*. 211(5048): 516-&.
- [7] Boukany P.E., Wang S.Q. 2009. Exploring Origins of Interfacial Yielding and Wall Slip in Entangled Linear Melts during Shear or after Shear Cessation[J]. *Macromolecules*. 42(6): 2222-2228.
- [8] Farrell C.J., Keller A., Miles M.J., et al. 1980. Conformational Relaxation-Time in Polymer-Solutions by Elongational Flow Experiments .1. Determination of Extensional Relaxation-Time and Its Molecular-Weight Dependence[J]. *Polymer*. 21(11): 1292-1294.
- [9] Mykhaylyk O.O., Chambon P., Impradice C., et al. 2010. Control of Structural Morphology in Shear-Induced Crystallization of Polymers[J]. *Macromolecules*. 43(5): 2389-2405.
- [10] Tordella J.P. 1956. Fracture in the Extrusion of Amorphous Polymers through Capillaries[J]. *Journal of Applied Physics*. 27(5): 454-458.
- [11] Tordella J.P. 1963. An Unusual Mechanism of Extrusion of Polytetrafluoroethylene at High Temperature and Pressure[J]. *Transactions of the Society of Rheology*. 7: 231-239.
- [12] Osaki K., Kurata M. 1980. Experimental Appraisal of the Doi-Edwards Theory for Polymer Rheology Based on the Data for Polystyrene Solutions[J]. *Macromolecules*. 13(3): 671-676.
- [13] Osaki K., Nishizawa K., and Kurata M. 1982. Material Time Constant Characterizing the Non-Linear Viscoelasticity of Entangled Polymeric Systems[J]. *Macromolecules*. 15(4): 1068-1071.
- [14] Larson R.G., Khan S.A., and Raju V.R. 1988. Relaxation of Stress and Birefringence in Polymers of High Molecular-Weight[J]. *Journal of Rheology*. 32(2): 145-161.
- [15] Morrison F.A., Larson R.G. 1992. A Study of Shear-Stress Relaxation Anomalies in Binary-Mixtures of Monodisperse Polystyrenes[J]. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*. 30(9): 943-950.
- [16] Tapadia P., Wang S.Q. 2006. Direct visualization of continuous simple shear in non-newtonian polymeric fluids[J]. *Physical Review Letters*. 96(1).
- [17] Boukany P.E., Wang S.Q. 2007. A correlation between velocity profile and molecular weight distribution in sheared entangled polymer solutions[J]. *Journal of Rheology*. 51(2):

217-233.

- [18] Hu Y.T., Wilen L., Philips A., et al. 2007. Is the constitutive relation for entangled polymers monotonic[J]. *Journal of Rheology*. 51(2): 275-295.
- [19] Ravindranath S., Wang S.Q. 2007. What are the origins of stress relaxation Behaviors in step shear of entangled polymer solutions?[J]. *Macromolecules*. 40(22): 8031-8039.
- [20] Boukany P.E., Hu Y.T., and Wang S.Q. 2008. Observations of wall slip and shear banding in an entangled DNA solution[J]. *Macromolecules*. 41(7): 2644-2650.
- [21] Mhetar V.R., Archer L.A. 1996. Secondary flow of entangled polymer fluids in plane Couette shear[J]. *Journal of Rheology*. 40(4): 549-571.
- [22] Wang S.Q., Ravindranath S., Boukany P., et al. 2006. Nonquiescent relaxation in entangled polymer liquids after step shear[J]. *Physical Review Letters*. 97(18).
- [23] Graessley W.W. 1982. Entangled Linear, Branched and Network Polymer Systems - Molecular Theories[J]. *Advances in Polymer Science*. 47: 67-117.
- [24] Fardin M.A., Divoux T., Guedeau-Boudeville M.A., et al. 2012. Shear-banding in surfactant wormlike micelles: elastic instabilities and wall slip[J]. *Soft Matter*. 8(8): 2535-2553.
- [25] Fardin M.A., Ober T.J., Gay C., et al. 2012. Potential "ways of thinking" about the shear-banding phenomenon[J]. *Soft Matter*. 8(4): 910-922.
- [26] Wang S.Q., Ravindranath S., and Boukany P.E. 2011. Homogeneous Shear, Wall Slip, and Shear Banding of Entangled Polymeric Liquids in Simple-Shear Rheometry: A Roadmap of Nonlinear Rheology[J]. *Macromolecules*. 44(2): 183-190.
- [27] Heeley E.L., Maidens A.V., Olmsted P.D., et al. 2003. Early stages of crystallization in isotactic polypropylene[J]. *Macromolecules*. 36(10): 3656-3665.
- [28] Brochard F., Degennes P.G. 1992. Shear-Dependent Slippage at a Polymer Solid Interface[J]. *Langmuir*. 8(12): 3033-3037.
- [29] Elmoumni A., Winter H.H., Waddon A.J., et al. 2003. Correlation of material and processing time scales with structure development in isotactic polypropylene crystallization[J]. *Macromolecules*. 36(17): 6453-6461.
- [30] Pantani R., Coccorullo I., Volpe V., et al. 2010. Shear-Induced Nucleation and Growth in Isotactic Polypropylene[J]. *Macromolecules*. 43(21): 9030-9038.
- [31] Heeley E.L., Fernyhough C.M., Graham R.S., et al. 2006. Shear-induced crystallization in blends of model linear and long-chain branched hydrogenated polybutadienes[J]. *Macromolecules*. 39(15): 5058-5071.
- [32] Zhang X.H., Wang Z.G., Muthukumar M., et al. 2005. Fluctuation-assisted crystallization: In a simultaneous phase separation and crystallization polyolefin blend system[J].

- Macromolecular Rapid Communications. 26(16):1285-1288.
- [33] Marrucci G., Grizzuti N. 1983. The Free-Energy Function of the Doi-Edwards Theory - Analysis of the Instabilities in Stress-Relaxation[J]. *Journal of Rheology*. 27(5): 433-450.
- [34] Mykhaylyk O.O., Chambon P., Graham R.S., et al. 2008. The specific work of flow as a criterion for orientation in polymer crystallization[J]. *Macromolecules*. 41(6): 1901-1904.
- [35] Cross M.M. 1969. Polymer Rheology - Influence of Molecular Weight and Polydispersity[J]. *Journal of Applied Polymer Science*. 13(4): 765-&.
- [36] Ratajski E., Janeschitz-Kriegl H. 2012. Flow-induced crystallization in polymer melts: on the correlation between nucleation and specific work[J]. *Polymer Bulletin*. 68(6): 1723-1730.
- [37] Wang Y.Y., Wang S.Q. 2008. From elastic deformation to terminal flow of a monodisperse entangled melt in uniaxial extension[J]. *Journal of Rheology*. 52(6): 1275-1290.
- [38] Doi M.a.S.F.E. 1986. *The Theory of Polymer Dynamics*[M].
- [39] Xia Y., Callaghan P.T. 1991. Study of Shear Thinning in High Polymer-Solution Using Dynamic Nmr Microscopy[J]. *Macromolecules*. 24(17): 4777-4786.
- [40] Bagley E.B., Cabott I.M., and West D.C. 1958. Discontinuity in the Flow Curve of Polyethylene[J]. *Journal of Applied Physics*. 29(1): 109-110.
- [41] Blyler L.L., Hart A.C. 1970. Capillary Flow Instability of Ethylene Polymer Melts[J]. *Polymer Engineering and Science*. 10(4): 193-&.
- [42] Vinograd.Gv, Yanovski.Yg, Yarlykov B.V., et al. 1972. Viscoelastic Properties and Flow of Narrow Distribution Polybutadienes and Polyisoprenes[J]. *Journal of Polymer Science Part a-2-Polymer Physics*. 10(6): 1061-&.
- [43] Boukany P.E., Wang S.Q. 2009. Exploring the transition from wall slip to bulk shearing banding in well-entangled DNA solutions[J]. *Soft Matter*. 5(4): 780-789.
- [44] Ravindranath S., Wang S.Q., Ofecnovic M., et al. 2008. Banding in simple steady shear of entangled polymer solutions[J]. *Macromolecules*. 41(7): 2663-2670.
- [45] Divoux T., Tamarit D., Barentin C., et al. 2010. Transient Shear Banding in a Simple Yield Stress Fluid[J]. *Physical Review Letters*. 104(20).
- [46] Wang S.Q., Ravindranath S., Wang Y.Y., et al. 2007. New theoretical considerations in polymer rheology: Elastic breakdown of chain entanglement network[J]. *Journal of Chemical Physics*. 127(6).
- [47] Cao J., Likhtman A.E. 2012. Shear Banding in Molecular Dynamics of Polymer Melts[J]. *Physical Review Letters*. 108(2).
- [48] Fang Y.Y., Wang G.L., Tian N., et al. 2011. Shear inhomogeneity in poly(ethylene oxide)

- melts[J]. *Journal of Rheology*. 55(5): 939-949.
- [49] Cogswell F.N. 1981. *Polymer melt rheology. A guide for industrial practice*. [M].
- [50] Santamaria A., Fernandez M., Sanz E., et al. 2003. Postponing sharkskin of metallocene polyethylenes at low temperatures: the effect of molecular parameters[J]. *Polymer*. 44(8): 2473-2480.
- [51] Kazatchkov I.B., Hatzikiriakos S.G. 2010. Relaxation effects of slip in shear flow of linear molten polymers[J]. *Rheologica Acta*. 49(3): 267-274.
- [52] Mackley M.R., Moggridge G.D., and Saquet O. 2000. Direct experimental evidence for flow induced fibrous polymer crystallisation occurring at a solid/melt interface[J]. *Journal of Materials Science*. 35(20): 5247-5253.
- [53] Shen B., Liang Y.R., Zhang C.G., et al. 2011. Shear-Induced Crystallization at Polymer-Substrate Interface: The Slippage Hypothesis[J]. *Macromolecules*. 44(17): 6919-6927.
- [54] Gevgilili H., Kalyon D.M. 2001. Step strain flow: Wall slip effects and other error sources[J]. *Journal of Rheology*. 45(2): 467-475.
- [55] Kalyon D.M., Gevgilili H. 2003. Wall slip and extrudate distortion of three polymer melts[J]. *Journal of Rheology*. 47(3): 683-699.
- [56] Larson R.G. 1999. *The Structure and Rheology of Complex Fluids*[J].
- [57] Fan Y.R., Liao H.Y. 2008. Experimental studies on the relaxation behavior of commercial polymer melts[J]. *Journal of Applied Polymer Science*. 110(3): 1520-1530.
- [58] Vanbilsen H.M.M., Fischer H., Kolnaar J.W.H., et al. 1995. A Temperature Window of Reduced Flow Resistance in Polyethylene - in-Situ Waxes[J]. *Macromolecules*. 28(25): 8523-8527.
- [59] Xu H., Lele A., and Rastogi S. 2011. The influence of carbon-based nanofillers on the melt flow singularity of linear polyethylene[J]. *Polymer*. 52(14): 3163-3174.
- [60] van der Gucht J., Lemmers M., Knoben W., et al. 2006. Multiple shear-banding transitions in a supramolecular polymer solution[J]. *Physical Review Letters*. 97(10).
- [61] Malkin A.Y., Semakov A.V., and Kulichikhin V.G. 2010. Self-organization in the flow of complex fluids (colloid and polymer systems) Part 1: Experimental evidence[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*. 157(1-2): 75-90.
- [62] Azzurri F., Alfonso G.C. 2005. Lifetime of shear-induced crystal nucleation precursors[J]. *Macromolecules*. 38(5): 1723-1728.
- [63] Azzurri F., Alfonso G.C. 2008. Insights into formation and relaxation of shear-induced nucleation precursors in isotactic polystyrene[J]. *Macromolecules*. 41(4): 1377-1383.

- [64] Hayashi Y., Matsuba G., Zhao Y.F., et al. 2009. Precursor of shish-kebab in isotactic polystyrene under shear flow[J]. *Polymer*. 50(9):2095-2103.
- [65] Zhao Y.F., Matsuba G., Nishida K., et al. 2011. Relaxation of Shish-Kebab Precursor in Isotactic Polystyrene after Short-Term Shear Flow[J]. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*. 49(3):214-221.
- [66] Balzano L., Kukalyekar N., Rastogi S., et al. 2008. Crystallization and dissolution of flow-induced precursors[J]. *Physical Review Letters*. 100(4).
- [67] Deng C., Fujiwara T., Polec I., et al. 2012. Precursor of Shish-Kebab in Atactic Polystyrene/Isotactic Polystyrene Blend above Nominal Melting Temperature[J]. *Macromolecules*. 45(11): 4630-4637.
- [68] Murase H, Ohta Y., and Hashimoto T. 2011. A New Scenario of Shish-Kebab Formation from Homogeneous Solutions of Entangled Polymers: Visualization of Structure Evolution along the Fiber Spinning Line[J]. *Macromolecules*. 44(18): 7335-735
- [69] Landau L.D., Lifshitz E.M. 1959. *Fluid mechanics*[M]:Elsevier.
- [70] Tritton D.J. 1988. *Physical fluid dynamics*[J]. Oxford, Clarendon Press, 1988, 536 p. 1.
- [71] Bair S., Winer W. 1990. The high shear stress rheology of liquid lubricants at pressures of 2 to 200 MPa[J]. *Journal of Tribology*. 112(2): 246-252.
- [72] Bair S., Qureshi F., and Winer W. 1993. Observations of shear localization in liquid lubricants under pressure[J]. *Journal of tribology*. 115(3): 507-513.
- [73] Archer L.A., Ternet D., and Larson R.G. 1997. "Fracture" phenomena in shearing flow of viscous liquids[J]. *Rheologica acta*. 36(5): 579-584.
- [74] Alsop G.I. *Flow processes in faults and shear zones*. 2004. Geological Society of London.
- [75] Spaepen F. 1977. A microscopic mechanism for steady state inhomogeneous flow in metallic glasses[J]. *Acta metallurgica*. 25(4): 407-415.
- [76] Bair S., McCabe C., and Cummings P.T. 2002. Comparison of nonequilibrium molecular dynamics with experimental measurements in the nonlinear shear-thinning regime[J]. *Physical Review Letters*. 88(5).
- [77] Onuki A. 1997. Phase transitions of fluids in shear flow[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 9(29): 6119.
- [78] Furukawa A., Tanaka H. 2006. Violation of the incompressibility of liquid by simple shear flow[J]. *Nature*. 443(7110): 434-438.
- [79] Cohen M.H., Turnbull D. 1959. Molecular Transport in Liquids and Glasses[J]. *Journal of Chemical Physics*. 31(5): 1164-1169.
- [80] Shi Y.F., Falk M.L. 2005. Strain localization and percolation of stable structure in

- amorphous solids[J]. *Physical Review Letters*. 95(9).
- [81] Kato H, Kawamura Y, Inoue A, et al. 1998. Newtonian to non-Newtonian master flow curves of a bulk glass alloy Pd 40 Ni 10 Cu 30 P 20[J]. *Applied physics letters*. 73(25): 3665-3667.
- [82] Milner S.T. 1993. Dynamical theory of concentration fluctuations in polymer solutions under shear[J]. *Physical Review E*. 48(5):3674.
- [83] Lee J., Fuller G. 1991. Shear wave propagation after stepwise increase of shear rate[J]. *Journal of non-newtonian fluid mechanics*. 39(1):1-15.
- [84] Davies A., Devlin J. 1993. On corner flows of Oldroyd-B fluids[J]. *Journal of non-newtonian fluid mechanics*. 50(2):173-191.
- [85] Davies A.R., Morgan D., and Williams P. 2004. Relating the relaxation spectrum to wave dispersion data[J]. *Journal of non-newtonian fluid mechanics*. 124(1):25-32.
- [86] Arigo M.T., McKinley G.H. 1997. The effects of viscoelasticity on the transient motion of a sphere in a shear-thinning fluid[J]. *Journal of Rheology (1978-present)*. 41(1):103-128.
- [87] Graessley W.W., Milner S.T. 2009. Inertially driven transient response in polymeric liquids[J]. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. 159(1-3):26-33.
- [88] Furukawa A., Tanaka H. 2009. Inhomogeneous flow and fracture of glassy materials[J]. *Nature Materials*. 8(7):601-609

第2章 剪切流变测量装置

2.1 引言

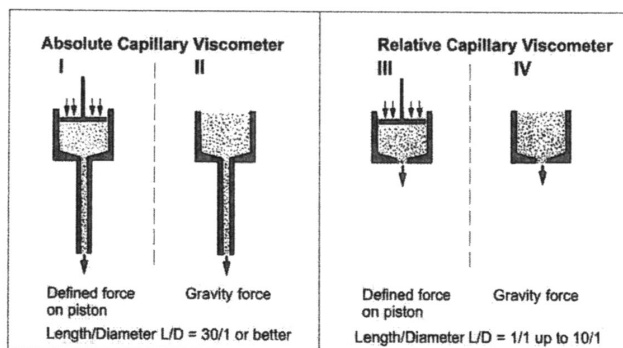
流变学是一门描述外力影响下物体作何响应的学科，本章重点关注高分子聚合物。理想的固体发生弹性形变，当外力移除时，形变所需的能量可以完全回复。而像液体和气体这类理想的流体发生的是不可回复形变，当应力移除时，它们所需的能量不会简单的回复并会以热的形式耗散掉。而高分子既不是理想的弹性体也不是理想的粘性体，它的性能介于两者之间，我们称之为粘弹性。在很多情况下，都可以在最简单的几何形状装置中进行流变测量，但是从这些仪器测得的流体流变学参数都非常复杂。当我们制造一个装置且想从测得的流变参数中获得一些有用的信息时，我们要非常清楚这些测量技术的基础理论及弊端，我们也需要意识到流体可能产生的微结构以及流体和测量装置如何发生相互作用^[1]。

2.2 剪切流变装置类型概述

2.2.1 常用流变测量装置

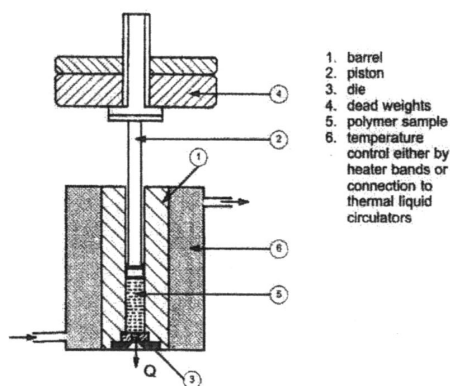
2.2.1.1 毛细管粘度计

很多简单的或者复杂的仪器都可以归入粘度计，但这只能用来测量物质的粘性而不是弹性，即使物质是粘弹性的。毛细管有一个圆形的或者狭缝形的横截面积，在毛细管内的层流可以理解成管状的嵌入层像望远镜那样发生相互滑移。毛细管粘度计对粘性测量结果的质量，取决于提供压力的不同来迫使液体流过毛细管，或者把重力当作驱动力。另外毛细管的长度有长有短，长径比也有高有低。（见图 2.1）

