

定向结晶条件下聚乙二醇6000的强动力学效应

田丽丽 王楠 彭银利 姚文静

Strong kinetic effect of polyethylene glycol 6000 under directional solidification condition

Tian Li-Li Wang Nan Peng Yin-Li Yao Wen-Jing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 096401 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.096401

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.096401>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I9>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

深过冷液态Al-Ni合金中枝晶与共晶生长机理

Growth mechanisms of dendrites and eutectics within undercooled liquid Al-Ni alloys

物理学报.2015, 64(5): 056401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.056401>

晶体相场法研究预变形对熔点附近六角相/正方相相变的影响

Effect of predeformation on the transition from hexagonal phase to square phase near the melting point using phase field crystal method

物理学报.2014, 63(16): 166401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.166401>

横向限制下凝固微观组织演化的相场法模拟

Phase-field simulation of solidified microstructure evolution in the presence of lateral constraint

物理学报.2013, 62(10): 106401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.106401>

金属Bi的卸载熔化实验研究

Release melting of bismuth

物理学报.2013, 62(3): 036401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.036401>

过冷Ni-P合金的凝固行为

Solidification behaviors of undercooled Ni-P alloys

物理学报.2012, 61(16): 166401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.166401>

## 定向结晶条件下聚乙二醇6000的强动力学效应\*

田丽丽 王楠<sup>†</sup> 彭银利 姚文静

(西北工业大学理学院, 空间应用物理与化学教育部重点实验室, 西安 710072)

(2015年12月4日收到; 2016年1月5日收到修改稿)

在单向温度场条件下, 采用不同抽拉速度实现了聚乙二醇6000的定向生长、界面形貌的实时观测及界面温度的测量, 进而揭示了其生长机制. 实验结果表明, 随着抽拉速度的增大, 界面的温度逐渐减小, 过冷度逐渐增大. 运用高聚物结晶的次级形核理论模型, 对实验数据进行了计算, 得到在界面过冷度为13.5 K左右时, 生长机制发生了由区域II向区域III的转变. 实验数据与等温结晶数据的比较发现等温结晶方法中获得过冷度相对较大, 是因为其包含了热过冷. 聚乙二醇6000定向结晶过程中需要的最大动力学过冷度为20 K, 说明由于高聚物的二维形核, 其生长主要由界面动力学控制, 具有较强的动力学效应.

**关键词:** 结晶动力学, 动力学过冷度, 定向结晶, 聚乙二醇6000**PACS:** 64.70.D-, 81.30.Fb, 81.10.-h**DOI:** 10.7498/aps.65.096401

## 1 引言

动力学效应在液固相变中反映的是原子或分子在界面处附着的方式和能力, 对于揭示晶体生长的动力学机制具有重要作用. 常见的“非小平面-非小平面”金属合金, 由于原子沉积到界面各处是等效的, 因此以“连续生长”的方式结晶, 动力学效应不明显; 而对于含有小平面的金属合金而言, 由于单个原子与界面的结合力较弱, 因此只能依靠界面上出现的“二维晶核台阶”或“螺旋位错台阶”侧向长大, 动力学效应相对较强<sup>[1-4]</sup>. 但是金属体系的侧向生长需要较大的过冷度, 而较大的过冷度通常只能以深过冷方式实现, 在这种情况下, 界面前沿存在热过冷, 外界所控的过冷度实际上并不是晶体生长界面处的过冷度, 因此对于建立晶体生长模型就会造成一定影响, 难以精确地揭示动力学特点. 所以, 找寻一种低速条件下即可获得强动力学效应的体系并进行定量研究是很有必要的.

同简单的原子或低分子体系相比, 高聚物含有长度不同的链, 链之间可能相互缠绕, 因此其黏度

较大, 扩散系数较小, 这会导致其通常依靠二维晶核台阶侧向长大. 又由于其扩散系数较小, 有可能在很小的生长速度条件下获得大的动力学过冷, 本文主要对这方面进行研究, 为定量揭示动力学效应提供依据.

