

中国科学技术大学
博士学位论文



流动场诱导交联聚乙烯结晶：
点核-串晶核转变机理

作者姓名：	刘栋
学科专业：	同步辐射及应用
导师姓名：	李良彬 研究员
完成时间：	二〇一五年五月



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



Flow-Induced Crystallization of Cross-linked Polyethylene: From Point-Nuclei to Shish

Author's Name: Dong Liu
Specialty: Synchrotron Radiation and Application
Supervisor: Prof. Liangbin Li
Finished time: May 2015

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: 刘栋

签字日期: 2015年6月1日

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: 刘栋

导师签名: 李卫彬

签字日期: 2015年 月 日

签字日期: 2015.6.1

摘要

高分子材料广泛应用于人类生活中衣、食、住、用、行、国防等各个方面。人们所用到的高分子材料中，有三分之二为可结晶性。因此，高分子结晶研究在理论和实际应用中都具有十分重要的意义。高分子链拥有很高的构象熵，结晶过程除了受到温度控制外，还极大地依赖于分子链构象。在工业加工中都不可避免地需要引入剪切、拉伸或者组合形式的流动场。因此流动场诱导结晶是高分子物理的一个研究难点和热点。

本论文介绍了基于系列轻度交联高密度聚乙烯 (XL-HDPE) 开展的流动场诱导结晶研究。利用伸展流变仪与同步辐射小角 X 射线散射/宽角 X 射线衍射结合的原位研究方法，针对流动场诱导结晶中“点核-串晶核”转变这一基本问题，系统研究了：流动场诱导的链构象转变与核形态间的关系，以及基于不同晶核和链受限程度下的结晶生长动力学；建立了近平衡条件下修正的拉伸网络模型，分析流动场诱导结晶中成核的应变-温度等效性及片晶到串晶核的自然转变；通过估算定量分析了流动场诱导的不同预有序或前驱体 (FIP) 的热力学参数。

I: 利用伸展流变仪结合原位同步辐射小角 X 射线散射 (SR-SAXS) 方法，研究了伸展流动场诱导轻度交联高密度聚乙烯 (XL-HDPE) 结晶，其中 XL-HDPE 是一种包含交联网络和自由链 (23 wt% 的凝胶含量) 的动力学非对称系统。SR-SAXS 结果显示晶核形态可以在应变轴上划分为四个区域，即“无关取向点核”，“骨架网络核”，“微 shish 核”和“shish 核”。这四个区域的定义与应力-应变曲线上的转变点很好吻合。基于此，我们建立起伸展流动场诱导链构象转变与核形态之间的一一对应关系。利用伸展流变结合原位宽角 X 射线衍射 (WAXD) 手段，研究了 XL-HDPE 基于不同初始晶核和不同张力条件下的等温结晶演化过程，建立了一个生长动力学，应变，链构象，shish 含量，kebab 侧向尺寸和扭转程度的对应关系。

II: 设计了近平衡条件下的伸展流动场诱导成核方法。通过伸展流变仪与同步辐射小角 X 射线散射 (SAXS) 和宽角 X 射线衍射 (WAXD) 原位结合，研究了一组轻度交联高密度聚乙烯的成核条件。根据晶体的形貌和结构，划分了应变-温度空间下的四个区域，分别为：“正交相片晶”，“正交相 shish 晶”，“六方相 shish 晶”和“取向 shish 前驱体”。说明流动场不仅诱导初始熔体熵减，而且调整了最终状态的自由能。为此，我们建立了一个修正的拉伸网络模型，将不同的最终形态自由能考虑进来，并利用其对流动场诱导结晶中成核的应变-温度等效性进行分析，结果显示不同区域临界核的尺寸 l^* 导致片晶到 shish 核的自然转变。

III: 利用近平衡条件下比较宽的温度区间, 拉伸过程中小角 X 射线散射和宽角 X 射线衍射监测到的初始应变值, 研究了流动场诱导预有序/前驱体 (FIP) 和成核 (FIN) 的应变-温度图像。揭示了流动场诱导结晶过程经历了两大阶段, 即“熔体-前驱体转变”和“前驱体-晶核转变”。在不同温度条件下, FIP 具有应变诱导的不同内部结构和形态, 其形状和结构已经有了对应临界核的雏形。通过这一应变-温度图像, 推导了 FIP 的热力学特性。研究发现相比于对应的晶核, FIP 总是具有较小的体自由能和更小的表面自由能。在极端条件下 (高温), 表面自由能小到可以忽略。对热力学参数的定量估计暗示了不同 FIP 的存在, 而 FIP 在随后的“前驱体-晶核转变”过程中起了重要的作用。

本论文的主要创新点如下:

(1) 本论文利用 ^{60}Co 的 γ 射线辐照获取系列轻度交联聚乙烯, 交联 PE 引入了松弛时间极长的交联网络, 限制了链松弛对于流动场诱导结晶初期的影响。使得链构象对于应变的响应有更高的分辨。

(2) 本论文利用伸展流变和 SAXS/WAXD 原位结合的方法, 同时获取链构象信息和结构演化信息。关注流动场诱导结晶中“点核-shish 核”转变这一基本问题。从“外场-链构象-形貌”关系, 近平衡条件下的成核理论, 流动场诱导前驱体的热力学特性等角度做了系统的研究。

(3) 利用轻度交联聚乙烯的近平衡条件实验设计, 在很宽的温度范围内获取了应变-温度空间下不同核 (前驱体) 的形态及临界应变条件。通过同时考虑外场诱导不同的最终形态自由能和初始熔体的熵减, 建立一个修正的拉伸网络模型。提出了“点核-shish 核”自然转变机理。并系统研究了流动场诱导预有序/前驱体 (FIP) 的热力学特性。

关键词: 交联聚乙烯, 流动场诱导结晶, 前驱体, 成核, 串晶 (Shish-kebab), 热力学参数, 形态, 同步辐射, 小角 X 射线散射, 宽角 X 射线衍射

Abstract

Polymers, as a newly developing organic material, are widely used in all the aspects of daily life in the society of human being. Two-thirds of polymers being used are crystallizable. Thus, crystallization of polymer is of vital importance in both industry and academy. Polymer with a long chain character owns rather high conformational entropy, which makes crystallization of polymer depend on the chain conformation, not only the temperature. Flow, such as shear, compression, extension, or combination of them, is inevitable during the processing of polymer industry. Thus, flow-induced crystallization (FIC) of polymer has been a focus in research of polymer physics in the past decades.

In this thesis, extension-induced crystallization of lightly cross-linked high density polyethylene (XL-HDPE) has been studied, with a combination of extensional rheology and *in situ* synchrotron radiation small-angle X-ray scattering (SR-SAXS) and wide-angle X-ray diffraction (WAXD) measurements. Following subjects have been investigated. The correlation between extension-induced conformations of chains and morphologies of nuclei; A modified SNM is developed and employed to analyze strain-temperature equivalence on nucleation in FIC as well as the natural transition from lamellar to shish nuclei; Through quantitative estimation of the thermodynamic parameters, the properties of variant flow-induced precursors are deduced.

I: Extension-induced crystallization of lightly cross-linked high density polyethylene (XL-HDPE) has been studied with a combination of extensional rheology and *in situ* SAXS measurement, where XL-HDPE is a dynamic asymmetric system containing both cross-linked network and free chains (23 wt % gel fraction). SR-SAXS results revealed that the nucleation morphologies can be divided into four regions in strain space, namely uncorrelated oriented point-nuclei, scaffold-network nuclei, microshish nuclei, and shish nuclei. The definition of these four regions coincides nicely with the transitions in stress-strain curves, which allows us to establish a correlation between extension-induced conformations of chains and morphologies of nuclei. With *in situ* WAXD measurement, we investigated the isothermal crystallization process in strained state based on variant nuclei. Accordingly, we established a relationship between kinetics and strain, chain

conformation, shish content, lateral size, and twisted extent of kebab.

II: Extension-induced crystallization under nearequilibrium condition has been studied in a series of XL-HDPE with a combination of extensional rheology and *in situ* SR-SAXS and WAXD measurements. According to crystal morphology and structure, four regions were defined in strain-temperature space, namely “orthorhombic lamellar crystal” (OLC), “orthorhombic shish crystal” (OSC), “hexagonal shish crystal” (HSC) and “oriented shish precursor” (OSP), respectively. This indicates that flow not only induces entropic reduction of initial melt, but also modifies the free energies of the final states, which is overlooked in the classical stretched network model (SNM) for flow induced crystallization (FIC). Incorporating the free energies of various final states, a modified SNM is developed and employed to analyze strain-temperature equivalence on nucleation in FIC, which reveals that the critical nucleus thickness l^* at different regions leads to a natural transition from lamellar to shish nuclei.

III: Based on the incipient strains of SAXS and WAXD signals during extension in a large temperature range under near-equilibrium condition, strain-temperature diagrams for flow-induced precursor (FIP) and nucleation are constructed, respectively, which revealed that flow-induced crystallization (FIC) undergoes two stages, namely, “melt-precursor transition” (MPT) and “precursor-nuclei transition” (PNT). At different temperatures, FIP with different inner structures and morphologies can be induced by strain, whose embryo has a shape and structure related to the ones of the corresponding critical nuclei. With the strain-temperature diagrams, the thermodynamic properties of FIP are deduced, which shows that compared with the relative nuclei the FIP always has a lower bulk free energy and a much lower surface free energy. In extreme case (high temperature), surface free energy of FIP can be negligibly small. The quantitative estimation of the thermodynamic parameters suggest the existence of variant FIPs, which plays a vital important role for the subsequent progress PNT and the whole process of FIC.

The major innovations are summarized as follows:

- (1) In this thesis, take advantage of ^{60}Co γ -ray radiation source, a series of XL-HDPE samples were obtained. In this way cross-linkage with long relaxation time has been introduced. It could suppress chain relaxation after deformation, and could obtain a higher strain resolution when investigating the effect of strain.
- (2) In this thesis, with a combination of extensional rheology and *in situ*

SR-SAXS and WAXD measurements, it allow us to obtain information of both chain conformation and structure evolution. Focusing on the subject of “point nuclei-shish nuclei” transition of FIC, systematical investigations have been conducted in three aspects, namely: Correlation of “extension field-induced conformations of chains-morphologies of nuclei”; Nucleation theory for FIC under near-equilibrium; And thermodynamic properties of FIP, respectively.

(3) In this thesis, an under near-equilibrium condition was designed. Incipient strains of SAXS and WAXD signals during extension in a large temperature range were obtained. Considering not only flow induces entropic reduction of initial melt, but also modifies the free energies of the final states, a modified SNM is developed. The modified SNM has been employed to analyze strain-temperature equivalence on nucleation in FIC, as well as the thermodynamic properties of FIP

Key Words: Cross-linked high density polyethylene, Flow-induced crystallization, Precursor, Nucleation, Shish-kebab, Thermodynamic property, Morphology, Synchrotron radiation, Small-angle X-ray scattering, Wide-angle X-ray diffraction

目录

摘要.....	I
ABSTRACT.....	III
目录.....	VII
第一章 绪论（流动场诱导高分子结晶研究基础）.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 流动场诱导结晶的晶核形态及影响因素.....	3
1.2.1 不同强度流动场诱导结晶的核形态.....	3
1.2.2 Shish-kebab 结构及其层级结构.....	6
1.3 流动场诱导结晶的成核机理和流动场诱导先驱体.....	9
1.3.1 单链拉伸模型和 Coil-stretch 转变.....	10
1.3.2 拉伸网络模型.....	13
1.3.3 流动场诱导先驱体（FIP）.....	15
1.4 流动场诱导结晶研究面临的问题.....	18
1.5 本论文的研究内容和意义.....	19
参考文献.....	21
第二章 聚乙烯中流动场诱导核形态同应变的关系.....	29
2.1 引言.....	29
2.2 实验部分.....	30
2.2.1 样品制备及表征.....	30
2.2.2 实验设备及原理.....	31
2.2.3 恒定应变速率、变应变实验步骤.....	32
2.3 实验结果与讨论.....	32
2.3.1 实验结果.....	32
2.3.2 讨论.....	39
2.4 小结.....	42
参考文献.....	42
第三章 不同晶核存在条件下的等温结晶过程.....	51
3.1 引言.....	51
3.2 实验部分.....	52
3.2.1 材料.....	52

3.2.2 实验方法.....	53
3.3 实验结果.....	54
3.3.1 SAXS 观察到的不同成核.....	54
3.3.2 WAXD 观察的等温结晶过程.....	56
3.3.3 XL-HDPE 的 FIC 动力学.....	59
3.4 讨论.....	60
3.5 小结.....	65
参考文献.....	65
第四章 近平衡下的伸展流动场诱导成核.....	73
4.1 引言.....	73
4.2 实验部分.....	75
4.2.1 不同交联剂量样品制备.....	75
4.2.2 近平衡实验方法.....	75
4.3 实验结果.....	77
4.3.1 原位 SAXS 和 WAXD.....	77
4.3.2 用改进的拉伸网络模型 (mSNM) 分析.....	81
4.4 讨论.....	85
4.5 小结.....	89
参考文献.....	89
第五章 流动场诱导聚乙烯前驱体的热力学性能.....	99
5.1 引言.....	99
5.2 实验方法及装置.....	100
5.3 结果和讨论.....	101
5.4 小结.....	108
参考文献.....	108
总结和展望.....	113
致 谢.....	115
在读期间发表的学术论文与取得的研究成果.....	117

第一章 绪论（流动场诱导高分子结晶研究基础）

1.1 引言

由于高分子尤其是聚烯烃廉价易得，品种多样且具有优良的化学物理性能，因而被广泛应用于现代社会中衣、食、住、用、行、国防等各个领域。在诸多高分子材料中，大约有三分之二为可结晶性。高分子材料结晶的程度和形态，对其性能有着很大的影响。因此，研究高分子结晶在理论和实际应用中都具有重要意义。在结晶性高分子材料的加工过程中，如挤出、注塑、吹膜和纺丝等，都不可避免地存在着剪切、拉伸、或者复合流动场的作用，在这些过程中，缠结的高分子熔体在结晶前经历了各种复杂的流场。因而流动场诱导高分子结晶（FIC）是高分子物理的一个基本问题，也是指导高分子材料加工的理论基础，同时也是一个基础且非常具有挑战性的非平衡热力学课题。流动场可以呈数量级地增加结晶速率，并且可诱导产生取向的晶核如 shish 或者排核。通过调整加工条件（温度，应变，应变速率）和分子参数，可以获得不同的结晶形态，如球晶，排核结构，串晶（shish-kebab）和纤维晶，这些结晶形态本质上来说，均起源于流动场诱导产生的不同晶核。其中，shish-kebab 是研究最为广泛的结晶形态，因为初始核 shish 被认为是高分子材料机械和热性能增强的来源，而且对它的研究，对深入揭示 FIC 的分子机理具有重大意义。因此，揭示 shish 形成机理及其对高分子结晶的影响，是建立 FIC 分子理论最基本也是最活跃的研究领域。

1965 年，Pennings 发现了搅拌下的聚乙烯溶液中一种纤维状的晶体结构。^[1] 这一新的晶体类型由中心的纤维晶体和沿着中心骨干成串生长的片晶两部分组成，因此形象地将该晶体形态称为串晶（shish-kebab）。^[2] Keller 等通过搅拌变形高分子熔体，同样发现了 shish-kebab 结构。这一结构引起了高分子物理学者广泛的兴趣，并围绕这一结构开展了深入研究。在诸如（1）shish 形成的临界条件；（2）shish 对于结晶动力学及最终晶体形态的影响；（3）shish 的稳定性；（4）长短链在形成 shish 过程中扮演的角色等问题上，不同的研究组给出了丰富的结果和讨论。而不同手段观测到的 shish 结构尺度有一个很宽的范围，说明 shish-kebab 本体包含了不同的层级结构。通过实空间技术如扫描电镜（SEM）和倒易空间技术如小角 X 射线和小角中子散射（SAXS 和 SANS），shish-kebab 的分层结构有了很多实验证据。这些实验结果很好地揭示了 shish 层级结构的静态图像。如果能获取随着应变和时间 shish 层级结构的动力学演化过程，将会对流动场诱导成核的分子机理研究带来很大的启发。

人们在揭示流动场诱导结晶的基本物理机制上，尤其是关于“从点核到串晶

核”机理的探索同样做了大量的努力。直到现在,两种主流的模型在流动场诱导结晶领域占据主导,即:Coil-stretch 转变模型^[2]和拉伸网络模型(Stretched network model, SNM)。^[3-6]Coil-stretch 转变理论最早由 de Gennes 依据在外场流下的单根链的动力学的研究提出。Keller 等人在稀溶液体系中获取了 Coil-stretch 转变的实验证据,并且提出伸展链形成了 shish,而无规线团形成 kebab。很好地建立起了链构象和晶体结构的一一对应关系,在流动场诱导结晶中取得了很大的成功。但是在熔体中 Coil-stretch 转变模型却没有直接的证据。后来发展的折衷的 Coil-stretch 转变模型如“链段尺度上而非整链尺度上的 Coil-stretch 转变模型”仍然存在争议。SNM 关注的是成核动力学,其基本思想是由于流动场诱导的取向核伸展导致的熵减,从而引起成核位垒的降低,进而增加成核速率。Flory 通过应用在橡胶弹性理论中使用的类似的统计机理,建立了 SNM 的早期理论。^[3-6]Yeh 等人在应变诱导结晶过程中形态的发展和成核速率研究上做了大量的工作。^[7-10]其他作者也建立和发展流动场诱导结晶中相似的 SNM,差异主要是对于熵减的表达式上。^[10-12]然而,已有的 SNM 理论只考虑了初始熔体的熵减,而并没有考虑流动场诱导的最终核的自由能变化。这对于理解“点核到 shish 核”转变机理,成核动力学和晶体最终形貌上十分重要。

Coil-stretch 转变和 SNM 关注流动场诱导结晶的不同方面,从高分子链构象转变到结晶的方法是一致的。然而,晶核形貌和结构的变化,可能形成的中间状态比如所谓的流动场诱导预有序或前驱体结构在两种模型中都没有详细说明,这也是流动场诱导结晶的重要因素,而这使得流动场诱导结晶研究更为复杂。近几十年有了大量的相关研究,主要证据有:(1)同步辐射 X 射线小角散射和宽角衍射信号的先后出现次序,^[13](2)谱学方法探测到的先于结晶发生的构象有序,^[14-16](3)预有序的持续时间研究,^[17,18](4)电脑模拟^[19-21]等。这种中间有序结构打破了在 Coil-stretch 转变和 SNM 中从链构象到晶体的直接路径,这一点可能指导流动场诱导结晶在经典成核理论外的研究,仍然需要科研工作者的艰苦探索。

本章第二部分将介绍已有的流动场诱导结晶研究中晶核形态及其影响因素,尤其是对于 shish-kebab 结构和其层级结构及其形成条件的研究。通过回顾,展示已有工作对于不同条件下 shish-kebab 结构的观测和理解,突显出 shish-kebab 层级结构以及其在结晶过程中的作用。第三部分为流动场诱导结晶成核机理的简单介绍。对 Coil-stretch 转变和 SNM 的整理和回顾,以及对近年来关于流动场诱导的预有序或前驱体结构的介绍,这对于理解“从点核到 shish 核”转变机理尤为重要。第四部分介绍流动场诱导结晶研究面临的问题。第五部分是我们在流动场诱导结晶成核机理研究和流动场诱导前驱体研究中的一些工作。

1.2 流动场诱导结晶的晶核形态及影响因素

1.2.1 不同强度流动场诱导结晶的核形态

不同强度的流动场可以诱导半结晶性高分子材料形成各种各样不同形貌的晶体结构。图 1.1 显示了随着外场强度增加,诱导形成的不同晶体形貌的示意图。随着外场的增强,高分子材料的晶体形貌由通常在静态结晶下形成球晶(1.1a),变为变形球晶、捆束状晶体、串晶(1.1b),当外场很强时,能够形成纤维晶(1.1c)。具体到工业加工中,通常高分子材料在静态下形成球晶,而聚丙烯通过辊冷式挤出得到的薄膜中有椭球状球晶的存在,^[22]在聚乙烯吹膜过程中得到的通常是捆束状晶体和柱状晶体,^[23]而在高速纺丝这样的强外场过程中通常可以得到纤维状晶体。^[24]

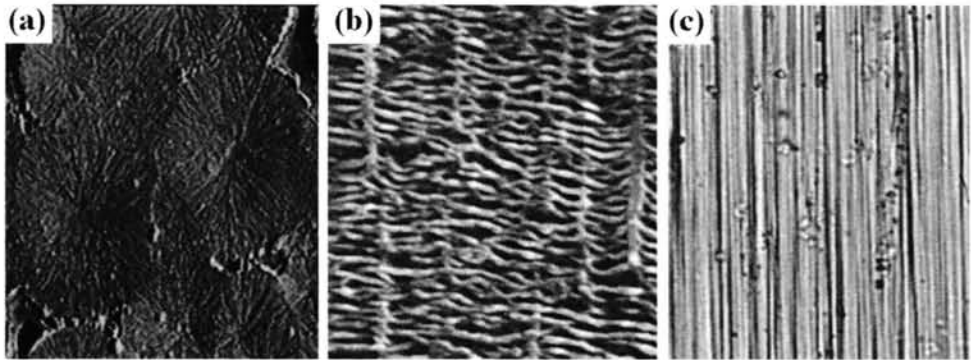


图 1.1 随外场强度增加,形成的不同晶体形貌显微图像。(a) 球晶, (b) 串晶, (c) 纤维状晶体。

荷兰埃因霍温工业大学的 Gerrit Peters 教授利用 ARES 流变仪,对消除热历史的聚丙烯熔体进行不同程度预处理后的熔体进行流变测试,观察储存模量的变化过程。^[25]如图 1.2 所示,可以看出流动场加速了结晶过程。而光学显微镜的结果显示了三种不同的晶体形态,对于静态结晶(1),由点状晶核(point-like nuclei)开始,片晶向三维方向生长形成了球晶,而点状晶核的密度与结晶温度有关;施加相对弱的外场(2),点状晶核的数密度增加,且数密度随应变速率增加而增加。最终形态仍然是球晶,只是形成的是更细小的颗粒状球晶;对于相对强的流场(3),由纤维状晶核(fibrillar nuclei),片晶向二维方向生长形成串晶结构(shish-kebab),而纤维状晶核密度和长度都随应变速率增加而增大。

利用自制的平面流挤出装置,加州理工大学的 Kornfield 教授课题组结合原位流变-光学和离线显微手段,研究了聚丙烯的剪切诱导结晶,^[26]发现在一定范围内增加壁面压力,可以使结晶动力学有明显的加速,有一个使结晶动力学明显加速的下临界值,也有一个继续增加压力使结晶动力学达到饱和的上限。此外,他们还通过偏光显微镜观察了不同外场条件下的不同形貌变化,如图 1.3 所示。

图 1.3a 和 b 显示在 0.06 MPa 的剪切压力下剪切 2 s 的情况, 图 1.3c 和 1.3d 显示剪切 12 s 的情况。结果显示经历了短的剪切时间后, 没有观测到取向结构 (a 和 b); 当经历足够长的剪切时间 (12 s) 后, 能够诱导形成特征的表皮-核形貌。而左边的图显示的是流场-速度梯度平面, 而右边的图显示的是速度梯度-涡量平面。取向的表皮结构在垂直于流场方向时, 看到的取向表皮的结构是明亮的 (c), 而沿着流场方向看到的取向表皮的结构是暗的 (d), 这说明壳的结构是具有圆柱状对称性的, 而且发现这一表皮结构能够在高于聚丙烯熔点的温度下保持一定时间。这和溶液中观察到的具有更高热稳定性的 shish 核的特点十分相似。

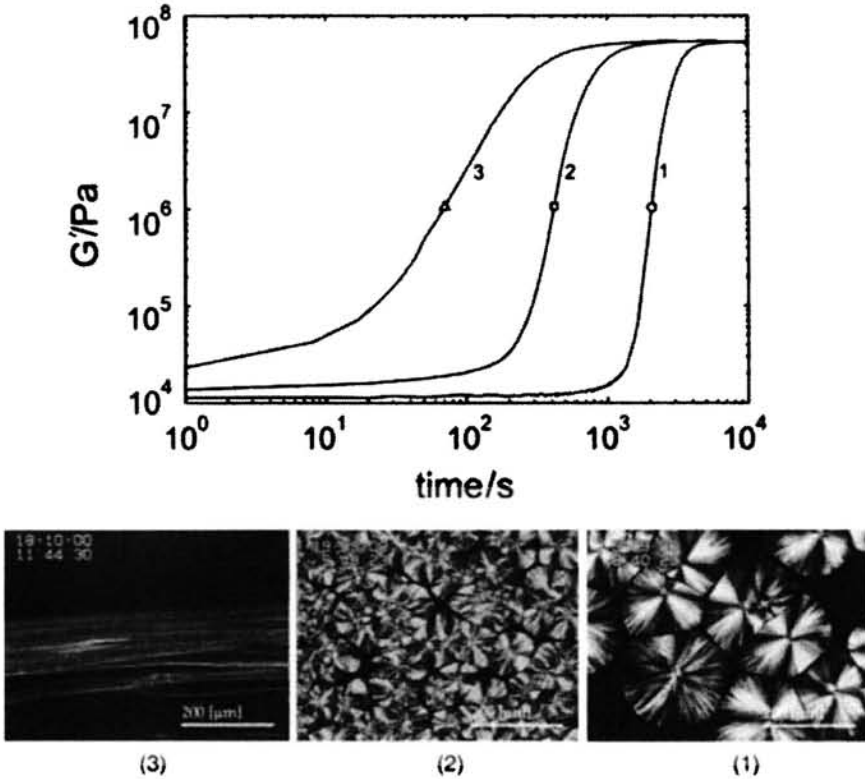


图 1.2 Gerrit Peters 的流变等温结晶实验。iPP 在 135°C 下结晶过程的储存模量变化。(1) 静态条件下, (2) 60 s⁻¹ 剪切速率条件下经过 1 s (2) 和 6 s (3) 后的情况。光学显微镜显示了这三种结晶实验的典型形态学。^[25]

通过宽角 X 射线衍射 (WAXD) 图, 可以观测到聚乙烯在不同应力条件下取向熔体生长成的片晶情况。图 1.4 a 和 1.4b 分别对应低应力条件得到片晶结构示意图和相对应的 WAXD 图, 认为弱的取向衍射信号是低应力条件下片晶生长过程中发生旋转。而图 1.4 c 和 1.4d 分别是高应力条件得到片晶结构示意图和相对应的 WAXD 图, 强的取向信号表明高应力条件下片晶旋转难于发生。图 1.4 e 是应力在 1.4b 和 1.4d 之间的中间状态的情况。由图 1.4 可以看出, 从 WAXD 图样的晶面取向信息也可以发现不同强度外场对于结晶形态的影响。^[27-29]

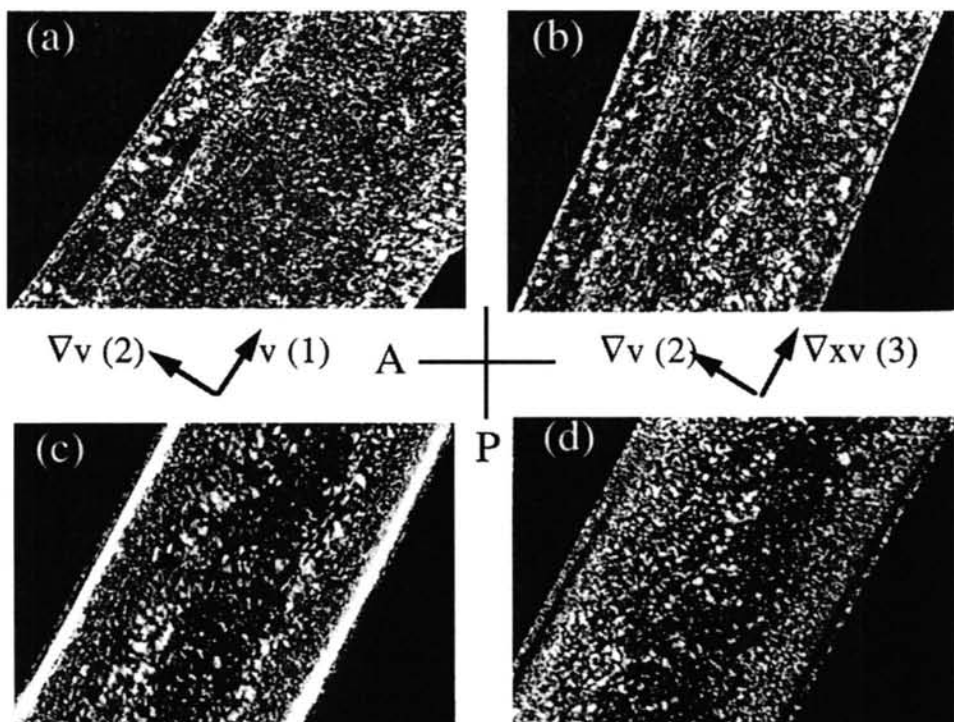


图 1.3 在 0.06 MPa 的剪切应力下剪切 2 s (a 和 b) 和 12 s (c 和 d)，在 141 °C 下 PP 结晶的偏光显微照片。左边的图显示的是流场-速度梯度平面，而右边的图显示的是速度梯度-涡量平面。^[26]

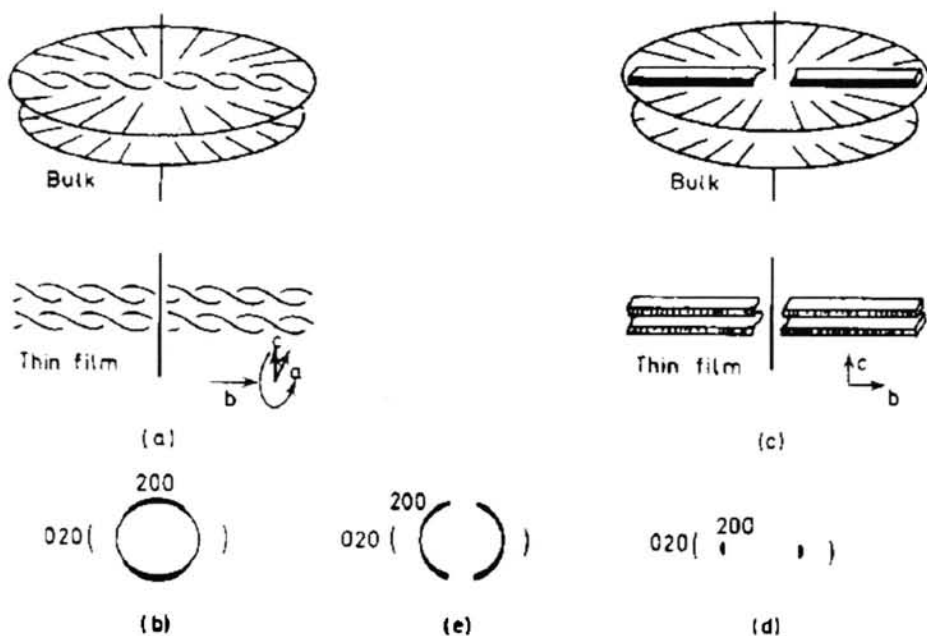


图 1.4 聚乙烯不同应力条件下取向熔体生长成的片晶示意图，以及对应的宽角 X 射线衍射 (WAXD) 图像。(a) 低应力条件，(b) 与 (a) 对应的主要的 WAXD 图像；(c) 高应力条件，(d) 与 (c) 对应的主要 WAXD 图像；(e) 应力在 (b) 和 (d) 之间的中间状态时对应的主要 WAXD 图像。^[29]

1.2.2 Shish-kebab 结构及其层级结构

在流动场诱导的半结晶性高分子材料不同形貌的晶体结构中,最引人注目的、研究最为广泛的就是串晶结构(shish-kebab)。图 1.5 是 shish-kebab 结构的模型示意图,在流动场诱导高分子结晶过程中,沿着流动场方向形成的伸直链组成 shish 结构。以 shish 作为晶核,在垂直于流动场方向形成具有周期排列的片晶(kebab)。

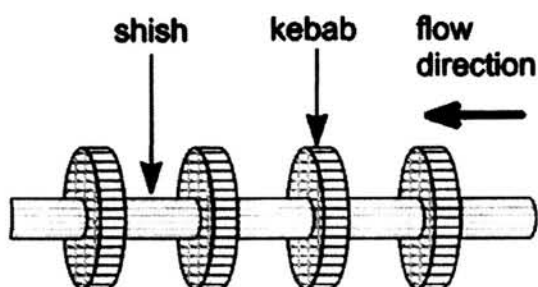


图 1.5 串晶结构(shish-kebab)的示意图。^[17]

1965 年, Pennings 在搅拌的聚乙烯溶液中,利用电子显微镜观察到了纤维状的晶体结构,如图 1.6 所示。^[1] 这些电镜图片给出了实空间中流动诱导聚乙烯的晶体结构。将沿着中心骨干纤维晶体,片晶成串生长的该形态形象地称为 shish-kebab 晶体。^[2] 实验还发现 shish 具有比球晶更高的熔点,推断 shish 是由伸直链结晶形成的。接着针对 shish-kebab 结构, Pennings 等人 and Keller 等人通过搅拌溶液^[1, 30-32]和变形高分子熔体^[33, 34]做了大量的研究和探索。

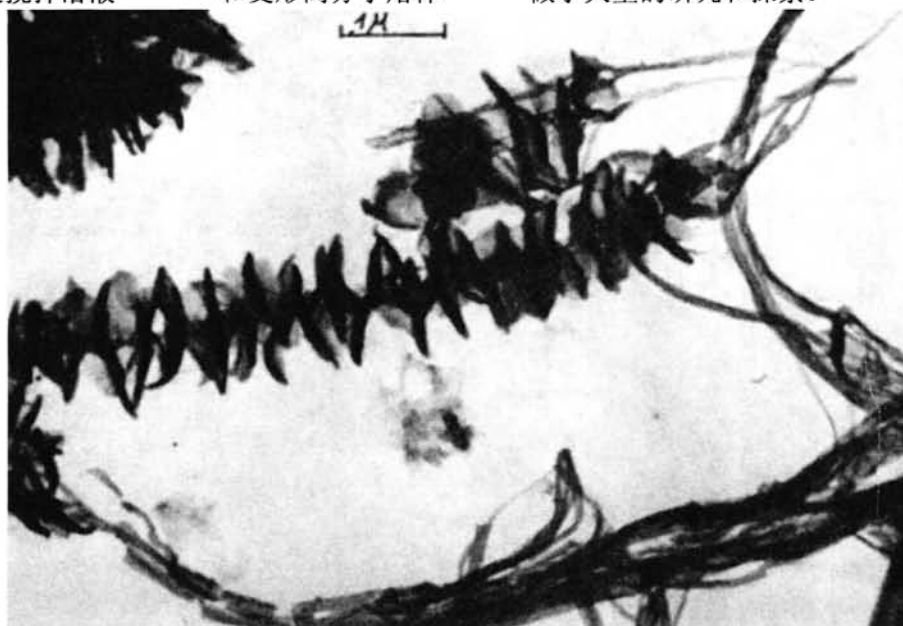


图 1.6 搅拌的聚乙烯溶液中串晶的电镜照片。^[1]

早期工作显示 shish 具有约 10 nm 的直径, 几个微米的长度尺度。这样的尺度暗示 shish-kebab 本体存在着更为精细的结构, 包含了两个层级结构, 也就是微 shish-kebab 和大 shish-kebab。这一层级结构模型可以用图 1.7 表示出来。Pennings 早期发现的串晶存在表面光滑的和包含片晶的两种纤维状晶体。随后 Keller 和 Pennings 利用溶剂高温洗脱的方法, 洗掉表面的大尺寸的片晶后, 发现内部的核 (micro shish-kebab) 仍然具有与宏观串晶 (macro shish-kebab) 相同的结构, 如图 1.7a 和 1.7b 所示。^[30, 35, 36] Keller 和 Pennings 认为, 这两种结构在稳定性上的差异来源于外延生长片晶中分子链的区别, micro shish-kebab 中心核对应的是串晶晶核上悬挂链, 如图 1.7c 所示; 而 macro shish-kebab 对应的是后期附生生长的自由链。换句话说, macro shish-kebab 的片层结构是附加的, 而 micro shish-kebab 纤维上的悬挂链分子链部分会形成紧密地连在纤维中心上的折叠链片晶。Micro shish-kebab 的结构更能反映流动场诱导结晶的本质。

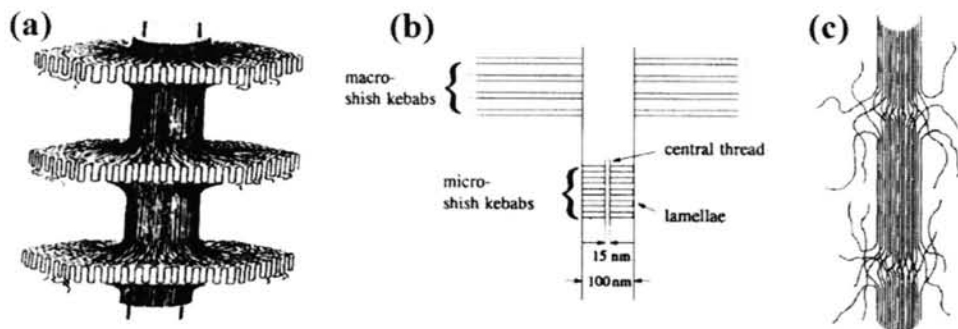


图 1.7 shish-kebab 结构示意图 (a), 多级精细结构 (b), 中心核示意图 (c)。

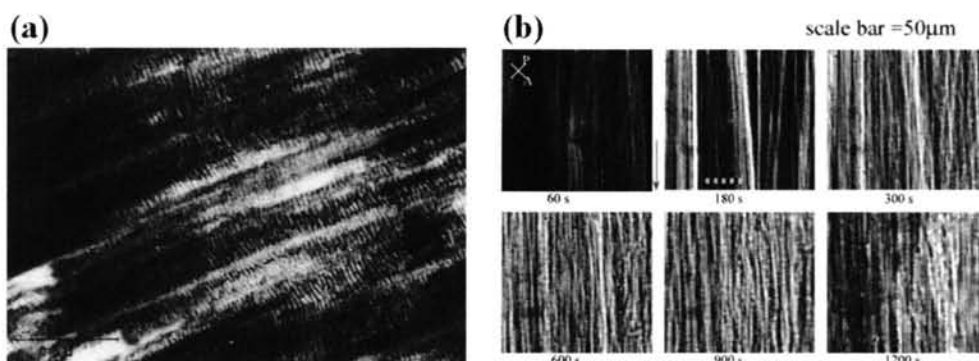


图 1.8 实空间中观察到的 shish 结构。(a) Keller 课题组用 TEM 观察到的 shish-kebab;^[38] (b) H. Henning Winter 课题组用光学显微镜 (OP) 观察到的 shish-kebab;^[41]

通过实空间技术如光学显微镜 (OP), 扫描电镜 (SEM) 和透射电镜 (TEM), 很多课题组观察到了不同外场条件下不同尺寸的 shish-kebab 结构。透射电镜

(TEM) 显示 shish 具有约 10 nm 直径和几个微米长度, [37-40] 而通过光学显微镜 (OM), 也常观察到类似于 shish 结构的长取向结构体, 其拥有几个微米的直径并沿着流场方向排列。[24, 41-43] 如图 1.8a 中 Keller 利用 TEM 观测到的互锁 shish-kebab 结构中, 其 shish 核直径约在 10 nm 量级, 而图 1.8b 中 H. Henning Winter 课题组在剪切诱导聚丙烯结晶中, 通过 OM 观测到的 shish 结构直径在微米量级。这些发现揭示了 shish-kebab 本体包含了两个层级结构, 证实了这种 shish-kebab 分层结构的存在。

通过倒易空间技术如小角 X 射线散射和小角中子散射 (SAXS 和 SANS), 不少课题组证实了 shish-kebab 的分层结构。其中日本京都大学 Kanaya 教授课题组利用多种 X 射线散射技术和中子散射技术 (如图 1.9a) 提出串晶结构在空间上可能发生聚集, 形成宏观上的棒状晶体。(图 1.9b) Kanaya 教授课题组在一个很宽的 q 值范围 ($1 \times 10^{-4} \sim 3$ 埃⁻¹) 内对拉伸的低分子量氘代聚乙烯和高分子量聚乙烯 (97.2/2.8) 共混物进行测量, 以此阐明了 shish-kebab 的分层结构。对比 SANS 和 SAXS 数据, 发现了含 H 高分子量 PE 在拉伸方向形成一个人且长的结构体。SANS 数据依据“多核-圆柱壳”模型分析, 发现长的取向结构半径为 1 μm , 长 12 μm , 并且包括 3 个半径约为 45 埃的伸长链晶体。作者认为这个取向长对象有相对较小的长宽比 (约为 12:1), 将其称为排结构 (row structure), 是一种归因于缠结的高分子量组分网络变形形成的先驱体。

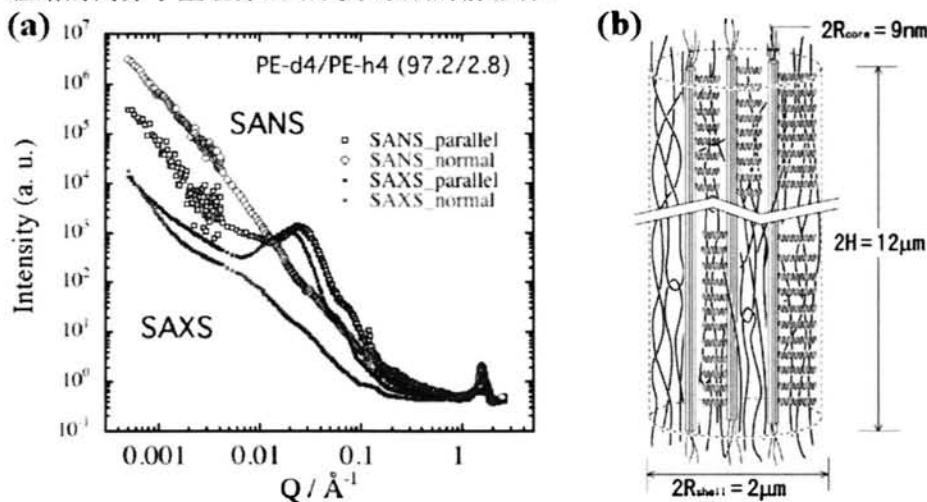


图 1.9 (a) 垂直和平行于拉伸方向的拉伸 PE 共混物 (低分子量氘代 PE 和高分子量 PE) 的 1 维 SANS 和 SAXS 曲线; (b) 包括 3 个 shish (伸直链晶体) 的微米尺度排结构示意图。排结构中粗曲线代表高分子量分子链变形的取向缠结网络, 其中 kebab 的大小和数目简化掉了, 为了清晰地表现内部结构, 非结晶的短链没有表示出来。[44]

加州理工大学的 Kornfield 教授课题组利用 SANS 研究了含有不同分子量氘代聚丙烯的共混样品剪切条件下形成的 shish-kebab 结构及其升温熔化过程。从

实验中他们观察到, 含小分子量氘代聚丙烯的混合样品, 在其 SANS 图像中, 归于 shish 结构产生的赤道线方向上 streak 信号最后消失。由此他们得出了与包括同时期 Kanaya 教授课题组支持的传统结论相反的推断——shish 主要由短链组成。Kornfield 教授课题组认为长链存在的作用是加速 shish 的形成, 而并非 shish 形成的优势组分, 长链是通过带动和诱导其附近的短链有序性, 来加速 shish 的形成和发展。^[45]

综上所述, 经过几十年的研究, 人们通过对外场强度 (应变、应变速率、压强、温度、热处理等) 的调控和对分子链参数 (分子量、分子量分布、多分散性、接枝、嵌段、共混等) 的调控, 对 shish 的尺寸、层级结构、稳定性等性质都做了大量研究, 积累了大量实验证据。^[46-57] 然而对于 shish 晶体的动态演化过程, 在点状核到 shish 的转变过程中, shish 形成的临界应变前的分子链构象及凝聚态状态, 点状核到 shish 分子转变机理, 以及基于不同晶核的晶体生长过程中链构象演化等方面的理解, 仍然需要合理的实验设计和系统研究, 从而更好地揭示流动场诱导高分子结晶机理。

1.3 流动场诱导结晶的成核机理和流动场诱导先驱体.

