

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 同步辐射在线研究聚乙烯及其共聚物

吹膜加工中结构演变机理

作者姓名 赵浩远

学科专业 核科学与技术

导师姓名 李良彬 研究员

完成时间 二〇二二年五月

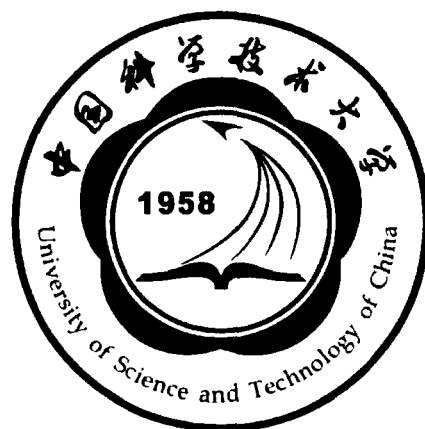
中国科学技术大学
博士学位论文



同步辐射在线研究聚乙烯及其共聚
物吹膜加工中结构演变机理

作者姓名： 赵浩远
学科专业： 核科学与技术
导师姓名： 李良彬 研究员
完成时间： 二〇二二年五月四日

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



**In-situ Investigation of the
Structural Evolution Mechanisms
of Polyethylene and Its Copolymers
During Film Blowing Process by
Synchrotron Radiation Technology**

Author: Haoyuan Zhao

Speciality: Nuclear Science and Technology

Supervisors: Prof. Liangbin Li

Finished time: May 4th, 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: 麦浩远

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: 麦浩远

导师签名: 李

签字日期: 2022. 3. 28

签字日期: 2022. 3. 28

评审专家签名: 李

评审专家签名: 李

摘 要

聚乙烯及其共聚物薄膜是目前使用量最大的高分子薄膜品类,广泛应用于包装、农业、能源等领域。挤出吹膜是聚乙烯及其共聚物薄膜的主要成型方法,深刻理解聚乙烯及其共聚物吹膜加工中结构演变机理对于发展高分子薄膜加工基础理论和指导薄膜产品开发具有重要意义。分子量及其分布,共聚单体和支链结构的类型、含量等赋予聚乙烯及其共聚物丰富的化学结构参数,使其能够满足不同的服役需求。吹膜加工中,在多个工艺步骤和参数作用下,聚乙烯及其共聚物经历非均匀流动场和温度场等复杂外场,并涉及薄膜内部从亚纳米级晶胞到微米级球晶和纤维晶的多尺度、多形态凝聚态结构和织构演变。因此,研究分子结构参数与非均匀外场耦合作用下的多尺度结构演变无疑是一个巨大挑战。

本工作基于同步辐射 X 射线散射技术,发展吹膜在线研究技术和方法,围绕不同分子结构参数体系和外场条件开展了系统研究,推动对聚乙烯及其共聚物薄膜吹膜成型和服役过程中涉及的流动场诱导结晶和晶体形变与相变等物理问题的理解,为高性能薄膜产品的开发积累了基础理论和工程思路。具体研究工作如下:

(1) 利用自主研制的在线吹膜装置,结合同步辐射宽/小角 X 射线散射技术,通过优选两种链松弛动力学具有显著差异的聚乙烯(PE1 和 PE2),研究了吹膜加工中温度和流动场对结晶过程的耦合作用。根据在线检测所获得的结构参数和最终薄膜的晶体形貌特征,提出了吹膜加工中三种结构演化类型: i) 对于链松弛较快的 PE1,由温度场主导吹膜加工中的结晶过程; ii) 链松弛较慢的 PE2,在高牵引比时,吹膜过程由流动场诱导结晶主导,并在结晶初期就形成了纤维状晶核; iii) 对于低牵引比时的 PE2,温度和流动场协同控制结晶过程,在体系中同时生成两种不同取向程度和分布的结构。三个过程的物理模型将帮助理解流动场诱导结晶和温度场诱导结晶对吹膜过程中结构演化的影响。

(2) 采用同步辐射 X 射线散射、固体核磁等表征手段,通过选取三种不同支链结构的聚乙烯作为模型体系,研究了分子链结构对吹膜过程和薄膜结构/性能的影响。三种聚乙烯分别为具有长支链的 *l*-PE,具有丁基支链的 *h*-PE 和具有己基支链的 *o*-PE。*l*-PE 吹膜过程受流动场和温度的协同影响,具有优异的膜泡稳定性,薄膜微观结构和宏观性能依赖于牵引比的大小。*h*-PE 和 *o*-PE 吹膜过程由温度场主导,薄膜中形成球晶结构使其具有优异的力学性能。本工作构建了聚乙烯及乙烯- α 烯烃共聚物吹膜中加工-结构-性能关系,为薄膜生产和性能调

控提供理论指导。

(3) 利用自主研发的拉伸装置, 通过对乙烯-醋酸乙烯共聚物在宽温域范围内拉伸过程的在线分析, 研究了共聚单体和链运动能力对薄膜拉伸形变与相变行为的影响。根据结构演变过程及分子链的松弛特性, 拉伸温度范围被分为三个区间。高温区, 晶体形变和破坏形式包括剪切滑移和晶体熔融, 大应变下发生应力诱导的熔融重结晶。中温区, 晶体在非线性形变区发生大规模的无定形化, 破坏重构阶段有序度较低的假六方结构开始增多。低温区, 薄膜发生不均匀形变, 拉伸后期主要生成非周期性的假六方结构。通过解析不同应变和温度空间内的相结构, 构建了乙烯-醋酸乙烯共聚物薄膜拉伸服役过程中的非平衡结构图谱。

(4) 搭建了一套三层共挤吹膜实验装置, 并实现高性能液晶高分子薄膜的吹膜加工。通过优化整体设计方案和对风环结构进行调整, 该装置能够满足与同步辐射 X 射线线站联用的需求。通过在模头连接处增加卡环结构, 该装置可以实现上吹和下吹两种吹膜方式。利用该装置, 结合对液晶高分子结晶行为的研究, 实现了液晶高分子的稳定吹膜和性能调控, 为突破液晶高分子薄膜制备的工业难题提供理论指导。

关键词: 聚乙烯及其共聚物; 同步辐射 X 射线散射技术; 挤出吹膜; 流动场诱导结晶; 高分子晶体形变与相变

ABSTRACT

Polyethylene and its copolymer films are the most widely used polymer films, and are used in packaging, agriculture, energy and other fields. Extrusion film blowing is the main molding method of polyethylene and its copolymer films. A deep understanding of the structural evolution mechanism of polyethylene and its copolymer blown film processing is of great significance for developing the basic theory of polymer film processing and guiding the development of film products. The molecular weight and its distribution, the type and content of comonomers and branched structures, etc., endow polyethylene and its copolymers with abundant chemical structural parameters, enabling them to meet different service requirements. During the process of film blowing, under the action of multiple process steps and parameters, polyethylene and its copolymers experience complex external fields such as non-uniform flow field and temperature field. It also involves the evolution of the multi-scale, multi-morphic condensed matter structure inside the film from sub-nanometer-scale unit cells to micro-scale spherulites and fibers. Therefore, it is undoubtedly a great challenge to study the coupling effects of molecular structural parameters and multi-scale structural evolution under non-uniform external fields.

Based on synchrotron radiation X-ray scattering technology, this work develops on-line research technology and methods for film blowing, and conducts systematic research around different molecular structure parameter systems and external field conditions. This work promotes the understanding of the basic physical problems such as flow-induced crystallization, crystal deformation and phase transition involved in the blown film forming and service process of polyethylene and its copolymer films, and accumulates basic theories for the development of high-performance polymer film products and engineering ideas. The specific research work and results are as follows:

(1) Using the self-developed online film blowing device, combined with synchrotron radiation wide and small angle X-ray scattering technology, by optimizing two polyethylene (PE1 and PE2) with significantly different chain relaxation kinetics, the synergistic and competitive effects of temperature and flow field on polyethylene crystallization during film blowing were studied. According to the evolution process of structural parameters and the characteristics of crystal morphology, three types of structural evolution during the film blowing are proposed. i) For PE1 with fast chain relaxation, the temperature field dominates the crystallization process during film

blowing. ii) PE2 with slower chain relaxation, at high take-up ratio, the film blowing process is dominated by flow field-induced crystallization, and fibrous nuclei are formed at the early stage of crystallization. iii) For PE2 at low take-up ratio, temperature and flow field synergistically controls the crystallization process, and two structures with different orientation and distribution are generated in the system. Physical models of the three processes will help to understand the effects of flow-induced crystallization and temperature-induced crystallization on structural evolution during film blowing.

(2) Using synchrotron radiation X-ray scattering, solid-state NMR and other characterization methods, the influence of molecular chain structure on film blowing process and film structure/performance was studied by selecting three polyethylene with different branched chain structures as model systems. The three polyethylene are *l*-PE with long chain branches, *h*-PE with butyl branches and *o*-PE with hexyl branches. The film blowing process of *l*-PE is affected by the synergistic effect of flow field and temperature, which makes *l*-PE have excellent bubble stability. The microstructure and macroscopic properties of the *l*-PE film depend on the take-up ratio. The film blowing process of *h*-PE and *o*-PE are dominated by the temperature field, and the formation of spherulite structure in the film makes it have excellent mechanical properties. In this work, the process-structure-property relationship in film blowing of polyethylene and ethylene- α -olefin copolymers was constructed, providing theoretical guidance for film production and performance regulation.

(3) Using the self-developed stretching device, through the online analysis of the stretching process of ethylene-vinyl acetate copolymer in a wide temperature range, the effects of comonomer and chain movement ability on the tensile deformation and phase transition behavior of the film were studied. According to the structural evolution process and the relaxation characteristics of the molecular chain, the stretching temperature range is divided into three regions. In the high temperature region, the crystal deformation and failure modes include shear slip and crystal melting, and stress-induced melt recrystallization occurs under large strain. In the mid-temperature region, large-scale amorphization of the crystal occurs in the nonlinear deformation region, and the content of pseudo-hexagonal structure with low order degree in the destruction and reconstruction stage begins to increase. In the low temperature region, the film undergoes uneven deformation, and a non-periodic pseudo-hexagonal structure is mainly formed in the later stage of stretching. By analyzing the phase structures in different strain and temperature spaces, the non-equilibrium structure map of ethylene-

vinyl acetate copolymer films during tensile service was constructed.

(4) A set of three-layer co-extrusion film blowing experimental equipment was built, and the film blowing of high-performance liquid crystal polymer film was realized. By optimizing the overall design scheme and adjusting the wind ring structure, the device can meet the requirements of being used in conjunction with a synchrotron radiation X-ray station. By adding a snap ring structure at the connection between the die and the extruder, the device can achieve up and down blowing. Using this device, combined with the research on the crystallization behavior of liquid crystal polymers, the stable film blowing and performance regulation of liquid crystal polymers are realized, which provides theoretical guidance for breaking through the industrial difficulties in the preparation of liquid crystal polymer films.

Key Words: Polyethylene and its copolymers, Synchrotron radiation X-ray scattering technology, Film blowing, Flow-induced crystallization, Polymer crystal deformation and phase transition

| | |
|---------------------------------|----|
| 目 录 | |
| 第 1 章 绪论..... | 1 |
| 1.1 引言..... | 1 |
| 1.2 半晶高分子流动场诱导结晶研究进展..... | 3 |
| 1.2.1 高分子结晶理论和模型..... | 3 |
| 1.2.2 流动场诱导结晶理论和模型..... | 7 |
| 1.2.3 分子结构及外场参数对流动场诱导结晶的影响..... | 13 |
| 1.3 半晶高分子形变及相变机理研究进展..... | 15 |
| 1.3.1 拉伸过程中的形变与相变..... | 16 |
| 1.3.2 聚乙烯及其共聚物的多相态结构..... | 17 |
| 1.4 高分子吹膜加工研究进展..... | 21 |
| 1.4.1 高分子吹膜工艺参数..... | 23 |
| 1.4.2 吹膜加工中结构-性能关系..... | 24 |
| 1.4.3 高分子吹膜加工在线研究..... | 28 |
| 1.5 本论文的研究内容与意义..... | 32 |
| 参考文献..... | 34 |
| 第 2 章 同步辐射 X 射线散射技术..... | 41 |
| 2.1 同步辐射装置..... | 41 |
| 2.2 X 射线散射技术基本原理及方法..... | 42 |
| 2.2.1 宽角 X 射线散射..... | 42 |
| 2.2.2 小角 X 射线散射..... | 44 |
| 2.3 同步辐射 X 射线散射技术在线研究高分子材料..... | 45 |
| 2.3.1 在线研究装置..... | 45 |
| 2.3.2 高分子结晶及薄膜加工领域的应用..... | 47 |
| 参考文献..... | 49 |
| 第 3 章 温度和流动场在吹膜加工中的协同与竞争作用..... | 51 |
| 3.1 引言..... | 51 |
| 3.2 实验部分..... | 52 |

| | |
|-----------------------------------|-----|
| 3.2.1 实验原料..... | 52 |
| 3.2.2 加工工艺..... | 53 |
| 3.2.3 表征方法..... | 54 |
| 3.2.4 数据处理..... | 54 |
| 3.3 实验结果..... | 56 |
| 3.3.1 吹膜过程中温度和流动场信息..... | 56 |
| 3.3.2 在线 SAXS 和 WAXS 结果..... | 57 |
| 3.3.3 牵引比的影响..... | 60 |
| 3.4 讨论..... | 64 |
| 3.5 小结..... | 68 |
| 参考文献..... | 69 |
| 第 4 章 聚乙烯及其共聚物薄膜的加工-结构-性能关系 | 75 |
| 4.1 引言..... | 75 |
| 4.2 实验部分..... | 76 |
| 4.2.1 实验原料..... | 76 |
| 4.2.2 薄膜制备和在线表征..... | 77 |
| 4.2.3 离线结构表征和性能表征..... | 77 |
| 4.2.4 数据处理..... | 78 |
| 4.3 结果与讨论..... | 80 |
| 4.3.1 分子链结构信息..... | 80 |
| 4.3.2 吹膜加工过程..... | 81 |
| 4.3.3 薄膜的微观结构..... | 85 |
| 4.3.4 薄膜的宏观性能..... | 89 |
| 4.4 小结..... | 92 |
| 参考文献..... | 93 |
| 第 5 章 乙烯-醋酸乙烯共聚物拉伸过程中结构演变机理..... | 97 |
| 5.1 引言..... | 97 |
| 5.2 实验部分..... | 98 |
| 5.2.1 原料及样品制备..... | 98 |
| 5.2.2 样品拉伸及表征..... | 99 |
| 5.2.3 数据处理..... | 100 |

| | |
|-------------------------------------|-----|
| 5.3 实验结果 | 100 |
| 5.3.1 拉伸力学行为 | 100 |
| 5.3.2 在线 SAXS 结果 | 101 |
| 5.3.3 在线 WAXS 结果 | 105 |
| 5.4 讨论 | 111 |
| 5.4.1 region I 中拉伸力学行为和结构演化 | 111 |
| 5.4.2 region II 中拉伸力学行为和结构演化 | 113 |
| 5.4.3 region III 中拉伸力学行为和结构演化 | 114 |
| 5.4.4 非平衡结构图谱 | 115 |
| 5.5 小结 | 116 |
| 参考文献 | 118 |
| 第 6 章 三层共挤吹膜实验装置的搭建及高性能薄膜制备 | 121 |
| 6.1 引言 | 121 |
| 6.2 三层共挤在线吹膜实验装置的搭建 | 122 |
| 6.2.1 装置的基本组成和功能 | 122 |
| 6.2.2 在线研究的实现 | 124 |
| 6.2.3 上/下吹膜转换的实现 | 124 |
| 6.3 液晶高分子薄膜的制备 | 125 |
| 6.3.1 液晶高分子的固化与结晶行为 | 126 |
| 6.3.2 液晶高分子吹膜加工及后处理 | 131 |
| 6.4 小结 | 133 |
| 参考文献 | 134 |
| 第 7 章 总结与展望 | 137 |
| 7.1 总结 | 137 |
| 7.2 展望 | 139 |
| 致 谢 | 141 |
| 在读期间发表的学术论文与取得的其他研究成果 | 143 |

第1章 绪论

1.1 引言

聚乙烯及其共聚物是目前使用量最大的高分子材料种类,其下游产品涉及农业、制造业、新能源等领域。^[1-5]2020年,全球聚乙烯产能为 1.27×10^8 吨,预计2022年将达到 1.42×10^8 吨。^[6]作为制造业大国,中国是2020年全球聚乙烯进口量最大的国家,进口量达到 1.91×10^7 吨,占全球进口总量的31.7%。^[6]从消费侧来看,中国的聚乙烯树脂主要用于薄膜、中空容器、管材型材、注塑等产品,其中薄膜形态的聚乙烯制品占到消费总量的53.5%。^[6,7]以挤出吹膜为代表的高分子薄膜拉伸加工技术是聚乙烯及其共聚物薄膜的主要成型方法,深刻理解聚乙烯及其共聚物吹膜加工过程中的结构演变机理是优化生产工艺、提升产品质量的基础支撑和关键保障,也是创新驱动相关产业高质量发展的必然选择。

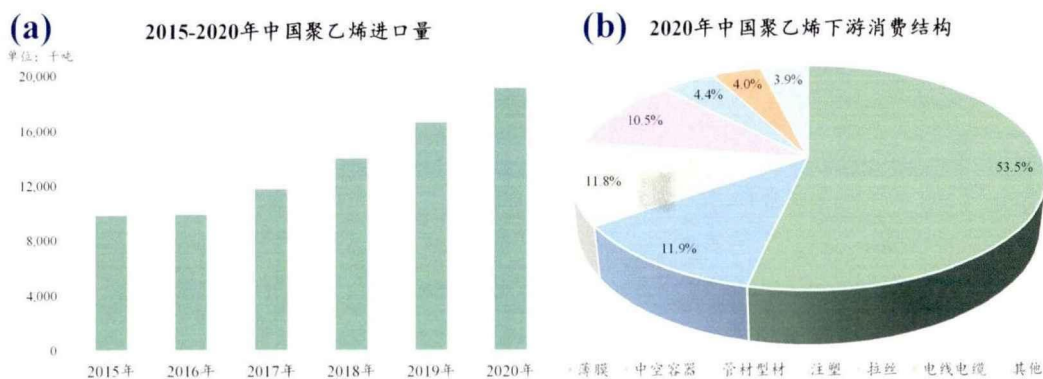


图 1.1 (a) 2015-2020 年我国聚乙烯进口量; (b) 2020 年我国聚乙烯下游消费结构。^[5,6]

从化学结构上来看,通过改变共聚单体类型、含量及分布,支链结构、含量及分布,分子量及其分布等分子结构参数可以极大的丰富聚乙烯及其共聚物的产品种类。^[8]除了本征的化学结构外,聚乙烯及乙烯共聚物在吹膜加工过程中会形成从晶胞、片晶、片晶簇到球晶和纤维晶等从纳米尺度到微米尺度的多尺度凝聚态结构。^[8]如图 1.2 所示,挤出吹膜成型过程中,在温度梯度、流动场的作用下,聚乙烯及其共聚物经历熔融挤出、纵向牵引、横向吹胀、后拉伸等工艺过程;薄膜成型后,在后拉伸加工和服役过程中又会经历不同温度、湿度等条件的拉伸形变过程。总体来说,聚乙烯及其共聚物薄膜吹膜加工过程中涉及的高分子物理问题可以归纳为:(1)从熔体到薄膜成型过程中的流动场诱导结晶行为;(2)薄膜

1.2 半晶高分子流动场诱导结晶研究进展

自 Keller 在 1957 年发现聚乙烯单晶以来, 高分子结晶已经成为高分子物理领域一个十分重要的分支。结晶是从无序的无定形状态转变为有序状态的热力学相变过程。与金属等材料不同, 高分子晶体本质上是半结晶结构, 即材料中晶体和无定形共存。高分子材料从熔体中结晶的过程主要包括三个步骤: i. 初级成核、ii. 通过次级成核过程的晶体生长和 iii. 次级结晶。^[9] 高分子材料的结晶能力和结晶过程受到多种因素的影响, 例如分子链的单体组成、规整度、骨架上是否存在庞大且不规则间隔的侧基、支化度、共聚单体含量以及流动场、温度、压力等外场条件。鉴于高分子材料的长链特性以及结晶过程的复杂性, 高分子结晶理论和模型建立一直是高分子领域的研究热点之一。

1.2.1 高分子结晶理论和模型

高分子结晶理论是在 Gibbs 等人所提出的经典成核理论 (CNT) 的基础上发展而来的, 因此, 本小节将从基于小分子初级成核过程的经典成核理论出发, 然后结合高分子材料的长链特性简要介绍高分子领域两个典型的结晶模型: Lauritzen-Hoffman 模型和中介相多步生长理论。

(1) 经典成核理论

在小分子均相成核过程中, 体系中一部分粒子由液态转变为晶态, 生成 n 个半径为 r 的晶核 (图 1.3a), 使体系的自由能降低; 而新生成的晶核形成界面, 又会使自由能增加, 则成核过程中体系的自由能变化为:

$$\Delta G(r) = \frac{4\pi r^3}{3} n \Delta G_v + 4\pi r^2 n \sigma \quad (1.1)$$

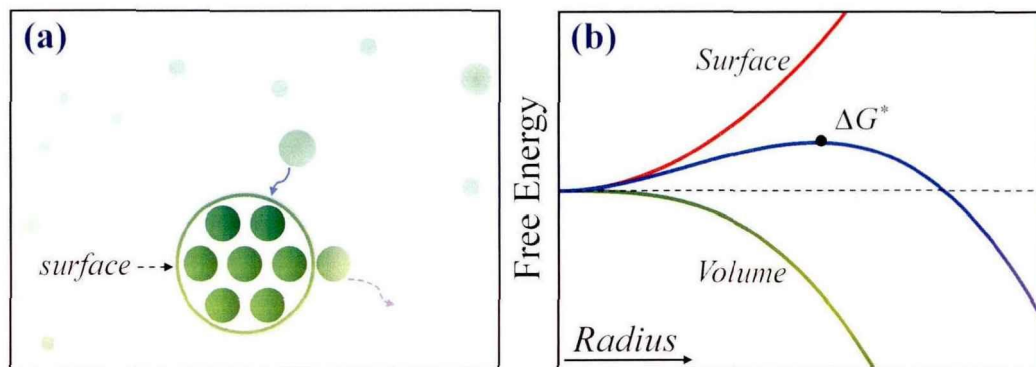


图 1.3 (a) 经典成核理论的示意图; (b) 体系自由能随晶核尺寸变化的曲线。^[10]

如图 1.3b, 当晶核的尺寸达到临界值 r^* 时, ΔG 达到最大值 ΔG^* , 此时:

$$r^* = -\frac{2\sigma}{\Delta G_V} \quad (1.2)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi n\sigma^3}{3\Delta G_V^2} \quad (1.3)$$

在一定体系中，当晶核的半径达到 r^* 时，晶体可以进行自发生长，降低晶核的界面能 σ 和增加相变的体自由能差 ΔG_V 均可以使 r^* 减少，有利于晶体的生成。

上述经典成核理论模型在进行成核过程描述时，认为晶核与其周围的熔体之间具有非常尖锐的界面（厚度为 0），并且尽管晶核体积很小但仍拥有与晶体相同的物理性质，这些假设使得基于经典成核理论计算成核速率时常常会与实验值产生数量级的差异。^[10]针对这一问题，Gránásy^[11]和 Spaepen^[12]等人认为熔体和晶核之间存在有一定厚度的界面层，在该界面层内材料从熔体到晶核的物理特性逐步发生变化，进而提出唯象的扩散边界层理论。

(2) Lauritzen-Hoffman 理论

高分子材料具有长链结构，在无定形状态时通常是无规线团的结构，那么在高分子晶体中分子链是如何排布/堆砌的呢？于是，缨状微束模型、折叠链模型以及插线板模型等高分子晶体结构模型被相继提出，这些模型至今存在不少争议，不过高分子链折叠的物理图像已经被大多数研究者所接受。为了描述高分子链的排布/堆砌过程，Hoffman 和 Lauritzen 等人^[13, 14]在上世纪 60 年代提出了高分子晶体的成核和生长模型。与经典成核理论类似，Lauritzen-Hoffman 理论模型认为高分子晶核形成前的非晶态（熔体）是一个均相体系，因而折叠链片晶是局部有序的高分子链段附着在生长前端上形成的，片晶厚度与有序链段的长度相当，该过程被称为次级成核和晶体生长过程。

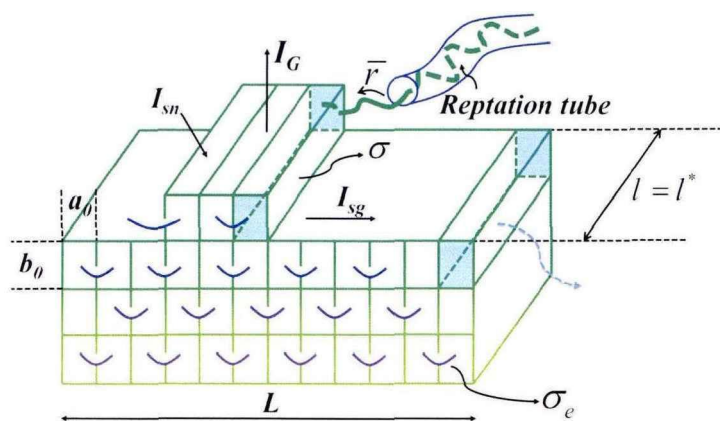


图 1.4 Lauritzen-Hoffman 次级成核和生长模型。^[10]

如图 1.4 所示，高分子片晶的生长前端是一个光滑表面，第一根 ($v=1$) 长度

为 l 、宽度为 a_0 、厚度为 b_0 的构象有序链段附着到生长前端上，会产生两个端表面和两个侧表面，使表面自由能增加 $2b_0l\sigma$ ，体自由能减少 $a_0b_0l\Delta g$ ，在特定过冷度下 l 是一个定值。第一根链段附着在生长前端上最为困难，需要经历非常大的成核位垒，因此该步骤是片晶形成的速率决定步骤，成核速率为 I_{sn} 。后续的有序链段 ($v \geq 2$) 通过链折叠的方式继续沉积在第一根链段的两侧，每次仅增加两个端表面，而不新增侧表面，这样每次表面自由能的增加量 ($2a_0b_0\sigma_e$) 会小于体自由能的损失量 ($a_0b_0l\Delta g$)，使得片晶以 I_{sg} 的拓展速率沿侧向进行铺展，当生长前段完全覆盖后，片晶重复上述的过程进行逐层生长，晶体生长速率为 I_G 。

根据 Lauritzen-Hoffman 模型，生成片晶的平均厚度 $\langle l \rangle$ 可以表示为：

$$\langle l \rangle = l^* = \frac{2\sigma_e}{\Delta g} + \frac{kT}{2b_0\sigma} \left[\frac{\Delta g + 4\sigma/a_0}{\Delta g + 2\sigma/a_0} \right] = \frac{2\sigma_e}{\Delta g} + \delta l \quad (1.4)$$

其中，临界片晶厚度 l^* 是使有序链段克服折叠表面生长自由能位垒的最小值，式中第二项简化为 δl ，代表片晶厚度波动。

根据 Lauritzen-Hoffman 模型，晶体的生长速率可以表示为：

$$I_G = I_{G0} e^{-\frac{U^*}{R(T_c - T_\infty)}} e^{-\frac{K_g}{T_c \Delta T f}} \quad (1.5)$$

其中，两个指数项分别是高分子链扩散和成核过程对晶体生长速率的贡献， I_{G0} 是指前因子， U^* 是高分子链扩散活化能， R 是气体常数， $T_\infty = T_g - 30K$ ， T_g 是玻璃化转变温度， T_c 是结晶温度。 $K_g = j b_0 \sigma_s \sigma_e T_m^0 / (k \Delta H_f)$ ， j 是一个常数，取决于次级成核所处的区间（区间 I 和 II 区取 4，区间 III 取 2）， $\Delta T = T_m^0 - T_c$ ， T_m^0 是高分子的平衡熔点， $f = 2T_c / (T_m^0 + T_c)$ 。[15]

式 (1.5) 中晶体的生长速率受高温下的成核效应或热力学驱动力以及接近玻璃化转变的较低温度下的扩散或迁移率效应控制。由此，根据次级成核速率和侧向扩展速率之间的相对关系，如图 1.5 所示，高分子结晶存在三个不同的区间，即区间 I ($I_{sn} \ll I_{sg}$)、区间 II ($I_{sn} \approx I_{sg}$) 和区间 III ($I_{sn} \gg I_{sg}$)。[14]

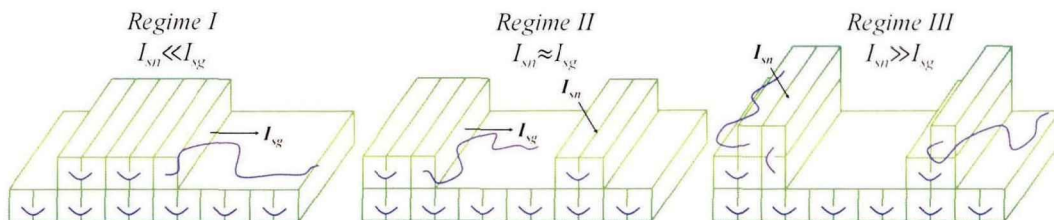


图 1.5 Lauritzen-Hoffman 理论模型中高分子结晶的三个区间。

在具有高结晶温度或低过冷度的区间 I 中，扩展速率远大于附着成核速率

($I_{sn} \ll I_{sg}$)。在这种情况下，生长前端上附着一个晶核之后，可以迅速发生侧向的扩展，生成一个厚度为 b_0 ，长度为 L 的新层，整体生长速率受到成核速率的控制，并与其成正比， $I_{GI} = b_0 I_{sn} L$ 。

区间 II 的结晶温度低于区间 I，具有中间温度的特征，扩展速率和附着成核速率相当 ($I_{sn} \approx I_{sg}$)，在上一个新层铺展完成之前会新生成新的晶核。整体生长速率由成核速率和扩展速率共同控制， $I_{GII} = b_0 (2I_{sn} I_{sg})^{0.5}$ 。

在低结晶温度或高过冷度下可以观察到区间 III，此时成核速率远大于扩展速率 ($I_{sn} \gg I_{sg}$)。在这种情况下，在表面扩展之前会形成多个次级核，整体生长速率受到扩展速率控制，并与其成正比， $I_{GIII} = b_0 I_{sn} (n_{III} a_0)$ ，其中 n_{III} 在 2~2.5 之间。

(3) 中介相多步生长理论

Lauritzen-Hoffman 模型给出了片晶厚度和三个区间内的生长速率，在研究片晶生长的问题上取得了巨大成就，但由于模型过于简单，同时存在诸多假设，如晶核形成之前的体系被假设为均相体系，晶核的结构被认为与后续生成的晶体结构相同，Lauritzen-Hoffman 模型受到了不少研究者的质疑。^[16, 17]近年来，随着研究技术的不断发展，特别是散射实验和计算模拟研究的进展，研究者们提出了许多新的高分子结晶理论和模型，这里以关注度较高的中介相多步生长理论为代表进行介绍。

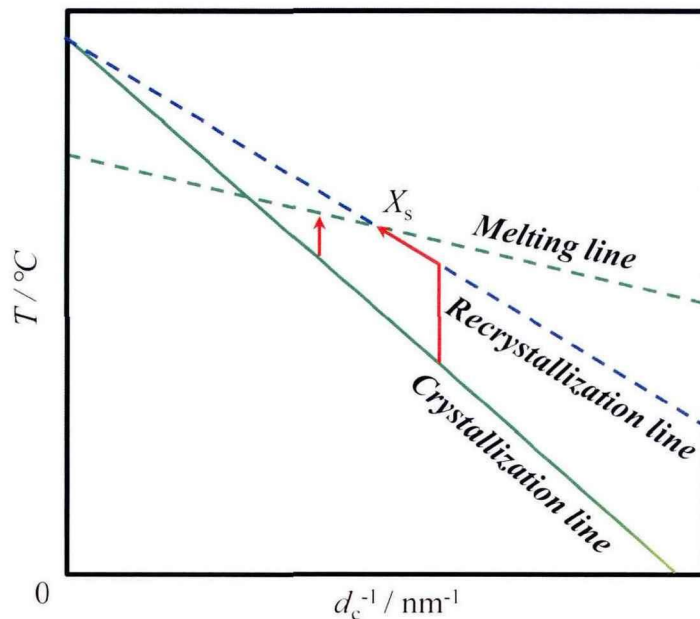


图 1.6 结晶、重结晶和熔融线之间的关系图。

上世纪 90 年代，德国高分子物理学家 Strobl^[18, 19]根据大量小角 X 射线散射实验结果，得到了结晶线、熔融线和重结晶线，如图 1.6 所示。结晶线表示的是

片晶厚度与结晶温度之间的关系, 熔融线表示的是片晶厚度与熔融温度之间的关系, 当 d_c^{-1} 趋近于 0, 即片晶厚度无限大时, 可以外推得到材料的平衡熔点 T_m^0 。^[15] 熔融线与高分子链化学结构的有序程度有关, 而结晶线和重结晶线则不随分子链规整度的变化而变化, 熔融线和重结晶线交点处对应的片晶厚度为 X_s 。当初始片晶厚度小于 X_s 时, 升温过程中会首先发生重结晶直至温度达到 X_s 处; 当初始片晶厚度大于 X_s 时, 晶体在升温过程会直接发生熔融。这里可以观察到, 高分子结晶不是熔融过程的反过程, 进一步的, 如图 1.7, Strobl 结合大量实验数据认为高分子在形成片晶结构之前首先生成中介相 (mesomorphic phase), 进而提出了中介相多步生长理论。

中介相多步生长理论的核心观点是在高分子熔体和晶体生长前端中间存在一个中介相, 中介相的自由能密度介于熔体和晶体之间。高分子片晶生成过程中, 在过冷度或其他外场条件的驱动下, 初始呈无规线团的高分子链段首先在体系中生成能够结晶的中介相层, 当中介相层生长到一定的临界值时, 中介相层会固化成粒状晶体, 之后这些粒状晶体进行合并稳定形成片晶。中介相多步生长理论作为一种理论模型, 目前还没有太多的定量化描述和足够的直接实验证据说明中介相的存在, 但其为理解高分子结晶过程提供了一个新的物理图像, 预有序结构、中介相等概念也受到越来越多研究者的认可。^[16]

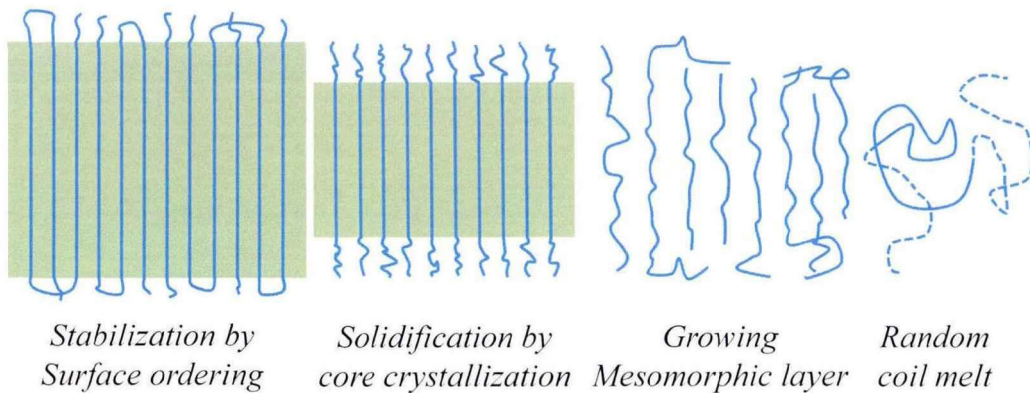


图 1.7 中介相多步生长理论模型图。^[10]

1.2.2 流动场诱导结晶理论和模型

高分子材料在进行加工时, 如进行吹膜成型, 从高分子熔体到薄膜产品不可避免地会经历复杂的剪切、拉伸流场, 流动场诱导结晶行为将对薄膜内部多尺度微观结构和结构形态演化过程产生深刻影响。^[20, 21] 经过数十年的研究表明: (i) 流动场可以诱导高分子生成高取向的晶体结构, 如发生球晶向 shish-kebab 结构的转变; (ii) 流动场可以缩短诱导时间、增加晶核密度, 从而数量级地提升高分

子结晶动力学；(iii) 对于特殊体系，流动场还可以诱导生成不同相态结构的晶体。^[20,22]总之，与由过冷度驱动的静态结晶相比，流动场诱导结晶时体系处于远离平衡态，在真实高分子加工中流动场将会更加复杂，多维外场、非均匀性，这给流动场诱导结晶的研究带来了巨大挑战。

(1) 流动场诱导前驱体

前面在介绍中介相多步生长机理时提到了中介相的概念，在流动场诱导结晶的研究中，流动场诱导前驱体或中介相也一直是一个备受关注的话题。流动场诱导前驱体的研究主要集中在三个方面：一、是否存在流动场诱导前驱体？二、前驱体的结构本质是什么？三、前驱体对后续结晶过程会产生什么影响？

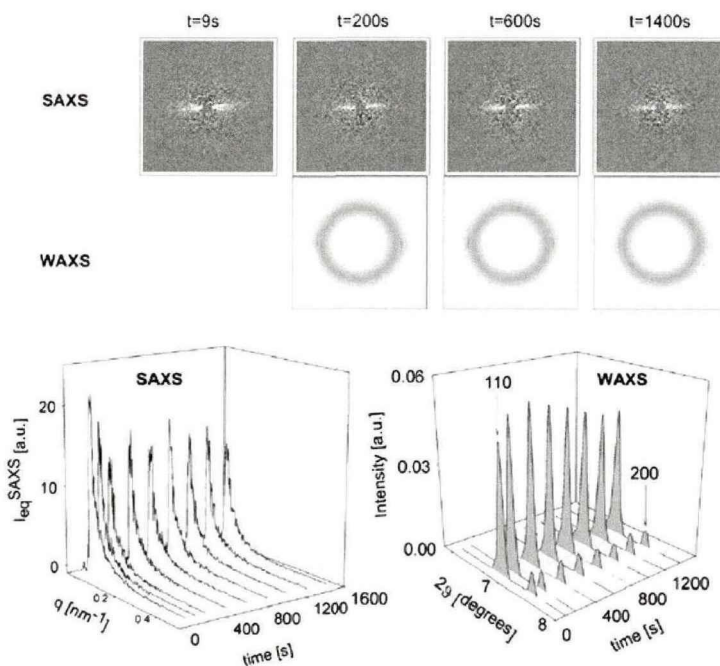


图 1.8 高密度聚乙烯在 142 °C 条件下以 120 s^{-1} 的剪切速率剪切 1 s 后的 2D SAXS 和 WAXD 图，流场方向为图片的竖直方向。图片下方为一维积分强度分布曲线，其中对于 WAXD 强度，非晶组分的散射被减去，只有结晶峰可见。^[23]

