

中国科学技术大学
博士学位论文

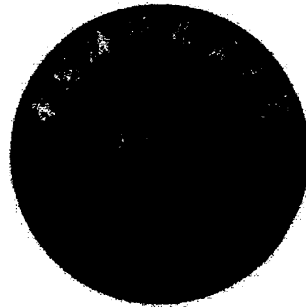


链松弛对流动场诱导高分子结晶
的影响

作者姓名：田楠
学科专业：同步辐射及应用
导师姓名：李良彬 研究员
完成时间：二〇一四年五月五日


Y2601517

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



**The effect of chain relaxation on
flow induced crystallization of
polymer**

Author's Name : Nan Tian
Specialty : Synchrotron radiation and application
Supervisor : Prof. Liangbin Li
Finished time: May. 5th, 2014

中国科学技术大学学位论文原创性声明

本人声明所呈交的学位论文,是本人在导师指导下进行研究工作所取得的成果。除已特别加以标注和致谢的地方外,论文中不包含任何他人已经发表或撰写过的研究成果。与我一同工作的同志对本研究所做的贡献均已在论文中作了明确的说明。

作者签名: 田楠

签字日期: 2014.6.3

中国科学技术大学学位论文授权使用声明

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

保密的学位论文在解密后也遵守此规定。

公开 保密 (____年)

作者签名: 田楠

导师签名: 李良彬

签字日期: 2014.6.3

签字日期: 2014.6.4

摘 要

高分子作为一种新兴的有机合成材料广泛的应用在现代社会的各个领域，而其中有三分之二为结晶性高分子。因此，对高分子结晶的研究具有重要的应用意义。与小分子不同，长链结构的高分子具有很高的构象熵，其结晶过程不仅受到温度控制，还极大地依赖于分子链构象。而在实际加工过程中，流动场的施加几乎不可避免，分子链也因此会发生强烈的变形。分子链变形会使高分子的结晶发生动力学加快、晶体形貌改变等变化，这就是通常所说的流动场诱导高分子结晶。由于潜在的对产品性能进行调控的可能性，流动场诱导的高分子结晶在过去几十年里一直都是高分子物理的研究热点之一。可以看出，流动场诱导高分子结晶研究的中心问题在于建立分子链变形和结晶行为的对应关系。

本论文中介绍了基于窄分布的聚氧化乙烯（PEO）开展的流动场诱导高分子结晶的研究，给出了长期以来缺失的链取向和弱链拉伸对结晶影响的差异，揭示出链变形松弛在区分二者中的重要作用。研究手段主要采用伸展流变和同步辐射小角 X 射线散射。基于伸展流变我们可以获得一定的分子链变形信息，结合时间分辨的同步辐射小角 X 射线散射结构检测则可以进一步的将链变形和结晶关联起来。具体研究内容如下：

(1) 在小应变的情况下研究了取向松弛对长周期时间演化的影响。实验发现，固定应变 1.2 改变应变速率时，当应变速率超过一定值后长周期演化规律发生从单调下降到初期上升的转变。我们认为高度取向的情况下，拉伸停止后分子链的松弛导致线成核密度下降，即晶核之间的距离增大。时间平均来看则长周期会有一段上升。基于已有的微流变理论我们对这一松弛影响的结晶过程进行了理论描述。通过拟合发现理论模型能够较好的描述实验结果。

(2) 实验上给出了拉伸过程中结构变化导致的链拉伸对结晶的影响。在低温拉伸下 PEO 在拉伸过程中已经发生结构变化，这使得缠结的熔体网络进一步被形成的结构所交联，二者共同组成一个瞬时的物理交联网络。在该交联网络中分子链更容易被拉伸，力学响应上则表现为强烈的应变硬化现象。实验发现长周期的时间演化对链拉伸的发生比较敏感，一方面初始值发生阶跃式的增大，另一方面演化趋势变为下降，与取向情况的上升不同。

(3) 利用 PEO/NaBr 共混体系研究了异质结构存在下的流动场诱导结晶。异质结构，如纳米粒子、流动场施加过程中生成的晶体等，都会改变熔体的流变性质，进而影响分子链变形和后续结晶行为。在使用的模型体系中，PEO 和

NaBr 会形成高熔点的复合晶体，其依然保持高分子的片晶结构。实验发现随复合晶体含量增加熔体出现应变硬化现象，长周期随时间的演化也相应发生变化。在所有研究的浓度下没有发现串晶结构的生成。

(4) 研究了 PEO 端基交联网络结晶过程对自身的反馈效果。交联网络由于链构象变化可以长久保持，相比自由熔体具有更好的宏观应变-微观分子链变形对应关系。而在拉伸诱导的结晶过程中，结晶度的提高会使应力逐渐释放，分子链变形发生松弛。实验发现这种链松弛使分子链运动性增强，结晶初期形成的晶体趋向于进一步增大尺寸。单纯从散射花样只能判断有晶体增大过程，而结合应力数据的振荡下降则进一步说明尺寸增大通过已有晶体的熔化-融合进行。

本论文的主要创新点如下：

(1) 利用长周期随时间演化的差异来区分不同的链变形对结晶的影响，跳出了通过晶体形貌变化判断链变形-结晶关系的传统方法。现有研究认为强烈的链拉伸发生对应着串晶结构的生成。而对于链取向和弱链拉伸，由于晶体形貌没有明显变化，二者难以区分。但考虑到链变形与结晶的关联性，不同的链变形及其松弛过程可能会影响结晶的时间演化。实验上我们的确发现长周期的时间演化与链变形密切相关，并在此基础上给出了更为细致的分子变形-结晶行为对应关系。

(2) 利用 PEO 和无机盐的相容性设计了 PEO/NaBr 共混模型体系，研究了异质结构 (PEO/NaBr 复合晶体) 对熔体流变性质和结晶的影响。该体系有两大优势，一是能够可控的调节异质结构的含量，二是避免了纳米粒子的表面效应，可以得到较为真实的熔体流变性质变化及其对结晶的影响。

(3) 实验技术上结合了高时间分辨的同步辐射小角 X 射线散射和伸展流变，区别于一般研究中流变检测结合离线结构分析及单纯的结构检测。这对于建立高分子链变形-结晶行为关系十分必要。

关键词：流动场 结晶 缠结 链松弛 物理交联网络 端基交联

ABSTRACT

Polymers are widely used in the modern life as a developing organic material. Two-thirds of polymers being used are crystallizable. Naturally research about the crystallization of polymer is very important. While different from the small molecules, polymer owns rather high conformational entropy, which originates in the long chain character. The conformational entropy makes crystallization of polymer depend on not only the temperature but also the chain conformation. On the other hand, flow is inevitable during the processing of polymer, which will lead to great chain deformation. The deformation can accelerate the crystallization kinetics and modify the morphology of crystal. This is the commonly referred flow-induced crystallization of polymer (FIC). Since the potential of tuning the property of products, FIC of polymer has been a focus in research of polymer physics in the past decades. The central issue of FIC is to establish the relation between chain deformation and crystallization.

In this thesis FIC researches based on narrow-dispersed polyethylene oxide (PEO) are introduced. The different effect of chain orientation and weak chain stretch on crystallization is demonstrated, where relaxation of chain deformation plays an important role. Technically the synchrotron radiation small angle X-ray scattering (SAXS) and extensional rheology are combined. Qualitative information about the chain deformation can be obtained by rheological measurement, and the structure evolution during crystallization is monitored by SAXS. The combination makes it possible to correlate the chain deformation and crystallization directly. The results are summarized as follows:

(1) The effect of relaxation of chain orientation on the time evolution of long period is investigated. The strain is set constant 1.2 and the strain rate gradually increases. It is found that the evolution trend of long period in the early stage will change from decrease to increase when the strain rate passes 10 s^{-1} . It is assumed that in the high orientation case, the linear nucleation density will decrease when chain relaxation happens, thus the distance between two nuclei will increase with time. Consequently, the time-averaged long period will increase. A theoretical description of this process is proposed based on the microrheological model. A good agreement with the experiment is achieved through fitting.

(2) Experimentally the effect of chain stretch induced by crystallization during

extension on FIC is shown. Crystallization can happen during stretching under a relatively low temperature. The formed crystals will physically crosslink the entanglement network of melt. A transient network composed by the crystals and free melt will form. In this network chain stretch can happen at a much lower strain rate, which corresponds to the significant strain hardening in stress-strain curve. It is found that the long period is sensitive to the occurrence of chain stretch. The changes include a jump in the initial value and the two-step decreasing in trend.

(3) FIC of the heterogeneous melt is investigated, where a model system, PEO/NaBr blend, is used. The heterogeneous component, e.g. nanoparticles, crystals formed during flow, will affect the deformation of polymer chain and the subsequent crystallization. In the investigated system, PEO and NaBr will form a crystalline complex with high melting point. The structure maintains the folded chain character of lamellar crystal. Increasing the content of the crystalline complex, strain hardening will happen and the long period evolution changes correspondingly. No shish forms in the investigated concentration range.

(4) The feedback effect of crystallization in the end-linked PEO network is investigated. Compared to the free melt, the relaxation of crosslinked network is negligible and a better correspondence between microscopic chain deformation and macroscopic strain can be obtained. Meanwhile, during the strain induced crystallization of crosslinked network, the increase in crystallinity will lead to a release of macroscopic stress, which corresponds to the relaxation of the microscopic chain deformation. It is found that the relaxation enhances the chain mobility of the amorphous and facilitates the increase of crystal dimension. The increase can be concluded by the evolution of scattering pattern, while a melting and fusing mechanism is further revealed through the oscillated stress.

The major innovations are summarized as follows:

(1) The time evolution of long period is used to differentiate the effect of chain orientation and weak chain stretch on flow-induced crystallization of polymer. This is totally different from the traditional way that correlating the chain deformation and crystallization through the morphological change of crystal. Commonly a strong chain stretch is assigned to the formation of shish-kebab structure. While for the chain orientation and weak chain stretch cases, the morphology keeps as oriented lamellar stack. It is impossible to distinguish the two cases from the morphology. Given the determinant effect of chain deformation on crystallization, the time-dependent chain

deformation during the relaxation process may show some influences on the structure evolution. Experimentally it is found that the evolution of long period shows a close relation with the chain deformation. A more detailed chain deformation and crystallization correlation is given based on these findings.

(2) The formation of crystalline complex in PEO/NaBr blend is made used to investigate the FIC of the heterogeneous melt. This model system has two advantages: First the content of the heterogeneous particle can be easily altered. Second, the surface interaction between heterogeneous particles and polymer chains is minimized, since the crystalline complex maintains the folded chain character. This is important in differentiating the effect of rheological property and surface interaction.

(3) Technically the extensional rheology and in-situ synchrotron radiation SAXS are combined, different from the ex-situ structure analysis assistant rheological research and pure in-situ structure detection. This is crucial in establishing the relation between chain deformation and crystallization behavior.

Key Words: flow, crystallization, entanglement, chain relaxation, physical crosslinking network, end-linked network

目 录

第一章 绪论 (流动场诱导的高分子结晶)	1
1.1 引言	1
1.2 强链拉伸下的流动场诱导结晶	2
1.2.1 晶核形态的突变-单链拉伸还是缠结网络拉伸	2
1.2.2 初始晶核形态决定的晶体形貌	5
1.2.3 串晶结构的形成条件	6
1.2.4 点状核到串核的定量判据	8
1.2.5 串核结构随时间的松弛-突变和渐变	9
1.2.6 松弛过程参与的多步串核生成过程	11
1.3 异质结构影响的链松弛和流动场诱导结晶	16
1.4 流动场诱导结晶研究面临的问题和挑战	17
1.5 本论文的研究内容和意义	19
参考文献	20
第二章 取向松弛对结晶影响的理论描述	27
2.1 引言	27
2.2 实验部分	29
2.2.1 样品表征和后处理	29
2.2.2 实验仪器	30
2.2.3 实验流程	30
2.3 实验结果	31
2.4 理论建模	35
2.4.1 单位体积成核速率的计算	36
2.4.2 体积变化及长周期的计算	38
2.4.3 计算值和实验值的比较	39
2.5 小结	42
参考文献	42
第三章 链拉伸松弛驱动的长周期演化	49

3.1 引言.....	49
3.2 实验部分.....	50
3.2.1 样品表征与后处理.....	50
3.2.2 实验装置.....	50
3.2.3 实验流程.....	51
3.3 实验结果.....	52
3.4 讨论.....	57
3.5 小结.....	61
参考文献.....	61
第四章 异质结构存在下的流动场诱导结晶.....	67
4.1 引言.....	67
4.2 实验部分.....	69
4.2.1 样品制备.....	69
4.2.2 实验仪器.....	69
4.2.3 实验操作.....	69
4.3 实验结果.....	69
4.5 小结.....	76
参考文献.....	77
第五章 拉伸调控的 PEO 交联网络受限结晶.....	81
5.1 引言.....	81
5.2 实验部分.....	82
5.2.1 实验原料.....	82
5.2.2 交联网络制备.....	82
5.2.3 实验仪器.....	82
5.2.4 实验操作.....	83
5.3 实验结果.....	83
5.4 数据分析与讨论.....	86
5.5 小结.....	90
参考文献.....	91
总结与展望.....	97
致谢.....	99

在读期间发表的学术论文与取得的其它研究成果..... 101

第一章 绪论（流动场诱导的高分子结晶）

1.1 引言

材料科学是研究人类生产生活中改造和使用对象的学科，其在现代科学研究中无疑占据着非常重要的地位。作为材料科学的重要分支，高分子学科也因高分子材料的广泛应用而备受关注。高分子是 20 世纪新兴的一种有机合成材料，具有密度小，成型加工容易、成本低等优势。经过 60 年的发展，高分子制品在日常生活的各个方面都有广泛应用，比如常见的各种塑料制品、薄膜、纤维织物等等。除此以外，高分子在军事航天等领域也开始部分取代传统的金属材料，比如超高分子量聚乙烯制成的防弹衣和工程塑料制成的汽车保险杠。高分子之所以能够得到如此广泛的应用，除了化学结构不同带来的品种多样性以外，还得益于其多层次的结构。在使用的高分子中，大约有三分之二为结晶性高分子。这些产品的性能受到晶体形貌、晶型、结晶度和取向情况等多方面的影响，从而使得同一种高分子材料能够表现出不同的性能。显而易见，如何调控结晶性高分子的织态结构就成为高性能化高分子材料的关键。实践表明流动场能够极大的改变高分子的结晶动力学^[1, 2]和晶体形态，这正好符合产品性能多样化的需求。另一方面，大多数高分子的加工工艺都不可避免的引入拉伸和剪切流场，这就使得在利用流动场的同时减少其带来的负面效果也尤为重要。这些需求共同催生了流动场诱导高分子结晶这一热点研究领域。

经过几十年的研究，学术界对流动场诱导的高分子结晶已经有了丰富的现象积累和认识，总结如下：1) 区别于小分子，高分子在流动场下会发生链变形，导致构象熵发生变化。这是流动场改变高分子结晶过程的物理根源。2) 分子量比较大的长链在流动场诱导结晶中起主导作用。由于长链的松弛时间长，在外场下分子链变形更大并且松弛更慢，从而导致更为明显的结晶行为变化。^[3-5] 3) 强流动场会导致球晶到串晶的结构转变。溶液中强拉伸场下分子链会发生 coil-stretch 转变，^[6-8] 从而形成伸直链晶核，而在熔体中这一转变可能局限于链段尺度。^[9] 点状核到伸直链晶核的转变导致了球晶到串晶的形貌变化。^[10-12] 4) 流动场会导致新晶型的出现或者不同晶型含量的改变。^[13, 14] 基于这些认识，一些半定量或经验性的模型被用来描述特定条件下的流动场诱导结晶过程，比如基于链构象变化计算的微流变理论，^[15, 16] 基于连续介质力学的应力-链弹性能关联的经验模型^[17, 18] 等等。可以看出，无论是理论还是实验，流动场诱导结晶研究的中心问题都是建立分子链变形和结晶行为的对应关系。

完整的应变范围可分为链取向、弱链拉伸和强链拉伸三个区域。本章第二部分将介绍已有大量研究的强链拉伸下的结晶情况，即串晶生成的研究。通过对整个过程的回顾，展示从早期接近静态的形貌学研究到近期松弛参与的结构演化研究的转变，突显出时间依赖的分子链变形在结晶过程中的作用。第三部分为含异质结构的熔体中微观链运动与宏观流变性质的简单介绍。这对于理解有晶体生成的情况下，原有相互缠结的分子链在外场下的变形尤为重要。最后一部分为简短的总结，介绍流动场诱导结晶研究面临的问题，以及我们在链取向和弱链拉伸情况下相应的一些工作。

1.2 强链拉伸下的流动场诱导结晶

高分子链一般被认为处于无规线团状，当外场应变速率足够高时会发生链取向和拉伸。在外场停止后，链变形会逐渐松弛，趋向于初始的无规线团状。同时，流动场诱导的结晶也会发生。二者在时间上的重叠会导致相互之间的影响，那么结晶过程也应该呈现出一定的时间依赖性。然而这一点在过去几十年里并没有受到足够的重视。

从研究历史看，流动场诱导结晶的基础研究经历了从形貌研究到时间演化的转变。高分子的长链特性使得其结晶过程与小分子有很大区别。虽然链上的原子也按照和小分子相同的晶格排列，但由于各原子之间由化学键相连，晶体如何形成存在很长时间的争论。电镜结果表明稀溶液中高分子形成的为薄片状晶体，一般称为片晶。现在普遍接受的图像为折叠链模型，即分子链在排入晶格后链端折回再次排入晶格，从而形成分子链垂直于表面的片晶。^[19]随后在搅拌的聚乙烯溶液中又发现了新的晶体形貌，即串晶结构（shish-kebab 结构）。^[20]串晶结构被证明是由中心的伸直链晶体和外延生长的折叠链片晶组成，能够制成超强纤维或者提高单向的拉伸强度。在随后的几十年里，流动场诱导结晶的基础研究一直集中在串晶的生成上。然而早期由于注重形貌学的研究，同时也缺乏时间分辨的原位研究手段，因此描述上一直停留在串晶精细结构和生成条件上。2000 年以来基于同步辐射装置提供的高时间分辨的检测手段，研究内容开始关注串晶生成的时间演化，链松弛与结晶的关系才逐渐被揭示。

下面将主要介绍串晶生成的研究进展，通过展示从研究串晶形貌到研究松弛参与的动态结构演化的转变，逐步揭示出链松弛在流动场诱导结晶中的作用。

1.2.1 晶核形态的突变-单链拉伸还是缠结网络拉伸

1965 年，Pennings 在搅拌的溶液中发现纤维状的晶体（见图 1.1）。^[20]电镜照片表明除了有片晶附生的纤维存在以外还有光滑的纤维出现。熔融实验发现

部分晶体直到 151 °C 完全熔融，推测可能存在伸直链晶体。后续实验表明这种纤维状晶体是由中心的伸直链晶体和外延生长的折叠链片晶组成，也就是现在所说的串晶结构。那么中心的伸直链晶体是如何生成的呢？Pennings 发现串晶的生成与泰勒涡（Taylor Vortice）的出现有一定关联，因此推测这种流场的不稳定性导致了串晶结构的生成。^[21] 为了验证这一观点，Pennings 比较了没有二次流动的平面剪切流的结晶情况。在同样的剪切速率下，样品只有在降低温度（约 10 度）的情况下才会产生少量的纤维状晶体，这在一定程度上确认了他的推测。通过分析，Pennings 认为在二次流动存在的情况下局部流场会存在拉伸流，这导致生成伸直链晶体（见图 1.2）。拉伸流而并非简单剪切流导致串晶的生成被广泛接受，因为剪切流场存在旋转分量，相比拉伸流场对分子链施加的变形要小。

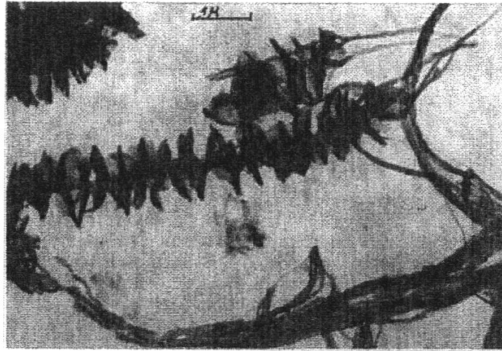


图 1.1 Pennings 观察到的串晶电镜照片。^[20]

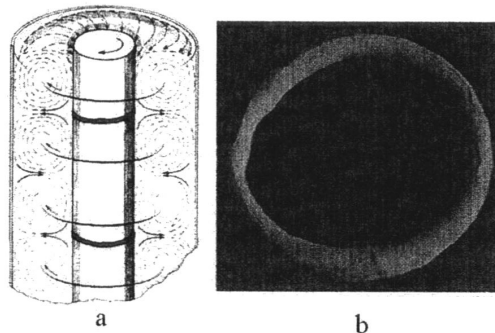


图 1.2 (a) Taylor 涡示意图。中间为旋转轴，黑色实线代表形成的纤维状串晶。(b) Taylor 涡下生成的串晶聚集体实物图。^[21]

针对拉伸流场导致的串核生成 Keller 开展了一系列工作。为了产生拉伸流场，Keller 设计了多种装置，包括单喷头^[8]和双喷头吸入装置^[7]，四辊轴装置。^[22]

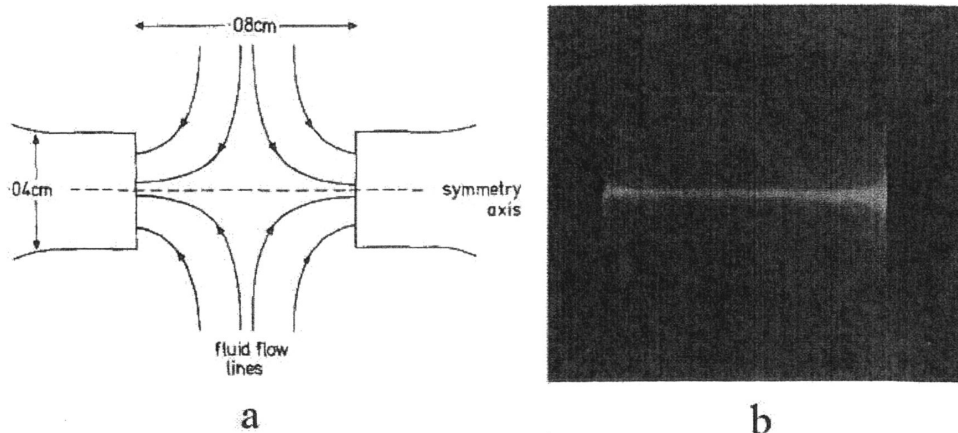


图 1.3 (a) 双喷头吸入装置示意图。(b) 双喷头装置结合双折射的实物照片。[7]

利用双折射，Keller 发现稀溶液中的分子链在一定条件下会出现明显的线状双折射信号，这意味着分子链被强烈拉伸（见图 1.3b）。双喷头的实验进一步表明在一定的应变速率下，分子链只存在两种可以稳定存在的构象，即无规线团和完全伸直。这与 de Gennes 的理论预测一致。基于这些结果，Keller 认为稀溶液中生成的串核(shish)是分子链经过 coil-stretch 转变完全伸直后得到的。

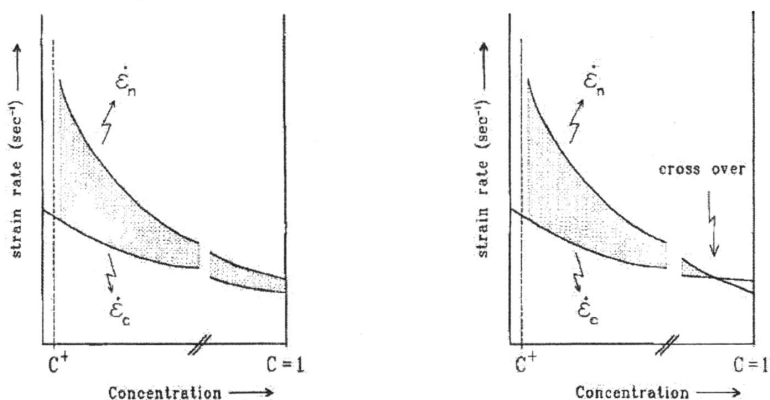


图 1.4 Keller 提出的两个临界剪切速率与体系浓度的关系。(a) 随浓度增加 coil-stretch 转变一直存在。(b) 随浓度增加网络拉伸先于 coil-stretch 转变发生。[23]

需要指出的是，在亚浓溶液里（超过临界交叠浓度），单链的 coil-stretch 转变会首先发生。继续增大应变速率，实验上会观察到整个视场的双折射信号，即类似于网络的拉伸。[23] 这就引出一个问题，即当溶液浓度不断增大，是发生单链的 coil-stretch 转变还是整个缠结网络的拉伸（见图 1.4）。为了回答这个问题，Keller 对聚乙烯熔体以及交联网络的拉伸诱导结晶也做了研究。[24, 25] 从产生的晶体形态看，和溶液中形成的串晶结构十分类似，因此 Keller 认为在熔体

中单链的 coil-stretch 转变也能发生。与此相对, Pennings 基于凝胶纺丝中串晶的生成提出串核是由拉伸的缠结网络形成的。^[26] 近期的研究大部分认为在熔体中单链很难被完全拉伸, 更可能只是缠结网络中一部分链段拉直之后形成串核。^[27-29] 2005 年纽约大学石溪分校的 Hsiao 教授用电镜观察到多个串核穿过同一片晶, 对缠结网络中一部分链段拉直之后形成串核的观点给出了较为明确的支持。^[9]

1.2.2 初始晶核形态决定的晶体形貌

在流动场诱导结晶通常使用的过冷度下, 高分子熔体的自然成核非常慢, 导致很低的成核密度。施加流动场之后, 由于成核位垒的降低, 成核密度会发生数量级的提高。对于弱的流场, 通常会形成所谓的点状核 (point-like nuclei), 最终生长成为 (变形) 球晶。而在强流场下, 会先形成串核, 经过外延生长后形成串晶结构。可以看出, 球晶与串晶的形成取决于初始的晶核形态, 生长过程并不影响最终的形态。

对于串晶, 虽然串核决定了晶体形态, 其还存在着多级的精细结构。早在 Pennings 发现串晶之初, 电镜照片就观察到带有明显片晶的纤维状晶体和表面光滑的纤维状晶体。后面 Keller 和 Pennings 都开展了大量的溶剂高温洗脱这些纤维结构的工作。实验发现外面的大尺寸的片晶被溶剂洗掉后, 内部的核 (micro shish-kebab) 还具有与宏观串晶 (macro shish-kebab) 相同的结构 (图 1.5a)。他们认为这两种稳定性完全不同的外延生长片晶分别对应于串核上悬挂链和后期附生生长的自由链的结晶。^[30-32] 日本京都大学 Kanaya 教授课题组利用中子散射进一步给出串晶结构在空间上可能发生聚集, 形成宏观上的棒状晶体 (图 1.5b)。^[33, 34] 宽角 X 射线散射数据表明片晶除了沿拉伸方向取向外还会呈现出近似均匀的弱取向情况 (图 1.5c), 这被解释为低应力下片晶生长过程中发生旋转。^[35-37]

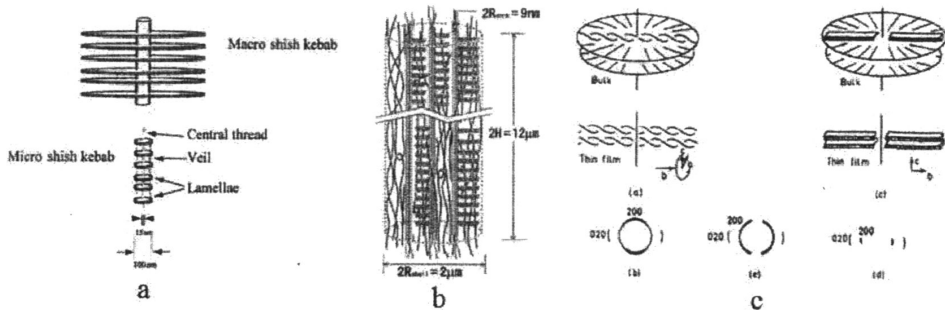


图 1.5 (a) micro shish-kebab 和 macro shish-kebab。(b) 串晶的聚集体。^[30] (c) 不同应力水平下的片晶和相应的宽角 X 射线散射花样。^[37]

1.2.3 串晶结构的形成条件

在解决了串晶结构的问题之后, 研究重心逐渐转向串晶的生成条件, 研究对象也从稀溶液变为稠密的熔体。这部分研究思想上延续 Keller 的 coil-stretch 转变, 即诱导串晶生成需要超过临界应变速率并且分子链在流场中停留足够时间, 高分子量的分子链更容易被拉伸。

1999 年美国加州理工大学的 Kornfield 首先利用自制的平面流挤出装置研究了聚丙烯的剪切诱导结晶,^[38]该装置的控制变量壁面应力对应着一定的剪切速率。实验采取了和以前研究不同的 short-term shear 方法, 保证了在剪切过程中熔体不发生结构变化, 从而将成核和生长分离开来。实验发现只有当壁面压力达到一个临界值后结晶动力学才会有明显的加速, 而延长剪切时间动力学会到达平台。当壁面应力超过某个临界值, 同时剪切持续一定时间后, 会在壁面附近出现高度各向异性的取向结构, 其能够在高于聚丙烯熔点的温度下保持一段时间。这十分类似于溶液中观察到的具有更高热稳定性的串核。可以看出, 临界壁面应力(即临界剪切速率)和剪切时间(剪切应变)是生成这种结构的必要条件。这与 Keller 在稀溶液中看到的单链 coil-stretch 转变的条件完全一致。2000 年开始, 纽约州立大学石溪分校的 Hsiao 利用 linkam 剪切热台结合同步辐射小角 X 射线散射也开展了一系列的工作。在首先研究的聚丙烯体系中, 应变保持不变而剪切速率增加, 整个结晶过程由小角 X 射线散射原位检测。实验发现生成的晶体可以被分为取向和各向同性两部分。通过二者的散射强度比可以计算取向部分所占百分比, 结合分子量分布信息, 可以推测取向发生的临界分子量。通过拟合他们得到了类似于 Keller 在稀溶液中发现的临界分子量-应变速率的幂指数型标度关系。^[4, 5] 为了进一步回答应变和应变速率对串晶生成的影响, 他们设计了两组更为系统的实验: 1) 保持剪切时间不变改变剪切速率; 2) 保持剪切速率不变改变剪切时间。实验发现同样的应变下, 高剪切速率-短剪切时间的组合比低剪切速率-长剪切时间的组合对取向和串晶生成促进作用更明显。^[39] 我们课题组也对宽分布的聚乙烯进行了研究。发现当应变速率大于某一值之后生成串晶的临界应变都保持 1.57 不变。这个应变远小于分子链完全伸直所需要的应变。^[40]

需要指出的是, 单纯的应变速率并不能很好的描述流场强度, 用松弛时间约化的应变速率更具普适意义。同样的剪切速率对不同分子量及分子量分布的高分子而言, 其强度差异非常大。这种差异不仅使实验参数的选择具有盲目性, 也使不同报道之间的比较十分困难。2001 年意大利都灵理工大学的 Grizzuti 基于 Doi-Edwards (DE) 理论提出了描述流动场诱导结晶的微流变理论。^[16] 该理论中为了统一流场参数与分子参数, 提出用 Deborah 数 (De), 即分子链终端松

弛时间 (τ_d) 与应变速率的乘积, 作为统一描述流场强度的参数。从流变的角度考虑, 当 $De < 1$ 时外场施加的变形会很快松弛掉, 即不会发生明显的变形。而当 $De > 1$ 时, 分子链松弛速度小于外场施加应变的速度, 分子链会发生取向甚至拉伸。这种做法使得从线性区流变数据求得 De 来选择剪切速率成为标准做法。2003 年美国麻省大学的 Winter 教授利用小角激光散射、偏光显微镜等手段研究了聚丙烯的剪切诱导结晶。^[41] 实验发现在固定应变为 600 的情况下, 当 $De > 1$ 时, 大量的串晶在结晶后期出现 (这里 Deborah 数被称作 Weissenberg 数); 而当 $De < 1$ 时, 结晶后期只出现类似于静态结晶的球晶, 但动力学可能有明显的加快。在后面的研究中经常使用类似于 De 的约化应变速率解释串晶的生成与否。^[12, 42]

除了流场强度, 多分散性是否是串晶生成的必要条件一直是串晶生成研究的热点。一般倾向于认为长链在流动场中更容易被拉伸而形成串核 shish, 短链拉伸较弱或没有拉伸而形成附生片晶 kebab。2002 年 Kornfield 设计了聚丙烯长短链共混体系, 试图给出长链在串核生成中的作用。类似于 1999 年的结果, 当壁面压力达到一个临界值后剪切一定时间会有串晶生成。同时发现串晶生成对长链浓度的依赖关系在临界交叠浓度附近会有一个突变, 即在接近于交叠浓度时串晶含量迅速增加。据此她认为串晶生成中长链之间的相互作用至关重要, 单链的 coil-stretch 转变很难发生。分子量分布方面 Hsiao 同样发现少量长链的加入能够极大地促进串晶的形成。^[43] 进一步的, Hsiao 发现在聚丙烯中加入少量超高分子量聚乙烯也能够诱导生成类似于串晶的结构, 即使这些超高分子量聚乙烯在熔体中是非晶状态。^[44, 45] 类似的结果日本京都大学的 Kanaya 教授在 iPS/aPS 体系也有报道。^[46] 英国谢菲尔德大学的 Ryan 开展了更为严格的工作。实验样品为窄分布的氢化的聚丁二烯 ($PI=1.08$)。实验依然发现长链的加入能够促进串核形成, 并且在交叠浓度附近效果开始明显。^[12] 从这些结果看, 长链似乎的确主导了串核的形成。然而 2007 年 Kornfield 利用中子散射分析了氘代的聚丙烯长短链共混体系中串核的成分, 发现串核中短链的含量很高。这种反常的现象说明短链虽然不能诱导串核的生成, 但是能够参与到串核的生长中, 长链的存在只是引发串核的形成。Muthukumar 利用计算机模拟研究了单分散高分子中的串核生成。结果给出即使是完全一致的链长, 由于初始构象的差异, 最终的变形情况也会有很大差异, 导致串晶结构的形成。^[27] 实验上 Hsiao 利用窄分布的超高分子量聚乙烯 ($M_w=1500000$ g/mol, $PI=1.1$) 和低分子量聚乙烯 ($M_w=53000$ g/mol, $PI=2.2$) 共混物进行了证明。实验选择的温度为 126.5 °C, 高于低分子量聚乙烯熔程终点 124 °C, 这保证了在整个结晶过程中所有低分子量聚乙烯始终保持非晶状态。在 125 s⁻¹, 20 s 的剪切后, SAXS 信号在赤道方向

出现 streak 信号，这表明窄分布的超高分子量聚乙烯形成了串核。实验进一步进行了升温降温循环，发现 macro kebab 在升温过程中首先熔融，micro kebab 与串核一同消失。这证明部分超高分子量聚乙烯处于线团状态，而另一部分被拉伸形成伸直链晶体。^[47]这些结果与 Muthukumar 的计算机模拟结果基本一致，证明了窄分布体系中也可以形成串晶结构。需要指出的是，这种类似于溶液的做法可能会引入相分离参与的多步串晶形成过程，这在后面会有详细介绍。总体来看，多分散熔体由于不同链长对外场响应的天然差异，更容易形成串晶结构。

