

# 中国科学技术大学

# 博士学位论文



## 流动场诱导高分子结晶

-从模型实验到工程探索

作者姓名: 崔昆朋  
学科专业: 同步辐射及应用  
导师姓名: 李良彬 教授  
完成时间: 二〇一五年五月六日



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



# Flow-Induced Polymer Crystallization: From Model Experiment to Engineering Exploration

Author's Name: Kunpeng Cui  
Speciality: Synchrotron Radiation and Application  
Supervisor: Professor Liangbin Li  
Finished time: May 6<sup>th</sup>, 2015

## 中国科学技术大学学位论文原创性声明

本人声明所提交的学位论文,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: 李昆朋

签字日期: 2015.6.1

## 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: 李昆朋

导师签名: 李良彬

签字日期: 2015.6.1

签字日期: 2015.6.1

## 摘要

结晶性高分子材料由于成本低和结构功能多样性等优点广泛应用于各个领域。这类高分子在加工过程中不可避免地要引入流动场，因此必然要面对流动场诱导的有序和结晶。流动场通过诱导分子链伸展或取向进而影响材料多尺度结构。基于半个世纪以来大量实验结果，研究者普遍认为流动场对结晶有以下三个影响：数量级地增加结晶速率、诱导晶体形态转变和诱导生成特殊晶型。尽管对流动场诱导结晶已经有了丰富的现象学积累，然而目前仍然没有一个令人满意的分子理论。前驱体和 shish 的结构、流动场参数和分子参数的作用等问题还远没有解释清楚。

本论文主要关注流动场诱导下的高分子有序和结晶过程，目标是揭示高分子材料加工条件-结构-性能的关联。为了解决流动场诱导结晶中的基础科学问题，在研究方法上设计搭建了高分子工业挤出加工和 X 射线散射联用装备和发展了流变-超快 X 射线散射检测技术。在模型实验上通过巧妙的实验条件和体系设计，促进和推动了对相关问题的理解。本论文的主要结果和结论总结如下：

1) 设计了聚乙烯长短链共混体系并结合伸展流变和 X 射线散射来研究 shish 的形成机理。实验结果表明 shish 形成的临界应变随长链浓度的增加而减小，与网络模型符合的非常好。定量的分析表明 shish 形成取决于网络的形变程度而不是单个参数如应变或长链浓度。随着应变的增加，依次出现了三种类型的 shish。基于这些结果，我们揭示了 shish 形成的动力学过程：网络形变到一定程度时，开始形成不含片层结构的 Type I shish；随着流动场强度的进一步增加，Type I shish 会依次转化为含有零星片层结构的 Type II shish 和含有周期片层结构的 Type III shish。

2) 结合伸展流变仪和 X 射线散射研究聚氧化乙烯长短链共混体系中长链的作用。发现体系在流变行为上存在两个区域，且这两个区域的结晶动力学和晶体形态表现出明显差距。我们用网络协同而非单链的观点来分析长链的作用并提出了一个概念模型，其中流动场下长链网络的作用有三点：i) 能够更有效地改变体系的自由能；ii) 保证外场共能够施加到体系；iii) 更有利于前驱体或晶核的形成。

3) 结合伸展流变和 X 射线散射系统研究了聚丙烯熔体在流动场参数空间的流变和结晶行为。发现在流变行为上存在小应变区和大应变区，刚好对应着结晶行为上的弱加速和强加速结晶区，并且伴随着从点核到 shish 核的转变。微流变



模型能够很好解释小应变区的成核，而我们提出的“ghost nucleation”模型更适合解释大应变区的强加速结晶效应。在“ghost nucleation”模型中，结晶速率数量级的提高和 shish 结构的生成来自于结构体系的拉伸而不是单纯的分子链熵减。

4) 结合同步辐射超快 X 射线散射和伸展流变仪研究了强流动场下温度对成核的影响。发现在 130 °C 至 170 °C 范围内成核的临界应变不随温度而变化。这一结果证明了经典熵减模型在强流动场等非平衡条件下的局限性并且揭示了流动场诱导成核的非平衡特性。结合流动场诱导分子内构象有序的 coil-helix 转变理论和分子链间有序的 isotropic-nematic 转变理论，我们对这一结果给出了半定量的解释：流动场提供了成核所需要的 helix 浓度和准直排列，表现为成核位垒完全被外场克服。

5) 设计搭建了一套小角和广角 X 射线散射与工业挤出加工联用装备，可以原位检测高分子挤出拉伸过程中的结构和温度变化。这套装备加工单元为一台工业挤出机和自行设计的四辊拉伸装置，检测部分为小角和广角 X 射线散射以及红外温度测试。该装备的性能已经通过实验进行了验证，并初步研究了加工条件-结构-性能的关系。

#### 本论文的主要创新点：

- 1) 揭示了聚乙烯熔体中从初始链构象到最终稳定 shish 核形成的分子图像。
- 2) 基于网络拉伸观点提出了一种现象学成核模型，为流动场诱导结晶提供一种新的分析视角。
- 3) 在非线性流变区提出“ghost nucleation”模型，为结晶速率数量级的提高和 shish 形成提供了一种新的解释。
- 4) 发展流动场诱导结晶中的超快检测方法学。揭示高分子结晶是一个从分子链内构象有序 (coil-helix) -分子间液晶有序-结晶的多步骤有序过程，证明了流动场诱导结晶的非平衡特性，并提出了一种非经典的动力学成核方式。
- 5) 自主设计搭建了一台小角和广角 X 射线散射与工业挤出拉伸联用设备，首次实现高分子材料在挤出成型过程中结构演化的原位检测。

**关键词：** 高分子 流动场 成核 结晶 伸展流变 同步辐射 X 射线散射

## ABSTRACT

As an extremely external driven and kinetics controlled process, flow-induced crystallization (FIC) of polymer is inevitably involved in industrial processing of semicrystalline polymers, the most widely used polymeric materials due to low cost and structural diversity. The macroscopic flow forces polymer chains to be oriented or stretched, and further controls the structural hierarchy from sub-nanometer to micrometer length scales. Based on large amount of experiments in the last 60 years, it is generally accepted that flow can enhance crystallization rate by orders of magnitude, induce morphological transition from spherulite to shish-kebab or row-nuclei structure, and lead to new crystal forms. Nevertheless, though experimental observations are widely confirmed by different groups, the understanding of mechanisms of FIC are far from satisfactory. Discrepancies on the structures of shish/row-nuclei or precursors and the roles of molecular and flow field parameters still exist, which are debated intensively in recent years.

This thesis focus on the dynamic and ordering kinetic of polymer induced by external flow field. The main objective of this thesis is to understand and manipulate the “processing-structure-properties” relationship of polymeric material. To resolve the fundamental challenges of polymer crystallization under processing-relevant conditions, a novel apparatus combining polymer extrusion processing with X-ray scattering and rheo-ultrafast X-ray scattering technique are developed, which allow studies on pre-ordering and crystallization under flow field simultaneously. Meanwhile, the work on model systems provides basic understanding of the role of molecular and flow parameters on structure and thus properties of polymer. The main results and conclusions are summarized as follows:

- 1) The formation mechanism of shish-kebab is investigated in polyethylene (PE) bimodal blends by combining a unique homemade extensional rheometer and synchrotron radiation small-angle X-ray scattering (SR-SAXS). It is found that the critical strain for shish formation decreases with increasing long chain concentration, which contradicts the role of CST but agrees well with stretched network model (SNM). Quantitative analyses indicate that the formation of shish is determined by the

degree of network deformation rather than solely by strain or long chain concentration at a specific temperature. In addition, three types of shish with different stability are observed sequentially by increasing strain. Based on our results, the entire molecular picture of shish formation is revealed. When stretched to a critical deformation degree, the aligned segments couple with each other to form fibrillar-like type I shish, which further transform into type II shish embedded with sporadic lamellae and type III shish embedded with well-defined periodic lamellae sequentially by increasing flow intensity.

2) The role of long chains in FIC is studied in a model bi-disperse poly(ethylene oxide) (PEO) blends with a combination of extension rheological and in situ SR-SAXS measurements. To our knowledge, this is the first set of extension induced crystallization experiments in which the strain rate reaches the threshold for chain stretch for long chains of well-defined length and concentration. Rheological data of step extension on PEO melt are divided into two regions, corresponding to distinctly different features of crystallization kinetics and crystal morphologies. A new mechanism based on entanglement network perspective is proposed, in which the second entanglement network constructed by long chains has three effects: (i) helping flow to change the free energy of polymer melt more effectively; (ii) ensuring the specific work can impose on the system; (iii) favoring the formation of precursors.

3) Extension flow induced crystallization of isotactic polypropylene (iPP) is studied with a combination of extension rheological and SAXS/WAXS measurements. Weak and strong accelerations of crystallization accompanied by transition from point nuclei to shish coincide well with the rheological behavior in before and beyond fracture strain zones. The microrheological model explains the acceleration of nucleation in the “before fracture strain zone” well, while a “ghost nucleation” mechanism is proposed to interpret the strong acceleration of nucleation in the “beyond fracture strain zone”. In ghost nucleation model, the acceleration of nucleation on several orders and formation of shish is due to a self-acceleration effect by structural flow during extension rather than entropy loss of simple polymer melt.

4) In-situ investigation on FIC under strong flow by combining extensional rheometer and ultrafast X-ray scattering reveals a constant critical strain or time for nucleation in iPP melt in a wide temperature range from 130 to 170 °C. Our discovery contradicts the strain-temperature equivalence predicted by classical entropy reduction model but unveils the non-equilibrium nature of FIC. To account for the

temperature independence of flow-induced nucleation, a tentative kinetic pathway of nucleation describing stretch-induced hierarchical structural transitions is proposed through which the capability of flow as driving force is justified.

5) A novel apparatus combining polymer extrusion processing and X-ray scattering is designed and constructed. It allows direct, real time monitoring of structure and temperature development in polymer material during extrusion. The apparatus involves a vertical industrial extruder equipped with a four-roll stretching device to mimic the processing environments of uni-axially oriented films or sheets, a simultaneous SAXS/WAXS system and an infrared thermometer as detection unit. By moving the sample along the center line, structure and temperature development as a function of position can be obtained. The performance of the apparatus was verified by a test experiment, which allows us to establish the relationship between processing parameters and evolution of structure with different length scales.

**The main innovations involved in this thesis:**

1) Unveil the dynamic process of shish formation from initial chain configuration to final stable nuclei in PE melts.

2) Propose a phenomenological model based on entanglement network perspective, which offers a new viewpoint for FIC study.

3) Propose a “ghost nucleation” in non-linear region which explains well the acceleration of nucleation in orders of magnitude and the formation of shish.

4) Develop ultrafast X-ray scattering technique in flow-induced crystallization; Unveil the nonequilibrium nature of flow-induced nucleation and propose an non-classical kinetic pathway to nucleation containing stretch-induced conformational ordering and isotropic-nematic transition.

5) Design and construct a novel apparatus combining polymer extrusion processing and X-ray scattering, which extends the application of X-ray scattering methods to extrusion processing for the first time.

**Key words:** polymer, flow, nucleation, crystallization, extensional rheology, synchrotron radiation, X-ray scattering



第 1 章 绪论 (流动场诱导高分子结晶的研究进展) .....	1
1.1 引言.....	1
1.2 Shish-kebab的研究进展.....	2
1.2.1 Shish-kebab的发现.....	2
1.2.2 Shish-kebab的形成机理.....	3
1.3 流动场诱导的前驱体或中间相.....	11
1.4 流动场诱导高分子结晶理论.....	13
1.4.1 Hong-Yeh理论.....	13
1.4.2 微流变模型.....	15
1.5 计算机模拟在流动场诱导结晶中的作用.....	17
1.6 流动场诱导高分子结晶中存在的问题和挑战.....	18
1.6.1 Shish-kebab的形成机理.....	18
1.6.2 非线性流变区的流动场与成核.....	19
1.6.3 流动场诱导成核的非平衡特性.....	19
1.6.4 真实加工中加工-结构-性能的关系.....	20
1.7 本论文的研究内容和意义.....	20
参考文献.....	21
第 2 章 串晶核形成的动力学过程.....	27
2.1 引言.....	27
2.2 实验部分.....	28
2.2.1 样品制备.....	28
2.2.2 装置介绍.....	29
2.2.3 实验步骤.....	30
2.2.4 数据处理方法.....	30
2.3 实验结果.....	32
2.3.1 流变数据.....	32
2.3.2 Shish生成的临界应变.....	32
2.3.3 三种类型的shish.....	34

2.3.4 等温结晶 .....	38
2.4 讨论部分.....	40
2.4.1 Shish的形成.....	41
2.4.2 shish形成的决定因素 .....	43
2.4.3 Shish的演化.....	45
2.5 结论.....	48
参考文献.....	48
第3章 长短链体系中网络拉伸的观点 .....	53
3.1 引言.....	53
3.2 实验部分.....	54
3.2.1 样品制备 .....	54
3.2.2 流变测试 .....	55
3.2.3 装置介绍 .....	56
3.2.4 实验程序 .....	56
3.2.5 数据分析方法 .....	56
3.3 实验结果.....	57
3.3.1 流变数据 .....	57
3.3.2 结晶行为 .....	58
3.4 讨论部分.....	65
3.5 结论.....	68
参考文献.....	69
第4章 非线性流变区的流动场与成核 .....	75
4.1 引言.....	75
4.2 实验部分.....	76
4.2.1 样品制备 .....	76
4.2.2 流变测试 .....	77
4.2.3 装置介绍 .....	77
4.2.4 数据分析方法 .....	77
4.3 实验结果.....	79

4.3.1 流变数据 .....	79
4.3.2 SAXS结果 .....	80
4.3.3 WAXS结果 .....	85
4.4 讨论部分 .....	88
4.5 结论 .....	92
参考文献 .....	93
第 5 章 流动场诱导成核的非平衡特性 .....	101
5.1 引言 .....	101
5.2 实验部分 .....	102
5.3 实验结果和讨论 .....	103
5.4 结论 .....	111
参考文献 .....	111
第 6 章 流动场诱导结晶的工程探索 .....	115
6.1 引言 .....	115
6.2 装备设计与搭建 .....	116
6.2.1 装备概述 .....	116
6.2.2 机械改装的立式挤出机和研制的拉伸装置 .....	117
6.2.3 SAXS和WAXS系统 .....	119
6.2.4 样品温度测量 .....	121
6.2.5 控制系统 .....	121
6.3 加工条件-结构-性能 .....	122
6.4 结论 .....	128
参考文献 .....	128
第 7 章 总结和展望 .....	133
7.1 总结 .....	133
7.2 展望 .....	134
在读期间发表的学术论文与取得的其他研究成果 .....	137



致谢..... 141

## 第 1 章 绪论（流动场诱导高分子结晶的研究进展）

### 1.1 引言

材料、信息和能源是社会发展的三大支柱，其中材料是现代科技发展的物质支撑和技术先导。作为 20 世纪最伟大的发明之一，高分子材料由于比强度高、易于成型加工、成本低和可回收再用等优点，已广泛应用于军事、航空航天和人们的衣食住行等各个领域。高分子材料全球年产量呈现快速增长趋势，在 1950 年只有 170 万吨，到 2013 年已增加至近 3 亿吨（图 1a）。我国作为高分子材料生产大国，在 2013 年年产量已达到世界年产总量的近 25%（图 1b，统计范围为热塑性塑料和聚氨酯）<sup>[1, 2]</sup>。高分子材料及相关工业已经成为国民经济发展的基础产业。高分子材料的发展趋势是高性能化和功能化，然而由于分子链柔顺性大和分子间作用力弱，高分子材料普遍存在强度模量低和耐热性差等缺点，极大地限制了其在高性能领域使用的要求。

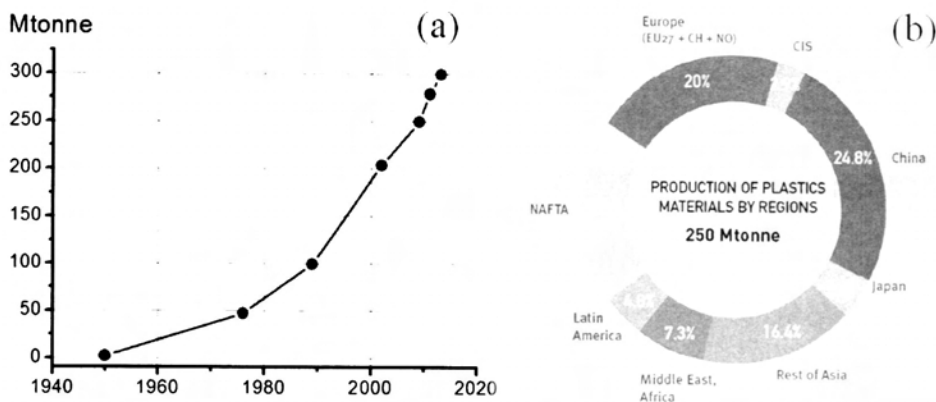


图 1.1 (a) 1950 年以来世界高分子材料年产量变化趋势。(b) 2013 年度不同国家和地区的高分子产量所占总产量的百分比（只包括热塑性材料和聚氨酯，不包括热固性材料、胶粘剂、涂料、密封剂和聚丙烯纤维）。数据来源为 Plastics Europe Market Research Group (PEMRG)。<sup>[1, 2]</sup>

高分子材料需要经过成型加工才能成为制品。在主要加工方法中（如挤出、注塑、吹塑和纺丝），熔体在运输和成型时都不可能避免地要引入流动场<sup>[3-6]</sup>。对于特定的高分子材料体系，熔体在加工过程中所经历的流动场是决定材料形态结构和最终性能的主要因素。这给我们带来两点提示，一是对高分子加工的研究必须要面对流动场诱导的分子有序和结晶。二是我们可以利用流动

场调控制品的结构形态和使用性能。比如流动场可以加速结晶动力学,诱导生成特殊的晶体形态和新的晶型。在充分理解流动场诱导结晶物理本质的基础上可以采用加工流场替代成核剂的添加、缩短生产周期并能提高材料性能。因此研究高分子在流动场作用下结晶机理,对理解高分子加工物理和进行有目的调控高分子的形态结构和演化规律,进而实现高分子材料的高性能化和功能化具有重要意义。

对流动场诱导高分子结晶的研究已历经了半个多世纪,然而到目前为止,还没有一个广为接受的高分子结晶理论。基于大量的研究工作,高分子科学界和工业界基本达成了一些共识:(1)流动场可以呈数量级地加速结晶动力学,其加速作用主要来源于成核速率的增加而非生长过程<sup>[7]</sup>;(2)流动场可以改变晶体形态:高分子在静态结晶时一般为球晶,在流动场尤其是强流动场下可以生成串晶,大幅度地提高材料的机械和热性能<sup>[8, 9]</sup>。(3)流动场可以诱导生成新的晶型;以聚丙烯为例,静态结晶时一般为 $\alpha$ 晶,流动场作用下可能会生成 $\beta$ 晶<sup>[10, 11]</sup>,流动场和高压共同作用下可能会形成 $\gamma$ 晶<sup>[12]</sup>。(4)长链在流动场诱导成核中起关键性作用<sup>[13, 14]</sup>。长链由于松弛时间长,流动场作用下能保留更多的形变和取向因而对成核的促进作用更大。

流动场诱导结晶研究主要包括以下几个部分:串晶结构、前驱体、流动场诱导结晶理论和计算机模拟。本章节将对这几个部分的进展进行系统介绍。

## 1.2 Shish-kebab 的研究进展

串晶(shish-kebab)结构能大幅度提高高分子材料的各项性能,其发现掀起了流动场诱导结晶研究的序幕,其形成机理一直是流动场诱导结晶研究中的核心问题。

### 1.2.1 Shish-kebab 的发现

Shish-kebab 在 1963 年被 Blackadder 和 Heijde 两个研究组独立发现<sup>[15, 16]</sup>。Blackadder 和其合作者在研究超声辐射对聚乙烯(PE)溶液的结晶行为影响时,发现在超声功率高于一定值时会形成 shish-kebab 结构<sup>[15]</sup>。Heijde 在搅拌聚甲醛(POM)稀溶液时,观察到体系会生成一种新的晶体形态<sup>[16]</sup>。因为与小分子的“须状”(whisker-like)晶体比较类似,所以他把这种晶体生长称之为“whisker-like growth”。但真正将 shish-kebab 结构研究引起人们重视并推向高潮是 Pennings 在 1964 年发现通过搅拌 PE 溶液可以生成 shish-kebab<sup>[17]</sup>。Pennings 在 1960 年加入荷兰皇家帝斯曼公司(DSM)并开始研究搅拌诱导高分子结晶,在 1964 年就发

现了著名 shish-kebab 结构。Pennings 等人的电镜结果表明 (图 2), 溶液中形成的串晶由两部分组成, 中间的棒状核 shish 和周期性附生在 shish 核上的片晶 kebab。Kebab 的厚度在 100-300 nm, 其之间的周期大概为 100 nm。随后, Charles Franks 理论上预测如果聚乙烯生成伸直链晶体, 其模量可以达到 285 GPa<sup>[18]</sup>。而当时非取向的聚乙烯样品模量只有 1 GPa, 取向的样品模量也不过增加到 10 GPa。Charles Franks 的理论预测大大刺激了高分子科学界和工业界。Pennings 将溶液中获得聚乙烯 shish-kebab 结构进行熔融并结合双折射检测分子链取向, 发现 shish 核的双折射信号直到 151 °C 时才消失, 推测 shish 核是由伸直链晶体组成<sup>[17]</sup>。因此 shish-kebab 的形成机理引起了人们极大的兴趣。

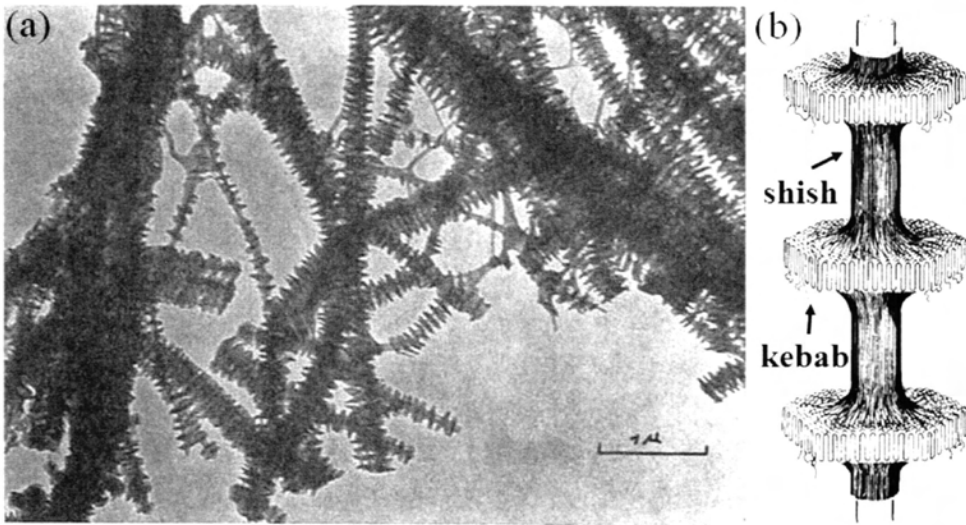


图 1.2 (a) 聚乙烯溶液在搅拌条件下生成的串晶电镜照片<sup>[17]</sup>。(b) Shish-kebab 结构模型图<sup>[19]</sup>。

### 1.2.2 Shish-kebab 的形成机理

历史上, shish-kebab 的形成机理有两种主要观点, 蜷曲-伸展转变 (coil-stretch transition) 和拉伸网络模型 (stretched network model)<sup>[20]</sup>。此外, 还有结构流动 (cluster flow)<sup>[21]</sup>, 相分离 (phase separation)<sup>[22, 23]</sup>, 休眠核 (dormant nuclei)<sup>[24, 25]</sup>等一些机理。下面将逐一进行介绍。

#### 1) 蜷曲-伸展转变和拉伸网络模型

Pennings 在研究串晶形成时使用的是库爱特流变装置 (Couette apparatus)。他认为库爱特流变装置中的泰勒漩涡 “Taylor Vortices” 在 shish-kebab 形成中起重要作用, 因为在没有 Taylor Vortices 的情况下观察不到 shish-kebab 结构<sup>[19]</sup>。Pennings 等人又进一步推测可能是 Taylor Vortices 中的速度梯度导致了分子链的

拉伸形变。为深入研究这个问题, Keller 针对性地设计了一套双喷嘴装置<sup>[20, 26]</sup>。如图 3 所示, 两个喷嘴浸入到溶液中并可以同时吸, 这样在两个喷嘴之间就形成了一个纯净的拉伸场。两喷嘴中心的速度为零, 随着从中心到喷嘴的距离速度线性增加。基于该装置, Keller 深入系统地研究了高分子稀溶液、亚浓溶液和浓溶液中 shish-kebab 的生成条件。

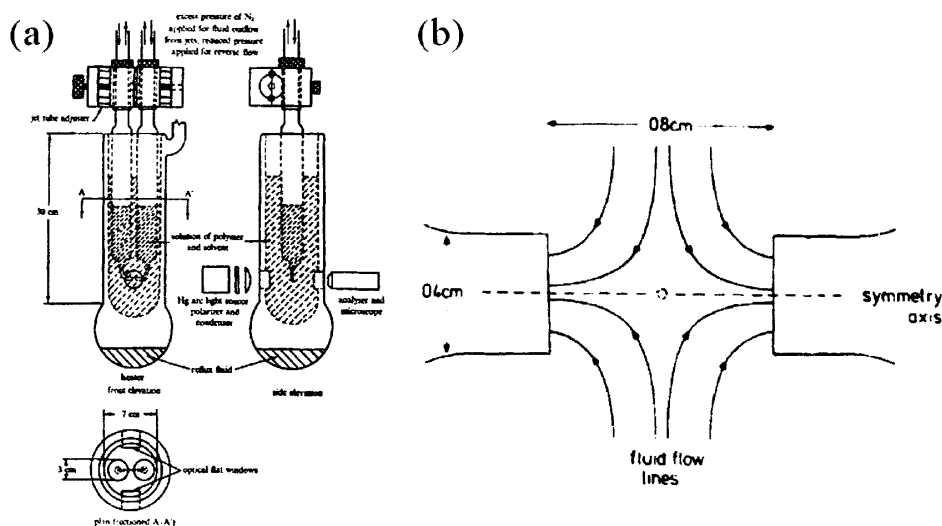


图 1.3 (a) Keller 设计的双喷嘴伸展流场装置机械设计图和 (b) 原理图。<sup>[20]</sup>

双喷嘴装置完成以后, 下一步需要做的是检测高分子链在拉伸场下会发生怎样的形变。de Gennes 在研究高分子稀溶液链动力学时, 在理论上预测了流动场条件下分子链会发生蜷曲-伸展转变<sup>[27]</sup>。当流场强度低于临界值时, 高分子的链构象只是发生微小的改变。一旦强度达到临界值或以上, 高分子线团会立即发生从蜷曲构象状态到伸展构象状态的转变。因此, 在稳态流场条件下, 高分子只存在两种可能的构象状态, 无规蜷曲构象和完全伸展构象。Keller 首先从实验上验证了蜷曲-伸展转变的存在。双喷嘴装置可以提供一个明确定义的伸展流场。双折射检测可以确定分子链在流动场下构象状态。当分子链完全无规取向时双折射视场是暗的。当分子链处于伸展状态时, 双折射视场会出现一条亮线 (bright line), 如图 1.4a 所示。Keller 研究一系列单分散的样品, 发现双折射亮线出现随着流场强度的确是一个突变, 证明了 de Gennes 关于蜷曲-伸展转变的预测。此外, Keller 的实验提供一个用流场强度检测分子量大小的方法。分子量越大, 转变所需的临界流场强度越小, 反之亦然。基于分子链在外场作用下的两种状态 (coil 和 stretch) 和串晶结构的二元性 (shish 和 kebab), Keller 建立起它们之间的一一对应关系: 伸展的链生成 shish, 蜷曲的链附生结晶成为 kebab。Keller 的这一模型将链构象和聚集态结构的完美对应起来。

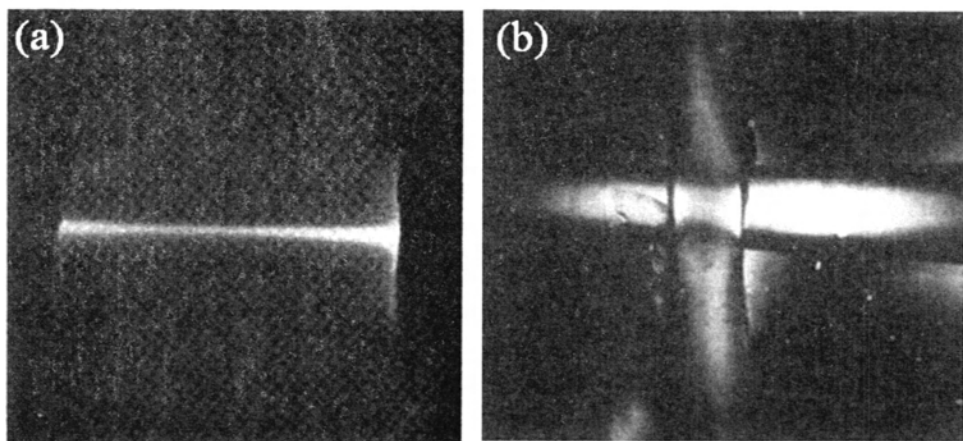


图 1.4 (a) 聚乙烯溶液流动场下的双折射亮线 (bright line), 测试温度高于其结晶温度。(b) 无规聚苯乙烯溶液在流动场下的“flare”偏光双折射图像。<sup>[20]</sup>

上述观点是在单链体系,也就是稀溶液中获得了巨大成功。但是在多链体系,即亚浓溶液、浓溶液甚至熔体时是什么情况呢?多链体系分子之间存在相互作用,并且分子链会发生缠结。Keller 进一步把研究稀溶液的方法学拓展到多链体系。发现分子链在有缠结的情况下随着应变速率的增加存在两个阶段,分别对应着两个应变速率,定义为  $\dot{\epsilon}_c$  和  $\dot{\epsilon}_n$ 。逐渐增加应变速率至  $\dot{\epsilon}_c$ , 双折射开始出现如图 1.4a 所示的亮线,对应蜷曲-伸展转变的发生(图 1.5a)。进一步增加速率至  $\dot{\epsilon}_n$ , 体系开始不稳定,两个喷嘴之间的双折射信号像火焰一样闪烁,如图 1.4b 所示,称之为“flare”现象。Keller 认为这时体系已经不是单链伸展,而是类似于网络形变,所以体系开始不稳定(图 1.5b)。

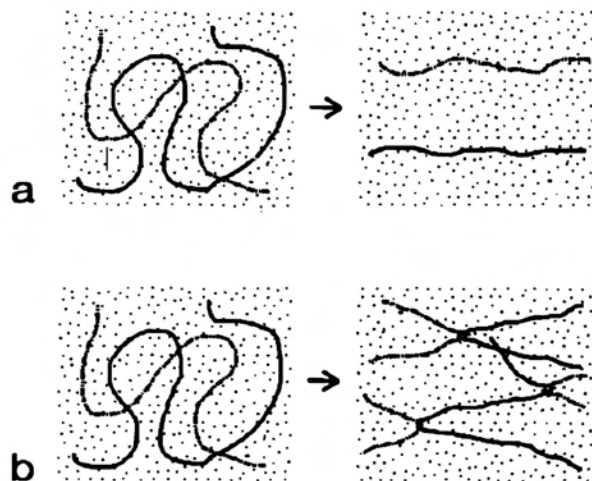


图 1.5 流动场条件下 (a) 单链拉伸和 (b) 网络拉伸的示意图。<sup>[20]</sup>

有了“bright line”和“flare”两个判据, Keller 研究了溶液浓度与  $\dot{\epsilon}_c$  和  $\dot{\epsilon}_n$

的对应关系。图 1.6 给出了 Keller 研究结果的定性示意图。首先， $\dot{\epsilon}_c$  和  $\dot{\epsilon}_n$  都随浓度的增加而减小。在  $\dot{\epsilon}_c$  和  $\dot{\epsilon}_n$  之间存在一个应变速率窗口，在这个窗口内体系发生单链的伸展。当应变速率大于  $\dot{\epsilon}_n$  时，体系作为一个整体网络形变。第二， $\dot{\epsilon}_n$  随浓度的下降快于  $\dot{\epsilon}_c$ ， $\dot{\epsilon}_c - \dot{\epsilon}_n$  的窗口随浓度的增加而变窄。然而由于实验条件的限制，体系只能做到一定的溶液浓度。这样就引入了两种可能性，一是  $\dot{\epsilon}_c$  总小于  $\dot{\epsilon}_n$ ，如 1.6a 所示。这种情况下体系即使在熔体状态也可以发生单链的伸展。二是  $\dot{\epsilon}_c$  和  $\dot{\epsilon}_n$  之间存在交点，如 1.6b 所示。这意味着当分子链浓度高于一定值时，尤其是在熔体中，体系不可能发生单链的伸展，只能作为一个网络进行形变。虽然实验上不能判定在熔体中发生了单链伸展还是网络拉伸，但 Keller 基于熔体和溶液中生成的 shish-kebab 结构类似性，认为 shish-kebab 的生成是蜷曲-伸展转变存在的一个证据。所以将溶液和熔体中 shish-kebab 的生成都归因于蜷曲-伸展转变。

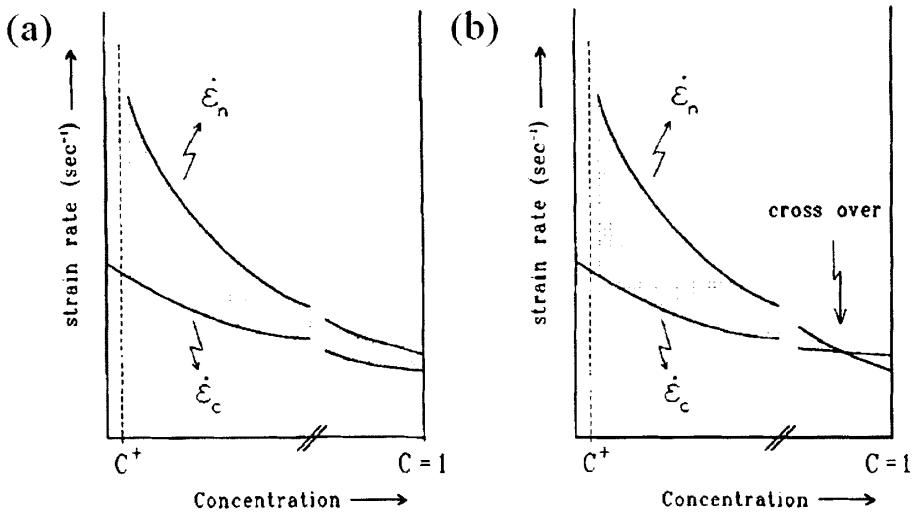


图 1.6 单链拉伸和网络拉伸的应变速率随浓度的变化，阴影部分表示发生单链拉伸的窗口。  
(a) 两个应变速率没有焦点。(b) 两个应变速率存在交点。<sup>[20]</sup>

值得注意的是，de Gennes 的蜷曲-伸展转变的观点是在稀溶液中提出的<sup>[27]</sup>。发生蜷曲-伸展转变是由于流体力学相互作用。在高分子熔体中，这种相互作用不存在，因此蜷曲-伸展转变在熔体中缺乏其发生的物理要素。近年来越来越多实验证据如光学<sup>[28, 29]</sup>、X 射线和流变<sup>[30, 31]</sup>等结果更倾向表明在熔体中 shish-kebab 的生成来自于网络拉伸。例如，美国加州理工大学 Kornfield 课题组使用氘代样

品和中子散射的方法研究了聚丙烯熔体形成的 shish 中长短链的含量<sup>[32]</sup>。结果表明 shish 中长链和短链的含量和其本体组成基本一致，这很难用蜷曲-伸展转变来解释。我们课题组在 2010 年结合伸展流变和同步辐射小角 X 射线散射发现，在应变速率高于一定值时，聚乙烯熔体中 shish 生成的临界应变不随应变速率而变化。并且生成 shish 的临界应变小于网络解缠结所需要的应变，有力地证明了聚乙烯熔体中 shish 的生成来自于拉伸网络。<sup>[30]</sup>

## 2) Cluster flow

在发现 shish-kebab 结构以后，Pennings 和 Keller 的工作侧重开始有所区别。Keller 主要研究串晶的形成机理。Pennings 除了关心串晶的形成机理以外，其主要研究精力放在怎样获得超高模量纤维上。Pennings 和其合作者将超高分子量聚乙烯制成凝胶溶液来进行挤出纺丝，并提出了在纺丝时串晶的生成是由于 cluster flow（结构流动）导致的<sup>[21]</sup>。

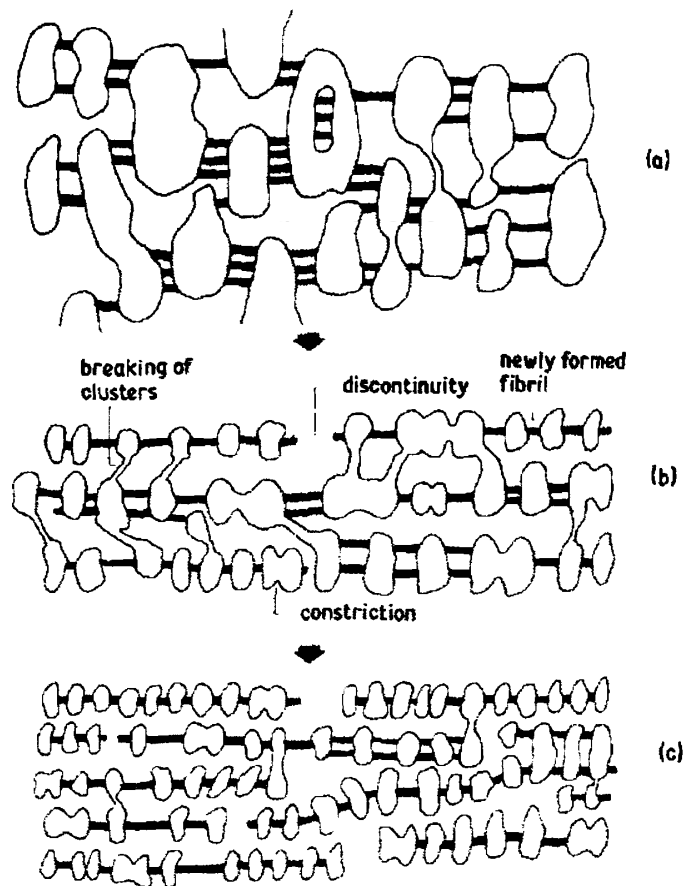


图 1.7 超高分子量聚乙烯溶液在凝胶纺丝过程中结构随流动场强度的变化示意图，黑色部分代表取向的分子束，团簇表示非取向的分子团。<sup>[21]</sup>



在 Pennings 的模型里, 超高分子量聚乙烯溶液是一个高度缠绕的网络, 由不同寿命 (life time) 的缠结点组成。缠结点的 life time 依赖于缠结点之间的链段长度, 另外有些分子由于吸附在口模壁上也被认为有更长的 life time。在流动过程中, 由于缠结点 life time 不同网络不均匀形变而发生局部拉伸。部分分子被拉出分子团簇 (cluster), 其缠结点也滑移到团簇中。团簇里的分子认为是非取向的。如 1.7a 所示, 这时体系由两部分组成, 非取向的缠结分子链团簇和取向的分子束。取向的分子束由于分子链构象熵的降低和所含溶剂被挤压出来, 所以即使在高温也很容易结晶固化。进一步增强流动场, cluster 会发生破坏生成小的 cluster 和更多取向的分子束。随着流动场强度不同, 可能出现图 1.7b 和 1.7c 所示的情况。这些取向的分子束成为 shish 核, cluster 结晶生成 kebab。Pennings 的模型解释了不同强度流动场下纺丝可能出现的三种结构, 并且有电镜结果支持, 具有一定的合理性。Pennings 认为超高分子量聚乙烯在纺丝过程中很难发生解缠结, 虽然存在结构不均匀性, 但是是作为一个网络形变而非单链拉伸。

### 3) Phase separation

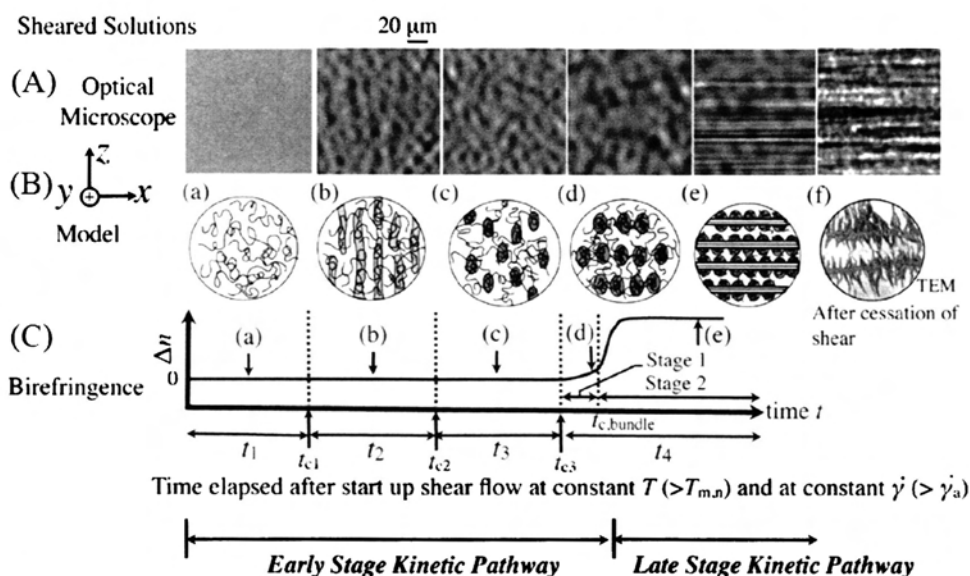


图 1.8 超高分子量聚乙烯亚浓溶液在流动场下的多步成核方式。A 为光学显微镜证据, B 为模型图, C 为双折射信号。<sup>[22]</sup>

高分子特别是超高分子的亚浓溶液或浓溶液是一个典型的动力学非对称体系。高分子链扩散慢而溶剂扩散快。这样的体系在流动场作用下会诱导应力-扩散耦合 (stress-diffusion coupling) 而发生液-液相分离。这些效果是怎么耦合到流动场诱导结晶中的? 日本京都大学的 Hashimoto 课题组结合小角光散射、双折

射、应力、光学和电镜方法，系统研究了超高分子量聚乙烯浓溶液在剪切和纺丝条件下的结构演化，提出了 shish-kebab 形成的一个多步成核模型<sup>[22]</sup>。重点强调在双折射产生信号之前体系中已经有液-液相分离的发生。

在 Hashimoto 的模型中，存在三个特征的时间， $t_{c1}$ 、 $t_{c2}$  和  $t_{c3}$ 。 $t_{c1}$  是流动场作用下溶剂的挤出时间 (solvent-squeezing time)， $t_{c2}$  是发生液-液相分离形成聚集体的特征时间， $t_{c3}$  是微纤状结构 (string) 形成的特征时间。以这三个特征时间为边界，将成核过程分为四个区域。在  $t_1$  区域 ( $t < t_{c1}$ )，体系是均匀网络。如图 1.8A (a) 所示，光学图片看不出明显特征。在  $t_2$  区域 ( $t_{c1} < t < t_{c2}$ )，体系开始出现平面波类型的浓度波动 (plane-wave type concentration fluctuation)，并且波矢沿着流动场方向取向。图 1.8C (b) 的阴影部分表示分子链富集区。在  $t_3$  区域 ( $t_{c2} < t < t_{c3}$ )，体系开始出现相分离，相畴在体系中是无规排布的。在  $t_4$  区域 ( $t > t_{c3}$ )，高浓度相的微区沿流动场方向准直排列，形成串状结构。微区之间的分子由于被强烈拉伸生成 shish，微区里的分子链附生结晶生成 kebab。这里值得注意的是在  $t_3$  区域之前，双折射几乎观察不到信号。即使在  $t_4$  区域初期，双折射信号也非常微弱。Hashimoto 的模型更加细致地揭示了流动场下早期的液-液相分离在 shish-kebab 形成中的作用。他们课题组随后用电镜研究了纺丝线上不同位置结构演化，进一步证明了成核过程中这四个阶段的存在<sup>[23]</sup>。

#### 4) Dormant nuclei

Dormant nuclei 的概念是奥地利约翰尼斯·开普勒大学 (Johannes Kepler University) 的 Janeschitz-Kriegl 提出来的<sup>[7]</sup>。他认为，在静态熔体中，当温度低于球晶的熔点时体系存在很多休眠核 (dormant nuclei)。这些核是局部有序的链段排列，并且以樱状微束 (fringe micelles) 形式存在。他们的稳定性取决于长度，越长稳定性越高。这些核在流动场的作用下可以被激活诱导晶体生长。

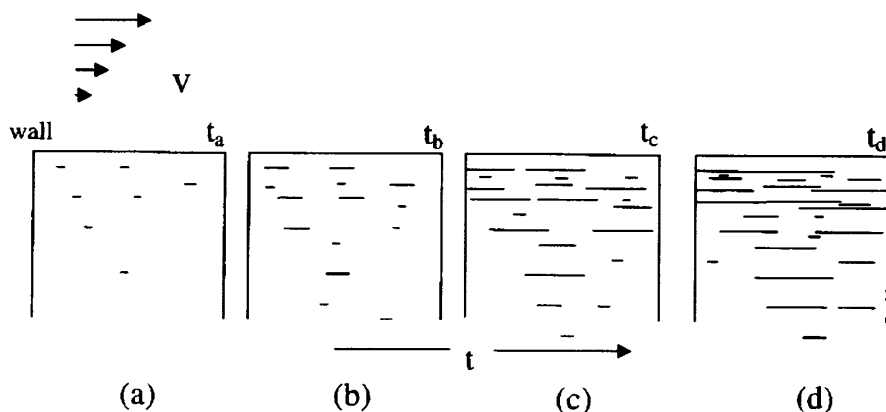


图 1.9 Janeschitz-Kriegl 提出的皮芯结构形成机理。<sup>[7]</sup>

Janeschitz-Kriegl 的模型是在解释高分子制品皮芯结构时提出来的<sup>[24]</sup>。当应力高于一定临界值时，这些核成为点核（point nuclei）并沿着流动场方向排列。点核的密度随着皮层到芯层距离的增加（对应着流动场强度的减弱）逐渐降低。随着流动场强度的增强，这些核沿着流动场方向生长，成为 shish 的前驱体。此时的核已经具有诱导片晶生长的能力，同时这个过程伴随着新的点核的生成。进一步增加流动场强度，这些核进一步增长合并连接起来形成 shish 核。

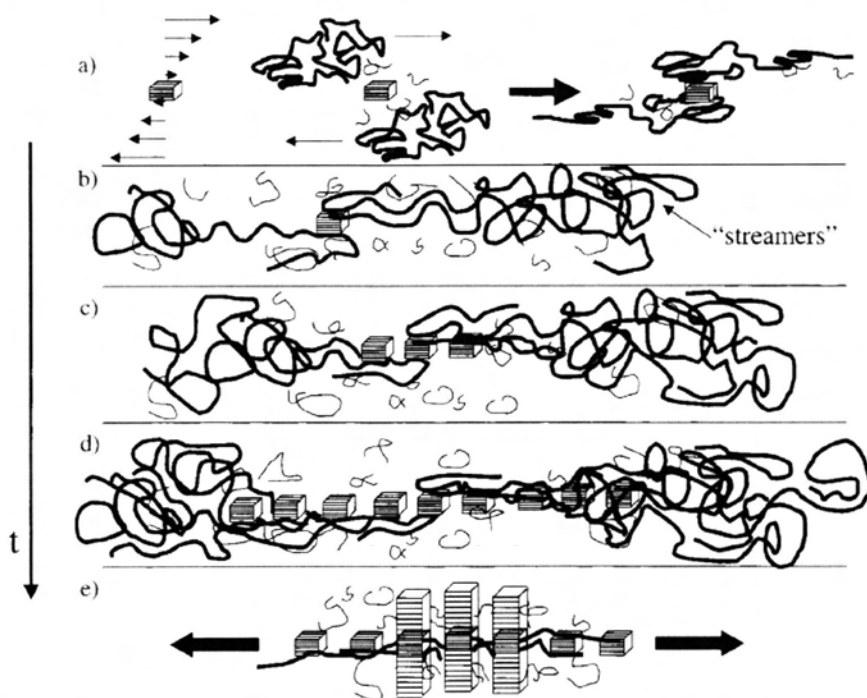


图 1.10 Kornfield 提出的 shish-kebab 成核模型。粗的线条代表长链，细的线条代表短链。<sup>[33]</sup>

Kornfield 在 2002 年时进一步发展了该模型，新的模型重点强调长链在流动场诱导 shish 形成中的作用<sup>[33]</sup>。体系中点核形成以后，临近的链会吸附到点核表面，这些被吸附的链在流动场过程中更容易被拉伸而形成新的点核。新的点核表面又会吸附临近的链，这个过程不断循环重复，从而生成更多点核并排列形成串状的 shish 核。Kornfield 认为长链的存在会大大加速这个过程。首先，长链在外场作用下更容易取向，倾向于形成更多的点核。第二，长链由于取向程度更高，吸附在点核表面的概率更大。第三，长链与短链相比，所含链段更多，比短链吸附在点核表面的概率大。第四，长链一旦吸附在点核表面，由于链长较长会有更多的链段参与形变，并且形变程度相比短链更高。我们课题组 2012 年在 Kornfield 模型的基础上，提出了点核的形成会带来另外一种的效应：点核在移动过程中会发生表面诱导成核，在后边的章节中会详细介绍。<sup>[34]</sup>

### 1.3 流动场诱导的前驱体或中间相

前驱体 (precursor) 或中间相 (mesophase) 是流动场诱导结晶研究中的一个热点问题。前驱体是介于晶体和熔体之间, 具有一定有序程度的结构。近些年来同步辐射原位时间和空间分辨检测手段的发展, 为这一问题的研究提供了很多新的实验证据并加深了对这一问题的理解。关于前驱体, 主要有两个核心问题。一是前驱体是否存在。二是前驱体的结构是什么, 用什么序参数来描述。

早在 1967 年, 日本的 Katayama 课题组就给出了非晶前驱体存在的实验证据<sup>[3]</sup>。他们基于旋转阳极靶 X 射线光源的小角和宽角散射研究了纺丝过程中结构变化。结果显示在出现晶体有序之前体系已经出现了密度波动, 表明非晶前驱体的存在。意大利的 Alfonso 课题组在前驱体研究方面做了大量的工作<sup>[35-38]</sup>。他们的实验方法如下。将纤维包裹在两片高分子薄膜中, 类似于三明治结构, 在略高于熔点温度拉伸纤维对样品进行剪切。然后等温不同时间让样品松弛, 并利用最终的晶体形态来判定前驱体的松弛时间。拉伸停止之后立即降到结晶温度得到的是高密度的纤维晶, 而完全松弛的样品得到的是球晶。因此利用结晶的最终形态可以推测前驱体的松弛时间。他们发现前驱体可以在熔点以上保持几个小时时间, 且长链的添加极大地增加了其松弛时间。另外, 前驱体的松弛时间与温度符合 Arrhenius 类型的关系, 其表观活化能与链长无关<sup>[36]</sup>。基于这些实验结果, 他们推测前驱体为局部准直有序排列的链段聚集体, 其尺寸与分子量无关, 但数量取决于链长。后来, 他们用相同的方法研究了窄分散的聚苯乙烯样品, 指出前驱体的松弛时间与分子量呈 2 次方关系<sup>[37]</sup>。

美国州立大学石溪分校的 Hsiao 课题组具有同步辐射的优势, 他们的工作非常的系统和细致<sup>[9, 39-42]</sup>。Hsiao 的研究方法主要是结合同步辐射小角和广角 X 射线散射和 Linkam 剪切热台原位研究高分子在剪切流场下的结构演化。他在 2006 年发表在 Polymer 上名为 “Flow-induced shish-kebab precursor structures in entangled polymer melts” 的综述中对前驱体做了详细阐述<sup>[9]</sup>。Hsiao 指出, 综合不同体系如聚丙烯、聚乙烯以及他们共混物的小角和宽角散射结果, 表明在结晶前期会形成 shish 前驱体骨架 (scaffold of precursor)。这些 shish 前驱体骨架中包含的分子链为伸直链构象, 可能以无定形、中间相和晶体的形式存在。另外, Hsiao 的高分辨电镜结果显示一个片晶可以附生在多根 shish 而非以前认为的单个 shish 上。这说明 shish 的形成只需要 kebab 之间的部分分子链段发生蜷曲-伸展转变而不需要整链的完全伸展。

荷兰埃因霍温大学的 Peters 课题组最近几年也开展了一些关于前驱体的研究工作<sup>[43-47]</sup>。他们在略高于平衡熔点剪切双峰分布的聚乙烯样品, 并用小角和宽

角 X 射线散射观察随后的结构演化<sup>[48]</sup>。小角结果显示在剪切停止后前 6 s, shish 的散射强度是一个增加过程, 随后开始指数衰减。然而, 对应的宽角结果显示结晶度由 0 逐渐增加到 0.4% 并保持不变。这说明初始生成的 shish 前驱体的尺寸具有多分散性, 并且为非晶态。前驱体的稳定性取决于其尺寸大小, 大于一定临界尺寸的可以稳定下来并转化为结晶的 shish, 小于临界尺寸的不稳定并融解为熔体。他们进一步拟合结果表明前驱体融解的时间尺度与长链的松弛时间尺度有很好的关联性。最近, 他们结合快速 X 射线散射和双折射系统研究了聚丙烯剪切过程中和剪切停止后的结构演化<sup>[43]</sup>。结果表明在剪切速率大于  $400 \text{ s}^{-1}$  时, 结晶的 shish 核在剪切过程中就已经产生。当剪切速率大于  $240 \text{ s}^{-1}$  小于  $320 \text{ s}^{-1}$  时, 剪切过程成没有观察到 X 射线散射信号, 但是在剪切停止后生成了结晶的 shish 核。这表明剪切过程中生成了 shish 的前驱体。当剪切速率大于  $80 \text{ s}^{-1}$  小于  $160 \text{ s}^{-1}$  时, 剪切过程和剪切之后短时间内都没有观察到 X 射线散射信号, 然而双折射信号表明体系生成了取向的结构, 他们定义为“threadlike precursors”。当剪切速率小于  $80 \text{ s}^{-1}$  时, 双折射上也没有出现信号, 但是结晶动力学与静态相比有增加, 并且最终生成取向的晶体, 这种情况下他们成为“needlelike precursors”。

