

中国科学技术大学

University of Science and Technology of China

博士学位论文



Y3564721



论文题目 高分子薄膜的拉伸加工物理研究

作者姓名 张前磊

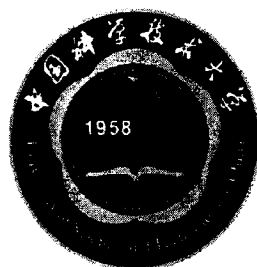
学科专业 核科学与技术

导师姓名 李良彬 教授

完成时间 二〇一九年五月



中国科学技术大学
博士学位论文



高分子薄膜的拉伸加工物理研究

作者姓名： 张前磊
学科专业： 核科学与技术
导师姓名： 李良彬 教授
完成时间： 二〇一九年五月六日

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



Study on Physics of Polymer Film Stretching Processing

Author: Qianlei Zhang
Speciality: Nuclear Science and Technology
Supervisors: Prof. Liangbin Li
Finished time: May 6th, 2019

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: 张前磊

签字日期: 2019.6.3

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: 张前磊

导师签名: 李

签字日期: 2019.6.3

签字日期: 2019.6.3

摘要

随着工业的发展, 高分子薄膜已成为农业、轻工、国防和能源等领域十分重要的高分子产品。由于高分子的长链结构, 拉伸将有效地提高高分子薄膜的产品性能, 工业薄膜如农膜、包装膜、光学膜及锂电池隔膜等均通过拉伸制得。薄膜拉伸加工的方法主要有吹膜、流延、单/双轴拉伸等, 在这些加工过程中高分子材料经历了多次升降温、纵向及横向高速大应变的拉伸等复杂过程, 过程涉及多个关键基础物理科学问题: 高速拉伸非均匀流体的非线性流变、拉伸诱导结晶、拉伸过程中晶体的形变及相变等, 均是高分子领域最经典也是最具挑战性的科学难题, 至今未能很好的解决。

考虑薄膜拉伸加工过程是一个多加工步骤与多加工参数复杂耦合的过程, 无法通过简单外推来预测材料的结构演化及最佳工艺参数, 所以本论文为了能直接跟踪高分子多尺度结构在薄膜加工过程的结构演化, 探索高分子薄膜拉伸加工过程中涉及到的物理问题, 选择聚乙烯(PE), 聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET), 聚乙烯醇(PVA), 尼龙6(PA6)等作为研究对象, 结合现有优秀的时间、空间分辨的同步辐射技术, 分别研究了PE、PET、PVA、PA6等拉伸加工过程中的结构演化过程, 促进和推动了对拉伸诱导结晶、相变及晶体形变等物理问题的理解和认识, 为高性能高分子薄膜的开发提供了理论支持。本论文的主要结果和结论总结如下:

(1) 利用自制挤出吹膜装置, 结合同步辐射 X 射线宽角、小角散射技术(WAXS/SAXS)系统原位研究了不同牵引比(TUR)下, PE在吹膜过程中的结构演化。根据SAXS和WAXS的实验结果, 将口模到霜线以上位置划分成四个区。在I区, 分子链网络的拉伸与冷却诱导了前驱体及晶体结构的生成, 并且这些结构作为物理缠结点, 在I区与II区交界处促进体系内形成了可形变的晶体物理缠结网络。这种晶体物理缠结网络的生成增强了II区内分子链的拉伸, 加速了结晶动力学且提高了晶体取向度。随着结晶度的不断增加, 晶体缠结网络的模量提高, 并逐渐在霜线位置处(II区与III区交界处)形成了不可形变的晶体骨架。这种晶体骨架稳定了整个膜泡, 阻止了膜泡的进一步形变。随后的III与IV区分别为晶体骨架和整个样品的晶体填充过程。有趣的是, 本工作发现, 增加TUR并不会影响可形变晶体缠结网络形成的临界结晶度, 但会改变晶体骨架形成所需的结晶度, 这说明可形变晶体物理缠结网络的形成主要受分子链参数控制并不受加工参数的影响, 而晶体骨架的形成则受分子链及加工参数的共同影响。

(2) 采用异步双向拉伸的方法研究了 PET 在玻璃化温度以上的拉伸诱导结晶的过程。通过利用 X 射线小角及宽角散射技术探究了在不同纵拉比及横拉比的拉伸场下结晶度及取向度参数的演化规律。研究发现链活动能力的提高是结晶发生的必要条件, 同时该过程异步拉伸所做的总机械功并未被耗散, 而是“储存”在高活性的分子链中。在不同的纵拉比及横拉比的拉伸场下, 材料的结晶度与拉伸所做的总机械功的关系基本一致, 与拉伸方向无关。根据初始样品中限制分子链运动的结构, 提出了一个分子模型来解释玻璃化温度附近 PET 拉伸诱导结晶过程。

(3) 利用自制的溶液拉伸装置, 结合同步辐射 WAXS/SAXS 系统原位研究了不同温度下 PVA 薄膜在水中拉伸诱导的结构演化, 研究薄膜拉伸过程中的纤维化过程。利用拉力传感器获得的拉伸过程的应力应变曲线以力学平台的起点、终点、应变硬化点为界限可划分为四个区间。在线宽角 X 射线衍射的结果显示, 在区间 I-III, 发生了拉伸诱导的 PVA 晶体的熔融过程。小角 X 射线散射的结果指出拉伸诱导的片晶-纳米纤维的结构转变过程发生在区间 II 刚开始, 并且该结构转变过程是个熔融-重构过程。本论文还发现在区间 III, 伴随着含量的增多, 纳米纤维结构呈现周期性的规整排列, 相邻纤维之间的间隙只有 14-18 纳米。升高拉伸温度, 会进一步地提高纳米纤维结构排列的规整性。这种规整纳米纤维结构的生成, 将有利于提高偏光膜产品的结构均匀性及光学性能。

(4) 采用同步辐射宽角散射原位研究不同温度下拉伸诱导的 PA6 晶体相变行为。研究发现了两种具有不同分子链构象和氢键分布的晶型, α 和 β 晶, 且两种晶型可在应变-温度空间内相互转变。在 Brill 转变温度 (115 °C) 以下, 拉伸诱导了 α - β 晶的相变; 在 Brill 转变温度以上, 在晶格变形和温度的共同作用下, 诱导发生了类似“reentrance”相变 (β - α - β)。结合拉伸诱导的晶格形变, 115 °C 下, 发现分子链的拉伸诱导了 β - α 晶的相变, 而氢键面内分子链间的剪切促使了 α - β 晶相变的发生。本工作构建了应变-温度空间下的非平衡相图及不同温度下拉伸过程的结构演化模型图, 有望为 PA6 薄膜性能的提高提供指导。

关键词: 晶体形变与相变 流动场诱导结晶 前驱体 晶体网络 周期性排列的纳米纤维 同步辐射 X 射线散射技术

ABSTRACT

With the development of industry, polymer films have become very important products in agriculture, light industry, aerospace, energy and other fields. Due to the long-chain nature of polymer, imposing stretch on polymer can effectively improve the film property. Agricultural films, packaging films, optical films and microporous films are all produced by such methods. These stretching processing methods include film blowing, casting and uniaxial/biaxial stretching, during which polymer films are uniaxially or biaxially stretched and cooled quickly by air ring. For semicrystalline polymers, stretch-induced nonlinear rheology, crystallization and deformation or phase transition of crystals occur during these stretching processing, which are still the unsolved scientific problems.

Considering film stretching is a complex external field driven fast multi-scale structural evolution process, it is challengeable to experimentally study the fundamental non-equilibrium scientific questions during film stretching processing. With high time resolution and environmental adaptability, in-situ technique based synchrotron radiation has become a very powerful tool in studying polymer physics during film stretching processing. Aiming to solve physical problems mentioned above, polyethylene (PE), polyethylene terephthalate (PET), polyvinyl alcohol (PVA) and Polycaprolactam (PA6) are chosen as research objects. Combining high time- and space-resolved synchrotron radiation X-ray, the structural evolutions of PE, PET, PVA and PA6 are tracked during the stretching processing, which are important to understand the non-equilibrium physics during processing and give a guideline to improve the properties of polymer films. The main results and conclusions of these works are summarized as follows:

(1) Combining a homemade film blowing machine and in-situ synchrotron radiation small- and wide- angle X-ray scattering (SAXS and WAXS), an investigation on film blowing of polyethylene (PE) is studied. From the die exit to the positions above the frost line, four zones are defined with different structural features as observed with SAXS and WAXS measurements. In Zone I, precursor and crystal emerge from the polymer entanglement network during cooling and extension, which lead to the formation of a deformable crystal-crosslinked network at the boundary between Zones I and II. The occurrence of the crystal-crosslinked network enhances the effective chain stretch during further deformation in Zone II. Crystallization is largely accelerated,

which generates crystal with high orientation. Further increasing crystallinity results in the deformable crystal-crosslinked network transforming into a non-deformable crystal scaffold at the frost line (boundary of Zones II and III), which stabilizes the bubble and prevent further deformation. Zones III and IV are crystal filling processes of the scaffold and the entire sample. Interestingly, increasing take-up ratio (TUR) does not influence the critical crystallinity (2.5 %) for the formation of the deformable crystal-crosslinked network, while the crystallinity at the frost line or for the formation of non-deformable scaffold does vary with TUR, suggesting that the former is mainly controlled by molecular parameters while the later is determined by both processing and molecular parameters of PE material

(2) Strain-induced crystallization (SIC) of poly(ethylene terephthalate) (PET) slightly above glass transition temperature (T_g) is investigated by adopting a sequential biaxial stretching mode in this work. Small angle X-ray scattering (SAXS) and wide angle X-ray diffraction (WAXD) are employed to study variation of orientation parameter and crystallinity of stretch films in machine and transverse draw ratio space. Our results reveal that improving chain mobility by stretching is necessary before crystallization occurs slightly above T_g , during which the total external work of sequential biaxial stretching is not dissipated but “stored” in polymer chains with high mobility. The total crystallinity is precisely correlated with the total external work, which does not relate to stretch direction and demonstrate that enhanced chain mobility has no directionality. Considering the structures that restrict the polymer chains in the initial sample, a molecular model is proposed to interpret the structure changes during SIC of PET above T_g .

(3) The structural evolution (not only intra-fibrillar but also inter-fibrillar structures) during extension of poly (vinyl alcohol) (PVA) in water at different temperatures are investigated by in-situ small- and wide-angle X-ray scattering (SAXS and WAXS). The stress-strain curves can be defined into four zones with the onset and the end of stress plateau, and the strain hardening point as the zone boundaries. WAXS results show that stretch induces melting of PVA crystal from zones I to III, while SAXS measurements reveal stretch-induced transformation from initial lamella to nanofibrils starts at the onset of zone II, which proceeds via a melting-reconstruction process instead of direct transformation. In zone III, the nanofibrils increase in content and pack periodically with an average inter-fibrillar spacing of about 14-18 nm. Increasing temperature leads to larger inter-fibrillar spacing and more perfect packing of

nanofibrils, which may benefit the production of polarizer with homogeneously structural and optical properties.

(4) Stretch-induced phase transitions of polycaprolactam (PA6) have been studied with in-situ synchrotron radiation wide-angle X-ray scattering (WAXS) technique during uniaxial tensile deformation at different temperatures. Two crystal forms, α and β with different chain conformations and hydrogen-bond distributions are observed, which can transform from one to another in strain-temperature space. Below the Brill transition temperature (115 °C), stretch induces a α to β transition, while unexpectedly a stretch-induced pseudo-reentrance phase transition β - α - β is observed above 115 °C, which may be attributed to the coupled effect of stretch and temperature. It is found that, with the help of thermal fluctuation above 115 °C, a phase transition from β to α is induced by the extension of polymer chains, while shearing among intra-sheet chains further drives α form transforming to β form. A non-equilibrium phase diagram in strain-temperature space and schematic images of structural evolution during stretching at different temperatures are constructed, which may give a guideline to improve the properties of PA6 products.

Key Words: flow-induced crystallization, crystal deformation and phase transition, precursor, crystal-crosslinked network, periodically packed nanofibrils, synchrotron radiation X-ray scattering

目 录

第 1 章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 流动场诱导结晶.....	2
1.2.1 流动场诱导结晶的发现与研究.....	2
1.2.2 流动场诱导结晶的成核机理.....	4
1.2.3 流动场诱导前驱体存在的实验证据.....	8
1.2.4 流动场诱导的前驱体对结晶的影响.....	10
1.3 拉伸诱导的晶体形变及相变.....	14
1.3.1 拉伸诱导的晶体形变.....	14
1.3.2 拉伸诱导的相转变.....	18
1.4 高分子薄膜拉伸加工存在的问题和挑战.....	20
1.5 本论文的研究内容和意义.....	22
参考文献.....	24
第 2 章 聚乙烯吹膜加工过程中的结晶行为.....	33
2.1 引言.....	33
2.2 实验部分.....	34
2.2.1 原料参数.....	34
2.2.2 吹膜过程.....	35
2.2.3 霜线.....	37
2.2.4 X 射线散射.....	37
2.3 实验结果.....	39
2.3.1 小角结果.....	39
2.3.2 WAXS 结果.....	42
2.3.3 TUR 的影响.....	43
2.4 讨论部分.....	45
2.4.1 PE 吹膜过程结构演化规律.....	45
2.4.2 TUR 对晶体网络形成的影响.....	47
2.4.3 TUR 对晶体骨架形成的影响.....	48
2.5 小结.....	48
参考文献.....	50
第 3 章 PET 玻璃化温度附近双向拉伸诱导结晶机理.....	59

3.1 引言	59
3.2 实验部分	60
3.2.1 原料参数	60
3.2.2 薄膜拉伸	60
3.2.3 总功计算	62
3.2.4 X 射线技术	62
3.3 实验结果	63
3.3.1 力学行为	63
3.3.2 WAXD 结果	64
3.3.3 SAXS 研究	67
3.4 讨论部分	69
3.4.1 T_g 附近拉伸诱导结晶模型	70
3.4.2 结构演化和机械功关系	71
3.4.3 PET 薄膜异步拉伸过程中的形态演化	72
3.5 小结	73
参考文献	74
第 4 章 聚乙烯醇薄膜水中拉伸诱导纤维化机理	79
4.1 引言	79
4.2 实验部分	80
4.2.1 原料参数	80
4.2.2 薄膜拉伸	81
4.2.3 X 射线散射	81
4.3 实验结果	82
4.3.1 应力应变行为	82
4.3.2 小角数据	84
4.3.3 宽角衍射研究	87
4.3.4 温度影响	89
4.4 讨论部分	92
4.5 小结	94
参考文献	96
第 5 章 尼龙 6 拉伸诱导的 pseudo-reentrance 相变	101
5.1 引言	101
5.2 实验部分	102
5.2.1 原料参数	102

5.2.2 实验流程	102
5.2.3 X 射线散射	102
5.3 实验结果	103
5.4 讨论部分	109
5.5 小结	112
参考文献	113
第 6 章 总结与展望	117
6.1 总结	117
6.2 展望	118
致谢	121
在读期间发表的学术论文与取得的其他研究成果	123

第1章 绪论

1.1 引言

与小分子相比，高分子具有分子链长，分子量多分散性等典型特点，使得高分子材料（纤维，薄膜等）加工性能、力学性能优异且加工成本低，可回收利用等，符合国家生态文明建设的要求，已广泛应用于农业、轻工和能源等方面，涉及人们的衣食住行和国防科技等各个领域。以解决人类温饱问题的农膜为例，2016年全球农膜产量为382万吨，^[1-3]其中中国产量占比63.3%，是世界第一农膜产量国。然而我国的农膜产品几乎90%为低中端产品，高端产品只占10%左右，造成高端农膜产品仍然严重依靠进口，而低中端产品产能过剩。为改变中国高分子薄膜产业格局，自主研发属于我国的高端薄膜，理解和掌握高性能高端薄膜拉伸加工过程的基本科学问题和技术理论势在必行。

不同于小分子，结晶性高分子具有多尺度的结构。包含有小到几Å尺度的晶格、约10nm尺度的片晶、大到几毫米尺度的球晶，跨越了从0.1-1000nm四个数量级的尺度结构，如何将宏观力学性能与结构关联仍然是一个非常巨大的挑战。

另一方面，高分子薄膜拉伸加工是一个多加工步骤与多加工参数复杂耦合的过程。考虑高分子分子链长的特性，高分子薄膜拉伸加工过程中，通常会引入拉伸来有效提高高分子薄膜的产品性能，如包装膜、光学膜、农膜及电池隔膜等加工过程中都通过拉伸来提高产品的力学性能、光学性能等。高分子薄膜拉伸加工方法包括吹膜、流延、单/双轴拉伸等，涵盖从熔体到固体的拉伸及后拉伸过程，每一过程均是一个多加工步骤与多加工参数复杂耦合的过程。以吹膜加工过程为例，原料从环形口模挤出，经吹胀、拉伸及风环的冷却，最终形成薄膜。加工过程中薄膜经历了双轴大变形和风环的冷却，是一个拉伸、温度等外场和气氛环境等作用下的结构演化过程，加工参数如应变、应变速率、霜线高度、冷却速度、温度等都会影响薄膜的加工性能及使用性能。^[4-8]了解并掌握加工过程涉及到的加工参数与产品结构、最终性能的关系，不仅对高性能产品的开发，而且对理解高分子加工过程的非平衡问题均具有重要的意义。

综合以上两点，高分子薄膜拉伸加工过程实际是一个多加工参数作用下的多尺度结构快速演化过程，涉及多个关键物理科学问题：熔体拉伸过程的拉伸诱导结晶、固体拉伸过程的晶体形变及相变等，均是至今未能很好解决的科学难题。而由于加工过程结构演化的复杂性，我们无法通过简单外推获得加工过

程中的结构演化信息，这也是所述科学问题未被解决的原因之一。近年来，随着优秀的时间、空间分辨的同步辐射原位检测技术的发展，同步辐射 X 射线技术已成为跟踪高分子薄膜拉伸加工过程结构演化的重要手段。将其与原位研究装置结合，可以原位获得不同加工参数下，从晶格到球晶多尺度结构的演化过程，可以精确构建高分子薄膜加工参数-结构-性能关系，建立高分子材料加工相图，帮助理解并解决高分子加工过程的非平衡问题，指导高性能产品的开发。

高分子薄膜拉伸加工过程涉及熔体拉伸诱导结晶、固体后拉伸诱导的晶体形变及相变等，将分别在本章节的第二、三部分进行展开系统介绍。

1.2 流动场诱导结晶

1.2.1 流动场诱导结晶的发现与研究

高分子薄膜拉伸加工过程如高分子吹膜、流延等通常从高分子熔体开始，利用流场（拉伸或剪切流场）来输送高分子熔体或成型最终的产品。^[9, 10]这就意味着在 高分子薄膜拉伸加工过程中不可避免的存在流场因素，因此流动场诱导结晶（FIC）是结晶性高分子材料加工过程最普遍的现象。此外，结晶是大分子体系中一个典型的一级相变过程。由于高分子链由沿分子链方向排列的原子通过化学键相互连接而成，具有各向异性，所以初始无规卷曲的高分子链在流场作用下很容易变形为取向或拉伸状态，其体系热力学状态也相应改变。^[11, 12]这种体系和静止的高分子体系或小分子体系相比，会通过不同的路径进行结晶，是结晶领域的一个特殊现象。显然易见的，对 FIC 进行深入的理解不仅对工业，而且对学术方面都具有十分重大的意义。

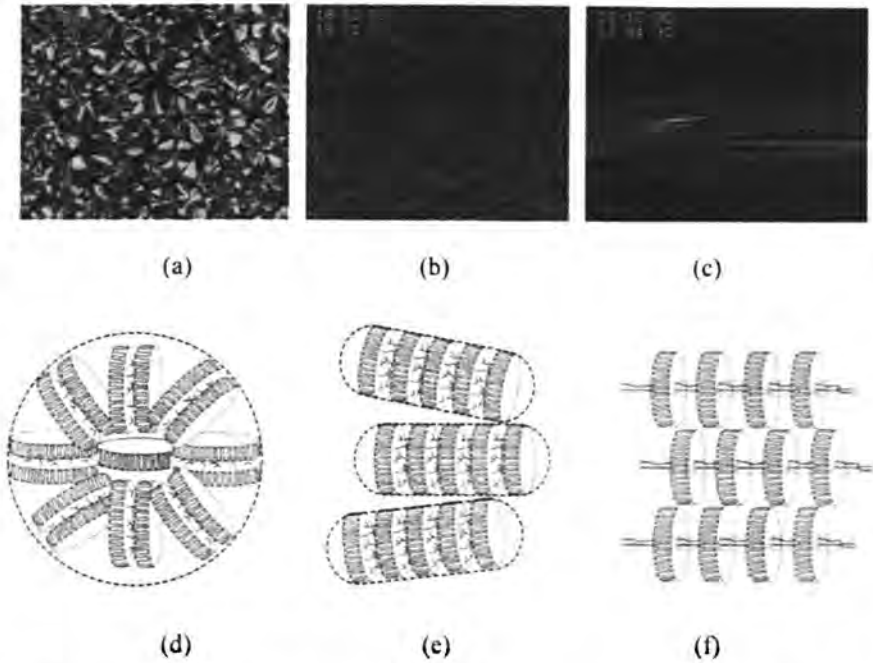


图 1.1. (a) 无流场, (b) 弱流场, (c) 强流场下流动场诱导晶体的典型形貌图。(d-f) 晶体结构的不同示意图。^[13]

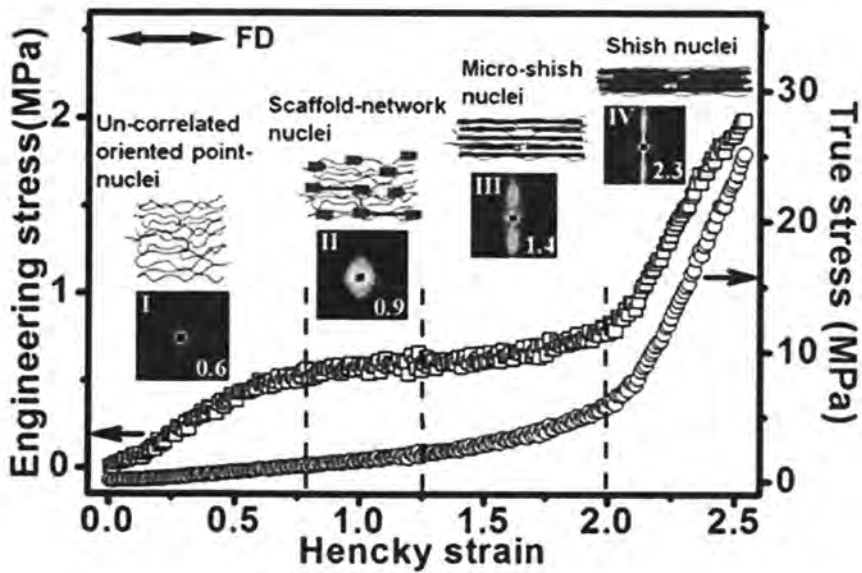


图 1.2. 聚乙烯拉伸诱导成核的形貌和应变关系。^[14]

从 1965 年通过溶液搅拌得到串晶结构的研究开始, 流动场诱导结晶领域得

到了快速发展。^[15] 研究者们通过进行模型实验, 研究了串晶的形貌^[16-18]、纤维生长动力学^[19-21]以及利用施加流动场的方法获得高强纤维^[22, 23]等等。这些模型实验均具有以下两个特点: 第一, 实验温度接近熔点, 以排除热涨落导致的自发成核的影响, 以此单独研究流动场对高分子成核的影响;^[13, 24-34] 第二, 采用短期流场的流场施加方法, 这种短期流场的施加方法被广泛的应用于流动场诱导结晶的研究中以分开成核和后续生长过程, 并假设在流场施加过程中, 并不存在结构和流变性能的变化。^[35-39] 基于这些模型实验, 在数十年的努力之后, 我们可以总结出关于流动场对高分子结晶影响的一些普适结论: 流动场可以几个量级的提高结晶动力学;^[40-44] 不同强度的流场可以诱导生成不同形貌的高分子晶核,^[14, 15, 37, 40, 45-53] 如对于等规 iPP 或其他材料的熔体, 在小应变区, 形成点核, 并最终发展为取向的片晶形貌; 在大应变区, 应变硬化后可形成 shish 核, 并最终发展为串晶结构, 如图 1.1 所示。^[13, 28, 33, 54-56] 利用包含交联分子链和自由分子链的特殊 PE 体系, Liu 等人在应变空间内发现了四种不同的晶核形貌, 并且能很好的和应力应变曲线的四个区对应。根据流变和结构信息, 他们建立了分子链构象和晶核形貌的关系, 如图 1.2 所示。区间 I 的非相关取向点核结构, 来源于交联网络和自由分子链近似相等的取向程度; 区间 II 网络核的形成是由于自由链的解缠结; 区间 III 取向和拉伸的分子链段诱导生成了微 shish 核; 区间 IV 完全拉伸的分子链段对应于 shish 核的形成。^[14]

1.2.2 流动场诱导结晶的成核机理

流动场的引入, 不仅影响了高分子结晶的动力学以及形貌, 还因此影响了产品最终的使用性能, 特别是串晶的形成, 可以大幅度提高高分子制品的模量。为了解释串晶的形成并指导工业制品的加工, 流动场诱导结晶的成核机理也得到了广泛的研究。直至目前, 研究者提出的形成机理主要有: 卷曲-伸展转变, 拉伸网络模型^[49]、结构流动^[57]等, 接下来分别进行详细介绍。

1. 溶液及熔体中的卷曲-伸展转变与拉伸网络模型

为了得到伸直链晶体, 高分子链必须被拉伸, 研究者提出卷曲-伸展转变 (CST) 来解释流场下 shish 核的形成。历史上是 de Gennes 首次提出 CST 理论来研究流场下高分子稀溶液中单链分子动力学^[58]。根据 CST 理论, 当分子链处于无规卷曲构象时, 只有外围的分子链段暴露在流动场中, 而当分子链处于伸直链构象时, 所有的分子链段都会受到流场的影响。因此分子链的拉伸导致了流体动力学相互作用的减小且存在一个临界应变速率, 当高于此临界应变速率, 无规卷曲的高分子链将会立即解开, 也就是说, 稳定的流场作用下将形成两种分子链构象, 无规卷曲构象和伸直链构象, 并不存在稳定的介于二者之间的构

象。

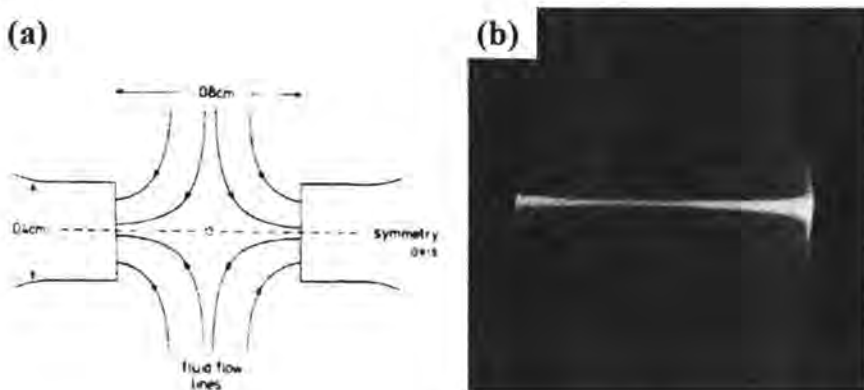


图 1.3. (a) 双喷头吸入装置示意图；(b) 在结晶温度以上 PE 稀溶液在流场作用下的双折射亮线。^[49]

Keller、Kolnaar 和 Mackley 的研究提供了流场下稀溶液 CST 理论的直接证据。^[49,59]他们设计了双喷头吸入装置来获得拉伸流场，如图 1.3 (a) 所示，并利用双折射来表征分子链的取向。在单分散的 PE 稀溶液中，他们发现在双喷头的中心线出现了尖锐的亮线，这是由于流场强度超过了临界数值，分子链完全伸直所致，如图 1.3 (b) 所示。随后，他们还在低温下进行了相关实验，由于低温可以形成晶体，他们发现只在双折射信号出现的位置形成了串晶结构。基于以上结果，他们构建了初始分子链构象和最终形貌的关系，即 CST 模型，即伸直链形成 shish，无规卷曲链形成片晶。^[60]

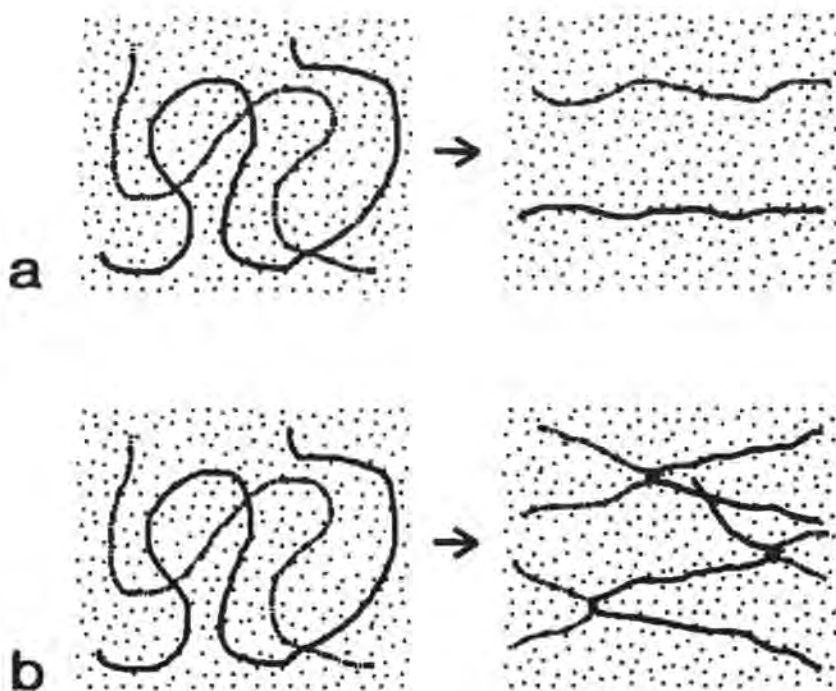


图 1.4. 缠结高分子溶液在流场下的响应示意图。(a) 在应变速度大于 $\dot{\epsilon}_c$ 而小于 $\dot{\epsilon}_n$ 时分子链的拉伸示意图；(b) 在应变速度大于 $\dot{\epsilon}_n$ 时，高分子链网络的形变。^[49]

考虑到溶液及高分子熔体，分子链间重叠和缠结的存在。分子链间的物理缠结扮演着交联点的作用。利用双喷头装置和双折射，Keller 和 Kolnaar 证明了高分子浓溶液在流场作用下，存在两个临界应变速率 $\dot{\epsilon}_c$ 和 $\dot{\epsilon}_n$ ，分别对应 CST 模型如图 1.4 (a) 和分子链拉伸模型如图 1.4 (b)。

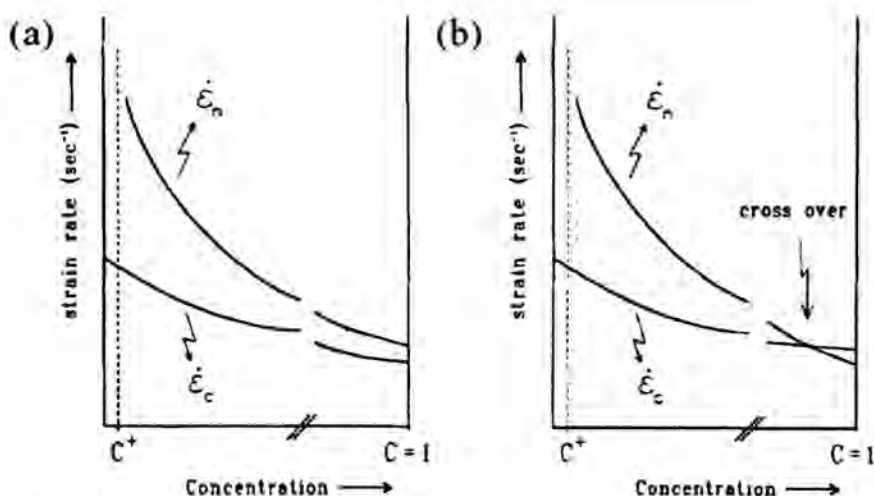


图 1.5. (a) 拉伸流场中, CST 应变速度和网络拉伸速度与溶液浓度的关系曲线。图中阴影部分代表单链拉伸的窗口。共计两种情况: 情况一两条曲线不存在交点 (a); 情况二两条曲线存在交点 (b)。^[49]

对于缠结的高分子溶液, 实验证明, 在 $\dot{\epsilon}_c$ 至 $\dot{\epsilon}_n$ 应变速率之间, 会发生单个链的拉伸; 当应变速率增加至 $\dot{\epsilon}_n$ 时, 分子链如同物理交联网络一样发生形变, 高分子溶液的粘度也迅速增加。随着高分子溶液浓度的增加, $\dot{\epsilon}_c$ 和 $\dot{\epsilon}_n$ 的数值均会下降, 且 $\dot{\epsilon}_n$ 会下降的更加陡峭, 使得 $\dot{\epsilon}_c$ 至 $\dot{\epsilon}_n$ 的应变速率区间变窄, 但在更高浓度下, 二者是否会存在交叠并不清楚。如果二者未发生交叠, 如图 1.5 (a) 所示, CST 模型在分子熔体中仍然适用, 但如果存在交点, 如图 1.5 (b) 所示, 分子链就只能以物理交联网络的形式被拉伸, 而无法以单链的形式被拉伸。

Keller 和 Kolnaar 发现高分子熔体在流场下形成的晶体形貌与高分子溶液中的相同, 也是呈现串晶的形貌。类似的实验现象也在其他高分子熔体中被观察到。如前所述, 高分子稀溶液中分子链构象的 CST 与晶体最终的形貌关系已被稳固的建立了, 而高分子熔体中二者的关系并未被确切的建立。基于大量高分子熔体中串晶形成的事实, Keller 提出最终串晶的形貌预示着 CST 在熔体中的存在, 因此虽然没有熔体中 CST 存在的直接证据, 他们将 CST 模型扩展应用到了高分子熔体理论。随后, CST 模型开始被广泛接受, 并被用来解释高分子溶液及熔体中串晶的形成。然而, 需要指出的是, CST 理论最初是 de Gennes 从高分子稀溶液中推理出来的, 其中流体动力学影响是基本要素。而在高分子熔体中, 这一基本要素并不存在。因此, 支撑 CST 也存在于高分子熔体的论据缺少严格的物理原理。而 Keller 和 Kolnaar 的实验从另一角度来说, 其实提供了 CST 仅存在于稀溶液和亚浓溶液的可信证据, 而高分子熔体中, 由于存在大量的缠

结点, 分子链无法被单独拉伸。近些年, 一些实验结果, 如 shish 中长、短链含量和本体一致; [61] shish 形成的临界应与应变速率的无关性, 均证明了熔体中的 shish 是由于网络拉伸导致的。[28]

2. 其他形成机理

除了 CST 与拉伸网络模型来解释串晶的形成外, 研究者们也提出了一些其他的模型和机理。如 1984 年 Smook 和 Pennings 指出弹性流动的非稳定性在 UHMWPE 凝胶纺丝中串晶的形成起着重要的作用, 提出了串晶形成的结构流动模型, 认为在拉伸流场下, 体系存在两种聚集体, 即取向的高分子束和未取向的分子链团簇, 在拉伸作用下, 两聚集体发生交换, 未取向团簇的分子链逐渐拉出, 形成高取向的高分子束, 并逐渐形成 shish 核, 而未取向的团簇形成了片晶结构。[57]此外, Janeschitz-Kriegl 等人提出休眠核的概念来解释 shish 核的形成, 认为休眠核存在于高分子熔体中, 具有局部有序的结构, 在流动场作用下, 休眠核可以被激活, 沿流场方向取向排列, 随着应力的逐渐增加, 这些核逐渐诱导片晶生长, 并可作为 shish 核的前驱体。[62-64]在此基础上, Kornfield、Cui 等人进一步发展了这一模型, 提出了 Ghost 成核模型, 这将会在下一部分进行详细介绍。

1.2.3 流动场诱导前驱体存在的实验证据

根据经典成核理论, 高分子晶核是直接从无规卷曲的分子链中形成的, 并不存在中间结构, 然而大量的实验现象显示 FIC 是一个多步过程, 可能存在中间有序状态, 即前驱体, 根据前驱体形成后, 结晶动力学的提高与晶体的取向, 可以推测前驱体确实存在, 但其具体结构仍不清楚。[37, 65-67]二十世纪 60 年代, Katayama 等人首次报道了拉伸诱导的前驱体的形成。[68]他们在利用 X 射线研究熔融纺丝过程中, 发现 SAXS 上的结构信号比宽角上的晶体信号出现的要早, 也就是在结晶之前出现了几十纳米尺度的密度涨落。这种中间状态即拉伸诱导的前驱体, 其有序度介于熔体和晶体之间。许多 FIC 实验也显示在结晶之前存在前驱体的生成, 这些实验几乎都是基于 SAXS 和 WAXS 联用的方法, 其中 SAXS 可以探测电子密度差, 而 WAXS 可以探测晶体。根据晶体成核和生长机理, 宽角信号应该和小角信号同时出现, 而如果前驱体形成, SAXS 上的密度涨落会先与 WAXS 出现。大量的 FIC 实验如 Katayama, [68]Cakmak, [69]Ryan^[70, 71]和 Schultz^[72]等人关于 iPP, PE 和 PET 的实验均观察到了 SAXS 信号先于 WAXS 信号出现, 他们认为晶体出现前, 出现了密度涨落即前驱体, 并在后续结晶过程中扮演着十分重要的角色。然而, Wang^[73, 74]等人指出 SAXS 和 WAXS 信号出现的时间间隔是由于探测器灵敏度所致, 不能作为前驱体形成的证据。

针对此, Heeley^[75]等人使用了更加先进的 WAXS 探测器进行在线跟踪, 其计数速度提高了几乎 10000 倍, 结果显示 SAXS 和 WAXS 信号出现的时间间隔并不是由于探测器灵敏度所致, 而是由于结晶之前形成了前驱体结构。除了 X 射线散射, 一些其他的实验技术的结果也证实了流动场诱导前驱体的形成。Seki^[76]和 Ma^[77]等人的双折射实验观察到了结晶之前取向结构的出现; Pogodina^[78]和 Zhang^[79]等人的小角光散射实验也指出与结晶相关的高度取向结构的形成。

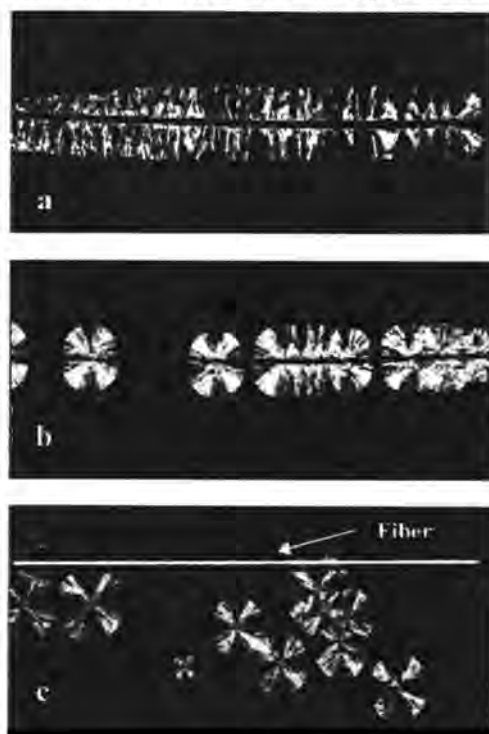


图 1.6. 流动施加后 PS 样品形貌随等温时间的演化规律。等温时间分别为 (a) 100 s, (b) 300 s 和 (c) 500 s (纤维拉伸速度为 5 mm/s, 拉伸时间为 1 s)。^[80]

Aflonso 等人研究了流动场诱导前驱体的存在及其寿命。^[80-82]他们通过在高分子熔体中拉纤维的方式来对熔体施加拉伸, 并选择纤维和熔体界面处的晶体形貌来研究拉伸历史的存在和拉伸记忆效应。熔体首先在高于熔点处施加剪切, 随后在该温度进行退火不同时间, 最终再降温至较低温度进行等温结晶。对于剪切后退火 100 s 的样品, 在等温结晶过程中观察到了桶状的晶体形貌, 而退火 300 s 的样品形成了典型的球晶形貌, 如图 1.6 所示, 其横晶形貌的消失可以用来估计前驱体寿命的长短。之后, 他们研究了一系列不同分子量的等规 poly(1-butene) 样品, 发现前驱体与温度的依赖关系遵从 Arrhenius-type 关系。这种关系与分子量无关, 但前驱体寿命随分子量的增加而增加。^[83]此后, 他们还非常

窄分布的 iPS 样品进行了相同的实验，发现 Arrhenius-type 关系指数为 2。虽然这种方法非常简单，但利用这种方法，可以证实流动场诱导前驱体的存在并定量计算出其寿命。

1.2.4 流动场诱导的前驱体对结晶的影响

与无序的高分子熔体相比，前驱体更加易于转变为稳定的晶核并因此引发结晶。这种流动场下结晶的加速有两个原因：第一，晶体和前驱体之间的能垒低于晶体和熔体的；第二，与熔体中无规卷曲链构象相比，前驱体中分子链的构象和取向更接近与晶体。对于结晶过程，前者说明是热力学有利过程，后者说明是动力学有利过程，最终导致了结晶动力学的提高。此外，利用先进的表征技术，最近的实验观察到了关于前驱体如何影响结晶过程的有趣现象，如成核，结晶动力学及最终的形貌。

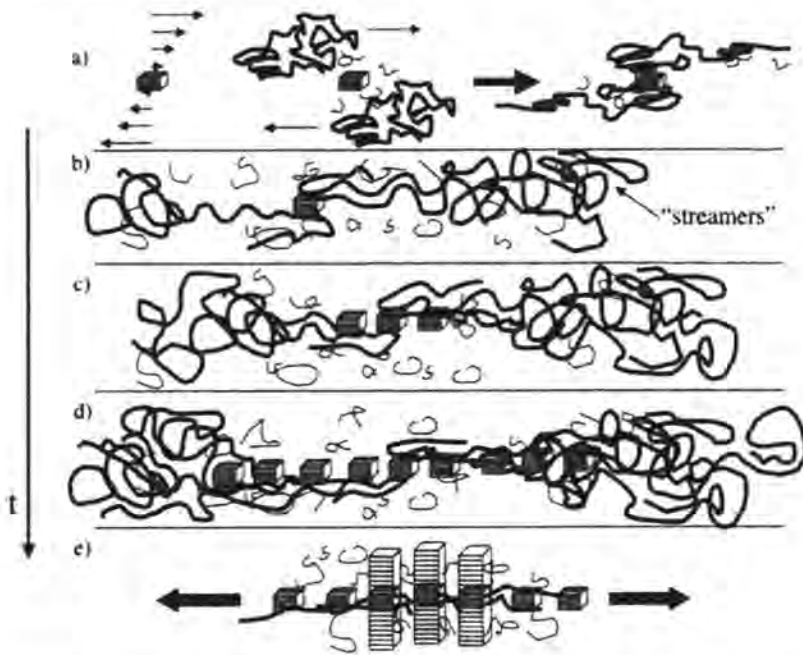


图 1.7. 短时剪切过程中拉伸诱导成核和后续取向片晶生长的示意图。(a) 分散在短链基质中的一个长链高分子(粗线)吸附到点状前驱体上。所吸附分子链由于剪切而变得取向；(b) 其他分子链被吸附，在点状前驱体的上下部分别形成“streamers”；(c) 增加分子链段局部的取向可以提高长寿命取向结构形成的可能性；(d) 更多的分子链被吸附，形成新的成核位点，并在流场方向形成一排晶核；(e) 这些成排的晶核导致了后续片晶的横向生长。[76]

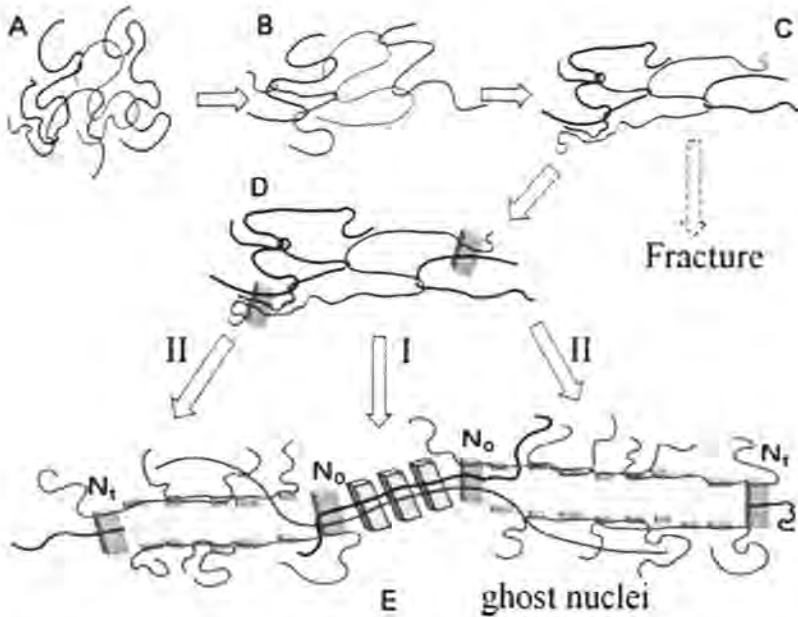


图 1.8. Ghost 成核模型。在 E 部分，拉伸过程中初始核 N_0 移动至 N_1 ，留下图中虚线矩形块的路径。在虚线矩形块的上下部分的灰色部分，代表表面成核形成的子晶。注意在母晶移开后，这些上下部分的子晶会合并到一起。图中画出了虚线是为了更好的表示母晶的位移路径。^[84]