1.2.4 点状核到串核的定量判据

从串晶的生成可以看出，一定的流场强度和一定的应变是串晶生成的必要条件，如何精确描述这一要求呢？英国谢菲尔德大学的 Ryan 提出用施加的机械功作为串晶能否生成的判据。在使用的剪切流变仪中，剪切速率随半径增大而线性增大，如图 1.6 所示。则不同半径处施加的机械功可通过式 1.2 计算。考虑到高分子的剪切变稀现象，粘度可通过经验公式 1.1 做修正。实验发现当剪切速率超过 Rouse 松弛时间的倒数后，出现串晶的临界功不变，因此可以方便的根据式 1.3 求出经验公式中的参数，得到临界功。^[48, 49]最终得到的串晶生成区域如图 1.7 所示。在不考虑分散性的情况下，当剪切速率低于 $1/\tau_R$ 时不会有串晶生成，高于 $1/\tau_R$ 时则由相同的临界功决定串晶生成与否。考虑到分散性，剪切速率虽然低于平均的 $1/\tau_R$ ，但由于存在少量长链，依然可能生成串晶，但需要的机械功会大大增加（见图 1.7）。这部分增加的能量被分子量稍小的分子最终以粘性流动的形式所消耗。

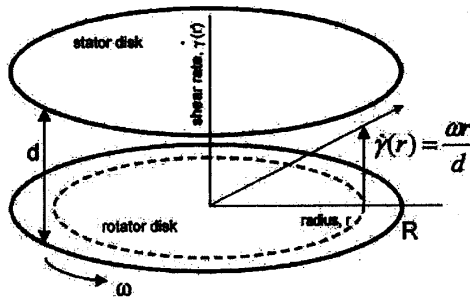


图 1.6 剪切热台示意图及参数定义。^[48]

$$\eta(\dot{\gamma}) = k \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \quad (1.1)$$

$$w = \int_0^t \eta[\dot{\gamma}(t)] \dot{\gamma}^2(t) dt \quad (1.2)$$

$$\dot{\gamma}_b(t_s) = \left(\frac{w_c}{k \bullet t_s} \right)^{1/n+1} \quad (1.3)$$

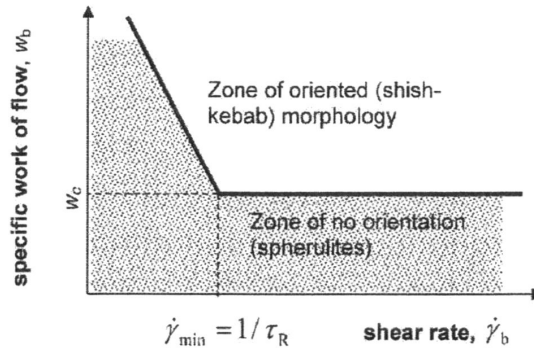


图 1.7 考虑分散性的临界功-剪切速率曲线。^[49]

1.2.5 串核结构随时间的松弛-突变和渐变

前面的研究中主要关注串晶是否形成，一般并不考虑串核形成后自身的变化。随着串晶生成条件和附生片晶生长过程研究的深入，对串核自身的变化，特别是高温下时间演化的研究日益增多。Alfonso 在 2004 年首先研究了剪切诱导的串核前驱体的空间分布和热稳定性。实验利用拉伸埋在聚苯乙烯熔体中的玻璃纤维实现剪切，结合微焦点小角/宽角 X 射线散射对前驱体的空间分布进行研究。实验发现随着离纤维表面距离的增加，生成的前驱体迅速减少。对同样剪切条件的样品采用直接降温到室温、在 180 度等温结晶和在 260 度保持 40 分钟后降至室温三种不同的热处理，他们发现生成的高熔点的前驱体含量随热处理时间和温度的增加而减少并最终消失。这意味着部分生成的前驱体在流场停止后处于非稳态。^[50]进一步的，利用形成的晶体的形貌差异作为参考，他们研究了在不同温度下前驱体的存在时间。实验操作上是在同一温度保持不同时间，然后降温至结晶温度观察晶体形貌。将球晶出现的时间作为最短寿命，将所有纤维状晶体消失的时间作为最长寿命。在不同温度下得到前驱体的寿命后对温度进行拟合，发现其存在时间和温度符合 Arrhenius 类型的关系，并且活化能与分子量无关。^[51]后面利用窄分布的聚苯乙烯样品进一步发现前驱体的寿命和分子量的平方成正比。^[52]除了形貌观察外，他们还利用小角 X 射线散射研究了前驱体结构的松弛，结果和前面类似。^[53]

荷兰埃因霍温工业大学的 Peters 进一步定量的研究了前驱体的松弛。实验体系和 Hsiao 在 2006 年使用的双峰分布体系类似，低分子量部分在实验温度下不会结晶，因此能够单独研究高分子量部分的结构变化。具体参数为低分子量

部分 5500 g/mol, 高分子量部分 1.1×10^6 g/mol。实验利用 Linkam 剪切热台施加剪切, 剪切速率 120 s^{-1} , 剪切时间 1 s。结构变化利用小角和宽角 X 射线散射跟踪。实验发现, 在 $142 \text{ }^\circ\text{C}$ 下, 小角信号在剪切停止后立刻出现, 其后随时间下降, 散射方向沿垂直于剪切方向。宽角信号则相反, 剪切停止后缓慢上升, 最后达到平台值 0.4%。二者趋势的差异性表明初期形成的结构很可能不是晶体或晶体含量很少。这一发现比较直接的给出了初期结构非晶特性的证据。而对于小角散射信号强度的下降, 在利用 Doi-Edwards 理论的记忆函数拟合后发现, 这些前驱体的消失动力学符合缠结长链的松弛动力学。这说明长链的确是组成前驱体的骨架结构。在 600 s 后小角和宽角信号都开始缓慢减弱, 说明形成的结构在部分消失。因此可以推测, 形成的前驱体尺寸较小时会逐渐松弛并消失, 而尺寸足够大时则会转变为稳定的串核。^[29]

日本京都大学 Kanaya 课题组近几年也开展了一些相关研究, 提出串核前驱体中包含一些高熔点的晶体组分。2011 年他们利用显微镜和 Linkam 剪切热台研究了等规聚苯乙烯在熔点以上的剪切诱导结晶。实验发现, 在剪切停止后有取向结构生成, 并且这些结构会随时间逐渐衰减。当温度低于 $270 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 这种衰减分为两个阶段, 先快后慢。而当温度高于 $270 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 生成结构的迅速减少, 没有后面缓慢下降的阶段。当温度进一步提高到 $290 \text{ }^\circ\text{C}$ 后, 剪切停止后不会有任何取向结构生成。这种具有温度依赖性的两步衰减过程使得他们推测在生成的前驱体中可能存在一些超过 20 nm 的晶体, 而非液晶有序结构。这些晶体分散在整个熔体中, 使得熔体发生类似于凝胶化的过程, 因此在微米尺度能够观察到前驱体的存在。通过统计这些前驱体的数量和尺寸他们估计了前驱体的含量大约在 0.3%。假设其中晶体的含量为 10%, 则整个样品的结晶度只有 0.03%。一般的 X 射线散射检测方法在结晶度如此低时很难给出准确的结果, 这可能导致了前驱体结构是否包含晶体的争论。需要指出的是, 在 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ (高于平衡熔点) 剪切后降温至晶体熔点以下, 也会发现类似前面的取向结构。但这些结构在正常熔点以上就会消失, 这说明生成的只是普通的片晶结构, 而非可以转化为串核的前驱体。^[54] 2012 年他们利用二维的傅里叶变换红外光谱研究了链内有序和前驱体的关系。实验发现长螺旋结构只出现在前驱体结构里, 而短螺旋结构则在前驱体和熔体中都存在。^[55] 在聚丙烯体系中, 他们利用同步辐射小角/宽角 X 射线散射联用和高时间分辨的偏光显微镜研究了前驱体的生成。实验发现在剪切过程中已经有结构变化发生。通过偏光显微镜可以看出, 生成的前驱体结构在剪切停止后会发生分化, 一部分会继续增大尺寸, 另一部分则逐渐消失。X 射线散射结果表明剪切过程中早期生成的结构基本上不包含晶体, 而小角 X 射线散射则给出明显的取向信号。剪切停止后小角和宽角散射信号都有一

个突然的下降，这表明链松弛导致部分稳定性较低的前驱体结构消失。^[56]

其他课题组对串核在高温的松弛也有一定涉及。Hsiao 研究了长短链中的串晶生成，在循环升降温过程中可以看出串晶的含量逐渐减少，这说明高温下分子链拉伸逐渐松弛。^[47]类似的现象那冰在聚丙烯体系中也观察到。^[57] Kanaya 课题组研究了温度和超高分子量聚乙烯含量对聚乙烯中串晶生成的影响，发现高温下生成串核的临界长链浓度随温度升高而增加。这被解释为高温下结晶动力学相对较慢而链松弛较快，二者的竞争使得需要更高的长链浓度才能促进串晶生成。^[58]

1.2.6 松弛过程参与的多步串核生成过程

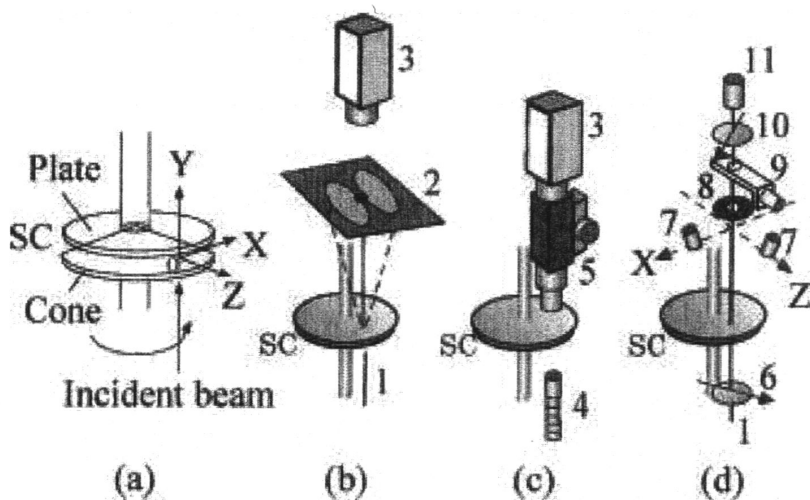


图 1.8 (a) 剪切装置示意图。(b) 和小角光散射联用。(c) 和偏光显微镜联用 (d) 同步的小角光散射和双折射采集。^[59]

在流动场诱导结晶的研究主要转到熔体时，日本京都大学的 Hashimoto 课题组在剪切诱导高分子溶液相分离的基础上研究了其结晶行为，发现了区别于熔体中串晶生成的多步结构演化过程。超高分子量聚乙烯能够通过溶液纺丝得到高模量的纤维，因此其结构演化过程也具有重要的工业应用和科学研究价值。2005 年 Hashimoto 课题组利用自制的剪切装置结合光散射和偏光显微镜研究了超高分子量聚乙烯亚浓溶液的相分离和结晶，装置示意图见图 1.8。实验体系采用的是宽分布的超高分子量聚乙烯，以便和实际加工过程相对应。溶剂使用的是分子量约为 500 g/mol 的固体石蜡。实验温度为 124 °C，和静态下溶液中形成结晶的平衡熔点接近。溶液浓度选择为临界交叠浓度的 11 倍。根据前期相分离的研究，他们使用了三个不同的应变速率， 0.029 s^{-1} ， 0.29 s^{-1} ， 2.9 s^{-1} ，分别对

应类似于静态的溶液散射、出现 butterfly 花样和出现 streak 花样。实验时剪切速率逐渐增加，到设定值后开始计时并连续剪切一段时间。

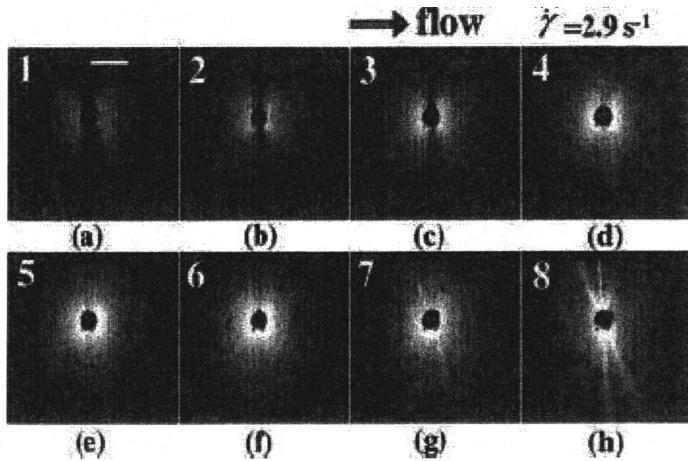


图 1.9 2.9 s^{-1} 下连续剪切散射花样随时间的演化。1-8 标注和后面提到的均一致。

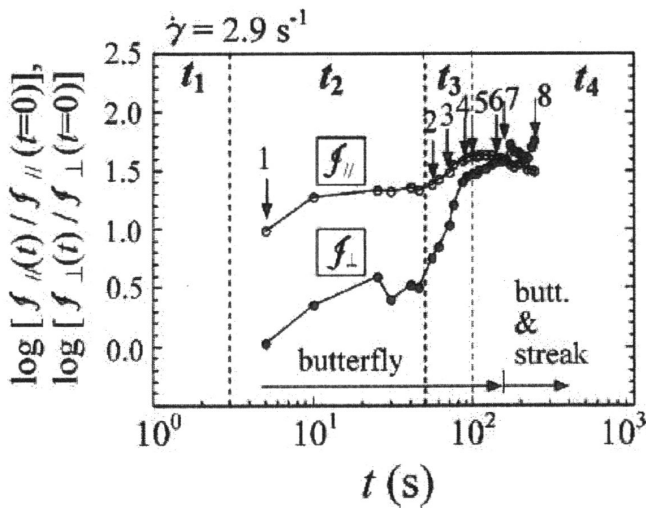


图 1.10 2.9 s^{-1} 剪切时，平行和垂直于剪切方向的散射强度的时间演化。^[59]

0.029 s^{-1} 剪切时，整个体系和静态下相同。 0.29 s^{-1} 剪切时，散射在平行于剪切方向比较强，在垂直于剪切方向比较弱，这是 butterfly 散射花样的特征。由于 0.29 s^{-1} 时稳态下只存在密度涨落，这里不做过多讨论。当剪切速率为 2.9 s^{-1} 时，时间轴可以划分为四个区域：区域 I 和静态类似，光散射信号没有明显的增加。区域 II 中 butterfly 散射信号出现。平行于剪切方向的光散射增强到静态下的 10 倍以上，而垂直于剪切方向的散射则变化很小。这个区域根据前期相分离的研究主要发生的是密度涨落。区域 III 垂直方向散射开始增强，butterfly 花样开始变模糊，可能对应着高链浓度区域的取向排列。区域 IV 出现明显的沿

垂直方向的 *streak* 信号，垂直方向散射强度进一步增加。在加入检偏偏振片后，可以看出弥散的散射大部分消失，这说明这些散射主要来源于密度涨落。*Streak* 信号则变得更为明显，表明有高度取向的结构生成。

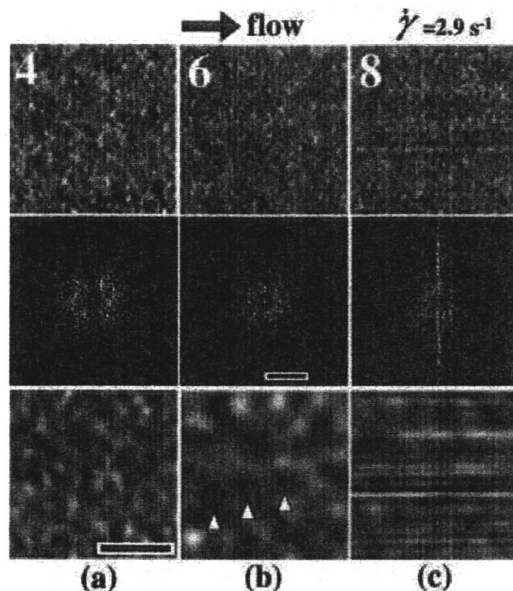


图 1.11 上面一行为原始的偏光显微镜照片，序号和前面定义一致，表明所处时间范围。中间一行为对照片进行快速傅里叶变换得到的图像。最下面一行为增强对比度的显微镜照片。^[59]

偏光显微镜结果表明， 2.9 s^{-1} 下在剪切的初期没有明显的结构变化。当时间超过 90 s 后，可以看到类似于波纹状的密度涨落，这对应着高分子富集的区域形成。与此同时，垂直方向的散射强度也逐渐增强，这意味着存在沿剪切方向排列的富集区域聚集体，如图 1.11 中空心三角所指示的部分。在 120 s 后，这些聚集体的空间频率有所降低，表明对应结构的尺寸逐渐增大。小角光散射上，散射信号逐渐靠近低角度区，垂直方向信号持续增强，这些变化使得原来的 *butterfly* 信号变得模糊。在 240 s 后，显微镜可以看出大量纤维状结构沿剪切方向排列，对应着光散射中垂直方向的尖锐 *streak* 信号。

在一定的 q 值范围内，光散射信号和双折射信号能够同时获得，二者之间的关系进一步说明了结构的演化过程。在 2.9 s^{-1} ，双折射信号在很长一段时间内都没有明显变化，而光散射则经历了从各向同性到 *butterfly* 的转变，垂直方向的光散射信号也开始增加。100 s 后当双折射信号开始迅速增加时，垂直方向的光散射强度也迅速上升。双折射信号的上升进一步确认了取向结构的生成。

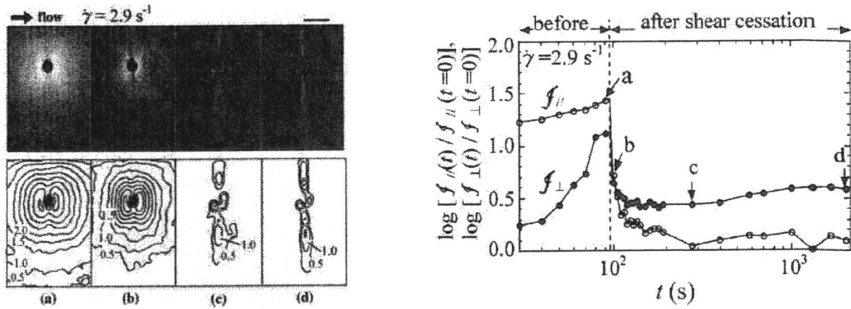


图 1.12 2.9 s^{-1} 下的小角光散射花样及散射强度变化。^[59]

为了进一步给出时间区域 III 的结构变化，他们选择了观察剪切停止后的光散射信号。实验条件选择剪切速率 2.9 s^{-1} ，剪切时间 95 s，这个区域剪切过程中只有 butterfly 散射花样出现。整个演化过程如图 1.12 所示。可以看出，剪切停止之后平行方向和垂直方向的光散射信号都迅速下降。这说明这个区域中的结构变化主要是密度涨落和相分离导致。而给出垂直方向散射信号的是那些沿剪切方向取向排列的高分子富集区域。另一方面，在剪切停止后很长一段时间垂直方向的 streak 信号都没有完全消失，这意味着少量纤维状的晶体已经生成。

在时间区域 IV，形成的纤维状取向结构可以判断为取向晶体，原因如下：
 1) 流场停止后这些结构能够保持而不消失。2) 这些结构能够在偏振的光散射上给出信号，说明存在链取向或拉伸，而单纯的密度涨落不能给出信号。3) 双折射的上升和 streak 的增强在时间上一致。

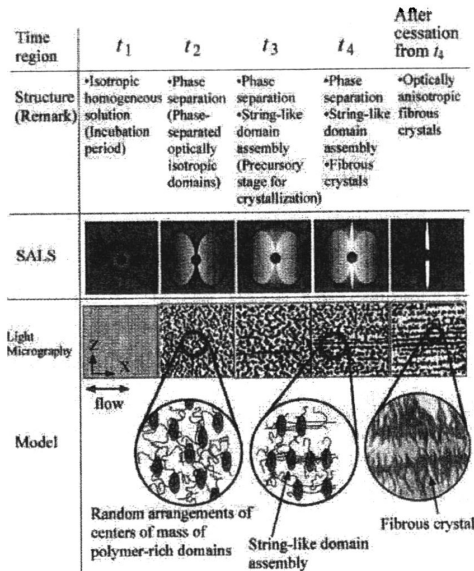


图 1.13 剪切过程中结构演化示意。^[59]

综合上面的信息我们可以知道：1) 随剪切时间延长可以将时间轴分为四个区域。2) 区域 II、III 中结构变化主要来自于剪切诱导的密度涨落和相分离。区域 IV 中取向晶体大量出现。3) 相分离是结晶发生的必要条件，因为其提高了分子链的局部浓度，使得晶体的熔点变高，溶液过冷度变大。相应的结构演化过程示意图如图 1.13 所示。剪切开始诱导生成部分高分子浓度比较高的区域，这些区域在空间上无序分布。随着剪切时间增加相分离区域逐渐增多变大，排列也开始沿着剪切方向，这使得光散射 butterfly 信号向低角度区域移动，同时出现垂直于剪切方向的 streak 信号。剪切停止后大部分弥散信号消失，streak 依然保留，对应着纤维状晶体的生成。^[59]

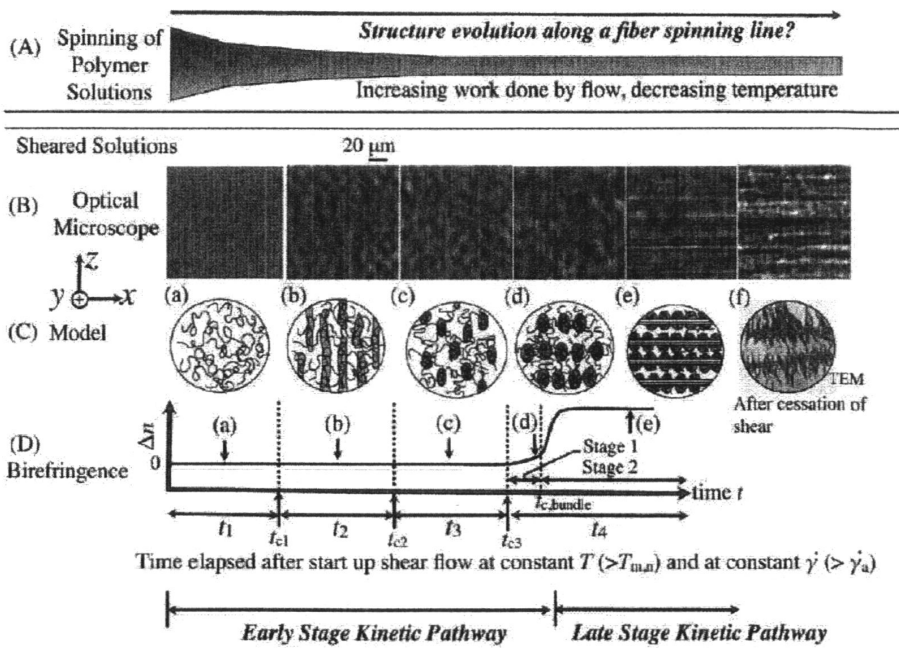


图 1.14 纺丝线上的结构演化。^[61]

为了验证以上现象是否对于拉伸流场同样适用，Hashimoto 课题组还利用电镜和光学显微镜研究了纺丝线上的结构演化。利用特殊的固定方法，他们选取了从挤出口模开始不同位置的样品。电镜照片表明在拉伸流场下溶液同样经历了相分离、沿拉伸方向取向排列、取向晶核形成的过程。更为细致的是在相分离初期首先形成的是平面波状的结构，这些结构随后分解为单个的高分子富集区域。而在后期这些富集区域沿拉伸方向排列，伸直链的晶核是从界面处开始生长并向内部延伸。^[60, 61]

1.3 异质结构影响的链松弛和流动场诱导结晶

前面介绍的工作都有一个默认的假设,即外场施加的对象是无序的高分子熔体,施加过程中也没有结构变化。这意味着我们可以(近似的)用静态下分子链的松弛动力学来描述其在流场下的变形和松弛过程。然而,实际的加工过程中很多时候会发生结晶,这使得熔体变得并不均匀,松弛过程也变得空间和时间依赖。另一方面,粒子填充体系能够以较低的成本改善高分子制品的性能,在实际应用中经常使用。然而,填充粒子的加入能够改变高分子熔体的流变行为和流场分布。这些影响使得异质结构对高分子流动场诱导结晶的影响变得极为重要。近几年对纳米粒子填充体系中分子链运动性和整体流变性质的研究非常多,其结果对于外场施加过程中结晶发生的情况也具有很强的参考性。由于这部分不是研究人的主要研究方向,下面将只是简单介绍下比较公认的结论和部分重要的实验证据。

首先是纳米粒子附近分子链运动性的研究。当纳米粒子和高分子链有较强的相互作用时,一般认为高分子链会吸附在纳米粒子表面,从而导致附近区域分子链松弛的减慢。这部分研究在介电松弛谱^[62-64]、中子自旋回波^[65, 66]、准弹性中子散射^[67]、小角 X 射线散射^[68]、玻璃化转变^[69, 70]等方法都得到验证。然而最近美国宾夕法尼亚大学的 Composto 课题组通过引入受限参数 (confinement parameter)^[71]提出吸引相互作用并不影响分子链质心的运动。^[72]实验体系为聚甲基丙烯酸甲脂 (PMMA) 和羟基修饰的二氧化硅纳米粒子,部分氘代的 PMMA 作为示踪分子链。纳米粒子粒径有三种,分别是 13, 29 和 50 nm,实验时不同粒径的粒子各有 5 个不同含量的样品。受限参数定义为纳米粒子间距离和 2 倍的基体分子链尺寸之比。样品制备包含两种薄膜制备,其一是纳米粒子复合体系制成的薄膜,厚度约 5 微米。另一种是氘代 PMMA 制成的薄膜,厚度约 20 nm。实验时两个薄膜相互接触,在 195 °C 退火。利用弹性反冲探测 (elastic recoil detection) 他们测量了复合膜中标记链的浓度分布,通过 Fick 扩散公式拟合得到了其扩散系数。由于扩散系数强烈的依赖于温度,因此他们对不同的体系统一使用高于其玻璃化转变温度 75 °C 的温度。实验发现对于不同粒径、不同含量的复合膜,标记链在其中的扩散系数都落在同一条主曲线上。更为重要的是,这条主曲线和弱相互作用体系 (聚苯乙烯/苯基修饰的二氧化硅) 的主曲线基本一致。这种一致性说明纳米粒子与基体的相互作用并不显著地改变分子链质心的运动。这些不同的观点必将引发更多的研究,我们需要关注的是静态扩散性质如何与大应变下的链响应相关联。

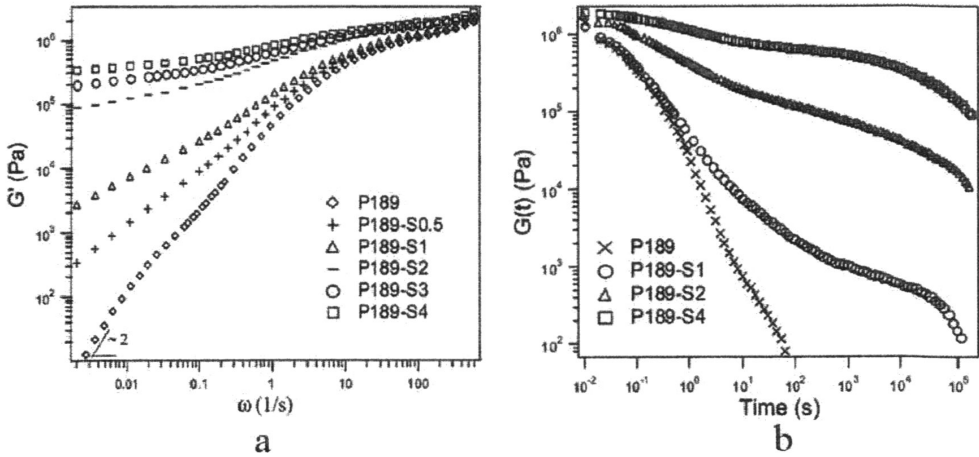


图 1.15 (a) PEO/二氧化硅体系中储能模量随纳米粒子含量的变化。(b) 松弛模量随纳米粒子含量的变化。^[74]

纳米粒子填充体系的整体流变响应也发生明显的变化。一般随着纳米粒子含量的增加，储能模量在低频区有所上升，当达到一定含量后低频区会出现一个平台，见图 1.15。平台的出现可能对应着纳米粒子逾渗网络的形成或是体系类似于凝胶化的转变，对于这一点还有所争论。根据已有研究可以大体分为以下两类：对于各向异性的粒子，比如大长径比的碳纳米管，由于逾渗网络在较低浓度就会形成，因此认为模量的平台来自于纳米粒子的交叠。^[73]而对于各向同性的粒子，其模量平台出现的浓度远小于逾渗网络形成所需要的浓度，因此认为是发生了类似于凝胶化的转变。^[74]对于松弛模量，除了高分子基体的平台外，还会在更大的时间尺度出现一个平台，这与小振幅震荡剪切中低频区的模量平台对应。

1.4 流动场诱导结晶研究面临的问题和挑战

流动场诱导结晶在经历了 60 年的发展后已经积累了丰富的实验结果，总结出一些定性规律。然而要全面的回答分子链变形-结晶行为的关系，现有研究还存在着一些问题。

1) 分子应变与宏观应变的脱节

流动场诱导结晶很重要的一个参数就是分子应变。然而大多数时候，我们并不知道外场下的分子链变形是多少。这首先是因为不同链长的分子对同样的流场响应并不相同。另一方面，高分子体系中各种因素对微观流场的改变也导致宏观流场和微观分子链变形无法对应，比如残留催化剂颗粒的存在、添加粒

子、熔体结构变化和流动不稳定性等。在现有的研究中，绝大多数情况下科研人员只是控制施加的外场参数。对于以结构检测为主的研究，由于缺乏必要的流变跟踪，分子链变形其实是很难控制和预测的，只能通过生成的结构反推。这样得到的结果只能是串晶生成对应强链拉伸，而相应的细节依然缺乏，比如是否发生整链拉伸。对于以流变手段为主的研究，分子链变形主要通过应力响应结合一定的流变模型给出。然而，近几年美国 Akron 大学的王十庆教授利用粒子示踪技术的流变研究对已有流变手段提出了新的质疑。对于强剪切下的高分子溶液进行研究，发现在剪切中可能出现剪切带，即不同位置的剪切速率不同。类似的现象在挤出过程中也观察到。这些新的流变学结果极大地冲击了原有通过整体应力响应和理论模型反推分子链变形的做法，而其对流动场诱导结晶有哪些影响也还需要更多的关注。无疑，同步的流变测量和原位的结构检测是克服这些问题的必然选择和初始方案。

2) 不同时间和空间尺度的链运动与结晶过程如何耦合

高分子的片晶厚度远小于分子链自身的长度，这意味着每次参与晶格排列的只是分子链上很小的一部分。然而单纯考虑这个尺度上的链运动对于描述高分子结晶是不够的，比如静态结晶下分子量越高结晶动力学越慢，无疑是和整链有关。而在外场下，高分子链整体会发生变形，但在一定的尺度上（比如缠结分子量的尺度上），很多时候我们可以认为链构象并没有发生变化。这种多尺度的链变形与高分子结晶如何关联对流动场诱导结晶非常重要。比较成功的例子是 Keller 关于溶液中串晶结构生成的研究。他认为中间的核是由完全伸直分子链形成，而外延生长的片晶则由无规线团状的链形成。但当没有串晶生成时，分子链变形会在结晶过程中逐渐松弛，而不是像在串晶中被结晶固定住。这导致最终形貌在不同链变形下的相似，也使分子变形与结晶的关联变得十分模糊。传统的形貌研究方法在链取向和弱链拉伸的情况下已经被证明很难见效，可能的突破口在于结构的时间演化的差异。

3) 平衡热力学对结晶的描述方式在复杂拓扑结构的体系中是否足够

高分子结晶的理论描述很大程度上借鉴了小分子的结论。对于小分子而言，分子之间的化学键关联并不存在，由密度变化决定的熵变相对较小，这就使得结晶由焓变主导。同时，小分子扩散速度非常快。在极小的过冷度下就能很快的形成比较完善的晶体。因此，小分子的结晶可以认为是由温度单独控制的一级相变过程。对于高分子，由于大量结构单元之间存在化学键关联，其构象熵已经大到可以影响结晶过程。这种差异性使得高分子的结晶强烈的依赖于分子链变形，也就是依赖于施加的外场条件。另一方面，高分子的长链结构迫使分

子链采取往复折叠的方式形成片层状的晶体，晶体中分子链方向的厚度远小于分子链本身的长度。在稠密的高分子熔体中，这种折叠过程极大地受到缠结网络的限制。这种情况下，结晶不仅需要较大的过冷度，而且结晶完成后体系并不处于自由能最低的状态，而是动力学最快达到的状态。这也是结晶性高分子结晶度通常较低的原因。从以上两点可以看出，从热力学平衡态考虑的方法很可能在一定条件下并不足以描述高分子的流动场诱导结晶。这点从现有的流动场诱导结晶的理论描述也能看出。比如直接计算分子链变形和熵变化的微流变理论及有限伸长链模型，其考虑的只能是动力学的增加。对于高分子晶体本身的形貌变化和织态结构，这些理论完全不能包含进去和做出预测。而对于一些经验模型，可以通过做一些假设将形态变化等因素考虑进去，但这些变化一般是和外场参数直接关联，已经失去了热力学分析的意义。

1.5 本论文的研究内容和意义

流动场诱导高分子结晶的中心问题在于建立分子链变形和结晶行为的对应关系。然而已有研究主要针对串晶结构的生成，即强链拉伸发生的情况，并不能包含整个应变范围。在本论文中我们将关注没有串晶生成的情况下链松弛如何影响结晶过程，期望区分出链取向和弱链拉伸对结晶的影响，补全整个应变范围内链变形-结晶行为的对应关系。实验样品选择的是窄分布的 PEO，以减小分散性对结果的影响。课题组已有的伸展流变装置可以同时获得拉伸过程的流变信息以及结晶过程的结构演化信息，这一技术上的创新也保证了我们目标的实现。具体工作如下：

- 1) 选择小应变研究取向情况下分子链松弛对结晶的影响。小应变下我们可以利用已有的微流变理论对分子链变形和自由能变化做出估计，做到宏观流场与微观链变形的关联。结合适当的形貌假设和记忆函数的引入，给出链取向松弛与长周期变化的关系。
- 2) 固定应变速率改变应变来调控流场强度，结合力学响应分析链取向到链拉伸的转变过程中结晶时间演化的差异。实验发现长周期的时间演化在链取向和弱链拉伸时不同。
- 3) 设计了 PEO/NaBr 共混体系，利用生成的高熔点复合晶体作为物理交联点研究链拉伸对结晶过程的影响。这一结果对纳米粒子共混体系的流动场诱导结晶也有一定参考价值。
- 4) 延续课题组已有的 PEO 交联网络的研究，利用结晶过程中的应力变化和散射花样分析给出应力松弛对结晶尺寸的影响。

参考文献

- [1] Janeschitz-Kriegl H, Ratajski E, Stadlbauer M. 2003. Flow as an effective promotor of nucleation in polymer melts: A quantitative evaluation[J]. *Rheologica Acta*, 42(4): 355-364.
- [2] D'haese M, Langouche F, Van Puyvelde P. 2013. On the effect of particle size, shape, concentration, and aggregation on the flow-induced crystallization of polymers[J]. *Macromolecules*, 46(9): 3425-3434.
- [3] Lagasse R R, Maxwell B. 1976. Experimental-study of kinetics of polymer crystallization during shear-flow[J]. *Polymer Engineering and Science*, 16(3): 189-199.
- [4] Somani R H, Hsiao B S, Nogales A, et al. 2000. Structure development during shear flow-induced crystallization of i-PP: In-situ small-angle X-ray scattering study[J]. *Macromolecules*, 33(25): 9385-9394.
- [5] Nogales A, Hsiao B S, Somani R H, et al. 2001. Shear-induced crystallization of isotactic polypropylene with different molecular weight distributions: in situ small- and wide-angle X-ray scattering studies[J]. *Polymer*, 42(12): 5247-5256.
- [6] De Gennes P G. 1974. Coil - stretch transition of dilute flexible polymers under ultrahigh velocity gradients[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 60(12): 5030-5042.
- [7] Pope D P, Keller A. 1978. A study of the chain extending effect of elongational flow in polymer solutions[J]. *Colloid and Polymer Science*, 256(8): 751-756.
- [8] Mackley M R, Frank F C, Keller A. 1975. Flow-induced crystallization of polyethylene melts[J]. *Journal of Materials Science*, 10(9): 1501-1509.
- [9] Hsiao B S, Yang L, Somani R H, et al. 2005. Unexpected shish-kebab structure in a sheared polyethylene melt[J]. *Physical Review Letters*, 94(11).
- [10] Housmans J W, Steenbakkers R J A, Roozmond P C, et al. 2009. Saturation of Pointlike Nuclei and the Transition to Oriented Structures in Flow-Induced Crystallization of Isotactic Polypropylene[J]. *Macromolecules*, 42(15): 5728-5740.
- [11] Seki M, Thurman D W, Oberhauser J P, et al. 2002. Shear-mediated crystallization of isotactic polypropylene: The role of long chain-long chain overlap[J].