日本京都大学的 Kanaya 课题组最近结合同步辐射微焦点 X 射线散射和光学显微镜在名义熔点以上 (nominal melting temperature) 研究了聚苯乙烯等规共聚物及其等规和无规共混物的结晶情况<sup>[49, 50]</sup>。实验结果表明流动场下非晶无规聚苯乙烯长链的添加有利于前驱体的形成, 但无规聚苯乙烯的浓度必须高于其交叠浓度 4 倍以上才有效果。光学显微镜结果表明生成了微米尺度的前驱体, 微焦点 X 射线散射显示其结晶度只有 0.15%。常规 X 射线很难检测这么低的结晶度, 这也是为什么对前驱体中是否含有晶体一直存在争论的原因。这些晶粒在分子链轴方向的尺寸大概为 140 nm, 远大于通常片晶的厚度, 所以能在熔点以上存在。最近我们课题组利用纤维拉伸技术在聚丙烯熔体和纤维界面诱导生成预有序的富集区, 并利用上海光源微焦点 X 射线散射对其进行时间空间分辨的扫描<sup>[51]</sup>。实验结果在证实流动场能够诱导生成预有序的同时揭示了其随温度变化的特点。纤维拉伸温度低于  $165 \text{ }^{\circ}\text{C}$  时, 生成的是结晶性的晶核。纤维拉伸温度高于  $165 \text{ }^{\circ}\text{C}$  时, 生成的是非晶性的前驱体。

通常来说, 柔性链高分子形成预有序或中间相是基于其构象有序产生的刚性。de Gennes 和 Pincus 曾指出, 蜷曲-螺旋转变 (coil-helix transition) 和取向有序的耦合能够诱导向列液晶 (nematic) 相<sup>[9]</sup>。在对高分子熔体施加流动场时, 首先应该是分子链感受到外场, 诱导产生分子链内构象有序, 然后才是有序的链段如何组装成预有序或晶体。因此分子链内构象有序应该是研究前驱体的起点。然而, 大部分研究组都是采用对分子间有序敏感的研究手段如 X 射线散射等。针

对这一问题,我们课题组近年来率先引入并发展了对分子链内构象有序敏感的红外谱学技术来研究流动场诱导高分子结晶。通过研究构象有序和随后的松弛稳定化过程,我们发现不同长度的构象有序链段具有不同的演化动力学。并且提出预有序可能是分子内构象有序和分子间取向和位置有序耦合形成的液晶有序结构,建议采用构象有序和其松弛时间作为描述预有序的参量。<sup>[52-55]</sup>

## 1.4 流动场诱导高分子结晶理论

流动场诱导高分子结晶理论是在经典小分子成核理论基础上进一步发展而来的。前期的理论模型以解释应变诱导结晶为主,只考虑分子形变,不考虑应变速率、松弛等因素的影响。这个时期发展起来有 Flory<sup>[56]</sup>、Krigbaum-Roe<sup>[57]</sup>、Hong-Yeh<sup>[58]</sup>等人的理论。Doi-Edwards 的链动力学理论建立以后,Grizzuti 等人基于该理论发展了微流变模型 (Microrheological model),引入了应变速率,松弛时间,记忆函数等因素<sup>[59]</sup>。此外,还有一些经验模型将描述流动场强度的参数和自由能变化直接关联起来。然而这些模型往往只能描述某些特殊的流动场条件并且依赖于可调节的参数。本小节以 Hong-Yeh 理论<sup>[58]</sup>和微流变模型<sup>[59]</sup>为例介绍流动场诱导结晶的理论发展。

### 1.4.1 Hong-Yeh 理论

与 Turnbull-Fisher 小分子经典成核理论一样,成核的驱动力来自于晶体和熔体自由能之差。在静态条件下,成核驱动力  $\Delta f_q$ :

$$\Delta f_q = \Delta H - T\Delta S \quad (1.1)$$

$\Delta H$ 、 $\Delta S$  和  $T$  分别是静态下结晶的焓变、熵变和温度。类似地,流动场下的成核驱动力  $\Delta f_0$ :

$$\Delta f_0 = \Delta H_f - T\Delta S_f \quad (1.2)$$

$\Delta H_f$  和  $\Delta S_f$  分别是流动场下结晶的焓变和熵变。流动场和静态下结晶驱动力的差值为:

$$\Delta f_0 - \Delta f_q = (\Delta H_f - \Delta H_q) - T(\Delta S_f - \Delta S_q) \quad (1.3)$$

这个差值其实是熔体在取向状态和无规状态下自由能之差,可以简写为  $T(\Delta S_f - \Delta S_q)$  或  $T\Delta S^0$ 。因为与橡胶类似,  $\Delta H_f - \Delta H_q$  与  $T(\Delta S_f - \Delta S_q)$  相比小了三个量级。所以流动场下的成核驱动力可以写为:

$$\Delta f_0 = \Delta f_g + T\Delta S^0 \quad (1.4)$$

因为  $\Delta S^0$  是正值, 所以相比于静态情况, 流动场下成核驱动力提高了。 $\Delta S^0$  与分子形变程度相关, 可以写为分子形变的函数。

在 Turnbull-Fisher 的经典成核理论里, 成核速率可写为:

$$N = N_c \exp[-E_D/kT] \exp[-\Delta F^*/kT] \quad (1.5)$$

$E_D$  是扩散的活化能,  $N_c$  是前置因子,  $k$  是玻尔兹曼常数。 $\Delta F^*$  是形成临界核的自由能, 与核的几何形状和成核过程有关。对于均相成核, 静态下  $\Delta F^*$  和流动场下的  $\Delta F^{*0}$  可分别写为:

$$\Delta F^* = A\sigma_s^2\sigma_e / (\Delta f)^2 \quad (1.6)$$

$$\Delta F^{*0} = A\sigma_s^2\sigma_e / (\Delta f + T\Delta S^0)^2 \quad (1.7)$$

对于异相成核, 静态下  $\Delta F^*$  和流动场下的  $\Delta F^*$  可分别写为:

$$\Delta F^* = B\sigma_s\sigma_e / \Delta f \quad (1.8)$$

$$\Delta F^{*0} = B\sigma_s\sigma_e / (\Delta f + T\Delta S^0) \quad (1.9)$$

$A$  和  $B$  是几何常数, 取决于核的形状。 $\sigma_s$  是侧表面自由能,  $\sigma_e$  是端表面自由能。所以静态和流动场下均相成核时成核速率可表示为:

$$N = N_c \exp[-E_D/kT] \exp[-A\sigma_s^2\sigma_e / (\Delta f)^2 kT] \quad (1.10)$$

$$N^0 = N_c \exp[-E_D/kT] \exp[A\sigma_s^2\sigma_e / (\Delta f + T\Delta S^0)^2 kT] \quad (1.11)$$

同理, 静态和流动场下异相成核时成核速率可表示为:

$$N = N_c \exp[-E_D/kT] \exp[-B\sigma_s\sigma_e / \Delta f kT] \quad (1.12)$$

$$N^0 = N_c \exp[-E_D/kT] \exp[B\sigma_s\sigma_e / (\Delta f + T\Delta S^0) kT] \quad (1.13)$$

在高温下, 扩散的影响可以忽略。将  $\Delta f \cong (\Delta H)(\Delta T) / T_m$  和  $\Delta f_j \cong (\Delta H)(\Delta T) / T_m^0$  带入上述公式。这里  $\Delta T$  为结晶的过冷度,  $T_m$  和  $T_m^0$  分别为静态和流动场下的熔点。流动场作用下均相成核速率的增加可写为:

$$\frac{N^0}{N} = \exp \frac{A\sigma_s^2\sigma_e}{kT} \left[ \frac{1}{(\Delta f)^2} - \frac{1}{(\Delta f + T\Delta S^0)^2} \right] \quad (1.14)$$

异相成核条件下

$$\frac{N^0}{N} = \exp \frac{B\sigma_s\sigma_e}{kT} \left[ \frac{1}{\Delta f} - \frac{1}{\Delta f + T\Delta S^0} \right] \quad (1.15)$$

另外, 该理论可以推测出其他结晶参数, 比如流动场下临界核侧表面积  $va^{*0}$ , 分

子链轴方向长度（片晶厚度） $l^{*0}$ ，和平衡熔点  $T_m^0$ ：

$$va^{*0} = \frac{K_1 \sigma_s^2}{(\Delta f + T \Delta S^0)^2} \quad (1.16)$$

$$l^{*0} = \frac{K_2 \sigma_e}{\Delta f + T \Delta S^0} \quad (1.17)$$

$$\frac{1}{T_m^0} = \frac{1}{T_m} - \frac{\Delta S^0}{\Delta H} \quad (1.18)$$

$K_1$  和  $K_2$  为依赖于成核过程的常数。不同的理论中  $\Delta S^0$  的表达方式不同，列举如下：

$$\Delta S_1^0 = \frac{k \bar{N}}{2} \left[ \left( \frac{24m}{\pi} \right)^{1/2} \alpha - \left( \alpha^2 + \frac{2}{\alpha} \right) \right] \quad (\text{Flory}) \quad (1.19)$$

$$\Delta S_2^0 = \frac{k \bar{N}}{2} \left( \alpha^2 + \frac{2}{\alpha} - 3 \right) \quad (\text{Krigbaum-Roe}) \quad (1.20)$$

$$\Delta S_3^0 = \frac{k \bar{N}}{2} \left[ \left( \frac{24m}{\pi} \right)^{1/2} (\alpha - 1) \right] \quad (\text{Hong-Yeh}) \quad (1.21)$$

$\alpha$  为分子拉伸比， $m$  为每个网链上的统计链段数， $\bar{N}$  为单位体积内网链的根数。这个理论成功地预测了流动场下平衡熔点可以提高 50-100 °C，成核速率可以有数量级的提高。成核速率的提高来自于两个原因，一是流动场下临界核尺寸减小，热力学上倾向于形成更多的核。二是形成临界核所需要的能垒降低，动力学上倾向于更快地成核。

然而，上述模型只考虑流动场诱导的初始熔体熵减，没有考虑流动场诱导的成核形状和核自由能变化。比如流动场下可能诱导 shish 核，端表面自由能会发生变化；生成不同晶型，成核达到的终态不同。我们课题组结合同步辐射 X 射线散射和自制伸展流变仪研究了交联聚乙烯在近平衡态拉伸时的结晶过程，发现在不同温度区间核的形状和晶型不同。我们提出了一个改进的模型，耦合了流动场诱导成核端表面自由能变化和晶型变化。并推测近平衡条件下 shish 的生成是由临界核尺寸决定的。<sup>[60]</sup>

#### 1.4.2 微流变模型

微流变模型与 Hong-Yeh 等人的理论相似，不同点在于成核驱动力（熔体和晶体的自由能差）的表达方式。静态下  $\Delta f = \Delta f_q$ ，流动场下  $\Delta f = \Delta f_q + \Delta f_f$ 。  $\Delta f_f$  是



流动场下体系自由能的增加, 用来表征流动场的效果。基于 Doi-Edwards 理论和独立-准直近似 (independent alignment approximation),  $\Delta f_f$  可写为:

$$\Delta f_f = 2mkT \int_{-\infty}^{\infty} \dot{\mu}(t, t') A[E(t, t')] dt' \quad (1.22)$$

$\mu$  是 Doi-Edwards 理论中的记忆函数,  $A[E(t, t')]$  是表征体系形变程度的取向分布函数。对于稳态的拉伸和剪切流动, 方程 1.22 可写为:

$$\Delta f_f = 2mkT \int_{-\infty}^{\infty} \dot{\mu}(z) A(De, z) dz \quad (1.23)$$

De 为德布拉数 (Deborah number), 等于形变速率和松弛时间的乘积。对于稳态剪切:

$$A(\alpha) = \frac{1}{2} \int_0^1 \ln \left( \frac{1 + \alpha^2 \xi^2 + \sqrt{\xi^4 (\alpha^4 + 4\alpha^2) - 2\alpha^2 \xi^2 + 1}}{2} \right) d\xi \quad (1.24)$$

对于稳态单轴拉伸:

$$A(\alpha) = \ln \alpha + \frac{\tan^{-1}(\alpha^3 - 1)^{1/2}}{(\alpha^3 - 1)^{1/2}} - 1 \quad (1.25)$$

对于稳态剪切和拉伸, 方程 1.22 在小的 De 可展开为

$$\frac{\Delta f_f}{3mkT} = \frac{\pi^4}{600} De^2 \quad (1.26)$$

$$\frac{\Delta f_f}{3mkT} = \frac{\pi^4}{200} De^2 \quad (1.27)$$

同样, 在高的 De 可展开为:

$$\frac{\Delta f_f}{3mkT} \cong \ln De - 2.41 \quad (1.28)$$

$$\frac{\Delta f_f}{3mkT} = \frac{\pi^2}{12} De - 1 \quad (1.29)$$

微流变模型针对的是稳态流动, 然而大部分流动场诱导结晶实验都是阶跃应变 (step strain)。针对这个问题, 我们课题组从实验出发, 研究了阶跃应变下伸展流变对高分子结晶的影响<sup>[61]</sup>。借助松弛函数将阶跃应变对成核驱动力的贡献表达为松弛时间的函数, 成功描述了在结晶初期片晶的长周期存在增加和平台过程。微流变模型在计算  $\Delta f_f$  时基于 Doi-Edwards 链动力学理论。Doi-Edwards 理论在描述线性流变区链动力学时取得了巨大成功, 然而目前还不能很好描述非线性

流变区的现象，这也限制了微流变模型的适用范围。

## 1.5 计算机模拟在流动场诱导结晶中的作用

随着科学的高速发展，计算机模拟在研究中的地位越来越重要。计算机模拟不但能够验证已有的实验结果或理论，而且可以模拟真实实验中很难达到或不可达到的过程。不同于小分子，高分子具有多尺度的结构和多重松弛时间。根据模拟的尺度和精细程度不同，大概可以分为以下几种类型：介观尺度连续力学模拟（Macroscale continuum models）、粗粒化蒙特卡洛动力学模拟（Coarse-grained kinetic Monte Carlo）、格子空间蒙特卡洛模拟（Lattice Monte Carlo）和全分子动力学模拟（Full Molecular Dynamic simulations）。

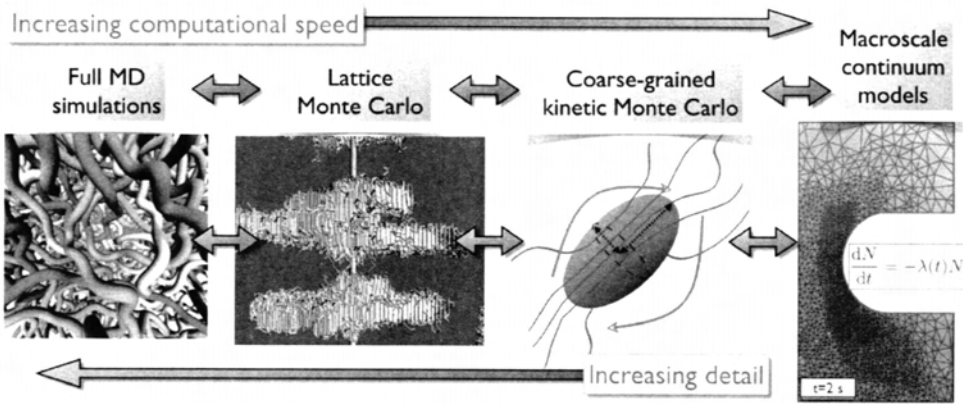


图 1.11 流动场诱导结晶中使用的不同精细程度的模拟方法。<sup>[62]</sup>

介观尺度连续力学模拟适合用于模拟复杂流动场条件，如高分子真实加工过程。这种模拟方法能够给出结晶过程信息，如成核、生长速率随时间的变化，核的密度、大小、表面积和体积等。但是这种模拟方法存在一个缺点，不能给出成核速率与分子形变的关系。相反，在模拟时，需要根据经验公式确定成核速率与流动场条件、应力张量或链拉伸的关系。尽管存在不足，但这种方法在模拟真实加工过程如注塑，挤出，纺丝等方面获得了很大成功。荷兰埃因霍温大学的 Meijer 和 Peters<sup>[63-65]</sup>，美国伊利诺州大学的 McHugh 等课题组在这方面做了大量的工作<sup>[66-68]</sup>。

格子空间蒙特卡洛模拟是将高分子的链单元限制在格子空间的格点上。分子链的运动通过链单元在格点之间滑移或跳跃来实现。这种方法显著地提高了模拟的效率，所以能够进行长链大时间尺度的模拟。链的运动可以通过微松弛模式来描述，包括两种运动方式：局部链滑移运动和单格点跳跃运动。南京大学的胡文兵课题组用该方法对流动场诱导结晶做了系统的研究<sup>[69]</sup>。他们在 2002 年的模拟

结果表明,即使只是准直的单链也能加速成核速率和诱导生成串晶结构<sup>[70]</sup>。粗粒化的蒙特卡洛模拟是指忽略高分子的具体化学结构细节,只关心分子的结构特征。英国诺丁汉大学的 Graham 课题组用粗粒化的蒙特卡洛方法在模拟流动场下的成核和晶体生长方面做了很多工作<sup>[62, 71]</sup>。

分子模拟是揭示细节程度最高的模拟,能够给出结晶对分子量、温度和流动场的依赖性。然而,分子模拟有个最大的限制是模拟的时间尺度小,一般在纳秒量级,并且分子链不能太长。所以分子模拟一般只能模拟高过冷度下短链的结晶过程。但高过冷度和低过冷度下的成核和生长机理可能不一样。日本山口大学的 Yamamoto 课题组在模拟取向的聚丙烯熔体结晶时发现,分子链的取向能够诱导一定长度的螺旋生成<sup>[72]</sup>。并且在形成稳定的晶体之前观察到有液晶中间相生成。

## 1.6 流动场诱导高分子结晶中存在的问题和挑战

经过半个多世纪高分子科研界和工业界的不断努力,目前流动场诱导高分子结晶领域已有了丰富的现象学积累,并在模型建立和理论研究方面取得了重要进展。然而,一些关键科学问题仍然没有得到很好的解决。新的实验现象的发现,对现有的理论也提出了挑战。

### 1.6.1 Shish-kebab 的形成机理

Shish-kebab 结构的形成对提高材料的性能无疑至关重要,然而其形成机理目前仍然存在争论。单链伸展 (coil-stretch transition) 的观点最初是 Keller 在研究高分子溶液中 shish-kebab 的形成机理时提出来的,将其外推到高分子熔体其实并无直接的实验证据<sup>[20]</sup>。溶液中的单链伸展来自于流体力学相互作用,然而这一作用在熔体中并不存在。Hsiao 等人的高分辨电镜结果显示一个片晶可以附生在多个 shish 上,表明可能只是片晶之间的分子链发生 coil-stretch transition<sup>[41]</sup>。Kronfield 的中子散射结果显示 shish 中不但包含长链而且含有短链,更是用 coil-stretch transition 无法解释<sup>[32]</sup>。越来越多的实验数据指向网络拉伸是熔体中 shish 形成的原因。然而由于实验手段的限制,目前很少有直接的实验证据能直接证明这一观点。新型研究手段的发展和精巧的实验设计将是解决这一问题的关键。

不管是 coil-stretch transition 还是拉伸网络模型,只是建立起了初态链构象和终态晶体结构之间的对应关系。很少有研究关注伸直的链或拉伸的网络是怎样转化为稳定的 shish 核。近年来的实验证据表明 shish 的生成可能是一个多步的过程,里面有前驱体的参与<sup>[22]</sup>。这就涉及到两个问题。前驱体有什么特性,结构

是什么？前驱体在 shish 形成中有什么作用？

### 1.6.2 非线性流变区的流动场与成核

在 高分子材料工业加工中，熔体要经历高速大应变的非线性流变。即使在基础的流动场诱导结晶研究中，晶体形态的改变和成核速率数量级的提高也需要流动场处于非线性流变区。因此，非线性流变区流动场与成核的关系至关重要。然而，至今为止我们对非线性流变区的流动场没有一个很好的认识和定义。大部分研究装置如 Linkam 剪切热台都类似于“黑匣子”，熔体被施加的流动场和设定的参数可能相去甚远。另外，这类装置大都不能获得流变信息，比如说基本的应力-应变曲线。理论方面，包括基于 Doi-Edwards 链动力学的流动场诱导结晶理论和基于分子形变的熵减理论都没有考虑非线性现象的存在。美国 Akron 大学的王十庆教授最近通过原位粒子示踪技术发现熔体在非线性流变区存在非静态松弛和屈服等现象<sup>[73]</sup>。非线性流变区的这些效应是怎么影响成核的？怎么将这些效应耦合到结晶理论中？这是流动场诱导结晶研究下一步必然要回答的问题。

### 1.6.3 流动场诱导成核的非平衡特性

流动场诱导高分子结晶是一个典型的外场驱动和动力学控制的非平衡相变。然而由于实验条件的限制，在流动场诱导结晶研究中一般只能跟踪流动场停止之后的结构演化。流动场施加过程的结构演化通常被忽略。然而越来越多的实验数据表明前驱体或晶核在流动场施加的过程中已经形成，因此成核过程信息被遗漏。而流动场诱导结晶的非平衡特性恰恰反映在成核上，因此这个问题至今没有得到很好的理解，更不要说理论上的处理。以 Flory 为代表的经典熵减模型将外场作为微扰，外场诱导的自由能的升高直接线性加和到成核驱动力上。这种近平衡的处理将其限定在平衡热力学框架内，从原理决定其不可能解释远离平衡条件下的实验现象。经典熵减模型有两个预测。一是温度-应变等效原理，降低温度和增加应变都对诱导成核的效果一样。二是熔点升高，流动场作用下成核温度提高，相当于提高了熔点。在慢速拉伸近平衡的条件下，这两个预测都已经被实验验证。然而其在高速大形变的远离平衡条件下是否适用仍然未得到证明。由于成核过程的快速动力学特性，超快结构检测手段的发展和将应用将是解决这一问题的起点和重要工具。流动场诱导成核非平衡特性的揭示和远离平衡条件下成核理论的建立将是未来流动场诱导高分子结晶的一个重要发展方向。

### 1.6.4 真实加工中加工-结构-性能的关系

流动场在调控高分子结构形态和性能方面有着巨大的潜能,但目前加工中结构形态与性能研究还存在着很多不足。一是流动成诱导结晶基础研究中的形态结构形成机理和真实加工的形态结构控制没有很好地结合起来。基础研究关心的是简单流场和模型体系下外场条件对结构的控制机理,而高分子工业界关心的是制品的形态结构和性能的关系。二是外场不能精确控制,高分子真实加工过程很难进行原位检测。高分子的加工设备非常复杂,很难与常规结构检测手段联用。并且高分子加工过程通常是在高过冷度和强流场条件下,结晶的时间很短,需要高时间分辨的检测手段。另外,商品化结构检测手段一般用于常规分析,很难用于原位检测。因此,尽管加工条件-结构-性能的关系至关重要,然而这条主链至今没有很好地建立起来。原位多尺度结构检测手段与真实加工仪器联用无疑是解决这一问题的必然选择。

## 1.7 本论文的研究内容和意义

针对上述流动场诱导高分子结晶领域的问题和挑战,本论文在技术上发展新的实验手段、研制新装备;在实验上设计模型体系(聚丙烯、双峰分布聚乙烯和聚氧化乙烯)并研究其成核结晶行为,力图推进和加深对这些问题的理解和认识。

具体开展的研究工作如下:

- 1) 针对熔体中 shish-kebab 生成机理这一问题,设计聚乙烯超高分子量长链和短链共混体系。长链的浓度高于其临界交叠浓度用来构建长链缠结网络,并选取合适的应变速率使短链发生取向而长链发生伸展。利用长链缠结分子量与其浓度的标度关系来判别体系是发生 coil-stretch transition 还是网络拉伸。通过巧妙的热历史设计来推测 shish 的形成过程。
- 2) 延续网络拉伸的观点,设计了聚氧化乙烯长短链共混模型体系。通过实验室自制伸展流变仪和同步辐射小角 X 射线散射系统研究其在流动场下的结晶行为,揭示不同流动场强度下长链网络及其浓度在对流变行为和结晶形态的影响。
- 3) 结合同步辐射小角宽角 X 射线散射和伸展流变仪,系统研究了聚丙烯在流动场下的结晶行为。发现流变上存在三个区域:小应变区、大应变区以及中间的断裂区。小应变区和大应变区在结晶动力学,成核类型方面都存在显著差异。
- 4) 发展超快检测流动场诱导结晶的方法学。结合实验室自制伸展流变仪和同步

辐射超快 X 射线散射做到了毫秒级 (30 ms) 的实验分辨。研究了聚丙烯在远离平衡条件下的成核行为,发现成核所需的临界应变在很宽的温度窗口内不随温度而改变。

5) 搭建工业挤出拉伸和小角广角 X 射线散射联用的装备。定制工业立式挤出机,结合实验室设计的四辊拉伸装置来构建片材和薄膜的工业加工环境。搭建小角和广角 X 射线散射并与挤出拉伸装备联用研究挤出加工过程中从晶格到片晶多尺度结构的演化。

基于上述研究工作,本论文的研究意义如下:

- 1) 证明了聚乙烯熔体中 shish 的形成来自于网络拉伸,并揭示从初始链构象到稳定 shish 核形成的分子图像;
- 2) 基于网络拉伸的观点提出一种新的成核模型,揭示长链网络在流动场诱导结晶中的三个效果;
- 3) 提出了非线性流变区流动场诱导结晶的“ghost”成核模型,为结晶速率数量级的提高和串晶结构的形成提供了新的解释;
- 4) 发展流变-X 射线超快检测技术,并揭示了流动场诱导成核的非均匀特性和提出一种动力学成核方式;
- 5) 设计搭建工业挤出加工和 X 射线散射联用设备,并尝试关联起加工-结构-性能的关系。

## 参考文献

- [1]. Group, P. E. M. R. Plastics-the Facts 2011 An analysis of European plastics production, demand and recovery for 2010[J]. <http://www.plasticseurope.org/>, 2011, 1-32.
- [2]. Group, P. E. M. R. Plastics-the Facts 2014 An analysis of European plastics production, demand and waste data[J]. <http://www.plasticseurope.org/>, 2014, 1-33.
- [3]. Katayama, K., Amano, T., Nakamura, K. Structural Formation during Melt Spinning Process[J]. Kolloid Z Z Polym, 1968, 226 (2): 125-&.
- [4]. Spruiell, J. E., White, J. L. Structure Development during Polymer Processing - Studies of Melt Spinning of Polyethylene and Polypropylene Fibers[J]. Polym Eng Sci, 1975, 15 (9): 660-667.
- [5]. Peterlin, A. Drawing and Extrusion of Semicrystalline Polymers[J]. Colloid Polym Sci, May,

1987, 265 (5): 357-382.

[6]. Samon, J. M., Schultz, J. M., Wu, J., etc. Study of the structure development during the melt spinning of nylon 6 fiber by on-line wide-angle synchrotron x-ray scattering techniques[J]. *J Polym Sci Pol Phys*, Jun 15, 1999, 37 (12): 1277-1287.

[7]. Janeschitz-Kriegl, H., Ratajski, E. Kinetics of polymer crystallization under processing conditions: transformation of dormant nuclei by the action of flow[J]. *Polymer*, 2005, 46 (11): 3856-3870.

[8]. Janeschitz-Kriegl, H., Ratajski, E., Stadlbauer, M. Flow as an effective promotor of nucleation in polymer melts: A quantitative evaluation[J]. *Rheol Acta*, Jul, 2003, 42 (4): 355-364.

[9]. Somani, R. H., Yang, L., Zhu, L., etc. Flow-induced shish-kebab precursor structures in entangled polymer melts[J]. *Polymer*, 2005, 46 (20): 8587-8623.

[10]. Chen, Y. H., Zhong, G. J., Lei, J., etc. In Situ Synchrotron X-ray Scattering Study on Isotactic Polypropylene Crystallization under the Coexistence of Shear Flow and Carbon Nanotubes[J]. *Macromolecules*, Oct 25, 2011, 44 (20): 8080-8092.

[11]. Sun, X., Li, H., Wang, J., etc. Shear-induced interfacial structure of isotactic polypropylene (iPP) in iPP/fiber composites[J]. *Macromolecules*, Dec 12, 2006, 39 (25): 8720-8726.

[12]. van Erp, T. B., Balzano, L., Peters, G. W. M. Oriented Gamma Phase in Isotactic Polypropylene Homopolymer[J]. *ACS Macro Letters*, May, 2012, 1 (5): 618-622.

[13]. Kornfield, J. A., Kumaraswamy, G., Issaian, A. M. Recent advances in understanding flow effects on polymer crystallization[J]. *Ind Eng Chem Res*, Dec 11, 2002, 41 (25): 6383-6392.

[14]. Fernandez-Ballester, L., Thurman, D. W., Zhou, W., etc. Effect of Long Chains on the Threshold Stresses for Flow-Induced Crystallization in iPP: Shish Kebabs vs Sausages[J]. *Macromolecules*, 2012, 120802070137006.

[15]. Blackadder, D. A., Schleini, Hm. Effect of Ultrasonic Radiation on Crystallization of Polyethylene from Dilute Solution[J]. *Nature*, 1963, 200 (490): 778-&.

[16]. Vanderheijde, H. B. Whisker-Like Growth of Polyoxymethylene from Solution[J]. *Nature*, 1963, 199 (489): 798-&.

[17]. 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 Z Polym*, 1965, 205 (2): 160-&.

[18]. Mackley, M. Stretching polymer chains[J]. *Rheol Acta*, May, 2010, 49 (5): 443-458.

[19]. Pennings, A. J., Vanderma, Jm, Kiel, A. M. Hydrodynamically Induced Crystallization of Polymers from Solution .3. Morphology[J]. *Kolloid Z Z Polym*, 1970, 237 (2): 336-&.

[20]. Keller, A., Kolnaar, J. W. H. Chain extension and orientation: Fundamentals and relevance to

- processing and products[J]. Progress in Colloid & Polymer Science, 1993, 92 81-102.
- [21]. Smook, J., Pennings, A. J. Elastic Flow Instabilities and Shish-Kebab Formation during Gel-Spinning of Ultrahigh Molecular-Weight Polyethylene[J]. J Mater Sci, 1984, 19 (1): 31-43.
- [22]. 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.
- [23]. 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.
- [24]. Liedauer, S., Eder, G., Janeschitzkriegl, H. On the Limitations of Shear-Induced Crystallization in Polypropylene Melts[J]. Int Polym Proc, Sep, 1995, 10 (3): 243-250.
- [25]. Janeschitz-Kriegl, H. Some remarks on flow induced crystallization in polymer melts[J]. Journal of Rheology, 2013, 57 (4): 1057.
- [26]. Mackley, M. R., Keller, A. Flow Induced Crystallization of Polyethylene Melts[J]. Polymer, 1973, 14 (1): 16-20.
- [27]. Degennes, P. G. Coil-Stretch Transition of Dilute Flexible Polymers under Ultrahigh Velocity-Gradients[J]. Journal of Chemical Physics, 1974, 60 (12): 5030-5042.
- [28]. Zhang, C. G., Hu, H. Q., Wang, D. J., etc. In situ optical microscope study of the shear-induced crystallization of isotactic polypropylene[J]. Polymer, Sep 8, 2005, 46 (19): 8157-8161.
- [29]. Zhang, C., Hu, H., Wang, X., etc. Formation of cylindrite structures in shear-induced crystallization of isotactic polypropylene at low shear rate[J]. Polymer, 2007, 48 (4): 1105-1115.
- [30]. Yan, T., Zhao, B., Cong, Y., etc. Critical Strain for Shish-Kebab Formation[J]. Macromolecules, 2010, 43 (2): 602-605.
- [31]. Liu, D., Tian, N., Cui, K., etc. 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.
- [32]. Kimata, S., Sakurai, T., Nozue, Y., etc. Molecular basis of the shish-kebab morphology in polymer crystallization[J]. Science, May 18, 2007, 316 (5827): 1014-7.
- [33]. Seki, M., Thurman, D. W., Oberhauser, J. P., etc. Shear-mediated crystallization of isotactic polypropylene: The role of long chain-long chain overlap[J]. Macromolecules, Mar 26, 2002, 35 (7): 2583-2594.
- [34]. Cui, K., Meng, L., Tian, N., etc. Self-Acceleration of Nucleation and Formation of Shish in Extension-Induced Crystallization with Strain Beyond Fracture[J]. Macromolecules, 2012, 45 (13): 5477-5486.



- [35].Cavallo, D., Azzurri, F., Balzano, L., etc. Flow Memory and Stability of Shear-Induced Nucleation Precursors in Isotactic Polypropylene[J]. *Macromolecules*, 2010, 43 (22): 9394-9400.
- [36].Azzurri, F., Alfonso, G. C. Lifetime of shear-induced crystal nucleation precursors[J]. *Macromolecules*, Mar 8, 2005, 38 (5): 1723-1728.
- [37].Azzurri, F., Alfonso, G. C. Insights into formation and relaxation of shear-induced nucleation precursors in isotactic polystyrene[J]. *Macromolecules*, Feb 26, 2008, 41 (4): 1377-1383.
- [38].Gutierrez, M. C. G., Alfonso, G. C., Riekel, C., etc. Spatially resolved flow-induced crystallization precursors in isotactic polystyrene by simultaneous small- and wide-angle X-ray microdiffraction[J]. *Macromolecules*, Jan 27, 2004, 37 (2): 478-485.
- [39].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*, Jul 8, 2008, 41 (13): 4766-4776.
- [40].Zuo, F., Keum, J. K., Yang, L., etc. Thermal stability of shear-induced shish-kebab precursor structure from high molecular weight polyethylene chains[J]. *Macromolecules*, Mar 21, 2006, 39 (6): 2209-2218.
- [41].Hsiao, B., Yang, L., Somani, R., etc. Unexpected Shish-Kebab Structure in a Sheared Polyethylene Melt[J]. *Physical Review Letters*, 2005, 94 (11).
- [42].Yang, L., Somani, R. H., Sics, I., etc. Shear-induced crystallization precursor studies in model polyethylene blends by in-situ rheo-SAXS and rheo-WAXD[J]. *Macromolecules*, Jun 29, 2004, 37 (13): 4845-4859.
- [43].Ma, Z., Balzano, L., Portale, G., etc. Flow induced crystallization in isotactic polypropylene during and after flow[J]. *Polymer*, 2014, 55 (23): 6140-6151.
- [44].Ma, Z., Balzano, L., van Erp, T., etc. Short-Term Flow Induced Crystallization in Isotactic Polypropylene: How Short Is Short?[J]. *Macromolecules*, 2013, 46 (23): 9249-9258.
- [45].Ma, Z., Balzano, L., Peters, G. W. M. Pressure Quench of Flow-Induced Crystallization Precursors[J]. *Macromolecules*, 2012, 45 (10): 4216-4224.
- [46].Balzano, L., Rastogi, S., Peters, G. Self-Nucleation of Polymers with Flow: The Case of Bimodal Polyethylene[J]. *Macromolecules*, 2011, 44 (8): 2926-2933.
- [47].Balzano, L., Rastogi, S., Peters, G. W. M. Crystallization and Precursors during Fast Short-Term Shear[J]. *Macromolecules*, 2009, 42 (6): 2088-2092.
- [48].Balzano, L., Kukalyekar, N., Rastogi, S., etc. Crystallization and Dissolution of Flow-Induced Precursors[J]. *Physical Review Letters*, 2008, 100 (4).
- [49].Deng, C., Fujiwara, T., Polec, I., etc. Precursor of Shish-Kebab in Atactic Polystyrene/Isotactic Polystyrene Blend above Nominal Melting Temperature[J]. *Macromolecules*,

2012, 45 (11): 4630-4637.

[50].Kanaya, T., Polec, I. A., Fujiwara, T., etc. Precursor of Shish-Kebab above the Melting Temperature by Microbeam X-ray Scattering[J]. *Macromolecules*, 2013, 46 (8): 3031-3036.

[51].Su, F., Zhou, W., Li, X., etc. Flow-Induced Precursors of Isotactic Polypropylene: An In Situ Time and Space Resolved Study with Synchrotron Radiation Scanning X-ray Microdiffraction[J]. *Macromolecules*, 2014, 47 (13): 4408-4416.

[52].An, H. N., Zhao, B. J., Ma, Z., etc. Shear-induced conformational ordering in the melt of isotactic polypropylene[J]. *Macromolecules*, Jul 10, 2007, 40 (14): 4740-4743.

[53].Byelov, D., Panine, P., de Jeu, W. H. Shear-induced smectic order in isotactic polypropylene revisited[J]. *Macromolecules*, Jan 23, 2007, 40 (2): 288-289.

[54].An, H. N., Li, X. Y., Geng, Y., etc. Shear-induced conformational ordering, relaxation, and crystallization of isotactic polypropylene[J]. *J Phys Chem B*, Oct 2, 2008, 112 (39): 12256-12262.

[55].Geng, Y., Wang, G. L., Cong, Y. H., etc. Shear-Induced Nucleation and Growth of Long Helices in Supercooled Isotactic Polypropylene[J]. *Macromolecules*, Jul 14, 2009, 42 (13): 4751-4757.

[56].Flory, P. J. Thermodynamics of Crystallization in High Polymers. I. Crystallization Induced by Stretching[J]. *The Journal of chemical physics*, 1947, 15 (6): 397.

[57].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-&.

[58].Yeh, G. S. Y., Hong, K. Z. Strain-Induced Crystallization .3. Theory[J]. *Polym Eng Sci*, 1979, 19 (6): 395-400.

[59].Coppola, S., Grizzuti, N., Maffettone, P. L. Microrheological modeling of flow-induced crystallization[J]. *Macromolecules*, Jul 3, 2001, 34 (14): 5030-5036.

[60].Liu, D., Tian, N., Huang, N., etc. Extension-Induced Nucleation under Near-Equilibrium Conditions: The Mechanism on the Transition from Point Nucleus to Shish[J]. *Macromolecules*, 2014, 47 (19): 6813-6823.

[61].Tian, N., Zhou, W., Cui, K., etc. Extension Flow Induced Crystallization of Poly(ethylene oxide)[J]. *Macromolecules*, 2011, 44 (19): 7704-7712.

[62].Graham, R. S. Modelling flow-induced crystallisation in polymers[J]. *Chem Commun (Camb)*, Apr 7, 2014, 50 (27): 3531-45.

[63].Vleeshouwers, S., Meijer, H. E. H. A rheological study of shear induced crystallization[J]. *Rheol Acta*, Sep-Oct, 1996, 35 (5): 391-399.

[64].van Meerveld, J., Peters, G. W. M., Hutter, M. Towards a rheological classification of flow induced crystallization experiments of polymer melts[J]. *Rheol Acta*, Dec, 2004, 44 (2): 119-134.

- [65].Roosmond, P. C. A model for flow-enhanced nucleation based on cylindrical dormant precursors[J]. 2010.
- [66].McHugh, A. J., Yung, W. S. Strain-Induced Crystallization of Swollen, Crosslinked Polyethylene[J]. J Polym Sci Pol Phys, Jan 30, 1989, 27 (2): 431-442.
- [67].Doufas, A. K., McHugh, A. J., Miller, C. Simulation of melt spinning including flow-induced crystallization - Part I. Model development and predictions[J]. J Non-Newton Fluid, Aug 10, 2000, 92 (1): 27-66.
- [68].Doufas, A. K., Dairanieh, I. S., McHugh, A. J. A continuum model for flow-induced crystallization of polymer melts[J]. Journal of Rheology, 1999, 43 (1): 85.
- [69].Nie, Y., Gao, H., Wu, Y., etc. Thermodynamics of strain-induced crystallization of random copolymers[J]. Soft Matter, 2014, 10 (2): 343.
- [70].Hu, W. B., Frenkel, D., Mathot, V. B. F. Simulation of shish-kebab crystallite induced by a single prealigned macromolecule[J]. Macromolecules, Sep 10, 2002, 35 (19): 7172-7174.
- [71].Graham, R. S. Molecular modelling of flow-induced crystallisation in polymers[J]. Journal of Engineering Mathematics, 2010, 71 (3): 237-251.
- [72].Yamamoto, T. Molecular Dynamics of Crystallization in a Helical Polymer Isotactic Polypropylene from the Oriented Amorphous State[J]. Macromolecules, 2014, 47 (9): 3192-3202.
- [73].Tapadia, P., Ravindranath, S., Wang, S.-Q. Banding in Entangled Polymer Fluids under Oscillatory Shearing[J]. Physical Review Letters, 2006, 96 (19).

## 第2章 串晶核形成的动力学过程

### 2.1 引言

流动场诱导高分子结晶不仅具有重要的科研意义,而且具有重要的工业价值。在绝大部分的高分子材料加工过程中,都不可避免地要引入流动场。流动场可以影响材料的形态结构进而决定其最终的使用性能<sup>[1, 2]</sup>。流动场作用下最明显的形态变化是从无规取向的球晶到高度取向的串晶(shish-kebab)的转变,这种转变可以显著提高材料的强度和刚度<sup>[3-7]</sup>。Shish-kebab由两部分组成,中间的串晶核shish和附生生长的盘状片晶kebab。尽管发现shish-kebab结构已经有了几十年的时间,然而其形成机理目前仍然不清楚并在争论之中。

目前对shish-kebab的形成机理有两种主要的观点:蜷曲-伸展转变(coil-stretch transition, CST)<sup>[8]</sup>和拉伸网络模型(stretched network model, SNM)<sup>[9]</sup>。CST是de Gennes在研究高分子稀溶液链动力学时提出来的<sup>[10]</sup>。Keller通过双折射实验首先证实了CST的存在,然后用它来解释溶液中shish-kebab的形成<sup>[11]</sup>。由于熔体中和溶液中形成的shish-kebab结构类似,所以Keller把溶液中的观点外推到熔体,即熔体中shish-kebab的形成也来自于CST<sup>[8, 12]</sup>。CST模型认为,流动场下伸展的长链转化成了shish核,蜷曲的短链结晶形成了kebab。随后,长短链共混物(也就是在短链基体中添加一部分长链)被广泛地用来研究shish-kebab的形成机理<sup>[13-21]</sup>。但是需要说明的是,CST其实是在研究稀溶液链动力学时提出来的,其发生的原因是由于存在流体力学相互作用。然而在高分子熔体中,这种相互作用并不存在,因此熔体的shish-kebab的形成也来自于CST缺乏物理依据。Kronfield的研究结果显示shish中同时包含长短链,证明了CST在熔体中并不适用<sup>[4]</sup>。长短链共混物中shish形成的一个先决条件是长链浓度要高于其临界交叠浓度,这暗示着流动场下长链应该作为一个缠结网络整体形变(SNM)而不是单链拉伸(CST)<sup>[15, 17, 22]</sup>。此外,近年来的原位流变-小角和光学结果也似乎符合网络拉伸的观点<sup>[23-25]</sup>。然而,由于实验条件的限制,目前还缺乏SNM是熔体中shish形成的直接实验证据。

不管是CST还是SNM,都仅仅是建立起初始链构象和最终晶体形态的对应关系。然而很少有研究关心伸展的链或拉伸的网络是怎样转化成shish的。由于动力学上快速的特点,这个过程很难研究。但是流动场诱导的结构演化(如shish或先驱体)对温度和流场强度的依赖关系或许可以反应出这个过程的一些

本质特征。记忆效应实验表明流动场诱导的结构在过热熔体中可以存在几个小时，并且其寿命和温度的关系符合 Arrhenius 类型的松弛模型<sup>[26, 27]</sup>。原位 X 射线散射结果显示生成了先驱体，且其稳定性和尺寸有关<sup>[5]</sup>。最近的超快 X 射线散射和光学显微镜结果也进一步证实了 shish 的形成过程中存在先驱体<sup>[28-31]</sup>。尽管越来越多的实验结果表明从链构象到 shish 核是一个非直接的转化过程，然而由于缺乏系统有效的证据，这个过程仍然没有得到很好的理解。Shish 的形成机理可以具体细化为两个问题：(i) 熔体中 shish 的形成是来自于 CST 还是 SNM？(ii) 分子链是怎样从初始的蜷曲构象转化成最终稳定的 shish 核？回答这个长期存在的难题需要精巧的实验设计和合适的实验装置。

在本章工作中，我们制备了线性聚乙烯 (PE) 超高分子量 (UHMW) 长链和低分子量短链 (LMW) 的共混物，在流动场下只有 UHMW 组分满足发生链拉伸 (chain stretch) 的条件，而链拉伸是形成 shish 的一个前提。我们巧妙地应用 UHMW 组分缠结点之间的分子量与浓度的标度关系来判别 shish 的生成是来源于 SNM 还是 CST。如果是来源于 SNM，UHMW 组分缠结分子量被拉伸所需的应变也应该满足这个标度关系。由于 CST 和 SNM 对 UHMW 组分浓度的依赖性不同，所以可以通过 shish 形成的临界应变来判定 CST 和 SNM 的适用性。Shish 形成的临界应变可以通过结合我们实验室自制的伸展流变仪和同步辐射小角 X 射线散射 (SAXS) 得到。在实验中我们选择了一个高的拉伸温度来抑制晶体的生长，目的是为了突显流动场诱导产生晶核的特点。Shish 的形成过程可以通过在巧妙设计的热历史中的结构演化来推测，不同的应变对应着 shish 形成的不同阶段。我们的结果显示 shish 生成的临界应变随 UHMW 组分浓度的增加而降低，并且与 SNM 符合的很好。此外，我们还发现存在三种类型的 shish，对应着形成稳定 shish 核的三个阶段。

## 2.2 实验部分

### 2.2.1 样品制备

本实验中选用的 LMW PE 的数均 ( $M_n$ ) 和重均 ( $M_w$ ) 分子量分别是 42 kg/mol 和 823 kg/mol，UHMW PE 的重均分子量是 6000 kg/mol。选择宽分布 LMW PE 的目的是为了满足熔体拉伸的强度要求，我们会在讨论部分证明这并不影响对结果的分析。LMW PE 和 UHMW PE 通过溶液共混来达到分子级别的混合。溶液共混的程序如下：LWM PE 和 UHMW PE 的混合物首先加入到二甲苯中，然后在氮气的氛围 130 °C 下连续搅拌 1.5 小时形成均匀溶液。把混合好的均匀溶液边

搅拌边倒入到冷的甲醇中。将得到的沉淀物过滤并放置在 80 °C 的真空烘箱中 3 天以消除残存的溶剂。纯的 LMW PE 也通过相同的共混程序处理作为参比样品。所有添加 UHMW PE 的共混样品中 UHMW PE 的浓度 (1 wt%, 2 wt%, 5 wt% 和 10 wt%) 都高于其临界交叠浓度 ( $c^*$ ), 目的是为了在 LMW PE 的基体中构建 UHMW PE 的缠结网络。根据已经发表的数据, 当  $M_w$  为 4800 kg/mol 时  $c^*$  是 0.028%<sup>[23]</sup>。干燥后的共混物在 180 °C 下通过真空压片机制成 1 mm 厚度的薄片, 然后裁剪成尺寸为  $30 \times 18 \times 1 \text{ mm}^3$  的样品用于伸展实验。为了便于说明, 在下面的分析中分别用 B0, B1, B2, B5 和 B10 来代表 UHMW PE 浓度为 0 wt%, 1 wt%, 2 wt%, 5 wt% 和 10 wt% 的样品。

### 2.2.2 装置介绍

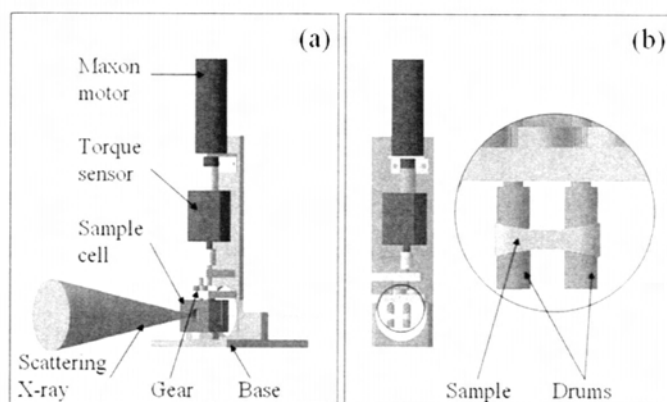


图 2.1 (a) 伸展流变仪与小角 X 射线散射联用的三维示意图。(b) 拉伸装置部分示意图和拉伸模块的局部放大图<sup>[32]</sup>。

我们实验室自制的伸展流变仪可以提供一个精确定义的伸展流场和热历史。图 2.1 是该装置的示意图, 其详细描述参见我们前期发表的文章<sup>[32]</sup>。该装置设计类似商品化的 Sentmanat 流变仪, 对样品施加拉伸时得到的是 Hencky strain (真应变)。样品固定在由电机驱动通过齿轮反向转动的两个辊轴上。拉伸过程中受拉伸样品的长度不变, 等于两轴的中心距 ( $L_0$ )。当辊轴的拉伸速度  $v$  不变时, 拉伸的应变速率  $\dot{\epsilon} = \Delta L/L_0 = 2v/L_0$  也保持不变。通过该伸展流变仪, 不但能够精确控制应变和应变速率, 而且可以获得样品在形变过程及其后的应力信息。此外, 该装置可以方便地与 X 射线散射联用。原位时间分辨 SAXS 实验在上海光源 (SSRF) 小角光束站 (BL16B) 开展。X 射线的波长为 0.124 nm, 样品到探测器的距离为 5400 mm。样品结晶完全后在 SSRF BL16B 进行离线宽角测试 (WAXS), 波长同样为 0.124 nm, 样品到探测器的距离为 150 mm。SAXS 和 WAXS 测试所用探

测器同为二维 Mar165 CCD，探测面积为  $2048 \times 2048$  像素，像素点大小为  $80 \mu\text{m}$ 。时间分辨 SAXS 数据采集时间为 15 s，离线 WAXS 数据采集时间为 60 s。二维散射图像通过欧洲同步辐射光源的 Fit2D 软件进行分析<sup>[33]</sup>。

### 2.2.3 实验步骤

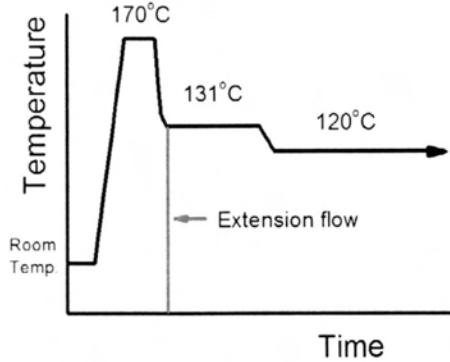


图 2.2 对样品施加的热-机械史示意图。

首先将样品用夹具固定在拉伸装置的辊轴上，加热到  $170^\circ\text{C}$  并保持 10 分钟消除热历史。然后对样品施加如图 2.2 所示的热-机械史。这个过程可以分为以下三个步骤。首先将消除热历史的熔体降温到  $131^\circ\text{C}$ ，对样品施加一个预设定的应变和应变速率。对于每一个 UHMW 组分浓度的样品，应变速率固定在  $3.14 \text{ s}^{-1}$ ，应变从 0 改变到 3.5。然后将样品保持在  $131^\circ\text{C}$  等温 1800 s，观察其结构演化。等温过程之后，将样品降到  $120^\circ\text{C}$  等温结晶。实验过程中温度的误差为  $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 。样品腔中通过流通氮气来保证温度均匀性和防止样品降解。

### 2.2.4 数据处理方法

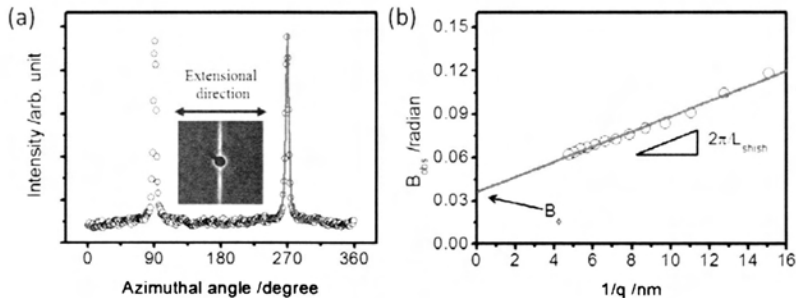


图 2.3 (a) 对 SAXS streak 散射信号方位角积分曲线进行洛仑兹拟合的一个示例。流动场方向是水平方向。(b) 方位角宽度  $B_{\text{obs}}$  与  $1/q$  的函数，用来求取 shish 的平均长度 ( $L_{\text{shish}}$ ) 和取向参数 ( $B_0$ )。

所有的 SAXS 数据首先进行散射背底、同步辐射光强波动和探测器空间扭曲校正。然后将 2D SAXS 散射图进行如图 2.7a 所示的扇形积分, 得到散射强度  $I(q)$  与  $q = 4\pi \sin \theta / \lambda$  的函数。 $q$  是散射矢量的模,  $2\theta$  是散射角,  $\lambda$  是波长。积分强度  $I_{\text{int}}$  可以通过加和所有探测范围的  $I(q)$  得到:  $I_{\text{int}} = \int I(q) dq$ 。Shish 在拉伸停止时的相对含量定义为  $\phi_{\text{shish}} = (I_{\text{int}}^{\text{eq}}(0) - I_{\text{int}}^{\text{bg}}) / I_{\text{int}}^{\text{bg}}$ 。 $I_{\text{int}}^{\text{eq}}(0)$  是拉伸停止时赤道区域的积分强度,  $I_{\text{int}}^{\text{bg}}$  是背底散射强度。赤道(equatorial section)和子午线区域(meridional section)散射积分强度的相对变化定义为  $\Delta I = (I_{\text{int}}(t) - I_{\text{int}}(0)) / (I_{\text{int}}(0) - I_{\text{int}}^{\text{bg}})$ , 这里  $I_{\text{int}}(t)$  是时间为  $t$  时的赤道 ( $I_{\text{int}}^{\text{eq}}(t)$ ) 或子午线区域 ( $I_{\text{int}}^{\text{me}}(t)$ ) 散射积分强度。Shish 的长度和取向度可以通过如兰德条纹方法 (Ruland streak method) 来分析<sup>[6, 34]</sup>。Shish 在小角散射上的散射信号为条纹状 (streak), 其方位角积分宽度来自于两部分的贡献: shish 的平均长度 ( $L_{\text{shish}}$ ) 和取向 ( $B_{\phi}$ )。因此实验上测得的 streak 方位角宽度是 shish 长度和取向的函数。如果 streak 的方位角积分曲线符合高斯分布 (Gaussian profile), 这个函数关系式可表达为:

$$B_{\text{obs}}^2(q) = \frac{4\pi^2}{L_{\text{shish}}^2 q^2} + B_{\phi}^2 \quad (2.1)$$

如果 streak 的方位角积分曲线符合洛伦兹分布 (Lorentzian profile), 这个函数关系式可表达为:

$$B_{\text{obs}}(q) = \frac{2\pi}{L_{\text{shish}} q} + B_{\phi} \quad (2.2)$$

这里,  $B_{\text{obs}}(q)$  代表  $q$  处 streak 的方位角积分宽度。如图 2.3a 所示, 我们的实验结果符合洛伦兹分布。基于上述方程, 可以求取  $L_{\text{shish}}$  和  $B_{\phi}$ 。图 2.3b 给出了计算这两个参数的一个示例。