图 2.1 毛细管粘度计的比较^[1]。

其中设计相对简单且我们经常使用的是熔融指数仪，即熔体流动速率仪，主要用来对聚合物熔体的粘度进行分级。高聚物在圆柱形的容器中熔融，通过装有一个或多个固定负载的活塞来将熔体挤出孔口。出口孔是长度很短的毛细管（长径比 $L/D=10/1$ 或者更小）。由于流变仪的限制，这种长度的毛细管不能够保证在毛细管入口和出口孔之间的稳定流动状态和层流有着良好的边界条件。由于压在活塞上的固定负载，系统中有相当大的潜在能量，可以加大样品在出口的流动速度并且克服毛细管入口处的湍流。由于挤出物离开口模时拥有动能，而这个在样品进入毛细管时是没有的，则应该考虑出口效应。

通过测量样品在定义的时间 Δt 内从毛细管挤出的熔体体积来计算粘度。熔融指数仪通常用于测定非牛顿流体，并用来决定它们在生产机器中的加工性能。然而，熔融指数仪中的剪切速率比挤出出口或者注塑成型喷口的速率低几个数量级。所以在这种低剪切速率下的粘度计算来推测非牛顿流体再高剪切速率下的粘度是不合适的。

图 2.2 熔融指数仪^[1]。

2.2.1.2 旋转流变仪/粘度计

市场上有做工精细程度和售价不等的各种旋转流变仪及粘度计。旋转流变仪中的同轴圆筒转子测量仪器来源于图 2.3 (a) 中牛顿平行板剪切仪器, 将上下平板进行弯曲形成圆筒的内部和外部。流体样品充于两个圆筒形成的环形间隙中然后施加给定时间尺度的剪切。如 2.3 (b) 所示。这种条件下的剪切会导致层流而且可以对测试结果进行数学分析, 这些数据以适当的物理单位表现了剪切应力, 剪切速率和粘度。这些同样适于椎板-平板和平行板剪切转子系统, 它们在不同的领域都有不同的应用。

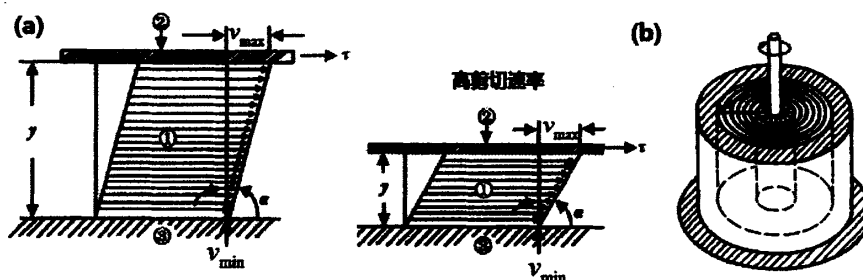


图 2.3 (a) 两平行板之间的熔体流动 ①经受剪切的液体; ②与下方液体接触、具有剪切面积为 A 的移动上板; ③静止下板。 v_{max} 为最大流速; v_{min} 为最小流速; y 为两板之间的距离; α 为角度 (b) 两个同轴圆筒之间环形间隙中的循环流动^[1]。

把上述集合形状转换成绝对流变仪/粘度计, 有两种基本的方案可供选择。

(1) 控制输入应力, 测得产生的剪切速率, 称之为“应力控制或 CS-流变仪”。

(2) 控制输入剪切速率, 测得产生的应力, 称之为“速率控制或 CR-流变仪”。

一些现代的流变仪两种模式都可以实施, 但是还有两种对流变仪的设计分类方法。(1) Searle (2) Couette-测量系统(见图 2.4)。“Searle”测量系统指输入的扭矩和转子速度的测量都在同一个转子轴上。传感系统的设计以便于扭矩数据可以计算转换成剪切应力, 转子速度可以转换成剪切速率。它还意味着转子的驱动和扭矩测量作用在同一个转子轴上。“Couette”测量系统是驱动力在外层圆筒上, 且与粘度相关的扭矩测量在内层圆筒上^[1]。

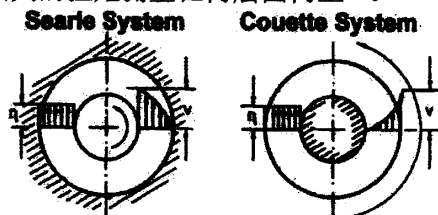


图 2.4 Searle 和 Couette 传感系统中的速度和粘度^[1]。

2.2.1.3 振荡流变仪

文中的振荡测试属于动态测量，使得材料在交变的应力（或应变）作用下，表现出的力学响应规律，其中应力、应变的变化和时间协调的很好。相关的应变可以做到足够小而限制在线性粘弹性区域中。粘弹材料的动态力学性能非常具有实际意义，因为由振荡装置推导出的“粘性”和“弹性”相关参数可以直接和它们的加工过程及最终性能相关联。通过振荡流变仪，我们直接将分子量及其分布与样品的松弛时间相关联。高频阻滞区域表示局部松弛时间且与分子量无关，而低频区域对分子量分布则非常敏感^[2]。

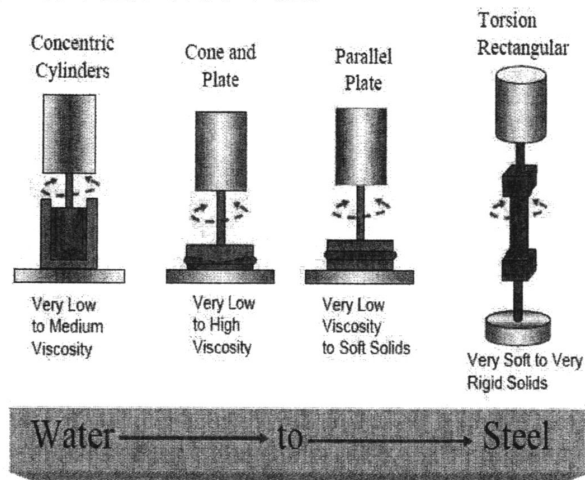


图 2.5 振荡仪器示意图。

小幅振荡剪切（small-amplitude oscillation shear (SAOS)）在本实验中的应用

在文章中，我们经常用到两个表征高分子链的特征时间，终端松弛时间和 Rouse 模型的松弛时间，它们就是利用 SAOS 测量和计算的。这种动态测量的一大特点是可以同时测量流体的粘性和弹性，并通过时温等效公式得到实验不易达到条件下的粘弹性行为。图 2.6 为经典 SAOS 测试示意图。

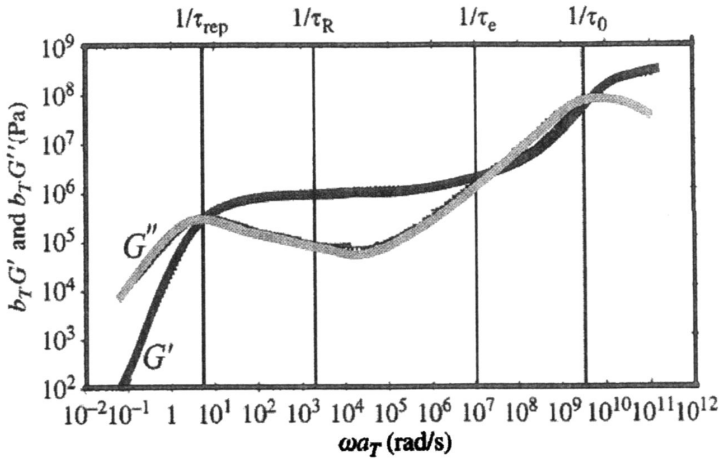


图 2.6 补充小幅震荡测试示意图^[4]。

τ_{rep} —终端松弛时间, τ_R -Rouse 模型松弛时间, τ_e -缠结点间的链段的松弛时间, τ_0 -Kuhn 链松弛时间

本文中对图 2.6 的理解为, 在低频区 (小于 $1/\tau_{rep}$) 分子链可以充分的运动以及摩擦, 此时损耗模量大于储能模量; 随着剪切频率的增大 ($1/\tau_R$ — $1/\tau_e$), 体系弹性模量逐渐增大; 期间损耗模量先减小在增大, 是因为此时整个链的粘性耗散需要时间较长, 无法立刻反应出耗散的效果, 而随后增大是因为频率增大, 整个分子链运动时间不够, 逐渐变为仅有链段的运动, 体系损耗增大; 在高频区, $1/\tau_e$ 和 $1/\tau_0$ 之间, 损耗模量在弹性模量之上, 链缠结的影响可以忽略, Rouse 模型占主导, 只有小珠子摩擦耗散, 而珠子之间的弹簧还未来得及运动。

用小幅震荡剪切(SAOS)对本论文中的样品进行表征, 由配有直径为 25 mm 剪切板的型号为 Physica MCR 301 的旋转流变仪对待测体系进行 SAOS, 测得 iPP 的分子特征参数。

在 144 °C 时 iPP 的终端松弛时间 τ_d 由高温下的 SAOS 结果推得 (见 2.7a 和 2.7b)。将图中储能模量和损耗模量的交叉点处频率的倒数视为 τ_d 。为了更精确的说, 这一点应被视为交叉松弛时间 τ 。时温叠加转换因子由公式 $\alpha_T = 10^{(-4.4 + \frac{2220}{T})}$ [3] 得到, 见图 2.7 (c)。根据以下公式^[4]

$$\tau = \frac{\xi}{T} \tag{2.1}$$

$$\alpha_T = \frac{\xi T_0}{\xi_0 T} \tag{2.2}$$

其中 ξ 是摩擦系数, T 是绝对温度。 ξ 和 T 下角标 0 代表参考温度下的数值。由图

2.7 (d) 可得样品在 144 °C 时的终端松弛时间为 1.5 s。Rouse 模型松弛时间 τ_R 可以通过以下公式计算^[4]

$$\tau_d = 6\tau_R \frac{N}{N_e} = 6\tau_R \frac{M}{M_e} \quad (2.3)$$

其中 N 是每根链中 Kuhn 单元数目, N_e 为缠结点间的 Kuhn 单元数目。 M 是重均分子量 $M_w (= 720,000 \text{ g/mol})$, 缠结分子量 $M_e (= 5800 \text{ g/mol})$ 。用公式 (2.3) 可得在 144 °C 时 Rouse 模型的松弛时间 τ_R 为 2 ms。

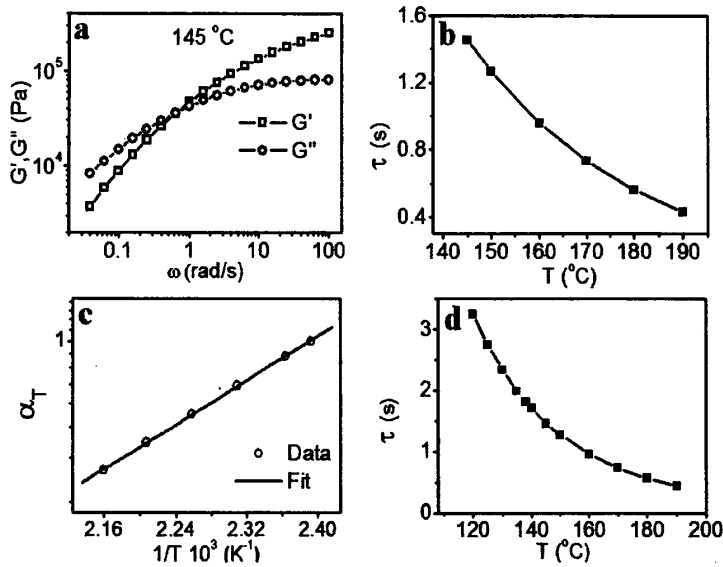


图 2.7 (a) 小幅震荡剪切装置测量 iPP 熔体在 145 °C 时的储能模量和损耗模量。(b) 不同温度下的交叉松弛时间 (c) 在参考温度为 (b) 中的 145 °C, 150 °C, 160 °C, 170 °C, 180 °C, 190 °C 时 iPP 熔体的线性粘弹性移动因子。(d) 在不同温度下推断出的交叉松弛时间。

由于样品的多分散性, 小幅震荡的结果反映了平均终端松弛时间。我们用“交叉松弛时间” τ 来代替文章中的终端松弛时间 τ_d 。

2.2.2 常用流变测量手段

2.2.2.1 剪切诱导流体流动的 4 种模式

1. 两个平行剪切板之间的流动

当一个板运动另一个板静止时, 产生了层流, 这就像一叠卡片中单个卡片的位移运动。在平面板的涂层工艺中, 静止的刮刀片扮演者上板类似的状况。涂层材料-油漆或者胶水—在木板和刀片间的小空隙中发生了层流。

2. 两个同轴圆柱之间环形间隙中的流动

两个同轴圆柱一个固定，另一个旋转。这种流动可以看作是位于同轴层之间位移。这种流动可以在有着同轴圆筒传感系统的套筒轴承和旋转流变计中实现。

3. 通过管道，导管和毛细管的流动

毛细管入口和出口的压力差迫使牛顿流体流动，其直径方向上的速度分布为抛物线形。毛细管流动的变化是在有着矩形截面中管道的流动，就像毛细血管中的狭缝。如果这些用作毛细管流变仪，为了减小侧壁效应，管道宽度应该比深度更大。

4. 在两个平行板或者椎板-平行板旋转流变仪之间的流动

当一个板固定另一个板旋转时，就像扭转一卷硬币引起相邻硬币之间小角度的位移。这种类型的流动是由旋转流变仪引起，样品在平行板或椎板-平板间隙之中^[5]。

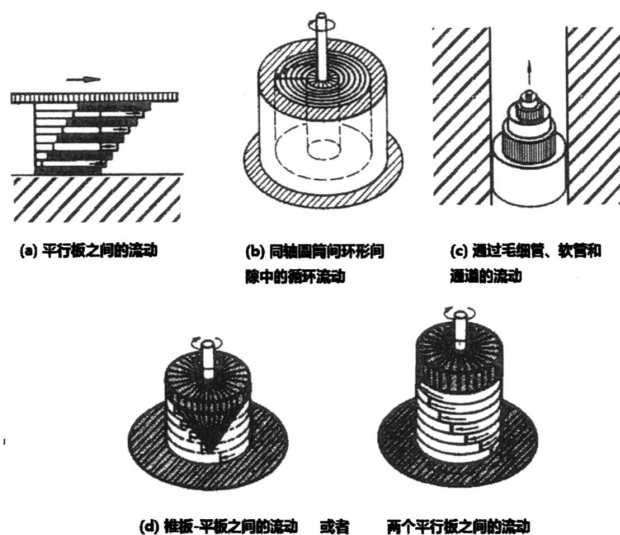


图 2.8 剪切流动模式分类^[1]。

2.2.2.2 强迫振荡实验

代替恒定应力产生的稳态流动，现在更多的是对粘弹样品施加振荡应力或者振荡应变。应力为时间的正弦函数：

$$\tau = \tau_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (2.4)$$

τ -剪切应力； τ_0 -应力振幅； ω -频率角； t -时间

通过流变仪得到时间依赖的应变，这种振荡应力的测试通常被称为“动态测量”。这提供了测试粘弹高聚物的新方法，不同于蠕变和回复实验。动态测量根

据施加的频率可以同时提供样品的粘性和弹性：这个测量模式将指定的角速度/频率和得到的振荡应力/应变相关联。由于标准测量不仅需要特定的频率数据，而且还需要很宽的频率范围，整个过程是比较耗费时间的。测量一种牛顿流体在稳定状态下的动态粘度，旋转流变仪只需花费一两分钟（在设定的时间已经达到的情况下），而在动态测量中测量高聚物的粘弹性或者回复试验，则需要十倍或更长的测量时间。

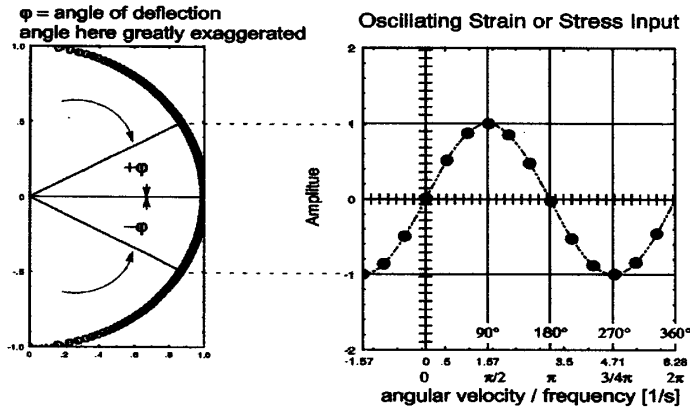


图 2.9 动态测量：施加应变或应力^[5]。

注意：图中的角度 φ 为了便于说明，比实际情况要大很多

用旋转流变仪来进行振荡测试，即无论是旋转的是上平板还是椎板，它们不再是连续不断的朝着一个方向运动，而是根据正弦时间函数以一个小角度 φ 向左和向右旋转。样品放在剪切间隙中，迫使其产生类似于正弦方程的应变并引起样品中产生抵抗应力。这些应力再一次跟随着正弦方式，振幅和相位移动角 δ 与被测试样品的本性相关。在线性粘弹区域中，转子旋转的角度通常非常小，一般不会大于 1° 。这样就可以得出一个对于动态测量非常重要的结论及其适用范围：有粘弹性流体和固体的样品在这种动态测量中不会被机械扰乱且其内部结构不会被破坏。样品只是接受其静态结构的流变学测量。

2.2.2.3 流变测量学中的计算机辅助法

在对大范围的物质进行了多年的流变实验研究后，H. H. Winter 等人对高分子溶液和固体开展了广泛的计算机辅助流变特性方法的研究。除了实施最有可能性的流变实验，目的是使得实验分析方法合适流变仪器，并可从实验数据中获得最佳信息，而不用人工拟合处理。Winter 在 1997 年提出，为了最大化利用计算机辅助方法而避免过度拟合，这应该得到更广泛的应用。怎样提升流变仪的性能及更有效的利用实验数据是流变学家们一直追求的部分。为此他们提出对流变学测量开展一种混合的方法，将实验过程和模拟仿真及计算机图表结

合起来，这样就可以很好的把数据评估从流变实验中分离。事实证明，这种计算机辅助流变学测量（CAR）对于不同流变实验之间的相互检验是一个重要的工具^[6]。

2.2.2.4 商业流变仪

高分子材料的流变性质介于完全弹性和理想的粘性响应之间。流变测试程序包括测量材料对施加形变做出的响应，但对于直接获得的材料流变参数并不足够来完成材料的表征。对于研究目的的不同，可以通过不同种方式来对材料施加形变或者应变，来建立材料性质和应力-应变-时间之间的关系。

