

中国科学技术大学

University of Science and Technology of China

博士学位论文



论文题目 宽应变速率范围内聚烯烃材料的
凝聚态结构演化与物理机制

作者姓名 冯盛尧

学科专业 凝聚态物理

导师姓名 李良彬 研究员 封东来 教授 芦艾 研究员

完成时间 二〇二二年四月

中国科学技术大学

博士学位论文



宽应变速率范围内聚烯烃材料的 凝聚态结构演化与物理机制

作者姓名： 冯盛尧

学科专业： 凝聚态物理

导师姓名： 李良彬 研究员

封东来 教授

芦 艾 研究员

完成时间： 二〇二二年四月五日

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



Condensed Matter Structure Evolution and Physical Mechanism of Polyolefin Materials in Wide Strain Rate Range

Author: Shengyao Feng
Speciality: Condensed Matter Physics
Supervisors: Prof. Liangbin Li
Prof. Donglai Feng
Prof. Ai Lu
Finished time: April 5th, 2022

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: 冯威克

签字日期: 2022.3.28

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: 冯威克

导师签名: 李红

签字日期: 2022.3.28

签字日期: 2022.3.28

评审专家签名: 任学豫

评审专家签名: 钱佳佳

摘要

传统聚烯烃材料多是由于包装、管道和农业。而现如今，高性能聚烯烃产品（如功能性产品）也被广泛应用于汽车、航空、军工以及新能源等新型发展领域。新型聚烯烃产品在加工与服役过程中往往会涉及高速环境。因此，有关聚烯烃材料在此类苛刻条件下“微观结构-宏观性能”关系的研究，对于指导高分子产品的加工、优化产品性能具有重要意义。然而，此类非平衡条件涉及到的微观结构演化机制是学术界和工业界所面临的重大难题，这主要源于有效实验手段的缺失。目前已知关于高分子凝聚态结构演化的理论模型和实验证据仍旧局限于低速率的准静态加载过程，关于非平衡高速环境中的相关研究却鲜有报道。

本论文工作中，结合自主研发的原位高速拉伸装置和高通量的同步辐射 X 射线散射技术研究了聚烯烃薄膜在宽应变速率范围下尤其是高速拉伸过程中的力学性能和结构演化以及二者之间的关系。通过对定量化数据的分析，深化了对非平衡高速拉伸条件下聚烯烃材料的形变和相变物理机制的理解。具体研究内容和结果如下：

(1) 升级改造本课题组已有的快速拉伸装置。优化了装置加速到高应变速率的时间，控制在 10 ms 内。增加了一组压力可控的主动压辊以解决打滑问题。利用热风枪和空压机进行高温控制，通过氮气和液氮进行低温控制。改造后的装置应变速率范围可从 10^{-3} 到 10^2 s^{-1} ，横跨六个数量级。温度范围可达 $-60\sim 300 \text{ }^\circ\text{C}$ 。可以很好地实现与同步辐射 X 射线的联用。利用此装置与同步辐射 X 射线、超快采集速率的探测器以及高速 CCD 相机联用，构建了微观结构的快速表征系统，时间分辨率可高达 0.2 ms。

(2) 采用同步辐射宽角 X 射线衍射 (WAXD) 原位研究了线性低密度聚乙烯 (LLDPE) 薄膜在宽应变速率范围 $0.005\sim 250 \text{ s}^{-1}$ 内拉伸形变过程中的结构演化。通过跟踪微观结构参数例如结晶度 (χ_c)、晶粒特征尺寸 (L_{110}, L_{200}) 和晶胞参数 (a_0, b_0) 等在真应力 (σ_{true})-应变速率 ($\dot{\epsilon}$) 二维空间中的变化，讨论了相变机制。单斜晶和六方晶出现的临界点应力 ($\sigma_{\text{M-onset}}, \sigma_{\text{H-onset}}$) 可将真应力空间大致分为三个区域。在只含有正交晶的区域 I 中，应力诱导的晶格畸变起主导作用。在区域 II 中，由正交晶向单斜晶转变的马氏体相变发生，并且单斜晶承担主要的应力。在区域 III，应力诱导的熔融重结晶发生，六方晶出现。此外，还讨论了应变速率对应力诱导熔体结晶和晶格形变的影响。该研究拓展加深了对 LLDPE 薄膜在高速的加工与服役过程中结构演化的已有理解。

(3) 利用同步辐射宽角 X 射线衍射 (WAXD) 和自制的高速拉伸装置, 作者揭示了聚 1-丁烯 (PB-1) 晶体结构在宽应变速率范围内的演化过程。重点关注了仅由晶型 II 晶体组成的 PB-1 在跨越六个数量级 ($0.005\sim 100\text{ s}^{-1}$) 的三个速率区域 (A、B 和 C) 内拉伸诱导相变的物理机制。在区域 A ($0.005\text{ s}^{-1} < \dot{\epsilon} < 0.5\text{ s}^{-1}$) 的准静态加载过程中, 亚稳态晶型 II 晶体逐渐转变为稳态晶型 I 晶体。这种相转变是由于应力诱导的长链整体位置和构象的变化。中速率动态加载条件下, 在区域 B 中 ($1\text{ s}^{-1} < \dot{\epsilon} < 10\text{ s}^{-1}$), 除了晶型 II 向晶型 I 转变外, 还有一些晶型 II 晶体因为应力诱导, 发生了熔融。在区域 C 中 ($\dot{\epsilon} > 50\text{ s}^{-1}$), 当外加应力达到阈值时, 不仅晶型 II 晶体熔融, 晶型 I 晶体也发生了熔融。PB-1 的这种不常见的拉伸诱导相变的现象与高应变速率和伴随出现的热效应有关。当晶格受到快速输入的高能量时, 长链整体难以响应, 会出现因为链局部变化导致的构象缺陷。这些缺陷显著降低了晶体与无定形之间的相变能垒。对于构象缺陷含量多的晶体, 拉伸不再诱导晶体-晶体相变, 而是直接诱导晶体的熔融。

(4) 采用同步辐射超小角散射 (USAXS) 进行原位实验研究了高取向硬弹性体等规聚丙烯 (iPP) 薄膜在跨越五个数量级 ($0.005\sim 10\text{ s}^{-1}$) 的两个应变速率区域 (I 和 II) 内单轴拉伸过程中的凝聚态结构演化。在区域 I ($0.005\text{ s}^{-1} < \dot{\epsilon} < 0.1\text{ s}^{-1}$), 在拉伸应力的作用下, 存在于片晶之间的无定形出现了微相分离的现象, 形成了含有多连接链 (tie) 少尾链 (cilia) 的区域, 以及与之相反的含有多 cilia 链少 tie 链的区域。在区域 II ($\dot{\epsilon} > 5\text{ s}^{-1}$), 在较快的拉伸应变速率下, 上述微相分离转化为了孔洞。

关键词: 聚烯烃 晶体形变与相变 同步辐射 X 射线散射 应变速率 凝聚态结构 物理机制

ABSTRACT

Traditional polyolefin materials are mostly used in packaging, pipeline and agriculture. Nowadays, high-performance polyolefin products (such as functional products) are also widely applied in the high-technology fields such as automotive, aerospace, military and new energy. For several specific cases, high-performance polyolefin products are involved under high strain rate (or dynamic) loading conditions during the processing and real service. Therefore, the study on the relationship between microstructure and macroscopic performance of polyolefins under such harsh conditions is of great interest for guiding the processing and optimizing the properties of polymer products. However, the mechanism of microstructure evolution involved in such non-equilibrium conditions is a major challenge in the academic and industry areas. This is mainly due to the lack of effective experimental methods. At present, the theoretical models and experimental evidence for the deformation mechanism of polymers are still limited to the quasi-static loading process, the research focusing on the physical mechanism on the non-equilibrium high strain rate states is very lacking.

In this thesis, the mechanical properties and structural evolution of polyolefin films over a wide strain rates range, especially during high strain rate tensile process, are systematically investigated by combining the high flux synchrotron radiation X-ray scattering technique and a homemade high-speed tensile apparatus. Based on the quantitative data, the structure evolution and phase transition mechanism of polyolefin materials under non-equilibrium high strain rate conditions are further analyzed. The specific research contents and results are as follows:

(1) The high-speed tensile apparatus of our group is upgraded and optimized. For the upgraded apparatus, any prescribed strain rate can be reached within 10 ms. A set of active pressure rollers with controllable pressure is added to avoid the sliding of films in the previous machine. High temperature is controlled by heat gun and air compressor, and low temperature is controlled by nitrogen gas and liquid nitrogen. The upgraded apparatus can perform the tests in a strain rate range of 10^{-3} to 10^2 s⁻¹, spanning six orders of magnitude. The temperature can vary from -60 to 300 °C. This apparatus can be well combined with synchrotron radiation X-ray, high time-resolution detector and high-speed CCD camera. With such experimental system, the stretching-induced structural evolutions of polymers under a wide range of strain rate conditions are

successfully constructed with the time resolution up to 0.2 ms.

(2) The structural evolutions of linear low-density polyethylene (LLDPE) are investigated by *in-situ* synchrotron radiation wide-angle X-ray diffraction (WAXD) during tensile deformation over a wide strain rates range from 0.005 to 250 s⁻¹. The phase transition mechanism is discussed by combining the phase diagram in 2D true stress (σ_{true})-strain rate ($\dot{\epsilon}$) space with the evolutions of several micro-structural parameters, such as the crystallinity (χ_c), crystal sizes (L_{110} , L_{200}) and lattice parameters (a_0 , b_0). The true stress space can be roughly divided into three regions by two critical true stresses at the onset formation of the monoclinic ($\sigma_{\text{M-onset}}$) and the hexagonal ($\sigma_{\text{H-onset}}$) crystals. In region I where only orthorhombic crystals exist, lattice distortion under the effects of stress plays a dominant role. In region II, the martensitic transformation from orthorhombic to monoclinic crystals occurs and monoclinic crystals load the main tensile stress. In region III, stress-induced melt recrystallization occurs and hexagonal crystals appear. In addition, the effects of strain rate on the stress-induced melt crystallization and lattice deformation are also discussed. This study extends and deepens the existing understanding of structural evolutions of LLDPE film during high strain rate process and real service.

(3) With the assistance of the ultrafast time resolved synchrotron radiation wide-angle WAXD and a homemade hyphenated high-speed tensile apparatus, the structural evolutions in the crystalline domain of polybutene-1 (PB-1) are elucidated even within several milliseconds. The stretching-induced phase transition mechanism of PB-1 consisting of form II crystals is investigated in three strain-rate regions (A, B, and C) spanning six orders of magnitude (from 0.005 to 100 s⁻¹). During the quasi-static loading process in region A (0.005 s⁻¹ < $\dot{\epsilon}$ < 0.5 s⁻¹), metastable form II crystals progressively transform into the stable form I ones. This classical transition is ascribed to the stress-induced change of the long-range chain position and conformation. Under dynamic loading conditions, in region B (1 s⁻¹ < $\dot{\epsilon}$ < 10 s⁻¹), besides the form II to I transition, several form II crystals are directly melted with increasing stress. And in region C ($\dot{\epsilon}$ > 50 s⁻¹), not only the form II crystals but also a large amount of the form I crystals are melted when the imposed stress reaches the threshold value. This abnormal stretching-induced phase transition of PB-1 is related to both the high strain rate and accompanied heating effect. When the lattice is subjected to an ultra-high rate of energy input, the appearance and growth of conformational defects, which are related to the change of short-range contour shape of chains, can be involved. These defects

lower the energy barrier of phase transition between the crystalline and amorphous structures significantly. For the crystals containing a large number of defects, they tend to be melted with increasing stress rather than undergo a phase transition in the crystalline domain as those in the quasi-static loading region.

(4) The structure evolution of hard-elastic isotactic polypropylene (*i*PP) films composed with highly oriented lamellar stacks during uniaxial stretching in the strain rate regions (I and II) spanning five orders of magnitude (from 0.005 to 10 s^{-1}) has been investigated by *in-situ* ultra small-angle X-ray scattering (USAXS) technique. In region I ($0.005\text{ s}^{-1} < \dot{\epsilon} < 0.1\text{ s}^{-1}$), the interlamellar amorphous undergoes stress-induced microphase separation, forming the high-density region with high content of tie chain (strongly constrained) but low content of cilia chain, and low-density region with rich content of cilia chain. In region II ($\dot{\epsilon} > 5\text{ s}^{-1}$), the above low-density microphase develops and transforms into cavitation at higher strain rates due to the rapid energy input.

Key Words: polyolefin, crystal deformation and phase transformation, synchrotron radiation X-ray scattering, strain rate, condensed structure, physical mechanism

目 录	
第 1 章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 聚烯烃材料的多尺度凝聚态结构.....	2
1.2.1 结晶结构模型.....	2
1.2.2 晶体的形态.....	3
1.2.3 常见聚烯烃材料的多晶型.....	4
1.3 拉伸诱导半晶高分子的多尺度凝聚态结构演化.....	6
1.3.1 拉伸诱导半晶高分子的形变机理.....	6
1.3.2 拉伸诱导半晶高分子的相变.....	9
1.4 快速加载装置与微观结构的超快速检测方法.....	13
1.4.1 快速加载装置研究进展.....	13
1.4.2 微观结构的超快速检测方法.....	17
1.5 本论文的研究内容和意义.....	18
参考文献.....	20
第 2 章 与同步辐射技术联用的原位检测设备.....	29
2.1 引言.....	29
2.2 原位高速拉伸装置.....	30
2.2.1 拉伸机构设计原理.....	30
2.2.2 温度可控设计原理.....	32
2.3 超快时间分辨率探测器.....	33
2.4 高速 CCD 相机.....	34
2.5 小结.....	35
参考文献.....	36
第 3 章 宽应变速率下拉伸诱导线性低密度聚乙烯的结构演化.....	41
3.1 引言.....	41
3.2 实验部分.....	42
3.2.1 材料制备.....	42
3.2.2 拉伸测试.....	43
3.2.3 原位宽角 X 射线衍射 (WAXD) 测试.....	44
3.3 实验结果.....	45
3.3.1 宽应变速率范围内线性低密度聚乙烯的力学响应.....	45

3.3.2 不同应变速率下的微观结构演化结果	48
3.4 讨论部分	52
3.4.1 宽应变速率下拉伸诱导的相变机制	53
3.4.2 应变速率对结构演化的影响	54
3.5 小结	56
参考文献	57
第 4 章 拉伸诱导聚 1-丁烯相变中物理机制的应变速率依赖性	63
4.1 引言	63
4.2 实验部分	64
4.2.1 样品制备	64
4.2.2 单轴拉伸测试	65
4.2.3 原位宽角 X 射线衍射 (WAXD) 测试	65
4.3 实验结果	67
4.3.1 力学响应的应变速率依赖性	67
4.3.2 WAXD 测试结果	68
4.3.3 消除膜温影响的结果	72
4.4 讨论部分	75
4.5 小结	77
参考文献	79
第 5 章 聚丙烯在宽应变速率下拉伸过程中的凝聚态结构演化	85
5.1 引言	85
5.2 实验部分	86
5.2.1 样品制备	86
5.2.2 单轴拉伸实验	87
5.2.3 原位超小角 X 射线散射实验	87
5.3 实验结果	87
5.4 讨论部分	91
5.5 小结	93
参考文献	94
第 6 章 总结与展望	99
6.1 总结	99
6.2 展望	101
致谢	103
在读期间发表的学术论文与取得的研究成果	105

第1章 绪论

1.1 引言

高分子的概念第一次是在 Hermann 于 1920 年发表的《论聚合》中出现的, 自此高分子科学这门学科诞生。高分子最明显的特点是构成高分子链的基本单元有上百到上千个重复的^[1]。随后的 100 年里, 高分子材料在科学研究中占有很重要的地位, 并引起了广大学者的研究兴趣^[2]。现如今, 高分子材料作为日常生活和新兴产业的重要支柱, 在机械、农业、工业、医疗和航空航天等领域是必不可少的材料之一。并且我国的高分子材料消费市场为全球最大, 其用量远远超过了金属类材料, 这为国民经济发展提供了重要保障^[3, 4]。在巨大的高分子材料消费市场中, 聚烯烃材料则是占据了半壁江山, 我国聚烯烃的消费量和生产量更是与日俱增^[5-8]。作为高新技术产业发展, 促进传统产业实现节能减排和发展低碳经济的重要支撑材料, 发展高性能的聚烯烃产品是我国的重要目标^[9, 10], 这就对聚烯烃材料的性能提出了更高的要求。虽然一些高性能材料(纤维和薄膜)的加工技术存在已久, 但是其中的基础科学问题并未真正得到清楚的认识。特别地, 高性能的聚烯烃材料加工和服役过程中往往涉及高速形变的过程, 应变速率可高达 10^2 s^{-1} 甚至更高量级。在此过程中, 应变速率成为了决定多尺度结构演化以及最终产品结构和性能的关键^[11]。

高速拉伸是一种典型的远离平衡行为, 具有非线性和非遍历性等特性。在这种非平衡条件下能量往往会进行重新分配, 从而导致材料的多尺度凝聚态结构改变原本的形态演化成新的结构, 而这些转变却无法简单利用平衡热力学来进行描述和解释, 这些行为与平衡或者近平衡物理现象有本质区别^[12-14]。然而, 受限于现有的理论和实验条件, 远离平衡行为仍旧是物质和材料领域面临的五大科学挑战之一^[15, 16]。因此, 发展实验基础设施和方法以及建立全新的物理模型以解决高速拉伸中的科学问题是目前的重中之重。

高分子材料加工与服役过程涉及多尺度凝聚态结构的演化, 但这是一个较为宽泛的物理科学问题。其中包括许多关键性的具体难题, 比如该过程中发生的微观形变和相变机制等。对此经过了高分子工业界和学术上百年的奋斗与努力, 结合大量的实验数据, 建立了相应的理论模型, 尤其是对于某些特定尺度上结构演化的物理本质有了较为深入的理解。例如, 研究者们利用高空间和时间分辨的同步辐射 X 射线进行了一系列的原位实验, 探究高分子材料在不同尺度上的形变机理^[17-22]。但这几乎都是在准静态加载和温度等外场作用下进行研究的, 对于

高速拉伸过程中的远离平衡行为的微观结构研究却是极度缺乏。近年来,随着同步辐射 X 射线的升级以及原位检测装置的发展,能够拥有毫秒级的信号采集时间分辨率,这为聚烯烃材料的高速拉伸实验提供了基础条件。通过原位跟踪聚烯烃材料在高速拉伸过程中的不同尺度上的结构演化,深入了解聚烯烃材料结构与性能的关系,有望解决高速拉伸中的科学问题,为提升聚烯烃材料的性能和指导工业加工生产提供了理论依据。

本章节在第二部分介绍了聚烯烃材料的多尺度凝聚态结构(1.2),第三部分阐述了高分子加工与服役过程中涉及到的形变机理与相变机理(1.3),第四部分简要总结了快速加载装置的研究进展以及微观结构的超快速检测方法(1.4)。

1.2 聚烯烃材料的多尺度凝聚态结构

聚烯烃材料作为一种应用最为广泛的高分子材料,具有高分子所拥有的独特性能。高分子与小分子和其它金属材料相比,最大的不同在于其分子链和结构。其中,高分子的结构主要为以下几种:(i)一级结构,即包括基本单元的组成和空间分布等的化学结构;(ii)二级结构,即包括伸直链和折叠链等链的形态结构;(iii)三级结构,即包括晶体和无定形等的凝聚态结构^[2, 23]。一般来说,材料的性能由凝聚态结构直接决定,因此,了解聚烯烃材料的凝聚态结构尤为重要。

1.2.1 结晶结构模型

在聚烯烃材料的凝聚态结构中主要包含两部分,一部分是含有有序分子链的晶区,另一部分是含有无规分子链的无定形区。在过去的研究中,为了更加形象具体的表示出高分子中分子链的排布情况以及结晶结构,已经建立了大量的结晶结构模型,虽然这些模型都具有一定的片面性,或许只能解释某一些现象,但是不可否认的是这些模型对关联结构与性能有一定的定性作用。那么先简要介绍下这几种结晶结构模型^[2, 24-26]。如图 1.1 (a) 所示,第一种是纒状微束模型。此模型中提出单根链将相互交叉的晶区和非晶区同时穿过。第二种是 Keller 构建的近邻规整折叠模型(图 1.1 (b)),认为伸展的链会聚集成束,但是聚集后的链束由于表面能增加会导致其自发的发生折叠。第三种是 Fischer 建立的修正模型—近邻松散折叠链模型(图 1.1 (c)),认为链依旧呈折叠形态,但是在翻折处可能会形成一个疏松且无规整态的环。第四种是由 Flory 构建的插线板模型,如图 1.1 (d) 所示。此模型提出结晶时分子链排列并不会太过规整。当结晶进行太快时,长分子链来不及反应,只有局部发生构象转变,从而导致晶体内部的分子链没有理想的那么规整,晶体表面的链则更甚。

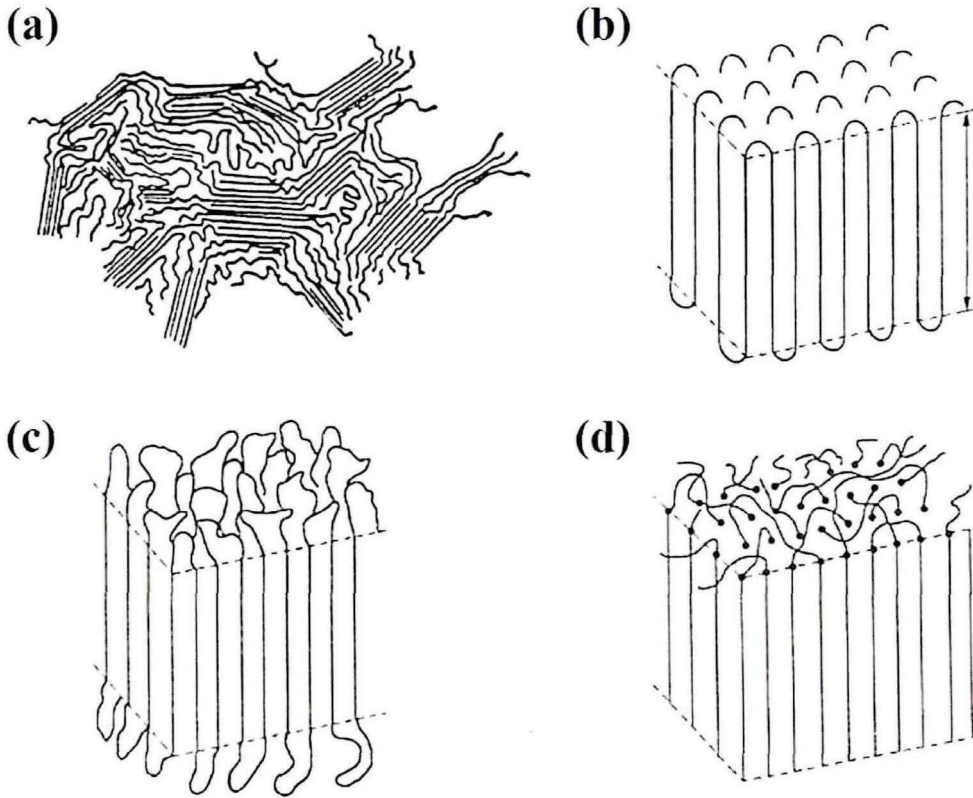


图 1.1. 结晶结构模型^[2]: (a) 缨状微束、(b) 近邻规整折叠链、(c) 近邻松散折叠链以及 (d) 插线板模型。

1.2.2 晶体的形态

凝聚态结构中的晶体的形态并不单一，不同的结晶条件下不尽相同。在浓度约为 0.01%~0.1% 的极稀溶液中可以得到单晶^[27]，形貌如图 1.2 (a) 所示，在其形成过程中对溶液的浓度和 PH 值等的要求较为苛刻。由中心的纤维晶体和表面外延生长的折叠链片晶两部分形成的串晶（如图 1.2 (b)）一般是从溶液中获得，但必须处于较为苛刻的环境中，比如较高应变速率和温度^[28-39]。而在温度和压强都很高的情况下获得的伸直链晶体强度则更高^[40, 41]。最常见的晶体形态则是尺寸在微米到毫米量级尺度的球晶，由沿着中心点呈圆形排列的片晶和无定形组成。其可从熔体或者溶液中获得^[42-45]，在偏光显微镜下的形态如图 1.2 (c) 所示。片晶其实是上述提到的不同形态晶体结构的堆叠单元，尺度范围大概在纳米量级，如图 1.2 (d) 所示。

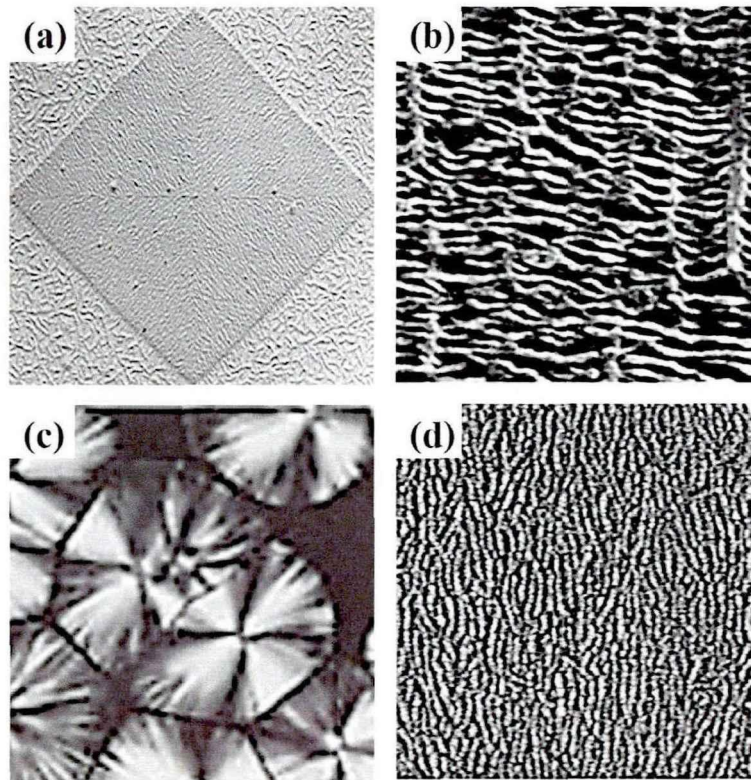


图 1.2. 典型的几种晶体形貌：(a) 单晶；(b) 串晶；(c) 球晶；(d) 片晶。

1.2.3 常见聚烯烃材料的多晶型

晶格是晶体最基本的构筑单元，其尺度范围小到几埃（Å）。而晶格的参数与晶型相关。晶型即是根据晶体的特征对称性对结晶性高分子晶体进行划分得到的具体类型。常见的聚烯烃材料多数都属于多晶型材料，晶型的种类和含量对材料的性能有很大的影响。下面具体介绍聚烯烃中最常用的三种材料聚乙烯（PE）、等规聚丙烯（*i*PP）和聚 1-丁烯（PB-1）的多相态。

PE 主要存在三种晶型，最为常见的是正交相和单斜相，如图 1.3 所示。在特定的条件下会出现六方相。PE 的晶体结构最早是通过 X 射线获得的^[46]。Bunn 发现晶体主要是由碳氢键组成，并且碳氢基团相互平行。正交相晶胞参数中^[47]的三轴长 $a \neq b \neq c$ ，轴间夹角 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 。在常温下三轴长^[48]大致为 $a = 0.740 \text{ nm}$ ， $b = 0.495 \text{ nm}$ ， $c = 0.255 \text{ nm}$ ，晶体密度约为 0.996 g/cm^3 。单斜相是由 Teare 和 Holmes 在受到应力的 PE 样品中首次发现的^[49]。之后 Seto 等人^[50]确定在常温下晶胞参数三轴长约 $a = 0.809 \text{ nm}$ ， $b = 0.253 \text{ nm}$ ， $c = 0.479 \text{ nm}$ ，晶体密度约为 0.998 g/cm^3 。而轴间夹角始终保持 $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ 。六方相是在高温高压或者特殊支链等情况下发现^[51]，其晶胞参数三轴长 $a = b \neq c$ ，轴间夹角 $\alpha = \beta = 90^\circ$ ， $\gamma = 120^\circ$ 。

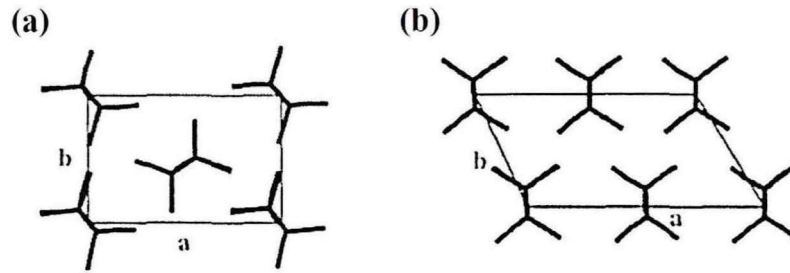


图 1.3. PE 两种常见晶相的晶体结构沿 a , b 轴的示意图^[46, 52]: (a) 正交相; (b) 单斜相。

对于 iPP 的晶相目前研究比较多的有 α 、 β 和 γ 相, 不太常见的 δ 相也有一些文献报道过^[53-57]。这几种晶型都含有一样的 3_1 螺旋结构和 0.65 nm 的链段长度。在上世纪 70 年代 Natta 首先发现并定义了单斜晶 α 相, 这种晶型对于 iPP 来说是最普遍存在的, 通常从熔体和溶液中结晶即可得到。在常温下, $a = 0.665\text{ nm}$, $b = 2.096\text{ nm}$, $c = 0.650\text{ nm}$, 晶体密度大致约为 0.936 g/cm^3 。之后在偶然的情况下发现了六方晶 β 相, 一般此晶相可从温度场和剪切等苛刻的结晶环境中或者是在有成核剂的作用下获得。三轴长大致为 $a = b = 1.908\text{ nm}$, $c = 0.649\text{ nm}$, 其中晶体密度大致约为 0.922 g/cm^3 。而具有三斜相结构的 γ 相却是极为罕见, 最初是由 Turner-Jones 等发现在流体静压力的诱导下可以形成, 也就是说在高压条件下此相会出现。该相的三轴长为 $a = 0.638\text{ nm}$, $b = 0.638\text{ nm}$, $c = 0.633\text{ nm}$, 其中晶体密度大致约为 0.939 g/cm^3 。 δ 相是在 iPP 生产过程中提炼出的无规物中发现的。除了这几种已经确定的晶相之外, 还存在一种尚未了解清楚结构的中间相^[58-63], 此相的链的规整度比无定形的高, 但低于晶体。一般可以通过直接急剧淬冷 iPP 熔体阻止结晶快速发生从而得到“冻结”结晶过程中的中间相或者在冷拉伸过程中诱导晶相和无定形转变获得中间相。

关于 PB-1 主要发现了四种晶型: 晶型 I、I'、II 和 III^[64-69]。其中最常见也是最为重要的为晶型 I, 其晶体结构在 1956 年由 Natta 首次研究^[70], 为具有 $R3c$ 或者 $R\bar{3}c$ 空间群对称的六方结构, 晶胞参数 $a = b = 1.770\text{ nm}$, $c = 0.650\text{ nm}$ 。后来 Tashiro 教授^[71]利用 X 射线衍射研究发现晶型 I 是 $3/1$ 螺旋构象的六方晶相, $a = b = 1.753\text{ nm}$, $c = 0.647\text{ nm}$, $\gamma = 120^\circ$ 。如图 1.4 所示, 左旋链和右旋链两两一起出现。晶型 I' 的晶体结构与晶型 I 相似, 也为 $3/1$ 螺旋结构的六方晶相。这两种晶型最大的区别是形成条件的不同, 晶型 I' 可从熔体或者溶液中直接获得, 并且存在缺陷^[72, 73], 晶型 I 则是由另一种常见晶型 II 转变得到。晶型 II 的晶体结构则是由 Natta 最先提出的^[74], 为 $4/1$ 螺旋结构的四方晶相, 晶胞参数 $a = b = 0.749\text{ nm}$, $c = 0.685\text{ nm}$ 。之后 Jones 研究发现链的构象为 $11/3$ 螺旋^[66], $a = b = 1.485\text{ nm}$, $c = 2.060\text{ nm}$ 。Tashiro 近来利用 X 射线对晶型 II 进行研究, 经过结构解析

发现此晶型为 $11/3$ 螺旋的四方晶相。如图 1.5 所示，左旋链和右旋链与晶型 I 的相似，两两一起出现，侧链则表现出无序性， $a = b = 1.465 \text{ nm}$ ， $c = 2.120 \text{ nm}$ 。晶型 III 的晶体结构为 $4/1$ 螺旋构象的正交晶型，首次研究是由 Cojazzi 等人利用 Debye-Scherrer 粉末衍射法进行的^[69]。其晶胞参数 $a = 1.240 \text{ nm}$ ， $b = 0.888 \text{ nm}$ ， $c = 0.756 \text{ nm}$ 。

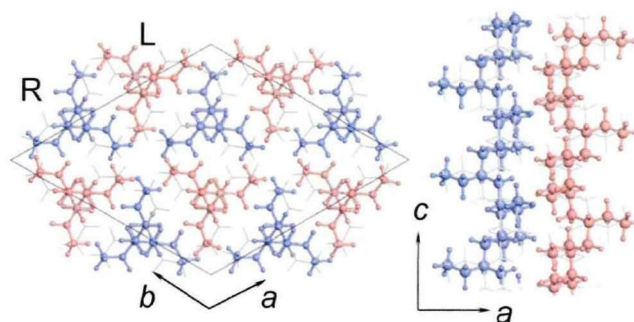


图 1.4. PB-1 的晶型 I 的晶体结构^[71]。

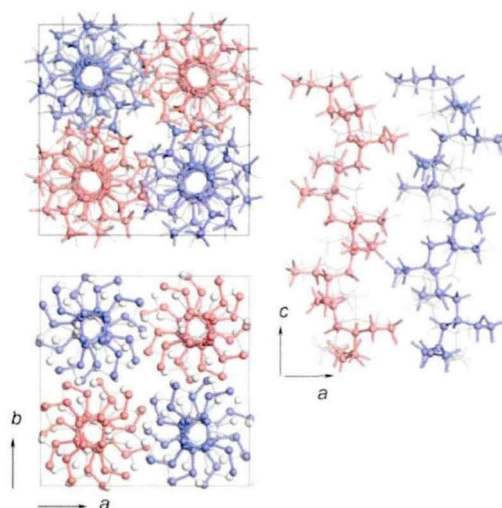


图 1.5. PB-1 的晶型 II 的晶体结构^[71]。

1.3 拉伸诱导半晶高分子的多尺度凝聚态结构演化

1.3.1 拉伸诱导半晶高分子的形变机理

半晶高分子的凝聚态结构演化是加工和服役性能的关键所在。通常来说，晶体是半晶高分子材料的主要骨架，因此在针对形变过程中的结构演化长达几十年的研究中，研究者们提出了大量有关于晶体形变与破坏的机理，其中主要有晶体滑移理论和熔融重结晶理论。但是其实在凝聚态结构中，无定形所占有的体积不

比晶体少，所以其形变机理也是需要引起重视的。

1. 晶体滑移理论

滑移最早是通过 X 射线散射和显微镜等表征如聚烯烃等材料发生形变时获得的结果，发现其主要是发生在片晶之间和片晶内部^[75-78]。借鉴于经典位错理论^[79]，高分子界中也出现了晶体滑移理论^[80,81]。在滑移过程中，需要清楚发生滑移的主要晶面和具体方向，图 1.6 所示为例举的单轴拉伸时发生的滑移。另外，滑移的发生与施加的剪切应力有着密切的关系，只有当剪切应力达到滑移所需要的值时，滑移才会发生^[82]。

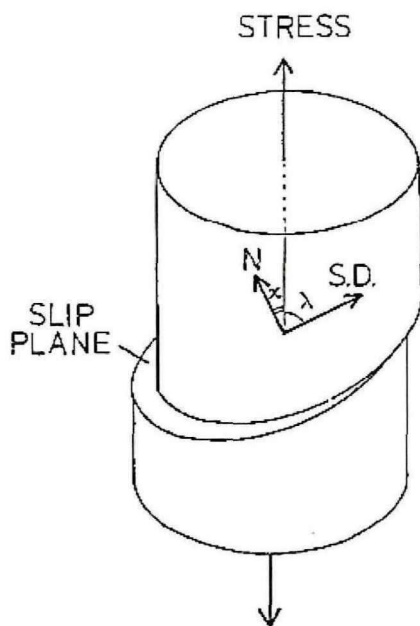


图 1.6. 单轴拉伸时发生的单滑移^[83]。

通常晶体滑移主要是沿着两个方向：一是链方向，二是垂直于链的方向。其中，链方向的滑移可以根据以下三个条件进行更加具体的区分：(i) 滑移程度；(ii) 可通过同步辐射宽角 X 射线衍射 (WAXD) 检测出的分子链方向 (\mathbf{c})；(iii) 可通过同步辐射小角 X 射线散射 (SAXS) 检测出的滑移面法线方向 (\mathbf{n})。详细区分的形式为细滑移、粗滑移和部分晶格细滑移^[84]，如图 1.7 所示为链滑移的每种具体形式。当细滑移发生时，相邻平行面之间会出现位错，片晶法线和链方向的角度会发生一定的改变。当粗滑移发生时，以少量的相邻几个平行面为整体，整体之间会发生位错，此时片晶法线和链方向的角度未发生任何改变^[85]。

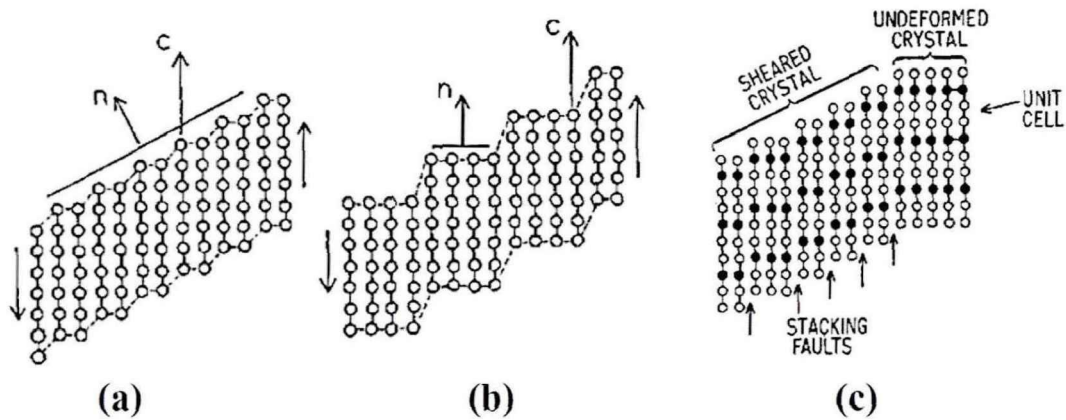


图 1.7. (a) 细滑移; (b) 粗滑移; (c) 部分晶格细滑移^[83]。

2. 熔融重结晶理论

熔融重结晶理论是由 Flory 等人^[86]最早在 1978 年提出的。半晶高分子在大应变下（屈服后阶段）发生塑性形变时可能会存在原本弯曲折叠的链消失，伸直链出现的现象，显然这种现象不可能是初始链被拉直导致的，由此推测链发生了重排，并提出了熔融重结晶这个猜想，但是当时并没有实验证据可以直接证明。之后，有研究者通过实验来证明了半晶高分子材料在拉伸形变过程中确实发生了熔融重结晶。Peterlin 等人^[87]利用 SAXS 对不同温度下拉伸 PE 进行研究证实了熔融重结晶的发生。这是因为拉伸后的片晶长周期受拉伸温度的影响，说明晶体中结构发生了重排。Li 等人^[51]在研究常温下不同应变速率拉伸线性低密度聚乙烯（LLDPE）时发现了六方相的出现，这是由于应力诱导的熔融重结晶导致的。Men 等人^[19]利用 WAXD 研究 PB-1 在高温下从晶型 I 到晶型 II 的相变过程中，应力诱导发生的熔融重结晶为主要的形变机制。另外，也有研究将热力学与熔融重结晶关联起来。Harrison 等人^[88, 89]在研究 PP 形变过程中产生的裂纹时引入了熔融熵这个概念。Hellinckx 等人^[90]对聚偏氟乙烯（PVDF）进行了不同速率的拉伸实验，发现低速率区的屈服应力对应变速率不存在依赖性，对此的解释是熔融重结晶导致的，并且发现发生屈服的临界活化能接近于熔融焓。

3. 无定形的形变

半晶高分子中的片晶簇所受到的力不一样，其无定形区的形变方式也不尽相同，形变主要发生在片晶间或片晶簇。片晶间主要是以滑移和分离的方式，片晶簇主要是以旋转的方式^[83]，如图 1.8 所示。当无定形区发生形变时，通常片晶也会发生一定的变化，由此两相之间会产生散射密度差，可以通过 SAXS 进行表征。无定形区的分子链主要以连接（tie）链、尾（cilia）链、自由无规链以及受限的链缠结等形式存在^[91, 92]。但是这些分子链处于相对无序的状态且聚集度较

低, 很难直接通过实验观察到其结构演化状态^[93-96], 大多是根据实验结果进行推测。Lin 等人^[97]利用 SAXS 和 WAXD 研究了硬弹性体高取向 iPP 薄膜在单轴往复拉伸过程中的结构演化行为, 发现晶体并未发生塑性破坏, 但是在应力诱导的作用下存在于片晶间的无定形出现了微相分离的现象。由于体系中受限的链缠结和 tie 链的扩散会受到限制, 受限程度较小的 cilia 链只发生局部扩散但是扩散速度较快, 因此, 推测微相分离发生时产生了含有多 tie 链少 cilia 链的区域和含有少 tie 链多 cilia 链的区域。此外, 也有部分研究者利用模拟的方法直接观察了无定形链的形变。例如, Jabbari 等人^[98]利用分子动力学模拟中的粗粒化模型可以直接观察到折叠链晶体与其它无定形链发生塑性形变的过程。Nilsson 等人^[92]通过蒙特卡罗方法模拟获得了受限链缠结的浓度对晶区内传输应力的作用。

