



Y3227267

中国科学技术大学

University of Science and Technology of China

博士学位论文



论文题目 流动场下聚合物分子链响应
与结晶关系的研究

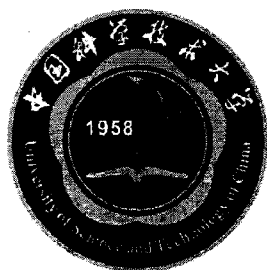
作者姓名 杨皓然

学科专业 核科学与技术

导师姓名 李良彬 研究员

完成时间 二〇一七年五月

中国科学技术大学
博士学位论文



流动场下聚合物分子链响应
与结晶关系的研究

作者姓名： 杨皓然
学科专业： 核科学与技术
导师姓名： 李良彬 研究员
完成时间： 二〇一七年五月一日



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



**Study on the Relationship between
Polymer Molecular Chain
Response and Crystallization
under Flow Field**

Author: Yang Haoran

Speciality: Nuclear Science and Technology

Supervisors: Prof. Li Liangbin

Finished time: May 1st, 2017

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: 杨皓然

签字日期: 2017.6.4

中国科学技术大学学位论文授权使用声明

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

保密的学位论文在解密后也遵守此规定。

公开 保密(____年)

作者签名: 杨皓然

导师签名: 李长行

签字日期: 2017.6.4

签字日期: 2017.6.4

本论文的研究工作得到了国家自然科学基金委（51633009，51325301 和 51227801）和中国工程物理研究院（2013BB05）的资助。

This thesis is supported by the National Natural Science Foundation of China (51633009, 51325301 and 51227801) and China Academy of Engineering Physics (2013BB05).

摘要

结晶型聚合物在成型过程中往往都要经历复杂流场的作用，这会对聚合物熔体中分子链的伸展和取向情况产生影响，从而影响其结晶动力学、晶体结构和晶体形态等结晶行为。因此，有必要对流动场下聚合物的结晶行为进行充分系统的研究。尽管目前有许多理论能够定量或半定量地描述流动诱导结晶的过程并预测流动诱导结晶的结果，但这些结论大多都是基于均匀流场的假设。在通常的加工条件下，处于非线性区高分子熔体的非线性流动行为会使得分子链对流场的响应变得非均匀。而即便是均匀流场，分子链对流场的响应也不会宏观外场完全一致。因此为了更为准确地理解流动诱导结晶的本质，有必要对流动诱导结晶实验中分子链对流场的响应进行关注。

本论文主要着眼于非均匀流场和均匀流场下分子链对流场的响应及其对结晶的影响。通过自主研发的与 X 射线联用剪切装置，同时采集聚物流变信息和结晶过程中结构演化信息，将不同均匀性流场下分子链响应与结晶行为相关联，得到不同流动模式熔体与结晶之间的关系。同时，针对均匀流场（拉伸流场），结合小角中子散射技术定量描述了链变形程度和串晶生成之间的关系。主要结果和结论总结如下：

(1) 采用交联氘/氢聚乙烯共混体系，研究了拉伸场下串晶生成前后分子链真实变形情况，结果显示串晶的形成不需要很大的分子链形变，这说明链内构象并不是影响串晶生成的唯一要素，而链内构象和链间密度耦合才更为关键。

此外，在拉伸之后的结晶过程中，分子链运动行为与样品所处的拉伸状态密切相关。对于拉伸至硬化区的样品，体系内会有周期性高浓度氘代聚乙烯区域的产生。相反的，拉伸程度较弱的样品体系内不会形成周期性高浓度氘代聚乙烯区域。

(2) 设计并制造了一台与 X 射线联用具有快速降温功能的剪切装置，该装置的快速降温的功能使得我们能够在高温对样品进行剪切并快速降温至较低温度进行等温结晶，将样品流变性能和结晶行为进行对应，研究不同链响应导致的不同流动行为与结晶的关系。

(3) 使用自主研发的快速降温装置，研究了瞬时和缓慢两种电机加速方式对样品流变和结晶行为的影响。实验结果显示缓慢加速能够消除剪切过程中流场的非均匀性，提高分子链对流场的响应，使样品取向度增加，提高流场对聚合物熔体的作用效果。同时，比对不同剪切速率和加速时间样品的结晶行为发现，对于不同剪切速率，流动诱导结晶对于加速时间有依赖性。

(4) 使用快速降温剪切装置并结合广角 X 射线散射，采用不同剪切速率和加速时间

对不同流动模式下聚物流变和结晶行为进行了研究。结果显示不同加速模式下分子链初始对流场的响应不同会引起熔体解缠结行为出现差异，从而对熔体流变行为和结晶动力学以及晶体取向造成影响。

关键字： 聚合物； X 射线散射； 中子散射； 流动诱导结晶； 剪切均匀性

ABSTRACT

For almost all kinds of polymer processing methods, polymer melts undergo complex flow field which dramatically influences the crystallization behavior such as crystallinity and crystalline morphology, thus the physical properties of final products. Therefore, flow-induced crystallization (FIC) of semicrystalline polymers is of vital importance for industry and always a fascinating subject in the realm of polymer physics for decades. Although a lot of mechanisms have been proposed to describe the experimental phenomena and predict the experimental results of FIC, most of them are obtained based on the assumption that polymer melts can flow homogeneously during FIC experiments. In fact, under common processing conditions, polymer melts always show nonlinear rheological behavior which would lead to the inhomogeneous response of molecular chains to the flow. Even for the homogeneous flow field, the chain deformation cannot be consistent perfectly with the macroscopic flow field. Therefore, attentions must be paid to the response of molecular chains to the macroscopic flow field in the research of FIC.

In this thesis the correlation between the nuclei morphologies and the real chain deformation under different draw ratio has been studied by using extension rheometer and small angle neutron scattering technique. Meanwhile, the influence of the shear inhomogeneity on the rheological and crystalline behavior has also been studied based on a new device named fast cooling shearing device. The results are summarized as follows:

(1) By combining extensional rheological and in situ small-angle neutron and synchrotron X-ray scattering (SANS, SR-SAXS) techniques, the correlation between chain deformation and morphology of nucleus in a lightly cross-linked deuterated PE (D-PE)/hydrogenated PE (H-PE) blend has been studied at different draw ratios. The deformation of molecular chain obtained by SANS shows that shish forms at a rather small chain deformation of about 1.3, which does not support either coil-stretch transition or the simple stretch network model. Combining these data with the SAXS results, we speculate that the conformation ordering couples with density, instead of single chain conformation, is the key factor for shish formation. Meanwhile, due to the different alignment of the center of mass of the stretched network in samples with different draw ratios, a periodic concentration modulation of D-PE appears after crystallization of the samples stretched to the hardening zone, which, however, does not occur under the small draw ratio.

(2) In order to simultaneously detect the rheology data and the crystalline data, a fast cooling shearing device associated with the synchrotron radiation X-ray scattering technique has been developed. The response of molecular chains to the flow field can be reflected by the rheological behavior while the structure evolution during the crystallization stage can be characterized by the X-ray scattering method. By combining these data, the influence of shear inhomogeneity on the rheological and crystalline behavior can be studied.

(3) The influence of shear homogeneity on rheology and FIC behavior of polymer is investigated by contrasting the sudden startup shear with the slow shear rate ramp-up procedure. Results obtained sufficiently illustrate that the FIC is dependent on the rate ramp-up time. It is not the slower the rate ramp-up procedure, the better the flow-induced crystallization. Actually, there exists an optimal rate ramp-up time for a fixed shear rate. In addition, the optimal rate ramp-up time is not the same for different shear rate. These results suggest that rate ramp-up time should be considered as a critical parameter for FIC.

(4) The rheological and crystallization behavior of sample sheared under various shear rate and ramp-up time have been characterized by using the fast cooling shear device combining with the synchrotron radiation X-ray wide angle scattering (SR-WAXS). The results show that different ramp-up time would lead to the different disentanglement mode of the molecular chain network under shear flow which will cause the dramatic changes in crystallization behavior.

Key Words: polymer, X-ray scattering, neutron scattering, flow induced crystallization, shear homogeneity

目 录

第 1 章 绪 论.....	1
1.1 引言	1
1.2 Shish-kebab 结构的研究进展:	2
1.2.1 Shish-kebab 的形貌结构:	2
1.2.2 Shish-kebab 结构生成的分子机理:	5
1.3 非线性流变行为:	11
1.3.1 剪切过程中的非均匀流动:	11
1.3.2 剪切停止后的非均匀流动-非静态松弛:	13
1.4 如何改变流场均匀性并基于此进行相关研究:	13
1.4.1 拉伸流场.....	13
1.4.2 剪切流场.....	15
1.5 本文研究的内容和意义	16
1.5.1 拉伸流场.....	16
1.5.2 剪切流场.....	17
参考文献	17
第 2 章 结合 SANS 和 SAXS 技术在线研究拉伸场下链真实形变与 shish 晶核形成的关系.....	25
2.1 前言:	25
2.2 实验部分:	27
2.3 结果部分	30
2.4 讨论部分	35
2.5 结论	39
参考文献	40
第 3 章 与同步辐射联用快速降温剪切流变装置的搭建.....	45
3.1 前言	45

3.2 装置设计	47
3.2.1 旋转剪切部件设计	47
3.2.2 传动结构设计:	49
3.2.3 力学数据测量系统:	50
3.2.4 力学传感器和电机选择:	52
3.2.5 控温系统:	54
3.3 装置初步测试	55
3.3.1 快速降温系统测试	55
3.3.2 力学信号采集和改变加速时间可行性测试:	57
3.4 结论:	58
参考文献	58
第 4 章 剪切均匀性对流动诱导等规聚丙烯结晶的影响	61
4.1 前言	61
4.2 实验部分	63
4.2.1 原料与仪器	63
4.2.2 数据分析方法	64
4.2.3 实验流程	65
4.3 结果与讨论	65
4.4 结论	72
参考文献	72
第 5 章 加速时间对流动诱导结晶的影响	75
5.1 前言	75
5.2 实验部分	76
5.2.1 原料与仪器	76
5.2.2 数据分析方法	76
5.2.3 实验流程:	77
5.3 结果与讨论	77
5.4 结论	87
参考文献	87

目 录

总结与展望.....	89
致 谢.....	91
在读期间发表的学术论文与取得的研究成果.....	93

第1章 绪论

1.1 引言

高分子材料是20世纪新兴的一种有机合成材料。凭借其比强度高,易成型加工,价格较低,较易回收等优点,高分子材料广泛应用于日常生活和国防军事的方方面面。虽然优点众多,但其缺点也非常显著,比如耐热性差,制品收缩率高,强度、模量低等。这在很大程度上限制了其在高性能领域的应用。因此高分子材料的高性能化具有十分重要的战略意义。常用高分子材料中大约三分之二为结晶型高分子,制品的结晶度,取向,晶型,晶体形貌等方面的因素对其性能影响显著^[1-2]。而对于高分子材料的常规成型方法,如挤出、注塑、吹膜、吹塑和纺丝等。聚合物在成型过程中都要经历复杂流场的作用,这会对聚合物熔体中分子链的伸展和取向情况产生影响,从而影响其结晶动力学、晶体结构和晶体形态等结晶行为^[3-6]。因此通过调控流场来调制品的性能并最终实现产品高性能化成为了一种可能。要对高分子制品的织态结构进行调控,必须要对流动场下聚合物的结晶行为进行充分系统的研究。只有理解了流动诱导结晶的物理本质,才能真正做到对工业加工,产品高性能化进行指导。正是基于这些原因,流动诱导结晶的研究从高分子工业诞生之初就受到科研工作者的广泛关注,并逐步发展成为高分子物理领域的重要分支。

经过几十年的研究与探索,人们对流动诱导结晶的认识已经有了很大程度的提高。虽然对于很多观点和理论依旧存在争议,但也达成了许多重要的共识,简单说来有如下几点:(1)流动场会加速聚合物结晶,主要体现在成核阶段,会使高分子的成核速率发生数量级的提升。这是由于聚合物长链的特性导致其在流场下分子链构象熵会降低,从而加速成核^[7]。(2)流动场会诱导聚合物产生新的晶型。比如剪切诱导等规聚丙烯(iPP)、聚偏氟乙烯(PVDF)β晶的生成^[8-12]。(3)强流场下聚合物晶体形貌会发生改变,具体来说就是剪切场会诱导聚合物内部形貌从球晶向取向片晶甚至串晶(shish-kebab)发生转变^[13-16]。(4)由于长链分子量大,松弛时间长,在流动诱导结晶中会发生更大的变形,表现出更强的流动诱导结晶效果,因此普遍认为长链在流动诱导结晶中占主导地位^[17-18]。

尽管有许多理论能够定量或半定量地描述流动诱导结晶的过程并预测流动诱导结晶的结果,但需要注意的是目前对于流动诱导结晶的描述更多地停留在现象学层面,即将初始设定的流场参数和最终结果进行直接关联,得到相应的结论,而流场下分子链对流

场的真实响应却被忽视。这种做法会对实验结论的正确性产生影响，也无法达到指导工业生产的目的。具体来说，在通常的加工条件下，高分子熔体都处于非线性流变区（流速较大），聚合物熔体或溶液在该区域可能出现多种非线性流变行为，如剪切变稀^[19]，壁滑^[20-24]，熔体断裂或剪切带^[25-30]的产生以及流场停止后的非静态松弛行为^[31-34]。这些非线性流变行为将导致表观流动场参数与分子链真正感受到的微观流动场参数发生错位，从而导致错误的实验结果分析。流动场的施加是一个过程，即便最终流动场参数相同，施加过程不同，也会造成分子链的不同反应。因此，研究不同状态流场（均匀与非均匀）下聚合物缠结网络中分子链对流场的响应及其对结晶行为的影响对深入理解流动诱导结晶也具有十分积极的作用。

在非线性区即流场强度较大时，流动诱导结晶的研究主要集中于探讨 shish-kebab 结构的生成机理，因此本章第二部分将对 shish-kebab 结构及其生成的分子机理进行介绍。第三部分则是对非线性流变行为进行简单总结，主要包括壁滑，剪切带和剪切停止后的非静态松弛。对于如何获得均匀流场，以及在均匀流场下得到的一些实验结果将在第四部进行简单介绍。最后，对目前流动诱导结晶的研究进展和亟待解决的问题进行简单总结，同时对本论文所进行的研究工作进行简单介绍。

1.2 Shish-kebab 结构的研究进展：

1.2.1 Shish-kebab 的形貌结构：

历史上，Mitsuhashi^[35]第一个在搅拌条件下，观察到了聚乙烯稀溶液中形成纤维状晶体结构。随后，Pennings^[36]在1965年发表了在搅拌的聚乙烯溶液中生成的纤维状晶体结构的电子显微镜图（如图1.1所示）。电镜图片清晰地显示出新发现的纤维状晶体由两部分组成：中心纤维晶体和沿着中心骨干成串生长的片状晶体。根据其独特的形貌，该晶体被称为shish-kebab晶体。

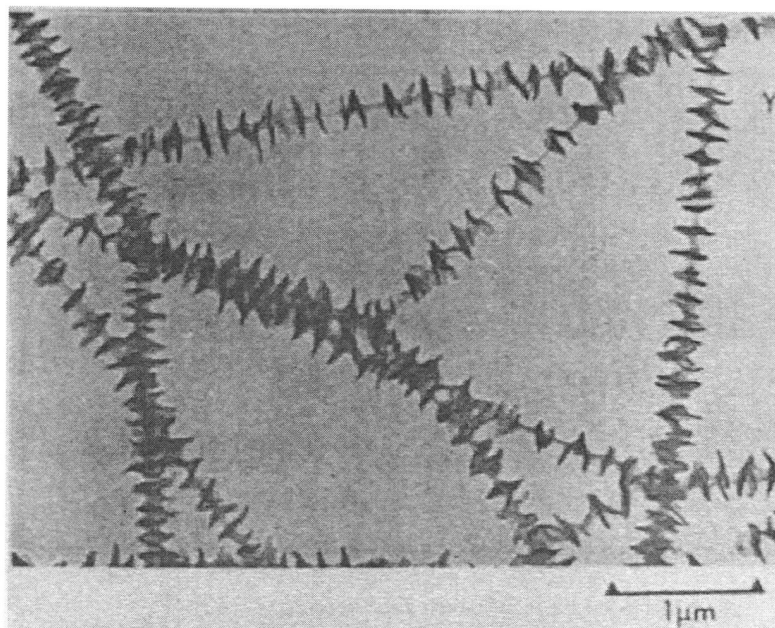


图1.1 稀溶液中shish-kebab结构电镜图^[36]。

Pennings在对串晶进行熔融实验时发现其中间的shish晶体拥有比普通片晶更高的熔点，由此推断shish晶体中可能有伸直链晶体的存在^[36]。随后，为了进一步探讨串核shish的精细结构，Keller和Pennings对这些纤维结构进行了大量的高温溶剂洗脱实验。结果显示，当外围的大尺寸kebab晶体被大量洗脱之后，中心的串核仍旧具有与宏观串晶类似的形态结构^[37-39]。几十年之后，Hsiao等人借助同步辐射X射线表征手段对shish-kebab的精细结构进行了升温熔融的在线研究，也得出了类似的结论。即，串晶结构中的kebab应当由macro-kebab和micro-kebab两部分构成^[40]。Micro-kebab是由shish晶核中悬挂在其表面的分子链折叠形成的片晶结构，micro-kebab具有更高的热稳定性，对应更高的熔融温度。外围的macro-kebab是由晶体生长阶段自由链附生生长而来，macro-kebab可以是自由链在micro-kebab上外延生长得到，也可以在shish晶核上直接进行外延生长。Macro-kebab的热稳定性较micro-kebab要差，升温时会先于micro-kebab熔融，但在不同晶核上外延生长得到的macro-kebab在热稳定性上并没有明显的差异（如图1.2所示）。稀溶液中观察到的shish-kebab晶体大多是离散的、独立的，而在熔体中，shish-kebab可能会以聚集体的形式而存在。日本京都大学的Kanaya使用小角中子散射技术对剪切生成的shish-kebab进行研究，发现小尺度的shish-kebab晶体会聚集在一起形成尺寸为 μm 的纤维状晶体^[41]。这一结果也表明流动诱导的串晶结构可能具有多样性，不同条件（流场、链参数等）下形成的串晶结

构及其衍生结构需要更精细地表征和分类。

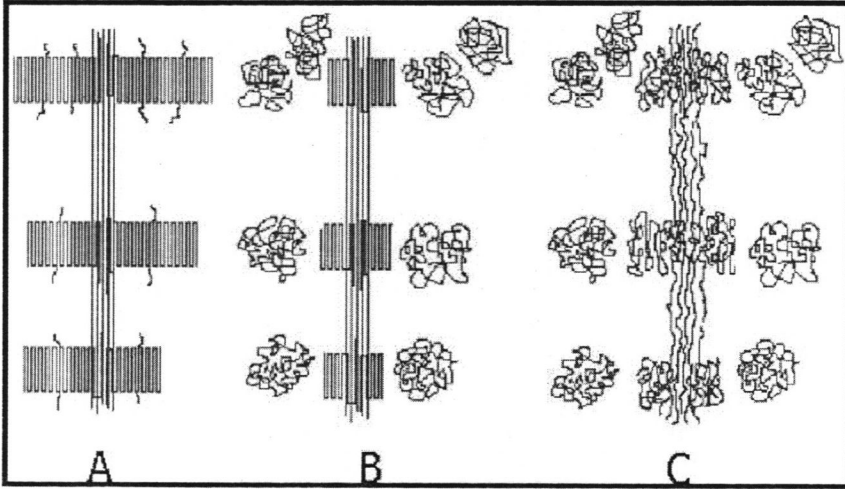


图1.2 Macro-shish-kebab和micro-shish-kebab结构示意图^[40]。

除了上述外延生长，聚集形态上的差异外，不同流场强度下对应生成的shish晶核也不尽相同（如图1.3所示），本课题组在研究拉伸诱导轻度交联聚乙烯结晶的时候发现在中等大小的应变时（图中区域III），体系中会产生micro-shish nuclei，该结构由取向和拉伸的链段构成。当链段拉伸至近乎完全伸直时（图中区域IV），体系会形成macro-shish nuclei，对应于2D SAXS图上明锐的streak信号^[42]。

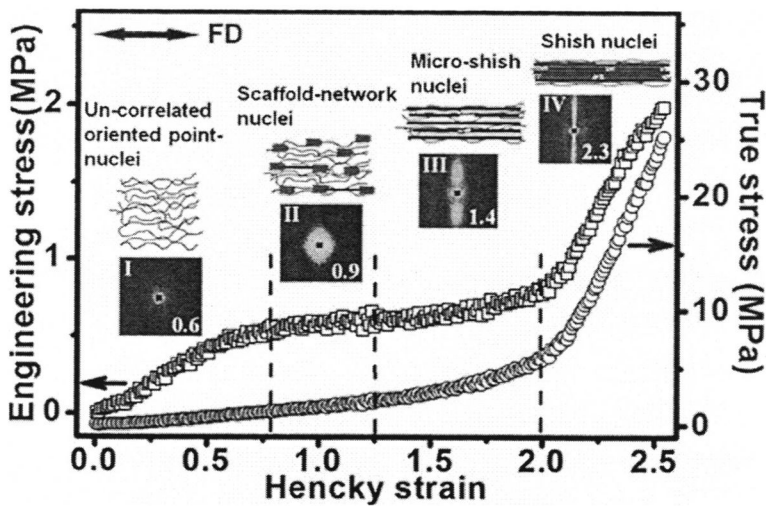


图1.3 流动场下晶核形态随应变变化示意图^[42]。

1.2.2 Shish-kebab 结构生成的分子机理:

1.2.2.1 Coil-stretch transition:

基于不同剪切速率下稀溶液分子动力学的研究结果, de Gennes^[43]预测流动场下分子链会发生蜷曲-伸展转变 (coil-stretch transition) (如图 1.4 所示)。他认为处于稳态流场的高分子稀溶液存在一个临界剪切速率 ($\dot{\epsilon}^*$), 剪切速率低于该临界值时 ($\dot{\epsilon}_{min}$, 与分子链 Rouse 松弛时间的倒数相关), 分子链构象只发生很小的改变, 仍旧处于蜷曲状态; 一旦剪切速率高于该临界值 ($\dot{\epsilon}_{max}$, 与分子链 Zimm 松弛时间的倒数相关), 分子链的构象将会不经过任何中间相直接由无规蜷曲状态转变为伸直链构象。也就是说, 处于稳态流场下的分子链只存在两种构象状态, 蜷曲 (coil) 和完全伸展 (stretch)。

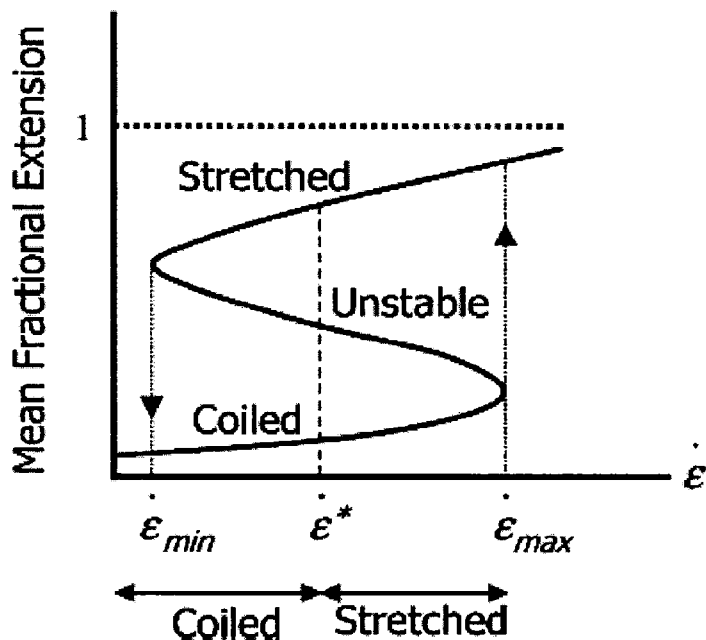


图1.4 CS转变示意图^[43]。

Keller 等人第一次在实验中观察到了稀溶液中 coil-stretch 转变发生的证据^[44-45]。他们使用自制的双喷嘴伸展流场装置提供拉伸流场进行了一系列单分散样品的流动诱导结晶实验。实验中对分子链构象的表征采用双折射技术, 当双折射视场是暗的时候, 分子链为无规线团构象, 而当视场中出现一条亮线的时候, 则对应分子链为伸展构象。实验结果显示, 当流场强度超过某一临界值时, 聚合物稀溶液中的双折射信号确实发生了突

变，由暗视场转变为亮条纹。这表明在流动场下，分子链不经过任何中间状态就直接由无规线团构象转变为了伸直链构象。结合 shish-kebab 结晶的形貌结构，Keller 认为 shish 是由伸展分子链构成，kebab 则是由仍处于蜷曲状态的分子链在 shish 晶核上附生长得到。根据系统的实验结果，Keller 进一步给出了不同流场强度下发生 coil-stretch 转变所对应的分子量^[46]，如图 1.5 所示。从图中可以看出在一定的剪切速率下只有分子量高于某临界值的分子才能经 coil-stretch 转变，由无规构象转变为变为伸直链构象，进而成为 shish 晶核。流场强度越大，对应临界分子量越低。这一结果也表明长链分子对于形成 shish 结构具有先天的优势。一方面是由于其分子量大，易发生 coil-stretch 转变；另一方面，长链分子具有较长的松弛时间，更利于伸展构象的保持。由于很好地将聚集态结构和分子链构象进行了对应，Keller 的模型在学术界受到了广泛的认同和接受。

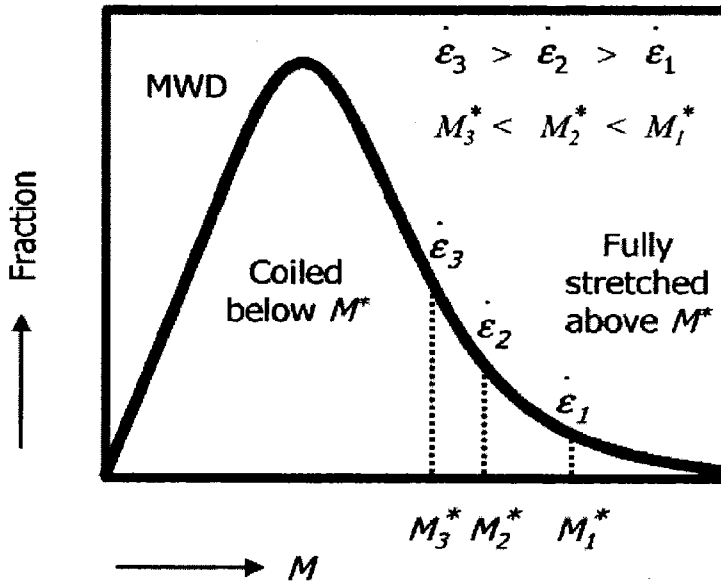


图1.5 聚合物发生CS转变的临界分子量与剪切速率之间的关系图^[46]。

1.2.2.2 Stretch network model:

Keller 的模型能够成功描述稀溶液（单链体系）中 shish-kebab 结构的形成，但其能否同样适用于存在分子链缠结的聚合物亚浓溶液，浓溶液，甚至熔体却不得而知。Keller 针对多链体系也进行过系统的研究^[46-47]，在亚浓溶液中体系会首先发生 coil-stretch 转变，继续增加应变速率，双折射信号开始变得像火焰闪烁一般忽明忽暗，这说明此时体系内发生的是类似整个网络的拉伸。发生 coil-stretch 转变和网络拉伸的临界应变速率（分别为 $\dot{\epsilon}_c$ 和 $\dot{\epsilon}_n$ ）均随浓度增加而减小，但其减小的快慢不同，也就是说随着浓度增加两种应

变速率随浓度的变化曲线很可能出现交点（图 1.6）。倘若存在交点（图 1.6b），那么在交点之后体系中整体网络的拉伸就会先于 coil-stretch 转变发生，也就是说在聚合物熔体中不会发生单链的 cil-stretch 转变，取而代之的是整体网络的拉伸。虽然没有证据能够证明聚合物熔体中存在单链拉伸，但是由于熔体中产生的 shish-kebab 晶体的形貌与溶液中的十分接近，Keller 认为熔体中 coil-stretch 转变仍旧能够发生且将熔体中 shish-kebab 形成的原因也归结于 coil-stretch 转变。

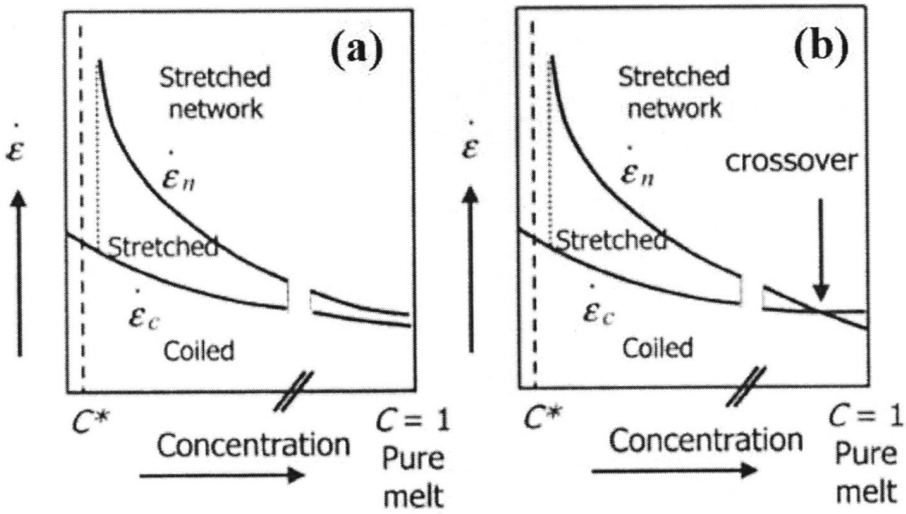


图 1.6 聚合物溶液和熔体中解缠结 (a) 与不解缠结 (b) 情况示意图。

近些年来，越来越多的研究表明熔体中发生的是整体网络的拉伸，而非整链的 coil-stretch 转变。例如，石溪大学的 Hsiao 等人^[48]通过高分辨率电镜观察到一个 kebab 中贯穿了好几根 shish（如图 1.7 所示），这说明 shish 并非由单链构成，而是由变形网络中收到拉伸的链段共同构成。他们认为在熔体中，缠结点之间的链段发生 coil-stretch 转变生成 shish 结构，而并非整链的拉伸。

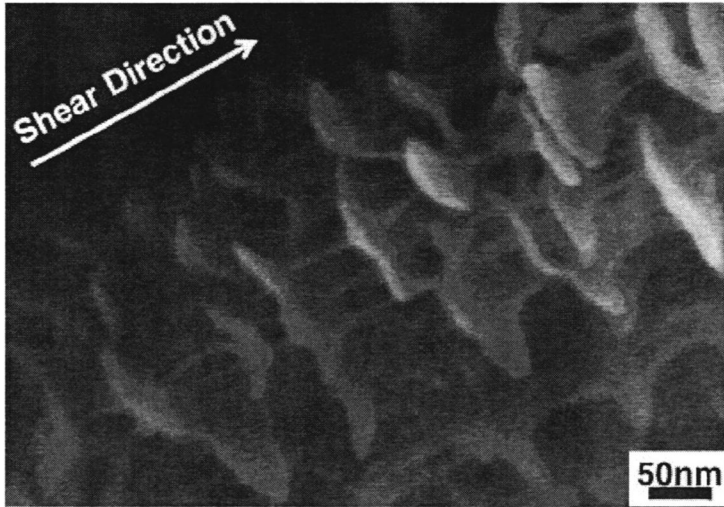


图1.7 Multiple-shish 结构的扫描电镜图^[48]。

此外，韩志超课题组^[49-50]在低温低剪切速率情况下对聚丙烯熔体进行剪切，当剪切速率为 0.5S^{-1} 和 1S^{-1} 时，基体中生成了类似于 shish 的柱状晶体。在该实验条件下，分子链运动能力不强，体系中很难发生整链的 coil-stretch 转变，更倾向于整体网络的拉伸变形。随后，他们通过原子力显微镜观察测量了 shish 状结构的直径，发现其尺寸远大于单根分子链的直径，这进一步肯定了 shish 状结构是由变形网络所构成的。

