

中国科学技术大学

硕士学位论文

伸展流变装置的研制与伸展诱导的高分子结晶

姓名：颜廷姿

申请学位级别：硕士

专业：同步辐射及应用

指导教师：李良彬

20100601

摘要

流动场诱导高分子结晶是高分子材料熔体加工的核心问题，也是高分子科学的重要课题。经过了几十年的关于流动场诱导高分子结晶的研究，高分子领域的科研人员已经得到了一些重要的结果：①流动场可以促进高分子结晶动力学，即便较小的流动场可能使得结晶速率大幅提高；流动场足够强时可以使得高分子晶体形态发生变化，通常静态下的高分子熔体结晶的晶体形态多为球晶，流动场足够强时，串晶可能会产生，这就是通常所述的 shish-kebab 结构。②流动场对于高分子熔体结晶动力学的促进主要是对于高分子成核期的促进作用，而非晶体生长过程中的促进。③高分子材料的分子量大小以及分子量分布在流动场诱导高分子结晶中扮演重要角色，通常认为高分子量部分对于高分子熔体流动诱导取向结构形成以及加速结晶动力学过程起到重要作用。然而，定量研究流动场诱导高分子结晶的实验却非常少，这也是阻碍高分子加工科研人员获得流动场诱导高分子结晶的机理的一个重要原因。本研究在前人的基础上，得出流动场诱导结晶必须利用流变-同步辐射相结合的手段才能充分阐明 shish-kebab 的形态以及形成过程，进而构建高分子流动场诱导结晶的理论模型。本研究主要做了以下工作：

第一部分是伸展流变装置的设计，加工与调试。参考前人关于伸展流变装置的经验，尤其是市场上目前存在的伸展流变装置如 Sentmanat Extensional Rheometer (SER) 流变仪，并考虑我们要研究的对象：通用的高分子材料如聚丙烯，聚乙烯，聚环氧乙烷熔体的一些技术参数，去选择电机，扭矩传感器，以及设计加热仓。借助机械加工以及软件控制这些手段将伺服电机，高精度扭矩传感器以及熔体拉伸部分组合成为伸展流变装置。最后，经过反复的机械调试，控温调试以及电机控制程序调试后，得到了满足要求的熔体拉伸装置。测试结果显示装置性能满足我们研究拉伸诱导高分子结晶的需要。

第二部分是利用伸展流变装置研究流动场诱导高分子结晶中的 shish 形成的临界应变。结合美国 Akron 大学的王十庆教授的高分子熔体流变研究的最新进展，我们用流变手段定量地研究了高分子熔体中 shish-kebab 的机理。发现 shish-kebab 形成的机理不是传统认为的由伸直链形成，而是只需要缠结点间链段伸直就可以。这个新的实验结果对于当前研究流动场诱导高分子结晶具有重要意义，也同时说明伸展流变与同步辐射的结合为研究流动场诱导高分子结晶开辟了一个新的途径。

关键词：流动场诱导结晶 伸展流动 高分子加工 伸展流变装置 shish-kebab

ABSTRACT

Flow-induced crystallization is the core problem in polymer processing and an important project in polymer science. In the past several decades, polymer processing scientists have drawn the following three important results:

First, flow can enhance polymer crystallization dynamics and change crystal morphology from spheres to shish-kebab. Second, flow enhances polymer crystallization dynamics mainly by enhancing nucleation process. Third, molecular weight and molecular weight distribution have an important impact on polymer crystallization. It is believed that high molecular weight part play a central role in the formation of flow-induced structure and enhancing crystallization dynamics.

However, quantitatively study on flow-induced crystallization is few, which is the main problem preventing our way to fully understand flow-induced crystallization. Based on the previous researches on flow-induced crystallization, we draw a conclusion that it is necessary to introduce rheology into flow-induced crystallization to fully elucidate the mechanisms of flow-induced crystallization. The research mainly includes the following two parts:

The first part describes the design, construction and adjustments of the extensional rheometer. Based on SER, the modern commercial extensional rheometer and the extensional equipment used for studying extensional rheology of polymers in the history, we chose motor and torque sensor and designed heating cabin based on the sample we chose, and the availability of combination with synchrotron radiation. With the help of mechanical design and software control, high-speed motor, high-level torque transducer and the extensional part were combined together to gain an extensional rheometer. Finally, adjustments of mechanics, temperature controlling, and motor programs for many times come out of an extensional rheometer. Tests demonstrate that the instrument is satisfactory for our rheological experiments.

The second part deals with studying the critical strain for shish

formation with our home-made extensional rheometer. Based on the newly research results on extensional rheology of polymers, we quantitatively studied mechanisms of shish-kebab formation in HDPE polymer melts. And we found that the mechanisms of shish-kebab is not coil-stretch mechanism but stretching of chain segments between entanglement points.

Key Words: flow-induced crystallization extensional flow, polymer processing, extensional rheometer, shish-kebab

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: 颜廷姿

签字日期: 2010.6.6

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: 颜廷姿

导师签名: 李树

签字日期: 2010.6.6

签字日期: 2010.6.6

第一章 绪论（流动场诱导高分子结晶的进展与展望）

1.1 引言

流动场诱导高分子的结晶对于理解高分子材料熔体加工过程具有重要意义。经过高分子科学家几十年的努力，对于流动场诱导的结晶已经有了很多理解，同时也得到了很多重要结果。主要包括①流动场可以促进高分子结晶动力学，流动场作用下高分子熔体结晶的动力学相比于静态结晶的动力学可能会提高几十倍，甚至上百倍；流动场足够强时可以使得高分子晶体形态发生变化，也就是由静态下结晶形成的球晶变为强流动场下的串晶（shish-kebab 结构）。②流动场对于高分子结晶动力学的促进主要是对于高分子成核期的促进作用，而不是结晶的生长过程。③高分子的分子量大小以及分子量分布在流动场诱导高分子结晶中扮演重要角色，通常认为高分子量部分对于高分子熔体流动诱导取向结构形成以及加速结晶动力学过程起到重要作用^[1]。

较好的理解流动场诱导结晶需要先对高分子静态结晶的机理有充分的认识。高分子静态结晶的机理中比较经典的是 Laurence-Hoffman 理论^[2,3]，后来随着新的实验现象的发现，出现了 spinodal decomposition 的解释^[4,5]以及 Strobl 提出的多步结晶理论^[6,7]。在第一节中将会对这几种理论进行描述。其次是对几十年来关于流动场诱导高分子结晶的研究成果及新进展进行描述。Keller 是流动场诱导结晶早期研究的开拓者，对于 shish-kebab 的形态，形成机理，流动场诱导高分子链的取向与伸直等方面做了非常多的工作，奠定了流动场诱导高分子结晶的基础^[8,9]。近二十年来在流动场诱导高分子结晶研究领域做的工作比较多的包括美国纽约州立大学（Stony Brook）的 Benjamin Hsiao，日本京都大学（Kyoto University）的 Kanaya，美国加州理工学院（Caltech）的 Kornfield 等研究组。最近对于流动场诱导高分子结晶的研究及重要的进展主要在分子量分布及高分子量部分对于流动场诱导结晶的影响^[10]。后面介绍高分子结晶检测的一些手段，主要包括散射理论，包括 X 射线广角与小角散射。

1.2 高分子结晶理论

1.2.1 Hoffman 的 regime 转变理论

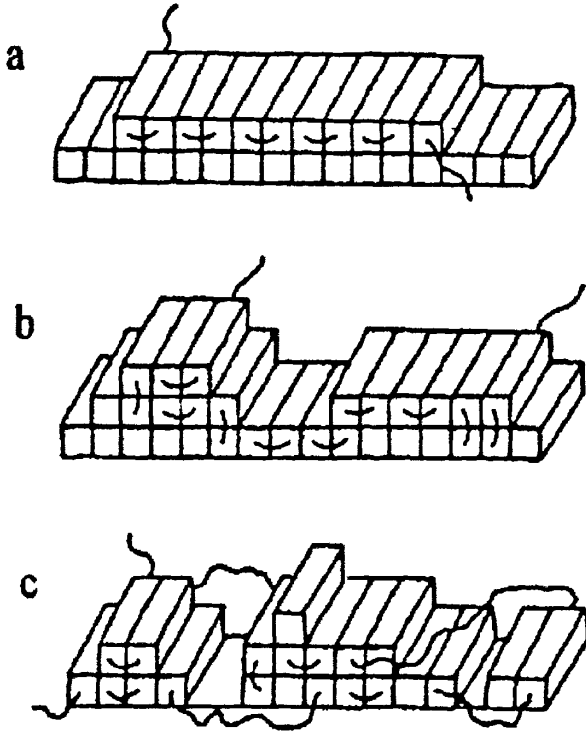


图 1.1 Hoffman-Laurenz 成核结晶模型

早在 1950 年代从聚乙烯的稀溶液中发现单晶以来, 高分子学界迫切需要得到一个高分子结晶的理论。几乎所有类型的高分子结晶都具有以下两个特点:

一是用 XRD 可以测出它们都具有晶胞结构。二是随着过冷度的不同, 晶体片层厚度会随之变化。John Hoffman 是第一个提出理论来描述片晶厚度与过冷度

关系的。 $\langle l \rangle = \frac{2\gamma_e T_m}{\Delta h_f \rho_c \Delta T} + \delta$, 尽管他的理论与实际稍微有些偏离, 但也足以

描述影响片晶厚度的主要热力学因素。

随后 Hoffman 提出了结晶生长的 regime transition 模型:

也就是说随着过冷度的不同, 高分子结晶可以分为三个区域^[9]

第一, 在低过冷度区, 也就是较高温度时, 高分子结晶为成核控制过程,

晶体生长速率依赖于 stem 形成的速率。也就是沉积的速率。Stem 沉积的速率取决于 stem 扩散到表面的速率以及成核常数。形成的晶体形态为轴晶。

第二，在深度过冷区，为成核和生长共同控制的区域。形成的晶体形态为球晶。

第三，在高度过冷区，为生长控制过程，形成扭曲球晶类似的结构。这个区域的折叠链很少。

L-H 理论的基础在于：一是结晶要经过成核和生长的二步过程。二是这个二步过程是截然不同的，而且可以分开的。

但是新的实验现象越来越多地表明，在实际的早期已经有了为结晶做准备的过程。这就是随后发展起来的 spinodal decomposition 理论。

1.2.2 Spinodal decomposition 的结晶理论

SD (Spinodal decomposition) 的发现：早在 1967 年，Yeh and Geil^[11] 就用电镜在 PET 熔体淬火得到的玻璃态中发现了在 PET 非晶区就存在着一种 nodule 的区域。他们的形状呈现球粒状，平均半径 7.5nm。粒子间的距离在 12nm 左右。

由于当把 PET 淬火非常快时，在无规 amorphous 区域就找不到 nodule^[12]，因此 Kaji 认为这个很可能就是高分子结晶前的预有序结构。基于这种想法，Imai, Kaji 等人用 SAXS 研究了 PET 结晶诱导期的结构变化^[13,14]，发现在 PET 的结晶成核阶段确实存在着 SD (旋节线相分离) 现象，而且发现特征波长在 15nm，这个与上面提到的 nodule 的间距完全一致。进一步用动态激光光散射发现，这种特征波长的原因是因为刚性高分子链段的取向涨落造成的。取向区域被认为存在一种类似晶体的结构，也就是向列晶。这个推断通过傅里叶红外光谱研究 IPS 进行了证明，也就是在玻璃态结晶前的无序区先部分采取螺旋构象，也就是 IPS 中的 3/1 螺旋构象。这种螺旋构象与结晶中的构象几乎是一样的。螺旋构象部分相应于刚性部分，他们随时间的伸展造成了他们的排除体积的增大，这个也提供了取向涨落的驱动力。

进一步通过 DPLS 研究了多种高分子的累积 DPLS 强度对于退火温度的依赖性。详细的分析显示诱导期可以被分为三个阶段，构象改变为刚性链段；刚性链段的开始取向 (SD 的早期)；以及取向区域的生长 (SD 的晚期)。

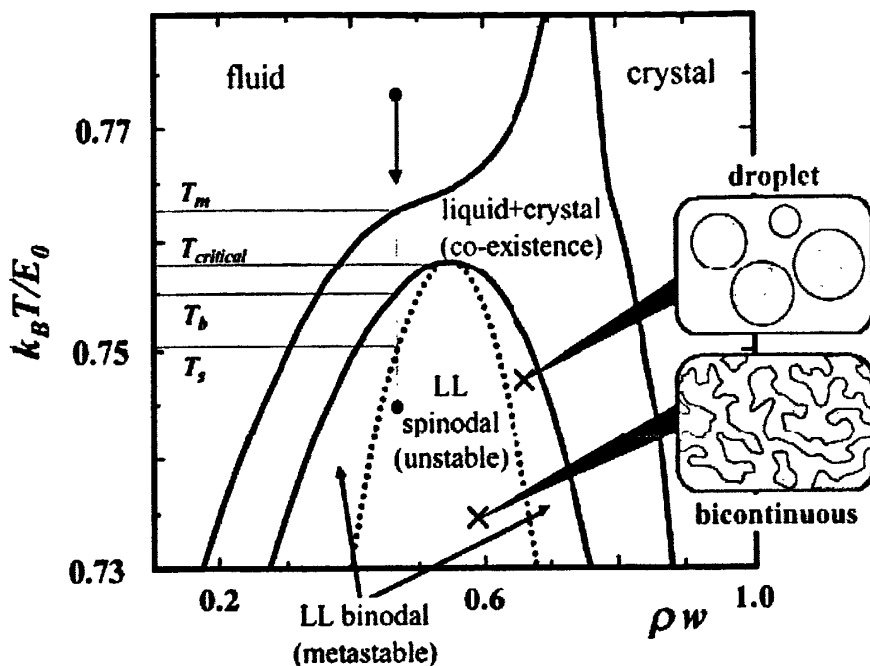


图 1.2 Olmsted 等人 spinodal decomposition 的成核结晶理论

Olmsted 等人^[4]基于 Kaji 等人的发现提出了高分子熔体作为密度-温度的理论相图。相图基于不同的淬火程度或者是结晶温度预测了三种状态：平衡的熔体-晶体共存区，中间相区，以及非稳定区。

当高分子从亚稳态（中间相）开始结晶，按照成核生长的模式进行相分离成为有序的浓密区和无序的非浓密区。而结晶在较低温度下的非稳定的熔体中结晶时采取 SD 类型的液液相分离。

在 Olmsted 等人提出的 spinodal decomposition 的高分子成核结晶机理的相图中，X 轴为归一化密度，定义为熔体的平均密度与单体实体的最大密度的乘积。当高分子熔体淬冷到处于 T_m 和 T_b 之间时，成核直接在熔体中进行，也就是通常所知的均相成核机理。但是当熔体被淬冷到低于 T_b 高于 T_s 时，熔体在晶体成核之前先改变，进行相分离，通过成核生长的机理分离为未取向的（各向同性）相和取向的（向列相）相。然而当高分子熔体被淬冷到低于温度 T_b 时，高分子熔体通过旋节相分离的机理进行相分离，相分离后，晶核在取向熔体中产生，各向同性的相或许转变为取向的相，也形成晶核。

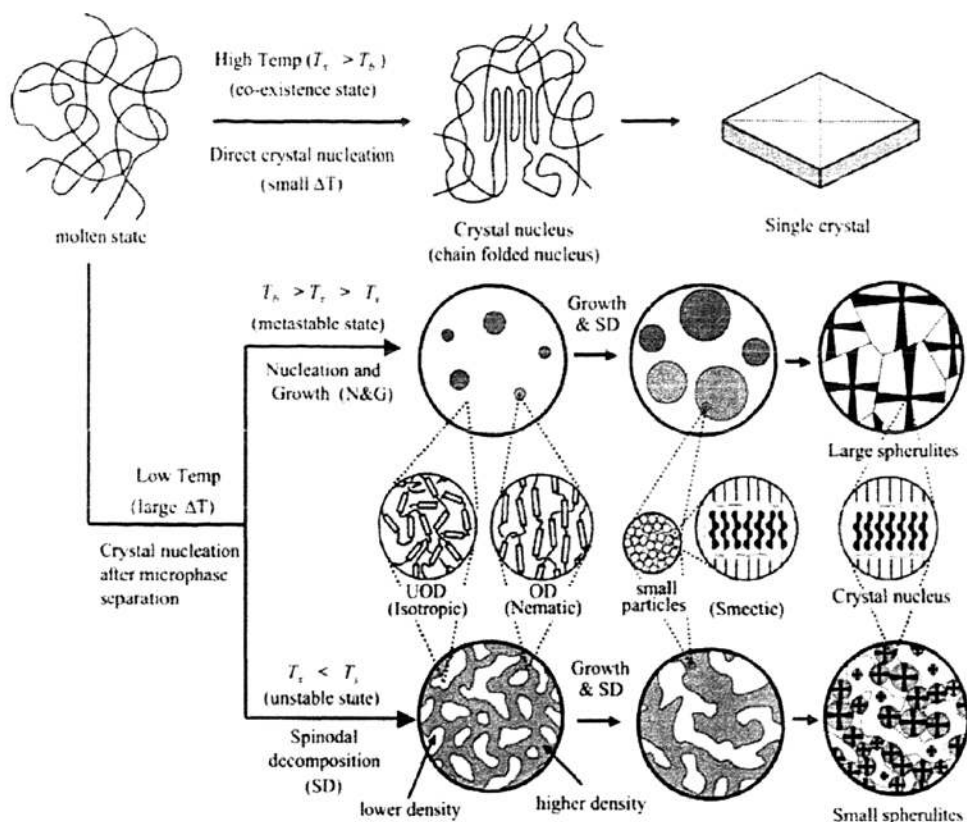


图 1.3 Kaji 等人提出了高分子成核结晶的模型

Kaji 等人基于 spinodal decomposition 的机理推理出一个单组分高分子体系均相结晶的模型^[5]。如上图所示。当结晶温度位于 T_b 以上时，晶体成核直接从熔体中开始，这就是著名的高分子结晶成核的机理。但是共存区域的结晶速率非常慢，导致熔体基体中单晶的形成。高速率的结晶将导致相分离。当淬冷到 T_b 温度以下时将导致相分离，对于柔性高分子 PE 和 PP 来说，淬火到中间相时，也就是 T_b 和 T_s 之间时，取向区域（向列相）首先以成核生长的机理进行相分离，形成取向区域。另外一方面，淬冷到 T_s 以下的温度时会造成旋节相分离。形成未取向和取向的相。相分离后，成核生长形成的相应的向列相或者旋节相分离形成的取向区域以旋节相分离的机理进行二次相分离；它相分离为近晶相和无规相以提供最终态的小粒子。在这个过程中，向列相中所包含的分子缠结首先被排除出近晶相区域，使其进入到无规相中。这样，分子链沿分子轴滑移的机理开始起作用。二次相分离应该会提供晶核形成前的长周期，这也就是 SAXS 早于 WAXD 的原因。以成核生长作为初级相分离的液滴通过熔融小液滴发展成为大的球晶。而以旋节相分离作为初级相分离机理的液滴受到特征波长的

限制只能形成小的球晶。

1.2.3 Strobl 的多步结晶理论

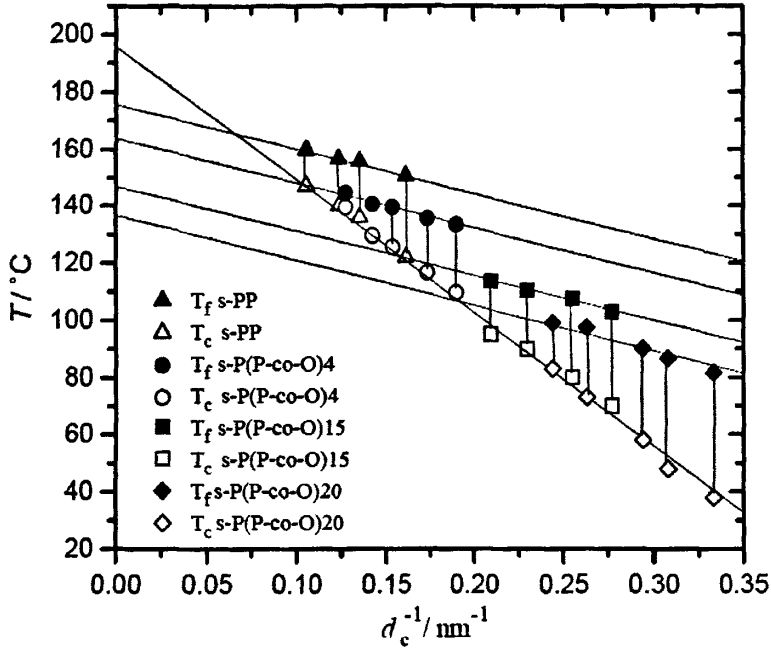


图 1.4 由原位实时，温度变化的 SAXS 实验得到的曲线：s-PP 和 s-P(P-co-O)x：结晶线 T_c 对 d_c^{-1} （空心符）以及 Gibbs-Thomson 熔融线 T_f 对 d_c^{-1} （实心符）。

