

中国科学技术大学
博士学位论文



流动场诱导高分子非平衡
结晶相变

作者姓名： 王 震
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



Flow Induced Nonequilibrium Crystallization Phase Transition of Polymers

Author: Wang Zhen

Speciality: Nuclear Science and Technology

Supervisor: Prof. Liangbin Li

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: _____

签字日期: _____

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: _____

导师签名: _____

签字日期: _____

签字日期: _____

本论文的研究工作得到了国家自然科学基金委（51227801、51325301 和 51633009）的资助。

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

摘要

结晶性高分子材料广泛应用于国民经济、国防建设和科学技术等各个领域，研究其在流动场作用下的结晶行为对于聚合物工业加工具有重要指导意义。由于高分子的长链特性，施加流动场易使分子链发生取向或拉伸，引起结晶动力学加快、新晶型产生以及晶体形态改变等现象，它们与高分子材料的加工和使用性能息息相关。流动场诱导高分子结晶是一种典型的非平衡热力学相变，过去的研究因采用近平衡和粗粒化的描述方式很少触及非平衡物理本质。一方面缺少与工业加工相匹配的高速、大应变远离平衡态研究方法，另一方面尚未在实验上构建出流动场诱导结晶的非平衡热力学相图，因此理论模型研究在指导实际生产方面出现瓶颈。

基于以上背景，本论文从工业加工需求的角度开展了流动场诱导高分子非平衡结晶相变的研究。为了在线跟踪高分子材料在工业加工环境下的结构演变，研制了一台立式布局的小角 X 射线散射装置。针对使用最为广泛的聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯等结晶性高分子材料，采用同步辐射超快 X 射线散射和拉伸流变技术联用的实验方法，研究了从无序熔体到有序晶体的动力学转变过程，实现在温度-流场强度二维参数空间上构建非平衡结构和形态相图。具体研究内容及结果如下：

(1) 研制了一台立式布局的小角 X 射线散射装置。该装置可与大型的高分子材料加工装备联用，实现在线跟踪高分子材料在工业加工环境下的结构演变过程。样品到探测器最大距离接近 7 m，对应实空间最大结构测试尺度 420 nm，满足从片晶到微孔的检测需求。结合纳米粒子乳胶液滴干燥实验，其优异的原位结构测试性能得到验证。

(2) 采用两步拉伸实验方案对流动场诱导等规聚丙烯结晶的早期阶段进行了研究。通过分析样品结晶动力学、晶体取向和机械应力响应对两步拉伸间隔时间的依赖关系，成功区分了实验上难以直接观察到的链松弛、晶体成核和生长等过程，由此论证了链网络向晶体网络转变的不同阶段。

(3) 以交联聚乙烯为模型样品，将 X 射线散射观察到的结构信息与拉伸应力进行关联，在温度-应力参数空间上构建出流动场诱导聚乙烯的非平衡结晶和熔融相图。相图包含熔体、非晶 δ 相、六方晶和正交晶四个相区，描述了流动场诱导聚乙烯结晶丰富的动力学路径和多样化的终态结构。交联聚乙烯中构建的相图被证明完全可以描述通常的非交联样品，即具有普适性，对于精确调控聚乙烯材料的加工、结构和性能具有重要指导意义。

(4) 研究了聚 1-丁烯熔体在不同温度和应变速率下的结构与形态转变。比

较了不同晶型之间的热力学和动力学竞争,发现非平衡流场在动力学上更倾向于生成具有高熵和低结构有序度的结构。再者,升高熔体温度会导致拉伸诱导的晶体形态从网络向 shish 转变。通过在温度和应变速率二维空间上分别构建非平衡结构和形态相图,论证了设计流动场参数调控聚 1-丁烯晶体结构和形态的可行性。

本论文的主要创新点:

(1) 自主研制了一台立式布局的小角 X 射线散射装置。以该装置为基础,可发展成高分子材料加工的大型结构测试平台,实现在工业加工环境下在线研究高分子材料的非平衡物理过程。

(2) 设计了两步拉伸实验方案研究流动场诱导高分子结晶早期阶段的结构演化,其优势在于利用第二步拉伸后的结晶行为可以反推第一步拉伸后难以直接探测的链构象或结构信息,为流动场诱导高分子结晶提供了新的研究方法。

(3) 构建了流动场诱导聚乙烯的非平衡结晶和熔融热力学相图,一方面采用非平衡处理方法突破了传统上对于流动场诱导高分子结晶的理解,另一方面该相图实际上是一种加工相图,能够在温度-流场强度二维参数空间上指导聚乙烯材料工业加工。

(4) 采用高时间分辨 X 射线散射技术原位跟踪高分子材料在高速变形过程中的结构转变,可以捕捉到瞬态的中间结构或亚稳相,比如聚乙烯的 δ 相、聚 1-丁烯的 Form III 晶体等,这对于理解流动场诱导高分子结晶的非平衡物理机制十分必要且关键。

关键词: 高分子 流动场 结晶 相变 形态 时间分辨 X 射线散射 相图

ABSTRACT

Crystalline polymers have been widely applied to many areas of the modern society, including national economy, defense construction, science and technology, etc. Studying flow-induced crystallization (FIC) has profound guiding significance for polymer industry. Due to the long length, polymer chains can be easily oriented or stretched by flow, which brings about the change of crystallization behavior, such as an acceleration of crystallization kinetics, the formation of new crystal forms and the variation of crystal morphology. These phenomena are closely connected to the processing and using properties of polymers. It is well accepted that crystallization under flow is a typical nonequilibrium thermodynamic phase transition occurring in daily industrial processing of polymers. However, past experiments and theories always adopted a coarse-grained and near-equilibrium approach to describe this issue, which actually do not touch the essential nonequilibrium nature of FIC. First, crystallization under the far-from equilibrium conditions like high-speed and large-strain flow are rarely involved in common FIC experiments. Second, no single nonequilibrium thermodynamic phase diagram of FIC in polymers has been conducted yet. Thus the fundamental research in academia runs into the bottleneck to give guidance on the industrial processing.

This thesis introduces the FIC studies by focusing on the requirement of polymer industry. To *in situ* follow the structural evolution of polymers under the real industrial processing conditions, a small-angle X-ray scattering system with a vertical layout is developed. With the most used polyethylene (PE), isotactic polypropylene (iPP) and poly(1-butene) (PB-1) as model samples, the kinetic processes from initial amorphous melt to final ordered crystal are investigated by a combination of synchrotron radiation ultrafast X-ray scattering and extensional rheology measurements. Meanwhile, flow-induced nonequilibrium structural and morphological diagrams are constructed in temperature-flow strength space. The results and conclusions are summarized as follows:

(1) A small-angle X-ray scattering system with a vertical layout is accomplished in University of Science and Technology of China. It can perform *in situ* detection on the structural evolution of polymers under the complex industrial environment by combining with the large-sized industrial equipments. With a maximum sample-to-detector distance of about 7 m, the largest measurable length scale is about 420 nm,

meeting the testing requirements from lamellae to micropore. The capability of this system on *in situ* study has been confirmed by a drying experiment of a free latex droplet.

(2) The protocol of two-step extension is proposed to investigate the early stage of FIC in supercooled iPP melt. By analyzing the dependences of crystallization kinetics, crystal orientation and mechanical stress response of sample on the interval time between two extensional operations, experimental results reveal a three-stage process of structural evolution involving chain relaxation, crystal nucleation and growth. It corresponds to a dynamic transition from chain- to crystal-network.

(3) With the crosslinked PE as model sample, flow-induced structural formation is connected to the extensional stress, based on which the nonequilibrium phase diagrams of crystallization and melting are constructed in temperature-stress space. Four phases of melt, non-crystalline δ phase, hexagonal and orthorhombic crystal are included. The interplay of thermodynamic stabilities and kinetic competitions of the four phases creates rich kinetic pathways for FIC and diverse final structures. The diagrams have been demonstrated to be universal and applicable to the non-crosslinked PE, which provide a detailed roadmap for precisely processing of PE with designed structures and properties.

(4) The structural and morphological transitions of PB-1 melt under flow at different temperatures and strain rates are investigated. By comparing the thermodynamic stabilities and kinetic competitions between different crystal forms, flow is demonstrated to kinetically favor the formation of structure with high entropy and low order. In addition, increasing temperature would lead to a transition of crystal morphology from network to shish. Based on experimental results, we construct the nonequilibrium structural and morphological phase diagrams in temperature-strain rate space, respectively, which may guide the industrial processing of PB-1 material.

The main innovations are summarized as follows:

(1) A small-angle X-ray scattering system with a vertical layout is designed and constructed. It can serve as a large-scaled testing platform for polymer materials by *in situ* monitoring the structural evolution under the industrial processing conditions.

(2) Two-step extension is employed to investigate the structural evolution involving chain relaxation, crystal nucleation and growth in the early stage of FIC. This experimental protocol has the advantage that exploring the crystallization behavior after

the second extension can reveal the undetectable structural information induced by the first extension. Thus it provides a new experimental method for the study of FIC.

(3) The nonequilibrium phase diagrams of flow-induced crystallization and melting of PE are constructed in temperature-stress space. This treatment actually adopts a nonequilibrium approach and breaks through the traditional understanding on FIC. On the other hand, the crystallization and melting diagrams are essentially the processing diagrams of PE, which provides a detailed roadmap for precisely processing of PE with designed structures and properties.

(4) The ultrafast X-ray scattering technique is used to *in situ* follow the structural transition of polymers under high-speed deformation. It can capture the transient intermediate phase with very short life-time, like the non-crystalline δ phase of PE and the Form III crystal of PB-1, which is necessary and critical for the understanding on the nonequilibrium physics of FIC.

Key Words: polymer, flow, crystallization, phase transition, morphology, time resolution, X-ray scattering, phase diagram



目 录

第一章 绪论（流动场诱导高分子结晶研究进展与展望）	1
1.1 引言	1
1.2 粗粒化描述方式	2
1.2.1 shish 形成的分子机制	3
1.2.2 热力学观点	6
1.3 流动场诱导中间有序结构	9
1.3.1 构象有序	9
1.3.2 密度涨落	10
1.3.3 Isotropic-Nematic 转变	11
1.3.4 记忆效应表征的中间有序体	11
1.3.5 不同尺度中间有序体的耦合	12
1.4 非平衡形态和结构相图	13
1.4.1 形态相图	13
1.4.2 结构相图	14
1.5 将来的研究方向	15
1.5.1 流动场诱导结晶的分子机制	15
1.5.2 流动场诱导结晶的非平衡相图	16
1.5.3 超快 X 射线散射和流变方法学	16
1.5.4 非平衡分子动力学模拟	16
1.6 小结	17
1.7 本论文的研究内容和意义	17
参考文献	19
第二章 立式小角 X 射线散射装置的研制	29
2.1 引言	29
2.2 装置设计与描述	30
2.2.1 X 射线光源和狭缝准直系统	31
2.2.2 样品放置区	32
2.2.3 真空散射光路	32
2.2.4 X 射线探测器	33
2.2.5 装置控制系统	34
2.3 q 分辨率	34

2.4 纳米粒子乳胶液滴干燥实验	36
2.4.1 实验方案	36
2.4.2 实验结果	37
2.5 小结	40
参考文献	41
第三章 变形链网络-晶体网络转变	43
3.1 引言	43
3.2 实验部分	44
3.2.1 样品表征	44
3.2.2 实验流程	45
3.2.3 结构测试	46
3.3 实验结果	47
3.3.1 真应力-时间曲线	47
3.3.2 结晶动力学	48
3.3.3 晶体取向参数	49
3.3.4 熔体刚度	51
3.3.5 高时间分辨 SAXS 检测	52
3.4 讨论	53
3.5 小结	56
参考文献	57
第四章 聚乙烯熔体非平衡相图	63
4.1 引言	63
4.2 实验部分	64
4.2.1 交联聚乙烯制备	64
4.2.2 样品表征	64
4.2.3 实验流程	65
4.3 实验结果	66
4.3.1 流动场诱导结晶动力学路径	66
4.3.2 非平衡结晶相图	68
4.3.3 相变可逆性	69
4.3.4 非平衡熔融相图	70
4.3.5 温度驱动的相变	72
4.3.6 晶格参数	74
4.3.7 非交联聚乙烯实验	75

4.4 讨论	79
4.4.1 热力学 δ 相	79
4.4.2 平衡与非平衡相图	80
4.4.3 相图的指导意义	80
4.5 小结	81
参考文献	82
第五章 拉伸诱导聚 1-丁烯结构与形态转变	85
5.1 引言	85
5.2 实验部分	86
5.3 实验结果	88
5.3.1 WAXD 数据	88
5.3.2 SAXS 数据	92
5.3.3 非平衡结构和形态相图	95
5.4 讨论部分	96
5.4.1 流动场诱导结构亚稳定性-Form III 生成	96
5.4.2 流动场诱导形态亚稳定性-Form II 熔融	97
5.4.3 晶体形态差异性原因	97
5.5 小结	98
参考文献	99
总结与展望	105
致谢	107
在读期间发表的学术论文与取得的其它研究成果	109



第一章 绪论（流动场诱导高分子结晶研究进展与展望）

1.1 引言

在注塑、吹膜、纺丝等常见的高分子材料加工过程中，高分子熔体通常会经历各种复杂流场，流动场诱导高分子结晶对于决定材料内部微观多级结构和形态演化起着重要作用。关于流动场诱导高分子结晶的课题研究最早可以追溯到1805年 Gough 开展的拉伸诱导天然橡胶结晶实验^[1]，受限于当时实验条件，他利用嘴唇作为热敏感器跟踪了橡胶拉伸时的结晶放热过程，由此揭开了这一领域的研究篇章。流动场诱导结晶的第一次研究热潮源于1965年 shish-kebab 串晶的发现^[2-10]，这种结构能显著提高高分子材料的力学性能，并启发了高性能超高分子量聚乙烯纤维的发明。随后，Liedauer 等人^[11]于1993年设计的短期剪切实验以及先进的结构检测技术（比如高亮度同步辐射光）发展共同引领了该领域的第二次研究热潮^[12-32]。经过过去数十年的科研工作，研究者已经积累了大量实验结果并总结出关于流动场诱导高分子结晶的一些普适结论，发现对聚合物熔体施加流场作用不仅能数量级地增强结晶动力学^[33-37]、诱导产生新的晶型^[38-41]，同时也能改变晶体聚集形态，比如导致球晶向串晶转变^[27-29,42-45]。为了解释观察到的实验现象，流动场诱导高分子结晶的理论模型也在同步构建^[35,46-56]。一方面，Keller 等人基于 de Gennes 的理论工作提出了卷曲-伸直转变（coil-stretch transition, CST）分子模型^[10]，其被通常拿来解释 shish-kebab 结构生成原因。另一方面，为解释流动场对结晶动力学的加速行为，Flory 基于橡胶网络拉伸提出了热力学熵减模型（entropic reduction model, EMR）^[46,47,57,58]。这些理论模型能够成功地描述流动场诱导高分子结晶的主要特征，使得该研究领域看起来已经趋于成熟，正如 Lamberti 近期的文献调研表明关于流动场诱导高分子结晶的文章发表数在近几年基本上达到了一个稳定值（图 1.1）^[59]。

然而，当前的流动场诱导高分子结晶理论描述主要采用粗粒化、近平衡的热力学处理方式。在流场作用下分子链发生变形时，结晶行为实际上对应的是一种非平衡热力学相变，由链松弛和结晶二者之间的动力学耦合控制^[60,61]。虽然之后通过引入 Doi-Edwards 链动力学等对原始理论模型进行了修正^[57]，但是距离揭示流动场诱导结晶的分子机制还很遥远，特别是在描述强流场、远离平衡条件下的非平衡热力学特性方面仍显得不足。近期关于流动场诱导高分子结晶的年文章发表数表现出停止或者缓慢增长，可能不是反映了该研究领域的成熟，而是体现了材料非平衡物理研究的瓶颈^[62]，正如美国能源部（USDOE）于2007年将非平衡物理定义为21世纪材料学科发展的五大挑战之一^[63]。

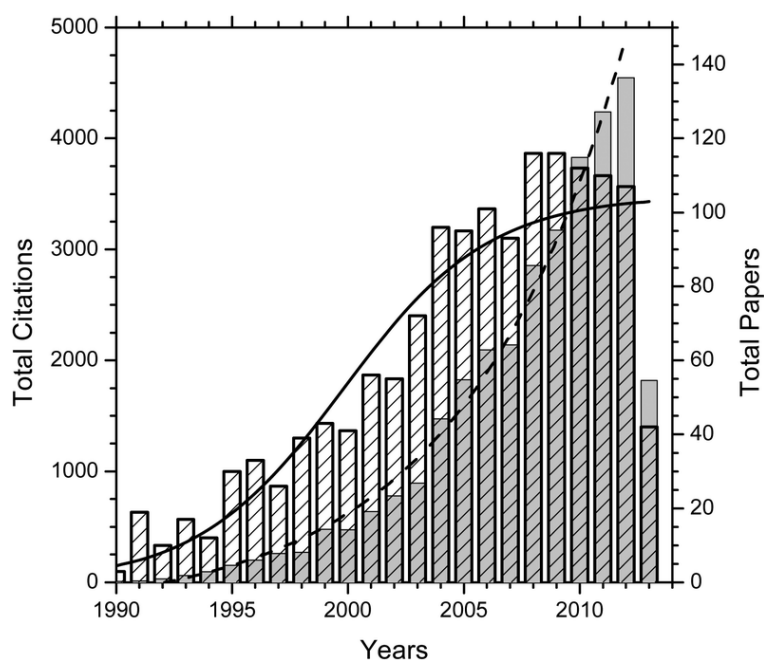


图1.1 流动场诱导高分子结晶领域的年文章发表数(斜线条形图)和被引用次数(灰色条形图) [59]。

另外,当前理论的出发点主要是基于经典成核理论的两相模型,仅涉及初始熔体和终态晶核,并没有考虑到可能存在的中间有序结构,比如近些年比较关注的卷曲-螺旋转变(coil-helix transition, CHT)和流动场诱导预有序体(precursor)等^[12,23,64-68]。除此之外,自由熔体状态下高分子链通常被粗粒化成以 Kuhn 长度为基本运动单元的无规行走,这与结晶状态下精确的分子排列不相匹配,因此我们需要追踪结晶的中间过程。流动场诱导高分子结晶的非平衡热力学相图对于描述涉及中间有序结构的结晶演化动力学很重要,但是至今尚未建立。为了从根本上揭示流动场诱导高分子结晶的分子机制和相应的非平衡物理特性,实验和理论研究需要从以下三个方面着手:(i) 建立初始熔体的粗粒化描述方式与终态晶体的精确分子排列之间的联系;(ii) 将中间有序结构引入到从熔体到晶体的相变过程;(iii) 构建流动场诱导高分子结晶的非平衡热力学相图。

在本章中,我们首先在第二部分简单回顾一下流动场诱导高分子结晶早期的粗粒化处理办法以及近期的一些理论修正工作。随后,在第三部分着重介绍流动场诱导结晶可能涉及到的中间有序结构,比如链段水平上的构象有序以及更大尺度上的密度涨落等。流动场诱导高分子结晶的非平衡热力学相图和将来的研究方向将分别在第四和第五部分介绍。

1.2 粗粒化描述方式

图 1.2 给出了高分子熔体在不同强度流动场作用下生成的典型晶体形态。从

现象学角度, 流场效果不仅体现在能极大地加速结晶速率, 同时也能引起球晶向高取向 shish-kebab 的形态转变。在静态条件下, 高分子结晶通常为球晶形态(图 1.2a,d) [69]。当施加相对较弱的流场时, 分子链会发生取向, 其一方面导致成核密度增加, 另一方面会促使变形(椭圆)球晶生成, 即球晶内部的片晶沿流场方向择优取向(图 1.2b,e)。而在强流场作用下, 分子链发生剧烈的拉伸变形, 从而产生高取向或者棒状晶核, 比如 shish-kebab 结构(图 1.2c,f)等。简单通过熔体固化后的表观晶体形态(球晶或取向晶体), 我们可以将流动场诱导的初始晶核粗略地划分为点状核和取向核两种形式。但是实际上, 施加不同强度的流动场可能导致非常复杂的形态转变。比如 Liu 等人在将交联聚乙烯(cross-linked PE)熔体拉伸至应变为 3 的过程中观察到了四种不同晶核, 分别被定义成非相关点核、网络核、microshish 核以及 shish 核[70]。这里, 我们主要关注流动场诱导的取向核特别是 shish 的形成机制。

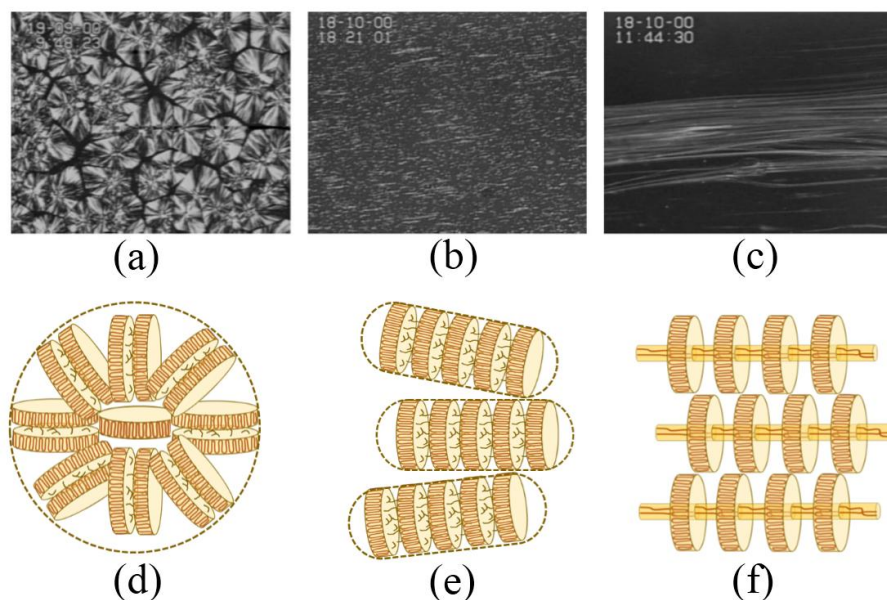


图1.2 流动场诱导高分子结晶的典型晶体形态: (a) 静态条件下的球晶; (b) 弱流场条件下的取向片晶; (c) 强流场条件下的 shish-kebab 串晶[69]; (d-f) 不同晶体形态分别对应的具体结构(流场沿水平方向)。

1.2.1 shish 形成的分子机制

为了解释 shish-kebab 结构的形成原因, 第一个重要问题是分子链如何发生变形或者需要取向、拉伸到什么程度。如图 1.2f 所示, shish-kebab 结构是由中心棒状纤维(shish)和周围外延生长的片晶(kebab)组成。基于 de Gennes 的理论工作, Keller 等人提出的 CST 模型在近几年研究中被广泛采用来说明 shish 的形成过程[10]。通过精巧设计的双折射实验, Mackley 等人对聚合物稀溶液施加了不同强度的拉伸流场, 在超过某一临界应变速率时观察到了亮条纹信号的突然出

现, 并认为这种亮条纹是源于几乎完全伸直的高分子链^[71]。这是 CST 发生在高分子溶液体系中的一个实验证据, 其中伸直链主要形成 shish, 而其它仍处于自由卷曲的分子链将沿着 shish 表面形成 kebab。由于熔体中的 shish-kebab 结构展现出类似于溶液中的二元组分, Keller 等人进一步将 CST 模型扩展至聚合物熔体。由于熔体中较长的分子链具有更长的松弛时间, 因此被拉伸时需要更低的应变速率。实验上, 通过向短链熔体中添加少量长链也的确观察到有助于 shish-kebab 结构的生成^[52,72,73], 这似乎间接支持了 CST 也存在于熔体中的观点。

但是, 近期的一些流动场诱导结晶实验对 CST 发生在熔体中的设想提出了质疑。结合原位 X 射线散射和拉伸流变实验技术, Yan 等人发现对聚乙烯 (PE) 熔体施加应变超过临界值 1.57 时即可诱导 shish 生成, 而该临界应变要远小于分子链完全伸展时所需的应变^[74], 由此否定了发生在整链尺度上的 CST。当进一步添加少量超高分子量聚乙烯 (UHMW-PE) 长链到短链基质中时, 发现 shish 生成的临界应变会随着长链浓度的增加而减少, 但其基本符合 UHMW-PE 长链网络中相邻缠结点被充分拉伸时所需应变的 46%^[75]。另外, Kimata 等人利用中子散射研究发现剪切等规聚丙烯 (iPP) 熔体过程中短链也参与 shish 形成, 长链主要在流动场作用下主要起催化作用^[27]。随后, 这一观察进一步被 Zhao 等人设计的拉伸含末端交联和自由短链的聚乙烯 (poly(ethylene oxide), PEO) 熔体实验证明^[76]。以上实验结果清晰地说明了熔体中 shish-kebab 结构的形成可能源于整体链网络拉伸, 而不是发生在单链尺度上 CST。尽管后来有研究者提出了妥协的 CST 模型, 认为熔体中 CST 是发生在链段尺度上而非整个长链^[42], 但是这已经偏离了 de Gennes 提出的 CST 理论最初的物理本质, 并且一直缺乏直接的实验证据。

事实上, 在聚合物熔体中, CST 模型并不具备流体动力学物理基础。在稀溶液中, de Gennes 提出的 CST 理论立足于强的流体动力学效应, 这种效应源于高分子链与溶剂小分子之间运动能力的差异性^[77]。在 CST 发生的临界流动速率以下, 自由卷曲的高分子线团内部空间被外部流场所屏蔽, 造成卷曲分子链及其内部溶剂分子作为整体一起流动 (图 1.3a)。对于非缠结聚合物稀溶液, 此时 Zimm 链模型比较适合描述其分子动力学行为^[78]。当流动速率超过发生 CST 的临界值时, 卷曲线团内部空间将开始暴露于外部流场, 产生速度梯度并导致分子链发生扭曲变形 (图 1.3b)。由于这个过程能够快速反馈, 因此整个分子链的 CST 在很短时间内即可完成 (图 1.3c)。在 CST 模型中, 分子链只有自由卷曲 (coil) 和充分伸展 (stretch) 两种状态, 不存在稳定的中间链构象。借用 CST 理论解释稀溶液中 shish-kebab 的形成是一个相对合理的观点, 它给出了链构象 (卷曲/伸直) 与二元晶体形态 (kebab/shish) 一一对应的关系。然而在缠结聚合物熔体中, 所

有分子链均展现出相似的运动行为,因此稀溶液中存在的流体动力学相互作用在熔体中几乎可以忽略。在这种情况下,Zimm模型不能够描述流场作用下的链动力学过程,而基于管道模型的Doi-Edwards(DE)理论看上去更适合^[79]。简而言之,聚合物熔体不具备CST发生的理论先决条件。

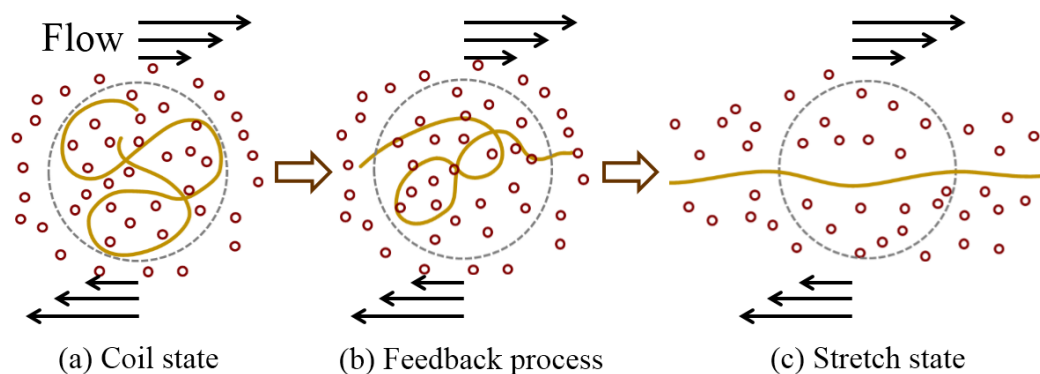


图1.3 聚合物稀溶液中单链尺度上的CST过程:(a)低剪切速率下分子链处于自由卷曲状态,其内部空间被外部流场屏蔽;(b)超过临界剪切速率,分子链内部不断暴露于外部流场,分子链持续快速变形;(c)分子链达到完全伸展的状态。图中红色空心圆代表溶剂小分子,虚线圈定范围是屏蔽了外部流场的分子链内部空间,箭头表示流场方向。

与CST模型不同,研究者也提出了其他一些涉及缠结聚合物熔体非均匀流动的模型来描述shish结构形成过程。比如,Kornfield等人认为在施加流场过程中会首先生成一些分散的点状核,与这些点状核前驱体相连或者吸附于其上的附近分子链一端将被固定减速,另一端自由流动,从而造成更强的局部流场,使得分子链被剧烈拉伸^[80,81]。这种剧烈拉伸会进一步加速新的点核沿流场方向产生,并且过程不断重复,最终导致条状shish的生成。而Mykhaylyk等人提出的模型将这一过程简化,认为沿流场方向排布的点核会直接首尾相连组装成shish结构^[82]。更进一步,Cui等人提出了“ghost”自加速成核模型来解释拉伸等规聚丙烯(iPP)熔体过程中shish形成的动力学过程^[83],他们认为初始点核的运动将创造出新的表面,诱导沿运动轨迹上的二次成核,从而促进排核或shish生成。随后,Shen等人采用两步剪切实验支持了“ghost”成核模型^[28],并发现初始点核的形态演化(第一步剪切后)会对shish-kebab的形成(第二步剪切后)产生重要影响。另外,在缠结聚合物溶液中,Murase等人将shish-kebab的形成归因于流动场诱导的相分离^[84]。以上粗粒化或者形态学模型都试图描述shish形成的多步动力学过程,反映了聚合物非均匀系统中的复杂性。

尽管最终shish或排核结构在不同体系或流场条件下比较相似,但是它们的形成动力学路径可能不同。分子链构象确是影响shish生成的一个重要因素,但是shish成核并不是简单的单链或者链段水平上的构象变化,而是多链参与并重排的一个相变过程。明显地,shish形成取决于成核动力学和分子链变形二者之

间的耦合与竞争，同时涉及其他流动场诱导高分结晶相关的结构演化。

1.2.2 热力学观点

从热力学角度，流动场诱导成核的发生需要满足吉布斯自由能关系 $G_N < G_L$ ， G_N 、 G_L 分别为初始熔体和终态晶核的吉布斯自由能，如图 1.4a 所示。根据基于两相模型的 Turbull-Fischer 经典成核理论^[85]，成核速率可通过公式 $\dot{N} = C \exp(-\Delta G_a/kT) \exp(-\Delta G^*/kT)$ 进行估算，式中 ΔG_a 和 ΔG^* 分别为临界核的扩散活化能和成核位垒， k 、 T 和 C 分别为玻尔兹曼常数、温度和常数前因子。考虑折叠链片晶核模型^[86]，静态条件下的成核位垒可表示成 $\Delta G_q^* = 32\sigma_e\sigma^2T_m^0 / (\Delta H\Delta T\rho_c)^2$ ，其中 σ_e 和 σ 分别为晶核侧表面和端表面比自由能， ΔH 和 ρ_c 分别为晶体熔融焓和密度， T_m^0 和 $\Delta T = T_m^0 - T$ 分别为平衡熔点和过冷度。图 1.4a 标出了过冷条件下熔体静态结晶的自由能图像。早期关于流动场诱导高分子结晶的理论只是考虑了流动场驱动的链取向或者链拉伸，并且假设了静态和流动场条件下生成的晶核具有相同的结构形态，如图 1.4b 所示。由于取向或者拉伸使分子链具有更低的构象熵，因此可以定义出流动场条件下熔体自由能增加量为 $T\Delta S_f$ ，其中 ΔS_f 是链变形导致的初始熔体熵减，随后流动场引起的成核位垒变化可表示成 $\Delta G_f^* = \Delta G_q^* - T\Delta S_f$ 。采用橡胶弹性理论中的统计学机制，Flory 提出了热力学熵减模型（ERM）用于解释天然橡胶拉伸过程中的结晶行为^[46,87,88]。该模型主要考虑了拉伸导致初始链网络的熵变，其中施加拉伸变形和熵改变量之间的关系可定量表示成 $\Delta S_f = (k\bar{N}/2)[(24m/\pi)^{0.5}\alpha - (\alpha^2 + 2/\alpha)]$ ，公式中 α 为拉伸比， m 为每根网络链中单体单元个数， \bar{N} 为网络链段数密度。随后，其他研究者也发展了类似的网络拉伸模型来描述流动场诱导高分子结晶，主要不同之处在于熵变的定量表达式上^[89-91]。

高分子熔体是一种瞬态的缠结网络，在流动场条件下展现出显著的链松弛行为，这与永久交联的天然橡胶网络不同，因此在熔体中需要考虑应变速率的影响。对此，Coppola 等人提出了微流变模型来描述稳态流场条件下缠结聚合物熔体的结晶行为^[57]。该模型采用 DE 理论和 IAA 机制来定义链动力学^[92]，通过引入记忆函数，体现出分子链松弛对总体链变形的影响，由此将初始熔体的熵减对应变速率的依赖关系引入到经典成核理论。实际上，分子链松弛不仅在施加流动场过程中发生，在熔体流动停止之后也存在。Tian 等人进一步将微流变模型拓展到对熔体施加一步应变的情形中^[93]，来理解高应变速率拉伸停止之后的成核过程，他们发现停止拉伸 PEO 熔体后，链松弛会引起系统显著的熵增，进而导致成核密度在结晶初期持续减少。

原则上，流动场不仅能引起初始熔体熵减，同时也会诱导产生新的晶型或晶体形态（比如 shish 等），从而改变终态自由能，但这些被流动场诱导高分子结晶

的经典网络拉伸模型所忽略。近期, Liu 等人在对高度交联的聚乙烯熔体施加不同温度的拉伸时, 发现终态晶核的具体形式会对成核过程产生重要影响^[39]。根据 X 射线衍射 (WAXD) 和散射 (SAXS) 原位结构检测结果, 他们在应变-温度坐标上定义了四种不同的终态晶体, 分别为正交片晶 (OLC)、正交 shish 晶 (OSC)、六方 shish 晶 (HSC) 和 shish 预有序体 (OSP), 如图 1.5 所示。拉伸诱导产生不同晶体结构和形态的现象表明, 经典网络拉伸模型中关于相同终态晶体的假设不再成立。不同晶核的空间对称性差异必然会引起终态自由能的改变 (主要表现为焓变), 而即使晶型一样, 晶体的形状或形态差异性 (如表面、厚度等) 也会造成终态自由能的偏差, 它们反映在图 1.4c 中的 ΔG_{fN} 上。

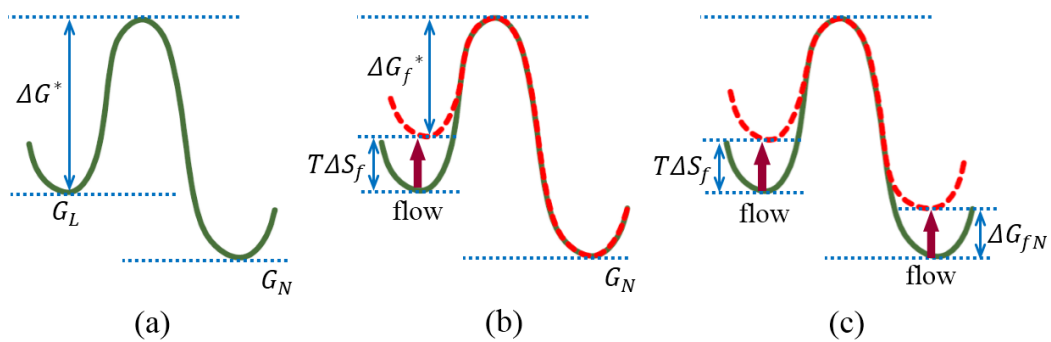


图1.4 高分子结晶过程中的吉布斯自由能图像: (a) 静态结晶; (b) 仅考虑链变形引起初始熔体熵减的经典网络拉伸模型; (c) 同时考虑初态熔体和终态晶体自由能变化的网络拉伸模型。

结合上述实验现象, 尤其是成核临界应变对拉伸温度的依赖关系, Liu 等人通过耦合流动场作用下初始熔体熵减和终态晶核自由能变化, 发展了新的网络拉伸模型 (entropic reduction-energy change, ER-EC), 表达式如下:

$$\frac{1}{T_c(\alpha_i)} = \frac{1}{T_c(1)} - \frac{vk(\alpha_i^2 + 2/\alpha_i - 3)}{2\Delta H(1 - 4\sigma_e / \Delta Hl^*)} \quad (1.1)$$

其中, $T_c(1)$ 和 $T_c(\alpha_i)$ 是拉伸比分别为 1 和 α_i 时对应的结晶温度, l^* 是临界核厚度, v 是网络链数密度^[39]。ER-EC 模型几乎考虑了所有可能影响到初始熔体 (α_i) 和终态晶体自由能 (α_e 、 ΔH 、 l^*) 变化的因素, 能够解释除了中间有序结构之外的大部分流动场诱导高分子结晶实验现象。流动场对成核速率的加速效果体现在初始熔体熵减和终态晶核自由能变化上, 而新品型的生成主要反映在焓变 ΔH 上, 晶体形态的变化则可通过 σ_e 和 l^* 两个参量进行表征。根据 ER-EC 模型, OLC、OSC、HSC 对应的临界晶核厚度经估算分别为 10、100、500 纳米量级。因此, 单纯从晶核厚度的变化上看, 片晶核 (l^* 小) 向 shish 核 (l^* 大) 转变是一个很自然的过程, 并不需要有关于链构象信息的假设。这里需要强调的是, ER-EC 模型仍然是基于经典成核理论的两相模型, 没有考虑可能存在的中间有序体, 比如

非晶预有序结构等，而这些中间有序体将会改变图 1.4 中熔体到晶体的自由能图像，使得流动场诱导高分子结晶的研究显得更加复杂化。

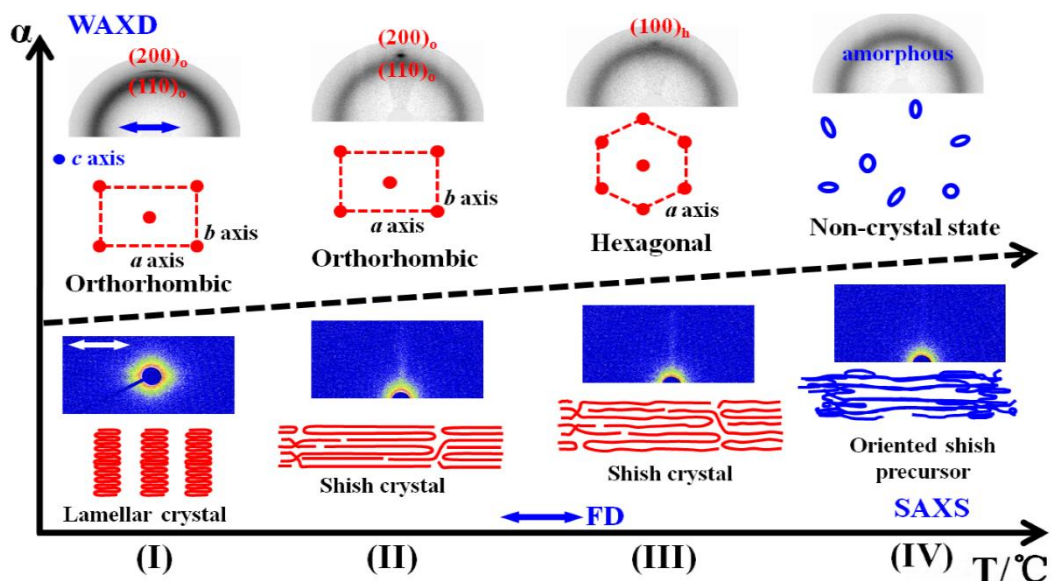


图1.5 单轴拉伸交联聚乙烯熔体过程中应变 (α) -温度 (T) 空间上的结构演化。宽角 X 射线衍射 (WAXD) 表征了结晶晶型, 小角 X 射线散射 (SAXS) 表征了结晶形态, 样品拉伸 (FD) 沿水平方向^[39]。

再者, 关注终态晶体自由能差异能帮助我们理解甚至调控流动场诱导结晶在三维空间上的晶体取向。在对天然橡胶施加单轴受限拉伸时, Zhou 等人发现了多晶体的近似单晶取向 (图 1.6)^[94], 晶体 c 轴和 a 轴分别沿着拉伸和受限方向, 这与普通自由单轴拉伸实验不同, 即仅有 c 轴沿拉伸方向取向。随后的分子动力学模拟结果表明, 当相同应力沿不同方向施加到晶体上时, 晶体 a 轴沿受限方向取向将会带来更低的自由能, 这就是 a 轴沿受限方向取向而不是 b 轴的主要原因。该实验证明了通过设计特殊多维流场实现多晶体的单晶取向在技术上的可行性。如果将多晶体的单晶取向调控应用到其他聚合物中, 对于我们制造功能化的结晶性高分子材料具有重要意义, 比如材料具备出色的光学、力学、电学等各项异性。

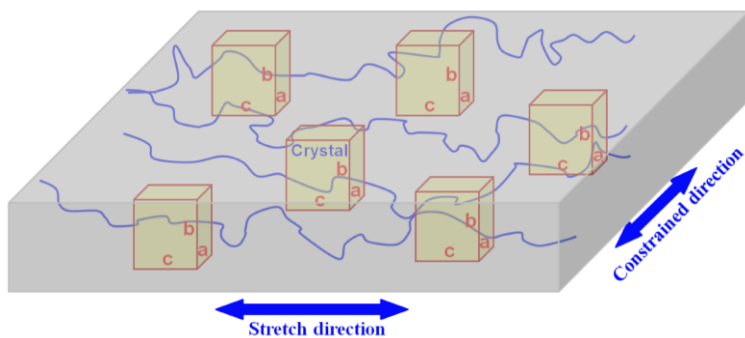


图1.6 天然橡胶单轴拉伸时多晶体的单晶取向示意图。黄色立方体代表晶核或晶粒, a、b、

c 分别表示不同的晶轴。

1.3 流动场诱导中间有序结构

以上关于流动场诱导高分子结晶的热力学处理是基于经典成核理论的两相模型，高分子链被粗粒化成以 Kuhn 长度为基本组成单元。然而，流动场诱导结晶可能是一个多步骤、精确分子排列的过程，涉及到链内构象、链间取向以及密度等不同尺度的结构转变^[95-97]，它们直接与高分子链的多尺度特性相关联。在本部分的论述中，我们将首先介绍可能存在于初始熔体和终态晶体之间的中间有序结构，随后进一步讨论它们在结晶过程中的耦合关系。

1.3.1 构象有序

单链构象有序对于生物高分子材料的功能性表达具有重要作用，比如 DNA 分子的螺旋化转变 (CHT)^[98-100]，它很早就被研究者所关注。关于 CHT 的理论描述最早可以追溯到 Zimm-Bragg 模型^[101]，该模型假设了分子链只有两种可能的构象状态，即自由卷曲和螺旋态。通过忽略这两种状态的混合熵，分子链被假定成一种双嵌段聚合物，包含自由卷曲和螺旋两个部分。因此单链自由能可表示成 $F_{ch} = \chi N \Delta F + 2 \Delta f_t + F_{coil}$ ，式中 N 是长度为 a 的单体单元个数， χ 是螺旋的含量， Δf 是两嵌段界面处单体相比于纯螺旋态单体的自由能增加量， F_{coil} 是卷曲部分的自由能。 F_{coil} 可以通过高斯链的近似无规行走进行推导，表达式为 $F_{coil} = 3(R - \gamma a N \chi)^2 / [2(1 - \chi) N a^2]$ ，式中 R 是整链的末端距， γ 是一个常数因子，表征了形成螺旋时引起的有效链长的减小，因此它是由螺旋类型有关^[102]。从以上的理论描述中可以预测，从卷曲到螺旋的构象转变对流动场作用下发生的分子链取向或者拉伸比较敏感（如图 1.7 所示），原因是外场功不仅能直接增大 R ，同时也会引起 F_{ch} 增加，这些将导致总体螺旋含量的变化。流动场诱导 CHT 已经在天然生物高分子体系中广泛报道，比如 DNA、肌动蛋白纤维以及其他多肽链等^[99,103]。