Macromolecules, 35(7): 2583-2594.

[12] Heeley E L, Fernyhough C M, Graham R S, et al. 2006. Shear-induced crystallization in blends of model linear and long-chain branched hydrogenated polybutadienes[J]. Macromolecules, 39(15): 5058-5071.

[13] Somani R H, Hsiao B S, Nogaes A, et al. 2001. Structure development during shear flow induced crystallization of i-PP: In situ wide-angle X-ray diffraction study[J]. Macromolecules, 34(17): 5902-5909.

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

[15] Marrucci G, Grizzuti N. 1983. The free-energy function of the Doi-Edwards theory - analysis of the instabilities in stress-relaxation[J]. Journal of Rheology, 27(5): 433-450.

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

[17] Kim K H, Isayev A I, Kwon K. 2005. Flow-induced crystallization in the injection molding of polymers: A thermodynamic approach[J]. Journal of Applied Polymer Science, 95(3): 502-523.

[18] Zinet M, El Otmani R, Boutaous M H, et al. 2010. Numerical modeling of nonisothermal polymer crystallization kinetics: Flow and thermal effects[J]. Polymer Engineering and Science, 50(10): 2044-2059.

[19] Keller A. 1968. Polymer crystals[J]. Reports on Progress in Physics, 31(2): 623-704.

[20] Pennings A J, Kiel A M. 1965. Fractionation of polymers by crystallization from solution. 3. On morphology of fibrillar polyethylene crystals grown in solution[J]. Kolloid-Zeitschrift and Zeitschrift Fur Polymere, 205(2): 160-162.

[21] Pennings A J, Vanderma.Jm, Booij H C. 1970. Hydrodynamically induced crystallization of polymers from solution. 2. Effect of secondary flow[J]. Kolloid-Zeitschrift and Zeitschrift Fur Polymere, 236(2): 99-111.

[22] Pope D P, Keller A. 1977. Alignment of macromolecules in solution by elongational flow-study of effect of pure shear in a 4 roll mill[J]. Colloid and Polymer

- Science, 255(7): 633-643.
- [23] Odell J A, Muller A J, Keller A. 1988. Non-newtonian behavior of hydrolyzed polyacrylamide in strong elongational flows-a transient network approach[J]. Polymer, 29(7): 1179-1190.
- [24] Dlugosz J, Keller A, Grubb D T, et al. 1972. Morphological verification of "Row nucleation" in isotactic polystyrene; evidence for single-crystals within bulk[J]. Journal of Materials Science, 7(2): 142-147.
- [25] Keller A, Mackley M R. 1974. Chain orientation and crystallization[J]. Pure and Applied Chemistry, 39(1-2): 195-224.
- [26] Smook J, Pennings A. 1984. Elastic flow instabilities and shish-kebab formation during gel-spinning of ultra-high molecular weight polyethylene[J]. Journal of Materials Science, 19(1): 31-43.
- [27] Dukovski I, Muthukumar M. 2003. Langevin dynamics simulations of early stage shish-kebab crystallization of polymers in extensional flow[J]. Journal of Chemical Physics, 118(14): 6648-6655.
- [28] Kimata S, Sakurai T, Nozue Y, et al. 2007. Molecular basis of the shish-kebab morphology in polymer crystallization[J]. Science, 316(5827): 1014-1017.
- [29] Balzano L, Kukalyekar N, Rastogi S, et al. 2008. Crystallization and dissolution of flow-induced precursors[J]. Physical Review Letters, 100(4): 048302.
- [30] Hill M J, Keller A. 1981. 'Hairdressing' Shish-kebabs by melting[J]. Colloid and Polymer Science, 259(3): 335-341.
- [31] Hill M J, Barham P J, Keller A. 1980. On the hairdressing of shish-kebabs[J]. Colloid and Polymer Science, 258(9): 1023-1037.
- [32] Pennings A J, Vanderma.Jm, Kiel A M. 1970. Hydrodynamically induced crystallization of polymers from solution. 3. Morphology[J]. Kolloid-Zeitschrift and Zeitschrift Fur Polymere, 237(2): 336-358.
- [33] Kanaya T, Matsuba G, Ogino Y, et al. 2007. Hierarchic structure of shish-kebab by neutron scattering in a wide Q range[J]. Macromolecules, 40(10): 3650-3654.
- [34] Matsuba G, Ito C, Zhao Y F, et al. 2013. In situ small-angle X-ray and neutron scattering measurements on a blend of deuterated and hydrogenated polyethylenes

- during uniaxial drawing[J]. *Polymer Journal*, 45(3): 293-299.
- [35] Yang L, Somani R H, Sics I, et al. 2004. Shear-induced crystallization precursor studies in model polyethylene blends by in-situ rheo-SAXS and rheo-WAXD[J]. *Macromolecules*, 37(13): 4845-4859.
- [36] Keum J K, Burger C, Zuo F, et al. 2007. Probing nucleation and growth behavior of twisted kebabs from shish scaffold in sheared polyethylene melts by in situ X-ray studies[J]. *Polymer*, 48(15): 4511-4519.
- [37] Keller A, Kolnaar H W H. Flow-induced orientation and structure formation [M]. *Materials Science and Technology*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2006.
- [38] Kumaraswamy G, Issaian A M, Kornfield J A. 1999. Shear-enhanced crystallization in isotactic polypropylene. 1. Correspondence between in situ rheo-optics and ex situ structure determination[J]. *Macromolecules*, 32(22): 7537-7547.
- [39] Somani R H, Yang L, Hsiao B S, et al. 2005. Shear-induced molecular orientation and crystallization in isotactic polypropylene: Effects of the deformation rate and strain[J]. *Macromolecules*, 38(4): 1244-1255.
- [40] Yan T Z, Zhao B J, Cong Y H, et al. 2010. Critical strain for shish-kebab formation[J]. *Macromolecules*, 43(2): 602-605.
- [41] Elmoumni A, Winter H H, Waddon A J, et al. 2003. Correlation of material and processing time scales with structure development in isotactic polypropylene crystallization[J]. *Macromolecules*, 36(17): 6453-6461.
- [42] Pantani R, Coccorullo I, Volpe V, et al. 2010. Shear-induced nucleation and growth in isotactic polypropylene[J]. *Macromolecules*, 43(21): 9030-9038.
- [43] Somani R H, Yang L, Hsiao B S. 2006. Effects of high molecular weight species on shear-induced orientation and crystallization of isotactic polypropylene[J]. *Polymer*, 47(15): 5657-5668.
- [44] Avila-Orta C A, Burger C, Somani R, et al. 2005. Shear-induced crystallization of isotactic polypropylene within the oriented scaffold of noncrystalline ultrahigh molecular weight polyethylene[J]. *Polymer*, 46(20): 8859-8871.
- [45] Dikovskiy D, Marom G, Avila-Orta C A, et al. 2005. Shear-induced crystallization in isotactic polypropylene containing ultra-high molecular weight polyethylene

- oriented precursor domains[J]. *Polymer*, 46(9): 3096-3104.
- [46] Deng C, Fujiwara T, Polec I, et al. 2012. Precursor of shish-kebab in atactic polystyrene/isotactic polystyrene blend above nominal melting temperature[J]. *Macromolecules*, 45(11): 4630-4637.
- [47] Zuo F, Keum J K, Yang L, et al. 2006. Thermal stability of shear-induced shish-kebab precursor structure from high molecular weight polyethylene chains[J]. *Macromolecules*, 39(6): 2209-2218.
- [48] Mykhaylyk O O, Chambon P, Graham R S, et al. 2008. The specific work of flow as a criterion for orientation in polymer crystallization[J]. *Macromolecules*, 41(6): 1901-1904.
- [49] Mykhaylyk O O, Chambon P, Impradice C, et al. 2010. Control of structural morphology in shear-induced crystallization of polymers[J]. *Macromolecules*, 43(5): 2389-2405.
- [50] García Gutiérrez M-C, Alfonso G C, Riekkel C, et al. 2004. Spatially resolved flow-induced crystallization precursors in isotactic polystyrene by simultaneous small- and wide-angle X-ray microdiffraction[J]. *Macromolecules*, 37(2): 478-485.
- [51] Azzurri F, Alfonso G C. 2005. Lifetime of shear-induced crystal nucleation precursors[J]. *Macromolecules*, 38(5): 1723-1728.
- [52] Azzurri F, Alfonso G C. 2008. Insights into formation and relaxation of shear-induced nucleation precursors in isotactic polystyrene[J]. *Macromolecules*, 41(4): 1377-1383.
- [53] Cavallo D, Azzurri F, Balzano L, et al. 2010. Flow memory and stability of shear-induced nucleation precursors in isotactic polypropylene[J]. *Macromolecules*, 43(22): 9394-9400.
- [54] Zhao Y F, Matsuba G, Nishida K, et al. 2011. Relaxation of shish-kebab precursor in isotactic polystyrene after short-term shear flow[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 49(3): 214-221.
- [55] Zhao Y, Matsuba G, Moriwaki T, et al. 2012. Shear-induced conformational fluctuations of polystyrene probed by 2D infrared microspectroscopy[J]. *Polymer*, 53(21): 4855-4860.

- [56] Zhao Y, Hayasaka K, Matsuba G, et al. 2012. In situ observations of flow-induced precursors during shear flow[J]. *Macromolecules*, 46(1): 172-178.
- [57] Na B, Wang Y, Zhang Q, et al. 2004. Shish and its relaxation dependence of re-crystallization of isotactic polypropylene from an oriented melt in the blends with high-density polyethylene[J]. *Polymer*, 45(18): 6245-6260.
- [58] Matsuba G, Sakamoto S, Ogino Y, et al. 2007. Crystallization of polyethylene blends under shear flow. Effects of crystallization temperature and ultrahigh molecular weight component[J]. *Macromolecules*, 40(20): 7270-7275.
- [59] Murase H, Kume T, Hashimoto T, et al. 2005. Time evolution of structures under shear-induced phase separation and crystallization in semidilute solution of ultrahigh molecular weight polyethylene[J]. *Macromolecules*, 38(21): 8719-8728.
- [60] Hashimoto T, Murase H, Ohta Y. 2010. A new scenario of flow-induced shish-kebab formation in entangled polymer solutions[J]. *Macromolecules*, 43(16): 6542-6548.
- [61] Murase H, Ohta Y, Hashimoto T. 2011. A new scenario of shish-kebab formation from homogeneous solutions of entangled polymers: Visualization of structure evolution along the fiber spinning line[J]. *Macromolecules*, 44(18): 7335-7350.
- [62] Klonos P, Panagopoulou A, Bokobza L, et al. 2010. Comparative studies on effects of silica and titania nanoparticles on crystallization and complex segmental dynamics in poly(dimethylsiloxane)[J]. *Polymer*, 51(23): 5490-5499.
- [63] Vo L T, Anastasiadis S H, Giannelis E P. 2011. Dielectric study of poly(styrene-co-butadiene) composites with carbon black, silica, and nanoclay[J]. *Macromolecules*, 44(15): 6162-6171.
- [64] Holt A P, Sangoro J R, Wang Y Y, et al. 2013. Chain and segmental dynamics of poly(2-vinylpyridine) nanocomposites[J]. *Macromolecules*, 46(10): 4168-4173.
- [65] Glomann T, Schneider G J, Allgaier J, et al. 2013. Microscopic dynamics of polyethylene glycol chains interacting with silica nanoparticles[J]. *Physical Review Letters*, 110(17).
- [66] Glomann T, Hamm A, Allgaier J, et al. 2013. A microscopic view on the large scale chain dynamics in nanocomposites with attractive interactions[J]. *Soft Matter*,

9(44): 10559-10571.

[67] Bhowmik D, Pomposo J A, Juranyi F, et al. 2013. Microscopic dynamics in nanocomposites of poly(ethylene oxide) and poly(methyl methacrylate) soft nanoparticles: A quasi-elastic neutron scattering study[J]. *Macromolecules*, 47(1): 304-315.

[68] Holt A P, Griffin P J, Bocharova V, et al. 2014. Dynamics at the polymer/nanoparticle interface in poly(2-vinylpyridine)/silica nanocomposites[J]. *Macromolecules*, 47(5): 1837-1843.

[69] Blum F D, Young E N, Smith G, et al. 2006. Thermal analysis of adsorbed poly(methyl methacrylate) on silica[J]. *Langmuir*, 22(10): 4741-4744.

[70] Bogoslovov R B, Roland C M, Ellis A R, et al. 2008. Effect of silica nanoparticles on the local segmental dynamics in poly(vinyl acetate)[J]. *Macromolecules*, 41(4): 1289-1296.

[71] Gam S, Meth J S, Zane S G, et al. 2012. Polymer diffusion in a polymer nanocomposite: Effect of nanoparticle size and polydispersity[J]. *Soft Matter*, 8(24): 6512-6520.

[72] Lin C C, Gam S, Meth J S, et al. 2013. Do attractive polymer-nanoparticle interactions retard polymer diffusion in nanocomposites?[J]. *Macromolecules*, 46(11): 4502-4509.

[73] Chatterjee T, Krishnamoorti R. 2013. Rheology of polymer carbon nanotubes composites[J]. *Soft Matter*, 9(40): 9515-9529.

[74] Zhang Q, Archer L A. 2002. Poly(ethylene oxide)/silica nanocomposites: Structure and rheology[J]. *Langmuir*, 18(26): 10435-10442.

第二章 取向松弛对结晶影响的理论描述

2.1 引言

在加工过程中，高分子熔体通常处于剪切和拉伸组成的混合流场下。实践表明，高分子的结晶会极大地受到流动场的影响，比如结晶动力学加快，^[1, 2]晶体形貌变化，^[3, 4]不同晶型相对含量的改变。^[5, 6]这些变化来源于流动场对分子链的取向和拉伸作用。结晶行为的改变对最终产品的性能会产生显著的影响，因此流动场诱导结晶被认为是一种潜在的调控产品性能的方法。在过去的几十年里，流动场诱导结晶受到了持续的关注。

一般认为流动场诱导的结晶行为变化主要通过影响成核进行，因此流动场诱导的成核过程就成为流动场诱导结晶的研究焦点。然而，由于流动场诱导的成核的复杂性，对于一些具体问题还存在不同的观点。这些问题包括分子链对流动场的初始响应、可能存在的预有序结构的影响、晶核模型以及流场参数与分子参数的关联。下面将一一加以介绍。第一个问题针对在强流场下分子链是发生单链的 coil-stretch 转变，还是作为缠结网络被整体拉伸。这个问题自从串晶结构被发现开始，就一直存在争论。^[7, 8] Keller 在其开创性的研究中证明，拉伸流场下在稀溶液和亚浓溶液中，分子链会发生突然地 coil-stretch 转变。^[9, 10]这一机理被推广到熔体中解释串晶结构的形成。而 Pennings 则认为任何链拉伸都和缠结网络的变形有关。^[11, 12]近几年基于同步辐射的原位流变-小角 X 射线散射 (SAXS) 研究排除了整链被拉直的可能。^[13]尽管如此，在链段的尺度上 coil-stretch 转变仍然可能发生。^[4, 14]第二个问题是预有序结构是不是结晶进行的必须步骤。经典的成核理论假设熔体到晶体的转变是一个突变的过程，即从无序的熔体直接形成具有和完美晶体相同结构的晶核。然而越来越多的证据表明熔体到晶体之间可能存在一些中间状态，一般把这些结构称为预有序。实验证据包括流动场诱导的构象有序，^[15, 16]记忆效应的存在、^[17-19]旋节线分解^[20-24]以及计算机模拟的结果。^[25]除此以外，SAXS 信号早于 WAXS 信号也被认为可能表明预有序结构的存在，然而这一结论一直以来都受到两种检测方法灵敏度差异的质疑。^[26-30]总体来看，高分子结晶过程中预有序的存在得到了普遍的认同，然而其结构究竟是什么以及其与晶核的关系还有待解决。第三个问题是关于晶核结构的争论。由于认为晶核和晶体结构基本一致，晶体结构中折叠链模型和缨状微束模型的争论在晶核结构中也依然存在。由于折叠链模型给出的表面自由能更低，因而其应该具有更低的成核位垒，在结晶过程中最有可能发生。这一计算最终排除了缨状微束模型。近期由于预有序和高熵中间态结构的存在，

缨状微束模型又被重新考虑。^[31-33] 在流动场下, 高分子链会被强烈的取向和拉伸。缨状微束模型中额外的表面自由能可能被流动场克服, 而不需要通过热涨落进行。串核的结构可以认为是在极限情况下符合缨状微束模型, 即拉伸的分子链并行排列而不需要折叠。在这个意义上点状核、排核和串核之间的关系还需要进一步的研究。第四个问题是流动场诱导结晶是由长链主导的还是长短链协同进行的。长链由于具有更长的松弛时间, 在外场下更容易被拉伸和取向, 同时这些变形的松弛也更慢, 因此一般认为长链具有更低的成核位垒和更高的结晶驱动力。这种观点已经被大量的实验结果所证明。^[34-37] 然而由于高分子的分散性, 具有充分说服力的证据还相对较少。近期的研究表明流动场诱导的结晶过程中存在着长链和短链之间的协同作用, 即长链主要在降低成核位垒方面起作用, 而短链则在扩散生长方面占优势。^[38-40] 第五个问题是实验或是理论上如何将外场参数和分子参数进行关联。实验上我们一般设定需要的流场参数, 流动停止后跟踪随后的结构演化。然而, 实际分子链发生的变形情况我们是不能准确知道的。对于流动场诱导结晶实验常用的剪切流场, 一些流变研究表明空间上其可能是不均匀的。^[41-45] 另一方面, 流场停止后的链松弛也会对成核和生长有明显的影响。^[45] 这些因素共同阻碍了表观流场参数和分子链变形的直接关联。

将外场所做的功定量的引入成核位垒的改变是建立流动场诱导结晶热力学模型的第一步。然而即使不考虑可能存在的预有序, 这一途径的实现也依然面临着巨大的挑战。通过链取向和拉伸来计算构象熵的变化由于宏观上流场可能的不均匀性以及非线性区流变学的不完善依然还存在问题。现象学上我们可以建立结晶动力学与外场参数的关系。在推广的 Nakamura 方法中,^[46] 流场参数比如应变、^[47] 应变速率^[48] 以及应力^[49] 被和结晶动力学方程中的一些参数相关联。这种方法提供了经验性的流场参数和结晶动力学的关联, 然而并没有分子变形的信息。通过将外场所做的机械功和串晶结构形成相关联, 英国谢菲尔德大学的 Ryan 教授发现当剪切速率高于分子链 Rouse 松弛时间的倒数后, 所需的机械功为一常数。^[50, 51] 更为普适但也更为复杂的模型基于连续介质力学, 将熔体的弹性和分子链储存的能量相关联。^[52-54] 通过这种方式, 宏观上的应力或者应变速率等参数能够和驱动力的变化相关联。这种方法能够给出更为丰富的关于结晶的信息, 比如成核密度和半结晶时间。

分子尺度的热力学模型需要同时用到链动力学和特定的成核模型。基于哑铃模型^[55-57] 和 Doi-Edwards (DE) 理论的一些尝试已经有报道。基于 DE 理论的微流变理论 (microrheological model) 似乎能够在很大的应变速率范围内预测结晶动力学的变化。^[58, 59] 该理论中记忆函数的引入清楚地表明了链松弛的影响。

而在 independent alignment approximation (IAA) 近似下, 该理论能够给出较为简单的解析表达式, 从而使定量的预测成为可能。然而, 该理论只考虑了稳态剪切, 流场停止后的链松弛以及成核过程都不能包含进去。因此, 完整的描述成核过程还需要更为全面的结晶模型。

本章的主要内容是: 结合伸展流变和 SAXS 研究了 PEO 的拉伸诱导结晶。选取较小的应变保证主要是链取向, 通过改变应变速率来调整流场强度。主要的关注点是应变速率和成核速率之间的关联。实验发现长周期初期的演化过程在高应变速率和低应变速率区域具有不同的趋势。通过拓展原有的微流变理论我们对阶跃应变下的结晶过程进行建模, 给出了和实验符合较好的结果。

2.2 实验部分

2.2.1 样品表征和后处理

样品为聚氧化乙烯 (PEO) 粉末, 上海联胜化工有限公司购买。分子量及分布通过凝胶渗透色谱测量, 仪器为 Waters 1515, 溶剂为水, 标样为 PEO。测得重均分子量 $M_w=1070$ kg/mol, 多分散系数为 1.4。熔点通过差示量热扫描法 (DSC) 得到, 仪器为美国 TA 公司的 DSCQ2000。在 10 °C/min 的升温速率下, 实测熔点为 66.2 °C。松弛时间通过小振幅振荡剪切获得, 仪器为 TA 公司的 AR2000EX, 实验时使用 25 mm 直径的平板, 板间距为 1 mm。在 100 °C 下测得的松弛时间为 4 s, 90 °C 下为 10 s。需要注意的是由于 PEO 分子量很高, 测试过程可能存在壁滑现象。PEO 粉末在使用前首先在 55 °C 下真空干燥 12 小时, 然后在 80 °C 下用平板硫化机压成 1 mm 厚的片材, 压片压力 10 MPa。最终使用的样品尺寸为 $30 \times 20 \times 1$ mm³。

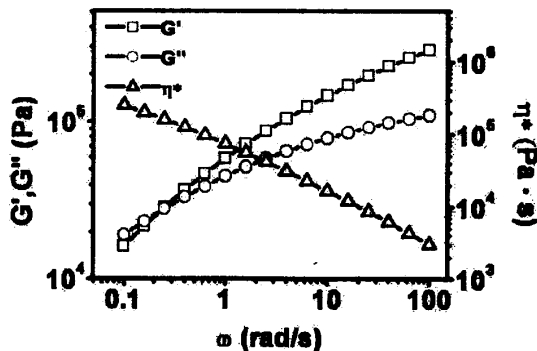


图 2.1 PEO 样品在 100 °C 时的小振幅振荡剪切数据。 G' 、 G'' 分别为储能模量和损耗模量。 η^* 为复数粘度, ω 为角频率。

2.2.2 实验仪器

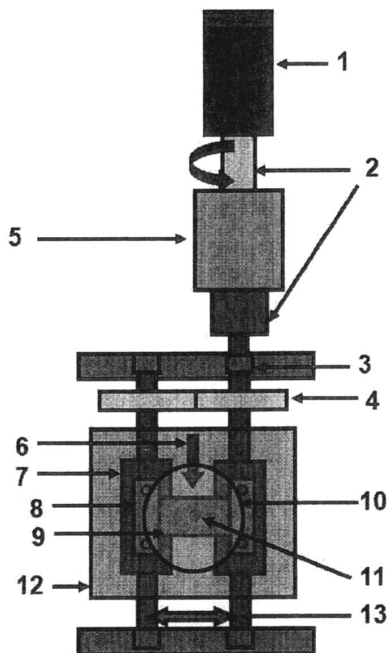


图 2.2 伸展流变装置示意图。1. 伺服电机。2. 联轴器。3. 轴承。4. 齿轮。5. 扭矩传感器。6. 氮气。7. 旋转轴。8. 样品夹片。9. 样品。10. 散射孔。11. 检测位置。12. 加热炉。13. 样品拉伸方向。

图 2.2 给出了实验使用的伸展流变装置示意图。样品被固定在反向旋转的两个旋转轴上（图 2.2 中 7），拉伸时旋转轴通过程序控制的伺服电机驱动，拉伸方向为水平方向。样品受到拉伸的长度为旋转轴的轴间距（ $d=20\text{ mm}$ ），因此拉伸过程中样品长度不随应变增加而变化，应变速率保持恒定。这样得到的应变称为 Hencky strain。应变速率数值上等于 $2 \times v/d$ ， v 为轴的线速度， d 为轴间距。实验过程中装置通入自上而下的氮气流，一方面使炉内温度更均匀，另一方面也保护样品防止氧化。

2.2.3 实验流程

拉伸前 PEO 样品首先被加热到 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 保持 10 min ，以便消除先前的热历史。随后以 $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度降温至结晶温度 $58\text{ }^\circ\text{C}$ ，当温度到达后立刻开始拉伸。拉伸时保持应变为 1.2 不变，应变速率从 0.1 s^{-1} 到 100 s^{-1} 共九个应变速率。温度波动被控制在 $\pm 0.5\text{ }^\circ\text{C}$ 以内。拉伸结束后立刻开始小角 X 射线散射的采集。

小角 X 射线散射在上海同步辐射光源 BL16b 线站进行。实验所用波长为 0.154 nm ，样品到探测器距离为 5154 mm 。探测器使用的是 Mar165 CCD，其包含 2048×2048 个像素点，每个像素点大小为 $80\text{ }\mu\text{m}$ 。数据处理使用的软件 Fit2d 由

欧洲同步辐射光源 (ESRF) 免费提供。定义 $q=4\pi\sin\theta/\lambda$, 其中 2θ 为散射角。通过积分给出散射强度 I - q 的关系, 称为一维散射曲线。下面所有给出的一维曲线都经过 Lorentz 修正。长周期定义为片晶厚度和两个片晶之间非晶区厚度的加和, 可以通过 $L=2\pi/q_{max}$ 得到, 其中 q_{max} 为一维散射曲线散射峰的峰位。

2.3 实验结果

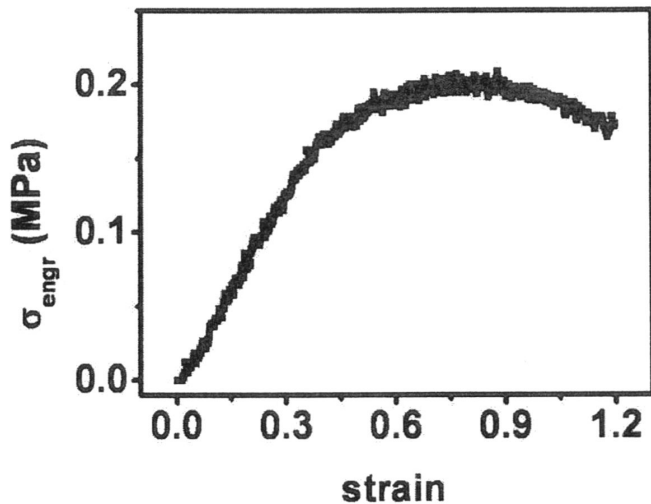


图 2.3 1s^{-1} 时的工程应力-应变曲线。

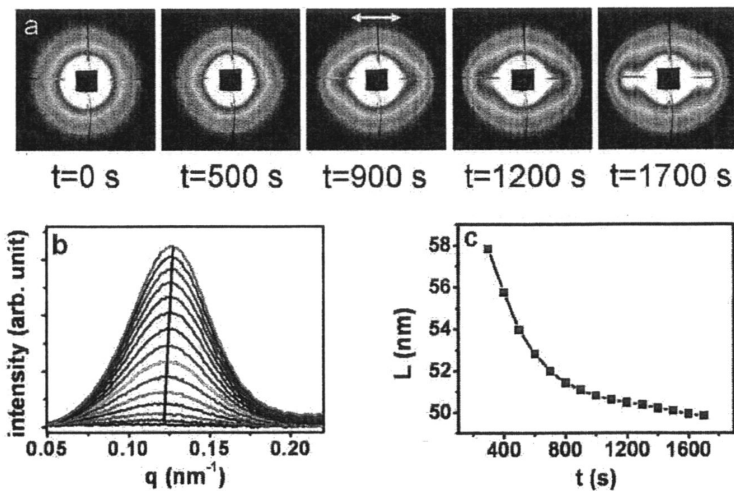


图 2.4 1s^{-1} 时的 SAXS 数据, 拉伸方向为水平方向。(a) 二维 X 射线散射花样。(b) 一维散射曲线。(c) 长周期的时间演化。

利用小角X射线散射我们研究了拉伸诱导的PEO的结晶。实验结果可以被分为两类，分别对应高应变速率区和低应变速率区，下面将分别予以介绍。图2.3和2.4给出了 1 s^{-1} 下的工程应力-应变曲线和X射线散射结果，作为低应变速率区域的代表。应力首先以近似线性的形式增加，在应变0.8附近达到应力极大值0.2 MPa。随后应力曲线开始下降，这一般被认为是由于样品横截面积减小导致。拉伸停止后开始采集X射线数据。从散射花样看，经历了从弥散的散射到沿拉伸方向（水平方向）的纺锤形再到明显的散射极大值的变化。散射极大的出现说明形成的结构为周期性的取向片晶。从一维曲线可以看出，随着时间延长，散射极大值不断向高 q 区移动，如图2.4b中的实线所指示的。相应的长周期变化在图2.4c给出。可以看出长周期单调地从开始时的58 nm下降到观测结束时的50 nm。

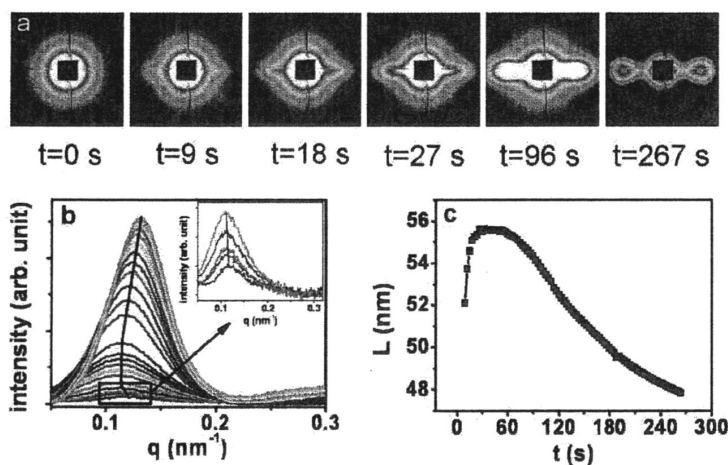


图 2.5 100 s^{-1} 时的X射线散射结果。(a) 二维X射线散射花样。(b) 一维散射曲线，插入的部分是结晶前期结果的放大。(c) 长周期随时间的演化。

对于高应变速率我们选择 100 s^{-1} 的结果作为代表。由于速率较高时电机启动对扭矩测量影响较大，准确的应力-应变曲线不能获得，这里不再给出。SAXS结果在图2.5中给出。散射花样在拉伸停止后很快在水平方向出现类似于streak的信号。尽管这个信号和串核的信号很相似，但其来源可能是周期不完善片晶排列或是类似于Stribeck提出的随机分布的block，^[60]并不代表纤维状结构的生成。96 s时散射极大值已经出现，到267 s极大值位置和beamstop的分离更为明显。对应的一维散射曲线在图2.5b中给出，结晶初期的曲线被放大并作为插图插入。可以看出，散射极大值的位置在结晶初期向低 q 区移动，随后基本保持不变，最后又向高 q 区移动。这种复杂的演化过程和小应变区完全不同。对应的长周期演化在图2.5c中给出。在结晶初期，长周期从52 nm迅速增加到56 nm，

随后进入一段平台期。60 s后长周期开始下降，在观测结束时变为48 nm。这段下降和低应变速率区的演化类似。

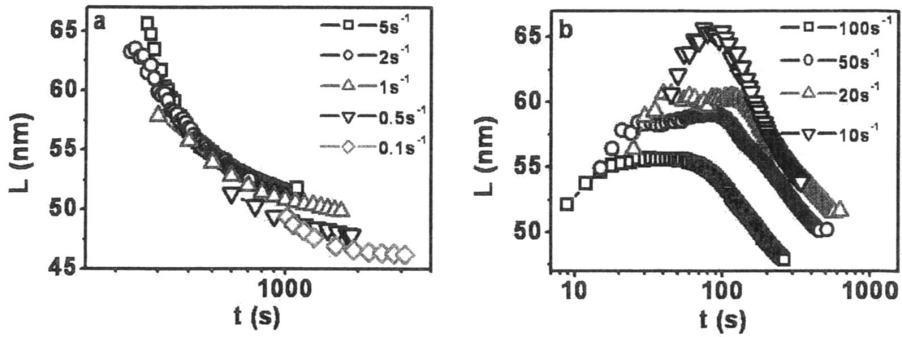


图 2.6 不同应变速率长周期演化汇总。(a) 低应变速率区。(b) 高应变速率区。

为了给出应变速率对结晶的影响，另外还有7个应变速率也被研究。相应的长周期演化在图2.6中给出，(a)和(b)分别对应低应变速率区和高应变速率区。两个应变速率区域之间的转变发生在 5 到 10 s^{-1} 之间。长周期的下降是由于新形成的片晶内插到已有的堆叠片晶中所致，这一现象在PEO的静态结晶中也观察到。^[61]当应变速率超过 10 s^{-1} ，长周期会在结晶初期经历一段上升，在后期才开始下降。

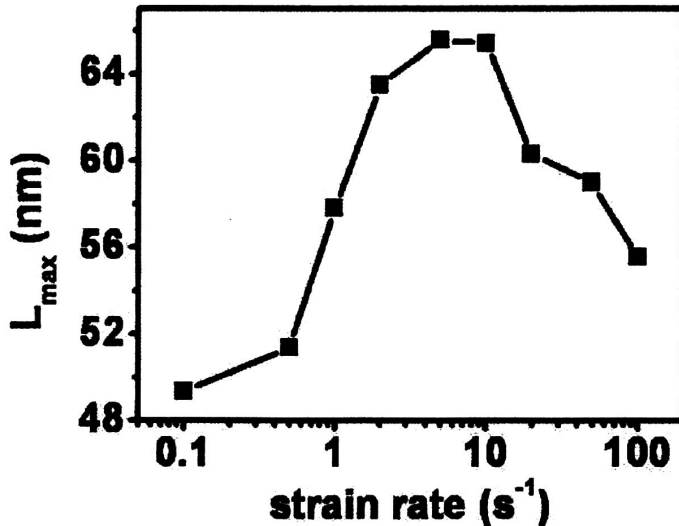


图 2.7 长周期最大值随应变速率的变化。

不同应变速率下长周期的最大值在图2.7中给出。趋势上最大值随应变速率的变化并不单调，这和高应变速率下长周期的时间演化类似。显而易见，存在两种不同的机理，二者共同导致了长周期随最大值的非单调变化。第一种机理是片晶的内插，这在两个应变速率区域都应该存在，对应后期长周期的下降。第二种机理引起高应变速率区长周期在结晶初期的上升，其主导长周期初期的时间演化。我们认为长周期的增加对应着结晶初期线成核密度的下降，这会在后面基于已有微流变理论做详细的分析。