1968 年，日本 Katayama 团队^[24]在进行熔融纺丝过程的研究中发现：在晶体衍射信号出现之前就观察到了小角散射信号，说明在结晶之前体系就在几十纳米的尺度上出现了密度波动，他们认为出现的密度波动是由于体系中生成了非晶的前驱体。随着在线检测技术的不断发展，这种现象也在越来越多的体系中被观察到，如图 1.8，Peters 等人^[23]在进行双峰分布的高密度聚乙烯（HDPE）流动场诱导结晶研究时就发现，在 HDPE 平衡熔点附近施加 1s 的剪切流场（ $\dot{\gamma}=120 \text{ s}^{-1}$ ）后，小角 X 射线散射二维图（2D SAXS）的赤道线方向会立即出现 streak 信号，而宽角 X 射线散射二维图（2D WAXS）上未出现晶体信号，说明沿剪切方向生成了针状前驱体（needlelike precursors）。然而，也有一些研究者指出 SAXS 和

WAXS 信号出现的时间差可能与探测器及探测方法的灵敏度有关。换句话说, WAXS 可能难以检测结晶早期体积分数较低的晶体信息, 而 SAXS 只要新生成结构与周围熔体的密度对比足够就可以进行检测。Heeley 等人^[25]针对这一质疑, 使用了灵敏度更高的 WAXS 探测器进行了研究, 他们的结果表明 SAXS 和 WAXS 之间的时间滞后不是由探测器灵敏度引起的, 并且在 WAXS 信号出现之前的确在 SAXS 信号上观察到了结构信号。

在成核初期, 流动场诱导前驱体的含量极少, 并且流动场诱导前驱体的研究一般是在平衡熔点附近进行的, 这两点导致了探明前驱体的具体结构十分困难。为了研究前驱体结构, 苏凤梅等人^[26]研制了一套可以与同步辐射微焦点 (SR-uSXR) 技术联用的纤维剪切装置, 该装置可以局部施加强剪切场同时能够精确控制样品温度, 表征样品结晶度的灵敏度可以达到 0.1%。她们以等规聚丙烯 (*i*PP) 材料为研究对象, 发现在略高于材料熔点以上的温度施加剪切场, 可以诱导生成非晶的前驱体。Kanaya 等人^[27, 28]在进行等规聚苯乙烯 (*i*PS) 的研究中则发现, 前驱体的结晶度约 0.15%, 且 *i*PS 片晶拥有更高的熔融温度。Benjamin S. Hsiao 等人^[29]设计进行了聚乙烯、聚丙烯以及含有不同长链结构聚烯烃材料在流动场下诱导生成前驱体的研究。他们发现流动场诱导生成的 shish 前驱体可以是无定形、中间相或者晶体结构, 同时长链或长支链结构对产生前驱体特别是 shish 结构起着主要作用。

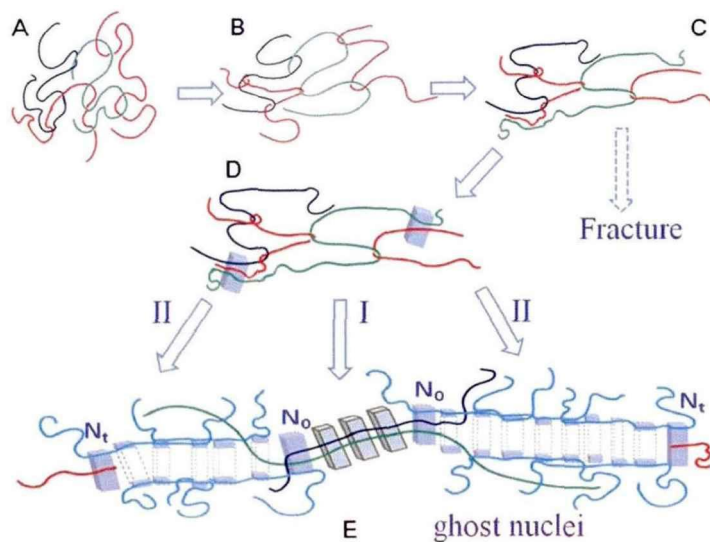


图 1.9 “ghost nucleation”模型图。^[30]

尽管不同体系下前驱体的结构本质还存在一定争议, 但前驱体作为一种有序程度高于高分子无序熔体的结构已经得到了广泛的认可。由于前驱体的有序程度更高, 同时拥有与晶体类似的构象和取向, 因此其无论是在热力学上还是动力学上均比无序的高分子熔体更容易转为稳定的晶核, 进而加速结晶生长。除了直

接转变为晶核外,前驱体的生成会促使初始均匀的熔体转变为非均匀的结构熔体,在结构熔体中前驱体或晶核可以带动其周围的分子链对流动场产生更加显著的反应。崔昆鹏等人^[30]针对结构熔体的拉伸提出了“ghost nucleation”模型,如图 1.9 所示,流动场诱导生成的前驱体或者点核一方面可以作为物理交联点使得高分子链在流场下更加容易产生形变和取向,另一方面这些前驱体或者点核在受流场作用发生移动的过程中也会作为一种动态的成核模板诱导移动路径上的分子链发生表面成核,从而导致在实验上观察到“自加速效应”的出现。

(2) 流动场诱导结晶的成核机理

流动场诱导结晶的典型特征是体系中诱导生成 shish-kebab 结构,理解流动场诱导结晶的成核机理,也就是探明 shish-kebab 结构是如何生成的?特别是无序的高分子熔体是如何在流动场作用下进行拉伸、取向的?如图 1.10a, De Gennes^[31]在理论上预测在稳态流场的作用下,当应变速率超过临界值($\dot{\epsilon}^*$)后,稀溶液中的高分子链会从无规卷曲状态突变到伸展状态,即卷曲-伸展转变(Coil-stretch transition)。随后, Keller 等人^[32]为了验证这一预测,利用双喷嘴装置(图 1.10b)设计了一组巧妙的实验。他们采用双折射技术对高分子稀溶液中的链构象进行表征,当分子链处于无规卷曲状态时,视场处于暗态,当分子链转变为伸展状态时,视场中会出现亮条纹。如图 1.10c 所示,当流场强度超过一定值时,的确在视场中观察了一条水平的亮线(bright line),从而证实了在高分子稀溶液会发生卷曲-伸展转变。通过不同分子量的实验研究, Keller 还得出临界应变速率与高分子分子量之间的关系: $\dot{\epsilon}^* \propto M^{-1.5}$ 。这表明较长的分子链更容易被拉伸,这也为 shish-kebab 结构的形成机制提供了线索,其中长链主要参与了 shish 的形成。

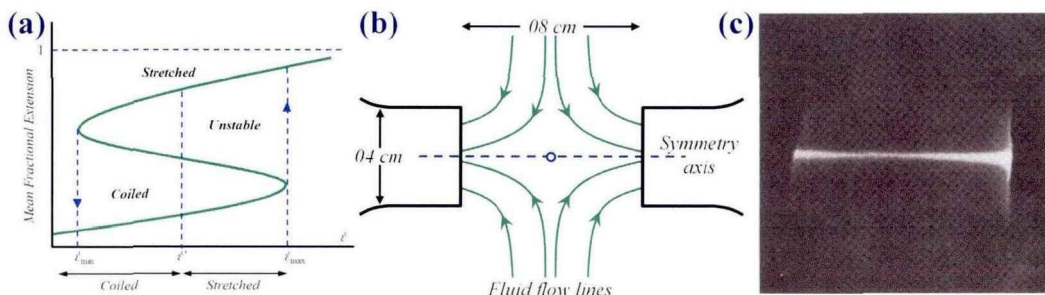


图 1.10 (a) De Gennes 预测的稀溶液中高分子链的卷曲-伸展转变示意图;^[31] (b) Keller 使用的双喷嘴装置的示意图;^[32] (c) 在流场下观察到 PE 稀溶液的双折射线。^[32]

卷曲-伸展转变模型在单链体系的高分子稀溶液(单链体系)中得到了很好的印证,对于存在分子链缠结的高分子亚浓溶液或者浓溶液体系是否还适用?进一步的,对于高分子熔体是否仍然是通过发生卷曲-伸展转变生成 shish-kebab 结构? Keller 在进行多链体系的研究时发现,当达到卷曲-伸展转变的临界应变速率后,继续增

加应变速率视场中会出现“flare”信号，类似火焰一样忽明忽暗。据此，他们认为此时体系开始变得不稳定，出现了网络形变。不过，Keller 基于不同体系生成的 shish-kebab 结构具有类似的结构，还是认为熔体和浓溶液体系都是通过发生卷曲-伸展转变生成 shish-kebab 结构，流动场让一部分链伸直，形成中间的串晶核（shish），没拉直的分子链再附着生长形成片晶（kebab）。

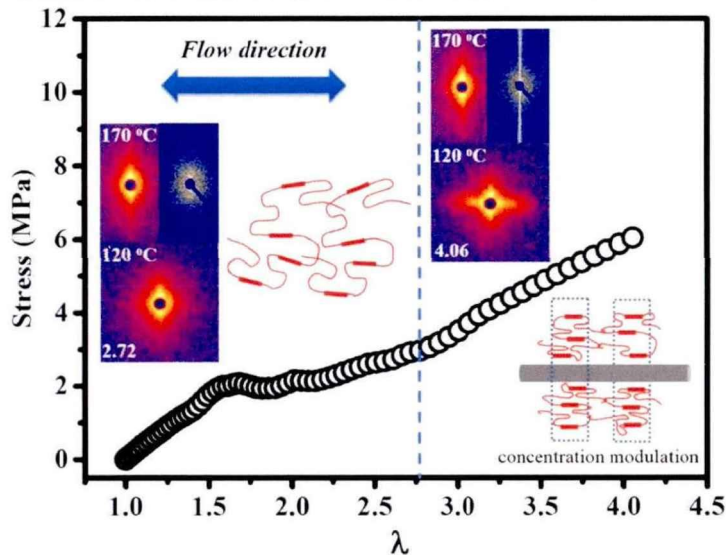


图 1.11 轻微交联聚乙烯在 170 °C 条件下拉伸时，应力-拉伸比曲线和不同拉伸比（每个图案左下角的数字）时的 2D SANS 图。^[33]

随着研究的深入，越来越多的实验现象表明：在聚合物熔体中不必整链发生伸展，而倾向于由分子链缠结形成的整体网络进行拉伸形变，导致熔体熵减，从而降低成核位垒并加速结晶，进而拉伸网络模型（Stretched network model）被提出。韩志超团队^[34]在进行低剪切速率条件下的剪切诱导结晶实验时发现：在剪切速率仅为 0.5 s^{-1} 时，体系就可以形成类似于 shish 的晶体结构，而此条件下，分子整链还难以发生卷曲-伸展转变。如图 1.11，杨皓然等人^[33]利用小角中子散射技术（SANS）和同步辐射 X 射线散射技术研究聚乙烯拉伸诱导结晶前后分子链的形变情况，结果表明：串晶生成时，分子链的拉伸比非常小，远没有达到把分子链拉直时需要的应变。这些实验结果很难用卷曲-伸展转变解释，在高度缠结的聚合物熔体体系中用拉伸网络模型来解释 shish-kebab 结构的生成更加合理。

除了卷曲-伸展转变和拉伸网络模型外，Hashimoto 团队^[35]提出的多步成核模型、Janeschitz-Kriegl^[36]、Kornfield^[37]等人提出的休眠核（dormant nuclei）以及 Pennings 等人^[38]提出的结构流动（cluster flow）等成核机理也在不同的体系中具有一定的适应性，这里不再进行一一阐述。

（3）流动场诱导结晶的热力学描述

根据 Turnbull-Fisher 经典成核理论，在一定过冷度下静态结晶，晶体成核的

驱动力来源于晶核与周围熔体之间的自由能差值，结晶的自由能位垒可以表示为： $\Delta G^* = \Delta H - T\Delta S$ ，其中 ΔH 、 T 和 ΔS 分别是结晶时的焓变、温度和熵变。在流动场诱导结晶过程中，流动场可以驱动高分子链产生取向或者拉伸，从而使高分子链拥有更低的构象熵，结晶的自由能位垒也就相应降低。Flory 等人据此提出了热力学熵减模型（EMR），很好解释了流动场加速结晶的现象。如图 1.12，分子链拉伸形变所引起的初始熔体熵减为 ΔS_f ，对自由能的贡献为 $T\Delta S_f$ ，不同体系 ΔS_f 的表达式有所不同。

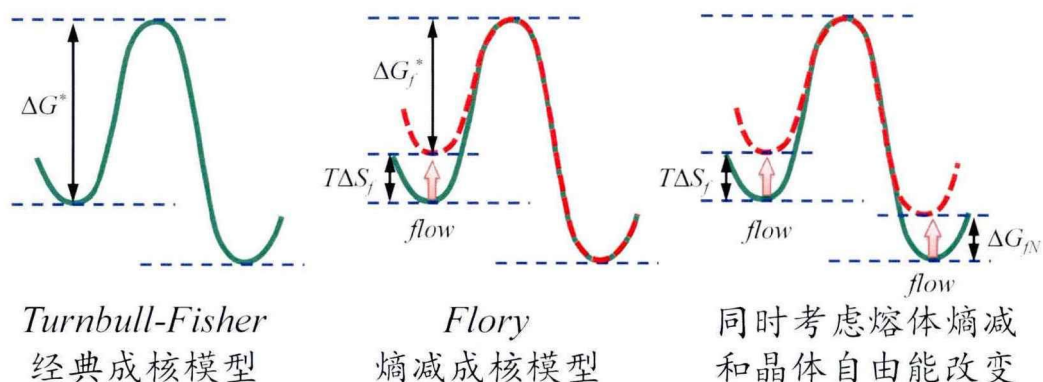


图 1.12 高分子结晶过程中描述自由能变化的图像。

前述提及，流动场除了改变结晶动力学外，还会诱导生成新的晶体形态甚至是新的晶型。由于晶型或晶体形态的改变，流动场作用下的晶体自由能相比于静态结晶也会发生改变。刘栋等人^[39]在进行交联聚乙烯熔体变温拉伸诱导结晶实验时，根据生成结构的特点将实验参数空间划分成四个区域：（I）正交相片晶、（II）正交相 shish、（III）六方相 shish 以及（IV）shish 前驱体。同时考虑流动场作用下熔体熵减（ $T\Delta S_f$ ）和晶体自由能（ ΔG_{IN} ）的变化，进一步发展了流动场诱导结晶的热力学唯象理论：

$$\frac{1}{T_c(\alpha_i)} = \frac{1}{T_c(1)} - \frac{vk \left(\alpha_i^2 + \frac{2}{\alpha_i} - 3 \right)}{2\Delta H \left(1 - \frac{4\sigma_e}{\Delta H l^*} \right)} \quad (1.6)$$

其中， $T_c(\alpha_i)$ 是伸长率为 α_i 时的结晶温度， $T_c(1)$ 是伸长率为 1 时的结晶温度， v 是拉伸网络的链密度， k 是玻尔兹曼常数， α_i （熔体伸长率）、 σ_e （端表面自由能）、 ΔH （晶体熔融焓变）、 l^* （临界核厚度）这四个参量与熔体以及不同类型晶体的自由能有关。该理论不仅涵盖了 Flory 的熵减模型（对结晶动力学的影响），而且能够解释从片晶到串晶等晶体形态转变的原因。

1.2.3 分子结构及外场参数对流动场诱导结晶的影响

一方面，实际的高分子薄膜产品本身就是多参数耦合作用下成型的，另一方面，流动场诱导结晶过程会受到许多实验参数的影响，例如流动强度、温度、材料的分子结构等。研究不同物理场耦合和解耦作用下的流动场诱导结晶行为，对于理解流动场诱导结晶机理十分重要。

(1) 流场参数

流动场可以改变高分子的链构象，使其从初始平衡态下的无规线团转变为取向排布的状态，从而促进取向晶核的形成并加速结晶。但是，这种提升和加速只有在流场超过一定强度时才会发生。从这个意义上来说，流动场强度的量化对于理解流动场诱导结晶至关重要。流动场可以通过几个参数来评估，例如应变、应变速率、流动时间、应力和机械功。应变、应变速率、流动时间和应力是流动场的固有特性，最后一个参数机械功不仅与流场强度有关，还与高分子的链结构有关。

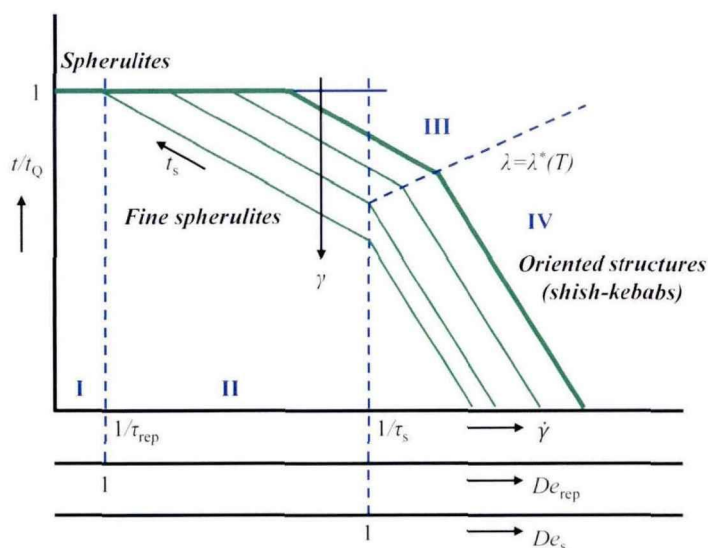


图 1.13 不同流场参数区间内的晶体形态和结晶动力学。[40]

为了阐明这几个参数的影响，Housmans 等人^[40]结合大量实验结果构建了如图 1.13 所示的流动场诱导结晶结构相图。在 I 区 ($De_s < 1$, $De_{rep} < 1$)，流场强度非常弱，即剪切速率特别小，流动场几乎无法对分子链进行拉伸或诱导分子链进行取向，高分子链保持卷曲状态。最终，结晶动力学与静态结晶条件下相同，获得的晶体形态为球晶。在 II 区 ($De_s < 1$ 但 $De_{rep} > 1$) 中，高分子整链开始发生取向，而局部链构象未被拉伸。此时，成核密度或结晶动力学增加 ($t/t_Q < 1$)，但一般情况下晶体形态仍然是球晶。在 III 区和 IV 区 ($De_s > 1$, $De_{rep} > 1$) 中，分子链开始被拉伸。结晶动力学增强 ($t/t_Q < 1$)，同时出现 shish 结构。形成 shish 结

构的先决条件或者说 III 区和 IV 区的分界线，取决于应变 $\lambda(T)$ 的温度依赖性，只有达到足够的应变才能产生 shish 结构。需要指出的是，这里的结构相图只有在短期剪切的情况下才比较适用。例如，在 II 区，长时间或持续的剪切可能会使得样品在剪切过程中产生晶核或晶体结构，这些结构会作为熔体中的物理交联点来改变熔体的流变特性，增加体系的松弛时间，从而放大对外场的响应，产生 Peters 等人^[41]所提出的自加速或自增强效应，就会发生 II 区向 III 区或 IV 区的转变。

相较于单独描述流场的参数，Janeschitz-Kriegl 等人^[42]提出了特征机械功的概念，其定义为 $w = \int_0^{t_{\text{flow}}} \eta[\dot{\epsilon}(t)] \dot{\epsilon}^2(t) dt$ ，其中 η 是与应变速率相关的粘度。机械功同时包含了应力和应变的影响，可以作为判定性参数来评估流场对结晶行为的影响。他们发现：点状前驱体的数量随着施加机械功的增大而增加，当机械功达到阈值时，会发生从点状前驱体到线状前驱体的突然转变。

(2) 过冷度

过冷度或者温度对于流动场诱导前驱体的形成以及结晶动力学(包括成核和晶体生长两个部分)均产生十分显著的影响。一般来说，在低过冷度下，实验温度决定了流动场诱导前驱体的结构本质。当熔体温度在名义熔点附近或略低于名义熔点时，前驱体为晶体结构；当略高于名义熔点但仍低于平衡熔点时，前驱体处于非晶态；当温度显著高于平衡熔点时，一般只有无定形熔体存在。不过，不同体系也会有一些差别和特殊性。对于 142 °C 的聚乙烯熔体，其温度接近但高于平衡熔点 (141.2 °C)，Keum^[43]在该温度下的 LMW (低分子量) 和 HMW (高分子量) 的聚乙烯共混物中观察到了含有有限结晶度的流动场诱导前驱体。

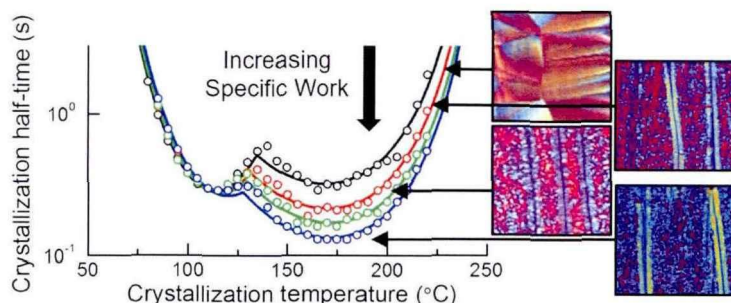


图 1.14 施加不同特征机械功时，PA66 样品半结晶时间随温度的变化曲线及相应的晶体形貌。^[44]

当过冷度或者冷却速率显著增加时，在一些体系中则出现了更加有趣的现象。如图 1.14, Rhoades 等人^[44]结合快速扫描量热技术 (Flash DSC) 研究了 85~240 °C 宽温域范围内聚酰胺 66 (PA66) 在经历一定剪切场后对后续结晶行为的影响。高温条件下，异相成核占主导地位，结晶速率随着流场的增加而增加。而在低温

条件下结晶时,由均相成核驱动的结晶则不受先前剪切过程的影响,不过剪切样品相比于未剪切样品可以在更低的温度通过非均相成核的途径进行结晶。这表明,在过冷度或者冷却速率足够大的情况下,由温度主导的结晶行为对流动场的作用产生了一定程度的“抑制”。高分子材料在实际加工过程中除了经历着非常复杂的流动场外,通常也伴随着 10~1000 °C/s 的快速降温过程,温度梯度和流动场对高分子成核和晶体生成的影响也始终相互耦合、彼此竞争,研究两者在不同耦合条件下的结晶行为也正是半晶高分子加工领域的热点和难点之一。

(3) 分子链结构

大多数半结晶高分子具有非常宽的分子量分布(即多分散性)。短链和长链对外加流场的响应不同,这也就使得不同分子链结构对流动场诱导结晶行为的影响变得复杂。从流变学的角度来看,外加流场是否可以使分子链变形以及变形的程度取决于分子弛豫和流场强度之间的竞争。分子链结构对这种竞争的作用体现在其松弛时间上的变化,如图 1.13,可以通过 Weissenberg 数(Deborah 数)来进行量化,这里不再进行重复阐述。

在给定的流场条件下,由于长链具有更长的松弛时间,长链比短链更容易取向或拉伸。为了评估分子量和多分散性对流动场诱导结晶形成的影响,通常使用由长链和短链组成的双峰混合物作为模型体系进行研究。Kornfield 等人^[45]研究了剪切场中长链结构在 *i*PP 双峰共混物中的作用。他们发现长链优先参与棒状前驱体的形成,平均分子链长 4.7 倍以上的长链结构可以更加有效的促进棒状前驱体的形成,长链之间的相互重叠可以大大增强棒状前驱体的形成。除了长链结构,不同的支链结构和支链含量也会对结晶过程产生显著影响,在乙烯共聚物体系中,共聚单体的类型如 α -烯烃、极性单体等也会对其结晶过程产生影响,不同支链长度和体积除了在整链尺度上影响松弛时间外,还可能在片晶或晶胞尺度上对分子链有序排布到晶体的过程产生影响,如在晶体中产生缺陷,在晶体和无定形区界面上产生中间相。

1.3 半晶高分子形变及相变机理研究进展

高分子材料在流动场、温度场等复杂外场的作用下由熔体转变为晶体之后,在后拉伸加工以及服役过程中还会经历晶体结构的破坏与重构过程。半晶高分子的基本结构通常认为由折叠链片晶所构成的晶区以及由尾链(tail chain)、连接链(tie chain)、环链(loop chain)等分子链构成的无定形区组成,晶区及无定形区的形变与相变行为直接决定了半晶高分子材料的拉伸加工和服役性能。

1.3.1 拉伸过程中的形变与相变

经过数十年的研究和发展，晶体滑移、孪晶、马氏体相变以及应力诱导的熔融重结晶等机理被提出用来描述晶区结构的破坏与重构过程，片晶间剪切、分离、旋转等形变方式用来理解拉伸过程中无定形区的运动过程，不同的机理和模型所适用的材料体系、结构尺度都有所不同，同时也还都受到温度、湿度、应力、应变速率、压力等外场条件的影响。^[46]

(1) 晶体滑移

Keller 等人^[47]在研究聚乙烯等半晶高分子材料时率先观察并提出了晶体滑移模型，晶体滑移的具体实验证据包括通过宽角 X 射线散射技术计算垂直于某一晶面出现了晶粒尺寸细化，在 2D SAXS 图上观察到四点散射信号以及片晶长周期演化与片晶分离之间的差异性等。Bowden 等人^[48,49]通过一系列的实验研究，系统性阐述和发展了高分子晶体滑移理论。晶体中高分子链折叠或排列不完善所构成的缺陷部分形成位错，位错进行成核、扩展从而形成了晶体滑移，包括沿链轴方向的滑移、细滑移、粗滑移、横向滑移等。^[8]细滑移和粗滑移是关注最多的两种滑移形式，如图 1.15 所示，细滑移的主要特征在于片晶中折叠链的链方向上均匀存在着许多位错，从而使得分子链链轴方向不再垂直于片晶的端表面，而是形成一定的角度。发生粗滑移时，片晶内的晶粒之间发生剪切错位，分子链仍垂直于片晶的端平面。

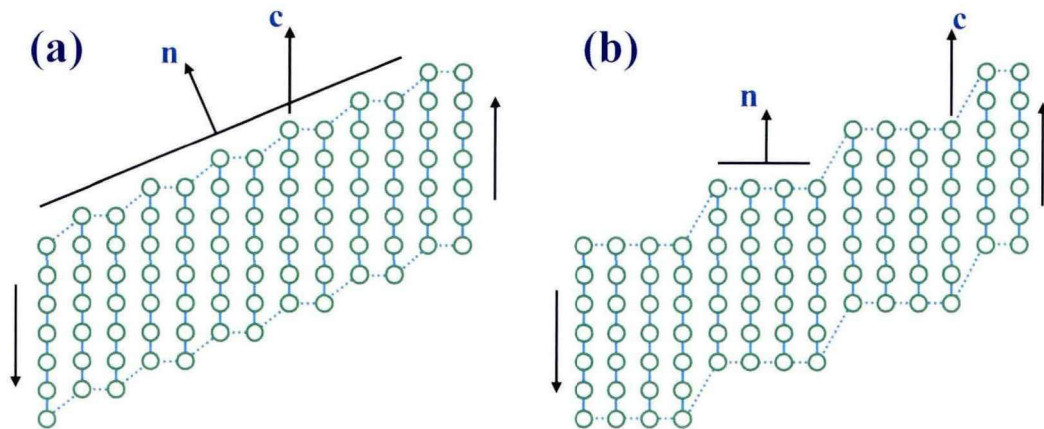


图 1.15 两种晶体滑移形式的示意图：(a) 细滑移，(b) 粗滑移。

(2) 马氏体相变

马氏体相变的概念是从金属材料研究中借鉴来的，聚乙烯晶体在应力作用下发生从正交相晶体向单斜相晶体转变的过程，被称之为马氏体相变。Bevis 和 Crellin^[50]提出了聚乙烯发生马氏体相变时可能存在的四种模式，对于不同的研究

体系和临界剪切应变可能会诱导不同相变模式的发生。Kihō^[51]在研究聚乙烯单晶形变时发现,当外加应力被卸载时,单斜相晶体的含量则会减少甚至消失,且当温度高于 110 °C 时,单斜相变得更加不稳定,不再在拉伸过程中出现。

(3) 熔融重结晶

多数半晶高分子塑性形变过程中会发生从折叠链片晶向伸直链晶体转变的过程,这一过程需要大量分子链发生重排,且拉伸过程中新生成晶体的长周期只与拉伸温度有关。因此,除了晶体滑移机理外,拉伸过程中应力诱导的熔融重结晶理论也受到了众多研究者的支持。熔融重结晶理论认为,在应力和温度的耦合作用下,体系的局部区域会发生晶体的熔融,熔融后的分子链在应力的作用下迅速生成高取向的晶体结构。陈晓伟等人^[52]利用熔融重结晶理论很好的解释了聚乙烯-增塑剂薄膜在拉伸过程中出现的不同 SAXS 散射信号,并通过热力学分析提出,弹性能是熔融重结晶过程中晶体向无定形转变的相变驱动力。

(4) 无定形结构转变

无定形区域是半晶高分子的重要组成部分,但目前大多数表征技术都难以直接追踪拉伸过程中无定形结构的变化。一般可以通过片晶或片晶簇的形变行为来推测无定形区的变化,在拉伸过程中无定形区可能发生片晶间剪切(或滑移)、分离以及片晶簇旋转等行为。^[53]

(5) 温度对形变及相变行为的影响

在薄膜后拉伸加工和服役过程中,通常会面临体系的温度升高或降低,不同的外场温度将直接改变高分子链的活动能力,使得高分子薄膜表现出不同的松弛动力学行为,从而改变其形变与相变过程。^[54]在不同的松弛温度区间进行拉伸,可能会存在不同的形变与相变机理。林元菲等人^[55]系统地研究了高取向 *i*PP 薄膜在不同温度和拉伸外场下的形变机制。当拉伸温度低于 α 松弛温度时,晶体内聚力能够抵抗晶体滑移的发生,此时主要发生片晶间无定形区域的微相分离以及片晶簇微屈曲失稳等过程。当拉伸温度介于 α 松弛温度和熔融起始温度之间时,分子链的活动能力增强,晶区的 α 松弛被激活,拉伸过程会发生晶体滑移、熔融重结晶甚至拉伸成孔等。当拉伸温度介于熔融起始温度和熔点之间时,晶体内聚力急剧减弱,体系中应力分布更加均匀,发生大规模的应力诱导的晶体熔融,新的纤维晶在应力和温度的共同作用下生成。

1.3.2 聚乙烯及其共聚物的多相态结构

(1) 聚乙烯及其共聚物

1933 年,英国帝国化学工业公司(ICI)的 Eric Fawcett 和 Reginald Gibson 在进行乙烯和苯甲醛的反应时发现容器中的压强突然下降,他们打开反应器后观

察到了一种白色蜡状固体,这种固体后来被证明是聚乙烯。^[56]随后,通过ICI公司的不断研究,于1939年实现了聚乙烯树脂的工业化制备。这种聚乙烯现在被称为低密度聚乙烯(LDPE),其熔点约为115℃,密度约0.91 g/cm³。1940年代,美国菲利普斯石油公司(Phillips)的Bailey和Reid发现,乙烯可以在某些氧化镍-二氧化硅-氧化铝催化剂上聚合成液态聚合物。随后,Hogan和Banks在这项工作的基础上,使用氧化铬-二氧化硅-氧化铝催化剂将乙烯聚合成固体聚合物。Phillips公司于1956年开始商业化生产这种聚乙烯,Jones和Boeke在1956年的研究中描述了这种新的聚乙烯,其熔点约为135℃,密度为0.96 g/cm³。1953年,Ziegler等人使用三乙基铝和锆络合物催化剂成功制备了大量聚乙烯。后来,他们又在玻璃反应器中用三乙基铝和钛络合物进行了聚乙烯的制备。他们发现这种新的聚乙烯表现出许多优于ICI公司工艺所生产聚乙烯的特性,其熔点升高了约25℃,产品的刚度和强度也有所增加。至此,为了区别于ICI公司生产的聚乙烯,使用Ziegler和Phillips公司所发明的催化剂制备的聚乙烯被称为高密度聚乙烯(HDPE)。

除了乙烯的均聚外,在聚合过程中引入 α 烯烃共聚单体,可以进一步提升和拓展聚乙烯的性能。1957年,杜邦的研究人员在专利中公开了乙烯与不同含量的1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯和高级 α -聚烯烃的聚合。1958年,Phillips公司开始商业化生产乙烯-丁烯共聚物,1968年开始生产密度为0.92 g/cm³的乙烯-己烯共聚物,这些新聚合物被命名为线性低密度聚乙烯(LLDPE)。1991年,埃克森化学公司首次商业化生产了茂金属聚乙烯(mLLDPE)。相比于Ziegler-Natta催化剂,具有单活性中心的茂金属催化剂能够合成分布窄、共聚单体分布更加均匀的乙烯- α 烯烃共聚物,1993年,陶氏化学使用“限定几何形状”催化剂体系生产出乙烯- α 烯烃共聚物,随后巴斯夫、三井化学等企业也纷纷进军茂金属LLDPE行业。通过近百年的发展,种类丰富的聚乙烯树脂已经成为包装、消费品、电子、运输、电力传输、能源存储等行业的必备材料。

尽管聚乙烯或乙烯- α 烯烃共聚物拥有许多优异的性能,如力学性能、加工性能等,但由于缺少极性基团限制了其产品的使用范围。因此,通过合理的分子设计,将极性单体引入到乙烯共聚物分子链中,不但可以保持聚乙烯本身部分优异特性,还可以进一步提升其光学性能、表面性能、韧性、相容性、反应性等。常见的与乙烯共聚的极性单体包括:醋酸乙烯、丙烯酸及丙烯酸酯、甲基丙烯酸等。其中,乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)因其综合性能十分优异,是目前产量和使用量最大的乙烯-极性单体共聚物,也是重要的挤出吹膜原料之一。

(2) 聚乙烯及其共聚物的不同晶相结构

早在1939年,Bunn等人^[57,58]就研究了当时刚出现的LDPE的晶体结构,其

由锯齿形的分子链构成,晶胞结构为正交相结构,其晶格参数为: $a=7.42 \text{ \AA}$, $b=4.93 \text{ \AA}$, $c=2.54 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 。1952 年, Pierce 等人^[59]在进行 LDPE 薄膜拉伸时观察到了一种新的晶体结构,其存在两条强的结晶衍射线, d 值分别为 4.23 \AA 和 4.55 \AA 。随后,越来越多的研究者观察到了这种不同于正交相的晶体结构。Tanaka 和 Seto 等人^[60]确定了这种新的晶体结构为单斜相晶体,其晶格参数为: $a=8.09 \text{ \AA}$, $b=4.79 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=108^\circ$, 通常在应力的作用(拉伸或压缩)下会发生从正交相晶体向单斜相晶体的转变,即前面介绍的马氏体相变。

除了应力诱导生成的单斜相外,在适当的温度和压力下还观察到了聚乙烯六方相。1974 年, Bassett 等人^[61]在高压条件下发现了聚乙烯的六方相晶体结构,并认为六方相中的分子链失去了全反式构象,六方相晶体可能不是完全有序的晶体结构。Yamamoto 等人^[62]利用 X 射线在高达 11 kMPa 的压力和高达 300°C 的温度下研究聚乙烯结构,进一步证实了 Bassett 的推论。2D WAXS 图中在赤道方向观察到的三个衍射峰,对应于六方相晶格的(100)、(110)和(200)晶面。由于这三条衍射峰的线宽差别不大,说明垂直于链轴的二维晶格相当有序,因此他们判定聚乙烯六方相结构不是向列型液晶,而是一种晶体结构。然而,在非赤道线上没有明显的布拉格衍射峰,相反,观察到了明显的漫散射,这表明沿链轴方向上的分子构象无序。

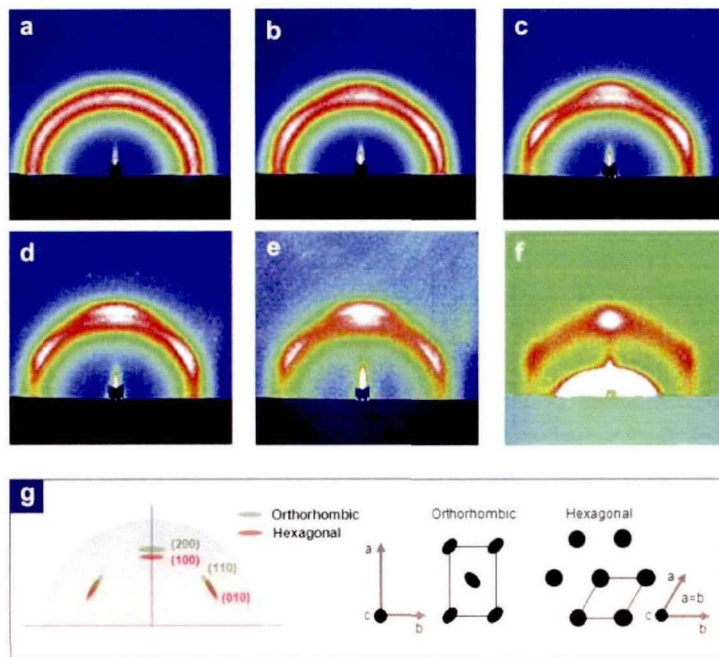


图 1.16 不同厚度的 EVA 薄膜等温结晶后的 2D GIXRD 图, (a) 200 nm, (b) 110 nm, (c) 50 nm, (d) 25 nm, (e) 10 nm, (f) 5 nm, 入射角为 0.16° ; (g) 衍射信号和晶胞结构示意图。^[63]