图 1.4 为间规聚丙烯 (s-PP) 和 sPP 与辛烯的共聚物随着温度变化时利用 SAXS 测试的片晶厚度与结晶温度，以及熔融温度的关系。空心符号的为不同温度下时形成的片晶厚度大小的曲线。实心符号代表的为不同片晶熔融温度的厚度依赖性。实心符连接起来的线为不同样品的熔融温度 T_f 与片晶厚度倒数 d_c^{-1} 的关系可以用 Gibbs-Thomson equation 来描述。这说明了片晶的熔融温度不仅对厚度具有依赖性，而且也与共聚物的组成有关。由上图空心的连线可以看出，结晶温度 T_c 对 d_c^{-1} 的关系也是一线性关系。结晶温度与共聚物组成无关，所有的共聚组成的体系的片晶厚度与结晶温度的关系都在同一条直线上。

$$d_c^{-1} = C_c (T_c^\circ - T)$$

通过这种不同的关系，可以看出，高分子结晶时所经过的途径是不同的。也就是说很可能结晶过程中高分子经历了一个中间相。

除此之外，还有很多相关的实验现象^[6]表明高分子结晶过程中包含着中间相的过程。

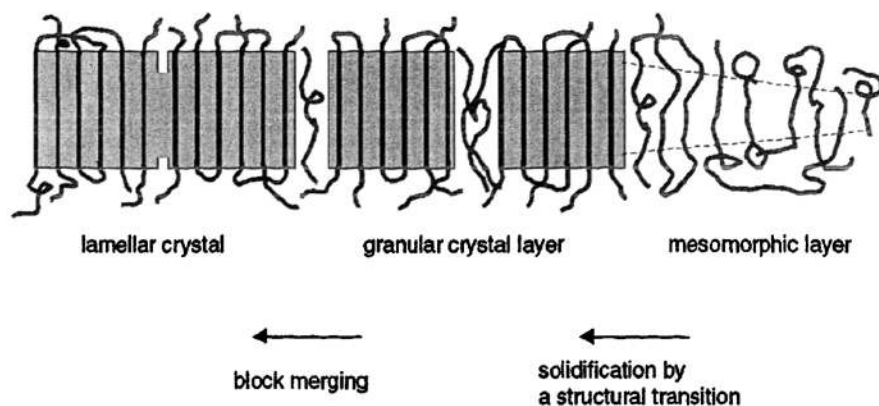


图 1.5 Strobl 提出的多步成核结晶过程

上图 1.5 为 Strobl 提出的多步成核结晶的新模型。Strobl 提出这个模型是用来描述缠结高分子熔体中片晶生长的机理。这个过程从熔体中的链开始附着在具有亚稳内部结构的层的侧向生长表面上开始。这个层内的链具有部分的取向，而且链中包含很多螺旋构象，但是相比于完善的晶体仍然存在有较多的缺陷。这个层的密度比均相熔体中的密度要大，而远小于晶体的密度。层内的链具有很好的运动能力，在生长面上运动能力最强。而且这个层通过链段的连续重排是逐渐增厚的。当达到一个临界厚度时，链的有序度达到一个更高的结构，导致这个层的固化，以及停止增厚。相应的结构叫做颗粒晶层。这个过程比较容易，不需要克服很大的活化位垒，而且可以在较大的区域协同进行，可以称作是弱的一级有序。

多步成核理论中的最后一步就是 block 的融合，Block 的融合可以使体系中吉布斯自由能降低。在这一步中，颗粒晶层会进一步的完善内部结构，同时外部形态上通过合并生长而融合。通过 block 的融合得到完善的片晶。相应的均一片晶具有和 block 中同样的厚度。

1.2.4 总结

H-L 理论可以解释很多高分子动力学的内容, 对于结晶的理解有重要作用。但是随着越来越先进的实验技术的发展, 高分子结晶的一些奇怪的初期行为的发现使得 HL 理论越来越无法描述这些新的实验现象。包括日本人 Kaji, Kanaya, Olmsted 等人在内的一些高分子科学家相继提出了基于 spinodal decomposition 的高分子结晶成核机理。随后, 德国科学家 Strobl 等人在内的也提出了多步成核结晶理论。各个理论都有相关的支撑点。随着新的实验工具和检测技术的发明改进, 高分子结晶成核的理论会越来越清晰。

1.3 流动场诱导 shish-kebab 结构的早期研究

早期的 shish-kebab 结构的研究大多都局限于高分子稀溶液中或者是高分子的亚浓溶液中^[15-17]。而且主要的工作是 Keller 以及 Pennings 等人完成的。Shish-kebab 的结构作为流动场下形成的一种高分子特有的结构形态，它的形态内部精细结构以及产生过程都对于流动场诱导结晶的研究具有重要意义。下面将分三个部分分别家少 shish-kebab 结构的来源，形态，以及它的形成机理。这些工作大多都是在 1960 年代到 1980 年代完成的。

1.3.1 Shish-kebabs 的来源

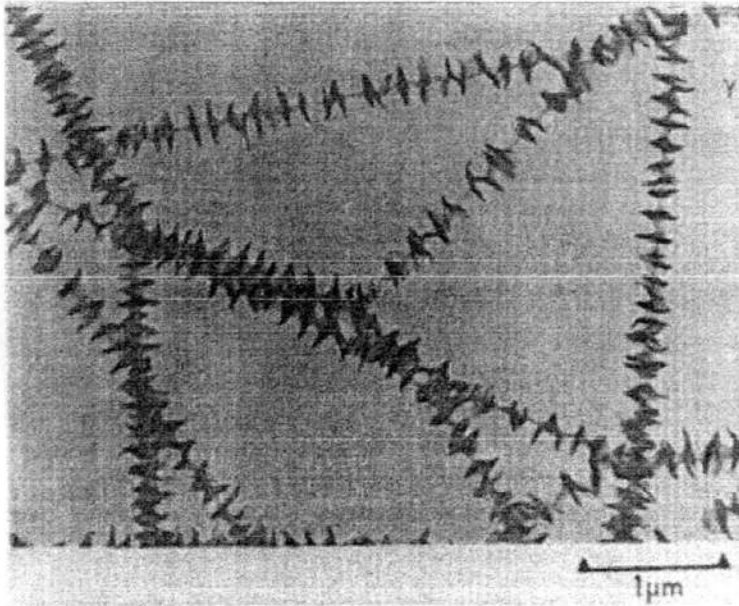


图 1.6 稀溶液中形成的 shish-kebab 结构电镜照片^[18]

Shish-kebabs 包含两个部分，它们都是结晶态：一是中央纤维状晶（Shish）和串在核心的层状片晶（Kebabs）。这样的复合实体被认为是拉伸流动作用下链伸展导致的结果。链伸直的部分稳定下来后形成伸直的 shish 晶体部分，而分子量较小的链由于没有伸直而依附于 shish 形成了片晶。在 Keller 较早（40 年代）确立了高分子形成的单晶的认识以后，实际早期已经有了不少关于在溶液中观察到 shish-kebab 这方面的文献，并且 Kawai 等人逐渐认识到链取向和流动是有助于它们的形成^[19]，但 shish-kebab 的真正来源由 Pennings 在研究搅拌溶液中结晶行为时最先发现^[16,20,21]。从 Pennings 和其合作者的研究工作中观察到的这种

结构现象和其特有的流动诱导结晶的依赖性，仍然是我们现在对流动诱导和应力诱导结构形成的认识基础。在对 shish-kebab 结构形态学的研究过程中，由于从溶液中得到的 shish-kebab 结构是最明显的，所以早期的研究大多都局限于稀溶液中。然而一旦这种结构被我们所认识，shish-kebabs 以及相关结构也开始被重视起来，并且开始对其结构，产生的机理进行研究。

历史上，Keller 的研究焦点是对纤维-片层双重结构形态的认识和解释，以及它出现的来源。后者通过视觉观察高度伸展链与未伸展链的共存来实现。这个共存体系中，在早期形成纤维状晶，未伸展链利用它为成核模型，以折叠链片层形式沉积，这个过程通常发生在体系的冷却阶段。

Keller 为了用这个原始的论据来说明已被广泛证明的 shish-kebabs 结构，通过单分散未结晶聚合物的拉伸流动诱导链伸展的基础研究，来作为未结晶时链伸展和未伸展双重性的证据。在早期 Pennings 的工作中，拉伸流动的来源被认为是在泰勒涡旋流场之间汇聚和分散流动场区域。在 Keller 随后对拉伸流动诱导链伸展的研究中发现，这样的流动场可以通过有目的性的搭建合适的仪器（喷嘴，滚轮，槽等等）来创造。通过利用可结晶的聚合物聚乙烯，首先观察并记录流动诱导链伸展，随后在合适的较低温度下诱导纤维状结晶。电子显微镜显示这种晶体形态的确是 shish-kebabs 结构。

在接下来的过程中，Pennings 及其合作者与 Keller 的工作重心不再相同，Pennings 的研究主要集中在如何获得高模量纤维上，当然也继续关注于 shish-kebabs，但关注 shish-kebabs 的目的是因为这种结构可以帮助制备超高模量纤维。在这种情况下，在 Pennings 及其合作者的实验中，它们先将高分子溶液制成凝胶，通过特定的方法拉伸凝胶可以形成宏观和微观的纤维。它们的主要组分就是 shish-kebab 或者是 shish-kebab 的复合体。从这些实验中它们认为 shish-kebab 产生时通常伴随的宏观现象为凝胶或者粘弹性液体延展时产生一种裂纹或者弯月面的不稳定现象。这种效应在其它领域的研究中也充分得到延续：固体的不均匀形变和液体的分散。从分子角度，这些研究考虑了变形和结晶体系中的缠结特性，尤其是预先存在的缠结形成的“团簇”的作用。这些解释的共同点是链缠结的存在性，所以在形变的时间尺度内，足够高的浓度对于具有力学相互影响的链重叠体系，也就是在纤维制备的形成具有重要作用。

Keller 认为虽然 Pennings 的实验现象以及应用没有问题，也就是拉伸是可以产生 shish-kebab。但是他不同意 Pennings 对于 shish-kebab 产生机理的解释。Keller 认为即使在浓度不足以达到链相互作用的体系中仍然可以形成 shish-kebab，这种体系下，也就是溶液中链浓度很稀，链伸展（在合适的拉伸流动）也可以独立进行。基于这样一个疑问，Keller 设计了新的拉伸流动场，

喷嘴仪器来研究这个问题。也就是说在合适的伸展条件下，原来不交叠的链体系中是否会产生 shish-kebabs 结构，或者说链交叠即网络结构对它们的形成是否是必须的^[22]。自从 flare 效应^[8]作为链交叠的判据，这种链是否交叠可以进行区分了。为了这个目的，Keller 利用聚乙烯体系来测定聚合物浓度在临界缠结浓度以上和临界缠结浓度以下时的结晶效应，分别通过喷嘴伸展体系中的明锐双折射亮线和火苗判据在线观测。首先将为了避免结晶的发生，温度定于足够高，这样确定了临界缠结浓度 c^+ 的值。随后如图 1.7B 的纤维结构在合适的较低温度下，通过同样的实验操作得到。由此发现 shish-kebab 类型的纤维状结构在高于和低于 c^+ 的条件下均有形成。

Keller 实验证实了 shish-kebab 晶体可以通过孤立链的伸展形成^[23]。但是关于伸展的链何时以及如何聚在一起形成纤维晶的问题仍然不确定。

1.3.2 shish-kebab 的结构

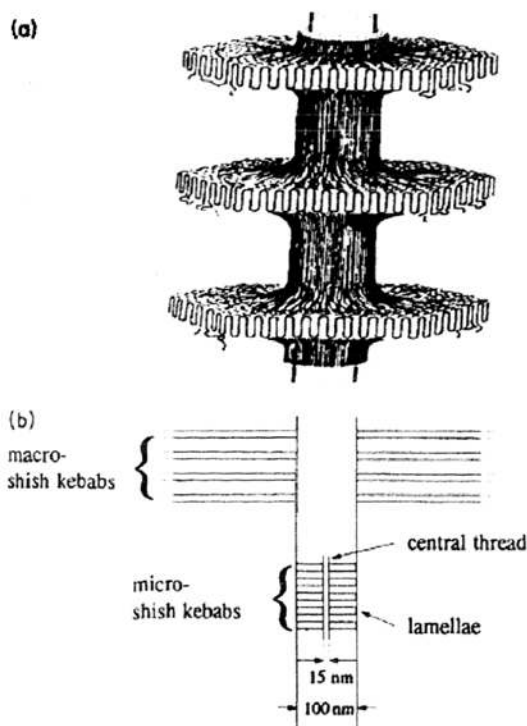


图 1.7A shish-kebab 结构的图示

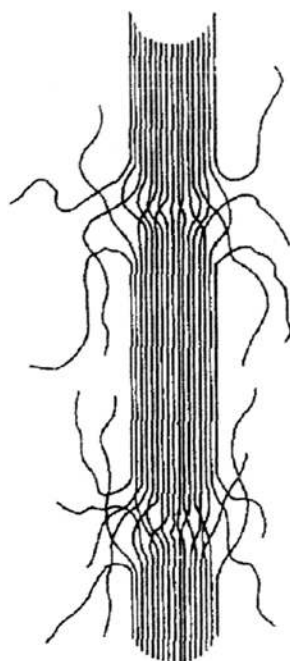


图 1.7B shish-kebab 中心核的图示

Shish-kebabs 晶体比示意图 1.6 溶液中形成的电镜照片更复杂和有趣，更精细的示意图也许能说明。Kebab 结构（片层）可以通过大分子链与 shish 晶体

进行连接,也可以不连接在 shish 上(中心纤维)。不相连的片层组成更大的外部组分,通过选择性的溶解除去,留下的核心就是更精细尺度上的 shish-kebab 结构。可以用 macro 和 micro 的 shish-kebab 来对二者进行区分(示意图在图 1.7A)(需要注意的是 macro 和 micro 两种 shish-kebab 的结构的区别在许多文献中并不是固定的)。

由此可知 Macro shish-kebab 的片层结构是附加的,而 micro shish-kebab 的则是流动诱导结晶的本质部分。后者的出现是因为纤维是带“毛发”的(如图 1.7B 所示),松散链悬挂在他们的外表面。当溶液继续冷却,或者甚至流动停止以后,这些毛发状物质也会结晶,在无规构型无取向伸直条件下会形成链折叠片状晶,但它们现在紧密地连在纤维中心上。另一种可能是,它们会形成面纱状物质连接片层状晶,或者会顺利地加到芯上。简单地说,这些毛发状物质会根据最后沉淀过程,相对中央纤维晶表现不同的形态。我们称这些形态“hairstyles”;它们能在随后的热处理和溶液处理下容易地发生改变或者互变,我们把这个称作 Shish-kebab 的“hairdressing”。

现在我们来看中央芯的结构,在图 1.7A 中已经有所展示。历史上来看,它最先被看做差不多连续的伸展链的晶体。而根据进一步的证据显示,它被看作是一群有着宽长度分布的有限长度的束状拉长的晶体的集合,它们的平均长度是关于形成温度的函数。如上图右图中示意,束状体区域被构想成由流苏状,由部分取向的无定型区域连接而成,而完整的纤维体则被松散悬挂的纤毛遮盖,如前所述,在随后的结晶中生成 micro shish-kebab 的 kebab 部分和连接的纱状部分。

纤毛状遮盖的证据来自于不同条件下 micro shish-kebab 的外观多样性,也就是前文所述的 hairdressing 特征。纤维芯的分段结构来自于热力学行为的研究^[24]。更准确地说,当加热到接近于熔点区域,层状结构首先形成 kebab 熔体。继续加热则观察到可逆的局部收缩,因为冷却则纤维单元又伸展了(自我伸展!)。这很好地解释了纤维实体中束状晶熔化行为。只要这种纤维状链存在,熔化过程中会发生收缩和结晶伸展。而熔化本身看作是逐步的,越短的晶体先熔化。通过对不同温度下收缩——伸展行为的详细研究,晶体的长度分布可以它与 shish-kebab 形成温度的函数计算出来^[24]。后来,芯的分段性质通过暗场电子显微方法,利用热力学收缩行为计算出的大小分布得到验证^[25]。

以上只是通过一些显著的结构特征作为引导。很多这方面的文献是与高强度模量的纤维发展有关的,因为 shish-kebab 晶体为此提供了一种路径^[26]。

1.3.3 shish-kebab 的形成机理

Keller 对于 shish-kebab 形成机理的研究做了更详细的分析。这种分析讨

论限于最深处的中央纤维的形成。这里有两个方面需要考虑：(1) 链伸展的模式，和 (2) 由预伸展链产生的晶体的形成过程。

(1) 链伸展。对于链伸展，限于当时的研究技术限制，Keller 只考虑孤立链，至少是无力学相互作用链的情况。除了前文已讨论过的拉伸流动下的链伸展效应，一个比较新颖的获得 shish-kebab 结构的方法比较支持这种链伸展的观点，也就是由 Zwijneburg 和 Pennings 提出的“顶端生长”方法以获得高模纤维。在这种方法中，一个先前存在的聚乙烯纤维（后一时期甚至是棉纤维）浸泡于一种流动聚乙烯溶液中，并控制温度稍高于沉淀所需要的。当纤维逆流取出，可以观察到它在顶端生长，通过对流动和取出速度的调整，一个稳定状态将会达到，当另一端被操作使停止增长而增长纤维顶端总是维持在相同的位置：一个纤维终止速度与生长速度相匹配的状态。以上步骤适合于（至少是潜在地）不断的纤维生产，但现在它说明了一个科学的原则，即当顶端和流体存在相对运动时，在顶端后面的部分的链伸展效应的原则。尽管在局部受到相关的拉伸流动场作用，在顶端（或者其他的固定障碍）后面的部分出现停滞点。

以上情形也能搬到 shish-kebab 晶体的生长情况上。一旦 shish-kebab 纤维形成，它会改变它周围的流动场。它像一个前述纤维生长方法中的一个种子纤维：在下游，顶端表现的像一个阻挡流动的“屏障”，使得产生一个停滞点和导致一个链伸展的拉伸流动区域，以此增强了整个流动场的效果。这样 shish-kebab 纤维的生长即使在宏观拉伸流动场的位置以外，也能得到维持，这导致 shish-kebab 起初的形成。Mackley 通过计算证明这样的预期是真实的，通过将预设计的障碍物到简单剪切流动（无拉伸流动）特性的流体中，将这些原理用在 shish-kebab 的制备上。

(2) 预伸展链的结晶 就像前面提到的一样，从热力学和动力学角度上很明显的可以看到，链伸展均能对结晶起到促进作用。扼要重述一下，链的伸展及随后的取向减少了溶液的熵，也就增加了熔点 (T_m)。因此对于任何 $T < T_m$ ，都能增加过冷量和结晶的驱动力。另外，随着链变得差不多平行，无规线团状态较大的动力学阻力会大幅减少。

如上文所述，我们限制考虑范围于结晶方面的具体细节问题，如关于先前提到芯纤维的结构特征。其中就包括在预伸展链上不同点同时结晶的可能性，这个情形是由 Pennings^[20]和 Hoffman^[27]所设想的。不考虑实际的速率值，这种类型的成核会产生链的交叉，也就是晶体沿链上不同结晶点纵向生长，而当它们相遇后无法配合好。这会导致纤维晶体的缺陷区域，链方向的晶体大小有限制，而长度分布是与核的分布和成核密度相适应的。这种情形是与图 1.7B 的示意图相一致的，已经在先前解释热力学现象时被提及。

除了以上内容, Hoffman 的研究也对中央纤维芯的小尺寸直径给出了一种解释,他用的实验证据是在 20-30nm 的范围内,一个看起来不可能伸展的尺寸。Hoffman 认为在一个如图 1.7B 的模型中,在晶区和结晶顶端的无序区的分界面上肯定会有应力,因为后者需要的更大的截面积区域。通过持续的侧向生长而使晶体尺寸增加,这种应力将会以相应速度累积性的增加,直到侧向生长停止。引用基本的力学原理,可以获得观察到的受限制的直径与它的计算值的关系。包围纤维但是没有结晶的(至少在这个阶段)纤毛状覆盖物是这个模型的自然结果,由这个模型产生的其他预测也导致更多的实验探究。