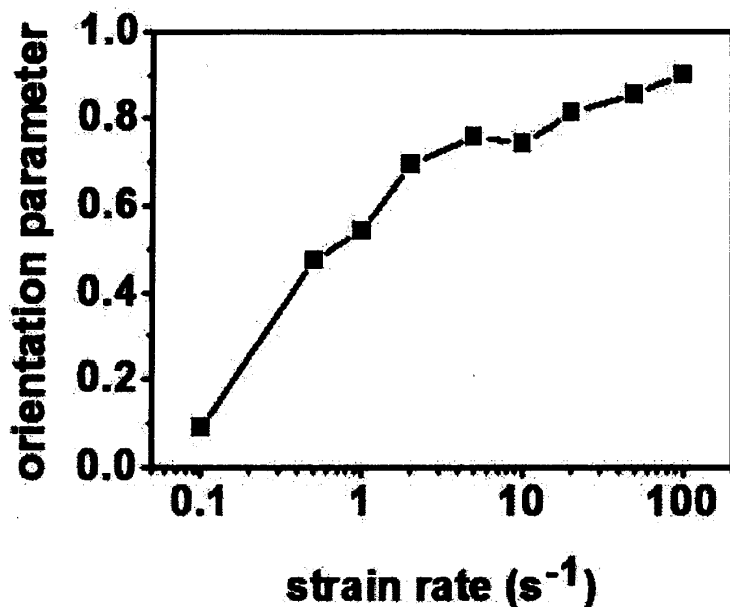


图 2.8 不同应变速率下取向度汇总。

样品的最终取向度在图2.8中给出。取向度通过Herman取向参数 f 表征，其定义如下：

$$f = \frac{3\langle \cos^2 \varphi \rangle - 1}{2}. \quad (2.1)$$

这里 φ 定义为参考方向（拉伸方向）和片晶法向之间的夹角。因此当所有片晶沿拉伸方向排列时 $f=1$ ，无规取向时 $f=0$ ，垂直于拉伸方向时 $f=-0.5$ 。随着应变速率增加取向度单调上升，但在 5 s^{-1} 附近上升变得缓慢。这个转变的位置与两个应变速率区域的划分基本一致。

2.4 理论建模

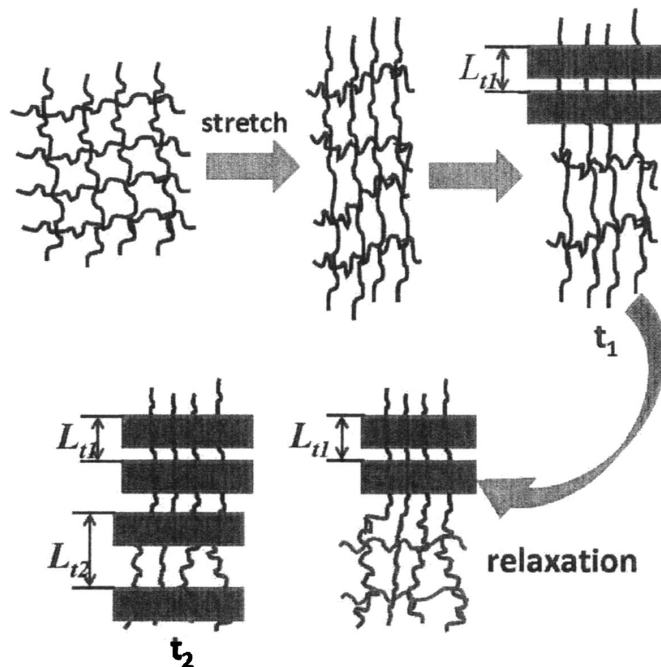


图 2.9 阶跃应变后的成核过程示意图。线成核密度随着松弛的进行逐渐下降，对应着长周期随松弛过程的上升。

为了解释阶跃应变后长周期在结晶初期的上升，我们提出了一个概念模型，如图2.9所示。在阶跃应变停止后，分子链开始持续的松弛，趋向于回到初始的无规线团状态。与此同时，成核过程也开始发生。这里只考虑应变导致的焓变，不考虑可能出现的预有序等造成的焓变。由于没有非常明确的证据，分子链取向对生长速率的影响也不考虑。在高度取向的情况下，我们假设成核是高度局域化的，即类似于排核或串晶中的成核。因此，长周期可以认为反比于线成核密度。根据模型，随着松弛的进行分子链的变形不断减小，线成核密度不断降低。这种松弛过程可以通过DE理论中的记忆函数来描述。相应的，长周期随着时间延长不断增大，也就是当 $t_1 < t_2$ 有 $L_{t1} < L_{t2}$ 。SAXS得到的长周期是所有片晶平均得到的，因此其随时间也会有所增大。从这个模型出发，长周期可以用下面的式子描述，其中 $N(t)$ 和 $V(t)$ 分别为成核数目和所占体积。

$$L(t) \sim \frac{V(t)}{N(t)} \quad (2.2)$$

Coppola等的微流变理论被证明是一种能够很好地预测结晶动力学的理论。尽管和计算机模拟^[62, 63]相比其省略了一些分子链的结构细节，但由于能够给出具有足够精度的解析表达式，本章中将采用该模型进行建模。建模主要分为下

面三个步骤：1) 原有理论处理的是连续剪切下的稳态，我们首先需要对其进行拓展，以便处理实验中的阶跃应变情况下的成核动力学。2) 引入线性填充的假设，给出核所占体积。3) 利用Matlab程序对实验结果进行拟合。

2.4.1 单位体积成核速率的计算

在微流变理论中，成核速率计算利用的是 Lauritzen- Hoffman 理论，^[64, 65] 如式 (3) 所示

$$\dot{N} = Ck_B T \Delta G \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \exp\left[-\frac{K_n}{T(\Delta G)^n}\right], \quad (2.3)$$

C 为常数, k_B 是玻尔兹曼常数, T 是结晶温度, ΔG 结晶的热力学驱动力, 即无规熔体与晶体之间自由能的差值, E_a 分子链在晶核-熔体界面的扩散活化能. K_n 为常数. 对于原始成核 $n=2$, 二次成核 $n=1$.^[65]

在流动场下熔体自由能升高, 成核时的自由能变化可以用式 (4) 表示:

$$\Delta G = \Delta G_q + \Delta G_f. \quad (2.4)$$

其中 ΔG_q 是静态成核时的自由能变化, 可以通过式 (5) 计算:

$$\Delta G_q = \Delta H_o \left(1 - \frac{T}{T_m}\right), \quad (2.5)$$

ΔH_o 是晶体熔融焓, T_m 是晶体的平衡熔点. ΔG_f 是流动场引起的自由能变化. 需要注意的是流动场诱导结晶是非平衡态的热力学相变过程, 而在自由能变化上加入一项来描述流动场的影响只是一种近似.

如果 ΔG_f 能够得到, 流动场下的单位体积成核速率就能够计算出来. DE 理论结合 IAA 修正被用来计算这一变化. Marrucci 和 Grizzuti 给出的计算结果如下:

$$\Delta G_f = 3ck_B T \int_{-\infty}^t \dot{\mu}(t, t') A[\mathbf{E}(t, t')] dt', \quad (2.6)$$

其中 c 是原始链节 (primitive chain segment) 的体密度, 和缠结点密度相等. 具体计算如下:

$$c = \frac{\rho}{M_e} N_a, \quad (2.7)$$

ρ 是熔体密度, M_e 是缠结点间分子量, N_a 是阿伏伽德罗常数.

DE 理论中的记忆函数给出了熔体在时间 t 时对时间 t' 时施加的外场的保留情况, 表达式如下:

$$\begin{aligned}\mu(t, t') &= \frac{8}{\pi^2} \sum_{p \text{ odd}} \frac{1}{p^2} \exp\left[-\frac{(t-t')p^2}{\tau_d}\right] \\ &= \frac{8}{\pi^2} Y\left(\frac{t-t'}{\tau_d}\right),\end{aligned}\quad (2.8)$$

其中 τ_d 为分子链的终端松弛时间，函数 Y 用来代替有关时间的加和项。

$\mathbf{E}(t, t')$ 定义为 t' 时刻施加应变，到 t 时刻时分子链实际的形变张量，则分子链的自由能变化为 $3k_B T A[\mathbf{E}(t, t')]$ 。在单轴拉伸流场和简单剪切流场下， $\mathbf{E}(t, t')$ 分别等价于拉伸比和剪切应变，因此 $A[\mathbf{E}(t, t')]$ 可被改写为以下形式：

$$A[\mathbf{E}(t, t')] = A[\lambda(t, t')] = A\left[\exp\left(\int_z^t D e dz''\right)\right] \quad (2.9)$$

$$A[\mathbf{E}(t, t')] = A[\gamma(t, t')] = A\left(\int_z^t D e dz''\right). \quad (2.10)$$

其中 $\lambda(t, t')$ 和 $\gamma(t, t')$ 分别为 t' 和 t 时间段内分子链的拉伸比和剪切应变。 De 为 Deborah 数，定义为应变速率与松弛时间的乘积。 z, z' 和 z'' 为无量纲化的时间，定义为时间 t 除以松弛时间。

对于单轴拉伸当拉伸比为 λ 时

$$A(\lambda) = \ln \lambda + \frac{\tan^{-1}(\lambda^3 - 1)^{1/2}}{(\lambda^3 - 1)^{1/2}} - 1, \quad (2.11)$$

对于剪切流场当剪切应变为 γ 时

$$A(\gamma) = \frac{1}{2} \int_0^1 \ln \left[\frac{1 + \gamma^2 x^2 + [x^4(\gamma^4 + 4\gamma^2) - 2\gamma^2 x^2 + 1]^{0.5}}{2} \right] dx. \quad (2.12)$$

以上结果为 Coppola 和 Grizzuti 给出的结果，对于任意流场历史都适用，但其计算起来并不方便。在流动场诱导结晶中很多时候外场施加的时间很短，以避免在过程中引起结构变化。计算时式 2.6 要稍作变化。

考虑下面的情况，即外场在 t' 时刻停止，当 t 时刻去观察体系时，其应变张量如下：

$$A_{relax}(t) = A[\mathbf{E}(t', -\infty)] \cdot \mu(t - t'). \quad (2.13)$$

将式 2.13 对 $t-t'$ 微分我们得到松弛速率：

$$\dot{A}_{relax}(t) = A[\mathbf{E}(t', -\infty)] \cdot \dot{\mu}(t - t'). \quad (2.14)$$

注意松弛的速率只和 $t-t'$ 有关，而和应变在 t 时刻是否停止没有关系。因此对于持续的外场真实的 $A(t)$ 可以用宏观应变张量的计算值减去松弛的贡献得到，如式 2.15 所示：

$$A(t) = A[\mathbf{E}(t, -\infty)] - \int_{-\infty}^t A[\mathbf{E}(t', -\infty)] \cdot \dot{\mu}(t-t') dt'. \quad (2.15)$$

做一变形

$$A[\mathbf{E}(t, -\infty)] = \int_{-\infty}^t A[\mathbf{E}(t, -\infty)] \cdot \dot{\mu}(t-t') dt', \quad (2.16)$$

则式 2.15 可以变为:

$$\begin{aligned} A(t) &= \int_{-\infty}^t \{A[\mathbf{E}(t, -\infty)] - A[\mathbf{E}(t', -\infty)]\} \cdot \dot{\mu}(t-t') dt' \\ &= \int_{-\infty}^t A[\mathbf{E}(t, t')] \cdot \dot{\mu}(t-t') dt', \end{aligned} \quad (2.17)$$

可以看出式 2.17 和前面普适形式的式 2.6 相同。因此阶跃应变下的分子链变形

可以用式 2.18 计算:

$$A(t) = A[\mathbf{E}(t, 0)] - \int_0^t A[\mathbf{E}(t', 0)] \cdot \dot{\mu}(t-t') dt'. \quad (2.18)$$

由于依然涉及到记忆函数的积分, 我们进一步进行简化。考虑应变速率远高于 τ_d^{-1} 的情况, 在阶跃应变下可以认为没有显著的松弛发生。这是一种最简单的情况, 但是实验中经常会碰到。规定外场在 0 时刻停止, 则 t 时刻自由能的变化可以用式 2.19 给出:

$$A(t) = A_0 \cdot \mu(t). \quad (2.19)$$

其中 A_0 为没有松弛的情况下单个原始链节自由能的变化。

利用式 2.19 可以给出阶跃应变下流动场导致的熔体自由能变化。

$$\Delta G_f = 3ck_B T A(t) = \frac{24ck_B T A_0}{\pi^2} Y(t). \quad (2.20)$$

单位体积成核速率可以表示如下:

$$\begin{aligned} \dot{N}_{unit} &= Ck_B T \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) (\Delta G_q + \Delta G_f) \exp\left[-\frac{K_n}{T(\Delta G_q + \Delta G_f)^n}\right] \\ &= C_1 \cdot [1 + C_2 Y(t)] \cdot \exp\left\{-\frac{C_3}{[1 + C_2 Y(t)]^n}\right\}, \end{aligned} \quad (2.21)$$

$$\text{其中 } C_1 = Ck_B T \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \Delta G_q, \quad C_2 = \frac{24ck_B T A_0}{\Delta G_q \pi^2}, \quad C_3 = \frac{K_n}{T(\Delta G_q)^n}. \quad (2.22)$$

成核速率随时间的变化主要由式 (21) 中的指数项决定, 因此前面的线性项被当做常数处理。

$$\dot{N}_{unit}(t) \sim \exp\left\{-\frac{C_3}{[1+C_2Y(t)]^n}\right\}. \quad (2.23)$$

2.4.2 体积变化及长周期的计算

根据模型长周期反比于线成核密度，或者说正比于和所占的空间除以核的数目。核所占的体积可以通过下面的方法估计。假设填充速率保持不变则核占有体积的变化率为：

$$\frac{dV(t)}{dt} = B \cdot [V_0 - V(t)], \quad (2.24)$$

其中 $V(t)$ 和 V_0 分别是 t 时刻占有的体积和体系的总体积。 B 定义为体积填充速率，为一个量纲为 s^{-1} 的常数，反映了结晶动力学的快慢。由式 2.24 可以得到：

$$V(t) = V_0 \cdot [1 - \exp(-Bt)]. \quad (2.25)$$

总的成核速率等于单位体积成核速率和成核体积的乘积，因此核的数目可以通过下面的积分得到：

$$N(t) \sim \int_0^t \exp\left\{-\frac{C_3}{[1+C_2Y(t')]^n}\right\} \cdot \exp(-Bt') dt'. \quad (2.26)$$

结合式 2.25 和 2.26 可以得到长周期随时间的演化：

$$L(t) = L_0 \frac{1 - \exp(-Bt)}{\int_0^t \exp\left\{-\frac{C_3}{[1+C_2Y(t')]^n}\right\} \cdot \exp(-Bt') dt'}. \quad (2.27)$$

其中 L_0 是一个平移因子。

2.4.3 计算值和实验值的比较

在这一部分我们将通过数值拟合来比较理论模型和长周期的实际观测值。在式 2.27 中有 6 个参数，分别是 L_0 , n , B , C_2 , C_3 和 τ_d 。其中 L_0 是一个平移因子， n 在均相成核的情况下固定为 2， C_2 和流动场引起的自由能变化与静态下自由能变化的比值有关，可以通过式 2.22 计算。 C_3 由表面自由能决定，随着结晶条件的不同而改变。 τ_d 尽管可以通过小振幅震荡剪切测量，但一方面由于样品具有一定分散性，另一方面 PEO 容易产生壁滑，这使得测量值只能作为量级的一个参考。最终其中的三个参数 B , C_2 和 τ_d 被作为拟和参数。

我们先来计算一些直接能够得到的参数。取 $\Delta H_0 = 266 \text{ J/m}^3$, ^[66] $T_m = 69 \text{ }^\circ\text{C}$ ，结晶温度 $T = 58 \text{ }^\circ\text{C}$ ，可以得到 $G_q = 8.56 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ 。在式 2.6 中 ΔG_f 的 $3ck_B T = 3\rho RT/M_e = 4.64 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ ， R 为理想气体常数， ρ 为 PEO 熔体的密度 (1.124

g/cm^3) M_e 为缠结点间分子量, 对 PEO 来说是 2000 g/mol 。实验中的 Hencky strain 用的是 1.2, 对应拉伸比 $\lambda=3.32$ 。考虑到高应变速率区的应变速率都远大于 $1/\tau_d$ (<0.1), 这里简化不同速率下初始的链变形都相同。因此 A_0 通过式 2.11 可以得到, 值为 0.435。将数值带入式 2.22

$$C_2 = \frac{24ck_bTA_0}{\Delta G_0\pi^2} = 0.191. \quad (2.28)$$

最后进一步简化 DE 理论中的记忆函数, 只取加和项的前 5 项,

$$\begin{aligned} \mu(t) &= \frac{8}{\pi^2} \sum_{p \text{ odd}} \frac{1}{p^2} \exp\left(-\frac{tp^2}{\tau_d}\right) \\ &= \frac{8}{\pi^2} \left[\exp\left(-\frac{t}{\tau_d}\right) + \frac{1}{9} \exp\left(-\frac{9t}{\tau_d}\right) + \frac{1}{25} \exp\left(-\frac{25t}{\tau_d}\right) + \frac{1}{49} \exp\left(-\frac{49t}{\tau_d}\right) \right]. \end{aligned} \quad (2.29)$$

当所有参数给出之后, 我们使用遍历参数空间的办法对实验数据进行拟合, 选择拟合方差最小的组合作为拟合结果。参数选取范围如下: $10 \leq \tau_d \leq 100 \text{ s}$, 步长为 5 s , $0.001 \leq B \leq 0.5 \text{ s}^{-1}$, 步长为 0.01 , $20 \leq C_3 \leq 50$, 步长为 1 。长周期的拟合结果在图 2.10 中给出。可以看出速率越高, 符合情况越好。最终的参数组合在表 2.1 中列出, 可以近似的认为 $\tau_d=81 \pm 20 \text{ s}$, $C_3=28 \pm 3$ 。

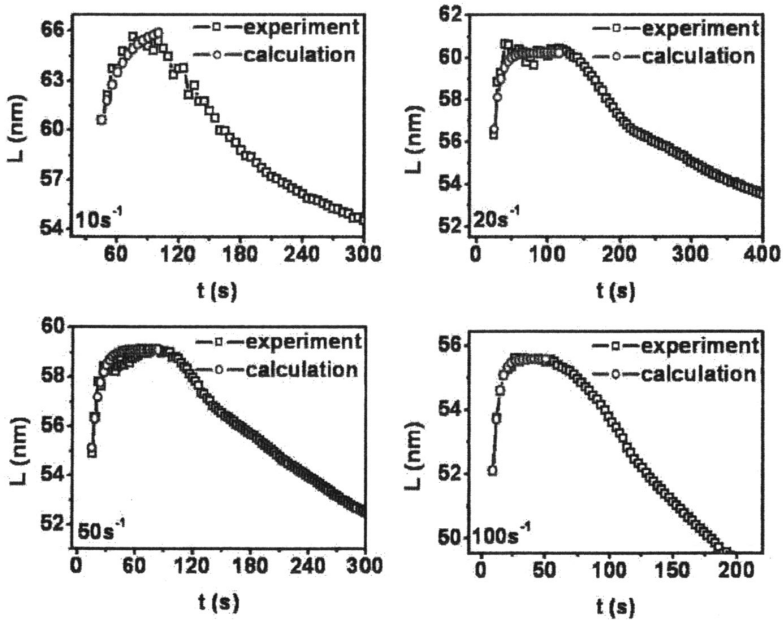


图 2.10 长周期拟合结果和实验值的对比。

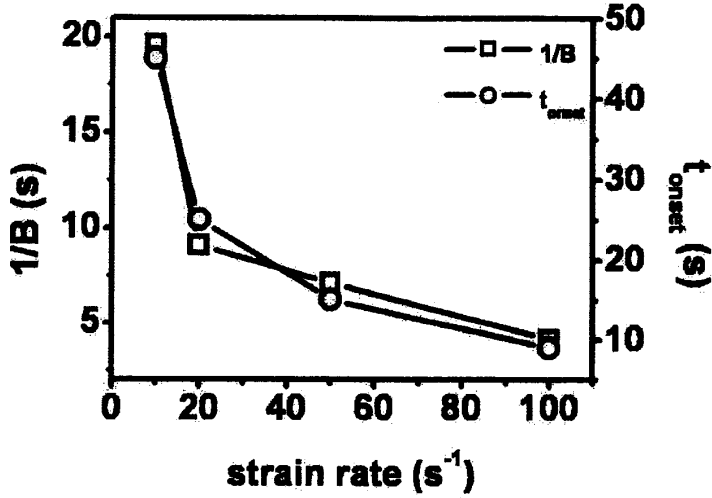


图 2.11 体积填充速率的倒数和散射峰出现的时间对比。

表 2.1 不同应变速率时的拟合参数组合。

Strain rate (s ⁻¹)	τ_d (s)	B (s ⁻¹)	C_3
100	85	0.24	31
50	100	0.14	26
20	80	0.11	30
10	60	0.06	27

拟合的松弛时间在 60-100 s 之间，这和小振幅震荡剪切的结果在量级上符合。对于体积填充速率 B ，由于假设其反映了结晶动力学的快慢，我们比较了 $1/B$ 与散射峰出现的时间。可以看出二者之间具有明显的正相关性，这在一定程度上说明了模型的合理性。在建模时我们假设不同应变速率下的分子链变形完全一致，这会导致相同的结晶行为。通过引入参数 B ，我们将应变速率对结晶的影响包含进来。这不仅使 B 的物理意义更为明确，也解释了拟合过程中 B 所具有的主导地位。

C_3 和核的表面自由能相关。取 C_3 的拟合值的平均 28，则由 $K_2 = 32\sigma^2\sigma_e/k_B\rho^2$ 可以得到 $\sigma^2\sigma_e = 3.70 \times 10^2 \text{ erg}^3/\text{cm}^6$ 。而取静态下的测量值 $\sigma = 10.6 \text{ erg}/\text{cm}^2$ ， $\sigma_e = 22.4 \text{ erg}/\text{cm}^2$ 可以得到 $\sigma^2\sigma_e = 2.52 \times 10^3 \text{ erg}^3/\text{cm}^6$ 。^[67] 可以很明显的看出，拟合得到的表面自由能值小了很多，这与流动场导致动力学的加速一致。表面自由能的减小可以认为是由于流动场使分子链取向，从而导致熔体和晶体中分子链构象差异减小所致。

2.5 小结

利用小角 X 射线散射研究了拉伸诱导的 PEO 结晶, 给出了取向条件下链松弛对结晶的影响。实验上发现在低应变速率下长周期单调下降, 而在高应变速率下 ($>10 \text{ s}^{-1}$) 长周期在结晶初期经历一段上升后到达一平台, 最后再次下降。为了解释结晶初期长周期的上升, 我们提出了一个局域化的成核模型。在高取向的情况下, 形成的密集的晶核沿着拉伸方向排列。随着松弛的进行, 成核线密度逐渐降低, 这导致核与核之间距离逐渐增大。从时间平均来看, 长周期会有一个上升。为了定量解释实验结果, 原有的微流变模型被拓展到阶跃应变的情况来进行建模。拟合结果与实验观测的长周期演化以及动力学符合较好。同时, 拟合出的晶体表面自由能远低于静态下的数值, 这可能是流动场下成核动力学加快的原因之一。

参考文献

- [1] Kumaraswamy G, Kornfield J A, Yeh F J, et al. 2002. Shear-enhanced crystallization in isotactic polypropylene. 3. Evidence for a kinetic pathway to nucleation[J]. *Macromolecules*, 35(5): 1762-1769.
- [2] Janeschitz-Kriegl H, Ratajski E, Stadlbauer M. 2003. Flow as an effective promotor of nucleation in polymer melts: A quantitative evaluation[J]. *Rheologica Acta*, 42(4): 355-364.
- [3] Seki M, Thurman D W, Oberhauser J P, et al. 2002. Shear-mediated crystallization of isotactic polypropylene: The role of long chain-long chain overlap[J]. *Macromolecules*, 35(7): 2583-2594.
- [4] Hsiao B S, Yang L, Somani R H, et al. 2005. Unexpected shish-kebab structure in a sheared polyethylene melt[J]. *Physical Review Letters*, 94(11).
- [5] Somani R H, Hsiao B S, Nogales A, et al. 2001. Structure development during shear flow induced crystallization of i-PP: In situ wide-angle X-ray diffraction study[J]. *Macromolecules*, 34(17): 5902-5909.
- [6] Sun X, Li H, Wang J, et al. 2006. Shear-induced interfacial structure of isotactic polypropylene (iPP) in iPP/fiber composites[J]. *Macromolecules*, 39(25): 8720-8726.
- [7] Pennings A J, Kiel A M. 1965. Fractionation of polymers by crystallization from solution. 3. On morphology of fibrillar polyethylene crystals grown in solution[J]. *Kolloid-Zeitschrift and Zeitschrift Fur Polymere*, 205(2): 160-162.

- [8] Keller A, Machin M. 1967. Oriented crystallization in polymers[J]. *Journal of Macromolecular Science - Physics*, 1(1): 41-91.
- [9] Mackley M R, Keller A. 1975. Flow induced polymer-chain extension and its relation to fibrous crystallization[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society A-Mathematical Physical and Engineering Sciences*, 278(1276): 29-66.
- [10] Odell J A, Keller A, Miles M J. 1985. Assessment of molecular connectedness in semi-dilute polymer-solutions by elongational flow[J]. *Polymer*, 26(8): 1219-1226.
- [11] Smook J, Pennings A. 1984. Elastic flow instabilities and shish-kebab formation during gel-spinning of ultra-high molecular weight polyethylene[J]. *Journal of Materials Science*, 19(1): 31-43.
- [12] Pennings A J, Mark J M a A, Booij H C. 1970. Hydrodynamically induced crystallization of polymers from solution:II. The effect of secondary flow[J]. *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere*, 236(2): 99-111.
- [13] Yan T Z, Zhao B J, Cong Y H, et al. 2010. Critical strain for shish-kebab formation[J]. *Macromolecules*, 43(2): 602-605.
- [14] Dukovski I, Muthukumar M. 2003. Langevin dynamics simulations of early stage shish-kebab crystallization of polymers in extensional flow[J]. *Journal of Chemical Physics*, 118(14): 6648-6655.
- [15] Li L B, De Jeu W H. Flow-induced mesophases in crystallizable polymers [M]//Abe A. *Interphases and Mesophases in Polymer Crystallization II*. Berlin; Springer-Verlag Berlin. 2005: 75-120.
- [16] An H, Zhao B, Ma Z, et al. 2007. Shear-induced conformational ordering in the melt of isotactic polypropylene[J]. *Macromolecules*, 40(14): 4740-4743.
- [17] Alfonso G C, Scardigli P. 1997. Melt memory effects in polymer crystallization[J]. *Macromolecular Symposia*, 118(1): 323-328.
- [18] Cavallo D, Azzurri F, Balzano L, et al. 2010. Flow memory and stability of shear-induced nucleation precursors in isotactic polypropylene[J]. *Macromolecules*, 43(22): 9394-9400.
- [19] Martins J A, Zhang W, Brito A M. 2010. Origin of the melt memory effect in polymer crystallization[J]. *Polymer*, 51(18): 4185-4194.
- [20] Imai M, Mori K, Mizukami T, et al. 1992. Structural formation of poly (ethylene terephthalate) during the induction period of crystallization: 1. Ordered structure appearing before crystal nucleation[J]. *Polymer*, 33(21): 4451-4456.
- [21] Imai M, Kaji K, Kanaya T. 1993. Orientation fluctuations of poly(ethylene-

- terephthalate) during the induction period of crystallization[J]. *Physical Review Letters*, 71(25): 4162-4165.
- [22] Olmsted P D, Poon W C K, Mcleish T C B, et al. 1998. Spinodal-assisted crystallization in polymer melts[J]. *Physical Review Letters*, 81(2): 373-376.
- [23] Heeley E L, Maidens A V, Olmsted P D, et al. 2003. Early stages of crystallization in isotactic polypropylene[J]. *Macromolecules*, 36(10): 3656-3665.
- [24] Zhang X H, Wang Z G, Muthukumar M, et al. 2005. Fluctuation-assisted crystallization: In a simultaneous phase separation and crystallization polyolefin blend system[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 26(16): 1285-1288.
- [25] Gee R H, Lacevic N, Fried L E. 2006. Atomistic simulations of spinodal phase separation preceding polymer crystallization[J]. *Nature Materials*, 5(1): 39-43.
- [26] Balzano L G, Rastogi S, Peters G W M. 2009. Crystallization and precursors during fast short-term shear[J]. *Macromolecules*, 42(6): 2088-2092.
- [27] Hayashi Y, Matsuba G, Zhao Y F, et al. 2009. Precursor of shish-kebab in isotactic polystyrene under shear flow[J]. *Polymer*, 50(9): 2095-2103.
- [28] Somani R H, Yang L, Hsiao B S, et al. 2005. Shear-induced molecular orientation and crystallization in isotactic polypropylene: Effects of the deformation rate and strain[J]. *Macromolecules*, 38(4): 1244-1255.
- [29] Kumaraswamy G, Issaian A M, Kornfield J A. 1999. Shear-enhanced crystallization in isotactic polypropylene. 1. Correspondence between in situ rheo-optics and ex situ structure determination[J]. *Macromolecules*, 32(22): 7537-7547.
- [30] Panine P, Di Cola E, Sztucki M, et al. 2008. Early stages of polymer melt crystallization[J]. *Polymer*, 49(3): 676-680.
- [31] Kraack H, Deutsch M, Sirota E B. 2000. n-Alkane homogeneous nucleation: Crossover to polymer behavior[J]. *Macromolecules*, 33(16): 6174-6184.
- [32] Allegra G, Meille S V. Pre-crystalline, high-entropy aggregates: A role in polymer crystallization? [M]//Allegra G. *Interphases and Mesophases in Polymer Crystallization III*. Berlin; Springer-Verlag Berlin. 2005: 87-135.
- [33] Milner S T. 2011. Polymer crystal-melt interfaces and nucleation in polyethylene[J]. *Soft Matter*, 7(6): 2909-2917.
- [34] Elmoumni A, Gonzalez-Ruiz R A, Coughlin E B, et al. 2005. Isotactic poly(propylene) crystallization: Role of small fractions of high or low molecular weight polymer[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 206(1): 125-134.
- [35] Heeley E L, Fernyhough C M, Graham R S, et al. 2006. Shear-induced

- crystallization in blends of model linear and long-chain branched hydrogenated polybutadienes[J]. *Macromolecules*, 39(15): 5058-5071.
- [36] Matsuba G, Sakamoto S, Ogino Y, et al. 2007. Crystallization of polyethylene blends under shear flow. Effects of crystallization temperature and ultrahigh molecular weight component[J]. *Macromolecules*, 40(20): 7270-7275.
- [37] Keum J, Burger C, Hsiao B, et al. Synchrotron X-ray scattering studies of the nature of shear-induced shish-kebab structure in polyethylene melt [M]. 2005: 114-126.
- [38] Hashimoto T, Murase H, Ohta Y. 2010. A new scenario of flow-induced shish-kebab formation in entangled polymer solutions[J]. *Macromolecules*, 43(16): 6542-6548.
- [39] Kimata S, Sakurai T, Nozue Y, et al. 2007. Molecular basis of the shish-kebab morphology in polymer crystallization[J]. *Science*, 316(5827): 1014-1017.
- [40] Zhao B, Li X, Huang Y, et al. 2009. Inducing crystallization of polymer through stretched network[J]. *Macromolecules*, 42(5): 1428-1432.
- [41] Tapadia P, Wang S Q. 2004. Nonlinear flow behavior of entangled polymer solutions: Yieldlike entanglement-disentanglement transition[J]. *Macromolecules*, 37(24): 9083-9095.
- [42] Tapadia P, Wang S Q. 2006. Direct visualization of continuous simple shear in non-newtonian polymeric fluids[J]. *Physical Review Letters*, 96(1).
- [43] Boukany P E, Tapadia P, Wang S Q. 2006. Interfacial stick-slip transition in simple shear of entangled melts[J]. *Journal of Rheology*, 50(5): 641-654.
- [44] Wang S Q, Ravindranath S, Boukany P, et al. 2006. Nonquiescent relaxation in entangled polymer liquids after step shear[J]. *Physical Review Letters*, 97(18).
- [45] Fang Y Y, Wang G L, Tian N, et al. 2011. Shear inhomogeneity in poly(ethylene oxide) melts[J]. *Journal of Rheology*, 55(5): 939-949.
- [46] Nakamura K, Katayama K, Amano T. 1973. Some aspects of nonisothermal crystallization of polymers. II. Consideration of the isokinetic condition[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 17(4): 1031-1041.
- [47] Ito H, Minagawa K, Takimoto J, et al. 1996. Effect of pressure and shear stress on crystallization behaviors in injection molding[J]. *International Polymer Processing*, 11(4): 363-368.
- [48] Tanner R I. 2002. A suspension model for low shear rate polymer solidification[J]. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 102(2): 397-408.

- [49] Doufas A K, Mchugh A J, Miller C. 2000. Simulation of melt spinning including flow-induced crystallization - Part I. Model development and predictions[J]. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 92(1): 27-66.
- [50] Mykhaylyk O O, Chambon P, Graham R S, et al. 2008. The specific work of flow as a criterion for orientation in polymer crystallization[J]. *Macromolecules*, 41(6): 1901-1904.
- [51] Mykhaylyk O O, Chambon P, Impradice C, et al. 2010. Control of structural morphology in shear-induced crystallization of polymers[J]. *Macromolecules*, 43(5): 2389-2405.
- [52] Kim K H, Isayev A I, Kwon K. 2005. Flow-induced crystallization in the injection molding of polymers: A thermodynamic approach[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 95(3): 502-523.
- [53] Zinet M, El Otmani R, Boutaous M, et al. 2010. Numerical modeling of nonisothermal polymer crystallization kinetics: flow and thermal effects[J]. *Polymer Engineering and Science*, 50(10): 2044-2059.
- [54] Steenbakkers R J A, Peters G W M. 2011. A stretch-based model for flow-enhanced nucleation of polymer melts[J]. *Journal of Rheology*, 55(2): 401-433.
- [55] Bushman A C, Mchugh A J. 1996. A continuum model for the dynamics of flow-induced crystallization[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 34(14): 2393-2407.
- [56] Zheng R, Kennedy P K. 2004. A model for post-flow induced crystallization: General equations and predictions[J]. *Journal of Rheology*, 48(4): 823-842.
- [57] Titomanlio G, Lamberti G. 2004. Modeling flow induced crystallization in film casting of polypropylene[J]. *Rheologica Acta*, 43(2): 146-158.
- [58] Marrucci G, Grizzuti N. 1983. The free-energy function of the Doi-Edwards theory - analysis of the instabilities in stress-relaxation[J]. *Journal of Rheology*, 27(5): 433-450.
- [59] Coppola S, Grizzuti N, Maffettone P L. 2001. Microrheological modeling of flow-induced crystallization[J]. *Macromolecules*, 34(14): 5030-5036.
- [60] Stribeck N, Nochel U, Almendarez Camarillo A, et al. 2007. SAXS study of oriented crystallization of polypropylene from a quiescent melt[J]. *Macromolecules*, 40(13): 4535-4545.
- [61] Talibuddin S, Runt J, Liu L-Z, et al. 1998. Microstructure development and crystallization of poly(ethylene oxide) and melt-miscible PEO blends[J].