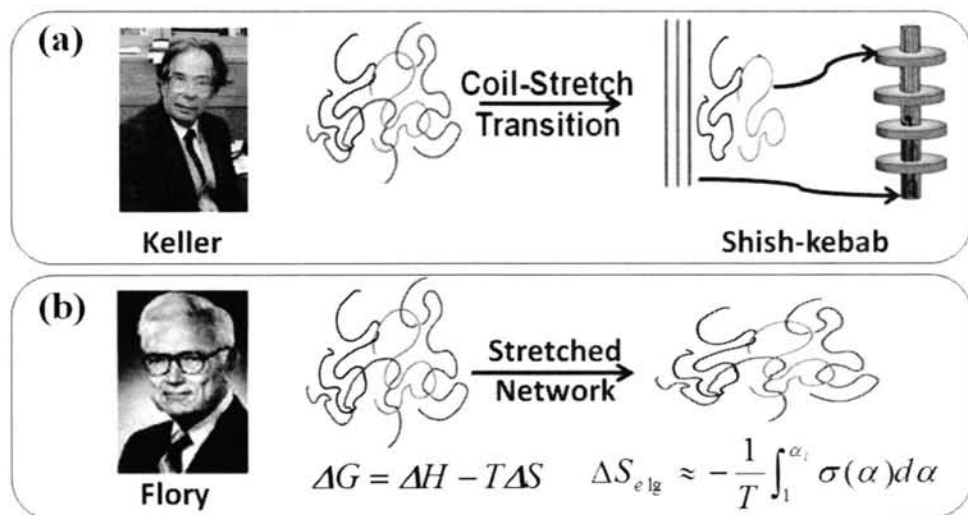


图 1.10 高分子成核的两个重要模型。(a)Coil-stretch 转变; (b)Stretched network model (拉伸网络模型)。

流动场诱导高分子结晶在工业和学术上都有重要作用。外场的引入对高分子结晶有很大影响。最引人关注的是串晶 (shish-kebab), 从一发现就引发了研究者广泛的兴趣和研究。人们在揭示流动场诱导结晶的基本物理机制上做了大量努力, 尤其是“从点核到 shish 核”转变机理的探究。有两种主要的模型在流动场诱导结晶领域占据主导地位, 即: 如图 1.10a 所示的 Coil-stretch 转变模型^[2] 和

如图 1.10b 所示的拉伸网络模型 (SNM) [3-6]。而分子链到晶核转变过程之间可能存在的前驱体 (FIP) 及其产生机理也是流动场诱导结晶的一个研究热点, 接下来分别做详细介绍。

1.3.1 单链拉伸模型和 Coil-stretch 转变

Coil-stretch 转变理论最早由 de Gennes 依据在外场流下单根链的动力学研究理论预测提出。[58] 当达到一个临界的速度梯度, 一个溶解的高分子无规线团突然解开 (unwind)。这样产生的链构象的双重性, 即无规线团和完全伸展的链, 之间没有稳定的中间状态存在。如图 1.11 所示, 当剪切速率大于某一个临界值 $\dot{\epsilon}^*$ 时, 分子链构象由无规线团突变形成伸直链。需要指出的是, $\dot{\epsilon}_{min}$ 与分子链的 Rouse 松弛时间的倒数 (τ_R) 相关; 而 $\dot{\epsilon}_{max}$ 与 Zimm 松弛时间的倒数 (τ_0) 相关, 在这两个速率范围内一个给定的剪切速率 $\dot{\epsilon}$ 下, 高分子链可以有三种可能的分子状态: 蜷曲状态 (Coiled), 不稳定状态 (Unstable) 和伸直状态 (Stretched), 其中 Coiled 和 Stretched 为两种可实现的物理状态存在。在大多数实际情况下, 可能发生如箭头所示的突变 (hysteresis), Hysteresis 是一种很锐利的一级转变。

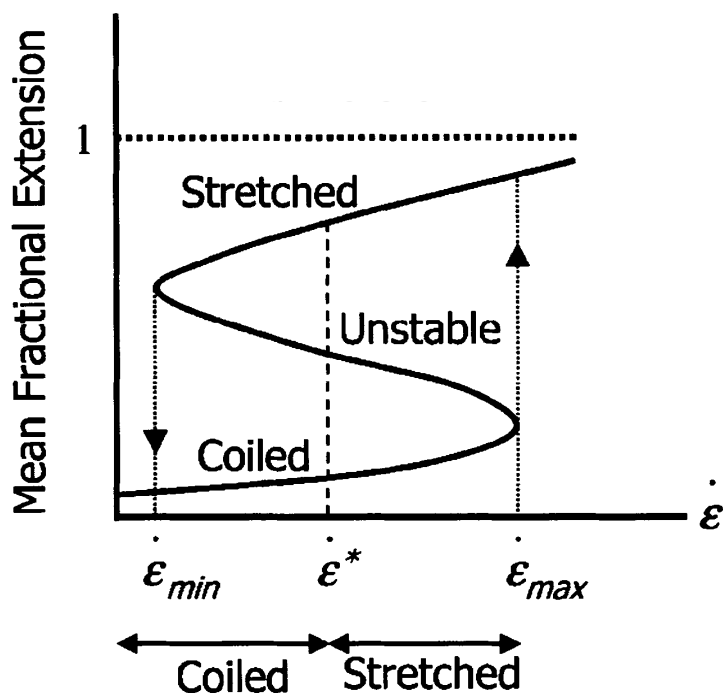


图 1.11 de Gennes 的伸展流场下稀溶液体系中 Coil-stretch 转变的理论示意图。[58, 59]

为了研究拉伸流场导致串核生成的机理, Keller 设计了双喷头吸入装置, 如图 1.12a 所示。并利用双折射和双喷头吸入装置联用, 发现了稀溶液中高分子链

在一定强度的外场条件下,出现了如图 1.12b 所示的双折射信号,说明分子链被强烈拉伸。对此 Keller 利用双喷头吸入装置做了大量的实验,发现在一定的应变速率条件下,稀溶液体系中只存在两种稳定存在的分子链构象,即无规线团和完全伸直链,而没有中间状态稳定存在。这一发现与 de Gennes 的理论预测一致。由此, Keller 认为溶液中生成的 shish 是分子链经历了 Coil-stretch 转变伸直后形成的。Keller 还通过实验给出了 Coil-stretch 转变发生所需的临界剪切速率 $\dot{\epsilon}_c$ 与分子量 M 的函数关系: $\dot{\epsilon}_c \propto M^{-1.5}$ 。通过函数关系可知,分子链越长发生 Coil-stretch 转变所需的临界剪切速率越小,分子链越短发生 Coil-stretch 转变所需的临界剪切速率越大。也就是说,给定某一剪切速率,需要分子量大于某一临界分子量 M 的分子链才会发生 Coil-stretch 转变。Keller 还提出了 shish-kebab 形成的 Coil-stretch 转变模型,认为伸直链形成了 shish,无规线团形成了 kebab。

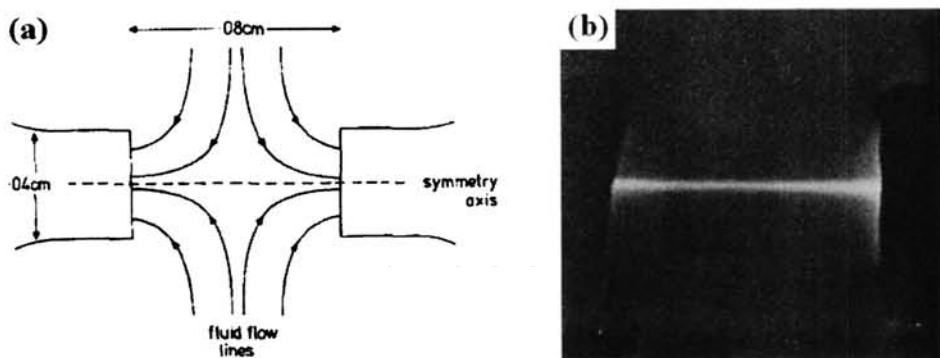


图 1.12 (a) 双喷头吸入装置的原理示意图; (b) 双喷头装置结合双折射实验。^[60]

根据在稀溶液体系中得到的结论,对于多分散性体系,增加剪切速率,被拉直的分子链在体系中所占的比例随之增大。由于在浓溶液和熔体实验中也广泛观察到 shish-kebab 结构或纤维-盘状二元性, Keller 将 Coil-stretch 转变模型延伸到浓溶液和高分子熔体中,认为最终形态的纤维-盘状二元性是链伸展存在的一个指针。针对高分子熔体和浓溶液, Keller 提出了两个临界剪切速率 $\dot{\epsilon}_c$ 和 $\dot{\epsilon}_n$ 。当剪切速率大于 $\dot{\epsilon}_c$ 时,分子链解缠结并通过 Coil-stretch 转变形成伸直链,而当剪切速率进一步增大到 $\dot{\epsilon}_n$ 时,体系中的分子链互相作用形成类似网络的结构。图 1.13 是 Keller 提出的两个临界剪切速率 $\dot{\epsilon}_c$ 和 $\dot{\epsilon}_n$ 与溶液浓度 C 的关系。在临界分子链缠结浓度 C^* 以下,分子链间不存在缠结作用,也就没有 $\dot{\epsilon}_n$,只能发生 Coil-stretch 转变。随着溶液浓度的增大,存在 $\dot{\epsilon}_c$ 和 $\dot{\epsilon}_n$,且同时减小,但是 $\dot{\epsilon}_n$ 减小得更快。这将导致两种情况发生,即如图 1.13a 和 1.13 b 所示的这两条曲线有没有一个交点的存在,而交点的存在与否正是对熔体或浓溶液施加流动场时,有没有 Coil-stretch 转变发生的关键。但是交点存在与否并没有直接的实验证据。

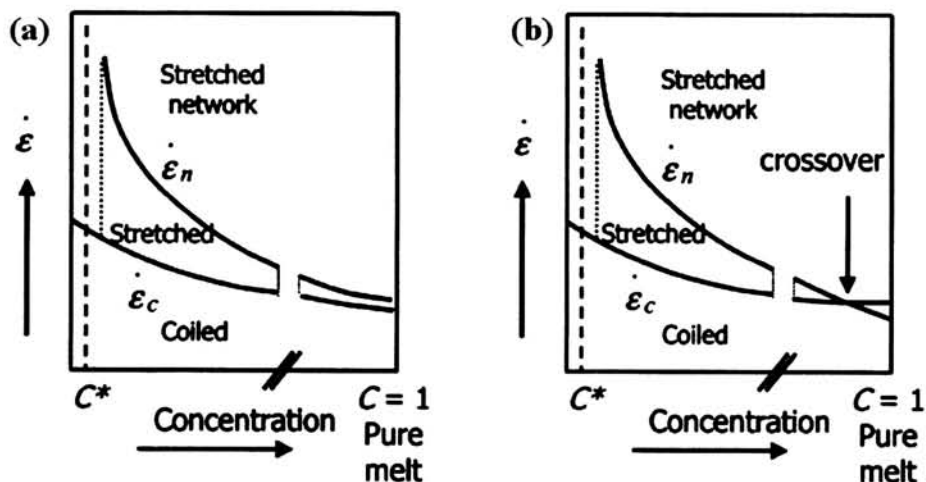


图 1.13 Keller 提出的两个临界剪切速率与体系浓度的关系：(a) 曲线不存在交点，熔体中存在 Coil-stretch 转变，(b) 曲线存在交点，熔体中不存在 Coil-stretch 转变。

对高分子浓溶液体系和高分子熔体体系中的 Coil-stretch 转变，近期的研究也展开了激烈讨论。大部分学者认为在熔体中很难完全拉伸单链，更可能只是缠结网络中一部分链段拉直后形成 shish。^[17, 45, 61] 纽约大学石溪分校的 Benjamin S. Hsiao 教授在 2005 年利用电镜观察到同一片晶有多个 shish 穿过 (multip shish)，如图 1.14 所示，从而提出了链段尺度上而非整链尺度上的 Coil-stretch 转变模型。^[62] 流动场诱导高分子结晶领域广泛地采用了这种折衷的 Coil-stretch 转变模型，以解释高分子熔体中 shish-kebab 的形成。但是这种链段尺度上链伸展仍然缺乏直接证据。^[63-67]

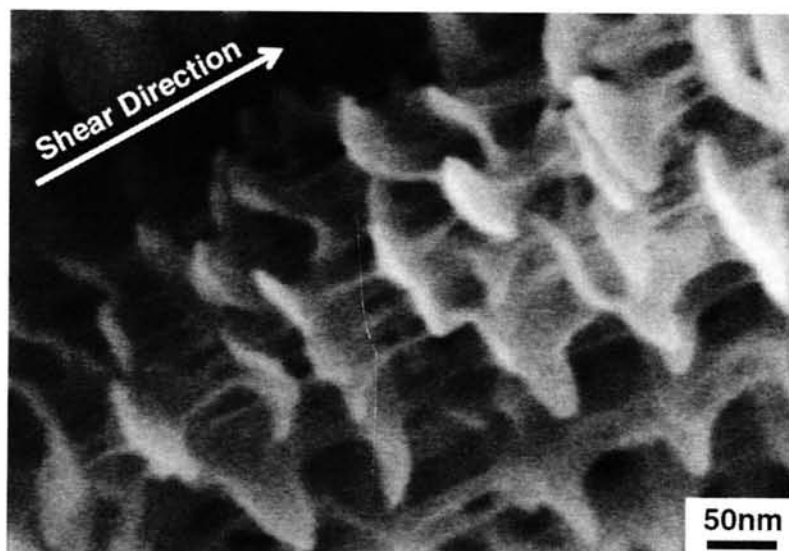


图 1.5 Benjamin S. Hsiao 教授观察到的 multip shish。^[62]

韩志超课题组利用光学显微镜和小角光散射 (SALS) 观察到在低剪切速率下形成的 shish-kebab 结构。^[67,68] 他们认为在如此低的剪切速率下, 很难使分子链通过解缠结来形成伸直链, 并提出 shish-kebab 形成是由于聚合物熔体的整个缠结网络结构在低剪切速率下变形, 而高分子量的分子链并没有被拉直。这可能与图 1.13b 给出的推论相对应: 熔体中并不存在发生 Coil-stretch 转变的临界剪切速率, 只需要很小的剪切速率便可以使缠结网络结构发生形变, 形成 shish 结构。Pennings 等人^[69] 也认为在超高分子量聚乙烯 (UHMWPE) 的凝胶纺丝过程中, 拉伸诱导的网络变形就可以形成 shish 结构。

1.3.2 拉伸网络模型

如前面所述, Coil-stretch 转变模型在解释高分子浓溶液体系和高分子熔体中遇到了困难。而 Pennings 基于 UHMWPE 凝胶纺丝提出串晶晶核是由拉伸的缠结网络形成的。^[69] 前面提到 Benjamin S. Hsiao 教授观察到的 multip shish 结构也是对缠结网络中一部分链段拉伸的实验支持。^[62] 我们课题组通过对聚乙烯的研究, 发现当应变速率大于一定值后生成 shish 的临界应变都保持在 1.57 恒定, 远小于分子链完全伸直所需要的应变。^[63] 这些实验结果和证据使得我们需要对高分子熔体中的缠结网络变形和流动场诱导的晶体结构关系做整体考虑。

拉伸网络模型 (SNM) 是从成核动力学方面关注流动场诱导结晶机理。由于流动场诱导的取向和伸展, 导致体系熵减, 引起成核位垒降低, 进而增加成核速率。上世纪 40 年代, Flory 通过应用在橡胶弹性理论中使用的类似的统计机理, 建立了 SNM 的早期理论。^[3-6] G. S. Y. Yeh 等人提出流动场降低了链段的熵, 并且增加了结晶的热力学驱动力 ΔG 。基于式 1.1 所示的由 Turnbull 和 Fisher 提出的经典成核理论的成核速率表达式:

$$N = N_c \exp(-E_D/kT) \exp(-\Delta G^*/kT) \quad (1.1),$$

其中, N_c 是前置因子, E_D 是界面的扩散活化能, T 是绝对温度, k 是 Boltzmann 常数, ΔG^* 是形成临界核的能量变化, 外场诱导的成核速率加快可以通过对 ΔG^* 的调整来实现。流动场诱导结晶的平衡熔点 T_m^0 可以表达为式 1.2 或式 1.3

$$T_m^0 = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0} = \frac{\Delta H}{\Delta S - \Delta S'} \quad (1.2),$$

$$\frac{1}{T_m^0} = \frac{\Delta S}{\Delta H} - \frac{\Delta S'}{\Delta H} = \frac{1}{T_m} - \frac{\Delta S'}{\Delta H} \quad (1.3),$$

其中 ΔH 是晶体的熔融焓, T_m 是静态条件下的平衡熔点, $\Delta S'$ 是流动场诱导结晶平衡熔点提升的来源, 也是式 1.1 中控制流动场诱导结晶成核速率增加的同一个热力学参数, 包含在 ΔG^* 中。流动场诱导结晶中 SNM 的主要差异是对于熵减的表达式上。如 Flory 提出的表达式 1.4,

$$\Delta S'_1 = \frac{k\tilde{N}}{2} \left[\left(\frac{24m}{\pi} \right)^{1/2} \alpha - \left(\alpha^2 + \frac{2}{\alpha} \right) \right] \quad (1.4),$$

Krigbaum 和 Roe 提出的表达式 1.5,

$$\Delta S'_2 = \frac{k\tilde{N}}{2} \left(\alpha^2 + \frac{2}{\alpha} - 3 \right) \quad (1.5),$$

Hong 和 Yeh 提出的表达式 1.6 和 1.7,

$$\Delta S'_3 = \frac{k\tilde{N}}{2} \left[\left(\frac{24m}{\pi} \right)^{1/2} (\alpha - 1) \right] \quad (1.6),$$

$$\Delta S'_3 = \frac{k\tilde{N}}{2} \left(\frac{24m}{\pi} \right)^{1/2} \varepsilon \quad (1.7),$$

其中, m 是单位“网络链”的统计学链段数, N 是单位体积的“网络链”的数目。如果仿射形变条件成立, 则 α 可以等效为宏观的生长率。

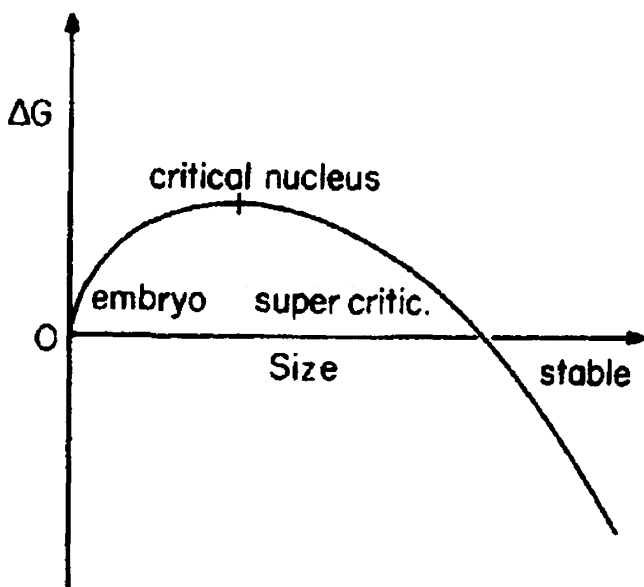


图 1.15 成核过程中自由能 ΔG 随尺寸变化的原理图。^[70]

需要注意的是, 形成临界核的能量变化 ΔG^* 中是包含了临界核的尺寸信息和不同的晶体形貌, 比如点核, 网络核, 线状 shish 核。^[24, 44, 67, 71-74] 如图 1.15 所示, 成核理论通常有如下表达式,

$$\Delta G/kT = Ai^{2/3} - Bi \quad (1.8),$$

其中 i 是尺寸在转化区的数量表达参数, A 与表面自由能成比例, B 与体自由能成比例。以一个 $a=b \neq l$ 的立方体形状初级晶核为例,^[70]

$$\Delta G_i = -a^2 l \Delta g_f + 4a l \gamma + 2a^2 \gamma_e \quad (1.9),$$

其中, a, b, l 是晶核的尺寸, $\Delta g_f = \Delta h'_f - T \Delta s_f$ 是没有表面效应的单位体自

由能, Δh_f 是在平衡熔点 T_m 时的单位体积熔融焓, Δs_f 是与温度无关的单位体积熔融熵, γ_e 和 γ 分别是晶核的端表面自由能和侧表面自由能, 通过式 1.9 对 a 和 l 的偏微分可以得到临界核尺寸同自由能的对应关系, 如下:

$$a^* = 4\gamma / \Delta g_f = 4\gamma T_m / (\Delta h_f \Delta T \rho_c) \quad (1.10),$$

和

$$l^* = 4\gamma_e / \Delta g_f = 4\gamma_e T_m / (\Delta h_f \Delta T \rho_c) \quad (1.11),$$

其中, ρ_c 是晶体的密度, 将式 1.10 和式 1.11 带入式 1.9 中, 可以得到,

$$\Delta G^* = 32\gamma^2 \gamma_e T_m / (\Delta h_f \Delta T \rho_c)^2 \quad (1.12),$$

从式 1.12 可以看出, 表面自由能和晶体熔融温度 T_m 可能随不同的形貌变化。比如, 点核中的折叠链表面和 fringe micellar 表面或伸直链表面的自由能是不一样的。同时, 具有更大厚度的 fringe micellar 也应具有更高的熔点。^[51, 75] 而且应该包括流动场可能诱导的新的晶体形式, 比如等规聚丙烯的 β 相和聚乙烯中的六方相, 而不同的晶体形式对应着不同的熔融焓等热力学参数。^[76-79] 这说明在利用 SNM 理论分析中不仅要考虑初始熔体的熵减, 还需对流动场诱导最终核的自由能变化做全面的考虑。这在控制成核动力学和晶体最终形貌上十分关键。

1.3.3 流动场诱导前驱体 (FIP)

在流动场诱导高分子结晶中, Coil-stretch 转变和 SNM 都采用了高分子链构象转变到结晶的方法, 然而在两种模型中都没有详细说明可能形成的中间状态, 如所谓的前驱体结构, 这可能是影响流动场诱导结晶的重要因素, 也是近年来流动场诱导高分子结晶的一个热点。可能存在的中间状态结构使高分子结晶的历程更加复杂。上世纪 90 年代后期, Strobl 等人提出了一种多步成核结晶理论, 用以描述缠结高分子熔体中片晶的生长机理, 认为片晶的形成经历了一个“熔体-中间相层-晶体”的转变过程,^[80-82] 如图 1.16 所示。在这个过程中, 熔体中的链附着在具有亚稳内部结构的中间相层的侧向生长表面。这个中间相层内的链相比于熔体具有一定的取向, 但相比于晶体仍存在较多缺陷。中间相层在密度上也是大于熔体, 而远小于晶体的。中间相层内的链段拥有很好的运动能力, 通过链段的连续重排中间相层逐渐增厚。当到达一个临界值, 中间相层厚度不再增加, 链段的有序度进一步增加, 导致中间相层的固化, 形成颗粒晶层。认为这一过程是弱的一级有序, 无需克服太大的活化位垒, 并且能在较大区域协同进行。多步成核结晶最后一步是块区 (block) 的融合, 这一步骤使体系中吉布斯自由能降低。融合过程中, 颗粒晶层进一步完善其内部结构, 同时通过合并生长融合得到外部形态上完善的片晶。最终均一片晶具有同 block 一样的厚度。通过这种方法, 一个完整的结晶过程包含了初始无序熔体, 中间有序前驱体 (或预有序), 有序核

和晶体的不同阶段。

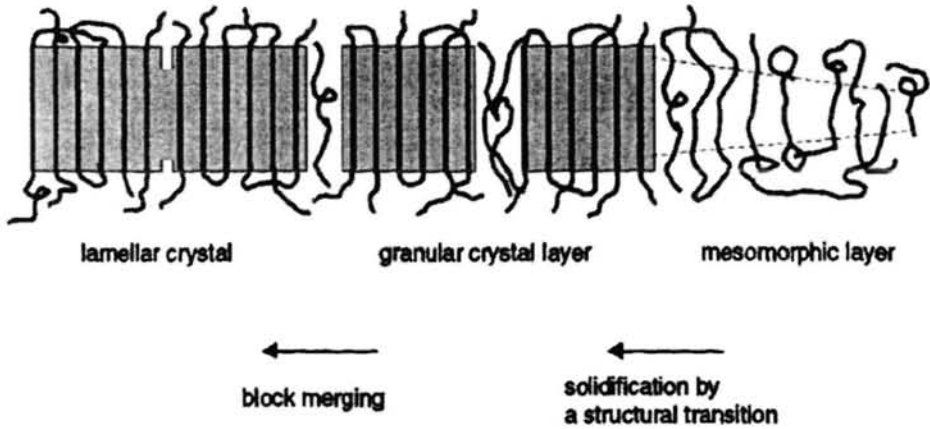


图 1.16 Strobl 等人提出的多步成核结晶过程。^[80]

相比于静态结晶,在流动场诱导结晶(FIC)过程中更容易观测到前驱体的存在。^[17, 83, 84] 过去几十年,人们已经利用不同的方法如光谱方法,^[14-16] 存留时间分析,^[17, 18] 计算机模拟^[19-21] 等手段,对流动场诱导的预有序或前驱体(FIP)的结构,动力学,热稳定性等进行了广泛地研究。然而由于证实前驱体的存在和揭示其本质特性的研究方法和理论描述仍然有待发展和完善,FIP研究的进程也受到限制。在一些关键的问题上仍然没有完全清楚的结论,甚至可以说存在较大争议。在众多研究手段中,WAXD对原子有序敏感,而SAXS探测的是纳米尺度上的密度波动的不同原理,因而在FIP研究中,广泛地运用对SAXS和WAXD信号出现顺序的探测。^[83] 这一方法认为SAXS测试中的一对赤道方向的条纹信号是预有序的主要证据,是由流动场诱导的密度涨落产生。^[85, 86] 而这些条纹信号可以在WAXD的衍射峰出现前出现,因而认为是非晶的预有序结构。纽约大学石溪分校的Benjamin S. Hsiao教授研究组通过原位SAXS和WAXD,发现在剪切高分子熔体(聚丙烯,聚乙烯,以及共混物)的初始阶段,形成了一个预有序结构体。他们认为这一预有序结构包含了伸直链构象的shish和折叠链构象的kebab,其中shish可能是非晶,亚稳或者晶态,而kebab则被认为是晶体形态。^[62, 87]

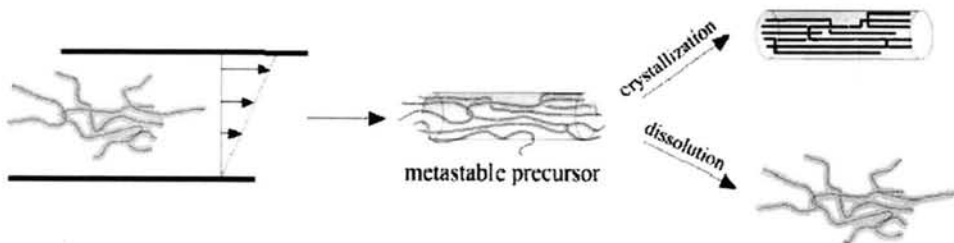


图 1.17 Balzano 等人提出的流动场诱导前驱体的结晶或耗散过程。^[17]

Balzano 等人利用双峰分布的线性高密度聚乙烯体系,诱导只有 shish 晶体产生的体系。SAXS 和 WAXD 的取向信号和信号强度演化表明,大量的亚稳态的针状前驱体只有有限的结晶度或者没有结晶度。太小的前驱体会通过高分子链主干的松弛 (reptation) 熔融到熔体中,而其存在的时间尺度与最长的高分子链的松弛时间非常好地吻合。而超过一定的临界尺寸的前驱体可以进一步结晶形成伸直链 shish 晶体。图 1.17 显示了前驱体的两个发展过程模型,通过剪切流动场的作用,可以在略高于平衡熔点的高温下形成亚稳态的前驱体。X 射线测试支持对高分子链的伸展诱导了 shish 形成的观点,而且证明了针状前驱体的中间过程的存在。

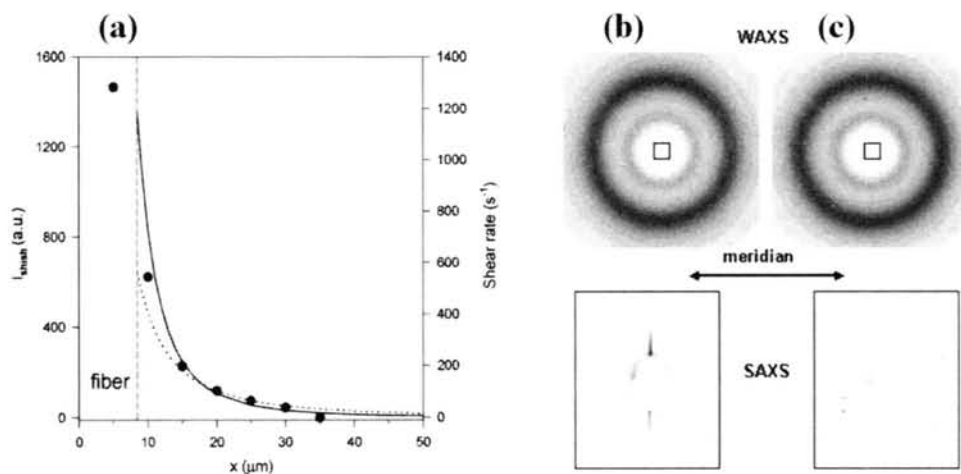


图 1.18 Alfonso 研究组拉伸包藏在聚苯乙烯熔体中的玻璃纤维结合微焦点 SAXS/WAXD 实验。(a) 对拉伸后直接再猝火的样品, SAXS 的赤道最大值强度 (I_{shish}) 与纤维中心位置距离的关系。对拉伸后高温松弛一段时间再猝火的样品,在纤维-高分子基体界面处 (b) 和距离 $5 \mu\text{m}$ 处 (c) 同时测量的 WAXD 和 SAXS 图样。^[188]

Alfonso 研究组通过拉伸聚苯乙烯熔体中预先包藏的纤维实现高剪切速率的剪切,结合微焦点 SAXS/WAXD,来研究剪切诱导 shish 核前驱体的空间分布及其热稳定性。结果显示生成的前驱体随着离纤维表面距离的增加而急剧减少,如图 1.18a 所示。对同一条件剪切样品进行不同温度和时间的热处理后,发现生成的高熔点前驱体的含量随着温度和时间的增加而减少甚至消失,显示了前驱体在外场停止后的非稳态性质。如图 1.18b 和 1.18c 所示,对于在 260°C 下拉伸纤维后保持 40 min 以松弛外界的扰动后再猝火到室温的样品,在纤维-熔体界面和距离纤维 $5 \mu\text{m}$ 处都没有发现衍射信号,距离纤维 $5 \mu\text{m}$ 处也没有发现取向的 SAXS 信号,而纤维-熔体界面处有 SAXS 条纹信号。^[188]接着 Alfonso 研究组还精心设计了一组实验,在同一温度条件下保持不同的时间,然后再降至结晶温度,以观察到的晶体形貌之间的差异作为参考,比较前驱体在不同温度下的存在时间。将

球晶出现的时间和所有纤维状晶体消失的时间分别看作前驱体的最长寿命和最短寿命。对不同温度下的前驱体存在时间对温度进行拟合,发现符合 Arrhenius 类型的关系,且活化能与分子量无关。^[18] 利用聚丁烯和聚苯乙烯样品, Alfonso 研究组进一步发现前驱体的特征松弛时间与分子量有密切关系。^[18, 89] 结合多重实验证据,他们提出了前驱体的溶解机制是基于分子链从圆柱团簇束上剥离。利用原位的小角 X 射线散射,通过变化不同的退火时间和温度,他们从取向结构的形貌方面,进一步说明了流动场诱导前驱体的松弛过程,更重要的是,流动场在取向结构上效用的缺失比在整体的动力学上效果的缺失要早,据此他们提出在前驱体溶解过程中还伴随着排核到点状核的逐渐转变。^[90]

日本京都大学 Kanaya 教授课题组利用同步辐射 SAXS/WAXD 和高时间分辨偏光显微镜,研究了在聚丙烯体系中前驱体的生成过程。他们发现在剪切过程中已经有结构变化发生。通过偏光显微镜观测,发现诱导生成的前驱体结构在剪切停止后会分化成两部分,一部分会逐渐消失,而另一部分则继续增大尺寸。WAXD 结果表明剪切过程中早期生成的结构基本不包含晶体,而 SAXS 则给出明显的取向信号。实验还发现剪切停止后 SAXS 和 WAXD 信号都有一个突然的下降,表明链松弛引起部分稳定性较低的前驱体结构消失。而前驱体结晶化或者熔融取决于温度,较高的温度下前驱体更倾向于熔融,较低的温度下倾向结晶。

在过去几十年间,对流动场诱导高分子结晶初期的成核理论,以及通过 FIP 研究理解成核机理等方面已经取得了丰富的实验结果,也积累了一些规律性的认识和理论发展。然而,鉴于流动场诱导高分子成核及 FIP 内在的动力学特性,FIP 其热力学参数难于获取,一些关键的问题仍然存在争议,并没有完全阐释清楚。为了彻底揭示流动场诱导结晶的机理和 FIP 的本质特性,还需要在实验和理论研究上做出更大的努力。

1.4 流动场诱导结晶研究面临的问题

流动场诱导结晶经历几十年的发展,已经积累了大量的实验结果,也总结出大量被普遍认可的定性规律。然而要全面回答流动场诱导结晶前期的分子机理如前驱体和流动场诱导成核,还有很多问题等待研究者解决。目前此领域的焦点问题,整理如下:

(1) 由于初始核 shish 不仅携带了 FIC 的分子机理,而且具有增强了的机械性能和热性能。揭示 shish 形成的机理成为了建立 FIC 分子理论的重要步骤。点状核到串核 shish 的决定因素是什么,是应变?是应变速率?还是分子量?例如:大量的 FIC 工作中都认为应变是 shish 形成的一个先决条件,如果应变小于 shish 形成的临界应变,什么情况会发生? shish 的层级结构,如微 shish 和 shish 之间,

在已有的 FIC 研究中已经很好地建立了微 kebab 和 kebab 的静态图像, 然而还没有涉及到随着应变或者时间从微 shish 到 shish 的动力学演化过程的工作, 而这一点可能恰恰携带了流动场诱导成核的分子机理。

(2) 流动场可以诱导不同形态的晶核, 同时能够改变参与结晶过程链的链构象。初始晶核和外场诱导的构象变化共同影响了结晶的生长过程, 而这一动态的过程伴随着晶体的发展和链构象的演化。由于 FIC 的初始阶段链松弛和结晶的耦合导致成核是一个本质上时间依赖性的过程, 合适的样品体系和施加合理实验过程的内在难度, 还有在流场施加过程和施加后同时获取应力应变信息和结构信息上的困难, 导致对这一问题缺乏系统的考虑。

(3) FIC 的理论, Coil-stretch 转变还是 SNM, 对于点核到 shish 核的转变机理的理解有各自的优点。然而, 解释流动场下的成核形态 (shish-kebab) 的 Coil-stretch 转变在分子缠结体系中遇到了困难, 仍然存在广泛的争议。而所有关注成核动力学的 SNM 理论只考虑了初始熔体的熵减, 并没有考虑流动场诱导最终核的自由能变化。这恰恰在控制成核动力学和晶体最终形貌上十分重要。

(4) 中间状态结构, 比如流动场诱导的预有序或前驱体 (FIP) 的发生将 FIC 推向了一个更加复杂的境地。由于证实前驱体的存在和揭示其本质特性的研究方法和理论描述仍然有待发展和完善, FIP 的研究进程也受到限制。一些关键的问题仍然存在争议, 没有完全弄清楚。(i) FIP 是一个热力学相还是动力学状态? (ii) 如何定义 FIP 的内部结构和热力学性能? (iii) 流动场可以诱导不同结构和形态的 FIPs 吗? 由于缺少结构和热力学信息, FIP 的概念仍然十分模糊, 通常把熔体和晶体之间所有的中间有序都称为 FIP 而没有加以区分。前驱体存在的证据和揭示其本质仍都还在探索过程中。

1.5 本论文的研究内容和意义

流动场诱导高分子结晶的中心问题是对分子机理的理解, 而流动场诱导结晶前期的分子机理如前驱体和流动场诱导成核成为理解 FIC 机理的关键所在。在本论文中我们通过辐射交联 PE 体系, 引入了松弛时间极长的交联网络, 使得链构象对于应变的响应有更高的分辨。通过改变辐照交联所用的剂量, 我们得到了一系列不同交联度的交联聚乙烯样品。利用课题组自行研制的伸展流变装置, 结合同步辐射 X 射线散射衍射技术, 实现了同时获取拉伸过程的流变信息以及结晶过程的结构演化信息的创新。通过合理的实验设计, 我们实现了对分子链构象程度, 流动场诱导成核在设定的不同外场条件下的一一对应。在流动场诱导高分子机理, 尤其是“点核到 shish 核的转变”条件及机理上, 有了进一步的理解。具体工作如下:

(1) 利用伸展流变仪与原位的同步辐射小角 X 射线散射 (SR-SAXS) 方法联用研究了伸展流动场诱导轻度交联高密度聚乙烯 (XL-HDPE) 结晶。SR-SAXS 结果显示晶核形态可以在应变轴上划分为四个区域, 即“无关取向点核”, “骨架网络核”, “微 shish 核”和“shish 核”。这四个区域的定义与应力-应变曲线上的转变点很好地吻合, 借助流变性能我们建立起伸展流动场诱导的链构象转变与核形态间的关系。结合交联聚乙烯在不同强度外场下的响应情况以及对应的等温条件的成核及结晶过程, 揭示了“流动场-链构象-晶核形态”对应关系。

(2) 关注于不同初始晶核在 FIC 动力学上的效用, 同时关注在成核和随后的结晶过程中的链构象演化。利用伸展流变结合原位的宽角 X 射线衍射 (WAXD) 手段, 研究了 XL-HDPE 张力条件下的等温结晶过程。二维的 WAXD 图像用来区分结晶度, 晶体取向, 晶形等。同时记录在张力条件下的等温结晶过程中的应力演化。一方面, 增加施加的应变, 在应变-时间空间中观察到通过扭转片晶指示的不同晶体形貌演化。相应地, 考察了 shish 含量, 应变、时间相关的片晶尺寸和扭转程度关系。另一方面, 从交联点间的链段的链构象方面考虑, 分析了结晶度的演化和应力的演化规律。提出来从形貌和链运动性两个角度考虑的一个包含成核和随后的生长过程的详细的 FIC 机理。

(3) 基于流动场诱导高分子结晶的两个经典的理论模型“Coil-stretch 转变”和“拉伸网络模型”(SNM) 设计了一套全新的近平衡条件实验方法, 并对这两种模型做了评价和讨论。通过原位跟踪拉伸流场诱导交联聚乙烯的成核过程, 建立了温度-应变对成核的等效关系, 发现拉伸流场诱导四种不同的晶核结构和形态。针对实验发现, 通过引入与不同晶体形态结构对应的焓和表面自由能, 改进了经典拉伸网络成核模型, 提出了改进的 SNM 模型, 揭示了近平衡条件下片晶到串晶转变的成核机理。这一工作对于流动场诱导高分子结晶的理解提出了比较新的思路, 是近平衡条件下阐明流动场诱导结晶热力学机理的努力。

(4) 为了探究前驱体 (FIP) 的结构和性能, 我们利用引入松弛时间长的交联组分, 获取稳定存在时间长的 FIP, 以减少对于探测技术的时间分辨和结构分辨的要求。利用相同的温度条件下的慢速拉伸实验, 观测到相对于 SAXS 信号, 晶体的 WAXD 信号较晚出现或者说在较大的应变出现的现象。这显示预有序在结晶形成之前发生。基于不同温度条件下的 SAXS 和 WAXD 获取的初始应变值, 我们评估了具有不同相应结构的 FIP 在应变-温度空间下的结构和热力学性能。定量分析显示, 相对于其对应的晶核结构, FIP 总是有一个较低的体自由能和更低的表面自由能。通过这样的方法, 我们首次在从热力学角度上区分 FIP 做了努力, 这应该能够帮助理解较为完整的 FIC 过程和机理。

参考文献

- [1] Pennings A J, Kiel A M. Fractionation Of Polymers By Crystallization From Solution .3. On Morphology Of Fibrillar Polyethylene Crystals Grown In Solution [J]. Kolloid-Z u Z Polymere, 1965, 205(2): 160-2.
- [2] Keller A, Kolnaar H W H. Flow-Induced Orientation and Structure Formation [M]. VCH: New York. 1997.
- [3] Evans R D, Mighton H R, Flory P J. Thermodynamics of Crystallization in High Polymers .3. Dependence of Melting Points of Polyesters on Molecular Weight and Composition [J]. J Chem Phys, 1947, 15(9): 685-.
- [4] Flory P J. Thermodynamics of Crystallization in High Polymers .1. Crystallization Induced by Stretching [J]. J Chem Phys, 1947, 15(6): 397-408.
- [5] Flory P J. Thermodynamics of Crystallization in High Polymers .2. Simplified Derivation of Melting-Point Relationships [J]. J Chem Phys, 1947, 15(9): 684-.
- [6] Flory P J. Thermodynamics of Crystallization in High Polymers .4. A Theory of Crystalline States and Fusion in Polymers, Copolymers, and Their Mixtures with Diluents [J]. J Chem Phys, 1949, 17(3): 223-40.
- [7] Yeh G S Y. Strain-Induced Crystallization .1. Limiting Extents of Strain-Induced Nuclei [J]. Polym Eng Sci, 1976, 16(3): 138-44.
- [8] Yeh G S Y. Strain-Induced Crystallization .2. Subsequent Fibrillar-to-Lamellar Transformation [J]. Polym Eng Sci, 1976, 16(3): 145-51.
- [9] Hong K Z, Yeh G S Y. Equilibrium Melting Temperature of Strain-Crystallized Polymers [J]. B Am Phys Soc, 1979, 24(3): 377-8.
- [10] Yeh G S Y, Hong K Z, Krueger D L. Strain-Induced Crystallization .4. Induction Time Analysis [J]. Polym Eng Sci, 1979, 19(6): 401-5.
- [11] Yamamoto M, White J L. Theory of Deformation and Strain-Induced Crystallization of an Elastomeric Network Polymer [J]. J Polym Sci A2, 1971, 9(8): 1399-&.
- [12] Krigbaum W R, Roe R J. Diffraction Study of Crystallite Orientation in Stretched Polychloroprene Vulcanizate [J]. J Polym Sci Part A, 1964, 2(10P): 4391-&.
- [13] Somani R H, Yang L, Sics I, et al. Orientation-induced crystallization in isotactic polypropylene melt by shear deformation [J]. Macromolecular Symposia, 2002, 185(1): 105-17.
- [14] Li L B, de Jeu W H. Flow-induced mesophases in crystallizable polymers

- [M]//ABE A. Interphases and Mesophases in Polymer Crystallization Ii. 2005: 75-120.
- [15] An H, Zhao B, Ma Z, et al. Shear-induced conformational ordering in the melt of isotactic polypropylene [J]. *Macromolecules*, 2007, 40(14): 4740-3.
- [16] Geng Y, Wang G, Cong Y, et al. Shear-induced nucleation and growth of long helices in supercooled isotactic polypropylene [J]. *Macromolecules*, 2009, 42(13): 4751-7.
- [17] Balzano L, Kukalyekar N, Rastogi S, et al. Crystallization and dissolution of flow-induced precursors [J]. *Phys Rev Lett*, 2008, 100(4): 048302.
- [18] Azzurri F, Alfonso G C. Lifetime of shear-induced crystal nucleation precursors [J]. *Macromolecules*, 2005, 38(5): 1723-8.
- [19] Gee R H, Lacevic N, Fried L E. Atomistic simulations of spinodal phase separation preceding polymer crystallization [J]. *Nat Mater*, 2006, 5(1): 39-43.
- [20] Wang M, Hu W, Ma Y, et al. Orientational Relaxation Together with Polydispersity Decides Precursor Formation in Polymer Melt Crystallization [J]. *Macromolecules*, 2005, 38(7): 2806-12.
- [21] Graham R S. Modelling flow-induced crystallisation in polymers [J]. *Chem Commun*, 2014, 50(27): 3531-45.
- [22] Duffo P, Monasse B, Haudin J. Cast film extrusion of polypropylene. Thermomechanical and physical aspects [J]. *J Polym Eng*, 1991, 10(1-3): 151-230.
- [23] White J L, Cakmak M. Orientation development and crystallization in melt spinning of fibers [J]. *Adv Polym Tech*, 1986, 6(3): 295-337.
- [24] Hashimoto T, Murase H, Ohta Y. A New Scenario of Flow-Induced Shish-Kebab Formation in Entangled Polymer Solutions [J]. *Macromolecules*, 2010, 43(16): 6542-8.
- [25] Housmans J W, Peters G W M, Meijer H E H. Flow-induced crystallization of propylene/ethylene random copolymers [J]. *J Therm Anal Calorim*, 2009, 98(3): 693-705.
- [26] Kumaraswamy G, Issaian A M, Kornfield J A. Shear-enhanced crystallization in isotactic polypropylene. 1. Correspondence between in situ rheo-optics and ex situ structure determination [J]. *Macromolecules*, 1999, 32(22): 7537-47.
- [27] Yang L, Somani R H, 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(13): 4845-59.
- [28] Keum J K, Burger C, Zuo F, et al. Probing nucleation and growth behavior of twisted kebabs from shish scaffold in sheared polyethylene melts by in situ X-ray studies [J]. Polymer, 2007, 48(15): 4511-9.
- [29] Keller A, Kolnaar H W H. Flow-Induced Orientation and Structure Formation [M]. Mater Sci Technol. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2006.
- [30] Pennings A J, Vanderma.Jm, Booij H C. Hydrodynamically Induced Crystallization Of Polymers From Solution .2. Effect Of Secondary Flow [J]. Kolloid-Z u Z Polymere, 1970, 236(2): 99-111.
- [31] Zwijnenburg A, Pennings A J. Longitudinal Growth Of Polymer Crystals From Flowing Solutions .2. Polyethylene Crystals In Poiseuille Flow [J]. Colloid Polym Sci, 1975, 253(6): 452-61.
- [32] Zwijnenburg A, Pennings A J. Longitudinal Growth Of Polymer Crystals From Flowing Solutions .3. Polyethylene Crystals In Couette-Flow [J]. Colloid Polym Sci, 1976, 254(10): 868-81.
- [33] Keller A. Polymer Crystals [J]. Rep Prog Phys, 1968, 31(623-704).
- [34] Mackley M R, Keller A. Flow Induced Crystallization Of Polyethylene Melts [J]. Polymer, 1973, 14(1): 16-20.
- [35] Hill M, Keller A. 'Hairdressing' Shish-kebabs by melting [J]. Colloid Polym Sci, 1981, 259(3): 335-41.
- [36] Hill M, Barham P, Keller A. On the hairdressing of shish-kebabs [J]. Colloid Polym Sci, 1980, 258(9): 1023-37.
- [37] Bashir Z, Odell J, Keller A. Stiff and strong polyethylene with shish kebab morphology by continuous melt extrusion [J]. J Mater Sci, 1986, 21(11): 3993-4002.
- [38] Odell J, Grubb D, Keller A. A new route to high modulus polyethylene by lamellar structures nucleated onto fibrous substrates with general implications for crystallization behaviour [J]. Polymer, 1978, 19(6): 617-26.
- [39] Bashir Z, Odell J, Keller A. High modulus filaments of polyethylene with lamellar structure by melt processing; the role of the high molecular weight component [J]. J Mater Sci, 1984, 19(11): 3713-25.
- [40] Bashir Z, Hill M J, Keller A. Comparative-Study Of Etching Techniques For Electron-Microscopy Using Melt Processed Polyethylene [J]. J Mater Sci Lett, 1986, 5(9): 876-8.