对于高分子晶体,当分子链上有较大的化学结构缺陷时,将被排除到晶体之

外，只有较小的结构缺陷且具有相似的化学结构时，才能排布到晶体中。因此，共聚单体的引入会对聚乙烯的结晶行为产生影响。对于乙烯- α 烯烃共聚物，一般而言，当短支链为甲基时，缺陷可容纳在聚乙烯正交相晶格中。当甲基含量达到约 18% 时，分子链逐渐失去结晶能力。^[64]如果分子主链上的短支链变为丁基、己基甚至更长的支链时，将会被排除在晶格之外。含有短支链结构的聚乙烯通常会出晶格膨胀，这种晶格膨胀可归因于三个因素：短支链缺陷在折叠链片晶的表面进行累积、片晶厚度降低以及结构缺陷被包含在晶格中。^[64]当支链浓度或共聚单体的缺陷进一步增加，将增加分子链的构象无序，促进低有序程度的六方相结构或者假六方结构的生成。Androsch 等人^[65]在常温拉伸乙烯- α 烯烃共聚物的过程中发现有六方相结构的形成。如图 1.16 所示，Wang-Cheol Zin 等人^[63]在硅基底上进行 EVA 的等温结晶实验时，观察到：常温常压条件下，在 EVA 和基底的界面上生成了六方相晶体，说明醋酸乙烯共聚单体的引入有助于六方相的生成。

(3) 聚乙烯及其共聚物的拉伸形变过程

聚乙烯及其共聚物的拉伸形变过程是一个非常复杂的多尺度结构破坏与重构的过程，其涉及上述提到晶区、非晶区的形变以及各种晶相结构的转变。一般来说，在聚乙烯的初始形变阶段，非晶区组分会首先发生片晶间的剪切和片晶簇的旋转等过程。不可逆的塑性形变主要发生在晶区，通常会发生晶体剪切滑移、孪晶和马氏体相变等过程，从而导致由正交相晶体向单斜相晶体的转变。此外，对于结晶度较高的聚乙烯体系，在塑性变形过程中也会发生拉伸成孔等现象。

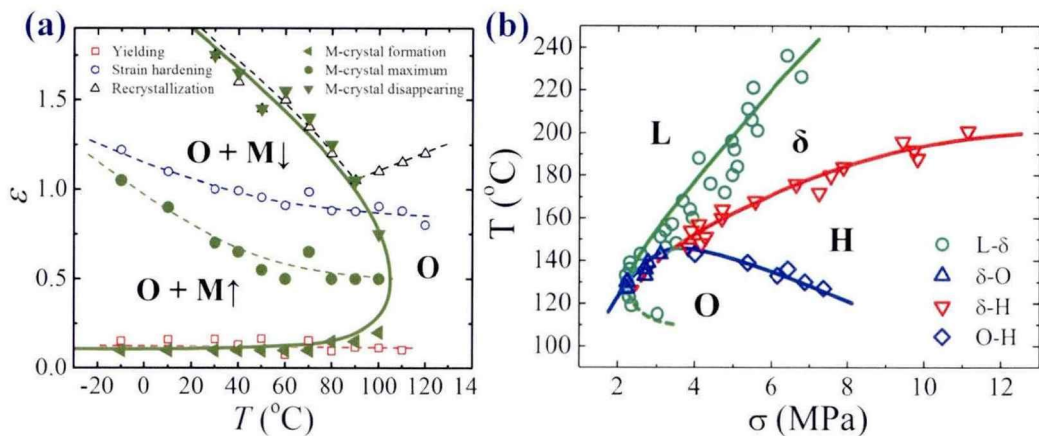


图 1.17 高密度聚乙烯在 (a) 应变-温度二维空间内的非平衡结构相图；(b) 温度-应力二维空间内的流动场诱导结晶相图。^[66, 67]

王震等人^[67]采用自制的双辊拉伸流变仪研究了预取向 HDPE 薄膜-10~130 $^{\circ}\text{C}$ 范围内单轴拉伸过程中的结构演化机理。根据在线 WAXS 结果，他们构建了在温度-应变二维空间内 HDPE 的结构演化相图。如图 1.17a 所示，在温度低于 110 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下观察到了拉伸诱导正交相晶体向单斜相晶体转变的过程，且转变的起始

点与薄膜拉伸屈服点有较好的对应关系，而当温度高于 110 °C 时，拉伸过程中不再有单斜相晶体的生成，而是在应变硬化后直接发生拉伸诱导的熔融重结晶现象。此外，通过分析拉伸过程中正交相晶体的晶格常数的变化发现：在进入应变硬化区后，会持续发生 a 值的增大和 b 值的减小，他们认为在此处发生了拉伸诱导构象无序化，部分反式 (trans) 构象转变成旁氏 (gauche) 构象，如果样品不断裂或者在更高应力/温度条件下应该可以观察到正交相向六方相转变的过程。在他们的另外一项工作中，证实了这一推论。^[66]如图 1.17b 所示，在其构建的 HDPE 薄膜的温度-应力二维空间相图内，在 148 °C、3.3 MPa 的临界点就可以发生从正交相向六方相转变的过程。可以看出，这一临界应力远低于采用加压方式获得聚乙烯六方相晶体的临界压力（约 300 MPa），考虑到高分子的长链特性，拉伸外场可以更加有效的诱导亚稳结构的生成。

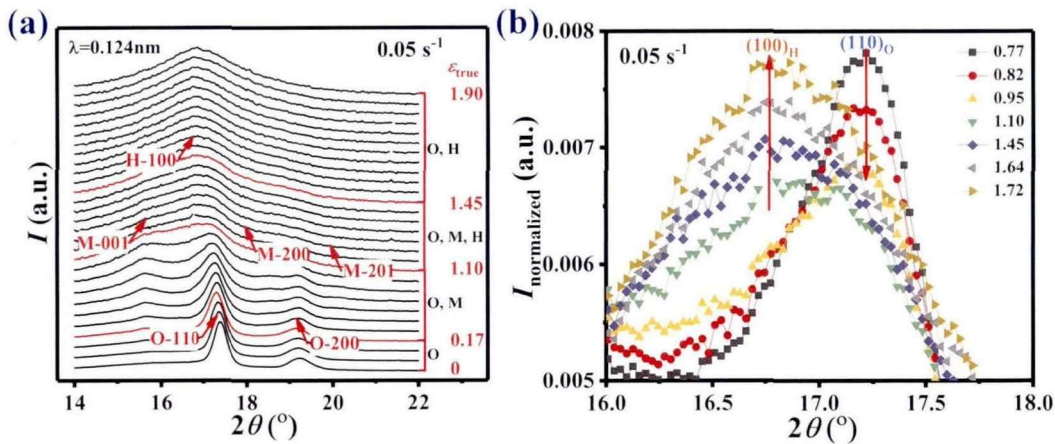


图 1.18 (a) LLDPE 薄膜拉伸过程中的一维 WAXS 积分曲线；(b) 六方相晶体生成时积分曲线的放大展示。^[68]

在近期一项 LLDPE 薄膜拉伸的研究工作中，冯盛尧等人^[68]在 0.005~250 s⁻¹ 的应变速率范围内单轴拉伸乙烯-己烯共聚物薄膜。如图 1.18 所示，在拉伸的后期，正交相 (110) 晶面的强度逐渐下降，而六方相 (100) 晶面的逐渐增加，说明有六方相晶体的生成。她们认为分子链中己烯共聚单体的引入，以及拉伸后期高应力所诱导的熔融重结晶导致了六方相晶体的生成。此外，单斜相晶体出现在屈服点附近，而六方相晶体则对应着拉伸曲线中应变硬化现象的出现。

1.4 高分子吹膜加工研究进展

吹膜加工工艺（又称管式吹膜法、管膜法）是一种十分重要的高分子薄膜成型技术，早在上世纪 30 年代末，世界上第一条商业化吹膜生产线就已经在美国出现。作为一种可以高效、低成本进行双轴取向高分子薄膜成型的技术，高分子

吹膜产品不仅被广泛应用于农膜（PE；EVA；聚己二酸/对苯二甲酸丁二醇酯，PBAT）、包装薄膜（PE；聚丙烯，PP）等人民日常生活，而且关系到电子产品阻隔封装（乙烯-乙烯醇共聚物，EVOH；聚酰胺，PA）、高频通信天线基材（液晶高分子，LCP）等国家高新技术的发展。因此，探明高分子吹膜中加工-结构-性能的相互关系对于工业上优化现有吹膜配方和工艺、开发吹膜新产品至关重要。

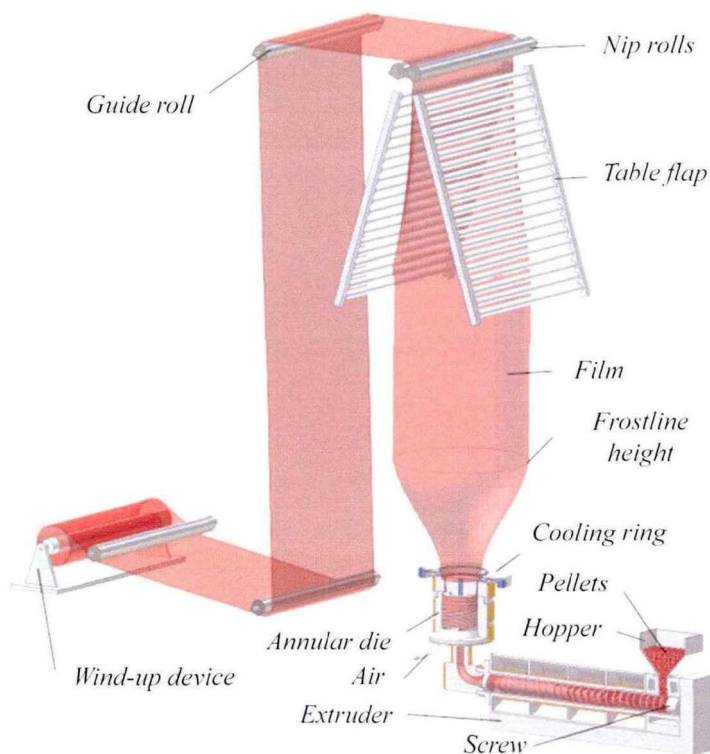


图 1.19 单层吹膜加工过程的示意图。[69]

如图 1.19，是单层吹膜加工过程的示意图。高分子粒料经料斗被加入到挤出机内，树脂在挤出机内被输送、压缩和熔融塑化，到达挤出机末端后，塑化均匀后的熔体进入吹膜模头，经模头末端的口模挤出成环形型胚，型胚经内部气压横向吹胀形成连续的圆筒状薄膜（膜泡），薄膜在模头正上方牵引辊的作用下沿垂直方向进行移动，经人字板折叠成双层薄膜进入牵引辊，最终沿着一系列导辊缠绕在收卷装置上。其中，膜泡在从口模到霜线上方一定高度的范围内逐渐发生从熔融状态到结晶态的转变，这一过程除了有横向吹胀和纵向牵引外，还有内部吹胀的气体和外部冷却风环中的冷却风帮助薄膜进行冷却固化。由此可知，吹膜加工过程十分复杂，涉及熔体拉伸非线性流变、流动场诱导结晶等多个科学问题，为薄膜加工中构效关系的研究带来挑战。

1.4.1 高分子吹膜工艺参数

吹膜加工过程中有三个十分重要的工艺参数：吹胀比、牵引比和霜线高度，这三个工艺参数分别对应着横向吹胀、纵向牵引和冷却固化三个工艺过程，同时也相互耦合影响着吹膜过程中的拉伸流动场和温度场，精确调控这三个工艺参数是实现薄膜稳定加工的关键。

吹胀比 (blow-up ratio, BUR) 定义为膜泡吹胀之后的半径 R (或直径) 与环形口模的半径 r (或直径) 之比：

$$\text{BUR} = \frac{R}{r} \quad (1.7)$$

一台吹膜机，其口模的半径一般为固定值。在加工过程中，通过控制膜泡内部的进气量 (气压) 来调整膜泡吹胀的大小，进而调控加工的吹胀比。对于大多数材料，吹胀比一般在 1.5~4.5 之间。

牵引比 (take-up ratio, TUR) 定义为牵引辊对膜泡的牵引速度 v_t 与熔体从口模中的挤出速度 v_e 之比：

$$\text{TUR} = \frac{v_t}{v_e} \quad (1.8)$$

在加工过程中，通过控制挤出机的主机转速和牵引辊的转速来调控牵引比的大小。其中，主机转速的调控还与物料在挤出机中的塑化效果有关，收卷辊的转速需要与牵引辊的转速相匹配。

霜线高度 (frost-line height, FLH) 又称冷冻线高度、结晶线高度以及露点高度等。不同研究者和生产者的定义有所不同，其中通过膜泡直径的变化来进行定义，对于不同材料和研究体系来说会更加便捷和明确。本论文中，霜线定义为膜泡直径不再发生变化的位置，霜线高度定义为从口模出口所在平面到霜线所在平面的垂直距离。在加工过程中，可以通过控制冷却风环的风速、温度、牵引比等来调控霜线的高度，霜线高度越低说明膜泡的冷却效果越好，不同材料的霜线高度的控制范围差别巨大。此外，霜线位置的波动性也是判断膜泡稳定性的重要标准之一。

除了上述三个参数外，吹膜加工过程中挤出机加工温度、口模挤出温度、口模间隙、风环结构、气氛温度等也是比较重要的工艺参数，这里不再进行一一阐述。

1.4.2 吹膜加工中结构-性能关系

(1) 膜泡稳定性

吹膜加工中,稳定的膜泡不仅是工艺连续运行的基本条件,也是生产合格薄膜产品的必要保障。膜泡稳定运行的工艺区间决定了薄膜生产速度,并且由于加工工艺与薄膜宏观性能相互关联,工艺区间的选择也直接限制了薄膜宏观性能的可调控范围。因此,和其他具有自由表面流动的高分子加工工艺(纤维纺丝、挤出流延)一样,吹膜加工过程中出现的不稳定是进行基础研究和生产所面临的首要问题。Butler 等人^[69,70]描述了吹膜加工中七种不稳定性类型:拉伸共振(膜泡直径进行周期性振荡)、螺旋不稳定性(膜泡进行螺旋运动)、霜线高度振荡(霜线位置发生波动)、膜泡下垂、膜泡撕裂、膜泡颤动和膜泡鼓泡。

拉伸共振主要出现在熔体拉伸流变不存在应变硬化的线性高分子材料中,一般发生在工艺区间的高应变率区域。螺旋不稳定性经常出现在吹膜的启动阶段,此时膜泡表面的气流不稳定;当冷却风环安装不当或结构存在问题时也会产生螺旋不稳定性,这时就需要对风环的位置和结构进行调整。当发生霜线高度振荡时,膜泡内部气压和膜泡温度会发生剧烈变化,而膜泡形状有时却看起来却是相对稳定的。处于熔体状态的膜泡如果直接接触到风环会出现膜泡下垂的不稳定,此时冷却风对膜泡的作用力大于熔体的拉伸强度,膜泡的直径会在冷却风的作用下变大。如果是纵向牵引的作用力大于熔体的拉伸强度,膜泡就会发生撕裂甚至断裂,这种不稳定可以通过添加含有大量长支链的高分子量聚合物来降低。膜泡颤动是由膜泡周围冷却气体的高速运动造成,这种不稳定最易发生在口模至霜线这一段,此时膜泡处于熔体状态。膜泡鼓泡通常是由于膜泡型胚周向的某一块区域出现了缺陷,如某一位置型胚厚度薄于其他位置、温度高于其他位置,这种缺陷主要与口模、风环结构的均匀性有关。这七种不稳定状态中,前三种得到了最广泛的关注。

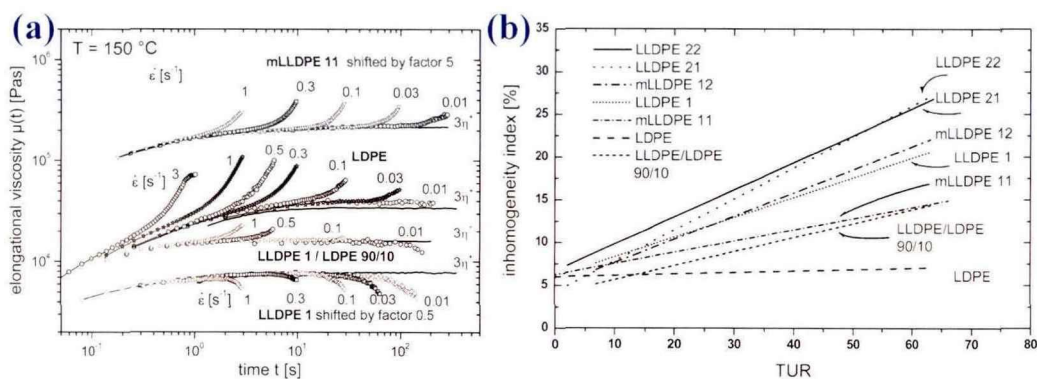


图 1.20 (a) 不同聚乙烯在不同恒定应变速率下的拉伸流变曲线; (b) 不同聚乙烯加工非均匀性的比较。^[71]

Minoshima 等人^[72]研究了各种 LDPE、LLDPE 和 HDPE 树脂的拉伸流变特性和吹膜加工稳定性。他们发现 LDPE 是吹膜过程中最稳定的树脂，而 HDPE 和 LLDPE 的加工稳定性则相对较差，并将 LDPE 这种加工稳定性与其独特的应变硬化行为联系起来。如图 1.20，H. Munstedt 等人^[71]提出通过增加分子量、引入长支链或高分子量组分可以促进在拉伸流变曲线中出现应变硬化，发生应变硬化行为除了可以提高吹膜稳定性外，对薄膜厚度均匀性的提高也有积极影响。

(2) 薄膜微观结构

聚乙烯及其共聚物是吹膜加工最重要，也是目前用量最大的基础树脂。因此对于吹膜加工的研究，也主要集中于聚乙烯及其共聚物挤出吹膜。为了描述吹膜加工得到的聚乙烯薄膜的取向和晶体相态结构，两种不同的结构模型被提出：排核结构 (row-nucleated structure)^[73]和 a 轴结构 (a -axis structure)^[74]。其中，经过数十年的研究和不断修正，Keller 和 Machin 提出的排核结构模型已被广泛地应用于理解聚乙烯薄膜的取向晶体结构。^[75]该模型提出，在适当的流场条件下，具有长松弛时间的分子链会首先沿流动场方向进行高度取向，从而形成初始纤维状晶核，这些初始晶核将作为进一步结晶的成核位点诱导薄膜中大量晶体的生成。这一过程与聚乙烯熔体所经历的流场强度有关，据此，吹膜过程中两种不同的应力：低应力 (low-stress) 和高应力 (high-stress) 被提出。^[73]

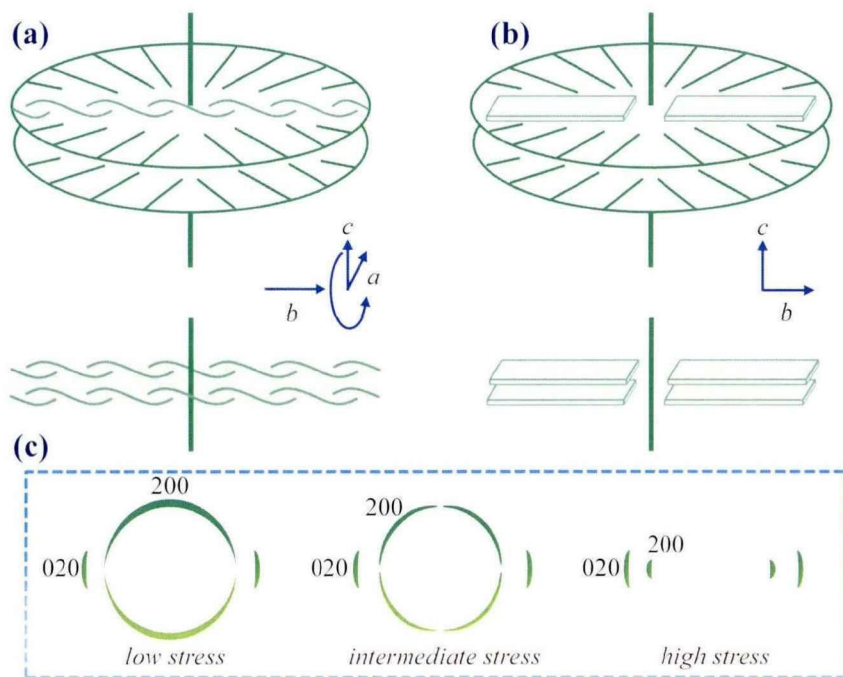


图 1.21 不同应力下晶体形貌示意图：(a) 在低应力条件下产生的 Keller/Machin I 形态；(b) 在高应力条件下形成的 Keller/Machin II 形态；(c) 不同应力下生成的晶体的 X 射线衍射图案的示意图。^[32]

如图 1.21a 所示,在低应力条件下,片晶像扭曲的丝带一样沿横向向外生长,其生长方向平行于晶胞的 b 轴, a 轴优先沿牵引方向 (MD) 取向,得到的晶体结构被称为 Keller/Machin I 结构。在高应力条件下,沿纤维轴径向生长的片晶不再发生扭曲,直接向外延伸生长,片晶内规则折叠的分子链 (c 轴) 沿 MD 取向,得到的晶体结构被称为 Keller/Machin II 结构,类似于前面提到的 shish-kebab 结构。当应力介于两者之间时,即在中等应力 (intermediate-stress) 条件下,片晶将发生不完全的扭曲。由于不同应力条件下得到的结晶结构不同,在进行宽角 X 射线表征时,也会出现不同的散射花样,图 1.21c 中给出了对应条件的二维散射花样示意图,通过 (200) 晶面的形状可以对晶体结构进行归属。

一般来说,对于 LDPE、LLDPE、mLLDPE 的吹膜加工, Keller/Machin I 结构是最常见的形态。^[75] 在一些 HDPE 的加工过程中,则会产生 Keller/Machin II 结构。Sue 等人^[76] 在进行 HDPE 的吹膜实验时发现,通过调控膜泡细颈的长度可以获得双晶体结构 (dual crystalline texture),即生成相互垂直生长的排核结构,这种结构的形成可以改善 HDPE 薄膜的抗冲击性能和抗撕裂性能。

(3) 薄膜力学和光学性能

关于 LDPE、LLDPE、HDPE 等材料吹膜加工中微观结构与力学性能的相互关系, Ajji 团队^[75, 77, 78] 利用扫描电子显微镜、傅里叶红外等技术进行了一系列研究。LDPE 薄膜中观察到了具有扭曲片晶的排核结构,降低牵引比可以显著降低片晶的有序程度。HDPE 在中等牵引比时形成了具有非扭曲片晶结构的排核结构,其中 a 轴沿膜泡牵引方向取向, c 轴沿薄膜厚度方向取向。在所有加工条件 (包括高牵引比时) 下, LLDPE 薄膜都观察到了球晶结构和横穿晶,改变牵引比可以改变横穿晶的含量。

根据观察到的相形态和晶体的取向方向,如图 1.22 所示, Ajji 等人绘制了不同类型聚乙烯吹膜后的结晶形态示意图。HDPE 和 LDPE 薄膜中都是排核结构, MD 的拉伸强度均高于 TD。但是两者纤维核周围侧向生长的片晶结构却有所不同, LDPE 薄膜中扭曲的片晶相互重叠形成“互锁”结构,增强了 LDPE 薄膜 MD 方向的抗撕裂性能;而 HDPE 薄膜中片晶相对分离导致 MD 和 TD 方向的抗撕裂性能差别巨大 ($TD \gg MD$)。LLDPE 薄膜中球晶结构的存在导致其两个方向的力学性能相对均衡。进一步的, Ajji 等人^[75] 认为 a 轴沿着膜泡牵引方向进行取向并不一定意味着排核结构和扭转片晶,也有可能是生成了类似 LLDPE 薄膜中的球晶结构,甚至是拥有非扭转片晶的排核结构,其主要依赖于 b 轴取向的程度和 c 轴的位置。

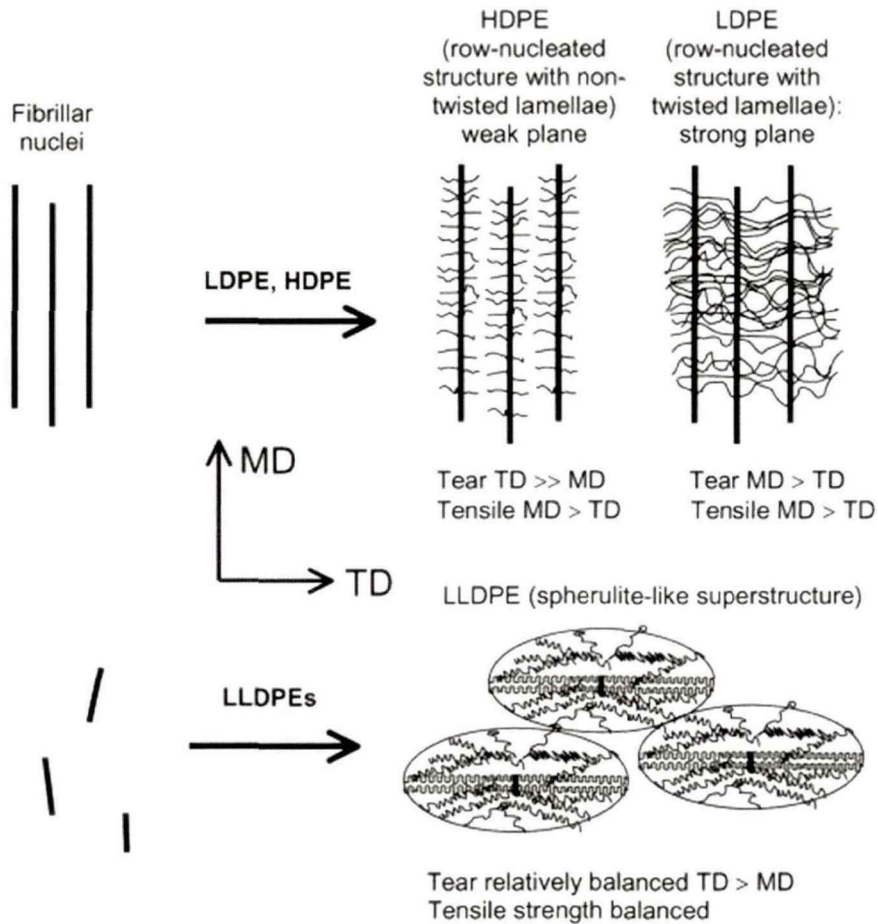


图 1.22 LDPE、LLDPE 和 HDPE 薄膜的晶体形态及结构-抗撕裂性关系示意图。[75]

在实际使用过程中，HDPE 吹膜产品主要应用在内衬袋、重包装袋、土工膜等领域，对光学性能的关注度较低。而 LDPE、LLDPE 以及乙烯- α 烯烃共聚物的吹膜产品则主要在棚膜、包装膜等领域使用，光学性能是薄膜另一项十分重要的性能指标，具体包括透光率、雾度以及光泽度等。其中，雾度是最为重要的指标之一。薄膜的雾度定义为：透过试样而偏离入射光方向的散射光通量与透射光通量之比（一般将偏离入射光方向 2.5° 以上的散射光通量用于计算雾度）。^[79]从理论的角度分析，光散射的程度与散射单元的大小有关，当薄膜的本体或表面的结构尺寸达到可见光的波长范围内时，就会发生相当大的漫反射、折射和散射，从而导致薄膜呈现出高雾度的特点。Huck 和 Clegg^[79]将聚乙烯薄膜的雾度分为本体雾度和表面雾度两个部分，其中表面雾度是决定薄膜雾度的关键部分，其来源于粗糙的薄膜表面所引起的光散射。

在聚乙烯及其共聚物挤出吹膜中，影响表面粗糙度的原因主要包括：熔体挤出流动所产生的不规则性和薄膜表面或表面附近的晶体结构。前者与熔体的塑化效果、流变特性以及加工参数的控制有关，除了加工设备和工艺控制不准确等外

部因素外,通过调控熔体的粘弹性可以改变薄膜的雾度。^[80,81]后者则与吹膜加工中结晶行为有关,晶体相形态、尺寸大小等都会影响薄膜的雾度。王笃金等人^[82]研究了三种 LDPE 吹膜之后的光学性能,他们认为:对于 LDPE 吹膜加工,挤出过程产生的不稳定流动是决定薄膜雾度的主要原因。由于 LDPE 熔体的缓慢松弛和高熔体弹性,无法通过拉伸平滑效应缓解局部熔体破裂和挤出不稳定性,从而造成薄膜表面的不规则性。提高 LDPE 的分子量、分子量分布和长支链密度会进一步增加薄膜表面粗糙度和雾度。对于 LLDPE 等薄膜,由于常在其表面观察到球晶等大尺寸结构,外场诱导生成的晶体结构是决定薄膜雾度的主要原因。通过共聚或增加短支链,以及在高分子链中引入更多的不规则性,可以减少结晶引起的雾度。对于一些需要通过提高雾度产生“哑光”效果的包装薄膜,也可以在原料中加入与本体不相容或部分相容的材料,从而使得薄膜表面因相分离过程产生均匀的“凸起”,获得具有高雾度的薄膜产品。

1.4.3 高分子吹膜加工在线研究

经过数十年的发展,众多学者已经通过各种表征技术等对吹膜薄膜的结构形态、取向等进行了大量的研究。然而,这些研究都是在薄膜制备完成后进行离线的检测,再根据研究者的经验进行工艺调整以获得所需的性能。这种反复试验的过程既昂贵又耗时,在寻找到最佳工艺条件前需要重复多次试验。此外,对于建立吹膜加工中的结构-性能相互关系、研究高分子在吹膜加工过程中的结晶行为以及理论模型来说,加工过程中结构信息和外场信息的缺失,导致许多研究的解释和结论只能通过推测、类比的方式进行。因此,进行吹膜加工过程的在线研究无论是对微观结构的实验研究还是对计算机模拟研究的数学建模来说都具有十分重要的意义。

(1) 在线双折射技术研究

早在 1973 年, Nagasawa 等人就首次报道了使用双折射技术在线研究吹膜过程中结构取向的演变过程,所研究的材料包括 HDPE、PA6 等。基于在线双折射技术, Ghaneh-Fard 等人^[83]围绕 LLDPE 的吹膜过程进行了更加细致地研究。LLDPE 膜泡处于熔体状态时,其双折射值非常小,随着结晶的进行双折射值迅速增加。利用在线双折射结果, Ghaneh-Fard 等人分析了膜泡中的应力分布。随着霜线高度的降低、牵引比的增大,膜泡沿着牵引方向(MD)和垂直于牵引方向(TD)的法向应力均显著增加,随着挤出温度的降低则略有降低。增加吹胀比,可以增加 TD 的法向应力。

(2) 在线小角光散射技术研究

Bullwinkel 等人^[84]使用在线小角光散射技术(SALS)和红外温度测量研究

了 LLDPE 挤出吹膜过程, 如图 1.23。他们将光的平均散射强度的变化与结晶过程联系起来, 并使用多步 Avrami 动力学过程进行了描述。他们认为第一步对应着膜泡温度平台区所发生的晶体生长, 随后的过程从第一步生长的球晶进行相互碰撞开始, 可能反映了二次结晶和取向过程。

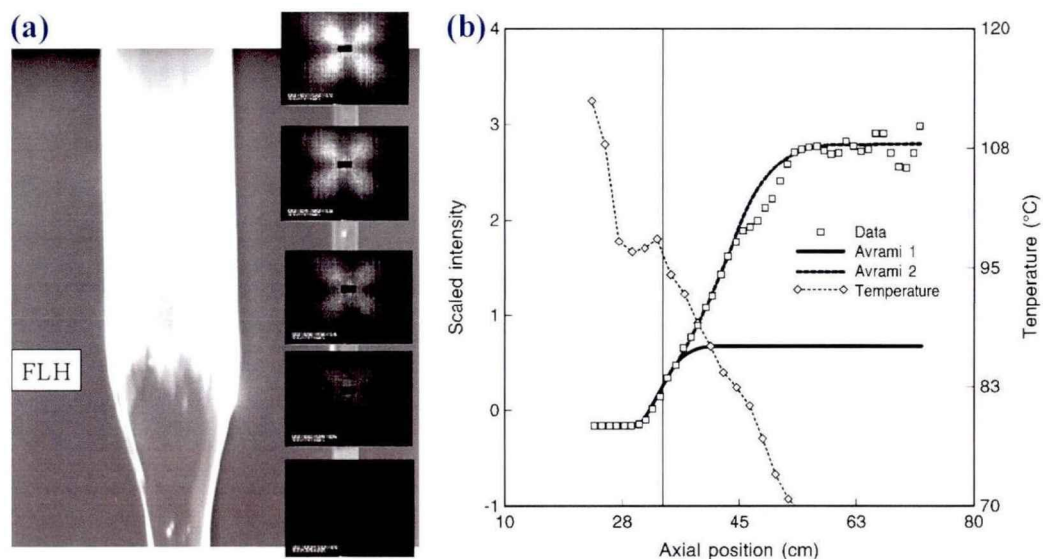


图 1.23 (a) 膜泡不同轴向位置观察到的 2D SALS 图, 直到到霜线之后, 散射叶瓣才比较明显; (b) 膜泡不同轴向位置处的温度和平均强度, 同时使用 Avrami 方程拟合平均强度的变化曲线。[84]

(3) 在线拉曼光谱分析研究

双折射技术和 SALS 对高分子薄膜样品的厚度非常敏感, 这为量化计算吹膜过程的结构参数带来困难。拉曼光谱与双折射技术、SALS 以及其他振动光谱 (FTIR) 相比具有明显的优势, 其检测过程对周围环境的要求较低, 使得在吹膜过程中对膜泡进行实时表征成为可能。如图 1.24a 所示, Ogale 团队^[85, 86]研制了一套可以与拉曼光谱分析技术联用的在线吹膜装置。实验在黑暗环境下进行, 以避免电荷耦合器件 (CCD) 检测器饱和, 使用非偏振的拉曼探针进行结晶度表征, 使用偏振探针 (ZZ、YY、ZY) 进行取向程度的表征。拉曼信号的采集可以采用背向散射模式 (backscattered mode) 或直角模式 (right-angle mode)。利用该装置, Ogale 等人^[86]实现了单层和双层吹膜过程中结晶度和取向度的在线表征。在聚乙烯单层吹膜过程中, 从结晶度曲线可以观察到结晶在霜线之前就已经发生, 结晶度在霜线附近迅速增加, 直至在远离口模的位置处达到平台值。使用红外测温计测量膜泡表面温度的变化, 可以发现由于结晶放热和膜泡降温的相互平衡, 在温度曲线中出现了一个平台, 这个平台出现在霜线附近。如图 1.24b, 类似的现象也出现在聚乙烯和聚丙烯共挤吹膜过程中。在多层共挤成膜过程中, 聚丙烯层首

先发生结晶固化，该层固化后，聚乙烯层仍处于熔融状态，被拉伸的聚乙烯分子链就会趋于松弛，其松弛程度取决于两种树脂的结晶时间差值。这一过程也直接导致单层吹膜和多层吹膜的聚乙烯晶体形貌和取向度产生差异，从而影响薄膜的宏观性能。因此，吹膜过程的在线研究不仅可以帮理解单层吹膜的结构-性能相互关系，而且可以为多种材料共挤出过程的相互作用以及链松弛行为等提供新的思路。

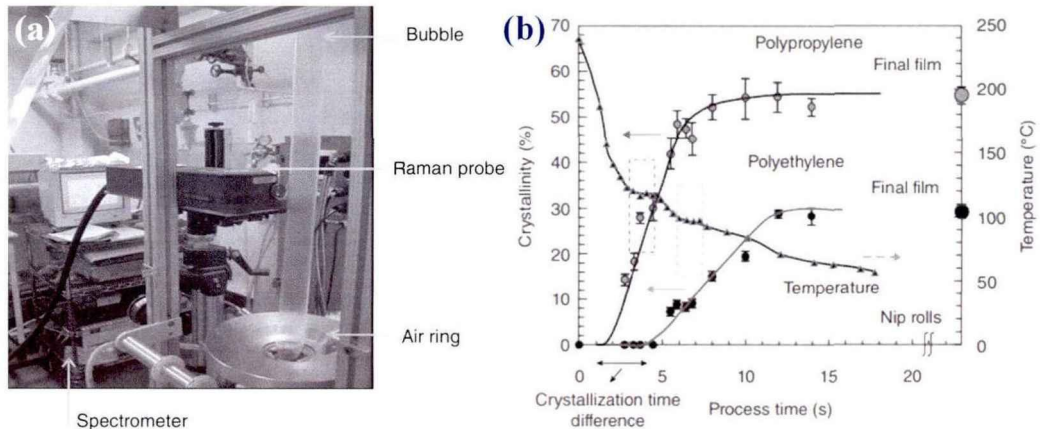


图 1.24 (a) 利用拉曼光谱在线研究挤出吹膜过程的实验装备图；(b) 聚丙烯和低密度聚乙烯吹膜过程中的结晶度和温度随工艺时间变化的曲线，吹胀比为 1.5，牵引比为 10。^[86]

(4) 在线 X 射线散射技术研究

拉曼光谱分析在进行膜泡结晶度计算时需要通过 DSC、密度表征或宽角 X 射线衍射技术进行积分强度的校准，无法直接获得结晶度的数值，并且这种校准在结晶初期的准确性也有待进一步验证。在各种表征方法中，X 射线散射技术是一种可以直接表征样品结晶度、取向度等微观结构参数的方法。^[87]然而由于吹膜过程的复杂性和 X 射线源的特殊性，直到 2008 年，Ogale 等人^[88, 89]才首次实现了吹膜过程与 X 射线散射技术 (WAXS) 的联用。受限于实验条件及实验室级 X 射线源的光通量比较低，在 Ogale 等人进行的两次在线吹膜实验中，膜泡均未实现真正意义上的横向吹胀，作者也主要是从与在线拉曼光谱结果对比分析的角度进行研究。2014 年，Peters 团队^[90]利用同步辐射光高亮度的优势，将中等规模的吹膜装置与同步辐射宽角 X 射线散射 (SR-WAXS) 技术联用，进行了不同原料、牵引比和吹胀比的研究。他们认为：在对结晶和取向的影响方面，牵引比的影响大于吹胀比；材料的结构特性和晶轴取向之间没有明确的对应关系。两年之后，Peters 等人^[91]在欧洲同步辐射实验室 (ESRF) 实现了吹膜过程与同步辐射小角 X 射线散射 (SR-SAXS) 技术的联用。聚乙烯吹膜过程中的片晶厚度、线性结晶度以及片晶沿牵引方向的取向度等结构信息被获得，并提出：吹胀比是主导结晶度和片晶厚度空间演变的关键参数，而牵引比是控制晶体取向的关键参数。通过