有很多著名的流变仪如 Brookfield 粘度计，Haake 流变仪等，可以同时测量体系的粘弹性，且测得数据精确度高。根据研究需要，其剪切间隙可以固定，也可以是动态的。温度范围控制精度可以达到 ± 0.001 °C。且有的软件系统还可以修复在高扭矩下的惯性和顺从性。所以这对于材料的表征来说非常有必要。但是对于我们研究来说，商业流变仪造价高，且其测量方式并不是我们所想要的。所以我们实验组自制了高温粒子示踪剪切流变装置^[1]。

2.3 高温粒子示踪剪切流变装置

2.3.1 电机及相关部件的选择

2.3.1.1 和利时电机

本组实验使用的电机是北京和利时电机技术有限公司的低压无刷伺服电机与驱动系统,并使用 NI 公司的数据采集卡 6009 对电机进行速度控制,即文章前面所述的“速率控制或 CR-流变仪”。伺服电机额定输出功率为 250 W, 额定转矩 0.796 Nm, 额定转速 3000 rpm。电机配有绝对位置传感器（编码器），16384 脉冲/转（16 位）。电机的主要部件见表 2.1。

表 2.1 电机主要部件型号

部件名称	生产厂家	型号
低压无刷伺服电机	北京和利时电机技术有限公司	57DOL-2530-L8
低压伺服驱动器	北京和利时电机技术有限公司	HUM130508-A
1:100 行星齿轮减速器	北京和利时电机技术有限公司	PS60-100
数据采集卡	美国国家仪器（NI）公司	6009
直流开关电源（24V）	明纬电子有限公司	S-350-24

2.3.1.2 静态扭矩传感器与数据采集

高温粒子示踪剪切流变装置中力学数据采集由传感器和下剪切平板连接来实现。由于下平板为静止状态，实验中使用的是中国航天空气动力研究院提供的型号为 AKC-11 (10 Nm) 静态扭矩传感器，即传感器轴不动，壳体不动。静态扭矩传感器与高精度的放大器配合使用，其输出信号为 0 ± 5 V。扭矩信号的采集由 NI 公司提供的数据采集卡 NI-USB6009 进行，输出信号为电压信号。

由电机参数可知，每伏电压对应电流为 2.6A，乘以具体电机的转矩系数，就是每伏电压对应的转矩输出。可得 100W 电机对应扭矩 0.0597 Nm/A; 250W 电机对应扭矩 0.115Nm/A。电机与旋转上椎板之间安装了减速器，对于减速器 1:10 的效率为 95%，减速器 1:100 的效率为 90%。本实验中利用对 250W 电机，配合 1:10 减速器。数据采集得到的 1V 电压对应扭矩为

$$M(1V) = 0.115 * 90\% * 2.6 = 2.8405(N \cdot m) \quad (2.5)$$

为了使用到最符合实验条件的传感装置，先选择量程大的传感器 10 Nm 直接对 iPP 样品进行剪切，在 $30s^{-1}$ 左右的剪切速率下可得电压大小为 0.5 V 左右，即扭矩大约为 1.4 Nm。这就能确认传感器选择合适，且 1 Nm 量程的传感器在此不适用。

椎板-平板剪切流变仪中物料粘度公式

$$\eta_a = \frac{3M\theta_c}{2\pi R^3 \omega} \quad (2.6)$$

其中 R 为剪切板半径， θ_c 为椎板角度，转速 ω ，可推得扭矩公式为^[2]

$$M = \frac{2\pi R^3 \omega \eta_a}{3\theta_c} \quad (2.7)$$

在椎板-平板剪切中，剪切速率 $\dot{\gamma} = \omega / \theta_c$ ，剪切应力 $\sigma = \eta_a \cdot \dot{\gamma}$ ，所以可推得剪切应力与扭矩的关系为

$$\sigma = \frac{3M}{2\pi R^3} \quad (2.8)$$

(在本实验装置中， $\theta_c = 5^\circ = \frac{\pi}{36}$ ， $R = 12.5 * 10^{-3}$ m) 可得 $\sigma = 244462M$ (单位 Pa)

表 2.2 数据采集配件

部件名称	生产厂家	型号
扭矩传感器	中国航天空气动力研究院	AKC-11 (10 Nm)
数据采集卡	美国国家仪器 (NI) 公司	6009
直流开关电源 (24 V)	明纬电子有限公司	S-350-24
CCD 摄像机	AVT Cameras	PIKE F-032B

2.3.1.3 CCD 图像采集及数据处理

剪切过程中真实流动场图像采集：实验运用配有摄像机 (AVT PIKE F-032B, 配物镜 MTD20-90) 的 CCD (Charge Coupled Device) 来拍摄剪切过程中的熔体流动情况。由图 2.10 可看到, 流变仪的转子系统为锥度 5° , 直径 25 mm 的椎板-平板构成, 不锈钢制成的上下板均经过发黑处理来消除光学反射。固定的下平板上有一个长 0.5 mm 宽 2.0 mm 的长方形狭缝 (玻璃窗口) 以作为光学通道。波长为 532 nm 的绿色激光从下板狭缝进入剪切室, 照亮样品中的示踪粒子, 再由 CCD 拍摄其运动情况。在本实验中 CCD 的分辨率为 $6 \mu\text{m}$ 且最大图像采集速率为 200 幅每秒 (fps)。

CCD 的分辨率为 $6 \mu\text{m}$, 画面的最高采集速度为 200 fps。两张连续图之间的粒子运动速度只需要 0.005 秒。以 $\dot{\gamma}_{\text{apparent}} = 20.6\text{s}^{-1}$ 和 $\gamma_{\text{real}} = 2.7$ 条件下为例, 采用公式

$$\frac{(x_2 - x_1) * 6 \mu\text{m}}{0.005\text{s} * 1000 \mu\text{m} / \text{mm}} \quad (2.9)$$

来计算粒子运动速度。在公式当中, x_1 和 x_2 代表着在两张连续图片中同一层的粒子运动位置。通过计算不同层的粒子, 我们可以得到速度剖面图。这些真实的应变速率可以由每条速度曲线推导出, 真实的应变可以由编码器直接测得。

2.3.2 仪器整体使用说明

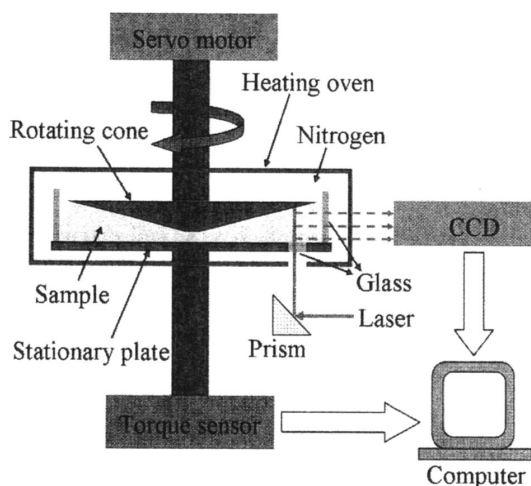


图 2.10 配有 PTV 装置的锥板-平板流变仪示意图。

图 2.10 为实验室自制的带有粒子示踪 (PTV) 功能的锥板-平板剪切流变仪, 利用此装置可以同时获得流变数据与熔体运动剖面。流变仪装配有直径 25 mm 的不锈钢锥板-平板, 锥角是 5° , 锥板表面采用镀锌发黑 (消除光学反射)。旋转的上锥板由伺服电机控制 (北京和利时电机技术有限公司, 57DOL-2530-L8), 固定的下平板连在静态扭矩传感器上 (中国航天空气动力技术研究院, AKC-11, ± 10 Nm)。下平板上开有一个玻璃窗口 ($0.5 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$), 作为光学通道。绿色激光 ($\lambda = 532 \text{ nm}$) 从下板窗口进入样品内部, 样品中示踪粒子的运动可以被黑白 CCD 摄像机捕捉到。CCD 的分辨率是 $6 \mu\text{m}$, 最高图像采集速率是 200 帧/秒。整个实验过程加热炉内通氮气保护。

2.4 改变加减速装置调试

2.4.1 电机及相关部件的选择

本组实验使用的电机是日本安川电机有限公司的伺服电机与驱动系统, 并使用美国国家仪器 (NI) 公司生产的 NI-USB6009 数据采集卡对电机进行速度控制, 即文章前面所述的“速率控制或 CR-流变仪”。伺服电机额定输出功率为 400 W, 额定转矩 1.27 Nm, 额定转速为 3000 rpm。电机配有绝对位置传感器 (编码器), 16384 脉冲/转 (16 位)。配有型号 PS60-100 (减速比 100:1), 额定力矩 37 Nm 的森创伺服行星减速器。

该装置采用 Labview 软件编写伺服电机运动控制程序，通过 NS600 安川电机驱动器将控制指令发给编码器，控制电机精确运动。同时编码器可以反馈电机实际位移。利用 MWE820B 迈威隔离转换器，通过 USB 向 RS-232 转换，且不需外加电源；光电隔离能很好的隔离通讯时工作环境中的电磁干扰。

表 2.3 电机主要部件型号

部件名称	生产厂家	型号
伺服电机	日本安川电机有限公司	SGMJV-04A
伺服驱动器	日本安川电机有限公司	JUSP-NS600
100:1 行星减速器	北京和利时电机技术有限公司	PS60-100
数据采集卡	美国国家仪器 (NI) 公司	6009
隔离转换器	迈威科技电子有限公司	MWE820B
直流开关电源 (24V)	明纬电子有限公司	S-350-24

2.4.2 程序调制

根据要求，编写 Labview 程序使电机控制上椎板旋转，可以以一定的加速度达到所需剪切速率，也可以在停止的时候以一定的减速度减为零。但是测试发现，先开启采集程序，再给电机上位，采集立刻停止死机。由于这个装置都置于不锈钢架上，其中电磁的传播可能会干扰采集，先将传感器置于绝缘桌面上再测试，发现相同操作后采集程序不会死机，但采集噪音较大，对整体的采集效果无太大改善。在这种情况下，产生这么大采集影响的如果不是普通的电磁干扰，可能就是电流的直接冲突，则尝试改变开启程序的顺序，先给电机上位，等待一小段时间后再开启采集，图 2.11 为 145 °C 时 5.0 s⁻¹，加速 50 ms，匀速 15.0 s，减速差值 20，单位时间 100 ms，共 20.5 s 情况下得到的数据。可见采集数据可满足要求。开启电机与开启采集的顺序对于数据采集有很大的影响。图 2.12 为剪切实验中改变加速时间与减速时间后获得的应力-应变曲线。

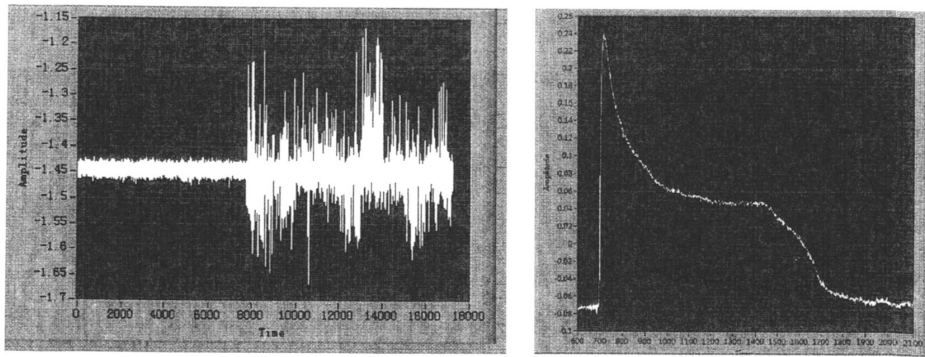
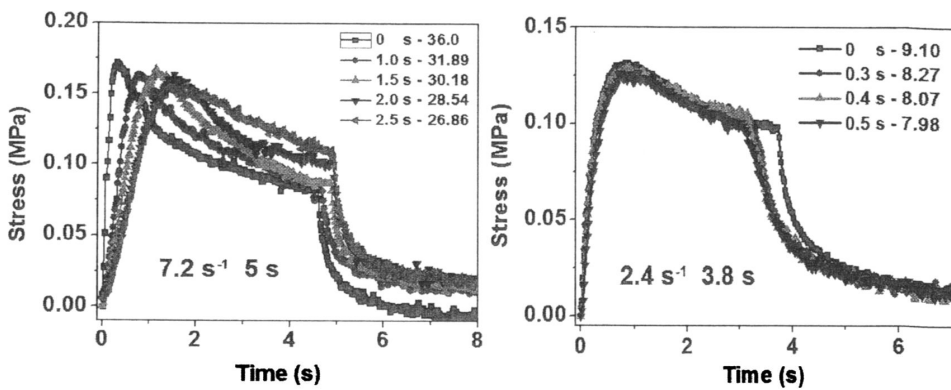


图 2.11 测试中的流变数据采集。

图 2.12 剪切速率分别为 7.2 s^{-1} 和 2.4 s^{-1} 的改变加速时间和改变减速时间剪切后的应力-应变曲线。

2.5 温度跳变装置的设计

2.5.1 设计目的

对高分子熔体实施高温剪切更易保证流动场的均匀性及剪切的可控性，即此时外场对分子链及内部结构的影响更大。首先，在高温下对高分子进行剪切并迅速降温，可将剪切效果保存下来并根据外场及松弛时间的对应来分析单纯分子链的流变行为，并排除结晶的影响。其次，在熔点附近高分子链活动性很强，对高分子熔体实施剪切，可得到较为规整的分子链排布，迅速降温可将伸展的分子链较好的保存下来且抑制非静态松弛，最终得到取向度和晶体排列规整度相对高的制品。

2.5.2 设计方案

首先要实现温度跳变，实验上准备在高温剪切停止后立刻通入低温导热油并进行循环来实现。如图 2.11 所示在原来剪切装置的基础上，保持电机、减速器、上下剪切板及传感器不变，将剪切转子系统置于不锈钢圆盒（外径 46 mm，内径 42 mm，壁厚 2 mm，高度 25 mm）内。给不锈钢圆盒外左右两个蓝色管道加上阀门，外接自动控温循环油泵来通入导热油并对其温度及流量进行控制，以实现温度跳变。

但是在剪切中如果有导热油的存在，很容易发生剪切板与样品之间的滑动。壁滑导致剪切板的力无法很好的加载在样品上而大大削弱剪切效果，且实验对升温速率没有特殊要求，所以仍旧使用加热棒加热的方案，所用单头加热管尺寸为直径 8 mm，长度 35 mm，承载电压 36 v，功率为 50 W，将装置及样品从室温升至 220 °C，可满足升温要求。如图所示，此不锈钢圆盒外部焊有三个圆柱型通孔，便于加热棒插入。在整个加热部分外部包上保温套，有利于温度保持。整个加热过程中通入氮气，有利于加热温度均匀。

所选用高温循环器为南京凡帝朗科技公司生产型号为 GX-2005，可以做到水油两用且温度可达 300 °C，并可以建立第二个恒温场。整个循环器外形尺寸约为 250*300*350 mm³，工作容积槽为 240*150*150 mm³。外循环泵流量大，可达 8 L/min，即 133 ml/s，相当于每秒腔体可换油三次。配套输油管尺寸为内径 10 mm，外径 12 mm，并可耐高温 300 °C。

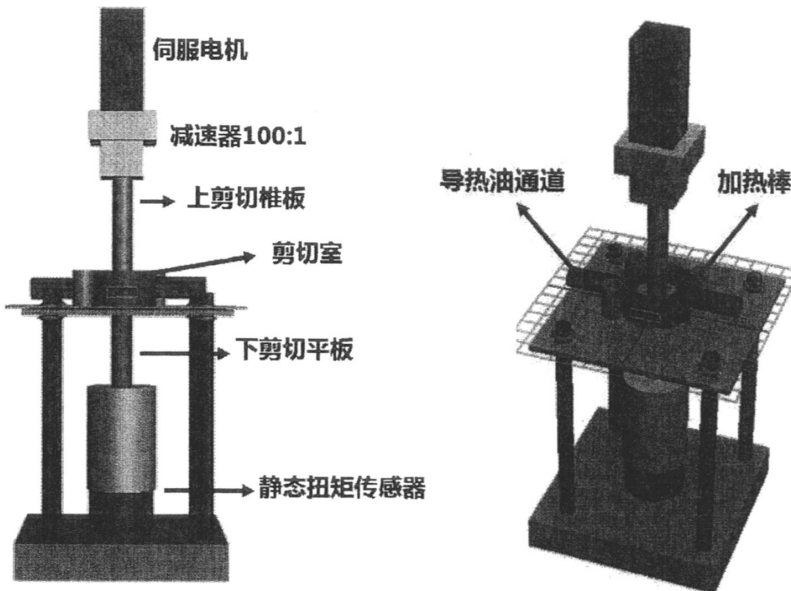


图 2.13 温度跳变装置的三维示意图。

参考文献

- [1] A.A. Collyer. D.W. Clegg. 1998. Rheological Measurement, second edition[M]. London. Chapman&Hall.
- [2] 吴其晔, 巫静安. 2002. 高分子材料流变学[M]. 北京: 高等教育出版社 p173, p191.
- [3] Acierno. S., Coppola. S., Grizzuti. N. et al. 2002. Coupling between kinetics and rheological parameters in the flow-induced crystallization of thermoplastic polymers[J]. Macromolecular Symposia. 185(1) 233-241.
- [4] Rubinstein. M., Colby R.H., 2003. Polymer physics[M]. OUP Oxford.p334, p312.
- [5] Schramm Gebhard, Haake. Gebrueder. 1994. A practical approach to rheology and rheometry[M]. Haake Karlsruhe.
- [6] Winter, HH. Mours, M. Baumgärtel, M. Soskey, PR. 1998. Computer-aided methods in rheometry [M] Rheological Measurement. Springer p47-98.