前驱体对成核的影响不仅表现在其直接转变为稳定晶核，还表现在通过吸引周围分子链，创造新的界面来促进后续晶核的形成。Janeschitz-Kriegl 等人^[62-64]提出即使在静态的熔体中仍存在局部有序的休眠核，当流场强度增加到临界值时，休眠核被激活成为点核并沿流动方向排列。随着流场强度的增加，这些核的数量和尺寸被有效的提高。此时，这些核具有诱导片晶生长的能力，可被当做 shish 核的前驱体。随后，在此工作的基础上，Seki^[76]在 2002 年提出了一个新的模型，如图 1.7 所示，强调链吸附在 shish 核形成过程的作用。在这个新的模型中，流动场促进了前驱体的形成，并与其表面的相邻分子链相互作用。这些被吸附的分子链在流场作用下更容易发生变形，形成更多的新前驱体，并进一步吸附相邻的分子链诱导新前驱体的形成，最终导致了 shish 的核的产生。最近，Cui 等人^[84]提出了一种 Ghost 核模型。通过将流变装置与在线小角散射技术联用，Cui 系统研究了流场参数空间不同应变和应变速率下流场诱导 iPP 的结晶过程。基于流变和结构信息，Cui 认为前驱体的出现对加速结晶有两个方面的作用：一方面，前驱体可以作为物理缠结点，使得分子链更加易于取向或拉伸；另一方面前驱体的移动促进了表面成核或二次成核，在其位移轨迹上形成

子晶, 如图 1.8 所示。

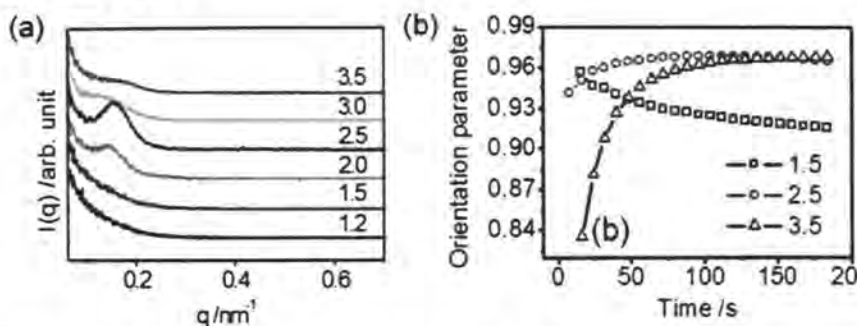


图 1.9. (a) 在流场施加后, 立即测得的 PEO 的小角子午线方向一维积分曲线 ($t=0$ s); (b) 52 °C 时, PEO 共混物不同应变下片晶取向参数随时间的演化规律。^[85]

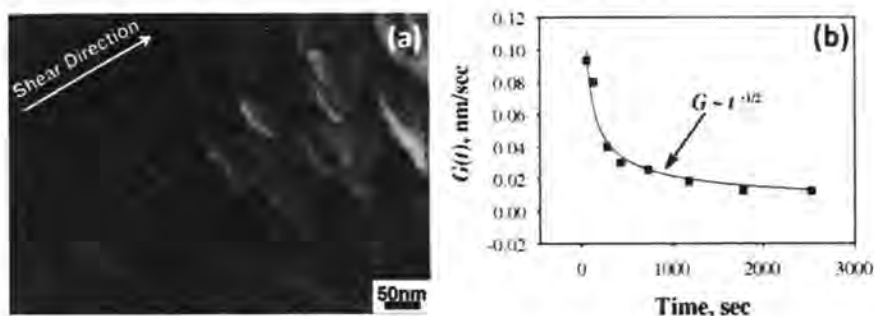


图 1.10. (a) 甲苯萃取后的 UHMWPE 的 SEM 照片, 图中串晶具有多重 shish; (b) 片晶生长速度随时间的演化规律。^[45]

许多实验证实, 拉伸诱导的前驱体可以发展成有效核, 加速高分子结晶动力学。然而, 前驱体也可能被破坏, 以不同的方式影响结晶的初期阶段。利用伸展流变和在线 SAXS 技术, Cui 等人^[85]研究了双峰 PEO 共混物的 FIC 过程。如图 1.9 (a) 所示, 发现结晶开始时间存在非线性的变化。对于应变大于 3.0 或小于 1.5, 流场停止施加后, 只观察到了无定形的散射, 而在应变 2.0 与 2.5 之间, 观察到了明显的片晶散射峰信号。另一方面, 在应变 3.5 处, 结晶初期片晶取向相对较弱, 而在后续阶段, 取向大幅增加; 在应变小于 1.5 时, 却观察到了与之相反的过程, 如图 1.9 (b) 所示。Cui 等人将这一反常现象归于后续流场增加所导致的前驱体破坏。在破坏过程中, 前驱体被迫破裂、旋转或倾斜, 导致结晶起始时间的增加和大应变处片晶的低取向。除了结晶起始时间和片晶的取向, 生长过程也受前驱体的影响。Hsiao^[45]在剪切的 PE 共混物 (包含 2 wt% 结晶的 UHMWPE 和 98 wt% 未结晶部分) 中意外观察到了多重 shish 结构。从高分辨

率的 SEM 照片中, 如图 1.10 (a) 所示, 出现了多重 shish 结构而不是传统的单一 shish。伴随着多重 shish 的出现, 实验观察到了串晶的生长速度具有时间依赖性, 如图 1.10 (b) 所示, 并被证实为扩散控制的生长。由于静态结晶下扩散并不是限制步骤, 这一结果与静态结晶不变的成核速度完全不同。Hobbs^[86-88]等人利用 AFM 同样也观察到了类似扩散控制的串晶生长过程。最近, Roozmond 等人^[89]提出了流动场诱导 iPP 结晶过程的自我调节机理。通过将狭缝流装置与在线超快 WAXS 技术联用, 他们观察到所有剪切层的结晶动力学都相等, 与剪切速率和剪切时间无关。剪切强度只影响剪切层的厚度。他们将这种反常的现象归于所形成的 shish 对局部流场的干扰。与 Janechitz-Kriegl 和 Seki 等人的模型一样, 流场首先促进点状前驱体的形成, 随后逐渐转变为 shish 核。当 shish 密度达到临界值时, 剪切层的模量大到足以阻碍进一步的形变, 从而停止 shish 的生长。

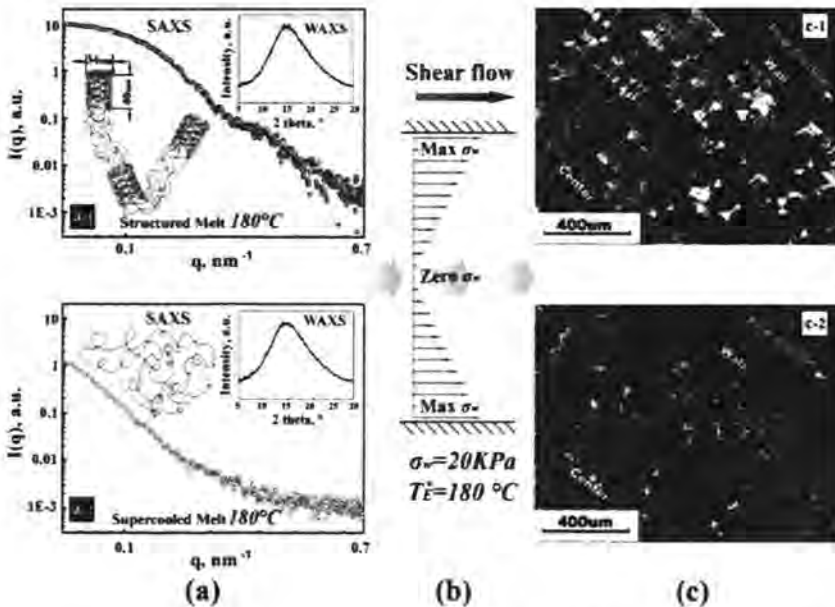


图 1.11. 局部壁面剪切力下前驱体和圆柱形晶体之间的相互关系。(a) 结构熔体在 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 下退火 10 min 后的小角一维积分曲线 (a-1; iPP 直接从室温加热至 $180 \text{ }^\circ\text{C}$) 及 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 过冷熔体的小角一维积分曲线 (a-2; iPP 首先加热至 $210 \text{ }^\circ\text{C}$, 保温 15 分钟以消除热历史后, 降温至 $180 \text{ }^\circ\text{C}$); (b) 裂缝剪切装置中剪切应力的分布示意图; (c) 壁面剪切应力为 20 kPa 时, 正交偏光片下的光学照片。光学照片中亮的区域代表 iPP 的 β 晶。^[90]

流动场诱导的前驱体对结晶的影响主要取决于所形成前驱体的密度和取向。温和的流场增加了分子链取向, 促进了点状前驱体的形成, 导致最终生成大量

小球晶。强流场使得分子链被拉伸，形成 shish 前驱体，并最终导致串晶结构的形成。根据流动场诱导前驱体的密度和长度的不同，一些中间的结构也有所报道。如小尺度取向的前驱体会导致扭曲球晶的形成，^[91]而大尺度低密度的前驱体导致 sausage-like 晶体的出现。^[91]在强拉伸流场作用下，低密度和高密度的前驱体分别诱导产生了纤维状结构和取向片晶形成的均匀网络结构。^[85]近期，Shen 等人^[33]通过将两步剪切装置与在线光学显微镜联用，进行了有趣的实验来建立初始前驱体与最终串晶结构的关系。其中第一步剪切的目的是为了形成点状的前驱体。在第二步剪切后，他们发现所有的串晶结构都建立在点状前驱体上。除了形貌，前驱体的存在还影响晶体的晶型。Zhang 等人^[90, 92, 93]在名义熔点和平衡熔点之间通过熔融得到了 iPP 前驱体，利用 SAXS 出现了周期性的散射信号而 WAXS 上并未出现晶体信号，证明了前驱体的形成，如图 1.11 (a) 所示。他们发现即使在很小的剪切应力下，前驱体的存在促进了 β 圆柱状晶体的形成。 β 圆柱状晶体的密度和含量随前驱体含量的增加而增加，如图 1.11 (c) 所示。进一步的工作指出^[90]，在包含前驱体的特殊结构熔体中， α 圆柱状晶体的数量会随 β 圆柱状晶体所受剪切应力的增加而增加。此外，片晶的结构也与前驱体的种类相关。四种不同的前驱体，点核，网状核，微 shish 和 shish 等随着交联 PE 应变的增加逐渐被观察到。^[14]前面三种前驱体形成的片晶的长周期逐渐增大，而第四种前驱体形成的片晶却呈下降的趋势。这是由于前面三种前驱体逐渐增加的缠结和交联点密度，导致了片晶间无定形厚度的增加。相反，第四种前驱体内分子链几乎呈完全伸直链构象，片晶间无定形厚度可以很小。

1.3 拉伸诱导的晶体形变及相变

1.3.1 拉伸诱导的晶体形变

高分子薄膜拉伸加工过程除了在熔体部分施加流动场外，在 高分子固化或结晶后，往往会进行后拉伸来进一步提高产品的力学性能，光学性能和阻隔性能等，如 PP 流延片通过后拉伸来制备微孔膜，PET，PP 等通过双向拉伸来同时提高薄膜两个方向的力学强度，PVA 通过在碘液中拉伸制备偏光膜等等。^[94-97]因此，结晶性高分子材料在后拉伸过程中的塑性形变机理决定了高分子制品的加工及服役性能。在过去几十年里，研究者在实验以及理论方面开展了大量研究结晶性高分子材料形变机理的工作，提出了多种多样的拉伸形变机理，其中最主要的两种形变机理为：晶体滑移理论和熔融重结晶理论，以下将进行详细介绍。

1. 晶体滑移理论

利用 X 射线散射技术及电子显微镜, Hay, Keller 及 Cowking 等人^[98,99]发现在结晶性高分子形变过程中会发生片晶间和片晶内的滑移。根据滑移面法线方向与分子链方向的关系, 晶体滑移可分为沿链方向的滑移和垂直于链方向的滑移。^[100]利用宽角 X 射线衍射技术可以获得分子链的方向, 利用小角 X 射线散射技术可以获得滑移面法线方向, 基于这两种技术, Young 及 Bowden 等人^[101]根据滑移程度的不同, 即链方向和滑移面法线方向关系的不同, 将沿链方向的滑移又细分为了: 粗滑移 (coarse slip) 和细滑移 (fine slip)。其中细滑移是在大量平行面间发生滑移, 这种滑移会导致分子链方向与片晶法线方向角度的变化; 而粗滑移只在少量的平行面间发生大量的滑移, 如图 1.12 (a) 所示, 这种滑移并不会导致分子链方向和片晶法线方向角度的变化, 如图 1.12 (b) 所示。

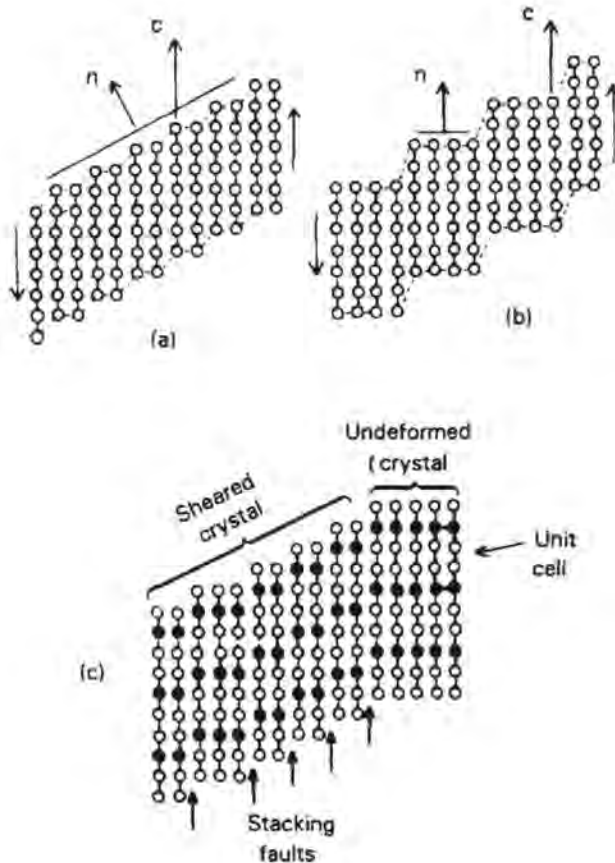


图 1.12. (a) 精细滑移 (fine slip); (b) 粗滑移 (coarse slip); (c) 局部细滑移。^[101]

2. 熔融重结晶理论

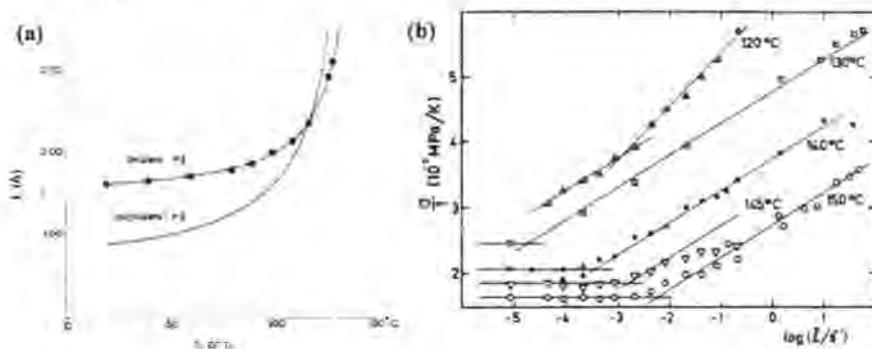


图 1.13. (a) 拉伸后 HDPE 长周期及为拉伸等温结晶的长周期与拉伸温度或结晶温度的关系曲线；^[102] (b) 不同温度下，PVDF 屈服应力与应变速率的关系曲线。^[103]

利用小角 X 射线散射技术，Peterlin 和 Corneliussen 等人^[102]在不同温度下对 PE 样品进行了拉伸，获得了不同拉伸温度下样品的长周期数据，结果发现长周期与拉伸温度的关系曲线和等温结晶 PE 长周期与结晶温度曲线趋势相同，如图 1.13 (a) 所示，说明结晶性高分子拉伸后的片晶长周期仅与拉伸温度有关而与初始样品无关，证明了熔融重结晶的存在。其实，在高分子材料屈服后的塑性形变，片晶到纤维晶的转变过程中分子链会发生大量重排，而这种重排过程很可能就是通过熔融重结晶来实现的。^[104]此外，研究者也通过实验从能量角度支持了熔融重结晶理论，例如，通过在不同速度下对 PVDF 进行拉伸实验，Hellinckx 和 Bauwens^[103]发现在低应变速率区，屈服应力只与拉伸温度有关而与应变速率无关，如图 1.13 (b) 所示，提出由于屈服活化能与熔融焓相近，屈服应力对应变速率的不敏感性是因为熔融重结晶的出现导致的。利用在线宽角 X 射线散射技术，Miyazaki 研究了聚乙烯醇薄膜 (PVA) 在水中拉伸过程的结构演化，发现随着应变的增加，PVA 薄膜的结晶度逐渐降低，当应变达到力学曲线上的硬化点时，结晶度不再降低，而是呈现逐渐上升的趋势，结合该应变后晶粒尺寸不再降低的结果，Miyazaki 认为在硬化点后发生了重结晶现象，并指出由于此时主要是纳米纤维结构之间的分子链承力，所以重结晶现象主要发生在纳米纤维结构之间的无定形区。^[105]

结晶性高分子拉伸过程的形变机理也与温度相关。拉伸温度是加工过程的重要因素，所以很早以前研究者就深入研究了其对拉伸的影响。Bonart^[106]研究了线性低密度聚乙烯冷拉 (60 °C) 和热拉 (115 °C) 过程中的塑性形变，发现冷拉过程中前期出现了仿射形变，而在热拉过程中并未观察到，提出在 115 °C 出现了熔融重结晶，而在 60 °C 并未发生，进一步的实验指出两种不同形变机理的

边界温度为 80 °C。Kiho 和 Peterlin^[107]研究了拉伸温度对 PE 单晶形变的影响，发现在 90 °C 左右发生了形变的变化且在 120 °C 以上发生了熔融重结晶。以上实验均指出结晶性聚合物形变机理与温度有关，冷拉可能为晶体滑移主导，而热拉可能为熔融重结晶主导。利用同步辐射技术，Li 等人^[108]研究了宽温度区域内 iPP 单轴拉伸过程的形变机理，证明了结晶性聚合物形变机理的温度依赖性。如图 14 (a) 所示，其形变机理可以在温度空间内划分为三个区间：区间 I (50 °C -80 °C)，屈服主要是由于晶体无定形化，后续的形变过程主要为残留晶体的旋转和重新取向；区间 II (80 °C -120 °C)，屈服主要是由于晶体滑移所致，这主要是因为随着温度的升高，晶体分子链的扩散能力提高。在后续拉伸过程中，晶体持续被破坏并逐渐形成微纤，由于片晶无法规整排列，所形成的微纤具有很多缺陷；区间 III (120 °C -150 °C)，该区间主要为熔融重结晶所主导，屈服是由于原始样品中的薄片晶熔融所致，当应变达到应变硬化点时，纤维晶开始生成；此外，相类似的 Lv 等人^[109]也利用相似的实验手段研究了超高分子量聚乙烯 (UHMWPE) 纤维样品宽温度范围内的形变机理，如图 14 (b) 所示，可以看出在高温区同样是以拉伸诱导的熔融重结晶为主；而在中间温度区，以晶体滑移为主导。

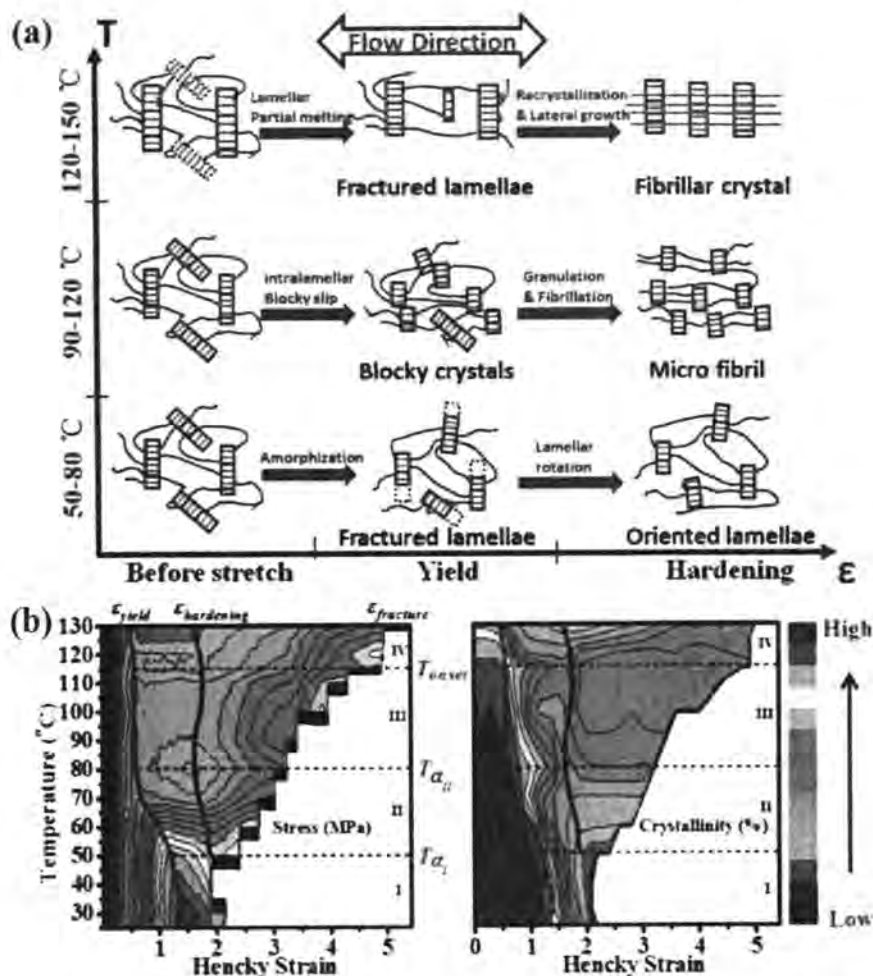


图 1.14. (a) iPP 在不同温度区间形变过程示意图; [108] (b) UHMWPE 不同温度下应力及结晶度的演化规律。[109]

1.3.2 拉伸诱导的相转变

结晶性高分子材料拉伸诱导的晶体相转变在过去几年被广泛的研究。[110-112] 这种相转变决定了材料的拉伸行为，进一步决定了材料的韧性及脆性。拉伸诱导的相变可从不同的角度进行分类。从构象角度可存在不同的情况。例如马氏体相变，形变伴随着晶胞的改变而并不改变分子链的构象，一个典型的例子就是 PE 单轴压缩过程的正交-单斜的相变。[113]相反另外一些相转变过程包含分子链构象的变化，如 PVDF 拉伸过程的 α - β 相变涉及到了 trans-gauche 的构象转变

过程，^[114]类似的还有间规 PP 拉伸过程的相变。^[115]从晶体角度来划分，可分为无序-有序转变及有序-无序转变。相转变可能是一个中间相-稳定晶体相的重构过程，例如 iPP 拉伸过程的近晶相-稳定单斜 α 相的转变；^[110]相反的，塑性形变同样也可以伴随局部的稳定晶型-不稳定晶型的转变过程。iPP 在单轴压缩过程中发生的稳定单斜 α 相-近晶相的相转变过程就是一个例子。^[116]

这些相变行为主要与热机械历史，晶体内分子链运动能力，晶体缺陷及稳定性相关。Penel 等人^[117]结合宽角和小角 X 射线散射技术，研究了不同温度下 EVOH 不同应变处的结构演化，发现当拉伸温度低于晶体机械松弛温度 (α_c) 时，会发生片层结构的破坏，晶体内的塑性形变会逐渐积累导致稳定晶型-亚稳相的转变；而当拉伸温度高于该临界温度时，分子链的运动能力得到提高，逐渐发生晶体缺陷的重构过程，最终形成稳定晶型。Miri^[118]也发现了类似的结果，结合宽角 X 射线散射技术与傅里叶红外光谱 (FTIR) 技术，他们研究了 PA6 的 α 相和 γ 相的拉伸诱导的相变行为，如图 1.15 所示，结果显示，当温度低于 70 °C 时，发生了有序-无序的相变过程即 α - β 相变和 γ - β 相变，这种相变主要是由于塑性形变过程中结构的破坏所致；当温度达到 150 °C 时， α 相并未发生任何相变，而 γ 相由于晶体内分子链活动能力的提高，发生了无序-有序的相变 (γ - α 相变)，据此，Miri 指出 PA6 相变的温度依赖性主要与晶体内分子链的运动能力相关。

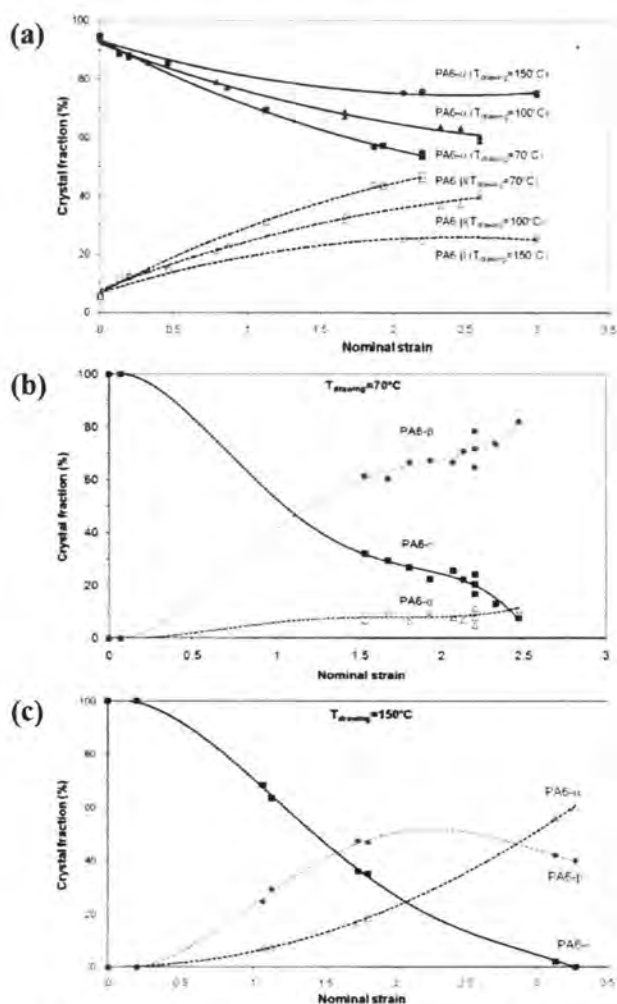


图 1.15. (a) α 尼龙 6 不同温度不同应变下的 α 及 β 晶的晶体含量；(b-c) γ 晶尼龙 6 不同温度不同应变下的 α 、 γ 及 β 晶的晶体含量。[118]

1.4 高分子薄膜拉伸加工存在的问题和挑战

高分子制品如包装膜、光学膜及农膜等通常均需要进行拉伸加工，来提高产品的加工和服役性能。虽然我国已对此进行了几十年的研究，但我国高分子产品仍以低中端产品为主，高端产品仍严重依靠进口。工艺开发主要依赖对国外加工方法的模仿，缺乏系统的基础理论支撑。而实际高分子薄膜拉伸加工是一个多加工参数耦合作用下多尺度结构的演化过程，涉及熔体拉伸过程的流动场诱导结晶，后拉伸过程的晶体形变及相变等多个非平衡物理问题，仅仅通过

感性的模仿,是很难开发出高端先进产品。因此,系统地研究高分子薄膜加工过程的科学问题和技术原理,是突破高分子薄膜加工壁垒的必经之路。目前,高分子薄膜拉伸加工研究仍存在以下问题和挑战:(1)研究方法方面:研究高分子薄膜拉伸加工过程的科学问题和技术原理,最直接的方法就是在线跟踪,而目前的研究手段大多仍停留在离线外推,很难准确的获得并理解加工过程的结构演化规律,加工过程中高分子多尺度结构实际具体是如何演变的,如何在线获得薄膜拉伸加工过程的结构演化,是高分子薄膜拉伸加工研究亟需解决的问题;(2)理论方面:拉伸加工过程的一些关键科学问题仍然没有得到很好的解决,如在熔体拉伸过程中,目前的流动场诱导结晶理论均建立在模型实验结果的基础上,而在实际加工过程中降温和流场共同施加情况下,流动场诱导结晶过程仍不清楚。此外,在固体后拉伸过程中,片晶纤维化后,纤维结构间结构是如何演化的,也是尚未研究的一个问题。针对这些问题和挑战,研究者还需解决以下一些问题:

(1) 针对吹膜加工过程中的流动场诱导结晶问题。前人的研究大多都是通过模型实验进行研究。而实际吹膜加工过程,流场和温度场是紧密耦合在一起的,这使得实际的 FIC 比等温的模型实验更加复杂。从口模到霜线,温度快速降低至熔点以下,所以与模型实验不同,实际吹膜过程的结晶不仅受流场的促进作用,还强烈的受到温度的影响。因此,在高过冷度下,流动场是如何促进高分子结晶的?如何获得流场和温度场共同作用下的结构信息?以及在此复杂外场条件下,膜泡的稳定机理是怎样的?解决了这些问题,可以很好的指导高性能吹膜产品的开发。

(2) 针对玻璃化温度附近 PET 的流动场诱导结晶问题。熔点附近的 FIC 已被广泛的研究,其主要是由于流动场下分子链的取向或拉伸导致了初始熔体的熵减,促进了高分子结晶动力学。而由于分子链被限制,玻璃化温度附近的 FIC 与之不同,根据经典成核理论,提高分子链运动能力会比降低成核位垒更加有效的提高结晶速度。然而,玻璃化温度附近的 FIC 并不是简单的提高分子链活动能力这么简单,实际存在更多的挑战。例如通过破坏局部有序结构来提高分子链活动能力和形成新的有序结构互相耦合在一起,那么如何将二者区分开研究?二者对 FIC 单独的影响如何,解决这些问题可以很好的理解玻璃化温度附近流动场诱导结晶问题。

(3) 针对结晶性高分子塑性形变过程的结构演化。过去的研究集中于纳米纤维的形成过程和纳米纤维内部结构的研究,而纳米纤维之间的结构如纤维间隙,纤维规整度,却鲜有研究,而这些结构往往强烈影响着制品最终的服役性能,如偏光膜的偏光性能就与纳米纤维的取向和周期性相关,如何研究纳米纤

维间结构的演化，纳米纤维周期性的形成机理是怎样的，又与哪些外场参数相关，回答清楚这些问题将高效地改善偏光膜的偏光性能。

(4) 针对结晶性高分子 PA6 塑性形变过程的相变行为。作为尼龙家族的一员，PA6 同样会发生 Brill 转变，即在样品升降温过程会发生可逆的相变过程，这就使得在研究 PA6 高温塑性形变过程的相变行为时，仅仅离线的研究只能获得材料初始和最终的晶体结构，很难真正的反映 PA6 拉伸过程中的相转变行为。在温度和机械外场的耦合作用下，PA6 真实的相变过程是怎样的？其相变机理如何？氢键或氢键面在其中又扮演着怎样的角色？这些都是需要解决的问题，只有解决了这些问题，才能很好地提高 PA6 的服役性能，如阻隔性能，力学性能等。

1.5 本论文的研究内容和意义

针对以上的问题和挑战，本论文的工作关注于高分子薄膜拉伸加工过程熔体拉伸及固体后拉伸过程的结构演化。由于拉伸加工过程是多加工参数耦合作用下的多尺度结构演化过程，每一加工步骤几乎都是在几秒内完成，原位研究这些结构演化过程需要毫秒级时间分辨的结构检测手段。随着高时间、空间分辨 X 射线散射技术的发展，原位跟踪高分子薄膜拉伸加工过程的结构参数变化成为可能。因此本论文将先进同步辐射 X 射线散射手段与在线拉伸装置联用，研究了高分子薄膜拉伸加工过程的结构演化，以期推进对高分子加工过程非平衡问题的理解，并构建加工参数-结构-性能关系，指导实际高性能产品的开发。具体开展工作如下：

(1) 关注吹膜过程从口模到霜线附近的结构演化，将实验室自制在线吹膜装置与同步辐射 WAXS 和 SAXS 设备联用研究 PE 在不同牵引比下吹膜过程的结构演化规律。原位获得了 PE 膜泡不同位置处的结晶度、片晶长周期和取向度演化规律，并依此构建了吹膜结构转变模型图，发现了可形变晶体网络的构建与加工参数和分子链参数的关系；

(2) 为了阐明通过破坏局部有序结构来提高分子链活动能力和拉伸形成有序结构在玻璃化转变温度附近流动场诱导结晶的作用，采用了异步拉伸的方法来研究 PET 玻璃化温度附近的流动场诱导结晶。利用离线同步辐射 WAXS 和 SAXS 技术研究了 PET 的结晶行为，计算了每一拉伸步骤后的结晶度和取向度来阐明链活动能力和取向的作用，发现了总结晶度与异步双拉过程的总外场功紧密相关，而与拉伸方向无关。依此，构建了一个分子模型来解释 T_g 附近 PET 拉伸诱导结晶过程的力学行为和结构演化规律。

(3) 考虑到纤维间结构对偏光性能的重要性，通过将同步辐射 WAXS、

SAXS 与原位水槽拉伸装置联用, 研究了 PVA 在水中拉伸过程中的结构演化过程 (包含纳米纤维内部结构和纳米纤维间结构), 根据力学行为和结构演化规律, 将 PVA 的形变过程在应变空间分为了四个区, 在区间 III 发现了周期性纳米纤维的生成, 并建立了纤维周期性、规整性与温度的关系;

(4) 通过将双辊拉伸装置与同步辐射 WAXS 技术联用, 跟踪了 PA6 不同温度拉伸过程的相变行为。发现在 115 °C 以下, 拉伸诱导了 α - β 相变, 而在 115 °C 以上意外发现了复杂相变 β - α - β , 这些拉伸诱导的相变可以从拉伸和温度的耦合作用影响来定性地理解。

基于上述研究工作, 本论文的研究意义如下:

(1) 建立了 PE 吹膜加工过程的结构演化模型图, 阐明了可形变晶体网络形成与加工参数的无关性, 只与分子链参数相关。提出晶体交联网络的形变行为与双拉薄膜相似, 通过调整晶体网络的形变行为, 可以有效提高吹膜产品的力学和光学性能。本工作为提高膜泡稳定性和产品性能提供了理论指导。

(2) 建立了分子模型帮助理解玻璃化转变温度附近的 FIC, 揭示了分子链活动性的提高并不具有方向性, 此外还建立了 PET 异步拉伸过程的结构演化模型图, 为高性能 PET 的开发提供新思路。

(3) 在应变和温度空间构建了 PVA 在水中拉伸过程中纤维间结构演化规律的模型, 揭示了升高温度可有效提高纳米纤维排列的规整性及均匀性, 可有效提高 PVA 偏光膜的偏光性能, 此外, 本工作对理解 PVA 在碘液中拉伸时的纤维化和络合反应也提供了一定的帮助。

(4) 构建了应变-温度空间内的非平衡相图及不同温度下拉伸过程的结构演化模型图, 揭示了晶体内分子链的拉伸和分子链间的剪切对高分子晶体相变的影响, 高温拉伸诱导的 pseudo-reentrance 相变 (β - α - β) 可能和工业加工密切相关, 有望为 PA6 薄膜性能的提高提供一定的理论指导。

参考文献

- [1] G. Gururajan, A.A. Ogale. Real-time crystalline orientation measurements during low-density polyethylene blown film extrusion using wide-angle X-ray diffraction[J]. *Polymer Engineering & Science*. 2012, 52(7): 1532-1536
- [2] X. Zhang, S. Elkoun, A. Aji, M. Huneault. Oriented structure and anisotropy properties of polymer blown films: HDPE, LLDPE and LDPE[J]. *Polymer*. 2004, 45(1): 217-229
- [3] C. Silvestre, S. Cimmino, M. Raimo, D. Duraccio, B. del Amo Fernandez, P. Lafuente, V.L. Sanz. Structure and morphology development in films of mLLDPE/LDPE blends during blowing[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*. 2006, 291(12): 1477-1485
- [4] J. Lu, H.-J. Sue, T.P. Rieker. Morphology and mechanical property relationship in linear low-density polyethylene blown films[J]. *Journal of materials science*. 2000, 35(20): 5169-5178
- [5] M. van Drongelen, D. Cavallo, L. Balzano, G. Portale, I. Vittorias, W. Bras, G.C. Alfonso, G.W. Peters. Structure Development of Low-Density Polyethylenes During Film Blowing: A Real-Time Wide-Angle X-ray Diffraction Study[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*. 2014, 299(12): 1494-1512
- [6] G.J. Field, P. Micic, S.N. Bhattacharya. Melt strength and film bubble instability of LLDPE/LDPE blends[J]. *Polymer international*. 1999, 48(6): 461-466
- [7] J. White, H. Yamane. A collaborative study of the stability of extrusion, melt spinning and tubular film extrusion of some high-, low-and linear-low density polyethylene samples[J]. *Pure and Applied Chemistry*. 1987, 59(2): 193-216
- [8] R.J. Pazur, R.E. Prud'Homme. X-ray pole figure and small angle scattering measurements on tubular blown low-density poly (ethylene) films[J]. *Macromolecules*. 1996, 29(1): 119-128
- [9] J.M. Samon, J.M. Schultz, B.S. Hsiao, S. Seifert, N. Striebeck, I. Gurke, C. Saw. Structure development during the melt spinning of polyethylene and poly (vinylidene fluoride) fibers by in situ synchrotron small-and wide-angle X-ray scattering techniques[J]. *Macromolecules*. 1999, 32(24): 8121-8132
- [10] A.K. Doufas, A.J. McHugh, C. Miller. Simulation of melt spinning including flow-induced crystallization: Part I. Model development and predictions[J]. *Journal Of Non-newtonian Fluid Mechanics*. 2000, 92(1): 27-66
- [11] J. Qin, S.T. Milner. Tube diameter of oriented and stretched polymer melts[J]. *Macromolecules*. 2013, 46(4): 1659-1672
- [12] J. Li, Y.-j. Nie, Y. Ma, W.-b. Hu. Stress-induced polymer deformation in shear flows[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*. 2013, 31(11): 1590-1598

- [13] Z. Wang, Z. Ma, L. Li. Flow-induced crystallization of polymers: molecular and thermodynamic considerations[J]. *Macromolecules*. 2016, 49(5): 1505-1517
- [14] D. Liu, N. Tian, K. Cui, W. Zhou, X. Li, L. Li. Correlation between flow-induced nucleation morphologies and strain in polyethylene: from uncorrelated oriented point-nuclei, scaffold-network, and microshish to shish[J]. *Macromolecules*. 2013, 46(9): 3435-3443
- [15] A. Pennings, A. Kiel. Fractionation of polymers by crystallization from solution, III. On the morphology of fibrillar polyethylene crystals grown in solution[J]. *Colloid & Polymer Science*. 1965, 205(2): 160-162
- [16] F. Willmouth, A. Keller, I. Ward, T. Williams. Gel permeation chromatographic studies of the degradation of polyethylene with fuming nitric acid. III. Fibrous stirring-induced crystals[J]. *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*. 1968, 6(9): 1627-1637
- [17] A. Rijke, J. Hunter, R. Flanagan. Morphology of polyethylene crystallized by solution stirring[J]. *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*. 1971, 9(3): 531-541
- [18] A. Pennings, R.d. Lageveen, R. De Vries. Hydrodynamically induced crystallization of polymers from solution. VII. On the origin of persistent lamellar overgrowth of shish-kebab fibers[J]. *Colloid Polym. Sci.* 1977, 255: 532
- [19] A. Zwijnenburg, A. Pennings. Longitudinal growth of polymer crystals from flowing solutions II. Polyethylene crystals in Poiseuille flow[J]. *Colloid and Polymer Science*. 1975, 253(6): 452-461
- [20] A. Zwijnenburg, A. Pennings. Longitudinal growth of polymer crystals from flowing solutions III. Polyethylene crystals in Couette flow[J]. *Colloid and Polymer Science*. 1976, 254(10): 868-881
- [21] A. McHugh, P. Vaughn, E. Ejike. The kinetics of fiber growth from flowing solutions[J]. *Polymer Engineering & Science*. 1978, 18(6): 443-449
- [22] A. Zwijnenburg, A. Pennings. Longitudinal growth of polymer crystals from flowing solutions. IV. The mechanical properties of fibrillar polyethylene crystals[J]. *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*. 1976, 14(6): 339-346
- [23] J. Smook, J. Torfs, P. Van Hutten, A. Pennings. Ultra-high strength polyethylene by hot drawing of surface growth fibers[J]. *Polymer Bulletin*. 1980, 2(5): 293-300
- [24] M. Zhou, S. Xu, Y. Li, C. He, T. Jin, K. Wang, H. Deng, Q. Zhang, F. Chen, Q. Fu. Transcrystalline formation and properties of polypropylene on the surface of ramie fiber as induced by shear or dopamine modification[J]. *Polymer*. 2014, 55(13): 3045-3053
- [25] C. Zhang, H. Hu, D. Wang, S. Yan, C.C. Han. In situ optical microscope study of the shear-induced crystallization of isotactic polypropylene[J]. *Polymer*. 2005, 46(19): 8157-8161
- [26] Y. Nie, H. Gao, M. Yu, Z. Hu, G. Reiter, W. Hu. Competition of crystal nucleation to fabricate the oriented semi-crystalline polymers[J]. *Polymer*. 2013, 54(13): 3402-3407

- [27] T. Kanaya, G. Matsuba, Y. Ogino, K. Nishida, H.M. Shimizu, T. Shinohara, T. Oku, J. Suzuki, T. Otomo. Hierarchic structure of shish-kebab by neutron scattering in a wide Q range[J]. *Macromolecules*. 2007, 40(10): 3650-3654
- [28] T. Yan, B. Zhao, Y. Cong, Y. Fang, S. Cheng, L. Li, G. Pan, Z. Wang, X. Li, F. Bian. Critical strain for shish-kebab formation[J]. *Macromolecules*. 2009, 43(2): 602-605
- [29] E. Troisi, G. Portale, Z. Ma, M. van Drongelen, D. Hermida-Merino, G. Peters. Unusual melting behavior in flow induced crystallization of LLDPE: effect of pressure[J]. *Macromolecules*. 2015, 48(8): 2551-2560
- [30] T. Matsuura, M. Murakami, R. Inoue, K. Nishida, H. Ogawa, N. Ohta, T. Kanaya. Microbeam wide-angle X-ray scattering study on precursor of Shish Kebab. Effects of shear rate and annealing on inner structure[J]. *Macromolecules*. 2015, 48(10): 3337-3343
- [31] J.-F. Ru, S.-G. Yang, D. Zhou, H.-M. Yin, J. Lei, Z.-M. Li. Dominant β -form of poly (l-lactic acid) obtained directly from melt under shear and pressure fields[J]. *Macromolecules*. 2016, 49(10): 3826-3837
- [32] F. Su, Y. Ji, L. Meng, Z. Wang, Z. Qi, J. Chang, J. Ju, L. Li. Coupling of Multiscale Orderings during Flow-Induced Crystallization of Isotactic Polypropylene[J]. *Macromolecules*. 2017, 50(5): 1991-1997
- [33] B. Shen, Y. Liang, J.A. Kornfield, C.C. Han. Mechanism for shish formation under shear flow: An interpretation from an in situ morphological study[J]. *Macromolecules*. 2013, 46(4): 1528-1542
- [34] S.L. Wingstrand, B. Shen, J.A. Kornfield, K. Mortensen, D. Parisi, D. Vlassopoulos, O. Hassager. Rheological Link Between Polymer Melts with a High Molecular Weight Tail and Enhanced Formation of Shish-Kebabs[J]. *ACS Macro Letters*. 2017, 6(11): 1268-1273
- [35] H. An, B. Zhao, Z. Ma, C. Shao, X. Wang, Y. Fang, L. Li, Z. Li. Shear-induced conformational ordering in the melt of isotactic polypropylene[J]. *Macromolecules*. 2007, 40(14): 4740-4743
- [36] G. Kumaraswamy, R.K. Verma, J.A. Kornfield, F. Yeh, B.S. Hsiao. Shear-enhanced crystallization in isotactic polypropylene. In-situ synchrotron SAXS and WAXD[J]. *Macromolecules*. 2004, 37(24): 9005-9017
- [37] R.H. Somani, L. Yang, L. Zhu, B.S. Hsiao. Flow-induced shish-kebab precursor structures in entangled polymer melts[J]. *Polymer*. 2005, 46(20): 8587-8623
- [38] L. Balzano, N. Kukalyekar, S. Rastogi, G.W. Peters, J.C. Chadwick. Crystallization and dissolution of flow-induced precursors[J]. *Physical review letters*. 2008, 100(4): 048302
- [39] E. Troisi, H. Caelers, G. Peters. Full characterization of multiphase, multimorphological kinetics in flow-induced crystallization of IPP at elevated pressure[J]. *Macromolecules*. 2017, 50(10): 3868-3882