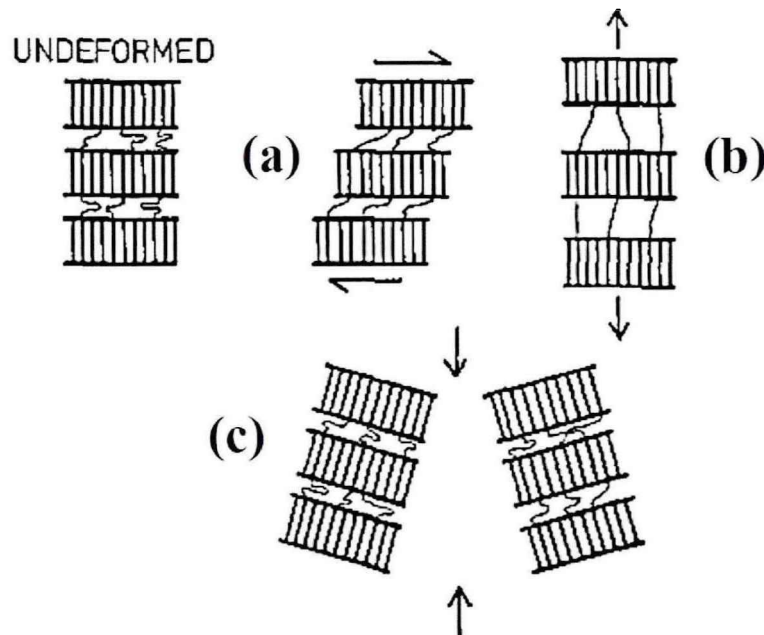


图 1.8. 片晶间的 (a) 滑移和 (b) 分离; (c) 片晶簇的旋转^[83]。

1.3.2 拉伸诱导半晶高分子的相变

在拉伸诱导半晶高分子材料发生形变的过程中, 往往会伴随着相转变的发生。这一现象对材料的拉伸性能有一定的影响, 也成为了凝聚态物理中重要的研究课题, 对材料的工业生产方面也起到了理论支撑的作用。本小节中, 在描述半晶高分子的相变机理之前, 先对相转变行为进行一个基本的介绍。

1. 相转变的分类

以平衡热力学作为理论基础, 将自由能函数进行连续求导后是否具有连续性作为判定依据, Ehrenfest 在 1933 年时对相转变进行了宏观上的划分^[99]。对自由

能求导一次后，可以获得物理量焓 (H) 和熵 (S)，还有体积 (V)。第二次求导后则能获得物理参数膨胀系数 (α) 和等压热容 (C_p)，以及压缩系数 (β)。基于此，在发生一级相变时，自由能为连续变化，但是一阶求导后未连续。也就是说，在适宜相变发生时的温度下保持体积不变或者压强不变，对自由能求导一次后，热力学特性会随之发生一定的变化，如图 1.9 所示。

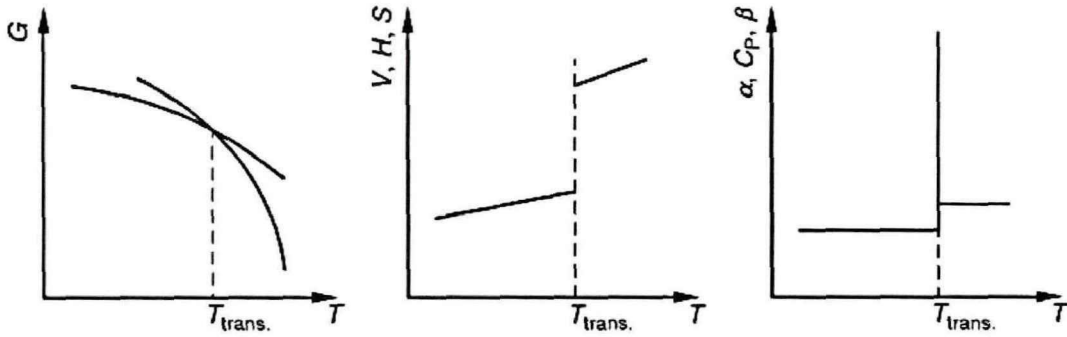


图 1.9. 压强不变条件下对自由能求导一次后热力学特性变化^[100]。

在发生二级相变时，压强或者体积不变条件下，自由能与第一次求导后的函数都呈连续变化，但是第二次求导后的函数则表现出非连续变化。其中压强不变条件下对自由能求导二次后的热力学特性变化如图 1.10 所示。在多级相变中，自由能通常在本级数下的求导函数呈非连续的，在前一级数下的求导函数则是连续的。不过更多级的相变研究很少，因为迄今为止只观察到了如结晶和熔融等的一级相变，以及诸如超导转变等的二级相变。

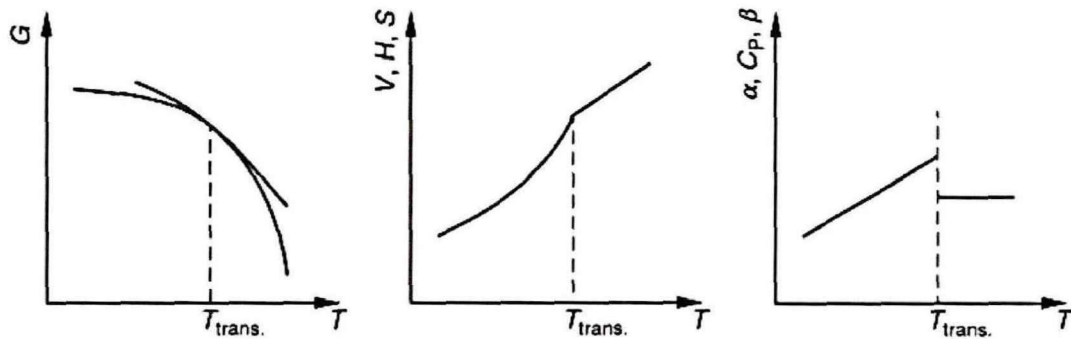


图 1.10. 压强不变条件下对自由能求导二次后热力学特性变化^[100]。

2. 相变中的平衡态与稳定态

在相变过程中，存在平衡态与稳定态，这两个热力学状态却是很容易混淆，为了更好的区分和理解，通常借用经典力学中的概念来进行详细的解释。当平动的力恰好与旋转的力相加为零时，体系状态则处于平衡的。当外场所施加的干扰被抵御或排除时，体系状态则处于稳定的。相反地，当系统放大了外场所施加的干扰，那就是非稳定体系^[101]。如图 1.11 所示，给出了几种典型的力学状态。其

中图 (a) 表示一种非稳态下的平衡态, (b) 代表稳态下的平衡态, (c) 是任意平衡态, (d) 呈现了双势阱态, 左右两边凹陷的谷底代表稳态下的平衡点, 中间凸出的谷峰代表非稳态下的平衡点。

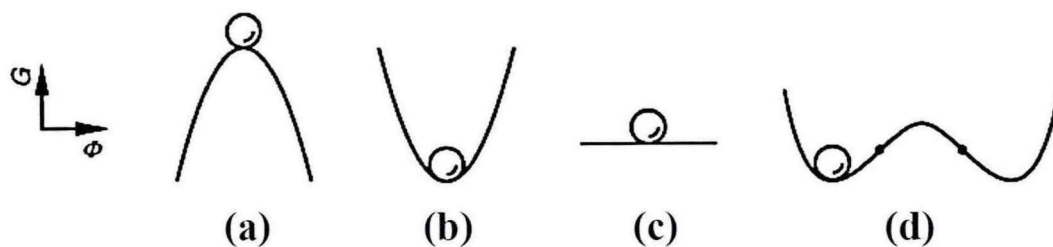


图 1.11. 几种经典力学状态示意图^[100]。(a) 非稳态下的平衡态; (b) 稳态下的平衡态; (c) 任意平衡态; (d) 双势阱态。

上述提到的两种概念在热力学中也广为应用。以自由能 (G) 和序参量 (Φ) 的关系为例, 当判定一个相态是否达到热力学平衡状态, 只要看自由能对序参量的一阶导数是否为零, 当 $dG/d\Phi = 0$ 时, 则为平衡态。另外, 若要判定一个相态是否处于稳定状态, 则只需要看自由能对序参量的二阶求导是否为正值, 当 $d^2G/d\Phi^2 > 0$ 时, 则为稳定态。但当 $d^2G/d\Phi^2 = 0$ 时, 不满足上述提到的两个条件, 此时正好介于稳态和非稳态之间的临界点, 如图 1.11 (d) 中的实心黑点。一般来说, 要达到热力学稳定状态的充分必要条件是最低阶导数必须大于零, 并且所有次低阶导数要等于零。

3. 相变中的亚稳态

在相变中除了稳定态, 还存在亚稳态。在实验中发现当温度达到平衡转变所需要的值时, 相变却没有发生, 由此推测存在此相态。从热力学的角度亚稳态的定义为在一定的压力和温度下, 并非拥有最低自由能的非平衡态, 此相态存在的时间较短。

其实除了过冷或者过热的非平衡态以外, 亚稳态也可以经过具有动力学优势的相变路径得到。在发生相转变的时候是需要遵循阶段性的规则的, 当非稳定的相发生转变时, 会先得到自由能和初始态接近的中间相态, 也就是亚稳态, 然后再转变为拥有最低自由能的稳定相。换句话说, 发生相变过程中会出现稳定性渐增的亚稳态^[102]。

从定义上来说, 在热力学中亚稳态是处于较为稳定的状态, 但其自由能并非是最底的, 只是小范围内自由能极小。亚稳态和最终稳定的平衡态之间具有一定的共同点^[103], 它们的自由能一阶导数都等于零, 即 $dG/d\Phi = 0$, 二阶导数都为正值, 即 $d^2G/d\Phi^2 > 0$ 。图 1.12 为相变自由能示意图, 图中主要展示了亚稳态和平衡态两种相态, 自由能在亚稳态中只在小范围内具有极小值, 而对于平衡态则是

达到了整个相变中的最小值。图中的 ΔG^* 表示亚稳态向平衡态转化时需要跨越的活化能垒， ΔG 为两个相态的自由能最小值的差，也代表跨越能垒所需要的驱动力，此外还反映了两个相态之间的稳定性的差异。

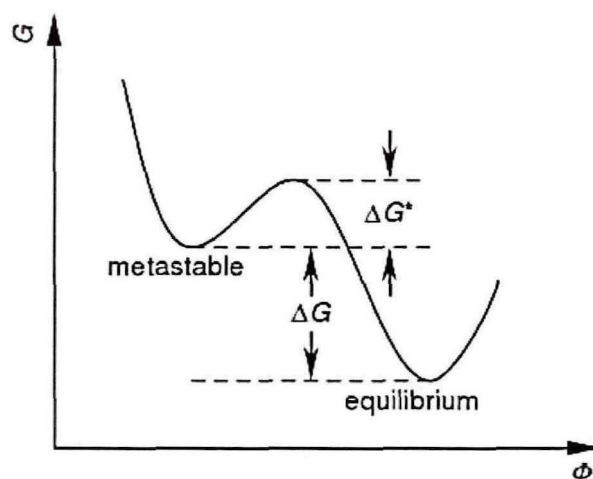


图 1.12. 相变自由能示意图^[103]。

4. 半晶高分子的相变机理

前面已经对相转变的概念有了一个基本的了解，下面将具体描述半晶高分子材料中的相变机理。最常见的相变机制有两种^[104-106]，一种是晶体到晶体的直接转变，称为固固相转变。此种相变机制只发生在固态中，在外加条件下，可以从一种固态晶体直接转变成另一种晶体。另一种是晶体-无定形-晶体之间的转变，通常被称为熔融重结晶。另外，在相变过程中，链的构象并非一定会发生变化。例如，在单轴拉伸 PE 时，正交相向单斜相转变发生马氏体相变过程中，分子链的构象没有改变^[107]。而在其它相变比如 PB-1 中的晶型 II 向晶型 I 转变时就存在链的构象变化^[108]。

根据前面的相变概念可以知道，相的稳定性与温度和压力相关，随着温度和压力的改变可能会发生相变。Miri 等人^[109]利用 WAXD 和傅里叶红外光谱研究了不同温度下拉伸诱导尼龙-6 (PA6) α 相和 γ 相的相变行为，发现在 70 °C 以下，发生塑性形变导致结构被破坏， α 相和 γ 相都转变为 β 相；当温度到达 150 °C 时， α 相没有发生相变，但因为晶区内分子链的活动能力提高， γ 相转变为了 α 相。有研究发现 PE 在大于 3 kbar 的高压下可以从熔体中得到六方相^[110]。PB-1 的熔体在压力低于 1 kbar 下可以得到晶型 II，高于 1 kbar 下可以得到晶型 I^[111, 112]。此外，外界施加的机械应力也可以诱导新相的生成和相转变发生。例如 PE 的正交相转变为单斜相就发生在单轴拉伸过程中^[51]。iPP 在剪切作用下也可以生成多晶相^[113]。除了上述影响条件外，应变速率对拉伸诱导相变的路径和机理也有很大的影响，这也是本论文阐述的重点，将展开来详细讲解。

1.4 快速加载装置与微观结构的超快速检测方法

1.4.1 快速加载装置研究进展

现如今,测试材料在不同应变速率范围内的各种力学参数的实验装置已经被大量研制,并且这些实验仪器大都可以用于表征高分子材料的力学性能。图 1.13 表示应变速率在 10^{-8} 到 10^8 s^{-1} 范围内的区域划分,以及相对应的实验手段。

传统地, 1 s^{-1} 以下的准静态实验所使用的装置通常都用螺杆或者伺服液压来驱动,这些机器在很早以前就已经开始批量化生产销售^[114,115]。但是应用这类仪器实现在中高应变速率(约 $1\sim 500 \text{ s}^{-1}$)下的拉伸实验颇具挑战性。原因如下:(i) 分子在 10^0 到 10^3 s^{-1} 应变速率范围内最容易被激发活性,因此,在该区间内施加的应变速率需要确保高精度;(ii) 此区间内,加载装置和测试仪器的频率往往与实验频率接近,容易产生共振;(iii) 由于仪器的惯性较大,对前期的加速时间和后期的加载速率有一定的影响。因此,在此应变速率区间内惯用的仪器是液压机,当然也还有其它仪器比如基于落锤^[116]或飞轮的加载系统^[117],以及膨胀环^[118]等。对于更高应变速率范围 $500\sim 10000 \text{ s}^{-1}$ 内的实验,最经常用于表征材料力学性能的仪器是霍普金森(Hopkinson)压杆^[119,120]。接下来将对较高应变速率下常用的快速加载装置进行简单的介绍。

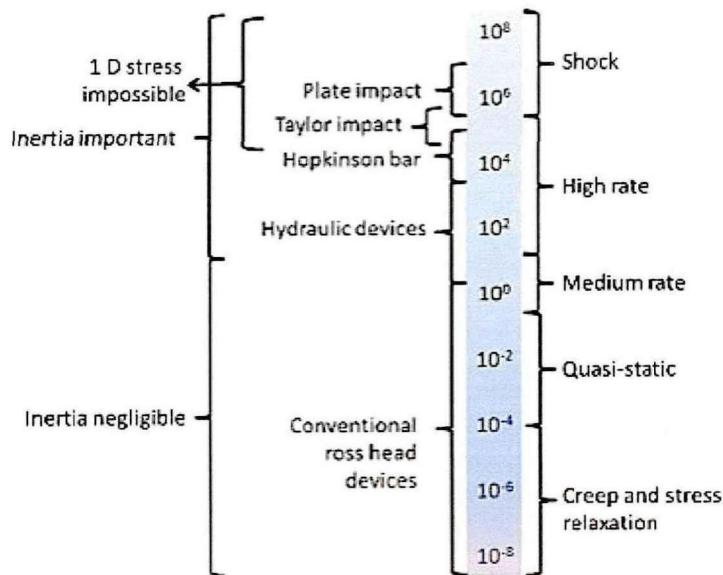


图 1.13. 应变速率在 10^{-8} 到 10^8 s^{-1} 范围内大致的区域划分,以及相对应的实验仪器^[121]。

1. 基于落锤的快速加载装置

Mott 等人研制了基于落锤的快速加载装置,其模型图如图 1.14 所示^[122]。此装置的机械原理如下:装置中间有一个竖直的轨道,100 kg 重的落锤位于轨道上

设定的高度,然后被释放发生快速下降。在底部平台上有两个向前延伸的冲击杆,能够与L形状的杆相互咬合。当落锤往下运动触碰到L形杆的横杆时,L形杆以轴承为着力点发生转动,使得附着在上面的线缆开始运动。水平轨道上左右两边有滑梭,可与线缆以中间的滑轮为承力点相连接。当线缆运动时,两个滑梭也开始往左右两边移动,此时样品被拉伸。当落锤重量不同,可以达到的应变速率也不相同,此装置应变速率最高到 588 s^{-1} 。其力学测量是通过样品两侧的测力元件进行的。在拉伸过程中,还用了高速数码相机进行了实时的跟踪拍摄,可以得到记录滑梭和样品上标记移动的图片,之后利用图像分析方法对图片进行处理。实验所需的样品初始态为哑铃形状,这样避免出现边缘效应,样条尺寸在图 1.14 中也已经给出。拉伸样条的应变可以根据样条两端的标记之间的长度变化计算得到,如图 1.15 为丁腈橡胶拉伸过程中由高速数码相机拍摄得到的照片, L_0 代表样条原长,右侧给出了拉伸时间和通过计算得到的应变。并且从图中可以看出样品发生了均匀的形变,但断裂发生在更靠近右边的夹具处。

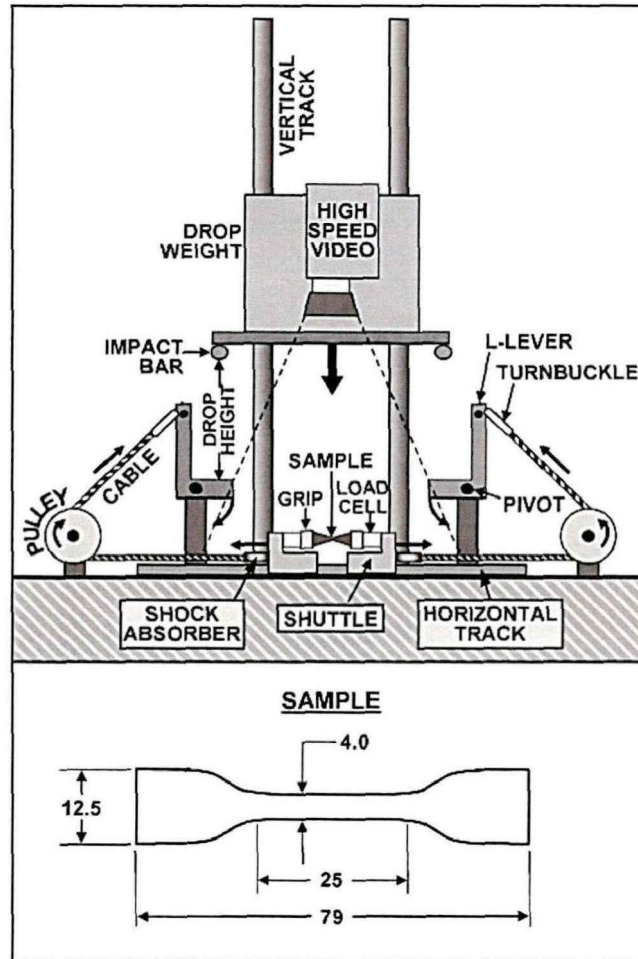


图 1.14. 基于落锤的快速加载装置模型图以及所需样品初始尺寸^[122]。

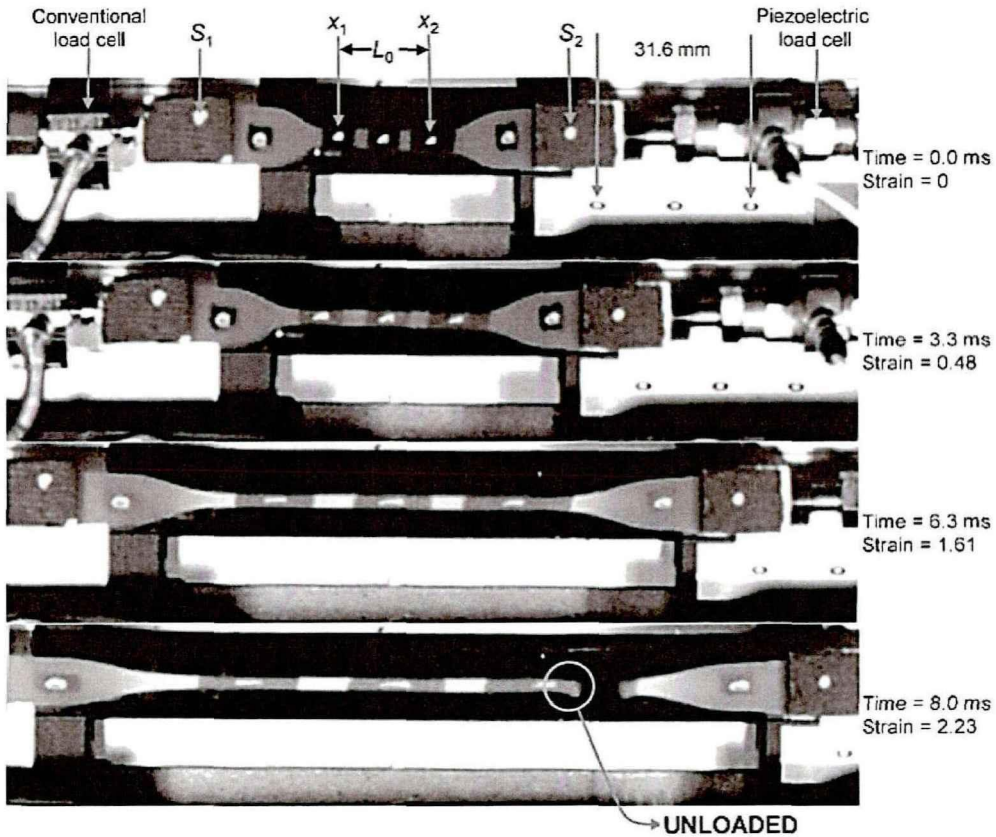
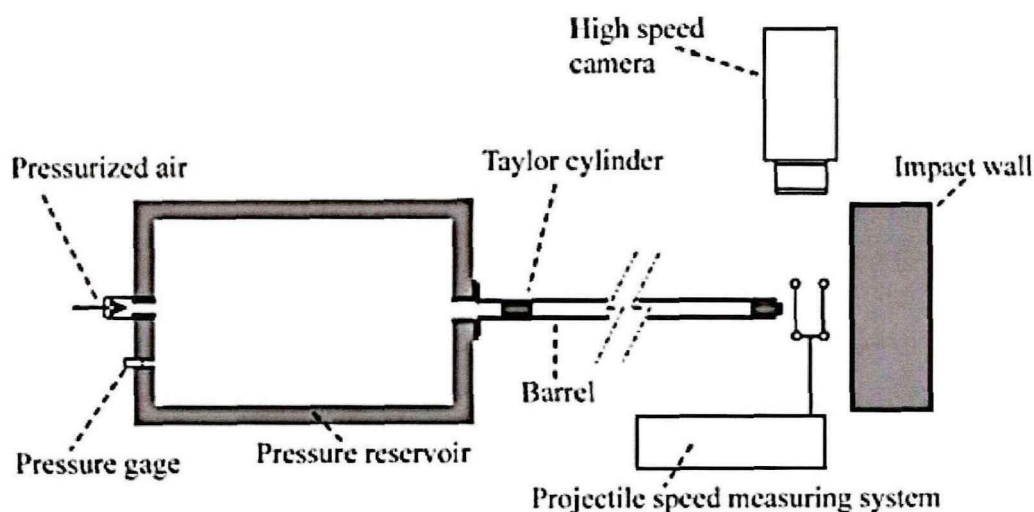
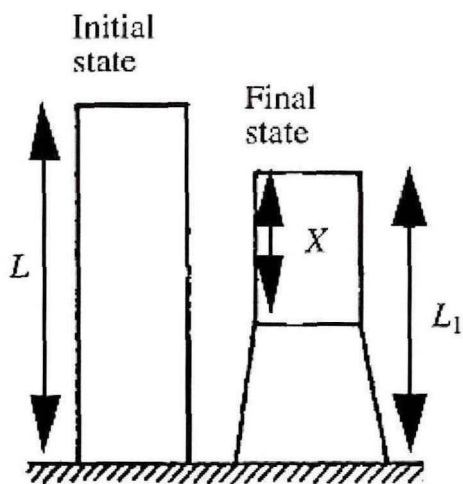


图 1.15. 丁腈橡胶拉伸过程中由高速数码相机拍摄得到的照片^[122]。

2. 泰勒冲击系统

在应变速率 10^2 到 10^4 s^{-1} 范围内的实验可以通过泰勒冲击系统来实现，这种实验方法是由 Taylor 在 1946 年建立的^[123]。作为对材料进行动态加载测试的一种有效实验手段，它已经被广泛应用于多种材料的屈服应力测试^[124, 125]。如图 1.16 所示为泰勒冲击系统的示意图，主要由用于发射样品弹体部分、样品部分以及刚性靶部分构成。其中样品弹体发射器一般是空气炮装置。实验过程中步骤如下：在可控的速度下样品弹体发射器将平头圆柱形样品以冲击的形式发射出去，样品与刚性靶的平面正面碰撞，同时通过激光对样品进行测速。实验结束之后样品要回收并测量尺寸，图 1.17 为泰勒冲击前后的样品尺寸与形状，再通过理论上的公式进行推导得到材料的屈服应力。这种方法在修正和优化理论上的公式有很大的发展前景。

图 1.16. 泰勒冲击系统的示意图^[126]。图 1.17. 泰勒冲击前后的样品尺寸与形状^[127]。

3. 分离式霍普金森压杆 (SHPB)

用于动态加载的实验装置还有分离式霍普金森压杆，此装置可以达到的最大应变速率能超过 10^4 s^{-1} 。不同的霍普金森压杆在采集数据时会有略微的不同，但是整体来看装置的原理大致相同的，图 1.18 (a) 中展示了分离式霍普金森压杆的示意图^[121]。样品被夹在两根相近的细长杆间，左边的杆为输入杆，右边的杆为输出杆。通常实验时样品形状是圆柱体，并且长度较短，这样能够快速使样品达到应力平衡的状态。在两根杆上都负载的有测量速度或者应变的仪器。动态加载时是通过装置最左端的气枪来实现的，气枪推动紧挨着的较短的杆然后触碰输入杆，再将应力传递给样品。在杆和样品接触的地方，二者之间的阻抗是不相同的，阻抗与密度有很大的关系。阻抗的不同会使得波不是都沿着一个方向传递的，一

部分会往回沿着输入杆方向变为反射信号，一部分则会继续前进沿着输出杆方向变为透射信号。形成的信号可以通过输入杆与输出杆上面的应变仪采集到。采集得到的信号反馈出来的是电压，图 1.18 (b) 展示了得到的电压随着时间变化的结果图，其中压缩脉冲大于零。通过处理采集到的数据可以获得实验中的速度和力。如果样品在拉伸形变过程中一直保持在应力平衡的状态，那么就可以计算出应力值和应变值。

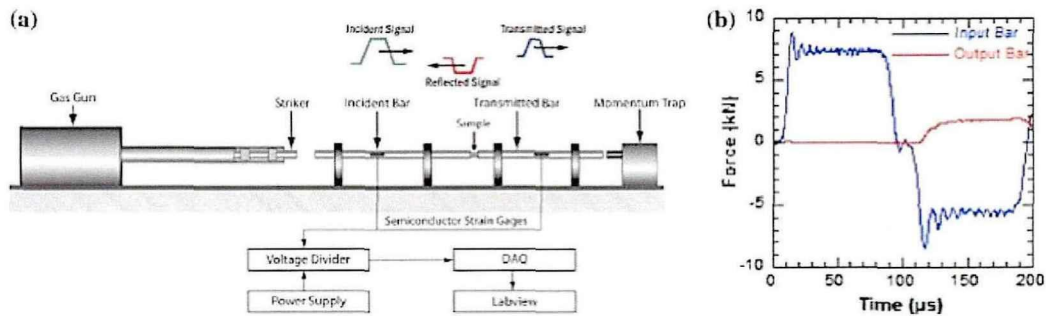


图 1.18. (a) 例举的分离式霍普金森压杆的示意图。(b) 例举得到的电压随着时间变化的结果图^[121]。

1.4.2 微观结构的超快速检测方法

快速加载装置表征了材料在不同应变速率下的力学性能，为了了解清楚高速加载过程中材料力学性能与微观结构之间的关系，表征微观结构的超快速检测方法也极为关键。

超快速检测方法最重要的一点要求就是必须有高时间分辨率。Ye 等人^[128]根据红外二色性原理搭建了一套时间分辨率可高达 $20 \mu\text{s}$ 的检测取向光路，主要是通过波长可以调谐、高强度的量子级联激光器和可以高速调制入射光偏振方向的光弹调制器的方法。其中，量子级联激光器的偏振比是 100:1，光弹调制器调制的频率是 50 kHz。此光路系统主要是由激光、高速偏振调制以及高速数据采集三个部分组成，如图 1.19 所示。红外脉冲激光由量子级联激光器发射。获得偏振信号既有互相垂直的，也有互相平行的，可以通过探测器进行采集。采集后的偏振信号可以转化为电信号储存到 NI 采集卡中。此光路系统成功与双向拉伸装置进行联用，测定了 *iPP* 在双向拉伸过程中的取向随着应变的变化。

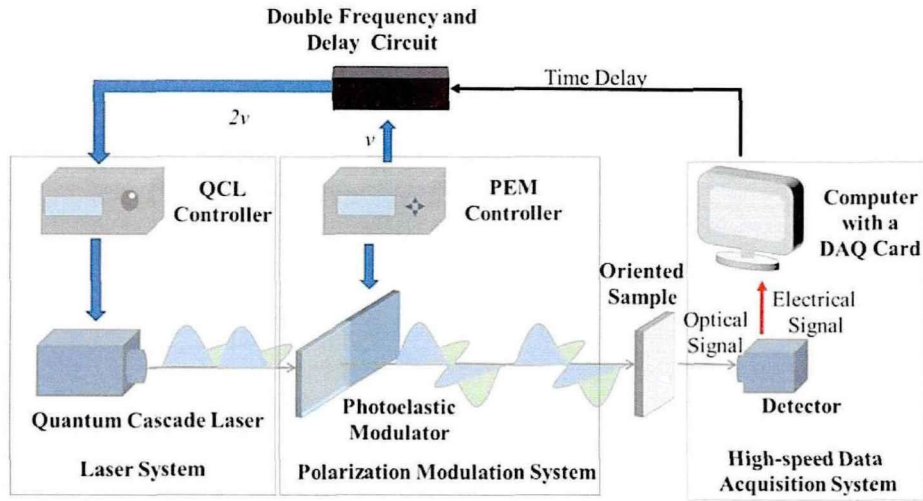


图 1.19. 快速检测取向光路^[128]。

另外，同步辐射 X 射线也是一种重要的快速检测手段，其优势如下：第一，同步辐射 X 射线在不同时间和空间尺度上对材料中的结构具有很好的分辨率，并且对样品的损耗也较低。第二，同步辐射 X 射线可以很好的与加载装置联用进行原位实验以便在线跟踪检测微观结构变化。第三，利用 X 射线来实现超快速检测主要是依靠光源强度和探测器的分辨率，同步辐射光源具有高强度和高准直的特性，结合检测分辨率高的探测器，就可以达到时间分辨率为毫秒级的检测。随着第四代同步辐射光源的发展，检测时间分辨率达到亚毫秒也是终将会实现的。除了上述快速检测手段外，飞秒拉曼光谱和超快电子衍射技术等检测手段也被用于不同结构检测中^[129]。

1.5 本论文的研究内容和意义

上述内容分别介绍了聚烯烃的多尺度凝聚态结构（1.2）。凝聚态结构的演化是材料加工和服役过程中的“结构-性能”的关键，对于提高其性能极为重要。紧接着阐述了加工中涉及到的拉伸诱导的形变与相变机理（1.3）。在加工服役过程中微观结构演化总是受外加条件影响，比如应变速率，因此模拟还原实际的加工服役条件来进行科学研究是很有必要的，随后简要总结了快速加载装置的研究进展以及微观结构的超快速检测方法（1.4）。根据文献调研，聚烯烃材料的微观结构演化和在高速极端苛刻环境中的力学性能之间联系的相关研究十分匮乏，迄今为止并无系统的理论解释。由于聚烯烃材料凝聚态结构的多尺度特点与高速加载极端环境中的非平衡状态，以及模拟还原真实条件与原位表征技术的高要求高标准，在高应变速率区间，有关拉伸诱导聚烯烃材料的性能与结构之间的关系仍旧是一片空白。随着实验技术和方法的发展，该空白研究领域有望被填充。随着同

步辐射技术的发展, 基于 SAXS 和 WAXD 的原位表征方法被广泛用于聚烯烃等高分子的凝聚态结构检测, 其超高的时间和空间分辨率为表征高速加载过程中的瞬时结构提供了可能性。发展相关研究, 能够拓宽聚烯烃材料在不同应变速率下拉伸诱导结构演化过程中的物理机制的已有认识, 对指导工业生产高性能聚烯烃材料也有重大的意义。

基于上述考虑, 本论文工作主要关注常见的聚烯烃材料在宽应变速率范围内(覆盖准静态与动态加载过程)拉伸诱导的凝聚态结构演化及其物理机制, 并与聚烯烃材料的力学性能相关联。依托于先进同步辐射 X 射线散射技术。主要开展的研究工作如下:

(1) 对本课题组以前研制的快速拉伸装置进行了升级与改造, 控制了装置加速时间和样品长度, 避免了样品过长影响实验。增加了一组压力可控的压辊, 保障了在拉伸过程中尽量避免出现样品打滑现象。除了拉伸机构的改进, 温控方面也进行了新的设计。目前, 此装置可实现的应变速率范围量级为 $10^{-3}\sim 10^2\text{ s}^{-1}$ 。所能实现的温度区域为 $-60\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ 。此外还构建了一套完整的高速原位检测系统, 结构检测时间分辨率可高达 0.2 ms , 这为聚烯烃材料在宽应变速率范围下的结构表征提供了实验基础。

(2) 利用自制的高速拉伸装置和同步辐射 X 射线宽角衍射(WAXD)结合, 对常用的聚烯烃之一线性低密度聚乙烯(LLDPE)薄膜在 $0.005\sim 250\text{ s}^{-1}$ 的宽应变速率范围内单轴拉伸过程中的结构演化进行了原位研究。通过对结晶度、晶粒尺寸和晶胞参数的定量化分析, 建立了真应力-应变速率二维空间相图, 详细讨论了应变速率对 LLDPE 薄膜拉伸形变过程中相变及微观结构演化的影响, 为深入理解结构与力学性能之间的关系提供了数据支撑。

(3) 利用自制的高速拉伸装置和同步辐射 X 射线宽角衍射(WAXD)结合, 对仅含有晶型 II 的聚 1-丁烯(PB-1)薄膜在 $0.005\sim 100\text{ s}^{-1}$ 的宽应变速率范围内单轴拉伸过程中的相变物理机制进行了原位研究。根据不同晶型的结晶度和晶格的微观应变的演化, 本工作详细讨论了初始只含晶型 II 晶体的 PB-1 薄膜在不同应变速率区域的相变路径和相关的结构演化, 并提出了一个物理模型来描述宽应变速率范围内的相变机制。

(4) 利用自制的高速拉伸装置和同步辐射 X 射线超小角散射(USAXS)结合, 原位研究了硬弹性体高取向等规聚丙烯(*i*PP)薄膜在 $0.005\sim 10\text{ s}^{-1}$ 的宽应变速率范围内单轴拉伸过程中的结构演化规律, 得到了长周期和微观应变等定量化数据, 不仅探究了晶区对非线性力学行为的影响, 也明确了非晶区的贡献, 将凝聚态结构演化与力学响应很好的联系在一起。

参考文献

- [1] 尚九思. 高分子材料的物理性质及其制品简介[J]. 物理教师, 2021, 42: 69-71.
- [2] 何曼君, 张红东, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理 (第三版) [M]. 复旦大学出版社: 上海, 2006.
- [3] 刘艳萍. 同步辐射 X 射线原位研究拉伸诱导聚烯烃的相转变[D]. 中国科学技术大学, 2014.
- [4] 陈晓伟. 薄膜拉伸加工过程中的形变机理研究从定性结构表征到定量模型计算[D]. 中国科学技术大学, 2018.
- [5] Zhang X, Elkoun S, Ajji A, Huneault M. Oriented structure and anisotropy properties of polymer blown films: HDPE, LLDPE and LDPE[J]. *Polymer*, 2004, 45: 217-229.
- [6] Silvestre C, Cimmino S, Raimo M, Duraccio D, del Amo Fernandez B, Lafuente P, Sanz VL. Structure and morphology development in films of mLLDPE/LDPE blends during blowing[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2006, 291: 1477-1485.
- [7] Gururajan G, Ogale AA. Real-time crystalline orientation measurements during low-density polyethylene blown film extrusion using wide-angle X-ray diffraction[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2012, 52: 1532-1536.
- [8] Hutley TJ, Ouederni M. Polyolefins—the history and economic impact[M]. *Polyolefin Compounds and Materials*: Springer; 2016.
- [9] 乔金樑. 聚烯烃材料的研究开发进展[J]. 中国材料进展, 2012, 31: 33-37.
- [10] 肖甲宏, 顾方, 鲁瑛, 于宸, 蒋招梧, 牛倩倩. 高端聚烯烃材料领域国外领先企业技术发展现状 (一)[J]. *精细与专用化学品*, 2021, 29: 1-7.
- [11] Cui K, Liu D, Ji Y, Huang N, Ma Z, Wang Z, Lv F, Yang H, Li L. Nonequilibrium nature of flow-induced nucleation in isotactic polypropylene[J]. *Macromolecules*, 2015, 48: 694-699.
- [12] Egolf DA. Far from equilibrium[J]. *Science*, 2002, 296: 1813-1815.
- [13] Liphardt J, Dumont S, Smith SB, Tinoco Jr I, Bustamante C. Equilibrium information from nonequilibrium measurements in an experimental test of Jarzynski's equality[J]. *Science*, 2002, 296: 1832-1835.
- [14] Jaeger HM, Liu AJ. Far-from-equilibrium physics: An overview[J]. arXiv preprint arXiv:1009.4874, 2010.
- [15] Council NR. Condensed-matter and materials physics: The science of the world around us[M]. National Academies Press, 2007.
- [16] Hemminger J, Fleming G, Ratner M. Directing matter and energy: Five challenges for science and the imagination[M]. DOESC (USDOE Office of Science (SC)); 2007.

- [17] Men Y, Rieger J, Homeyer J. Synchrotron ultrasmall-angle X-ray scattering studies on tensile deformation of poly (1-butene)[J]. *Macromolecules*, 2004, 37: 9481-9488.
- [18] Liu Y, Cui K, Tian N, Zhou W, Meng L, Li L, Ma Z, Wang X. Stretch-induced crystal-crystal transition of polybutene-1: an in situ synchrotron radiation wide-angle X-ray scattering study[J]. *Macromolecules*, 2012, 45: 2764-2772.
- [19] Wang Y, Jiang Z, Wu Z, Men Y. Tensile deformation of polybutene-1 with stable form I at elevated temperature[J]. *Macromolecules*, 2013, 46: 518-522.
- [20] Li LB. In situ synchrotron radiation techniques: watching deformation-induced structural evolutions of polymers[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2018, 36: 1093-1102.
- [21] Wang Z, Liu Y, Liu C, Yang J, Li L. Understanding structure-mechanics relationship of high density polyethylene based on stress induced lattice distortion[J]. *Polymer*, 2019, 160: 170-180.
- [22] Zhao J, Feng S, Zhang W, Chen W, Sheng J, Yu W, Li L. Strain rate dependence of stretch-induced crystallization and crystal transition of poly(dimethylsiloxane)[J]. *Macromolecules*, 2021, 54: 9204-9216.
- [23] 马德柱, 何平笙, 徐种德, 周漪琴. 高聚物的结构与性能[M]. 1995.
- [24] Bassett DC. Principles of polymer morphology[M]. CUP Archive, 1981.
- [25] Mark J, Ngai K, Graessley W, Mandelkern L, Samulski E, Wignall G, Koenig J. Physical properties of polymers[M]. Cambridge University Press, 2004.
- [26] Wunderlich B. Macromolecular physics V2[M]. Elsevier, 2012.
- [27] Keller A. A note on single crystals in polymers: Evidence for a folded chain configuration[J]. *Philosophical Magazine*, 1957, 2: 1171-1175.
- [28] Samon JM, Schultz JM, Hsiao BS, Wu J, Khot S. Structure development during melt spinning and subsequent annealing of polybutene-1 fibers[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2000, 38: 1872-1882.
- [29] Schultz J, Hsiao BS, Samon J. Structural development during the early stages of polymer melt spinning by in-situ synchrotron X-ray techniques[J]. *Polymer*, 2000, 41: 8887-8895.
- [30] Dikovskiy D, Marom G, Avila-Orta CA, Somani RH, Hsiao BS. Shear-induced crystallization in isotactic polypropylene containing ultra-high molecular weight polyethylene oriented precursor domains[J]. *Polymer*, 2005, 46: 3096-3104.
- [31] Hsiao BS, Yang L, Somani RH, Avila-Orta CA, Zhu L. Unexpected shish-kebab structure in a sheared polyethylene melt[J]. *Physical review letters*, 2005, 94: 117802.
- [32] Somani RH, Yang L, Zhu L, Hsiao BS. Flow-induced shish-kebab precursor structures in entangled polymer melts[J]. *Polymer*, 2005, 46: 8587-8623.
- [33] Hsiao BS. Role of chain entanglement network on formation of flow-induced crystallization

- precursor structure[M]. Progress in Understanding of Polymer Crystallization: Springer; 2007.
- [34] Keum JK, Zuo F, Hsiao BS. Probing the flow-induced shish-kebab structure in entangled polyethylene melts by synchrotron X-ray scattering[J]. Applied Crystallography, 2007, 40: s48-s51.
- [35] Kimata S, Sakurai T, Nozue Y, Kasahara T, Yamaguchi N, Karino T, Shibayama M, Kornfield JA. Molecular basis of the shish-kebab morphology in polymer crystallization[J]. Science, 2007, 316: 1014-1017.
- [36] Kornfield J, Kimata S, Sakurai T, Nozue Y, Kasahara T, Yamaguchi N, Karino T, Shibayama M. Molecular aspects of flow-induced crystallization of polymers[J]. Progress of Theoretical Physics Supplement, 2008, 175: 10-16.
- [37] Fernandez Ballester L, Thurman DW, Zhou W, Kornfield JA. Effect of long chains on the threshold stresses for flow-induced crystallization in iPP: Shish kebabs vs sausages[J]. Macromolecules, 2012, 45: 6557-6570.
- [38] Shen B, Liang Y, Kornfield JA, Han CC. Mechanism for shish formation under shear flow: An interpretation from an in situ morphological study[J]. Macromolecules, 2013, 46: 1528-1542.
- [39] 刘栋. 流动场诱导交联聚乙烯结晶: 点核—串晶核转变机理[D]. 中国科学技术大学, 2015.
- [40] Anderson FR. Morphology of isothermally bulk-crystallized linear polyethylene[J]. Journal of Applied Physics, 1964, 35: 64-70.
- [41] Geil PH, Anderson FR, Wunderlich B, Arakawa T. Morphology of polyethylene crystallized from the melt under pressure[J]. Journal of Polymer Science Part A: General Papers, 1964, 2: 3707-3720.
- [42] Morse H, Donnay J. Optics and structure of three-dimensional spherulites[J]. American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials, 1936, 21: 391-426.
- [43] Keller A, Waring J. The spherulitic structure of crystalline polymers. Part III. Geometrical factors in spherulitic growth and the fine-structure[J]. Journal of Polymer Science, 1955, 17: 447-472.
- [44] Keith H, Padden Jr F. The optical behavior of spherulites in crystalline polymers. Part II. The growth and structure of the spherulites[J]. Journal of Polymer Science, 1959, 39: 123-138.
- [45] Padden Jr F, Keith H. Spherulitic crystallization in polypropylene[J]. Journal of Applied Physics, 1959, 30: 1479-1484.
- [46] Bunn C. The crystal structure of long-chain normal paraffin hydrocarbons. The “shape” of the CH_2 group[J]. Transactions of the Faraday Society, 1939, 35: 482-491.
- [47] 莫志深, 张宏放, 张吉东. 晶态聚合物结构和 X 射线衍射[M]. 科学出版社, 2003.