第3章 惯性和弹性回复对流动场诱导等规聚丙烯

结晶影响的研究

3.1 引言

流动场诱导结晶 (FIC) 在 高分子加工工业中非常重要, 因为几乎所有的加工操作像挤出和注射成型等都包括流动场, 它们可以通过诱导链伸展和取向来改变其结构和形态并最终控制产品性能^[1-7]。施加外部流动场导致高分子链构象改变并随后影响链之间的组成路径如结晶^[8-10], 那么理解 FIC 需要流动场和结晶行为的直接关联^[11-13]。由于非线性流变行为^[14-20]和流动的不稳定性, 局部流动场跟表观参数会有很大的不同^[21-23], 导致流动场参数和结晶的关系更加复杂。因此, 直接探测局部流场和结晶行为的关系将使我们更加接近 FIC 的真实图像。

在前文中已提到与结晶相关的流动场参数像应变 (ϵ 或 γ) 和应变速率 ($\dot{\epsilon}$ 或 $\dot{\gamma}$) 是研究 FIC 的核心问题^[24], 温森伯格数 ($W_e = \dot{\epsilon}\tau_d$ 或 $W_e = \dot{\gamma}\tau_d$) 和流动比功的提出更是加深了我们对流动场效应的理解。所有的工作都强调了流动场参数和结晶的定量关系是理解 FIC 的基础, 然而, 可能被实验中均匀流动的假设所转移。因为 FIC 实验通常在非线性流变区, 真实的流动场参数与表观参数可能有较大的偏离^[25-27]。第一是电机驱动的机械时间常数和剪切装置的加速上限问题, 这由电机扭矩、旋转部分的重量及样品的粘度共同决定。让旋转部分达到设定速度总是需要一定的时间, 这使得在阶跃应变的流动中, 真实流动参数和设定参数之间产生差距。第二是壁滑问题, 使样品整体的流动速率与表观速率完全不一样, 且在高分子熔体和剪切壁之间产生了比高分子流体内部更强的剪切作用^[28-32]。近几年来, 由粒子示踪测速仪 (PTV)^[33]在缠结高分子流体中发现的剪切带现象^[34-37]表明在高分子流体内部也会产生不均匀流动, 且剪切带会把样品切割成不同流动速率的若干层。而另一个非线性行为就是延迟断裂^[7, 22, 48, 107], 这在宽分子量分布的高分子体系内更容易发生^[41, 42]。在这种情况下, 高分子链的松弛伴随着非均匀和非静态松弛行为^[39, 43, 44], 表观流动参数与局部区域的完全不一样将导致表观流动参数与结晶行为的错误相关。

值得注意的是, 以上所讨论对非线性流变行为的解释仍旧存在很大的争议。对 FIC 的研究同样可以有助于对高分子流变学的理解^[45]。普通的流变仪只提供应力-应变或应力-时间曲线, 然而链的构象和动力学信息可以从这些数据中推导出来, 也可能随着不同理论或模型的变化而导致差异性。由于 FIC 与流动场

诱导高分子链的构象转变有着直接的关系,那么对流动场诱导晶体结构和形态的测量使得我们可以推导链的构象并且揭示非线性流变行为的基本物理图像。

在目前的工作中,我们利用 PTV 装置直接捕捉 FIC 实验中的真实流动场信息,并结合同步辐射微焦点宽角 X 射线 (SR- μ WAXD) 来离线探测晶体的取向^[46,47]。剪切后样品厚度方向的晶体取向度分布与非静态松弛行为有关,延迟断裂导致了在样品厚度方向晶体取向分布不均,而惯性^[48]和弹性回复力的相互作用主要导致了延迟断裂的发生。

3.2 实验部分

3.2.1 样品制备

由 SABIC-Europe 公司提供的等规聚丙烯 (iPP) ($M_w = 720\text{kg/mol}$, $M_n = 150\text{kg/mol}$), 熔融指数大约在 0.3 g/10 min (230 °C / 2.16 Kg, ASTM D1238), 分子参数由配有 25 mm 平行板的 Physica MCR 301 旋转流变仪测得。由高温小幅震荡剪切 (SAOS) 实验得在 144 °C 时熔体的交叉松弛时间 τ 为 1.5 s。

用作示踪粒子的镀银玻璃微珠尺寸为 10-20 μm , 在 140 °C, 以二甲苯为溶剂中与 iPP 进行搅拌混合。当完全均匀共混后, 将混合体系倒入乙醇中析出所需样品。收集沉淀物并在真空烘箱内室温干燥一星期。

3.2.2 仪器设备

图 3.1 是实验室自制配有 PTV 的椎板-平板剪切流变仪装置图, 利用此装置可以同时获得高分子熔体的流变数据及速度剖面图。流变仪配有直径为 25 mm, 椎角为 5° 的不锈钢椎板-平板, 为了消除光反射, 不锈钢表面均有发黑处理。上部的椎板由电机控制 (北京和利时电子科技有限公司 57DOL-2530-L8) 旋转, 下固定的平板与静态扭矩传感器相连 (China Academy of Aerospace Aerodynamics, AKC-11, 610 Nm)。下板的玻璃窗口 (0.5 mm * 2 mm) 用作光入口, 绿色的激光 ($\lambda = 532\text{ nm}$) 通过玻璃窗口照亮样品内部, 一个电耦合 (CCD) 摄像机 (AVT PIKE F-032B, MTD20-90) 用来捕捉跨越剪切方向的真实流动场信息。CCD 的分辨率为 6 μm 且最高的采集速率为 200 副/秒。整个实验中通氮气为了保护样品避免氧化且使得腔体内的温度均匀。

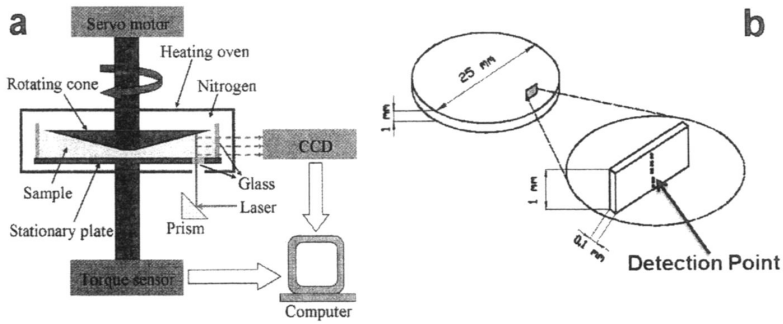


图 3.1 (a) 配有 PTV 的椎板-平板流变仪和 (b) 为 SR- μ WAXD 检测的切片样品的原理图。

3.2.3 实验细节

混有示踪粒子的 iPP 样品以 $8.5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率被加热到 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，保持 20 分钟消除热历史。然后以 $4.5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降温到 $144\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，在给定的剪切速率和应变下施加剪切（见图 3.2）。通过 CCD 可以捕捉到剪切过程中和剪切停止之后的真实流动场信息。在剪切停止之后，样品等温结晶一小时，然后在室温下自然冷却，最后拿出剪切后的完整样品做离线 X 射线散射检测。

剪切后样品的片晶平均取向度先由组内的二维小角 X 射线散射 (2D-SAXS) 装置检测，沿着样品厚度方向的取向度分布则由上海同步辐射光源 (SSRF) BL15U 站上 SR- μ WAXD 检测。在样品径向方向大约 10.5 mm 处切下一个 0.1 mm 厚的矩形片，用于 SR- μ WAXD 检测（见图 3.1b）。X 射线的波长为 0.065 nm ，微焦点的光斑为 $3 \times 6\text{ }\mu\text{m}^2$ 。样品到探测器的距离为 255.2 mm ，一个 Mar 165 CCD 探测器用来获取二维宽角 X 射线衍射图。在我们的计算中，取向度由赫尔曼取向参数来定义。

$$f = \frac{3\langle \cos^2 \phi \rangle - 1}{2} \quad (3.1)$$

其中 ϕ 是流动方向和片晶取向方向的夹角。

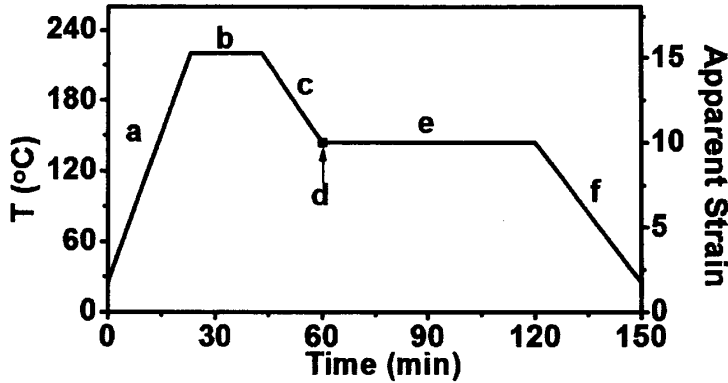


图 3.2 图解表示实验控温过程 (a) 有示踪粒子的样品以 $8.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热到 220°C (b) 样品在 220°C 保持 20 分钟消除热历史 (c) 样品以 $4.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率降温到 144°C (d) 对样品在给定的剪切速率和应变下施加剪切 (e) 剪切后的样品在 144°C 等温结晶一小时然后 (f) 自然冷却到室温。

3.3 结果与讨论

3.3.1 实验结果

对 iPP 样品实施固定表观应变 γ_{apparent} 为 10, 应变速率由 0.15 到 19.6 s^{-1} , 及固定表观应变速率 $\dot{\gamma}_{\text{apparent}}$ 为 20.6 s^{-1} , 应变由 0.3 到 27.7 的两组一步剪切实验。图 3.3 为从所有实验中挑选了具代表性的数据来反应实验规律。图 3.3(a) 和图 3.3(b) 分别为固定值为 10 和 20.6 s^{-1} 的应力-应变曲线。我们在横坐标用时间来代替应变且同时采集到了剪切停止后的应力。可以看出, 应力先呈线性增长直到最大值, 然后下降到平台区。应力过冲点和平台区的数值都随着应变速率的增大而增大。有趣的是, 当应变大于王十庆教授^[31]所提的应力过冲点或者屈服点时, 应力在剪切停止之后的松弛快于应变小于过冲点的。更快速的应力松弛表明当应变超过应力过冲点时, 诱发了大的结构变化或者“破坏”。

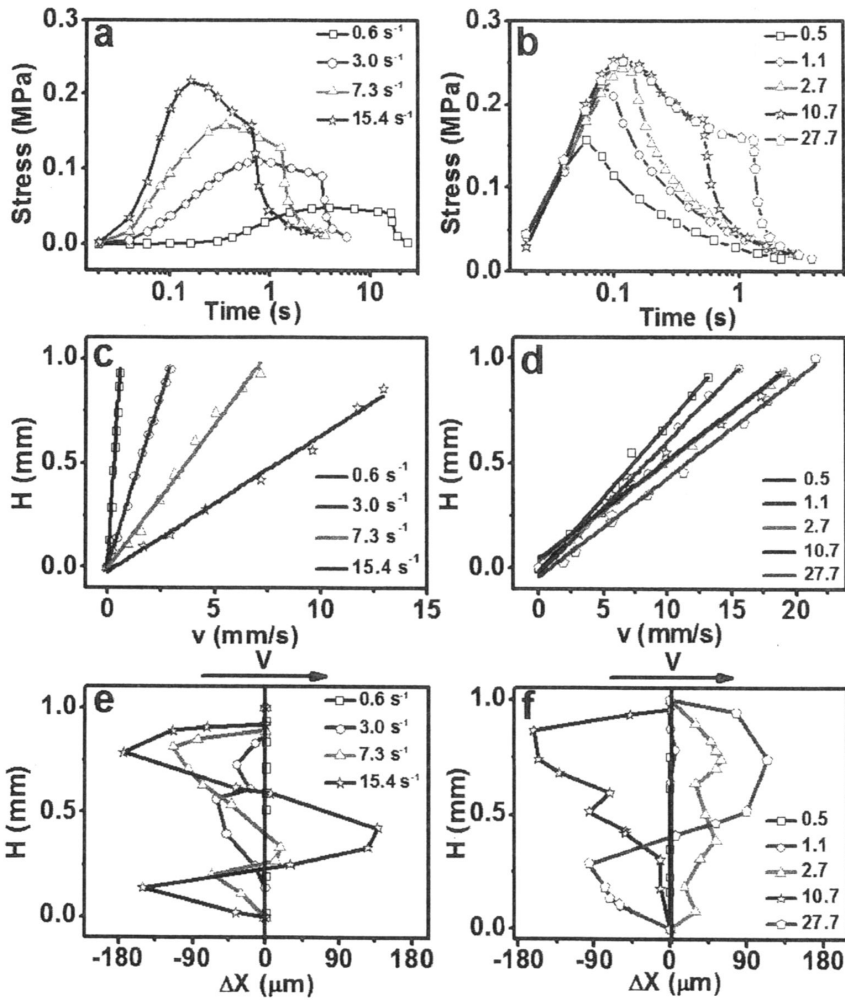


图 3.3 (a)和(b)为应力应变曲线, (c)和(d)是在剪切过程中的速度剖面图, (e)和(f)是对过冷熔体剪切停止之后的示踪粒子的位移。(a) (c)和(e)是样品在固定表观应变 $\gamma_{apparent} = 10$, 不同应变速率下的剪切, (b) (d)和(f)是在固定表观应变速率 $\dot{\gamma}_{apparent} = 20.6s^{-1}$, 不同应变下的剪切。

借助原位 PTV 装置, 我们可以看到剪切流场中的整个场景。通过计算在 iPP 熔体中均匀分布的示踪粒子, 我们将从底部平板到上部椎板即跨越整个剪切间隙距离的速度剖面图绘在图 3.3 (c) 和 3.3 (d) 中, 代表熔体在其位置的运动。在研究这个工作的所有实验中, 椎板和平板之间的熔体流动速度保持线性且只有一个值, 证明在剪切过程中无剪切带或不稳定现象的出现。图 3.3 (c) 中显示, 固定应变为 10 的时候, 当施加大剪切应变时预设的剪切速率可以得到。然而, 从图 3.3 (d) 可以看到, 当应变小于 1.1 的时, 从 PTV 捕捉到的真实剪切速率明显比设定值要小。例如, 当应变为 0.5 时, 真实的剪切速率只达到了 13.3

s^{-1} ，这只比设定值 $20.6 s^{-1}$ 的一半大一点。这就提醒了我们在 FIC 研究中，由于电机需要时间来加速，机械时间常数也应该被考虑进去。

图 3.3 (e) 和 (f) 代表了剪切停止之后停留时间为 1 分钟的示踪粒子位移。根据图 3.3 (e) 和 (f) 绘出的数据，剪切后的运动可以分为四种情况。第一种是剪切停止之后无运动发生，此时样品在低剪切应变和速率下剪切。恒定应变 10，当剪切速率为 $0.6 s^{-1}$ (见图 3.3 (e)) 时没有观察到示踪粒子的宏观运动，此时温森伯格数 $W_e = \dot{\gamma}\tau_d = 0.9$ 。当表观应变速率为 $20.6 s^{-1}$ ，当应变大约为 1 时，也没有观察到剪切后的运动 (见图 3.3 (f))。在情况 (I) 中，分子链在一步剪切之后发生均匀的静态松弛。在情况 (II) 和 (III) 中，粒子在剪切停止之后分别向后和向前运动。特别注意的是“向后”是指在一步应变剪切后，熔体运动方向与剪切方向相反，而“向前”则是与剪切方向一致。在图 3.3 (f) 中，样品在 $\dot{\gamma}_{apparent}$ 为 $20.6 s^{-1}$ 且 γ_{real} 为 10.7，及 $\dot{\gamma}_{apparent}$ 为 $20.6 s^{-1}$ 且 γ_{real} 为 2.7 分别属于情况 (II) 和 (III)。此时认为后退运动为弹性回复力的作用而前进运动为惯性影响，在后面将做讨论。

表 3.1 表观及真实的流变参数

Number	$\dot{\gamma}_{apparent}$ (s^{-1})	$\gamma_{apparent}$	$\dot{\gamma}_{real}$ (s^{-1})	γ_{real}	Appearance of Delayed Fracture	Case Type*
1	0.6	10	0.6	10.0	No	Case (I)
2	3.0	10	3.0	10.0	Yes	Case (II)
3	7.5	10	7.3	9.7	Yes	Case (IV)
4	15.0	10	15.4	10.3	Yes	Case (IV)
5	20.6	0.7	14.3	0.5	No	Case (I)
6	20.6	1.4	15.9	1.1	Yes	Case (III)
7	20.6	2.6	21.3	2.7	Yes	Case (III)
8	20.6	10.3	21.4	10.7	Yes	Case (II)
9	20.6	26.8	21.3	27.7	Yes	Case (IV)

情况 (I) —— 静态松弛

情况 (II) —— 只有剪切后的后退运动发生

情况 (III) —— 只有剪切后的前进运动发生

情况 (IV) —— 剪切后的前进和后退运动都发生

不同于情况 (II) 和 (III)，在情况 (IV) 中，剪切停止之后，同时出现了前进和后退的部分。此时熔体发生了延迟断裂并且被切割成不同层，这些层有前进也有后退，经历着不均匀的和非静态松弛。情况 (IV) 的出现需要大应变和大应变速率。通常来讲，剪切之后运动的位移随着剪切速率和应变的增大

而增大。数据已经列在表 3.1 中。如果前进运动的部分可以归于惯性^[49-51]，那么后退运动的部分归于弹性回复力，两个力在外场流动的作用下产生了相反的方向。

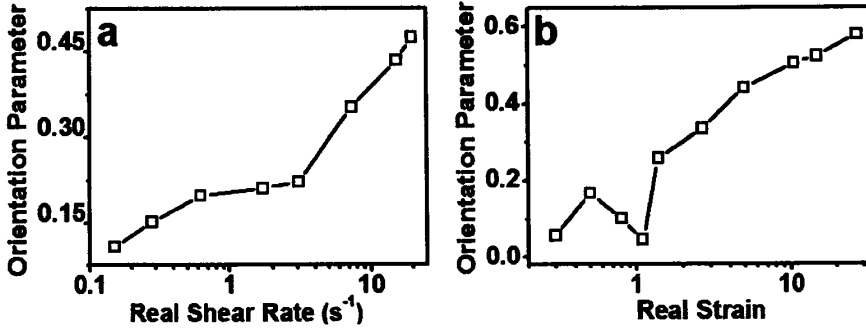


图 3.4 用二维 SAXS 测试的样品在恒定应变 $\gamma_{\text{apparent}} = 10$ ，不同应变速率下剪切及在恒定应变速率 $\dot{\gamma}_{\text{apparent}} = 20.6s^{-1}$ ，不同应变下剪切得到的 iPP 晶体平均取向度。

在用椎板-平板或者平板-平板剪切的 FIC 研究中，总是假设均匀流动和静态松弛，这暗示着在剪切间隙中诱导了均匀的结晶动力学分布及晶体形态。利用 PTV 装置，确定了宽分子量分布的 iPP 的均匀流动，然而剪切后的运动及延迟断裂的发生证明分子链松弛经历着非静态的途径^[21, 39]，我们认为这对结晶行为产生着影响。受限于目前的 PTV 流变装置，我们不能原位跟踪剪切间隙中的结晶动力学分布情况。横跨剪切间隙的晶体取向分布则用离线的 SR- μ WAXD 来检测。在 SR- μ WAXD 检测之前，我们先用 SAXS 来检测剪切后样品的平均取向度，其取向度与剪切速率和剪切应变的关系绘在图 3.4 (a) 和 3.4 (b) 中。在恒定剪切应变或速率下，晶体的取向度随着变化参数的增大而增大，这遵循 FIC 理论中的普遍观点。然而在图 3.4 (a) 中 $0.65 s^{-1}$ 处取向度的下降刚好与剪切停止之后的延迟断裂的开始相吻合，此时 $W_e = \dot{\gamma}\tau_d \approx 1$ 。总的来说，在恒定应变速率 $20.6 s^{-1}$ 的条件下，取向度随着应变的增加而增加。然而在应变为 0.8 和 1.2 时，取向度小于应变比它们更小数值，这有可能归于剪切之后的熔体运动。