1.4 流动场诱导 shish-kebab 的最近研究进展

1.4.1 总论

外场流动会使得高分子熔体链取向进而会影响高分子结晶动力学以及形成的晶体结构和形态。通常来说,流动诱导的高分子体系中包含两种不同的晶体形态:球晶和串晶。传统观点认为串晶的内部组分为由于流动场诱导的高分子链伸直形成的伸直链晶体。Shish 为随后的折叠链片晶的生长提供了成核剂的作用。20 世纪 70 年代进行了很多为了探索 shish-kebab 分子机理以及特征的努力。很显然,流动诱导形态的核心在于流动诱导的高分子链的构象转变。理想上,我们很期望能够看到单个高分子在流动下的链构象。但是,直接观察单个高分子太困难了,尤其对于通常的合成高分子体系的熔体。大部分是早期实验都是基于高分子在稀溶液中的伸展流动研究。因为相比拉伸作用来说,剪切作用会产生旋转部分,而显得太弱,通常认为剪切流动被认为是可以忽略的作用,不会使得高分子链伸直并且诱导 shish 形成。

1.4.2 最近的关于流动场诱导高分子结晶的一些进展

在过去几年,Hsiao 研究小组^[28-34]以及 Kornfield 小组^[35-39]基于 SAXS-WAXD 做了很多关于流动场诱导结晶方面的工作。他们的工作都是基于剪切场下而且对于缠结高分子熔体中。毫无疑问,在剪切场下形成的 shish-kebab 结构形态非常相似于伸展流动场作用下的稀溶液或者亚浓溶液中形成的 shish-kebab 结构。

Hsiao 研究小组通过原位 SAXS-WAXD 的结果显示在剪切高分子熔体(PP, PE 以及共混物)的早期,形成了一个预有序结构体。这个预有序结构体包含有伸直链构象的 shish,以及折叠链构象的 kebab。其中 shish 可能是非晶,亚稳相

或者是结晶态。而 kebab 都是晶体形态。实验发现形成 shish-kebab 的早期驱动力主要是伸直高分子链的初级成核。

利用高分辨率 TEM 和 SAXS 研究剪切的高分子熔体发现 shish 中的高分子链既不是完全伸直也不是孤立的。这个发现和以前的认为有所不同。结果显示高分子链与其周围的链相互缠结。尽管高分子熔体中的 coil-stretch 转变的存在可以通过 shish-kebab 的结构给出部分证据,但是发现了 kebab 包围的部分可以不是单个 shish 而是多个 shish。这个图像说明了 coil-stretch 转变只是发生在高分子链的部分链段上。因此,他们推测根据大部分流变学家的观点认为高分子缠结熔体体系中单个高分子链不会完全解缠结形成伸直链。Shish 事实上很长,一些长度甚至可以达到 10 个微米,因为很多短的多个 shish 之间是通过缠结点互相连接的,因此缺陷可能也会被包含在 shish 中。Coil-stretch 转变或许只会发生在缠结点间。

基于这几项,有必要定义一下预有序结构。新的学派^[4-6]认为即使在静态条件下高分子结晶前也会出现预有序结构而不是传统认为的成核结构。前面我们已经提及,也就是新的 spinodal decomposition 机理以及 Strobl 的多步结晶机理。通常来说高分子柔性链的介观有序是基于构象有序引起的刚性变化。例如,de Gennes 和 Pincus 认为 coil-helix 转变和取向有序的偶合引起了 nematic 相。在分子熔体中,由于布朗运动引起的链运动会使得形成自发有序链段预有序体的可能会大大降低。但是当施加一个较大的流动外场时,这个流动场会大大促进链段的排列。进而形成的亚稳态预有序结构为晶体成核提供条件。

韩志超研究组在低温下剪切 IPP,同时利用原位光学显微镜以及同步 SALS,以及去原位的原子力显微镜进行检测^[40]。光学显微镜的结果显示类似 shish 一样的结构在剪切停止后快速形成。后期新形成的晶体量增加,然后这些晶体互相叠合。Shish 核心的长度测试显示他没有变化,而且在结晶过程中也没有变化。基于实验结果,他们推断在低温下剪切诱导结晶时 shish-kebab 形成的机理可以描述为:当剪切施加到高分子熔体时,高分子链段被拉长,沿着流动方向进行取向。缠结网络中链的一部分解缠结并且伸长形成纤维状晶体,形成了 shish。最终 kebab 在 shish 的垂直方向上产生。

1.4.3 当前理解 shish-kebab 成核的进展

无论在伸展流动,剪切流动还是混合流动条件下,缠结高分子熔体和稀的或亚浓溶液中流动诱导的 shish-kebab 结构形态是不同的。这种差别来自于微观尺度上,尤其是剪切的缠结熔体中,由于存在着旋转流动组分以及缠结的存在。

Shish 形成可以与流动场下的单链动力学相关联。最近的高分子稀溶液的实验结果显示在伸直流动场下高分子链显示出截然不同的构象形态,同时伴随着不同的动力学。应该注意的是,对于静态链构象来说这种现象是合适的,但是对于最终稳定构象则不合适,因为根据 coil-stretch 转变的预测,最终稳定的构象事实上显示出完全伸直状态。

利用流变-光学技术, Winter^[41,42]观察到在 IPP 流动诱导结晶的早期,结晶熔体显示出胶体状的流变行为。Korfield^[1,43]发现在高于正常熔点时剪切 IPP,剪切停止后仍然有双折射信号的增加。

利用流变-X 射线方法,李良彬和 de Jeu^[44,45]发现高于正常熔点时的剪切可以发现近晶相的存在,这种结构很可能是晶体成核的预有序结构。他们的发现与 Windle^[46,47]等人的观察非常相似。Windle 等人发现在淬火的以及单轴拉伸 PET 过程中应用同步辐射 X 射线可以观察到静态近晶相的存在。他们认为这种亚稳结构应该就是应变诱导结晶的预有序结构。Schulz^[48]研究了四种高分子熔体(HDPE, PVDF, 尼龙 6, 以及聚甲醛)纺丝中的早期结晶行为,他们观察到结晶正好都在几乎同一个应变出现,这样形成的结构或许对应与一种高度取向的甚至完全伸直的但是非晶的高分子链非晶态。

Shinichi Yamazaki^[49]等人利用流变-光学以及流变-SAXS 研究了聚酯剪切过程中结构的形成,发现 PLLA, (PCL), (PHDA) 以及 (PHHA) 四种聚酯在剪切时都能形成 shish-kebab 结构。而且形成的结构与在聚烯烃中形成的结构非常相似。形成的 shish 结构中也包含伸直链晶体。而且对于这几种聚酯,形成 shish 结构需要一个最低的分子量。

Wang 利用 Monte-carlo^[50]模拟研究了不同松弛状态的高分子链是如何结晶的。发现晶体成核与结晶很大程度上依赖于受到流动场后高分子链取向松弛后的残余构象状态。高度取向的链可以结晶形成 shish 结构,然后作为未取向链的核用于多尺度结晶。

Kornfield 及日本研究小组利用氘带 PE 研究了高分子长短链在形成 shish 中的作用,发现 shish 中短链部分的含量并不是想象中的那么少。进一步说明了长链确实起到伸长定型的作用,而短链由于运动能力强,易于在长链周围伸直也加入 shish 的形成中^[51]。

1.5 X 射线散射理论

1.5.1 SAXS 装置及理论

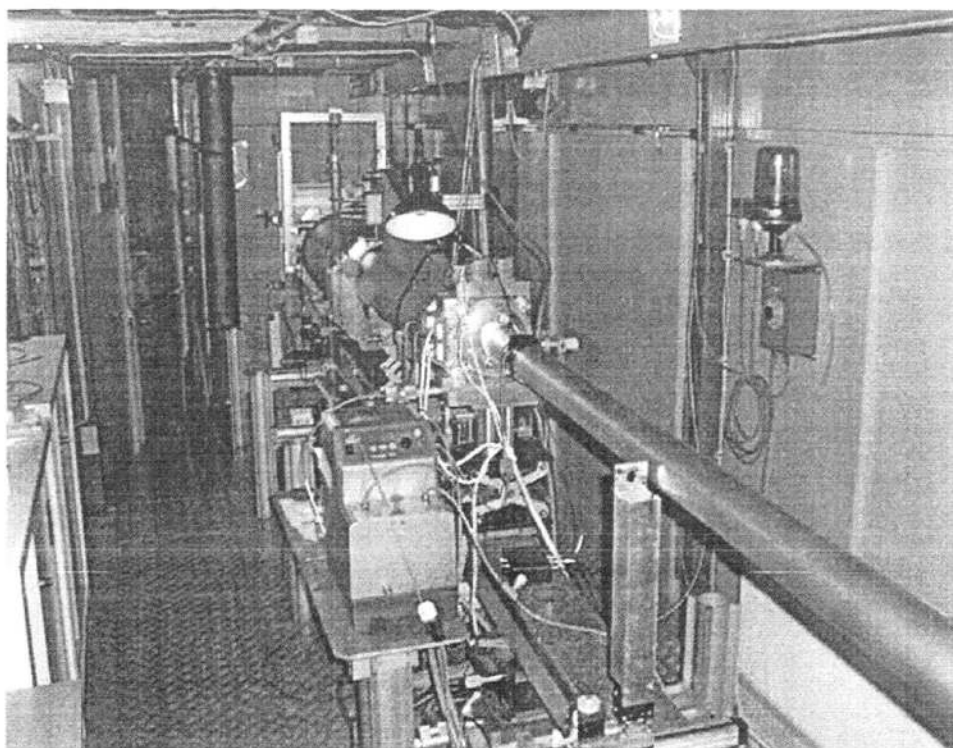


图 1.8 EMBL SAXS 线站

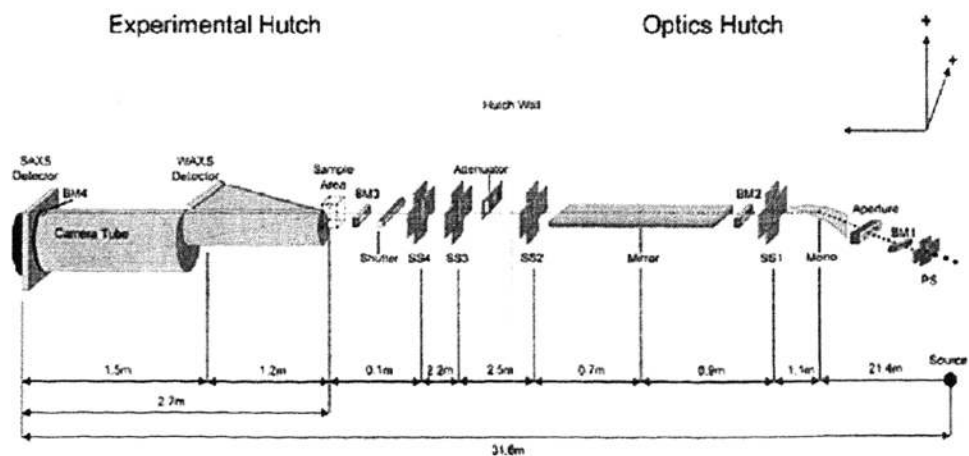


图 1.9 同步辐射 SAXS 光路图

电子对于电磁波的散射可以是弹性的或者是非弹性的。非弹性散射，也就是康普顿散射。它指的是当电子与光子碰撞时，如果光子的能量一部分被转移到电子上，从而造成散射电磁波长发生变化的情况。如果在电子和光子碰撞前后没有能量损失，这种散射就叫做相干散射。光子在于电子碰撞后改变方向，但是具有和入射光相同的波长和频率。

WAXS 与 SAXS 是相干散射的例子。WAXS 可以测试的 2θ 角度在 3 到 50 度。测试的尺寸范围在 0.18-2.94nm 左右。SAXS 测试的角度在 0.01 到 3 度之间。可以测试的尺寸范围在 2.94nm 到 200nm。通常 WAXD 可以覆盖高分子晶胞中的晶面间距的尺寸，而 SAXS 可以测试的是高分子片晶的长周期。

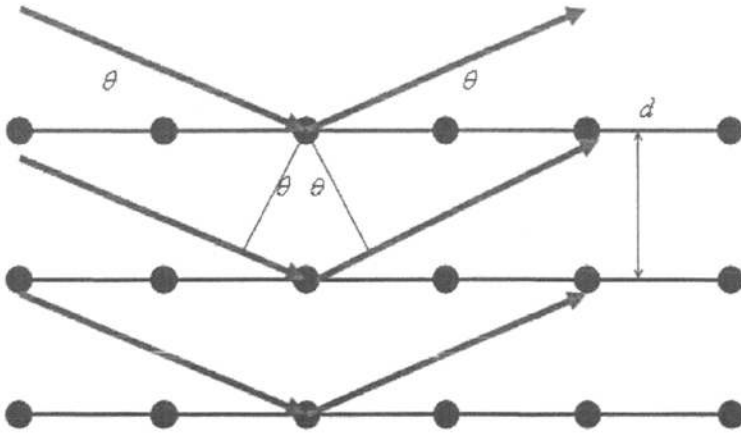


图 1.10 X 射线散射测定周期结构

1.5.2 SAXS 数据分析^[52-55]

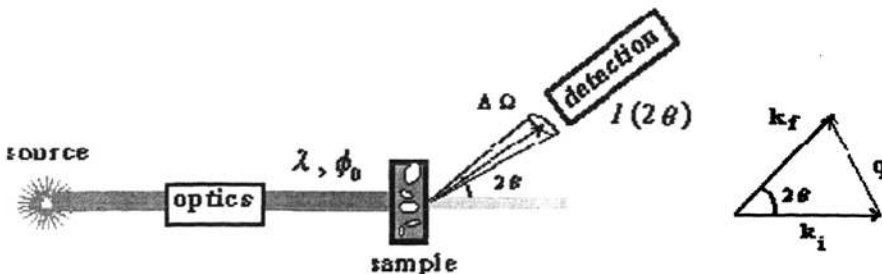


图 1.11 SAXS 线站散射图示

上图为小角散射的装置图。散射强度 $I(2\theta)$ 是散射角 2θ 的函数。

定义散射矢量 q : $q = (4\pi/\lambda) \times \sin\theta$, 它的单位是 \AA^{-1} 。

对应不同的散射角, 小角散射的 q 区域可以分为三个主要部分。

高 q 区: 这个区也叫做 porod 区。它可以给出样品界面的信息。

中间 q 区: 在这个区可以测试形状因子 $P(q)$ 。包括尺寸, 形状以及单个粒子的内部结构。通常形状因子的实验测算只能通过稀溶液体系。也就是单个粒子之间没有相互作用。散射总强度是单个散射粒子的散射强度的简单叠加。球状, 棒状, 柱状, 片状散射体的形状因子都很容易计算。

低 q 区: 但角度范围足够宽时, 可以检测结构因子 $S(q)$ 。可以给出粒子相互作用的信息。 $S(q)$ 可以描述复杂体系中的粒子的相互作用势。比如是否粒子间的相互作用是吸引还是排斥, 是不是静电相互作用。是不是有长程有序。

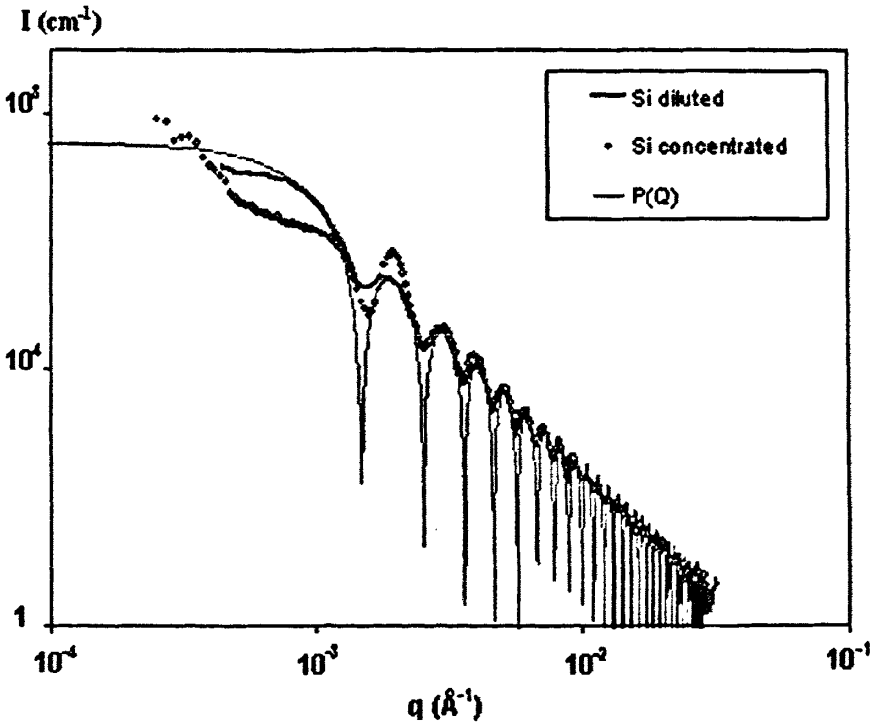


图 1.12 si 的稀溶液体系与浓溶液体系散射曲线对比

由上图可以看到在对应形状因子的中间 q 区, 稀溶液和浓溶液的曲线几乎是重合的。而在低 q 区, 因为粒子间的相互作用, 浓溶液的散射曲线开始偏离稀溶液中的散射曲线。

1.5.3 GUINIER'S law^[55]

对于一个稀薄体系的任何散射图像，只要 R_g, i, S_i 足够小。在低角度的散射强度会遵循以下的衰减关系，近似于高斯函数。

$$I(s_i) = [I(s)]_1(s_i) = I(0) \exp(-4\pi^2 R_g^2 s_i^2)$$

对于各向同性的样品，公式可以近似写作

$$I(s) = I(0) \exp\left(-\frac{4\pi^2}{3} R_g^2 s^2\right)$$

R_g 是回转半径或者是 Guinier 半径。

对应实心球体，球体半径 R 与 R_g 的关系为

$$R_g = \sqrt{3/5} \times R$$

无限细的棒，其长度 L 与 R_g 的关系为

$$R_g = \sqrt{1/12} \times L$$

对于薄的片层，其半径 R 与 R_g 的关系

$$R_g = \sqrt{1/2} \times R$$

参考文献

- [1] Kumaraswamy, G.; Issaian, A. M.; Kornfield, J. A. *Macromolecules* 1999, 32, 7537-7547.
- [2] Hoffman, J. D.; Davis, G. T.; Lauritzen, J. I. *Treatise on Solid State Chemistry*, 1976, Plenum:497.
- [3] Hoffman, J. D.; Miller, R. L.; Marand, H. et al. *Macromolecules* 1992, 25: 2221~2239.
- [4] Olmsted, P. D.; Poon, W. C.K.; McLeish, T. C. B.; Terrill, N. J.; Ryan, A. J. *Phys Rev Lett* 1998, 81:373-376.
- [5] Kaji, K.; Nishida, K.; Kanaya, T.; Matsuba, G.; Konishi, T.; Imai, M. *Adv Polym Sci* 2005, 191, 187-240.
- [6] Strobl, G.; *Eur. Phys. J. E* 2000, 3, 165-183.
- [7] Strobl, G.; *Prog. Polym. Sci.* 2006, 31, 398-442.
- [8] Keller, A. Kolnaar, H.W. H. *Flow Induced Orientation and Structure Formation*; VCH: New York, 1997; Vol. 18.
- [9] Mackley, M.R.; Keller, A.; *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences.* 1975, 278, A 1276. 29-66.
- [10] Somani, R. H.; Yang, L.; Zhu, L.; Hsiao, B. S. *Polymer* 2005, 46, 8587-8623.
- [11] Yeh, G. S. Y.; Geil, P. H.; *J Macromol Sci Phys B* 1967, 1, 235-249.
- [12] Lee, S.; Miyaji, H.; Geil, P. H.; *J Macromol Sci Phys B* 1983, 22:489-496
- [13] Imai, M.; Mori, K.; Mizukami, T.; Kaji, K.; Kanaya, T.; *Polymer* 1992, 33, 4451-4456.
- [14] Imai, M.; Mori, K.; Mizukami, T.; Kaji, K.; Kanaya, T.; *Polymer* 1992, 33, 4457-4462.
- [15] Mitsuhashi, S.; *Bull. Text. Res. Inst.* 1963, 66, 1.
- [16] Pennings, A. J.; Kiel, A. M.; *Kolloid Z. Z. Polym* 1965, 205, 160.
- [17] Binsbergen, F. L.; *Nature* 1966, 211, 516.
- [18] Hill, M. J.; Keller, A.; *Colloid and Polymer Science* 1981, 259, 335-341.
- [19] Kawai, T.; Matsumoto, T.; Kato, M.; Maeda, H.; *Kolloid Z Z Polym* 1968, 222, 1.
- [20] Pennings, A. J.; *J. Polym. Sci.:Polym Symp.* 1977, 59, 395.
- [21] Pennings, A. J.; van der Mark, J. M. A. A.; Booij, H. C.; *Kolloid Z Z Polym.*

1970, 236, 99.