## 2.3 实验结果

### 2.3.1 流变数据

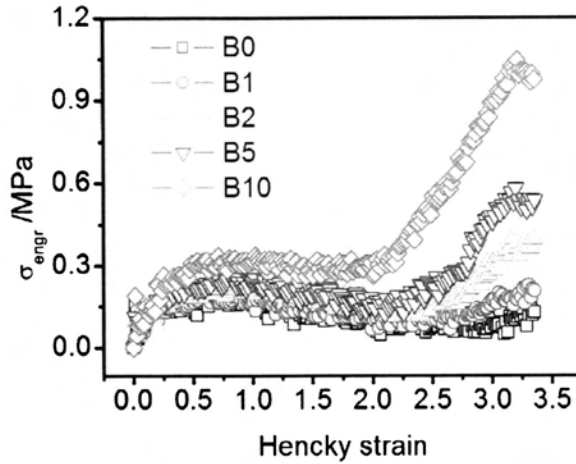


图 2.4 131 °C 时不同 UHMW 组分浓度的共混物工程应力 ( $\sigma_{\text{engr}}$ ) 随真应变 (Hencky strain) 的变化趋势。

图 2.4 给出 131 °C 时的流变数据，也就是不同 UHMW 浓度 (B0, B1, B2, B5 和 B10) 在拉伸过程中的工程应力-真应变曲线。对于 B0 样品，应力演化可分为三个阶段。首先应力随应变几乎线性增加，到达最大值后有一个衰减过程，随后出现了应力的二次上升 (stress-upturn)。其他 UHMW 组分浓度的样品应力演化趋势和 B0 类似，但是应力的大小和 stress-upturn 发生的临界应变受 UHMW 组分浓度的影响。举例来说，B0 样品拉伸过程中的最大应力和出现 stress-upturn 的临界应变分别是 0.14 MPa 和 2.9。而对 B10 样品，这两个参数分别为 1.05 MPa 和 2.0。Stress-upturn 的出现表明在拉伸过程中体系的粘度发生了变化，可能是由于分子链发生了拉伸 (chain stretch)。链拉伸是 shish 形成的一个前提条件。同时，stress-upturn 发生的临界应变也随 UHMW 组分浓度的增加而逐渐减低。

### 2.3.2 Shish 生成的临界应变

拉伸过程中发生了链拉伸的推测被 SAXS 测试中出现了 shish 散射信号所证实。Shish 的出现可以作为一个指纹来鉴定体系中曾经发生了链拉伸。图 2.5 给出了拉伸停止时不同应变和不同 UHMW 组分浓度样品的散射信号。以红色的虚线为界，散射信号可以分为两种类型。在红色虚线的右边，垂直于拉伸方向出现了 streak 散射，表明体系中生成了比熔体密度高的棒状结构，这是 shish 形成的

一个特征信号。在从 B0 到 B10 所有样品中都观察到了 shish 的散射信号，只是生成 shish 的临界应变随 UHMW 组分浓度增加而降低。对于 B0 样品，shish 出现的应变是 2.7，对 B5 样品这一数值降到了 1.8。在应变为 2.7 时 B0 样品的 streak 散射信号尽管能够辨别但是非常微弱，相同应变时 B5 样品的 streak 散射信号则非常明显。在红色虚线左边 2D SAXS 图只有弥散的散射，是无规熔体的典型散射信号。

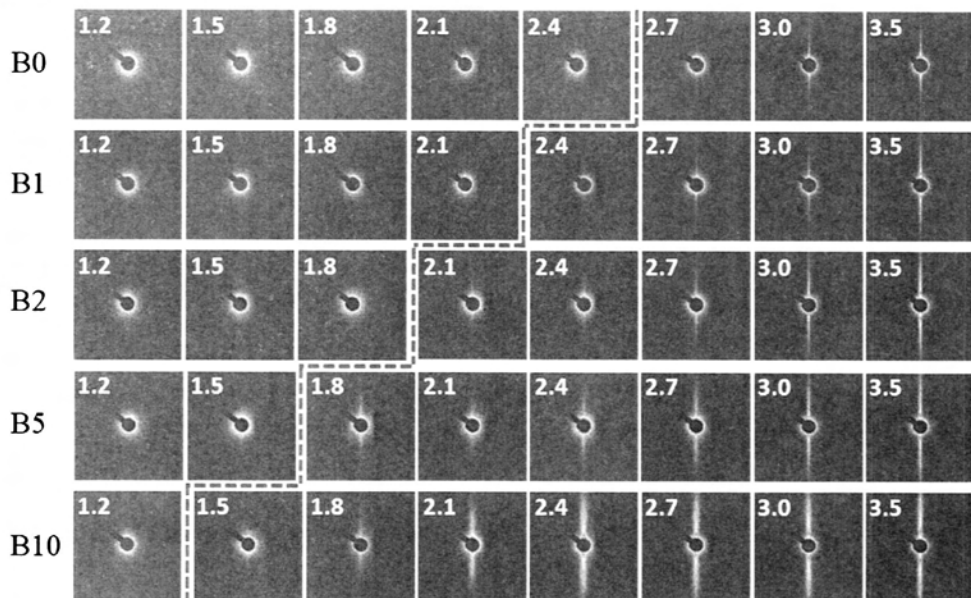


图 2.5 131 °C 拉伸停止时不同 UHMW 组分浓度和应变的 2D SAXS 散射图。散射图左上方的数字代表对样品施加的应变。红色的虚线用于指示 shish 生成的边界。

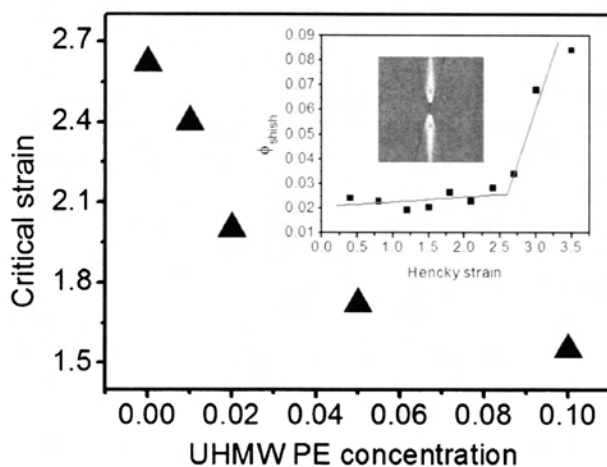


图 2.6 131 °C 不同 UHMW 组分浓度下 shish 生成的临界应变。内插的图形给出 shish 生成临界应变的求取方法。

基于 2.2.4 部分描述的实验方法，拉伸停止时 shish 的相对含量  $\phi_{\text{shish}}$  可由 2D 散射图的 streak 信号得到。将  $\phi_{\text{shish}}$  随应变的变化作图可精确得到 shish 生成的临界应变。图 2.6 的插图给出这种采用切线相交求取临界应变的方法。Shish 生成的临界应变随 UHMW 组分的浓度增加而降低，与 stress-upturn 出现的临界应变演化趋势一致，但数值略小。例如，对 B0 和 B10 样品，shish 出现的临界应变分别为 2.6 和 1.6，而相应的 stress-upturn 出现的临界应变分别为 2.9 和 2.0。

### 2.3.3 三种类型的 shish

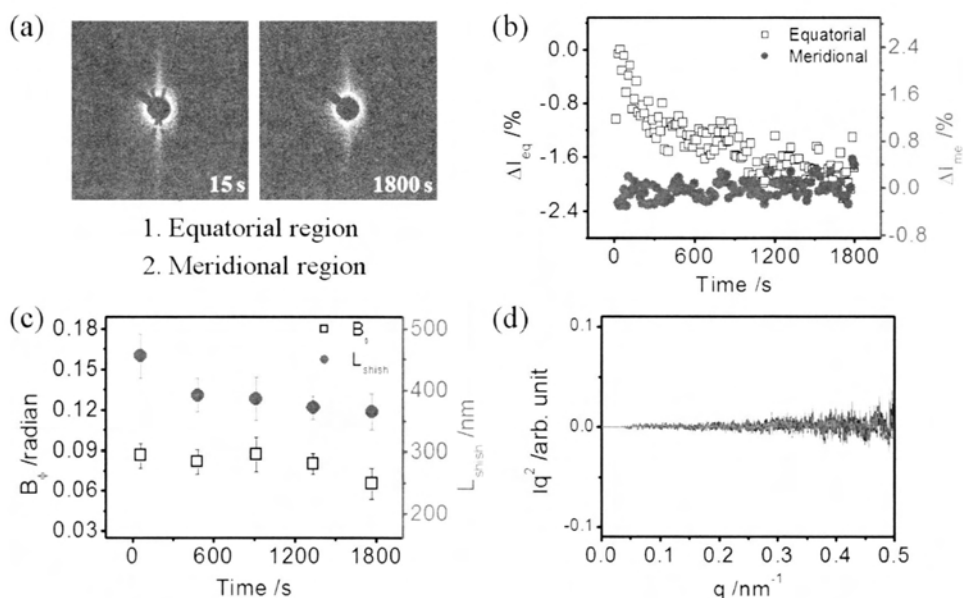


图 2.7 B5 样品应变为 2.4 时在 131 °C 等温过程的 SAXS 数据。(a) 在等温开始和结束时的 2D 散射图。红色的虚线用来定义赤道和子午线区域。等温过程中 (b) 赤道和子午线区域相对积分强度 ( $\Delta I_{\text{eq}}$  和  $\Delta I_{\text{mer}}$ ), (c) shish 的平均长度 ( $L_{\text{shish}}$ ) 和取向 ( $B_{\phi}$ ), 以及 (d) 1D SAXS 强度曲线随时间的演化。1D SAXS 强度曲线中无定形部分被扣除。

UHMW 组分浓度一定时，尽管 shish 在不同的应变下都能生成，然而其结构是随着应变变化的。根据在 131 °C 等温过程的结构演化数据，可以定义出三种类型的 shish，分别命名为 Type I, Type II 和 Type III。对于同一种类型的 shish，其在不同浓度下的结构演化行为类似，因此以 B5 样品作为示例来介绍这三种类型 shish 的特征。图 2.7 给出 B5 样品应变为 2.4 时在 131 °C 等温的数据用来说明 Type I shish 的特点。对比等温开始 (15 s) 和停止时 (1800 s) 的 2D SAXS 散射图可以看出，等温过程中除了 streak 散射强度略有衰减之外，没有其他明显的变

化。基于 2D SAXS 散射图和 2.2.4 部分的计算方法，可以得出赤道 ( $\Delta I_{eq}$ ) 和子午线区域 ( $\Delta I_{me}$ ) 的相对积分强度变化。的确，代表 shish 散射强度的  $\Delta I_{eq}$  随等温时间呈衰减趋势，在等温结束时衰减量约为 2.0%。如图 2.7c 所示， $\Delta I_{eq}$  的衰减伴随着 shish 长度的降低， $L_{shish}$  从初始的 456 nm 降为 365 nm。2D SAXS 散射图表明即使在 1800 s 时体系也没有生成片层结构(图 2.7a)。图 2.7d 的一维 SAXS 散射强度曲线没有观察到极大值也进一步证实了这个说法。这里需要注意的是，在图 2.7d 中为了使新生成的结构信号更加明显，1D SAXS 曲线中熔体的散射信号被扣除。在等温过程中，尽管  $\Delta I_{eq}$  随时间衰减，但  $\Delta I_{me}$  基本保持不变。

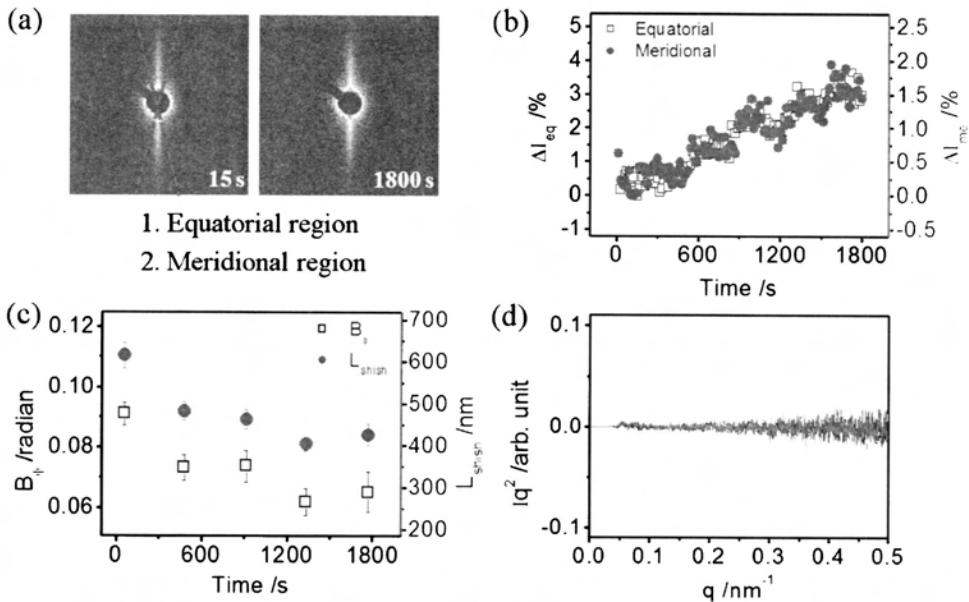


图 2.8 B5 样品应变为 2.7 时在 131 °C 等温过程的 SAXS 数据。(a) 在等温开始和结束时的 2D 散射图。等温过程中 (b) 赤道和子午线区域相对积分强度 ( $\Delta I_{eq}$  和  $\Delta I_{me}$ )，(c) shish 的平均长度 ( $L_{shish}$ ) 和取向 ( $B_\phi$ )，以及 (d) 1D SAXS 强度曲线随时间的演化。

Type II shish 的特点将通过 B5 样品应变为 2.7 时的数据来说明 (图 2.8)。与 Type I shish 不同，图 2.8a 显示 2D SAXS 图的 streak 散射强度在 1800 s 时比 15 s 时高。图 2.8b 的进一步的分析表明在等温结束时  $\Delta I_{eq}$  的值为 4%。然而如图 2.8c 所示，shish 的平均长度  $L_{shish}$  仍然随时间的增加而减小。 $L_{shish}$  在等温开始时为 616 nm，等温结束时为 426 nm，大于应变为 2.4 时的情况。图 2.8c 显示  $B_\phi$  随时间的增加而降低，意味着 shish 的取向程度在等温过程提高。图 2.8a 的 2D SAXS 散

射图和 2.8d 的 1D 强度积分曲线都表明没有探测到片层周期性信号。然而图 2.8b 却显示  $\Delta I_{me}$  随等温时间的增加而增大，等温结束时  $\Delta I_{me}$  值为 2%。 $\Delta I_{me}$  和  $\Delta I_{eq}$  存在一个明显的正相关，暗示着它们可能来自于相同结构的散射。

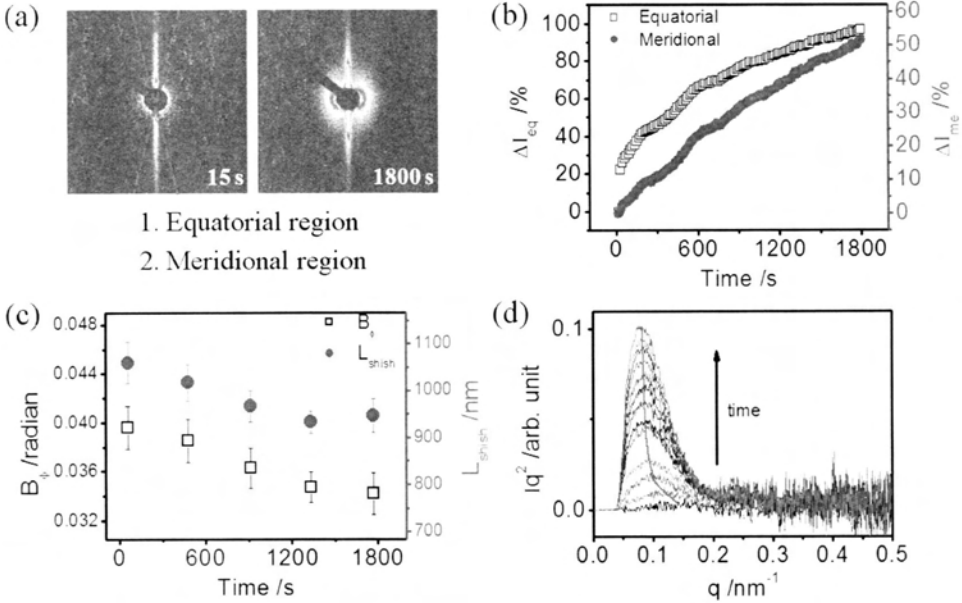


图 2.9 B5 样品应变为 3.5 时在 131 °C 等温过程的 SAXS 数据。(a) 在等温开始和结束时的 2D 散射图。等温过程中 (b) 赤道和子午线区域相对积分强度 ( $\Delta I_{eq}$  和  $\Delta I_{me}$ )，(c) shish 的平均长度 ( $L_{shish}$ ) 和取向 ( $B_\phi$ )，以及 (d) 1D SAXS 强度曲线随时间的演化。

Type III shish 的特点将由应变为 3.5 的 B5 样品来展示。如图 2.9a 所示，2D SAXS 图的 streak 散射强度在 1800 s 时远高于 15 s。图 2.9b 显示  $\Delta I_{eq}$  在等温结束时达到了 97%，远远大于同样时间而应变为 2.4 的 Type I shish (-2.0%) 和应变为 2.7 的 Type II shish (4.0%)。与上述两种类型的 shish 类似，随等温时间的增加，Type III shish 的平均长度降低，取向度增高 (图 2.9c)。Type III shish 最明显的特征是在 2D SAXS 散射图的拉伸方向出现了散射极大值 (图 2.9a)，表明体系中生成了具有很好周期的片层结构，且片层的法线方向与流动场方向一致。同时，图 2.9d 的 1D SAXS 强度曲线显示出现了散射峰，其强度随时间增加逐渐变强。此外，如红线所示，1D SAXS 强度曲线峰位随等温时间向低  $q$  方向偏移，表明片层结构的长周期随时间的增加而增大。

生成何种类型的 Shish 不仅与应变有关，而且受 UHMW 组分浓度的影响。如图 2.10 所示，出现 Type II shish 的临界应变在 B0 样品中为 3.5，而在 B1 样品中降为 3.0。类似地，出现 Type III shish 的临界应变在 B2 样品中为 3.5，而 B10

样品中降为 1.8。在所研究的应变范围内，B0 和 B1 样品中没有观察到 Type III shish。然而对于 B10 样品，从 1.8 到 3.5 的应变范围内生成的都是 Type III shish。与 stress-upturn 和 shish 形成的临界应变随 UHMW 组分浓度变化类似，不同类型 shish 之间转变的临界应变也随 UHMW 组分浓度的增加而降低。

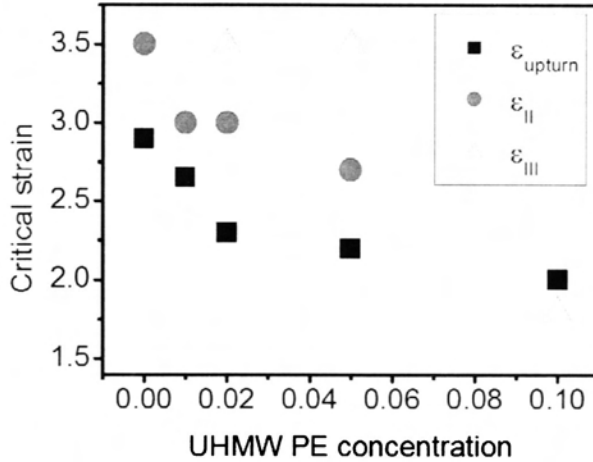


图 2.10 不同 UHMW PE 浓度出现 stress-upturn ( $\epsilon_{\text{upturn}}$ ), Type II shish ( $\epsilon_{\text{II}}$ ) 和 Type III shish ( $\epsilon_{\text{III}}$ ) 的临界应变。

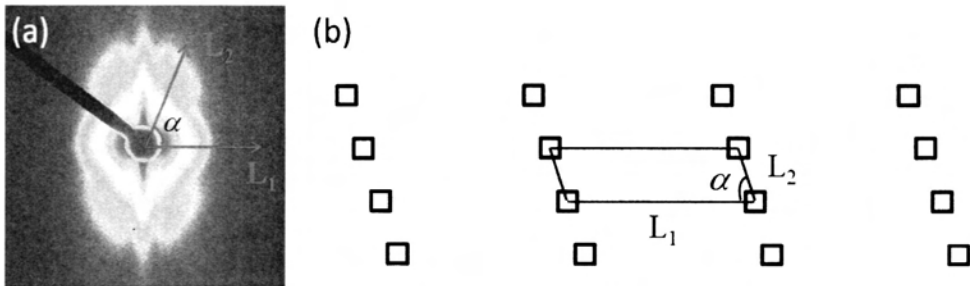


图 2.11 (a) B10 样品应变 2.4 时等温结束时的 2D SAXS 散射图，图像采集时间为 120 s。(b) 生成六点散射花样的片层排列示意图。

为了更好地分析 shish 的精细结构，所有样品在等温结束时都采集了曝光时间为 120 s 的散射图。图 2.11 给出应变为 2.4 的 B10 样品作为一个例子。有趣的是，等温结束时除了在子午线方向出现散射极大值外，在子午线和赤道之间的区域出现了四点散射。这样的六点散射花样在以前的熔体剪切试验中很少见到，只有在纤维纺丝或固体形变时才可能出现<sup>[35-37]</sup>。这种信号有两种可能的机理作解释：滑移或扭曲片晶模型和准晶模型<sup>[38]</sup>。由于滑移或扭曲片晶模型一般适用于结晶性高分子固体拉伸的情况，因此准晶模型对我们的熔体结晶体系更适合。如图 2.11b 所示，准晶模型把小的片晶看作晶格格点，因此可以产生类似 WAXS 的衍

射信号。六点散射信号的出现可能是由于体系中生成了高密度的 shish 结构，因此片层不仅能在流动场方向而且可以在侧向方向产生周期。这个推测是合理的，因为六点散射花样只有在高 UHMW 组分浓度和大应变时才出现。在 B5 样品中出现的应变为 3.5，在 B10 样品中出现的应变为 2.4。表 1 以 B10 样品为例给出了流动场和侧向方向的长周期 ( $L_1$  和  $L_2$ ) 及他们之间的夹角 ( $\alpha$ ) 数据。随着应变的增加， $L_1$  和  $L_2$  都缓慢增加，而  $\alpha$  降低。令人吃惊的是， $L_2$  小于 30 nm，表明相邻 shish 的间距非常小。

表 2.1 等温结束时 B10 样品的结构参数

	$L_1$ /nm	$L_2$ /nm	$\alpha /^\circ$
Strain 2.4	97	29	72
Strain 3.0	95	27	74

### 2.3.4 等温结晶

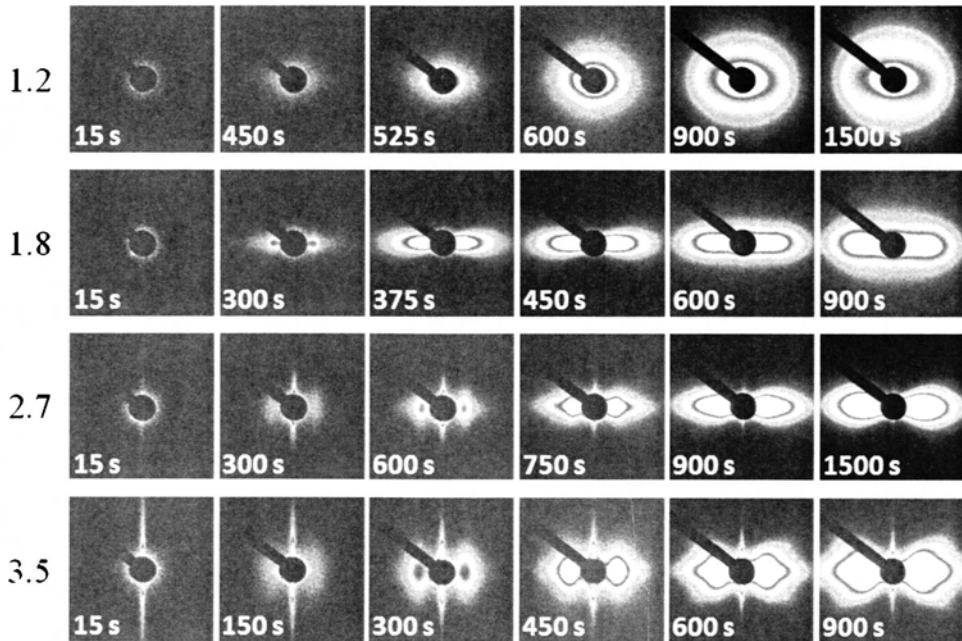


图 2.12 不同应变的 B1 样品在 120 °C 等温结晶时散射花样随时间的演化。左边的黑色数字代表应变，散射图左下角数字代表等温结晶的时间。

PE 共混物样品在流动场作用下 120 °C 等温结晶时出现了形态丰富的散射花

样。由于本章节主要目的是揭示 shish 生成的分子图像，所以这部分仅举几个例子作为简单介绍。图 2.12 给出了 B1 样品在不同应变下的 120 °C 等温时结晶 2D 散射图。应变为 1.2 时，450 s 时子午线方向出现了微弱的取向信号，表明此时生成的片晶周期性较差。随着结晶时间的增加，片晶信号逐渐增强。增加应变到 1.8，在 300 s 时子午线方向已经出现了球状散射信号，表明此时已经形成周期性非常好的片晶簇。随着结晶时间的增加，散射信号沿子午线方向拉长。最终的二维散射图呈棒状，表明体系中片晶周期存在一个很宽的分布。进一步增加应变到 2.7，300 s 时在子午线方向出现了伸长的球状散射，表明此时生成的片晶取向度高且侧向尺寸非常小。结晶终止时样品的散射花样类似椭球型。应变为 3.5 的样品初始片晶散射与应变 2.7 时情况相似，但最终的片晶的散射花样为菱形。

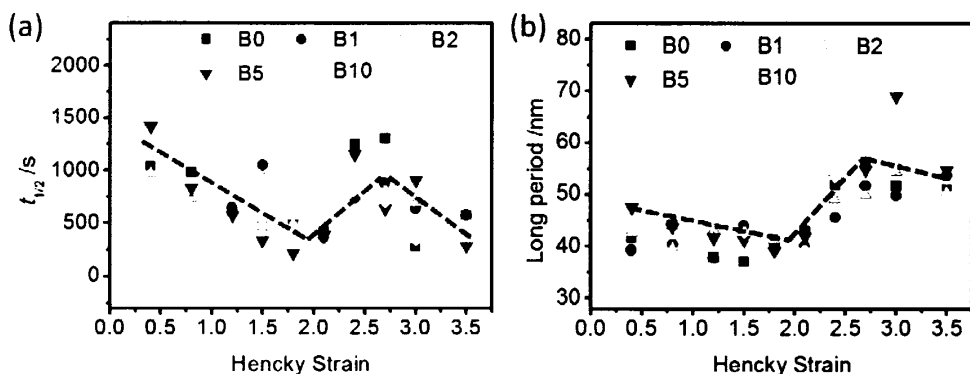


图 2.13 不同 UHMW 组分浓度样品在 120 °C 等温结晶的半结晶时间 ( $t_{1/2}$ ) 和结晶完成后的长周期随应变的变化。红色的虚线表示变化的趋势。

图 2.13a 给出了在 120 °C 等温结晶时不同 UHMW 组分浓度的样品半结晶时间 ( $t_{1/2}$ )，可以用来表征结晶动力学快慢。所有 UHMW 组分浓度样品  $t_{1/2}$  的演化都可以分为三个阶段：在 2.0 之前是降低过程，表明体系结晶速率随应变增加而增加；在 2.0 至 2.7 之间是增加过程，表明结晶速率随应变的增加反而降低；在 2.7 至 3.5 之间呈现降低过程，表明结晶速率随应变的增加再次加快。与半结晶时间相对应，样品的长周期随应变的演化也呈现出三个阶段，且变化趋势和变化时间的拐点与半结晶时间一致。温度一定时，长周期与核的类型及体系的缺陷（如结晶过程中不可解缠结的缠结点）含量有关。另外，在拉伸条件尤其是大应变下，成核密度非常高，体系的扩散速率可能也会受到影响。这几个因素综合起来决定了结晶的半结晶时间和长周期的变化趋势。

图 2.14 以 B10 样品为例给出了在 120 °C 等温结晶时初始晶核和最终结晶形态的关系。当应变为 1.2 时，结晶初始的 SAXS 为弥散散射信号，结晶完成后 SAXS 和 WAXS 呈现弱的取向。应变为 2.1 时，结晶初始的 SAXS 显示生成了 shish 核，结晶完成后的 SAXS 表明片晶的取向和排列方式与应变 1.2 时的情况相比发生了



改变, WAXS 表明体系的取向度增强。应变为 2.4 时, 结晶初始的 SAXS 显示出六点散射花样。结晶完成后 SAXS 仍然保持这一特点, 但四点出现的角度发生了变化; WAXS 显示取向进一步得到了增强。图 2.14b 为结晶完成后样品 WAXS (110) 晶面的方位角积分强度随应变的变化。可以看出, 随着应变的增加, 体系旋转片晶的含量逐渐降低。这是由于成核密度随着应变的增加而增加, 而相邻核之间的距离决定了片晶能扭转的距离和含量。在应变为 2.4 时, 高度取向的非旋转片晶已经占据了绝对优势, 而这刚好对应着六点散射花样的生成。

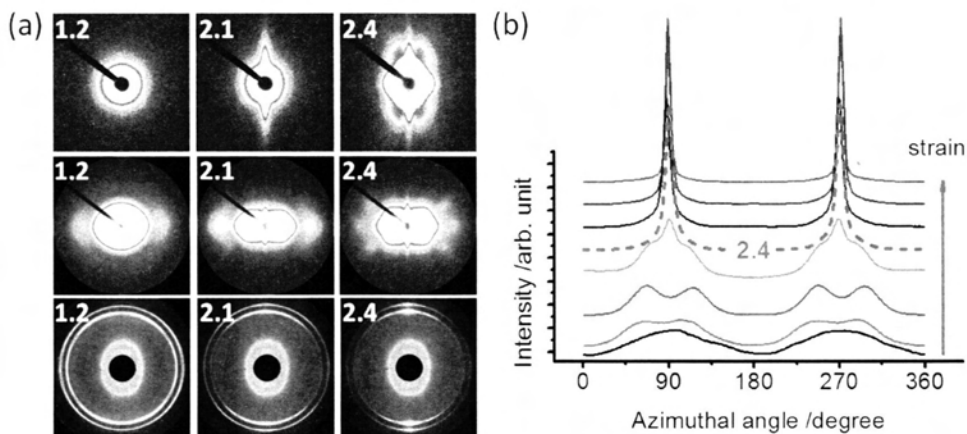


图 2.14 (a) 从上至下依次为: B10 样品在 120 °C 等温结晶开始和结束时 2D SAXS 图片, 以及等温结晶结束时的 2D WAXS 图片。图片左上角数字代表对样品施加的应变。(b) B10 样品在不同应变等温结晶结束时 2D WAXS 散射 (110) 晶面的方位角积分曲线。

## 2.4 讨论部分

结合 PE 双峰分布共混物的伸展流变和 X 射线测试结果, 我们可以得到一些有趣的发现。(i) 在我们研究的所有样品中都观察到了 shish 的散射信号, 但是该信号出现的临界应变随 UHMW 组分浓度的增加而减小。(ii) 根据在 131 °C 等温过程的数据, 可以定义三种 shish 类型。Type I shish 的特点是等温过程中 shish 的散射强度降低, 没有片晶信号, 而且片晶信号区域的散射强度不变。Type II shish 的特点是等温过程中, shish 的散射强度略有增加, 且和片晶信号区域的散射强度呈正相关, 但是没有片晶信号的生成。Type III shish 的特点是等温过程中, 有周期性的片晶生成, 并且 shish 和片晶的散射强度显著增加。(iii) 流变数据表明在所有的共混物中都出现了 stress-upturn, 且其出现的临界应变与 shish 相似, 随 UHMW 组分浓度的增加而减小。基于上述有趣的发现, 在“引言”部分提出的关于 shish 形成机理的两个核心问题将得到回答。

### 2.4.1 Shish 的形成

链拉伸 (chain stretch) 是 shish 形成的一个必要前提条件, 且流动场强度一定时只有链长大于一定临界值时才能被拉伸。因此我们首先需要解释为什么在 B0 样品中出现了链拉伸, 换言之, 也就是在没有添加 UHMW PE 组分的情况下为什么形成了 shish。我们使用的 B0 样品分子量分布很宽, 意味着 B0 样品所含的高分子量部分可能会类似于添加的 UHMW 组分在流动场下发生链拉伸。这里我们做一个简单的估计来确定 B0 样品中的高分子量部分是否能满足发生链拉伸的条件。链拉伸能否发生可以通过无量纲参数维森伯格数 (Weissenberg number)  $Wi = \dot{\epsilon} \tau_r \geq 1$  来判别。维森伯格数实质上是应变速率  $\dot{\epsilon}$  和链的 Rouse 松弛时间  $\tau_r$  的竞争<sup>[39]</sup>。在链拉伸时  $\dot{\epsilon}$  必须大于  $\tau_r$  的倒数。 $\tau_r$  可以通过关系式  $\tau_r = \tau_c Z^2$  得到,  $\tau_c$  是平衡时间 (190 °C 时为  $7 \times 10^{-9}$  s),  $Z$  是分子链缠结点的数目。当  $\tau_r$  等于  $\dot{\epsilon}$  ( $3.14 \text{ s}^{-1}$ ) 的倒数时, 对应的分子量是 4800 kg/mol。根据我们前期的工作, B0 样品中分子量大于 4800 kg/mol 的组分含量为 4 wt%<sup>[23]</sup>。因此在目前的流动场条件下, B0 样品中的高分子量组分能够满足链拉伸的条件, 这也与流变数据上出现 stress-upturn 和 SAXS 数据上出现 shish 散射信号相互印证。

在证实了链拉伸之后, 我们下一个需要回答的问题是 shish 的形成是来自于 CST 还是 SNM。单链拉伸, 也就 CST 存在的可能性可以通过下面的分析排除。以分子量为 4800 kg/mol 的分子链为例, 将其从蜷曲的构象状态转化到完全伸展的构象状态所需要的拉伸比  $\lambda$  大约为 24, 远大于我们观察到的 shish 形成所需要的最大临界拉伸比 14 ( $\lambda = \exp(\epsilon)$ )。因此, CST 至少不适合于解释 PE 熔体中 shish 结构的形成。相反, 我们发现 SNM 可以定量解释我们的实验结果。

在目前的应变速率下, 以  $M_w = 4800 \text{ kg/mol}$  为界, 体系中 LMW 和 UHMW 组分由于  $\tau_r$  的不同会发生不同类型的形变。在 LMW 组分中只发生链取向, 而 UHMW 组分中会发生链拉伸。从 B0 到 B10 所有样品中  $M_w \geq 4800 \text{ kg/mol}$  的组分浓度都大于其临界交叠浓度  $c^*$  (0.028 wt%)。也就是说, 体系中除了 LMW 缠结网络, UHMW 组分会形成另外一个缠结网络, 这一观点也被流变学界所公认<sup>[40, 41]</sup>。特别需要指出的是, UHMW 组分间的缠结分子量可以通过如下的标度关系获得<sup>[40, 42]</sup>:

$$M_c(\phi) \approx M_c(1)\phi^{-1.3} \quad (2.3)$$

$\phi$  为 UHMW 组分的浓度,  $M_e(1)$  是本体中的缠结分子量。当  $W_i = \dot{\epsilon} \tau_R \geq 1$  时缠结点之间的链段发生仿射形变。在平衡高斯构象, 该链段末端距为:

$$\langle R_G^2 \rangle^{1/2} = \sqrt{N}l \quad (2.4)$$

$N = M_e / M_{kuhn}$  是缠结点之间 Kuhn 链段的数目,  $l$  是 Kuhn 长度。对于伸直链构象, 该链段末端距为:

$$R_{\max} = Nl \quad (2.5)$$

因此将缠结点之间链段从高斯构象转变为伸展链构象所需的拉伸比为:

$$\lambda_{\max} = R_{\max} / \langle R_G^2 \rangle^{1/2} = \sqrt{N} \quad (2.6)$$

考虑到 UHMW 组分网络缠结点之间的链段长度是其浓度的函数, 方程 2.6 可以表达为:

$$\lambda_{\max}(\phi) = \sqrt{N(\phi)} = \sqrt{\frac{M_e(\phi)}{M_{Kuhn}}} = \sqrt{\frac{M_e(1)}{M_{Kuhn}}} \times \phi^{-0.65} \quad (2.7)$$

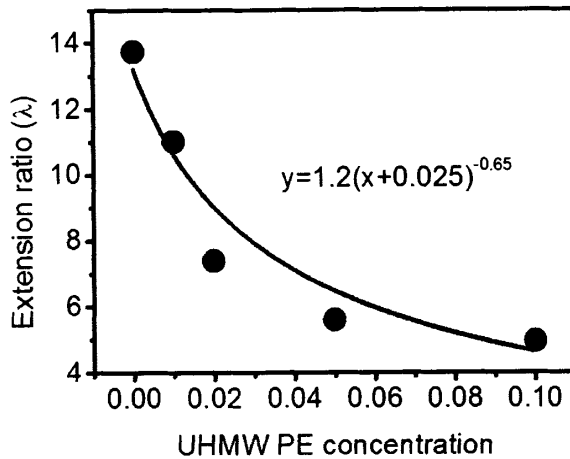


图 2.15 Shish 形成的临界拉伸比与 UHMW 组分浓度的关系。红线为用内插公式拟合的结果。

为了评估 shish 形成时的链段拉伸程度, 将  $\lambda_{shish}(\phi)$  定义为 shish 形成的临界拉伸比。如图 2.15 所示, 我们的实验结果可以定量分析  $\lambda_{shish}(\phi)$  对 UHMW 组分浓度的依赖性, 并且可以用改进方程 2.7 来拟合:

$$\lambda_{shish}(\phi) = \alpha \sqrt{\frac{M_e(1)}{M_{Kuhn}}} (\phi + \phi_0)^{-0.65} \quad (2.8)$$

$\alpha$  为描述  $\lambda_{shish}(\phi)$  相对于  $\lambda_{\max}$  大小的一个常数。 $\phi_0$  定义为 B0 样品中自身包含的

UHMW 组分的有效浓度。在知道  $M_c(1) / M_{Kuhn} = 6.9^{[43]}$  的情况下, 可以得出  $\alpha$  和  $\phi_0$  两个拟合参数, 分别为 0.46 和 0.025。  $\alpha = 0.46$  意味着 shish 的形成只需要达到链段最大拉伸程度的 0.46, 表明 PE 熔体中 shish 的形成不需要 UHMW 缠结网络被完全拉直。这一结果说明 shish 的形成取决于网络的形变程度而不是单个参量如应变或 UHMW 组分浓度。此外, 拟合结果  $\phi_0 = 2.5 \text{ wt\%}$  与 B0 样品通过 GPC 测试得到的 UHMW 组分浓度 4 wt% 符合的很好, 也进一步证实了 PE 熔体中 shish 的形成来自于网络拉伸 (SNM)。

尽管拉伸网络在 shish 形成中起重要作用, 然而它并不是唯一的贡献者。如表 2.1 中所示, 应变为 2.4 时 B10 样品相邻 shish 的间距小于 30 nm。PE 熔体中 shish 的直径一般认为是 15~20 nm<sup>[44]</sup>。粗略估算可以得出体系中 shish 的体积分数大于 25%, 远大于体系中 UHMW 组分的浓度。我们的结果似乎与最近的中子散射结果一致, shish 中不仅包含长链而且含有短链<sup>[4]</sup>。Kronfield 指出长链可能起催化作用, 诱导短链参与到 shish 的形成中<sup>[4]</sup>。我们课题组前期在交联聚氧化乙烯和自由链混合体系的工作中也指出, 熔体中 shish 的生成是网络拉伸降低成核位垒和短链快速扩散的协同效应。除了上面的两种推测, 另外一种可能存在的效果是网络拉伸过程中的“挤压效应”(squeeze effect)。UHMW 组分的缠结网络在拉伸过程中不仅会传递应力, 而且会对它所包裹的短链进行挤压, 进而帮助短链形变和参与 shish 的形成。这个推测是合理的, 因为在 Doi-Edwards 模型里测试链 (test chain) 在流场作用下被拉伸也是来自于周围熔体链的“挤压效应”。尽管没有直接的证据证明“挤压效应”的存在, 但我们在这里提出了 shish 形成过程中长短链作用一种新的可能效应, 抛砖引玉地促进大家参与这一问题的深入研究。

### 2.4.2 shish 形成的决定因素

这小节我们将讨论在形成稳定 shish 核过程中决定不同类型 shish 生成的影响因素。如前面分析所示, shish 的出现需要 UHMW 组分网络拉伸程度达到 0.46, 其原因可以用 isotropic-nematic transition 来解释。在仿射形变下, UHMW 组分网络的长径比可以表达为拉伸比  $\lambda$  的函数<sup>[45]</sup>:

$$r = \frac{L_2}{d_2} = \frac{\lambda L_1}{d_1 / \sqrt{\lambda}} = \frac{L_1}{d_1} \lambda^{1.5} \quad (2.9)$$

$L$  和  $d$  分别为平行和垂直于拉伸方向的尺寸，脚注 1 和 2 分别代表拉伸前后。平衡高斯构象时  $L_1/d_1$  为 1。根据 Onsagar 的理论<sup>[46]</sup>，体系发生 isotropic-nematic transition 的临界浓度  $\phi_{critical}$  为：

$$\phi_{critical} = 3.29 \frac{d}{L} = \frac{3.29}{\lambda^{1.5}} \quad (2.10)$$

从方程 2.10 可以很容易地得出  $\lambda$  正比于  $\phi^{-0.67}$ ，几乎和我们实验中 shish 形成的临界应变和浓度的标度关系一样（ $\lambda$  正比于  $\phi^{-0.65}$ ）。这个巧合意味着 UHMW 组分网络形变程度为 0.46 时可能会诱导 isotropic-nematic transition 来形成 shish。将 shish 形成的临界拉伸比带入方程 2.10，可以得出 UHMW 组分网络拉伸程度为 0.46 时 B0 和 B10 的  $\phi_{critical}$  分别为 6.5 wt% 和 24.9 wt%。这一计算结果大于我们体系中 UHMW 组分的浓度。但基于以下两个原因，我们认为 isotropic-nematic transition 仍然可能发生。首先，流动场会影响 isotropic-nematic transition。Lenstra 等人的结果表明在剪切条件下的  $\phi_{critical}$  小于在静态时的情况<sup>[47, 48]</sup>。第二，部分 LMW 组分可能参与到 isotropic-nematic transition 转变中，应变为 2.4 时 B10 样品中 shish 的浓度大于 25% 的数据支持这一猜测。

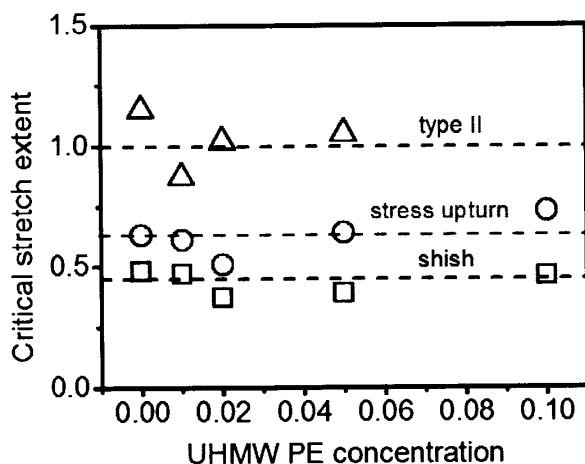


图 2.16 出现不同结构信号的临界网络拉伸程度与 UHMW 组分浓度的关系。红色虚线表示变化趋势。

图 2.16 给出基于图 2.10 的数据计算出出现 stress-upturn 和 Type II shish 的临界网络拉伸程度。有趣的是，他们几乎都不随 UHMW 组分浓度变化。Type II shish 形成的临界网络拉伸程度为 1，表明其生成需要将缠结点之间的链段完全拉直。需要注意的是这里发生形变的单元为 Kuhn 长度。Stress-upturn 的出现可能来自于网络自身的特性或者 shish 结构的生成。Type III shish 的形成需要 Kuhn 单元发

生形变,因此其临界网络拉伸程度不适合用现在的定义来进行计算。Type III shish 形成的临界拉伸程度随 UHMW 组分浓度的变化而变化,可能是由于结构体系拉伸(拉伸过程形成了不稳定的 shish)而不是单纯的链形变所致。

为了理解 shish 在拉伸过程中长度是怎么演化的,图 2.17 给出了不同应变下拉伸停止时 shish 的长度。这里需要注意的是只有一部分 shish 散射信号的信噪比较好能得到准确值。B5 样品中可以得到 shish 形成过程三个阶段的长度演化, B10 样品主要是 Type III shish 的生长过程。首先,发现 shish 能够沿着长度方向生长是非常有趣的。在拉伸为  $3.14 \text{ s}^{-1}$  和应变 3.0 以前, B5 和 B10 样品的生长速度分别为  $3.2 \mu\text{m/s}$  和  $1.8 \mu\text{m/s}$ , 这与 Kronfield 在聚丙烯中的实验结果一致<sup>[14, 22]</sup>。第二,应变一定时 shish 的长度随 UHMW 组分浓度的增加而增加,也与我们的分析,即应变相同时 UHMW 组分浓度越高其网络形变程度越大相一致。

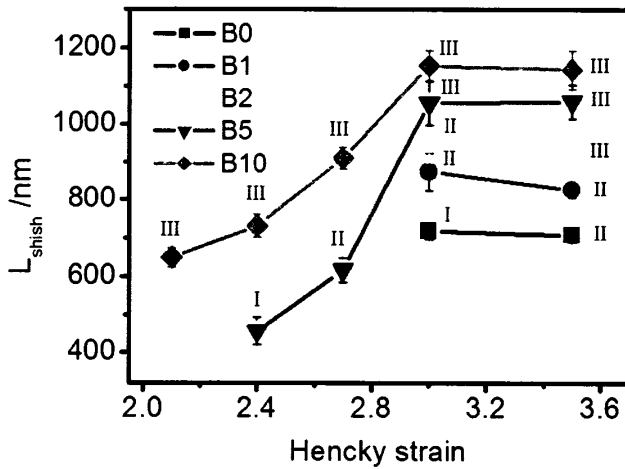


图 2.17 拉伸停止时不同应变和 UHMW 组分浓度下 shish 的长度。I, II 和 III 分别代表 Type I, Type II 和 Type III shish。

### 2.4.3 Shish 的演化

我们的数据也有助于阐明 shish 形成以后结构是怎么演化的。随着应变的增加,发现存在三种类型的 shish,这其实对应着形成稳定 shish 核过程中的三个阶段。在等温过程中散射强度降低的 Type I shish 是第一个阶段。通常来说,shish 强度的降低来源于 shish 体积分数降低或者 shish 和周围熔体的密度差降低,或二者的综合效果。等温过程中 shish 和周围熔体的密度差降低不太可能发生<sup>[44]</sup>,因此 shish 散射强度的降低应该来源于其体积分数的降低。的确,如图 2.7c 所示,shish 的平均长度在等温过程中减小。这可以解释为一些不稳定的或有缺陷的 shish 由于内部应力或热波动松弛为熔体,所以减小了 shish 的平均长度和散射强

度。Balzano 曾经指出,在等温过程中 shish 在尺寸小于一定临界值时不稳定并会松弛成熔体<sup>[5]</sup>。然而在我们的工作中,如果仅仅是一些尺寸小和不稳定的 shish 发生松弛的话,shish 的平均长度应该增加。所以我们的结果表明存在另外一种松弛机理:长 shish 中的不稳定或有缺陷部分会发生松弛,导致长的 shish 裂化成相对短的 shish。有趣的是,等温过程中赤道方向的散射强度保持不变,表明 shish 中没有片层结构的存在。综合以上的信息,我们可以得到一个可靠结论,Type I shish 仅是比周围熔体密度高的棒状体,其自身不含有片层结构(图 2.18B)。

Type II shish 的特点是包含片层结构,这也是为什么赤道和子午线区域的散射强度存在相关性的原因。但是这些片层结构没有或实验条件下探测不到周期,图 2.8d 的 1D SAXS 强度曲线中没有散射极大值也证实了这一点。与 Type I shish 相似,部分有缺陷和取向不好的 shish 会发生松弛,导致 shish 的平均长度下降和取向度增加。Shish 散射强度和赤道方向散射强度的增加可能来源于已有 shish 内部有些部分发生固化形成片层结构或者生成了新的 shish。尽管存在几种可能性,但可以得出一个确定的结论:Type II shish 中含有片层结构,但这些结构没有周期或者在实验条件下探测不到周期(图 2.18C)。

在 Type III shish 中观察到了周期性很好的片层结构。可能有人会质疑这些片层结构是否来源于 shish 核上附生生长的片晶。我们选择等温温度非常高,在这个温度下只能诱导生成 shish 结构,片晶的生长几乎可以忽略。在 Type I shish 中即使等温结束时也没有观察到片层结构也证实了这一点。另外,如果这些周期性的片层是以 shish 为核侧向生长的片晶,由于 shish 与周围环境密度差减小,shish 的散射信号应该降低而不是我们观察到的剧烈上升。因此这些周期性的片层信号应该主要来源于 shish 内部,如图 2.18D 所示。另外,我们推测在等温过程中形成了新的 shish,如果仅仅是 shish 和熔体之间的密度差增加,其散射强度不应该增加的这么剧烈(在 1800 s 时  $\Delta I_{eq} = 97\%$ )。这个推测进一步被图 2.9d 的 1D SAXS 强度曲线所证实,也就是等温过程中片层的长周期从 44 nm 变为 76 nm。初始形成的 shish 由于分子链形变程度较大,所以形成的片层结构密度大,因而长周期小。由于链松弛,后来形成的 shish 分子链形变程度降低,形成的片层结构密度小,因此长周期较大。二者综合起来导致片层的平均长周期随着等温时间的增加而增加。我们课题组在研究聚氧化乙烯的前期工作中也观察到了类似的现象并进行了详细的解释<sup>[49]</sup>。同时,由于新形成的 shish 长度较小也会导致 shish 的平均长度降低。

这三种类型的 shish 是随着应变增加依次出现的,因此 Type I 和 Type II shish 可以看作是 Type III shish 形成的中间过程。基于上面的讨论,我们提出了 shish 形成的分子图像,如图 2.18 所示,包含从初始的链构象到最终稳定核的形成过

程。在流场作用下，共混物中 UHMW 组分作为一个网络形变并发生链拉伸（图 2.18A），一旦这些链段达到一定程度的准直排列，它们会耦合到一起组装形成 shish。这解释了为什么 shish 形成的临界应变会随 UHMW 组分浓度而变化，因为链段达到相同的临界准直程度（0.46）所需要的应变取决于 UHMW 组分的浓度。在第一个阶段形成的 shish，Type I shish，仅仅是密度大于周围熔体但不含有片层结构，类似于液晶里的向列相（nematic phase）。Type I shish 可以通过固化生成一些零星的片层而成为 Type II shish。Type II shish 进一步发生固化形成更多的片层结构而转化成 Type III shish，所以 Type III shish 有很好的片层周期性。如我们的结果所示，Type I shish 转化成 Type II shish，或 Type II shish 转化为 Type III shish 的位垒可以被流动场（应变）克服。

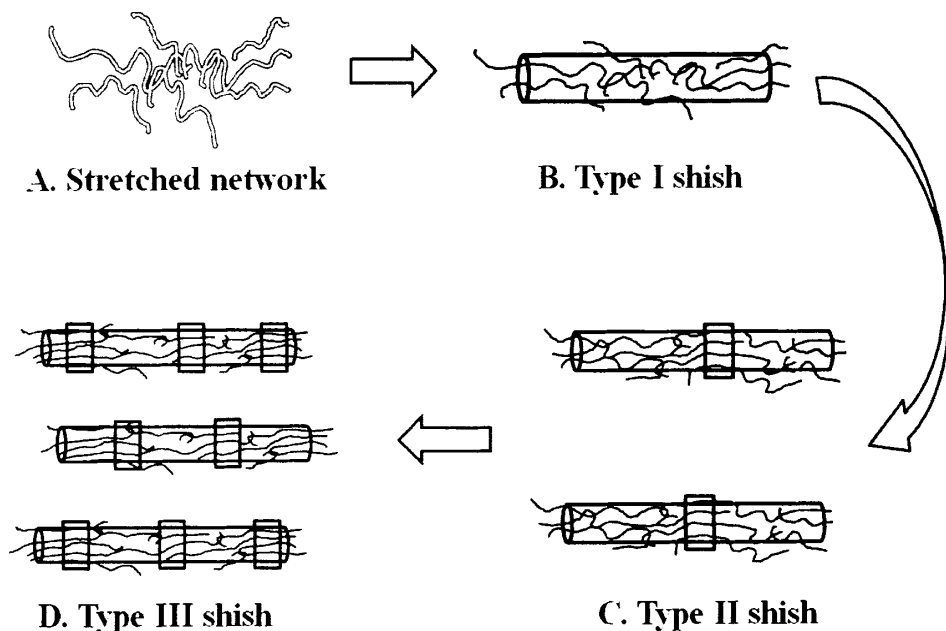


图 2.18 Shish 形成的动力学过程示意图。(A) 拉伸网络，(B) 不含片层结构的 Type I shish，(C) 包含零星片层结构的 Type II shish 和 (D) 包含周期片层结构的 Type III shish。

如前面的分析，等温过程中 shish 的强度演化存在着几种可能性。在三种类型的 shish 中都可能发生初始 shish 融解和新的 shish 生成。但总的来说，Type I shish 的等温过程是融解占主导的过程。这与 Hsiao<sup>[44]</sup>和 Balzano<sup>[5]</sup>的结果一致，有缺陷或尺寸小于临界值的 shish 可能会松弛为熔体。相反，Type III shish 等温过程可以看作是生成占主导的过程。Kanaya<sup>[31]</sup>和 Ma<sup>[28]</sup>提出形变的熔体中存在 shish 的前驱体，这与我们的观点一致。而 Type II shish 的等温过程可以看作是 Type I 和 Type III shish 的中间过程。



## 2.5 结论

简言之，我们通过结合伸展流变、原位时间分辨 X 射线测试和巧妙设计的热历史来研究 PE 共混物中 shish 核的形成过程。我们发现形成 shish 核的临界应变随 UHMW 组分浓度的增加而减小，并且与网络拉伸模型 (SNM) 符合的很好。随着应变的增加，依次出现了三种类型的 shish，这可以看作是形成稳定 shish 核的三个阶段。我们的结果清楚地证明了熔体中 shish 的形成来自于网络拉伸，并且揭示了从初始链构象到最终稳定 shish 核形成的动力学过程：当网络形变达到一定临界程度时，链段会耦合到一起并组装成 shish 结构；随着流场强度的增加，shish 自身的一些区域发生固化形成零星的片层结构；进一步增加流场强度，片层结构含量增加，最终形成片层结构周期性较好的稳定 shish 核。我们相信 shish 形成动力学过程的揭示对从分子水平调控材料性能、为理论模拟提供基础以及丰富流动场诱导结晶研究具有重要影响。

## 参考文献

- [1]. Ward, I. M. Processing, Structure and Properties of Oriented Polymers[J]. Makromol Chem-M Symp, Oct, 1988, 22 59-82.
- [2]. Li, L. B., de Jeu, W. H. Flow-induced mesophases in crystallizable polymers[J]. Interphases and Mesophases in Polymer Crystallization Ii, 2005, 181 75-120.
- [3]. Somani, R. H., Yang, L., Zhu, L., etc. Flow-induced shish-kebab precursor structures in entangled polymer melts[J]. Polymer, 2005, 46 (20): 8587-8623.
- [4]. Kimata, S., Sakurai, T., Nozue, Y., etc. Molecular basis of the shish-kebab morphology in polymer crystallization[J]. Science, May 18, 2007, 316 (5827): 1014-1017.
- [5]. Balzano, L., Kukalyekar, N., Rastogi, S., etc. Crystallization and Dissolution of Flow-Induced Precursors[J]. Physical Review Letters, 2008, 100 (4).
- [6]. Cui, K., Meng, L., Tian, N., etc. Self-Acceleration of Nucleation and Formation of Shish in Extension-Induced Crystallization with Strain Beyond Fracture[J]. Macromolecules, 2012, 45 (13): 5477-5486.
- [7]. Phillips, A. W., Bhatia, A., Zhu, P. W., etc. Shish Formation and Relaxation in Sheared Isotactic Polypropylene Containing Nucleating Particles[J]. Macromolecules, May 10, 2011, 44 (9): 3517-3528.
- [8]. Keller, A., Kolnaar, J. W. H. Chain extension and orientation: Fundamentals and relevance to processing and products[J]. Progress in Colloid & Polymer Science, 1993, 92 81-102.