- [41] Pogodina N V, Lavrenko V P, Srinivas S, et al. Rheology and structure of isotactic polypropylene near the gel point: quiescent and shear-induced crystallization [J]. *Polymer*, 2001, 42(21): 9031-43.
- [42] 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(22): 7617-25.
- [43] Housmans J W, Steenbakkens R J A, Roozmond P C, et al. Saturation of Pointlike Nuclei and the Transition to Oriented Structures in Flow-Induced Crystallization of Isotactic Polypropylene [J]. *Macromolecules*, 2009, 42(15): 5728-40.
- [44] Kanaya T, Matsuba G, Ogino Y, et al. Hierarchic structure of shish-kebab by neutron scattering in a wide Q range [J]. *Macromolecules*, 2007, 40(10): 3650-4.
- [45] Kimata S, Sakurai T, Nozue Y, et al. Molecular basis of the shish-kebab morphology in polymer crystallization [J]. *Science*, 2007, 316(5827): 1014-7.
- [46] Guan Q, Shen K Z, Ji L L, et al. Structure And Properties Of Self-Reinforced Polyethylene Prepared By Oscillating Packing Injection-Molding Under Low-Pressure [J]. *J Appl Polym Sci*, 1995, 55(13): 1797-804.
- [47] Liu T X, Tjiu W C, Petermann J. Transmission electron microscopy observations on fine structures of shish-kebab crystals of isotactic polystyrene by partial melting [J]. *J Cryst Growth*, 2002, 243(1): 218-23.
- [48] 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(20): 7270-5.
- [49] Garcia-Gutierrez M C, Hernandez J J, Nogales A, et al. Influence of shear on the templated crystallization of poly(butylene terephthalate)/single wall carbon nanotube nanocomposites [J]. *Macromolecules*, 2008, 41(3): 844-51.
- [50] Hayashi Y, Matsuba G, Zhao Y F, et al. Precursor of shish-kebab in isotactic polystyrene under shear flow [J]. *Polymer*, 2009, 50(9): 2095-103.
- [51] Yang J, Wang C, Wang K, et al. Direct Formation of Nanohybrid Shish-Kebab in the Injection Molded Bar of Polyethylene/Multiwalled Carbon Nanotubes Composite [J]. *Macromolecules*, 2009, 42(18): 7016-23.
- [52] Zhao Y F, Matsuba G, Nishida K, et al. Relaxation of Shish-Kebab Precursor in Isotactic Polystyrene after Short-Term Shear Flow [J]. *J Polym Sci Part B:*

- Polym Phys, 2011, 49(3): 214-21.
- [53] Deng C, Fujiwara T, Polec I, et al. Precursor of Shish-Kebab in Atactic Polystyrene/Isotactic Polystyrene Blend above Nominal Melting Temperature [J]. *Macromolecules*, 2012, 45(11): 4630-7.
- [54] Zhang B, Chen J B, Cui J, et al. Effect of Shear Stress on Crystallization of Isotactic Polypropylene from a Structured Melt [J]. *Macromolecules*, 2012, 45(21): 8933-7.
- [55] Jiang X, Liao Q, Zhou J, et al. Relaxation dynamics of stretched polymer chains traced by shear induced Shish-Kebab structure [J]. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 2013, 51(11): 907-14.
- [56] Kanaya T, Polec I A, Fujiwara T, et al. Precursor of shish-kebab above the melting temperature by microbeam x-ray scattering [J]. *Macromolecules*, 2013, 46(8): 3031-6.
- [57] Shen B, Liang Y R, Kornfield J A, et al. Mechanism for Shish Formation under Shear Flow: An Interpretation from an in Situ Morphological Study [J]. *Macromolecules*, 2013, 46(4): 1528-42.
- [58] de Gennes P G. Coil-Stretch Transition Of Dilute Flexible Polymers Under Ultrahigh Velocity-Gradients [J]. *J Chem Phys*, 1974, 60(12): 5030-42.
- [59] Hsiao B S, Somani R H, Ling Y, et al. Flow-induced shish-kebab precursor structures in entangled polymer melts [J]. *Polymer*, 2005, 46(20): 8587-623.
- [60] Pope D P, Keller A. A study of the chain extending effect of elongational flow in polymer solutions [J]. *Colloid Polym Sci*, 1978, 256(8): 751-6.
- [61] Dukovski I, Muthukumar M. Langevin dynamics simulations of early stage shish-kebab crystallization of polymers in extensional flow [J]. *J Chem Phys*, 2003, 118(14): 6648-55.
- [62] Hsiao B S, Yang L, Somani R H, et al. Unexpected shish-kebab structure in a sheared polyethylene melt [J]. *Phys Rev Lett*, 2005, 94(11):
- [63] Yan T, Zhao B, Cong Y, et al. Critical Strain for Shish-Kebab Formation [J]. *Macromolecules*, 2010, 43(2): 602-5.
- [64] Murase H, Ohta Y, Hashimoto T. A New Scenario of Shish-Kebab Formation from Homogeneous Solutions of Entangled Polymers: Visualization of Structure Evolution along the Fiber Spinning Line [J]. *Macromolecules*, 2011, 44(18): 7335-50.
- [65] Somani R H, Yang L, Hsiao B S. Effects of high molecular weight species on

- shear-induced orientation and crystallization of isotactic polypropylene [J]. *Polymer*, 2006, 47(15): 5657-68.
- [66] Mackley M R, Moggridge G D, Saquet O. Direct experimental evidence for flow induced fibrous polymer crystallisation occurring at a solid/melt interface [J]. *J Mater Sci*, 2000, 35(20): 5247-53.
- [67] Zhang C, Hu H, Wang X, et al. Formation of cylindrite structures in shear-induced crystallization of isotactic polypropylene at low shear rate [J]. *Polymer*, 2007, 48(4): 1105-15.
- [68] Zhang C G, Hu H Q, Wang D J, et al. In situ optical microscope study of the shear-induced crystallization of isotactic polypropylene [J]. *Polymer*, 2005, 46(19): 8157-61.
- [69] Smook J, Pennings J. Influence of draw ratio on morphological and structural changes in hot-drawing of UHMW polyethylene fibres as revealed by DSC [J]. *Colloid Polym Sci*, 1984, 262(9): 712-22.
- [70] Wunderlich B. *Macromolecular physics* vol. 2, 1976 [J]. Academic, New York,
- [71] Seki M, Thurman D W, Oberhauser J P, et al. Shear-mediated crystallization of isotactic polypropylene: The role of long chain-long chain overlap [J]. *Macromolecules*, 2002, 35(7): 2583-94.
- [72] Yang H R, Lei J, Li L B, et al. Formation of Inter linked Shish-Kebabs in Injection-Molded Polyethylene under the Coexistence of Lightly Cross-Linked Chain Network and Oscillation Shear Flow [J]. *Macromolecules*, 2012, 45(16): 6600-10.
- [73] Liedauer S, Eder G, Janeschitz-Kriegl H. On the Limitations of Shear Induced Crystallization in Polypropylene Melts: Dedicated to Prof. FR Schwarzl, Erlangen, on the occasion of his 70th birthday [J]. *Int Polym Proc*, 1995, 10(3): 243-50.
- [74] Liu D, Tian N, Cui K, et al. Correlation between Flow-Induced Nucleation Morphologies and Strain in Polyethylene: From Uncorrelated Oriented Point-Nuclei, Scaffold-Network, and Microshish to Shish [J]. *Macromolecules*, 2013, 46(9): 3435-43.
- [75] Zuo F, Keum J K, Yang L, et al. Thermal stability of shear-induced shish-kebab precursor structure from high molecular weight polyethylene chains [J]. *Macromolecules*, 2006, 39(6): 2209-18.
- [76] Tashiro K, Sasaki S, Kobayashi M. Structural Investigation of

- Orthorhombic-to-Hexagonal Phase Transition in Polyethylene Crystal: The Experimental Confirmation of the Conformationally Disordered Structure by X-ray Diffraction and Infrared/Raman Spectroscopic Measurements [J]. *Macromolecules*, 1996, 29(23): 7460-9.
- [77] Yamamoto T. Nature of disorder in the high-pressure phase of polyethylene [J]. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 1979, 16(4): 487-509.
- [78] Kurelec L, Rastogi S, Meier R J, 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(15): 5593-601.
- [79] Uehara H, Kanamoto T, Kawaguchi A, et al. Real-Time X-ray Diffraction Study on Two-Stage Drawing of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Reactor Powder above the Static Melting Temperature [J]. *Macromolecules*, 1996, 29(5): 1540-7.
- [80] 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(2): 165-83.
- [81] Hippler T, Jiang S, Strobl G. Block Formation during Polymer Crystallization [J]. *Macromolecules*, 2005, 38(22): 9396-7.
- [82] Strobl G. A thermodynamic multiphase scheme treating polymer crystallization and melting [J]. *The European Physical Journal E: Soft Matter and Biological Physics*, 2005, 18(3): 295-309.
- [83] Somani R H, Yang L, Hsiao B S, et al. Shear-induced precursor structures in isotactic polypropylene melt by in-situ rheo-SAXS and rheo-WAXD studies [J]. *Macromolecules*, 2002, 35(24): 9096-104.
- [84] Zhao Y, Hayasaka K, Matsuba G, et al. In situ observations of flow-induced precursors during shear flow [J]. *Macromolecules*, 2012, 46(1): 172-8.
- [85] Somani R H, Hsiao B S, 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(25): 9385-94.
- [86] Somani R H, Sics I, Hsiao B S. Thermal stability of shear - induced precursor structures in isotactic polypropylene by rheo - X - ray techniques with couette flow geometry [J]. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 2006, 44(24): 3553-70.

- [87] Avila-Orta C A, Burger C, Somani R, et al. Shear-induced crystallization of isotactic polypropylene within the oriented scaffold of noncrystalline ultrahigh molecular weight polyethylene [J]. *Polymer*, 2005, 46(20): 8859-71.
- [88] García Gutiérrez M-C, Alfonso G C, Riekkel C, et al. Spatially resolved flow-induced crystallization precursors in isotactic polystyrene by simultaneous small-and wide-angle X-ray microdiffraction [J]. *Macromolecules*, 2004, 37(2): 478-85.
- [89] Azzurri F, Alfonso G C. Insights into formation and relaxation of shear-induced nucleation precursors in isotactic polystyrene [J]. *Macromolecules*, 2008, 41(4): 1377-83.
- [90] Cavallo D, Azzurri F, Balzano L, et al. Flow Memory and Stability of Shear-Induced Nucleation Precursors in Isotactic Polypropylene [J]. *Macromolecules*, 2010, 43(22): 9394-400.

第二章 聚乙烯中流动场诱导核形态同应变的关系

2.1 引言

半结晶性高分子的流动场诱导结晶 (FIC) 研究不仅是一项基础的非平衡热力学的挑战, 而且对于工业加工也有非常重要的指导作用, 如纺丝,^[1] 薄膜拉伸,^[2-3] 注塑^[4] 等。在这些过程中, 缠结的高分子熔体在结晶前经历了各种复杂的流场。^[5,6] 流动场可以数量级地增加结晶速率, 并且诱导取向的晶核如 shish 或者排核。^[7-9] 通过调整加工条件 (温度, 应变, 应变速率等) 和分子参数, 可以获取不同的结晶形态, 如: 球晶, 排核结构, 串晶 (shish-kebab) 和纤维晶等, 这些结晶形态本质上起源于流动场诱导的不同晶核。^[10-27] 其中, shish-kebab 是研究得最为广泛的结晶形态。由于初始核 shish 不仅携带了 FIC 的分子机理, 而且具有增强的机械性能和热力学性能,^[28-30] 因而探究 shish 形成的机理是建立 FIC 分子理论的一个重要步骤。

从 1960 年代首次发现 shish-kebab 以来, Pennings 等人和 Keller 等人通过研究搅拌溶液^[31-34] 和变形高分子熔体,^[35,36] 致力于阐明这一结构。早期的 shish-kebab 图像包含平行伸直的长链作为 shish 或排核, 它作为折叠链晶体 kebab 外延生长的成核位点。^[37-40] 透射电镜 (TEM) 显示 shish 直径约 10 nm, 长度为几微米,^[29,37-39] 通过光学显微镜 (OM) 也常观察到类似于 shish 结构的长取向结构体, 其直径为几微米, 沿着流场方向排列。^[41-44] 这些发现揭示了 shish-kebab 包含了两个层级的结构, 即是: 微 shish-kebab 和大 shish-kebab。大 shish 由小 shish-kebab 构建, 而大 kebab 在大 shish 的表面生长。^[45,46] 很多课题组证实了 shish-kebab 的这一分层结构, 他们通过实空间技术如扫描电镜 (SEM); 倒易空间技术如小角 X 射线和小角中子散射 (SAXS 和 SANS) 进行研究。^[47-60] 目前的研究已经很好地建立了微 shish 和 shish 之间的静态图像, 然而还没有涉及随着应变和时间从微 shish 到 shish 的动力学演化过程的工作, 而这恰恰可能携带了流动场诱导成核的分子机理。

虽然 shish 形成的内在机理目前还处于自由辩论的阶段,^[26,61,62] 应变, 毋庸置疑是一个必要条件。由 de Gennes 等人和 Keller 等人提出的 Coil-stretch 转变概念^[63] 强调应变速率的重要作用, 其中假定了稳定流场, 并且应变是 shish 形成的一个先决条件。^[64] 流场下从“点状”到“丝状”前驱体的转变也把应变视为一个基本要求。^[65-68] 最近, 用原位的同步辐射小角 X 射线散射 (SR-SAXS) 方法, 在伸展流变诱导结晶上揭示了聚乙烯 (PE) 中 shish 在应变小于屈服点时就产生。这表明 PE 中 shish 形成的必要条件是网络伸展而非 Coil-stretch 转变。^[69]

然而,对于全同立构聚丙烯(iPP),shish的形成需要应变超过断裂应变。不同于PE,iPP的shish是沿着由初始点核的位移留下的轨迹诱导产生的。^[70]利用具有长松弛时间的超高分子量聚乙烯(UHMWPE),Hisao等人通过剪切诱导不同含量UHMWPE/HDPE共混物体系的shish形成研究了应变的作用。^[71]关注于应变诱导橡胶结晶方向,Toki等人和Tosaka等人研究了应变加载和无应变加载分子的动力学机理,提出应变加载的网络作为晶核(shish-kebab),并且核周围卷曲链参与到外延生长(lamella)。^[72-75]显然所有的这些发现都指明应变是shish形成的一个先决条件。如果应变小于shish形成的临界应变,什么情况会发生?对比在研究shish-kebab上所做的工作,这一问题没有引起太大关注。然而,这一问题在探索shish形成机理上可能会是一个关键线索。“点状”核的空间分布和微shish的形成是揭示shish形成和FIC物理意义的基础。

本章利用结合原位SR-SAXS和伸展流变仪的方法,研究应变在链构象和核形态中的影响和作用。其中引用了一种轻度交联的PE网络,作为一种包含交联网络(长链)和自由短链的动力学非对称系统。通过辐照预处理,这样的半结晶聚烯烃体系获取了非常长的松弛时间。SAXS结果显示核形态可以在应变空间上划分为四个区域,即(I)“非相关取向点核”,(II)“骨架网络核”,(III)“微shish核”和(IV)“shish核”区域。在应力-应变曲线上的转变点与这四个核形态区域的划分很好地吻合,使我们能够建立链构象与核形态之间的一一对应关系。

2.2 实验部分

2.2.1 样品制备及表征

本工作使用齐鲁石化提供的HDPE原料,其数均分子量(M_n),重均分子量(M_w)和Z均分子量(M_z)分别为42 kg/mol,823 kg/mol和4395 kg/mol。粒料首先在180℃下,压膜成1 mm厚的样品片。样品片置于90℃真空中24小时,以消除残余应力。随后,样品片在室温下用⁶⁰Co的 γ 射线辐照源进行辐照,剂量率为35 Gy/min,总辐照剂量为50 kGy。为减少过氧自由基的形成,在辐照过程中样品与氧气隔绝。受限的自由基通过在真空中90℃下退火进一步消除。

轻度交联高密度聚乙烯(XL-HDPE)的交联度用凝胶含量来表示,样品置于索氏抽提器中,用沸腾的二甲苯回流抽提48小时,然后放在70℃的真空烘箱中干燥24小时,直到残余样品的重量不再减轻。凝胶含量用样品抽提前后的重量计算并表示,原始HDPE的凝胶含量为0 wt%,而XL-HDPE的值为23 wt%。本文所用辐照剂量为50 kGy的XL-HDPE样品可以看做是包含交联网络(长链)和短自由链的动力学非对称系统。通过小幅震荡剪切法(SAOS)对这个样品做

进一步表征，使用的是装备有 25 mm 直径平行板的流变仪 AR2000EX，选用实验条件是频率范围 100 到 0.1，应变 2%。

200 °C 下 HDPE 和 XL-HDPE 的 SAOS 结果分别由图 2.1a 和 2.1b 两部分表示。其中 ω , G' , G'' 和 η^* 分别代表角频率，储存模量，耗散模量和复合黏度 ($\eta^* = [(G'^2 + G''^2)^{1/2}/\omega]$)。从图 2.1a 可以看出原始的 HDPE 在 $\omega < 1.56$ rad/s 时有典型的粘弹性液体响应，而当 $\omega > 1.56$ rad/s 时表现出粘弹性固体性质。由此判定 200 °C 时的终端松弛时间 (τ_d) 为 0.64 s。同一温度 (200 °C) 下 XL-HDPE 的 G' , G'' 曲线形状变化表明结构变化的存在，如图 2.1b 所示，在整个频率范围内 $G' > G''$ ，暗示类似于弹性体的粘弹性固体响应。这进一步证明了交联网络的存在。

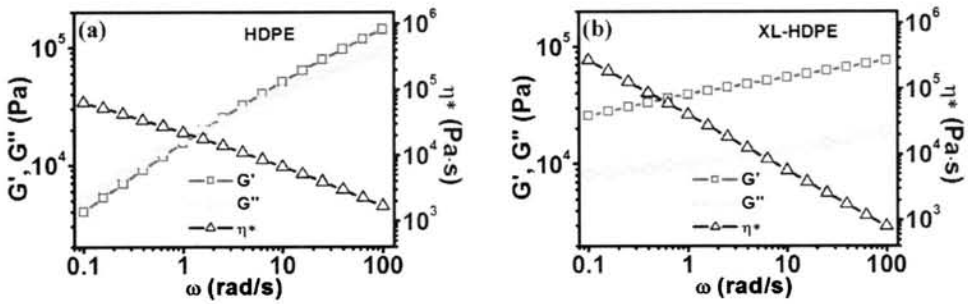


图 2.1 200 °C 下 G' , G'' 和 η^* 的频率依赖性: (a) 原始 HDPE, (b) 总吸收剂量为 50 kGy 的 XL-HDPE。

2.2.2 实验设备及原理

将用于伸展流变实验测试的 XL-HDPE 样品裁剪为 30 mm 长，18 mm 宽，1 mm 厚的矩形样品条。此工作中用到自行研发的双轴伸展流变仪，可以精确引入设置的热历史和施加伸展流变场。这个装置的细节已经在之前的报道中有过详细介绍。^[76] 设计思路跟商用 Sentmanat 流变仪类似，如图 2.2 所示，样品的两端用夹片固定在有传动齿轮的圆筒上，承受拉伸的样品长度 (L_0) 等于两个辊的轴间距，在测试过程中， L_0 保持 20 mm 固定。通过这个单轴伸展流变仪，应变速率和 Hencky 应变 ε 可以分别改变。

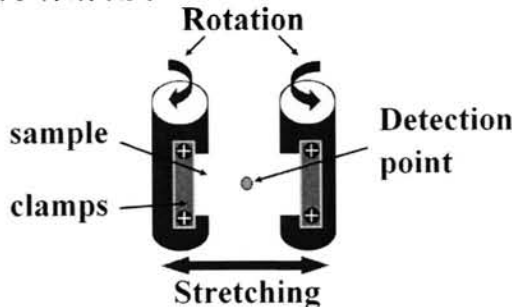


图 2.2 用于原位 SAXS 检测的自制伸展流变仪的原理图

2.2.3 恒定应变速率、变应变实验步骤

首先将样品条加热到 200 °C，并保持 10 min 用于消除可能存在的热历史和机械历史。然后以 2 °C/min 的速率降温到 132 °C。采用氮气气流来均匀温度和防止样品降解。装置温度的波动范围控制在 ± 0.5 °C 以内。当温度一降到 132 °C，对过冷熔体施加固定应变速率为 10 s^{-1} ，从 0.5 到 3.0 的不同应变的一步拉伸，用于诱导结晶。拉伸中和拉伸后的扭矩通过扭矩传感器连续记录下来。随后利用上海同步辐射光源(SSRF)小角站(BL16B)的原位二维小角 X 射线散射(2D SAXS)方法来检测 132 °C 下的等温结晶过程。X 射线的波长为 0.124 nm，用 Mar165 的 CCD 探测器 (2048×2048 个像素点，像素点大小 80 μm) 来采集时间分辨的 2D SAXS 散射花样。曝光时间为 10 s，用于读和擦写需要额外的 5 s 时间 (也就是说，获取散射图样的速率为 15 s/幅)。样品到探测器的距离用牛筋标样标记为 5300 mm。SAXS 数据采用欧洲同步辐射光源的 Fit2D 软件进行分析。数据在分析前，通过减掉伸展流变仪，空气和静态条件下 XL-HDPE 熔体对散射贡献的背底进行修正。2D SAXS 图样用 $q=4\pi(\sin\theta)/\lambda$ 积分以获取一维的散射数据，其中 q 是散射矢量的大小， 2θ 是散射角， λ 是 X 射线波长。

2.3 实验结果与讨论

2.3.1 实验结果

在 132 °C 下，固定应变速率为 10 s^{-1} ，不同应变从 0 到 3.0，以一步伸展的方式施加到 XL-HDPE 样品上，用以诱导结晶。图 2.3 给出了应力-应变曲线和选取的 2D SAXS 图样。2.3a 和 2.3b 分别表示工程应力-Hencky 应变曲线和真应力-Hencky 应变曲线。工程应力-Hencky 应变曲线可以大致分为 3 个区：线性弹性区，应力平台区和应变硬化区。其分界在应变大致为 0.8 和 2.0 的位置 (黑箭头标出)。真应力-Hencky 应变曲线也可以划分为 3 个区，然而，与工程应力-Hencky 应变曲线有所不同。线性弹性区包括的应变范围上升到 1.25，随后是模量连续增加的第二个区。真应力-Hencky 应变曲线中的应变硬化区与工程应力-Hencky 应变曲线上的相同，位于应变大于 2.0 的范围。

图 2.3c 给出了选取的一步拉伸不同应变后的初始 2D SAXS 图样。伸展流场方向是水平方向，在图中用双箭头标出。一步拉伸后立即采集的 2D SAXS 图样清晰地显示出不同应变的不同特征，对应应变可以划分和定义为四个区域。四个区域的界限在图 2.3 中用黑虚线标出。区域 I 与工程应力-Hencky 应变曲线的线性弹性区 ($0 < \varepsilon < 0.8$) 一致。在这一区域，相比于初始熔体第一幅散射花样没有探测到额外的散射信号，这表明此区域中，在紧接着伸展流场后，没有诱导出

结晶或者其他的密度波动。为了方便描述，我们定义区域 I 为“无关取向点核”区域，因为随后形成的核在空间中相互充分分散。

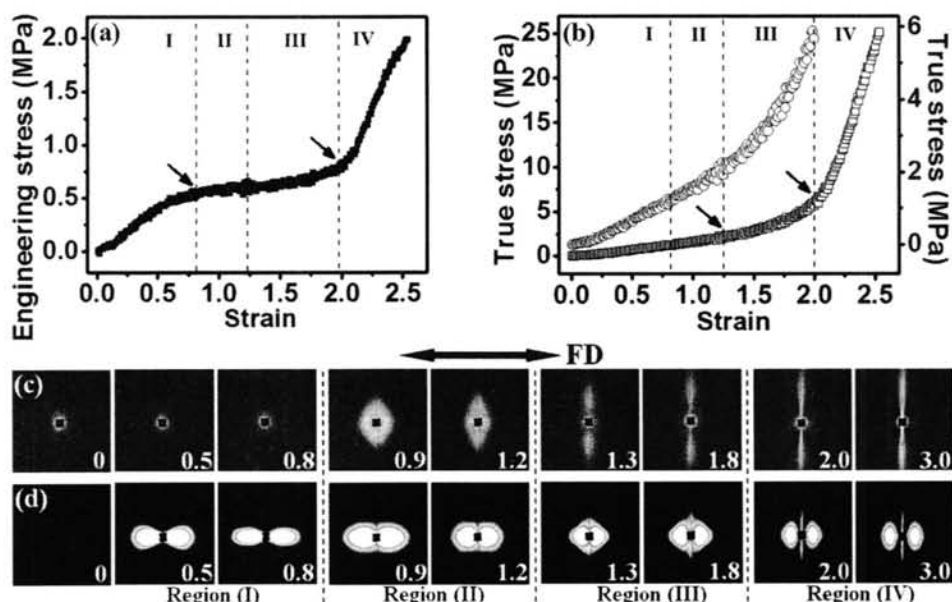


图 2.3 在应变速率为 10 s^{-1} 下，XL-HDPE 的应力-应变曲线。(a) 工程应力-Hencky 应变曲线。(b) 真应力-Hencky 应变曲线（黑的空矩形）。为了显示在区域 I, II 和 III 中的真应力演化，在应变范围从 0 到 2.0 的区域运用了一个放大操作（蓝色空圈）。(c) 代表性的一步拉伸不同应变后的初始 2D SAXS 图样，应变值在每一幅图右下角用数字标出。(d) 相应的每一样品等温结晶完成后的最终 2D SAXS 图样。伸展流场方向 (FD) 是水平方向，在图中用双箭头标出。（图中黑箭头标出在应力-应变曲线中的流变区域的界限，黑虚线是根据形态划分的四个区域的界限。）

当应变超过线性变形区域，很强的菱形散射花样在一步拉伸后立即出现，我们提出这是由拉伸网络核引起的。需要指出这里拉伸网络代表密度波动或核的空间分布，而不是分子链的网络，因为后者不能给出显著的电子密度差。因此，我们定义区域 II 为“骨架网络核”，用来表示流动场诱导核的空间分布。有意思的是，区域 II 覆盖了一个大致从 0.8 到 1.25 ($0.8 < \epsilon < 1.25$) 的应变范围，这与工程应力-Hencky 应变曲线和真应力-Hencky 应变曲线的线性变形区域的两个末端间的应变窗口一致。进一步增加应变，散射花样从菱形转变为赤道线上一对小叶形的散射最大值信号（纤维轴是水平拉伸方向）。这一散射花样的转变代表从变形网络到有明确侧向周期的平行排列核的空间分布变化。这里需要指出这个周期垂直于流场的方向。因此，我们指定这个赤道线上的小叶形散射最大值为微 shish 的侧向相关性，而非片晶周期。小叶形散射花样出现的应变范围大概从 1.25 到 2.0 (区域 III, $1.25 < \epsilon < 2.0$)，这与真应力-Hencky 应变曲线中的轻微偏移线性区域的第二个区域一致。定义区域 III 为“微 shish 核”区域。最后一个区域 (IV)

位于应力-应变曲线的应变硬化区域 ($\epsilon > 2.0$)，其中散射花样显示 shish 赤道线方向两条条纹的典型特征，因此我们定义区域 IV 为“shish 核”区域。此外，四个区域的区分在与图 2.3c 的对应的等温结晶后的最终散射花样上十分清晰地显示，如图 2.3d 所示。区域 I 显示一对子午线上的两点散射花样，区域 II 显示一对有棱角的两点散射花样，区域 III 和区域 IV 不仅有了子午线上的信号，还伴随有赤道线上的条状信号。而区域 III 中的信号更为发散。核和最终结晶的不同形态，以及其随应变和时间的转变将在接下来的章节中进一步分析，结果能够进一步地确认这四个区域的划分问题。

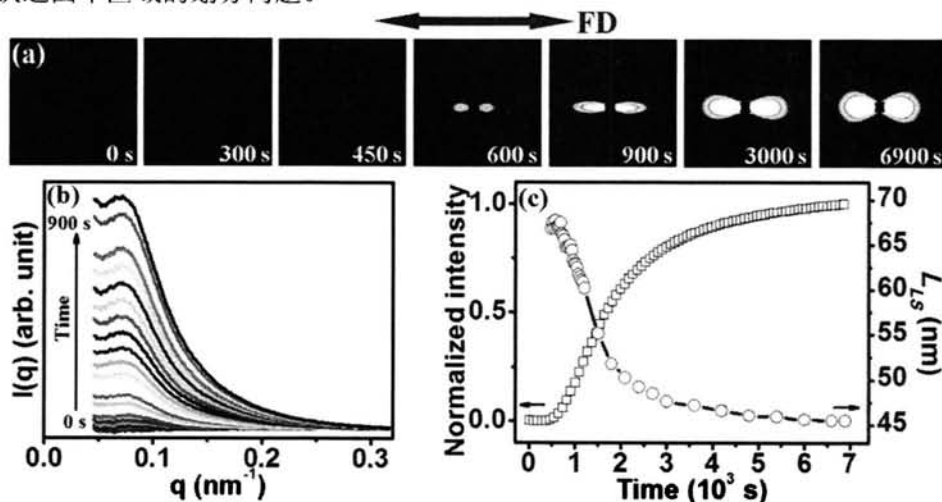


图 2.4. (a)选取的拉伸 0.6 个应变(区域 I 的代表)后 XL-HDPE 样品等温结晶过程的 2D SAXS 花样。(b) 结晶初期的积分 1D SAXS 曲线。(c) 归一化的散射强度时间演化(黑空框)以及结晶过程中片晶堆的长周期 (L_{LS} , 蓝空圈)。

图 2.4a 是选取的拉伸 0.6 个应变(作为区域 I 的代表)后 XL-HDPE 样品等温结晶过程的 2D SAXS 花样。显示相比于初始熔体紧接着一步拉伸后没有探测到额外的散射信号，经过大约 450 s，子午线上有一对液滴状两点花样出现。这里需要指出 132°C 静态条件下 2 小时内都没有观测到散射强度的变化。图 2.4b 呈现了结晶初期的积分 1D SAXS 曲线，因为本工作中强调的是核。归一化散射强度和片晶堆长周期的时间演化曲线在图 2.4c 中显示。强度上升表明结晶的起始或者说诱导期的结束，与片晶散射峰的出现相符，证明散射信号是由片晶堆垛而非初始核主导的。这一关系的确认给出一个结论：在诱导期形成的核，相互之间较为分散，在我们现有的 SR-SAXS 上给不出能探测到的信号。因此，从成核形态方面考虑，我们将区域 I 表示为“非相关取向点核”。用于表示统计的邻近取向片晶间距的片晶堆垛长周期 (L_{LS})，是用 SAXS 图像沿着子午线方向强度的峰值位置估算的。 L_{LS} 在结晶初期保持恒定值 67 nm，然后急剧下降，进入一个约 45.5 nm 的平台。结晶后期 L_{LS} 下降通常归因于片晶内插，^[77] 这表明片晶间非晶

区域部分足够大，并且这里链段仍能够自由地结晶。

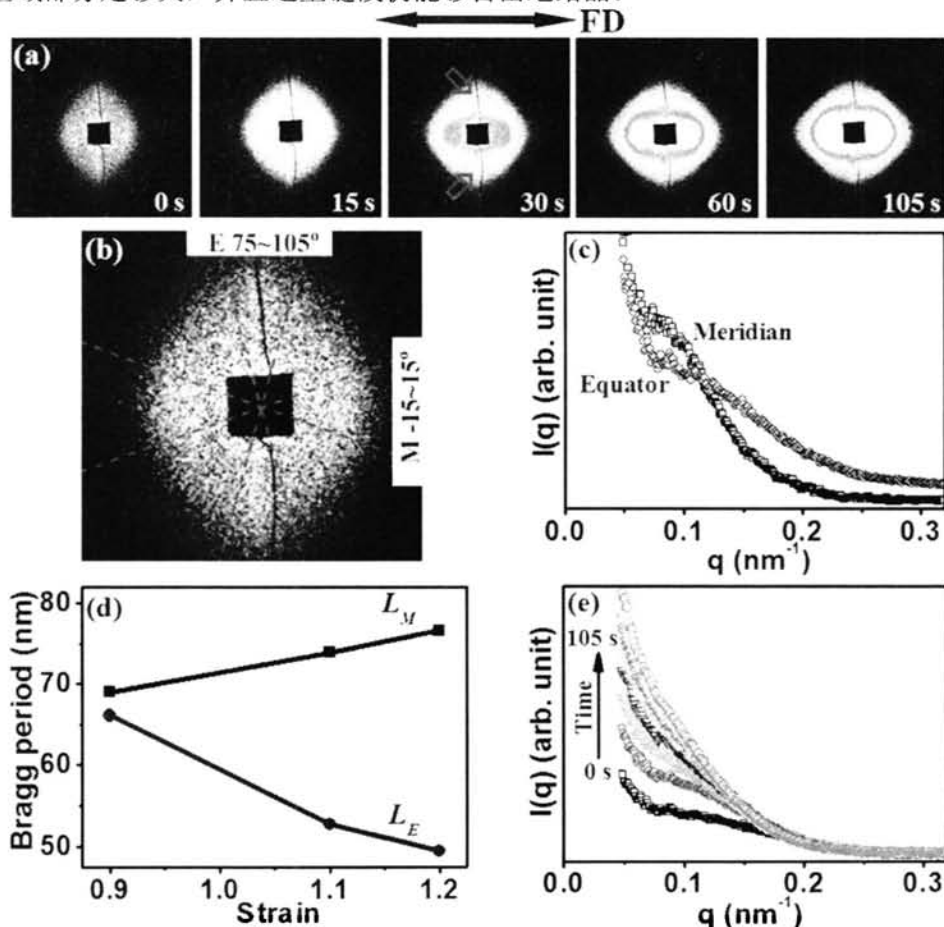


图 2.5. (a) 以应变 0.9 为区域 II 的代表，拉伸后 XL-HDPE 样品结晶早期 2D SAXS 图样。(b) 第一幅图 (0 s) 放大，虚线分别表示了 $-15^{\circ}\sim 15^{\circ}$ 子午线 (M) 和 $75^{\circ}\sim 105^{\circ}$ 赤道线 (E) 方向的积分区域。(c) 对应的 1D SAXS 散射图曲线。(d) 两个方向上 Bragg 周期同应变的关系。(e) 结晶早期赤道线方向散射信号的时间演化曲线。

作为区域 II 的代表，图 2.5a 给出 XL-HDPE 样品拉伸 0.9 应变后，结晶初期的几幅 2D SAXS 图样。图 2.5b 是第一幅菱形花样的放大版，红虚线指示在子午线 (M) 和赤道线 (E) 方向的积分方位角范围。图 2.5c 给出了两个方向积分的 1D SAXS 散射曲线，其中每条曲线都呈现出一个肩膀峰。散射峰的存在表明伸展诱导的前驱体或者晶核周期性地分散而且非完全的随机分布，虽然这一弥散散射峰的周期仍然十分微弱。子午线和赤道线上周期的共存描述了一个变形“骨架网络核”的空间分布，使我们能够确立这个区域为“骨架网络核”区域。赤道线上峰的 q 值要大于子午线上的，这也同菱形散射花样的各向异性特征相匹配。图 2.5d 给出了两个方向上 Bragg 周期同 Hencky 应变的关系，这一周期值是通过 $L = 2\pi/q$ 计算得到。增加应变导致子午线周期 (L_M) 的增加和赤道线周期 (L_E) 的

下降,从而扩大了两个方向周期性的差异。最终了午线上峰消失,标志着从“骨架网络核”到“微 shish 核”的转变。

“骨架网络核”的形态不仅随应变演化,还随结晶时间演化,如图 2.5a 观测结果显示。随着结晶时间演化,在菱形信号顶端,两个弱的横条 streak 散射信号出现在赤道线方向,在第三幅图(拉伸后 30 s)上用红色箭头标出,在 FIC 研究中,一般认为这是 shish 的特征图像。图 2.5e 展现了在赤道线方向 1D SAXS 曲线的时间演化过程,显示了随着结晶时间的演化,横条信号的出现遮蔽了初始的肩膀峰。这暗示了初始“骨架网络核”中临近的晶核通过生长或者融合,可能部分转化为类 shish 结构。

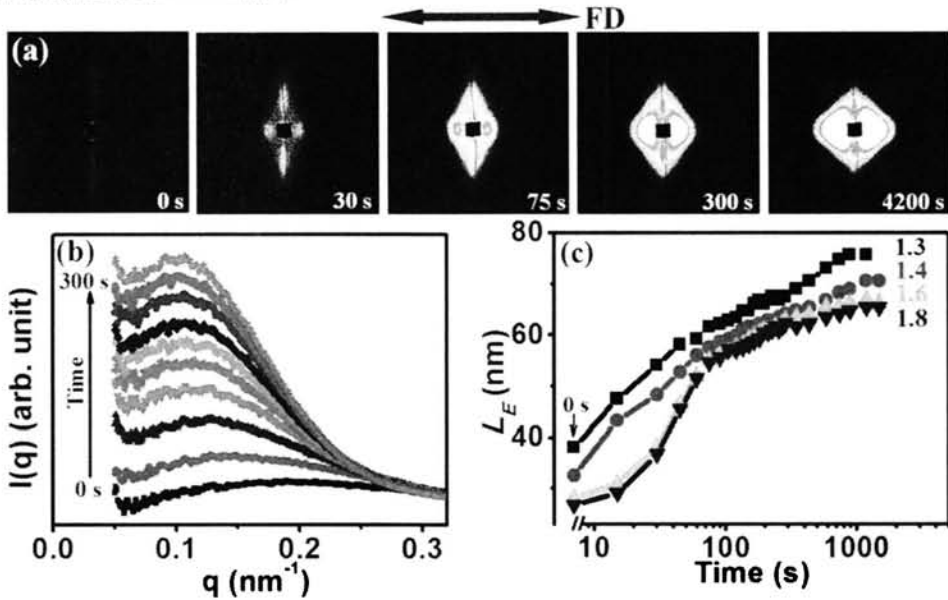


图 2.6 (a) 拉伸 1.4 个应变(区域 III 的代表)后 XL-HDPE 样品等温结晶过程的 2D SAXS 图像。(b) 在赤道线方向 1D SAXS 曲线随着时间的演化。(c) 区域 III 中 4 个不同应变下微 shish 的侧向 Bragg 周期 (L_E) 与时间的关系。采用 log scale 使初期 L_E 演化更明显, 0 s 值在时间轴上用一个 break 操作并标出。

图 2.6a 展示了作为区域 III 的代表, 样品拉伸 1.4 个应变时结晶过程中几幅代表性的 2D SAXS 图像。其最具特点的散射信号是一对有赤道线方向最大值的小叶形图像, 我们认为是拉伸诱导的周期性微 shish 复杂结构。与同时拥有子午线和赤道线方向散射最大值的区域 II 对比, 区域 III 初始花样(0 s)只在赤道线上有强的最大值, 而子午线上的峰看起来是完全消失了, 这一差异在区域 II 和区域 III 之间给出了一个明确的分界。随着结晶时间的增加小叶形图像最大值向低 q 值转移, 并且逐步转化为横条图像, 暗示类 shish 结构的形成。这一转变表明初始的微 shish 结构融合或/和生长, 演化成为 shish, 这一点与区域 II 中发生的情况类似。图 2.6b 描画了结晶初始阶段在赤道线方向积分的 1D SAXS 曲线,

代表了微 shish 的时间演化过程。可以看到散射最大值随着时间向低 q 方向移动，意味着随着时间侧向周期的增加。微 shish 复合结构的侧向周期随结晶时间的演化关系如图 2.6c 中所示，在图中整合了区域 III 中 4 个不同应变的数据。应变 1.3, 1.4, 1.6 和 1.8 的侧向周期从初始的 38.1, 32.6, 28.8, 26.7 nm 分别增加到 75.7, 70.6, 66.1, 65.4 nm，粗略地符合一个成倍关系，这可能意味着两个微 shish 间的融合。根据上面的数据，可以看到区域 III 中微 shish 初始侧向周期随着应变的增大而减小。这看起来是合理的，因为增加应变可能会将微 shish 相互拉拢，或者相当于增加了微 shish 的数密度，最终导致了从微 shish 向 shish 的转变形成。

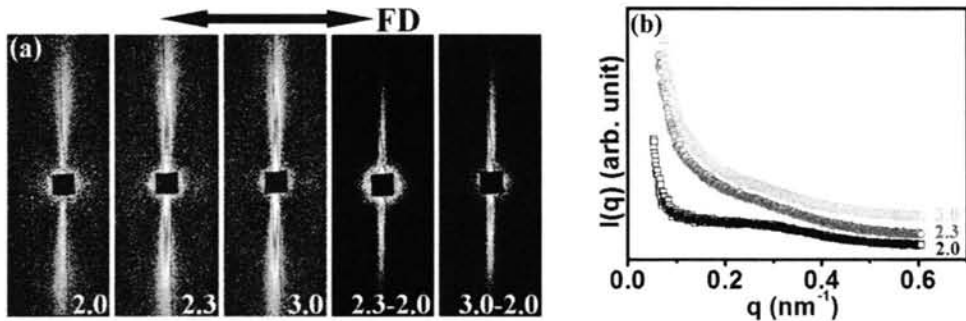


图 2.7, (a) 区域 IV 代表性的初始 2D SAXS 图像。每幅图中数字代表相应的施加应变，后两幅是扣除操作的结果。(b) 相对应的 1D SAXS 曲线，应变标在每条曲线旁边。

在区域 IV 中，拉伸结束后强的赤道线方向条纹信号立即出现，通常认为这是纤维 shish 结构的散射信号。选取的区域 IV 中不同应变下的初始 2D SAXS 图样在图 2.7a 中做了突出显示。有意思的是，微 shish 引起的小叶形的散射信号在区域 IV 中看起来依然存在，条纹信号的尾部在一个相对宽的方位角范围发散。应变 2.0 位于微 shish 到 shish 的转变点上，与应力应变曲线上的应变硬化初始点相一致。将应变 2.0 的散射花样指定为代表微 shish 的贡献，减去微 shish 信号使得大应变的条纹信号相对于初始的图像更加清晰(见图 2.7a)。相对应的 1D SAXS 曲线在图 2.7b 中显示，应变 2.0 的曲线在 q 值 0.3 nm^{-1} 处可以识别出来一个明显的肩膀峰，而应变 2.3 和 3.0 的肩膀峰被强的 shish 散射信号遮蔽，虽然他们的 2D 散射图像清楚地显示由微 shish 周期性排列引起的散射信号的存在。区域 IV 中 shish 和微 shish 的组合特征也证实了 shish 的复合结构是包含微 shish 作为其亚结构单位这一广泛接受的事实。

经过详细分析后，可以得到不同应变下流动场诱导晶核的 Bragg 周期整体图像，其结果是用拉伸后第一幅散射图计算出来，并在图 2.8a 中汇总表示。在不同区域中观察到了各具特点的 Bragg 周期。当应变进入区域 II，晶核在子午线 (L_M) 和赤道线 (L_E) 方向排列为散布性的周期图像。子午线上的 L_M 周期在区域 III 中消失，而赤道线方向的侧向周期 L_E 从区域 II 到区域 III 遵照一个持续的

下降过程，在区域 IV 中到达一个平台。

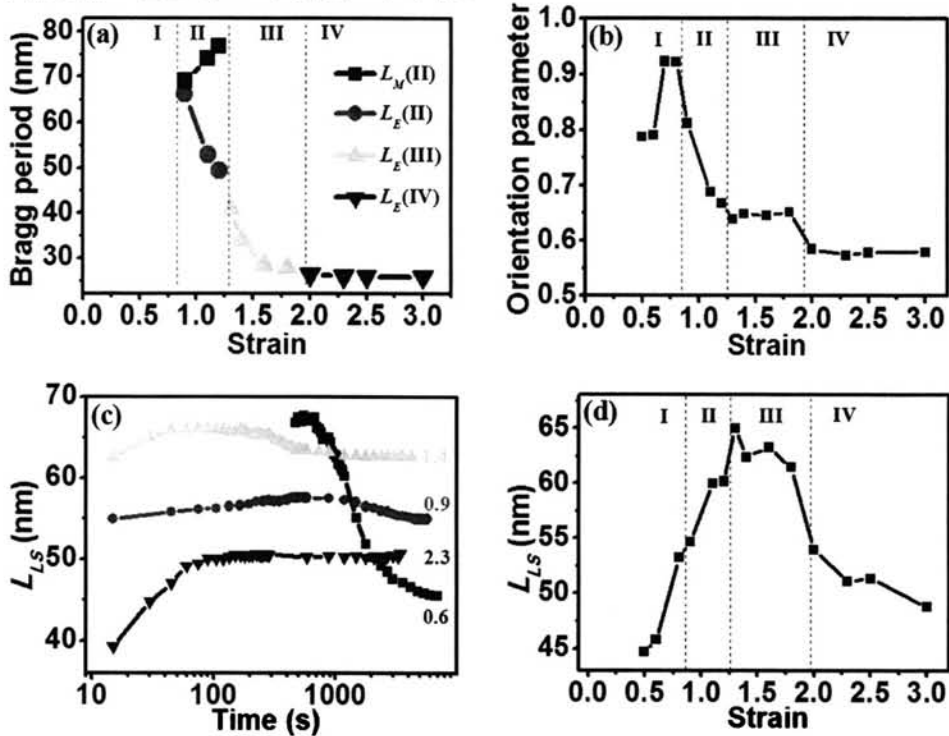


图 2.8. (a) 拉伸诱导晶核的 Bragg 周期整体图像。(b) 施加不同应变后，最终结晶样品的取向参数。(c) 应变 0.6, 0.9, 1.4 和 2.3 样品长周期 L_{LS} 的时间演化曲线，分别代表 4 个不同的区域。(d) 最终结晶样品长周期 L_{LS} 与应变的关系。

可以预期晶核的不同初始形态能产生不同的最终片晶形态，因为后者是由晶核生长而来。图 2.8b 给出了不同应变下最终结晶样品的片晶取向度，基于片晶周期散射强度方位角强度分布的半高宽 (fwhm) 来计算。在区域 I 中，取向度随着应变的增加而增加，并且达到一个相对高的水平 (达到 0.92)。出乎意料的是，进一步增加应变到区域 II，取向随着应变的增加而降低，在区域 III 进入一个平台。当应变进入区域 IV 时取向度跳转到另一个低的平台。同核的形态一样，最终片晶的取向在应变空间中同样分成 4 个各具特点的区域。