- [40] G. Kumaraswamy, A.M. Issaian, J.A. Kornfield. Shear-enhanced crystallization in isotactic polypropylene. 1. Correspondence between in situ rheo-optics and ex situ structure determination[J]. *Macromolecules*. 1999, 32(22): 7537-7547
- [41] J.A. Kornfield, G. Kumaraswamy, A.M. Issaian. Recent advances in understanding flow effects on polymer crystallization[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2002, 41(25): 6383-6392
- [42] L. Li, W.H. de Jeu, Flow-induced mesophases in crystallizable polymers[M]. In *Interphases and Mesophases in Polymer Crystallization II*, Springer: 2005; pp 75-120.
- [43] B. Nazari, A.M. Rhoades, R.P. Schaake, R.H. Colby. Flow-induced crystallization of peek: Isothermal crystallization kinetics and lifetime of flow-induced precursors during isothermal annealing[J]. *ACS Macro Letters*. 2016, 5(7): 849-853
- [44] M. D'Haese, F. Langouche, P. Van Puyvelde. On the effect of particle size, shape, concentration, and aggregation on the flow-induced crystallization of polymers[J]. *Macromolecules*. 2013, 46(9): 3425-3434
- [45] B.S. Hsiao, L. Yang, R.H. Somani, C.A. Avila-Orta, L. Zhu. Unexpected shish-kebab structure in a sheared polyethylene melt[J]. *Physical review letters*. 2005, 94(11): 117802
- [46] G. Kumaraswamy, J.A. Kornfield, F. Yeh, B.S. Hsiao. Shear-enhanced crystallization in isotactic polypropylene. 3. Evidence for a kinetic pathway to nucleation[J]. *Macromolecules*. 2002, 35(5): 1762-1769
- [47] H. Yang, J. Lei, L. Li, Q. Fu, Z. Li. Formation of interlinked shish-kebabs in injection-molded polyethylene under the coexistence of lightly cross-linked chain network and oscillation shear flow[J]. *Macromolecules*. 2012, 45(16): 6600-6610
- [48] A. Keller, H.W. Kolnaar. Flow-induced orientation and structure formation[J]. *Materials Science and Technology*. 1997, DOI: 10.1002/9783527603978.mst0210
- [49] A. Keller, J. Kolnaar, Chain extension and orientation: Fundamentals and relevance to processing and products[M]. In *Oriental Phenomena in Polymers*, Springer: 1993; pp 81-102.
- [50] W. Hu, D. Frenkel, V.B. Mathot. Simulation of shish-kebab crystallite induced by a single prealigned macromolecule[J]. *Macromolecules*. 2002, 35(19): 7172-7174
- [51] H. Yang, D. Liu, J. Ju, J. Li, Z. Wang, G. Yan, Y. Ji, W. Zhang, G. Sun, L. Li. Chain deformation on the formation of shish nuclei under extension flow: an in situ SANS and SAXS study[J]. *Macromolecules*. 2016, 49(23): 9080-9088
- [52] Z. Ma, L. Fernandez-Ballester, D. Cavallo, T. Gough, G.W. Peters. High-stress shear-induced crystallization in isotactic polypropylene and propylene/ethylene random copolymers[J]. *Macromolecules*. 2013, 46(7): 2671-2680

- [53] P.C. Roozmond, Z. Ma, K. Cui, L. Li, G.W. Peters. Multimorphological crystallization of Shish-Kebab structures in isotactic polypropylene: quantitative modeling of parent-daughter crystallization kinetics[J]. *Macromolecules*. 2014, 47(15): 5152-5162
- [54] K. Cui, Z. Ma, N. Tian, F. Su, D. Liu, L. Li. Multiscale and Multistep Ordering of Flow-Induced Nucleation of Polymers[J]. *Chemical Reviews*. 2018, 118(4): 1840-1886
- [55] B. Shen, Y. Liang, C. Zhang, C.C. Han. Shear-induced crystallization at polymer-substrate interface: the slippage hypothesis[J]. *Macromolecules*. 2011, 44(17): 6919-6927
- [56] K. Cui, D. Liu, Y. Ji, N. Huang, Z. Ma, Z. Wang, F. Lv, H. Yang, L. Li. Nonequilibrium nature of flow-induced nucleation in isotactic polypropylene[J]. *Macromolecules*. 2015, 48(3): 694-699
- [57] J. Smook, A.J. Pennings. Elastic flow instabilities and shish-kebab formation during gel-spinning of ultra-high molecular weight polyethylene[J]. *Journal of materials science*. 1984, 19(1): 31-43
- [58] P. De Gennes. Coil-stretch transition of dilute flexible polymers under ultrahigh velocity gradients[J]. *The Journal of chemical physics*. 1974, 60(12): 5030-5042
- [59] M. Mackley. Stretching polymer chains[J]. *Rheologica Acta*. 2010, 49(5): 443-458
- [60] M. Mackley, A. Keller. Flow induced polymer chain extension and its relation to fibrous crystallization[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*. 1975, 278(1276): 29-66
- [61] S. Kimata, T. Sakurai, Y. Nozue, T. Kasahara, N. Yamaguchi, T. Karino, M. Shibayama, J.A. Kornfield. Molecular basis of the shish-kebab morphology in polymer crystallization[J]. *Science*. 2007, 316(5827): 1014-1017
- [62] H. Janeschitz-Kriegl, E. Ratajski. Kinetics of polymer crystallization under processing conditions: transformation of dormant nuclei by the action of flow[J]. *Polymer*. 2005, 46(11): 3856-3870
- [63] H. Janeschitz-Kriegl. Some remarks on flow induced crystallization in polymer melts[J]. *Journal Of Rheology*. 2013, 57(4): 1057-1064
- [64] S. Liedauer, G. Eder, H. Janeschitz-Kriegl. On the Limitations of Shear Induced Crystallization in Polypropylene Melts: Dedicated to Prof. FR Schwarzl, Erlangen, on the occasion of his 70th birthday[J]. *International Polymer Processing*. 1995, 10(3): 243-250
- [65] T. Kanaya, I.A. Polec, T. Fujiwara, R. Inoue, K. Nishida, T. Matsuura, H. Ogawa, N. Ohta. Precursor of shish-kebab above the melting temperature by microbeam X-ray scattering[J]. *Macromolecules*. 2013, 46(8): 3031-3036
- [66] Y.-H. Chen, D.-F. Fang, J. Lei, L.-B. Li, B.S. Hsiao, Z.-M. Li. Shear-induced precursor relaxation-dependent growth dynamics and lamellar orientation of β -crystals in β -nucleated isotactic

- polypropylene[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2015, 119(17): 5716-5727
- [67] Y. Nie, H. Gao, W. Hu. Variable trends of chain-folding in separate stages of strain-induced crystallization of bulk polymers[J]. *Polymer*. 2014, 55(5): 1267-1272
- [68] K. Katayama, K. Nakamura, T. Amano. Structural formation during melt spinning process[J]. *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere*. 1968, 226(2): 125-134
- [69] M. Cakmak, A. Teitge, H. Zachmann, J. White. On-line small-angle and wide-angle x-ray scattering studies on melt-spinning poly (vinylidene fluoride) tape using synchrotron radiation[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 1993, 31(3): 371-381
- [70] A. Ryan, N. Terrill, P. Olmsted, W.K. Poon. A scattering study of nucleation phenomena in polymer crystallisation[J]. *Faraday Discussions*. 1999, 112: 13-29
- [71] N.J. Terrill, P.A. Fairclough, E. Towns-Andrews, B.U. Komanschek, R.J. Young, A.J. Ryan. Density fluctuations: the nucleation event in isotactic polypropylene crystallization[J]. *Polymer*. 1998, 39(11): 2381-2385
- [72] J. Schultz, J. Lin, R. Hendricks, J. Petermann, R. Gohil. Annealing of polypropylene films crystallized from a highly extended melt[J]. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*. 1981, 19(4): 609-620
- [73] Z.-G. Wang, B. Hsiao, B. Fu, L. Liu, F. Yeh, B. Sauer, H. Chang, J. Schultz. Correct determination of crystal lamellar thickness in semicrystalline poly (ethylene terephthalate) by small-angle X-ray scattering[J]. *Polymer*. 2000, 41(5): 1791-1797
- [74] Z.-G. Wang, B.S. Hsiao, E.B. Sirota, P. Agarwal, S. Srinivas. Probing the early stages of melt crystallization in polypropylene by simultaneous small-and wide-angle X-ray scattering and laser light scattering[J]. *Macromolecules*. 2000, 33(3): 978-989
- [75] E. Heeley, A. Maidens, P. Olmsted, W. Bras, I. Dolbnya, J. Fairclough, N. Terrill, A. Ryan. Early stages of crystallization in isotactic polypropylene[J]. *Macromolecules*. 2003, 36(10): 3656-3665
- [76] M. Seki, D.W. Thurman, J.P. Oberhauser, J.A. Kornfield. Shear-mediated crystallization of isotactic polypropylene: The role of long chain-long chain overlap[J]. *Macromolecules*. 2002, 35(7): 2583-2594
- [77] Z. Ma, L. Balzano, G. Portale, G.W. Peters. Flow induced crystallization in isotactic polypropylene during and after flow[J]. *Polymer*. 2014, 55(23): 6140-6151
- [78] N.V. Pogodina, V.P. Lavrenko, S. Srinivas, H.H. Winter. Rheology and structure of isotactic polypropylene near the gel point: quiescent and shear-induced crystallization[J]. *Polymer*. 2001, 42(21): 9031-9043
- [79] C. Zhang, H. Hu, X. Wang, Y. Yao, X. Dong, D. Wang, Z. Wang, C.C. Han. Formation of

- cylindrite structures in shear-induced crystallization of isotactic polypropylene at low shear rate[J]. *Polymer*. 2007, 48(4): 1105-1115
- [80] F. Azzurri, G.C. Alfonso. Insights into formation and relaxation of shear-induced nucleation precursors in isotactic polystyrene[J]. *Macromolecules*. 2008, 41(4): 1377-1383
- [81] M.-C. García Gutiérrez, G.C. Alfonso, C. Riekel, F. Azzurri. Spatially resolved flow-induced crystallization precursors in isotactic polystyrene by simultaneous small-and wide-angle X-ray microdiffraction[J]. *Macromolecules*. 2004, 37(2): 478-485
- [82] D. Cavallo, F. Azzurri, L. Balzano, S.r.S. Funari, G.C. Alfonso. Flow memory and stability of shear-induced nucleation precursors in isotactic polypropylene[J]. *Macromolecules*. 2010, 43(22): 9394-9400
- [83] F. Azzurri, G.C. Alfonso. Lifetime of shear-induced crystal nucleation precursors[J]. *Macromolecules*. 2005, 38(5): 1723-1728
- [84] K. Cui, L. Meng, N. Tian, W. Zhou, Y. Liu, Z. Wang, J. He, L. Li. Self-acceleration of nucleation and formation of shish in extension-induced crystallization with strain beyond fracture[J]. *Macromolecules*. 2012, 45(13): 5477-5486
- [85] K. Cui, L. Meng, Y. Ji, J. Li, S. Zhu, X. Li, N. Tian, D. Liu, L. Li. Extension-Induced crystallization of poly (ethylene oxide) bidisperse blends: An entanglement network perspective[J]. *Macromolecules*. 2014, 47(2): 677-686
- [86] J. Hobbs, A. Humphris, M. Miles. In-situ atomic force microscopy of polyethylene crystallization. 1. crystallization from an oriented backbone[J]. *Macromolecules*. 2001, 34(16): 5508-5519
- [87] J.K. Hobbs, O.E. Farrance, L. Kailas. How atomic force microscopy has contributed to our understanding of polymer crystallization[J]. *Polymer*. 2009, 50(18): 4281-4292
- [88] J. Hobbs, M. Miles. Direct observation of polyethylene shish-kebab crystallization using in-situ atomic force microscopy[J]. *Macromolecules*. 2001, 34(3): 353-355
- [89] P.C. Roozmond, M. van Drongelen, Z. Ma, A.B. Spoelstra, D. Hermida-Merino, G.W. Peters. Self-Regulation in Flow-Induced Structure Formation of Polypropylene[J]. *Macromolecular Rapid Communications*. 2015, 36(4): 385-390
- [90] B. Zhang, J. Chen, J. Cui, H. Zhang, F. Ji, G. Zheng, B. Heck, G.n. Reiter, C. Shen. Effect of shear stress on crystallization of isotactic polypropylene from a structured melt[J]. *Macromolecules*. 2012, 45(21): 8933-8937
- [91] O.O. Mykhaylyk, C.M. Fernyhough, M. Okura, J.P.A. Fairclough, A.J. Ryan, R. Graham. Monodisperse macromolecules—A stepping stone to understanding industrial polymers[J]. *European Polymer Journal*. 2011, 47(4): 447-464

- [92] B. Zhang, J. Chen, F. Ji, X. Zhang, G. Zheng, C. Shen. Effects of melt structure on shear-induced β -cylindrites of isotactic polypropylene[J]. *Polymer*. 2012, 53(8): 1791-1800
- [93] B. Zhang, J. Chen, X. Zhang, C. Shen. Formation of β -cylindrites under supercooled extrusion of isotactic polypropylene at low shear stress[J]. *Polymer*. 2011, 52(9): 2075-2084
- [94] S.H. Tabatabaei, A. Aji. Crystal structure and orientation of uniaxially and biaxially oriented PLA and PP nanoclay composite films[J]. *Journal Of Applied Polymer Science*. 2012, 124(6): 4854-4863
- [95] Y. Rao, J. Greener, C.A. Avila-Orta, B.S. Hsiao, T.N. Blanton. The relationship between microstructure and toughness of biaxially oriented semicrystalline polyester films[J]. *Polymer*. 2008, 49(10): 2507-2514
- [96] T. Miyazaki, S. Katayama, E. Funai, Y. Tsuji, S. Sakurai. Role of adsorbed iodine into poly (vinyl alcohol) films drawn in KI/I₂ solution[J]. *Polymer*. 2005, 46(18): 7436-7442
- [97] T. Miyazaki, Y. Takeda, S. Akane, T. Itou, A. Hoshiko, K. En. Role of boric acid for a poly (vinyl alcohol) film as a cross-linking agent: Melting behaviors of the films with boric acid[J]. *Polymer*. 2010, 51(23): 5539-5549
- [98] I. Hay, A. Keller. Polymer deformation in terms of spherulites[J]. *Colloid & Polymer Science*. 1965, 204(1): 43-74
- [99] A. Cowking, J. Rider. On molecular and textural reorientations in polyethylene caused by applied stress[J]. *Journal of materials science*. 1969, 4(12): 1051-1058
- [100] P. Bowden, R.J.J.o.M.S. Young. Deformation mechanisms in crystalline polymers[J]. 1974, 9(12): 2034-2051
- [101] R. Young, P. Bowden, J. Ritchie, J. Rider. Deformation mechanisms in oriented high-density polyethylene[J]. *Journal of materials science*. 1973, 8(1): 23-36
- [102] A. Peterlin. Drawing and extrusion of semi-crystalline polymers[J]. *Colloid and Polymer Science*. 1987, 265(5): 357-382
- [103] S. Hellinckx, J.-C. Bauwens. The yield behavior of PVDF and the deformation process at high temperature[J]. *Colloid & Polymer Science*. 1995, 273(3): 219-226
- [104] P.J. Flory. Molecular morphology in semicrystalline polymers[J]. *Nature*. 1978, 272(5650): 226
- [105] T. Miyazaki, A. Hoshiko, M. Akasaka, M. Sakai, Y. Takeda, S. Sakurai. Structure model of a poly (vinyl alcohol) film uniaxially stretched in water and the role of crystallites on the stress-strain relationship[J]. *Macromolecules*. 2007, 40(23): 8277-8284
- [106] V.R. Bonart. Parakristalline Schichtgitter in verstreckten Linearpolymeren[J]. *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere*. 1964, 194(2): 97-110

- [107] H. Kiho, A. Peterlin, P. Geil. Polymer deformation. X. Effect of draw temperature[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*. 1965, 3(4): 263-270
- [108] X. Chen, F. Lv, F. Su, Y. Ji, L. Meng, C. Wan, Y. Lin, X. Li, L. Li. Deformation mechanism of iPP under uniaxial stretching over a wide temperature range: An in-situ synchrotron radiation SAXS/WAXS study[J]. *Polymer*. 2017, 118: 12-21
- [109] F. Lv, X. Chen, C. Wan, F. Su, Y. Ji, Y. Lin, X. Li, L. Li. Deformation of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene Precursor Fiber: Crystal Slip with or without Melting[J]. *Macromolecules*. 2017, 50(17): 6385-6395
- [110] R. Seguela. On the strain-induced crystalline phase changes in semi-crystalline polymers: mechanisms and incidence on the mechanical properties[J]. *Journal of Macromolecular Science Part C: Polymer Reviews*. 2005, 45(3): 263-287
- [111] Y. Takahashi, I. Sumita, H. Tadokoro. Structural studies of polyethers. IX. Planar zigzag modification of poly(ethylene oxide)[J]. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*. 1973, 11(11): 2113-2122
- [112] R.F. Saraf, R.S. Porter. Deformation of semicrystalline polymers via crystal-crystal phase transition[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 1988, 26(5): 1049-1057
- [113] Z. Bartczak, R. Cohen, A. Argon. Evolution of the crystalline texture of high-density polyethylene during uniaxial compression[J]. *Macromolecules*. 1992, 25(18): 4692-4704
- [114] P. Martins, J.S. Nunes, G. Hungerford, D. Miranda, A. Ferreira, V. Sencadas, S. Lanceros-Méndez. Local variation of the dielectric properties of poly(vinylidene fluoride) during the α -to β -phase transformation[J]. *Physics Letters A*. 2009, 373(2): 177-180
- [115] C. De Rosa, F. Auremma, O.R. de Ballesteros. A microscopic insight into the deformation behavior of semicrystalline polymers: the role of phase transitions[J]. *Physical review letters*. 2006, 96(16): 167801
- [116] R.F. Saraf, R.S. Porter. A deformation induced order-disorder transition in isotactic polypropylene[J]. *Polymer Engineering & Science*. 1988, 28(13): 842-851
- [117] L. Penel, K. Djeddar, J.-M. Lefebvre, R. Séguéla, H. Fontaine. Tensile drawing of ethylene/vinyl alcohol copolymers: II. Investigation of the strain-induced mesomorphic structure[J]. *Polymer*. 1998, 39(18): 4279-4287
- [118] V. Miri, O. Persyn, R. Seguela, J. Lefebvre. On the deformation induced order-disorder transitions in the crystalline phase of polyamide 6[J]. *European Polymer Journal*. 2011, 47(1): 88-97

第 2 章 聚乙烯吹膜加工过程中的结晶行为

2.1 引言

吹膜加工是高分子薄膜最重要的加工方法之一，广泛用于加工包装膜，保护膜和农膜，其中 2016 年世界农膜总产量接近 382 万吨。^[1-3]吹膜加工过程中，高分子熔体从环装口模挤出，经过牵引吹胀形成管状薄膜或膜泡，在这过程中薄膜经历了双轴大形变和风环的冷却。^[4-8]对于半晶聚合物聚乙烯（PE），冷却和拉伸均加速了结晶，^[9-13]并最终导致了管状膜泡塑性形变的终止及膜泡的稳定。将膜泡不再发生进一步形变的位置定义为霜线。^[5, 12]霜线以下，熔体或半固态受到复杂流场和温度场作用，由于流场和冷却速率互相紧密的耦合，^[5, 13]阐明二者对结晶过程、吹膜稳定性及薄膜最终性能明确的影响仍然具有挑战性。

流动场诱导结晶（FIC）是决定吹膜稳定性和产品性能最重要的因素。在过去数十年，FIC 已经被广泛的研究，主要集中于通过将温度设计在熔点附近，抑制热涨落诱导的自发成核，从而单独研究流动场诱导成核。^[14-25]采用短时流动方法将成核和后续生长过程分开进行研究，并假设在流场施加过程中并未生成晶核。^[26-30]基于这些实验，发现流动场可以提高几个量级的结晶速度，^[31-35]不同流场强度可以诱导生成不同形貌的晶核。^[28, 31, 36-46]对于等规聚丙烯或其他材料，在小应变区将生成点核，在高应变区硬化点过后将生成 shish 核。^[18, 24, 47-49]根据 Flory 的熵减模型（ERM），^[50-54]Liu 等人最近提出了一种修正后的 ERM 模型来解释成核的加速、拉伸诱导的新晶体新形貌，但这其实仍然是熵减的高分子熔体到晶体的一步转变。^[55]事实上，即使采用短时流动方法，流动场施加过程中仍然有足够的时间让晶体结晶（iPP, PE 只需 1 s）。^[56-58]这些拉伸诱导的晶体起着类似物理缠结点的作用，诱导生成了晶体缠结网络或凝胶化。^[59-65]因此，流动场施加过程中，会发生晶体缠结网络的形变，晶核之间以及附近分子链的相对位移，导致 FIC 机理十分复杂。由于晶体缠结网络的存在，流动场施加过程中高分子链发生更大形变，进一步促进了成核。^[21]最近，Cui 等人提出了一个“ghost nucleation”模型来解释晶核和附近分子链的相对位移，这种相对位移构建了界面来形成成核位点，提高几乎 3 个数量级的结晶速度。^[11]这些发现和机理均与吹膜过程的结晶相关，在该过程中高分子受到大形变和持续的冷却。

吹膜过程中，温度与流动场的密切耦合使得 FIC 比温度接近熔点等温条件下的模型试验更加复杂。从口模到霜线，膜泡的温度快速降低至远离熔点的温

度。因此，与 FIC 模型实验相比，吹膜过程中的结晶不仅因流动场而加速，其还强烈地受到温度的影响。^[66-74]此外，在到达霜线之前，吹膜导致了膜泡厚度的持续降低，进一步会加速冷却速度。因此，结晶动力学的影响因素流动场和温度场互相耦合在一起，导致很难分开进行独立研究。^[5, 13]由于吹膜过程中施加在熔体的应变很大，吹膜过程中会发生晶体缠结网络的形成和变形，^[60, 75]这进一步增加了吹膜过程的复杂性。考虑到这种复杂性，Gerrit W. M. Peters 等课题组^[1, 5, 12, 13]采用小角和宽角 X 射线技术 (SAXS 和 WAXS) 原位研究了吹膜过程的结构演化规律。他们发现原料参数及加工参数的改变会影响样品的结晶和片晶取向。^[5, 12]Lee 和其他课题组也采用模拟的方法研究了吹膜过程，计算了霜线附近的应力，发现应力的的大小决定了最终产品的晶体形貌和性能。^[76-80]然而，虽然过去开展了实验和模拟的方法研究吹膜过程加工参数-结构-性能之间的关系，霜线以下的结构及其演化，以及膜泡稳定机理仍不清楚。

为了集中研究口模到霜线之间的结构演化过程，本工作通过将实验室研制的吹膜装置与同步辐射 WAXS 和 SAXS 联用，研究了 PE 在不同牵引比下 (TUR) 吹膜加工过程的结构演化规律。获得了不同 PE 膜泡位置处的结晶度、片晶长周期及取向度数据。从口模到霜线，结构演化过程被划分为特点不同的四个区域。区间 I，高分子缠结网络的冷却和拉伸诱导了结晶，并在区间 I 和 II 的边界处形成了可形变的晶体交联网络。随后，晶体交联网络进一步形变，导致结晶动力学的加速并在区间 II 和 III 边界处 (霜线位置) 形成了不可形变的晶体骨架来稳定膜泡。当膜泡高度到达区间 III 和 IV 时，晶体骨架及整个样品逐渐被晶体填充，结晶动力学逐渐下降。晶体交联网络形成所需的结晶度随 TUR 的变化几乎保持不变，而晶体骨架形成所需的结晶度随 TUR 的改变而改变。本工作为吹膜加工稳定性和吹膜制品性能的提高提供了一定的理论指导。

2.2 实验部分

2.2.1 原料参数

本工作所用的原料为 PE 共混物，由两种线性低密度聚乙烯：LLDPE 1 (XUS61530, DOW, 乙烯-辛烯共聚物)；LLDPE 2 (1001AV, ExxonMobil, 乙烯-丁烯共聚物) 和一种低密度聚乙烯：LDPE (0725N, TASNEE) 按比例 2:1:1 共混得到。利用凝胶渗透色谱测得分子链参数及流变性能如图表 2.1 所示，包括密度 (ρ)，熔融指数 (MFI)，重均分子链 (M_w) 和多分散性 (PDI)。MFI 定义为 10 min 内高分子在固定载荷下从特定直径、长度的毛细管中挤出的质量 (g)。

利用 ^{13}C NMR 测得了聚乙烯的短支链信息。所有样品均在 120 °C 下测得

^{13}C NMR 图谱。所用的仪器为 AdvanceTM III HD NanoBay。用氘代四氯乙烷制备了高分子溶液。根据 ^{13}C NMR 图谱, LDPE 含有 0.55 mol % 丁基支链, 0.17 mol % 戊基支链和 0.43 mol % 长支链 ($n \geq 6$)。整体支化度为 1.15 mol %。由于 LLDPE 1 为乙烯-辛烯共聚物。LLDPE 1 支链主要为长支链, 整体支化度为 2.17 mol %。由于 LLDPE 2 是乙烯-丁基共聚物, 其支链主要为乙基支链, 整体支化度为 2.30 mol %。

表 2.1. 高分子的分子链和流变参数

	ρ (g/cm ³)	MFI (g/10min)	M_w (g/mol)	PDI
LLDPE 1	0.917	0.8	133450	4.2
LLDPE 2	0.919	1.0	150632	4.9
LDPE	0.923	0.75	108931	5.1

2.2.2 吹膜过程

本工作主要采用实验室自制的吹膜机进行吹膜实验, 如图 2.1 所示, 口模直径和间隙分别为 30 和 1 mm。装置的详细信息在其他文章中已经详细描述。^[81] 吹膜机采用了一种表面和口模表面平齐的特制风环, 可以利用 SAXS/WAXS 表征刚出口模的高分子熔体结构。利用两个自动升降机, 吹膜机可以以 0.05 mm/s 的速度进行升降, 并可利用红外温度探头和同步辐射 SAXS/WAXS 同步采集膜泡距离口模 0-160 mm 的温度 (图 2.2 (a)) 和结构信息。在保持其他参数不变的前提下, 如口模温度 (220 °C), 吹胀比 (BUR, 2), 挤压速度和冷却风风量, 改变 TUR 从 7 至 25 以研究 TUR 对结构演化的影响, 如表 2 所示。图 2.3 给出了膜泡和吹膜过程的模型图。如图 2.3 所示, TUR 和 BUR 定义为:

$$\text{TUR} = \frac{V_t}{V_e} \quad (2.1),$$

$$\text{BUR} = \frac{W}{W_0} \quad (2.2),$$

其中 V_t 和 V_e 分别为牵引速度和挤出速度, W 和 W_0 分别为膜泡的直径和口模直径。



图 2.1. 在 SSRF, BL16B1 线站搭建的吹膜装置图片。

表 2.2. 吹膜过程的加工参数 (v_f 为牵引速率)

	TUR-7	TUR-10	TUR-15	TUR-20	TUR-25
v_f (mm/s)	16.6	23.9	35.4	47.3	59.3
TUR	7	10	15	20	25



图 2.2. (a) TUR-7 (方形), TUR-10 (圆形), TUR-15 (上三角形), TUR-20 (下三角形) 和 TUR-25 (菱形) 不同位置处膜泡的温度; (b) TUR-15 样品的膜泡图片; (c) 不同 TUR 下膜泡的霜线高度。

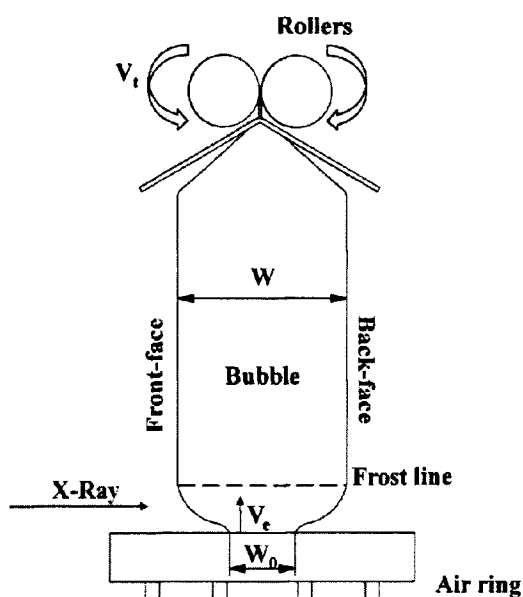


图 2.3. 膜泡及吹膜过程的模型图。

2.2.3 霜线

为了定义膜泡的霜线，利用 CCD 和图片处理软件对膜泡及额外所加的尺子进行了处理。以 TUR-15 为例，如图 2.2 (b) 所示。我们将膜泡直径开始不变的位置定义为霜线位置，如图 2.2 (b) 中红线所示。利用这种方法，统计了不同样品的霜线位置如图 2.2 (c) 所示。此外，还采用了离子示踪的方法确定了霜线位置的准确性。

2.2.4 X 射线散射

本实验在上海同步辐射光源 (SSRF) BL16B 线站开展，通过采用 SAXS 和 WAXS 技术在线跟踪了吹膜过程结构和形态的演化过程。X 射线选取的波长是 0.124 nm。采用 Mar 165 CCD 探测器和 Pilatus 300k 探测器分别采集了 2D SAXS 和 WAXS。如图 2.2 (b) 和 2.3 所示，由于 X 射线会穿过两层膜（前膜和后膜），同一晶面会产生两组散射信号，我们选择后膜的散射信号作为实验数据，因此样品距离 Mar 165 CCD 探测器和 Pilatus 300k 探测器的距离分别为 2250 mm 和 152.4 mm。每幅图获取周期为 20 s，其中曝光时间为 15 s。宽角及小角的实验数据均是采用 Fit2D 软件进行分析，并在处理数据前，扣除了空气的散射背底。此

外，考虑小角散射角度和真空管道的长度（2 m），SAXS 探测器采集到了两层薄膜的小角信号，根据之前的工作，这两个信号基本处于探测器同一位置。^[81]

根据 2D SAXS 图，我们可以通过积分得到小角一维积分曲线。其中自变量为：

$$q = \frac{4\pi\sin\theta}{\lambda} \quad (2.3),$$

公式中 λ 即为 X 射线的波长， 2θ 为散射角。根据下式，我们可计算处理出片晶的长周期：

$$L = \frac{2\pi}{q} \quad (2.4).$$

通过小角方位角积分，片晶取向度 (f) 可根据该积分曲线中峰的半峰宽 (FWHM) 进行计算，公式如下：

$$f = \frac{3\langle\cos\varphi^2\rangle - 1}{2} \quad (2.5),$$

其中 φ 为拉伸方向和片晶法线方向的夹角， $\langle\cos\varphi^2\rangle$ 定义为：

$$\langle\cos\varphi^2\rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} I(\varphi)\cos\varphi^2\sin\varphi\,d\varphi}{\int_0^{\pi/2} I(\varphi)\sin\varphi\,d\varphi} \quad (2.6),$$

其中 $I(\varphi)$ 为扣除背地后方位角积分强度。所以若 f 等于 1，则片晶均垂直于拉伸方向，若 f 等于 0，则片晶没有沿某一方向择优取向。

根据 2D WAXD 图，我们同样可以通过积分得到一维积分曲线图，自变量为衍射角 2θ 。对一维积分曲线进行分峰拟合，利用下面公式可计算整体结晶度 (χ_c)：

$$\chi_c = \frac{\sum A_c}{\sum A_c + \sum A_a} \times 100\% \quad (2.7),$$

其中 A_c 、 A_a 代表积分曲线中晶区和非晶区对应散射峰的面积。本工作将前膜和后膜两组 WAXS 衍射峰均用来计算了结晶度。

2.3 实验结果

2.3.1 小角结果

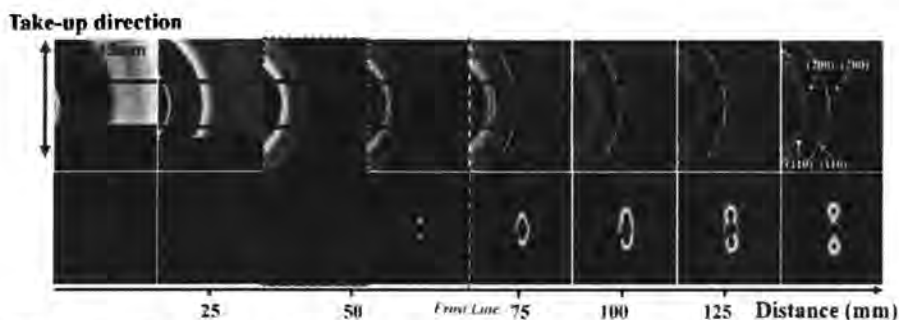


图 2.4. 吹膜过程中的 SAXS 和 WAXS 二维散射图。在小衍射角处两个衍射峰分别为后膜的 (110) 和 (200) 晶面衍射峰, 大衍射角附近的两个衍射峰分别为前膜的 (110) 和 (200) 晶面的衍射峰, 如图中 160 mm 处的 WAXS 散射图所示。

图 2.4 列出了 TUR-15 样品吹膜过程中典型的 SAXS 和 WAXS 二维散射图, 其中垂直方向 (即牵引方向) 定义为子午线方向。在靠近口模位置, SAXS 和 WAXS 二维散射图均未出现片晶散射或晶体衍射信号, 而是熔体信号, 且随着距离口模高度的增加, 由于薄膜厚度的降低, 散射强度逐渐减弱。当高度增加到大约 51 mm 处时, 小角在 beamstop 附近, 子午线方向出现了 streak 信号, 而宽角二维图中仍未出现晶体衍射峰, 代表在结晶未开始前, 出现了预有序结构。进一步增加高度, 小角信号变为哑铃型并出现了散射极大值, 代表周期排列片晶的出现。58 mm 高度处, 随着 (110) 和 (200) 晶面的出现, PE 开始结晶, 并随着高度的增加, 衍射信号逐渐变得更加明显, 其中 (110) 晶面的分裂是由于片晶扭转所致。需要注意的是, 宽角二维图大衍射角处另外两个衍射信号为前膜的晶体衍射信号。如图 2.4 所示, WAXS 晶体衍射信号, SAXS 的 streak 信号均在霜线以下出现, 代表着霜线以下即已发生结晶。类似 TUR-15 样品, 所有 TUR 的样品, 均随着高度的增加, 前驱体、晶体及霜线依次出现, 图 2.5 给出了不同 TUR 下前驱体 (D_s), 晶体 (D_w) 及霜线 (D_f) 开始出现的高度。随着 TUR 的增加, D_s , D_w 和 D_f 均先增大后减小。

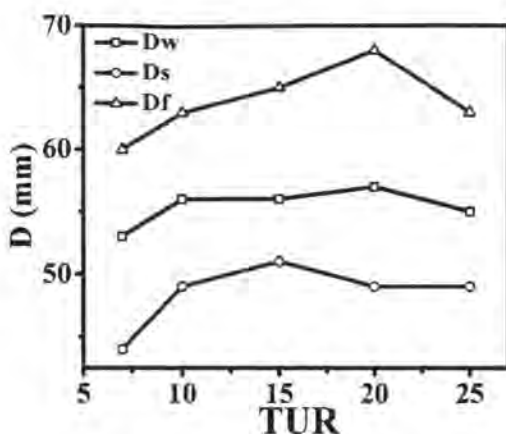


图 2.5. 不同样品霜线，前驱体及晶体开始形成的高度。

图 2.6 (a) 为 TUR-15 样品吹膜加工过程中的 Lorentz 修正后的小角一维积分曲线 Iq^2-q 。 [82, 83] 如图 2.6 (a) 所示，在 51 mm 高度处，小角散射强度开始增加，对应小角二维图 streak 信号的出现 (如图 2.4)，代表前驱体的形成。随后，散射极大值出现，其随高度的增加，变得越来越明显，且逐渐向大 q 处移动，代表片晶长周期随距口模高度的增加而降低 (如图 2.6 (a) 中黑色实线所示)。

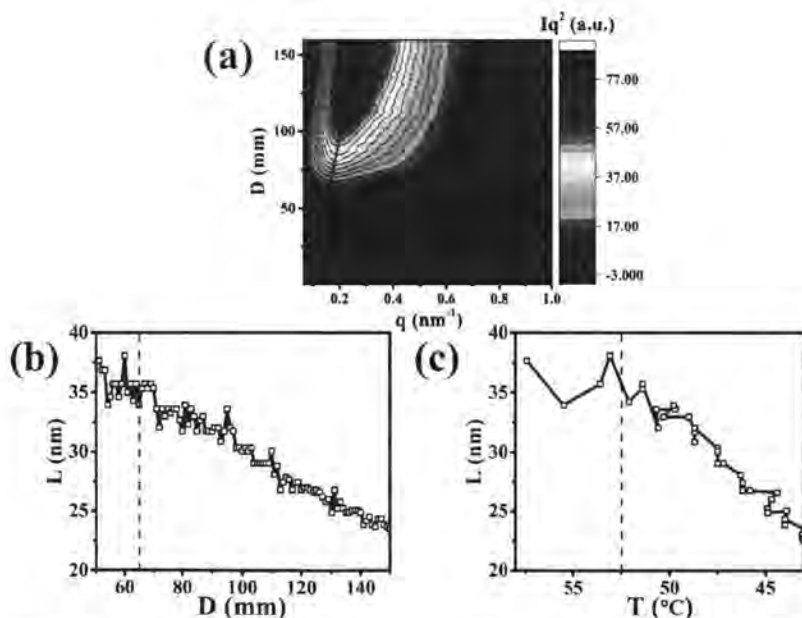


图 2.6. (a) TUR-15 样品小角一维积分曲线云图，其中 X, Y 分别对应 q 和高度，颜色代表散射强度 Iq^2 ；(b-c) 片晶长周期随距口模高度及温度变化曲线，虚线代表霜线位置。

利用布拉格公式（公式 (2.4)）及图 2.6 (a) 中的峰位置，定量计算了吹膜过程中片晶长周期的演化规律，如图 2.6 (b) 所示。需要注意的是，由于距离口模的高度参数并不具有与结晶相关的物理含义，所以利用图 2.2 (a) 中温度和位置的关系曲线，同样做出了长周期关于温度的曲线 ($L-T$)，如图 2.6 (c) 所示。两幅图中片晶长周期的变化趋势基本相同。如图 2.6 (b-c) 所示，刚开始在未达到霜线时 (65 mm, 51.8 °C)，长周期基本保持不变 (35 nm)。随着高度的增加或温度的降低，长周期呈线性的从 35 nm 下降至 22 nm，并在样品完全冷却后降低至 16.10 nm。 $L-T$ 曲线的波动来源于图 2.2 中温度-高度曲线的波动。

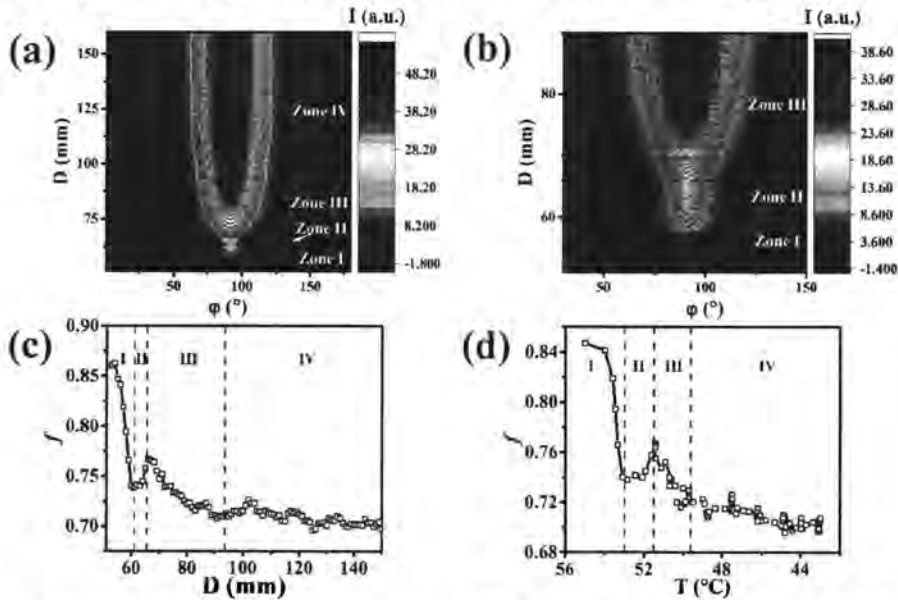


图 2.7. (a-b) TUR-15 样品吹膜过程中小角方位角积分云图，X，Y 轴分别代表方位角 (ϕ) 和高度 (D)，颜色代表散射强度，0° 代表水平方向。(b) 图为放大后的云图；(c-d) 不同高度和温度下片晶的取向参数的变化。

为了研究吹膜过程片晶取向程度的变化，图 2.7 (a-b) 给出了 TUR-15 样品吹膜过程中小角方位角积分云图，其中 0° 代表水平方向即赤道线方向。根据小角方位角积分的半峰宽，利用公式 (2.5) 定量分析了片晶的取向度，图 2.7 (c-d) 给出了不同高度和温度下片晶的取向参数的变化曲线。

根据变化趋势，图 2.7 (c-d) 的曲线可以分为四个特点不同的区间。在区间 I (51 至 61 mm)，随高度的增加或温度的降低，取向参数降低至 0.74。随后，在区间 II (61 至 65 mm) 开始上升。有趣的是，在霜线位置处 (区间 II 和 III 的边界)，取向参数恰好停止上升。继续增加高度至区间 III (65 至 92 mm)，取向参数又开始下降，并在区间 IV (92 至 160 mm) 趋势减缓。需要注意的是，根

据 Hsiao 的片晶模型，区间 I 中高取向参数的降低可能由于片晶周期及侧向尺寸的宽分布所致。^[84, 85]

2.3.2 WAXS 结果

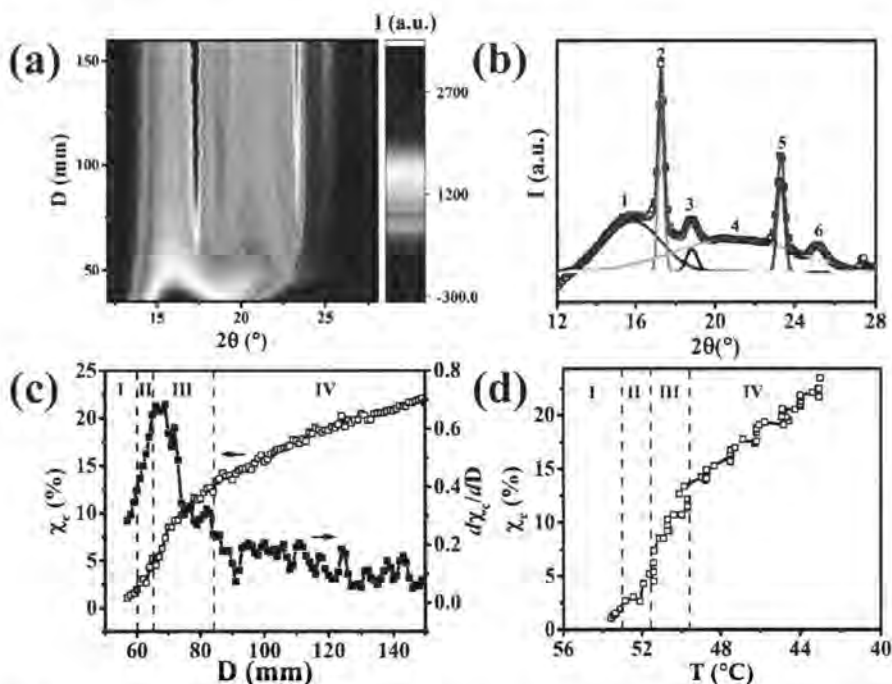


图 2.8. (a) TUR-15 样品宽角一维积分云图，X、Y 轴分别对应衍射角 (2θ) 和高度 (D)，颜色代表强度；(b) 宽角一维积分曲线分峰拟合的典型示例。点为实验数据，线为最佳拟合曲线，峰 1、2 和 3 分别对应后膜的无定形，(110) 和 (200) 晶面，峰 4、5 和 6 分别对应后膜的无定形，(110) 和 (200) 晶面；(c-d) 结晶度 (χ_c) 及结晶度增长速率 ($d\chi_c/dD$) 随高度和温度的变化趋势。

为了研究吹膜过程的结晶度变化，我们积分得到了不同位置处的宽角一维积分曲线，如图 2.8 (a) 所示。从图 2.8 (a) 可以在距离口模高度为 58 mm 高度处，观察到 (110) 晶面的出现，代表晶体的形成。考虑到预有序结构在 51 mm 处出现，预有序、晶体和霜线随膜泡高度的增加依次出现，如图 2.5 所示，并对不同 TUR 均适用。通过分峰拟合如图 2.8 (b) 所示，利用公式 (2.7) 计算了吹膜过程的结晶度，并分别对高度和温度进行了作图，如图 2.8 (c) 和 (d) 所示。结晶度从 0 增加至 23%，且并未在上述不同区的边界处发生转折。然而，其结晶度增长速率曲线 ($d\chi_c/dD$) 却在不同区边界处发生了转折。随着高度增加至区

间 II, $d\chi_c/dD$ 快速上升, 并恰巧在区间 II 和 III 的边界处(霜线)发生从增加到降低的转折。这些结果说明吹膜过程结晶速率持续上升, 直至区间 II 的终点(霜线)处达到最大值。与取向参数的下降相一致的, 继续在区间 III 增加高度, 导致了结晶度增长速率的陡降。结晶度与温度曲线同样表现出类似的变化趋势, 如图 2.8 (b) 所示)。由于温度与高度曲线的波动, 很难从结晶度温度曲线中得到其微分曲线。

2.3.3 TUR 的影响

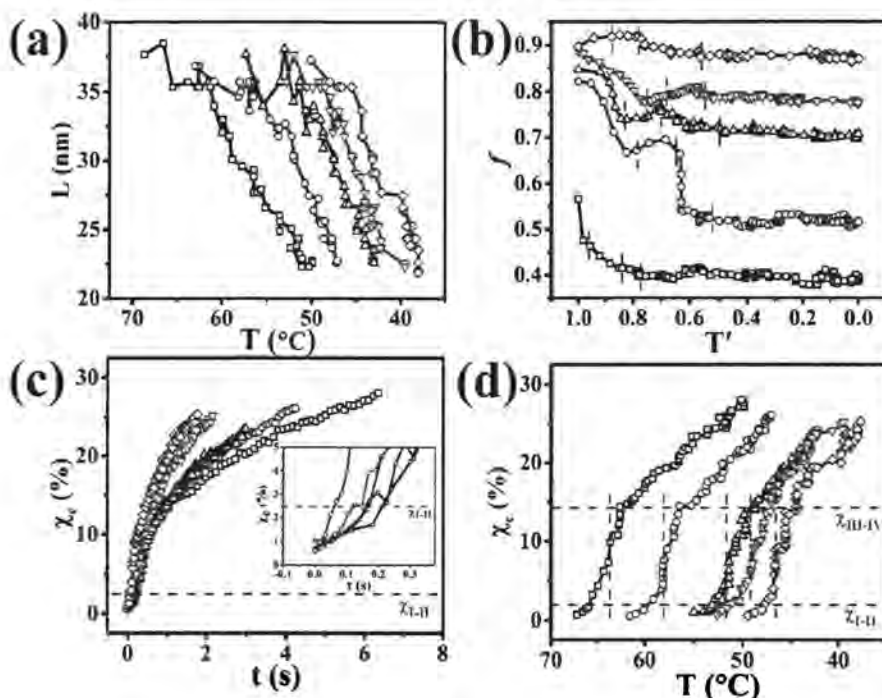


图 2.9. TUR-7 (方形), TUR-10 (圆形), TUR-15 (上三角形), TUR-20 (下三角形) 和 TUR-25 (菱形) 样品的 (a) 长周期 (b) 片晶取向参数及 (d) 结晶度随温度的变化趋势; (c) 结晶度与时间 (从结晶开始计时) 的关系曲线, 图中也列出了其放大后的图。图 2.9 (b) 横坐标为每个样品归一化后的温度, 1 代表最高温度, 0 代表最低温度。