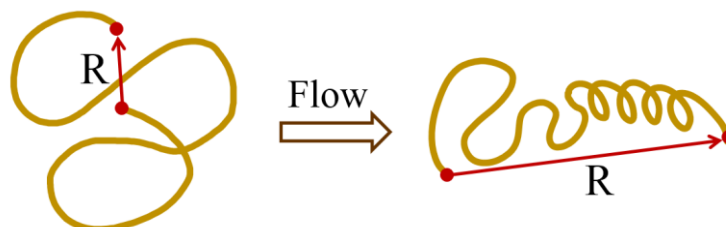


图1.7 流动场诱导单链 coil-helix 转变 (CHT)。

流动场诱导链构象有序被证明同样存在于许多合成的结晶性高分子材料中，比如 iPP^[23,64]、iPS^[104]中的 CHT，PE^[105,106]、PET^[107]中的 *gauche-trans* 转变等。

聚合物链段需要具备一定的构象有序才能排入晶格中, 比如 PE-正交晶中链段采取全 *trans* 构象和 iPP- α 晶中为 3/1 螺旋构象。对于弄清结晶开始之前的链构象变化信息, 红外 (IR) 和拉曼 (Raman) 光谱是两种有效的表征手段, 正如 Snyder^[108]和 Zhu^[109]等人通过计算和实验证实了不同螺旋长度或者局部环境将导致 iPP 链段呈现不同的构象吸收峰。对于 iPP 而言, 红外吸收峰 940、1220、1167、1303、1330、841、998、900、808、1100 和 973 cm^{-1} 分别对应链段构象有序度从高到低, 其中 1220、841、998 和 1100 cm^{-1} 分别代表了包含 14、12、10 和 6 个单体单元的螺旋生成。Geng 等人采用傅里叶红外光谱原位跟踪了 iPP 熔体在剪切条件下的链构象变化^[64], 发现 1100 和 998 cm^{-1} 吸收峰 (短螺旋) 强度在剪切过程中有一个突然的增加 (图 1.8)。但是当剪切停止之后, 它们则逐渐减小, 同时伴随着 841 cm^{-1} 吸收峰 (长螺旋) 的增强, 这种现象暗示了剪切停止之后, 可能存在短螺旋向长螺旋的转变。而整个过程中 1220 cm^{-1} 吸收峰 (晶体) 的缺失表明流动场诱导 CHT 的发生并不依赖于晶体。类似地, Yamamoto 进行的分子动力学模拟证明快速的单轴拉伸也能诱导无定型 iPP 分子链发生螺旋化转变, 从而加速结晶过程^[110]。这些实验和模拟证据表明流动场诱导高分子结晶是一个多步骤的过程, 不仅涉及原子周期性排列, 同时还有链段构象有序等。紧接着, 下一个问题就是流动场诱导的链构象有序与成核之间的关系。

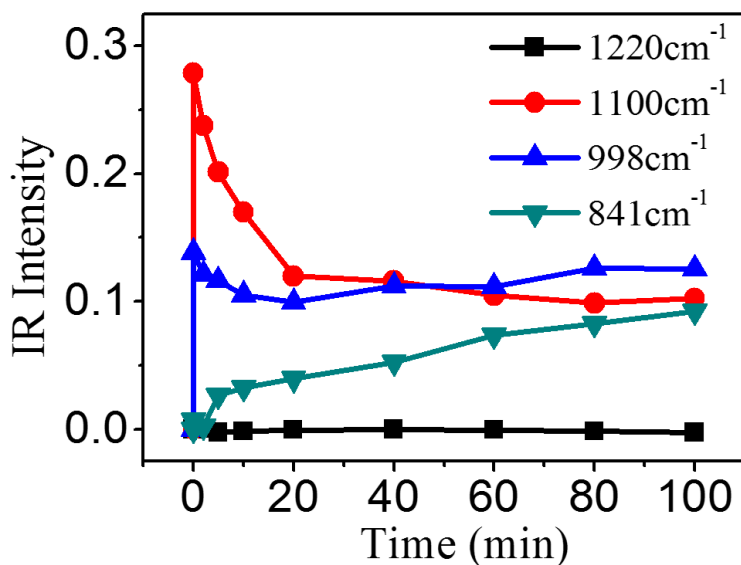


图1.8 iPP 熔体经历 170 °C 的剪切变形 (180 mm^3/s) 后, 其 1220、1100、998 和 841 cm^{-1} 红外吸收峰强度随等温时间的变化^[64]。

1.3.2 密度涨落

除了链段尺度上的构象有序, 一些实验研究发现小角 X 射线散射 (SAXS) 观察到的密度涨落信号要早于宽角 X 射线衍射 (WAXD) 的晶体信号^[111-113], 这表明熔体密度涨落早于晶体出现。对于流动场诱导高分子结晶而言, 主要有两种

密度涨落形式。一种是沿赤道方向(垂直于链变形方向)的 SAXS 条纹信号^[24,39], 反映了棒状纤维聚集体的生成,它具有比周围熔体更高的密度,同时沿流场方向取向。另一种是沿子午线方向(平行于链变形方向)处于一定散射矢量范围内的信号,说明发生了沿流场方向的密度涨落^[114]。第一种情况通常涉及非晶 shish 结构的形成,而第二种则被认为与液液相分离有关。无论是哪种形式的密度涨落,可以判定在无定型熔体转变成有序晶体过程中,部分链段可能聚集成具有一定有序度的中间结构,而这种中间有序结构表现出比熔体更高的密度。

1.3.3 Isotropic-Nematic 转变

当高分子链上出现螺旋等有序构象时,它们将在成核过程中展现出部分刚性链段的行为,尽管本质上仍然是柔性链。这些构象有序的链段可能成为基本组成单元,进一步促进介于自由溶体和有序晶体之间的中间有序结构生成,比如导致 Isotropic-Nematic 转变。在 Isotropic-Nematic 转变的理论中^[115,116],有序链段或刚性链段长度(l)的增加将导致其排除体积(V_{excl})增大,满足关系式 $V_{excl} = 2bl^2 |\sin\theta|$, 式中 θ 表示相邻刚性链段之间的夹角, b 为刚性链段的横截面积。一旦 l 超过某一临界值时,刚性链段会自发地进行平行排列(即 θ 减小),以减小自身排除体积和系统吉布斯自由能,从而导致 Nematic 相的出现。对于 iPP 熔体,红外光谱中 841 cm^{-1} 构象吸收峰对应的是具有 12 个单体长度的螺旋。由理论计算可知,iPP 发生 Isotropic-Nematic 转变需要的临界螺旋长度大约含 11 个单体。因此在图 1.8 中, 841 cm^{-1} 构象吸收峰早于 1220 cm^{-1} 晶体峰出现可能表明发生了 Isotropic-Nematic 转变。需要注意的是,流动场施加过程中也可能直接诱导 Isotropic-Nematic 转变,之前论述的 SAXS 信号早于 WAXD 晶体信号出现可能归因于 Nematic 有序体的生成。

1.3.4 记忆效应表征的中间有序体

以上研究试图找到直接的实验证据,来说明在初态熔体和终态晶体之间存在中间有序结构。从另一方面,对熔体记忆效应的研究也能间接反映出可能的中间态,尽管目前还难以明确地表征出它们的具体结构^[18,30,117-120]。通过冷却含有这些中间有序态结构的熔体并分析相应的结晶动力学或者晶体形态演化,我们能在一定程度上获取与它们相关的一些特性,比如存活时间、密度分布以及取向等。Cavallo 等人在 iPP 熔体结晶实验中发现,中间有序态结构在高温保持时会逐渐熔融松弛,从而失去对结晶的记忆效应,以此表征其热稳定性^[121]。为了描述记忆效应对成核的贡献,Ziabicki 等人根据多维晶体成核理论提出了一个简单的非平衡模型^[122],随后 Roozmond 等人又对其进行了修正和扩展^[123,124]。在该模型中,流动场被认为不仅能改变中间有序体的临界尺寸,同时也能决定其尺寸分布,

进而影响最终的晶体成核密度。Su 等人利用同步辐射微焦点 X 射线衍射（高强度、高空间分辨）研究了剪切诱导 iPP 熔体结晶动力学^[125]，发现熔体在经历不同温度的高温剪切后，降至同一低温时会表现出不同的成核速率，如图 1.9 所示。尽管 170 和 175 °C 下高温剪切过程中 WAXD 没有观察到晶体信号，但是随后降温至 138 °C，能观察到柱状晶体生成，并且相比于 180 °C 剪切的熔体具有更快的成核动力学，说明剪切的确诱导生成一些有序结构。另外，比较有意思的是 175 °C 剪切的熔体在降温至 138 °C 等温结晶过程中，存在一个明显的诱导期，说明 175 °C 下剪切诱导的有序结构是一种非晶预有序体，这是因为如果它们是晶核的话，低温时将直接观察到晶体生长过程，几乎没有诱导期存在。因此，尽管研究记忆效应是一种间接的方法，但是它也能在一定程度上证明流动场诱导中间有序体的存在。

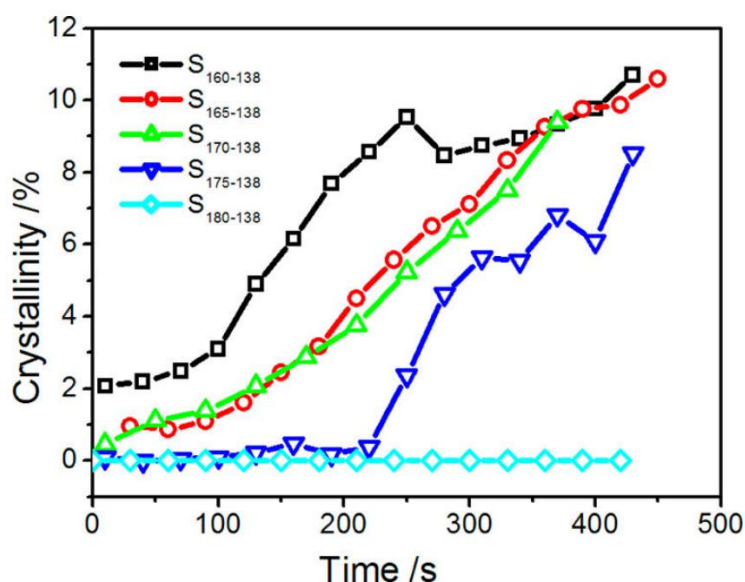


图1.9 纤维表面附近的 iPP 熔体经历不同温度下的高温剪切后，降温至 138°C 时结晶度随等温时间的变化。字母 S 下角标第一个数字表示剪切温度，第二个数字表示结晶温度^[125]。

1.3.5 不同尺度中间有序体的耦合

可以预见，聚合物熔体向晶体转变是一个不同尺度或维度的中间有序结构相互耦合的过程，然而目前尚缺乏足够的实验证据来证明耦合是如何发生的。结合拉伸流变、原位 SAXS 和 WAXD 测试技术，Cui 等人发现在拉伸诱导 iPP 结晶过程中，中间有序体的生成对温度表现出弱依赖性，不同温度下拉伸几乎对应相同的结构生成临界应变 2.83，表明了应变控制的机制^[126]。通过引入 CHT 和 Isotropic-Nematic 转变理论，他们提出了一个 coil→helix→precursor→crystal 的多步骤流动场诱导结晶模型来解释中间有序体形成的应变控制机制，如图 1.10 所示。其中，前面提到的傅里叶红外光谱测试（图 1.8）支持了 iPP 熔体在结晶之

前发生 CHT。在 高分子溶液或混合物中，研究者曾提出应力-浓度涨落模型来解释流动场诱导相分离的发生^[113,127,128]。与之相类似，我们推测应力-构象/取向-密度耦合可能发生在流动场诱导高分子结晶过程中。尽管单个有序化过程的热力学理论已经被构建出，比如 CHT^[100]、Isotropic-Nematic 转变^[115,116]以及构象-密度耦合^[49]等，但是耦合所有这些过程的理论工作尚未开展，而这可能是揭示流动场诱导高分子结晶分子机制的关键。

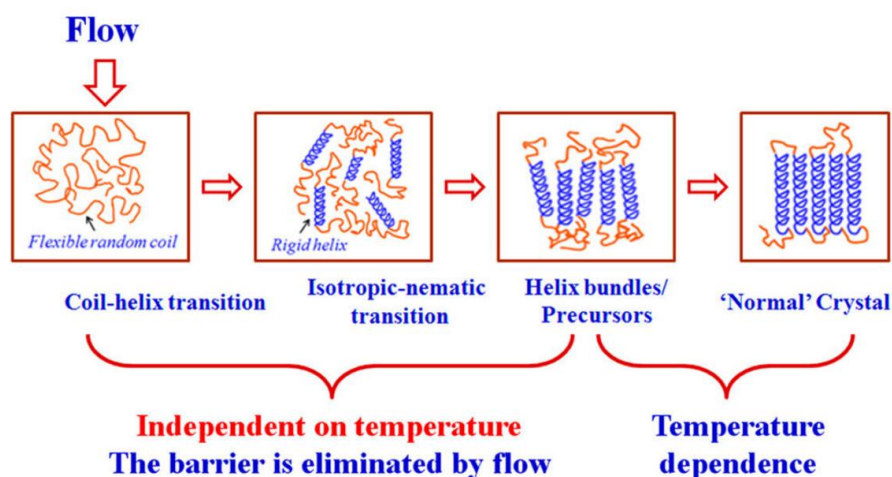


图1.10 流动场诱导 iPP 结晶中涉及不同尺度的有序化过程^[126]。

1.4 非平衡形态和结构相图

流动场作用下，结构演变是一个典型的非平衡过程，流动场对结晶相变的推动作用远远大于单纯的热涨落。因此，在流场参数空间上建立流动场诱导高分子结晶非平衡热力学相图，对于描述其非平衡动力学路径而言十分重要。其他体系中已经构建的非平衡相图通常将流场强度（应力或应变速率）和温度作为变量，描述其对相变行为的影响，比如胶体粒子的 jamming 相图^[129]、表面活性剂的结晶相图^[130]等。对高分子熔体而言，施加流动场已经被证明能够产生新的结晶相（如 iPP 的 β 晶^[38]、PE 的六方相^[39]等）和新的动力学路径（如中间相或介晶相^[66]），表明流动场的作用效果不仅限于 ERM 模型描述的加速结晶动力学。此外，随着流动场强度增加，球晶、取向片晶、shish-kebab 等不同晶体形态可能依次出现，从而赋予材料不同的力学性能。就这方面而言，建立流动场诱导结晶相图对于预测和调控流场效应、优化高分子材料加工过程具有重要意义。

1.4.1 形态相图

基于 Meerveld 等人关于流动场诱导高分子结晶的流变学定义^[131]，Housmans 等人系统地构建了四个不同的流场区域^[132]，用于阐明流场参数（剪切速率 $\dot{\gamma}$ ，剪切时间 t_s 和剪切应变 γ ）和分子参数（reptation 松弛时间 τ_{rep} 和 Rouse 松弛时间

τ_s) 对结晶动力学 (t/t_Q , 流动场作用下的半结晶时间与静态条件下的半结晶时间之比) 和晶体形态的影响, 如图 1.11 所示。魏森贝格数 $W_i = \dot{\gamma}\tau$ 常用来定义链取向 ($W_{irep} = \dot{\gamma}\tau_{rep}$) 或链拉伸 ($W_{is} = \dot{\gamma}\tau_s$) 程度。在区域 I ($W_{irep} < 1, W_{is} < 1$), 分子链在极弱的流场下基本不发生取向或拉伸, 因此材料的结晶行为也基本不受影响, 与静态结晶一样 ($t/t_Q = 1$, 球晶)。进入区域 II ($W_{irep} > 1, W_{is} < 1$), 分子链发生取向, 生成变形或者更密的球晶, 同时结晶速率也加快, 主要源于初始成核点密度的增加。当增加流场强度到区域 III ($W_{irep} > 1, W_{is} > 1$) 时, 分子链开始表现出链拉伸而非简单链取向, 但是此时由于应变过小, 分子链仍保持高斯构象。相比于区域 III, 区域 IV 中分子链被强烈拉伸并偏离了高斯构象, 最终导致高取向结构产生, 比如 shish-kebab 等。需要强调的是, W_{irep} 和 W_{is} 仅仅是对能否达到相应相区剪切速率上的要求, 足够的剪切时间对于实现链拉伸也是必要的。因此区域 III 向 IV 的转变, 也就是 shish-kebab 的形成需要一个临界应变 $\lambda^*(T)$ 。另外需要注意的是, 图 1.11 中形态相图仅仅适合短期剪切的情况。如果区域 II 中晶核或者晶体在剪切过程中提前出现, 那么它们将作为物理交联点改变材料的流变特性, 导致系统松弛时间和魏森贝格数增加, 从而造成流动场从区域 II 转变到区域 III/IV。正如第二部分中论证的, 早期出现的晶核或者预有序体可能放大局部流场, 引起 shish 或者排核的形成。这种剪切过程中由于成核或者结晶引起的流场自增强效应已经被 Zuidema^[50]和 Peters^[133]等人模拟或者实验证实。

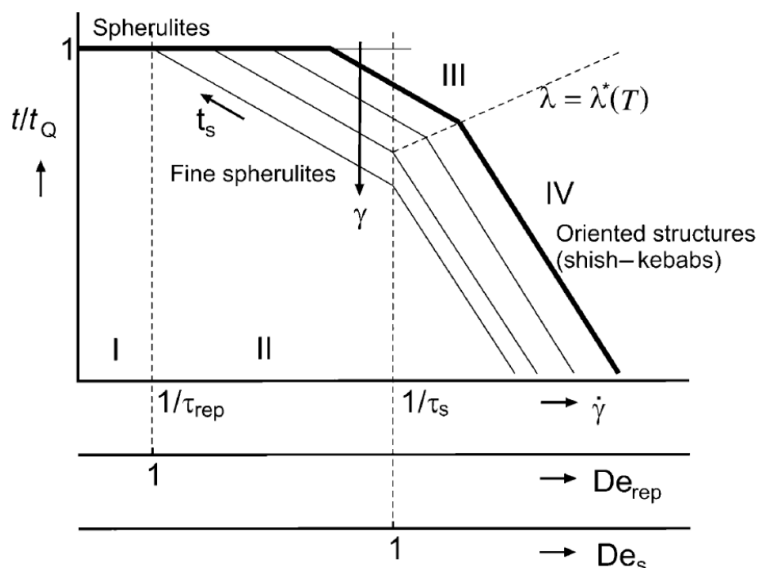


图1.11 流动场诱导高分子结晶形态相图^[132]。

1.4.2 结构相图

结合拉伸流变和原位 WAXD/SAXS 测试, Liu 等人在应变和温度参数空间

上尝试构建了交联聚乙烯熔体结构相图^[39,134], 如图 1.12 所示。由于交联样品具有近似无限长的链松弛时间, 所以应变速率 0.02 s^{-1} 对应着 $W_{is} \gg 1$, 即应变越大代表链取向或者拉伸越强。相图涉及三种不同的相: 熔体 (L)、非晶 shish (P, 暂且假设成一种热力学相) 和晶体 (C)。当拉伸温度低于 130°C 时, 能直接观察到 L-C 转变。可能原因是在低温条件下, 点状晶核形成动力学更快, 在进入 P 相区之前样品就发生了结晶。当温度高于 130°C 时, 热波动或者过冷度驱动成核受到一定抑制, 外加流场对结晶过程起着决定性的作用, 从而形成非平衡的 L-P-C 结构转变路径。Balzano 等人在 142°C 高速剪切 PE 熔体中也观察到了涉及 P 相形成的类似实验现象^[24]。通过进一步作热力学参数估算, P 相被证明对随后 P-C 转变和整个流动场诱导 PE 结晶起着至关重要的作用。

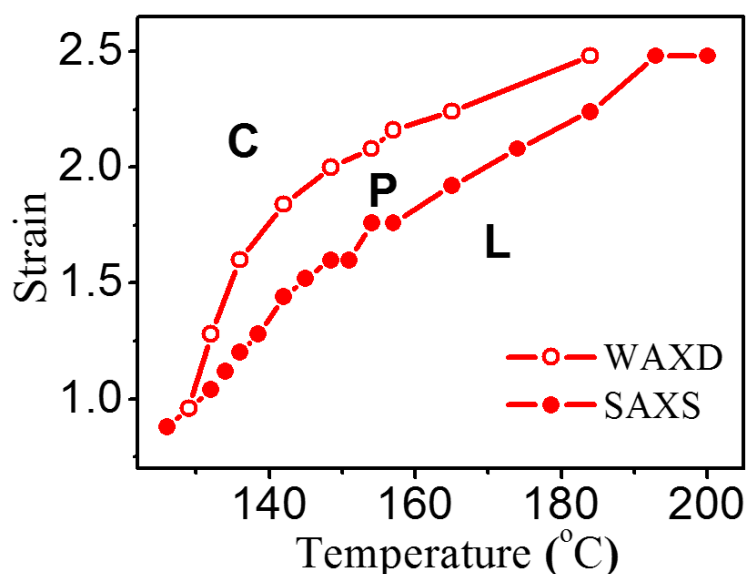


图1.12 流动场诱导交联聚乙烯熔体应变-温度结晶相图 (拉伸速率为 0.02 s^{-1}), 相界表示不同温度下拉伸时开始出现 SAXS 或 WAXD 结构信号的临界应变^[39]。

1.5 将来的研究方向

1.5.1 流动场诱导结晶的分子机制

鉴于高分子链结构的多尺度特性, 流动场诱导高分子结晶是一个多有序体相互耦合的过程, 涉及链内构象、链间取向和密度等不同尺度有序, 它们可以被定义为基本的序参量来描述结晶过程。完整而又具体的分子机制理应能够描述这些有序化过程如何发生、如何相互耦合直至最终成核。对高分子熔体施加流场作用, 分子链变形可能首先导致链内构象有序 (比如 CHT 或者 *gauche-trans* 转变等), 正如前面提到的傅里叶红外光谱-流变实验^[23,64]。借用 Olmsted 等人提出的链内构象有序与密度耦合的观点^[49], 并以构象有序作为中间过渡, 流动场诱导高分子

结晶可能会发生应力与密度耦合。另外,流动场诱导取向也是一个重要概念,但是取向-密度耦合在过去的研究中几乎没有被关注,它可能对结晶相变也有重要贡献,这在 Carton 和 Leibler 工作中略有涉及^[135]。因此,应力-构象/取向-密度耦合可能反映了流动场诱导高分子结晶的非平衡特性,这区别于平衡态相行为,需要将来更加深入的理论工作。

1.5.2 流动场诱导结晶的非平衡相图

尽管过去数十年积累了大量实验现象,但是仍缺乏系统而又完整的关于流动场诱导高分子结晶的非平衡热力学相图。介于熔体和晶体之间的预有序体或者中间有序结构是一种动力学状态还是热力学相?不同有序体何时出现、如何竞争或耦合?所有这些问题目前仍没有答案,制约着我们进一步发展流动场诱导高分子结晶的非平衡热力学模型。因此,在不同高分子体系中创建非平衡热力学相图显得十分必要且关键。除了从无序熔体到有序晶体转变的结晶相图,也需要建立流动场作用下逆向的熔融相图,可以预见它们对实际的工业加工过程具有重要指导意义。

1.5.3 超快 X 射线散射和流变方法学

结合流变学测试和原位结构检测是研究高分子结晶相变对流场参数依赖关系的有效手段。近期发展的超快 X 射线散射技术具备亚毫秒时间分辨能力,有助于捕捉可能存在的瞬态中间有序结构,同时也使得研究超高速流动场作用下远离平衡态的高分子相变行为成为可能(涉及更为复杂的相变过程)。类似于用应力和温度两个参数来描述复杂流体的非平衡相行为^[129,136],应力也可作为一种非平衡变量来描述高分子体系的结晶相变,主要原因是它直接反映了链变形程度,集合了应变和应变速率的效果。因此,高分子材料在流动场作用下真实的应力响应需要与结构演化进行关联,这对于理解材料非平衡结晶相变机制而言很重要。简而言之,我们需要发展一种实验方法,既能精确大范围地调控流动场参数、实现流变学测试,同时也能与超快 X 射线散射技术联用实现结构演化的在线检测^[137,138]。

1.5.4 非平衡分子动力学模拟

分子动力学模拟可以为高分子结晶相变的研究提供更多细节,实现在原子尺度上定量表征分子链变形、链内构象、链间取向和密度变化等。目前的非平衡分子动力学模拟已经重现了实际实验中观察到的部分现象,比如流动场对结晶动力学的加速效应^[35,53]、shish 核的生长、长短链分布对结晶的影响^[73]等。尽管过去十年中计算机模拟取得了巨大进步^[54,139],但是利用计算机模拟揭示真实的结晶

相变过程仍有很长的路要走,特别是在描述流动场诱导中间有序体生成和不同晶型转变方面。

1.6 小结

高分子结晶是一种从链构象无序向有序转变的过程,极易受外加流场影响和调控。由于高分子链的多尺度特性,流动场诱导高分子结晶通常涉及不同尺度的中间有序体生成,这些中间有序体发生相互耦合,共同促进晶体成核。在远离平衡条件下,热波动或过冷度不再是结晶发生的主要驱动力,而外加流场对相变起决定性作用,其对应的非平衡相行为也较为复杂。本绪论主要关注了流动场诱导高分子结晶的分子机制和相应的非平衡特性,总结和回顾过去工作的同时,对将来的研究进行了展望,可以总结为以下三个方面。首先,建立初始熔体的粗粒化描述方式与终态晶体的精确分子排列之间的联系。其次,将链内构象、链间取向和密度涨落等中间结构演化引入到从熔体到晶体的结晶相变中,同时明确不同尺度有序化之间的相互耦合关系。最后,构建流动场诱导高分子结晶的非平衡热力学相图,为精确调控高分子材料的工业加工过程提供指导。

1.7 本论文的研究内容和意义

高分子材料工业加工通常涉及高速、大应变的远离平衡态条件,此时应力或者应变主导结晶相变,而依赖于温度和热涨落的成核和生长过程被削弱。受限于样品装置和结构测试技术,过去的研究更多地关注低速、小应变或应力松弛之后的结构演化,这实际上并没有达到真正意义上的远离平衡,限制了我们对流动场诱导高分子结晶非平衡物理特性的理解。针对模型研究与工业加工的脱节,本论文一方面在研究技术上开展工作,包括研制立式小角 X 射线散射装置和发展超快 X 射线散射-拉伸流变实验方法。另一方面关注流动场施加过程中以及停止后初期阶段的链构象和结构转变,包括结晶的动力学路径、不同相之间的热力学稳定性和动力学竞争等,最终将结构或形态转变以温度-流场强度二维相图的形式展现出来。具体开展的工作如下:

(1) 为实现在线研究高分子材料在工业加工环境下的结构演变行为,研制了一台立式布局的小角 X 射线散射装置。立式布局可以为样品操作提供开放自由的空间,便于与大型的高分子材料加工设备联用。采用特殊设计的地基池子和塔形钢结构(竖直跨度约 12 m)安装 X 射线光源、狭缝准直系统、真空散射光路和 X 射线探测器等,确保了系统工作的高精度、高稳定性以及抗干扰能力。该装置可实现的最大结构测试尺度为 420 nm,满足从片晶到微孔的检测需求。

(2) 设计了两步拉伸实验方案,研究流动场诱导高分子结晶早期阶段发生

的取向链松弛、晶体成核和生长等过程。通过分析样品结晶动力学、晶体取向参数和机械应力响应等对两步拉伸间隔时间的依赖关系,我们将过冷熔体经历一步变形后的结构演化定义为三个阶段,对应着取向链网络向晶体网络转变的动力学过程。

(3) 将同步辐射时间分辨小角、宽角 X 射线散射与拉伸流变技术联用,在温度-应力参数空间上构建了流动场诱导聚乙烯的非平衡结晶和熔融相图。相图包含四个相区,分别为熔体、非晶 δ 相、六方晶和正交晶,其中非晶 δ 相被证明是一种热力学相而不是动力学状态。不同相之间存在热力学稳定性和动力学竞争交互作用,导致了丰富的结晶/熔融动力学路径和多样化的终态结构。温度-应力非平衡相图在本质上区别于温度-压力平衡相图,对聚乙烯材料工业加工具有重要指导意义。

(4) 采用超快小角和宽角 X 射线散射对流动场诱导聚 1-丁烯的结构与形态转变进行研究。通过比较 Form II 和 Form III 晶体在不同实验条件下的含量,发现二者之间存在明显的动力学竞争,强流场更有利于生成具有高熵和低结构有序度的 Form III。在晶体形态方面,升高拉伸温度会导致网络向 shish 转变。因此,我们在应变速率和温度参数空间上分别构建了聚 1-丁烯的非平衡结构和形态相图,它们对于优化聚 1-丁烯材料的工业加工具有指导意义。

参考文献

- [1] Gough J. A description of a property of caoutchouc on indian rubber; with some reflections on the case of the elasticity of this substance [J]. Mem. Lit. Phil. Soc. Manchester, 1805, 1, 288-295.
- [2] Pennings A, Kiel A. Fractionation of polymers by crystallization from solution, III. On the morphology of fibrillar polyethylene crystals grown in solution [J]. Colloid. Polym. Sci., 1965, 205, 160-162.
- [3] Haas TW, Maxwell B. Effects of shear stress on the crystallization of linear polyethylene and polybutene - 1 [J]. Polym. Eng. Sci., 1969, 9, 225-241.
- [4] Pennings A, Van der Mark J, Kiel A. Hydrodynamically induced crystallization of polymers from solution [J]. Kolloid-Z. u. Z. Polymere, 1970, 237, 336-358.
- [5] Kobayashi K, Nagasawa T. Crystallization of sheared polymer melts [J]. J. Macromol. Sci., Phys. B, 1970, 4, 331-345.
- [6] Mackley M, Keller A. Flow induced crystallization of polyethylene melts [J]. Polymer, 1973, 14, 16-20.
- [7] Bayer R, Elia A, Seferis JC. Structural characterization of polyethylene injection molded by elongational flow [J]. J. Polym. Eng., 1984, 4, 201-220.
- [8] Eder G, Janeschitz-Kriegl H, Liedauer S. Crystallization processes in quiescent and moving polymer melts under heat transfer conditions [J]. Prog. Polym. Sci., 1990, 15, 629-714.
- [9] Varga J. Supermolecular structure of isotactic polypropylene [J]. J. Mater. Sci., 1992, 27, 2557-2579.
- [10] Keller A, Kolnaar HWH. Flow Induced Orientation and Structure Formation [M]. In Processing of Polymers; Meijer, H. E. H., Ed.; VCH: New York, 1997; Vol. 18, pp 189-268.
- [11] Liedauer S, Eder G, Janeschitz-Kriegl H, et al. On the kinetics of shear induced crystallization in polypropylene [J]. Int. Polym. Proc., 1993, 8, 236-244.
- [12] Kumaraswamy G, Issaian AM, Kornfield JA. Shear-enhanced crystallization in isotactic polypropylene. 1. Correspondence between in situ rheo-optics and ex situ structure determination [J]. Macromolecules, 1999, 32, 7537-7547.
- [13] Somani RH, Hsiao BS, Nogales A, et al. Structure development during shear flow-induced crystallization of i-PP: in-situ small-angle X-ray scattering study [J]. Macromolecules, 2000, 33, 9385-9394.
- [14] Heeley E, Maidens A, Olmsted P, et al. Early stages of crystallization in isotactic polypropylene [J]. Macromolecules, 2003, 36, 3656-3665.

- [15] Janeschitz-Kriegl H. How to understand nucleation in crystallizing polymer melts under real processing conditions [J]. *Colloid. Polym. Sci.*, 2003, 281, 1157-1171.
- [16] Elmoumni A, Winter HH, Waddon AJ, et al. Correlation of material and processing time scales with structure development in isotactic polypropylene crystallization [J]. *Macromolecules*, 2003, 36, 6453-6461.
- [17] Huo H, Jiang S, An L, et al. Influence of shear on crystallization behavior of the β phase in isotactic polypropylene with β -nucleating agent [J]. *Macromolecules*, 2004, 37, 2478-2483.
- [18] Azzurri F, Alfonso GC. Lifetime of shear-induced crystal nucleation precursors [J]. *Macromolecules*, 2005, 38, 1723-1728.
- [19] Zhu P-w, Tung J, Phillips A, et al. Morphological development of oriented isotactic polypropylene in the presence of a nucleating agent [J]. *Macromolecules*, 2006, 39, 1821-1831.
- [20] Baert J, Puyvelde PV, Langouche F. Flow-induced crystallization of PB-1: from the low shear rate region up to processing rates [J]. *Macromolecules*, 2006, 39, 9215-9222.
- [21] Ning N, Luo F, Pan B, et al. Observation of shear-induced hybrid shish kebab in the injection molded bars of linear polyethylene containing inorganic whiskers [J]. *Macromolecules*, 2007, 40, 8533-8536.
- [22] Hashimoto T, Murase H, Ohta Y. A new scenario of flow-induced shish-kebab formation in entangled polymer solutions [J]. *Macromolecules*, 2010, 43, 6542-6548.
- [23] An H, Zhao B, Ma Z, et al. Shear-induced conformational ordering in the melt of isotactic polypropylene [J]. *Macromolecules*, 2007, 40, 4740-4743.
- [24] Balzano L, Kukalyekar N, Rastogi S, et al. Crystallization and dissolution of flow-induced precursors [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2008, 100, 048302.
- [25] Mykhaylyk OO, Chambon P, Graham RS, et al. The specific work of flow as a criterion for orientation in polymer crystallization [J]. *Macromolecules*, 2008, 41, 1901-1904.
- [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, 6760-6771.
- [27] Kimata S, Sakurai T, Nozue Y, et al. Molecular basis of the shish-kebab morphology in polymer crystallization [J]. *Science*, 2007, 316, 1014-1017.
- [28] Shen B, Liang Y, Kornfield JA, et al. Mechanism for shish formation under shear flow: An interpretation from an in situ morphological study [J]. *Macromolecules*, 2013, 46, 1528-1542.
- [29] Ma Z, Balzano L, van Erp T, et al. Short-term flow induced crystallization in isotactic polypropylene: How short is short? [J]. *Macromolecules*, 2013, 46, 9249-9258.
- [30] Hamad FG, Colby RH, Milner ST. Lifetime of Flow-Induced Precursors in Isotactic

- Polypropylene [J]. *Macromolecules*, 2015, 48, 7286-7299.
- [31] Ogino Y, Fukushima H, Takahashi N, et al. Crystallization of isotactic polypropylene under shear flow observed in a wide spatial scale [J]. *Macromolecules*, 2006, 39, 7617-7625.
- [32] Matsuba G, Sakamoto S, Ogino Y, et al. Crystallization of polyethylene blends under shear flow. Effects of crystallization temperature and ultrahigh molecular weight component [J]. *Macromolecules*, 2007, 40, 7270-7275.
- [33] Kornfield JA, Kumaraswamy G, Issaian AM. Recent advances in understanding flow effects on polymer crystallization [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2002, 41, 6383-6392.
- [34] Janeschitz-Kriegl H, Ratajski E, Stadlbauer M. Flow as an effective promotor of nucleation in polymer melts: a quantitative evaluation [J]. *Rheol. Acta*, 2003, 42, 355-364.
- [35] Graham RS, Olmsted PD. Coarse-grained simulations of flow-induced nucleation in semicrystalline polymers [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2009, 103, 115702.
- [36] Housmans J-W, Steenbakkens RJ, Roozmond PC, et al. Saturation of pointlike nuclei and the transition to oriented structures in flow-induced crystallization of isotactic polypropylene [J]. *Macromolecules*, 2009, 42, 5728-5740.
- [37] Graham RS, Olmsted PD. Kinetic Monte Carlo simulations of flow-induced nucleation in polymer melts [J]. *Faraday Discuss.*, 2010, 144, 71-92.
- [38] Somani RH, Hsiao BS, 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, 5902-5909.
- [39] 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, 6813-6823.
- [40] Wang D, Shao C, Zhao B, et al. Deformation-induced phase transitions of polyamide 12 at different temperatures: an in situ wide-angle X-ray scattering study [J]. *Macromolecules*, 2010, 43, 2406-2412.
- [41] Liu Y, Cui K, Tian N, et al. Stretch-Induced Crystal-Crystal Transition of Polybutene-1: An in Situ Synchrotron Radiation Wide-Angle X-ray Scattering Study [J]. *Macromolecules*, 2012, 45, 2764-2772.
- [42] Hsiao BS, Yang L, Somani RH, et al. Unexpected shish-kebab structure in a sheared polyethylene melt [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2005, 94, 117802.
- [43] Roozmond PC, Ma Z, Cui K, et al. Multimorphological crystallization of Shish-Kebab structures in isotactic polypropylene: quantitative modeling of parent-daughter crystallization kinetics [J]. *Macromolecules*, 2014, 47, 5152-5162.

- [44] 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, 6600-6610.
- [45] 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, 3650-3654.
- [46] Flory PJ. Thermodynamics of crystallization in high polymers. I. Crystallization induced by stretching [J]. *J. Chem. Phys.*, 1947, 15, 397-408.
- [47] Yeh GS, Hong K. Strain - induced crystallization, Part III: Theory [J]. *Polym. Eng. Sci.*, 1979, 19, 395-400.
- [48] Ziabicki A. Generalized theory of nucleation kinetics. IV. Nucleation as diffusion in the space of cluster dimensions, positions, orientations, and internal structure [J]. *J. Chem. Phys.*, 1986, 85, 3042-3057.
- [49] Olmsted PD, Poon WC, McLeish T, et al. Spinodal-assisted crystallization in polymer melts [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1998, 81, 373.
- [50] Zuidema H, Peters GW, Meijer HE. Development and validation of a recoverable strain-based model for flow-induced crystallization of polymers [J]. *Macromol. Theory Simul.*, 2001, 10, 447-460.
- [51] Hu W, Frenkel D, Mathot VB. Simulation of shish-kebab crystallite induced by a single prealigned macromolecule [J]. *Macromolecules*, 2002, 35, 7172-7174.
- [52] Dukovski I, Muthukumar M. Langevin dynamics simulations of early stage shish-kebab crystallization of polymers in extensional flow [J]. *J. Chem. Phys.*, 2003, 118, 6648-6655.
- [53] Ko MJ, Waheed N, Lavine MS, et al. Characterization of polyethylene crystallization from an oriented melt by molecular dynamics simulation [J]. *J. Chem. Phys.*, 2004, 121, 2823-2832.
- [54] Graham RS. Modelling flow-induced crystallisation in polymers [J]. *Chem. Commun.*, 2014, 50, 3531-3545.
- [55] Roozmond PC, van Drongelen M, Ma Z, et al. Modeling flow-induced crystallization in isotactic polypropylene at high shear rates [J]. *J. Rheol.*, 2015, 59, 613-642.
- [56] Keller A, Kolnaar JWH. Chain extension and orientation: Fundamentals and relevance to processing and products [J]. *Prog. Colloid Polym. Sci.*, 1993, 92, 81-102.
- [57] Coppola S, Grizzuti N, Maffettone PL. Microrheological modeling of flow-induced crystallization [J]. *Macromolecules*, 2001, 34, 5030-5036.
- [58] Cong Y, Liu H, Wang D, et al. Stretch-induced crystallization through single molecular force generating mechanism [J]. *Macromolecules*, 2011, 44, 5878-5882.

- [59] Lamberti G. Flow induced crystallisation of polymers [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2014, 43, 2240-2252.
- [60] Zhu S, Wang Z, Su F, et al. The influence of inertia and elastic retraction on flow-induced crystallization of isotactic polypropylene [J]. *J. Rheol.*, 2013, 57, 1281-1296.
- [61] Zhou W, Cui K, Tian N, et al. Disentanglement decelerating flow-induced nucleation [J]. *Polymer*, 2013, 54, 942-947.
- [62] Jaeger HM, Liu AJ. Far-from-equilibrium physics: An overview [J]. arXiv preprint arXiv:1009.4874, 2010.
- [63] Hemminger J, Fleming G, Ratner M Directing Matter and Energy: Five Challenges for Science and the Imagination; DOESC (USDOE Office of Science (SC)). 2007.
- [64] Geng Y, Wang G, Cong Y, et al. Shear-induced nucleation and growth of long helices in supercooled isotactic polypropylene [J]. *Macromolecules*, 2009, 42, 4751-4757.
- [65] García Gutiérrez M-C, Alfonso GC, 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, 478-485.
- [66] Li L, de Jeu W. Flow-induced mesophases in crystallizable polymers [J]. *Adv. Polym. Sci.*, 2005, 181, 75-120.
- [67] Ma Z, Balzano L, Portale G, et al. Flow induced crystallization in isotactic polypropylene during and after flow [J]. *Polymer*, 2014, 55, 6140-6151.
- [68] Hayashi Y, Matsuba G, Zhao Y, et al. Precursor of shish-kebab in isotactic polystyrene under shear flow [J]. *Polymer*, 2009, 50, 2095-2103.
- [69] Swartjes FHM. Stress Induced Crystallization in Elongational Flow[D]. PhD Thesis, Eindhoven University of Technology, 2001.
- [70] 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, 3435-3443.
- [71] Mackley M, Keller A. Flow induced polymer chain extension and its relation to fibrous crystallization [J]. *Philos. Trans. R. Soc. (London)*, 1975, 278, 29-66.
- [72] Yang L, Somani RH, Sics I, et al. Shear-induced crystallization precursor studies in model polyethylene blends by in-situ rheo-SAXS and rheo-WAXD [J]. *Macromolecules*, 2004, 37, 4845-4859.
- [73] Wang M, Hu W, Ma Y, et al. Orientational relaxation together with polydispersity decides precursor formation in polymer melt crystallization [J]. *Macromolecules*, 2005, 38, 2806-2812.

- [74] Yan T, Zhao B, Cong Y, et al. Critical strain for shish-kebab formation [J]. *Macromolecules*, 2009, 43, 602-605.
- [75] Cui K, Ma Z, Wang Z, et al. Kinetic Process of Shish Formation: From Stretched Network to Stabilized Nuclei [J]. *Macromolecules*, 2015, 48, 5276-5285.
- [76] Zhao B, Li X, Huang Y, et al. Inducing crystallization of polymer through stretched network [J]. *Macromolecules*, 2009, 42, 1428-1432.
- [77] De Gennes P. Coil - stretch transition of dilute flexible polymers under ultrahigh velocity gradients [J]. *J. Chem. Phys.*, 1974, 60, 5030-5042.
- [78] Zimm BH. Dynamics of polymer molecules in dilute solution: viscoelasticity, flow birefringence and dielectric loss [J]. *J. Chem. Phys.*, 1956, 24, 269-278.
- [79] Doi M, Edwards SF. *The Theory of Polymer Dynamics* [M]. Oxford University Press: New York, 1988.
- [80] Seki M, Thurman DW, Oberhauser JP, et al. Shear-mediated crystallization of isotactic polypropylene: The role of long chain-long chain overlap [J]. *Macromolecules*, 2002, 35, 2583-2594.
- [81] Fernandez-Ballester L, Thurman DW, 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, 6557-6570.
- [82] Mykhaylyk OO, Fernyhough CM, Okura M, et al. Monodisperse macromolecules—A stepping stone to understanding industrial polymers [J]. *Eur. Polym. J.*, 2011, 47, 447-464.
- [83] 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, 5477-5486.
- [84] 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, 7335-7350.
- [85] Turnbull D, Fisher JC. Rate of nucleation in condensed systems [J]. *J. Chem. Phys.*, 1949, 17, 71-73.
- [86] Wunderlich B. *Macromolecular Physics* [M]. Elsevier, 2012; Vol. 2.
- [87] Flory PJ. Thermodynamics of Crystallization in High Polymers II. Simplified Derivation of Melting - Point Relationships [J]. *J. Chem. Phys.*, 1947, 15, 684-684.
- [88] Flory PJ. Thermodynamics of crystallization in high polymers. IV. A theory of crystalline states and fusion in polymers, copolymers, and their mixtures with diluents [J]. *J. Chem. Phys.*, 1949, 17, 223-240.