不同的晶核形态不仅影响最终形态，还影响片晶的生长形式。图 2.8c 阐明样品在等温结晶下片晶堆垛长周期 L_{LS} 的时间演化曲线，挑选出其中 4 个应变分别为 0.6, 0.9, 1.4 和 2.3 的样品，分别代表 4 个不同的区域。在区域 I 中 (由应变 0.6 数据作为代表)， L_{LS} 在结晶初期保持相对恒定值，在生长后期迅速从 67.0 nm 降低至 45.5 nm。长周期后期急剧下降通常归因于片晶内插。内插机制随着应变的增加而被减弱。在区域 II 和区域 III 中结晶后期只观察到 L_{LS} 少量的减少。在区域 IV 中，没有观察到 L_{LS} 的任何下降。相反，在结晶初期 L_{LS} 有增加发生，这归因于成核速率和伸展松弛的耦合作用。图 2.8d 给出了最终结晶样品 L_{LS} 对应

变关系，显示了一个非单调的走势。在区域 I 和区域 II 中，增加应变引起 L_{LS} 的持续增加，从 45.5 nm 到 59.8 nm，到了区域 III 进入一个约为 63.0 nm 的平台。在区域 IV 中进一步将应变从 2.0 增加到 3.0， L_{LS} 从 54.1 nm 降低到 48.6 nm。这个三步转换过程与真应力-应变曲线中的 3 个区域相吻合，这可能与不同应变的链构象有关联。

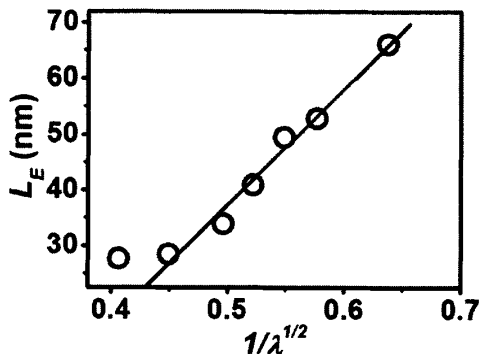


图 2.9 区域 II 和 III 的 L_{LS} 对应伸长率平方根的倒数 ($1/\lambda^{1/2}$) 曲线，黑圈表示实验数据，红线是线性拟合结果。

在区域 II 和区域 III 中，与微 shish 的侧向相关性有关的周期性 L_{LS} 随着应变增加而持续降低。如果仿射变形和不可压缩条件在这两个区域中仍然成立，一个简单的几何学考虑可以导致 L_{LS} 和伸长率平方根倒数 ($1/\lambda^{1/2}$) 的比例关系，其中 $\lambda = e^\epsilon$ 。图 2.9 描绘了 L_{LS} 对 $1/\lambda^{1/2}$ 的关系曲线，除了从区域 III 到区域 IV 转折点的—个数据点，都显示了很好的线性关系。这证实了在区域 II 和区域 III 中的形变遵照仿射规律，而在接近和进入区域 IV 的大应变条件下形变偏离了仿射。线性拟合结果（图 2.9 中的红线）是 $L_{LS} = -66.8 + 208.0(1/\lambda^{1/2})$ 。需要指出应用范围需要限定在 $\epsilon \leq 1.6$ 条件下。根据这个方程，诱导大 shish 的理想化理论应变值是当 $L_{LS} = 0$ 时的 $\epsilon = 2.27$ 。而实验观测值是 $\epsilon = 2$ ，在 1.6 到 2.27 之间，在这个区域降低 L_{LS} 已经偏离仿射且没有达到 0，这由于链的伸展同侧向压缩性都已经达到其上限。同时，微 shish 复合结构的最大周期理论上是当 $\epsilon = 0$ 时的 141.2 nm。

2.3.2 讨论

本章工作研究了流动场诱导晶核形态和应变的关系，目标是建立流动场诱导高分子链构象和晶核形态间的对应关系。以原位 SAXS 技术为基础，我们提取了不同应变下伸展诱导结晶的形态时间演化数据，包括晶核的 Bragg 周期，片晶长周期，片晶取向度等。所有形态数据都与依据应变空间下晶核形态划分的 4 个区域相一致。图 2.10 显示了应变-时间空间下核及片晶的示意图，展示了随着应变或者结晶时间的增加，从“非相关取向点核”，“骨架网络核”到“微 shish 核”和“shish 核”的转变。

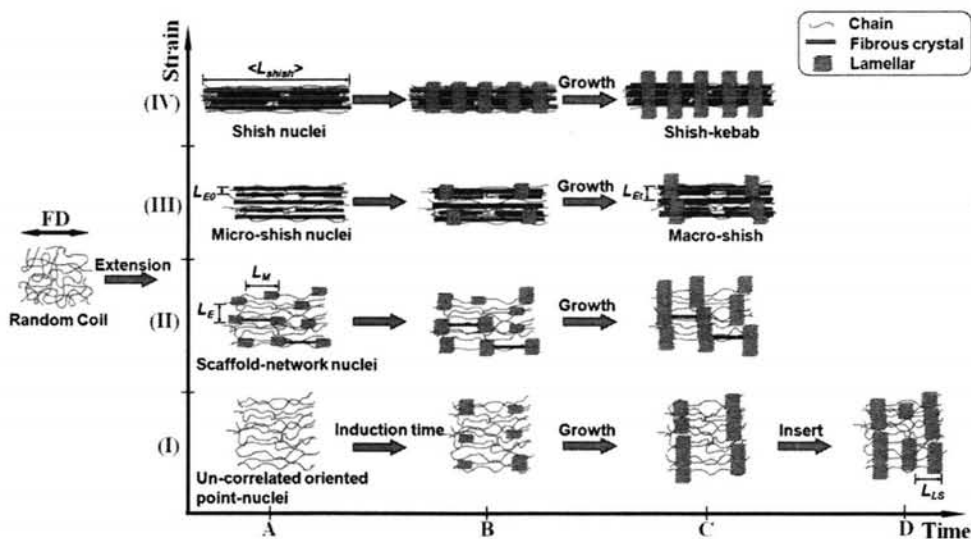


图 2.10. 伸展诱导核形成及随后的结晶过程的示意图。

由包含交联网络和自由链的非对称系统开始，一步拉伸导致链的取向和伸展。在区域 I 中，应变在工程应力-应变曲线上存在于线性弹性形变区内，由一步拉伸产生的主要结果是链的取向，如示意图第 I 行所示。在这一区域，片晶堆垛引起的散射信号出现前总有一个约几百秒的诱导期存在。这里初始成核由一步拉伸诱导，因为在这个温度下，静态条件下 2 小时内没有观察到结晶。由于区域 I 的应变相对较小，成核速率和密度都在一个相对低的水平，这导致核之间相对比较分散，并且缺少空间相关性。在结果部分已经提及，在我们当前的 SR-SAXS 条件下无法检测到区域 I 晶核的散射信号，结晶是通过片晶周期的散射信号观察的。因此我们将区域 I 取名为“非相关点核”区域。由于该样品体系包含交联网络，伸展不仅影响成核，而且影响生长过程，这导致相对高的片晶取向。在结晶的后期， L_{LS} 的连续降低是由于结晶完成了的片晶堆垛间新的片晶内插引起，如图 2.10 中 D 列 I 行的示意图所说明。

图 2.10 中 II 行描绘了区域 II 中 XL-HDPE 的伸展诱导成核和生长情况。在一步拉伸停止后，菱形散射信号立即出现，这反映了伸展诱导成核的空间分布。菱形信号指派给拉伸网络。然而由于散射最大值在子午线和赤道线方向上同时存在，晶核的排列遵照弱的周期性，在 A 列中用 L_M 和 L_E 标记出来。临近晶核的合并和结晶过程中可能发生，这最终引起了在结晶后期类 shish 结构的出现，这一点可以由图 2.5a 中箭头指示的 SAXS 图像中横条信号出现所证明。这一过程通过 II 行中的 B 列和 C 列演示出来，其中 shish 的生长可能包含了微 shish 和微 kebab 的组合。

进一步增加应变，到区域 III，分子链被直接拉伸为捆束状结构（见 III 行 A 列），我们将其命名为微 shish。这里初始的捆束周期性仍被保留，而拉伸方向上

的周期性消失。同区域 II 的情况类似, 这些捆束或者微 shish 在结晶过程中融合并且生长为 shish (见 III 行, B 列和 C 列)。第 IV 行描述了区域 IV 的形态演化过程, 其中拉伸直接诱导了 shish 生成。周期性的微 shish 和纤维 shish 引起的散射信号共存这一事实支持了 shish 是由微 shish 结构组成, 如 IV 行示意图所示。有趣的是, 这四个形态学区域的划分很好的与工程应力-应变曲线和真应力-应变曲线上的转折点相吻合。成核形态由区域 I 转换到区域 II 在工程应力-应变曲线的屈服点附近发生, 这可以归因于使用的样品体系动力学非对称性的浮现。本工作使用的 XL-HDPE 由 23 wt% 的交联网络和 77 wt% 相对自由的分子链组成, 这模拟了一个长短链共混的体系, 并且是一个典型的动力学非对称系统。在弹性变形区域, 可以预料共混体系均匀形变的发生, 其中自由链和交联网络经受同等的形变。在区域 I 中, 交联网络和自由链拉伸方向上分担同样的伸展诱导, 这意味着所有取向构象链有平等的机会形成晶核, 并且可以预期晶核均匀的空间分布。由于小应变引起低成核密度和均匀空间分布的共同作用, 必然引起晶核间相对人的分散, 因而应该将区域 I 命名为“非相关取向点核”。

当应变超过屈服点, 自由链的解缠结发生, 这导致了样品体系的动力学非对称性引起自由链和交联网络的区分。依据应力集中概念, 结合考虑动力学非对称系统, 应变可能会诱导自由链和交联网络的非均匀分布, 这在中子散射的蝴蝶信号和菱形信号中也有反映。^[78,79] 在区域 II 中, SAXS 的菱形信号是由晶核的骨架网络引起, 反映了自由链和交联网络的非均匀分布。由于应力主要是由交联网络承担, 其更多地参与成核。然而由于成核在很短的时间内发生, 很难想象自由链能在这么短的时间内被排除出成核作用。此外, 如我们之前展示的, 拥有低成核位垒的伸展交联网络和拥有快扩散率的自由链间的协同作用可以极大地增强成核速率。^[80]

进一步增加应变, 一个从“骨架网络核”向“微 shish 核”的转变在真应力-应变曲线上第二个区域的起始点发生, 其真应力开始从线性变形轻微地上升。这一巧合意味着从区域 II 到区域 III 的转变可能与交联网络从取向到伸展的转变相符合, 其中交联点间的链段开始部分伸展。伴随着区域 III 中部分链段的伸展, 很自然形成微 shish 结构。当应变进入区域 IV, 应力急剧地上冲是由于交联网络中链段几乎完全伸展。从链段部分伸展到完全伸展的转变与微 shish 到 shish 的转变相符合, 这也定义了区域 III 和区域 IV 之间的界限。

图 2.8c 和 2.8d 中显示的长周期数据, 说明在微 shish 和 shish 间确实有明显的区别。最终结晶样品中片晶堆垛的长周期 (L_{LS}) 随着应变增加而增加, 到了区域 III 进入一个平台, 但是, 在区域 IV 反而降低。 L_{LS} 从区域 I 到区域 III 的增加应该归因于网络中链段的取向和伸展, 这可能会在结晶过程中强加限定, 并且

导致拥有高缠结和交联密度的更厚的片晶间无定型层。差示扫描量热仪的结晶度数据也的确显示了随着应变降低的结晶度（数据没有给出）。这里初始的成核密度连同内插过程中成核在控制片晶堆垛的最终长周期（ L_{LS} ）中起了决定性作用。在区域 IV 中，拥有几乎完全伸直链构象的 shish 使得 kebeb 能够在其表面无保留地生长，尽管缠结和交联点仍然存在。在这种情况下，最终的 L_{LS} 是由可供 kebeb 生长的空间而非成核位点决定。

概括起来，结合应力-应变曲线和相应的晶核形态实验数据，我们建立了拉伸应变和成核形态的对应关系，这一对应关系是通过伸展诱导的链构象作为桥梁。这表明在进行流动场诱导结晶的研究中，不能忽略流变表征。此外，涉及取向的“骨架网络核”，“微 shish 核”到“shish 核”随应变和时间的演化动力学过程，能够提供一个在加工过程如双轴拉伸取向薄膜应变临界值参考。这同时说明了在描述不同的晶核形态时，可能需要不同的成核动力学来描述。

2.4 小结

本章的目标是在流动场诱导高分子结晶中建立起应变，链构象和晶核形态间的相关性。伸展流变同原位 SR-SAXS 技术联用，使我们能够将流动场诱导晶核同应变连接起来，同时应力-应变曲线反应了不同应变条件下的链构象。所有的形态数据，包括晶核的 Bragg 周期，片晶的长周期，片晶取向度，都与依据应变空间下晶核形态划分的四个区域相一致，即：(I) “非相关取向点核”，(II) “骨架网络核”，(III) “微 shish 核”和 (IV) “shish 核”区域。这四个区域的定义很好地与工程应力-应变曲线和真应力-应变曲线上的转折点相吻合。区域 I 的“非相关取向点核”起源于小应变下的均匀变形，其中取向在交联网络和自由链中是均匀发生的。增加应变到区域 II 把交联网络从自由链中区分出来，并且激发了动力学非对称性，“骨架网络核”反映了链网络变形的非均匀性质。区域 III 中微 shish 的形成同时需要取向和链伸展，这些构象信息由真应力-应变曲线中的应力上升所证明。区域 IV 中应力急剧地上升由链的几乎完全伸展构象引起，这也符合 shish 形成这一事实。

参考文献

- [1] van Meerveld J, Huetter M, Peters G W M. Continuum model for the simulation of fiber spinning, with quiescent and flow-induced crystallization [J]. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2008, 150(2-3): 177-195
- [2] Pazur R J, Prudhomme R E. X-ray pole figure and small angle scattering

- measurements on tubular blown low-density poly(ethylene) films [J]. *Macromolecules*, 1996, 29(1): 119-128.
- [3] Stehling F C, Speed C S, Westerman L. Causes of Haze of Low-Density Polyethylene Blown Films [J]. *Macromolecules*, 1981, 14(3): 698-708..
- [4] Custodio F, Steenbakkens R J A, Anderson P D, et al. Model Development and Validation of Crystallization Behavior in Injection Molding Prototype Flows [J]. *Macromol Theory Simul*, 2009, 18(9): 469-494.
- [5] Choi K J, Spruiell J E, White J L. Orientation And Morphology Of High-Density Polyethylene Film Produced By The Tubular Blowing Method And Its Relationship To Process Conditions [J]. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 1982, 20(1): 27-47.
- [6] Peterlin A. Drawing And Extrusion Of Semicrystalline Polymers [J]. *Colloid Polym Sci*, 1987, 265(5): 357-382.
- [7] Kumaraswamy G, Issaian A M, Kornfield J A. Shear-enhanced crystallization in isotactic polypropylene. 1. Correspondence between in situ rheo-optics and ex situ structure determination [J]. *Macromolecules*, 1999, 32(22): 7537-7547.
- [8] Li L B, de Jeu W H. Flow-induced mesophases in crystallizable polymers [M]//ABE A. *Interphases and Mesophases in Polymer Crystallization* II. 2005: 75-120.
- [9] Hsiao B S, Yang L, Somani R H, et al. Unexpected shish-kebab structure in a sheared polyethylene melt [J]. *Phys Rev Lett*, 2005, 94(11).
- [10] Lagasse R, Maxwell B. An experimental study of the kinetics of polymer crystallization during shear flow [J]. *Polymer Engineering & Science*, 1976, 16(3): 189-199.
- [11] Elmoumni A, Gonzalez-Ruiz R A, Coughlin E B, et al. Isotactic poly(propylene) crystallization: Role of small fractions of high or low molecular weight polymer [J]. *Macromol Chem Phys*, 2005, 206(1): 125-134.
- [12] Song S, Wu P, Ye M, et al. Effect of small amount of ultra high molecular weight component on the crystallization behaviors of bimodal high density polyethylene [J]. *Polymer*, 2008, 49(12): 2964-2973.
- [13] Ito H, Minagawa K, Takimoto J, et al. Effect of pressure and shear stress on crystallization behaviors in injection molding [J]. *Int Polym Proc*, 1996, 11(4): 363-368.
- [14] Tanner R I. A suspension model for low shear rate polymer solidification [J].

- Journal of non-newtonian fluid mechanics, 2002, 102(2): 397-408.
- [15] Bove L, Nobile M R. Shear - induced crystallization of isotactic poly (1 - butene) [C]. Proceedings of the Macromolecular Symposia, Wiley Online Library, 2002: 135-147.
- [16] Vleeshouwers S, Meijer H E H. A rheological study of shear induced crystallization [J]. Rheol Acta, 1996, 35(5): 391-399.
- [17] Heeley E L, Fernyhough C M, Graham R S, et al. Shear-induced crystallization in blends of model linear and long-chain branched hydrogenated polybutadienes [J]. Macromolecules, 2006, 39(15): 5058-5071.
- [18] Lellinger D, Floudas G, Alig I. Shear induced crystallization in poly (ϵ -caprolactone): effect of shear rate [J]. Polymer, 2003, 44(19): 5759-5769.
- [19] Mykhaylyk O O, Chambon P, Graham R S, et al. The specific work of flow as a criterion for orientation in polymer crystallization [J]. Macromolecules, 2008, 41(6): 1901-1904.
- [20] D'Haese M, Mykhaylyk O O, Van Puyvelde P. On the Onset of Oriented Structures in Flow-Induced Crystallization of Polymers: A Comparison of Experimental Techniques [J]. Macromolecules, 2011, 44(7): 1783-1787.
- [21] Xu J-Z, Chen C, Wang Y, et al. Graphene nanosheets and shear flow induced crystallization in isotactic polypropylene nanocomposites [J]. Macromolecules, 2011, 44(8): 2808-2818.
- [22] Haggemueller R, Fischer J E, Winey K I. Single wall carbon nanotube/polyethylene nanocomposites: Nucleating and templating polyethylene crystallites [J]. Macromolecules, 2006, 39(8): 2964-2971.
- [23] Byelov D, Panine P, Remerie K, et al. Crystallization under shear in isotactic polypropylene containing nucleators [J]. Polymer, 2008, 49(13): 3076-3083.
- [24] Phillips A W, Bhatia A, Zhu P W, et al. Shish Formation and Relaxation in Sheared Isotactic Polypropylene Containing Nucleating Particles [J]. Macromolecules, 2011, 44(9): 3517-3528.
- [25] Hwang W R, Peters G W, Hulsen M A, et al. Modeling of flow-induced crystallization of particle-filled polymers [J]. Macromolecules, 2006, 39(24): 8389-8398.
- [26] Fernandez-Ballester L, Thurman D W, Zhou W, et al. Effect of Long Chains on the Threshold Stresses for Flow-Induced Crystallization in iPP: Shish Kebabs vs Sausages [J]. Macromolecules, 2012, 45(16): 6557-6570.

- [27] Keum J K, Burger C, Zuo F, et al. Probing nucleation and growth behavior of twisted kebabs from shish scaffold in sheared polyethylene melts by in situ X-ray studies [J]. *Polymer*, 2007, 48(15): 4511-4519.
- [28] Binsbergen F. Orientation-induced nucleation in polymer crystallization [J]. 1966, 211, 516-517.
- [29] Bashir Z, Odell J, Keller A. Stiff and strong polyethylene with shish kebab morphology by continuous melt extrusion [J]. *J Mater Sci*, 1986, 21(11): 3993-4002.
- [30] Azzurri F, Alfonso G C. Lifetime of shear-induced crystal nucleation precursors [J]. *Macromolecules*, 2005, 38(5): 1723-1728.
- [31] Pennings A J, Kiel A M. Fractionation Of Polymers By Crystallization From Solution .3. On Morphology Of Fibrillar Polyethylene Crystals Grown In Solution [J]. *Kolloid-Z u Z Polymere*, 1965, 205(2): 160-162.
- [32] Pennings A J, Vanderma.Jm, Booij H C. Hydrodynamically Induced Crystallization Of Polymers From Solution .2. Effect Of Secondary Flow [J]. *Kolloid-Z u Z Polymere*, 1970, 236(2): 99-111.
- [33] Zwijnenburg A, Pennings A J. Longitudinal Growth Of Polymer Crystals From Flowing Solutions .2. Polyethylene Crystals In Poiseuille Flow [J]. *Colloid Polym Sci*, 1975, 253(6): 452-461.
- [34] Zwijnenburg A, Pennings A J. Longitudinal Growth Of Polymer Crystals From Flowing Solutions .3. Polyethylene Crystals In Couette-Flow [J]. *Colloid Polym Sci*, 1976, 254(10): 868-881.
- [35] Keller A. POLYMER CRYSTALS [J]. *Rep Prog Phys*, 1968, 31, 623-704.
- [36] Mackley M R, Keller A. Flow Induced Crystallization Of Polyethylene Melts [J]. *Polymer*, 1973, 14(1): 16-20.
- [37] Odell J, Grubb D, Keller A. A new route to high modulus polyethylene by lamellar structures nucleated onto fibrous substrates with general implications for crystallization behaviour [J]. *Polymer*, 1978, 19(6): 617-626.
- [38] Bashir Z, Odell J, Keller A. High modulus filaments of polyethylene with lamellar structure by melt processing; the role of the high molecular weight component [J]. *J Mater Sci*, 1984, 19(11): 3713-3725.
- [39] Bashir Z, Hill M J, Keller A. Comparative-Study Of Etching Techniques For Electron-Microscopy Using Melt Processed Polyethylene [J]. *J Mater Sci Lett*, 1986, 5(9): 876-878.

- [40] Keller A, Odell J A. The Extensibility Of Macromolecules In Solution - A New Focus For Macromolecular Science [J]. *Colloid Polym Sci*, 1985, 263(3): 181-201.
- [41] Pogodina N V, Lavrenko V P, Srinivas S, et al. Rheology and structure of isotactic polypropylene near the gel point: quiescent and shear-induced crystallization [J]. *Polymer*, 2001, 42(21): 9031-9043.
- [42] 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(22): 7617-7625.
- [43] Housmans J W, Steenbakkers R J A, Roozmond P C, et al. Saturation of Pointlike Nuclei and the Transition to Oriented Structures in Flow-Induced Crystallization of Isotactic Polypropylene [J]. *Macromolecules*, 2009, 42(15): 5728-5740.
- [44] Hashimoto T, Murase H, Ohta Y. A New Scenario of Flow-Induced Shish-Kebab Formation in Entangled Polymer Solutions [J]. *Macromolecules*, 2010, 43(16): 6542-6548.
- [45] Liu T X, Tjiu W C, Petermann J. Transmission electron microscopy observations on fine structures of shish-kebab crystals of isotactic polystyrene by partial melting [J]. *J Cryst Growth*, 2002, 243(1): 218-223.
- [46] Yang H R, Lei J, Li L B, et al. Formation of Inter linked Shish-Kebabs in Injection-Molded Polyethylene under the Coexistence of Lightly Cross-Linked Chain Network and Oscillation Shear Flow [J]. *Macromolecules*, 2012, 45(16): 6600-6610.
- [47] Schultz J M, Petermann J. Transmission electron microscope observations of fibrillar-to-lamellar transformations in melt-drawn polymers — I. Isotactic polypropylene [J]. *Colloid Polym Sci*, 1984, 262(4): 294-300.
- [48] Kumaraswamy G, Verma R, Issaian A, et al. Shear-enhanced crystallization in isotactic polypropylene Part 2. Analysis of the formation of the oriented “skin” [J]. *Polymer*, 2000, 41(25): 8931-8940.
- [49] Somani R H, Hsiao B S, 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(25): 9385-9394.
- [50] Koike Y, Cakmak M. Atomic force microscopy observations of the structural development during the uniaxial stretching of crosslinked low-density

- polyethylene in partial and fully molten states [J]. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 2004, 42(12): 2228-2237.
- [51] 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): 1-39.
- [52] Murase H, Kume T, Hashimoto T, et al. Time evolution of structures under shear-induced phase separation and crystallization in semidilute solution of ultrahigh molecular weight polyethylene [J]. *Macromolecules*, 2005, 38(21): 8719-8728.
- [53] Kawakami D, Ran S F, Burger C, et al. Superstructure evolution in poly(ethylene terephthalate) during uniaxial deformation above glass transition temperature [J]. *Macromolecules*, 2006, 39(8): 2909-2920.
- [54] Van der Beek M H E, Peters G W M, Meijer H E H. Influence of shear flow on the specific volume and the crystalline morphology of isotactic polypropylene [J]. *Macromolecules*, 2006, 39(5): 1805-1814.
- [55] Kanaya T, Matsuba G, Ogino Y, et al. Hierarchic structure of shish-kebab by neutron scattering in a wide Q range [J]. *Macromolecules*, 2007, 40(10): 3650-3654.
- [56] Hayashi Y, Matsuba G, Zhao Y F, et al. Precursor of shish-kebab in isotactic polystyrene under shear flow [J]. *Polymer*, 2009, 50(9): 2095-2103.
- [57] Zhao Y F, Matsuba G, Nishida K, et al. Relaxation of Shish-Kebab Precursor in Isotactic Polystyrene after Short-Term Shear Flow [J]. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 2011, 49(3): 214-221.
- [58] Seki M, Thurman D W, Oberhauser J P, et al. Shear-mediated crystallization of isotactic polypropylene: The role of long chain-long chain overlap [J]. *Macromolecules*, 2002, 35(7): 2583.
- [59] Kimata S, Sakurai T, Nozue Y, et al. Molecular basis of the shish-kebab morphology in polymer crystallization [J]. *Science*, 2007, 316(5827): 1014-1017.
- [60] Stribeck N, Androsch R, Funari S S. Nanostructure evolution of homogeneous poly(ethylene-co-1-octene) as a function of strain [J]. *Macromol Chem Phys*, 2003, 204(9): 1202-1216.
- [61] Martins J A, Zhang W, Brito A M. Saturation of shear-induced isothermal crystallization of polymers at the steady state and the

- entanglement-disentanglement transition [J]. *Macromolecules*, 2006, 39(22): 7626-7634.
- [62] van Meerveld J, Peters G W M, Hutter M. Towards a rheological classification of flow induced crystallization experiments of polymer melts [J]. *Rheol Acta*, 2004, 44(2): 119-134.
- [63] de Gennes, P. G. Coil-Stretch Transition Of Dilute Flexible Polymers Under Ultrahigh Velocity-Gradients [J]. *J Chem Phys*, 1974, 60(12): 5030-5042.
- [64] Keller A, Kolnaar H W H. Flow-Induced Orientation and Structure Formation [M]. VCH: New York. 1997, Vol. 18.
- [65] Kumaraswamy G, Kornfield J A, Yeh F J, et al. Shear-enhanced crystallization in isotactic polypropylene. 3. Evidence for a kinetic pathway to nucleation [J]. *Macromolecules*, 2002, 35(5): 1762-1769.
- [66] Liedauer S, Eder G, Janeschitzkriegl H. On The Limitations Of Shear-Induced Crystallization In Polypropylene Melts [J]. *Int Polym Proc*, 1995, 10(3): 243-250.
- [67] Kornfield J A, Kumaraswamy G, Issaian A M. Recent advances in understanding flow effects on polymer crystallization [J]. *Industrial & engineering chemistry research*, 2002, 41(25): 6383-6392.
- [68] Kumaraswamy G, Verma R K, Kornfield J A, et al. Shear-enhanced crystallization in isotactic polypropylene. In-situ synchrotron SAXS and WAXD [J]. *Macromolecules*, 2004, 37(24): 9005-9017.
- [69] Yan T Z, Zhao B J, Cong Y H, et al. Critical Strain for Shish-Kebab Formation [J]. *Macromolecules*, 2010, 43(2): 602-605.
- [70] Cui K, Meng L, Tian N, et al. Self-Acceleration of Nucleation and Formation of Shish in Extension-Induced Crystallization with Strain Beyond Fracture [J]. *Macromolecules*, 2012, 45(13): 5477-5486.
- [71] Keum J K, Zuo F, Hsiao B S. Formation and Stability of Shear-Induced Shish-Kebab Structure in Highly Entangled Melts of UHMWPE/HDPE Blends [J]. *Macromolecules*, 2008, 41(13): 4766-4776.
- [72] Toki S, Sics I, Ran S F, et al. New insights into structural development in natural rubber during uniaxial deformation by in situ synchrotron X-ray diffraction [J]. *Macromolecules*, 2002, 35(17): 6578-6584.
- [73] Tosaka M, Murakami S, Poompradub S, et al. Orientation and crystallization of natural rubber network as revealed by WAXD using synchrotron radiation [J].

- Macromolecules, 2004, 37(9): 3299-3309.
- [74] Toki S, Sics I, Hsiao B S, et al. Probing the nature of strain-induced crystallization in polyisoprene rubber by combined thermomechanical and in situ X-ray diffraction techniques [J]. Macromolecules, 2005, 38(16): 7064-7073.
- [75] Tosaka M, Kawakami D, Senoo K, et al. Crystallization and stress relaxation in highly stretched samples of natural rubber and its synthetic analogue [J]. Macromolecules, 2006, 39(15): 5100-5105.
- [76] Tian N, Zhou W Q, Cui K P, et al. Extension Flow Induced Crystallization of Poly(ethylene oxide) [J]. Macromolecules, 2011, 44(19): 7704-7712
- [77] Talibuddin S, Runt J, Liu L-Z, et al. Microstructure development and crystallization of poly (ethylene oxide) and melt-miscible PEO blends [J]. Macromolecules, 1998, 31(5): 1627-1634.
- [78] Read D, McLeish T. ``Lozenge"Contour Plots in Scattering from Polymer Networks [J]. Phys Rev Lett, 1997, 79(1): 87-90.
- [79] Ramzi A, Zielinski F, Bastide J, et al. Butterfly Patterns - Small-Angle Neutron-Scattering From Deuterated Mobile Chains In A Randomly Cross-Linked Polystyrene Network [J]. Macromolecules, 1995, 28(10): 3570-3587.
- [80] Zhao B, Li X, Huang Y, et al. Inducing Crystallization of Polymer through Stretched Network [J]. Macromolecules, 2009, 42(5): 1428-32.

第三章 不同晶核存在条件下的等温结晶过程

3.1 引言

流动场诱导结晶 (FIC) 在分子工业加工中十分重要, 因为高分子在加工过程中会不可避免地经历各种复杂的流场。流动场可以数量级的增加结晶的速率, 诱导取向晶核, 引起结晶动力学和材料最终形貌的显著变化。通过控制结晶来调控材料性能这一可能性, 一直以来吸引了研究者的极大兴趣。^[1-8] 然而, 尽管有广泛的实验证据, 对 FIC 机理的理解还是远不能满足要求。如下问题仍然存在争议: (i) 不同的初始核对 FIC 动力学的影响。(ii) 外场对链构象变化的作用, 还有伴随着成核过程和后期结晶过程的链构象演化。由于可能包含 FIC 的本质内容, 近年来科研工作者针对这些问题仍然进行着广泛的讨论。

动力学的加速是 FIC 研究中普遍观察到的一个现象, 通常归因于成核速率的增加。FIC 还会导致形貌和动力学的变化。一般理解是由点核成核速率的增加排核结构的形成, 这一转变对应着强流场下从链段的取向到长链的链伸展转变。^[9] 本质上, 人们发现大多数流场诱导半结晶高分子结构中有两种结晶组分存在, 即 shish 状结构 (SLS) 和垂直取向的折叠链片晶 (FCL)。^[10-13] 在不同晶核和最终结晶结构中, 这两种晶体相对的数量, 尺寸和位置, 包括 FIC 的动力学, 都受到加工条件的极大影响。^[14-21] Shish-kebab 首先在搅拌的高分子溶液中发现,^[22] 随后在熔体中也发现了类似的结构。^[23] 一经发现, shish 即被证明是伸直链晶体, 并且展现了增强的热稳定性。^[24, 25] 一般认为当 shish 形成后, kebab 以 shish 为核外延生长。^[10, 26] 流动场诱导的前驱体 (FIP) 和晶核 (FIN) 的临界形成条件, 结构, 动力学和热稳定性等问题的意义显而易见, 也吸引了研究者极大的关注。人们通过改变施加的外场如应变, 应变速率, 温度, 热历史等条件, 对其进行了广泛的研究。^[27-32] 然而, 在 FIC 的初始阶段, 链松弛和结晶的耦合导致成核本质上是一个时间依赖性的过程, 这会影响到流动场的效率, 同时影响初始核的形貌。^[33-37] 此外, 不同的 FIN 如何影响动力学和半结晶高分子的最终形貌仍然没有清楚的结论。^[38-44]

伴随着成核和随后结晶过程的链构象演化是理解 FIC 的另一个主要障碍。在增加应变条件下, 由于可以实现的构象数减少, 链运动性 (包括短程构象变化和长程扩散) 会持续下降, 这会严重影响受限分子链段的结晶。另一方面, 网络的结晶通常会导致明显的应力下降。^[45, 46] 应力下降将会使非晶链段的变形得到释放, 导致其运动性增强。运动性的变化反过来可能会对晶体的生长过程有所贡献。^[47] 这可能包含了 FIC 机理的重要方面。因此, 理解流动场, 链构象和运动性,

成核,动力学和最终晶体形貌的关系是十分必要的,能够指导获取半结晶高分子理想性能的加工条件。然而,目前的研究依然缺少对高分子在结晶生长过程中伴随的动态链构象的系统考虑。^[34]这可能是由于寻找合适的样品体系和施加合理实验过程的内在难度,也由于主流的流场施加装置原位研究 FIC 时,在流场施加过程和施加后,同时获取应力应变信息和结构信息能力上的缺乏。

交联的半结晶性高分子已被广泛用于研究扩散受限的分子链在结晶动力学,形貌和结晶度等方面的作用。^[15, 17, 48-52]由于交联高分子在抑制形变后链松弛能力相比于线性熔体较强,因此在研究应变效应上,交联高分子的使用可以获取相对高的应变分辨率。而且,在张力条件下可以获得并调整相对稳定的链受限条件。在上一章工作中,^[53]我们利用原位的小角 X 射线散射 (SAXS) 技术,研究了轻度交联的高密度聚乙烯 (XL-HDPE) 中应变对链构象和晶核形态的影响。SAXS 结果揭示了晶核的形态可以在应变空间中分为四个区域,即:“非相关取向点核”,“骨架网络核”,“微 shish 核”和“shish 核”。同时,在应力应变曲线上的转变点跟四个晶核形貌的分界对应得很好,因此我们建立了一个伸展诱导的链构象和晶核形貌之间的一一对应关系。然而,在基于这些不同晶核的结晶过程中,诸如结晶度演化,最终结晶度,晶轴取向演化等信息,仅仅通过 SAXS 测试是很难区分的。

本章中,我们关注了不同初始晶核在 FIC 动力学上的效用,同时关注在成核和随后的结晶过程中的链构象演化。利用伸展流变结合原位宽角 X 射线衍射 (WAXD) 手段,研究了 XL-HDPE 在张力条件下的等温结晶过程。二维的 WAXD 图像用来获取结晶度,晶体取向,晶型等数据。同时记录了在张力条件下等温结晶过程中的应力演化。通过实验我们发现,一方面,增加应变,我们观察到通过扭转片晶指示的不同晶体形貌在应变-时间空间中的演化。相应地,考察了 shish 含量,应变、时间相关的片晶尺寸和扭转程度关系。另一方面,从交联点间的链段的链构象方面考虑,分析了结晶度和应力的演化规律。并从形貌和链运动性两个角度考虑,提出了一个包含成核和随后生长过程的详细的 FIC 机理。

3.2 实验部分

3.2.1 材料

在本章中,我们采用与上一章相同的轻度交联高密度聚乙烯 (XL-HDPE)。^[53]使用齐鲁石化提供的 HDPE 粒料,其数均分子量 (M_n),重均分子量 (M_w) 和 Z 均分子量 (M_z) 分别为 42 kg/mol, 823 kg/mol 和 4395 kg/mol。将 HDPE 粒料模压成 1 mm 厚的样品片。样品片在室温下用 ^{60}Co 的 γ 射线辐照源进行辐照,

剂量率为 35 Gy/min, 总的辐照剂量为 50 kGy。样品的交联度用索氏抽提获取的凝胶含量来表示, 值为 23 wt%。将 XL-HDPE 样品裁剪为 30 mm 长, 18 mm 宽, 1 mm 厚的矩形形状, 用于伸展流变实验测试。

3.2.2 实验方法

此工作中用到自行研发的双轴伸展流变仪可以引入精确设置的热历史和施加伸展流变场。能够分别精确地控制应变速率和 Hencky 应变。在之前的报道中已经详细介绍过该装置的细节。^[34] 这里只做简短介绍。

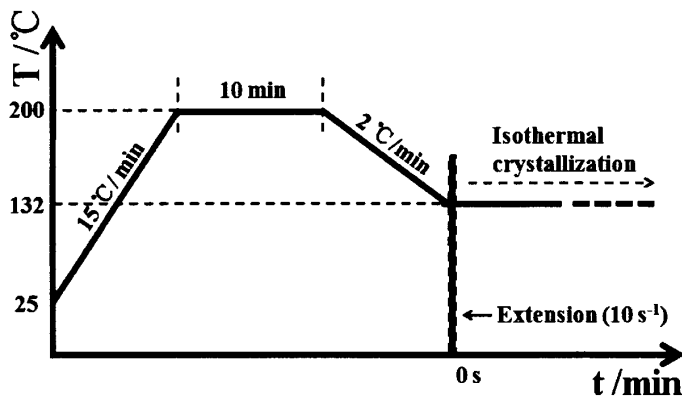


图 3.1 本工作使用的实验程序。

图 3.1 是本工作使用的实验程序。首先, 加热样品到 200 °C, 并且保持 10 min, 用于消除可能存在的热历史和机械历史。然后以 2 °C/min 的速率降温到 132 °C。采用氦气流来均匀温度和防止样品降解。装置温度的波动范围控制在 ± 0.5 °C 以内。当温度降到 132 °C, 立即对过冷熔体施加固定应变速率为 10 s^{-1} , 不同应变的一步拉伸, 用于诱导张力条件下的等温结晶。连续记录下拉伸中和拉伸后的应力时间演化曲线。

随后, 利用上海同步辐射光源 (SSRF) 小角站 (BL16B) 的原位二维宽角 X 射线衍射 (2D WAXD) 检测拉伸过后的样品在 132 °C 下的等温结晶过程。样品到探测器的距离用三氧化二钇 (Y_2O_3) 标记为 215 mm。X 射线的波长为 0.124 nm, 用 Mar165 的 CCD 探测器 (2048 \times 2048 个像素点, 像素点大小 80 μm) 采集时间分辨的 2D WAXD 衍射花样。曝光时间为 10 s, 用于读和擦写需要额外 5 s 的时间 (也就是说, 获取散射图样的速率为 15 s/幅)。WAXD 数据采用欧洲同步辐射光源的 Fit2D 软件进行分析。数据在分析前, 通过减掉伸展流变仪, 空气和静态条件下 XL-HDPE 熔体对散射贡献的背底进行修正。为了获取一维 (1D) 的散射曲线, 2D WAXD 衍射花样利用 Bragg 公式进行径向和方位角方向两种积分:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1),$$

其中 d 是原子晶格中的晶面间距, θ 是入射射线和散射平面间的夹角, n 是

整数, λ 是 X 射线波长。我们设计环形狭缝 (cake) 操作, 用于获取方位角积分强度曲线。所有的图像都展示了轴对称性, 这在单轴拉伸中是可以预见的, 所以所有的方位角积分只展示了一部分, 而省略了重复的对称部分。

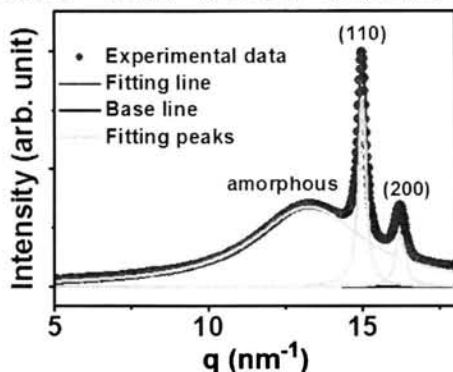


图 3.2 1D WAXD 曲线和拟合方法。利用应变 2.5 下第 300 s 的图像作为一个代表

利用原位 WAXD 测试, 可以检测 XL-HDPE 在不同应变区域的 FIC 动力学。图 3.2 给出了一维 (1D) 积分衍射曲线 (衍射强度对应散射矢量 q), 以应变 2.5 下第 300 s 的图像作为代表。非晶峰和正交相的两个典型衍射峰 (110), (200) 分别出现在 q 值为 13.27 nm^{-1} , 14.95 nm^{-1} 和 16.19 nm^{-1} 的位置, 归属于半结晶性聚乙烯的正交相。图 3.2 还给出了拟合方法。结晶度可以通过对晶体 (A_{crystal}) 和非晶 ($A_{\text{amorphous}}$) 部分散射出的总强度分峰的方法, 计算获得:

$$X = \frac{A_{\text{Crstal}}}{A_{\text{Crstal}} + A_{\text{Amorphous}}} \times 100\% \quad (2)$$

3.3 实验结果

3.3.1 SAXS 观察到的不同成核

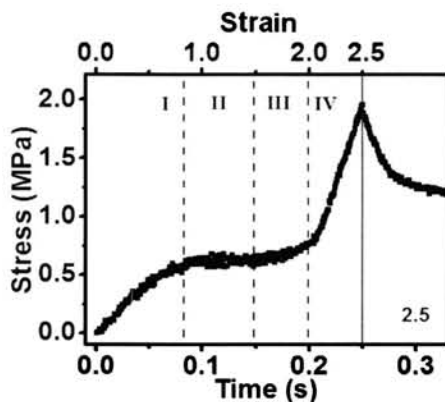


图 3.3 在应变速率为 10 s^{-1} 下 XL-HDPE 的工程应力-Hencky 应变曲线。以应变 2.5 作为代表。图中蓝虚线是根据形态划分的四个区域的界限。红实线是伸展停止的位置。

以应变 2.5 作为代表, 图 3.3 给出了 XL-HDPE 在拉伸过程中的机械性能 ($\varepsilon = \dot{\varepsilon} t$, 时间轴乘以应变速率 10 s^{-1} , 应力-时间曲线就可以转换为应力-应变曲线)。应力应变曲线可以大致分为三个区域, 即: 线性弹性区, 应力平台区和应变硬化区。红实线是伸展停止的位置。应力在伸展停止的初期立即急剧地降低。我们记录下了保持张力条件下的等温结晶过程的应力演化。有意思的是, 不同应变区域中, 应力在经历一个相同的下降过程后, 展现出了不同的演化行为。

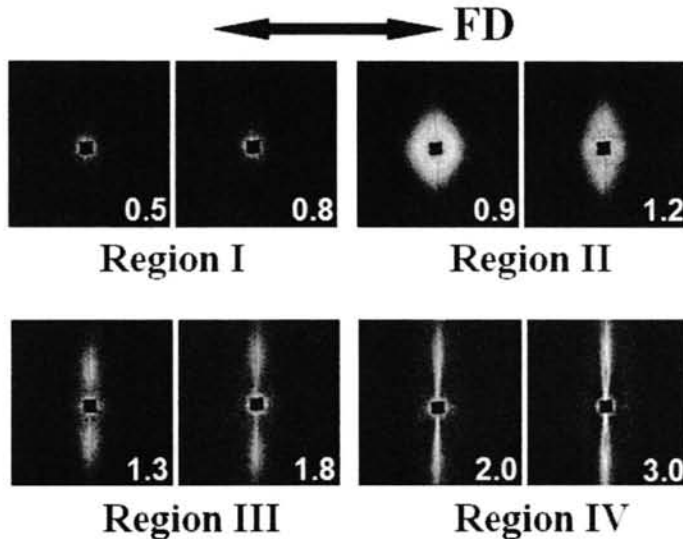


图 3.4 S50 代表性的拉伸后初始 2D SAXS 散射图, 经过不同的应变后, 张力条件下的等温结晶过程。应变区域及范围为: I ($0.5 < \varepsilon < 0.8$), II ($0.9 < \varepsilon < 1.2$), III ($1.3 < \varepsilon < 1.8$) 和 IV ($\varepsilon > 2.0$)。伸展流场方向 (FD) 是水平方向, 在图中用双箭头标出。

上一章的 SAXS 数据展示了成核的形貌可以划分为四个应变区域, 即区域 I 的“非相关取向点核”, 区域 II 的“骨架网络核”, 区域 III 的“微 shish 核”和区域 IV 的“shish 核”, 如图 3.4 所示。这四个区域的定义与力学曲线上的转折点很好地对应。结合图 3.3 的力学曲线和图 3.4 的 SAXS 结果, 我们建立了流动场诱导的链构象和晶核形态的一一对应关系。^[53] 区域 I ($0.5 < \varepsilon < 0.8$) 的“非相关取向点核”源于小应变下样品体系的均匀变形, 其中取向在交联网络和自由链中是均匀产生的。增加应变到区域 II ($0.9 < \varepsilon < 1.2$), 此时交联网络从自由链中被区分出来, 并且激发了动力学非对称性, “骨架网络核”模拟了链网络变形的非均匀性质。区域 III ($1.3 < \varepsilon < 1.8$) 中“微 shish 核”的形成同时需要取向和链伸展, 这些构象信息由真应力-应变曲线中的应力上升所证明。区域 IV ($\varepsilon > 2.0$) 中应力急剧地上升是由链的几乎完全伸展构象引起, 这也符合“shish 核”形成这一事实。