近些年来，我们课题组使用伸展流变仪和同步辐射 X 射线联用手段，针对这一命题也进行了一系列系统的研究。使用具有不同交联点之间分子量的交联聚氧化乙烯 (PEO) /自由链 PEO 共混体系进行拉伸实验，模拟解缠结以及非解缠结状态下网络对 shish 形成的贡献^[51]，结果显示在流动诱导形成 shish-kebab 的过程中，分子链缠结网络解缠的发生与否都有可能。对于不同的体系，缠结网络的相应及变化不同。当解缠结发生的时候，取向晶核主要由长链构成，这对应于高分子溶液的情况。当解缠不发生的时候，shish 主要由短链组成。对于高分子熔体，更倾向于这种不发生解缠的情况。在使用聚乙烯长短链共混体系进行拉伸诱导结晶研究时还发现，shish 形成的临界应变随长链浓度的增加而减小，这也很好地符合了拉伸网络模型。而对于 shish 产生时缠结网络的变形程度，本课题组使用聚乙烯体系也进行了研究^[52]。结合拉伸流变和在线 X 射线散射的数据，计算出 shish-kebab 结构产生所需要的临界应变为 1.57，该应变刚好对应于聚乙烯熔体分子链缠结网络中两缠结点之间分子链段被拉直所对应的应变。这一结果也进一步证明了聚合物熔体中 shish 的生成不需要整链发生 coil-stretch 转变，整体网络的变形才是 shish 生成的主要原

因。

1.2.2.3 Shish 的多步成核过程:

对于 shish 晶核来源的讨论并不局限于 coil-stretch 转变和拉伸网络模型。也有理论认为 shish 的产生是一个多步的过程, 主要包括两个: 第一个理论认为 shish 晶核是由流动场下点核的聚集演化而来; 第二个理论则与流动诱导的相分离有关。接下来分别进行介绍。

Kornfield 等人使用自制的平面流剪切装置对聚丙烯的流动诱导结晶进行了研究^[53-57], 他们认为在剪切初期首先产生点状晶核, 点核附近的分子链会吸附在点核表面。随着流场的作用, 分子链逐渐被拉伸, 而这些吸附在点核表面的分子链更容易沿流场方向被拉伸并生成新的点核, 生成的点核又会吸附周围的分子链。就这样, 点核产生-分子链吸附-分子链拉伸-产生点核这一过程不断重复, 最终发展成为串核结构。在该模型中, 长链分子起到产生和串联点核的作用, 主要是由于长链松弛时间较长, 在流场作用下更容易取向并生成点核, 由于取向程度高、包含链段数多, 长链也更容易吸附在点核上加速这一过程。这也解释了为何长链更有利于 shish-kebab 结构生成这一现象。与这一模型类似, 谢菲尔德大学的 Ryan 课题组^[58-60]也认为是流场使得点核发生碰撞和聚集从而产生串核结构。不仅如此, 他们基于自己的实验还给出了点核到串核的定量判据, 即临界比功。他们使用旋转平行板对样品施加剪切, 样品受到的剪切速率随样品距圆心距离增加而增加, 通过粘度和剪切速率可以计算样品在不同位置受到的流场功。实验发现当剪切速率大于 Rouse 松弛时间的倒数后, 串晶出现对应的临界功不变 (如图 1.8 所示)。

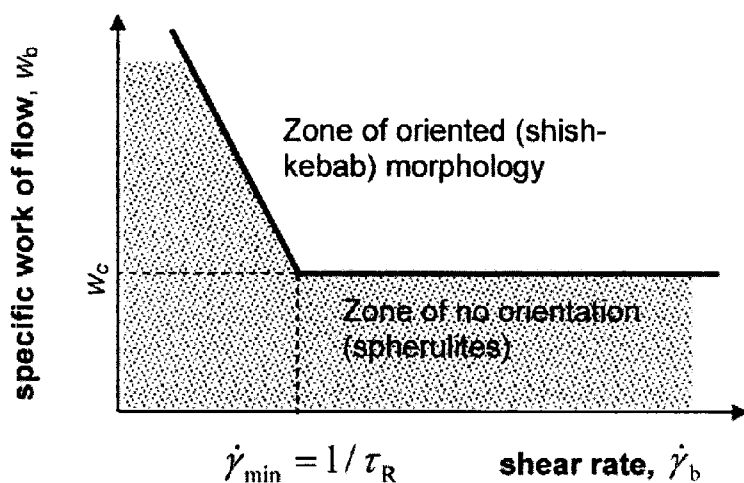


图1.8 流场功与shish形成的关系^[59]。

另一个与相分离有关的 shish 形成的分子机理则是由 Hashimoto 基于超高分子量聚乙烯溶液纺丝研究的结果所提出^[61-62]。超高分子量聚乙烯溶液是典型的动力学非对称体系，由于分子链和溶剂扩散快慢程度不同，流动场下体系内会发生应力-扩散耦合行为，诱导液-液相分离的发生。Hashimoto 将流场诱导的成核过程分为 t_1 , t_2 , t_3 , t_4 四个不同的区域（如图所示），在 t_1 区，体系内分子链网络分布均匀，光学照片和双折射信号没有显示出明显现象。在 t_2 区域，类似平面波类型的浓度波动开始出现，浓度波动会导致分子链富集区的产生，如图所示，图中阴影部分为高浓度区即分子链富集区，浓度波动的波矢量平行于流场方向。成核过程发展到 t_3 区域时，浓度波动引起的液-液相分离开始出现，体系内出现分子链富集的相区，但此时高浓度相的分布是随机的。随着流场继续施加，分子链富集相逐渐沿流场方向准直排列，对应成核过程的 t_4 区域。在 t_4 区域初期，准直排列的分子链富集相并没有引起双折射信号的变化，而随着各相畴相互靠近，碰撞，在相畴相接处会发生强烈的链拉伸产生伸直链晶核，之后伸直链晶核向分子链富集相内部延伸，此时光学照片上能看出明显的沿流场方向取向的纤维结构，相应的双折射信号也开始增强。串核形成之后，相区内部分子链在其上附生长成为 kebab 晶体，如图 1.9 所示。

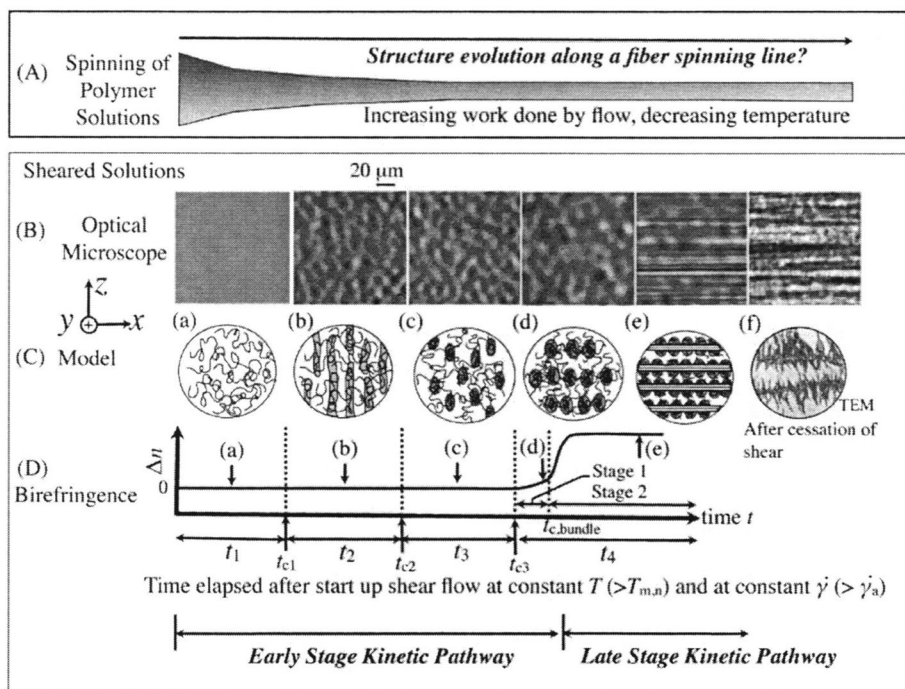


图1.9 溶液纺丝不同时刻样品光学照片和双折射信号^[61]。

1.3 非线性流变行为：

上面总结的有关流动诱导 shish-kebab 结构的研究大多都基于剪切流场，事实上，近几十年来流动诱导聚合物结晶领域的研究工作多数都是在剪切场下进行的。通常聚合物溶液和熔体在剪切场下的流动都被认为是均匀的，且在两剪切板之间的速度梯度接近线性。而实际情况却并非如此，当剪切速率较大时，熔体或溶液会出现剪切过程中的非均匀流动（壁滑，剪切带等）和剪切停止后的非静态松弛行为，接下来对剪切中出现的宏观非均匀现象进行简单介绍。

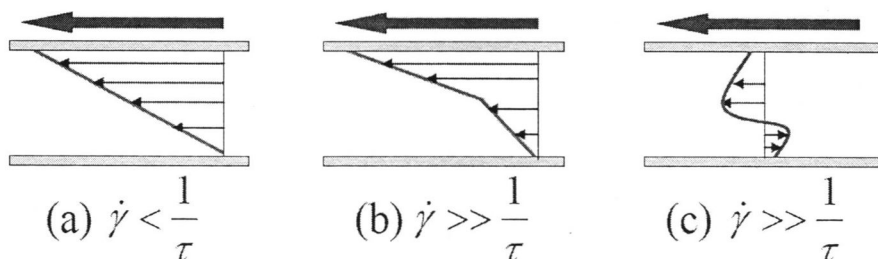


图1.10 简单剪切时体系速度分布示意图。（a）均匀流动；（b）非均匀流动；（c）非晶态松弛。

1.3.1 剪切过程中的非均匀流动：

剪切过程中出现的非均匀流动包括壁滑和体系内部出现的剪切带。对壁滑现象最早的研究始于二十世纪五十年代，研究人员对线性聚乙烯进行毛细管流变实验时观察到了壁滑这一现象^[23]。从那之后，关于壁滑的讨论就从未停止，但时至今日，对于壁滑现象产生的原因仍然没有统一的答案。由研究认为缠结聚合物体系中聚合物与壁面接触的一层高分子链在流场下的状态对于壁滑现象产生与否非常关键^[63-65]。当该层分子链从壁面脱附时，聚合物缠结熔体会与壁面产生相对滑动，导致壁滑的出现。当该层分子与基体发生解缠结时，基体也会相对于该层分子发生滑移，同样会导致壁滑。对缠结高分子壁滑现象的研究通常采用商用流变仪，通过采集到的剪切过程中的应力，应变与应变速率等参数，间接判断高分子壁滑的状态。通过测试间隙-依赖表观剪切速率来推断壁滑的程度^[66]。而研究壁滑的更直观的方法是采用粒子示踪技术（particle tracking velocity, PTV）^[67-68]，即在体系中加入能够被光学显微镜观测到的示踪粒子，在线观察缠结高分子流动过程中与壁面的相对运动情况。通过观察到的流体运动行为，再结合流变数据，综合判断壁滑发生的程度，得到相关结论。

除了传统意义上剪切过程中出现的壁滑，对于剪切场下的缠结体系还存在剪切停止后的壁滑行为，称为延迟壁滑现象。目前对于延迟壁滑的研究较少，Archer 研究组和王十庆研究组利用 PTV 技术分别在高度缠结的聚苯乙烯溶液和单分散聚异戊二烯常温熔体中观察到了延迟壁滑的现象^[67-68]。本课题组利用自制的配备 PTV 系统的高温剪切流变仪对聚氧化乙烯的延迟壁滑现象进行了研究^[33]。结果显示当应变为 1 时，剪切停止后熔体相对于上剪切板发生了宏观的延迟壁滑。壁滑产生的原因应该是脱附和解缠结共同作用的结果。因为一方面，如果壁滑完全来源于解缠结，那么不会只在壁面处观察到壁滑现象。另一方面，由于 PTV 技术的需要，对上剪切板进行了发黑处理，处理后的上板较下板更为光滑，其与聚合物熔体的粘附力更小，而壁滑恰好发生在上板与熔体的界面处，这表明脱附也是引起壁滑的一个原因。实验还观察到壁滑发生时对应高分子熔体的运动较为均匀，即熔体运动距离随着与上板距离增大而减小。而实验得到产生延迟壁滑的临界应变 1 也与采用王十庆教授三力模型推算出来的临界应变相符（估算得到的临界应变约为 1）^[69]。

另一种在聚合物本体中发生的非均匀流动现象称为剪切带。对于缠结较为完善的体系，通常认为流场所带来的不稳定流动总是在剪切板与聚合物界面处发生，因为相比于聚合物内部，界面处的粘附力总是较小的。而事实上在聚合物内部同样会发生非均匀流动，造成体系流速的不均匀分布^[29-30]。非均匀流动现象在其他体系如蠕虫状胶束溶液^[70-72]和螯合聚合物体系^[73-75]的流变研究中被观察到。这些体系中存在氢键或疏水端基构成的缔合结构，在外场作用下，这些结构会被破坏从而导致非均匀流动的发生。而对于常见聚合物缠结体系来说，体系内并不存在上述缔合机构，也没有化学基团来形成特殊的链接，这样一来常规聚合物中剪切带的产生就无法用管道理论进行解释。王十庆等将剪切带的产生归结于体系内解缠结的破坏^[29, 69, 76]。他们认为当缠结完善的聚合物受到突然施加的强剪切时（韦森博格数远大于 1），体系由弹性形变向流体转变的时间尺度远小于分子链的爬行时间。在这一非线性区域，较慢的分子链扩散已经不足以引起缠结网络的重构。当体系中的缠结网络被迫随流场改变其缠结状态时，体系在流场下的弹性形变停止，开始向流体状态转变。在流体状态下的解缠结网络相比于原始缠结网络要弱很多，那么这一过程相当于原始缠结网络在流场作用下发生了屈服，屈服往往会导致应变的局部化，即剪切带的产生。熔体中剪切带的产生会将体系分为速度快慢的两部分，而且剪切带的产生也会有助于避免体系的进一步瓦解。熔体中的剪切带通常情况下会稳定存在，但也有瞬间剪切带的现象被观察到^[77-78]。对屈服应力流体进行剪切时，存在一个剪切带产生的临界剪切速率，当施加的速率大于临界速率时，体系会进行均匀流动，此时没有剪切带的产生。当施加的速率小于临界速率时，体系中会出现局部速率为 0 和临界剪

切速率的区域，产生剪切带。这种瞬时剪切带的持续时间随剪切速率的增加而减小。

1.3.2 剪切停止后的非均匀流动-非静态松弛：

对熔体施加大应变剪切，在剪切停止之后，熔体内部会发生宏观的运动，这种现象称为非静态松弛现象^[29, 32]。传统管道模型假设分子链被限制在周围其他分子链构成的管道中，管道中的链只受到侧向的约束而在沿管道方向并没有其他分子链的阻碍。与管道模型不同，王十庆建立了三力模型来描述非线性流变行为。并对非静态松弛现象给出了自己的解释^[29, 79]。对于一个缠结点之间分子量为 l_{ent} 的缠结网络来说，当缠结网链不依靠分子链自由扩散从原始缠结网络中脱出并与周围其他分子链形成新的拓扑缠结的时候，缠结网链需要跨过一个熵垒，也就是说缠结网链发生解缠结需要一个 $k_B T$ 大小的构象熵。当高分子缠结体系经历大应变的形变之后，体系内部缠结网络会发生解缠结，解缠结发生时缠结网链受到弹性回缩力 $f_{retract}$ （和链构象改变相关）大于缠结力 $f_{ent} \sim k_B T/l_{ent}$ 引起分子链的回缩，相当于缠结网络以解缠结的形式发生弹性驱动的屈服行为（即缠结网链在原有缠结点处发生滑移）。对于高度缠结的聚合物熔体，这种屈服的发生通常会足够的局部化，从而引起非静态松弛行为的发生。除了常见的回缩，剪切停止后聚合物熔体也会发生向前的运动，本课题组基于聚丙烯体系的剪切实验中就发现了这一现象，并认为熔体向前的运动行为是由于惯性所引起的。实验结果还显示非静态松弛行为会引起晶体取向沿样品厚度方向分布不均匀，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。同时，运动方向和晶体取向的关系证明非静态松弛行为是惯性和弹性回复力共同作用的结果^[34]。

1.4 如何改变流场均匀性并基于此进行相关研究：

如上文所述，流场的非均匀性（这里主要指剪切带导致的非均匀流动，壁滑现象一般可以通过对剪切板进行处理而避免）在流动诱导结晶实验中往往会被人们所忽视，这势必会对流动诱导结晶的结果造成很大影响。那么研究流场均匀性对聚合物流变行为的影响以及其与结晶的关系就显得尤为关键，同时如何获得较为均匀的流场以及在均匀流场下进行流动诱导结晶的实验对于揭示流动诱导结晶的真实物理含义也具有积极的作用。

1.4.1 拉伸流场

流动场可大致分为剪切场和拉伸场，相比于剪切场，拉伸场更为纯粹和均匀，因此，

为了避免流场不均匀对流动诱导结晶结果的分析造成干扰,采用拉伸流场进行流动诱导结晶的研究是一个不错的办法。上世纪六十年代就已经有基于伸展流场的流动诱导结晶研究。Keller 和 Odell 等人设计了一种称为 *opposed jet technique* (对喷嘴技术) 的伸展流动装置,能够对聚合物溶液提供一种较为稳定的伸展流场:停滞点流场^[80]。借助该伸展流变装置, Keller 成功地在实验上证实了 de Gennes 对于高分子稀溶液中 *coil-stretch* 转变的理论预测,并将其与流动诱导产生的 *shish-kebab* 结构进行关联,得到 *shish-kebab* 形成的分子机理。这部分内容在前文中已经介绍过,这里就不再赘述。这之后,尽管也有很多采用伸展流场对聚合物进行的研究,但是大多都只集中在伸展流动本身^[81-86],几乎没有对伸展流场诱导聚合物结晶的研究。这主要是由于对于聚合物熔体的伸展实验,进行起来十分困难,加之现有的商用伸展流变仪几乎都不具备结构检测系统,这就对流动诱导结晶的实验造成了很大的障碍。针对这些问题,本课题组专门设计了一种与同步辐射联用的伸展流变仪^[52],该流变仪采用两个旋转辊对样品进行拉伸,使样品的形变总是位于样品中心,便于进行结构检测。装置具有质量轻,体积小,检测窗口便于更换等优点,且加热强能够升温至 250°C,可用于大多数聚合物的伸展诱导结晶研究。近几年,本课题组在原有伸展流变仪基础上进行了改进,采用双电机的设计,大幅提高了应变速率(应变为 3 时,平均应变速率最高可达 150s⁻¹)。基于该流变装置,针对聚乙烯,聚丙烯交联和非交联体系,本课题组开展了一系列流动诱导结晶的研究,主要包括 *shish* 形成的临界条件^[52],拉伸网络诱导串晶结构的生成^[87],解缠结在流动诱导结晶中的作用^[88],近平衡^[89]和原理平衡^[90]条件下流动诱导的成核机理,流动场下宏观应变与晶核形态的关系^[42],拉伸诱导的等规聚丙烯动态相转变^[91]以及流动场下聚乙烯结晶和熔融非平衡相图的描述^[92]等等。这些研究工作进一步促进了我们对于流动诱导结晶的认识,具有非常积极的作用。

拉伸流场下熔体流动较为均匀,但是体系中分子链在拉伸场下的真实变形情况仍旧是未知的,由于缺乏分子链真实应变信息,现在多数结论还是由结构检测得到的结果进行反推进行得到的。以流动诱导 *shish-kebab* 晶体为例,目前的结论也只是 *shish* 结构的产生需要强烈的链拉伸,熔体中拉伸网络变形是 *shish* 结构形成的主要原因,即便本课题组通过实验数据推算出 *shish* 产生的临界应变刚好对应于聚合物缠结网络中缠结点之间分子链被完全拉直所需的应变,但这也是基于宏观应变与分子链真实形变完全对应的前提下,而实际上这种情况是很难发生的。因此,为了得到更精确的链变形数据,更好地对拉伸网络诱导 *shish* 结构生成这一模型进行描述,我们需要借助其他手段对分子链真实构象和尺寸进行表征。

小角中子散射技术通常能够用来检测链构象并通过拟合计算出链尺寸。由于氢原子和氘原子对中子的相干散射长度(氘原子 $b_D=0.67 \times 10^{-12} \text{ cm}^{-1}$, 氢原子 $b_H=-0.37 \times 10^{-12} \text{ cm}^{-1}$)

1) 相差很大, 化学性质又十分接近, 所以可以将体系内部分子链中的氢替换为氘, 这就相当于将该部分分子在整个体系中点亮, 通过中子散射技术这双“眼睛”能够准确识别体系中被点亮分子的构象信息, 通过对中子散射数据的提取和处理, 可以得到分子链均方末端距 (R_g) 等相关数据^[93-95]。这种技术早在上世纪中期就被用于聚合物体系中链构象的检测。利用小角中子散射技术研究人员得到晶态聚合物中分子链均方末端距与良溶剂中基本相同这一结论, 有力地支持了 Flory 所提出聚合物结晶的插线板模型。许多针对聚合物凝胶网络结构的研究也用到小角中子散射技术, 例如对网络结构, 网络缺陷的表征^[96]等等。对于一些核壳结构^[97], 聚合物填充体系^[98], 通过调整核-壳或者填充物-基体的散射密度差, 能够得到核壳结构尺寸, 填充物相畴尺寸以及填料和基体界面尺寸。而在流动诱导结晶中, 也有小角中子散射的身影。比如前文提到的日本京都大学的 Kanaya 课题组所解析出的 shish-kebab 晶体的特殊聚集态结构^[41], 就是使用的小角中子散射技术。加州理工学院的 Kornfield 课题组通过该技术对长链在流动诱导 shish 结构中起到的作用进行了研究^[99]。他们将相同含量的不同长度等规聚丙烯加入到普通聚丙烯当中, 构建了三种含不同长度氘代链的共混体系。对三种样品施加相同强度的剪切后体系中均产生了 shish-kebab 结构。通过对 shish-kebab 的升温熔融, 发现相同温度下三种样品中 shish 信号强度不同, 短链体系中 shish 信号最强, 长链体系中 shish 信号最弱 (长链和短链均指的是氘代链), 这说明 shish 中存在着更多的短链, 而长链在流动诱导 shish-kebab 结构的过程中起到的是类似于催化剂的作用, 取向和拉伸的长链吸引短链加入到 shish 的成核过程中, 短链较快的扩散速率也促进了这一过程的进行。长链并不是 shish 结构主要组成部分这一结论颠覆了之前关于 shish-kebab 形成机理的认识, 也引起了研究人员的广泛讨论。由此可见, 小角中子散射技术对于流动诱导结晶的研究有很大的帮助, 应当为我们所用。

1.4.2 剪切流场

对于剪切流场, 虽然在非线性区, 剪切流场会出现不均匀的现象, 但是大多数流动诱导结晶实验都是在剪切流场下进行的, 因此有必要对流场均匀性对结晶的影响进行研究。另一方面, 如何得到较为均匀的剪切流场并在该条件下进行实验, 得到更为准确的流动诱导结晶结果也是我们进行流动诱导结晶研究过程中需要解决的问题。采用缠结程度低的聚合物样品进行实验确实能够有效的降低流动的非均匀性^[100-102], 同时控制剪切板的间距使外推长度 b 与 H 的比值远小于 1 也能抑制熔体剪切带的产生^[100, 103-104], 但是这些做法都需要对样品和设备进行相应的调整, 况且工业生产中用到的也不可能是缠结程度较低的原料。王十庆课题组提出使用缓慢加速的方式对样品施加剪切可以有效的避免剪切带的产生使流场达到均匀^[76, 105]。他们采用不同加速时间将剪切板加速到同一剪切速率对

聚合物溶液进行剪切,结果显示当电机突然启动时,应力随时间的变化曲线上会出现明显的应力过冲现象,同时溶液中会出现非常明显的剪切带,而且该剪切带会在整个剪切过程中持续存在。当以较慢的加速度对电机进行加速时,力学曲线上的应力过冲现象消失,但是体系中仍然会有剪切带的出现。只有进一步增加加速时间,力学曲线上的应力过冲现象和体系中的剪切带才会同时消失,两剪切板之间形成均匀流场。当流场突然施加时,分子链可能来不及对流场进行响应而被迫地进行流动,这就会造成体系内部受迫的结构破坏现象的发生,引起流场非均匀性。而当电机加速较慢时,体系内分子链会随电机逐渐加速,也就是说分子链在流场从零加速到指定速率的过程中能够跟上流场的变化逐渐由弹性变形向流体状态进行转变,此时体系内不会发生受迫的结构破坏,流动状态也变得均匀。这一实验结果提醒我们对于相同的剪切流场参数,施加的过程不同,体系流动的均匀性也不一样。这一现象值得我们思考并加以利用。

1.5 本文研究的内容和意义

流动场下分子链的真实响应对于流动诱导结晶非常关键,本论文针对拉伸流场和剪切流场下分子链响应与结晶的关系进行了研究,简要介绍如下。

1.5.1 拉伸流场

拉伸流场能够保持熔体流动的均匀性,使体系内不会出现流场局部化,增加实验结果的可信度。本课题组基于拉伸流场对于拉伸网络诱导 shish-kebab 结构进行了深入研究,得到了一些新的结果。但是由于缺乏分子链真实构象信息,我们无法得到 shish 产生前后链真实变形情况,这使得我们对于 shish-kebab 结构形成的分子机理仍旧处于定性描述的阶段,即强链拉伸情况下拉伸网络变形会诱导形成 shish 结构,而具体链变形程度以及是否只需要链变形而不需要分子链内或链间其他相互作用就能够诱导 shish 结构的形成却不得而知。为了回答这些问题,我们采用交联的氘代聚乙烯/聚乙烯共混体系结合小角中子散射技术针对拉伸不同阶段链构象信息进行了在线跟踪。通过对数据的拟合得到不同拉伸阶段链真实尺寸(均方末端距),并集合同步辐射 X 射线小角散射在线实验结果将链变形与晶核形态进行对应,得到 shish 结构生成所需要的链变形程度,同时对该过程分子链内和链间相互作用进行推测,给出对于 shish 形成分子机理的解释。

1.5.2 剪切流场

高速剪切场下聚合物熔体会表现出非均匀流动现象，非均匀流场会引起体系内分子链对流场的响应不统一，引起流动诱导结晶实验结果偏离真实情况。借鉴王十庆课题组针对聚合物溶液的做法，我们采用缓慢加速模式对熔体施加剪切，期望能够改变剪切的均匀性，研究其对流动诱导结晶的影响。具体工作如下。

- 1) 设计加工具备快速降温功能的剪切装置。进行流变与剪切诱导结晶相结合的实验，需要在高温对熔体进行剪切，防止剪切产生晶体结构对流变行为造成影响，之后快速降温到合适温度进行等温结晶，以保证剪切效果不在降温过程中松弛掉。然而现有流变设备不具备快速降温功能，剪切设备又不具备流变信息采集功能，只能自行设计新的剪切装置进行相关研究。这也是目前研究中聚合物熔体流变行为和剪切诱导结晶行为脱节的主要原因。
- 2) 使用自制剪切装置进行实验，采用缓慢加速的方法对熔体流动的均匀性进行调控，并对加速时间与结晶的关系进行初步的研究。实验证实缓慢加速确实能够改变剪切的均匀性，提高分子链对流场的响应。
- 3) 选取不同的剪切速率和不同加速时间，并利用同步辐射 X 射线广角散射技术，在线跟踪不同剪切模式下体系结晶动力学过程。得到更为丰富的加速时间与结晶之间的关系的实验数据，系统研究不同剪切模式对流场下分子链真实响应的影响，并讨论其与结晶的关系。

参考文献

- [1] Stern, C.; Frick, A.; Weickert, G., Relationship between the structure and mechanical properties of polypropylene: effects of the molecular weight and shear - induced structure [J]. *Journal of Applied Polymer Science* 2007, 103 (1): 519-533.
- [2] Bashir, Z.; Odell, J.; Keller, A., Stiff and strong polyethylene with shish kebab morphology by continuous melt extrusion [J]. *Journal of materials science* 1986, 21 (11): 3993-4002.
- [3] Katayama, K.; Nakamura, K.; Amano, T., Structural formation during melt spinning process [J]. *Colloid & Polymer Science* 1968, 226 (2): 125-134.
- [4] Peterlin, A., Drawing and extrusion of semi-crystalline polymers [J]. *Colloid and polymer science* 1987, 265 (5): 357-382.
- [5] Spruiell, J. E.; White, J. L., Structure development during polymer processing: Studies of the melt spinning

- of polyethylene and polypropylene fibers [J]. *Polymer Engineering & Science* 1975, 15 (9): 660-667.
- [6] Samon, J. M.; Schultz, J. M.; Wu, J., et al., Study of the structure development during the melt spinning of nylon 6 fiber by on - line wide - angle synchrotron X - ray scattering techniques [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 1999, 37 (12): 1277-1287.
- [7] Janeschitz-Kriegl, H.; Ratajski, E., Kinetics of polymer crystallization under processing conditions: transformation of dormant nuclei by the action of flow [J]. *Polymer* 2005, 46 (11): 3856-3870.
- [8] Varga, J.; Karger-Kocsis, J., Rules of supermolecular structure formation in sheared isotactic polypropylene melts [J]. *Journal of Polymer Science-B-Polymer Physics Edition* 1996, 34 (4): 657-670.
- [9] Yoon, W.-J.; Myung, H.-S.; Kim, B.-C., et al., Effect of shearing on crystallization behavior of poly (ethylene naphthalate) [J]. *Polymer* 2000, 41 (13): 4933-4942.
- [10] Chen, Y.-H.; Zhong, G.-J.; Lei, J., et al., In situ synchrotron X-ray scattering study on isotactic polypropylene crystallization under the coexistence of shear flow and carbon nanotubes [J]. *Macromolecules* 2011, 44 (20): 8080-8092.
- [11] Sun, X.; Li, H.; Wang, J., et al., Shear-induced interfacial structure of isotactic polypropylene (iPP) in iPP/fiber composites [J]. *Macromolecules* 2006, 39 (25): 8720-8726.
- [12] van Erp, T. B.; Balzano, L.; Peters, G. W., Oriented gamma phase in isotactic polypropylene homopolymer [J]. *ACS Macro Letters* 2012, 1 (5): 618-622.
- [13] García Gutiérrez, M.-C.; Alfonso, G. C.; Riekkel, C., et al., Spatially resolved flow-induced crystallization precursors in isotactic polystyrene by simultaneous small-and wide-angle X-ray microdiffraction [J]. *Macromolecules* 2004, 37 (2): 478-485.
- [14] Somani, R. H.; Yang, L.; Zhu, L., et al., Flow-induced shish-kebab precursor structures in entangled polymer melts [J]. *Polymer* 2005, 46 (20): 8587-8623.
- [15] Hobbs, J.; Humphris, A.; Miles, M., In-situ atomic force microscopy of polyethylene crystallization. 1. crystallization from an oriented backbone [J]. *Macromolecules* 2001, 34 (16): 5508-5519.
- [16] Janeschitz-Kriegl, H.; Ratajski, E.; Stadlbauer, M., Flow as an effective promotor of nucleation in polymer melts: a quantitative evaluation [J]. *Rheologica acta* 2003, 42 (4): 355-364.
- [17] Kornfield, J. A.; Kumaraswamy, G.; Issaian, A. M., Recent advances in understanding flow effects on polymer crystallization [J]. *Industrial & engineering chemistry research* 2002, 41 (25): 6383-6392.
- [18] Fernandez-Ballester, L.; Thurman, D. W.; Zhou, W., et al., Effect of long chains on the threshold stresses for flow-induced crystallization in iPP: Shish kebabs vs sausages [J]. *Macromolecules* 2012, 45 (16): 6557-6570.
- [19] Xia, Y.; Callaghan, P., Study of shear thinning in high polymer solution using dynamic NMR microscopy

- [J]. *Macromolecules* 1991, 24 (17): 4777-4786.
- [20] Tordella, J., Fracture in the extrusion of amorphous polymers through capillaries [J]. *Journal of Applied Physics* 1956, 27 (5): 454-458.
- [21] Tordella, J., An unusual mechanism of extrusion of polytetrafluoroethylene at high temperature and pressure [J]. *Transactions of the Society of Rheology* 1963, 7 (1): 231-239.
- [22] Bagley, E.; Cabott, I.; West, D., Discontinuity in the flow curve of polyethylene [J]. *Journal of Applied Physics* 1958, 29 (1): 109-110.
- [23] Blyler, L.; Hart, A., Capillary flow instability of ethylene polymer melts [J]. *Polymer Engineering & Science* 1970, 10 (4): 193-203.
- [24] Vinogradov, G.; Yanovskii, Y. G.; Borisenkova, E., et al., Viscoelastic properties and flow of narrow distribution polybutadienes and polyisoprenes [J]. *Journal of Polymer Science Part A - 2: Polymer Physics* 1972, 10 (6): 1061-1084.
- [25] Tapadia, P.; Wang, S.-Q., Direct visualization of continuous simple shear in non-Newtonian polymeric fluids [J]. *Physical review letters* 2006, 96 (1): 016001.
- [26] Boukany, P. E.; Wang, S.-Q., A correlation between velocity profile and molecular weight distribution in sheared entangled polymer solutions [J]. *Journal of Rheology* 2007, 51 (2): 217-233.
- [27] Hu, Y. T.; Wilen, L.; Philips, A., et al., Is the constitutive relation for entangled polymers monotonic? [J]. *Journal of Rheology* 2007, 51 (2): 275-295.
- [28] Ravindranath, S.; Wang, S.-Q., What are the origins of stress relaxation behaviors in step shear of entangled polymer solutions? [J]. *Macromolecules* 2007, 40 (22): 8031-8039.
- [29] Wang, S.-Q.; Ravindranath, S.; Wang, Y., et al., New theoretical considerations in polymer rheology: Elastic breakdown of chain entanglement network [J]. *The Journal of chemical physics* 2007, 127 (6): 064903.
- [30] Cao, J.; Likhtman, A. E., Shear banding in molecular dynamics of polymer melts [J]. *Physical review letters* 2012, 108 (2): 028302.
- [31] Mhetar, V. R.; Archer, L., Secondary flow of entangled polymer fluids in plane Couette shear [J]. *Journal of Rheology* 1996, 40 (4): 549-571.
- [32] Wang, S.-Q.; Ravindranath, S.; Boukany, P., et al., Nonquiescent relaxation in entangled polymer liquids after step shear [J]. *Physical review letters* 2006, 97 (18): 187801.
- [33] Fang, Y.; Wang, G.; Tian, N., et al., Shear inhomogeneity in poly (ethylene oxide) melts [J]. *Journal of Rheology* 2011, 55 (5): 939-949.
- [34] Zhu, S.; Wang, Z.; Su, F., et al., The influence of inertia and elastic retraction on flow-induced

- crystallization of isotactic polypropylene [J]. *Journal of Rheology* 2013, 57 (5): 1281-1296.
- [35] Mitsuhashi, S., On Polyethylene crystals grown from flowing solutions in xylene [J]. *Bull. Text. Res. Inst. Jpn* 1963, 66: 1-10.
- [36] Pennings, A.; Kiel, A., Fractionation of polymers by crystallization from solution, III. On the morphology of fibrillar polyethylene crystals grown in solution [J]. *Colloid & Polymer Science* 1965, 205 (2): 160-162.
- [37] Hill, M.; Keller, A., 'Hairdressing' shish-kebabs by melting [J]. *Colloid & Polymer Science* 1981, 259 (3): 335-341.
- [38] Hill, M.; Barham, P.; Keller, A., On the hairdressing of shish-kebabs [J]. *Colloid & Polymer Science* 1980, 258 (9): 1023-1037.
- [39] Pennings, A.; Van der Mark, J.; Kiel, A., Hydrodynamically induced crystallization of polymers from solution [J]. *Colloid & Polymer Science* 1970, 237 (2): 336-358.
- [40] Zuo, F.; Keum, J. K.; Yang, L., et al., Thermal stability of shear-induced shish-kebab precursor structure from high molecular weight polyethylene chains [J]. *Macromolecules* 2006, 39 (6): 2209-2218.
- [41] Kanaya, T.; Matsuba, G.; Ogino, Y., et al., Hierarchic structure of shish-kebab by neutron scattering in a wide Q range [J]. *Macromolecules* 2007, 40 (10): 3650-3654.
- [42] Liu, D.; Tian, N.; Cui, K., et al., Correlation between flow-induced nucleation morphologies and strain in polyethylene: from uncorrelated oriented point-nuclei, scaffold-network, and microshish to shish [J]. *Macromolecules* 2013, 46 (9): 3435-3443.
- [43] De Gennes, P., Coil - stretch transition of dilute flexible polymers under ultrahigh velocity gradients [J]. *The Journal of chemical physics* 1974, 60 (12): 5030-5042.
- [44] Keller, A.; Kolnaar, J., Chain extension and orientation: Fundamentals and relevance to processing and products [J]. *Orientational Phenomena in Polymers* 1993: 81-102.
- [45] Pope, D.; Keller, A., A study of the chain extending effect of elongational flow in polymer solutions [J]. *Colloid & Polymer Science* 1978, 256 (8): 751-756.
- [46] Dlugosz, J.; Grubb, D.; Keller, A., et al., Morphological verification of "Row nucleation" in isotactic polystyrene; evidence for single crystals within the bulk [J]. *Journal of materials science* 1972, 7 (2): 142-147.
- [47] Keller, A.; Mackley, M., Chain orientation and crystallization [J]. *Pure and Applied Chemistry* 1974, 39 (1-2): 195-224.
- [48] Hsiao, B. S.; Yang, L.; Somani, R. H., et al., Unexpected shish-kebab structure in a sheared polyethylene melt [J]. *Physical review letters* 2005, 94 (11): 117802.