SAXS 信号的差异,他们定性描述了不同分子链结构原料吹膜所获得晶体结构的差异,同时发现较高的共聚单体含量会导致材料在更高的过冷度下结晶,从而形成较薄的片晶。尽管同步辐射 X 射线散射技术已经应用到吹膜加工的在线研究中,但这些研究更多的还是侧重在方法学的建立。对于吹膜加工过程的结构信息,也只是稀疏的获得几组数据,无法进行结晶过程的细致分析,同时,对于靠近口模出口以及结晶初期的结构信息也十分匮乏。

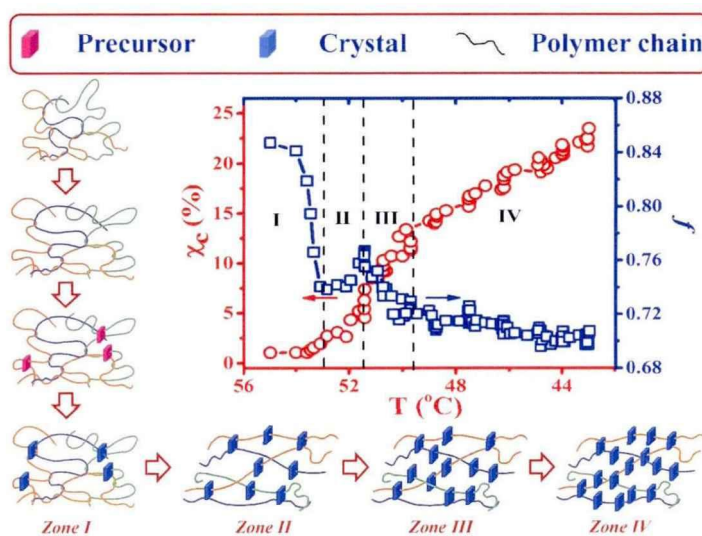


图 1.25 聚乙烯吹膜加工过程中的结晶度和片晶取向度随膜泡温度的变化曲线,及吹膜加工过程中结构演化模型图。^[92]

中国科学技术大学的李良彬团队^[93]于 2017 年自主研制了一套与同步辐射宽/小角 X 射线散射技术联用的吹膜装置,可以进行单层挤出吹膜过程的在线研究。该套装置可以同时进行 WAXS 和 SAXS 信息的采集,使结构信息的检测尺度扩大到 0.1~100 nm,信号采集的轴向范围和位置精度也得到了显著提升,特别是对刚出口模的膜泡进行结构检测。利用该在线吹膜装置,张前磊等人^[92]对一种具有优异加工稳定性的聚乙烯共混物的吹膜加工过程进行了研究,结合所获得的结构信息和相对应位置处的膜泡温度,将吹膜过程分成了四个区域(图 1.25)。I 区是从分子链缠结网络到形成结晶预有序结构以及晶体的过程,该区域的前半段聚乙烯共混物处于非晶的熔融态,分子链相互缠结,后半段随着拉伸流动场和温度场的作用,逐渐诱导结晶。在 I 区和 II 区的分界线处观察到结晶度的快速增加,被认为是 I 区生成的晶体达到了临界结晶度($\chi_c = 2.5\%$),形成了可以形变的晶体物理缠结网络(Crystal-Cross-Linked Network),从而改变了体系的流变特性,外部流场对体系可以产生更加有效的拉伸,在 II 区出现了结晶的自加速效应,且取向度在该区域呈现出上升的趋势。II 区和 III 区的分界线处取向度再次下降,认为在此处可形变的晶体物理缠结网络转变成为不可以形变的晶体骨架(Crystal

Scaffold), 膜泡的形状也不再发生变化。进入到 IV 区, 是晶体骨架被填充的过程, 直至结晶过程结束。此外, 通过实验结果还得出, I 区和 II 区分界线处(晶体物理缠结网络)的临界结晶度所对应的结晶度只与所加工材料的结构相关, 而不受牵引比的影响。II 区和 III 区分界线处(晶体骨架, 霜线)的结晶度由原料初始结构和加工外场共同决定。

1.5 本论文的研究内容与意义

针对聚乙烯及其共聚物薄膜吹膜加工中经历的从熔体到晶体以及晶体形变破坏两个物理过程所涉及的基础科学问题, 上述内容首先介绍了流动场诱导结晶(1.2)和晶体形变与相变(1.3)的研究进展。然后在(1.4)小结中总结了高分子吹膜加工的研究进展。目前, 聚乙烯及其共聚物薄膜在进行吹膜加工研究时还存在以下问题和挑战:(1)在熔融挤出吹膜过程中, 不可避免地要经历复杂耦合的流动场和非均匀温度场, 不同外场条件如何影响聚乙烯及其共聚物的结晶和结构演变过程还尚不清楚;(2)不同分子链结构的聚乙烯及其共聚物材料对吹膜加工过程中的外场条件又会产生不同响应, 如何建立吹膜加工中加工-结构-性能相互关系也一直是高分子薄膜加工领域的难点之一;(3)薄膜成型后, 聚乙烯及其共聚物特别是乙烯-极性单体共聚物薄膜在后拉伸加工和真实服役过程中的形变与相变机理还较少有研究关注;(4)围绕着单层吹膜加工过程的在线研究装置已经初步搭建起来, 但是直接关联真实加工生产的多层共挤吹膜的研究装置还较少被报道。

针对上述几个问题, 本论文主要开展了以下几项研究工作:

(1)针对外场条件对吹膜成型过程的影响, 利用在线吹膜装置与同步辐射 X 射线散射技术研究了两种对流动场响应具有显著差异的聚乙烯在不同牵引比时的吹膜加工过程, 根据聚乙烯吹膜过程中结构参数的变化以及膜泡温度、应变等外场信息的演变, 分析了温度和流动场对吹膜过程中聚乙烯成核和结晶行为的影响。

(2)针对分子结构参数对吹膜成型中结构-性能关系的影响, 选取了三种具有不同支链结构的聚乙烯及乙烯- α 烯烃共聚物作为模型体系进行研究。首先对三种材料的分子链结构参数进行了详细的表征, 然后利用同步辐射 X 射线散射技术在线研究了不同材料的吹膜过程结构演变机理的差异性, 再借助固体核磁、SAXS、SEM 等表征手段系统表征了所获薄膜从链段动力学和从分子链尺度到球晶尺度的多尺度微观结构, 最后对比分析了三种薄膜力学和光学性能差异的来源。

(3)针对聚乙烯及其共聚物薄膜成型后在服役过程中的屈服破坏行为, 利

用同步辐射宽/小角 X 射线散射技术和实验室自主研制的拉伸装置，在线跟踪了乙烯-醋酸乙烯共聚物在宽温域范围（-30~25 °C）内的结构演变过程，并对不同温度区间内的形变与相变过程进行了分析。

（4）针对多层共挤吹膜加工研究装备的问题，搭建了一套三层共挤吹膜实验装置，一方面可以基于同步辐射 X 射线散射技术进行多层共挤出吹膜加工的在线研究，另一方面该吹膜实验装置能够实现上吹和下吹两种吹膜模式，满足在实验室进行多种高耐热、低粘度等高性能高分子薄膜的研发需求。利用这套三层共挤吹膜装置，已初步开展了液晶高分子薄膜的制备和研发。

基于上述开展的工作，本论文的研究意义在于：

（1）揭示了聚乙烯吹膜过程中三种结构演化类型：i) 由温度梯度，即过冷度主导，ii) 由流动场主导，iii) 由温度和流动场协同控制。三个过程的物理模型将帮助理解流动场和温度场对吹膜过程中结晶行为的影响。

（2）构建了聚乙烯及乙烯- α 烯烃共聚物吹膜成型中加工-结构-性能关系，为吹膜加工领域的薄膜生产和性能控制提供理论指导。

（3）揭示了共聚单体和分子链运动能力对薄膜拉伸过程中形变与相变过程的影响，构建了在拉伸条件下低温度区域内乙烯-醋酸乙烯共聚物的非平衡结构图谱。

（4）搭建了一套三层共挤吹膜实验装置，发展了高分子多层共挤吹膜加工研究方法，同时利用该实验装置实现了液晶高分子薄膜的制备和性能调控。

参考文献

- [1] Demirors M. The history of polyethylene[M]. 100+ Years of Plastics Leo Baekeland and Beyond. American Chemical Society. 2011: 115-45.
- [2] Peacock A. Handbook of polyethylene: structures: properties, and applications[M]. CRC press, 2000.
- [3] 唐虎, 潘敬洪, 向明. 双向拉伸聚乙烯薄膜产业化发展现状与瓶颈及展望[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(7): 177-82.
- [4] 徐青. 乙烯-醋酸乙烯酯共聚物的生产技术与展望[J]. 石油化工, 2013, 42(3): 346-51.
- [5] 任慧勇. 我国聚乙烯产业现状及未来发展分析[J]. 化工新型材料, 2020, 48(07): 47-51.
- [6] 马龙. 全球聚乙烯供需分析与预测[J]. 世界石油工业, 2021, 28(04): 58-65.
- [7] 齐姝婧, 韩勇锡, 李梦涵, 张瑞君. 2020 年国内外聚乙烯生产市场分析与发展建议[J]. 化学工业, 2021, 39(03): 27-35+50.
- [8] Lin L, Argon A. Structure and plastic deformation of polyethylene[J]. Journal of Materials Science, 1994, 29(2): 294-323.
- [9] 严大东, 张兴华. 聚合物结晶理论进展[J]. 物理学报, 2016, 65(18): 101-11.
- [10] Tang X, Chen W, Li L. The tough journey of polymer crystallization: battling with chain flexibility and connectivity[J]. Macromolecules, 2019, 52(10): 3575-91.
- [11] Gránásy L. Fundamentals of the diffuse interface theory of nucleation[J]. The journal of physical chemistry, 1996, 100(25): 10768-70.
- [12] Spaepen F. Homogeneous nucleation and the temperature dependence of the crystal-melt interfacial tension[M]. Solid State Physics. Elsevier. 1994: 1-32.
- [13] Lauritzen Jr J I, Hoffman J D. Theory of formation of polymer crystals with folded chains in dilute solution[J]. Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A, Physics and Chemistry, 1960, 64(1): 73.
- [14] Hoffman J D, Miller R L. Kinetic of crystallization from the melt and chain folding in polyethylene fractions revisited: theory and experiment[J]. Polymer, 1997, 38(13): 3151-212.
- [15] 莫志深. 高分子结晶和结构[M]. 北京: 科学出版社, 2017.
- [16] 温慧颖, 蒙延峰, 蒋世春, 安立佳. 高分子结晶理论的新概念与新进展[J]. 高分子学报, 2008, (2): 107-15.
- [17] 高小铃, 傅强, G. S. 高分子结晶的新进展、新模型[J]. 高分子通报, 2003, (1): 25-33.
- [18] Strobl G. Colloquium: Laws controlling crystallization and melting in bulk polymers[J]. Reviews of modern physics, 2009, 81(3): 1287.
- [19] Strobl G. From the melt via mesomorphic and granular crystalline layers to lamellar crystallites: A major route followed in polymer crystallization?[J]. The European Physical Journal E, 2000,

- 3(2): 165-83.
- [20]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(4): 1840-86.
- [21]王震. 流动场诱导高分子非平衡结晶相变[D]. 中国科学技术大学, 2017.
- [22]Wang Z, Ma Z, Li L. Flow-induced crystallization of polymers: molecular and thermodynamic considerations[J]. *Macromolecules*, 2016, 49(5): 1505-17.
- [23]Balzano L, Kukalyekar N, Rastogi S, Peters G W, Chadwick J C. Crystallization and dissolution of flow-induced precursors[J]. *Physical review letters*, 2008, 100(4): 048302.
- [24]Katayama K, Nakamura K, Amano T. Structural formation during melt spinning process[J]. *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere*, 1968, 226(2): 125-34.
- [25]Heeley E, Maidens A, Olmsted P, Bras W, Dolbnya I, Fairclough J, Terrill N, Ryan A. Early stages of crystallization in isotactic polypropylene[J]. *Macromolecules*, 2003, 36(10): 3656-65.
- [26]Su F, Zhou W, Li X, Ji Y, Cui K, Qi Z, Li L. Flow-induced precursors of isotactic polypropylene: An in situ time and space resolved study with synchrotron radiation scanning x-ray microdiffraction[J]. *Macromolecules*, 2014, 47(13): 4408-16.
- [27]Kanaya T, Polec I A, Fujiwara T, Inoue R, Nishida K, Matsuura T, Ogawa H, Ohta N. Precursor of shish-kebab above the melting temperature by microbeam X-ray scattering[J]. *Macromolecules*, 2013, 46(8): 3031-6.
- [28]Deng C, Fujiwara T, Polec I, Matsuba G, Jin L, Inoue R, Nishida K, Kanaya T. Precursor of shish-kebab in atactic polystyrene/isotactic polystyrene blend above nominal melting temperature[J]. *Macromolecules*, 2012, 45(11): 4630-7.
- [29]Somani R H, Yang L, Zhu L, Hsiao B S. Flow-induced shish-kebab precursor structures in entangled polymer melts[J]. *Polymer*, 2005, 46(20): 8587-623.
- [30]Cui K, Meng L, Tian N, Zhou W, Liu Y, Wang Z, He J, Li L. Self-acceleration of nucleation and formation of shish in extension-induced crystallization with strain beyond fracture[J]. *Macromolecules*, 2012, 45(13): 5477-86.
- [31]De Gennes P. Coil-stretch transition of dilute flexible polymers under ultrahigh velocity gradients[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1974, 60(12): 5030-42.
- [32]Keller A, Kolnaar J. Chain extension and orientation: Fundamentals and relevance to processing and products[M]. *Orientational Phenomena in Polymers*. Springer. 1993: 81-102.
- [33]Yang H, Liu D, Ju J, Li J, Wang Z, Yan G, Ji Y, Zhang W, Sun G, Li L. Chain deformation on the formation of shish nuclei under extension flow: An in situ SANS and SAXS study[J]. *Macromolecules*, 2016, 49(23): 9080-8.
- [34]Zhang C, Hu H, Wang X, Yao Y, Dong X, Wang D, Wang Z, Han C C. Formation of cylindrite

- structures in shear-induced crystallization of isotactic polypropylene at low shear rate[J]. *Polymer*, 2007, 48(4): 1105-15.
- [35]Murase H, Ohta Y, Hashimoto T. A new scenario of shish-kebab formation from homogeneous solutions of entangled polymers: Visualization of structure evolution along the fiber spinning line[J]. *Macromolecules*, 2011, 44(18): 7335-50.
- [36]Janeschitz-Kriegl H, Ratajski E. Kinetics of polymer crystallization under processing conditions: transformation of dormant nuclei by the action of flow[J]. *Polymer*, 2005, 46(11): 3856-70.
- [37]Seki M, Thurman D W, Oberhauser J P, Kornfield J A. Shear-mediated crystallization of isotactic polypropylene: The role of long chain—long chain overlap[J]. *Macromolecules*, 2002, 35(7): 2583-94.
- [38]Smook J, Pennings A J. Elastic flow instabilities and shish-kebab formation during gel-spinning of ultra-high molecular weight polyethylene[J]. *Journal of materials science*, 1984, 19(1): 31-43.
- [39]Liu D, Tian N, Huang N, Cui K, Wang Z, Hu T, Yang H, Li X, Li L. Extension-induced nucleation under near-equilibrium conditions: The mechanism on the transition from point nucleus to shish[J]. *Macromolecules*, 2014, 47(19): 6813-23.
- [40]Housmans J-W, Peters G, Meijer H. Flow-induced crystallization of propylene/ethylene random copolymers[J]. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 2009, 98(3): 693-705.
- [41]Peters G W, Swartjes F H, Meijer H E. A recoverable strain-based model for flow-induced crystallization; proceedings of the Macromolecular Symposia, F, 2002 [C]. Wiley Online Library.
- [42]Janeschitz-Kriegl H, Ratajski E, Stadlbauer M. Flow as an effective promotor of nucleation in polymer melts: a quantitative evaluation[J]. *Rheologica acta*, 2003, 42(4): 355-64.
- [43]Keum J K, Zuo F, Hsiao B S. Formation and stability of shear-induced shish-kebab structure in highly entangled melts of UHMWPE/HDPE blends[J]. *Macromolecules*, 2008, 41(13): 4766-76.
- [44]Rhoades A M, Gohn A M, Seo J, Androsch R, Colby R H. Sensitivity of polymer crystallization to shear at low and high supercooling of the melt[J]. *Macromolecules*, 2018, 51(8): 2785-95.
- [45]Kornfield J A, Kumaraswamy G, Issaian A M. Recent advances in understanding flow effects on polymer crystallization[J]. *Industrial & engineering chemistry research*, 2002, 41(25): 6383-92.
- [46]Séguéla R. Plasticity of semi-crystalline polymers: crystal slip versus melting-recrystallization[J]. *e-Polymers*, 2007, 7(1).

- [47] Hay I L, Keller A. Polymer deformation in terms of spherulites[J]. *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere*, 1965, 204(1): 43-74.
- [48] Young R J, Bowden P B, Ritchie J M, Rider J G. Deformation mechanism in oriented high density polyethylene[J]. *Journal of Materials science*, 1972, 8(1): 23-36.
- [49] Bowden P B, Young R J. Deformation mechanisms in crystalline polymers[J]. *J Mater Sci*, 1974, 9: 2034.
- [50] Bevis M, Crellin E B. The geometry of twinning and phase transformations in crystalline polyethylene[J]. *Polymer*, 1971, 12(11): 666-84.
- [51] Kiho H, Peterlin A, Geil P H. Polymer deformation. VIII. Stability of the monoclinic phase of polyethylene[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, 1965, 3.
- [52] Chen X, Lv F, Lin Y, Wang Z, Meng L, Zhang Q, Zhang W, Li L. Structure evolution of polyethylene-plasticizer film at industrially relevant conditions studied by in-situ X-ray scattering: The role of crystal stress[J]. *European Polymer Journal*, 2018, 101: 358-67.
- [53] 安敏芳. 含氢键半结晶高分子拉伸加工的物理研究[D]. 华南理工大学, 2020.
- [54] 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.
- [55] 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(7): 2690-705.
- [56] Fawcett E W, Gibson R O. 90. The influence of pressure on a number of organic reactions in the liquid phase[J]. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1934: 386.
- [57] Bunn C W. The crystal structure of long-chain normal paraffin hydrocarbons. The "shape" of the <CH_2 group[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1939, 35.
- [58] Bunn C W, Alcock T C. The texture of polythene[J]. *Trans Faraday Soc*, 1945, 41.
- [59] Pierce R H H, Tordella J P, Bryant W. A second crystalline modification of polythene[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1952, 74(1): 282.
- [60] Seto T, Hara T, Tanaka K. Phase transformation and deformation processes in oriented polyethylene[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1968, 7(1): 31-42.
- [61] Bassett D C, Block S, Piermarini G J. A high-pressure phase of polyethylene and chain-extended growth[J]. *Journal of Applied Physics*, 1974, 45(10): 4146-50.
- [62] Yamamoto T, Miyaji H, Asai K. Structure and properties of high pressure phase of polyethylene[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1977, 16(11): 1891-8.
- [63] Yoon J G, Zin W-C, Kim J H. Crystal orientations and structures of poly(ethylene-ran-vinyl

- acetate) films coated onto silicon substrates[J]. *Polymer*, 2012, 53(13): 2744-50.
- [64]Cheng S Z. Phase transitions in polymers: the role of metastable states[M]. Elsevier, 2008.
- [65]Androsch R, Blackwell J, Chvalun S N, Wunderlich B. Wide- and small-angle X-ray analysis of poly(ethylene-co-octene)[J]. *Macromolecules*, 1999, 32(11): 3735-40.
- [66]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): 32968.
- [67]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: 170-80.
- [68]Feng S, Lin Y, Yu W, Iqbal O, Habumugisha J C, 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, 226: 123795.
- [69]Kolařík R. Modeling of the film blowing process by using variational principles [Z]. Citeseer. 2006
- [70]Zhang Z, Lafleur P G. Investigation of LDPE blown film instability induced by air cooling[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2008, 48(8): 1504-10.
- [71]Münstedt H, Steffl T, Malmberg A. Correlation between rheological behaviour in uniaxial elongation and film blowing properties of various polyethylenes[J]. *Rheologica acta*, 2005, 45(1): 14-22.
- [72]Minoshima W, White J L. Instability phenomena in tubular film, and melt spinning of rheologically characterized high density, low density and linear low density polyethylenes[J]. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 1986, 19(3): 275-302.
- [73]Keller A, Machin M J. Oriented crystallization in polymers[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 1967, 1(1): 41-91.
- [74]Holmes D R, Miller R G, Palmer R P, Bunn C W. Crossed amorphous and crystalline chain orientation in polythene film[J]. *Nature*, 1953, 171(4364): 1104-6.
- [75]Zhang X, Elkoun S, Ajjí A, Huneault M. Oriented structure and anisotropy properties of polymer blown films: HDPE, LLDPE and LDPE[J]. *Polymer*, 2004, 45(1): 217-29.
- [76]Lu J, Sue H J, Rieker T P. Dual crystalline texture in HDPE blown films and its implication on mechanical properties[J]. *Polymer*, 2001, 42(10): 4635-46.
- [77]Zhang X, Ajjí A, Jean-Marie V. Processing-structure-properties relationship of multilayer films. 1. Structure characterization[J]. *Polymer*, 2001, 42(19): 8179-95.
- [78]Ajjí A, Zhang X, Elkoun S. Biaxial orientation in HDPE films: comparison of infrared spectroscopy, X-ray pole figures and birefringence techniques[J]. *Polymer*, 2005, 46(11): 3838-

46.

- [79]Huck N, Clegg P. The effect of extrusion variables on the fundamental properties of tubular polythene film[J]. *Polymer Engineering & Science*, 1961, 1(3): 121-32.
- [80]Stehling F C, Speed C S, Westerman L. Causes of haze of low-density polyethylene blown films[J]. *Macromolecules*, 1981, 14(3): 698-708.
- [81]Patel R, Ratta V, Saavedra P, Li J. Surface haze and surface morphology of blown film compositions[J]. *Journal of Plastic Film & Sheeting*, 2005, 21(3): 217-31.
- [82]Zhu H, Wang Y, Zhang X, Su Y, Dong X, Chen Q, Zhao Y, Geng C, Zhu S, Han C C. Influence of molecular architecture and melt rheological characteristic on the optical properties of LDPE blown films[J]. *Polymer*, 2007, 48(17): 5098-106.
- [83]Ghaneh-Fard A, Carreau P, Lafleur P. On-line birefringence measurement in film blowing of a linear low density polyethylene[J]. *International Polymer Processing*, 1997, 12(2): 136-46.
- [84]Bullwinkel M, Campbell G, Rasmussen D, Krexa J, Brancewitz C. Crystallization studies of LLDPE during tubular blown film processing[J]. *International Polymer Processing*, 2001, 16(1): 39-47.
- [85]Cherukupalli S S, Ogale A A. Online measurements of crystallinity using Raman spectroscopy during blown film extrusion of a linear low-density polyethylene[J]. *Polymer Engineering and Science*, 2004, 44(8): 1484-90.
- [86]Gururajan G, Ogale A A. Raman applications in polymer films for real-time characterization[J]. *Raman Spectroscopy for Soft Matter Applications*, 2009: 33.
- [87]Portale G, Cavallo D, Alfonso G C, Hermida-Merino D, Van Drongelen M, Balzano L, Peters G W M, Goossens J G P, Bras W. Polymer crystallization studies under processing-relevant conditions at the SAXS/WAXS DUBBLE beamline at the ESRF[J]. *Journal of Applied Crystallography*, 2013, 46: 1681-9.
- [88]Gururajan G, Shan H, Lickfield G, Ogale A. Real-time wide-angle X-ray diffraction during polyethylene blown film extrusion[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2008, 48(8): 1487-94.
- [89]Gururajan G, Ogale A A. Real-time crystalline orientation measurements during low-density polyethylene blown film extrusion using wide-angle X-ray diffraction[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2012, 52(7): 1532-6.
- [90]Van Drongelen M, Cavallo D, Balzano L, Portale G, Vittorias I, Bras W, Alfonso G C, Peters G W M. Structure development of low-density polyethylenes during film blowing: A real-time wide-angle X-ray diffraction study[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2014, 299(12): 1494-512.
- [91]Troisi E M, Van Drongelen M, Caelers H J M, Portale G, Peters G W M. Structure evolution

during film blowing: An experimental study using in-situ small angle X-ray scattering[J]. European Polymer Journal, 2016, 74: 190-208.

[92]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(11): 4350-62.

[93]Zhang R, Ji Y, Zhang Q, Ju J, Sarmad A, Li L, Zhao H, Li L. A universal blown film apparatus for in situ X-ray measurements[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2017, 35(12): 1508-16.

第2章 同步辐射 X 射线散射技术

2.1 同步辐射装置

同步辐射是一种由接近光速的带电粒子在超真空环境中因电磁场作用而进行曲线运动时，沿其运动轨道的切线方向发出的电磁辐射，具有高亮度、高准直性、宽频谱、小发散等显著优势。^[1,2]

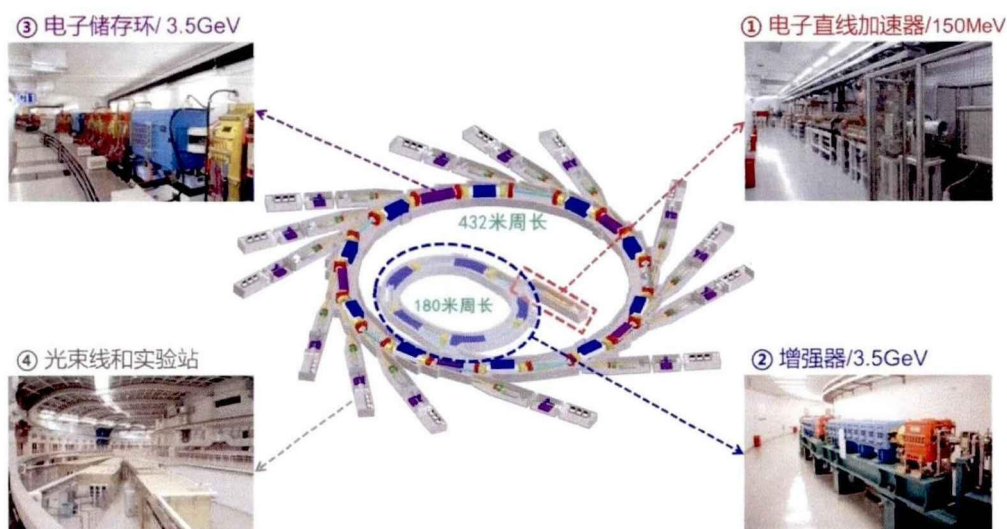


图 2.1 上海光源 (SSRF) 的整体布局图。

同步辐射光源包括注入器、电子储存环和插入件三大部分，主要结构有：发射电子的电子枪、对电子进行加速的线性加速器和同步加速器、保持一定能量的电子稳定运转的储存环、同步辐射光束线和实验站。^[2]中国大陆的同步辐射事业从上世纪七十年代开始，中国科大于八十年代末在合肥建成了一台 800MeV 的第二代同步辐射光源（国家同步辐射实验室）。此外，北京同步辐射装置拥有更高的储存环能力 (2.2GeV)，更加适合进行硬 X 射线领域的研究，于九年代初对用户开放使用。几乎同一时期，中国台湾的同步辐射光源的 BL17B 线站也开始开放给用户进行衍射和散射的研究。^[3,4]2009 年，我国首个第三代同步辐射光源-上海光源 (图 2.1) 的小角散射线站 BL16B1 正式对用户开放使用，该线站能够实现宽/小角 X 射线散射 (WAXS/SAXS) 技术的联用，同时可以进行掠入射宽/小角 X 射线散射 (GIWAXS/ GISAXS)、反常小角 X 射线散射 (ASAXS) 等多种表征。^[4]本论文中的在线研究实验就是在上海光源的 BL16B1 线站进行的。据悉，上海光源的超小角线站 BL10U1 目前已经进入了运行阶段，该线站的最小 q

值为 0.003 nm^{-1} ，最大检测尺度约 $2.1 \mu\text{m}$ ，利用定制的探测器可以实现超小角 X 射线散射 (USAXS) /WAXS/SAXS 信号的同时采集。^[4]此外，由于光通量和实验场地空间的提升，BL10U1 线站将有机会能够实现更加复杂工况下和更大尺度范围内的结构检测和科学研究，高分子材料注塑成型、流延加工、多层共挤成型等真实加工过程的在线研究将成为可能。

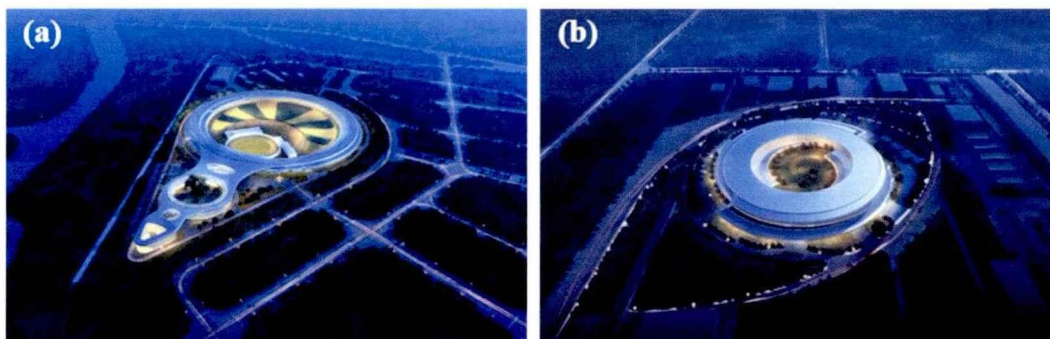


图 2.2 (a) 高能同步辐射光源 (HEPS) 和 (b) 合肥先进光源 (HALF) 的概念图。

在新光源建设方面，由科学院高能物理研究所承建的高能同步辐射光源 (HEPS, 图 2.2a) 目前已进入相关设备的安装阶段，作为一台高能区同步辐射光源，高能同步辐射光源储存环加速器的电子束流能量设计为 6GeV ，可产生 300keV 的高能 X 射线。作者所在的国家同步辐射实验室也在积极推进合肥先进光源 (HALF, 图 2.2b) 的建设，目标是打造国际最先进、亚洲唯一低能区第四代同步辐射光源，建成后将使我国同步辐射光源的建设布局更加合理，有效满足国内外不同研究领域的需求。

2.2 X 射线散射技术基本原理及方法

当 X 射线入射到物体上时，除了会沿着原入射方向透过外，还会在三维空间中产生散射，其中与入射光波长相同的散射，被称为相干散射线。^[5]这些相干的散射线在具有不同结构的物质内部相互干涉，会形成不同的散射花样。因此，可以通过对散射花样的分析进行物质结构信息的解析。

2.2.1 宽角 X 射线散射

高分子的晶体结构可以利用宽角 X 射线散射 (WAXS) 技术使用布拉格定律确定。^[5, 6]如图 2.3，当波长为 λ 的 X 射线入射到与 λ 大小相当的层间距为 d 的晶体结构中时，X 射线发生镜面反射，不同层 X 射线的光程差为波长的整数倍时，发生相长干涉从而出现散射角为 θ 的布拉格衍射。通过分析 WAXS 信号中

衍射峰的角度 θ ，利用公式 (2.1)，就可以获得晶体的晶面间距 d 。

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (2.1)$$

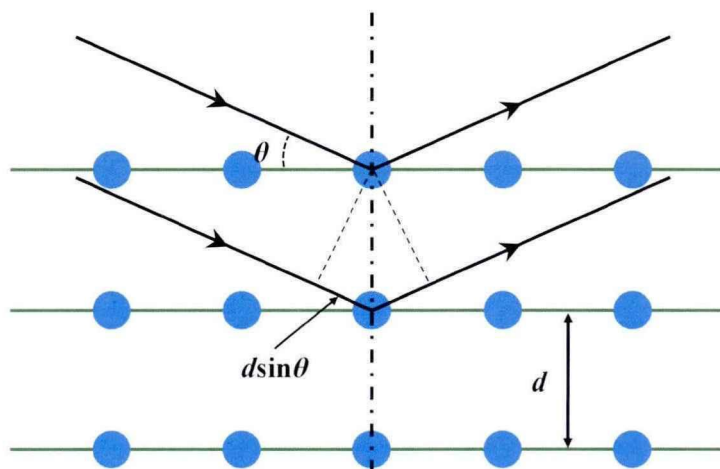


图 2.3 晶体中发生布拉格衍射的示意图。

不同于金属、陶瓷等材料，高分子材料通常无法 100% 结晶，即体系中晶体和非晶组分共存，结晶度也因此是高分子材料的关键结构参数之一。在三维空间中，假设晶体和非晶组分的平均电子密度 $\bar{\rho}$ 相近，总的散射强度可以写成：

$$\int I(q) dr = \int (I_a + I_c) dr = \bar{\rho}^2 \int (dV_a + dV_c) \propto V_a + V_c \quad (2.2)$$

其中， V_c 和 V_a 分别对应于晶体和非晶组分的体积。假设电子密度分布具有球对称性，则总的散射强度可通过强度 $I(q)$ 在总的倒易空间内积分来获得，即

$$\int I_{a/c}(q) 4\pi q^2 dq \propto V_{a/c} \quad (2.3)$$

一般来说，晶体的散射强度集中于尖锐的衍射峰上，非晶组分则呈现出弥散的衍射环。结晶度的计算可以转化为如何在总的散射强度中分离出两者的贡献，结晶度可以利用下述公式得到：

$$\chi_c = \frac{\int I_c(q) q^2 dq}{\int I_{total}(q) q^2 dq} \quad (2.4)$$

其中，积分区间为总的 q 值范围。在实际操作过程中，通常首先将获得的二维 WAXS 图转化成一维 WAXS 强度积分曲线，利用计算机软件对积分曲线进行分峰拟合，得到晶体衍射峰的峰面积和非晶组分的峰面积，所有晶体衍射峰的面积之和与积分曲线总面积的比值的即为结晶度。

对于理想的体积无限大的晶体，其特定晶面的衍射信号会出现在相对应的布拉格角 θ 处，是一个尖锐的衍射峰。对于实际晶体，一般会出现衍射角偏移布拉格角而使得衍射峰出现展宽。衍射峰的展宽除一部分与仪器的准直性、单色性以

及其他实验条件有关外,另一方面与晶体总是具有某个有限的尺寸以及晶体在应力作用下发生畸变有关。因此,通过量化衍射峰的峰宽(半峰宽, FWHM)就可以获得材料垂直于(hkl)晶面方向的平均晶粒尺寸 L_{hkl} :

$$L_{hkl} = \frac{k\lambda}{\sqrt{B_{hkl}^2 - b^2 \cos^2 \theta}} \quad (2.5)$$

其中峰宽 B_{hkl} 以及布拉格角 θ 的大小,可以在一维 WAXS 强度积分曲线分峰拟合时得到; b 为仪器等外部实验条件对展宽的贡献。

由于高分子材料的长链特性,在经历外场条件进行成型加工时会出现不同程度的取向,通过 WAXS 技术还可以获得材料的取向程度。对于单轴取向的高分子材料,其取向度可以通过下面公式获得:

$$f = \frac{3\langle \cos^2 \varphi \rangle - 1}{2} \quad (2.6)$$

其中, φ 为分子链轴方向与参考方向之间的夹角,其取值范围为-0.5~1。完全平行于参考方向时, $f=1$,完全垂直于参考方向时, $f=-0.5$,当体系中分子链无规取向时, $f=0$ 。

取向参数 $\langle \cos^2 \varphi \rangle$ 可以根据(hkl)晶面随方位角 φ 变化的方位角积分曲线 $I(\varphi)$ 获得:

$$\langle \cos^2 \varphi \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} I(\varphi) \sin \varphi \cos^2 \varphi d\varphi}{\int_0^{\pi/2} I(\varphi) \sin \varphi d\varphi} \quad (2.7)$$

2.2.2 小角 X 射线散射

对于一定波长的 X 射线来说,被检测的结构尺寸越大,散射角就越小。相比于 WAXS 技术,在进行小角 X 射线散射(SAXS)检测时,通常 2θ 小于 5° 。^[7]第一章中提到,高分子材料结晶过程中会形成周期性的折叠链片晶结构,该结构尺度的信息可以利用 SAXS 技术进行检测。^[6,8]如图 2.4a 所示,描述了高分子晶体理想的两相结构模型:层状片晶相互堆叠产生交替的结晶层和非晶层。SAXS 检测的基本原理来源于其对晶相和非晶相之间的电子密度波动非常敏感。

如图 2.4a 所示,片晶的厚度为 L_c ,非晶层的厚度为 L_a ,片晶长周期 $L_{ac} = L_c + L_a$,可以通过布拉格定律进行计算:

$$L_{ac} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (2.8)$$

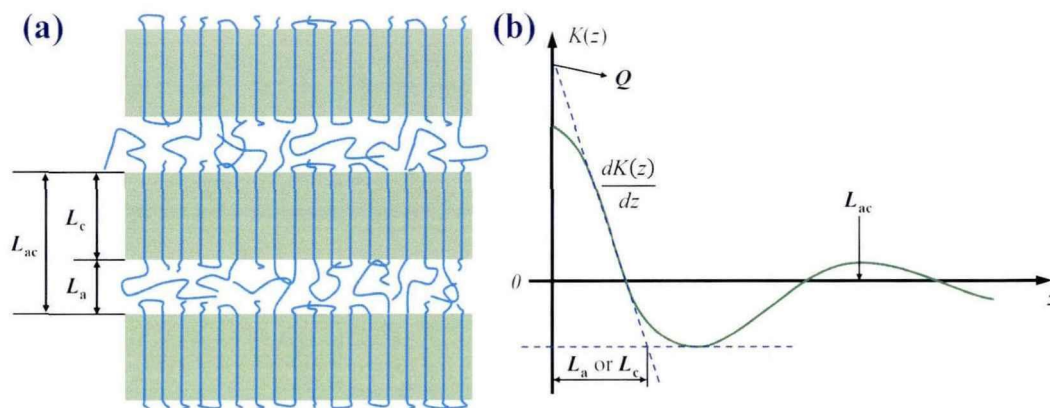


图 2.4 (a) 高分子片晶的两相模型以及长周期示意图；(b) 电子密度相关函数 $K(z)$ 曲线及相关结构参数的示意图。^[9]