3.3.2 WAXD 观察的等温结晶过程

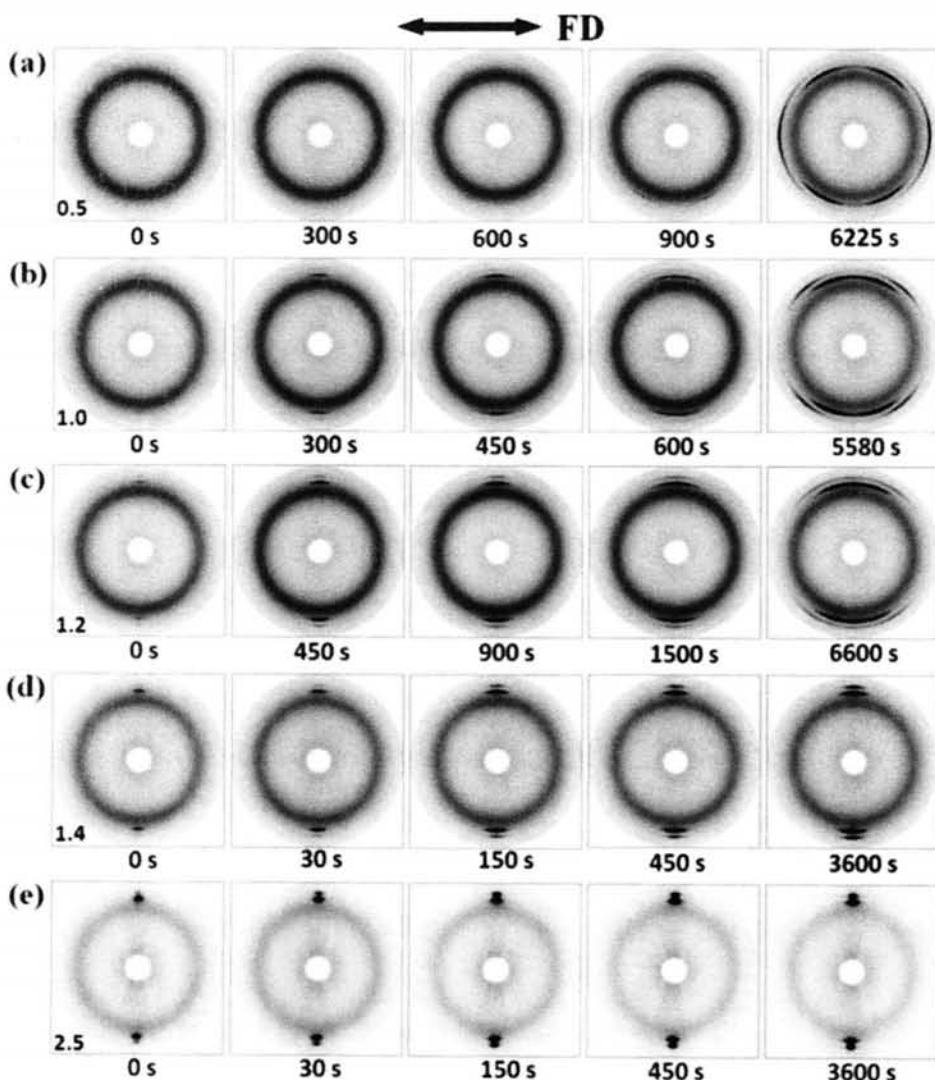


图 3.5 不同应变区域拉伸后在张力条件下等温结晶过程中的典型 WAXD 图样。应变值分别为 0.5 (a), 1.0 (b), 1.2 (c), 1.4 (d) 和 2.5 (e)。每幅图下面的数字是等温结晶的时间。第一幅图 (0 s) 是一步拉伸后的第一幅图。伸展流场方向 (FD) 是水平方向, 在图中用双箭头标出。

在本工作中, 利用原位 WAXD 测试, 我们研究了在这四个区域的不同晶核存在条件下, 样品准确的结晶过程。尤其是结晶度的演化, 最终结晶度, 晶轴取向演化 (扭转片晶) 等。而这些恰恰是 SAXS 测试手段难于获取的信息。WAXD 结果显示了如 kebab 的扭转程度演化, 结晶度演化等信息。首先, 图 3.5 中呈现了 WAXD 显示的不同形貌。在施加拉伸前的过冷熔体的衍射花样只有一个非晶弥散环, 没有晶体衍射峰, 为了简洁起见没有给出。图 3.5a-e 给出了不同应变区

域拉伸后在张力条件下等温结晶过程中的典型 WAXD 图样。图 3.6 给出了代表聚乙烯正交相的 $(110)_0$ 和 $(200)_0$ 峰的 1D 方位角积分曲线随时间演化示意图。

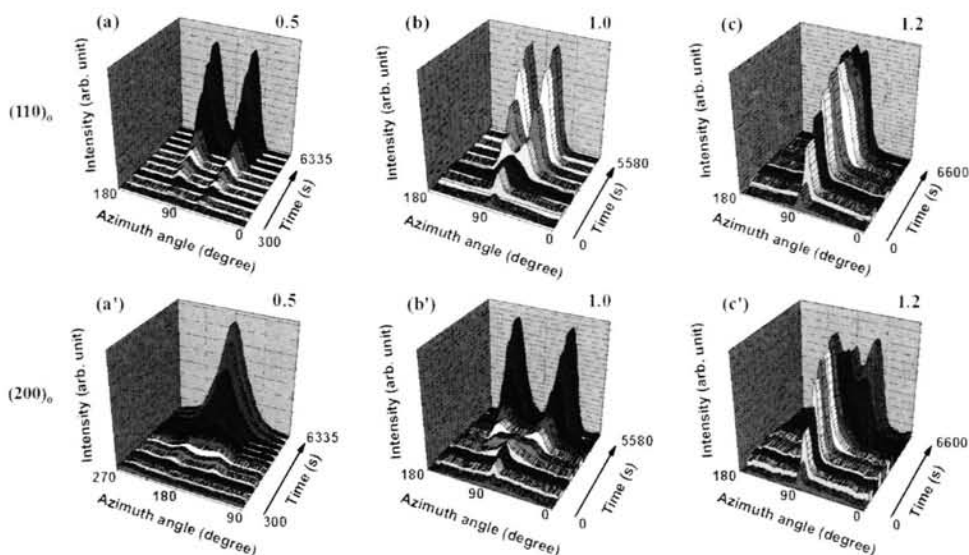


图 3.6 在张力条件下等温结晶过程的 $(110)_0$ (上) 和 $(200)_0$ (下) 衍射峰的方位角分布变化示意图。应变分别为 0.5 (a, a'), 1.0 (b, b') 和 1.2 (c, c')。

需要说明的是 132 °C 下, 未拉伸样品 2 小时内没有看到结晶衍射峰的出现, 只有非晶的弥散环。对拉伸的样品, $(110)_0$ 和 $(200)_0$ 衍射峰的方位角峰位和强度则随着应变和时间改变。本工作中, WAXD 随着应变有四种时间演化规律, 下面分别进行介绍。

区域 I 中, 如图 3.5a, 应变 0.5 为代表所示, 拉伸后第一幅二维图 (0 s) 与没有拉伸的图案相似, 是一个弥散环。拉伸停止后, 经过约 300 s 的时间, 离轴的 4 弧 $(110)_0$ 和 4 弧 $(200)_0$ 衍射峰出现。随着结晶的发展, $(110)_0$ 和 $(200)_0$ 衍射峰的方位角分布均逐渐变宽。 $(200)_0$ 逐渐由离轴 4 弧衍射峰转变为子午线方向的衍射峰, 而 $(110)_0$ 则保持为 4 弧衍射峰。两个峰的强度在结晶过程中都有所增强。最终的晶体图像是离轴 $(110)_0$ 和子午线 $(200)_0$ 衍射峰, 显示出一个“全扭转 kebab”形貌。通常在相对弱的流场中, 能够发现相似的形貌。^[54]此外, 在结晶过程中, 非晶弥散峰的强度单调减弱。图 3.6a 和 3.6a' 给出了应变 0.5 的相应 1D 方位角随时间演化图。1D 曲线更清晰地显示了上面提到的 $(110)_0$ 和 $(200)_0$ 衍射峰的演化趋势。

区域 II 中, 晶体形貌的演化比较复杂, 如图 3.5b 和 3.5c 分别给出了应变 1.0 和 1.2 的情况。图 3.5b, 3.6b, 3.6b' 显示了应变 1.0 的晶体演化过程。成对的微弱弧状 $(110)_0$ 和 $(200)_0$ 衍射峰在一步拉伸后在赤道方向上立即出现, 这是由高度

取向的晶体结构产生。随着结晶的发展，赤道方向上的 $(110)_0$ 和 $(200)_0$ 衍射峰展宽，并且由2弧花样逐渐转变为4弧花样。两对信号的强度在结晶过程中也逐渐增加。离轴的4弧 $(110)_0$ 和4弧 $(200)_0$ 花样暗示了一种“部分扭转片晶(kebab)”的结构。这一结构通常在中等强度流场的情况下出现。^[54]图3.5c, 3.6c和3.6c'给出了应变1.2的情况，该应变条件下，晶体结构的演化过程与应变1.0的情况十分相似，但是方位角的分布更窄。而且，在应变1.2的情况下， $(200)_0$ 衍射峰有两个强度最大值，一个在赤道线上，另一个在与赤道线呈 33° 角的位置。从1D方位角强度曲线上看这种信号可能来源于一种“部分扭转片晶(kebab)”结合了shish，以及扁平kebab组成的结构。

在区域III和IV中，应变超过1.4。如图3.5d和3.5e所示，典型的取向图像是 $(110)_0$ 和 $(200)_0$ 衍射峰的方位角在拉伸后整个等温结晶过程中保持在赤道方向上。两对信号在方位角上都有一点展宽，且强度逐渐增强。增加应变，这一特征没有明显变化。仅有的变化是衍射峰的方位角随应变增加而变窄，为了简洁起见没有单独给出更多的2D图像。赤道方向 $(110)_0$ 和 $(200)_0$ 衍射峰的出现通常是由于受到相对强流场的作用，主要是由“扁平kebab”形貌所导致，晶体中c轴（晶体中与分子链排布相同的方向）保持与流场的方向平行。^[54]

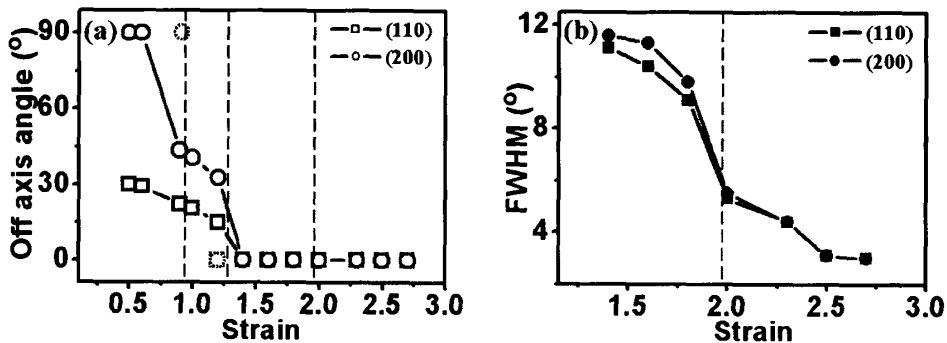


图 3.7 (a) 最终 WAXD 图中 $(110)_0$ 和 $(200)_0$ 衍射峰与赤道方向的离轴角度与应变的关系。(b) 在相对大应变条件下，样品赤道方向上峰的半高宽 (FWHM) 与应变的关系。

为了更清楚地表示最终取向，图3.7a给出了最终WAXD图的离轴衍射方位角角度。蓝色虚线指示了不同应变区域的边界。可以看出 $(110)_0$ 的衍射峰随着应变从0.5到1.2由 30° 降低到 15° （区域I和II），当应变超过1.4后（区域III和IV），峰位最终保持在赤道方向（ 0° ）。 $(200)_0$ 衍射峰的方位角在应变为0.5和0.6时在子午线（ 90° ）方向，随后在应变0.9-1.2之间从 44° 降到 33° ，最终，当应变超过1.4，保持在赤道线方向。需要指出的是，当应变为1.2时，两个衍射峰都各自有两个强度最大值，即，赤道方向上峰伴随离轴最大值共同出现，如图3.7a中的额外的虚线点表示。这说明在应变空间下，晶体由“全扭转kebab”，

到“部分扭转 kebab”，再到“扁平 kebab”形貌的演化。虽然当应变超过 1.2 时，离轴角度保持在 0° ，区域 III 和 IV 的差异可以通过赤道方向峰的半高宽来区分显示。图 3.7b 给出了一个单调下降的结果，而且在应变 2.0 附近有一个急剧的转折点，正好与应力应变曲线上的应变硬化点相对应。这暗示了区域 III 和 IV 形貌上的差异应该来源于基于 SAXS 结果发现的微 shish 和 shish 核的取向差异。^[53] 单调减小的 FWHM，尤其是在应变硬化点附近的急剧转折点说明高取向 shish 在最终形貌中大幅增加。

3.3.3 XL-HDPE 的 FIC 动力学

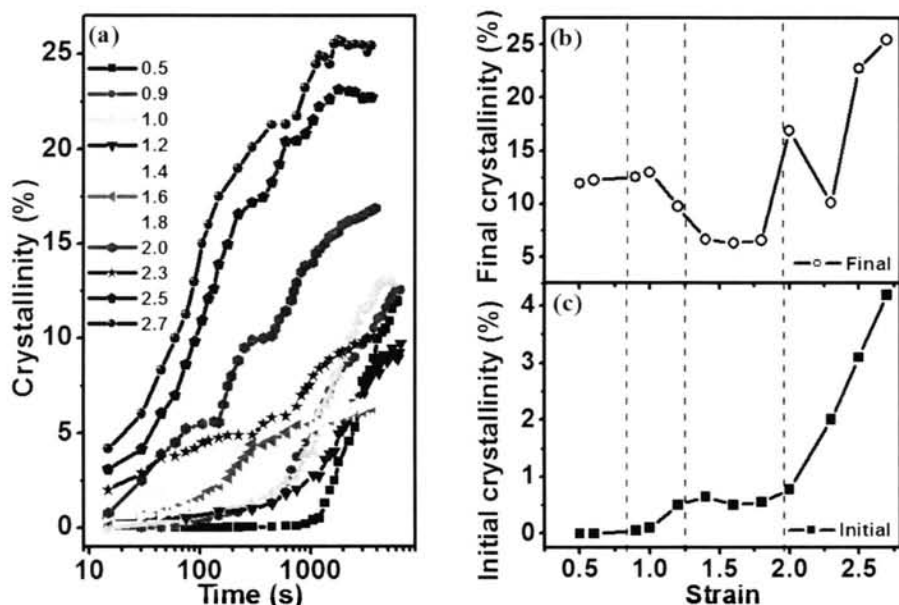


图 3.8 (a) 等温结晶过程中结晶度演化，数字代表应变。为了方便使用对数坐标，相比 2D 图时间尺度平移了 15 s。(b) 最终结晶度，(c) 初始结晶度与应变的关系，使用一个共同的 x 轴。

图 3.8a 给出了等温结晶过程中结晶度随时间演化的示意图。增加应变，结晶过程的加速伴随着一个相对复杂的非单调特征。区域 I 中，如应变 0.5 所示，有一个诱导期存在，曲线很光滑。在区域 II，有意思的是，增加应变，应变 0.9 和 1.2 的动力学曲线有一个交点，应变 1.2 结晶过程的后期相比于 0.9 有一个下降。在区域 III，由应变 1.4, 1.6 和 1.8 三条曲线所示，十分特别地，结晶的初期增加应变使得结晶速率降低，然而，在结晶后期，相对快的条件显得缓和，而相对慢的条件相对加速，最终他们几乎同时达到一个几乎相同的最终结晶度。我们把这一现象定义为“自调整过程”。区域 IV 中，由于加速了成核过程和生长过程，结晶动力学急剧地增加。

图 3.8b 和 3.8c 分别是最终和初始结晶度与应变的关系。有意思的是，拉伸

停止后第一幅图的最初结晶度与应变的关系图与应力应变曲线在区域 III 和区域 IV 中十分相似，在区域 I 中，初始结晶度为 0。区域 II 中，拉伸后的初始结晶度一开始十分小，并随着应变增加而缓慢增加。在区域 III 中，初始结晶度到达了一个约为 0.5% 的平台。在区域 IV 中，初始结晶度随着应变增加而急剧增加。

更有意思的是，如图 3.8b 所示，最终结晶度在区域 I 中在 12.5% 附近缓慢增加。在区域 II 中，先缓慢增加随后急剧地降到 6% 左右，在区域 III 中达到一个平台。当进入区域 IV，从应变 2.0 开始，增加再次发生。图 3.8c 说明外场伸展起初加速了成核过程，并且诱导了不同的晶核形态。然而，图 3.8b 说明结晶过程不仅受到晶核形貌和数量的影响，还受到链状态如取向和伸展的极大影响。

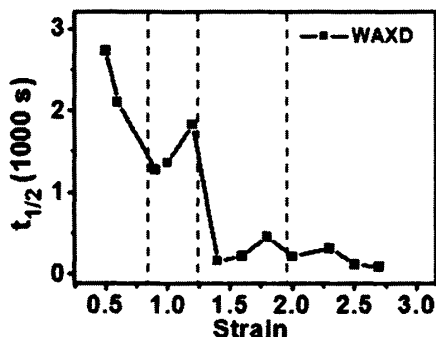


图 3.9 S50 在 132 °C 下不同应变的半结晶时间。基于 WAXD 测试。

我们提取出半结晶时间 ($t_{1/2}$)，以便更好地比较 132 °C 下不同应变时样品的结晶速率，这里我们不考虑结晶的能力。 $t_{1/2}$ 是总结晶度发展一半所耗的时间，是与结晶温度和应变强度直接关联的函数。图 3.9 给出了 $t_{1/2}$ 与应变的关系，基于 WAXD 测试。 $t_{1/2}$ 总体趋势是随着应变增加而减小，然而，在区域 II 中 $t_{1/2}$ 有一个上升。当应变增加，由于成核和生长速率的增加，结晶速率逐渐增加，最终达到一个最大值。考虑图 3.8c 中应变轴上的诱导晶核， $t_{1/2}$ 在应变 1.2 附近的非单调行为可能是由参与生长过程的链段的运动性引起。

为了检验结晶动力学，我们考察了基于 SAXS 测试获取的不同应变条件下归一化的等温结晶过程散射强度时间演化曲线，也发现了如 WAXD 结果中出现的区域 I 的诱导期，区域 II 中 0.9 和 1.2 的交点，区域 III 的“自调整过程”现象，以及区域 IV 的动力学快速增加等相似过程。 $t_{1/2}$ 与应变的关系也与 WAXD 的结果相似，在区域 II 中出现了一个上升。（结果没有给出）

3.4 讨论

本章结合了伸展流变技术和原位 WAXD/SAXS 测试，检测了样品在张力条件下的等温结晶过程的应力演化和结构演化。观测到 XL-HDPE 的 FIC 过程中结

构变化，以及四个应变区域中有意思的规律。(i) 依据 WAXD 图像，增加应变，kebab 在应变空间中展现出“全扭转”，“部分扭转”和“扁平 kebab”的不同形貌。(ii) 增加应变，等温结晶过程显得相当复杂，尤其是区域 II 的异常的交点，以及区域 III 中的“自调整过程”。(iii) 与拉伸停止后第一幅图的最初结晶度的变化规律不同，最终结晶度展示了非单调变化。基于这些发现，可以说明 FIC 的两个议题。首先，流动场诱导的不同形貌和数量的初始晶核，能够影响 FIC 的动力学和晶体最终形态；第二，张力条件下，不仅仅是初始核，动态链构象也极大的影响晶体形貌，动力学和半结晶性高分子材料的最终结构。我们将分别针对这两点在不同应变区域中进行讨论。

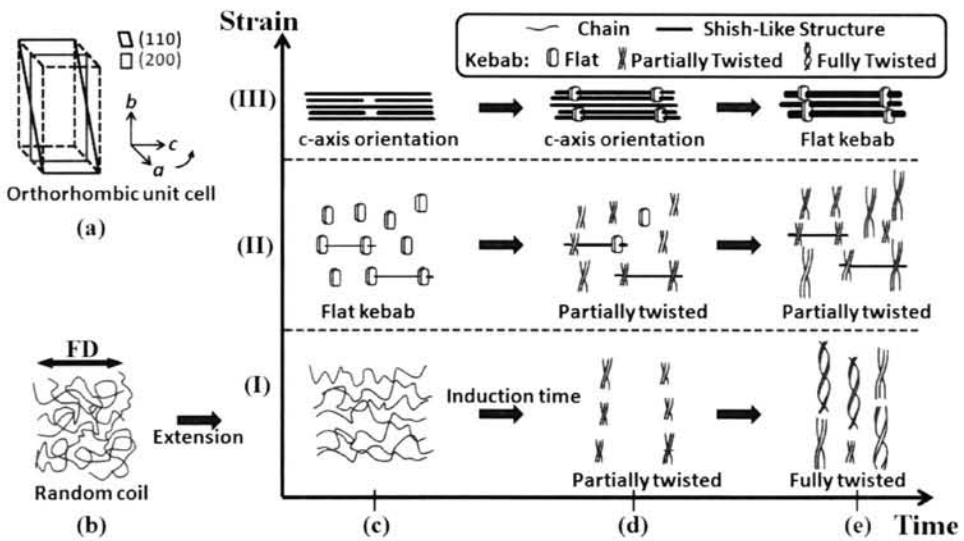


图 3.10 伸展诱导的晶核和随后的结晶过程示意图。(a) 正交晶的单元，晶面和晶轴。(b) 拉伸前的无规线团；(c-e) 在应变-时间空间下的伸展流动场诱导晶核和随后的晶体。伸展流场方向 (FD) 是水平方向，在图中用双箭头标出。

以片晶的晶格为参考，从 WAXD 结果获取的晶轴取向情况，图 3.10 给出了应变-时间空间下的晶核和片晶的示意图。随着应变或结晶时间的增加，给出了 shish 含量，片晶尺寸和扭转程度的关系。

在过去几十年间，聚乙烯是一种最广泛使用和研究的模型聚合物，类似于本工作中发现的变形 PE 的 WAXD 衍射图样也有报道和不少模型解释。^[25, 54-58] 其中，扭转片晶是一种公认的合理解释。扭转片晶的主要思想是晶体开始向外生长时，正交相晶胞的 c 轴在施加的应力方向上取向。(即：纤维轴方向)，因为它是晶格匹配的唯一立构有利模式。在随后阶段，向外生长以片晶扭转的方式继续进行，当侧向片晶尺寸达到一定程度，产生以扭转带^[54] 或扇形片晶^[25] 形式的 kebab。本质上，在应变-时间空间下产生的不同衍射是由两种 FIC 的取向结构组

分导致的。即是“折叠链片晶”(FCL)和“shish 状结构”(SLS)。差异来源于这两种成分的不同比例和随后的片晶尺寸及扭转程度。 $(110)_0$ 和 $(200)_0$ 衍射的变化受到等温结晶过程中扭转片晶外部部分的显著影响。

本工作中,当应变相对较小时(区域 I 中),如图 3.5a 所示,在诱导期内,诱导形成的纤维状结构非常少并且很小,非晶且相对分散。晶核可能是一些束状的伸直链段,或者很小且有缺陷的 shish 先驱体。^[59]“非相关取向点核”可以成为诱导扁平片晶核的起源。经过几百秒的诱导期,2D WAXD 衍射图中直接出现了“部分扭转片晶”,而没有经过“扁平 kebab”形态,如图 3.10 中第 I 排所示。这一结果可能是由少量且相对大的片晶衍射引起,考虑到在区域 I 中成核过程是决速步。随后,片晶可以在自由空间中侧向生长,生长过程伴随着片晶围绕 b 轴的进一步扭转。

在区域 II 中,如图 3.10 中第 II 排所示,流动场诱导的 SLS 数量增多。图 3.4 的 SAXS 结果和图 3.5b 的 WAXD 结果一起说明了初始阶段可以探测到一定含量的纤维晶,然而 SLS 的生长还不足以超过片晶生长。在初始阶段有可能是一种 SLS 和取向点状核(扁平 kebab),然后逐渐发展为“部分扭转片晶”。应变 1.2 中最显著的差异就是赤道方向上 $(110)_0$ 和 $(200)_0$ 。清晰的衍射花样在整个等温结晶过程中始终存在。额外的赤道方向峰证明了 SLS 数量在区域 II 中随着应变的增加而逐渐增多。同时,SLS 之间的空间被压缩。结果片晶的尺寸降低,伴随着扭转程度的减轻。在区域 III 和 IV 中,如图 3.10 中第 III 排所示,等温结晶过程中衍射峰没有发生离轴,而是保持在赤道线上。这说明大部分的结晶链是高度取向的,c 轴几乎完全与伸展方向平行,诱导的 SLS 含量大,且尺寸相对较大。结晶过程包含了 SLS 和 FCL 的生长。FCL 生长的空间被进一步压缩,扁平 kebab 向扭转片晶转换变得困难。

区域 III 和 IV 的区别在于赤道线 $(110)_0$ 和 $(200)_0$ 衍射峰的方位角变窄,如图 3.7b 所示。这表明了 SLS 在这一体系中占主导,同时伴随着具有相对小侧向尺寸的扁平 FCL 的生成。

其次,上面讨论的现象可以通过链构象在结晶过程中的演化这一角度来分析。一方面,通过 WAXD 不同区域的动力学显示对应的不同行为,最终结晶度随着应变增加,是一个非单调变化。另一方面,结晶过程中链构象演化导致的应力变化在不同区域表现出不同规律。这些规律说明了结晶受到参与晶体生长的链段构象的重要影响。对张力条件下结晶过程中的应力演化进行考察,确实发现了不同应变区中宏观应力演化规律,如图 3.11 a-c 所示,下面对不同区的现象进行分别介绍。基于这些现象,我们将从链构象在结晶过程中演化的角度逐一分析各个应变区中的等温结晶过程。

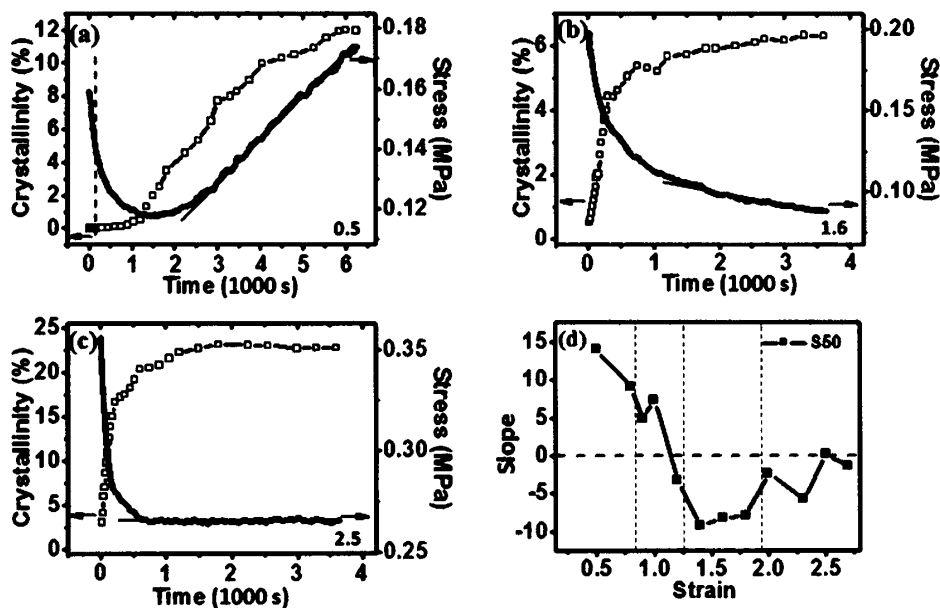


图 3.11 代表性的等温结晶过程中应力-时间曲线（蓝色实线）。在结晶后期的应力曲线上，提取的斜率值正（a），负（b）和 0（c）的代表。相应的结晶度演化（黑色空心方格）作为参考（d）不同应变下的斜率值汇总。

图 3.11 a-c 显示了儿种典型的等温结晶过程中样品应力随时间演化曲线。所有的拉伸样品在伸展停止初期立刻迅速降低，但在后期表现出了与应变相关的不同演化行为。在相对小的应变条件下（0.5-1.0），如图 3.11a 应变 0.5 的曲线，应力首先下降，随后增加。当施加应变增加到 1.2-1.8 的范围，伸展停止后，应力很快下降，然后依旧下降，如图 3.11b 中应变 1.6 的曲线所示。当应变超过 2.0，应变硬化的起始点，应力很快地下降并进入一个平台，如图 3.11c 中应变 2.5 的曲线所示。为了总结所有应力演化，我们利用线性拟合给出了后期演化曲线的斜率，如图 3.11 a-c 中红实线所示。图 3.11 d 给出了斜率值对应变的关系图，用于简便地表示不同的演化行为。垂直的虚线给出了四个区域的边界作为参考。与图 3.3 中的应力应变曲线中的不同应变区域相比，斜率表现了相应的特点。在区域 I 中，斜率是正值，而且随着应变的增加而降低。区域 II 中，斜率继续下降，从正值降为负值。在区域 III，斜率保持了一个相近的负值。当到达区域 IV，斜率值开始接近于 0。

图 3.12 展示了在不同强度限制条件下连续的结晶过程示意图。这里用两个交联点间的链段简化表示。图 3.12 中，第 I, III, IV 排分别表示区域 I, III 和 IV 中的应力变化。需要说明的是，区域 II 介于区域 I 和 III 之间。增加应变，在张力条件下，链受限程度相应增加。拉伸停止后瞬间，随着应变变化，图 3.12a 中的无规线团出现了不同的链构象，如图 3.12b 中所示。当拉伸停止后初期，所有的实验都出现了应力的急剧下降，这有可能是由下列两个原因导致的：首先，在

熔体状态下，连接在伸展的交联网络上的相对自由的链的滑移导致了应力的松弛，且初期主要的成分是熔体。这一效应说明链段在周围分子链组成的“管道”内以弯曲扩散形式松弛，如 Doi-Edwards 的流变理论中的“传递限制松弛”模式，^[60-62] 如图 3.12c 所示。第二，当伸展样品在等温条件下的发生结晶时，由于链参与到 SLS 和 FCL 内结晶导致链的松弛，^[45, 46, 48, 63-65] 同样使得初期宏观力松弛的发生，分别如图 3.12c，点 C 和 B 所示。然而，在区域 I 中，首先有力松弛，然后在进一步结晶过程中力增加，如图 3.11a 中应变 0.5 的情况所示，这可能是由交联点之间链段在参与 FCL 生长过程中的链内折叠引起。由于区域 I 中交联点之间的链段在结晶时有这样的自由度，在这一包含交联网络和自由链的动力学不对称体系下伴随相对自由的链的共同结晶。随后，没有包含到晶体里的链段剩余部分被拉紧和伸直，如图 3.12d，第 I 排所示。因此，可以在结晶后期检测到宏观的应力增加。

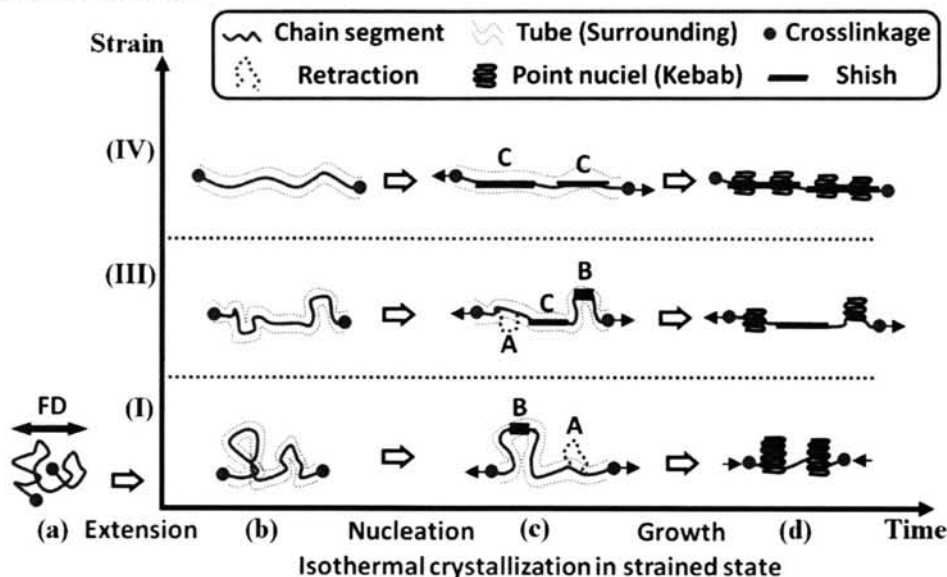


图 3.12 张力条件下等温结晶过程的链构象转变示意图。(a) 初始熔体的无规线团，(b) 拉伸后瞬间的链构象，(c) 成核过程，(d) 结晶后的最终构象。(I)，(II) 和 (III) 排代表逐渐增加的应变。伸展流场方向 (FD) 是水平方向，在图中用双箭头标出。小的蓝色箭头比表示结晶不同阶段引起的应力效果。

增加应变到区域 II 和 III，如图 3.12d，第 III 排所示，交联点之间链段受限程度增加，所有在讨论第 I 排时的效应仍然存在，如图 3.11b 所示，出现了相比于初始阶段相对温和的应力下降行为。然而，整体效果是应力的持续下降。这说明了由于相对自由链解缠结的出现导致动力学非对称特性的出现，导致网络体系中一端自由的链进入晶体主导了 FCL 的结晶过程。此外，进一步限制了交联点之间的链段，其参与到结晶过程中变得相对困难。所以，宏观应力没有出现区域 I 中的应力反转行为。此外，作为反馈的降低的应力将会释放非晶区域链段的变形

程度并且增强他们的运动性。这一运动能力变化可能会进一步为晶体生长过程做贡献。这可能可以解释图 3.8a 中区域 III 的“自调整过程”现象

区域 IV 中，当网络链段和自由链都几乎完全伸展时，如图 3.3 中力学曲线的应变硬化点所示，SLS 在体系中占主导，且交联点间链段的链内折叠几乎不可能发生。由于 SLS 结晶导致的链段松弛使初期应力快速松弛。应力很快地被 SLS 晶体和小的扁平 FCL 固定，进入到一个平台，如图 3.12b，第 IV 排所示。

概括起来，基于 XL-HDPE 的 FIC 中晶核形貌和链构象的演化，本工作建立了一个动力学，应变，链构象，shish 含量，kebab 侧向尺寸和扭转程度的关系。这说明：(i) 应变在 FIC 中在诱导不同晶核，调整 shish 含量，决定 kebab 生长的剩余空间等方面扮演了重要角色。因而在随后的结晶过程中控制了 kebab 的形貌和生长动力学，这可能是 FIC 中晶体的普遍构建图像。(ii) 结晶过程受到链构象如取向和伸展的极大影响，且初期的成核过程改变了样品体系中的链自由性和受限情况，这影响了随后的片晶生长，并且最终控制了半结晶性样品的性能如结晶度和晶体构架。

3.5 小结

本章中，通过结合伸展流变和原位 X 射线技术测试，研究了 XL-HDPE 的 FIC。实现了在张力条件下同时测量等温结晶过程的时间分辨 WAXD 和应力演化。一方面，WAXD 显示了应变-时间空间下不同的 kebab 演化模型，即：“完全扭转”，“部分扭转”和“扁平 kebab”。使我们能够建立晶核/晶体形态和结晶动力学的演化过程关系。增大应变，SLS 在数量和尺寸上增加。伸展诱导的 SLS 作为高度取向的侧向 FCL 的中心，同时也作为 FCL 侧向生长的一个阻碍，当 SLS 足够多/大时使他们难于侧向生长和扭转。另一方面，结晶过程受到链构象的极大影响。增加应变，增加的链构象和不同晶核在初期改变了样品体系的链自由性和构象，这会影响到随后的片晶生长。并且最终通过结晶度和组合结构控制半结晶性高分子材料的性能。这或许能够为通过对流动场诱导的晶核形貌，链自由性和结晶动力学的综合考虑来获取高分子加工中合适的、具有特定性能最终产品的应变临界值提供一个线索。

参考文献

- [1] Stehling F C, Speed C S, Westerman L. Causes of Haze of Low-Density Polyethylene Blown Films [J]. *Macromolecules*, 1981, 14(3): 698-708.
- [2] Ito H, Minagawa K, Takimoto J, et al. Effect of pressure and shear stress on

- crystallization behaviors in injection molding [J]. *Int Polym Proc*, 1996, 11(4): 363-8.
- [3] van Meerveld J, Huetter M, Peters G W M. Continuum model for the simulation of fiber spinning, with quiescent and flow-induced crystallization [J]. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 2008, 150(2-3): 177-95.
- [4] Custodio F, Steenbakkens R J A, Anderson P D, et al. Model Development and Validation of Crystallization Behavior in Injection Molding Prototype Flows [J]. *Macromol Theory Simul*, 2009, 18(9): 469-94.
- [5] Cui K, Meng L, Ji Y, et al. Extension-Induced Crystallization of Poly(ethylene oxide) Bidisperse Blends: An Entanglement Network Perspective [J]. *Macromolecules*, 2014, 47(2): 677-86.
- [6] Zhou W, Cui K, Tian N, et al. Disentanglement decelerating flow-induced nucleation [J]. *Polymer*, 2013, 54(2): 942-7.
- [7] Liu D, Tian N, Huang N, et al. Extension-Induced Nucleation under Near-Equilibrium Conditions: The Mechanism on the Transition from Point Nucleus to Shish [J]. *Macromolecules*, 2014, 47(19): 6813-23.
- [8] Liu G, Schneider K, Zheng L, et al. Stretching induced phase separation in poly (vinylidene fluoride)/poly (butylene succinate) blends studied by in-situ X-ray scattering [J]. *Polymer*, 2014, 55(10): 2588-96.
- [9] Housmans J W, Steenbakkens R J A, Roozmond P C, et al. Saturation of Pointlike Nuclei and the Transition to Oriented Structures in Flow-Induced Crystallization of Isotactic Polypropylene [J]. *Macromolecules*, 2009, 42(15): 5728-40.
- [10] Patil N, Balzano L, Portale G, et al. A Study on the Chain-Particle Interaction and Aspect Ratio of Nanoparticles on Structure Development of a Linear Polymer [J]. *Macromolecules*, 2010, 43(16): 6749-59.
- [11] Zhang C G, Hu H Q, Wang D J, et al. In situ optical microscope study of the shear-induced crystallization of isotactic polypropylene [J]. *Polymer*, 2005, 46(19): 8157-61.
- [12] Hobbs J K, Humphris A D L, Miles M J. In-Situ Atomic Force Microscopy of Polyethylene Crystallization. 1. Crystallization from an Oriented Backbone [J]. *Macromolecules*, 2001, 34(16): 5508-19.
- [13] Graham R S. Modelling flow-induced crystallisation in polymers [J]. *Chem Commun*, 2014, 50(27): 3531-45.

- [14] Seki M, Thurman D W, Oberhauser J P, et al. Shear-mediated crystallization of isotactic polypropylene: The role of long chain-long chain overlap [J]. *Macromolecules*, 2002, 35(7): 2583-94.
- [15] Kanaya T, Matsuba G, Ogino Y, et al. Hierarchic structure of shish-kebab by neutron scattering in a wide Q range [J]. *Macromolecules*, 2007, 40(10): 3650-4.
- [16] Hashimoto T, Murase H, Ohta Y. A New Scenario of Flow-Induced Shish-Kebab Formation in Entangled Polymer Solutions [J]. *Macromolecules*, 2010, 43(16): 6542-8.
- [17] Yang H R, Lei J, Li L B, et al. Formation of Inter linked Shish-Kebabs in Injection-Molded Polyethylene under the Coexistence of Lightly Cross-Linked Chain Network and Oscillation Shear Flow [J]. *Macromolecules*, 2012, 45(16): 6600-10.
- [18] Liedauer S, Eder G, Janeschitz-Kriegl H. On the Limitations of Shear Induced Crystallization in Polypropylene Melts: Dedicated to Prof. FR Schwarzl, Erlangen, on the occasion of his 70th birthday [J]. *Int Polym Proc*, 1995, 10(3): 243-50.
- [19] Kalay G, Sousa R A, Reis R L, et al. The enhancement of the mechanical properties of a high-density polyethylene [J]. *J Appl Polym Sci*, 1999, 73(12): 2473-83.
- [20] Murthy N S, Grubb D T. Deformation in lamellar and crystalline structures: in situ simultaneous small-angle X-ray scattering and wide-angle X-ray diffraction measurements on polyethylene terephthalate fibers [J]. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 2003, 41(13): 1538-53.
- [21] Kurelec L, Rastogi S, Meier R J, 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(15): 5593-601.
- [22] Pennings A J, Kiel A M. Fractionation Of Polymers By Crystallization From Solution .3. On Morphology Of Fibrillar Polyethylene Crystals Grown In Solution [J]. *Kolloid-Z u Z Polymere*, 1965, 205(2): 160-2.
- [23] Mackley M R, Frank F C, Keller A. Flow-induced crystallization of polyethylene melts [J]. *J Mater Sci*, 1975, 10(9): 1501-9.

- [24] Somani R H, Yang L, Sics I, et al. Orientation-induced crystallization in isotactic polypropylene melt by shear deformation [J]. *Macromolecular Symposia*, 2002, 185(1): 105-17.
- [25] Keum J K, Burger C, Zuo F, et al. Probing nucleation and growth behavior of twisted kebabs from shish scaffold in sheared polyethylene melts by in situ X-ray studies [J]. *Polymer*, 2007, 48(15): 4511-9.
- [26] Avila-Orta C A, Burger C, Somani R, et al. Shear-induced crystallization of isotactic polypropylene within the oriented scaffold of noncrystalline ultrahigh molecular weight polyethylene [J]. *Polymer*, 2005, 46(20): 8859-71.
- [27] Heeley E L, Fernyhough C M, Graham R S, et al. Shear-induced crystallization in blends of model linear and long-chain branched hydrogenated polybutadienes [J]. *Macromolecules*, 2006, 39(15): 5058-71.
- [28] Elmoumni A, Winter H H, Waddon A J, et al. Correlation of material and processing time scales with structure development in isotactic polypropylene crystallization [J]. *Macromolecules*, 2003, 36(17): 6453-61.
- [29] Pantani R, Coccorullo I, Volpe V, et al. Shear-Induced Nucleation and Growth in Isotactic Polypropylene [J]. *Macromolecules*, 2010, 43(21): 9030-8.
- [30] Van der Beek M H E, Peters G W M, Meijer H E H. Classifying the combined influence of shear rate, temperature, and pressure on crystalline morphology and specific volume of isotactic (poly)propylene [J]. *Macromolecules*, 2006, 39(26): 9278-84.
- [31] Mykhaylyk O O, Chambon P, Impradice C, et al. Control of Structural Morphology in Shear-Induced Crystallization of Polymers [J]. *Macromolecules*, 2010, 43(5): 2389-405.
- [32] Ratajski E, Janeschitz-Kriegl H. Flow-induced crystallization in polymer melts: on the correlation between nucleation and specific work [J]. *Polym Bull*, 2012, 68(6): 1723-30.
- [33] Coppola S, Grizzuti N, Maffettone P L. Microrheological Modeling of Flow-Induced Crystallization [J]. *Macromolecules*, 2001, 34(14): 5030-6.
- [34] Tian N, Zhou W Q, Cui K P, et al. Extension Flow Induced Crystallization of Poly(ethylene oxide) [J]. *Macromolecules*, 2011, 44(19): 7704-12.
- [35] Wang M, Hu W, Ma Y, et al. Orientational Relaxation Together with Polydispersity Decides Precursor Formation in Polymer Melt Crystallization [J]. *Macromolecules*, 2005, 38(7): 2806-12.

- [36] Tian N, Liu D, Li X, et al. Relaxation propelled long period change in the extension induced crystallization of polyethylene oxide [J]. *Soft Matter*, 2013, 9(45): 10759-67.
- [37] Cavallo D, Azzurri F, Balzano L, et al. Flow Memory and Stability of Shear-Induced Nucleation Precursors in Isotactic Polypropylene [J]. *Macromolecules*, 2010, 43(22): 9394-400.
- [38] Cui K, Liu D, Ji Y, et al. Nonequilibrium Nature of Flow-Induced Nucleation in Isotactic Polypropylene [J]. *Macromolecules*, 2015,
- [39] Cui K, Meng L, Tian N, et al. Self-Acceleration of Nucleation and Formation of Shish in Extension-Induced Crystallization with Strain Beyond Fracture [J]. *Macromolecules*, 2012, 45(13): 5477-86.
- [40] Balzano L G, Rastogi S, Peters G W M. Crystallization and Precursors during Fast Short-Term Shear [J]. *Macromolecules*, 2009, 42(6): 2088-92.
- [41] Ma Z, Balzano L, Peters G W M. Pressure Quench of Flow-Induced Crystallization Precursors [J]. *Macromolecules*, 2012, 45(10): 4216-24.
- [42] Tian N, Liu D, Meng L P, et al. How flow affects crystallization in a heterogeneous polyethylene oxide melt [J]. *Rsc Adv*, 2014, 4(19): 9632-8.
- [43] Pogodina N V, Siddiquee S K, van Egmond J W, et al. Correlation of Rheology and Light Scattering in Isotactic Polypropylene during Early Stages of Crystallization [J]. *Macromolecules*, 1999, 32(4): 1167-74.
- [44] García Gutiérrez M-C, Alfonso G C, Riekkel C, et al. Spatially Resolved Flow-Induced Crystallization Precursors in Isotactic Polystyrene by Simultaneous Small- and Wide-Angle X-ray Microdiffraction [J]. *Macromolecules*, 2003, 37(2): 478-85.
- [45] Luch D, Yeh G S Y. Strain-Induced Crystallization Of Natural-Rubber .3. Re-Examination Of Axial-Stress Changes During Oriented Crystallization Of Natural-Rubber Vulcanizates [J]. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 1973, 11(3): 467-86.
- [46] Tosaka M, Kawakami D, Senoo K, et al. Crystallization and stress relaxation in highly stretched samples of natural rubber and its synthetic analogue [J]. *Macromolecules*, 2006, 39(15): 5100-5.
- [47] Tian N, Zhao B, Li X, et al. Confined crystallization in end-linked PEO network under uniaxial extension [J]. *Polymer*, 2013, 54(26): 7088-93.
- [48] Gaylord R. A theory of the stress - induced crystallization of crosslinked

- polymeric networks [J]. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 1976, 14(10): 1827-37.
- [49] Phillips P J, Kao Y H. Crystallinity In Chemically Cross-Linked Low-Density Polyethylenes .2. Crystallization Kinetics [J]. *Polymer*, 1986, 27(11): 1679-86.
- [50] Phillips P J, Lambert W S. Regime Transitions In A Nonreptating Polymer - Cross-Linked Linear Polyethylene [J]. *Macromolecules*, 1990, 23(7): 2075-81.
- [51] Takahashi H, Shibayama M, Hashimoto M, et al. Isothermal Crystallization Of End-Linked Poly(Tetrahydrofuran) Networks .2. Molecular-Weight Dependence [J]. *Macromolecules*, 1995, 28(16): 5547-53.
- [52] Radi B, Wellard R M, George G A. Effect of dangling chains on the structure and physical properties of a tightly crosslinked poly(ethylene glycol) network [J]. *Soft Matter*, 2013, 9(12): 3262-71.
- [53] Liu D, Tian N, Cui K, et al. Correlation between Flow-Induced Nucleation Morphologies and Strain in Polyethylene: From Uncorrelated Oriented Point-Nuclei, Scaffold-Network, and Microshish to Shish [J]. *Macromolecules*, 2013, 46(9): 3435-43.
- [54] Keller A, Kolnaar J. Chain extension and orientation: Fundamentals and relevance to processing and products *Oriental Phenomena in Polymers* [M]//Myasnikova L, Marikhin V. Springer Berlin / Heidelberg. 1993: 81-102.
- [55] Nagasawa T, Matsumura T, Hoshino S. Film forming process of crystalline polymer. II. Microstructure [C].*Proceedings of the United States-Japan Seminar on Polymer Processing and Rheology: held at the University of Tennessee, Knoxville and at Gatlinburg, Tennessee, August 23-26, 1972*, Interscience, 1973: 295.
- [56] Kitamaru R, Hyon S H. Structure and properties of lightly crosslinked crystalline polymers crystallized or processed under molecular orientation [J]. *Journal of Polymer Science: Macromolecular Reviews*, 1979, 14(1): 207-64.
- [57] Stern T, Wachtel E, Marom G. Epitaxy and lamellar twisting in transcrystalline polyethylene [J]. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 1997, 35(15): 2429-33.
- [58] Ratner S, Moret P, Wachtel E, et al. New insights into lamellar twisting in transcrystalline polyethylene [J]. *Macromol Chem Phys*, 2005, 206(12): 1183-9.
- [59] Schultz J M, Petermann J. Transmission electron microscope observations of fibrillar-to-lamellar transformations in melt-drawn polymers — I. Isotactic polypropylene [J]. *Colloid Polym Sci*, 1984, 262(4): 294-300.