Macromolecules, 31(5): 1627-1634.

[62] Graham R S, Olmsted P D. 2009. Coarse-grained simulations of flow-induced nucleation in semicrystalline polymers[J]. Physical Review Letters, 103(11).

[63] Graham R S, Olmsted P D. 2010. Kinetic Monte Carlo simulations of flow-induced nucleation in polymer melts[J]. Faraday Discussions, 144: 71-92.

[64] Lauritzen J I, Hoffman J D. 1960. Theory of formation of polymer crystals with folded chains in dilute solution[J]. Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A-Physics and Chemistry, 64(1): 73-102.

[65] Ziabicki A. 1996. Crystallization of polymers in variable external conditions .2. Effects of cooling in the absence of stress and orientation[J]. Colloid and Polymer Science, 274(8): 705-716.

[66] Pielichowska K, Pielichowski K. 2010. Crystallization behaviour of PEO with carbon-based nanonucleants for thermal energy storage[J]. Thermochemica Acta, 510(1-2): 173-184.

[67] Cheng S Z D, Chen J H, Janimak J J. 1990. Crystal-growth of intermediate molecular mass poly(ethylene oxide) fractions from the melt[J]. Polymer, 31(6): 1018-1024.

第三章 链拉伸松弛驱动的长周期演化

3.1 引言

由于使用中的高分子有三分之二都是结晶性的，因此工业上对高分子的结晶过程非常感兴趣。更为重要的是结晶行为的改变能够影响最终产品的使用性能。^[1-7]这种潜在的可能性，即利用受控的结晶过程直接调控产品性能，一直以来都受到极大的关注。另一方面，高分子结晶在学术上也非常重要。因为高分子的长链特性，其结晶过程相对于小分子非常缓慢。这种缓慢的结晶过程为我们观察结晶过程，特别是结晶初期的结构变化，提供了很大的便利。这些信息不仅对高分子非常重要，对于小分子的结晶也有很重要的参考价值。由于小分子极快的结晶动力学以及更小的晶核尺寸，^[8-10]这些信息通常难以直接获得。显而易见，对高分子结晶的研究非常重要，而其意义也远远超过高分子学科本身。

流动场诱导结晶在 高分子结晶的研究中占据了非常大的比例，这是因为实际加工过程中流动场不可避免。在施加流场后分子链的构象会发生改变，这引起最终性能的差异。经过几十年的研究，一般认为流动场下分子链会发生取向和拉伸，导致晶体形态从取向片晶到串晶的转变。^[11-28]这种描述勾勒出分子链变形与结晶行为变化的粗略关系。在理论方面，一些可给出预测性结果的模型已经被提出，展示出良好的发展趋势。^[29-32]然而当考虑晶体形貌时，经验性的假设还是必须引入。在所有已取得的成绩中，链松弛导致的结晶的动态特性长期以来都受到忽视。在结晶初期，分子链松弛和成核生长同时发生，二者必然具有某种耦合。这种耦合使得结晶不仅仅依赖于温度，还取决于随时间变化的分子链变形。尽管如此，由于过去近二十年串晶生成的研究一直占据着主导地位，高分子结晶的动态特性在一直被掩盖着。这一问题需要更多的关注。

由于其独特的晶体结构，串晶结构内禀的掩盖了结晶的动态特性。串晶结构 (shish-kebab) 最早在搅拌的聚乙烯溶液中发现，^[33]随后在熔体中也观察到类似的结构。^[34]在其发现后不久，串晶中心的晶核被证明是伸直链晶体组成，相比附生生长的片晶 kebab，其具有更高的热稳定性。^[35, 36]结构形成过程被分为以下两步，首先伸直链晶体的串核生成，然后折叠链片晶附生在串核上。^[37, 38]附生的位点由串核上提供的位置决定，不随时间变化。在高温下，串核会发生部分的熔融和松弛，然而降低温度之后片晶附生的位置依然由串核决定。^[12, 28, 39, 40]显然，片晶排布的动态变化被这种两步的结构生成过程所阻碍。

在取向片晶的形成过程中结晶的动态特性可以表现的非常明显，然而这方面的报道却几乎没有。在取向的层叠片晶中，晶体之间由柔软的非晶区相连，而不是固化的伸直链晶核。这种情况下，不论是非晶区的链变形还是链松弛都会影响片晶间的相对位置，导致不同的结构演化过程。在上一章中，我们已经描述了链取向松弛导致的成核密度的改变，^[41]然而链拉伸情况下的结构演化改变还没有给出。在流动场诱导结晶的实验中，为了确保链拉伸的发生，一般选择的应变速率都高于 Rouse 松弛时间的倒数。^[14, 19, 42-44]然而，这种方法很难给出分子链拉伸的程度。只有当有球晶到串晶的转变发生时才能够判定足够强的链拉伸已经发生。相对的，链拉伸的发生并不意味着一定会有串晶结构生成，因为必须达到一定的临界值才行。^[45]这种情况下，在临界应变之前的瞬时结构演化往往被忽视。商用流变仪对于检测分子链变形比较有效，^[46]然而其难以和原位结构检测联用，只能配合离线的结构检测。这使得临界应变以下时的一些瞬时结构变化不能被跟踪。为了跟踪这些变化，将流变手段和原位结构检测结合起来就十分必要。

在本章中将介绍链拉伸发生的情况下拉伸诱导的 PEO 结晶。利用自制的伸展流变装置实现了结构检测和流变检测的结合。实验发现在大应变区力学曲线出现明显的应变硬化现象，这意味着分子链拉伸的发生。然而小角 X 射线散射上并没有串晶的信号出现。从结晶动力学看，随着应变增大半结晶时间连续的下降，并没有发生二次的加速。这也说明没有串晶生成。长周期的演化在应变硬化前后出现截然不同的时间演化。这些结果首次给出了弱链拉伸情况下的瞬时结构演变。

3.2 实验部分

3.2.1 样品表征与后处理

使用的PEO样品和第二章中完全相同。表征过程不再详述，主要参数如下：重均分子量 $M_w=1070$ kg/mol，多分散系数为1.4。熔点为66.2 °C。Rouse松弛时间估计为0.05 s。后处理方法与第二章相同，最终使用样品尺寸为30×20×1 mm³的片。

3.2.2 实验装置

实验所用的拉伸装置和第二章中类似，原理如图3.1所示，得到的应变为 Hencky strain。^[47]改动之处在于更换了电机和传感器。传感器的动态测量范围

为8000 转/分钟，完全覆盖了实验的需要。电机采用功率更低的Maxon无刷电机，启动时对传感器冲击更小。这样得到的力学曲线真实度更高，然而最大的应变速率则下降到 25 s^{-1} 。同时加速过程需要95 ms，对整个拉伸过程（小于260 ms）影响较大。这阻碍了进一步的定量分析，因此本章中将只就链拉伸与长周期变化的定性关联做讨论。

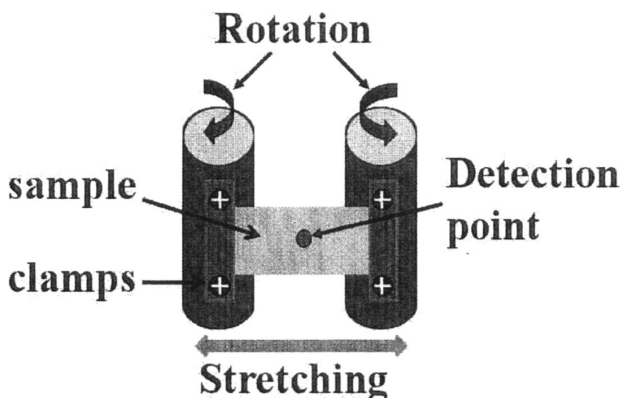


图 3.1 拉伸装置示意图。

拉伸装置的温度测量也做了一些改进。在前面的工作中样品的温度通过放置在样品表面附近的铂电阻温度传感器测量。由于二者之间依然存在一定的空气段，温度的测量可能会出现偏差。为了对可能的误差进行标定，我们利用粘在样品上的温度传感器和控温传感器的读数进行比较。控温传感器和样品表面的传感器的读数同时被记录，二者之间表现出线性关系。通过标定控制温度被转化为样品的实际温度。本实验中使用的温度为 $62\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

3.2.3 实验流程

拉伸前PEO样品首先被加热到 $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持10 min，以便消除先前的热历史。随后以 $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度降温至结晶温度 $62\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，当温度到达后立刻开始拉伸。拉伸时保持控制应变速率为 25 s^{-1} 不变，应变从1.0到4.0。加热过程中装置中通入氮气，一方面使温度更均匀，另一方面防止样品的氧化。温度波动被控制在 $\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以内。拉伸结束后立刻开始小角X射线散射的采集。

小角X射线散射在上海同步辐射光源BL16b线站进行。实验所用波长为 0.154 nm ，样品到探测器距离为 5300 mm 。探测器使用的是Mar165 CCD，其包含 2048×2048 个像素点，每个像素点大小为 $80\text{ }\mu\text{m}$ 。数据处理使用的软件Fit2d由欧洲同步辐射光源（ESRF）免费提供。定义 $q=4\pi\sin\theta/\lambda$ ，其中 2θ 为散射角。通过积分给出散射强度 I - q 的关系，称为一维散射曲线。下面所有给出的一维曲线

都经过Lorentz修正。

3.3 实验结果

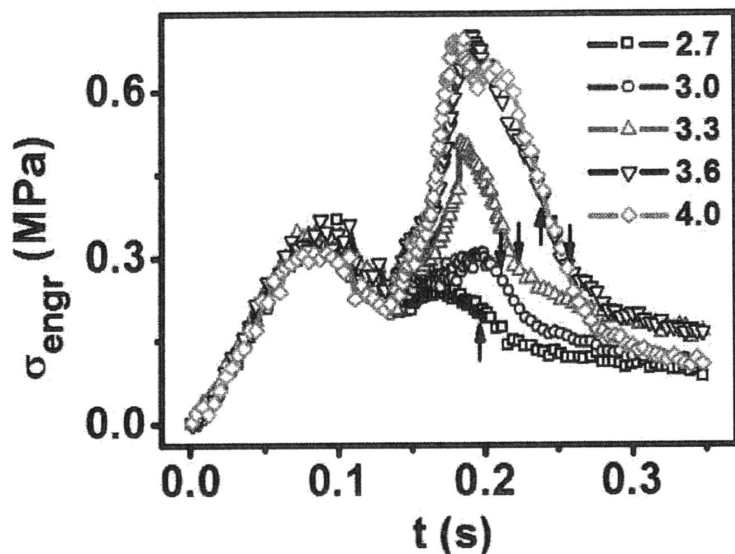


图 3.2 25 s^{-1} 下的工程应力-应变曲线，应变从2.7增加到4.0。

最大的五个应变的工程应力-应变曲线在图3.2中给出。应力首先以近乎线性的方式增加，经过一个大约在0.34 MPa的极大值。这个应力极大值一般认为是样品拉伸过程中横截面积减小引起的。在应变2.0到2.3之间表观应力再次上升，这是由于样品通过夹片时力臂上升导致的。在这之后应力再次下降。整个演化趋势是高分子熔体在自制伸展流变仪上典型的应力响应，应变2.7的结果可以作为代表。进一步增大应变明显的应变硬化现象出现，应力的最大值达到了0.69 MPa。拉伸过程中的结晶被认为是引起应变硬化的原因，这将在后面做详细分析。在应变硬化段，应力-应变曲线的斜率随着预设的应变值增大而增大，显示出电机减速过程对应力测量的影响。应力曲线第二个极大值的出现也被归因于样品横截面积的减小，因为减速过程在应力下降之前很久就已发生。其它小应变的应力-应变曲线为了简洁起见在这里省略掉。

根据应变硬化是否发生可以把整个应变区域划分为大应变区和小应变区。有趣的是，在这两个应变区域里结晶行为也有很大差异。作为大应变区域的代表，应变4.0的结果将首先给出，如图3.3所示。

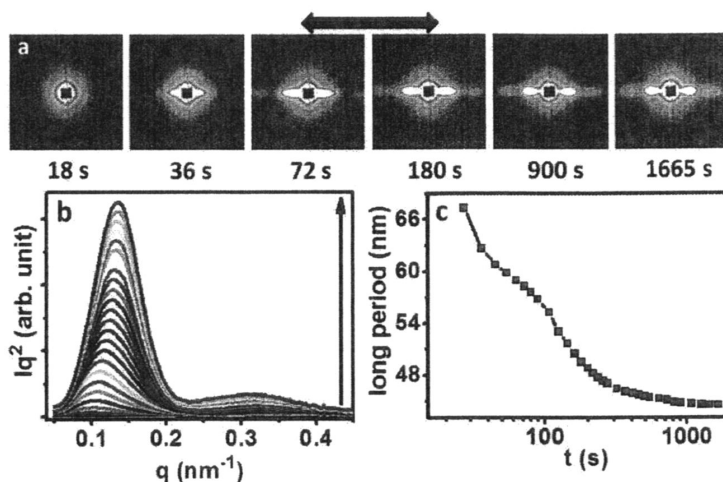


图 3.3 (a) 应变速率为 25 s^{-1} , 应变为 4.0 时的二维小角 X 射线散射花样。拉伸方向为水平方向, 如图中箭头所示。(b) 一维散射强度曲线。(c) 结晶过程中的长周期演化。

二维的小角 X 射线散射花样在图 3.3a 中给出。赤道方向（垂直于拉伸方向）没有尖锐的 streak 信号出现, 这说明没有串晶结构的生成。水平方向上散射信号首先表现出类似于 streak 的细长信号, 这是由于结晶初期片晶周期不完善导致的。^[48] 随着结晶时间的延长, 散射信号逐渐向高 q 区移动, 散射花样也变为具有明显散射极大的拉长的球形。明确的散射极大的出现来源于片晶周期性的完善。相应的一维散射曲线在图 3.3b 中给出。可以看出散射峰持续的向高 q 区移动。长周期随时间的演化在图 3.3c 中给出。趋势上长周期保持了单调的下降, 然而下降在 80 s 附近似乎有所减慢, 随后在 100 s 后再次快速下降。

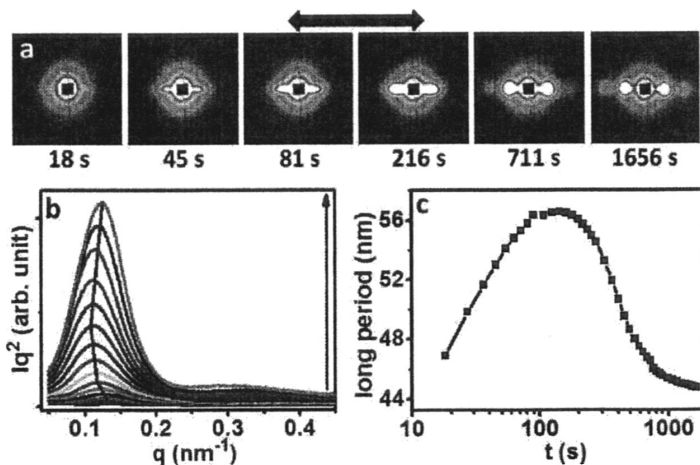


图 3.4 (a) 应变速率为 25 s^{-1} , 应变为 2.4 时的二维小角 X 射线散射花样。拉伸方向为水平方向, 如图中箭头所示。(b) 一维散射强度曲线。(c) 结晶过程中的长周期演化。

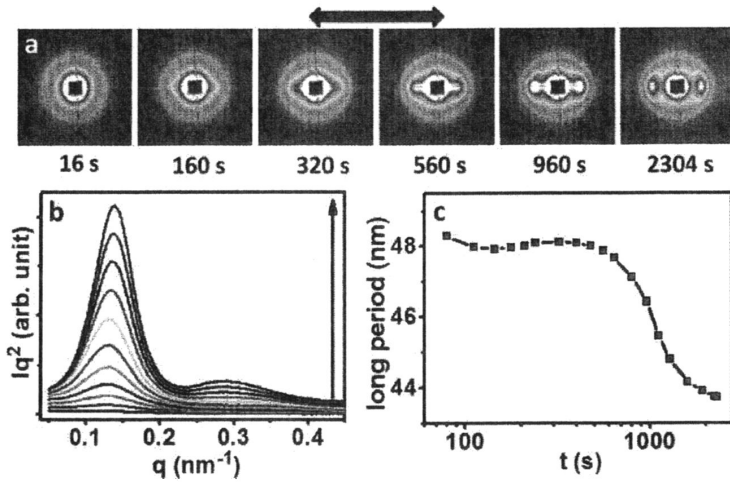


图 3.5 (a) 应变速率为 25 s^{-1} , 应变为 1.0 时的二维小角 X 射线散射花样。拉伸方向为水平方向, 如箭头所示。(b) 一维散射强度曲线。(c) 结晶过程中的长周期演化。

应变 2.4 和 1.0 的结果被挑选出来作为小应变区结果的代表。对于应变 2.4, 开始时散射花样为靠近 beamstop 的两个散射点, 其强度随时间延长而增加。最终散射花样变为具有明显散射极大的球形花样, 这意味着取向的层叠片晶出现。同时散射极大值的位置也逐渐向高 q 区移动。一维散射曲线在图 3.4b 中给出。可以看出在结晶初期散射峰迅速向低 q 区移动。随着时间延长这种峰位移动逐渐变慢。最终, 散射峰再次向高 q 区移动, 这与散射花样后期的变化一致。长周期随时间的演化在图 3.4c 中给出。长周期在结晶开始后先快速增加, 在大约 90 s 时达到一平台。在约 200 s 后, 长周期开始单调下降, 这对应着片晶内插的发生。整个演化趋势与上一章中结果类似, 因此认为取向松弛导致的线成核密度的下降是长周期初期变化的原因。对于应变 1.0, 长周期在开始的 600 s 内基本没有变化, 而后开始单调下降。这和应变 2.4 的情况看起来有所不同。考虑到应变 1.0 时相对缓慢的结晶动力学, 这种差异性可以被归因于结晶初期相对较低的结晶度导致的散射峰的消失。

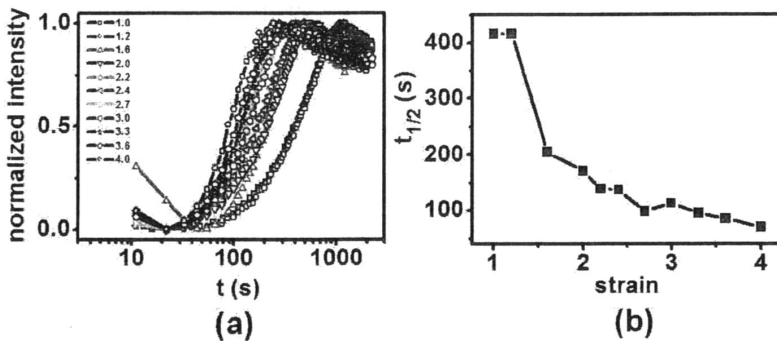


图 3.6 (a) 不同应变下的归一化的积分强度曲线。(b) 半结晶时间随应变的变化。

不同应变下归一化的积分强度曲线在图3.6a中给出。积分强度曲线通过加和整个测量范围内的一维散射强度得到，计算方法在公式3.1中给出。所有的积分强度曲线通过式3.2归一化，其中 $I_{int}(\max)$, $I_{int}(\min)$, $I_{int}(t)$ 分别是最大积分强度、最小积分强度和 t 时刻的积分强度。

$$I_{int} = \int_{q_{min}}^{q_{max}} I(q)q^2 dq \quad (3.1)$$

$$\text{Normalized intensity} = \frac{I_{int}(t) - I_{int}(\min)}{I_{int}(\max) - I_{int}(\min)} \quad (3.2)$$

在所有研究的应变下，积分强度都首先快速上升，然后出现相对缓慢的下降。随着应变增加，积分强度曲线向更短时间的方向移动，然而其幅度逐渐减小。定义半结晶时间为积分强度达到最大值一半的时间。不同应变的半结晶时间在图3.6b中给出。随着应变增加半结晶时间平滑的减小，没有出现任何加速的迹象，即使是在强烈的应变硬化发生之后。注意这里定义的半结晶时间会高估整个结晶动力学。

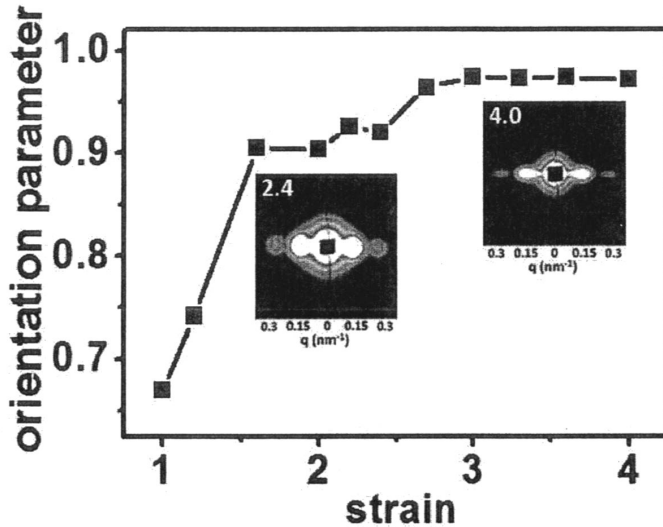


图 3.7 不同应变下的取向度参数。应变2.4和4.0的二维散射花样的加入是为了直观的看出取向度的变化。

为了找出应变硬化对结晶的影响，不同应变下片晶的最终取向在图3.7中给出。片晶取向的表征用的是Herman取向度参数 f ，其定义如下：

$$f = \frac{3\langle \cos^2 \varphi \rangle - 1}{2} \quad (3.3)$$

其中 φ 定义为参考方向（拉伸方向）和片晶法向之间的夹角。因此当所有片晶沿

拉伸方向排列时 $f=1$ ，无规取向时 $f=0$ ，垂直于拉伸方向时 $f=-0.5$ 。

从图3.7可以看出取向度在应变从1.0 到1.6 时迅速增加，很快达到第一个平台值0.91。当应变超过2.7 后，取向度再次上升并到达第二个平台值0.97。二者数值上的差异并不大。为了更清楚地表现出取向度的增加，应变2.4 和4.0的二维散射花样被作为插图加入图3.7。可以看出，应变4.0时散射信号更为集中的分布在水平方向，也就是拉伸方向。这说明生成的片晶取向程度的确更高。取向度的进一步上升说明应变硬化的发生使片晶的空间排布发生了改变，这类似于固体拉伸中晶体的二次取向。

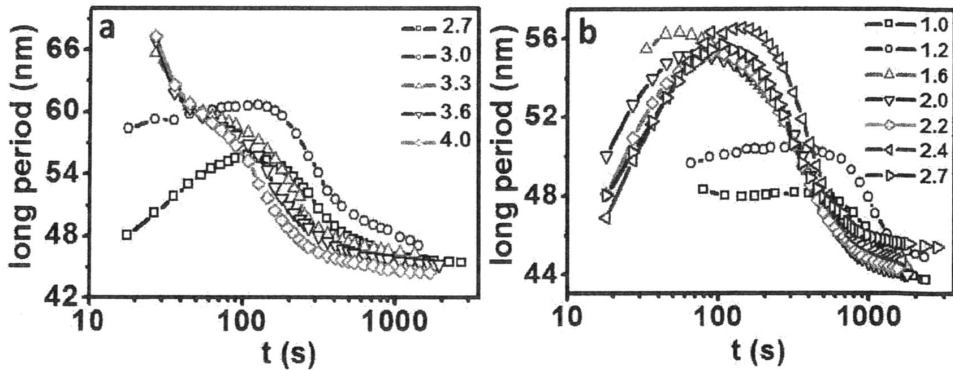


图 3.8 不同应变下的长周期时间演化。(a) 大应变区域，包含应变3.0,3.3,3.6和4.0。

为了方便比较，应变2.7的结果作为小应变区的代表也放在图中。(b) 小应变区域，包含应变1.0,1.2,1.6,2.0,2.2,2.4和2.7。

不同应变下的长周期演化在图3.8中进行了汇总。在讨论长周期的时间演化之前，需要指出的是不同应变下最终的长周期基本一致，波动在2 nm以内。这说明最终的长周期是由温度决定的。

大应变区域的长周期演化在图3.8a中给出。当应变大于3.3时长周期从初始值约67 nm开始单调的下降。应变越大，这种下降越快。在80 s附近，长周期的下降有所减慢。应变越小，这种减慢越明显。与之相对，应变2.7时长周期在结晶初期从48 nm增加到56 nm。这种演化趋势的变化与应变硬化的发生具有明显的对应关系。对于应变3.0，长周期在最初的170 s内缓慢的从57 nm增加到61 nm，然后开始下降。这种介于中间的长周期数值以及微小的长周期上升表现出一种介于明显应变硬化和没有应变硬化之间的状态。这也与其应力响应上只有微弱的应变硬化相符合。

小应变区的长周期演化在图3.8b中给出。直观地看似乎存在两种不同的演化方式。当应变大于1.6时，长周期在结晶初期上升，随后到达一短暂的平台，最后下降。而对于更小的应变，长周期信号出现较晚。时间演化上则经历一较

长的平台期，最后也发生下降。这种差异性被归结于缓慢的结晶动力学，即初始的长周期上升由于结晶度太低而无法观测到。

3.4 讨论

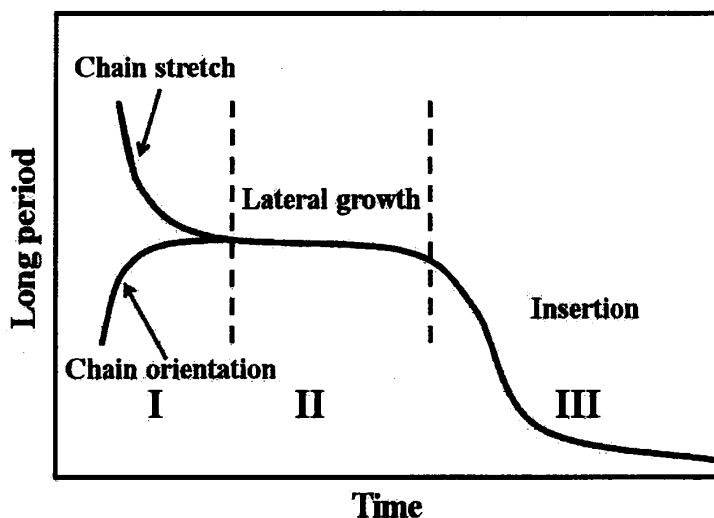


图 3.9 长周期演化分区示意图。

在本章中应变硬化对 PEO 结晶的影响通过结合同步辐射小角 X 射线散射和伸展流变进行了研究。主要的实验结果总结如下：1) 在大应变区域应变硬化现象发生。2) 长周期演化可以划分为三个阶段，如图 3.9 所示。在阶段 I，链松弛引起的片晶相对位置的改变导致长周期发生增大或者减小。在阶段 II，侧向生长主导结晶过程，长周期没有明显的变化。在阶段 III，片晶的内插发生，长周期开始单调下降。需要注意的是并不是所有的阶段都能够在一次实验中观察到，这在后面会有详细说明。最终的长周期在不同应变下只发生了约 2 nm 的变化，这似乎表明长周期主要是由温度决定的。3) 结晶动力学随着应变增大而加快，然而没有观察到与串晶生成相关的二次加速过程。4) 取向度在经历了初始的快速增加后达到一平台。在应变硬化发生后，取向度再次增加并达到新的平台值。综合这些结果可以看出，应变硬化与结晶行为的变化有着密切的联系。这些现象背后的物理过程将是下面讨论的重点。

应变硬化的出现意味着链拉伸的发生，拉伸过程中的结构变化是其产生的根源。对于理想的高分子熔体，应变硬化一般认为来源于线性分子链的非高斯拉伸。支化链在拉伸流场下通过粘度比较也发现会出现一定的应变硬化现象。

^[49-51]考虑到 PEO 严格的线性结构，支化链的可能性不再考虑。而对于线性链，

明显的应变硬化的发生要求应变速率远高于分子链的松弛速度，流变研究表明一般要求应变速率达到 10 倍于 Rouse 松弛时间的倒数。^[62]根据前一章中对松弛时间的测量和拟合，可以估计出需要的应变速率在 200 s^{-1} 以上，这远远高于实验所用的应变速率。因此，对于理想的高分子熔体，在所用的实验条件下应变硬化是不会发生的。然而对于结晶性高分子，结晶过程本身也会极大地改变熔体的流变性质。形成的晶体会起到类似于物理交联点的作用，使整个体系的链运动减慢。这种情况下链拉伸可以再更低的应变速率下发生。这个实验中使用的结晶温度相对较低，静态下结晶开始的时间大约是 600 s。在拉伸的条件下，结晶会在更短时间内发生。这种可能性使我们更倾向于结晶导致的链拉伸。

链拉伸的发生并没有导致串晶结构的生成，这说明分子链的拉伸在拉伸停止后被松弛掉了，而没有被结晶固定下来。所有应变下散射花样都没有出现赤道方向（竖直方向）的 streak，说明没有串晶结构的生成。同时，结晶动力学进一步确认了这个结论。Housmans 等人研究了剪切诱导的聚丙烯结晶，检测手段为流变测量和光学显微镜。^[63]实验中剪切时间作为变量，而结晶过程则通过剪切停止后的模量变化进行跟踪。模量变化呈现出 S 形变化，归一化后可以得到半结晶时间。得到的半结晶时间在增加剪切时间时会逐渐下降并趋于一平台。在这个平台内最终形成的晶体形貌为球晶，对应点状核的生成。继续增加剪切时间，当超过一定时长之后，动力学再次加快，半结晶时间进一步缩短。通过光学显微镜可以发现晶体形貌从球晶转变为串晶。因此，动力学的二次加速被归结于串核的形成。可见，动力学的改变能够反映核形貌的变化，可以作为串晶生成的另一种判定条件。在我们的结果中，半结晶时间连续下降，没有任何再次加速的迹象。这进一步确认了串晶并没有生成。综上，可以看出本实验中的链拉伸在流场停止之后并没有诱导串晶生成，那么其只可能随着连松弛耗散掉。

结构变化导致的链拉伸主要通过干扰片晶的空间排布来影响结晶过程。在链拉伸发生之后，长周期出现阶跃的增大，同时其时间演化表现出两步下降的过程，这与小应变区出现的上升-平台-下降截然不同。根据前面的分析，这里的链拉伸来自于拉伸过程中的结构变化。也就是说，拉伸过程中高分子熔体和一些模量更高的结构一起被拉伸。模量的显著上升类似于 Winter 提出的结晶初期高分子熔体的凝胶化。^[64]结构之间的距离将会持续增大，直到拉伸结束为止，这似乎很好地解释了长周期的阶跃增大。需要注意的是这里我们假设虽然分子链被拉伸，但相应的成核线密度却并没有明显的上升。也就是说，成核线密度增加导致的长周期减小并不能补偿单纯的机械拉伸导致的长周期增大。当拉伸停止后，分子链将会开始松弛，结构之间的距离也会逐渐减小，这对应于长周

期初期的下降过程。而随着链松弛的进行，弹性能逐渐耗散，松弛的速度也会减慢，这与观察到的长周期下降的减慢一致。后面由于内插的发生，长周期开始第二次下降。与演化过程的巨大差异不同，不同应变下最终的长周期基本一致。这种一致性暗示着热力学决定的片晶周期，而长周期的时间演化则表现了“凝胶化熔体”的拉伸是如何影响周期结构的形成。在链拉伸发生后取向度的再次提高类似于固体拉伸中片晶的再取向过程，^[55, 56]这也确认了前面推测的“凝胶化熔体”的机械变形过程。

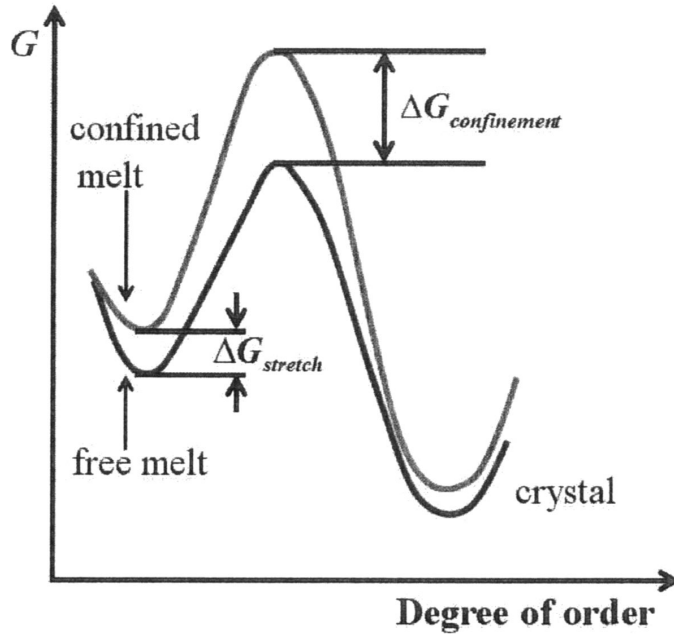


图 3.10 运动受限对成核抑制作用的原理示意图。

尽管长周期的演化已经能够很好地解释，我们还遗留了一个问题，即被拉伸的结构之间为什么很难发生成核。这个结论并不是非常直观，因为一般情况下链变形越大，成核也越快。我们推测应该存在某种限制，从而使这些强烈拉伸的分子链保持非晶状态。我们假设在这些结构之间的分子链之所以很难成核是因为受到拉伸的同时分子链运动也受到限制。一方面，链拉伸会使这部分受限熔体的自由能上升，导致更高的结晶驱动力。另一方面，受限使得分子链的构象调整相比于自由熔体变得更难。在自由熔体中，在已有核附近成核时只需考虑一端的限制作用，即留出一定的非晶区使分子链构象能够调整。在两端受限的情况下，额外的限制相当于增加了晶体的表面自由能。总体来看，成核位垒变得更高，如图 3.10 中所示。从动力学的角度来看，结晶初期内插相比于链松弛和侧向生长而言更难发生。这种抑制作用和串晶生成后动力学再次提高也相符。当链拉伸足够强时，分子链直接转变为纤维状的串核，能够提供更多的