- [48] Busing WR. X-ray diffraction study of disorder in allied spectra-1000 polyethylene fibers[J]. *Macromolecules*, 1990, 23: 4608-4610.
- [49] Teare P, Holmes D. Extra reflections in the x-ray diffraction pattern of polyethylenes and polymethylenes[J]. *Journal of Polymer Science*, 1957, 24: 496-499.
- [50] Seto T, Hara T, Tanaka K. Phase transformation and deformation processes in oriented polyethylene[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1968, 7: 31.
- [51] Feng S, Lin Y, Yu W, Iqbal O, Habumugisha JC, Chen W, Meng L, Lu A, Li L. Stretch-induced structural transition of linear low-density polyethylene during uniaxial stretching under different strain rates[J]. *Polymer*, 2021, 266: 123795.
- [52] 步馨云. 聚乙烯超薄膜在退火过程中形态结构演变研究[D]. 北京化工大学, 2018.
- [53] Samuels RJ, Yee RY. Characterization of the structure and organization of β -form crystals in type III and type IV isotactic polypropylene spherulites[J]. *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*, 1972, 10: 385-432.
- [54] Corradini P, Petraccone V, De Rosa C, Guerra G. On the structure of the quenched mesomorphic phase of isotactic polypropylene[J]. *Macromolecules*, 1986, 19: 2699-2703.
- [55] Brückner S, Meille SV, Petraccone V, Pirozzi B. Polymorphism in isotactic polypropylene[J]. *Progress in Polymer Science*, 1991, 16: 361-404.
- [56] Somani RH, Hsiao BS, Nogales A, Srinivas S, Tsou AH, Sics I, Balta-Calleja FJ, Ezquerro TA. Structure development during shear flow-induced crystallization of i-PP: in-situ small-angle X-ray scattering study[J]. *Macromolecules*, 2000, 33: 9385-9394.
- [57] Zia Q, Radosch HJ, Androsch R. Direct analysis of annealing of nodular crystals in isotactic polypropylene by atomic force microscopy, and its correlation with calorimetric data[J]. *Polymer*, 2007, 48: 3504-3511.
- [58] Ran S, Zong X, Fang D, Hsiao BS, Chu B, Cunniff P, Phillips R. Studies of the mesophase development in polymeric fibers during deformation by synchrotron SAXS/WAXD[J]. *Journal of Materials Science*, 2001, 36: 3071-3077.
- [59] Ran S, Zong X, Fang D, Hsiao BS, Chu B, Phillips RA. Structural and morphological studies of isotactic polypropylene fibers during heat/draw deformation by in-situ synchrotron SAXS/WAXD[J]. *Macromolecules*, 2001, 34: 2569-2578.
- [60] Androsch R, Di Lorenzo ML, Schick C, Wunderlich B. Mesophases in polyethylene, polypropylene, and poly (1-butene)[J]. *Polymer*, 2010, 51: 4639-4662.
- [61] Arvidson SA, Khan SA, Gorga RE. Mesomorphic- α -monoclinic phase transition in isotactic polypropylene: a study of processing effects on structure and mechanical properties[J]. *Macromolecules*, 2010, 43: 2916-2924.

- [62] Li X, Ding J, Liu Y, Tian X. A new model for mesomorphic-monoclinic phase transition of isotactic polypropylene[J]. *Polymer*, 2017, 108: 242-250.
- [63] 马哲. 等规聚丙烯 α 晶与 mesophase 相互关系研究[D]. 中国科学技术大学, 2008.
- [64] Natta G, Corradini P, Bassi I. Crystal structure of isotactic poly- α -butene[J]. *Nuovo Cimento*, 1960, 15: 52-67.
- [65] Danusso F, Gianotti G. The three polymorphs of isotactic polybutene-1: dilatometric and thermodynamic fusion properties[J]. *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics*, 1963, 61: 139-156.
- [66] Jones AT. Polybutene-1-type II crystalline form[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, 1963, 1: 455-456.
- [67] Boor Jr J, Youngman E. Polymorphism in poly-1-butene: Apparent direct formation of modification I[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, 1964, 2: 903-907.
- [68] Miller RL, Holland VF. On transformations in isotactic polybutene-1[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, 1964, 2: 519-521.
- [69] Cojazzi G, Malta V, Celotti G, Zannetti R. Crystal structure of form III of isotactic poly-1-butene[J]. *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics*, 1976, 177: 915-926.
- [70] Natta G, Corradini P, Bassi I. The crystalline structure of isotactic poly- α -butene[M]. *Stereoregular Polymers and Stereospecific Polymerizations*: Elsevier; 1967.
- [71] Tashiro K, Hu J, Wang H, Hanesaka M, Saiani A. Refinement of the crystal structures of forms I and II of isotactic polybutene-1 and a proposal of phase transition mechanism between them[J]. *Macromolecules*, 2016, 49: 1392-1404.
- [72] Holland V, Miller RL. Isotactic polybutene-1 single crystals: morphology[J]. *Journal of Applied Physics*, 1964, 35: 3241-3248.
- [73] Kopp S, Wittmann J, Lotz B. Phase II to phase I crystal transformation in polybutene-1 single crystals: a reinvestigation[J]. *Journal of Materials Science*, 1994, 29: 6159-6166.
- [74] Natta G, Corradini P, Bassi I. Crystalline structure of some isotactic poly- α -olefins[M]. *Stereoregular Polymers and Stereospecific Polymerizations*: Elsevier; 1967.
- [75] Hay I, Keller A. Polymer deformation in terms of spherulites[J]. *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere*, 1965, 204: 43-74.
- [76] Peterlin A. Crystalline character in polymers[M]. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*: Wiley Online Library; 1965.
- [77] Peterlin A. Folded chain concept of fiber structure[J]. *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere*, 1967, 216: 129-136.

- [78] Cowking A, Rider J. On molecular and textural reorientations in polyethylene caused by applied stress[J]. *Journal of Materials Science*, 1969, 4: 1051-1058.
- [79] Hull D, Bacon DJ. *Introduction to dislocations*[M]. Butterworth-Heinemann, 2001.
- [80] Young R. A dislocation model for yield in polyethylene[J]. *Philosophical Magazine*, 1974, 30: 85-94.
- [81] Shadrake L, Guiu F. Dislocations in polyethylene crystals: line energies and deformation modes[J]. *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*, 1976, 34: 565-581.
- [82] Kelly A, Knowles KM. *Crystallography and crystal defects*[M]. John Wiley & Sons, 2020.
- [83] Bowden P, Young R. Deformation mechanisms in crystalline polymers[J]. *Journal of Materials Science*, 1974, 9: 2034-2051.
- [84] Young R, Bowden P, Ritchie J, Rider J. Deformation mechanisms in oriented high-density polyethylene[J]. *Journal of Materials Science*, 1973, 8: 23-36.
- [85] Keller A. Studies of orientation phenomena in crystallizing polymers[J]. *Journal of Polymer Science*, 1956, 21: 363-379.
- [86] Flory PJ, Yoon DY. Molecular morphology in semicrystalline polymers[J]. *Nature*, 1978, 272: 226-229.
- [87] Peterlin A. Drawing and extrusion of semi-crystalline polymers[J]. *Colloid and Polymer Science*, 1987, 265: 357-382.
- [88] Juska T, Harrison I. A criterion for craze formation[J]. *Polymer Engineering & Science*, 1982, 22: 766-776.
- [89] Liu TM, Juska T, Harrison I. Plastic deformation of polypropylene[J]. *Polymer*, 1986, 27: 247-249.
- [90] Hellinckx S, Bauwens JC. The yield behavior of PVDF and the deformation process at high temperature[J]. *Colloid and Polymer Science*, 1995, 273: 219-226.
- [91] Albertsson AC. *Long-term properties of polyolefins*[M]. Springer Science & Business Media, 2004.
- [92] Nilsson F, Lan X, Gkourmpis T, Hedenqvist M, Gedde U. Modelling tie chains and trapped entanglements in polyethylene[J]. *Polymer*, 2012, 53: 3594-3601.
- [93] Wang Y, Lu Y, Zhao J, Jiang Z, Men Y. Direct formation of different crystalline forms in butene-1/ethylene copolymer via manipulating melt temperature[J]. *Macromolecules*, 2014, 47: 8653-8662.
- [94] Lin Y, Meng L, Wu L, Li X, Chen X, Zhang Q, Zhang R, Zhang W, Li L. A semi-quantitative deformation model for pore formation in isotactic polypropylene microporous membrane[J].

- Polymer, 2015, 80: 214-227.
- [95] Lu Y, Wang Y, Chen R, Zhao J, Jiang Z, Men Y. Cavitation in isotactic polypropylene at large strains during tensile deformation at elevated temperatures[J]. *Macromolecules*, 2015, 48: 5799-5806.
- [96] Li X, Meng L, Lin Y, Chen X, Zhang Q, Zhang R, Wu L, Zhang W, Li L. Preparation of highly oriented polyethylene precursor film with fibril and its influence on microporous membrane formation[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2016, 217: 974-986.
- [97] Lin Y, Li X, Meng L, Chen X, Lv F, Zhang Q, Li L. Stress-induced microphase separation of interlamellar amorphous phase in hard-elastic isotactic polypropylene film[J]. *Polymer*, 2018, 148: 79-92.
- [98] Jabbari Farouji S, Rottler J, Lame O, Makke A, Perez M, Barrat JL. Plastic deformation mechanisms of semicrystalline and amorphous polymers[J]. *ACS Macro Letters*, 2015, 4: 147-150.
- [99] Ehrenfest P. Phase conversions in a general and enhanced sense, classified according to the specific singularities of the thermodynamic potential[J]. *Proc K Akad Van Wet Te Amst*, 1933, 36: 153-157.
- [100] Cheng SZ. Phase transitions in polymers: the role of metastable states[M]. Elsevier, 2008.
- [101] Cheng SZ, Keller A. The role of metastable states in polymer phase transitions: Concepts, principles, and experimental observations[J]. *Annual Review of Materials Science*, 1998, 28: 533-562.
- [102] Ostwald W. Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper[J]. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 1897, 22: 289-330.
- [103] Cheng S, Cheng S. Concepts of metastable states[J]. Cheng SZD, Ed *Phase Transitions in Polymers* Amsterdam: Elsevier, 2008: 61-76.
- [104] Takahashi Y, Sumita I, Tadokoro H. Structural studies of polyethers. IX. Planar zigzag modification of poly (ethylene oxide)[J]. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 1973, 11: 2113-2122.
- [105] Saraf RF, Porter RS. Deformation of semicrystalline polymers via crystal-crystal phase transition[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1988, 26: 1049-1057.
- [106] Seguela R. 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: 263-287.
- [107] Bartczak Z, Cohen R, Argon A. Evolution of the crystalline texture of high-density polyethylene during uniaxial compression[J]. *Macromolecules*, 1992, 25: 4692-4704.

- [108] Feng S, Zhu J, Yu W, Guo H, Chen W, Lu A, Li L. Strain-rate-dependent phase transition mechanism in polybutene-1 during uniaxial stretching: from quasi-static to dynamic loading conditions[J]. *Macromolecules*, 2022, 55: 2333-2344.
- [109] Miri V, Persyn O, Seguela R, Lefebvre J. On the deformation induced order-disorder transitions in the crystalline phase of polyamide 6[J]. *European Polymer Journal*, 2011, 47: 88-97.
- [110] Bassett DC, Block S, Piermarini GJ. A high-pressure phase of polyethylene and chain-extended growth[J]. *Journal of Applied Physics*, 1974, 45: 4146-4150.
- [111] Armeniades CD, Baer E. Effect of pressure on the polymorphism of melt crystallized polybutene-1[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 1967, 1: 309-334.
- [112] Nakafuku C, Miyaki T. Effect of pressure on the melting and crystallization behaviour of isotactic polybutene-1[J]. *Polymer*, 1983, 24: 141-148.
- [113] Huo H, Jiang S, An L, Feng J. Influence of shear on crystallization behavior of the β phase in isotactic polypropylene with β -nucleating agent[J]. *Macromolecules*, 2004, 37: 2478-2483.
- [114] Kirkaldy D. Results of an experimental inquiry into the comparative tensile strength and other properties of various kinds of wrought-iron and steel[M]. Hamilton & Adams, 1862.
- [115] Dunn B. A photographic impact testing machine for measuring the varying intensity of an impulsive force[J]. *Journal of the Franklin Institute*, 1898, 145: 36-47.
- [116] Roland C, Twigg J, Vu Y, Mott P. High strain rate mechanical behavior of polyurea[J]. *Polymer*, 2007, 48: 574-578.
- [117] Viot P, Beani F, Lataillade JL. Polymeric foam behavior under dynamic compressive loading[J]. *Journal of Materials Science*, 2005, 40: 5829-5837.
- [118] Al-Maliky N, Parry D. A freely expanding ring technique for measuring the tensile properties of polymers[J]. *Measurement Science and Technology*, 1996, 7: 746.
- [119] Gray G, Blumenthal WR. Split-Hopkinson pressure bar testing of soft materials[J]. Materials Park, OH: ASM International, 2000, 2000: 488-496.
- [120] Chen WW, Song B. Split Hopkinson (Kolsky) bar: design, testing and applications[M]. Springer Science & Business Media, 2010.
- [121] Siviour CR, Jordan JL. High strain rate mechanics of polymers: a review[J]. *Journal of Dynamic Behavior of Materials*, 2016, 2: 15-32.
- [122] Mott P, Twigg J, Roland D, Schrader H, Pathak J, Roland C. High-speed tensile test instrument[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2007, 78: 045105.
- [123] Taylor G. The testing of materials at high rates of loading[J]. *J Inst Civil Eng*, 1946, 26: 487-501.

- [124] Carrington W, Gayler ML. The use of flat-ended projectiles for determining dynamic yield stress III. Changes in microstructure caused by deformation under impact at high-striking velocities[J]. Proceedings of the Royal Society of London Series A Mathematical and Physical Sciences, 1948, 194: 323-331.
- [125] Taylor GI. The use of flat-ended projectiles for determining dynamic yield stress I. Theoretical considerations[J]. Proceedings of the Royal Society of London Series A Mathematical and Physical Sciences, 1948, 194: 289-299.
- [126] Konokman HE, Çoruh MM, Kayran A. Computational and experimental study of high-speed impact of metallic Taylor cylinders[J]. Acta Mechanica, 2011, 220: 61-85.
- [127] Field JE, Walley S, Proud W, Goldrein H, Siviour C. Review of experimental techniques for high rate deformation and shock studies[J]. International Journal of Impact Engineering, 2004, 30: 725-775.
- [128] Ye K, Chen X, Zhang W, Lv Y, Meng L, Ji Y, Li L. Time-resolved orientation detection system with quantum cascade lasers[J]. Review of Scientific Instruments, 2018, 89: 073101.
- [129] McCamant DW, Kukura P, Yoon S, Mathies RA. Femtosecond broadband stimulated Raman spectroscopy: Apparatus and methods[J]. Review of Scientific Instruments, 2004, 75: 4971-4980.

第2章 与同步辐射技术联用的原位检测设备

2.1 引言

在众多高分子产品加工和服役过程中，往往会处于苛刻或者极端环境^[1-4]。例如双向薄膜拉伸的应变速率数量级可达 10 s^{-1} ，纺丝的加工应变速率可达 10^2 s^{-1} 数量级，这都是高分子材料加工和服役过程中典型的高速行为。尽管大多数高分子材料的加工技术已经相对成熟，并且产品已经广泛应用于各大领域，但其加工和服役过程中的基础科学问题并未真正认识清楚。因此，研究高分子材料在极端苛刻环境下的“结构-性能”的关系变得十分重要。目前，关于苛刻温度环境对高分子材料的结构与性能影响的研究较为常见^[5-13]，但是由于实验仪器和检测技术的限制，针对速率场对结构演化影响的研究却是十分有限^[13-15]，尤其是对高速动态加载条件下研究少之又少^[2,4]。

现如今已有大量研究利用高速加载装置对高分子材料力学性能的应变速率依赖性进行了探索，这些加载装置能覆盖的应变速率范围，可达 10^{-4} 到 10^5 s^{-1} ^[16-21]。在应变速率为 10^{-4} 到 10^0 s^{-1} 范围内的准静态条件下的实验几乎都利用传统的伺服液压和螺杆驱动的加载装置来进行^[22]。落锤和飞轮等装置则可满足应变速率在 10^0 到 10^2 s^{-1} 范围内的动态加载条件下的实验^[23-25]。分离式的霍普金森压杆和泰勒冲击装置则可以实现在动态加载过程中应变速率范围覆盖 10^2 到 10^6 s^{-1} ^[26-29]。基于这些装置，发现大部分高分子材料的屈服应力都和应变速率呈正相关，并有研究者根据屈服应力与应变速率的关系建立了 Eyring 方程模型^[30-32]。除此之外，还发现部分高分子材料例如聚烯烃薄膜等在常温高应变速率下的力学行为接近于脆性材料^[33]。但是，这些结论也仅限于高分子材料的力学性能，并不能对材料在加载过程中的结构演化以及物理机制进行分析，也就无法进一步从根本上提升高分子材料的性能。因此，开发既能够表征技术又能联用高速加载装置的高时间分辨检测系统十分必要。

除了必要的高速加载装置，如何在实验中精准快速地捕捉到结构演化信息也很重要，这对于表征技术的时间分辨率有很高的要求。在结构表征方面，研究者们广泛利用同步辐射 X 射线散射、红外以及显微镜等技术^[34]。其中，同步辐射宽角、小角和超小角 X 射线散射 (WAXS/SAXS/USAXS) 技术可实现 $0.1\sim 100\text{ nm}$ 的跨尺度结构检测，高分子薄膜在加工和服役过程中涉及的结构大多是在这个尺度范围内，因此在表征高分子薄膜的凝聚态结构演化方面，同步辐射 X 射线散射技术可以作为一种有力的手段^[35-41]。WAXS 可探测的散射角度较大，通常用于

研究晶胞参数尺度。其衍射基础主要是满足布拉格公式，如图 2.1 所示。假设晶体的空间点阵为平面的原子点阵，X 射线为这个平面点阵上的反射，X 射线经过两个紧挨的平面后光程差为 $OA+OB=2d \sin(\theta)$ 。当 X 射线衍射发生时，光程差则等于波长的整倍数，即 $2d \sin\theta=n\lambda$ 。其中 d 代表晶面间距， θ 代表 X 射线与平面夹角， n 为整倍数， λ 表示 X 射线波长^[42]。对于 SAXS 和 USAXS，主要是探测片晶和微相尺度。其散射的实质是材料内电子云密度存在差异导致的，所以一般散射信号的强弱与电子云密度差有较大的关系^[42]。此外，高速加载条件下高分子材料中会发生典型的非平衡多尺度结构快速演化，最快可在毫秒内完成。同步辐射 X 射线具有高时间分辨、高空间分辨、高准直性、高亮度、连续性好、偏振性好和可精确计算等特点，这为与原位高速加载装置联用来跟踪高分子材料在加工和服役过程中的结构演化提供了可能。此前，本课题组已经研发了快速拉伸装置^[43]，并与同步辐射 X 射线联用开展了一系列实验，但该装置在电机控制同步性方面较为繁琐，并且拉伸过程中容易出现样品打滑现象。因此，对快速拉伸装置需要进一步改进和升级。

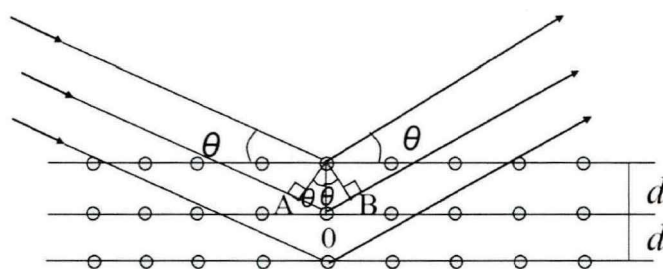


图 2.1. 布拉格反射示意图^[42]。

在本章工作中，我们针对前一代快速拉伸装置存在的问题进行了解决，在此基础上对装置进行了优化升级，制造了一台新的可以与同步辐射 X 射线联用进行在线原位实验的高速拉伸装置。此装置除了可以覆盖较宽应变速率范围，还可以进行宽温域实验。基于高速拉伸装置、同步辐射 X 射线、高时间分辨率的探测器以及可实时跟踪拍摄的高速 CCD 相机，一套完整的快速在线检测系统已经完成，这为后面研究高分子材料在宽应变速率范围内的结构演化提供了基本的实验保障。

2.2 原位高速拉伸装置

2.2.1 拉伸机构设计原理

如图 2.2 (a) 所示为新制造的原位高速拉伸装置整体的三维模型图，该装置主要由控制、力学采集和拉伸机构三部分组成，利用定制的联轴器将这三部分连

接在一起。在样品腔中的主要拉伸机构包含有四个辊，如图 2.2 (b) 和 (c) 所示，分别为两个拉辊和两个压辊。通过购于松下集团的两个伺服电机分别控制两个反向转动的拉辊对样品施加同步拉伸。样品和夹片被螺钉固定在辊上，可以保证夹上样品后拉辊仍旧保持近似圆柱形。此外，在原位实验中，同步辐射 X 射线的光斑位置保持不变，因此样品的中心位置在拉伸过程中也不能发生偏移，为了防止样品在拉伸过程中发生摆动，在拉辊和夹片的中间，设计了一个样品固定槽，宽度为 10 mm。同时，为了保证样品在拉伸过程中不打滑，利用两个可调控气压的气缸控制两个压辊对样品与拉辊切线施加一定的压力。为保证压辊与样品之间不因摩擦而升高温度，所以将压辊也变为主动辊。与拉辊一样，利用两个松下伺服电机对两个反向旋转的压辊进行控制。最重要的是，通过调控四个伺服电机的参数可以使它们达到同步启动，并且都在 10 ms 内可以加速到所设定的应变速率，这样也很好的解决了前一代快速拉伸装置调控同步性的组件和操作的繁琐。虽然辊的加速时间已经短至毫秒级，但是仍然不可忽视。在实验过程中需要保证在样品被拉伸前，辊速已经达到设定的应变速率，因此样品需要预留一段长度以供加速使用。可根据以下公式先计算出加速阶段拉辊边缘的某点需要走过的距离：

$$l_0 = \frac{1}{2} n \cdot 2\pi \cdot R \cdot t_0 \quad (2.1),$$

其中， n 为额定转速，即 3000 r/min。 R 为拉辊半径，为 15 mm。 t_0 为加速时间，取上限值 10 ms。计算所得 l_0 结果为 23.5 mm。所以加速阶段样品预留的长度至少为 47 mm。加上夹持样品等空间中的样品长度，最终所需样品总长为 200 mm。

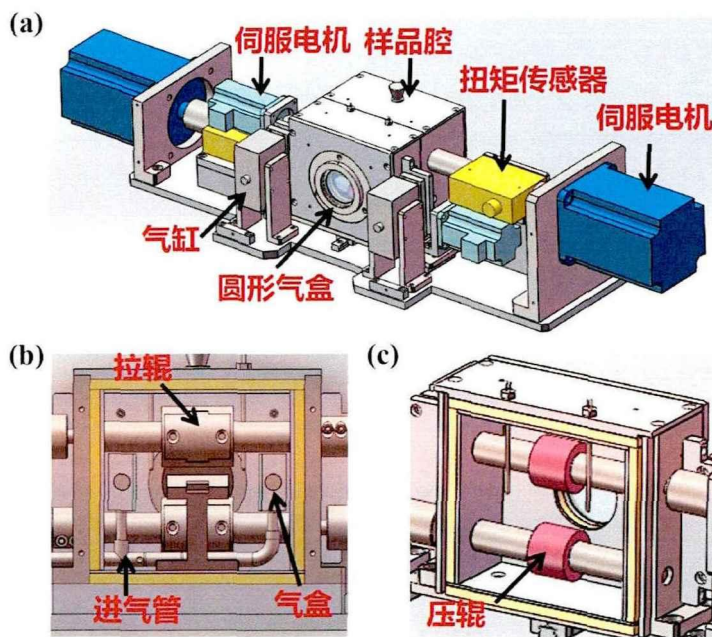


图 2.2. (a) 高速拉伸装置整体三维模型图。(b) 装置拉辊示意图。(c) 装置压辊示意图。

对于辊拉装置，无论样品总长多长，其有效拉伸长度始终是恒定的，即上下拉辊竖直切线处之间的距离，如图 2.3 所示提供了装置拉伸部分的示意图。本装置中的有效拉伸距离 S_0 为 45 mm。由此，辊拉装置相比于对拉装置最大的优势即是在整个样品拉伸过程中，始终处于恒定的应变速率状态。所施加的应变速率计算如下^[43]：

$$\dot{\varepsilon} = (n \cdot 2\pi \cdot R \cdot 2) / S_0 \quad (2.2),$$

公式中 n 依旧选取额定转速，即 3000 r/min。得到的应变速率 $\dot{\varepsilon}$ 为 209 s^{-1} 。

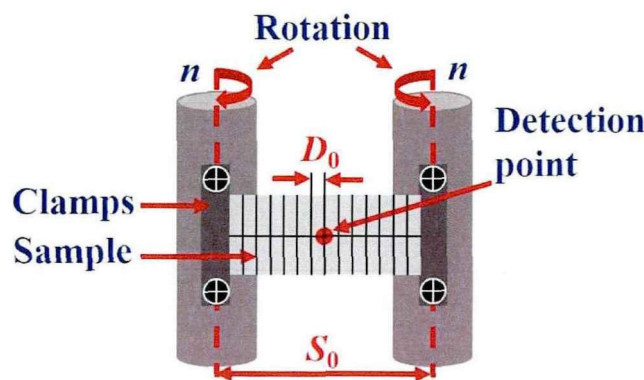


图 2.3. 高速拉伸装置的拉伸部分。

另外，对于拉伸过程中材料的力学响应可以根据扭矩传感器来获得。Hencky 应变 (ε) 和工程应力 (σ) 可由如下公式推导出：

$$\varepsilon = ((n \cdot 2\pi \cdot R \cdot 2) / S_0) \times t \quad (2.3),$$

$$\sigma = M / R / (W \cdot H) \quad (2.4),$$

其中， t 为对应应变速率下的拉伸时间。 M 为扭矩传感器采集到拉伸过程中的扭矩。 W 表示固定为 10 mm 的样宽。 H 则表示样的厚度。

2.2.2 温度可控设计原理

本装置除了能覆盖较宽的应变速率范围，还能在宽温域范围内进行拉伸实验，所能实现的温度区域为 $-60 \sim 300 \text{ }^\circ\text{C}$ 。在温度控制方面要注意需要保证腔体内温度在空间上的均匀分布和升降温的速率可控，同时又要防止温度过冲对实验的影响。对于高温的控制，以热风枪为热源，利用空压机施加压力并通过不锈钢进气管将热风导入到样品腔内左右两侧的气盒，如图 2.2 (b) 所示。热风从气盒上的网孔板又均匀地渗透到样品腔的各个位置。在整个加热过程中可以通过调节热风枪的加热温度和空压机的输出气压达到控温的目的。关于制冷，则通过液氮和氮气实现，与制热方式相似，利用氮气将液氮导入气盒。液氮的温度极低，可达 $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ ，利用液氮来进行降温实验无疑是一个很理想的选择。液氮若直接通入样品腔内可

以使其温度快速下降。但是,若在实验过程中液氮直接与样品接触,则会出现温度不可控的状态,同时还会影响样品的性能。因此,本装置导入气盒的其实是冷氮气。通过调节液氮和氮气流量达到控温的目的,同时可以排出样品腔内部的空气,防止窗口内侧结霜。进行低温实验时,由于装置整体内外温差较大,窗口外表面易凝结水汽,在入射光窗口(小窗口)和出射光窗口(大窗口)上安装有圆形气盒,如图 2.2(a)所示。将氮气通入圆形气盒中,可排出外层窗口处的空气,防止外部窗口结霜影响 X 射线散射结果。

2.3 超快时间分辨率探测器

中国大陆的同步辐射光源已经有三代的历史,目前正在积极建设和规划第四代光源。北京同步辐射装置是第一代同步辐射光源,其运转安排和形式主要是为了让高能物理学研究得以应用,但是对于同步辐射应用研究则很难完成,并且会容易受到干扰^[44]。为了更好的进行同步辐射应用研究,第二代光源就此诞生。合肥同步辐射装置是中国第一台专用光源,也是典型的第二代光源^[45]。到了 20 世纪 90 年代,随着技术的快速进步以及科学研究的需要,第三代光源也得以建造,也就是如今的上海同步辐射光源^[46]。其中,生物散射线站 BL19U 的光通量量级为 10^{12} phs/s,超小角 USAXS 线站 BL10U 的光通量更甚,可达 10^{13} phs/s 量级,这为快速拉伸实验提供了相当优越的基础条件。

在同步辐射 X 射线原位实验中,既要保证信号的强度也要保证信号采集的频率,这样才有利于数据处理的准确性。随着同步辐射光源的升级,与之相匹配的探测器也在不断地升级。从时间分辨率最快 6.5 s 的 Mar165 CCD 探测器到 50 ms 的 Pilatus 300K 到 30 ms 的 Pilatus 1M 再到 2 ms 的 Pilatus 200K。在快速拉伸实验中,拉伸时间最短只有数毫秒,低时间分辨率的探测器远远达不到实验所需的要求。近年来,随着探测器技术的蓬勃发展,如 Lambda 750K 和 EIGER S 500K 等具有更高时间分辨率的探测器出现,为基于同步辐射的高速拉伸实验提供了可能。其中, Lambda 750K 最快可以 0.5 ms 采集一张信号图, EIGER S 500K 则为 0.2 ms,并且在采集过程中可持续没有时间间隔。图 2.4(a)和(b)分别为两个探测器的照片,主要相关的参数在表 2.1 中已经呈现。在完全一样的实验中,超快时间分辨率探测器所能采集到的谱图数量是原有探测器的 4 倍甚至更多,这完全满足了原位高速拉伸实验对时间分辨率的要求。



图 2.4. (a) Lambda 750K 探测器照片。(b) EIGER S 500K 探测器照片。

表 2.1. 探测器 Lambda 750K 和 EIGER S 500K 主要相关参数。

探测器名称	Lambda 750K	EIGER S 500K
最高时间分辨率	0.5 ms	0.2 ms
像素尺寸	$55 \times 55 \mu\text{m}^2$	$75 \times 75 \mu\text{m}^2$
总像素数	$1556 \times 516 = 802896$	$1030 \times 514 = 529420$
有效探测面积	$24 \times 85 \text{ mm}^2$	$38.6 \times 77 \text{ mm}^2$
尺寸/重量	$405 \times 120 \times 100 \text{ mm}^3/5 \text{ kg}$	$114 \times 92 \times 242 \text{ mm}^3/3.9 \text{ kg}$

2.4 高速 CCD 相机

在快速拉伸实验过程中，还有一个必不可少的仪器，就是高速 CCD 相机。高速 CCD 相机对拉伸过程可以进行实时的跟踪拍摄，观察样品断裂位置和是否发生非均匀形变，并判断样品拉伸起始点和断裂终点。此外，还能根据高速 CCD 相机拍摄到的拉伸图片获得样品的真应变和真应力。下面将具体介绍实验方法：首先，将带有油膜的印章印在样条的中间位置，使样条上刻有大小相等的格子；接下来，在拉伸过程中高速 CCD 相机同时进行实时跟踪摄影，拍摄的像素点大小和时间分辨率可根据实验的情况来进行调整；最后，利用计算机图像识别技术对拍摄到的视频图片进行处理，选取样条中心点相邻的两道条纹，测量出它们在拉伸过程中不同应变下对应的距离的数值。如图 2.3 所示，样品中心点附近的两道条纹在拉伸前也就是应变为 0 时，假设初始间距为 D_0 。当拉伸到 hencky 应变为 ϵ 时，这两道条纹之间的间距为 $D(\epsilon)$ 。此时，所对应的真应变的计算方法如下：

$$\epsilon_{\text{true}}(\epsilon) = \ln(D(\epsilon)/D_0) \quad (2.5).$$

关于对应的真应力 (σ_{true}) 则是根据拉伸试样中间的实时 (非初始) 横截面积利用公式 2.4 计算得到的。

在高速 CCD 相机的使用中要注意的是，需要利用配套的 VERITAS 面光源进行补光，这是为了拍出小视野范围内的更加清晰的照片。但 VERITAS 面光源的温度有 6200 K，倘若对着样品直接照射较长时间，样品的温度则会发生改变，从而影响结构破坏。所以在实验过程中，只能从侧面进行补光。图 2.5 展示了利用

高速拉伸装置和 EIGER S 500K 探测器以及高速 CCD 相机在上海光源 BL19U2 进行原位在线拉伸实验的联用。

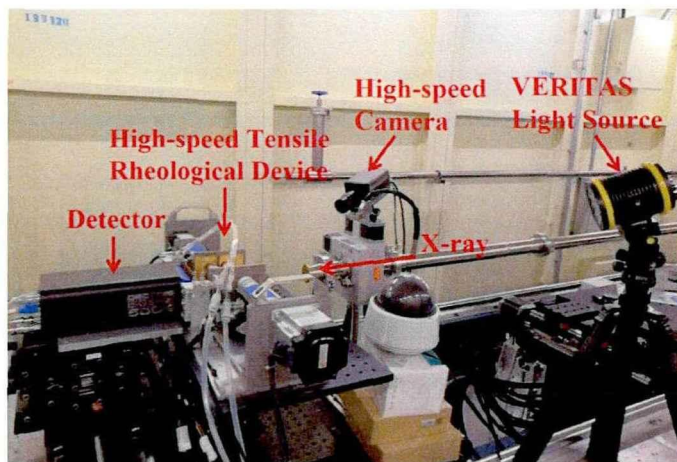


图 2.5. 高速拉伸装置和 EIGER S 500K 探测器以及高速 CCD 相机在上海光源 BL19U2 进行原位在线实验的联用图。

2.5 小结

在本章工作中，作者在课题组原来的快拉装置的基础上进行了改造和升级。去掉了繁琐的加速组件和操作，减少了拉辊和压辊达到预定应变速率需要的加速时间。将任意应变速率的加速时间都控制在 10 ms 以内，保证样品长度最长为 200 mm，避免了样品过长影响实验。在拉辊夹片内部设计了凹槽，防止样品在拉伸过程中出现左右移动。此外，还增加了一组压力可控的压辊，保障了在拉伸过程中尽量避免出现样品打滑现象，同时压辊也是主动辊，防止出现因辊与样品摩擦力太大使得接触面温度太高的现象。除了拉伸机构的改进，温控方面也进行了新的设计。利用热风枪和空压机进行高温控制，通过氮气和液氮进行低温控制，在腔体内部通过气盒和网孔板使得温度在空间上呈均匀分布。目前，此装置可实现的应变速率范围量级为 10^{-3} 到 10^2 s^{-1} 。所能实现的温度区域为 $-60\sim 300$ $^{\circ}C$ 。结合此装置、超快时间分辨率探测器、高速 CCD 相机和上海光源具有高通量的 X 射线，一套完整的高速原位检测系统就已经成功搭建，为后续研究高分子材料在宽应变速率范围内拉伸过程中的力学响应和凝聚态结构演化之间的关系打下了坚实的基础。

参考文献

- [1] Cui K, Liu D, Ji Y, Huang N, Ma Z, Wang Z, Lv F, Yang H, Li L. Nonequilibrium nature of flow-induced nucleation in isotactic polypropylene[J]. *Macromolecules*, 2015, 48: 694-699.
- [2] Chang J, Lin Y, Chen W, Tian F, Chen P, Zhao J, Li L. Structural origin for the strain rate dependence of mechanical response of fluoroelastomer F2314[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2019, 57: 607-620.
- [3] Chen P, Lin Y, Zhao J, Chang J, Chen X, Meng L, Wang D, Chen W. Strain-induced crystal growth and molecular orientation of poly (isobutylene-isoprene) rubber at low temperatures[J]. *Soft Matter*, 2019, 15: 4363-4370.
- [4] Feng S, Lin Y, Yu W, Iqbal O, Habumugisha JC, Chen W, Meng L, Lu A, Li L. Stretch-induced structural transition of linear low-density polyethylene during uniaxial stretching under different strain rates[J]. *Polymer*, 2021, 266: 123795.
- [5] Butler MF, Donald AM. A real-time simultaneous small- and wide-angle X-ray scattering study of in situ polyethylene deformation at elevated temperatures[J]. *Macromolecules*, 1998, 31: 6234-6249.
- [6] Wang Y, Jiang Z, Wu Z, Men Y. Tensile deformation of polybutene-1 with stable form I at elevated temperature[J]. *Macromolecules*, 2013, 46: 518-522.
- [7] Lu Y, Wang Y, Chen R, Zhao J, Jiang Z, Men Y. Cavitation in isotactic polypropylene at large strains during tensile deformation at elevated temperatures[J]. *Macromolecules*, 2015, 48: 5799-5806.
- [8] Lin Y, Li X, Meng L, Chen X, Lv F, Zhang Q, Zhang R, Li L. Structural evolution of hard-elastic isotactic polypropylene film during uniaxial tensile deformation: the effect of temperature[J]. *Macromolecules*, 2018, 51: 2690-2705.
- [9] Zhao J, Chen P, Lin Y, Chang J, Lu A, Chen W, Meng L, Wang D, Li L. Stretch-induced crystallization and phase transitions of poly (dimethylsiloxane) at low temperatures: An in situ synchrotron radiation wide-angle X-ray scattering study[J]. *Macromolecules*, 2018, 51: 8424-8434.
- [10] Chen P, Zhao J, Lin Y, Chang J, Meng L, Wang D, Chen W, Chen L, Li L. In situ characterization of strain-induced crystallization of natural rubber by synchrotron radiation wide-angle X-ray diffraction: construction of a crystal network at low temperatures[J]. *Soft Matter*, 2019, 15: 734-743.
- [11] Chen P, Lin Y, Zhao J, Meng L, Wang D, Chen W, Li L. Reconstructing the mechanical response of polybutadiene rubber based on micro-structural evolution in strain-temperature space:

- entropic elasticity and strain-induced crystallization as the bridges[J]. *Soft Matter*, 2020, 16: 447-455.
- [12] Zhao J, Chen P, Lin Y, Chen W, Lu A, Meng L, Wang D, Li L. Stretch-induced intermediate structures and crystallization of poly (dimethylsiloxane): The effect of filler content[J]. *Macromolecules*, 2020, 53: 719-730.
- [13] Zhao J, Feng S, Zhang W, Chen W, Sheng J, Yu W, Li L. Strain rate dependence of stretch-induced crystallization and crystal transition of poly(dimethylsiloxane)[J]. *Macromolecules*, 2021, 54: 9204-9216.
- [14] Takahashi K, Sawai D, Yokoyama T, Kanamoto T, Hyon SH. Crystal transformation from the α -to the β -form upon tensile drawing of poly (l-lactic acid)[J]. *Polymer*, 2004, 45: 4969-4976.
- [15] Cavallo D, Kanters MJ, Caelers HJ, Portale G, Govaert LE. Kinetics of the polymorphic transition in isotactic poly (1-butene) under uniaxial extension. New insights from designed mechanical histories[J]. *Macromolecules*, 2014, 47: 3033-3040.
- [16] Davidson JS, Porter JR, Dinan RJ, Hammons MI, Connell JD. Explosive testing of polymer retrofit masonry walls[J]. *Journal of Performance of Constructed Facilities*, 2004, 18: 100-106.
- [17] Roland C, Twigg J, Vu Y, Mott P. High strain rate mechanical behavior of polyurea[J]. *Polymer*, 2007, 48: 574-578.
- [18] Nie X, Song B, Ge Y, Chen W, Weerasooriya T. Dynamic tensile testing of soft materials[J]. *Experimental Mechanics*, 2009, 49: 451-458.
- [19] Sarva SS, Hsieh AJ. The effect of microstructure on the rate-dependent stress-strain behavior of poly(urethane urea) elastomers[J]. *Polymer*, 2009, 50: 3007-3015.
- [20] Gómez del Río T, Salazar A, Rodríguez J. Effect of strain rate and temperature on tensile properties of ethylene-propylene block copolymers[J]. *Materials & Design*, 2012, 42: 301-307.
- [21] Siviour CR, Jordan JL. High strain rate mechanics of polymers: a review[J]. *Journal of Dynamic Behavior of Materials*, 2016, 2: 15-32.
- [22] Dunn B. A photographic impact testing machine for measuring the varying intensity of an impulsive force[J]. *Journal of the Franklin Institute*, 1898, 145: 36-47.
- [23] Lee S, Swallowe G. Direct measurement of high rate stress-strain curves using instrumented falling weight and high-speed photography[J]. *The Imaging Science Journal*, 2004, 52: 193-201.
- [24] Viot P, Beani F, Lataillade JL. Polymeric foam behavior under dynamic compressive loading[J]. *Journal of Materials Science*, 2005, 40: 5829-5837.
- [25] Roland C. Mechanical behavior of rubber at high strain rates[J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 2006, 79: 429-459.