对高聚物的结晶也有一些相关的报道. 理论方面, Lauritzen 和 Hoffman 提出了经典的次级形核理论(LH理论)<sup>[5-7]</sup>, 它是在 Turnbull 和 Fisher<sup>[8]</sup>建立的凝聚态体系的形核模型基础上发展而来的, 描述了结晶生长速率随过冷度的变化关系. 实验方面, 通常采用等温结晶法研究高聚物的结晶动力学. 等温结晶法是指将研究体系冷却至某一个恒定的温度下(或者说在某一过冷度下)形核并生长. 采用该方法时, 由于测量手段的局限, 将这一过冷度认为是界面的过冷度, 在此基础上建立生长模型. Monasse 和 Haudin<sup>[9]</sup>采用等温法对全同立构聚丙烯的结晶动力学进行了研究, 发现随着过冷度的增大, 生长机制发生转变, 并且从区域II到区域III, 球晶的双折射率存在一个从正到负的转变. Lu 和 Hay<sup>[10]</sup>采用等温结晶法对聚对苯二甲酸乙二醇

\* 国家自然科学基金(批准号: 51271149)和航空科学基金(批准号: 2013ZF53080)资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: nan.wang@nwpu.edu.cn

酯(PET)的结晶动力学及融化行为进行了研究,发现PET的结晶分为初级结晶和次级结晶两个阶段,且初级结晶对温度有较强的依赖性.同时运用LH理论对数据进行了分析,得出在490 K时PET的结晶动力学行为发生了转变. Kovacs等<sup>[11-13]</sup>采用等温结晶法,利用自行设计的装置分别对低分子聚乙烯的形核和生长进行了研究,结晶的速度由球晶和时间的比值给出,过冷度由水浴的温度与熔融温度的差值给出.

值得注意的是在实际的等温结晶过程中,界面前沿会有结晶潜热释放,如果简单地认为结晶时的过冷度为深过冷熔体温度与熔融温度的差值,那么在理论模型描述时将会产生很大的偏差.所以为了进一步准确揭示高聚物的生长规律,必须对固液界面处的温度进行准确的测量.

定向结晶技术由于其相关参数精确可控,故在透明溶液的相关研究中得到了广泛的应用<sup>[14-20]</sup>.本文采用自行设计的定向结晶装置,实现聚乙二醇6000(PEG6000)的单向生长,通过控制其生长速度,精确地测量界面处的温度,在此基础上对其结晶动力学进行研究.

## 2 LH次级形核理论

LH理论<sup>[5-7]</sup>建立在小分子结晶的成核与生长理论基础上,长期被用来解释高聚物的结晶过程.该理论认为高聚物分子以链序列的方式从各向同性的熔体中依附于生长面上,称之为次级形核.

按照次级形核速率( $i$ )和横向生长速率( $g$ )的比值将高聚物的结晶分为三个区域,三个区域分别为

区域I:  $i/g \ll 1$ ,  $i$ 远远小于 $g$ ,晶面上产生一个晶核,且该晶核一旦形成,很快沿晶体表面扩散二维生长,直至该晶面层结晶完毕,然后在新的晶面上再产生单一的晶核.该区域结晶所需要的过冷度很小.

区域II:  $i/g \sim 1$ ,  $i$ 与 $g$ 都较高,晶面上同时有多个晶核形成,多个晶核形成后都以二维方式生长,直至相互碰撞到一起.该区域结晶所需的过冷度较高.

区域III:  $i/g > 1$ ,次级形核速率很大,多个晶面发生多个形核使晶体生长速度变得更快,这种区域需要的过冷度非常高.