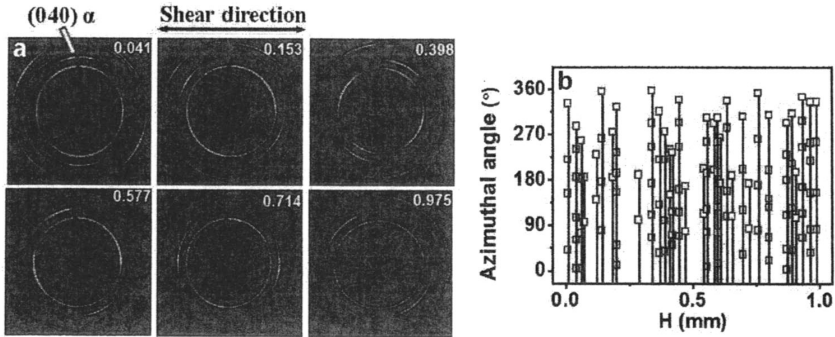


图 3.5 在剪切速率为 20.6 s^{-1} 应变为 0.5 的条件下。(a) 横跨剪切间隙 iPP 样品不同层的二维微焦点宽角 X 射线衍射图案代表图 (右上角的数字代表从样品底部测量的距离)。(b) 沿着方位角 (040) 晶面的峰位统计。

在 SR- μ WAXD 检测中首先研究了弱剪切场对结晶行为的影响。图 3.5 (a) 给出了在 iPP 样品在 $\dot{\gamma}_{\text{apparent}} = 20.6 \text{ s}^{-1}$ 和 $\gamma_{\text{real}} = 0.5$ 剪切条件下, 跨越剪切间隙的在不同位置且具代表性的二维 SR- μ WAXD 图案, 此种情况属于 (I) 无剪切后的运动发生。以 iPP 样品 α 相的 (040) 晶面衍射为指示, 所有的衍射图案都给出了高晶体取向度。然而, 这些图案中的取向方向相互并不一致且并不沿着流动方向。图 3.5 (b) 计算了将近 200 副 SR- μ WAXD 探测到的 (040) 晶面方位角, 显示出方位角从 0° 到 360° 随机分布。在这里我们认为, 每一个图案的高取向度是由于晶体自身的生长而非流动场引起的。由于本实验中的 SR- μ WAXD 光斑尺寸非常小, 只有 $3 \times 6 \text{ }\mu\text{m}^2$, 它只能覆盖到一个很小体积内的几乎朝相同方向取向的片晶堆叠。在不同位置的无规取向是由沿流动场方向的球晶或者轻微取向的椭圆晶产生的, 其中不同层的片晶堆叠朝着不同方向取向^[52]。这个结果与 SAX 测出的低平均取向度相吻合。

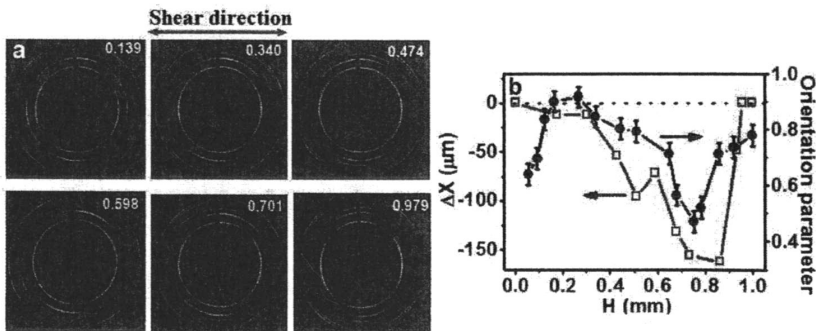


图 3.6 在剪切速率为 20.6 s^{-1} 应变为 10.7 的条件下。(a) 横跨剪切间隙 iPP 样品不同层的二维微焦点宽角 X 射线衍射图案代表图 (右上角的数字代表从样品底部测量的距离)。(b) 蓝色点画线为横跨剪切间隙晶体的取向度分布; 为了方便对比和联系, 红色空心方形连线表示剪切停止之后示踪粒子的位移。

图 3.6 显示了情况 (II) 中的代表性的样品 SR- μ WAXD 结果, 剪切速率为 20.6 s^{-1} 和应变为 10.7, 在外部施加剪切场后只有后退运动发生。图 3.6 (a) 中绘出了横跨剪切间隙不同位置的二维 SR- μ WAXD 衍射图。可以从 α 相的 (040) 衍射面看出晶体的取向变化。对晶体取向分布的定量分析描绘在图 3.6 (b) 中, 这是根据沿着方位角的 (040) 衍射峰的半高宽 (FWHM) 来进行的计算。为了有直观的关联, 我们把剪切停止之后的示踪粒子位移也绘在了图 3.6 (b) 中。剪切后的后退运动相对应取向度曲线的低谷, 尤其是从地面起大约 0.75 mm 处的最大的后退位移处, 取向度大约为 0.4。这似乎表明了剪切后的后退运动会耗散剪切作用, 导致晶体的低取向度。

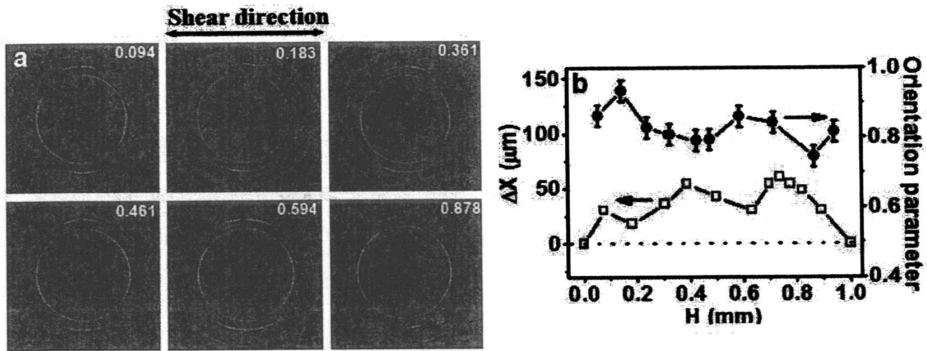


图 3.7 在剪切速率为 20.6 s^{-1} 应变为 2.7 的条件下。(a) 横跨剪切间隙 iPP 样品不同层的二维微焦点宽角 X 射线衍射图案代表图 (右上角的数字代表从样品底部测量的距离)。(b) 蓝色点画线为横跨剪切间隙晶体的取向度分布; 为了方便对比和联系, 红色空心方形连线表示剪切停止之后示踪粒子的位移。

图 3.7 显示了情况 (III) 中的代表性的样品 SR- μ WAXD 结果, 剪切速率为 20.6 s^{-1} 且应变为 2.7, 在外部施加剪切场后只有前进运动发生。横跨剪切间隙不同位置的二维 SR- μ WAXD 衍射图, 所有的可以从 α 相的 (040) 衍射面看出晶体的取向度都保持在较高的水平。(图 3.7a), 晶体当中的分子链取向方向与流动方向保持一致。对晶体取向度分布的定量分析及剪切后示踪粒子的位移一起表示在图 3.7 (b) 中。取向参数表现出相当统一的分布, 在 0.8 处有轻微的变化。这预示了剪切后的前进位移似乎并没有明显的影响着取向分布。

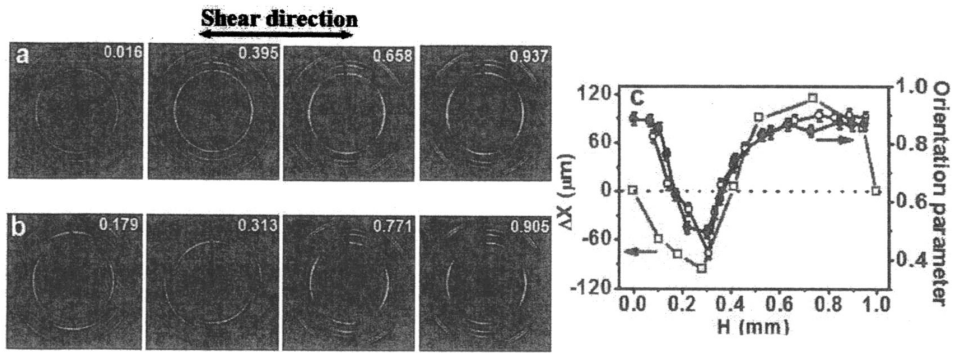


图 3.8 在剪切速率为 20.6 s^{-1} 应变为 27.7 的条件下，横跨剪切间隙 iPP 样品不同层的二维微焦点宽角 X 射线衍射图案代表图（右上角的数字代表从样品底部测量的距离）。（a）为有示踪粒子（b）为无示踪粒子；（c）蓝色点画线为横跨剪切间隙晶体的取向度分布；为了方便对比和联系，红色空心方形连线表示剪切停止之后示踪粒子的位移。

图 3.8 表示了情况 (IV) 中代表性样品的 SR- μ WAXD 结果，剪切速率为 20.6 s^{-1} 且应变为 27.7。为了检测出示踪粒子对熔体流动行为和结晶的可能性影响，对有无示踪粒子的样品在相同条件下都进行了实验。图 3.8(a)和 3.8(b)分别描绘了有示踪粒子和无示踪粒子的样品在横跨剪切间隙不同位置的二维 SR- μ WAXD 衍射图。二维 SR- μ WAXD 衍射图给出了两个明显的特征：(i) 在大多数衍射图中，晶体中分子链的取向方向和流动是相同的，这证实了 FIC 在这些样品中的本性。(ii) 晶体的取向随着衍射图有所变化，这证明在这些样品中发生了取向分布的不均匀。在图 3.8(c)中描绘了有和无示踪粒子的沿着间隙的晶体取向分布。为了方便关联，我们仍旧把剪切停止后的示踪粒子位移也放在同一幅图中。横跨剪切间隙，观察到了取向的不均匀分布。从样品底部大约 0.3 mm 的位置观察到了取向参数的低谷，大约为 0.5，然而在低谷的两端，取向参数显示较高的数值大约 0.9。有意思的是，晶体取向的分布和剪切后的运动吻合的很好，如图 3.8(c)所示。后退的运动对应于取向度的低谷，然而取向度高的部分坐落于前进运动层。剪切后的运动方向和晶体取向度之间的联系表明后退运动消耗了外部施加的一步剪切的影响，这就导致了分子链取向度下降。

另一个有趣的发现就是，样品有无示踪粒子的结晶行为几乎一致，如图 3.8 所示，在这样一个样品中的晶体取向度表现了几乎一致的趋势。在有和无示踪粒子的样品中的晶体取向度的相似性帮助我们排除了示踪粒子对剪切带和延迟断裂的影响，表明确实是高剪切速率或应变导致了非静态松弛的形成。

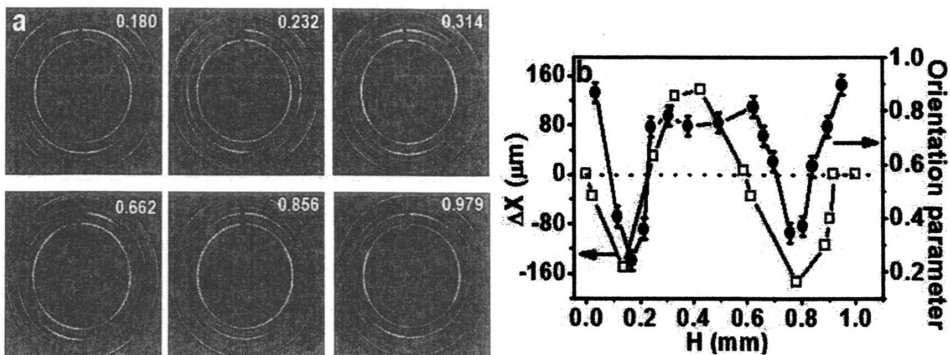


图 3.9 在剪切速率为 15.4 s^{-1} 应变为 10 的条件下。(a) 横跨剪切间隙 iPP 样品不同层的二维微焦点宽角 X 射线衍射图案代表图 (右上角的数字代表从样品底部测量的距离)。(b) 蓝色点画线为横跨剪切间隙晶体的取向度分布; 为了方便对比和联系, 红色空心方形连线表示剪切停止之后示踪粒子的位移。

剪切后熔体运动的分布及晶体取向度的关系也在其他实验条件下被证实。图 3.9 中给出了其他代表性样品的结果, 在剪切速率为 15.4 s^{-1} 且应变为 10 下进行的实验。尽管样品被切成大于三层, 整体的示踪粒子位移剖面图和取向参数表现出几乎一致的趋势, 这清楚的支持了剪切停止后的熔体前进运动不影响取向度分布, 然而后退运动会耗散剪切效果并导致晶体的低取向度。

3.3.2 实验讨论

剪切后的延迟运动与晶体取向度的关系给我们实验中观察到的延迟断裂提供了很清晰的线索。如上所述, 前进运动很容易归结于惯性, 然而弹性回复力解释了后退运动。因为在剪切停止之后只有惯性和弹性回复力仍旧存在着并且扮演者对立的角色, 则这种分配是合理的。回弹力的存在普遍被认同, 然而惯性在粘性高分子熔体中则通常被忽略。

根据对流动场诱导结晶效果的普遍理解, 流动场使得高分子链取向并伸展, 导致了熵的下降并降低了成核位垒。这样, 流动场诱导分子链的取向和伸展是提高结晶速率和晶体取向度的起源。由于分子链的取向和伸展反映了弹性能或者弹性回复力, 这种回弹性能的耗散降低了剪切对结晶的作用。然而, 如果延迟断裂只与弹性回复力相关, 那么耗散作用就不应该与方向有关。换言之, 剪切停止后的后退和前进运动对晶体的取向度不会产生任何影响。但我们的实验结果并不符合这种思路, 而是后退运动导致了低取向度, 前进运动对应于晶体的高取向度。明显的是, 晶体的取向分布和最初的流动方向的关系不得不归因于惯性作用。

在 高分子流体动力学中, 由于拥有低雷诺数 $\text{Re} \propto 1/\eta$ 的缠结高分子熔体的

高粘性，惯性作用通常被忽略。这个假设可适用于稳定流动，然而在启动形变剪切和一步剪切后突然停止的实验中，惯性在剪切应力和速度剖面图^[53]中扮演了很重要的角色。用有单一松弛时间的 Oldroyd model 或 Lodge model 加上牛顿流体的贡献，应力可以写成

$$\sigma(t) = -PI + \frac{\eta_0 - \eta_s}{\tau_d^2} \int_{-\infty}^t \exp\left(-\frac{t-t'}{\tau_d}\right) C^{-1}(t', t) dt' + \eta_s \dot{\gamma}(t) \quad (3.2)$$

其中 $C^{-1}(t', t)$ 是手指应变张量， $\dot{\gamma}(t)$ 是形变张量速率， τ 是松弛时间， η_s 和 η_0 是溶剂粘度和高分子的零剪切粘度。唯一的松弛时间是假设的，认为在 τ_d 的尺度上惯性影响不可忽略。在我们实验中的 iPP 交叉松弛时间 τ 大约为 1.5 s，这远远大于电机的加速时间（机械时间常数在 ms 的数量级上）。当剪切上板停止时，惯性推动熔体前进运动并通过与回弹力的相互作用导致了延迟断裂。值得注意的是惯性在启动过程中起到一定的作用，这也是剪切带的物理起源之一。在我们的工作中，剪切带在加速过程中并未出现，这也许由于两个可能的起源：

(i) 加速过程可能比减速过程更长，这对应于更低的惯性力 (ii) 在剪切的过程中发生了解缠结和剪切变稀，这使得高分子熔体对惯性和回弹力的抵抗作用变弱^[54-56]。

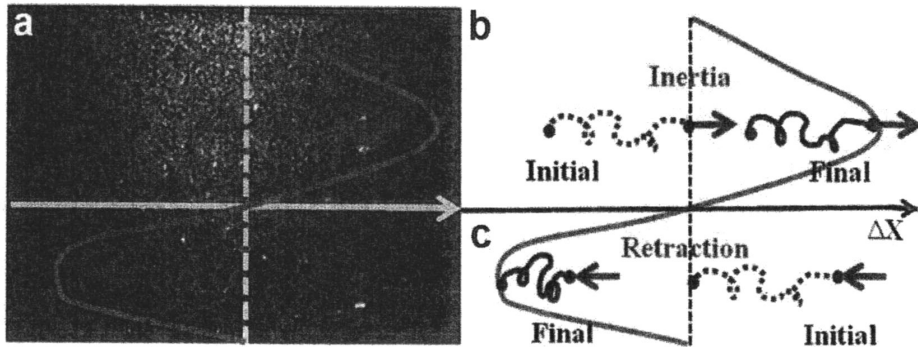


图 3.10 剪切诱导结晶的分子图像：(a) PTV 拍摄到的剪切之后示踪粒子的位移 (b) 在剪切中，分子链有相对高的取向 (c) 剪切停止之后，残余的流动帮助下部分的分子链保持取向，而下部分的回流产生了很强的弹性回复。

在图 3.10 中表示，惯性和弹性回复力的相互作用可以很好地解释剪切后的熔体延迟运动与最终的晶体取向之间的关系。在高剪切速率下，高分子链在流动方向取向和伸展，以低构象熵的方式储存了弹性力（见图 3.10 的初始状态）。在剪切停止的瞬间，上板立刻停止然而样品内部的熔体仍旧保持着它的速度，此时认为是惯性作用的结果。由惯性驱动的前进运动帮助分子链保持其取向，并导致了在流动方向的晶体取向度高（见图 3.10b）；而在弹性回复力拉动的后

退流动中, 由于最初储存的弹性能被耗散掉且分子链失去其取向(图 3.10c), 经历后退运动的熔体层最终有着低取向度的晶体。

由 PTV 观测的实验现象和 SR- μ WAXD 测量的结果对流动场诱导结晶的研究提出了若干挑战, 这些也是以前没有意识到的。首先, 在一步应变剪切实验中, 真实的流动场也许和设定值或者表观流动参数有很大不同, 因为电机的加速期总是存在, 尤其在高剪切速率和小应变的条件下十分明显。由于高分子链的构象在加速期被认为有较大的变化, 那么我们应该更加关注这个时期。除了流动速率和应变(通常用在稳定流动中)之外, 我们建议在流动场诱导结晶的研究中把加速度变化率作为一个新的流动参数, 这也是我们课题组正在研究的。第二, 延迟断裂的发生减弱了应力场并导致了非静态松弛, 这也导致了晶体的不均匀分布。在这种情况下, 尽管取向度宏观的平均趋势可以保持, 但将表观流动参数和局部结晶行为定量的联系在一起目前无法实现。表观流动参数和局部结晶行为的不匹配阻碍了流动场诱导结晶研究中对分子图像的进一步探索, 尤其是在以前被忽视的一步剪切或伸展的模型中。

3.4 结论

在本文的研究中, PTV 装置用来探测流动场诱导结晶实验中横跨样品厚度的真实流动场信息。结果显示在大应变和应变速率的一步应变剪切实验中, 真实流动参数与表观设定的数值有较大偏差。此外, 剪切后的延迟运动或者断裂的发生会引起跨越剪切间隙的晶体取向分布不均, 前进的熔体层保持高取向度而后退的部分对应低取向度。运动方向和晶体取向的关系证明延迟断裂是惯性和弹性回复力共同作用的结果, 剪切后熔体的前进运动看起来似乎不影响取向分布, 但是后退运动耗散了剪切作用的效果并导致晶体的低取向。应力场或者结晶行为的不均匀分布为建立表观流动参数和流动场诱导结晶的量化关系设置了障碍, 在联系非线性流变行为和流动场诱导结晶的关系上我们仍有很多的工作要完成。

参考文献

- [1] Hill M.J., Keller A. 1969. Direct Evidence for Distinctive, Stress-Induced Nucleus Crystals in Crystallization of Oriented Polymer Melts[J]. *Journal of Macromolecular Science-Physics*. B 3(1): 153-&.
- [2] Kornfield J.A., Kumaraswamy G., and Issaian A.M. 2002. Recent advances in understanding flow effects on polymer crystallization[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 41(25): 6383-6392.