为了研究 TUR 对 PE 吹膜过程结构演化的影响, 实验也测得了不同 TUR 样品吹膜过程的 2D SAXS 和 WAXS 散射二维图。按照与 TUR-15 样品相同的处理方法, 计算得到了不同 TUR 下样品片晶长周期, 片晶取向度及结晶度与温度的关系曲线, 如图 2.9 (a), (b) 和 (d) 所示。除了由于冷却速度的提高, 长周期出现的温度随 TUR 的增加而降低, 长周期温度曲线的整体趋势并不随 TUR 的

改变而改变，如图 2.9 (a) 所示。

图 2.9 (b) 对比了片晶取向参数。随着 TUR 的增大，片晶最终的取向参数逐渐增加，意味着 TUR 越高，取向度越高。由于随着 TUR 的增加，晶体开始出现时的温度逐渐降低，这导致不同 TUR 下取向参数变化趋势的对比十分困难，因此图 2.9 (b) 中横坐标为每个样品归一化后的温度，1 代表最高温度，0 代表最低温度。根据图 2.7 (d) 的方法，这些曲线也被分为了四个区间。对于 TUR-10, 15 和 20，曲线四个区间的变化趋势均类似，这可能与薄膜相似的拉伸程度相关。对于 TUR-7 样品，取向参数在所有区间均呈现下降的趋势，而对 TUR-25 样品，区间 II 的取向参数与 TUR-10, 15 和 20 的样品相比不随温度而改变。这可能由于 TUR-7 拉伸比较小很难在区间 II 提高取向度，而 TUR-25 样品在区间 I 的取向度已经很强，很难继续在区间 II 提高取向度。

图 2.9 (c) 和 (d) 列出了不同 TUR 的结晶度随结晶时间、温度的变化趋势。很明显，随着 TUR 的增加，图 2.9 (c) 的结晶度演化曲线逐渐向较低时间移动，并伴随结晶动力学的提高。不同 TUR 下，结晶度温度曲线如图 2.9 (d) 所示，同样根据图 2.8 (d) 被分为了四个区。随着 TUR 的增加，结晶的起始温度逐渐降低，但所有 TUR 下，结晶度随温度降低的变化取数几乎相同。由于不同 TUR 下结晶温度窗口非常宽而它们的结晶度温度曲线整体形状又十分相似，所以不同区间结晶度不同的演化规律可能与温度的降低无关而主要是由于不同区间流动场导致的不同程度分子链形变所致。也就是说，改变 TUR 或流场强度改变了结晶的温度窗口，但温度并未明显改变某一 TUR 下不同区间的转变。因此不同区间的转变，可能主要与吹膜不同阶段的分子链变形相关。这点将在之后讨论部分进行讨论。

如图 2.9 (d) 所示，除了在区间 II 和 III 的边界处（霜线），各个区之间的边界处结晶度几乎相等，如区间 I 和 II 边界处的结晶度 (χ_{I-II}) 为 2.5%，区间 III 和 IV 边界处的结晶度 (χ_{III-IV}) 为 14.5%。图 2.10 总结了不同 TUR 下各边界处的结晶度。 χ_{I-II} 和 χ_{III-IV} 确实不同 TUR 下均相等，而霜线位置处的结晶度 (χ_f) 受 TUR 的影响。随着 TUR 从 7 增加至 20， χ_f 逐渐从 7.4% 降低至 4.9%，并在 TUR-25 时增加至 6.5%。从不同区间转变点处的结晶度可以得到两个有趣的结论：(i) TUR 不会影响 χ_{I-II} 和 χ_{III-IV} ，说明这些转变点处的结晶度并不受加工参数的影响。事实上， χ_{I-II} 和 χ_{III-IV} 可能只与材料本身相关，反映材料固有的分子特性。(ii) χ_f 受 TUR 的影响，是一个加工控制的结构参数。的确，在工业吹膜过程中，霜线位置也是控制吹膜加工稳定性和产品最终性能的重要参数，其中 χ_f 可能就是工业需要调节的微观结构。

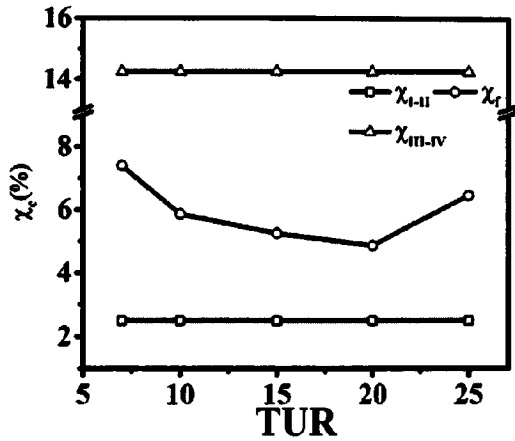


图 2.10. 不同 TUR 样品不同区间边界处的结晶度。

2.4 讨论部分

结合 PE 吹膜过程在线的 SAXS 和 WAXS 实验结果, 可将口模至霜线以上位置间的结构演化划分为了四个区间, 并发现了一些有趣的现象。(i) 高分子熔体从口模挤出后, 经历了冷却和拉伸, 这导致区间 I 预有序及晶体的形成。随着结晶度的增加, 在区间 I 和 II 的边界处结构演化出现了转变, 结晶速度加快且晶体取向增加。(ii) 霜线定义为区间 II 和 III 的边界处, 在该点, 结晶速度达到最大值, 片晶取向度从上升趋势转变为下降趋势。在结晶度-温度曲线上, 在所有 TUR 下区间 III 和 IV 的边界处结晶速度均发生了快速降低。(iii) 区间 I 和 II, III 和 IV 边界处的结晶度 (χ_{I-II} 和 χ_{III-IV}) 分别为 2.5% 和 14.5%, 并不受本文所研究范围内的 TUR 影响, 而霜线位置处的结晶度 χ_I 随 TUR 的改变而改变。基于这些发现, 我们将对前言中所提到的两个主要问题进行讨论。

2.4.1 PE 吹膜过程结构演化规律

为了讨论的方便, 基于上述实验结果, 绘制了 PE 吹膜过程中的结构演化模型图, 如图 2.11 所示, 根据结构演化行为, 共计分为了四个区间。区间 I, 分子链缠结网络逐渐被拉伸并诱导生成了预有序和晶体结构, 进一步促进了晶体物理交联网络的建立。在区间 II, 晶体物理缠结网络的拉伸导致了结晶的自加速现象, 进一步提高了膜泡的模量和晶体物理网络的强度。一旦晶体物理缠结网络强度与外界应力平衡, 便构建了不可形变的晶体骨架, 霜线出现 (区间 II 和 III 的边界)。在区间 III 和 IV, 由于晶体骨架的不可形变性, 晶体骨架及整个

材料会逐渐被晶体填充，导致结晶速度的降低和片晶取向的下降。

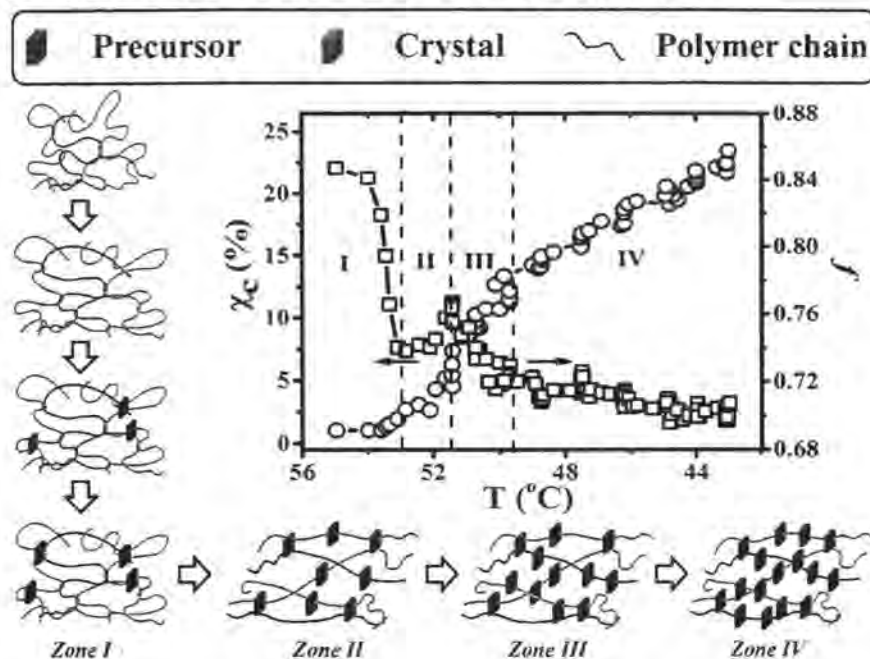


图 2.11. PE 吹膜过程的结构演化模型图。

在区间 I，由于牵引辊施加的拉伸力，分子链缠结网络逐渐被拉伸。根据熵减模型 (ERM)，分子链缠结网络的拉伸降低了分子链的熵，提高了平衡熔点，等效于在区间 I 降低了成核位垒，加快了结晶速度，如图 2.8 (c) 所示。此外，风环对膜泡的冷却同样加速了结晶速度。如之前所提到的，所有 TUR 下，在区间 I 和 II 的边界处的结晶度相等为 2.5%，我们推测在此边界形成了晶体物理缠结网络。如文献报道，在 PE 和 iPP 等温结晶过程中，动态模量在结晶的初期，结晶度为 2.0% 左右发生了突然的增加，被认为是由于生成了贯穿整个样品的晶体物理缠结网络所致。^[59-64] 这一临界结晶度 (2.0%) 与本工作区间 I 和 II 边界处的结晶度几乎相等，意味着本工作在临界结晶度 2.5% 处也形成了晶体缠结网络。随着吹膜过程进入到区间 II，结晶速度和晶体取向度均快速增加，也从侧面印证了晶体物理缠结网络的形成。由于霜线是在区间 II 的最后，在区间 II 仍然存在膜泡的拉伸，导致晶体物理缠结网络的形变和结晶的自加速现象。^[11] 无量纲参数 Weissenberg number $Wi = \varepsilon\tau_d > 1$ 可以定性的作为 FIC 的判据。^[86-89] 由于晶体物理缠结网络的形成及膜泡的快速冷却，施加在分子链上流动场强度得到了增强，使得晶体物理缠结网络更趋向于取向或被拉伸，成核位垒降低，晶体更易形成。因此区间 II 的结晶速率及晶体取向快速上升。图 2.11 绘制了晶体之间分子链的拉伸以展示这样一种效应。Zuidema, Cui 和 Seki^[90, 91] 也提出了

类似的物理图像。Zuidema 强调了缠结对流变松弛时间的影响，Cui 提出了结晶动力学加速的原因在于物理网络的拉伸及 ghost nucleation 机理。

基于结晶的自加速效应，在区间 II 形成了大量的晶体及取向分子链。考虑到结晶度与模量对数之间的线性关系，^[75, 92, 93]增加晶体的体积含量可以提高晶体缠结网络的强度及膜泡的模量。当机械外力与晶体物理缠结网络强度在霜线处 (TUR-15, 5.3%) 达到平衡，膜泡不在发生形变，导致在霜线位置处形成了不可形变晶体骨架来稳定膜泡。此处的不可形变网络本质上是一种模量很高的晶体物理缠结网络，只是由于模量太高，外力作用下不在发生形变。区间 III 和 IV 晶体取向的降低，结晶速率的减小及几乎不变的膜泡直径，也证明了晶体骨架的不可形变性。需要注意的是，即使在区间 III 分子链不再发生形变，且结晶速度及取向度逐渐减小，取向的晶体骨架和分子链仍然导致了较高的结晶速度。此外，我们推测区间 III 和 IV 为晶体骨架和整个样品的空间填充过程。

2.4.2 TUR 对晶体网络形成的影响

本工作一个意料之外的结果是区间 I 和 II, III 和 IV 边界处的结晶度 (χ_{I-II} , 2.5%) (χ_{III-IV} , 14.5%) 并不随 TUR 的改变而改变。随着 TUR 从 7 增加至 25，区间 I 和 II 边界处的温度从 65 °C 降低至 48 °C，涵盖了很大的温度空间。由于改变加工参数包括流动场 (TUR) 及温度，并不改变 χ_{I-II} 的值 (我们同样也做了不同 BUR 下的吹膜实验， χ_{I-II} 及 χ_{III-IV} 仍然为 2.5% 和 14.5%)，一个直觉的想法是， χ_{I-II} 是分子结构而非加工参数控制的结构。如果认为 2.5% 是形成贯穿整个样品晶体缠结网络所必需的结晶度，那么其成核密度必须很高，分布必须均匀。由于温度窗口 65 °C 至 48 °C 正好处于 PE 最快结晶温度 (50 °C) 附近，再加上拉伸诱导的成核效应，本工作中的样品均成核速度很快。注意到 SAXS 二维图中并未观察到 shish streak 信号，晶核均匀的分布在样品中。如果所有 TUR 条件下成核速率均很快，晶核分布均很均匀，那么加工参数并不会对 χ_{I-II} 的值造成较大的影响，而可能主要由材料的分子参数控制。如之前工作的报道，分子链的长度，支化度将会影响分子链的松弛及缠结网络的形成，而这些均决定了成核动力学的快慢。考虑快的成核动力学会加速晶体缠结网络的形成，我们认为分子链参数 (分子链长短，支化度) 将会影响 χ_{I-II} 的值。我们也研究了不同分子链参数的 PE 样品，发现 χ_{I-II} 同样不受加工参数的影响，但其数值并不与本文中的数值相等，意味着 χ_{I-II} 不受加工参数影响，只受分子链参数影响这一结论对所有 PE 均适用。因此结合在线 SAXS 和 WAXS 技术， χ_{I-II} 的值可以作为表征吹膜加工及 PE 薄膜最终性能的指标。不同 TUR 下相同的 χ_{III-IV} 也是一个分子参数决定的结构，其值可能与 χ_{I-II} 相关。由于 χ_{I-II} 结晶度下的晶体物理缠结网络

决定了后续晶体骨架的整体结构，如果考虑区间 III 为晶体骨架的填充过程，相等的 χ_{I-II} 值自然导致了不同 TUR 下相等的 χ_{III-IV} 值。

虽然 TUR 的改变并不影响 χ_{I-II} 和 χ_{III-IV} 值，但会影响结晶速率的大小。高 TUR 下，由于流场及冷却速度的提高导致了结晶动力学的提高。如前面所讨论的，晶体物理缠结网络形成过后，可以很大程度上放大流动外场的影响，导致了区间 II 内结晶动力学的显著上升。区间 II 内的结构演化与双轴拉伸薄膜过程相类似，均为半固态而非高分子熔体的形变。^[94, 95]考虑双轴取向薄膜优异的力学和光学性能，精确的调整和控制区间 II 的结构演化，可能是提高吹膜制品性能的有效方法。

2.4.3 TUR 对晶体骨架形成的影响

与只受 PE 分子参数影响的 χ_{I-II} 和 χ_{III-IV} 不同，霜线位置处的结晶度 χ_f 随 TUR 从 7 增加至 20 而降低，是一个不仅受分子参数，还受加工参数影响的结构参数。在霜线位置处，形成了不可形变的晶体骨架，其所维持的弹性力与外界机械力相互平衡，导致膜泡不再发生进一步的形变。晶体骨架所维持的弹性力由其模量和弹性应变决定。增加 TUR 导致应变速率和应变的同时增加，所以高 TUR 下存在高的弹性应变，相应的只需要较低的 χ_f 即可与外力的平衡，防止进一步形变的发生。另一方面，增加 TUR 会增加片晶的取向度，同时增加分子链的取向，使得结晶动力学或者结晶速度加快，导致即使相同的结晶度下，晶核也会更多。也就是说，高 TUR 下快速的成核速度创造了更多的晶体缠结点或更高的晶体缠结点密度，导致形成更高模量的晶体骨架。结合以上两个关于晶体骨架弹性应变和模量的结论，可以很好的解释随着 TUR 从 7 增加至 20， χ_f 的降低。然而，随着 TUR 增加至 25， χ_f 增加至 6.5 %。这可能是由于作用在 TUR-25 样品上的外力或应变太大，晶体缠结网络被瓦解^[64]或形成了非均匀结构（如棒状核）^[36]导致了应力集中的出现，膜泡变得不再稳定。结果，需要更多的晶体，即更高的 χ_f 来稳定膜泡。的确，我们也试着进行了 TUR-30 样品的吹膜实验，所得到的膜泡并不稳定。这说明目前的加工条件下，TUR-25 已经接近了吹膜加工的不稳定区，为实际生产指明了边界参数，并为加工的不稳定性提出了合理化的解释。

2.5 小结

结合实验室自制的吹膜装置和上海同步辐射 WAXS 和 SAXS 技术，本部分在线研究了 PE 吹膜加工过程的结构演化。基于 WAXS 和 SAXS 结果，结构演

化被分为了四个特点不同的区间。在区间 I，高分子缠结网络同时受到了拉伸和冷却，诱导形成了预有序结构和晶体。当生成了足够多的晶体后，在区间 I 和 II 的边界处形成了可形变的晶体物理缠结网络，并决定了最终制品的结构和性能。在区间 II，流动场进一步导致了晶体物理缠结网络的形变，由于对分子链更加有效的拉伸及相应更低的成核位垒，结晶动力学发生了大幅度的增大。随着区间 II 结晶度的进一步增加，晶体缠结网络逐渐在霜线处（区间 II 和 III 的边界）演化成为不可形变的晶体骨架，该晶体骨架具有足够的强度，稳定了膜泡。在区间 III 和 IV，晶体骨架及整个样品逐渐被晶体填充，结晶动力学逐渐下降。有趣的是，本部分结果还显示，形成可形变晶体缠结网络的临界结晶度 (χ_{I-II} , 2.5%) 并不受 TUR 的影响，在本工作的研究条件下，该值的大小似乎与加工参数无关而只与 PE 材料的分子参数相关。而由于霜线是外力与不可形变晶体骨架所维持的弹性力平衡的结果，霜线位置处的结晶度 χ 受分子及加工参数的共同影响，其值随 TUR 从 7 增加至 20 而逐渐降低。区间 II 内的结构演化与双轴拉伸薄膜过程相类似，均为半固态而非高分子熔体的形变。精确的调整和控制区间 II 的结构演化，可以有效的提高吹膜制品的力学和光学性能。本工作对吹膜加工稳定性和吹膜制品性能的提高具有一定的理论指导意义。

参考文献

- [1] G. Gururajan, A.A. Ogale. Real-time crystalline orientation measurements during low-density polyethylene blown film extrusion using wide-angle X-ray diffraction[J]. *Polymer Engineering & Science*. 2012, 52(7): 1532-1536
- [2] X. Zhang, S. Elkoun, A. Aji, M. Huneault. Oriented structure and anisotropy properties of polymer blown films: HDPE, LLDPE and LDPE[J]. *Polymer*. 2004, 45(1): 217-229
- [3] C. Silvestre, S. Cimmino, M. Raimo, D. Duraccio, B. del Amo Fernandez, P. Lafuente, V.L. Sanz. Structure and morphology development in films of mLLDPE/LDPE blends during blowing[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*. 2006, 291(12): 1477-1485
- [4] J. Lu, H.-J. Sue, T.P. Rieker. Morphology and mechanical property relationship in linear low-density polyethylene blown films[J]. *Journal of materials science*. 2000, 35(20): 5169-5178
- [5] M. van Drongelen, D. Cavallo, L. Balzano, G. Portale, I. Vittorias, W. Bras, G.C. Alfonso, G.W. Peters. Structure Development of Low-Density Polyethylenes During Film Blowing: A Real-Time Wide-Angle X-ray Diffraction Study[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*. 2014, 299(12): 1494-1512
- [6] G.J. Field, P. Micic, S.N. Bhattacharya. Melt strength and film bubble instability of LLDPE/LDPE blends[J]. *Polymer international*. 1999, 48(6): 461-466
- [7] J. White, H. Yamane. A collaborative study of the stability of extrusion, melt spinning and tubular film extrusion of some high-, low-and linear-low density polyethylene samples[J]. *Pure and Applied Chemistry*. 1987, 59(2): 193-216
- [8] R.J. Pazur, R.E. Prud'Homme. X-ray pole figure and small angle scattering measurements on tubular blown low-density poly (ethylene) films[J]. *Macromolecules*. 1996, 29(1): 119-128
- [9] S.-Q. Wang, S. Ravindranath, Y. Wang, P. Boukany. New theoretical considerations in polymer rheology: Elastic breakdown of chain entanglement network[J]. *The Journal of chemical physics*. 2007, 127(6): 064903
- [10] Y. Wang, S.-Q. Wang. From elastic deformation to terminal flow of a monodisperse entangled melt in uniaxial extension[J]. *Journal Of Rheology*. 2008, 52(6): 1275-1290
- [11] K. Cui, L. Meng, N. Tian, W. Zhou, Y. Liu, Z. Wang, J. He, L. Li. Self-acceleration of nucleation and formation of shish in extension-induced crystallization with strain beyond fracture[J]. *Macromolecules*. 2012, 45(13): 5477-5486
- [12] E. Troisi, M. van Drongelen, H. Caelers, G. Portale, G. Peters. Structure evolution during film blowing: An experimental study using in-situ small angle X-ray scattering[J]. *European Polymer Journal*. 2016, 74: 190-208

- [13] G. Gururajan, H. Shan, G. Lickfield, A. Ogale. Real-time wide-angle X-ray diffraction during polyethylene blown film extrusion[J]. *Polymer Engineering & Science*. 2008, 48(8): 1487-1494
- [14] M. Zhou, S. Xu, Y. Li, C. He, T. Jin, K. Wang, H. Deng, Q. Zhang, F. Chen, Q. Fu. Transcrystalline formation and properties of polypropylene on the surface of ramie fiber as induced by shear or dopamine modification[J]. *Polymer*. 2014, 55(13): 3045-3053
- [15] C. Zhang, H. Hu, D. Wang, S. Yan, C.C. Han. In situ optical microscope study of the shear-induced crystallization of isotactic polypropylene[J]. *Polymer*. 2005, 46(19): 8157-8161
- [16] Y. Nie, H. Gao, M. Yu, Z. Hu, G. Reiter, W. Hu. Competition of crystal nucleation to fabricate the oriented semi-crystalline polymers[J]. *Polymer*. 2013, 54(13): 3402-3407
- [17] T. Kanaya, G. Matsuba, Y. Ogino, K. Nishida, H.M. Shimizu, T. Shinohara, T. Oku, J. Suzuki, T. Otomo. Hierarchic structure of shish-kebab by neutron scattering in a wide Q range[J]. *Macromolecules*. 2007, 40(10): 3650-3654
- [18] T. Yan, B. Zhao, Y. Cong, Y. Fang, S. Cheng, L. Li, G. Pan, Z. Wang, X. Li, F. Bian. Critical strain for shish-kebab formation[J]. *Macromolecules*. 2009, 43(2): 602-605
- [19] E. Troisi, G. Portale, Z. Ma, M. van Drongelen, D. Hermida-Merino, G. Peters. Unusual melting behavior in flow induced crystallization of LLDPE: effect of pressure[J]. *Macromolecules*. 2015, 48(8): 2551-2560
- [20] T. Matsuura, M. Murakami, R. Inoue, K. Nishida, H. Ogawa, N. Ohta, T. Kanaya. Microbeam wide-angle X-ray scattering study on precursor of Shish Kebab. Effects of shear rate and annealing on inner structure[J]. *Macromolecules*. 2015, 48(10): 3337-3343
- [21] Z. Wang, Z. Ma, L. Li. Flow-induced crystallization of polymers: molecular and thermodynamic considerations[J]. *Macromolecules*. 2016, 49(5): 1505-1517
- [22] J.-F. Ru, S.-G. Yang, D. Zhou, H.-M. Yin, J. Lei, Z.-M. Li. Dominant β -form of poly (l-lactic acid) obtained directly from melt under shear and pressure fields[J]. *Macromolecules*. 2016, 49(10): 3826-3837
- [23] F. Su, Y. Ji, L. Meng, Z. Wang, Z. Qi, J. Chang, J. Ju, L. Li. Coupling of Multiscale Orderings during Flow-Induced Crystallization of Isotactic Polypropylene[J]. *Macromolecules*. 2017, 50(5): 1991-1997
- [24] B. Shen, Y. Liang, J.A. Kornfield, C.C. Han. Mechanism for shish formation under shear flow: An interpretation from an in situ morphological study[J]. *Macromolecules*. 2013, 46(4): 1528-1542
- [25] S.L. Wingstrand, B. Shen, J.A. Kornfield, K. Mortensen, D. Parisi, D. Vlassopoulos, O. Hassager. Rheological Link Between Polymer Melts with a High Molecular Weight Tail and Enhanced Formation of Shish-Kebabs[J]. *ACS Macro Letters*. 2017, 6(11): 1268-1273
- [26] H. An, B. Zhao, Z. Ma, C. Shao, X. Wang, Y. Fang, L. Li, Z. Li. Shear-induced conformational

- ordering in the melt of isotactic polypropylene[J]. *Macromolecules*. 2007, 40(14): 4740-4743
- [27] G. Kumaraswamy, R.K. Verma, J.A. Kornfield, F. Yeh, B.S. Hsiao. Shear-enhanced crystallization in isotactic polypropylene. In-situ synchrotron SAXS and WAXD[J]. *Macromolecules*. 2004, 37(24): 9005-9017
- [28] R.H. Somani, L. Yang, L. Zhu, B.S. Hsiao. Flow-induced shish-kebab precursor structures in entangled polymer melts[J]. *Polymer*. 2005, 46(20): 8587-8623
- [29] L. Balzano, N. Kukalyekar, S. Rastogi, G.W. Peters, J.C. Chadwick. Crystallization and dissolution of flow-induced precursors[J]. *Physical review letters*. 2008, 100(4): 048302
- [30] E. Troisi, H. Caelers, G. Peters. Full characterization of multiphase, multimorphological kinetics in flow-induced crystallization of IPP at elevated pressure[J]. *Macromolecules*. 2017, 50(10): 3868-3882
- [31] G. Kumaraswamy, A.M. Issaian, J.A. Kornfield. Shear-enhanced crystallization in isotactic polypropylene. 1. Correspondence between in situ rheo-optics and ex situ structure determination[J]. *Macromolecules*. 1999, 32(22): 7537-7547
- [32] J.A. Kornfield, G. Kumaraswamy, A.M. Issaian. Recent advances in understanding flow effects on polymer crystallization[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2002, 41(25): 6383-6392
- [33] L. Li, W.H. de Jeu, Flow-induced mesophases in crystallizable polymers[M]. In *Interphases and Mesophases in Polymer Crystallization II*, Springer: 2005; pp 75-120.
- [34] B. Nazari, A.M. Rhoades, R.P. Schaake, R.H. Colby. Flow-induced crystallization of peek: Isothermal crystallization kinetics and lifetime of flow-induced precursors during isothermal annealing[J]. *ACS Macro Letters*. 2016, 5(7): 849-853
- [35] M. D'Haese, F. Langouche, P. Van Puyvelde. On the effect of particle size, shape, concentration, and aggregation on the flow-induced crystallization of polymers[J]. *Macromolecules*. 2013, 46(9): 3425-3434
- [36] A. Pennings, A. Kiel. Fractionation of polymers by crystallization from solution, III. On the morphology of fibrillar polyethylene crystals grown in solution[J]. *Colloid & Polymer Science*. 1965, 205(2): 160-162
- [37] B.S. Hsiao, L. Yang, R.H. Somani, C.A. Avila-Orta, L. Zhu. Unexpected shish-kebab structure in a sheared polyethylene melt[J]. *Physical review letters*. 2005, 94(11): 117802
- [38] G. Kumaraswamy, J.A. Kornfield, F. Yeh, B.S. Hsiao. Shear-enhanced crystallization in isotactic polypropylene. 3. Evidence for a kinetic pathway to nucleation[J]. *Macromolecules*. 2002, 35(5): 1762-1769
- [39] H. Yang, J. Lei, L. Li, Q. Fu, Z. Li. Formation of interlinked shish-kebabs in injection-molded

- polyethylene under the coexistence of lightly cross-linked chain network and oscillation shear flow[J]. *Macromolecules*. 2012, 45(16): 6600-6610
- [40] A. Keller, H.W. Kolnaar. Flow-induced orientation and structure formation[J]. *Materials Science and Technology*. 1997, DOI: 10.1002/9783527603978.mst0210
- [41] A. Keller, J. Kolnaar, Chain extension and orientation: Fundamentals and relevance to processing and products[M]. In *Orientational Phenomena in Polymers*, Springer: 1993; pp 81-102.
- [42] W. Hu, D. Frenkel, V.B. Mathot. Simulation of shish-kebab crystallite induced by a single prealigned macromolecule[J]. *Macromolecules*. 2002, 35(19): 7172-7174
- [43] H. Yang, D. Liu, J. Ju, J. Li, Z. Wang, G. Yan, Y. Ji, W. Zhang, G. Sun, L. Li. Chain deformation on the formation of shish nuclei under extension flow: an in situ SANS and SAXS study[J]. *Macromolecules*. 2016, 49(23): 9080-9088
- [44] Z. Ma, L. Fernandez-Ballester, D. Cavallo, T. Gough, G.W. Peters. High-stress shear-induced crystallization in isotactic polypropylene and propylene/ethylene random copolymers[J]. *Macromolecules*. 2013, 46(7): 2671-2680
- [45] D. Liu, N. Tian, K. Cui, W. Zhou, X. Li, L. Li. Correlation between flow-induced nucleation morphologies and strain in polyethylene: from uncorrelated oriented point-nuclei, scaffold-network, and microshish to shish[J]. *Macromolecules*. 2013, 46(9): 3435-3443
- [46] P.C. Roozmond, Z. Ma, K. Cui, L. Li, G.W. Peters. Multimorphological crystallization of Shish-Kebab structures in isotactic polypropylene: quantitative modeling of parent-daughter crystallization kinetics[J]. *Macromolecules*. 2014, 47(15): 5152-5162
- [47] K. Cui, Z. Ma, N. Tian, F. Su, D. Liu, L. Li. Multiscale and Multistep Ordering of Flow-Induced Nucleation of Polymers[J]. *Chemical Reviews*. 2018, 118(4): 1840-1886
- [48] B. Shen, Y. Liang, C. Zhang, C.C. Han. Shear-induced crystallization at polymer-substrate interface: the slippage hypothesis[J]. *Macromolecules*. 2011, 44(17): 6919-6927
- [49] K. Cui, D. Liu, Y. Ji, N. Huang, Z. Ma, Z. Wang, F. Lv, H. Yang, L. Li. Nonequilibrium nature of flow-induced nucleation in isotactic polypropylene[J]. *Macromolecules*. 2015, 48(3): 694-699
- [50] P.J. Flory. Thermodynamics of crystallization in high polymers. I. Crystallization induced by stretching[J]. *The Journal of chemical physics*. 1947, 15(6): 397-408
- [51] P.J. Flory. Thermodynamics of Crystallization in High Polymers II. Simplified Derivation of Melting-Point Relationships[J]. *The Journal of chemical physics*. 1947, 15(9): 684-684
- [52] P.J. Flory. Thermodynamics of crystallization in high polymers. IV. A theory of crystalline states and fusion in polymers, copolymers, and their mixtures with diluents[J]. *The Journal of chemical physics*. 1949, 17(3): 223-240
- [53] S.-G. Yang, Z. Zhang, D. Zhou, Y. Wang, J. Lei, L. Li, Z.-M. Li. Flow and pressure jointly

- induced ultrahigh melting temperature spherulites with oriented thick lamellae in isotactic polypropylene[J]. *Macromolecules*. 2015, 48(16): 5834-5844
- [54] L. Balzano, Z. Ma, D. Cavallo, T.B. van Erp, L. Fernandez-Ballester, G.W. Peters. Molecular aspects of the formation of shish-kebab in isotactic polypropylene[J]. *Macromolecules*. 2016, 49(10): 3799-3809
- [55] D. Liu, N. Tian, N. Huang, K. Cui, Z. Wang, T. Hu, H. Yang, X. Li, L. Li. Extension-induced nucleation under near-equilibrium conditions: the mechanism on the transition from point nucleus to shish[J]. *Macromolecules*. 2014, 47(19): 6813-6823
- [56] L. Balzano, S. Rastogi, G.W. Peters. Crystallization and precursors during fast short-term shear[J]. *Macromolecules*. 2009, 42(6): 2088-2092
- [57] C.D. Treviño-Quintanilla, R. Krishnamoorti, J. Bonilla-Ríos. Flash DSC crystallization study of blown film grade bimodal high density polyethylene (HDPE) resins. Part 2. Non-isothermal kinetics[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 2017, 55(24): 1822-1827
- [58] Z. Ma, L. Balzano, T. van Erp, G. Portale, G.W. Peters. Short-term flow induced crystallization in isotactic polypropylene: How short is short?[J]. *Macromolecules*. 2013, 46(23): 9249-9258
- [59] Z. Wang, F. Su, Y. Ji, H. Yang, N. Tian, J. Chang, L. Meng, L.b. Li. Transition from chain-to crystal-network in extension induced crystallization of isotactic polypropylene[J]. *Journal Of Rheology*. 2017, 61(4): 589-599
- [60] N.V. Pogodina, H.H. Winter. Polypropylene crystallization as a physical gelation process[J]. *Macromolecules*. 1998, 31(23): 8164-8172
- [61] N. Pogodina, S. Siddiquee, J. Van Egmond, H. Winter. Correlation of rheology and light scattering in isotactic polypropylene during early stages of crystallization[J]. *Macromolecules*. 1999, 32(4): 1167-1174
- [62] Y. Gelfer, H. Winter. Effect of branch distribution on rheology of LLDPE during early stages of crystallization[J]. *Macromolecules*. 1999, 32(26): 8974-8981
- [63] P.C. Roozmond, V. Janssens, P. Van Puyvelde, G.W. Peters. Suspension-like hardening behavior of HDPE and time-hardening superposition[J]. *Rheologica Acta*. 2012, 51(2): 97-109
- [64] N.V. Pogodina, H.H. Winter, S. Srinivas. Strain effects on physical gelation of crystallizing isotactic polypropylene[J]. *Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics*. 1999, 37(24): 3512-3519
- [65] S. Toki, J. Che, L. Rong, B.S. Hsiao, S. Amnuaypornsi, A. Nimpaiboon, J. Sakdapipanich. Entanglements and networks to strain-induced crystallization and stress-strain relations in natural rubber and synthetic polyisoprene at various temperatures[J]. *Macromolecules*. 2013, 46(13): 5238-5248

- [66] M. Van Drongelen, T. Van Erp, G. Peters. Quantification of non-isothermal, multi-phase crystallization of isotactic polypropylene: The influence of cooling rate and pressure[J]. *Polymer*. 2012, 53(21): 4758-4769
- [67] J.E. Spruiell, J.L. White. Structure development during polymer processing: Studies of the melt spinning of polyethylene and polypropylene fibers[J]. *Polymer Engineering & Science*. 1975, 15(9): 660-667
- [68] C.H. Choi, J.L. White. Correlation and modeling of the occurrence of different crystalline forms of isotactic polypropylene as a function of cooling rate and uniaxial stress in thin and thick parts[J]. *Polymer Engineering & Science*. 2000, 40(3): 645-655
- [69] J. Yang, J.L. White. Crystallization behavior of polypropylene/ethylene butene copolymer blends[J]. *Journal Of Applied Polymer Science*. 2012, 126(6): 2049-2058
- [70] B. Zhang, B. Wang, J. Chen, C. Shen, R. Reiter, J. Chen, G.n. Reiter. Flow-Induced Dendritic β -Form Isotactic Polypropylene Crystals in Thin Films[J]. *Macromolecules*. 2016, 49(14): 5145-5151
- [71] B. Lotz, T. Miyoshi, S.Z. Cheng. 50th Anniversary Perspective: Polymer Crystals and Crystallization: Personal Journeys in a Challenging Research Field[J]. *Macromolecules*. 2017, 50(16): 5995-6025
- [72] E. Zhuravlev, V. Madhavi, A. Lustiger, R. Androsch, C. Schick. Crystallization of polyethylene at large undercooling[J]. *ACS Macro Letters*. 2016, 5(3): 365-370
- [73] K. Kanuga, M. Cakmak. Role of Nanoparticles and Relaxation on Strain-Induced Crystallization Behavior in Uniaxially Stretched Polyethylene Naphthalate Films: A Mechano-Optical Study[J]. *Macromolecules*. 2013, 46(15): 6300-6308
- [74] F. Su, W. Zhou, X. Li, Y. Ji, K. Cui, Z. Qi, L. Li. Flow-induced precursors of isotactic polypropylene: an in situ time and space resolved study with synchrotron radiation scanning X-ray microdiffraction[J]. *Macromolecules*. 2014, 47(13): 4408-4416
- [75] S. Saeidlou, M.A. Huneault, H. Li, C.B. Park. Poly (lactic acid) stereocomplex formation: Application to PLA rheological property modification[J]. *Journal Of Applied Polymer Science*. 2014, 131(22): 41073
- [76] A.K. Doufas. A microstructural flow-induced crystallization model for film blowing: validation with experimental data[J]. *Rheologica Acta*. 2014, 53(3): 269-293
- [77] X.L. Luo, R. Tanner. A computer study of film blowing[J]. *Polymer Engineering & Science*. 1985, 25(10): 620-629
- [78] T. Kanai. Theoretical analysis of tubular film extrusion and its applications for HMW-HDPE[J]. *International Polymer Processing*. 1987, 1(3): 137-143

- [79] T. Kanai, M. Kimura, Y. Asano. Studies On Scale-Up of Tubular Film Extrusion[J]. *Journal Of Plastic Film & Sheeting*. 1986, 2(3): 224-241
- [80] J.S. Lee, H.W. Jung, J.C. Hyun. Transient solutions of nonlinear dynamics in film blowing process accompanied by on-line crystallization[J]. *Journal Of Rheology*. 2011, 55(2): 257-271
- [81] R. Zhang, Y. Ji, Q. Zhang, J. Ju, A. Sarmad, L. Li, H. Zhao, L. Li. A universal blown film apparatus for in situ X-ray measurements[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*. 2017: 1-9
- [82] Y. Qiao, Y. Men. Intercrystalline Links Determined Kinetics of Form II to I Polymorphic Transition in Polybutene-1[J]. *Macromolecules*. 2017, 50(14): 5490-5497
- [83] Z. Jiang, Y. Tang, J. Rieger, H.-F. Enderle, D. Lilge, S.V. Roth, R. Gehrke, Z. Wu, Z. Li, Y. Men. Structural evolution of tensile deformed high-density polyethylene at elevated temperatures: Scanning synchrotron small-and wide-angle X-ray scattering studies[J]. *Polymer*. 2009, 50(16): 4101-4111
- [84] J.K. Keum, C. Burger, B.S. Hsiao, R. Somani, L. Yang, B. Chu, R. Kolb, H. Chen, C.-T. Lue. Synchrotron X-ray scattering studies of the nature of shear-induced shish-kebab structure in polyethylene melt[M]. In *Scattering Methods and the Properties of Polymer Materials*, Springer: 2005; pp 114-126.
- [85] N. Tian, W. Zhou, K. Cui, Y. Liu, Y. Fang, X. Wang, L. Liu, L. Li. Extension flow induced crystallization of poly (ethylene oxide)[J]. *Macromolecules*. 2011, 44(19): 7704-7712
- [86] S. Acierno, B. Palomba, H.H. Winter, N. Grizzuti. Effect of molecular weight on the flow-induced crystallization of isotactic poly (1-butene)[J]. *Rheologica Acta*. 2003, 42(3): 243-250
- [87] A. Elmoumni, H.H. Winter, A.J. Waddon, H. Fruitwala. Correlation of material and processing time scales with structure development in isotactic polypropylene crystallization[J]. *Macromolecules*. 2003, 36(17): 6453-6461
- [88] R.H. Somani, L. Yang, B.S. Hsiao, T. Sun, N.V. Pogodina, A. Lustiger. Shear-induced molecular orientation and crystallization in isotactic polypropylene: Effects of the deformation rate and strain[J]. *Macromolecules*. 2005, 38(4): 1244-1255
- [89] S.L. Wingstrand, L. Imperiali, R. Stepanyan, O. Hassager. Extension induced phase separation and crystallization in semidilute solutions of ultra high molecular weight polyethylene[J]. *Polymer*. 2017, 10.1016/j.polymer.2017.12.042:
- [90] H. Zuidema, G.W. Peters, H.E. Meijer. Development and validation of a recoverable strain-based model for flow-induced crystallization of polymers[J]. *Macromolecular Theory and Simulations*. 2001, 10(5): 447-460
- [91] M. Seki, D.W. Thurman, J.P. Oberhauser, J.A. Kornfield. Shear-mediated crystallization of isotactic polypropylene: The role of long chain-long chain overlap[J]. *Macromolecules*. 2002, 35(7):

2583-2594

[92] A. Morawiec. Calculation of Polycrystal Elastic Constants from Single-Crystal Data[J]. *physica status solidi (b)*. 1989, 154(2): 535-541

[93] H. Fang, Q. Xie, H. Wei, P. Xu, Y. Ding. Physical gelation and macromolecular mobility of sustainable polylactide during isothermal crystallization[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 2017, 55(16): 1235-1244

[94] M.K. Hassan, M. Cakmak. Strain-induced crystallization during relaxation following biaxial stretching of PET films: a real-time mechano-optical study[J]. *Macromolecules*. 2015, 48(13): 4657-4668

[95] Q. Zhang, R. Zhang, L. Meng, Y. Lin, X. Chen, X. Li, W. Zhang, L. Li. Biaxial stretch-induced crystallization of poly (ethylene terephthalate) above glass transition temperature: The necessary of chain mobility[J]. *Polymer*. 2016, 101: 15-23

此页不缺内容

第3章 PET 玻璃化温度附近双向拉伸诱导结晶机理

3.1 引言

取向薄膜如双向拉伸聚丙烯 (BOPP) 和聚对苯二甲酸乙二醇酯 (BOPET) 是广泛应用于包装、电子和显示工业的重要材料, [1] 主要通过熔点 (T_m) [2,3] 或玻璃化转变温度 (T_g) 附近进行双向拉伸制得。 [3,4] 在取向薄膜的加工过程中, 拉伸诱导的取向和结晶 (SIC) 是其中必不可少的物理过程, 决定了薄膜的力学、电学及光学性能。 [5,6] 熔点附近的 SIC 主要是由于分子链拉伸或取向导致的初始熔点熵的降低, 结晶动力学的加速。 [7-9] 由于 T_g 附近分子链被限制, [10-13] 分子链扩散能力较低, [14] 玻璃化转变温度附近的 SIC 机理与熔点附近的不同。根据经典成核理论, [15,16] 在 T_g 附近, 提高分子链运动能力比降低成核位垒将更有效的提高结晶速率。然而 T_g 附近 SIC 根本的机理并不是简单的提高分子链运动能力, 其比 T_m 附近更加复杂更加具有挑战。例如, 在 PET 拉伸诱导结晶过程中生成了类似分子链段互相平行的向列相或一些冻结有序结构的中间有序结构。 [17] 通过破坏局部有序结构提高分子链运动能力和新有序结构的形成将会对 SIC 产生耦合作用影响, 而二者单独的作用至今仍未研究清楚。

在 T_g 附近施加机械拉伸会破坏局部能量最小的结构, 增强分子链运动能力。 T_g 以下高分子分子链段被冻结。 [18-21] 局部短程或中程有序结构具有局部能量最低值, 限制了分子链的扩散能力。 [10-13, 22, 23] 虽然玻璃态实际的结构尚未研究清楚, 施加拉伸已被证实确实可以提高分子链段运动能力, 这一过程被称为应力活化流动 (stress-activated flow)。 [24-29] 另一破坏玻璃态高分子局部结构的证据是机械活化 (mechanical rejuvenation)。在对 T_g 以下玻璃态样品施加机械应变如扭转, 拉伸和压缩后, 在后续的拉伸或压缩试验中, 观察到了屈服应力的下降及应变软化的消失, 这些结果均源于分子链运动能力的提高。 [14, 30-34] 明显地, 对于结晶型玻璃态高分子 PET, 应力活化流动预期会加速结晶, 即使被破坏的结构至今仍不清楚。

T_g 附近单轴拉伸诱导的分子链取向及中程有序结构, 可能也会促进 PET 的结晶。 [35-37] 利用在线同步辐射 SAXS 和 WAXD 技术, 在线研究了 T_g 下 PET 拉伸过程的力学行为和之后的结晶过程。结果显示初始样品含有“slush”结构 (包括无定形相和向列相), 拉伸诱导了取向的无定形、向列相、近晶相 (C 和 quasi-A) 和稳定的三斜晶体相。 [17] 类似的, Kawakami 利用同步辐射 WAXD 技术在线研究了 T_g 以上温度单轴拉伸无定形 PET 过程的结构演化, 在应力应变曲线上观

察到了屈服应力和模量的降低。应力应变曲线可以分为三个区间：区间 I 为中间相的形成过程（结晶的前驱体）；区间 II 为不完善晶体的形成过程；区间 III 为中间相的进一步形成和稳定晶体相的生长过程。^[38]这些结果证明这些分子链取向的中程有序结构如向列相和近晶相在 T_g 附近 PET 的 SIC 中扮演着十分重要的角色。