从以上的划分可以看出,三个区域的高分子结晶生长具有完全不同的机制.虽然如此,三个区域内晶体的生长速度 $G$ 可以采用统一的形式表示如下:

$$G = G_0 \exp[-U^*/R(T - T_\infty)] \times \exp[-K_g^i/T(\Delta T)f] \quad (i = \text{I, II, III}), \quad (1)$$

其中 $K_g$ 是形核参数; $G_0$ 是不依赖于温度的常数; $T$ 是结晶温度,对应于定向结晶中的界面温度; $U^*$ 为结晶单元通过液固界面所需活化能; $T_\infty = T_g - C$ 为黏流体停止运动的温度, $C$ 是一常数且 $C \approx 30$  K; $f = 2T/(T_m + T)$ 是熔化热引起的温度因素的修正, $T_m$ 为熔点温度.三种生长机制的不同由三个形核系数给出,分别为: $K_g^{\text{I}}$ ,  $K_g^{\text{II}}$ 和 $K_g^{\text{III}}$ ,通常三者之间的关系为: $K_g^{\text{I}} = K_g^{\text{III}} = 2K_g^{\text{II}}$ .

## 3 实验方法

采用 $\overline{M}_w = 6000$ 的聚乙二醇(PEG6000),熔点经差示扫描量热法(DSC)测定为333.15 K.实验在如图1所示的自行设计的水平定向结晶装置中进行,该装置由温控、抽拉和实时观测三个部分组成,其中温控部分的温控模块精度优于0.1 K,抽拉部分的抽拉速度可以实现1—100  $\mu\text{m/s}$ 内的调节,观测部分可以对界面的形貌进行实时地观测.装有PEG6000的样品腔放置于事先调节好温度梯度的温控模块间,样品的定向结晶速度由抽拉部分控制.

样品腔的上下表面为载玻片,矩形边缘由一定厚度的聚四氟乙烯垫片隔开三边封胶,腔体尺寸为75 mm  $\times$  12.5 mm  $\times$  1.6 mm.腔体内埋装美国Omega公司生产的直径为50  $\mu\text{m}$ 的T型热电偶,用于测量界面温度.实验前,将PEG6000置于110  $^\circ\text{C}$ 的氩气环境保温1 h后,将该样品填充于样品腔中,待充满后用704硅胶将其另一端密封.

为保证抽拉前界面初始状态的一致性,将熔融后的样品置于温度梯度为5 K/mm的模块间保温2 h后开始抽拉.抽拉过程中界面会经历一个非稳态的演化过程<sup>[20-24]</sup>,待界面相对位置保持不变时,开启温度记录仪,当热电偶与界面接触时记录测温数据.为减少实验误差,对多次测量的温度数据求平均值.

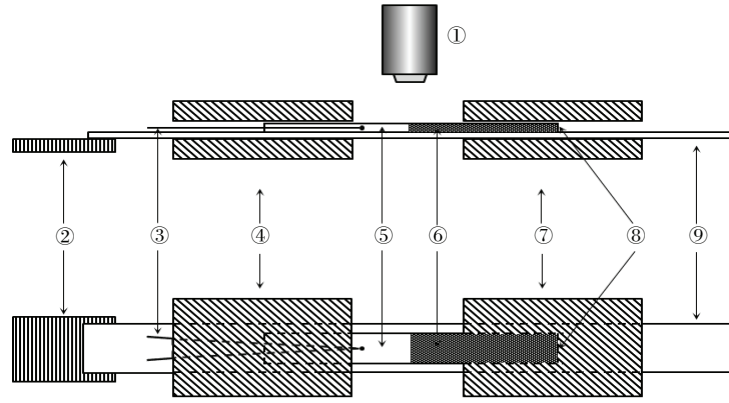


图1 定向结晶装置示意图 ①显微镜; ②电机; ③热电偶; ④高温端; ⑤液态样品; ⑥固态样品; ⑦低温端; ⑧样品腔; ⑨驱动平台

Fig. 1. Schematic illustration of a directional crystallization setup: ① microscope; ② motor; ③ thermocouple; ④ hot zone; ⑤ liquid sample; ⑥ solid sample; ⑦ cold zone; ⑧ sample chamber; ⑨ driving platform

## 4 实验结果

### 4.1 不同抽拉速度界面稳定后的形貌

图2给出了PEG6000在定向结晶不同抽拉速度下达到稳态时的界面形貌. 从图中可以看出, 在不同的生长速度下, PEG6000的生长界面均能够保持良好的平界面状态.