[22] Narh, K. A.; Odell, J. A.; Keller, A.; *Journal of polymer Science Part B-polymer physics* 1992, 30, 335-340.

[23] Keller, A.; Mackley, M. R. *Pure Appl. Chem.* 1974, 39, 195.

[24] Grubb, D. T.; Keller, A.; *Colloid Polym. Sci.* 1978, 256, 218.

[25] Grubb, D. T.; Hill, M. J. *J. Cryst. Growth*, 1980, 321.

[26] Pennings, A. J.; 1994, PhD thesis, University of Groningen.

[27] Hoffman, J. D. *Polymer*, 1979, 20, 1071.

[28] Somani, R. H.; Hsiao, B. S.; Nogales, A.; Srinivas, S.; Tsou, A. H.; Sics, I.; et al. *Macromolecules* 2000, 33, 9385.

[29] Somani, R. H.; Hsiao, B. S.; Nogales, A.; Srinivas, S.; Tsou, A. H.; Balta-Calleja, F.; et al. *Macromolecules* 2001, 34, 5902.

[30] Somani, R. H.; Yang L, Hsiao, B. S.; *Physica A* 2002, 304, 145.

[31] Somani, R. H.; Yang L, Sics I, Hsiao, B. S.; Pogodina NV, Winter HH, et al. *Macromol Symp* 2002, 185, 105.

[32] Somani, R. H.; Yang L, Hsiao, B. S.; Agarwal P, Fruitwala H, Tsou AH. *Macromolecules* 2002, 35, 9096.

[33] Somani, R. H.; Yang, L.; Hsiao, B. S.; Sun, T.; Pogodina, N. V.; Lustiger, A.; *Macromolecules* 2005;38:1244.

[34] Yang, L.; Somani, R. H.; Sics, I.; Hsiao, B. S.; Kolb, R.; Fruitwala, H.; et al. *Macromolecules* 2004, 37, 4845.

[35] Kumaraswamy, G.; Varma, R. K.; Issaian, A. M.; Kornfield, J. A.; Yeh, F.; Hsiao, B. S. *Polymer*, 2000, 41, 8931.

[36] Kumaraswamy, G.; Kornfield, J. A.; Yeh, F., Hsiao, B. S. *Macromolecules* 2002, 35, 1762.

[37] Seki, M.; Thurman, D. W.; Oberhauser, J. P.; Kornfield, J. A.; *Macromolecules* 2002, 35, 2583.

[38] Kumaraswamy, G.; Varma, R. K.; Kornfield, J. A.; *Rev Sci Instrum* 1999, 70, 2097.

[39] Kumaraswamy, G.; Issaian, A. M.; Kornfield, J. A.; *Macromolecules* 1999, 32, 7537.

[40] Zhang, C. G.; Hu, H. Q.; Wang, X. H.; Yao, Y. H.; Dong, X.; Wang, D. J.; Wang, Z. G.; Han, C. C. *Polymer* 2007, 48, 1105-1115.

[41] Pogodina, V.; Siddiquee, S. K. S.; VanEgmond, J. W.; Winter, H. H.;

Macromolecules 1999, 32, 1167.

[42] Pogodina, N. V.; Winter, H. H. Macromolecules 1998, 31, 8164.

[43] Kumaraswamy, G.; Varma, R. K.; Issaian, A. M.; Kornfield, J. A.; Yeh, F.; Hsiao, B. S. Polymer 2000, 41, 8931.

[44] Li, L. B.; Jeu, W. H.; Macromolecules 2003,36, 4862.

[45] Li, L. B.; Jeu, W. H.; Phys Rev Lett 2004, 92, 075506.

[46] Welsh, G. E.; Blundell, D. J.; Windle, A.; Macromolecules 1998, 31, 7562.

[47] Welsh, G. E.; Blundell, D. J.; Windle, A.; J Mater Sci 2000, 35, 5225.

[48] Samon, M.; Schultz, J. M.; Hsiao, B. S.; Polymer 2002, 43, 1873.

[49] Yamazaki, S.; Itoh, M.; Oka, T.; Kimura, K. European Polymer Journal 2010, 46 58–68.

[50] Wang, M. X.; J. Phys. Chem. B 2010, 114, 3488–3493.

[51] Kimata, S.; Sakurai, T.; Nozue, Y.; Kasahara, T.; Yamaguchi, N.; Karino, T.; Shibayama, M.; Kornfield, J. A. Science 2007, 316, 1014-1017.

[52] Glatter, O.; Kratky, O.; ed (1982). Small Angle X-ray Scattering. Academic Press.

[53] Zemb, Th.; Lindner, P.; Neutron, X-rays and Light. Scattering methods applied to soft condensed matter, North-Holland Press, 2007.

[54] Sun, S. F. Small-Angle X-Ray Scattering, Neutron Scattering, and Laser Light scattering Physical Chemistry of Macromolecules: Basic Principles and Issues, Second Edition. John Wiley & Sons, Inc. 2004, Vol 16, 371-398.

[55] <http://iramis.cea.fr/scm/lions/techniques/saxs/>

[56] Guinier, A.; Fournet, G.; Small-Angle Scattering of X-rays, John Wiley&Sons, Inc.1955.

第2章 伸展流变装置的研制

2.1 引言

虽然研究拉伸流动场诱导高分子结晶早在20世纪60年代就已经开始,但是最近二十年的研究流动场诱导高分子结晶的主要流动场几乎都集中在剪切流动。20世纪60年代, Keller和Odell^[1]等人设计了一种高分子伸展流动装置,用于研究高分子稀溶液或者是亚浓溶液中伸展流动下高分子链的coil-stretch转变以及shish-kebab结构形成,这种装置称作opposed jet technique(对喷嘴技术)。这种设计的伸展流动场就是比较成功的一种伸展流动场,停滞点流动。基于这种流动场, Keller^[2]等人研究了稀溶液中以及交叠浓度以上的亚浓溶液中高分子链形态随伸展速率变化的变形情况,验证了de Gennes的关于coil-stretch转变的理论预测^[3]。

在Keller后面也有一些研究组研究伸展流动的,但是这个时候几乎都是研究单独的伸展流动^[4-9],研究伸展流动诱导高分子结晶的非常少。最近的流动场诱导高分子结晶的研究大多集中在剪切场诱导的高分子结晶^[9-16]。包括美国纽约州立大学的Benjamin Hsiao,美国加州理工学院的Kornfield 以及中科院化学所韩志超,荷兰FOM研究所的de Jeu WH,英国谢菲尔德大学的Ryan。基于这种剪切场研究流动场诱导高分子结晶,高分子科学家已经得到了非常重要的研究成果。然而,为了进一步弄清楚流动场诱导高分子结晶的本质,必须获得非常多的定量研究流动场诱导高分子结晶的实验结果。最近美国Akron大学的王十庆教授利用PTV技术研究了剪切场下非线性区的流变行为^[17-24],发现了shear banding,也就是说在较高的剪切速率下,高分子熔体可能会分层,造成体系的宏观状态的不均一。新的发现会使得我们研究流动场诱导结晶的深度进一步提高。剪切流动场可能具有的这种缺陷,使得我们无法得到一个均匀的流动场,因此仅仅基于剪切场的实验结果无法获得流动场诱导结晶的机理。基于这种考虑我们开始了用于研究结晶性高分子伸展流动诱导结晶的装置,新型的伸展流变装置。

伸展流变仪的历史可以追溯到20世纪初,当时由Trouton开始进行研究^[25,26]。他在研究沥青以及蜡状物时,对这些材料进行扭曲以及拉伸形变。通过他天才的实验他发现单轴伸展粘度是剪切粘度的三倍。很多沥青,用拉伸方法测得的粘度是 4.3×10^{10} 泊,而通过剪切获得的粘度是 1.4×10^{10} 泊。

尽管这些实验很早就已经进行了,但是直到60年代末,拉伸流变仪几乎没有任何发展。主要原因是实验进行起来非常困难。对于熔体来说得到均一的变形非常困难。现在的伸展流变发展非常迅速主要还在于复杂流体的结构对于伸展流变

的敏感性，以及加工中涉及到的伸展流变比较多。令人兴奋的阶段开始于 Meissner^[27]，Cogswell^[28] 以及 Vinogradov^[29]。在他们之前几乎所有的实验手段都是基于抓住棒状样品的两端向外拉，但是 Meissner 引入了一种全新的方法：他将水平移动的夹头换成可以旋转的固定夹具。样品就可以固定在两幅旋转转子上，通过转子的转动使样品进行拉伸，而且变形的部分总是集中在两个转轴中心间的距离上。这种技术的优势在于样品可以进行的形变不再受到装置尺寸的影响。其次，由于拉伸后的样品被逐渐排除出拉伸区域，因此也就可以排除夹具处的细颈以及末端效应。

基于最新的研究技术，一种可以用于研究伸展流动诱导结晶的装置急需设计加工，由于目前商品化的伸展流变仪虽然可以测试熔体的伸展流变性能，但是很少考虑到结构检测，尤其是可以方便用于同步辐射光源伸展流变装置。这就要求伸展流变装置体积小，重量轻，检测窗口方便更换，而且控温范围可以达到250度以上以满足通用高分子聚乙烯，聚丙烯等的加工条件。

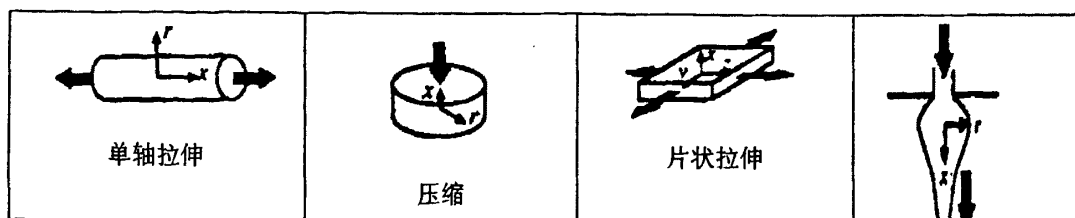
本章将先介绍一下伸展流变仪的相关背景，然后详细介绍一下当前比较成熟的研究流变的装置SER，然后开始我们的用于同步辐射光源的伸展流变仪的设计，加工，以及调试的细节。最后给出装置的详细使用方法。

2.2 传统的伸直流变装置概述

2.2.1 历史上比较成功的几种伸展流变装置

高分子伸展流变自从100年前开始研究到现在已经有超过100年的历史了。我们主要描述一下历史上比较成功的几种伸展流变装置。其中基于 Trouton 原理的有单轴伸展，压缩，和片状伸展。这几种都是对于较大粘度的样品比较适用。他们可以给出比较均一的变形，剪切效应很小。因此伸展流变的数据很纯。

表 2.1 流变学研究中常用的伸展流变仪的流动方式及其图示^[30]



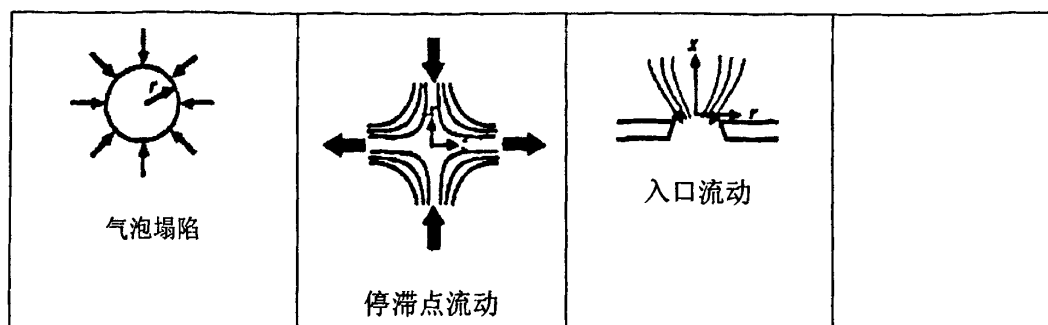


表 2.2 各种型式伸展流变仪的优缺点比较

方法	优点	缺点	评述
拉伸	1、样品变形均一，不会产生不 均一流动； 2、得到的熔体拉伸数据最直 接； 3、卷轴最容易产生	1、需要的样品粘度高； 2、样品固定困难； 3、样品拉伸的应变速率低； 4、样品的历史状态以及制 备对于拉伸过程影响大。 5、需要加热浴	这种拉伸数 据最可靠。
润 滑 压 缩	1、样品制备简单易于固定； 2、易于产生小的变形	1、需要润滑； 2、需要高粘度样品。 3、 $\eta_b < \eta_e$ 4、应变小于等于2	
纤 维 纺 丝, 无管 虹吸	1、低粘度, 2、模拟加工 3、样品制备容易;	1、入口条件; 2、需要矫正。	最接近工业 加工。
气 泡 塌 缩	1、样品制备简单 2、模拟加工	1、透明可以用于拍照 2、 $\eta_b < \eta_e$ 3、不均一。	
停滞点	1 中心点大应变但是非均一 2 可以和双折射联用 3 适用于低粘度 4 应变速率可变范围广	1、存在壁划现象(例如剪切 作用) 2、需要润滑 3、流动稳定性不好	Keller 等 人 研 究 shish-kebab 时最早使用 的方法。
入 口 流 动	1、最简单 2、可使用的粘度范围宽 3、可以模拟加工	1、流动复杂	

2.2.2 SER 伸展流变仪简介^[31]



图 2.1 SER 装置图

SER 伸展流变仪是基于Physica MCR 流变仪的平台, 是由Martin Sentmanat 博士开发的。图2.1正上方图为Physica MCR Rheometer 平台, 下方为寄居在流变仪平台上的伸展流变装置部分。

SER 体系与对流加热炉的结合使得可以在较宽范围的温度和动态变形下对于熔体, 固体, 填充, 非填充, 固化, 未固化的高分子的伸展测试成为可能。

原理:

这种技术包含两个旋转的滚轴,这个可以使得测试过程中获得单一的伸展变形。小的样品体积可以被固定在两个夹头上。除了可以表征高分子材料的单轴拉伸外, SER体系还可以用于固体的弹性,剥离,以及摩擦测试。

软件和固件集成

SER体系可以完全集成在Physica MCR 流变仪的固件和软件上。所有必须的伸展测试都可以用这个软件完成。相应的伸展性能可以直接展示在软件上,而无需进一步分析。Physica MCR的特性可以对扭矩进行指数衰减的设定,使得拉伸蠕变测试得以进行。

特性和优点

伸展流变仪位于Physica MCR流变仪上, SER体系可以完全集成在固件和软件上,单轴拉伸测试以及固体特性,剥离,以及摩擦测试。设置扭矩的指数衰减,测试拉伸过程中的蠕变过程,变形的区域停留在一小块区域,使得实验的观察成为可能。

2.3 自制流变仪的设计

高分子材料熔体的拉伸性能对于高分子加工中具有重要的意义。包括纺丝,注塑吹膜等的加工方法都涉及高分子材料熔体的拉伸性能。但是由于通常的工业加工装置比较庞大,而且由于加工过程中流动场行为非常复杂,所以不适合作为理论研究伸展流动诱导高分子结晶的工具。其次,伸展流动场诱导高分子结晶不仅需要装置简便,而且通常还需要和同步辐射检测装置,原位红外,激光光散射等检测装置配合使用,所以检测窗口替换,光通道必须非常灵活。再次,为了研究伸展流动诱导高分子结晶的机理,我们通常需要比较纯的伸展流动场,这样剪切等其它流动的混合尽量少,这样才能得到伸展流动诱导高分子结晶的机理。

国际上现在新出了伸展流变装置主要有以下几种,分别是英国剑桥大学开发的filament stretching rheometer^[32,33], TA公司的EVF (Extensional Viscosity Fixture)^[34], 以及Xpansion Instruments 开发的SER (Sentmanat Extensional Rheometer)。细丝拉伸流变仪由于是固定轴是水平移动,所以可拉伸的范围非常有限,而且无法保证恒定的拉伸速率进行拉伸,所以这种伸展流动对于研究伸展诱导高分子结晶不利。其次, EVF改进了样品固定端的拉伸方式,以将样品卷在转动轴上进行拉伸,这样可以将高分子样品无限的拉伸直至断裂。但是这种装置的缺点在于固定样品的一个轴是围绕其轴心转动,而另一个转轴必须以第一个转轴为中心进行转动,这样就造成了无法和同步辐射光源,以及其他检测技术进行原位检测高分

子在拉伸过程中的结构变化。这个是它的缺陷。SER流变仪是 Dr. Martin Sentmanat于2003年开发的。这种伸展流变仪具有非常多的优势。首先它的样品拉伸方式是通过转轴将高分子缠绕在滚轴上使高分子熔体进行伸展变形,这样可以使得高分子熔体的伸展形变无限大,直至样品断裂。其次,由于两个轴都是固定地沿其自己的中心轴进行转动,也就是转轴中心没有位移,这样可以使得原位进行光学检测,包括X射线检测其他原位检测装置方便配合使用。但是有一个重要的问题是这种装置通常都是寄居在剪切流变仪的平台上进行工作,所以使得整个装置显得非常笨重,不利于与同步辐射检测装置联用。

基于以上的讨论,我们可以得出一个理想的研究伸展流动诱导高分子结晶的装置应该具有以下方面的优点: 1、转轴的拉伸方式是转动使得样品卷绕在转轴上,而不是通过水平移动的方法将样品拉长,这样一方面可以得到高的拉伸变形。另一方面,可以得到恒应变速率的拉伸。再次,样品变形处总是在拉伸轴的中心进行,而检测位置通常也在这一点。2、装置应该轻便易携,体积小,这样更适合在同步辐射光源进行试验。3、由于不同的样品,不同温度时的加工特性相差很大,所以必须使装置的转矩量程,拉伸速率范围都足够大。4、由于需要配合不同的检测手段,我们通常需要更换通光孔的材料,因此,窗口的变化必须可以灵活替换。

总结以上四点,我们可以得出高分子材料熔体拉伸研究人员需要的是一台体积小、拉伸方式应为沿转轴卷绕,温度可控、转速可调范围大,通光孔窗口材料容易更换,能用于不同微观结构检测仪器上的装置。

2.3.1 流变仪设计参数

2.3.1.1 熔体测试参数

首先我们根据熔融指数测试剪切粘度然后是拉伸粘度。

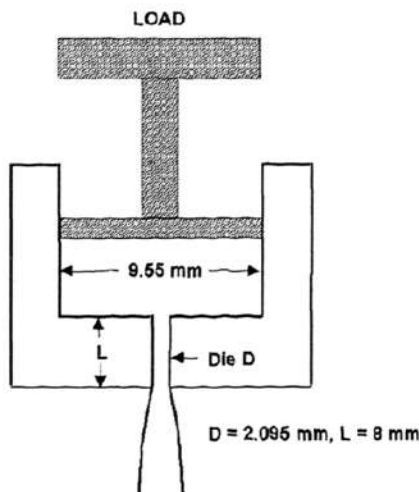


图 2.2 熔融指数仪的示意图

基于ASTM标准, 熔融指数指的是在一定压力下, 每十分钟挤出熔体的质量。对于PE来说, 根据ASTMD-1238标准, 负载是2.16千克, 口模尺寸是 $D=2.095\text{mm}$, $L=8\text{mm}$ 。实验在190度下进行。对于PP来说, 口模尺寸相同, 只是实验温度在230度进行。

基于这种测试熔融指数的实验, 由于负载重为2.16千克, 壁剪切应力可以计算出来, $\tau_w=1.94 \times 10^4 \text{Pa}$, 壁的剪切速率为

$\dot{\gamma} = (1838/\rho) \times MI$, 其中 ρ 为熔体的密度, 单位为 kg/m^3 , 对于PE来说, ρ 为 766kg/m^3 , 所以我们可以根据MI计算出对应的剪切速率。再根据下式计算求出 η 。

$$\text{所以 } \eta = \tau/\dot{\gamma} = 1.94 \times 10^4 \text{Pa} / (2.4 \times MI) = 8.08 \times 10^3 / MI$$

如果熔融指数达到0.3, 则 $\eta = 2.7 \times 10^4 \text{Pa}\cdot\text{s}$

在线性流变小应变区, $\eta_e/\eta = 3$

$$\text{所以 } \eta_e = 8.1 \times 10^4 \text{Pa}\cdot\text{s}$$

基于这个拉伸粘度, 我们粗略估计熔体拉伸的强度。

$$\sigma = \eta \times \dot{\gamma} = 8.08 \times 10^4 \text{Pa}\cdot\text{s} \times 30\text{s}^{-1} = 2.42 \times 10^5 \text{Pa} = 2.42 \text{MPa}$$

$$N = S \times \sigma = 20 \times 10^{-6} \text{m}^2 \times 2.42 \times 10^5 \text{Pa} = 4.8 \text{N}$$

$$\text{扭矩} = N \times L = 4.8 \text{N}\cdot\text{m} \times 0.005 = 0.24 \text{N}\cdot\text{m}$$