- [26] Taylor G. The testing of materials at high rates of loading[J]. *J Inst Civil Eng*, 1946, 26: 487-501.
- [27] Shin HS, Park ST, Kim SJ, Choi JH, Kim JT. Deformation behavior of polymeric materials by Taylor impact[J]. *International Journal of Modern Physics B*, 2008, 22: 1235-1242.
- [28] Gilat A, Schmidt T, Walker A. Full field strain measurement in compression and tensile split Hopkinson bar experiments[J]. *Experimental Mechanics*, 2009, 49: 291-302.
- [29] Gerlach R, Kettenbeil C, Petrinic N. A new split Hopkinson tensile bar design[J]. *International Journal of Impact Engineering*, 2012, 50: 63-67.
- [30] Eyring H. Viscosity, plasticity, and diffusion as examples of absolute reaction rates[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1936, 4: 283-291.
- [31] Fotheringham D, Cherry B. The role of recovery forces in the deformation of linear polyethylene[J]. *Journal of Materials Science*, 1978, 13: 951-964.
- [32] Richeton J, Ahzi S, Daridon L, Remond Y. A formulation of the cooperative model for the yield stress of amorphous polymers for a wide range of strain rates and temperatures[J]. *Polymer*, 2005, 46: 6035-6043.
- [33] Sarva SS, Deschanel S, Boyce MC, Chen W. Stress-strain behavior of a polyurea and a polyurethane from low to high strain rates[J]. *Polymer*, 2007, 48: 2208-2213.
- [34] 陈品章. 同步辐射原位研究橡胶弹性体在低温苛刻条件下的结构演化规律[D]. 中国科学技术大学, 2020.
- [35] Chu B, Hsiao BS. Small-angle X-ray scattering of polymers[J]. *Chemical Reviews*, 2001, 101: 1727-1762.
- [36] Men Y, Rieger J, Homeyer J. Synchrotron ultrasmall-angle X-ray scattering studies on tensile deformation of poly(1-butene)[J]. *Macromolecules*, 2004, 37: 9481-9488.
- [37] Hsiao BS, Yang L, Somani RH, Avila-Orta CA, Zhu L. Unexpected shish-kebab structure in a sheared polyethylene melt[J]. *Physical Review Letters*, 2005, 94: 117802.
- [38] Mao Y, Burger C, Zuo F, Hsiao BS, Mehta A, Mitchell C, Tsou AH. Wide-angle x-ray scattering study on shear-induced crystallization of propylene-1-butylene random copolymer: experiment and diffraction pattern simulation[J]. *Macromolecules*, 2011, 44: 558-565.
- [39] Li LB. In situ synchrotron radiation techniques: watching deformation-induced structural evolutions of polymers[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2018, 36: 1093-1102.
- [40] Zhang Q, Li L, Su F, Ji Y, Ali S, Zhao H, Meng L, Li L. 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[J]. *Macromolecules*, 2018, 51: 4350-4362.

- [41] Lin Y, Chen W, Meng L, Wang D, Li L. Recent advances in post-stretching processing of polymer films with in situ synchrotron radiation X-ray scattering[J]. *Soft Matter*, 2020, 16: 3599-3612.
- [42] 马哲. 等规聚丙烯 α 晶与 mesophase 相互关系研究[D]. 中国科学技术大学, 2008.
- [43] 常家瑞. 典型弹性体材料在宽应变速率范围内的结构演化与力学行为[D]. 中国科学技术大学, 2019.
- [44] 唐鄂生. 北京同步辐射装置十年回顾与十年展望 (上)[J]. *现代物理知识*, 1991, 3: 3-5.
- [45] 王占东. 合肥光源的发展历程及展望[J]. *安徽科技*, 2020, 7: 52-53.
- [46] 贺战军, 彭子龙. 上海同步辐射光源[J]. *中国科学院院刊*, 2009, 24: 441-444.

第3章 宽应变速率下拉伸诱导线性低密度聚乙烯的结构演化

3.1 引言

半晶高分子中聚烯烃薄膜因其优异的机械性能、热稳定性和低廉的制造成本而被广泛应用于许多领域^[1, 2]。在世界上的聚合物产量中占比可以达到一半以上,尤其是聚乙烯(PE)作为高产量聚烯烃的典型代表之一^[3-6]。按照聚合方式和分子量、以及链结构不同等可将PE分为三种:高密度,低密度及线性低密度聚乙烯(HDPE、LDPE和LLDPE)。其中,LLDPE由乙烯和短链 α -烯烃比如1-丁烯和1-己烯共聚而成^[7]。由于短链支链的引入,使得LLDPE薄膜具有更好的抗撕裂性能,从而被广泛应用于包装行业和农用方面^[8, 9]。在工业生产中,LLDPE薄膜的主要加工方法为单轴或双轴后拉伸,这种加工方式对薄膜产品的微观结构和机械性能起着重要作用。关于拉伸诱导的结构演化及其与力学性能的关系问题,长时间以来都备受关注,并且已经进行了很多相关探索,但至今仍存在争议^[10-13]。

在聚合物薄膜后拉伸的加工过程中,实际上涉及到球晶、片晶簇、片晶和晶格等多尺度凝聚态结构^[14-19]的快速演化。影响结构转变动力学的因素有很多,其中温度和应变速率是两个尤为关键的因素^[20-23]。近年来,关于通过同步辐射小角散射(SAXS)、宽角衍射(WAXD)、热分析和扫描电镜(SEM)等方法探究温度和应变速率对高分子薄膜拉伸过程中晶体形变和相变的影响的研究较多。有研究发现在室温以上拉伸PE薄膜,其微观结构演化会随着温度的变化而变化。在较低温度下拉伸PE薄膜会出现晶体滑移,滑移程度随着温度的升高而加剧;但在熔点附近的温度下,拉伸变形过程中会发生晶体的熔融重结晶,并且晶面的取向相对减弱^[24-26]。在针对高取向硬弹性体聚烯烃薄膜拉伸变形的过程中,研究者们提出屈服后可能在应力诱导的作用下存在于片晶之间的无定形出现了微相分离的现象,片晶簇则可能发生了微屈曲,并且随着温度的升高,微相分离作用逐渐减弱^[27-30]。除了温度对微观形变存在影响,对晶体的相变同样的也有影响。在探究拉伸诱导等规聚丙烯从 β 相到 α 相的转变中,发现升高温度会促进相变的发生^[31]。总的来说,温度对高分子薄膜后拉伸过程中的结构演化的影响已经进行了不少研究,并有了清晰的理论认知。但是由于实验技术的限制,目前关于应变速率的影响尚未明确。

在实际工业加工或服役过程中,高分子薄膜往往会受到高速拉伸或冲击行为。

例如,由聚丙烯制成的食品包装膜在后拉伸加工过程中线速度可以达到 600-1000 m/min 左右。目前关于高分子薄膜在高应变速率加载条件下的研究主要是集中在力学性能^[32-38],对于薄膜在高速拉伸过程中的瞬时微观结构演化仍存在未知与挑战。针对这一未知问题,需要打破实验技术的限制,原位拉伸实验中的拉伸仪器和检测技术需要达到更快的时间分辨率。最近,Chang 等人^[39]利用高时间分辨率的 SAXS/WAXD 技术系统研究了应变速率对氟橡胶 F2314 在拉伸过程中微观结构演化的影响,发现重结晶现象并不会在高应变速率下出现,应变速率越高,样品想要发生大的形变变得越来越困难。虽然实验技术上有了一定的进步,但是现阶段关于高分子薄膜在高速下的微观结构演化的研究仍旧很缺乏。尤其是对于前面提到的工业和生活中常用的聚烯烃薄膜,比如 LLDPE 薄膜,在高速拉伸过程中的结构演化还有待进一步研究。

关于拉伸诱导 PE 薄膜的微观结构转变已经得到广泛研究,其中主要涉及的晶相有正交相 (Orthorhombic) ^[40, 41]、单斜相 (Monoclinic) ^[42, 43]以及六方相 (Hexagonal) ^[44]。正交相是最稳定的晶相。在高结晶度和室温以上的较低温度条件下拉伸,正交相容易转变为亚稳态单斜相^[25]。六方相则更容易在极端的条件下形成,例如在熔点附近的超高压下 (>3 kbar),或是在辐照和加热作用下,六方相可由熔体转变成^[45]。有原位 WAXD 实验发现正交相在高于熔体温度的拉伸过程中也会向六方相转变^[46]。此外,含有短支链的乙烯共聚物在室温下,随着支链含量的增加,正交相也会逐渐转变为六方相^[47-49]。一直以来分支是否归属于晶体中是高分子结晶研究中最具争议的问题之一^[50-55],短支链的存在给 LLDPE 的相变也带来了更多的变化。因此,在一定的外场条件下和具有特殊支链的结构下,存在六方相形成的可能性。

本工作以每帧高达 1 ms 的超快时间分辨率的检测手段系统的研究了在 0.005~250 s⁻¹ 的宽应变速率下单轴拉伸 LLDPE 薄膜过程中的结构演化。通过定量化分析,建立了真应力-应变速率二维空间相图,详细讨论了应变速率对拉伸形变过程中相变及微观结构演化的影响。研究 LLDPE 在宽应变速率范围内的拉伸形变机理,对于深入理解结构与力学性能之间的关系具有重要意义,有助于指导工业上高性能 LLDPE 薄膜的生产。

3.2 实验部分

3.2.1 材料制备

茂金属 LLDPE 粒料由 ExxonMobil 公司提供,丁基支链平均含量为 1.2 mol%。数均分子量为 24 kg/mol,重均分子量为 94 kg/mol。利用本课题组自制的挤出流

延设备制备了 LLDPE 薄膜。挤出温度设定为 170、190、195 和 200 °C，口模温度为 215 °C，牵引辊和冷却辊的温度分别设定为 85 °C 和 70 °C，牵引比为 10，挤出得到的薄膜厚度 (H) 为 160 μm 。在拉伸前，薄膜在 90 °C 烘箱中退火 1 h。制备得到的 LLDPE 薄膜通过动态热机械分析 (DMA; 美国 TA 公司 Q800) 在 90~90 °C 温度范围内以 5 °C/min 的升温速率和 1 Hz 的扫描频率进行升温扫描，测得 α_1 松弛温度为 53 °C。

3.2.2 拉伸测试

为了研究室温下 LLDPE 薄膜在应变速率 ($\dot{\epsilon}$) 0.005~250 s^{-1} 范围内的力学行为, 利用实验室自制的两种拉伸装置进行了单轴拉伸实验。低应变速率 (0.005~0.5 s^{-1}) 下, 拉伸流变装置配备有两个减速机控制拉伸辊保持稳定慢速运行, 高应变速率 (5~250 s^{-1}) 下, 快速拉伸装置利用两个离合制动器组件进行加减速控制, 并且此组件还可以允许拉伸辊在很短的时间内同时加速到相同速率, 考虑到离合器仍有一定的加速时间, 为了消除加速时间的影响, 制备了不同长度的试样, 如表 3.1 所示。其中, 样品被拉伸的有效长度为 35 mm, 宽度都为 10 mm。基于第 2.2.1 小节中提到的辊拉装置原理和计算方法, 可得到不同应变速率下拉伸过程中的工程应力 (σ)-hencky 应变 (ϵ) 曲线。真应力 (σ_{true})-真应变 (ϵ_{true}) 曲线可根据第 2.4 小节中提到的利用高速 CCD 相机拍摄拉伸过程中试样尺寸的变化方法来计算得到, 其中图 3.1 例举了高速 CCD 相机拍摄的 LLDPE 薄膜在 250 s^{-1} 时拉伸过程中的有代表性的图。

表 3.1. 不同应变速率下样品的长度。

strain rate (s^{-1})	0.005	0.01	0.05	0.1	0.5	5	10	150	200	250
length (mm)	60	60	60	60	60	150	150	300	400	450

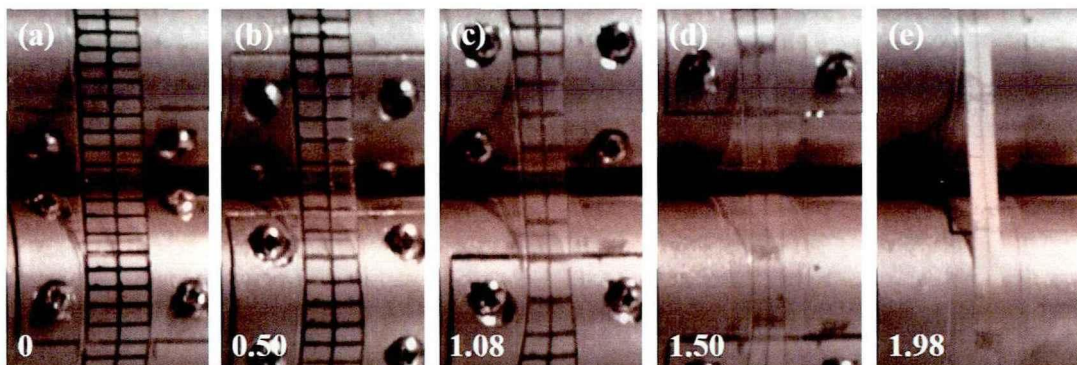


图 3.1. LLDPE 薄膜在拉伸过程中的代表性图。实时真应变值在每张图的左下方标注。

3.2.3 原位宽角 X 射线衍射 (WAXD) 测试

本工作中二维 WAXD 衍射花样通过原位实时跟踪拉伸过程中的结构演化获得。0.005~0.5 s⁻¹ 范围内的低应变速率实验在波长 $\lambda = 0.124$ nm 的上海同步辐射光源 (SSRF) BL16B1 线站进行, 使用 Pilatus 2M 探测器 (1475 × 1679 像素, 像素点大小为 172 × 172 μm^2) 采集二维 (2D) WAXD 图像。样品和探测器之间的间距为 300.1 mm。5~250 s⁻¹ 范围内的高应变速率实验在波长 $\lambda = 0.103$ nm 的 SSRF BL19U2 线站进行, 使用 EIGER S 500K 探测器 (1030 × 514 像素点, 像素点大小为 75 × 75 μm^2) 采集 2D WAXD 图像。样品与探测器之间的间距为 192.5 mm。为了平衡不同应变速率下的应变分辨率和信号强度, 每个应变速率下的时间分辨率略有不同, 如表 3.2 所示。利用 fit2D 软件对 WAXD 二维图进行处理, 得到用于进一步量化分析的一维强度积分曲线, 对应的自变量是衍射角 2θ 。

表 3.2. 不同应变速率下样品的时间及应变分辨率。

strain rate (s ⁻¹)	0.005	0.01	0.05	0.1	0.5	5	10	150	200	250
time resolution (s/frame)	2	2	1	0.5	0.1	0.02	0.01	10 ⁻³	10 ⁻³	10 ⁻³
strain resolution	0.01	0.02	0.05	0.05	0.05	0.1	0.1	0.15	0.2	0.25

为了进一步了解晶体形变或相变的过程, 对一维积分曲线的晶体峰和无定形峰进行了拟合, 根据下列公式可以获得相对结晶度 (χ_c)^[56-58]:

$$\chi_c = \frac{\sum A_c}{(\sum A_c + \sum A_a)} \times 100\% \quad (3.1),$$

其中 A_c 和 A_a 分别代表拟合得到的晶体峰和无定形峰的面积。

基于一维积分曲线峰拟合可以得到衍射峰峰位 (2θ) 和半峰宽 (B), 通过 Scherrer 公式可以计算出晶粒尺寸 ($L_{(hkl)}$)^[56]:

$$L_{(hkl)} = 57.3 K\lambda / \left(\sqrt{B_{hkl}^2 - b^2} \cos \theta \right) \quad (3.2),$$

公式中 K 表示形状因子, λ 代表 X 射线的波长, b 是标准硅样品测得的机械展宽。 B , b , 和 2θ 的单位是度 ($^\circ$)。参数 57.3 是角度和弧度单位之间的换算系数^[59, 60]。

根据正交晶相的晶格几何结构和衍射峰(110)_o 和(200)_o 的晶格信息, 可根据下面的公式算出晶胞参数 a_o 和 b_o ^[61]:

$$1/d_{(hkl,o)}^2 = h^2/a_o^2 + k^2/b_o^2 + l^2/c_o^2 \quad (3.3),$$

$$d_{(hkl,o)} = \lambda / (2 \sin \theta) \quad (3.4),$$

$$h, k, l = 1, 1, 0 \text{ or } 2, 0, 0 \quad (3.5),$$

其中, h , k 和 l 为晶面指数, a_0 , b_0 和 c_0 为晶胞参数, $d_{(hkl, 0)}$ 为晶面间距。

3.3 实验结果

3.3.1 宽应变速率范围内线性低密度聚乙烯的力学响应

图 3.2 (a) 给出了具有代表性的六个不同应变速率下 LLDPE 薄膜拉伸形变时的工程应力 (σ)-hencky 应变 (ε) 曲线。在小应变范围内, 样品在屈服前发生了线弹性响应。通过处理高速 CCD 相机拍摄的图片, 获得不同应变速率下对应的真应力 (σ_{true})-真应变 ($\varepsilon_{\text{true}}$) 曲线, 如图 3.2 (b) 所示。在所有应变速率下, 真应力和真应变在初始阶段成线性正相关。在屈服后, 真应力以较小的增长速率进入应力平台区, 紧接着发生了应变硬化直至样品断裂。

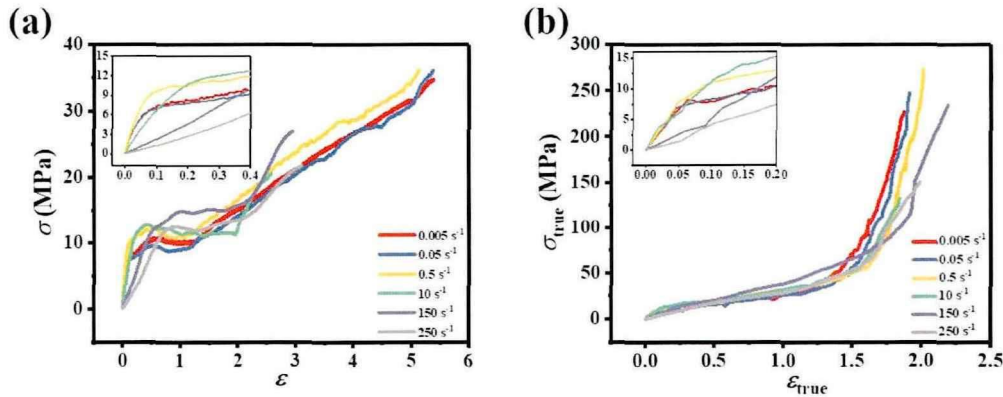


图 3.2. (a) 不同应变速率下的工程应力 (σ)-hencky 应变 (ε) 曲线, 插图为小应变范围的局部放大图。(b) 不同应变速率下的真应力 (σ_{true})-真应变 ($\varepsilon_{\text{true}}$) 曲线, 插图为小应变范围的局部放大图。

图 3.3 为与力学曲线相对应的弹性模量 (E_{hencky} 和 E_{true}), 发现 E_{hencky} 和 E_{true} 的变化趋势保持一致, 随着应变速率的增加变化趋势呈倒 V 形, 以 0.5 s^{-1} 为转折点。这种现象可能与应变速率和温度对链松弛的耦合作用有关。需要注意的是, 不可避免的拉伸引起的摩擦热可能需要考虑, 特别是在较高的应变速率下。因此, 用红外测温仪检测了不同应变速率下拉伸过程中薄膜表面的温度 (T'), 如图 3.4 所示。在低应变速率下, 膜表面温度几乎没有变化。相反, 薄膜表面温度在高应变速率下显著升高。

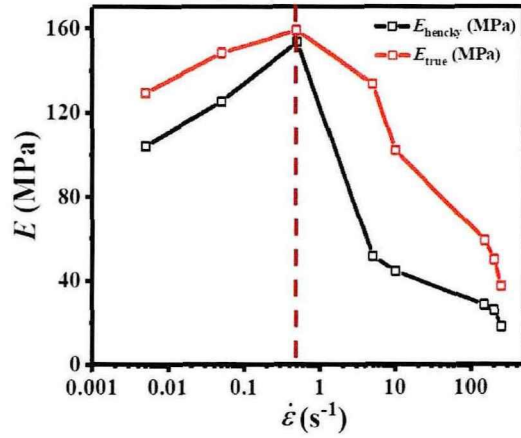


图 3.3. 相应的弹性模量 (E_{hencky} 和 E_{true}) - 应变速率曲线。

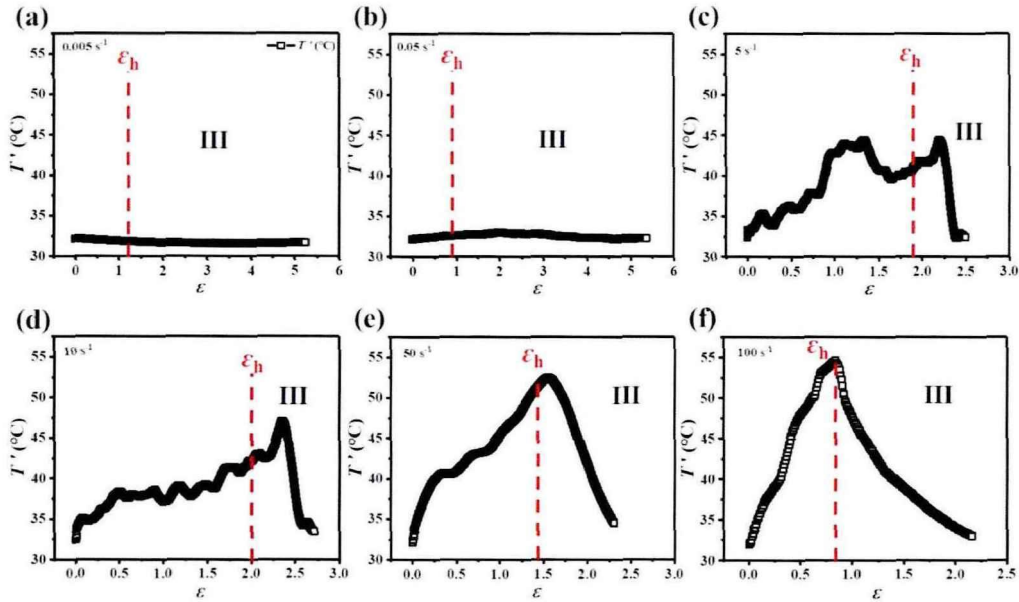


图 3.4. 不同应变速率下薄膜表面温度 (T') 随 hencky 应变 (ε) 的变化趋势: (a) 0.005 s^{-1} ; (b) 0.05 s^{-1} ; (c) 5 s^{-1} ; (d) 10 s^{-1} ; (e) 50 s^{-1} ; (f) 100 s^{-1} 。红色虚线代表应变硬化的起始点。

图 3.5 展示了温度和应变速率对弹性模量的影响以便进一步比较。图 3.5(a) 中的黑色曲线表示当 $\varepsilon = 0.5$ 时, 不同应变速率下的膜表面温度 (T'_1)。由于红外测温仪的限制, 膜表面温度只能在应变速率不大于 100 s^{-1} 的情况下检测, 从图中可以观察到膜表面温度随着应变速率的增长呈线性增加, 因此较高应变速率下的膜表面温度可以进一步通过线性拟合提取, 拟合膜表面温度 (T'_2) 如图中红色曲线所示。图 3.5 (b) 中, 红色曲线以拟合膜表面温度 ($T = T'_2$) 和弹性模量变化百分比 (E'_1) 为横坐标和纵坐标, 黑色曲线表示应变速率为 0.005 s^{-1} 时, 不同

设定温度 (T , 35~65 °C) 下弹性模量变化百分比 (E'_2)。值得注意的是, 在 0.005 s^{-1} 拉伸过程中膜表面的温度 (T') 并没有发生变化, 所选取的 35~65 °C 温度范围是根据拟合膜表面温度 (T'_2) 确定的。将红色曲线与黑色曲线进行对比, 可以发现二者几乎重合。因此, 以上结果说明在应变速率小于 0.5 s^{-1} 时, 摩擦热不足以影响环境温度, 弹性模量的增加是由于随着应变速率的增加, 样品的刚性增加。进一步提高应变速率, 当温度效应超过高应变速率的影响时, 弹性模量有可能恰好相反, 出现下降的趋势。

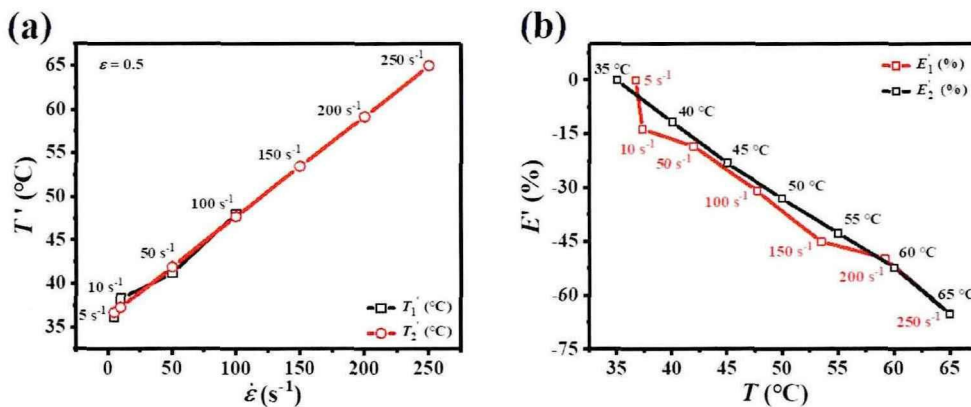


图 3.5. (a) 当 $\varepsilon = 0.5$ 时, 不同应变速率下的膜表面温度 (T'_1 , 黑色方框) 与应变速率 ($\dot{\varepsilon}$) 的函数关系, 线性拟合膜表面温度 (T'_2 , 红色圆圈) 曲线。(b) 不同应变速率下弹性模量变化百分比 (E'_1 , 红色方框) 与拟合膜表面温度 ($T = T'_2$) 的函数关系; 弹性模量变化百分比 (E'_2 , 黑色方框) 作为设定温度 (T) 的函数。

图 3.6 给出了不同应变速率下的屈服点真应力 ($\sigma_{y\text{-true}}$), 图中横坐标应变速率的尺度为对数尺度下, $\sigma_{y\text{-true}}$ 与应变速率呈正相关, 表现出近似线性增加的趋势。为了将 $\sigma_{y\text{-true}}$ 与应变速率之间的关联定量化, Richeton 等人提出了一种修正的 Eyring 模型^[62, 63], 如下所示:

$$\sigma_{y\text{-true}} = \sigma_i + \frac{2k_B T^*}{V^*} \sinh^{-1} \left(\frac{\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}^*} \right)^{1/n^*} \quad (3.6)$$

其中 σ_i 为内应力, k_B 是玻尔兹曼常数, T^* 代表绝对温度, V^* 表示活化体积, n^* 是材料参数, $\dot{\varepsilon}^*$ 为与活化能相关的特征应变速率。根据上述方程对屈服应力进行拟合, 当 $\sigma_i = 0.87 \text{ MPa}$, $2k_B T^*/V^* = 6.18 \text{ MPa}$, $\dot{\varepsilon}^* = 0.0005 \text{ s}^{-1}$ 和 $n^* = 12.72$ 时, 发现拟合结果与本实验中的屈服真应力吻合的较好。

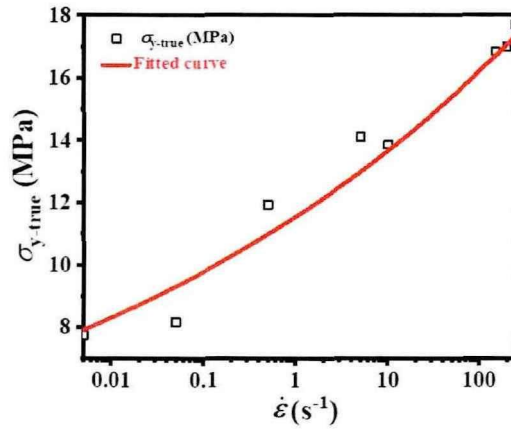


图 3.6. 不同应变速率下屈服点真应力 ($\sigma_{y,true}$) 的变化曲线及 Eyring 方程拟合曲线。

3.3.2 不同应变速率下的微观结构演化结果

本工作中通过原位 WAXD 技术来跟踪 LLDPE 薄膜在拉伸形变下的晶体结构演化。图 3.7 为选取的不同应变速率 ($0.005, 0.05, 0.5, 10, 150$ 和 250 s^{-1}) 下拉伸时的二维 (2D) WAXD 衍射图。拉伸方向为水平方向, 即子午线方向。通常, 初始样品只含有正交晶。经过拉伸, $(110)_O$ 和 $(200)_O$ 晶面的衍射环逐渐向竖直 (赤道线) 方向集中。过了屈服点后, $(200)_O$ 晶面的衍射弧持续向赤道线方向集中, 而 $(110)_O$ 晶面的衍射弧在赤道线附近逐渐分裂成两段衍射弧。同时, 还可以观察到归属于单斜相的 $(001)_M$, $(200)_M$ 和 $(201)_M$ 的衍射弧出现, 标志着单斜晶的形成。当拉伸到应变硬化点时, 很难区分不同晶相归属的衍射弧, 只能观察到赤道线处有一个衍射斑点。

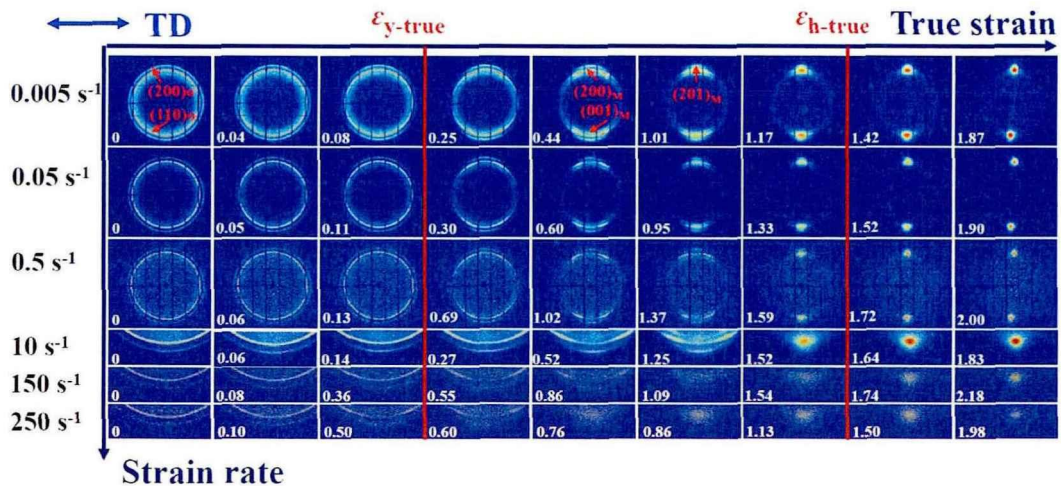


图 3.7. 选取的不同应变速率下拉伸过程中的二维 (2D) WAXD 衍射图, 拉伸方向 (TD) 为水平方向。相对应的真应变在每个图的左下角表示。屈服点真应变 ($\epsilon_{y,true}$) 和硬化点真应变 ($\epsilon_{h,true}$) 也被标记出。

为了更好的观察 WAXD 二维图中所示的衍射峰峰位, 图 3.8 (a) 以应变速率 0.05 s^{-1} 的拉伸过程为例, 给出了部分具有代表性真应变的一维 (1D) 强度积分曲线。与图 3.7 中的 WAXD 二维衍射信号相对应, 在衍射角 2θ 为 17.3° 和 19.3° 处, 分别观察到 $(110)_O$ 和 $(200)_O$ 晶面的衍射信号, 说明初始样品中只存在正交晶。拉伸至屈服点时, $(110)_O$ 晶面的峰宽明显变宽, 同时 $(001)_M$, $(200)_M$ 和 $(201)_M$ 晶面的衍射峰出现, 表明单斜晶的形成。当真应变大于 $\varepsilon_{n\text{-true}} (\approx 1.33)$ 时, 单斜相的衍射峰逐渐消失。在大应变下只能观察到一个宽的衍射峰, 这可能是归属于六方晶相的 $(100)_H$ 晶面出现导致的。为了进一步验证 $(100)_H$ 晶面的峰值是否存在, 图 3.8 (b) 给出了在选定的真应变和衍射角 2θ 范围 ($16^\circ \sim 18^\circ$) 内, 归一化一维积分曲线衍射峰放大图。在衍射角 2θ 约为 17.3° ($(110)_O$ 晶面) 处, 峰的相对强度刚开始呈现减小的趋势, 在 $\varepsilon_{\text{true}} \geq 1.10$ 后略有增加。同时, 左侧峰位 ($2\theta \approx 16.5^\circ$) 的相对强度在真应变值超过 0.95 后开始增大, 并在该 2θ 范围内达到最大值, 即一个新峰的中心。新峰位置离 $(110)_O$ 晶面的衍射峰的原始位置较远, 并且峰宽表明是无定形的可能性很小。因此, 提出大应变下的宽峰归因于 $(100)_H$ 和 $(110)_O$ 晶面的衍射峰的合并, 表明正交晶相和六方晶相共存。为了提取更加量化的晶体信息, 采用了高斯函数进行多峰拟合, 图 3.8 (c) 展示了拟合结果, 可以很好的区分正交相、单斜相、六方相和无定形的贡献。左下角为 R-Square 参数 (决定系数)。

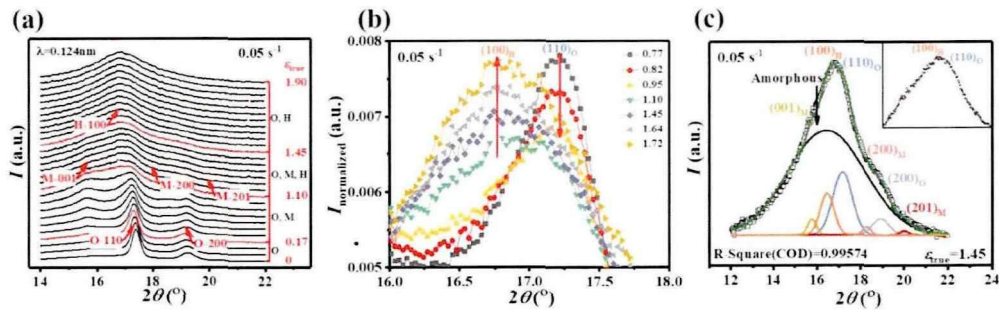


图 3.8. (a) LLDPE 薄膜在 0.05 s^{-1} 时选定部分真应变的一维 (1D) WAXD 强度积分曲线。O、M 和 H 分别表示正交相、单斜相和六方相。(b) 在选定真应变和选定衍射角 2θ 范围 ($16^\circ \sim 18^\circ$) 内, 归一化一维积分曲线衍射峰放大图。(c) 一维 (1D) WAXD 强度积分曲线的多峰拟合示意图, 以区分正交相、单斜相、六方相和无定形的贡献。左下角为 R-Square 参数 (决定系数)。

在多峰拟合的基础上, 可以通过公式 (3.1) 确定样品的相对结晶度 ($\chi_{c\text{-Total}}$), 正交晶相对结晶度 ($\chi_{c\text{-O}}$)、单斜晶相对结晶度 ($\chi_{c\text{-M}}$) 和六方晶相对结晶度 ($\chi_{c\text{-H}}$) 也可以根据属于不同晶相的特定峰来计算。图 3.9 显示了在 (a) 0.005 s^{-1} , (b) 0.5 s^{-1} , (c) 10 s^{-1} 和 (d) 250 s^{-1} 四个具有代表性的应变速率下 $\chi_{c\text{-Total}}$, $\chi_{c\text{-O}}$, $\chi_{c\text{-M}}$ 和 $\chi_{c\text{-H}}$ 随着真应变的演化过程。发现在不同的应变速率下, $\chi_{c\text{-Total}}$, $\chi_{c\text{-O}}$, $\chi_{c\text{-M}}$ 和 $\chi_{c\text{-H}}$ 的非线性变化趋势相似。这里以应变速率 0.005 s^{-1} 的结果为例。如图 3.9 (a)

所示,随着拉伸的进行, $\chi_{c\text{-Total}}$ 由 37.6% 非线性下降到 20.1%, 在到达硬化点后, 又开始增加直至断裂前达到 31.4%, 此结果表明了再结晶的发生。在三种晶相中, 正交相参与了整个拉伸过程, 含量最高。 $\chi_{c\text{-O}}$ 几乎呈线性下降, 在真应变为 0.65 时, 达到 16.9%, 再进一步拉伸则保持几乎不变的趋势。对于单斜相, $\chi_{c\text{-M}}$ 在屈服点附近开始上升, 整个拉伸过程中变化趋势呈倒 V 型, 最大值不超过 0.9%。随着进入应变硬化区, $\chi_{c\text{-M}}$ 逐渐减小至零, 而 $\chi_{c\text{-H}}$ 从硬化点开始呈线性增加直至断裂前达到 14.5%。比较四个应变速率, 发现断裂前的相对结晶度 ($\chi_{c\text{-Total}}$, $\chi_{c\text{-O}}$, $\chi_{c\text{-M}}$ 和 $\chi_{c\text{-H}}$) 随应变速率的增大而减小, 尤其是应变速率大于 0.5 s^{-1} 更明显。需要注意, 随着应变速率的增加, 薄膜温度在拉伸过程中上升, 在较高的应变速率下, 薄膜最高温度达到 α_1 松弛温度 ($T_{\alpha_1} \approx 53 \text{ }^\circ\text{C}$) 附近, 此结果在图 3.4 中可直接得到。尽管膜温超过 α_1 松弛温度的时间极短, 但是在 α_1 松弛温度以上晶体间的粘滞摩擦变弱, 这可能会降低晶体网络承受外力的能力^[15,64,65]。因此在应变硬化点附近结晶度的明显降低可能是高应力和瞬态高温 (T_{α_1} 以上) 的耦合作用的结果。

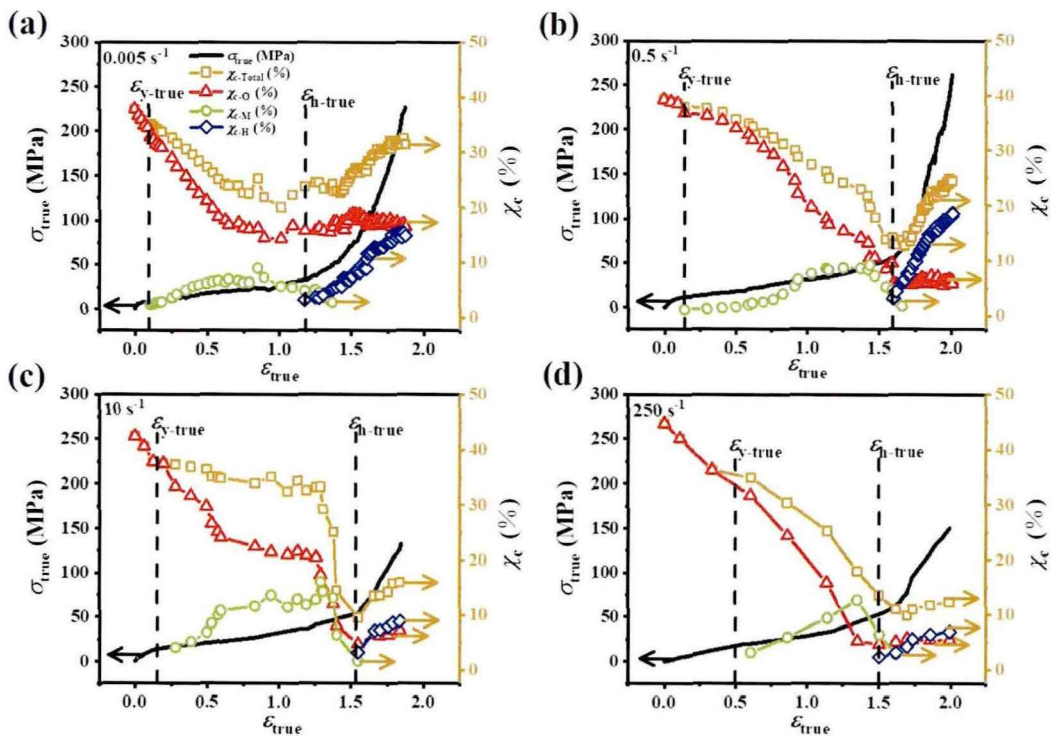


图 3.9. 选定的不同应变速率下, 样品的相对结晶度 ($\chi_{c\text{-Total}}$, 棕色方框)、正交晶相对结晶度 ($\chi_{c\text{-O}}$, 红色三角)、单斜晶相对结晶度 ($\chi_{c\text{-M}}$, 绿色圆圈) 和六方晶相对结晶度 ($\chi_{c\text{-H}}$, 蓝色菱形) 在拉伸过程中随真应变 (ϵ_{true}) 的变化: (a) 0.005 s^{-1} , (b) 0.5 s^{-1} , (c) 10 s^{-1} 和 (d) 250 s^{-1} 。相应的真应力 (σ_{true}) - 真应变 (ϵ_{true}) 曲线、屈服点和硬化点的真应变 ($\epsilon_{y\text{-true}}$ 和 $\epsilon_{h\text{-true}}$) 也都在图中已经给出。

为了定量跟踪正交晶的微观结构变化, 进一步计算了晶粒尺寸 L_{110} 和 L_{200} ,

如图 3.10 所示为四个不同应变速率下晶粒尺寸的演化。图 3.10 (a) 为 0.005 s^{-1} 时拉伸的结果, L_{110} 从 17.3 nm 几乎线性减小到 5.4 nm , 并从硬化点开始趋于恒定。与此不同的是, L_{200} 首先在 11 nm 左右保持不变, 直到 $\varepsilon_{\text{true}}=0.9$ 时, 开始呈下降趋势。当 $\varepsilon_{\text{true}} > 1.4$ 时 (应变硬化区早期阶段), L_{200} 达到最小值为 5.0 nm 左右, 之后在进一步的拉伸过程中保持不变。在 0.5 s^{-1} 时 (图 3.9 (b)), L_{200} 的变化趋势与 0.005 s^{-1} 相似。同时, L_{110} 在 $\varepsilon_{\text{true}}=0.9$ 时开始下降, 在硬化点之后略有增加。随着应变速率增加到 10 s^{-1} 时 (图 3.10 (c)), L_{110} 呈现出非线性减小的趋势, 而 L_{110} 在 $\varepsilon_{y\text{-true}} < \varepsilon_{\text{true}} < \varepsilon_{h\text{-true}}$ 范围内先增大后减小。在最高应变速率 250 s^{-1} 下, L_{110} 和 L_{200} 在整个拉伸过程中均略有下降。