### 4.2 不同生长速度对应的界面温度和界面过冷度

该单相温度场装置可以调节的速度范围为1—100  $\mu\text{m/s}$ . 其中最低速度受实验仪器的限制, 而当抽拉速度大于75  $\mu\text{m/s}$ 时, 界面前沿会有很多晶核形成, 阻碍了界面的推进. 因此该实验在1—75  $\mu\text{m/s}$ 进行了测量. 图3所示为在单向温度

场条件下PEG6000定向生长不同抽拉速度对应的界面温度和界面过冷度. 从图3可以看出, 随着抽拉速度的增大, 界面的温度呈逐渐减小的趋势而界面过冷度则呈逐渐增大的趋势.

## 5 分析讨论

### 5.1 次级理论对实验数据的分析

定向结晶达到稳态时界面的相对位置保持不变, 在稳定期可以认为抽拉速度即为PEG6000的结晶速率. 生长界面处所测得的温度与PEG6000熔点的温度差即为过冷度.

为了便于分析, 通常将(1)式变形为

$$\begin{aligned} \ln G + U^*/R(T - T_\infty) \\ = \ln G_0 - K_g/T(\Delta T)f. \end{aligned} \quad (2)$$

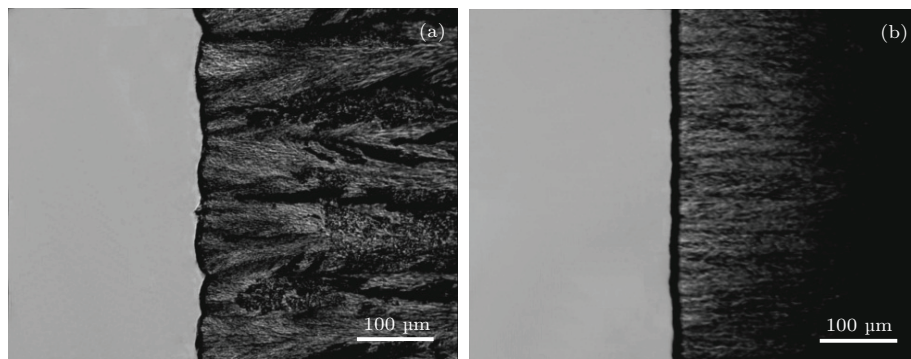


图2 PEG6000不同生长速度下的界面形貌 (a)  $v = 2.5926 \mu\text{m/s}$ ; (b)  $v = 48.2301 \mu\text{m/s}$

Fig. 2. The interface morphologies of PEG6000 at different growth velocities: (a)  $v = 2.5926 \mu\text{m/s}$ ; (b)  $v = 48.2301 \mu\text{m/s}$ .

表1 PEG6000 相关物性参数  
Table 1. The physical parameters of PEG6000.

$U^*/\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$T_m/\text{K}$	$T_g/\text{K}$	$T_\infty/\text{K}$
29.3 [11-13]	333.15	256.15 [25]	226.15

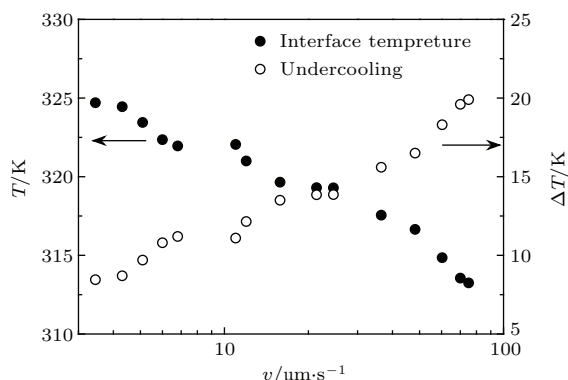


图3 不同生长速度下的界面温度和界面过冷度  
Fig. 3. Interface temperature and interface undercooling versus growth velocity.

将  $\ln G + U^*/R(T - T_\infty)$  对  $1/T(\Delta T)f$  做图, 则  $\ln G_0$  为截距,  $-K_g$  为斜率, 即形核参数.