- [49] Zhang, C.; Hu, H.; Wang, D., et al., In situ optical microscope study of the shear-induced crystallization of isotactic polypropylene [J]. *Polymer* 2005, 46 (19): 8157-8161.
- [50] Zhang, C.; Hu, H.; Wang, X., et al., Formation of cylindrite structures in shear-induced crystallization of isotactic polypropylene at low shear rate [J]. *Polymer* 2007, 48 (4): 1105-1115.
- [51] Zhao, B.; Li, X.; Huang, Y., et al., Inducing crystallization of polymer through stretched network [J]. *Macromolecules* 2009, 42 (5): 1428-1432.
- [52] Yan, T.; Zhao, B.; Cong, Y., et al., Critical strain for shish-kebab formation [J]. *Macromolecules* 2009, 43 (2): 602-605.
- [53] Kumaraswamy, G.; Issaian, A. M.; Kornfield, J. A., Shear-enhanced crystallization in isotactic polypropylene. 1. Correspondence between in situ rheo-optics and ex situ structure determination [J]. *Macromolecules* 1999, 32 (22): 7537-7547.
- [54] Kumaraswamy, G.; Verma, R.; Issaian, A., et al., Shear-enhanced crystallization in isotactic polypropylene Part 2. Analysis of the formation of the oriented "skin" [J]. *Polymer* 2000, 41 (25): 8931-8940.
- [55] Kumaraswamy, G.; Kornfield, J. A.; Yeh, F., et al., Shear-enhanced crystallization in isotactic polypropylene. 3. Evidence for a kinetic pathway to nucleation [J]. *Macromolecules* 2002, 35 (5): 1762-1769.
- [56] Kumaraswamy, G.; Verma, R. K.; Kornfield, J. A., et al., Shear-enhanced crystallization in isotactic polypropylene. In-situ synchrotron SAXS and WAXD [J]. *Macromolecules* 2004, 37 (24): 9005-9017.
- [57] Seki, M.; Thurman, D. W.; Oberhauser, J. P., et al., Shear-mediated crystallization of isotactic polypropylene: The role of long chain-long chain overlap [J]. *Macromolecules* 2002, 35 (7): 2583-2594.
- [58] Mykhaylyk, O. O.; Chambon, P.; Graham, R. S., et al., The specific work of flow as a criterion for orientation in polymer crystallization [J]. *Macromolecules* 2008, 41 (6): 1901-1904.
- [59] Mykhaylyk, O. O.; Chambon, P.; Impradice, C., et al., Control of structural morphology in shear-induced crystallization of polymers [J]. *Macromolecules* 2010, 43 (5): 2389-2405.
- [60] Mykhaylyk, O. O.; Fernyhough, C. M.; Okura, M., et al., Monodisperse macromolecules—A stepping stone to understanding industrial polymers [J]. *European Polymer Journal* 2011, 47 (4): 447-464.
- [61] Murase, H.; Ohta, Y.; Hashimoto, T., A new scenario of Shish-Kebab formation from homogeneous solutions of entangled polymers: visualization of structure evolution along the fiber spinning line [J]. *Macromolecules* 2011, 44 (18): 7335-7350.
- [62] Ohta, Y.; Murase, H.; Hashimoto, T., Structural development of ultra - high strength polyethylene fibers: Transformation from kebabs to shish through hot - drawing process of gel - spun fibers [J]. *Journal of*

- Polymer Science Part B: Polymer Physics* 2010, 48 (17): 1861-1872.
- [63] 吴其晔; 巫静安. 2002. 高分子材料流变学. [M]. 高等教育出版社.
- [64] 王十庆, 海外科学高分子科学的新进展. 北京: 化学工业出版社: 1997.
- [65] Wang, S.-Q., Molecular transitions and dynamics at polymer/wall interfaces: origins of flow instabilities and wall slip [J]. *Polymers in Confined Environments* 1999: 227-275.
- [66] Larson, R. G. 1999. The structure and rheology of complex fluids. [M]. Oxford university press New York: 150.
- [67] Archer, L.; Chen, Y. L.; Larson, R., Delayed slip after step strains in highly entangled polystyrene solutions [J]. *Journal of Rheology* 1995, 39 (3): 519-525.
- [68] Boukany, P. E.; Wang, S.-Q., Exploring origins of interfacial yielding and wall slip in entangled linear melts during shear or after shear cessation [J]. *Macromolecules* 2009, 42 (6): 2222-2228.
- [69] Wang, Y.; Wang, S.-Q., Exploring stress overshoot phenomenon upon startup deformation of entangled linear polymeric liquids [J]. *Journal of Rheology* 2009, 53 (6): 1389-1401.
- [70] Sprakel, J.; Spruijt, E.; Stuart, M. A. C., et al., Intermittent dynamics in transient polymer networks under shear: Signs of self-organized criticality [J]. *Physical Review E* 2009, 79 (5): 056306.
- [71] Skrzyszewska, P. J.; Sprakel, J.; de Wolf, F. A., et al., Fracture and self-healing in a well-defined self-assembled polymer network [J]. *Macromolecules* 2010, 43 (7): 3542-3548.
- [72] Olsen, B. D.; Kornfield, J. A.; Tirrell, D. A., Yielding behavior in injectable hydrogels from telechelic proteins [J]. *Macromolecules* 2010, 43 (21): 9094.
- [73] Callaghan, P. T., Rheo NMR and shear banding [J]. *Rheologica acta* 2008, 47 (3): 243-255.
- [74] Olmsted, P. D., Perspectives on shear banding in complex fluids [J]. *Rheologica acta* 2008, 47 (3): 283-300.
- [75] Manneville, S., Recent experimental probes of shear banding [J]. *Rheologica acta* 2008, 47 (3): 301-318.
- [76] Cheng, S.; Wang, S.-Q., Is shear banding a metastable property of well-entangled polymer solutions? [J]. *Journal of Rheology* 2012, 56 (6): 1413-1428.
- [77] Adams, J.; Fielding, S. M.; Olmsted, P. D., Transient shear banding in entangled polymers: A study using the Rolie-Poly model [J]. *Journal of Rheology* 2011, 55 (5): 1007-1032.
- [78] Divoux, T.; Tamarii, D.; Barentin, C., et al., Transient shear banding in a simple yield stress fluid [J]. *Physical review letters* 2010, 104 (20): 208301.
- [79] Boukany, P. E.; Wang, S.-Q.; Wang, X., Universal scaling behavior in startup shear of entangled linear polymer melts [J]. *Journal of Rheology* 2009, 53 (3): 617-629.
- [80] Keller, A.; Odell, J., The extensibility of macromolecules in solution; a new focus for macromolecular

- science [J]. *Colloid and polymer science* 1985, 263 (3): 181-201.
- [81] Doshi, S.; Dealy, J., Exponential shear: a strong flow [J]. *Journal of Rheology* 1987, 31 (7): 563-582.
- [82] Malkin, A. Y.; Petrie, C., Some conditions for rupture of polymer liquids in extension [J]. *Journal of Rheology* 1997, 41 (1): 1-25.
- [83] McKinley, G. H.; Sridhar, T., Filament-stretching rheometry of complex fluids [J]. *Annual Review of Fluid Mechanics* 2002, 34 (1): 375-415.
- [84] Petrie, C. J., Extensional viscosity: A critical discussion [J]. *Journal of non-newtonian fluid mechanics* 2006, 137 (1): 15-23.
- [85] Vinogradov, G.; Radushkevich, B.; Fikhman, V., Extension of elastic liquids: polyisobutylene [J]. *Journal of Polymer Science Part A - 2: Polymer Physics* 1970, 8 (1): 1-17.
- [86] Kwan, T. C.; Woo, N. J.; Shaqfeh, E. S., An experimental and simulation study of dilute polymer solutions in exponential shear flow: comparison to uniaxial and planar extensional flows [J]. *Journal of Rheology* 2001, 45 (2): 321-349.
- [87] Cui, K.; Meng, L.; Ji, Y., et al., Extension-Induced crystallization of poly (ethylene oxide) bidisperse blends: An entanglement network perspective [J]. *Macromolecules* 2014, 47 (2): 677-686.
- [88] Zhou, W.; Cui, K.; Tian, N., et al., Disentanglement decelerating flow-induced nucleation [J]. *Polymer* 2013, 54 (2): 942-947.
- [89] Liu, D.; Tian, N.; Huang, N., et al., Extension-induced nucleation under near-equilibrium conditions: the mechanism on the transition from point nucleus to shish [J]. *Macromolecules* 2014, 47 (19): 6813-6823.
- [90] Cui, K.; Liu, D.; Ji, Y., et al., Nonequilibrium nature of flow-induced nucleation in isotactic polypropylene [J]. *Macromolecules* 2015, 48 (3): 694-699.
- [91] Ju, J.; Wang, Z.; Su, F., et al., Extensional Flow - Induced Dynamic Phase Transitions in Isotactic Polypropylene [J]. *Macromolecular Rapid Communications* 2016, 37 (17): 1441-1445.
- [92] Wang, Z.; Ju, J.; Yang, J., et al., The non-equilibrium phase diagrams of flow-induced crystallization and melting of polyethylene [J]. *Scientific Reports* 2016, 6.
- [93] Grillo, I., Small-angle neutron scattering and applications in soft condensed matter. In *Soft matter characterization*, Springer: 2008, pp 723-782.
- [94] Cotton, J.; Decker, D.; Benoit, H., et al., Conformation of polymer chain in the bulk [J]. *Macromolecules* 1974, 7 (6): 863-872.
- [95] Wignall, G. D.; Melnichenko, Y. B., Recent applications of small-angle neutron scattering in strongly interacting soft condensed matter [J]. *Reports on Progress in Physics* 2005, 68 (8): 1761.
- [96] Karino, T.; Okumura, Y.; Zhao, C., et al., SANS studies on deformation mechanism of slide-ring gel [J].

- Macromolecules* 2005, 38 (14): 6161-6167.
- [97] Kříž, J.; Pleštil, J.; Tuzar, Z., et al., Interface Affected Polymer Dynamics: NMR, SANS, and DLS Study of the Influence of Shell–Core Interactions on the Core Chain Mobility of Poly (2-ethylhexyl acrylate)-block-poly (acrylic acid) Micelles in Water [J]. *Macromolecules* 1999, 32 (2): 397-410.
- [98] Botti, A.; Pyckhout-Hintzen, W.; Richter, D., et al., Silica filled elastomers: polymer chain and filler characterization in the undeformed state by a SANS–SAXS approach [J]. *Polymer* 2003, 44 (24): 7505-7512.
- [99] Kimata, S.; Sakurai, T.; Nozue, Y., et al., Molecular basis of the shish-kebab morphology in polymer crystallization [J]. *Science* 2007, 316 (5827): 1014-1017.
- [100] Ravindranath, S.; Wang, S.-Q.; Olechnowicz, M., et al., Banding in simple steady shear of entangled polymer solutions [J]. *Macromolecules* 2008, 41 (7): 2663-2670.
- [101] Li, Y.; Hu, M.; McKenna, G. B., et al., Flow field visualization of entangled polybutadiene solutions under nonlinear viscoelastic flow conditions [J]. *Journal of Rheology* 2013, 57 (5): 1411-1428.
- [102] Wang, S.-Q.; Liu, G.; Cheng, S., et al., Letter to the Editor: Sufficiently entangled polymers do show shear strain localization at high enough Weissenberg numbers [J]. *Journal of Rheology* 2014, 58 (4): 1059-1069.
- [103] Ravindranath, S.; Wang, S.-Q.; Olechnowicz, M., et al., How polymeric solvents control shear inhomogeneity in large deformations of entangled polymer mixtures [J]. *Rheologica acta* 2011, 50 (2): 97-105.
- [104] Wang, S.-Q.; Ravindranath, S.; Boukany, P., Homogeneous shear, wall slip, and shear banding of entangled polymeric liquids in simple-shear rheometry: A roadmap of nonlinear rheology [J]. *Macromolecules* 2011, 44 (2): 183-190.
- [105] Boukany, P. E.; Wang, S.-Q., Shear banding or not in entangled DNA solutions [J]. *Macromolecules* 2010, 43 (17): 6950-6952.

第2章 结合 SANS 和 SAXS 技术在线研究拉伸场下链真实形变与 shish 晶核形成的关系

2.1 前言:

对于几乎所有的聚合物加工成型方法来说, 聚合物熔体在成型过程中都会经历复杂流场的作用。流动场会对聚合物的结晶度、晶体形貌等结晶行为造成巨大影响, 从而影响高分子制品的最终物理性能^[1-6]。因此, 流动诱导半晶聚合物结晶对于工业界和高分子物理研究领域都具有十分重要的意义, 而且在近几十年来吸引了大批科研人员进行研究。在众多流动诱导结晶的研究中^[1, 7-11], 针对流动诱导串晶结构 (shish-kebab structure) 形成的分子机理方面的研究受到了更多的关注^[10, 12-14]。其原因有二: 第一, 对于微观层面, 串晶结构相比于静态结晶时形成的球晶结构有很大的差别; 第二, 对于宏观层面, 串晶结构的形成会使制品的强度和刚度得到大幅提升^[15-17], 这对于扩大塑料制品的使用范围具有十分重要的意义。目前, 对于 shish 形成的分子机理的描述, 有两种观点受到的认可程度较高, 即蜷曲-伸展转变 (coil-stretch transition)^[11]和拉伸网络模型 (stretched network model)^[18-21]。虽然科研人员进行了大量研究来证明两种机理的正确性, 但是时至今日对于 shish 形成的分子机理依旧没有定论。

由于越来越多针对聚合物熔体的实验结果都与拉伸网络模型更为一致, 因此该模型目前被认为更适合用来描述聚合物熔体中流动诱导 shish 结构形成的分子机理。Kornfield 等人^[22]关于流动诱导等规聚丙烯结晶的实验结果表明对于长短链共存的聚合物熔体, 只有长链浓度高于体系的临界交叠浓度时, shish 结构才能生成。该结果暗示了长链在流动诱导 shish 的过程中很可能是以缠结网络而非单链的形式对 shish 的形成起到促进的作用。无独有偶, Kanaya 等人^[23]也通过实验证明了长链之所以能够促进 shish 的形成, 是因为其形成的网络结构具有更多的缠结点。最近, 我们使用在线同步辐射小角 X 射线散射 (SR-SAXS) 研究了拉伸流场诱导高/低分子量双峰聚乙烯共混物结晶, 结果显示 shish 形成的临界应变随体系中高分子量组份含量的增加而降低, 这一结果也与拉伸网络模型相符^[24]。除此以外, 我们应当意识到蜷曲-伸展转变实际上并不适用于聚合物熔体, 因为对于聚合物熔体来说, 其并不具备蜷曲-伸展转变的要素, 即流体力学效应。

由于缺乏分子链尺寸信息, 我们无法对“宏观形变-链构象-晶核形态”之间的关系进行定量的描述。尽管拉伸网络模型更适合作为聚合物熔体中 shish 结构形成的分子机理, 但

是对于该模型描述目前仍旧处于定性的层面，停留在宏观形变与晶核形态关系上，而没有深入到分子构象。流动诱导结晶中通过流变检测和结构检测相结合的方法只能将宏观流场参数和结构演变进行关联，无法做到对分子链构象的直接检测。因此，流动诱导结晶的研究中变形网络中分子链真实构象信息无法得到，而这一参数又恰恰是进一步理解熔体中 shish 形成分子机理的关键。

对于分子链构象的表征，小角中子散射 (SANS) 无疑是最合适的方法。通过氢原子/氘原子标记以及氘代衬度匹配的技术能够标记出需要研究的目标分子链在体系中的尺寸，取向和构象^[25-27]。近些年来，小角中子散射技术也成功地应用在流动诱导结晶领域。Kimata 等人^[28]使用三种不同氘代长度，相同分子量分布的等规聚丙烯树脂进行实验，研究流动诱导 shish-kebab 结构的过程中长链的作用。他们将氘/氢共混的聚丙烯进行剪切，之后进行不同程度的热处理，再丢入冰水中进行淬冷，并对淬冷样品进行小角中子散射的表征。小角中子散射二维图显示长链在 shish 中的含量相比于其在整个体系中的含量来说并不是很高，他们认为长链在 shish 形成过程中更多的是起到催化剂的作用，诱导其他临近分子链参与到 shish 的形成当中。Kanaya 等^[29]同样使用小角中子散射技术来解析 shish-kebab 晶体中的多尺度结构。经过对离线数据的定量分析，他们针对其实验中得到的 shish-kebab 晶体提出了一个多层次核壳柱状模型。上面这些例子表明小角中子散射技术是流动诱导结晶研究中非常有效的一个表征手段。

在流动场作用下，不同应变会诱导不同形态的晶核产生，因此对于分子链构象的研究也更多的集中在结晶的成核期。在应变诱导橡胶结晶的过程中，结晶阶段会出现一个应力松弛的现象，有研究表明该行为对应变形链段的松弛^[30-31]。然而对于大多数流动诱导结晶实验来说，晶体生长期分子链构象变化情况往往被人们所忽视。为了全方位地了解流动诱导结晶过程，晶体生长期分子链构象演变应当引起足够的重视，而该行为同样能够在小角中子散射信号中有所显示。

在本章中，分别使用在线小角中子散射和同步辐射 X 射线散射技术，并结合伸展流变装置，对拉伸诱导结晶过程中不同阶段分子链构象和晶核/晶体形态进行了表征。实验所用样品体系为交联的氘/氢聚乙烯共混物。这里采用交联体系的目的是有两个，一是为了防止实验升降温过程中氘代聚乙烯和氢聚乙烯的相分离。二是小角中子散检测的时间分辨比较低，使用交联体系能够尽量减少检测过程中分子链的松弛行为。结合流变和 X 射线/中子散射数据，我们给出了链构象和 shish 形成之间的关系。此外，我们还对晶体生长过程中分子链构象演化过程进行了研究，得到晶体生长过程中分子链运动行为相关信息。

2.2 实验部分:

本研究中用到的高密度聚乙烯由齐鲁石化提供。聚乙烯原料的重均和 Z 均分子量分别为 42,823 和 4395kg/mol。氘代聚乙烯(重均分子量 36.1kg/mol, 分子量分布 1.7) 购买于 Polymer Source 公司。氘代聚乙烯分子中氘原子的化学纯度在 98% 以上。我们采用溶液共混的方法将两种聚乙烯进行共混, 以达到分子级别的相容。具体共混步骤如下。首先, 将两种聚乙烯溶于二甲苯中形成均一的溶液, 之后将该溶液在 140°C 放置 2h, 在整个溶解和稳定过程中均采用连续搅拌以确保混合均匀, 并通入氮气以防止样品的降解。待两种样品溶解并混合充分, 将该溶液用 0°C 的丙酮进行萃取, 使用 0°C 丙酮的目的同样是为了防止降温过程中氘代聚乙烯和氢聚乙烯发生相分离。萃取之后, 将萃取物放置在 60°C 的真空烘箱中干燥 3 天, 以去除样品中残余的丙酮。烘干后的样品采用模压成型的方法加工成 1mm 厚的薄片, 模压温度采用 200°C 且仍旧使用冰水对样品进行淬冷, 以防止相分离的发生。之后, 将该薄片放置于 90°C 烘箱中退火 24h 以消除样品中的残余应力。使用中科大的 ^{60}Co -射线对样品进行室温的辐照交联。辐照计量率为 35Gy/min, 总体辐照计量为 50kGy。为了减少过氧化自由基的产生, 样品在辐照过程中隔绝氧气。交联过后, 样品在 90°C 下真空退火 24h, 以进一步消除未反应的自由基。在进行实验之前, 首先对交联共混物的凝胶含量和交联点之间分子量进行了表征, 将样品置于沸腾的二甲苯溶液中经索氏抽提器抽提 48h, 之后在 70°C 下真空干燥 24h, 直到未溶解部分的质量不再变化。通过抽提前后样品的质量能够算出凝胶含量, 为 56%。

为了判断氘代聚乙烯分子在交联网络和自由链中的分布, 我们使用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 对共混物进行了表征。通过比较 CH_2 和 CD_2 振动峰面积的大小^[32], 我们能够粗略的判断氘代链在凝胶和自由链中的相对含量。在凝胶中 CD_2 峰面积与 CH_2 峰面积的比值为 0.048, 而在自由链中该比值仅为 0.0072。也就是说氘代链在凝胶中的含量是自由链中含量的 8.2 倍。由于氘代聚乙烯在体系中的含量只有 5wt%, 自由链中氘代链的含量就显得更加低。所以, 我们认为小角中子散射的信号应当主要来源于凝胶中氘代聚乙烯和凝胶以及自由链中氢聚乙烯之间的反差, 这恰好能够反映缠结网络中氘代链的构象。同时也使得链构象的表征更为准确, 因为缠结网络中氘代链的松弛能够被缠结点有效地抑制。

实验所用伸展流变装置为实验室自制的双辊拉伸流变仪^[33]。小角中子散射和小角 X 射线散射实验光路图如图 2.1 所示。

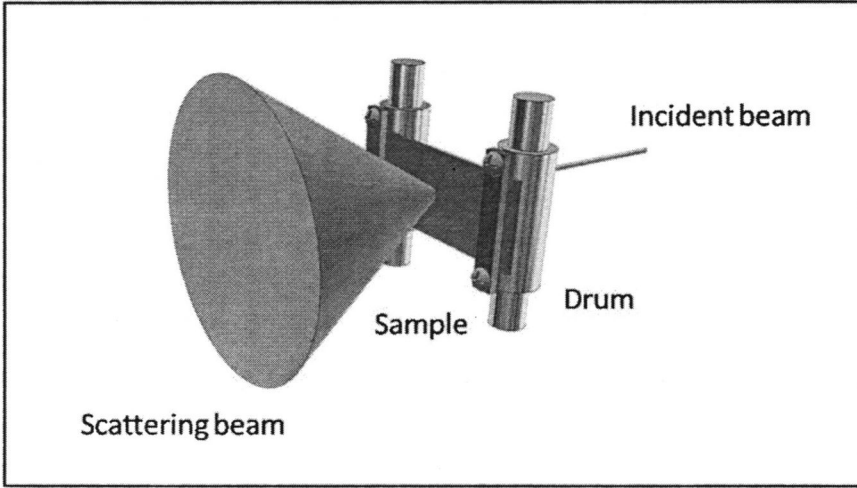


图2.1 小角散射实验光路和样品示意图。

小角中子散射实验在中国工程物理研究院的小角中子散射线站进行^[34-35]，实验所用中子束流的波长为 0.53nm ，波长分布为 10% 。中子束流通量为 100 光子/s 的量级。实验所用探测器为 He-3 position-sensitive 探测器，探测面积为 $640\times 640\text{mm}^2$ ，探测器空间分辨为 5mm 。该探测器置于一真空管道中的滑轨上，能够根据实验要求前后移动以满足探测器到样品的距离。本实验中样品到探测器距离采用 11m 。

在小角中子散射实验中，样品先从室温升温至 200°C 并等温 10min 消除热历史，之后降温至 170°C 进行拉伸，实验选择 170°C 的目的是尽量避免拉伸过程中产生晶体结构对实验结果产生影响。具体实验流程图如图 2.2a 所示。拉伸在样品刚降温至 170°C 时立刻进行，拉伸速率采用 0.1s^{-1} 。

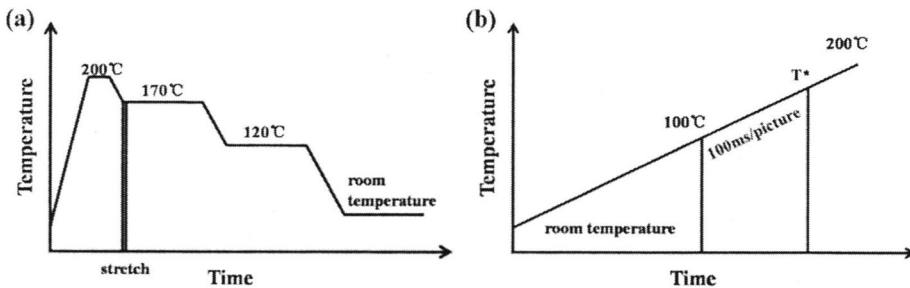


图2.2 (a) 拉伸实验实验流程图；(b) 熔融实验温度流程图。

对于小角中子散射实验，由于中子束流强度的限制，信号采集的时间分辨率约为 1h ，

所以为了精确地将链尺寸和晶核形态进行对应，必须尽量减小信号采集过程中分子链的松弛。为此，我们在进行中子实验之前先对样品拉伸后的松弛行为进行了研究，以确定合适的实验条件。样品在 170°C 下的应力随时间变化曲线如图 2.3 所示，从图中可以看出当拉伸停止之后，样品的应力首先发生快速下降，之后应力变得稳定并且在很长一段时间内不会出现很大幅度的下降（应力稳定的时间足以进行中子数据的采集）。这一结果表明拉伸停止后，样品中部分取向和拉伸链或链段的状态能够在中子信号采集阶段保持稳定，不会发生大幅度的松弛。因此，我们在进行中子散射检测之前，先让拉伸后的样品进行充分的松弛（该过程电机一直保持上位状态，样品始终处于拉伸状态），当应力进入稳定区域之后再进行中子散射信号的采集，这样就能尽量保证采集到的数据能够正确反映取向或拉伸链的信息。在采集完一副中子散射的二维图之后，样品降温至 120°C 进行充分的等温结晶。等温结晶完成之后，再采集一副二位散射信号。

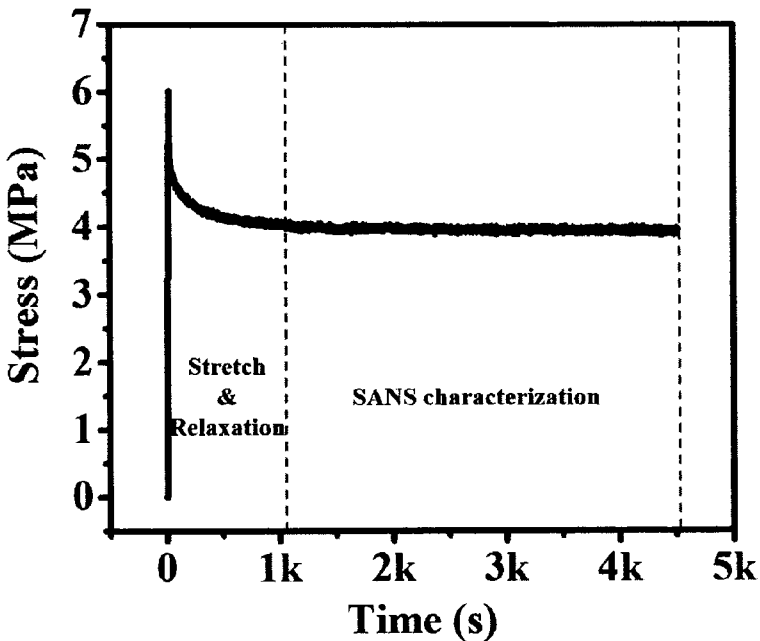


图2.3 样品拉伸和拉伸过后应力随时间变化曲线。

为了检测中子实验中得到的晶体和晶核的形态，中子实验中拉伸过的样品被重新熔融并通过小角 X 射线散射 (SAXS) 进行检测。小角 X 射线散射实验在上海同步辐射光源 BL19U 线站进行。实验具体步骤如图 2.2b 所示，在熔融之前，拉伸过的样品被固定在两辊上，之后电机上位，使样品处于固定的状态以防止熔融过程中由于样品收缩而引起

的结构松弛。样品以 30°C/min 的升温速率从室温升温至 200°C，当样品温度到达 100°C 时开始进行 X 射线的检测。检测一直持续到二维图上不存在各向异性信号为止。实验用 X 射线的波长为 0.103nm，探测器为 PILATUS-1M 探测器。信号采集的时间分辨为 100ms，即每 100ms 采集一张二维信号图。样品距探测器距离为 5848mm，数据处理采用欧洲光源研发的 Fit2D 软件，对实验得到的二维散射图进行积分可以得到散射强度关于散射矢量 q 的一维积分曲线。