- [3] Kumaraswamy G., Verma R.K., Issaian A.M., et al. 2000. Shear-enhanced crystallization in isotactic polypropylene Part 2. Analysis of the formation of the oriented "skin"[J]. *Polymer*. 41(25): 8931-8940.
- [4] Peterlin A. 1987. Drawing and Extrusion of Semicrystalline Polymers[J]. *Colloid and Polymer Science*. 265(5): 357-382.
- [5] Cakmak M., White J.L., and Spruiell J.E. 1986. Structural Characterization of Crystallinity and Crystalline Orientation in Simultaneously Biaxially Stretched and Annealed Polyethylene Terephthalate Films[J]. *Journal of Polymer Engineering*. 6(1-4): 291-312.
- [6] Wang Y.M., Cakmak M., and White J.L. 1985. Structure Development in Melt Spinning Poly(Vinylidene Fluoride) Fibers and Tapes[J]. *Journal of Applied Polymer Science*. 30(6): 2615-2632.
- [7] Choi K.J., Spruiell J.E., and White J.L. 1982. Orientation and Morphology of High-Density Polyethylene Film Produced by the Tubular Blowing Method and Its Relationship to Process Conditions[J]. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*. 20(1): 27-47.
- [8] Li L.B., de Jeu W.H. 2005. Flow-induced mesophases in crystallizable polymers[J]. *Interphases and Mesophases in Polymer Crystallization II*. 181: 75-120.
- [9] Somani R.H., Yang L., Zhu L., et al. 2005. Flow-induced shish-kebab precursor structures in entangled polymer melts[J]. *Polymer*. 46(20): 8587-8623.
- [10] Housmans J.W., Steenbakkens R.J.A., Roozmond P.C., et al. 2009. Saturation of Pointlike Nuclei and the Transition to Oriented Structures in Flow-Induced Crystallization of Isotactic Polypropylene[J]. *Macromolecules*. 42(15): 5728-5740.
- [11] Kumaraswamy G., Issaian A.M., and Kornfield J.A. 1999. Shear-enhanced crystallization in isotactic polypropylene. 1. Correspondence between in situ rheo-optics and ex situ structure determination[J]. *Macromolecules*. 32(22): 7537-7547.
- [12] Hierzenberger P., Stifter D., Leiss-Holzinger E., et al. 2010. In-situ Monitoring of Polymer Crystallization by Polarization-Sensitive Optical Coherence Tomography[J]. *5th International Conference on Times of Polymers Top and Composites*. 1255: 43-45.
- [13] Chellamuthu M., Arora D., Winter H.H., et al. 2011. Extensional flow-induced crystallization of isotactic poly-1-butene using a filament stretching rheometer[J]. *Journal of Rheology*. 55(4): 901-920.
- [14] Doi M.a.S.F.E. 1986. *The Theory of Polymer Dynamics*[M].
- [15] Graessley W.W. 1982. Entangled Linear, Branched and Network Polymer Systems - Molecular Theories[J]. *Advances in Polymer Science*. 47: 67-117.
- [16] Larson R.G., Khan S.A., and Raju V.R. 1988. Relaxation of Stress and Birefringence in Polymers of High Molecular-Weight[J]. *Journal of Rheology*. 32(2): 145-161.
- [17] Morrison F.A., Larson R.G. 1992. A Study of Shear-Stress Relaxation Anomalies in Binary-Mixtures of Monodisperse Polystyrenes[J]. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*. 30(9): 943-950.
- [18] Inoue T., Yamashita Y., and Osaki K. 2002. Viscoelasticity of an entangled polymer solution with special attention on a characteristic time for nonlinear behavior[J]. *Macromolecules*. 35(5): 1770-1775.
- [19] Graham R.S., Likhtman A.E., and McLeish T.C.B. 2003. Microscopic theory of linear, entangled polymer chains under rapid deformation including chain stretch and convective constraint release[J]. *Journal of Rheology*. 47(5): 1171-1200.

- [20] Bertola V., Meulenbroek B., Wagner C., et al. 2003. Experimental evidence for an intrinsic route to polymer melt fracture phenomena: A nonlinear instability of viscoelastic Poiseuille flow[J]. *Physical Review Letters*. 90(11).
- [21] Boukany P.E., Wang S.Q. 2009. Exploring Origins of Interfacial Yielding and Wall Slip in Entangled Linear Melts during Shear or after Shear Cessation[J]. *Macromolecules*. 42(6): 2222-2228.
- [22] Fardin M.A., Divoux T., Guedeau-Boudeville M.A., et al. 2012. Shear-banding in surfactant wormlike micelles: elastic instabilities and wall slip[J]. *Soft Matter*. 8(8): 2535-2553.
- [23] Wang S.Q., Ravindranath S., and Boukany P.E. 2011. Homogeneous Shear, Wall Slip, and Shear Banding of Entangled Polymeric Liquids in Simple-Shear Rheometry: A Roadmap of Nonlinear Rheology[J]. *Macromolecules*. 44(2): 183-190.
- [24] Titomanlio G., Lamberti G. 2004. Modeling flow induced crystallization in film casting of polypropylene[J]. *Rheologica Acta*. 43(2): 146-158.
- [25] Adams J.M., Olmsted P.D. 2009. Nonmonotonic Models are Not Necessary to Obtain Shear Banding Phenomena in Entangled Polymer Solutions[J]. *Physical Review Letters*. 102(6): 067801.
- [26] Wang Y.Y., Wang S.Q. 2008. From elastic deformation to terminal flow of a monodisperse entangled melt in uniaxial extension[J]. *Journal of Rheology*. 52(6): 1275-1290.
- [27] Doufas A.K., Rice L., and Thurston W. 2011. Shear and extensional rheology of polypropylene melts: Experimental and modeling studies[J]. *Journal of Rheology*. 55(1): 95-126.
- [28] Vinograd Gv., Yanovski Yg., Yarlykov B.V., et al. 1972. Viscoelastic Properties and Flow of Narrow Distribution Polybutadienes and Polyisoprenes[J]. *Journal of Polymer Science Part a-2-Polymer Physics*. 10(6): 1061-&.
- [29] Archer L.A., Larson R.G., and Chen Y.L. 1995. Direct Measurements of Slip in Sheared Polymer-Solutions[J]. *Journal of Fluid Mechanics*. 301: 133-151.
- [30] Plucktaveesak N., Wang S.Q., and Halasa A. 1999. Interfacial flow behavior of highly entangled polybutadiene solutions[J]. *Macromolecules*. 32(9): 3045-3050.
- [31] Wang S.Q., Ravindranath S., Wang Y.Y., et al. 2007. New theoretical considerations in polymer rheology: Elastic breakdown of chain entanglement network[J]. *Journal of Chemical Physics*. 127(6).
- [32] Othman N., Jazrawi B., Mehrkhodavandi P., et al. 2012. Wall slip and melt fracture of poly(lactides)[J]. *Rheologica Acta*. 51(4): 357-369.
- [33] Tapadia P., Wang S.Q. 2006. Direct visualization of continuous simple shear in non-newtonian polymeric fluids[J]. *Physical Review Letters*. 96(1).
- [34] Doi M., Edwards S.F. 1979. Dynamics of Concentrated Polymer Systems .4. Rheological Properties[J]. *Journal of the Chemical Society -Faraday Transactions II*. 75: 38-54.
- [35] Cates M.E., Mcleish T.C.B., and Marrucci G. 1993. The Rheology of Entangled Polymers at Very High Shear Rates[J]. *Europhysics Letters*. 21(4): 451-456.
- [36] Cao J., Likhtman A.E. 2012. Shear Banding in Molecular Dynamics of Polymer Melts[J]. *Physical Review Letters*. 108(2).
- [37] Fardin M.A., Ober T.J., Gay C., et al. 2012. Potential "ways of thinking" about the shear-banding phenomenon[J]. *Soft Matter*. 8(4): 910-922.
- [38] Archer L.A., Chen Y.L., and Larson R.G. 1995. Delayed Slip after Step Strains in Highly Entangled Polystyrene Solutions[J]. *Journal of Rheology*. 39(3): 519-525.

- [39] Wang S.Q., Ravindranath S., Boukany P., et al. 2006. Nonquiescent relaxation in entangled polymer liquids after step shear[J]. *Physical Review Letters*. 97(18).
- [40] Fang Y.Y., Wang G.L., Tian N., et al. 2011. Shear inhomogeneity in poly(ethylene oxide) melts[J]. *Journal of Rheology*. 55(5): 939-949.
- [41] Boukany P.E., Wang S.Q. 2007. A correlation between velocity profile and molecular weight distribution in sheared entangled polymer solutions[J]. *Journal of Rheology*. 51(2): 217-233.
- [42] Wang Y.Y., Cheng S.W., and Wang S.Q. 2011. Basic characteristics of uniaxial extension rheology: Comparing monodisperse and bidisperse polymer melts[J]. *Journal of Rheology*. 55(6): 1247-1270.
- [43] Osaki K. 1993. On the Damping Function of Shear Relaxation Modulus for Entangled Polymers[J]. *Rheologica Acta*. 32(5): 429-437.
- [44] Wang S.-Q. 2009. Comment on "Nonmonotonic Models are Not Necessary to Obtain Shear Banding Phenomena in Entangled Polymer Solutions"[J]. *Physical Review Letters*. 103(21): 219801.
- [45] Lamberti G., Peters G.W.M., and Titomanlio G. 2007. Crystallinity and linear rheological properties of polymers[J]. *International Polymer Processing*. 22(3): 303-310.
- [46] Yang L., Somani R.H., Sics I., et al. 2004. Shear-induced crystallization precursor studies in model polyethylene blends by in-situ rheo-SAXS and rheo-WAXD[J]. *Macromolecules*. 37(13): 4845-4859.
- [47] Balzano L.G., Rastogi S., and Peters G.W.M. 2009. Crystallization and Precursors during Fast Short-Term Shear[J]. *Macromolecules*. 42(6): 2088-2092.
- [48] D'Avino G., Hulsen M.A., and Maffettone P.L. 2012. Decoupled transient schemes for viscoelastic fluid flow with inertia[J]. *Computers & Fluids*. 66: 183-193.
- [49] Okeson J.K., Emery A.H. 1975. Transient Development of Velocity Profiles during Shear-Flow of a Viscoelastic Fluid[J]. *Transactions of the Society of Rheology*. 19(1): 81-98.
- [50] Mochimaru Y. 1983. Unsteady-State Development of Plane Couette-Flow for Viscoelastic Fluids[J]. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. 12(2): 135-152.
- [51] Larson R.G. 1992. Instabilities in Viscoelastic Flows[J]. *Rheologica Acta*. 31(3): 213-263.
- [52] Cong Y.H., Hong Z.H., Zhou W.M., et al. 2012. Conformational Ordering on the Growth Front of Isotactic Polypropylene Spherulite[J]. *Macromolecules*. 45(21): 8674-8680.
- [53] Graessley W.W., Milner S.T. 2009. Inertially driven transient response in polymeric liquids[J]. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. 159(1-3): 26-33.
- [54] Lee J.S., Fuller G.G. 1991. Shear-Wave Propagation after Stepwise Increase of Shear Rate[J]. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. 39(1): 1-15.
- [55] Furukawa A., Tanaka H. 2006. Violation of the incompressibility of liquid by simple shear flow[J]. *Nature*. 443(7110): 434-438.
- [56] Furukawa A., Tanaka H. 2009. Inhomogeneous flow and fracture of glassy materials[J]. *Nature Materials*. 8(7): 601-609.

第4章 改变剪切方式对聚丙烯延迟运动及结晶的影响

4.1 前言

自从有了研究高分子流变学的 Doi-Edwards 的管道理论^[1],就有很多研究者开始进行大量的实验来证实这个模型。在非线形流变区域中理论和实验结合较好的是对一步剪切实验之后应力松弛行为的研究。对于高分子缠结网络的一步大应变剪切,管道模型预期了二步松弛动力学过程。由于链在外场作用下被拉伸而产生弹性回复力,对其在 Rouse 模型松弛时间附近施加外场时,外场停止之后急剧的应力下降基本以静态的形式发生,即管道理论中的以无位垒的形式发生。高分子链发生静态松弛时,链动力学和应力松弛行为都由热扩散过程掌握。根据时温等效原理可知,此时的剪切区间在应力-应变曲线上的线性粘弹区。而在非线性响应区域,流动速度足够快来克服链的松弛动力学,布朗运动仅仅扮演比较微弱的角色且不再控制高分子的动力学过程^[2]。此时由于剪切过程中体系内蕴含了大量的能量,则在剪切停止之后会以流动的形式耗散掉,产生延迟断裂的情况。不仅对于高分子熔体体系,在分子溶液中同样会出现非静态松弛,尽管说分子量分布不够宽可能抑制不住应变局域化,但是之前在窄分布聚苯乙烯溶液中的一步剪切中,同样会出现非静态松弛现象^[3]且明显偏离管道模型的理论描述。在对高分子熔体的剪切实验中观察到^[4],如果没有链的伸展,管道模型中没有链的弹性回复来解释在剪切停止之后的非静态松弛。然而实验证明即使在非常慢的一步剪切中也会导致明显的链伸展,且链伸展引起的弹性回复力使其克服链缠结的结合力或者熵垒,进而导致非静态松弛的出现。

4.2 实验部分

4.2.1 样品制备

等规聚丙烯 (iPP) ($M_w = 720\text{kg/mol}$),SABIC-Europe 公司,在 144°C 时熔体的交叉松弛时间 τ 为 1.5 s。用作示踪粒子的镀银玻璃微珠尺寸为 10-20 μm 。

4.2.2 仪器设备

1. 实验室自制配有 PTV 的椎板-平板剪切流变仪：直径 25 mm，椎角 5° 的不锈钢椎板-平板。

2. 电耦合 (CCD) 摄像机 (AVT PIKE F-032B, MTD20-90)：捕捉跨越样品厚度方向的真实流场信息。

3. 上海同步辐射光源 BL16B 线站，X 射线波长为 0.124 nm，用于样品取向度检测。

4.2.3 实验过程

将样品置于加热腔中的椎板-平板之间，在改变加速度的实验中，固定最大剪切速率及总剪切时间，来对样品施加流动场。在增加剪切时间的实验中，于 144 °C 且固定的剪切速率下对样品实施一步剪切实验，通过控制剪切时间来得到不同应变参数的剪切样品。整个实验中通氮气保护避免样品氧化且使得腔体内的温度均匀。

4.2.4 实验结果与讨论

4.2.4.1 改变减速度

在此提出减速度，是指以相同的剪切速率对熔体进行剪切，经过一定的时间后上剪切椎板不立刻停止，而是以一定的减速度使剪切速率逐渐减为 0。由图 4.1 (a) 所示的应力-时间曲线可知，在相同的剪切速率下，应力的过冲点及之后的走向基本保持相同水平，而对有一定减速度的剪切来说，应力缓慢下降直到剪切速度为 0。图 4.1 (b) 为跨越样品厚度的剪切停止后的粒子位移，可以看出在剪切立刻停止，即减速时间为 0 s，应变为 9.10 条件下，剪切立即停止后熔体整体后退运动，位移大约为 60 μm 。随着减速时间的增加，应变减小，其剪切停止后的位移逐渐向中心线附近靠近，当减速时间为 0.5 s，应变为 7.98 时，粒子位移大约为 20 μm 左右。利用上海同步辐射光源宽角 X 射线衍射 (SSRF-WAXD) 对剪切后的样品做整体取向度的测试。如图 4.2 (a) 所示，晶体的取向方向基本与剪切方向相一致，在二维散射图中表现为竖直方向。在剪切停止之后熔体都向后运动且位移相差不大，总真实应变也相差不大的情况下，整体取向度基本保持同一水平，在 2.4 s^{-1} 的剪切速率下大约为 0.2-0.3 (图 4.2b)，且应变大的取向度略微增大。

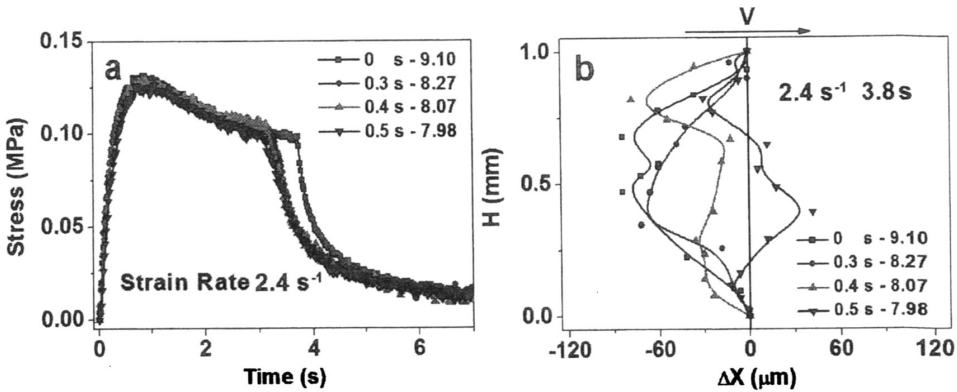


图 4.1 剪切速率为 2.4 s^{-1} , 总剪切时间为 3.8 s (a) 改变剪切减速度的应力-应变曲线, (b) CCD 捕获到的剪切停止之后的粒子位移, 标注的数字为减速时间-真实应变。