散射矢量的定义式： $q = (4\pi/\lambda) \sin \theta$ ，在 SAXS 中公式(2.8)通常又被写成： $L_{ac} = 2\pi/q_{max}$ 。 q_{max} 对应于一维 SAXS 强度积分曲线中强度最大值处对应的 q 值。由于无法确定非晶层的厚度，使用这种方法计算的长周期只是对晶体周期性的粗略估计。此外，布拉格定律还假设平面内仅在一个方面上具有规则的周期性。而在实际高分子晶体中，很少出现所有反射平面完全平行的情况，因此在具体计算过程中有时会对一维 SAXS 强度积分曲线进行洛伦兹校正，即：将 $I(q)$ 乘上一个 q^2 ，通过 $q^2 I(q) - q$ 曲线获得 q_{max} 。

片晶的散射可以简化成仅与平行于晶体法线方向的一维电子密度分布相关。通过对一维 SAXS 强度积分曲线进行逆傅里叶变化，可以得到电子密度相关函数 $K(z)$ ：

$$K(z) = \frac{\int_0^\infty I(q) \cos(qz) dq}{\int_0^\infty I(q) dq} \quad (2.9)$$

其中， z 为沿片晶法线方向的长度。如图 2.4b，利用该函数曲线，可以获得散射不变量 Q 、片晶厚度 L_c ，非晶层厚度 L_a 以及长周期 L_{ac} 等结构信息。

2.3 同步辐射 X 射线散射技术在线研究高分子材料

2.3.1 在线研究装置

X 射线散射技术可以实现高分子材料 0.1~100 nm 范围内的结构信息的检测，涵盖了高分子薄膜拉伸加工过程中从晶胞到片晶簇等多尺度结构。相比普通 X 射线源，同步辐射 X 射线散射技术可以将检测的时间分辨从普通 X 射线源的数小

时大大缩短至毫秒量级，从而能够在线跟踪高分子材料成型过程中的结构演化。^[4, 6, 10, 11]尽管同步辐射 X 射线散射技术有诸多优势，但是受到同步辐射光源线站空间的限制，在实现对高分子材料的在线研究前，首先要根据线站特点和研究目标，研制可以与同步辐射 X 射线线站联用的在线检测装置。^[12]

目前除了 Linkam 等少数公司能够提供商业化的在线研究装置（图 2.5）外，大部分的在线研究装置需要具有丰富经验的研究者进行自主设计。作者所在的团队根据不同的研究体系，研制了多种与同步辐射 X 射线散射技术联用的在线研究装置，如可以进行变温单轴受限拉伸的恒幅宽拉伸装置（图 2.6a），最高应变速率可达 250 s^{-1} 的高速拉伸装置（图 2.6b），最低温度可达 $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的低温拉伸装置（图 2.6c）以及可以在碘溶液、硼酸溶液中进行拉伸的溶液拉伸装置（图 2.6d），这些装置为研究远离平衡态或近平衡条件下的高分子材料结构演化规律提供了必要的硬件支撑。

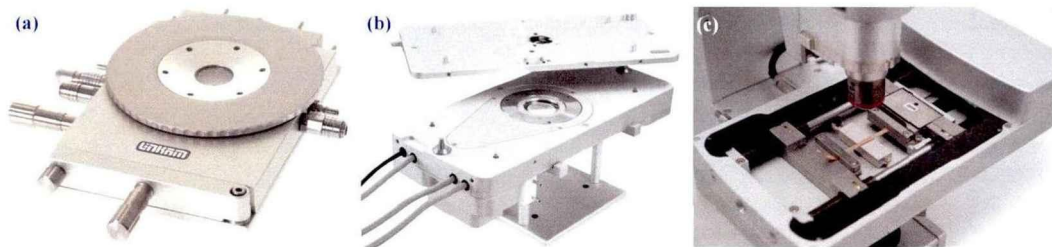


图 2.5 Linkam 公司研发的 (a) 冷热台、(b) 剪切热台和 (c) 张力热台。



图 2.6 与同步辐射 X 射线散射技术联用的 (a) 恒幅宽拉伸装置、(b) 高速拉伸装置、(c) 低温拉伸装置和 (d) 溶液拉伸装置。

2.3.2 高分子结晶及薄膜加工领域的应用

利用同步辐射 X 射线散射技术, 高分子结晶和薄膜加工的相关研究学者取得了许多非常重要的研究成果和进展。纽约州立大学石溪分校的 Benjamin S. Hsiao 等人^[13-16]将 Linkam 剪切热台与同步辐射 WAXS/SAXS 技术联用, 设计进行了多种半晶高分子材料体系在流动场下诱导生成前驱体的研究。他们发现在聚乙烯、聚丙烯等高分子流动场诱导结晶之前会生成 shish 前驱体骨架, shish 可以是无定形、中间相或者晶体结构, 同时长链结构对在流动场下产生前驱体特别是 shish 结构起着主要作用。这些研究为流动场诱导结晶理论的发展提供了大量实验证据。

中国科学院长春应用化学研究所的门永锋教授团队^[8, 17, 18]利用同步辐射 SAXS 技术对半晶高分子材料拉伸过程进行了系统研究, 他们尝试建立材料宏观力学性能与微观结构之间的关系, 从而为高分子制品的结构调控提供理论指导。他们认为高分子材料在小形变区域和大形变区域的力学行为由不同的结构主导, 在小形变区域时, 由晶体结构构成的晶体骨架网络主导, 而在大形变区域时则由无定型的分子链所构成的链缠结网络主导。此外, 高密度聚乙烯 (HDPE)、等规聚丙烯 (iPP) 等材料在拉伸过程中会发生相互竞争的塑性形变和空洞化两种行为, 这两种力学行为的出现由它们临界应力的大小决定。

中国科学技术大学的李良彬教授团队^[19]围绕新型显示用光学膜、新能源汽车用锂电池隔膜等高性能高分子薄膜材料的加工过程进行同步辐射在线研究。利用自主研制的薄膜在线拉伸装置研究了 iPP 等材料在温度、应变和应变速率参数空间内的结构演化与非线性力学行为的关系, 提出了半晶高分子拉伸加工中应力诱导微相分离、微屈曲形变等理论模型, 为锂电池隔膜产品开发绘制了加工云图。^[20, 21]通过在线追踪聚乙烯醇 (PVA) 溶液拉伸过程中的 PVA-I 络合物和 PVA-I₃ 晶体, 他们发现高拉伸比时可以发生 PVA-I 络合物向 PVA-I₃ 晶体转变, 提高碘和硼酸的浓度均可以促进 PVA-I₃ 晶体的形成, 但增加硼酸浓度会抑制 PVA-I₃ 晶体的生长, 这些研究有望指导高耐候性 PVA 偏光膜的制备。^[22]

在模拟研究高分子材料真实加工条件下的结构演化方面, 阿克伦大学的 Cakmak 等人^[23-25]依托德国电子同步辐射加速器 (DESY) 在线研究了聚偏二氟乙烯 (PVDF) 熔融纺丝过程的结构演化, 他们观察到 SAXS 信号早于 WAXS 信号出现, 认为 SAXS 技术对局部电子云密度的波动更敏感, 在检测熔体纺丝过程中的结晶行为方面具有显著优势。埃因霍芬理工大学的 Peters 等人^[26]在欧洲同步辐射光源 (ESRF) 的 BM26B 进行了多种不同结构的聚乙烯在不同吹膜工艺条件下的单层吹膜在线研究, 观察到了多种吹膜加工中出现的二维散射花样, 并对散射信号所对应的微观结构进行了归属 (图 2.7a)。根据所获的散射数据, 他们提

出吹胀比是控制薄膜结晶度和片晶厚度的关键参数，而晶体的取向程度主要由牵引比决定。陈晓伟等人^[27]依托上海光源 BL16B1 线站，研制了与同步辐射 X 射线线站联用的薄膜双向拉伸装置，实现了天然橡胶在双轴拉伸过程中的在线检测，提出了一种将链取向 (f) 和构象熵减 (ΔS_f) 对聚合物成核位垒 (ΔG) 的贡献进行解耦合的应变诱导结晶理论模型 (图 2.7b)

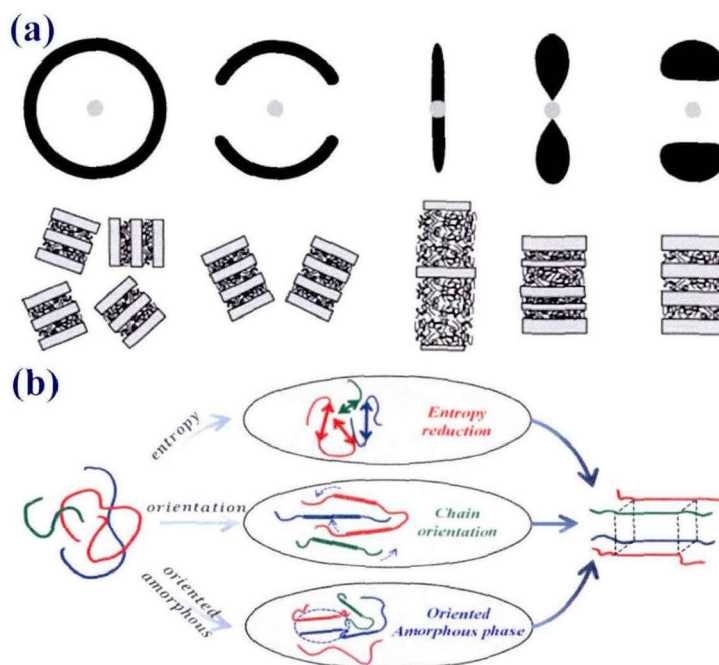


图 2.7 (a) 半结晶高分子中典型的二维 SAXS 花样示意图 (上) 和相应的微观形态 (下); (b) 天然橡胶应变诱导结晶过程中的构象熵减、链取向和取向无定型。

参考文献

- [1] 曾昭权. 同步辐射光源及其应用研究综述[J]. 云南大学学报(自然科学版), 2008, (05): 477-83+88.
- [2] 杨传铮, 程国峰, 黄月鸿. 同步辐射的基本知识 第一讲 同步辐射光源的原理、构造和特征[J]. 理化检验(物理分册), 2008, (01): 28-32+47.
- [3] 潘国强, 范荣, 徐朝银, 王峰. 同步辐射 X 射线衍射装置及其在结构生物学中的应用[J]. 物理, 2003, 32(2): 119-23.
- [4] 杨春明, 洪春霞, 周平, 缪夏然, 李小芸, 李秀宏, 边风刚. 同步辐射小角 X 射线散射及其在材料研究中的应用[J]. 中国材料进展, 2021, 40(02): 112-9+1.
- [5] 莫志深. 高分子结晶和结构[M]. 北京: 科学出版社, 2017.
- [6] 许璐, 柏莲桂, 颜廷姿, 王玉柱, 王劼, 李良彬. 同步辐射小角和广角 X 射线散射在分子材料研究中的应用[J]. 高分子通报, 2010, (10): 1-26.
- [7] 乔永娜. 聚丁烯-1 晶型II到I转变的动力学与结构变化机理[D]. 中国科学技术大学, 2019.
- [8] 吕冬, 卢影, 门永锋. 小角 X 射线散射技术在分子表征中的应用[J]. 高分子学报, 2021, 52(07): 822-39.
- [9] Strobl G, Schneider M, Voigt-Martin I. Model of partial crystallization and melting derived from small-angle X-ray scattering and electron microscopic studies on low-density polyethylene[J]. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 1980, 18(6): 1361-81.
- [10] Li L-B. In situ synchrotron radiation techniques: watching deformation-induced structural evolutions of polymers[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2018, 36(10): 1093-102.
- [11] Chen W, Liu D, Li L. Multiscale characterization of semicrystalline polymeric materials by synchrotron radiation X-ray and neutron scattering[J]. Polymer Crystallization, 2019, 2(2): 10043.
- [12] 赵景云, 昱万程, 陈威, 陈鑫, 盛俊芳, 李良彬. 同步辐射硬 X 射线散射表征高分子材料: 原位装置的研制和应用[J]. 高分子学报, 2021, 52(12): 1632-46.
- [13] Nogales A, Hsiao B S, Somani R H, Srinivas S, Tsou A H, Balta-Calleja F J, Ezquerra T A. Shear-induced crystallization of isotactic polypropylene with different molecular weight distributions: in situ small- and wide-angle X-ray scattering studies[J]. Polymer, 2001, 42(12): 5247-56.
- [14] Somani R H, Hsiao B S, Nogales A, Fruitwala H, Srinivas S, Tsou A H. Structure development during shear flow induced crystallization of i-PP: In situ wide-angle X-ray diffraction study[J]. Macromolecules, 2001, 34(17): 5902-9.
- [15] Somani R H, Hsiao B S, Nogales A, Srinivas S, Tsou A H, Sics I, Balta-Calleja F J, Ezquerra T A. Structure development during shear flow-induced crystallization of i-PP: In-situ small-angle

- X-ray scattering study[J]. *Macromolecules*, 2000, 33(25): 9385-94.
- [16]Somani R H, Yang L, Zhu L, Hsiao B S. Flow-induced shish-kebab precursor structures in entangled polymer melts[J]. *Polymer*, 2005, 46(20): 8587-623.
- [17]Lu Y, Men Y. Cavitation-induced stress whitening in semi-crystalline polymers[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2018, 303(11).
- [18]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.
- [19]安敏芳, 万彩霞, 张文文, 张前磊, 吴福胜, 柳青, 王道亮, 孟令蒲, 李良彬. 显示与能源领域功能高分子薄膜拉伸加工的研究进展[J]. *高分子材料科学与工程*, 2021, 37(1): 307-16.
- [20]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(7): 2690-705.
- [21]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.
- [22]Ye K, Li Y, Zhang W, Chen W, Zhang Q, Wang D, Li L. Stretch-induced structural evolution of dichromatic substance with poly (vinyl alcohol) at different concentrations of boric acid: An in-situ synchrotron radiation small- and wide-angle X-ray scattering study[J]. *Polymer*, 2021, 212: 123297.
- [23]Cakmak M, Teitge A, Zachmann H, White J. On-line small-angle and wide-angle x-ray scattering studies on melt-spinning poly (vinylidene fluoride) tape using synchrotron radiation[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1993, 31(3): 371-81.
- [24]Samon J M, Schultz J M, Hsiao B S, Seifert S, Stribeck N, Gurke I, Collins G, Saw C. Structure development during the melt spinning of polyethylene and poly(vinylidene fluoride) fibers by in situ synchrotron small- and wide-angle X-ray scattering techniques[J]. *Macromolecules*, 1999, 32(24): 8121-32.
- [25]Samon J M, Schultz J M, Hsiao B S, Khot S, Johnson H R. Structure development during the melt spinning of poly(oxymethylene) fiber[J]. *Polymer*, 2001, 42(4): 1547-59.
- [26]Troisi E M, Van Drongelen M, Caelers H J M, Portale G, Peters G W M. Structure evolution during film blowing: An experimental study using in-situ small angle X-ray scattering[J]. *European Polymer Journal*, 2016, 74: 190-208.
- [27]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(50): 47535-44.

第3章 温度和流动场在吹膜加工中的协同与竞争作用

3.1 引言

吹膜加工技术因其具有高生产效率、低加工成本,以及可以通过加工过程的双轴拉伸生产具备优异性能的薄膜而被广泛应用于农膜和包装薄膜的生产。^[1-4]吹膜加工过程是一个相当复杂的过程,尤其是高分子熔体从口模中挤出到形成最终管状薄膜这一阶段,是一个在多轴拉伸、温度、风场等多个非均匀外场作用下的多尺度结构快速演化的非线性、非平衡过程。^[5,6]其中,典型的非平衡外场参数包括由风环冷却风和膜泡内部压缩气体所形成的快速冷却的温度场,以及由模头挤出、牵引辊纵向拉伸和膜泡横向吹胀所形成的非均匀流动场。^[5,7]这些外场参数在吹膜加工中复杂耦合在一起,进而影响高分子吹膜稳定性、高分子结晶过程以及薄膜多尺度微观结构。^[8,9]尽管在前期的研究中,已经利用双折射技术^[10]、拉曼光谱技术^[11]以及同步辐射 X 射线散射技术^[12-14]在线研究了高分子吹膜加工过程的结构演化,但是温度和流动场对吹膜加工过程中高分子结晶和结构演化的影响至今仍不清楚。

高分子静态结晶的一般物理描述可以阐述如下:在一定过冷度(ΔT)下,体系中会诱导生成晶核,之后晶体开始生长,随后是球晶的形成和完善。^[15]在静态结晶条件下,高分子结晶主要是由过冷度(ΔT)驱动,这里称之为温度场诱导结晶(TIC)。^[15-17]晶体表观生长速率 I_G 高度依赖于结晶温度(T_c),第一章中详细描述了Hoffmann-Lauritzen理论中的三个温度区间。^[18]除了热力学因素,高分子结晶过程在很大程度上取决于动力学因素,例如冷却速率。^[19]在慢速冷却过程中,结晶通常开始于较低的过冷度(低于 T_m^0 以下10~40 °C),其中成核速率是结晶速率限制步骤,进一步降低温度则可以促进成核密度的增加。^[15,19]研究表明:在足够快的冷却速率下,高分子的最大成核速率出现在玻璃化转变温度(T_g)附近。^[15]

与由过冷度驱动的结晶过程相比,外部流场作用下的高分子结晶,即流动场诱导结晶(FIC)显示出截然不同的特征:(i)导致体系远离热力学平衡态;^[20](ii)几个数量级地提高结晶动力学;^[21,22](iii)诱导形成高度取向的晶核,如排核或shish。^[23,24]除了这些差异之外,温度场诱导结晶和流动场诱导结晶还具有一些内在的相似之处。例如,根据Flory提出的熵减模型(ERM),流动场拉伸导致分子链的构象熵减少,这等价于增加结晶过程的过冷度。^[25,26]值得注意的是,流动场诱导生成的前驱体或晶核会促使体系变得不均匀,从而进一步放大局

部流场响应并增加结晶速率。^[27,28]因此,尽管由相互缠结的高分子链引起的物理缠结本质上是动态和瞬态的,但当初始形成的晶体作为新的交联点形成晶体网络时,会促使结晶速率显著增加。^[20,29]Wang 等人^[30]在研究等规聚丙烯(iPP)的成核和结晶过程时,通过结晶动力学的增加,证实了体系中存在从分子链网络到晶体网络的转变过程。

挤出吹膜成型过程中,受复杂外场的影响,温度场诱导结晶和流动场诱导结晶在整个成型过程中始终共存。^[3,5]由于各种因素的复杂耦合,使得吹膜成型过程中高分子材料的成核和生长过程研究变得十分复杂。^[31]一般来说,当对体系施加强流动场时,会发生几乎与温度无关的成核和结晶过程。而如果熔体对流动场的响应较弱,则可能会出现由过冷度控制的成核过程。Rhoades 等人^[16]探讨了过冷度对剪切诱导结晶的影响,并指出高过冷度下的结晶主要是由过冷度驱动成核而不是由先前的剪切流场驱动。除了结晶过程的复杂性,对于吹膜成型获得的最终薄膜的微观结构,也一直存在着排核结构、*a*轴结构以及球晶结构等争论,而这些结构差异的本质除了和原料的分子链结构有关外,也是由于加工过程中温度诱导结晶和流动场诱导结晶相互耦合造成的。^[32-34]因此,阐明吹膜成型过程中温度和流动场对高分子成核和结晶行为的影响十分重要。

本章节工作中,为了对温度和流动场进行解耦合,我们优选了两种分子链松弛动力学具有显著差异的聚乙烯,并采用实验室研制的在线吹膜装置与同步辐射X射线散射技术(SR-SAXS/WAXS)联用进行不同牵引比(TUR)时的吹膜加工过程研究。根据SR-SAXS/WAXS结果我们获得了聚乙烯吹膜过程中详细的结构参数,如结晶度、长周期和取向度,利用红外探头和粒子示踪技术获得了聚乙烯吹膜过程中温度和膜泡应变等外场信息。结合对在线吹膜过程和薄膜相形貌的分析,将聚乙烯吹膜结构演化过程分为三种类型:(i)由温度场,即过冷度主导,(ii)由流动场主导,(iii)由温度和流动场协同控制。研究结果解耦了温度和流动场对吹膜过程中聚乙烯成核和结晶行为的影响,深入阐明了各个参数在吹膜中的作用,为薄膜加工的理论研究和产业化提供了更有意义的指导。

3.2 实验部分

3.2.1 实验原料

本章节实验所使用的两种聚乙烯分别由 Exxon Mobil 公司(PE1)和 Dow Chemical 公司(PE2)提供,PE1为茂金属催化的线性低密度聚乙烯,PE2为低密度聚乙烯,它们的结构参数列在表3.1中。为了表征两种聚乙烯分子链动力学,

使用 TA 公司的 DHR-2 旋转剪切流变仪对两种聚乙烯样品进行了小幅震荡剪切 (SAOS) 测试。样品的直径为 25mm, 厚度为 1mm, 测试温度为 130、150、170 和 190 °C。为了确保所有测试都在线性粘弹性区, 应变选为 1%, 测试频率范围为 0.02~620 rad/s。为了防止聚乙烯降解, 所有测试均在氮气氛围下进行。图 3.1a 列出了 PE1 和 PE2 在 170 °C 时, 储能模量 (G') 和损耗模量 (G'') 与频率 (ω) 的关系曲线。PE1 和 PE2 分子链的末端松弛时间 (τ_d) 可以通过 G' 和 G'' 曲线交点处频率 ω^* 的倒数得到, 即 $\tau_d = 1/\omega^*$ 。[35,36]图 3.1b 列出了 PE1 和 PE2 在不同温度时的 τ_d 。这种松弛时间的显著差异将深刻地影响它们对吹膜成型过程中加工外场的响应。

表 3.1 聚乙烯样品的结构参数

| | 密度 (g/cm ³) | 熔体流动速率 (g/10 min) | 重均分子量 (g/mol) | 数均分子量 (g/mol) | 支链含量 (%) |
|-----|----------------------------|----------------------|------------------|------------------|-------------|
| PE1 | 0.920 | 1.0 | 127,000 | 33,000 | 1.11 |
| PE2 | 0.923 | 0.75 | 178,000 | 17,000 | 2.43 |

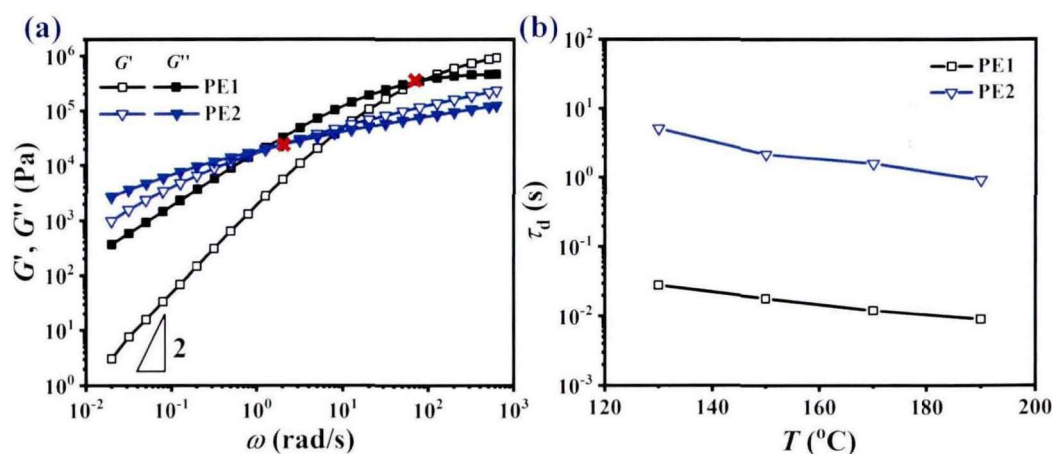


图 3.1 (a) 170 °C 时, SAOS 测试的储能模量 (G') 和损耗模量 (G'') 与频率 (ω) 的关系曲线; (b) PE1 和 PE2 的末端松弛时间 (τ_d) 与测试温度 (T) 的关系曲线。

3.2.2 加工工艺

本章节的吹膜实验是在实验室自主研制的在线吹膜装置上进行的, 吹膜装置的口模直径为 30 mm, 口模间隙为 1 mm。吹膜加工过程中的关键工艺参数包括口模温度 (T_{die})、霜线高度 (FLH, 即膜泡直径不变的位置到口模出口平面的轴向距离)、吹胀比 (BUR, 即膜泡半径与口模半径的比值) 和牵引比 (TUR, 即

牵引辊拉伸速度与口模熔体挤出速度的比值)。本实验中,两种聚乙烯均进行了五组不同TUR条件下的吹膜(8, 12, 16, 20和24),而其他参数保持固定: T_{die} 为190℃, FLH为60 mm, BUR为2。

3.2.3 表征方法

(1) 同步辐射宽/小角X射线散射(SR-SAXS/WAXS)

本章节的在线表征实验是将在线吹膜装置安装在上海光源(SSRF)同步辐射X射线BL16B1线站上进行的,其中,X射线的波长(λ)为0.124 nm。实验中,由两台升降机负责将在线吹膜装置相对于固定的X射线源垂直运动,检测范围由升降机上下移动的高度差决定,本工作中可以获得距离口模出口平面上方13 mm至165 mm范围内的结构信息和膜泡温度(由安装的红外测温探头获得)。分别使用Mar165 CCD探测器(由2048×2048个像素点组成,像素点的尺寸为80×80 μm^2)和Pilatus 300K探测器(由487×619个像素点组成,像素点的尺寸为172×172 μm^2)同步采集SAXS和WAXS信号,膜泡到两个探测器的距离分别为2230 mm和150 mm。每组数据的曝光时间为15 s,采集周期为20 s,对应着吹膜装置轴向移动1 mm。

(2) 膜泡的应变和应变速率表征

采用粒子示踪技术获得膜泡在不同位置处的实时运动信息。^[37]具体操作为:在口模出口的膜泡表面粘附一个示踪粒子,该示踪粒子会随着膜泡移动,通过CCD相机记录示踪粒子的运动轨迹,获得膜泡的运动状态。所有视频帧率均为50 帧/秒,在与膜泡轴向平行的位置放置一个刻度尺进行尺寸校准,使用AOS-TEMA软件进行计算。

(3) 扫描电子显微镜(SEM)观察

使用Gemini-SEM 500在1 kV的加速电压条件下观察薄膜表面的晶体形态。为了去除薄膜表面非晶区对观察的影响,利用蚀刻液去除薄膜表面非晶区的结构。每份刻蚀液由25 ml浓硝酸、25 ml浓硫酸和0.4 g高锰酸钾组成,样品制备过程中,在烧杯中依次加入浓硝酸、浓硫酸和高锰酸钾并小心快速的搅拌,待刻蚀液冷却至室温后将薄膜放置其中。^[38]浸泡10 min后,依次用稀硫酸、过氧化氢、去离子水和丙酮清洗。清洗干净后的样品在烘箱中烘干,并在观察前做表面蒸金处理。

3.2.4 数据处理

(1) X射线散射

同步辐射 X 射线散射数据使用欧洲同步辐射光源 (ESRF) 的 Fit2D 软件进行分析, 每组数据在分析前均扣除空气和吹膜设备对结果的影响。

基于二维 (2D) WAXS 图可以获得以散射角 2θ 为自变量的一维 WAXS 积分曲线, 如图 3.2a 所示, 通过分峰拟合可以获得代表晶体 (A_{crystal}) 和无定形 ($A_{\text{amorphous}}$) 的峰面积, 然后利用公式 (3.1) 计算膜泡的结晶度 (χ_c)^[39]:

$$\chi_c = \frac{\sum A_{\text{crystal}}}{\sum A_{\text{crystal}} + \sum A_{\text{amorphous}}} \times 100\% \quad (3.1)$$

基于 2D SAXS 图可以获得以散射矢量 q 为自变量的一维 SAXS 积分曲线, 如图 3.2b 所示, 首先获得曲线上散射强度最大值处对应的 q 值 (q_{max}), 然后利用公式 (3.2) 计算膜泡的片晶长周期 (L)^[40]:

$$L = \frac{2\pi}{q_{\text{max}}} \quad (3.2)$$

基于 2D SAXS 图可以获得以方位角 φ 为自变量的方位角积分曲线, 如图 3.2c 所示, 使用 Lorentz 函数拟合所述曲线, 然后利用公式 (3.3) 得到取向参数 $\langle \cos^2 \varphi \rangle$, 再利用公式 (3.4) 计算膜泡的取向度 (f)^[41, 42]:

$$\langle \cos^2 \varphi \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} I(\varphi) \sin \varphi \cos^2 \varphi d\varphi}{\int_0^{\pi/2} I(\varphi) \sin \varphi d\varphi} \quad (3.3)$$

$$f = \frac{3\langle \cos^2 \varphi \rangle - 1}{2} \quad (3.4)$$

当片晶无规取向时, $f=0$; 当片晶的法线方向与牵引辊拉伸方向一致时, $f=1$ 。

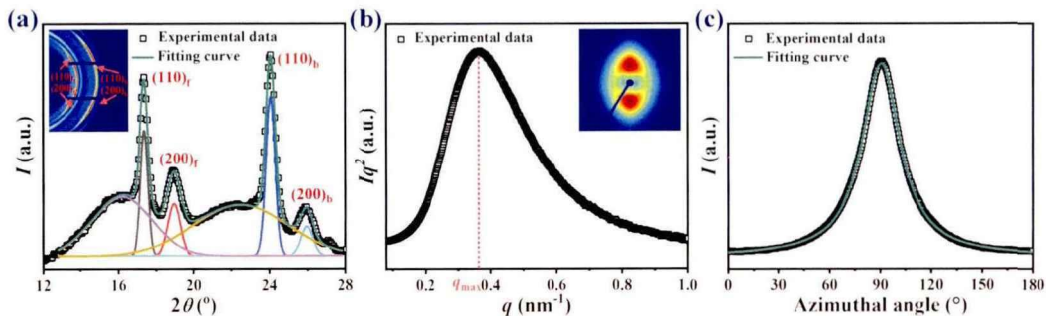


图 3.2 聚乙烯膜泡的 (a) 一维 WAXS 积分曲线及多峰拟合示意图; (b) 一维 SAXS 积分曲线; (c) SAXS 方位角积分曲线拟合。

(2) 应变和应变速率计算

根据 Peters 等人^[37]采用的方法计算膜泡表面沿牵引辊拉伸方向的流动场分

布（应变 ε 和应变速率 $\dot{\varepsilon}$ ）。

$$\varepsilon = \ln \frac{v}{v_0} \quad (3.5)$$

$$\dot{\varepsilon} = \frac{1}{v} \frac{dv}{dt} = \cos \theta \frac{dv}{dD_{\text{axial}}} \quad (3.6)$$

其中, v_0 是口模熔体挤出的轴向速度 2.39 mm/s, v 是使用粒子示踪技术获得的膜泡的实时速度, θ 是膜泡表面和牵引拉伸方向之间的夹角, D_{axial} 是到口模出口平面的轴向距离。

3.3 实验结果

3.3.1 吹膜过程中温度和流动场信息

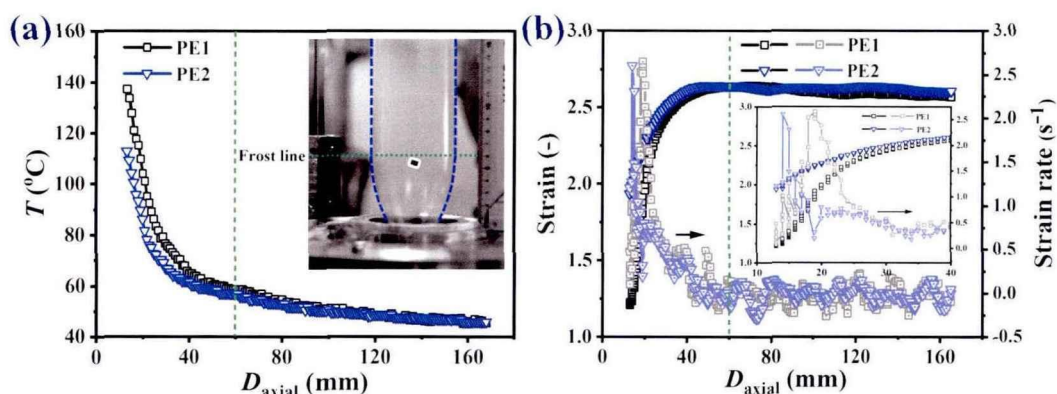


图 3.3 TUR=12 时, 距离口模不同位置 (D_{axial}) 处聚乙烯膜泡的 (a) 温度; (b) 应变及应变速率。

吹膜过程涉及多个物理外场的复杂耦合, 在研究膜泡的微观结构演变之前, 了解吹膜过程中外场参数 (温度和流动场) 的分布和变化非常重要。[43, 44] 以 TUR=12 的结果为例, 图 3.3 为本章节实验中同步辐射 X 射线散射技术所能检测的范围内聚乙烯膜泡的温度以及应变和应变速率的演化过程, 其中图 3.3a 中的插图为聚乙烯膜泡的实物照片, 用刻度尺校准了膜泡的霜线高度。PE1 和 PE2 的膜泡温度如图 3.3a 所示, 两种聚乙烯样品都表现出相似的演变趋势: 在刚出口模的位置, 膜泡温度迅速降低, 到达霜线 ($D_{\text{axial}} = 60$ mm) 附近时, 膜泡的温度约为 60 °C, 之后降温速率显著降低。在本章节在线实验所能检测的最大高度 ($D_{\text{axial}} = 165$ mm) 处时, PE1 和 PE2 的温度均下降到约 45 °C。虽然 PE1 和 PE2

加工时口模设置温度均为 190°C ，但在霜线之前观察到两者膜泡之间存在显著的温度差，且 PE2 的温度低于 PE1。如图 3.3b 所示，两者之间的温度差异是由于两种聚乙烯吹膜时的流动场不同。在靠近口模的位置，PE2 膜泡的应变始终大于 PE1 膜泡的应变，这种现象一直持续到霜线附近，此时两种薄膜的应变均达到 2.63 左右。

对于应变速率的演化，PE1 和 PE2 均在霜线之前快速增加到最大值 2.6 s^{-1} ，但 PE2 比 PE1 更早达到峰值。达到峰值速率后，两者的应变速率逐渐降低，在霜线附近降至 0 s^{-1} 。从口模出口到薄膜成型的过程也是膜泡厚度逐渐减薄的过程，两种聚乙烯应变和应变速率演变过程的差异说明在相同口模温度下挤出后，PE2 膜泡的厚度比 PE1 减小的更快，从而使得距离口模相同位置处 PE2 熔体的温度比 PE1 降低的更多，最终呈现出在霜线之前 PE2 膜泡的温度低于 PE1。

3.3.2 在线 SAXS 和 WAXS 结果

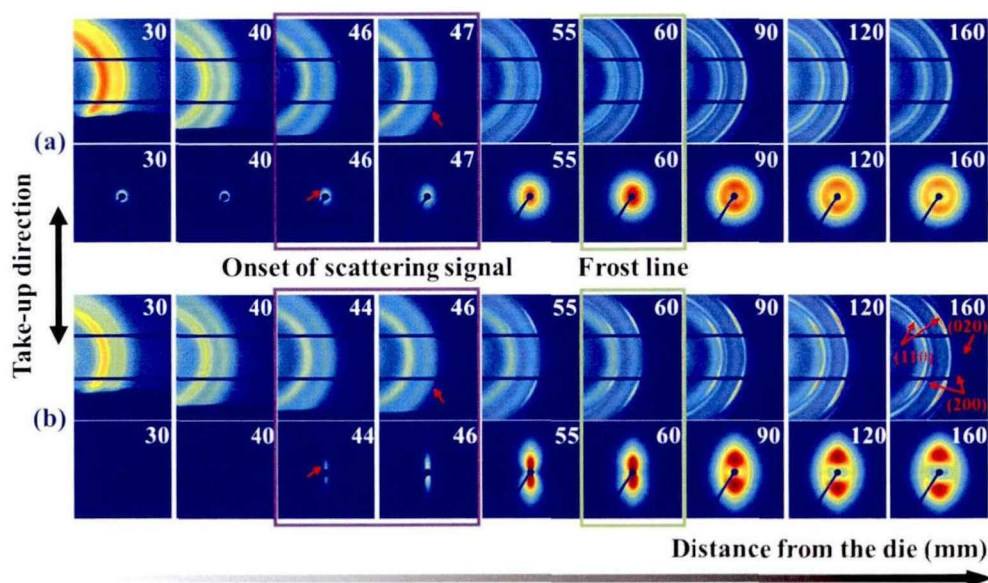


图 3.4 TUR=12 时，距离口模不同位置处 (a) PE1 和 (b) PE2 膜泡的 2D WAXS 和 SAXS 图。右上角的角标为距离口模的距离，单位为 mm；紫色方框为刚出现晶体和密度涨落的散射信号的 2D WAXS 和 SAXS 图；绿色方框为霜线处的 2D WAXS 和 SAXS 图。

利用同步辐射 SAXS 和 WAXS 技术原位跟踪了聚乙烯吹膜过程中的结构演变，以 $\text{TUR} = 12$ 的结果为例，图 3.4 为选取的不同位置处的 2D WAXS 和 SAXS 图，图中牵引方向（竖直方向）定义为子午线方向。在刚出口模的位置，如 $D_{\text{axial}} = 40\text{ mm}$ ，两种聚乙烯的 2D WAXS 图上都只观察到了聚乙烯熔体信号，2D SAXS 图上未观察到明显的散射信号。随着逐渐远离口模，在 $D_{\text{axial}} = 46\text{ mm}$ (PE1) 和 44 mm (PE2) 处，2D SAXS 图的直通光束阻挡器 (beamstop) 子午线方向上出