为了证实 shish 结构能够在应力应变曲线的应变硬化区生成，我们在 BL19U2 线站也进行了与中子散射相同的拉伸实验，实验信号采集的时间分辨为 1s/幅。

2.3 结果部分

我们对样品在 170°C 进行拉伸，并使用在线小角 X 射线散射技术对样品拉伸过程中结构演化进行表征，研究晶核形态和拉伸比之间的关系。样品工程应力-拉伸比曲线如图 2.4 所示，图中还展示出了样品不同拉伸阶段对应的二维 X 射线小角散射花样。图中左上角的箭头代表拉伸的方向，实验的拉伸方向为水平方向。在下文中，我们有时也会采用子午线方向和赤道线方向来分别代表平行于拉伸方向和垂直于拉伸方向。

如图 2.4 所示，交联氘/氢聚乙烯共混样品的工程应力-拉伸比曲线能够大致分为两个区域，即非硬化区和硬化区。从图中可以看出，随着拉伸比的增加交联共混样品的二维 X 射线小角散射图逐渐由各向同性向各向异性发生转变。当拉伸比达到硬化区之后，样品的二维散射信号呈现出一对小叶状和条纹状信号共存的散射花样^[8]。当拉伸比持续增加的时候，两种信号都逐渐增强^[8,36]，变得越来越明显。根据本课题组之前关于拉伸诱导交联聚乙烯结晶的研究结果来看，这种沿赤道线方向的复合信号的出现预示着体系中有 shish 和 micro-shish 两种结构产生。这一结果表明 shish 和 micro-shish 复合的超级结构能够在交联的氘/氢聚乙烯体系中产生，且该结构只有在样品被拉伸至硬化区之后才会出现。

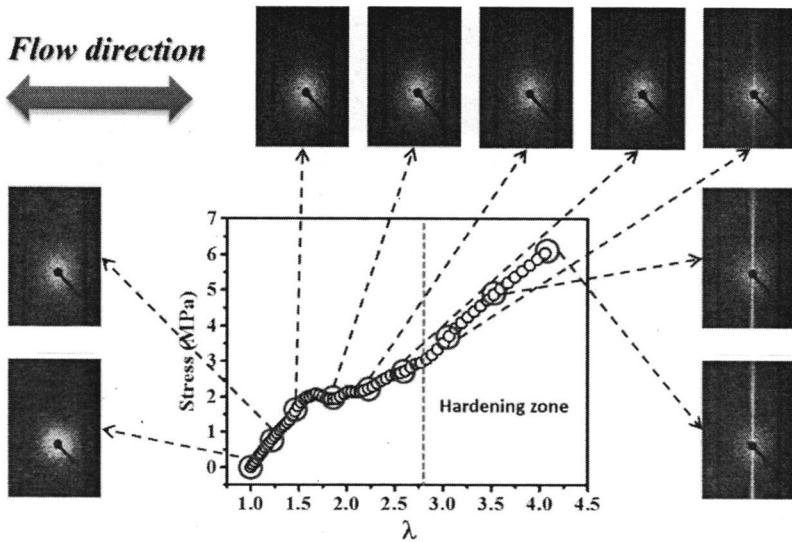


图2.4 样品应力-拉伸比曲线以及不同拉伸比处二维X射线小角散射图。

由于本工作主要关注 shish 晶核生成前后分子链构象和尺寸的变化，且 shish 无法在拉伸的早期即非硬化区出现^[36]，所以小角中子散射实验从非硬化区拉伸比为 1.82 处开始，之后直接过度到硬化区，包括硬化区和非硬化区交界处，硬化区内两处共三个不同拉伸比。小角中子散射实验中采用的实验条件和 X 射线中的实验条件一致，实验温度均为 170°C，拉伸速率均为 0.1s⁻¹。

170°C 时不同拉伸比样品二维小角中子散射花样如图 2.5 所示。对于 $\lambda=1$ 的样品(B0)，散射信号呈现各向同性的状态。当拉伸比为 1.82 时（样品 B1），二维小角中子散射图中出现各向异性的散射花样，该散射花样接近菱形信号，且长轴垂直于拉伸方向。该信号的出现对应拉伸过程中较弱的链拉伸行为^[37]。当样品被拉伸至更大拉伸比时，其散射信号逐渐变为较为规则的菱形信号且表现出更强的各向异性（拉伸比分别为 2.72，3.32 和 4.06 的样品均呈现此现象），这说明在非硬化区的末端和硬化区，体系内较强链拉伸占主导地位^[38]。此外，B3（拉伸比为 3.32）和 B4（拉伸比为 4.06）两组样品的二维小角中子散射信号中还能观察到垂直于拉伸方向的条纹信号，这表明该样品中出现了平行于拉伸方向的棒状或柱状结构。上文 X 射线散射数据告诉我们 shish 结构可以在硬化区形成，因此，结合 X 射线和中子散射数据，我们认为该条纹信号应该来源于该拉伸比下体系内生成的 shish 结构。

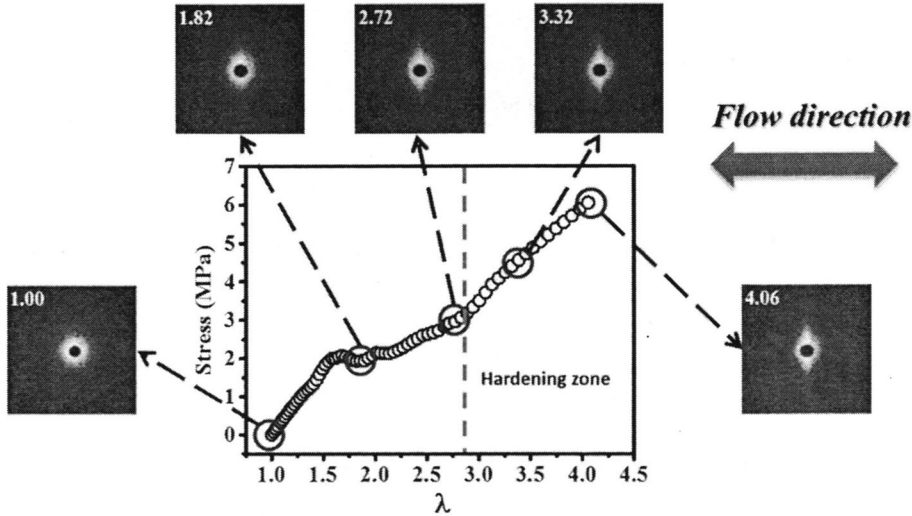


图2.5 样品应力-拉伸比曲线以及不同拉伸比处对应的二维小角中子散射图。

综合上面的 X 射线散射和中子散射实验数据，我们接下来将 shish 的形成和分子链构象，即沿拉伸方向和垂直拉伸方向的均方回转半径 $R_{g\parallel}$ 和 $R_{g\perp}$ 。 R_g 是所有散射单元距质心的均方根距离，通常用来表示聚合物分子链的整体尺寸^[39-44]。在本工作中，分子链平行和垂直拉伸方向的 R_g 可以通过对中子散射检测的绝对散射强度随散射矢量变化曲线进行非线性拟合得到。样品绝对散射强度需要将实验测得的散射强度扣掉空样品腔和 Kapton 膜的散射强度之后才能得到。进行非线性拟合的公式如下所示^[27]：

$$I = v^{-1} N \phi_H \phi_D (b_H - b_D)^2 P(q) \quad (2.1)$$

其中 b_D 和 b_H 分别为氘和氢的中子散射长度， ϕ 是氢和氘在体系中所占百分比，是散射单体的摩尔体积， $P(q)$ 是单链的结构因子。对于足够长的聚合物分子链， $P(q)$ 可以用 Debye 方程表示：

$$P(q) = \frac{2}{\lambda^2} [\lambda - 1 + e^{-\lambda}] \quad (2.2)$$

其中 $\lambda = q^2 R_g^2$ ， R_g 为标记链的回转半径， q 为散射矢量。特别的，对于各向同性的样品，其平行于流场方向和垂直于流场方向的回转半径尺寸 $R_{g\parallel}$ 和 $R_{g\perp}$ 可以分别通过对平行和垂直流场方向散射强度一维曲线进行拟合得到。这样，就可以通过 $R_{g\parallel}$ 和 $R_{g\perp}$ 来判断分子链在拉伸场下的真实变形情况^[41, 45-49]。因此，我们在样品二维散射信号中分别沿流场方向和垂直流场方向取出一长方形区域（如图 2.6a 所示），并对该区域进行积分得到相应的散射强度随散射矢量变化的一维曲线^[48-50]。之后，使用上述公式对散射信号进行非线性拟合，各拉伸比样品子午线方向和赤道方向的散射信号以及相应的拟合曲线分别展示于图 2.6b-f。使用 Debye 方程拟合得到的分子链尺寸数据列于表 2.1。

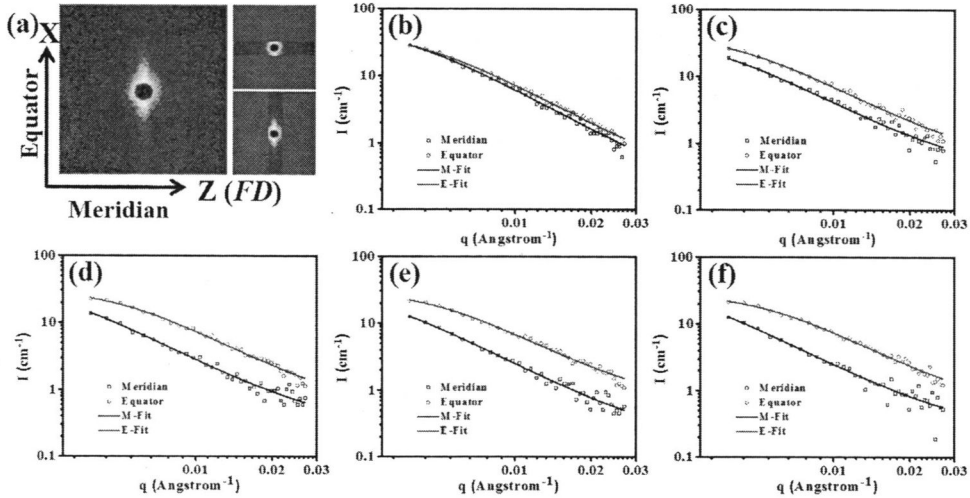


图2.6 (a) 样品拟合信号选取位置示意图，图中方框内选取的积分区域。(b) - (e) 分别为各拉伸比样品平行拉伸方向和垂直拉伸方向绝对散射信号随 q 演化图(空心圆)和非线性拟合曲线(实线)。

如表 2.1 中数据所示，所有拉伸比样品的微观链变形均远小于宏观形变 λ ，表明在本实验中，样品中聚合物分子链网络的变形均为非仿射形变。出人意料的是，即便 B3 和 B4 样品中有 shish 结构产生，其对应的微观链变形程度分别仅为 1.24 和 1.39。也就是说如此小的分子链变形就能够诱导 shish 结构的生成！此外，B2 样品的微观链变形程度要大于 B3 样品，这很可能是 shish 结构形成的另一个证据。尽管本实验采用的是交联网络体系，但是这一结果依旧能够证明 shish 的形成不需要分子链发生蜷曲-伸展转变。

表 2.1 各样品非线性拟合数据^a

Sample	λ	$R_{g\parallel}$ (Å)	$R_{g\perp}$ (Å)	$\lambda^{*//}$
B0	1.00	425±3.9	356±3.6	1.00
B1	1.82	451±4.2	355±3.8	1.06
B2	2.72	536±3.3	292±2.9	1.26
B3	3.32	525±3.1	307±3.5	1.24
B4	4.06	589±3.0	275±3.6	1.39

^a $\lambda^{*//} = R_{g\parallel}/R_{g0\parallel}$

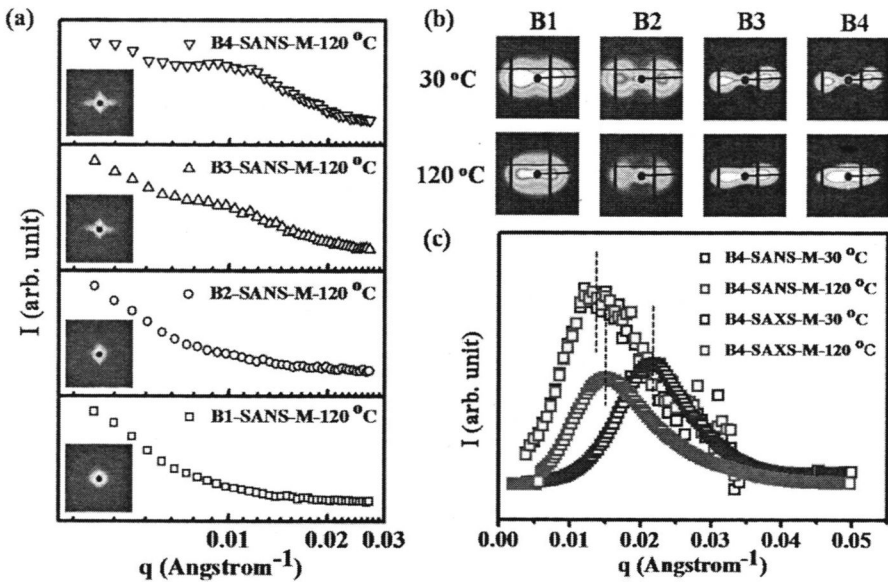


图2.7 (a) 不同样品120oC等温结晶后二维小角中子散射图和相应的一维曲线。(b) 室温和升温至120oC时各样品二维小角X射线图。(c) B4样品30oC和120oC小角中子散射和小角X射线散射一维曲线。

样品在 170°C 拉伸并进行小角中子散射信号采集之后, 降温至 120°C 进行等温结晶。不同拉伸比样品结晶完成后的二维中子散射花样差别非常明显。如图 2.7a 中的插图所示,

在赤道线方向，所有拉伸比样品在靠近 beamstop 附近均出现了较强的散射信号，且对于 B1 和 B2 样品，子午线方向没有明显的散射强度，相应的其一维曲线中也没有强度极大值的存在。这两个样品等温结晶前后二维散射信号的唯一差别是在结晶完成后其子午线方向散射强度相比于结晶之前发生了一定程度的展宽。而对于拉伸至硬化区的两个样品来说，子午线方向出现了一对耳垂状的散射花样，同时其一维积分曲线上也存在散射极大值。与中子散射结果不同的是，所有拉伸比样品室温和 120°C 的小角 X 射线散射花样中子午线方向均出现了两点状散射信号（图 2.7b），两点信号的出现表明样品中存在沿拉伸方向平行排列的具有一定周期性的片晶结构。

样品平行拉伸方向小角中子散射信号和小角 X 射线散射信号之间的差别肯定是由于两者信号来源不同所引起的。对于小角中子散射，其信号来源是体系中的氘代聚乙烯和氢聚乙烯对于中子散射截面的差异，而对于小角 X 射线散射，其信号是源于晶体和无定型区的电子云密度差异。因此，B3 和 B4 样品小角中子散射信号子午线方向出现的散射强度极大值应该反映的是体系中高浓度氘代聚乙烯区域的排布具有一定的周期性。这些周期性排布的高浓度氘代聚乙烯区域的存在从另一方面来说也为我们提供了结晶过程中分子链运动情况信息。不同拉伸比样品散射信号之间的差异说明样品从不同拉伸状态开始结晶时，结晶过程中分子链运动行为具有一定的差别。

在 120°C 进行等温结晶之后，相对高浓度的氘代聚乙烯区域只存在于拉伸至硬化区的两个样品中，同时高浓度氘代聚乙烯区域的周期在 120°C 和室温时几乎没有差别。以 B4 样品为例，120°C 和室温时其周期 (L_D) 均为 48.0nm 左右（图 2.7c 的一维散射曲线）。然而对于片晶结构的长周期 (L)，在 120°C 时其值为 41.8nm 而在室温时降低为 29.1nm（图 2.7c，一维小角 X 射线散射曲线）。这一现象表明在结晶初期形成的相对高浓度的氘代聚乙烯区域在降温过程中不会受到片晶内插生长的影响而发生改变，因此可以通过该信号来讨论结晶初期分子链运动情况。采用与 170°C 时相同的分析方法，我们拟合出 120°C 时 B3 和 B4 样品垂直拉伸方向的回转半径 $R_{g\perp}$ ，分别为 33.7 和 30.7nm，均大于 170°C 时样品垂直拉伸方向的 $R_{g\perp}$ 值，同时 120°C 的 L_D 值小于样品 170°C 时平行拉伸方向的 $R_{g\parallel}$ 值。这一现象表明对于 B3 和 B4 样品，结晶过程会导致分子链平行和垂直拉伸方向发生收缩和膨胀。

2.4 讨论部分

在本工作中，采用在线的小角中子散射和小角 X 射线散射技术研究了拉伸诱导交联氘/氢聚乙烯共混物结晶过程中分子链构象和晶核/晶体形态演变过程。通过对伸展流变和

小角散射数据的处理和分析,我们发现了下面两个比较有趣的现象。(1)在 shish 形成时,对应的分子链真实形变非常的小。(2)对于能够产生 shish 结构的 B3 和 B4 样品,在 120°C 等温结晶一段时间后样品内部会出现周期性排列的高浓度氘代聚乙烯区域,该区域平行于拉伸方向排列。结合这些现象,我们尝试将链构象和 shish 的形成进行关联,同时对于不同拉伸状态下聚合物结晶过程中分子链段运动行为给出自己的描述。

如上文所述,由于 B3 和 B4 样品被拉伸到了硬化区,两样品内分子链段应当受到高强度的拉伸,从而导致整条分子链偏移高斯构象。事实上,Debye 方程只有当分子链为高斯构象时才适用,所以 B3 和 B4 样品拟合得到的分子链尺寸数据可能不太准确,这才导致 B3 样品的围观链变形程度反而小于 B2 样品。尽管 B3 和 B4 样品的拟合结果可能会出现一定程度的偏差,无法反应变形链的真实尺寸,但是我们认为此偏差应该不会特别的大。因为在本实验中样品的变形是一个持续的过程,同时分子链的形变会受到缠结点和交联点的束缚,所以实验过程中应当不会发生分子链尺寸的突变,导致 B3 样品中分子链沿拉伸方向的长度较 B2 样品有较大幅度的增加,同时, B2 样品也已经拉伸至非硬化区的末端,其内部分子链拉伸强度应该也比较大。据此,我们打算采用 B2 样品的相关链构象数据和 shish 结构的形成进行关联。

在聚合物缠结或交联网络中,处于平衡状态下的具有高斯构象的分子链网络中缠结点之间链段的末端距为^[24]

$$\langle R^2 \rangle^{1/2} = \sqrt{N}l \quad (2.3)$$

其中 N 是缠结点之间 Kuhn 链段数量 ($N=M_e/M_{\text{kuhn}}$) l 是 Kuhn 链段长度。当分子链处于完全伸展构象时,其末端距为^[24]

$$R_{\text{max}} = Nl \quad (2.4)$$

因此,分子链由高斯构象完全转变为伸直链构象所需要的拉伸比为^[24]

$$\lambda_{\text{max}} = R_{\text{max}}/\langle R^2 \rangle^{1/2} = \sqrt{N} \quad (2.5)$$

根据上述小角中子散射的拟合数据可以得到 B2 样品中分子链真实拉伸比为 $R_{g2}/R_{g0} = 1.26$, 相应地在此拉伸程度下能够被完全拉伸的分子链对应的分子量为 239g/mol。与聚乙烯熔体中两临近缠结点之间的分子量 ($M_e=900\text{g/mol}$)^[51]相比,该状态下的链拉伸程度非常的低。这就预示了在 shish 形成时,熔体网络中缠结点之间的分子链不会被完全拉直,更不用说整根分子链完全转变为伸直链构象。说明拉伸网络变形确实足以诱导 shish 结构的形成,这也与我们最近拉伸诱导低分子量/超高分子量聚乙烯共混体系结晶的实验结果相一致。这里需要说明的是对于未拉伸的样品,其平行拉伸方向和垂直拉伸方向的尺寸并不完全一致。造成这一现象唯一可能的原因是在样品热压成型过程中熔体受到的流场作用并不均匀,所以分子链在不同方向上的尺寸会有一些差别。但是初始样品平行

拉伸方向和垂直拉伸方向尺寸不一致并不影响我们上面的分析以及根据上述分析得到的相关结论。因为一方面，我们的实验结果显示 shish 结构不会在小拉伸比的时候产生，只有当样品被拉伸至硬化区之后才会产生 shish 结构，这与之前的很多工作结果相一致。这表明初始不同方向上链尺寸的非均一性并没有对拉伸诱导 shish 结构产生影响。另一方面，根据未拉伸样品平行拉伸方向和垂直拉伸方向的回转半径值（分别为 42.5nm 和 35.6nm）可以大概估算完全均匀样品的回转半径值约为 39.0nm。根据这一数值，B2 样品平行拉伸方向分子链真实拉伸比为 1.37，而目前数据计算出的真实拉伸比为 1.26，两者差距不是很大，此外，1.37 的拉伸比本身也比较小，不会影响上述结论的正确性。

既然在本实验 shish 产生时对应的链真实形变很小，那么 shish 结构生成的驱动力究竟是什么？许多研究结果都认为高程度的链或链段拉伸对于 shish 晶核的形成非常关键，然而根据上述实验结果，我们推测链间的构象有序与密度耦合是 shish 结构形成的关键^[52-54]，而非单纯的链内构象有序。链内相互作用在流动诱导结晶中的作用其实是被过分关注了的，而且蜷曲-伸展转变和拉伸网络模型也都仅仅着眼于链内构象变化而忽略了链间相互作用。然而，无论是 shish 前驱体或者 shish 晶核，其内部都包含了链间和链内的有序，我们通常观察到的如小角 X 射线散射中的条纹状信号和广角 X 射线散射中的晶体衍射信号其实体现的更多的是链间的有序行为。讽刺的是，尽管我们观察到的大多是链间的构象有序现象，我们却往往将其划归为链内的构象有序行为。再者，通常情况下流动诱导结晶实验中关于链构象的讨论往往基于流变学相关概念而非由小角中子散射直接得到的分子链真实构象信息。事实上，将分子链拉伸至完全伸展构象是非常困难的，然而链间有序过程如结晶行为能够使分子链自发地进行伸展，排入晶格形成如 PE 正交晶体中的完全伸展的全反式构象^[55-56]。这就表明了尽管流动诱导结晶初期流动场会诱导分子链内构象有序的产生，但分子链间的构象有序在流动诱导结晶中应当起到更为重要的作用。

本课题组之前关于拉伸诱导聚乙烯结晶的实验结果显示 shish 前驱体在应力-温度空间内是可以被视为一个热力学相^[57]，我们将其定义为 δ 相。在不同温度下，shish 结构的形成需要不同应变和应力的作用，表明 shish 能够由不同取向和拉伸程度的分子链构成。很显然链构象并非诱导 shish 结构形成的唯一原因，因为根据上述小角中子散射的实验结果，shish 形成时对应的链真实变形程度并不大。而我们观察到的由密度差异所引起的小角 X 射线散射信号则表明源于链间堆叠所导致的密度差是流动诱导结晶中的关键因素。我们认为链内构象和链间密度耦合相结合才能够正确描述流动诱导 shish 结构的分子机理，而单纯考虑链内构象则显得不太准确。

在结晶过程中，B3 和 B4 样品中被拉伸的氘代聚乙烯网络会沿拉伸方向排列。在这些样品中，部分拉伸了的分子链参与到了 shish 结构的生成当中，同时其余被拉伸分子链

段仍处于无定型的分子链网络中。尽管位于无定型区分子链网络中的拉伸链段没有进入到 shish 结构当中,但由于受到 shish 生成的影响,但它们的质心会沿拉伸方向排成一列,从而在小角中子散射图中呈现出菱形散射花样。图 2.8 (row I) 为相应条件下结晶过程中分子链运动情况的分子机理图,为了便于展示,图中只画出了氘代聚乙烯分子。当拉伸过后的样品冷却至某一结晶温度进行结晶时,被拉伸的无定型网络中的分子链倾向于形成沿拉伸方向取向排列的片晶。在片晶内部,分子链呈完全伸展的全反式构象,此构象的形成会导致部分链段被挤到片晶间的无定型区内,使得无定型区分子链发生松弛从而引起其沿拉伸方向发生收缩,这一过程对应着结晶过程中应力的下降^[58-60]。该过程的发生会使得体系内形成沿拉伸方向取向排列的具有一定周期的高浓度氘代聚乙烯区域。结晶结束后,氘代聚乙烯高浓度区域的周期 (L_D) 小于 170°C 时平行拉伸方形的链尺寸这一现象就是由上述片晶间无定型区分子链收缩引起的。这就能够解释为什么结晶会分别引起分子链平行流动方向和垂直流动方向尺寸的收缩和膨胀。尽管在 120°C 时高浓度氘代聚乙烯区域的周期和片晶周期不同,我们推测结晶对于高浓度氘代聚乙烯区质心的稳定起到了重要作用,所以才会使其具有一定的周期性。当氘代聚乙烯链受到结晶的作用而固定住之后, L_D 不会再受到降温过程中发生的片晶内插的影响而发生改变。因此,尽管片晶周期会随着温度而发生变化,但高浓度氘代聚乙烯链区域的周期却始终保持不变。

对于拉伸程度较小的分子链网络,结晶前后二维小角中子散射图中没有出现代表高浓度氘代聚乙烯区域的周期性信号。这或许是由于氘代聚乙烯的质心(被拉伸的无定型网络)并没有沿拉伸方向排成一列,而是随机分散在整个三维空间当中(如图 2.8 中 row II 所示)。尽管结晶能够起到稳定氘代聚乙烯分子链位置的作用,由于其没有沿拉伸方向排成一列,没有呈现出相应的周期。

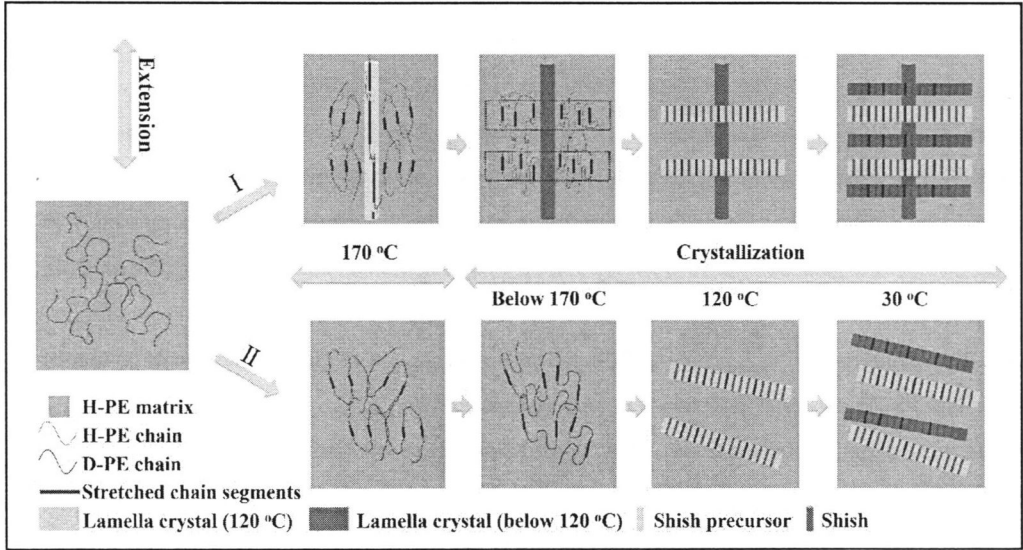


图2.8 强拉伸 (row I) 和弱拉伸 (row II) 时样品结晶过程分子链运动行为示意图。

2.5 结论

本工作的目的是为了建立流动诱导聚合物结晶中宏观拉伸比，链真实构象和 shish 晶核之间的关系。结合伸展流变，在线小角中子散射和小角 X 射线散射实验手段，我们将流动诱导的晶核形态与分子链流变性能（应力-拉伸比曲线）和由中子散射得到的链构象信息进行关联。通过对数据的定量分析，我们得到 shish 的形成不需要很大的分子链形变，该结果表明链构象并非影响 shish 形成的唯一要素。同时，我们提出链内构象和链间密度耦合才是影响流动诱导结晶的主要因素。

此外，我们发现在拉伸之后的结晶过程中，分子链运动行为与样品所处的拉伸状态密切相关。对于拉伸至硬化区的样品，被拉伸的无定型分子链网络的质心会沿着拉伸方向排成一列。氘代聚乙烯分子链区域的质心会被结晶过程固定下来同时片晶之间无定型区分子链发生收缩，导致周期性高浓度氘代聚乙烯区域的产生。相反的，如果氘代聚乙烯分子链的质心（被拉伸的无定型网络）仍旧随机分散于整个三维空间之内（对应没有拉伸至硬化区的样品），则体系内不会形成周期性高浓度氘代聚乙烯区域。

参考文献

- [1] Hamad, F. G.; Colby, R. H.; Milner, S. T., Transition in Crystal Morphology for Flow-Induced Crystallization of Isotactic Polypropylene [J]. *Macromolecules* 2016, 49 (15): 5561-5575.
- [2] van Meerveld, J.; Hütter, M.; Peters, G. W., Continuum model for the simulation of fiber spinning, with quiescent and flow-induced crystallization [J]. *Journal of non-newtonian fluid mechanics* 2008, 150 (2): 177-195.
- [3] Pazur, R. J.; Prud'Homme, R. E., X-ray pole figure and small angle scattering measurements on tubular blown low-density poly (ethylene) films [J]. *Macromolecules* 1996, 29 (1): 119-128.
- [4] Balzano, L.; Rastogi, S.; Peters, G. W., Crystallization and precursors during fast short-term shear [J]. *Macromolecules* 2009, 42 (6): 2088-2092.
- [5] Kristiansen, M.; Werner, M.; Tervoort, T., et al., The binary system isotactic polypropylene/bis (3, 4-dimethylbenzylidene) sorbitol: phase behavior, nucleation, and optical properties [J]. *Macromolecules* 2003, 36 (14): 5150-5156.
- [6] Schrauwen, B.; Breemen, L. v.; Spoelstra, A., et al., Structure, deformation, and failure of flow-oriented semicrystalline polymers [J]. *Macromolecules* 2004, 37 (23): 8618-8633.
- [7] Milner, S. T.; Newhall, J. D., Stress relaxation in entangled melts of unlinked ring polymers [J]. *Physical review letters* 2010, 105 (20): 208302.
- [8] Liu, D.; Cui, K.; Huang, N., et al., The thermodynamic properties of flow-induced precursor of polyethylene [J]. *Science China Chemistry* 2015, 58 (10): 1570-1578.
- [9] Hamad, F. G.; Colby, R. H.; Milner, S. T., Lifetime of Flow-Induced Precursors in Isotactic Polypropylene [J]. *Macromolecules* 2015, 48 (19): 7286-7299.
- [10] Shen, B.; Liang, Y.; Kornfield, J. A., et al., Mechanism for shish formation under shear flow: An interpretation from an in situ morphological study [J]. *Macromolecules* 2013, 46 (4): 1528-1542.
- [11] Keller, A.; Kolnaar, H. W., Flow - induced orientation and structure formation [J]. *Materials science and technology* 1997.
- [12] Kanaya, T.; Polec, I. A.; Fujiwara, T., et al., Precursor of shish-kebab above the melting temperature by microbeam X-ray scattering [J]. *Macromolecules* 2013, 46 (8): 3031-3036.
- [13] Matsuura, T.; Murakami, M.; Inoue, R., et al., Microbeam Wide-Angle X-ray Scattering Study on Precursor of Shish Kebab. Effects of Shear Rate and Annealing on Inner Structure [J]. *Macromolecules* 2015, 48 (10): 3337-3343.
- [14] Balzano, L.; Ma, Z.; Cavallo, D., et al., Molecular aspects of the formation of shish-kebab in isotactic