成核位点。在此之前，由于抑制作用的存在，成核速率提高比较有限。

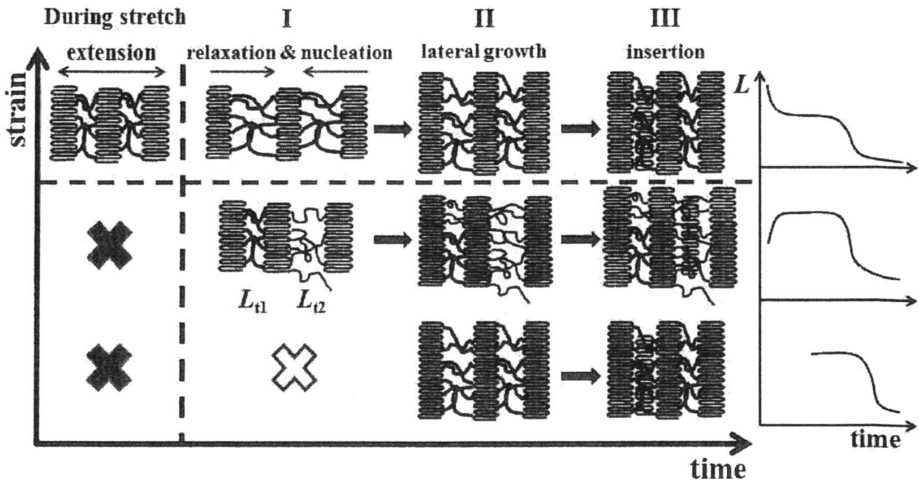


图 3.11 整个应变范围内的结构演化示意图。在流场停止之后，结晶可以被分为三个阶段，分别为连续成核阶段（I），侧向生长阶段（II）和内插阶段（III）。在拉伸过程中的实心十字表示没有发生结构变化，阶段 I 的空心十字表示不能被实验观察到。相应的长周期变化放在右边。

整个结构演化过程在图 3.11 中给出。对于最大的三个应变，拉伸过程中形成的晶核或者小的片晶可以看做是交联点，这使得整个熔体成为一个物理交联的瞬时网络。随着拉伸的进行，交联点之间的分子链拉伸越来越强烈。然而由于受限作用，新的晶核难以在这些结构之间大量形成。当流场停止后，分子链开始松弛并趋向于初始的无规线团，这导致长周期在阶段 I 的下降。随着松弛的进行松弛速率会减慢，这导致观察到的长周期下降的减慢。宏观的样品流动在这个阶段可能发生，但其并不足以引起样品的断裂。侧向生长阶段在这三个应变下似乎并不明显，这是由于结晶动力学比较快的缘故。最后内插过程开始，长周期出现第二次快速下降。

对于小应变区域，我们认为结构演化过程和上一章中的取向情况类似。当流场停止后，链松弛会引起成核线密度的下降。在高度取向的情况下，线成核密度可以认为反比于长周期。因此形成较晚的层叠片晶的长周期会比较大，如图 3.10 中 L_{11} 和 L_{12} 所示。在结晶初期，新的层叠片晶会不断形成，则时间平均的长周期将会上升。随后侧向生长和内插依次主导结晶过程。这种结构演化方式导致长周期上升-平台-下降的变化趋势。根据结晶动力学的快慢，全部或者只有部分阶段能够被小角 X 射线散射观察到。在最小的两个应变下，初始的连续成核阶段（阶段 I）不能被观察到。这是由于明显的周期信号只有在侧向生长使结晶度达到小角 X 射线的检测下限时才能得到。

应变 3.0 下的长周期演化比较特殊, 同时具备链拉伸和链取向的演化特征。这似乎表明不论是链取向还是链拉伸都不能完全主导整个结晶过程。一种可能的解释是在结晶初期微弱的链拉伸也引起了长周期的阶跃和短暂的下降, 但并没有被我们的实验所观测到。在这之后, 取向开始主导整个过程, 长周期又发生上升。由于长周期的初始值已经接近于大应变下的平台值, 上升的幅度并不大。这导致了观测到的处于过渡状态的长周期演化过程。

3.5 小结

在本章中, 我们给出了链拉伸的松弛过程驱动的长周期演化。链拉伸的发生是通过应力曲线的应变硬化现象判断。由于使用的应变速率远低于纯熔体发生非高斯拉伸的应变速率要求, 我们认为链拉伸是由于拉伸过程中熔体结构发生变化引起的物理交联导致的。链拉伸发生后, 长周期初始值出现阶跃时的增大, 同时时间演化变为两步下降, 不同于取向情况下的上升-平台-下降过程。同时, 取向度在链拉伸发生后也进一步提高。一个定性的模型被用来解释这些变化。在拉伸过程中熔体已经发生结构变化。这些结构和缠结的熔体网络组成新的瞬时交联网络。对这一瞬时网络施加拉伸流场使得结构之间的分子链被强烈拉伸。然而, 这些结构之间的成核并没有很大的提高, 因为结构对分子链的限制导致链构象调整相对困难。在拉伸停止后, 分子链的松弛导致片晶之间的非晶区厚度变薄, 引起长周期在结晶初期的迅速下降。经过一段时间的侧向生长后, 内插开始进行, 长周期再次下降。

参考文献

- [1] Chen Y H, Zhong G J, Wang Y, et al. 2009. Unusual tuning of mechanical properties of isotactic polypropylene using counteraction of shear flow and beta-nucleating agent on beta-form nucleation[J]. *Macromolecules*, 42(12): 4343-4348.
- [2] Schrauwen B a G, Breemen L C a V, Spoelstra A B, et al. 2004. Structure, deformation, and failure of flow-oriented semicrystalline polymers[J]. *Macromolecules*, 37(23): 8618-8633.
- [3] Kalay G, Sousa R A, Reis R L, et al. 1999. The enhancement of the mechanical properties of a high-density polyethylene[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 73(12): 2473-2483.
- [4] Yang H R, Lei J, Li L B, et al. 2012. 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*, 45(16): 6600-6610.
- [5] Bashir Z, Odell J A, Keller A. 1986. Stiff and strong polyethylene with shish kebab morphology by continuous melt extrusion[J]. *Journal of Materials Science*, 21(11): 3993-4002.
- [6] Angeloz C, Fulchiron R, Douillard A, et al. 2000. Crystallization of isotactic polypropylene under high pressure (γ phase)[J]. *Macromolecules*, 33(11): 4138-4145.
- [7] Foresta T, Piccarolo S, Goldbeck-Wood G. 2001. Competition between α and γ phases in isotactic polypropylene: effects of ethylene content and nucleating agents at different cooling rates[J]. *Polymer*, 42(3): 1167-1176.
- [8] Erdemir D, Lee A Y, Myerson A S. 2009. Nucleation of crystals from solution: Classical and Two-step models[J]. *Accounts of Chemical Research*, 42(5): 621-629.
- [9] Han G J, Thirunahari S, Chow P S, et al. 2013. Resolving the longstanding riddle of pH-dependent outcome of glycine polymorphic nucleation[J]. *Crystengcomm*, 15(6): 1218-1224.
- [10] Vekilov P G. 2010. Nucleation[J]. *Crystal Growth and Design*, 10(12): 5007-5019.
- [11] Hashimoto T, Murase H, Ohta Y. 2010. A new scenario of flow-induced shish-kebab formation in entangled polymer solutions[J]. *Macromolecules*, 43(16): 6542-6548.
- [12] Cavallo D, Azzurri F, Balzano L, et al. 2010. Flow memory and stability of shear-induced nucleation precursors in isotactic polypropylene[J]. *Macromolecules*, 43(22): 9394-9400.
- [13] Heeley E L, Fernyhough C M, Graham R S, et al. 2006. Shear-induced crystallization in blends of model linear and long-chain branched hydrogenated polybutadienes[J]. *Macromolecules*, 39(15): 5058-5071.
- [14] Mykhaylyk O O, Chambon P, Graham R S, et al. 2008. The specific work of flow as a criterion for orientation in polymer crystallization[J]. *Macromolecules*, 41(6): 1901-1904.
- [15] Zhang C, Hu H, Wang X, et al. 2007. Formation of cylindrite structures in shear-induced crystallization of isotactic polypropylene at low shear rate[J]. *Polymer*, 48(4): 1105-1115.
- [16] Kimata S, Sakurai T, Nozue Y, et al. 2007. Molecular basis of the shish-kebab morphology in polymer crystallization[J]. *Science*, 316(5827): 1014-1017.
- [17] Matsuba G, Sakamoto S, Ogino Y, et al. 2007. Crystallization of polyethylene

- blends under shear flow. Effects of crystallization temperature and ultrahigh molecular weight component[J]. *Macromolecules*, 40(20): 7270-7275.
- [18] Ogino Y, Fukushima H, Takahashi N, et al. 2006. Crystallization of isotactic polypropylene under shear flow observed in a wide spatial scale[J]. *Macromolecules*, 39(22): 7617-7625.
- [19] Elmoumni A, Winter H H, Waddon A J, et al. 2003. Correlation of material and processing time scales with structure development in isotactic polypropylene crystallization[J]. *Macromolecules*, 36(17): 6453-6461.
- [20] Dukovski I, Muthukumar M. 2003. Langevin dynamics simulations of early stage shish-kebab crystallization of polymers in extensional flow[J]. *Journal of Chemical Physics*, 118(14): 6648-6655.
- [21] Nogales A, Hsiao B S, Somani R H, et al. 2001. Shear-induced crystallization of isotactic polypropylene with different molecular weight distributions: in situ small-angle X-ray scattering studies[J]. *Polymer*, 42(12): 5247-5256.
- [22] Somani R H, Hsiao B S, Nogales A, et al. 2000. Structure development during shear flow-induced crystallization of i-PP: In-situ small-angle X-ray scattering study[J]. *Macromolecules*, 33(25): 9385-9394.
- [23] Schultz J M, Hsiao B S, Samon J M. 2000. Structural development during the early stages of polymer melt spinning by in-situ synchrotron X-ray techniques[J]. *Polymer*, 41(25): 8887-8895.
- [24] Zwijnenburg A, Pennings A J. 1975. Longitudinal growth of polymer crystals from flowing solutions. 2. Polyethylene crystals in poiseuille flow[J]. *Colloid and Polymer Science*, 253(6): 452-461.
- [25] Mackley M R, Keller A. 1973. Flow induced crystallization of polyethylene melts[J]. *Polymer*, 14(1): 16-20.
- [26] Kumaraswamy G, Issaian A M, Kornfield J A. 1999. Shear-enhanced crystallization in isotactic polypropylene. 1. Correspondence between in situ rheo-optics and ex situ structure determination[J]. *Macromolecules*, 32(22): 7537-7547.
- [27] Liu D, Tian N, Cui K, et al. 2013. Correlation between flow-induced nucleation morphologies and strain in polyethylene: From uncorrelated oriented point-nuclei, scaffold-network, and microshish to shish[J]. *Macromolecules*, 46(9): 3435-3443.
- [28] Balzano L, Kukalyekar N, Rastogi S, et al. 2008. Crystallization and dissolution of flow-induced precursors[J]. *Physical Review Letters*, 100(4): 048302.
- [29] Coppola S, Grizzuti N, Maffettone P L. 2001. Microrheological modeling of

- flow-induced crystallization[J]. *Macromolecules*, 34(14): 5030-5036.
- [30] Bushman A C, Mchugh A J. 1996. A continuum model for the dynamics of flow-induced crystallization[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 34(14): 2393-2407.
- [31] Roozmond P C, Steenbakkers R J A, Peters G W M. 2011. A model for flow-enhanced nucleation based on fibrillar dormant precursors[J]. *Macromolecular Theory and Simulations*, 20(2): 93-109.
- [32] Steenbakkers R J A, Peters G W M. 2011. A stretch-based model for flow-enhanced nucleation of polymer melts[J]. *Journal of Rheology*, 55(2): 401-433.
- [33] Pennings A J, Kiel A M. 1965. Fractionation of polymers by crystallization from solution. 3. On morphology of fibrillar polyethylene crystals grown in solution[J]. *Kolloid-Zeitschrift and Zeitschrift Fur Polymere*, 205(2): 160-162.
- [34] Mackley M R, Frank F C, Keller A. 1975. Flow-induced crystallization of polyethylene melts[J]. *Journal of Materials Science*, 10(9): 1501-1509.
- [35] Keller A, Willmouth F M. 1972. Some macroscopic properties of stirring-induced crystals of polyethylene[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 6(3): 493-537.
- [36] Pennings A J, Vanderma.Jm, Kiel A M. 1970. Hydrodynamically induced crystallization of polymers from solution. 3. Morphology[J]. *Kolloid-Zeitschrift and Zeitschrift Fur Polymere*, 237(2): 336-358.
- [37] Yang L, Somani R H, Sics I, et al. 2004. Shear-induced crystallization precursor studies in model polyethylene blends by in-situ rheo-SAXS and rheo-WAXD[J]. *Macromolecules*, 37(13): 4845-4859.
- [38] Somani R H, Yang L, Hsiao B S. 2006. Effects of high molecular weight species on shear-induced orientation and crystallization of isotactic polypropylene[J]. *Polymer*, 47(15): 5657-5668.
- [39] Jiang X, Liao Q, Zhou J, et al. 2013. Relaxation dynamics of stretched polymer chains traced by shear induced Shish-Kebab structure[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 51(11): 907-914.
- [40] Phillips A W, Bhatia A, Zhu P W, et al. 2011. Shish formation and relaxation in sheared isotactic polypropylene containing nucleating particles[J]. *Macromolecules*, 44(9): 3517-3528.
- [41] Tian N, Zhou W Q, Cui K P, et al. 2011. Extension flow induced crystallization of poly(ethylene oxide)[J]. *Macromolecules*, 44(19): 7704-7712.

- [42] Okura M, Mykhaylyk O O, Ryan A J. 2013. Effect of matrix polymer on flow-induced nucleation in polymer blends[J]. *Physical Review Letters*, 110(8): 087801.
- [43] Murase H, Ohta Y, Hashimoto T. 2011. A new scenario of shish-kebab formation from homogeneous solutions of entangled polymers: Visualization of structure evolution along the fiber spinning line[J]. *Macromolecules*, 44(18): 7335-7350.
- [44] Housmans J W, Peters G W M, Meijer H E H. 2009. Flow-induced crystallization of propylene/ethylene random copolymers[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 98(3): 693-705.
- [45] Van Meerveld J, Peters G W M, Hutter M. 2004. Towards a rheological classification of flow induced crystallization experiments of polymer melts[J]. *Rheologica Acta*, 44(2): 119-134.
- [46] Wang Y Y, Wang S Q. 2011. Salient features in uniaxial extension of polymer melts and solutions: Progressive loss of entanglements, yielding, non-gaussian stretching, and rupture[J]. *Macromolecules*, 44(13): 5427-5435.
- [47] Sentmanat M L. 2004. Miniature universal testing platform: from extensional melt rheology to solid-state deformation behavior[J]. *Rheologica Acta*, 43(6): 657-669.
- [48] Stribeck N, Nochel U, Almendarez Camarillo A, et al. 2007. SAXS study of oriented crystallization of polypropylene from a quiescent melt[J]. *Macromolecules*, 40(13): 4535-4545.
- [49] Wagner M H, Bastian H, Hachmann P, et al. 2000. The strain-hardening behaviour of linear and long-chain-branched polyolefin melts in extensional flows[J]. *Rheologica Acta*, 39(2): 97-109.
- [50] Rolon-Garrido V H, Luo J J, Wagner M H. 2011. Enhancement of strain-hardening by thermo-oxidative degradation of low-density polyethylene[J]. *Rheologica Acta*, 50(5-6): 519-535.
- [51] Agarwal P K, Somani R H, Weng W, et al. 2003. Shear-induced crystallization in novel long chain branched polypropylenes by in situ rheo-saxs and -waxd[J]. *Macromolecules*, 36(14): 5226-5235.
- [52] Wang Y Y, Wang S Q. 2010. Rupture in rapid uniaxial extension of linear entangled melts[J]. *Rheologica Acta*, 49(11-12): 1179-1185.
- [53] Housmans J W, Steenbakkens R J A, Roozmond P C, et al. 2009. Saturation of pointlike nuclei and the transition to oriented structures in flow-induced crystallization of isotactic polypropylene[J]. *Macromolecules*, 42(15): 5728-5740.
- [54] Pogodina N V, Winter H H. 1998. Polypropylene crystallization as a physical

gelation process[J]. *Macromolecules*, 31(23): 8164-8172.

[55] Peterlin A. 1971. Molecular model of drawing polyethylene and polypropylene[J]. *Journal of Materials Science*, 6(6): 490-508.

[56] Kamal T, Park S-Y, Choi M-C, et al. 2012. An in-situ simultaneous SAXS and WAXS survey of PEBAX nanocomposites reinforced with organoclay and POSS during uniaxial deformation[J]. *Polymer*, 53(15): 3360-3367.

第四章 异质结构存在下的流动场诱导结晶

4.1 引言

高分子熔体的流变响应是流动场诱导结晶研究中十分关心的一个问题，因为其能够给出一定的分子链变形信息。流动场能够决定后续的结晶过程，包含动力学加快和晶体形貌变化，这一认识已经得到学术界的公认。^[1-6]通过流动场直接调控高分子产品的性能的可能性使得分子链变形和后续结晶行为的关联变得十分迫切。然而，现有的流变理论在非线性的流变区对分子链变形和松弛进行预测依然存在很大困难。而松弛过程和晶体成核生长过程的耦合进一步阻碍了流动场诱导结晶的理论描述。另一方面，实验上我们可以很方便的通过分子设计来调控分子链对流场的响应，比如长短链共混体系、^[6-10]支化链^[11]以及化学交联网络等。^[12, 13]这种方法允许我们利用线性区的流变参数来定性的估计分子链在非线性的变形，最终将其与结晶行为关联起来。^[9, 14, 15]这种做法已经在过去几十年里给出了丰富的信息，进一步推动了更为定量的描述的发展。可以看出，有意识的改变熔体的流变性质来找出分子链变形与结晶行为的关系具有良好的前景。

除了分子设计之外，工业上十分重要的粒子填充体系也提供了一种可选的方式来改变熔体的流变性质。在粒子填充体系中，很多时候粒子与高分子链之间存在着相互的吸引作用，从而实现力学性能的增强。在这种相互作用下，分子链的运动性也发生了变化。这种非均质的熔体通常被认为是由自由熔体的缠结网络和粒子表面受限的熔体组成。流变表征发现在低频区储能模量会出现新的平台，^[16-21]这说明分子链的松弛被减缓了。通过其它方法发现在粒子表面存在着几个纳米厚的一层受限熔体，这部分熔体的运动性比较低。^[22, 23]通过这些工作，粒子填充体系中分子链的长时扩散性质已经得到了很好的描述，然而在强场下的瞬时响应却还没有明确的表征。

粒子填充体系中熔体流变性质的改变在流动场诱导结晶中的重要性还没有得到重视，这与对链运动性变化的研究形成了鲜明对比。流动场影响的结晶过程在粒子填充体系中依然很重要，因为流动场诱导的取向和晶体形貌变化仍会影响甚至决定产品的性能。^[24]一些关于聚烯烃的研究已经被报道。各向异性的纳米粒子，比如碳纳米管和石墨烯，被作为填充粒子加入研究其对结晶行为的影响。在同样的流动场参数下，晶体的取向度会变得更高，串晶结构的形成也更容易。^[25-30]这种变化被解释为纳米粒子与分子链的强相互作用导致的更容易的链拉伸以及串核更高的稳定性引起的。这种解释主要关注纳米粒子附近的熔

体构象变化，自然地将熔体本身的流变性质变化忽略掉了。两个因素引起这种忽略：1) 串晶生成是绝大部分流动场诱导结晶研究的关注点，而其在空间上的分布是非常不均匀的，^[31, 32]这种局域化的结构生成很自然地倾向于一种集中在纳米粒子表面附近的解释，比如表面相互作用以及局部流场的变化。2) 对于各向异性的粒子，其形成自身逾渗网络的临界浓度很低，这导致在分辨逾渗网络形成和缠结熔体流变性质变化时非常困难。而对于各向同性的粒子，已有报道证明其能够和缠结熔体形成网络结构，从而导致分子链松弛行为的变化。^[16]当这种相互作用足够强时，相应的结晶行为也应该发生变化。第三章的工作中发现拉伸过程中的结晶会使缠结熔体网络形成物理交联，从而导致链拉伸的发生以及长周期演化的不同。^[33]取向度在链拉伸发生后也进一步提高。这表明流动场下分子链之间的长程相关性能够被激发，而不仅仅影响粒子附近的区域。这些变化对粒子填充体系结晶行为的变化可能有所暗示。

在 PEO 基体中，PEO/NaBr 复合晶体的形成提供了一种模拟粒子填充体系的方法，避免了纳米粒子强表面相互作用对结晶的影响。PEO 具有用其主链上氧原子来溶解无机盐阳离子的能力。这种能力会随着无机盐中阴离子体积的增大而增加。三种不同的相，PEO 晶体、PEO 非晶区以及 PEO/盐复合晶体会存在于 PEO 和盐的共混物中。根据盐的种类和浓度，复合晶体的熔点可能高于 PEO 晶体，也可能低于 PEO 熔体。^[34-36]这种熔点的差异使得我们可以选择性的熔融纯 PEO 晶体。剩下的复合晶体则可以作为物理交联点，改变流动场下的分子链响应。相比于真正的粒子填充体系，这个复合体系中分子链构象的变化被弱化，因为复合晶体依然保持片晶的折叠链结构。同时，熔体的缠结网络被保留下来。这种特殊的性质使得表面相互作用和熔体流变性质变化引起的结晶行为变化能够被分开。

在本章中我们将给出 PEO/NaBr 复合晶体存在的情况下，PEO 熔体的拉伸诱导结晶行为。检测方法依然是拉伸流变检测结合小角 X 射线散射。PEO 和 NaBr 的共混物通过溶液共混获得，复合晶体的生成通过 DSC 进行确认。盐种类的选择综合考虑了盐的溶解性和 X 射线吸收两个因素。在常见的钠盐中，NaBr 具有相对较好的溶解能力和较低的 X 射线吸收。在复合晶体存在的情况下，PEO 熔体的粘度随着盐含量的增加而上升，大应变时的应变硬化现象也更为明显。长周期的时间演化也相应的发生变化，和前期研究结果类似（第二、三章）。^[33, 37]结晶动力学随着盐含量的上升有所加快，然而这种差异随应变增大而变小。我们推测复合晶体和缠结熔体网络形成了物理交联网络，该网络的拉伸引起了结晶行为的变化。

4.2 实验部分

4.2.1 样品制备

本工作中所用PEO从上海联胜化工有限公司购买，商品名为P20。在使用之前粉末状的PEO在55 °C下真空干燥24 h。溴化钠（NaBr）为中国国药集团化学纯产品，使用前在100 °C下真空干燥24 h。PEO和NaBr的混合是通过甲醇作为溶剂，在63 °C下搅拌12 h。混合均匀后溶液被在室温下真空干燥3天，然后升温至50 °C真空干燥两天。我们制备了两个不同共混浓度的样品，盐含量分别为4.9 %和2.0%。后面的描述中为了方便将会分别称其为S5（4.9%）和S2（2.0%），纯PEO熔体则称为S0。烘干后的样品用平板硫化机在10 MPa的压力下压成1 mm厚的片。纯PEO样品的压片温度为85 °C。对于共混样品，压片温度为73 °C，以防止压力下盐的析出。最终使用的样品被剪成尺寸为30×20×1 mm³。不同样品的熔点通过差示扫描量热仪测量（DSC），使用仪器为美国TA公司的DSCQ2000，升温速率10 °C/min。

4.2.2 实验仪器

拉伸装置和第三章中使用的相同，这里只简要地介绍其工作原理。样品被固定在两根齿轮啮合的轴上，拉伸通过电机驱动轴反向旋转实现。受到拉伸的样品长度保持为两根轴的轴间距，因此应变速率在拉伸过程中保持不变。这样得到的应变称为Hencky strain。^[38]实验中使用的拉伸速率为25 s⁻¹，但电机加减速过程会有一些影响。为了方便我们仍然使用表观的25 s⁻¹进行描述。

4.2.3 实验操作

拉伸前PEO样品首先被加热到95 °C保持10 min，以便消除先前的热历史。随后以2 °C/min的速度降温至结晶温度64 °C，当温度到达后立刻开始拉伸。拉伸时保持应变速率为25 s⁻¹不变，应变从1.2到4.0共8个应变。温度波动被控制在±0.5 °C以内。拉伸结束后立刻开始小角X射线散射的采集。

小角X射线散射在上海同步辐射光源BL16b线站进行。实验所用波长为0.154 nm，样品到探测器距离为5570 mm。探测器使用的是Mar165 CCD，其包含2048×2048个像素点，每个像素点大小为80 μm。实验数据处理使用的软件是欧洲同步辐射装置提供的Fit2d。所有一维散射曲线都进行了Lorentz修正。

4.3 实验结果

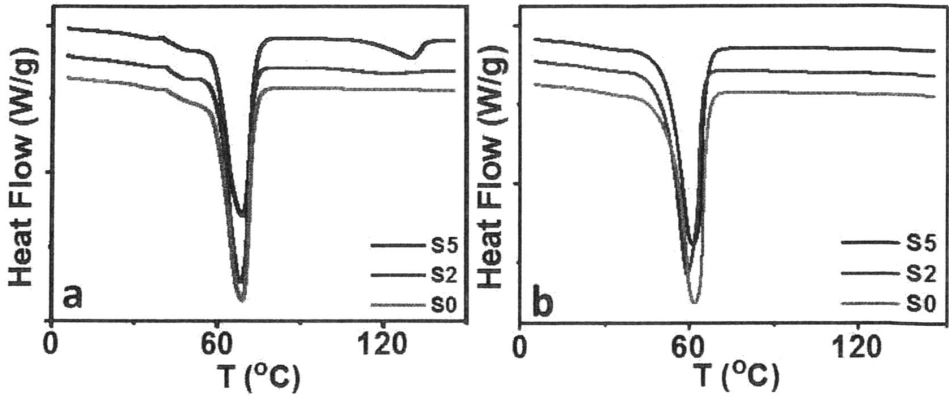


图 4.1 不同样品的DSC测试结果。(a) 第一次升温过程。(b) 第二次升温过程。

表 4.1 不同样品的熔融焓和熔点。

样品	$T_{\text{PEO-SCC}}$ (°C)	H (J/g)	T_{PEO1st} (°C)	H_{1st} (J/g)	T_{PEO2nd} (°C)	H_{2nd} (J/g)
S5	129.7	17.8	68.8	140.2	59.3	150.2
S2	121.4	6.2	68.4	151.4	61.3	153.7
S0	-	-	68.7	154.3	61.9	156.2

$T_{\text{PEO-SCC}}$, T_{PEO1st} 和 T_{PEO2nd} 分别是复合晶体和PEO晶体在两次升温过程中的熔点。对应的熔融焓记为H, H_{1st} 和 H_{2nd} 。需要注意的是这些数据来源于压片后的样品。

不同样品的DSC测试结果在图4.1中给出，具体数据在表4.1中作了总结。曲线进行了竖直方向的平移以方便观察。整个升降温过程包含从0 °C升到150 °C，降温至0 °C，再升温至150 °C三个阶段。在第一次升温过程中，纯的PEO样品只在68 °C附近出现吸热峰，这对应着PEO晶体的熔融。而在掺盐的样品S5和S2中，在120 °C附近出现了另一个比较宽的吸热峰，这对应着复合晶体的生成。相比于盐含量，S5和S2中复合晶体的熔融焓之比略微偏离盐含量之比。这可能来源于不同盐含量时复合晶体结构的差异。在第二次熔融过程中，所有样品都只出现PEO晶体的熔融峰，这表明复合晶体的熔融是一个不可逆过程。这种不可逆性限制了我们可以使用的消除热历史温度。对于熔融焓，盐含量的增加导致了其略微的下降，这说明在所用的盐含量下PEO本身的结晶并没有受到明显影响。

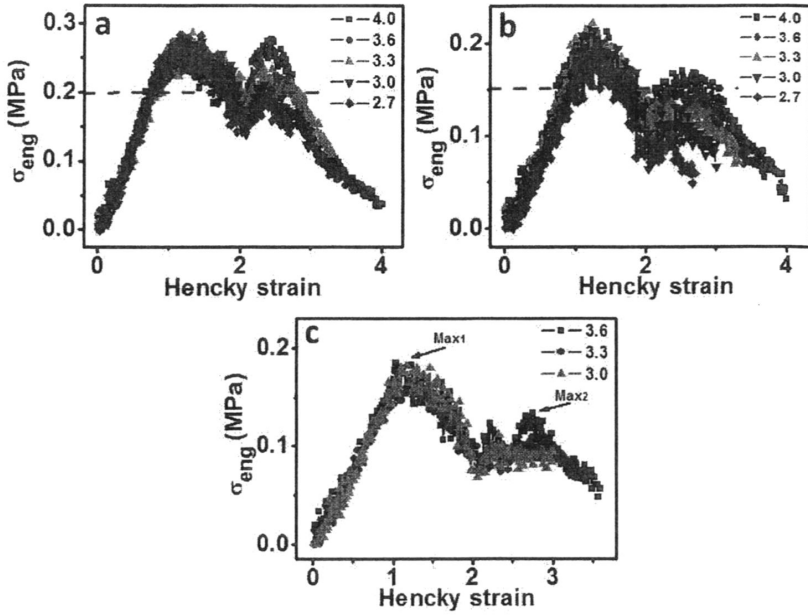


图 4.2 不同样品的工程应力-应变曲线。(a) S5。(b) S2。(c) S0。虚线表示计算出的未发生应力硬化时的应力。

不同样品的工程应力-应变曲线在图4.2中给出。对于S0，应力开始近似线性的增加，在大约应变为1.0的地方达到一最大值0.19 MPa。经过一段下降之后，应力在应变为2.0附近再次上升。这种表现的应力上升来源于样品通过夹片时力臂的增大。由于样品横截面积的进一步减小以及电机减速的影响，应力最终再次下降。对于S2和S5，整个应力变化过程类似于S0，差异在于盐的加入使得样品模量有所提高。

为了判断应变硬化现象是否发生，首先需要约化模量的变化。拉伸过程中应力曲线上的两个应力极大值之比被用来比较。如果没有应变硬化发生，则所有样品在相同的应变下应具有相同的比值。纯PEO熔体被选为基准样品来计算没有应变硬化时的比值，因为其给出的是没有链拉伸时的响应。由于S0在应变4.0时直接拉断，不同样品应变3.6时的比值被用来比较。应变硬化的临界应力通过式4.1计算，相应的结果在图4.2中用虚线表示出来。

$$\text{critical stress} = \text{Max1}(S_x) \times \frac{\text{Max2}(S0)}{\text{Max1}(S0)} \quad x=2, 5 \quad (4.1)$$

可以看出，S5在应变超过3.3后出现了明显的应变硬化。对于S2，测得的应力在计算出的临界应力附近波动。这说明如果有应变硬化发生，其幅度也比较微弱。应变硬化的出现确认了我们的推测，即高熔点的复合晶体会充当物理交联点。这些物理交联点和熔体缠结网络共同组成了一个瞬时网络。瞬时网络中

分子链的拉伸导致应变硬化的出现。

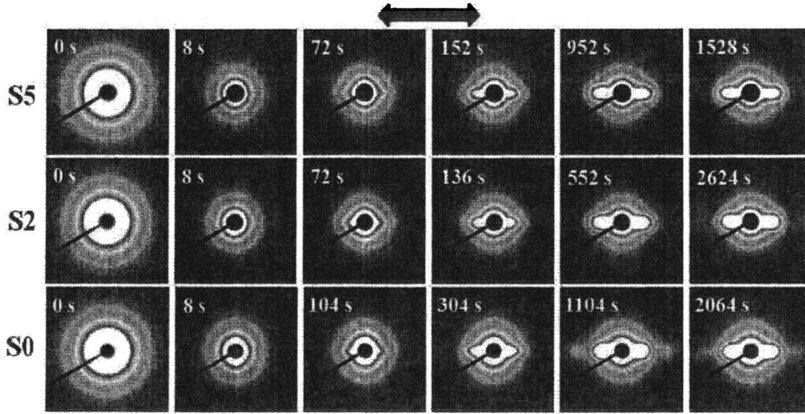


图 4.3 不同样品应变为3.6时的二维小角X射线散射花样。拉伸方向为水平方向，如箭头所示。

不同样品的二维小角X射线散射花样在图4.3中给出，应变均为3.6。尽管三个样品的应力响应不同，它们给出的散射花样演化却比较相似。从拉伸之前的二维图可以看出，复合晶体并没有给出明显的周期信号，这给后面的处理提供了很大的方便。拉伸之后很短时间散射花样出现了水平方向的类似于streak的信号，这对应着周期并不完善的片晶结构的生成。随着时间延长，明确的散射极大值出现，同时散射峰位向高 q 区移动。二阶散射峰在结晶的后期也变的明显，这表明片晶的周期结构在缓慢的完善。需要指出的是在所有使用的应变条件下都没有垂直方向的streak信号出现，说明没有串晶生成。这和包含异质粒子或是晶体的剪切实验结果不同。^[28, 32, 39]可能的一个原因是拉伸实验中应变范围比较小。

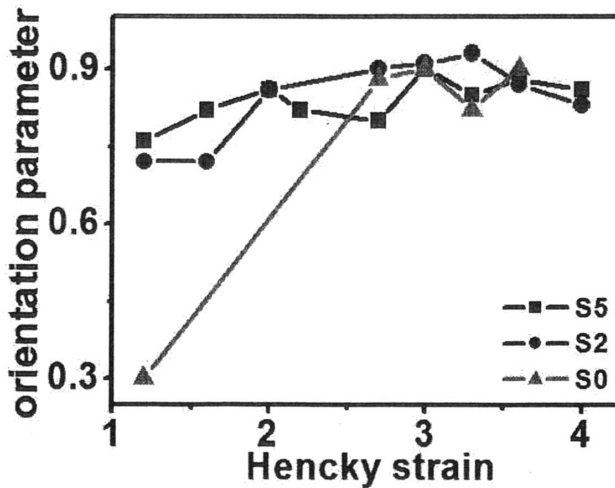


图 4.4 不同样品取向度随应变的变化。

取向度随应变的变化在图 4.4 中给出。片晶的取向度通过 Herman 取向度参数进行表征，其定义如下：

$$f = \frac{3\langle \cos^2 \phi \rangle - 1}{2} \quad (4.2)$$

这里 ϕ 定义为参考方向（拉伸方向）和片晶法向之间的夹角。当应变为 1.2 时，S0 的取向度远低于 S2 和 S5。考虑到 1.2 是一个比较小的应变，我们认为复合晶体的存在显著地促进了片晶的取向。这种促进效果来源于瞬时交联网络中减慢的链松弛。继续增加应变，S0 的取向度上升明显，S2 和 S5 则增加缓慢。最终所有样品的取向度都在 0.9 附近。