现了条纹状 (streak) 散射信号, 而直到 $D_{\text{axial}} = 47 \text{ mm}$ (PE1) 和 46 mm (PE2) 处, 2D WAXS 图上才出现晶体衍射信号, 这表明在聚乙烯晶体生成之前体系中就已经出现了密度涨落。继续远离口模, 2D WAXS 图上 (110)、(200) 晶面的衍射信号逐渐增强, 2D SAXS 图上出现了向子午线方向集中的环形 (PE1) 和泪滴形 (PE2) 散射信号, 说明有聚乙烯片晶结构的生成。比较 PE1 和 PE2 膜泡的二维散射图, 可以发现 PE1 膜泡的 2D WAXS 图上的衍射信号为几乎各向同性的半环, 而 PE2 膜泡的 2D WAXS 图中 (110) 晶面的衍射环发生了劈裂。SAXS 和 WAXS 的结果均表明 PE2 薄膜中的晶体取向程度高于 PE1。此外, 在霜线附近, 从 PE2 的 2D SAXS 图上还观察到靠近 beamstop 和远离 beamstop 的位置出现了不同的散射信号, 具体的描述和散射花样放大展示将在后续讨论中进行。

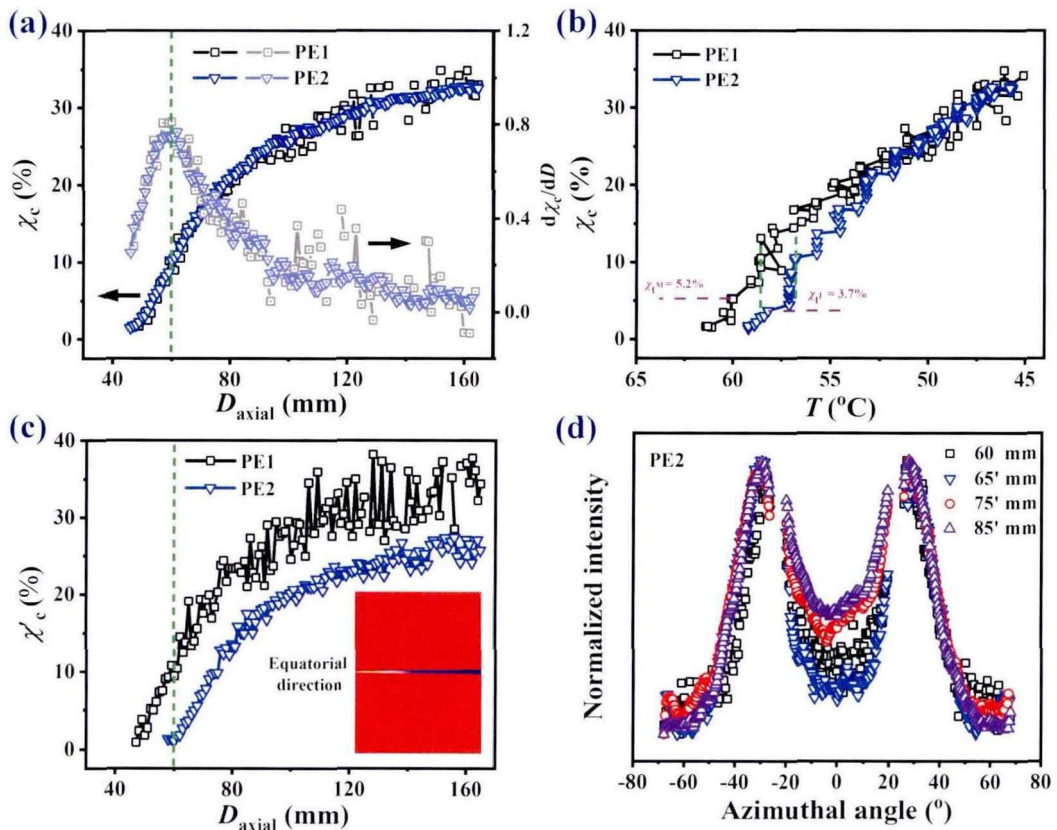


图 3.5 TUR=12 时, (a) 结晶度和结晶度增长率随距口模出口距离的变化, (b) 结晶度随膜泡温度的变化, (c) 沿赤道线方向的相对结晶度随距口模出口距离的变化, (d) PE2 在不同位置处的 (110) 晶面的一维方位角积分曲线。

上述二维散射图定性地对两种聚乙烯在散射信号形状和取向程度上的差异, 通过将 2D WAXS 和 SAXS 图进行一维积分处理, 可得到吹膜过程中膜泡的定量化结构参数。图 3.5a 是利用公式 (3.1) 计算的两种聚乙烯吹膜过程中距口模不同位置 (D_{axial}) 处结晶度 (χ_c) 以及结晶度的增长速率 ($d\chi_c/dD_{\text{axial}}$), 图 3.5b

描述了 χ_c 随膜泡温度 (T) 的变化。从图 3.5a 可以看出, 两种聚乙烯的 χ_c 随 D_{axial} 演化曲线几乎重叠, 两种聚乙烯的结晶过程均在霜线之前就已经发生, 并在霜线 (竖直绿线) 附近出现增长速率的最大值。图 3.5b 中的曲线出现了明显的转折点 (对应结晶度值: PE1 为 5.2%, PE2 为 3.7%), 与之前的研究中所提出的可变形晶体缠结网络的形成相对应。^[31] 这一转折点结晶度被认为与原料的分子结构参数相关, 不受工艺参数, 如牵引比的影响。

如图 3.5c 所示, 对 2D WAXS 图沿赤道线方向进行扇形积分, 通过多峰拟合得到膜泡的相对结晶度 (χ'_c), χ'_c 的大小与膜泡中沿牵引方向取向的晶体的含量有关。对于 PE2, 其 χ_c 和 χ'_c 呈现出显著差异: 在霜线之前 χ'_c 几乎为零, 而在霜线附近体系中 χ_c 已在 9% 左右; 霜线之后 χ'_c 迅速增加, 表明沿牵引方向取向排列的晶体迅速增加。如图 3.5d 所示, 为了排除由衍射环展宽引起 χ'_c 增加的可能性, 对 (110) 晶面的衍射环进行方位角积分。结果显示仅在 0° 附近的强度随 D_{axial} 的增加而逐渐增加, 其他各位置的强度与 $D_{axial} = 60$ mm 处的强度基本重合, 这进一步表面霜线附近沿赤道线方向生成了新的晶体结构。

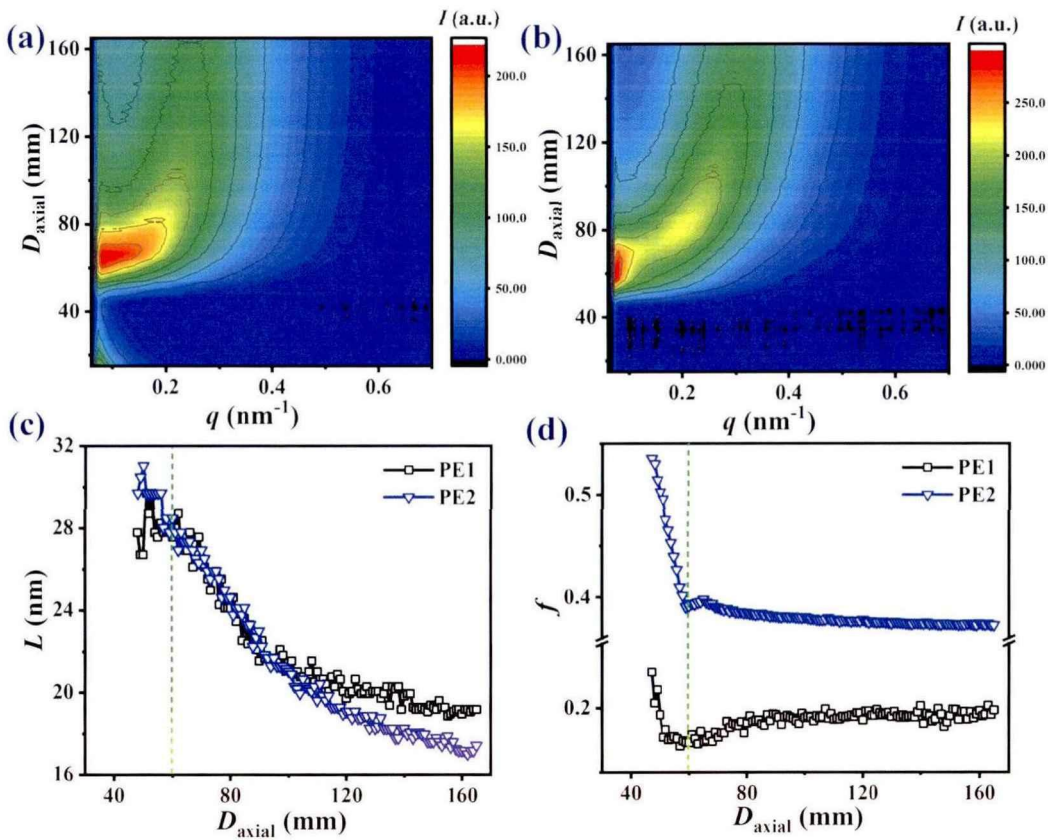


图 3.6 TUR=12 时, (a, b) 距口模出口不同位置处的小角一维积分曲线所构成的等高线图; (c) 片晶长周期随距口模出口距离的变化, (d) 片晶取向度随距口模出口距离的变化。

图 3.6a 和 3.6b 分别为 PE1 和 PE2 膜泡不同位置的小角一维积分曲线所构成的等高线图，当一维积分曲线上出现散射极大值时，利用公式 (3.2) 计算得到片晶长周期 (L)。如图 3.6c 所示，在霜线之前 ($D_{axial} \leq 60$ mm)，长周期基本保持不变，PE1 和 PE2 的长周期分别为 28 nm 和 30 nm。随后 ($D_{axial} > 60$ mm)，长周期迅速减小，且 PE1 和 PE2 的长周期演化曲线基本重叠。当 $D_{axial} > 100$ mm，PE1 长周期的下降速率明显小于 PE2。最后，PE1 的长周期降低至趋于 19 nm 的平台值，而 PE2 薄膜的长周期则接近 17 nm。片晶的取向度 (f) 是晶体受外场影响最直接的表现之一，如图 3.6d 为利用 Hermans 方法 (公式 (3.4)) 定量化计算膜泡各位置处的片晶取向度。在霜线之前 ($D_{axial} \leq 60$ mm)，PE1 和 PE2 薄膜的取向度均单调下降；在霜线附近 ($D_{axial} \approx 60$ mm)，PE1 和 PE2 的取向度分别达到局部最小值 0.17 和 0.39； $D_{axial} > 60$ mm 时，PE2 的取向度先小幅增加到 0.40，然后再逐渐降低至 0.37 并几乎保持不变，而 PE1 的取向度则逐渐单调增加到 0.20。

3.3.3 牵引比的影响

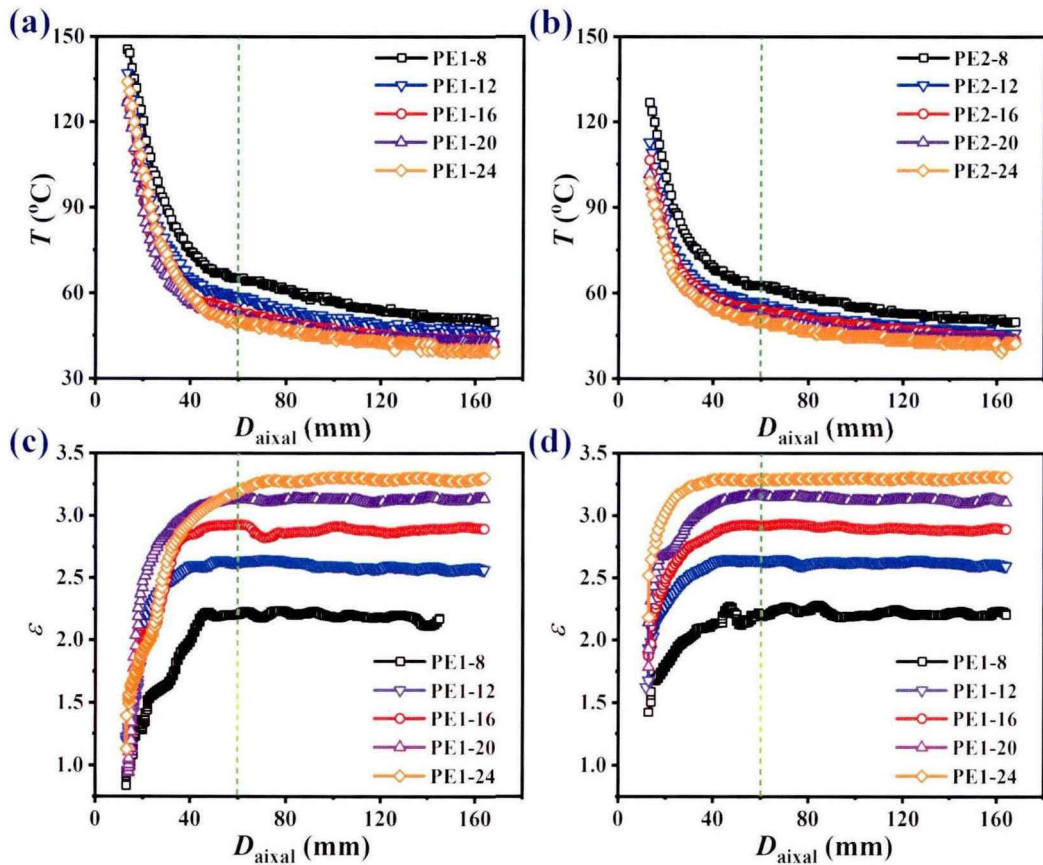


图 3.7 不同牵引比时，距离口模不同位置处聚乙烯膜泡的 (a, b) 温度及 (c, d) 应变。

为了进一步研究两种聚乙烯在吹膜过程中对外场响应的差异,本章节在不改变其他工艺参数的情况下,进行了五组不同牵引比的实验。图 3.7 汇总了两种聚乙烯在不同牵引比时的温度和膜泡应变的演变信息,整体的趋势与前面的描述一致。随着牵引比的增加,膜泡的温度逐渐降低,应变逐渐增加。膜泡温度的降低与薄膜减薄等因素造成的降温速率增加有关,应变增加是膜泡牵引速率增加的最直接体现。

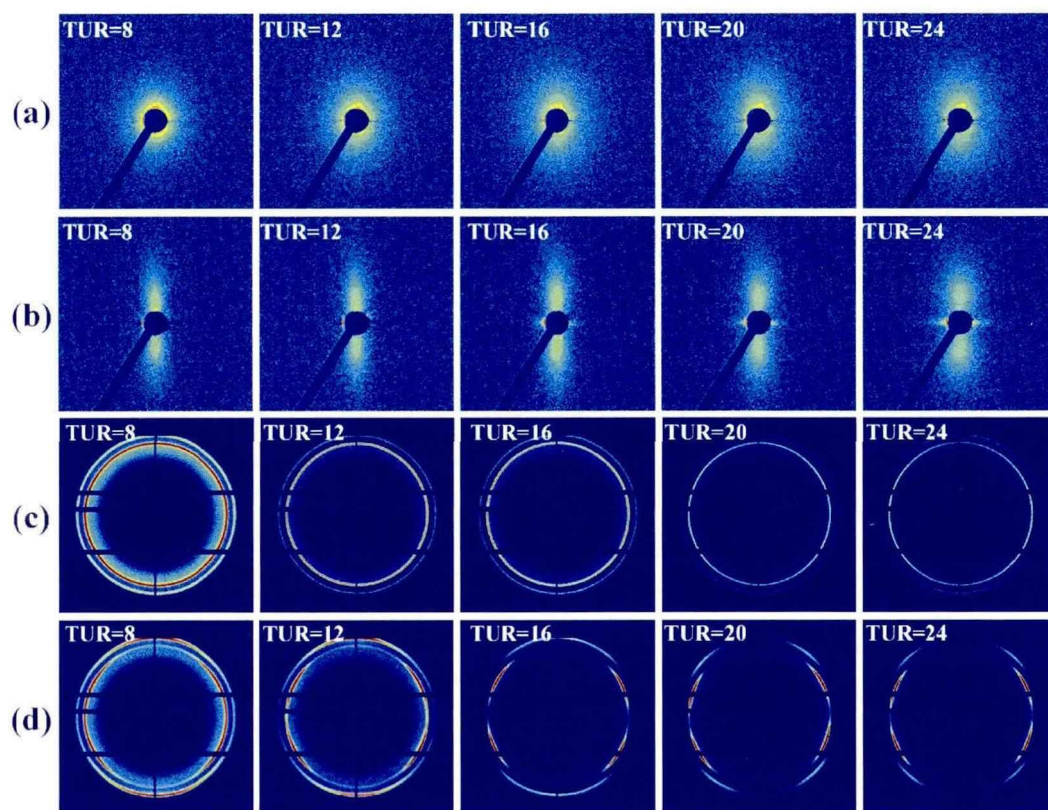


图 3.8 结晶初期膜泡的 2D SAXS 图: (a) PE1, (b) PE2; 最终薄膜的 2D WAXS 图: (c) PE1, (d) PE2。

图 3.8a 和 3.8b 展示了两种聚乙烯在成核和晶体生长初期的 2D SAXS 图。对于 PE1,随着牵引比的增加,散射信号除了沿径向略有展宽外,未发生显著变化。而对于 PE2,则在高低牵引比时呈现出不同的散射花样。低牵引比(8、12)时,仅在子午线方向上出现散射信号,高牵引比(16、20、24)时,在赤道线方向上出现了 streak 信号,说明结晶初期生成了沿牵引方向高度取向的有序结构,或者是排核结构中的纤维状晶核。^[45, 46]图 3.8c 和 3.8d 展示了吹膜收卷得到的聚乙烯薄膜的完整 2D WAXS 图。对于 PE2,(200)晶面在低牵引比(8、12)时向子午线方向集中,这与 Keller 等人提出的排核结构模型中的低应力条件下结晶相对应;高牵引比(16、20、24)时,(200)晶面的衍射环劈裂为四点信号,与排核结构模型中的中等应力条件下结晶相对应。^[47]

吹膜成型过程中膜泡的结晶度 (χ_c) 和相对结晶度 (χ'_c) 在图 3.9 中给出。不同牵引比时, PE1 和 PE2 的结晶度演化曲线呈现出相同的趋势。高牵引比对应更薄的薄膜, 使得膜泡的冷却速率增加, 随着牵引比的增加, 结构演化区间向低温区移动。此外, 与前述分析一致, PE1 和 PE2 结晶度的演化过程也均出现了转折点, 转折点处的结晶度分别为 5.2% 和 3.7%, 与牵引比的大小无关。图 3.9c 和 3.9d 所展示的吹膜过程中沿赤道线方向上的相对结晶度表现出不同的演化过程。对于 PE1, 不同牵引比时的相对结晶度演变过程基本与结晶度 (图 3.5a) 的变化保持一致。对于 PE2, 高、低牵引比时的变化过程具有十分显著的差异。低牵引比 (8、12) 时, 霜线前赤道线方向上进行积分未出现晶体衍射峰, 即相对结晶度为 0%, 在靠近霜线附近处, 相对结晶度迅速增加。高牵引比 (16、20、24) 时, 霜线前的积分曲线上就出现了晶体衍射峰, 相对结晶度随距口模出口距离的变化曲线未出现明显的突变点或转折点, 呈现出近似线性增加的趋势。

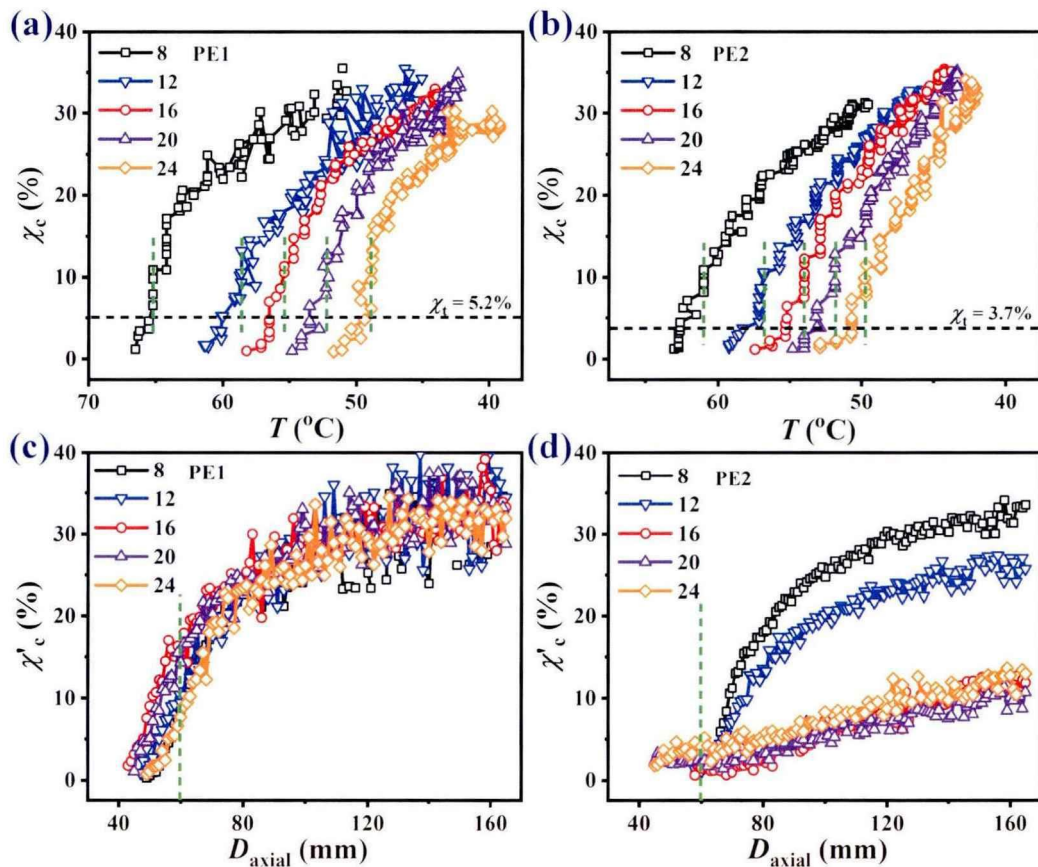


图 3.9 不同牵引比时, 结晶度随膜泡温度变化的曲线 (a, b); 相对结晶度随距口模出口距离变化的曲线 (c, d)。

牵引比对片晶长周期和片晶取向度的影响如图 3.10 所示。两种聚乙烯片晶长周期的演化趋势与前述牵引比为 12 时的描述一致, 随着牵引比的增加, 结构

演化区间向低温区移动。对于片晶取向度的演变，尽管随着牵引比的增加，两种聚乙烯最终的取向度均逐渐增大（离线研究也可以观察到的现象），但是其演化过程却呈现出截然不同的趋势，这里也直接说明了在线研究对于探明吹膜过程结构演变的重要性。对于 PE1，取向度的总体演变趋势在不同牵引比时均保持一致：取向度在霜线之前不断减小，之后缓慢增加到一个平台值直至保持不变。对于 PE2，牵引比在高、低牵引比时表现出两种不同的变化趋势。低牵引比（8、12）时，取向度先是快速降低到局部最小值，然后略有增加，最后缓慢降低至平台值。高牵引比（16、20、24）时，取向度呈现出先快速增加后缓慢减少的趋势。这表明 PE2 在高、低牵引比时可能存在不同的结构演化机理。总结来说，PE1 和 PE2 吹膜成型过程中微观结构参数的演变过程呈现出三种不同的趋势，将在下面的讨论部分详细阐述。

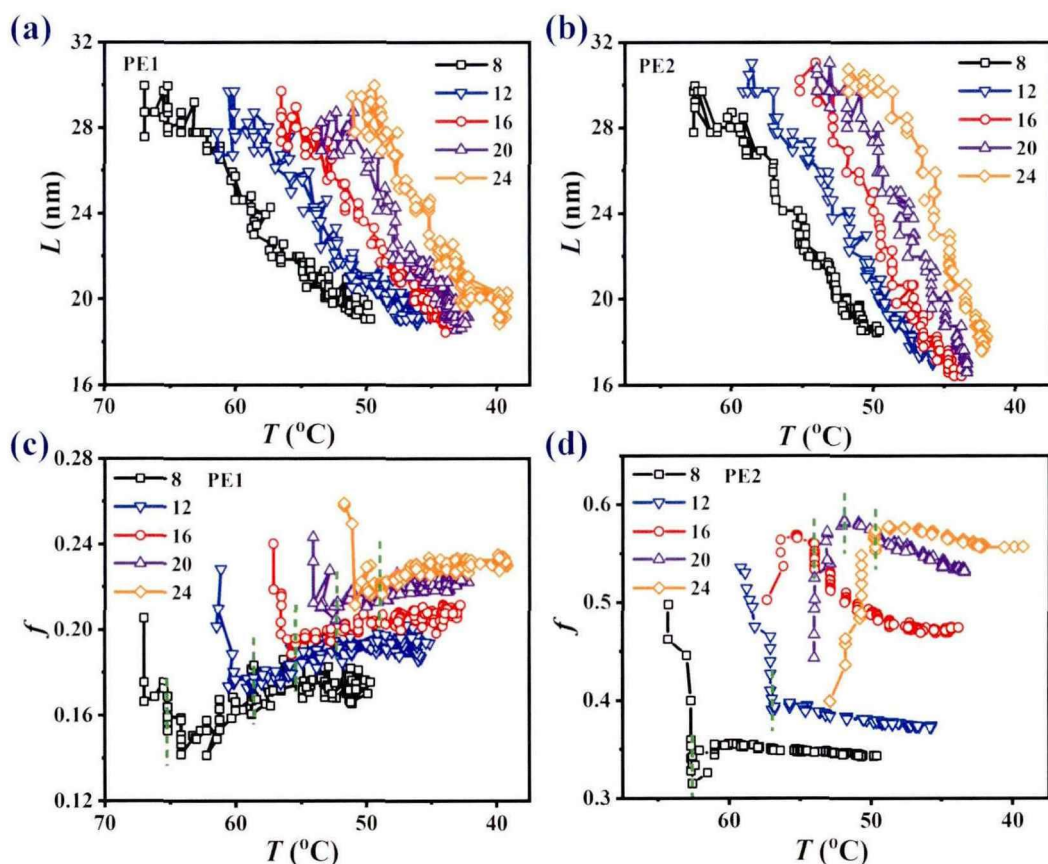


图 3.10 不同牵引比时，片晶长周期随膜泡温度变化的曲线 (a, b)；片晶取向度膜泡温度变化的曲线 (c, d)。

不同的微观结构演变过程，可能导致最终薄膜生成不同的晶体形貌。图 3.11 给出了不同薄膜经刻蚀后的表面相形貌图。对于 PE1 薄膜，观察到了捆束状的球晶结构，片晶取向未呈现出明显的方向性，这与 WAXS 和 SAXS 结果中所表现

出的低取向度相对应。^[33]随着牵引比的增加,球晶的尺寸逐渐减小,这是由于增加牵引比使得膜泡降温速率增加,体系中的成核密度增加。PE2 薄膜中形成了典型的排核结构,在低牵引比(TUR=12)时,薄膜中除了存在少量无规排布的片晶(红色圆形框)外,大部分片晶的法向方向沿牵引方向进行取向,形成类似排核结构的取向片晶簇(红色方形框);在高牵引比(TUR=20)时,取向片晶堆叠的更加规则、紧密,无规排布的片晶结构显著减少。

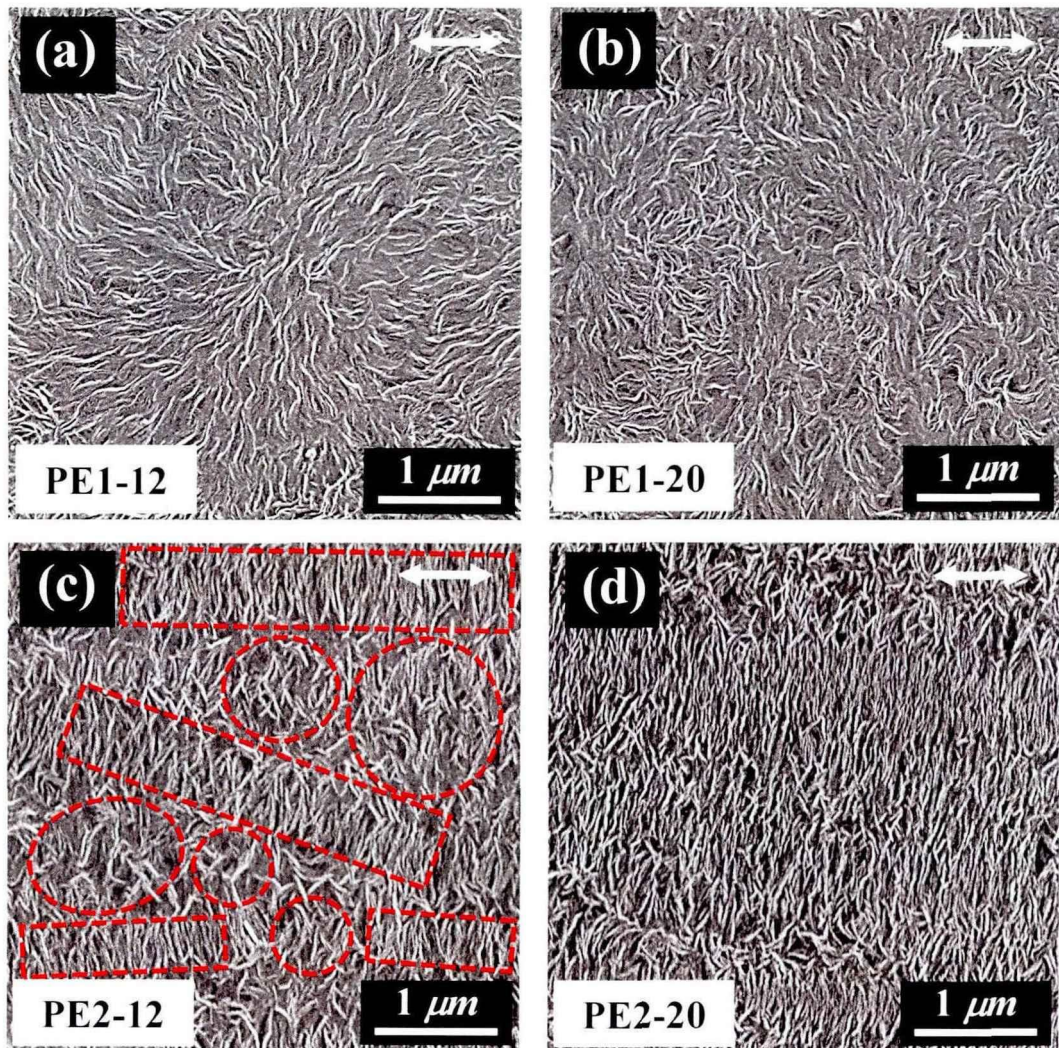


图 3.11 最终薄膜的 SEM 图像, (a, b) PE1; (c, d) PE2; 12 和 20 分别代表牵引比为 12 和 20。

3.4 讨论

根据以上结果,可以将两种聚乙烯在不同外场条件(牵引比)下的结构演化过程分为三种:(i)链松弛较快的 PE1(其演化过程受牵引比的影响较小);(ii)

低牵引比时的 PE2; (iii) 高牵引比时的 PE2。这三种过程与吹膜成型中温度场诱导结晶和流动场诱导结晶的协同和竞争效应相关联。尽管温度和流动场的作用无法实现完全解耦合,但是通过优选、设计高分子材料结构和工艺参数,可以增强某一单一因素对结晶过程的影响,接下来就结合这三种典型的演变过程尝试进行吹膜成型过程中复杂外场的解耦合。图 3.12 对霜线附近膜泡的 2D SAXS 图进行了放大展示,图中散射信号的不同可以很好的反映温度场诱导结晶和流动场诱导结晶对吹膜过程影响的差异性,2D SAXS 图的右侧为不同位置处小角一维积分曲线图所构成的等高线图。与前述的结构参数演化过程和晶体形貌相对应,图 3.12 中三种体系出现显著不同的散射信号: PE1-12 体系表现出靠近 beamstop 附近弥散的散射信号; PE2-20 体系中出现泪滴形的散射信号,而 PE2-12 体系中则是两种散射信号共存。

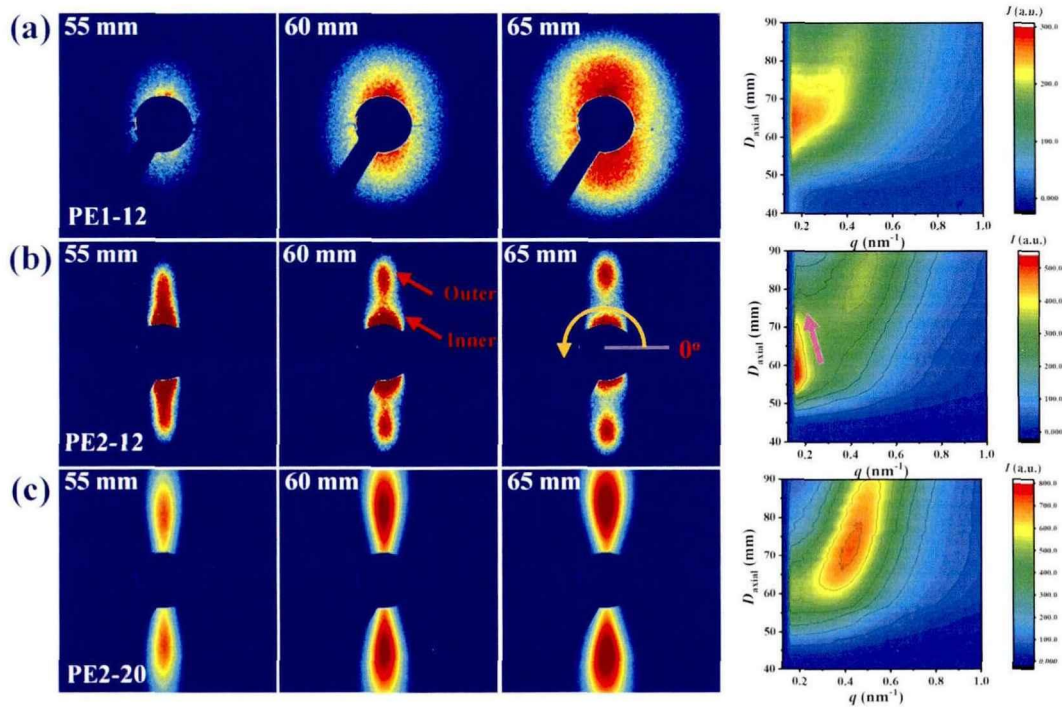


图 3.12 不同位置处的 2D SAXS 图 (左上角为锯口模出口的距离, 左下角为样品的名称和牵引比) 和小角一维积分曲线图所构成的等高线图。

流动场诱导分子链取向与拉伸程度和对应的结晶行为可以由无量纲数——威森伯格数 $W_{i0} = \dot{\epsilon}\tau_d$ 和 $W_{is} = \dot{\epsilon}\tau_R$ 来评价。^[48,49]其中 τ_d 为末端松弛时间, τ_R 为 Rouse 松弛时间, 前者与分子链取向相关, 后者与分子链拉伸相关。^[48]对于 PE1, $1/\tau_R > \dot{\epsilon} > 1/\tau_d$, 与分子链的驰豫相比, 流动场可以诱导取向产生但拉伸形变还不足够或难以保持。因此, 体系中无法生成稳定的高取向纤维状晶核。更重要的是, 在结晶初期, 膜泡温度从熔点以上迅速降低至 60°C 左右, 冷却温度约为 35°C/s。考虑聚乙烯的平衡熔点 T_m^0 约为 141°C, 这就导致膜泡拥有非常高过冷度 ΔT (\geq

80 °C)，此温度聚乙烯可快速自发成核。^[15,50]因此，在高过冷度和快速降温的条件下，温度场诱导结晶在膜泡中形成了取向低、分布稀疏的初始晶体，使得在 beamstop 附近出现弥散分布的散射信号，如图 3.12a 所示。随后，晶体沿晶核的径向向外生长，使整体的取向度降低（图 3.6d），最后在最终薄膜中生成捆束状的椭球形晶体，对应于图 3.11a 所示的 SEM 图像。因此，PE1 的结晶过程是由温度场诱导结晶支配的过程，受工艺参数牵引比的影响较小。

对于 PE2，当牵引比增加到 16 时，在结晶初期出现高取向的晶核（图 3.8b）。以牵引比 20 为例，如图 3.12c 所示，霜线前后均出现了泪滴形散射信号。这表明，在高牵引比条件下，外部流动场强到足以诱导纤维状晶核的生成，即 $\varepsilon > 1/\tau_r > 1/\tau_d$ 。因此，在高牵引比下 PE2 吹膜结晶过程由流动场诱导结晶主导，最终薄膜中生成高取向的排核结构（图 3.11d）。对于较低牵引比下的 PE2 膜泡（以牵引比为 12 为例），2D SAXS 图中同时出现了两个不同的散射信号（图 3.12b），表明体系中形成了两种具有不同尺度和取向的结构：靠近 beamstop 的信号 ($q \leq 0.22 \text{ nm}^{-1}$) 代表具有较大尺度分布的低取向结构，而外侧 ($q > 0.22 \text{ nm}^{-1}$) 信号代表高度取向的周期性结构。图 3.13a 的方位角积分曲线和图 3.13b 的方位角积分曲线半峰宽值进一步量化比较了上述两种信号的差异：内侧信号半峰宽更大，取向程度较低， q 值更小表明在膜泡中该结构的分布更稀疏。^[51, 52]同时，内侧信号的形状和分布与 PE1-12 相似，而外侧信号与 PE2-20 相似。PE1-12（图 3.12a）中 beamstop 附近的散射信号归属于由温度场诱导产生的低取向晶体，^[53]而 PE2-20（图 3.12c）中远离 beamstop 的散射信号则被认为是由流动场诱导产生的高取向晶体。^[51, 54]从这些特征来看，PE2-12 吹膜加工中的结晶行为从一开始就受到温度场诱导结晶和流动场诱导结晶的协同影响。