为了分清通过破坏初始有序结构来提高分子链运动能力和拉伸诱导的分子链有序在 T_g 附近 SIC 中扮演的角色，本部分采用异步双向拉伸的方法研究了 PET 的 SIC。利用同步辐射 WAXD 及 SAXS 技术离线研究了其结晶行为，其中每个拉伸步骤之后的结晶度和晶体取向被提取出来以阐明分子链运动能力和分子链取向的作用。结果显示总结晶度与异步双拉过程的总外场功紧密相关，而与拉伸方向无关，说明分子链运动能力的提高并不具有方向性。我们提出了一个分子模型来解释 T_g 附近 PET 拉伸诱导结晶过程的力学行为和结构演化规律。

3.2 实验部分

3.2.1 原料参数

PET 预制膜由国风塑业股份有限公司提供，厚度为 260 μm ，特性黏度为 0.65 dl/g，对应粘均分子量为 18069 g/mol。利用差示扫描量热法(DSC；美国 TA 公司 Q2000)进行热分析，升降温速率均为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，得到样品的玻璃化转变温度 (T_g) 为 72.4 $^{\circ}\text{C}$ ，冷结晶温度为 124.8 $^{\circ}\text{C}$ 及熔点 (T_m) 为 255.0 $^{\circ}\text{C}$ 。PET 预制膜是由 PET 熔体从口模挤出后，快速淬冷制得，在加工过程中不可避免地会存在高分子熔体的拉伸。

3.2.2 薄膜拉伸

本研究使用了一种实验室自制的双向拉伸装置。利用两个 NI 6008 力学传感器，采集拉伸过程的应力变化。拉伸初始样品尺寸为 13 cm \times 13 cm。样品用气动夹具固定在拉伸腔中。当样品加热到 95 $^{\circ}\text{C}$ 并保温 90 s 后，以 20 mm/s 的速度对样品进行异步拉伸，包括纵向拉伸 (MD) 和横向拉伸 (TD)。随后样品在拉伸腔中继续保温 5min 之后，取出冷却至室温。得到的双轴取向的 PET (BOPET) 用于后续的离线结构表征。BOPET 薄膜的加工参数如表 3.1 所示，并根据加工参数的不同，对样品进行命名，如 MT 23 代表样品的 MD 拉伸比为 2，TD 拉伸比为 3。

表 3.1. PET 薄膜异步拉伸过程中的加工参数

Sample	T_{stretch}	t_{heat}	Stretch rate (mm s ⁻¹)	$\lambda_{\text{MD}} \times \lambda_{\text{TD}}$	T_{holding}	t_{holding}	
	(°C)	(s)			(°C)	(min)	
MT 1X	MT 11	-	-	1 × 1	-	-	
	MT 12	95	90	20	1 × 2	95	5
	MT 13	95	90	20	1 × 3	95	5
	MT 14	95	90	20	1 × 4	95	5
MT 2X	MT 21	95	90	20	2 × 1	95	5
	MT 22	95	90	20	2 × 2	95	5
	MT 23	95	90	20	2 × 3	95	5
	MT 24	95	90	20	2 × 4	95	5
	MT 25	95	90	20	2 × 5	95	5
	MT 26	95	90	20	2 × 6	95	5
MT 3X	MT 31	95	90	20	3 × 1	95	5
	MT 32	95	90	20	3 × 2	95	5
	MT 33	95	90	20	3 × 3	95	5
	MT 34	95	90	20	3 × 4	95	5
	MT 35	95	90	20	3 × 5	95	5
	MT 36	95	90	20	3 × 6	95	5
MT 4X	MT 41	95	90	20	4 × 1	95	5
	MT 42	95	90	20	4 × 2	95	5
	MT 43	95	90	20	4 × 3	95	5

MT 44	95	90	20	4 × 4	95	5
-------	----	----	----	-------	----	---

3.2.3 总功计算

在异步拉伸过程中，总功 (W) 由下列公式计算得到：

$$W = \int_0^{\varepsilon_{MD}} \sigma_{MD} d\varepsilon_{MD} + \int_0^{\varepsilon_{TD}} \sigma_{TD} d\varepsilon_{TD} \quad (3.1),$$

其中 σ_{MD} 和 σ_{TD} 分别为 MD 和 TD 的应力； ε_{MD} 和 ε_{TD} 分别为 MD 和 TD 的应变。由公式 (3.1) 计算的总功为单位体积的机械功，在不同样品之间比较时可以消除样品尺寸的影响。

3.2.4 X 射线技术

本工作利用 WAXD 和 SAXS 技术来获得 BOPET 的结构信息。二维 WAXD 衍射花样是由 Mar 345 CCD 探测器（共有 3072×3072 像素点，像素点的大小为 $150 \mu\text{m}$ ）采集得到，X 射线波长为 0.154 nm 。^[39]样品距探测器距离为 294 mm 。每个二维图的曝光时间为 15 min 。SAXS 实验是在北京同步辐射光源（BSRF）1W2A SAXS 线站进行，曝光时间采用 30 s 。二维 SAXS 散射图是由 Pilatus 1M 探测器采集得到（共计 1043×981 像素点，像素点的大小为 $172 \mu\text{m}$ ）。样品距探测器距离为 2225 mm 。需要指出的是，虽然宽角和小角是分开测试，但相同拉伸参数下样品的宽、小角数据为同一样品的数据，所以可以保证宽、小角数据之间的相互对应。宽角和小角的数据均是采用 Fit2D 软件进行分析，并在处理这些数据之前，扣除了空气的散射背底。

根据 2D WAXD 图，我们可以通过积分得到一维积分曲线图，其自变量为衍射角 2θ 。对一维积分曲线进行分峰拟合，利用公式 (2.2) 可计算结晶度 (χ_c)：

$$\chi_c = \frac{\sum A_c}{\sum A_c + \sum A_a} \times 100\% \quad (2.2),$$

其中 A_c 、 A_a 代表积分曲线中晶区和非晶区对应散射峰的面积。

同样地，根据 2D SAXS 图，我们可以通过积分得到小角一维积分曲线。其中自变量为：

$$q = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda} \quad (2.3),$$

公式中 λ 即为 X 射线的波长， 2θ 为 X 射线散射的散射角。根据下式，我们可计算处理出片晶的长周期：

$$L = \frac{2\pi}{q} \quad (2.4).$$

3.3 实验结果

样品在通过异步拉伸制得后，离线地进行了进一步的结构表征，如前面所述的同步辐射 WAXD 和 SAXS。本部分通过描述异步拉伸过程中的力学结果来表现不同的力学行为。样品的 WAXD 和 SAXS 数据用来展示不同拉伸参数下结晶度和结晶形态的区别。

3.3.1 力学行为

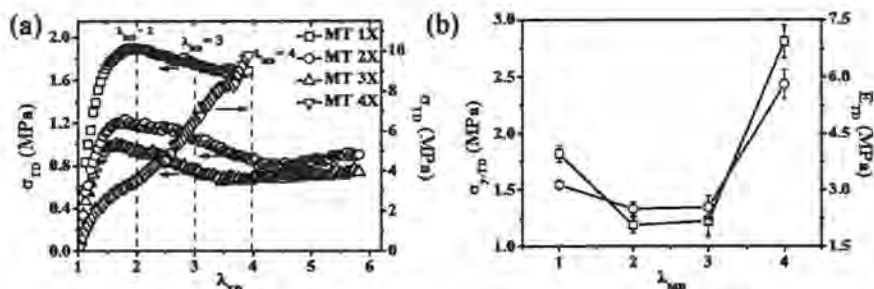


图 3.1. (a) 横拉过程中应力-拉伸比曲线 ($\sigma_{TD}-\lambda_{TD}$)；(b) 异步拉伸过程中不同纵向拉伸比下，横拉过程中应力-拉伸比曲线的屈服应力 ($\sigma_{y,TD}$) (黑色正方形) 和杨氏模量 (E_{TD}) (蓝色圆形)。

图 3.1 (a) 为样品在不同纵向拉伸比下纵向拉伸过后，横拉过程中的工程应力和拉伸比之间的关系曲线。对于 MT 1X 样品 ($\lambda_{MD}=1$)，应力首先线性增加，在屈服点后 (约 $\lambda_{TD}=1.6$)，发生应变软化，在拉伸比 λ_{TD} 达到 3.2 时，应力降为 1.65 MPa。之后，曲线进入平台区，随拉伸比的增加，应力几乎保持不变。对于 MT 2X 和 MT 3X 样品，工程应力-拉伸比曲线的形状和 MT 1X 的样品相似，只是 TD 方向的应力 (如屈服应力) 明显低于 MT 1X 的样品。当拉伸比 $\lambda_{TD}=4$ 时，TD 方向的应力，远大于其余三个样品。此外应力随拉伸比 λ_{TD} 的增加一直保持上升的趋势，这也与其余三个样品不同。

图 3.1 (b) 为不同纵拉比下，横拉应力-拉伸比曲线的屈服应力 ($\sigma_{y,TD}$) 和杨氏模量 (E_{TD})。与图 3.1 (a) 相一致的，在拉伸比 λ_{TD} 达到 4 之前，屈服应力和杨氏模量缓慢降低，而在其之后，开始快速上升。此结果说明在 λ_{MD} 达到 4 之前，MD 的拉伸导致 TD 的拉伸变得更加容易。MT 1X 的屈服应力为 1.82 MPa，在 MD 拉伸比达到 2 和 3 时分别降低至 1.19 MPa 和 1.22 MPa，而在达到 4 时，增加至 2.81 MPa。MT 1X-4X 的杨氏模量分别为 3.14 MPa，2.50 MPa，2.54 MPa 和 5.80 MPa。

3.3.2 WAXD 结果

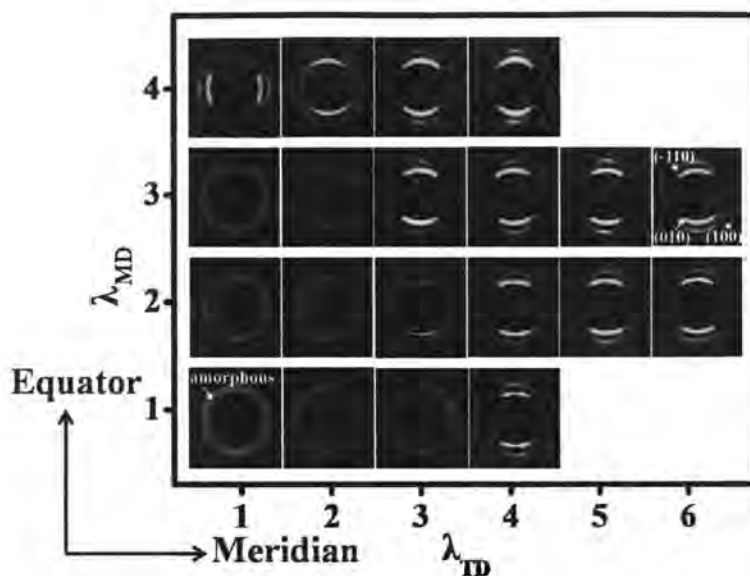


图 3.2. PET 薄膜不同拉伸比下的宽角二维衍射花样。

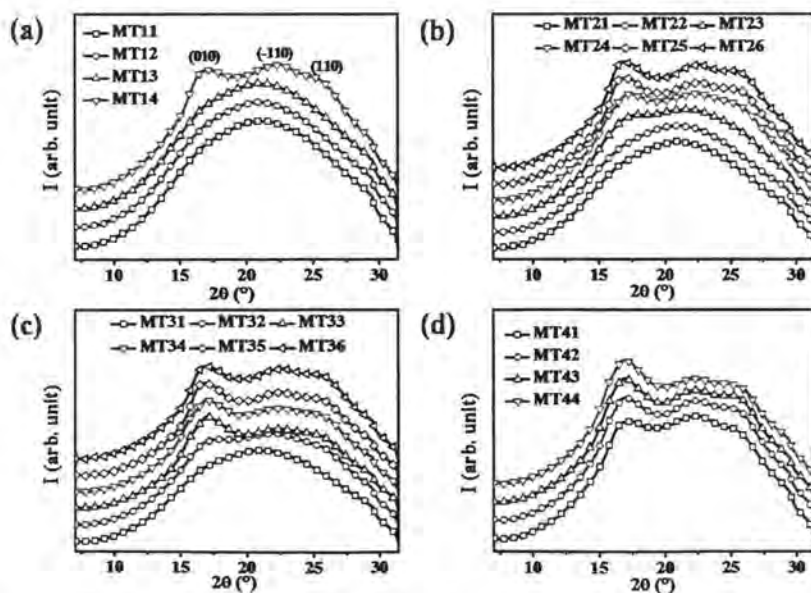


图 3.3. 宽角一维积分曲线：(a) MT 1X 样品；(b) MT 2X 样品；(c) MT 3X 样品；

(d) MT 4X 样品。

图 3.2 为不同拉伸比下的 2D WAXD 衍射图，横坐标为 λ_{TD} ，纵坐标为 λ_{MD} 。竖直方向定义为赤道线方向。从图 3.2 可以看出在低 λ_{MD} (MT 1X-3X)，横拉未开始时，宽角二维图并未出现晶体信号而是无取向的无定形信号，随着横拉方向拉伸比的增加，逐渐观察到了晶体 (010)，(-110) 和 (100) 晶面的衍射信号，并逐渐向赤道线方向集中，代表着 SIC 的出现。当 λ_{MD} 达到 4 时，与低 λ_{MD} 样品相比，横拉未开始时已在子午线方向观察到了晶体衍射信号，并随着 λ_{TD} 的增加，逐渐转变至赤道线方向。

为了更好的观察 2D WAXD 衍射花样中的衍射峰峰位，图 3.3 给出了宽角一维积分曲线。从一维积分曲线上，可以明显的观察到在 λ_{MD} 达到 4 之前，MT 1X, MT 2X 和 MT 3X 样品在 λ_{TD} 达到 4, 3 和 2 时均出现了明显的晶体衍射信号。因此，样品开始出现明显晶体衍射信号的 λ_{TD} 随 λ_{MD} 的增加而减小。这一现象和“力学行为”结果部分随 λ_{MD} 从 1 增加至 3，横拉过程的屈服应力和模量逐渐下降的结果相一致。此外，Kawakami 工作中报道的近晶相并未在本工作中发现。图 3.3 中并未观察到近晶相的 (001') 衍射峰的信号 (2θ 为 8.56°)，这可能是由于二者不同的原料，不同的初始样品制备方法及不同的拉伸参数 (如形变速率) 所致，需要在以后进行系统的研究。

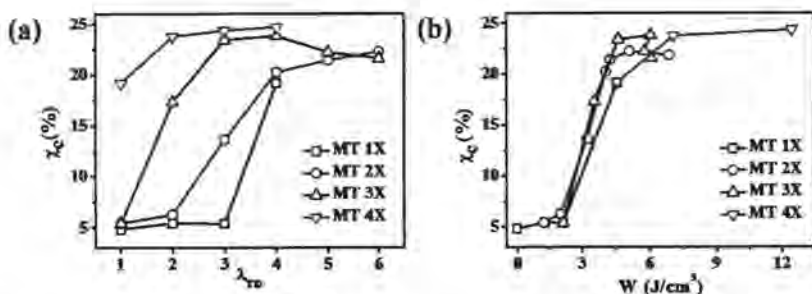


图 3.4. (a) 不同 TD 拉伸比 (λ_{TD}) (b) 不同机械总功 (W) 的整体结晶度演化规律。

图 3.4 (a) 为利用图 3.3 计算得到的整体结晶度。虽然在 2D WAXD 衍射图和一维积分曲线上并未观察到明显的晶体信号，但通过与完全非晶样品的 2D WAXD 衍射图对比，初始样品 (MT 11) 仍然具有一定的结晶度。如图 3.4 (a) 所示，对于样品 MT 1X 和 MT 2X，TD 方向的拉伸并未立马导致结晶度的上升，当 TD 方向拉伸比分别达到临界拉伸比 3 和 2 时，拉伸诱导的结晶度上升开始出现，预示着拉伸诱导结晶需要一定的临界外场功。而随着 λ_{TD} 的增加，MT 3X 样品的结晶度直接从 5.4 % 增加至 23.3 %，MT 4X 样品的结晶度从 19.2 % 增加至 23.8%，随后均达到结晶度为 23.8% 的平台区。图 3.4 (b) 为结晶度与异步双拉过程总外场功的关系曲线 (χ_c - W 曲线)，外场功由公式 (3.1) 计算得到。有趣

的是，总结晶度与异步双拉过程的总外场功紧密相关。结晶度和外场功的曲线均可用同一条曲线拟合。在曲线刚开始，由于施加的外场功较小，结晶度并未发生增加。当总功达到 2.3 J/cm^3 时，结晶度急剧上升，直至达到饱和结晶度 23.8%。MT 4X 样品的 χ_c-W 曲线稍低于其他曲线，可能是由于拉伸所做的一些功被用来破坏晶体。图 3.4 (b) 中的 χ_c-W 说明了 3 个有趣的结论。首先，PET 晶体的成核和生长需要一定的临界功来活化分子链，这些能量可能用于破坏局部自由能最低的有序结构。第二，总结晶度与总外场功紧密相关，且与拉伸的方向无关，说明局部结构的破坏并不具有方向性。第三，总结晶度与总外场功的紧密相关性也说明了 T_g 附近 SIC 的驱动力主要为外场功而非温度，反映了非平衡相变的典型特征。

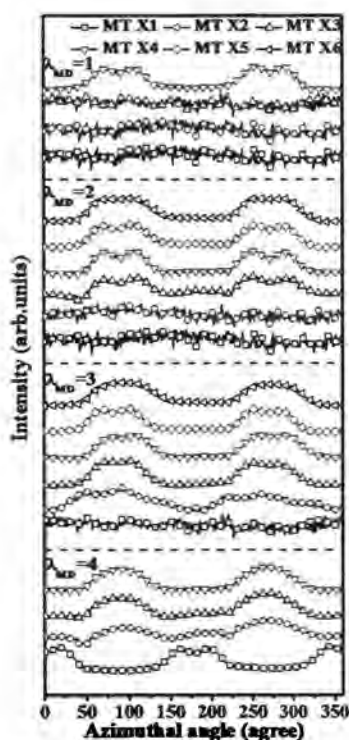


图 3.5. 不同样品的宽角方位角积分，其中 0° 代表子午线方向。

为了研究晶体的取向，图 3.5 给出了不同样品 (010) 晶面的方位角积分曲线，其中 0° 代表子午线方向。总的来说，对于 MT 1X 样品，MT 2X 样品和 MT 3X 样品，方位角积分取向并未观察到任何峰直至 λ_{TD} 达到 4, 3 和 2，这和结晶度的变化相一致。随后方位角积分出现了位于 90° 和 270° 的双峰，分子链开始沿子午线方向取向。对于 MT 4X 样品，TD 方向拉伸之前，双峰出现在 0° 和 180° ，随着 λ_{TD} 的增加，逐渐移向 90° 和 270° ，代表着分子链的取向开始从赤

道线方向向子午线方向转变。方位角曲线中双峰的出现是由于 PET 为三斜相所致。

3.3.3 SAXS 研究

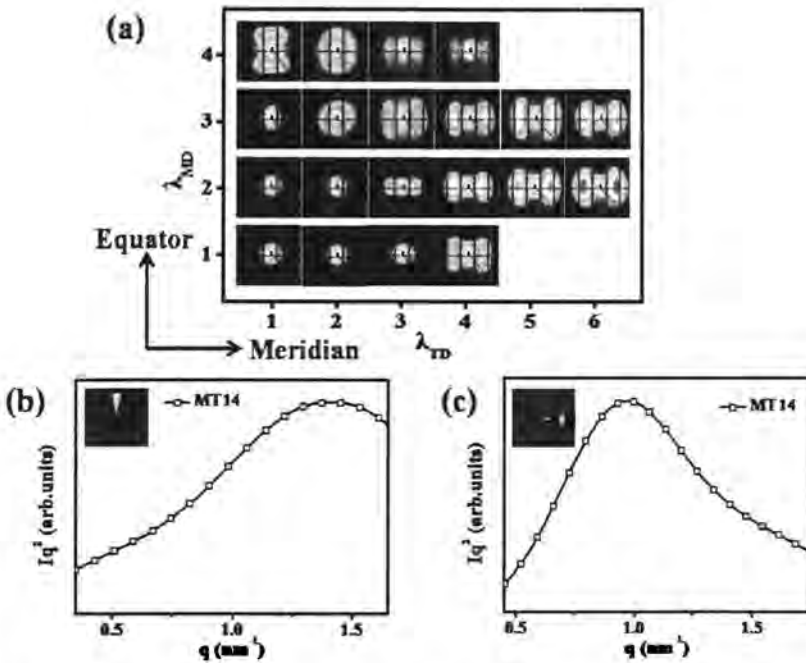


图 3.6. (a) PET 薄膜不同拉伸比下的 2D SAXS 散射图; MT 14 样品 (b) 赤道线方向及 (c) 子午线方向的小角一维积分曲线。

图 3.6(a) 为不同拉伸比的 2D SAXS 散射图。对于 MT 1X 和 MT 2X 样品，由于样品的结晶度较低，周期性的片晶散射信号直到 λ_{TD} 为 3 时才观察到。进一步增加 λ_{TD} 在子午线方向出现了椭圆形或拱形的片晶信号，意味着在高 λ_{TD} ，TD 方向的拉伸诱导了取向片晶的生成。注意对于 MT 14 样品，在偏离子午线方向出现了四个散射极大值点，这是由于在沿 TD 拉伸时，MD 的受限所致。在 MT 41 样品同样观察到了类似的二维图，只是四个散射极大值点集中于赤道线方向而非子午线方向。对于 MT 3X 和 MT 4X 样品，在 TD 拉伸之前，赤道线方向即已出现散射信号，虽然 MT 31 样品并未出现明显的散射极大值。沿 TD 施加拉伸，逐渐在子午线方向出现了拱形的散射信号，而对 MT 4X 样品，伴随着子午线方向逐渐增强的散射信号，初始较强的赤道线方向信号逐渐减弱。为了定量分析散射强度和片晶长周期，我们沿赤道线方向和子午线方向分别积分获得

了小角一维积分曲线。作为典型示例，图 3.6 (b) 和 (c) 分别为 MT 14 样品沿赤道线和子午线方向的小角一维积分曲线，并用 Lorentz 修正因子 q^2 进行了修正。根据布拉格公式 (3.4)，利用散射最大值处的 q 值，计算了片晶的长周期。

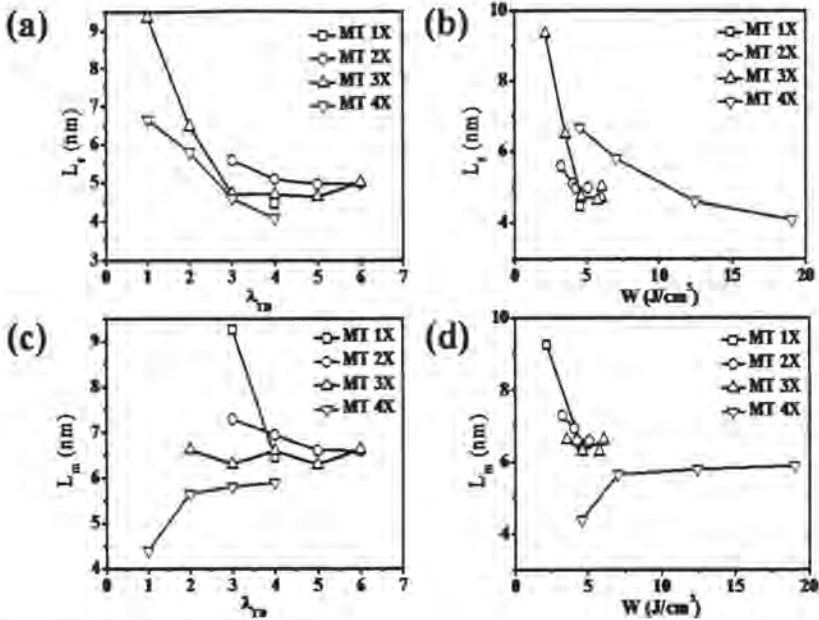


图 3.7. 不同 TD 拉伸比样品沿赤道线 (a) 和子午线方向 (c) 的片晶长周期 (L_e , L_m) ; 赤道线 (b) 和子午线方向 (d) 片晶长周期与机械总功的关系。

图 3.7 分别为沿赤道线和子午线方向片晶长周期与 TD 拉伸比和机械总功的关系曲线。总的来说，除了 MT 4X 样品，赤道线和子午线方向长周期均随 λ_{TD} 的增加而降低。对于 MT 1X 样品，由于在低 λ_{TD} 处无法观察到周期性的片晶信号，直到 λ_{TD} 达到 3 和 4 的时候，赤道线方向和子午线方向才可以计算出长周期。对于 MT 2X 样品，随着 λ_{TD} 的增加，赤道线及子午线方向片晶长周期均逐渐降低，而对于 MT 3X 样品，随 λ_{TD} 除了赤道线方向起始的降低，其长周期只表现出较弱的变化。另一方面，对于初始片晶沿赤道线方向取向的 MT 4X 样品，随着 λ_{TD} 的增加，长周期的演化与其他三个样品均不同，赤道线方向长周期逐渐降低而子午线方向片晶长周期逐渐增加。

赤道线和子午线方向长周期与机械总功的关系如图 3.7 (b) 和 (d) 所示。除了 MT 4X 样品，初始结晶度较低的 MT 1X 样品，MT 2X 样品和 MT 3X 样品的片晶长周期均随机械总功的增加而逐渐降低，并最终几乎达到相等的值 6.5 nm。对于 MT 4X 样品，随着机械总功的增加，赤道线方向长周期逐渐从 6.7 nm 降低至 4.1 nm，子午线方向长周期逐渐从 4.4 nm 增加至 5.9 nm。MT 4X 样品长

周期的演化和其他样品不一致是由于 MT 4X 样品初始较大的结晶度所致。

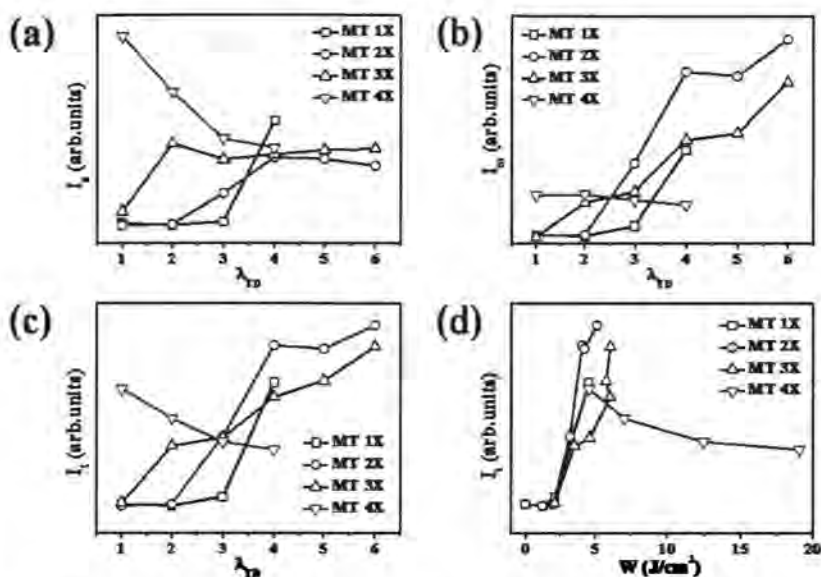


图 3.8. 不同拉伸比下 (a) 赤道线和 (b) 子午线方向的小角强度；小角总强度与 TD 拉伸比 (c) 及机械总功 (d) 的关系。

图 3.8 为不同拉伸比处赤道线和子午线方向的小角强度。由于 SIC，增加 λ_{TD} 导致 MT 1X 样品，MT 2X 样品和 MT 3X 样品赤道线和子午线方向散射强度的增加（如图 3.8 (a-c)）。在特征 λ_{TD} 处散射强度的突增与宽角获得的结晶度的增加相一致。对于 MT 4X 样品，TD 的拉伸导致赤道线和子午线方向散射强度的降低，这是由于 TD 拉伸过程中周期性片晶的破坏所致。图 3.8 (d) 为小角总强度与机械总功的关系。有趣的是，除了 MT 4X 样品，总强度与机械总功密切相关，这点与前面所述的结晶度与机械总功的关系类似。这些结果说明，当在 MD 拉伸过程中样品结晶度并未发生增加时，机械外场功是决定 SIC 的主要影响因素，而异步双拉过程中 λ_{TD} 和 λ_{MD} 的比例似乎只有很小的影响。

3.4 讨论部分

从以上结果，利用异步双向拉伸方法，本部分可以从 PET 薄膜的 SIC 过程中总结出一些有趣的现象。(i) TD 方向的屈服应力和模量随 λ_{MD} 增加至 3 而逐渐降低，而当 λ_{MD} 达到 4 时，两个值均表现出上升的趋势，代表 MD 拉伸过程是拉伸诱导的初始晶体的破坏和后续结晶的过程。(ii) 在 λ_{TD} 小于 4 时，结晶度和小角散射强度均与机械总功表现出强烈的相关性，代表机械总功而非温度

在 T_g 附近的 SIC 中起着重要的作用。

基于以上结果，很多研究者认为 MD 拉伸诱导生成了一种排列有序程度介于晶体和无定形的中间相，拉伸过程中所做的能力被储存在中间相中。^[17, 38] 随着后续 MD 或 TD 方向的拉伸，中间相逐渐转变为晶相，结晶度逐渐增加。然而本工作的 WAXD 结果中并未观察到类似近晶相有序结构的生成（如图 3.2 和 3.3）。此外，如果在 MD 拉伸过程中生成了中间相，由于中间相对分子链的限制作用，在 TD 拉伸时，屈服应力和模量理应发生增加，而本工作的力学行为恰好与其相反（如图 3.1）。在 MD 拉伸过后 (λ_{MD} 小于 4)，屈服应力和模量的降低说明了 MD 拉伸是局部结构的破坏而非中间相生成的结构构建过程，是 PET 薄膜 T_g 附近拉伸诱导结晶的基本要素。由于实验拉伸温度在 T_g 以上 20 °C，这些被破坏的局部有序结构比玻璃化转变涉及到的结构更加稳定，本工作将其称为被冻结的有序结构。

3.4.1 T_g 附近拉伸诱导结晶模型

本模型的核心是假设预制膜中存在冻结有序结构。在预制膜加工过程中，无法避免的会发生 PET 熔体的拉伸，也会存在有序结构的生成。通过对比双折射和宽角数据，Kumaraswamy^[40] 发现在 168 °C 施加流动场后，生成了高度取向的晶体，认为施加流动场过程中生成的有序结构为拉伸诱导的预有序，并在冷却过程中保存下来。这种冻结的有序结构，是一种有序程度介于无定形和晶体之间的结构。因此冻结有序结构内部分子链间的相互作用会高于无定形内部的相互作用，即使在 T_g 以上仍然会保留下来，限制分子链的运动。

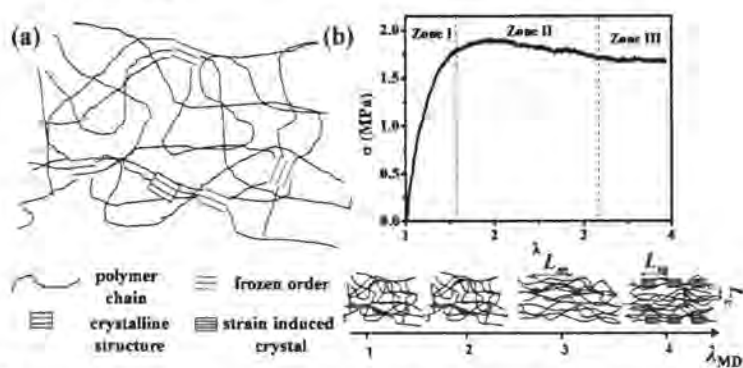


图 3.9. (a) 预制膜的结构模型图；(b) MD 拉伸过程中薄膜结构演化模型图。

除了冻结的有序结构，预制膜中还存在其加工过程中生成的一些晶体结构，同样限制了分子链的运动。如图 3.4 中，由 WAXD 图计算得到预制膜的结晶度

为 4.83 %。初始 PET 预制膜的结构模型图如图 3.9 (a) 所示, 包含了晶体和冻结的有序结构。也许有人会问 MD 拉伸后, TD 拉伸过程中屈服应力和模量的降低是由于预制膜中晶体的破坏, 并没有必要引入冻结有序结构。的确, 晶体的破坏可以导致这样的力学行为, 但是如 WAXD 图所示, 在 MD 拉伸过程中并未观察到结晶度的降低。此外, 继续增加 MD 拉伸比至 3 导致了结晶度的增加而非下降。即使对于 MT 4X 样品, 虽然初始样品已经具有很高的结晶度, TD 拉伸过程中仍然观察到了结晶度的增加。因此引入冻结有序结构似乎是解释 T_g 附近应力活化流动的唯一解释。

基于上述模型, 通过将应力-拉伸比曲线分为三个区间, 我们可以解释 MD 方向拉伸过程的结构演化, 如图 3.9 (b) 所示。在屈服点之前 (区间 I), 应力线性上升, 虽然拉伸温度在 T_g 附近, 分子链的运动仍被冻结有序结构和晶体限制。在该区间, 一些不稳定的冻结结构可能被破坏。应变软化区 (区间 II), 冻结有序结构逐渐被破坏, 而晶体仍然保留完全, 结晶度基本不变。冻结有序结构的破坏会提高分子链运动能力, 这点与前述的玻璃态高分子应力活化流动相类似。在此区间, 冻结结构的破坏控制着结构演化, 在应变软化区起着重要的作用。进一步增加拉伸比 (大约至 3.2), 应力到达平台区。由 SAXS 和 WAXD 实验证实, 冻结结构破坏的同时, 拉伸诱导结晶出现, 导致结晶度上升。基于经典成核理论或本部分的发现, 分子链活动能力的提高是区间 III 中 SIC 发生必不可少的。如图 3.9 (b), 沿另外一个方向取向晶体的出现是由于 MD 拉伸过程中 TD 方向的受限所致。

3.4.2 结构演化和机械功关系

为了研究结构演化与机械功关系, 我们计算了拉伸过程中所做的机械功。^[41]在拉伸刚开始, 分子链被冻结有序结构限制。初始拉伸所做的功, 通过破坏冻结结构来克服高分子运动所需的活化能。结果, 机械能并非简单通过分子链间的摩擦耗散掉, 而是储存在高活动能力的分子链中。当储存的能力或分子链运动能力超过临界值时, SIC 出现。这就是为什么在 χ_c-W 曲线中存在平台的原因, 与低过冷度, 高成核位垒下结晶的诱导期类似。在应力活化的分子运动能力到达临界程度时, 随着机械功的增加, 结晶度快速上升, 直至饱和。结晶度达到饱和, 可能由于异步拉伸过程中诱导的晶体, 作为物理缠结点降低了分子链活动能力。如果对 MD 拉伸后高结晶性的样品沿 TD 拉伸, TD 拉伸所做的功, 将会被用于破坏晶体, 部分能量以热的形式耗散。然而, 本工作无法判断冻结结构的破坏是应力还是应变控制的, 需通过不同应变速率的实验进行进一步的研究。

根据以上观点, 对于 MT 2X 样品, MD 拉伸过程所做的功并不足以达到临界功, 所以结晶度在 TD 拉伸之前并未上升。MT 1X 和 MT 2X 样品的 χ_c-W 曲线相互重合, 代表结构的破坏与拉伸方向无关, 分子链活动能力的提高并不具有方向性。对于 MT 3X 样品, 虽然在 TD 拉伸之前, 结晶度发生缓慢增加, χ_c-W 曲线仍然与 MT 1X 和 MT 2X 样品相一致, 这是由于在 TD 拉伸之前 MT 3X 样品的结晶度仍然很低, 用于破坏晶体的能量可以忽略不计 (如图 4 (b) 所示)。

然而, 当 λ_{MD} 达到 4 时, 在 TD 拉伸之前, MD 方向所做的功, 以足够破坏了分子链的限制结构, 并形成了高结晶度 (19.16 %) 的有序晶体。这些晶体在体系中作为物理缠结点降低了分子链的运动能力。结果, 当 TD 拉伸时, 需要更多的能力来构建屈服, 导致屈服应力和模量的上升。由于 TD 拉伸所做的功用于破坏 MD 拉伸诱导的晶体, 并形成新的取向晶体, 其 χ_c-W 曲线并不和其他样品重合 (见图 4 (b))。

3.4.3 PET 薄膜异步拉伸过程中的形态演化

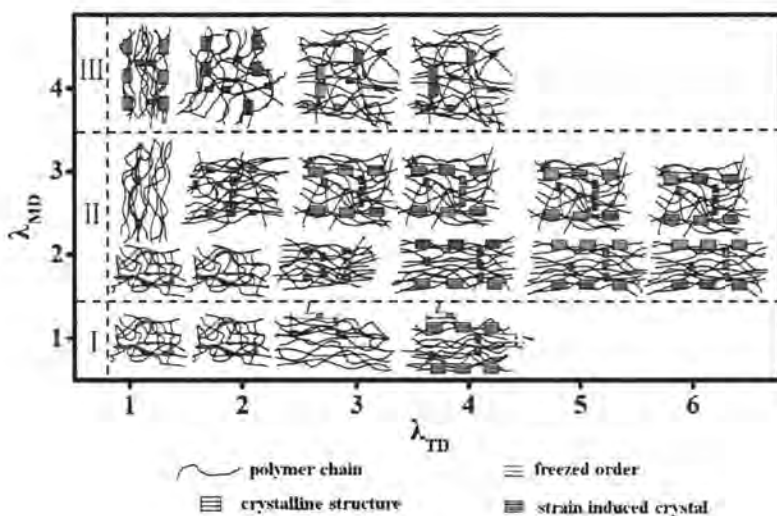


图 3.10. PET 样品异步拉伸过程的结构演化规律

根据 SAXS 数据及上述讨论, 本部分获得了 PET 薄膜双拉过程中的结构演化规律, 并将其分为 3 个区间, 如图 3.10 所示。当只在 TD 方向施加拉伸时 (区间 I), 样品的结构演化与上述讨论一致。在 SIC 出现后, 随着 TD 方向形变的增大, 生成了更多的晶体, 片晶长周期发生了降低。当 λ_{MD} 增加至 2 或 3 (区间 II), MD 拉伸并未造成结晶度的增加, 进一步沿 TD 拉伸导致储存能量达到临

界值, SIC 发生, 在这过程中片晶长周期下降, 小角散射强度增强。在 λ_{MD} 达到 4 时(区间 III), MD 方向拉伸过程即已出现 SIC。随着 TD 方向拉伸比的增大, 沿 MD 方向取向的晶体被破坏, 并逐渐沿 TD 形成取向较弱的晶体, [42]如 2D SAXS 图(图 3.6)所示。该区间不同方向的长周期变化不同, PET 薄膜的形态演化也十分复杂, 将会在以后进行详细的研究。

3.5 小结

本工作利用 SAXS 和 WAXD 技术研究了拉伸诱导结晶过程的结构演化规律。采用异步双向拉伸的方法研究了结构演化的方向性。SAXS/WAXD 和力学行为的结构显示初始样品的分子链不仅被晶体, 还被冻结的有序结构限制, 这些结构在 T_g 附近拉伸诱导结晶发生之前必须被破坏以提高分子链运动能力。异步双向拉伸过程所做的机械总功并未被耗散而是储存于高活动性的分子链中, 并与总体结晶度密切相关, 与拉伸的方向无关, 证明分子链活动性的提高并不具有方向性。另外, 我们提出了一个分子模型来解释拉伸诱导结晶过程的结构演化规律, 结构演化共可分为三个区间。区间 I, PET 预制膜发生线性形变, 分子链被冻结的有序结构和晶体限制; 区间 II, 应力-拉伸比曲线进入应变软化区, 冻结结构逐渐被破坏, 分子链扩散能力提高; 区间 III, 应力进入平台区, 被提高的分子链扩散能力促使 SIC 的发生。此外, 本工作还获得了异步双向拉伸过程中的形态演化模型图。

参考文献

- [1] G.H. Kim, W.J. Kim, S.M. Kim, J.G. Son. Analysis of thermo-physical and optical properties of a diffuser using PET/PC/PBT copolymer in LCD backlight units[J]. *Displays*. 2005, 26(1): 37-43
- [2] J.i. Masuda, M. Ohkura. Preparation and characterization of biaxially oriented polypropylene film with high molecular orientation in the machine direction by sequential biaxial stretching[J]. *Journal Of Applied Polymer Science*. 2007, 106(6): 4031-4037
- [3] S.H. Tabatabaei, A. Ajjii. Crystal structure and orientation of uniaxially and biaxially oriented PLA and PP nanoclay composite films[J]. *Journal Of Applied Polymer Science*. 2012, 124(6): 4854-4863
- [4] Y. Rao, J. Greener, C.A. Avila-Orta, B.S. Hsiao, T.N. Blanton. The relationship between microstructure and toughness of biaxially oriented semicrystalline polyester films[J]. *Polymer*. 2008, 49(10): 2507-2514
- [5] X. Ou, M. Cakmak. Influence of biaxial stretching mode on the crystalline texture in polylactic acid films[J]. *Polymer*. 2008, 49(24): 5344-5352
- [6] K. Schmidegg, L. Sun, G. Maier, J. Keckes, P. Zeppenfeld. Characterization of optical anisotropy in oriented poly (ethylene terephthalate) films using reflectance difference spectroscopy[J]. *Polymer*. 2006, 47(13): 4768-4772
- [7] G. Yeh. Strain-induced crystallization I. Limiting extents of strain-induced nuclei[J]. *Polymer Engineering & Science*. 1976, 16(3): 138-144
- [8] G. Yeh. Strain-induced crystallization II. Subsequent fibrillar-to-lamellar transformation[J]. *Polymer Engineering & Science*. 1976, 16(3): 145-151
- [9] G. Yeh, K. Hong, D. Krueger. Strain-induced crystallization, Part IV: Induction time analysis[J]. *Polymer Engineering & Science*. 1979, 19(6): 401-405
- [10] R.H. Somani, L. Yang, L. Zhu, B.S. Hsiao. Flow-induced shish-kebab precursor structures in entangled polymer melts[J]. *Polymer*. 2005, 46(20): 8587-8623
- [11] Y. Bai, S. Lv, F. Liu, M.-T. Run. Preparation, Morphology and Properties of Poly (Trimethylene Terephthalate)/Thermoplastic Polyester Elastomer Blends[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*. 2014, 53(9): 1553-1573
- [12] N. Tian, D. Liu, L. Meng, W. Zhou, T. Hu, X. Li, L. Li. How flow affects crystallization in a heterogeneous polyethylene oxide melt[J]. *RSC Advances*. 2014, 4(19): 9632-9638
- [13] R.H. Somani, L. Yang, B.S. Hsiao, T. Sun, N.V. Pogodina, A. Lustiger. Shear-induced molecular orientation and crystallization in isotactic polypropylene: Effects of the deformation rate and strain[J]. *Macromolecules*. 2005, 38(4): 1244-1255

- [14] S.-Q. Wang, S. Cheng, P. Lin, X. Li. A phenomenological molecular model for yielding and brittle-ductile transition of polymer glasses[J]. *The Journal of chemical physics*. 2014, 141(9): 094905
- [15] J.I. Lauritzen, Jr., J.D. Hoffman. 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*. 1960, 64(1): 73-102
- [16] J.D. Hoffman, J.I. Lauritzen, Jr. Crystallization of bulk polymers with chain folding: theory of growth of lamellar spherulites[J]. *Journal of Research of the National Bureau of Standards, Section A: Physics and Chemistry*. 1961, 65(4): 297-336
- [17] D. Kawakami, B.S. Hsiao, C. Burger, S. Ran, C. Avila-Orta, I. Sics, T. Kikutani, K.I. Jacob, B. Chu. Deformation-induced phase transition and superstructure formation in poly (ethylene terephthalate)[J]. *Macromolecules*. 2005, 38(1): 91-103
- [18] B. Bending, K. Christison, J. Ricci, M. Ediger. Measurement of segmental mobility during constant strain rate deformation of a poly (methyl methacrylate) glass[J]. *Macromolecules*. 2014, 47(2): 800-806
- [19] M. Zhang, H. Niu, J. Chang, Q. Ge, L. Cao, D. Wu. High-performance fibers based on copolyimides containing benzimidazole and ether moieties: Molecular packing, morphology, hydrogen-bonding interactions and properties[J]. *Polymer Engineering & Science*. 2015, 55(11): 2615-2625
- [20] J. Zhao. A nonlinear continuum model of van der Waals interactions in crystalline polymers[J]. *Acta Mechanica*. 2015, 226(10): 3495-3499
- [21] J. Zhao, W. Guo, T. Rabczuk. An analytical molecular mechanics model for the elastic properties of crystalline polyethylene[J]. *Journal of Applied Physics*. 2012, 112(3): 033516
- [22] R. Kotek, D. Jung, A. Tonelli, N. Vasanthan. Novel methods for obtaining high modulus aliphatic polyamide fibers[J]. *Journal of Macromolecular Science Part C: Polymer Reviews*. 2005, 45(3): 201-230
- [23] K. Li, L. Luo, J. Huang, H. Wang, Y. Feng, X. Liu. Enhancing mechanical properties of aromatic polyamide fibers containing benzimidazole units via temporarily suppressing hydrogen bonding and crystallization[J]. *Journal Of Applied Polymer Science*. 2015, 132(35): 42482
- [24] H. Eyring. Viscosity, plasticity, and diffusion as examples of absolute reaction rates[J]. *The Journal of chemical physics*. 1936, 4(4): 283-291
- [25] R.E. Robertson. Theory for the plasticity of glassy polymers[J]. *The Journal of chemical physics*. 1966, 44(10): 3950-3956
- [26] H.-N. Lee, K. Paeng, S.F. Swallen, M. Ediger. Direct measurement of molecular mobility in