- [60] Doi M E. SF The Theory of Polymer Dynamics [M]. Clarendon Press: Oxford, UK. 1986.
- [61] Mead D, Larson R, Doi M. A molecular theory for fast flows of entangled polymers [J]. *Macromolecules*, 1998, 31(22): 7895-914.
- [62] Marrucci G, Grizzuti N. Fast flows of concentrated polymers-predictions of the tube model on chain stretching [J]. *Gazz Chim Ital*, 1988, 118(3): 179-85.
- [63] Flory P J. Thermodynamics of Crystallization in High Polymers .1. Crystallization Induced by Stretching [J]. *J Chem Phys*, 1947, 15(6): 397-408.
- [64] Tosaka M, Senoo K, Sato K, et al. Detection of fast and slow crystallization processes in instantaneously-strained samples of cis-1,4-polyisoprene [J]. *Polymer*, 2012, 53(3): 864-72.
- [65] Iguchi M, Tonami H, Kawai T. Crystallization of polyethylene under molecular orientation [J]. *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere*, 1967, 221(1): 28-40.

第四章 近平衡下的伸展流动场诱导成核

4.1 引言

流动场诱导高分子结晶在工业和学术上都有重要的意义,因为在高分子加工中,包括挤出,注塑,纺丝等过程将不可避免地引入流动场。^[1-6]外场的引入对高分子结晶有很大影响,比如可以诱导产生取向核,并产生不同的复杂结构。^[7-14]在流动场诱导形成的不同复杂结构中,最引人关注的是串晶(shish-kebab)。Pennings 等人^[15-18]和 Keller 等人^[19,20]最先发现,并引发了广泛的研究。不久后人们在揭示流动场诱导结晶的基本物理机制上做了大量的努力,比如从点核到 shish 的机理。直到现在,两种主要理论模型在流动场诱导结晶领域占据主导地位,即:coil-stretch 转变模型^[21]和拉伸网络模型(SNM)。^[22-25]

流动场诱导结晶的 Coil-stretch 转变模型可以用来解释流动场下的成核形态(shish-kebab)。de Gennes 依据在外场下的单根链的动力学研究,最早提出了 Coil-stretch 转变理论。^[26]当达到一个临界剪切速度梯度时,溶解的高分子无规线团将会突然解开(unwind)。这样产生的链构象双重性,即无规线团和完全伸展的链,之间没有稳定的中间状态存在。通过两个相对吸嘴产生的伸展流动场下高分子链的双折射实验,Keller 等人提供了聚乙烯稀溶液中 Coil-stretch 转变存在的实验证据,并且提出了 shish-kebab 形成的 Coil-stretch 转变模型,认为其中伸展链形成了 shish,而无规线团形成了 kebab。^[21]由于在浓溶液和熔体体系中也广泛地观察到了 shish-kebab 结构或者纤维-盘状二元性,Keller 将 Coil-stretch 转变模型延伸到高分子熔体中。纤维-盘状二元性的最终形态通常是链伸展存在的一个指针。Keller 关于 shish-kebab 形成的 Coil-stretch 转变模型很好的建立起链构象和晶体结构的一一对应关系,在流动场诱导结晶中取得了很大成功,在过去几十年间,有很多基于此的实验研究。其中,由于 Coil-stretch 转变中临界应变速率是依赖于分子量的,长短链的作用研究成为最为常见的实验手段之一。^[27-33]然而,需要注意 de Gennes 的 Coil-stretch 转变理论是在高分子稀溶液中才精确推导,然而流体动力学效应,Coil-stretch 转变理论的本质要素,并不存在于高分子熔体中。因此,高分子熔体中 Coil-stretch 转变讨论时没有严格的物理基础,Keller 的实验只能提供局限于高分子稀溶液或亚浓溶液中的严格证据。然而高分子熔体包含了大量缠结点,迫使不同的高分子链相互连接,因而在整链水平上的伸展看起来不太可能。长短链的无区别作用和 shish 形成的临界应变的实验证据清楚地揭示了 Coil-stretch 转变和整链尺度的伸展不是诱导 shish 的先决条件。^[34-36]研究者还提出了其他几种模型如相分离和“ghost 成核”理论,用于

揭示在不同的体系中 shish 的形成机理。^[37,38] 基于缠结网络和交联网络的一些实验, 一些研究组提出链段尺度上而非整链尺度上的 Coil-stretch 转变模型。^[36,39] 虽然这种折衷的 Coil-stretch 转变模型已经失去了 de Gennes 的 Coil-stretch 转变理论的最初物理本质, 但由于它可以解释高分子熔体中 shish-kebab 的形成, 因而在高分子结晶领域中被广泛采用。遗憾的是, 这种折衷的 Coil-stretch 转变模型中链段尺度上链伸展仍然缺乏直接证据。^[36,37,40-42]

拉伸网络模型 (SNM) 关注的是流动场诱导高分子结晶中的成核动力学。SNM 的本质思想是: 流动场诱导链的取向和伸展导致熵减, 从而引起成核位垒降低, 进而增加成核速率。早在 1940 年代, Flory 通过应用在橡胶弹性理论中使用的类似的统计机理, 建立了 SNM 早期理论。^[22-25] 当高分子网络被拉伸, 网络连接点间分子链从他们平衡构象开始发生形变。当这些分子链相应的构象熵降低, 结晶在 $T\Delta S_f$ 接近 ΔH_f 的条件下发生。关注于拉伸引起的熵变化, Yeh 等人在应变诱导结晶过程中形态的发展研究上做了大量工作。^[43-46] 他们提出流动场降低了链段的熵, 并且增加了结晶的热力学驱动力 ΔG 。基于经典成核理论的成核速率表达式 $N = N_c \exp(-E_D/kT) \exp(-\Delta G^*/kT)$, 外场诱导的成核速率加快可以通过对 ΔG^* 的调整来实现。 ΔG^* 是形成临界核的能量变化。其他研究者也建立和发展了流动场诱导结晶中相似的 SNM, 其中主要差异在对熵减的表达式上。所有建立起的 SNM 模型在早期主要关注共价键的交联网络, 认为应变而非应变速率, 在加速成核速率的过程中起了关键作用。涉及到缠结高分子熔体处理时, Coppola 等人^[49] 提出了一种基于 Doi-Edwards 高分子动力学理论的微流变模型, 用于描述流动场诱导结晶。^[50-52] 这里强调了应变速率与稳定流场下的链松弛作用, 并且将应变速率依赖性的熵减耦合到经典的成核理论中。我们课题组将这一模型延伸到一步应变实验中, 并且指导了对一步伸展后片晶长周期演化的理解。^[53] 然而, 所有 SNM 理论只考虑了初始熔体的熵减, 并没有考虑流动场诱导最终核的自由能变化。这在控制成核动力学和晶体最终形貌上恰恰十分重要。

虽然 Coil-stretch 转变和 SNM 关注的是 FIC 的不同方面, 但其从高分子链构象转变到结晶的研究方法是一致的。然而, 晶核形貌和结构的变化, 在两种模型中, 都没有详细说明可能形成的中间状态, 如所谓的前驱体结构, 而这些可能是 FIC 的重要因素。流动场可以诱导多样的晶核形貌, 比如点核, 网络核, shish 核。^[42, 54-59] 表面自由能 σ 和晶体熔融温度 T_m 可能随不同的形貌变化, 比如, 点核中的折叠链表面和 fringe micellar 表面或伸直链表面的自由能是不一样的。同时, 由于后者具有更大厚度, 因而也具有更高熔点。^[60,61] 另一方面, 流动场还能诱导新的晶体形式, 比如等规聚丙烯的 β 相^[62,63] 和聚乙烯的六方相。^[64-67] 显然, 晶核中不同晶格排列有不同的内在体自由能或者熔融焓 ΔH_f , 要么是不同形

貌引起的表面自由能变化，要么是不同晶体结构引起的体自由能变化，以 $\Delta G^* \propto \sigma^3 / \Delta H^2$ 的形式影响成核位垒 ΔG^* ，^[68] 然而在现有的 FIC 理论中并没有包含这一点。此外，中间状态结构如流动场诱导预有序或者前驱体的发生使得 FIC 的理论研究更具挑战。^[33,60,69-74] 预有序存在的证据有：同步辐射小角散射和宽角衍射信号的先后出现次序，^[75] 谱学方法探测到先于结晶发生的构象有序，^[76-78] 预有序的持续时间研究，^[33,79] 电脑模拟^[80-82] 等。流动场可以诱导的前驱体具有介于无序非晶和周期性排列晶体间的一种中间有序结构。这种中间有序结构打破了在 Coil-stretch 转变和 SNM 中从链构象到晶体的直接路径，这一点可能可以指导 FIC 在经典成核理论外的研究。然而，由于前驱体存在的证据和揭示其本质仍然都只是在探索过程中，这一方面的还没有太大进展。

本章中，结合伸展流变仪与同步辐射小角 X 射线散射、宽角 X 射线衍射原位研究了三种不同辐照剂量的轻度交联高密度聚乙烯。研究了成核过程的应变-温度等效性。样品是在一个缓慢的变形过程中，认为是在近平衡条件下的体系。在应变-温度空间下观察到了不同的晶体形貌和结构，可以将他们划分为四个区域。我们提出了一个优化的 SNM 模型，揭示了从片晶到 shish 核的转变是由临界核的厚度尺寸决定，而非链段尺度的 Coil-stretch 转变。

4.2 实验部分

4.2.1 不同交联剂量样品制备

本章使用的 HDPE 原料油齐鲁石化提供，数均分子量(M_n)，重均分子量(M_w)和 Z 均分子量(M_z)分别为 42 kg/mol，823 kg/mol 和 4395 kg/mol。粒料首先在 180°C 下压膜成 1mm 厚的样品片。样品片至于 90°C 的真空中 24 小时用以消除残余应力。之后，样品片在室温下用 ^{60}Co 的 γ 射线辐照源辐照，剂量率为 35 Gy/min，总辐照剂量为 15, 30 和 50 kGy。为了方便讨论，这三个样品此后分别定义为 S15, S30 和 S50。为了减少过氧自由基的形成，在辐照过程中样品与氧气隔绝。受限的自由基通过真空中 90°C 下退火进一步消除。轻度交联高密度聚乙烯 (XL-HDPE) 的交联度用凝胶含量来表示，将样品至于索氏抽提器中用沸腾的二甲苯回流抽提 48 小时，然后放在 70 °C 的真空烘箱中 24 小时干燥，直到残余样品的重量不再减轻。凝胶含量用样品抽提前后的重量计算并表示。原始的 HDPE 的凝胶含量为 0 wt%，而 S15, S30 和 S50 的值分别为 0, 17.1 和 23 wt%。

4.2.2 近平衡实验方法

将用于进行伸展流变实验测试的 XL-HDPE 样品裁剪为 30 mm 长，18 mm 宽，

1 mm 厚的矩形形状。此工作中用到自行研发的伸展流变仪可以引入精确设置的热历史和施加伸展流变场。前面的工作已经详细介绍了装置的细节。^[53] 设计思路跟商用的 Sentmanat 流变仪类似, 如图 4.1 图解说明所示。样品两端用夹片固定在有传动齿轮的圆筒上。承受拉伸的样品长度 (L_0) 等于两个辊的轴间距, 在测试过程中 L_0 保持为 20 mm 这个固定值。当筒的角速度 ω 保持恒定, 拉伸应变速率保持恒定值 $\dot{\epsilon} = \Delta L / tL_0 = \omega d / L_0$, 其中 d 是筒的直径。通过这个单轴伸展流变仪, 应变速率和 Hencky 应变 ϵ 可以分别改变。

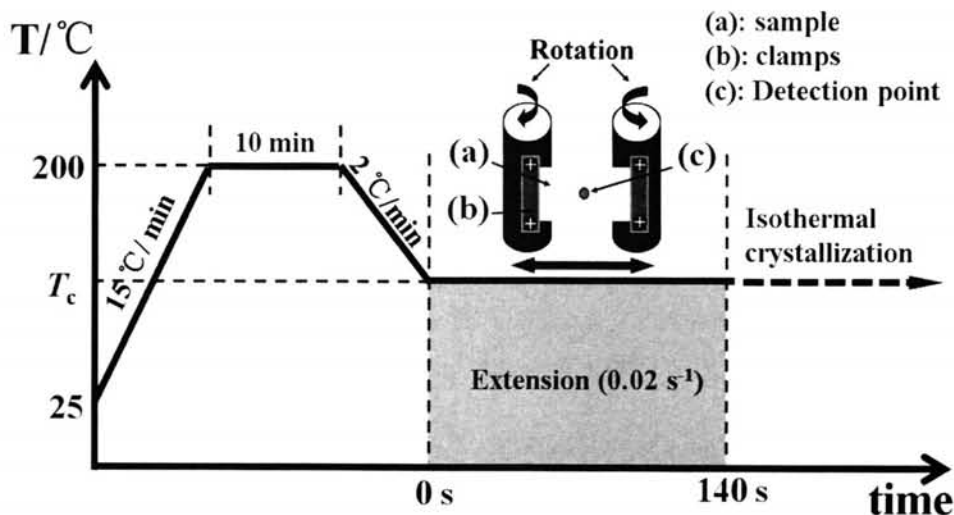


图 4.1 本章使用的实验程序和自制伸展流变仪装置原理图。

图 4.1 也描述了实验中使用的实验程序。首先将样品加热到 200 °C, 并且保持 10 min 用于消除热历史和机械历史。后以 2 °C/min 的速率降温到一个特定温度, 我们将这个拉伸温度定义为 T_c 。实验过程通过采用氮气气流来均匀温度和防止样品降解。温度波动在 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 以内。当温度降到 T_c , 立即对熔体样品施加固定应变速率为 0.02 s^{-1} , 总应变为 2.8 的一步拉伸。利用扭矩传感器连续记录下拉伸中和拉伸后的扭矩。同时, 结构演化过程利用上海同步辐射光源 (SSRF) 小角站 (BL16B) 的原位二维小角 X 射线散射 (2D SAXS) 和宽角 X 射线衍射 (WAXD) 方法监测, 分别做了两组实验。随后还记录下 T_c 下的等温结晶过程。X 射线的波长为 0.124 nm, 用 Mar165 的 CCD 探测器 (2048×2048 个像素点, 像素点大小 80 μm) 来采集时间分辨 2D 散射花样。曝光时间为 1.5 s, 加上额外用于读和擦写的 2.5 s (也就是说, 获取散射图样的速率为 4 s/幅)。SAXS 实验下样品到探测器的距离用牛筋标记为 5357 mm, WAXD 实验下样品到探测器的距离用三氧化二铈 (Y_2O_3) 标记为 218 mm。本工作中 SAXS 和 WAXD 的 q 值范围能分别覆盖到 $0.056\text{--}0.76\text{ nm}^{-1}$ 和 $2.9\text{--}17.9\text{ nm}^{-1}$ 。SAXS 和 WAXD 数据采用欧洲同步辐射光

源的 Fit2D 软件进行分析。数据在分析前, 通过减掉伸展流变仪, 空气和静态条件下 XL-HDPE 熔体对散射贡献的背底进行修正。2D SAXS 图样按方位角分布积分为一维图, 也用 $q = 4\pi \sin \theta / \lambda$ 积分以获取一维散射数据。2D WAXD 图样用 $q = 4\pi \sin \theta / \lambda$ 和 $2d \sin \theta = n\lambda$ 进行了一维积分。其中 q 是散射矢量的大小, d 是晶面间距, n 是正整数, 2θ 是散射角, λ 是 X 射线的波长。

4.3 实验结果

4.3.1 原位 SAXS 和 WAXD

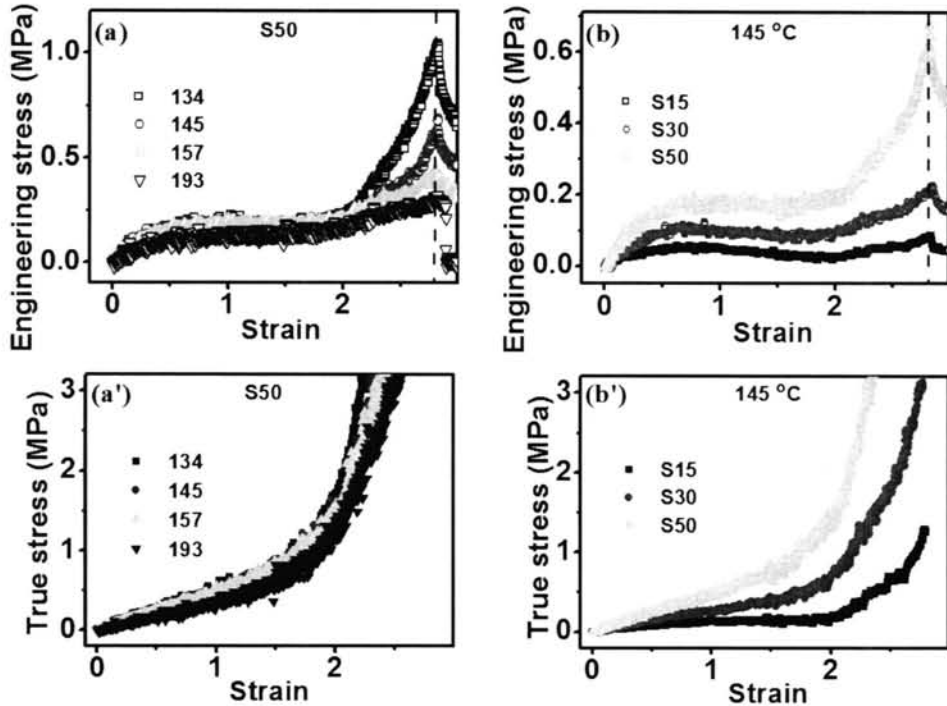


图 4.2 代表性的拉伸过程工程应力-应变曲线。(a) 以 S50 作为代表, 不同温度下, 同样的 XL-HDPE 样品。(b) 在同 一温度 145 °C 下, 不同样品。蓝虚线指示应变 2.8, 拉伸停止的位置。(a') 和 (b') 是对应的真应力-应变曲线。

在不同的系列温度 T_c 下, 对 3 个不同的 XL-HDPE 样品 (S15, S30 和 S50) 施加恒定应变速率为 0.02 s^{-1} , 总应变为 2.8 的拉伸。图 4.2 是具有代表性的拉伸过程的工程应力-应变曲线, 其中图 4.2a 表示不同温度下, 同样的 XL-HDPE 样品 (S50) 的情形, 图 4.2b 表示在同样 145 °C 下, 不同样品的情形。工程应力-应变曲线可以大致分为三个区, 即线性弹性区, 应力平台区和应变硬化区。图 4.2a 显示同一样品增加温度时, 模量有很微弱的增加。图 4.2b 中, 在同样的温度下, 不同样品在模量和应力平台区都有差异。增加辐照剂量或交联密度导致应力平台区减少和模量增加。为了比较, 用 $\sigma_{true} = \sigma_{eng} \exp(\epsilon)$ 计算得到对应的真应

力-应变曲线，分别在图 4.2a'和 4.2b'中表示。真应力-应变曲线的应变硬化点在 2.0 左右发生，与工程应力-应变曲线上观察到一致。应变硬化点是通过应力-应变曲线上两条切线的交点获取。

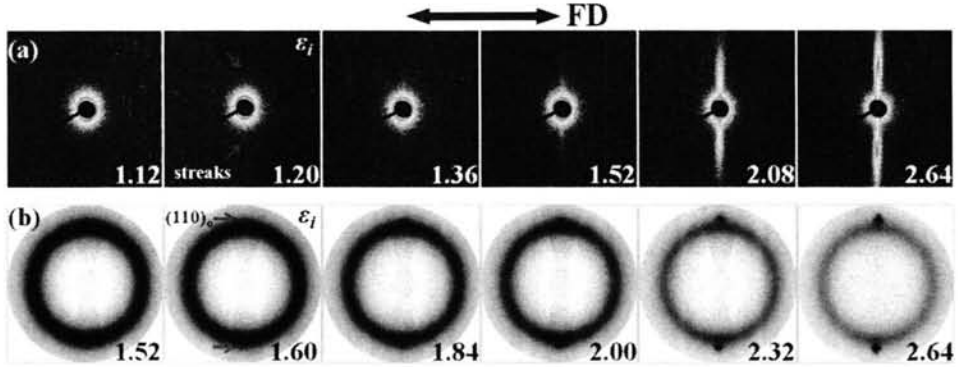


图 4.3 代表性的 XL-HDPE 样品原位 2D SAXS (a) 和 WAXD (b) 图像，以 S50 在 136 °C 下的拉伸作为代表。在右上角有初始应变 (ϵ_i) 标志的图是信号首次出现的位置，信号用红色箭头还有标识指示。每一幅图右下角数字代表了实验应变。拉伸方向 (FD) 如双箭头指示，是水平方向。

在整个拉伸过程中，原位 2D SAXS 和 WAXD 测量连续采集。根据前面提到的实验条件，每一个拉伸实验进行 140 s，SAXS 和 WAXD 图像采集速率是 4 s/幅，每个拉伸实验可以获得 35 幅图，对应着应变空间中 0.08 的应变分辨率。图 4.3 表示了选取出的 XL-HDPE 样品原位 2D SAXS (a) 和 WAXD (b) 图像，以 S50 在 136 °C 下的拉伸作为代表。结合 SAXS 或 WAXD 图像同应力-应变曲线，可以获得初始应变 (ϵ_i)，这个应变对应有取向结构的第一幅 SAXS 或 WAXD 图像。在本工作中，“取向结构”可以是 SAXS 探测到的片晶和 shish 晶结构，或者 WAXD 探测到的正交相和六方相结构。与静态条件下的均相成核类似， ϵ_i 可以表示为应变-温度空间下的均相成核应变，代表了在成核上应变-温度等效性。如图 4.3 中，在右上角有初始应变 (ϵ_i) 标志的图，在 SAXS 测量中 S50 在 136 °C 下拉伸的 ϵ_i 是 1.20，由一对条纹信号指示，这是 SAXS 图中 shish 的标志性信号。在同一实验下 WAXD 测到的初始应变 ϵ_i 是 1.60，由正交相中的衍射峰的出现表示。晶体衍射出现的应变相对于观测到 SAXS 信号的应变要大，这一现象在所有样品高温条件下都存在，而在低温条件下，SAXS 和 WAXD 分别获取的 ϵ_i 为同一值。

利用上面介绍的同样方法，我们提取出了不同样品、不同温度下的 ϵ_i 值，分别汇总到图 4.4a (SAXS) 和 4.4b (WAXD) 中。图 4.4 显示增加每一样品的温度， ϵ_i 增加，而在同一个温度下增加样品的辐照剂量或交联密度， ϵ_i 下降。图 4.4 中的曲线是应变-温度空间下均相成核的边界线，这里降温或者增加应变都能跨

过此边界, 诱导均相成核。如前面提到, 当在温度相对较低的条件下, 由 SAXS 和 WAXD 获取的 ε_i 是一致的。比如在 129 °C 下, SAXS 和 WAXD 获取的 ε_i 值对应 S15, S30 和 S50 都是各自的相同值, 分别为 1.20, 0.96 和 0.96 左右。然而, 当温度超过 132 °C 时, WAXD 测得的 ε_i 总会滞后于对应的 SAXS 值。而且本工作总的应变 2.8, 当 S15, S30 和 S50 分别超过 149 °C, 154 °C 和 157 °C, 拉伸过程中 WAXD 没有出现结晶的衍射峰, 而 S15, S30 和 S50 的 SAXS 信号一直持续到温度分别上升至 157 °C, 160 °C 和 200 °C。

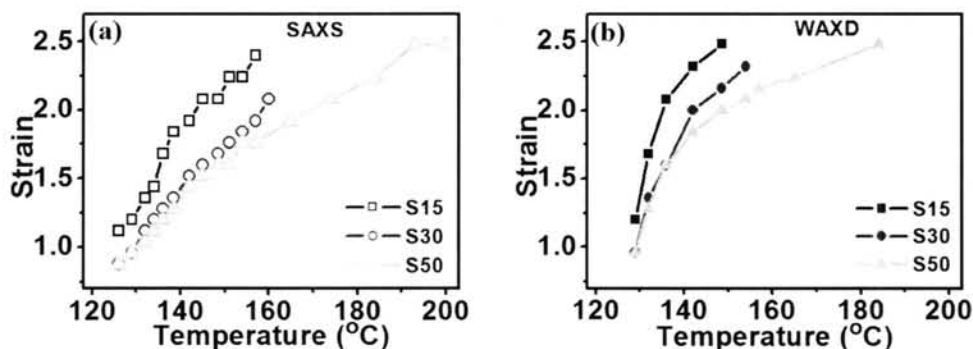


图 4.4 分别由 SAXS (a) 和 WAXD (b) 探测得到的诱导不同样品初始信号的初始应变与温度关系。

图 4.4 中给出的初始应变没有具体说明详细的结构, 而事实上结构在温度-应变空间中随着温度是变化的。结合 SAXS 观察到的形貌和 WAXD 的晶体结构。在应变-温度空间中划分四个温度区域。三个样品的不同区域的温度范围在表 4.1 中给出, 解释如下。

表 4.1 三个样品各自的四个温度区域。通过 SAXS 和 WAXD 探测到的外场诱导的不同晶体形貌和结构划分。

Sample	Gel fraction (%)	Temperature (°C)			
		Region I	Region II	Region III	Region IV
S15	0.0	126–132	134–149	-	154–157
S30	17.1	126–132	134–142	149–154	157–160
S50	23.3	126–132	134–149	154–184	193–200

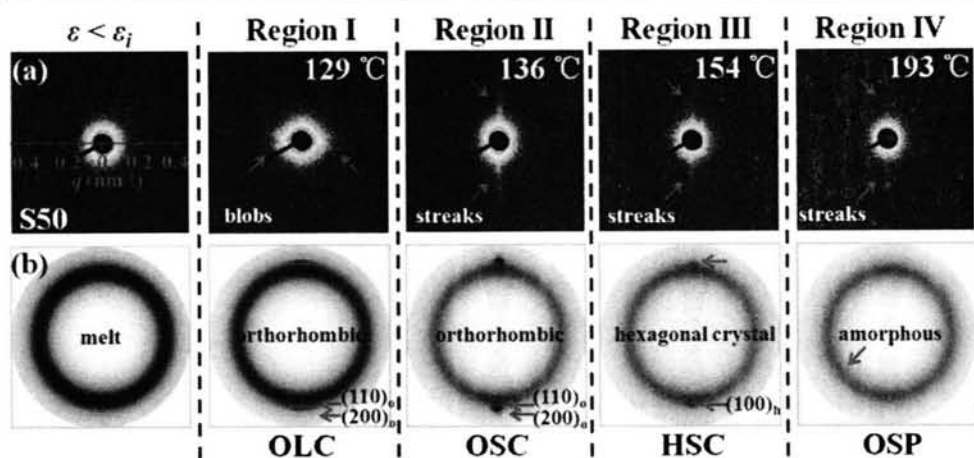


图 4.5 依据 S50 的 SAXS (a) 和 WAXD (b) 图像给出的不同初始结构, 划分的不同温度区域。第一列是应变小于 ε_i 时的情况作为参照。SAXS 的 q 值范围用红色标尺给出。红色箭头和标签表示对应的结构信号。拉伸流场方向是水平方向。

以 S50 为参考, 在图 4.5a 和 4.5b 中分别表示了由 SAXS 和 WAXD 提供的不同温度区域典型特征。对晶相做了仔细检查, 在拉伸的初始阶段没有晶相-晶相转化发生。为了更好地显示 2D SAXS 和 WAXD 信号峰, 图 4.6 a 和 4.6b 给出了 129 °C 和 136 °C 下对应的赤道方向和子午线方向一维 (1D) SAXS 散射图。图 4.6c 描绘了 SAXS 方位角强度积分分布, 1D WAXD 如图 4.6 (d) 所示。区域 I 在 126 到 132 °C 这一相对低的温度范围 (应变 0.88 到 1.02)。以图 4.5 中 129 °C 的图像为代表, SAXS 信号首先出现一对子午线方向的 blob 状信号 (图 4.6a 和 4.6c), 是由片晶的堆叠引起, 而 WAXD 信号显示赤道方向正交晶的 $(110)_0$ 和 $(200)_0$ 衍射弧。依据上面描述的结构特征, 我们将这个区域命名为“正交片晶区”(OLC)。在区域 I 中, 初始 SAXS 和 WAXD 是在同一个应变出现。这不同于区域 II 和 III, 区域 II 和 III 中 WAXD 相对于 SAXS 信号总是滞后。S50 的区域 II 覆盖了从 134 到 149 °C 的温度区间 (应变 1.12 到 1.6)。图 4.5 中以 136 °C 作为代表, SAXS 最初信号是对应着 shish 结构的一对赤道线上条纹信号 (同样看图 4.6b 和 4.6c), 而 WAXD 仍然是赤道方向正交晶的 $(110)_0$ 和 $(200)_0$ 衍射弧, 但相对区域 I 具有更高取向。我们将区域 II 命名为“正交 shish 晶区”(OSC)。定义温度从 154 到 184 °C 为区域 III (应变从 1.76 到 2.24)。在这个区域, 初始 SAXS 同样给出 shish 对应的一对条纹信号, 然而在 WAXD 图中没有形成正交相, 取而代之的是六方相晶体 $(100)_h$ 衍射信号, 聚乙烯的六方相通常在高压 (在 kbar 量级上) 条件下和拉伸超高分子量聚乙烯中观测到。^[83-86] 为了更清楚地表示, 图 4.6d 给出 1D 衍射峰位, 在区域 I 和 II 中, 正交相 $(110)_0$ 和 $(200)_0$ 衍射 q 值分别为 14.95 nm^{-1} 和 16.19 nm^{-1} (2θ 为 16.97° 和 18.39°), 而区域 III 的六方相 $(100)_h$ 衍射峰 q 值为 14.45 (2θ 为 16.39°)。我们将区域 III 命名为“六方相 shish 晶区”(HSC)。

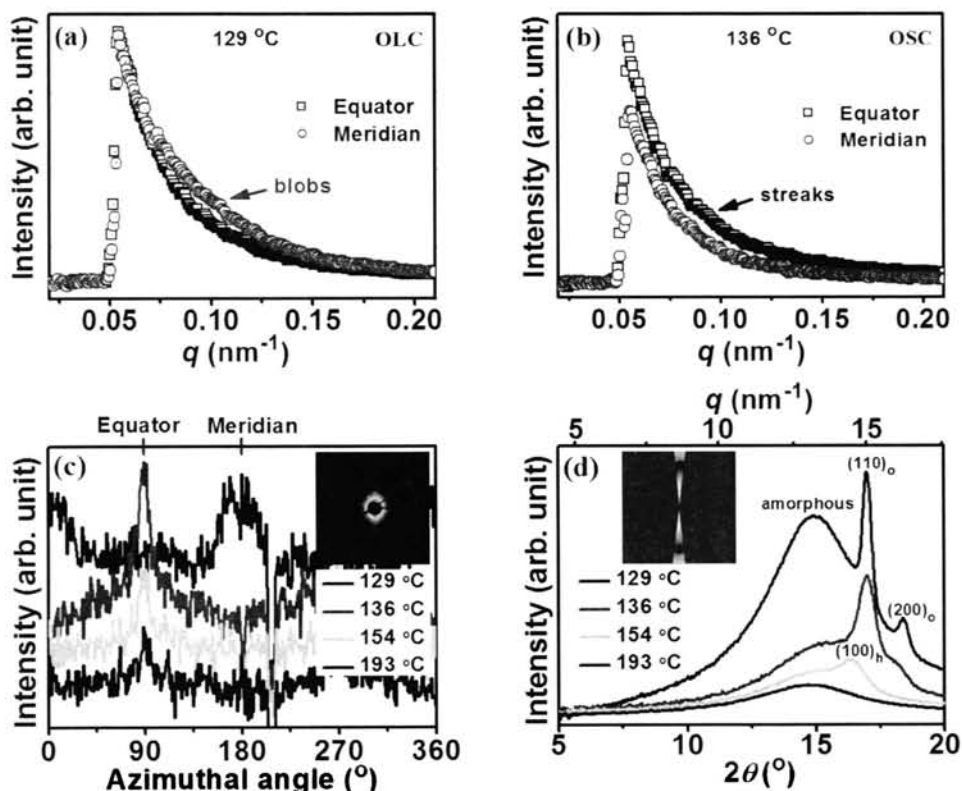


图 4.6 S50 在 129 °C (a) 和 136 °C (b) 下 2D SAXS 图分别在子午线和赤道线方向的 1D SAXS 散射曲线。(c) S50 在一个窄的 q 值范围的 SAXS 方位角分布图。右上角的 2D SAXS 图用黑同心圆表示了 q 范围, 并且用红色水平线指示了方位角起始位置, 用红箭头指示了方位角积分方向。(d) S50 积分 1D WAXD 图, 横坐标散射矢量 q (顶部) 和 2θ (底部) 分别给出。左上角的 2D WAXD 给出了积分 mask 的操作方法。

进一步增加温度到区域 IV (193 到 200 °C, 应变为 2.48), SAXS 中 shish 的一对条纹信号虽然减弱, 但仍然存在。但是没有伴随任何晶体衍射, 在这个区域只观察到无定型弥散环, 如图 4.5b 和 4.6d 所示。我们将这个区域命名为“取向 shish 前驱体区”(OSP)。与 S50 类似, S15 和 S30 的 SAXS 和 WAXD 结果也表现出类似的温度区域划分, 虽然不同区域的温度范围随样品有所变化, 如表 4.1 列出。这里需要指出在 S15 这个低交联密度样品中没有区域 III 的存在。

4.3.2 用改进的拉伸网络模型 (mSNM) 分析

在这一部分, 依据近平衡条件下得到的应变-温度空间中四个区域的形貌和结构, 我们利用 FIC 中 SNM 来分析温度和初始应变的关系。这里, 为了方便和 SNM 做对比, 我们用初始伸长率 (α_i) 代替应变 ε 。应变和伸长率的关系遵照公式 $\alpha = \exp(\varepsilon)$ 。从未变形 ($\alpha=1$) 到变形状态 ($\alpha = \alpha_i$) 伸展变形引起的熵减 (ΔS_{clg}) 与拉伸应力 ($\sigma(\alpha)$) 有关, 由如下公式表示: [87]

$$\Delta S_{e1g} \approx -\frac{1}{T} \int_0^{\alpha_i} \sigma(\alpha) d\alpha \quad (4.1)$$

这依赖于应变-能量方程的描述。对于单轴拉伸，已有的研究提出了一些 ΔS 和伸长率 α 直接的量化关系式。假设高分子链是高斯的，基于橡胶弹性统计理论，Krigbaum 和 Roe 提出了如下表达式：^[48]

$$\Delta S_{e1g} = -\frac{1}{2} \nu k \left(\alpha^2 + \frac{2}{\alpha} - 3 \right) \quad (4.2)$$

其中 ν 是交联网络链密度， k 是 Boltzmann 常数。利用式 4.2，我们可以方便地用较少的参数来合理地解释实验结果。它并不局限在网络高分子里面，同样适用于流变的线性高分子链中。然而在本工作中，在近平衡条件下，化学交联网络链密度占了主导作用，缠结对 ν 的贡献可以忽略。所以 ν 在初始应变前应该是一个温度无关的常数，通过图 4.2a 和 4.2a' 也可以看出来。

熔点 T_m 被等效地提升，可以表示为，^[47]

$$\frac{1}{T_m(\alpha_i)} = \frac{1}{T_m(1)} + \frac{\Delta S_{e1g}}{\Delta H} \quad (4.3),$$

其中 $T_m(\alpha_i)$ 和 $T_m(1)$ 分别是伸长率为 1 和 α_i 的熔点。 ΔH 是晶体的熔融焓。Flory 在他的公式中定义 T_m 为“初始结晶温度”，^[23] 而其本质上应该是熔点。在本工作中，我们测量的是近平衡条件下的伸长率 α_i 和均相成核温度之间的关系，而不是熔点。根据临界核厚度 (l^*) 的表示式：^[88]

$$l^* = \frac{4\sigma_e T_m}{\Delta H(T_m - T_c)} \quad (4.4),$$

我们可以获得：

$$T_m = \frac{T_c}{1 - \frac{4\sigma_e}{\Delta H l^*}} \quad (4.5),$$

其中 $(T_m - T_c)$ 是过冷度， T_c 是结晶温度， σ_e 是端表面自由能， ΔH 是晶体的熔融焓，这些变量共同决定了不同区域的核大小。结合式 4.2，4.3 和 4.5，可以推导得到：

$$\frac{1}{T_c(\alpha_i)} = \frac{1}{T_c(1)} - \frac{\nu k \left(\alpha_i^2 + \frac{2}{\alpha_i} - 3 \right)}{2\Delta H \left(1 - \frac{4\sigma_e}{\Delta H l^*} \right)} \quad (4.6),$$

其中 $T_c(1)$ 和 $T_c(\alpha_i)$ 分别是伸长率为 1 和 α_i 的结晶温度。通过这样的方式，式 4.6 给出一个修订的 SNM，这样我们把流动场诱导的初始熔体熵减和最终状态（不同核）的自由能变化整合。在式 4.6 中，以考虑了端表面自由能和晶体焓的 l^* （式 4.4）作为桥梁，建立起 T_c 和 α_i 的关系。

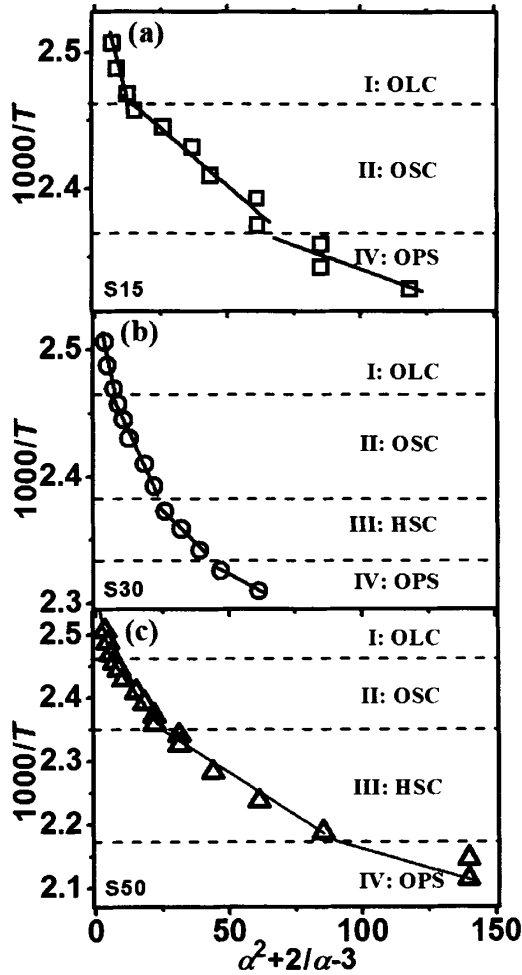


图 4.7. 根据外场诱导熵减划分的不同温度区域。蓝色空心矩形，圆和三角分别是 S15, S30 和 S50 的 SAXS 实验数据。 α 是初始伸长率, T 是绝对温度。黑色虚线是温度界限。红色线是依据修正的 SNM, 不同样品不同区域的线性拟合结果。数据图以从上往下的表示方法, 共享一个 x 坐标轴。

图 4.4 中 S15, S30 和 S50 的数据依照式 4.6, 分别以 $\alpha^2 + 2/\alpha - 3$ 和 $1000/T_c$ 作为 x 和 y 轴, 在图 4.7 表示出来。如果在整个应变-温度空间中只有一种结构形成, 应该有一个简单的线性关系成立。然而, 在图 4.7 中并没有观测到这种简单线性关系。有意思的是, 这些数据点也能划分为四个线性的区域 (用图 4.7 中的水平黑虚线划分), 这与上面描述的结合 SAXS 和 WAXD 分别获取晶体形貌和结构划分的四个区域正好吻合。这显示观测到的非线性主要归因于不同区域形成的不同形貌和结构。因此我们在每个区采用了独自的线性拟合。红色线是每个区域实验数据的线性拟合。分别获取了斜率 $-1000vk/2\Delta H(1-4\sigma_c/\Delta Hl^*)$ 和截距 $1000/T_c(1)$ 信息。表 4.2 给出了 S15, S30 和 S50 的线性拟合结果中的 $T_c(1)$ 值和斜率值。

表 4.2. 基于 SAXS 数据拟合得到的四个区域的参数。^a

Sample	Region I		Region II		Region III		Region IV	
	$T_c^I(1)$	$slope^I$	$T_c^I(1)$	$slope^I$	$T_c^I(1)$	$slope^I$	$T_c^I(1)$	$slope^I$
S15	119.8	-0.00617	128.9	-0.00169	-	-	140.0	-0.00081
S30	120.6	-0.01022	127.8	-0.00455	141.5	-0.00177	146.1	-0.00125
S50	115.8	-0.01789	127.3	-0.00590	141.5	-0.00271	160.7	-0.00136

^a $slope$ 等于 $-1000vk / 2\Delta H(1 - \frac{4\sigma_c}{\Delta Hl})$, 表示拟合直线的斜率, $T_c(1)$ 的单位是 $^{\circ}C$ 。下标 I, II, III 和 IV 代表各个区域。

外推的结晶温度在前三个区域中, 所有三个样品几乎是相同的值, 区域 I, II 和 III 分别约为 $120.0^{\circ}C$, $128.0^{\circ}C$ 和 $141.5^{\circ}C$ 。 $T_c^{III}(1)$ 的值接近报道的 PE 平衡熔点 ($141^{\circ}C$)。^{189]} 不同于前面三个区域, $T_c^{III}(1)$ 与样品交联密度有关, 从 140 到 $160^{\circ}C$ 变化。表 4.2 还给出了不同样品在不同区域的斜率。这个斜率包含了表面自由能, 熔融焓, 晶核厚度和交联密度等信息。斜率的绝对值随着样品交联度增加而增加, 并且从区域 I 到区域 IV 是降低的。

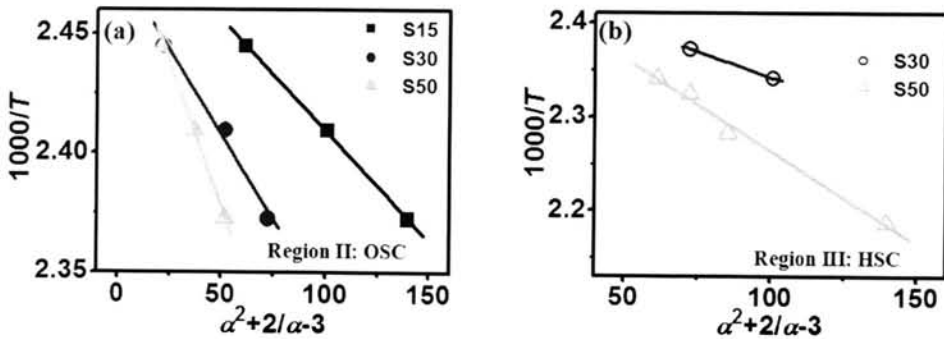


图 4.8. 利用修正的 SNM 拟合 WAXD 数据的临界伸长率和温度在区域 II (a) 和 III (b) 的关系。

表 4.3. 基于 WAXD 数据拟合得到的 $T_c^{II}(1)$ 和 $T_c^{III}(1)$ 。

Sample	WAXD	
	$T_c^{II}(1)$ ($^{\circ}C$)	$T_c^{III}(1)$ ($^{\circ}C$)
S15	126.9	-
S30	129.1	135.2
S50	127.2	134.3

这一处理程序也用于 WAXD 数据在区域 II 和区域 III 中的拟合, 结果在图 4.8a 和 4.8b 中分别给出。图 4.3 给出了拟合结果, 显示了跟 SAXS 数据相似的趋势。WAXD 拟合的 $T_c^{II}(1)$ 结果与 SAXS 中得到的接近, 而 $T_c^{III}(1)$ 要略低一些。