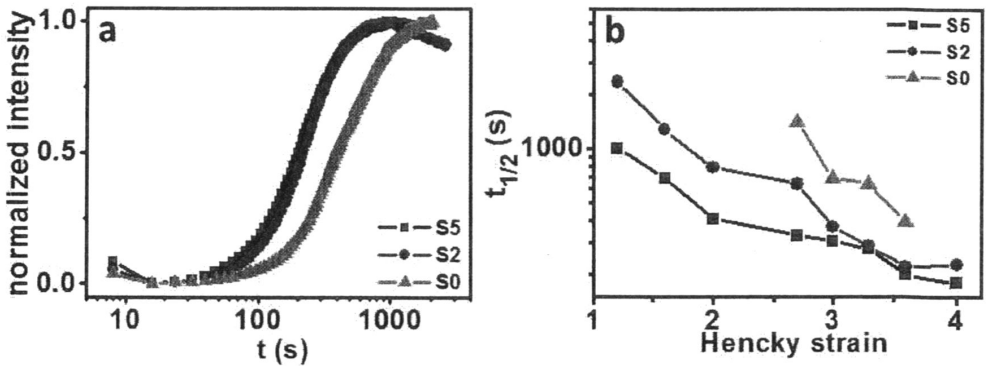


图 4.5 (a) 不同样品应变 3.6 时的积分强度曲线。(b) 半结晶时间汇总。

不同样品的结晶动力学数据在图 4.5 中给出。图 4.5a 给出了应变为 3.6 时不同样品归一化后的积分强度曲线。可以看出，随着盐含量的增加，结晶动力学有所加快。所有实验中的半结晶时间在图 4.5b 中给出。半结晶时间定义为积分强度曲线归一化后强度达到 0.5 时的时间。S0 在应变 1.2 时的半结晶时间这里没有给出，因为强度的最大值在整个持续 4880 s 的采集过程中没有出现。可以更清楚地看出，盐含量越高，结晶动力学整体越快。而随着应变增加，所有样品的半结晶时间都单调下降，相互之间的差异也逐渐变小。这一现象和成核剂加入后的动力学变化相似，文献中认为这是由于成核效应主导到流场诱导主导的转变所导致。^[40, 41]在弱成核剂的情况下，由于流动场能够诱导更多的晶核，因此在大应变时流动场的效果趋于主导，不同种类成核剂的加入表现出相同的结晶动力学。这里隐含的假设是成核剂的加入并不显著影响熔体的流变性质，大应变下分子链的变形依然由流场参数决定。然而，从力学响应可以很清楚的看到不同样品中最终的链变形是不相同的。这种表面上的矛盾可能来源于链运动性的

变化。如果只考虑成核速率的变化，那么不同链变形对应同样的结晶动力学只能发生在结晶动力学已经饱和的情况下，即半结晶时间-应变曲线出现平台区。然而，在所有样品中都没有观察到结晶动力学平台区的出现。这意味着似乎应该将生长速率的变化也考虑进去。在盐的共混体系中，由于物理交联点的存在，分子链的运动被减慢。这使得S5相比于S2具有更高的成核密度和更低的生长速率变得可能。这种相反的影响使得S5和S2具有类似的结晶动力学。

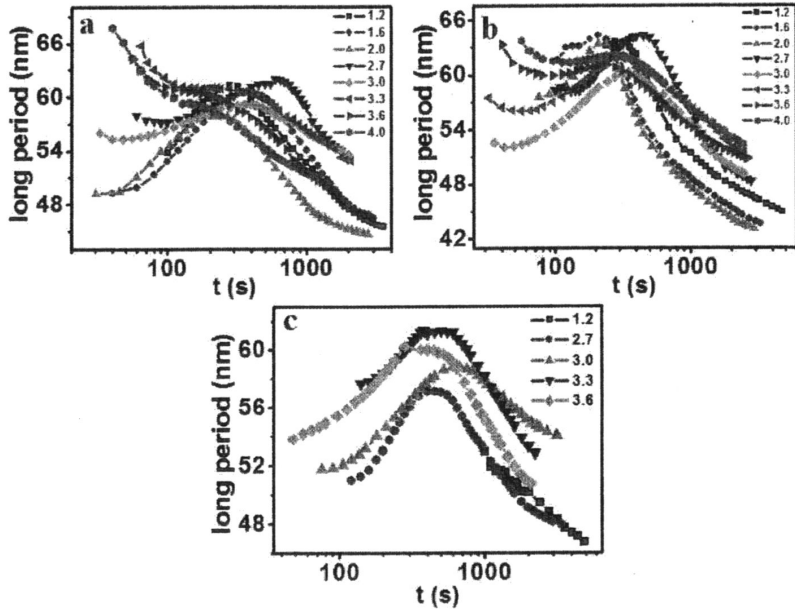


图 4.6 不同样品的长周期随时间演化。(a) S5。(b) S2。(c) S0。

不同样品的长周期演化在图4.6中给出。对于S5，长周期演化可以分为三种情况：1) 长周期在初期迅速下降，而后进入一短暂的平台期，最后再次下降。应变4.0, 3.6和3.3属于这种情况。2) 长周期下降前先经过一段微弱的上升。应变3.0和2.7可以被划分到这种情况。3) 长周期先经历一较大幅度的上升再转为下降。所有小于2.7的应变都属于这种情况。这三种情况下长周期的初始值经历了台阶式的上升，步长在8-10 nm之间。可以看出，情况1)和情况3)分别对应明显的应变硬化现象和没有应变硬化现象。对于第二种情况，单纯从应力响应很难判断应变硬化是否发生。根据第三章中长周期演化的结果，我们可以判断情况2)对应的是弱应变硬化的发生。

S2中长周期的演化和S5中第二、第三种情况类似。应变为4.0和3.6时，长周期从100 s开始缓慢上升，到400 s时开始下降。长周期的初始值也比其它应变下的初始值大。这和S5中长周期演化的第二种情况类似。应变减小，长周期初期上升的幅度会变得很大，随后开始下降，这和S5中第三种情况类似。当应变

小于2.7时，长周期在初期的上升由于结晶动力学过于缓慢而观察不到。

在S0中长周期随时间的演化并不随应变变化而变化。在所有的应变下长周期都经历了初期的上升和后期的下降。这种统一的长周期演化与力学曲线没有应变硬化一致。同样，这种演化过程可以被划分为S5中的第三种情况。最终的长周期由于结晶温度高，动力学过于缓慢没有观测到。同样的原因使得S2和S5中最终的长周期也没有观测到。

所有的长周期演化模式在S5中都有所体现，而这些变化与前面几章的结果相同。因此，我们推测同样的结构演化也应该在PEO/NaBr共混体系中出现。这里先把前面主要的结论给出，以方便下面的讨论：在低温拉伸的过程中已经有结晶发生，这些晶体作为物理交联点使体系松弛变慢，分子链拉伸发生。进一步的拉伸会使得这些晶体之间的距离逐渐增大。临近晶核之间的成核假设被抑制，因此初期内插很难发生。这种情况下分子链的拉伸使得长周期表现出阶跃增大。拉伸停止后分子链的松弛导致长周期的下降。当应变较小时，分子链的取向主导结晶过程。我们认为高取向情况下线成核密度反比于长周期。随着时间的增加，分子链松弛使得线成核密度逐渐降低。时间平均来看，相应的长周期则会有上升。对于弱应变硬化的情况，长周期的阶跃幅度变得较小，同时时间演化也变为缓慢而微弱的上升。在结晶后期，由于内插的发生长周期开始单调下降。可以看出，拉伸停止后的分子链松弛导致长周期演化的变化，而其趋势则由分子链变形的程度决定。

和前面的工作相比，这里使用的温度相对较高，拉伸过程中PEO自身的结晶被认为是受抑制的。这可以从缓慢的结晶动力学得到一定的支持。因此，拉伸过程中PEO和NaBr的复合晶体将是唯一的物理交联点，应变硬化发生对应的链拉伸将只是增加复合晶体之间的距离。这意味着非晶区厚度增加导致的长周期增大和成核是同时发生的。换句话说，晶核之间似乎存在着某种排斥作用，使得晶核之间固有的距离在链拉伸后进一步放大。这种排斥作用来源于已经形成的晶核对周围分子链的限制作用，即成核时分子链构象的调整在已存在的晶核附近变得困难。这种排斥作用也是片晶之间总是存在非晶区的原因，而链拉伸则使这一排斥显著地放大。

S2中长周期演化的一个有意思的特征是结晶初期存在一段长周期的下降，这一下降过程随着应变减小而逐渐消失。但即使在应变4.0下，这种下降也只有大约3 nm，远小于S5中应变硬化后的变化。这似乎和我们前面的推测一致，即弱应变硬化时长周期会在最初有一段微弱的下降。在小应变下这种微弱的长周期下降在也能观察到，然而宏观上应力并没有发生应变硬化。这可能是由于在复合晶体附近流动场有所增强，分子链发生拉伸所致。

整个的结构演化过程可以定性的描述如下。在存在复合晶体的异质熔体中，分子链通过自身的缠结网络和复合晶体相作用。整个熔体在流动场下的响应类似于一个瞬时网络，复合晶体则作为其中的物理交联点。随着应变的增加分子链将会发生从链取向到链拉伸的变化，对应着力学曲线的应变硬化现象。这种网络特性也使得晶体取向度有所提高，因为分子链更容易被拉伸，同时变形的松弛更慢。流场停止之后，链松弛和结晶开始发生，导致长周期出现上升或下降。演化趋势决定于链取向或链拉伸的发生。我们推测应变硬化的发生对应着分子链的拉伸。在链拉伸发生后，长周期突然地上升。这种上升被归因于链拉伸放大的片晶间排斥。而链拉伸的松弛则使得长周期发生第一次下降。在取向的情况下，链松弛导致线成核密度下降，时间平均的长周期在结晶初期则会发生上升。只有弱应变硬化发生时，长周期的阶跃变得微弱，长周期的时间演化也从迅速下降变为微弱的上升。在链松弛影响的阶段之后，侧向生长主导了结晶过程，长周期基本保持不变。最后内插过程发生，新形成的片晶插入已有的层叠片晶中。结晶动力学也受到复合晶体的影响。链运动性的降低导致更高的成核密度和减慢的生长速率，这导致S5和S2在大应变区接近的动力学，即使分子链变形有很大差异。

4.5 小结

在本工作中，我们利用伸展流变和小角X射线散射研究了含异质结构的PEO熔体的拉伸诱导结晶。异质结构为PEO和NaBr形成的高熔点复合晶体。通过引入这种保持片晶结构的复合晶体，我们模拟了拉伸过程中产生的晶体或是添加物对熔体流变性质和结晶行为的影响。这些复合晶体作为物理交联点和熔体缠结网络共同组成了一个瞬时网络。片晶取向的提高支持了这一假设。从这种异质熔体的结晶过程我们可以得到以下结论：1) 和剪切流场不同，异质结构的存在并没有引起串晶的生成。这可能是拉伸流场有限的应变所致。2) 在大应变下结晶动力学的趋同被归因于分子链运动的减慢，并非流动场主导，因为应力响应表明不同样品的分子链变形并不相同。可能的解释是盐含量越高的样品中分子链运动越慢，导致较高的成核密度和较低的生长速率，二者对动力学的影响部分抵消。3) 长周期的阶跃变大是链拉伸发生的结果，其幅度取决于分子链变形的程度。流场停止后的链松弛导致长周期的下降，表现出链松弛与成核之间的竞争。4) 晶核对附近区域成核的抑制作用来源于已有晶核对分子链构象的限制。本工作中一定程度上证明了这种抑制作用并非来源于链拉伸，后者只是放大了抑制作用。

参考文献

- [1] Somani R H, Hsiao B S, Nogales A, et al. 2000. Structure development during shear flow-induced crystallization of i-PP: In-situ small-angle X-ray scattering study[J]. *Macromolecules*, 33(25): 9385-9394.
- [2] Lagasse R R, Maxwell B. 1976. Experimental-study of kinetics of polymer crystallization during shear-flow[J]. *Polymer Engineering and Science*, 16(3): 189-199.
- [3] Mackley M R, Frank F C, Keller A. 1975. Flow-induced crystallization of polyethylene melts[J]. *Journal of Materials Science*, 10(9): 1501-1509.
- [4] Pennings A J, Vanderma.Jm, Kiel A M. 1970. Hydrodynamically induced crystallization of polymers from solution. 3. Morphology[J]. *Kolloid-Zeitschrift and Zeitschrift Fur Polymere*, 237(2): 336-358.
- [5] Coppola S, Grizzuti N, Maffettone P L. 2001. Microrheological modeling of flow-induced crystallization[J]. *Macromolecules*, 34(14): 5030-5036.
- [6] Kumaraswamy G, Kornfield J A, Yeh F J, et al. 2002. Shear-enhanced crystallization in isotactic polypropylene. 3. Evidence for a kinetic pathway to nucleation[J]. *Macromolecules*, 35(5): 1762-1769.
- [7] Kimata S, Sakurai T, Nozue Y, et al. 2007. Molecular basis of the shish-kebab morphology in polymer crystallization[J]. *Science*, 316(5827): 1014-1017.
- [8] Seki M, Thurman D W, Oberhauser J P, et al. 2002. Shear-mediated crystallization of isotactic polypropylene: The role of long chain-long chain overlap[J]. *Macromolecules*, 35(7): 2583-2594.
- [9] Mykhaylyk O O, Chambon P, Graham R S, et al. 2008. The specific work of flow as a criterion for orientation in polymer crystallization[J]. *Macromolecules*, 41(6): 1901-1904.
- [10] Okura M, Mykhaylyk O O, Ryan A J. 2013. Effect of matrix polymer on flow-induced nucleation in polymer blends[J]. *Physical Review Letters*, 110(8): 087801.
- [11] Heeley E L, Fernyhough C M, Graham R S, et al. 2006. Shear-induced crystallization in blends of model linear and long-chain branched hydrogenated polybutadienes[J]. *Macromolecules*, 39(15): 5058-5071.
- [12] Keller A, Mackley M R. 1974. Chain orientation and crystallization[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 39(1-2): 195-224.
- [13] Liu D, Tian N, Cui K, et al. 2013. Correlation between flow-induced nucleation

- morphologies and strain in polyethylene: From uncorrelated oriented point-nuclei, scaffold-network, and microshish to shish[J]. *Macromolecules*, 46(9): 3435-3443.
- [14] Elmoumni A, Winter H H, Waddon A J, et al. 2003. Correlation of material and processing time scales with structure development in isotactic polypropylene crystallization[J]. *Macromolecules*, 36(17): 6453-6461.
- [15] Acierno S, Coppola S, Grizzuti N. 2008. Effects of molecular weight distribution on the flow-enhanced crystallization of poly(1-butene)[J]. *Journal of Rheology*, 52(2): 551-566.
- [16] Zhang Q, Archer L A. 2002. Poly(ethylene oxide)/silica nanocomposites: Structure and rheology[J]. *Langmuir*, 18(26): 10435-10442.
- [17] Sarvestani A S, Picu C R. 2004. Network model for the viscoelastic behavior of polymer nanocomposites[J]. *Polymer*, 45(22): 7779-7790.
- [18] Sarvestani A S. 2008. Modeling the solid-like behavior of entangled polymer nanocomposites at low frequency regimes[J]. *European Polymer Journal*, 44(2): 263-269.
- [19] Capuano G, Filippone G, Romeo G, et al. 2012. Universal features of the melt elasticity of interacting polymer nanocomposites[J]. *Langmuir*, 28(12): 5458-5463.
- [20] Chatterjee T, Krishnamoorti R. 2013. Rheology of polymer carbon nanotubes composites[J]. *Soft Matter*.
- [21] Kellarakis A, Giannelis E P. 2011. Crystallization and unusual rheological behavior in poly(ethylene oxide)-clay nanocomposites[J]. *Polymer*, 52(10): 2221-2227.
- [22] Glomann T, Hamm A, Allgaier J, et al. 2013. A microscopic view on the large scale chain dynamics in nanocomposites with attractive interactions[J]. *Soft Matter*.
- [23] Glomann T, Schneider G J, Allgaier J, et al. 2013. Microscopic dynamics of polyethylene glycol chains interacting with silica nanoparticles[J]. *Physical Review Letters*, 110(17).
- [24] Hwang W R, Peters G W M, Hulsen M A, et al. 2006. Modeling of flow-induced crystallization of particle-filled polymers[J]. *Macromolecules*, 39(24): 8389-8398.
- [25] Garcia-Gutierrez M C, Hernandez J J, Nogales A, et al. 2008. Influence of shear on the templated crystallization of poly(butylene terephthalate)/single wall carbon nanotube nanocomposites[J]. *Macromolecules*, 41(3): 844-851.
- [26] Chen Y H, Zhong G J, Lei J, et al. 2011. In situ synchrotron X-ray scattering study on isotactic polypropylene crystallization under the coexistence of shear flow

- and carbon nanotubes[J]. *Macromolecules*, 44(20): 8080-8092.
- [27] Tung W-S, Bird V, Composto R J, et al. 2013. Polymer chain conformations in CNT/PS nanocomposites from small angle neutron scattering[J]. *Macromolecules*, 46(13): 5345-5354.
- [28] Patil N, Balzano L, Portale G, et al. 2010. Influence of shear in the crystallization of polyethylene in the presence of SWCNTs[J]. *Carbon*, 48(14): 4116-4128.
- [29] Zhu P W, Phillips A W, Edward G. 2012. Effects of particles on stability of flow-induced precursors[J]. *Journal of Chemical Physics*, 136(5): 054903.
- [30] Xu J Z, Chen C, Wang Y, et al. 2011. Graphene nanosheets and shear flow induced crystallization in isotactic polypropylene nanocomposites[J]. *Macromolecules*, 44(8): 2808-2818.
- [31] Zhao Y, Matsuba G, Moriwaki T, et al. 2012. Shear-induced conformational fluctuations of polystyrene probed by 2D infrared microspectroscopy[J]. *Polymer*, 53(21): 4855-4860.
- [32] Shen B, Liang Y R, Kornfield J A, et al. 2013. Mechanism for shish formation under shear flow: An interpretation from an in situ morphological study[J]. *Macromolecules*, 46(4): 1528-1542.
- [33] Tian N, Liu D, Li X, et al. 2013. Relaxation propelled long period change in the extension induced crystallization of polyethylene oxide[J]. *Soft Matter*, 9(45): 10759-10767.
- [34] Sorensen P R, Jacobsen T. 1983. Phase-diagram and conductivity of the polymer electrolyte - PEO_RLiCF₃SO₃[J]. *Polymer Bulletin*, 9(1-3): 47-51.
- [35] Lascaud S, Perrier M, Vallee A, et al. 1994. Phase-diagrams and conductivity behavior of poly(ethylene oxide) molten-salt rubbery electrolytes[J]. *Macromolecules*, 27(25): 7469-7477.
- [36] Vachon C, Vasco M, Perrier M, et al. 1993. Microphase separation in amorphous polyethers complexed with LiClO₄, NaClO₄, and NaI[J]. *Macromolecules*, 26(15): 4023-4031.
- [37] Tian N, Zhou W Q, Cui K P, et al. 2011. Extension flow induced crystallization of poly(ethylene oxide)[J]. *Macromolecules*, 44(19): 7704-7712.
- [38] Sentmanat M L. 2004. Miniature universal testing platform: From extensional melt rheology to solid-state deformation behavior[J]. *Rheologica Acta*, 43(6): 657-669.
- [39] Yamazaki S, Watanabe K, Okada K, et al. 2005. Formation mechanism of shish in the oriented melt (I) - bundle nucleus becomes to shish[J]. *Polymer*, 46(5): 1675-

1684.

[40] D'haese M, Langouche F, Van Puyvelde P. 2013. On the effect of particle size, shape, concentration, and aggregation on the flow-induced crystallization of polymers[J]. *Macromolecules*, 46(9): 3425-3434.

[41] D'haese M, Van Puyvelde P, Langouche F. 2010. Effect of particles on the flow-induced crystallization of polypropylene at processing speeds[J]. *Macromolecules*, 43(6): 2933-2941.

第五章 拉伸调控的 PEO 交联网络受限结晶

5.1 引言

对高分子结晶的研究非常重要，因为高分子的晶体形貌以及其织态结构极大的影响了产品的最终性能。^[1-7]链运动性，包括长程的分子链扩散和小范围的构象变化，在结晶过程中扮演着重要的角色。在静态结晶过程中，分子链运动性的降低会导致结晶由生长主导转变为成核主导，^[8]导致晶体尺寸变小和规整性变差。在施加流动场的情况下，分子链的变形也取决于链运动性，并导致不同的晶体形貌和结晶过程。^[9-14]宏观的参数，如 Weissenberg 数、^[9, 15, 16] Deborah 数^[17]和比功 (specific work)，^[13, 18, 19]被用来估计流动场的强度或者效果。然而，链构象和结晶的耦合是时间依赖的，二者的对应关系很难在松弛较快的自由熔体中研究。交联网络提供了一种可行的方法来研究上述问题，因为链运动性可以通过交联施加的限制来调控。

减慢的链扩散对结晶的影响已经有所研究。^[20-23]在过冷的高分子熔体中，侧向生长和成核都能够导致体系自由能的降低。二者的优先性取决于分子链扩散和成核的竞争。当降低温度后，成核逐渐加速而链扩散逐渐减慢，这导致成核开始主导结晶过程。对这种变化 Lauritzen-Hoffman (LH) 理论已经给出了比较定量的描述。^[8]LH 理论对于高分子结晶理论非常重要，因为定量的结晶动力学描述基本都是基于 LH 理论。^[24-28]然而实验上验证 LH 理论有时比较困难，因为温度较低时结晶过程非常迅速。在交联网络中分子链扩散受到交联的限制，侧向生长到成核主导的转变可以在较高温度下进行研究。这可以为 LH 理论提供更多的实验数据和证据。

交联网络中链变形能够长久保持的特性已经被用来研究和建立流动场下链构象-晶体形貌的关系，^[29, 30]然而随变形而来的分子链受限还没有很好认识。拉伸通过两种途径影响交联网络的结晶：1) 一定应变下发生晶体形貌的变化，出现纤维晶。2) 链运动性随着应变增大而降低，因为分子链的构象调整更难。形貌的变化被认为和溶液中的串晶结构类似，由中心的纤维状核和周围的片晶组成。而对于链运动性受限，由于随机交联的交联网络很不均匀，其中存在不同运动性的链段，一般很难分辨其影响。然而可以想象，分子链的受限会进一步加强结晶的成核主导，导致晶体形貌发生一些变化。另一方面，拉伸诱导的交联网络结晶会导致应力的释放。^[31, 32]应力的释放会导致非晶部分的微观应变发生松弛，使分子链运动性增强。随结晶度上升而发生的链运动性增加使结晶

过程具有明显的时间依赖性，和熔体结晶不同。

本章中将介绍拉伸诱导的交联网络结晶，研究手段依然是同步辐射小角 X 射线散射和伸展流变。随着应变减小，散射花样从垂直于拉伸方向的四点散射花样逐渐变为沿拉伸方向的两点花样，这表明形成的晶体侧向尺寸逐渐增大。应力和散射花样的时间演化表明后期的晶体尺寸增大可能是通过小尺寸晶体的相互融合实现，而不仅仅是侧向生长。结晶过程中的应力释放可能提高了链运动性，促进了晶体尺寸的增大。

5.2 实验部分

5.2.1 实验原料

分子量为 4000 g/mol 的 PEO 和作为溶剂的二氯甲烷从中国国药集团购买。PEO 两端端基均为羟基。交联剂均苯甲酰氯从 Alfa Aesar 购买。使用前 PEO 在 40 °C 下真空干燥两天。溶剂二氯甲烷在使用前加入无水氧化钙在 45 °C 下回流 4 小时，然后进行蒸馏。

5.2.2 交联网络制备

PEO 的端基交联网络通过 PEO 两端的羟基和交联剂反应得到。10 g PEO 先被溶解在 10 ml 二氯甲烷中，然后加入 1.5 ml 三乙胺，形成的溶液被放在 0 °C 的冰水中。在磁力搅拌下，计量的交联剂溶液被加入 PEO 溶液中。反应体系先在 0 °C 下反应 3 h，然后温度提高到 20 °C 反应 24 h。最终的产物用乙醇进行抽提以除去杂质和未反应的反应物。然后真空烘干 1 天。最终的样品被切割为尺寸为 30×11×2 mm³。制成的交联网络记为 PEO4N。

5.2.3 实验仪器

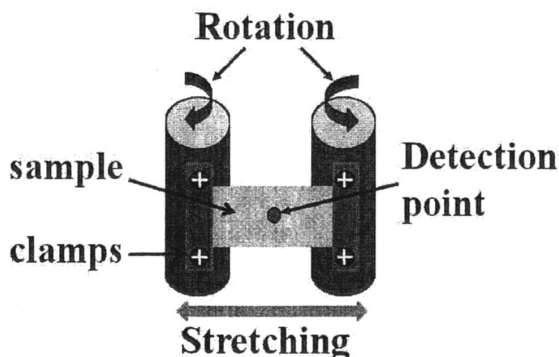


图 5.1 自制伸展流变装置示意图。

实验用的伸展流变装置与第二章中相同，基本原理与 Sentmanat Extensional 流变仪类似，^[33]得到的应变为 Hencky strain。详细介绍请参考第二章。

5.2.4 实验操作

拉伸前PEO样品首先被加热到70 °C保持10 min，以便消除先前的热历史。随后以2 °C/min的速度降温至结晶温度49 °C，温度波动被控制在±1 °C以内。当温度到达后立刻开始拉伸，应变分别为1.0, 1.5, 2.0。拉伸结束后立刻开始小角X射线散射的采集。小角X射线散射在上海同步辐射光源BL16b线站进行。实验所用波长为0.124 nm，样品到探测器距离为5150mm。探测器使用的是Mar165 CCD，其包含2048×2048个像素点，每个像素点大小为80 μm。每次采集曝光时间为20 s，存储时间为5 s。数据处理使用的软件Fit2d由欧洲同步辐射光源（ESRF）免费提供。

5.3 实验结果

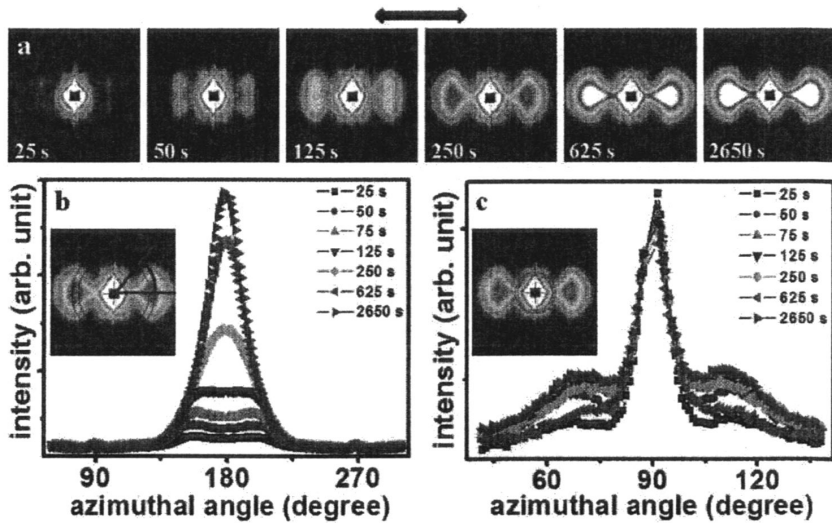


图 5.2 (a) PEO4N的二维小角X射线散射花样。(b) 四点散射花样的方位角积分强度曲线。积分方向如红色箭头所示，起始位置为水平方向。(c) X形散射花样的方位角积分强度曲线，积分区域 q 值在 0.15 nm^{-1} 附近。

应变2.0的小角X射线散射花样在图5.2a中给出。在拉伸停止之后，竖直方向（垂直于拉伸方向）很快出现尖锐的streak信号。这与串晶的散射信号相似。然而与一般串晶生成过程中streak信号显著地收缩不同，^[34-36]这里出现的streak信号并不明显的随时间变化。这说明结晶过程中并没有生成串晶结构，streak信号可能来源于空洞等造成的背底散射。除了竖直方向的信号外，在 q 值为 0.29 nm^{-1} 附近还出现了与水平方向有大约20度的夹角的四个散射点，定义为四点散

射花样。这对应着侧向尺寸很小的周期性层叠片晶的形成。四点散射花样的散射强度随着时间增加而增强，同时向水平方向移动，这可以从125 s和250 s的散射花样看出。在结晶的后期低 q 区的散射强度也开始增加，使得散射花样变为沿水平方向的锥形。这和自由熔体的结晶过程不同，其散射强度并不随时间在空间上扩展。^[10, 37, 38]

散射信号的方位角积分数据在图5.2b和5.2c中给出。方位角的起始点沿水平方向，旋转方向为逆时针方向，如图中箭头所示。对于四点散射花样，选择的积分区域为散射峰位附近，即 0.29 nm^{-1} 附近。从方位角积分的曲线可以看出，四点散射花样的散射点持续向水平方向移动。对于beamstop附近的弥散散射花样，方位角积分选择的区域为 q 值 0.15 nm^{-1} 附近。可以看出方位角积分中，竖直方向的streak信号两边还存在两个肩膀散射峰，如图5.2c所示。这两个肩膀峰对应的散射花样被定义为X形散射花样。在整个结晶过程中X形散射花样保持弥散状态，在一维散射曲线上没有明确的散射峰出现。在结晶初期四点散射花样和X形散射花样的方位角积分峰位分别位于 $200^\circ/160^\circ$ 和 $115^\circ/65^\circ$ ，也就是说二者之间的夹角为 85° 。这与一般串晶结构中串核（shish）和附生片晶（kebab）成 90° 夹角不同，^[35]因此可以判定两种散射花样并不是来源于串晶结构。延长结晶时间四点散射花样逐渐向水平方向移动，而X形散射花样方位角积分峰位则几乎保持不变。这种不同步性进一步排除了二者来源于串晶结构散射的可能。

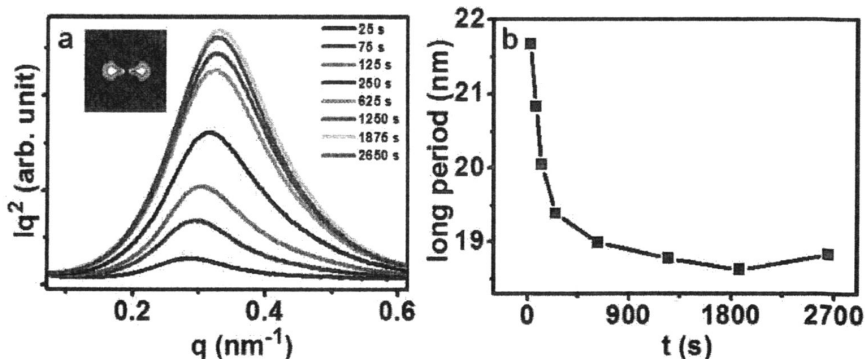


图 5.3 (a) PEO4N在应变2.0时四点散射花样的一维散射强度曲线。积分区域如插图所示。(b) 长周期随时间的演化。

应变2.0时四点散射花样的一维散射强度曲线在图5.3a中给出，积分区域如插图所示。最初散射峰位于 0.29 nm^{-1} 附近，随着结晶时间增加散射峰逐渐向高 q 区域移动。这一变化可以从图5.3b中的长周期随时间的演化看出。整个观测时间范围内长周期从 21.7 nm 下降到 18.6 nm 。这种几乎不变的长周期演化与自由熔体中长周期显著地变化不同。^[37, 39]在其它的端基交联网络中近似常数的长周期也被观察到。^[40]这表明网络结晶主导了整个过程。

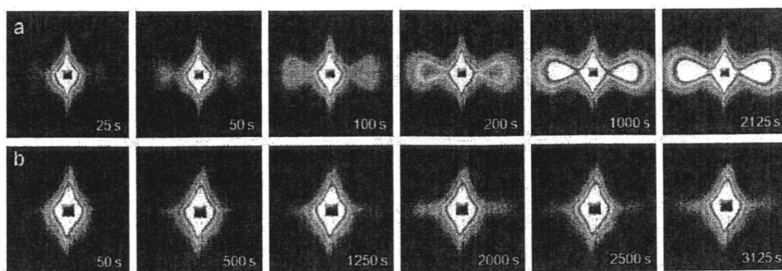


图 5.4 PEO4N在应变 (a) 1.5和 (b) 1.0下的二维小角X射线散射花样。

图5.4中给出了应变1.5和1.0的情况下二维散射花样的时间演变。依然可以看到赤道方向的streak，其随时间也基本保持不变。和应变2.0的结果类似，我们依然把这种随时间变化微弱的streak信号作为背底散射处理。而在水平方向，应变1.5时散射最初呈现出三角形的花样。这说明散射强度在竖直方向略微有所扩展，意味着片晶尺寸相对应应变2.0时有所增大。随着结晶时间增加散射强度逐渐上升，但强度在空间的分布范围并没有明显的变化。需要指出的是，方位角积分曲线上的散射峰在结晶开始呈现平顶的状态，这更清楚地表明初始的散射在水平方向有所扩展。而随时间增加，平顶的峰很快变为尖锐的单峰，这和应变2.0时的变化类似。当应变减小到1.0，结晶过程变得非常缓慢。在整个观测过程中，只有在靠近beamstop的位置沿水平方向出现微弱的散射信号。这两个应变下长周期随时间变化依然很小，数值上分别为19 nm和21 nm。不同应变下接近的长周期表明网络单体的分子量决定了最终的长周期。

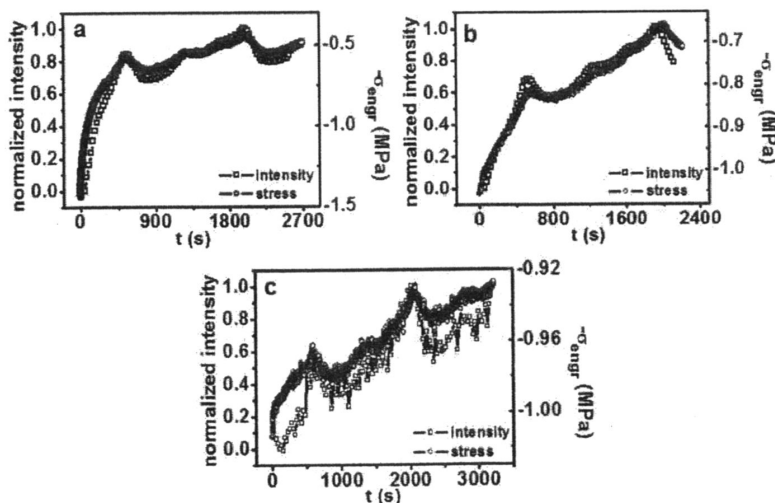


图 5.5 不同应变下散射强度与工程应力的对应关系。(a) 应变2.0。(b) 应变1.5。(c) 应变1.0。

四点散射花样散射强度与工程应力的时间演化在图5.5中给出。在经历了最初的上升后，散射强度发生振荡，同时工程应力也开始振荡。在振荡区域内，

二者之间保持负相关的关系。图5.5中工程应力乘了系数-1以使其与强度的相关性更明显。最初强度的上升对应着结晶过程，而后期的振荡则对应交替进行的熔化和结晶过程，这与应力的响应相一致。在振荡区域散射强度保持着缓慢的增长趋势，这说明发生的熔化-结晶过程只是部分可逆的，体系依然趋向于生成晶体。

体系的交联程度可以通过应变1.0时的应力数据进行估算。在应变1.0时由于结晶动力学非常缓慢，初始的应力值并没有受到结晶明显的影响。经典的橡胶弹性理论^[41]给出交联点密度与模量之间的关系，如式5.1和5.2所示：

$$G = \frac{\rho RT}{M_c} \tag{5.1}$$

$$\sigma = G\left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}\right) \tag{5.2}$$

其中 ρ 是交联网络的熔体密度， R 是理想气体常数， T 为热力学温度， M_c 为交联点之间的分子量， σ 是工程应力， λ 是拉伸比。对于使用的体系，交联单体的分子量为4000 g/mol，交联剂为三官能团，因此 M_c 为6000 g/mol。交联网络的熔体密度用自由熔体的密度近似表示，为1.12 g/cm³。对于理想的交联网络，这一体系的模量为0.5 MPa。当Hencky strain为1.0，也就是拉伸比为 e^1 时，理论上的应力应是1.29 MPa，和实验中的应力1.05 MPa比较接近。这说明绝大多数的交联单体都参与到交联网络的形成。