- polypropylene [J]. *Macromolecules* 2016, 49 (10): 3799-3809.
- [15] Yang, H.-R.; Lei, J.; Li, L., et al., Formation of interlinked shish-kebabs in injection-molded polyethylene under the coexistence of lightly cross-linked chain network and oscillation shear flow [J]. *Macromolecules* 2012, 45 (16): 6600-6610.
- [16] Pennings, A.; Kiel, A., Fractionation of polymers by crystallization from solution, III. On the morphology of fibrillar polyethylene crystals grown in solution [J]. *Colloid & Polymer Science* 1965, 205 (2): 160-162.
- [17] Mykhaylyk, O. O.; Chambon, P.; Impradice, C., et al., Control of structural morphology in shear-induced crystallization of polymers [J]. *Macromolecules* 2010, 43 (5): 2389-2405.
- [18] Flory, P. J., Thermodynamics of crystallization in high polymers. IV. A theory of crystalline states and fusion in polymers, copolymers, and their mixtures with diluents [J]. *The Journal of chemical physics* 1949, 17 (3): 223-240.
- [19] Flory, P. J., Thermodynamics of Crystallization in High Polymers II. Simplified Derivation of Melting - Point Relationships [J]. *The Journal of chemical physics* 1947, 15 (9): 684-684.
- [20] Flory, P. J., Thermodynamics of crystallization in high polymers. I. Crystallization induced by stretching [J]. *The Journal of chemical physics* 1947, 15 (6): 397-408.
- [21] Evans, R. D.; Mighton, H. R.; Flory, P. J., Thermodynamics of Crystallization in High Polymers III. Dependence of Melting Points of Polyesters on Molecular Weight and Composition [J]. *The Journal of chemical physics* 1947, 15 (9): 685-685.
- [22] Seki, M.; Thurman, D. W.; Oberhauser, J. P., et al., Shear-mediated crystallization of isotactic polypropylene: The role of long chain-long chain overlap [J]. *Macromolecules* 2002, 35 (7): 2583-2594.
- [23] Ogino, Y.; Fukushima, H.; Matsuba, G., et al., Effects of high molecular weight component on crystallization of polyethylene under shear flow [J]. *Polymer* 2006, 47 (15): 5669-5677.
- [24] Cui, K.; Ma, Z.; Wang, Z., et al., Kinetic Process of Shish Formation: From Stretched Network to Stabilized Nuclei [J]. *Macromolecules* 2015, 48 (15): 5276-5285.
- [25] Grillo, I., Small-angle neutron scattering and applications in soft condensed matter. In *Soft matter characterization*, Springer: 2008, pp 723-782.
- [26] Cotton, J.; Decker, D.; Benoit, H., et al., Conformation of polymer chain in the bulk [J]. *Macromolecules* 1974, 7 (6): 863-872.
- [27] Wignall, G. D.; Melnichenko, Y. B., Recent applications of small-angle neutron scattering in strongly interacting soft condensed matter [J]. *Reports on Progress in Physics* 2005, 68 (8): 1761.
- [28] Kimata, S.; Sakurai, T.; Nozue, Y., et al., Molecular basis of the shish-kebab morphology in polymer

- crystallization [J]. *Science* 2007, 316 (5827): 1014-1017.
- [29] Kanaya, T.; Matsuba, G.; Ogino, Y., et al., Hierarchic structure of shish-kebab by neutron scattering in a wide Q range [J]. *Macromolecules* 2007, 40 (10): 3650-3654.
- [30] Toki, S.; Fujimaki, T.; Okuyama, M., Strain-induced crystallization of natural rubber as detected real-time by wide-angle X-ray diffraction technique [J]. *Polymer* 2000, 41 (14): 5423-5429.
- [31] Tosaka, M.; Kawakami, D.; Senoo, K., et al., Crystallization and stress relaxation in highly stretched samples of natural rubber and its synthetic analogue [J]. *Macromolecules* 2006, 39 (15): 5100-5105.
- [32] Tashiro, K., Thermodynamic and kinetic aspects of cocrystallization and phase segregation phenomena of polyethylene blends between the D and H species as viewed from DSC, FTIR and synchrotron X - ray scattering [J]. *Acta polymerica* 1995, 46 (2): 100-113.
- [33] Liu, D.; Tian, N.; Huang, N., et al., Extension-induced nucleation under near-equilibrium conditions: the mechanism on the transition from point nucleus to shish [J]. *Macromolecules* 2014, 47 (19): 6813-6823.
- [34] Peng, M.; Sun, L.; Chen, L., et al., A new small-angle neutron scattering spectrometer at China Mianyang research reactor [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 2016, 810: 63-67.
- [35] Chen, L.; Sun, L.; Wang, Y., et al., Small-angle neutron scattering spectrometer Suanni equipped with ultra-thin biconcave focusing lenses [J]. *Journal of Applied Crystallography* 2016, 49 (4).
- [36] Liu, D.; Tian, N.; Cui, K., et al., Correlation between flow-induced nucleation morphologies and strain in polyethylene: from uncorrelated oriented point-nuclei, scaffold-network, and microshish to shish [J]. *Macromolecules* 2013, 46 (9): 3435-3443.
- [37] Straube, E.; Urban, V.; Pyckhout-Hintzen, W., et al., Small-angle neutron scattering investigation of topological constraints and tube deformation in networks [J]. *Physical review letters* 1995, 74 (22): 4464.
- [38] Read, D.; McLeish, T., "Lozenge" Contour Plots in Scattering from Polymer Networks [J]. *Physical review letters* 1997, 79 (1): 87.
- [39] Ballard, D.; Wignall, G.; Schelten, J., Measurement of molecular dimensions of polystyrene chains in the bulk polymer by low angle neutron diffraction [J]. *European Polymer Journal* 1973, 9 (9): 965-969.
- [40] Fernandez, A.; Sperling, L.; Wignall, G., Conformation of polybutadiene in the network state by small-angle neutron scattering [J]. *Macromolecules* 1986, 19 (10): 2572-2575.
- [41] Beltzung, M.; Picot, C.; Herz, J., Investigation of the chain conformation in uniaxially stretched poly (dimethylsiloxane) networks by small-angle neutron scattering [J]. *Macromolecules* 1984, 17 (4): 663-669.
- [42] Schelten, J.; Ballard, D.; Wignall, G., et al., Small-angle neutron scattering studies of molten and

- crystalline polyethylene [J]. *Polymer* 1976, 17 (9): 751-757.
- [43] Kirste, R.; Kruse, W.; Ibel, K., Determination of the conformation of polymers in the amorphous solid state and in concentrated solution by neutron diffraction [J]. *Polymer* 1975, 16 (2): 120-124.
- [44] Schelten, J.; Wignall, G. t.; Ballard, D., Chain conformation in molten polyethylene by low angle neutron scattering [J]. *Polymer* 1974, 15 (10): 682-685.
- [45] Ullman, R., Small-angle neutron scattering from elastomeric networks. Application to labeled chains containing several crosslinks [J]. *Macromolecules* 1982, 15 (5): 1395-1402.
- [46] Muller, R.; Picot, C.; Zang, Y., et al., Polymer chain conformation in the melt during steady elongational flow as measured by SANS. Temporary network model [J]. *Macromolecules* 1990, 23 (9): 2577-2582.
- [47] Tsay, H. M.; Ullman, R., Small-angle neutron scattering of crosslinked polystyrene networks [J]. *Macromolecules* 1988, 21 (10): 2963-2972.
- [48] Sadler, D.; Barham, P., Structure of drawn fibres: 2. Neutron scattering and necking in single-crystal mats of polyethylene [J]. *Polymer* 1990, 31 (1): 43-45.
- [49] Sadler, D.; Barham, P., Structure of drawn fibres: 1. Neutron scattering studies of necking in melt-crystallized polyethylene [J]. *Polymer* 1990, 31 (1): 36-42.
- [50] Men, Y.; Rieger, J.; Lindner, P., et al., Structural changes and chain radius of gyration in cold-drawn polyethylene after annealing: Small-and wide-angle X-ray scattering and small-angle neutron scattering studies [J]. *The Journal of Physical Chemistry B* 2005, 109 (35): 16650-16657.
- [51] Fetters, L.; Lohse, D.; Richter, D., et al., Connection between polymer molecular-weight, density, chain dimensions, and melt viscoelastic properties [J]. *Macromolecules* 1994, 27 (17): 4639-4647.
- [52] Olmsted, P. D.; Poon, W. C.; McLeish, T., et al., Spinodal-assisted crystallization in polymer melts [J]. *Physical review letters* 1998, 81 (2): 373.
- [53] Matsuba, G.; Kaji, K.; Nishida, K., et al., Conformational change and orientation fluctuations prior to the crystallization of syndiotactic polystyrene [J]. *Macromolecules* 1999, 32 (26): 8932-8937.
- [54] Buhot, A.; Halperin, A., Extension of rod-coil multiblock copolymers and the effect of the helix-coil transition [J]. *Physical review letters* 2000, 84 (10): 2160.
- [55] Strobl, G. R. 1997. *The physics of polymers*. [M].Springer: 2.
- [56] Hoffman, J. D.; Miller, R. L., Kinetic of crystallization from the melt and chain folding in polyethylene fractions revisited: theory and experiment [J]. *Polymer* 1997, 38 (13): 3151-3212.
- [57] Wang, Z.; Ju, J.; Yang, J., et al., The non-equilibrium phase diagrams of flow-induced crystallization and melting of polyethylene [J]. *Scientific Reports* 2016, 6.
- [58] Yeh, G., A structural model for the amorphous state of polymers: Folded-chain fringed micellar grain

model [J]. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics* 1972, 6 (3): 465-478.

[59] Yeh, G. S.; Hong, K., Strain - induced crystallization, Part III: Theory [J]. *Polymer Engineering & Science* 1979, 19 (6): 395-400.

[60] Luch, D.; Yeh, G., Morphology of strain - induced crystallization of natural rubber. I. Electron microscopy on uncrosslinked thin film [J]. *Journal of Applied Physics* 1972, 43 (11): 4326-4338.

第3章 与同步辐射联用快速降温剪切流变装置的搭建

3.1 前言

流动场诱导结晶对于高分子加工工业非常重要，几乎所有加工成型过程如挤出，注塑，流延，吹膜和吹塑等都存在复杂流动场^[1-6]。流动场可以改变聚合物内部结构并控制产品的最终性能。因此流动诱导结晶的重要性在高分子工业开端时就被广泛认识到。但是时至今日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。目前进行流动诱导结晶研究所使用的流场主要分为两种：拉伸流场和剪切流场。两种流场下聚合物分子链的真实流动行为都与流动诱导结晶结果息息相关，对于拉伸流场，大家普遍认为其更纯粹、分子链受到的流场效果更均匀，我们课题组也基于自制的伸展流变仪开展了大量研究工作^[7-9]，在此不过多讨论。本章主要讨论剪切流场下的流动诱导结晶，包括装置设计以及初步测试。

最近二十年的流动诱导结晶研究主要集中在剪切流场。世界范围内很多研究小组（包括纽约州立大学的 Hsiao 研究组^[10]，麻省大学的 Winter 研究组^[11]，荷兰埃因霍温大学的 Meijer 和 Peters 研究组^[12]，英国谢菲尔德大学的 Mykhaylyk 研究组^[13]和中科院化学所的韩志超研究组^[14]等）所进行的剪切诱导结晶的研究都基于 linkam 剪切热台。通过剪切热台与偏光显微镜，X 射线广角或小角，小角激光光散射以及双折射等光学检测手段连用，能够实现剪切过后样品结构演化过程的在线跟踪与检测。除了商用仪器，美国加州理工大学的 Kornfield 利用自制的平面流挤出装置研究了聚丙烯的剪切诱导结晶^[15]，与商用仪器的区别是该装置通过控制壁面应力来控制样品的剪切速率。基于使用这些剪切设备得到的研究结果，科学家们总结出了很多流动诱导结晶的规律如流场能够加速成核^[16]，缩短半结晶时间；改变晶型甚至晶体形貌等^[17-18]。剪切流场的一些参数如剪切速率^[19]，剪切应变^[20]，流动功^[21]等也经常拿来与剪切诱导结晶的实验现象进行直接关联，作为流动诱导结晶中的定量判据。这些结果从现象上来看是没有错的，但需要注意的是在进行流动诱导结晶的实验时我们往往会忽略熔体的真实流变行为。事实上，常用的剪切流变装置并没有检测熔体流变性能的能力。一方面是由于这些剪切设备本身不具有表征流变行为的附件（如检测粘度、法向应力等）；另一方面，即便是能够表征，流变检测一般都在较高温度进行，高温下熔体结晶很慢且不利于剪切诱导结构的保持，很可能无法体现剪切诱导结晶的效果。而在适合结晶的温度剪切时，剪切过程中产生的结构会对熔体流

变行为产生较大干扰,使结果不准确。这些原因导致流变与流动诱导结晶脱节,甚至影响已有理论的正确性。最明显的一个例子就是,在进行流动诱导结晶实验时,我们通常认为熔体的流动是均匀的,而事实上,熔体在高剪切速率下会产生不均匀流动。Akron大学的王十庆老师通过自制的PTV装置观察到许多宏观的不稳定现象,如壁滑和剪切带等^[22]。这说明简单假设熔体流动是均匀的并不可行。在进行剪切诱导结晶实验时需要考虑熔体的真实流动行为,而这很难通过现有的商用剪切装置实现。

相比于剪切装置,目前商用的剪切流变仪能够测试样品流变行为,但是很少考虑到结构检测,更不用说和X射线、红外等检测设备联用。虽然能够通过剪切后样品模量变化来跟踪结构演化过程,但上面提到的温度问题依旧无法解决。对商用仪器进行改造或许是一个可行的办法,但无论是剪切装置还是流变装置,商用产品造价高昂,与其在商用产品上改造,不如自行设计装置。因此,为了研究流场均匀性对剪切诱导结晶的影响,我们决定自行设计一台能够兼顾样品流变和结晶行为检测同时具备快速降温功能的剪切装置。

流变学研究中常用的流变仪如图3.1所示。分别为同轴圆筒,旋转圆盘,椎板-平板,平板-平板,圆流管和狭流槽六种。这六种剪切模式各有优劣,采用何种模式进行装置设计还要结合实验要求。我们所要进行的实验需要与同步辐射联用,这就需要考虑装置通光孔的开设。为了方便实验时调光,节省实验时间,我们打算采用旋转平板或者椎板的剪切模式,另外装置需要具备快速降温的能力,这就意味着不能采用传统的加热方式,我们针对实验剪切和等温结晶两个阶段采取不同的加热模式,在剪切完成到等温结晶这一阶段采取高速热气流对样品进行降温并在等温结晶时维持样品温度。初步实验结果显示我们设计的剪切实验装置能够成功采集到样品的流变数据,并能通过快速降温系统的使用样品高温剪切的效果得到保留,在之后的等温结晶过程中对结晶起到促进作用。

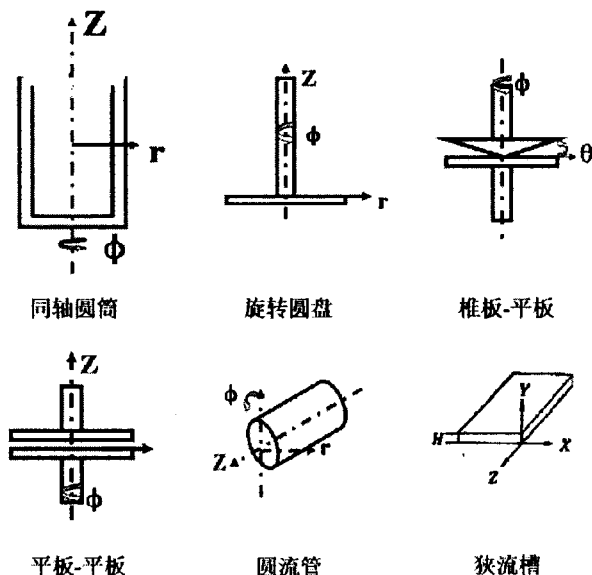


图3.1 常见剪切流变仪的结构与流动方式。其中 ϕ 为流动方向， r 为梯度方向， Z 为等同方向。

3.2 装置设计

3.2.1 旋转剪切部件设计

考虑到装置要用于 X 射线广角和小角在线检测，在两板上要分别开设进光和出光孔，那么实验时要用 Kapton 膜粘贴于两板表面才能正常对样品进行剪切。因此，如果采用锥板结构，在粘贴 Kapton 膜时很难贴的非常平整，气泡或者膜的翘曲会对实验结果产生较大影响。基于此，我们决定采用平板结构设计剪切流变仪。

对于平行板结构来说，剪切速率沿着径向发生变化，当两板间的间距很小时 ($h/R \ll 1$)，剪切速率可以表示为：

$$\dot{\gamma} = \Omega \frac{r}{h} \quad (3.1)$$

其中 Ω 为旋转平板的角速度， r 为样品中某一点距圆心的半径， h 为两板间距。因为剪切速率随径向位置变化而发生变化，样品的粘度 (η) 不再与扭矩 (M) 成正比。此时粘度可以用如下公式表达：

$$\eta(\dot{\gamma}_R) = \frac{M}{2\pi R^3 \dot{\gamma}_R} (3 + n) \quad (3.2)$$

其中 R 为平板半径, n 为聚合物熔体的非牛顿指数。对于聚合物熔体来说 $n < 1$ 。根据剪切应力的公式 $\sigma = \eta \dot{\gamma}$, 结合上面的公式, 距圆心 r 处样品受到的剪切应力可以近似写为:

$$\sigma = \eta(\dot{\gamma}_R)\dot{\gamma}_r = \frac{M\dot{\gamma}_r}{2\pi R^3\dot{\gamma}_R}(3+n) = \frac{Mr}{2\pi R^4}(3+n) \quad (3.3)$$

我们采用一对直径为 25mm 的平板作为流变仪的剪切部件, 平板采用不锈钢材质, 如图 3.2 所示。为了减小旋转平板挡光的概率, 我们在保证力学强度的基础上在旋转平板上尽可能大地开设了两个“半月形”槽, 槽宽度为 3mm, 槽中心距旋转板圆心 7.5mm。3mm 的槽宽大于上海同步辐射光源 16B 和 19U 线站的光斑大小, 能够使 X 射线顺利通过。旋转板的另一端做成一个较大的平面, 在上面开与端面位置和大小相同的通光槽, 具体作用在后文中解释。对于固定板, 在其上与旋转板“半月形”槽相对应位置开设了一直径为 5mm 的圆孔作为散射光出光孔, 出光孔圆心距固定板圆心距离同样为 7.5mm。当样品厚度为 1mm 时, 该孔能够使散射角为 30° 的散射光顺利通过, 30° 的散射角度能够覆盖聚乙烯, 聚丙烯等常见流动诱导结晶样品的结晶峰对应的 2θ 角范围。根据上述设计, 进行在线实验时, 我们能够观察距圆心 7.5mm 处样品的流动诱导结晶行为。

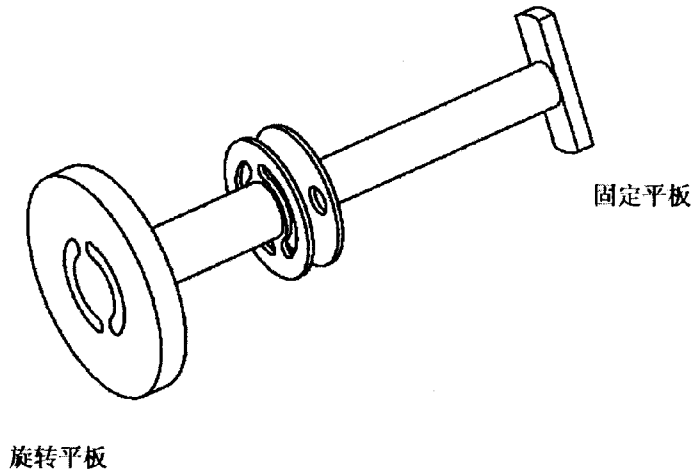


图3.2 旋转平板和固定平板示意图。

3.2.2 传动结构设计：

为了不遮挡入射光，电机不能与旋转平板同轴，因此旋转平板不能直接由电机驱动，需要采用其他传动方式。这里我们采用蜗轮-蜗杆的传动方式对样品提供剪切，蜗轮-蜗杆的减速比为 1:20。如果直接将蜗轮安装在旋转板上，入射光仍旧会被蜗轮挡住，所以我们设计了一个空心圆筒，一端无遮挡，另一端开位置和大小与旋转板上半月形槽相同的通光槽（如图 3.3 所示）。此时，光线能够从圆筒内部通过而不被阻挡。圆筒两端采用不同设计而不做成全开放式是为了增加圆筒与旋转板的接触面积，保证圆筒和旋转板的同轴度。旋转板的一端专门加工出一个相同的端面与圆筒进行配合的目的也是如此。如果旋转板和圆筒连接处接触面积太小，加工精度就需要很高，以现有的加工设备可能很难达到要求。

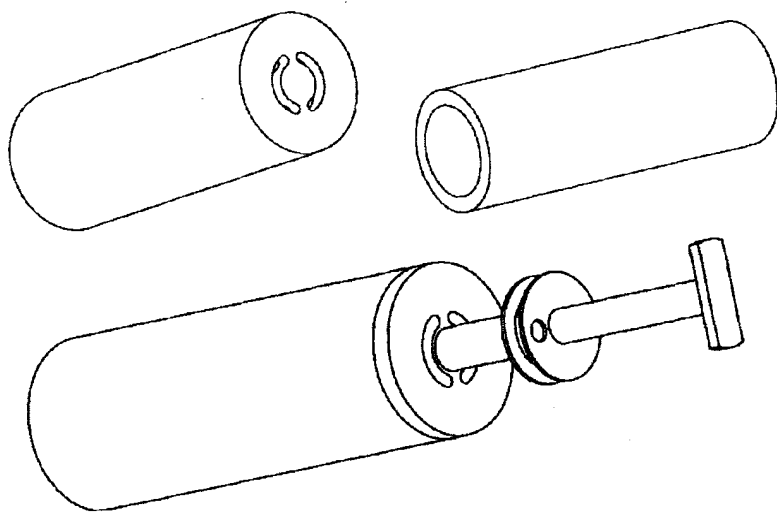


图3.3 旋转平板固定圆筒和固定筒、旋转板、固定板配合示意图。

采用空心圆筒的设计，蜗轮可以固定在空心圆筒上面，电机与蜗杆通过联轴器直接相连，通过蜗杆将转动传递给圆筒，带动旋转板转动（如图 3.4 所示）。这里需要说明的是，为了降低旋转时旋转板端面的跳动，增加实验的准确性，我们尽量增加圆筒的直径，目前采用圆筒直径为 40mm，在旋转时看不到明显的跳动。

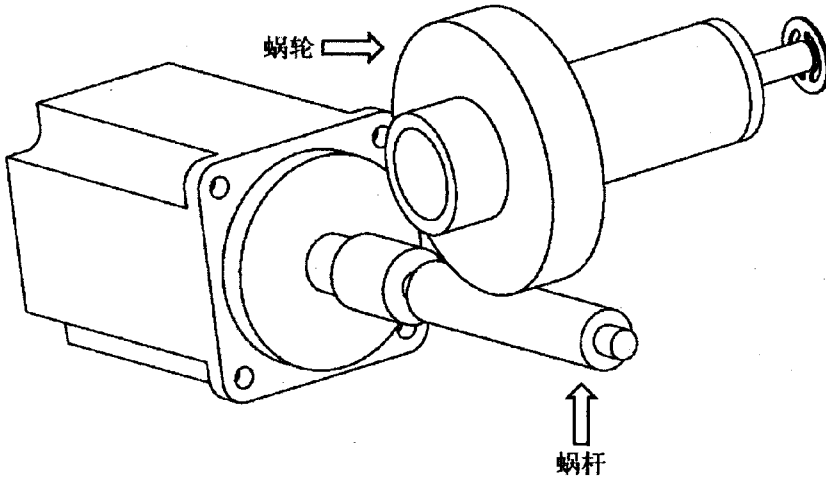


图3.4 蜗轮-蜗杆传动结构示意图。

3.2.3 力学数据测量系统：

商用流变仪通常是通过与固定板相连的静态扭矩传感器测量样品受到剪切时产生的扭矩，再通过公式计算得到剪切应力等其他流变数据。但对于我们的剪切装置，因为要进行在线同步辐射实验，采用常规尺寸的静态扭矩传感器会挡住大部分散射信号，影响实验结果的分析，所以要尽量使用小尺寸的扭矩传感器以采集到更为完整的散射信号。为此，我们咨询了多家扭矩传感器经销商，但均没有尺寸合适的产品，因此我们不得不放弃使用扭矩传感器。

考虑到扭矩=力×力臂，那么是否可以将测量扭矩变为测量扭矩对应的力？为此，我们进行了如图3.5的设计。首先，将固定板固定在一个外径110mm的大圆盘上；圆盘通过轴承固定于边长150mm的方形不锈钢支架（轴承内径110mm，外径130mm），圆盘的下方伸出一“L”形不锈钢测力臂，测力臂的一端抵在拉-压力传感器的测力平面，传感器通过螺钉固定在装置的底板上（示意图3.5中没有画出装置底板）。当熔体受到顺时针方向的剪切时，熔体会把力传递给固定板（如图3.5中箭头所示），此时由于固定板通过轴承固定在支架上，其会被熔体带着沿相同方向进行旋转（如图3.5中箭头所示）。但是由于受到传感器的阻挡，圆盘不会真正发生转动，而是保持静止的状态。这种设计相当于通过传感器阻止固定板转动，同时检测固定板旋转时产生的扭矩所对应的力。将得到的力与测力平面中心到圆心的距离（ $L=90\text{mm}$ ）相乘就能够得到固定板实际受到的扭矩值。

这里需要说明的是，为了减小对散射信号的遮挡，圆盘被尽量掏空，只沿径向方向留

下一个宽 10mm 的横梁用于固定固定平板。掏空圆盘的另一个目的是为了降低圆盘质量，减小其转动惯量。这里固定板与圆盘的连接方式也是为了增加接触面积，提高两者的同轴度。固定圆盘的轴承采用大直径薄壁轴承，目的也是为了减小圆盘和固定支架的厚度，尽量不遮挡散射光。另外，由于重力的影响，加之轴承并非紧固件，固定转轴的圆盘可能会发生倾斜。因此我们在加工圆盘和方形固定支架时，两者与轴承配合的面均采用紧配合，尽量避免受重力影响而产生的松动，提高实验的准确性。

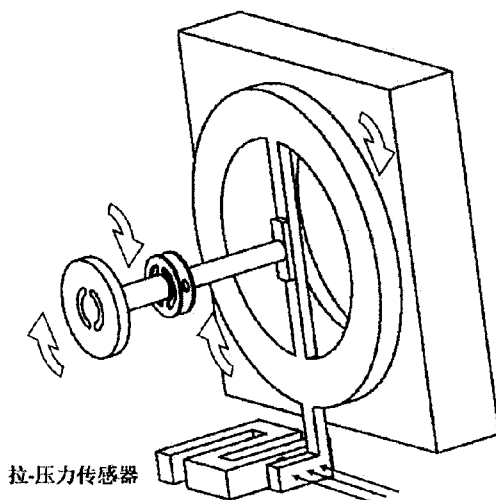


图3.5 力学信号检测系统示意图。

上面提到圆盘上只留了一个宽 10mm 的横梁用于固定固定板，但是对于 X 射线广角散射 (WAXS) 来说，散射信号还是有一部分会受到横梁的阻挡，如图所示，我们模拟入射光和散射光光路，当散射光角度为 30° 时，左侧部分会被横梁挡道，但是能采到超过一半的信号，图 3.6 给出一副实测的等规聚丙烯 (iPP) 2D WAXS 图，从图中可以很直观地看出只能采集到部分信号。但由于通光孔处样品的取向为垂直方向，其对应的 2D-WAXS 信号集中在水平方向且关于圆心中心对称，因此被遮挡了一部分的散射信号图不影响晶体取向和结晶度的分析。

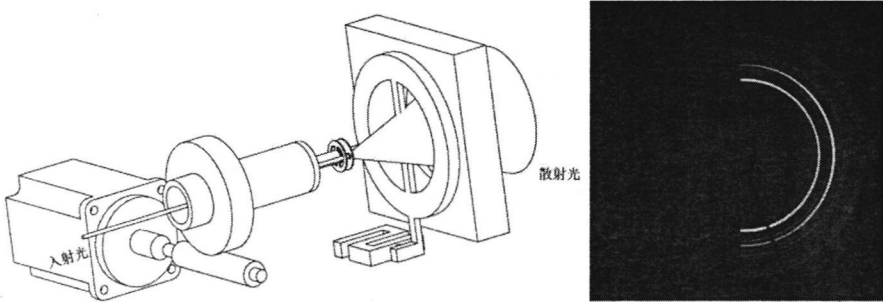


图3.6 WAXS光路示意图和装置实测iPP样品的2D WAXS散射花样。

3.2.4 力学传感器和电机选择:

确定了力学信号采集的设计方案之后，接下来要确定力学传感器的型号。假如我们所选用的样品粘度 $\eta=1 \times 10^4 \text{Pa}\cdot\text{s}$ 剪切速率 100s^{-1} ，当平板直径 $R=25\text{mm}$ 时，样品产生的扭矩为：

$$M = \frac{\eta(\dot{\gamma}_R)2\pi R^3 \dot{\gamma}_R}{(3+n)} = 4Nm \quad (3.4)$$

对应传感器受到的力为 $M/L=0.45\text{kN}$ 。因此，本装置选用量程为 $0\text{-}1\text{kN}$ 的拉-压力传感器用于力学信号检测。检测到的压力值以电压的形式输出，输出信号通过 NI 公司的 6008 数据采集卡传到电脑上。该采集卡的采集频率为 1000s^{-1} ，即在 1s 内采集数据点 1000 个。数据采集卡采购自美国 NI 公司，使用 labview 进行程序调试，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，经设计数据保存模块将该走势图数据存为 txt 文件，之后导入 Origin 软件进行处理。数据采集卡输入信号电压在 $-5\sim 5\text{V}$ ，从扭矩传感器输出的电压也为 $-5\sim 5\text{V}$ ，可以直接接上数据采集卡，信号采集正常。

由于需要研究缓慢加速以及加速时间对流动诱导结晶的影响，电机需要能够缓慢加速至设定转速，且加速时间可调。我们选用型号为 SGMAH-04AAA21 的安川伺服电机，电机额定输出功率为 400W ，而定转矩 Nm ，额定转速 3000rpm 。伺服电机在高速运行时较为稳定，当剪切速率较小时，为了使电机运行稳定，需要配备减速机。结合上面估算的扭矩值，我们选用 1: 10 的行星齿轮减速机，经计算，采用该减速机能达到 0.5s^{-1} 的剪切速率，电机扭矩增加至 12.7Nm ，满足使用要求。电机的伺服驱动器为装有 INDEXER (NS600) 应用模块的 $\Sigma\text{-II}$ 系列 SGM!H/SGDH 型驱动器。该驱动器程序编码说明中给出的加速度设定规则为：

$$\text{加速度} = \frac{V}{t_2 - t_1} = \frac{[\times 1000 \text{ 指令单位}/\text{min}]}{[\text{ms}]} \quad (3.5)$$

其中 V 为设定转速， t_2-t_1 为加速时间，指令单位=0.01mm。例如当设定 0[m/min]-15[m/min]d 的加速时间为 100[ms]时， $15000[\text{mm}/\text{min}]/0.01\text{mm}=1500000[\text{指令单位}/\text{min}]$ ，加速度= $1500000[\text{指令单位}/\text{min}]/100[\text{ms}]=15000[\text{指令单位}/\text{min}/\text{ms}]$ 。此时加速度指定= $15[\times 1000 \text{ 指令单位}/\text{min}/\text{ms}]$ 。

加速度设定值范围为 1-9999999 ($\times 1000$ 指令单位/min/ms)，也就是说当输入小于 1 的指令时，加速度设定无效。因此，当剪切速率较小时，需要配备合适的减速机才能尽量增加电机的加速时间。

速度指令

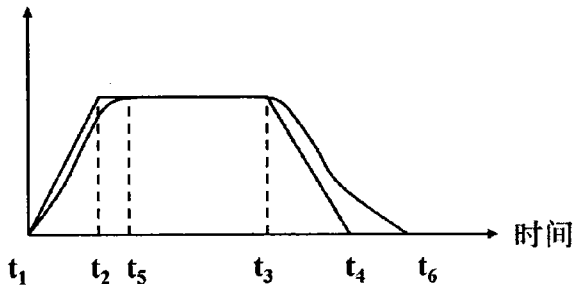


图3.7 加速段S形时间设定示意图。

除此以外，还有电机加速 S 形曲线时间的设定，如图 3.7 所示，其中加速阶段 S 形时间= t_5-t_2 ，S 形时间的设定范围为 0-6400 (0.01ms)。S 形时间越小，速度上升曲线越接近于直线。因此，为了尽量保持电机加速阶段为线性加速，我们将 S 形时间设定为 0，此时近似认为电机以线性加速度加速，加速度即为设定值。实验程序中输入加速度值和速度值，自动显示出加速时间。

我们选用的电机的运行模式有时间控制和位置控制等，选择何种模式需要依实验情况而定。不同运行模式需要通过不同软件进行操作，为了方便操作，我们将两种模式集成在一个软件当中，如图 3.8 所示。软件面板上的位置和时间分别对应电机旋转的位置和时间。选用何种模式运行电机取决于位置和时间设定值得大小，比如，当设定时间 60000ms，位置 2.5 时，若转速较小，电机在 60000ms 的转动后没有达到设定位置 2.5，此时电机会停止转动，可以看做是采用时间模式对其进行控制。相反的，若转速较大，电机在 50000ms 的转动后即达到设定位置 2.5，此时电机不会继续转动，可以认为电机是由位置模式控制。