- [9]. Flory, P. J. Thermodynamics of Crystallization in High Polymers. I. Crystallization Induced by Stretching[J]. The Journal of chemical physics, 1947, 15 (6): 397.
- [10]. Degennes, P. G. Coil-Stretch Transition of Dilute Flexible Polymers under Ultrahigh Velocity-Gradients[J]. Journal of Chemical Physics, 1974, 60 (12): 5030-5042.
- [11]. Mackley, M. R., Keller, A. Flow Induced Polymer-Chain Extension and Its Relation to Fibrous Crystallization[J]. Philos T R Soc A, 1975, 278 (1276): 29-+.
- [12]. Mackley, M. R., Keller, A. Flow Induced Crystallization of Polyethylene Melts[J]. Polymer, 1973, 14 (1): 16-20.
- [13]. Okura, M., Mykhaylyk, O. O., Ryan, A. J. Effect of Matrix Polymer on Flow-Induced Nucleation in Polymer Blends[J]. Physical Review Letters, 2013, 110 (8).
- [14]. Fernandez-Ballester, L., Thurman, D. W., Zhou, W., etc. Effect of Long Chains on the Threshold Stresses for Flow-Induced Crystallization in iPP: Shish Kebabs vs Sausages[J]. Macromolecules, 2012, 120802070137006.
- [15]. Balzano, L., Rastogi, S., Peters, G. Self-Nucleation of Polymers with Flow: The Case of Bimodal Polyethylene[J]. Macromolecules, 2011, 44 (8): 2926-2933.
- [16]. Zuo, F., Keum, J. K., Yang, L., etc. Thermal stability of shear-induced shish-kebab precursor structure from high molecular weight polyethylene chains[J]. Macromolecules, Mar 21, 2006, 39 (6): 2209-2218.
- [17]. Ogino, Y., Fukushima, H., Matsuba, G., etc. Effects of high molecular weight component on crystallization of polyethylene under shear flow[J]. Polymer, 2006, 47 (15): 5669-5677.
- [18]. Heeley, E. L., Fernyhough, C. M., Graham, R. S., etc. Shear-induced crystallization in blends of model linear and long-chain branched hydrogenated polybutadienes[J]. Macromolecules, Jul 25, 2006, 39 (15): 5058-5071.
- [19]. Cui, K., Meng, L., Ji, Y., etc. Extension-Induced Crystallization of Poly(ethylene oxide) Bidisperse Blends: An Entanglement Network Perspective[J]. Macromolecules, 2014, 47 (2): 677-686.
- [20]. Matsuba, G., Sakamoto, S., Ogino, Y., etc. Crystallization of polyethylene blends under shear flow. Effects of crystallization temperature and ultrahigh molecular weight component[J]. Macromolecules, Oct 2, 2007, 40 (20): 7270-7275.
- [21]. Zhao, B. J., Li, X. Y., Huang, Y. J., etc. Inducing Crystallization of Polymer through stretched Network[J]. Macromolecules, Mar 10, 2009, 42 (5): 1428-1432.
- [22]. Seki, M., Thurman, D. W., Oberhauser, J. P., etc. Shear-mediated crystallization of isotactic polypropylene: The role of long chain-long chain overlap[J]. Macromolecules, Mar 26, 2002, 35 (7): 2583-2594.

- [23].Yan, T., Zhao, B., Cong, Y., etc. Critical Strain for Shish-Kebab Formation[J]. *Macromolecules*, 2010, 43 (2): 602-605.
- [24].Liu, D., Tian, N., Huang, N., etc. Extension-Induced Nucleation under Near-Equilibrium Conditions: The Mechanism on the Transition from Point Nucleus to Shish[J]. *Macromolecules*, 2014, 47 (19): 6813-6823.
- [25].Zhang, C. G., Hu, H. Q., Wang, D. J., etc. In situ optical microscope study of the shear-induced crystallization of isotactic polypropylene[J]. *Polymer*, Sep 8, 2005, 46 (19): 8157-8161.
- [26].Azzurri, F., Alfonso, G. C. Lifetime of shear-induced crystal nucleation precursors[J]. *Macromolecules*, Mar 8, 2005, 38 (5): 1723-1728.
- [27].Azzurri, F., Alfonso, G. C. Insights into formation and relaxation of shear-induced nucleation precursors in isotactic polystyrene[J]. *Macromolecules*, Feb 26, 2008, 41 (4): 1377-1383.
- [28].Ma, Z., Balzano, L., Portale, G., etc. Flow induced crystallization in isotactic polypropylene during and after flow[J]. *Polymer*, 2014, 55 (23): 6140-6151.
- [29].Cui, K., Liu, D., Ji, Y., etc. Nonequilibrium Nature of Flow-Induced Nucleation in Isotactic Polypropylene[J]. *Macromolecules*, 2015, 48 (3): 694-699.
- [30].Zhao, Y., Hayasaka, K., Matsuba, G., etc. In Situ Observations of Flow-Induced Precursors during Shear Flow[J]. *Macromolecules*, 2013, 46 (1): 172-178.
- [31].Deng, C., Fujiwara, T., Polec, I., etc. Precursor of Shish-Kebab in Atactic Polystyrene/Isotactic Polystyrene Blend above Nominal Melting Temperature[J]. *Macromolecules*, 2012, 45 (11): 4630-4637.
- [32].Liu, Y. P., Zhou, W. Q., Cui, K. P., etc. Extensional rheometer for in situ x-ray scattering study on flow-induced crystallization of polymer[J]. *Rev Sci Instrum*, Apr, 2011, 82 (4).
- [33].Hammersley, A. P. FIT2D V9.129 Reference manual v3.1, ESRF report 98HA01T., 1998.
- [34].Perret, R., Ruland, W. Single and Multiple X-Ray Small-Angle Scattering of Carbon Fibers[J]. *Acta Crystall a-Crys*, 1969, A 25 S216-&.
- [35].Murthy, N. S., Bednarczyk, C., Moore, R. A. F., etc. Analysis of small-angle X-ray scattering from fibers: Structural changes in nylon 6 upon drawing and annealing[J]. *J Polym Sci Pol Phys*, Apr 15, 1996, 34 (5): 821-835.
- [36].Stribeck, N., Androsch, R., Funari, S. S. Nanostructure evolution of homogeneous poly(ethylene-co-1-octene) as a function of strain[J]. *Macromol Chem Physic*, Jun 16, 2003, 204 (9): 1202-1216.
- [37].Bartczak, Z., Lezak, E. Evolution of lamellar orientation and crystalline texture of various polyethylenes and ethylene-based copolymers in plane-strain compression[J]. *Polymer*, Jul 25,

2005, 46 (16): 6050-6063.

[38]. Tian, N., Zhao, B., Li, X., etc. Confined crystallization in end-linked PEO network under uniaxial extension[J]. *Polymer*, 2013, 54 (26): 7088-7093.

[39]. Coppola, S., Grizzuti, N., Maffettone, P. L. Microrheological modeling of flow-induced crystallization[J]. *Macromolecules*, Jul 3, 2001, 34 (14): 5030-5036.

[40]. Wang, Y. Y., Cheng, S. W., Wang, S. Q. Basic characteristics of uniaxial extension rheology: Comparing monodisperse and bidisperse polymer melts[J]. *Journal of Rheology*, Nov, 2011, 55 (6): 1247-1270.

[41]. Wagner, M. H., Rolon-Garrido, V. H., Nielsen, J. K., etc. A constitutive analysis of transient and steady-state elongational viscosities of bidisperse polystyrene blends[J]. *Journal of Rheology*, Jan-Feb, 2008, 52 (1): 67-86.

[42]. Rubinstein, M., Colby, R. H. *Polymer Physics*; Oxford University Press: New York., 2003.

[43]. Mark, J. E. *Physical Properties of Polymers Handbook*[J]. *Physical Properties of Polymers Handbook*; Springer Science + Business Media: New York., 2007.

[44]. 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*, Jul 8, 2008, 41 (13): 4766-4776.

[45]. Warner, M., Terentjev, E. M. *Liquid Crystal Elastomers*; Clarendon Press: Oxford., 2007.

[46]. Doi, M., Edwards, S. F. *The Theory of Polymer Dynamics*; Clarendon Press: Oxford., 1986.

[47]. Olmsted, P. D., Goldbart, P. M. Isotropic-Nematic Transition in Shear-Flow - State Selection, Coexistence, Phase-Transitions, and Critical-Behavior[J]. *Phys Rev A*, Oct 15, 1992, 46 (8): 4966-4993.

[48]. Lenstra, T. A. J., Dogic, Z., Dhont, J. K. G. Shear-induced displacement of isotropic-nematic spinodals[J]. *Journal of Chemical Physics*, Jun 8, 2001, 114 (22): 10151-10162.

[49]. Tian, N., Zhou, W., Cui, K., etc. Extension Flow Induced Crystallization of Poly(ethylene oxide)[J]. *Macromolecules*, 2011, 44 (19): 7704-7712.



## 第3章 长短链体系中网络拉伸的观点

### 3.1 引言

研究流动场诱导高分子结晶具有重要的工业价值和科研意义。结晶性高分子材料的物理性质主要取决于两个因素：结晶度和晶体取向。而这两个因素主要受材料加工过程中的流动场控制<sup>[1-4]</sup>。宏观的流动场能够使微观的分子链发生取向或拉伸，进而控制材料从纳米到微米的多尺度结构<sup>[5]</sup>。流动场能够呈数量级地提高成核速率<sup>[6-8]</sup>，并且能够诱导生成串晶结构（shish-kebab），这种结构能大幅度地提高材料的多项物理性能<sup>[9-13]</sup>。尽管流动场诱导结晶的研究已历经了数十年时间，目前仍然没有一个令人满意的分子机理。比如说流动场参数和分子参数的作用、前驱体和核的结构等，这些问题都还没有得到很好的理解。

近年来高分子科研工作者在研究分子参数对流动场诱导结晶的影响方面投入了大量的精力，其中焦点是长链和短链的作用<sup>[14-18]</sup>。根据蜷曲-伸展转变模型（coil-stretch transition, CST），流动场强度一定时，只有链长大于一定临界分子量( $M^*$ )的长链才能被拉伸，而其他的短链仍然保持卷曲构象状态<sup>[19, 20]</sup>。伸展的链转变成了 shish，而卷曲的链结晶生成片晶 kebab。尽管 CST 在分析 shish-kebab 形成的分子机理方面取得了巨大的成功<sup>[20-25]</sup>，然而它仍然是一个有争议的观点。Pennings 认为 shish 的形成来源于网络整体拉伸而非单链的伸展，因为在高度缠结的聚合物熔体中后者很难发生<sup>[26]</sup>。在通常的实验条件下，一般认为只有部分拓扑限制之间的链段会发生伸展<sup>[27, 28]</sup>。尽管网络拉伸的观点在聚乙烯（PE）体系已经得到流变-小角 X 射线散射实验证实<sup>[29]</sup>，然而仍然需要确认它在其他体系中是否适用。对于等规聚丙烯（iPP）体系，我们发现前驱体的形成是 shish 形成的原因，并基于此提出了一个“ghost nucleation”模型<sup>[30]</sup>。熔体中不均匀结构的出现使流动场诱导结晶中关于长链作用的探索进一步复杂化。

为了探究长链的作用，双峰分布的混合物，也就是短链的基体中包含一部分长链被广泛地应用到流动场诱导结晶的研究中<sup>[25, 27, 28, 31-47]</sup>。下面给出这些研究结果的一个简单总结。(i) 长链可以显著地改变样品的结晶形态，通常认为长链在 shish-kebab 形成中起重要作用。关于 shish 核的形成，Hsiao 等人强调长链起主导作用，shish 形成过程中长链的部分链段发生 CST<sup>[27, 39, 42]</sup>。然而 Kornfield 等人证实了 shish 组成中既包含长链也包含短链，同时提出长链起催化作用帮助短链参与 shish 的形成<sup>[28, 44, 45]</sup>。Kanaya 等人的结果间接说明 shish 核的形成来自于长

链网络的拉伸<sup>[33]</sup>。(ii) 增加成核速率, 因为长链在流动场作用下更容易发生取向或拉伸。Kornfield 等人认为长链只是中等强度地增加点核形成, 但可以显著地增加棒状核生成<sup>[28]</sup>。(iii) 改变结晶开始的临界条件。Peters 等人研究了聚乙烯的在剪切场下的非等温结晶过程, 发现长链的加入提高了结晶的初始温度<sup>[38]</sup>。Mykhaylyk 等人的结果显示流动场诱导成核的临界外场功受长链浓度的影响<sup>[36]</sup>。最近的实验结果也表明诱导棒状核产生的临界应力随着长链浓度的增加而减小<sup>[45]</sup>。

在长短链的共混体系中, 一般长链的浓度大于其临界交叠浓度( $c^*$ )时效果才开始明显<sup>[28, 33, 39]</sup>。由于高分子熔体是由瞬态缠结点构成的高度缠结网络, 因此流动场作用下分子链应该作为网络整体发生形变。当长链浓度较低时, 长链之间的缠结点密度也较低, 所以流动场作用下容易生长链也对应着结晶的不均匀。但是当长链密度足够高时, 流动场下的结晶情况或许会不一样。由于长链之间缠结点密度非常高, 流动场下长链应该作为一个均匀的网络发生形变。而最终结晶的拓扑结构应该取决于流动场和缠结网络的相互作用。因此, 有必要系统研究流动场下长链浓度对结晶的影响以加深对长链作用的理解。

本章节我们的工作主要关注短时拉伸流场下 (short-term extension flow) 长链及其浓度对结晶行为的影响。为达到这个目的, 我们结合实验室自制伸展流变仪和同步辐射原位小角 X 射线散射来研究聚氧化乙烯 (PEO) 的结晶行为。实验中采用了一个合适的 PEO 双峰分布混合物, 其中长链的分子量远大于短链, 目的是研究在长链发生链拉伸 (chain stretch) 时会产生什么效果。我们使用的伸展流变仪不但能精确控制流动场, 而且可以提供流变信息, 这对推测流动场下的链构象变化非常重要。实验结果显示存在两个流变区域, 对应着截然不同的结晶动力学和晶体形态。并且这两个区域流变观察和结晶行为对应得非常好。基于缠结网络的观点, 我们提出了一个新的机理, 能够成功地描述流变和结晶行为。另外, 我们也系统分析了在应变的不同阶段长链及其浓度对结晶的影响。

## 3.2 实验部分

### 3.2.1 样品制备

本实验中采用的高分子量 (HMW) PEO 重均分子量 ( $M_w$ ) 为 1017.2 kg/mol, 多分散指数为 1.3; 低分子量 (LMW) PEO  $M_w$  为 185.2 kg/mol, 多分散指数为 9。PEO 分子量大小由凝胶渗透色谱-多角度激光散射 (GPC-MALLS) 测得。两种样品都是从上海连胜化工购买。我们制备了不同长链浓度的共混物样品, 与上章

节 PE 体系一样，采用溶液混合来保证达到分子级别的共混。LMW 和 HMW 组分首先溶解到乙醇中形成颗粒均匀分散的悬浊液，然后在 70 °C 氮气氛围下连续搅拌 60 分钟。将混合均匀的溶液在 0 °C 环境里放置 12 小时以析出絮状沉淀。絮状沉淀物经过滤后在 50 °C 的真空烘箱中放置三天以消除残存溶剂。纯的 LMW PEO 也经过相同的混合程序来作为参考样品。干燥后的共混物在 80 °C 下通过平板硫化机压制成 1 mm 厚度的薄片，然后裁剪成  $28 \times 18 \times 1 \text{ mm}^3$  尺寸用于实验。

所有共混物中 HMW 组分的浓度 (0.5 wt%, 1.5 wt%, 5 wt% and 10 wt%) 都高于  $c^*$  ( $0.004 \text{ g/cm}^3$ )，目的是为了在 LMW 组分基体中构建 HMW 组分的缠结网络。临界交叠浓度  $c^*$  可通过方程  $c^* = 3M_w/4\pi [\langle R_g^2 \rangle^{1/2}]^3 N_a$  得到。这里  $R_g$  是均方回转半径， $N_a$  是阿伏伽德罗常数 (Avogadro's number)。小角中子散射结果<sup>[48]</sup>表明  $\langle R_g^2 \rangle^{1/2}/M_w^{1/2}$  值为  $0.39 \text{ \AA}/(\text{g/mol})^{1/2}$ 。

### 3.2.2 流变测试

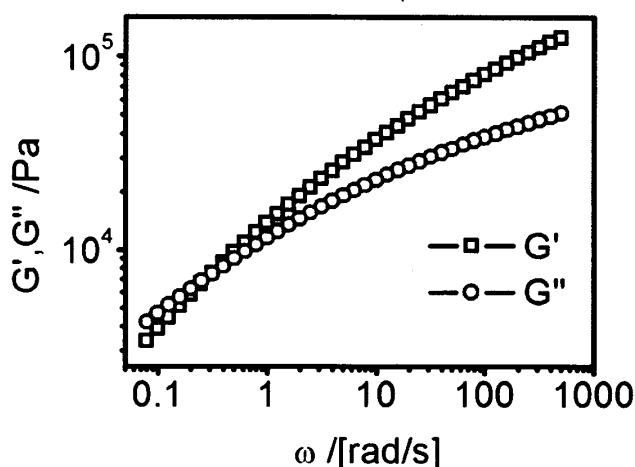


图 3.1 LMW PEO 样品在 80 °C 时储能模量 ( $G'$ ) 和损耗模量 ( $G''$ ) 随震荡频率的变化。

LMW PEO 的线性粘弹性数据由小幅震荡剪切 (SAOS) 测得。测试装置为美国 TA 公司的 TA-AR2000EX，采用的是平板-平板模式。测试过程中应变选择为 2%，保证在线性粘弹区范围。实验温度从 80 °C 变化到 120 °C。所有的流变测试都在氮气氛围下进行以防止样品降解。从图 3.1 可以得到，LMW PEO 的终端松弛时间 ( $\tau_d$ ) 在 80 °C 时约为 3 s。根据时温等效原理<sup>[49]</sup>和线性粘弹性数据，可推得 LMW PEO 在 52 °C 时  $\tau_d$  为 8 s。HMW PEO 样品由于粘度过大不能进行 SAOS 测试，但其松弛时间可以通过下面关系式得到<sup>[31, 50]</sup>： $\tau_s \sim Z^2$  和  $\tau_d \sim Z^3$ 。Z 为每根链上的缠结点数目， $\tau_s$  是 Rouse 松弛时间。基于这些公式，可推得 HMW PEO 的  $\tau_d$  和  $\tau_s$  分别为 1326 s 和 3 s。但是需要注意上面的计算只是一个粗略估计



和平均结果，因为测试的样品是多分散性的。

### 3.2.3 装置介绍

实验中采用课题组研制的伸展流变仪，能够提供精确控制的热历史和流动场。装置的详细介绍见参考文献<sup>[51]</sup>。简单来说，样品的末端固定在两个转轴上，电机控制反向转动的转轴来对样品施加伸展流场。该装置可以独立地控制应变和应变速率。

原位时间分辨小角 X 射线散射 (SAXS) 实验在上海光源 (SSRF) 小角站 (BL16B) 开展。X 射线的波长为 0.124 nm，探测器为 Mac165 CCD。探测面积为 2048 × 2048 像素，像素点大小为 80 μm。样品到探测器的距离为 5320 mm。二维 (2D) SAXS 散射图像通过欧洲同步辐射光源的 Fit2D 软件进行分析<sup>[52]</sup>。

### 3.2.4 实验程序

每个样品首先在 80 °C 加热 10 分钟以消除热历史。然后将样品冷却到结晶温度 ( $T_c$ )。一旦到达结晶温度 ( $T_c$ )，立即对样品施加一个应变速率固定的阶跃应变 (step strain)。实验中  $T_c$  为 52 °C，其稳定性为 ± 0.5 °C。样品腔通过氮气流动来保持温度均匀和防止样品降解。在本章节工作中，应变速率恒定为 3.1 s<sup>-1</sup>，应变变化范围为 0 到 3.5。HMW0, HMW0.5, HMW1.5, HMW5 和 HMW10 分别代表 HMW 组分浓度为 0 wt%, 0.5 wt%, 1.5 wt%, 5 wt% 和 10 wt% 的样品。

### 3.2.5 数据分析方法

SAXS 数据首先进行背底、探测器空间扭曲和 X 射线强度波动校正。然后将 2D SAXS 散射图进行如图 3.4b 所示的扇形积分，得到散射强度  $I(q)$  与  $q = (4\pi/\lambda) \sin\theta$  的关系。这里  $q$  为散射矢量的模， $\lambda$  为 X 射线波长， $2\theta$  为散射角。积分强度定义为： $I_{\text{int}} = \int_{q_{\text{min}}}^{q_{\text{max}}} I(q) dq$ ，也就是将探测范围内的  $I(q)$  进行加和。归一化积分强度定义为： $\frac{I_{\text{int}}(t) - I_{\text{int}}(\text{min})}{I_{\text{int}}(\text{max}) - I_{\text{int}}(\text{min})}$ ，其中  $I_{\text{int}}(t)$  为在时间  $t$  的积分强度， $I_{\text{int}}(\text{max})$  和  $I_{\text{int}}(\text{min})$  分别为积分强度的最大和最小值。片晶的取向可以通过赫尔曼取向参数 (Herman's orientation parameter)  $f$  来表征，其定义为  $f = [3\langle \cos^2\phi \rangle - 1]/2$ 。 $\phi$  是参考方向 (拉伸方向) 与片晶法线方向的夹角。因此，当片晶法线方向与流动场方向平行时， $f$  为 1；当片晶发现没有择优取向时， $f$  为 0。

### 3.3 实验结果

#### 3.3.1 流变数据

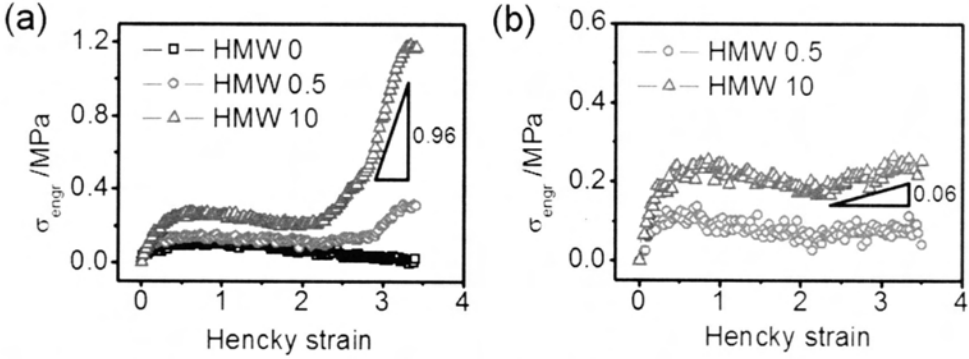


图 3.2 (a) 52 °C 和 (b) 80 °C 时 PEO 三种长链浓度的共混物样品工程应力 ( $\sigma_{\text{engr}}$ ) 随真应变 (Hencky strain) 的变化趋势。

首先给出的是 PEO 长短链共混物熔体的流变行为。图 3.2a 展示 52 °C 时拉伸过程中工程应力 ( $\sigma_{\text{engr}}$ )-真应变 (Hencky strain) 的曲线。对于纯的短链 (HMW 0)，应力首先随应变几乎线性增加。线性区之后，出现了一个应力过冲 (stress-overshoot)，然后应力随应变的增加而降低。这种非线性的流变行为在对高分子熔体施加应变速率恒定的阶跃应变时非常常见<sup>[53]</sup>。短链基体中一旦添加长链，应力的演化趋势会出现很大变化。由于不同长链浓度的共混物应力演化行为类似，所以这里只给出了 HMW 0.5 和 HMW10 样品数据作为示例。共混物样品在应力过冲之后，出现了应力二次上升 (stress-upturn) 而不是如 B0 样品的下降过程。出现 stress-upturn 的临界应变随长链浓度的变化不明显，其值大概在 2.3。但是应力随长链浓度的增加显著增大。Stress-upturn 现象的出现表明体系的粘度发生了变化，可能来源于结构的形成或者发生了链拉伸。为了证实链拉伸是否发生，在 80 °C (高于 PEO 的平衡熔点 69 °C) 进行了同样的流变实验。选择如此高温的目的是保证体系在拉伸过程中没有结晶结构的生成。HMW 0.5 和 HMW 10 样品在大应变时都观察到了微弱的 stress-upturn，表明体系中的长链的确发生了链拉伸。表征流动场强度的维森伯格数 (Weissenberg number)  $W_{\text{is}} = \dot{\epsilon} \tau_s \geq 1$  也进一步表明当前实验条件下应该发生链拉伸。 $\dot{\epsilon} = 3.14 \text{ s}^{-1}$  是应变速率，HMW PEO 的  $\tau_s$  为 3 s。52 °C 时 stress-upturn 区域的应力增加幅度远远大于在 80 °C 时的情况。通过粗略的估计，HMW 10 样品在 52 °C 和 80 °C 时 stress-upturn 的斜率分别为 0.96 和 0.06。

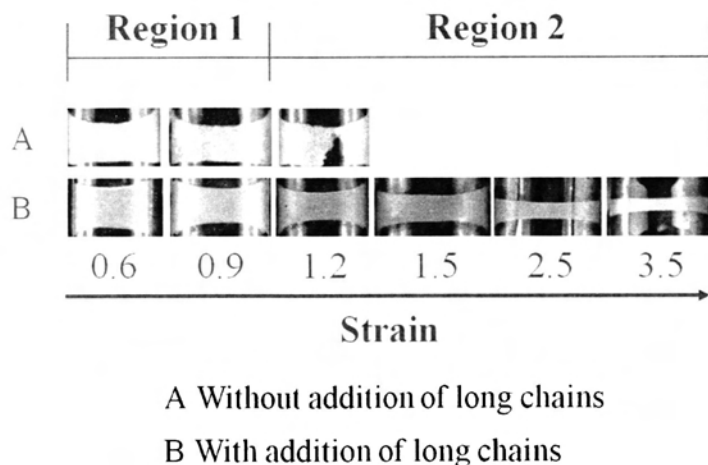


图 3.3 52 °C 不同应变下 PEO 样品拉伸停止后的光学照片。

图 3.3 展示 PEO 熔体在 52 °C 拉伸停止后不同应变的光学照片。对于纯的短链 (HMW 0)，在应变 0.9 以前样品发生均匀形变，但是当应变大于 0.9 时拉伸停止后样品会发生由延迟的内聚破坏而导致断裂。然而，一旦添加了长链，所有浓度的样品在研究的应变范围内拉伸停止后都保持完整。因此，根据流变数据可以定义两个区域：Region I 和 Region II。两个区域以应变 0.9 为边界，Region I 代表弱的或中等强度的流场，Region II 代表强流场。

### 3.3.2 结晶行为

有趣的是，样品在 Region I 和 Region II 的结晶行为也存在明显区别。由于样品 HMW 0.5, HMW 1.5 和 HMW 5 在两个区域的结晶行为类似，所有这里仅给出 HMW 0.5 样品数据作为示例。我们选用应变为 0.9 时的 SAXS 数据来说明 Region I 的结晶行为。图 3.4a 展示不同结晶时间的 2D SAXS 图片，流动场方向为了午线（水平）方向。时间  $t = 0$  s 对应拉伸停止之后得到的第一幅散射图。在拉伸停止 80 s 之后，HMW 0.5 和 HMW 10 样品都清楚地显示在流动场方向生成了条纹状 (meridional streak) 散射信号，表明在结晶初期生成的片晶周期性较差。随着结晶时间的增加，meridional streak 逐渐转化成了扇形散射 (fan-shaped scattering)，表明生成了周期性较好的片晶簇，且其法线方向沿流动场方向。但是当体系中没有添加长链时 (HMW 0 样品)，SAXS 散射图在 80 s 时只有弥散的散射，表明没有可探测的结构生成。注意直通光阻挡器 (beam stop) 边缘的椭圆状散射信号可能来源于 PEO 样品中的残存催化剂或添加剂。在 480 s 时，HMW 0 样品中出现弱的散射极大值，并且沿方位角分布较宽，表明此时生成的片晶取向较弱。基于 2D SAXS 散射图，我们进一步分析了片晶信号的归一化积分强度随

时间的演化,如图 3.4b 所示。根据这些曲线可以定量地提取出半结晶时间 ( $t_{1/2}$ ),其定义为归一化散射积分强度值达到 0.5 时的时间。归一化积分强度曲线在达到最大值后出现一个衰减过程,可能是由于片晶的体积分数超过 50 % 导致的。这是因为 SAXS 强度正比于体熔体体积分数和片晶体积分数的乘积,在片晶体积为 50 % 时该值达到最大。这里定义的  $t_{1/2}$  虽然高估了结晶动力学,但仍然可以用来定性反应结晶的快慢。在当前的实验条件下, HMW 0 和 HMW 0.5 样品的  $t_{1/2}$  分别为 900 s 和 240 s,显然长链的添加极大地提高了结晶动力学。但是从 HMW 0.5 (240 s) 和 HMW 10 (320 s) 的  $t_{1/2}$  来看,在 Region I 长链的浓度似乎对结晶动力学的影响较弱。

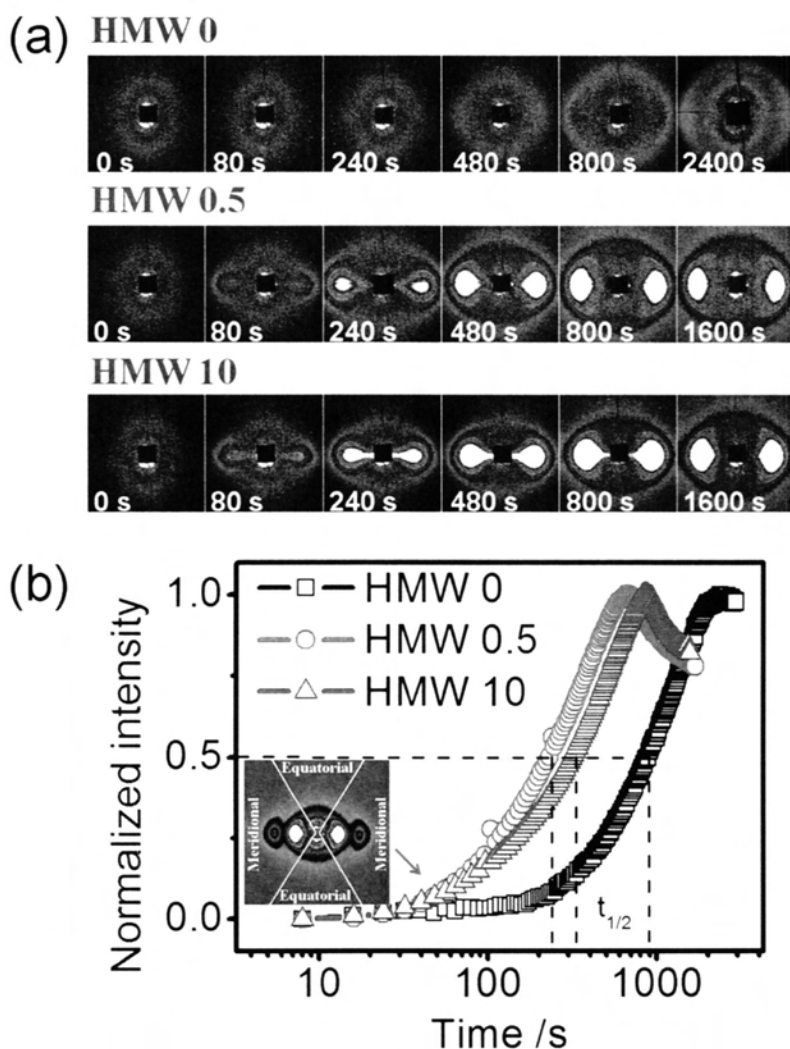


图 3.4 (a) 52 °C 应变为 0.9 时拉伸停止之后 PEO 样品 2D SAXS 散射图随时间的演化。图片下方的数字代表结晶时间。(b) 子午线区域(片晶散射)的归一化积分强度曲线。内插的二维图指示子午线和赤道区域的划分方法。

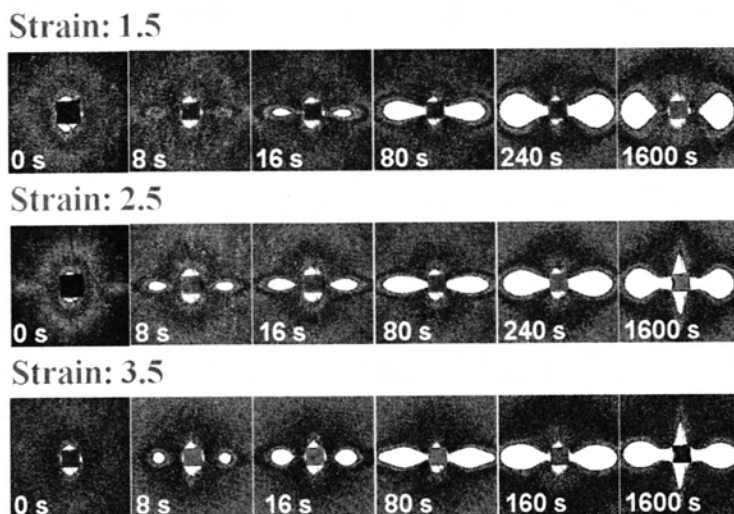


图 3.5 三个不同应变的 HMW 0.5 样品在 52 °C 拉伸停止后的 2D SAXS 散射图随结晶时间的演化。

对于 Region II，其结晶行为与长链浓度有关。图 3.5 给出 HMW 0.5 样品在结晶过程的一系列 2D SAXS 散射图。我们注意到有两个有意思的现象。第一，在拉伸停止时 ( $t = 0$  s)，应变为 1.5 和 3.5 的样品都呈现弥散散射，源于体系中没有出现可探测到的结构；但是对于中间的应变 2.5，SAXS 散射图在拉伸停止时出现了明显的 meridional streak，表明体系中已经生成了片晶结构。第二，随着结晶时间的增加，在应变为 2.5 和 3.5 样品的 2D SAXS 散射图出现了垂直于拉伸方向的条纹状 (equatorial streak) 信号。这种 equatorial streak 不同于通常见到的 shish 结构的 equatorial streak 散射。后者在流动场诱导结晶的早期出现，并且已经过大量的 SAXS 研究证实<sup>[11, 30, 54]</sup>。这种特殊的 equatorial streak 表明，在结晶的后期，除了片晶结构存在密度波动外，还探测到了其他大的电子密度差存在。

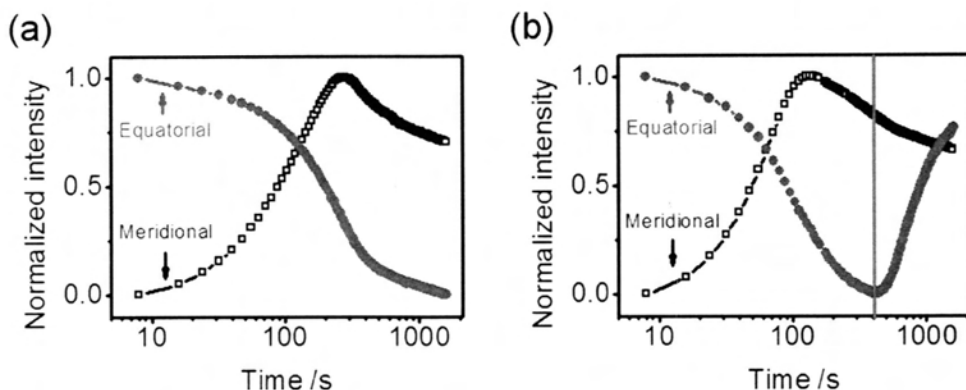


图 3.6 应变为 (a) 1.5 和 (b) 3.5 时 HMW 0.5 样品在 52 °C 拉伸停止后子午线和赤道方向的归一化积分强度随时间的演化。(b) 中红线用于指示两个积分强度在转折点时的对应关系。

图 3.6 展示 HMW 0.5 样品在了午线和赤道方向的归一化积分强度随时间的演化。当应变为 1.5 时 (图 3.6a), 赤道散射强度随结晶时间首先降低, 这也刚好对应着片晶 (meridional) 散射强度的增加。在结晶时间大概为 500 s 时, 赤道和子午线方向散射强度都几乎达到平台。赤道和子午线积分强度呈现负相关是由于他们来自于不同的散射结构。当结晶开始时, 由于片晶的生长, 其体积分数增加, 所以散射强度增加。但是残存的催化剂或添加剂与周围环境的密度差在这个过程中会降低, 因为这些结构与熔体之间的密度差大于其与晶体之间的密度差。与应变 1.5 时的情况不同, 应变 3.5 时在结晶后期赤道区域由于形成了 equatorial streak, 其散射强度随结晶时间的增加而增加。

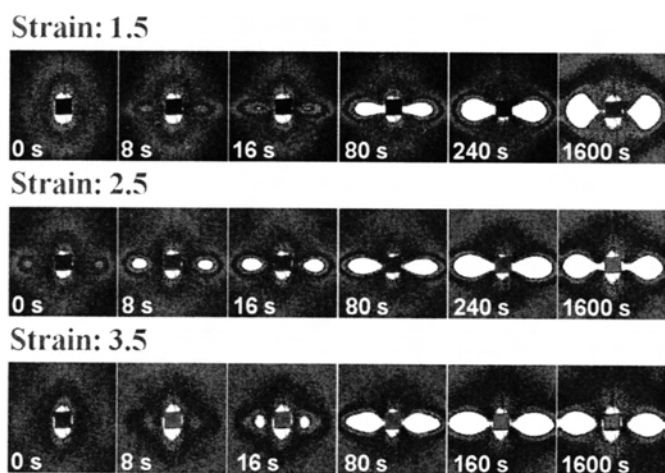


图 3.7 52 °C 三个不同应变下 HMW 10 样品在拉伸停止后的 2D SAXS 散射图随结晶时间的演化。

图 3.7 给出 HMW 10 样品在 52 °C 时结晶过程中的 2D SAXS 散射图。与 HMW 0.5 样品的结果相似, 在拉伸停止时 ( $t = 0$  s), 应变为 1.5 和 3.5 的样品都显示弥散的散射。而对于中间应变 2.5, 不同应变于 1.5 时的 streak, 样品出现了两个离散的耳垂状 (lobes) 散射, 表明此时生成了周期性较好的片晶结构。与 HMW 0.5 样品情况不同的是, HMW 10 样品即使在结晶的后期也没有出现 equatorial streak 散射。

图 3.8 总结了不同应变和长链浓度的样品结晶完全后的 2D SAXS 散射图。PEO 共混样品在流动场下出现了五种散射花样: 散射环 (scattering ring), 散射弧 (scattering arcs), 扇形散射 (fan-shaped diffraction), 有赤道条纹的耳垂状散射 (lobes with equatorial streaks) 和无赤道条纹的耳垂状散射 (lobes without equatorial streaks)。衍射环表示体系中的片晶信号没有择优取向。衍射弧和扇形散射表示体系中生成了取向的片晶, 在中等强度的流动场中经常出现这样的散射

[35, 46]。最后两种耳垂状的散射花样是我们分析的重点，将在后边详细讨论。对于 HMW 0 样品，应变小于 0.9 时为散射环，说明生成的是无规取向的片晶。当体系含有长链时，随着应变的增加会发生从弧形到扇形散射的转变。对于 HMW 0.5, HMW 1.5 和 HMW 5 样品，转变的临界应变为 0.9。对于 HMW 10，这一临界值降为 0.6。在结晶的后期，HMW 0.5, HMW 1.5 和 HMW 5 样品在应变范围 2.5 到 3.5 之间都出现了 streak 散射，而这刚好对应着应力-应变曲线上的 stress-upturn。然而对于 HMW 10 样品，相同情况下只出现了耳垂状散射。

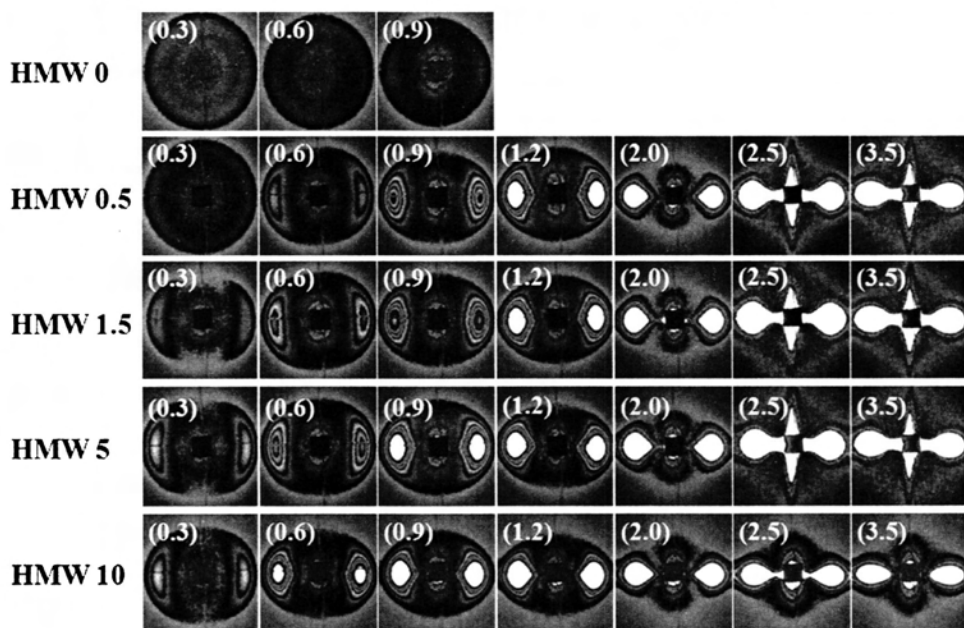


图 3.8 不同应变和长链浓度的样品在 52 °C 结晶完全后的 2D SAXS 散射图。散射图左上角括号内的数字代表对样品施加的应变。

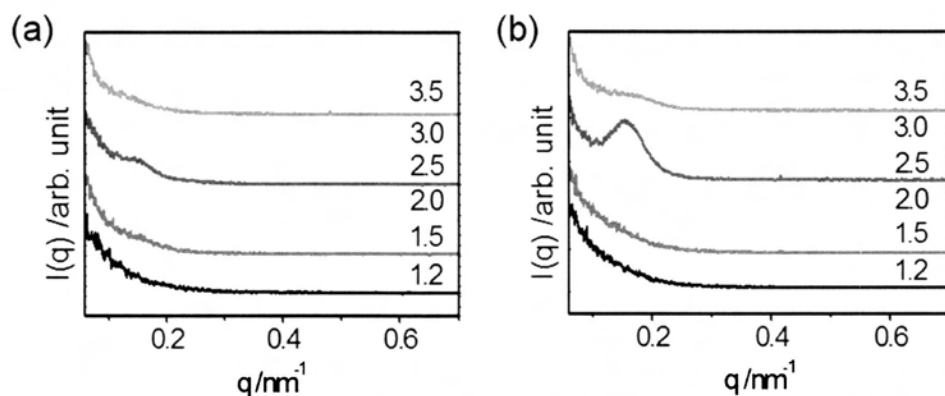


图 3.9 在 52 °C 不同应变拉伸停止时 ( $t = 0$  s) HMW 0.5 (a) 和 HMW 10 样品 (b) 子午线区域 1D SAXS 强度曲线。

为了研究在结晶初期应变对结晶行为的影响，图 3.9 给出了拉伸停止后的子午线区域（片晶）信号随应变的变化。对于 HMW 10 样品（图 3.9b），当应变小于 1.5 时，1D SAXS 强度曲线显示出典型的熔体散射信号。当应变在 2.0 到 2.5 区间时，在  $q$  约为  $0.15 \text{ nm}^{-1}$  处出现散射峰，表明有片晶簇的生成。当应变在 3.0 到 3.5 区间时，没有观察到散射峰的出现。这个结果表明大应变区结晶开始的时间随应变的增加而增加。如图 3.9a 所示，这种不寻常的结晶行为出现在了 HMW 0.5 样品中。

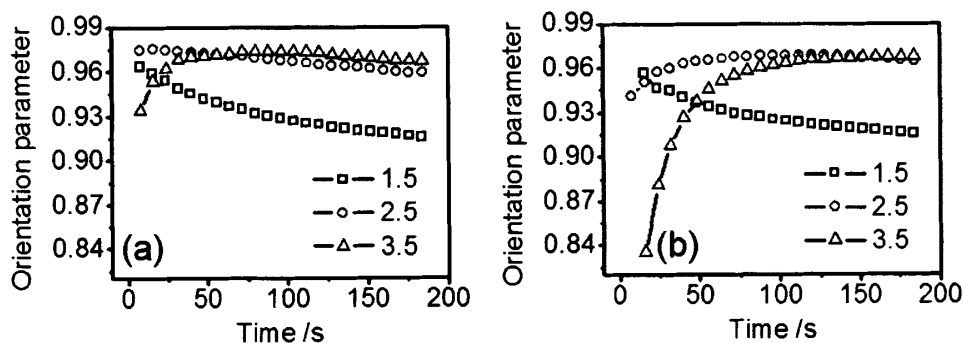


图 3.10 52 °C 三个不同应变下，(a) HMW 0.5 和 (b) HMW 10 样品在结晶初期片晶的取向参数随结晶时间的变化。

我们用片晶的取向参数表征结晶初期的结构演化。如图 3.10b 所示，对 HMW 10 样品，应变为 1.5 时取向参数  $f$  随结晶时间为单调降低过程；增加应变到 2.5， $f$  出现了非单调变化，随结晶时间先增加后降低；进一步增加应变到 3.5，与应变 1.5 时情况相反， $f$  随结晶时间先是快速增加而后达到平台。如图 3.10a 所示，HMW 0.5 样品也表现出类似的行为。当长链浓度一定时，以 HMW 10 样品为例，在  $t = 16 \text{ s}$  时，应变 1.5，2.5 和 3.5 的样品取向参数分别为 0.96，0.95 和 0.84，随应变的增加而降低。当  $t = 16 \text{ s}$ ，应变为 3.5 时，HMW 0.5 样品的取向参数为 0.95，大于同样情况下 HMW 10 样品的 0.84。基于图 3.10，显然可以得出一个的结论：在大应变下结晶初期，片晶的取向程度随应变或长链浓度的增加而减小。

图 3.11 展示不同长链浓度的样品结晶完全后最终长周期随应变的演化。传统的观点认为，长周期的大小只取决于温度。而我们的实验结果表明长周期依赖于应变和长链浓度。对于 HMW 0 样品，在应变 0.3 至 0.9 范围内，长周期基本保持不变约为 39 nm。而添加长链后，所有共混物长周期随应变的变化都可分为三个阶段：在应变小于 0.9 时快速上升，0.9 至 2.0 之间略有增加，2.0 至 3.5 再次快速上升。例如 HMW 5 样品在应变为 0.3 和 3.5 时长周期分别为 37.6 nm 和 50.6 nm，增加应变导致了长周期有 13 nm 的增加。巧合的是，长周期随应变的演化趋势与图 3.2 中应力随应变的演化趋势类似，表明流变数据和结晶行为之间



存在固有的关联。

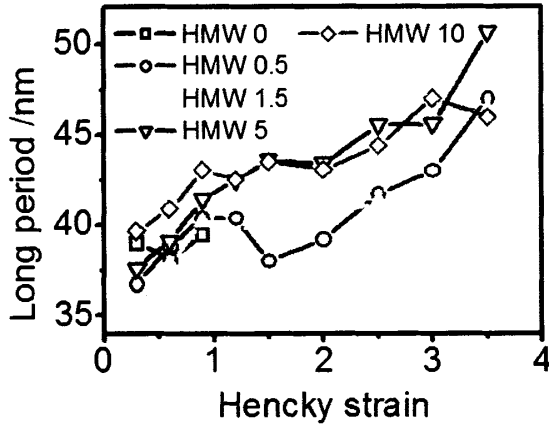


图 3.11 52 °C 不同长链浓度的样品结晶完全后长周期随应变的变化。

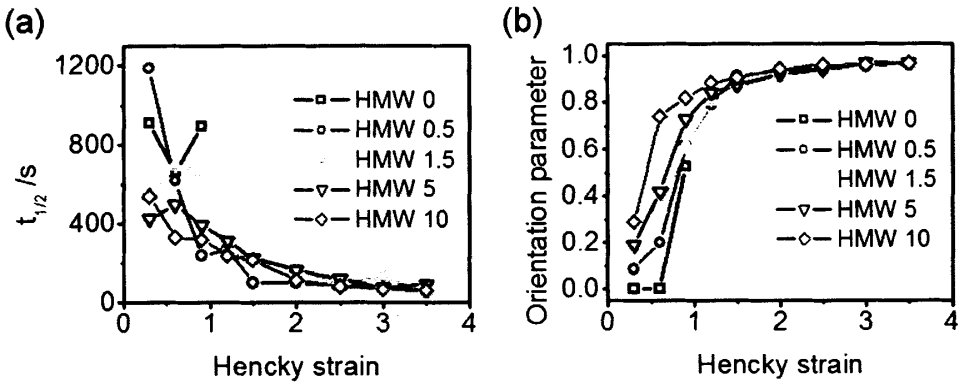


图 3.12 不同长链浓度的样品在 52 °C 时 (a) 半结晶时间和 (b) 结晶完全后的片晶取向度随应变的变化。

我们用半结晶时间和结晶完全后的片晶取向度来说明流动场诱导结晶中应变和长链浓度对结晶的影响。图 3.12a 给出不同应变和长链浓度下半结晶时间的数据。总体趋势是半结晶时间随应变的增加而减小，与前人的实验和理论预测一致<sup>[55, 56]</sup>。在目前的实验条件下，长链的浓度似乎对半结晶时间影响很小。图 3.12b 给出结晶完全后片晶的取向度，其值随长链浓度或应变的增加而增加。半结晶时间和取向度随应变的演化都可以分为两个阶段，其边界对应的应变为 0.9，刚好与流变学上定义 Region I 和 Region II 的边界应变相一致。当应变大于 0.9 时，半结晶时间的衰减和取向度的增加都开始变得缓慢。

### 3.4 讨论部分

结合伸展流变和原位 SAXS 数据, 可以提取出一些有意思的现象。(i) 流变数据上以应变 0.9 为边界可以分为两个区: Region I 和 Region II。对于纯的短链基体, 应变大于 0.9 时样品会发生延迟断裂。然而一旦添加长链, 在整个研究的应变范围内样品保持完整。另外, 长链添加后样品应力-应变曲线上会出现 stress-upturn。(ii) 半结晶时间和结晶完全后的长周期都表明结晶行为上存在两个区域, 其转变的应变刚好对应 Region I 和 Region II 的边界应变 0.9。(iii) 长链浓度在 0.5 wt% 至 5 wt% 之间时, 诱导扇形散射信号的应变为 0.9。应变大于 2.5 时出现 equatorial streak, 刚好对应流变行为上的 stress-upturn。然而, 当长链浓度增加到 10 wt% 时, 诱导扇形散射信号的应变降为 0.6, 并且整个结晶过程中没有出现 equatorial streak。(iv) 样品最终的长周期取决于应变和长链浓度, 且长周期和应力随应变的演化趋势一致。

如我们上面的结果所示, 在短链基体中添加少量的长链可以显著地改变样品的结晶行为。在 Region I, 长链的添加加速了结晶动力学。根据基于 Doi-Edwards 理论和 Lauritzen-Hoffman 理论的微流变模型 (microrheological model) [56], 流动场对熔体自由能的改变量正比于  $W_{io}^2$  ( $W_{io} = \varepsilon \tau_d \geq 1$  是发生链取向的维森伯格数) 目前实验条件下, LMW 样品的  $W_{io}$  约为 25, 而 HMW 样品的  $W_{io}$  约为 4111。在  $W_{io}$  上的巨大差异表明流动场条件下长链能够更加有效地增加结晶动力学。此外, 相比于短链, 长链的松弛时间更长, 流动场停止后能保留更多的取向。因此, 长链的添加也有利于体系取向度的增加。

要揭示长链在 Region II 中对流动场诱导结晶的作用, 首先要分析长链的添加对流变行为的影响。对于纯的短链样品, 应变大于 0.9 时拉伸停止后会发生延迟断裂。我们在聚丙烯体系中也发现了类似的现象并进行了详细的解释[30]。简单来说, PEO 熔体可以看作是一个缠结网络, 当应变大于一定临界值时, 体系中开始出现力的不平衡, 样品由于力的不平衡最终会发生断裂 (图 3.13A)。对我们实验中的 LMW PEO 样品, 这个临界应变为 0.9。这里或许会有人质疑为什么长链加入后在研究的应变范围内样品不发生断裂。共混物中两个组分的松弛时间差别很大。基于关系式  $\tau_s \sim Z^2$  和  $\tau_d \sim Z^3$ , HMW 和 LMW 组分在  $\tau_s$  上差了 30 倍, 在  $\tau_d$  上差了 166 倍。松弛时间上的巨大差异使 LMW 和 HMW 在目前的流动场条件下处于不同的形变区。也就是说, HMW 组分形成了第二个缠结网络。在流动场施加过程中, 尽管 LMW 组分网络已经开始发生破坏, HMW 组分网络因为其缠结点之间间距较大仍然没有屈服 [53, 57]。所以共混物样品在应变大于 0.9 时仍然能保持完整, 如示意图 3.13B 和 C 所示。丁苯无规共聚物体系的伸展流变实验也