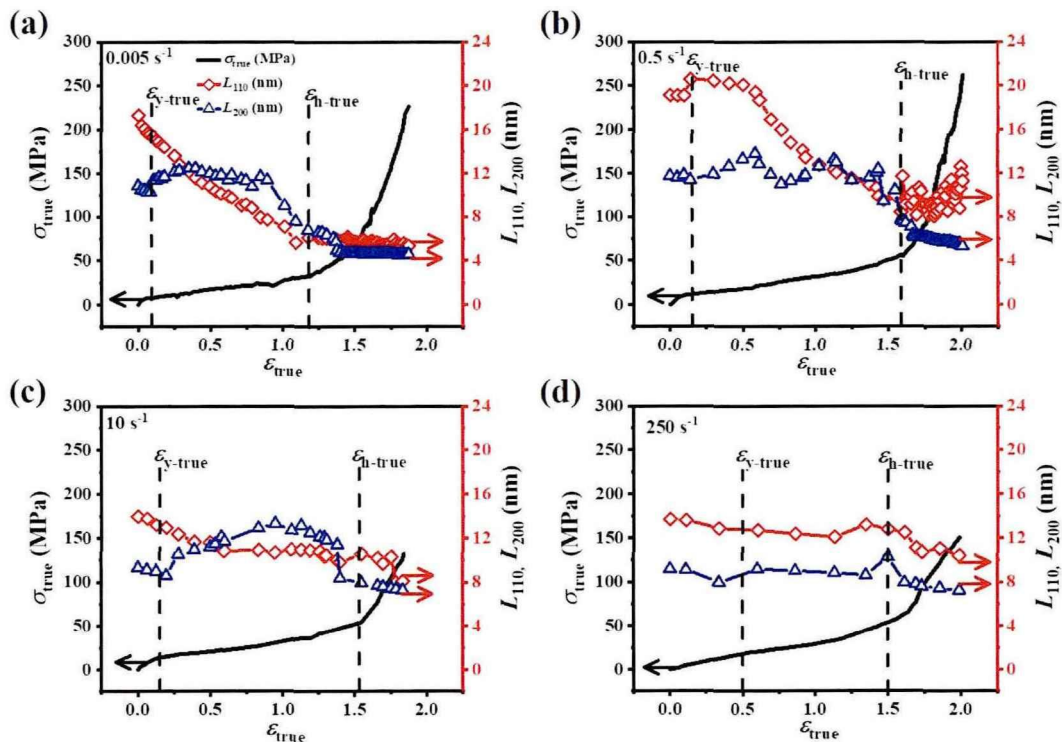


图 3.10. 四个应变速率下(110)₀和(200)₀晶面的晶粒尺寸 (L_{110} , 红色菱形; L_{200} , 蓝色三角)在拉伸过程中的演化: (a) 0.005 s^{-1} , (b) 0.5 s^{-1} , (c) 10 s^{-1} 和 (d) 250 s^{-1} 。相应的真应力 (σ_{true}) -真应变 ($\varepsilon_{\text{true}}$) 曲线、屈服点和硬化点的真应变 ($\varepsilon_{y\text{-true}}$ 和 $\varepsilon_{h\text{-true}}$) 也都在图中已经给出。

为了表征正交晶的晶格形变, 图 3.11 给出了正交晶在四个应变速率下的晶胞参数 a_0 和 b_0 的演化过程。如图 3.11 (a) 所示, 在应变速率为 0.005 s^{-1} 时, a_0 在 $\varepsilon_{\text{true}} < \varepsilon_{y\text{-true}}$ 范围内略微增加, 紧接着呈反向变化的趋势直至硬化点附近, 最后在断裂前从 0.74 nm 增大到 0.77 nm 。然而, b_0 在 $\varepsilon_{\text{true}} < \varepsilon_{y\text{-true}}$ 范围内的变化趋势正好与 a_0 相反, 并且在硬化点之后从 0.50 nm 减小到 0.48 nm 。总的来说, 其它应变速率的 a_0 和 b_0 的整体变化趋势和 0.005 s^{-1} 的基本相似。但是在 0.005 和 0.05

s^{-1} 时, a_0 和 b_0 在硬化点之后出现了明显的变化, 而在 10 和 250 s^{-1} 时, 变化则相对较小。

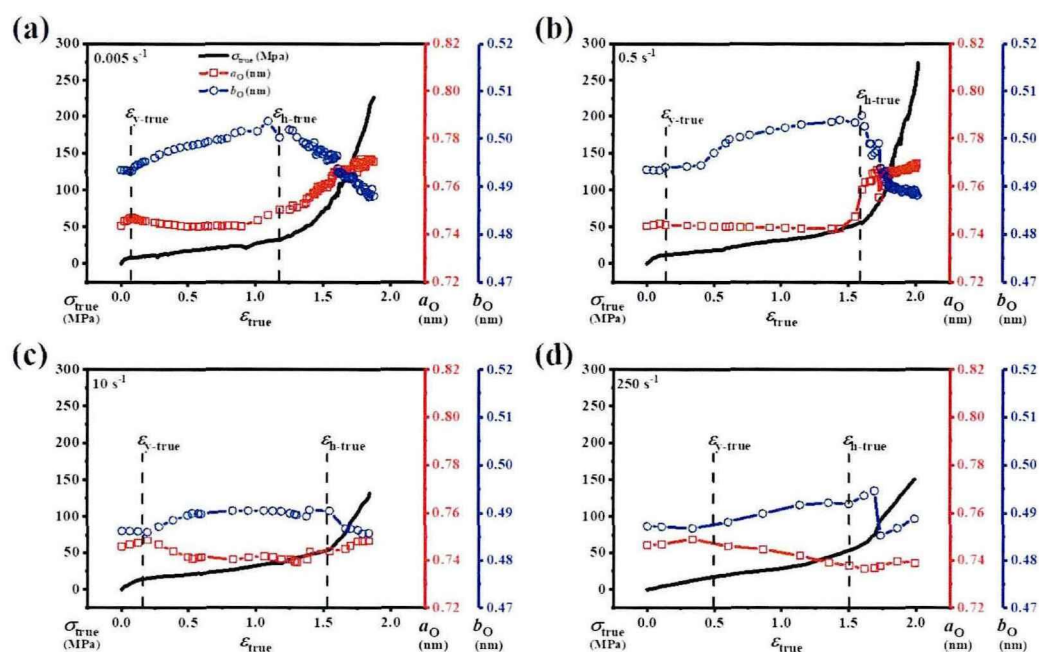


图 3.11. 四个应变速率下正交晶的晶胞参数 a_0 (红色方框) 和 b_0 (蓝色圆圈) 随真应变 (ϵ_{true}) 的变化规律: (a) 0.005 s^{-1} , (b) 0.5 s^{-1} , (c) 10 s^{-1} 和 (d) 250 s^{-1} 。相应的真应力 (σ_{true}) - 真应变 (ϵ_{true}) 曲线、屈服点和硬化点的真应变 (ϵ_{y-true} 和 ϵ_{h-true}) 也都在图中已经给出。

3.4 讨论部分

在讨论之前, 先总结了拉伸过程中 χ_c 的相对变化率 (δ_{χ_c}) 以及 (110)_o 和 (200)_o 晶面晶粒尺寸的微观应变 ($\delta_{L_{110}}$ 和 $\delta_{L_{200}}$), 并在应变速率 ($\dot{\epsilon}$) - 真应力 (σ_{true}) 二维空间中用等高线图的形式表示出来, 如图 3.12 所示。在不同应变速率下, 单斜晶和六方晶出现的起始点 ($\sigma_{M-onset}$ 和 $\sigma_{H-onset}$) 几乎与屈服点和应变硬化起始点重合。关于结构参数演化的细节在 3.3 节中已经描述过了, 这里将不再详细说明。通过等高线图的颜色变化可以更加直观的得出初步结论, 从蓝色到红色的颜色变化代表了相对变化率的增加趋势。除此之外, $\sigma_{M-onset}$ 和 $\sigma_{H-onset}$ 大致可以将不同应变速率下的拉伸过程划分为三个区域, 即区域 I, II 和 III。接下来, 将重点从三个区域的角度对拉伸过程中的相变机制以及微观结构的应变速率依赖性进行详细讨论。

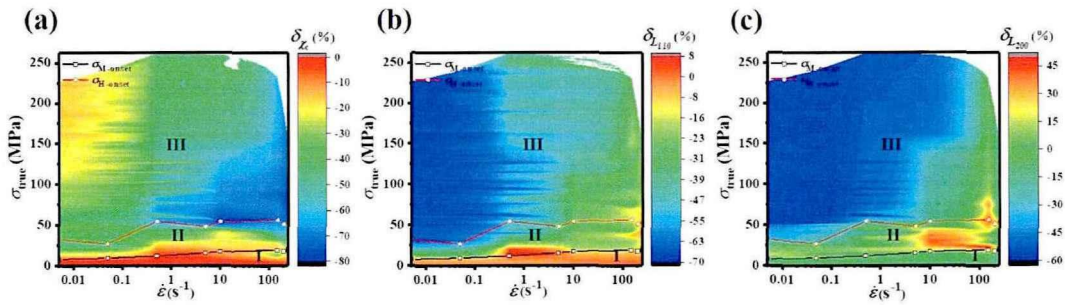


图 3.12. 应变速率 ($\dot{\epsilon}$) - 真应力 (σ_{true}) 二维空间中结构参数的等高线图: (a) 结晶度的变化率 (δ_{χ_c}), (b) (110)_O 晶面晶粒尺寸的微观应变 ($\delta_{L_{110}}$), (c) (200)_O 晶面晶粒尺寸的微观应变 ($\delta_{L_{200}}$)。黑色方框代表单斜晶出现时的真应力 ($\sigma_{\text{M-onset}}$), 红色圆圈代表六方晶出现时的真应力 ($\sigma_{\text{H-onset}}$)。

3.4.1 宽应变速率下拉伸诱导的相变机制

为了深入了解不同应变速率下 LLDPE 流延膜在单轴拉伸过程中的相变机理, 在应变速率 ($\dot{\epsilon}$) - 真应力 (σ_{true}) 二维空间中构建了晶体相图, 如图 3.13 (a) 所示。在相图中, 可以直观地观察到在宽应变速率范围内拉伸形变的相变过程。灰色虚线和红色虚线大致描述了单斜晶和六方晶形成时的临界真应力 ($\sigma_{\text{M-onset}}$ 和 $\sigma_{\text{H-onset}}$)。二者的临界真应力均随应变速率的增大而增大, 并且将真应力窗口分为三个区域。为了判定正交晶的晶格形变程度, 通过公式 $\delta(\epsilon) = (a_0(\epsilon)/b_0(\epsilon) - a_0(0)/b_0(0))/(a_0(0)/b_0(0)) \times 100\%$ 计算了晶胞参数 a_0 和 b_0 的比值的变化率 (δ), 其中 $a_0(0)$ 和 $b_0(0)$ 分别表示应变为 0 时的初始晶胞常数, $a_0(\epsilon)$ 和 $b_0(\epsilon)$ 分别表示真应变为 ϵ 时的晶胞参数。图 3.13 (b) 总结了不同应变速率下 δ 在拉伸过程中的演化, 发现均呈非线性变化趋势。此外, 在图中标记出了 $\sigma_{\text{M-onset}}$ 和 $\sigma_{\text{H-onset}}$, 以便将晶格形变与相变过程联系起来。

在只存在正交晶的区域 I 中, δ 为正值并略有增加, 这是由于应力诱导的正交晶晶格畸变造成的。当 σ_{true} 进入到区域 II 时, 马氏体相变发生, 与之对应的 δ 开始显著降低并迅速达到负值, 这可能是由于薄膜内部微观应力的重新分布。值得注意的是, 只有部分正交晶发生了相变, 此时正交晶和单斜晶共存。在这种情况下, 单斜晶承担主要的拉伸应力, 而正交晶承担的应力则相对较小。同时马氏体相变的发生还伴随着晶体滑移^[66, 67]。与以往对单晶的研究类似^[68], 由于单斜晶只有在正交晶取向较低时才能形成, 因此在进一步拉伸时马氏体相变 (正交相到单斜相的变化) 会逐渐停止。在区域 III, 随着另一种新的晶体也就是六方晶生成, δ 随着 σ_{true} 的增加而急剧增加, 直至断裂, 这表明正交晶格发生了明显的畸变。在大应变的高应力作用下, 晶体变得不稳定, 很容易通过链滑移或扩散将构象缺陷引入晶格空间^[69, 70]。因此, 在正交晶和单斜晶中都存在较强的晶格畸变,

但由于测试技术的局限性,不能完全定量的判定单斜晶的晶格形变。对于存在晶格畸变的晶体更容易被破坏,所以六方晶出现的原因可能是由于应力诱导熔融重结晶导致的,从而导致该区域的 χ_{c-H} 增加(图 3.9)。另外,在 $0.005 < \dot{\epsilon} < 0.5 \text{ s}^{-1}$ 的整个拉伸过程中, δ 几乎经历了相同的过程,但是随着 $\dot{\epsilon}$ 进一步增加至 250 s^{-1} , 区域 III 的 δ 增加的斜率明显减小。这一现象表明,在较高的应变速率下,晶格畸变程度相对较低。可能是由于在高应变速率下拉伸时,加载时间较短,导致 LLDPE 薄膜在断裂前没有足够的时间发生晶格畸变。

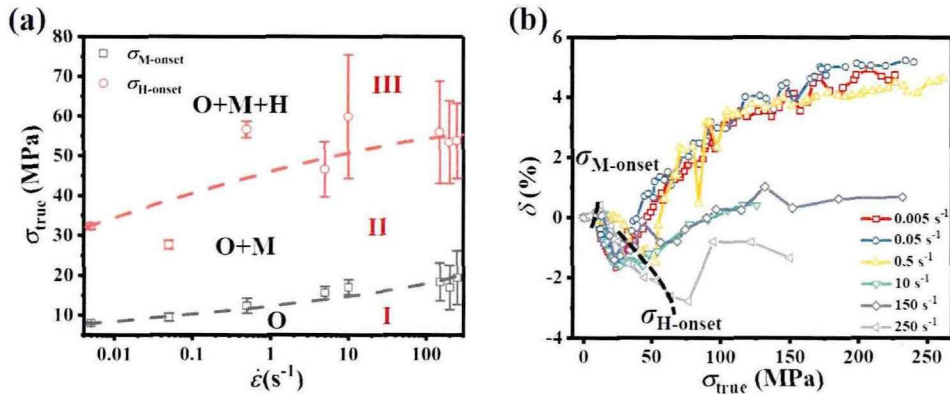


图 3.13. (a) LLDPE 薄膜在应变速率 ($\dot{\epsilon}$) - 真应力 (σ_{true}) 二维空间中的晶体相图。O、M 和 H 分别表示正交相、单斜相和六方相。灰色方框代表单斜晶出现时的真应力 ($\sigma_{\text{M-onset}}$), 红色圆圈代表六方晶出现时的真应力 ($\sigma_{\text{H-onset}}$), 相应的误差棒也已给出。(b) 不同应变速率下拉伸过程中晶胞参数 a_0/b_0 的变化率 (δ) 随真应力 (σ_{true}) 的变化规律。

3.4.2 应变速率对结构演化的影响

在详细讨论过拉伸过程中的相变机制后,本节将讨论应变速率 ($\dot{\epsilon}$) 对拉伸过程中结构演化的影响。一般来说,熔融重结晶的发生需要一定的时间才能完成。与低应变速率下的拉伸形变不同,高应变速率下的整个拉伸时间明显缩短,可能没有足够时间发生结晶过程,最终导致 χ_c 降低。这一推测也与观察到的区域 III 中 δ_{χ_c} 随 $\dot{\epsilon}$ 的增加而下降(3.12 (a)) 的趋势相符合。在前面 3.3.1 中也提到过,拉伸过程中较高的应变速率也可能导致薄膜温度升高,甚至能达到 T_{α_1} 左右。考虑到温度对聚乙烯相变的影响,先前的研究表明,在 $110 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下可以由正交相转变为单斜相^[25,61],而六方相大多在熔点以上的温度下形成^[46]。但在本研究中,在高应变速率下,薄膜表面温度只能上升到 T_{α_1} ($T_{\alpha_1} \approx 53 \text{ }^\circ\text{C}$) 左右,并且在所有应变速率下,LLDPE 薄膜均发生马氏体相变和生成六方晶。因此薄膜表面温度的轻微升高对相变的影响较小。除此之外,虽然在高应变速率下,区域 III 的晶格畸变程度有所减弱,但在应变硬化点附近似乎更为明显,这可能是高应力水平和高应变速率下的瞬时较高的薄膜表面温度 ($T' > T_{\alpha_1} \approx 53 \text{ }^\circ\text{C}$) 共同作用的结果。

在 T_{α_1} 以上拉伸时,片晶内晶粒边界的滑移(intra-lamellar block grain boundary slip)会被激活,晶粒会分解成更小的碎片^[15,64,65]。为了更直接的观察应变速率对晶格形变的影响,进一步计算了 L_{110} 变化率($v_{L_{110}}$),其变化主要是集中在区域 II。图 3.14 中给出了 $v_{L_{110}}$ 定义的示意图(a)和 $v_{L_{110}}$ 随应变速率的演化图(b)。有趣的是,在区域 II 中, $v_{L_{110}}$ 几乎随应变速率的增加呈线性下降,而在区域 III 中, L_{110} 和 L_{200} 的减小趋势随应变速率的增加变缓(图 3.12 (b)和(c))。这些现象共同说明了在低应变速率下拉伸过程中应力诱导的晶格形变更为明显,这可能也是由于加载时间较长所致。

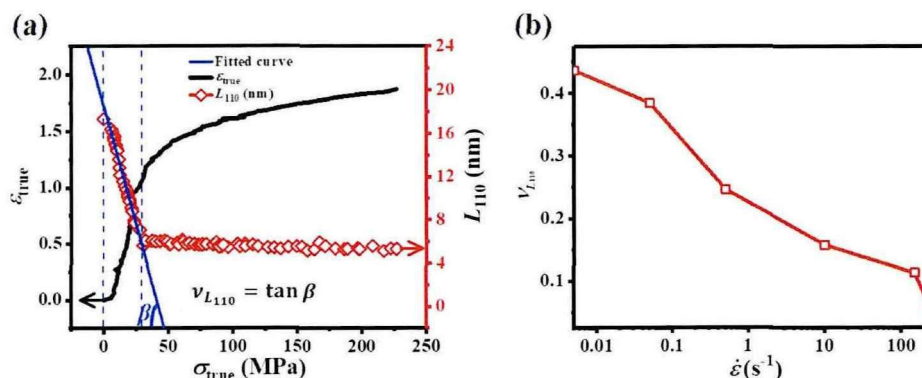


图 3.14. (a) L_{110} 变化率 ($v_{L_{110}}$) 定义示意图。(b) 区域 II 中, $v_{L_{110}}$ 随应变速率的演化。

最后重要的一点,样品在大应变下出现白化现象(图 3.1 (e)),这可能是由于孔的出现。从多个拉伸断裂后的样品的 SAXS 图中(图 3.15)观察到 beamstop 附近的菱形散射可能有助于证实拉伸过程中孔的出现。应力发白被认为是成孔导致的这一观点是由一些研究者最近根据其他聚合物的 SAXS 结果提出来的^[70-72]。在大应变下,拉伸过程中会形成高度取向的无定形网络或纤维间 tie 链的断裂^[72-74]。在以后的工作中我们将会通过系统的原位 SAXS 实验进一步验证不同应变速率下 LLDPE 薄膜拉伸过程中的成孔和晶体塑性形变的耦合效应。

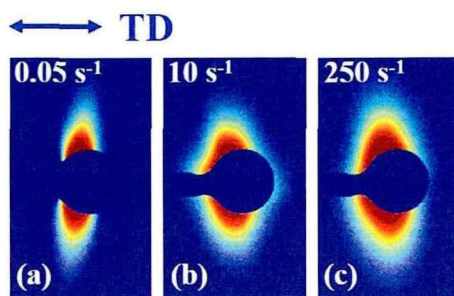


图 3.15. 不同应变速率下断裂样品的 SAXS 二维图: (a) 0.05 s^{-1} , (b) 10 s^{-1} 和 (c) 250 s^{-1} 。拉伸方向 (TD) 为水平方向。

3.5 小结

本工作利用原位 WAXD 技术研究了线性低密度聚乙烯 (LLDPE) 在宽应变速率范围 ($0.005\sim 250\text{ s}^{-1}$) 单轴拉伸过程中的结构演化, 构建了应变速率 ($\dot{\epsilon}$) - 真应力 (σ_{true}) 二维空间中的拉伸相图。基于量化的结构和力学参数, 发现从正交到单斜相的马氏体转变的发生似乎与屈服点一致, 六方晶的开始出现则与应变硬化的起始点相关。在所有应变速率下, 单斜晶和六方晶的起始点真应力大致上可将拉伸过程划分为三个区域。在只有正交晶存在的区域 I, 晶体承受和传递应力, 并发生强应力诱导的晶格畸变。在正交晶和单斜晶共存的区域 II, 亚稳态单斜晶一旦形成, 承担主要的拉伸应力。同时晶体滑移发生。进一步拉伸到区域 III, 应力诱导的熔融重结晶起着重要作用, 诱导六方晶的出现和单斜晶的逐渐消失。此外, 应变速率对形变机理的影响也是本工作的重点。通过比较不同应变速率下的结构演化, 发现在低应变速率下, 应力诱导的熔融重结晶和晶格形变更为明显和均匀, 因为高应变速率只能提供极端的加载时间。本研究有助于加深对 LLDPE 晶体在宽应变速率范围内单轴拉伸形变过程中相变机理的认识, 也有助于理解其它高分子材料的形变机理。

参考文献

- [1] Geyer R, Jambeck JR, Law KL. Production, use, and fate of all plastics ever made[J]. *Science Advances*, 2017, 3: e1700782.
- [2] Xu J, Eagan JM, Kim SS, Pan S, Lee B, Klimovica K, Jin K, Lin TW, Howard MJ, Ellison CJ. Compatibilization of isotactic polypropylene (iPP) and high-density polyethylene (HDPE) with iPP-PE multiblock copolymers[J]. *Macromolecules*, 2018, 51: 8585-8596.
- [3] Gaucher Miri V, Séguéla R. Tensile yield of polyethylene and related copolymers: Mechanical and structural evidences of two thermally activated processes[J]. *Macromolecules*, 1997, 30: 1158-1167.
- [4] Pruitt LA. Deformation, yielding, fracture and fatigue behavior of conventional and highly cross-linked ultra high molecular weight polyethylene[J]. *Biomaterials*, 2005, 26: 905-915.
- [5] Hughes F, Prudom A, Swallowe G. The high strain-rate behaviour of three molecular weights of polyethylene examined with a magnesium alloy split-Hopkinson pressure bar[J]. *Polymer Testing*, 2013, 32: 827-834.
- [6] Khanam PN, AlMaadeed MAA. Processing and characterization of polyethylene-based composites[J]. *Advanced Manufacturing: Polymer & Composites Science*, 2015, 1: 63-79.
- [7] Hosoda S. Structural distribution of linear low-density polyethylenes[J]. *Polymer Journal*, 1988, 20: 383.
- [8] Kim YM, Park JK. Effect of short chain branching on the blown film properties of linear low density polyethylene[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, 61: 2315-2324.
- [9] Gupta P, Wilkes GL, Sukhadia AM, Krishnaswamy RK, Lamborn MJ, Wharry SM, Tso CC, DesLauriers PJ, Mansfield T, Beyer FL. Does the length of the short chain branch affect the mechanical properties of linear low density polyethylenes? An investigation based on films of copolymers of ethylene/1-butene, ethylene/1-hexene and ethylene/1-octene synthesized by a single site metallocene catalyst[J]. *Polymer*, 2005, 46: 8819-8837.
- [10] Lin Y, Meng L, Wu L, Li X, Chen X, Zhang Q, Zhang R, Zhang W, Li L. A semi-quantitative deformation model for pore formation in isotactic polypropylene microporous membrane[J]. *Polymer*, 2015, 80: 214-227.
- [11] Lv F, Chen X, Wan C, Su F, Ji Y, Lin Y, Li X, Li L. Deformation of ultrahigh molecular weight polyethylene precursor fiber: Crystal slip with or without melting[J]. *Macromolecules*, 2017, 50: 6385-6395.
- [12] Lin Y, Tian F, Meng L, Chen X, Lv F, Zhang Q, Li L. Microbuckling: A possible mechanism to trigger nonlinear instability of semicrystalline polymer[J]. *Polymer*, 2018, 154: 48-54.

- [13] Chen X, Meng L, Zhang W, Ye K, Xie C, Wang D, Chen W, Nan M, Wang S, Li L. Frustrating strain-induced crystallization of natural rubber with biaxial stretch[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11: 47535-47544.
- [14] Wu W, Wignall G, Mandelkern L. A SANS study of the plastic deformation mechanism in polyethylene[J]. *Polymer*, 1992, 33: 4137-4140.
- [15] Hiss R, Hobeika S, Lynn C, Strobl G. Network stretching, slip processes, and fragmentation of crystallites during uniaxial drawing of polyethylene and related copolymers. A comparative study[J]. *Macromolecules*, 1999, 32: 4390-4403.
- [16] Men Y, Rieger J, Strobl G. Role of the entangled amorphous network in tensile deformation of semicrystalline polymers[J]. *Physical Review Letters*, 2003, 91: 095502.
- [17] Cui K, Ma Z, Tian N, Su F, Liu D, Li L. Multiscale and multistep ordering of flow-induced nucleation of polymers[J]. *Chemical Reviews*, 2018, 118: 1840-1886.
- [18] Li LB. In situ synchrotron radiation techniques: watching deformation-induced structural evolutions of polymers[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2018, 36: 1093-1102.
- [19] Lin Y, Chen W, Meng L, Wang D, Li L. Recent advances in post-stretching processing of polymer films with in situ synchrotron radiation X-ray scattering[J]. *Soft Matter*, 2020, 16: 3599-3612.
- [20] Zaroulis JS, Boyce MC. Temperature, strain rate, and strain state dependence of the evolution in mechanical behaviour and structure of poly(ethylene terephthalate) with finite strain deformation[J]. *Polymer*, 1997, 38: 1303-1315.
- [21] Mahendrasingam A, Blundell DJ, Parton M, Wright AK, Rasburn J, Narayanan T, Fuller W. Time resolved study of oriented crystallisation of poly(lactic acid) during rapid tensile deformation[J]. *Polymer*, 2005, 46: 6009-6015.
- [22] Francourquiza E, Gamezperéz J, Velazquezinfante JC, Santana OO, Benasat AM, MasPOCH ML. Effect of the strain rate and drawing temperature on the mechanical behavior of EVOH and EVOH composites[J]. *Advances in Polymer Technology*, 2013, 32: 1-10.
- [23] Habumugisha JC, Feng S, Iqbal O, Lin Y, An M, Meng L, Wang D, Chen W, Li L. Stretch-induced structural evolution of pre-oriented isotactic polypropylene films: An in-situ synchrotron radiation SAXS/WAXS study[J]. *Polymer*, 2021, 214: 123234.
- [24] Crist B, Fisher CJ, Howard PR. Mechanical properties of model polyethylenes: tensile elastic modulus and yield stress[J]. *Macromolecules*, 1989, 22: 1709-1718.
- [25] Butler MF, Donald AM. A real-time simultaneous small- and wide-angle X-ray scattering study of in situ polyethylene deformation at elevated temperatures[J]. *Macromolecules*, 1998, 31: 6234-6249.

- [26] Jiang Z, Tang Y, Rieger J, Enderle H-F, Lilge D, Roth SV, Gehrke R, Wu Z, Li Z, Men Y. 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: 4101-4111.
- [27] Lin Y, Li X, Meng L, Chen X, Lv F, Zhang Q, Li L. Stress-induced microphase separation of interlamellar amorphous phase in hard-elastic isotactic polypropylene film[J]. *Polymer*, 2018, 148: 79-92.
- [28] Lin Y, Li X, Meng L, Chen X, Lv F, Zhang Q, Zhang R, Li L. Structural evolution of hard-elastic isotactic polypropylene film during uniaxial tensile deformation: the effect of temperature[J]. *Macromolecules*, 2018, 51: 2690-2705.
- [29] Lin Y, Li X, Chen X, An M, Zhang Q, Wang D, Chen W, Sun L, Yin P, Meng L. Structural evolution of hard-elastic polyethylene cast film in temperature-strain space: An in-situ SAXS and WAXS study[J]. *Polymer*, 2019, 184: 121930.
- [30] Lin Y, Li X, Chen X, An M, Zhang Q, Wang D, Chen W, Yin P, Meng L, Li L. Deformation mechanism of hard elastic polyethylene film during uniaxial stretching: Effect of stretching speed[J]. *Polymer*, 2019, 178: 121579.
- [31] Cai Z, Zhang Y, Li J, Xue F, Shang Y, He X, Feng J, Wu Z, Jiang S. Real time synchrotron SAXS and WAXS investigations on temperature related deformation and transitions of β -iPP with uniaxial stretching[J]. *Polymer*, 2012, 53: 1593-1601.
- [32] Taylor G. The testing of materials at high rates of loading[J]. *J Inst Civil Eng*, 1946, 26: 487-501.
- [33] Foot J, Truss R, Ward I, Duckett R. The yield behaviour of amorphous polyethylene terephthalate: an activated rate theory approach[J]. *Journal of Materials Science*, 1987, 22: 1437-1442.
- [34] Richeton J, Schlatter G, Vecchio K, Rémond Y, Ahzi S. A unified model for stiffness modulus of amorphous polymers across transition temperatures and strain rates[J]. *Polymer*, 2005, 46: 8194-8201.
- [35] Cao K, Ma X, Zhang B, Wang Y, Wang Y. Tensile behavior of polycarbonate over a wide range of strain rates[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2010, 527: 4056-4061.
- [36] Gómez del Río T, Salazar A, Rodríguez J. Effect of strain rate and temperature on tensile properties of ethylene-propylene block copolymers[J]. *Materials & Design*, 2012, 42: 301-307.
- [37] Siviour CR. High strain rate characterization of polymers[M]. AIP Conference Proceedings: AIP Publishing; 2017.
- [38] Isogai Y, Yokoyama A, Nguyen TTB, Sumiyama T, Fruich K, Nonomura C. Deformation

- behavior of thermoplastic elastomer specimens: Observation of the strain behavior in a wide range of tensile speeds[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2018, 58: E151-E157.
- [39] Chang J, Lin Y, Chen W, Tian F, Chen P, Zhao J, Li L. Structural origin for the strain rate dependence of mechanical response of fluoroelastomer F2314[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2019, 57: 607-620.
- [40] Bunn CW. The crystal structure of long-chain normal paraffin hydrocarbons. The "shape" of the $\langle\text{CH}_2$ group[J]. *Transactions of The Faraday Society*, 1939, 35: 482-491.
- [41] Agar AW, Prank FC, Keller A. Crystallinity effects in the electron microscopy of polyethylene[J]. *Philosophical Magazine*, 1959, 4: 32-55.
- [42] Teare PW, Holmes DR. Extra reflections in the x-ray diffraction pattern of polyethylenes and polymethylenes[J]. *Journal of Polymer Science*, 1957, 24: 496-499.
- [43] Wittmann JC, Lotz B. Epitaxial crystallization of monoclinic and orthorhombic polyethylene phases[J]. *Polymer*, 1989, 30: 27-34.
- [44] Yamamoto T, Miyaji H, Asai K. Structure and properties of high pressure phase of polyethylene[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1977, 16: 1891-1898.
- [45] Bassett DC, Block S, Piermarini GJ. A high-pressure phase of polyethylene and chain-extended growth[J]. *Journal of Applied Physics*, 1974, 45: 4146-4150.
- [46] Wang Z, Ju J, Yang J, Ma Z, Liu D, Cui K, Yang H, Chang J, Huang N, Li L. The non-equilibrium phase diagrams of flow-induced crystallization and melting of polyethylene[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 1-8.
- [47] Ungar G, Keller A. Effect of radiation on the crystals of polyethylene and paraffins: 1. Formation of the hexagonal lattice and the destruction of crystallinity in polyethylene[J]. *Polymer*, 1980, 21: 1273-1277.
- [48] Gomez MA, Tonelli AE, Lovinger AJ, Schilling FC, Cozine MH, Davis DD. Structure and morphology of ethylene-vinyl chloride copolymers[J]. *Macromolecules*, 1989, 22: 4441-4451.
- [49] Ungar G. Thermotropic hexagonal phases in polymers: common features and classification[J]. *Polymer*, 1993, 34: 2050-2059.
- [50] Flory PJ. Theory of crystallization in copolymers[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1955, 51: 848-857.
- [51] Cole E, Holmes D. Crystal lattice parameters and the thermal expansion of linear paraffin hydrocarbons, including polyethylenes[J]. *Journal of Polymer Science*, 1960, 46: 245-256.
- [52] Swan PR. Polyethylene unit cell variations with branching[J]. *Journal of Polymer Science*, 1962, 56: 409-416.
- [53] Baker C, Mandelkern L. The crystallization and melting of copolymers II—variation in unit-

- cell dimensions in polymethylene copolymers[J]. *Polymer*, 1966, 7: 71-83.
- [54] Shirayama K, Kita SI, Watabe H. Effects of branching on some properties of ethylene/ α -olefin copolymers[J]. *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics*, 1972, 151: 97-120.
- [55] Kilian HG. Small-strain elastic moduli of quasi-isotropic semicrystalline eutectoid copolymers and aspects of universality[J]. *Colloid and Polymer Science*, 1984, 262: 374-380.
- [56] Chen X, Lv F, Su F, Ji Y, Meng L, Wan C, Lin Y, Li X, Li L. 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.
- [57] Zhang Q, Zhang R, Meng L, Ji Y, Su F, Lin Y, Li X, Chen X, Lv F, Li L. 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[J]. *Polymer*, 2018, 142: 233-243.
- [58] Zhao H, Zhang Q, Li L, Chen W, Wang D, Meng L, Li L. The synergistic and competitive effects of temperature and flow on crystallization of polyethylene during film blowing[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2019, 1: 1590-1603.
- [59] Hippler T, Jiang S, Strobl G. Block formation during polymer crystallization[J]. *Macromolecules*, 2005, 38: 9396-9397.
- [60] Rozanski A, Galeski A. Crystalline lamellae fragmentation during drawing of polypropylene[J]. *Macromolecules*, 2015, 48: 5310-5322.
- [61] Wang Z, Liu Y, Liu C, Yang J, Li L. Understanding structure-mechanics relationship of high density polyethylene based on stress induced lattice distortion[J]. *Polymer*, 2019, 160: 170-180.
- [62] Fotheringham D, Cherry B. The role of recovery forces in the deformation of linear polyethylene[J]. *Journal of Materials Science*, 1978, 13: 951-964.
- [63] Richeton J, Ahzi S, Daridon L, Remond Y. A formulation of the cooperative model for the yield stress of amorphous polymers for a wide range of strain rates and temperatures[J]. *Polymer*, 2005, 46: 6035-6043.
- [64] Hu WG, Schmidt Rohr K. Polymer ultradrawability: the crucial role of α -relaxation chain mobility in the crystallites[J]. *Acta Polymerica*, 1999, 50: 271-285.
- [65] Men Y, Rieger J, Endeler HF, Lilge D. Mechanical α -process in polyethylene[J]. *Macromolecules*, 2003, 36: 4689-4691.
- [66] Lin L, Argon A. Structure and plastic deformation of polyethylene[J]. *Journal of Materials Science*, 1994, 29: 294-323.
- [67] Butler MF, Donald AM, Bras W, Mant GR, Derbyshire GE, Ryan AJ. A real-time simultaneous

- small-and wide-angle X-ray scattering study of in-situ deformation of isotropic polyethylene[J]. *Macromolecules*, 1995, 28: 6383-6393.
- [68] Steidl J, Pelzbauer Z. Structural changes during deformation of high molecular weight and low molecular weight polyethylene[M]. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*: Wiley Online Library; 1972.
- [69] Schmidt Rohr K, Spiess H. Chain diffusion between crystalline and amorphous regions in polyethylene detected by 2D exchange carbon-13 NMR[J]. *Macromolecules*, 1991, 24: 5288-5293.
- [70] Yeh IC, Andzelm JW, Rutledge GC. Mechanical and structural characterization of semicrystalline polyethylene under tensile deformation by molecular dynamics simulations[J]. *Macromolecules*, 2015, 48: 4228-4239.
- [71] Pawlak A, Galeski A, Rozanski A. Cavitation during deformation of semicrystalline polymers[J]. *Progress in Polymer Science*, 2014, 39: 921-958.
- [72] Lyu D, Chen R, Lu Y, Men Y. Subsequent but independent cavitation processes in isotactic polypropylene during stretching at small-and large-strain regimes[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57: 8927-8937.
- [73] Lu Y, Thompson G, Lyu D, Caton Rose P, Coates P, Men Y. Orientation direction dependency of cavitation in pre-oriented isotactic polypropylene at large strains[J]. *Soft Matter*, 2018, 14: 4432-4444.
- [74] Lu Y, Lyu D, Tang Y, Qian L, Qin Y, Xiang M, Men Y. Effect of α -relaxation on the large strain cavitation in polyethylene[J]. *Polymer*, 2020, 210: 123049.