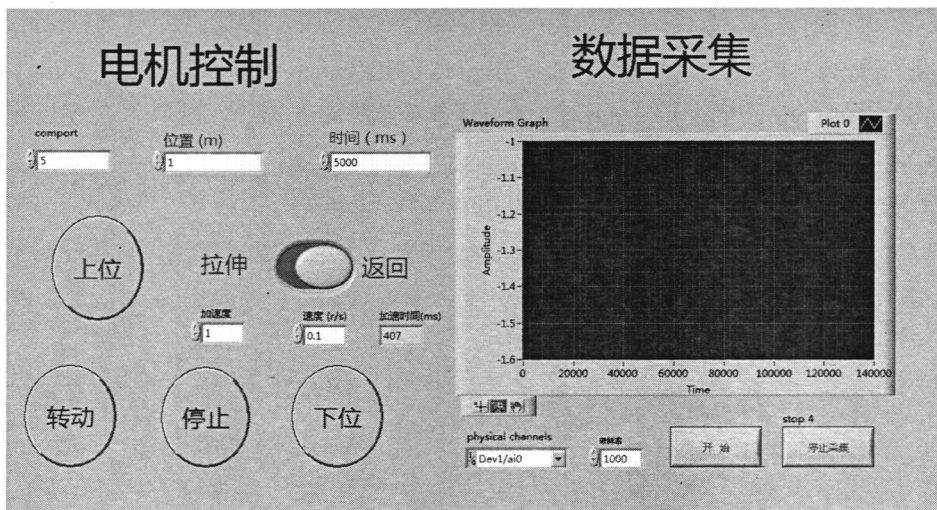


图3.8 剪切程序操作面板。

3.2.5 控温系统：

前面提到，装置的设计目的是为了使样品能够在高温进行剪切，之后快速降温至一合适结晶温度进行等温结晶。达到快速降温的效果，其中一个有效的办法是改变样品所处的温度环境，即让样品从一个温度环境中迅速转移至另一个温度环境。但由于样品夹在两剪切平板之间，无法快速转移，只能想办法快速切换样品所处温度环境。为此我们需要两套温度控制系统。第一套是在样品由室温加热至平衡熔点附近消除热历史再降温至某一温度进行剪切的过程中为样品供热。且当样品剪切完成后，该加热腔能够快速移走。第二套则是负责使样品从剪切温度快速降温至设定的等温结晶温度，并能够在该温度恒温。由于受到装置大小，避免信号遮挡等的限制，我们只能移动第一套温度控制系统，样品降温和最终恒温所使用的控温系统在实验整个过程中保持不动。具体设计如下。

如图 3.9 所示，第一套加热部件的设计采用环形加热腔，加热腔分为内外两层，内层采用黄铜，导热性能优良，壁厚 10mm，配 7 根功率为 72w 的加热棒（示意图中没有画出）。外层为不锈钢（示意图中没有画出），导热性能差，采用内外两层的设计是为了在两层之间增加一 5mm 厚的空气隔热层，保温的同时防止热量通过空气直接传递给加热腔周围部件，这样加热腔周围其他部件如力学传感器等就不会因温度过高而失效。加热腔的运动采用丝杆和导轨滑块的方式，通过丝杆的转动带动滑块在导轨上前后滑动，从而使加热腔能够前后移动。丝杆的转动由电机驱动，经皮带轮传动。当剪切结束后，电机立即

启动，带轮带动丝杆转动，样品在丝杆和滑块的控制下能够迅速向后滑动，样品腔后退需要的时间能够通过电机转速进行控制。

第二套控温系统采用高温高速气流做为热源，高温高速气流由工业热风机提供。系统工作时高温高速气流经管道从风腔两侧吹向样品和两剪切板的侧面（风腔两侧的风管没有画出）。高速对流的空气能够使样品快速降温，并在之后的等温结晶过程中为样品持续供热。这里需要说明的是由于热风机本身对于空气的加热需要一段时间，所以热风机在整个样品升温至剪切过程中一直在运行，而非在剪切完成后才开始工作。只是在加热剪切完成之前，由于加热腔的阻挡热空气不会直接吹在样品上。当加热腔移走之后，热空气才会直接作用于样品，使样品降温并保持在某一温度进行等温结晶（如图 3.9 所示）。经测试，对于 iPP 样品，热空气设定为 150°C 时，能够使样品温度恒定在 140°C ，并在接下来的 1.5h 之内基本保持恒定（样品降温会有过冲，会降至大约 138°C ，在之后的 1.5h 之内会缓慢上升至 140°C ）。采用 150°C 的热空气进行降温时，样品由 170°C 降温至 140°C 需要 30s 左右，从 160°C 降温至 140°C 则需要 25s 左右。

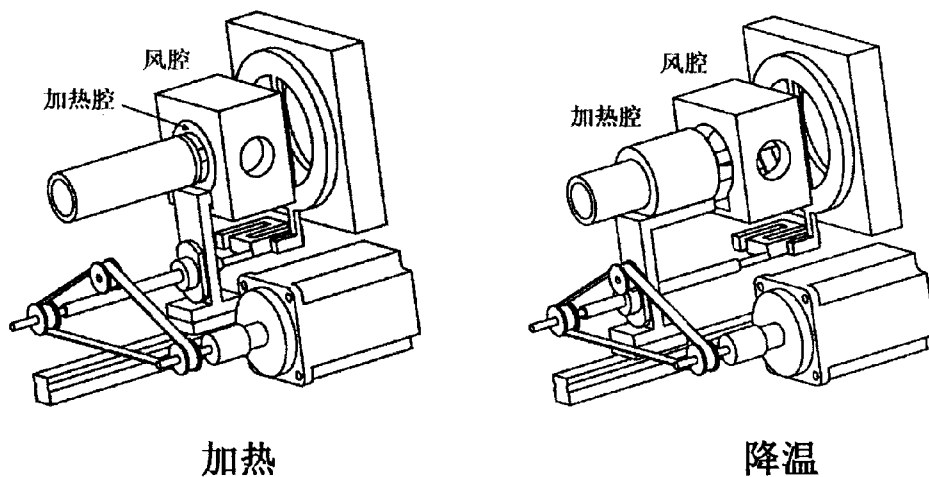


图3.9 装置加热和降温工作原理示意图。

3.3 装置初步测试

3.3.1 快速降温系统测试

图 3.10 为 iPP 样品剪切后快速降温（图 a）和缓慢降温（图 b）情况下等温结晶完成

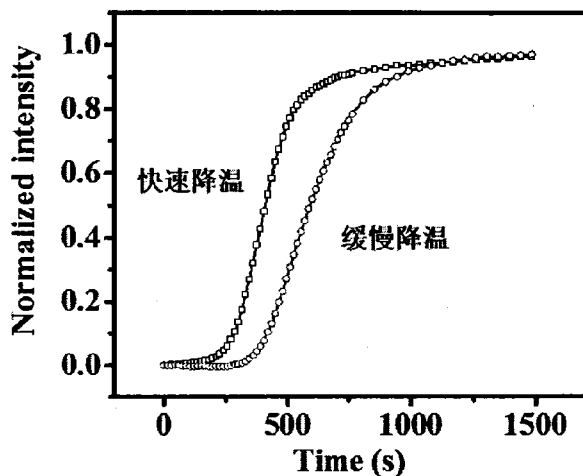


图3.11 快速降温和缓慢降温样品结晶动力学对比。

3.3.2 力学信号采集和改变加速时间可行性测试：

我们对装置的力学信号采集部件以及电机加速行为工作的可行性进行检测。同样选取 iPP 作为实验原料，采用 5.9s^{-1} 和 11.8s^{-1} 两组剪切速率，固定应变为 20，加速时间分别为 0 和 1s，采用位置控制模式控制电机运行。从图 3.12 中可以看出装置能够正常采集样品剪切过程中的应力-应变曲线，且从曲线的形状来看与商用流变仪所采集的数据比较接近。样品的应力-应变曲线反映出样品在流场作用下经历了弹性形变，屈服，并最终进入稳态剪切。不同加速时间对应的样品力学曲线不同，总的来说，缓慢加速样品的屈服行为变得不明显，最终稳态对应的应力平台值也较快速加速样品要低。由于样品的力学曲线能够反映聚合物熔体不同的流变行为，上面结果表明我们设计的装置能够正常检测样品剪切过程中应力随应变的变化过程，通过力学曲线反映熔体的流动状态。同时通过程序设置能够改变电机的加速时间，通过加速时间的改变来调节熔体受到的剪切场，从而影响其结晶行为（此处没有给出结晶数据，具体结果见后面章节）。

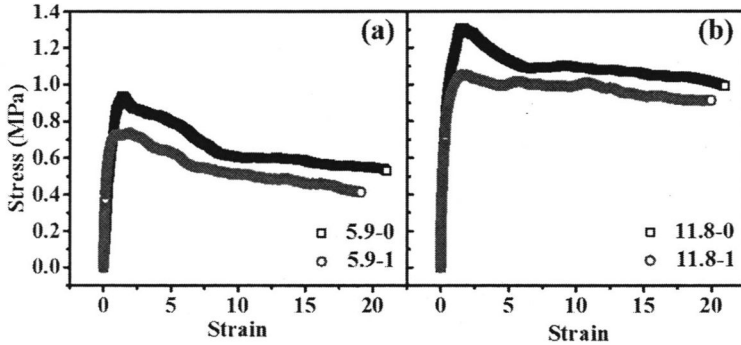


图3.12 剪切速率 5.9s^{-1} (a) 和 11.8s^{-1} (b) 样品应力-应变曲线。其中加速时间分别为0和1s, 剪切应变为20。

3.4 结论:

本章详细描述了与 X 射线联用具有快速降温功能的剪切装置的设计和测试, 该装置的快速降温的功能使得我们能够在高温对样品进行剪切并快速降温至较低温度进行等温结晶, 将样品流变性能和结晶行为进行对应, 研究不同链响应导致的不同流动行为与结晶的关系。

参考文献

- [1] Bashir, Z.; Odell, J.; Keller, A., Stiff and strong polyethylene with shish kebab morphology by continuous melt extrusion [J]. *Journal of materials science* 1986, 21 (11): 3993-4002.
- [2] Katayama, K.; Nakamura, K.; Amano, T., Structural formation during melt spinning process [J]. *Colloid & Polymer Science* 1968, 226 (2): 125-134.
- [3] Peterlin, A., Drawing and extrusion of semi-crystalline polymers [J]. *Colloid and polymer science* 1987, 265 (5): 357-382.
- [4] Samon, J. M.; Schultz, J. M.; Wu, J., et al., Study of the structure development during the melt spinning of nylon 6 fiber by on - line wide - angle synchrotron X - ray scattering techniques [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 1999, 37 (12): 1277-1287.
- [5] Spruiell, J. E.; White, J. L., Structure development during polymer processing: Studies of the melt spinning of polyethylene and polypropylene fibers [J]. *Polymer Engineering & Science* 1975, 15 (9): 660-667.
- [6] Stern, C.; Frick, A.; Weickert, G., Relationship between the structure and mechanical properties of

- polypropylene: effects of the molecular weight and shear - induced structure [J]. *Journal of Applied Polymer Science* 2007, 103 (1): 519-533.
- [7] Cui, K.; Liu, D.; Ji, Y., et al., Nonequilibrium nature of flow-induced nucleation in isotactic polypropylene [J]. *Macromolecules* 2015, 48 (3): 694-699.
- [8] Liu, D.; Tian, N.; Cui, K., et al., Correlation between flow-induced nucleation morphologies and strain in polyethylene: from uncorrelated oriented point-nuclei, scaffold-network, and microshish to shish [J]. *Macromolecules* 2013, 46 (9): 3435-3443.
- [9] Yan, T.; Zhao, B.; Cong, Y., et al., Critical strain for shish-kebab formation [J]. *Macromolecules* 2009, 43 (2): 602-605.
- [10] Somani, R. H.; Yang, L.; Zhu, L., et al., Flow-induced shish-kebab precursor structures in entangled polymer melts [J]. *Polymer* 2005, 46 (20): 8587-8623.
- [11] Siebenbürger, M.; Fuchs, M.; Winter, H., et al., Viscoelasticity and shear flow of concentrated, noncrystallizing colloidal suspensions: Comparison with mode-coupling theory [J]. *Journal of Rheology* 2009, 53 (3): 707-726.
- [12] Balzano, L.; Kukalyekar, N.; Rastogi, S., et al., Crystallization and dissolution of flow-induced precursors [J]. *Physical review letters* 2008, 100 (4): 048302.
- [13] Mykhaylyk, O. O.; Chambon, P.; Impradice, C., et al., Control of structural morphology in shear-induced crystallization of polymers [J]. *Macromolecules* 2010, 43 (5): 2389-2405.
- [14] Zhang, C.; Hu, H.; Wang, X., et al., Formation of cylindrite structures in shear-induced crystallization of isotactic polypropylene at low shear rate [J]. *Polymer* 2007, 48 (4): 1105-1115.
- [15] Seki, M.; Thurman, D. W.; Oberhauser, J. P., et al., Shear-mediated crystallization of isotactic polypropylene: The role of long chain– long chain overlap [J]. *Macromolecules* 2002, 35 (7): 2583-2594.
- [16] Janeschitz-Kriegl, H.; Ratajski, E., Kinetics of polymer crystallization under processing conditions: transformation of dormant nuclei by the action of flow [J]. *Polymer* 2005, 46 (11): 3856-3870.
- [17] Varga, J.; Karger-Kocsis, J., Rules of supermolecular structure formation in sheared isotactic polypropylene melts [J]. *Journal of Polymer Science-B-Polymer Physics Edition* 1996, 34 (4): 657-670.
- [18] Hobbs, J.; Humphris, A.; Miles, M., In-situ atomic force microscopy of polyethylene crystallization. 1. crystallization from an oriented backbone [J]. *Macromolecules* 2001, 34 (16): 5508-5519.
- [19] Coppola, S.; Grizzuti, N.; Maffettone, P. L., Microrheological modeling of flow-induced crystallization [J]. *Macromolecules* 2001, 34 (14): 5030-5036.
- [20] Flory, P. J., Thermodynamics of crystallization in high polymers. I. Crystallization induced by stretching [J]. *The Journal of chemical physics* 1947, 15 (6): 397-408.

- [21] Mykhaylyk, O. O.; Chambon, P.; Graham, R. S., et al., The specific work of flow as a criterion for orientation in polymer crystallization [J]. *Macromolecules* 2008, 41 (6): 1901-1904.
- [22] Wang, S.-Q.; Ravindranath, S.; Boukany, P., Homogeneous shear, wall slip, and shear banding of entangled polymeric liquids in simple-shear rheometry: A roadmap of nonlinear rheology [J]. *Macromolecules* 2011, 44 (2): 183-190.

第4章 剪切均匀性对流动诱导等规聚丙烯结晶的影响

4.1 前言

流动场会改变结晶型聚合物的结晶动力学^[1]、晶型^[2]、甚至晶体形貌^[3]，从而直接影响其光学、力学等物理性能^[4, 5]。而高分子原料在成型加工（如挤出、注塑、吹膜等）过程中往往会经历复杂流场的作用，才能成为具有一定形状和性能的制品。因此对于结晶型聚合物，流动场是决定材料形态结构和最终性能的重要因素。流动场诱导聚合物结晶的行为对于高分子加工工业非常重要，并且在高分子工业开端时就被广泛认识并研究。

在流动诱导结晶的研究中，与结晶相关的流场参数如应变、应变速率、应力和流场功等往往被视为研究的关键而被广泛讨论。在最初的一些流动诱导结晶研究当中，主要考虑的是应变对结晶的影响^[6-8]，应变速率，分子链松弛等参数则没有被耦合进相应的理论模型当中。而在 Doi-Edwards 链动力学理论建立之后，Grizzuti 等人基于该理论提出了微流变模型（microrheological model）^[9]，该模型引入了记忆函数来表明链松弛的影响，并从流变的角度将流场参数与分子参数进行了统一，提出用 Deborah 数 De （有时也用威森伯格数 Wi ），即分子链终端松弛时间 τ_d （分子链从管中逸出所需的爬行时间）与应变速率的乘积，作为统一描述流场强度的参数。通过这些参数的引入，该理论能够在很大的应变速率范围内预测结晶动力学的变化。近年，流动速率和应变组成的外场功也经常被用来解释流动诱导结晶的总体效果^[10, 11]。Ryan 等人将外场功与成核密度和取向结构相关联，发现当剪切速率高于分子链 Rouse 松弛时间的倒数后，诱导取向结构所需的临界机械功为一常数^[4]。此外，基于连续介质力学能够将熔体的弹性和分子链储存的能量相关联^[12, 13]。从而将宏观上的应力或者应变速率等参数和驱动力的变化进行关联，得到成核密度和半结晶时间等结晶动力学信息。

总的来说，经过半个多世纪的研究与积累，研究人员在流动诱导结晶领域总结出了许多定性的规律，在模型建立和理论研究方面也都取得了长足进步。然而，目前的许多结论都处在现象学的层面。也就是说，研究人员在进行流动诱导结晶实验时往往只关注初始设定的流场参数和检测到的结构演变结果，将二者相关联得到相应的理论模型，而流场下聚合物的流变行为即分子真实运动状态往往被人们忽略。以剪切场为例，在进行相关实验时我们几乎都假设分子会按照均匀流动场进行流动，即无滑移边界条件，剪切中均匀的速度梯度场和剪切停止后的静态松弛。可是均匀状态的假设对于小分子体系或许是正确的，却不适用于高分子链

缠结体系。由于常见高分子体系长链和缠结的特点,分子链对流场的响应并不是瞬时且均匀的,于是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质,出现宏观的不均匀现象,即非线性行为^[14-16](当然,非缠结高分子体系也存在非线性流变行为^[17],这里不详细介绍),特别是当 $Wi \gg 1$ 时(剪切诱导结晶常用的剪切速率区间)。常见的宏观不均匀现象主要有三种。第一种是缠结流体和剪切壁之间的壁滑现象。壁滑的出现,会使样品整体的流动速率较表观速率发生很大改变,使得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^[16]。第二种是缠结流体中出现的剪切带现象^[18],剪切带会把样品切割成不同流动速率的若干层,使流体流动变得不均匀,造成聚合物流体内部不同位置分子链构象差异巨大。第三种非线性行为则是剪切停止后的非静态松弛^[19],非静态松弛行为会耗散一部分外场对聚合物体系做的功,影响分子链取向情况。事实上,无论哪种非线性行为发生,势必会对流场的真实作用产生影响,从而导致表观参数和流动诱导结晶现象的错误相关。因此,流场下分子链的真实响应必须要作为流动诱导结晶的重要因素进行考虑。

本课题组之前研究了延迟断裂和惯性对流动诱导结晶的影响,结果显示延迟断裂会引起晶体取向沿样品厚度方向分布不均匀,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。同时,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^[20]。而对于启动剪切过程中流场均匀性对结晶的影响,目前还未见报道。所谓启动剪切,指的是剪切板在电机带动下以指定转速突然启动对熔体或溶液施加固定应变或时间的剪切。在启动剪切中关于流场非均匀性的产生,一个可能的原因是在非线性区,分子链来不及对流场做出响应,其构成的缠结网络在流场作用下无法自发进行缠结重构,只能通过受迫的解缠结(即所谓的屈服行为,通常对应应力-应变曲线上的应力过冲现象)才能由弹性变形转变为流动状态进行流动^[21, 22]。而这一过程可能会造成应变的局部化从而引起剪切带的产生,使得熔体流场的分布不均匀^[22]。为了使分子链有足够的时间对剪切场做出响应,Cheng 等使用缓慢加速模式对高分子溶液施加最终剪切速率与启动剪切速率相同的剪切^[23]。相比于瞬时加速(启动剪切)的样品,缓慢加速能够使同一高分子溶液获得非常均匀的剪切流场,且应力-时间曲线中不会出现应力过冲的现象。这说明缓慢加速模式能够让分子链有足够的时间对流场进行响应,从而使流场变得均匀。不过需要注意的是,该方法针对的是高分子溶液,其是否适用于缠结程度更高的高分子熔体,以及通过该方法得到的均匀流场会对熔体的结晶行为产生何种影响都有待进一步探索。此外,相同剪切应变或时间下缓慢加速会使得样品受到的平均剪切速率下降,这是否会对结晶产生负面的影响?对于流动诱导结晶来说,结晶行为是否对加速时间具有依赖性,加速时间是否应

当作一个不可忽略的参数？这些问题都需要对聚合物熔体进行进一步的研究才能回答。

开展上述研究，需要注意以下几个问题。第一，由于是要调节熔体的流动行为，剪切需要在高温进行，以防止低温剪切过程中生成的晶体结构对实验结果产生干扰。第二，等温结晶必须在低温进行，因为高温下分子链松弛较快且结晶较慢，很可能得不到相应的剪切诱导结晶信息。第三，剪切过后的降温过程要快，否则剪切同样因为分子链松弛而无法对结晶产生影响。因此，本实验无法在现有的剪切流变仪或者剪切热台上进行。为此，我们专门设计了一台具备快速降温功能的剪切流变仪（设备具体信息将在实验部分介绍），并以等规聚丙烯（iPP）作为原料，研究固定剪切应变下加速时间对 iPP 熔体流变及剪切诱导结晶行为的影响。实验结果显示缓慢加速能够起到均匀流场的作用，并对结晶产生正面的影响。且一定程度的缓慢加速并不会降低流场的作用效果。

4.2 实验部分

4.2.1 原料与仪器

等规聚丙烯（iPP）（ $M_w=720\text{kg/mol}$, $M_n=150\text{kg/mol}$ ），熔融指数为 $0.3\text{g}/10\text{min}$ （ $230^\circ\text{C}/2.16\text{Kg}$, ASTM D1238），由 SABIC-Europe 公司提供。样品在 160°C 时熔体的终端松弛时间为 $0.95\text{ s}^{[24]}$ 。流变实验用样品为直径 25mm 圆片，由粒料在 200°C 热压成型得到。

上文提到的自制快速降温平板剪切流变装置示意图如图 4.1 所示。流变仪装配有一对直径 25 mm 的不锈钢平板，其中旋转平板由伺服电机控制，用来提供剪切场，通过程序控制电机加速时间。由于使用的是平板，样品受到的剪切速率和平板半径相关，我们下文中所指的剪切速率均为距离样品圆心 7.5mm 处的剪切速率（样品表征也选取距离圆心 7.5mm 的位置，详见下文）。固定平板底部连有力学传感器，用于采集剪切过程中的力学数据。本次实验在 160°C 进行剪切，之后降温到 140°C 进行等温结晶。选择高温剪切有两方面的原因：第一，在高温进行剪切更容易保证流场的均匀性；第二，剪切温度高，剪切过程中不会产生晶体结构，能够得到单纯的熔体流变信息。由于结晶温度比剪切温度低 20°C ，为了减少降温过程中的链松弛，我们专门设计了快速降温系统。降温介质采用高速高温气流，采用高温气流是因为降温过后其还要作为热源使样品维持等温结晶所需温度。高温气流由工业用热风机提供，经管道输送到保温腔内（如图中红色箭头所示）。高温气流只在剪切过后才能作用在样品上，而在升温和剪切过程中，高

温气流受到加热炉阻挡,无法抵达样品。当剪切完成后,加热腔受伺服电机控制(图中未画出)向下移动,高温气流直接从侧面吹到两平板和样品上,使样品能够快速降温并恒定在 140°C 。本次实验使用的高温气流温度为 150°C ,样品从 160°C 降温至 140°C 需要30s左右,远小于没有风冷系统时的5min,大大降低了降温过程中样品的松弛。

对样品晶体结构和取向进行表征的广角X射线散射测试(WAXS)在实验室搭建的X射线装置上进行。探测位置为样品径向方向距圆心大约7.5mm处(如图1b所示)。X射线光源为德国Bruker公司功率30W的微焦点光源,铜靶 $K\alpha$ 射线(波长 $\lambda = 0.154\text{ nm}$),光束发散度1mrad。WAXS散射强度由二维探测器Mar345 CCD采集,其尺寸为 3072×3072 像素,像素点大小 $150\mu\text{m}$ 。样品到探测器距离为300mm。二维(2D)散射图通过欧洲光源的Fit2D软件转换为一维(1D)散射曲线。

为了观察结晶样品沿厚度方向的形态,在样品径向方向距圆心大约7.5mm处切下一个 $100\mu\text{m}$ 厚的矩形片,用于偏光检测(见图1b)。偏光显微镜型号为奥林巴斯BX51。

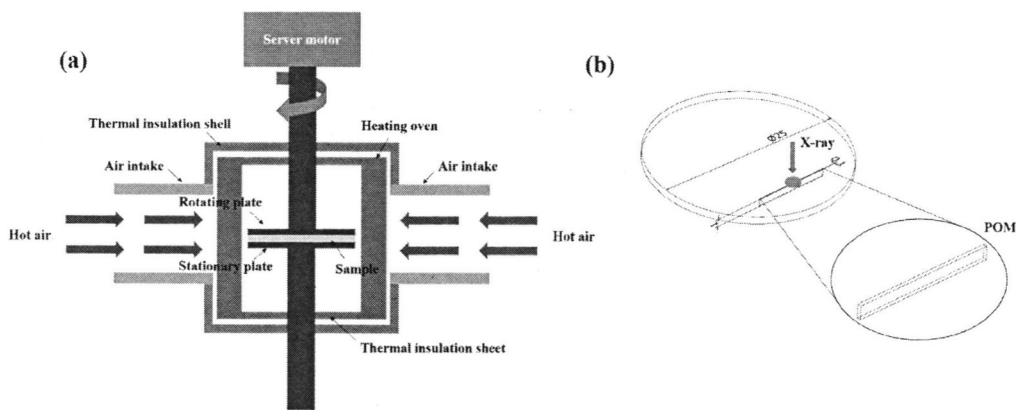


图4.1 (a) 装置示意图。(b) 样品X射线和偏光检测位置。

4.2.2 数据分析方法

iPP单斜的 α 晶型有五个特征衍射峰:(110), (040), (130), (111)和(-131)。2 θ 分别在 14.1° , 16.9° , 18.5° , 21.4° 和 21.8° 。 β 晶特征衍射峰为 $\beta(110)$, 2 θ 在 16.1° 。通过拟合1D WAXS强度曲线,可以得出结晶度,其定义为:

$$X_c = \frac{A_c}{A_c + A_a} \times 100\% \quad (4.1)$$

A_c 为结晶峰的总面积, A_a 为无定形散射峰的总面积。 β 晶的相对结晶度定义

为:

$$K_{\beta} = \frac{A_{\beta}}{A_{\alpha} + A_{\beta}} \times 100\% \quad (4.2)$$

片晶取向度以iPP的 α (040) 晶面为标准进行计算, 由赫尔曼取向参数来定义:

$$f = \frac{3(\cos^2\phi) - 1}{2} \quad (4.3)$$

其中 ϕ 是流动方向和片晶取向方向的夹角。

流场对样品做的功由积分应力应变曲线下包含区域的面积得到, 单位为 J/cm^3 。

4.2.3 实验流程

实验流程如下图所示, 首先将样品由室温升温至 $210^{\circ}C$ 等温10min消除热历史, 之后降温至 $160^{\circ}C$, 稳定5min之后施加剪切。剪切停止之后立即快速降温至 $140^{\circ}C$ 等温结晶30min。

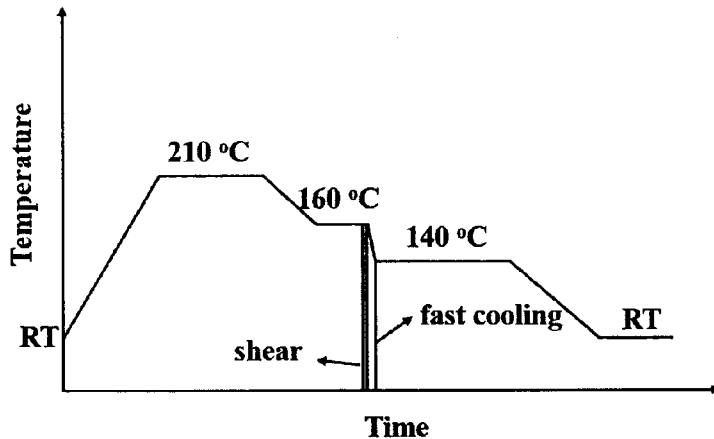


图4.2 实验流程图。

4.3 结果与讨论

首先, 固定剪切速率和应变, 仅改变加速时间对样品进行剪切, 考察流变和流动诱导结晶行为对加速时间的依赖性。我们采用 $17.7s^{-1}$ 的剪切速率对样品施加固定应变为 20 的剪切, 该速率对应的 Wi 为 16.8, 满足体系非均匀流动的条件 ($Wi \gg 1$)。电机加速时间分别为 0, 0.5, 1 和 1.5s, 对应样品编号 17.7-0, 17.7-

0.5, 17.7-1 和 17.7-1.5。需要说明的是 17.7-0 样品的加速时间为电机最短加速时间, 约 0.02s, 并非 0 加速时间, 这里为了方便表示用 0 代替。

剪切过程中样品的应力随应变变化曲线如图 4.3 所示。四组样品的应力均随应变增加而上升, 达到应力最大值后开始持续稳定地下降(剪切变稀)。应力随应变的变化过程表明熔体由最初的弹性变形(应力上升区)转变为流体状态并最终进入稳态剪切(应力持续稳定地下降)。样品 17.7-0 和 17.7-0.5 的应力在进入稳态剪切之前经历了一段快速下降过程(详见图 3 中的插图), 应力应变曲线出现所谓的应力过冲(stress overshoot)。此时($Wi \gg 1$ 时)应力过冲的出现代表缠结聚合物熔体发生了屈服, 即流场迫使原始缠结网络以应变局部化的形式发生解缠结并开始流动。该行为会造成流体的非均匀性流动^[21, 22]。因此, 上述结果显示瞬时加速会造成熔体流动的不均匀, 且即使以 0.5s 的加速时间进行缓慢加速, 分子链的响应依旧滞后于流场的施加, 同样造成流动的非均匀。

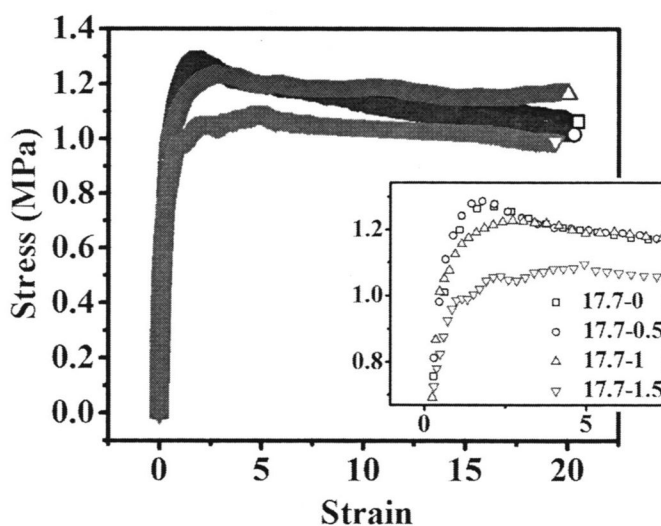


图4.3 剪切速率为17.7s⁻¹时样品应力-应变曲线, 插图为应力过冲部分的放大图。

有趣的是, 当加速时间进一步增加, 即进一步减慢加速过程时, 样品力学曲线中的应力过冲现象消失了(见样品17.7-1和17.7-1.5的应力应变曲线)。没有应力过冲并不代表熔体未发生解缠结。比如当 $Wi \ll 1$ 时, 由于施加单位应变的时间远长于分子链的松弛时间, 体系以分子链扩散的形式自发随流动场进行流动, 形成均匀分布的流场。此时体系中的缠结网络确实发生了重构却不会出现应力过冲^[23]。事实上, 对于缠结聚合物熔体来说, 如果不发生缠结的重构(解缠结), 熔体也无法进入到流动状态。因此, 我们认为当加速时间进一步延长的时候, 体系内分子链在加速阶段能够有充分的时间对流场做出响应, 从而避免因受迫解缠结