- actively deformed polymer glasses[J]. *Science*. 2009, 323(5911): 231-234
- [27] A.J. Liu, S.R. Nagel. Nonlinear dynamics: Jamming is not just cool any more[J]. *Nature*. 1998, 396(6706): 21-22
- [28] K. Chen, K.S. Schweizer. Stress-enhanced mobility and dynamic yielding in polymer glasses[J]. *Europhysics Letters*. 2007, 79(2): 26006
- [29] J.W. Kim, G.A. Medvedev, J.M. Caruthers. Mobility evolution during tri-axial deformation of a glassy polymer[J]. *Polymer*. 2014, 55(6): 1570-1573
- [30] H.E. Meijer, L.E. Govaert. Mechanical performance of polymer systems: the relation between structure and properties[J]. *Progress in polymer science*. 2005, 30(8): 915-938
- [31] L. Govaert, P. Timmermans, W. Brekelmans. The influence of intrinsic strain softening on strain localization in polycarbonate: modeling and experimental validation[J]. *Journal of Engineering Materials and Technology*. 2000, 122(2): 177-185
- [32] H. Van Melick, L. Govaert, B. Raas, W. Nauta, H. Meijer. Kinetics of ageing and re-embrittlement of mechanically rejuvenated polystyrene[J]. *Polymer*. 2003, 44(4): 1171-1179
- [33] H.-N. Lee, M. Ediger. Mechanical rejuvenation in poly (methyl methacrylate) glasses? Molecular mobility after deformation[J]. *Macromolecules*. 2010, 43(13): 5863-5873
- [34] L. Govaert, H. Van Melick, H. Meijer. Temporary toughening of polystyrene through mechanical pre-conditioning[J]. *Polymer*. 2001, 42(3): 1271-1274
- [35] A. Mahendrasingam, D. Blundell, C. Martin, W. Fuller, D. MacKerron, J. Harvie, R. Oldman, C. Riekel. Influence of temperature and chain orientation on the crystallization of poly (ethylene terephthalate) during fast drawing[J]. *Polymer*. 2000, 41(21): 7803-7814
- [36] K. Okada, T. Higashioji, T. Nakagawa, H. Uchida, K. Takahashi, R. Inoue, K. Nishida, T. Kanaya. Structural analysis of poly (ethylene terephthalate) during uniaxial drawing above the glass transition temperature[J]. *Polymer journal*. 2013, 45(1): 50-56
- [37] D. Kawakami, S. Ran, C. Burger, C. Avila-Orta, I. Sics, B. Chu, B.S. Hsiao, T. Kikutani. Superstructure evolution in poly (ethylene terephthalate) during uniaxial deformation above glass transition temperature[J]. *Macromolecules*. 2006, 39(8): 2909-2920
- [38] D. Kawakami, S. Ran, C. Burger, B. Fu, I. Sics, B. Chu, B.S. Hsiao. Mechanism of structural formation by uniaxial deformation in amorphous poly (ethylene terephthalate) above the glass temperature[J]. *Macromolecules*. 2003, 36(25): 9275-9280
- [39] K. Cui, L. Meng, N. Tian, W. Zhou, Y. Liu, Z. Wang, J. He, L. Li. Self-acceleration of nucleation and formation of shish in extension-induced crystallization with strain beyond fracture[J]. *Macromolecules*. 2012, 45(13): 5477-5486
- [40] G. Kumaraswamy, J.A. Kornfield, F. Yeh, B.S. Hsiao. Shear-enhanced crystallization in

isotactic polypropylene. 3. Evidence for a kinetic pathway to nucleation[J]. *Macromolecules*. 2002, 35(5): 1762-1769

[41] M.K. Hassan, M. Cakmak. Strain-Induced Crystallization during Relaxation Following Biaxial Stretching of PET Films: A Real-Time Mechano-Optical Study[J]. *Macromolecules*. 2015, 48(13): 4657-4668

[42] M. Vigny, J. Tassin, G. Lorentz. Study of the molecular structure of PET films obtained by an inverse stretching process Part 2: crystalline reorganization during longitudinal drawing[J]. *Polymer*. 1999, 40(2): 397-406

此页不缺内容

第4章 聚乙烯醇薄膜水中拉伸诱导纤维化机理

4.1 引言

聚乙烯醇 (PVA) 作为一种重要的高分子材料, 被广泛应用于纤维、生物材料和偏光器。^[1-3]由于 PVA 含有氢键并且高温易降解的特性, PVA 的加工通常需要添加增塑剂, 其中水因其低成本、无污染的特点, 是首选增塑剂。^[4, 5]作为平板显示的偏光膜是 PVA 最具代表性且十分重要的应用。随着近几年液晶显示的高速发展, 偏光膜的需求也急剧增加。^[3]目前 PVA 是偏光膜应用最多的材料, 其二向色性主要来源于一维排列的 PVA-碘 (PVA-I) 复合体。^[6-11]这种偏光膜主要是通过在水中溶胀并拉伸 PVA 基膜, 随后浸没在碘化钾和硼酸溶液中形成一维排列的 PVA-I 复合体, 或者直接通过在碘化钾和硼酸溶液中溶胀、拉伸。^[12, 13]在加工过程中, 拉伸会诱导取向 PVA 纳米纤维结构的产生。通过改变加工参数 (溶胀时间、温度及拉伸比等^[14, 15]) 可调整纳米纤维内部结构 (片晶长周期和取向度^[16]) 及纳米纤维间的结构 (含量、纳米纤维结构的周期和规整性^[14, 17]), 并最终决定 PVA-I 偏光膜的二向色性。

PVA 薄膜水中溶胀是一种典型的水凝胶体系, 具有片晶-无定形纳米层状结构。^[12, 18, 19]基于离线的小角和宽角 X 射线散射技术 (SAXS、WAXS), Miyazaki 发现水中拉伸 PVA 可诱导纳米纤维结构的生成, 在这一过程中片晶被破坏, 纳米纤维内分子链在大拉伸比下被充分的拉伸。由于结晶度随拉伸比呈下降趋势, 该工作认为拉伸过程并未发生拉伸诱导结晶。^[12]在这之后, Miyazaki 利用同步辐射 SAXS 和 WAXS 技术, 在线研究了 PVA 在水中拉伸的结构演化。^[18, 20]基于结构演化的特征, 他们在应变空间内定义了三个形变区间: 区间 I ($\epsilon < 0.70$), 样品发生线性形变, 片晶沿拉伸方向取向; 区间 II ($0.70 < \epsilon < 1.80$), 进入平台区, 片晶被破坏, 无定形分子链发生松弛; 区间 III ($\epsilon > 1.80$) 应变硬化发生, 片晶转变为纳米纤维, 纤维间无定形分子链被高度拉伸。此外, 结晶度在区间 I 和 II 发生降低, 而在 III 发生增加, 说明了在纤维间无定形发生了拉伸诱导结晶, 这点和 iPP、PE 在熔点温度附近发生的流动场诱导结晶相似。^[21-24]以上这些研究均集中在纳米纤维结构的形成及纤维内部的结构, 对于纤维之间的结构演化如纤维之间的距离以及纤维规整度等鲜有研究, 而由于偏光性能来源于取向的 PVA-I 复合的纳米纤维结构, 这些鲜有研究的结构却是决定偏光性能的重要因素。

由于片晶到纤维的结构转变受分子链和晶体动力学的强烈影响, 除应力外,

温度也是控制 PVA 水中拉伸诱导结构演化的重要因素。^[4, 25-28]此外, 在水中拉伸 PVA 薄膜还可能发生溶解和重结晶, 这些同样会受到温度的影响。Surya 等人^[29]发现 PVA 晶体在 25 °C 的水中开始发生溶解, 当水的温度从 25 °C 提高到 45 °C 时会进一步降低结晶度及片晶厚度的分布。Miyazaki 在线 WAXS 实验同样证明了 PVA 在水中溶胀过程中结晶度的降低。在 60 °C 时, 薄膜在应变硬化现象出现之前即发生了断裂, 说明晶体作为物理缠结点^[30, 31]对薄膜的形变行为起着至关重要的作用。^[18]虽然一些研究者集中于温度对纤维内部结构的影响, 其对纤维间结构的影响(如纤维间距及纳米纤维规整度)却研究甚少。本工作将对此进行详细研究。

考虑到纤维间结构对偏光性能的重要作用, 我们将采用在线同步辐射 SAXS 和 WAXS 来研究 PVA 在不同温度水中拉伸诱导的结构演化(包含纤维间及纤维内部结构)。根据力学行为和结构演化, PVA 薄膜在水中的形变过程可以在应变空间定义为四个区域。在区间 II 发生了拉伸诱导的片晶到纳米纤维晶的转变, 区间 III 所形成的高浓度纳米纤维结构导致纳米纤维周期性的形成, 且纤维间隙只有 14-18 nm。在区间 IV 继续拉伸甚至可以将间隙降低至 10 nm。升高温度会提高纤维的间隙以及纤维排列的规整度, 从而有可能提高偏光膜结构及光学性能的均匀性。本工作也将会帮助理解在 KI/I₂ 溶液中单轴 PVA 薄膜的结构演化行为。

4.2 实验部分

4.2.1 原料参数

实验所用样品为商业 PVA 基膜, 样品厚度为 80 μm。利用凝胶渗透色谱测得数均分子量及重均分子量分别为 60 kg/mol 和 120 kg/mol, 多分散度为 2.0。皂化度为 99 mol%。利用差示扫描量热法(DSC, 美国 TA 公司 Q2000)进行热分析, 升温速度和降温速度均为 10 °C/min, 得到样品的玻璃化转变温度为 58.2 °C, 熔点为 204.5 °C。样品在进行热分析之前, 均在 55 °C 的真空烘箱中干燥 24 小时以去除样品中残留的水。通过计算熔融峰面积, 得到样品熔融所需的热量为 42.1 J/g。根据 100%结晶的 PVA 样品熔融所需的热量 138.6 J/g, 计算出样品的初始结晶度为 30.4%。利用核磁共振氢谱测得样品的立构规整度($mm = 0.20$, $mr = 0.51$, $rr = 0.29$)。^[32, 33]

4.2.2 薄膜拉伸

在对样品拉伸之前, 样品分别在 0, 24 和 40 °C 的水中溶胀了 30, 20 和 20 min 以达到溶胀平衡状态。溶胀平衡所需的时间通过称重测得, 当在 0, 24 和 40 °C 的水中分别溶胀 30, 20 和 20 min 后, 样品质量不再发生变化。



图 4.1. 自制带水槽的薄膜拉伸装置示意图

实验室自制的带水槽的薄膜拉伸装置可以实现样品在水中的拉伸, 其装置示意图如图 4.1 所示。水槽沿 X 射线入射方向的宽度设计为 3 mm, 目的是为了减少水对 X 射线的吸收。为了增加拉伸过程样品的散射强度, 将样品叠成 8 层, 最终所得样品的长, 宽, 厚分别为 50, 10 和 0.64 mm。样品被固定在夹具上, 并以 0.2 mm/s 的形变速度进行拉伸。在拉伸过程中, 力学传感器可记录实时的力学信息。水槽外壁设有 8 片加热片, 实现水槽中水的加热 (如图 4.1 所示)。因此通过冰块、加热片以及温度探头的使用, 样品的拉伸温度可设置为 0 到 60 °C。本工作中, 样品的拉伸温度分布设置为 0, 24 和 40 °C。

4.2.3 X 射线散射

本工作通过在上海同步辐射光源 BL16B 线站进行 SAXS 和 WAXS 实验, 获得了 PVA 水中拉伸过程的结构和形态演化过程。为减少水对 X 射线的吸收, X 射线的波长设置为 0.103 nm (在 0.124 nm 波长下, X 射线的透过率为 20.2%; 在 0.103 nm 波长下, X 射线的透过率为 38.7%)。SAXS 和 WAXS 测试所用探测器均为二维 Mar165 CCD。该探测器共计 2048 × 2048 像素, 像素点的大小则为 80 μm, 样品距探测器距离分别为 1990.0 mm 和 186.5 mm。时间分辨采集时间均为 20 s, 其中曝光时间为 15 s。所有的二维散射图像用 Fit2D 软件进行处理及分析。

所有的 WAXS 和 SAXS 数据首先进行散射背地 (水和空气) 的扣除。然后对 2D SAXS 散射图进行如图 4.3 所示的扇形积分, 得到散射强度和散射矢量 q 的关系:

$$q = \frac{4\pi\sin\theta}{\lambda} \quad (4.1),$$

其中 q 为散射矢量, 2θ 是散射角, λ 是波长。为了获得片晶长周期和纤维间距离, 实验采用了不同的形状因子进行强度校正。考虑纳米纤维为长圆柱形, 其形状因子为 $1/q$, 用 Iq 来研究纳米纤维结构的周期; 考虑片晶为圆盘形状, 用 Iq^2 来跟踪片晶长周期的变化。^[34]根据布拉格定律

$$L = \frac{2\pi}{q_{max}} \quad (4.2),$$

利用小角一维积分曲线峰位置 q_{max} 可分别计算得到片晶长周期及纤维间隙。

根据 2D WAXD 图, 我们同样可以通过积分得到一维积分曲线图, 自变量为衍射角 2θ 。对这一维积分曲线进行分峰拟合, 利用下面公式可计算得到结晶度 (χ_c):

$$\chi_c = \frac{\sum A_c}{\sum A_c + \sum A_a} \times 100\% \quad (4.3),$$

其中 A_c 、 A_a 代表积分曲线中晶区和非晶区对应散射峰的面积。此外, 为了研究拉伸诱导的晶体取向, 也积分获得了 (101/10 $\bar{1}$) 晶面的方位角积分曲线。

4.3 实验结果

4.3.1 应力应变行为

图 4.2 (a) 是 PVA 在 24°C 下水中拉伸的力学曲线(σ - ε 曲线), 及其一阶微分曲线($d\sigma/d\varepsilon$ 曲线), 用来表示拉伸过程中模量的变化, 协助力学曲线分区的确定。应力应变曲线类似于交联橡胶的力学曲线存在平台区和应变硬化区。结合 σ - ε 和 $d\sigma/d\varepsilon$ - ε 曲线, 初步将力学行为在应变空间内划分为了四个区域。区间 I($\varepsilon < 0.70$, ε_{P-0}), 应力快速增加, 同时一阶微分逐渐降低; 区间 II($0.70 < \varepsilon < 0.98$, ε_{P-e}), 应力及 $d\sigma/d\varepsilon$ 均保持几乎不换, 该区被定义为平台区; 区间 III($0.98 < \varepsilon < 2.01$, ε_H), 应力及 $d\sigma/d\varepsilon$ 均逐渐增加, 并在区间 IV ($\varepsilon > 2.01$) 发生快速上升, 最终在 3.20 应变时, 达到最终的应力值 10.2 MPa。薄膜由于拉伸装置及应变不足, 并未在拉伸终止时发生断裂。

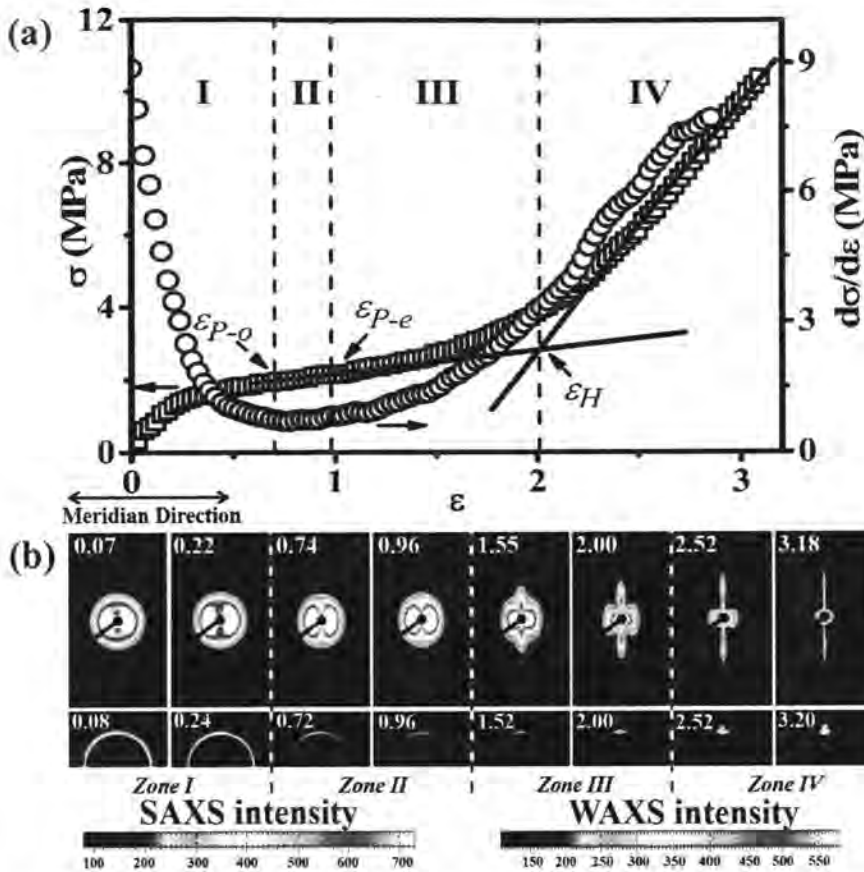


图 4.2. (a) 在 24°C 拉伸的应力应变曲线 (正方形符号) 及其一阶微分曲线 (圆形符号); (b) 拉伸过程中同步采集的代表性小角及宽角二维散射图。

图 4.2 (b) 展示了 PVA 薄膜在 24°C 下拉伸过程中同步采集的代表性的小角和宽角二维散射图。图中水平方向 (拉伸方向) 定义为子午线方向。在拉伸刚开始时, PVA 薄膜的二维宽角散射图可清楚地看到 $(101/10\bar{1})$ 和 200 晶面衍射信号。同时二维小角散射图表现为沿子午线方向取向的散射极大值, 代表取向的周期性片晶信号。需要注意的是, 拉伸初期取向的周期性片晶信号来自于初始样品在流延加工过程中受到的拉伸作用。在区间 I, 小角的散射极大值进一步向子午线方向集中, 同时宽角也表现出取向的晶体衍射信号。随着区间 II 至区间 IV 应变的增大, 在 beamstop 附近出现了沿赤道线方向的两个 streak 信号。此 streak 信号被认为是由片晶转变的纳米纤维结构的信号, 而并非空洞信号。^[20] 伴随着 streak 信号的出现, 宽角晶体衍射信号进一步向赤道线方向集中, 代表着高取向晶体的出现, 这点与纳米纤维结构的产生十分同步。有趣的是, 在样品 streak 信号上, 似乎存在散射极大值, 这表示纳米纤维结构以几乎相等的纤

维间隙进行周期排列。为了得到更多的结构定量信息，我们接下来对宽角及小角二维图进行了详细处理。

4.3.2 小角数据

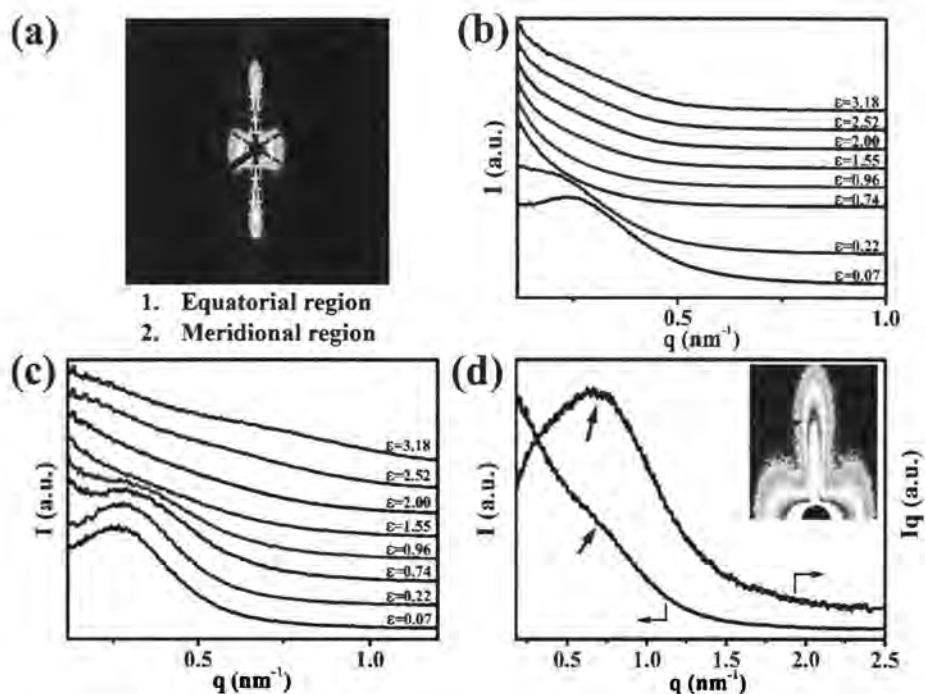


图 4.3. (a) 3.18 应变处的二维小角散射图；红色虚线代表所定义的子午线和赤道线区域的边界线。(b-c) 分别为 24°C 时子午线和赤道线方向的小角一维积分曲线；(d) 3.18 应变处沿赤道线方向的小角一维积分曲线(I - q 和 Iq - q 曲线)。

为了更好的观察小角二维图中的散射峰，图 4.3 (b-c) 分别给出了样品 24°C 拉伸过程中子午线和赤道线方向的小角一维积分曲线。赤道线和子午线区域的定义如图 4.3 (a) 所示。如图 4.3 (b) 所示，在 0.07 应变处，片晶散射峰出现在 0.3 nm^{-1} 处，并在区间 I 内，随着应变的增大持续向小 q 处移动。应变进入区间 II 后，散射峰又逐渐倒退回大 q 处。而在赤道方向如图 4.3 (c) 所示，初始片晶散射峰同样出现在 0.3 nm^{-1} 处，随着应变在区间 I 内逐渐增加，逐渐向大 q 处移动，并最终在应变 ε_{P-e} 消失（区间 III 起点）。

如之前提到的有趣现象：赤道线 streak 信号上存在散射极大值。图 4.3 (d) 单独放出了在应变 3.18 处的小角一维积分曲线。如图 4.3 (a) 所示赤道线区间

为赤道线方向附近很小的角度区间。黑色的曲线为 I - q 曲线，可以清晰地观察到在 0.63 nm^{-1} 处存在肩峰，代表着纤维间间隙为 10 nm 。考虑到纳米纤维结构为柱形信号，其形状因子为 $1/q$ ，我们通过将散射强度乘以 q 来对散射强度进行校正。^[34]蓝色的曲线为 Iq - q 曲线，明显地可以观察到散射峰的存在，证明拉伸确实诱导生成了周期性排列的纳米纤维结构。在碘溶液中拉伸 PVA 的实验，同样观察到了周期排列的纳米纤维结构，且由于 PVA 与 I 离子的络合反应，散射峰变得更加明显。

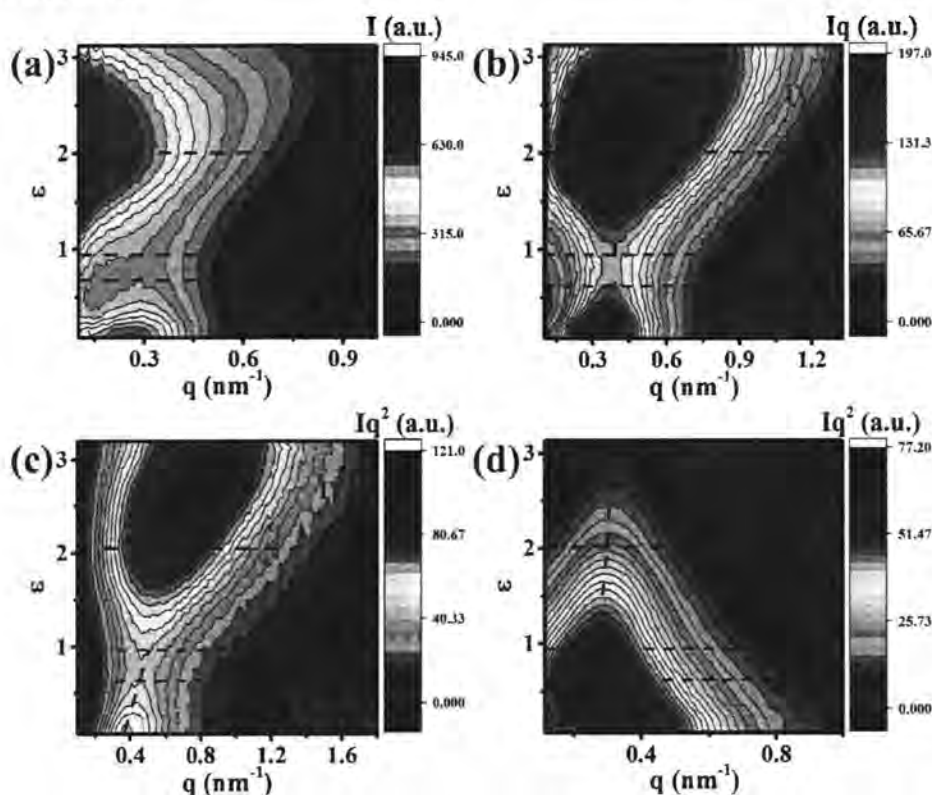


图 4.4. 24°C 赤道线 (a-c) 和子午线方向 (d) 小角一维积分曲线等高线图，X、Y 轴分别代表散射矢量 (q) 和应变 (ε)，颜色分别代表散射强度 I 、 Iq 和 Iq^2 。

为了详细地说明纳米纤维结构形成及周期排列纳米纤维结构出现的起始应变，图 4.4 (a) 和 (b) 给出了 24°C 时赤道线方向小角一维积分曲线等高线图。如图 4.4 (a) 所示，beamstop 附近强度在 0.70 应变处开始增加，对应于小角二维图中 streak 信号的出现，代表着纳米纤维结构的形成。有趣的是，此起始应变恰好对应于应力应变曲线区间 I 和 II 的边界应变 (ε_{P-0})，如图中黑色虚线所示。注意图 4.4 中所有的黑色虚线均为应力应变曲线不同区间的分界线。为了得到纳

米纤维结构周期排列的起始应变，图 4.4 (b) 给出了 $Iq-q$ 的等高线图以增强周期排列纳米纤维结构的散射峰信号。从此图，发现纳米纤维结构在 0.98 应变处开始周期排列，恰好对应区间 II 和 III 的边界处 (ε_{p-e})。在区间 III，随着应变的增加，纳米纤维的散射峰信号逐渐增强，并逐渐向大 q 处移动，如图 4.4 (b) 中蓝色虚线所示。当应变到达区间 IV 时，散射强度逐渐减弱且峰位置继续加速向大 q 处移动，代表纤维间隙的大幅度降小。

为了跟踪片晶周期的变化，图 4.4 (c) 和 (d) 给出了赤道线和子午线方向 Lorentz 修正的一维积分曲线 (Iq^2-q)。^[34] 需要注意，图 4.4 (c) 中只有区间 I 和 II 的散射极大值来自于法线沿赤道线方向的片晶，并且由于剪切的作用，向大 q 处移动。而图 4.4 (d) 四个应变区间中的散射极大值均来自于片晶，且随应变增加，其峰位置在区间 I 逐渐向低 q 处移动，在区间 II 逐渐向大 q 处移动，表示片晶长周期在拉伸过程中呈非单调的演化规律 (如图 4.4 (c) 和 (d) 中蓝色虚线所示)。

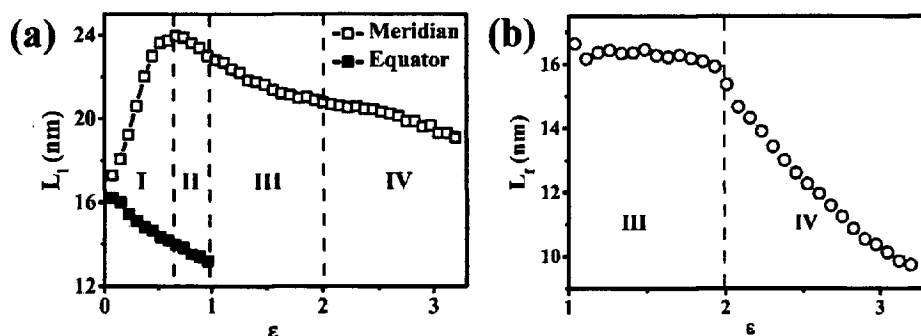


图 4.5. (a) 子午线和赤道线方向片晶长周期与应变的关系; (b) 纳米纤维周期与应变的关系。

根据图 4.4 散射峰位置及布拉格定律 (公式 (4.2))，分析了 24 °C 水中拉伸过程中，片晶长周期及纤维周期的演化规律，如图 4.5 (a) 和 (b) 所示。拉伸诱导的子午线和赤道线片晶长周期 (L_m , L_e) 及纤维周期 (L_f) 的演化在四个应变区间中呈现出不同的特征。如图 4.5 (a) 所示， L_m 在区间 I 随应变的增大而增加，并在区间 I 和 II 的边界处达到最大值 (24.0 nm)。随后随着应变的继续增加，呈现持续减小的趋势。而 L_e 在区间 I 逐渐减小，并在区间 II 与 III 交界处消失。在区间 I， L_m , L_e 随应变的增加而增加、减小主要来源于分别作用在片晶两个方向的拉伸和剪切作用。另一方面，虽然纳米纤维结构在区间 II 就已经出现，但周期排列的纤维结构要在应变达到区间 III 后才能产生并出现清晰的散射峰信号。如图 4.5 (b) 所示，在区间 III 刚开始时，平均的纳米纤维周期为 16.6 nm，并在区间 III 内一直保持不变。随着应变到达应变硬化区 (区间 IV)， L_f 快速从

15.9 nm 降到 9.7 nm (应变 3.2)。考虑到溶胀比为 50 % 及纤维周期为 10 nm, 拉伸诱导出的纳米纤维的直径在最大应变 (3.2) 处应小于 10 nm。此外, 我们猜想这种平行且周期排列的纳米纤维结构可能对应用产品如偏振片, 生物材料及纤维材料等的光学性能及力学性能的提高有重要的作用。[2, 35]

4.3.3 宽角衍射研究

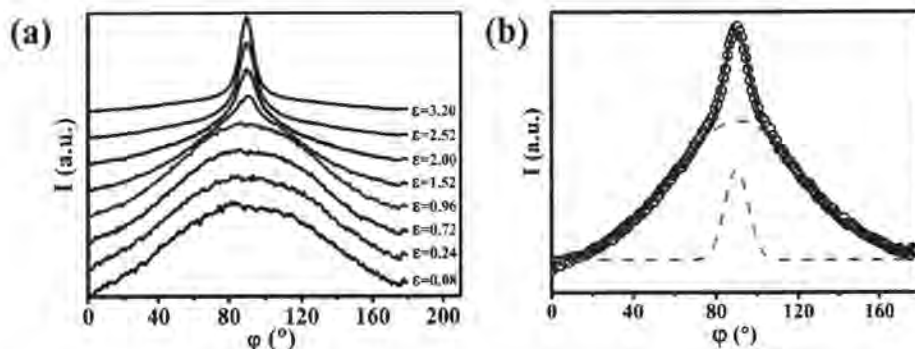


图 4.6. (a) 24 °C 时宽角方位角积分曲线, 其中 φ 代表方位角, 0° 表示子午线方向;
(b) 方位角积分曲线分峰拟合示例, 点代表实验数据, 线代表最佳的拟合曲线。

如宽角二维图所示, 拉伸导致晶体衍射峰向赤道线方向集中, 代表高度取向晶体的形成, 且其分子链平行于拉伸方向。为了跟踪拉伸诱导的晶体取向, 积分获得了不同应变处的 $101/10\bar{1}$ 方位角积分曲线, 如图 4.6 (a) 所示, 其中 0° 表示子午线方向。在拉伸到达区间 III 之前, 方位角积分曲线只表现为一个宽峰 (90°)。而当应变达到区间 III 时, 在宽峰上可以明显的观察到一个尖峰, 如图 4.6 (b) 所示。双峰的存在代表着取向 PVA 晶体并不是均匀的。由于小角信号中纤维周期信号同样在该应变出现, 尖峰所代表的高度取向晶体应来源于平行周期排列的纤维结构。不幸的是, 由于两个峰出现在同一峰位处且他们的峰强和峰宽在拉伸过程中同步变化, 通过分峰拟合获得取向纤维结构的含量变得十分困难。

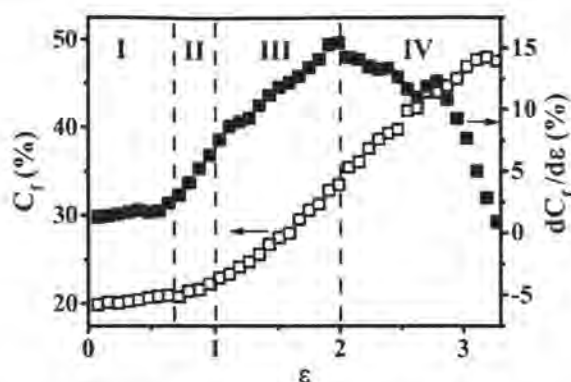


图 4.7. 高度取向晶体的相对含量 (C_f , 空心符号) 及其一阶微分曲线 ($dC_f/d\varepsilon$, 实心符号)。其中 C_f 定义为从 75° 到 105° 的强度与 0° 到 180° 总强度的比值。

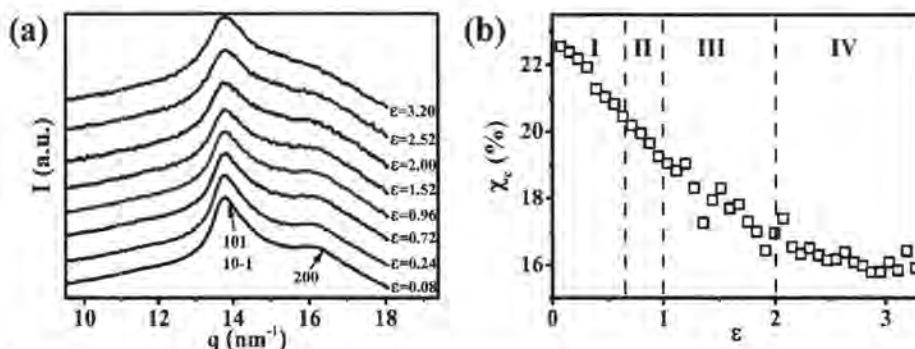


图 4.8. (a) 24°C 下水中拉伸过程的宽角一维积分曲线; (b) 24°C 下结晶度随应变的演化。

为了获得取向纳米纤维结构含量的半定量数据同时避开分峰拟合的困难, 定义相对含量 C_f 为从方位角 75° 到 105° 的衍射强度与 0° 到 180° 总强度的比值。通过这种方法, 得到了如图 4.7 所示的纳米纤维的相对含量。当应变到达区间 II 时, C_f 快速上升, 随后随应变单调增加, 并未在区间边界表现出明显的观点。然而, 代表纳米纤维结构增加速度的一阶微分曲线给出了 4 个区间分区的明显证据。当应变达到区间 II 时, 一阶微分出现拐点, 并在区间 III 和 IV 的边界出现了从增加到减小的转变。这代表着纳米纤维结构在区间 II 即已出现, 并且增加速度持续增加直至区间 III 的终点。继续增加应变到 IV 区, 纳米纤维的相对含量虽持续增加但增长速度逐渐降低。

为了研究拉伸过程结晶度的变化, 本部分从宽角二维图积分获得了不同应变处的一维积分曲线, 如图 4.8 (a) 所示, 可以明显观察到两个晶面衍射峰

(101/10 $\bar{1}$ 和 200)。^[36, 37]通过分峰拟合, 利用公式 (4.3) 计算获得了结晶度数据, 如图 4.8 (b) 所示。在拉伸之前, 通过 WAXS 计算的薄膜初始结晶度为 22.3%, 小于 DSC 测得的结晶度 (30.4%)。这种区别可能来自于薄膜溶胀过程中不稳定晶体的溶解。结晶度在拉伸过程表现出单调下降的趋势 (22.3% - 15.9%), 只在区间 III 和 IV 的边界处出现了明显的拐点, 而在区间 I, II 和 III 结晶度以每个应变 3% 的速度线性降低。这里区间 I 结晶度的降低与该区间 $d\sigma/d\varepsilon$ 的下降有很好的关联性, 而区间 II 至 IV 中 $d\sigma/d\varepsilon$ 的上升趋势可能由于纳米纤维对材料的增强效果。

4.3.4 温度影响

为了研究温度对力学行为的影响, 利用同步辐射 SAXS 和 WAXS 技术研究了 0 至 40°C PVPA 薄膜水中拉伸过程的结构演化行为。图 4.9 (a-d) 和图 4.10 (a-d) 分别列出了 0°C 和 40°C 下小角子午线方向和赤道线方向的一维积分云图。除了 I - q 曲线, 考虑到片晶和纤维晶 Lorentz 修正因子的不同, Iq^2 - q 和 Iq - q 曲线也表示在了图中。按照 24°C 的处理方法, 将力学行为分为四个区, 如图中黑色虚线所示。

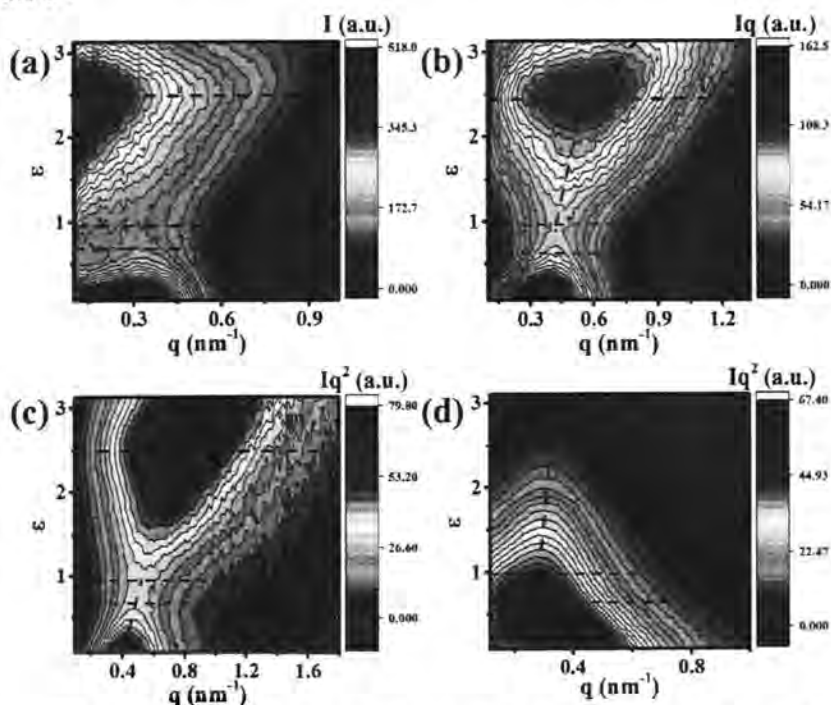


图 4.9. 0°C 赤道线 (a-c) 和子午线方向 (d) 小角一维积分曲线等高线图, X、Y 轴分别代表散射矢量 (q) 和应变 (ε), 颜色代表散射强度 I 、 Iq 和 Iq^2 。

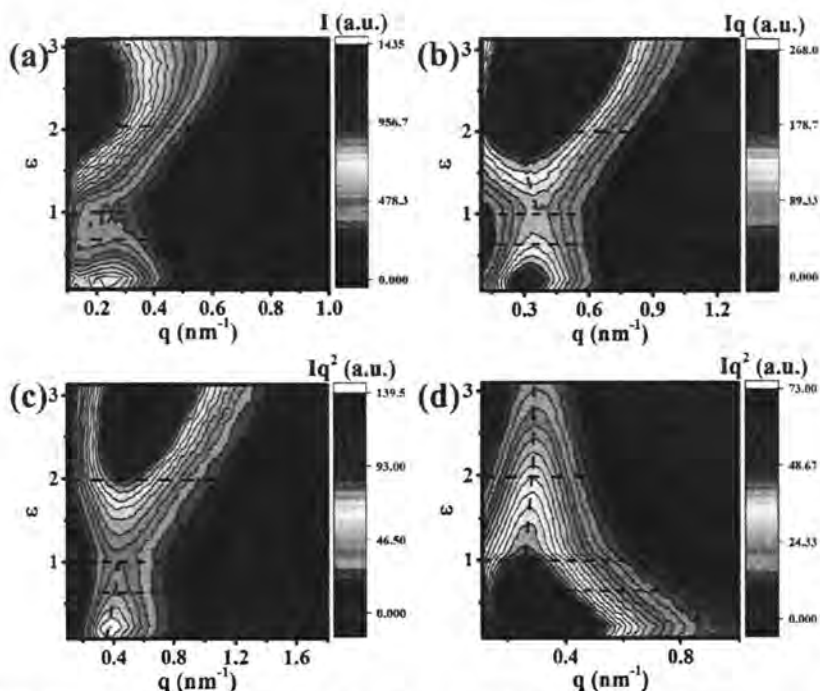


图 4.10. 40 °C 赤道线 (a-c) 和子午线方向 (d) 小角一维积分曲线等高线图, X、Y 轴分别代表散射矢量 (q) 和应变 (ε), 颜色代表散射强度 I 、 Iq 和 Iq^2 。

纳米纤维开始形成和开始周期排列的应变分别为区间 I 和 II, II 和 III 的边界, 温度对其影响很小。此外, 用蓝色的虚线标注除了散射极大值随应变的变化, 如图 4.9 和 4.10 所示。和 24 °C 一样的, 在区间 I, 沿子午线方向的片晶散射极大值移向小 q 处, 随后在进入区间 II 后, 又转向大 q (0 °C, 图 4.9 (d); 40 °C, 图 4.10 (d))。而沿赤道线方向取向的片晶散射极大值在区间 I, 由于剪切力的影响, 逐渐向高 q 值处移动。这些结果显示拉伸过程片晶长周期的演化似乎并不会受到温度的很大影响。而当比较图 4.9 (b) 和图 4.10 (b) 时, 发现代表纤维周期的散射峰峰位的演化会受温度的影响。0 °C 时, 散射峰位持续向高 q 值处移动, 并在区间 IV 加速移动; 40 °C 时, 散射峰位在区间 III 随应变逐渐向小 q 值处移动, 并在区间 IV 转向大 q 值。基于图 4.9 和图 4.10 标出的峰位, 计算了片晶长周期和纤维周期, 如图 4.11 所示。

为了定量比较不同温度下力学行为, 将应力-应变曲线, 结晶度, 片晶长周期, 纤维周期总结在了图 4.11。图 4.11 (a) 为 PVA 薄膜在不同温度下的应力应变曲线。采用图 4.2 (a) 相同的处理方法, 三条曲线以 ε_{P-0} , ε_{P-e} , ε_H 为界被定义为了四个不同的区间, 其中不同温度下区间 I 和 II, II 和 III 边界处的应变基本一致, 而区间 III 和 IV 的边界并不相同。此外, 由于不同温度下, 分子链活动能

力不同，温度降低导致了整个应变空间下应力的上升。[38]

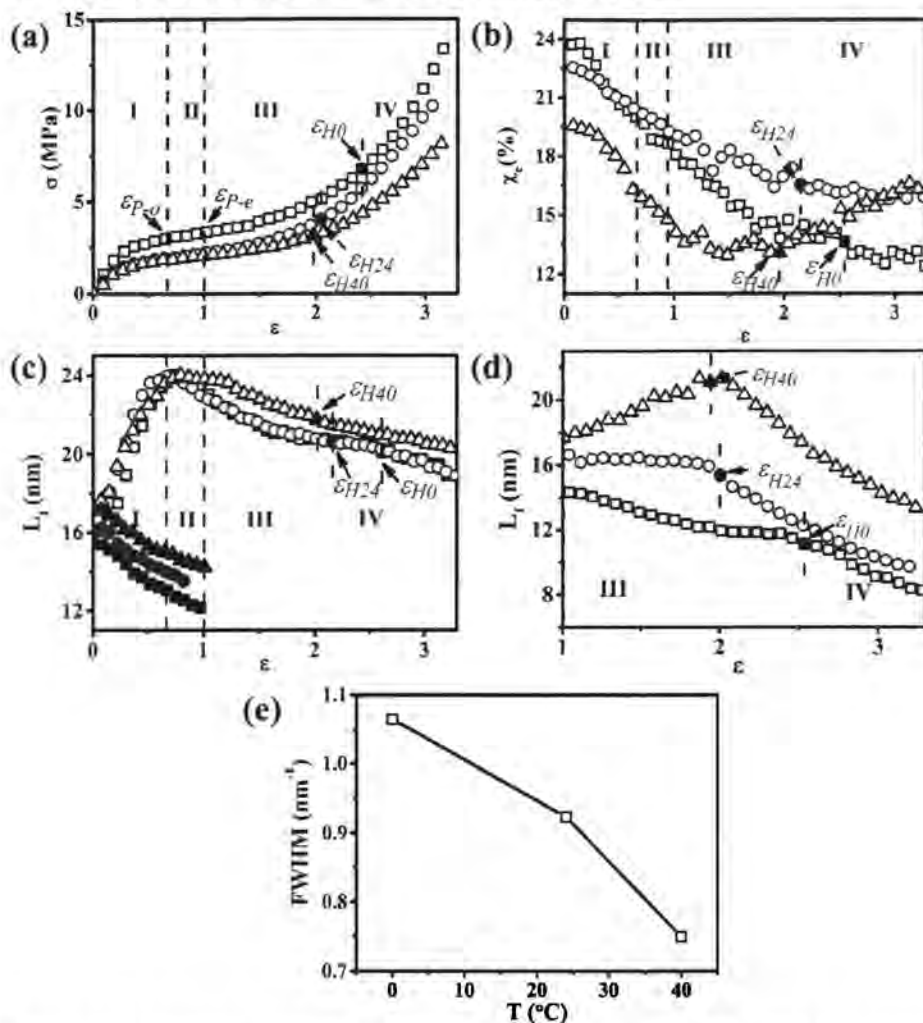


图 4.11. 0 °C (正方形), 24 °C (圆形) 和 40 °C (三角形): (a) 不同温度下 PVA 水中拉伸的应力应变曲线; (b) 不同温度下的结晶度随应变的演化行为; (c) 不同温度下, 子午线片晶长周期 (空心符号), 赤道线片晶长周期 (实心符号) 随应变的演化; (d) 不同温度下纳米纤维结构的周期随应变的演化; (e) 3.15 应变处小角散射峰半峰宽随温度的演化。图中 ϵ_{H0} , ϵ_{H24} 和 ϵ_{H40} 分布代表 0 °C, 24 °C 和 40 °C 应变硬化点