2.3.1.2 伺服电机

电机扭矩: 基于上面的计算, 以及常用高分子熔体拉伸的伸展粘度的图表, 我们选定了电机扭矩在1个 $\text{N}\cdot\text{m}$ 大小的量程。

应变速率: 考虑到通常我们用到的高分子熔体的 rouse 时间为0.05-10s, 应变速率为0.1到20倒秒。所以需要的电机转速应该为 $20\text{mm} \times (0.1-20/\text{s}) = 2-400\text{mm/s}$ 。因为电机转一周为62.8mm, 所以需要的转速为 $(2-400\text{mm/s}) / (62.8\text{mm}/\text{转}) = 2\text{转}-400\text{转}/\text{分钟}$ 。我们选用的电机转速为1到3000转/分钟。

电机功率: 对于熔体的拉伸, $P = F \times V = 20\text{N} \times 3\text{m/s} = 60\text{W}$ 。实际所选电机功率为100瓦。

电机实际参数:

购买与北京和利时电机技术有限公司, 型号为57D0L1030L8LK。

具体参数为是0.32 $\text{N}\cdot\text{m}$, 电机转速为1-3000rpm, 电机功率为100w。驱动器为HUM-060508A型。

表 2.3 所选电机详细参数图示

伺服电机型号	单位	57D0L1030L8LK
--------	----	---------------

额定输出功率	W	100
额定电源电压	V	48V (DC)
额定转矩	Nm	0.318
瞬间最大转矩	Nm	0.955
额定转速	rpm	3000
最高转速	rpm	3600
适配驱动器		HUM-060508A
速度、位置传感器		绝对值编码器 (16384 脉冲/转)
工作制		连续
使用温度、湿度		温度: 0~40℃; 湿度: 90%RH 以下 (不结霜条件)
保存温度、湿度		温度: -20~60℃; 湿度: 90%RH 以下 (不结霜条件)
安装方式		法兰安装

2.3.1.3 扭矩传感器

扭矩传感器的测量精度与测试范围在很大程度上影响伸展流变装置的精度以及可用范围。现在市场上的扭矩传感器有静态扭矩传感器和动态扭矩传感器两种。静态扭矩传感器轴不能自由转动，由于我们的扭矩传感器的位置在电机与负载之间，所以必须是动态扭矩传感器，也就是扭矩传感器的轴可以 360 度转动的。另外，扭矩传感器测试的精度要尽量高。我们购买的是北京航空气动力技术研究院的 AKC-205，量程：1 N·m，精度：0.3%

根据上面的扭矩量程的计算，我们选用的是 1 N·m 的量程。该扭矩传感器配有表头，可以直接显示扭矩数值。扭矩输出信号值可以通过 NI 公司的 6008 数据采集卡传到电脑上。

2.3.1.4 加热腔体的参数设计

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

铜块的质量为 $m = \rho \times V = 8.9\text{g}\cdot\text{cm}^{-3} \times 32\text{cm}^3 = 284.8\text{g}$

20分钟升温到200度，铜块需要加热到200度，

铜的吸收热量为 $Q = cm\Delta T = 390 \times 0.2848 \times (200 - 20) = 19992\text{J}$

另外，铜块内包含的空气也需要加热到200度。

空气的比热容为 $1.005 \times 10^3\text{J}/\text{kg}\cdot^\circ\text{C}$ 空气的密度 $0.00129\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$

空气的质量为 $m = \rho \times V = 1.29 \times 10^{-3}\text{g}\cdot\text{cm}^{-3} \times 221\text{cm}^3 = 0.285\text{g}$

空气需要吸收的热量为 $Q = cm\Delta T = 1005 \times 0.00285 \times (200 - 20) = 515\text{J}$

所以加热棒需要传递的热量为 $Q = 20517\text{J}$

所以需要的功率为 $W = Q/t = 20517\text{J}/1200\text{秒} = 20\text{瓦}$

考虑到传递过程中热量损失，我们暂定为10%的能量利用率，所以需要每个

50瓦的加热棒功率。

参考于目前市场标准，采用功率为55W的加热棒。后面的实验显示，功率可以满足我们需要的温度温控范围。

2.3.2 机械设计

整个装置都在中国科学技术大学校加工厂进行加工，底板和支架，联轴器都是不锈钢材料制作，最初设计的样品固定不是现在使用的直接用夹片夹住样品的方法，而是上下两个转轴转动使得熔体向外被拉长，但是由于加工精度不够，我们采用了直接用夹片夹住的办法。其次，最初设计的联轴器尺寸比较大，而且是不锈钢材料，所以质量比较重，这样造成电机转动时惯性较大，而且测试的扭矩值会严重影响样品的真实数据，后面我们新作了质量更小的联轴器，这样会使扭矩测量更加精确。电机与传感器之间采用柔性联轴器类型中的一种，弹片联轴器。这种联轴器相比于刚性联轴器来说，由于对于两轴间同心度的要求不是非常高。因此更加适合我们的要求，而被选用。

另外，由于转轴转动时，尽量要求有小的摩擦力，所以我们做了模数尽量多的齿轮。而且对尺寸进行了打磨，以使尺寸摩擦力更小。由于我们的加热部分要求是高温达到 250 度左右，所以我们选用的转轴由于比较长，因此加工起来要求比较高。

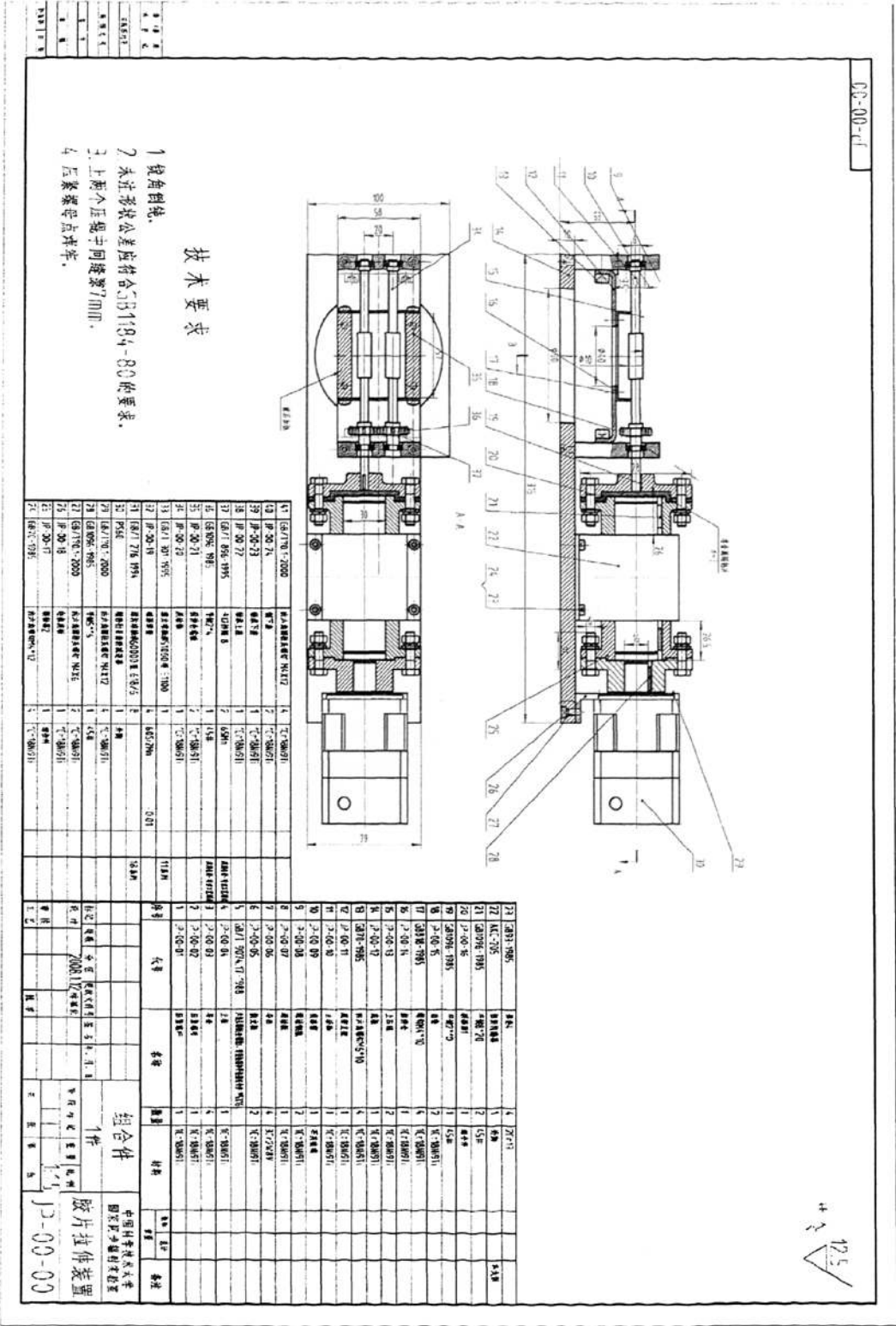


图 2.3 整个伸展流变装置的设计总图

2.3.2.1 整体框架图

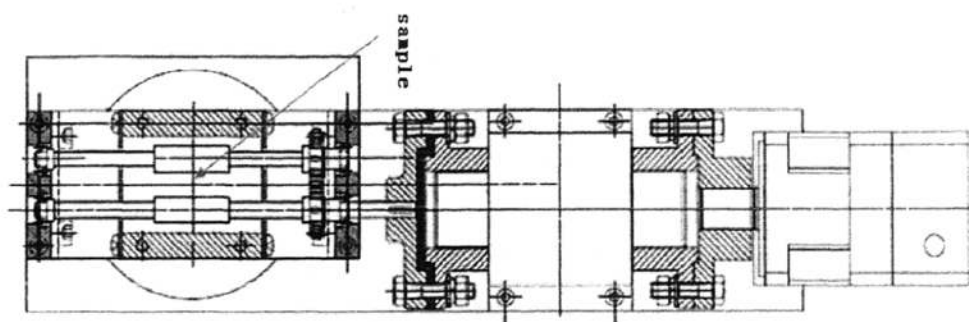


图 2.4 伸展流变装置简略图

2.3.2.2 加热炉

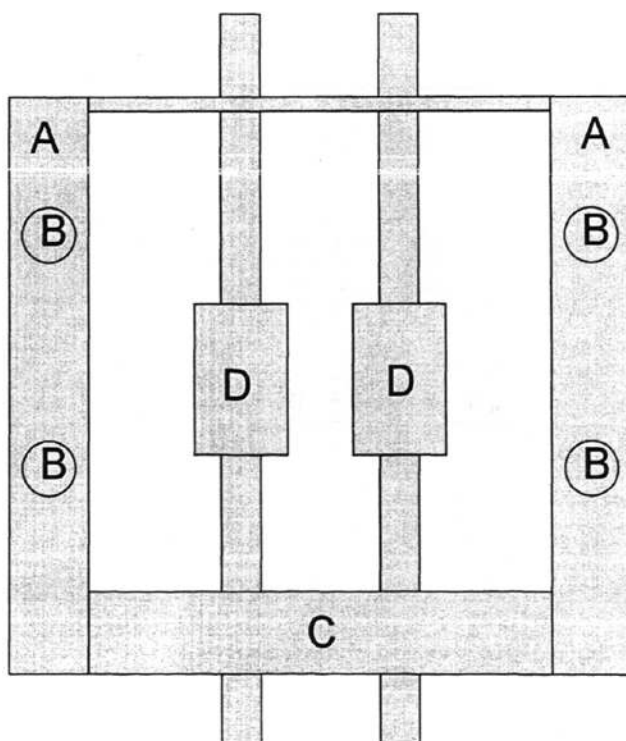


图 2.5 加热仓图示

如上图 2.5, A 为两个加热铜块, B 为四个加热棒。C 为铝质小盒子用于向样品方向均匀地吹气流。

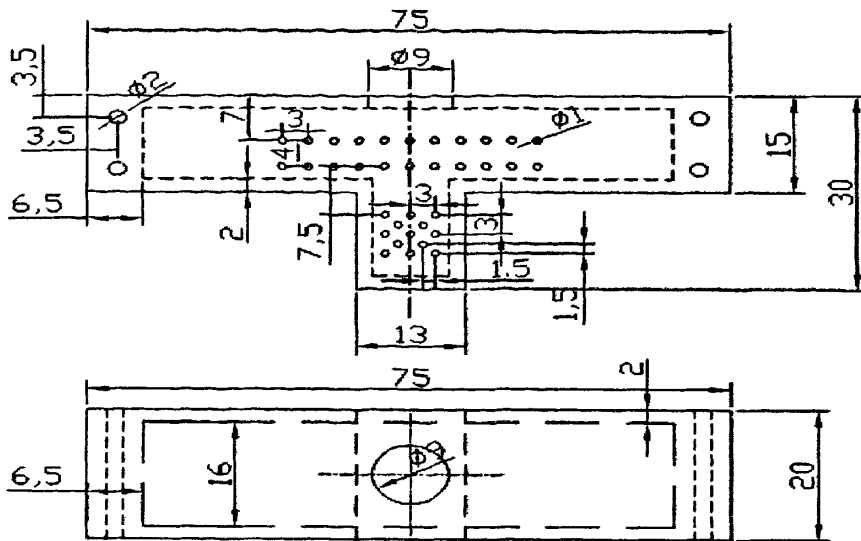


图 2.6 通气流的铝盒图示

图 2.6 为图 2.5 中所示的 C 部分。用于向加热腔体内部均匀地吹入氮气流，以保证加热腔体内空气能够对流，使得腔体内部的样品受热均匀，温度一致。氮气流以 3L/min 流动时可以使得腔体内温度比较均匀。

2.3.2.3 流变仪部件的采购

表 2.4 伸展流变装置采购器件图

部件	公司	型号	价格
伺服电机	北京和利时电机技术有限公司	57DOL1030L8LK	¥3600
扭矩传感器	航空气动力技术研究院	AKC-205 型 动态 扭矩传感器	¥3500
扭矩传感器显示表头	航空气动力技术研究院	TS-5 智能数字显示控制仪表	¥1700
数据采集卡	上海恩艾仪器有限公司	USB-6008	¥1598
机电源	合肥三恩电子有限公司	S-350-24	¥200
加热棒	上海双宏电热器厂	100W	¥200

热电偶	合肥三恩电子有限公司	PT100	¥35
航空插头	正泰集团安徽销售总公司	φ16	¥125

2.3.2.4 软件部分

根据实验要求，我们需要电机能够以恒定速率以及设定的拉伸时间进行拉伸。分为拉伸完成后电机掉电和不掉电两种情况。

下面的面板可以通过设定正向（反向）转动，正转（反转）速度，要求运行时间，来完成整个的拉伸过程。除了拉伸程序的控制，还有数据采集的控制，通过选择相应的物理通道，可以采集在拉伸过程中扭矩的变化。

其中，在我们的实验过程中，最初没有考虑掉电的因素。所以经过几百毫秒的熔体拉伸，虽然电机停止了，但是由于仍然处于带电状态，它的轴仍然在原地发生极小范围的波动，这个对于我们的实验测试以及扭矩采集非常不利。通过调整控制器的电路连接，使得一旦电机拉伸完成，自动使其处于掉电状态，这时候就会得到比较理想的实验效果以及扭矩的曲线。

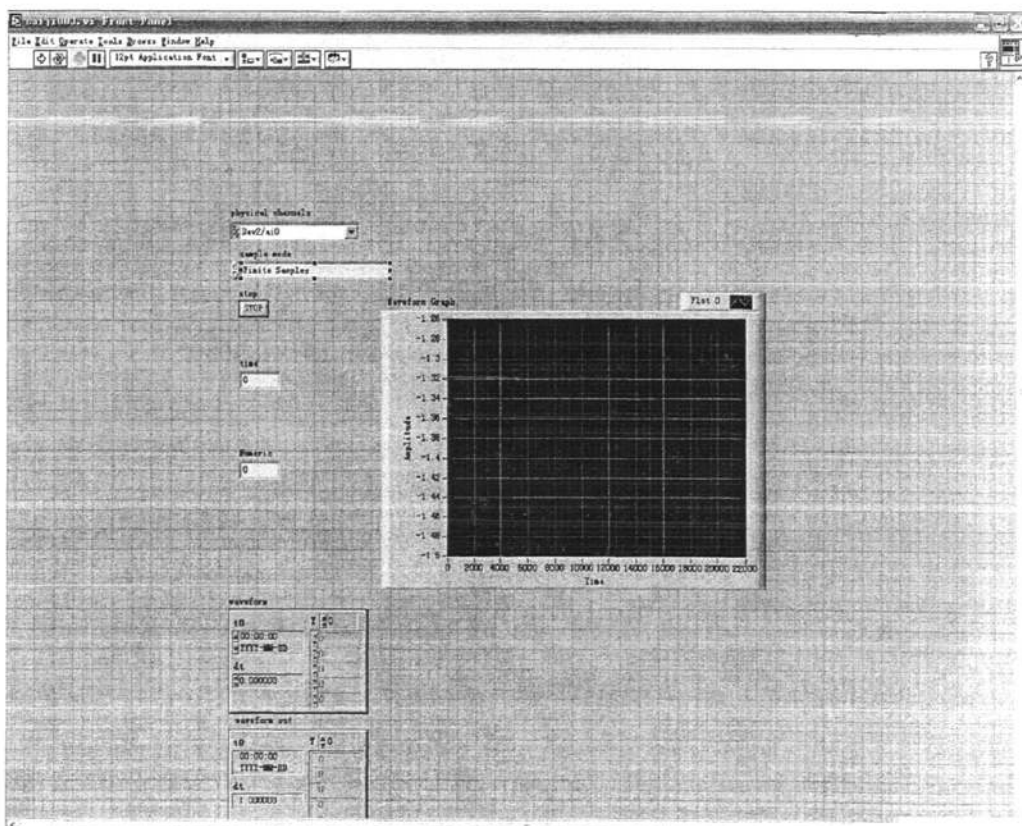


图 2.7 A 扭矩传感器数据采集面板

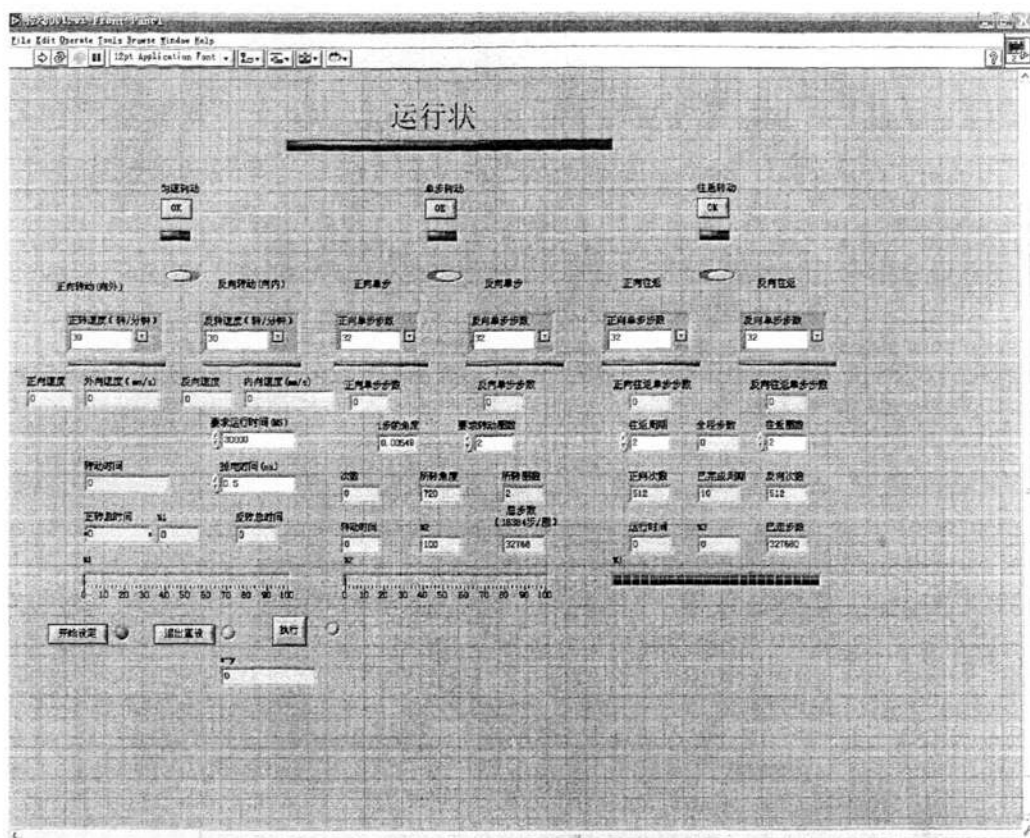


图 2.7 B 伺服电机控制 LabVIEW 程序面板

2.4 自制流变仪的组装与调试

由于加工精度的限制，装置的各个部分加工好后，需要反复的机械调试，主要是同心度的调试。同心度调试好后才能保证扭矩传感器测试的扭矩反应出真实的熔体拉伸强度。另一个重要的调试方面是温度调试，拉伸流变装置中样品的加热方式与普通的剪切流变不同。普通的剪切流变装置可以通过金属与样品贴近而直接加热。但是拉伸流变装置中的样品必须是悬浮自由状态，这个就使得样品加热方式只能是通过空气加热或者粘度非常小的液体介质加热。对于单纯流变测试，液体加热是非常好的手段，这个时候不需要考虑结构检测。但是如果需要配合同步的光源检测，液体加热就会显得比较困难。我们的拉伸流变装置的样品加热方式是利用空气对流加热。在温度调试过程中，同时配合温度控制器的 PID 参数调节，以及氮气流量的调节，最终使得整个样品温度比较均匀。下面分别就同心度调试和温度调试两个部分分别进行讨论。