而导致的应变局部化，保持均匀流动。

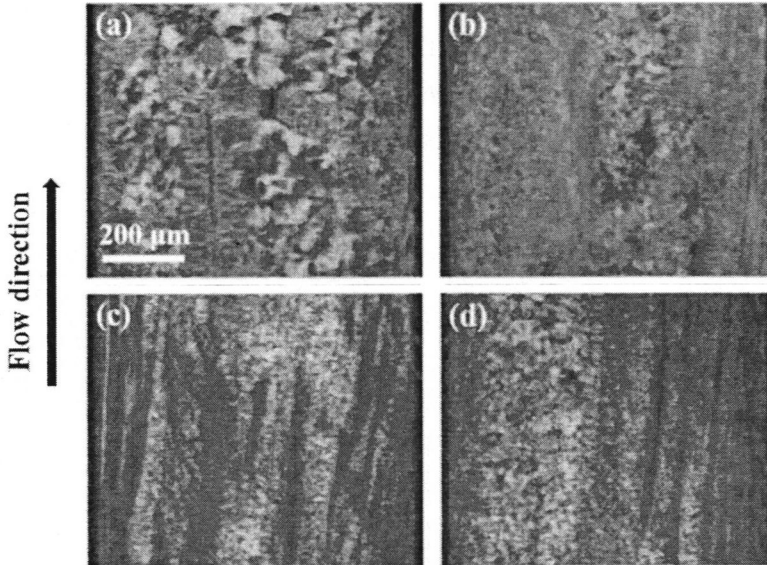


图4.4 剪切速率为 17.7s^{-1} 时样品厚度方向晶体形貌图，a-d分别对应加速时间为0,0.5,1.0和1.5s。

我们通过样品的应力-应变曲线判断缓慢加速能够增加流场的均匀性，但还需要其他证据来辅证。为此，我们使用偏光显微镜（POM）对样品内部形态进行了观察。如图 4.4a 所示，瞬时加速样品内部只能观察到少量流动诱导的取向晶体，表明流场的实际作用效果比较弱。此外，样品内部沿厚度方向明显分为几个分别由大尺寸球晶和小尺寸球晶组成的区域，球晶尺寸小表明流动诱导的成核点多，应当为受到流场作用的区域，相反，生长为大球晶的区域则代表了流动诱导成核较弱，熔体受到的流场作用较小。这恰恰证明了瞬时加速会导致流场非均匀性。随着加速时间的增加到 0.5s，样品内部大球晶逐渐消失，取而代之的是流动诱导的小尺寸球晶，但是内部流动诱导的取向结构仍不是很明显（见图 4.4b）。当加速时间继续增加，样品内部流场作用的痕迹变得十分明显，即出现了许多沿流场方向排布的取向结构，且沿样品厚度方向上分布比较均匀（见图 4.4c）。这充分印证了之前对于加速时间增加能够使流场变得更加均匀这一结论。当加速时间增加到 1.5s 时，样品内部虽然也均为小尺寸球晶，但是流场诱导的取向结构明显少于加速时间为 1s 的样品。造成这一现象的原因可能是应变相同时，加速时间越长，平均剪切速率越小，流场强度受到一定程度的削弱。

为了进一步分析流场均匀性对结晶的影响，我们对等温结晶后的样品进行了 WAXS 检测。2D WAXS 图和对应的一维曲线列于图 4.5，流场方向为垂直方向。2D WAXS 图中从内到外的六个环分别对应 iPP 的 α (110)， β (110)， α (040)， α

(130), α (111) 和 α (-131) 晶面。如图5所示, 四组样品的 (040) 晶面均为弧形而非各向同性的圆环, 说明样品均沿流动方向发生了取向。仔细比较可以看出取向最高的样品并非瞬时加速的样品 (17.7-0)。除此以外, 由一维积分曲线可以看出不同加速时间样品 β 晶相对含量有所差别。为了定量地分析加速时间对样品流变和结晶的影响, 我们根据上述数据统计整体结晶度, β 晶相对含量和晶体取向度, 列于图6。

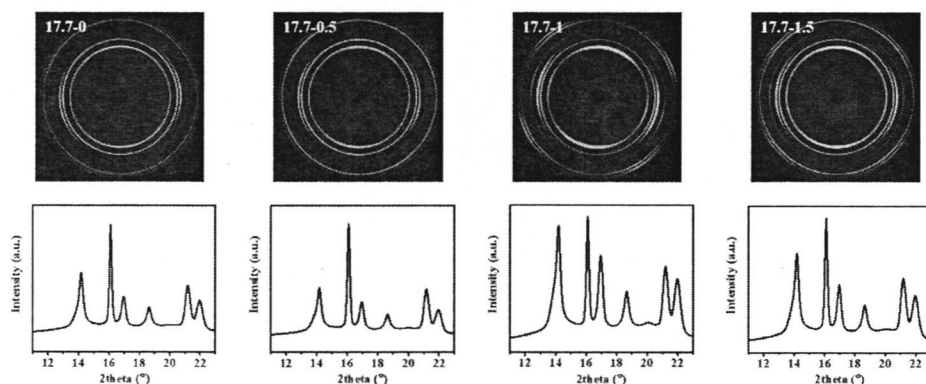


图 4.5 不同加速时间样品二维广角 X 射线散射图以及相应一维曲线。

如图 4.6a 所示, 四组样品结晶度随着加速时间的增加而增加。不过变化幅度很小, 只从 55% 提高到了 60%, 体现不出加速时间的依赖性。对于样品的取向度, 加速时间则对其产生了较大影响 (如图 4.6b 所示)。加速时间为 0.5s 时, 样品取向度较瞬时加速样品的 0.41 增加到 0.59, 继续增加加速时间到 1s, 样品的取向度增大到了 0.73, 比瞬时加速样品增加了近 80%。由于流场做功基本相同 (分别为 23.4, 22.6 和 23.2 J/cm³, 见图 4.6d), 如此大的差别肯定是由缓慢加速造成的, 即在缓慢加速的条件下, 分子链有时间对流场做出响应, 降低了流场的不稳定性, 使得更多的分子链能够感受到流场的作用并沿流场方向取向, 从而增加了样品的取向度。这也与流变和 POM 得到的结果相互印证。虽然缓慢加速能够增加样品的取向, 但是对于固定应变的剪切来说, 并不是加速越慢越好。样品 17.7-1.5 就证明了这一点: 其取向度较 17.7-1 样品有所下降。毕竟应变相同时, 加速时间越长, 样品受到的平均剪切速率就越小, 相应的剪切强度就会越低, 样品取向也会随之减弱。

β 晶相对含量随加速时间的变化也比较明显, 如图 4.6c 所示。通常情况下, 剪切会首先诱导取向的 α 排核的生成, 之后 β 晶在 α 排核表面进行生长。17.7-0.5 样品 β 晶相对含量 (0.27) 较 17.7-0 样品 (0.23) 有所提高, 其原因可能是剪切实际作用效果增加, 诱导生成的取向 α 排核数量增多, 使 β 晶含量提高, 这也

与 β 晶含量随剪切速率增加而增加这一实验结果相一致^[25]。但对于17.7-1样品,晶体取向增加, β 晶相对含量却下降,这是由于随着加速时间增加,剪切的作用效果进一步增强,在有限空间内剪切诱导的 α 晶的成核和生长得到极大的促进,进而对 β 晶的生长产生了抑制,使其相对含量下降(只有0.13)。这一现象也曾经在含有 β 成核剂的剪切诱导iPP结晶实验中被观察到^[26]。而对于17.7-1.5样品,由于其加速时间过长导致平均剪切速率降低,使剪切场的实际作用效果较17.7-1样品有所降低,因此其 β 晶相对含量有所升高,但仍低于瞬时加速样品。

如上文所述,流场功经常被用来解释流动诱导结晶的总体效果,特别是用来作为串晶结构生成与否的判据^[4]。而事实上,由于宏观上流场可能的不均匀性以及非线性区流变学的不完善可能导致这一做法出现问题。我们的数据刚好也证明了这一点。我们统计出了流场对样品做的功,列于图4.6d中,这里需要强调的是此处的流场功均为实测数据,而非经过其他参数推导得出。由图4.6d可见,流场对17.7-0,17.7-0.5和17.7-1三组样品所做的功非常接近,分别为23.4,22.6和23.2J/cm³,但是样品的取向却相差很大,更能说明问题的是,样品17.7-1.5的功明显降低,为19.9J/cm³,但是其取向度却高于瞬时加速的样品,而且从形态图来看其流动加速成核的效果也更为明显。我们的数据显示,并非流场功越大就代表剪切效果越明显,对于17.7-0和17.7-0.5样品,由于聚合物熔体可能会发生由受迫解缠结导致的非均匀流动,一部分流场功可能会以结构破坏或分子链网络屈服的形式耗散掉,其真实作用于熔体以诱导分子链取向和拉伸的部分反而较小,使得流场并没有达到应有的诱导结晶的效果。因此,在考虑剪切诱导结晶时,流体的均匀流动与否应当作为一个重要因素被考虑。

除了流场功以外,微流变理论也因其能预测稳态剪切时的剪切诱导结晶行为而被大家所认可^[9]。但事实上,从我们的实验数据来看,流场进入稳态并不能代表熔体真正进入到了均匀流动状态(17.7-0的应力应变曲线显示剪切进入稳态但其结晶形貌图却表明流场非均匀),而且Cheng等也观察到了稳定存在的剪切带这一现象。这更加证明了单纯依靠设定的流场参数来推测流动诱导结晶的行为是不准确的,只有考虑了熔体流动均匀性之后,这些关联才可能有意义。

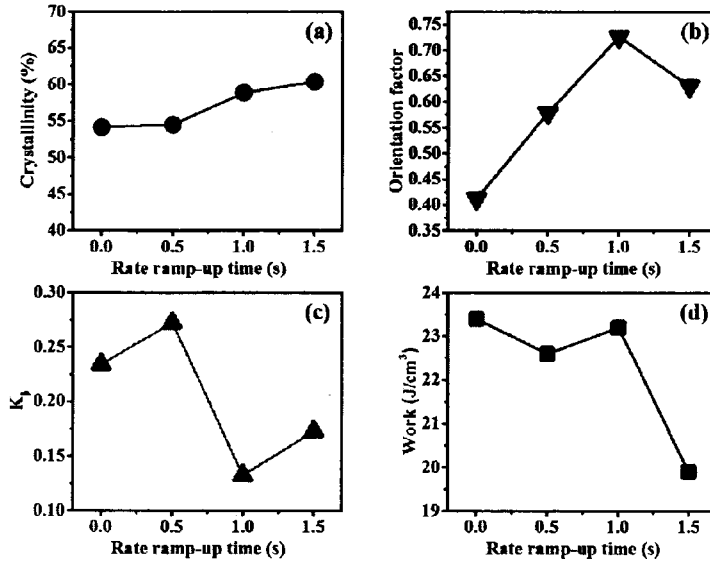


图 4.6 剪切速率为 $17.7s^{-1}$ 样品 (a) 结晶度; (b) 晶体取向; (c) β 晶相对含量; (d) 流场功随剪切时间变化曲线。

通过上面的分析,我们认为对熔体施加固定应变和最终剪切速率的剪切,与启动剪切模式相比缓慢加速确实能够达到均匀流场的作用,且其效果与加速时间相关。在实验施加剪切速率为 $17.7s^{-1}$ 的情况下,加速 1s 时流场作用的效果最为强烈,那么对于不同剪切速率,是否都符合这一规律?换句话说,是否能够直接用加速时间当做判据,判断该加速时间下流场对样品的作用效果最为明显?为此,我们使用另两组不同剪切速率,进行瞬时加速和加速 1s 的实验,流变和结晶的实验结果如图 7 所示,和上面处理方法一样,流场功等数据也分别统计出来,列于表 4.1。

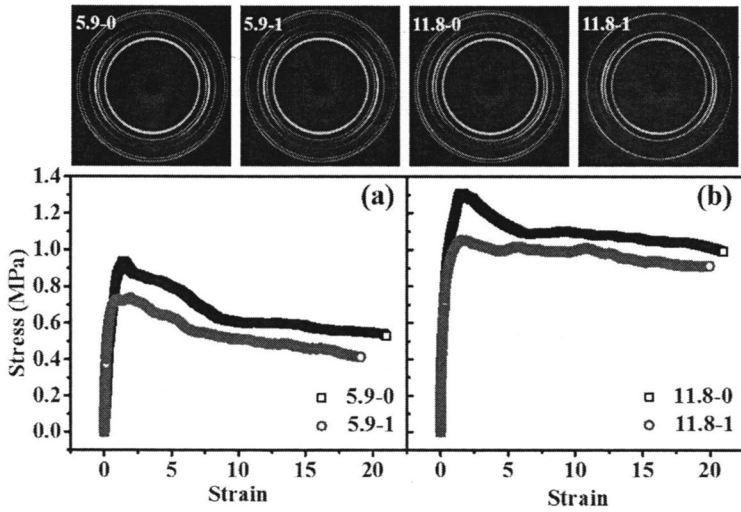


图 4.7 剪切速率为 5.9 和 11.8s⁻¹，加速时间为 0 和 1s 时样品应力-应变曲线和相应的结晶完成后二维广角 X 射线散射图。

表 4.1 剪切速率为 5.9 和 11.8s⁻¹，加速时间为 0 和 1s 样品结晶度， β 晶相对含量，取向度和流场功

	5.9-0	5.9-1	11.8-0	11.8-1
Crystallinity (%)	57.4	56.7	59.9	59.8
K_{β}	0.09	0.06	0.16	0.21
F_H	0.27	0.25	0.48	0.55
Work (J/cm³)	13.7	10.4	20.7	19.3

对于剪切速率为 5.9 和 11.8 s⁻¹ 的样品，缓慢加速 1s 也都消除了应力-应变曲线上应力过冲的现象，但是其对结晶的促进作用却没有剪切速率为 17.7s⁻¹ 的样品明显，例如样品的结晶度， β 晶相对含量均没有太大变化，只有 11.8-1 样品的取向度较 11.8-0 样品有一定程度提高，由 0.48 提高到了 0.55，提高幅度也较小。这些结果表明对于不同剪切速率，加速时间对流动诱导结晶的影响并不相同，不能单纯地以加速时间来判断能否使流场对样品的作用达到最优。目前来说，电机加速阶段分子链对流场的响应确实应当引起足够的关注，但是如何将加速时间耦合进流动诱导结晶当中，还要经过今后进一步的研究才能知道。

4.4 结论

本文通过改变剪切实验中剪切场的加载方式,研究了加速时间对流动诱导结晶的影响。主要结论有以下三点。

(1) 对于应变 20, 最终剪切速率为 17.7s^{-1} 的剪切实验, 与启动剪切模式相比缓慢加速模式能够促进分子链对流场的响应, 从而提高流场的均匀性, 使流场充分作用于聚合物熔体, 增加样品的晶体取向。

(2) 固定剪切速率为 17.7s^{-1} 时, 对样品施加加速时间为 0.5s 的慢加速剪切并不能完全消除流动的不稳定性, 样品的应力-应变曲线仍存在应力过冲。只有进一步增加加速时间到 1s, 应力过冲现象才会消失, 说明熔体受迫屈服导致的非均匀性消失, 使得样品流动诱导结晶的效果最为明显, 这从样品结晶行为和断面形貌图也能得到印证。进一步增加加速时间, 流动诱导结晶的效果减弱(主要是取向结构减少, 取向降低), 说明相同剪切情况的流动诱导结晶对于加速时间具有依赖性, 并非加速越慢越好。

(3) 加速时间对于剪切速率也具有依赖性, 不同剪切速率对应的最优加速时间不同, 加速时间所代表的物理意义还需要进一步研究来揭示。

参考文献

- [1] Janeschitz-Kriegl, H.; Ratajski, E.; Stadlbauer, M., Flow as an effective promotor of nucleation in polymer melts: a quantitative evaluation [J]. *Rheologica Acta* 2003, 42 (4): 355-364.
- [2] Sun, X.; Li, H.; Wang, J., et al., Shear-induced interfacial structure of isotactic polypropylene (iPP) in iPP/fiber composites [J]. *Macromolecules* 2006, 39 (25): 8720-8726.
- [3] Somani, R. H.; Yang, L.; Zhu, L., et al., Flow-induced shish-kebab precursor structures in entangled polymer melts [J]. *Polymer* 2005, 46 (20): 8587-8623.
- [4] Mykhaylyk, O. O.; Chambon, P.; Impradice, C., et al., Control of structural morphology in shear-induced crystallization of polymers [J]. *Macromolecules* 2010, 43 (5): 2389-2405.
- [5] An, F. Z.; Gao, X. Q.; Lei, J., et al., Vibration assisted extrusion of polypropylene [J]. *Chinese Journal of Polymer Science* 2015, 33 (5): 688-696.
- [6] Flory, P. J., Thermodynamics of crystallization in high polymers. I. Crystallization induced by stretching [J]. *The Journal of Chemical Physics* 1947, 15 (6): 397-408.
- [7] Yeh, G. S.; Hong, K., Strain - induced crystallization, Part III: Theory [J]. *Polymer Engineering & Science* 1979, 19 (6): 395-400.

- [8] Zhang, M. M.; Zha, L. Y.; Gao, H. H., et al., How polydispersity of network polymers influences strain-induced crystal nucleation in a rubber [J]. 高分子科学 2014, 32 (9): 1218-1223.
- [9] Coppola, S.; Grizzuti, N.; Maffettone, P. L., Microrheological modeling of flow-induced crystallization [J]. *Macromolecules* 2001, 34 (14): 5030-5036.
- [10] Ru, J. F.; Yang, S. G.; Zhou, D., et al., Dominant β -Form of Poly (l-lactic acid) Obtained Directly from Melt under Shear and Pressure Fields [J]. *Macromolecules* 2016, 49 (10): 3826-3837.
- [11] Mykhaylyk, O. O.; Chambon, P.; Graham, R. S., et al., The specific work of flow as a criterion for orientation in polymer crystallization [J]. *Macromolecules* 2008, 41 (6): 1901-1904.
- [12] Kim, K. H.; Isayev, A.; Kwon, K., Flow - induced crystallization in the injection molding of polymers: A thermodynamic approach [J]. *Journal of Applied Polymer Science* 2005, 95 (3): 502-523.
- [13] Steenbakkers, R. J.; Peters, G. W., A stretch-based model for flow-enhanced nucleation of polymer melts [J]. *Journal of Rheology* 2011, 55 (2): 401-433.
- [14] Sun, J.; Song, Y.; Zheng, Q., et al., Nonlinear rheological behavior of silica filled solution - polymerized styrene butadiene rubber [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 2007, 45 (18): 2594-2602.
- [15] Nie, Z.; Yu, W.; Zhou, C., Nonlinear rheological behavior of multiblock copolymers under large amplitude oscillatory shear [J]. *Journal of Rheology* 2016, 60 (6): 1161-1179.
- [16] Wang, S. Q.; Ravindranath, S.; Boukany, P., Homogeneous shear, wall slip, and shear banding of entangled polymeric liquids in simple-shear rheometry: A roadmap of nonlinear rheology [J]. *Macromolecules* 2011, 44 (2): 183-190.
- [17] Huang, C.; Chen, Q.; Weiss, R., Nonlinear Rheology of Random Sulfonated Polystyrene Ionomers: The Role of the Sol-Gel Transition [J]. *Macromolecules* 2016, 49 (23): 9203-9214.
- [18] Cao, J.; Likhtman, A. E., Shear banding in molecular dynamics of polymer melts [J]. *Physical Review Letters* 2012, 108 (2): 028302.
- [19] Wang, S. Q.; Ravindranath, S.; Boukany, P., et al., Nonquiescent relaxation in entangled polymer liquids after step shear [J]. *Physical Review Letters* 2006, 97 (18): 187801.
- [20] Zhu, S.; Wang, Z.; Su, F., et al., The influence of inertia and elastic retraction on flow-induced crystallization of isotactic polypropylene [J]. *Journal of Rheology* 2013, 57 (5): 1281-1296.
- [21] Wang, S. Q.; Ravindranath, S.; Wang, Y., et al., New theoretical considerations in polymer rheology: Elastic breakdown of chain entanglement network [J]. *The Journal of Chemical Physics* 2007, 127 (6): 064903.
- [22] Wang, Y.; Wang, S. Q., Exploring stress overshoot phenomenon upon startup deformation of

- entangled linear polymeric liquids [J]. *Journal of Rheology* 2009, 53 (6): 1389-1401.
- [23] Cheng, S.; Wang, S. Q., Is shear banding a metastable property of well-entangled polymer solutions? [J]. *Journal of Rheology* 2012, 56 (6): 1413-1428.
- [24] Cui, K.; Meng, L.; Tian, N., et al., Self-acceleration of nucleation and formation of shish in extension-induced crystallization with strain beyond fracture [J]. *Macromolecules* 2012, 45 (13): 5477-5486.
- [25] Somani, R. H.; Hsiao, B. S.; Nogales, A., et al., Structure development during shear flow induced crystallization of i-PP: in situ wide-angle X-ray diffraction study [J]. *Macromolecules* 2001, 34 (17): 5902-5909.
- [26] Chen, Y. H.; Mao, Y. M.; Li, Z. M., et al., Competitive growth of α - and β -crystals in β -nucleated isotactic polypropylene under shear flow [J]. *Macromolecules* 2010, 43 (16): 6760-6771.

第5章 加速时间对剪切诱导结晶的影响

5.1 前言

流动场诱导聚合物结晶是一个古老且重要的课题。在几十年来流动诱导结晶的研究中,科研人员通过将应变、应变速率、应力和流场功等流场参数与流动诱导结晶实验现象相关联总结出了很多定性或者半定量地结论。主要体现在下面几个方面:(1)流动场能够加速成核^[1];(2)流动场能够诱导聚合物新的晶型的产生^[2];(3)强流场下流动场会诱导晶体形貌发生转变,生成一些具有特殊形貌的晶体^[3];(4)长链由于其较长的松弛时间而在流动诱导结晶中其主要作用^[4]。

然而随着流变学的发展,许多研究都观察到对于剪切流场,聚合物缠结体系会出现非均匀流动的行为^[5-9],这就使得单纯将流场参数与结晶行为进行关联而不考虑熔体的真实流动行为的做法受到了质疑。为了降低流场均匀性对实验结果造成的干扰,本课题组采用较为均匀的拉伸流场进行了一系列流动诱导结晶的研究,如流动诱导 shish 形成的动力学过程^[10],拉伸诱导聚合物动力学相变^[11],拉伸场下链松弛与结晶的关系^[12]等等,从中得到了一些新的实验结果,也加深了我们对于流动诱导结晶物理本质的理解和认识。而对于剪切场,Akron 大学的王十庆教授课题组发现通过缓慢加速的方法能够消除聚合物缠结溶液中的剪切带^[13-14],使得溶液流动变得均匀。为了验证该方法是否适用于聚合物熔体,同时进行剪切场下流动均匀性与结晶关系的研究,我们专门设计了一台具有快速降温功能的剪切装置,并用该装置对缓慢加速对流场均匀性乃至流动诱导结晶行为的影响进行了初步探索,结果显示缓慢施加流场确实能够使剪切均匀性得到提高,同时增加流场的真实作用效果,提高最终样品的晶体取向程度。同时,我们也发现对于不同剪切速率,加速时间对其作用效果不同。这些结果表明加速时间应当作为流动诱导结晶实验中的一个重要参数而被考虑,因为缓慢加速给了分子链一定时间来对外加流场进行响应,这会改变体系的运动行为,从而影响流动诱导结晶的效果。

为了进一步探究加速时间会对如何改变熔体流动行为,熔体流动行为的改变又会对其之后的晶体生长行为造成何种影响,我们采用三个不同加速时间在三组不同剪切速率下进行了实验,同时使用同步辐射 X 射线广角散射技术对经历不同剪切模式剪切的样品的结晶行为进行了在线研究。结果表明不同加速时间下体系分子链对流场响应不同,使得缠结网络的运动和解缠结模式产生差别,从而影响样品的结晶动力学,晶体取向及松弛等结晶行为。

5.2 实验部分

5.2.1 原料与仪器

等规聚丙烯 (iPP) ($M_w=720\text{kg/mol}$, $M_n=150\text{kg/mol}$), 熔融指数为 $0.3\text{g}/10\text{min}$ ($230^\circ\text{C}/2.16\text{Kg}$, ASTM D1238), 由 SABIC-Europe 公司提供, 样品在 170°C 时熔体的终端松弛时间为 $0.75\text{ s}^{[24]}$ 。流变实验用样品为直径 25mm 圆片, 由粒料在 200°C 热压成型得到。

实验所使用的的剪切装置为本课题组自制的具有快速降温功能的剪切装置, 该装置能与同步辐射联用在线跟踪样品结晶过程中的结构演化过程。具体结构和参数见本论文第三章。

对样品晶体结构和取向进行表征的广角 X 射线散射测试 (WAXS) 在上海同步辐射光源的 BL16B 线站进行。探测位置为样品径向方向距圆心大约 7.5mm 处 (具体参见第四章实验部分)。X 射线光源波长 $\lambda=0.124\text{nm}$, WAXS 散射强度由二维探测器 Mar345 CCD 采集, 像素点大小 $80\mu\text{m}$ 。样品到探测器距离为 177.5mm 。二维 (2D) 散射图通过欧洲光源的 Fit2D 软件转换为一维 (1D) 散射曲线。X 射线信号采集时间分辨为 $20\text{s}/\text{frame}$ 。

5.2.2 数据分析方法

iPP 单斜的 α 晶型有五个特征晶面: (110), (040), (130), (111) 和 (-131)。 2θ 分别在 14.1° , 16.9° , 18.5° , 21.4° 和 21.8° 。 β 晶特征衍射峰为 $\beta(110)$, 2θ 在 16.1° 。通过拟合 1D WAXS 强度曲线, 可以得出结晶度, 其定义为:

$$X_c = \frac{A_c}{A_c + A_a} \times 100\% \quad (5.1)$$

A_c 为结晶峰的总面积, A_a 为无定形散射峰的总面积。

片晶取向度以 iPP 的 α (040) 晶面为标准进行计算, 由赫尔曼取向参数来定义:

$$f = \frac{3(\cos^2\theta) - 1}{2} \quad (5.2)$$

其中 θ 是流动方向和片晶取向方向的夹角。

流场对样品做的功由积分应力应变曲线下方包含区域的面积得到, 单位为 J/cm^3 。

5.2.3 实验流程:

实验流程如下图所示, 首先将样品由室温升温至 210°C 等温 10min 消除热历史, 之后降温至 170°C , 稳定 5min 之后施加剪切。剪切停止之后立即快速降温至 140°C 等温结晶 50min 。

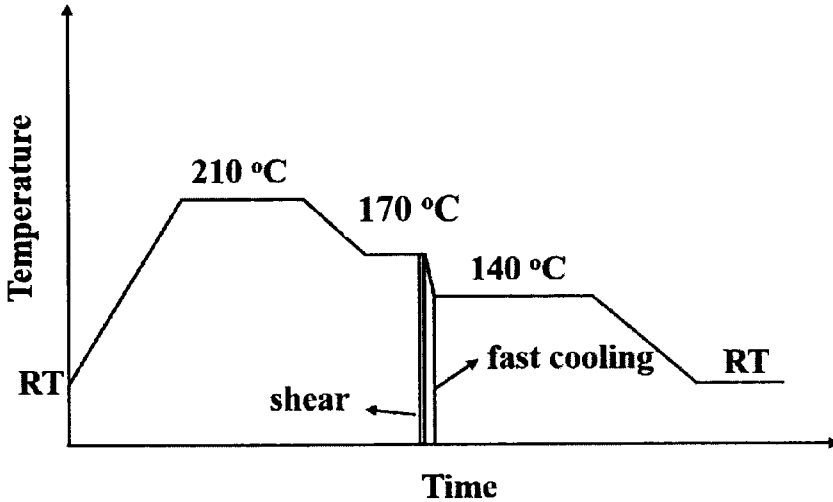


图 5.1 实验流程图。

5.3 结果与讨论

本次实验分别采用 10 , 20 和 30s^{-1} 三组不同剪切速率, 对样品施加固定应变为 30 的剪切。加速时间分别为 0 , 0.7 和 1.4s , 剪切温度和结晶温度分别为 170°C 和 140°C 。与上一章节相同, 为了方便表述, 用 0 表示电机最快加速时间, 对应实验条件为启动剪切。样品编号分别为 $10-0$, $10-0.7$, $10-1.4$, $20-0$, $20-0.7$, $20-1.4$, $30-0$, $30-0.7$ 和 $30-1.4$ 。各速率对应的威森伯格数 (W_i) 分别为 7.5 , 15 和 22.5 。

首先来看各样品的流变数据。图 5.2 是剪切速率为 10s^{-1} 不同加速时间下样品应力随应变变化曲线。从图中可以看出不同加速时间下, 样品应力均随应变增加而上升, 达到应力最大值之后开始下降, 说明样品在剪切场下经历弹性变形之后转变为流体进行流动。不同的是, $10-0$ 和 $10-0.7$ 样品均存在应力过冲点 (达到应力最大值之后有一段快速下降过程), 在大韦森伯格数的时候, 应力过冲点通常对应样品发生屈服, 即在流场下的受迫解缠结, 该过程可能会引起应变的局部

化从而导致流动非均匀性的产生。此现象说明加速 0.7s 仍旧不能消除样品剪切的非均匀性。虽然均存在应力快速下降的过程，但两样品应力下降的程度不同，10-0 样品应力下降的幅度大于 10-0.7 样品。应力下降的幅度可能对应于初始网络结构的破坏程度，当加速时间短的时候，分子链网络在剪切初始阶段单位时间内受到的流场相对较大，分子链跟不上流场的变化所以发生结构破碎，这一过程可能类似于固体的变形。当加速时间增加之后，样品对流场的响应变得更为主动，在剪切初期有部分链能够跟上流场的作用，结构发生破坏的可能较少，所以应力下降幅度较小。

对于 10-1.4 样品，应力在达到最大值之后开始缓慢下降，下降过程中并没有出现快速下降的阶段（没有应力过冲现象）。图中 5 应变之后应力小的突起应该是仪器振动造成的，并不是应力过冲。这一现象说明加速时间进一步增加，体系内分子链的响应更为充分，熔体结构发生受迫破坏的程度较小，即体系内剪切均匀性较好。

剪切速率为 20s^{-1} 和 30s^{-1} 样品的应力-应变曲线如图 5.2b 和 5.2c 所示，其应变曲线变化规律同剪切速率为 10s^{-1} 的样品类似，也是加速时间为 0 和 0.7s 的样品表现出明显的应力过冲现象，而加速时间为 1.4s 的样品却没有，相应的其应力-应变曲线在达到应力最大值之后，应力随应变增加持续缓慢地下降。

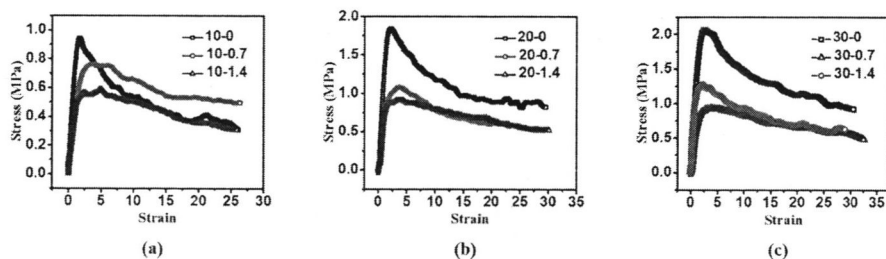


图 5.2 不同剪切速率和加速时间样品应力随应变变化曲线。

整体来看，不同剪切速率下应力-应变曲线随加速时间的变化规律较为一致，均是随着加速时间的增加应力-应变曲线上的应力过冲现象逐渐消失。在加速时间为 0.7s 时，所有样品均显示出了应力过冲现象，尽管同为应力过冲现象，但不同加速时间时样品应力-应变曲线随剪切速率变化的规律不同。为了方便比较，我们将加速时间为 0.7s 和 0s，不同剪切速率样品的应力-应变曲线分别放在同一幅图中，如图 5.3 所示。不同加速时间随剪切速率变化的规律有如下两点：

第一，在缓慢加速（加速时间为 0.7s）和启动剪切两种模式下，样品达到应力最大值对应的应变随剪切速率变化的规律不相同。加速时间为 0.7s 时样品应

力最大值对应的应变随剪切速率增加而减小，这一过程也与启动剪切的结果相反，对于启动剪切来说，应力最大值对应的应变随剪切速率增加而增加。对于常见聚合物熔体和溶液的启动剪切实验，通常应力最大值对应的应变值均是随剪切速率增加而增加的，出现反常的现象说明加速阶段使得分子链对流场的响应与启动剪切相比发生了变化，因此在存在缓慢加速段的情况下，体系结构破坏的行为和规律应当与启动剪切时不同。

第二，当加速时间为 0.7 时，随着剪切速率增加，应力-应变曲线上应力快速下降阶段的持续应变逐渐减小（若将横坐标换为时间则是时间逐渐缩短），10-0.7 样品快速下降区域（ r_5 - r_6 ）经历了约 11 个应变，20-0.7 样品约为 9 个应变（ r_3 - r_4 ），而 30-0.7 样品则只有约 7.5 个应变（ r_1 - r_2 ）。如果快速下降阶段对应网络从开始破坏到调整至相对稳定的状态（即不发生大规模的结构改变）这一过程，那么该结果表明对于相同加速时间，剪切速率越大，这一调整的过程越短。但此结论并不适用于加速时间为 0s 的样品（启动剪切），对于 10-0，20-0 和 30-0 样品，应力快速下降阶段持续的应变并没有规律性。