- [89] Krigbaum WR, Roe RJ. Diffraction study of crystallite orientation in a stretched polychloroprene vulcanizate [J]. *J. Polym. Sci., Part A*, 1964, 2, 4391-4414.
- [90] Yeh GS, Hong K, Krueger D. Strain - induced crystallization, Part IV: Induction time analysis [J]. *Polym. Eng. Sci.*, 1979, 19, 401-405.
- [91] Yamamoto M, White JL. Theory of deformation and strain - induced crystallization of an elastomeric network polymer [J]. *J. Polym. Sci., Part A-2*, 1971, 9, 1399-1415.
- [92] Doi M, Edwards SF. Dynamics of concentrated polymer systems. Part 2.—Molecular motion under flow [J]. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 1978, 74, 1802-1817.
- [93] Tian N, Zhou W, Cui K, et al. Extension flow induced crystallization of poly (ethylene oxide) [J]. *Macromolecules*, 2011, 44, 7704-7712.
- [94] Zhou W, Meng L, Lu J, et al. Inducing uniform single-crystal like orientation in natural rubber with constrained uniaxial stretch [J]. *Soft Matter*, 2015, 11, 5044-5052.
- [95] Gee RH, Lacevic N, Fried LE. Atomistic simulations of spinodal phase separation preceding polymer crystallization [J]. *Nature Mater.*, 2006, 5, 39-43.
- [96] Tanaka H. Roles of bond orientational ordering in glass transition and crystallization [J]. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2011, 23, 284115.
- [97] Tanaka H. Bond orientational ordering in a metastable supercooled liquid: a shadow of crystallization and liquid-liquid transition [J]. *J. Stat. Mech.*, 2010, 12, P12001.
- [98] Vedenov A, Dykhne AM, Frank-Kamenetskiĭ M. The helix-coil transition in DNA [J]. *Sov. Phys. Usp.*, 1972, 14, 715-736.
- [99] Smith SB, Finzi L, Bustamante C. Direct mechanical measurements of the elasticity of single DNA molecules by using magnetic beads [J]. *Science*, 1992, 258, 1122-1126.
- [100] Courty S, Gornall J, Terentjev E. Induced helicity in biopolymer networks under stress [J]. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2005, 102, 13457-13460.
- [101] Zimm BH, Bragg J. Theory of the phase transition between helix and random coil in polypeptide chains [J]. *J. Chem. Phys.*, 1959, 31, 526-535.
- [102] Kutter S, Terentjev EM. Networks of helix-forming polymers [J]. *Eur. Phys. J. E*, 2002, 8, 539-547.
- [103] Tamashiro MN, Pincus P. Helix-coil transition in homopolypeptides under stretching [J]. *Phys. Rev. E*, 2001, 63, 021909.
- [104] Zhao Y, Matsuba G, Moriwaki T, et al. Shear-induced conformational fluctuations of polystyrene probed by 2D infrared microspectroscopy [J]. *Polymer*, 2012, 53, 4855-4860.
- [105] Pigeon M, Prud'Homme RE, Pezolet M. Characterization of molecular orientation in polyethylene by Raman spectroscopy [J]. *Macromolecules*, 1991, 24, 5687-5694.

- [106] Chai C, Dixon N, Gerrard D, et al. Rheo-Raman studies of polyethylene melts [J]. *Polymer*, 1995, 36, 661-663.
- [107] Aji A, Guevremont J, Cole K, et al. Orientation and structure of drawn poly (ethylene terephthalate) [J]. *Polymer*, 1996, 37, 3707-3714.
- [108] Snyder R, Schachtschneider J. Valence force calculation of the vibrational spectra of crystalline isotactic polypropylene and some deuterated polypropylenes [J]. *Spectrochim. Acta*, 1964, 20, 853-869.
- [109] Zhu X, Yan D, Fang Y. In situ FTIR spectroscopic study of the conformational change of isotactic polypropylene during the crystallization process [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105, 12461-12463.
- [110] Yamamoto T. Molecular Dynamics of Crystallization in a Helical Polymer Isotactic Polypropylene from the Oriented Amorphous State [J]. *Macromolecules*, 2014, 47, 3192-3202.
- [111] Kaji K, Nishida K, Kanaya T, et al. Spinodal crystallization of polymers: Crystallization from the unstable melt [J]. *Adv. Polym. Sci.*, 2005, 191, 187-240.
- [112] Imai M, Mori K, Mizukami T, et al. Structural formation of poly (ethylene terephthalate) during the induction period of crystallization: 1. Ordered structure appearing before crystal nucleation [J]. *Polymer*, 1992, 33, 4451-4456.
- [113] Hashimoto T. "Mechanics" of molecular assembly: Real-time and in-situ analysis of nano-to-mesoscopic scale hierarchical structures and nonequilibrium phenomena [J]. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2005, 78, 1-39.
- [114] Heeley EL, Poh CK, Li W, et al. Are metastable, precristallisation, density-fluctuations a universal phenomena? [J]. *Faraday Discuss.*, 2003, 122, 343-361.
- [115] Doi M, Shimada T, Okano K. Concentration fluctuation of stiff polymers. II. Dynamical structure factor of rod - like polymers in the isotropic phase [J]. *J. Chem. Phys.*, 1988, 88, 4070-4075.
- [116] Shimada T, Doi M, Okano K. Concentration fluctuation of stiff polymers. III. Spinodal decomposition [J]. *J. Chem. Phys.*, 1988, 88, 7181-7186.
- [117] Ma Z, Balzano L, Peters GW. Pressure quench of flow-induced crystallization precursors [J]. *Macromolecules*, 2012, 45, 4216-4224.
- [118] Li X, Su F, Ji Y, et al. Influence of the memory effect of a mesomorphic isotactic polypropylene melt on crystallization behavior [J]. *Soft Matter*, 2013, 9, 8579-8588.
- [119] Li X-y, Ma Z, Su F-m, et al. New understanding on the memory effect of crystallized iPP [J]. *Chin. J. Polym. Sci.*, 2014, 32, 1224-1233.

- [120] Su F, Li X, Zhou W, et al. Direct formation of isotactic poly (1-butene) form I crystal from memorized ordered melt [J]. *Macromolecules*, 2013, 46, 7399-7405.
- [121] Cavallo D, Azzurri F, Balzano L, et al. Flow memory and stability of shear-induced nucleation precursors in isotactic polypropylene [J]. *Macromolecules*, 2010, 43, 9394-9400.
- [122] Ziabicki A, Alfonso GC. A simple model of flow - induced crystallization memory [J]. *Macromol. Symp.*, 2002, 185, 211-231.
- [123] Roozmond PC, Steenbakkens RJ, Peters GW. A Model for Flow - enhanced Nucleation Based on Fibrillar Dormant Precursors [J]. *Macromol. Theory Simul.*, 2011, 20, 93-109.
- [124] Roozmond PC, Peters GW. Flow-enhanced nucleation of poly (1-butene): Model application to short-term and continuous shear and extensional flow [J]. *J. Rheol.*, 2013, 57, 1633-1653.
- [125] Su F, Zhou W, Li X, et al. Flow-Induced Precursors of Isotactic Polypropylene: An in Situ Time and Space Resolved Study with Synchrotron Radiation Scanning X-ray Microdiffraction [J]. *Macromolecules*, 2014, 47, 4408-4416.
- [126] Cui K, Liu D, Ji Y, et al. Nonequilibrium Nature of Flow-Induced Nucleation in Isotactic Polypropylene [J]. *Macromolecules*, 2015, 48, 694-699.
- [127] Yu J-W, Douglas J, Hobbie E, et al. Shear-Induced “Homogenization” of a Diluted Polymer Blend [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1997, 78, 2664.
- [128] Onuki A. Phase transition dynamics [M]. Cambridge University Press: Cambridge, U.K., 2002.
- [129] Bi D, Zhang J, Chakraborty B, et al. Jamming by shear [J]. *Nature*, 2011, 480, 355-358.
- [130] Rathee V, Krishnaswamy R, Pal A, et al. Reversible shear-induced crystallization above equilibrium freezing temperature in a lyotropic surfactant system [J]. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2013, 110, 14849-14854.
- [131] van Meerveld J, Peters GW, Hütter M. Towards a rheological classification of flow induced crystallization experiments of polymer melts [J]. *Rheol. Acta*, 2004, 44, 119-134.
- [132] Housmans J-W, Peters GW, Meijer HE. Flow-induced crystallization of propylene/ethylene random copolymers [J]. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2009, 98, 693-705.
- [133] Peters GW, Swartjes FH, Meijer HE. A recoverable strain-based model for flow-induced crystallization [J]. *Macromol. Symp.*, 2002, 185, 277-292.
- [134] Liu D, Cui K, Huang N, et al. The thermodynamic properties of flow-induced precursor of polyethylene [J]. *Sci. China Chem.*, 2015, 58, 1570-1578.
- [135] Carton J-P, Leibler L. Density-conformation coupling in macromolecular systems: polymer interfaces [J]. *J. Phys.*, 1990, 51, 1683-1691.
- [136] Liu AJ, Nagel SR. Nonlinear dynamics: Jamming is not just cool any more [J]. *Nature*, 1998,

- 396, 21-22.
- [137] Liu Y, Zhou W, Cui K, et al. Extensional rheometer for in situ x-ray scattering study on flow-induced crystallization of polymer [J]. Rev. Sci. Instrum., 2011, 82, 045104.
- [138] Meng L, Li J, Cui K, et al. A simple constrained uniaxial tensile apparatus for in situ investigation of film stretching processing [J]. Rev. Sci. Instrum., 2013, 84, 115104.
- [139] Graham RS. Molecular modelling of flow-induced crystallisation in polymers [J]. J. Eng. Math., 2011, 71, 237-251.

第二章 立式小角 X 射线散射装置的研制

2.1 引言

小角 X 射线散射 (SAXS) 技术是研究材料从纳米到亚微米尺度结构信息的重要手段。当 X 射线穿透固体或者溶液样品时,其内部的电子密度涨落将引起 X 射线发生特征散射,散射信号直接反映了微观结构的尺寸、含量以及其空间分布等^[1-5]。由于不需要复杂的样品预处理以及非接触、近似无损的测试方式,在原位结构检测方面,SAXS 与其他结构表征手段相比具有难以比拟的优势^[6,7]。伴随科技的进步,SAXS 技术在以下两个方面取得重要突破,一是实现更大尺度上微米级别的超小角结构检测 (USAXS)^[8,9],二是时间分辨达毫秒量级^[10,11]。这些技术上的进步极大地拓展了 SAXS 的实验测试能力,并能够对复杂外场条件下瞬态的结构转变动力学进行原位跟踪^[12,13]。

通常的水平布局小角 X 射线散射系统 (H-SAXS) 可以很方便地观察静态样品。然而在原位结构检测方面,H-SAXS 在某些特殊条件下难以胜任,比如液液或液气界面上纳米粒子的自组装、乳胶液滴的干燥过程以及其他受到重力影响的实验。因此,发展立式布局的小角 X 射线散射系统 (V-SAXS) 显得尤为必要,它可以提供垂直于地面的竖直方向入射光。再者,作为对常规 H-SAXS 的补充,V-SAXS 也为实验样品测试提供了另外一个可供选择的方案。比如,大尺寸的高分子薄膜拉伸装置沿水平方向放置 (薄膜法线方向竖直) 比竖直放置 (薄膜法线方向水平) 更方便且易操作,因此 V-SAXS 检测具有空间布局上的优势。

SAXS 系统一般需要占据较大的安装空间 (长度超过 3m), 立式布局 SAXS 面临的最大挑战是如何保证系统的机械稳定性以及如何实现系统的易操作性和可维护性。机械不稳定比如过大的震动等,将会对实验测试的精度产生影响。近期,已有少量商品化的立式布局 X 射线散射/衍射仪投入市场,比如 Bruker 公司推出的型号为 N8 HORIZON™ 的 V-SAXS。然而,这些仪器受室内安装空间的限制,只能检测小尺度结构并且具有相对窄的样品台,难以与中大型实验设备联用进行原位结构跟踪。依托于高亮度同步辐射 X 射线光源, DESY/Petra III 实验中心研制了一套立式布局的流变/SAXS 联用系统,主要用于研究复杂流体或者软物质在剪切外场条件下的结构相变行为,其利用单晶反射的原理将同步辐射水平出射光转变为竖直光^[14-16]。然而,特殊设计的流变/SAXS 联用样品台很难安装其他在线样品装置,同时样品到探测器距离最大为 3 m,也难以检测大尺度结构 (比如亚微米)。

本章将介绍一种实验室自制的立式布局 X 射线散射系统。该系统对应的最

大样品到探测器距离为 7 m，可实现空间上最大的结构检测尺度为 420 nm，即接近 USAXS 的测试范围。研制该系统的目的是为高分子产品工业加工提供在线结构检测平台，比如高分子熔体挤出、纺丝、单/双向薄膜拉伸等。

2.2 装置设计与描述

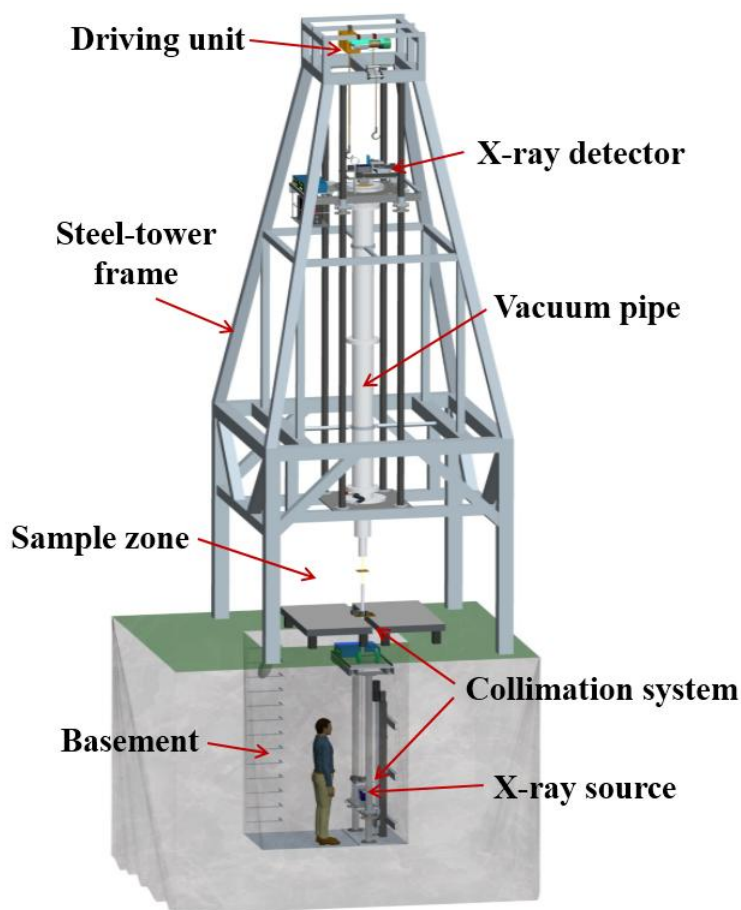


图2.1 V-SAXS 系统的三维模型图。

本次研制的 V-SAXS 系统所使用的 X 射线光源、真空准直狭缝和 X 射线探测器等均为商用仪器，采购于法国 Xenocs 公司。它们的默认安装方向均为水平，为满足立式布局需要，我们通过合理地设计支撑平台，将安装方式由水平变为竖直。图 2.1 给出了 V-SAXS 系统的三维模型图，其主要空间包括 9m 高的塔形钢结构和 3m 深的地基池子（图 2.2a），用于安装和支撑六个独立的子系统，分别为 X 射线光源、狭缝准直系统、样品区、真空光路（散射光路）、X 射线探测器以及机械驱动单元，每一个子系统及其功能元件组成将在接下来一一详细介绍。图 2.2b 展示了研制完成之后的 V-SAXS 系统实物照片，包括 X 射线光源、样品区、真空光路和探测器四个部分，由于整个系统占据了过大的空间 4 m×4 m×12 m

(高)，所以一些细节被忽略。

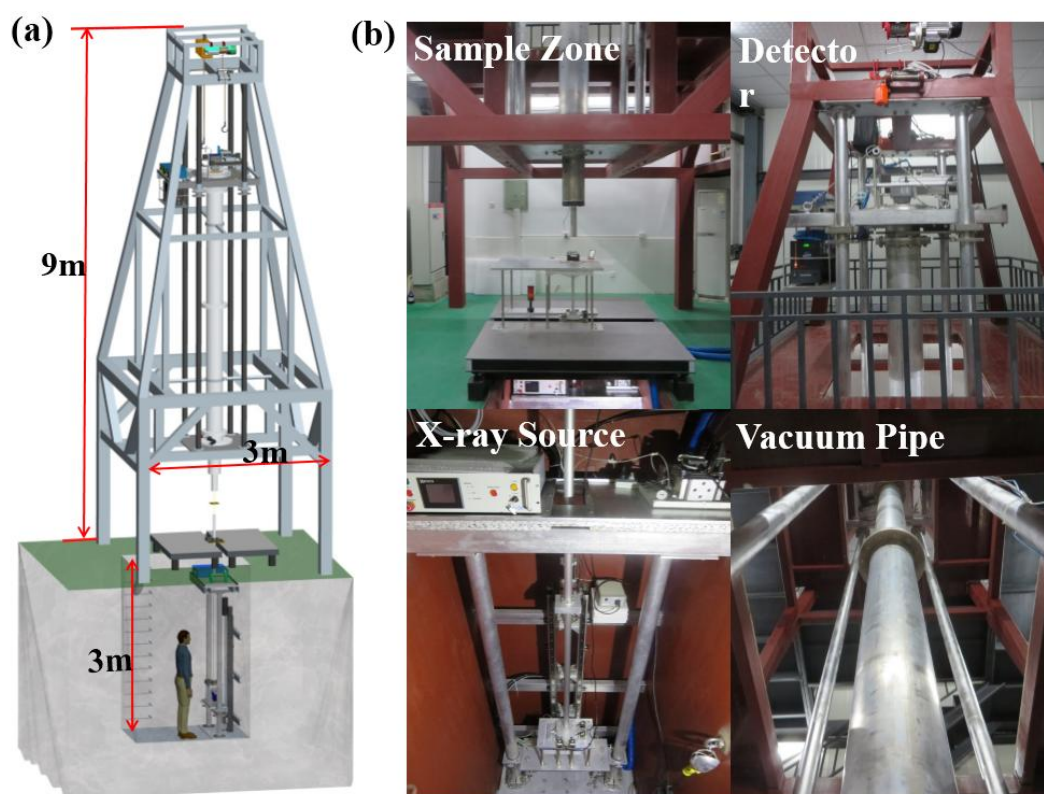


图2.2 (a) V-SAXS 系统的空间布局、尺寸。(b) 研制完成之后，V-SAXS 系统的实物照片，包括 X 射线光源、样品区、真空光路和探测器四个部分。

2.2.1 X 射线光源和狭缝准直系统

如图 2.1 所示，X 射线光源安装于地基池子底部。光源型号为 Genix^{3D} Cu，由 Xenocs 公司生产，其出射 X 射线波长是 1.54 \AA ，功率 30 W，工作电压 50 kV、电流 0.6 mA。其内置三维多层抛物面聚焦镜能够提供高度平行的出射光束，使得光斑发散度低于 0.4 mrad，其他相关技术参数参见图 2.3。X 射线光源的安装精度将极大影响系统光路的准直性，根据计算，光源位置垂直偏差 2° 将造成光斑完全偏离出探测器。因此，光源支撑采用四根直径为 20 mm 的半螺纹杆，可实现对光源出射光角度的微调。X 射线从光源出射后直接进入狭缝准直系统，以对光斑形状、大小或者强度进行调整。狭缝准直系统包含了两个独立的无散射狭缝以及连接它们的铝制真空管。无散射狭缝是由四个独立的单晶 Si/Brass 刀口组成，步进电机分别控制各刀口移动（行程 $\pm 12 \text{ mm}$ ），确保了光斑形状尺寸的连续可调。另外，考虑到不同尺度检测（或样品到探测器距离）对样品入射光发散度和强度的不同要求，两狭缝间距可在 1.2 m 和 2.4 m 自由切换。地基池子中安装有一个垂直大量程的电控位移台，用来支撑/驱动光源和狭缝 S1 沿两竖直导轨（直径 89 mm）上下移动，实现狭缝 S1 和 S2 间距的改变，其中狭缝 S2 固定在

地面上方的光学平台上。需要指出的是，整个地基池子尺寸为 2 m（长）×1.2 m（宽）×3 m（高），可容纳 2-3 人同时操作，其周围由 50 cm 厚的钢筋混凝土浇筑而成，而内壁是 6 mm 厚的防锈金属隔板。地基具备防震、防水、防潮的功能，为 X 射线光源和狭缝准直系统提供了安全稳定的工作环境。

Preliminary Technical Data		Subject to technical changes without notice
Beam features		
• Wavelength	1.54Å / 8 keV (Cu K α)	
• Integrated flux (vacuum, 30W-50KV-0.6mA source)	> 100 x10 ⁶ photons/sec	
• Flux within 1 mm ² at 70 cm from source (in vacuum)	> 55 x10 ⁶ photons/sec	
• Divergence	~ 0,4mrad FW20%M both planes	
Electronic		
• Dimensions	3U – 19" – 600mm in depth	
• Total weight	13.6kg	
• Power	110/220 V (AC)	
Head		
• Dimensions (LxWxH)	27 x 12 x 37 cm ³	
• Total weight	Maximum 14.5Kg	
Integration		
• System power consumption	150 Watts	
• Remote control features	Ethernet port & Software	
• System shutter	Safety shutter	
• Cooling flow rate (closed loop)	>1.0l/min (set point 25°C)	
• Dry vacuum pump	Working pressure: 3mbar Pump speed: 0.6m ³ /hr	

图2.3 微聚焦 X 射线光源（Genix^{3D} Cu）主要技术参数^[17]。

2.2.2 样品放置区

样品放置区位于狭缝准直系统和真空散射光路之间。为了实现与各种大、中、小型实验仪器联用进行在线结构检测，设计了足够大的样品区空间，其可利用尺寸为 5 m（长）×3 m（宽）×2 m（高）。同时，样品区上方的真空散射光路入口为特殊设计的铝制梯形真空管，目的是为其他可能的光学检测提供安装或者测试空间，比如宽角 X 射线衍射（WAXD）、小角激光散射（SALS）以及量子激光红外（QCL）等。为了减少空气背景散射，暴露在空气中的光程需尽可能缩短，在保证不影响实验装置安装和实验操作的前提下，这主要是通过增加狭缝 S2 上部出射管或者真空光路下方入射梯形管管长来实现。

2.2.3 真空散射光路

X 射线入射光穿透样品时，发生散射，散射光随后进入铝制真空管道传播，直至抵达 X 射线探测器。铝制真空管道质量相对较轻，两端分别由厚度为 50 μm （小口端）、225 μm （大口端）的聚酰亚胺（Kapton）薄膜密封。为了扩展散射矢量 q 的测试范围，我们准备了多个不同长度的真空管道，彼此法兰连接，可进行不同方式的自由组合，从而改变样品到探测器距离。该系统能够实现的最大样品到探测器距离接近 7 m。真空管道底部通过波纹管连接有一个机械真空泵

(E2M18), 可维持真空管最大真空度为 6×10^{-3} mbar。管道顶部和底部分别装有真空计, 通过网线与读数器连接实时监控系统的真空状态。除此之外, 管道顶部还安装有特殊设计的真空 Beam-stop 系统, 其位于顶部大口端 Kapton 膜以下。Beam-stop 选用厚度为 2 mm 的铅块, 形状尺寸可按照需求设计 (如圆形、直径 5 mm), 其作用是一方面阻止高亮度直通光直接打到探测器, 从而影响探测器使用寿命, 另一方面是减弱真空管道顶端 Kapton 膜引起的背景散射。

2.2.4 X 射线探测器

X 射线探测器型号为 Pilatus 300K, 像素点个数为 487×619 , 单个像素点尺寸是 $172 \times 172 \mu\text{m}^2$, 其有效探测面积为 $83.8 \times 106.5 \text{ mm}^2$, 可实现最高时间分辨为 50 ms, 其他技术参数如表 2.1 所示。当需要调整 V-SASX 系统的样品到探测器距离时, 要求探测器能够沿竖直方向改变位置。为方便起见, 我们设计和加工了一个高度可调的运动平台, 用来安装 X 射线探测器及与其相关的所有附件, 比如循环水冷却系统 (Huber Minichiller)、二维电动位移台等。在塔形钢结构顶部固定有一个电动葫芦起重机, 其最大承载量为 2 吨, 担当系统的驱动单元, 实现探测器平台沿四个竖直导轨 (直径 89 mm) 的上下位置移动, 再者它也可以协助更换真空管道的工作。一旦探测器达到预设高度时, 四个特殊设计的哈夫块将分别牢牢锁紧至四根导轨上, 使得探测器平台被稳稳地固定至相应位置。真空管道顶端的 Kapton 膜尺寸或者管道的横截面积实际上要大于探测器感光面积, 为扩大检测角度或者 q 值范围, 我们将探测器固定至龙门式二维电动位移台上。该位移台能够实现探测器沿 X 和 Y 方向行程均为 $\pm 150 \text{ mm}$ 的水平移动。

表 2.1 X 射线探测器 (Pilatus 300K) 的主要技术参数。

Classification	Data
Number of modules	$1 \times 3 = 3$
Sensor	Reverse-biased silicon diode array
Pixel size	$172 \times 172 \mu\text{m}^2$
Module size	$83.8 \times 33.5 \text{ mm}^2$
Format	$487 \times 619 = 301,453$ pixels
Area	$83.8 \times 106.5 \text{ mm}^2$
Intermodule gap	17 pixels = 2.924 mm
Counting rate per pixel	$> 2 \times 10^6$ X-ray/sec
Energy range	4.5 – 36 keV
Readout time	7 ms
Framing rate	20 Hz
External trigger/gate	5 V TTL
Cooling	Closed circuit water cooling unit (23 °C)
Power consumption	30 W
Dimensions (W x H x D)	$160 \times 194 \times 262 \text{ mm}^3$
Weight	7.5 kg

除了地基池子中的 X 射线光源和狭缝准直系统之外，其他所有功能组件均安装在地面上方的塔形钢结构上，从下往上依次为真空散射光路、X 射线探测器和驱动单元。塔形钢结构下层是 $3 \times 3 \times 3 \text{ m}^3$ 的方形空间，上层则为高 6 m、锥角约 72° 的锥形结构（图 2.2a），这种结构具有很好的防震效果。其主体构造是由厚度为 4 mm 的大尺寸方管焊接而成，确保了足够的承载能力以及系统较高的工作稳定性。

2.2.5 装置控制系统

图 2.4 所示为 V-SAXS 系统的控制流程图。其中一台计算机（windows）用于控制所有电动位移系统以及 X 射线光源，包括电压、电流、shutter 开关等。另一台计算机（Linux）与 X 射线探测器连接，用于发送数据采集指令并存储 X 射线二维散射图。对于一次具体的实验测试，首先需要进行数据的预采集，以判断入射光形状、尺寸、强度和探测器位置等参数是否合理。随后，如果必要的话，可以对准直狭缝、Beam-stop 或 X 射线探测器参数进行适当调整，从而对光路或者光斑质量进行优化。

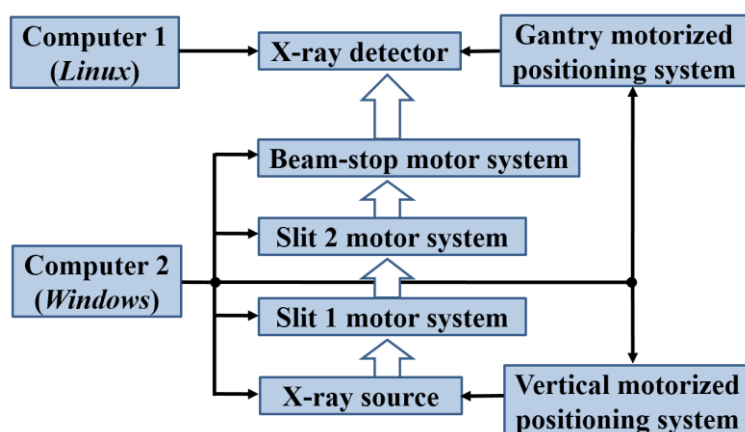


图2.4 V-SAXS 系统的控制流程图。

2.3 q 分辨率

q 分辨率是表征 SAXS 系统结构测试能力的重要参数^[18]，它受光斑发散度、光斑尺寸、X 射线波长分布以及探测器空间分辨等影响。考虑到微聚焦 Genix^{3D} Cu X 射线光源具有极低的光束发散度 ($<0.4 \text{ mrad}$) 和超高的光谱纯度 (Cu-K α , 波长 1.54 \AA)，该系统的 q 分辨率主要由光斑尺寸和探测器像素分辨两个因素所决定。一般而言，X 射线穿透样品时，由于光斑尺寸的影响，探测器上每个像素点 ($172 \times 172 \mu\text{m}^2$) 实际接收的是一定范围或者多个 q 值的散射信号。这里忽略光斑发散度和 X 射线波长分布，采用简单的空间几何学方法（图 2.5a），我们对

系统在不同 q 值上的结构检测分辨能力进行了初略估算。对于探测器上一个具体位置的像素点，它能够接收样品上光斑不同位置处的散射信号。其中距离该像素点最近的光斑边缘 B_1 将产生最大的散射矢量 q_1 ，而最远的光斑边缘则产生最小的散射矢量 q_2 。这就意味着该像素点实际接收到的散射信号覆盖了从 q_1 到 q_2 的 q 值范围。 q_1 、 q_2 的大小可分别通过如下公式计算：

$$q_1 = (4\pi / \lambda) \sin\{0.5 \arctan[(\bar{l} - 0.5b_1 - 0.5b_2) / L]\} \quad (2.1)$$

$$q_2 = (4\pi / \lambda) \sin\{0.5 \arctan[(\bar{l} + 0.5b_1 + 0.5b_2) / L]\} \quad (2.2)$$

式中 \bar{l} 是探测器平面上 X 射线光斑中心和像素点中心之间的距离， b_1 是样品位置处入射光光斑的直径，即光强分布的半峰宽， b_2 是像素点尺寸， L 为样品到探测器的距离。通常情况下，SAXS 数据分析使用的是平均散射矢量 \bar{q} ，其定义公式为：

$$\bar{q} = (4\pi / \lambda) \sin[0.5 \arctan(\bar{l} / L)] \quad (2.3)$$

这里，采用比值 $\Delta q / \bar{q}$ 来表征 V-SAXS 系统的 \bar{q} 值分辨能力，其中 $\Delta q = q_2 - q_1$ 。

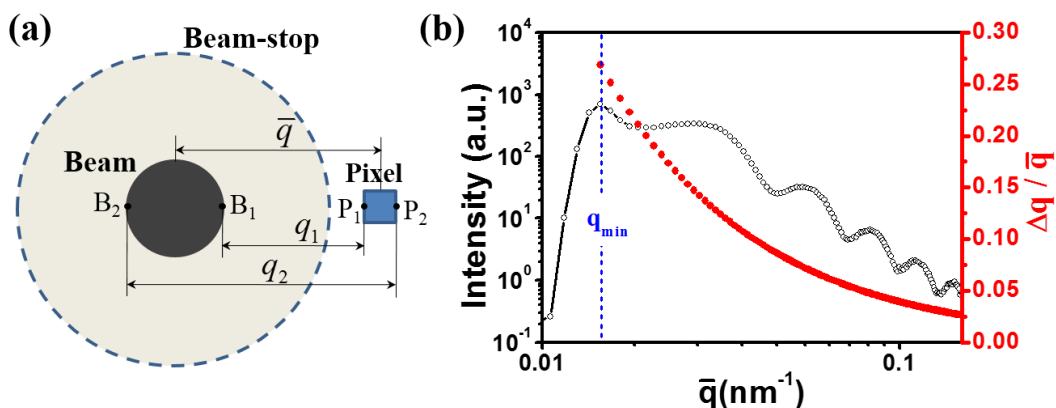


图2.5 (a) X 射线散射空间，视角沿探测器平面法线方向。深灰色圆表示入射光光斑，浅灰色圆表示 Beam-stop，蓝色方块是探测器上某一像素点。(b) PS-PMMA 球形纳米粒子的一维 SAXS 强度曲线。光斑中心位于 Beam-stop 中心，红色实心点表示 q 分辨率。

图 2.5b 给出了 PS-PMMA 球形纳米粒子的一维 SAXS 强度曲线，关于该纳米粒子的结构信息可参见 2.4 部分。从图中可知，系统能实现的最小有效散射矢量 \bar{q}_{min} 为 0.00149 \AA^{-1} ，其对应着刚出 Beam-stop 边缘的散射信号。相应的最大实空间结构尺度为 $d_{max} = 2\pi / \bar{q}_{min} \approx 420 \text{ nm}$ ，该值接近 USAXS 的测试范围。结合光斑直径 $b_1 = 0.5 \text{ mm}$ 、像素点尺寸 $b_2 = 0.172 \text{ \mu m}$ 以及样品到探测器最大距离 $L_{max} = 7 \text{ m}$ ，每一个 \bar{q} 值的 q 分辨率可利用方程 (2.1) - (2.3) 进行定量计算，结果如图 2.5b 中红色实心点所示。可以发现， $\Delta q / \bar{q}$ 随着 \bar{q} 值的增加而减小， $\Delta q / \bar{q}$ 值越大说明实验测试的精确性越差。当前 V-SAXS 系统的最大结构检测尺度(或 \bar{q}_{min}) 对应的 $\Delta q / \bar{q}$ 值为 0.27，在可以接受的范围内。再者，假设直通光光强沿光斑直

径方向满足高斯分布, 则光斑中心位置处入射光最强, 这就意味着它对一维曲线上 \bar{q} 值强度的贡献也最大。因此, 利用 \bar{q} 反映样品实空间的纳米尺寸信息是合理的, 而光斑尺寸效应仅仅引起散射峰加宽, 并且随着 \bar{q} 值增大, 这种加宽效应会减弱。从另外一方面, 直接减小样品位置处光斑尺寸 (b_1) 将有助于优化 V-SAXS 的 q 分辨率, 然而这是以牺牲总体光强为代价, 对于强调时间分辨的原位实验而言并不可取。如果将来条件允许, 可以进一步添加格外的辅助聚焦元件, 以便在获得足够小的光斑尺寸的同时, 保证高光强。

2.4 纳米粒子乳胶液滴干燥实验

对于乳胶液滴的干燥过程, X 射线散射已经被证明是一种有效的技术手段来跟踪其结构演化。然而, 纳米粒子在溶剂挥发过程中通常沿重力方向沉降, 因此常规的 H-SAXS 很难表征这一动态过程^[19-21]。而当前设计的 V-SAXS 系统采用竖直入射光, 因此很适合原位跟踪乳胶液滴在自然干燥过程中的粒子沉降行为。以下是对 PS-PMMA 乳胶液滴自然干燥过程的研究, 其主要目的是验证 V-SAXS 系统的结构测试性能。

2.4.1 实验方案

实验样品选用的是具有核壳结构的 PS-PMMA 球形纳米粒子, 由 PS 内核(直径约 88 nm) 和 PMMA 外壳(直径约 107 nm) 组成, 它是由中国科学院长春应用化学所(CIAC) 制备并提供。首先将 PS-PMMA 纳米粒子作为溶质加入到去离子水溶液中, 配制成质量浓度为 4.28 wt % 的乳胶悬浮液。然后取一滴乳胶悬浮液(约 50 μL) 自由滴至无支撑的 Kapton 膜基底上, 如图 2.6 所示。液滴完全铺开后的直径约为 6.5 mm, 与 Kapton 膜的初始接触角约为 45 °C。室内温度 21 °C 和湿度 55% 保持恒定, 作为液滴干燥的实验条件。样品位置处光斑直径(光强半峰宽) 经标定约为 0.5 mm, 样品到探测器距离约为 6840 mm。考虑到溶液对 X 射线的强吸收作用, 单次曝光时间设定为 100 s。实验过程中, 通过移动样品台实现沿液滴直径方向的扫描测试, 步长为 0.5 mm, 间隔不同时间完成一次扫描, 直到液滴完全干燥(图 2.6b)。

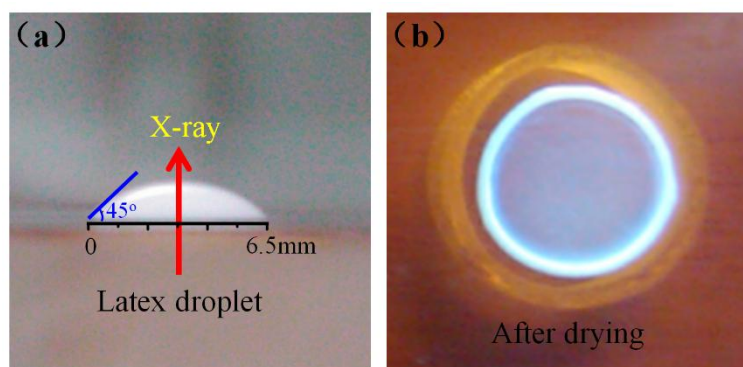


图2.6 (a) PS-PMMA 纳米粒子乳胶液滴及其 (b) 完全自然干燥之后的实物照片。

2.4.2 实验结果

① Coffee ring 效应

乳胶液滴在空气中充分干燥需要 240 min, 随后 SAXS 强度达到饱和。图 2.7a 给出了液滴边缘位置处 (0 mm) 在整个干燥过程中随时间演化的二维 SAXS 图。可以发现, SAXS 图实际上是由多重散射环和靠近 Beam-stop 的少数散射点组成, 这些散射点在液滴完全干燥之前始终比较模糊。根据 X 射线散射理论, 多重散射环是由散射体本身形状决定, 即取决于形状因子, 而模糊的散射点分布在 Beam-stop 附近, 可以推测它代表了多粒子的聚集态结构, 即取决于结构因子。随着干燥时间的增加, 散射点信号逐渐增强, 反映了液滴边缘不断发生着粒子的沉降行为。图 2.7b 显示了距离液滴边缘 2 mm 位置处的二维 SAXS 图, 只能观察到散射环而几乎没有散射点, 表明靠近液滴中心位置处在干燥的早期阶段无明显的粒子沉降行为。以上实验结果与图 2.6b 中所示的沉淀物形貌一致, 这种纳米粒子在干燥过程中沿液滴径向的非均匀沉降现象与日常生活中常见的 coffee-ring 效应一致^[22]。随着液滴在干燥过程中水分的蒸发, 表面张力梯度将驱动溶质粒子由中心向液滴边缘发生迁移, 最终导致纳米粒子集中到液滴边缘, 同时也引起 SAXS 强度沿液滴径向非均匀分布 (图 2.7c)。在图 2.7a 和 b 中, 散射强度在液滴完全干燥时 (240 min) 突然大幅增加, 说明了溶剂水的存在对总体散射强度起决定性的影响。原因在于, 一是水能直接吸收一定量的入射和散射光, 二是在液滴干燥之前纳米粒子与水的电子密度差要远小于干燥之后纳米粒子与空气的电子密度差。因此, 少量水分的存在 (比如 200 min) 将导致散射强度明显减弱。

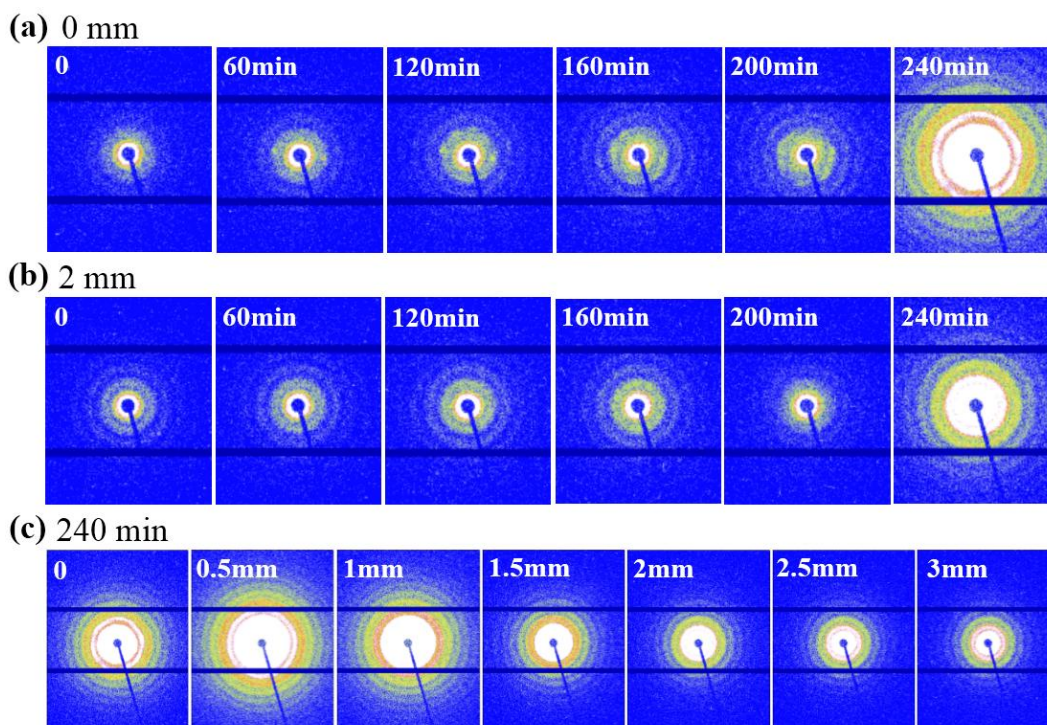


图2.7 (a) 乳胶液滴边缘 0 mm 位置处随干燥时间演化的二维 SAXS 图。(b) 距离乳胶液滴边缘 2 mm 位置处随干燥时间演化的二维 SAXS 图。(c) 乳胶液滴完全干燥之后 (240 min), 不同位置处的二维 SAXS 图。

② 纳米粒子形状散射

考虑到 PS-PMMA 纳米粒子形状为球形且尺寸具有很好的单分散性 (< 5%), 单纯由形状因子决定的一维 SAXS 强度曲线可以通过理想球体散射进行拟合。这里将核壳结构看作具有平均电子密度的纯球体, 以简化处理。理想球体的散射方程为^[23]

$$I(q) = \rho_0^2 V^2 \frac{9(\sin qR - qR \cos qR)^2}{(qR)^6} \quad (2.4)$$

其中 $I(q)$ 为散射矢量 q 对应的散射强度, ρ_0 、 V 和 R 分别代表空间电子密度、球形粒子的体积和半径。图 2.8 给出了液滴边缘 0.5 mm 位置处不同干燥时间对应的一维 SAXS 强度曲线, 可以观察到在最后 40 min (从 200 到 240 min) 的干燥过程中, 散射强度呈数量级增加, 同时 q 值也发生少量偏移。利用方程 (2.4) 对图 2.8 中散射曲线进行数学拟合, 结果发现在液滴完全干燥之前的 200 min 内, 纳米粒子的平均直径约为 110 nm, 而完全干燥后 (240 min) 则变成约 105 nm。直径差异的原因可能在于溶剂水对 PS-PMMA 纳米小球具有溶胀作用, 待水分完全挥发后粒子将发生收缩。值得一提的是, 拟合的纳米球直径 (110 或 105 nm) 十分接近给定的样品参数 (107 nm), 这反映了 V-SAXS 系统精确的结构测试能力。

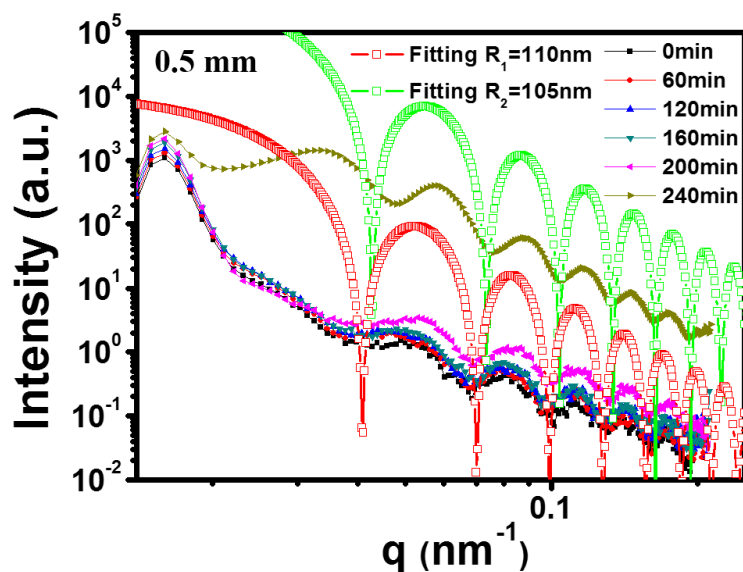


图2.8 PS-PMMA 乳胶滴边缘 0.5 mm 位置处随干燥时间演化的一维 SAXS 强度曲线。红色和绿色空心块表示利用理想球体散射方程的拟合结果。

③ 纳米粒子结构散射

为了表征 PS-PMMA 乳胶液滴的沉淀物结构，我们对完全干燥之后的样品散射图作了进一步分析。前面提到了液滴在干燥过程中会在边缘位置处出现少量散射点，并认为它们是由多粒子相互作用引起，即源于结构散射。可以预见在样品完全干燥之后，结构散射特征会更加清晰。图 2.9a 给出了液滴边缘 0.5 mm 位置处完全干燥之后（240 min）的二维 SAXS 图。从图中可知，结构散射是以两圈明显的六个对称散射点组成。据此，可以推测 PS-PMMA 纳米粒子是以某种单晶的形式进行堆叠。靠近 Beam-stop 中心的散射点对称性较差，说明单晶并不是很完美。图 2.9b 给出了相应的一维 SASX 强度曲线，集中显示了小 q 区域的信息。显然，从左到右第一个和第二个散射峰是与图 2.9a 中的两圈散射点对应，尽管它们可能与粒子形状散射存在部分重叠。计算的散射峰峰位之比为 1:1.63（或 $\sqrt{8}:\sqrt{3}$ ），可以证明沉淀物结构为面心立方（FCC）单晶，而这两个峰分别归属于（111）和（220）晶面散射。注意，面心立方晶体的（200）晶面也是散射可见的，但是可能由于强度过低，当前实验条件下不能被明显地区分出来。再者，该面心立方单晶的晶格常数 a 可通过公式简单计算， $a = \sqrt{3} \times 2\pi / q_{111} = 310 \text{ nm}$ ，其中 q_{111} 为（111）晶面散射峰对应的散射矢量。上述实验结果表明，该 V-SAXS 系统在原位研究乳胶液滴自然干燥方面（但是并不限于此）展现出优异的性能。