表明长链的添加的确能推迟样品开始发生破坏的应变<sup>[53]</sup>。在这个阶段,长链的效果可以看作是“协调者”,保证样品不发生由于不稳定而导致的破裂。这个效果保证了外场功能施加到样品上进而影响其结晶行为。

长链的添加仅仅是推迟样品开始发生破坏的应变。然而,在我们实验中添加长链的样品在研究的应变范围内,即使进入 stress-upturn 区域,都没有发生断裂。一种可能的解释是,长链的松弛时间很长,添加长链后体系的断裂延迟时间也会增加,样品在发生断裂以前结晶已经开始发生。另外一种可能性是,在流动场施加过程中已经形成了前驱体或晶核。Stress-upturn 的斜率在 52 °C 时远远大于在 80 °C 时的情况也支持在大应变时体系生成了前驱体或晶核。在 80 °C 时,拉伸停止后样品会发生延迟断裂。在 52 °C 时,形成的前驱体或晶核可以看作是物理交联点,所以能够保证样品承受更大的应变甚至进入 stress-upturn 区域。最近 Peters 课题组<sup>[31]</sup>和 Matsuba 课题组的快速 X 射线散射结果表明,流动场施加过程中的确可能生成新的结构<sup>[58]</sup>。

长链的浓度似乎对结晶动力学影响很小但对晶体形态影响较大。流动场诱导结晶中晶体的形态通常与链的形变相关。然而,目前流动场强度-链形变程度这一关系还没有很好地建立起来。一个间接推测链形变的方法是根据最终晶体形态,比如串晶生成可以认为体系中发生了强烈的链拉伸。在我们的实验中,发现了五种类型的散射花样,对应着流动场施加过程中由于链形变程度不同而生成的五种晶体形态(图 3.13D)。衍射环(图 3.13D1)、衍射弧(图 3.13D2)和扇形散射(图 3.13D3)在流动场诱导结晶中很常见。这里,我们主要关注强流动场下的晶体形态。在以前研究中,扇形散射花样一般在中等强度流场中出现,可能对应着 Mykhaylyk 等人<sup>[35]</sup>认为的形变球晶或 Kornfield 等人<sup>[45]</sup>认为的香肠状结构(sausages structure); 进一步增加流动场强度,shish-kebab 结构会生成。然而在我们的实验中,进一步增加流场强度生成了假的 shish-kebab 散射图,也就是 equatorial streak 在结晶的后期而不是前期生成。可能有人会质疑这种情况是否是由于在结晶初期 shish 的信号掩盖在 beam stop 后面,而在结晶的后期 shish 达到了一定的尺寸所以能被探测到。如图 3.6b 所示,片晶的信号到达平台时 equatorial streak 随结晶时间的增加迅速增强。如果 equatorial streak 来自于 shish 结构,其强度应该变弱或消失。因为此时结晶的即将完成,shish 与周围环境密度差是随时间逐渐降低的。

另外一个问题是,没有出现 shish-kebab 是否是由于没有发生充分的链拉伸。2D 散射图中出现 equatorial streak 刚好对应着流变上的 stress-upturn,暗示着体系中发生了强烈的链拉伸。此外,流动场施加过程中前驱体的形成会进一步增加体系的松弛时间,从而使链拉伸发生更加容易。长链浓度在 0.5 wt%到 5 wt%之间

(1 到 11 倍  $c^*$ ) 时, 如图 3.13B 所示, 样品可以看作是包含一个稀的长链网络。由于长链之间缠结点密度较低, 而应力主要通过缠结点来传递, 所以受到外力时长链网络可能会发生不均匀形变。即使长链网络在外场下能发生均匀形变, 以 HMW 0.5 样品为例, 长链缠结网络的一个链段周围被 199 个短链的链段包围。尽管前驱体的形成会增加拉伸链段数目, 然而其含量依然很低。由于成核主要是由于拉伸的链段诱导, 所以此时形成的是纤维状的片晶簇, 如图 3.13D4 所示。当长链网络浓度高 (达到 22 倍的  $c^*$ , 如图 3.13C 所示) 以及在前驱体形成的情况下, 网络会发生均匀形变并产生大量被拉伸的链段。所有发生拉伸的链段都有机会诱导成核, 因此会产生大量的成核点并且这些成核点在空间是均匀分布的, 如图 3.13D5 所示。一个随之而来的问题是为什么长链缠结网络在流动场作用下能够均匀形变, 因为应变诱导浓度波动可能会导致产生长链和短链的富集区。一种可能的解释是 PEO 由于氢键的存在分子间作用力非常强, 很难发生浓度波动。另外, 流动场诱导产生的前驱体可看作是物理交联点, 也会有效阻止应变诱导长短链发生分离。

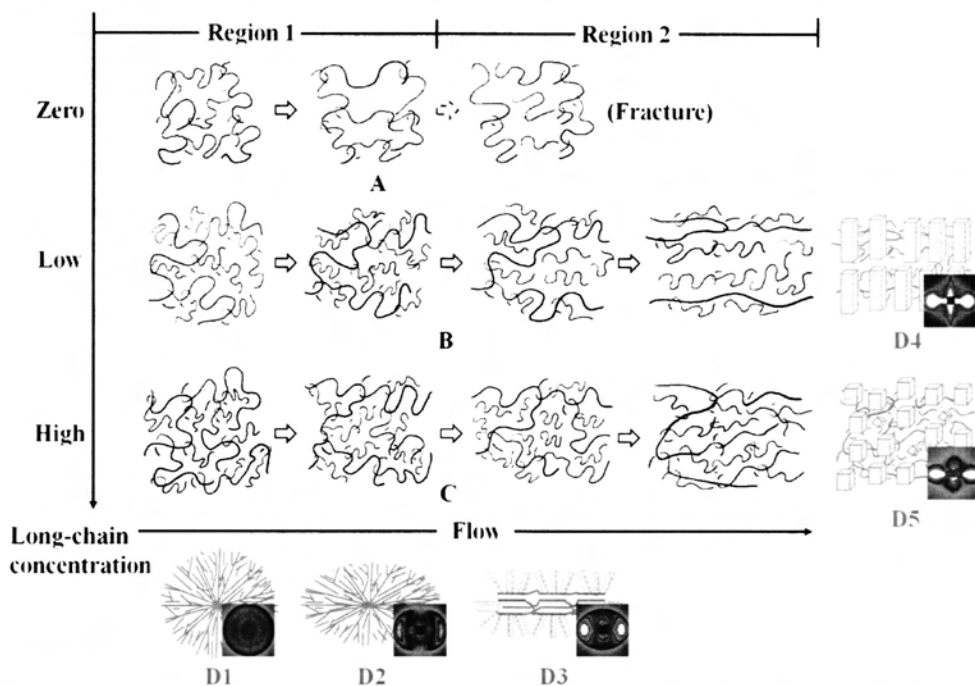


图 3.13 PEO 共混物流动场下成核和结晶的模型图。红色的粗线和蓝色的细线分别代表长链和短链。(A) 纯的短链基体, (B) 低长链浓度, (C) 高长链浓度, (D) 不同程度的链形变对应的晶体结构和 2D SAXS 散射图。考虑到简明性, 流动场诱导的前驱体或晶核在模型图没有表示出来。

下一个需要解释的问题是为什么 PEO 共混物在大应变时结晶开始的时间随应变增加而增加。从直观上来说, 大应变下更倾向于形成前驱体而促进后续的精

晶。然而，流动过程中形成前驱体后，进一步增加应变时可能会使前驱体发生破坏，从而导致结晶开始时间增加。前驱体的交联网络硬度大于周围的链，因此应力主要通过它们来传递。即使在高分子固体中，晶体在应力的作用下也很容易发生破坏<sup>[59]</sup>。显然当流动场足够强时前驱体会发生破坏是合理的。结晶初期片晶的取向参数数据也从侧面支持这个推测。初始片晶的取向度随应变或长链浓度的增加而降低可能来源于两个原因。第一，前驱体在破坏过程中可能会旋转或倾斜，所以会降低取向度。第二，随着长链浓度的增加，网络中倾斜链的浓度也随之增加，这些链可能会诱导成核进而降低晶体取向度。

综合上面的讨论，我们提出了 PEO 共混物在流动场下的结晶模型，如图 3.13 所示。对于低浓度的长链缠结网络，大应变下尽管有前驱体的形成，然而发生拉伸链的浓度依然较低。因此这些拉伸的链诱导成核并生成了微纤状的片晶簇。在结晶的后期，片晶簇之间的距离随结晶的时间逐渐减小。当距离减小到一定值时，相邻微纤状片晶簇在界面处大的电子密度差导致了 equatorial streak 的产生。这也被图 3.6b 中的 equatorial streak 在片晶信号散射强度达到平台时生成进一步证实。片晶簇界面之间的物质可能是空洞或无定形。一种可能的情况是结晶收缩导致在界面处产生空洞。另一种可能性是在生长前端，也就是片晶簇的界面，大应变下容易富集缠结点和构象缺陷，最终导致这些部分无法结晶。在高长链网络浓度的情况下，随着前驱体的形成，在大应变时形成了高密度均匀分布的核。因此，高度取向的小的片晶簇如网络状在体系中均匀分布，这也解释了为什么即使进入了 stress-upturn 区域也没有 equatorial streak 生成。

最终片晶长周期随应变的演化也支持我们提出的网络拉伸观点。在 Region I，长周期随着应变的增加而增加。这是由于流动场会取向或拉伸高分子链导致不可解缠结的缠结点数目增加，这类缠结点作为缺陷抑制结晶从而使无定形厚度增加。我们前期在流动场诱导化学交联网络和自由链的体系中也观察到了类似的现象<sup>[54]</sup>。增加应变到 Region II，短链开始发生解缠结，抵消应变的部分效果，所以长周期增加缓慢。进一步增加应变，前驱体开始生成。这些前驱体类似于物理交联点，冻结了他们之间的缠结点。换言之，前驱体生成增加了应变的效果，导致了长周期再次快速上升。

### 3.5 结论

我们采用原位 SAXS 研究伸展流变诱导 PEO 共混物结晶，其中设计的长链浓度高于其临界交叠浓度，目的是在短链基体中构建长链的缠结网络。据我们了解，目前这是第一个精确定义长链浓度和链长以及链长能达到链拉伸的伸展流变

诱导结晶实验。根据流变行为可以定义两个区域,对应结晶行为上存在巨大差别。基于网络拉伸的观点,我们提出了一个能够成功描述流变和结晶行为的机理。在这个机理中,我们分析了长链在不同应变区域的效果。在 Region I,长链在流动场作用下能够更有效地改变熔体自由能,从而极大增加结晶动力学。在 Region II,长链首先作为“协调者”保证外场功能施加到体系中。进一步增加流动场强度,长链更容易被拉伸生成前驱体进而影响被拉伸链的密度。这个机理为流动场诱导结晶研究提供了一种新的网络拉伸的观点,并为以后的理论发展提供基础支撑。

## 参考文献

- [1]. Ward, I. M. Processing, Structure and Properties of Oriented Polymers[J]. Makromol Chem-M Symp, Oct, 1988, 22 59-82.
- [2]. Perepelk.Ke. Structure and Mechanical Properties of Highly Oriented Polymers[J]. Angew Makromol Chem, 1972, 22 (Mar30): 181-&.
- [3]. Janeschitzkriegl, H., Eder, G., Krobath, G., etc. The Stefan Problem in Polymer Processing - Theory and Experimentation[J]. J Non-Newton Fluid, Mar, 1987, 23 107-122.
- [4]. Yang, H. R., Lei, J., Li, L. B., etc. 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, Aug 28, 2012, 45 (16): 6600-6610.
- [5]. Tian, N., Zhou, W., Cui, K., etc. Extension Flow Induced Crystallization of Poly(ethylene oxide)[J]. Macromolecules, 2011, 44 (19): 7704-7712.
- [6]. Bashir, Z., Hill, M. J., Keller, A. Comparative-Study of Etching Techniques for Electron-Microscopy Using Melt Processed Polyethylene[J]. J Mater Sci Lett, Sep, 1986, 5 (9): 876-878.
- [7]. Li, L. B., de Jeu, W. H. Flow-induced mesophases in crystallizable polymers[J]. Interphases and Mesophases in Polymer Crystallization Ii, 2005, 181 75-120.
- [8]. Housmans, J. W., Steenbakkers, R. J. A., Roozmond, P. C., etc. Saturation of Pointlike Nuclei and the Transition to Oriented Structures in Flow-Induced Crystallization of Isotactic Polypropylene[J]. Macromolecules, Aug 11, 2009, 42 (15): 5728-5740.
- [9]. Zhang, C. G., Hu, H. Q., Wang, D. J., etc. In situ optical microscope study of the shear-induced crystallization of isotactic polypropylene[J]. Polymer, Sep 8, 2005, 46 (19): 8157-8161.
- [10]. Cavallo, D., Azzurri, F., Balzano, L., etc. Flow Memory and Stability of Shear-Induced Nucleation Precursors in Isotactic Polypropylene[J]. Macromolecules, 2010, 43 (22): 9394-9400.

- [11]. Somani, R. H., Yang, L., Zhu, L., etc. Flow-induced shish-kebab precursor structures in entangled polymer melts[J]. *Polymer*, 2005, 46 (20): 8587-8623.
- [12]. 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.
- [13]. Chen, Y. H., Zhong, G. J., Lei, J., etc. In Situ Synchrotron X-ray Scattering Study on Isotactic Polypropylene Crystallization under the Coexistence of Shear Flow and Carbon Nanotubes[J]. *Macromolecules*, Oct 25, 2011, 44 (20): 8080-8092.
- [14]. Azzurri, F., Alfonso, G. C. Lifetime of shear-induced crystal nucleation precursors[J]. *Macromolecules*, Mar 8, 2005, 38 (5): 1723-1728.
- [15]. Vleeshouwers, S., Meijer, H. E. H. A rheological study of shear induced crystallization[J]. *Rheol Acta*, Sep-Oct, 1996, 35 (5): 391-399.
- [16]. Jerschow, P., JaneschitzKriegl, H. The role of long molecules and nucleating agents in shear induced crystallization of isotactic polypropylenes[J]. *Int Polym Proc*, Mar, 1997, 12 (1): 72-77.
- [17]. Graham, R. S., Olmsted, P. D. Coarse-Grained Simulations of Flow-Induced Nucleation in Semicrystalline Polymers[J]. *Physical Review Letters*, Sep 11, 2009, 103 (11).
- [18]. van Meerveld, J., Peters, G. W. M., Hutter, M. Towards a rheological classification of flow induced crystallization experiments of polymer melts[J]. *Rheol Acta*, Dec, 2004, 44 (2): 119-134.
- [19]. Degennes, P. G. Coil-Stretch Transition of Dilute Flexible Polymers under Ultrahigh Velocity-Gradients[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1974, 60 (12): 5030-5042.
- [20]. Keller, A., Kolnaar, J. W. H. Chain extension and orientation: Fundamentals and relevance to processing and products[J]. *Progress in Colloid & Polymer Science*, 1993, 92 81-102.
- [21]. Steenbakkens, R. J. A., Peters, G. W. M. A stretch-based model for flow-enhanced nucleation of polymer melts[J]. *Journal of Rheology*, 2011, 55 (2): 401.
- [22]. Dukovski, I., Muthukumar, M. Langevin dynamics simulations of early stage shish-kebab crystallization of polymers in extensional flow[J]. *The Journal of chemical physics*, 2003, 118 (14): 6648.
- [23]. Wang, M. X., Hu, W. B., Ma, Y., etc. Orientational relaxation together with polydispersity decides precursor formation in polymer melt crystallization[J]. *Macromolecules*, Apr 5, 2005, 38 (7): 2806-2812.
- [24]. Zhu, P. W., Edward, G. Distribution of shish-kebab structure of isotactic polypropylene under shear in the presence of nucleating agent[J]. *Macromolecules*, Apr 6, 2004, 37 (7): 2658-2660.
- [25]. Kanaya, T., Matsuba, G., Ogino, Y., etc. Hierarchic structure of shish-kebab by neutron scattering in a wide Q range[J]. *Abstr Pap Am Chem S*, Aug 19, 2007, 234.

- [26]. Smook, J., Pennings, A. J. Elastic Flow Instabilities and Shish-Kebab Formation during Gel-Spinning of Ultrahigh Molecular-Weight Polyethylene[J]. *J Mater Sci*, 1984, 19 (1): 31-43.
- [27]. 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*, Jul 8, 2008, 41 (13): 4766-4776.
- [28]. Seki, M., Thurman, D. W., Oberhauser, J. P., etc. Shear-mediated crystallization of isotactic polypropylene: The role of long chain-long chain overlap[J]. *Macromolecules*, Mar 26, 2002, 35 (7): 2583-2594.
- [29]. Yan, T., Zhao, B., Cong, Y., etc. Critical Strain for Shish-Kebab Formation[J]. *Macromolecules*, 2010, 43 (2): 602-605.
- [30]. Cui, K., Meng, L., Tian, N., etc. Self-Acceleration of Nucleation and Formation of Shish in Extension-Induced Crystallization with Strain Beyond Fracture[J]. *Macromolecules*, 2012, 45 (13): 5477-5486.
- [31]. Balzano, L., Rastogi, S., Peters, G. W. M. Crystallization and Precursors during Fast Short-Term Shear[J]. *Macromolecules*, 2009, 42 (6): 2088-2092.
- [32]. Balzano, L., Kukalyekar, N., Rastogi, S., etc. Crystallization and Dissolution of Flow-Induced Precursors[J]. *Physical Review Letters*, 2008, 100 (4).
- [33]. Ogino, Y., Fukushima, H., Matsuba, G., etc. Effects of high molecular weight component on crystallization of polyethylene under shear flow[J]. *Polymer*, 2006, 47 (15): 5669-5677.
- [34]. Matsuba, G., Sakamoto, S., Ogino, Y., etc. Crystallization of polyethylene blends under shear flow. Effects of crystallization temperature and ultrahigh molecular weight component[J]. *Macromolecules*, Oct 2, 2007, 40 (20): 7270-7275.
- [35]. Mykhaylyk, O. O., Fernyhough, C. M., Okura, M., etc. Monodisperse macromolecules – A stepping stone to understanding industrial polymers[J]. *European Polymer Journal*, 2011, 47 (4): 447-464.
- [36]. Mykhaylyk, O. O., Chambon, P., Graham, R. S., etc. The specific work of flow as a criterion for orientation in polymer crystallization[J]. *Macromolecules*, Mar 25, 2008, 41 (6): 1901-1904.
- [37]. Okura, M., Mykhaylyk, O. O., Ryan, A. J. Effect of Matrix Polymer on Flow-Induced Nucleation in Polymer Blends[J]. *Physical Review Letters*, 2013, 110 (8).
- [38]. Balzano, L., Rastogi, S., Peters, G. Self-Nucleation of Polymers with Flow: The Case of Bimodal Polyethylene[J]. *Macromolecules*, 2011, 44 (8): 2926-2933.
- [39]. Yang, L., Somani, R. H., Sics, I., etc. Shear-induced crystallization precursor studies in model polyethylene blends by in-situ rheo-SAXS and rheo-WAXD[J]. *Macromolecules*, Jun 29, 2004, 37 (13): 4845-4859.



- [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].Zuo, F., Keum, J. K., Yang, L., etc. Thermal stability of shear-induced shish-kebab precursor structure from high molecular weight polyethylene chains[J]. *Macromolecules*, Mar 21, 2006, 39 (6): 2209-2218.
- [42].Hsiao, B., Yang, L., Somani, R., etc. Unexpected Shish-Kebab Structure in a Sheared Polyethylene Melt[J]. *Physical Review Letters*, 2005, 94 (11).
- [43].Kumaraswamy, G., Kornfield, J. A., Yeh, F. J., etc. Shear-enhanced crystallization in isotactic polypropylene. 3. Evidence for a kinetic pathway to nucleation[J]. *Macromolecules*, Feb 26, 2002, 35 (5): 1762-1769.
- [44].Kimata, S., Sakurai, T., Nozue, Y., etc. Molecular basis of the shish-kebab morphology in polymer crystallization[J]. *Science*, May 18, 2007, 316 (5827): 1014-7.
- [45].Fernandez-Ballester, L., Thurman, D. W., Zhou, W., etc. Effect of Long Chains on the Threshold Stresses for Flow-Induced Crystallization in iPP: Shish Kebabs vs Sausages[J]. *Macromolecules*, 2012, 120802070137006.
- [46].Heeley, E. L., Fernyhough, C. M., Graham, R. S., etc. Shear-induced crystallization in blends of model linear and long-chain branched hydrogenated polybutadienes[J]. *Macromolecules*, Jul 25, 2006, 39 (15): 5058-5071.
- [47].Zhao, B. J., Li, X. Y., Huang, Y. J., etc. Inducing Crystallization of Polymer through stretched Network[J]. *Macromolecules*, Mar 10, 2009, 42 (5): 1428-1432.
- [48].Kugler, J., Fischer, E. W., Peuscher, M., etc. Small-Angle Neutron-Scattering Studies of Poly(Ethylene Oxide) in the Melt[J]. *Makromol Chem*, 1983, 184 (11): 2325-2334.
- [49].Vaidyanathan, T. K., Vaidyanathan, J., Cherian, Z. Extended creep behavior of dental composites using time-temperature superposition principle[J]. *Dent Mater*, Jan, 2003, 19 (1): 46-53.
- [50].Doi, M., Edwards, S. F. *The Theory of Polymer Dynamics*; Clarendon Press: Oxford, 1986.
- [51].Liu, Y. P., Zhou, W. Q., Cui, K. P., etc. Extensional rheometer for in situ x-ray scattering study on flow-induced crystallization of polymer[J]. *Rev Sci Instrum*, Apr, 2011, 82 (4).
- [52].Hammersley, A. P. FIT2D V9.129 Reference manual v3.1, ESRF report 98HA01T., 1998.
- [53].Wang, Y. Y., Cheng, S. W., Wang, S. Q. Basic characteristics of uniaxial extension rheology: Comparing monodisperse and bidisperse polymer melts[J]. *Journal of Rheology*, Nov, 2011, 55 (6): 1247-1270.
- [54].Liu, D., Tian, N., Cui, K., etc. 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.

[55]. Zuidema, H., Peters, G. W. M., Meijer, H. E. H. Development and validation of a recoverable strain-based model for flow-induced crystallization of polymers[J]. *Macromol Theor Simul*, Jul 10, 2001, 10 (5): 447-460.

[56]. Coppola, S., Grizzuti, N., Maffettone, P. L. Microrheological modeling of flow-induced crystallization[J]. *Macromolecules*, Jul 3, 2001, 34 (14): 5030-5036.

[57]. Wang, Y., Boukany, P., Wang, S.-Q., etc. Elastic Breakup in Uniaxial Extension of Entangled Polymer Melts[J]. *Physical Review Letters*, 2007, 99 (23).

[58]. Zhao, Y., Hayasaka, K., Matsuba, G., etc. In Situ Observations of Flow-Induced Precursors during Shear Flow[J]. *Macromolecules*, 2013, 46 (1): 172-178.

[59]. Bowden, P. B., Young, R. J. Deformation Mechanisms in Crystalline Polymers[J]. *J Mater Sci*, 1974, 9 (12): 2034-2051.



## 第4章 非线性流变区的流动场与成核

### 4.1 引言

流动场诱导高分子结晶在学术研究和工业应用上都是人们非常关注的课题。在 高分子材料工业加工中（如挤出、纤维纺丝和吹膜等），熔体不可避免地要经历高强度的复杂流动场，而流动场会影响材料的形态结构和最终性能<sup>[1-4]</sup>。基于六十余年来的实验积累，大家对流动场对高分子结晶的作用达成一些共识：增加结晶速率，最高可达几个量级<sup>[5-8]</sup>；诱导晶体形态转变，如球晶转化为柱晶或串晶（shish-kebab）<sup>[9-12]</sup>；诱导生成新的晶型，如聚丙烯的  $\beta$  晶<sup>[13, 14]</sup>。尽管不同的课题组都已经观察到了这些实验现象，然而其潜藏的分子机理目前仍未探索清楚。诸如前驱体、shish 和排核（row nuclei）的结构<sup>[8, 10, 15-31]</sup>，分子和流动场参数的作用<sup>[32-59]</sup>等，这些问题仍不断研究和争论的热点。

结晶动力学增加是流动场诱导结晶中最常见的现象，通常认为其来源于成核速率的增加。解释成核速率增加业内惯用的做法是基于流动场诱导的熵减。流动场诱导分子链发生取向或拉伸降低体系构象熵，减小成核驱动力因此增加成核速率。成核速率增加需要足够强的流动场以达到分子链的取向和伸展。无量纲参数维森伯格数（Weissenberg number） $W_i = \dot{\epsilon} \tau_d > 1$  可以作为流动场强度的定量判据，其实质为应变速率  $\dot{\epsilon}$  与体系的终端松弛时间  $\tau_d$  的竞争<sup>[60-63]</sup>。定量地解释流动场加速成核需要结合高分子链动力学和成核理论<sup>[64-69]</sup>。一个典型的例子是微流变模型（microrheological model）<sup>[65]</sup>。该模型基于 Doi-Edwards 的链动力学理论来计算流动场诱导体系自由能的变化（ $\Delta G_f$ ），然后将其耦合到描述高分子结晶的 Lauritzen-Hoffman 理论中来定量解释流动场对成核的加速作用。最近，我们课题组将该稳态流场下的模型拓展到阶跃应变（step strain）时的情况，理论计算和实验结果达到了吻合的很好<sup>[70]</sup>。另一个典型的方法是连续介质模型<sup>[66-69]</sup>，通过连续介质热动力学的方式将流场和结晶动力学耦合起来。这种模型可以用于模拟工业加工，如纺丝<sup>[67]</sup>和注塑<sup>[68]</sup>中的结构和粘弹性参数（如粘度，温度、应力和结晶度等）变化。不管是微流变模型还是连续介质模型，要成功地描述流动场增加成核速率都需要基于真实的分子图像，然而这在目前并不清楚。

强流动场下成核速率的增加通常伴随着 shish 的出现。Shish 一直是流动场诱导结晶研究历史中的一个热点问题。Keller 和其合作者用蜷曲-伸展转变（coil-stretch transition）来解释溶液中 shish-kebab 的形成，而后将其外推到熔体

[71]。Keller 认为, 流动场强度一定时, 只有链长大于一定临界值的分子链才能被拉伸, 而其他短链仍然为蜷曲构象。伸展的链生成 shish 而蜷曲的链结晶为 kebab。然而, coil-stretch transition 在熔体中是否适用也一直存在争论。Pennings 认为在浓溶液或熔体中网络拉伸应该是 shish 形成的原因<sup>[72]</sup>。Coil-stretch transition 也不能解释 shish 中包含有长链和短链的实验现象<sup>[11]</sup>。我们课题组最近的数据也表明在聚乙烯体系中 coil-stretch transition 不是 shish 形成的原因, 而拉伸网络似乎更符合实验结果<sup>[29]</sup>。然而, 目前仍不清楚拉伸网络的观点在其他体系中是否适用。

高分子熔体和流动场的不均匀性是理解流动增加成核和 shish 形成机理过程中的一个巨大挑战。Janeschitz-Kriegl 提出的“短时剪切提议”(short-shear proposal)<sup>[7]</sup>被广泛地应用于流动场诱导结晶的研究中, 其假设是流动场施加过程中熔体的流变行为没有发生明显变化。然而, 通常流动场诱导结晶实验中熔体结构和流动场都是非均匀的。大部分高分子都存在分子量分布, 这是其固有的非均匀性, 也导致了流动场下长链和短链作用迷惑<sup>[32-44]</sup>。而成核剂和填料的添加更是不均匀的极端情况, 这些粒子通过放大局部流场来加速成核并诱导生成 shish 或排核<sup>[73-81]</sup>。即使是均匀的熔体, 剪切带 (shear banding) 的出现会使流动场分布不均匀<sup>[82, 83]</sup>, 流动场诱导结构如前驱体或晶核的出现也会将初始的均匀熔体变为结构流体<sup>[22, 32, 52, 84]</sup>。所有的这些非均匀性使熔体的流变行为偏离理想均匀情况, 导致对流动场加速成核和 shish 形成机理的解释更加复杂。

在本章工作中, 我们使用原位伸展流变和 X 射线测试来研究聚丙烯在流动场下的结晶行为, 其中关注的焦点是成核加速机理和 shish 的形成原因。我们系统研究了流动场参数如应变  $\epsilon$  和应变速率  $\dot{\epsilon}$  对结晶的影响。在流动场参数空间, 存在弱的和强的加速成核区并且伴随着从点核到 shish 的转变, 这两个区域刚好对应流变行为上的小应变区和大应变区。我们的结果显示, 成核速率数量级的提高和 shish 结构的形成来源于结构流动导致的自加速效应而不是简单的流动场诱导熵减。

## 4.2 实验部分

### 4.2.1 样品制备

实验中使用的等规聚丙烯 (iPP) 由 SABIC-Europe 公司提供, 熔融指数为 0.3 g/10 min (230 °C/2.16 Kg, ASTM D1238)。重均 ( $M_w$ ) 和数均分子量 ( $M_n$ ) 分别为 720 kg/mol 和 150 kg/mol。样品的压片方法和样品尺寸参见本论文 2.2.1 部分, 不同的是 iPP 压片温度为 200 °C。

## 4.2.2 流变测试

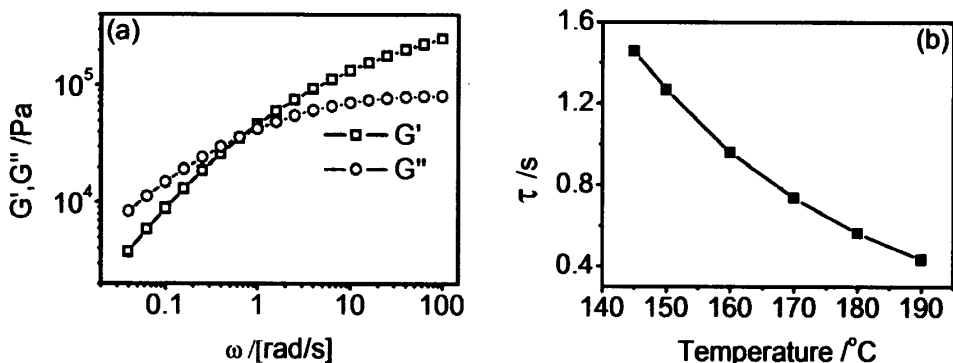


图 4.1 (a) iPP 储能模量 ( $G'$ ) 和松弛模量 ( $G''$ ) 随震荡频率的变化。(b) 不同温度下的终端松弛时间。

iPP 的流变数据通过小幅震荡剪切 (SAOS) 测得, 装置为 Physica MCR 301 平板旋转剪切流变仪。测试温度为  $145^{\circ}\text{C}$  到  $190^{\circ}\text{C}$ , 每  $5^{\circ}\text{C}$  一个间隔。如图 4.1 所示, 在  $180^{\circ}\text{C}$  和  $145^{\circ}\text{C}$  的终端松弛时间  $\tau$  分别为  $0.6\text{ s}$  和  $1.5\text{ s}$ 。

## 4.2.3 装置介绍

实验中对样品施加流动场的装置为实验室自制伸展流变仪, 其介绍详见本论文 2.2.2 或 3.2.3 部分。时间分辨的小角和宽角 X 射线散射测试 (SAXS 和 WAXS) 在实验室搭建的 X 射线装置上进行。光源为德国 Bruker 公司功率  $30\text{ W}$  的微焦点光源, 铜靶  $K\alpha$  射线 (波长  $\lambda = 0.154\text{ nm}$ ), 光束发散度  $1\text{ mrad}$ 。SAXS 和 WAXS 散射强度由二维多丝探测器 Hi-star 采集, 其尺寸为  $1024 \times 1024$  像素, 像素点大小  $105\text{ }\mu\text{m}$ 。结晶过程中每幅散射图的采集时间为  $20\text{ s}$ 。样品到探测器的距离 SAXS 为  $2280\text{ mm}$ , WAXS 为  $120\text{ mm}$ 。一些确认性实验在上海同步辐射光源 (BSRF) 小角光束线站 BL16B 开展。线站参数与第二、第三章相同。实验中采用的时间分辨为  $8\text{ s}$ , 样品到探测器的距离为  $5380\text{ mm}$ 。实验程序与 3.2.4 部分相同, 不同的是拉伸和等温结晶温度。本实验中拉伸和等温结晶温度 SAXS 为  $140^{\circ}\text{C}$ , WAXS 为  $138^{\circ}\text{C}$ 。二维 (2D) 散射图通过欧洲同步辐射光源的 Fit 2D 软件转化成一维 (1D) 强度曲线<sup>[85]</sup>。

## 4.2.4 数据分析方法

SAXS 和 WAXS 数据首先进行光强、探测器空间扭曲和背底校正。然后将 2D SAXS 进行积分得到 1D 强度曲线, 详细介绍参见 2.2.4。半结晶时间 ( $t_{1/2}$ )

定义为结晶度达到最大结晶度 50 %所需要的时间, 可以从 1D 积分强度曲线得到。另外, 通过对 1D 积分强度曲线进行阿弗拉米 (Avrami) 指数拟合可以得到晶体生长的维度。描述等温过程结晶动力学的 Avrami 方程为<sup>[86-88]</sup>:

$$1 - X(t) = \exp(-kt^n) \quad (4.1)$$

$X(t)$  是在时间  $t$  时晶体的体积分数,  $k$  是结晶过程中的速率常数,  $n$  是 Avrami 指数可以用来表征晶体生长的几何维度。 $k$  和  $n$  值可以通过对 Avrami 方程取双对数并进行线性拟合得到:

$$\log[-\ln(1 - X(t))] = \log k + n \log t \quad (4.2)$$

2D WAXS 散射图转化为 1D 强度曲线方法与 SAXS 类似。iPP 单斜的  $\alpha$  晶型有五个特征衍射峰: (110) 在  $2\theta = 14.1^\circ$ , (130) 在  $2\theta = 16.9^\circ$ , (040) 在  $2\theta = 18.5^\circ$ , (111) 在  $2\theta = 21.4^\circ$ , (-131) 在  $2\theta = 21.8^\circ$ 。在我们实验中, 由于探测器分辨率限制, (111) 和 (-131) 晶面的衍射重合到一起。通过 1D WAXS 强度曲线,

可以得出结晶度, 其定义为:  $X_c^{WAXD} = \frac{A_c}{A_c + A_a} \times 100\%$ 。 $A_c$  为结晶峰的总面积, 为

无定形散射环的总面积。结晶过程中子母晶强度变化用如图 4.2 所示的方法进行计算, 这种方法很适合用于弱信号处理。母晶强度为  $A_{parent} = 2A_2 - A_1 - A_3$ , 子晶强度为  $A_{daughter} = 2A_5 - A_4 - A_6$ 。 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ 、 $A_4$ 、 $A_5$  和  $A_6$  分别为图 4.2 中标记的各区域面积。

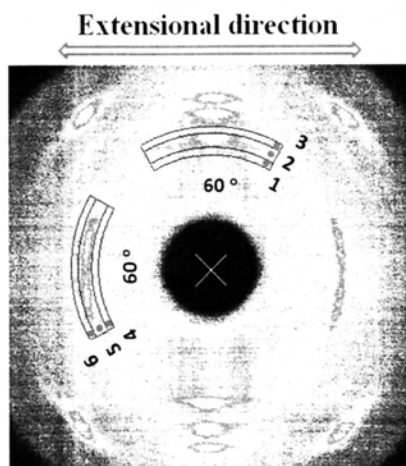


图 4.2 子母晶强度计算方法示意图。

### 4.3 实验结果

#### 4.3.1 流变数据

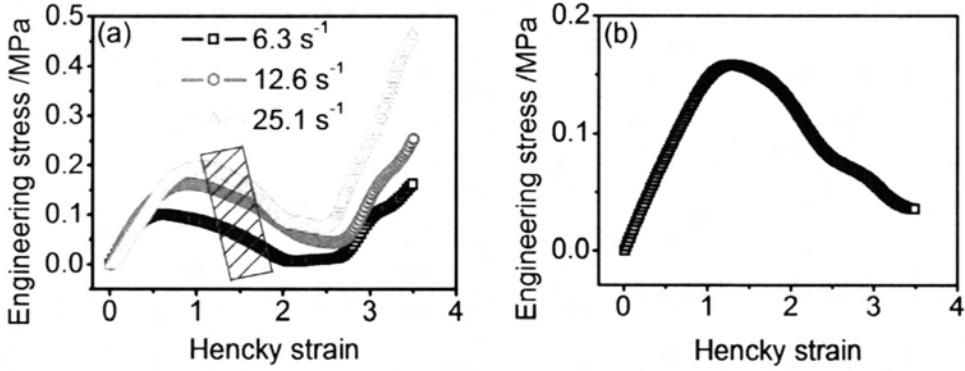


图 4.3 iPP 熔体在 (a) 140 °C 三个应变速率和 (b) 180 °C 25.1 s<sup>-1</sup> 拉伸过程中工程应力随真实应变 (Hencky) 的变化。

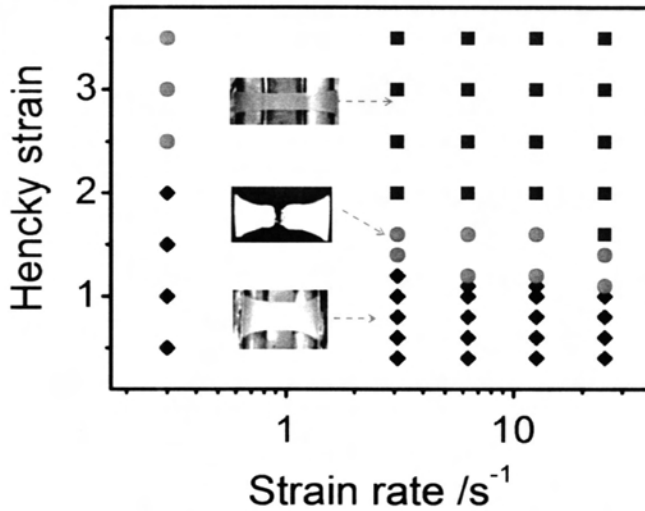


图 4.4 iPP 熔体在不同应变速率和应变下的拉伸流变实验，拉伸停止后的样品进行原位 X 射线测试。黑色的菱形区域代表小应变区，应变在此区域时拉伸停止后样品保持完整。红色的圆形区域代表断裂区，应变在此区域时拉伸停止后样品断裂。蓝色的方形区域代表大应变区，应变在此区域时拉伸停止后样品仍能保持完整。插图用于给出样品在三个区域拉伸停止后的直观状态。

在给出表征结晶行为的 X 射线散射数据之前，我们首先给出流变数据。图 4.3a 展示 iPP 熔体 140 °C 拉伸过程中工程应力与应变的关系，共包含三个应变速率但应变都固定在 3.5。这里给出工程应力而不是所谓的真应力与应变的曲线，



是因为高分子熔体在应变速率大到可以克服松弛时，其行为与固体类似。橡胶网络的应力取决于网链密度而不是横截面积。因此如果没有解缠结发生，简单地将力除以横截面积来算真应力或许并不合适。应力的演化可以分为以下几个阶段。在第一阶段，应力随应变几乎线性增加。线性区之后，出现了应力过冲（stress overshoot）并产生一个应力极大值。出现应力极大值的应变随应变速率的增加而增加。应力极大值之后，应力的演化先经过一个衰减，之后进入一个平台区域。进一步增大应变，应力-应变曲线上出现了应力的二次上升（stress-upturn）现象，与固体形变时的力学行为类似。图 4.3b 给出 iPP 熔体 180 °C 应变速率为 25.1 s<sup>-1</sup> 应变为 3.5 的应力-应变曲线。180 °C 时应力-应变曲线的形状在应力极大值之前与 140 °C 类似。但是进一步增加应变，应力只是下降而不是进入平台和 stress-upturn 区域。

对样品施加如图 4.3a 的大应变时，拉伸停止后样品能够保持完整。有趣的是，对样品施加小点的应变时，拉伸停止之后样品可能会发生内聚破坏。因此，如图 4.3a 蓝色矩形阴影所示，在每个应变速率下都存在一个断裂应变。这里需要注意断裂发生在拉伸停止之后而不是拉伸过程中。为了验证这个现象，我们在 140 °C 系统研究了不同应变和应变速率下的流变行为。如图 4.4 所示，流变行为上的确存在三个区域，分别命名为“小应变区”、“断裂区”和“大应变区”。在断裂区，样品在拉伸停止后会发发生断裂。但在“小应变区”和“大应变区”，拉伸停止后样品仍然显示为均匀变形。图 4.4 中的插图给出了这三个区域样品状态的直观光学照片。一个随之而来的问题是为什么样品在大于断裂应变时仍然能够拉伸并保持完整？图 4.3a 中的 stress-upturn 现象已经给出了其结构来源的一些提示，然而直接的实验证据仍然需要结构表征手段如 X 射线散射来提供。

### 4.3.2 SAXS 结果

样品的结晶动力学在小应变区和大应变区存在显著区别。同一区域内不同应变的结晶行为类似，因此我们这里只给出两个例子作为代表。图 4.5 给出应变小于断裂应变的一个 SAXS 实验结果，其中应变为 0.8 应变速率为 12.6 s<sup>-1</sup>。流动场方向是水平方向。图 4.5a 展示不同结晶时间的 2D SAXS 散射图，可以积分成图 4.5b 所示的 1D SAXS 强度曲线。在拉伸停止时 ( $t = 0$  s)，2D SAXS 散射图弥散散射，表明没有新结构生成。在结晶时间约为 1800 s 时，散射极大值出现在  $q = 0.16 \text{ nm}^{-1}$  处，且为很宽的散射弧，说明此时生成弱取向的片晶结构。1D SAXS 强度曲线散射峰强度随结晶时间的增加而增加。基于此曲线，可以得到如图 4.5c 所示的归一化强度积分曲线。从图 4.5c 中，我们可以精确地得出结晶的诱导期和半结晶时间，分别反应成核和结晶速率的大小。在当前的实验条件下，诱导期

和半结晶时间分别为 1600 s 和 4000 s。小应变区其他应变的样品结晶行为都与图 4.5 类似。

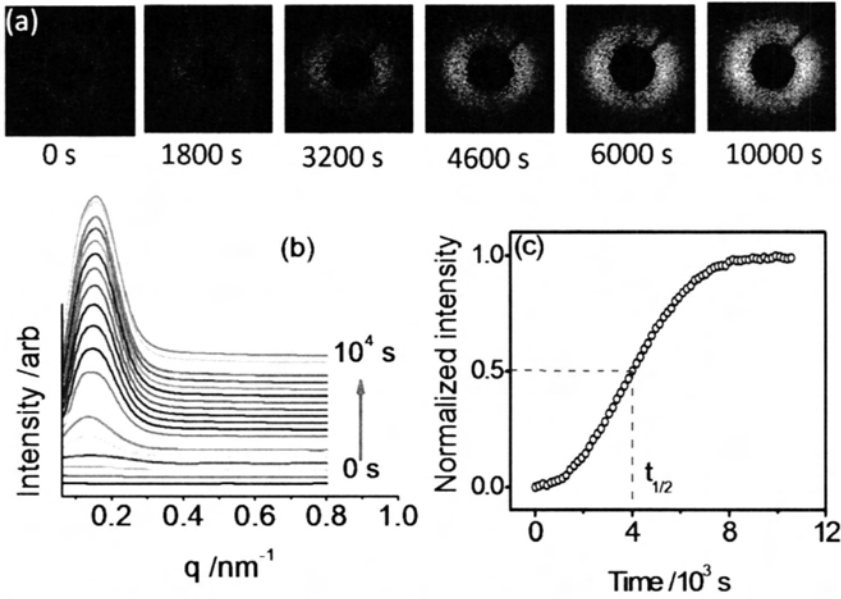


图 4.5 (a) iPP 样品在 140 °C 拉伸停止后 2D SAXS 散射图随时间的演化，施加的应变速率和应变分别为 0.8 和 12.6  $\text{s}^{-1}$ 。(b) 1D SAXS 强度曲线。(c) 结晶过程中积分强度随时间的演化。

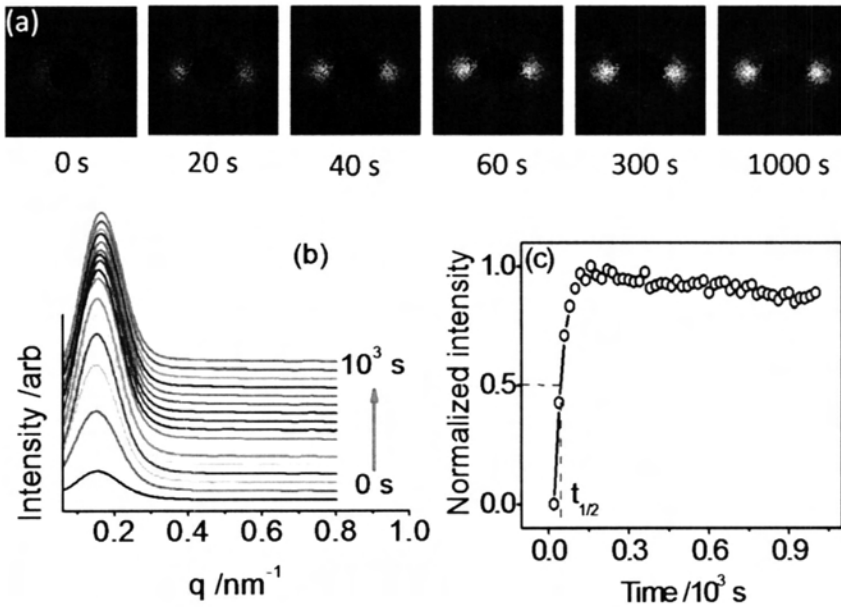


图 4.6 (a) 140 °C iPP 样品在拉伸停止后结晶过程中 2D SAXS 散射图，应变速率和应变分别为 3.0 和 12.6  $\text{s}^{-1}$ 。(b) 1D SAXS 强度曲线。(c) 结晶过程中积分强度与时间的关系。

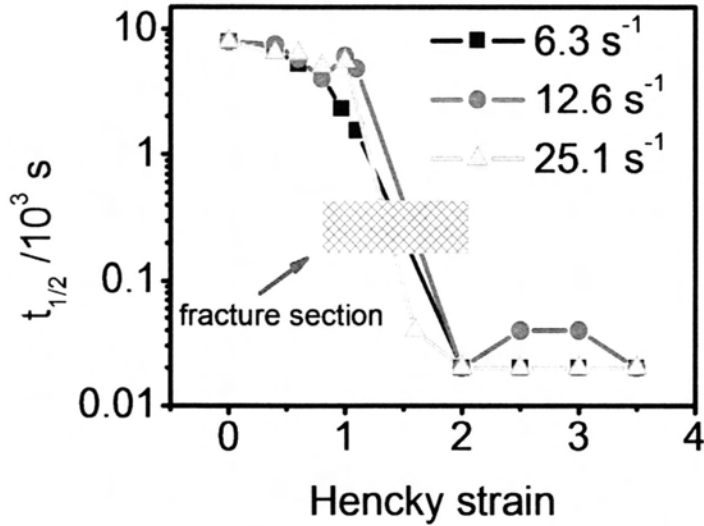


图 4.7 140 °C 三个不同应变速率下 iPP 样品半结晶时间随应变的变化。

图 4.6 展示对样品施加的应变在大应变区的一个例子，其中应变为 3.0 应变速率为  $12.6 \text{ s}^{-1}$ 。图 4.6a 给出结晶过程中的一系列 2D SAXS 散射图。在拉伸停止时 ( $t = 0 \text{ s}$ )，2D SAXS 图在水平方向出现了明显散射信号，表明体系结晶的开始并且生成的片晶法线方向与流动场方向一致。图 4.6b 展示了 1D SAXS 强度曲线，大概在 160 s 散射强度达到饱和。图 4.6c 给出结晶过程中积分强度演化曲线，可得出半结晶时间为 45 s 和在目前的时间分辨条件下没有观察到诱导期的存在。诱导期和半结晶时间的数据都表明在大应变区流动场对成核结晶的加速效果远大于在小应变区时的情况。由于大应变区其他应变的结晶行为与图 4.6 类似，所以我们忽略具体的细节直接给出所有实验条件下的半结晶时间数据来说明应变对结晶的影响。

我们直接用半结晶时间定量比较小应变区和大应变区应变对加速结晶的影响。图 4.7 展示不同应变和应变速率下的半结晶时间，这些值可以从结晶过程 SAXS 积分强度曲线得到。这里我们给出的三个应变速率  $6.3 \text{ s}^{-1}$ 、 $12.6 \text{ s}^{-1}$  和  $25.1 \text{ s}^{-1}$ ，都大于 SAOS 测出的终端松弛时间  $\tau$  的倒数。半结晶时间演化的总体趋势是随应变的增加而降低，与已有实验结果和理论预测一致。此外，半结晶时间随应变的变化也可以分为三个区域，刚好与图 4.4 中的流变区域相对应。当应变小于断裂应变时，增加应变只是使半结晶时间微弱下降。例如，当应变速率为  $12.6 \text{ s}^{-1}$ ，应变为 1.0 时只是将半结晶时间从静态时的 7860 s 减小为 6000 s。一旦应变到达大应变区，半结晶时间迅速下降。应变速率同为  $12.6 \text{ s}^{-1}$ ，增加应变到 2.0（大于断裂应变 1.2）时会导致半结晶时间有三个量级的降低。这清楚地表明在小应变区和大应变区不同机理控制着成核。

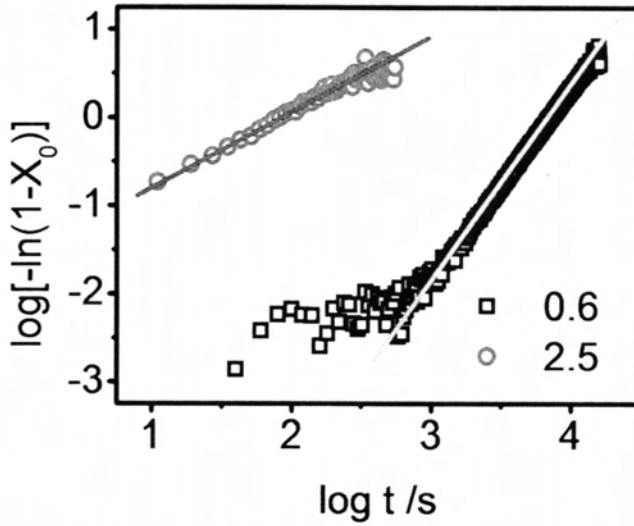


图 4.8 140 °C 应变速率 12.6 s<sup>-1</sup> 应变为 0.6 和 2.5 时结晶曲线的 Avrami 方程拟合结果。

我们进一步用 Avrami 方程评估结晶动力学。图 4.8 给出用 4.2.4 中的方法对应变速率为 12.6 s<sup>-1</sup>，应变为 0.6 和 2.5 时的样品进行拟合的示例。表 1 列出了所有应变和应变速率下进行拟合得到的参数。当应变在小应变区时，样品的 Avrami 指数  $n$  在 2 和 3 之间，表明是球形和片晶体的生长。然而，当应变在大应变区时，Avrami 指数  $n \leq 1.3$ ，表明是微纤状和片状晶体的生长。有趣的是，在大应变区有的 Avrami exponent  $n \leq 1.0$ 。 $n$  约为 0.5 时可能是扩散控制的一维生长<sup>[89]</sup>，在流动场诱导聚乙烯结晶时也观察到了类似的现象<sup>[12]</sup>。与 Avrami 指数  $n$  变化趋势一致，速率常数  $k$  在应变超过一定临界值时也会发生显著变化，而这个应变刚好对应着断裂应变。

表 1 iPP 样品在 140 °C 不同应变和应变速率时的 Avrami 拟合结果

Strain rate	Fitting parameter	Strain										
		0.0	0.4	0.6	0.8	1.0	1.1	1.6	2.0	2.5	3.0	3.5
6.3s <sup>-1</sup>	$n$	2.5	2.6	2.4	2.4	2.1	2.6		1.0	0.8	0.7	0.5
	Log $k$ /s <sup>-1</sup>	-9.9	-10.3	-9.0	-9.0	-7.0	-8.5		-1.6	-1.4	-1.3	-0.9
12.6 s <sup>-1</sup>	$n$	2.5	2.3	2.4	2.4	2.1	2.6		1.0	0.9	0.8	0.5
	Log $k$ /s <sup>-1</sup>	-9.9	-9.2	-8.0	-8.3	-7.6			-1.9	-1.7	-1.3	-0.6
25.1s <sup>-1</sup>	$n$	2.5	2.4	2.0	2.2	2.0		1.3	1.0	1.0	0.6	0.5
	Log $k$ /s <sup>-1</sup>	-9.9	-9.5	-7.7	-8.3	-7.8		-2.1	-2.1	-1.8	-0.8	-0.8

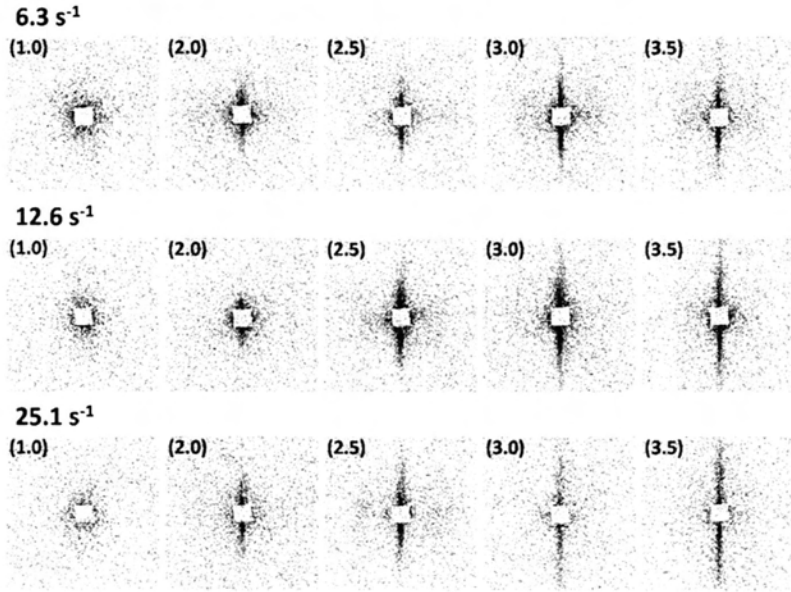


图 4.9 140 °C 不同应变和应变速率拉伸停止时的 2D SAXS 散射图。图片左上角的数字代表对样品施加的应变。

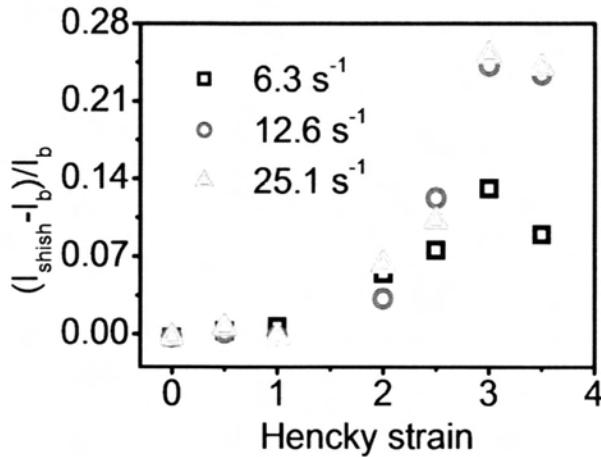


图 4.10 140 °C 不同应变速率下 shish 的相对含量随应变的变化

为了进一步验证在小应变区和大应变区观察到的实验现象，我们在 SSRF BL16B 线站进行了同样的伸展诱导 iPP 结晶实验。图 4.9 给出不同应变和应变速率拉伸停止时的 2D SAXS 散射图。在小应变区，SAXS 图只显示出弥散散射，表明体系中没有生成可探测的结构。图 4.9 中给出应变为 1.0 的样品散射图作为小应变区的示例。当应变在大应变区时（应变从 2.0 到 3.5），在垂直于流动场方向出现了条纹状散射（streak scattering），这是典型的 shish 结构生成信号。