5.4 数据分析与讨论

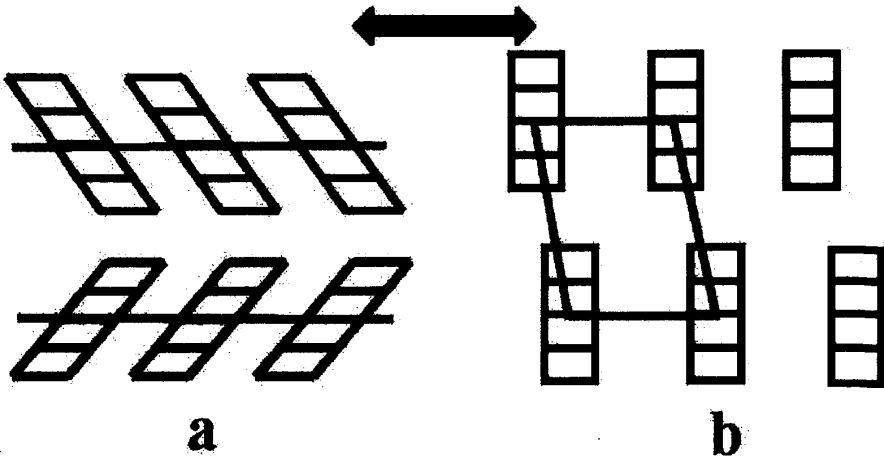


图 5.6 四点散射花样对应的不同晶体排布示意。取向方向为水平方向，如箭头所示。
(a) 倾斜的层叠片晶。(b) Paracrystal模型，所取晶格为单斜晶格。

随应变变化的散射花样能够给出晶体形貌和空间排布的大致信息，这将是我们的讨论的起点。四点散射花样通常在纺丝或者固体拉伸中出现。两种不同的模型被经常用来解释四点散射花样的出现，分别是倾斜的层叠片晶模型和paracrystal（次晶）模型，如图5-6所示。倾斜的层叠片晶通常在固体拉伸中出现，这是由于外场施加的变形迫使片晶发生滑移。^[42-47]而熔体结晶中直接出现倾斜的层叠片晶则只在聚乙烯中观察到过，^[48]因为其规整的分子链结构在结晶时能够排列的非常紧密，使得只有通过倾斜表面才能使端表面的链拥挤得到缓解。在次晶模型中，微小的晶粒被当做变形的晶格点阵中的格点处理。类似于宽角X射线散射中的干涉被认为是导致四点散射花样的原因。^[49-52]考虑到研究体系为熔体结晶，我们倾向于次晶模型的解释。

次晶模型和拉伸的交联网络中受限的结晶行为相符。在拉伸之后，交联点之间的分子链的构象调整能力进一步受限。这种受限导致结晶过程被成核主导。沿拉伸方向取向的密集的小晶粒将会生成，类似于纤维晶中的情况。^[53, 54]这种晶体形貌和次晶模型假设的情况非常相符，而应变2.0时的结晶可以作为一个例子。减小应变则拉伸施加的链受限减弱，侧向生长变得容易。这些变化引起晶体数目的减少和晶体侧向尺寸的变大，体系也逐渐偏离次晶模型的假设。在散射上四点散射花样将会逐渐消失，因为侧向之间的相干性在逐渐减弱，如应变1.5和1.0的情况。

在初始的晶体形貌和分布信息得到后，下面将关注其随时间的演化过程。最为显著的特征是应变2.0时四点散射花样向两点花样的转变。方位角积分表明散射峰向水平方向的移动主导了这一过程。这种峰位的移动排除了新结构的生成导致的水平方向散射强度增加。换句话说，时间依赖的散射花样并不是原有的四点散射花样和新出现的水平方向散射的叠加。一种可能是结晶导致的应力松弛使得晶体排布发生变化，例如次晶模型中单斜晶格到正交晶格的转变。但是，这种变化并不会显著的影响晶体分布的周期，这和结晶后期长周期分布的变宽并不相符。另一种可能是结晶过程中初始的小晶粒侧向尺寸持续变大，使体系的散射偏离次晶模型而转向正常片晶的散射。然而要使已经形成的拥挤的晶粒进一步增大尺寸，只能通过相互之间的融合来实现。这种融合在空间上是随机的，而随机的融合可以导致片晶周期的分布变宽。这似乎说明结晶初期的次晶晶格变化和后期晶粒间的融合共同导致了散射信号的移动和周期分布的变宽。需要注意的是在次晶模型中，X形散射的来源很难归属，因为其随时间并没有明显的变化。综合结晶初期X形散射强度的上升，我们推测其可能来源于网络缺陷部分的结晶。

对于应变1.5结晶初期散射花样为三角形，相应的方位角积分强度曲线呈现

出平顶的状态。很快这个平顶的峰转化为尖锐的单峰，结晶过程中也基本不再变化。初始的平顶峰意味着形成的晶体尺寸有所增大，相邻晶体之间的干涉有所减弱。换句话说，层叠片晶的散射特征随着晶体侧向尺寸增大已经开始显露出来。峰的尖锐过程表明晶体生长的发生，而晶体间的融合是否发生则难以直接通过散射花样判断。

交联网络中结晶度和应力的耦合为推测的晶体融合过程提供了可能。在交联网络中，链段在晶体中比在熔体中更为伸展，因此结晶会导致分子变形的减小，相应的应力也会释放。^[31, 32, 55]相应的，当熔化发生时晶体转化为非晶，微观的分子变形又会恢复，宏观的应力也会上升。需要注意的是分子变形的回复在所有晶体融完之前可能只是部分的。这种相互耦合导致随结晶度上升而出现的应力释放和链受限的减弱。自然地，在受限变弱的情况下晶体趋向于增大自身尺寸。在已经生成密集的小晶粒的体系中，最有可能的方式是晶粒之间相互的融合。在散射强度的振荡区域讨论中已经提到，这种熔化-融合过程只是部分可逆的，说明晶体在融合后稳定性有所增加。这与晶体尺寸越大，稳定性越高一致。

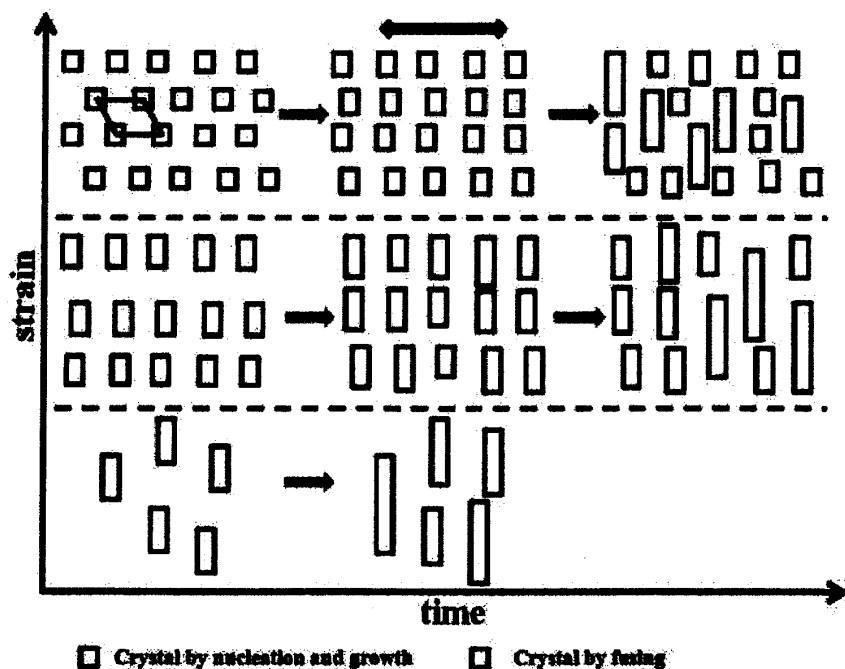


图 5.7 不同应变下结构演化示意图。拉伸方向为水平方向，如箭头所示。

结构演化的示意图在图5.7中给出。当应变比较大时，分子链受限严重，生成空间上密集的小晶粒。经过短暂的侧向生长晶体之间发生碰撞。应力的释放可能导致晶粒形成的晶格点阵发生变化，正如图5.2b中方位角积分强度曲线的

峰位移动所示。随后晶体间的融合通过熔化-再结晶过程进行。这种融合在空间上是随机的，因此会导致形成的片晶周期的变宽。当应变处于中间状态时，初始的分子链受限减弱，生成的片晶侧向尺寸有所增大。晶体尺寸增大使得结构逐渐偏离次晶模型，散射上四点散射花样的特征会逐渐消失。和大应变区类似的晶体融合过程也可能发生。进一步减小应变，链变形不足以诱导高的成核密度，生成的晶体侧向尺寸很大，相互之间距离也较远。这和静态的情况类似。

最后需要注意的是交联PEO网络的一些特性，这可能是上述结构变化的根源所在。首先，实验用的交联网络是分子量为4000 g/mol的PEO进行端基交联得到，这使得相应的交联密度较高。侧向生长受到交联的抑制会变得较慢，这使得结晶过程为成核主导，类似于LH理论中的III区。当自由熔体被研究时，合适的热力学条件对于达到如此高的成核密度将非常关键。第二，PEO的结晶对温度非常敏感。在拉伸的交联网络中，晶体应该具有较小的侧向尺寸和较多的缺陷，这使得其对温度更加敏感。这种敏感性使晶体的熔化和融合变得可能。

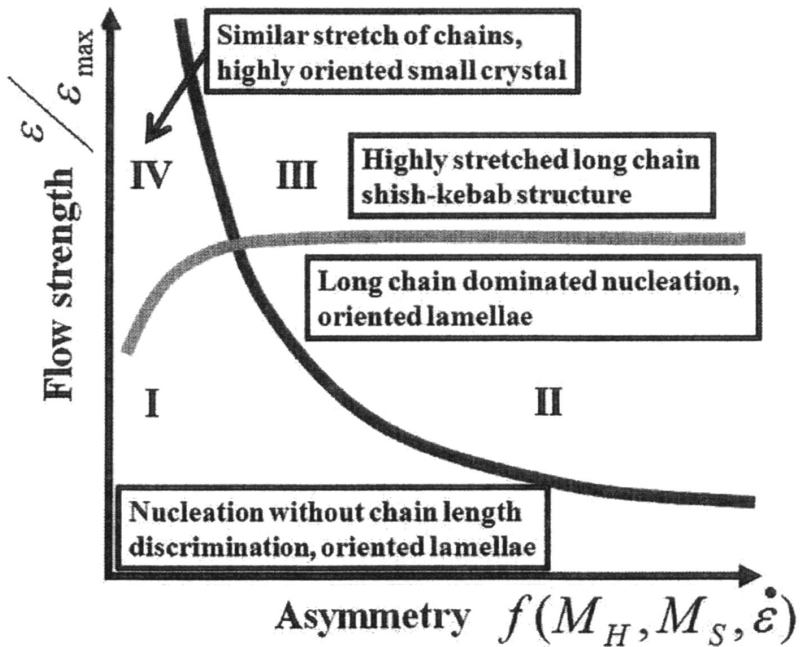


图 5.8 不同结晶行为的划分，参数空间为不对称性和流场强度。 M_H , M_S 分别为为长链和短链的分子量。 ε , ε_{max} 分别为长链的应变和完全伸直时的应变。

基于我们自己的工作和其他研究组的结果，我们尝试通过一种新的方式来描述流动场诱导的高分子晶体形貌变化，如图5.8所示。已有的研究主要针对长短链共混体系，强调长链的变形主导结晶过程。然而需要指出的是，这种不均匀的变形依然需要外场的激发，即只有外场达到一定强度时才会体现出长链变形对结晶的影响。一个极端的情况是长短链共混体系的静态结晶，由于长链没

有变形，不能促进成核。相反的由于其扩散较慢，结晶速率会有所降低。另一方面，在单分散体系中，串晶结构能否生成依然存在争论。虽然计算机模拟已经表明单分散熔体中分子链的变形取决于初始的链构象，同一分子链也可能出现伸直的部分和无规的部分，但无疑能够感受到初始链构象不同的流场将非常强，实际中是否可以达到还是疑问。实验上在特殊设计的长短链共混体系中也观测到部分长链形成串核，而其它长链则形成折叠链晶体。然而更多的实验则表明窄分布的熔体中串晶生成比较困难。这些看似相互矛盾的结果来源于对分子参数的片面强调，而对流场的激发作用未加重视。我们的思路基于将流场参数和分子参数结合起来，二者共同决定具有不同链长的子链变形的差异以及相应的结晶过程。这种描述方式的另一优势在于可以将长短链共混体系和单分散之间的过渡建立起来，而并不是孤立的作为两个极端情况处理。

图5.8中不对称性参数由三个参数决定，分别是长链分子量 M_H ，短链分子量 M_S 和应变速率 $\dot{\epsilon}$ ，体现出分子参数和流场参数的影响。这里只是概念上的构建，具体数学形式还需要更多工作。流场强度则涉及到长链的实际应变和完全伸直应变。根据两个参数的强弱组合可以将整个参数空间分为四个主要的区域。红色线为划分不对称性强弱的线，表明相对于短链长链是否已经显著地被取向或拉伸。这条线包含两个渐进值，对应能够区分长短链作用的流场和分子参数范围。对于强的分子不对称性只需要很弱的流场就能够区分二者，而趋于单分散时则需要长链几乎完全伸直才行。绿色线为流场强度的分界线。在强不对称性一边绿色线代表长链是否发生明显的链拉伸，渐进值为生成串晶的临界拉伸比。在弱不对称性一端其代表成核在与侧向生长的竞争中是否占优势，决定了生成的晶体为少量大尺寸片晶还是大量小晶粒。第三维温度轴在这里并没有加进来，但其对结晶会有很明显的影响。

在不同的区域内晶体会会有不同的形貌。区域I中流场只是轻微的改变链构象，晶体只有微弱的取向。区域II中长链已经发生了明显的变形，更容易生成取向的晶核，最终的晶体为取向的层叠片晶。区域III中长链被强烈拉伸，最终形成串晶结构。这三种情况都已经有了非常多的研究。比较特别的是区域IV，即流场足够强而不对称性还不明显时。这时由于成核密度很高，会形成大量取向的微小晶粒。这些小晶粒在合适的温度下会趋向于相互融合，正如PEO4N中的结构演化。类似的现象Schultz在聚丙烯体系中通过透射电镜也观察到过。

5.5 小结

在本章中介绍了交联PEO网络的拉伸诱导结晶，研究手段为小角X射线散射和拉伸应力分析。减小应变散射花样从四点散射变为沿拉伸方向的两个散射

极大值, 表明生成的结构从侧向相关的取向小晶粒变为大尺寸的层叠片晶。对大应变区的散射强度和应力进行分析可以发现结晶过程分为两个阶段: 1) 具有高数密度和小尺寸的晶体在结晶初期形成。2) 连续的熔化-融合过程发生以继续增大晶体的尺寸及稳定性。结晶导致的链受限的释放诱导了这一增大过程。减小应变分子链受限也会减弱, 结晶形成的为普通的大尺寸层叠片晶。最后对已有流动场诱导结晶的结果做了一个总结, 试图从概念上提出一种新的描述方式来涵盖分子参数、外场参数对晶体形貌的影响。

参考文献

- [1] Custodio F, Steenbakkers R J A, Anderson P D, et al. 2009. Model development and validation of crystallization behavior in injection molding prototype flows[J]. *Macromolecular Theory and Simulations*, 18(9): 469-494.
- [2] Chen Y H, Zhong G J, Wang Y, et al. 2009. Unusual tuning of mechanical properties of isotactic polypropylene using counteraction of shear flow and beta-nucleating agent on beta-Form nucleation[J]. *Macromolecules*, 42(12): 4343-4348.
- [3] Schrauwen B a G, Breemen L C a V, Spoelstra A B, et al. 2004. Structure, deformation, and failure of flow-oriented semicrystalline polymers[J]. *Macromolecules*, 37(23): 8618-8633.
- [4] Guan Q, Shen K Z, Ji L L, et al. 1995. Structure and properties of self-reinforced polyethylene prepared by oscillating packing injection-molding under low-pressure[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 55(13): 1797-1804.
- [5] Kalay G, Sousa R A, Reis R L, et al. 1999. The enhancement of the mechanical properties of a high-density polyethylene[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 73(12): 2473-2483.
- [6] Yang H R, Lei J, Li L B, et al. 2012. 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*, 45(16): 6600-6610.
- [7] Bashir Z, Odell J A, Keller A. 1986. Stiff and strong polyethylene with shish kebab morphology by continuous melt extrusion[J]. *Journal of Materials Science*, 21(11): 3993-4002.
- [8] Hoffman J D, Miller R L. 1997. Kinetic of crystallization from the melt and chain folding in polyethylene fractions revisited: theory and experiment[J]. *Polymer*, 38(13):

3151-3212.

- [9] Heeley E L, Fernyhough C M, Graham R S, et al. 2006. Shear-induced crystallization in blends of model linear and long-chain branched hydrogenated polybutadienes[J]. *Macromolecules*, 39(15): 5058-5071.
- [10] Somani R H, Yang L, Hsiao B S. 2006. Effects of high molecular weight species on shear-induced orientation and crystallization of isotactic polypropylene[J]. *Polymer*, 47(15): 5657-5668.
- [11] Van Der Beek M H E, Peters G W M, Meijer H E H. 2006. Influence of shear flow on the specific volume and the crystalline morphology of isotactic polypropylene[J]. *Macromolecules*, 39(5): 1805-1814.
- [12] Hashimoto T, Murase H, Ohta Y. 2010. A new scenario of flow-induced shish-kebab formation in entangled polymer solutions[J]. *Macromolecules*, 43(16): 6542-6548.
- [13] Mykhaylyk O O, Chambon P, Impradice C, et al. 2010. Control of structural morphology in shear-induced crystallization of polymers[J]. *Macromolecules*, 43(5): 2389-2405.
- [14] Gee R H, Lacevic N, Fried L E. 2006. Atomistic simulations of spinodal phase separation preceding polymer crystallization[J]. *Nature Materials*, 5(1): 39-43.
- [15] Elmoumni A, Winter H H, Waddon A J, et al. 2003. Correlation of material and processing time scales with structure development in isotactic polypropylene crystallization[J]. *Macromolecules*, 36(17): 6453-6461.
- [16] Pantani R, Coccorullo I, Volpe V, et al. 2010. Shear-induced nucleation and growth in isotactic polypropylene[J]. *Macromolecules*, 43(21): 9030-9038.
- [17] Van Der Beek M H E, Peters G W M, Meijer H E H. 2006. Classifying the combined influence of shear rate, temperature, and pressure on crystalline morphology and specific volume of isotactic (poly)propylene[J]. *Macromolecules*, 39(26): 9278-9284.
- [18] Mykhaylyk O O, Chambon P, Graham R S, et al. 2008. The specific work of flow as a criterion for orientation in polymer crystallization[J]. *Macromolecules*, 41(6): 1901-1904.
- [19] Ratajski E, Janeschitz-Kriegl H. 2012. Flow-induced crystallization in polymer melts: on the correlation between nucleation and specific work[J]. *Polymer Bulletin*, 68(6): 1723-1730.
- [20] Phillips P J, Lambert W S. 1990. Regime transitions in a nonreptating polymer -

- cross-linked linear polyethylene[J]. *Macromolecules*, 23(7): 2075-2081.
- [21] Phillips P J, Kao Y H. 1986. Crystallinity in chemically cross-linked low-density polyethylenes. 2. Crystallization kinetics[J]. *Polymer*, 27(11): 1679-1686.
- [22] Takahashi H, Shibayama M, Hashimoto M, et al. 1995. Isothermal crystallization of end-linked poly(tetrahydrofuran) networks. 2. Molecular-weight dependence[J]. *Macromolecules*, 28(16): 5547-5553.
- [23] Radi B, Wellard R M, George G A. 2013. Effect of dangling chains on the structure and physical properties of a tightly crosslinked poly(ethylene glycol) network[J]. *Soft Matter*, 9(12): 3262-3271.
- [24] Coppola S, Grizzuti N, Maffettone P L. 2001. Microrheological modeling of flow-induced crystallization[J]. *Macromolecules*, 34(14): 5030-5036.
- [25] Acierno S, Coppola S, Grizzuti N. 2008. Effects of molecular weight distribution on the flow-enhanced crystallization of poly(1-butene)[J]. *Journal of Rheology*, 52(2): 551-566.
- [26] Coccorullo I, Pantani R, Titomanlio G. 2008. Spherulitic nucleation and growth rates in an iPP under continuous shear flow[J]. *Macromolecules*, 41(23): 9214-9223.
- [27] Huo H, Meng Y F, Li H F, et al. 2004. Influence of shear on polypropylene crystallization kinetics[J]. *European Physical Journal E*, 15(2): 167-175.
- [28] Tavichai O, Feng L J, Kamal M R. 2006. Crystalline spherulitic growth kinetics during shear for linear low-density polyethylene[J]. *Polymer Engineering and Science*, 46(10): 1468-1475.
- [29] Keller A, Mackley M R. 1974. Chain orientation and crystallization[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 39(1-2): 195-224.
- [30] Liu D, Tian N, Cui K, et al. 2013. Correlation between flow-induced nucleation morphologies and strain in polyethylene: From uncorrelated oriented point-nuclei, scaffold-network, and microshish to shish[J]. *Macromolecules*, 46(9): 3435-3443.
- [31] Tosaka M, Kawakami D, Senoo K, et al. 2006. Crystallization and stress relaxation in highly stretched samples of natural rubber and its synthetic analogue[J]. *Macromolecules*, 39(15): 5100-5105.
- [32] Luch D, Yeh G S Y. 1973. Strain-induced crystallization of natural-rubber. 3. Re-examination of axial-stress changes during oriented crystallization of natural-rubber vulcanizates[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 11(3): 467-486.
- [33] Sentmanat M L. 2004. Miniature universal testing platform: from extensional melt rheology to solid-state deformation behavior[J]. *Rheologica Acta*, 43(6): 657-669.

- [34] Somani R H, Yang L, Sics I, et al. 2002. Orientation-induced crystallization in isotactic polypropylene melt by shear deformation[J]. *Macromolecular Symposia*, 185(1): 105-117.
- [35] Keum J K, Burger C, Zuo F, et al. 2007. Probing nucleation and growth behavior of twisted kebabs from shish scaffold in sheared polyethylene melts by in situ X-ray studies[J]. *Polymer*, 48(15): 4511-4519.
- [36] Patil N, Balzano L, Portale G, et al. 2010. A study on the chain-particle interaction and aspect ratio of nanoparticles on structure development of a linear polymer[J]. *Macromolecules*, 43(16): 6749-6759.
- [37] Tian N, Zhou W Q, Cui K P, et al. 2011. Extension flow induced crystallization of poly(ethylene oxide)[J]. *Macromolecules*, 44(19): 7704-7712.
- [38] Avila-Orta C A, Burger C, Somani R, et al. 2005. Shear-induced crystallization of isotactic polypropylene within the oriented scaffold of noncrystalline ultrahigh molecular weight polyethylene[J]. *Polymer*, 46(20): 8859-8871.
- [39] Cheng S Z D, Zhang A, Barley J S, et al. 1991. Isothermal thickening and thinning processes in low-molecular-weight poly(ethylene oxide) fractions. 1. From nonintegral-folding to integral-folding chain crystal transitions[J]. *Macromolecules*, 24(13): 3937-3944.
- [40] Shibayama M, Takahashi H, Nomura S, et al. 1998. Isothermal crystallisation of end-linked poly(tetrahydrofuran) networks. 3. Small-angle neutron scattering[J]. *Polymer*, 39(16): 3759-3766.
- [41] Wagner M H, Schaeffer J. 1993. Rubbers and polymer melts - Universal aspects of nonlinear stress-strain relations[J]. *Journal of Rheology*, 37(4): 643-661.
- [42] Striebeck N, Androsch R, Funari S S. 2003. Nanostructure evolution of homogeneous poly(ethylene-co-1-octene) as a function of strain[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 204(9): 1202-1216.
- [43] Pakula T, Saijo K, Kawai H, et al. 1985. Deformation-behavior of styrene butadiene styrene triblock copolymer with cylindrical morphology[J]. *Macromolecules*, 18(6): 1294-1302.
- [44] Bartczak Z, Lezak E. 2005. Evolution of lamellar orientation and crystalline texture of various polyethylenes and ethylene-based copolymers in plane-strain compression[J]. *Polymer*, 46(16): 6050-6063.
- [45] Murthy N S, Grubb D T. 2003. Deformation in lamellar and crystalline structures: in situ simultaneous small-angle X-ray scattering and wide-angle X-ray diffraction

- measurements on polyethylene terephthalate fibers[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 41(13): 1538-1553.
- [46] Koerner H, Kelley J J, Vaia R A. 2008. Transient microstructure of low hard segment thermoplastic polyurethane under uniaxial deformation[J]. *Macromolecules*, 41(13): 4709-4716.
- [47] Kawakami D, Ran S F, Burger C, et al. 2006. Superstructure evolution in poly(ethylene terephthalate) during uniaxial deformation above glass transition temperature[J]. *Macromolecules*, 39(8): 2909-2920.
- [48] De Silva D S M, Zeng X B, Ungar G, et al. 2002. Chain tilt and surface disorder in lamellar crystals. A FTIR and SAXS study of labeled long alkanes[J]. *Macromolecules*, 35(20): 7730-7741.
- [49] Hosemann R, Bagchi S N. 1952. The interference theory of ideal paracrystals[J]. *Acta Crystallographica*, 5(5): 612-614.
- [50] Fronk W, Wilke W. 1985. Small-angle scattering of partially oriented polymers - Model-calculations with monoclinic macrolattice[J]. *Colloid and Polymer Science*, 263(2): 97-108.
- [51] Zheng Z Y, Nojima S, Yamane T, et al. 1989. Superstructural model for small-angle x-ray-scattering - Application to nylon-6 fiber[J]. *Macromolecules*, 22(11): 4362-4367.
- [52] Fischer S, Marti O, Diesner T, et al. 2010. Small-angle X-ray scattering on melt-spun polypropylene fibers: Modeling and data reduction[J]. *Macromolecules*, 43(11): 5009-5015.
- [53] Schultz J M, Lin J S, Hendricks R W, et al. 1981. Annealing of polypropylene films crystallized from a highly extended melt[J]. *Journal of Polymer Science PART B: Polymer Physics*, 19(4): 609-620.
- [54] Schultz J M, Petermann J. 1984. Transmission electron microscope observations of fibrillar-to-lamellar transformations in melt-drawn polymers - I. Isotactic polypropylene[J]. *Colloid and Polymer Science*, 262(4): 294-300.
- [55] Tosaka M, Senoo K, Sato K, et al. 2012. Detection of fast and slow crystallization processes in instantaneously-strained samples of cis-1,4-polyisoprene[J]. *Polymer*, 53(3): 864-872.

总结和展望

本论文中详细的展示了不同链变形的松弛过程对流动场诱导结晶中结构时间演化的影响,给出了更为完整的链变形-结晶行为关系。流动场诱导高分子结晶的中心问题是建立分子链变形-结晶行为对应关系。已有研究根据球晶到串晶的形貌转变只能给出强链拉伸下的对应关系,而对于链取向和弱链拉伸则没有区分性。基于伸展流变和原位同步辐射时间分辨结构检测的结合,我们可以定性的判断分子链变形情况,并将其与后续结晶过程关联。具体结论如下:

1) 在链取向的情况下,初期的取向松弛引起线成核密度下降,与之成反比的长周期则随时间的上升。在拓展了原有微流变理论之后,进一步对这一松弛影响的过程进行了理论描述。拟合结果较好的重现了实验观测到的长周期演化,引入的动力学参数,体积填充速率 B , 也与实测的结晶动力学表现出良好的一致性。

2) 弱链拉伸发生时,应力-应变曲线出现明显的应变硬化现象。与此对应,长周期的初始值发生阶跃增大,演化趋势则变为松弛驱动的快速下降。通过分析可以得出,拉伸过程中结构变化引起的物理交联是链拉伸发生的原因。体系的取向度也随着链拉伸有进一步的提高。

在 PEO/NaBr 模型体系的验证工作中,我们利用高熔点的复合晶体作为预先存在的物理交联点,以此模拟拉伸过程中的结构变化或者添加粒子的影响。实验给出了与纯 PEO 体系相同的应变硬化-长周期演化对应关系。形貌上在研究的参数范围内没有串晶的生成,也和纯料体系保持一致。结合两组工作我们认为弱链拉伸只是使晶核之间固有的非晶区厚度变大,相应的长周期则阶跃增大。可以推测,进一步增强链拉伸,可能发生类似于 coil-stretch 的转变。这时伸直链的串核生成,核之间的非晶部分不再存在,相当于成核密度急剧上升。

3) 在拉伸的交联网络中,结晶引起的链松弛使结晶过程在后期发生明显的熔化-结晶振荡。

以上变化充分的展示了链松弛赋予的结晶过程的动态特性,揭示了流变检测结合动态结构跟踪在区分链变形中的重要作用。

下面对后续工作做一展望。高分子作为一种材料,其工程使用是科学研究的终极目标。而工业生产面临的是复杂温度场、混合流动场、多组分流体的综合体系,如何针对这些问题开展研究必然是流动场诱导结晶研究的重点。现有基础研究经历了从加工设备到模型实验设备的转变,实验条件也渐渐固定为等

温、单一流动场等。这些简化无疑对揭示流动场诱导高分子结晶的物理本质和基本规律起到了重要作用。然而，在大量的实验现象和经验规律积累之后，如何回到实际应用就成为现有研究需要面对的问题。本论文中已经涉及到异质结构存在下的流动场诱导结晶，也发现了一些和纯料体系不同的变化。考虑到其与广泛应用的粒子增强体系的相似性，这一方向将是后面重点开展的工作，以期对多组分流体下的流动场诱导结晶进行模拟。区别于已有的关于成核剂和填充粒子的研究，后续工作依然首先关注熔体流变性质变化与结晶的关系，同时考虑向力学性能的扩展。

致谢

首先感谢我的导师李良彬研究员在我读博期间的悉心指导。李老师从进实验室开始就注重对我们科研基础和素质的训练，从课程选择、文献阅读、组会讨论到实验方案设计、时间安排、团队合作再到数据处理分析、文章写作等各个方面都投入了大量的精力和心血。同时，李老师坚持不懈的探索精神、优秀的执行力及谦和的为人处事方式，也令我受益良多。在此，谨向恩师表示我最诚挚的谢意和祝福！

感谢国家同步辐射实验室和软物质课题组提供的科研条件和氛围，研究工作的顺利开展很大程度上得益于此。特别需要感谢汪啸工程师对我在 Labview 使用和程序控制方面上的指导，这些知识在读博期间的装置研制过程中发挥了重要的作用。

感谢中国科学技术大学高分子系罗开富教授对我在理论方面的指点。感谢高分子系王志刚教授在熔体流变方面的帮助。

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

感谢国家同步辐射实验室软物质课题组已毕业成员王广林硕士、颜廷姿硕士、赵佰金博士、丛远华博士、周卫青硕士、王道亮博士、洪执华硕士、许璐博士、黄又举博士、柏莲桂硕士等。其中要特别感谢王广林硕士在粒子示踪剪切流变仪使用上的指导，颜廷姿硕士搭建的伸展流变仪对我个人及课题组在流动场诱导结晶方向工作的帮助，赵佰金博士及颜廷姿硕士在小角X射线散射数据处理上的帮助。

感谢李向阳博士后在文章修改和实验方案讨论中的重要贡献。

感谢软物质课题组成员刘艳萍博士、刘栋博士、周卫青硕士、孟令蒲博士、崔昆朋博士、王震硕士、吕飞博士、陶娇娇硕士、朱珊珊硕士、陈晓伟硕士等在同步辐射光源实验、数据处理及讨论等方面的帮助。

感谢我的父母，他们对我的鼓励和支持是我求学期间最大的动力。

最后，感谢国家自然科学基金委（No. 50973103, 51033004），科技部（No.2010CB934504），中国科学院（No. 018百人择优）对课题组的资助。

田楠

2014年5月

于中国科学技术大学

在读期间发表的学术论文与取得的其它研究成果

已发表论文:

- [1] Nan Tian, Weiqing Zhou, Liangbin Li, et al. Extension Flow Induced Crystallization of Poly(ethylene oxide), *Macromolecules*, 2011, 44, 7704-7712.
- [2] Nan Tian, Dong Liu, Xiangyang Li et al. Relaxation propelled long period change in extension induced crystallization of polyethylene oxide, *Soft Matter*, 2013, 9, 10759-10767.
- [3] Nan Tian, Dong Liu, Lingpu Meng et al. How flow affects crystallization in heterogeneous polyethylene oxide melt, *RSC Advances*, 2014, 4, 9632-9638.
- [4] Nan Tian, Baijin Zhao, Xiangyang Li et al. Confined crystallization in end-linked PEO network under uniaxial extension, *Polymer*, 2013, 54, 7088-7093.
- [5] Dong Liu, Nan Tian, Kunpeng Cui et al. Correlation between Flow-induced Nucleation Morphologies and Strain in Polyethylene: From un-correlated point nuclei, Scaffold-network, Micro-shish to Shish, *Macromolecules*, 2013, 46, 3435-3443.
- [6] Baijin Zhao, Nan Tian, Yanpin Liu et al. Strain-Induced Crystallization of Natural Rubber with High Strain Rates, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2012, 50, 1630-1637.
- [7] Kunpeng Cui, Lingpu Meng, Nan Tian et al. Self-Acceleration of Nucleation and Formation of Shish in Extension-Induced Crystallization with Strain Beyond Fracture, *Macromolecules*, 2012, 45, 5477-5486.
- [8] Yuye Fang, Guanglin Wang, Nan Tian, et al. Shear inhomogeneity in poly(ethylene oxide) melts, *Journal of Rheology*, 2011, 55, 939-949.
- [9] Weiqing Zhou, Kunpeng Cui, Nan Tian, et al. Disentanglement decelerating flow-induced nucleation, *Polymer*, 2013, 54, 942-947.
- [10] Yanping Liu, Weiqing Zhou, Kunpeng Cui, Nan Tian et al. Extensional rheometer for in situ x-ray scattering study on flow-induced crystallization of polymer, *Review of Scientific Instruments*, 2011, 82, 045104.
- [11] Lingpu Meng, Jiali Xu, Xiaowei Chen, Nan Tian et al. Constrained and Free Uniaxial Stretching Induced Crystallization of Polyethylene Film: A

Comparative Study, *Polymer Testing*, in press.

- [12] Shanshan Zhu, Zhen Wang, Fengmei Su, Weiqing Zhou, Nan Tian et al. The influence of inertia and elastic retraction on flow-induced crystallization of isotactic polypropylene, *Journal of Rheology*, 2013, 57, 1281-1296.

会议论文:

- [1] 田楠, 崔鲲鹏, 刘艳萍, 周卫青, 孟令蒲, 李良彬. 同步辐射与高分子材料加工, 全国高分子学术论文报告会, 2011.
- [2] Nan Tian, Kunpeng Cui, Weiqing Zhou, Dong Liu, Liangbin Li. Flow-Induced Crystallization of Polymer: From the Single-Chain Model to a Network View, International Symposium on Polymer Physics, 2012.
- [3] Nan Tian, Dong Liu, Kunpeng Cui, Xiangyang Li, Liangbin Li. "Extensional Flow Induced Crystallization of Polymer: in-situ Synchrotron Radiation SAXS Studies, Sixth International Symposium on Engineering Plastics, 2013.

专利:

“与 X 射线散射联用进行原位结构检测的双轴单向拉伸装置” (专利号: CN201320171598.1) 发明人: 李良彬, 周卫青, 孟令蒲, 田楠, 刘栋。