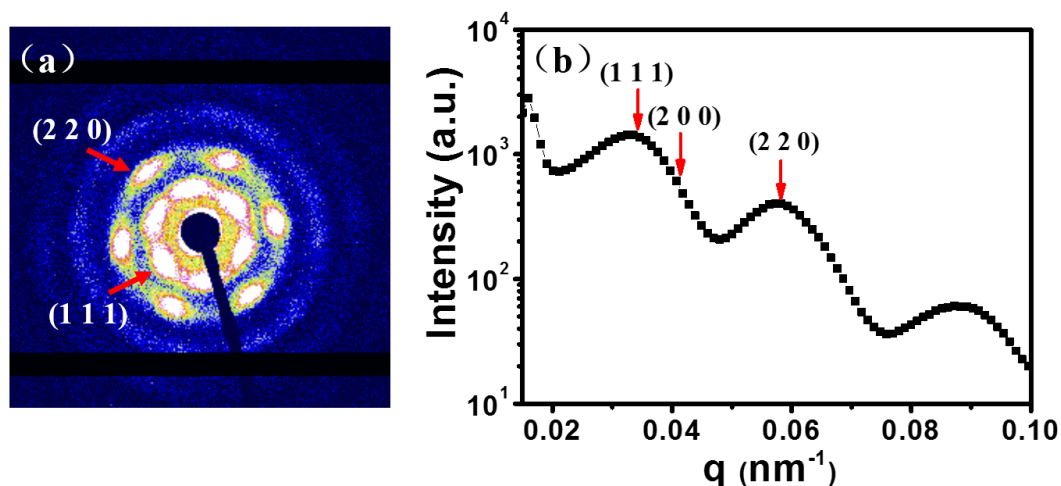


图2.9 (a) PS-PMMA 乳胶液滴边缘 0.5 mm 位置处完全干燥之后 (240 min) 的二维 SAXS 图。(b) 相应的一维 SAXS 强度曲线。

2.5 小结

本章介绍了一种立式布局小角 X 射线散射装置的研制，其与常规 X 射线散射仪器相比具有以下创新：(1) 采用立式布局，样品入射光沿垂直方向，非常适合要求垂直（或沿重力方向）入射光的非常规实验体系，比如液液或液气界面纳米粒子自组装、乳胶液滴或溶液干燥过程等受重力影响以及其他受样品装置空间限制的要求垂直入射光的实验；(2) 样品到探测器的最大距离接近 7 m，可实现空间最大结构检测尺度约 420 nm（接近 USAXS 测试范围），且通过调整样品到探测器距离，能满足不同尺度结构的检测需求；(3) 样品区开放自由，便于安装各种大小型实验仪器，同时方便与其它光学检测手段联用；(4) 采用特殊设计的地基池子和塔形钢结构（竖直跨度约 12 m）安装系统的所有功能组件，保证了 V-SAXS 系统工作的高精度、高稳定性以及抗干扰能力，比如能克服大型样品装置机械震动的影响等；(5) 通过联用更多的光学测试技术，比如小角激光散射、红外激光光谱等，以该系统为基础，可发展成聚合物材料加工的大型结构测试平台，实现对单/双向高分子薄膜拉伸、熔体挤出、纺丝等加工过程中结构演化的在线跟踪。

为了表征 V-SAXS 系统的工作性能，我们原位研究了 PS-PMMA 纳米粒子乳胶液滴的自然干燥过程。通过分析纳米粒子形状散射、沉淀物结构散射等信息，证明该系统在原位结构检测方面具备优异的性能。作为对常规 H-SAXS 系统的补充，V-SAXS 系统拓展了 X 射线散射技术的能力和应用范围，为研究高分子材料在加工流场下的非平衡相变过程提供便利。

参考文献

- [1] Glatter O, Kratky O. Small angle X-ray scattering [M]. Academic Press: New York, 1982.
- [2] Feigin L, Svergun DI, Taylor GW. Structure analysis by small-angle X-ray and neutron scattering [M]. Plenum Press: New York, 1987.
- [3] Kumaraswamy G, Verma RK, Kornfield JA, et al. Shear-enhanced crystallization in isotactic polypropylene. In-situ synchrotron SAXS and WAXD [J]. *Macromolecules*, 2004, 37, 9005-9017.
- [4] Li L, de Jeu WH. Shear-induced crystallization of poly (butylene terephthalate): A real-time small-angle X-ray scattering study [J]. *Macromolecules*, 2004, 37, 5646-5652.
- [5] Hsiao BS, Yang L, Somani RH, et al. Unexpected shish-kebab structure in a sheared polyethylene melt [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2005, 94, 117802.
- [6] Gururajan G, Shan H, Lickfield G, et al. Real - time wide - angle X - ray diffraction during polyethylene blown film extrusion [J]. *Polym Eng Sci*, 2008, 48, 1487-1494.
- [7] Meng L, Li J, Cui K, et al. A simple constrained uniaxial tensile apparatus for in situ investigation of film stretching processing [J]. *Rev. Sci. Instrum.*, 2013, 84, 115104.
- [8] Roth SV, Döhrmann R, Dommach M, et al. Small-angle options of the upgraded ultrasmall-angle x-ray scattering beamline BW4 at HASYLAB [J]. *Rev Sci Instrum*, 2006, 77, 085106.
- [9] Ilavsky J, Jemian PR, Allen AJ, et al. Ultra-small-angle X-ray scattering at the Advanced Photon Source [J]. *J Appl Crystallogr*, 2009, 42, 469-479.
- [10] P. Kraft AB, Ch. Brönnimann, R. Dinapoli, E. F. Eikenberry, H. Graafsma, B. Henrich, I. Johnson, M. Kobas, A. Mozzanica, C. M. Schlepütz, and B. Schmitt. Characterization and Calibration of PILATUS Detectors [J]. *Ieee T Nucl Sci*, 2009, 56, 758-764.
- [11] Li Z, Wu Z, Mo G, et al. A Small-Angle X-Ray Scattering Station at Beijing Synchrotron Radiation Facility [J]. *Instrum Sci Technol*, 2014, 42, 128-141.
- [12] Ma Z, Balzano L, van Erp T, et al. Short-term flow induced crystallization in isotactic polypropylene: How short is short? [J]. *Macromolecules*, 2013, 46, 9249-9258.
- [13] Portale G, Cavallo D, Alfonso GC, et al. Polymer crystallization studies under processing-relevant conditions at the SAXS/WAXS DUBBLE beamline at the ESRF [J]. *J Appl Crystallogr*, 2013, 46, 1681-1689.
- [14] Struth B, Hyun K, Kats E, et al. Observation of new states of liquid crystal 8CB under nonlinear shear conditions as observed via a novel and unique rheology/small-angle X-ray scattering combination [J]. *Langmuir*, 2011, 27, 2880-7.
- [15] Meins T, Hyun K, Dingenouts N, et al. New Insight to the Mechanism of the Shear-Induced

- Macroscopic Alignment of Diblock Copolymer Melts by a Unique and Newly Developed Rheo-SAXS Combination [J]. *Macromolecules*, 2012, 45, 455-472.
- [16] Stellamanns E, Meissner D, Lohmann M, et al. A Unique Rheology / SAXS Combination at DESY / Petra III [J]. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2013, 425, 202007.
- [17] <http://www.xenocs.com/en/> [OL].
- [18] Müller M, Burghammer M, Riekel C. Combined scanning microdiffraction and micro small-angle scattering at the microfocus beamline ID13 (ESRF) [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2001, 467, 958-961.
- [19] Sen D, Spalla O, Taché O, et al. Slow drying of a spray of nanoparticles dispersion. In situ SAXS investigation [J]. *Langmuir*, 2007, 23, 4296-4302.
- [20] Hu S, Rieger J, Lai Y, et al. In-situ observation of drying process of a latex droplet by synchrotron small-angle X-ray scattering [J]. *Macromolecules*, 2008, 41, 5073-5076.
- [21] Chen X, Fischer S, Men Y. Temperature and relative humidity dependency of film formation of polymeric latex dispersions [J]. *Langmuir*, 2011, 27, 12807-14.
- [22] Deegan RD, Bakajin O, Dupont TF, et al. Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops [J]. *Nature*, 1997, 389, 827-829.
- [23] Roe R-J, Roe R. *Methods of X-ray and neutron scattering in polymer science* [M]. Oxford University Press: New York, 2000; Vol. 739.

第三章 变形链网络-晶体网络转变

3.1 引言

高分子材料工业加工过程会不可避免地涉及到流动场作用下的高分子结晶问题,比如常见的注塑、挤出、吹膜等,因此流动场诱导高分子结晶在长期以来吸引了科学家们的广泛关注^[1-9]。在通常的加工过程中,高分子原材料先被加热熔融,随后经历各种复杂的剪切、拉伸或其混合流场,直到结晶固化成最终使用的制品。流动场对高分子结晶的作用主要体现在三个方面,分别是加速结晶动力学^[10-13]、诱导产生新的晶型或预有序体^[14-21]和改变晶体形态(如从球晶到 shish-kebab)^[22-28]。所有这些流动场诱导结晶的实验现象均源于高分子流变和结晶的协同作用,期间分子链变形、晶体成核和生长发生在不同尺度和阶段。尽管过去数十年进行了大量的实验研究,但是从分子链变形到结晶这一动态过程并没有被很好理解。

目前最为人知的流动场诱导高分子结晶热力学模型起源于橡胶网络拉伸,该模型采用粗粒化描述方法将外场功定量地引入到分子链自由能变化上^[29,30]。通过考虑成核位垒的改变,建立了流场参数与结晶动力学之间的半定量关系,但是缺乏分子链构象信息(比如螺旋等)。对于具有瞬态缠结网络的高分子熔体,不可避免发生的链松弛行为会明显弱化流场对结晶的诱导效应。通过引入管道模型中 IAA 处理方式, Coppola 等人提出了微流变模型来描述高分子熔体的结晶行为^[31]。利用记忆函数,该模型将分子链松弛与应变速率进行关联,二者之间的竞争决定了稳态流场作用下高分子链的实际形变或自由能。然而,分子链松弛也发生在流动场施加停止之后。为了理解流场停止之后初期的成核行为, Tian 等人进一步将该模型拓展到一步应变的情况^[32]。发现施加强流场之后发生的链松弛会导致系统明显的熵增,从而造成成核密度在初期持续下降。以上关于分子链变形和结晶关系的热力学处理是建立在一定的假设上,即样品是动力学对称的,内部各个部分在流场作用下均具有相同的动力学,分子链发生均匀变形。

然而,在非线性流变区,链动力学和非均匀熔体流动使得流动场诱导高分子结晶问题变得更为复杂。采用粒子示踪技术, Zhu 等人观察到剪切停止之后等规聚丙烯(iPP)熔体会发生非静态松弛,这直接决定了结晶后样品内部的晶体取向分布^[33]。通过关联结晶速率与工程应力-应变曲线, Zhou 等人提出发生在流变屈服点(Wang 等定义^[34])的分子链解缠结能够弱化流动场对成核的加速效应^[35]。另外,高分子材料本身的异质性比如多重分子量分布^[36-39]或添加成核剂及其他填料等^[40-45],将引起非正常的流变或结晶行为,从而导致难以预测的流动场诱

导结晶现象。再者，尽管初始熔体均匀，在施加流动场早期阶段形成的晶核或者预有序体等也会改变熔体的流变特性，导致与结构相关的非均匀流场^[46-48]。这些异质的有序结构会引起局部流场增强，被一些研究者认为是 shish-kebab 形成的主要原因，比如 Seki^[49]，Cui^[50]，Shen^[51]和 Mykhaylyk 等人^[52]。因此，流动场诱导高分子结晶的研究需要考虑分子链动力学和结晶的相互影响。

施加两步流场是一种研究高分子溶液或熔体流变或结晶行为的有效手段。Wang 等人采用多步变速率的启动剪切实验对分子链缠结状态进行了研究^[53]，第二步剪切中发生的应力过冲被认为与第一步剪切后分子链的缠结程度有关。结合原位形态观察，Shen 等人采用两步剪切实验证明了 iPP 中 shish 的多步形成机制^[51]，发现第一步剪切诱导的晶核或者晶体能成为第二步剪切中 shish 结构生成的触发点。流动场诱导高分子熔体结晶是一个先后经历分子链变形、晶体成核和晶体生长的过程，通常的一步流场实验很难深入追踪到流动场诱导结晶初期涉及不同尺度的结构演化。针对这一点，施加两步流场可能是一种十分有效的方式来呈现更多细节，因为第一步流场作用后难以探测的链构象或结构信息可能反映在第二步流场效应中。

在本章介绍的工作中，我们采用两步拉伸实验方案对流动场诱导 iPP 熔体结晶的早期阶段进行了研究。结合拉伸流变和原位小角 X 射线散射 (SAXS) 测试，我们分析了样品结晶动力学、晶体取向和机械应力响应对两步拉伸时间间隔的依赖关系。实验结果表明，流动场作用后结构发展可分为三个不同阶段，涉及取向链松弛、晶体成核和生长等，对应着熔体链网络向晶体网络的动态转变。

3.2 实验部分

3.2.1 样品表征

本实验中，iPP 样品由 SABIC-Europe 公司提供，其重均 (M_w) 和数均 (M_n) 分子量分别为 720 和 150 Kg/mol，熔融指数为 0.3 g/10 min (2.16 Kg / 230 °C, ASTM D1238)。使用 Physica MCR 301 旋转流变仪对样品进行了小幅振荡剪切 (SAOS) 测试，目的是表征 iPP 的分子特性。为避免低温条件下有序结构生成，SAOS 测试的温度范围选择从 145 到 190 °C。随后，利用 Phan-Thien-Tanner (PTT) 模型^[54]分析线性粘弹性数据，得到 145 °C 条件下样品 8 模态的松弛时间谱，如表 3.1 所示，表中 λ_i 为离散松弛时间， g_i 为模量。采用表中所示的离散松弛时间谱，几乎所有测试频率范围内的 SAOS 数据都可以得到很好地拟合 (图 3.1a)。iPP 分子链的平均 Reptation 松弛时间 (τ_d) 可以通过储能模量 (G') 和损耗模量 (G'') 曲线交点频率 (ω^*) 的倒数进行估算，即 $\tau_d = 1/\omega^*$ 。图 3.1b 给出了不同温度下的平均 Reptation 松弛时间数据，当温度从 145 增加到 190 °C， τ_d 随之从

1.46 s 减小到 0.43 s。结合线性粘弹性的时温等效关系，可将 τ_d 进一步外延至低温区，平移因子为 $\lg \alpha_{145^\circ\text{C}} = -[20.2(T-145)]/[1675.7+(T-145)]$ (以 145 °C 为参考温度)，其中拉伸温度 138 °C 对应 iPP 分子链的平均 Reptation 松弛时间为 1.76 s。另外，利用 τ_d 可以简单估算 iPP 分子链的平均链拉伸或 Rouse 松弛时间 τ_R ，关系式为 $\tau_R = \tau_d / (3M_w / M_e)$ ，式中 M_e 为缠结分子量^[55]。结合 iPP 样品 $M_w = 720$ Kg/mol 和 $M_e = 5.8$ Kg/mol，计算得 138 °C 时 τ_R 为 4.7×10^{-3} s。

表 3.1 采用 PTT 模型拟合得到的 iPP 熔体松弛时间谱 (145 °C)。

Mode	g_i (Pa)	λ_i (s)
1	1.17718×10^5	1.37×10^{-3}
2	6.72916×10^4	6.96×10^{-3}
3	8.40553×10^4	2.85×10^{-2}
4	7.74164×10^4	1.45×10^{-1}
5	5.03212×10^4	7.83×10^{-1}
6	2.14719×10^4	4.12×10^0
7	4.68384×10^3	2.40×10^1
8	1.27473×10^3	8.43×10^1

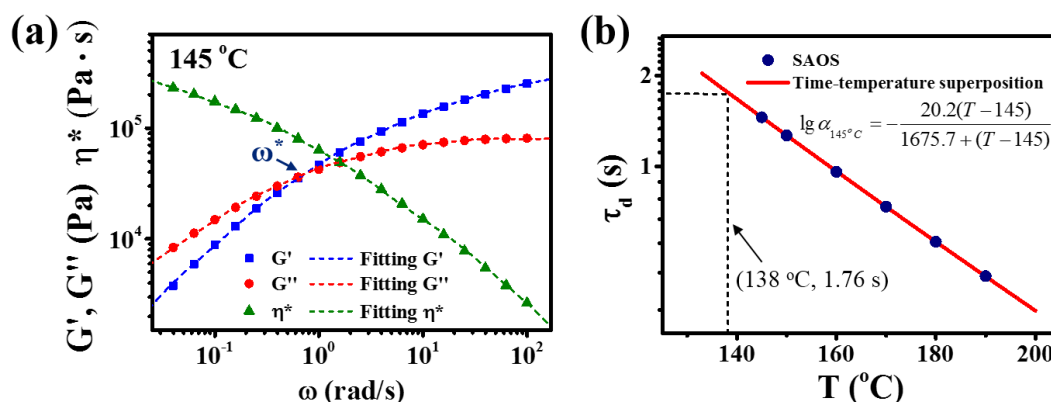


图3.1 (a) 145 °C 时 SAOS 测试的 iPP 熔体线性粘弹性数据，包括储能模量 (G')、损耗模量 (G'') 和复数粘度 (η^*)，频率范围为 0.04 ~ 100 rad/s。虚线表示采用 PTT 模型和表 3.1 中离散松弛时间谱的拟合结果。(b) iPP 分子链的平均 Reptation 松弛时间随温度的变化。红色实线表示时温等效的拟合结果，参考温度为 145 °C。

3.2.2 实验流程

粒状 iPP 原料首先在真空压片机中均匀压制成 1 mm 厚的片状样品，压片温度设定为 200 °C、压力 10 MPa，随后将其裁剪成尺寸为 $30 \times 20 \times 1$ mm³ 的矩形小片用于拉伸实验。实验装置采用实验室自制的双棍拉伸流变仪，它可以精确定义样品加热历史和拉伸流场。图 3.2a 给出了装置原理示意图，其在设计上类似于 Sentmanat 拉伸流变仪，关于该装置的详细构造可参见我们已经发表的工作^[56]。样品两端通过薄夹片固定在两个转动轴上，两转轴采用齿轮啮合，在伺服电机驱动下可沿相反方向同步转动，从而实现样品拉伸。由于被拉伸样品长度始终保持

不变，即为两转轴间距 $L_0 = 20 \text{ mm}$ ，因此我们可以获得 Hencky 应变。拉伸应变速率 ($\dot{\varepsilon}$) 可通过 $\dot{\varepsilon} = 2V/L_0$ 进行计算，其中 V 是单个轴的旋转线速度。拉伸部分包括夹片、转轴以及样品等均位于加热腔体中，加热腔两侧采用 Kapton 膜作为光学窗口，允许 X 射线穿透样品。

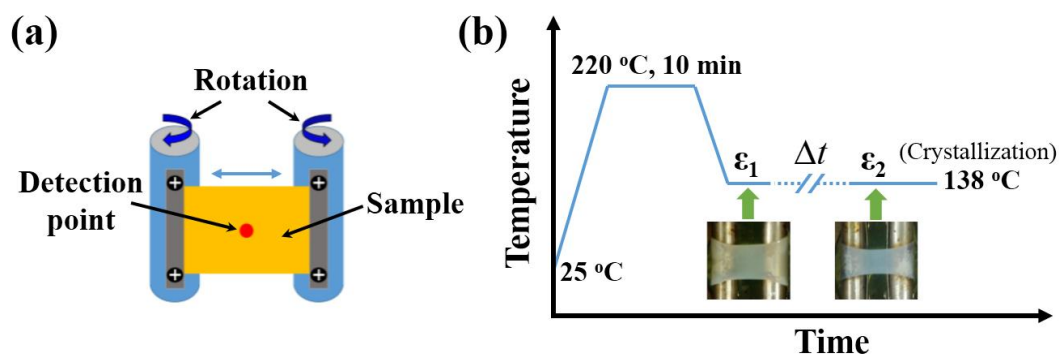


图3.2 (a) 实验室自制拉伸流变仪的工作原理图。拉伸过程中，SAXS 探测点始终位于样品中心。(b) 两步拉伸实验流程。实物照片分别对应第一步和第二步拉伸后完全结晶的样品。

图 3.2b 显示了本实验的流程。为避免样品在拉伸之前残留有序结构，首先将样品加热至高温 $220 \text{ }^\circ\text{C}$ 并保持 10 分钟消除热机械史。然后以平均 $8 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的降温速率将样品冷却至 $138 \text{ }^\circ\text{C}$ ，随后立即实施拉伸。向样品腔中通入缓慢氮气流作为加热介质，不仅保证了样品均匀受热，同时也能隔离空气，防止样品氧化降解，其实现温度波动为 $\pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$ 。在流场施加过程中，与转轴相连的扭矩传感器可实时记录拉伸应力变化。本实验中，两步拉伸温度选定为 $138 \text{ }^\circ\text{C}$ ，对应过冷度 $\Delta T > 40 \text{ }^\circ\text{C}$ ^[57]。应变速率为 4 s^{-1} ，满足魏森贝格数 $Wi = \dot{\varepsilon}\tau_d > 1$ ，从而保证足够的流场强度使分子链发生取向。第一步和第二步拉伸的 Hencky 应变分别为 $\varepsilon_1 = 1$ 和 $\varepsilon_2 = 0.58$ 。注意应变速率和应变的选择在一定范围内是可以调整的，但是需要保证足够时间来观察样品结晶动力学以及确保样品的完整性。实验变量为两次拉伸操作的时间间隔 (Δt)，其变化范围从 0 到 400 s。另外，需要强调的是在施加拉伸之前会不可避免地发生熔体下垂，我们采用以下的操作步骤来减弱它对实验的影响。在加热过程中，流变仪（即样品）水平放置，目的是保证样品的厚度和宽度在发生下垂时仍然相对均匀。当样品经历 $220 \text{ }^\circ\text{C}$ 消除热历史后降温至 $160 \text{ }^\circ\text{C}$ 时，我们以极低的应变速率 0.05 s^{-1} 对样品施加小应变 0.2 拉伸，以尽可能消除下垂形变。随后，流变仪被固定到线站样品台并保持竖直，直至温度达到 $138 \text{ }^\circ\text{C}$ 施加拉伸。尽管这些操作可能提前引入弱的样品取向，但是在拉伸之前大约有 3 分钟的时间进行取向松弛。换句话说，熔体发生下垂以及消除下垂的预处理操作只会对第一步拉伸时的实际应变产生微弱影响，并不会改变实验结论。

3.2.3 结构测试

对于样品在等温结晶过程中的结构演化, 我们采用 SAXS 技术进行原位检测。测试工作是在实验室 X 射线散射装置上完成。X 射线光源(Incoatec, GmbH) 功率为 30 w, 能产生发散度约 1 mrad 的高度平行光, X 射线波长 $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ (即 Cu-K α 辐射)。通过多丝正比室探测器 (Bruker Hi-star, 像素点个数 1024×1024 , 单个像素点尺寸 $105 \times 105 \mu\text{m}^2$) 采集样品散射信号, 单幅二维 SAXS 图采集时间设定为 30 s, 样品到探测器距离经牛筋蛋白标定为 2215 mm。验证性的实验是在上海同步辐射光源 (SSRF) BL19U2 线站进行, 使用 Pilatus 1M 探测器 (像素点个数 1043×981 , 单个像素点尺寸 $172 \times 172 \mu\text{m}^2$) 采集二维 SAXS 图, 时间分辨为 0.3 s。线站 X 射线波长为 0.103 nm, 样品到探测器距离经牛筋蛋白标定为 7512 mm。利用欧洲同步辐射光源(ESRF)编写的 Fit2D 软件对二维 SAXS 图作进一步处理, 所有计算均预先扣除了拉伸流变仪和空气的散射背底。

3.3 实验结果

3.3.1 真应力-时间曲线

图 3.3a 给出了实验过程中典型的真应力 (σ) -时间曲线, 它们对应的两步拉伸时间间隔分别为 2、5、10 和 30 s。图 3.3b 进一步展示了第一步拉伸过程中应力响应的局部放大图, 可以发现样品从应变 0 拉伸至应变 1 时应力从 0 增加到 0.12 MPa。基于表 3.1 中的离散松弛时间谱 (采用时温等效方法移至拉伸温度 $138 \text{ }^\circ\text{C}$), 采用多模态 Maxwell 方程可对熔体的线性粘弹性 (LVE) 进行预测^[58,59], 其表达式为

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t \sum_{i=1}^N g_i e^{-(t-t')/\lambda_i} \dot{\epsilon}(t') dt' \quad (3.1)$$

式中 N 表示模态数。图 3.3b 中实线所示为预测结果, 在应变速率 4 s^{-1} 、应变 1 的拉伸条件下, 实验测试数据与 LVE 预测吻合很好。由于没有观察到实验应力相对于 LVE 曲线发生明显的向上偏移, 因此可以认为第一步拉伸过程中主要发生的是链取向而非链拉伸, 这与流变实验中采用魏森贝格数粗略的判定相一致, 即 $W_i = \dot{\epsilon} \tau_d > 1$ 而 $W_i = \dot{\epsilon} \tau_r \ll 1$ ^[60,61]。样品停止拉伸后, 应力立即快速松弛直至达到一个近似稳定的值约 0.01 MPa。尽管经历 400 s, 应力并不能松弛到 0, 表明第一步拉伸后部分链取向能够长时间保存。随后第二步拉伸 ($\epsilon_2 = 0.58$) 给出了相似的应力变化趋势, 即应力在拉伸过程中增加、停止拉伸后快速松弛。注意, 当两步拉伸时间间隔小于 2 s 时, 第二步拉伸停止后会发生熔体的延迟断裂, 与直接将样品拉伸至应变 1.58 ($\Delta t = 0$) 的结果一致, 这种内聚力破坏归因于熔体强度不足以支撑变形之后的回缩力, 造成 iPP 分子链发生自由回弹^[50,62]。

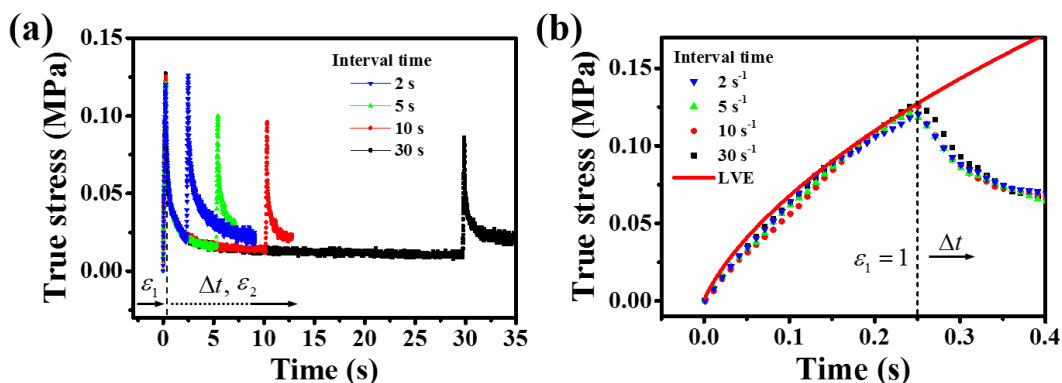


图3.3 (a) 两步拉伸时间间隔分别为 2、5、10 和 30 s 时的真应力-时间曲线 (应变速率 4 s^{-1} , 应变 $\varepsilon_1 = 1$ 、 $\varepsilon_2 = 0.58$)。其他时间间隔的真应力曲线呈现出类似的变化, 为简化起见暂且忽略。(b) 第一步拉伸过程中的真应力-时间曲线。实线为采用多模态 Maxwell 方程预测的线性粘弹性 (LVE)。

3.3.2 结晶动力学

利用 SAXS 原位跟踪了样品经历两步拉伸之后的等温结晶动力学。为简化起见, 图 3.4 仅显示了时间间隔为 5 s 的实验结果作为代表。图 3.4a 选取了样品不同结晶时间的二维 SAXS 图, 拉伸方向水平。可以发现随着等温时间的增加, 结构散射信号逐渐增强, 其对应的一维强度积分曲线显示在图 3.4b 中。在拉伸停止之后, 只有非常微弱的熔体散射, 说明没有可探测到的有序结构生成。当结晶一段时间后, 在散射矢量约为 0.21 nm^{-1} 的位置处出现了散射极大值, 这说明周期性排列的片晶开始生成。基于一维 SAXS 强度曲线, 图 3.4c 给出了结晶过程中标准化散射强度随时间的演化关系, 发现样品散射随时间不断增强直至 3800 s 达到饱和。我们将标准强度值 0.5 对应的时间定义为 $t_{1/2}^o$, 它表征了样品经历两步拉伸之后的晶体成核和生长速率。注意, 由于样品在整个过程中的半结晶时间 ($t_{1/2}$) 需要考虑两步拉伸的时间间隔, 所以 $t_{1/2}$ 要略大于 $t_{1/2}^o$, 其实际值应处在 $t_{1/2}^o$ 到 $t_{1/2}^o + \Delta t$ 之间。在当前时间间隔为 5 s 的条件下, $t_{1/2}$ 介于 1697 ~ 1702 s。其他实验条件下的结晶行为类似于图 3.4, 但是具有不同的 $t_{1/2}$ 值, 见图 3.5a。图 3.5a 同时展示了样品仅经历第一步拉伸后的结晶过程作为参考, 它对应的 $t_{1/2}$ 为 2817 s, 要大于两步拉伸条件下的 $t_{1/2}$, 体现了第二步拉伸对样品结晶动力学的加速作用。

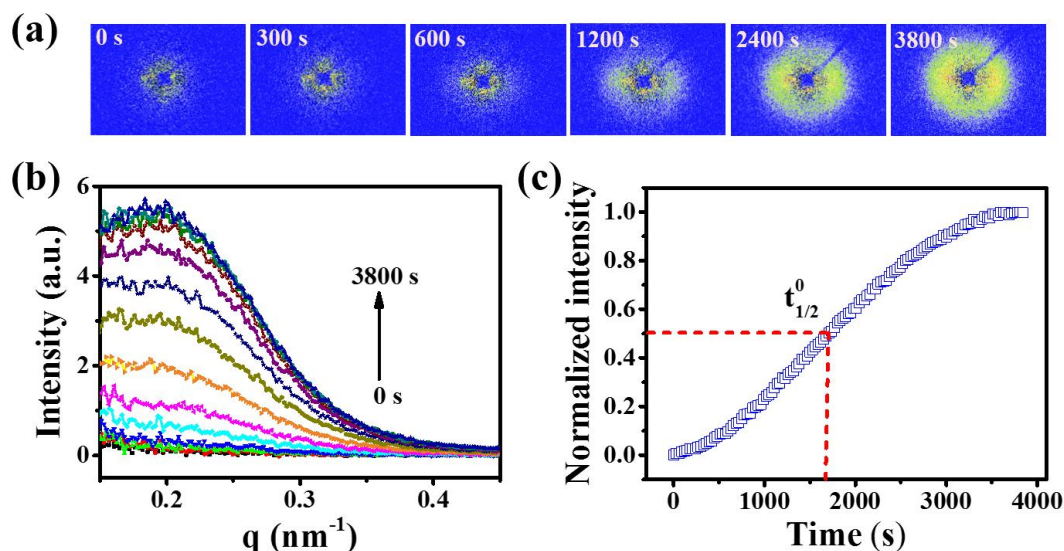


图3.4 iPP 熔体经历两步拉伸（间隔时间为 5 s）后的等温结晶过程。（a）随时间演化的二维 SAXS 图，拉伸沿水平方向。（b）随时间演化的一维 SAXS 强度曲线。（c）随时间演化的标准化 SAXS 积分强度。

不同间隔时间对两步拉伸诱导 iPP 结晶行为的影响可以通过比较样品半结晶时间来体现。图 3.5b 总结了不同实验条件下所有样品的半结晶时间，可以发现 $t_{1/2}$ 对间隔时间表现出非单调依赖性。基于半结晶时间的发展趋势，我们直观地将第一步拉伸后的结构演化分成三个阶段，如图中 I、II 和 III 所示。在阶段 I，增加间隔时间从 2 到 90 s 将导致 $t_{1/2}$ 从 1791 s 减小到 1156 s，即引起结晶速率增加。然而进入区域 II，结晶过程明显减慢，间隔时间为 150 s 时， $t_{1/2}$ 是 2296 s，它几乎两倍于间隔时间为 90 s 时的 $t_{1/2}$ (1156 s)。当进入区域 III、间隔时间超过 150 s 时，结晶过程再次加快。这些结果表明第一步拉伸诱导的结构状态依赖于间隔时间，并最终影响到第二步拉伸后样品的结晶行为。

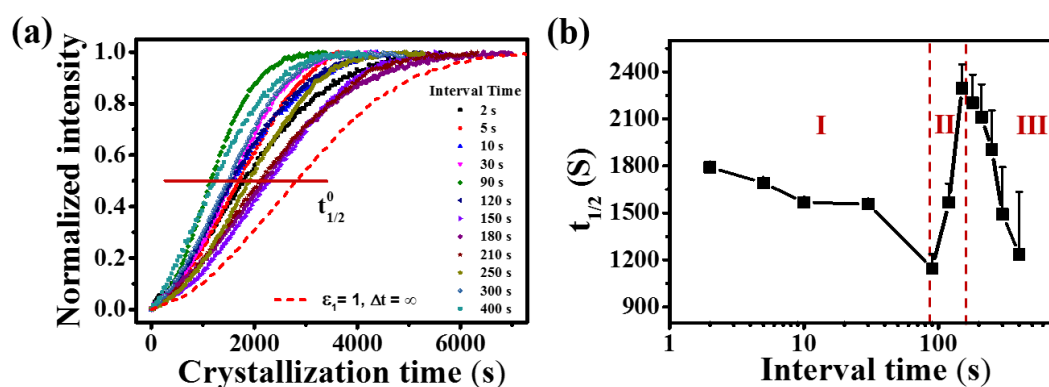


图3.5 (a) 不同实验条件下等温结晶过程中标准化 SAXS 强度随时间的演化。虚线表示样品仅经历第一步拉伸 ($\epsilon_1 = 1$) 后的结晶情况。(b) 样品半结晶时间对两步拉伸间隔时间的依赖关系。误差棒的长度为相应的间隔时间。

3.3.3 晶体取向参数

待样品充分等温结晶后,我们进一步研究了片晶取向随两步拉伸间隔时间的变化。片晶取向度可利用 Herman 取向因子 f 进行计算, f 的表达式为

$$f = \frac{3\langle \cos^2 \phi \rangle - 1}{2} \quad (3.2)$$

其中 ϕ 是片晶法线方向与拉伸方向的夹角。当片晶统一朝一个方向发生取向时,标准的 Herman 取向因子 f 值为 1, 当片晶取向各项同性时 f 值为 0。基于 SAXS 测试的数据,我们计算了不同实验条件下的片晶取向参数并总结到图 3.6。

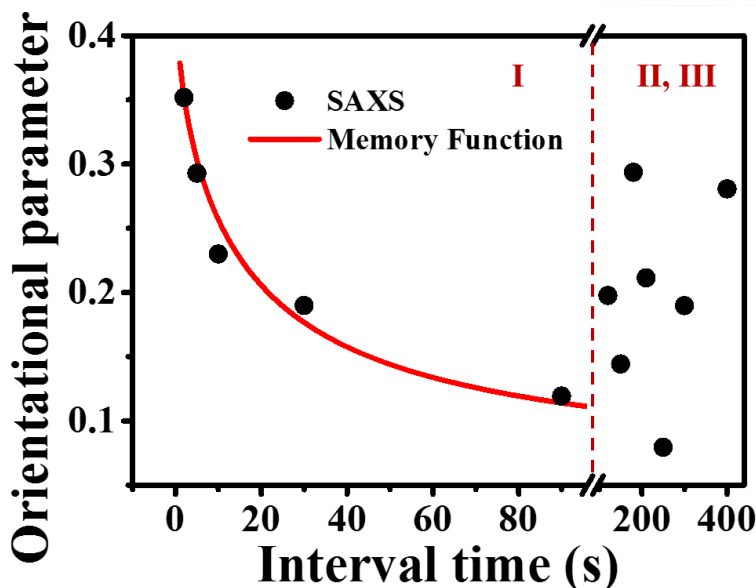


图3.6 样品充分等温结晶后的片晶取向参数随两步拉伸间隔时间的变化, 实线表示取向记忆函数的拟合结果。

为了理解图 3.6 中晶体取向参数的演化规律,我们引入管道模型中的记忆函数展开定量分析。Doi-Edwards (DE) 记忆函数描述了时间点 t 对发生在过去时间 t' 变形的记忆程度 ($t' < t$), 其一般表达式为^[63]

$$\mu(t, t') = \frac{8}{\pi^2} \sum_{p \text{ odd}} \frac{1}{p^2} \exp\left[-\frac{(t-t')p^2}{\tau_d}\right] \quad (3.3)$$

由于不同实验条件下第一步和第二步拉伸对样品均施加了相同的应变,所以我们假设在间隔时间小于 90 s 内它们对最终晶体取向具有近似相同的贡献。因此,最终片晶取向可能取决于发生在间隔时间内的取向链松弛,考虑到晶体取向对初始链变形的强依赖性^[3],这种推测是合理的。利用记忆函数 $\mu(t, t')$ 作为中间桥梁,我们直观地定义了片晶取向参数 $f(t)$ 与两步拉伸间隔时间 t 之间的定量关系,即 $f(t) = f_0 \mu(t, t')$, 其中 f_0 是在 $t = 0$ 也就是说 $\mu(t, t') = 1$ 时的片晶取向参数。

然而,拉伸温度 138 °C 对应过冷度 $\Delta T > 40$ °C, 因此第一步拉伸后除了发生分子链松弛之外,也应该有成核过程,二者相互影响,导致系统的流变行为表现

出分子链运动和结构化相耦合。在稳态剪切实验中，Coccorullo 和 Janeschitz-Kriegl 等人均观察到成核密度对结晶时间的幂指数依赖关系^[11,64]。本实验中，由于第一步拉伸后应力先经历一个快速减小随后达到一个近似稳定值，从某种程度上可以认为创造了接近稳态的拉伸，所以幂指数依赖关系可能同样适用于第一步拉伸后的成核过程。于是，我们将第一步拉伸诱导的成核数密度 $N(t)$ 定义为 $N(t) \propto t^A$ ， A 为一个常数。新出现的晶核等有序结构能够抬高链扩散能垒，进而减慢分子链松弛，使得 SAOS 测试的松弛时间不太适用^[55,65]。考虑到成核的影响，我们采用简单线性关系重新定义了 iPP 分子链的平均 Reptation 松弛时间，表达式为

$$\tau_d(t) = \tau_0 + Bt^A \quad (3.4)$$

τ_0 是第一步拉伸后 $t = 0$ 时的起始松弛时间， B 是反映成核对分子链松弛贡献能力的一个系数。方程 (3.4) 表明系统的平均松弛时间随着成核时间不断发生变化。结合方程 (3.3) 和 (3.4)，忽略 $\mu(t, t')$ 中的高阶相 ($t' = 0$)，片晶取向参数可具体定义为

$$f(t) = f_0 \frac{8}{\pi^2} \left[\exp\left(-\frac{t}{\tau_0 + Bt^A}\right) + \frac{1}{9} \exp\left(-\frac{9t}{\tau_0 + Bt^A}\right) + \frac{1}{25} \exp\left(-\frac{25t}{\tau_0 + Bt^A}\right) \right] \quad (3.5)$$

基于方程 (3.5)，可对阶段 I 中最终片晶取向参数进行定量的数学拟合。当设定 $\tau_0 = 20$ s、 $f_0 = 0.45$ 、 $A = 0.9$ 和 $B = 1$ 时，SAXS 测试的取向参数能被取向记忆函数 $f(t)$ 很好地拟合，如图 6 中实线所示。

3.3.4 熔体刚度

不同实验条件下，样品对第二步拉伸的机械应力响应也存在差异。图 7 总结了样品在第二步拉伸时的杨氏模量， $E = \Delta\sigma / \Delta\varepsilon$ ，其计算是基于应力-应变曲线上小应变 (0.2)、近似线性的阶段，体现了第二步拉伸之前的熔体刚度。当间隔时间小于 250 s 时， E 对间隔时间无明显的依赖性，平均值约为 0.16 MPa。当增加间隔时间超过 250 s 时， E 开始明显增加，比如 300 s 时为 0.22 MPa、400 s 时 0.25 MPa，这种杨氏模量或熔体刚度的快速增加恰好符合结晶动力学中定义的区域 III。

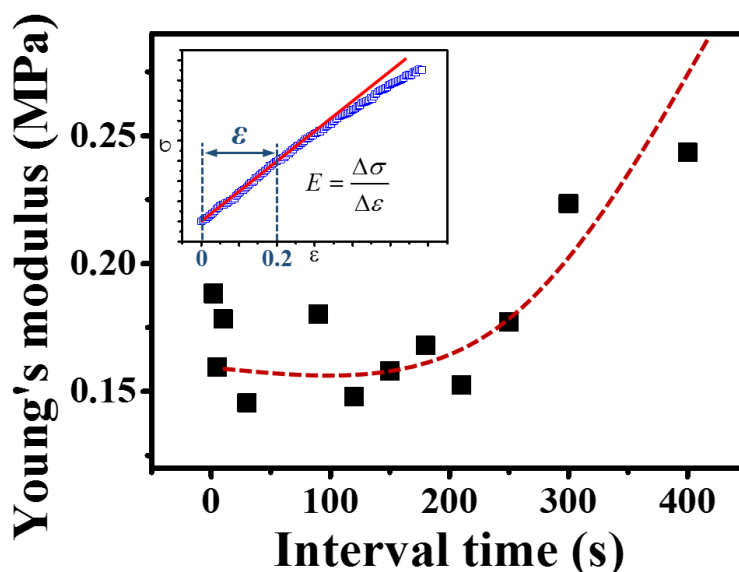


图3.7 第二步拉伸时样品杨氏模量随间隔时间的变化。插图显示了杨氏模量的计算方法，选取的计算区域为应力-应变曲线上小应变（0.2）、近似线性的阶段。

3.3.5 高时间分辨 SAXS 检测

为了对第一步拉伸后样品在不同阶段的结构演变行为作更为细致的观察，我们选取部分实验在上海光源 BL19U2 线站开展更高时间分辨（0.3 s）的 SAXS 测试。图 3.8a 显示了第二步拉伸前后的二维 SAXS 图，分别对应间隔时间 2、90、180 和 400 s。在阶段 I（2 和 90 s），增加间隔时间导致熔体散射增强，但在第二步拉伸之前几乎没有周期性片晶散射信号出现。相比之下，阶段 III（180 和 400 s）中 SAXS 明显呈现出集中在拉伸方向上的片晶散射信号，表明生成了取向片晶。注意图 3.4（a）和 3.7（a）中 SAXS 图的差异主要源于不同的样品到探测器距离，由于后者具有更大的样品到探测器距离（7512 mm），所以能够显示更为完整的散射图。另外，在间隔时间为 400 s 时，第二步拉伸能弱化片晶散射并导致叶片状信号的出现，这说明晶体在空间上发生了一定的重排。为了验证样品在间隔时间内的结晶过程，图 3.8b 进一步给出了第一步拉伸后（ $\epsilon_1 = 1$ ）随时间演化的一维 SAXS 强度曲线，它描绘的结晶过程与图 3.4b 类似。可以发现，只有当结晶时间超过 90 s 时，片晶散射峰才开始变得明显。因此，我们能够判断晶体成核主要发生在阶段 I，而片晶生长则发生在阶段 III。