第4章 拉伸诱导聚1-丁烯相变中物理机制的应变速率依赖性

4.1 引言

由于半晶高分子的拉伸诱导相变与工业加工和进一步改性密切相关,因此引起了广泛的关注和研究^[1-5]。但是其复杂的多尺度凝聚态结构和多态性,导致相变的发生比其它凝聚态物质更加复杂^[6-8]。关于凝聚态结构中的晶体领域,在经过几十年的研究后,主要提出了拉伸诱导固固转变和熔融重结晶两种主要的机制^[9-15]。而对于两种机制支持不同甚至相反观点的实验证据共存,至今关于半晶高分子拉伸诱导的相变机制仍有争议。

从热力学的角度来看拉伸过程中的相变,机械功提供了激发拉伸诱导相变的活化能^[16],这种相变的动力学途径和分子机制可以通过施加不同的外场来改变^[17-23]。对此,研究者们已经做了初步的尝试来证明应变速率在决定半晶高分子的相变路径和机理方面起着重要的作用。例如, zhao 等人^[23]发现在不同应变速率下拉伸含有二氧化硅(SiO₂)增强粒子的聚二甲基硅氧烷(PDMS)时,高应变速率有利于形成动力学稳定的 α' 型和 α 型晶体,而低应变速率有利于形成热力学稳定的 β' 型和 β 型晶体。此外, Takahashi 等人^[24]提出在固定温度下,较高的拉伸速率有利于聚(1-乳酸)在单轴拉伸过程中从稳定的 α 型晶体向亚稳态的 β 型晶体转变。尽管上述例子对理解拉伸诱导半晶高分子相变的应变速率依赖关系有帮助,但是讨论范围仍然停留在准静态加载区域,在此区域最大应变速率一般低于 1 s^{-1} 。高分子材料在实际的加工和服役过程中,往往会经历所谓的动态加载过程,在这个过程中,加载速率其实比前面研究中提到的要高很多,可高达几十甚至到几百倒秒。以双轴生产取向聚丙烯(BOPP)为例,生产线的最大线速度可达 1000 m/min 。在飞机着陆过程中,飞机轮胎的剪切速率也能达到 200 s^{-1} 以上^[15]。在这些条件下的宏观和微观规律都与准静态加载条件下的规律相差甚远。然而,由于缺乏合适的实验技术,相关的研究主要集中在宏观尺度上^[25]。对于动态加载过程中包括相变在内的超快微观结构演化研究,目前仍然较少。因此,构建一个更加完整的应变速率范围内的结构-性质关系是至关重要的。

聚1-丁烯(PB-1)是一种抗冲击和抗蠕变都强的聚烯烃^[26-29]。也正是因为这些极好的宏观性能,而被广泛应用于压力容器和管材^[30-32]。另一方面, PB-1的多态性使其成为了研究相变的理想材料。PB-1中常见的晶型主要有晶型 I, I', II 和

III。在某些特定的环境下四种晶相之间可以发生相变。因此，PB-1 的复杂晶体相变机理成为了一个研究热度极高的话题，目前研究者们正积极探究这些相变之间的物理机制^[33-37]。当熔体在大气压下直接冷却结晶时，会形成具有 11_3 螺旋结构的四方相晶型 II^[38-42]，该相在室温下为亚稳态，随后会逐渐转变为稳定的晶型 I（ 3_1 螺旋结构的六方相孪晶）^[43-48]。具有 3_1 螺旋结构的六方相非孪晶晶型 I 和 4_1 螺旋结构的正交相晶型 III 都可以从溶液中获得^[49-52]。此外，晶型 III 还可以作为在高应变速率（达到 33 s^{-1} ）下的拉伸诱导熔体结晶过程中作为一个过渡相出现^[53]。其中，在实际应用中的 PB-1 大多数都处于晶型 I 相态，亚稳态晶型 II 向稳态晶型 I 的转变在工业应用中的重要性不容忽视，因此此相变过程得到了广泛的研究^[54-58]。根据环境的不同，初始态完全为晶型 II 的材料需要几周甚至几个月时间（在标准大气压下静态结晶）才能只含晶型 I^[59,60]。在文献中，广泛报道了拉伸可以显著加速这一过程^[61-65]。Cavallo 等人^[66]发现在准静态加载范围内，较低的拉伸速率有利于更多的晶型 II 转变为晶型 I。尽管如此，与其它高分子材料一样，在高应变速率下尤其是动态加载条件下，拉伸诱导的相变机制仍不清楚。

本研究利用原位宽角 X 射线衍射（WAXD）测量方法研究了仅由晶型 II 晶体组成的 PB-1 薄膜在宽应变速率范围（ $0.005\sim 100 \text{ s}^{-1}$ ）下的单轴拉伸过程中的相变机理，该应变速率范围远大于已有文献中报道的。详细讨论了不同应变速率区域的相变路径和相关的结构演化，并提出了一个物理模型来描述宽应变速率范围内的相变机制。

4.2 实验部分

4.2.1 样品制备

牌号为 PB0110M 的 PB-1 树脂原料购买于 Lyondell Basell 公司，其数均分子量为 230 kg/mol ，重均分子量为 711 kg/mol 。首先将树脂颗粒压模制成厚度为 $350 \mu\text{m}$ 的薄板，然后放置在室温下进行结晶。但拉伸实验不能立即进行，样品放置一段时间后，通过 WAXD 检测发现晶体结构除了主要的晶型 II，还有少部分由于老化作用产生的晶型 I 晶体。为了清楚阐明晶型 II 向晶型 I 转变的相变机制，在拉伸实验中初始样品必须只含有晶型 II 晶体，不能含有其它晶相的晶体。因此，采用如下的预处理方法来消除样品中含有的少量晶型 I 晶体。样品在 $170 \text{ }^\circ\text{C}$ 的真空烘箱中保温 5 min 左右以消除热机械历史，然后快速将其挪放到另一个预设温度为 $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 的真空烘箱中，等温 30 min 使样品发生结晶。经过预处理后的薄膜在未拉伸形变状态下只含有晶型 II 晶体，下一节的 WAXD 结果证明了这一点。将处理后的薄膜切成宽度为 10 mm 的样条，并快速安装在拉伸夹具上后立马进

行单轴拉伸实验。

4.2.2 单轴拉伸测试

基于第2.2节中提到的自制的宽温域高速拉伸装置，利用该装置在室温下对PB-1薄膜样条进行了应变速率为0.005, 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1, 5, 10, 50和 100 s^{-1} 的单轴拉伸，并得到不同应变速率下拉伸过程中的工程应力(σ)-hencky应变(ε)曲线。真应力(σ_{true})-真应变($\varepsilon_{\text{true}}$)曲线可根据第2.4小节中提到的利用高速CCD相机拍摄拉伸过程中试样尺寸的变化的方法来计算得到，其中图4.1展示了高速CCD相机拍摄的PB-1薄膜在 0.01 s^{-1} 时拉伸过程中的某些特定宏观形变状态下的样本图像。

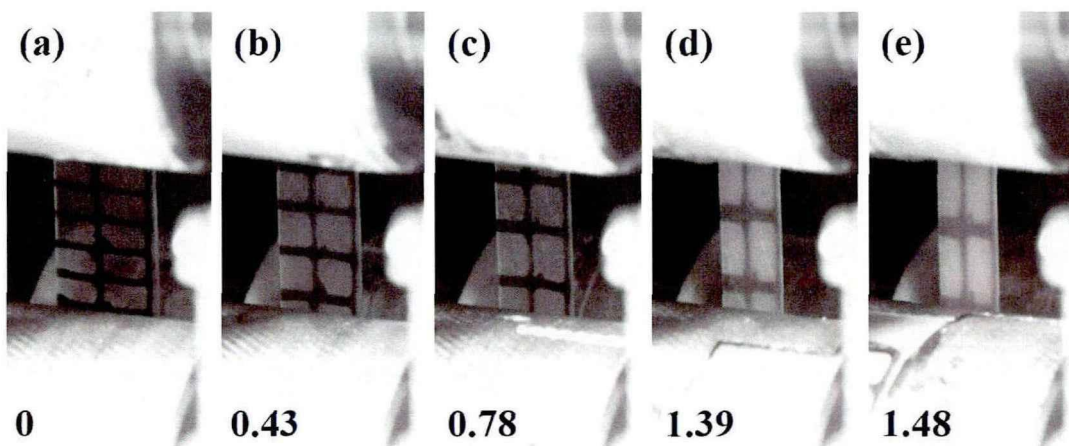


图4.1. 通过高速摄像机进行原位跟踪拍摄得到的PB-1薄膜在拉伸过程中的实时状态。实时真应变值在每张图的左下方标注。

4.2.3 原位宽角X射线衍射(WAXD)测试

本工作是在上海同步辐射光源(SSRF)BL19U2线站进行的原位WAXD实验。X射线波长 $\lambda=0.103\text{ nm}$ 。使用EIGERS 500K探测器(1030×514 像素, 像素尺寸为 $75 \times 75\ \mu\text{m}^2$)采集二维(2D)WAXD图像。经过标样 CeO_2 校准得到样品到探测器的距离为 77.5 mm 。高通量的X射线和超快采集速率的探测器可以让实验中采集WAXD信号的最高时间分辨率达到 1 ms 。通过Fit2D软件对WAXD二维图进行处理得到一维(1D)WAXD强度积分曲线^[67], 并用高斯函数对其进行拟合来区分不同晶体结构和无定形的衍射信号, 如图4.2所示。

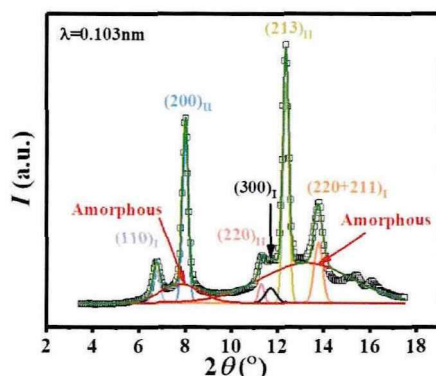


图 4.2. 利用高斯函数对 1D WAXD 强度积分曲线进行多峰拟合，区分晶型 I，晶型 II 和无定形的贡献。

根据分峰拟合结果，相对体积结晶度 (χ_c) 可根据下列公式计算得到^[68, 69]:

$$\chi_c = \frac{\sum A_c}{(\sum A_c + \sum A_a)} \times 100\% \quad (4.1),$$

其中 A_c 和 A_a 分别代表拟合获得的晶体峰和无定形峰的面积。

一维积分曲线拟合得到衍射峰峰位 (2θ) 和半峰宽 (B)，根据 Scherrer 公式可以计算出 (hkl) 晶面的晶粒尺寸 ($L_{(hkl)}$)^[70]:

$$L_{(hkl)} = 57.3 K \lambda / (\sqrt{B_{hkl}^2 - b^2} \cos \theta) \quad (4.2),$$

公式中 K 为形状因子，固定为 0.89， λ 是 X 射线的波长， b 是标准硅样品测得的机械展宽。 B ， b ，和 2θ 的单位是度 ($^\circ$)。参数 57.3 是角度和弧度单位之间的换算系数^[71, 72]。

在 4.1 节中提到过，晶型 II 和晶型 I 分别是四方相和六方相孪晶，这两种晶型的晶胞参数 a 和 b 是相等的。晶格的形变是相变的起因。为了阐明晶格形变与相变之间的关系，只考虑了 c 轴平行于拉伸方向的晶格。这些晶格在整个实验过程中都只受到简单的拉伸载荷作用，有利于进行形变模型的分析。基于拟合得到的 2θ ，可以计算出不同形变状态下的晶面间距 ($d_{(hkl)}$) 和晶格在 a, b, c 三个方向上的微观应变 ($\varepsilon_{a,b}$ 和 ε_c)，公式如下^[14]:

$$d_{(hkl)} = \lambda / (2 \sin \theta) \quad (4.3),$$

$$1/d_{(hkl,II)}^2 = (h_{II}^2 + k_{II}^2)/a_{II}^2 + l_{II}^2/c_{II}^2 \quad (4.4),$$

$$1/d_{(hkl,I)}^2 = 4(h_I^2 + h_I k_I + k_I^2)/3a_I^2 + l_I^2/c_I^2 \quad (4.5),$$

$$\varepsilon_{a,b} = (a(\varepsilon_{\text{true}}) - a(0))/a(0) \times 100\% \quad (4.6),$$

$$\varepsilon_c = (c(\varepsilon_{\text{true}}) - c(0))/c(0) \times 100\% \quad (4.7),$$

对于这些特定取向的晶体, $(hk0)$ 晶面的衍射信号均位于 2D WAXD 图中的赤道线方向。然而, 对于 $(hkl, l \neq 0)$ 晶面, 即晶型 I 的 $(211)_I$ 和晶型 II 的 $(213)_{II}$, 衍射信号位于对角线方向(通过方位角得到)。 $d_{(hk0)}$ 可以通过拟合在赤道线方向上的一维 WAXD 积分曲线后再通过公式(4.3)计算出, 再将其代入到公式(4.4)或(4.5), 可以进一步推算出晶胞参数 a 和 b 。而 $d_{(hkl, l \neq 0)}$ 则是由沿对角线方向的一维 WAXD 积分曲线得到。晶胞参数 c 可以通过将 $d_{(hkl, l \neq 0)}$ 和前面推算出晶胞参数 a 和 b 代入公式(4.4)或(4.5)计算得到。 $a(0)$ 和 $a(\epsilon_{true})$ 分别为真应变为 0 和 ϵ_{true} 时的晶胞参数, $c(0)$ 和 $c(\epsilon_{true})$ 所代表的意义也一样。在晶型 II 和晶型 I 的特定晶体结构中(在整个拉伸过程中固定晶相所对应的固定晶型是不变的), 沿 a 和 b 轴的微观应变总是相同的。

4.3 实验结果

4.3.1 力学响应的应变率依赖性

图 4.3 (a) 是 PB-1 在所有实验应变率 ($0.005 \sim 100 \text{ s}^{-1}$) 下室温拉伸时的工程应力 (σ) -hencky 应变 (ϵ) 曲线。应变率在 $0.005 \sim 0.5 \text{ s}^{-1}$ 时, 在经历初始的线弹性区后, 应力随应变的增加呈缓慢的非线性增长, 在最终断裂前出现应变硬化现象。对于应变率在 $1 \sim 10 \text{ s}^{-1}$ 时的力学响应, 发生了典型的塑性形变, 硬化之前存在明显的软化/平台区, 硬化之后样品断裂。当施加应变率大于 50 s^{-1} 时, 无明显的屈服行为。图 4.2 (b) 是对应的真应力 (σ_{true}) -真应变 (ϵ_{true}) 曲线, 变化趋势与 σ - ϵ 曲线相似。根据不同的力学行为可以将应变率空间划分为三个区域: 区域 A ($0.005 \text{ s}^{-1} < \dot{\epsilon} < 0.5 \text{ s}^{-1}$), 区域 B ($1 \text{ s}^{-1} < \dot{\epsilon} < 10 \text{ s}^{-1}$), 区域 C ($\dot{\epsilon} > 50 \text{ s}^{-1}$)。

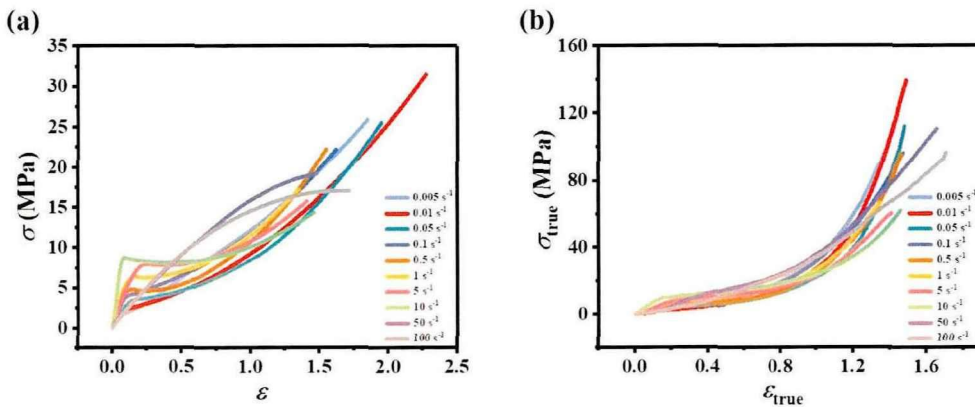


图 4.3. (a) PB-1 在所有实验应变率下的工程应力 (σ) -hencky 应变 (ϵ) 曲线。(b) PB-1 在所有实验应变率下的真应力 (σ_{true}) -真应变 (ϵ_{true}) 曲线。

4.3.2 WAXD 测试结果

图 4.4 展示了 PB-1 薄膜在不同应变速率 ($0.01, 0.1, 1, 10, 50$ 和 100 s^{-1}) 下形变过程中的 WAXD 二维图。拉伸方向如蓝色双箭头所示。在未形变状态下, 有三个主要的各向同性的衍射环, 分别属于晶型 II 晶体的 $(200)_\text{II}$, $(220)_\text{II}$ 和 $(213)_\text{II}$ 晶面。随着拉伸的进行, $(110)_\text{I}$, $(300)_\text{I}$ 和 $(220+211)_\text{I}$ 晶面的衍射弧在屈服点处出现。其中, 屈服点是力学曲线中斜率的转折点和相变的起始点, 硬化点对应着结晶度变化速率的转折点。当施加的真应变大于 $\varepsilon_{\text{h-true}}$ 时, $(110)_\text{I}$ 和 $(200)_\text{II}$ 晶面的衍射环渐向赤道线方向集中, 形成高度取向的衍射弧。在断裂前的大应变下, 当应变速率为 0.01 s^{-1} 时, 只观察到归属于晶型 I 晶体的三个晶面的衍射弧。然而, 当应变速率为 $0.1 \sim 100 \text{ s}^{-1}$ 时, 不仅只有归属于晶型 I 晶体的衍射弧存在, 而且还存在归属于晶型 II 晶体的衍射弧。基于 WAXD 一维积分强度曲线, 更多衍射信号的定量化细节将在下一段中提供。

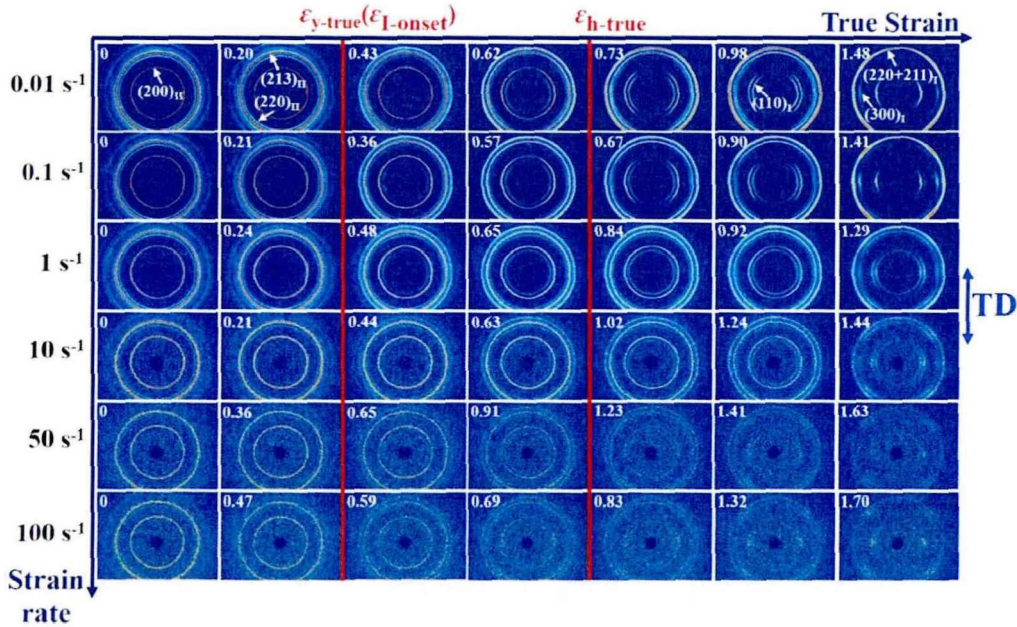


图 4.4. PB-1 在选定的不同应变速率 ($0.01, 0.1, 1, 10, 50$ 和 100 s^{-1}) 下形变过程中二维 (2D) WAXD 衍射图。每个图左上角的数字表示相对应的真应变。拉伸方向 (TD) 为竖直方向。屈服点真应变 ($\varepsilon_{\text{y-true}}$) 和硬化点真应变 ($\varepsilon_{\text{h-true}}$) 也被标记出。

图 4.5 是 PB-1 样品在 (a) 0.01 s^{-1} , (b) 0.1 s^{-1} , (c) 10 s^{-1} 和 (d) 100 s^{-1} 四个具有代表性的应变速率下拉伸时的一维 (1D) WAXD 强度积分曲线。初始衍射曲线包含三个主要的衍射峰, 位于 2θ 值为 7.8° , 11.1° 和 12.2° 处, 分别归属于晶型 II 晶体的 $(200)_\text{II}$, $(220)_\text{II}$ 和 $(213)_\text{II}$ 晶面。当应变速率为 0.01 s^{-1} 时, 在真应变为 0.2 (大约在 $\varepsilon_{\text{y-true}}$) 时, 出现了三个新的衍射峰, 位于 2θ 值为 6.6° , 11.3° 和 13.2°

处，相应的晶面分别为晶型 I 晶体的(110)_I、(300)_I和(220+211)_I晶面。持续的形变导致原有的晶型 II 的所有的衍射峰强度逐渐衰弱，而归属于晶型 I 的衍射峰强度逐渐增强。当真应变达到 1.38 时，晶型 II 的衍射峰完全消失。关于更高的应变速率（即 0.1 s⁻¹、10 s⁻¹和 100 s⁻¹），当施加的真应变接近于 $\epsilon_{y\text{-true}}$ （分别对应于 0.21、0.21 和 0.47）时，可以观察到晶型 I 晶体的三个衍射峰出现，但在断裂前仍可以看到晶型 II 晶体的衍射峰。

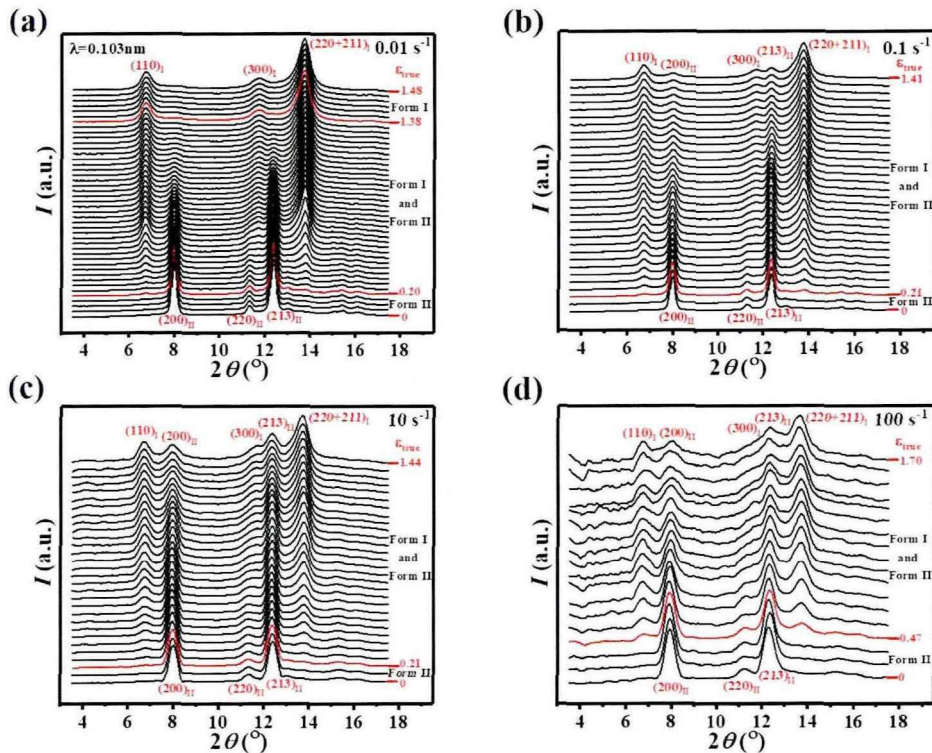


图 4.5. PB-1 在选定的不同应变速率下拉伸过程中的一维（1D）WAXD 强度积分曲线：
 (a) 0.01 s⁻¹, (b) 0.1 s⁻¹, (c) 10 s⁻¹, (d) 100 s⁻¹。

在不同应变速率 0.01 s⁻¹、0.1 s⁻¹、10 s⁻¹和 100 s⁻¹下，薄膜的相对总结晶度 ($\chi_{c\text{-Total}}$)，连同晶型 I 的相对结晶度 ($\chi_{c\text{-I}}$)和晶型 II 的相对结晶度 ($\chi_{c\text{-II}}$)作为真应变的函数被分别绘制在图 4.6 (a), (b), (c)和 (d)中。当应变速率为 0.1 s⁻¹时， $\chi_{c\text{-Total}}$ 从初始的 43.5%略微增加到样品断裂前的 45.9%，这可能与原始样品中初始的无定形部分略微重结晶有关。以硬化点为转折， $\chi_{c\text{-I}}$ 从 0 迅速增加至 24.8%，然后以稍慢的速度不断上升到 47.7%。 $\chi_{c\text{-I}}$ 增加的量与 $\chi_{c\text{-II}}$ 减少的量几乎相等，说明是一种只有晶型 II 向晶型 I 的转变。特别是晶型 II 晶体消失后，只存在晶型 I 晶体，即晶型 II 完全转变成了晶型 I。此外，在 0.1 s⁻¹时， $\chi_{c\text{-Total}}$ 从仍在整个拉伸过程中恒定在 42%左右（由于样品、设备和数据处理的误差，每次实验的初始结晶度可能略有不同，这是在误差范围内）。 $\chi_{c\text{-II}}$ 没有降至 0 而是 3.2%，这可能是

由于拉伸时间不足，晶型 II 不能完全转变为晶型 I。对于区域 A ($0.005 \text{ s}^{-1} < \dot{\epsilon} < 0.5 \text{ s}^{-1}$) 内其它应变速率下的结果，结晶态的演化遵循类似的机制，相变主要发生在晶体内。在区域 B ($1 \text{ s}^{-1} < \dot{\epsilon} < 10 \text{ s}^{-1}$) 中，当应变速率为 10 s^{-1} 时， $\chi_{c\text{-Total}}$ 和 $\chi_{c\text{-II}}$ 分别从 42.7% 下降到 23.3% 和 5.7%，而 $\chi_{c\text{-I}}$ 上升到 17.6%。这里， $\chi_{c\text{-Total}}$ 的减小表示晶体到无定形的转变或晶体的熔融。在区域 C ($\dot{\epsilon} > 50 \text{ s}^{-1}$) 中，当应变速率为 100 s^{-1} 时， $\chi_{c\text{-Total}}$ 和 $\chi_{c\text{-II}}$ 分别的下降趋势与区域 B 相似，但下降幅度更为明显， $\chi_{c\text{-Total}}$ 最终为 8.3%， $\chi_{c\text{-II}}$ 分为 3.4%。而与其它两个区域都不同的是， $\chi_{c\text{-I}}$ 先增加到 15.1%，然后下降到 4.9%。这种趋势的转变表明，当加载的应力和应变速率足够高时，即使是稳定形态的晶型 I 晶体也可以被熔融。

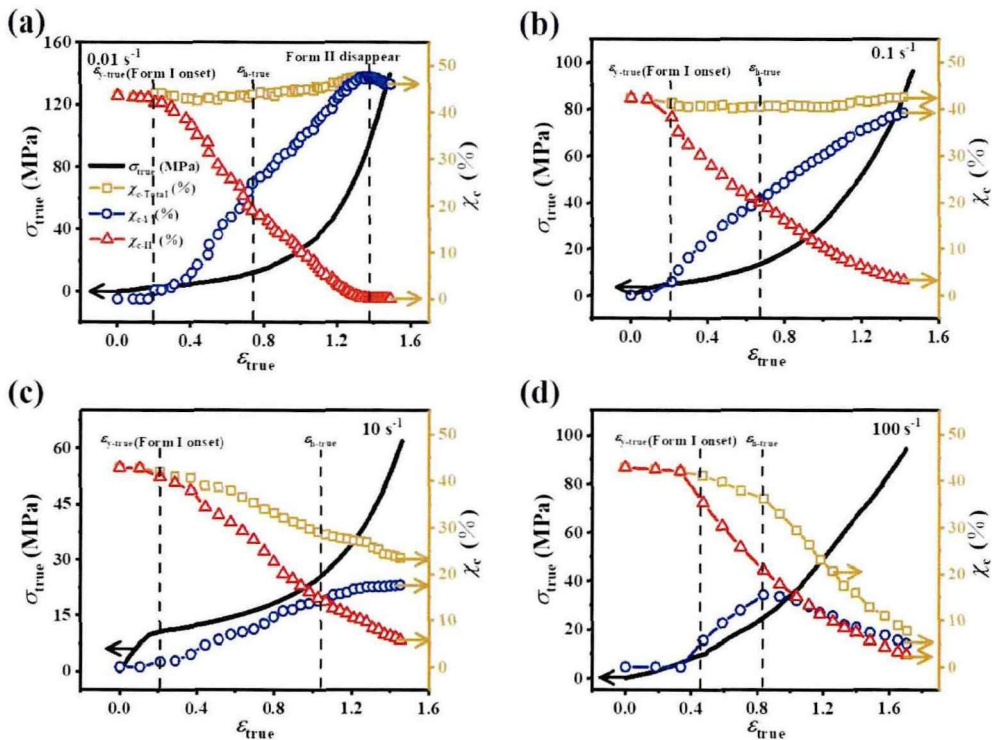


图 4.6. 在选定的不同应变速率下拉伸形变过程中，样品的相对体积结晶度 ($\chi_{c\text{-Total}}$ ，棕色方框)、晶型 I 晶体相对结晶度 ($\chi_{c\text{-I}}$ ，蓝色圆圈) 和晶型 II 晶体相对结晶度 ($\chi_{c\text{-II}}$ ，红色三角) 的变化：(a) 0.01 s^{-1} ，(b) 0.1 s^{-1} ，(c) 10 s^{-1} 和 (d) 100 s^{-1} 。黑色实心曲线为真应力 (σ_{true}) - 真应变 (ϵ_{true}) 曲线，屈服点和硬化点的真应变 ($\epsilon_{y\text{-true}}$ 和 $\epsilon_{h\text{-true}}$) 也都在图中标记出。

为了描述拉伸过程中相关的晶体结构演化，图 4.7 给出了具有代表性应变速率下的 $L_{110\text{-I}}$ 和 $L_{200\text{-II}}$ 随真应变变化的曲线。在区域 A 中，当应变速率为 0.01 s^{-1} 时 (图 4.7 (a))， $L_{110\text{-I}}$ 开始存在于屈服点附近，随着真应变上升到 0.4 时，增加到 18.5 nm，表明晶型 I 晶体在逐渐生成。之后 $L_{110\text{-I}}$ 逐渐减小直至断裂前到 11.4 nm。而 $L_{200\text{-II}}$ 随在整个拉伸过程中一直保持减小的趋势。在 0.1 s^{-1} 时 (图 4.7

(b)) , L_{110-I} 和 L_{200-II} 的变化趋势与在 0.01 s^{-1} 时相似。 L_{200-II} 的降低可能与晶体滑移和晶型 II 到晶型 I 的相变有关, 而对于 L_{110-I} 的减小可以解释为晶体滑移和晶型 I 晶体的连续生成/成核, 从而降低了平均晶粒尺寸。 区域 B (如 10 s^{-1}) 和区域 C (如 100 s^{-1}) 的结果如图 4.7 (c) 和 (d) 所示。 在 10 s^{-1} 时, 当真应变增加到 0.4 左右 L_{110-I} 上升到 17.1 nm, 在 100 s^{-1} 时, 当真应变增加到 0.6 左右 L_{110-I} 上升到 16.9 nm。 整体来看, L_{200-II} 在所有应变速率拉伸过程中不断减小, 但是 L_{110-I} 在晶型 I 晶体生成后的初始增大幅度随着应变速率的升高而减小, 这可能是由于在较高的应变速率下晶型 I 晶体生长不足造成的。

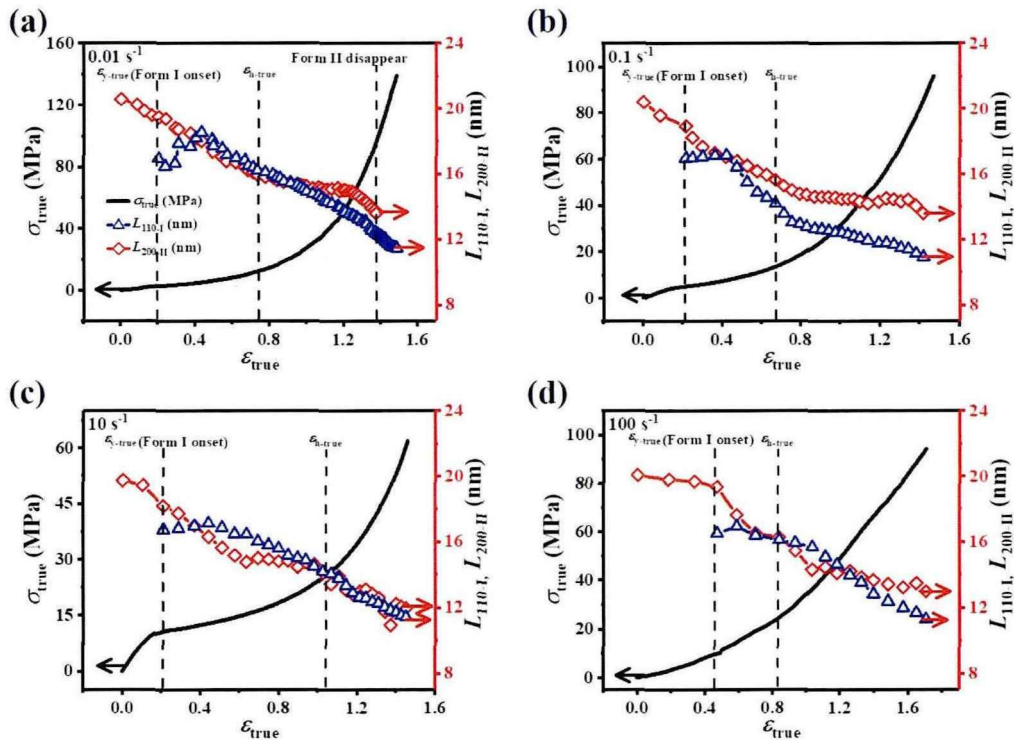


图 4.7. 四个应变速率下(110)_I和(200)_{II}晶面的晶粒尺寸 (L_{110-I} , 蓝色三角; L_{200-II} , 红色菱形)在拉伸过程中的演化: (a) 0.01 s^{-1} , (b) 0.1 s^{-1} , (c) 10 s^{-1} 和 (d) 100 s^{-1} 。黑色实心曲线为真应力 (σ_{true}) -真应变 (ϵ_{true}) 曲线, 屈服点和硬化点的真应变 ($\epsilon_{y-\text{true}}$ 和 $\epsilon_{h-\text{true}}$) 也都在图中标记出。

关于 c 轴沿拉伸方向的晶体的晶格形变, 基于晶面间距的演化分析了晶型 II 和晶型 I 晶体的微观应变 ($\epsilon_{a,b,c-II}$ 和 $\epsilon_{a,b,c-I}$)。 图 4.8 为 $\epsilon_{a,b-II}$, ϵ_{c-II} , $\epsilon_{a,b-I}$ 和 ϵ_{c-I} 在四个具有代表性应变速率下随真应变的变化规律。 在区域 A, 图 4.8 (a) 展示了 0.01 s^{-1} 时的结果。 $\epsilon_{a,b-II}$ 和 $\epsilon_{a,b-I}$ 分别减小到 -1.0% 和 -0.7% 左右, ϵ_{c-II} 和 ϵ_{c-I} 分别增大到 3.1% 和 2.1% 。 对于晶型 I 晶体, $\epsilon_{a,b-I}$ 和 ϵ_{c-I} 在晶型 II 晶体消失后样品断裂前发生了反向的变化。 $\epsilon_{a,b-II}$, ϵ_{c-II} , $\epsilon_{a,b-I}$ 和 ϵ_{c-I} 在 0.1 s^{-1} 时 (图 4.8 (b)) 的变化与在 0.01 s^{-1} 时相似。 $\epsilon_{a,b-II}$ 和 $\epsilon_{a,b-I}$ 在断裂前均减小至 -0.4% , ϵ_{c-II} 和 ϵ_{c-I} 分别变化至 0.9% 和

1.3%左右。结果表明，在此区域应变速率范围内，晶型 II 和晶型 I 的晶格都沿链取向方向受到应力诱导拉伸伸长作用。然而，在高应变速率区域可以观察到明显不同的现象。区域 B 中，如 $\dot{\epsilon}=10\text{ s}^{-1}$ 时（图 4.8 (c)）， $\epsilon_{a,b-I}$ 持续降低至-0.8%左右， ϵ_{c-I} 变化至 1.8%。说明晶型 I 中的晶格仍沿拉伸方向发生应力诱导伸长。但是，在晶型 II 中则出现了一个有趣的晶格畸变现象。随着真应变的增加， $\epsilon_{a,b-II}$ 升高至 0.8%， ϵ_{c-II} 降低至-0.2%左右。结果表明，晶型 II 中的晶格沿拉伸方向收缩，横向扩张。在区域 C 中，例如 100 s^{-1} 时（图 4.8 (d)）， $\epsilon_{a,b-II}$ 和 $\epsilon_{a,b-I}$ 增加至大约 1.2%左右，而 ϵ_{c-II} 和 ϵ_{c-I} 分都减小至大约-2.5%左右，这一结果表明，晶型 I 的晶格在该应变速率区域也发生了晶格畸变。

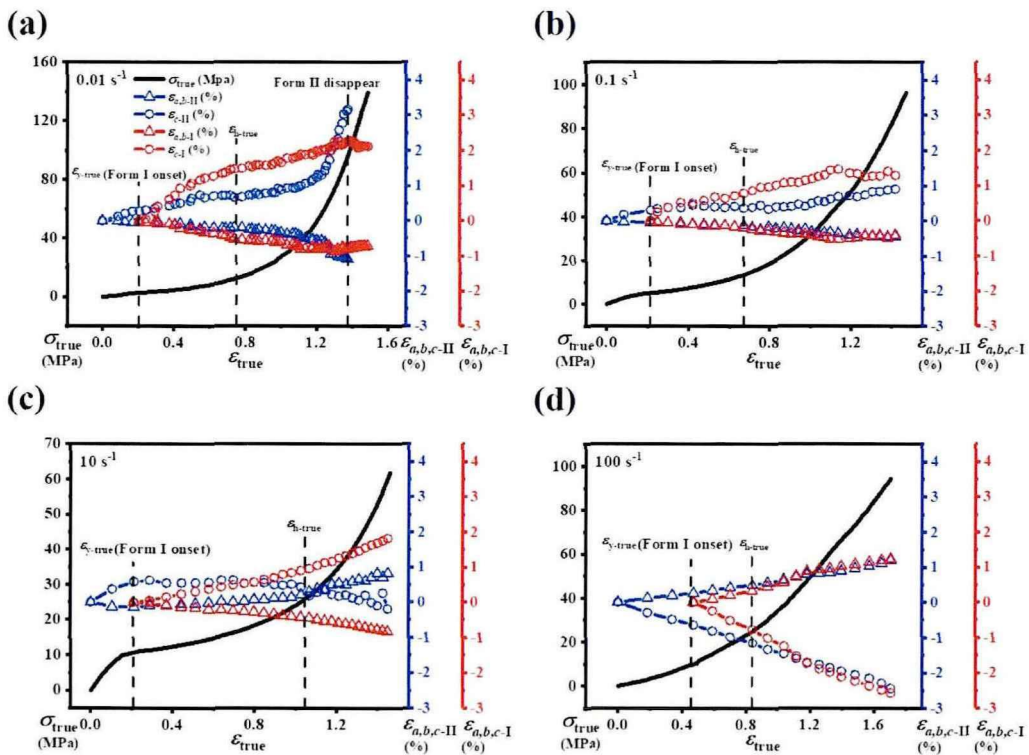


图 4.8. 在应变速率 (a) 0.01 s^{-1} ，(b) 0.1 s^{-1} ，(c) 10 s^{-1} 和 (d) 100 s^{-1} 拉伸时，晶型 II 晶格沿 a/b 轴和 c 轴的微观应变 ($\epsilon_{a,b-II}$ ，蓝色三角； ϵ_{c-II} ，蓝色圆圈)，以及晶型 I 晶格沿 a/b 轴和 c 轴的微观应变 ($\epsilon_{a,b-I}$ ，红色三角； ϵ_{c-I} ，红色圆圈)。黑色实心曲线为真应力 (σ_{true}) -真应变 (ϵ_{true}) 曲线，屈服点和硬化点的真应变 (ϵ_{y-true} 和 ϵ_{h-true}) 也都在图中标记出。

4.3.3 消除膜温影响的结果

在动态加载过程中，薄膜表面温度会发生变化。因此，利用红外温度探头来实时跟踪监测不同应变速率下拉伸过程中薄膜表面的温度变化，图 4.9 给出了六

个具有代表性应变速率下膜表面温度作为真应变的函数曲线。在区域 A (如图 4.9 (a) 和 (b)), 薄膜在整个拉伸过程中表面温度都保持恒定。然而, 膜温在区域 B 和 C 发生了明显的变化。在区域 B, 膜温单调上升直至样品断裂。例如在 1 s^{-1} 上升至 34°C (如图 4.9 (c)), 在 10 s^{-1} 上升至 42°C (图 4.9 (d))。出现的热效应与链的快速取向, 链与链之间的摩擦, 还有晶型 II 到晶型 I 的相变有关。在区域 C (如图 4.9 (e) 和 (f)), 膜温先升高到 50°C 左右, 此时处于硬化点, 然后又降低至室温 (26°C 左右) 直至样品断裂。这一降温过程可能归因于硬化过程中晶型 II 和晶型 I 发生了熔融。实际上, 在动态加载区域, 由于超快速的形变过程, 热与环境交换的时间有限, 更有可能薄膜处于一个绝热环境。根据膜温的结果以及准静态和动态形变之间的不同, 可以推测膜温的变化可能对晶格形变有一定的影响, 并与应力一起改变相变路径。

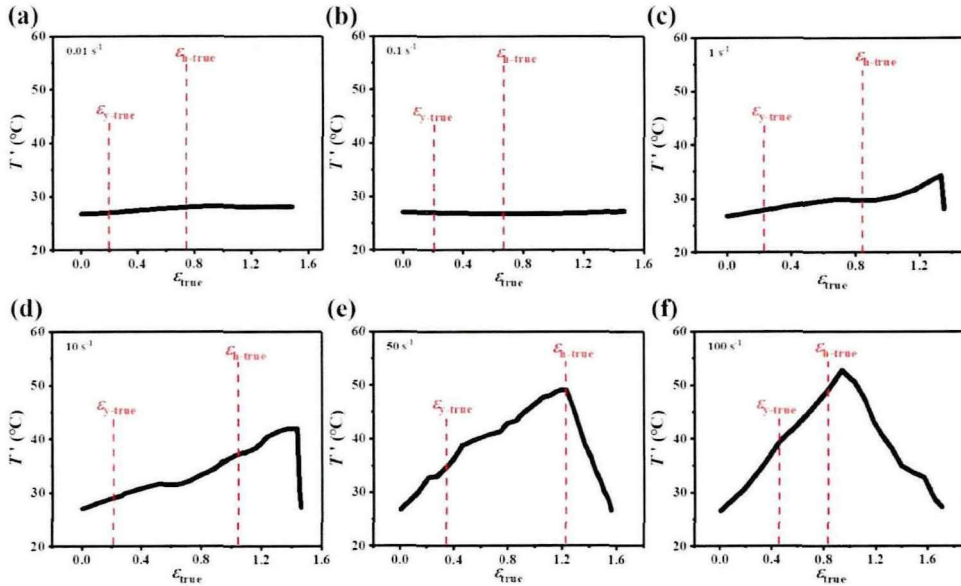


图 4.9. 在具有代表性应变速率下膜表面温度 (T') 作为真应变 (ϵ_{true}) 的函数: (a) 0.01 s^{-1} , (b) 0.1 s^{-1} , (c) 1 s^{-1} , (d) 10 s^{-1} , (e) 50 s^{-1} 和 (f) 100 s^{-1} 。

为了验证上面提出的推测, 并定量描述温度对晶格形变和相变机制的影响, 将两个分别只含晶型 II 晶体和晶型 I 晶体的样品以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从 26°C (室温) 加热到 50°C , 在 60 s 的时间分辨率下进行了原位 WAXD 测量。根据一维强度积分曲线上衍射峰位置的演化, 晶型 II 晶体和晶型 I 晶体的升温诱导轴向微观应变 ($\epsilon_{a,b,c}^T$) 随温度的演化如图 4.10 所示。可以观察到随着温度的增加, 晶型 II 晶体和晶型 I 晶体的 ϵ_c^T 都以斜率为 -0.04 的准线性减小, $\epsilon_{a,b}^T$ 都以斜率为 0.01 的准线性增加。这意味着膜温的升高也会导致晶格畸变。但是在此升温过程中结晶度几乎没有变化, 如图 4.11 所示, 并且没有发生固固相转变。换句话说, 膜温

的升高并不能直接导致任何相变。因此，应排除温度效应，特别是在动态加载条件下，以阐明应变率对晶格形变的影响。基于得到的结果，不同应变率下的膜温和对应的 $\varepsilon_{a,b,c}^T$ ， $\varepsilon_{\text{true}}$ 之间的关系很容易获得。通过减去温度效应的贡献，应力诱导的微观应变被标记为 $\varepsilon'_{a,b-II}$ ， ε'_{c-II} ， $\varepsilon'_{a,b-I}$ 和 ε'_{c-I} ($\varepsilon'_{a,b,c} = \varepsilon_{a,b,c} - \varepsilon_{a,b,c}^T$)。选取四个具有代表性应变率下的 $\varepsilon'_{a,b,c}$ 作为 $\varepsilon_{\text{true}}$ 的函数，如图 4.12 所示。结果表明，在这三个应变率区域内，微观应变的定性化的变化趋势保持不变。这说明晶格畸变不仅是由绝热升温引起的，还有高应变率区域的应力作用。同样地，相变是由应力驱动而不是温度驱动。下一节中将进行详细的讨论。

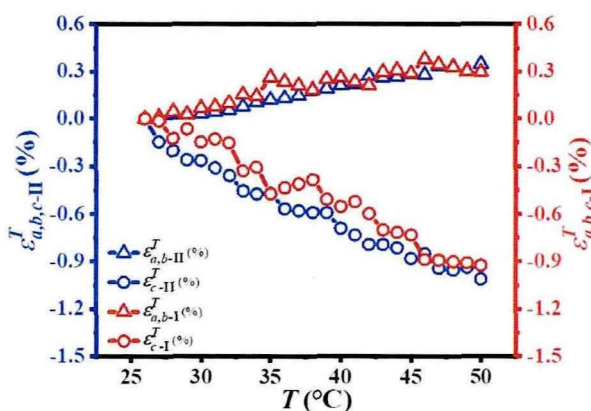


图 4.10. 升温诱导晶型 II 晶体 ($\varepsilon_{a,b-II}^T$ ，蓝色三角； ε_{c-II}^T ，蓝色圆圈) 和晶型 I 晶体 ($\varepsilon_{a,b-I}^T$ ，红色三角； ε_{c-I}^T ，红色圆圈) 的微观应变随温度 (T) 的变化。

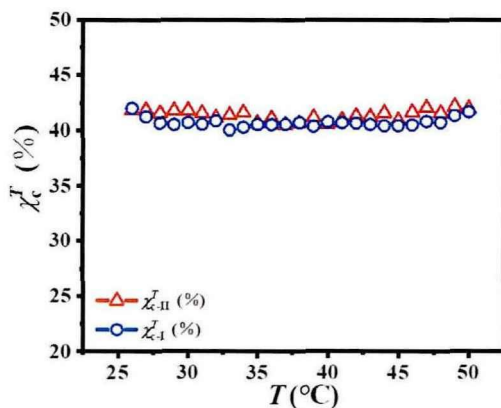


图 4.11. 升温诱导晶型 II 晶体 (χ_{c-II}^T ，红色三角) 和晶型 I 晶体 (χ_{c-I}^T ，蓝色圆圈) 的结晶度随温度 (T) 的变化。