将 PEG6000 相关物性参数 (见表 1) 代入 (2) 式, 结果如图 4 所示. 可以看出, 生长分为两个区域, 其转变过冷度为  $\Delta T = 13.5 \text{ K}$ . 在此过冷度两侧,  $\ln G + U^*/R(T - T_\infty)$  与  $1/T(\Delta T)f$  呈现很好的线性关系, 两个区域的斜率分别为  $K_g^{\text{III}} = 5.51 \times 10^4 \text{ K}^2$  和  $K_g^{\text{II}} = 2.48 \times 10^4 \text{ K}^2$ , 满足关系  $K_g^{\text{III}} \approx 2K_g^{\text{II}}$ .

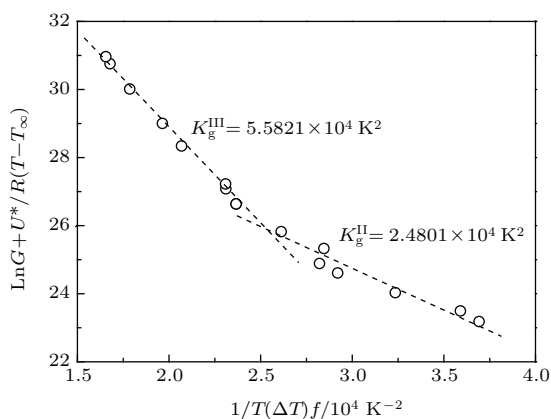


图4 PEG6000 定向结晶的 LH 方程计算结果  
Fig. 4. LH plots for directionally solidified PEG6000.

### 5.2 PEG6000 的生长动力学和形核转变

由图 4 可知, 在区域 II 中,  $K_g^{\text{II}} = 2.48 \times 10^4 \text{ K}^2$ , 在区域 III 中  $K_g^{\text{III}} = 5.51 \times 10^4 \text{ K}^2$ . 根据 LH 次级

成核理论,  $i/g$  的相对大小决定了生长机制属于哪一个区域,  $i$  和  $g$  大致表示如下:

$$i \propto \beta \exp(-K_g/T(\Delta T)f), \quad (3)$$

$$g \propto \beta, \quad (4)$$

得到

$$i/g \sim \exp(-K_g/T(\Delta T)f). \quad (5)$$

在上式中, 过冷度  $\Delta T$  是 PEG6000 熔点和晶体生长界面前沿的温度差. 由于界面处温度的降低会增大过冷度, 所以在  $\Delta T = T_m/2$  时  $T \cdot \Delta T$  有一个最大值, 如图 5 所示.

实验获得的最大过冷度  $\Delta T_{\text{max}}$  约为  $0.06T_m$ , 因此在实验获得的过冷度范围内  $T \cdot \Delta T$  随  $\Delta T$  增加而增加. 修正的系数  $f$  是一个非常接近 1 的数, 为简单起见忽略  $f$  随过冷度的改变. 在现有的数据范围内,  $i/g$  在每一个生长阶段内均会随着过冷度  $\Delta T$  的增大而增大. 根据对 PEG6000 生长的 LH 方程计算, 可知转变点大致在  $\Delta T = 13.5 \text{ K}$ . 若设定在此过冷度时  $i/g \approx 1$ , 由 (5) 式可知  $i/g$  随  $\Delta T$  的增大而增大. 因此当  $\Delta T > 13.5 \text{ K}$  时,  $i/g > 1$ , 晶体生长则进入区域 III.

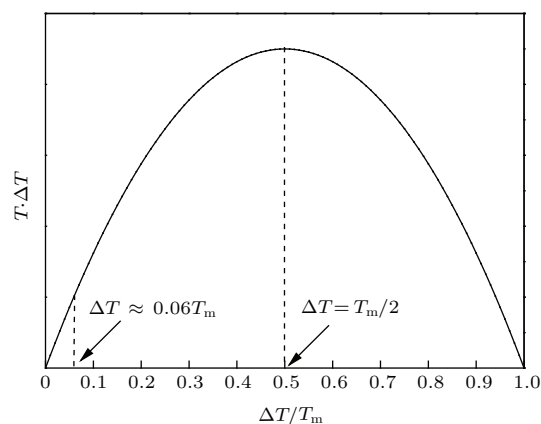


图5  $T \cdot \Delta T$  随  $\Delta T/T_m$  的变化  
Fig. 5. Variation in  $T \cdot \Delta T$  term with  $\Delta T/T_m$ .