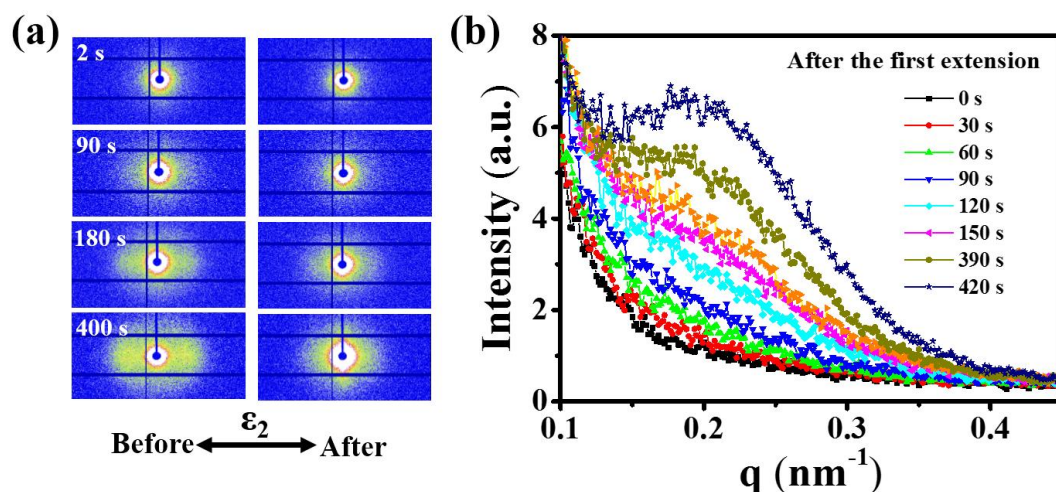


图3.8 (a) 样品经历第二步拉伸 ($\epsilon_2 = 0.58$) 前后的二维 SAXS 图, 分别对应间隔时间 2、90、180、400 s。拉伸沿水平方向。实验在上海光源 BL19U2 线站完成, 时间分辨 0.3 s。(b) 第一步拉伸后随结晶时间演变的一维 SAXS 曲线。

3.4 讨论

当前工作通过两步拉伸实验方案研究了流动场诱导过冷 iPP 熔体结晶的早期阶段。结合拉伸流变和原位 SAXS 测试, 分析了样品半结晶时间、片晶取向参数和机械应力响应等对两步拉伸间隔时间的依赖关系。这些实验数据支持将结构演变分成三个阶段, 涉及取向链松弛、晶体成核和晶体生长等不同尺度的结构演变行为。图 3.9 描绘了第一步拉伸之后样品结晶过程的示意图, 它被分成了三个阶段, 体现了从变形链网络向晶体网络转变的动态过程。

Transition from Chain- to Crystal-Network

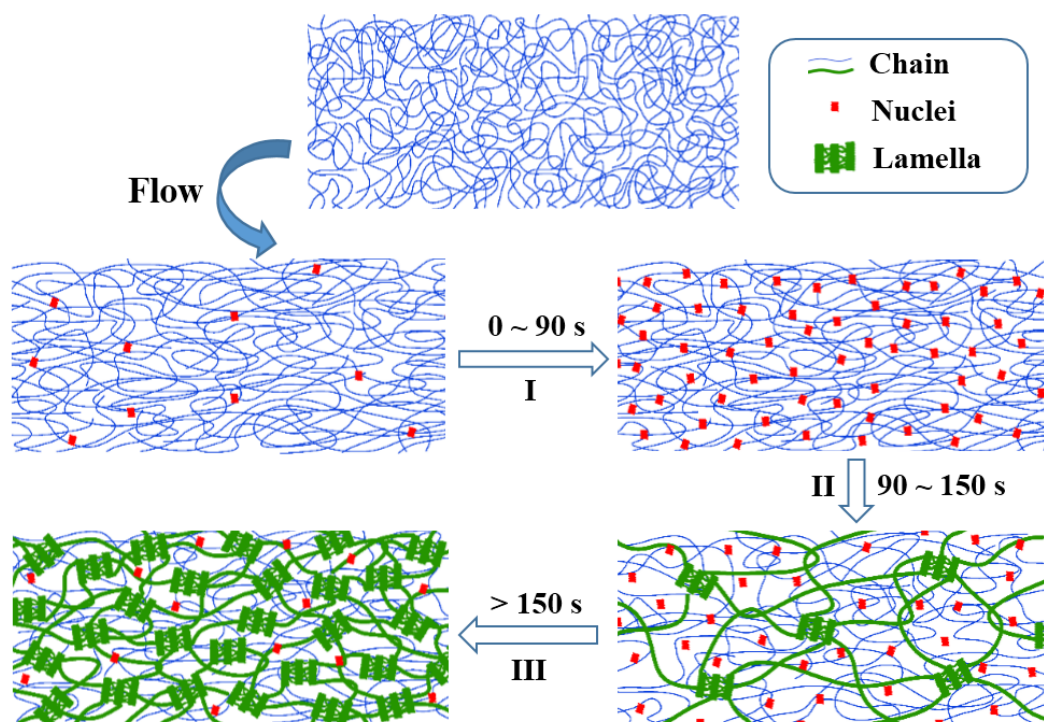


图3.9 第一步拉伸后 iPP 变形链网络向晶体网络转变的示意图。

第一步拉伸之前，无定型 iPP 熔体由于不存在其他异质结构可以被视为是一种动力学对称体系，第一步拉伸将导致分子链发生均匀变形。采用取向记忆函数拟合得到第一步拉伸后分子链瞬时平均松弛时间为 $\tau_0 = 20$ s，大于 SAOS 的测试结果 1.76 s，但是符合表 3.1 中与长链相对应的长松弛时间模式。尽管如此，高过冷度条件下拉伸诱导的有序结构比如晶核等仍可能对 τ_0 有部分贡献。第一步拉伸后 90 s 内（阶段 I），成核和取向链松弛同时发生。成核密度随间隔时间增加，满足一个近似关系 $N(t) \propto t^{0.9}$ 。越来越多晶核的生成将会导致分子链运动减慢，进而增加分子链松弛时间。在当前阶段，增加间隔时间对两步拉伸诱导结晶的影响体现在两个方面，一是加快样品结晶速率，二是降低片晶取向度。在通常的流动场诱导结晶实验中，高结晶速率一般会伴随高的晶体取向，这与我们的实验观察不同。因此可以推测，间隔时间内成核密度的变化主要影响整个样品的结晶动力学，原因是晶核的存在能够提供大量异质点来加强第二步拉伸诱导结晶效果，而最终片晶取向是由间隔时间内的取向链松弛所决定，正如图 3.6 中取向记忆函数的拟合结果。除此之外，间隔时间超过 2 s 时两步拉伸后样品不发生断裂（低于 2 s 时延迟断裂），其原因在于取向链松弛能够释放第一步变形时的部分内聚应力，同时成核也能加强熔体强度。

图 3.8b 中片晶散射峰在时间超过 90 s 后开始变得明显，说明进入阶段 II 后大尺度片晶开始形成。阶段 II 的一个重要特征是随着间隔时间的增加，结晶动力

学反而减慢。这种特殊现象与 Toki 等人^[66]在研究拉伸诱导天然橡胶结晶实验中的观察具有一定相似性,他们发现在一定范围内增加应变会导致无定型链取向减小,而非单调增加。Toki 等人将这种现象归因于拉伸诱导纤维晶网络的形成,在网络含量较低时会引起应力集中,导致无定型部分因承受低应力而取向减弱。类似的情形可能同样存在阶段 II,新形成的少量片晶构建了一个额外的晶体网络叠加到无定型链上,从而破坏系统的动力学对称性。少量晶体网络将承担第二步拉伸时的主要应力,而晶体网络之外的大量无定型链由于承受低应力而发生弱取向,造成总体结晶动力学减慢。因此,可以认为阶段 II 是取向链网络向晶体网络转变的过渡阶段,低含量片晶的生成引起系统的动力学非对称性,造成第二步拉伸时样品内部变形或应力分布不均匀。

在阶段 III,大量片晶生成使得晶体网络不断完善,正如图 3.8 中所示超过 150 s 后晶体散射强度快速增加。此时,阶段 II 中零星分布的片晶网络不断被新形成的片晶填充,其带来两种实验结果。首先,越来越多的无定型 iPP 链连接或者吸附到片晶上,使得它们很容易在第二步拉伸过程中发生取向变形,从而再次加快结晶动力学(见图 3.5b)。其次,片晶作为强的物理交联点显著增加熔体刚度或者杨氏模量,这类似于拉伸交联橡胶,应力正比于交联点数密度 N_0 ,即 $\sigma = N_0 kT (\lambda - 1/\lambda^2)$, λ 为拉伸比, kT 是常数。然而,随后的第二步拉伸也会引起熔体中已经形成的晶核或者晶体发生重排,造成最终片晶取向出现较大波动(见图 3.6)。简而言之,阶段 III 中晶体网络取代链网络占据优势,重新构建了系统的动力学对称性,使第二步拉伸过程中链变形或者应力分布变得相对均匀。

拉伸流变和 SAXS 测试详细论证了流动场诱导结晶中分子链网络向晶体网络转变的动态过程,并由此引发了几个需要关注的问题。首先,相比于晶体生长,成核的发生主要影响链动力学,但并不破坏链网络,这可能归因于晶核相对小的尺寸以及低的结构稳定性,使得其很容易随分子链一起流动。在这种情况下,管道模型中的记忆函数仍然适用于描述链动力学,但前提是需要将成核对链松弛的影响考虑进去,正如 Balzano 和 Tian 等人的实验^[18,32]。相比之下,SAXS 观察到的片晶具有大尺寸和高稳定性,其不仅能够破坏分子链网络,同时也能大大增加熔体强度。其次,在分子链网络向晶体网络转变的过程中系统表现出动力学非对称性,这一点值得被关注,尤其是在施加大应变或长时间流场条件下,这种系统的动力学非对称性可能引起非均匀的结构流动。它支持了 Seki 和 Cui 等人关于排核或者棒状 shish 形成机制的推测^[49-51],他们认为流动场施加的早期阶段形成的有序结构(晶核或者晶体)会引起附近局部流场增强,从而促进 shish 生成,即非均匀性结构流动是 iPP 中 shish 的形成原因。另外,当前的两步拉伸实验结果表明流变学表征在流动场诱导高分子结晶的研究中不能被忽略,尽管它可能使

理论描述更加复杂化。

3.5 小结

本章工作的目的是研究流动场诱导高分子结晶的早期阶段，涉及取向链松弛、晶体成核和生长等不同尺度的结构演化过程。区别于传统一步拉伸或剪切实验方法，我们设计了具有不同间隔时间的两步拉伸实验方案，其优势在于利用第二步拉伸后的结晶行为可以反推第一步拉伸后难以探测的链构象或结构信息。SAXS测试首先给出了样品半结晶时间随两步拉伸间隔时间的非单调性变化，据此将第一步拉伸后的结构发展定义成三个阶段。在阶段 I 中，取向链松弛和成核同时发生，前者主要影响样品的结晶动力学，而后者决定了最终的片晶取向。尽管存在有序晶核，此时熔体系统仍然表现出动力学对称性，施加第二步拉伸时 iPP 分子链发生均匀变形。进入阶段 II，由于大尺度片晶开始出现，系统动力学对称性被破坏，片晶形成的晶体网络叠加到无定型链网络上。相比于无定型熔体，这种低含量的异质晶体网络却承担着第二步拉伸时的主要应力（即应力集中），从而减弱流动场诱导结晶的总体效果，这体现在半结晶时间的反常增加。进一步增加间隔时间进入阶段 III，快速生成的大量片晶使得晶体网络不断被完善并取代分子链网络。占主导的晶体网络重构了系统的动力学对称性，使得结晶动力学随间隔时间增加而再次加快。当前工作揭示了发生在流动场诱导高分子结晶早期阶段的分子链网络向晶体网络转变的动态过程，其对于优化工业中涉及多步流场的高分子产品加工过程具有一定指导意义，比如薄膜拉伸、纺丝等。

参考文献

- [1] Peters GW, Balzano L, Steenbakkers RJ. Flow - Induced Crystallization [M]. In Handbook of Polymer Crystallization; John Wiley & Sons: 2013; pp 399-432.
- [2] Peterlin A. Drawing and extrusion of semi-crystalline polymers [J]. Colloid. Polym. Sci., 1987, 265, 357-382.
- [3] Keller A, Kolnaar J. Chain extension and orientation: Fundamentals and relevance to processing and products [M]. In Orientational Phenomena in Polymers; Springer: 1993; pp 81-102.
- [4] Wang Z, Ma Z, Li L. Flow-Induced Crystallization of Polymers: Molecular and Thermodynamic Considerations [J]. Macromolecules, 2016, 49, 1505-1517.
- [5] van Meerveld J, Hütter M, Peters GW. Continuum model for the simulation of fiber spinning, with quiescent and flow-induced crystallization [J]. J. Non-Newtonian Fluid Mech., 2008, 150, 177-195.
- [6] Schultz J, Hsiao BS, Samon J. Structural development during the early stages of polymer melt spinning by in-situ synchrotron X-ray techniques [J]. Polymer, 2000, 41, 8887-8895.
- [7] Chen Y, Fang D, Hsiao BS, et al. Insight into unique deformation behavior of oriented isotactic polypropylene with branched shish-kebabs [J]. Polymer, 2015, 60, 274-283.
- [8] Chen W, Li X-y, Liu Y-p, et al. The spatial correlation between crystalline and amorphous orientations of isotactic polypropylene during plastic deformation: An in situ observation with FTIR imaging [J]. Chin. J. Polym. Sci., 2015, 33, 613-620.
- [9] Janeschitz-Kriegl H. How to understand nucleation in crystallizing polymer melts under real processing conditions [J]. Colloid. Polym. Sci., 2003, 281, 1157-1171.
- [10] Graham RS, Olmsted PD. Coarse-grained simulations of flow-induced nucleation in semicrystalline polymers [J]. Phys. Rev. Lett., 2009, 103, 115702.
- [11] Janeschitz-Kriegl H, Ratajski E, Stadlbauer M. Flow as an effective promotor of nucleation in polymer melts: a quantitative evaluation [J]. Rheol. Acta, 2003, 42, 355-364.
- [12] Kumaraswamy G, Issaian AM, Kornfield JA. Shear-enhanced crystallization in isotactic polypropylene. 1. Correspondence between in situ rheo-optics and ex situ structure determination [J]. Macromolecules, 1999, 32, 7537-7547.
- [13] Graham RS, Olmsted PD. Kinetic Monte Carlo simulations of flow-induced nucleation in polymer melts [J]. Faraday Discuss., 2010, 144, 71-92.
- [14] Kurelec L, Rastogi S, Meier R, et al. Chain mobility in polymer systems: On the borderline between solid and melt. 3. Phase transformations in nascent ultrahigh molecular weight

- polyethylene reactor powder at elevated pressure as revealed by in situ Raman spectroscopy [J]. *Macromolecules*, 2000, 33, 5593-5601.
- [15] Somani RH, Hsiao BS, 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, 5902-5909.
- [16] Sun X, Li H, Wang J, et al. Shear-induced interfacial structure of isotactic polypropylene (iPP) in iPP/fiber composites [J]. *Macromolecules*, 2006, 39, 8720-8726.
- [17] García Gutiérrez M-C, Alfonso GC, 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, 478-485.
- [18] Balzano L, Kukalyekar N, Rastogi S, et al. Crystallization and dissolution of flow-induced precursors [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2008, 100, 048302.
- [19] Ma Z, Balzano L, Peters GW. Pressure quench of flow-induced crystallization precursors [J]. *Macromolecules*, 2012, 45, 4216-4224.
- [20] Nazari B, Rhoades AM, Schaake RP, et al. Flow-Induced Crystallization of PEEK: Isothermal Crystallization Kinetics and Lifetime of Flow-Induced Precursors during Isothermal Annealing [J]. *ACS Macro Lett.*, 2016, 5, 849-853.
- [21] Hamad FG, Colby RH, Milner ST. Lifetime of Flow-Induced Precursors in Isotactic Polypropylene [J]. *Macromolecules*, 2015, 48, 7286-7299.
- [22] Pennings A, Kiel A. Fractionation of polymers by crystallization from solution, III. On the morphology of fibrillar polyethylene crystals grown in solution [J]. *Colloid. Polym. Sci.*, 1965, 205, 160-162.
- [23] Kimata S, Sakurai T, Nozue Y, et al. Molecular basis of the shish-kebab morphology in polymer crystallization [J]. *Science*, 2007, 316, 1014-1017.
- [24] Hsiao BS, Yang L, Somani RH, et al. Unexpected shish-kebab structure in a sheared polyethylene melt [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2005, 94, 117802.
- [25] Ma Z, Balzano L, Peters GW. Dissolution and Re-emergence of Flow-Induced Shish in Polyethylene with a Broad Molecular Weight Distribution [J]. *Macromolecules*, 2016, 49, 2724-2730.
- [26] 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, 6600-6610.
- [27] Hu W, Frenkel D, Mathot VB. Simulation of shish-kebab crystallite induced by a single prealigned macromolecule [J]. *Macromolecules*, 2002, 35, 7172-7174.

- [28] Hamad FG, Colby RH, Milner ST. Transition in Crystal Morphology for Flow-Induced Crystallization of Isotactic Polypropylene [J]. *Macromolecules*, 2016, 49, 5561-5575.
- [29] Flory PJ. Thermodynamics of crystallization in high polymers. I. Crystallization induced by stretching [J]. *J. Chem. Phys.*, 1947, 15, 397-408.
- [30] Yeh G, Hong K. Strain - induced crystallization, Part III: Theory [J]. *Polym. Eng. Sci.*, 1979, 19, 395-400.
- [31] Coppola S, Grizzuti N, Maffettone PL. Microrheological modeling of flow-induced crystallization [J]. *Macromolecules*, 2001, 34, 5030-5036.
- [32] Tian N, Zhou W, Cui K, et al. Extension flow induced crystallization of poly (ethylene oxide) [J]. *Macromolecules*, 2011, 44, 7704-7712.
- [33] Zhu S, Wang Z, Su F, et al. The influence of inertia and elastic retraction on flow-induced crystallization of isotactic polypropylene [J]. *J. Rheol.*, 2013, 57, 1281-1296.
- [34] Wang S-Q, Ravindranath S, Wang Y, et al. New theoretical considerations in polymer rheology: Elastic breakdown of chain entanglement network [J]. *J. Chem. Phys.*, 2007, 127, 064903.
- [35] 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, 3435-3443.
- [36] Okura M, Mykhaylyk OO, Ryan AJ. Effect of matrix polymer on flow-induced nucleation in polymer blends [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2013, 110, 087801.
- [37] Keum JK, Zuo F, Hsiao BS. Formation and stability of shear-induced shish-kebab structure in highly entangled melts of UHMWPE/HDPE blends [J]. *Macromolecules*, 2008, 41, 4766-4776.
- [38] 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, 3650-3654.
- [39] Elmoumni A, Gonzalez - Ruiz RA, Coughlin EB, et al. Isotactic poly (propylene) crystallization: role of small fractions of high or low molecular weight polymer [J]. *Macromol. Chem. Phys.*, 2005, 206, 125-134.
- [40] Zhong G-J, Li L, Mendes E, et al. Suppression of skin-core structure in injection-molded polymer parts by in situ incorporation of a microfibrillar network [J]. *Macromolecules*, 2006, 39, 6771-6775.
- [41] Xu J-Z, Chen C, Wang Y, et al. Graphene nanosheets and shear flow induced crystallization in isotactic polypropylene nanocomposites [J]. *Macromolecules*, 2011, 44, 2808-2818.
- [42] Haggemueller R, Fischer JE, Winey KI. Single wall carbon nanotube/polyethylene

- nanocomposites: nucleating and templating polyethylene crystallites [J]. *Macromolecules*, 2006, 39, 2964-2971.
- [43] Byelov D, Panine P, Remerie K, et al. Crystallization under shear in isotactic polypropylene containing nucleators [J]. *Polymer*, 2008, 49, 3076-3083.
- [44] Hwang WR, Peters GW, Hulsen MA, et al. Modeling of flow-induced crystallization of particle-filled polymers [J]. *Macromolecules*, 2006, 39, 8389-8398.
- [45] Phillips AW, Bhatia A, Zhu P-w, et al. Shish formation and relaxation in sheared isotactic polypropylene containing nucleating particles [J]. *Macromolecules*, 2011, 44, 3517-3528.
- [46] Balzano L, Rastogi S, Peters GW. Crystallization and precursors during fast short-term shear [J]. *Macromolecules*, 2009, 42, 2088-2092.
- [47] Heeley EL, Fernyhough CM, Graham RS, et al. Shear-induced crystallization in blends of model linear and long-chain branched hydrogenated polybutadienes [J]. *Macromolecules*, 2006, 39, 5058-5071.
- [48] Ma Z, Balzano L, van Erp T, et al. Short-term flow induced crystallization in isotactic polypropylene: How short is short? [J]. *Macromolecules*, 2013, 46, 9249-9258.
- [49] Seki M, Thurman DW, Oberhauser JP, et al. Shear-mediated crystallization of isotactic polypropylene: The role of long chain-long chain overlap [J]. *Macromolecules*, 2002, 35, 2583-2594.
- [50] 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, 5477-5486.
- [51] Shen B, Liang Y, Kornfield JA, et al. Mechanism for shish formation under shear flow: An interpretation from an in situ morphological study [J]. *Macromolecules*, 2013, 46, 1528-1542.
- [52] Mykhaylyk OO, Fernyhough CM, Okura M, et al. Monodisperse macromolecules—A stepping stone to understanding industrial polymers [J]. *Eur. Polym. J.*, 2011, 47, 447-464.
- [53] Wang Y, Li X, Zhu X, et al. Characterizing state of chain entanglement in entangled polymer solutions during and after large shear deformation [J]. *Macromolecules*, 2012, 45, 2514-2521.
- [54] Thien NP, Tanner RI. A new constitutive equation derived from network theory [J]. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 1977, 2, 353-365.
- [55] Housmans J-W, Steenbakkens RJA, Roozmond PC, et al. Saturation of pointlike nuclei and the transition to oriented structures in flow-induced crystallization of isotactic polypropylene [J]. *Macromolecules*, 2009, 42, 5728-5740.
- [56] Liu Y, Zhou W, Cui K, et al. Extensional rheometer for in situ x-ray scattering study on flow-induced crystallization of polymer [J]. *Rev. Sci. Instrum.*, 2011, 82, 045104.

- [57] Mezghani K, Phillips PJ. The γ -phase of high molecular weight isotactic polypropylene: III. The equilibrium melting point and the phase diagram [J]. *Polymer*, 1998, 39, 3735-3744.
- [58] Bach A, Almdal K, Rasmussen HK, et al. Elongational viscosity of narrow molar mass distribution polystyrene [J]. *Macromolecules*, 2003, 36, 5174-5179.
- [59] Nielsen JK, Rasmussen HK, Hassager O, et al. Elongational viscosity of monodisperse and bidisperse polystyrene melts [J]. *J. Rheol.*, 2006, 50, 453-476.
- [60] van Meerveld J, Peters GW, Hütter M. Towards a rheological classification of flow induced crystallization experiments of polymer melts [J]. *Rheol. Acta*, 2004, 44, 119-134.
- [61] Yaoita T, Isaki T, Masubuchi Y, et al. Primitive chain network simulation of elongational flows of entangled linear chains: Role of finite chain extensibility [J]. *Macromolecules*, 2011, 44, 9675-9682.
- [62] McKinley GH, Hassager O. The Considere condition and rapid stretching of linear and branched polymer melts [J]. *J. Rheol.*, 1999, 43, 1195-1212.
- [63] Doi M, Edwards SF. The theory of polymer dynamics [M]. oxford university press: 1988; Vol. 73.
- [64] Coccorullo I, Pantani R, Titomanlio G. Spherulitic nucleation and growth rates in an iPP under continuous shear flow [J]. *Macromolecules*, 2008, 41, 9214-9223.
- [65] Zuidema H, Peters GWM, Meijer HEH. Development and validation of a recoverable strain-based model for flow-induced crystallization of polymers [J]. *Macromol. Theory Simul.*, 2001, 10, 447-460.
- [66] Toki S, Sics I, Ran S, et al. New insights into structural development in natural rubber during uniaxial deformation by in situ synchrotron X-ray diffraction [J]. *Macromolecules*, 2002, 35, 6578-6584.

第四章 聚乙烯熔体非平衡相图

4.1 引言

流动场诱导结晶是一种非平衡热力学相变,发生在每天数百万吨的半结晶性高分子材料工业加工过程中。对高分子熔体施加流场作用不仅能加速晶体成核^[1,2]、诱导产生新的晶型或中间有序体^[3,4],同时也能调控晶体形态^[5-8],其决定了高分子产品的最终使用性能。在过去数十年中,研究者们开展了大量的实验和理论工作,试图揭示流动场诱导高分子结晶这一表观现象背后的热力学和分子机制^[9]。然而,流动场诱导结晶的非平衡特性距离真正意义上的理解还相差甚远。

不管热力学平衡还是非平衡,结构演化相图始终是相变问题研究的核心,它决定了相变的方向和动力学路径。不幸的是,至今没有在高分子体系中成功构建出流动场诱导结晶的非平衡相图。由于缺乏非平衡相图指导,当前流动场诱导结晶的热力学模型主要考虑晶体熔点在流场作用下沿温度轴的移动^[10]。尽管近期的一些修正使得晶型的变化也能够被描述,但是始终没有考虑介于初始熔体和终态晶体之间的中间有序结构,而这很有可能从根本上反映出流动场诱导结晶的非平衡特性^[11,12]。流动场诱导的中间有序结构在第一章中有所介绍,它们究竟是一种动力学状态还是热力学相目前仍不清楚。另外,晶体以及不同程度有序的中间结构在结晶过程中的竞争或耦合关系也缺乏实验说明。这些问题限制了我们对流动场诱导高分子结晶非平衡物理机制的理解。

当前对流动场诱导结晶问题的研究主要集中在低于晶体平衡熔点。在这种条件下,外场主要对结晶起加速作用,晶体在生成之后能保持稳定,即使撤掉外场也不易发生熔融。在经典成核理论的两相模型框架中,流场对结晶的加速作用被归因于分子链取向或者拉伸导致的初始熔体熵减^[10]。然而,作为非平衡相变的驱动力,流场更倾向于诱导生成介于初始熔体和终态晶体之间、动力学上更为有利的中间有序结构,它们的存在可能打破两相模型,在加速结晶方面也可能扮演更为重要的角色。在静态条件下,温度高于平衡熔点时晶体热力学稳定性低于熔体,结晶不能正常发生。尽管部分流动场诱导结晶实验涉及到温度在平衡熔点附近或略高于平衡熔点的情况(外场撤除后会发生晶体熔融)^[13,14],但是远高于平衡熔点的结晶过程始终缺乏研究。在这种条件下,足够强的流场可能改变不同相之间的热力学相对稳定性,使得结晶的发生表现为一种动态相变,此时流场对结晶起决定作用而不是简单的动力学加速。由于非平衡过程的能量耗散特性,晶体的出现及保持严格依赖于流场强度。施加流动场能够引起逆向的热力学稳定性和产生含有中间有序体的动力学路径,它们是流动场诱导高分子结晶非平衡物理过程的

两个重要特征。

在本章中，采用同步辐射 X 射线散射技术与拉伸流变联用，我们原位研究了拉伸诱导聚乙烯 (PE) 材料的结晶和熔融过程。类似于非平衡相图描述流场作用下的相分离^[15]以及胶体粒子的 Jamming-unjamming 行为^[16]，我们在应力-温度二维坐标上成功构建了流动场诱导聚乙烯的非平衡结晶和熔融相图。应力被定义为非平衡物理参数，因为它不仅直接反应了分子链或晶体变形程度，同时耦合了代表流场强度的应变和应变速率两种效应。相图包含了四个相区，分别为熔体、非晶 δ 相、六方晶和正交晶。其中，非晶 δ 被证明是一种热力学相而非动力学状态，它可以是稳定的，也可以是亚稳的，取决于在应力-温度坐标中具体的位置。借用非平衡结晶或熔融相图，我们能更好地理解聚乙烯材料中流动场诱导结晶的实验现象。

4.2 实验部分

4.2.1 交联聚乙烯制备

在本实验中，样品原料为齐鲁石化有限公司生产的高密度聚乙烯 (HDPE，牌号 6098)，其数均 (M_n) 和重均 (M_w) 分子量分别为 42 和 823 Kg/mol。HDPE 粒料首先在真空压片机中均匀压制成 1 mm 厚的薄片，压片温度 190 °C，压力 10 MPa，然后取出并固化。为消除压片或固化过程中的残余应力，片状样品随后被移至真空烘箱进行 20 小时的退火处理，退火温度 90 °C。采用 ⁶⁰Co 辐射源（位于中国-合肥-中国科学技术大学）对样品进行室温 25 °C 条件下的辐射交联，辐射剂量率为 105 Gy/min，总辐射剂量为 100 KGy。为了减少过氧自由基的形成，整个辐射过程隔离氧气。对于样品中不可避免残存的少量自由基，进一步通过 90 °C 和 20 小时的真空退火处理进行消除，以减弱其对样品交联效果的影响。

4.2.2 样品表征

HDPE 交联度可通过测试凝胶含量来表征，测试过程采用索氏提取器并以沸腾的二甲苯作为浸提介质。首先取一定量样品充分溶解 48 小时后提取不溶残留物，然后将残留物在真空烘箱中 70 °C 下干燥 24 小时，直到质量不再减小。通过计算样品提取后的重量与提取前之比来定义凝胶分数。测试结果表明，初始非交联 HDPE 的凝胶分数为 0 wt %，而经历 100 KGy 辐射交联之后的样品凝胶分数高达为 43.5%。

采用小幅振荡剪切 (SAOS) 测试对样品的流变特性作了进一步表征。使用流变仪型号为 AR2000EX，平行板直径 25 mm，频率扫描范围从 0.1 到 100 Hz，应变控制在 2%。图 4.1 对比了非交联和交联 HDPE 在 200 °C 下的测试结果。需

要强调的是由于 100 KGy 辐照的样品实验测试不易进行，这里仅对 50 KGy 辐照的样品（凝胶分数约 23 wt %）进行 SAOS 测试，以反映交联样品的流变特征。 ω 、 G' 、 G'' 和 η^* 分别代表振荡角频率、储能模量、损耗模量和复数粘度，其中 $\eta^* = (G'^2 + G''^2)^{1/2} / \omega$ 。从图 4.1a 中可知，剪切频率 $\omega < 1.56$ rad/s 时非交联 HDPE 表现出典型的粘弹性液体响应，而在剪切频率 $\omega > 1.56$ rad/s 则为粘弹性固体响应。在 200 °C 下，分子链的平均终端时间为 0.64 s。相同温度下，交联 HDPE 则呈现出明显不同的 G' 、 G'' ，表明链结构已经发生了变化，如图 4.1b 所示。在整个从 0.1 到 100 rad/s 的频率范围内，储能模量 G' 始终大于损耗模量 G'' ，这意味着交联 HDPE 的粘弹性固体响应接近于橡胶弹性体。比较非交联与交联样品的流变响应，也能够进一步说明 ^{60}Co 辐照的确引起样品中交联网络的存在。

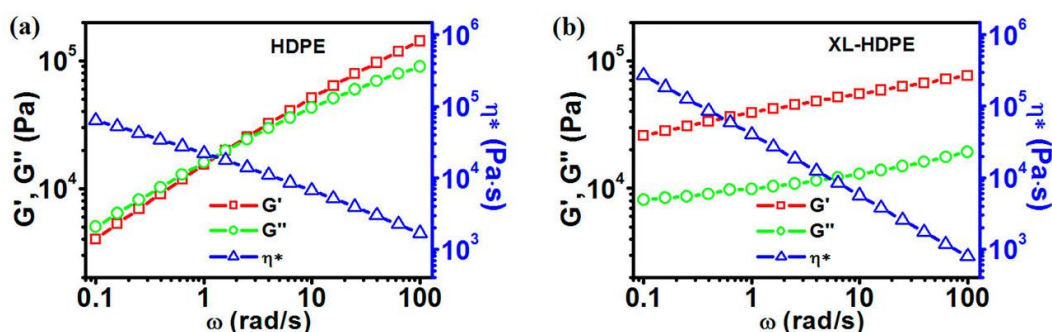


图4.1 (a) 非交联和 (b) 交联 HDPE 样品在 200 °C 时储能模量 (G')、损耗模量 (G'') 和复数粘度 (η^*) 随振荡剪切频率的变化。

4.2.3 实验流程

实验装置为实验室自制的拉伸流变仪，它能够对样品施加精确定义的拉伸流场和温度场，其详细构造及功能特点在前面已有介绍，这里主要阐述其工作原理。如图 4.2 所示，样品两端通过夹片分别固定在两根直径相同的转动辊上，两转动辊之间通过齿轮相互啮合，以保证转动的同步性。伺服电机驱动两转动辊沿相反方向转动实现样品拉伸，由于被拉伸样品长度 L_0 始终保持不变，即为两辊间距 20 mm，因此可以获得 Hencky 应变 (ϵ)。设定单辊轴转动线速度为 V ，则应变速率 ($\dot{\epsilon}$) 为 $\dot{\epsilon} = 2V / L_0$ 。实验过程中，先将样品 ($30 \times 20 \times 1 \text{ mm}^2$) 加热至 200 °C 并保持 10 min，目的是消除样品制备时引入的热机械史及晶体等有序结构。随后，迅速冷却或加热样品至设定温度 (T_c) 进行拉伸实验。选用缓慢氮气流作为加热介质，既能保证样品腔温度分布均匀，又能隔离氧气，防止样品在高温条件下发生氧化降解，其实现样品温度波动 ± 0.5 °C。拉伸过程中，采用扭矩传感器实时监控拉伸应力信息。本实验中，拉伸温度范围选择从 111 到 240 °C。为了研究流动场诱导的结晶行为，对样品施加应变速率为 3 s^{-1} 的持续拉伸，直到样品断裂。而研究流场作用下有序结构的熔融过程则采用两种应力松弛模式：(1) 将样品以 0.1

s^{-1} 的速率拉伸至应变 2.4，随后以相同速率反向回复至应变 0；（2）将样品以 $3 s^{-1}$ 的速率拉伸至应变 2.4，随后保持应变不变，进行应力松弛。为了研究温度驱动的结晶或熔融行为，分别进行了升降温实验，其中升温过程由流变仪直接控制，降温过程则采用高速低温氮气直接吹向样品实现降温。

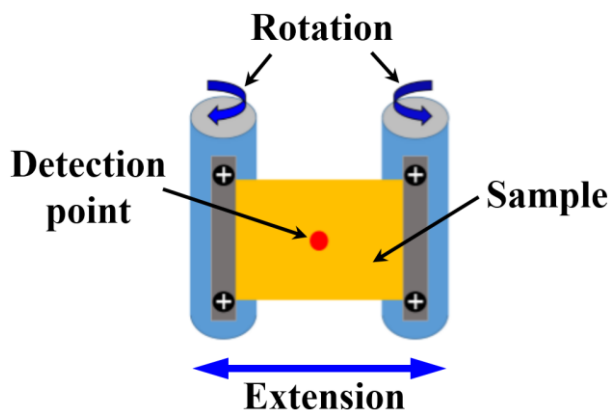


图4.2 实验室自制拉伸流变仪的工作原理图。X 射线检测点始终位于样品中心。

样品拉伸过程中，利用同步辐射宽角（WAXD）和小角 X 射线散射（SAXS）技术联用在线跟踪结构演化，检测时间分辨为 50 ms。实验部分在上海光源（SSRF）BL19U2 线站、部分在北京光源（BSRF）1W2A 线站^[17]进行，其对应的 X 射线波长分别为 0.103 和 0.154 nm。Pilatus 1M 探测器（像素点个数 1043×981 ，像素点尺寸 $172 \times 172 \mu m^2$ ）用来采集二维 SAXS 数据，而 Pilatus 300K（像素点个数 487×619 ，像素点尺寸 $172 \times 172 \mu m^2$ ）用以同步采集二维 WAXD 数据。经 Y_2O_3 标定，WAXD 实验中样品到探测器距离为 223 mm，牛筋蛋白标定的 SAXS 样品到探测器距离为 5850 mm。当前实验条件下，WAXD 和 SAXS 的 q 值覆盖范围分别为 $9.7\text{-}30.5 \text{ nm}^{-1}$ 和 $0.049\text{-}0.76 \text{ nm}^{-1}$ 。采用欧洲同步辐射光源（ESRF）编写的 Fit2D 软件对二维散射图作进一步分析计算，计算过程均扣除拉伸流变仪和空气的背景散射。

4.3 实验结果

4.3.1 流动场诱导结晶动力学路径

本实验选用交联 HDPE（凝胶分数 43.5%）作为模型样品，主要原因是即使在很高的温度下拉伸，样品也能承受很大应力，而非交联样品由于强度低，很难实现高温拉伸。聚乙烯的平衡熔点约为 $141.4 \text{ }^\circ\text{C}$ ^[18]，对应的是稳定的正交晶型。需要指出的是，我们在非交联 HDPE 体系中做了类似的研究（见 4.3.6 节），证实了交联样品的实验结论。图 4.3 以温度 $172 \text{ }^\circ\text{C}$ 、应变速率 $3 s^{-1}$ 的实验为代表，给出了交联 HDPE 拉伸过程中典型的真应力-时间曲线以及与之相对应的部分

WAXD 和 SAXS 二维图。在拉伸初期低应力、低应变条件下，X 射线二维图仅给出弱的熔体取向信号（位置 1，380 ms），说明只发生纯熔体变形。当拉伸至 600 ms 时（位置 2），SAXS 图上出现两个明显的对称条纹散射信号，条纹方向垂直于拉伸方向，这种特征信号通常被认为源于 shish 或者棒状结构体的散射。然而，并未在同时采集的 WAXD 图中观察到晶体衍射，说明此时的棒状 shish 是一种非晶有序结构。在以往的研究中非晶 shish 通常被认为是一种模糊的动力学状态，这里我们暂且将其定义为 δ 相，在后面的讨论中会提到。当拉伸至 770 ms 时，WAXD 图上开始出现弱的衍射点，反映了高度取向的晶体生成。对二维 WAXD 图进行一维强度积分，通过衍射峰峰位可以判断晶型信息。图 4.4a 显示了实验中代表性的正交晶（O-crystal）和六方晶（H-crystal）二维 WAXD 图，其中正交晶是以两个位置间隔很近的衍射点为特征，而六方晶只对应一个衍射点。它们各自的一维强度积分曲线显示在图 4.4b 中，其中 $2\theta = 13.9^\circ$ 的单峰归属于六方晶（100）晶面衍射，而 $2\theta = 14.4^\circ$ 和 $2\theta = 15.5^\circ$ 的双峰则分别归属于正交晶（110）和（200）晶面衍射。随着进一步拉伸，晶体信号逐渐增强，直到样品在 930 ms 左右发生断裂。在当前温度 172 °C 条件下，拉伸过程中发生的结构演变过程为熔体 \rightarrow 非晶 $\delta \rightarrow$ 六方晶，没有正交晶生成。这里，我们将观察到特征 WAXD 和 SAXS 信号开始出现的应力定义为相关结构生成的临界应力。

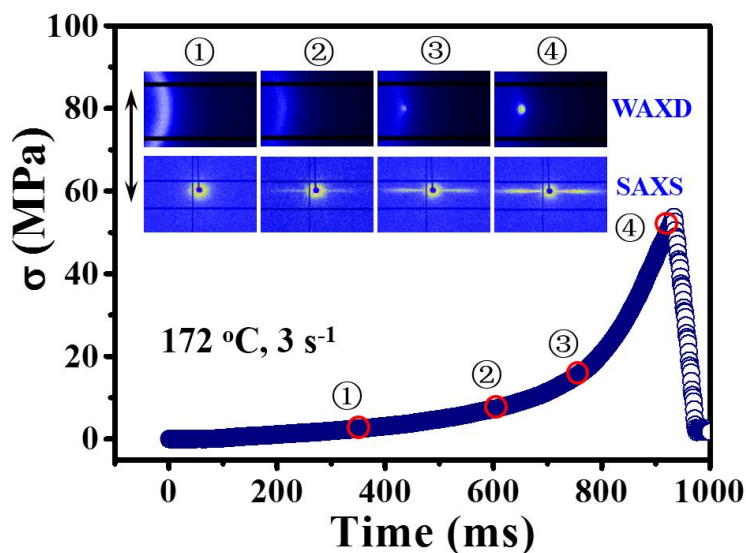


图4.3 交联 HDPE 拉伸过程中的真应力-时间曲线（温度 172 °C、应变速率 3 s⁻¹）。当拉伸至 930 ms 时，样品发生断裂，应力突降为 0。箭头所示为样品拉伸方向。

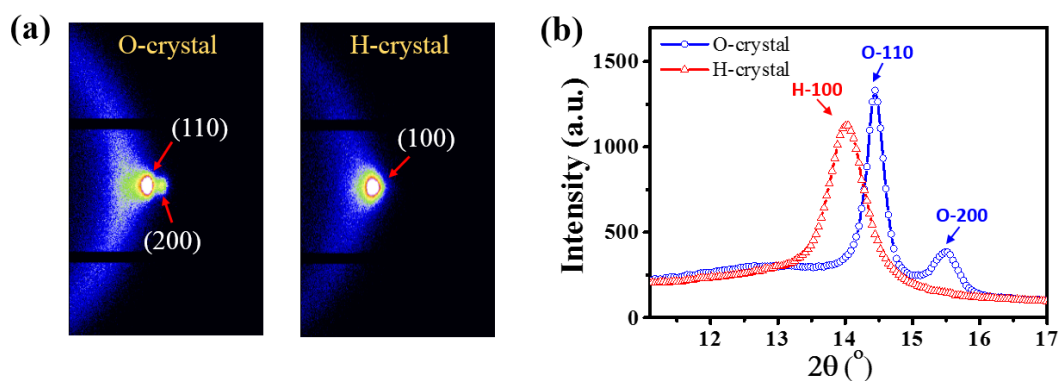


图4.4 (a) 正交晶(左)和六方晶(右)的二维 WAXD 图。(b) 相应的一维强度积分曲线。

4.3.2 非平衡结晶相图

通过提取不同温度下拉伸过程中 δ 相、六方晶和正交晶生成的临界应力,我们在应力-温度二维坐标上构建了流动场诱导聚乙烯的非平衡结晶相图。相图包含四个相区,分别为熔体(L)、非晶 δ 相(δ)、六方晶(H)和正交晶(O),如图 4.5 所示(图中空心符号为实验数据点),相区边界为不同温度下结构生成的临界应力。当分子链参数(如分子量、交联度等)发生变化时,相图中具体的应力值可能也随之改变,但是整个相图的形状基本保持不变(见图 4.16)。从图中可知,熔体、六方晶和正交晶三相点位于(148 °C, 3.3 MPa)附近,而熔体、 δ 相和正交晶三相点位于(130 °C, 2.2 MPa)。需要注意的是,在温度低于 120 °C 时,拉伸之前样品就已经发生了部分结晶,此时 δ 相生成的临界应力仅仅涉及到 SAXS 上条纹散射信号的出现。图中不同相界具有明显不同的斜率变化,说明结构生成对外场参数具有强依赖性。比如,增加应力会导致 L \rightarrow δ 转变温度 $T_{L-\delta}$ 迅速提高,对应斜率 $dT_{L-\delta}/d\sigma$ 约为 22 °C/MPa。然而,在应力超过 δ -O-H 三相点后, O \rightarrow H 转变曲线的斜率 $dT_{O-H}/d\sigma$ 为负值约 -5.8 °C/MPa。相比之下, δ \rightarrow H 转变斜率 $dT_{\delta-H}/d\sigma$ 在实验窗口内持续减小,小应力时起始值为 10 °C/MPa,而增大应力直到样品发生断裂时,其值接近于 0。在更大应力下, $dT_{\delta-H}/d\sigma$ 是否也出现负值情况目前尚不清楚,将来的验证需要在实验上设计出能承受更大拉伸应力的样品。比较有意思的是,负值 $dT_{O-H}/d\sigma$ 恰好对应着高有序度正交晶向低有序度六方晶转变。因此,与传统流动场诱导高分子熔体发生结构有序化的转变不同,当前实验结果表明当外加应力足够大时,流场也能诱导结构无序化。