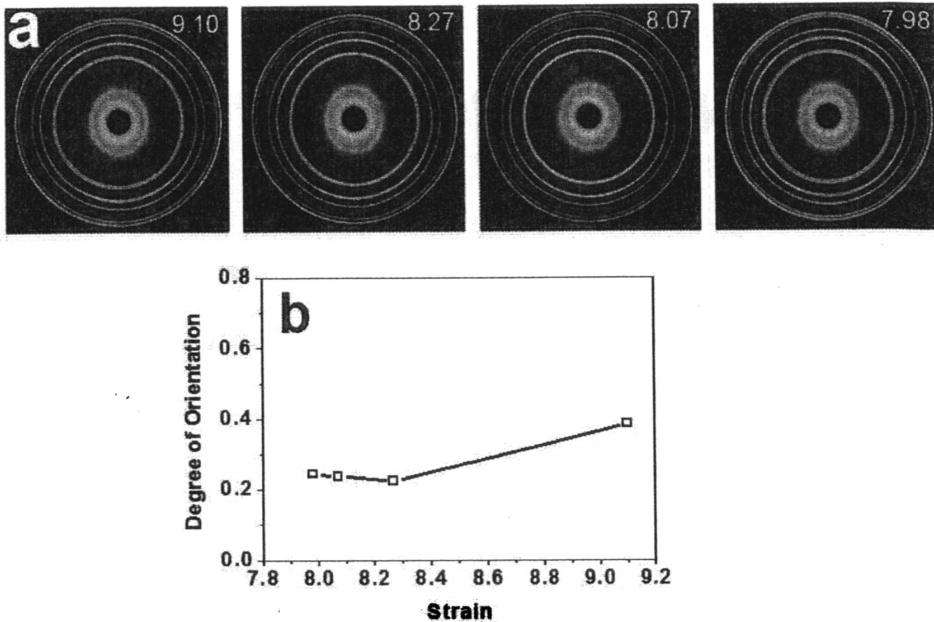


图 4.2 (a) 剪切速率为 2.4 s^{-1} , 总剪切时间为 3.8 s (a) 改变剪切减速度不同应变下 WAXD 散射花样, 图中右上角为真实应变 (b) 应变与取向度的关系。

当剪切速率为 4.8 s^{-1} 时, 由图 4.3 (a) 可知, 应力-时间曲线趋势一致, 而 (b) 图显示, 在不同减速条件下, 剪切停止后熔体分别有不同程度的向前和向后运动。在减速时间为 1.2 s , 应变为 24.89 的条件下可以看出, 剪切停止后熔体有较大幅度的向后运动, 且幅度高达 $300 \mu\text{m}$, 此时认为高分子网络被拉伸后的弹性回复力起主要作用。从图 4.4 (b) 可以看出, 由于应变为 24.89 的条件下, 跨越样品厚度的熔体出现整体后退的情况, 根据上一章得出的结论, 局部熔体的后退会导致局部晶体取向度的下降, 那么整体熔体的后退则会导致整个样品的平均取向度下降。这一规律在剪切速率为 7.2 s^{-1} 、减速时间为 0.8 s 、应变为 31.53

的条件下也有所显示（如图 4.6b）。

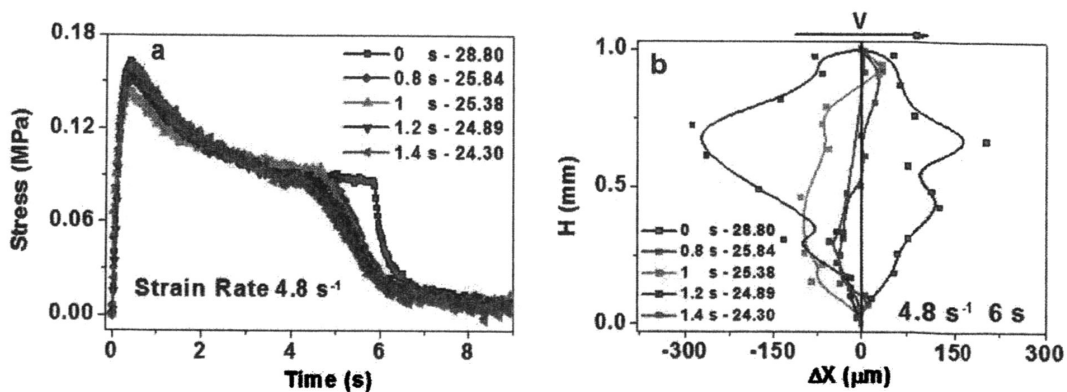


图 4.3 剪切速率为 4.8 s^{-1} , 总剪切时间为 6.0 s (a) 改变剪切减速度的应力-应变曲线, (b) 捕获到剪切停止之后的粒子位移, 标注的数字为减速时间-真实应变。

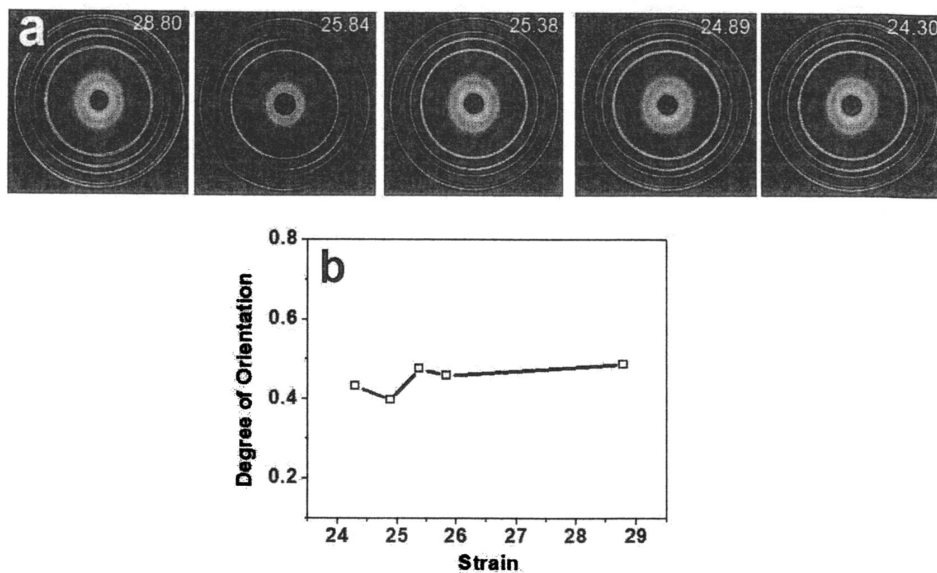


图 4.4 (a) 剪切速率为 4.8 s^{-1} , 总剪切时间为 6.0 s (a) 改变剪切减速度不同应变下 WAXD 散射花样, 图中右上角为真实应变 (b) 应变与取向度的关系。

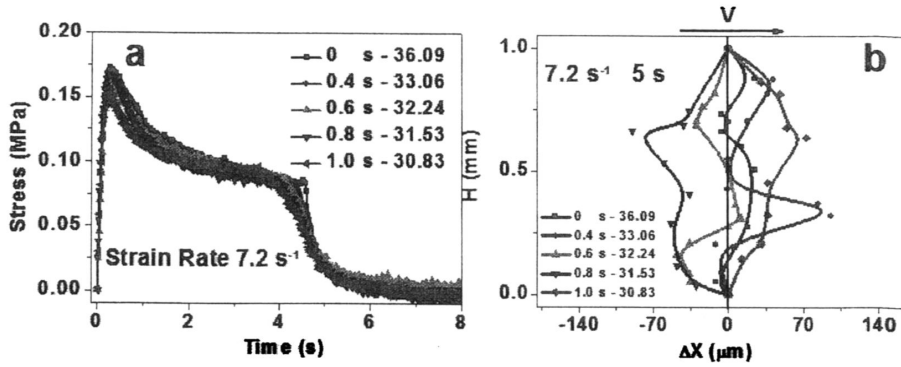


图 4.5 剪切速率为 7.2 s^{-1} , 总剪切时间为 5.0 s , (a) 改变剪切减速度的应力-时间曲线, (b) 捕获到剪切停止之后的粒子位移, 标注的数字为减速时间-真实应变。

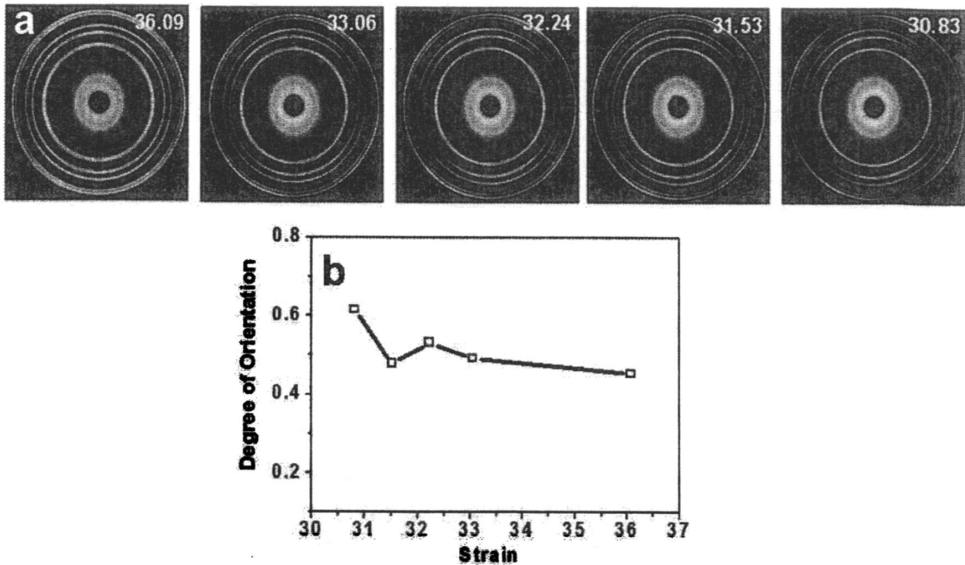


图 4.6 剪切速率为 7.2 s^{-1} , 总剪切时间为 5.0 s (a) 改变剪切减速度不同应变下 WAXD 散射花样, 图中右上角为真实应变 (b) 应变与取向度的关系。

总体来说, 对于一步应变剪切实验, 改变减速度对抑制延迟运动的情况不明显。在较小的应变范围内, 取向度基本保持相当的水平。

4.2.4.2 改变加速度

在对高分子熔体施加非常小的剪切速率时, 即 $We \ll 1$ 时, 才能保证完全的剪切均匀性, 此时外场施加应变的时间远远大于分子链发生松弛的时间, 即爬行模型中的终端松弛时间。在这个所谓的符合牛顿流体的流动范围内, 熔体网络并没有经历强迫流动, 而是通过分子链的扩散经历着均匀的流动方式。当 $We \gg 1$ 时, 在非常短的剪切时间后都会出现非静态松弛现象, 即剪切停止之后的

熔体运动。在一定程度上，还是可以认为由于体系的宽分子量分布，导致高度缠结的熔体网络在较强的流动场下就会出现应变局域化。也就是说，当高度缠结的高分子网络体系在最初的弹性形变之后，会被迫发生屈服，此时认为由于出现应变局域化而发生了链的解缠结。

与以往不同我们施加一步应变剪切时，剪切速率不是以电机最大速度瞬间增大，而是给电机设定一定的加速度，带动椎板的速率缓慢上升而进行熔体剪切。在 7.2 s^{-1} 剪切速率，共 5.0 s 的剪切中，由图 4.7 (a) 可知，在剪切下，应力仍旧先经历线性弹性区，然后到达最高值，最后经历平台区再下降。不同的是，随着加速时间的增加，平台区也随之增大，应力过冲点之后的下降逐渐趋于平缓。对这些样品用小角 X 射线散射进行了取向度的检测。在总剪切时间不变的情况下，随着加速时间的增加，应变逐渐减小。可以看出，其平均取向度随着应变的增加有略微上升的趋势。且在加速时间为 2.0 s ，应变为 28.54 时，由于非静态松弛中样品的整体后退运动，导致其取向度有略微的降低(见图 4.7c)。

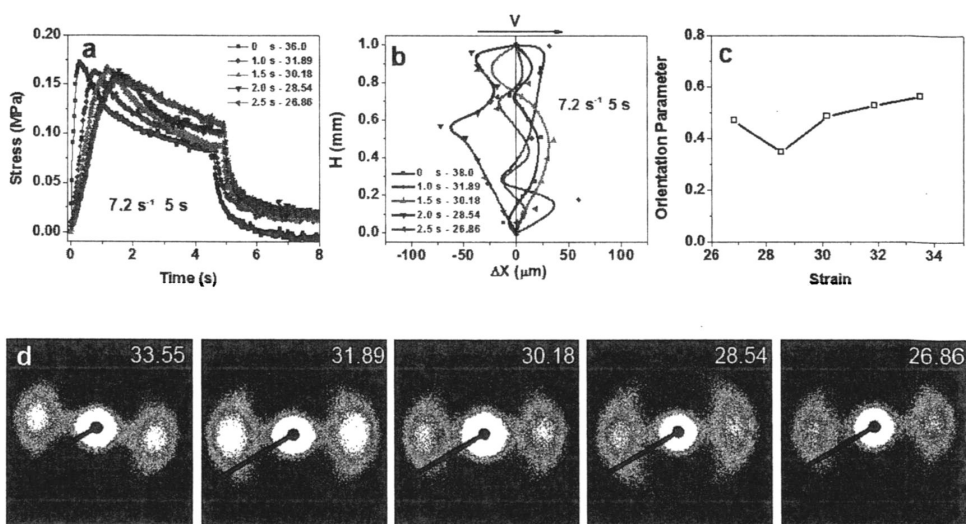


图 4.7 剪切速率为 7.2 s^{-1} ，总剪切时间为 5.0 s (a) 随着剪切加速时间变化的应力-时间曲线，(b) 剪切停止之后的粒子位移，标注的数字为加速到规定速率的时间-真实应变，(c) 应变与取向度的关系，(d) 不同应变下 SSRF-SAXS 散射花样。

对于改变加速度的时间使得应力-时间曲线中的应力平台区逐渐增大这一现象在剪切速率为 4.8 s^{-1} ，总剪切时间为 7 s ； 3.6 s^{-1} ，总剪切时间为 7 s ； 2.4 s^{-1} ，总剪切时间为 12 s 中均有出现(如图 4.8a, 4.9a, 4.10a)。统计了粒子示踪后发现，剪切停止后的熔体位移几乎都在 $30 \mu\text{m}$ 左右，没有出现明显的断裂带。而对其平均取向度进行检测发现，这种应力平台区的增大似乎没有什么影响(见图 4.8b, 4.9b, 4.10b)。

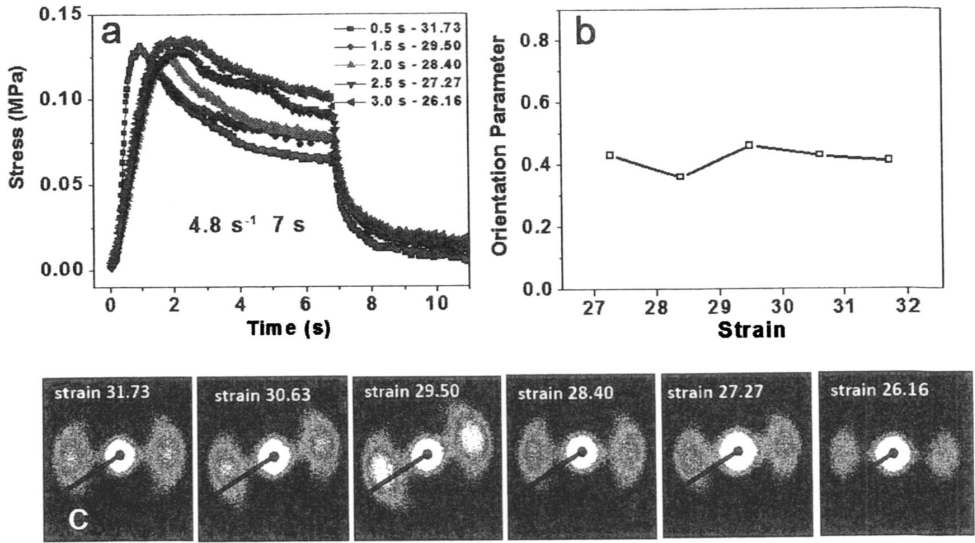


图 4.8 剪切速率为 4.8 s^{-1} , 总剪切时间为 7.0 s (a) 随着剪切加速时间变化的应力-时间曲线, (b) 应变与取向度的关系, (c) 不同应变下 SSRF-SAXS 散射花样。

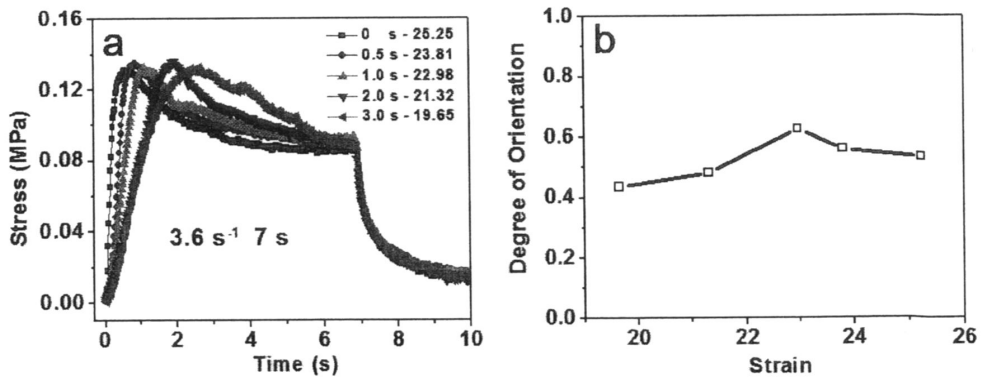


图 4.9 剪切速率为 3.6 s^{-1} , 总剪切时间为 7.0 s (a) 随着剪切加速时间变化的应力-时间曲线, (b) 应变与取向度的关系。

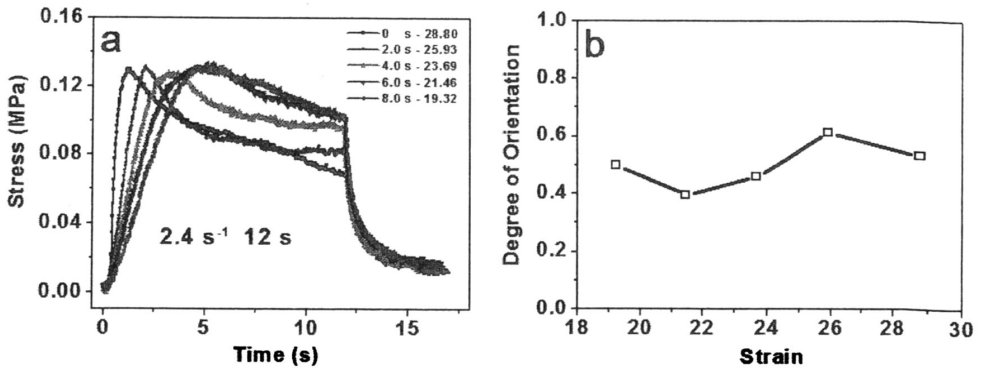


图 4.10 剪切速率为 4.8 s^{-1} , 总剪切时间为 7.0 s (a) 随着剪切加速时间变化的应力-时间曲线, (b) 应变与取向度的关系。

4.2.4.3 改变剪切时间

在上一章的实验结果中我们看到, 对高分子熔体的一步剪切之后存在延迟断裂或运动的情况, 这对样品局部的取向度有较大的影响。那么尝试抑制这种非静态松弛及改变外场施加方式是本工作的要点。在对 iPP 熔体进行剪切时, 通过粒子示踪观察到, 保持剪切速率不变, 随着剪切时间的增加即应变增大之后延迟断裂或运动的程度有所降低。