### 5.3 定向结晶与等温结晶过冷度的比较

图 6 为本实验定向结晶与 Berlanga 等 [26] 的等温结晶数据的比较. 从图中可以看出等温结晶和定向结晶过程中过冷度随生长速率的变化趋势相同, 但是在相同的生长速率下, 等温结晶时的过冷度要高于定向结晶, 这是因为在等温结晶过程中, 液固界面前沿释放的结晶潜热由界面处向过冷液态导出, 存在一定的热过冷度.

本文中的温度是在界面处直接测量的, 因此所获得的过冷度为界面处精确的过冷度, 这是建立生长速度与过冷度关系所必须的. 而在等温结晶法中, 生长速度通常是由外界控制温度所计算的过冷度来计算的, 因此通常会带来一定的误差.

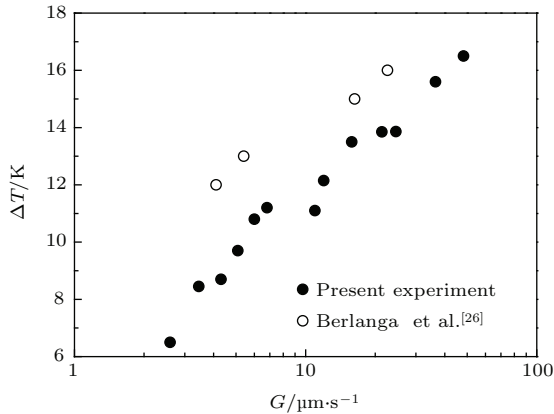


图6 不同实验方法下过冷度随生长速率的变化关系  
Fig. 6. Undercooling versus growth rate for different experiment methods.

#### 5.4 动力学效应

在定向结晶过程中, 总的界面过冷度可以表示为

$$\Delta T = \Delta T_c + \Delta T_r + \Delta T_k, \quad (6)$$

其中  $\Delta T_c$  为溶质过冷度,  $\Delta T_r$  为曲率过冷度,  $\Delta T_k$  为动力学过冷度. 本文使用的是纯 PEG6000, 不存在溶质过冷, 因此  $\Delta T_c = 0$ ; 又由于生长为平界面, 曲率过冷也可以忽略, 因此  $\Delta T_r = 0$ , 所以可以认为所测量过冷度只有动力学过冷度. 实验中生长速度的范围在 1—75  $\mu\text{m/s}$ , 所获得的最大过冷度为 20 K. PEG6000 的熔点为 333.15 K, 说明动力学过冷度  $\Delta T_k$  高达  $0.06T_m$ . 这个过冷度, 远大于一些金属合金在深过冷下的动力学过冷度. 常见的金属在定向结晶条件下动力学过冷度都是可以忽略的<sup>[1]</sup>, 甚至有些合金比如 Cu-36 wt%Ge 合金在深过冷快速凝固过程中总过冷度为 189 K 时, 金属间化合物相  $\varepsilon$  相的  $\Delta T_k = 0.0009$  K<sup>[27]</sup>, 这说明以 PEG6000 为代表的高聚物具有较强的动力学效应.

这种具有强动力学效应的高聚物如果作为共晶体系的一个组元, 则其共晶生长的动力学过冷也相应较强, 因此界面侧面扩散占主导地位. 在此情况下, 其共晶生长的共晶层片间距和生长速度有可

能遵从  $\lambda^3 V = \text{常量}$ , 而不是  $\lambda^2 V = \text{常量}$ , 这也是需要后续深入研究的地方.

## 6 结 论

采用定向结晶技术研究高聚物的结晶动力学, 在自行设计的定向结晶平台内实现了对 PEG6000 结晶时界面温度与形态的实时观测与记录, 所得的结论如下.