2.4.1 同心度调试

拉伸装置的性能，精度不仅仅依赖于所用电机，传感器，数据采集卡的性能，而且由于机械加工的精度很难满足实际的要求，所以装置的组装过程就显得非常重要。这个过程中我们利用同心调节仪，以及水平仪，逐个调节装置的每一部分。依照拉伸部分，扭矩传感器部分，联轴器部分，伺服电机固定部分进行调节。

首先调节拉伸部分，将底板放于光学平台上，然后将拉伸部分放在底板上，孔对准，螺丝拧上，但此时不能拧紧，这个时候通过旋转滚轴，使得转轴处于一个相对自由，摩擦最小的状态。这个时候可以一边慢慢转动转轴，一边慢慢上紧螺丝。需要注意的是：不可以一次将一个螺丝上紧，而是每个螺丝都均匀的同时慢慢上紧。如果发现，一旦上紧螺丝，转轴又变的不自由，摩擦力增大，这个时候要通过观察到底哪边比较低，然后试着在拉伸部分与底板间垫金属片。直到感觉转轴转动时处于非常自由的状态。这时旋紧螺丝，然后用同心调试仪测试转轴转动一周时是否有波动。如果有波动，还需要调节拉伸部分放置的位置，直到同时保证转轴自由转动而且同心度很好。

其次，将扭矩传感器放置在其对应的位置。将连接拉伸部分和扭矩传感器的联轴器的两端分别与二者固定好。此时扭矩传感器与底板没有固定。这时通过转动扭矩传感器的施力端，同时观察扭矩传感器显示仪表，调节扭矩传感器达到一个扭矩变化最小的位置。然后将固定扭矩传感器的四个螺丝逐个慢慢旋紧在底板上。然后将传感器连线与电脑连接好，慢慢转动传感器的施力端，观察扭矩采集曲线的变化，可以看到扭矩值波动非常小。

再次，将电机与扭矩传感器的施力端用软联接连好，调节伺服电机的位置，使得在旋转电机轴时拉伸部分的轴平稳转动，没有振动，而且摩擦力很小。达到一个比较理想的状态。这时，连接好电机的接线，通过 LabVIEW 程序控制电机以较低速度（1 转/分）转动一周，可以得到一条比较平稳的扭矩采集曲线。

图 2.8 上图为同心度调节不好时，电机以 1rpm 转动时测试的扭矩传感器的扭矩信息，可以输出的电压信号波动达到了 100mv，换算为扭矩信号为 0.02 N·m。而在调节好同心度后的图 2.8 下图中可以看到此时的输出电压信号波动只有 25mv，换算为扭矩信号为 0.005 N·m。

图 2.9 为熔体伸展流变的曲线。如果同心度调试不好，会出现图 2.9 上图的噪音信号，而在同心度调试较好时，可以看到此时传感器转动时的扭矩噪音信号非常小。

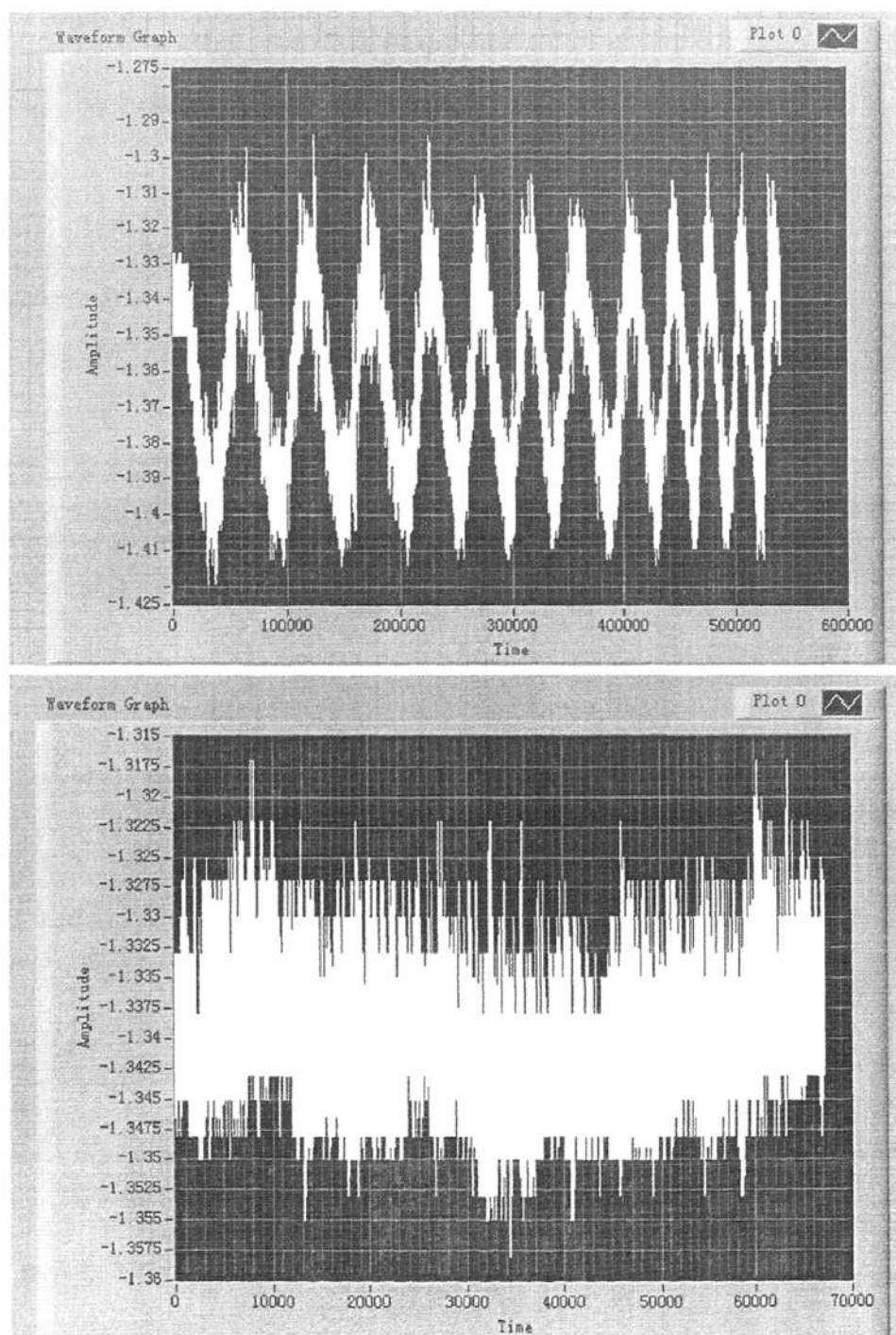


图 2.8 同心度调节好前（上图）后（下图）的电机空转时的扭矩示数波动变化程度比较

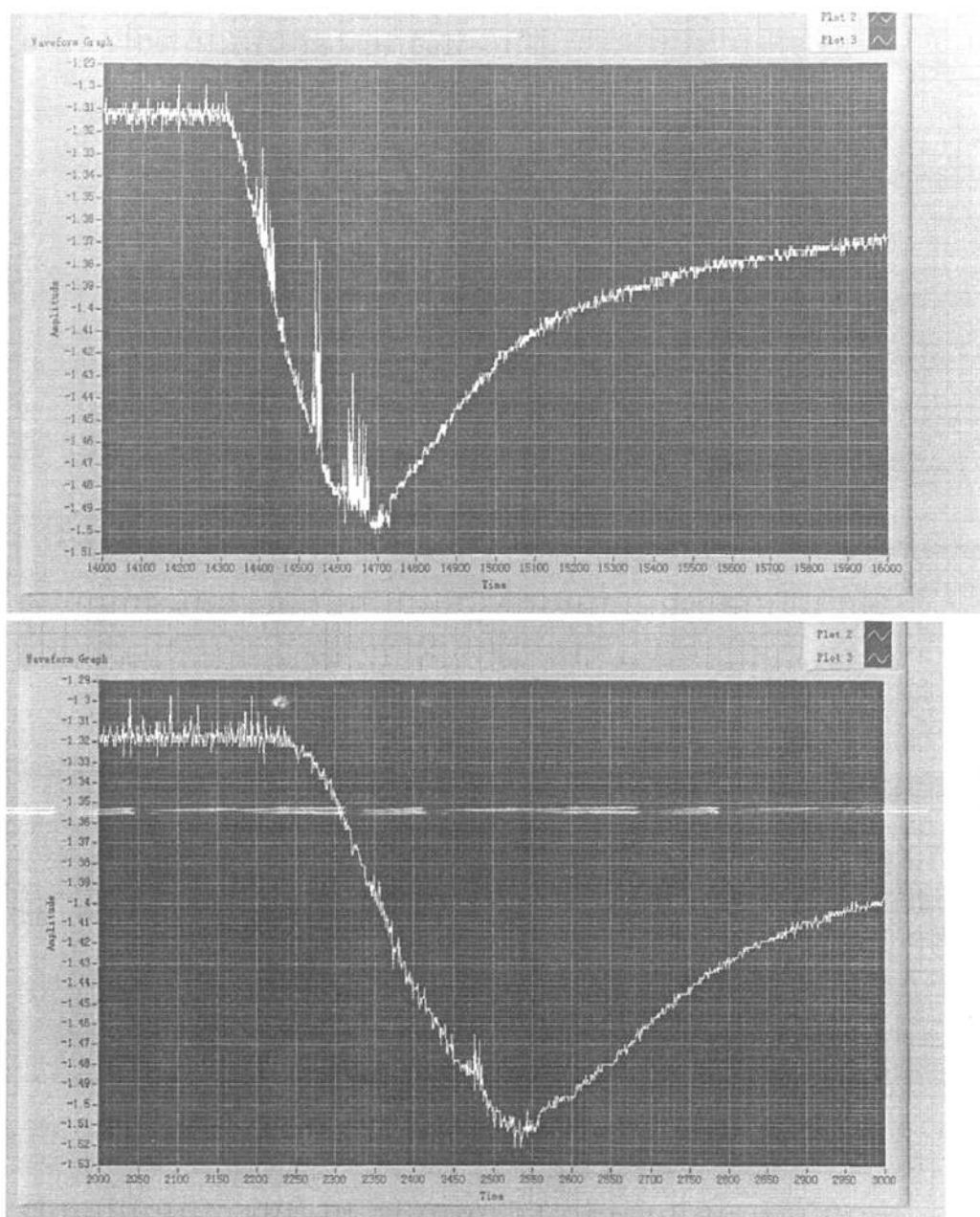


图 2.9 同心度调节好前后对于熔体样品拉伸曲线的影响

2.4.2 温度调试

温控调节:

通过温控仪控制加热棒，使两侧的铜板进行加热，热量会向外扩散。我们在铜块的外面加上一块铁盒，可以防止热向加热仓外散发，而使得利用效率不高。同时还可以提高加热仓内的温度稳定性。在轴的另一侧还贴着一个铝制的

盒子，里面轴的方向均匀的吹出气流。这样可以使得热空气在腔体内进行热对流，提高加热仓内温度的均匀程度。

为了确保加热仓内温度的稳定，我们在拉伸样品的上下表面，以及上下两端分别各放一个热电偶来测试加热仓内温度的稳定性。通过调节 PID 参数，温控的加热程序，以及氮气流的流速，我们可以使加热仓内的温度维持在需要温度的正负 1 度范围内。而且样品周围的温度控制在 1 度范围以内。

温控器 PID 参数调节：

熔体温度控制不仅需要腔体内各点温度比较一致，而且还要保证在设定为一个温度稳定时的温度波动要尽量小。这个时候可以通过调节温控器的 PID 参数来获得一个比较小的温度波动。PID 参数分别为：P 为比例带，I 为积分时间，D 为微分时间。积分时间过长会导致加热太慢，启动时间太长。而积分时间太短会导致温度过冲，波动较大。P 值越小，加热越快，容易产生过冲。通过反复调试，可以获得较稳定的温度控制曲线。

问题总结：

最初的时候忽略了空气对流，我们直接用两个加热板辐射传热进行样品加热，发现样品加热严重不均匀。一是和转动轴贴近的样品的温度会非常高，而悬空的部分温度比较低。二是由于我们的实验通常要和同步辐射光源进行联用，所以装置是要竖直放置的，这个时候由于热气流向上对流，所以下面的温度要低于上面部分的温度。为了对这两个问题进行改善，我们做了更大的加热仓，然后在加热仓内焊接了很多细铜管，可以对加热仓内不同方向吹出气流。这种设计可以解决上面的两种温度不均匀性，但是又出现了新的问题，也就是样品的正反两面的温度也不同，这个是由于样品的位置相对于转轴垂直方向不对称造成的。对加热仓新的改进也就是现在的加热仓。在靠近传感器一侧加上一个吹气流的盒子。这个时候样品正反两面都可以吹到气流，所以受热比较均匀，得到了比较稳定均匀的温度场。

2.5 装置的使用

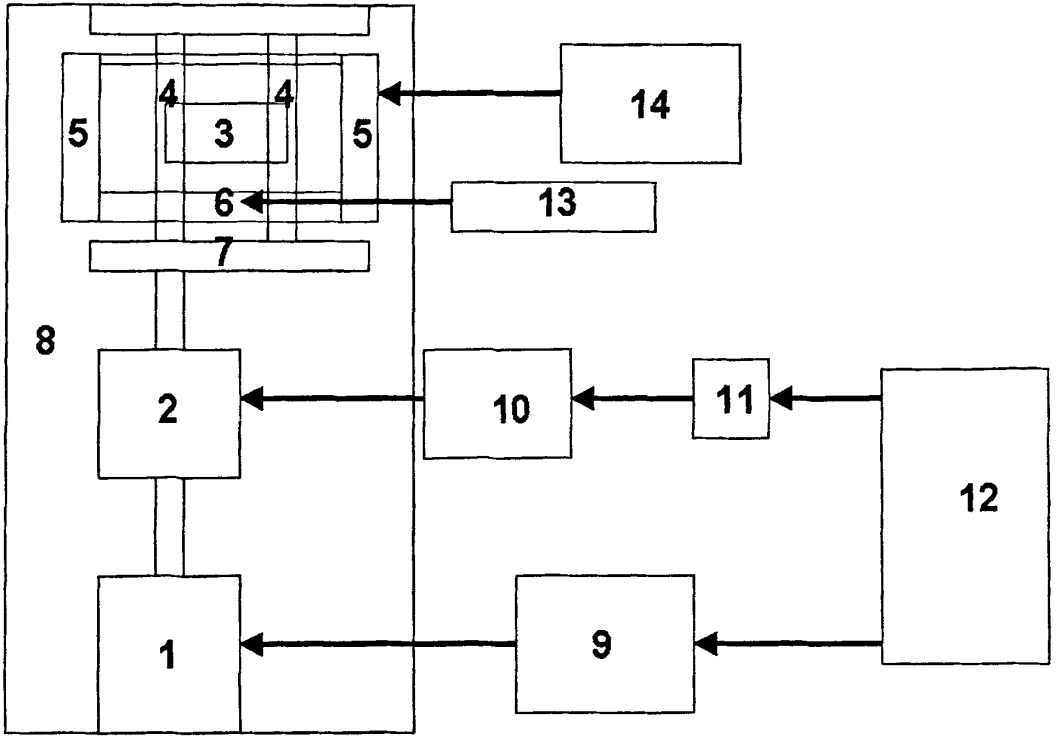


图 2.10 伸展流变装置（包括控制器等所有部分）结构图

参见图 2.10，将高分子样品 3 固定在夹具 4 之间；8 是支撑整个装置组件的底板，1 为伺服电机，2 是扭矩传感器。拉伸装置进行工作时，首先由电脑主机 12 运行 labview 程序，通过设定拉伸时间，拉伸速度来控制伺服电机的控制器 9。进而控制电机的转动。电机 1 转动时通过活性弹片联轴器带动扭矩传感器 2 的受力端转动，然后传感器 2 的负载端通过刚性联轴器带动其中与之相连的转轴 4 一端进行转动。另外一个转轴通过齿轮 7 被第一个转轴带动进行同时同速的反向转动。两个转轴 4 的同时向相反方向的转动使得高分子熔体样品 3 被均匀的拉伸。其中温度控制是通过温控器 14 来调节加热仓内样品的温度达到拉伸要求，其中通过氮气瓶 13 调节氮气流速使氮气流从一侧带有很多小孔的铝质小盒子 6 中均匀向加热仓内吹去。使得整个样品的温度保持一致。样品拉动前，先开启 labview 程序采集转矩。拉伸过程中的样品受力情况将被 labview 程序记载下来。横轴为时间分辨率为 1 个毫秒。纵轴是转矩转化的电压信号。通过一定的换算可以将电压信号转变为转矩信号。将熔体伸展流变装置与不同的原位检测装置配合可以原位检测样品的不同尺度的结构信息以及高分子熔体伸展流变性能的信息。检测光通过底板 8 开的小孔可以通过样品，进行实施检测。然后使得二种信息进行配合分析可以获得高分子熔体的变形机理以及新的

结构形成的分子机理。

参考文献

- [1] Keller, A.; Odell, J.A. The extensibility of macromolecules in solution; a new focus for macromolecular science, *Colloid Polym. Sci.* 1985, 263, 181-201.
- [2] Pope, D. P.; Keller, A. *Colloid Polym. Sci.* 1978, 256, 751.
- [3] de Gennes, P. G. *J. Chem. Phys.* 1974, 60, 5030-5042.
- [4] Doshi, S. R. *Journal of Rheology* 1987, 31, 563.
- [5] Malkin, A. Y. *Journal of Rheology* 1997, 41, 1.
- [6] Mckinley, G. H.; *Annual review of fluid mechanics* 2002, 34, 375.
- [7] Petrie, C. J. S.; *Journal of non-newtonian fluid mechanics* 137, 15.
- [8] Vinogradov, G. V, *Journal of polymer science Part A-2-Polymer physics* 1970, 8, 1.
- [9] Kwan, T. C. B.; *Journal of rheology* 2001, 45, 321.
- [10] Zhang, C. G.; Hu, H. Q.; Wang, X. H.; Yao, Y. H.; Dong, X.; Wang, D. J.; Wang, Z. G.; Han, C. C. *Polymer* 2007, 48, 1105-1115.
- [11] Pogodina, V.; Siddiquee, S. K. S.; VanEgmond, J. W.; Winter, H. H. *Macromolecules* 1999, 32, 1167.
- [12] Kumaraswamy, G.; Varma, R. K.; Issaian, A. M.; Kornfield, J. A.; Yeh, F.; Hsiao, B. S. *Polymer* 2000, 41, 8931.
- [13] Li, L. B.; Jeu, W. H. *Macromolecules* 2003,36, 4862.
- [14] Seki, M.; Thurman, D. W.; Oberhauser, J. P.; Kornfield, J. A.; *Macromolecules* 2002, 35, 2583.
- [15] Somani, R. H.; Yang, L.; Hsiao, B. S.; Sun, T.; Pogodina, N. V.; Lustiger, A.; *Macromolecules* 2005, 38, 1244.
- [16] Yang, L.; Somani, R. H.; Sics, I.; Hsiao, B. S.; Kolb, R.; Fruitwala, H.; et al. *Macromolecules* 2004, 37, 4845.
- [17] Tapadia, P.; Ravindranath, S.; Wang, S. Q. *Physical Review Letters* 2006, 96,196001.
- [18] Wang, S. Q.; Ravindranath, S.; Boukany, P.; et al. *Physical Review Letters* 2006, 97, 187801.
- [19] Boukany, P. E.; Wang, S. Q. *Macromolecules* 2008, 41, 1455-1464.
- [20] Ravindranath, S.; Wang, S. Q.; *Journal of Rheology* 2008, 52, 341-358.
- [21] Ravindranath, S.; Wang, S. Q.; Ofecnovicz, M.; et al. *Macromolecules*, 2008, 41, 2663-2670.