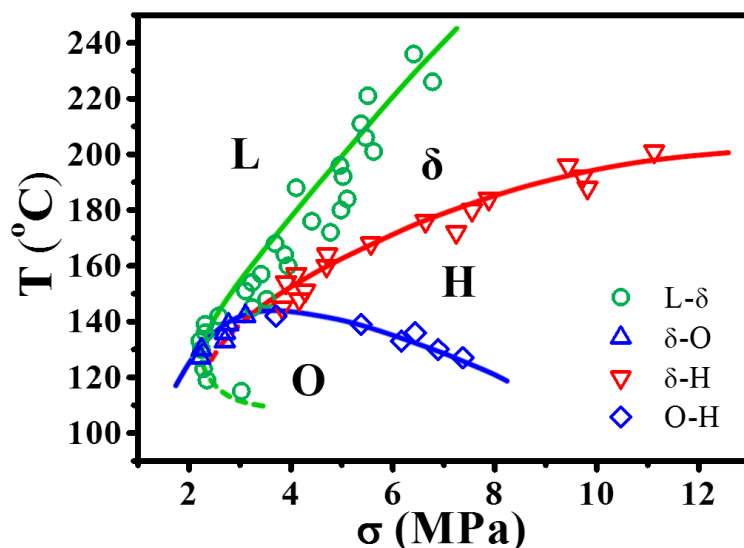


图4.5 流动场诱导交联聚乙烯非平衡结晶相图。相图包含四个相区，分别为熔体(L)、非晶 δ 相(δ)、六方晶(H)和正交晶(O)。

4.3.3 相变可逆性

为了研究流动场诱导交联聚乙烯结晶的可逆特性，我们开展了往复拉伸和应力松弛实验（见实验部分）。注意，在选取的温度下这两种实验均有进行，为简化起见，这里仅以高于 δ -O-H三相点 172°C 的往复拉伸实验(0.1 s^{-1})和低于 δ -O-H三相点 133°C 的应力松弛实验(3 s^{-1})作为代表，来说明随应力增大或减小过程中的结构演变特征。图4.6a分别给出了这两种实验所对应的真应力-时间曲线，可以发现当应变达到最大值2.4后，应力开始出现不同程度的减小。图4.6b展示了代表性的二维WAXD和SAXS图，左上角序号分别与应力曲线上相应的序号点一一对应，反映了随应力变化的结构信息。图4.6c显示了 172°C 条件下随拉伸时间演化的一维WAXD强度曲线，可以发现随着拉伸应力不断增加，结构演化遵循的动力学路径为 $L \rightarrow \delta \rightarrow H$ ，且在应变达到2.4时H晶含量最高。在当前 0.1 s^{-1} 的应变速率下，观察到 δ 和H相生成的临界应力分别为4.74和6.69 MPa，这与图4.5中应变速率 3 s^{-1} 的实验结果(4.78和7.04 MPa)十分接近。关于应变速率对结构生成临界应力的影响，将在4.3.7部分结合非交联HDPE的实验结果进行具体讨论。随后，应变回复将导致有序结构发生熔融，当应力减小至5.21 MPa时，H晶全部转变为 δ 相，而 δ 相完全熔融发生在更低的拉伸应力(2.47 MPa)，整个过程说明了一个逆向的动力学路径 $H \rightarrow \delta \rightarrow L$ 。值得一提的是， $H \rightarrow \delta$ (5.21 MPa)和 $\delta \rightarrow L$ (2.47 MPa)转变的临界应力要比逆向的 $\delta \rightarrow H$ (6.69 MPa)和 $\delta \rightarrow H$ (4.74 MPa)小。因此，应力诱导的 $L \leftrightarrow \delta$ 和 $\delta \leftrightarrow H$ 转变是两对非平衡热力学可逆的相变，但是存在应力滞后。类似的可逆相变也存在于 $O \leftrightarrow H$ 固固转变，如图4.6d所示。 $H \rightarrow O$ 的有序化转变所需的临界应力为13.5 MPa，数值上远大于 $O \rightarrow H$ 的无序化逆转变(6.1 MPa)。因此可以得出结论，结构有序化过程

所需要的临界应力要大于无序化过程。另外，有序和无序可逆相变之间的应力差可能主要源于成核位垒，我们将其定义为“过应力”（Overstress）。从图 4.6 可知， $L \leftrightarrow \delta$ 、 $\delta \leftrightarrow H$ 和 $H \leftrightarrow O$ 可逆相变的过应力分别为 2.27 MPa (172 °C)、1.48 MPa (172 °C) 和 7.4 MPa (133 °C)，尽管 H 晶和 O 晶具有近似的链段排列^[19]，但是 $H \leftrightarrow O$ 仍然对应较大的过应力。

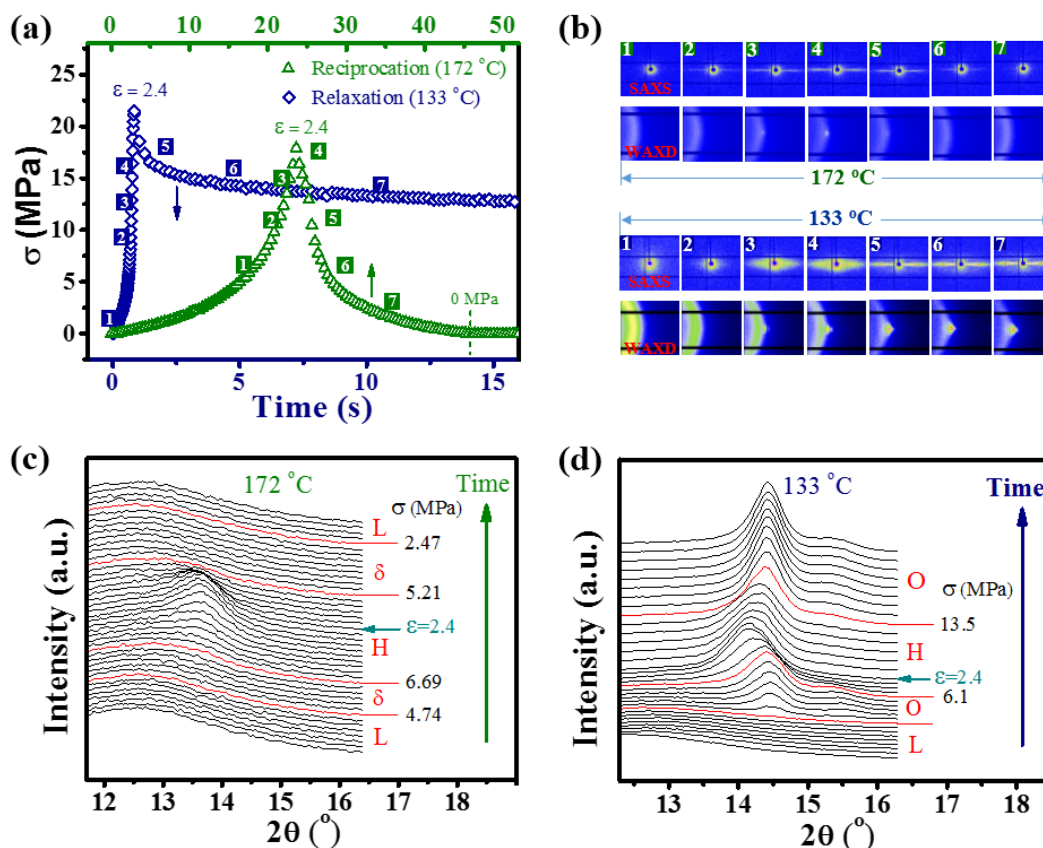


图4.6 应力增加和减小过程中发生的可逆相变。(a) 172 °C 往复拉伸实验和 133 °C 应力松弛实验分别对应的真应力-时间曲线。(b) 与应力曲线相对应的二维 WAXD 和 SAXS 图，拉伸沿竖直方向。(c) 172 °C 往复拉伸实验中随时间演化的一维 WAXD 曲线。红色标记了结构开始形成或完全消失时的曲线，竖直箭头表示演化方向。(d) 133 °C 应力松弛实验中随时间演化的一维 WAXD 曲线。

4.3.4 非平衡熔融相图

基于应力减小过程中发生的结构有序化或无序化临界应力，我们在图 4.7 中构建了流动场诱导聚乙烯的非平衡熔融相图。图中短箭头表示熔融线相对于结晶线的偏移方向，偏移量由过应力（Overstress）决定。由于 $H \rightarrow \delta$ 、 $\delta \rightarrow L$ 和 $O \rightarrow L$ 为构象有序向构象无序转变，所以熔融线沿应力轴向左偏移，即对应更低的临界应力。然而，应力减小时发生的 $H \rightarrow O$ 固固转变为结构有序化过程，导致熔融相界右移至更高的应力。O 晶的熔点在静态条件下（应力为 0）为 136 °C。相比于结晶相图，熔融相图中 δ 相的应力窗口变大了。在 O 晶熔融线以下， δ 相可能作

为一种亚稳相存在，其相区位于延伸至低温区的 $\delta \rightarrow L$ 和 $H \rightarrow \delta$ 熔融线（虚线）之间。

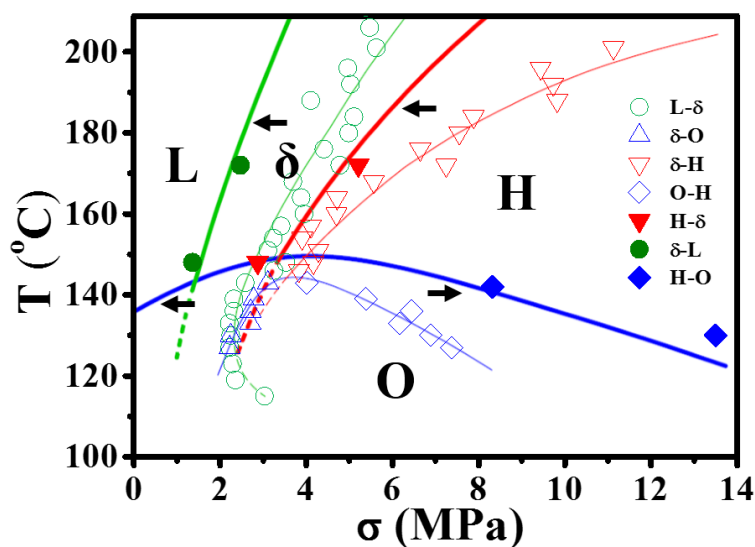


图4.7 流动场诱导交联聚乙烯非平衡熔融相图。空心点和细实线为结晶数据，用作参考，而实心点和粗实线为熔融数据。箭头表示熔融线相对于结晶线沿应力轴的偏移方向。

亚稳 δ 相的存在可通过比较 $142\text{ }^\circ\text{C}$ 应力松弛和往复拉伸实验中结构熔融行为的差异性作进一步证明。图 4.8 给出了不同实验模式下随时间演化的一维 WAXD 曲线，也包含了部分特征二维 SAXS 图来反映形态信息。可以发现，拉伸过程中应力增加均导致相变路径为 $L \rightarrow \delta \rightarrow O \rightarrow H$ ，这与非平衡结晶相图的预测一致。由于温度 $142\text{ }^\circ\text{C}$ 仅跨越 O 晶相区顶部边缘，所有拉伸过程中 O 晶的存在时间很短。在应力松弛实验中，样品被拉伸至应变 2.4 后静态保持时，应力在初期有一个突然的快速下降，而随后表现为缓慢松弛，但整个过程中始终维持在较高的水平 ($>6.8\text{ MPa}$)，这使得应力从 H 晶相区直接进入稳定的 O 晶相区，注意此 O 晶相区位于之前定义的亚稳 δ 相区右侧。在这个过程中，我们能直接观察到 H 晶转变为 O 晶，即 $H \rightarrow O$ ，如图 4.8a 所示。然而，在图 4.8b 所示的往复拉伸实验中，结构熔融动力学路径为 $H \rightarrow \delta \rightarrow O \rightarrow L$ ， H 晶转变为 O 晶之前先经历一个 δ 相，并不是直接的 $H \rightarrow O$ 转变，这种现象就暗示了在稳定的 O 晶相区内存在着亚稳的 δ 相区。从图 4.6a 所示的往复拉伸应力曲线可知，应力在应变回复过程中会快速减小至低水平，因此保证了应力在当前实验条件下 ($142\text{ }^\circ\text{C}$) 能够快速进入亚稳 δ 相区，从而发生动力学上占优势的 $H \rightarrow \delta$ 转变。随着进一步减少应力或增加时间， δ 相作为预有序体或亚稳结构将转变为 O 晶，直到应力最终为 0 时， O 晶完全熔融成 L 相。

在图 4.8b 中，伴随亚稳 δ 相生成也能观察到微弱的晶体衍射信号，可能原因是：(i) 晶体衍射来源于残留的 H 晶；(ii) 由于应力到达亚稳 δ 相区之前会短

暂地穿越 O 晶相区，因此少量的 H 晶可能直接转变为 O 晶；(iii) 由于 δ 相自身的亚稳特性，会有少量 δ 相提前转变为稳定的 O 晶。目前很难确定哪一个是产生微弱晶体衍射信号的主要原因，但是这些含量非常低的晶体几乎不可能产生非常强的 SAXS 信号，因此 H 晶转变为 O 晶之前先经历 δ 相的判断是可靠的。值得一提的是，即使温度低至 123 °C（远低于静态熔点 136 °C），仍能在拉伸回复实验中观察到 $H \rightarrow \delta \rightarrow O$ 的转变路径。上述结果不仅证实了亚稳 δ 相区的存在，同时也反映了在 δ 、H 和 O 相之间存在有趣的动力学相互竞争，这与结构有序/无序化过程中应力滞后有关。 $H \rightarrow \delta$ 转变是一个低能垒的快速熔融过程，而 $H \rightarrow O$ 转变是一个需要较大过应力的慢速有序化过程，因此在应力快速减小过程中，H 晶在动力学上倾向于先“熔融”成 δ 相而不是直接“结晶”成 O 晶，尽管 H 晶和 O 晶中链段排列仅存在微小差异。

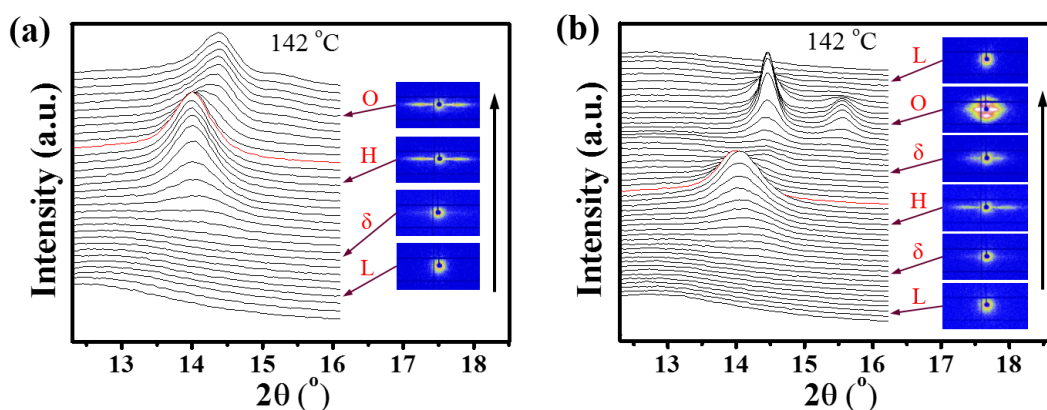


图4.8 142 °C (a) 应力松弛和 (b) 拉伸回复实验分别对应的一维 WAXD 曲线和二维 SAXS 图。向上箭头表示结构演化方向，红色曲线代表应力开始减小的点。

再者，从图 4.8a 和 b 中二维 SAXS 图判断，不同熔融路径下生成的 O 晶表现出明显的形态差异性。在应力松弛实验中，与 O 晶对应的 SAXS 信号为垂直于拉伸方向的两散射条纹，而在拉伸回复实验中除了垂直于拉伸方向的散射条纹之外，还存在沿拉伸方向的椭圆散射信号。条纹散射对应的是棒状结构，而椭圆信号一般认为源于取向的片晶。以上结果说明，存在于不同相之间的非平衡热力学稳定性和动力学竞争共同促使交联 HDPE 呈现出丰富的相行为，并导致多样化的终态结构和形态。

4.3.5 温度驱动的相变

通过固定应变的升降温实验，前面构建的非平衡结晶或熔融相图被证明也能够预测温度驱动的相变行为。图 4.9a 所示为代表性的加热过程，样品先在 112 °C 拉伸至应变 2，然后长时间静态保持直到应力达到稳定值约 8.1 MPa，随后开始持续升温。一维 WAXD 曲线清晰地表明升高温度会诱导 O 晶转变为 H 晶。当 H

晶完全熔融后，在 SAXS 图上仍能观察到条纹散射信号，说明生成了 δ 相，因此整个加热过程中的结构转变路径为 $O \rightarrow H \rightarrow \delta \rightarrow L$ 。结合另外三组实验进一步验证了冷却过程中的相变路径，先将样品在 180°C 条件下拉伸至不同应变，随后利用低温高速氮气快速降温。需要注意的是，伴随温度降低会不可避免地发生应力松弛。在拉伸应变 1.3、应力 3.3 MPa 下（图 4.9b），降低温度会导致结构转变路径 $L \rightarrow \delta \rightarrow O$ 。在拉伸应变 1.8、应力 6 MPa 下（图 4.9c），转变路径为 $\delta \rightarrow H \rightarrow O$ 。在更大应变 2.2、应力 11 MPa 下（图 4.9d），降低温度直接诱导 $H \rightarrow O$ 转变。尽管由于实验测试上的困难，升降温过程中应力难以与拉伸温度精确关联，但是定应变条件下，加热或冷却导致的相变行为基本能够被非平衡结晶或熔融相图所预测，如图 4.10 所示。

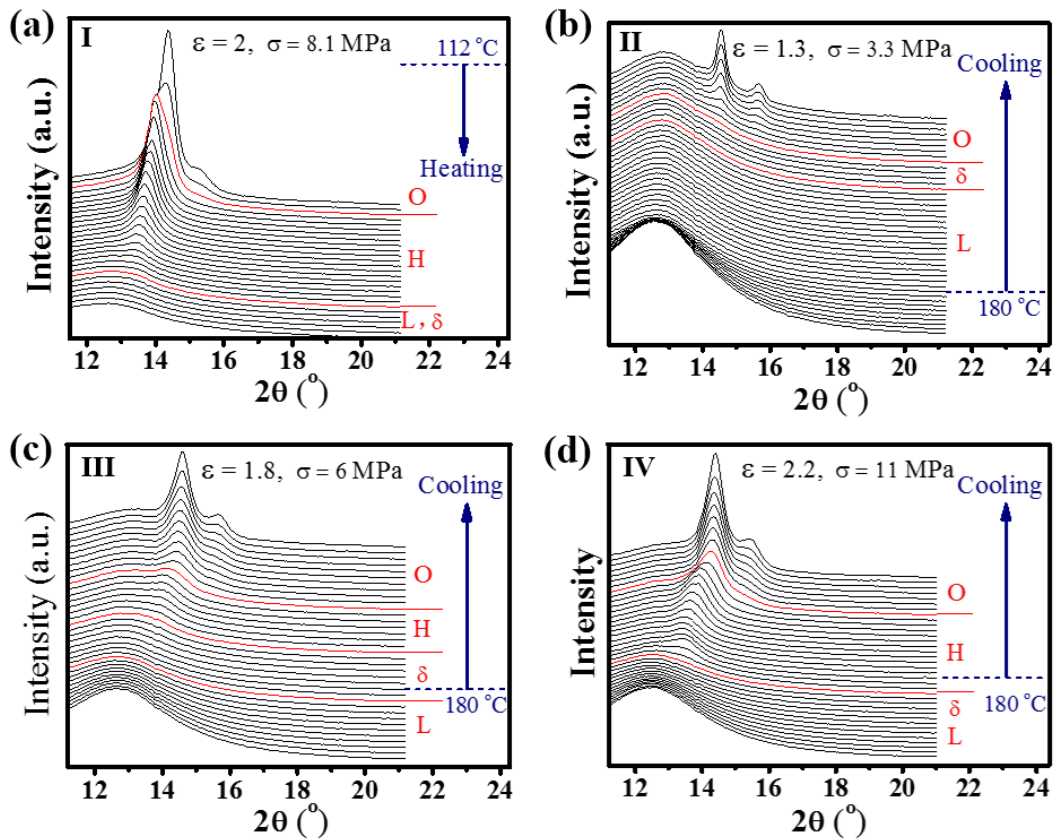


图4.9 固定应变条件下，样品在加热或冷却过程中的一维 WAXD 曲线。(a) 样品在 112°C 拉伸至应变 2 后的升温实验，红色曲线表示结构开始形成或者消失的点，向下箭头表示结构演变方向；(b-d) 样品在 180°C 拉伸至应变分别为 1.3 (3.3 MPa)、1.8 (6 MPa) 和 2.2 (11 MPa) 后的降温实验，短虚线表示降温的起始点，向上箭头表示结构演变方向。

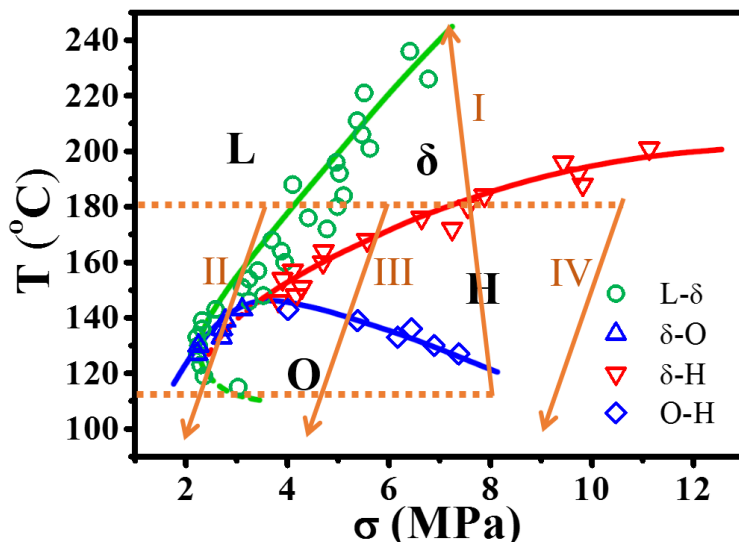


图4.10 样品在加热或冷却过程中的结构转变路径。I、II、III和IV分别对应着图4.9a、b、c和d的实验结果。

4.3.6 晶格参数

为了理解流动场诱导的 $O \leftrightarrow H$ 晶型转变, 我们进一步分析了晶体晶格参数的变化。图 4.11a 比较了不同温度下拉伸样品断裂前的最后一幅一维 WAXD 图, 图中衍射峰均对应于 H 晶 (100) 晶面。可以发现, 随着温度从 127 增加到 196 °C, (100)_h 衍射 2θ 角从 14.3 持续减小到 13.45°, 表明 H 晶发生了晶格膨胀, 这一方面源于升温导致的晶体本身热膨胀, 另一方面可能是由流动场诱导的链构象缺陷所引起。根据 Bragg 方程 ($2d\sin\theta = \lambda$, λ 为 X 射线波长) 计算, 图 4.11b 给出了 H 晶 (100)_h 和 O 晶 (110)_o 在不同温度下的晶面间距。可以发现, 升高温度导致 $d_{(100)h}$ 近似线性地增加, 对应斜率 $d_{(100)h}/dT$ 约为 $3.6 \times 10^{-4} \text{ nm}/^\circ\text{C}$ 。但是 $d_{(110)o}$ 呈现出依赖于拉伸温度的两种不同变化趋势, 即低于 131 °C 时基本保持不变, 而在高于 131 °C 时近似线性增加, 对应斜率 $d_{(110)o}/dT$ 约为 $7.1 \times 10^{-4} \text{ nm}/^\circ\text{C}$ 。晶面间距的不同变化趋势导致 $d_{(100)h}$ 和 $d_{(110)o}$ 相交于两个温度点, 分别为 110 和 151 °C。

以上涉及到的三个特征温度对于我们理解流动场诱导聚乙烯结晶相变很重要。首先, 拉伸诱导 O 晶无序化在 131 °C 开始出现, 该温度恰好对应聚乙烯材料的 α_2 力学松弛^[20]。 α_2 力学松弛源于晶格中链段显著的扭曲振动, 其导致晶体熵增, 正如已有实验证实此温度下损耗模量会有一个突增^[21], 因此拉伸也更容易引入链构象缺陷, 导致晶格膨胀。其次, 在相同温度下根据晶格空间关系, 链构象有序的 O 晶 $d_{(110)o}$ 一定小于链构象无序的 H 晶 $d_{(100)h}$ 。从这个角度看, H 晶不可能在温度低于 110 °C 时形成, 因为无论多大应力, $d_{(100)h}$ 都小于 $d_{(110)o}$ (见图 4.11b)。同样的道理, O 晶也不可能在温度高于 151 °C 时形成, 而 151 °C 恰好符合非平衡结晶相图中 O 晶相区的最高点。在 110 和 151 °C 之间的温度区间,

H 晶和 O 晶均能存在，并且施加应力能导致二者之间的相互转化，如图 4.11b 中黄色区域所示。

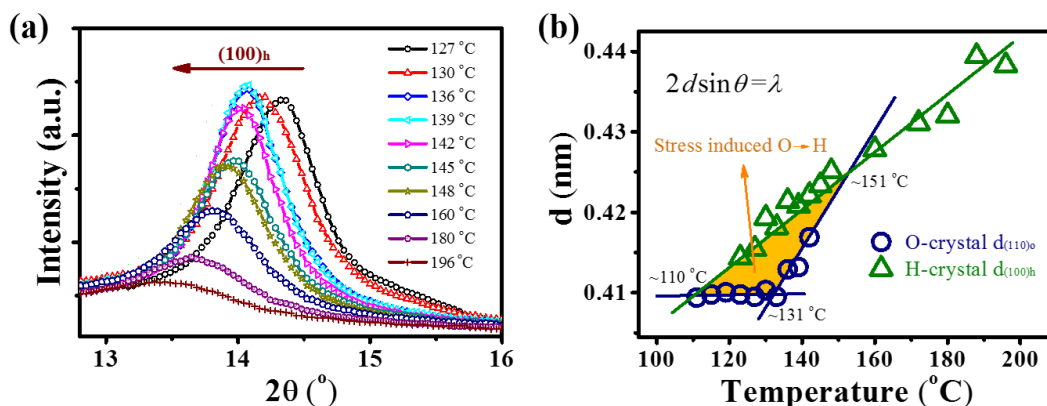


图4.11 (a) 不同温度下拉伸样品断裂前的最后一幅一维 WAXD 图。衍射峰均源于 H 晶 $(100)_h$ 晶面。(b) 不同温度下 H 晶 $(100)_h$ 和 O 晶 $(110)_o$ 的晶面间距。 $d_{(100)_h}$ 计算采用样品断裂前的最后一幅一维 WAXD 图，而 $d_{(110)_o}$ 计算采用样品断裂前或者 O 晶开始转变为 H 晶前的最后一幅一维 WAXD 图。

4.3.7 非交联聚乙烯实验

为了验证前面在交联 HDPE 体系中构建的非平衡结晶或熔融相图，我们又对非交联 HDPE 样品进行了研究。拉伸温度从低到高依次为 132、137、142、147、150 °C，每个温度点分别实施六种不同应变速率的拉伸，即 0.3、3、5.9、10、14.3、16.7 s^{-1} ，应变固定为 3，完成拉伸后样品等温结晶 30 s。采用 30 ms 时间分辨的 WAXD/SAXS 技术在线跟踪样品结构演化，实验是在北京光源 (BSRF) 1W2A 小角站进行的 (X 射线波长为 0.154 nm)，其他与交联 HDPE 样品相似的实验细节将不再重复叙述。需要注意的是，拉伸温度为 150 °C 时，样品因强度低，极易发生断裂，所以我们主要展示 132、137、142 和 147 °C 四种温度下的实验结果。

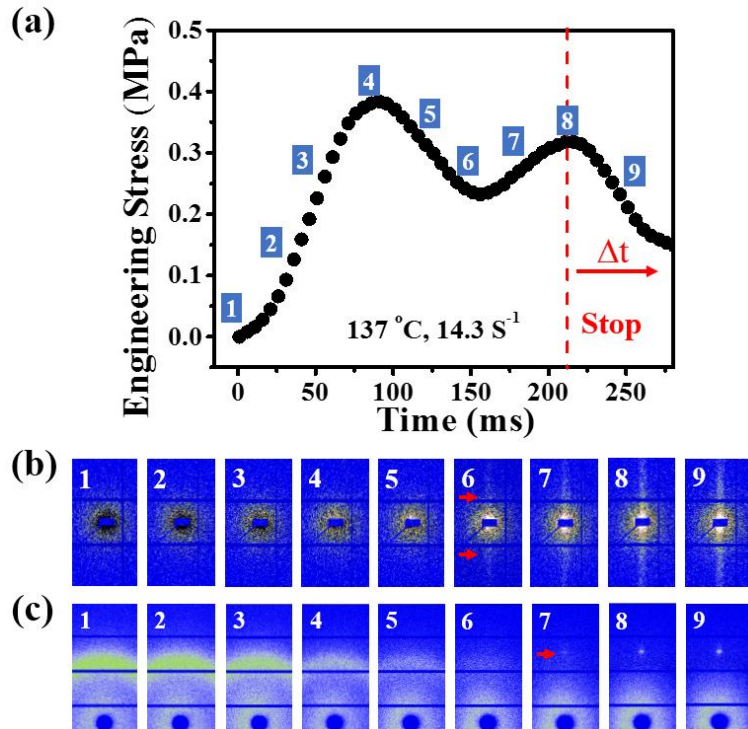


图4.12 流动场诱导非交联 HDPE 熔体结晶实验。(a) 温度 137 °C、应变速率 14.3 s⁻¹ 拉伸过程中的工程应力-时间曲线。样品被拉伸至应变 3 后等温保持 30 s (Δt)。(b) 相应的二维 SAXS 和 (c) WAXD 图。箭头分别指示 SAXS 图中条纹散射和 WAXD 图中晶体衍射信号，拉伸沿水平方向。

图 4.12a 以温度 137 °C、应变速率 14.3 s⁻¹ 拉伸实验为例，给出了拉伸过程中典型的工程应力-时间曲线。可以发现，工程应力先经历初期的快速增加，随后达到一个极大值（可能与分子链发生解缠结有关），然后开始下降，直到进入应变硬化区。图 4.12b 和 c 分别显示了相应的二维 SAXS 和 WAXD 图，拉伸沿水平方向。图中箭头指示的结构信号与交联 HDPE 样品中一致，据此我们可以定义出结构生成的临界应力。

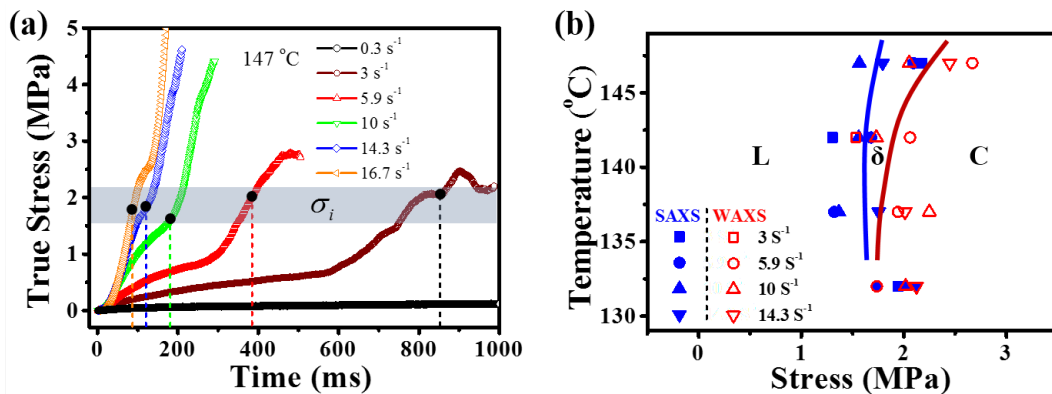


图4.13 (a) 温度 147 °C 不同应变速率拉伸过程中的真应力-时间曲线。黑色圆点表示 δ 相开始出现的位置。(b) 不同实验条件下结构生成的临界应力。

图 4.13a 以温度 147 °C 的拉伸实验为例，给出了不同应变速率下的真应力-

时间曲线，真应力 (σ_{true}) 与工程应力 (σ_{eng}) 之间的关系为 $\sigma_{true} = \sigma_{eng} \exp(\epsilon)$ 。可以发现，拉伸过程中真应力随时间单调增加，并且高应变速率对应着更大的拉伸应力。有意思的是，不同应变速率下 δ 相生成的临界应力基本保持不变 (约 1.9 MPa)，说明高温 (过冷度 $\Delta T < 0$) 时结构生成的临界应力基本不依赖于应变速率，这与前面 4.3.3 章节的实验结果一致，同时也是我们选择应力作为流场参数的一个原因。然而低温 ($\Delta T > 0$) 时过冷度对晶体成核有明显的推动作用。在这种情况下，结晶相图中 $L \rightarrow O$ 和 $\delta \rightarrow O$ 转变对应变速率具有依赖性，这是因为 L 和 δ 相均处在 O 晶熔融线以下，即它们是一种亚稳结构。相比之下， $L \rightarrow \delta$ 和 $O \rightarrow H$ 转变对应变速率的依赖性可能比较微弱，主要原因是 δ 和 H 相形成十分依赖于流场强度而不是过冷度。图 4.13b 总结了不同实验条件下结构生成的临界应力，可以发现拉伸过程中结构转变遵循 $L \rightarrow \delta \rightarrow C$ (C 表示晶体)，这与交联样品的实验结果一致。

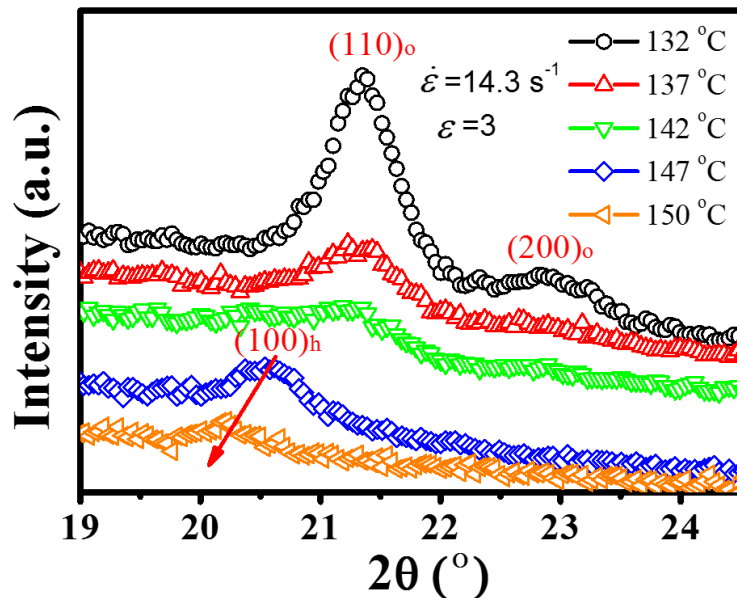


图4.14 不同温度下拉伸获得的一维 WAXD 曲线 (应变速率 14.3 s^{-1} 、应变 3)。红色箭头表示 H 晶发生了晶格膨胀。

图 4.14 给出了不同温度下拉伸获得的一维 WAXD 曲线 (应变速率 14.3 s^{-1} 、应变 3)。拉伸温度为 132 和 $137 \text{ }^\circ\text{C}$ 时，只能观察到 O 晶生成。当温度增加至 $142 \text{ }^\circ\text{C}$ 时， H 晶和 O 晶同时出现。而在更高温度 147 和 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 下，拉伸只能诱导 H 晶生成。其中， $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 时 H 晶 (100) 晶面衍射 $2\theta = 20.2^\circ$ ，明显小于 $147 \text{ }^\circ\text{C}$ 时 $2\theta = 20.5^\circ$ ，说明 H 晶发生了晶格膨胀，这与图 4.11 中交联样品的实验结果类似。

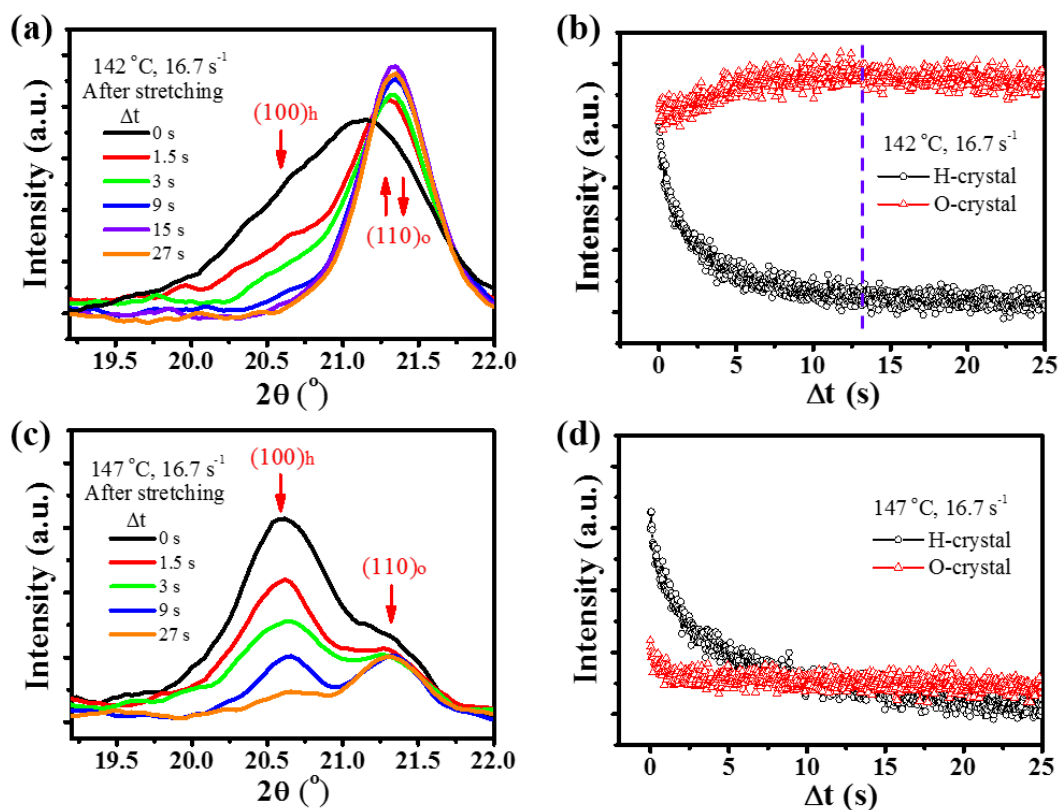


图4.15 拉伸停止后样品等温保持过程中的结构转变（应变速率 16.7 s^{-1} ）。(a) 142 和 (c) $147 \text{ }^\circ\text{C}$ 时一维 WAXD 曲线的时间演化。(b) 142 和 (d) $147 \text{ }^\circ\text{C}$ 时 O 晶 (110) 晶面和 H 晶 (100) 晶面衍射强度的时间演化。

由于非交联 HDPE 熔体难以进行拉伸回复实验，我们将样品拉伸至应变 3 后等温保持 30 s，观察应力松弛过程中发生的结构熔融行为。图 4.15a 和 b 给出了拉伸温度为 $142 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的实验结果，可以发现 O 晶含量增加与 H 晶含量减少几乎出现在相同的时间段内（即 $\Delta t = 13 \text{ s}$ ），说明发生了 H \rightarrow O 晶型转变。而拉伸温度为 $147 \text{ }^\circ\text{C}$ 时（图 4.15c 和 d），O 晶和 H 晶含量均持续减少，表明无明显 H \rightarrow O 晶型转变。因此，应力松弛实验结果符合交联聚乙烯非平衡熔融相图的描述。

基于以上实验结果，我们在图 4.16 中构建出非交联聚乙烯的非平衡结晶相图，同时标出了不同相结构对应的链构象特征和空间点阵。该相图在整体形状上类似于交联聚乙烯的结晶相图（见图 4.5），但是由于分子参数的不同，彼此存在临界应力上的差异。

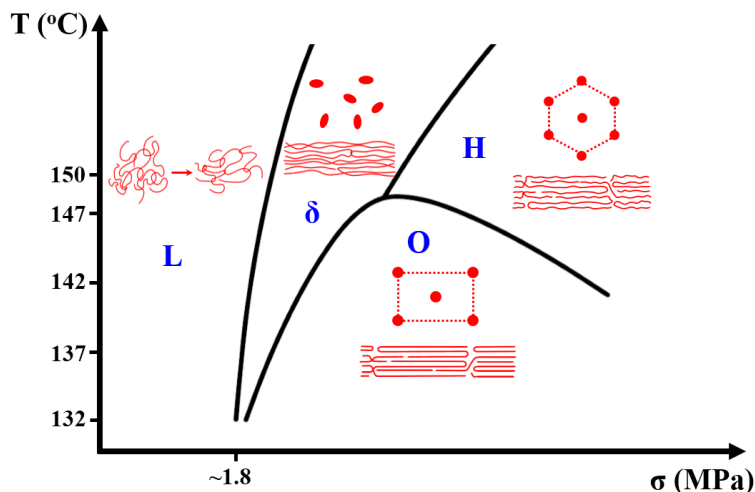


图4.16 流动场诱导非交联聚乙烯的非平衡结晶相图。

4.4 讨论

4.4.1 热力学 δ 相

利用流动场诱导的非平衡结晶和熔融相图，几乎聚乙烯材料中所有关于流动场诱导结晶的实验现象都能被很好地理解。不管是流场还是静态条件下，其中一个充满争议的话题是关于非晶预有序体^[22-24]。根据定义，预有序体是一种介于熔体和晶体之间的瞬态中间结构，它通过降低能垒来促进晶体成核。然而，它是一种热力学相还是一种动力学状态长期以来尚无定论。当前工作通过两种实验现象证明 δ 是介于无定型熔体和有序晶体之间的非晶结构，即 (i) 结晶过程中，SAXS 条纹散射早于 WAXD 晶体衍射出现；(ii) 熔融过程中，SAXS 条纹散射则晚于 WAXD 晶体衍射消失。就加速成核而言， δ 结构的确起“预有序体”的作用。然而，考虑到定义热力学相的物理基础， δ 可能是一种独立的有序结构而不仅仅是作为其他相的前驱体。首先，在温度高于 200 °C 的拉伸过程中，能观察到 δ 独立于晶体出现。其次，结晶（图 4.5）和熔融相图（图 4.7）给出了涉及 δ 结构转变的方向和动力学路径，其在应力-温度参数空间能被准确表达。再者， δ 结构与熔体或晶体之间的转变是可逆的，这种依赖于外场参数的可逆转变特性是热力学相的一个非常重要的特征。因此，正如非平衡结晶和熔融相图所体现的那样，当前工作中定义的 δ 结构是一种热力学相，它既可以是稳定的也可以是亚稳的，具体状态取决于应力-温度参数。另外，当前的 X 射线散射数据表明 δ 相具有明显取向且密度高于无定型熔体，但是无长程有序，从这些特征看它类似于液晶有序。

正如之前的描述，存在于 L、 δ 、H 和 O 相之间依赖于应力的可逆相变导致了丰富的流动场诱导结晶动力学路径。在温度高于 L- δ -O 三相点时， δ 相既能在流动场施加过程中从 L 相中成核，也能在应力减小时从 O 或 H 晶中熔融产生，

这些在高速短期 (short-term) 流动实验中可能很难区分出来。在 O 晶熔融线以下, O \leftrightarrow H 转变对应负的斜率 $dT_{O-H}/d\sigma$ 且存在亚稳 δ 相区, 它们为聚乙烯材料结晶过程提供了更多的选择。归因于结构有序化与无序化之间存在的应力滞后或者我们定义过的应力, 亚稳 δ 相不仅能作为一种瞬变的中间预有序体, 促进拉伸过程中 O 晶从 L 相中成核 (L $\rightarrow\delta\rightarrow$ O), 同时它也能在应力减小过程中通过 H 晶直接跨越 O 晶相区生成 (H $\rightarrow\delta\rightarrow$ O)。

4.4.2 平衡与非平衡相图

聚乙烯材料非平衡应力-温度相图与其平衡的压力-温度相图相比存在本质区别。当前实验条件下, 约 3 MPa 的单轴应力足以诱导 H 晶生成, 然而静态时需要约 300 MPa 的高压才能观察到 H 晶出现^[25], 二者存在两个数量级的差别。究其原因, 聚合物的长链特性使得应力通过链取向能直接诱导链构象有序^[26,27], 它可以进一步与密度耦合^[28], 然而压力是直接通过体积压缩来改变密度。过大的应力能破坏构象有序, 引起链构象缺陷, 从而导致具有负斜率 ($dT_{O-H}/d\sigma$) 相界的 O \rightarrow H 转变。这种现象类似于压力诱导无序化, 正如 Rastogi 等人在结晶性聚合物聚甲基戊烯 [poly(4-methylpentene-1)] 体系中的实验观察^[29], 它支持了 Tammann 关于可逆熔融的推测^[30]。总之, 当前实验证明了流动场诱导的非平衡相变在本质上不同于平衡相行为, 其背后的物理机制仍然等待我们去发掘。

4.4.3 相图的指导意义

本实验中构建的非平衡结晶和熔融相图在以下两个方面具有重要指导意义。首先, δ 相在温度远高于聚乙烯静态平衡熔点时仍然存在, 这种流场诱导的结构有序化可能对高分子非线性流变行为提出新的解释。应变硬化或软化等非线性流变现象通常利用管道压力或近晶相互作用进行解释说明^[31,32], 然而并没有直接的实验证据。这些非线性流变行为可能源于流动场诱导的构象或结构有序以及密度涨落等, 就这方面而言, 在聚乙烯材料流变学研究的温度窗口 (高温) 中仍能观察到 δ 有序相, 可能首次为结构化的非线性流变学研究提供案例。其次, 应力-温度非平衡相图本质上是高分子材料的加工相图。相图中丰富的流动场诱导结晶或熔融路径为聚乙烯产品加工提供了详细参考, 可以指导在二维参数空间 (流场强度-温度) 中调控和设计材料内部结构形态, 从而改善加工或产品性能。典型的例子是非平衡相图可以解释聚乙烯熔体加工中存在的挤出温度窗口, 在该温度窗口 (150 °C 附近) 中能够实现稳定的熔体挤出。经过 Keller 等人的深入研究, H 晶生成被证明是这种特殊流动行为的结构原因^[33], 这与结晶相图 (图 4.5) 的预测相吻合。考虑到全球每年消费约 9000 万吨聚乙烯 (占有高分子材料总消费量的 1/3), 我们可以想象非平衡相图将会为聚合物加工工业带来重要影响。

4.5 小结

在本章中，基于交联和非交联 HDPE 样品，我们成功构建了流动场诱导聚乙烯结晶和熔融的非平衡相图。相图共包含四个相区，分别对应熔体 (L)、 δ 相、H 晶和 O 晶。非晶 δ 被证明是一种热力学相而不是动力学状态，其稳定性取决于具体的应力-温度参数。在稳定的 O 晶相区， δ 相能够作为亚稳的预有序体促进结晶发生，而在 O 晶相区之外，它又能作为独立的热力学稳定相存在，即使温度远高于聚乙烯静态平衡熔点。另外，O 晶和 H 晶晶格参数分别展现出不同的温度依赖性，这决定了流场作用下它们的形成和相互转化关系。存在于 L、 δ 、H 和 O 相之间伴随应力滞后的可逆相变导致了丰富的流动场诱导结晶动力学路径，它们对于精确调控聚乙烯材料在加工过程中的结构和形态演变具有重要的指导意义。

参考文献

- [1] Graham RS, Olmsted PD. Coarse-grained simulations of flow-induced nucleation in semicrystalline polymers [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2009, 103, 115702.
- [2] Okura M, Mykhaylyk OO, Ryan AJ. Effect of Matrix Polymer on Flow-Induced Nucleation in Polymer Blends [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2013, 110, 087801.
- [3] Li L, de Jeu WH. Flow-induced mesophases in crystallizable polymers [M]. In *Interphases and Mesophases in Polymer Crystallization II*; Springer: 2005; pp 75-120.
- [4] García Gutiérrez MC, Alfonso GC, 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, 478-485.
- [5] Hsiao BS, Yang L, Somani RH, et al. Unexpected shish-kebab structure in a sheared polyethylene melt [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2005, 94, 117802.
- [6] Shen B, Liang Y, Kornfield JA, et al. Mechanism for shish formation under shear flow: An interpretation from an in situ morphological study [J]. *Macromolecules*, 2013, 46, 1528-1542.
- [7] Kimata S, Sakurai T, Nozue Y, et al. Molecular basis of the shish-kebab morphology in polymer crystallization [J]. *Science*, 2007, 316, 1014-1017.
- [8] Laird ED, Li CY. Structure and morphology control in crystalline polymer-carbon nanotube nanocomposites [J]. *Macromolecules*, 2013, 46, 2877-2891.
- [9] Wang Z, Ma Z, Li L. Flow-induced crystallization of polymers: molecular and thermodynamic considerations [J]. *Macromolecules*, 2016, 49, 1505-1517.
- [10] Flory PJ. Thermodynamics of crystallization in high polymers. I. Crystallization induced by stretching [J]. *J. Chem. Phys.*, 1947, 15, 397-408.
- [11] 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, 6813-6823.
- [12] Roozmond PC, van Erp TB, Peters GW. Flow-induced crystallization of isotactic polypropylene: Modeling formation of multiple crystal phases and morphologies [J]. *Polymer*, 2016, 89, 69-80.
- [13] Balzano L, Kukalyekar N, Rastogi S, et al. Crystallization and dissolution of flow-induced precursors [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2008, 100, 048302.
- [14] Rathee V, Krishnaswamy R, Pal A, et al. Reversible shear-induced crystallization above equilibrium freezing temperature in a lyotropic surfactant system [J]. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2013, 110, 14849-14854.