4.4 讨论

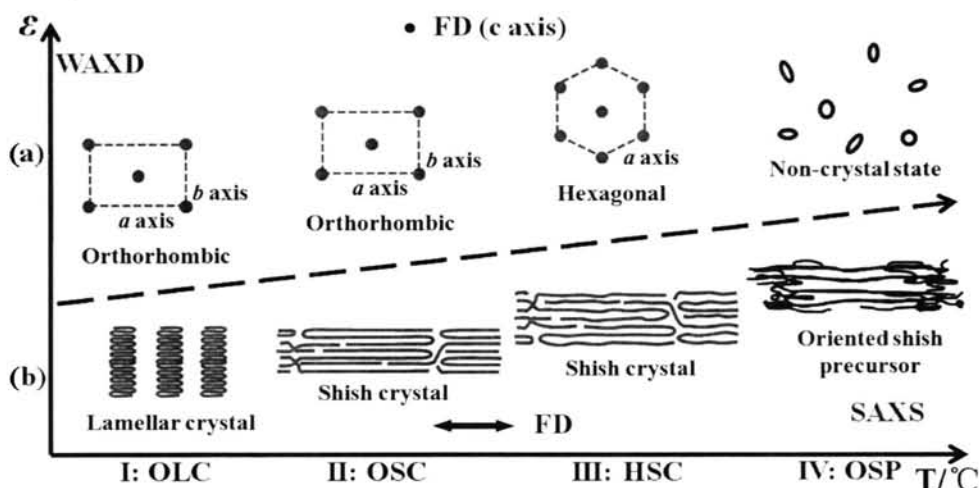


图 4.9. 根据 WAXD (a) 和 SAXS (b) 的信息推演, 得到在应变-温度空间下四个区域的不同形貌和结构示意图。拉伸方向在 WAXD 和 SAXS 示意图中分别是垂直于纸面 (蓝色点所示, 跟 c 轴同一个方向) 和水平方向 (如蓝色双箭头所示)。

依据 XL-HDPE 网络在不同温度下拉伸过程中的原位 SAXS 和 WAXD 测试, 我们提取了一些有意思的现象。(i) 依据 SAXS 观察到的形貌和 WAXD 观察到的结构, 可以定义应变-温度空间下的四个不同区域, 即: I 到 IV 区的 OLC, OSC, HSC 和 OSP 区域, 如图 4.9 所示。(ii) 成核初始应变遵循与温度的一一对应关系, 这显示了应变-温度的等效性在应变诱导成核中是成立的; (iii) 通过利用修正的 SNM 分析数据显示, 如果最终状态是晶体, 不同交联度样品的 $T_c(1)$ 保持为常数, 而当最终状态为非晶时, $T_c(1)$ 是随样品变化的。跟据这些发现, FIC 中的如下论点可以得到阐述: (i) 什么决定了点核到 shish 的转变? (ii) 链段尺度的 Coil-stretch 转变是 shish 形成的一个必要条件吗? (iii) 流动场诱导的前驱体是否存在, 是如何影响结晶的。下面我们将对这些问题分别展开讨论。

什么决定了点核到 shish 的转变? 由于区域 I 到区域 II 的转变正好对应了点核到 shish 的转变, 分析不同区域的成核机理可能可以帮助我们回答这个问题, 我们可以通过 FIC 中修正的 SNM 来解释。FIC 中经典 SNM 考虑了应变诱导的熵减, 而假设最终状态是一样的。所以应变效果只分配到初始聚合物熔体的自由能 G_L 上, 按照 $\Delta G_f = T\Delta S_{c,lg}$ 关系式提高, 如图 4.10a 图示说明, 其中蓝实线代表在静态条件下的能量图, 红虚线代表在流动场条件下的能量图。因此, 成核位

垒 ΔG^* 同样随流动场降低, 导致了成核速率增加。本工作中观察到的不同核形貌和结构显示: 不能假设流动场诱导的最终形态是相同的。换句话说, SNM 中 FIC 不仅应该考虑初始状态的变化, 同样还要考虑流动场诱导的最终状态。考虑所有的这些因素, 我们将一个新的自由能示意图表示在图 4.10b 中。从折叠链片晶到 shish 形貌的转变 (区域 I 到区域 II), 端表面从折叠链转变为 fringe micellar 的结构, 对应着比表面自由能 σ_e 的增加。由于成核位垒 ΔG^* 可以表示为:^[88]

$$\Delta G^* = \frac{32\sigma^2\sigma_e T_m^2}{(\Delta T\Delta H)^2} \quad (4.7),$$

由熵减导致等效的 ΔT 增加效果可能会被增加的 σ_e 抵消, 引起较弱的流动场诱导 ΔG^* 的变化。另一方面, 从区域 II 到区域 III 的转化是正交相到六方相晶格的转变, 其中, 后者有更小的 ΔH 或更高的 G_c , 假设式 4.7 中其他参数保持不变, 这可能会引起一个更大的 ΔG^* 。显然, 最终状态的变化在 FIC 中起到了十分重要的作用。

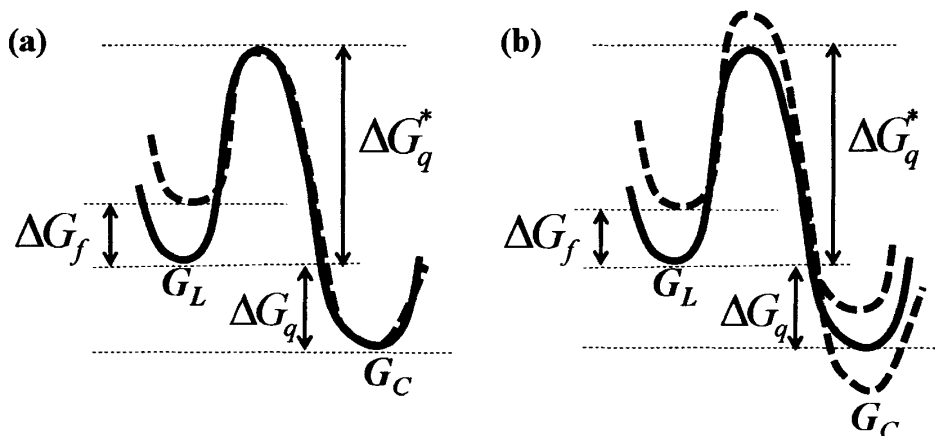


图 4.10. 流动场诱导的不同形貌和结构自由能与有序度的关系示意图。(a) 经典的 SNM 只包括了流动场对熔体的熵减作用。(b) 修正的 SNM 还考虑了核的最终状态: 不同的晶体形貌 (ΔH) 和结构 (σ_e)。G 是自由能, 下标 L 和 C 分别表示液态 (熔体) 和晶态; ΔG_f 是流动场诱导的熔体状态的自由能变化; ΔG_q 是在静态条件下基本的热力学驱动力; ΔG_q^* 是临界核的成核位垒。

把流动场诱导的初始熔体和最终状态的自由能变化考虑进来, 从点核到 shish 核可以简单地归因于临界核厚度 l^* , 这可以通过表 4.2 列出的线性拟合斜率来推导。我们定义两个不同区域之间的斜率比值为 A , 再假设在所有区域中不同样品的交联密度保持不变, 则可得到下式:

$$\frac{\text{Slope}^j}{\text{Slope}^i} = \frac{\Delta H^j - \frac{4\sigma_e^j}{l^{*j}}}{\Delta H^i - \frac{4\sigma_e^i}{l^{*i}}} = A \quad (4.8),$$

其中 i 和 j 表示不同区域, 结合式 4.4 和式 4.8, 两个区域 l^* 的比例为:

$$\frac{l^{*i}}{l^{*j}} = \frac{A\sigma_e^i}{\sigma_e^j} + \frac{\sigma_e^i}{\sigma_e^j} \frac{T_m^i}{\Delta T^i} \left(\frac{\Delta H^j}{\Delta H^i} - A \right) \quad (4.9)$$

对于区域 I 和区域 II，区域 II 的 OSC 核是 micellar 结构，其端比表面自由能 σ_e'' 大于区域 I 的 OLC 的值 (σ_e')，因为后者是折叠链表面。基于 Zachmann 等人的估计，^[90,91] 端表面的链拥堵导致了额外的表面自由能，且 σ_e'' 是折叠链表面自由能 σ_e' 的 2 到 6 倍。我们以 $\sigma_e'' \approx 3\sigma_e'$ 作一个粗略的估计。由于区域 I 和区域 II 同样是正交相晶体，所以 $\Delta H'' = \Delta H' = 290 \text{ J/g}$ 。表 4.2 中，区域 II 和区域 I 斜率比值的平均值为 $A_{ov}''/A_{ov}' = 0.35$ 。式 4.9 中， $T_m/\Delta T$ 相对难于估计。这里我们将静态条件下的值作为一个参考。PE 的均相成核温度和平衡熔点温度分别为 $86 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $141 \text{ }^\circ\text{C}$ ，^[92] 这样得到 $T_m''/\Delta T'' \approx 7.5$ 。将上面这些估计值代入式 4.9 中，我们得到 $l^{*''}/l^{*' } \approx 15.6$ 的比例。由于片晶厚度量级为 10 nm ，我们得到了 OSC 临界核厚度 $l^{*''}$ 量级为 100 nm ，这与 shish 结构吻合。临界核厚度 l^* 的一个数量级的增加可以直接解释从点核到 shish 核的转变。需要注意 Zachmann 等人估计的额外表面自由能源至表面拥堵引起的熵减在应变条件下可能会较小，因为拉伸分担了部分熵减。另一方面， $T_m''/\Delta T'' \approx 7.5$ 可能是被低估了的，因为如果以应变条件下的平衡熔点 $T_m(\alpha_i)$ 作为参考点，过冷度估计会比静态条件下的要小。然而，尽管上面的估计比较粗糙，大体趋势是正确的。以上估计的重要意义是：shish 的形成本质上是由临界核厚度 l^* 自身决定，而不仅仅由应变或者温度决定。

对区域 III 和区域 II 的比例 $l^{*''}/l^{*''}$ ，也利用同样的方法进行估算。PE 六方相的熔融焓值为 $40\text{-}80 \text{ J/g}$ ，小于正交相的值 (290 J/g)。^[86,93] 这里我们取 $\Delta H''' \approx 0.2\Delta H''$ 。PE 的六方相是一个构象无序的晶体，晶体里的链运动性高。由于链在核端表面上拥挤引起的熵减估算比在正交相中要弱很多。根据 Sirota 和 Milner 的估计，六方相的端表面比自由能小于正交相的折叠链自由能。这里我们假设 $\sigma_e''' \approx 0.2\sigma_e''$ ，^[94,95] 由表 4.2，区域 III 和 II 的平均斜率比值是 $A_{ov}'''/A_{ov}'' = 0.42$ ，仍然采用上面提到的 $T_m'''/\Delta T''' \approx 7.5$ ，由式 4.9，我们得到比例 $l^{*''}/l^{*''} \approx 6.9$ ，得到 HSC 的临界核厚度 $l^{*''}$ 大概在 500 nm 的量级，同样与 shish 的结构相对应。显然，在现有的近平衡条件下，假设同时考虑流动场诱导的初始熔体和最终状态的自由能变化，仍然可以直接利用经典的成核理论来解释 shish 的形成。

外推得到的温度 $T_c(1)$ 在有晶体最终结构的区域中，不随不同交联密度样品变化，同样揭示了经典成核机理决定了核的形貌和结构。在区域 I，II 和 III 中，最终结构要么是正交晶，要么是六方相晶体，也就是说，在每一区域存在拥有一定比自由能最小值的确定结构。在这种情况下，晶体自身决定了流动场诱导结晶过程中结构演化的方向和形式。我们强调这一点是由于应变和应变速率的作用在很多 FIC 研究中可能被高估和放大了。比如，Coil-stretch 转变的观点只强调链

构象的作用，而并没有描述形成 shish 时，链的取向和伸展是如何进行。事实上在 PE 熔体中要通过流动场获取完全伸直的分直链或链段是相当困难的，然而伸直链或链段在晶体中通常是存在的。换句话说，在 shish 核中的伸直链构象可能主要是由结晶自己产生而非由外场作用产生。流动场确实提供了外场功并且调整了如图 4.10 所示的能量变化。然而，在现有的近平衡条件下，外场功更像是作为一种微小扰动；熔体和晶体固有的自由能在 FIC 中仍然占据主导作用。这一推导暗示 Coil-stretch 转变即便在链段尺度上也不是 shish 形成的必要条件。

成核的应变和温度的一一对应关系（或者应变-温度等效性）同样支持链段尺度的 Coil-stretch 转变不是 shish 形成的一个必要条件。前言部分已经提到，因为缺乏本质要素——流体动力学相互作用，高分子熔体中 Coil-stretch 转变不存在。即便没有最初的物理基础，Keller 等人提出了在交联的橡胶材料中链段的伸直或者链段尺度的 Coil-stretch 转变是 shish 形成的起源。用这一模型解释高分子熔体中的 shish 形成，没有直接的证据。如果需要交联点之间链段尺度下的 Coil-stretch 转变成 shish，可以预期诱导形成 shish 的一个固定临界应变，一个可以让相邻交联点间的链段被伸展的值。然而，图 4.4 所示的应变-温度等效性显示，特定交联密度样品的 shish 形成应变与温度遵照一一对应的关系。这样的关系排除了恒定的临界应变是 shish 形成的先决条件的推断。此外，在三个样品中，从片晶到 shish 核的转变发生在应变小于应变硬化点的位置，而通常认为应变硬化点是链段伸展的一个起始点。比如，S50 在 134 °C 时 shish 的形成应变 ϵ_c 是 1.12，而应变硬化点的应变约为 2。Shish 晶的形成是源自温度和应变的耦合效应而非链段尺度上的 Coil-stretch 转变，其中前者决定了临界核厚度 l^* ，并且导致了点核到 shish 核的转变。

上面的讨论有两个先决条件限制：(i) 熔体到晶体的直接转变；(ii) 在近平衡条件下。流动场诱导的预有序或者非晶前驱体是高分子领域一个颇具争议的问题。如果前驱体在结晶前出现，从熔体到晶体的直接路径就被破坏了，图 4.10 (b) 中的能量走势曲线就需要作进一步的改进。区域 II 和 III 中 SAXS 信号比 WAXD 信号早出现的现象，区域 IV 中只有 SAXS 没有 WAXD 信号的现象，这两点都支持前驱体的存在。此外，区域 IV 中 $T_c(1)$ 随样品不同交联度变化表明在这样一个区域没有固定的最终结构。这说明非晶前驱体是一个预有序，而非一个热力学相，否则固定的 $T_c(1)$ 应该存在于区域 IV 中。出于这个原因，我们仍然很难将预有序耦合到修正的 SNM 中。

本实验结果基于交联网络样品缓慢变形条件下，可以视为一个近平衡条件的体系。在这一情况下，静态的热力学规律看起来是有效的，由于外场功可看做是一种微扰，经典的成核理论可以很好地适用。不同区域的外推温度 $T_c(1)$ 和临界

核厚度 l^* 都支持这一结论：晶体自身决定了相转变动力学以及核的形貌和结构。然而，在快速变形条件下，FIC 应该看作一个远离平衡条件的体系，那种情况中经典的成核理论可能就不再适用了。在快速变形条件下，链构型没有足够的时间去重新达到平衡，而且自由能不可能在一根链上均匀分布，那样经典的高分子链统计就不再适用了。鉴于此，FIC 在远离平衡条件下的研究还有很长的路要走。

4.5 小结

本章是为了研究在近平衡条件下，应变-温度空间的拉伸诱导结晶。基于慢拉伸条件下原位的小角 X 射线散射和宽角 X 射线衍射测量，我们获取了一些有意思的现象。一，定义了应变-温度空间下的四个区域，分别是：“正交相片晶”，“正交相 shish 晶”，“六方相 shish 晶”和“取向 shish 前驱体”。基于一个修正的拉伸网络模型 (mSNM)， “正交相片晶”，“正交相 shish 晶”和“六方相 shish 晶”核的临界核厚度 l^* 分别具有 10, 100 和 500 nm 量级。二，成核的应变 ϵ_c 与温度存在一一对应的关系，说明应变-温度等效性在应变诱导成核中是成立的。三，三种不同交联度样品在 OLC, OLC 和 HSC 中分别给出几乎相同的 $T_c(1)$ ，而在 OSP 区域 $T_c(1)$ 是随样品变化的。这些结果说明：(i) l^* 决定片晶到 shish 核的转变；(ii) 即便在链段尺度的 Coil-stretch 转变也不是 shish 形成的一个必要条件；(iii) 前驱体是一个预有序，而非一个热力学相。通过本章研究，我们认为：在同时考虑了初始熔体和外场诱导的最终状态的自由能变化后，经典成核理论在近平衡条件下的流动场诱导结晶中仍然有效。

参考文献

- [1] van Meerveld J, Huetter M, Peters G W M. Continuum model for the simulation of fiber spinning, with quiescent and flow-induced crystallization [J]. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2008, 150(2-3): 177-195
- [2] Pazur R J, Prudhomme R E. X-ray pole figure and small angle scattering measurements on tubular blown low-density poly(ethylene) films [J]. Macromolecules, 1996, 29(1): 119-128.
- [3] Stehling F C, Speed C S, Westerman L. Causes of Haze of Low-Density Polyethylene Blown Films [J]. Macromolecules, 1981, 14(3): 698-708.
- [4] Custodio F, Steenbakkens R J A, Anderson P D, et al. Model Development and Validation of Crystallization Behavior in Injection Molding Prototype Flows [J]. Macromol Theory Simul, 2009, 18(9): 469-494.

- [5] Ito H, Minagawa K, Takimoto J, et al. Effect of pressure and shear stress on crystallization behaviors in injection molding [J]. *Int Polym Proc*, 1996, 11(4): 363-368.
- [6] Schultz J M, Hsiao B S, Samon J M. Structural development during the early stages of polymer melt spinning by in-situ synchrotron X-ray techniques [J]. *Polymer*, 2000, 41(25): 8887-8895.
- [7] Kumaraswamy G, Issaian A M, Kornfield J A. Shear-enhanced crystallization in isotactic polypropylene. 1. Correspondence between in situ rheo-optics and ex situ structure determination [J]. *Macromolecules*, 1999, 32(22): 7537-7547.
- [8] Kumaraswamy G, Kornfield J A, Yeh F J, et al. Shear-enhanced crystallization in isotactic polypropylene. 3. Evidence for a kinetic pathway to nucleation [J]. *Macromolecules*, 2002, 35(5): 1762-1769.
- [9] Heeley E L, Fernyhough C M, Graham R S, et al. Shear-induced crystallization in blends of model linear and long-chain branched hydrogenated polybutadienes [J]. *Macromolecules*, 2006, 39(15): 5058-5071.
- [10] Balzano L, Rastogi S, Peters G W M. Flow induced crystallization in isotactic polypropylene - 1,3: 2, 4 - bis (3, 4-dimethylbenzylidene) sorbitol blends: Implications on morphology of shear and phase separation [J]. *Macromolecules*, 2008, 41(2): 399-408.
- [11] Mykhaylyk O O, Chambon P, Graham R S, et al. The specific work of flow as a criterion for orientation in polymer crystallization [J]. *Macromolecules*, 2008, 41(6): 1901-1904.
- [12] D'Haese M, Mykhaylyk O O, Van Puyvelde P. On the Onset of Oriented Structures in Flow-Induced Crystallization of Polymers: A Comparison of Experimental Techniques [J]. *Macromolecules*, 2011, 44(7): 1783-1787.
- [13] Hsiao B S, Somani R H, Ling Y, et al. Flow-induced shish-kebab precursor structures in entangled polymer melts [J]. *Polymer*, 2005, 46(20): 8587-623.
- [14] Shen B, Liang Y R, Kornfield J A, et al. Mechanism for Shish Formation under Shear Flow: An Interpretation from an in Situ Morphological Study [J]. *Macromolecules*, 2013, 46(4): 1528-1542.
- [15] Pennings A J, Kiel A M. Fractionation Of Polymers By Crystallization From Solution .3. On Morphology Of Fibrillar Polyethylene Crystals Grown In Solution [J]. *Kolloid-Z u Z Polymere*, 1965, 205(2): 160-162.
- [16] Pennings A J, Vanderma.Jm, Kiel A M. Hydrodynamically Induced

- Crystallization Of Polymers From Solution .3. Morphology [J]. *Kolloid-Z u Z Polymere*, 1970, 237(2): 336-358.
- [17] Zwijnenburg A, Pennings A J. Longitudinal Growth Of Polymer Crystals From Flowing Solutions .2. Polyethylene Crystals In Poiseuille Flow [J]. *Colloid Polym Sci*, 1975, 253(6): 452-461.
- [18] Zwijnenburg A, Pennings A J. Longitudinal Growth Of Polymer Crystals From Flowing Solutions .3. Polyethylene Crystals In Couette-Flow [J]. *Colloid Polym Sci*, 1976, 254(10): 868-881.
- [19] Keller A. Polymer Crystals [J]. *Rep Prog Phys*, 1968, 31, 623-704.
- [20] Mackley M R, Keller A. Flow Induced Crystallization Of Polyethylene Melts [J]. *Polymer*, 1973, 14(1): 16-20.
- [21] Keller A, Kolnaar H W H. Flow-Induced Orientation and Structure Formation [M]. VCH: New York. 1997.
- [22] Evans R D, Mighton H R, Flory P J. Thermodynamics of Crystallization in High Polymers .3. Dependence of Melting Points of Polyesters on Molecular Weight and Composition [J]. *J Chem Phys*, 1947, 15(9): 685-685.
- [23] Flory P J. Thermodynamics of Crystallization in High Polymers .1. Crystallization Induced by Stretching [J]. *J Chem Phys*, 1947, 15(6): 397.
- [24] Flory P J. Thermodynamics of Crystallization in High Polymers .2. Simplified Derivation of Melting-Point Relationships [J]. *J Chem Phys*, 1947, 15(9): 684-684.
- [25] Flory P J. Thermodynamics of Crystallization in High Polymers .4. A Theory of Crystalline States and Fusion in Polymers, Copolymers, and Their Mixtures with Diluents [J]. *J Chem Phys*, 1949, 17(3): 223-240.
- [26] de Gennes P G. Coil-Stretch Transition Of Dilute Flexible Polymers Under Ultrahigh Velocity-Gradients [J]. *J Chem Phys*, 1974, 60(12): 5030-5042.
- [27] Yang L, Somani R H, 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(13): 4845-4859.
- [28] Cui K, Meng L, Ji Y, et al. Extension-Induced Crystallization of Poly(ethylene oxide) Bidisperse Blends: An Entanglement Network Perspective [J]. *Macromolecules*, 2014, 47(2): 677-686.
- [29] Graham R S, Olmsted P D. Coarse-Grained Simulations of Flow-Induced Nucleation in Semicrystalline Polymers [J]. *Phys Rev Lett*, 2009, 103(11).

- [30] Jerschow P, Janeschitz-Kriegl H. The Role of Long Molecules and Nucleating Agents in Shear Induced Crystallization of Isotactic Polypropylenes** [J]. *Int Polym Proc*, 1997, 12(1): 72-77.
- [31] Vleeshouwers S, Meijer H E H. A rheological study of shear induced crystallization [J]. *Rheol Acta*, 1996, 35(5): 391-399.
- [32] van Meerveld J, Peters G W M, Hutter M. Towards a rheological classification of flow induced crystallization experiments of polymer melts [J]. *Rheol Acta*, 2004, 44(2): 119-134.
- [33] Azzurri F, Alfonso G C. Lifetime of shear-induced crystal nucleation precursors [J]. *Macromolecules*, 2005, 38(5): 1723-1728
- [34] Kimata S, Sakurai T, Nozue Y, et al. Molecular basis of the shish-kebab morphology in polymer crystallization [J]. *Science*, 2007, 316(5827): 1014-1017.
- [35] Zhao B, Li X, Huang Y, et al. Inducing Crystallization of Polymer through Stretched Network [J]. *Macromolecules*, 2009, 42(5): 1428-1432.
- [36] Yan T Z, Zhao B J, Cong Y H, et al. Critical Strain for Shish-Kebab Formation [J]. *Macromolecules*, 2010, 43(2): 602-605.
- [37] Murase H, Ohta Y, Hashimoto T. A New Scenario of Shish-Kebab Formation from Homogeneous Solutions of Entangled Polymers: Visualization of Structure Evolution along the Fiber Spinning Line [J]. *Macromolecules*, 2011, 44(18): 7335-7350.
- [38] Cui K, Meng L, Tian N, et al. Self-Acceleration of Nucleation and Formation of Shish in Extension-Induced Crystallization with Strain Beyond Fracture [J]. *Macromolecules*, 2012, 45(13): 5477-5486.
- [39] Hsiao B S, Ling Y, Somani R H, et al. Unexpected shish-kebab structure in a sheared polyethylene melt [J]. *Phys Rev Lett*, 2005, 94(11): 117802/1-4.
- [40] Somani R H, Yang L, Hsiao B S. Effects of high molecular weight species on shear-induced orientation and crystallization of isotactic polypropylene [J]. *Polymer*, 2006, 47(15): 5657-5668.
- [41] Mackley M R, Moggridge G D, Saquet O. Direct experimental evidence for flow induced fibrous polymer crystallisation occurring at a solid/melt interface [J]. *J Mater Sci*, 2000, 35(20): 5247-5253.
- [42] Zhang C, Hu H, Wang X, et al. Formation of cylindrite structures in shear-induced crystallization of isotactic polypropylene at low shear rate [J].

- Polymer, 2007, 48(4): 1105-1115
- [43] Yeh G S Y. Strain-Induced Crystallization .1. Limiting Extents of Strain-Induced Nuclei [J]. Polym Eng Sci, 1976, 16(3): 138-144.
- [44] Yeh G S Y. Strain-Induced Crystallization .2. Subsequent Fibrillar-to-Lamellar Transformation [J]. Polym Eng Sci, 1976, 16(3): 145-151.
- [45] Hong K Z, Yeh G S Y. Equilibrium Melting Temperature of Strain-Crystallized Polymers [J]. B Am Phys Soc, 1979, 24(3): 377-378.
- [46] Yeh G S Y, Hong K Z, Krueger D L. Strain-Induced Crystallization .4. Induction Time Analysis [J]. Polym Eng Sci, 1979, 19(6): 401-405.
- [47] Yamamoto M, White J L. Theory of Deformation and Strain-Induced Crystallization of an Elastomeric Network Polymer [J]. J Polym Sci A2, 1971, 9(8): 1399-1415.
- [48] Krigbaum W R, Roe R J. Diffraction Study of Crystallite Orientation in Stretched Polychloroprene Vulcanizate [J]. J Polym Sci Part A, 1964, 2(10P): 4391-4414.
- [49] Coppola S, Grizzuti N, Maffettone P L. Microrheological Modeling of Flow-Induced Crystallization [J]. Macromolecules, 2001, 34(14): 5030-5036.
- [50] Doi M, Edwards S F. Dynamics of Concentrated Polymer Systems .2. Molecular-Motion under Flow [J]. J Chem Soc Farad T 2, 1978, 74, 1802-1817.
- [51] Doi M, Edwards S F. Dynamics of Concentrated Polymer Systems .3. Constitutive Equation [J]. J Chem Soc Farad T 2, 1978, 74, 1818-1832.
- [52] Doi M, Edwards S F. Dynamics of Concentrated Polymer Systems .4. Rheological Properties [J]. J Chem Soc Farad T 2, 1979, 75, 38-54.
- [53] Tian N, Zhou W Q, Cui K P, et al. Extension Flow Induced Crystallization of Poly(ethylene oxide) [J]. Macromolecules, 2011, 44(19): 7704-7712
- [54] Seki M, Thurman D W, Oberhauser J P, et al. Shear-mediated crystallization of isotactic polypropylene: The role of long chain-long chain overlap [J]. Macromolecules, 2002, 35(7): 2583-2594
- [55] Kanaya T, Matsuba G, Ogino Y, et al. Hierarchic structure of shish-kebab by neutron scattering in a wide Q range [J]. Macromolecules, 2007, 40(10): 3650--3654
- [56] Hashimoto T, Murase H, Ohta Y. A New Scenario of Flow-Induced Shish-Kebab Formation in Entangled Polymer Solutions [J]. Macromolecules, 2010, 43(16): 6542-6548

- [57] Yang H R, Lei J, Li L B, et al. Formation of Inter linked Shish-Kebabs in Injection-Molded Polyethylene under the Coexistence of Lightly Cross-Linked Chain Network and Oscillation Shear Flow [J]. *Macromolecules*, 2012, 45(16): 6600-6610
- [58] Liu D, Tian N, Cui K, et al. Correlation between Flow-Induced Nucleation Morphologies and Strain in Polyethylene: From Uncorrelated Oriented Point-Nuclei, Scaffold-Network, and Microshish to Shish [J]. *Macromolecules*, 2013, 46(9): 3435-3443
- [59] Liedauer S, Eder G, Janeschitzkriegl H. On The Limitations Of Shear-Induced Crystallization In Polypropylene Melts [J]. *Int Polym Proc*, 1995, 10(3): 243-250.
- [60] Zuo F, Keum J K, Yang L, et al. Thermal Stability of Shear-Induced Shish-Kebab Precursor Structure from High Molecular Weight Polyethylene Chains [J]. *Macromolecules*, 2006, 39(6): 2209-2218.
- [61] Yang J, Wang C, Wang K, et al. Direct Formation of Nanohybrid Shish-Kebab in the Injection Molded Bar of Polyethylene/Multiwalled Carbon Nanotubes Composite [J]. *Macromolecules*, 2009, 42(18): 7016-7023.
- [62] Somani R H, Hsiao B S, Nogales A, et al. Structure development during shear flow induced crystallization of i-PP: In situ wide-angle X-ray diffraction study [J]. *Macromolecules*, 2001, 34(17): 5902-5909.
- [63] Sun X, Li H, Wang J, et al. Shear-induced interfacial structure of isotactic polypropylene (iPP) in iPP/fiber composites [J]. *Macromolecules*, 2006, 39(25): 8720-8726.
- [64] Tashiro K, Sasaki S, Kobayashi M. Structural Investigation of Orthorhombic-to-Hexagonal Phase Transition in Polyethylene Crystal: The Experimental Confirmation of the Conformationally Disordered Structure by X-ray Diffraction and Infrared/Raman Spectroscopic Measurements [J]. *Macromolecules*, 1996, 29(23): 7460-7469.
- [65] Yamamoto T. Nature of disorder in the high-pressure phase of polyethylene [J]. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 1979, 16(4): 487-509.
- [66] Kurelec L, Rastogi S, Meier R J, 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(15):

- 5593-5601.
- [67] Uehara H, Kanamoto T, Kawaguchi A, et al. Real-Time X-ray Diffraction Study on Two-Stage Drawing of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Reactor Powder above the Static Melting Temperature [J]. *Macromolecules*, 1996, 29(5): 1540-1547.
- [68] Yeh G S, Hong K. Strain-induced crystallization, Part III: Theory [J]. *Polymer Engineering & Science*, 1979, 19(6): 395-400.
- [69] García Gutiérrez M-C, Alfonso G C, Riekkel C, et al. Spatially Resolved Flow-Induced Crystallization Precursors in Isotactic Polystyrene by Simultaneous Small- and Wide-Angle X-ray Microdiffraction [J]. *Macromolecules*, 2003, 37(2): 478-485.
- [70] Balzano L, Kukalyekar N, Rastogi S, et al. Crystallization and dissolution of flow-induced precursors [J]. *Phys Rev Lett*, 2008, 100(4): 048302.
- [71] Hayashi Y, Matsuba G, Zhao Y F, et al. Precursor of shish-kebab in isotactic polystyrene under shear flow [J]. *Polymer*, 2009, 50(9): 2095-2103.
- [72] Deng C, Fujiwara T, Polec I, et al. Precursor of Shish-Kebab in Atactic Polystyrene/Isotactic Polystyrene Blend above Nominal Melting Temperature [J]. *Macromolecules*, 2012, 45(11): 4630-4637.
- [73] Ma Z, Balzano L, Peters G W M. Pressure Quench of Flow-Induced Crystallization Precursors [J]. *Macromolecules*, 2012, 45(10): 4216-4224.
- [74] Zhu P W, Phillips A W, Edward G. Effects of particles on stability of flow-induced precursors [J]. *J Chem Phys*, 2012, 136(5).
- [75] Somani R H, Yang L, Hsiao B S, et al. Shear-induced precursor structures in isotactic polypropylene melt by in-situ rheo-SAXS and rheo-WAXD studies [J]. *Macromolecules*, 2002, 35(24): 9096-9104.
- [76] Li L B, de Jeu W H. Flow-induced mesophases in crystallizable polymers [M]//ABE A. *Interphases and Mesophases in Polymer Crystallization Ii*. 2005: 75-120
- [77] An H, Zhao B, Ma Z, et al. Shear-induced conformational ordering in the melt of isotactic polypropylene [J]. *Macromolecules*, 2007, 40(14): 4740-4743
- [78] Geng Y, Wang G, Cong Y, et al. Shear-induced nucleation and growth of long helices in supercooled isotactic polypropylene [J]. *Macromolecules*, 2009, 42(13): 4751-4757
- [79] Balzano L, Kukalyekar N, Rastogi S, et al. Crystallization and dissolution of

- flow-induced precursors [J]. *Phys Rev Lett*, 2008, 100(4): 048302.
- [80] Gee R H, Lacevic N, Fried L E. Atomistic simulations of spinodal phase separation preceding polymer crystallization [J]. *Nat Mater*, 2006, 5(1): 39-43
- [81] Wang M, Hu W, Ma Y, et al. Orientational Relaxation Together with Polydispersity Decides Precursor Formation in Polymer Melt Crystallization [J]. *Macromolecules*, 2005, 38(7): 2806-2812
- [82] Graham R S. Modelling flow-induced crystallisation in polymers [J]. *Chem Commun*, 2014, 50(27): 3531-3545
- [83] Bassett D, Block S, Piermarini G. A high - pressure phase of polyethylene and chain - extended growth [J]. *J Appl Phys*, 1974, 45(10): 4146-4150.
- [84] Ungar G. From plastic-crystal paraffins to liquid-crystal polyethylene: continuity of the mesophase in hydrocarbons [J]. *Macromolecules*, 1986, 19(5): 1317-1324.
- [85] Rastogi S, Hikosaka M, Kawabata H, et al. Role of mobile phases in the crystallization of polyethylene. Part 1. Metastability and lateral growth [J]. *Macromolecules*, 1991, 24(24): 6384-6391.
- [86] Smook J, Pennings J. Influence of draw ratio on morphological and structural changes in hot-drawing of UHMW polyethylene fibres as revealed by DSC [J]. *Colloid Polym Sci*, 1984, 262(9): 712-722.
- [87] Tosaka M. A Route for the Thermodynamic Description of Strain-Induced Crystallization in Sulfur-Cured Natural Rubber [J]. *Macromolecules*, 2009, 42(16): 6166-6174.
- [88] Wunderlich B. *Macromolecular physics* vol. 2, 1976 [J]. Academic, New York,.
- [89] Wunderlich B, Czornyj G. A Study of Equilibrium Melting of Polyethylene [J]. *Macromolecules*, 1977, 10(5): 906-913.
- [90] Zachmann H, Peterlin A. Influence of the surface morphology on the melting of polymer crystals. I. Loops of random length and adjacent reentry [J]. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 1969, 3(3): 495-517.
- [91] Ewers W, Zachmann H, Peterlin A. Influence of surface morphology on melting of polymer crystals II. Loops of random length and partially random reentry [J]. *J Macromol Sci Phys*, 1972, 6(4): 695-711.
- [92] Cormia R, Price F, Turnbull D. Kinetics of crystal nucleation in polyethylene [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1962, 37(6): 1333-1340.
- [93] Wunderlich, B., *Macromolecular Physics*, *Academic Press*, New York, [M/OL]

1976; Vol. 3.

- [94] Sirota E B. Polymer crystallization: Metastable mesophases and morphology [J].
Macromolecules, 2007, 40(4): 1043-1048.
- [95] Milner S T. Polymer crystal–melt interfaces and nucleation in polyethylene [J].
Soft Matter, 2011, 7(6): 2909.

第五章 流动场诱导聚乙烯前驱体的热力学性能

5.1 引言

结晶是凝聚态物质的一个最常见的相转变过程,在材料科学和工业生产中都具有很重要的意义。经典的成核理论(CNT)在熔体和晶体之间假设了一个很尖锐的界线,是一种简洁高效的描述结晶过程的近似方法。在相转变过程中,由于新的界面产生,结晶体系在失去体自由能的同时获取了表面自由能。^[1]在 高分子结晶中, Lauritzen-Hoffman 理论(LH)将 CNT 作为其基础,并假设晶体和熔体之间有一个明显的界面。^[2-6]以 stem by stem 的方法,在存在一个侧表面自由能的假设下, LH 理论描述了纳米厚度的片晶的形成过程。早在 1903 年, Tammann 明确地将整个结晶过程分为成核过程和次级生长过程。^[7-8]高分子体系的成核经历了从晶胚,临界核,超临界核到稳定核的过程。在 1990 年代后期, Strobl 等人提出了一种多步历程,认为片晶的形成过程中,在熔体和晶体两种状态中间,存在一个中间相层的过程。^[9-11]根据这个理论,一个完整的结晶过程包含了初始无序熔体,中间有序前驱体(或预有序),有序核和晶体几个阶段。相比于静态条件下的结晶过程,在流动场诱导结晶(FIC)过程中更容易观测到前驱体。^[12-14]在 高分子加工,包括挤出,注塑,纤维纺丝等过程中不可避免的存在 FIC 过程。^[15-19]大量事实表明,流场成数量级地增加结晶速度,并且诱导不同的取向晶体形态^[23-29]或新的晶相出现。^[30-34]同时,流动场能诱导产生取向的前驱体,也已经被大量的 FIC 实验所证明。这两个事实关联起来,对于我们理解前面提到的流场在结晶过程中的各种作用机制,^[12,13,35-37]以及理解 FIC 的分子机理具有重大意义。

在过去的几十年间,人们利用不同方法,如光谱方法,^[21,38,39]预有序存在时间分析,^[13,35]计算机模拟^[40-42]等,广泛地研究了流动场诱导预有序或前驱体(FIP)的结构,动力学,热稳定性。早期的工作中,利用流变-拉曼实验方法,发现了剪切诱导全反式序列,且存在时间长达几个小时,证实了构象有序是真实存在的。^[43]本课题组也曾利用原位红外光谱的方法,观察到了过冷全同立构聚丙烯(iPP)的流动场诱导构象有序,证实其中剪切场诱导出了长度为 12 个单体单元的螺旋构象。这种长的螺旋构象的稳定性归因于分子内和分子间有序的耦合,表明 FIC 可能是一个液晶相。^[39]Azzurri 等人通过研究等待不同的松弛时间后的结晶过程,获取了 FIP 的存在时间规律,给出了一个间接但是非常强的 FIP 存在的证据。^[35,44]最近, Balzano 等人^[45]和 Zhao 等人^[14]发现经过短脉冲剪切, FIPs 很快地向两个相反方向发展:当超过一定晶体尺寸时转化为晶体,或者融到

熔体中。FIC 最终结晶化或者熔融取决于温度，高的温度下其更倾向于熔融，而低的温度下则更倾向于结晶。鉴于 FIP 内在的动力学特性，其热力学参数较难被捕获到。在 FIP 研究中所有已经应用的技术中，研究者广泛采用了 SAXS 和 WAXD 信号出现顺序的方法。^[12] 由于 WAXD 对原子有序敏感，而 SAXS 探测的是纳米尺度上的密度波动，预有序的证据主要是 SAXS 测试中的一对赤道方向的条纹信号，是由流动场诱导的密度涨落产生的。^[46,47] 这些条纹信号在 WAXD 衍射峰出现前便早早出现，暗示这些预有序结构是非晶的。然而，由于证实前驱体的存在和揭示其本质特性的技术和理论仍然处于发展过程中，FIP 研究的进程停滞不前，一些关键的问题上学术界仍然没有统一的认识，争议较大的问题如下：(i) FIP 是一个热力学相还是动力学状态？(ii) 如何定义 FIP 的内部结构和热力学性能？(iii) 流动场可以诱导不同结构和形态的 FIPs 吗？由于缺少结构和热力学信息，FIP 的概念仍然十分模糊，通常把熔体和晶体之间所有的中间有序都称为 FIP，而没有进一步加以区分。

为了探究其结构和性能，获取长时间稳定存在的 FIP 可以减少对于探测技术的时间分辨和结构分辨的要求，对 FIP 的研究显得非常重要。因此在 FIP 的研究中通常引入具有长的松弛时间的长链组分或者交联组分，来达到增加 FIP 稳定性的目的。^[46,48] 在之前的工作中，^[49] 我们研究了一系列轻度交联高密度聚乙烯的伸展诱导成核，建立起在近平衡条件下应变和温度的等效性。有意思的是，在相同温度条件下的慢速拉伸过程中，相对于 SAXS 信号，晶体的 WAXD 信号往往较晚出现或者说在较大的应变下才会出现，这说明预有序确实在结晶形成之前发生。本章中，基于不同温度条件下 SAXS 和 WAXD 获取的初始应变值，我们评估了 FIP 在应变-温度空间下的结构和热力学性能。定量分析显示实验可以诱导产生具有不同相应结构，体自由能 (ΔH) 和表面自由能 (σ_c) 的 FIPs。相对于其对应的晶核，FIP 总是有一个较低的 ΔH 和更低的 σ_c 。通过这样的方法，我们首次在从热力学上区分 FIP 上做出了努力，使我们能更全面地理解 FIC 的形成过程和机理。

5.2 实验方法及装置

由于本章中所使用的样品与第四章相同，前文中所提到的实验方法和数据，这里不再赘述。^[49] 图 5.1 和表 5.1 给出了样品参数信息、实验装置细节和实验流程。此工作中用到的自行研发的双轴伸展流变仪可以引入精确设置的热历史和施加伸展流变场，其设计思路与商用的 Sentmanat 流变仪类似。^[50] 装置各个部件的组成如图 5.1a 所示，并且在之前的工作中有详细描述。^[51] 实验的流程如图 5.1b 所示，亦不再赘述。

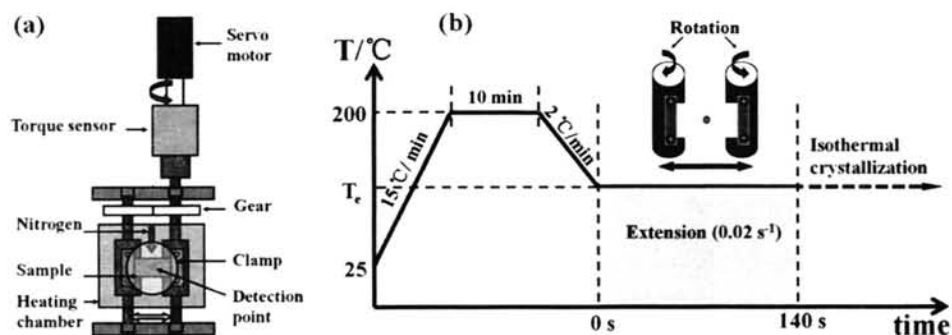


图 5.1. (a) 自制的伸展流变装置示意图, (b) 本原位实验中使用的实验程序和自制的伸展流变装置的原理图。^[49]

表 5.1. 三个 XL-HDPE 样品的参数。

Parameters	Sample ^{a)}		
	S15	S30	S50
Doses [kGy]	15	30	50
Gel fraction [%]	0	17.1	23.3
Region I [°C]	126–132	126–132	126–132
Region II [°C]	134–149	134–142	134–149
Region III [°C]	–	149–154	154–184
Region IV [°C]	154–157	157–160	193–200

a) 高密度聚乙烯 (HDPE) 的原始粒料: 数均分子量 $M_n = 42$ kg/mol, 重均分子量 $M_w = 823$ kg/mol, Z 均分子量 $M_z = 4395$ kg/mol. 原始的 HDPE 样品凝胶含量为 0 wt%。

5.3 结果和讨论

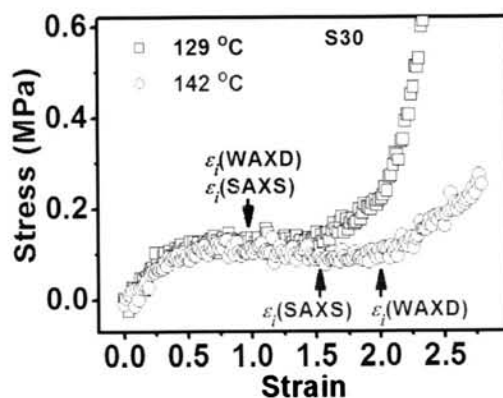


图 5.2, 选取的不同温度条件下拉伸过程的工程应力-Hencky 应变曲线, 以 S30 作为代表。箭头指示在各自温度下的 SAXS 或 WAXD 探测到的初始应变值。

在一系列不同温度 T_c 下, 对 3 个不同的 XL-HDPE 样品 (S15, S30, S50) 施加恒定应变速率为 0.02 s^{-1} , 总应变为 2.8 的拉伸。图 5.2 表是以 S30 作为代表, 不同温度条件下拉伸过程的工程应力-Hencky 应变曲线。工程应力-应变曲线可以大致分为 3 个区域, 即线性弹性区域, 应力平台区域和应变硬化区域。相似地, 应力-应变曲线的应变硬化点在 2.0 左右发生。应变硬化点是通过应力-应变曲线上的两条切线的交点获取的。结合 SAXS 或 WAXD 图像同应力-应变曲线, 可以获取初始应变 (ϵ_i), 这个应变对应有取向结构的第一幅 SAXS 或 WAXD 图像。从图 5.2 中我们可以看到在不同温度下的相同样品中, 应力-应变曲线在初始应变之前显示了可靠地可重复性, 如箭头所示。