1) 界面温度和界面形态变化与抽拉速度有关. 实验发现, 随着抽拉速度的增大, 界面的温度逐渐减小, 界面过冷度逐渐增大, 同时界面保持平界面生长.

2) 运用高聚物结晶的 LH 次级形核理论模型, 对实验数据进行了计算, 得到在界面过冷度为 13.5 K 左右, 形核参数  $K_g^{\text{III}} \approx 2K_g^{\text{II}}$ , 说明随着抽拉速度的增大, 界面过冷度增大的同时, 高聚物的形核发生了从区域 II 向区域 III 的转变.

3) 等温结晶和定向结晶过程中过冷度随生长速率的变化趋势相同, 且在相同的生长速率下, 定向结晶时的过冷度要低于等温结晶, 这是由于后一过程包含了热过冷.

4) PEG6000 定向结晶过程中所需的最大的动力学过冷度为 20 K, 远远大于同一生长速度范围内的金属和合金的动力学过冷度, 这说明以 PEG6000 为代表的高聚物界面侧面扩散占主导地位, 具有较强的动力学效应.

## 参考文献

- [1] Kurz W, Fisher D J 1998 *Fundamental of Solidification* (Switzerland: Trans. Tech. Pub. Ltd.) pp 28–34
- [2] Barth M, Wei B, Herlach D M 1995 *Phys. Rev. B* **51** 3422
- [3] Maitra T, Gupta S P 2002 *Mater. Charact.* **49** 293
- [4] Suzuki A, Saddock N D, Jones J W, Pollock T M 2005 *Acta Mater.* **53** 2823
- [5] Hoffman J D, Davis G T, Lauritzen J I, Hannay N B 1976 *Treatise on Solid State Chemistry* (New York: Plenum) pp 497–614
- [6] Hoffman J D 1983 *Polymer* **24** 3
- [7] Hoffman J D 1973 *J. Appl. Phys.* **44** 4430
- [8] Turnbull D, Fisher J C 1949 *J. Chem. Phys.* **17** 1949
- [9] Monasse B, Haudin J M 1985 *Colloid Polym. Sci.* **263** 822
- [10] Lu X F, Hay J N 2001 *Polymer* **42** 9423

- [11] Kovacs A J, Straupe C, Gonthier A 1977 *J. Polym. Sci. Part C: Polym. Symp.* **59** 31
- [12] Kovacs A J, Gonthier A, Straupe C 1975 *J. Polym. Sci.* **50** 283
- [13] Buckley C P, Kovacs A J 1976 *Colloid Polym. Sci.* **254** 695
- [14] Mota F L, Bergeon N, Tourret D, Karma A, Trivedi R, Billia B 2015 *Acta Metall.* **85** 362
- [15] Fabietti L M, Mazumder P, Trivedi R 2015 *Scripta Mater.* **97** 29
- [16] Bai B B, Lin X, Wang L L, Wang X B, Wang M, Huang W D 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 218103 (in Chinese) [白贝贝, 林鑫, 王理林, 王贤斌, 王猛, 黄卫东 2013 物理学报 **62** 218103]
- [17] Wang X B, Lin X, Wang L L, Bai B B, Wang M, Huang W D 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 108103 (in Chinese) [王贤斌, 林鑫, 王理林, 白贝贝, 王猛, 黄卫东 2013 物理学报 **62** 108103]
- [18] Serefoglu M, Napolitano R E 2011 *Acta Mater.* **59** 1048
- [19] Farup I, Drezet J M, Rappaz M 2001 *Acta Mater.* **49** 1261
- [20] Bottin R S, Perrut M, Picard C, Akamatsu S, Faivre G 2007 *J. Cryst. Growth* **306** 465
- [21] Huang W D, Ding G L, Zhou Y H 1995 *Chin. J. Mater. Res.* **9** 193 (in Chinese) [黄卫东, 丁国陆, 周尧和 1995 材料研究学报 **9** 193]
- [22] Li S M, Du W, Zhang J, Li J S, Liu L, Fu H Z 2002 *Acta Metall. Sin.* **38** 1195 (in Chinese) [李双明, 杜炜, 张军, 李金山, 刘林, 傅恒志 2002 金属学报 **38** 1195]
- [23] Lin X, Li T, Wang L L, Su Y P, Huang W D 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3971 (in Chinese) [林鑫, 李涛, 王琳琳, 苏云鹏, 黄卫东 2004 物理学报 **53** 3971]
- [24] Huang W D, Lin X, Tao L, Wang L L, Inatomi Y 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3978 (in Chinese) [黄卫东, 林鑫, 李涛, 王琳琳, Inatomi Y 2004 物理学报 **53** 3978]
- [25] Craig D Q M 1995 *Thermochim. Acta* **248** 189
- [26] Berlanga R, Sunol J J, Saurina J, Oliveira J 2001 *J. Macromol. Sci. Phys.* **B40** 327
- [27] Wang N, Gao J R, Wei B 1999 *Scripta Mater.* **41** 959