图 4.11 (a) 为剪切速率为 7.2 s^{-1} 一步剪切时的应力-应变曲线, 可以看出在相同的剪切速率下, 应力过冲点和平台区基本上保持相同水平。(b) 图可以看出, 随着应变的增加剪切停止之后的延迟运动有所减小, 且减弱趋势比较明显, 延迟运动的程度在一定范围内波动而不会继续降低。

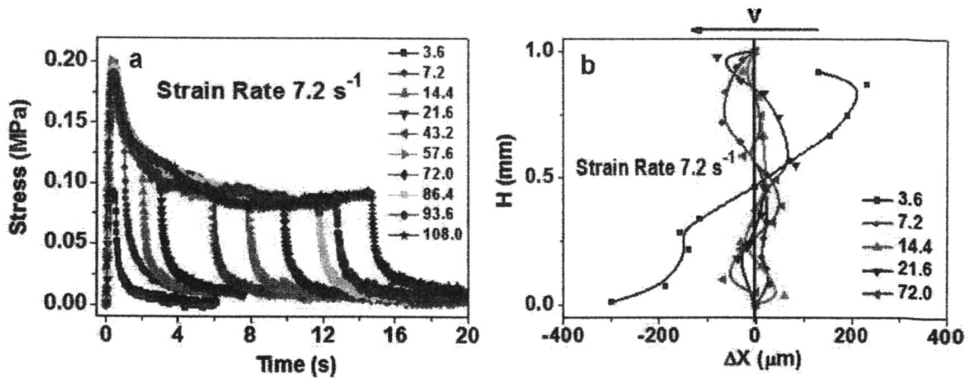


图 4.11 (a) 剪切速率为 7.2 s^{-1} , 随着剪切时间增加的应力-应变曲线, (b) 捕获到剪切停止之后的粒子位移, 标注的数字为真实应变。

图 4.12 (a) 是剪切速率为 4.8 s^{-1} 一步剪切实验的应力-应变曲线, 与 7.2 s^{-1} 的情况一致, 在同一剪切速率下, 其应力最大值及平台区保持在同等的水平, 这也是应力控制剪切的一种方法。从剪切停止后的位移 (图 4.12 b) 可以明显的

看出，应变在 4.8, 14.4, 16.8, 28.8 的剪切条件下，剪切停止之后熔体有不同程度的向前和向后运动，且最大位移达到 200 μm 左右。虽然目前我们仍未总结出这种运动方向的规律，但可以看出随着应变的增大，到应变为 33.6 时，剪切停止后熔体没有出现非常明显的运动，而是在中心线周围产生很小的位移变化，大约为 30 μm 左右。

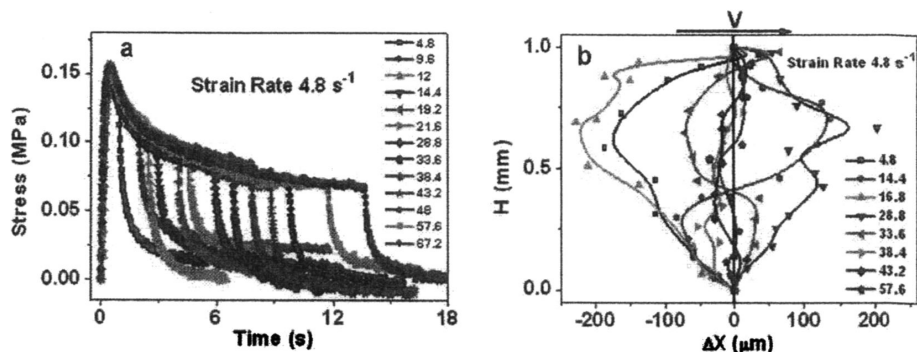


图 4.12 (a) 剪切速率为 4.8 s^{-1} 随着剪切时间增加的应力应变曲线，(b) 捕获到剪切停止之后的粒子位移，标注的数字为真实应变。

从中挑选出部分样品进行小角 X 射线散射测得取向度数据，由图 4.13 可以看出，片晶的取向方向在水平方向，这与我们剪切场的方向一致。随着剪切应变的增大，片晶取向信号逐渐增强，由方位角积分可得图 4.13 (b) 取向度与应变的一维关系，可知符合我们的一般观点，随着应变的增加取向度随之增大。而应变为 28.8 处的取向度可以看出有略微的增大，这也与图 4.12 (b) 中的位移相对应，可以看出应变为 28.8 条件下的熔体，剪切停止后其继续向前运动，按照我们之前的结论可知，这种整体样品厚度方向的熔体都向前运动无疑会对取向度有一定的影响，在此时使得取向度有轻微的上升。

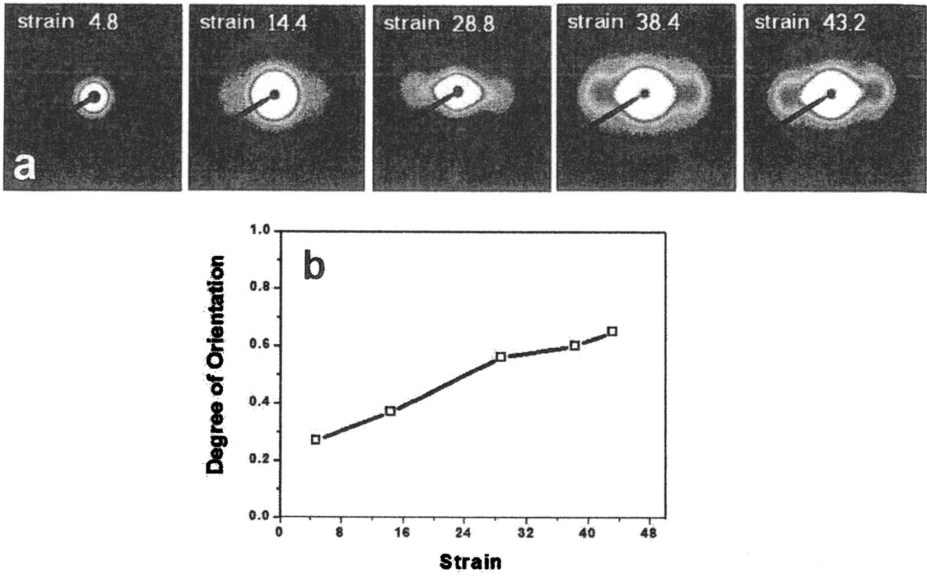


图 4.13 (a) 剪切速率为 4.8 s^{-1} 不同应变下 SSRF 小角散射花样，左上角的数字为真实应变，(b) 一维曲线表示应变与取向度的关系。

在剪切速率为 3.6 s^{-1} 的情况下 (如图 4.14)，剪切实验的应力-应变曲线表示应力最大值及平台区保持在同等的水平，而此时剪切停止之后示踪粒子位移基本保持在 $30 \mu\text{m}$ 左右，随着应变的增加其变化不明显，证明在较小剪切速率下即使增加剪切时间，对剪切停止后的位移抑制作用不明显，且其波动范围在大剪切速率被抑制之后的范围之内。也从侧面说明对于高分子熔体施加剪切，只要剪切速率和应变超过线性弹性区，这种非静态松弛就不能完全被抑制住。

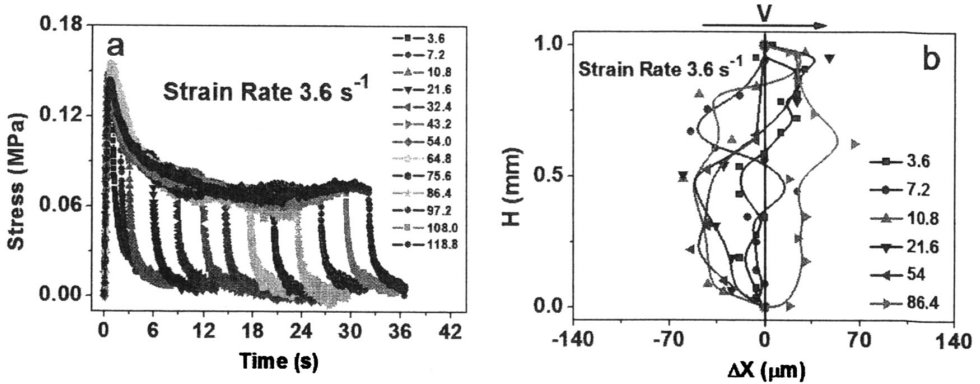


图 4.14 剪切速率为 3.6 s^{-1} ，随着剪切时间增加的应力应变曲线 (b) 捕获到剪切停止之后的粒子位移，标注的数字为真实应变。

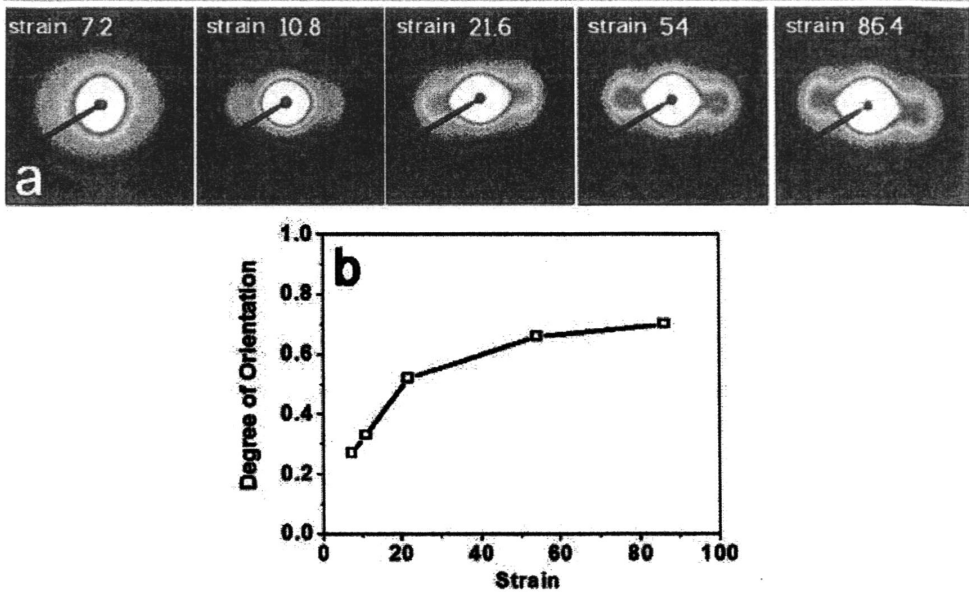


图 4.15 (a) 剪切速率为 3.6 s^{-1} 不同应变下 SSRF 小角散射花样, (b) 应变与取向度的关系。

4.3 结论

对高缠结度的聚合物熔体施加突然的启动形变剪切时, 缠结网络从弹性形变到流动的转变成在时间尺度上远远短于分子链的爬行时间。在这个非线性流变区域中, 缓慢地分子扩散对缠结网络的重排不再有效。当缠结网络被迫从其原始结构形变时, 弹性变形就已经停止。解缠结的状态对应着更弱的网络结构, 通常这种屈服导致应变局域化, 出现剪切带。现有的 PTV 检测技术证实了剪切后延迟运动/断裂的发生。而在突然的启动形变剪切后更容易经历非静态松弛。当剪切速率缓慢加到一定数值时熔体更多的是经历均匀剪切。对于增加剪切时间的熔体剪切实验来说, 在相同剪切速率下, 停止之后熔体的松弛行为各有不同, 取决于高分子网络是否有足够的时间来对剪切做很好的响应。从另一个角度来说, 对于高度缠结的分子网络来说, 在外场条件下很容易陷入剪切不均匀的状态。可能只有非常非常慢的逐渐加速剪切才能使其保持均匀。实验结果也表明对于长时间剪切的熔体来说, 它的松弛状态与初始的剪切条件关系不是很大, 而更多的取决于稳态剪切时的熔体状态。

参考文献

- [1] Doi M., Edwards S.F. 1979. Dynamics of Concentrated Polymer Systems .4. Rheological Properties[J]. Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions II. 75: 38-54.
- [2] Li X., Wang S.Q. 2010. Studying Steady Shear Flow Characteristics of Entangled Polymer Solutions with Parallel Mechanical Superposition[J]. Macromolecules. 43(13): 5904-5908.
- [3] Ravindranath S., Wang S.Q. 2007. What are the origins of stress relaxation Behaviors in step shear of entangled polymer solutions?[J]. Macromolecules. 40(22): 8031-8039.
- [4] Boukany P.E., Wang S.Q., and Wang X.R. 2009. Step Shear of Entangled Linear Polymer Melts: New Experimental Evidence for Elastic Yielding[J]. Macromolecules. 42(16): 6261-6269.

总结与展望

高分子的流动场诱导结晶这一课题无论在工业加工还是在基础物理研究中都非常重要，其中高分子流变学扮演着不可替代的角色。在一直以来的研究中我们都认为流动场是均匀形变的，但高分子的非线性流变和非静态松弛行为表明局部流场与表观流动参数存在大偏差，且严重阻碍了在流动场诱导结晶的研究中对分子图像的进一步探索，尤其是在一步剪切或伸展的模型中。本论文重点研究了一步应变剪切停止之后的非静态松弛，即延迟运动/断裂行为，以及这种现象在流动场诱导结晶实验中对晶体取向度产生的影响。

在标准流体动力学中，由于高分子流体的高粘度导致低雷诺数，通常忽略在外场作用下的惯性效果，认为流动时流体密度和体积不变。实际上，由于密度对粘度的依赖且流动中产生密度波动，即使是简单的剪切也不能认为体系完全均匀且不可压缩。当剪切速率大于一个临界值时体系就变得机械不稳定，如出现壁滑、剪切带等现象。从另一个角度来说高分子在外场作用下经过应力屈服点时可能就发生剪切变稀或壁滑，这使熔体局部粘度的瞬间下降也会导致密度波动，且不再符合完全的低雷诺数流体。在本文的研究中，PTV 装置用来探测流动场诱导结晶实验中横跨样品厚度的真实流动场信息。结果显示在大应变和应变速率的一步应变剪切实验中，真实流动参数与表观设定值有较大偏差。此外，剪切后延迟运动/断裂的发生会引起跨越样品厚度晶体取向分布不均，前进的熔体层保持高取向度而后退的部分对应于低取向度。运动方向和晶体取向的关系证明延迟断裂是惯性和弹性回复力共同作用的结果，剪切后熔体的前进运动看起来似乎不影响取向分布，但是后退运动耗散了剪切作用的效果并导致晶体的低取向。

对于抑制这种一步剪切之后的延迟运动，我们也用了很多种手段譬如增加剪切时间，改变启动时的加速度和剪切停止时的减速度。但无论何种加载方式，剪切停止后的延迟运动不会完全消失。从文献中也查阅到，即使是根据管道理论来说施加很慢的一步应变剪切，在分子体系中仍旧可观察到非静态松弛行为。无疑这种宏观运动证明即使是很慢的剪切也会引起明显的链伸展，正是链伸展产生的弹性回复力因克服了内部结合力或熵垒而导致非静态松弛。我们认为高分子链的构象在加速期有较大的变化，那么应该更加关注这个时期，把加速度变化率作为一个新的流动参数，这也是我们课题组正在研究的。应力场或者结晶行为的不均匀分布为建立表观流动参数和流动场诱导结晶的量化关系设置了障碍，在联系非线性流变行为和流动场诱导结晶的关系上我们仍有很多的工作要完成。

致 谢

本论文的研究内容是在李良彬教授的悉心指导和关怀下完成的。李老师兢兢业业的实战精神，严谨的治学作风及积极向上的人生态度对我产生了深远的影响。自跟从李老师学习以来，他开阔的科研思路及创新精神，对所做每一件事的投入程度及热爱都让我受益匪浅，这不仅在学业，以致在以后的事业、生活中同样受用。此外，李老师对我的个人能力培养、发展及人生规划都提了很多宝贵的建议，更是传授了珍贵的人生经验及感悟，对于李老师一直以来给予的关心和鼓励及孜孜不倦的教诲，在此表示深深的感谢和崇高的敬意。

感谢国家自然科学基金(51033004, 51120135002, 51227801)，中科院百人基金，973 项目基金(2010CB934504)提供的支持。

感谢合肥国家同步辐射实验室的汪啸老师在程序编写和电子控制等方面提供的热心帮助，感谢李向阳博士后及黄宁东博士后在专业上对我的指导。

感谢合肥国家同步辐射实验室软物质组已毕业的方郁野硕士在我刚进入实验室时给予我的指导和引领，感谢田楠博士、崔昆朋博士及已经毕业的周卫青硕士对我实验上的指导和帮助，感谢王震硕士在实验中给我提供的大力帮助。

感谢纪又新博士，孟令蒲博士在装置改造方面及绘图方面给予的支持与帮助。感谢詹玉华老师，陈炜博士，刘艳萍博士，陈明明博士，刘栋博士，周韦明博士，陶娇娇硕士，李静硕士，卢杰博士及杨皓然博士除了在学习之外还在生活上给予我的关怀与照顾。感谢韦承莎博士，曹田博士，苏凤梅博士，胡婷婷硕士，刘红利硕士，徐佳丽硕士，林元菲硕士，李薛宇硕士，陈晓伟硕士，吕飞硕士，吴喜波硕士给予我的帮助，诚挚的感谢物质组的每一位成员，有你们让我的研究生生涯更加完整。

感谢我的父母及所有的家人对我所做的每一个决定的大力支持。感谢我的室友，为我创造了第二个家，给予我的关怀和照顾，督促与鼓励，体谅与包容。

最后感谢在我成长过程中所有给与过我关心、照顾和帮助的人，愿一切顺利！

在读期间发表的学术论文与取得的研究成果

已发表论文

- [1] Shanshan Zhu, Zhen Wang, Fengmei Su, Weiqing Zhou, Nan Tian, Xiangyang Li, Liangbin Li*, *The influence of inertia and elastic retraction on flow-induced crystallization of isotactic polypropylene*, Journal of Rheology, 2013, 57 (5): 1281
- [2] Fengmei Su, Xiangyang Li, Weiming Zhou, Shanshan Zhu, Youxin Ji, Zhen Wang, Zeming Qi, Liangbin Li* *Direct Formation of Isotactic Poly(1-butene) Form I Crystal from Memorized Ordered Melt*, Macromolecules, 2013, 46 (18), 7399-7405
- [3] Nan Tian, Dong Liu, Xiangyang Li, Zhen Wang, Shanshan Zhu, Kumpeng Cui, Weiqing Zhou, Liangbin Li* *Relaxation propelled long period change in extension induced crystallization of polyethylene oxide*, Soft Matter, 2013,9, 10759-10767
- [4] Kumpeng 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), 677-686