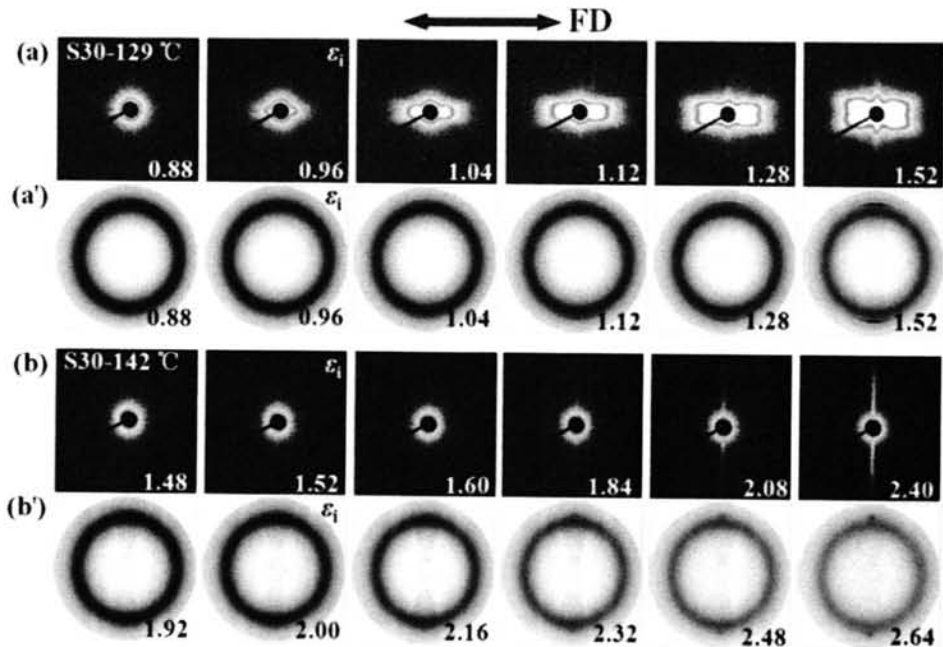


图 5.3. 代表性的 XL-HDPE 样品的原位 2D SAXS (a, b) 和 WAXD (a', b') 图像, 以 S30 在 $129 \text{ }^\circ\text{C}$ 下 (a, a') 和 $142 \text{ }^\circ\text{C}$ 下 (b, b') 的拉伸作为代表。在右上角有初始应变 (ϵ_i) 标志的图是信号首次出现的位置, 每一幅图右下角的数字代表了实验的应变。拉伸方向 (FD) 如双箭头指示, 是水平方向。

图 5.3 给出选取的 XL-HDPE 样品的原位 2D SAXS (a, b) 和 WAXD (a', b') 图像。利用在第四章中实验部分提到的步骤, 可以获取初始应变 (ϵ_i), 这个应变对应有取向结构的第一幅 SAXS 或 WAXD 图像, 在右上角用初始应变 (ϵ_i) 表示。图 5.3 给出了本工作中发现的两种不同情况, 在相对低的温度下, 从 SAXS 和 WAXD 获取的 ϵ_i 具有相同值, 如图 5.3a 和 5.3a' 中所示, S30 样品在 $129 \text{ }^\circ\text{C}$ 下的应变为 0.88。当升高温度到 $142 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 从图 5.3b 和 5.3b' 可以看出, 晶体衍射出现的应变相对于观测到 SAXS 信号的应变要大。根据通常的归属, SAXS 信号

和 WAXD 信号分别对应于 FIP 和晶体核, 我们分别定义 SAXS 和 WAXD 获取的是预有序和晶体核的初始应变值。图 5.3a'和 5.3b'中的 WAXD 衍射表明初始结晶是相同的正交相。SAXS 信号首先出现的是由正交片晶 (OLC) 引起的一对子午线方向 blob, 如图 5.3a 所示。而正交 shish 晶区域 (OSC) 引起一对赤道线上的条纹信号, 如图 5.3b 所示。进一步升高温度, 我们还分别得到了六方相 shish 晶 (HSC) 和取向 shish 前驱体 (OSP)。(为简洁起见没有给出^[49])

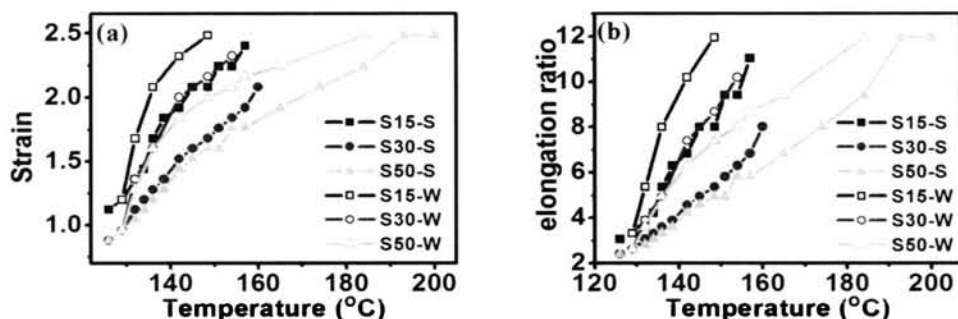


图 5.4, (a) 由 SAXS (S) 和 WAXD (W) 探测的所有诱导的初始信号初始应变与温度关系。(b) 对应伸长率与温度的关系。

我们汇总了不同样品、不同温度下 SAXS 和 WAXD 的 ε_i 值, 如图 5.4a 所示。为了与拉伸网络模型对比, 图 5.4b 给出了对应的伸长率 (α_i) 与温度的对应关系。应变和伸长率的关系遵照公式 $\alpha = \exp(\varepsilon)$ 。显示增加每一个样品的温度, α_i 增加, 而在同一个温度下增加样品的辐照剂量或交联密度, α_i 下降。如前面提到, 当温度较低时, 从 SAXS 和 WAXD 获取的 α_i 是一致的。这可能是由于在这么低的温度下, “前驱体-晶体核转变” (PNT) 动力学演化过程较快。同时, 从 SAXS 图像中我们也可以看到, 此条件下 FIP 的厚度相对较薄。而当温度超过 132 °C 时, α_i 在 WAXD 中总是迟于 SAXS 信号, 这说明 PNT 的能量位垒的存在, 还说明了非晶前驱体的无序本质。在高温时发现的 SAXS 条纹信号表明 FIP 是由取向和平行排列的链段组成的 shish 束, 具有较厚的厚度 (长)。进一步增加温度至高于一个特定值后 (表 5.1 中的区域 IV), SAXS 条纹状信号后没有 WAXD 衍射信号出现, 进一步证实了在这么高的温度下 FIP 的非晶特性。基于由 SAXS 和 WAXD 获取的预有序和晶体核的临界应变, 可以得到如下结论: 流动场诱导的熔体-晶核转变 (MNT) 包含两个步骤, 即 “熔体-前驱体转变” (MPT) 和 “前驱体-晶体核转变” (PNT)。在这个过程中, 无规熔体受不同应变-温度空间变量的作用, 可以形成不同结构和形态的 FIPs。

图 5.5a-c 分别给出了在不同温度下诱导 S15, S30 和 S50 预有序和成核的临界外场功。这是通过相应的 SAXS 和 WAXD 得到的初始伸长率 α_i 为基础计算的

熵减。SAXS 和 WAXD 的 W_{cri} 分别是 MPT 和 MNT 的临界功。在图 5.5 中还给出了基于 SAXS 和 WAXD 得到每个样品的 W_{cri} 的差值 ΔW_{cri} ，代表了不同条件下 PNT 的临界功。在低温条件下（区域 I），PNT 的临界功 ΔW_{cri} 比 MPT 的 W_{cri} 稍小，说明了前驱体和晶核间具有较低的能垒。当在高温下（区域 II 和 III），PNT 的临界功 ΔW_{cri} 比 MPT 的 W_{cri} 稍大，说明 PNT 相对 MPT 有较高的能垒。换句话说，在这些区域形成的前驱体在热力学上更接近初始熔体，而不是最终的晶体（核）。

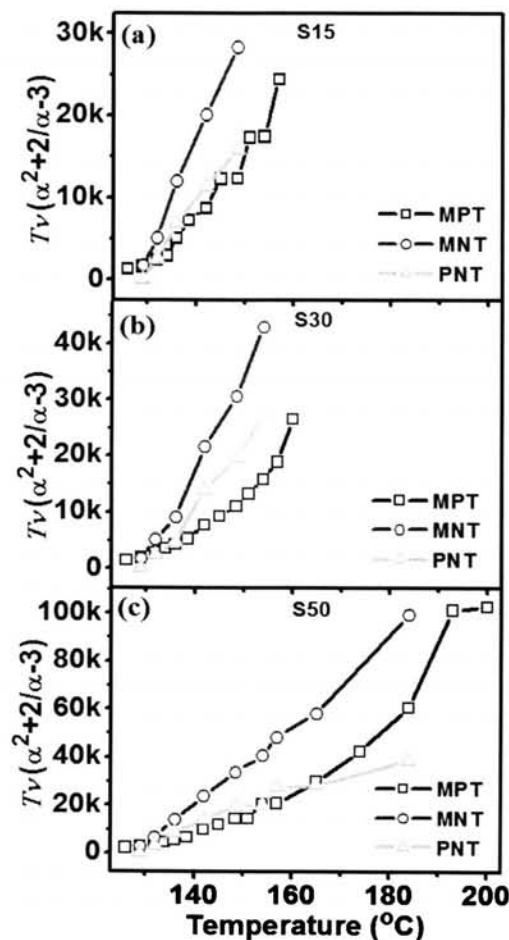


图 5.5 计算得到的 $T\Delta S$ 与温度的相对关系。基于橡胶弹性统计学理论并考虑了交联密度 ν 。S15 (a)、S30 (b) 和 S50 (c) 的前驱体，晶核的自由能和他们的差值。

为了量化分析 FIP 的热力学性能，我们利用了第四章提出的改进的拉伸网络模型 (mSNM):^[49]

$$\frac{1}{T_c(\alpha_i)} = \frac{1}{T_c(1)} - \frac{\nu k(\alpha_i^2 + \frac{2}{\alpha_i} - 3)}{2\Delta H(1 - \frac{4\sigma_e}{\Delta H})} \quad (5.1),$$

其中, $T_c(\alpha_i)$ 和 $T_c(1)$ 分别是伸长率为 α_i 和 1 时的结晶温度。 ΔH 是晶体或前驱体的熔融焓, ν 是网络链密度, k 是 Boltzmann 常数, σ_e 是端表面比自由能, l^* 是临界核厚度, 表达式如下:

$$l^* = \frac{4\sigma_e T_m}{\Delta H(T_m - T_c)} \quad (5.2),$$

分别以 $\alpha^2 + 2/\alpha - 3$ 和 $1000/T_c$ 为 x 和 y 轴, 我们得到了线性拟合的斜率, 表达式如下:

$$slope = -1000 \nu k / 2\Delta H (1 - \frac{4\sigma_e}{\Delta H l^*}) \quad (5.3).$$

表 5.2 列出了各个区域和各样品基于 SAXS 和 WAXD 的线性拟合数据。

表 5.2 基于 SAXS 和 WAXD 数据的各个区域线性拟合斜率。

Sample ^{a)}	$T_c^I(1)$ ^{b)}	$Slope^I$	$T_c^{II}(1)$	$Slope^{II}$	$T_c^{III}(1)$	$Slope^{III}$	$T_c^{IV}(1)$	$slope^{IV}$
S15(W)	125.6	-0.00157	126.9	-0.000924	-	-	-	-
S30(W)	125.3	-0.00339	129.1	-0.00153	135.2	-0.00108	-	-
S50(W)	124.5	-0.00460	127.2	-0.00242	134.3	-0.00197	-	-
S15(S)	119.8	-0.00617	128.9	-0.00169	-	-	140.0	-0.00081
S30(S)	120.6	-0.01022	127.8	-0.00455	141.5	-0.00177	146.1	-0.00125
S50(S)	115.8	-0.01789	127.3	-0.00590	141.5	-0.00271	160.7	-0.00136

a) W 和 S 分别代表 WAXD (MNT) 和 SAXS (MPT) 的数据。 b) $T_c(1)$ 的单位是 °C。 I, II, III 和 IV 代表不同区域。

通过分析表 5.2 中列出的斜率, 可以估算不同区域前驱体的热力学参数。 我们定义两个不同的斜率 (在表 5.2 中) 比值为 $A_{S/W}$:

$$A_{S/W} = \frac{Slope^{MPT}}{Slope^{MNT}} = \frac{1/(\Delta H^P - \frac{4\sigma_e^P}{l^{*P}})}{1/(\Delta H^N - \frac{4\sigma_e^N}{l^{*N}})} \quad (5.4),$$

其中 $Slope^{MPT}$ 和 $Slope^{MNT}$ 是从 SAXS 和 WAXD 得到; P 和 N 分别代表同一样品在同一区域的前驱体和晶核。 利用表 5.2 的拟合数据, 计算的 $A_{S/W}$ 列在表 5.3 中。

表 5.3. 基于 SAXS 和 WAXD 数据的斜率比值.

Data ^{a)}	S15	S30	S50	av ^{b)}
$A_{S/W}^I$	3.94	3.01	3.89	3.61
$A_{S/W}^{II}$	1.83	2.98	2.44	2.42
$A_{S/W}^{III}$	-	1.64	1.38	1.51

a) W 和 S 分别代表 WAXD (MNT) 和 SAXS (MPT) 的数据。 S/W 代表 SAXS 和 WAXD 拟合斜率间比值。I, II 和 III 代表不同的区域。b) av 代表每一排数据的平均值。

区域 I, II 和 III 的平均值 $A_{S/W}^{av}$ 分别为 3.61, 2.42 和 1.51。结合式 5.2 和 5.4, ΔH^P 和 ΔH^N 的关系为:

$$\Delta H^P = \frac{\Delta H^N T_m^N}{A_{S/W} T_m^P} \quad (5.5),$$

为了计算 ΔH^P , 首先需要估计在应变-温度空间中的熔融温度 T_m^N 和 T_m^P 。然而, 遗憾的是我们并没有这一参数。这里, 我们以每一个区域的上边界作为对应晶体的熔融温度, 对于区域 I, II 和 III, 此参数取值分别为 407, 422 和 457 K。为了估计 T_m^P , 我们引入了 $1/T_m^P = 1/T_m^N - \Delta S_{N-P} / \Delta H^N$ 关系式, 其中 ΔS_{N-P} 是 SAXS 和 WAXD 获取的以初始应变为基础计算的熵差值。通过计算, 我们可以得到图 5.6 所示不同温度下的 T_m^P 和 T_m^N / T_m^P , 显示在区域 I, II 和 III 中 T_m^N / T_m^P 分别为 0.98, 0.94 和 0.66。正交相的 ΔH^N 取为 290 J/g, 六方相取为 59 J/g, 我们得到区域 I, II 和 III 中 ΔH^P 分别为 78.7, 112.6 和 25.8 J/g, 如表 5.4 所示。

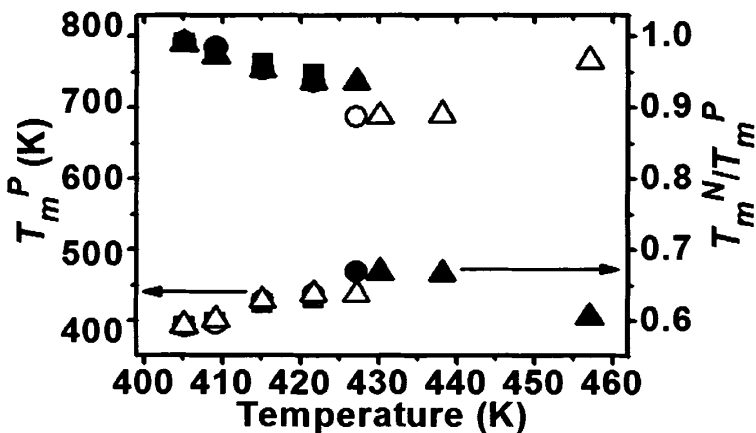


图 5.6 不同温度下的前驱体的熔融温度 T_m^P (黑空心点) 和比例 T_m^N / T_m^P (蓝色实心点)。方, 圆, 三角分别代表 S15, S30 和 S50。

表 5.4. 计算得到的热力学参数。

Data ^{a)}	$A_{S/W}^{av}$	ΔH^N	ΔH^P	σ_c^N	σ_c^P
Region I	3.61	290	78.7	50	5.8
Region II	2.42	290	112.6	150	26.9
Region III	1.51	59	25.8	30	-

a) ΔH 和 σ_c 的单位分别为 J/g 和 erg/cm²。

式 5.4 可以转变为如下形式，用于计算不同区域前驱体的比表面自由能。

$$\sigma_e^P = \frac{l^{*P}}{4A_{S/W}} (A_{S/W} \Delta H^P - \Delta H^N + \frac{4\sigma_e^N}{l^{*N}}) \quad (5.6)$$

在区域 I 中，假设 $l^{*P} = l^{*N} = 20$ nm，并利用 $\sigma_{cl}^N = 50$ erg/cm²，前驱体的比表面自由能 σ_{cl}^P 估计为 5.8 erg/cm²。对区域 II，基于我们早期观察到的微 shish 的周期，^[29] 我们估计 $l^{*N} = 30$ nm 和 $l^{*P} = 100$ nm。以 $\sigma_{ell}^N \approx 3\sigma_{cl}^N = 150$ erg/cm² 作粗略的估计，表面自由能 σ_{cl}^P 估计为 26.9 erg/cm²。对区域 III， $\sigma_{ell}^N \approx (1/5)\sigma_{cl}^N = 30$ erg/cm²。如果 l^{*N} 大于 6 nm，则 σ_{cl}^P 将会是一个负值，这表明 σ_{ell}^N 的值小到可以忽略。所有的热力学参数总结在表 5.4 中。

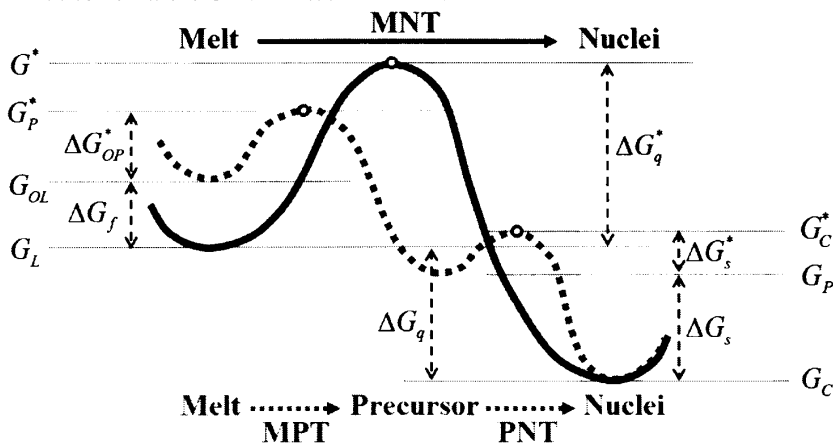


图 5.7 流动场诱导的不同形貌与结构自由能和有序度的关系示意图。蓝实线代表在静态条件下或者流动场下从熔体到晶体的能量图，红虚线代表在包含流动场诱导前驱体（FIP）过程的情况。 G 是自由能，下标 L 和 C 分别表示液态（熔体）和晶态。 ΔG_f 是流动场诱导熔体状态的自由能变化； ΔG_q 是在静态条件下基本的热力学驱动力； ΔG_q^* 是临界核的成核位垒； ΔG_s 是从前驱体到特定晶体的热力学驱动力； ΔG_s^* 是从前驱体到特定晶体的成核位垒。

以上的估算采用了几个假设，可能会影响到前驱体热力学参数的准确性。但是，一方面，因为 T_m^N 和 T_m^P 采用绝对温度，即便数十度的变化也不会明显影响 T_m^N / T_m^P 值，所以对前驱体焓值 ΔH^P 的估计是比较可靠的。另一方面，比表面自由能取决于临界核尺寸，这会引入额外的假设并且影响其精度。忽略精确度，可

以作如下的保守结论：前驱体相对于对应的晶体拥有更低的比自由能。在极端的情况下， σ_c' 小到可以忽略。

基于以上分析，可以绘制出自由能与有序度的能量曲线示意图，如图 5.7 所示。其中蓝实线代表在静态条件下或流动场下从熔体到晶体的能量图，红虚线代表在包含流动场诱导前驱体（FIP）过程的情况。在流场条件下，可以将 FIC 视为两个过程，即 MPT 和 PNT。当温度相对较低时，PNT 很快，并且可以很容易地发生，也就是说，PNT 的自由能位垒较低。在较高温度下，PNT 的能垒大于 MPT 的。相比于对应的晶核，FIP 总是具有较低的体自由能（ ΔH ）和更低的表面自由能（ σ_c ）。在极端条件下（高温）， σ_c' 小到可以忽略。前驱体的结构更接近初始熔体，而不是最终的晶体，而前驱体的形貌已经决定了核的形成方向。FIP 的存在的确降低了整个 FIC 过程的自由能壁垒，并且加速了成核过程。

5.4 小结

本章旨在研究温度-应变场下，近平衡体系中，伸展流动场诱导前驱体（FIP）的热力学性能。在不同温度下慢速拉伸轻度交联高密度聚乙烯，利用原位同步辐射小角 X 射线散射（SAXS）和宽角 X 射线衍射（WAXD）的手段，我们发现：

(i) 流动场诱导结晶过程经历了两大阶段，即“熔体-前驱体转变”和“前驱体-晶核转变”；(ii) FIP 形成的能垒随温度升高而升高，与对应的晶核相比较，FIP 总是具有较小的体自由能和更小的表面自由能；(iii) FIP 的存在的确降低了整个 FIC 过程的自由能壁垒，且拥有不同热力学性能的 FIPs 影响随后的成核过程。这说明 FIC 是一个复杂的课题，要揭示 FIP 的特性和 FIC 的基本机理还有很长的路要走。

参考文献

- [1] Turnbull D, Fisher J C. Rate of nucleation in condensed systems [J]. The Journal of chemical physics, 1949, 17(1): 71-73
- [2] Lauritzen J, Hoffman J D. Theory of formation of polymer crystals with folded chains in dilute solution [J]. J Res Natl Bur Stand A, 1960, 64, 73-102
- [3] Hoffman J D, Miller R L. Kinetic of crystallization from the melt and chain folding in polyethylene fractions revisited: theory and experiment [J]. Polymer, 1997, 38(13): 3151-3212
- [4] Hoffman J D, Lauritzen J. Crystallization of bulk polymers with chain folding-Theory of growth of lamellar spherulites [J]. Journal of Research of the

- National Bureau of Standards, 1961, (4), 297
- [5] Hoffman J D, Weeks J J. Rate of spherulitic crystallization with chain folds in polychlorotrifluoroethylene [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1962, 37(8): 1723-1741
- [6] Shang-Guan Yonggang C F, Zheng Qiang. Microstructure, morphology, crystallization and rheological behavior of impact polypropylene copolymer [J]. *Science China Chemistry*, 2012, 55(5): 698-712
- [7] Wunderlich B. *Macromolecular physics* vol. 2, 1976 [J]. Academic, New York
- [8] Tammann, G.: 'Book Kristallisieren und Schmelzen' (Johann Ambrosius Barth, 1903, edn.
- [9] 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(2): 165-183
- [10] Hippler T, Jiang S, Strobl G. Block Formation during Polymer Crystallization [J]. *Macromolecules*, 2005, 38(22): 9396-9397
- [11] Strobl G. A thermodynamic multiphase scheme treating polymer crystallization and melting [J]. *The European Physical Journal E: Soft Matter and Biological Physics*, 2005, 18(3): 295-309
- [12] Somani R H, Yang L, Hsiao B S, et al. Shear-induced precursor structures in isotactic polypropylene melt by in-situ rheo-SAXS and rheo-WAXD studies [J]. *Macromolecules*, 2002, 35(24): 9096-9104
- [13] Balzano L, Kukalyekar N, Rastogi S, et al. Crystallization and dissolution of flow-induced precursors [J]. *Phys Rev Lett*, 2008, 100(4): 048302
- [14] Zhao Y, Hayasaka K, Matsuba G, et al. In situ observations of flow-induced precursors during shear flow [J]. *Macromolecules*, 2012, 46(1): 172-178
- [15] Zhang Chengfeng L Y, Liu Shaoxuan, et al. Crystalline behaviors and phase transition during the manufacture of fine denier PA6 fibers [J]. *Science China Chemistry*, 2009, 52(11): 1835-1842
- [16] van Meerveld J, Huetter M, Peters G W M. Continuum model for the simulation of fiber spinning, with quiescent and flow-induced crystallization [J]. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 2008, 150(2-3): 177-195
- [17] Pazur R J, Prudhomme R E. X-ray pole figure and small angle scattering measurements on tubular blown low-density poly(ethylene) films [J]. *Macromolecules*, 1996, 29(1): 119-128

- [18] Stehling F C, Speed C S, Westerman L. Causes of Haze of Low-Density Polyethylene Blown Films [J]. *Macromolecules*, 1981, 14(3): 698-708
- [19] Custodio F, Steenbakkers R J A, Anderson P D, et al. Model Development and Validation of Crystallization Behavior in Injection Molding Prototype Flows [J]. *Macromol Theory Simul*, 2009, 18(9): 469-494
- [20] Bashir Z, Hill M J, Keller A. Comparative-Study Of Etching Techniques For Electron-Microscopy Using Melt Processed Polyethylene [J]. *J Mater Sci Lett*, 1986, 5(9): 876-878
- [21] Li L B, de Jeu W H. Flow-induced mesophases in crystallizable polymers [M]// ABE A. *Interphases and Mesophases in Polymer Crystallization II*. 2005: 75-120
- [22] Housmans J W, Steenbakkers R J A, Roozmond P C, et al. Saturation of Pointlike Nuclei and the Transition to Oriented Structures in Flow-Induced Crystallization of Isotactic Polypropylene [J]. *Macromolecules*, 2009, 42(15): 5728-5740
- [23] Zhang C, Hu H, Wang X, et al. Formation of cylindrite structures in shear-induced crystallization of isotactic polypropylene at low shear rate [J]. *Polymer*, 2007, 48(4): 1105-1115
- [24] Seki M, Thurman D W, Oberhauser J P, et al. Shear-mediated crystallization of isotactic polypropylene: The role of long chain-long chain overlap [J]. *Macromolecules*, 2002, 35(7): 2583-2594
- [25] Kanaya T, Matsuba G, Ogino Y, et al. Hierarchic structure of shish-kebab by neutron scattering in a wide Q range [J]. *Macromolecules*, 2007, 40(10): 3650-3654
- [26] Hashimoto T, Murase H, Ohta Y. A New Scenario of Flow-Induced Shish-Kebab Formation in Entangled Polymer Solutions [J]. *Macromolecules*, 2010, 43(16): 6542-6548
- [27] Yang H R, Lei J, Li L B, et al. Formation of Inter linked Shish-Kebabs in Injection-Molded Polyethylene under the Coexistence of Lightly Cross-Linked Chain Network and Oscillation Shear Flow [J]. *Macromolecules*, 2012, 45(16): 6600-6610
- [28] Liedauer S, Eder G, Janeschitz-Kriegl H. On the Limitations of Shear Induced Crystallization in Polypropylene Melts: Dedicated to Prof. FR Schwarzl, Erlangen, on the occasion of his 70th birthday [J]. *Int Polym Proc*, 1995, 10(3):

243-250

- [29] Liu D, Tian N, Cui K, et al. Correlation between Flow-Induced Nucleation Morphologies and Strain in Polyethylene: From Uncorrelated Oriented Point-Nuclei, Scaffold-Network, and Microshish to Shish [J]. *Macromolecules*, 2013, 46(9): 3435-3443
- [30] Somani R H, Hsiao B S, Nogales A, et al. Structure development during shear flow induced crystallization of i-PP: In situ wide-angle X-ray diffraction study [J]. *Macromolecules*, 2001, 34(17): 5902-5909
- [31] Sun X, Li H, Wang J, et al. Shear-induced interfacial structure of isotactic polypropylene (iPP) in iPP/fiber composites [J]. *Macromolecules*, 2006, 39(25): 8720-8726
- [32] Yamamoto T. Nature of disorder in the high-pressure phase of polyethylene [J]. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 1979, 16(4): 487-509
- [33] Tashiro K, Sasaki S, Kobayashi M. Structural Investigation of Orthorhombic-to-Hexagonal Phase Transition in Polyethylene Crystal: The Experimental Confirmation of the Conformationally Disordered Structure by X-ray Diffraction and Infrared/Raman Spectroscopic Measurements [J]. *Macromolecules*, 1996, 29(23): 7460-7469
- [34] Kurelec L, Rastogi S, Meier R J, 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(15): 5593-5601
- [35] Azzurri F, Alfonso G C. Lifetime of shear-induced crystal nucleation precursors [J]. *Macromolecules*, 2005, 38(5): 1723-1728
- [36] Mahendrasingam A, Martin C, Fuller W, et al. Observation of a transient structure prior to strain-induced crystallization in poly (ethylene terephthalate) [J]. *Polymer*, 2000, 41(3): 1217-1221
- [37] Kanaya T, Takayama Y, Ogino Y, et al. Precursor of primary nucleation in isotactic polystyrene induced by shear flow [M]. *Progress in Understanding of Polymer Crystallization*. Springer. 2007: 87-96
- [38] An H, Zhao B, Ma Z, et al. Shear-induced conformational ordering in the melt of isotactic polypropylene [J]. *Macromolecules*, 2007, 40(14): 4740-4743
- [39] Geng Y, Wang G, Cong Y, et al. Shear-induced nucleation and growth of long

- helices in supercooled isotactic polypropylene [J]. *Macromolecules*, 2009, 42(13): 4751-4757
- [40] Gee R H, Lacevic N, Fried L E. Atomistic simulations of spinodal phase separation preceding polymer crystallization [J]. *Nat Mater*, 2006, 5(1): 39-43
- [41] Wang M, Hu W, Ma Y, et al. Orientational Relaxation Together with Polydispersity Decides Precursor Formation in Polymer Melt Crystallization [J]. *Macromolecules*, 2005, 38(7): 2806-2812
- [42] Graham R S. Modelling flow-induced crystallisation in polymers [J]. *Chem Commun*, 2014, 50(27): 3531-3545
- [43] Chai C, Dixon N, Gerrard D, et al. Rheo-Raman studies of polyethylene melts [J]. *Polymer*, 1995, 36(3): 661-663
- [44] Azzurri, Fiorenza; Alfonso, Giovanni C 'Insights into Formation and Relaxation of Shear-Induced Nucleation Precursors in Isotactic Polystyrene, [J]. *Macromolecules* (Washington, DC, United States), 2008, 41(4): 1377-1383
- [45] Balzano L G, Rastogi S, Peters G W M. Crystallization and Precursors during Fast Short-Term Shear [J]. *Macromolecules*, 2009, 42(6): 2088-2092
- [46] Somani R H, Hsiao B S, 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(25): 9385-9394
- [47] Somani R H, Sics I, Hsiao B S. Thermal stability of shear - induced precursor structures in isotactic polypropylene by rheo - X - ray techniques with couette flow geometry [J]. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 2006, 44(24): 3553-3570
- [48] Keller A, Kolnaar H W H. Flow-Induced Orientation and Structure Formation [M]. VCH: New York. 1997
- [49] 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
- [50] SUN Hao W S-Q. Shear and extensional rheology of entangled polymer melts: Similarities and differences [J]. *Science China Chemistry*, 2012, 55(5): 779-786
- [51] Tian N, Zhou W Q, Cui K P, et al. Extension Flow Induced Crystallization of Poly(ethylene oxide) [J]. *Macromolecules*, 2011, 44(19): 7704-7712

总结和展望

本论文中详细展示了基于系列轻度交联高密度聚乙烯 (XL-HDPE) 开展的流动场诱导结晶研究, 给出了更为系统的“点核-串晶核”转变关系。流动场诱导高分子结晶亟需解决的中心问题是“外场-分子链构象-成核-生长”的对应关系。利用伸展流变与同步辐射 X 射线结构检测的原位结合, 我们可以推断分子链的变形, 取向, 伸展等情况, 并将其与 X 射线反演的结构信息关联, 获取成核和结晶过程的信息。得到的具体结论如下:

(1) 固定样品 S50 (23 wt% 的凝胶含量), 温度 (132 °C), 应变速率 (10 s^{-1}), 改变应变, 发现晶核形态可以在应变轴上划分为四个区域, 即: “无关取向点核”, “骨架网络核”, “微 shish 核” 和 “shish 核”。这四个区域的定义与应力-应变曲线上的转变点很好地吻合。基于此发现, 我们建立起伸展流动场诱导的链构象转变与晶核形态间的关系。考察了不同初始晶核和不同张力条件下的等温结晶演化过程, 发现分子链受限情况在不同晶核存在条件下对动力学有极大影响。

(2) 利用近平衡条件下的伸展流动场诱导成核方法获取的晶体形貌和结构, 划分了应变-温度空间下四个区域: “正交相片晶”, “正交相 shish 晶”, “六方相 shish 晶” 和 “取向 shish 前驱体”。发现流动场不仅诱导初始熔体的熵减, 而且调整了最终状态的自由能。为此, 我们建立了一个修正的拉伸网络模型, 将不同的最终形态自由能考虑进来, 并利用其对流动场诱导结晶中成核的应变-温度等效性进行分析, 揭示了不同区域临界核尺寸 l^* 导致片晶到 shish 核的自然转变。

(3) 利用在比较宽的温度区间, 拉伸过程中小角 X 射线散射和宽角 X 射线衍射监测到的初始应变值, 研究了流动场诱导预有序或前驱体 (FIP) 和成核 (FIN) 的应变-温度图像。揭示了在不同温度条件下, FIP 具有应变诱导的不同内部结构和形态, 其形状和结构已经有了对临界核的雏形。通过应变-温度图像, 推导了 FIP 的热力学特性。研究发现相比于对应的晶核, FIP 总是具有较小的体自由能和更小的表面自由能。在极端条件下 (高温), 表面自由能小到可以忽略。对热力学参数的定量估计暗示了不同 FIP 的存在, 而 FIP 在随后的“前驱体-晶核转变”过程中起了非常重要的作用。

以上结果展示了“点核-串晶核”转变的特征和机理, 证实了流变测试结合原位结构检测在流动场诱导结晶中耦合“外场-链构象-成核-晶体结构”关系中的重要作用。

下面对后续工作做一下展望。流动场诱导结晶研究的重要意义不言而喻, 如

何在变量众多（复杂温度场、混合流动场、多组分流体等）的工业加工过程中，获取性能优异，符合不同工程使用要求的高分子材料，都在对这一研究课题不断提出新的要求和挑战。现有的基础研究通过实验设备对参数的精确控制和对实验变量的单一化等简化措施，通过引入流变检测手段以及合理的实验设计，对“外场-分子链构象-成核-生长”对应关系以及“点核-串晶核”转变的物理本质和基本规律揭示起到了重要作用。本论文中已经涉及到对于这一本质和机理的探究，提出了链构象在流动场诱导结晶中以及不同晶核转变的重要作用。然而流变测试对于分子链构象是一种间接的检测，如何获取流动场诱导的真实链构象，包括预有序的链构象以及其对于成核和结晶的作用。后续的工作计划利用中子散射的原子分辨特征，对于分子链进行氘代标定，来获取“流动场-链构象-形态结构”对应关系中链构象的直接证据，以便更好地理解 and 解释流动场诱导高分子结晶的分子机理。

致谢

在科大的十年求学之路虽稍显坎坷，但充实而幸福！在博士论文完成之际，我要向所有支持、关心和帮助我的师长、同窗、以及亲人表示最真诚的谢意。

首先要感谢的是我的授业恩师，李良彬教授。本论文的所有工作都是在李老师的精心指导下开展、完成的。李老师正直洒脱的品格涵养、精深广博的专业知识，敏锐独特的学术眼光，务实开明、求是创新的科研态度和雷厉风行、执着进取的工作作风都是我终生学习的榜样。生活中，他是学生的益友，平易近人，宽容友爱；在学业上，是难得的良师，春风化雨，因材施教，严于学术，斫曲养正。毫不夸张地说，我在研究生学习过程中，获得了人生最大的成长。我遇恩师，而知天下偌大！在此，谨向恩师表示最诚挚的谢意和祝福！

感谢我本科和硕士阶段的指导老师朱平平教授。在朱老师的精心指导我的本科论文得以顺利完成。朱老师的支持和鼓励使我鼓起勇气继续求学。朱老师科研上严谨的态度，精益求精的作风，亦是我学习的楷模；朱老师一心为学生着想的品质也令人敬佩。在此，谨向朱老师致以崇高的敬意和最诚挚的感谢！

感谢我十年同窗好友田楠博士。田楠博士对学习，生活刚正不阿的态度，脚踏实地、正心跬步的作风，都是难能可贵的品质。在此谨向已在西北工业大学担任副教授的田楠博士表示我最诚挚的谢意和祝福！

感谢马哲博士、李向阳博士、黄宁东博士对我论文和工作的耐心指导。三位学长渊博的学识，严谨的态度，精益求精的作风，都是我学习的楷模。

感谢中国工程物理研究院的陈波老师、汪小琳老师、孙光爱老师等在中子散射实验等方面的指导。

感谢中科院化学所韩志超教授，四川大学李忠明教授，中科院长春应化所门永峰教授，南京大学胡文兵教授，中科院化学研究生院苗兵教授，中国科大高分子系罗开富教授、王志刚教授、葛学武教授、刘和文教授、何卫东教授，张国颖教授，国家同步辐射实验室盛六四教授，戚泽明教授，周银贵教授，汪啸工程师，陈亮老师对我的帮助和指导。

感谢本科及博士阶段教授我各门课程的老师，他们在所在领域精深的造诣和认真负责的教学态度使我受益终身。

感谢我的其他老师和同窗好友。感谢国家同步辐射实验室王伟老师、宫晓梅老师、邱友凤老师、谢治老师、詹玉华老师；中物院二所闫红梅老师、陈选勇老师等对我学习和生活的悉心关怀。感谢已经毕业的博士赵佰金、丛远华、王道亮、许璐、陈炜、刘艳萍；硕士颜廷姿、方郁野、洪执华、周卫青、李海龙、陶娇娇、朱珊珊、陈栋、徐佳丽等；感谢曾经并肩作战的同学崔昆朋、韦承莎、陈明明、

周韦明、Majid Khan; 感谢仍在实验室奋斗的曹田、宋丽贤、孟令蒲、王震、陈晓伟、纪又新、苏凤梅、李静、林元菲、杨浩然、卢杰、吕飞、胡婷婷、李薛宇、张瑞、万彩霞、刘红利、鞠见竹、吕艳坤、Sarmad、张前磊、常家瑞等。感谢0520、SA10020以及在科大认识的每一位同学,感谢中物院二所209全体同事以及在中物院认识的每一位同事。你们的帮助、理解、宽容,是我珍惜的财富。

感谢化院男子足球队、“赞比亚朋友”足球队、“销声客”足球队、“0520”足球队、“SA10 化院”足球队、“BA12 花束”足球队、中物院二所足球队等球队及队友。一个共同的爱好,一段飞扬的澎湃青春,一幕幕美好的记忆。

感谢我的女朋友王亭亭及家人。亭亭的出现,恰如夜空中最亮的星,也是我心中最美的云彩。鼓励,关爱,提醒常伴我左右。感谢亭亭的家人对我的支持、理解和关怀。

感谢我的父母,奶奶,姐姐。是你们从小教会我做人、做事的方法和道理。以求是、求实、宽容、坚韧、勇敢、谦逊、感恩的品格标准要求我,并给予我一如既往的信任与支持。在我每一次低潮时,都给予我最大的包容和鼓励。让我在人生路上充满勇气,坚定地朝着理想迈进。

感谢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),国家重大科研仪器设备研制专项(“薄膜拉伸加工物理多尺度结构在线研究装备”,批准号:51227801),基金委国际合作重点项目(“同步辐射研究聚乳酸在加工外场下结晶的基础科学问题”,批准号:51120135002),基金委面上项目(“同步辐射 X 射线成像和小角中子散射原位研究高分子复合网络的结构和性能关系”,批准号:51473151)和中国工程物理研究院中子物理学重点实验室项目(批准号:KD1311140189(编号:2013BB05);合同编号:ESHT KY 2015 070)对本论文的支持。感谢国家同步辐射实验室、上海光源、北京光源给予的宝贵机时,以及线站负责人在 X 射线散射实验中的帮助与支持。同时感谢国际衍射数据中心(ICDD)的 Ludo Frevel 晶体学奖学金的支持。

最美丽的校园,最钦佩的老师,最优秀的同学,以及我最美好的时光和最难忘的回忆,在这里我的所见、所闻、所学、所想,都将成为最珍贵而隽永的人生财富。

刘栋

2015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研究成果

学术论文:

- [1]. **Dong Liu**, Nan Tian, Ningdong Huang, Kunpeng Cui, Zhen Wang, Tingting Hu, Haoran Yang, Xiangyang Li, Liangbin Li*, *Extension-induced Nucleation at Near-equilibrium Condition: the Mechanism on the Transition from Point Nucleus to Shish*, **Macromolecules**. 2014, 47 (19), 6813–6823.
- [2]. **Dong Liu**, Nan Tian, Kunpeng Cui, Weiqing Zhou, Xiangyang Li, liangbin Li*, *Correlation between flow-induced nucleation morphologies and strain in polyethylene: from uncorrelated oriented point-nuclei, scaffold-network, and microshish to shish*, **Macromolecules**. 2013,46,3435-3443.
- [3]. **Dong Liu**, Kunpeng Cui, NingdongHuang, Zhen Wang, & Liangbin Li*, *The thermodynamic properties of flow-induced precursor of polyethylene*, **Science China Chemistry**. 2015, doi: 10.1007/s11426-015-5361-6.
- [4]. Kunpeng Cui, **Dong Liu**, Youxin Ji, Ningdong Huang, Zhe Ma, Zhen Wang, Fei Lv, Haoran Yang, and Liangbin Li*, *Nonequilibrium Nature of Flow-Induced Nucleation in Isotactic Polypropylene*, **Macromolecules**. 2015, 2015, 48, 694–699.
- [5]. Nan Tian, **Dong Liu**, Xiangyang Li, Zhen Wang, Shanshan Zhu, Kunpeng Cui, Weiqing Zhou, Liangbin Li*, *Relaxation propelled long period change in extension induced crystallization of polyethylene oxide*, **Soft Matter**, 2013, 9, 10759-10767.
- [6]. Nan Tian, **Dong Liu**, Lingpu Meng, Weiqing Zhou, Xiangyang Li and Liangbin Li*. *How flow affects crystallization in a heterogeneous polyethylene oxide melt*. **RSC Advances**, 2014, 4, 9632-9638
- [7]. Chengsha Wei, Mingming Chen, **Dong Liu**, Weiming Zhou, Majid Khan, Xibo Wu, Ningdong Huang and Liangbin Li*, *A recyclable disulfide bond chemically crosslinking, high toughness, high conductivity ion gel based on re-shaping and restructuring in the gel state*, **Polymer Chemistry**, 2015, DOI: 10.1039/c5py00366k
- [8]. Chengsha Wei, Mingming Chen, **Dong Liu**, Weiming Zhou, Majid Khan, Xibo Wu, Ningdong Huang and Liangbin Li*, *Synthesis of recyclable, chemically cross-linked, high toughness, high conductivity ion gels by sequential triblock*

- copolymer self-assembly and disulfide bond cross-linking*, *RSC Advances*, 2015, 5, 22638 – 22646.
- [9]. Weiqing Zhou, Kunpeng Cui, Nan Tian, **Dong Liu**, Yanping Liu, Lingpu Meng, Xiangyang Li, Jie He, Liangbin Li *, Xiuhong Li, Feng Tian, *Disentanglement decelerating flow-induced nucleation*, *Polymer*. 2013, 54, 942-947
- [10]. Nan Tian, Baijin Zhao, Xiangyang Li, Yanping Liu, Weiqing Zhou, Kunpeng Cui, **Dong Liu**, liangbin Li*, *Structure evolution in crystallization of stretched polyethylene oxide network*, *Polymer*. 2013,54,7088-7093
- [11]. Chengsha Wei, Mingming Chen, Jiaojiao Tao, Xibo Wu, Majid Khan, **Dong Liu**, Ningdong Huang, and Liangbin Li*. *CdS nanorods assisted thermal oxidation of polythiol segments of PS-b-Polythiols to produce core cross-linking micellar clusters* *Polymer Chemistry*. 5 (2014), 7034 – 7041
- [12]. Kunpeng Cui; Lingpu Meng; Youxin Ji ; Jing Li; Shanshan Zhu.; Xiangyang Li.; Nan Tian; **Dong Liu**; liangbin Li*. *Extension-Induced Crystallization of Poly(ethylene oxide) Bidisperse Blends: An Entanglement Network Perspective*. *Macromolecules* 2014, 47, 677-686
- [13]. 解正平, 刘栋, 朱平平*, 杨海洋, 链解缠结聚对苯二甲酸乙二酯的结晶行为研究, *高分子学报*, 2010, (05)
- 会议论文:
- [14]. 刘栋, 田楠, 崔昆朋, 周卫青, 胡婷婷, 李向阳, 李良彬*, *流动场诱导交联聚乙烯不同晶核形态*, *全国高分子学术论文报告会*, 上海, 2013.
- [15]. **Dong Liu**, Kunpeng Cui, Nan Tian, Liangbin Li*, *Flow Induced Crystallization of Polymer: Near and far from equilibrium*. *The 11th International Symposium on Polymer Physics*, 2014
- [16]. Nan Tian, **Dong Liu**, Kunpeng Cui, Xiangyang Li, Liangbin Li*, *Extensional Flow Induced Crystallization of Polymer: in-situ Synchrotron Radiation SAXS Studies*, *6th International Symposium on Engineering Plastics*, Xiamen, 2013
- [17]. Nan Tian, Kunpeng Cui, Weiqing Zhou, **Dong Liu**, Liangbin Li.* “Flow Induced Crystallization of Polymer: From the Single-Chain Model to a Network View”, *The 10th International Symposium on Polymer Physics*, 2012
- [18]. Nan Tian, Kunpeng Cui, Weiqing Zhou, **Dong Liu**, liangbin Li*, *Flow-induced crystallization of polymer: From the single-chain model to a network view*” *Workshop on Polymer Crystallization*. University of Genova, Italy. June,

2012.

- [19]. 田楠, 崔昆朋, 周卫青, 刘栋, 李向阳, 李良彬*, 流动场诱导高分子结晶: 拉伸网络模型, 全国高分子材料科学与工程研讨会, 武汉, 2012.

专利:

- [20]. 李良彬, 周卫青, 孟令蒲, 田楠, 刘栋, 与X射线散射联用进行原位结构检测的双轴单向拉伸装置, 实用新型, CN203241364U; 发明专利: CN103207192A