这些现象表明样品在缓慢加速时经历的网络弹性形变向流体行为过渡这一过程与瞬时启动时有着明显差异，其对结晶的诱导效果应该也有所不同。

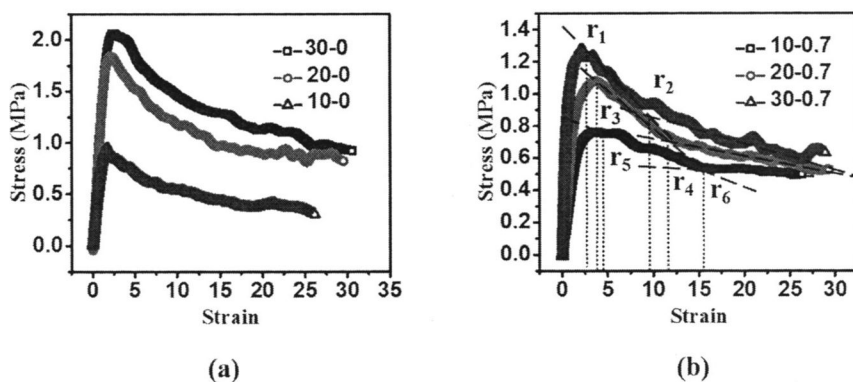


图 5.3 加速时间为 0s (a) 和 0.7s (b) 各剪切速率应力-应变曲线。

接下来看一下不同样品的结晶行为。图 5.4 是各组样品等温结晶过程中不同时间段 2D WAXS 图。每组样品的第一幅图为降温过程中拍摄的二维图片，第二张为等温结晶开始时采集到的第一张图片，图片上方数字对应等温结晶进行的时间。实验在降温过程中拍摄的 2D WAXS 图显示降温过程中没有晶体结构产生，间接说明剪切过程中也没有结构的产生，我们选择的实验温度较为合适（由于信号采集周期为 20s，剪切过程只有几秒，无法对剪切过程样品信号进行采集）。降至 140°C 之后，等温结晶过程中采集的第一幅图仍旧没有晶体结构，但是各样品

从第二幅图开始就能检测到少量高取向的晶体结构,即样品广角二维图中 α 晶的(040)晶面的圆弧状散射信号,说明该实验条件下(剪切速率和等温结晶温度)诱导期非常的短,同时不同加速时间对于诱导期没有体现出明显的差异。随着结晶的进行,圆弧状晶体信号的弧度逐渐变大,说明晶体取向逐渐变弱,这主要是因为剪切诱导的链取向在等温结晶过程中发生了一定程度的松弛,同时等温过程中形成的非取向晶体会降低体系整体的晶体取向程度。

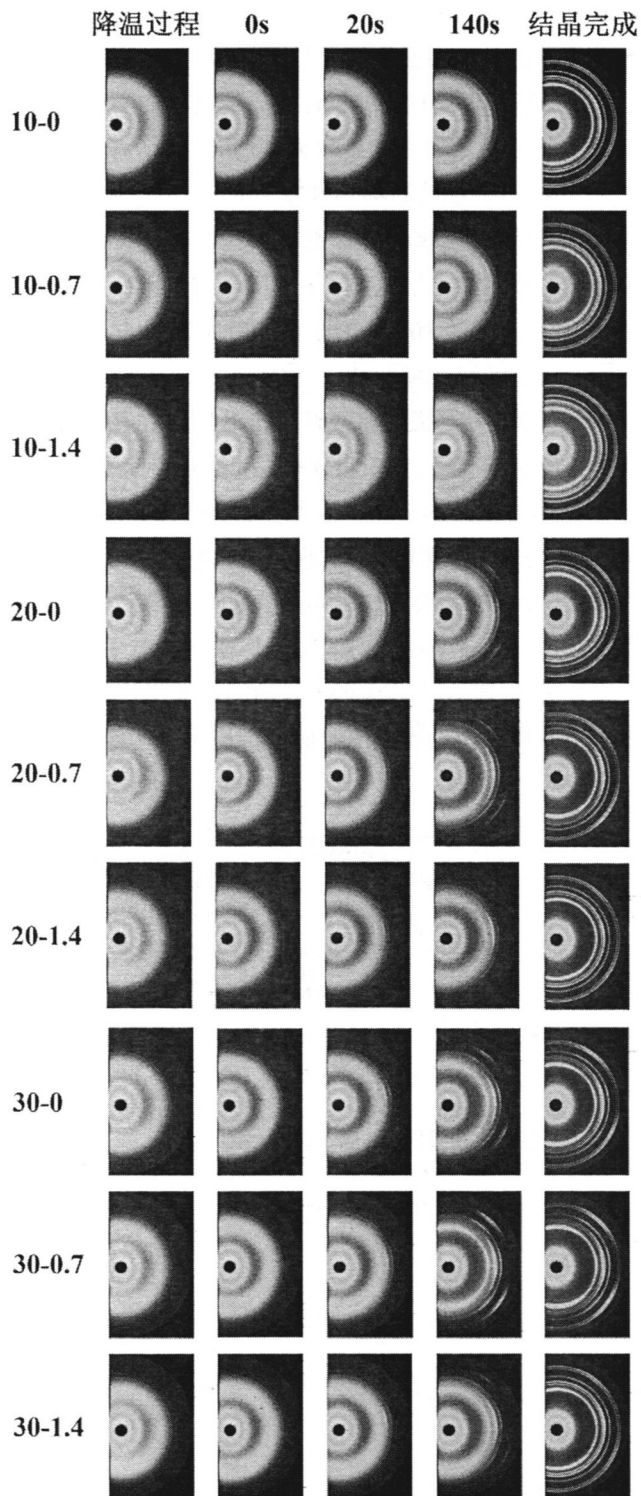


图 5.4 各样品等温结晶不同阶段 2D WAXS 图。

为了对比不同加速时间下晶体生长过程的差异,我们拟合等温结晶过程中不同时间样品结晶度并统计结晶动力学曲线列于图 5.5。从图中可以看出对于剪切速率为 10s^{-1} 的样品,加速时间为 0 和 0.7s 时样品结晶动力学过程几乎一样,均快于加速时间为 1.4s 的样品。对于剪切速率为 20s^{-1} 的样品,仍旧是这一规律,而当剪切速率增加至 30s^{-1} 时,加速时间为 0.7s 的样品结晶动力学要略快于加速时间为 0s 的样品,加速时间为 1.4s 时样品结晶最慢。为了方便比较,我们从结晶动力学曲线上提取出各样品的半结晶时间,列于表 5.1。10-0 和 10-0.7 样品的半结晶时间均为 330s 左右。样品 10-1.4 的半结晶时间为 645s,生长过程远远慢于加速时间短的样品。对于剪切速率为 20s^{-1} 的样品,20-0 和 20-0.7 样品半结晶时间为 139s,较剪切速度为 10s^{-1} 相同加速时间的样品均有所提高,加速时间为 1.4s 时,半结晶时间为 570s,同样快于 10-1.4 样品。当剪切速率增加到 30s^{-1} 时,加速 0.7s 的样品的半结晶时间缩短为 103s,快于瞬时加速样品的 152s。这里此样品半结晶时间比 20-0.7 样品要慢 13s,可能的原因是一方面由于应变较大,而 30s^{-1} 的剪切速率较 20s^{-1} 没有提高很多,很可能在此情况下剪切诱导结晶的中应变起到了主要的作用,所以二者半结晶时间可能原本相差就不明显。另一方面,由于信号采集的时间分辨为 20s,在 13s 的差别有可能是实验误差造成的。而对于结晶速度最慢的 30-1.4 样品,其半结晶时间也提高到了 508s。

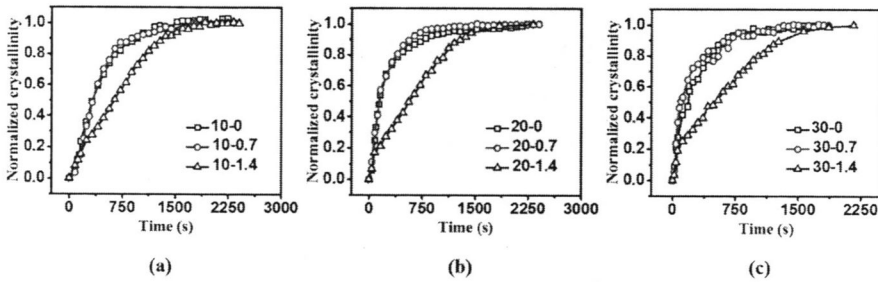


图 5.5 各组样品结晶动力学曲线。

表 5.1 各样品半结晶时间

样品编号	$t_{1/2}$ (s)
10-0	330
10-0.7	330
10-1.4	645
20-0	139
20-0.7	139
20-1.4	570
30-0	152
30-0.7	103
30-1.4	508

由于本次实验应变均为 30，且剪切速率均比较大，较强场下成核速率很高所以在降温至 140°C 结晶时没有诱导期出现。在晶体生长初期，相同速率不同加速时间情况下晶体生长都很快（剪切速率为 10s^{-1} 时该过程持续了 240s 左右，剪切速率为 20s^{-1} 和 30s^{-1} 时分别持续了 60s 和 80s），但过了这一阶段，加速时间为 1.4s 样品生长均开始变慢。造成这一现象的原因在下文中解释。

随着剪切速率增加，相同剪切模式下样品结晶变快，这是较为常见的流动诱导结晶现象。对于前两个剪切速率，0.7s 加速时间对于结晶动力学似乎影响不大，但当速率为 30s^{-1} 时，0.7s 加速时间下样品的结晶动力学变得更快，结合之前样品的应力-应变曲线来看，这一现象应该是网络破坏模式不同造成的。具体原因在后面解释。

除了结晶动力学方面的差异，不同加速时间样品晶体取向情况也有所不同。我们分别统计出了各样品刚有晶体出现和等温结晶完成时的取向情况，其方位角分布图如图 5.6 所示，对应的取向度参数也通过曲线拟合计算，列于表 5.2。由于实验装置的原因，广角图只有一半，所以方位角分布也只能统计出一个峰。对于剪切速率为 10s^{-1} 的样品，从图 5.6 中可以看出晶体刚出现时，10-0 样品方位角分布曲线的半高宽较小，晶体取向较高，为 0.87。10-0.7 和 10-1.4 样品的取向度分别为 0.83 和 0.89，与 10-0 样品差别并不是很大。当等温结晶完成后，10-0，10-0.7 和 10-1.4 样品的结晶度分别变为 0.45，0.40 和 0.50。取向度下降的原因是在结晶过程中分子链取向会发生松弛，导致形成的晶体取向有所降低。但不同加速时间样品取向下降的程度不同。这里我们定义等温结晶结束时刻样品晶体取向度较初始时刻下降的比例 $(f_{\text{初始}} - f_{\text{结束}}) / f_{\text{初始}}$ 为松弛指数（见表 5.2），于是 10-0，10-0.7 和 10-1.4 样品的松弛指数分别为 0.48，0.52 和 0.44。尽管结晶快慢不同，

但三组样品松弛情况比较接近，这可能是由于熔体网络解缠结模式不同造成的。

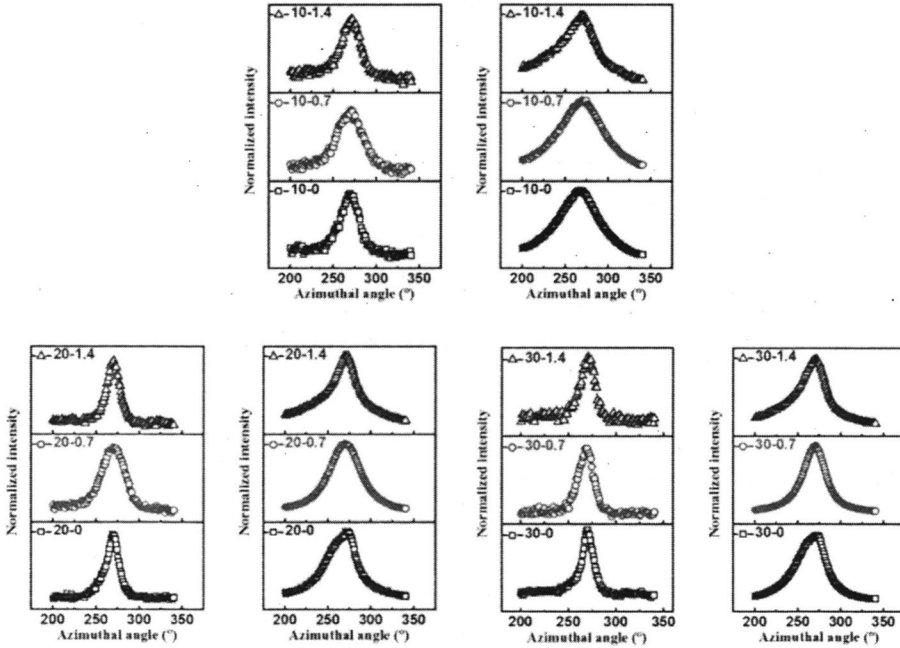


图 5.6 各组样品等温结晶开始和结束时 (040) 晶面方位角分布图。图中相同剪切条件的左侧为结晶开始阶段，右侧为结晶结束阶段。

对于剪切速率为 20s^{-1} 的样品，20-0，20-0.7 和 20-1.4 样品结晶初期晶体取向度分别为 0.93，0.83 和 0.94，结晶结束时晶体取向分别变为 0.67，0.63 和 0.69，相应的松弛指数分别为 0.28，0.24 和 0.27，松弛指数较 10s^{-1} 样品均有所下降，但加速时间为 0.7s 样品松弛指数下降更为明显。当剪切速率增加到 30s^{-1} 时，30-0，30-0.7 和 30-1.4 样品晶体取向从最初的 0.96，0.94 和 0.94 变为 0.68，0.80 和 0.69，对应松弛指数分别为 0.29，0.15 和 0.27，最明显的变化在于加速时间为 0.7s 样品的松弛指数进一步下降，且几乎只有另两个加速时间样品的一半。

表 5.2 各样品不同结晶时间晶体取向, 最终松弛指数和流场功

样品编号	取向-初始	取向-结束	松弛指数	功 (J/cm^3)
10-0	0.87	0.45	0.48	13.4
10-0.7	0.83	0.40	0.52	15.4
10-1.4	0.89	0.50	0.44	11.3
20-0	0.93	0.67	0.28	32.5
20-0.7	0.83	0.63	0.24	20.9
20-1.4	0.94	0.69	0.27	20.9
30-0	0.96	0.68	0.29	40.3
30-0.7	0.94	0.80	0.15	26.6
30-1.4	0.94	0.69	0.27	22.9

对上面描述的结晶行为进行总结, 有如下几点值得关注:

第一, 加速时间为 1.4s 时, 样品结晶动力学最慢, 但在结晶初期有一个生长较快的时期。同时, 虽然结晶动力学慢, 但样品初始和最终取向度并不比其他两组样品低。而加速时间为 0.7s 时样品在各剪切速率情况下初始取向均为最低。

第二, 对于加速时间为 0.7s 样品, 结晶动力学与加速时间为 0s 时几乎相同, 在剪切速率为 30s^{-1} 时甚至还快于瞬时加速样品。此外, 随着剪切速率增加, 加速时间为 0.7s 样品的松弛指数逐渐降低, 在 10s^{-1} 时为三不同加速时间中最高的, 而在 20 和 30s^{-1} 时却为三不同加速时间中最低者, 且随剪切速率增加其松弛指数降低幅度最大。这一变化反映了加速时间 0.7s 对于不同剪切速率具有不同效果, 同时对不同剪切速率的影响还具有一定规律。

结合样品应力-应变曲线表现出的体系缠结网络变化行为和之后样品的结晶行为, 我们认为三种加速模式下, 由于分子链在加速阶段对于流场的响应不一样, 所以缠结网络会以三种不同的形式进行解缠结, 从而影响之后的流动行为, 导致不同的流动诱导结晶效果。对于瞬时加速的样品, 分子链跟不上流场, 所以体系会发生类似固体的弹性变形和破坏, 导致缠结网络的受迫解缠结, 该过程发生后, 样品内部可能会分成剪切速率不均匀的几部分, 这几部分剪切诱导结晶的效果不同。在结晶初期, 生成的晶体取向高, 主要是剪切速率较高的区域的贡献, 但是随着结晶的进行, 取向不太高的部分逐渐结晶, 使得整体取向度下降, 对于结晶动力学快的原因可能是由于链解缠结的发生导致生长变快。

对于加速时间为 0.7s 的样品, 在加速阶段, 有部分分子链能够跟上剪切速率的变化, 随着流场流动, 这部分分子对于整个体系相当于润滑剂的作用, 由于这些分子的作用, 体系内发生的可能是更为局部的破坏, 在剪切速率较小时, 体系

内这些润滑分子较多,不同区域内受到的实际流场作用可能会变小,所以结晶初始阶段晶体取向较低,等温结晶一段时间后取向变得更低。随着剪切速率增加,润滑分子逐渐减少,体系内发生受迫解缠结的部分会更多(但整体程度始终低于瞬时加速样品),由于润滑分子的作用降低,各部分实际的剪切速率得到增加,加之剪切速率增加,使得取向变得更强更为均匀,数量上可能也更多,所以在结晶初期和后期能够保持较高取向,而对于样品 20-0.7,其取向度较 10-0.7 和 30-0.7 要低,这可能预示着润滑分子和缠结网络类固体断裂之间有着某种制约关系,使得分子链取向受到影响,但取向的数量和分布可能影响并不大。当剪切速率进一步增大,润滑分子进一步变少,体系内流场经润滑分子传递给其他分子链的程度可能更多。所以整体取向效果变得更为明显。在该种网络变形和破坏模式下,随着剪切速率增加,润滑分子逐渐减少,体系发生结构破坏之前所能承受的应变会逐渐变小,这也与应力-应变曲线上呈现的规律一致。由于能发生分子链从网络中脱出这种解缠结过程,体系的缠结程度也会有较大降低,所以在生长阶段速率较快。

对于加速时间最长的样品,体系内不发生受迫解缠结,因此剪切刚结束时样品内部取向可能更为均一,为了探究加速时间为 1.4s 样品结晶动力学上出现拐点的原因,我们将等温过程中该加速时间样品取向度的变化情况进行统计,列于图 5.7。如图所示,三组样品取向度均随等温结晶时间增加而降低,但降低过程中并没有拐点出现,这说明结晶变慢对于晶体取向变化过程没有影响,结晶变慢更可能是由于生长过程中分子链运动能力逐渐降低造成的。运动能力降低可能与加速时间为 1.4s 时样品剪切诱导的解缠结比较容易重构有关,在经历的初期的快速生长之后,由于解缠结的重构,导致分子链运动能力下降,从而引起结晶动力学逐渐减缓。

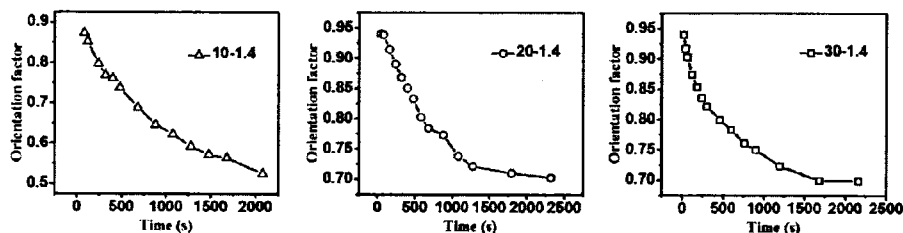


图 5.7 加速时间为 1.4s 样品晶体取向随时间变化曲线。

5.4 结论

使用快速降温剪切装置结合广角 X 射线散射技术在线研究了不同剪切模式下样品熔体流变和结晶行为之间的关系。结果显示对于瞬时加速样品, 到达应力过冲点对应的应变随剪切速率增加而增加, 对于加速时间为 0.7s 的样品, 相应应变随剪切速率增加而减小, 而对于加速时间为 1.4s 的样品, 则没有应力过冲的出现。这说明不同剪切模式下分子链在剪切场施加的初始阶段对流场的响应不同, 导致体系出现不同解缠结的模式, 对于瞬时加速样品, 在流场施加初期缠结网络发生的是类固体的弹性断裂, 即受迫解缠结, 当加速时间增加至 0.7s 时样品内部会有部分分子链在剪切施加初期能够对流场进行响应, 随流场运动, 这部分分子链会在体系中起到润滑剂的作用, 从而使缠结网络的破坏与解缠结变得更局部和温和。而对于加速时间为 1.4s 的样品, 内部不会发生受迫的解缠结, 分子链在流场施加初期有时间对流场进行响应, 随流场流动, 此时体系内解缠结是由分子链扩散和流场共同作用引起的。不同解缠结模式下体系内分子链取向情况以及取向在基体内分布均匀的程度不同, 导致其结晶初期和完成时取向松弛程度不一样。同时, 加速时间为 1.4s 的样品得解缠结模式使得该解缠结状态的缠结重构更为容易, 所以引起结晶动力学曲线上出现拐点。

参考文献

- [1] Janeschitz-Kriegl, H.; Ratajski, E., Kinetics of polymer crystallization under processing conditions: transformation of dormant nuclei by the action of flow [J]. *Polymer* 2005, 46 (11): 3856-3870.
- [2] Yoon, W.-J.; Myung, H.-S.; Kim, B.-C., et al., Effect of shearing on crystallization behavior of poly (ethylene naphthalate) [J]. *Polymer* 2000, 41 (13): 4933-4942.
- [3] Janeschitz-Kriegl, H.; Ratajski, E.; Stadlbauer, M., Flow as an effective promotor of nucleation in polymer melts: a quantitative evaluation [J]. *Rheologica acta* 2003, 42 (4): 355-364.
- [4] Kornfield, J. A.; Kumaraswamy, G.; Issaian, A. M., Recent advances in understanding flow effects on polymer crystallization [J]. *Industrial & engineering chemistry research* 2002, 41 (25): 6383-6392.
- [5] Wang, S.-Q., Molecular transitions and dynamics at polymer/wall interfaces: origins of flow instabilities and wall slip [J]. *Polymers in Confined Environments* 1999: 227-275.
- [6] Wang, S.-Q.; Ravindranath, S.; Boukany, P., Homogeneous shear, wall slip, and shear banding of entangled polymeric liquids in simple-shear rheometry: A roadmap of nonlinear rheology

- [J]. *Macromolecules* 2011, 44 (2): 183-190.
- [7] Wang, S.-Q.; Ravindranath, S.; Boukany, P., et al., Nonquiescent relaxation in entangled polymer liquids after step shear [J]. *Physical review letters* 2006, 97 (18): 187801.
- [8] Wang, S.-Q.; Ravindranath, S.; Wang, Y., et al., New theoretical considerations in polymer rheology: Elastic breakdown of chain entanglement network [J]. *The Journal of chemical physics* 2007, 127 (6): 064903.
- [9] Wang, Y.; Wang, S.-Q., Exploring stress overshoot phenomenon upon startup deformation of entangled linear polymeric liquids [J]. *Journal of Rheology* 2009, 53 (6): 1389-1401.
- [10] Cui, K.; Ma, Z.; Wang, Z., et al., Kinetic Process of Shish Formation: From Stretched Network to Stabilized Nuclei [J]. *Macromolecules* 2015, 48 (15): 5276-5285.
- [11] Ju, J.; Wang, Z.; Su, F., et al., Extensional Flow - Induced Dynamic Phase Transitions in Isotactic Polypropylene [J]. *Macromolecular Rapid Communications* 2016, 37 (17): 1441-1445.
- [12] Tian, N.; Liu, D.; Li, X., et al., Relaxation propelled long period change in the extension induced crystallization of polyethylene oxide [J]. *Soft Matter* 2013, 9 (45): 10759-10767.
- [13] Boukany, P. E.; Wang, S.-Q.; Wang, X., Universal scaling behavior in startup shear of entangled linear polymer melts [J]. *Journal of Rheology* 2009, 53 (3): 617-629.
- [14] Cheng, S.; Wang, S.-Q., Is shear banding a metastable property of well-entangled polymer solutions? [J]. *Journal of Rheology* 2012, 56 (6): 1413-1428.

总结与展望

总结:

本论文着眼于流动场下分子链响应对熔体流变和结晶行为的影响方面的研究。首先在拉伸流场下结合小角中子散射技术研究了链真实形变与串晶结构生成的关系,并对不同拉伸状态下样品等温结晶过程中分子链运动行为进行了推测。之后通过自主研发的具有快速降温功能的剪切装置采用不同加速模式对样品进行剪切,研究了不同剪切模式下熔体流变行为和结晶行为的关系,阐述了不同分子响应情况下缠结聚物流变行为之间的差异,及其对晶体生长动力学的晶体取向所产生的影响。具体结论如下:

(1) 使用交联的氘/氢聚乙烯共混物,并结合小角中子散射技术对拉伸诱导串晶前后分子链真实变形情况进行了研究,结果显示较小的链变形就能诱导串晶结构的产生,这说明链内构象并不是影响串晶结构生成的主要因素,串晶的生成应该和链内构象和链间密度耦合相关。

当样品从不同拉伸状态结晶时,结晶过程中分子链运动行为不同,对于强拉伸的样品,分子链线团会沿拉伸方向排列并在结晶过程中发生沿拉伸方向的收缩,而弱拉伸样品则不存在此现象。

(2) 结合自主研发的剪切装置,研究了瞬时加速和缓慢加速两种剪切模式对聚合物熔体流变性为以及后续结晶行为的影响。不同剪切模式下分子链对流场的响应不同,这会引引起流场均匀性的变化,从而影响结晶行为。瞬时加速时,样品发生非均匀流动,使得最终晶体取向不高,而缓慢加速条件下样品流动变得均匀,使流场作用效果得到提升,引起晶体取向的增加。同一剪切速率下,加速时间对流变和结晶行为影响不同,同时同一加速时间对于不同剪切速率的作用效果也不同。

(3) 使用快速降温剪切装置结合广角 X 射线散射技术在线研究了不同剪切模式下样品熔体流变和结晶行为之间的关系。结果显示不同剪切模式下分子链在剪切场时间的初始阶段对流场的响应不同,导致体系出现不同解缠结的模式,从而对结晶动力学和晶体取向造成影响。

展望:

本论文的研究工作一定程度上揭示了流动场下链响应和结晶的关系,但还不够全面。对于链内构象和链间密度耦合的讨论,就目前的实验手段来看还没有很好的证据,这一点可以通过计算机模拟手段来弥补。对于不同剪切模式对链响应乃至整体流变性为的影响可以通过对装置的改进结合 PTV 技术进一步进行更直

观的研究。不同加速模式下聚合物熔体的流变和结晶行为均不同，且关于加速时间有一定的规律性，这一结果表明加速时间应当作为一个重要参数在进行流动诱导结晶时被考虑。同时不同加速时间下缠结网络流变行为的差异表明其解缠结的模式可能发生了改变，因此，此方法应当也可以应用于缠结与结晶之间关系的研究，目前对于该方面的研究多数都是先合成或者通过不同晶体的熔融得到不同缠结状态的熔体，这些方法都较为间接，且升温过程中缠结结构的变化无法控制。而不同加速时间得到的熔体缠结状态可以直接用于结晶，实验结果的准确性得到了一定程度的保证。此外通过缓慢加速方法得到的均匀流场下聚合物流动诱导结晶行为或许能够直接与应力进行关联，这对于研究应力与结晶的关系提供了新的方法。

致 谢

首先要感谢我的导师李良彬教授,感谢您给我在科大学习的机会。李老师对待科研严谨认真、一丝不苟,对待工作总是充满激情、积极努力、执行力强,是我们所有同学的榜样。李老师在科研方面对我们的指导可谓事无巨细,亲力亲为。从最初的课题讨论,到装置搭建、实验设计,再到数据分析与讨论、文章写作与修改都投入了大量的精力与心血。李老师知识渊博,涉猎广泛,科研之余还经常跟大家分享自己近期的读书心得与体会,提倡大家多读书,读好书。同时在生活中风趣幽默,谦和正直的态度也使我受益良多。在此,谨向李老师表达我最诚挚的感谢和祝福!

感谢组内的詹玉华老师、曹田老师、宋丽贤老师、教秘邱友凤老师和班主任何志刚老师,感谢你们在生活和学习中对我的关心和帮助。感谢组内戚泽明老师、张文华老师、陈亮老师、黄宁东老师和吴立徽老师在实验和数据讨论上给予的指导和帮助。感谢汪啸工程师在仪器程序编写上给予的帮助。

感谢中国工程物理研究院小角中子散射线站陈良老师,闫冠云博士,王运龙博士,黄朝强博士在中子散射实验设计准备阶段、实验过程中和后期数据处理阶段给予的指导和帮助。

感谢上海同步辐射光源和北京同步辐射光源线站全体工作人员,感谢你们在同步辐射实验期间提供的保障、支持与指导。

感谢孟令蒲、朱珊珊在流变装置设计,刘栋在中子散射实验以及苏凤梅和纪又新在数据讨论方面的帮助。

感谢鞠见竹、李静、陈品章、李立夫、赵浩远在中子散射实验和同步辐射实验中给予的帮助。

感谢课题组已经毕业的同学:刘艳萍、田楠、朱珊珊、陶娇娇、崔昆朋、刘栋、周伟明、陈明明、韦承莎、吴喜波、Majid、孟令蒲、苏凤梅、纪又新、苏凤梅、胡婷婷等。感谢课题组即将毕业和在读的同学:王震、李静、魏升慧、李薛宇、鞠见竹、张瑞、吕飞、陈晓伟、林元菲、常家瑞、张前磊、吕艳坤、万彩霞、Sarmard、唐孝良、陈品章、田富成、许廷雨、李立夫、叶克、谢春、黄伟恒、孙蕾、谢师禹等,祝你们学业顺利,前程似锦。

感谢国家自然科学基金委和中国工程物理研究院中子物理学重点实验室在研究经费方面的资助。

感谢我的女朋友卢杰,感谢你在生活中对我的关心、理解、宽容与鼓励。愿你在今后的工作与生活中一帆风顺。

最后，感谢我的父母和家人，你们是我坚实的后盾，你们默默关心和付出是我不断前行的动力与源泉，祝你们身体健康。

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] **Haoran Yang**, Dong Liu, Jianzhu Ju, Jing Li, Zhen Wang, Guanyun Yan, Youxin Ji, Wenhua Zhang, Guangai Sun and Liangbin Li*. Chain Deformation on the Formation of Shish Nuclei under Extension Flow: An in-situ SANS and SAXS Study. *Macromolecules* 2016, 49 (23), 9080-9088.
- [2] **Hao-ran Yang**, Jian-zhu Ju, Jie Lu, Jia-rui Chang, Feng-mei Su and Liang-bin Li, The Influence of Shear Homogeneity on Flow-induced Crystallization of Isotactic Polypropylene. *Acta Polymerica Sinica*. 2017, DOI: 10.11777/j.issn1000-3304.2017.17048.
- [3] Zhen Wang, Jianzhu Ju, Lingpu Meng, Nan Tian, Jiarui Chang, **Haoran Yang**, Youxin Ji, Fengmei Su and Liangbin Li, Structural and Morphological Transitions in Extension-Induced Crystallization of Poly(1-butene) Melt. *Soft matter*. 2017.
- [4] Jianzhu Ju, Zhen Wang, Fengmei Su, Youxin Ji, **Haoran Yang**, Jiarui Chang, Sarmad Ali, Xiangyang Li, Liangbin Li*. Extensional Flow-Induced Dynamic Phase Transitions in Isotactic Polypropylene. *Macromol. Rapid Commun.* 2016, 37 (17), 1441–1445.
- [5] Zhen, Wang, Jianzhu Ju, Junsheng Yang, Zhe Ma, Dong Liu, Kunpeng Cui, **Haoran Yang**, Jiarui Chang, Ningdong Huang, Liangbin Li*. The non-equilibrium phase diagrams of flow-induced crystallization and melting of polyethylene. *Sci. Rep.* 2016, 6: 32968.
- [6] Kunpeng Cui, Dong Liu, Youxin Ji, Ningdong Huang, Zhe Ma, Zhen Wang, Fei Lv, **Haoran Yang**, Liangbin Li*. Nonequilibrium Nature of Flow-Induced Nucleation in Isotactic Polypropylene, *Macromolecules*, 2015, 48: 694–699
- [7] Dong Liu, Nan Tian, Ningdong Huang, Kunpeng Cui, Zhen Wang, Tingting Hu, **Haoran Yang**, Xiangyang Li, Liangbin Li*. Extension-induced nucleation under near-equilibrium conditions: the mechanism on the transition from point nucleus to shish. *Macromolecules* 2014, 47, (19), 6813-6823.