图 4.11 (b) 为不同温度下拉伸过程结晶度的变化曲线。0 °C 时, PVA 薄膜初始结晶度为 24.0 %, 远高于 40 °C 的初始结晶度 (19.5 %), 这表示高温确实导致了晶体的部分熔融或溶解。与 24 °C 下结晶度从 22.3 % 降至 17.5 % 相比, 在 0 °C 应变的施加, 导致了在区间 IV 之前, 结晶度快速降低至 13.5 %。另一方面, 40 °C 时虽然在区间 I 和 II 也出现结晶度的快速降低, 但是在区间 III 和 IV

却出现了拉伸诱导结晶，导致最终结晶度与 24 °C 相近且高于 0 °C。

子午线和赤道线方向片晶的长周期比较如图 4.11 (c) 所示，图中不同温度下长周期的演化几乎不存在区别。而纤维周期却受温度的影响，如图 4.11 (d) 所示。24 °C 时，纤维周期在区间 III 几乎不变，而由于应力和热涨落对结构演化不同的影响，在 40 °C 和 0 °C 的区间 III 分别呈现出上升和下降的变化趋势。在应变硬化区 IV，三个温度下纤维周期均随应变的增加而下降。

我们用纳米纤维结构的小角散射峰半峰宽 (FWHM) 表示纤维排列的规整程度。图 4.11 (e) 为 3.15 应变处小角散射峰半峰宽随温度的变化曲线。随着温度的升高，半峰宽迅速从 1.1 降至 0.8 nm⁻¹，这表示升高温度可以提高纤维排列的规整程度。

4.4 讨论部分

利用同步辐射 SAXS 和 WAXS 技术，本工作在线研究了不同温度下 PVA 在水中拉伸过程的结构演化规律。与之前 Miyazaki 等其他人工工作相比，本工作不仅研究了纤维内部的结构更集中研究了纤维间结构的演化。在 Miyazaki 的工作中，他们成功的解释了拉伸过程中片晶和纳米纤维结构的结构演化，并指出赤道线方向 streak 信号上的尖峰来源于纳米纤维结构的周期排列。然而，周期排列的纳米纤维结构及他们间隙的定量研究并未开展，例如纳米纤维开始周期排列的起始应变，不同区间内纤维间隙的演化规律，周期排列纳米纤维结构的含量及其规整度等。这些结构对决定偏光性能具有十分重要的作用。本工作将对此进行深入的定量研究来填补这一研究空隙。

基于以上的研究，本部分发现了一些有趣的现象：(i) 拉伸诱导了纳米纤维结构的形成，且纳米纤维结构排列具有周期性，纤维间隙为 10 nm；(ii) 施加拉伸立刻导致了熔融的发生并伴随结晶度的降低，只在 40 °C 时在区间 IV 发生了熔融重结晶；(iii) 升高温度可提高纳米纤维结构排列的规整度，并提高了纳米纤维间隙 L_f ；(iv) 在所有的温度区间，非线性力学行为与结构演化行为的相关性很好，并可划分为四个特点不同的区间。为了方便讨论，在图 4.12 列出了 PVA 水中拉伸过程结构演化的模型图，并根据力学和结构演化行为划分为了四个区间。此模型图不仅可以显示纳米纤维结构内部的结构演化，同时还可揭示纳米纤维间的结构演化规律，这是 Miyazaki 模型所不能反映的。^[18]

在区间 I，拉伸导致了结晶度的降低，片晶长周期的增加，并伴随 do/de 值的持续降低（如图 4.2 (a) 和 4.8 所示）。这些结构说明在区间 I 发生了拉伸诱导熔融或溶解，这和拉伸半结晶聚合物时所观察到的情况不同。对于半结晶聚合物，在屈服发生之前，普遍存在线性弹性阶段，并在此阶段结晶度及 do/de

均保持几乎不变。^[39]由于水的存在，水中拉伸 PVA 薄膜却类似于半结晶聚合物在熔点附近的拉伸行为，因应力的存在，熔融很容易被触发，从而发生类似于橡胶拉伸的力学行为。^[4,40]

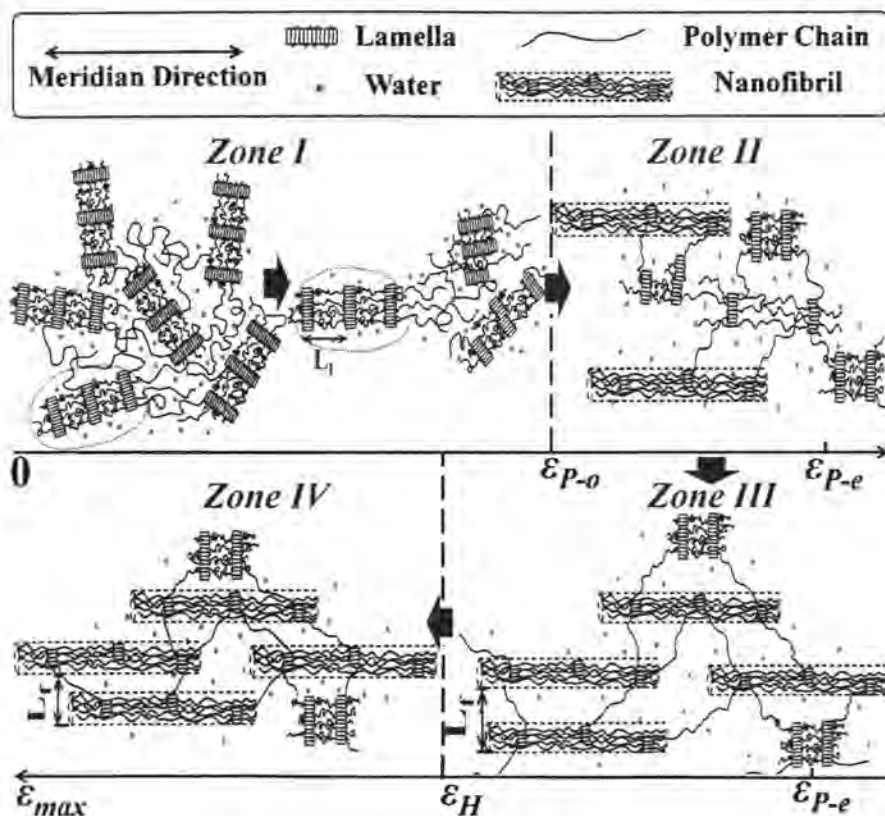


图 4.12. PVA 薄膜水中拉伸过程的结构演化模型图

区间 II 被定义为应力平台区及纳米纤维结构的形成区间（如图 4.3, 4.9 和 4.10 所示）。在此区间 $d\sigma/de$ 逐渐停止下降并保持不变（如图 4.2 (a)）。此外，子午线方向的片晶长周期 (L_m) 演化也发生了急剧的转变：在区间 I 和 II 的边界，从上升趋势变为下降趋势（如图 4.5 和 4.11）。由于在区间 I 发生了拉伸诱导熔融，区间 II 的实验结果说明片晶-纳米纤维结构的转变并不是一个直接的转变过程而是一个熔融-重构过程。纳米纤维结构的形成增强了 PVA 薄膜，减缓了 $d\sigma/de$ 的下降趋势。纳米纤维结构的增强效应部分地释放了施加在片晶上的应力，导致了子午线方向片晶长周期的减小。^[1,41-43]这里由于在纳米纤维结构形成前后，结晶度的下降趋势几乎保持不变，我们用重构而非重结晶来形容水中纳米纤维结构的形成。根据结晶度的演化，纳米纤维结构并不应该具有晶体的有序性或高结晶度的半结晶结构。然而，小角 streak 信号电子密度差及其相对稳定的

特征说明这些纳米纤维结构具有局部有序性，可能是由 PVA 的强氢键作用所导致的。^[44, 45]

继续施加应力到区间 III（弱应变硬化区），伴随着赤道线方向 SAXS 信号峰的出现（图 4.3（d）和图 4.4（b）），纳米纤维结构开始周期排列，这是影响偏振片光学性能的重要因素。Miyazaki 也发现了赤道线方向 streak 信号上的散射峰，并认为其来源于纳米纤维结构的纤维间隙而非纳米空洞或裂缝。^[20]然而，他们并未对周期排列的纳米纤维结构及它们间的间隙进行详细研究。当纳米纤维结构的含量达到一定程度时，形成一个平均的纤维间隙看起来似乎很自然。超乎预期的是，纤维间隙仅有 16 nm，说明纤维间隙间除了水没有其他任何结构。也就是说，几乎初期所有的片晶结构均转化为了纳米纤维结构。

在应变硬化区区间 IV，纤维间隙 L_f 在三个温度下均持续降低。在这一区间，几乎所有的片晶簇都已经转变为纳米纤维，分子链高度取向。 L_f 的降低主要来源于拉伸力诱导的压缩效应，其与渗透压相互抵消，将水从纤维间隙中排出。^[46]这个机理与动态非对称系统流动场诱导相分离中的应力-浓度耦合作用相一致。

由于结构演化主要由外界应力所控制，温度对力学行为及片晶长周期的影响相对较弱。然而，由于温度可以提高分子链运动能力，^[47-49]破坏氢键^[4, 44, 50, 51]并导致熔融，^[18]所以高温下局部的 PVA 晶体发生熔融。升高温度，所有应变下的 L_f 也相应提高。如果将纳米纤维结构的形成看为拉伸诱导的成核和生长过程，根据经典成核理论，升高温度需要更高的临界核尺寸。^[52]此外，通过对比纳米纤维 SAXS 峰的 FWHM（图 4.11（e）），发现升高温度也提高了你们纤维结构排列的规整度。这可能由于拉伸导致的应力和温度导致的热起伏在其中扮演的角色不同。应力为非平衡作用导致结构演化不均匀，而热起伏平滑了外力的非均匀性，使得结构演化变得更加均匀，纳米纤维结构排列更加规整。此外，在 40 °C 的应变硬化区发生了拉伸诱导的重结晶过程，对稳定纳米纤维结构也起着重要的作用。因此，PVA 偏光膜的工业生产中，温度是一个需要重视的加工参数，特别是提高偏光膜的结构和光学性能的均匀性。

4.5 小结

采用同步辐射 SAXS 和 WAXS 技术，本工作研究了 PVA 在不同温度水中拉伸诱导的结构演化过程（包含纤维间及纤维内部结构）。根据力学行为和结构演化行为，PVA 薄膜在水中的拉伸过程可以在应变空间定义为四个区域，分别以平台区的起点、终点、应变硬化点作为边界。在区间 I，PVA 结晶度随应变呈线性降低，并伴随 SAXS 信号强度及 $d\sigma/d\varepsilon$ 的降低，说明这是一个拉伸诱导的熔融过程。在应力平台区 II，SAXS 二维图中赤道线方向的 streak 信号出现，预示着

纳米纤维结构开始形成，并增强样品，减缓了 $d\sigma/d\varepsilon$ 的降低趋势。继续增加应变到区间 III，纳米纤维含量继续增加并最终规整排列，其平均纤维间隙为 14-18 nm。而当拉伸至应变硬化区 IV 时，纳米纤维间隙开始持续减小，这类似于拉伸诱导相分离过程中应力-浓度的耦合作用影响。此外，升高拉伸温度可增加纳米纤维间隙及纳米纤维排列的规整度，从而有可能提高偏光膜结构及光学性能的统一性。本工作也将帮助理解 PVA 薄膜在 KI/I_2 溶液中单轴拉伸过程中的结构演化行为（纤维化和络合反应）。

参考文献

- [1] L.E. Millon, M.-P. Nieh, J.L. Hutter, W. Wan. SANS characterization of an anisotropic poly (vinyl alcohol) hydrogel with vascular applications[J]. *Macromolecules*. 2007, 40(10): 3655-3662
- [2] T. Yano, Y. Higaki, D. Tao, D. Murakami, M. Kobayashi, N. Ohta, J.-i. Koike, M. Horigome, H. Masunaga, H. Ogawa. Orientation of poly (vinyl alcohol) nanofiber and crystallites in non-woven electrospun nanofiber mats under uniaxial stretching[J]. *Polymer*. 2012, 53(21): 4702-4708
- [3] T. Yosomiya, Y. Suzuki, R. Yosomiya. Polarization characteristics of poly (vinyl alcohol) films containing metal iodide[J]. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*. 1995, 230(1): 171-178
- [4] R. Hodge, T. Bastow, G. Edward, G. Simon, A. Hill. Free volume and the mechanism of plasticization in water-swollen poly (vinyl alcohol)[J]. *Macromolecules*. 1996, 29(25): 8137-8143
- [5] R. Hodge, G.H. Edward, G.P. Simon. Water absorption and states of water in semicrystalline poly (vinyl alcohol) films[J]. *Polymer*. 1996, 37(8): 1371-1376
- [6] Y. Tanizaki. The Degree of Polarization of Dichroic Polarizer of Polyvinyl Alcohol-Iodine in the Region of 240–1000 m μ [J]. *Bulletin Of The Chemical Society Of Japan*. 1957, 30(8): 935-936
- [7] E.J. Shin, W.S. Lyoo, Y.H. Lee. Polarizer effect and structure of iodinated before and after casting poly (vinyl alcohol) film[J]. *Journal Of Applied Polymer Science*. 2011, 120(1): 397-405
- [8] E.H. Land. Some aspects of the development of sheet polarizers[J]. *Journal Of The Optical Society Of America*. 1951, 41(12): 957-963
- [9] Y.S. Choi, K. Miyasaka. Structure of poly (vinyl alcohol)-iodine complex formed in the amorphous phase of poly (vinyl alcohol) films[J]. *Journal Of Applied Polymer Science*. 1993, 48(2): 313-317
- [10] M.H. Han, W.S. Lyoo. Preparation of syndiotacticity-rich high molecular weight poly (vinyl alcohol)/iodine polarizing film with high water resistance[J]. *Journal Of Applied Polymer Science*. 2010, 115(2): 917-922
- [11] K. Tashiro, H. Kitai, S.M. Saharin, A. Shimazu, T. Itou. Quantitative Crystal Structure Analysis of Poly (vinyl Alcohol)-Iodine Complexes on the Basis of 2D X-ray Diffraction, Raman Spectra, and Computer Simulation Techniques[J]. *Macromolecules*. 2015, 48(7): 2138-2148
- [12] T. Miyazaki, S. Katayama, E. Funai, Y. Tsuji, S. Sakurai. Role of adsorbed iodine into poly (vinyl alcohol) films drawn in KI/I₂ solution[J]. *Polymer*. 2005, 46(18): 7436-7442
- [13] T. Miyazaki, Y. Takeda, S. Akane, T. Itou, A. Hoshiko, K. En. Role of boric acid for a poly (vinyl alcohol) film as a cross-linking agent: Melting behaviors of the films with boric acid[J]. *Polymer*. 2010, 51(23): 5539-5549
- [14] H. Takamiya, Y. Tanahashi, T. Matsuyama, T. Tanigami, K. Yamaura, S. Matsuzawa. On the

- poly(vinyl alcohol)-iodine complexes[J]. *Journal Of Applied Polymer Science*. 1993, 50(10): 1807-1813
- [15] M.H. Han, J.K. Shin, K.I. Oh, Y.J. Lee, Y.S. Chung, Y.R. Lee, H.G. Choi, T.H. Oh, S.S. Han, S.K. Noh. Preparation of Recycled Poly (vinyl alcohol)(PVA)/Iodine Polarizing Film[J]. *Polymers & Polymer Composites*. 2010, 18(7): 391
- [16] G.H. Kim, K.J. Yoon. Preparation and properties of polarizing films for liquid crystal display prepared using iodine vapor[J]. *Fibers and Polymers*. 2013, 14(12): 1999-2005
- [17] E.J. Shin, W.S. Lyoo, Y.H. Lee. Effect of boric acid treatment method on the characteristics of poly (vinyl alcohol)/iodine polarizing film[J]. *Journal Of Applied Polymer Science*. 2012, 123(2): 672-681
- [18] T. Miyazaki, A. Hoshiko, M. Akasaka, M. Sakai, Y. Takeda, S. Sakurai. Structure model of a poly (vinyl alcohol) film uniaxially stretched in water and the role of crystallites on the stress-strain relationship[J]. *Macromolecules*. 2007, 40(23): 8277-8284
- [19] Y. Kojima, K.I. Furuhashi, K. Miyasaka. Sorption and permeation of iodine in water-swollen poly (vinyl alcohol) membranes and iodine complex formation[J]. *Journal Of Applied Polymer Science*. 1985, 30(4): 1617-1628
- [20] T. Miyazaki, A. Hoshiko, M. Akasaka, T. Shintani, S. Sakurai. SAXS studies on structural changes in a poly (vinyl alcohol) film during uniaxial stretching in water[J]. *Macromolecules*. 2006, 39(8): 2921-2929
- [21] L. Balzano, S. Rastogi, G.W. Peters. Crystallization and precursors during fast short-term shear[J]. *Macromolecules*. 2009, 42(6): 2088-2092
- [22] Z. Ma, L. Balzano, G. Portale, G.W. Peters. Flow induced crystallization in isotactic polypropylene during and after flow[J]. *Polymer*. 2014, 55(23): 6140-6151
- [23] K. Cui, L. Meng, N. Tian, W. Zhou, Y. Liu, Z. Wang, J. He, L. Li. Self-acceleration of nucleation and formation of shish in extension-induced crystallization with strain beyond fracture[J]. *Macromolecules*. 2012, 45(13): 5477-5486
- [24] G. Kumaraswamy, R.K. Verma, J.A. Kornfield, F. Yeh, B.S. Hsiao. Shear-enhanced crystallization in isotactic polypropylene. In-situ synchrotron SAXS and WAXD[J]. *Macromolecules*. 2004, 37(24): 9005-9017
- [25] N. Alberola, J.Y. Cavaille, J. Perez. Mechanical γ and β relaxations in polyethylene-II. Physical models of the mechanical γ relaxation in polyethylene[J]. *European Polymer Journal*. 1992, 28(8): 949-953
- [26] R. Popli, M. Glotin, L. Mandelkern, R.S. Benson. Dynamic mechanical studies of α and β relaxations of polyethylenes[J]. *Journal Of Polymer Science Part B-polymer Physics*. 1984, 22(3):

407-448

- [27] W.L. Wu, M. Shibayama, S. Roy, H. Kurokawa, L.D. Coyne, S. Nomura, R.S. Stein. Physical gels of aqueous poly (vinyl alcohol) solutions: a small-angle neutron-scattering study[J]. *Macromolecules*. 1990, 23(8): 2245-2251
- [28] G. Kumaraswamy, J.A. Kornfield, F. Yeh, B.S. Hsiao. Shear-enhanced crystallization in isotactic polypropylene. 3. Evidence for a kinetic pathway to nucleation[J]. *Macromolecules*. 2002, 35(5): 1762-1769
- [29] S.K. Mallapragada, N.A. Peppas. Dissolution mechanism of semicrystalline poly (vinyl alcohol) in water[J]. *Journal Of Polymer Science Part B-polymer Physics*. 1996, 34(7): 1339-1346
- [30] T. Kanaya, M. Ohkura, K. Kaji, M. Furusaka, M. Misawa. Structure of poly (vinyl alcohol) gels studied by wide-and small-angle neutron scattering[J]. *Macromolecules*. 1994, 27(20): 5609-5615
- [31] M. Hirai, T. Hirai, T. Ueki. Growing process of scattering density fluctuation of a medium distance in the hydrogel of poly (vinyl alcohol) under stretching[J]. *Macromolecules*. 1994, 27(4): 1003-1006
- [32] T. Moritani, I. Kuruma, K. Shibatani, Y. Fujiwara. Tacticity of poly (vinyl alcohol) studied by nuclear magnetic resonance of hydroxyl protons[J]. *Macromolecules*. 1972, 5(5): 577-580
- [33] H. Ohgi, T. Sato. Highly isotactic poly (vinyl alcohol). 2. Preparation and characterization of isotactic poly (vinyl alcohol)[J]. *Macromolecules*. 1999, 32(8): 2403-2409
- [34] O. Glatter, O. Kratky, *Small angle X-ray scattering*[M]. Eds.; Academic press, : 1982.
- [35] A. Arinstein, M. Burman, O. Gendelman, E. Zussman. Effect of supramolecular structure on polymer nanofibre elasticity[J]. *Nature nanotechnology*. 2007, 2(1): 59-62
- [36] H. Ohgi, T. Sato. Preparation of highly isotactic poly (vinyl alcohol)[J]. *Macromolecules*. 1993, 26(3): 559-560
- [37] K. Strawhecker, E. Manias. AFM of poly (vinyl alcohol) crystals next to an inorganic surface[J]. *Macromolecules*. 2001, 34(24): 8475-8482
- [38] Q. Zhang, R. Zhang, L. Meng, Y. Lin, X. Chen, X. Li, W. Zhang, L. Li. Biaxial stretch-induced crystallization of poly (ethylene terephthalate) above glass transition temperature: The necessary of chain mobility[J]. *Polymer*. 2016, 101: 15-23
- [39] X. Chen, F. Lv, F. Su, Y. Ji, L. Meng, C. Wan, Y. Lin, X. Li, L. Li. Deformation mechanism of iPP under uniaxial stretching over a wide temperature range: An in-situ synchrotron radiation SAXS/WAXS study[J]. *Polymer*. 2017, 118: 12-21
- [40] H. Itagaki, T. Kurokawa, H. Furukawa, T. Nakajima, Y. Katsumoto, J.P. Gong. Water-induced brittle-ductile transition of double network hydrogels[J]. *Macromolecules*. 2010, 43(22): 9495-9500

- [41] R. Ricciardi, F. Auriemma, C. De Rosa, F. Lauprêtre. X-ray diffraction analysis of poly (vinyl alcohol) hydrogels, obtained by freezing and thawing techniques[J]. *Macromolecules*. 2004, 37(5): 1921-1927
- [42] J. Yoon, H.-J. Lee, C.M. Stafford. Thermoplastic elastomers based on ionic liquid and poly (vinyl alcohol)[J]. *Macromolecules*. 2011, 44(7): 2170-2178
- [43] Y. Tang, Z. Jiang, Y. Men, L. An, H.-F. Enderle, D. Lilge, S.V. Roth, R. Gehrke, J. Rieger. Uniaxial deformation of overstretched polyethylene: In-situ synchrotron small angle X-ray scattering study[J]. *Polymer*. 2007, 48(17): 5125-5132
- [44] H. Li, W. Zhang, W. Xu, X. Zhang. Hydrogen bonding governs the elastic properties of poly (vinyl alcohol) in water: single-molecule force spectroscopic studies of PVA by AFM[J]. *Macromolecules*. 2000, 33(2): 465-469
- [45] M. Kobayashi, I. Ando, T. Ishii, S. Amiya. Structural study of poly (vinyl alcohol) in the gel state by high-resolution solid-state ^{13}C NMR spectroscopy[J]. *Macromolecules*. 1995, 28(19): 6677-6679
- [46] K. Urayama, T. Takigawa, T. Masuda. Poisson's ratio of poly (vinyl alcohol) gels[J]. *Macromolecules*. 1993, 26(12): 3092-3096
- [47] J.-M. Petit, X. Zhu. ^1H and ^{13}C NMR Study on Local Dynamics of Poly (vinyl alcohol) in Aqueous Solutions[J]. *Macromolecules*. 1996, 29(6): 2075-2081
- [48] D. Kawakami, B.S. Hsiao, C. Burger, S. Ran, C. Avila-Orta, I. Sics, T. Kikutani, K.I. Jacob, B. Chu. Deformation-induced phase transition and superstructure formation in poly (ethylene terephthalate)[J]. *Macromolecules*. 2005, 38(1): 91-103
- [49] D. Kawakami, S. Ran, C. Burger, B. Fu, I. Sics, B. Chu, B.S. Hsiao. Mechanism of structural formation by uniaxial deformation in amorphous poly (ethylene terephthalate) above the glass temperature[J]. *Macromolecules*. 2003, 36(25): 9275-9280
- [50] F. Horii, S. Hu, K. Deguchi, H. Sugisawa, H. Ohgi, T. Sato. ^1H CRAMPS Spectra of Poly (vinyl alcohol) Films with Different Tacticities[J]. *Macromolecules*. 1996, 29(9): 3330-3331
- [51] T. Miyazaki, T. Kaneko, J.P. Gong, Y. Osada, M. Demura, M. Suzuki. Water-induced crystallization of hydrogels[J]. *Langmuir*. 2002, 18(4): 965-967
- [52] D. Liu, N. Tian, N. Huang, K. Cui, Z. Wang, T. Hu, H. Yang, X. Li, L. Li. Extension-induced nucleation under near-equilibrium conditions: the mechanism on the transition from point nucleus to shish[J]. *Macromolecules*. 2014, 47(19): 6813-6823

此页不缺内容

第 5 章 尼龙 6 拉伸诱导的 pseudo-reentrance 相变

5.1 引言

尼龙 6 (PA6) 是最广泛使用的工程塑料之一, 被应用于各个领域, 如汽车工业和包装业等。^[1-4]与主链只含有 -CH₂ 的聚乙烯相比, 尼龙 6 主链含有酰胺基团 (-CONH-) 并在相邻分子链间形成强氢键作用, 这使得 PA6 具有优异的力学性能, 成为工程塑料的一员。^[5,6]通过改变分子链构象及氢键分布, PA6 可以形成不同的晶型 (如 α , β 和 γ), 不同晶型间可以通过加热、拉伸或其他手段进行相互转换。^[7-16]不同晶型的力学性能和气体阻隔性能有很大的不同。^[6, 17-20]例如, β 晶是 PA6 双拉预制膜中的主要晶体, 其他晶型则如法满足 PA6 工业生产所需的拉伸比。因此理解 PA6 不同温度拉伸过程的结构演化不仅对提高其最终的性能, 还对理解纤维及薄膜加工的后拉伸过程都具有十分重要的意义。

PA6 不同晶型的分子链构象和氢键分布已被广泛研究。^[1, 2, 10, 14, 21-23]室温下, PA6 可以形成至少三种晶型, 包括两种单斜 (α 和 γ) 和一种假六方晶型 (β), ^[14, 22, 24-29]其中本工作将集中研究 α 和 β 晶。PA6 的 α 晶为单斜晶型, 根据 Holmes 的研究,^[22]其晶胞参数为 $a = 0.956 \text{ nm}$, b (分子链轴) $= 1.724 \text{ nm}$, $c = 0.801 \text{ nm}$, $\beta = 67.5^\circ$ 。 α 晶的分子链为完全伸展的构象, 并在相邻反平行的分子链间构建氢键形成层状结构。^[22, 26] β 晶为假六方晶型, 分子链构象较为无序, 根据 Ziabicki 和 Auriemma 等人的研究,^[24, 25]分子链间可形成 100% 的氢键且氢键无序的分布在分子链周围。此外, 升温可导致 α 晶转变为高温的假六方晶型, 这一过程即尼龙家族的 Brill 转变。^[9, 30-33]高温假六方晶型中片层结构是否依然存在仍然存在争议。通过 NMR 实验和分子动力学模拟, Brill 转变与增强的亚甲基序列的振动相关, 而片层结构依然保存。^[34-37]然而, 考虑到在 Brill 转变温度以上任意温度下尼龙 6 均仅存在一个主要的衍射峰, 一些研究者认为在高温假六方晶型中氢键无序的排列在分子链周围, 片层结构不再存在。^[9]PA6 不同晶型的形成与结晶的条件相关。 α 晶一般由等温结晶得到, β 晶则由熔体淬冷得到。^[2, 38]通过加热 α 晶或 β 晶到一定温度, 可以得到高温假六方结构。^[9]

除了温度可诱导不同晶型间的相互转变, 施加拉伸同样可以诱导晶型转变。利用离线 X 射线衍射及傅里叶红外光谱技术, 拉伸诱导的晶型转变已被广泛研究。^[11, 39, 40]低于玻璃化转变的上限温度, 拉伸诱导 α - β 晶相变, 与片层结构的破坏相关。^{[11],[40, 41]}当在高于玻璃化转变的上限温度拉伸时, 相变 β - α 晶更趋向于发生。^[5-7, 11, 42]对于这一转变, 文献报道认为拉伸应力作用下无序分子链的拉

伸是本转变的驱动力。然而，由于在升降温过程中会发生 Brill 转变，高温拉伸过程中不仅拉伸，升温也会诱导相变，导致实际发生的相变会与离线观察到的不同。此外，拉伸之前，升温过程中初始样品的晶型会发生转变，进一步会影响后续拉伸过程所发生的相变。因此，升温 and 拉伸对相变的影响互相耦合在一起，导致 PA6 高温拉伸过程中的相变比离线实验观察到的相变更加复杂。^[43]考虑这一特殊的特征，在线实验技术如同步辐射 X 射线散射是一个十分有利的方法来揭示温度和拉伸耦合作用下的相变行为，而这一工作至今仍然空缺。

在本工作中，通过将自制双辊拉伸流变仪与原位同步辐射 WAXS 技术联用，跟踪研究了 PA6 在不同温度下拉伸过程中的相变行为。WAXS 的结果显示在 115 °C 以下，拉伸诱导 α - β 相变。在 115 °C 以上拉伸，出乎意料地发生了 β - α - β 相变。这些拉伸诱导的晶型转变可以定量地基于拉伸和温度的耦合作用进行理解。

5.2 实验部分

5.2.1 原料参数

PA6 薄膜由厦门长塑实业有限公司提供。在进行表征之前，PA6 薄膜在 60 °C 的真空干燥箱中干燥 24 小时以去除残留的水分。利用差示扫描量热法 (DSC; 美国 TA 公司 Q2000) 进行热分析，升降温速率均设置为 10 °C/min，得到该样品的玻璃化转变温度 (T_g) 为 60 °C，熔点 (T_m) 为 220 °C。

5.2.2 实验流程

采用自制双辊拉伸流变仪对样品施加明确定义的流场和温度场。关于流变仪的详细信息在其他地方有所描述。^[44, 45]尺寸为 40 × 10 × 0.15 mm 的样品通过薄夹片进行夹持，当拉伸腔温度达到设置的温度 (27-200 °C) 时，样品保温 5min，随后以 0.007 s⁻¹ 的应变速率拉伸样品直至断裂。注意由于样品被拉伸部位长度等于两辊之间的轴间距，整个拉伸过程的应变速率保持不变。利用扭矩传感器，拉伸过程的扭矩可实时记录。

5.2.3 X 射线散射

本工作在上海同步辐射光源 (SSRF) BL16B 线站采用原位 WAXS 技术在线研究了 PA6 拉伸诱导的结构演化。X 射线的波长为 0.124 nm。对于实验温度为 27, 80, 115 及 140 °C 时，采用 Mar 165 CCD 探测器来采集 WAXS 的二维图信息。探测器共计 2048 × 2048 像素点，像素点的大小则为 80 μ m。样品距探测器

距离为 154.3 mm。当拉伸温度为 40, 60, 166, 180 及 200 °C 时, 采用 Pilatus 探测器 (2M) 采集 WAXS 的二维图信息, 探测器共计 1475×1679 像素点, 像素点的大小是 $172 \mu\text{m}$, 样品距探测器距离为 300.0 mm。对于所有的拉伸温度, 每个数据的获取周期为 16 s, 其中每幅图的曝光时间均为 10 s。

WAXS 的实验数据用 Fit2D 软件进行沿子午线和赤道线的一维积分处理。利用布拉格公式计算每个晶面的晶面间距:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (5.1),$$

其中 d 为晶面间距, λ 为 X 射线的波长, 2θ 为衍射角。

5.3 实验结果

在进行拉伸实验之前, 首先对 PA6 升温 and 降温过程的结构演化进行了研究。图 5.1(a) 为升温 and 降温过程代表性的二维 WAXS 散射花样, 图 5.1(b) 为 WAXS 一维积分曲线 (注意积分覆盖了整个方位角范围)。在升温之前, PA6 薄膜的二维散射图出现两个衍射峰, 分别位于 16.3° 和 18.0° , 对应单斜 α 晶的 (200) 和 (002) 晶面。^[22] 考虑到本工作的初始样品是通过流延快速冷却制得, 初始样品中 α 晶并不完善。此外, 在 17° 还存在一个宽的衍射峰, 代表着 PA6 初始样品中假六方 β 晶的存在。^[8,9] 通过分峰拟合, 初始样品 β 晶的含量计算为 2.5%。由于 β 晶含量较低, 以下结果我们将主要集中在研究 α 晶。

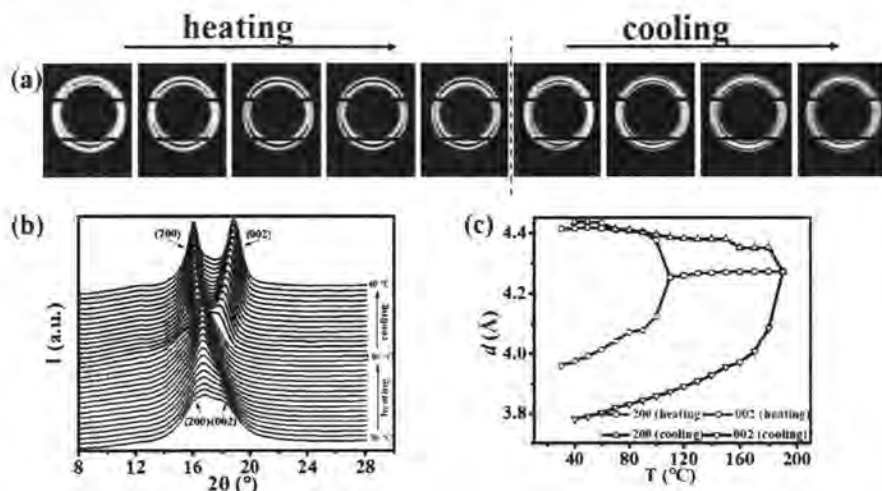


图 5.1. (a) PA6 薄膜升降温过程中具有代表性的二维 WAXS 图; (b) PA6 升降温过程的宽角一维积分曲线; (c) PA6 薄膜升降温过程的晶面间距演化。

在升温至 190°C 过程中, PA6 α 晶的两个主要衍射峰 (200) 和 (002) 晶面

逐渐靠近，并在 115 °C 附近合并为一个位于 17° 的单峰，表示 α 晶逐渐转变为了高温假六方相。进一步升高温度，宽角一维积分曲线中仍然只存在一个单独的主峰，意味着沿 a -和 c -轴方向的热膨胀系数相等，因此根据之前的工作，高温假六方相的氢键呈无序分布。^[9, 46]由于高温假六方相和 β 晶中氢键均无序分布，本工作近似将高温假六方相认作 β 晶。当尼龙 6 薄膜从 190° 降温至室温，两个强的 (200) 和 (002) 晶面信号重新出现，代表 β 转变回了 α 晶。这种可回复的转变即为所谓的 Brill 转变。^[33]利用公式 (5.1) 计算了升降温过程的 (200) 和 (002) 晶面的晶面间距，如图 5.1 (c) 所示，同样证明了升降温过程 Brill 转变的发生。需要注意的是，虽然 β 晶为假六方相，本工作为了简化仍然将 b 轴看做分子链轴。

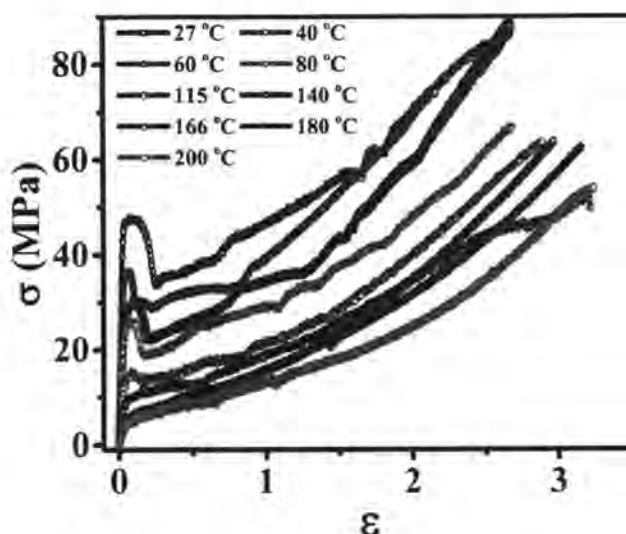


图 5.2. PA6 不同温度拉伸时的应力应变曲线。

对 PA6 薄膜以 0.007 s^{-1} 的应变速率在不同温度下进行拉伸实验。图 5.2 为 PA6 薄膜在不同温度下拉伸过程的应力应变曲线。在 115 °C 以下 (以 27 °C 为例)，随着应变的增加，应力首先线性上升，当应变从 0.10 增加至 $0.25(\epsilon_p)$ 时，应力开始降低，即所谓的应变软化区。随后，曲线出现平台，并在 $0.40(\epsilon_h)$ 至 2.55 应变区间出现应变硬化区且应力快速上升。在 115 °C 以上 (以 166 °C 为例)，在屈服点 (0.10) 过后出现了平台区而非应变软化区。继续增加应变至 $0.36(\epsilon_h)$ ，同样发生了应变硬化。应力应变曲线上的区别可能与不同温度下初始样品表现为不同的晶型 (如图 5.1 所示) 相关。

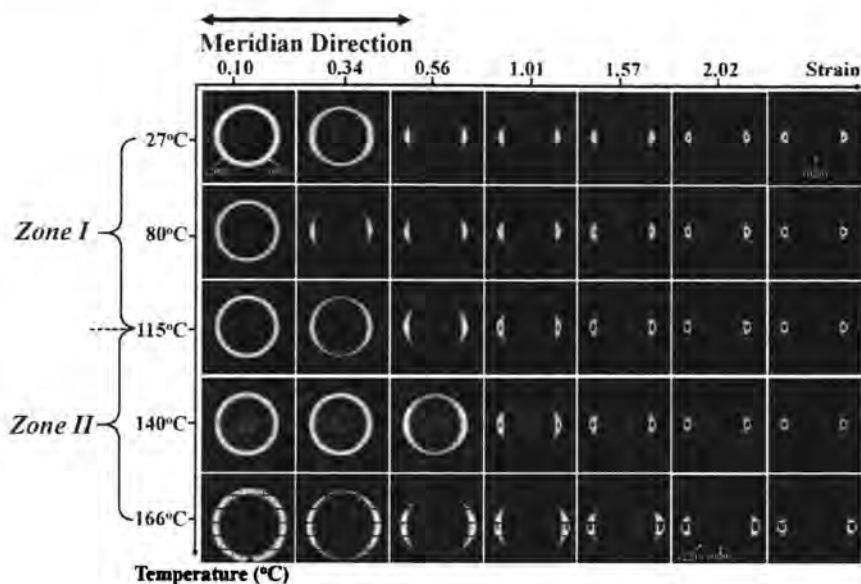


图 5.3. PA6 不同温度下拉伸过程中典型的二维 WAXS 衍射花样图。

图 5.3 为不同温度下 PA6 薄膜拉伸过程中典型的二维 WAXS 衍射花样图，其中水平方向定义为子午线方向。以 115°C 为边界，PA6 拉伸过程的结构演化在温度空间可以分为两个区间。 115°C 以下（区间 I），拉伸导致了 (200) 和 (002) 晶面的合并，并伴随赤道线方向较强 (020) 衍射信号的出现。在 115°C 以上（区间 II），拉伸之前二维 WAXS 衍射花样仅出现了一个 β 晶的特征衍射峰。随着应力的施加，这一单独的衍射峰在应变 ϵ_h 处逐渐分裂为两个衍射峰。继续增加应变到 2.64，这两个衍射峰似乎出乎意料地又合并为了一个峰。此外，在区间 II 拉伸，在小衍射角度附近也出现了一个新的 (221) 晶面，预示着拉伸可能诱导了 α 晶的生成。^[8]由于二维 WAXS 衍射花样无法清晰的观察到衍射峰位置的演化，这些结构演化需要更加定量数据的证明。

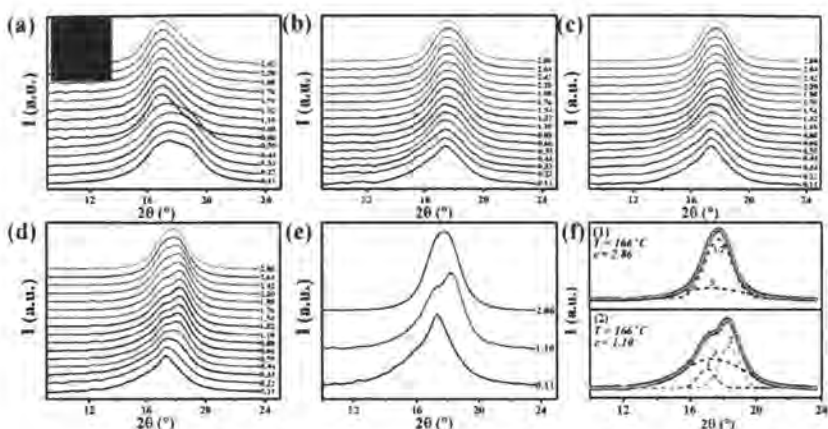


图 5.4. (a-d) PA6 在 27, 115, 140 和 166 °C 下拉伸过程中沿子午线方向的一维 WAXS 积分曲线。子午线方向的积分区域如图 5.4 (a) 中所示。(e) 166 °C 下, PA6 在 0.11, 1.10 和 2.86 应变处的子午线方向宽角一维积分曲线。(f) 166 °C 下, PA6 在 1.10 和 2.86 应变处于子午线方向宽角一维积分曲线的分峰拟合。实线为最佳拟合曲线。峰 1, 2 和 3 分别对应 (200), (002) 晶面和无定形弥散环。

由于覆盖整个方位角范围的积分可能会平均化应力对晶格应变的影响, 我们在沿子午线和赤道线方向较小方位角范围内对二维 WAXS 衍射花样图进行了积分处理。图 5.4 (a-d) 为 PA6 在 27, 115, 140 和 166 °C 下拉伸过程中沿子午线方向的一维 WAXS 积分曲线。沿子午线方向的积分范围如图 5.4 (a) 所示。在区间 I, 随着应变的增加, 衍射峰 (200) 和 (002) 逐渐合并为一个单独的峰。结合区间 I 较强衍射信号 (020) 的出现, 相等的 (200) 和 (002) 晶面衍射峰位置代表着假六方相 β 晶的出现。在区间 II, 拉伸之前, β 晶的一维积分曲线仅存在一个衍射峰。随着应变的增加, 这个衍射峰逐渐分裂为 (200) 和 (002) 两个晶面衍射峰。当应变高于 2.64 时, 这两个衍射峰变得无法区分, 似乎又合并为了一个单独的衍射峰, 如图 5.4 (c) 和 (d) 所示。

为了进一步证明 166 °C 下各个应变下宽角一维积分曲线的衍射峰数量, 图 5.4 (e) 和 (f) 展示了 0.11, 1.10 和 2.86 应变处的子午线方向宽角一维积分曲线及它们的分峰拟合。明显地, 在 0.11 和 2.86 应变处 PA6 只有一个晶面衍射峰, 而在 1.10 应变处一维积分曲线可以用两个晶面衍射峰和一个无定形峰进行拟合。也许有人会认为在 2.86 应变处仅存在一个衍射峰是由于 (200) 和 (002) 衍射信号的侧面展宽。考虑到 2.86 应变处宽角一维积分曲线的衍射峰与 1.10 应变处的相比, 峰形更加对称且半峰宽更小, (200) 和 (002) 衍射峰在 2.86 应变处更趋向于合并为一个单独的衍射峰, 即代表着在区间 II 高应变处形成了 β 晶。基于

以上的这些结果，可以证实 115°C 以下，拉伸诱导了单斜 α 晶向 β 晶的相变，而在 115°C 以上，出乎意料的拉伸诱导了 β - α - β 的复杂相变。

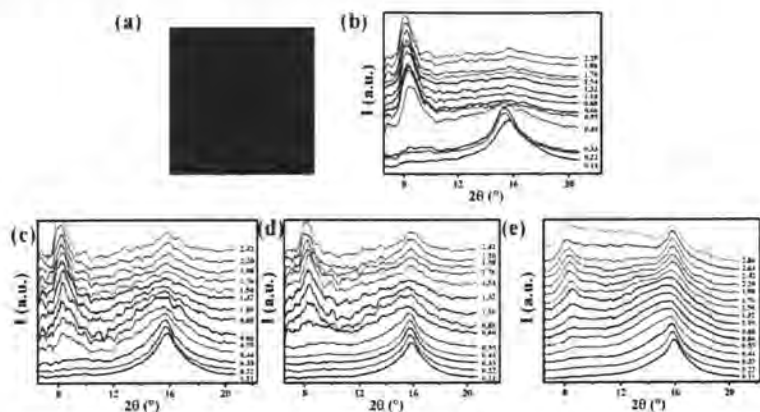


图 5.5. (a) 沿赤道线方向的积分范围。(b-e) PA6 在 27, 115, 140 和 166°C 下拉伸过程中沿赤道线方向的一维 WAXS 积分曲线。

图 5.5 为 PA6 在 27, 115, 140 和 166°C 下拉伸过程沿子午线方向的一维 WAXS 积分曲线。图 5(a)展示了沿赤道线方向的积分范围。除了(200)和(002)晶面衍射信号，在衍射角为 10.5°左右，赤道线方向出现了(020)晶面。随着应变的增加，(020)晶面衍射峰位置在不同拉伸温度下变化不同，这很难从图 5.5 中清晰的看出，将会在后面进行定量的研究。