基于 2D SAXS 散射图和本论文 2.2.4 部分 shish 相对含量计算方法，可以提

取出拉伸停止时 shish 的相对含量随应变的变化。如图 4.10 所示, 在我们研究的三个应变速率下, shish 只有在大应变区才开始出现。为了研究应变对 shish 长度的影响, 我们用如兰德条纹分析方法 (Ruland streak method) [36, 90] 来分析图 4.9 中的 2D SAXS 散射图。该方法的详细介绍参见本论文 2.2.4 部分。简单来说, streak 的方位角积分宽度 ( $B_{obs}$ ) 来自于 shish 长度  $L_{shish}$  和取向  $B_{\phi}$  两部分贡献。如图 4.11a 所示, 这两个参数可以通过对  $B_{obs}$  与  $1/q$  的曲线进行拟合得到。图 4.11b 给出拟合的结果, 即不同应变速率下  $L_{shish}$  随应变的变化。 $L_{shish}$  随应变的增加而增加。例如, 应变速率  $25.1 \text{ s}^{-1}$  应变 2.0 时  $L_{shish}$  为 400 nm。同样的应变速率下增加应变到 3.5,  $L_{shish}$  增加至 1000 nm。

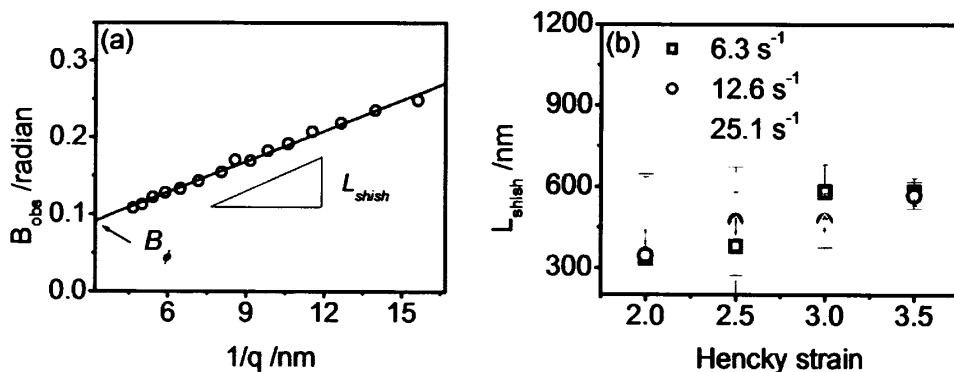


图 4.11 (a) Streak 的方位角宽度  $B_{obs}$  随  $1/q$  的变化, 用于计算 shish 的平均长度  $L_{shish}$ 。(b) 不同应变速率下  $L_{shish}$  随应变的演化。

### 4.3.3 WAXS 结果

我们在结晶温度为  $138 \text{ }^{\circ}\text{C}$  进行了同样的 WAXS 实验来进一步验证 SAXS 的结果和研究在更小尺度的结构演化 (SAXS 测试在片晶尺度, 而 WAXS 在晶格尺度)。与  $140 \text{ }^{\circ}\text{C}$  时 SAXS 结果类似,  $138 \text{ }^{\circ}\text{C}$  时 WAXS 结果显示也存在小应变区和大应变区以及中间的断裂区, 且样品在小应变区和大应变区的结晶行为存在显著区别。下面我们举两个具体例子说明情况。图 4.12 给出了小应变区的一个例子, 对样品施加的应变为 2.0 应变速率为  $0.3 \text{ s}^{-1}$ 。图 4.12a 的应力应变曲线显示应力极大值是  $0.08 \text{ MPa}$ , 对应的应变为 0.58。图 4.12b 给出结晶过程中的 1D WAXS 强度曲线, 为了更清楚地展示数据对其沿 y 轴进行了平移。拉伸停止时, 1D WAXS 强度曲线为典型的熔体散射, 对应的 2D WAXS 散射见图 4.12c, 的确观察不到任何晶体衍射信号。结晶过程中, (110) 晶面衍射首先出现, 然后才逐渐观察到其他晶面衍射。基于 1D WAXS 强度曲线, 可以得到图 4.12c 的结晶度随结晶时间的演化数据。在目前的实验条件下, 诱导期和半结晶时间分别为  $300 \text{ s}$  和  $900 \text{ s}$ 。结晶度大概在  $2000 \text{ s}$  时达到饱和。如图 3.12d 所示, 样品结晶完全后

的晶体取向可以通过 (040) 晶面的方位角积分得到, 其值为 0.54。具体方法见本论文 3.2.5 部分。小应变区其他应变和应变速率的样品也表现出类似结晶行为。

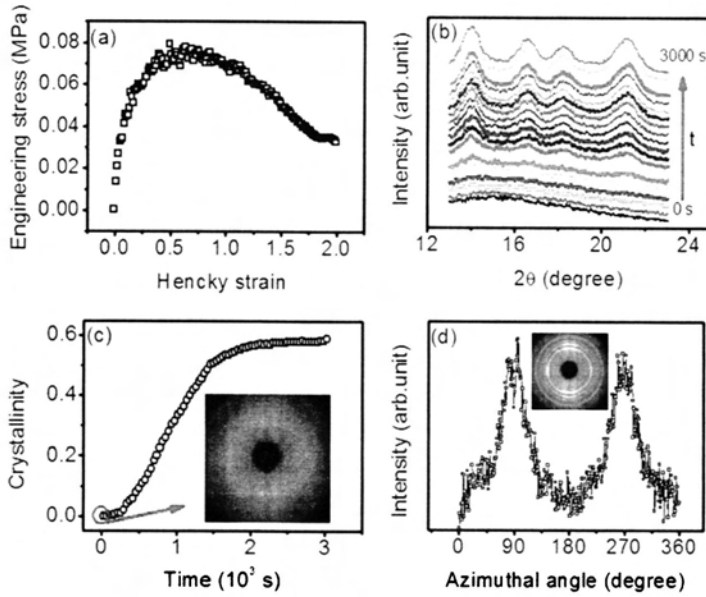


图 4.12 (a) iPP 熔体在  $138\text{ }^{\circ}\text{C}$  拉伸的应力应变曲线, 其中应变和应变速率分别为 2.0 和  $0.3\text{ s}^{-1}$ 。(b) 1D WAXS 强度曲线。(c) 结晶过程中结晶度随时间的演化。(d) 结晶完全后的 (040) 晶面的方位角积分曲线。

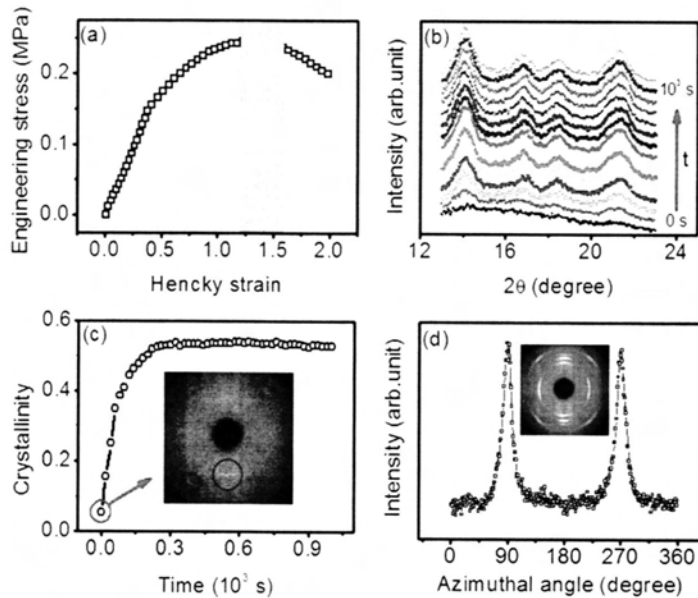


图 4.13 (a) iPP 熔体在  $138\text{ }^{\circ}\text{C}$  应变速率  $25.1\text{ s}^{-1}$  应变 2.0 时的应力应变曲线。(b) 1D WAXS 强度曲线。(c) 结晶过程中结晶度演化。(d) 结晶完成后 (040) 晶面方位角积分曲线。

图 4.13 给出在大应变区的一个例子，对样品施加的应变速率和应变分别为  $25.1 \text{ s}^{-1}$  和 2.0。与图 4.12a 相比，图 4.12b 中的应力极大值和对应的应变都有所增加，分别为 0.24 MPa 和 1.2。拉伸停止时，立即观察到了  $\alpha$  晶的 (110) 衍射，如图 4.13b 所示。图 4.13c 的结晶度演化曲线表明在 160 s 时结晶已经结束。图 4.13d 显示 (110)、(040) 和 (130) 三个晶面的衍射弧出现在垂直于拉伸的方向且宽度很窄，表明生成的晶体取向很强。大应变区的其他样品也表现出类似的结晶行为。

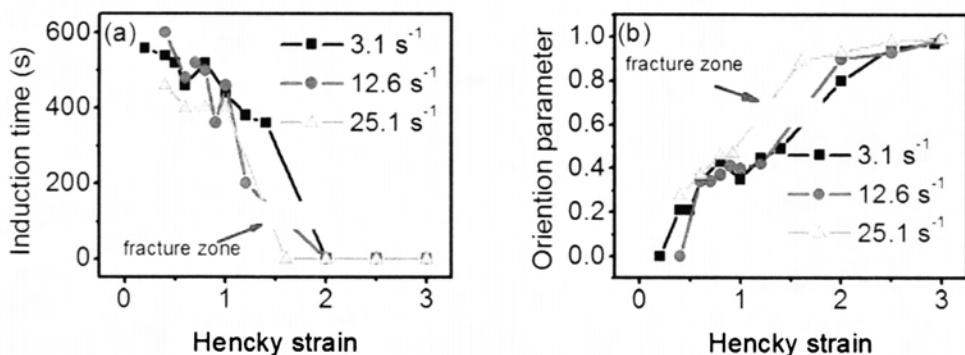


图 4.14 (a) iPP 熔体在  $138 \text{ }^{\circ}\text{C}$  三个不同应变速率下 (a) 诱导期和 (b) 晶体最终取向度随应变的演化。

与  $140 \text{ }^{\circ}\text{C}$  时 SAXS 数据中的半结晶时间类似 (图 4.7)， $138 \text{ }^{\circ}\text{C}$  时 WAXS 数据中的诱导期和最终晶体的取向度也都以断裂应变为边界分为三个区。小应变区诱导期随应变的增加而逐渐减低。一旦到达大应变区，诱导期为 0 s，也就是在我们目前的时间分辨内观察不到诱导期存在。在小应变区，取向参数随应变的增加而增加。一旦到达大应变区，取向参数几乎达到饱和值 1。

此外，从 WAXS 数据中的 (110) 晶面衍射可以分离出母晶和子晶在结晶过程中各自的强度变化。我们与荷兰埃因霍温大学 Peters 课题组合作，建模分析了 iPP 在大应变区的子母晶结晶行为<sup>[55]</sup>。通过将结晶潜热耦合入能量方程和设定边界条件，理论模拟得出的结果和实验测到的数据吻合的很好，如图 4.15 所示。因此推测出结晶过程中结晶潜热的释放是导致 Avrami 指数为非整数的关键原因。



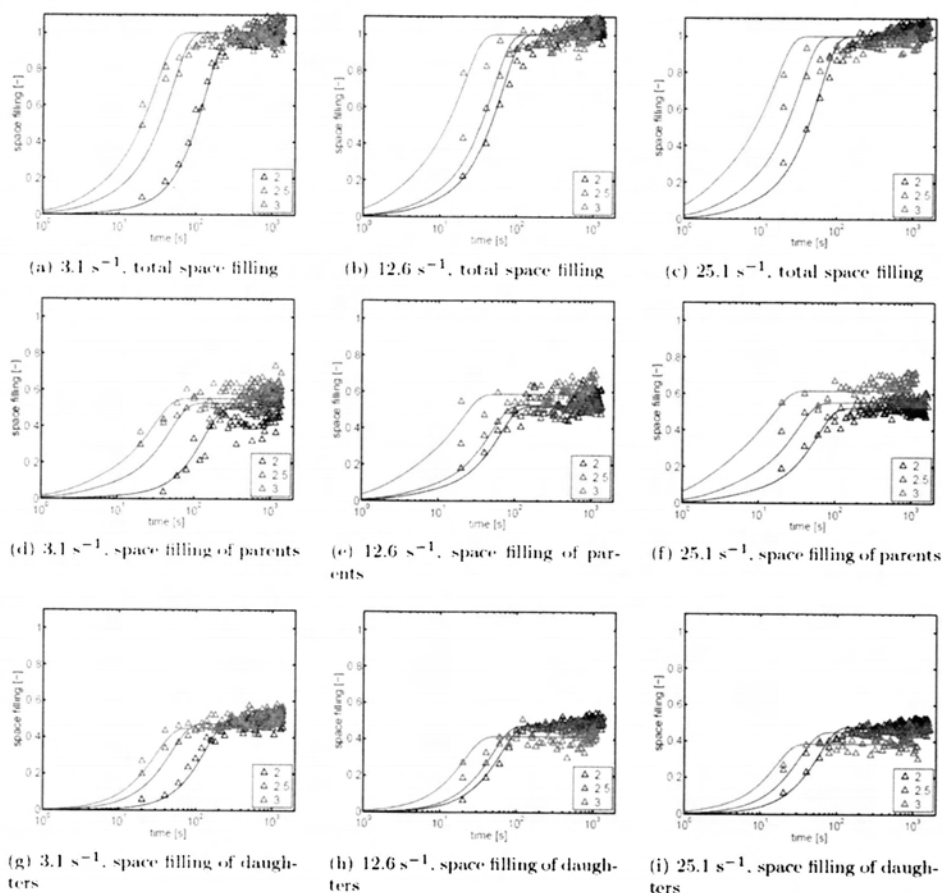


图 4.15  $138 \text{ }^{\circ}\text{C}$  结晶过程中晶体的体积填充随时间演化。从上到下分别为：总的体积填充、母品的贡献和子品的贡献。从左到有表示应变的增加，分别为  $3.1 \text{ s}^{-1}$ 、 $12.6 \text{ s}^{-1}$  和  $25.1 \text{ s}^{-1}$ 。符号是实验数据，曲线为计算结果。[55]

#### 4.4 讨论部分

结合不同温度下伸展流变和原位 SAXS/WAXS 对流动场诱导 iPP 结晶的研究结果，可以提取出一些令人兴奋的发现。(i) 在流动场参数空间，阶跃应变诱导结晶以断裂应变为界可以分为两个截然不同的区域：弱加速结晶区和强加速结晶区。诱导期、半结晶时间和最终晶体取向的数据都支持这两个区域的划分。如图 4.7 所示， $140 \text{ }^{\circ}\text{C}$  应变速率  $12.6 \text{ s}^{-1}$  时，对样品施加一个应变只导致半结晶时间降低 24%，但是如果再增加一个应变，半结晶时间会有约三个量级下降。(ii) Avrami 指数和 SAXS 散射图都表明在小应变区和大应变区的成核类型不一样，小应变区以点核为主，大应变区形成了 shish 核。(iii) 流变行为以断裂应变为界也分为三个区域：小应变区、断裂区和大应变区。这里需要注意断裂应变包含一个应变区

域而不是指单个应变。小应变区包括线性形变区、应力过冲和以及之后的一些应变。大应变区从断裂区的上边界开始直到 stress-upturn 发生。巧合的是，流变行为上的小应变区和大应变区刚好对应着结晶动力学上的弱加速结晶区和强加速结晶区，并且伴随着从点核到 shish 核的转变。一个有趣的问题是为什么在大应变区结晶的加速效应能如此显著。

我们首先用微流变模型来估计流动场对结晶加速的效果，该模型基于 Doi-Edwards 的链动力学模型和经典成核理论。这里我们忽略具体的推导细节，直接给出最终的表达式，详情参见本论文 1.4.2 或文献<sup>[64, 65]</sup>。流动场下的成核速率 ( $N_f$ ) 和静态下成核速率 ( $N_q$ ) 的比值可表达为：

$$\frac{N_f}{N_q} = (1 + \Delta G_f / \Delta G_q) \exp \left[ \frac{K_1}{T_c \Delta G_q} \left( 1 - \frac{1}{(1 + \Delta G_f / \Delta G_q)} \right) \right] \quad (4.3)$$

$\Delta G_q$  是静态结晶时的热动力学驱动力，也就是晶体和熔体的体自由能之差； $\Delta G_f$  是流动场施加导致的熔体自由能增加量； $K_1$  是包含晶核自由能和几何因子的常量； $T_c$  是结晶温度。上述方程中的所有参数都能得到并且可以与实验结果比较。以 140 °C 时的 SAXS 数据为例，由结晶焐变<sup>[65]</sup>  $\Delta H_0 = 1.4 \times 10^8 \text{ J/m}^3$ 、平衡熔点  $T_m = 467 \text{ K}$  和结晶温度  $T_c = 413 \text{ K}$ ，可以得到  $\Delta G_q = 1.6 \times 10^7 \text{ J/m}^3$ 。 $\Delta G_f$  的前置因子  $3ck_B T = 3\rho RT/M_c = 1.6 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ 。这里  $R$  是气体常数， $\rho$  是 iPP 熔体密度 ( $0.9 \text{ g/cm}^3$ )， $M_c$  是缠结分子量 ( $5800 \text{ g/mol}$ )<sup>[91]</sup>。需要注意的是我们在计算  $\Delta G_f$  时忽略了松弛的影响。 $K_1$  值<sup>[65]</sup> 为  $9.0 \times 10^{10} \text{ K} \cdot \text{J/m}^3$ 。当应变速率为  $12.6 \text{ s}^{-1}$  应变为 1 时，基于上述公式可以得到流动场下的成核速率是静态条件的 1.53 倍。我们实验结果表明该流动场条件下半结晶时间是静态时的 1.31 倍，与理论计算值符合的非常好。当应变速率不变而应变增加到 2 时，方程 4.3 预测其成核速率是静态时的 4.02 倍，这比实验结果小了两个量级。理论计算和实验结果的巨大差异表明微流变模型在大应变区不适用，可能存在其他机理控制成核。如在引言部分提到的，微流变模型基于均匀流动的假设，没有考虑非线性流变行为，因此限制了其使用范围为线性流变区，比如我们实验中的小应变区。

要揭示大应变区结晶的强加速效应首先需要解释为什么样品在大于断裂应变时能被拉伸。在讨论大应变区的实验结果之前，我们先解释高分子熔体在快速变形下，也就是  $W_i = \dot{\epsilon} \tau_d > 1$  时的断裂行为。美国阿克隆大学的王十庆课题组最近提出在高分子缠结溶液中关于应力过冲 (stress overshoot) 的解释<sup>[92, 93]</sup> 可以帮助我们理解这个现象。高分子熔体可以看作是缠结网络，当  $W_i = \dot{\epsilon} \tau_d > 1$  时发生粘弹形变。当应变大于 stress overshoot 点时，链间的锁紧力 (locking force) 不足以维持网络形变，所以发生缠结点滑动 (sliding)。进一步增加应变导致内聚力 (cohesive force) 和拉伸力 (stretching force) 的不平衡，最终样品会由于外界

的拉伸应力或内部分子链的回缩应力而发生断裂。注意我们实验中的 iPP 具有多分散性，所以样品在断裂应变区发生的是延迟破坏而不是直接的断裂。换句话说，如果没有其他结构产生，要维持高分子熔体在快速形变下不发生断裂只能对其施加小的应变。直观来说，高分子熔体在快速形变下与固体类似，在不发生屈服或断裂时很难承受大的应变。从这点来说，流动场在大应变和高应变速率下能强烈加速结晶就是一个矛盾。流动场加速结晶的判据  $W_i = \dot{\epsilon} \tau_d > 1$  需要高应变速率来克服链松弛，而高应变速率对应着小的断裂应变，如图 4.4 所示。在均匀流动的假设下，流动场似乎不可能大幅度地增加结晶动力学。因为结晶动力学大幅度增加需要高应变速率和大应变，而上面的分析表明在熔体中这二者不能同时满足。

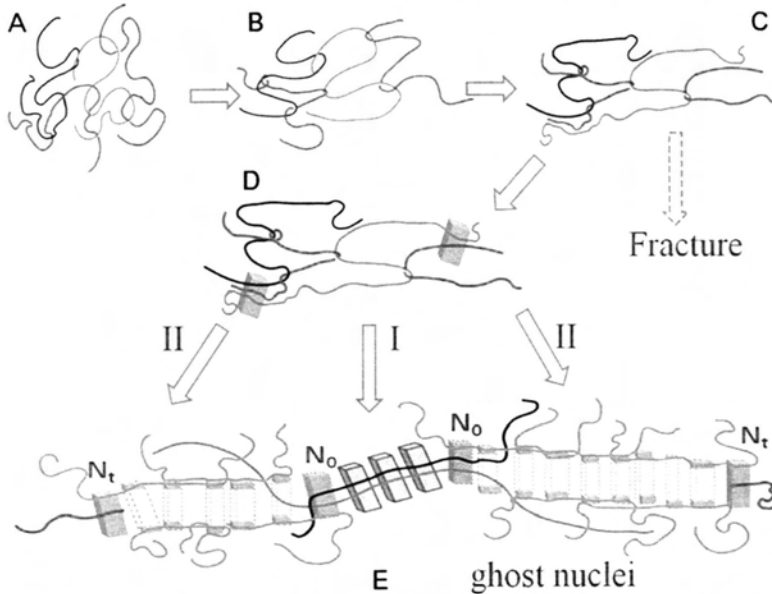


图 4.16 小应变区和大应变区流动场诱导成核模型。(A) 缠结网络、(B) 小应变下网络形变、(C) 网络出现力的不平衡、(D) 前驱体或晶核形成和 (E) 结构体系拉伸。在 E 中，初始核  $N_0$  在拉伸过程中移动到  $N_t$ ，其轨迹如虚线矩形块所示。虚线矩形块上下表面灰色的部分代表由表面诱导成核产生的子核。

上面我们指出的“矛盾”似乎与过去六十年来流动场诱导结晶中的实验现象冲突，因为不同的课题组都已经发现和验证了流动场下结晶速率可以有数量级的增加。解释这个冲突的关键是回答为什么在我们的实验中样品可以发生超越断裂应变的拉伸。如果在大应变区内聚力不足以维持样品形变，那么在流动场的作用下应该诱导生成了其他存在链间相互作用的结构，也就是通常大家认为的前驱体或晶核。前驱体出现的推测被大应变区 stress-upturn 的出现和结晶没有诱导期的数据所支持。Stress-upturn 表明生成的前驱体类似于交联点，可以维持样品在大应变区不发生断裂。结合上面关于熔体断裂和大应变区前驱体生成的讨论，我们

提出了如图 4.16 所示的成核模型。高分子熔体开始是缠结网络 (图 4.16A), 应变导致网络发生形变, 其中分子链发生取向或拉伸 (4.16B)。当应变达到 stress shoot 点时, 缠结点开始发生滑移并最终导致网络解缠结 (1.16C)。在这个阶段, 如果停止拉伸, 由于没有前驱体或晶核形成, 样品最终会发生断裂, 对应着图 4.4 中的断裂区。进一步施加拉伸, 前驱体或晶核生成并稳固已经发生部分解缠结的熔体, 从而使样品能够承受更大的形变并最终进入到 stress-upturn 区域 (图 4.16D)。

流动场施加过程中前驱体的形成不仅能解释样品可以在超越断裂应变被拉伸, 而且支持结晶动力学的剧烈增加。如我们上边的分析, 如果是均匀熔体在大应变下发生形变, 即使应变为 2.0 时结晶的加速效果依然很弱。大应变下强加速结晶效应来自于前驱体形成导致的结构流动。前驱体形成之后进一步增加流动场可通过两个途径对结晶加速, 这里我们将其命名为“自加速”。第一种途径是点核和前驱体作为交联点, 如图 4.16E (I) 所示。被交联的分子链由于松弛时间增加所以更容易发生取向或拉伸, 进而降低成核位垒加速成核。这种效果可以用图 4.16E 中点核  $N_0$ - $N_0$  之间发生拉伸的分子链来说明。前期 Zuidema<sup>[69]</sup>、Seki<sup>[32]</sup>和 Heeley<sup>[52]</sup>等人也提出过类似的物理图像, Zuidema 强调交联点对流变松弛时间的影响, 而 Seki 和 Heeley 强调长链或长支链更容易被点核或前驱体吸附从而诱导链段取向成核。然而, 如果只考虑构象熵的效果, 大应变区结晶的加速效果依然很弱。方程 4.3 在不考虑松弛的情况下计算得到应变为 2 时成核速率只有 4.02 倍的增加。此外, 如果分子链被一个或两个前驱体固定, 进一步增加流动场强度时其构象熵降低会受到限制, 因为前驱体的周围是部分解缠结的熔体, 很难传递应力。

第二种途径是表面或二次成核, 这种途径结合了外延成核机理和流动场效果, 如图 4.16E (II) 所示。晶核或前驱体形成后, 进一步施加拉伸会导致点核或前驱体与周围的熔体发生相对移动。相对移动留下的轨迹如图 4.16E 中  $N_0$ - $N_t$  所示。这些点核或前驱体不仅会驱动周围的链发生取向, 而且会在它们移动的过程中沿移动轨迹诱导新核生成。以应变速率  $25.1 \text{ s}^{-1}$  为例, 增加一个应变时点核从  $N_0$  移动到  $N_t$  需要 40 ms。在极端条件下, 流动场使成核位垒趋近为零 (均相成核极限) 并通过取向链段降低扩散活化能, 生长速率可以达到  $10^{10} \text{ } \mu\text{m/s}$ <sup>[94]</sup>。参考静态下的均相成核温度 (约为  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ), 外推的生长速率大概在  $10^6 \text{ } \mu\text{m/s}$  量级<sup>[95, 96]</sup>。当生长速度是  $10^6 \text{ } \mu\text{m/s}$  时, 40 ms 内可以生长  $4 \times 10^7 \text{ nm}$  厚度的晶体。考虑到临界核的侧向尺寸约为 10 nm, 点核在 40 ms 内的移动可以增加成核速率达  $10^6$  倍。因此初始点核在移动过程中有充分的时间来诱导表面或二次成核, 在它们的移动轨迹上会长满新核。在这个模型中, 由于初始母核在诱导子核时是一个

连续动态过程，所以我们将其命名为“ghost nuclei”或“ghost nucleation”。或许有人会质疑在移动过程中子核能否从母核上脱离。Cacciuto 和 Frenkel 等人的计算机模拟结果显示，胶体体系中晶核尺寸达到临界值时会从异相成核剂界面自动脱落，仅仅是因为晶核曲率达到了一定值<sup>[97]</sup>。即使在高分子固体中，晶体在应力作用下也很容易发生滑移或破坏<sup>[98]</sup>。因此移动过程中子核能从母核表面脱离是合理的。iPP 中通过同质纤维诱导成核可以看作是母核不发生移动时的情况，也就是冻结的“ghost nucleation”<sup>[99, 100]</sup>。而流动场下成核剂或填充物的添加可以看作是准“ghost nucleation”<sup>[101, 102]</sup>。显然，我们实验中 shish 结构的形成也是母核运动的结果，且这与 shish 信号只有在应变进入大应变区才出现相互印证。我们提出的“ghost nucleation”模型能够解释强流动场下成核速率数量级的提高和流动场停止后 shish 仍然可以生长，且与最近的实验结果 shish 中不但含有长链而且含有短链的观点一致<sup>[11]</sup>。

取决于分子链化学结构和所处环境，shish 的形成可能由不同机理控制。下面我们给出一个简单总结：i) 在低分子稀溶液中，流动场下只有完全伸展和无规线团两种链构象存在，因此 coil-stretch transition 无疑是 shish 的形成机理<sup>[71]</sup>；ii) 在浓溶液中，最近的实验结果表明流动场诱导相分离可以对 shish 的形成起关键作用<sup>[28]</sup>；iii) 在聚乙烯熔体中，流变-SAXS 结果表明网络拉伸是 shish 形成的原因<sup>[29]</sup>；iv) 在我们研究的 iPP 熔体中，“ghost nucleation”机理似乎更适合来解释 shish 的形成，并且可以外推到其他一些体系如含有填充剂或添加剂的熔体。如 Keller 所言<sup>[103]</sup>，获取取向材料有两种方法：i) 拉伸含有无规取向晶体的固体；ii) 在熔体或溶液中首先将蜷曲的分子链取向，然后通过结晶将取向固定下来。我们提出的“ghost nucleation”模型来源于结构流动，可以看作这两种方式的一个复合体，并且在高分子真实加工中也往往是这种结构流动。

## 4.5 结论

总结来说，我们结合伸展流变和原位 SAXS/WAXS 测试系统研究了流动场参数空间 iPP 熔体的结晶行为。弱的和强的加速结晶并伴随着点核到 shish 核的转变刚好对应着流变行为上的小应变区和大应变区。在小应变区，流动场对结晶的加速作用实验结果和理论计算符合的很好。然而在大应变区，实验结果和理论预测存在巨大差异。基于流变和结构信息，我们推测大应变区强加速结晶效应来自于拉伸过程形成点核或前驱体而导致的结构流动。点核或前驱体的出现对加速结晶有两个作用：(i) 作为物理交联点使分子链更容易变形和取向；(ii) 在移动过程中作为动态模板诱导表面或二次成核。我们这里提出的“ghost nucleation”

模型为流动场下结晶速率数量级的提高和 shish 的形成提供了一种新的解释。

## 参考文献

- [1]. Peterlin, A. Drawing and Extrusion of Semicrystallization Polymers[J]. Colloid and Polymer Science, May, 1987, 265 (5): 357-382.
- [2]. White, J. L., Cakmak, M. Orientation development and crystallization in melt spinning of fibers[J]. Advances in Polymer Technology, 1986, 6 295-337.
- [3]. White, J. L., Cakmak, M. Orientation, crystallization, and haze development in tubular film extrusion[J]. Advances in Polymer Technology, 1988, 8 27-61.
- [4]. 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]. Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 1982, 20 (1): 27-47.
- [5]. Kumaraswamy, G., Issaian, A. M., Kornfield, J. A. Shear-enhanced crystallization in isotactic polypropylene. I. Correspondence between in situ rheo-optics and ex situ structure determination[J]. Macromolecules, Nov 2, 1999, 32 (22): 7537-7547.
- [6]. Kornfield, J. A., Kumaraswamy, G., Issaian, A. M. Recent advances in understanding flow effects on polymer crystallization[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, Dec 11, 2002, 41 (25): 6383-6392.
- [7]. Janeschitz-Kriegl, H., Ratajski, E., Stadlbauer, M. Flow as an effective promotor of nucleation in polymer melts: A quantitative evaluation[J]. Rheologica Acta, Jul, 2003, 42 (4): 355-364.
- [8]. Li, L. B., de Jeu, W. H. Flow-induced mesophases in crystallizable polymers[J]. Interphases and Mesophases in Polymer Crystallization II, 2005, 181 75-120.
- [9]. 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-Zeitschrift and Zeitschrift Fur Polymere, 1965, 205 (2): 160-&.
- [10]. Somani, R. H., Yang, L., Zhu, L., etc. Flow-induced shish-kebab precursor structures in entangled polymer melts[J]. Polymer, Sep 23, 2005, 46 (20): 8587-8623.
- [11]. Kimata, S., Sakurai, T., Nozue, Y., etc. Molecular basis of the shish-kebab morphology in polymer crystallization[J]. Science, May 18, 2007, 316 (5827): 1014-1017.
- [12]. Hsiao, B. S., Yang, L., Somani, R. H., etc. Unexpected shish-kebab structure in a sheared polyethylene melt[J]. Physical Review Letters, Mar 25, 2005, 94 (11).
- [13]. Somani, R. H., Hsiao, B. S., Nogales, A., etc. Structure development during shear flow

- induced crystallization of i-PP: In situ wide-angle X-ray diffraction study[J]. *Macromolecules*, Aug 14, 2001, 34 (17): 5902-5909.
- [14].Sun, X., Li, H., Wang, J., etc. Shear-induced interfacial structure of isotactic polypropylene (iPP) in iPP/fiber composites[J]. *Macromolecules*, Dec 12, 2006, 39 (25): 8720-8726.
- [15].Somani, R. H., Yang, L., Hsiao, B. S., etc. Shear-induced precursor structures in isotactic polypropylene melt by in-situ rheo-SAXS and rheo-WAXD studies[J]. *Macromolecules*, Nov 19, 2002, 35 (24): 9096-9104.
- [16].Li, L. B., de Jeu, W. H. Shear-induced smectic ordering as a precursor of crystallization in isotactic polypropylene[J]. *Macromolecules*, Jul 1, 2003, 36 (13): 4862-4867.
- [17].Jerschow, P., JaneschitzKriegl, H. The role of long molecules and nucleating agents in shear induced crystallization of isotactic polypropylenes[J]. *International Polymer Processing*, Mar, 1997, 12 (1): 72-77.
- [18].Pogodina, N. V., Lavrenko, V. P., Srinivas, S., etc. Rheology and structure of isotactic polypropylene near the gel point: quiescent and shear-induced crystallization[J]. *Polymer*, Oct, 2001, 42 (21): 9031-9043.
- [19].Balzano, L., Kukalyekar, N., Rastogi, S., etc. Crystallization and dissolution of flow-induced precursors[J]. *Physical Review Letters*, Feb 1, 2008, 100 (4).
- [20].Gutierrez, M. C. G., Alfonso, G. C., Riekkel, C., etc. Spatially resolved flow-induced crystallization precursors in isotactic polystyrene by simultaneous small- and wide-angle X-ray microdiffraction[J]. *Macromolecules*, Jan 27, 2004, 37 (2): 478-485.
- [21].Janeschitz-Kriegl, H., Ratajski, E. Kinetics of polymer crystallization under processing conditions: transformation of dormant nuclei by the action of flow[J]. *Polymer*, May 11, 2005, 46 (11): 3856-3870.
- [22].Balzano, L. G., Rastogi, S., Peters, G. W. M. Crystallization and Precursors during Fast Short-Term Shear[J]. *Macromolecules*, Mar 24, 2009, 42 (6): 2088-2092.
- [23].Azzurri, F., Alfonso, G. C. Insights into formation and relaxation of shear-induced nucleation precursors in isotactic polystyrene[J]. *Macromolecules*, Feb 26, 2008, 41 (4): 1377-1383.
- [24].Janeschitz-Kriegl, H. Phases of flow-induced crystallization of i-PP: How remote pieces of the puzzle appear to fit[J]. *Macromolecules*, Jun 27, 2006, 39 (13): 4448-4454.
- [25].Geng, Y., Wang, G. L., Cong, Y. H., etc. Shear-Induced Nucleation and Growth of Long Helices in Supercooled Isotactic Polypropylene[J]. *Macromolecules*, Jul 14, 2009, 42 (13): 4751-4757.
- [26].Hayashi, Y., Matsuba, G., Zhao, Y. F., etc. Precursor of shish-kebab in isotactic polystyrene under shear flow[J]. *Polymer*, Apr 24, 2009, 50 (9): 2095-2103.

- [27]. Cavallo, D., Azzurri, F., Balzano, L., etc. Flow Memory and Stability of Shear-Induced Nucleation Precursors in Isotactic Polypropylene[J]. *Macromolecules*, Nov 23, 2010, 43 (22): 9394-9400.
- [28]. 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*, Sep 27, 2011, 44 (18): 7335-7350.
- [29]. Yan, T. Z., Zhao, B. J., Cong, Y. H., etc. Critical Strain for Shish-Kebab Formation[J]. *Macromolecules*, Jan 26, 2010, 43 (2): 602-605.
- [30]. Azzurri, F., Alfonso, G. C. Lifetime of shear-induced crystal nucleation precursors[J]. *Macromolecules*, Mar 8, 2005, 38 (5): 1723-1728.
- [31]. An, H. N., Zhao, B. J., Ma, Z., etc. Shear-induced conformational ordering in the melt of isotactic polypropylene[J]. *Macromolecules*, Jul 10, 2007, 40 (14): 4740-4743.
- [32]. Seki, M., Thurman, D. W., Oberhauser, J. P., etc. Shear-mediated crystallization of isotactic polypropylene: The role of long chain-long chain overlap[J]. *Macromolecules*, Mar 26, 2002, 35 (7): 2583-2594.
- [33]. Somani, R. H., Hsiao, B. S., Nogales, A., etc. Structure development during shear flow-induced crystallization of i-PP: In-situ small-angle X-ray scattering study[J]. *Macromolecules*, Dec 12, 2000, 33 (25): 9385-9394.
- [34]. Yang, L., Somani, R. H., Sics, I., etc. Shear-induced crystallization precursor studies in model polyethylene blends by in-situ rheo-SAXS and rheo-WAXD[J]. *Macromolecules*, Jun 29, 2004, 37 (13): 4845-4859.
- [35]. Zuo, F., Keum, J. K., Yang, L., etc. Thermal stability of shear-induced shish-kebab precursor structure from high molecular weight polyethylene chains[J]. *Macromolecules*, Mar 21, 2006, 39 (6): 2209-2218.
- [36]. 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*, Jul 8, 2008, 41 (13): 4766-4776.
- [37]. Lagasse, R. R., Maxwell, B. Experimental-Study of Kinetics of Polymer Crystallization during Shear-Flow[J]. *Polymer Engineering and Science*, 1976, 16 (3): 189-199.
- [38]. Ogino, Y., Fukushima, H., Takahashi, N., etc. Crystallization of isotactic polypropylene under shear flow observed in a wide spatial scale[J]. *Macromolecules*, Oct 31, 2006, 39 (22): 7617-7625.
- [39]. Kanaya, T., Matsuba, G., Ogino, Y., etc. Hierarchic structure of shish-kebab by neutron scattering in a wide Q range[J]. *Macromolecules*, May 15, 2007, 40 (10): 3650-3654.
- [40]. Matsuba, G., Sakamoto, S., Ogino, Y., etc. Crystallization of polyethylene blends under shear



- flow. Effects of crystallization temperature and ultrahigh molecular weight component[J]. *Macromolecules*, Oct 2, 2007, 40 (20): 7270-7275.
- [41]. Elmoumni, A., Gonzalez-Ruiz, R. A., Coughlin, E. B., etc. Isotactic poly(propylene) crystallization: Role of small fractions of high or low molecular weight polymer[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, Jan 5, 2005, 206 (1): 125-134.
- [42]. Song, S. J., Wu, P. Y., Ye, M. X., etc. Effect of small amount of ultra high molecular weight component on the crystallization behaviors of bimodal high density polyethylene[J]. *Polymer*, Jun 10, 2008, 49 (12): 2964-2973.
- [43]. Hashimoto, T., Murase, H., Ohta, Y. A New Scenario of Flow-Induced Shish-Kebab Formation in Entangled Polymer Solutions[J]. *Macromolecules*, Aug 24, 2010, 43 (16): 6542-6548.
- [44]. Zhao, B. J., Li, X. Y., Huang, Y. J., etc. Inducing Crystallization of Polymer through stretched Network[J]. *Macromolecules*, Mar 10, 2009, 42 (5): 1428-1432.
- [45]. Mackley, M. R., Keller, A. Flow Induced Polymer-Chain Extension and Its Relation to Fibrous Crystallization[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society a-Mathematical Physical and Engineering Sciences*, 1975, 278 (1276): 29-+.
- [46]. Odell, J. A., Keller, A., Miles, M. J. Assessment of Molecular Connectedness in Semi-Dilute Polymer-Solutions by Elongational Flow[J]. *Polymer*, 1985, 26 (8): 1219-1226.
- [47]. Ito, H., Minagawa, K., Takimoto, J., etc. Effect of pressure and shear stress on crystallization behaviors in injection molding[J]. *International Polymer Processing*, Dec, 1996, 11 (4): 363-368.
- [48]. Janeschitzkriegl, H., Eder, G. Basic Concepts of Structure Formation during Processing of Thermoplastic Materials[J]. *Journal of Macromolecular Science-Chemistry*, 1990, A27 (13-14): 1733-1756.
- [49]. Tanner, R. I. A suspension model for low shear rate polymer solidification[J]. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, Feb 15, 2002, 102 (2): 397-408.
- [50]. Bove, L., Nobile, M. R. Shear-induced crystallization of isotactic poly(1-butene)[J]. *Macromolecular Symposia*, Aug, 2002, 185 135-147.
- [51]. Vleeshouwers, S., Meijer, H. E. H. A rheological study of shear induced crystallization[J]. *Rheologica Acta*, Sep-Oct, 1996, 35 (5): 391-399.
- [52]. Heeley, E. L., Fernyhough, C. M., Graham, R. S., etc. Shear-induced crystallization in blends of model linear and long-chain branched hydrogenated polybutadienes[J]. *Macromolecules*, Jul 25, 2006, 39 (15): 5058-5071.
- [53]. Lellinger, D., Floudas, G., Alig, I. Shear induced crystallization in poly(epsilon-caprolactone): effect of shear rate[J]. *Polymer*, Sep, 2003, 44 (19): 5759-5769.

- [54].Zhu, P. W., Edward, G. Distribution of shish-kebab structure of isotactic polypropylene under shear in the presence of nucleating agent[J]. *Macromolecules*, Apr 6, 2004, 37 (7): 2658-2660.
- [55].Roozmond, P. C., Ma, Z., Cui, K., etc. Multimorphological Crystallization of Shish-Kebab Structures in Isotactic Polypropylene: Quantitative Modeling of Parent-Daughter Crystallization Kinetics[J]. *Macromolecules*, 2014, 47 (15): 5152-5162.
- [56].Mykhaylyk, O. O., Chambon, P., Graham, R. S., etc. The specific work of flow as a criterion for orientation in polymer crystallization[J]. *Macromolecules*, Mar 25, 2008, 41 (6): 1901-1904.
- [57].Housmans, J. W., Steenbakkers, R. J. A.,Roozmond, P. C., etc. Saturation of Pointlike Nuclei and the Transition to Oriented Structures in Flow-Induced Crystallization of Isotactic Polypropylene[J]. *Macromolecules*, Aug 11, 2009, 42 (15): 5728-5740.
- [58].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*, Apr 12, 2011, 44 (7): 1783-1787.
- [59].Martins, J. A., Zhang, W. D., Brito, A. M. Saturation of shear-induced isothermal crystallization of polymers at the steady state and the entanglement-disentanglement transition[J]. *Macromolecules*, Oct 31, 2006, 39 (22): 7626-7634.
- [60].Acierno, S., Palomba, B., Winter, H. H., etc. Effect of molecular weight on the flow-induced crystallization of isotactic poly(1-butene)[J]. *Rheologica Acta*, May, 2003, 42 (3): 243-250.
- [61].Elmoumni, A., Winter, H. H., Waddon, A. J., etc. Correlation of material and processing time scales with structure development in isotactic polypropylene crystallization[J]. *Macromolecules*, Aug 26, 2003, 36 (17): 6453-6461.
- [62].Somani, R. H., Yang, L., Hsiao, B. S., etc. Shear-induced molecular orientation and crystallization in isotactic polypropylene: Effects of the deformation rate and strain[J]. *Macromolecules*, Feb 22, 2005, 38 (4): 1244-1255.
- [63].van Meerveld, J., Peters, G. W. M., Hutter, M. Towards a rheological classification of flow induced crystallization experiments of polymer melts[J]. *Rheologica Acta*, Dec, 2004, 44 (2): 119-134.
- [64].Marrucci, G., Grizzuti, N. The Free-Energy Function of the Doi-Edwards Theory - Analysis of the Instabilities in Stress-Relaxation[J]. *Journal of Rheology*, 1983, 27 (5): 433-450.
- [65].Coppola, S., Grizzuti, N., Maffettone, P. L. Microrheological modeling of flow-induced crystallization[J]. *Macromolecules*, Jul 3, 2001, 34 (14): 5030-5036.
- [66].Doufas, A. K., Dairanieh, I. S., McHugh, A. J. A continuum model for flow-induced crystallization of polymer melts[J]. *Journal of Rheology*, Jan-Feb, 1999, 43 (1): 85-109.
- [67].van Meerveld, J., Hutter, 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*, Apr 14, 2008, 150 (2-3): 177-195.
- [68].Custodio, F. J. M. F., Steenbakkers, R. J. A.,Anderson, P. D., etc. Model Development and Validation of Crystallization Behavior in Injection Molding Prototype Flows[J]. *Macromolecular Theory and Simulations*, Dec 12, 2009, 18 (9): 469-494.
- [69].Zuidema, H., Peters, G. W. M., Meijer, H. E. H. Development and validation of a recoverable strain-based model for flow-induced crystallization of polymers[J]. *Macromolecular Theory and Simulations*, Jul 10, 2001, 10 (5): 447-460.
- [70].Tian, N., Zhou, W. Q., Cui, K. P., etc. Extension Flow Induced Crystallization of Poly(ethylene oxide)[J]. *Macromolecules*, Oct 11, 2011, 44 (19): 7704-7712.
- [71].Keller, A., Kolnaar, H. W. H. *Flow Induced Orientation and Structure Formation*; VCH: New York,, 1997.
- [72].Smook, J., Pennings, A. J. Elastic Flow Instabilities and Shish-Kebab Formation during Gel-Spinning of Ultrahigh Molecular-Weight Polyethylene[J]. *Journal of Materials Science*, 1984, 19 (1): 31-43.
- [73].Li, Z. M., Li, L. B., Shen, K. Z., etc. Transcrystalline morphology of an in situ microfibrillar poly(ethylene terephthalate)/poly(propylene) blend fabricated through a slit extrusion hot stretching-quenching process[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, Feb 20, 2004, 25 (4): 553-558.
- [74].Zhong, G. J., Li, L. B., Mendes, E., etc. Suppression of skin-core structure in injection-molded polymer parts by in situ incorporation of a microfibrillar network[J]. *Macromolecules*, Sep 19, 2006, 39 (19): 6771-6775.
- [75].Chen, Y. H., Zhong, G. J., Lei, J., etc. In Situ Synchrotron X-ray Scattering Study on Isotactic Polypropylene Crystallization under the Coexistence of Shear Flow and Carbon Nanotubes[J]. *Macromolecules*, Oct 25, 2011, 44 (20): 8080-8092.
- [76].Xu, J. Z., Chen, C., Wang, Y., etc. Graphene Nanosheets and Shear Flow Induced Crystallization in Isotactic Polypropylene Nanocomposites[J]. *Macromolecules*, Apr 26, 2011, 44 (8): 2808-2818.
- [77].Haggenmueller, R., Fischer, J. E., Winey, K. I. Single wall carbon nanotube/polyethylene nanocomposites: Nucleating and templating polyethylene crystallites[J]. *Macromolecules*, Apr 18, 2006, 39 (8): 2964-2971.
- [78].Byelov, D., Panine, P., Remerie, K., etc. Crystallization under shear in isotactic polypropylene containing nucleators[J]. *Polymer*, Jun 23, 2008, 49 (13-14): 3076-3083.
- [79].D'Haese, M., Van Puyvelde, P., Langouche, F. Effect of Particles on the Flow-Induced

- Crystallization of Polypropylene at Processing Speeds[J]. *Macromolecules*, Mar 23, 2010, 43 (6): 2933-2941.
- [80].Phillips, A. W., Bhatia, A., Zhu, P. W., etc. Shish Formation and Relaxation in Sheared Isotactic Polypropylene Containing Nucleating Particles[J]. *Macromolecules*, May 10, 2011, 44 (9): 3517-3528.
- [81].Hwang, W. R., Peters, G. W. M., Hulsen, M. A., etc. Modeling of flow-induced crystallization of particle-filled polymers[J]. *Macromolecules*, Nov 28, 2006, 39 (24): 8389-8398.
- [82].Tapadia, P., Ravindranath, S., Wang, S. Q. Banding in entangled polymer fluids under oscillatory shearing[J]. *Physical Review Letters*, May 19, 2006, 96 (19).
- [83].Fang, Y. Y., Wang, G. L., Tian, N., etc. Shear inhomogeneity in poly(ethylene oxide) melts[J]. *Journal of Rheology*, Sep, 2011, 55 (5): 939-949.
- [84].Mitchell, J. C., Meier, D. J. Rapid Stress-Induced Crystallization in Natural Rubber[J]. *Journal of Polymer Science Part a-2-Polymer Physics*, 1968, 6 (10PA): 1689-&.
- [85].ESRF. FIT2D V10.3 Reference Manual V4.0 ESRF98HA01T[J]. 1998.
- [86].Avrami, M. Kinetics of phase change I - General theory[J]. *Journal of Chemical Physics*, Dec, 1939, 7 (12): 1103-1112.
- [87].Avrami, M. J. Kinetics of phase change II[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1940, 8 212-224.
- [88].Avrami, M. Granulation, Phase Change, and Microstructure - Kinetics of Phase Change. III[J]. *Journal of Chemical Physics*, Feb, 1941, 9 (2): 177-184.
- [89].Yoo, C. S., Nicol, M. Kinetics of a Pressure-Induced Polymerization Reaction of Cyanogen[J]. *Journal of Physical Chemistry*, Dec 4, 1986, 90 (25): 6732-6736.
- [90].Perret, R., Ruland, W. Microstructure of Pan-Base Carbon Fibres[J]. *Journal of Applied Crystallography*, 1970, 3 (Dec1): 525-&.
- [91].Rubinstein, M., Colby, R. H. *Polymer physics*; Oxford University Press: New York., 2003.
- [92].Wang, S. Q., Ravindranath, S., Wang, Y. Y., etc. New theoretical considerations in polymer rheology: Elastic breakdown of chain entanglement network[J]. *Journal of Chemical Physics*, Aug 14, 2007, 127 (6).
- [93].Wang, Y. Y., Wang, S. Q. From elastic deformation to terminal flow of a monodisperse entangled melt in uniaxial extension[J]. *Journal of Rheology*, Nov-Dec, 2008, 52 (6): 1275-1290.
- [94].Pantani, R., Coccorullo, I., Volpe, V., etc. Shear-Induced Nucleation and Growth in Isotactic Polypropylene[J]. *Macromolecules*, Nov 9, 2010, 43 (21): 9030-9038.
- [95].Janimak, J. J., Cheng, S. Z. D., Giusti, P. A., etc. Isotacticity Effect on Crystallization and Melting in Poly(Propylene) Fractions .2. Linear Crystal-Growth Rate and Morphology Study[J]. *Macromolecules*, Apr 29, 1991, 24 (9): 2253-2260.

- [96]. Xu, J. N., Srinivas, S., Marand, H., etc. Equilibrium melting temperature and undercooling dependence of the spherulitic growth rate of isotactic polypropylene[J]. *Macromolecules*, Nov 17, 1998, 31 (23): 8230-8242.
- [97]. Cacciuto, A., Auer, S., Frenkel, D. Onset of heterogeneous crystal nucleation in colloidal suspensions[J]. *Nature*, Mar 25, 2004, 428 (6981): 404-406.
- [98]. Bowden, P. B., Young, R. J. Deformation Mechanisms in Crystalline Polymers[J]. *Journal of Materials Science*, 1974, 9 (12): 2034-2051.
- [99]. Sun, X. L., Li, H. H., Zhang, X. Q., etc. Effect of Matrix Molecular Mass on the Crystallization of beta-Form Isotactic Polypropylene around an Oriented Polypropylene Fiber[J]. *Macromolecules*, Jan 12, 2010, 43 (1): 561-564.
- [100]. Li, H. H., Yan, S. K. Surface-Induced Polymer Crystallization and the Resultant Structures and Morphologies[J]. *Macromolecules*, Feb 8, 2011, 44 (3): 417-428.
- [101]. 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*, Jan 22, 2008, 41 (2): 399-408.
- [102]. Nogales, A., Mitchell, G. R. R., Vaughan, A. S. Anisotropic crystallization in polypropylene induced by deformation of a nucleating agent network[J]. *Macromolecules*, Jul 1, 2003, 36 (13): 4898-4906.
- [103]. Keller, A., Kolnaar, J. W. H. Chain extension and orientation: Fundamentals and relevance to processing and products[J]. *Progress in Colloid & Polymer Science*, 1993, 92 81-102.