# Strong kinetic effect of polyethylene glycol 6000 under directional solidification condition\*

Tian Li-Li Wang Nan<sup>†</sup> Peng Yin-Li Yao Wen-Jing

(Key Laboratory of Space Applied Physics and Chemistry, Ministry of Education School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

( Received 4 December 2015; revised manuscript received 5 January 2016 )

## Abstract

Interface characterizes describes how the atoms/molecules attach themselves to the solid/liquid interface from the liquid when the crystallization takes place, which plays a key role in revealing the kinetic mechanism during the crystal growth. For common non-facet/non-facet metallic systems, the kinetic undercooling is usually small and it becomes only significant when the growth velocity is high. However, high growth velocity can be usually realized under large undercooling condition. In this case, the interface temperature cannot be measured, thus the kinetic undercooling cannot be determined quantitatively either. Compared with the atom and small molecule materials, the polymer has its distinctive characteristic of different long chains, which are entangled together in a liquid state. Thus the crystallization of the polymer system usually proceeds in the two-dimensional manner, which provides an ideal way to obtain large kinetic undercooling under the small growth velocity condition. The directional crystallization technique has been widely adopted to study the scaling law of undercooling and growth velocity due to its accurate controlling of growth velocity and temperature gradient. Therefore, it offers an appropriate way to make a quantitative investigation. In this paper, the in-situ observations of the solidification of polyethylene glycol 6000 at different pulling velocities are performed and the interface temperature is examined as well by using the directional crystallization technique. The effect of the pulling rate on the growth kinetics is examined. The results reveal that the interface temperature decreases and the undercooling increases gradually with the pulling velocity increasing. A change in the growth regime is observed at  $\Delta T = 13.5$  K, where regime II-regime III transition occurs according to Hoffman's kinetic theory of polymer crystallization. The comparison of undercooling between the present work and DSC isothermal crystallization is made, and it shows that the data obtained in the directional growth and the isothermal growth follow the same trends but the undercooling in isothermal growth is larger than in directional growth under the same growth velocity. This indicates that the undercooling in the latter case is over-estimated since it contains the thermal undercooling. Undercooling is the driving force for crystallization, which usually includes solute undercooling, curvature undercooling, thermal undercooling, and kinetic undercooling. Because of the flat interface and the pure material, there is no solute undercooling nor curvature cooling in the present case. The thermal undercooling is also zero in the unidirectional crystallization process. Thus the total undercooling in the present work is the kinetic undercooling. The maximum kinetic undercooling reaches 20 K, indicating that the interface kinetic controlling growth takes place due to the two-dimensional nucleation in polymer.

**Keywords:** crystallization kinetics, kinetic undercooling, directional crystallization, polyethylene glycol 6000

**PACS:** 64.70.D-, 81.30.Fb, 81.10.-h

**DOI:** 10.7498/aps.65.096401

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51271149) and the National Aerospace Science Foundation of China (Grant No. 2013ZF53080).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [nan.wang@nwpu.edu.cn](mailto:nan.wang@nwpu.edu.cn)