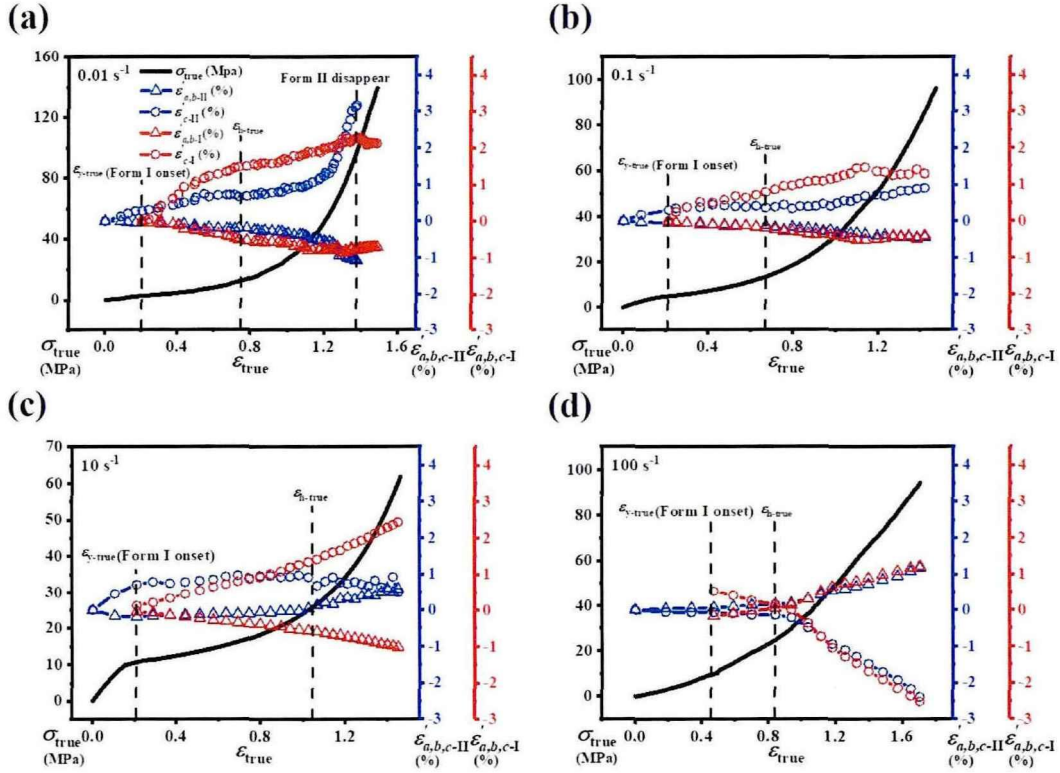


图 4.12. 在应变速率 (a) 0.01 s^{-1} , (b) 0.1 s^{-1} , (c) 10 s^{-1} 和 (d) 100 s^{-1} 拉伸时, 减去温度效应的晶体微观应变 ($\varepsilon_{a,b-I}^T/\varepsilon_{c-I}^T$ 和 $\varepsilon_{a,b-II}^T/\varepsilon_{c-II}^T$) 后得到的晶型 I/晶型 II 晶格沿 a/b 轴的微观应变 ($\varepsilon'_{a,b-I}$, 红色三角; $\varepsilon'_{a,b-II}$, 蓝色三角) 和 c 轴的微观应变 (ε'_{c-I} , 红色圆圈; ε'_{c-II} , 蓝色圆圈)。黑色实心曲线为真应力 (σ_{true}) -真应变 ($\varepsilon_{\text{true}}$) 曲线, 屈服点和硬化点的真应变 ($\varepsilon_{y\text{-true}}$ 和 $\varepsilon_{h\text{-true}}$) 也都在图中标记出。

4.4 讨论部分

根据上述结果, PB-1 拉伸过程中的相变路径的变化应该是由区域 A, B 和 C 中不同晶格形变模式导致的。在本节中, 将讨论和分析相变路径和晶格形变模式之间的关系, 以构建一个物理模型来描述应变率相关的相变机制的起源。

通过相对结晶度的演化, 可以量化的说明相变路径。如图 4.13 所示, 将 χ_{c-II} , χ_{c-I} 和 $\chi_{c\text{-Total}}$ 的可视化等高线图绘制在应变速率 ($\dot{\varepsilon}$) -真应力 (σ_{true}) 空间中, 可以发现在实验测试的范围内, χ_{c-II} 与宏观真应力有较大的相关性, 但对加载的应变率不敏感 (如图 4.13 (a))。相变路径则是由应变率控制的, 随着应变率的增加, 更多的晶型 II 晶体转变为无定形而不是晶型 I 晶体。在区域 C 中, 应变率足够高, 即使对于通常稳定的晶型 I 晶体, 它们最终也在硬化点后在高应力作用下熔融变成无定形 (如图 4.13 (b) 和 (c))。

对于 c 轴平行于拉伸方向的晶体, 在区域 A 中, ε_{c-II} 和 ε_{c-I} 增大, $\varepsilon_{a,b-II}$ 和 $\varepsilon_{a,b-I}$

χ_{c-II} 减小。表明所研究的晶格受到应力诱导沿着 c 轴拉伸，由于泊松效应出现横向收缩^[73]。这种晶格形变模式涉及到链的位置和构象的改变，从而导致了晶型 II 向晶型 I 的转变。这种转变应该与长链的构象变化有关。在此应变速率区域内，长链有足够的时间来进行构象的调整，所以只发生了固固相变。有趣的是，在较高的应变速率下（区域 B/C）， $\epsilon_{a,b-II}$ 增大， ϵ_{c-II} 减小，这意味着晶格沿着拉伸方向收缩，横向扩张。一种可能的解释是：长链构象的演化不能及时响应应力，高的能量快速输导致了链的近程或局部构象偏离了平衡状态。这种现象可以看成是构象缺陷的成核和生长。随着拉伸的进行，晶相中预有序的链逐渐无序，从而使晶体沿着 c 轴方向也就是拉伸方向的塌缩。在区域 C，由于构象缺陷的增加，即使是更加稳定的晶型 I 晶格也会沿着 c 轴方向收缩（ ϵ_{c-I} 减小， $\epsilon_{a,b-I}$ 增大）。同时，晶格畸变往往伴随着晶体到无定形的转变。这表明具有高含量构象缺陷的晶体结构可以被认为是无定形的前驱体。由于这些缺陷，从晶相到无定形相的能垒显著降低。换句话说，在施加应力作用下，畸变的晶体往往会发生熔融，而不是在晶相区域内发生转变。

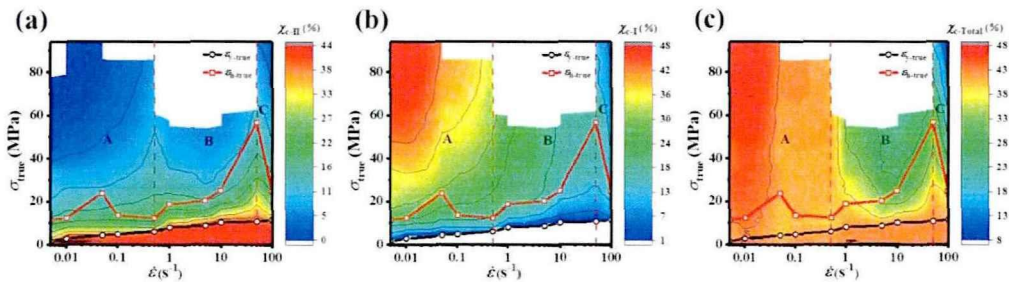


图 4.13. 在所有实验应变速率 ($\dot{\epsilon}$) - 真应力 (σ_{true}) 空间中 (a) 晶型 II 晶体相对结晶度 (χ_{c-II})，(b) 晶型 I 晶体相对结晶度 (χ_{c-I}) 和 (c) 样品的相对体积结晶度 ($\chi_{c-\text{Total}}$) 变化的等高线图。黑色圆圈和红色方框分别代表屈服点和硬化点的真应变 ($\epsilon_{y-\text{true}}$ 和 $\epsilon_{h-\text{true}}$)。

图 4.14 给出了一个物理模型来描述不同拉伸阶段的相变路径和机制。值得注意的是，本部分只讨论 c 轴沿拉伸方向的晶格：

(i) 在区域 A 中，加载过程为准静态，晶型 II 晶格在相变前首先发生弹性形变。在屈服点之后，晶相内的相变开始发生（图 4.14 (a2) - (a4)），即晶型 II 向晶型 I 的转变，这种转变被认为是通过构象变化和链的平移运动协同激活的。几乎所有的晶型 II 晶体在拉伸结束时都转变为晶型 I 晶体（图 4.14 (a4)）。同时，由于泊松效应，晶型 II 和晶型 I 晶格沿着 c 轴伸长，沿 a/b 方向收缩。这种形变模式被称为“晶格弹性伸长”。

(ii) 在区域 B 中，两种晶格形变模式—构象缺陷的生长和晶格弹性伸长相互竞争。在屈服点后，少量的晶型 II 晶格沿着 a/b 轴伸长，沿 c 轴塌缩。此应变速率区域内机械功在短时间内快速的输入到晶格中，这种高能量容易导致部分晶

格的构象无序，而不仅仅只发生晶格中两种典型构象之间的转换（晶型 II 到晶型 I 的转变）。前面提到过晶体向无定形相转变时的能垒降低，因此含有高构象缺陷的晶体在应力增大时更易于熔融。当晶格中的链构象完全无序时，可以认为原始晶体已经发生了熔融。然而，在该区域内大多数晶型 II 仍然转化为晶型 I 晶体（图 4.14 (b2) - (b3)）。因此，在样品断裂前，稳定的晶型 I 晶体与少量亚稳态的晶型 II 晶体共存（图 4.14 (b4)），其中晶型 II 晶体中含有大量的构象缺陷。

(iii) 在区域 C 中，晶型 II 晶格形变主要受构象缺陷的生长控制（图 4.14 (c1) - (c3)）。大多数晶型 II 晶体倾向于随着应力的增加发生熔融，只有少数晶体仍然在晶相内发生转变。然而，在此区域的加载条件下，由于机械能的快速输入，晶型 I 晶体也存在构象缺陷。随着应力的增加，这些有缺陷的晶型 I 晶体在硬化点之后也趋于熔融。此外，含有缺陷的晶型 I 晶体发生熔融的应力阈值高于含有缺陷的晶型 II 晶体。在拉伸断裂前，总结晶度很低，剩下的晶型 II 晶体和晶型 I 晶体主要都存在晶格畸变。

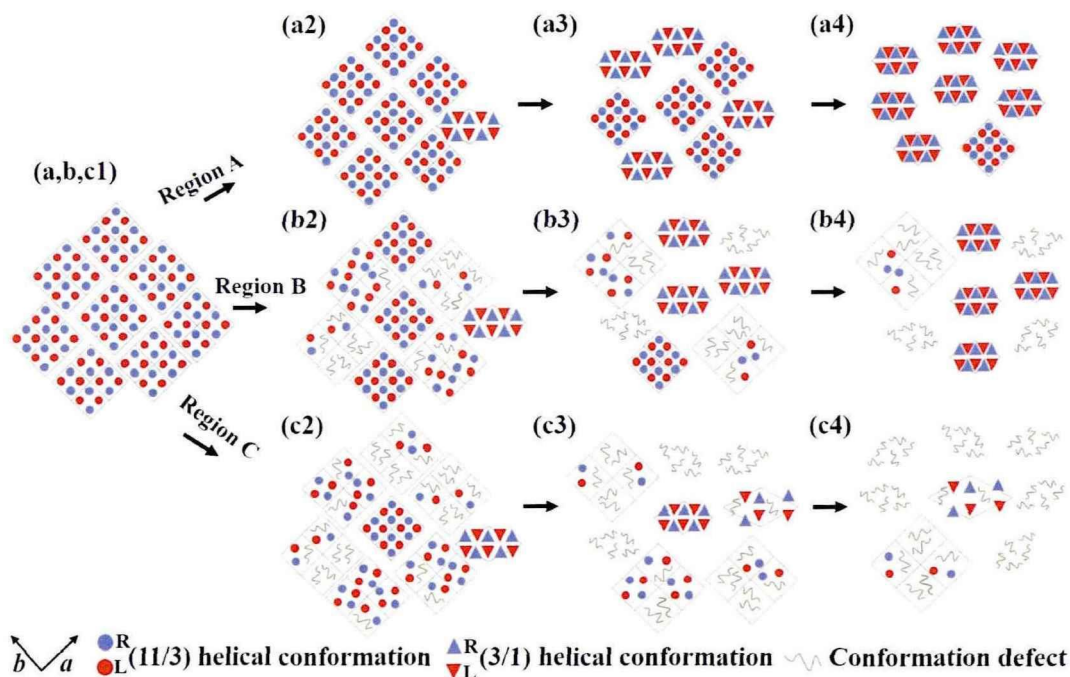


图 4.14. 聚 1-丁烯 (PB-1) 相变速率依赖性的物理模型。

4.5 小结

采用同步辐射 WAXD 技术进行原位实验，研究了 PB-1 在应变速率 0.005~100 s^{-1} 范围内（从准静态到动态加载）单轴拉伸过程中的相变机理。结果表明，应力是驱动晶型 II 晶体相变的主要因素，但是相变路径与施加的应变速率有关。在准静态加载条件下（区域 A），只发生晶型 II 到晶型 I 的转变。这种转变涉及到应

力引起的长链轮廓形状的变化。晶型 II 初始的链的位置和构象可以逐步转化为晶型 I 对应的链的位置和构象。然而，在动态加载条件下，应变速率可以诱导构象缺陷的生长，即晶格畸变。这种现象是由于短链构象的紊乱导致的。对于构象缺陷含量高的晶体则被认为是无定形的前驱体，它们倾向于发生熔融而不是在晶相之间发生相变。特别是在应力足够大的情况下，即使是较稳定的晶型 I 晶体也能在动态加载条件下熔融。总的来说，晶格的形变模式直接归因于施加的应变速率，而应变速率的不同则是导致能量输入的速率也不相同。动态加载能在短时间内产生高能量，使链构象紊乱，进一步导致初始的完美的晶体结构出现缺陷，变为无定形的前驱体，最终发生熔融。

参考文献

- [1] Peterlin A. Molecular model of drawing polyethylene and polypropylene[J]. *Journal of Materials Science*, 1971, 6: 490-508.
- [2] Lin L, Argon A. Structure and plastic deformation of polyethylene[J]. *Journal of Materials Science*, 1994, 29: 294-323.
- [3] Galeski A. Strength and toughness of crystalline polymer systems[J]. *Progress in Polymer Science*, 2003, 28: 1643-1699.
- [4] Men Y, Rieger J, Strobl G. Role of the entangled amorphous network in tensile deformation of semicrystalline polymers[J]. *Physical Review Letters*, 2003, 91: 095502.
- [5] Meijer HE, Govaert LE. Mechanical performance of polymer systems: The relation between structure and properties[J]. *Progress in Polymer Science*, 2005, 30: 915-938.
- [6] Cheng SZ. Phase transitions in polymers: the role of metastable states[M]. Elsevier, 2008.
- [7] Perez M, Lame O, Deschamps A. Global techniques for characterizing phase transformations—a tutorial review[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2010, 12: 433-446.
- [8] Bernard CA, Deplancke T, Lame O, Ogawa K, Cavaille J-Y. Three-dimensional constitutive model for the description of high molecular weight semicrystalline polymers over a large range of temperatures and strain rates: Application to ultra high molecular weight polyethylene[M]. *EPJ Web of Conferences: EDP Sciences*; 2018.
- [9] Kiho H, Peterlin A, Geil P. Polymer deformation. VI. Twinning and phase transformation of polyethylene single crystals as a function of stretching direction[J]. *Journal of Applied Physics*, 1964, 35: 1599-1605.
- [10] Butler MF, Donald AM, Bras W, Mant GR, Derbyshire GE, Ryan AJ. A real-time simultaneous small-and wide-angle X-ray scattering study of in-situ deformation of isotropic polyethylene[J]. *Macromolecules*, 1995, 28: 6383-6393.
- [11] Butler MF, Donald AM. A real-time simultaneous small- and wide-angle X-ray scattering study of in situ polyethylene deformation at elevated temperatures[J]. *Macromolecules*, 1998, 31: 6234-6249.
- [12] Liu Y, Cui K, Tian N, Zhou W, Meng L, Li L, Ma Z, Wang X. Stretch-induced crystal-crystal transition of polybutene-1: an in situ synchrotron radiation wide-angle X-ray scattering study[J]. *Macromolecules*, 2012, 45: 2764-2772.
- [13] Wang Y, Jiang Z, Wu Z, Men Y. Tensile deformation of polybutene-1 with stable form I at elevated temperature[J]. *Macromolecules*, 2013, 46: 518-522.
- [14] Wang Z, Liu Y, Liu C, Yang J, Li L. Understanding structure-mechanics relationship of high

- density polyethylene based on stress induced lattice distortion[J]. *Polymer*, 2019, 160: 170-180.
- [15] Feng S, Lin Y, Yu W, Iqbal O, Habumugisha JC, Chen W, Meng L, Lu A, Li L. Stretch-induced structural transition of linear low-density polyethylene during uniaxial stretching under different strain rates[J]. *Polymer*, 2021, 266: 123795.
- [16] Cheng SZ, Keller A. The role of metastable states in polymer phase transitions: Concepts, principles, and experimental observations[J]. *Annual Review of Materials Science*, 1998, 28: 533-562.
- [17] Tashiro K, Cheng J, Ike M. Stress-induced reversible phase transition of poly(tetramethylene naphthalate)[J]. *Macromolecules*, 2003, 36: 359-367.
- [18] Wang Z, Ju J, Yang J, Ma Z, Liu D, Cui K, Yang H, Chang J, Huang N, Li L. The non-equilibrium phase diagrams of flow-induced crystallization and melting of polyethylene[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 1-8.
- [19] Li LB. In situ synchrotron radiation techniques: watching deformation-induced structural evolutions of polymers[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2018, 36: 1093-1102.
- [20] Zhao J, Chen P, Lin Y, Chang J, Lu A, Chen W, Meng L, Wang D, Li L. Stretch-induced crystallization and phase transitions of poly(dimethylsiloxane) at low temperatures: An in situ synchrotron radiation wide-angle X-ray scattering study[J]. *Macromolecules*, 2018, 51: 8424-8434.
- [21] Zhou J, Zheng Y, Shan G, Bao Y, Wang W, Pan P. Stretch-induced α -to- β crystal transition and lamellae structural evolution of poly(butylene adipate-ran-terephthalate) aliphatic-aromatic copolyester[J]. *Macromolecules*, 2019, 52: 1334-1347.
- [22] Zhao J, Chen P, Lin Y, Chen W, Lu A, Meng L, Wang D, Li L. Stretch-induced intermediate structures and crystallization of poly(dimethylsiloxane): The effect of filler content[J]. *Macromolecules*, 2020, 53: 719-730.
- [23] Zhao J, Feng S, Zhang W, Chen W, Sheng J, Yu W, Li L. Strain rate dependence of stretch-induced crystallization and crystal transition of poly(dimethylsiloxane)[J]. *Macromolecules*, 2021, 54: 9204-9216.
- [24] Takahashi K, Sawai D, Yokoyama T, Kanamoto T, Hyon SH. Crystal transformation from the α -to the β -form upon tensile drawing of poly(L-lactic acid)[J]. *Polymer*, 2004, 45: 4969-4976.
- [25] Siviour CR, Jordan JL. High strain rate mechanics of polymers: a review[J]. *Journal of Dynamic Behavior of Materials*, 2016, 2: 15-32.
- [26] Yang YC, Geil PH. Deformation mechanisms of isotactic poly(1-butene)[J]. *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics*, 1985, 186: 1961-1978.
- [27] Stolte I, Cavallo D, Alfonso GC, Portale G, van Drongelen M, Androsch R. Form I' crystal

- formation in random butene-1/propylene copolymers as revealed by real-time X-ray scattering using synchrotron radiation and fast scanning chip calorimetry[J]. *European Polymer Journal*, 2014, 60: 22-32.
- [28] Wang Y, Lu Y, Zhao J, Jiang Z, Men Y. Direct formation of different crystalline forms in butene-1/ethylene copolymer via manipulating melt temperature[J]. *Macromolecules*, 2014, 47: 8653-8662.
- [29] Xin R, Guo Z, Li Y, Sun X, Xue M, Zhang J, Yan S. Morphological evidence for the two-step II-I phase transition of isotactic polybutene-1[J]. *Macromolecules*, 2019, 52: 7175-7182.
- [30] Foglia A. Polybutylene, its chemistry, properties and applications[M]. *Appl Polym Symp* 1969.
- [31] Luciani L, Seppälä J, Löfgren B. Poly-1-butene: Its preparation, properties and challenges[J]. *Progress in Polymer Science*, 1988, 13: 37-62.
- [32] Gedde U, Viebke J, Leijström H, Ifwarson M. Long-term properties of hot-water polyolefin pipes—a review[J]. *Polymer Engineering & Science*, 1994, 34: 1773-1787.
- [33] Qiao Y, Men Y. Intercrystalline links determined kinetics of form II to I polymorphic transition in polybutene-1[J]. *Macromolecules*, 2017, 50: 5490-5497.
- [34] Li YK, Zhang XX, Sun ZY. Influence of the coexistence of thin and thick lamellae on the transformation from crystalline form II to form I in isotactic polybutylene-1[J]. *Polymer*, 2020, 188: 122137.
- [35] Mohammadi RS, Zolali AM, Tabatabaei SH, Ajji A. Nanoconfinement induced direct formation of form I and III crystals inside in situ formed poly(butene-1) nanofibrils[J]. *Macromolecules*, 2020, 53: 1346-1355.
- [36] Qiao Y, Schulz M, Wang H, Chen R, Schäfer M, Thurn Albrecht T, Men Y. Hierarchical structure of polybutene-1 in crystal blocks resulting from the form II to I solid-to-solid transition as revealed by small-angle X-ray scattering[J]. *Polymer*, 2020, 195: 122425.
- [37] Liu P, Men Y. Glass-transition-temperature-independent form II to I phase transition of low-molar-mass isotactic polybutene-1[J]. *Macromolecules*, 2021, 54: 858-865.
- [38] Natta G, Corradini P, Bassi I. Crystal structure of isotactic poly-alpha-butene[J]. *Nuovo Cimento*, 1960, 15: 52-67.
- [39] Maring D, Wilhelm M, Spiess HW, Meurer B, Weill G. Dynamics in the crystalline polymorphic forms I and II and form III of isotactic poly-1-butene[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2000, 38: 2611-2624.
- [40] Stolte I, Androsch R. Kinetics of the melt-Form II phase transition in isotactic random butene-1/ethylene copolymers[J]. *Polymer*, 2013, 54: 7033-7040.
- [41] Su F, Li X, Zhou W, Chen W, Li H, Cong Y, Hong Z, Qi Z, Li L. Accelerating crystal-crystal

- transition in poly(1-butene) with two-step crystallization: An in-situ microscopic infrared imaging and microbeam X-ray diffraction study[J]. *Polymer*, 2013, 54: 3408-3416.
- [42] Tashiro K, Hu J, Wang H, Hanesaka M, Saiani A. Refinement of the crystal structures of forms I and II of isotactic polybutene-1 and a proposal of phase transition mechanism between them[J]. *Macromolecules*, 2016, 49: 1392-1404.
- [43] Boor Jr J, Mitchell J. Kinetics of crystallization and a crystal-crystal transition in poly-1-butene[J]. *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*, 1963, 1: 59-84.
- [44] Holland V, Miller RL. Isotactic polybutene-1 single crystals: morphology[J]. *Journal of Applied Physics*, 1964, 35: 3241-3248.
- [45] Powers J, Hoffman J, Weeks J, Quinn Jr F. Crystallization kinetics and polymorphic transformations in polybutene-1[J]. *Journal of research of the National Bureau of Standards Section A, Physics and Chemistry*, 1965, 69: 335.
- [46] Goldbach G, Peitscher G. Infrared investigations of the polymorphic modifications of polybutene-1[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, 1968, 6: 783-788.
- [47] Maruyama M, Sakamoto Y, Nozaki K, Yamamoto T, Kajioka H, Toda A, Yamada K. Kinetic study of the II-I phase transition of isotactic polybutene-1[J]. *Polymer*, 2010, 51: 5532-5538.
- [48] Su F, Li X, Zhou W, Zhu S, Ji Y, Wang Z, Qi Z, Li L. Direct formation of isotactic poly(1-butene) form I crystal from memorized ordered melt[J]. *Macromolecules*, 2013, 46: 7399-7405.
- [49] Shieh YT, Lee MS, Chen SA. Crystallization behavior, crystal transformation, and morphology of polypropylene/polybutene-1 blends[J]. *Polymer*, 2001, 42: 4439-4448.
- [50] Miyoshi T, Hayashi S, Imashiro F, Kaito A. Chain dynamics, conformations, and phase transformations for form III polymorph of isotactic poly(1-butene) investigated by high-resolution solid-state ^{13}C NMR spectroscopy and molecular mechanics calculations[J]. *Macromolecules*, 2002, 35: 2624-2632.
- [51] Lotz B, Thierry A. Spherulite morphology of form III isotactic poly(1-butene)[J]. *Macromolecules*, 2003, 36: 286-290.
- [52] Kaszonyiova M, Rybnikar F, Geil PH. Structure and morphology of isotactic poly(butene-1) phase III[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 2007, 46: 195-205.
- [53] Wang Z, Ju J, Meng L, Tian N, Chang J, Yang H, Ji Y, Su F, Li L. Structural and morphological transitions in extension-induced crystallization of poly(1-butene) melt[J]. *Soft Matter*, 2017, 13: 3639-3648.
- [54] Chau K, Yang Y, Geil P. Tetragonal \rightarrow twinned hexagonal crystal phase transformation in polybutene-1[J]. *Journal of Materials Science*, 1986, 21: 3002-3014.
- [55] Fu Q, Heck B, Strobl G, Thomann Y. A temperature-and molar mass-dependent change in the

- crystallization mechanism of poly(1-butene): Transition from chain-folded to chain-extended crystallization?[J]. *Macromolecules*, 2001, 34: 2502-2511.
- [56] Acierno S, Grizzuti N, Winter HH. Effects of molecular weight on the isothermal crystallization of poly(1-butene)[J]. *Macromolecules*, 2002, 35: 5043-5048.
- [57] Jiang S, Duan Y, Li L, Yan D, Chen E, Yan S. An AFM study on the structure and melting behavior of melt-crystallized isotactic poly(1-butene)[J]. *Polymer*, 2004, 45: 6365-6374.
- [58] Men Y, Rieger J, Homeyer J. Synchrotron ultrasmall-angle X-ray scattering studies on tensile deformation of poly(1-butene)[J]. *Macromolecules*, 2004, 37: 9481-9488.
- [59] Nakafuku C, Miyaki T. Effect of pressure on the melting and crystallization behaviour of isotactic polybutene-1[J]. *Polymer*, 1983, 24: 141-148.
- [60] Qiao Y, Wang H, Men Y. Retardance of form II to form I transition in polybutene-1 at late stage: A proposal of a new mechanism[J]. *Macromolecules*, 2018, 51: 2232-2239.
- [61] Jones AT. Cocrystallization in copolymers of α -olefins II—Butene-1 copolymers and polybutene type II/I crystal phase transition[J]. *Polymer*, 1966, 7: 23-59.
- [62] Nakamura K, Aoike T, Usaka K, Kanamoto T. Phase transformation in poly(1-butene) upon drawing[J]. *Macromolecules*, 1999, 32: 4975-4982.
- [63] Azzurri F, Flores A, Alfonso G, Baltá Calleja FJ. Polymorphism of isotactic poly(1-butene) as revealed by microindentation hardness. 1. Kinetics of the transformation[J]. *Macromolecules*, 2002, 35: 9069-9073.
- [64] Azzurri F, Alfonso GC, Gómez MA, Marti MC, Ellis G, Marco C. Polymorphic transformation in isotactic 1-butene/ethylene copolymers[J]. *Macromolecules*, 2004, 37: 3755-3762.
- [65] Li L, Liu T, Zhao L, Yuan W-k. CO₂-induced crystal phase transition from form II to I in isotactic poly-1-butene[J]. *Macromolecules (Print)*, 2009, 42: 2286-2290.
- [66] Cavallo D, Kanters MJ, Caelers HJ, Portale G, Govaert LE. Kinetics of the polymorphic transition in isotactic poly(1-butene) under uniaxial extension. New insights from designed mechanical histories[J]. *Macromolecules*, 2014, 47: 3033-3040.
- [67] Xia Z, Zhao H, Wang Y, Ma Y, Wang X, Meng L, Wang D, Sheng J, Chen W. Chain dynamics and crystalline network structure of poly[R-3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate] as revealed by solid-state NMR[J]. *Soft Matter*, 2021, 17: 4195-4203.
- [68] Lin Y, Li X, Meng L, Chen X, Lv F, Zhang Q, Zhang R, Li L. Structural evolution of hard-elastic isotactic polypropylene film during uniaxial tensile deformation: the effect of temperature[J]. *Macromolecules*, 2018, 51: 2690-2705.
- [69] Chang J, Lin Y, Chen W, Tian F, Chen P, Zhao J, Li L. Structural origin for the strain rate dependence of mechanical response of fluoroelastomer F2314[J]. *Journal of Polymer Science*

Part B: Polymer Physics, 2019, 57: 607-620.

- [70] Chen X, Lv F, Su F, Ji Y, Meng L, Wan C, Lin Y, Li X, Li L. 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.
- [71] Hippler T, Jiang S, Strobl G. Block formation during polymer crystallization[J]. Macromolecules, 2005, 38: 9396-9397.
- [72] Rozanski A, Galeski A. Crystalline lamellae fragmentation during drawing of polypropylene[J]. Macromolecules, 2015, 48: 5310-5322.
- [73] Nitta Kh, Yamana M. Poisson's ratio and mechanical nonlinearity under tensile deformation in crystalline polymers[M]. InTech Rijeka, 2012.

第5章 聚丙烯在宽应变速率下拉伸过程中的凝聚态结构演化

5.1 引言

聚丙烯(PP)作为最为重要的聚烯烃之一,由于其商业价值和科学价值,聚丙烯薄膜在电池隔膜市场占据了重要的地位^[1-8]。随着国民日益增长的美好生活需求和经济的快速发展,市场上对聚烯烃薄膜的性能要求也逐渐提高^[9-13],而薄膜的力学性能和微观结构的演化息息相关^[14-16]。因此,为了获得高性能薄膜,需要对加工过程中的性能与结构之间的关系理解清楚。拉伸主要是加工薄膜的制造手段,这是一个多参数多尺度耦合的过程,其中的微观结构演化过于复杂^[17,18]。现如今关于拉伸过程中与非线性力学行为相关的形变机制已经提出了一些模型,但由于存在不同尺度的结构,这些模型尚未有确切的定论。

较为常见的形变机制模型有滑移^[19-25]、熔融重结晶^[26,27]、微相分离^[28,29]和微孔的形成^[30-32]等。位错模型是根据片晶内部的螺旋位错所提出的^[33,34],此模型可用于解释半晶高分子在玻璃化转变温度以上出现的塑性屈服。Seguela等人假设片晶内部的位错均匀成核,将此模型用于更加广泛的温度和应变速率范围^[35-37]。而Flory则是认为屈服是因为未完善的晶体首先发生了应力诱导的熔融,其它晶体随着应力增加逐渐被破坏,产生了明显的塑性形变^[38,39]。这两种模型都是针对于晶体结构演化与塑性形变之间的关系提出的,另外其实在形变过程时晶体内和无定形内可能会产生密度差,从而出现孔洞^[40-45]。此外,有研究者利用同步辐射X射线在线研究高取向硬弹性体聚丙烯薄膜在单轴拉伸和拉伸往复过程中的微观结构演化,认为屈服是因为在应力的作用下存在于片晶间的无定形出现了微相分离导致的^[46]。

上述提到的这些模型大多都是基于较为稳定的环境中建立的,但是在工业加工中薄膜会受到多外场的耦合作用,比如应力、温度和应变速率等。并且往往会处于较为苛刻的环境(高温或高速等)^[47]。一般来说,在不同温度下晶体和无定形间的分子链具有不同的链弛豫动力学,而应变速率的变化会在一定程度上加速或减速这一动力学过程,从而导致不同的形变机制^[48-50]。目前关于温度对薄膜拉伸形变过程中发生的塑性形变对应的结构演化机制的影响已经有了不少研究。Lv等人^[51]通过对不同温度下拉伸超高分子量聚乙烯纤维进行研究发现所选取的温度区间内的屈服和应变硬化都可以用熔融导致的晶体滑移来解释。Lin等人^[52]利

用同步辐射 X 射线小角散射和宽角衍射 (SAXS/WAXD) 进行原位实验, 发现在 α 弛豫温度下, 非线性力学行为可能是由无定形部分出现的微相分离主导的, 而在较高的形变温度下, 可以观察到晶体滑移和熔融重结晶现象。然而, 尽管有研究发现在低应变速率下, 晶体在无定形相发生空化之前会发生塑性形变, 并且屈服应力与应变速率呈正相关^[30, 53, 54]。但关于拉伸速率对形变过程中结构演化的影响研究仍然十分有限。因此为了获得更高性能的薄膜, 模拟加工中的真实高速拉伸环境, 探究拉伸过程中应变速率对于微观形变的影响是具有重大意义的。

在本工作中, 作者利用同步辐射 X 射线超小角散射 (USAXS) 技术系统地研究了微观结构仅含有高取向片晶的硬弹性体等规聚丙烯 (*i*PP) 薄膜在室温单轴拉伸形变过程中的结构演化, 实验应变速率范围从 0.005 至 10 s^{-1} 。根据结果讨论了应变速率对片晶簇的形变机制和结构演化的影响。硬弹性体 *i*PP 薄膜的初始结构为包含取向度极高的片晶簇, 并且无大尺寸的球晶等结构干扰, 因此, 该硬弹性体 *i*PP 也可以视为理想的研究聚烯烃为代表的半晶高分子形变机制的理想模型材料之一, 本研究结果对之后深入了解聚烯烃薄膜的结构与力学性能之间的关系具有重要的促进作用, 对工业加工聚烯烃薄膜产品具有指导意义。

5.2 实验部分

5.2.1 样品制备

牌号为 F401 的 *i*PP 原料由扬子石油化工公司生产, 其数均分子量为 162 kg/mol, 重均分子量为 537 kg/mol。实验中所用的预取向 *i*PP 薄膜是通过本课题组自制的带风刀的挤出流延机器制备得到的。挤出温度设定为 170、190、205 和 215 $^{\circ}\text{C}$, 口模温度为 220 $^{\circ}\text{C}$, 牵引辊和冷却辊的温度分别设定为 80 和 60 $^{\circ}\text{C}$, 牵引比为 116, 挤出得到的薄膜厚度 (H) 为 15 μm 。在拉伸前, 薄膜在 140 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中退火 1 h。在进行原位实验前, 对样品的初始结构进行了静态的 SAXS 表征, 得到的散射信号如图 5.1 (a) 所示, 表明样品的初始结构中只含有高取向的片晶晶体。样品在室温下以应变为 1 进行拉伸往复实验, 得到的工程应力 (σ)-工程应变 (ϵ_e) 曲线如图 5.1 (b) 所示。该硬弹性体薄膜的弹性回复率高于 90%。将薄膜裁剪成长度和宽度都分别为 200 mm 和 10 mm 的样品, 为拉伸实验准备。

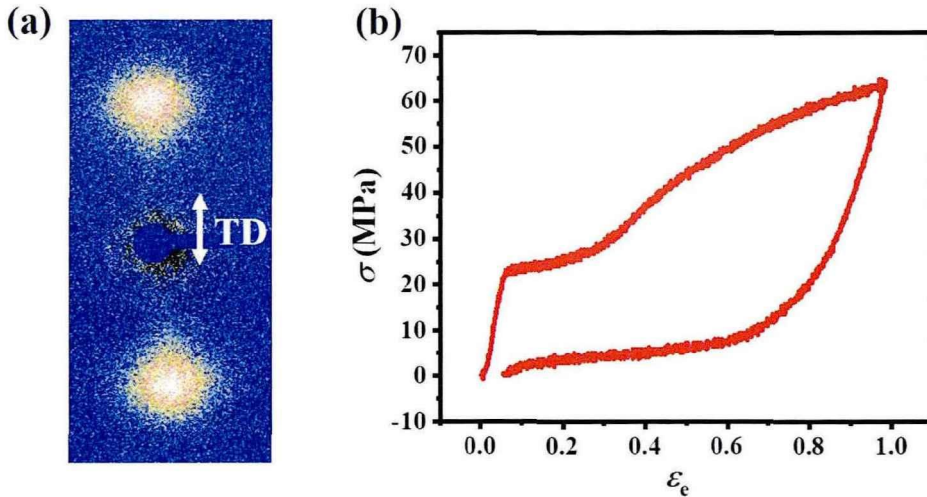


图 5.1. (a) 高取向硬弹性体 *iPP* 薄膜的初始结构的 SAXS 二维图。(b) 在室温下以应变为 1 进行拉伸往复实验得到的工程应力 (σ) -工程应变 (ϵ_e) 曲线。

5.2.2 单轴拉伸实验

利用第 2.2 节中提到的自制的高速拉伸装置对上述 *iPP* 薄膜样品在室温下进行了不同应变速率的单轴拉伸实验，薄膜样品的有效拉伸长度为 45 mm。所选取的应变速率为 0.005, 0.01, 0.1, 5 和 10 s^{-1} 。通过拉伸实验得到了不同应变速率下拉伸过程中的工程应力 (σ) -hencky 应变 (ϵ) 曲线。

5.2.3 原位超小角 X 射线散射实验

本工作是在上海同步辐射光源 (SSRF) BL10U 工业线站进行的原位 USAXS 实验，其中波长 λ 为 0.124 nm。二维 (2D) USAXS 图像由 Pilatus 3 2M 探测器采集，探测器的像素点为 1030×514 ，像素尺寸为 $75 \times 75 \mu\text{m}^2$ 。经过牛筋标样校准得到样品与探测器之间的间距为 24181.1 mm。通过高通量的 X 射线和超快采集速率的探测器，在整个实验中单张 USAXS 信号图的采集时间最高可达 10 ms。采集得到的实验数据通过 Fit2D 进行简单的处理，可以将 2D USAXS 信号图转化为一维强度积分曲线，自变量为散射矢量 q 。散射矢量定义^[55]是 $q = 4\pi \sin \theta / \lambda$ ，其中 2θ 代表散射峰位。再将一维积分曲线中的峰值 (q_{max}) 代入到布拉格公式 $L_m = 2\pi / q_{\text{max}}$ 中可以得到片晶的长周期 L_m ^[14]。

5.3 实验结果

图 5.2 为在室温下以不同应变速率 (0.005, 0.01, 0.1, 5 和 10 s^{-1}) 拉伸高取向硬弹性体 *iPP* 薄膜得到的工程应力 (σ) -hencky 应变 (ϵ) 曲线。在所研究范围

内的所有应变速率下,力学曲线的趋势整体上看大致相同, σ 首先发生线性增加,然后经过一个较短的应力软化阶段,紧接着随后进入了应变硬化阶段。但是在应变速率 0.005 , 0.01 和 0.1 s^{-1} 下,应力软化阶段却不是很明显,也就是说线弹性区之后就快速进入了硬化段。而在 5 和 10 s^{-1} 下,应力软化的现象却是能够直观的从图中看出。因此,根据力学响应的不同将所研究的应变速率可以分为两个区域,低应变速率区域 I: $0.005 \text{ s}^{-1} < \dot{\epsilon} < 0.1 \text{ s}^{-1}$, 高应变速率区域 II: $\dot{\epsilon} > 5 \text{ s}^{-1}$ 。

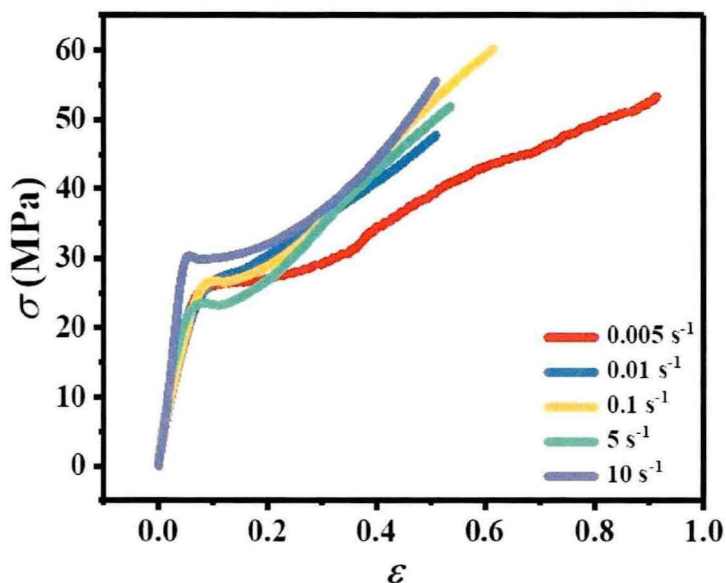


图 5.2. 高取向硬弹性体 *iPP* 薄膜在选定的不同应变速率下的工程应力 (σ)-hencky 应变 (ϵ) 曲线。

图 5.3 是在应变速率 0.005 , 0.01 , 0.1 , 5 和 10 s^{-1} 下拉伸过程中得到的 2D USAXS 散射图。拉伸方向沿着竖直方向,也被定义为子午线方向。由于本实验所用样品厚度薄、采样时间过短以及空气散射等干扰因素,初始状态的二维散射信号未很好的显现,需要之后结合一维积分结果进行进一步分析。从二维图的散射花样来看,其变化趋势在所有应变速率下几乎没有区别。以 0.005 s^{-1} 为例,衍射斑点信号代表平行排列的片晶簇,随着拉伸的进行,此信号逐渐向 beamstop 方向靠拢。在应变到 0.1 时也就是力学响应进入到非线性阶段时,沿着子午线方向上 beamstop 附近出现了菱形的信号,一般来说此类信号对应于一些大尺度的具有散射密度差的区域或者孔洞的出现。由于不同应变速率下衍射花样的变化无法通过定性观察区分,因此,需要对衍射信号进行定量化的分析。

如图 5.4 所示,这里首先给出了四个有代表性的应变速率下长周期 (L_m) 随着 hencky 应变的变化趋势图。为了更好的将力学响应与结构演化相对应,相应的力学曲线也在图中给出,并且将弹性极限点的应变 (ϵ_n) 和硬化点的应变 (ϵ_h) 也已经标记出。图 5.4 (a) 为 0.01 s^{-1} 时拉伸的结果,在应变小于 ϵ_n 之前, L_m 变

化很小，从 17.1 nm 增加到 17.6 nm。紧接着 L_m 发生了快速增长直直到 ϵ_h ，在硬化阶段其增长速率开始变缓，到样品断裂前 L_m 达到了 26.9 nm。在 0.1 s^{-1} 时（图 5.4 (b)）， L_m 的变化趋势与 0.01 s^{-1} 相似。不同的是，如图 5.4 (c) 所示，当应变速率达到 5 s^{-1} 时， L_m 几乎一直呈类似线性增长的趋势。同样地， 10 s^{-1} 下（图 5.4 (d)） L_m 的变化趋势与 5 s^{-1} 相似。