- [22] Boukany, P. E.; Hu, Y. T.; Wang, S. Q.; *Macromolecules*, 2008, 41, 2644-2650.
- [23] Ravindranath, S.; Wang, S. Q.; *Journal of Rheology* 2008, 52, 681-695.
- [24] Boukany, P. E.; Wang, S. Q.; *Soft Matter* 2009, 5, 780-789.
- [25] Trouton, F. T. *Philos Mag* 1904, 8, 538.
- [26] Trouton, F. T. *Proceedings of the Royal Society of London Series A- Containing Papers of A Mathematical and Physical Character*, 1906, 77, 426.
- [27] Meissner, J.; *Annual Review of Fluid Mechanics* 1985, 17, 45.
- [28] Cogswell, F. N. *Journal of non-newtonian fluid mechanics* 1978, 4, 23.
- [29] Vinogradov, G. V.; *J Polym Sci A* 1970, 2, 657.
- [30] Macosko, C. W. *Rheology—Principles, Measurements and Applications*; VCH: New York, 1994.
- [31] <http://www.xinst.com/index.htm>
- [32] Sridhar, J. *Non-Newtonian Fluid Mech.* 1991, 40, 271-280.
- [33] <http://www.campoly.com/fiser.html>
- [34] <http://www.tainstruments.com/main.aspx?siteid=11&id=143&n=1>

第三章 高分子熔体中 shish-kebab 结构形成的临界应变研究

究

3.1 引言

摘要：采用伸展流变和原位同步小角X射线散射联合起来研究shish形成的临界应变 ϵ^* 和确定在HDPE（高密度聚乙烯）熔体中Shish-kebab形成的原因是蜷曲-伸展转变还是拉伸网络。当应变速率 $\dot{\epsilon}$ 高于一特定值时，诱导shish形成所需要的临界应变被证明是一恒定值，大约为1.57，它确保两相邻缠结点之间的链段被拉直。这个结果清楚地表明在聚合物熔体中shish-kebab形成的原因是拉伸网络而不是蜷曲-伸展转变。

引言：流动诱导结晶在聚合物加工过程中具有重要意义，这是由于几乎所有的聚合物在成为制品之前都要经历复杂的流动场^[1]。流动能够增加结晶，有时能发生从球晶到串晶的结晶形态的改变，这个观点已经被人们认可了数十年^[2-4]。shish-kebab结构在1960年分别被Mistuhashi、Pennings、Binsbergen等人在发现^[5-7]。从那以后，shish-kebab结构就引起了大家的浓厚兴趣，不仅为了能增加商品的性能，而且为它潜在的非热动力学机理^[8-10]。然而，shish-kebab形成的机理至今仍不清楚，人们还在不断的争辩中。

基于在聚合物溶液和熔体中观察到的shish-kebab超结构的二元性，Keller引入de Gennes^[11]的在聚合物溶液中的蜷曲-伸展转变的概念来解释在聚合物熔体中的流动诱导shish-kebab形态^[12]。这一观点被人们广泛接受^[13-16]。Keller认为，在一定流动中，分子量高于临界分子量 M^* 的分子链被拉伸，而剩下的短分子链仍保持蜷曲状态。前者形成伸长的shish晶体，后者形成折叠链晶片，也就是kebab。

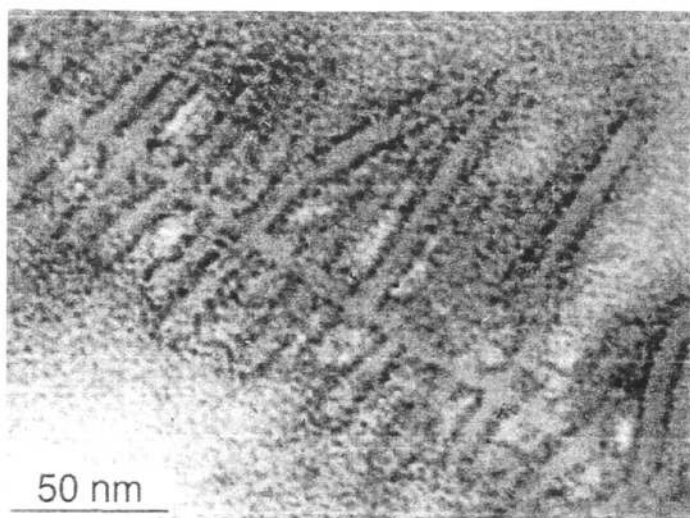


图 3.1 聚乙烯形成的 shish-kebab 的电镜成像

实际上, shish-kebab 形成中分子链需要经历蜷曲-伸展转变从而被拉出这个长期存在的观点也一直被人们质疑。Pennings^[17]认为拉伸网络是 shish 形成的原因, Zhang^[18]等人最近也这样认为。最近, 中子小角散射实验也表明 shish 组成中不仅有长链也有短链。这与蜷曲-伸展转变模型形成不可调和的矛盾^[19]。另外, 也有一些研究组提出^[20-22], 蜷曲-伸展转变中是链的一部分而不是整个链的伸展。然而, 由于实验的困难, 聚合物熔体中 shish-kebab 形成是由于蜷曲-伸展转变还是拉伸网络的直接实验证据仍然很缺乏^[12]。

在这章中, 我们主要关注与 shish-kebab 形成机理相关的两个问题。(i)shish-kebab 形成过程中是否需要一个临界应变? (ii)shish-kebab 形成过程中是否必须经过蜷曲-伸展转变? 采用伸展流变和原位小角 X 射线散射联合起来的方法来解决这两个问题。由于聚合物熔体是由聚合物分子链缠结构建成的瞬变网络, 聚合物熔体中蜷曲-伸展转变的出现意味着分子链已经从与邻近分子链形成的拓扑缠结中拉伸出来, 这经历一个解缠结的过程。这个过程已经通过显微内聚破坏和伸展流变时显微颈缩或屈服证明^[23]。因此, 蜷曲-伸展转变的出现可以通过伸展流变的方法判断。另一方面, shish 和片晶的形成可以通过 SAXS 同时检测到^[20,24]。实验结果表明诱导 shish 出现临界应变 ϵ^* 是一个常数, 当应变速率 $\dot{\epsilon}$ 大到可以克服分子链的 Rouse 松弛时, 临界应变不随应变速率的变化而变化。这个临界应变是相邻两个缠结点之间的链段被拉直, 这证明了 shish 形成的原因是拉伸网络而不是蜷曲-伸展转变。

3.2 实验部分

实验部分：自制的微型拉伸流变仪可以在 HDPE 样品上施加应变，并且可以安装在同步辐射小角 X 射线站上进行原位检测。

图 1 描述了我们自制拉伸流变仪的原理图，和 Sentmanat 设计的 SER 相似，我们可以通过它获得 Hencky 应变^[25]。样品的两端被夹子固定在转轮上，样品中未固定的部分的长度为 L_0 ，和两转轮间的中心距相等。被拉伸的部分 L_0 在实验过程中保持不变。转轮的角速度 ω 在拉伸过程中保持不变，应变速率也保持不变 $\dot{\epsilon} = 2\omega\pi d/L_0$ ， d 为转轮的直径^[25]。用这种伸展流变仪，应变速率和应变可以独立变化，这对于判断 Keller 提出的蜷曲-伸展转变与 shish 形成之间的关系至关重要^[12]。实验中我们用到的 HDPE 样品由中国石化股份有限公司提供。样品的平均分子量 M_n 和 M_w 大约为 42 和 823 kg/mol。方形样品的长、宽、高分别为 32、20、0.8 mm。在用夹子把样品固定在转轮上之后，把样品在 180℃ 下预热 5 分钟以消除热历史。然后把熔体以 8℃/min 的冷却速率冷却到 125℃。当温度达到 125℃ 后，立刻在 HDPE 熔体上不同应变分别施加应变速率 3.1、6.3、12.6、15.7 s⁻¹。在上海同步辐射实验室用 BL16B1 光束，我们可以通过原位 SAXS 方法，检测 shish 和片晶或 kebab 的形成。

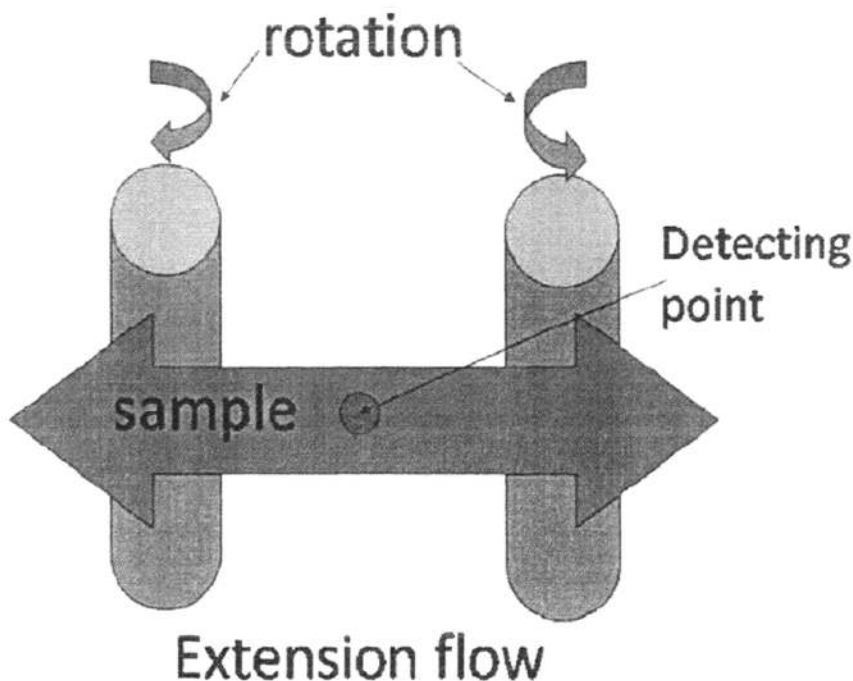
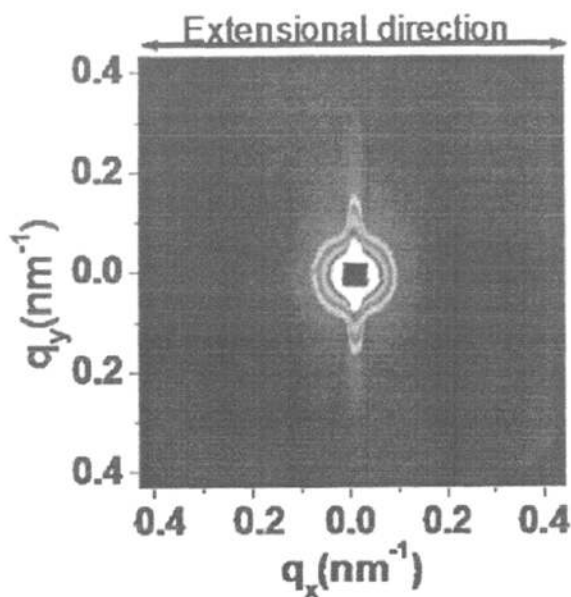


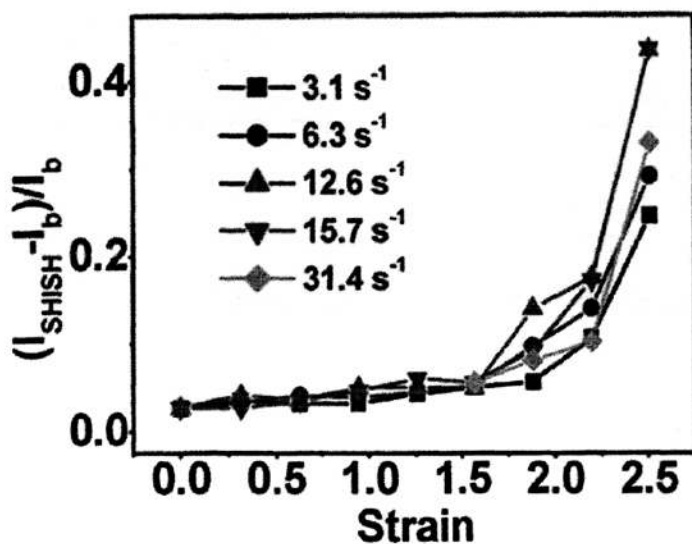
图 3.2. 原位同步小角 X 射线检测用拉伸流变仪原理图.

3.3 结果与讨论

3.3.1 HDPE 熔体伸展诱导 shish-kebab 结构形成



a



b

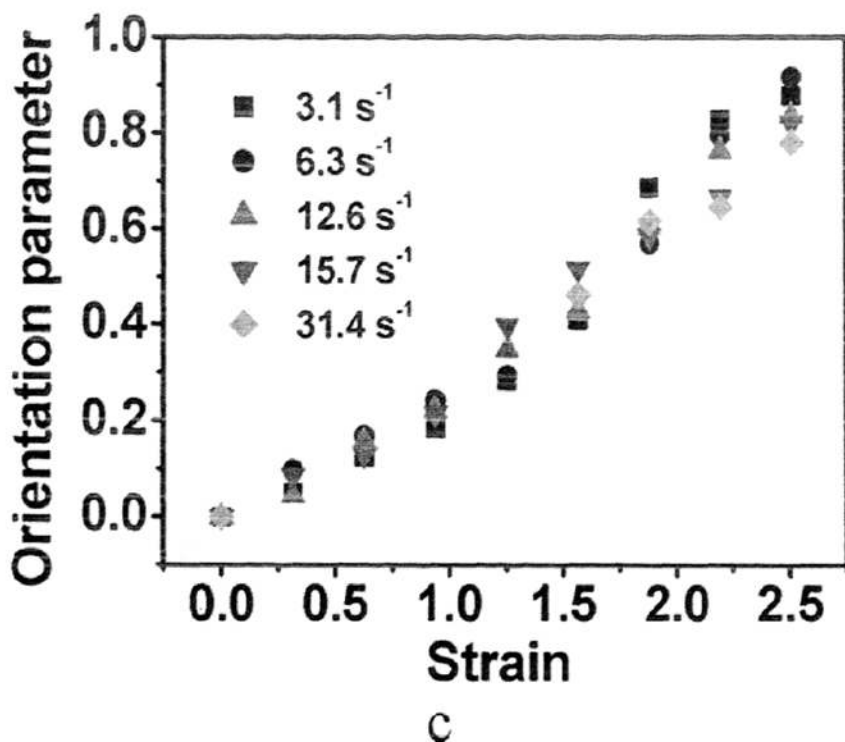


图 3.3 (a) 应变和应变速率分别为 2.5 和 15.7 s⁻¹ 时, HDPE 的二维原位同步辐射 X 射线小角图像。子午线方向的尖锐峰代表 shish 的生成。(b) 在不同应变速率下 shish 的含量对应变的曲线。当应变小于 1.57 时 shish 不出现。(c) 在不同应变速率下取向因子对应变作图。

结果和讨论: 图 3.3a 是一个在 125°C 下拉伸终止后获得的一个典型 HDPE 的二维原位同步辐射 X 射线小角 (2DSR-SAXS) 图像, 拉伸应变速率和拉伸应变分别为 15.7 和 31.4 s⁻¹。拉伸方向为水平方向, 在图中由箭头标出。子午线上尖锐的峰表示 shish 生成。在 240s 后赤道线方向出现的散射最大值表示有 kebab。值得注意的是原位 X 射线宽角散射 (WAXS) 结果表明, 在强的拉伸场中 shish 是晶体。在中等强度的拉伸场中, shish 需要一段时间结晶。进一步的数据处理结果表明, shish 的长度大约为 200nm, 直径大约为 15nm。数据处理方法详见 Keum^[26] 等的文献。随着应变的增加, shish 的长度也随着增加, 而应变速率的改变对 shish 的长度没有明显影响。通过原位同步辐射 X 射线小角散射图像, 我们可以得到在拉伸终止后最初 shish 的相对含量, 也可以得到在结晶完成后最终 kebab 结构的取向。Shish 的相对含量 x_{shish} 有下面的方程确定

$$x_{shish} = (I_{shish} - I_b) / I_b$$

I_{shish} 表示 shish 峰的散射强度, I_b 是熔体背底的散射强度。Kebab 的取向用

赫尔曼取向因子 f 表示:

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

ϕ 为流动方向和片晶取向方向的夹角。当片晶完全无序排列时, 赫尔曼取向因子的标准值为 0, 当片晶与拉伸方向在一条直线时, 赫尔曼取向因子的标准值为 1。

在不同的拉伸速率下, 对 125°C 下处于过冷态的 HDPE 熔体施加的应变分别大于和小于屈服应变 ϵ_y 。图 3.3b 为 shish 的相对含量 I_{shish} 对拉伸应变 ϵ 作图。当拉伸应变速率为 3.1s^{-1} 时, 只有应变大于 1.88 时 shish 才出现。当在大的应变速率和误差允许的范围内, 诱导 shish 出现所需的应变几乎相同, 大约为 1.57。显然, 当应变速率足够大时, 诱导 shish 形成的临界应变是一个固定值。

图 3.3c 表示在经过不同的应变速率和应变下, 所形成的片晶或 kebab 对应的取向因子。尽管应变速率不同, 在相同的应变下所对应的取向因子基本相同。取向因子随应变的增加而增加, 显示出经历两个过程。这两个过程之间的转变点的应变约为 1.5。当应变大于 1.5 时, 取向因子随应变的增加比低应变时增加快。它或许意味着在 kebab 取向方向 shish 的增加。

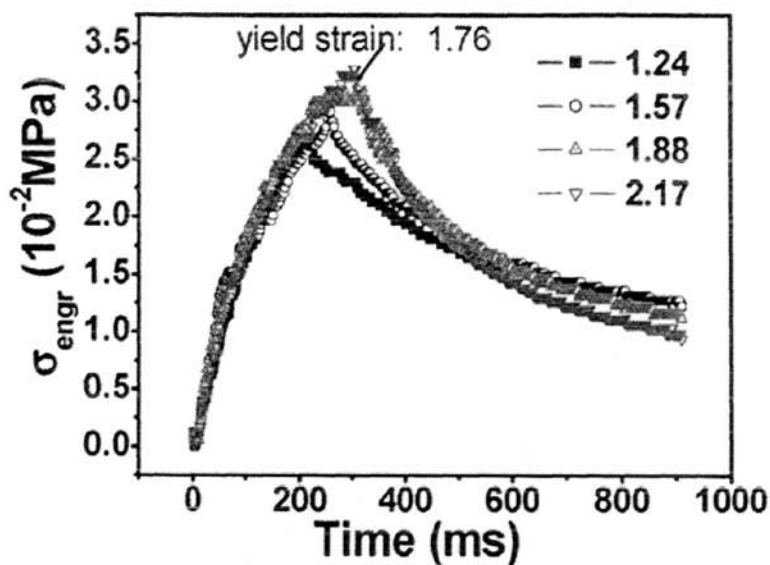
为什么在不同的应变速率下 shish 出现时的应变为一常数? 这个应变是否对应着蠕曲-伸展转变。回答这两个问题或许能帮助我们解决 shish 形成的分子机理。这需要我们用流变学的方法。

3.3.2 HDPE 熔体伸展流变行为研究

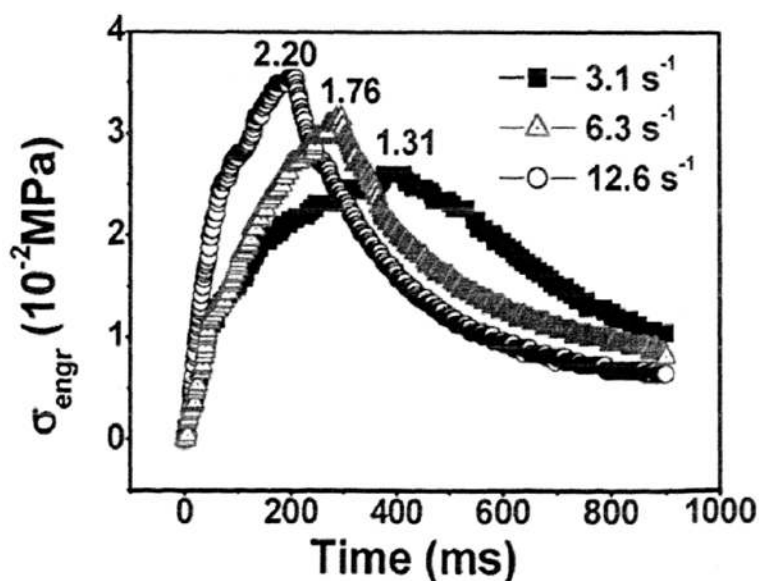
图 3.4a 是在 125°C 下应变速率为 6.2s^{-1} 不同应变下, 工程应力对时间的曲线。在拉伸终止后应力松弛也记录在内。用时间 t 代替应变 ϵ 做为 x 轴。我们应用工程应力曲线而不是所谓的真应力曲线对时间作图主要基于以下两点: (i) 当应变速率足够大到可以克服分子链松弛时, 聚合物熔体表现出固体的性质。聚合物固体屈服的定义是用工程应力应变曲线而不是真应力应变曲线定义的。橡胶网络的应力由两相邻缠结点间链段密度 n 而不是交联区域决定的。如果没有解缠结, 简单地划分交联区域或许不合适。在拉伸的第一阶段, 聚合物熔体受到外界力的作用时表现出弹性体的性质, 曲线显示出大的斜率。在屈服前由于 Rouse 松弛, 曲线的斜率降低。当施加的应变 ϵ 大于屈服应变 ϵ^* 时, 屈服发生, 它意味着链间发生滑移和解缠结。当应变为 1.88 和 2.11 时, 应力的最大值相同为 1.76, 屈服应变 ϵ_y 为链开始从初始的管道中抽出引起解缠结。当应变低于屈服应变时, 应力松弛比屈服后的应力松弛慢。这意味着在缠结解缠结时分子链的不同松弛机理。在这个温度, 我们研究的所有应变速率下, 当应变低于屈服