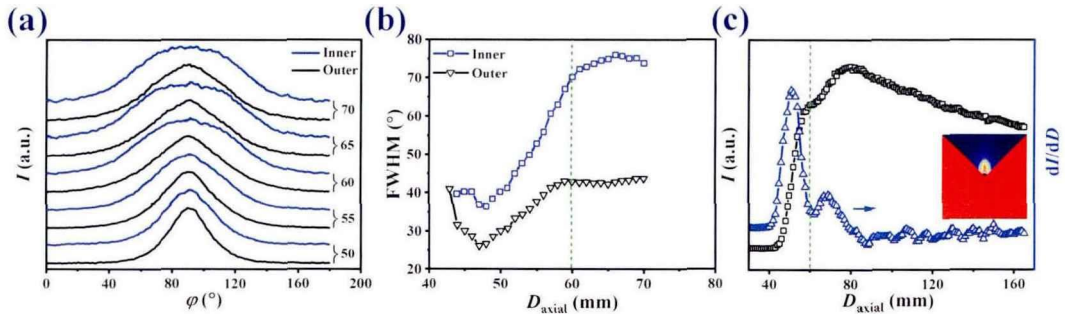


图 3.13 (a) PE2 在牵引比为 12 时，2D SAXS 图上不同位置散射信号的方位角积分曲线；(b) PE2 在牵引比为 12 时，散射信号的方位角积分曲线的半高峰宽随距口模出口距离变化的曲线；(c) 小角一维积分曲线的强度及其一阶导数随距口模出口距离变化的曲线，插入图片为 MASK 积分的示意图。

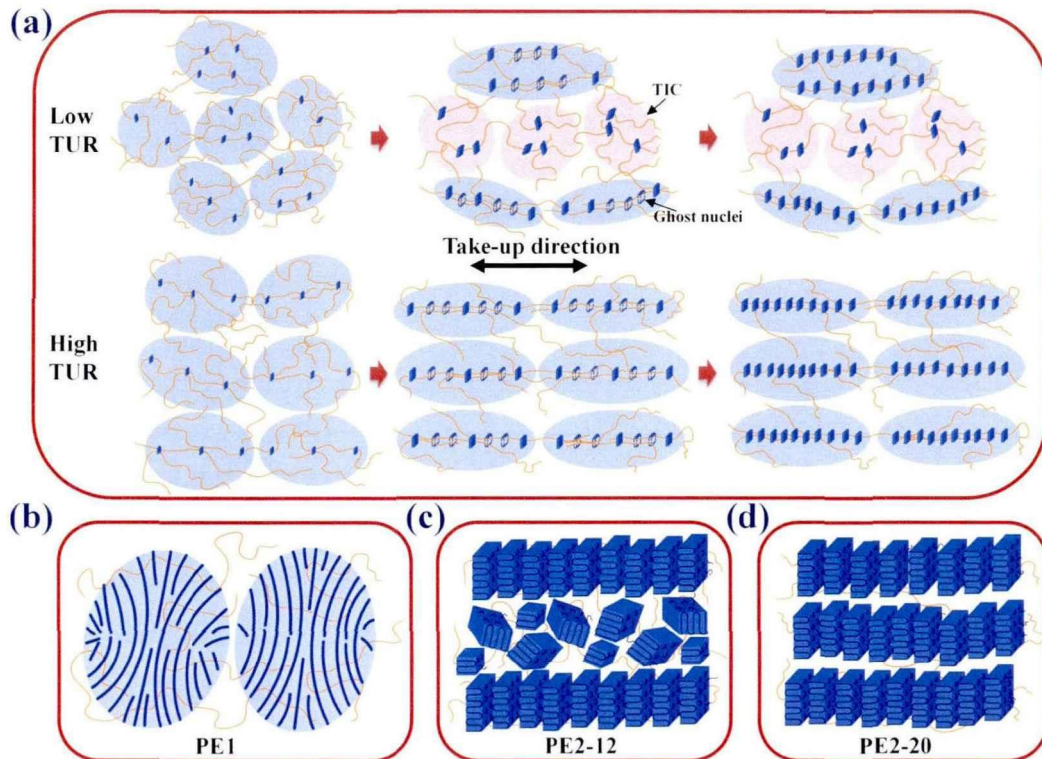


图 3.14 (a) 不同牵引比时, PE2 膜泡在霜线附近晶体骨架形成示意图; (b-d) 最终薄膜的晶体形貌示意图。

基于上述结果, 本章节提出了 PE2 吹膜过程晶体网络的结构演化模型(如图 3.14a)。在低牵引比(8、12)时, 由于弱的流动场, 只有松弛时间较长的高分子链才能被显著拉伸, 而体系中大部分高分子链在被流动场作用后就快速松弛至未拉伸状态。^[46]在结晶的早期阶段, 体系处于高过冷度和快速冷却的条件下, 由温度场主导高分子的结晶过程, 将会形成低取向的晶体结构。随着晶体物理缠结网络的形成, 高分子链对流动场的响应增强, 晶体物理缠结网络上的分子链被拉伸诱导生成取向晶核和晶体结构, 此外, 这些初生晶核沿流场方向的移动也会诱导生成高取向晶体结构, 被称之为 ghost nuclei。^[28]而体系中其他部分(晶体物理缠结网络之间的部分)受流动场的作用较弱, 形成的晶体的取向程度较低。因此, 体系中存在两种取向程度不同的结构, 如图 3.14c 所示, 这也可以由 3.12b 中所出现的两种不同 SAXS 散射信号所证明。在膜泡霜线附近, 高度取向的晶体形成一个相对刚性的晶体骨架, 这也使得其他区域更加难以形变, 不同区域取向程度的差异被保留下来, 形成图 3.11c 所示的晶体形貌。吹膜过程中结构参数的变化可以进一步佐证上述物理模型。低牵引比(8、12)时, PE2 吹膜过程中, 初期受温度场诱导结晶的影响, 片晶的取向逐渐减小(图 3.10d), 然后在霜线前会产生高取向的晶核, 从而在霜线附近形成规则堆叠的片晶簇结构。^[24, 31, 55]相应地,

在霜线附近,沿子午线方向 SAXS 散射信号和变化率再次增大,表明有新结构形成(图 3.13c)。因此,尽管在霜线附近的流动场强度已经较弱,但由于取向晶核在霜线之前就已经形成,所以片晶整体取向程度仍有增加的趋势(图 3.6d)。此外,图 3.9d 中也观察到沿赤道线方向的相对结晶度突然增加,进一步证实在该位置附近生成了沿牵引方向取向的晶体结构。

对于高牵引比(16、20、24)时的 PE2,体系中绝大多数的高分子链满足 $\dot{\epsilon} > 1/\tau_R > 1/\tau_d$,在整个吹膜过程中,流动场足以拉伸高分子链并维持其取向。如图 3.14a (High TUR) 所示,高取向晶核在诱导形成后,均匀填充到晶体骨架中。在吹膜过程中,作为排核结构的重要组成部分,纤维核最先产生,这可由在结晶早期的 2D SAXS 图赤道线方向上存在的 streak 信号所证实(图 3.8b)。在霜线之前,随着牵引辊的拉伸,片晶的取向程度逐渐增加。因此,与图 3.12b 的外侧信号类似,一个典型的由流动场诱导结晶所形成的散射信号在子午线方向上集中。^[54]总结来说,对于高牵引比时的 PE2,吹膜过程中流动场诱导结晶占优势,而温度场诱导结晶受到抑制。在最终薄膜中也就因此产生了大量紧密堆叠的片晶簇结构(图 3.14d),并与图 3.11d 中的 SEM 图像相印证。

3.5 小结

吹膜成型过程中两个重要的外场参数——温度和流动场,是影响结晶过程和薄膜性能的关键因素。本章节通过优选两种分子链松弛动力学有显著差异的聚乙烯(PE1 和 PE2),利用同步辐射 SAXS 和 WAXS 在线检测技术,研究了吹膜加工中温度和流动场对聚乙烯结晶过程的协同与竞争作用。基于两种聚乙烯在不同牵引比下结构演化规律和最终晶体形貌特征,本章节提出了三种结构演化类型:对于链松弛较快的 PE1,结晶过程由温度场诱导结晶主导,最终形成低取向的球晶结构;对于高牵引时的 PE2,在结晶初期就由流动场诱导形成了纤维状晶核,整个结晶过程由流动场诱导结晶主导,温度梯度的影响较小;对于低牵引比时的 PE2,温度和流动场协同影响结晶过程,在霜线附近同时出现两种晶体散射信号,其中由温度场诱导结晶产生的晶体会促进体系中分子链对流动场的响应,产生高取向的晶体结构。不同结构演化过程中的晶体缠结网络和最终的晶体形貌会对吹膜加工过程的膜泡稳定性以及薄膜宏观性能产生显著影响,具体的影响将在下一章节中进一步研究。总结来说,上述三个过程的物理模型将帮助理解流动场诱导结晶和温度场诱导结晶对吹膜过程中结晶行为的影响,以及指导吹膜加工领域的薄膜生产和性能控制。

参考文献

- [1] Lotti C, Isaac C S, Branciforti M C, Alves R M, Liberman S, Bretas R E. Rheological, mechanical and transport properties of blown films of high density polyethylene nanocomposites[J]. *European Polymer Journal*, 2008, 44(5): 1346-57.
- [2] Pazur R J, Prud'homme R E. X-ray pole figure and small angle scattering measurements on tubular blown low-density poly (ethylene) films[J]. *Macromolecules*, 1996, 29(1): 119-28.
- [3] Rungswang W, Wongpanit P, Jarumaneeroj C, Jirasukho P, Juabrum S, Soontaranon S, Rugmai S. Structure–property–process relationship for blown films of bimodal HDPE and its LLDPE blend[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2019, 304(9): 1900325.
- [4] Zhang T, Han W, Zhang C, Weng Y. Effect of chain extender and light stabilizer on the weathering resistance of PBAT/PLA blend films prepared by extrusion blowing[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2021, 183: 109455.
- [5] Zhang Q, Chen W, Zhao H, Ji Y, Meng L, Wang D, Li L. In-situ tracking polymer crystallization during film blowing by synchrotron radiation X-ray scattering: The critical role of network[J]. *Polymer*, 2020, 198: 122492.
- [6] Kearns K L, Scherzer J, Chyasnovich M, Monaenkova D, Moore J, Sammler R L, Fielitz T, Nicholson D A, Andreev M, Rutledge G C. Measuring flow-induced crystallization kinetics of polyethylene after processing[J]. *Macromolecules*, 2021, 54(5): 2101-12.
- [7] Lee J S, Jung H W, Hyun J C. Transient solutions of nonlinear dynamics in film blowing process accompanied by on-line crystallization[J]. *Journal of Rheology*, 2011, 55(2): 257-71.
- [8] Zhao H, Zhang Q, Ali S, Li L, Lv F, Ji Y, Su F, Meng L, Li L. A real-time WAXS and SAXS study of the structural evolution of LLDPE bubble[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2018, 56(20): 1404-12.
- [9] Chen W, Zhang Q, Zhao J, Li L. Molecular and thermodynamics descriptions of flow-induced crystallization in semi-crystalline polymers[J]. *Journal of Applied Physics*, 2020, 127(24): 241101.
- [10] Ghaneh-Fard A, Carreau P, Lafleur P. On-line birefringence measurement in film blowing of a linear low density polyethylene[J]. *International Polymer Processing*, 1997, 12(2): 136-46.
- [11] Cherukupalli S S, Ogale A A. Online measurements of crystallinity using Raman spectroscopy during blown film extrusion of a linear low-density polyethylene[J]. *Polymer Engineering and Science*, 2004, 44(8): 1484-90.
- [12] Gururajan G, Ogale A A. Real-time crystalline orientation measurements during low-density polyethylene blown film extrusion using wide-angle X-ray diffraction[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2012, 52(7): 1532-6.

- [13] Van Drongelen M, Cavallo D, Balzano L, Portale G, Vittorias I, Bras W, Alfonso G C, Peters G W M. Structure development of low-density polyethylenes during film blowing: A real-time wide-angle X-ray diffraction study[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2014, 299(12): 1494-512.
- [14] Gururajan G, Shan H, Lickfield G, Ogale A. Real-time wide-angle X-ray diffraction during polyethylene blown film extrusion[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2008, 48(8): 1487-94.
- [15] Schick C, Androsch R, Schmelzer J. Homogeneous crystal nucleation in polymers[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2017, 29(45): 453002.
- [16] Rhoades A M, Gohn A M, Seo J, Androsch R, Colby R H. Sensitivity of polymer crystallization to shear at low and high supercooling of the melt[J]. *Macromolecules*, 2018, 51(8): 2785-95.
- [17] Che J, Burger C, Toki S, Rong L, Hsiao B S, Amnuayporn Sri S, Sakdapipanich J. Crystal and crystallites structure of natural rubber and peroxide-vulcanized natural rubber by a two-dimensional wide-angle X-ray diffraction simulation method. II. Strain-induced crystallization versus temperature-induced crystallization[J]. *Macromolecules*, 2013, 46(24): 9712-21.
- [18] Hoffman J D, Miller R L. Kinetic of crystallization from the melt and chain folding in polyethylene fractions revisited: theory and experiment[J]. *Polymer*, 1997, 38(13): 3151-212.
- [19] Rhoades A M, Wonderling N, Gohn A, Williams J, Mileva D, Gahleitner M, Androsch R. Effect of cooling rate on crystal polymorphism in beta-nucleated isotactic polypropylene as revealed by a combined WAXS/FSC analysis[J]. *Polymer*, 2016, 90: 67-75.
- [20] Wang Z, Ma Z, Li L. Flow-induced crystallization of polymers: molecular and thermodynamic considerations[J]. *Macromolecules*, 2016, 49(5): 1505-17.
- [21] Seo J, Takahashi H, Nazari B, Rhoades A M, Schaake R P, Colby R H. Isothermal flow-induced crystallization of polyamide 66 melts[J]. *Macromolecules*, 2018, 51(11): 4269-79.
- [22] Somani R H, Hsiao B S, Nogales A, Srinivas S, Tsou A H, Sics I, Balta-Calleja F J, Ezquerro T A. Structure development during shear flow-induced crystallization of i-PP: In-situ small-angle X-ray scattering study[J]. *Macromolecules*, 2000, 33(25): 9385-94.
- [23] Liu D, Tian N, Huang N, Cui K, Wang Z, Hu T, Yang H, Li X, Li L. Extension-induced nucleation under near-equilibrium conditions: The mechanism on the transition from point nucleus to shish[J]. *Macromolecules*, 2014, 47(19): 6813-23.
- [24] Housmans J-W, Steenbakkens R J, Roozmond P C, Peters G W, Meijer H E. Saturation of pointlike nuclei and the transition to oriented structures in flow-induced crystallization of isotactic polypropylene[J]. *Macromolecules*, 2009, 42(15): 5728-40.
- [25] Flory P J. Thermodynamics of crystallization in high polymers. IV. A theory of crystalline states and fusion in polymers, copolymers, and their mixtures with diluents[J]. *J Chem Phys*, 1949,

17: 223.

- [26] Yang S-G, Zhang Z, Zhou D, Wang Y, Lei J, Li L, Li Z-M. Flow and pressure jointly induced ultrahigh melting temperature spherulites with oriented thick lamellae in isotactic polypropylene[J]. *Macromolecules*, 2015, 48(16): 5834-44.
- [27] Seki M, Thurman D W, Oberhauser J P, Kornfield J A. Shear-mediated crystallization of isotactic polypropylene: The role of long chain– long chain overlap[J]. *Macromolecules*, 2002, 35(7): 2583-94.
- [28] Cui K, Meng L, Tian N, Zhou W, Liu Y, Wang Z, He J, Li L. Self-acceleration of nucleation and formation of shish in extension-induced crystallization with strain beyond fracture[J]. *Macromolecules*, 2012, 45(13): 5477-86.
- [29] Cui K, Meng L, Ji Y, Li J, Zhu S, Li X, Tian N, Liu D, Li L. Extension-induced crystallization of poly (ethylene oxide) bidisperse blends: an entanglement network perspective[J]. *Macromolecules*, 2014, 47(2): 677-86.
- [30] Wang Z, Su F, Ji Y, Yang H, Tian N, Chang J, Meng L, Li L B. Transition from chain-to crystal-network in extension induced crystallization of isotactic polypropylene[J]. *Journal of Rheology*, 2017, 61(4): 589-99.
- [31] 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(11): 4350-62.
- [32] Bullwinkel M, Campbell G, Rasmussen D, Krexa J, Brancewitz C. Crystallization studies of LLDPE during tubular blown film processing[J]. *International Polymer Processing*, 2001, 16(1): 39-47.
- [33] 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(1): 217-29.
- [34] Lu J, Sue H J, Rieker T P. Dual crystalline texture in HDPE blown films and its implication on mechanical properties[J]. *Polymer*, 2001, 42(10): 4635-46.
- [35] Labaig J, Monge P, Bednarick J. Steady flow and dynamic viscoelastic properties of branched polyethylene[J]. *Polymer*, 1973, 14(8): 384-6.
- [36] Liu D, Tian N, Cui K, Zhou W, Li X, Li L. Correlation between flow-induced nucleation morphologies and strain in polyethylene: from uncorrelated oriented point-nuclei, scaffold-network, and microshish to shish[J]. *Macromolecules*, 2013, 46(9): 3435-43.
- [37] Troisi E M, Van Drongelen M, Caelers H J M, Portale G, Peters G W M. Structure evolution during film blowing: An experimental study using in-situ small angle X-ray scattering[J].

- European Polymer Journal, 2016, 74: 190-208.
- [38]Zhang X, Aiji A, Jean-Marie V. Processing–structure–properties relationship of multilayer films. 1. Structure characterization[J]. Polymer, 2001, 42(19): 8179-95.
- [39]Jones A T, Aizlewood J M, Beckett D. Crystalline forms of isotactic polypropylene[J]. Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics, 1964, 75(1): 134-58.
- [40]Tang Y, Jiang Z, Men Y, An L, Enderle H-F, Lilge D, Roth S V, Gehrke R, Rieger J. Uniaxial deformation of overstretched polyethylene: In-situ synchrotron small angle X-ray scattering study[J]. Polymer, 2007, 48(17): 5125-32.
- [41]Hermans J, Hermans P, Vermaas D, Weidinger A. Quantitative evaluation of orientation in cellulose fibres from the X-ray fibre diagram[J]. Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, 1946, 65(6): 427-47.
- [42]Hermans J J, Hermans P H, Vermaas D, Weidinger A. Cellulose fibres from the X-Ray fibre diagram[J]. Recl Trav Chim Pays-Bas, 1946, 65: 427.
- [43]Muslet I A, Kamal M R. Computer simulation of the film blowing process incorporating crystallization and viscoelasticity[J]. Journal of Rheology, 2004, 48(3): 525-50.
- [44]Shin D M, Lee J S, Jung H W, Hyun J C. Multiplicity, bifurcation, stability and hysteresis in dynamic solutions of film blowing process[J]. Journal of Rheology, 2007, 51(4): 605-21.
- [45]Balzano L, Rastogi S, Peters G. Self-nucleation of polymers with flow: the case of bimodal polyethylene[J]. Macromolecules, 2011, 44(8): 2926-33.
- [46]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(4): 1840-86.
- [47]Keller A, Kolnaar J. Chain extension and orientation: Fundamentals and relevance to processing and products[M]. Orientational Phenomena in Polymers. Springer. 1993: 81-102.
- [48]Housmans J-W, Peters G, Meijer H. Flow-induced crystallization of propylene/ethylene random copolymers[J]. Journal of thermal analysis and calorimetry, 2009, 98(3): 693-705.
- [49]Coppola S, Grizzuti N, Maffettone P L. Microrheological modeling of flow-induced crystallization[J]. Macromolecules, 2001, 34(14): 5030-6.
- [50]Zhuravlev E, Madhavi V, Lustiger A, Androsch R, Schick C. Crystallization of polyethylene at large undercooling[J]. ACS Macro Letters, 2016, 5(3): 365-70.
- [51]Keum J K, Burger C, Hsiao B S, Somani R, Yang L, Chu B, Kolb R, Chen H, Lue C-T. Synchrotron X-ray scattering studies of the nature of shear-induced shish-kebab structure in polyethylene melt[M]. Scattering Methods and the Properties of Polymer Materials. Springer. 2005: 114-26.
- [52]Stribeck N, Almendarez Camarillo A, Cunis S, Bayer R K, Gehrke R. Oriented quiescent

- crystallization of polyethylene studied by USAXS[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2004, 205(11): 1445-54.
- [53] Mykhaylyk O O, Chambon P, Impradice C, Fairclough J P A, Terrill N J, Ryan A J. Control of structural morphology in shear-induced crystallization of polymers[J]. *Macromolecules*, 2010, 43(5): 2389-405.
- [54] Fischer S, Marti O, Diesner T, Rieger B. Small-angle X-ray scattering on melt-spun polypropylene fibers: Modeling and data reduction[J]. *Macromolecules*, 2010, 43(11): 5009-15.
- [55] Migler K B, Kotula A P, Hight Walker A R. Trans-rich structures in early stage crystallization of polyethylene[J]. *Macromolecules*, 2015, 48(13): 4555-61.

第4章 聚乙烯及其共聚物薄膜的加工-结构-性能关系

4.1 引言

高分子吹膜产品的宏观性能与其内部多尺度微观结构密切相关,而最终内部结构除了与第三章讨论的成型过程中外场参数相关外,也与吹膜材料本征的分子结构参数高度关联。^[1-3]不同拓扑结构的高分子材料具有不同的拉伸流变特性,在外场诱导结晶过程中也通常会表现出不同的响应,从而在吹膜加工中产生复杂的取向、相形态及结构特性。^[2,4-6]例如,由于支链结构不同,低密度聚乙烯(LDPE)和线性低密度聚乙烯(LLDPE)在吹膜成型过程中表现出不同的膜泡稳定性,由它们加工得到的薄膜也具有不同的光学性能和力学性能。^[7,8]因此,基于对吹膜成型过程的理解,阐明挤出吹膜中加工-结构-性能的关系对于优化吹膜工艺、材料配方和设计分子链结构至关重要。

聚乙烯及乙烯- α 烯烃共聚物是目前吹膜加工领域最重要的基础原料,不同聚乙烯薄膜可以通过改变共聚单体的类型和含量来获得特定的性能。^[9-12]自1950年代以来,基于 Keller 和 Machin 的排核模型,众多学者通过各种离线的表征方法已经广泛研究了聚乙烯吹膜产品的晶体结构。^[2,13]排核模型提出,在适当的流场条件下,具有长松弛时间的分子链会首先沿流动场方向进行高度取向,从而形成初始纤维状晶核,这些初始晶核将作为进一步结晶的成核位点诱导薄膜中大量晶体的生成。这一过程与聚乙烯熔体所经历的流场强度和分子链有关,具体的介绍在第一章中已经详细阐述。大量结果表明,LDPE 和 LLDPE 薄膜为 Keller/Machin I 结构,高密度聚乙烯(HDPE)薄膜通常为 Keller/Machin II 结构。^[2,14]此外,在 LLDPE 薄膜中的球晶结构以及 HDPE 双取向晶体结构也受到了一定关注,球晶结构的形成可以提高薄膜的拉伸性能,垂直取向的双取向晶体结构可以改善薄膜的抗撕裂性能。^[15,16]除了最终薄膜的宏观性能,第一章中也提到分子链结构是影响加工过程中膜泡稳定性的关键参数。通常认为长支链结构可以提高膜泡的稳定性和薄膜的均匀性,通过改变聚合工艺、 α 烯烃的种类以及含量可以调节薄膜的吹膜加工性能。^[8,17,18]尽管这些早期的研究已经初步建立了对吹膜加工的理解并广泛应用到薄膜的生产制备,但吹膜中加工-结构-性能的相互关系仍未很好的建立起来,其中的一个重要原因是吹膜成型过程中结构演化信息的缺失。

本章节工作中,我们选取了三种具有不同支链结构的聚乙烯及乙烯- α 烯烃

共聚物作为模型体系来系统研究分子链结构对吹膜成型过程、薄膜微观结构以及宏观性能的影响。首先对三种聚乙烯分子链结构参数进行了详尽的表征,然后再利用同步辐射宽/小角 X 射线散射技术 (SR-WAXS/SAXS) 在线研究了不同聚乙烯的吹膜加工过程,解析了分子链结构对结构演变机理的影响,再借助固体核磁 (ssNMR)、傅里叶红外 (FTIR)、SAXS、扫描电子显微镜 (SEM) 等表征手段系统表征了所获薄膜链段动力学和从分子链尺度到球晶尺度的多尺度微观结构,最后表征了三种聚乙烯在不同牵引比下获得的薄膜的力学和光学性能。通过从原料端、到成型过程、再到最终薄膜微观结构和宏观性能的系统研究,初步构建了聚乙烯及乙烯- α 烯烃共聚物吹膜中加工-结构-性能关系,为薄膜加工研究和相关数值模型的建立提供丰富的数据和理论指导。

4.2 实验部分

4.2.1 实验原料

本章节实验所使用的三种原料由 Dow Chemical 公司 (*l*-PE 和 *o*-PE) 和 Exxon Mobil 公司 (*h*-PE) 提供,其基本信息和结构示意图如表 4.1 所述,*l*-PE 为低密度聚乙烯,其分子主链上拥有长、短支链,*h*-PE 和 *o*-PE 均为乙烯和 α 烯烃的共聚物,支链分别为丁基支链和己基支链,具体的分子链结构信息将在后续的结果与讨论部分阐述。

表 4.1 聚乙烯样品的基本信息

| 名称 | 类型 | 密度 (g/cm ³) | 熔体流动速率 (g/10 min) | 结构示意图 |
|--------------|----------|----------------------------|----------------------|-------|
| <i>l</i> -PE | 低密度聚乙烯 | 0.920 | 2.0 | |
| <i>h</i> -PE | 乙烯-己烯共聚物 | 0.920 | 0.5 | |
| <i>o</i> -PE | 乙烯-辛烯共聚物 | 0.917 | 0.8 | |

4.2.2 薄膜制备和在线表征

本章节的吹膜实验和薄膜制备是在实验室自主研制的在线吹膜装置上进行的。实验时,在线吹膜装置被安装在上海光源(SSRF)同步辐射 X 射线 BL16B1 线站上,三种聚乙烯均进行了五组不同牵引比(TUR)条件下的吹膜(8,12,16,20和24),而其他参数保持固定:口模温度(T_{die})为 190 °C,霜线高度(FLH)为 60 mm,吹胀比(BUR)为 2。在线实验可检测膜泡的高度范围为距离口模出口平面上方 13 mm 至 165 mm,每间隔 1 mm 获取一组数据。X 射线的波长(λ)为 0.124 nm,为了实现 SAXS 信号和 WAXS 信号的同步采集,分别使用 Mar165 CCD 探测器(由 2048×2048 个像素点组成,像素点的尺寸为 80×80 μm^2)和 Pilatus 300K 探测器(由 487×619 个像素点组成,像素点的尺寸为 172×172 μm^2)的采集 SAXS 和 WAXS 信号,膜泡到两个探测器的距离分别为 2230 mm 和 150 mm。每组数据的曝光时间为 15 s,采集周期为 20 s。采用粒子示踪技术获得膜泡在不同位置处的实时运动速度。利用红外测温探头获得结构检测点处的膜泡温度。在线实验结束后,收集所获得的薄膜样品进行微观结构和宏观性能表征。

4.2.3 离线结构表征和性能表征

(1) 分子量及分子量分布表征

本章节利用凝胶渗透色谱仪(GPC)表征聚乙烯的分子量及分子量分布,仪器型号为 PL-GPC220。测试温度为 150 °C,流动相为三氯苯,使用单分散聚苯乙烯(PS)进行校准。

(2) 支链类型及含量表征

聚乙烯的支链结构通过液体 ^{13}C NMR 进行分析确定,仪器型号为 Avance III HD-400。测试前在 120 °C 下将样品溶解在氘代四氯化乙烷中,测试温度为 120 °C。

(3) 薄膜样品的三相结构表征

低场固体核磁(ssNMR)在 Bruker minispec mq20 ^1H 低场核磁谱仪上进行,质子的拉莫尔频率为 19.95 MHz。实验时,测试 90°脉冲长度为 2.78 μs ,接收死时间(dead time)为 8.60 μs 。样品温度(30~150 °C)通过 BVT3000 加热器调节,精度控制在 ± 0.5 °C,并使用氮气作为加热的传热介质。实验时,将薄膜样品剪切成小片,然后填充到直径为 10 mm 的样品管中,填充高度低于 8 mm,以确保测量过程中磁场的均匀性。Magic sandwich echo(MSE)FID 序列用于恢复由于死时间存在而导致的信号损失,相应的信号称为“MSE-FID 信号”。^[19] 循环延迟设置为 4 秒,扫描次数为 64 次,以确保足够高的信噪比。

(4) 离线 SAXS

最终薄膜的微观结构通过上海光源 BL16B1 线站的 SAXS 测量来表征, 并利用 Pilatus 2M 探测器采集散射信号。

(5) 分子链取向表征

使用 TENSOR 27 FTIR 光谱仪获得分子链的取向。测试时, 光谱波数范围为 $4000\sim 600\text{ cm}^{-1}$, 分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描次数为 36 次。使用 OPUS 5.5 软件包调整所有光谱的基线, 以峰面积作为特征吸收峰的积分强度。

(6) 扫描电子显微镜 (SEM) 观察

使用 Gemini-SEM 500 在 1 kV 的加速电压条件下观察薄膜表面的晶体形态, 并在观察前做表面蒸金处理。

(7) 力学和光学性能表征

在室温下使用配备 100 N 力学传感器的 HD-B604-S 型拉伸试验机进行薄膜的力学性能测试。测试前使用哑铃形裁刀将薄膜裁剪成哑铃形样条, 样品的初始长度为 25 mm, 宽度为 5.5 mm。力学性能测试时, 沿薄膜制备过程中的牵引方向 (MD) 和横向 (TD) 以 200 mm/min 的速度进行拉伸测试。使用透光率/雾度仪 (SGW-820) 获得薄膜的光学性能, 按照 GB/T2410-2008 标准测试。所有拉伸和光学测试都重复至少五次。

4.2.4 数据处理

(1) ^{13}C NMR 谱图

聚乙烯不同支链结构对应着核磁谱图上不同的特征峰, 通过获得其特征峰的峰面积来评估支链的含量, 不同特征峰的强度分别为: $N_E = I_{26.80}$ 、 $N_B = I_{23.24}$ 、 $N_P = I_{32.57}$ 和 $N_L = I_{32.05}$, 角标记 E、B、P 和 L 分别代表乙基、丁基、戊基和长于五个碳原子的支链。 ^{16}I -PE 上有长短不同的支链结构, 其支链的总含量为:

$$c_{I\text{-PE}} = \frac{[R]}{[R]+[E]} \times 100\% \quad (4.1)$$

其中 $[N_X]$ 表示对应 X 支链的含量, $[R]$ 是支链的总量等于 $[R] = N_E + N_B + N_P + N_L$, $[E]$ 代表主链中乙烯单元的总含量, 与 29.87 ppm 处的峰相对应。

h -PE 由乙烯和己烯共聚而成, 己烯形成的丁基支链的含量可由公式 (4.2) 得到:

$$c_{h\text{-PE}} = \frac{N_B}{[R]+[E]} \times 100\% \quad (4.2)$$

o -PE 由乙烯和辛烯共聚而成, 辛烯形成的己基支链的含量可由公式 (4.3) 得到:

$$c_{o-PE} = \frac{N_L}{[R]+[E]} \times 100\% \quad (4.3)$$

(2) X 射线散射

膜泡的结晶度 (χ_c)^[20]、片晶长周期 (L)^[21]以及取向度 (f)^[22,23]的计算方法已经在第三章中详细阐述, 这里不再一一描述。

如图 4.1a 所示, 将一维 SAXS 积分曲线进行逆傅里叶变换, 从而得到聚乙烯薄膜的一维电子密度相关函数, 通过曲线可以获得片晶长周期 (L_{ac})、片晶厚度 (L_a) 以及非晶区的厚度 (L_a)。

(3) 低场固体核磁

首先, 在高于熔点的温度 T_{am} 条件下获得纯无定形的 MSE-FID 信号 I_{am} , 然后根据居里定律进行居里效应修正和归一化处理^[19]:

$$I_{norm}(t, T) = \frac{I(t, T) \times T}{I_{am}(t=0) \times T_{am}} \quad (4.4)$$

聚乙烯薄膜的 MSE 信号包含体系中刚性 (晶体)、无定形和刚性-无定形中间相层三种组分的贡献, MSE-FID 曲线可以通过代表这三种组分的函数进行拟合。结晶部分可以用 Abragam 方程来描述^[24]:

$$I_{Abr}(t) = e^{-0.5(at)^2} \frac{\sin bt}{bt} \quad (4.5)$$

线形二阶矩 M_2 可由方程的参数 a 和 b 计算:

$$M_2 = a^2 + \frac{b^2}{3} \quad (4.6)$$

Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) 函数可以用来描述无定形和中间相的信号^[24]:

$$I_{KWW}(t) = e^{-(t/T_2^*)^n} \quad (4.7)$$

其中, T_2^* 是表观弛豫时间, 主要包含有关动力学的信息, 同时也还受到强静态偶极相互作用和磁场不均匀问题的影响。指数 n 的范围为: 1~2。

由于信号在较长采集时间 ($t > 200 \mu s$) 时会受到磁场不均匀性影响, 如图 4.1b, 这里对前 200 μs 归一化的 MSE-FID 信号进行拟合^[19]:

$$I_{norm}(t) = f_c e^{-0.5(at)^2} \frac{\sin bt}{bt} + f_i e^{-(t/T_{2i}^*)^n} + f_a e^{-(t/T_{2a}^*)^n} \quad (4.8)$$

式中的前置因子 f_c 、 f_i 和 f_a 分别代表聚乙烯薄膜中晶体、中间相和无定形的含量。

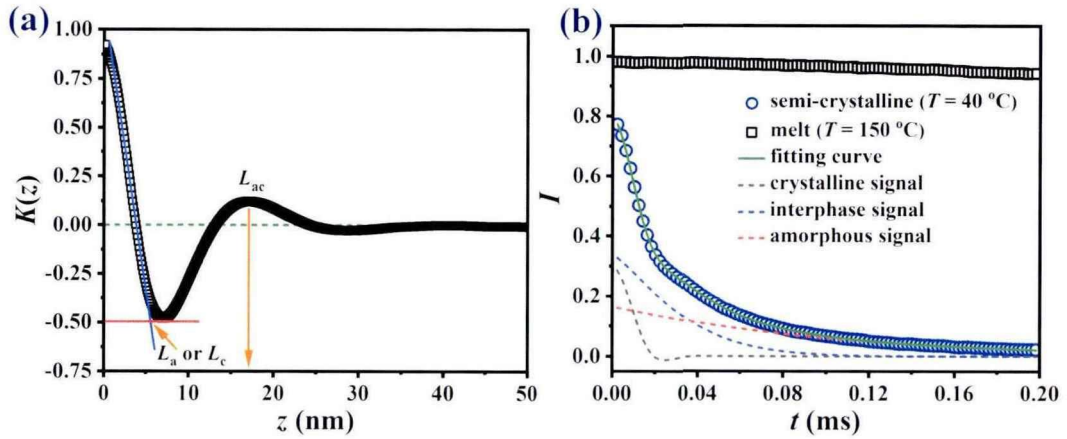


图 4.1 (a) 聚乙烯薄膜的一维电子密度相关函数及片晶厚度的确定；(b) 聚乙烯薄膜的 MSE-FID 信号及不同组分的拟合曲线。

(4) 傅里叶红外

分子链的取向可以使用二向色性比 D 进行计算，^[25]其定义为

$$D = \frac{A_{\parallel}}{A_{\perp}} \quad (4.9)$$

其中 A_{\parallel} 是平行于牵引方向 (MD) 的红外吸光度， A_{\perp} 是垂直于 MD 的红外吸光度。

晶轴 a 、 b 和 c 的取向度如下所示^[1]：

$$f_a + f_b + f_c = 0 \quad (4.10)$$

$$f_a = \frac{(D_{730} - 1)}{(D_{730} + 2)} \quad (4.11)$$

$$f_b = \frac{(D_{720} - 1)}{(D_{720} + 2)} \quad (4.12)$$

其中， D_{730} 和 D_{720} 分别是 730 和 720 cm^{-1} 波段的二向色性比。

4.3 结果与讨论

4.3.1 分子链结构信息

三种聚乙烯的分子量分布曲线如图 4.2a 所示，其中低密度聚乙烯 (l -PE) 相比于两种乙烯- α 烯烃共聚物 (h -PE 和 o -PE) 拥有更高的分子量和更宽的分子量分布。 l -PE 的重均分子量 (M_w) 为 178 kg/mol，多分散指数 (PDI) 为 9.9， h -PE

的重均分子量为 121 kg/mol, 多分散指数为 4.0, *o*-PE 的重均分子量为 133 kg/mol, 多分散指数为 4.2。如图 4.2b, 所示三种聚乙烯的支链类型和含量通过 ^{13}C NMR 进一步确认和定量计算。图 4.2b 中各峰的归属符号的含义在图 4.3c 中给出。从核磁谱图中可以看到, *l*-PE 含有乙基、丁基、戊基以及更长的支链, 其支链的总含量为 1.67 mol%。 *h*-PE 分子主链上主要为丁基支链, 其总含量为 1.24 mol%, *o*-PE 分子主链上则仅含己基支链, 其总含量为 2.17 mol%。这里获得的结构信息与前述三种聚乙烯的合成工艺和单体类型相对应(表 4.1), *l*-PE 在分子主链上分布有多个长、短支链, 而 *h*-PE 和 *o*-PE 具有特定长度的支链结构。