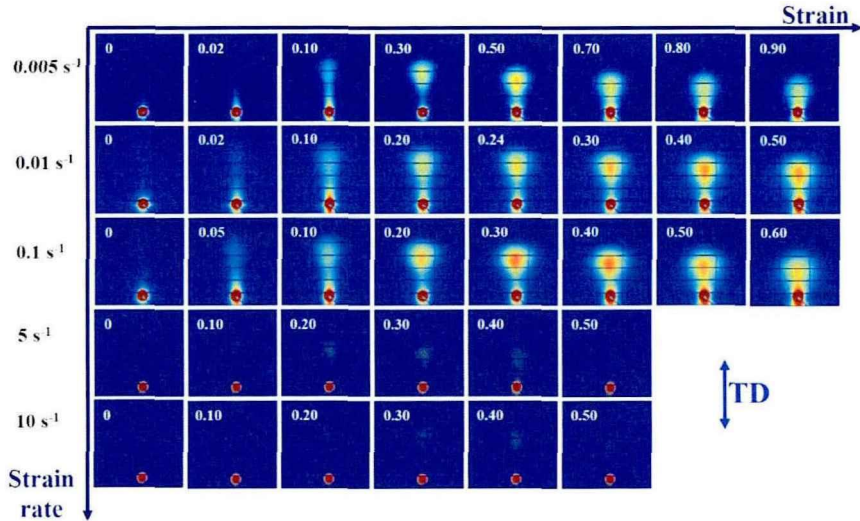


图 5.3. 高取向硬弹性体 *iPP* 薄膜选定的不同应变速率下的 2D USAXS 散射图。相应的 hencky 应变在左上角标出。蓝色双箭头表示拉伸方向沿着竖直方向。

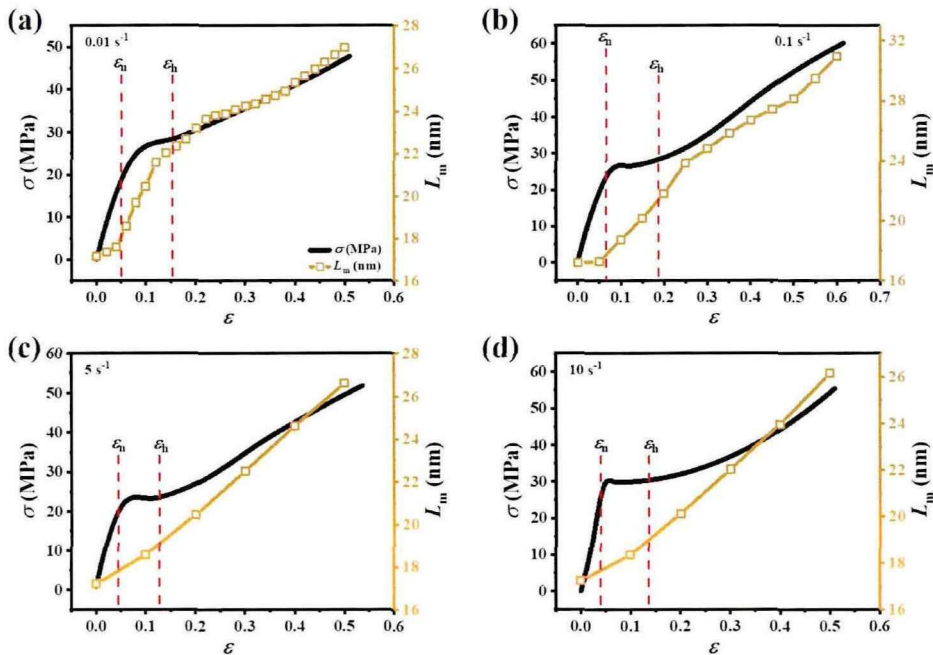


图 5.4. 不同应变速率下长周期 (L_m) 随着应变的变化趋势图：(a) 0.01 s^{-1} ，(b) 0.1 s^{-1} ，(c) 5 s^{-1} 和 (d) 10 s^{-1} 。相应的宏观工程应力 (σ) -hencky 应变 (ϵ) 曲线、弹性极限点和硬化点的 hencky 应变 (ϵ_n 和 ϵ_h) 也都在图中已经给出。

根据长周期 L_m 的形变量可以得到拉伸过程中的微观应变 (ε_m) : $\varepsilon_m(\varepsilon) = \ln(L_m(\varepsilon)/L_m(0))$ 。其中, $L_m(\varepsilon)$ 和 $L_m(0)$ 分别代表 hencky 应变为 ε 和 0 时的长周期。图 5.5 (a) 为 0.01 s^{-1} 下拉伸过程中微观应变的变化, 在拉伸到弹性极限点之前, ε_m 只少量增加。随后从 0.02 快速增长到 0.25, 直至到过了硬化点才开始缓慢持续增长, 到样品断裂前 ε_m 增长到了 0.45。 0.1 s^{-1} 下 (图 5.5 (b)), ε_m 的变化趋势与 0.01 s^{-1} 相似。然而在高应变速率 5 s^{-1} (图 5.5 (c)) 和 10 s^{-1} (图 5.5 (d)) 拉伸过程中, ε_m 几乎一直呈线性增长的趋势。

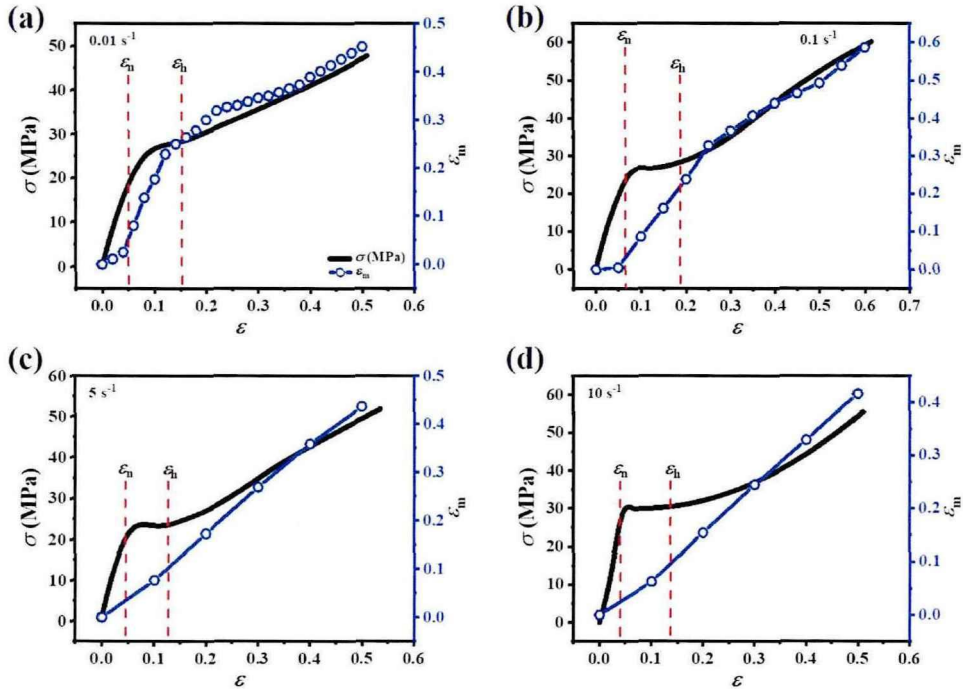


图 5.5. 不同应变速率下微观应变 (ε_m) 在拉伸过程中的变化趋势图: (a) 0.01 s^{-1} , (b) 0.1 s^{-1} , (c) 5 s^{-1} 和 (d) 10 s^{-1} 。相应的宏观工程应力 (σ)-hencky 应变 (ε) 曲线、弹性极限点和硬化点的 hencky 应变 (ε_n 和 ε_h) 也都在图中已经给出。

接下来, 将宏观 hencky 应变与微观应变进行差值计算: $\Delta\varepsilon(\varepsilon) = \varepsilon - \varepsilon_m(\varepsilon)$ 。根据应变差值可以获得关于非线性变形区域内的塑性行为的信息。如图 5.6 所示, 为不同应变速率下 $\Delta\varepsilon$ 在整个拉伸过程中的演化趋势。在 0.01 s^{-1} (图 5.6 (a)) 和 0.1 s^{-1} (图 5.6 (b)) 时, $\Delta\varepsilon$ 在弹性极限点之前分别增长到 0.03 和 0.05, 紧接着都急剧减小到负值, 在硬化点附近达到了最小值, 之后逐渐增长并变为正值。然而, 在 5 s^{-1} (图 5.6 (c)) 和 10 s^{-1} (图 5.6 (d)) 时, $\Delta\varepsilon$ 在整个拉伸过程中持续增长并且一直为正值。

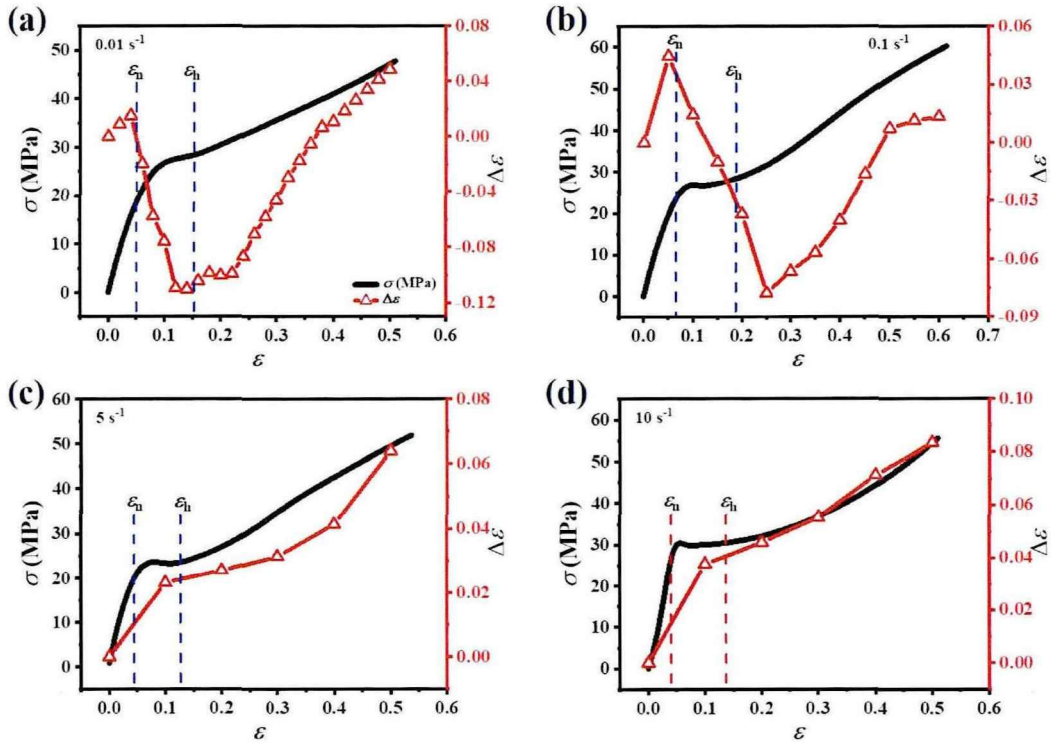


图 5.6. 不同应变速率下宏观与微观应变之差 ($\Delta\varepsilon$) 在拉伸过程中的变化趋势图: (a) 0.01 s^{-1} , (b) 0.1 s^{-1} , (c) 5 s^{-1} 和 (d) 10 s^{-1} 。相应的宏观工程应力 (σ)-hencky 应变 (ε) 曲线、弹性极限点和硬化点的 hencky 应变 (ε_n 和 ε_h) 也都在图中已经给出。

5.4 讨论部分

在详细讨论之前, 先将所有实验应变速率下的 L_m 和 ε_m 与宏观 hencky 应变的关系分别绘制在两张图中, 如图 5.7 (a) 和 (b) 所示。由于之前结果已经将应变速率范围分为区域 I ($0.005\text{ s}^{-1} < \dot{\varepsilon} < 0.1\text{ s}^{-1}$) 和区域 II ($\dot{\varepsilon} > 5\text{ s}^{-1}$)。这里不再对每个应变速率下的 L_m 和 ε_m 的变化趋势详细描述, 只对不同区域的规律进行总结。在区域 I 中, L_m 和 ε_m 都经历了相同的变化趋势, 在线弹性阶段变化量几乎很小, 然后骤然增加, 之后进入到硬化阶段又逐渐缓慢增长。在区域 II 中, L_m 和 ε_m 在整个拉伸过程中几乎呈线性增长。接下来, 将通过应变差值的变化来对不同应变速率下的微观结构演化进行详细的讨论。

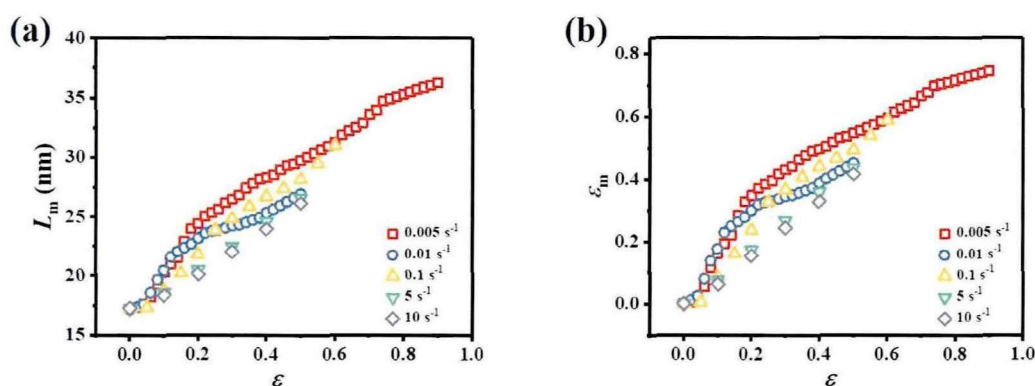


图 5.7. 在所有实验应变速率下拉伸过程中的 (a) 长周期 (L_m) 和 (b) 微观应变 (ϵ_m) 的演化趋势图。

如图 5.8 (a) 所示, 为所有实验应变速率区域下拉伸过程中的应变差值 ($\Delta\epsilon$) 的演化过程。其中, 线弹性区的 $\Delta\epsilon$ 变化趋势与应变速率并没有明显的依赖关系。因此, 接下来重点讨论非线性阶段的微观结构演化。在区域 I 中, $\Delta\epsilon$ 出现了负值, 说明此时片晶长周期定义的微观应变比宏观应变还大。对于本实验中的理想样品, 拉伸方向和片晶簇的法线方向一致, 由于片晶外围类似 **gap** 的密度模量较低的无定形相的存在, 假设不存在相变, 根据片晶长周期变化测得的微观应变大小应当始终小于或等于宏观应变。但现在实验所得到的结果却恰好相反, 这说明片晶间的无定形相对微观应变的增大也有一定的贡献, 由于在进入到非线性区后 **beamstop** 附近能观察到菱形的散射信号, 说明产生了强电子密度差的物质, 早期文献中对此的解释大都是无定形区出现了孔洞。但是, 成孔这种行为是需要被动耗散能量的, 并不能自发的进行, 如果有孔洞出现在片晶间的无定形区, 微观应变应当最多只可能增大到和宏观应变相等^[46]。根据作者课题组之前的推测, 微观应变大于宏观应变的现象可能是由于在应力的作用下存在于片晶间的无定形出现了微相分离的现象^[52]。在片晶间的无定形区域含有较多受限程度高的 **tie** 链和受限程度低的 **cilia** 链, **tie** 链无法进行自由扩散, 但是 **cilia** 链可以在链的回转半径内进行自由扩散, 在拉伸过程中 **tie** 链主要承担应力, **cilia** 链则发生扩散, 从而形成了含有多 **tie** 链的区域和多 **cilia** 链的区域, 构成了微相分离。微相分离是一个自发的可逆的过程, 与散射密度差的起因, 与微观-宏观应变关系相一致。在区域 II 中, $\Delta\epsilon$ 则是持续增长, 说明在整个拉伸过程中宏观应变大于微观应变, 那么在这个区域的结构演化更大的可能是有孔洞的出现。这是一个动力学加速的效应, 外界施加的能量被快速输入, 有可能在小应变下发生了微弱的无定形的微相分离, 但还没来得及被观察到, 就已经在应力的作用下快速演化成孔。但是这都只是根据目前的结果进行了初步的分析与推测, 未来还需要进行更多的实验来验证。

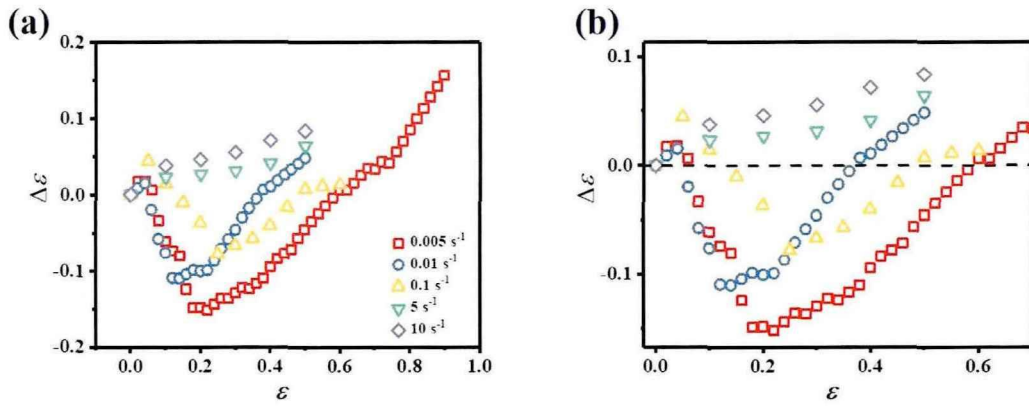


图 5.8. (a) 在所有实验应变速率下拉伸过程中的应变差值 ($\Delta\varepsilon$) 的演化趋势图。(b) 图 (a) 的放大图。

5.5 小结

本工作中采用同步辐射 USAXS 技术进行原位实验研究了高取向硬弹性体 *i*PP 薄膜在应变速率 $0.005 \sim 10 \text{ s}^{-1}$ 范围内单轴拉伸过程中的微观结构演化。根据力学响应和非线性形变的机制，将应变速率区域分为两个：区域 I ($0.005 \text{ s}^{-1} < \dot{\varepsilon} < 0.1 \text{ s}^{-1}$) 和区域 II ($\dot{\varepsilon} > 5 \text{ s}^{-1}$)。在区域 I，非线性阶段的微观形变是在应力的作用下存在于片晶间的无定形出现的微相分离现象主导的，从而导致微观应变大于宏观应变。在区域 II，微观应变小于宏观应变，未曾观察到明显的微相分离，更大的可能性是孔洞的出现，这可能与高应变速率下动力学加速的效应相关。

参考文献

- [1] Keith H, Padden Jr F. The optical behavior of spherulites in crystalline polymers. Part II. The growth and structure of the spherulites[J]. *Journal of Polymer Science*, 1959, 39: 123-138.
- [2] Keith H, Padden Jr F, Walter N, Wyckoff H. Evidence for a second crystal form of polypropylene[J]. *Journal of Applied Physics*, 1959, 30: 1485-1488.
- [3] Padden Jr F, Keith H. Spherulitic crystallization in polypropylene[J]. *Journal of Applied Physics*, 1959, 30: 1479-1484.
- [4] Natta G, Cokkadini P, Ganis P. Chain conformation of polypropylenes having a regular structure[J]. *Die Makromolekulare Chemie*, 1960, 39: 238-242.
- [5] Norton D, Keller A. On the morphology of blends of linear and branched polyethylene[J]. *Journal of Materials Science*, 1984, 19: 447-456.
- [6] Corradini P, Petraccone V, De Rosa C, Guerra G. On the structure of the quenched mesomorphic phase of isotactic polypropylene[J]. *Macromolecules*, 1986, 19: 2699-2703.
- [7] Valdo Meille S, Brückner S. Non-parallel chains in crystalline γ -isotactic polypropylene[J]. *Nature*, 1989, 340: 455-457.
- [8] Brückner S, Meille SV, Petraccone V, Pirozzi B. Polymorphism in isotactic polypropylene[J]. *Progress in Polymer Science*, 1991, 16: 361-404.
- [9] Chu F, Kimura Y. Structure and gas permeability of microporous films prepared by biaxial drawing of β -form polypropylene[J]. *Polymer*, 1996, 37: 573-579.
- [10] Liu D, Kang J, Xiang M, Cao Y. Effect of annealing on phase structure and mechanical behaviors of polypropylene hard elastic films[J]. *Journal of Polymer Research*, 2013, 20: 1-7.
- [11] Matsui K, Hosaka N, Suzuki K, Shinohara Y, Amemiya Y. Microscopic deformation behavior of hard elastic polypropylene during cold-stretching process in fabrication of microporous membrane as revealed by synchrotron X-ray scattering[J]. *Polymer*, 2015, 70: 215-221.
- [12] Nitta Kh, Sawada T, Yoshida S, Kawamura T. Three dimensional molecular orientation of isotactic polypropylene films under biaxial deformation at higher temperatures[J]. *Polymer*, 2015, 74: 30-37.
- [13] Xu J, Meng L, Lin Y, Chen X, Li X, Lei C, Wang W, Li L. In situ small angle X-ray scattering study on the pore formation mechanism of polypropylene microporous membranes prepared by the melt-stretching method[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2015: 403-409.
- [14] Strobl GR, Strobl GR. *The physics of polymers*[M]. Springer, 1997.
- [15] Ward IM. *Structure and properties of oriented polymers*[M]. Springer Science & Business Media, 2012.

- [16] Argon AS. The physics of deformation and fracture of polymers[M]. New York: Cambridge, 2013.
- [17] Wunderlich B. Macromolecular physics, Volume 1: Crystal structure, morphology, defects[M]. Academic Press 1973.
- [18] Mitchell GR, Tojeira A. Controlling the morphology of polymers: multiple scales of structure and processing[M]. Springer, 2016.
- [19] Meinel G, Peterlin A. Plastic deformation of polyethylene—iii mechanical properties and morphology of drawn low density polyethylene[J]. European Polymer Journal, 1971, 7: 657-670.
- [20] Peterlin A. Mechanical properties of polymeric solids[J]. Annual Review of Materials Science, 1972, 2: 349-380.
- [21] Bowden P, Young R. Deformation mechanisms in crystalline polymers[J]. Journal of Materials Science, 1974, 9: 2034-2051.
- [22] Peterlin A. Plastic deformation of polymers with fibrous structure[J]. Colloid and Polymer Science, 1975, 253: 809-823.
- [23] Peterlin A. Chain folding in lamellar crystals[J]. Macromolecules, 1980, 13: 777-782.
- [24] Séguéla R. Plasticity of semi-crystalline polymers: crystal slip versus melting-recrystallization[J]. e-Polymers, 2007, 7: 382-401.
- [25] Spieckermann F, Polt G, Wilhelm H, Kerber MB, Schafler E, Reinecker M, Soprunyuk V, Bernstorff S, Zehetbauer M. Dislocation movement induced by molecular relaxations in isotactic polypropylene[J]. Macromolecules, 2017, 50: 6362-6368.
- [26] Graham J, Alamo R, Mandelkern L. The effect of molecular weight and crystallite structure on yielding in ethylene copolymers[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1997, 35: 213-223.
- [27] Ryan AJ, Stanford JL, Bras W, Nye TM. A synchrotron X-ray study of melting and recrystallization in isotactic polypropylene[J]. Polymer, 1997, 38: 759-768.
- [28] Chiu FC, Wang Q, Fu Q, Honigfort P, Cheng SZ, Hsiao BS, Yeh F, Keating MY, Hsieh ET, Tso CC. Structural and morphological inhomogeneity of short-chain branched polyethylenes in multiple-step crystallization[J]. Journal of Macromolecular Science, Part B, 2000, 39: 317-331.
- [29] Jiang Z, Fu L, Sun Y, Li X, Men Y. Deformation-induced phase separation in blends of poly(ϵ -caprolactone) with poly(vinyl methyl ether)[J]. Macromolecules, 2011, 44: 7062-7065.
- [30] Pawlak A, Galeski A. Cavitation during tensile deformation of polypropylene[J]. Macromolecules, 2008, 41: 2839-2851.
- [31] Pawlak A, Galeski A. Cavitation and morphological changes in polypropylene deformed at

- elevated temperatures[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2010, 48: 1271-1280.
- [32] Dudnik AO, Trofimchuk ES, Efimov AV, Nikonorova NI, Rukhlya EG, Nikitin LN, Yaminsky IV, Volynskii AL. Evolution of the nanoporous structure of high-density polyethylene during drawing in supercritical carbon dioxide[J]. *Macromolecules*, 2018, 51: 1129-1140.
- [33] Crist B, Fisher CJ, Howard PR. Mechanical properties of model polyethylenes: tensile elastic modulus and yield stress[J]. *Macromolecules*, 1989, 22: 1709-1718.
- [34] O'Kane W, Young R. The role of dislocations in the yield of polypropylene[J]. *Journal of Materials Science Letters*, 1995, 14: 433-435.
- [35] Gaucher Miri V, Séguéla R. Tensile yield of polyethylene and related copolymers: mechanical and structural evidences of two thermally activated processes[J]. *Macromolecules*, 1997, 30: 1158-1167.
- [36] Brooks N, Duckett R, Ward I. Temperature and strain-rate dependence of yield stress of polyethylene[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1998, 36: 2177-2189.
- [37] Xiong B, Lame O, Chenal JM, Men Y, Seguela R, Vigier G. Critical stress and thermal activation of crystal plasticity in polyethylene: Influence of crystal microstructure and chain topology[J]. *Polymer*, 2017, 118: 192-200.
- [38] Flory PJ, Yoon DY. Molecular morphology in semicrystalline polymers[J]. *Nature*, 1978, 272: 226-229.
- [39] Wu W, Wignall G, Mandelkern L. A SANS study of the plastic deformation mechanism in polyethylene[J]. *Polymer*, 1992, 33: 4137-4140.
- [40] Pawlak A, Galeski A. Plastic deformation of crystalline polymers: the role of cavitation and crystal plasticity[J]. *Macromolecules*, 2005, 38: 9688-9697.
- [41] Lee S, Rutledge GC. Plastic deformation of semicrystalline polyethylene by molecular simulation[J]. *Macromolecules*, 2011, 44: 3096-3108.
- [42] Xiong B, Lame O, Chenal J, Rochas C, Seguela R, Vigier G. In-situ SAXS study and modeling of the cavitation/crystal-shear competition in semi-crystalline polymers: Influence of temperature and microstructure in polyethylene[J]. *Polymer*, 2013, 54: 5408-5418.
- [43] Pawlak A, Galeski A, Rozanski A. Cavitation during deformation of semicrystalline polymers[J]. *Progress in polymer science*, 2014, 39: 921-958.
- [44] Li X, Lin Y, Su F, Chen X, Lv F, Meng L, Zhang Q, Li L. Stabilization mechanism of micropore in high-density polyethylene: A comparison between thermal and mechanical pathways[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2017, 302: 1700178.
- [45] Xiong B, Kang J, Chen R, Men Y. Initiation of cavitation upon drawing of pre-oriented

- polypropylene film: In situ SAXS and WAXD studies[J]. *Polymer*, 2017, 128: 57-64.
- [46] Lin Y, Li X, Meng L, Chen X, Lv F, Zhang Q, Li L. Stress-induced microphase separation of interlamellar amorphous phase in hard-elastic isotactic polypropylene film[J]. *Polymer*, 2018, 148: 79-92.
- [47] Cui K, Ma Z, Tian N, Su F, Liu D, Li L. Multiscale and multistep ordering of flow-induced nucleation of polymers[J]. *Chemical Reviews*, 2018, 118: 1840-1886.
- [48] Dequidt A, Long DR, Sotta P, Sanséau O. Mechanical properties of thin confined polymer films close to the glass transition in the linear regime of deformation: Theory and simulations[J]. *The European Physical Journal E*, 2012, 35: 1-22.
- [49] Conca L, Dequidt A, Sotta P, Long DR. Acceleration and homogenization of the dynamics during plastic deformation[J]. *Macromolecules*, 2017, 50: 9456-9472.
- [50] Long DR, Conca L, Sotta P. Dynamics in glassy polymers: The Eyring model revisited[J]. *Physical Review Materials*, 2018, 2: 105601.
- [51] Lv F, Chen X, Wan C, Su F, Ji Y, Lin Y, Li X, Li L. Deformation of ultrahigh molecular weight polyethylene precursor fiber: Crystal slip with or without melting[J]. *Macromolecules*, 2017, 50: 6385-6395.
- [52] Lin Y, Li X, Meng L, Chen X, Lv F, Zhang Q, Zhang R, Li L. Structural evolution of hard-elastic isotactic polypropylene film during uniaxial tensile deformation: the effect of temperature[J]. *Macromolecules*, 2018, 51: 2690-2705.
- [53] Caelers H, Govaert L, Peters G. The prediction of mechanical performance of isotactic polypropylene on the basis of processing conditions[J]. *Polymer*, 2016, 83: 116-128.
- [54] Chang J, Lin Y, Chen W, Tian F, Chen P, Zhao J, Li L. Structural origin for the strain rate dependence of mechanical response of fluoroelastomer F2314[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2019, 57: 607-620.
- [55] Chen X, Lv F, Su F, Ji Y, Meng L, Wan C, Lin Y, Li X, Li L. 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.

第6章 总结与展望

6.1 总结

聚烯烃材料因其优异的性能而被广泛应用于日常生活中,但大部分需要的都是一些较为基本的产品。随着航空和军事等领域的高速发展,对聚烯烃材料的性能的需求日益增加,材料在服役过程中往往也会处于非平衡状态。这就对工业加工生产聚烯烃材料提出了更为严格的要求,需要从技术上进行不断的突破和创新。而高性能材料加工中最大的特点就是高速拉伸,这其中所涉及到的加工物理问题极为复杂。由于聚烯烃材料的多尺度结构,目前对于高速苛刻环境下的聚烯烃材料的凝聚态结构的演化机制尚未完全清楚。从本质上看,拉伸外场作用下的聚烯烃材料的凝聚态结构演化主要涉及的是微观的形变和相变。本论文工作旨在探究应变速率对聚烯烃材料的力学性能与结构演化的影响。首先对本课题组之前自制的快速拉伸装置进行了升级与更新,将其与高速 CCD 相机以及超快时间分辨率的探测器进行组建并和同步辐射 X 射线配合使用从而构建了一套原位快速检测系统。之后基于升级后的原位高速拉伸装置与快速检测系统,对聚烯烃材料在宽应变速率下开展了一系列原位实验。加深了对半晶高分子在拉伸过程中的形变和相变机理的认识和理解,填补了应变速率尤其是高速对聚烯烃材料在拉伸过程中的结构演化的物理机制的空白,这对以后加工高性能聚烯烃材料甚至是高性能半晶高分子材料具有重要的指导意义。本论文的主要工作研究结论如下:

(1) 升级改造本课题组以前研制的快速拉伸装置,主要是从机械和温控两个方面入手,改造后的原位高速拉伸装置应变速率范围量级可达 10^{-3} 到 10^2 s^{-1} ,温度范围可达 $-60\sim 300$ $^{\circ}C$ 。首先是机械方面:通过更换简便的控制组件,使得加速到任意应变速率的时间大大缩短,在 10 ms 之内可以完成。因此为了加速阶段预留的样品也大大缩短,样品总长度最长为 20 cm 即可,这样避免了样品过长影响实验。为了防止样品在拉伸过程中出现摆动,拉辊夹片内部增加了和样品宽度一样的凹槽。另外为解决不可避免地打滑问题,增加了一组压力可控的主动压辊。其次是温控方面:高温以热风枪为热源,利用空压机将热风输入到腔体内;低温通过氮气和液氮混合成冷氮气进入到腔体内调控,腔体内部新增气盒和网孔板使得温度在空间上呈均匀分布。结合原位高速拉伸装置、超快时间分辨率探测器、高速 CCD 相机和高通量的 X 射线成功构成了微观结构的快速检测系统,检测时间分辨率可高达 0.2 ms。

(2) 本工作结合自制的原位高速拉伸装置和同步辐射 WAXD 技术在线研究

了线性低密度聚乙烯 (LLDPE) 在应变速率从 0.005 至 250 s^{-1} 范围内单轴拉伸过程中的结构演化。根据定量化结果的分析, 构建了应变速率 ($\dot{\epsilon}$) - 真应力 (σ_{true}) 二维空间中的拉伸相图。发现在所有应变速率下从正交相到单斜相的马氏体转变的发生似乎与屈服点一致, 六方晶的开始出现则与应变硬化的起始点相关。单斜晶和六方晶的起始点真应力大致上可将拉伸过程划分为三个区域。在区域 I, 只存在正交相, 晶体承受和传递应力, 并发生强应力诱导的晶格畸变。在区域 II, 正交晶和单斜晶共存, 新生成的亚稳态单斜晶承担主要的拉伸应力, 同时晶体滑移发生。在区域 III, 起主导作用的是应力诱导的熔融重结晶, 诱导六方晶的出现和单斜晶的逐渐消失。此外, 形变机理的应变速率依赖性也是本工作的重点。在低应变速率下, 应力诱导的熔融重结晶和晶格形变更为明显和均匀, 因为高应变速率只能提供极端的加载时间。

(3) 本工作结合自制的原位高速拉伸装置和同步辐射 WAXD 技术在线研究了聚 1-丁烯 (PB-1) 在应变速率从 0.005 至 100 s^{-1} 范围内 (从准静态到动态加载) 单轴拉伸过程中的相变机理。发现晶型 II 晶体发生相变主要是应力驱动, 但是相变路径与施加的应变速率有关。以 0.5 s^{-1} 和 10 s^{-1} 为临界点可将应变速率范围分为三个区域, 在准静态加载条件下 (区域 A: $0.005\text{ s}^{-1} < \dot{\epsilon} < 0.5\text{ s}^{-1}$), 发生了晶型 II 到晶型 I 的固固转变。这种转变涉及到应力引起的长链轮廓形状的变化, 链的位置和构象都发生了一定的改变。然而, 在动态加载条件下发生了晶格畸变, 应变速率诱导了构象缺陷的生长。这是由于短链构象发生了紊乱。同时认为无定形是由构象缺陷含量高的晶体发生熔融后得到的。在应力足够大的情况下, 即使是较稳定的晶型 I 晶体也能在动态加载条件下熔融。简单来说, 晶格的形变模式直接依赖于施加的应变速率。究其本质是因为应变速率的不同导致能量输入的速率也不尽相同。在动态加载过程中高能量快速注入, 使得链的构象发生紊乱, 进一步导致初始的完美的晶体结构出现缺陷, 变为无定形的前驱体, 最终发生熔融。

(4) 本工作结合自制的原位高速拉伸装置和同步辐射 USAXS 技术在线研究了高取向硬弹性体等规聚丙烯 (iPP) 薄膜在应变速率 0.005 至 10 s^{-1} 范围内单轴拉伸过程中的微观结构演化。基于定量化数据的结果, 应变速率范围可以分为两个: 区域 I ($0.005\text{ s}^{-1} < \dot{\epsilon} < 0.1\text{ s}^{-1}$) 和区域 II ($\dot{\epsilon} > 5\text{ s}^{-1}$)。在区域 I 中, 微观应变大于宏观应变, 这是由于应力诱导的片晶间的无定形发生的微相分离是一个自发的过程。在区域 II 中, 微观应变小于宏观应变, 此区域的微观结构演化更倾向于出现了孔洞, 这可能与高应变速率下动力学加速的效应相关。

6.2 展望

基于前人的成果和上述开展的研究工作,后续的研究方向可以从以下几个进行探究:

(1) 可以将目前的原位高速拉伸装置的电机换成更高额定转速和扭矩的伺服电机,以提高最大应变速率,扩展应变速率范围。同时还可以增大装置所能承受的拉力,可以适用于断裂应力更大的样品。此外,第四代同步辐射光源的强度比以前有了很大的提升,对于超快时间分辨率探测样品时可以增大接收到的信号的信噪比以及采集到更多有用的信息。

(2) 对于聚烯烃材料在宽应变速率范围内的结构检测,更多的是采用同步辐射 WAXD 技术研究晶格尺度和相变。在之后的工作中可以考虑利用 SAXS 和 USAXS 对于高取向硬弹性体聚烯烃材料的片晶和片晶簇的微相分离现象进行更加深入的研究,同时还可以通过与固体核磁进行原位实验来对无定形区域内的分子链的运动进行探索。

(3) 本论文中的工作都是在室温下进行的。其实在加工和服役过程中,材料往往也会受到温度的影响,因此在以后的研究中可以在宽温域宽应变速率下对聚烯烃材料进行原位拉伸实验,在温度-应变速率-应力的三维空间中建立拉伸变形机理图和相图。为高性能聚烯烃材料的制造提供更有效的指导。

致 谢

时光匆匆，如白驹过隙。很幸运来到中科大完成我的博士生涯，读博之路虽然辛苦但却很满足。不仅在学业上有所收获，个人也得到了成长。这一切都离不开我的老师们、同学们、朋友们和家人对我的帮助，在此衷心的感谢。

首先感谢我的导师李良彬研究员和封东来院士，是李老师和封老师的谆谆教导让我踏进了科研领域的大门。尤记得第一次年终总结会上李老师的肯定，让我克服了对科研的忐忑，坚定了信心。李老师在科研上敏锐的洞察力、渊博的知识和严谨的态度，是我永远学习的榜样。每每遇到学术上的问题，李老师都是耐心的与我们探讨，引导我们思考，教导我们不要逃避要学会迎难而上。李老师曾说过：“想干一件事只需要一个理由，不想干就会有千千万万个理由。”封老师在科研领域勇攀高峰，执着创新的精神就像一个航标，高山仰止，景行行止，始终指引着我在科研道路上砥砺前行。李老师和封老师不仅是我科研路上的导师，也是我人生路上的领路人，在此，谨向两位老师致以最崇高的敬意和祝福！

另外，感谢我在中国工程物理研究院化工材料研究所的导师芦艾研究员。在我茫然的时候，是芦老师给我指明了前进的方向，让我走向了美好的未来。在科研工作上，芦老师给予我很大的支持，让我专注于自己想研究的课题，经常告诉我们有任何困难可以随时与他探讨。在平时生活中，芦老师平易近人，积极乐观的态度更是值得我学习。在此，谨向芦老师致以最崇高的敬意和祝福！

感谢国家同步辐射实验室为我提供的优秀的科研平台和学习氛围；感谢陈威老师在实验和论文上的指导和帮助；感谢周银贵老师对电气方面的技术指导；感谢詹玉华老师和邱友凤老师在生活上和学习上的关心和帮助；感谢罗震林老师在探测器方面的帮助。感谢中国工程物理研究院研究生院和化工材料研究所；感谢罗世凯老师、成向月老师、李小梅老师、孙秀娟老师、单永宜老师、郑丽萍老师、黄丽老师和董琳琳老师对我的生活上和学业上的关心和帮助。感谢上海光源 16B、19U 和 10U 线站的全体工作人员在我进行同步辐射实验期间给予的支持和帮助。感谢国家自然科学基金重点项目（高速拉伸远离平衡条件下结晶性高分子的结构演化机理，批准号：51633009）对本论文工作的资金支持。

感谢亦师亦友的林元菲师姐在科研上一直以来对我的帮助。感谢已经毕业的常家瑞师兄带领我开启了快拉之路。感谢赵景云师姐对我这几年的关心和帮助。感谢昱万程老师和郭航师兄与我在上海光源并肩作战，也要感谢一起在上海光源做实验熬通宵的师兄师姐师弟师妹们。感谢聂翠和彭帆在日常生活中带来的快乐。

感谢课题组的其他老师，包括孟令蒲老师、王道亮老师、张文华老师和陈亮

老师。感谢诸位师兄师姐师弟师妹，包括已经毕业的王震、刘艳萍、苏凤梅、陈晓伟、陈品章、唐孝良、杨俊升、解春、孙蕾等，如今在组学习工作的张前磊、田富成、许廷雨、安敏芳、万彩霞、陈鑫、盛俊芳、赵浩远、张文文、余瑞、吕长柱、褚朝阳、杨二杰、曾鋈、冀家乐、武子硕、吴同、程宏、张孟楠、夏智杰、李亚慧、韩雪晴、闵笑宇、朱健和、陈军根、曹仁宽、赵晨皓、朱壮壮、熊雨琪、徐春蕾、卢嫣然、陆益敏、刘生辉、赵怡蕾、陈树昱、张寻爽等。很开心有机会能与你们一起学习与成长，在此感谢你们对我的帮助。

感谢严琦博士在这段求学时光给予的关心和陪伴，鼓励我在成长之路上勇于正视自己的不足让自己变得更加优秀。祝愿我们都能拥有锦绣前程！

最后，特别感谢我的父母和妹妹多年来对我学业和生活上的支持，你们永远都是我最坚强的后盾！

冯盛尧

2022年4月

于中国科学技术大学

在读期间发表的学术论文与取得的研究成果

已发表的学术论文:

- [1] **Shengyao Feng**, Jianhe Zhu, Wancheng Yu, Hang Guo*, Wei Chen*, Ai Lu, Liangbin Li. *Strain-Rate-Dependent Phase Transition Mechanism in Polybutene-1 during Uniaxial Stretching: From Quasi-Static to Dynamic Loading Conditions*. **Macromolecules**, 2022, 55, 2333-2344.
- [2] **Shengyao Feng**, Yuanfei Lin*, Wancheng Yu, Obaid Iqbal, Jean Claude Habumugisha, Wei Chen, Lingpu Meng, Ai Lu, Liangbin Li. *Stretch-induced Structural Transition of Linear Low-Density Polyethylene during Uniaxial Stretching under Different Strain Rates*. **Polymer**, 2021, 266:123795.
- [3] Jingyun Zhao, **Shengyao Feng**, Wenwen Zhang, Wei Chen, Junfang Sheng, Wancheng Yu*, Liangbin Li*. *Strain rate dependence of stretch-induced crystallization and crystal transition of poly(dimethylsiloxane)*. **Macromolecules**, 2021, 54, 9204-9216.
- [4] Jean Claude Habumugisha, **Shengyao Feng**, Obaid Iqbal, Yuanfei Lin*, Minfang An, Lingpu Meng, Daoliang Wang, Wei Chen, Liangbin Li. *Stretch-induced structural evolution of pre-oriented isotactic polypropylene films: An in-situ synchrotron radiation SAXS/WAXS study*. **Polymer**, 2021, 214:123234.
- [5] Obaid Iqbal, Jean Claude Habumugisha, **Shengyao Feng**, Yuanfei Lin, Wei Chen, Wancheng Yu*, Liangbin Li*. *Microstructural Origin of the Double Yield Points of the Metallocene Linear Low-Density Polyethylene (mLLDPE) Precursor Film under Uniaxial Tensile Deformation*. **Polymers**, 2021, 13, 126.