- [15] Hashimoto T. "Mechanics" of molecular assembly: Real-time and in-situ analysis of nano-to-mesoscopic scale hierarchical structures and nonequilibrium phenomena [J]. Bull. Chem. Soc. Jpn., 2005, 78, 1-39.
- [16] Bi D, Zhang J, Chakraborty B, et al. Jamming by shear [J]. Nature, 2011, 480, 355-358.
- [17] Li Z, Wu Z, Mo G, et al. A Small-Angle X-Ray Scattering Station at Beijing Synchrotron Radiation Facility [J]. Instrum Sci. Technol., 2014, 42, 128-141.
- [18] Wunderlich B, Czornyj G. A study of equilibrium melting of polyethylene [J]. Macromolecules, 1977, 10, 906-913.
- [19] Ungar G. Radiation effects in polyethylene and n-alkanes [J]. J. Mater. Sci., 1981, 16, 2635-2656.
- [20] Mansfield M, Boyd RH. Molecular motions, the α relaxation, and chain transport in polyethylene crystals [J]. J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys., 1978, 16, 1227-1252.
- [21] Matsuo M, Sawatari C. Temperature dependence of the crystal lattice modulus and the Young's modulus of polyethylene [J]. Macromolecules, 1988, 21, 1653-1658.
- [22] Strobl G. From the melt via mesomorphic and granular crystalline layers to lamellar crystallites: A major route followed in polymer crystallization? [J]. Eur. Phys. J. E, 2000, 3, 165-183.
- [23] Gee RH, Lacevic N, Fried LE. Atomistic simulations of spinodal phase separation preceding polymer crystallization [J]. Nature Mater., 2006, 5, 39-43.
- [24] Strobl G. Colloquium: Laws controlling crystallization and melting in bulk polymers [J]. Rev. Mod. Phys., 2009, 81, 1287.
- [25] Bassett DC, Turner B. Chain extended crystallization of polyethylene: Evidence of a new high-pressure phase [J]. Nature (London), Phys. Sci., 1972, 240, 146.
- [26] Buhot A, Halperin A. Extension of rod-coil multiblock copolymers and the effect of the helix-coil transition [J]. Phys. Rev. Lett., 2000, 84, 2160.
- [27] Matsuba G, Kaji K, Nishida K, et al. Conformational change and orientation fluctuations prior to the crystallization of syndiotactic polystyrene [J]. Macromolecules, 1999, 32, 8932-8937.
- [28] Olmsted PD, Poon WCK, McLeish TCB, et al. Spinodal-assisted crystallization in polymer melts [J]. Phys. Rev. Lett., 1998, 81, 373.
- [29] Rastogi S, Newman M, Keller A. Pressure-induced amorphization and disordering on cooling in a crystalline polymer [J]. Nature, 1991, 353, 55-57.
- [30] Greer AL. Condensed matter: Too hot to melt [J]. Nature, 2000, 404, 134-135.
- [31] Marrucci G, Ianniruberto G. Interchain pressure effect in extensional flows of entangled

- polymer melts [J]. *Macromolecules*, 2004, 37, 3934-3942.
- [32] Huang Q, Alvarez NJ, Matsumiya Y, et al. Extensional rheology of entangled polystyrene solutions suggests importance of nematic interactions [J]. *ACS Macro Letters*, 2013, 2, 741-744.
- [33] Keller A, Kolnaar HWH. Flow - induced orientation and structure formation [J]. *Mater. Sci. Technol.*, 1997, 18, 189.

第五章 拉伸诱导聚 1-丁烯结构与形态转变

5.1 引言

流动场诱导高分子结晶本质上是一个非平衡热力学相变,其对结晶性高分子材料工业加工具有重要意义^[1-6]。在通常的注塑、挤出、吹膜和纺丝等加工过程中,高分子熔体会不可避免地经历各种复杂的剪切或拉伸流场^[7-9]。流动场对结晶的主要贡献包括数量级地加速结晶动力学^[10-12]和改变晶体形态(如生成 shish-kebab 等)^[13-17],这些对最终的高分子制品性能具有重要影响。由于半结晶性高分子材料的多晶态特性,施加流动场也能诱导产生区别于静态条件下温度决定的热力学相或动力学路径,比如聚乙烯(PE)六方相^[18,19]、等规聚丙烯(iPP)β晶^[20,21]和有序度介于无定型熔体和有序晶体之间的预有序结构等^[22-25]。于此同时,不同相或形态之间的热力学和动力学竞争也是一个重要研究课题,深刻影响着流动场作用下聚合物的非平衡相行为。然而,当前主流的描述流动场诱导结晶的熵减理论是基于粗粒化、近平衡的处理方法,并未涉及到不同相或形态之间的热力学和动力学竞争问题^[19,26,27],这也许恰好反映了流动场诱导高分子结晶的非平衡特性。

在多种情况下,流动场诱导结晶表现为多相共存而非只有热力学最稳定状态^[18-21,28-30]。涉及到晶体成核和生长的相变动力学被认为在决定非平衡结晶过程中扮演着重要角色,这可能遵循 Ostwald's 相阶定律^[31]。我们近期的实验结果表明,对聚合物熔体施加高速拉伸能够促进亚稳结构生成,比如聚乙烯六方相和等规聚丙烯β晶^[32,33]。流动场诱导亚稳相生成可能具备动力学优势,主要归因于它们对链构象缺陷具有相对高的忍受能力,而这与其本身结构的高熵特性有关。伴随流场停止后的应力松弛,这些热力学亚稳相可能进一步转变为稳定相或者重新熔回无定型熔体,依赖于它们的热力学稳定性。Keller 等人在聚乙烯高压结晶实验中首次对此过程进行过系统分析,发现六方晶和正交晶的热力学稳定性随晶体厚度会发生逆向变化^[31,34]。而在流动场条件下, Balzano 等人^[24]研究了聚乙烯熔体在熔点附近一步剪切后的结晶动力学,发现剪切过程中生成的预有序体尺寸会对其热力学稳定性产生重要影响,比如大尺寸的预有序体会在剪切停止后转变为晶体,而小尺寸的则发生熔融。

作为一种多晶型聚合物,聚 1-丁烯(PB-1)因其出色的物理和机械性能成为商业上具有高价值的高分子材料^[35],同时也被看作是研究聚合物相变行为的理想实验样品。依赖于结晶条件,聚丁烯主要表现出以下的多晶态^[36-38]:晶型 I (Form I), Twined 六方结构, 3_1 螺旋链构象,熔点为 120-135 °C; 晶型 I' (Form I'),

untwined 六方结构, 3_1 螺旋链构象, 熔点为 90-100 °C; 晶型 II (Form II), 四方结构, 11_3 螺旋链构象, 熔点为 110-120 °C; 晶型 III (Form III), 正交结构, 4_1 螺旋链构象, 熔点为 90-100 °C。常压下直接冷却高温 PB-1 熔体会生成 Form II 晶体, 但它是热力学亚稳相, 室温保持时会逐渐转变成稳定的 Form I, 而施加拉伸变形可加速这一转变过程^[39]。Form I 通常在一些特殊条件下生成, 比如超薄样品^[40,41]、记忆熔体^[42]、共聚物^[43-46]、无规立构体^[47,48]以及高压等^[49-53]。在 PB-1 溶液结晶条件下均能观察到 Form III 和 I 的生成, 其依赖于溶液浓度、溶剂成分和结晶温度等条件^[54-57], 通过拉伸作用 Form III 和 I 能进一步转变成 Form II^[36]。施加流动外场可以改变晶体结构和形态, 使得其成为改善 PB-1 材料性能的一种有效方法。目前已经进行了许多剪切或者拉伸实验, 试图理解分子或加工参数对 PB-1 成核或 shish-kebab 形成的影响, 然而很少有实验关注晶体静态熔点以上的结构或者形态转变行为, 它们实际上在 PB-1 产品加工的早期阶段会不可避免地涉及到。

在本章工作中, 结合拉伸流变和同步辐射 X 射线衍射和散射 (WAXD/SAXS) 技术, 我们原位研究了 PB-1 熔体在不同温度和应变速率条件下拉伸诱导的结构和形态演变行为, 并基于此分别构建了非平衡结构和形态相图。通过分析 Form III 的相变行为以及 Form II 的结晶动力学, 流动场诱导结晶的非平衡物理过程被证明既涉及结构相关又涉及到相尺寸相关的亚稳定性。同时, 结合 SAXS 形态学表征, 发现升高温度将导致拉伸诱导的网络向 shish 转变。当前工作通过结构和形态研究有助于揭示流动场诱导 PB-1 熔体结晶的非平衡特性。

5.2 实验部分

PB-1 样品 (牌号为 PB0110M) 由 LyondellBasell Industries 公司提供, 其数均 (M_n) 和重均 (M_w) 分子量分别为 230 和 711 kg/mol。静态条件下, Form II 的熔融温度经 DSC (TA Instruments DSC 2920) 测试约为 117 °C (见图 5.1)。初始 PB-1 粒料首先在真空压片机中高温熔融并均匀压制成厚度为 1 mm 的薄片, 压片温度 190 °C、压力 10 MPa, 随后将其裁剪成尺寸为 30×20×1 mm³ 的矩形小片用于拉伸实验。采用实验室自制的双辊拉伸流变仪对样品施加拉伸^[68], 它能够精确定义温度场和拉伸流场, 其工作原理如图 5.2a 所示。样品两端通过夹片固定在采用齿轮啮合的两个转动辊上, 利用伺服电机驱动两转动辊朝相反方向同步旋转实现对样品的拉伸。由于被拉伸样品长度始终为两辊间距 L_0 (20 mm) 保持不变, 所以能够获得 Hencky 拉伸应变 (ϵ)。拉伸应变速率为 $\dot{\epsilon} = 2V / L_0$, V 是单个辊的旋转线速度。所有拉伸部分包括转动辊、夹片和样品等均位于加热腔体内, 腔体两侧留有通光口, 采用 Kapton 膜密封, 允许 X 射线穿透样品。

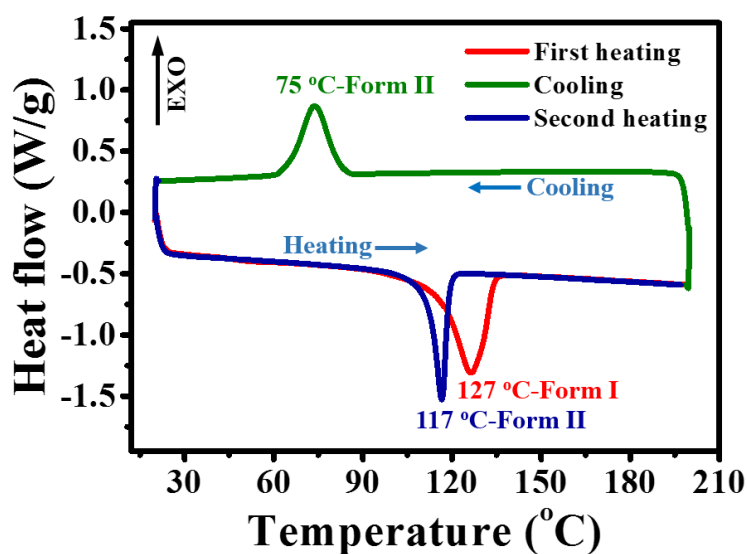


图5.1 PB-1 样品的 DSC 测试曲线，升降温速率均为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。初始样品只包含 PB-1 晶体，其熔融温度经第一次升温测试为 $127\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。在随后的降温过程中，Form II 发生结晶，结晶温度为 $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。待 Form II 完全结晶后，立即进行第二次升温测试，获得 Form II 晶体的熔融温度为 $117\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

图 5.2a 进一步描述了拉伸实验流程。为了避免拉伸之前样品内部残存有序结构，每个样品先被加热至 $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ 并保持 10 min 消除热历史，随后以 $8\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的降温速率冷却至温度 T_c 进行拉伸。采用缓慢流通的氮气作为加热介质，目的是使样品受热均匀并防止在空气环境中发生氧化降解。扭矩传感器在样品拉伸过程中实时采集应力信息。本实验中，选择拉伸温度范围为 $100\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，即从低于到高于 Form II 熔融温度。实验的另一个变量是应变速率，从低到高依次为 1 、 17 、 25 和 33 s^{-1} ，拉伸应变为 3 保持不变。于此同时，采用上海同步辐射光源 (SSRF) BL19U2 线站 WAXD 和 SAXS 技术原位跟踪拉伸诱导的结构演变，时间分辨为 30 ms ，X 射线波长是 0.103 nm 。Pilatus 1M 探测器用于采集二维 X 射线衍射和散射图，其像素点数目 1043×981 ，单个像素点大小 $172\times 172\text{ }\mu\text{m}^2$ 。WAXD 测试中样品到探测器距离经 Y_2O_3 标定为 281 mm ，SAXS 测试经牛筋蛋白标定为 2265 mm 。采集的二维 WAXD 和 SAXS 图利用欧洲同步辐射光源 (ESRF) 编写的 Fit2D 软件作进一步计算分析，再此之前均扣除拉伸流变仪和空气的背景散射。

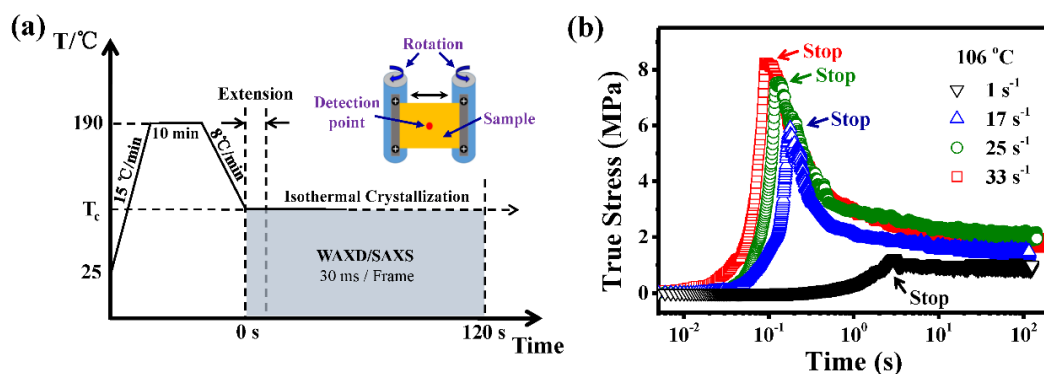


图5.2 (a) 实验室自制的拉伸流变仪工作原理图和实验流程图。(b) 106 °C 下不同应变速率拉伸对应的真应力-时间曲线 (应变为 3)。

5.3 实验结果

图 5.2b 以 106 °C 下不同应变速率拉伸实验为代表给出了典型的真应力-时间曲线。较高的应变速率引起初始更陡峭的应力增加以及应变为 3 时更大的拉伸应力，表明高应变速率对应着更强的流场。样品被拉伸至应变为 3 后等温保持 120 s，期间应力呈现出先快速降低随后又缓慢下降的趋势。在整个拉伸过程中，采用 30 ms 时间分辨 WAXD 和 SAXS 分别对其结构和形态演化进行原位观察，主要结果如下。

5.3.1 WAXD 数据

① Form III 晶体生成

图 5.3a 显示了结晶后的样品对应的典型二维 WAXD 图，同时依据一维强度曲线上散射峰峰位标出了各衍射信号的晶面归属。2 θ 角分别为 7.8、11.1 和 12.2° 的三个较强特征信号分别源于 Form II 晶体的 (200)、(220) 和 (213) 晶面衍射，观察到 Form II 晶体的生成与通常的熔体结晶实验相一致。然而，比较意外的是在 2 θ 角为 8.3° 的位置能观察到 Form III (200) 晶面衍射，由于 Form III 结晶度相对较低，其他特征衍射峰难以观察到。拉伸 PB-1 熔体诱导 Form III 晶体生成在之前的研究中尚未报道过，本工作采用高时间分辨检测技术首次给出实验证据。

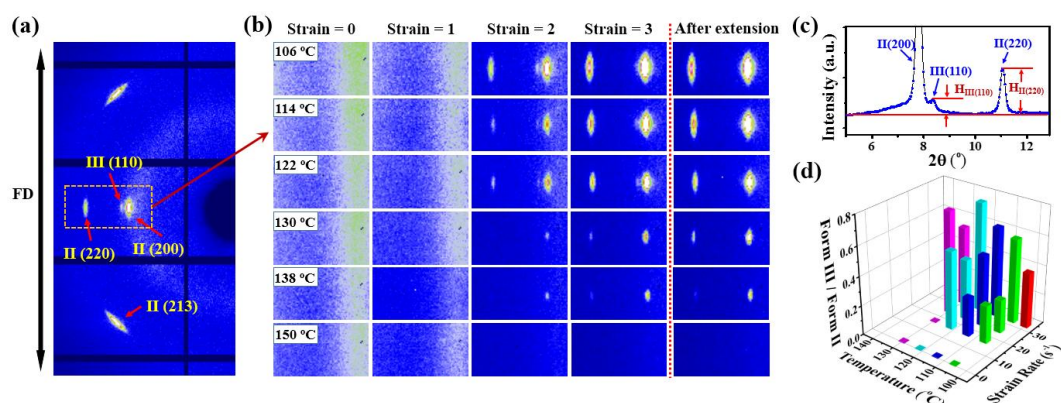


图5.3 (a) 结晶后的样品对应的典型二维 WAXD 图，双箭头表示拉伸沿垂直方向。(b) 不同温度下随应变演化的二维 WAXD 图，应变速率 33 s^{-1} 。最右边一列表示拉伸停止之后采集的第一幅 WAXD 图。(c) 结晶后的样品对应的典型一维 WAXD 曲线。(d) 不同温度、应变速率条件下拉伸过程中 Form III (110)和 Form II (220)衍射峰强度的最大比值。

Form III 表现出亚稳特性，并且具有非常短的生命周期。以 33 s^{-1} 拉伸实验为例，图 5.3b 给出了不同温度下随应变演化的二维 WAXD 图，为了方便比较，这里仅选取图 5.3a 中局部放大区域。升高温度时总体 WAXD 强度不断减弱，表明升温对 PB-1 结晶产生抑制作用。当温度达到 $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 远高于 Form II 晶体熔点时，在整个拉伸过程中不能观察到晶体信号产生。对于 $106 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 的拉伸实验，Form III 晶体的 (110) 衍射在应变为 2 时产生，当应变增加到 3 时立即消失。然而在 114 和 $122 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ，应变由 2 增加到 3 时 Form III (110) 衍射表现为增强，但是一旦拉伸至应变 3 停止后，立即消失。应变速率为 17 和 25 s^{-1} 的 WAXD 实验展现出相似的演化行为，即 Form III 晶体仅有几十毫秒的存在时间。观察到 Form III 晶体瞬态的形成和消失过程体现出高时间分辨检测的优势，同时也证明了不同相 (Form III、Form II 和熔体) 之间存在动力学竞争。

通过计算 Form III (110) 与 Form II (220) 衍射峰峰强之比，可进一步表征不同实验条件下 Form III 相对于 Form II 的竞争能力。图 5.3c 给出了结晶后的样品对应的典型一维 WAXD 强度曲线，考虑到 Form III 晶体结晶度较低，我们采用 $H_{\text{III}(110)} / H_{\text{II}(220)}$ 比值来定义 Form III 对 Form II 的竞争能力，其中 $H_{\text{III}(110)}$ 、 $H_{\text{II}(220)}$ 分别为 Form III (110) 与 Form II (220) 衍射峰峰强。为了获得这种竞争关系对温度和应变速率的依赖性，图 5.3d 显示了不同实验中 $H_{\text{III}(110)} / H_{\text{II}(220)}$ 的最大比值。可以发现增加温度和应变速率均能导致 $H_{\text{III}(110)} / H_{\text{II}(220)}$ 增大，表明高温和高应变速率更有利于 Form III 生成 (相比于 Form II)，尽管高温和高应变速率分别起抑制和促进结晶的作用。注意应变速率为 1 s^{-1} 时，整个拉伸过程中不产生 Form III 晶体，主要原因是低速或者低应力不能提供足够的非平稳驱动力。

② Form II 晶体熔融

拉伸样品至应变 3 停止后，通过分析 120 s 内 Form II 相对结晶度的变化研

究了样品等温结晶动力学。由于二维 WAXD 图并不完整，无法通过标准的多峰拟合精确地计算结晶度，因此我们采用一种简化的处理方法来计算 Form II 晶体的相对结晶度，如图 5.4a 所示。Form II 对整个样品衍射强度 I_{total} 的贡献可通过对一定 2θ 角范围内的衍射峰强作积分进行估算，比如 $I_{\text{II}(200)}$ 对应 2θ 范围 $7.4^\circ\sim 8.2^\circ$ 、 $I_{\text{II}(220)}$ 对应 $10.7^\circ\sim 11.3^\circ$ 及 $I_{\text{II}(213)}$ 对应 $11.7^\circ\sim 12.6^\circ$ ，其中 $I_{\text{II}(200)}$ 、 $I_{\text{II}(220)}$ 和 $I_{\text{II}(213)}$ 分别表示 Form II (200)、(220) 和 (213) 晶面的衍射强度。因此，Form II 晶体的相对结晶度表达式为 $\frac{I_{\text{II}(200)} + I_{\text{II}(220)} + I_{\text{II}(213)}}{I_{\text{total}}}$ ，此计算通过设定纯熔体结晶度为 0 进行修正。需要说明的是，虽然这是一种简化的计算，但是它能够反映出样品真实结晶度的变化趋势。图 5.4b 给出了温度 106°C 、应变速率 33 s^{-1} 拉伸后的一维 WAXD 曲线，其对应的二维 WAXD 图如图 5.4c 所示，可以发现在整个过程中晶体取向度基本保持不变。图 5.4b 中插图显示了 Form II (213) 晶面衍射的放大图，其清晰地呈现出衍射强度随时间的非单调变化，即从 0 到 15 s 强度增加，而随后持续降低。在此期间，无定型熔体衍射强度表现出相反的趋势（尽管总体上变化不大），说明在等温保持过程中样品厚度基本不变。采用上述简化的计算方法，我们获得的相对结晶度数据能很好地反映出这种变化趋势（见图 5.5a），说明它对于表征 Form II 的结晶或者熔融行为是有效的。

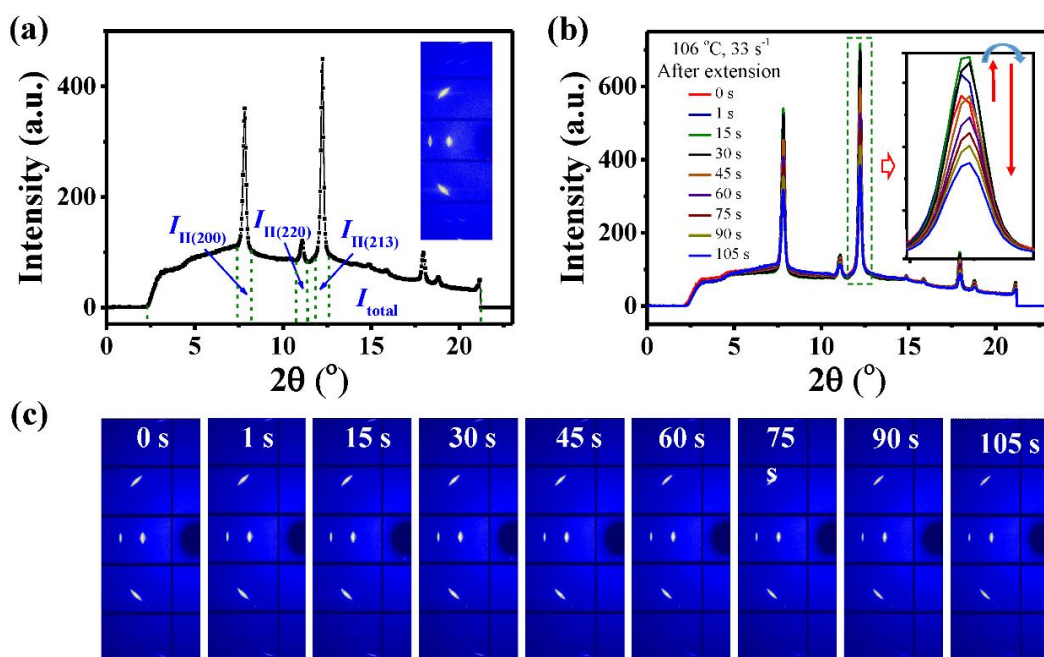


图5.4 (a) 结晶后的样品对应的典型一维 WAXD 曲线。(b) 温度 106°C 、应变速率 33 s^{-1} 拉伸后的一维 WAXD 曲线。插图显示了 Form II (213) 晶面衍射的放大图。(c) 相应的二维 WAXD 图。拉伸沿竖直方向。

图 5.5a 显示了 106°C 下 Form II 相对结晶度随等温时间的演化过程，以说明应变速率对样品拉伸停止后等温结晶的影响。可以发现，当应变速率从 1 增加到

33 s⁻¹ 时, 样品起始相对结晶度 (时间为 0 s) 由 0.19 增加到 0.38, 表明高速流场对结晶具有强的诱导作用。尽管温度低于 Form II 熔点 117 °C, 但是在随后的 120 s 内四种不同应变速率的实验中相对均呈现非单调变化, 即在开始 20 s 内增加, 对应着 Form II 的结晶过程, 紧接着持续降低, 说明 Form II 晶体发生熔融。结合图 5.2b 中真应力-时间曲线, 可以将 Form II 结晶动力学与应力变化进行关联。高应变速率下样品遭受更大的拉伸应力, 进而有更多的外场功诱导产生更多的晶核来增强结晶过程。拉伸停止后, 由于初始阶段应力始终处于较高水平, 因此整体上仍表现为应力诱导结晶, 当应力随时间增加松弛到较小值时, 结晶过程减慢并最终被熔融过程所代替。图 5.5b 进一步给出了应变速率 33 s⁻¹ 不同温度下的拉伸实验结果, 可以发现高温通常带来更低的初始结晶度以及随后更快或者更大程度上的结晶度降低。为了表征晶体熔融行为, 我们计算了 120 s 内相对结晶度的降低程度 (D), 即 $D = (X_{\max} - X_{\min}) / X_{\max}$, 其中 X_{\max} 是拉伸停止后获得的最大相对结晶度, X_{\min} 是 120 s 时的最终相对结晶度。图 5.5c 和 d 分别总结了不同实验条件下拉伸停止后 120 s 内 Form II 的最大相对结晶度和其随后的降低程度, 从中可以得出两个结论: (i) 低温和高应变速率有利于拉伸诱导结晶; (ii) 高温和高应变速率导致拉伸停止后 120 s 内发生更显著的晶体熔融过程。

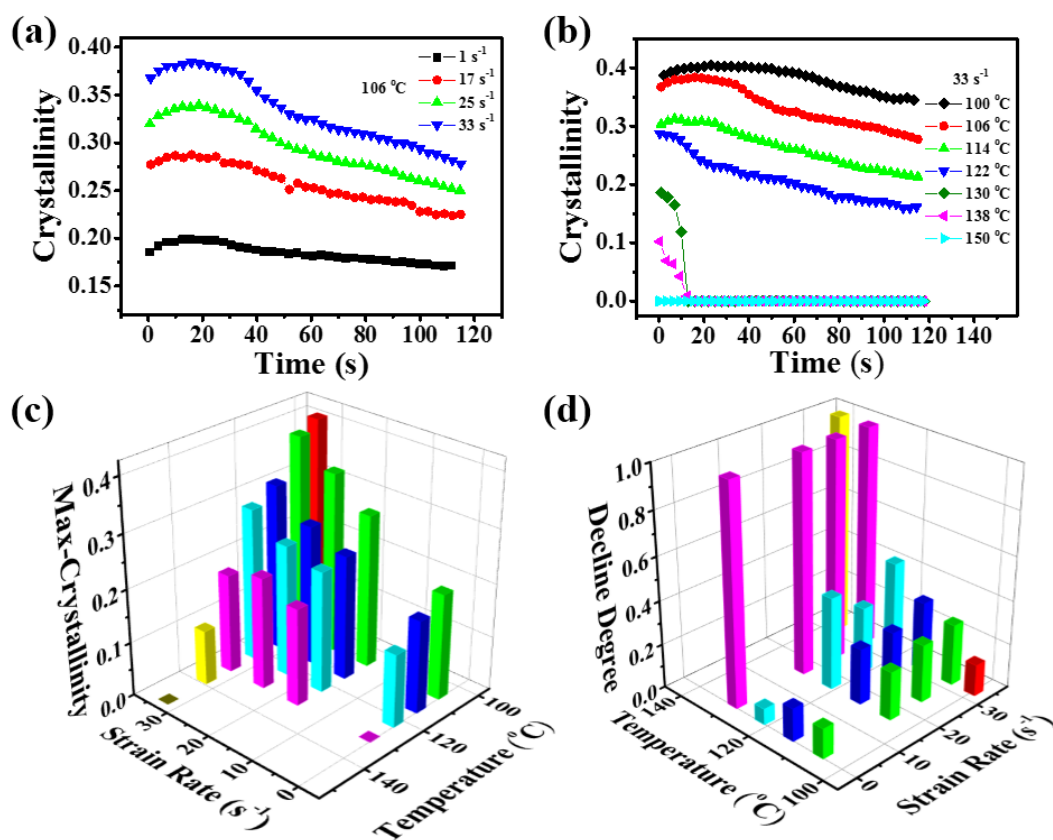


图5.5 样品等温保持过程中 Form II 相对结晶度在不同应变速率 (a) 和温度 (b) 条件下的时间演化过程。不同实验条件下拉伸停止后 120 s 内 Form II 的最大相对结晶度 (c) 和其随后的降低程度。

5.3.2 SAXS 数据

① 晶体形态的温度依赖性

结合 SAXS 实验，我们对拉伸诱导的晶体形态进行了研究。图 5.6 给出了不同温度下随拉伸应变演化的二维 SAXS 图，应变速率为 33 s^{-1} 。与应变为 0 时的纯熔体散射相比，样品被拉伸至大应变时会产生垂直于流场方向的两个对称 streak 信号，表明形成了高密度的取向聚集体。有趣的是，streak 信号特征展现出温度依赖性。在 106 和 114 °C 时，赤道中心线上散射信号相对于其两侧而言极其微弱，而在更高温度 122, 130, 138 和 150 °C 下，赤道中心线散射要强于两侧，我们将这两种情形下的特征信号分别定义为 dark-streak 和 bright-streak。其中，bright-streak 与通常 PE、iPP 熔体拉伸实验中观察到的 shish 信号类似，对应的是一种棒状结构^[69]。忽略具体的形态信息，SAXS 信号强度随温度增加而减弱的现象与图 5.3b 中晶体衍射的结果类似。尽管 150 °C 拉伸过程中不能观察到晶体信号产生，但是 SAXS 图上仍有微弱的 bright-streak 信号，这种现象与我们之前拉伸 PE 和 iPP 熔体的实验结果一致^[32,33]，即流动场诱导熔体密度涨落能独立于晶体存在。

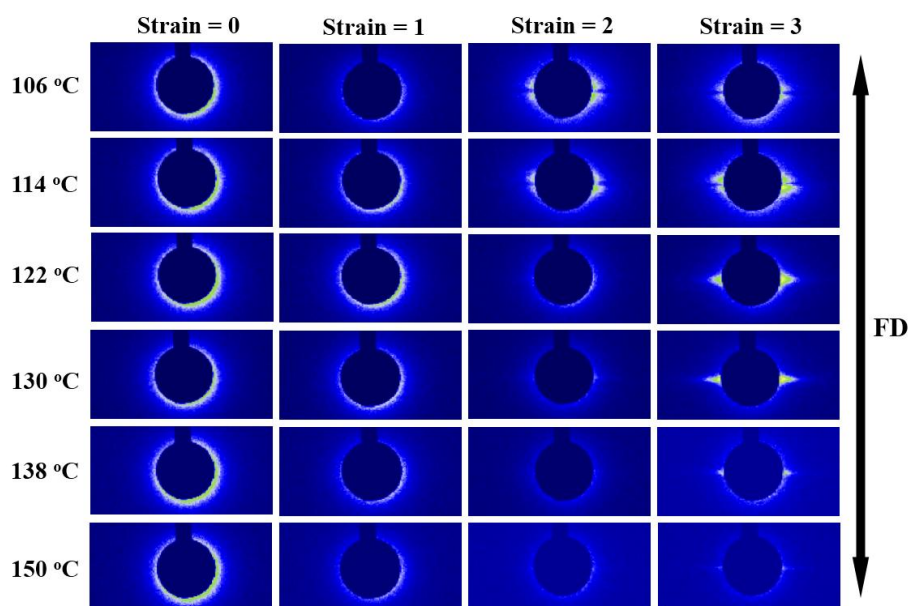


图5.6 不同温度下随应变演化的二维 SAXS 图，应变速率 33 s^{-1} 。双箭头表示拉伸沿竖直方向。

为了说明两种不同 streak 散射信号分别对应的晶体形态信息，我们构造了可能的电子密度分布图并进行了快速傅里叶图像变换 (FFT)。Hashimoto 等人在利用小角光散射 (SALS) 研究剪切诱导聚合物稀溶液相分离时，观察到了 butterfly 散射信号，在垂直于拉伸方向的赤道中心线附近也为弱散射区，他们将其归因于样品中网络状分布的浓度涨落^[70]。相比于标准的 butterfly 散射，本实验中观察到

的 dark-streak 中散射强度更加集中到赤道中心线附近。受 Hashimoto 等人工作的启发, dark-streak 可能也对应的是一种网络状的形态分布, 但是具有更高的取向。为了进一步验证这个推测, 我们对产生标准 butterfly 散射信号的实物偏光照片^[71]沿流场方向作适当拉伸, 获得了具有更高取向的网络分布图 (见图 5.7a, 左上)。随后对该图作快速傅里叶变换, 计算得到的傅里叶谱图与 SAXS 中 dark-streak 信号十分类似, 支持了样品内部结构形态可能为网络状分布的推测。另外, 我们同样构造了沿流场方向取向的棒状结构或 shish 聚集体 (见图 5.7a, 右上), 快速傅里叶变换得到的谱图也展现出与 SAXS 观察的相似性。

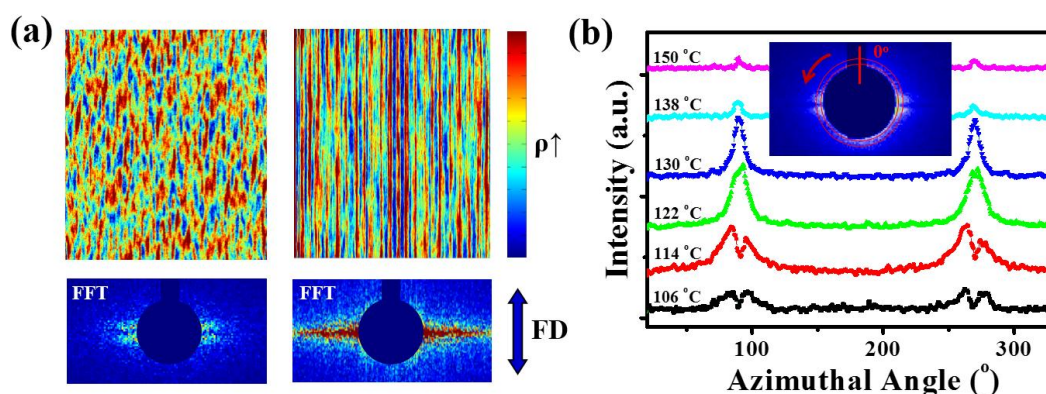


图5.7 (a) 推测的样品内部电子密度分布图 (上) 以及相应的快速傅里叶变换谱图 (下)。为了方便与实验中 SAXS 测试进行比较, 特意添加了 Beamstop 阴影, 双箭头表示拉伸沿垂直方向。(b) 应变速率 33 s^{-1} 、应变为 3 时不同温度下二维 SAXS 图的方位角强度分布, 插图显示了积分区域。

为了直观地描述增加拉伸温度导致的网络向 shish 形态转变, 我们对应变速率 33 s^{-1} 、应变为 3 时的 SAXS 二维图进行了一维方位角强度积分计算, 如图 5.7b 所示。可以发现, 赤道最低点 (90° 、 270°) 与基线 (180°) 之间的强度差随温度增加而增大, 表明高温有利于 shish 生成。为了定量描述这个过程, 我们采用 Ruland 方法粗略地估算了高温拉伸时 shish 的平均长度^[69,72]。由于 SAXS 中 streak 信号源于聚合物熔体中的棒状结构, 其方位角强度分布直接与棒状体的长度 L_{shish} 及取向程度有关, 因此通过对 SAXS 数据进行拟合分析能够获得 shish 尺寸等信息。一般有两种形式的拟合方程, 如果方位角积分峰形满足高斯分布, 则表达式为

$$B_{obs}^2 = \frac{4\pi^2}{\langle L_{shish} \rangle^2 q^2} + B_\phi^2 \quad (5.1)$$

如果满足洛伦兹分布, 则关系式为

$$B_{obs} = \frac{2\pi}{\langle L_{shish} \rangle q} + B_\phi \quad (5.2)$$

B_{obs} 为散射矢量 q 位置处的方位角积分峰宽, B_{ϕ} 与 shish 的取向程度有关。在本实验中, streak 信号所有的方位角积分峰形均满足洛伦兹分布, 表明方程 (5.2) 更适合当前体系。从方程 (5.2) 可知, $\langle L_{shish} \rangle$ 和 B_{ϕ} 分别等于 $B_{obs}-1/q$ 曲线斜率的倒数和截距。基于应变速率 33 s^{-1} 、应变为 3 时的二维 SAXS 图, 图 5.8a 显示了不同温度下方位角强度积分对应的 $B_{obs}-1/q$ 曲线。通过对曲线进行线性拟合, 可以得到 122、130 和 138 °C 时平均 shish 长度分别约为 179、400 和 2309 nm。需要说明的是, 由于高时间分辨检测以及高温时相对低的结构含量造成 SAXS 信号相对较弱, 使得拟合的 shish 长度可能与实际值存在偏差, 但是从整体趋势上看, 低温的确能导致更短的 shish 生成。按照这个趋势, 更低的拉伸温度如 106 和 114 °C 应该生成更短的结构聚集体, 使得其倾向于网络状分布, 这间接支持了图 5.7a 中推测的电子密度分布图像。

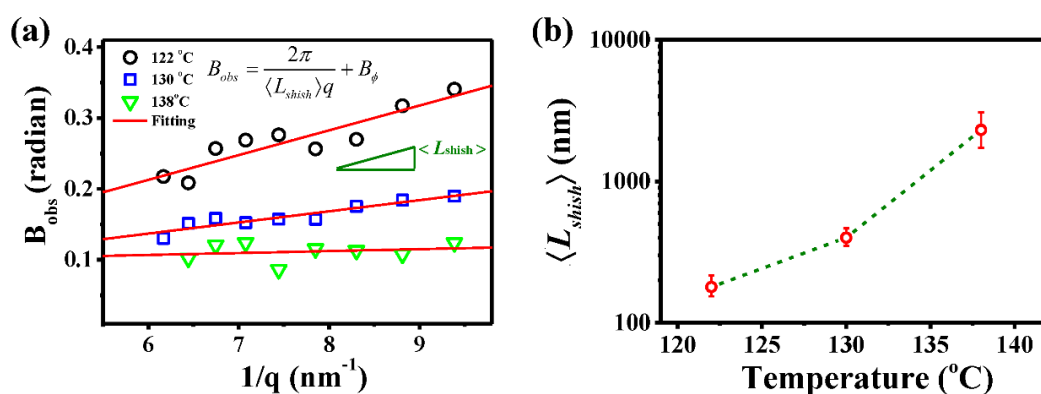


图5.8 (a) 不同温度下 $B_{obs}-1/q$ 曲线 (应变速率 33 s^{-1} 、应变为 3)。 (b) 计算的平均 shish 长度。

② 晶体形态的应变速率依赖性

除了拉伸温度之外, 应变速率也会对晶体形态产生影响。图 5.9 给出了不同温度和应变速率下应变为 3 时 SAXS 的方位角强度积分图。对于 106 和 114 °C (图 5.9a 和 b), 只有当应变速率为 25 和 33 s^{-1} 时才能观察到明显的 dark-streak 散射, 也就是说网络形成需要强流场条件。当应变速率为 1 s^{-1} 时, 在子午线方向 (180°) 出现弱的散射峰, 其对应着取向片晶的生成, 主要原因是较低的应变速率为拉伸过程中片晶生长提供了足够长时间。在 122 °C 下 (图 5.9c), 应变速率为 17 s^{-1} 时拉伸过程中产生的是 bright-streak 信号, 而 25、 33 s^{-1} 时则出现微弱的 dark-streak 散射, 表明同一拉伸温度下增加应变速率能促进 shish 向网络形态转变, 但是这仅限于接近 Form II 熔点的温度范围。在更高温度 130 °C 时 (图 5.9d), 高应变速率拉伸只能产生 shish 信号。