## 第5章 流动场诱导成核的非平衡特性

### 5.1 引言

流动场诱导高分子结晶是一种极端外场驱动和动力学控制的非平衡相变。结晶性高分子由于低成本和结构多样性等原因，是目前使用最多的高分子材料。这类高分子在加工过程中不可避免地要引入流动场，因此我们必须面对的一个问题就是流动场诱导的有序和结晶。流动场的施加可以显著地增加成核速率<sup>[1]</sup>和诱导新的晶体形态如常说的串晶结构（shish-kebab）<sup>[2]</sup>。在过去的几十年时间里，科研工作者花费了大量的精力来研究前驱体和 shish-kebab 的形成机理<sup>[3,4]</sup>，成核过程中分子参数<sup>[9-11]</sup>和外场参数<sup>[12-14]</sup>的作用以及其他一些相关的问题<sup>[15]</sup>。然而，由于实验技术的限制，我们目前对流动场诱导结晶的非平衡特性知之甚少，更不要说理论方面的描述。一些描述流动场诱导结晶非平衡特性的模型局限于现象学描述，缺乏微观细节。因此，目前仍不清楚流动场诱导结晶是由热力学还是由其固有的非平衡效果驱动。

流动场诱导结晶中最广泛认同的模型是基于流动诱导熵减  $\Delta S_f(\varepsilon)$  的观点。

流动场通过取向或拉伸高分子链从而使熔体的构象熵降低  $\Delta S_f(\varepsilon)$ ，然后将  $\Delta S_f(\varepsilon)$  通过简单的线性叠加耦合入经典成核理论  $\Delta F = \Delta F_q + T\Delta S_f(\varepsilon)$ ，从而降低成核位垒和加快结晶速率。 $\Delta F$  和  $\Delta F_q$  分别是流动场和静态条件下的成核驱动力。

上述熵减模型有两个预测：一是流动场条件下成核的温度依赖性和静态时相同，但是其值会平移到更高温度。流动场对于成核的效果等同于增加熔点

$T_m^0 = \frac{\Delta H}{\Delta S_q - \Delta S_f(\varepsilon)}$  或过冷度  $\Delta T = T_m^0 - T_c$ ，这里  $T_c$  是结晶温度。第二是成核的应变

-温度等效性，增加应变和降低温度都可以诱导成核。这两个预测在慢速拉伸聚乙烯交联体系时已经得到定量证实<sup>[19]</sup>。然而在熵减模型的处理中，只是将外场功作为微扰加到成核驱动力上。这种近平衡的处理方式将熵减模型限制在平衡热力学的框架里，导致其可能在快速拉伸的非平衡条件下并不适用。判定平衡态的熵减模型在非平衡条件是否适用需要同时得到流动场下的成核和应力-应变信息，而这是一个巨大的挑战，因为强流场下成核常发生在毫秒时间量级。

由于缺乏时间分辨探测技术,前期大部分流动场诱导结晶的原位研究只能检测流动场停止之后而不是流动场施加过程中的结构演化。并且能够原位研究流动场诱导结晶的实验装置也大都不能采集应力-应变曲线。在本章节工作中,通过结合同步辐射超快 X 射线散射技术和能够采集应力信息的流变装置,我们在等规聚丙烯 (iPP) 熔体中研究了流动场诱导成核行为,其中小角和宽角 X 射线散射 (SAXS 和 WAXS) 测试的时间分辨达到了 30 ms。实验结果显示熵减模型中预测的温度-应变等效性在快速流场下并不适用,表明流动场诱导结晶行为取决于强流场而不是热波动。我们的发现揭示了流动场诱导结晶是一个强烈外场驱动的非平衡相变,并且呼吁大家在实验和理论方面进一步加强对流动场诱导高分子结晶和其他凝聚态物质的非平衡特性研究。

## 5.2 实验部分



图 5.1 超快检测实验设备示意图。从左到右依次为:伸展流变仪、北京光源示意图 (BSRF) 和 Pilatus 探测器。

本实验中采用的 iPP 参数同第四章,见 4.2.1 部分。实验中采用的伸展流变仪同前三章。该装置的优点是应变  $\varepsilon$  和应变速率  $\dot{\varepsilon}$  可以独立控制并且可以采集应力信息,详细描述见文献<sup>[22]</sup>。每个样品首先在 210 °C 保持 10 min 来消除热历史,然后降温到结晶温度  $T_c$ 。温度达到  $T_c$  时,立即对样品施加一个预设定的应变和应变速率。在本章所有实验中,  $\dot{\varepsilon}$  保持在  $12.6 \text{ s}^{-1}$ ,目的是为了同时满足分子链非平衡拉伸和流动场施加过程中能够进行原位测试的要求。流动场施加的时间小于 400 ms,在这个过程中可以采集数十幅 X 射线散射图。超快 SAXS 和 WAXS 实验在北京同步辐射光源 (BSRF) 1W2A SAXS 光束站<sup>[23]</sup>开展 (图 5.1),其中波长为 0.154 nm,时间分辨为 30 ms。二维 (2D) SAXS 和 WAXS 散射图都通过 Pilatus 1M 探测器采集,探测面积为  $1043 \times 981$  像素,像素点大小为  $172 \mu\text{m}$ 。样品到探测器的距离 SAXS 为 5050 mm, WAXS 为 255 mm。

### 5.3 实验结果和讨论

图 5.2 给出  $T_c$  为  $140^\circ\text{C}$  时拉伸过程中工程应力随时间的演化以及对应的 2D SAXS 和 WAXS 散射图。应力随拉伸时间首先几乎线性增加，然后出现应力过冲 (stress overshoot)，接下来是应力的二次上升 (stress-upturn)。Stress-upturn 出现的临界时间是 234 ms，对应的应变为 2.84。Stress-upturn 的出现刚好对应着 shish 结构的形成。如图 5.2b 所示，5 号散射图中在垂直于拉伸方向出现条纹状散射信号 (streak，红色箭头所指)，这是 shish 形成的特征散射信号。如图 5.2c 中红色椭圆所示，WAXS 散射图也在相同的时间观察到了  $\alpha$  晶的 (110)，(040) 和 (130) 晶面衍射，表明此时形成的 shish 是结晶性的。这里，我们定义 SAXS streak 或 stress-upturn 出现的临界应变为成核的临界应变 ( $\epsilon_{critical}$ )，表明在  $140^\circ\text{C}$  应变达到  $\epsilon_{critical}$  时流动场提供的外场功足以促进核的形成。

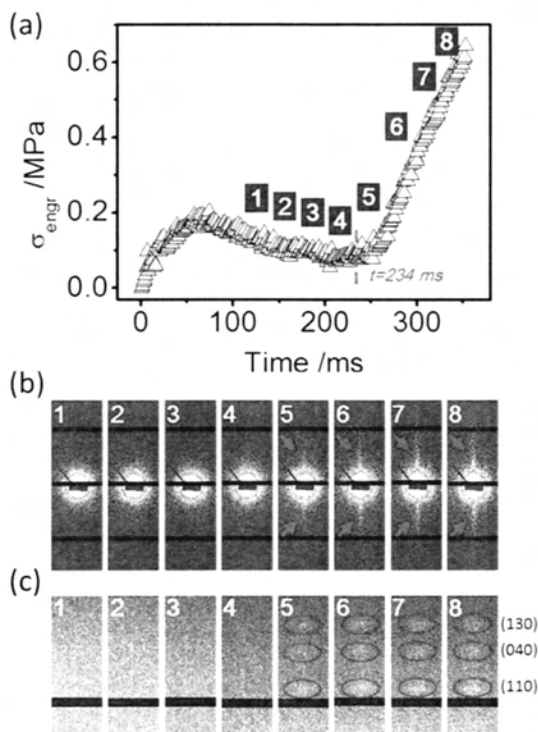


图 5.2  $140^\circ\text{C}$  拉伸过程中的 (a) 工程应力  $\sigma_{engr}$  和对应的 2D (b) SAXS 和 (c) WAXS 散射图随拉伸时间的变化。数字 1 到 8 给出应力和散射图的对应关系。红色的虚线、箭头和椭圆分别用于指示出现 stress-upturn、streak 散射和晶体衍射。流动场方向是水平方向。

在更高温度施加流动场时，流动过程中可能会诱导生成非晶态的 shish 结构。图 5.3a 和 b 分别给出在  $160^\circ\text{C}$  拉伸过程中工程应力和对应的 2D SAXS 散射图。 $160^\circ\text{C}$  时应力演化与  $140^\circ\text{C}$  时情况类似，但是其值偏小。出现 stress-upturn 的临界时间是 244 ms，刚好对应着 SAXS 图上出现 streak 散射，如图 5.3b 中 6 号散



射图红色箭头所指。尽管形成了 shish 结构，但在 WAXS 上没有出现晶体衍射，表明这些高度取向的 shish 结构是非晶的。为了便于描述，这里我们仍然将出现 stress-upturn 和 SAXS streak 的临界应变定义为成核的临界应变  $\epsilon_{critical}$ 。如图 5.3c 所示，类似的 stress-upturn 在  $T_c$  为 170 °C 时也被观察到，但在  $T_c$  为 180 °C 时却没有出现。在 170 °C 时出现 stress-upturn 的临界时间为 235 ms，几乎与 140 °C 和 160 °C 时的情况一样。在 170 °C 和 180 °C，整个拉伸过程中没有探测到晶体或前驱体，SAXS 和 WAXS 只显示出熔体弥散散射信号。然而，在 170 °C 时 stress-upturn 的出现仍然表明体系中形成了新的有序结构，因为我们在以前的工作中已经排除了当前的实验条件下能发生链拉伸的可能性<sup>[24]</sup>。尽管在 X 射线上没有结构信号，但是由于形成了新的有序结构，所以我们仍将出现 stress-upturn 的临界应变定义为成核的临界应变  $\epsilon_{critical}$ 。这个结果也说明有时流变测试对结构变化比结构表征手段更加敏感。

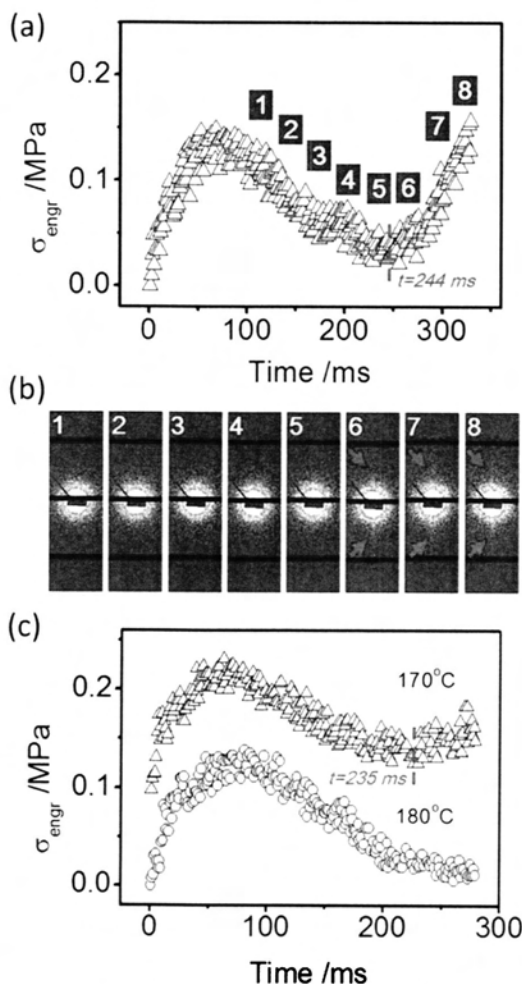


图 5.3 160 °C 拉伸过程中 (a) 工程应力和 (b) 对应的 SAXS 散射图随拉伸时间的演化。(c) 170 °C 和 180 °C 工程应力随拉伸时间的变化。170 °C 时的应力曲线沿 y 轴平移了 0.1 MPa。

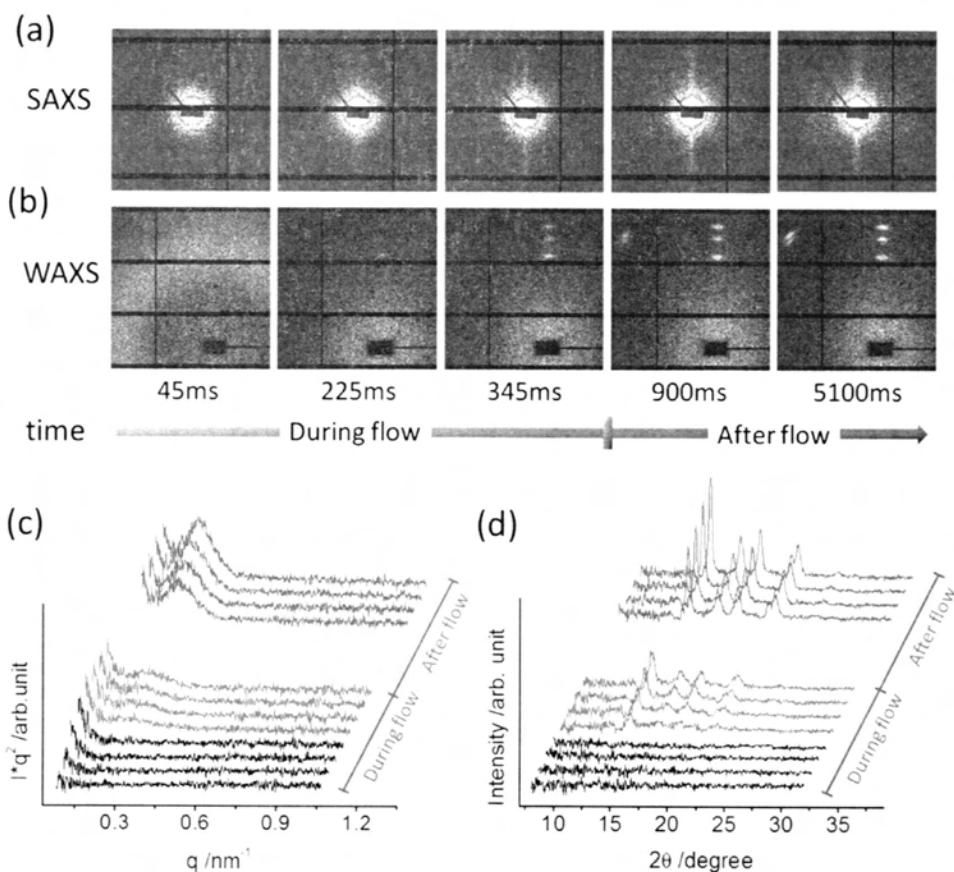


图 5.4 130 °C 拉伸过程中和拉伸停止后的 2D (a) SAXS 散射图和 (b) WAXS 散射图以及对应的 1D (c) SAXS 强度曲线和 (d) WAXS 强度曲线。1D WAXS 强度曲线中减去了无定形组分的散射。

在低结晶温度时，我们不但检测了拉伸过程中的结构演化，而且探测了后续的结晶过程。图 5.4 给出在 130 °C 拉伸过程及停止后的结构演化。与 140 °C 时结果类似，SAXS 图出现了 *streak* 散射，表明流动场施加过程中体系生成了沿流动场方向准直排列的 *shish* 结构。同时，WAXS 表明在同一时间体系生成了高度取向的单斜 $\alpha$ 晶体。出乎意料的是，在流动场施加过程中观察到了片晶结构的生成，图 5.4c 显示在  $q$  约为  $0.25 \text{ nm}^{-1}$  处出现了散射极大值。随着结晶时间的增加，峰位向低  $q$  方向偏移，在 5100 s 时已降为  $0.21 \text{ nm}^{-1}$ ，表明片晶的平均长周期随结晶时间的增加而增加。巧合的是，*stress-upturn* 和 *streak* 出现的临界时间约为 225 ms，和 140 °C、160 °C 和 170 °C 时的情况几乎相同。

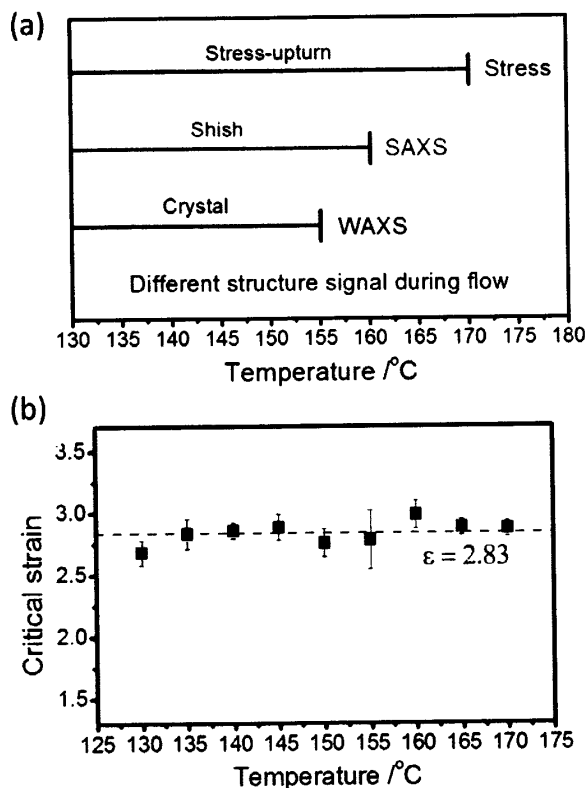


图 5.5 (a) 流动场施加过程中出现不同结构信号的温度范围和 (b) 不同温度下出现 stress-upturn 的临界应变。红色的虚线指示临界应变的变化趋势。

我们在 130 °C 到 180 °C 范围内以 5 °C 为一个间隔开展了同样的伸展诱导结晶实验，其结果与上面展示的 140 °C 和 160 °C 时的情况类似。图 5.5a 给出这些结果的一个总结。在 130 °C 到 155 °C 范围，流变曲线上的 stress-upturn，SAXS 上的 streak 散射和 WAXS 上的晶体衍射在同样的应变出现，表明流动场施加过程中生成了结晶性的 shish 核。在 155 °C 到 160 °C 范围，只有 stress-upturn 和 SAXS streak 出现，WAXS 上没有观察到晶体衍射信号，表明此时生成了非晶的 shish 前驱体。在 165 °C 到 170 °C 范围，SAXS 和 WAXS 上都失去了结构信号，只有流变曲线上出现了 stress-upturn。在当前的应变速率下，170 °C 是出现 stress-upturn 的最高温度。我们之前已经提到，尽管 X 射线没有探测到新的结构信号，但在 170 °C 时出现的 stress-upturn 仍然是源于新结构的形成，这与前期的双折射<sup>[11]</sup>和记忆效应<sup>[12]</sup>实验结果一致。这里需要注意，尽管在 130 °C 到 160 °C 温度范围内都观察到了结晶或非晶的 shish，但是 SAXS 和 WAXS 的散射强度以及 stress-upturn 的应力值都随温度的增加而减小，表明 shish 的浓度随温度的增加而降低。另一个需要注意的问题是 SAXS 和 WAXS 的探测极限。WAXS 能探测的极限结晶度是 0.5 %，而 SAXS 为 0.1 %<sup>[25]</sup>。尽管在 X 射线上没有观察到结构散

射信号，但是体系仍然可能存在小的晶粒，这一点已经被 Kanaya 课题组在等规聚苯乙烯体系<sup>[26]</sup>和我们课题组在 iPP 体系通过微焦点 X 射线散射证实<sup>[27]</sup>。幸运的是，当 SAXS 和 WAXS 失去结构信号的时候，流变测试显示出了在探测微量结构方面的优势，我们的数据很好地证明了这一点。因此，通过 SAXS、WAXS 和 stress-upturn 的交叉验证，我们给出成核的临界应变是准确的。

图 5.5b 给出不同结晶温度下成核的临界应变，其值通过结合流变曲线上 stress-upturn 和 X 射线散射数据得到。出乎意料的是，在我们研究的温度区间，成核的临界应变基本在 2.83 保持不变，与熵减模型的两个预测完全相反。熵减模型预测在高的结晶温度  $T_c$  成核时需要大的临界应变  $\varepsilon_{critical}$ ，这显然与在快速拉伸条件下得到的结果不符（图 5.5b），我们观察到成核的临界应变没有温度依赖性。在静态条件下，iPP 晶体的生长速率在 130 °C 和 170 °C 存在几个量级的差别，温度为 170 °C 时生长速率慢到难以探测。然而在目前的实验条件下，成核的临界时间在这个温度范围内保持不变，与熵减模型的预测“流动场下成核对温度的依赖性与静态时相同”<sup>[17, 28, 29]</sup>相反。显然，上述实验结果证明流动场诱导结晶的熵减模型在强流场条件下并不适用。

为了解释成核的临界应变与温度无关，我们提出了一个包含拉伸诱导构象有序（在当前的实验体系中为线团-螺旋转变，coil-helix transition）和无规-液晶转变（isotropic-nematic transition）的成核模型，该模型能够描述成核是由流动场驱动而不是温度。这个动力学成核模型的物理图像是：熔体（coil）→刚性链段（stiff segment 或 helix）→前驱体（precursor）→晶体（crystal）。流动场诱导成核的谱学证据<sup>[30]</sup>和模拟结果<sup>[31, 32]</sup>以及我们实验中观察到的非晶前驱体等都支持该模型。由于拉伸诱导构象有序主要与末端距或分子链应变相关，同时这些有序链段的准直也主要由拉伸驱动，因此这两个转变在应变达到成核的临界应变时会同时立即发生。因为在这两个转变中应变比热波动的作用更重要，所以这也解释了为什么成核的临界应变在不同的温度下保持不变。

为了检验在当前的实验条件下这个动力学成核方式能够发生，我们进行了如下半定量分析。在 iPP 以及大部分结晶性高分子体系中，流动场诱导的构象有序或刚性链段是螺旋（helix）。在关于 coil-helix transition 的 Zimm-Bragg 模型里<sup>[34, 35]</sup>，分子链被简化为由 coil 片段和 helix 片段构成的两嵌段共聚物。整链的自由能可写为：

$$\Delta F_c = \phi N \Delta f + 2\Delta f_l + F_{coil} \quad (5.1)$$

$N$  是长度为  $a$  的单体的总数目（在我们的 iPP 体系中其值为 17143）， $\phi$  是 helix 链段的浓度， $\Delta f$  是每个单体在螺旋态时的自由能。由于 iPP 中 coil-helix transition

是从无规分布的顺式 (trans,  $t$ ) 和反式 (gauche,  $g$ ) 构象转变成具有  $tgtg$  构象序列的 3/1 螺旋, 其焓变  $\Delta h$  为零, 因此  $\Delta f = -T\Delta S$ 。iPP 转变中熵的变化可通过统计力学定义来计算<sup>[36]</sup>:

$$\Delta S = \frac{k_B \text{Ln}(\Omega_2 / \Omega_1)}{nC_\infty} = \frac{k_B \text{Ln}[2(n/2)!^2 / n!]}{nC_\infty} \quad (5.2)$$

$n$  是单个螺旋链段中单体的数目,  $\Omega$  是体系热力学上可能存在的状态数。方程 5.1 中第二项  $\Delta f_i$  是在螺旋段和无规段界面处的单体由于界面存在而增加的自由能, 在没有焓变的情况下其值为零。方程 5.1 中最后一项  $F_{coil}$  描述 coil 片段的自由能, 可以通过无规行走的高斯近似得到<sup>[33]</sup>:

$$F_{coil} = \frac{3}{2} k_B T \cdot \frac{(\lambda C_\infty \sqrt{Na} - \gamma a N \phi)^2}{(1 - \phi) C_\infty^2 Na^2} \quad (5.3)$$

这里  $\lambda = \exp(\varepsilon)$  是拉伸比, 当临界应变为 2.83 时其值为 17。  $C_\infty = 5.9$  是特征比<sup>[37]</sup>,  $\gamma = 0.4$  是表征由于形成螺旋而导致高分子有效长度减小的一个因子<sup>[33]</sup>。外场功可以通过波动-耗散理论 (fluctuation-dissipation theory)<sup>[38, 39]</sup> 引入方程 5.1。  $\Delta F_c$  和平均外场功  $\bar{W}$  的关系为:

$$\Delta F_c = \bar{W} - \frac{\delta^2}{2k_B T} \quad (5.3)$$

这里  $\delta$  为功分布的标准方差。发生 stress-upturn 的临界  $\bar{W}$  可以通过应力-时间曲线得到:

$$\bar{W} = \int_0^\lambda \sigma_{true} d\lambda \quad (5.4)$$

这里  $\sigma_{true}$  是真应力。同时, 波动耗散部分被认为是粘性耗散, 可表达为:

$$W_{diss} = \frac{\delta^2}{2k_B T} = \int_0^\lambda 3\eta \dot{\varepsilon} d\lambda \quad (5.5)$$

这里  $\eta$  是剪切粘度。  $\bar{W}$  和  $\eta$  数据见表 1。

联合上述方程, 我们可以得到不同温度下拉伸诱导螺旋浓度  $\phi$  和螺旋长度  $L$  的关系。  $L = n \cdot 0.216 \text{ nm}$ <sup>[40]</sup>,  $n$  是单个螺旋中单体的数目。如图 5.6 所示, 快速拉伸的确能够诱导螺旋生成。然后将  $\phi$  与发生 isotropic-nematic transition 的临界浓度  $\phi_{critical}$  比较来确认在我们实验温度下能否形成棒状液晶束。根据 Doi 等人的 isotropic-nematic transition 理论<sup>[41]</sup>, 不同螺旋长度下的  $\phi_{critical}$  可表达为:

$$\phi_{critical} = v^* \frac{\pi b^2 L}{4} = 3.29 \frac{b}{L} \quad (5.6)$$

$\nu^*$  和  $b$  分别是螺旋的数密度和直径。如图 5.6 所示,  $\phi_{critical}$  和  $\phi_{170^\circ C}$  在  $L$  约为 14 nm 处相交。这表明在 130 °C 到 170 °C 的温度范围内, 如果螺旋的长度大于 14 nm, 都满足 isotropic-nematic transition 发生的判据。因此, 上述简单的计算表明在临界应变处拉伸可以产生足够浓度和准直排列的螺旋。Coil-helix transition 和取向有序耦合驱使这些有序的螺旋序列组装成 shish 结构并引起流变曲线上的 stress-upturn。

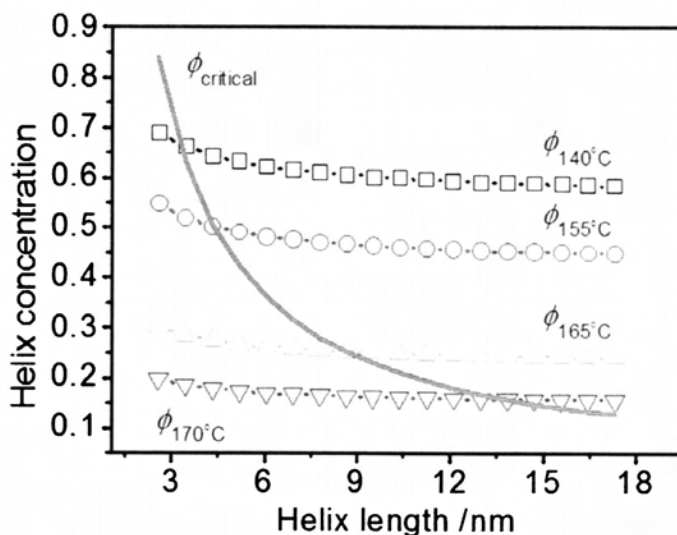


图 5.6 (a) 不同温度下计算得到的螺旋浓度和发生 isotropic-nematic transition 的临界螺旋浓度  $\phi_{critical}$  与螺旋长度的关系。在  $\phi_{critical}$  的右上边是液晶 (nematic) 相区。

表 5.1 不同温度下  $\bar{W}$  和  $\eta$  值

	140 °C	155 °C	165 °C	170 °C
$\bar{W}/10^6 \text{J}\cdot\text{m}^3$	10.79	9.47	7.54	6.76
$\eta/\text{Pa}\cdot\text{s}$	6123	5831	5579	5539

尽管成核的临界应变不依赖于温度, 但是温度在流动场诱导成核中的确起重要作用。首先螺旋浓度随温度的增加而降低, 表明 shish 的浓度具有温度依赖性, 这也被我们实验中即使 shish 在不同温度下生成的临界应变相同但 SAXS streak 的散射强度随温度而变化所证实。我们实验中前驱体形成的最高临界温度在 170 °C 也与以前的红外<sup>[30]</sup>和 X 射线散射结果<sup>[42]</sup>一致。第二, 温度在非晶态的 shish 或前驱体通过排除构象缺陷并排入晶体的转化中起作用。如图 5.5a 所示, 在 155

度以上我们已经观察不到晶体有序,说明目前的流动场仍不足以克服从非晶前驱体到晶核转化的位垒。如图 5.7 所示,在我们提出的三步成核模型中:熔体 (coil) → 刚性链段 (stiff segment 或 helix) → 前驱体 (precursor) → 晶体 (crystal), 前两步对应应变比温度更敏感,而第三步是具有温度依赖性的。在温度较低时,这三步可能同时发生,在目前的时间分辨下很难分辨。在相对较高温度时,这三步可能会依次发生。如图 5.6 所示,在 170 °C 以上时尽管螺旋的浓度低于 isotropic-nematic transition 发生的临界浓度,但是流动场仍然可以诱导 coil-helix transition 的发生。

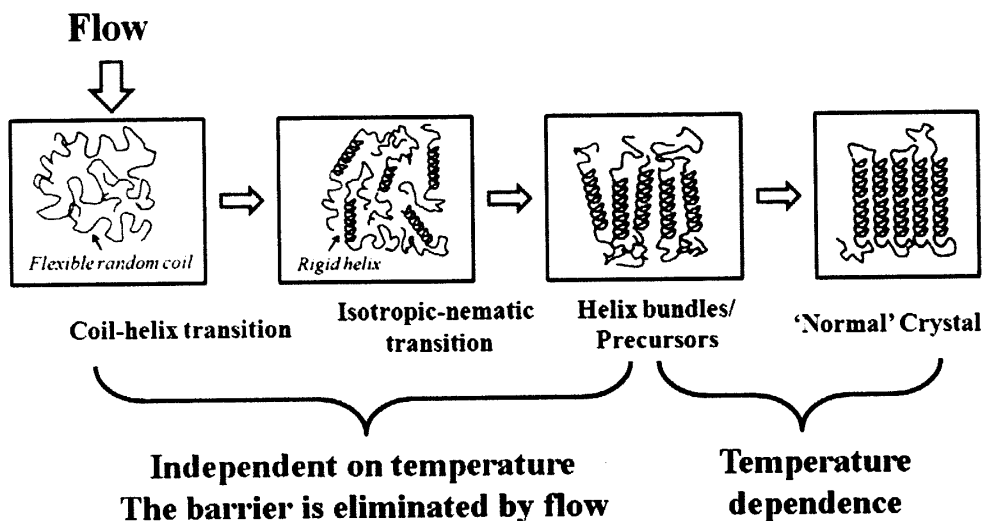


图 5.7 流动场作用下的动力学成核模型。从左到右依次是:无规线团、螺旋、前驱体和晶体。前两步的转化没有温度依赖性,第三步转化取决于温度。

尽管我们的模型和计算很粗糙,但是这个非经典的动力学成核方式目前的确能够描述我们的主要实验特征。在计算  $\bar{W}$  时,使用的是表观应变,因为真实分子应变很难得到。这个近似的使用会降低 helix 浓度因此高估  $\phi_{critical}$  和  $\phi_{170^\circ C}$  的交点,但不会影响我们的主要结论。当用波动-耗散理论将  $\bar{W}$  耦合进  $\Delta F_c$  时,因为当前的实验不能提供足够的信息,所以我们忽略了高阶项。非平衡相变不是平衡和近平衡相变简单的延伸,因此不能通过对平衡相变的理论进行简单修改来描述非平衡的现象,这一点也被我们的工作,即熵减模型在强流场下不适用所证实。最近, Jarzynsk 提出了一个方程,使得从非平衡过程中提取平衡自由能变化成为可能。然而目前仍然不知道如何将这个方程耦合到非平衡相变中。新的实验方法,如强大的理论、数值和实验技术将会有助于解决这个长期存在的挑战,并帮助我

们在非平衡研究中建立起类似于经典平衡热力学的理论框架。

## 5.4 结论

总的来说, 通过结合超快 X 射线散射和伸展流变仪, 我们构建了快速流动条件下成核的临界应变-温度关系图, 并且揭示了在所研究的很宽温度范围内成核的临界应变不随温度而变化。成核的临界应变不依赖于温度这一现象不但证明了热力学的熵减模型在快速流动条件下失效, 而且清楚地揭示了流动场诱导结晶的非平衡特性。我们提出由“熔体 (coil) → 刚性链段 (stiff segment 或 helix) → 前驱体 (precursor) → 晶体 (crystal)” 构成的动力学成核方式来描述强流场下的成核, 并且通过结合流动场诱导 coil-helix transition 和 isotropic-nematic transition 进行了半定量验证。三步成核过程的提出不但丰富了非平衡相变的研究, 而且为进一步提升 iPP 工业中加工相关的性质提供了理论基础。

## 参考文献

- [1]. Housmans, J. W., Steenbakkens, R. J. A., Roozmond, P. C., etc. Saturation of Pointlike Nuclei and the Transition to Oriented Structures in Flow-Induced Crystallization of Isotactic Polypropylene[J]. *Macromolecules*, Aug 11, 2009, 42 (15): 5728-5740.
- [2]. Kimata, S., Sakurai, T., Nozue, Y., etc. Molecular basis of the shish-kebab morphology in polymer crystallization[J]. *Science*, May 18, 2007, 316 (5827): 1014-1017.
- [3]. Li, L. B., de Jeu, W. H. Flow-induced mesophases in crystallizable polymers[J]. *Interphases and Mesophases in Polymer Crystallization* li, 2005, 181 75-120.
- [4]. Somani, R. H., Yang, L., Zhu, L., etc. Flow-induced shish-kebab precursor structures in entangled polymer melts[J]. *Polymer*, 2005, 46 (20): 8587-8623.
- [5]. Hsiao, B., Yang, L., Somani, R., etc. Unexpected Shish-Kebab Structure in a Sheared Polyethylene Melt[J]. *Physical Review Letters*, 2005, 94 (11).
- [6]. Balzano, L., Kukalyekar, N., Rastogi, S., etc. Crystallization and Dissolution of Flow-Induced Precursors[J]. *Physical Review Letters*, 2008, 100 (4).
- [7]. Yan, T., Zhao, B., Cong, Y., etc. Critical Strain for Shish-Kebab Formation[J]. *Macromolecules*, 2010, 43 (2): 602-605.
- [8]. Dukovski, I., Muthukumar, M. Langevin dynamics simulations of early stage shish-kebab crystallization of polymers in extensional flow[J]. *The Journal of chemical physics*, 2003, 118 (14):



6648.

- [9]. Okura, M., Mykhaylyk, O. O., Ryan, A. J. Effect of Matrix Polymer on Flow-Induced Nucleation in Polymer Blends[J]. *Physical Review Letters*, 2013, 110 (8).
- [10]. Cui, K., Meng, L., Ji, Y., etc. Extension-Induced Crystallization of Poly(ethylene oxide) Bidisperse Blends: An Entanglement Network Perspective[J]. *Macromolecules*, 2014, 47 (2): 677-686.
- [11]. Kumaraswamy, G., Kornfield, J. A., Yeh, F. J., etc. Shear-enhanced crystallization in isotactic polypropylene. 3. Evidence for a kinetic pathway to nucleation[J]. *Macromolecules*, Feb 26, 2002, 35 (5): 1762-1769.
- [12]. Cavallo, D., Azzurri, F., Balzano, L., etc. Flow Memory and Stability of Shear-Induced Nucleation Precursors in Isotactic Polypropylene[J]. *Macromolecules*, 2010, 43 (22): 9394-9400.
- [13]. Jabbarzadeh, A., Tanner, R. I. Flow-Induced Crystallization: Unravelling the Effects of Shear Rate and Strain[J]. *Macromolecules*, 2010, 43 (19): 8136-8142.
- [14]. Graham, R. S., Olmsted, P. D. Coarse-Grained Simulations of Flow-Induced Nucleation in Semicrystalline Polymers[J]. *Physical Review Letters*, Sep 11, 2009, 103 (11).
- [15]. Graham, R. S. Molecular modelling of flow-induced crystallisation in polymers[J]. *Journal of Engineering Mathematics*, 2010, 71 (3): 237-251.
- [16]. Flory, P. J. Thermodynamics of Crystallization in High Polymers .1. Crystallization Induced by Stretching[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1947, 15 (6): 397-408.
- [17]. Flory, P. J. Thermodynamics of Crystallization in High Polymers .2. Simplified Derivation of Melting-Point Relationships[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1947, 15 (9): 684-684.
- [18]. Coppola, S., Grizzuti, N., Maffettone, P. L. Microrheological modeling of flow-induced crystallization[J]. *Macromolecules*, Jul 3, 2001, 34 (14): 5030-5036.
- [19]. Liu, D., Tian, N., Huang, N., etc. Extension-Induced Nucleation under Near-Equilibrium Conditions: The Mechanism on the Transition from Point Nucleus to Shish[J]. *Macromolecules*, 2014, 47 (19): 6813-6823.
- [20]. Zhao, Y., Hayasaka, K., Matsuba, G., etc. In Situ Observations of Flow-Induced Precursors during Shear Flow[J]. *Macromolecules*, 2013, 46 (1): 172-178.
- [21]. Ma, Z., Balzano, L., van Erp, T., etc. Short-Term Flow Induced Crystallization in Isotactic Polypropylene: How Short Is Short?[J]. *Macromolecules*, 2013, 46 (23): 9249-9258.
- [22]. Liu, Y. P., Zhou, W. Q., Cui, K. P., etc. Extensional rheometer for in situ x-ray scattering study on flow-induced crystallization of polymer[J]. *Rev Sci Instrum*, Apr, 2011, 82 (4).
- [23]. Li, Z., Wu, Z., Mo, G., etc. A Small-Angle X-Ray Scattering Station at Beijing Synchrotron Radiation Facility[J]. *Instrumentation Science & Technology*, 2014, 42 (2): 128-141.

- [24]. Cui, K., Meng, L., Tian, N., etc. Self-Acceleration of Nucleation and Formation of Shish in Extension-Induced Crystallization with Strain Beyond Fracture[J]. *Macromolecules*, 2012, 45 (13): 5477-5486.
- [25]. Wang, Z. G., Hsiao, B. S., Sirota, E. B., etc. Probing the early stages of melt crystallization in polypropylene by simultaneous small- and wide-angle X-ray scattering and laser light scattering[J]. *Macromolecules*, Feb 8, 2000, 33 (3): 978-989.
- [26]. Kanaya, T., Polec, I. A., Fujiwara, T., etc. Precursor of Shish-Kebab above the Melting Temperature by Microbeam X-ray Scattering[J]. *Macromolecules*, 2013, 46 (8): 3031-3036.
- [27]. Su, F., Zhou, W., Li, X., etc. Flow-Induced Precursors of Isotactic Polypropylene: An In Situ Time and Space Resolved Study with Synchrotron Radiation Scanning X-ray Microdiffraction[J]. *Macromolecules*, 2014, 47 (13): 4408-4416.
- [28]. Muthukumar, M. Nucleation in Polymer Crystallization[J]. *Adv Chem Phys*, 2004, 128 1-63.
- [29]. Turnbull, D., Fisher, J. C. Rate of Nucleation in Condensed Systems[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1949, 17 (1): 71-73.
- [30]. An, H. N., Li, X. Y., Geng, Y., etc. Shear-induced conformational ordering, relaxation, and crystallization of isotactic polypropylene[J]. *J Phys Chem B*, Oct 2, 2008, 112 (39): 12256-12262.
- [31]. Yamamoto, T. Molecular Dynamics of Crystallization in a Helical Polymer Isotactic Polypropylene from the Oriented Amorphous State[J]. *Macromolecules*, 2014, 47 (9): 3192-3202.
- [32]. Chelakkot, R., Winkler, R. G., Gompper, G. Flow-Induced Helical Coiling of Semiflexible Polymers in Structured Microchannels[J]. *Physical Review Letters*, 2012, 109 (17).
- [33]. Kutter, S., Terentjev, E. M. Networks of helix-forming polymers[J]. *Eur Phys J E*, Aug, 2002, 8 (5): 539-547.
- [34]. Courty, S., Gornall, J. L., Terentjev, E. M. Induced helicity in biopolymer networks under stress[J]. *Proc Natl Acad Sci U S A*, Sep 20, 2005, 102 (38): 13457-60.
- [35]. Buhot, A., Halperin, A. Extension of rod-coil multiblock copolymers and the effect of the helix-coil transition[J]. *Physical Review Letters*, Mar 6, 2000, 84 (10): 2160-2163.
- [36]. Sethna, J. P. *Statistical Mechanics: Entropy, Order Parameters and Complexity* (Clarendon Press, Oxford, U.K., 2006).
- [37]. Rubinstein, M., Colby, R. H. *Polymer Physics* (Clarendon Press, Oxford, U.K., 2003).
- [38]. Marconi, U. M. B., Puglisi, A., Rondoni, L., etc. Fluctuation-dissipation: Response theory in statistical physics[J]. *Phys Rep*, Jun, 2008, 461 (4-6): 111-195.
- [39]. Jarzynski, C. Nonequilibrium equality for free energy differences[J]. *Physical Review Letters*, Apr 7, 1997, 78 (14): 2690-2693.
- [40]. Zhu, X. Y., Yan, D. Y., Fang, Y. P. In situ FTIR spectroscopic study of the conformational

change of isotactic polypropylene during the crystallization process[J]. *J Phys Chem B*, Dec 20, 2001, 105 (50): 12461-12463.

[41]. Doi, M., Shimada, T., Okano, K. Concentration Fluctuation of Stiff Polymers .2. Dynamical Structure Factor of Rod-Like Polymers in the Isotropic-Phase[J]. *Journal of Chemical Physics*, Mar 15, 1988, 88 (6): 4070-4075.

[42]. Polec, I. A., Fujiwara, T., Kanaya, T., etc. Simultaneous SAXS/WAXS experiments on shear induced iPP crystallization near nominal melting temperature[J]. *Polymer*, Jul 19, 2012, 53 (16): 3540-3547.

[43]. Liphardt, J., Dumont, S., Smith, S. B., etc. Equilibrium information from nonequilibrium measurements in an experimental test of Jarzynski's equality[J]. *Science*, Jun 7, 2002, 296 (5574): 1832-5.

## 第6章 流动场诱导结晶的工程探索

### 6.1 引言

聚合物材料的最终使用性能强烈依赖于其在加工过程中形成的微结构<sup>[1]</sup>。在常见的高分子加工中,如挤出、纤维纺丝和吹塑等,高分子往往以熔体的形式开始并经受高强度的复杂流场<sup>[2-4]</sup>。加工相关的流场能够数量级地提升结晶速率<sup>[5,6]</sup>、诱导生成取向结构<sup>[7,8]</sup>和新的晶型<sup>[9,10]</sup>。对加工过程中的结构演化(如先驱体、晶核和片晶等)的深入理解有助于优化高分子工业生产。然而,由于技术上的难度,只有少数研究者关注并原位研究真实加工过程中结构演化<sup>[11-16]</sup>。

很多研究组在模拟加工条件和表征流动场效果方面做了大量的工作。平板滑动和平板旋转是最常用的简单剪切流场施加方式<sup>[17-19]</sup>。伸展流场也已经通过几种不同类型的伸展流变仪来实现<sup>[20,21]</sup>。Janeschitz-Kriegl 课题组设计了一种类似于注塑型流场的剪切装置<sup>[22]</sup>,后来 Kornfield 及其合作者对该装置进行了进一步的发展<sup>[23]</sup>。然而,在大部分情况下,这些装置不能达到典型工业加工中的高应变变速率和大应变。此外,为了简化分析,这些装置在实验中大都采用简单的热历史。这意味着从这些装置得到的实验结果或许不能直接应用于指导高分子工业加工,因为后者往往包含复杂的强流场、大的温度梯度和高过冷度。

不同的结构表征技术,如光学显微镜<sup>[24]</sup>、原子力显微镜<sup>[25]</sup>、光散射<sup>[26]</sup>、双折射<sup>[27,28]</sup>和 X 射线散射<sup>[29,30]</sup>等被广泛用于探测流动场诱导结晶过程中的结构演化。在这些探测技术中,X 射线散射,尤其是联合小角和宽角 X 射线散射(SAXS 和 WAXS)是研究高分子材料的一种强大工具,SAXS 和 WAXS 联用可以同时获得多尺度结构信息。高分子加工是一个具有复杂时间和空间依赖性的过程,其固有的瞬态变化特性为原位 X 射线散射检测带来了许多挑战。在过去的几十年里,科研工作者发展了很多定制的装置来联合 X 射线进行原位研究<sup>[20,21]</sup>,但是只有少数工作关注最基础的真实加工过程结构变化<sup>[31-33]</sup>。同步辐射 SAXS 和 WAXS 在原位研究纤维纺丝方面取得了很大进展,其中一部分工作能够探测毫秒量级内的结构变化<sup>[11,14,34-40]</sup>。然而,由于机时和空间限制,在同步辐射上很难开展系统的工作。为了克服同步辐射的不足,最近一些研究组采用常规实验室光源来进行原位研究<sup>[14,15,31-33]</sup>。已经有研究报道低密度聚乙烯薄膜吹塑过程中的结构

演化，但只有 WAXS 被用来检测结晶过程<sup>[15]</sup>。SAXS 和 WAXS 联用在研究熔体纺丝过程中得到实现。但是，由于样品到探测器的空间限制和直通光阻挡器（beam stop）尺寸较大，该装置不能检测尺度大于 20 nm 结构，这显然不能满足大部分高分子材料检测尺度的要求。这里我们简单总结一下上述装置的特点：（i）一般采用活塞驱动狭缝流动或实验室尺寸的微型挤出机作为挤出模块，这其实与工业挤出机中的热-机械历史并不一样；（ii）在控制料筒中熔体流动速率时采用计量泵，其精度达不到精密实验的要求；（iii）样品与 X 射线在相对位移时精度在毫米量级，这对应着探测过程中的低时间分辨；（iv）在 X 射线测试时选用旋转阳极靶光源。这种光源高通量和大发散度的特点使其适合用于 WAXS 测试，然而不适合 SAXS 测试。尽管 SAXS 和 WAXS 可以同时进行测试，但是采集散射图需要很长的曝光时间。

尽管 X 射线散射在检测纤维纺丝加工的结构演化方面取得了很大成功，但是这个方法应该被拓展到高分子加工中最广泛使用的挤出加工中。研究挤出加工中的结构演化是一个很大的挑战。由于工业挤出机和 X 射线光路一般都是水平布局，所以二者很难联用。另外一个困难是水平布局的挤出机熔体在离开口模时由于重力的作用会发生下垂。在熔体纺丝时由于丝的尺寸较小这个效应几乎可以忽略。在本章节工作中，我们定制了一台立式工业挤出机来以适应 X 射线装置光路，并且也可以减小由于重力效果而导致的熔体下垂。此外，我们在挤出机上改装了两个伺服电机来精确控制熔体的流动速率和挤出机与 X 射线光路的相对运动。我们设计了一个配合挤出机的四辊轮拉伸装置来模拟片材和薄膜的工业加工环境。样品结晶过程的 SAXS 和 WAXS 以及样品表面温度等信息可以同时获得。

## 6.2 装备设计与搭建

### 6.2.1 装备概述

图 6.1 给出该装备的示意图。我们采用一个经过机械改装的立式工业挤出机和自行设计的四辊拉伸装置来对高分子材料施加所需要的热-机械史；一套自行研制的 X 射线装置来提供高通量的 X 射线以检测加工中的结构变化。拉伸装置的设计可以很方便地与 X 射线测试联用。我们使用一维（1D）位敏探测器和二维（2D）多丝探测器来分别采集 WAXS 和 SAXS 信号。样品表面温度通过红外

测温仪进行原位测量。为了精确控制料筒和口模的上下运动，我们安装了一个竖直的丝杠并通过伺服电机控制其运动。下面对该装备的各个模块进行一一介绍。

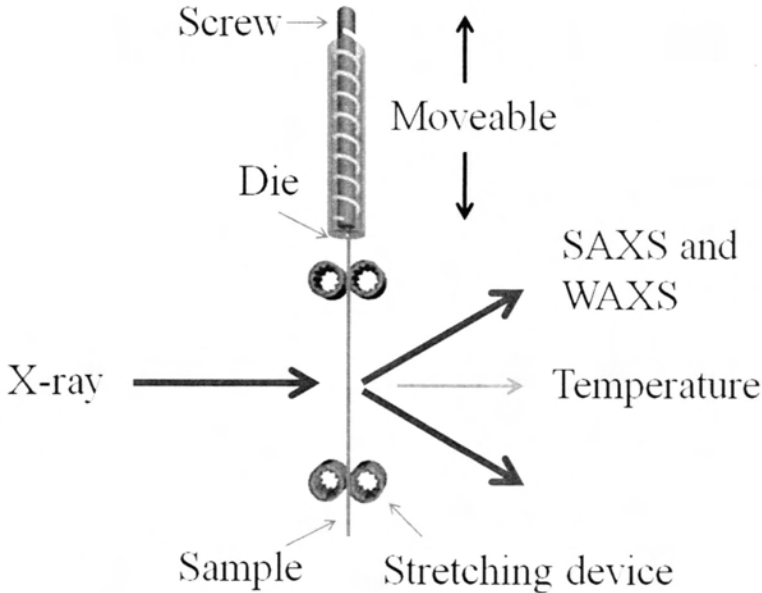


图 6.1 SAXS 和 WAXS 与高分子挤出拉伸加工联用的示意图。

### 6.2.2 机械改装的立式挤出机和研制的拉伸装置

对挤出机的主要设计改装如下：(i) 安装两个 YASKAWA 伺服电机用来精确控制熔体挤出速率和料筒升降速率；(ii) 设计并组装一套四辊拉伸装置与挤出机配合来构建单轴取向薄膜或片材的工业加工环境；(iii) 编写 Labview 程序，控制挤出、升降和拉伸的速率。

图 6.2 给出立式工业挤出机的机械示意图。它包括塑化、加热、冷却、驱动和控制等部分。塑化部分主要由料筒和螺杆构成。螺杆的直径为 20 mm，长径比为 25，用来塑化和输运高分子物料。六个环状加热套和四个风扇可用来调节料筒的温度。挤出机螺杆和升降丝杠转动由两个配合有 1/30 的减速器的 YASKAWA 伺服电机并来实现。YASKAWA 伺服电机有很多优点，比如可编程性、稳定性、低噪音、快速和高位置精度等。这些优点对精确控制螺杆的转动和料筒的升降位移非常重要。样品挤出的最高速度为 300 mm/min，螺杆料筒部分升降的位置精度可达 0.5  $\mu\text{m}$ 。口模选用矩形形状，尺寸为  $3 \times 20 \text{ mm}^2$ 。

图 6.3 展示四辊拉伸装置的示意图。该装置包含两个腔体，分别命名为腔体 I 和腔体 II。每个腔体中包含一对辊轮，其中一个由 YASKAWA 伺服电机驱动，为主动辊，另外一个为从动辊。主动辊和从动辊之间的间距可通过丝杠调节以匹

配样品的厚度。两个腔体的温度控制是独立的，这对模拟真实加工条件下的复杂温度场非常重要。在每个腔体中，加热棒通过嵌入到铜板中对样品进行加热。热电偶安装在接近样品表面的位置以测量样品温度，并为加热控制模块提供反馈。拉伸装置的结构设计可以让入射光和散射光很容易通过装置。在腔体 II 中，入射光的窗口为 250 mm 长 15 mm 宽，散射光窗口为 250 mm 长 120 mm 宽。该装置可达到的最大散射角为  $45^\circ$ ，满足大部分高分子材料 WAXS 测试的要求。入射光和散射光的窗口材料选用  $25\ \mu\text{m}$  厚度的卡普顿 (Kapton) 薄膜，该薄膜的优点是机械强度高并且对 X 射线吸收小。拉伸装置可达到的最高拉伸速率为 2000 mm/s。

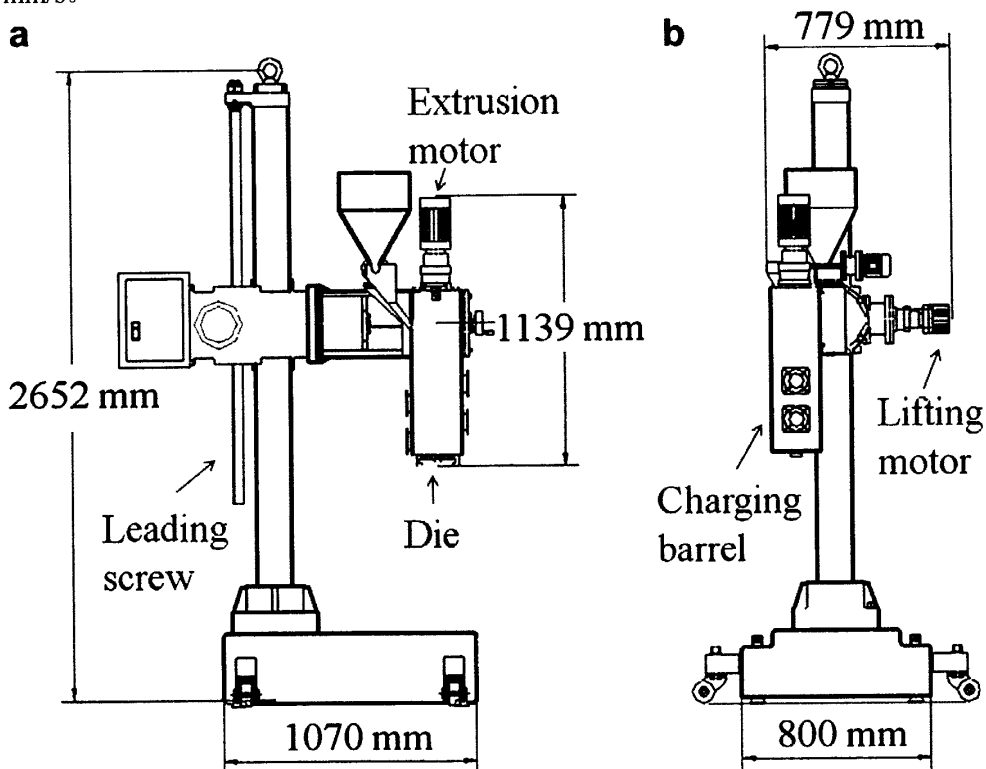


图 6.2 机械改装的立式工业挤出机的机械设计图。(a) 主视图和 (b) 侧视图。

在实验过程中，高分子粒料首先进入料筒进行熔融塑化。经口模处挤出后，样品被导入到腔体 I 和腔体 II 的辊轮中。取决于挤出和两个腔体中辊轮的速率，样品可能被牵引或拉伸。料筒和拉伸装置可以通过伺服电机驱动丝杠来精确控制升降，因此腔体 II 中的样品在竖直方向的任意位置都可以被 X 射线检测。样品离开口模的不同位置对应着离开口模的不同时间。通过这种空间换时间的方式，在最高拉伸速度为 2000 mm/s 时，可以达到 0.5 ms 的检测时间分辨。由于拉伸过程可以看作是稳态的，所以在每个点采集数据时可以采用较长的曝光时间。