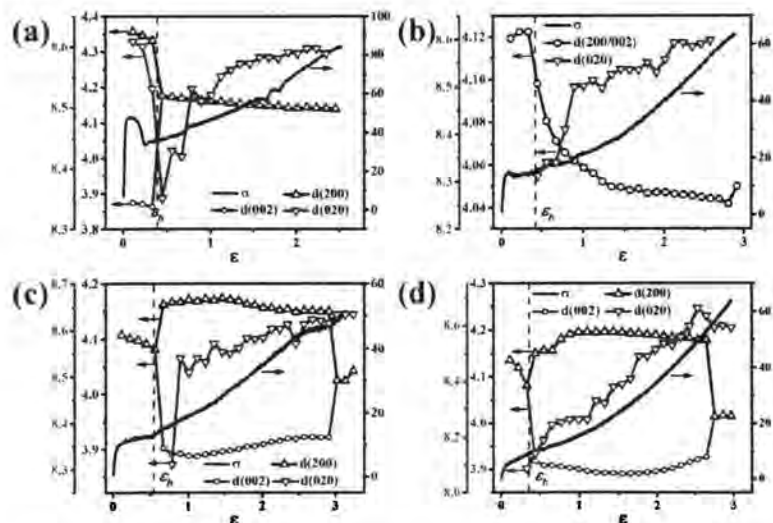


图 5.6. (a-d) PA6 在 27, 115, 140 和 166°C 下拉伸过程中 (200), (002) 和 (020) 晶面间距的演化。

为了进一步研究不同温度下 PA6 拉伸过程的相变, 图 5.6 列出了 PA6 在 27, 115, 140 和 166 °C 下拉伸过程中 (200), (002) 和 (020) 晶面间距的演化。其中由于 (020) 晶面信号较弱, 115 和 140 °C 下其在 0.60 应变以前的晶面间距无法获得。对于 (020) 晶面, 在区间 I, 当在应变 ϵ_h 处发生 α 向 β 相变时, 其晶面间距随应变的增加快速降低。随后, (020) 晶面间距随应变的增加逐渐增加。当在区间 II 拉伸时 (如 166 °C), 整个拉伸过程中 (020) 晶面间距均随应变的增加而增加。注意当 α 向 β 转变发生时, (020) 晶面在 ϵ_h 应变处急剧增加, 继续增加应变, 增长速率逐渐减慢。此外, 当应变增加至高于 2.64 时, (020) 晶面间距几乎不随应变的改变而改变。

对于 (200) 和 (002) 衍射信号, 拉伸诱导的晶面间距演化在不同温度区间表现不同。在区间 I, 115 °C 以下 (以 27 °C 为例), 拉伸之前, (200) 和 (002) 晶面间距分别为 4.35 和 3.85 Å。当应变增加到 ϵ_h 时, 它们的晶面间距突然变得相等 (4.18 Å), 代表 α - β 相变的发生。在区间 II, 115 °C 以上 (以 166 °C 为例), 拉伸之前, β 晶的 (200) 和 (002) 晶面间距相等 (4.15 Å), 随着应变的增加, 二者晶面间距同步降低。当应变达到 ϵ_h 时, β - α 相变发生, 二者的晶面间距变得不再相等, 而是变为两个不等的数值 ((200), 4.16 Å; (002), 3.92 Å)。继续增加应变至 2.64, 二者的晶面间距再次变得相等 (4.03 Å), 代表 α - β 相变的发生。此外, 对于拉伸温度 115 °C, β 晶 (200) 和 (002) 晶面间距在整个拉伸过程均保持相等, 并随应变的增加而减小。

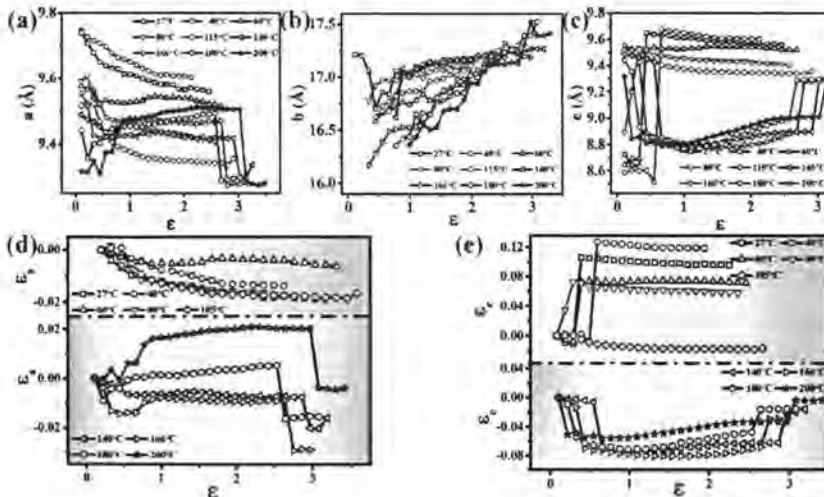


图 5.7. (a-c) 不同温度下, PA6 薄膜拉伸过程的晶胞参数 a , b 和 c 的变化; (d-e) 不同温度下, PA6 沿 a 和 c 轴方向的微观应变在拉伸过程中的变化。

图 5.7 (a-c) 为不同温度下, PA6 薄膜拉伸过程的晶胞参数 a , b 和 c 的变化, 其中由于 (020) 较弱的衍射信号, 40, 60, 80, 115, 140, 180 和 200 °C 下应变 0.60 之前的 b 值并未计算得到。为了研究拉伸过程晶格的应变, 根据下列公式计算了沿 a 与 c 轴的微观应变:

$$\varepsilon_a(\varepsilon) = (a(\varepsilon) - a_0)/a_0 \quad (5.2),$$

$$\varepsilon_c(\varepsilon) = (c(\varepsilon) - c_0)/c_0 \quad (5.3),$$

其中 $a(\varepsilon)$ 和 $c(\varepsilon)$, a_0 和 c_0 分别为在宏观应变 ε 和 0 处的晶胞参数 a 和 c 。图 5.7 中的微观应变的负值代表沿 a 或 c 轴的压缩应变。如图 5.7 (d-e), 在区间 I 温度小于 115 °C 时, 在硬化点之前, 拉伸导致了沿 a 和 c 轴的压缩应变, 微观应变为 -1.2% 和 -0.9%。当进入平台区, 微观应变 ε_c 快速变为正值代表发生了沿 c 轴的拉伸, 随应变的继续增加, 其值几乎保持不变; 而沿 a 轴则发生了压缩形变, ε_a 的绝对值在整个应变硬化区只发生了较弱的增加。在区间 II 温度高于 115 °C 时, 硬化点之前的拉伸导致了沿 b 轴的拉伸和沿 a 和 c 轴的压缩。在硬化点附近, 沿 a 和 c 轴发生了压缩应变, 最大的 ε_a 和 ε_c 值可达 -1.5% 和 -7.3%。继续增加应变, ε_a 和 ε_c 均发生较弱的变化, 直到应变达到 2.64 (166 °C 时), ε_a 和 ε_c 才表现出快速的下降和上升。在硬化点及 2.64 应变处, ε_a 和 ε_c 的突然转变分别与 β - α 和 α - β 的相变相关。

5.4 讨论部分

采用在线 WAXS 技术, 本工作详细研究了 PA6 薄膜升降温 and 不同温度下拉伸过程中的相变和晶胞参数的演化。基于上述的实验结果, 我们在应变-温度空间构建了 PA6 非平衡相图, 如图 5.8 所示。当 PA6 薄膜在 115 °C 以下拉伸时, 单斜 α 晶在应变 ε_h 处转变为假六方 β 晶; 当在 115 °C 以上拉伸时 (以 115 °C 为例), β 晶在应变 ε_h 处转变为 α 晶, 随后又在 2.64 应变处转变回 β 晶, 构建了一个 pseudo-reentrance 相变。

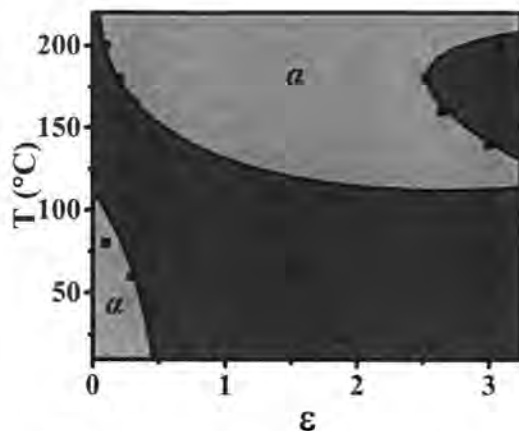


图 5.8. PA6 应变-温度空间的非平衡相图。

众所周知，PA6 α 晶的分子链为完全伸展的构象，反平行排列的分子链间形成氢键从而构建了层状结构。^[10, 22]由于 β 晶酰胺基团附近的分子链发生了扭转，分子链并未完全伸展，而是呈现无序的构象，氢键也是呈现无序的分布。基于不同晶型分子链构象、氢键分布及晶胞参数的不同，我们绘制了 PA6 β 晶和 α 晶的分子链模型和 PA6 薄膜在 115 °C 以上拉伸过程的结构演化模型图（以 166 °C 为例），如图 5.9 和 5.10 所示。

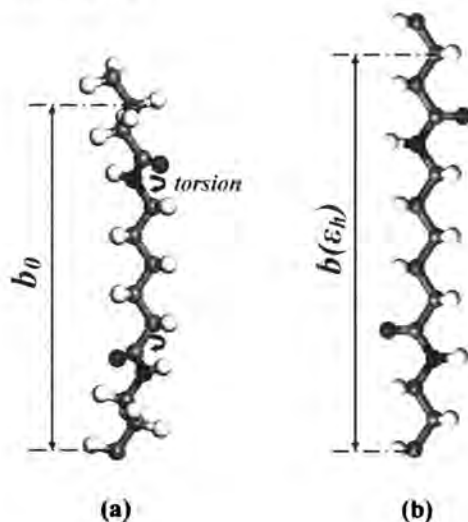


图 5.9. (a) PA6 β 晶的分子链模型，其中分子链在酰胺基团周围发生了扭转；(b) PA6 α 晶的分子链模型，其中分子链为平面锯齿型构象。图中 b_0 和 $b(\epsilon_h)$ 分别为应变 0 和 ϵ_h 处的 b 值。

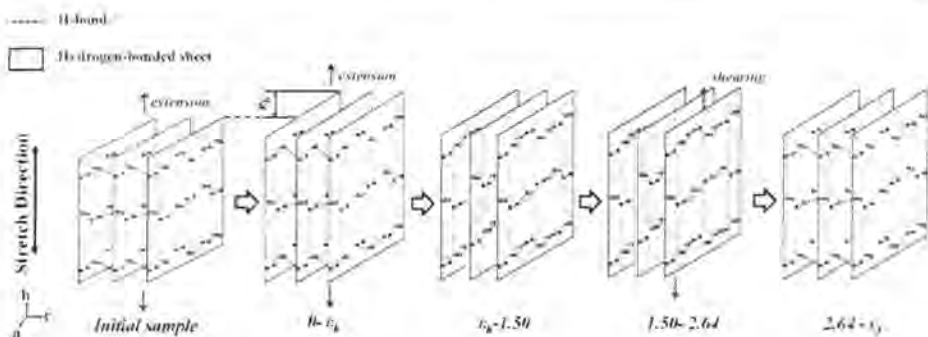


图 5.10. PA6 薄膜在 166 °C 拉伸过程的结构演化模型图。

当拉伸温度在 115 °C 以上时，拉伸过程发现了 pseudo-reentrance 相变。由于 Brill 转变，166 °C 下初始样品为 β 晶，分子链由于酰胺基团的扭转并未完全伸展，而是表现为无序的分子链构象，分子链氢键也呈现无序的分布，如图 5.9 (a) 所示。考虑到热涨落对分子链活动能力的提高及 β 晶中未完全伸展的分子链构象，在 115 °C 以上拉伸诱导的分子链伸展而非分子链间剪切更趋向于发生。拉伸过程中 b 值的变化同样印证了这点。当应变从 0.33 增加至 ϵ_h 时， b 值快速地从 8.08 增长至 8.25 Å，增长率为 2.10%。分子链上的拉伸力导致了酰胺基团扭转角度的降低，使得分子链间氢键变得不稳定。^[47]一旦应变达到 ϵ_h 时，酰胺基团会突然扭转至片层结构中，导致分子链变得几乎完全伸展， b 值增加，沿 a 轴重构氢键，并最终转变为 α 晶。在 166 °C 继续增加应变至 1.50 导致两主要衍射峰峰间隙的增大及 b 值的增加，这是由于拉伸导致的 α 晶完善所致。^[47]

由于 α 晶分子链为完全伸展的构象，所以进一步拉伸 α 晶主要导致分子链间的剪切而非分子链的拉伸。如图 5.7 所示，在达到 2.64 应变之前，随着应变的增加， a 值降低， c 值增加，意味着氢键面内分子链间的剪切。由于加热可能会诱导酰胺基团附近的扭转，使得氢键面内分子链氢键变得不再稳定，此时在分子链间施加剪切会导致在大应变处层状结构内部的氢键发生破坏，分子链旋转至其他方向，在各个方向形成氢键，如图 5.10 所示。^[34, 48]结果， a 值逐渐变得和 c 值相等， α 晶转变回了 β 晶。综上所述，115 °C 以上拉伸 PA6，在温度的作用下，会诱导 pseudo-reentrance 相变 (β - α - β)；分子链的拉伸诱导 β - α 相变，而随后层状结构内部分子链间的剪切促使 α - β 相变的发生，这些观察到的现象与之前文献中联系报道的截然不同。注意虽然我们指出高温拉伸前及拉伸后均为 β 相，它们的晶胞参数仍存在些微差别，因此我们将高温 β - α - β 相变成为 pseudo-reentrance 相变。

类似的，拉伸温度低于 115 °C 时，考虑初始样品仍为 α 相且分子链为完全伸展构象，无法继续被伸展，因此 α 相的主要形变是由分子链间的剪切所致，

并最终导致 α - β 相变的发生。事实上,如图 5.7 所示,对 α 相施加应力,确实在应变 ε_h 之前导致了 a 和 c 值的降低,预示着氢键面内和面间分子链之间的剪切。根据晶胞参数 a 值的变化,计算了从宏观应变 0 至 α - β 相变点 ε_h ,氢键面内分子链间的剪切应变为 0.147。氢键面内分子链间的剪切应变(或氢键的剪切)导致酰胺基团附近的分子链发生扭转及 α 相弹性能的储存,这些均将破坏氢键面内部的氢键,使得分子链间可以沿各个方向形成氢键,特别是相邻氢键面间,^[9, 46, 47, 49]最终发生了 α - β 相变。以上的结果和讨论证明 PA6 在拉伸和温度的耦合作用下,相变十分复杂,而这也是 PA6 纤维和薄膜工业加工过程必不可少的过程。高温拉伸诱导的 pseudo-reentrance 相变 (β - α - β) 可能和工业加工密切相关,通过改变拉伸比可以控制得到 α 相或 β 相。

5.5 小结

本工作通过将自制双辊拉伸流变仪与原位同步辐射 WAXS 技术联用,原位跟踪研究了 PA6 在不同温度下拉伸过程中的相变行为。研究发现了两种具有不同分子链构象和氢键分布的晶型, α 和 β 晶,且两种晶型可在应变-温度空间内相互转变。在 Brill 转变温度 (115 °C) 以下,氢键面内分子链间的剪切破坏了氢键面,诱导了 α - β 相变;在 Brill 转变温度以上,在温度和拉伸的耦合作用下,诱导发生了类似 pseudo-reentrance 相变 (β - α - β)。115 °C 以上拉伸时,我们发现在热涨落的促进下,分子链的拉伸诱导了 β - α 相变,而氢键面内分子链间的剪切促使了 α - β 相变的发生。本工作构建了应变-温度空间内的非平衡相图及不同温度下拉伸过程的结构演化模型图,有望为 PA6 薄膜性能的提高提供一定的理论指导。

参考文献

- [1] M.I. Kohan, *Nylon plastics handbook*[M]. Eds.; Hanser Publishers: Cincinnati, 1995.
- [2] S.M. Aharoni, *n-Nylons, their synthesis, structure, and properties*[M]. Eds.; J. Wiley & Sons: Chichester, 1997.
- [3] R. Kotek, D. Jung, A. Tonelli, N. Vasanthan. Novel methods for obtaining high modulus aliphatic polyamide fibers[J]. *J. Macromol. Sci., Polym. Rev.* 2005, 45(3): 201-230
- [4] E. Parodi, G. Peters, L. Govaert. Structure-properties relations for polyamide 6, Part 1: Influence of the thermal history during compression moulding on deformation and failure kinetics[J]. *Polymers.* 2018, 10(7): 710
- [5] S. Rhee, J.L. White. Crystal structure, morphology, orientation, and mechanical properties of biaxially oriented polyamide 6 films[J]. *Polymer.* 2002, 43(22): 5903-5914
- [6] L. Penel-Pierron, R. Seguela, J.M. Lefebvre, V. Miri, C. Depecker, M. Jutigny, J. Pabiot. Structural and mechanical behavior of nylon-6 films. II. Uniaxial and biaxial drawing[J]. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 2001, 39(11): 1224-1236
- [7] N. Murthy, S. Aharoni, A. Szollosi. Stability of the γ form and the development of the α form in nylon 6[J]. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1985, 23(12): 2549-2565
- [8] J.-R. Xu, X.-K. Ren, T. Yang, X.-Q. Jiang, W.-Y. Chang, S. Yang, A. Stroeks, E.-Q. Chen. Revisiting the Thermal Transition of β -Form Polyamide-6: Evolution of Structure and Morphology in Uniaxially Stretched Films[J]. *Macromolecules.* 2017, 51(1): 137-150
- [9] J. Pepin, V. Miri, J.-M. Lefebvre. New insights into the Brill transition in polyamide 11 and polyamide 6[J]. *Macromolecules.* 2016, 49(2): 564-573
- [10] L. Penel-Pierron, C. Depecker, R. Seguela, J.M. Lefebvre. Structural and mechanical behavior of nylon 6 films part I. Identification and stability of the crystalline phases[J]. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 2001, 39(5): 484-495
- [11] V. Miri, O. Persyn, R. Seguela, J. Lefebvre. On the deformation induced order-disorder transitions in the crystalline phase of polyamide 6[J]. *European Polymer Journal.* 2011, 47(1): 88-97
- [12] V. Miri, O. Persyn, J. Lefebvre, R. Seguela, A. Stroeks. Strain-induced disorder-order crystalline phase transition in nylon 6 and its miscible blends[J]. *Polymer.* 2007, 48(17): 5080-5087
- [13] Y. Liu, L. Cui, F. Guan, Y. Gao, N.E. Hedin, L. Zhu, H. Fong. Crystalline morphology and polymorphic phase transitions in electrospun nylon-6 nanofibers[J]. *Macromolecules.* 2007, 40(17): 6283-6290
- [14] Y. Li, W.A. Goddard. Nylon 6 crystal structures, folds, and lamellae from theory[J].

- Macromolecules. 2002, 35(22): 8440-8455
- [15] N. Murthy, R. Bray, S. Correale, R. Moore. Drawing and annealing of nylon-6 fibres: studies of crystal growth, orientation of amorphous and crystalline domains and their influence on properties[J]. Polymer. 1995, 36(20): 3863-3873
- [16] C. Ramesh, E.B. Gowd. High-temperature X-ray diffraction studies on the crystalline transitions in the α - and γ -forms of nylon-6[J]. Macromolecules. 2001, 34(10): 3308-3313
- [17] N. Dencheva, Z. Denchev, M.J. Oliveira, S.S. Funari. Relationship between crystalline structure and mechanical behavior in isotropic and oriented polyamide 6[J]. Journal Of Applied Polymer Science. 2007, 103(4): 2242-2252
- [18] J. Pepin, V. Gaucher, J.-M. Lefebvre, A. Stroeks. Biaxial stretching behavior as a probe of H-bond organization in semi-crystalline polyamides[J]. Polymer. 2016, 101: 217-224
- [19] N. Sallem-Idrissi, V. Miri, A. Marin, R. Seguela, J.-M. Lefebvre, P. Krawczak, M.-F. Lacrampe. The role of strain-induced structural changes on the mechanical behavior of PA6/PE multilayer films under uniaxial drawing[J]. Polymer. 2012, 53(23): 5336-5346
- [20] O. Persyn, V. Miri, J.M. Lefebvre, V. Ferreiro, T. Brink, A. Stroeks. Mechanical behavior of films of miscible polyamide 6/polyamide 6I-6T blends[J]. J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2006, 44(12): 1690-1701
- [21] J. Park, K. Devries, W. Station. Structure changes caused by strain annealing of nylon 6 fibers[J]. J. Macromol. Sci., Phys. 1978, 15(2): 229-256
- [22] D. Holmes, C. Bunn, D. Smith. The crystal structure of polycapraamide: Nylon 6[J]. J. Polym. Sci. 1955, 17(84): 159-177
- [23] R. Stepaniak, A. Garton, D. Carlsson, D. Wiles. An examination of the crystal structures present in nylon-6 fibers[J]. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1979, 17(6): 987-999
- [24] F. Auriemma, V. Petraccone, L. Parravicini, P. Corradini. Mesomorphic form (β) of nylon 6[J]. Macromolecules. 1997, 30(24): 7554-7559
- [25] A. Ziabicki. Über die mesomorphe β -Form von Polycapronamid und ihre Umwandlung in die kristalline Form α [J]. Kolloid Z. 1959, 167(2): 132-141
- [26] V. Malta, G. Cojazzi, A. Fichera, D. Ajo, R. Zannetti. A re-examination of the crystal structure and molecular packing of α -nylon 6[J]. European Polymer Journal. 1979, 15(8): 765-770
- [27] C.W. Bunn, E. Garner, W.L. Bragg. The crystal structures of two polyamides ('nylons')[J]. Proc. R. Soc. London, Part A. 1947, 189(1016): 39-68
- [28] H. Arimoto, M. Ishibashi, M. Hirai, Y. Chatani. Crystal structure of the γ -form of nylon 6[J]. J. Polym. Sci., Gen. Pap. 1965, 3(1): 317-326
- [29] J.P. Parker, P.H. Lindenmeyer. On the crystal structure of Nylon 6[J]. Journal Of Applied

Polymer Science. 1977, 21(3): 821-837

[30] B.S. Hsiao, A.D. Kennedy, R.A. Leach, B. Chu, P. Harney. Studies of structure and morphology development during the heat-draw process of nylon 66 fiber by synchrotron X-ray diffraction and scattering techniques[J]. Journal Of Applied Crystallography. 1997, 30(6): 1084-1095

[31] Y. Men, J. Rieger. Temperature dependent wide angle X-ray diffraction studies on the crystalline transition in water saturated and dry polyamide 6/66 copolymer[J]. European Polymer Journal. 2004, 40(11): 2629-2635

[32] D.M. Lincoln, R.A. Vaia, Z.-G. Wang, B.S. Hsiao, R. Krishnamoorti. Temperature dependence of polymer crystalline morphology in nylon 6/montmorillonite nanocomposites[J]. Polymer. 2001, 42(25): 09975-09985

[33] R. Brill. Über das verhalten von polyamiden beim erhitzen[J]. Journal Fur Praktische Chemie-practical Applications and Applied Chemistry. 1942, 161(1-3): 49-64

[34] K. Tashiro, Y. Yoshioka. Molecular dynamics simulation of the structural and mechanical property changes in the Brill transition of nylon 10/10 crystal[J]. Polymer. 2004, 45(12): 4337-4348

[35] H. Miura, A. English. Segmental dynamics in nylon 66[J]. Macromolecules. 1988, 21(5): 1543-1544

[36] J. Hirschinger, H. Miura, K. Gardner, A.D. English. Segmental dynamics in the crystalline phase of nylon 66: solid state deuterium NMR[J]. Macromolecules. 1990, 23(8): 2153-2169

[37] J. Wendoloski, K. Gardner, J. Hirschinger, H. Miura, A. English. Molecular dynamics in ordered structures: computer simulation and experimental results for nylon 66 crystals[J]. Science. 1990, 247(4941): 431-436

[38] M. Kyotani, S. Mitsuhashi. Studies on crystalline forms of nylon 6. II. Crystallization from the melt[J]. J. Polym. Sci. Part A-2. 1972, 10(8): 1497-1508

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

[40] D. Wang, C. Shao, B. Zhao, L. Bai, X. Wang, T. Yan, J. Li, G. Pan, L. Li. Deformation-induced phase transitions of polyamide 12 at different temperatures: an in situ wide-angle X-ray scattering study[J]. Macromolecules. 2010, 43(5): 2406-2412

[41] L. Bai, Z. Hong, D. Wang, J. Li, X. Wang, G. Pan, L. Li, X. Li. Deformation-induced phase transitions of polyamide 12 in its elastomer segmented copolymers[J]. Polymer. 2010, 51(23): 5604-5611

[42] J. Gianchandani, J. Spruiell, E. Clark. Polymorphism and orientation development in melt spinning, drawing, and annealing of nylon-6 filaments[J]. Journal Of Applied Polymer Science.

1982, 27(9): 3527-3551

[43] B. Lotz. α and β phases of isotactic polypropylene: a case of growth kinetics phase reentrancy in polymer crystallization[J]. *Polymer*. 1998, 39(19): 4561-4567

[44] Z. Wang, J. Ju, J. Yang, Z. Ma, D. Liu, K. Cui, H. Yang, J. Chang, N. Huang, L. Li. The non-equilibrium phase diagrams of flow-induced crystallization and melting of polyethylene[J]. *Sci. Rep.* 2016, 6: 32968

[45] J. Ju, Z. Wang, F. Su, Y. Ji, H. Yang, J. Chang, S. Ali, X. Li, L. Li. Extensional Flow-Induced Dynamic Phase Transitions in Isotactic Polypropylene[J]. *Macromolecular Rapid Communications*. 2016, 37(17): 1441-1445

[46] S.J. Cooper, E.D. Atkins, M.J. Hill. Temperature-induced changes in lamellar crystals of monodisperse Nylon 6 and Nylon 6 6 oligoamides[J]. *Macromolecules*. 1998, 31(25): 8947-8956

[47] R. Seguela. On the strain-induced crystalline phase changes in semi-crystalline polymers: mechanisms and incidence on the mechanical properties[J]. *J. Macromol. Sci., Polym. Rev.* 2005, 45(3): 263-287

[48] G. Natta, P. Corradini. General considerations on the structure of crystalline polyhydrocarbons[M]. In *Stereoregular Polymers and Stereospecific Polymerizations*, Natta, G.; Ferdinando, D., Eds. Pergamon Press Ltd: Oxford, England, 1967; Vol. 2, p 708.

[49] A. Galeski, A.S. Argon, R. Cohen. Morphology of bulk nylon 6 subjected to plane strain compression[J]. *Macromolecules*. 1991, 24(13): 3953-3961

第 6 章 总结与展望

6.1 总结

本论文致力于研究高分子熔体和固体拉伸加工过程涉及的基础物理问题。针对熔体拉伸加工，建立了吹膜加工过程从口模至霜线之间的结构演化模型图；针对玻璃化温度附近的拉伸加工，研究了结构破坏和取向对 FIC 的影响；针对结晶性高分子拉伸过程的塑性形变，在应变和温度空间，构建了 PVA 在水中拉伸过程中纤维间结构演化规律的模型，揭示了升高温度可有效提高纳米纤维排列的规整性及均匀性；针对结晶性高分子拉伸诱导的相变行为，在应变-温度空间内的非平衡相图及不同温度下拉伸过程的结构演化模型图，揭示了晶体内分子链的拉伸和分子链间的剪切对高分子晶体相变的影响。本论文对理解高分子薄膜拉伸加工过程的流动场诱导结晶，结晶性高分子的形变及相变机理具有重要的推动作用，为工业上高分子薄膜产品的制备提供了一定的理论指导。本文的主要研究结论总结如下：

(1) 结合实验室自制的吹膜装置和同步辐射 WAXS 和 SAXS 技术，在线研究了 PE 吹膜加工过程的结构演化。基于 WAXS 和 SAXS 结果，结构演化被分为了四个特点不同的区间。在区间 I，高分子缠结网络同时受到了拉伸和冷却，诱导形成了预有序结构和晶体。当生成了足够多的晶体后，在区间 I 和 II 的边界处形成了可形变的晶体物理缠结网络，并决定了最终制品的结构和性能。在区间 II，流动场进一步导致了晶体物理缠结网络的形变，由于对分子链更加有效的拉伸及相应更低的成核位垒，结晶动力学发生了大幅度的增大。随着区间 II 结晶度的进一步增加，晶体缠结网络逐渐在霜线处（区间 II 和 III 的边界）演化成为不可形变的晶体骨架，该晶体骨架具有足够的强度，稳定了膜泡。在区间 III 和 IV，晶体骨架及整个样品逐渐被晶体填充，结晶动力学逐渐下降。有趣的是，形成可形变晶体缠结网络的临界结晶度 (χ_{I-II} , 2.5 %) 并不受 TUR 的影响，在本工作的研究条件下，该值的大小似乎与加工参数无关而只与 PE 材料的分子参数相关。而由于霜线是外力与不可形变晶体骨架所维持的弹性力平衡的结果，霜线位置处的结晶度 χ_I 受分子及加工参数的共同影响，其值随 TUR 从 7 增加至 20 而逐渐降低。

(2) 本工作利用 SAXS 和 WAXD 技术研究了玻璃化转变温度附近 PET 拉伸诱导结晶过程的结构演化规律。采用异步双向拉伸的方法研究了结构演化的方向性。SAXS/WAXD 和力学行为的结构显示初始样品的分子链不仅被晶体，

还被冻结的有序结构限制, 该冻结结构在 T_g 附近拉伸诱导结晶发生之前必须被破坏以提高分子链运动能力。异步双向拉伸过程所做的机械总功并未被耗散而是储存于高活动性的分子链中, 并与总体结晶度密切相关, 而与拉伸的方向无关, 证明分子链活动性的提高并不具有方向性。另外, 我们提出了一个分子模型来解释拉伸诱导结晶过程的结构演化规律, 结构演化共可分为三个区间。区间 I, PET 预制膜发生线性形变, 分子链被冻结的有序结构和晶体限制; 区间 II, 应力-拉伸比曲线进入应变软化区, 冻结结构逐渐被破坏, 分子链扩散能力提高。区间 III, 应力进入平台区, 被提高的分子链扩散能力促使 SIC 的发生。

(3) 采用在线同步辐射 SAXS 和 WAXS 技术, 本工作研究了 PVA 在不同温度水中拉伸诱导的结构演化过程 (包含纤维间及纤维内部结构)。根据力学行为和结构演化行为, PVA 薄膜在水中的拉伸过程可以在应变空间定义为四个区域, 分别以平台区的起点、终点、应变硬化点作为边界。在区间 I, PVA 结晶度随应变呈线性降低, 并伴随 SAXS 信号强度及 $d\sigma/d\varepsilon$ 的降低, 说明这是一个拉伸诱导的熔融过程。在应力平台区 II, SAXS 二维图中赤道线方向的 streak 信号出现, 预示着纳米纤维结构开始形成, 并增强样品, 减缓了 $d\sigma/d\varepsilon$ 的降低趋势。继续增加应变到区间 III, 纳米纤维含量继续增加并最终规整排列, 其平均纤维间隙为 14-18 nm。而当拉伸至应变硬化区 IV 时, 纳米纤维间隙开始持续减小, 这类似于拉伸诱导相分离过程中应力-浓度的耦合作用影响。此外, 升高拉伸温度可增加纳米纤维间隙及纳米纤维排列的规整度, 从而有可能提高偏光膜结构及光学性能的统一性。

(4) 本工作通过将自制双辊拉伸流变仪与原位同步辐射 WAXS 技术联用, 原位跟踪研究了 PA6 在不同温度下拉伸过程中的相变行为。研究发现了两种具有不同分子链构象和氢键分布的晶型, α 和 β 晶, 且两种晶型可在应变-温度空间内相互转变。在 Brill 转变温度 (115°C) 以下, 氢键面内分子链间的剪切破坏了氢键面, 诱导了 α - β 相变; 在 Brill 转变温度以上, 在温度和拉伸的耦合作用下, 诱导发生了类似 pseudo-reentrance 相变 (β - α - β)。 115°C 以上拉伸时, 我们发现在热涨落的促进下, 分子链的拉伸诱导了 β - α 相变, 而氢键面内分子链间的剪切促使了 α - β 相变的发生。本工作构建了应变-温度空间内的非平衡相图及不同温度下拉伸过程的结构演化模型图, 有望为 PA6 薄膜性能的提高提供一定的理论指导。

6.2 展望

根据本人硕博期间的工作, 针对拉伸加工过程涉及的流动场诱导结晶, 晶体形变和相变, 后续研究可就以下方面开展工作:

(1) 多维流场下的流动场诱导结晶研究。本文工作在针对吹膜过程结构演化研究中,只简单研究了纵向流场对 FIC 的影响,而对于横向流场,其实具有多维流场的特征,那么在多维流场下,熔体具体的形变如何,多维流场对高分子结晶是促进还是抑制作用?可以通过进行同步辐射原位的吹膜实验,改变 BUR 来研究,这对理解吹膜过程的非平衡问题,指导高性能吹膜产品的开发具有十分重要的意义;

(2) 高过冷度下高分子的结晶过程及流动场诱导结晶研究。根据本文的工作,我们已经清楚冷却外场和流动场都会促进高分子的结晶动力学,而具体单个外场的作用及二者相互之间的影响并不清楚。通过吹膜过程用空间来换时间分辨的方法,我们可以很方便的在线获得不同降温速度下的结构演化规律,研究不同冷却速度下高分子的结晶过程。此外还可以研究在高过冷度下的 FIC。这些研究对理解高分子薄膜拉伸加工过程的非平衡问题至关重要;

(3) PVA 纳米纤维排列规整性对 PVA 与碘络合反应的影响。根据本文的工作,PVA 纳米纤维排列规整性严重依赖拉伸温度,而 PVA 与碘络合反应主要发生在 PVA 高度取向的无定形区。因此通过研究不同温度下 PVA 在碘液中的拉伸过程,可以在温度-应变空间构建 PVA 与碘的相图,这将推动对拉伸诱导的高分子与离子络合反应的理解,指导偏光膜产品性能的提升;

(4) PA6 α 晶完善程度对相变的影响。本文中所采用的 α 晶并不完善,而文献报道中提及,Brill 转变的发生与否与 α 晶的完善程度十分相关。通过将初始不完善的 α 晶在不同温度退火,或退火不同时间,可以获得不同完善程度的 α 晶,通过进行在线拉伸实验,原位跟踪不同应变处的晶型,建立不同完善程度 α 晶的拉伸诱导相变相图,可以帮助我们理解拉伸过程氢键的演化过程及氢键对晶型转变的影响,指导实际的工业生产。

此页不缺内容

致谢

光阴似箭，转眼间，我在科大的五年求学生涯即将划上句号。回想硕博连读的5年，是辛苦而又幸福的。值此博士毕业论文即将完成之际，我要真诚地向给予过我帮助和指导的老师们、同学们、朋友们和家人们表示感谢。在你们的帮助和支持下，我的博士工作才得以顺利地完成。

首先我要感谢的是我的博士生导师李良彬研究员，感谢李老师给我在科大进行硕博连读的机会。李老师在学术上，学识渊博，治学严谨，视野广阔，眼光独特，是我永远学习的榜样。对待学生工作，李老师总是能针对性地为每个学生提出针对性的建议，让人醍醐灌顶。本论文工作，从仪器研制到最终论文的撰写，李老师都细致入微地指导我，让我能不断完善自己的工作，出色完成博士期间的研究任务，每每想到此处，我都感激不尽，让我永生难忘。此外李老师生活上也十分平易近人，性格直爽，正直踏实，这都深深的影响着我的生长，让我受益匪浅。

感谢课题组孟令蒲师兄，纪又新师兄，王道亮师兄，陈威师兄，不仅在装置研发，实验设计方面，而且在数据处理分析、文章撰写方面给予的帮助和指导。感谢天津大学马哲师兄以及博士后崔昆朋师兄在论文修改方面的指导和帮助。感谢中科大国家同步辐射实验室为我提供的优秀科研环境。感谢上海光源、北京光源、长春应化所、安徽大学，为我实验的顺利进行所提供的实验机时。感谢“化学与结构驱动的可控性能农膜材料开发及产业化示范”国家重点研发计划项目（2016YFB0302500）的资金支持。

感谢软物质智能制造团队其他诸位老师：戚泽明老师、陈亮老师、张文华老师、黄宁东老师、周银贵老师和吴立徽老师在工作 and 生活中给予的帮助。也感谢詹玉华老师、邱友凤班主任、何志刚班主任等在生活上给予的帮助和关心。

感谢软物质智能制造团队一起同窗的好友们，包括已经毕业的周韦明、刘栋、陈明明、韦承莎、Majid、吴喜波、杨浩然、王震、李静、李薛宇、卢杰、魏升慧、Sarmard、林元菲、陈晓伟、胡婷婷、吕艳坤、张瑞、鞠见竹以及即将毕业和在读的常家瑞、吕飞、万彩霞、陈品章、唐孝良、田富成、许廷雨、Obaid、赵景云、陈鑫、谢师禹、李立夫、叶克、孙蕾、黄伟恒、谢春、赵浩远、赵敬楠、张文文、严琦、余瑞、安敏芳、韦星兆、何川、Claude、李亚慧、吴同、夏智杰、冯盛尧、Basheer 等。十分开心能和各位在软物质组一起生活、学习，感谢大家5年来给予的理解与帮助，祝愿大家每一个人一切顺利。

感谢我的好朋友郭文鹤、余学康、张伟、丰冈勇、王永正、刘诚、崔人文、

致谢

范启明等人多年来的陪伴，感谢你们对我生活上的帮助和精神上的鼓励。

感谢我的父母等家人们为我默默付出的一切，他们为我提供了最坚实后盾。感谢我的爱人范海艳对我工作的支持与理解以及对我精神上的鼓励，祝愿我们的未来一切美好。

感谢在我成长路上给予过我帮助和关心的每一个人！

张前磊

2019年5月6日

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他研究成果

已发表论文:

- [1] **Qianlei Zhang**, Lifu Li, Fengmei Su, Youxin Ji*, Sarmad Ali, Haoyuan Zhao, Lingpu Meng, Liangbin Li*. *From Molecular Entanglement Network to Crystal-Cross-Linked Network and Crystal Scaffold during Film Blowing of Polyethylene: An in Situ Synchrotron Radiation Small-and Wide-Angle X-ray Scattering Study*, **Macromolecules**, 51(2018): 4350-4362 .
- [2] **Qianlei Zhang**, Rui Zhang, Lingpu Meng, Youxin Ji, Fengmei Su*, Yuanfei Lin, Xueyu Li, Xiaowei Chen, Fei Lv, Liangbin Li*. *Stretch-induced structural evolution of poly (vinyl alcohol) film in water at different temperatures: An in-situ synchrotron radiation small-and wide-angle X-ray scattering study*, **Polymer** 142 (2018): 233-243.
- [3] **Qianlei Zhang**, Rui Zhang, Lingpu Meng*, Yuanfei Lin, Xiaowei Chen, Xueyu Li, Wenhua Zhang, Liangbin Li*. *Biaxial stretch-induced crystallization of poly(ethylene terephthalate) above glass transition temperature: The necessary of chain mobility*, **Polymer**, 101(2016): 15- 23.
- [4] Rui Zhang, **Qianlei Zhang**, Lingpu Meng, Zeming Qi*, Yuanfei Lin, Xueyu Li, Xiaowei Chen, Fei Lv and Liangbin Li*. *Stretch-induced complexation reaction between poly (vinyl alcohol) and iodine: an in situ synchrotron radiation small-and wide-angle X-ray scattering study*, **Soft matter** 14 (2018): 2535-2546.
- [5] Haoyuan Zhao, **Qianlei Zhang**, Sarmad Ali, Lifu Li, Fei Lv, Youxin Ji*, Fengmei Su, Lingpu Meng, Liangbin Li. *A Real-Time WAXS and SAXS Study of the Structural evolution of LLDPE Bubble*, **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, 20 (2018): 1404-1412.
- [6] Dongdong Ye, Qiaoyun Cheng, **Qianlei Zhang**, Yixiang Wang, Chunyu Chang*, Liangbin Li, Haiyan Peng, and Lina Zhang*. *Deformation Drives Alignment of Nanofibers in Framework for Inducing Anisotropic Cellulose Hydrogels with High Toughness*, **ACS applied materials & interfaces**, 9 (2017): 43154-43162.
- [7] Lifu Li, Youxin Ji, **Qianlei Zhang**, Haoyuan Zhao, Sarmad Ali, Pinzhang Chen, Zhijie Xia, Wei Chen*. *Structural Evolution and Phase Transition of Uniaxially Stretched Poly (butylene adipate-co-butylene terephthalate) Film as Revealed by in-situ Synchrotron Radiation Small and Wide Angle X-ray Scattering*.

- CrystEngComm**, 21.1 (2019): 118-127.
- [8] Rui Zhang, Youxin Ji*, **Qianlei Zhang**, Jianzhu Ju, Sarmad Ali, Lifu Li, Haoyuan Zhao, Liangbin Li*. *A Universal Blown Film Apparatus for in Situ X-ray Measurements*, **Chinese Journal of Polymer Science**, 12(2017): 1508-1516.
- [9] Xueyu Li, Yuanfei Lin, Youxin Ji, Lingpu Meng, **Qianlei Zhang**, Rui Zhang, Wenhua Zhang, Liangbin Li*. *Strain and temperature dependence of deformation mechanism of lamellar stacks in HDPE and its guidance on microporous membrane preparation*, **Polymer**, 105(2016): 264- 275.
- [10] Xueyu Li, Lingpu Meng, Yuanfei Lin, Xiaowei Chen, **Qianlei Zhang**, Rui Zhang, Lihui Wu, Wenhua Zhang*, Liangbin Li*. *Preparation of Highly Oriented Polyethylene Precursor Film with Fibril and Its Influence on Microporous Membrane Formation*, **Macromolecular Chemistry and Physics**, 217(2016): 974-986.
- [11] Yuanfei Lin, Xueyu Li, Lingpu Meng, Xiaowei Chen, Fei Lv, **Qianlei Zhang**, Rui Zhang, Liangbin Li*. *Structural Evolution of Hard-Elastic Isotactic Polypropylene Film during Uniaxial Tensile Deformation: The Effect of Temperature*. **Macromolecules**, 51 (2018): 2690-2705.
- [12] Yuanfei Lin, Xueyu Li, Lingpu Meng, Xiaowei Chen, Fei Lv, **Qianlei Zhang**, Liangbin Li*. *Stress-induced microphase separation of interlamellar amorphous phase in hard-elastic isotactic polypropylene film*, **Polymer**, 148 (2018): 79-92.
- [13] Yuanfei Lin, Lingpu Meng, Lihui Wu, Xueyu Li, Xiaowei Chen, **Qianlei Zhang**, Rui Zhang, Wenhua Zhang, Liangbin Li*. *A semi-quantitative deformation model for pore formation in isotactic polypropylene microporous membrane*, **Polymer**, 80(2015): 214-217.
- [14] Lingpu Meng, Yuanfei Lin, Jiali Xu, Xiaowei Chen, Xueyu Li, **Qianlei Zhang**, Rui Zhang, Nan Tian, Liangbin Li*. *A Universal Equipment for Biaxial Stretching of Polymer Films*, **Chinese Journal of Polymer Science**, 33 (2015): 754-762.
- [15] Xiaowei Chen, Fei Lv, Yuanfei Lin, Zhen Wang, Lingpu Meng*, **Qianlei Zhang**, Wenwen Zhang, Liangbin Li. *Structure evolution of polyethylene-plasticizer film at industrially relevant conditions studied by in-situ X-ray scattering: The role of crystal stress*, **European Polymer Journal**, 101 (2018): 358-367.
- [16] Xueyu Li, Yuanfei Lin, Fengmei Su, Xiaowei Chen, Fei Lv, Lingpu Meng, **Qianlei Zhang**, Liangbin Li*. *Stabilization Mechanism of Micropore in High-Density Polyethylene: A Comparison between Thermal and Mechanical Pathways*,

Macromolecular Materials and Engineering, 302 (2017): 1700178.

- [17] Xueyu Li, Yuanfei Lin, Fengmei Su, Xiaowei Chen, Wenhua Zhang, Fei Lv, Lingpu Meng, **Qianlei Zhang**, Liangbin Li*. *Mechanical energy and thermal effect controlled micropore nucleation and growth mechanism in oriented high density polyethylene*, **Polymer**, 133 (2017): 240-249.
- [18] Yuanfei Lin, Fucheng Tian, Lingpu Meng, Xiaowei Chen, Fei Lv, **Qianlei Zhang**, Liangbin Li*. *Microbuckling: A Possible Mechanism to Trigger Nonlinear Instability of Semicrystalline Polymer*, **Polymer**, 154 (2018): 48-54.

会议论文:

- [1] 孟令蒲, 徐佳丽, 林元菲, 李薛宇, 陈晓伟, **张前磊**, 张瑞, 陈亮, 吴利徽, 李良彬*. *高分子薄膜加工中多尺度结构演化的在线研究*. 2014 年全国高分子材料科学与工程研讨会, 成都, 2014.
- [2] **张前磊**, 陈晓伟, 林元菲, 张瑞, 孟令蒲, 纪又新, 李良彬*. *同步辐射在线研究高分子薄膜加工物理*. 第十九届中国科协年会, 长春, 2017.

专利:

- [1] 李良彬, 李薛宇, 林元菲, 孟令蒲, 陈晓伟, 张瑞, **张前磊**. *一种聚烯烃微孔隔膜的制备方法*, 专利号: ZL 2015 1 0130733.1.
- [2] 李良彬, 孟令蒲, 林元菲, 陈晓伟, 徐佳丽, 李薛宇, 张瑞, **张前磊**. *一种温控高速大应变薄膜双向拉伸装置*, 专利号: ZL 2014 2 0449291.8.
- [3] 李良彬, 张瑞, 纪又新, 鞠见竹, **张前磊**, 李立夫, 萨玛德 阿里, 赵浩远. *一种与 X 射线散射联用进行原位结构检测的吹塑薄膜装置*, 专利号: ZL 2017 2 0215641.8.



USTC

中国科学技术大学博士学位论文