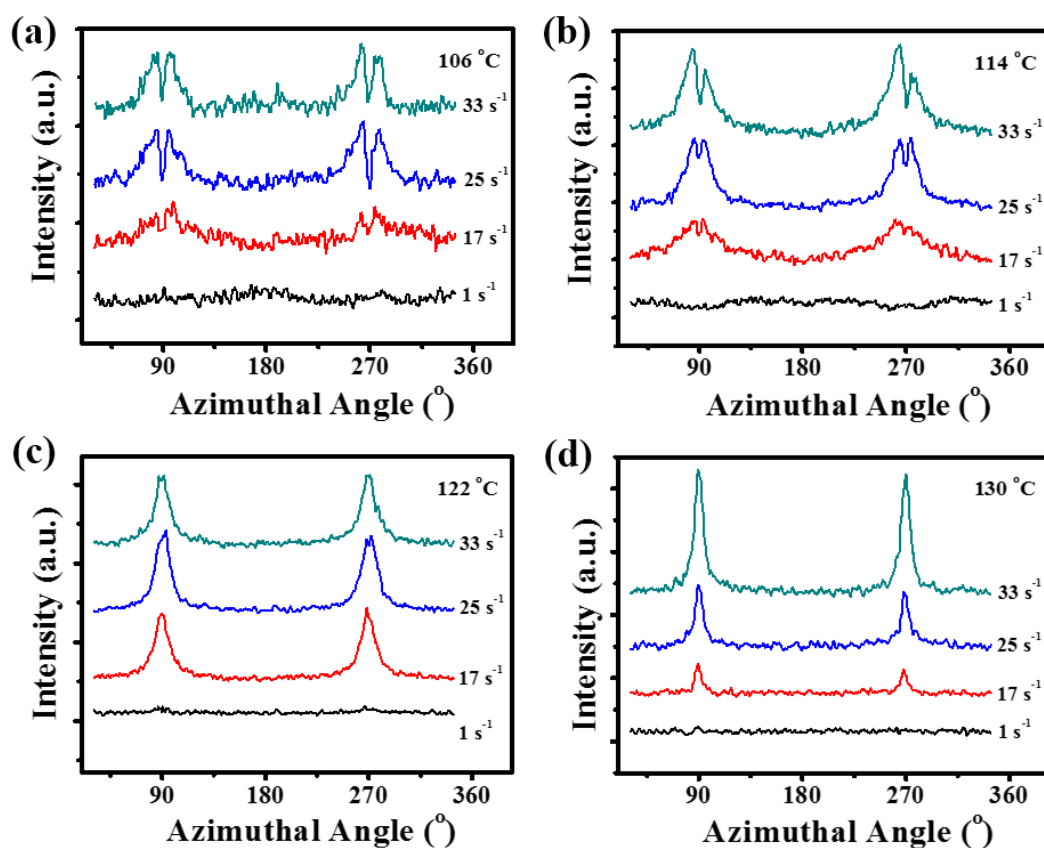


图5.9 温度分别为 (a) 106、(b) 114、(c) 122 和 (d) 130 °C 时 SAXS 方位角强度分布对应变速率的依赖关系 (应变为 3)。

5.3.3 非平衡结构和形态相图

根据不同温度和应变速率下 WAXD 和 SAXS 的实验结果，我们构建了流动场诱导 PB-1 熔体的非平衡结构和形态相图。图 5.10a 所示为结构相图，它包含三个相区，分别为 Form II 和 III 两相共存区、Form II 相区和熔体。注意，相区的定义条件是拉伸过程中能够观察到相应的相生成，不考虑其热力学稳定性和含量。由于总拉伸应变为 3，因此应变速率直接代表了流场强度，采用应变速率作为 x 轴可以认为是一种简化的描述方法，代表了应变和应变速率的共同作用效果。正的相界斜率 $dT/d\dot{\epsilon}$ 表明结晶的发生不再受晶体的静态熔点限制，而是对流场强度（或应变速率）展现出强依赖性。图 5.10b 所示为形态相图，其同样呈现出正的相界斜率 $dT/d\dot{\epsilon}$ ，然而相比于应变速率，温度对于决定晶体形态是网络还是 shish 起着更重要的影响。

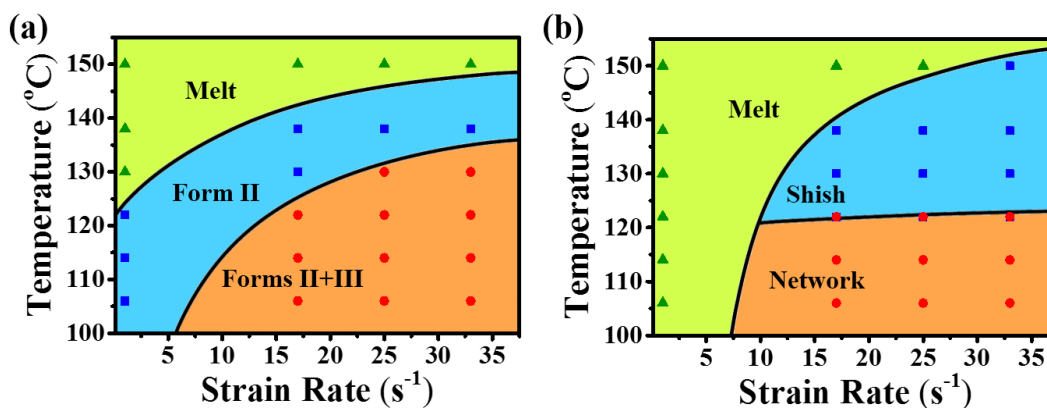


图5.10 流动场诱导 PB-1 熔体的非平衡结构 (a) 和形态 (b) 相图。

5.4 讨论部分

当前工作研究了拉伸诱导聚丁烯熔体在应变速率和温度参数空间上的非平衡结构和形态转变。基于拉伸流变和 30 ms 时间分辨的超快 WAXD/SAXS 原位结构测试, 我们得到一些有意思的实验结果, 总结如下: (i) 高速拉伸能诱导 Form III 晶体生成, 但它是一种亚稳结构, 生命周期仅几十毫秒; (ii) 尽管温度低于静态熔点, Form II 晶体在拉伸停止之后的 120 s 内仍表现为熔融; (iii) 升高温度会导致拉伸诱导的晶体形态从网络向 shish 转变。以上实验结果表明施加流场是调控 PB-1 结构和形态的有效手段, 揭示其背后的物理机制有助于加深我们对流动场诱导高分子结晶非平衡特性的理解。

5.4.1 流动场诱导结构亚稳定性-Form III 生成

一个值得关注的问题是高速拉伸下亚稳态 Form III 晶体的形成原因。在温度高于晶体静态熔点的条件下拉伸仍能诱导 Form II 和 Form III 晶体生成, 说明施加非平衡流场能够改变晶体和熔体之间的热力学相对稳定性。在流场作用下, 晶体等效熔融温度 $T_m^{flow} = 1/[1/T_m^o + \Delta S / \Delta H]$, 式中 T_m^o 是晶体静态熔融温度, ΔS 是链变形导致的初始熔体熵减, ΔH 是晶体熔融焓^[73]。当施加高应变速率拉伸时, 分子链发生高取向或强拉伸, 导致 T_m^{flow} 大大增加, 当超过拉伸温度 T_c 时, 就创造了结晶发生的热力学先决条件。图 5.10a 中相界斜率 $dT/d\dot{\epsilon}$ 为正值, 这与高温时需要更高的应变速率来克服链松弛或降低成核位垒的推测相一致。另外, 相比于 11_3 螺旋的 Form II 晶体, 4_1 螺旋的 Form III 晶体被认为是一种不完美的晶体且具有更低的稳定性^[54]。作为非平衡相变的驱动力, 流动场在动力学上更有利于亚稳的 Form III 而不是更加稳定的 Form II 生成, 主要原因在于前者熵值较高, 更能容忍链构象和排列缺陷^[74]。因此, 增加温度或应变速率均能增强 Form III 的竞争力。注意 Form III 与 Form II 之间的竞争更加依赖于动力学速率而不是热力学稳定性, 正如相图所示应变速率和温度参数空间上没有独立的 Form III 相区。

但是 Form III 晶体一旦生成, 随后立即消失, 可能归因于 (i) 拉伸过程中进一步增加应力导致 Form III→Form II 转变^[36]和 (ii) 拉伸停止后伴随应力下降发生 Form III→熔体转变。总而言之, Form III 晶体的生成和消失非常依赖于施加的流场, 流场参数决定了 Form III、Form II 和熔体之间的竞争力。

5.4.2 流动场诱导形态亚稳定性-Form II 熔融

样品拉伸过程中, 晶体等效熔融温度的升高能进一步引起晶体尺寸的变化。根据临界核厚度表达式 $l^* = 4\sigma_e / [\Delta H(1 - T_c / T_m^o)]$ (σ_e 是晶核端表面自由能)^[75], 晶核厚度对 T_m^o 展现出负的依赖性。由于施加流动场导致 T_m^{flow} 大于静态条件下 T_m^o , 因此流动场能诱导生成更薄或者尺寸更小的晶核^[76], 这与高过冷度下的成核情况类似。再者, 厚度对晶体的热力学稳定性具有很大影响^[31,34], l^* 与 T_m^{flow} 之间一对一的关系表明晶核或者晶体的稳定性对外加流场有很强的依赖性。具体地, 晶体成核或者生长在拉伸过程中占优势, 而拉伸停止后, 不断减小的应力只允许超过一定临界尺寸的晶核或晶体存在, 更小尺寸的结构将会因不稳定而发生熔融。因此, 温度高于晶体静态熔点 117 °C 时, 拉伸停止后 Form II 完全熔融, 而在低于 117 °C 的过冷条件下, 拉伸停止后 Form II 表现为结晶和熔融的相互竞争。尽管 120 s 内小尺寸晶体熔融占优势, 造成总体结晶度降低, 但是可以预测随着时间增加最终仍然会发生结晶。另外, 参考我们以前的 PE 熔体实验^[32], 施加流场也会导致有缺陷的晶体生成, 表现为晶格膨胀。尽管当前实验中没有观察到 Form II 明显的晶格膨胀, 但是可能的体积缺陷也会使得 Form II 晶体在应力松弛后发生熔融。相比之下, 高应变速率拉伸不仅能够生成更薄或有更多缺陷的晶体, 同时也为它们的生长和完善提供更短的时间, 因此导致拉伸停止后能观察到更大程度或者更快的结晶度降低 (见图 5.5)。

5.4.3 晶体形态差异性原因

引起 SAXS 中 dark-streak 散射的网络状晶体形态分布在通常的流动场诱导高分子结晶实验中并不常见。正如前面提到的, Hashimoto 等人将 SALS 观察到的 butterfly 信号或网络状浓度涨落归因于剪切诱导的相分离^[70,71]。在本工作中, WAXD 和 SAXS 特征信号几乎同时出现说明网络或者 shish 形态是由晶体组装而成, 并且它们对温度有很强的依赖性 (见图 5.6), 表明成核速率在决定晶体形态方面扮演着重要角色。低温条件下, 外场功和过冷度共同驱动成核, 使得成核比较容易发生, 同时考虑到 PB-1 样品相对窄的分子量分布, 拉伸过程中链段水平上的均匀变形会导致晶核空间分布相对均匀, 这种晶核的高密度和相对均匀的空间分布, 有利于晶体网路的形成。与之相反, 高温对成核有抑制作用 (见图 5.5), 拉伸过程中会生成更低的晶核密度, 这将导致局部不均匀的流场分布, 进而产生

沿流场方向高取向的排核或者 shish 结构^[77-80]。其他研究者也曾报道过网络状分布的晶体形态（具体细节与本实验的网络不同），认为它们是由分子链在流场作用下非均匀的流变响应所引起，比如 Somani 等人^[81]将 shish-kebab 网络归因于分子链缠结的存在、Liu 等人^[82]将 scaffold 网络归因于交联样品的动力学非对称性等。然而，本实验中引起 dark-streak 散射的网络形态是与晶核的高密度以及相对均匀的空间分布有关，也就是说源于结构原因。这种三维空间上均匀分布且强关联的取向晶体网络可能会大大增强 PB-1 材料的力学性能。

5.5 小结

结合拉伸流变和同步辐射原位 WAXD/SAXS 测试，我们在应变速率和温度参数空间上分别构建了 PB-1 熔体的非平衡结构和形态相图。30 ms 时间分辨的超快 WAXD 测试捕捉到亚稳态 Form III 在拉伸过程中形成，其仅具有几十毫秒的生命周期，证明流场作用下 Form III、Form II 和熔体之间存在热力学和动力学竞争。Form III 晶体之所以能够在温度远高于其静态熔点时生成，原因是一方面拉伸导致晶体等效熔融温度升高为 Form III 结晶创造了热力学条件，另一方面 Form III 本身的高熵和低结构有序度赋予了其在动力学上的生长优势，这也是 Form III 相比于 Form II 在高温和高速流场条件下更具有竞争力的原因。在拉伸停止之后，样品等温保持 120 s，尽管在低温、高过冷度条件下，Form II 结晶度仍持续减小，说明发生了晶体熔融占主导的过程。这种现象可以从拉伸对晶体尺寸影响的角度进行解释，即拉伸过程中有利于生成薄片晶，而拉伸停止后伴随应力减小薄片晶或者缺陷晶体会失去热力学稳定性而发生熔融。因此，WAXD 观察结果表明流动场诱导高分子结晶既涉及结构相关的亚稳定性，同时又包含形态尺寸相关的亚稳定性。对于拉伸诱导的晶体形态，SAXS 观察结果表明增加拉伸温度会导致网络向 shish 转变，这种低温时生成的特殊网络形态主要归因于晶核的高密度以及相对均匀的空间分布。因此，当前工作论证了在流场参数空间上调控 PB-1 微观结构和形态可行性，对于优化 PB-1 材料工业加工具有指导意义。

参考文献

- [1] Wang Z, Ma Z, Li L. Flow-Induced Crystallization of Polymers: Molecular and Thermodynamic Considerations [J]. *Macromolecules*, 2016, 49, 1505-1517.
- [2] Zhou W, Meng L, Lu J, et al. Inducing uniform single-crystal like orientation in natural rubber with constrained uniaxial stretch [J]. *Soft Matter*, 2015, 11, 5044-5052.
- [3] Graham RS, Olmsted PD. Coarse-grained simulations of flow-induced nucleation in semicrystalline polymers [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2009, 103, 115702.
- [4] Okura M, Mykhaylyk OO, Ryan AJ. Effect of matrix polymer on flow-induced nucleation in polymer blends [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2013, 110, 087801.
- [5] Peters GW, Balzano L, Steenbakkens RJ. Flow - Induced Crystallization [J]. *Handbook of Polymer Crystallization*, 2013, 399-432.
- [6] Janeschitz-Kriegl H. How to understand nucleation in crystallizing polymer melts under real processing conditions [J]. *Colloid. Polym. Sci.*, 2003, 281, 1157-1171.
- [7] Schultz J, Hsiao BS, Samon J. Structural development during the early stages of polymer melt spinning by in-situ synchrotron X-ray techniques [J]. *Polymer*, 2000, 41, 8887-8895.
- [8] van Meerveld J, Hütter M, Peters GW. Continuum model for the simulation of fiber spinning, with quiescent and flow-induced crystallization [J]. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 2008, 150, 177-195.
- [9] Peterlin A. Drawing and extrusion of semi-crystalline polymers [J]. *Colloid. Polym. Sci.*, 1987, 265, 357-382.
- [10] Kumaraswamy G, Issaian AM, Kornfield JA. Shear-enhanced crystallization in isotactic polypropylene. 1. Correspondence between in situ rheo-optics and ex situ structure determination [J]. *Macromolecules*, 1999, 32, 7537-7547.
- [11] Janeschitz-Kriegl H, Ratajski E, Stadlbauer M. Flow as an effective promotor of nucleation in polymer melts: a quantitative evaluation [J]. *Rheol. Acta*, 2003, 42, 355-364.
- [12] Graham RS, Olmsted PD. Kinetic Monte Carlo simulations of flow-induced nucleation in polymer melts [J]. *Faraday Discuss.*, 2010, 144, 71-92.
- [13] Pennings A, Kiel A. Fractionation of polymers by crystallization from solution, III. On the morphology of fibrillar polyethylene crystals grown in solution [J]. *Colloid. Polym. Sci.*, 1965, 205, 160-162.
- [14] Hsiao BS, Yang L, Somani RH, et al. Unexpected shish-kebab structure in a sheared polyethylene melt [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2005, 94, 117802.
- [15] Kimata S, Sakurai T, Nozue Y, et al. Molecular basis of the shish-kebab morphology in

- polymer crystallization [J]. *Science*, 2007, 316, 1014-1017.
- [16] Ma Z, Balzano L, Peters GW. Dissolution and Re-emergence of Flow-Induced Shish in Polyethylene with a Broad Molecular Weight Distribution [J]. *Macromolecules*, 2016, 49, 2724-2730.
- [17] Mykhaylyk OO, Chambon P, Graham RS, et al. The specific work of flow as a criterion for orientation in polymer crystallization [J]. *Macromolecules*, 2008, 41, 1901-1904.
- [18] Kurelec L, Rastogi S, Meier R, et al. Chain mobility in polymer systems: On the borderline between solid and melt. 3. Phase transformations in nascent ultrahigh molecular weight polyethylene reactor powder at elevated pressure as revealed by in situ Raman spectroscopy [J]. *Macromolecules*, 2000, 33, 5593-5601.
- [19] 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, 6813-6823.
- [20] Somani RH, Hsiao BS, 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, 5902-5909.
- [21] Sun X, Li H, Wang J, et al. Shear-induced interfacial structure of isotactic polypropylene (iPP) in iPP/fiber composites [J]. *Macromolecules*, 2006, 39, 8720-8726.
- [22] Li L, de Jeu WH. Flow-induced mesophases in crystallizable polymers [M]. In *Interphases and Mesophases in Polymer Crystallization II*; Springer: 2005; pp 75-120.
- [23] García Gutiérrez M-C, Alfonso GC, 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, 478-485.
- [24] Balzano L, Kukalyekar N, Rastogi S, et al. Crystallization and dissolution of flow-induced precursors [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2008, 100, 048302.
- [25] Nazari B, Rhoades AM, Schaake RP, et al. Flow-Induced Crystallization of PEEK: Isothermal Crystallization Kinetics and Lifetime of Flow-Induced Precursors during Isothermal Annealing [J]. *ACS Macro Lett.*, 2016, 5, 849-853.
- [26] Flory PJ. Thermodynamics of crystallization in high polymers. I. Crystallization induced by stretching [J]. *J. Chem. Phys.*, 1947, 15, 397-408.
- [27] Coppola S, Grizzuti N, Maffettone PL. Microrheological modeling of flow-induced crystallization [J]. *Macromolecules*, 2001, 34, 5030-5036.
- [28] Yoon W, Myung H, Kim B, et al. Effect of shearing on crystallization behavior of poly(ethylene naphthalate) [J]. *Polymer*, 2000, 41, 4933-4942.

- [29] Wu J, Schultz JM, Yeh F, et al. In-situ simultaneous synchrotron small-and wide-angle X-ray scattering measurement of poly (vinylidene fluoride) fibers under deformation [J]. *Macromolecules*, 2000, 33, 1765-1777.
- [30] 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, 6760-6771.
- [31] Cheng SZ. *Phase transitions in polymers: the role of metastable states* [M]. Elsevier: 2008.
- [32] Wang Z, Ju J, Yang J, et al. The non-equilibrium phase diagrams of flow-induced crystallization and melting of polyethylene [J]. *Sci. Rep.*, 2016, 6.
- [33] Ju J, Wang Z, Su F, et al. Extensional Flow - Induced Dynamic Phase Transitions in Isotactic Polypropylene [J]. *Macromol. Rapid Commun.*, 2016, 37, 1441-1445.
- [34] Keller A, Hikosaka M, Rastogi S, et al. An approach to the formation and growth of new phases with application to polymer crystallization: effect of finite size, metastability, and Ostwald's rule of stages [J]. *J. Mater. Sci.*, 1994, 29, 2579-2604.
- [35] Luciani L, Seppälä J, Löfgren B. Poly-1-butene: its preparation, properties and challenges [J]. *Prog. Polym. Sci.*, 1988, 13, 37-62.
- [36] Nakamura K, Aoike T, Usaka K, et al. Phase transformation in poly (1-butene) upon drawing [J]. *Macromolecules*, 1999, 32, 4975-4982.
- [37] Shieh Y-T, Lee M-S, Chen S-A. Crystallization behavior, crystal transformation, and morphology of polypropylene/polybutene-1 blends [J]. *Polymer*, 2001, 42, 4439-4448.
- [38] Maring D, Wilhelm M, Spiess HW, et al. Dynamics in the crystalline polymorphic forms I and II and form III of isotactic poly - 1 - butene [J]. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 2000, 38, 2611-2624.
- [39] Liu Y, Cui K, Tian N, et al. Stretch-Induced Crystal-Crystal Transition of Polybutene-1: An in Situ Synchrotron Radiation Wide-Angle X-ray Scattering Study [J]. *Macromolecules*, 2012, 45, 2764-2772.
- [40] Zhang B, Yang D, Yan S. Direct formation of form I poly (1 - butene) single crystals from melt crystallization in ultrathin films [J]. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 2002, 40, 2641-2645.
- [41] Yamashita M, Hoshino A, Kato M. Isotactic poly (butene - 1) trigonal crystal growth in the melt [J]. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 2007, 45, 684-697.
- [42] Su F, Li X, Zhou W, et al. Direct formation of isotactic poly (1-butene) form I crystal from memorized ordered melt [J]. *Macromolecules*, 2013, 46, 7399-7405.
- [43] He L, Wang B, Yang F, et al. Featured Crystallization Polymorphism and Memory Effect in Novel Butene-1/1, 5-Hexadiene Copolymers Synthesized by Post-Metallocene Hafnium

- Catalyst [J]. *Macromolecules*, 2016.
- [44] Wang Y, Lu Y, Zhao J, et al. Direct formation of different crystalline forms in butene-1/ethylene copolymer via manipulating melt temperature [J]. *Macromolecules*, 2014, 47, 8653-8662.
- [45] De Rosa C, Ruiz de Ballesteros O, Auriemma F, et al. Polymorphic Behavior and Mechanical Properties of Isotactic 1-Butene-Ethylene Copolymers from Metallocene Catalysts [J]. *Macromolecules*, 2014, 47, 4317-4329.
- [46] Stolte I, Fischer M, Roth R, et al. Morphology of Form I' crystals of polybutene-1 formed on melt-crystallization [J]. *Polymer*, 2015, 63, 30-33.
- [47] De Rosa C, Auriemma F, Resconi L. Metalloorganic Polymerization Catalysis as a Tool To Probe Crystallization Properties of Polymers: The Case of Isotactic Poly (1 - butene) [J]. *Angew. Chem.*, 2009, 121, 10055-10058.
- [48] De Rosa C, Auriemma F, Ruiz de Ballesteros O, et al. Crystallization properties and polymorphic behavior of isotactic poly (1-butene) from metallocene catalysts: The crystallization of form I from the melt [J]. *Macromolecules*, 2009, 42, 8286-8297.
- [49] Cavallo D, Gardella L, Portale G, et al. Self-nucleation of isotactic poly (1-butene) in the trigonal modification [J]. *Polymer*, 2014, 55, 137-142.
- [50] Yamashita M. Melt growth rate and growth shape of Isotactic polybutene-1 tetragonal crystals [J]. *J. Cryst. Growth*, 2009, 311, 556-559.
- [51] Nakafuku C, Miyaki T. Effect of pressure on the melting and crystallization behaviour of isotactic polybutene-1 [J]. *Polymer*, 1983, 24, 141-148.
- [52] Kopp S, Wittmann J, Lotz B. Epitaxial crystallization and crystalline polymorphism of poly (1-butene): form I [J]. *Polymer*, 1994, 35, 916-924.
- [53] Mathieu C, Stocker W, Thierry A, et al. Epitaxy of isotactic poly (1-butene): new substrates, impact and attempt at recognition of helix orientation in form I' by AFM [J]. *Polymer*, 2001, 42, 7033-7047.
- [54] Kaszonyiova M, Rybnikar F, Geil P. Structure and Morphology of Isotactic Poly (butene - 1) Phase III [J]. *J. Macromol. Sci., Phys. B*, 2007, 46, 195-205.
- [55] Miyoshi T, Hayashi S, Imashiro F, et al. Chain Dynamics, Conformations, and Phase Transformations for Form III Polymorph of Isotactic Poly (1-butene) Investigated by High-Resolution Solid-State ¹³C NMR Spectroscopy and Molecular Mechanics Calculations [J]. *Macromolecules*, 2002, 35, 2624-2632.
- [56] Jiang Z, Sun Y, Tang Y, et al. Polymorphic Transformation of Isotactic Poly (1-butene) in Form III upon Heating: In Situ Synchrotron Small-and Wide-Angle X-ray Scattering Studies

- [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2010, 114, 6001-6005.
- [57] Lotz B, Thierry A. Spherulite morphology of form III isotactic poly (1-butene) [J]. *Macromolecules*, 2003, 36, 286-290.
- [58] Baert J, Puyvelde PV, Langouche F. Flow-induced crystallization of PB-1: from the low shear rate region up to processing rates [J]. *Macromolecules*, 2006, 39, 9215-9222.
- [59] Van Puyvelde P, Langouche F, Baert J. Flow-induced crystallization in poly-1-butene: the shish-kebab transition [J]. *Int. J. Mat. Form.*, 2008, 1, 667-670.
- [60] Roozmond PC, Peters GW. Flow-enhanced nucleation of poly (1-butene): Model application to short-term and continuous shear and extensional flow [J]. *J. Rheol.*, 2013, 57, 1633-1653.
- [61] Chellamuthu M, Arora D, Winter HH, et al. Extensional flow-induced crystallization of isotactic poly-1-butene using a filament stretching rheometer [J]. *J. Rheol.*, 2011, 55, 901-920.
- [62] Baert J, Van Puyvelde P. Effect of molecular and processing parameters on the flow-induced crystallization of poly-1-butene. Part 1: kinetics and morphology [J]. *Polymer*, 2006, 47, 5871-5879.
- [63] Bove L, Nobile MR In Shear - induced crystallization of isotactic poly (1 - butene), *Macromol. Symp.*, 2002; Wiley Online Library: 2002; pp 135-147.
- [64] Baert J, Langouche F, Van Puyvelde P. Flow-induced Crystallization of PB-1: Characterizing the Onset of Shish-kebab Formation [J]. *Fibres Text. East. Eur.*, 2008.
- [65] Acierno S, Palomba B, Winter HH, et al. Effect of molecular weight on the flow-induced crystallization of isotactic poly (1-butene) [J]. *Rheol. Acta*, 2003, 42, 243-250.
- [66] Azzurri F, Alfonso GC. Lifetime of shear-induced crystal nucleation precursors [J]. *Macromolecules*, 2005, 38, 1723-1728.
- [67] Samon JM, Schultz JM, Hsiao BS, et al. Structure development during melt spinning and subsequent annealing of polybutene - 1 fibers [J]. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 2000, 38, 1872-1882.
- [68] Liu Y, Zhou W, Cui K, et al. Extensional rheometer for in situ x-ray scattering study on flow-induced crystallization of polymer [J]. *Rev. Sci. Instrum.*, 2011, 82, 045104.
- [69] Perret R, Ruland W. The microstructure of PAN-base carbon fibres [J]. *J. Appl. Crystallogr.*, 1970, 3, 525-532.
- [70] Hashimoto T. "Mechanics" of molecular assembly: Real-time and in-situ analysis of nano-to-mesoscopic scale hierarchical structures and nonequilibrium phenomena [J]. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2005, 78, 1-39.
- [71] Moses E, Kume T, Hashimoto T. Shear microscopy of the "butterfly pattern" in polymer

- mixtures [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1994, 72, 2037.
- [72] Keum JK, Zuo F, Hsiao BS. Formation and stability of shear-induced shish-kebab structure in highly entangled melts of UHMWPE/HDPE blends [J]. *Macromolecules*, 2008, 41, 4766-4776.
- [73] Yamamoto M, White JL. Theory of deformation and strain - induced crystallization of an elastomeric network polymer [J]. *J. Polym. Sci., Part A-2*, 1971, 9, 1399-1415.
- [74] De Rosa C, Auriemma F, Villani M, et al. Mechanical properties and stress-induced phase transformations of metallocene isotactic poly (1-butene): the influence of stereodefects [J]. *Macromolecules*, 2014, 47, 1053-1064.
- [75] Wunderlich B. *Macromolecular Physics: Crystal Nucleation* [J]. *Growth, Annealing*, 1976, 2.
- [76] Kobayashi K, Nagasawa T. Crystallization of sheared polymer melts [J]. *J. Macromol. Sci., Phys. B*, 1970, 4, 331-345.
- [77] 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, 5477-5486.
- [78] Seki M, Thurman DW, Oberhauser JP, et al. Shear-mediated crystallization of isotactic polypropylene: The role of long chain-long chain overlap [J]. *Macromolecules*, 2002, 35, 2583-2594.
- [79] Mykhaylyk OO, Fernyhough CM, Okura M, et al. Monodisperse macromolecules—A stepping stone to understanding industrial polymers [J]. *Eur. Polym. J.*, 2011, 47, 447-464.
- [80] Shen B, Liang Y, Kornfield JA, et al. Mechanism for shish formation under shear flow: An interpretation from an in situ morphological study [J]. *Macromolecules*, 2013, 46, 1528-1542.
- [81] Somani RH, Yang L, Zhu L, et al. Flow-induced shish-kebab precursor structures in entangled polymer melts [J]. *Polymer*, 2005, 46, 8587-8623.
- [82] 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, 3435-3443.

总结与展望

流动场诱导高分子结晶是一个复杂的非平衡相变过程。过去的研究采用两相模型处理方法,并不能真正地反映其非平衡物理特性,比如缺乏对可能存在的中间预有序体、不同相之间的热力学稳定性和动力学竞争等现象的描述,而这些在涉及高温高速流场的实际工业加工过程中会不可避免地发生,可以推测它们在决定材料加工和使用性能方面扮演着重要角色。正如绪论中提到,美国能源部将材料非平衡物理定义为 21 世纪材料学科发展的五大挑战之一,因此研究高分子材料在高速、大应变流场条件下的结晶相变行为不仅能加深对材料非平衡物理的理解,同时也能服务于每年消费量近 3 亿吨的结晶性高分子材料的加工制造。从工业加工需求的角度出发,本论文对流动场诱导高分子非平衡结晶相变问题展开研究,具体结果及结论如下:

(1) 研制了一台立式布局的小角 X 射线散射装置。样品操作区开放自由,便于安装各种大小型实验仪器,比如薄膜拉伸、熔体挤出、纤维纺丝等加工设备,实现在线跟踪高分子材料在工业加工环境下的结构演变过程。样品到探测器最大距离接近 7 m,对应实空间最大结构测试尺度 420 nm,满足从片晶到微孔的检测需求。结合纳米粒子乳胶液滴干燥实验,对该装置优异的原位结构测试性能进行了验证。

(2) 设计了具有不同间隔时间的两步拉伸实验方案,发现样品结晶动力学对间隔时间表现出非单调依赖性,据此将熔体经历一步应变后的结晶过程定义为三个阶段。在阶段 I 中,成核和链松弛同时发生,源于管道模型的记忆函数仍适用于描述含晶核的链松弛动力学。少量片晶在阶段 II 中生成,形成的晶体网络会破坏系统的动力学对称性,导致进一步拉伸时样品内部发生非均匀变形。进入阶段 III,大量片晶快速生成,使得晶体网络占主导,其重构了系统的动力学对称性。这三个阶段反映了取向链网络向晶体网络转变的动力学过程。

(3) 在温度-应力参数空间上构建了流动场诱导聚乙烯的非平衡结晶和熔融相图。相图包含熔体、非晶 δ 相、六方晶和正交晶等四个相区,其中非晶 δ 相既能作为晶体的亚稳预有序体,又能成为一种稳定的热力学相,取决于具体相区。不同相之间存在热力学稳定性和动力学竞争交互作用,为结晶和熔融过程创造了丰富的动力学路径和多样化的终态结构。通过非平衡相图,几乎所有关于流动场诱导聚乙烯结晶的实验现象都能被很好地理解,为精确调控聚乙烯材料的加工、结构和性能提供指导。

(4) 对聚 1-丁烯熔体在不同温度和应变速率下的结构与形态转变进行了研

究。发现相比于 Form II，高温和高应变速率更有利于亚稳态 Form III 生成，这种情况类似于聚乙烯中六方晶，说明非平衡流场在动力学上更有利于生成具有高熵和低结构有序度的结构。尽管不同温度下晶体信号类似，但是升高温度会导致拉伸诱导的晶体形态从网络向 shish 发生转变。我们在温度-应变速率参数空间上分别构建了非平衡结构和形态相图，其对于优化聚 1-丁烯材料的工业加工过程具有指导意义。

基于已有实验，下面对此课题的后续工作做一下展望。建立非平衡相图是描述流动场诱导高分子结晶最为直接而有效的手段，也是将理论研究应用到工业实践的关键。然而当前实验中流场条件与真实的工业加工过程还存在差距，尤其是流场强度和温度范围尚未完全覆盖工业加工窗口。因此，在实验技术上既要研制能实现更高速流场的原位拉伸、剪切流变装置，又要同步发展更高时间分辨的结构测试技术。流动场诱导高分子结晶是一个多尺度有序体相互耦合的过程，涉及链内构象、链间取向和密度等，而通常的 X 射线散射只能跟踪密度涨落和晶体形成，我们还需要引入其他结构测试技术，如利用新型红外量子级联激光器高速跟踪链构象和取向变化等。相比之下，非平衡分子动力学模拟可以为高分子结晶的研究提供更多细节，实现在原子尺度上定量表征分子链变形、链内构象、链间取向和密度变化等，可在将来的工作中开展。除了实验和模拟研究，非平衡结晶相变背后的分子机制也需要去突破，在这个问题上非平衡相图可以提供参考，同时也能作为标准来检验理论模型。绪论中已有提到，应力-构象/取向-密度耦合可能反映了流动场诱导高分子结晶的非平衡本质，这区别于平衡态相行为，需要将来更加深入的理论工作。

致 谢

本论文是在李良彬研究员的悉心指导下完成的。从论文选题、装置研制、实验设计到数据分析、文章写作等各个阶段，李老师都投入了大量的精力和心血。李老师严谨的治学态度、开阔的学术视野和追求卓越的探索精神让我受益良多，成为永远学习的榜样。生活中的李老师品性洒脱、亦师亦友，常常告诫我们决心要做一件事只需要一个理由，不想做能找到一千个理由，并且每个人都要做一些让自己感动的事，以此挖掘学生潜力，激励大家不断实现自我突破和成长。在科大五年的生活中，自己前进的每一步都离不开李老师的授业解惑和不懈支持。在毕业之际，我谨向恩师表达我最崇高的敬意和诚挚的祝福。

感谢天津大学马哲师兄和西北工业大学田楠师兄在英文文章写作方面提供的耐心指导，在此向他们表示深深的感谢。感谢英国 Sheffield 大学 Goran Ungar 教授和中科院化学所何嘉松老师在实验数据分析方面的建议。感谢郑州大学郑国强老师、代坤老师和张晓黎老师对我在学业和生活上的关心与帮助。

感谢陈晓伟师弟和李先润师傅协助研制立式小角 X 射线散射装置，研制工作能够顺利完成离不开他们的积极配合和支持。同时，感谢李老师在这个项目中给予我充分的信任和决策自由，培养了我的责任意识和统筹全局的能力，对我个人的成长意义重大。

感谢国家同步辐射实验室和软物质智能制造研究组为我提供了学习和科研的平台，博士课题的顺利开展得益于此。感谢实验室周银贵老师和汪啸工程师在仪器控制方面的指导，对于实验的顺利进行至关重要。感谢组内戚泽明老师、张文华老师、陈亮老师、黄宁东老师、吴利辉老师、宋丽贤老师、曹田老师、杨俊升老师、教学秘书邱友凤老师和班主任谢治老师等对我学习和生活中的帮助。

感谢软物质智能制造团队中已经毕业的同学：从远华、李俊俊、王道亮、洪执华、田楠、刘艳萍、李海龙、周卫青、朱珊珊、许璐、陈炜、崔昆朋、陶娇娇、周韦明、刘栋、陈明明、韦承莎、Majid、孟令蒲、纪又新、苏凤梅、吴喜波、刘红利、徐佳丽等，即将一起毕业的同学：杨皓然、魏升慧、李薛宇、卢杰、李静、鞠见竹、张瑞等，以及在读的同学：吕艳坤、Sarmad、陈晓伟、吕飞、林元菲、陈景云、张前磊、万彩霞、常家瑞、田富成、唐孝良、许廷雨、陈品章、孙蕾、Obaid、叶克、李立夫、黄伟恒、解春、谢师禹、付轶群、任奕坤、张文文、赵敬楠、赵浩远等，很幸运曾与他们一起并肩奋斗，在此向他们在学习和生活中对我的理解、帮助和支持表示感谢，祝愿一切顺利！

感谢国家重大科研仪器研制专项（“薄膜拉伸加工物理多尺度结构在线研究

装备”，批准号：51227801）、国家杰出青年科学基金（“同步辐射原位研究高分子加工过程中的物理问题”，批准号：51325301）、国家自然科学基金重点项目（“高速拉伸远离平衡条件下结晶性高分子的结构演化机理”，批准号：51633009）对本论文研究工作的基金支持。感谢上海光源和北京光源 X 射线散射线站为本课题开展提供宝贵的同步辐射机时，对田丰博士、李娜博士、默广博士等线站工作人员在实验过程中给予的协助表示感谢。

二十多年的求学之路实属不易，我要感谢我的父亲和母亲，你们对我一贯的理解和支持是我坚定理想、不断奋斗的保障和动力。感谢哥哥和嫂子对我读博期间生活上无微不至的关心，你们的鼓励让我不畏挫折，激励我不断前进。

王 震

2017 年 5 月

于中国科学技术大学

在读期间发表的学术论文与取得的其它研究成果

已发表论文:

- [1] **Zhen Wang**, Fengmei Su, Youxin Ji, Haoran Yang, Nan Tian, Jiarui Chang, Lingpu Meng, Liang bin Li. *Transition from Chain- to Crystal-Network in Extension Induced Crystallization of Isotactic Polypropylene*. **Journal of Rheology**, 2017, 61, 589-599.
- [2] **Zhen Wang**, Jianzhu Ju, Lingpu Meng, Nan Tian, Jiarui Chang, Haoran Yang, Youxin Ji, Fengmei Su, Liangbin Li. *Structural and Morphological Transitions in Extension-Induced Crystallization of Poly(1-butene) Melt*, **Soft Matter**, 2017, 13, 3639-3648.
- [3] **Zhen Wang**, Zhe Ma, Liangbin Li. *Flow-Induced Crystallization of Polymers: Molecular and Thermodynamic Considerations*. **Macromolecules**, 2016, 49(5): 1505-1517.
- [4] **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*. **Scientific Reports**, 2016, 6: 32968.
- [5] **Zhen Wang**, Xiaowei Chen, Lingpu Meng, Kunpeng Cui, Lihui Wu, Liangbin Li. *A small-angle x-ray scattering system with a vertical layout*. **Review of Scientific Instruments**, 2014, 85(12): 125110.
- [6] Junsheng Yang, Xiaoliang Tang, **Zhen Wang**, Tingyu Xu, Fucheng Tian, Youxin Ji, Liangbin Li. *Coupling between intra-and inter-chain orderings in flow-induced crystallization of polyethylene: A non-equilibrium molecular dynamics simulation study*. **The Journal of Chemical Physics**, 2017, 146(1): 014901.
- [7] Fengmei Su, Youxin Ji, Lingpu Meng, **Zhen Wang**, Zeming Qi, Jiarui Chang, Jianzhu Ju, Liangbin Li. *Coupling of Multiscale Orderings during Flow-Induced Crystallization of Isotactic Polypropylene*. **Macromolecules**, 2017.
- [8] 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*. **Macromolecular Rapid Communications**, 2016, 37(17):1441.
- [9] Tingting Hu, Nan Tian, Sarmad Ali, **Zhen Wang**, Jiarui Chang, Ningdong Huang, Liangbin Li. *Polymer-Ion Interaction Weakens the Strain-Rate Dependence of Extension-Induced Crystallization for Poly (ethylene oxide)*. **Langmuir**, 2016, 32(8), 2117-2126.
- [10] 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(3), 694-699.

-
- [11] Kunpeng Cui, Zhe Ma, **Zhen Wang**, Youxin Ji, Dong Liu, Ningdong Huang, Liang Chen, Wenhua Zhang, Liangbin Li. *Kinetic Process of Shish Formation: From Stretched Network to Stabilized Nuclei*. **Macromolecules**, 2015, 48(15): 5276-5285.
- [12] Weiming Zhou, Lingpu Meng, Jie Lu, **Zhen Wang**, Wenhua Zhang, Ningdong Huang, Liang Chen, Liangbin Li. *Inducing uniform single-crystal like orientation in natural rubber with constrained uniaxial stretch*. **Soft matter**, 2015, 11(25), 5044-5052.
- [13] Dong Liu, Kunpeng Cui, Ningdong Huang, **Zhen Wang**, Liangbin Li. *The thermodynamic properties of flow-induced precursor of polyethylene*. **Science China Chemistry**, 2015, 58(10), 1570-1578.
- [14] Kunpeng Cui, Yanping Liu, Lingpu Meng, Xiangyang Li, **Zhen Wang**, Xiaowei Chen, Liangbin Li. *A novel apparatus combining polymer extrusion processing and x-ray scattering*. **Polymer Testing**, 2014, 33, 40-47.
- [15] 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.
- [16] Shanshan Zhu, **Zhen Wang**, Fengmei Su, Weiqing Zhou, Nan Tian, Xiangyang Li, Liangbin Li. *The influence of inertia and elastic retraction on flow-induced crystallization of isotactic polypropylene*. **Journal of Rheology**, 2013, 57(5): 1281-1296.
- [17] Nan Tian, Dong Liu, Xiangyang Li, **Zhen Wang**, Shanshan Zhu, Kunpeng Cui, Weiqing Zhou, Liangbin Li. *Relaxation propelled long period change in the extension induced crystallization of polyethylene oxide*. **Soft Matter**, 2013, 9(45), 10759-10767.
- [18] Fengmei Su, Xiangyang Li, Weiming Zhou, Shanshan Zhu, Youxin Ji, **Zhen Wang**, Zeming Qi, Liangbin Li. *Direct formation of isotactic poly (1-butene) form I crystal from memorized ordered melt*. **Macromolecules**, 2013, 46(18), 7399-7405.
- [19] Xiangyang Li, Fengmei Su, Youxin Ji, Nan Tian, Jie Lu, **Zhen Wang**, Zeming Qi, Liangbin Li. *Influence of the memory effect of a mesomorphic isotactic polypropylene melt on crystallization behavior*. **Soft Matter**, 2013, 9(35), 8579-8588.
- [20] Kunpeng Cui, Lingpu Meng, Nan Tian, Weiqing Zhou, Yanping Liu, **Zhen Wang**, Jie He, Liangbin Li. *Self-acceleration of nucleation and formation of shish in extension-induced crystallization with strain beyond fracture*. **Macromolecules**, 2012, 45(13), 5477-5486.

会议论文:

- [1] 王震, 苏凤梅, 杨俊升, 刘栋, 鞠见竹, 常家瑞, 李良彬. *流动场诱导高分子结晶: 从抽象到写实*. 全国高分子学术论文报告会, 2015.

-
- [2] **Zhen Wang**, Jianzhu Ju, Kunpeng Cui, Dong Liu, Liangbin Li. *Nonequilibrium Nature of Flow-Induced Crystallization in Polymers*. The 12th International Symposium on Polymer Physics, 2016.

申请专利:

- [1] 李良彬, **王震**, 陈晓伟. 一种立式超小角 X 射线散射装置. (专利号: ZL201420488344.7)
- [2] 李良彬, 鞠见竹, **王震**, 孟令蒲, 叶克. 一种与 X 射线散射联用的超快速拉伸装置及其实验方法. (申请号: 201710070789.1)