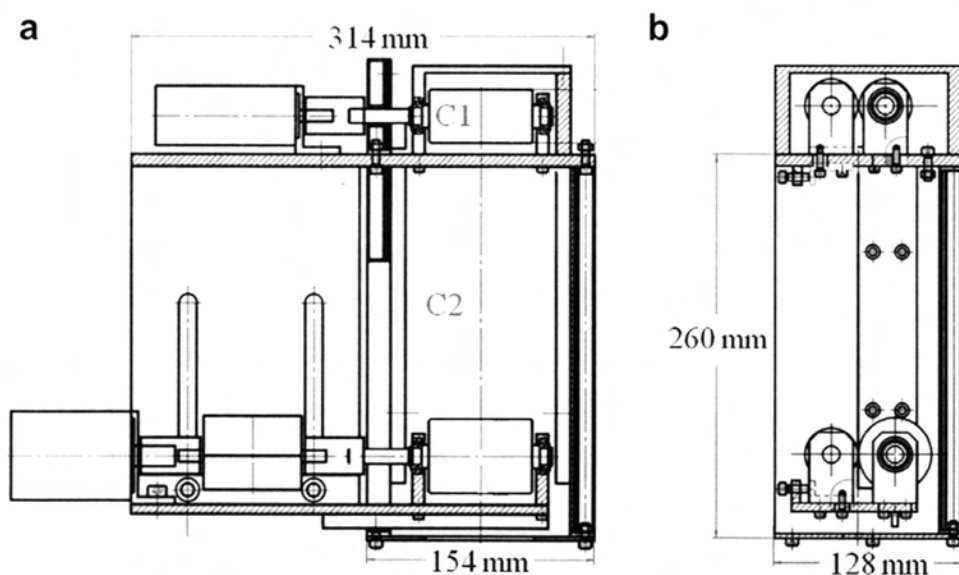


图 6.3 四辊轮拉伸装置机械设计图。(a) 主视图和 (b) 侧视图。

### 6.2.3 SAXS 和 WAXS 系统

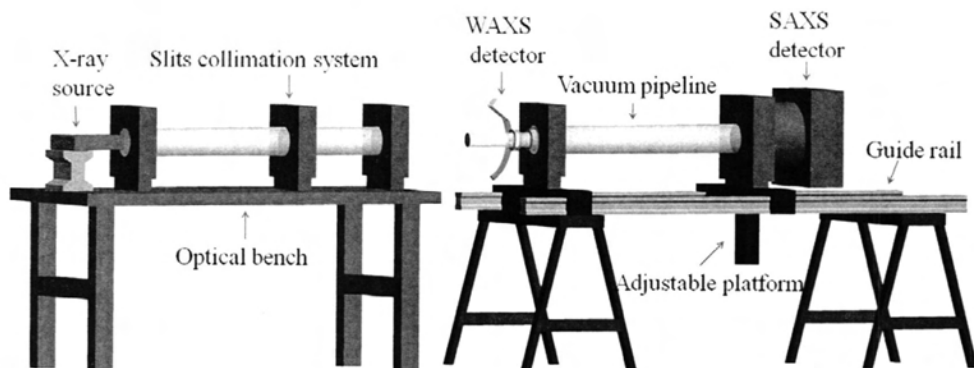


图 6.4 X 射线散射系统示意图。从左到右依次为：光源、狭缝准直系统、1D 位敏探测器、真空管道和 2D 多丝探测器。

图 6.4 给出 X 射线散射系统示意图，构建该系统的目的是为了能同时进行 SAXS 和 WAXS 检测。系统中采用微焦点 X 射线光源来提供光束。水平的光束透过铍窗后进入狭缝准直系统，然后透过样品区域并进入真空管道，最后打在置于 SAXS 探测器前方的 beam stop 上。样品的 WAXS 和 SAXS 信号分别由 1D 位敏探测器和 2D 多丝探测器采集。微焦点光源和狭缝准直系统安装在一个光学平台上。真空管道由两个水平导轨支撑，同时两个探测器也安装在真空管道上。

为了满足原位检测的要求，我们选择了一个高通量的 X 射线光源 ( $I_{\mu\text{s}}$ ,



Incoatec), 其阳极为铜靶并且焦斑很小 (45 KV, 650  $\mu\text{A}$ )。将该光源与 Montel 型多层膜镜子结合, 得到 Cu  $K\alpha$ 射线的通量可以高达  $1.1 \times 10^8$  photons/s, 发散度低至 1 mrad。该光源高通量和低发散度的特点对原位测试结构演化, 尤其是 SAXS 测试至关重要。选择该光源的另外一个原因是其维护费用很低。光源及其控制模块的实物图见图 6.5。

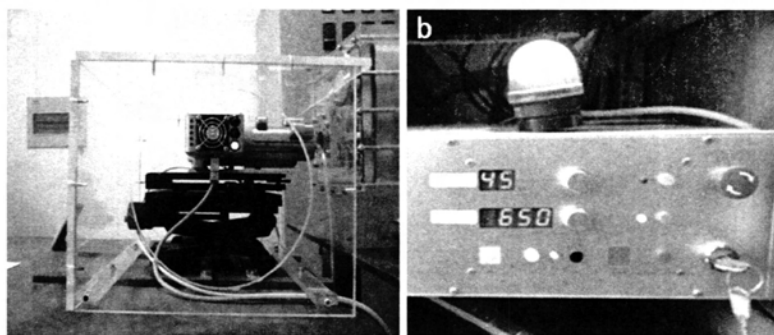


图 6.5 (a) 微焦点 X 射线光源和 (b) 其控制模块实物图。

狭缝准直系统安装在光源和样品之间, 它包含三套狭缝。每套狭缝由四个刀片组成, 刀片的运动由真空步进电机驱动。前两套狭缝的作用是定义光斑的尺寸, 第三套狭缝用来消除由前两套狭缝带来的寄生散射。第三套狭缝刀口的边缘必须靠近但不能接触由前两个狭缝定义的平行光, 这样就可以在自身不带来寄生散射的情况下消除前两套狭缝产生的寄生散射。光斑大小通过狭缝准直系统连续可以调, 其调节精度为  $1 \mu\text{m}$ 。

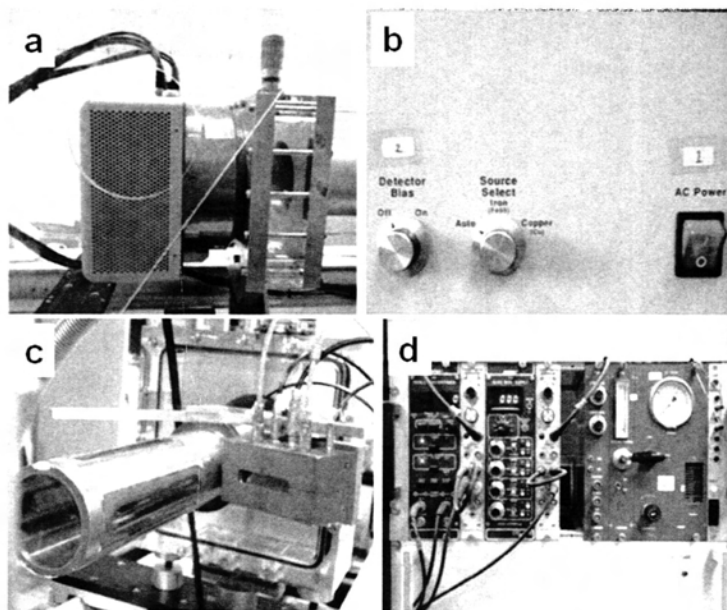


图 6.6 (a) 2D 多丝探测器及其 (b) 控制模块。(c) 1D 位敏探测器及其 (d) 控制模块。

为了同时采集 SAXS 和 WAXS, 该系统采用了 2D 多丝探测器和 1D 位敏探测器, 如图 6.6 所示。2D 多丝探测器是德国 Bruker 公司生产, 商业名称为 Hi-star, 腔体内填充压力为 4 bar 的氦混合气, 是位敏气体探测器。探测面最大可用直径为 11.5 cm (1024×1024 像素, 像素点大小为 105 μm), 选用圆形凹面铍窗作为透射窗口。该探测器的数据采集速度非常快, 测试过程中 X 射线散射的结果可以原位实时显示。加工条件下样品通常是取向的, 在这种情况下选用 2D 探测器很有必要。Hi-star 的这些特点使其非常适合于原位测量。1D 探测器购买于德国 Braun 公司, 商业名称为 PSD-50M。探测窗口的长度为 50 mm, 分辨率为 54 μm。该探测器的背底噪声几乎为零 (每个通道每秒小于  $10^{-5}$  个计数点), 数据读出时间为 10 μs, 因此测试过程中可以实时显示散射结果。

真空管道选用铝合金材质, 由直径为 60 mm 和 120 mm 的两段管道组成。2D 多丝探测器直接机械安装在直径为 120 mm 的真空管道端, 这样可以消除增加额外窗口带来的吸收和散射。1D PSD-50M 探测器安装在由 60 mm 直径管道支撑的弧形臂上。探测器和弧形臂可以沿着管道周向方向转动, 因此可以选择性探测子午线或赤道方向的信号。探测器也可以沿着弧形臂或真空管道长度方向滑动, 以适应不同检测角度和不同角度分辨的要求。我们设计了不同长度的真空管道 (从 70 cm 到 350 cm) 来满足不同结构尺度或者 SAXS 空间分辨的测量需要。此外, beam stop 也可以选择非对称地放置于探测器前方以增加探测的角度范围。狭缝系统和真空管道通过 Edwards 油泵进行抽真空, 真空度由真空表实时监测。真空管道固定在水平导轨上, 样品到探测器距离可以方面地进行调节。真空管道水平和竖直方向的位置由 2D 位移平台精确控制。

#### 6.2.4 样品温度测量

样品的表面温度通过 Uni-Trend 公司生产的红外测温仪进行测试。该测温仪的响应时间是 500 ms, 探测的温度范围为 -18 °C 到 280 °C, 足以满足我们实验测试的要求。

#### 6.2.5 控制系统

该装备的控制流程图如图 6.7 所示。实验过程中装备的运行通过电脑控制, 所有电机的运动控制集成到两个独立的 Labview 程序里 (图 6.8)。其中一个控制挤出和拉伸部分, 包括挤出速度、拉伸速度和升降位移。另外一个控制 X 射线散射系统, 包括光斑大小、样品位置和真空管位置。挤出机温度通过自带的温度控制柜控制, 拉伸装置温度通过自制的双通道温控装置调节。

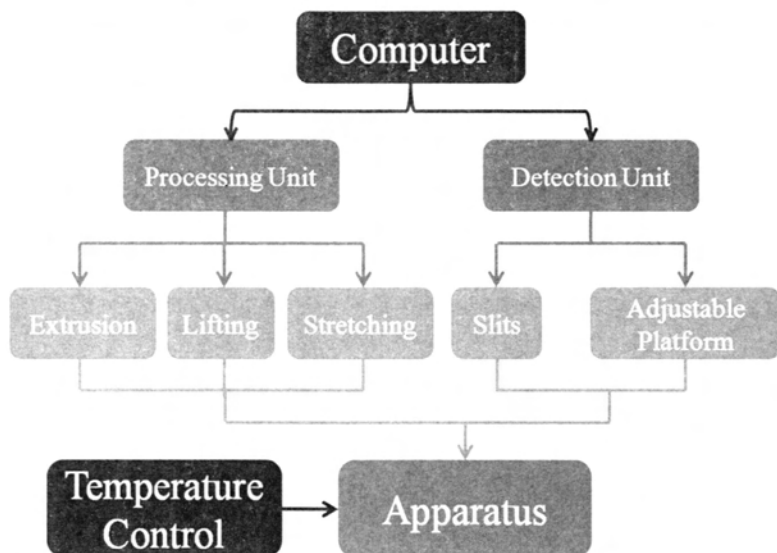


图 6.7 装备的控制流程图。挤出拉伸部分和 X 射线探测部分由电脑控制，温度部分人工单独控制。

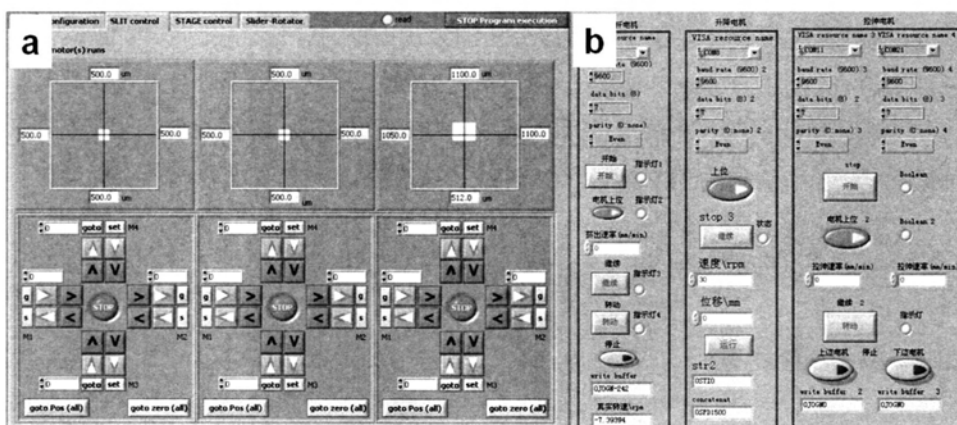


图 6.8 (a) X 射线散射装置和 (b) 挤出拉伸装置的 Labview 控制程序前面板。

### 6.3 加工条件-结构-性能

基于上述装备，我们研究了等规聚丙烯 (iPP) 在挤出拉伸条件下的结构演化。图 6.9 展示装备在实验过程中的实物图。iPP 作为一种结晶性的高分子，由于其多晶性和加工性能好等优点引起了人们极大的研究兴趣。最近有很多工作致力于研究 iPP 在加工条件下的结晶行为。我们选择 iPP 作为研究对象的目的是因为它不仅具有重要研究价值，而且可以作为一种很好的材料来测试我们装备的性能。

我们实验中使用的 iPP 粒料从扬子石化公司购买，熔点为  $165\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，熔融指数为  $2.0\text{ g}/10\text{ min}$  ( $230\text{ }^{\circ}\text{C}/2.16\text{ kg}$ )。挤出机和拉伸装置的温度设置如表 6.1 所示。在实验过程中，口模挤出速度固定为  $70\text{ mm}/\text{min}$ （口模尺寸为  $3 \times 20\text{ mm}^2$ ）。拉伸装置腔体 I 和腔体 II 的拉伸速度保持相同并作为变量以实现不同拉伸比。结晶过程中的结构演化通过 2D SAXS 和 1D WAXS 来跟踪。沿着样品拉伸方向两个相邻探测点的间距为  $5\text{ mm}$ 。每幅散射图的采集时间为  $100\text{ s}$ ，2D SAXS 散射图通过欧洲同步辐射的 Fit 2D 软件进行分析。样品到探测器的距离 SAXS 为  $2210\text{ mm}$ ，WAXS 为  $150\text{ mm}$ 。

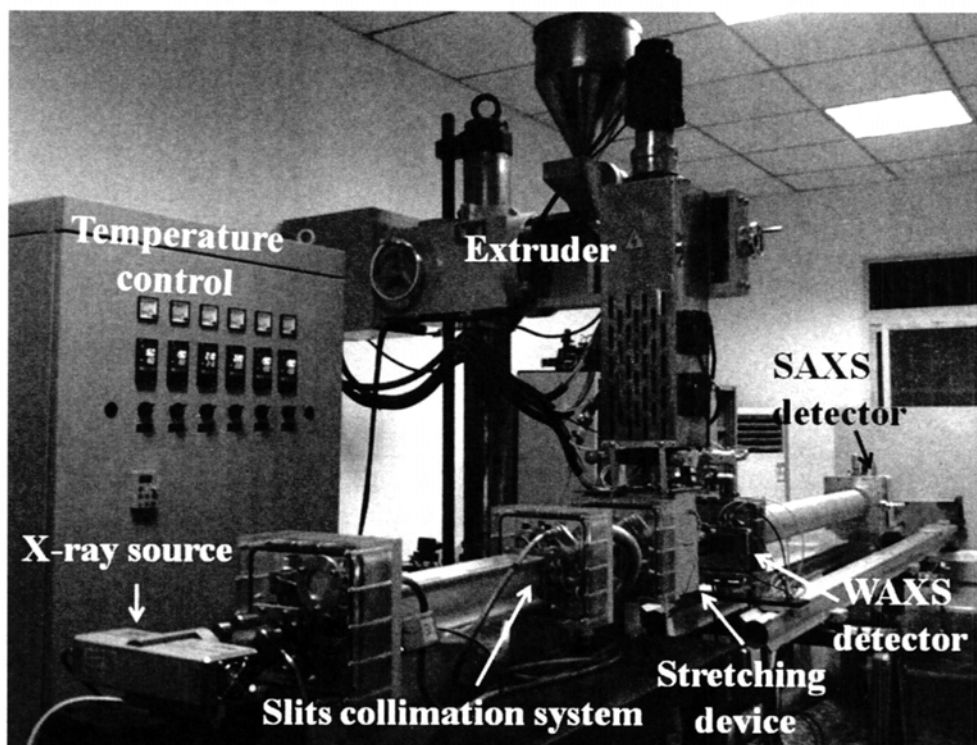


图 6.9 高分子挤出拉伸加工和 X 散射联用装备实验过程中的实物图片。

图 6.10 给出拉伸比为 3.48 时的 SAXS 测试结果。图 6.10a 给出不同结晶时间的 2D 散射图，相应的 1D 强度积分曲线见图 6.10b。所有的强度曲线都进行了 Lorentz 校正。在样品进入拉伸装置腔体 II 时（定义为  $t = 0\text{ s}$ ），2D SAXS 散射图显示出现弱的片晶散射信号，这也被图 6.10b 中 1D 强度曲线在  $t = 0\text{ s}$  出现散射峰所证实。当料筒和拉伸装置上升  $145\text{ mm}$  时，对应时间为  $t = 22.5\text{ s}$ ，SAXS 图中片晶的散射强度显著增加。当样品离开拉伸装置腔体 II 时，2D SAXS 图上显示弱取向的散射环。图 6.10c 给出 SAXS 强度积分曲线和片晶长周期 ( $L$ ) 数据，可以用来定量地表征结晶动力学。片晶长周期首先随结晶时间减小，而后达到一

个平台，这两个过程转变的临界时间刚好对应着 SAXS 积分强度的快速增加，表明前面的过程对应着成核，而后面过程对应着生长。

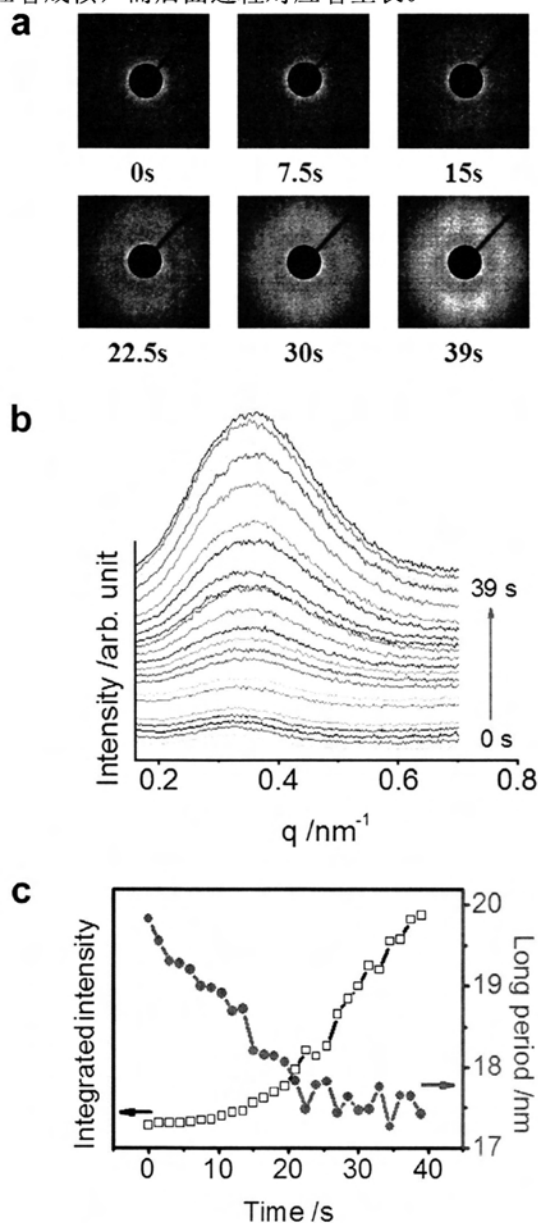


图 6.10 拉伸比是 3.48 时样品结晶过程的 (a) 2D SAXS 散射图和对应的 (b) 1D 强度曲线 (c) 积分强度曲线和长周期随时间的演化。

图 6.11 给出与图 6.10 对应的 WAXS 结果。图 6.11a 展示不同时间的 1D WAXS 强度曲线。在样品进入拉伸装置腔体 II 时，尽管 SAXS 已经出现片层周期信号，然而此时 WAXS 没有出现晶体衍射。晶体衍射峰出现后其强度随时间的增加而增加。基于 1D WAXS 强度曲线，可以得到在腔体 II 中的结晶度演化，如图 6.11b

所示。结晶度随时间演化的趋势与 SAXS 结果类似，样品离开腔体 II 时的结晶度达到 45 %。样品的表面温度变化的总体趋势是随时间逐渐降低。然而，我们注意到在 12 s 至 21 s 之间温度基本保持不变，这可能是结晶放热所致。

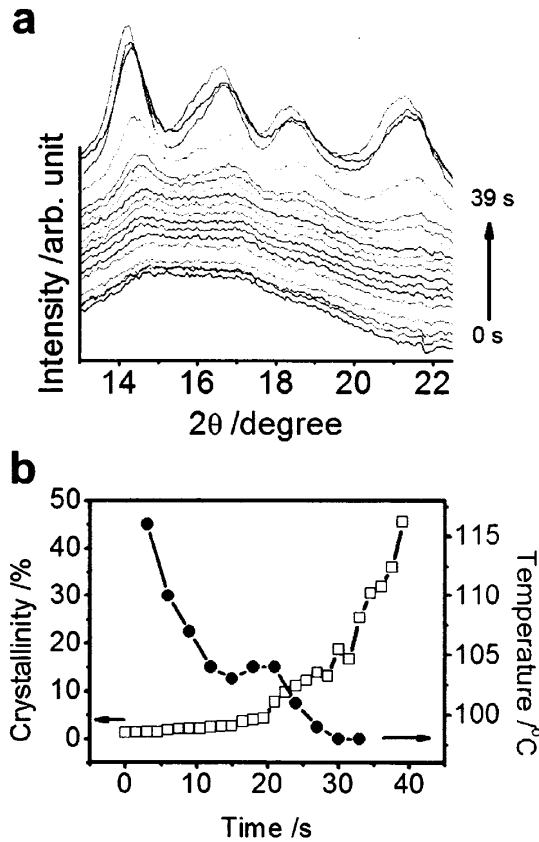


图 6.11 拉伸比是 3.48 时样品的 WAXS 信息。(a) ID WAXS 强度曲线和对应的 (b) 结晶度以及样品表面温度随时间的演化。

表 6.1 挤出机和拉伸装置的各区段温度

	Exruder					Stretching device		
	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	C1	C2
T / °C	160	180	210	210	190	180	100	100

注：T 为温度，Z1 至 Z6 分别代表挤出机六个区段，C1 和 C2 分别代表拉伸装置腔体 I 和腔体 II。

图 6.12 给出不同拉伸比下 SAXS 积分强度随结晶时间的演化。显然，拉伸比越大，结晶动力学越快。例如拉伸比为 1.6 时，大概在 30 s 时 SAXS 积分强度

快速上升,表明结晶的开始。当拉伸比增大到 8.07 时,结晶开始的时间大概为 6 s。但是这里需要注意的是,结晶动力学的增加不仅仅是来自于流场强度增加,也就是拉伸比的增大,可能还来自于温度效果。拉伸比大时,样品的横截面积减小,温度降低较快。温度和流场强度的综合效果导致样品的结晶动力学随拉伸比的增加而增快。

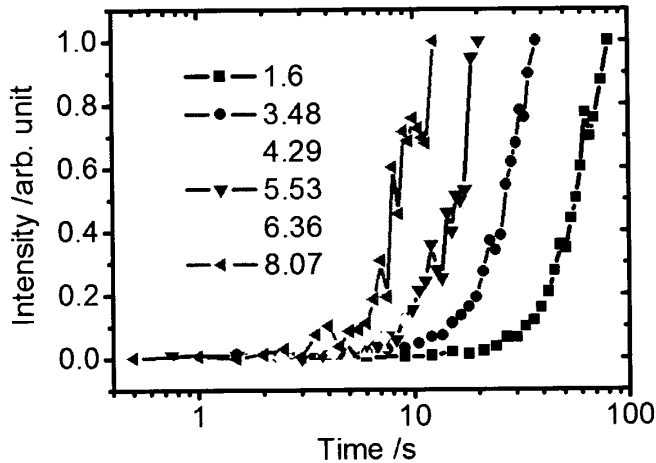


图 6.12 不同拉伸比的样品 ID SAXS 积分强度随结晶时间的演化。

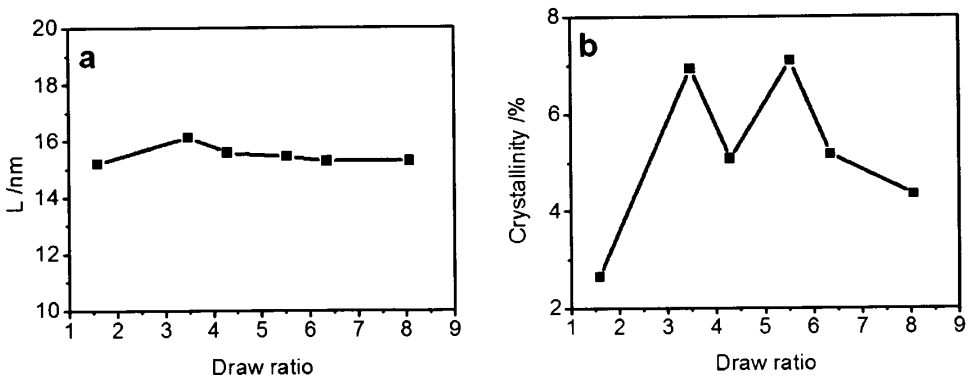


图 6.13 样品结晶完全后最终长周期 ( $L$ ) 和  $\beta$  晶结晶度随拉伸比的演化。

图 6.13 总结了不同拉伸比下的样品结晶完成后长周期和  $\beta$  晶结晶度数据。如图 6.13a 所示,样品最终的长周期几乎不随拉伸比变化,保持在约 15 nm。而样品的  $\beta$  晶含量随拉伸比出现微弱变化。拉伸比为 1.6 时,  $\beta$  晶结晶度约为 2.5%,而后其值随拉伸比基本不变在 5% 左右。

我们将上述不同加工条件下得到的样品进一步在室温下进行了力学测试。并结合 WAXS 原位研究力学测试过程中的结构演化。图 6.14 给出拉伸比为 3.48 的

样品力学测试结果。在拉伸开始时，样品几乎观察不到明显的取向信号。当对样品施加的应变约为 0.45，略大于屈服应变时，WAXS 散射图上开始出现取向的中间相 (mesophase)。Mesophase 的含量随应变增加快速增加，在应力达到平台前晶体已大部分转化成为 mesophase。在整个应力平台区 mesophase 的强度和取向度只是略有增加。Mesophase 形成的临界应变与样品在加工过程中所受的拉伸比有关。如图 6.15 所示，在拉伸比 4.29 时，mesophase 形成的临界应变基本保持在 0.45 不变，而后随拉伸比几乎线性降低，在拉伸比为 6.36 时该值降为 0.36。

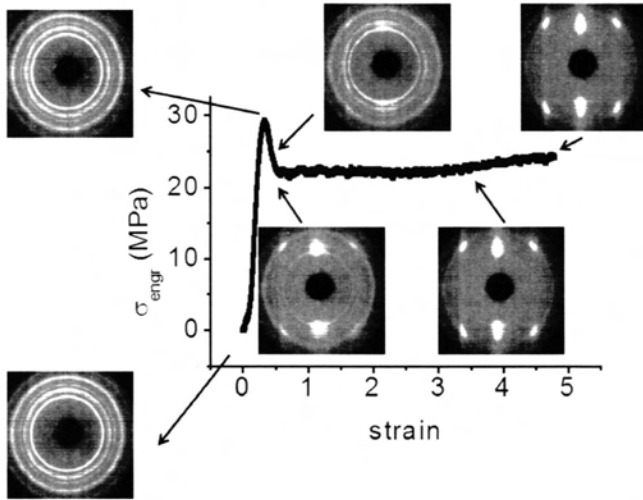


图 6.14 拉伸比为 3.48 的样品力学测试过程中的应力-应变曲线及对应的 2D WAXS 散射图。

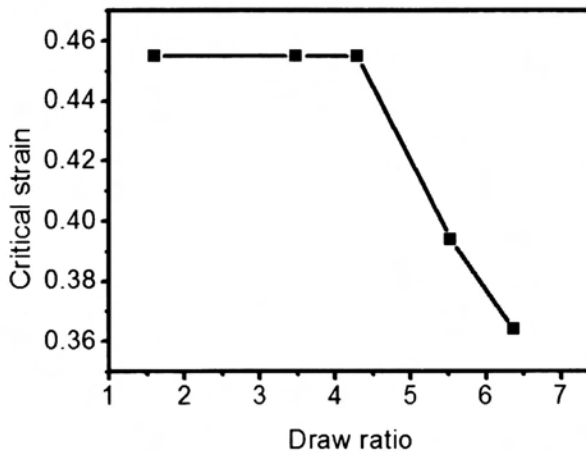


图 6.15 样品力学测试过程成形成中间相的临界应变与加工过程中所受拉伸比的关系。

实验结果表明挤出拉伸和 X 射线散射联用装备能够测试挤出拉伸过程中结构和温度的变化。结合 SAXS 和 WAXS 可以直接获得不同尺度的结构演化。SAXS



给出先驱体、片晶周期等信息，而 WAXS 给出晶型和晶格参数等信息。这些结构和温度信息对关联加工过程中加工条件和材料性能的关系至关重要。

## 6.4 结论

我们成功设计并搭建了一台高分子挤出拉伸加工和 X 射线散射联用的装备来原位研究加工过程中的结构演化。据我们所知，这是目前仅有的一台能同时模拟单轴取向薄膜或片材的工业加工环境和原位获得 SAXS 和 WAXS 信息的装备。这台装备的主要特点总结如下：(i) 它首次将 X 射线散射方法拓展到原位研究挤出拉伸加工中；(ii) 能够实现单轴取向片材或薄膜的工业加工环境；这个功能通过机械改装工业立式挤出机和设计加工四辊拉伸装置来实现。(iii) 高位置精度和快拉伸速度；通过改装两个伺服电机，升降的位置精度达  $0.5\ \mu\text{m}$ ，拉伸的最快速度为  $2000\ \text{mm/s}$ 。(iv) 可以同时获得挤出加工中从片晶到晶格尺度的结构信息。该装备采集一幅质量较好的散射图只需要  $100\ \text{s}$  的曝光时间。通过优化 beam stop 大小和样品到探测器距离，该装备能够探测的最大结构尺度可达  $100\ \text{nm}$ 。测试实验成功地证明了该装备的性能。联合 SAXS 和 WAXS 提供的结构数据和加工条件以及样品的最终力学性能，有可能关联起加工参数和结构演化以及材料性能之间的关系，这有助于我们进一步加深对高分子加工物理的理解。

## 参考文献

- [1]. Men, Y. F., Rieger, J., Strobl, G. Role of the entangled amorphous network in tensile deformation of semicrystalline polymers[J]. Physical Review Letters, Aug 29, 2003, 91 (9).
- [2]. Peterlin, A. Drawing and Extrusion of Semicrystalline Polymers[J]. Colloid Polym Sci, May, 1987, 265 (5): 357-382.
- [3]. Choi, D. M., White, J. L. Crystallization and orientation development in fiber and film processing of polypropylenes of varying stereoregular form and tacticity[J]. Polym Eng Sci, Feb, 2004, 44 (2): 210-222.
- [4]. 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 Pol Phys, 1982, 20 (1): 27-47.
- [5]. 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, Nov 2, 1999, 32 (22): 7537-7547.

- [6]. Janeschitz-Kriegl, H., Ratajski, E., Stadlbauer, M. Flow as an effective promoter of nucleation in polymer melts: A quantitative evaluation[J]. *Rheol Acta*, Jul, 2003, 42 (4): 355-364.
- [7]. Cui, K., Meng, L., Tian, N., etc. Self-Acceleration of Nucleation and Formation of Shish in Extension-Induced Crystallization with Strain Beyond Fracture[J]. *Macromolecules*, 2012, 45 (13): 5477-5486.
- [8]. Somani, R. H., Yang, L., Zhu, L., etc. Flow-induced shish-kebab precursor structures in entangled polymer melts[J]. *Polymer*, 2005, 46 (20): 8587-8623.
- [9]. Somani, R. H., Hsiao, B. S., Nogales, A., etc. Structure development during shear flow induced crystallization of i-PP: In situ wide-angle X-ray diffraction study[J]. *Macromolecules*, Aug 14, 2001, 34 (17): 5902-5909.
- [10]. Sun, X., Li, H., Wang, J., etc. Shear-induced interfacial structure of isotactic polypropylene (iPP) in iPP/fiber composites[J]. *Macromolecules*, Dec 12, 2006, 39 (25): 8720-8726.
- [11]. Hsiao, B. S., Barton, R., Quintana, J. Simple on-line X-ray setup to monitor structural changes during fiber processing[J]. *J Appl Polym Sci*, Dec 19, 1996, 62 (12): 2061-2068.
- [12]. Rendon, S., Fang, J., Burghardt, W. R., etc. An apparatus for in situ x-ray scattering measurements during polymer injection molding[J]. *Rev Sci Instrum*, Apr, 2009, 80 (4).
- [13]. Cakmak, M., Hassan, M., Unsal, E., etc. A fast real time measurement system to track in and out of plane optical retardation/birefringence, true stress, and true strain during biaxial stretching of polymer films[J]. *Rev Sci Instrum*, Dec, 2012, 83 (12).
- [14]. Ellison, M. S., Lopes, P. E., Pennington, W. T. In-Situ X-Ray Characterization of Fiber Structure During Melt Spinning[J]. *J Eng Fiber Fabr*, 2008, 3 (3): 10-21.
- [15]. Gururajan, G., Shan, H., Lickfield, G., etc. Real - time wide - angle X - ray diffraction during polyethylene blown film extrusion[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2008, 48 (8): 1487-1494.
- [16]. Yang, B., Xia, R., Miao, J. B., etc. Probing solidification kinetics of high-density polyethylene during injection molding using an in-situ measurement technique[J]. *Polym Test*, Apr, 2013, 32 (2): 202-208.
- [17]. Mriziq, K. S., Dai, H. J., Dadmun, M. D., etc. High-shear-rate optical rheometer[J]. *Rev Sci Instrum*, Jun, 2004, 75 (6): 2171-2176.
- [18]. Balzano, L. G., Rastogi, S., Peters, G. W. M. Crystallization and Precursors during Fast Short-Term Shear[J]. *Macromolecules*, Mar 24, 2009, 42 (6): 2088-2092.
- [19]. Mykhaylyk, O. O., Chambon, P., Impradice, C., etc. Control of Structural Morphology in Shear-Induced Crystallization of Polymers[J]. *Macromolecules*, 2010, 43 (5): 2389-2405.
- [20]. Liu, Y. P., Zhou, W. Q., Cui, K. P., etc. Extensional rheometer for in situ x-ray scattering

- study on flow-induced crystallization of polymer[J]. *Rev Sci Instrum*, Apr, 2011, 82 (4).
- [21].Kisilak, M., Anderson, H., Babcock, N. S., etc. An x-ray extensional flow cell[J]. *Rev Sci Instrum*, Nov, 2001, 72 (11): 4305-4307.
- [22].Jerschow, P., JaneschitzKriegl, H. On the development of oblong particles as precursors for polymer crystallization from shear flow: Origin of the so-called fine grained layers[J]. *Rheol Acta*, Mar-Apr, 1996, 35 (2): 127-133.
- [23].Kumaraswamy, G., Verma, R. K., Kornfield, J. A. Novel flow apparatus for investigating shear-enhanced crystallization and structure development in semicrystalline polymers[J]. *Rev Sci Instrum*, Apr, 1999, 70 (4): 2097-2104.
- [24].Perkins, T. T., Smith, D. E., Chu, S. Single polymer dynamics in an elongational flow[J]. *Science*, Jun 27, 1997, 276 (5321): 2016-2021.
- [25].Hobbs, J. K., Miles, M. J. Direct observation of polyethylene shish-kebab crystallization using in-situ atomic force microscopy[J]. *Macromolecules*, Jan 30, 2001, 34 (3): 353-355.
- [26].Kim, S., Yu, J. W., Han, C. C. Shear light scattering photometer with optical microscope for the study of polymer blends[J]. *Rev Sci Instrum*, Nov, 1996, 67 (11): 3940-3947.
- [27].Clasen, C., Kulicke, W. M. Rheo-optical determination of flow birefringence and flow dichroism with the pulsed laser method[J]. *Rev Sci Instrum*, Aug, 2006, 77 (8).
- [28].Luap, C., Muller, C., Schweizer, T., etc. Simultaneous stress and birefringence measurements during uniaxial elongation of polystyrene melts with narrow molecular weight distribution[J]. *Rheol Acta*, Sep, 2005, 45 (1): 83-91.
- [29].Liu, D., Tian, N., Cui, K., etc. 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].Zhao, B. J., Li, X. Y., Huang, Y. J., etc. Inducing Crystallization of Polymer through stretched Network[J]. *Macromolecules*, Mar 10, 2009, 42 (5): 1428-1432.
- [31].Katayama, K., Amano, T., Nakamura, K. Structural Formation during Melt Spinning Process[J]. *Kolloid Z Z Polym*, 1968, 226 (2): 125-&.
- [32].Dees, J. R., Spruiell, J. E. Structure Development during Melt Spinning of Linear Polyethylene Fibers[J]. *J Appl Polym Sci*, 1974, 18 (4): 1053-1078.
- [33].Spruiell, J. E., White, J. L. Structure Development during Polymer Processing - Studies of Melt Spinning of Polyethylene and Polypropylene Fibers[J]. *Polym Eng Sci*, 1975, 15 (9): 660-667.
- [34].Nolan, S. J., Broomall, C. F., Bubeck, R. A., etc. Monofilament Drawing Device for in-Situ X-Ray-Scattering Studies of Orientation Development in Polymeric Fibers[J]. *Rev Sci Instrum*,

Mar, 1995, 66 (3): 2652-2657.

[35]. Samon, J. M., Schultz, J. M., Hsiao, B. S., etc. Structure development during the melt spinning of polyethylene and poly(vinylidene fluoride) fibers by in situ synchrotron small- and wide-angle X-ray scattering techniques[J]. *Macromolecules*, Nov 30, 1999, 32 (24): 8121-8132.

[36]. Yamaguchi, T., Komoriyama, K., Ohkoshi, Y., etc. Online wide-angle X-ray diffraction/small-angle X-ray scattering measurements for the CO<sub>2</sub>-laser-heated drawing of poly(ethylene terephthalate) fiber[J]. *J Polym Sci Pol Phys*, May 1, 2005, 43 (9): 1090-1099.

[37]. Kim, K. H., Murata, T., Kang, Y. A., etc. Microsecond Analysis of Quasi-Smectic Fibrillar Structure in the Continuous Fiber Drawing of Poly(ethylene terephthalate)[J]. *Macromolecules*, Sep 27, 2011, 44 (18): 7378-7384.

[38]. Kim, Y., Aida, R., Kang, Y., etc. Mesophase structure discovered through in-situ X-ray measurement in drawing process of poly(ethylene 2,6-naphthalene dicarboxylate) fiber[J]. *Polymer*, Sep 10, 2009, 50 (19): 4429-4431.

[39]. Samon, J. M., Schultz, J. M., Hsiao, B. S. Study of the cold drawing of nylon 6 fiber by in-situ simultaneous small- and wide-angle X-ray scattering techniques[J]. *Polymer*, Mar, 2000, 41 (6): 2169-2182.

[40]. Samon, J. M., Schultz, J. M., Wu, J., etc. Study of the structure development during the melt spinning of nylon 6 fiber by on-line wide-angle synchrotron x-ray scattering techniques[J]. *J Polym Sci Pol Phys*, Jun 15, 1999, 37 (12): 1277-1287.



## 第7章 总结和展望

### 7.1 总结

本论文致力于推动和加深对流动场诱导高分子结晶的理解和认识。针对流动场诱导结晶的难题,发展基于同步辐射光源的新型研究方法,搭建原位研究工业挤出拉伸加工装备。选用等规聚丙烯(iPP)、高密度聚乙烯(PE)及其长短链共混物和聚氧化乙烯(PEO)长短链共混物等模型体系,通过巧妙的实验设计,系统研究了在整个流动场参数空间高分子的成核结晶行为。利用X射线散射和工业挤出加工联用装备,研究真实加工过程中加工条件-结构-性能的关系。本论文对揭示流动场下分子参数和外场参数对成核的作用、前驱体的形成机理和性质、成核过程的多尺度转变耦合和非平衡特性以及真实加工环境中加工-结构-性能的关系起了重要的推动作用。具体研究结果如下:

1) 针对熔体中 shish 的形成机理问题,设计 PE 长短链共混体系,并结合实验室自制伸展流变仪和同步辐射小角 X 射线散射(SAXS)原位研究样品结晶过程。巧妙利用缠结点之间的分子量和浓度的标度关系来判定 shish 的形成是来自于 coil-stretch transition 还是网络拉伸,并通过设计热历史来反推不同流动场条件下 shish 的稳定性和结构特点。实验结果证明了在 PE 熔体中 shish 的形成来自于长链缠结网络拉伸,且其形成并不需要缠结点之间的分子链段被完全拉直;揭示了在形成稳定 shish 核过程中需要经历的三个阶段:不含片层结构的 shish 核,含有零星片层结构的 shish 核,含有周期性片层结构的 shish 核。

2) 拓展 PE 熔体中网络拉伸的观点到 PEO 体系。结合 SAXS 和伸展流变仪研究 PEO 长短链共混体系结晶行为。揭示了长链网络的形变程度及其浓度对流变行为和结晶形态的影响。在弱流场区,长链能更有效地改变体系自由能和保留取向因此显著增加成核。在中等强度的流场区,长链作为接力者保证外场功能施加到熔体。在强流场区,长链有利于前驱体的形成并影响发生链拉伸链段的数目。强流场区,长链浓度低时形成微纤状晶体形态,长链浓度高时小的片晶簇在体系中呈均匀网络状分布。

3) 结合 SAXS、宽角 X 射线散射(WAXS)和伸展流变技术研究了 iPP 熔体从弱流动场到强流动场参数空间的流变和结晶行为。流变行为上存在小应变区和大应变区,刚好对应着结晶行为上的弱加速和强加速结晶区,并且伴随着从点核到 shish 核的转变。基于流变和结晶行为,我们提出了“ghost nucleation”模型:在大应变区,即非线性流变区成核速率数量级的提高和 shish 核的生成来自

于结构熔体的拉伸。熔体中前驱体或晶核的形成一方面增加了分子链松弛时间，使之更容易伸展取向；另一方面点核或前驱体在与熔体相对移动过程中会诱导表面成核或二次成核。

4) 基于同步辐射、新型探测器和实验室自制伸展流变仪，在伸展流变诱导结晶研究中发展超快 X 射线散射检测技术。发现流动场施加过程中确实形成了前驱体或晶核，验证了 3) 中提出的模型。此外，揭示成核的临界应变在很宽的温度范围内不随温度而变化。这一现象明确证明了基于近平衡的经典熵减模型不适用于快速流动等非平衡条件下高分子结晶情况，并揭示了流动场诱导成核的非平衡特性。提出了一种包含从构象有序到液晶有序多尺度转变的动力学成核方式，可以很好地描述我们的实验结果。

5) 设计搭建了 SAXS/WAXS 和工业挤出拉伸加工联用的装备。可以同时原位检测挤出加工过程中从片晶到晶格不同尺度的结构信息，并且样品表面温度也可以同时获得。研究了不同加工条件下的结构演化，并进一步将加工条件下制得的样品进行力学性能测试，试图关联起加工条件-结构-性能的关系。

## 7.2 展望

基于本人对流动场诱导结晶的理解和认识，对后续工作做以下展望：

1) Shish 结构的形成机理。虽然 shish 结构的形成机理一直是流动场诱导结晶领域研究的重点，然而目前对其仍然没有一个统一的认识。为什么在有些体系如 PE 和 iPP 强流场下很容易观察到 shish，而在有些体系如 PEO 和聚丁烯 shish 却很难出现？如本论文结果所示，PE 中 shish 的形成来自于长链网络的拉伸，而 iPP 的生成需要网络的破坏。这些不同是来自于分子化学结构、分子间作用力抑或其他因素？Shish 的形成可能是一个多步的过程，怎么将这些步骤分开并理解清楚？在 shish 形成过程中长短链的作用是什么，是否会发生长短链的相分离？本论文虽然系统研究了 iPP 和 PE 体系 shish 形成了机理，推动了对相关问题的理解。然而对 shish 的形成机理的全面深入认识仍需要精妙的实验设计和系统工作的开展。

2) 前驱体或预有序的理解和认识。越来越多的实验表明，在 高分子结晶尤其是流动场诱导高分子结晶过程中，成核不是简单的从熔体直接变为晶体，而是存在中间过程，这种中间态被称为前驱体或预有序。预有序是有哪些种类，怎么定义预有序，其结构参数是什么？预有序的形成的临界条件是什么？温度、应变和应变速率是怎么影响和控制其形成的？

3) 流动场诱导结晶的非平衡特性。平衡热力学相变的框架已经建立起来并

且发展成熟，与之相反，人们对非平衡相变所知甚少，更不要说理论的建立。高分子由于长链特性包含多尺度结构和多重松弛模式，是研究非平衡相变的一种理想模型体系。流动场作为一种外界刺激可以激活分子链不同尺度的结构进而影响其结晶行为。因此，流动场诱导结晶非平衡特性的研究可能是研究非平衡相变的一个突破口。

4) 结构体系在流动场下的结晶。在高分子工业加工过程中，由于体系在高应变速率、大应变以及高过冷度下，流动场施加过程中已经有晶体或结构的形成。此外，加工过程中也经常涉及成核剂和填料的增加。认识这些结构是怎么影响局部流场和诱导结晶的对高分子工业加工至关重要。

5) 真实加工条件下加工-结构-性能的关系。流动场诱导结晶研究的一个重要目的是为高分子材料工业加工服务。然而，由于模型试验和工业加工脱节，这一关系并没有很好地建立起来。原位研究高分子真实加工过程中结构演化装备的搭建是关联这一关系的起点。





## 在读期间发表的学术论文与取得的其他研究成果

已发表学术论文:

- [1]. **Kunpeng Cui**, Dong Liu, Youxin Ji, Ningdong Huang, Zhe Ma, Zhen Wang, Fei Lv, Haoran Yang, Liangbin Li\*. Nonequilibrium Nature of Flow-Induced Nucleation in Isotactic Polypropylene, *Macromolecules*, 2015, 48: 694–699
- [2]. **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,
- [3]. **Kunpeng Cui**, Lingpu Meng, Nan Tian, Weiqing Zhou, Yanping Liu, Zhen Wang, Jie He, Liangbin Li\*. Self-Acceleration of Nucleation and Formation of Shish in Extension-Induced Crystallization with Strain Beyond Fracture, *Macromolecules*, 2012, 45: 5477–5486
- [4]. **Kunpeng Cui**, Yanping Liu, Lingpu Meng, Xiangyang Li, Zhen Wang, Xiaowei Chen, Liangbin Li\*. A Novel Apparatus Combining Polymer Extrusion Processing and X-ray Scattering, *Polymer Testing*, 2014, 33: 40–47,
- [5]. Yanping Liu, **Kunpeng Cui**, Nan Tian, Weiqing Zhou, Lingpu Meng, Liangbin Li\*, Zhe Ma, Xiaolin Wang. Stretch-Induced Crystal–Crystal Transition of Polybutene-1: An in Situ Synchrotron Radiation Wide-Angle X-ray Scattering Study, *Macromolecules*, 2012, 45: 2764–2772
- [6]. Qinglong Zhang, **Kunpeng Cui**, Jiachun Feng\*, Jiashu Fan, Liangbin Li, Lingmei Wu, Qiang Huang. Investigation on the Recovery Performance of Olefin Block Copolymer/hexadecane Form Stable Phase Change Materials with Shape Memory Properties, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2015, 132: 632–639
- [7]. 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
- [8]. Peter C. Roozmond, Zhe Ma, **Kunpeng Cui**, Liangbin Li, Gerrit W. M. Peters\*. Multimorphological Crystallization of Shish-Kebab Structures in Isotactic Polypropylene: Quantitative Modeling of Parent–Daughter Crystallization Kinetics, *Macromolecules*, 2014, 47: 5152–5162
- [9]. Dong Liu, **Kunpeng Cui**, Ningdong Huang, Zhen Wang, Liangbin Li\*. The

- Thermodynamic Properties of Flow-Induced Precursor of Polyethylene, *Science China-Chemistry*, 2015, s11426-015-5361-6
- [10]. 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
- [11]. Nan Tian, Weiqing Zhou, **Kunpeng Cui**, Yanping Liu, Yuye Fang, Xiao Wang, Liangbao Liu, and Liangbin Li\*. Extension Flow Induced Crystallization of Poly(ethylene oxide), *Macromolecules*, 2011, 44: 7704–7712
- [12]. Lingpu Meng, Jing Li, **Kunpeng Cui**, Xiaowei Chen, Yuanfei Lin, Jiali Xu, Liangbin Li\*. A Simple Constrained Uniaxial Tensile Apparatus for in situ Investigation of Film Stretching Processing, *Review of Scientific Instruments*, 2013, 84: 115104
- [13]. Yanping Liu, Weiqing Zhou, **Kunpeng Cui**, Nan Tian, Xiao Wang, Liangbao Liu, Liangbin Li\*, Yingui Zhou\*. Extensional Rheometer for in situ X-ray Scattering Study on Flow-induced Crystallization of Polymer, *Review of Scientific Instruments*, 2011, 82: 045104,
- [14]. Dong Liu, Nan Tian, Ningdong Huang, **Kunpeng Cui**, Zhen Wang, Tingting Hu, Haoran Yang, Xiangyang Li, Liangbin Li\*. Extension-Induced Nucleation under Near-Equilibrium Conditions: The Mechanism on the Transition from Point Nucleus to Shish, *Macromolecules*, 2014, 47: 6813–6823
- [15]. Lu Xu, Youju Huang, Junjun Li, Daoliang Wang, Mingming Chen, Jiaojiao Tao, **Kunpeng Cui**, Guoqiang Pan, Ningdong Huang, Liangbin Li\*. A New Three-Dimensional (3D) Multilayer Organic Material: Synthesis, Swelling, Exfoliation, and Application, *Langmuir*, 2013, 29: 3813–3820
- [16]. Lingpu Meng, Jiali Xu, Xiaowei Chen, Nan Tian, Yuanfei Lin, **Kunpeng Cui**, Jing Li, Liangbin Li\*. Constrained and Free Uniaxial Stretching Induced Crystallization of Polyethylene Film: A Comparative Study, *Polymer Testing*, 2014, 36: 110–118

待发表学术论文:

- [1]. **Kunpeng Cui**, Zhe Ma, Zhen Wang, Youxin Ji, Dong Liu, Ningdong Huang, Liang Chen, Wenhua Zhang\*, Liangbin Li\*. The Kinetic Process of Shish

Formation: From Stretched Network to Stabilized Nuclei, *Macromolecules*, 2015, *Under Revision*

[2]. **Kunpeng Cui**, Liangbin Li\*. Flow-Induced Crystallization of Polymer: Near and Far From Equilibrium, *Under Preparation*, 2015

会议论文:

[1]. **崔昆朋**, 李良彬. 等规聚丙烯挤出加工过程中的原位X射线散射研究. 高分子成型加工及其产业发展研讨会. 2013

[2]. **崔昆朋**, 孟令蒲, 田楠等. 同步辐射原位研究高分子材料加工物理. 高分子成型加工及其产业发展研讨会. 2013

[3]. 田楠, **崔昆朋**, 周卫青等. 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. 2012

[4]. 田楠, **崔昆朋**, 刘艳萍等. 同步辐射和高分子材料加工. 全国高分子学术论文报告会论文摘要集. 2011

[5]. Nan Tian, **Kunpeng Cui**, Liu Dong, et al. Flow-induced crystallization of polymer: from the single-chain model to a network view, *3rd Sino-French Bilateral Seminar on Macromolecules and Soft Matter*, 2012

[6]. Nan Tian, Liu Dong, **Kunpeng Cui**, et al. Extensional Flow Induced Crystallization of Polymer: in-situ Synchrotron Radiation SAXS Studies, Sixth International Symposium on Engineering Plastics, 2013

专利:

[1]. 李良彬, **崔昆朋**, 孟令蒲等. 一种小角和广角X射线散射联用装置及其实验测试方法 (专利号: ZL 2013 1 0119544. 5)

[2]. 李良彬, **崔昆朋**, 孟令蒲等. 一种小角和广角X射线散射联用装置 (专利号: ZL 2013 2 0171440. 4)

[3]. 李良彬, **崔昆朋**, 刘艳萍等. 与X射线散射联用进行原位结构检测的挤出拉伸装置 (专利号: ZL 2013 2 017546. 4)

[4]. 李良彬, 孟令蒲, **崔昆朋**等. 一种与X射线散射联用的恒幅宽薄膜拉伸装置 (专利号: ZL 2012 2 0733325. 7)



## 致谢

在科大的五年，是幸福和充实的。在即将毕业之际，真诚地向我的老师、同窗和家人表示感谢，本论文的完成离不开你们的支持、关心和帮助。

首先要感谢我的导师李良彬教授，感谢李老师给我在科大学习的机会。李老师在研究生活中事无巨细的关心和指导令我感动并从中获益匪浅。从装置搭建到实验设计，从数据分析到文章写作，无不倾注着李老师大量的心血。李老师在科研上渊博的知识、分析问题时的犀利的视角和敢为天下先的精神，在生活上平易近人、正直踏实的态度等等，都将是我永远学习的榜样。难忘每天在实验室前球场上和李老师厮杀几个回合，这注定将是一段美好的回忆。

感谢组内的黄宁东师姐、天津大学的马哲师兄，科学岛的李向阳师兄，谢谢你们在深夜仍帮我修改文章。感谢组内詹玉华老师、曹田老师、宋丽贤老师、教秘邱友凤老师和班主任裴香涛老师，感谢你们对我生活的关心和帮助。感谢组内戚泽明老师、张文华老师、陈亮老师和吴立徽老师平时的指导和帮助。感谢汪啸工程师在我学习 Labview 过程中给予的指导。感谢郑州大学郑国强老师对我学业和生活的关心。感谢高分子系王志刚老师、罗开富老师、武汉大学的蒋序林老师和中国科学院大学的苗兵老师在流变测试和数据讨论方面的指导和帮助。

感谢课题组已经毕业的同学：赵佰金、丛远华、李俊、王道亮、许璐、颜廷姿、刘艳萍、田楠、洪执华、周卫青、李海龙、朱珊珊、陶娇娇，谢谢你们的帮助和指导，祝你们有一个美好的前程。感谢课题组即将毕业和在读的同学：周韦明、刘栋、陈明明、韦承莎、吴喜波、Majid、纪又新、苏凤梅、孟令蒲、杨皓然、王震、李静、卢杰、魏升慧、刘红利、吕飞、陈晓伟、胡婷婷、李薛宇、林元菲、常家瑞、鞠见竹、张前磊、吕艳坤、张瑞、万彩霞、Sarmard，我会怀念与你们一起并肩作战的这段快乐的时光，祝你们学业顺利。

本论文工作是在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：KD1311140189，56 万；合同编号：ESHT KY 2015 070，90 万）支持下完成的，在此一并表示感谢。另外，感谢合肥光源、上海光源和北京光源小角站全体工作人员为我实验的顺利开展提供了机

时保障,尤其感谢上海光源的田丰博士和赵镍博士以及北京光源的默广博士和刘俊博士在同步辐射实验过程中给予的帮助。

在本论文的写作过程中,组内各位师弟师妹们提供了很多有益的修改建议和热心帮助,他们是:杨皓然、苏凤梅、李静、李薛宇、胡婷婷、常家瑞和鞠见竹,在此向他们表示衷心的感谢。

最后,感谢我的母亲史桂兰女士、妻子张慧敏女士、姐姐崔晓娜女士和妹妹崔美玲女士,你们是我生命中最重要的人,是我不断前进的动力。

**崔昆朋**

2015年5月

于中国科技大学