应变时我们没有观察到任何 (poststretching yield) 或细颈。

屈服应变 ϵ_y 随应变速率而变化。图 3.4b 描绘了在不同应变速率下三种典型的拉伸曲线。尽管屈服发生在小的应变速率和长的拉伸时间内，实际的屈服应变随应变速率的增加而增加。图 3.4c 为屈服应变 ϵ_y 或内聚破坏应变对应变速率 $\dot{\epsilon}$ 作图，随着应变速率增加，屈服应变也增加。我们在图 3.4c 中用红线标出 shish 出现时的临界应变 ϵ^* ，显然，当应变速率大到可以克服分子链的 Rouse 松弛时，形成 shish 所需要的临界应变 ϵ^* (1.57) 小于屈服应变。



a



b

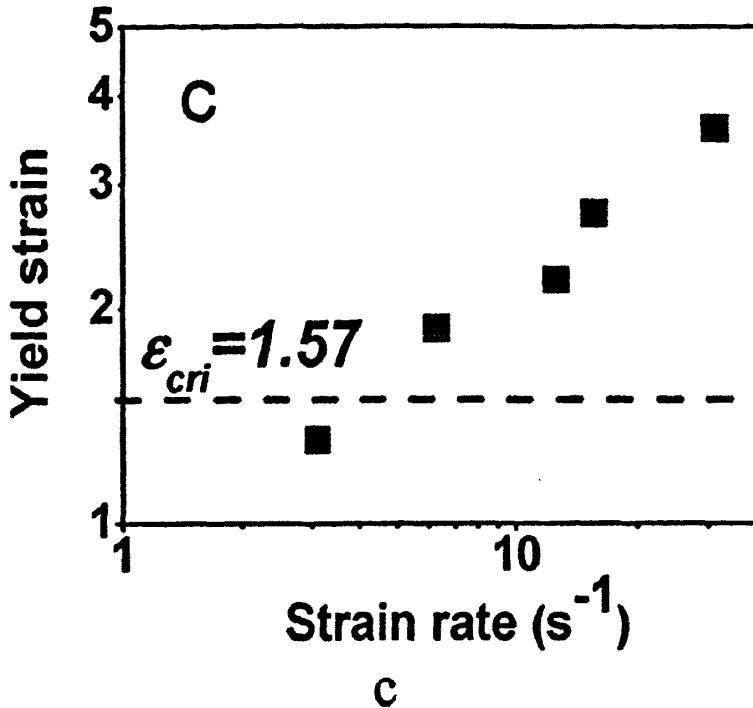


图 3.4 (a) 应变速率为 6.3s^{-1} 时, 处于过冷态的 HDPE 不同应变下工程应力应变曲线。(b) 不同应变速率下, 处于过冷态的 HDPE 的应力应变曲线。数字 3.1 到 12.6s^{-1} 表示应变速率, 应力的最大值为屈服点。(c) 拉伸屈服应变对应变速率作图, 红线表示诱导 shish 生成的临界应变。

基于通过 SR-SAXS 获得的流变数据和 shish 形成的实验数据, 我们可以得出可靠的结论: 分子链从最初的熔体管道中抽出并不是 shish 形成的必要条件。值得注意的是, 在 180°C 下, 尽管低于屈服应变, 聚合物瞬变网络仍可能发生 poststretching 屈服而结晶过程不发生, 但在 125°C 下不会发生这种情况。这清楚地表明 shish 的形成和结晶阻止了过冷态的 HDPE 熔体发生 poststretching 屈服, 而后者在 shish 形成过程中不起作用因为它不发生。显然, 在 HDPE 熔体中, 分子链从初始管道中拉出或蜷曲-伸展转变不是 shish 形成的原因。

当在临界应变 ε^* 为 1.57 时, 聚合物熔体在分子水平上经历了什么变化? 实验结果清晰地表明拉伸网络在 shish 形成时的重要作用。显然, 在 HDPE 中, shish 形成的临界应变 1.57 的确不足以大到诱导发生蜷曲-伸展转变。以我们用的 HDPE 的平均分子量来计算, 把分子链拉到完全伸展的构象需要的应变大约为 25。如果整个链不能被拉成伸展构象, 那么两个临近缠结点之间的链段被拉直所需要的临界应变 ε^* 是多少呢?

缠结网络在受到外界形变下表现出固体的性质, 当所施加的应变速率 $\dot{\varepsilon}$ 大于 Rouse 松弛时间 τ_R 时, 也就是韦森堡参数 $Wi = \tau_R \dot{\varepsilon} \geq 1$ 时^[27]。两个相邻缠结点之间

的临近缠结分子量为 M_c 的链段,在低于屈服应变下发生仿射形变。因此,我们用简单的仿射模型对链段的变形做了一个简单的计算。HDPE的临界缠结分子量为 M_c 为 828g/mol ^[28],根据高斯构象平衡方程,聚合物链段的末端距为 $\tau_R \geq \sqrt{\langle R^2 \rangle} = \sqrt{Nb^2} = 3.6\text{nm}$,随着所有的构象转变,两相邻缠结点之间的完全伸直链长为 9.26nm 。因此,伸展链长 L_{ex} 与两相邻缠结点之间链段以高斯构象排布时的末端距 $\langle R^2 \rangle^{1/2}$ 之比率为 2.57 当 C_∞ 为 7.4 时和比率为 2.66 当 C_∞ 为 6.9 。 C_∞ 为特征比^[29]。 $L_{ex}/\langle R^2 \rangle^{1/2}$ 的比值与诱导shish出现的临界应变符合的非常好。在shish形成的临界应变 ε^* (1.57)时,两缠结点之间的链长为链的分布为高斯构象的末端距的 2.57 倍,这刚好对应于伸展链构象。也许有人会提到松弛的作用。的确,在拉伸过程中和拉伸后分子链会存在松弛,链的构象取决于记忆效应和形变因子如应变和应变速率。然而,记忆效应本身不过是一个统计分析^[30,31]。因此,尽管考虑松弛的作用,在shish形成的临界应变 ε^* 下,两相邻缠结点之间的链段仍然可能有部分呈伸直链构象。在一定的范围内,不管是增加应变 ε 还是增加应变速率 $\dot{\varepsilon}$ 都会增加shish的含量(图2b),这和统计规律相一致。并且,shish的使链段间发生耦合作用,能阻止伸展链构象发生松弛。这已经被在相同的应变下,在一定的温度时shish能生成而不发生细颈,而在熔融温度以上时细颈却能发生所证明。临界应变 ε^* 的存在揭示了一个分子图像,在聚合物熔体中两个缠结点之间的链段伸展是shish生成的一个必要条件。换言之,在聚合物熔体中shish形成的原因是拉伸网络而不是蜷曲-伸展转变。拉伸网络的思想 and Pennings^[17]前段时间的观点相一致,实际上也是超高分子量聚乙烯高性能的原因。在很久以前报道的shish能在拉伸橡胶网络中形成也是也是支持这一观点的一个强有力的证据^[32]。

尽管拉伸网络对shish的形成至关重要,但或许不是shish形成的唯一原因。的却, Kimata^[19]等人表明shish不仅包含长的分子链,而且包含短分子链。我们前期的工作用链端交联的PEO网络在没有解缠结的情况下也得出相同的结论^[33]。拉伸网络shish或取向核的形成能减小成核位垒,和短链能够快速扩散形成协同效应。这种方法不需要伸展链段聚集在一起形成shish。

在聚合物熔体中拉伸网络是shish形成的原因已经在混合有长短链的实验结果得到证明^[16,20-22]。向短链的聚合物基中加入长链,发现可以提高shish的形成和加速结晶的过程。然而,长链的数目必须大于重叠浓度,这也暗示了聚合物熔体中流动诱导结晶中拉伸网络的重要作用。为了保证是弹性变形,应变速率 $\dot{\varepsilon}$ 必须大于长链的Rouse松弛时间($Wi = \tau_R \dot{\varepsilon} \geq 1$),并且需要浓度大于临界浓度 ε^* 来构建网络。为了检测我们的HDPE的分子量分布宽度是否满足我们的需要,我们做了如下简单计算。Rouse松弛时间 $\tau_R = \tau_e Z^2$, τ_e 为平衡时间(190°C 时为 $7 \times 10^{-9}\text{s}$), Z 为单体数目^[23,24]。当Rouse时间等于应变速率 3.1s^{-1} 的倒数时,所对应的分子量

为4800K, 有HDPE样品的GPC数据看出其浓度为4%。在这个分子量, 重叠的临界浓度仅为0.028%。这远远低于长链的实际浓度, 也就是当在这样一个应变速率, 受到弹性变形时有足够大浓度的长分子链来形成网络。

最后, 我们联系起片晶取向和shish形成的关系。在低应变下, 片晶取向而形成shish。尽管两个缠结点之间的链段没有完全伸展, 微弱的拉伸网络已足以诱导片晶的取向。这个结构或许是Keller定义的所谓的行-结构, 和Zhang^[18]等人的报道也相一致。片晶的取向因子也随应变的增加而增加, 但和拉伸速率之间没有明确的关系。Mykhaylyk等报道聚合物片晶在受到剪切下取向和Samon等报道的特殊应变下的结晶也似乎与我们的结果相符^[34,35]。在低的应变下, 没有shish生成, 不能使片晶直接生长, 因此取向因子随应变的增加变化较慢。一旦shish形成, kebab就以shish为晶核进行生长, 导致片晶取向随应变的增加变化较快。

3.4 总结

结论: 最终, 我们联合了流变学方法和同步辐射小角X射线方法来阐明蠕曲-伸展转变和拉伸网络在shish形成中的作用。在应变速率大到足以克服分子链的Rouse松弛时, 发现诱导shish形成的临界应变 ϵ^* 在不同的应变速率下为一常量, 它确保两相邻缠结点之间的链段完全伸展。实验证据表明在聚合物熔体中蠕曲-伸展转变不是shish形成的必要条件, 而拉伸网络才是shish形成的原因。这个新的实验手段获得的实验结果对于定量研究shish-kebab结构的形成具有重要意义。然而, 由于新的实验手段具有一定的局限性, 也就是通常可以使用的样品只能是熔体强度比较高的样品。同时也迫切需要发展新的装置来研究低熔体强度的样品。通过这种伸展流变诱导的结晶的研究对于流动场诱导高分子结晶具有重要帮助。

参考文献

- [1] Peterlin, A. *Colloid Polym. Sci.* 1987, 265, 357-382.
- [2] Miller, R. L. *flow-induced crystallization in polymer systems*; Gordon and Breach Science Publishers. Inc., New York 1977.
- [3] Li, L. B.; De Jeu, W. H. *Adv. Polym. Sci.* 2005, 181, 75-120.
- [4] Hill, M. J.; Keller, A.; *J. Macromol. Sci. B* 1969, 3, 153-169
- [5] Mitsuhashi, S.; *Bull. Text. Res. Inst.* 1963, 66, 1.
- [6] Pennings, A. J.; Kiel, A. M.; *Kolloid Z. Z. Polym.* 1965, 205, 160-162.
- [7] Binsbergen, F. L. *Nature* 1966, 211, 516-517.
- [8] Kalb, B.; Pennings, A. J. *J. Mat. Sci.* 1980, 15, 2584-2590.
- [9] Ward, I.M.; *Structure and properties of oriented polymers*. New York: Wiley; 1975.
- [10] Walczak, Z. K. In: *Processes of fiber formation*. Amsterdam: Elsevier; 2002.
- [11] de Gennes, P. G. *J. Chem. Phys.* 1974, 60, 5030-5042.
- [12] Keller, A. and Kolnaar, H. W. H. *Flow Induced Orientation and Structure Formation* (VCH, New York, 1997), Vol. 18.
- [13] Zhu, P. W.; Edward, G. *Macromolecules* 2004, 37, 2658-2660.
- [14] Dukovski, I.; Muthukumar, M. *J. Chem. Phys.* 2003, 118, 6648-6655.
- [15] Wang, M.; Hu, W.; Ma, Y.; Ma, Y.-Q. *Macromolecules* 2005, 38, 2806-2812.
- [16] Kanaya, T.; Matsuba, G.; Ogino, Y.; Nishida, Shimizu, K.H. M.; Shinohara, T.; Oku, T.; Suzuki, J.; Otomo, T. *Macromolecules* 2007, 40, 3650-3654.
- [17] Smook, J.; Pennings, A. J. *J. Mater. Sci.* 1984, 19, 31-43.
- [18] Zhang, C. G.; Hu, H. Q.; Wang, X. H.; Yao, Y. H.; Dong, X.; Wang, D. J.; Wang, Z. G.; Han, C. C. *Polymer* 2007, 48, 1105-1115.
- [19] Kimata, S.; Sakurai, T.; Nozue, Y.; Kasahara, T.; Yamaguchi, N.; Karino, T.; Shibayama, M.; Kornfield, J. A. *Science* 2007, 316, 1014-1017.
- [20] Hsiao, B. S.; Yang, L.; Somani, R. H.; Avila-Orta, C. A.; Zhu, L. *Phys. Rev. Lett.* 2005, 94, 117802.
- [21] Zuo, F.; Keum, J. K.; Yang, L.; Somani, R. H.; Hsiao, B. S. *Macromolecules* 2006, 39, 2209-2218.
- [22] Seki, M.; Thurman, D. W.; Oberhauser, J. P.; Kornfield, J. A. *Macromolecules*, 2002, 35, 2583-2594.

- [23] Wang, Y.; Wang, S. Q.; Boukany, P.; Wang, X. *Phys. Rev. Lett.* 2007, 99, 237801.
- [24] Balzano, L.; Kukalyekar, N.; Rastogi, S.; Peters, G. W. M.; Chadwick, J. C. *Phys. Rev. Lett.* 2008, 100, 048302.
- [25] Sentmanat, M.; Wang, B. N.; McKinley, G. H. *J. Rheol. (N.Y.)* 2005, 49, 585-606.
- [26] Keum, J.K.; Zuo, F.; Hsiao, B.S. *Macromolecules* 2008, 41, 4766-4776.
- [27] Zhao, B. J.; Li, X. Y.; Huang, Y. J.; Cong, Y. H.; Ma, Z.; Shao, C. C.; An, H. N.; Yan, T. Z.; Li, L. B. *Macromolecules* 2009, 42, 1428-1432.
- [28] van Meerveld, J.; Peters, G.W.M.; Hütter, M. *Rheol. Acta* 2004, 44, 119-134.
- [29] Fetters, L. J.; Lohse, D. J.; Richter, D.; Witten T. A.; Zirkelt, A. *Macromolecules* 1994, 27, 4639-4647.
- [30] Fang, J.N.; Kröger, M.; Öttinger, H. C. *J. Rheol.* 2000, 44, 1293-1317.
- [31] Samon, J.M.; Schultz, J.M.; Hsiao, B.S. *Polymer* 2002, 43, 1873-1875.
- [32] Mykhaylyk, O.O.; Chambon, P.; Graham, R.S.; Fairclough, J.P.A.; Olmsted, P.D.; Ryan, A.J.; *Macromolecules* 2008, 41, 1901-1904.
- [33] Doi, M. and Edwards, S. F. *The Theory of Polymer Dynamics* (Clarendon Press, Oxford, U.K., 1986).
- [34] Azzurri, F.; Alfonso, G. C. *Macromolecules* 2005, 38, 1723-1728.
- [35] Andrews, E. H.; Reeve, B. J. *Mater. Sci.* 1971, 6, 547-557.

致 谢

本论文是在李良彬研究员的悉心指导下完成的。李老师对科学事业的孜孜追求，对于科学问题的锐利目光，对于学生的精心培养使我非常感动。我深深感受到李老师培养人才的理念，做科研的态度以及为人处世的方式对我影响非常大，而且这是我将以后永远值得学习的。在三年研究生学习过程中，我深深感受到自己在实验和理论方面的提高，同时也培养了我的独立科学研究能力。在这里我非常感谢美国 Akron 大学的王十庆教授以及王阳阳博士，从他们那里我学到了非常多的高分子流变方面的前沿知识，也使我能够快速步入高分子流变学的研究领域。非常感谢现在 Akron 大学的程诗旺，Bowling Green State University 的王子健同学在装置调试过程中给了我非常大的帮助。

感谢加速器的汪啸老师在机械设计，装置调试，尤其是电机控制编程方面给的帮助。同时感谢周银贵工程师对我的研究工作给予的支持和帮助。感谢科大加速器的刘良保老师，加工厂的王浩老师，以及其他的工作人员，在装置设计以及调试过程中给了我非常多的建议和帮助。

谢谢火灾科学国家重点实验室胡源教授实验室以及高分子系瞿保钧教授实验室在样品制备方面给予的协助和支持。感谢上海光源 SAXS 线站的王劼研究员，李秀宏博士等工作人员在 SAXS 测试过程中给予的帮助。感谢国家同步辐射实验室 WAXD 线站潘国强老师及课题组给予的帮助。

感谢方郁野同学，从他的身上我学到了严谨，对于科学问题的不同看法。通过和他的非常多的热烈讨论，我对于高分子物理和流变的认识越来越深刻。

感谢从本实验室已经毕业的马哲博士，李向阳博士，邵春光博士，安海宁博士，在初到实验室时他们给了我非常多的指导。感谢赵佰金博士，丛远华博士，田楠硕士，王寅宁硕士，柏莲桂硕士，黄又举博士，李俊博士在实验上给的帮助。谢谢高分子本科生顾晓敏同学，周卫青同学在实验中给予的帮助。

感谢我的女朋友周国英，在生活学习上给我的细心的照顾。最后感谢我的家人，他们不辞辛苦地工作，在我的学习过程中给了我最大的支持和鼓励。他们永远是我前进的动力。

颜廷姿

2010年6月于科大

在读期间发表的学术论文与取得的研究成果

已发表论文:

- [1] Yan, TZ., Zhao, BJ., Cong, YH., Fang, YY., Cheng, SW., Wang, ZJ., Li, LB., Pan, GQ., "Critical strain for shish-kebab formation", *Macromolecules*, 2010, 43 (2), 602-605
- [2] Yan, TZ., Zhao, BJ., Fang, YY., Li, LB., Pan, GQ., "Molecular mechanism for shish-kebab formation in polymer systems", in preparation
- [3] 李良彬, 汪啸, 颜廷姿, 刘良保, 王洁, 程诗旺, 王子健, "用于光散射, X射线散射, 红外光谱原位结构检测的伸展流变仪", 专利, 申报中.
- [4] 许璐, 柏莲桂, 颜廷姿, 李良彬. 同步辐射小角和广角 x 射线散射在高分子材料研究中的应用, *高分子通报* (2010)
- [5] Wang, DL., Shao, CG, Zhao, BJ., Bai, LG, Wang, X., Yan, TZ., Li, JJ., Pan GQ., and Li, LB., "Deformation-Induced Phase Transitions of Polyamide 12 at Different Temperatures: An in Situ Wide-Angle X-ray Scattering Study", *Macromolecules*, 2010, 43(2), 2406-241
- [6] Ma, Z., Shao, CG, Wang, X., Zhao BJ., Li, XY., An, HN., Yan, TZ., Li, ZM., Li, LB., "Critical stress for drawing-induced alpha crystal-mesophase transition in isotactic polypropylene", *Polymer*, 50(12), 2706 (2009).
- [7] Zhao BJ, Li XY, Huang, YJ., Cong, YH., Ma, Z., Shao, CG, An, HN., Yan, TZ., Li, LB., "Inducing Crystallization of Polymer through stretched Network", *Macromolecules*, 42(5), 1428 (2009).