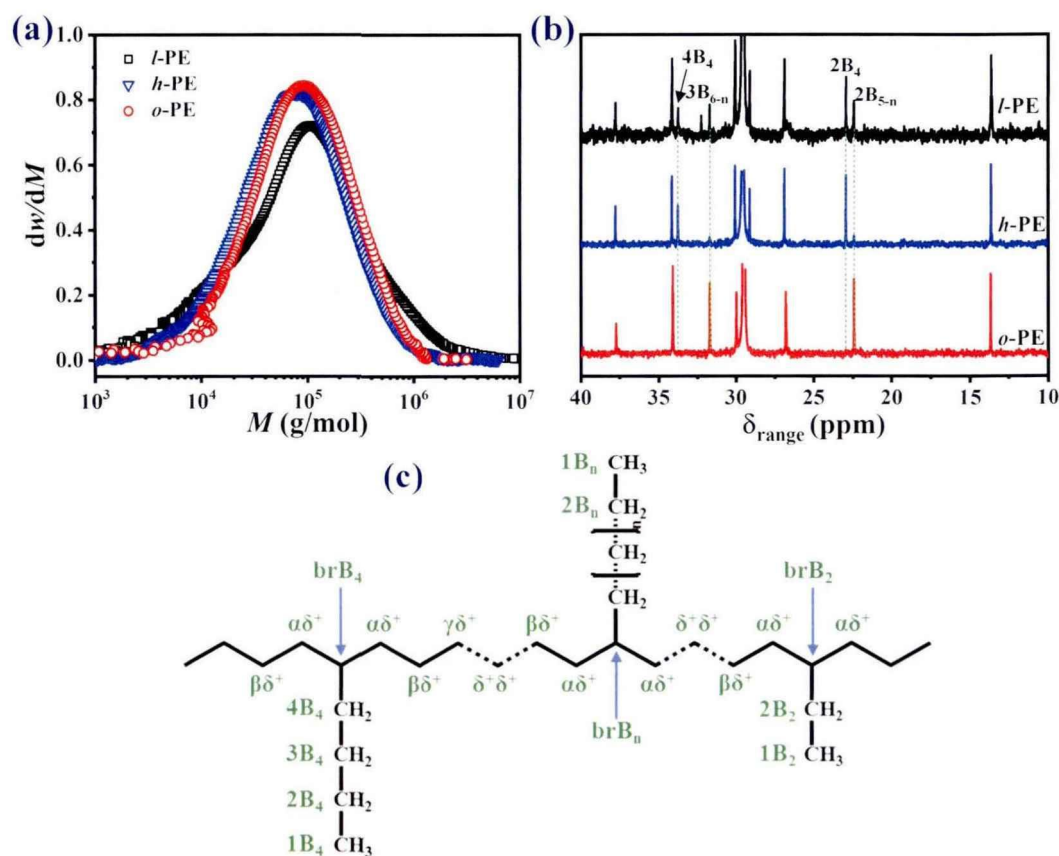


图 4.2 (a) 三种聚乙烯的分子量分布曲线; (b) 三种聚乙烯的 ^{13}C NMR 谱图; (c) 聚乙烯分子链结构示意图及用于描述各种碳的命名规则。

4.3.2 吹膜加工过程

具有不同结构的聚乙烯可以在吹膜过程中对外场产生不同的响应, 并且它们在相同的工艺参数下, 膜泡的温度梯度和流场分布也有所不同(如图 4.3 所示)。^[26, 27]以牵引比为 12 时的结果为例, 对于三种聚乙烯, 温度梯度和流场分布的总体演化趋势基本保持一致, 数值大小的差异主要发生在霜线之前 ($D_{\text{axial}} \leq 60 \text{ mm}$)。

在线检测的初始位置 ($D_{\text{axial}}=13\text{ mm}$), l -PE、 h -PE 和 o -PE 膜泡的温度分别为 113、145 和 141 $^{\circ}\text{C}$ 。从距离口模出口 13 mm 到 40 mm 的位置, 膜泡的温度约以 43 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 的降温速率迅速降低, 在更高的位置后, 温度的变化趋于平缓, 三种聚乙烯的温度曲线也几乎彼此重叠。图 4.3b 统计了膜泡从距离口模出口 18 mm 到 40 mm 所经历的时间和平均降温速率, 该结果进一步证实吹膜过程伴随着几十甚至几百摄氏度每秒的快速降温过程。对于图 4.3a 中 l -PE 与 h -PE、 o -PE 在霜线之前的温度差, 可以从图 4.3c 中膜泡的运动速度得到解释。在靠近口模的位置, l -PE 膜泡的运动速度显著高于 h -PE 和 o -PE, 因此 l -PE 膜泡的厚度减薄更快, 熔体热量丧失的更多, 表面温度就更低。

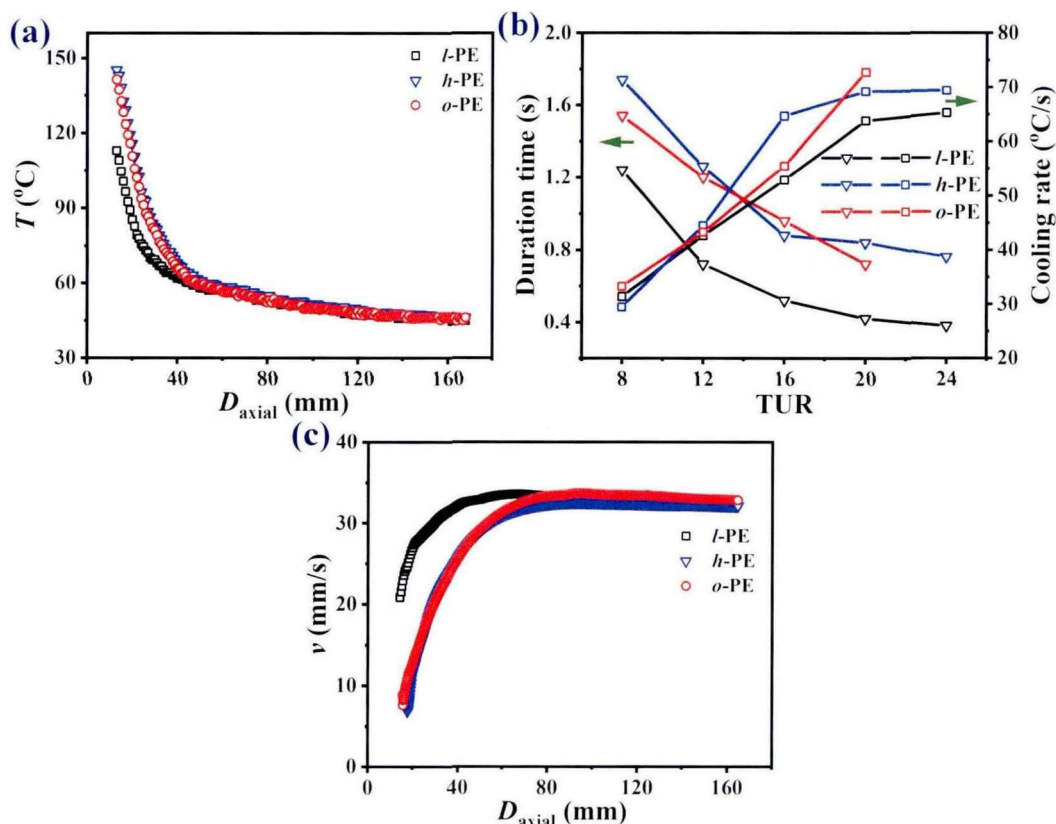


图 4.3 (a) 牵引比为 12 时, 距离口模不同位置 (D_{axial}) 处聚乙烯膜泡的温度; (b) 不同牵引比时, D_{axial} 从 18 到 40 mm 的时间和平均冷却速率; (c) 牵引比为 12 时, 距离口模不同位置 (D_{axial}) 处聚乙烯膜泡表面的轴向速度。

吹膜过程中, 三种聚乙烯膜泡距离口模不同位置处的 2D SAXS 和 WAXS 图如图 4.4 所示, 整体演变过程与第三章中的结果类似, 这里不再进行详尽描述。比较三种聚乙烯膜泡的散射信号, 可以提取出演化过程中的几点差异: (i) 对于 2D SAXS 图, 在靠近口模出口附近, h -PE 和 o -PE 的熔体信号比 l -PE 更明显; (ii) l -PE 的 2D SAXS 图中初始新生成的 streak 信号相比于 h -PE 和 o -PE 更加尖锐, 且 2D WAXS 图中的晶体衍射环沿赤道线方向比 h -PE 和 o -PE 更集中; (iii)

SAXS 和 WAXS 信号均表明 *l*-PE 具有最高的取向程度, *h*-PE 具有较低的取向, 而 *o*-PE 介于两者之间。第 (i) 点熔体信号的差异与不同拓扑结构的聚乙烯在熔体状态下的电子密度差有关, 不在本章节讨论问题的范围内。(ii) (iii) 的差异将结合定量化计算的结构参数进行详细讨论。

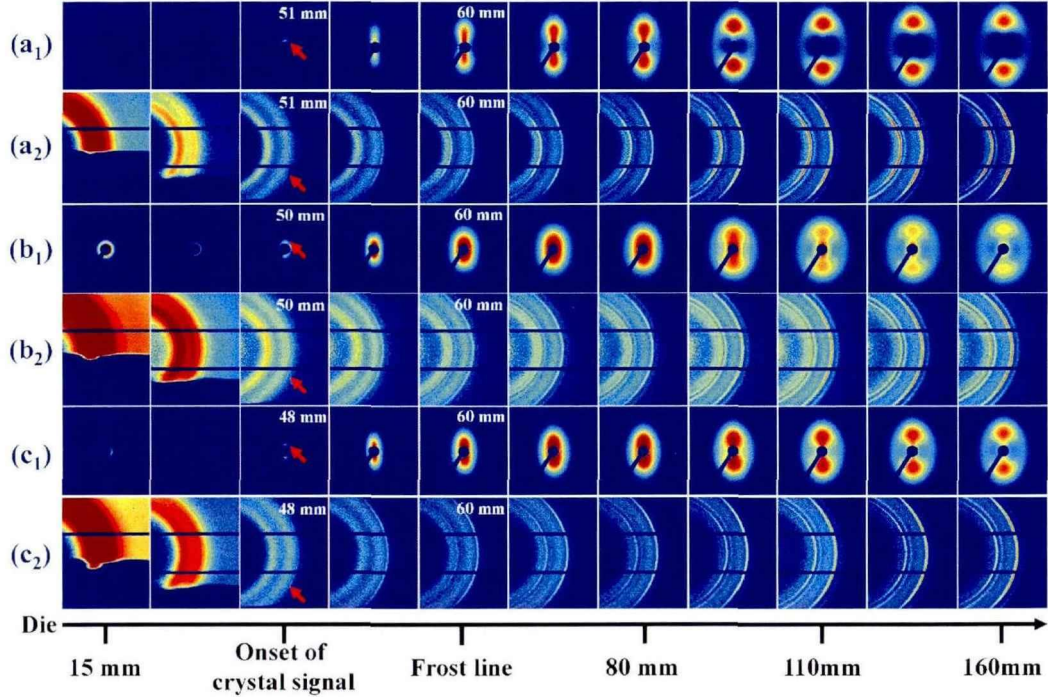


图 4.4 牵引比为 12 时, 距离口模不同位置处膜泡的 2D WAXS 和 SAXS 图, (a) *l*-PE, (b) *h*-PE, (c) *o*-PE。

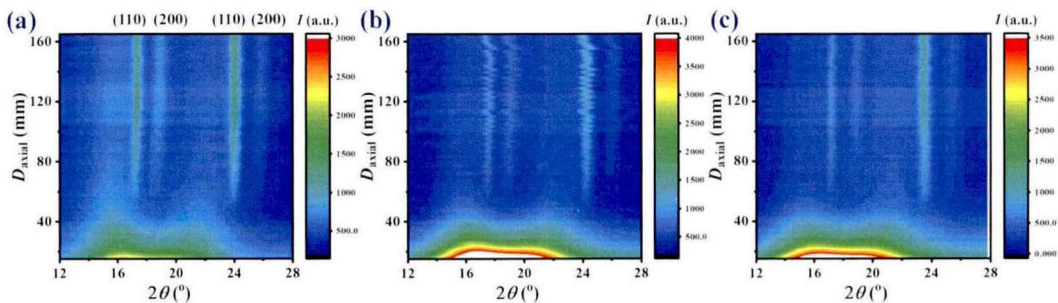


图 4.5 牵引比为 12 时, 距离口模不同位置处的一维 WAXS 积分曲线构成的等高线图, (a) *l*-PE, (b) *h*-PE, (c) *o*-PE。

为了定量化比较不同分子链结构的聚乙烯吹膜过程的差异, 基于 2D WAXS 图得到以散射角 2θ 为自变量的一维 WAXS 积分曲线, 图 4.5 为由距离口模不同位置处的一维 WAXS 积分曲线构成的等高线图。对于三种聚乙烯膜泡, 在靠近口模位置时仅有两个熔体衍射峰 (X 射线穿过双层膜泡)。随着温度的降低和拉伸流场的作用, 逐渐出现了聚乙烯正交相 (110) 和 (200) 晶面的衍射信号, 衍

射信号强度也随着远离口模逐渐增强。从图中可以看出, h -PE 和 o -PE 的晶体衍射峰位 (2θ) 在吹膜过程中发生了明显的波动 (特别是 h -PE), 峰位的变化反映了 h -PE 和 o -PE 膜泡的抖动, 说明 h -PE 和 o -PE 的加工稳定性相比于 l -PE 较差, 这也与文献中的报道一致。[17]

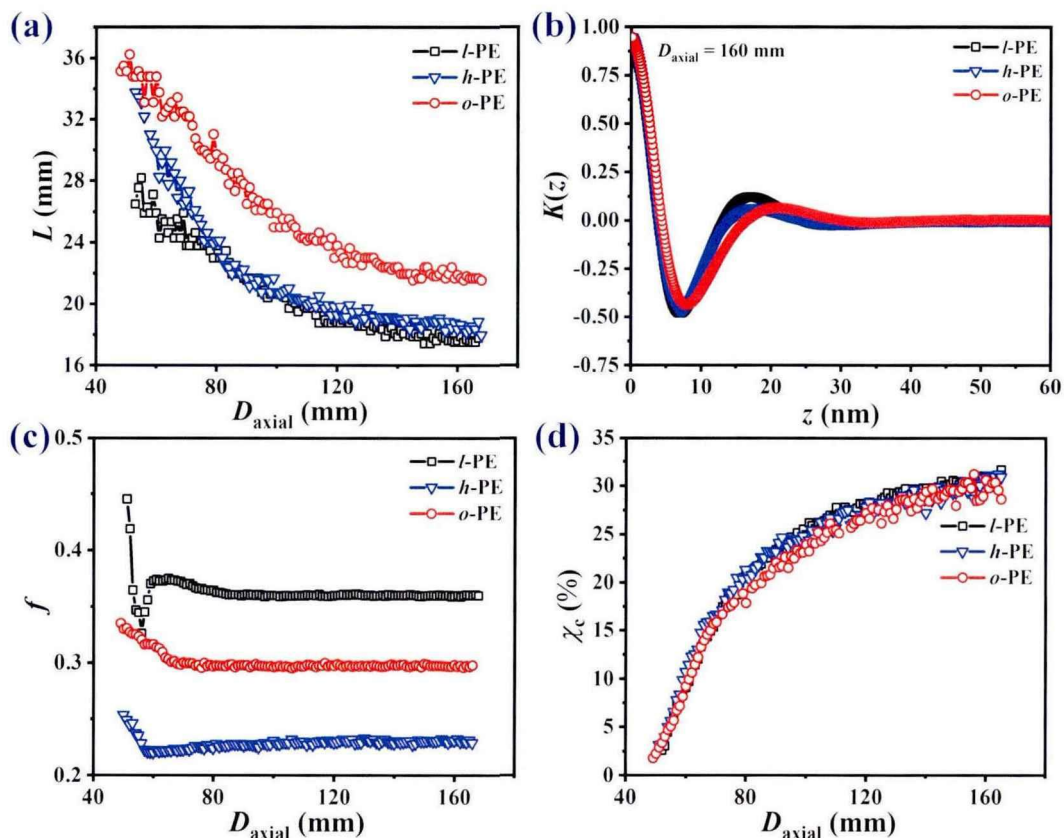


图 4.6 牵引比为 12 时, (a) 片晶长周期随距口模出口距离的变化; (b) $D_{axial}=160$ mm 时, 三种聚乙烯薄膜的一维电子密度相关函数曲线; (c) 片晶取向度随距口模出口距离的变化; (d) 膜泡结晶度随距口模出口距离的变化。

进一步的, 图 4.6 汇总了在线检测所获得的吹膜过程中各结构参数的演变信息。图 4.6a 表明, 在霜线之前 ($D_{axial} \leq 60$ mm), l -PE 膜泡的片晶长周期在 28 nm 左右, 随着逐渐远离口模, 长周期逐渐降低至 17 nm。对于 h -PE 和 o -PE, 长周期在 $D_{axial} \leq 80$ mm 时呈现出近乎线性下降的趋势, 分别从 34 nm 降低至 22 nm, 从 36 nm 降低至 29 nm。然后, 均以较低的下降低率分别将至 18 nm 和 22 nm。 h -PE 和 o -PE 较大的长周期可能来源于其较低的成核密度和较厚的片晶厚度 (对应的结晶温度更高)。如图 4.6b, 利用一维电子密度相关函数, 得到了三种聚乙烯在 $D_{axial} = 160$ mm 时的片晶厚度, l -PE、 h -PE 和 o -PE 的片晶厚度分别为 5.5、5.6 和 5.9 nm, 差异性远小于长周期的差值。这表明不同聚乙烯片晶长周期的差异主要由片晶之间的非晶区厚度决定。 h -PE 具有丁基支链, 而 o -PE 具有比丁基

支链多两个 CH_2 单元的己基支链。这些短支链通常无法排布到片晶中，而是更多地分布在晶体和无定形的界面处。较长的支链（己基支链与丁基支链相比）可能会导致非晶区的缠结密度异常，为了避免这种现象，可能会形成较厚的非晶层。^[28]

在图 4.6c 中，结晶初期，三种聚乙烯的取向度均急剧下降 (*l*-PE: 0.45→0.33, *h*-PE: 0.25→0.22, *o*-PE: 0.36→0.30)。在霜线附近：*l*-PE 的取向度从 0.33 增加到 0.37，然后逐渐降低到 0.36；而 *h*-PE 和 *o*-PE 的取向度在霜线之后呈现出缓慢增加的趋势，分别达到 0.23 和 0.30。三种聚乙烯的取向均在 $D_{\text{axial}} > 80 \text{ mm}$ 后达到较长的平台值，而此时长周期不断减小（图 4.6a），晶体含量仍在增加（图 4.6c），这说明霜线附近形成的晶体骨架决定了片晶的取向和分布，随着新晶体的进一步生成，体系的片晶取向度也变化较小。

尽管三种聚乙烯膜泡的片晶长周期和取向度演变过程存在显著差异，图 4.6d 中的结晶度变化曲线却几乎相互重叠，类似的实验结果也出现在第三章和 Peters 等人^[10]的研究中。这可能暗示了在以距离口模出口的距离为变量时，不同聚乙烯结晶度变化机制存在某种一致性。即在相同的加工参数（牵引比、吹胀比、霜线高度）下，模头出口处的每一位置都有特定的结晶度相对应，而与原料拓扑结构无关。吹膜过程中，膜泡轮廓的形成是所有内在结构参数和外在加工参数综合作用的结果，无论是由温度还是流动场诱导形成的晶体物理缠结网络，在于外力场达到平衡时，宏观上表现出霜线的形成，当霜线高度确定后，每一位置处的结晶度也基本确定。

基于上述吹膜过程中多尺度结构的演变过程和第三章的研究结果，三种聚乙烯的吹膜过程可归纳如下：三种聚乙烯吹膜过程中，最初取向度的降低由温度场诱导结晶引起，体系在高过冷度和快速降温条件下诱导生成低取向的晶体结构。对于 *l*-PE，初生的晶体形成晶体缠结网络后增强分子链对流动场的响应，从而发生流动场诱导结晶。通过流动场诱导结晶获得的高取向片晶结构使得体系在霜线附近的取向呈现增加的趋势。^[29-31]因此，*h*-PE 和 *o*-PE 的结构演化过程由温度场诱导结晶主导，而 *l*-PE 膜泡的结晶过程则由温度场和流动场协同影响。在流动场的作用下，*l*-PE 膜泡中的成核密度增加，体系中形成的晶体缠结网络使得其具有更优异的膜泡稳定性。

4.3.3 薄膜的微观结构

在对比了不同聚乙烯吹膜过程中结构演变规律的差异后，通过多种表征方法进一步分析最终薄膜的多尺度微观结构。首先利用低场固体核磁（ssNMR）表征了不同聚乙烯薄膜的链段动力学，其中结晶区的链段动力学与最终高分子薄膜的

可拉伸性密切相关。薄膜中不同结构区域的链段动力学不同，当测试温度远高于玻璃化转变温度时，ssNMR 可以根据不同链段的动力学特性区分出薄膜中的不同组分。这里基于 MSE-FID 技术，可以得到聚乙烯薄膜内部晶体、中间相和无定形三相的质量分数（以信号分数表示）。^[24, 32]图 4.7a 给出了在牵引比为 12 时获得的三种聚乙烯薄膜在升温过程中三相组分变化的过程。不同拓扑结构的聚乙烯薄膜的各个组分的演化具有相似的变化趋势，其中晶体含量的变化曲线甚至彼此重叠，这也与利用 WAXS 技术所计算出的结晶度相对应。值得注意的是，不同聚乙烯的中间相和无定形组分含量在相同温度下具有明显的差异。与相同温度下的 *l*-PE 相比，*h*-PE 和 *o*-PE 薄膜的无定形含量较少但中间相更多。这可能是由于 *h*-PE 和 *o*-PE 上的短支链在结晶过程中不能排布到片晶中，这些短支链存在于晶体和无定形界面之间，使其形成了更多的中间相组分，这对薄膜的力学性能有较大的影响。^[19]

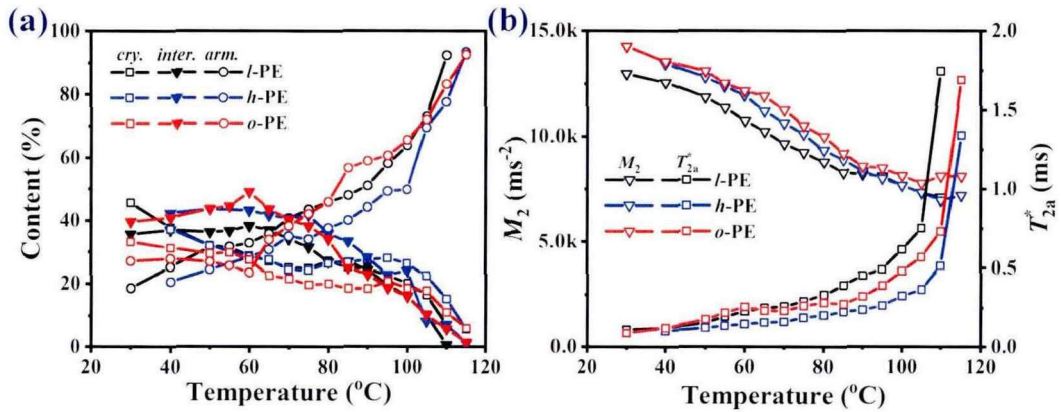


图 4.7 (a) 薄膜中不同组分含量随升温温度的变化曲线；(b) 结晶部分的线形二阶矩 M_2 和非晶部分的表观弛豫时间 T_{2a}^* 随升温温度的变化曲线。

用于拟合晶体信号的 Abragam 方程包含分子链动力学信息。晶区分子链运动可导致 M_2 降低，因此 M_2 是结晶组分中链运动能力的指标。如图 4.7b 所示， M_2 和表观自旋-自旋弛豫时间 T_{2a}^* 可以分别定性代表结晶相和非晶相中的分子链运动能力。^[24] α_c 松弛温度以下， M_2 的衰减由晶格膨胀引起， α_c 松弛温度以上， M_2 的降低主要与晶区分子链运动能力增加有关； T_{2a}^* 的增加主要是因为分子链运动能力随着温度的升高而加速。^[19]与 *l*-PE 相比，*h*-PE 和 *o*-PE 具有更高的 M_2 。这表明 *h*-PE 和 *o*-PE 在结晶区的分子链动力学比 *l*-PE 快，而更快的链动力学可以提高薄膜的可拉伸性。^[33]*h*-PE 和 *o*-PE 与相同温度下的 *l*-PE 相比，具有更低的 T_{2a}^* 。这可能是由于 *h*-PE 和 *o*-PE 上的短支链被锚定在晶区和无定形的界面上，从而进一步限制了非晶区分子链的运动能力。

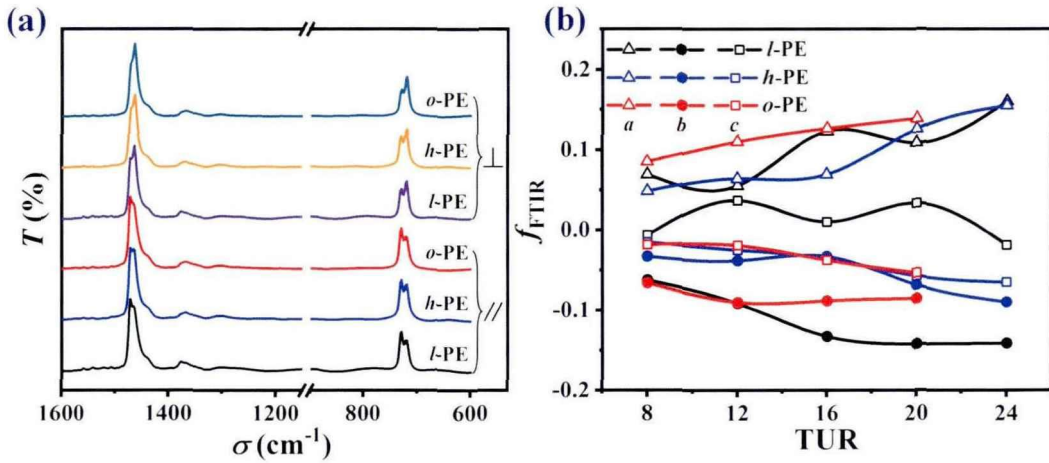


图 4.8 (a) 平行和垂直方向上的红外光谱; (b) 不同牵引比时, 各晶轴的取向度。

如图 4.8 利用红外二向色性表征了薄膜中分子链的取向信息, 其中图 4.8a 为牵引比 12 时, 三种聚乙烯薄膜平行和垂直方向上的红外光谱, 4.8b 为计算的三个晶轴的取向度。三种聚乙烯薄膜都表现出明显的 *a* 轴取向, 均归属于 Keller/Machin I 结构: *a* 轴是片晶的堆叠方向; *b* 轴为片晶的生长方向; *c* 轴为分子链折叠方向。在这里, 垂直于牵引方向的 *c* 轴取向可能与横穿晶的形成有关, 其在薄膜表面成核并沿薄膜厚度方向进行生长。[2, 34]

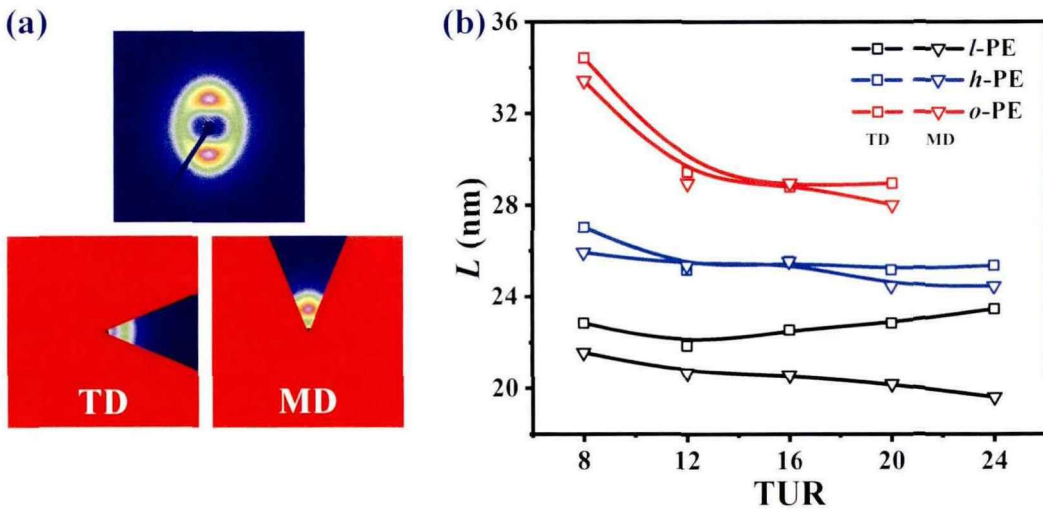


图 4.9 (a) 沿不同方向进行积分的示意图; (b) 不同牵引比时, 沿 MD 和 TD 所计算得到的片晶长周期。

在更大尺度上, 是片晶和片晶簇的结构信息。鉴于吹膜加工所经历的多维加工流场, 如图 4.9a 所示, 沿牵引方向 (MD) 和横向 (TD) 对 2D SAXS 图进行一维积分, 获得沿特定方向的片晶长周期。如图 4.9b 所示, 对于茂金属催化的 *h*-PE 和 *o*-PE, 在两个相互垂直方向上的长周期几乎相等。而对于 *l*-PE, 沿 MD

的长周期随着牵引比的增加而逐渐减小，而沿 TD 的长周期几乎没有变化。这种对牵引比变化响应的差异与吹膜加工过程结构演化机理相关联。由于 *l*-PE 的结晶过程受流动场诱导结晶的影响，牵引比的增加导致沿 MD 的流动场增强，而沿 TD 的拉伸影响较小。随着牵引比的增加，沿 MD 的晶核密度增加，相应的冷却速度也变大，导致片晶变薄，这两者都导致沿 MD 片晶长周期的减小。但对于 *h*-PE 和 *o*-PE，结晶过程主要以温度场诱导结晶为主，牵引比的变化不会引起两个方向的明显差异。牵引比从 8 增加为 12，*h*-PE 的长周期减小量 ΔL 为 1.5 nm，*o*-PE 为 4.5 nm。随着牵引比的进一步增加（12 到 24），对于 *h*-PE 和 *o*-PE，长周期几乎保持不变。

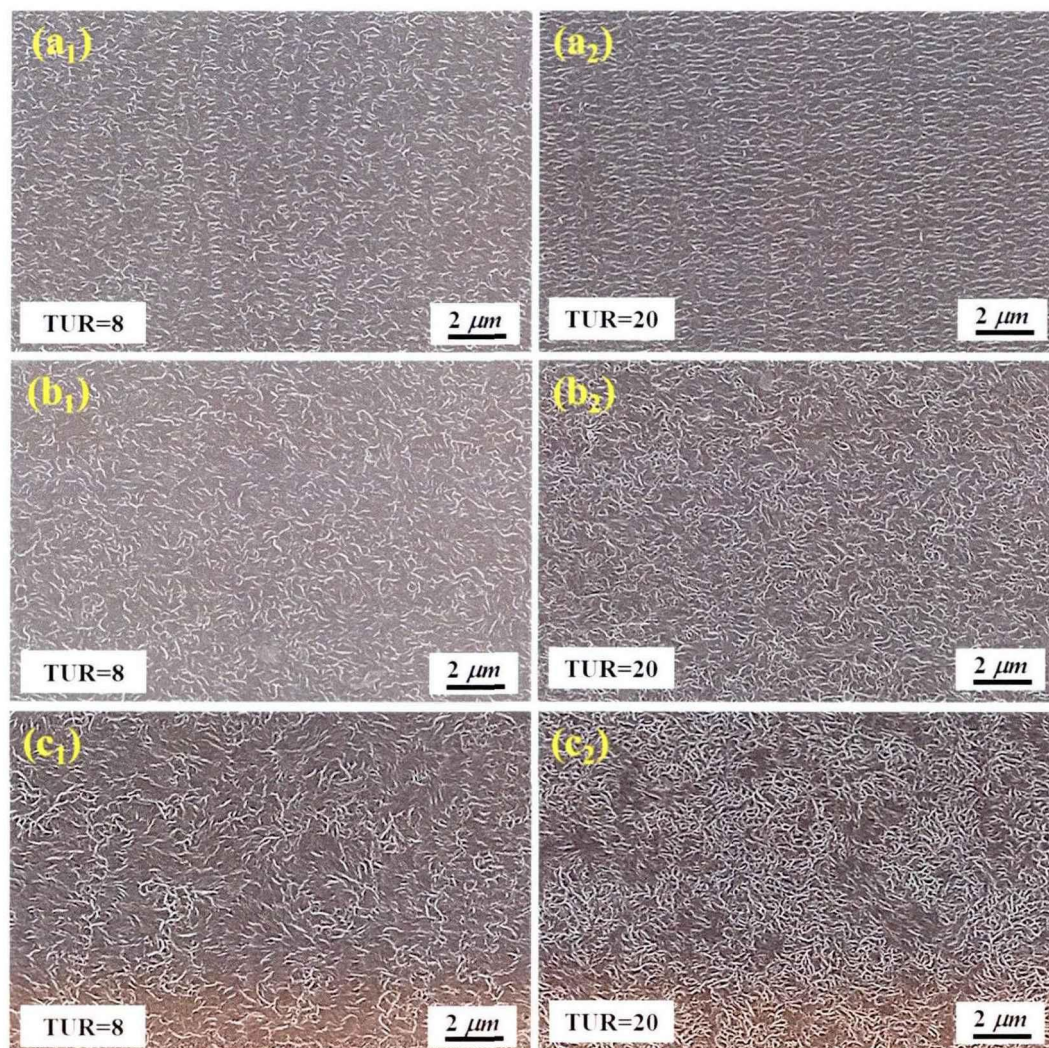


图 4.10 (a) *l*-PE, (b) *h*-PE, (c) *o*-PE 在牵引比为 8 和 20 时所获的薄膜的 SEM 图像。

除了上述定量化计算的链动力学和结构参数外，通过 SEM 图像可以更加直观地获得薄膜中晶体堆叠排列的情况。图 4.10 展示了牵引比为 8 和 20 时获得的薄膜的表面相形貌。当牵引比为 8 时，*l*-PE 薄膜中出现典型的排核结构，即具有

规则堆叠的片晶簇，其晶体的取向程度高于 *h*-PE 和 *o*-PE。随着牵引比的增加，外部流场强度和冷却速率增加，从而促进了成核密度的增加。因此排核结构中的片晶将彼此互联以使薄膜中形成片晶骨架，促进薄膜拉伸强度和抗撕裂性能的增加。*h*-PE 和 *o*-PE 薄膜中则由于温度场诱导结晶生成了球晶结构，成核密度增加后，球晶之间的边界变得不再明显。

4.3.4 薄膜的宏观性能

图 4.11 统计了不同牵引比下制备的薄膜的厚度。随着牵引比的增加，薄膜厚度逐渐降低。由于不同聚乙烯薄膜的加工工艺参数相同，其在不同牵引比下的最终厚度也基本接近。

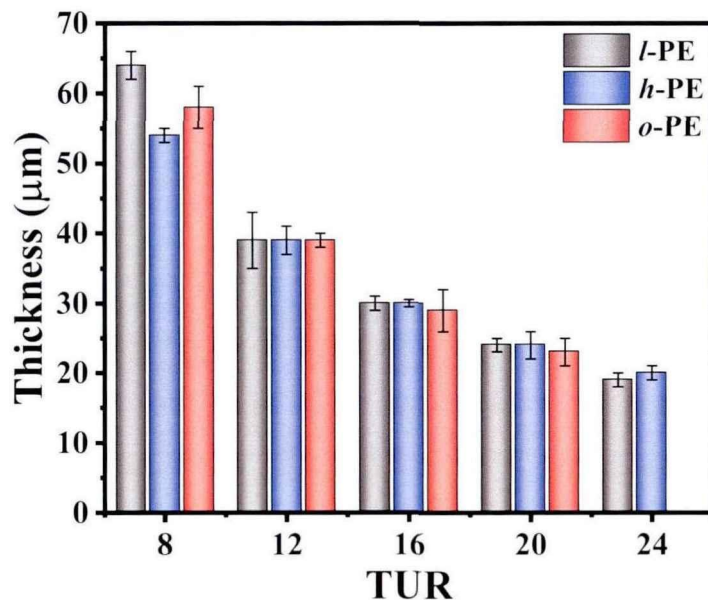


图 4.11 不同牵引比时，所获得的聚乙烯薄膜的厚度。

基于聚乙烯及其共聚物薄膜的应用场景，力学性能和光学性能是吹膜加工所制备薄膜的两个最为重要的宏观性能指标。^[7, 35, 36]以牵引比为 12 时所制备的薄膜为例，图 4.12 中展示了沿薄膜 MD 和 TD 拉伸的应力-应变曲线。在沿 MD 的拉伸曲线中，未观察典型的屈服破坏现象（应力下降），特别是 *l*-PE 薄膜中出现了显著的双屈服现象。^[37]这种双屈服现象通常出现在线性低密度聚乙烯或茂金属聚乙烯中，Obaid 等人^[37]认为双屈服现象的出现与体系中结构的非均匀性有关。这里作为低密度聚乙烯的 *l*-PE 薄膜中是由于吹膜加工过程中流动场和温度的协同作用，导致体系中生成了不同取向程度和分布的晶体结构所造成的。此外，由于流动场诱导结晶的作用，*l*-PE 具有沿 MD 更高的取向程度，且在最终薄膜中生成了如图 4.10a 所示的晶体骨架结构，在薄膜断裂之前，在相同应变下，*l*-PE 相

比于 *h*-PE 和 *o*-PE 拥有更高的应力。从拉伸断裂处的应力、应变值来说, 与 *l*-PE 薄膜相比, *h*-PE 和 *o*-PE 具有更高的拉伸强度和断裂伸长率。特别是 *l*-PE 薄膜, 薄膜本身已经具有较高的取向程度, 再进行后拉伸时, 可拉伸形变能力下降, 具有较低的断裂伸长率。具体表现为: *l*-PE、*h*-PE 和 *o*-PE 薄膜的拉伸强度分别为 27.8、45.4 和 50.2 MPa, 断裂伸长率分别为 428%、1071%和 1491%。这主要是在温度场诱导结晶的作用下, *h*-PE 和 *o*-PE 薄膜中生成了大尺度的球晶结构, 此外, *h*-PE 和 *o*-PE 中的短支链结构增加了体系中中间相组分的含量也被认为是提高拉伸强度的原因。^[19]在沿 TD 的拉伸曲线中, 三种聚乙烯薄膜均出现了屈服破坏现象。*l*-PE、*h*-PE 和 *o*-PE 薄膜的拉伸强度分别为 21.3、45.1 和 39.7 MPa, 断裂伸长率分别为 861%、1179%和 1358%, 其中 *l*-PE 薄膜由于流动场诱导结晶的作用, 在两个方向上产生明显的各向异性, 沿 TD 的断裂伸长率也相比于 MD 增加了近一倍。

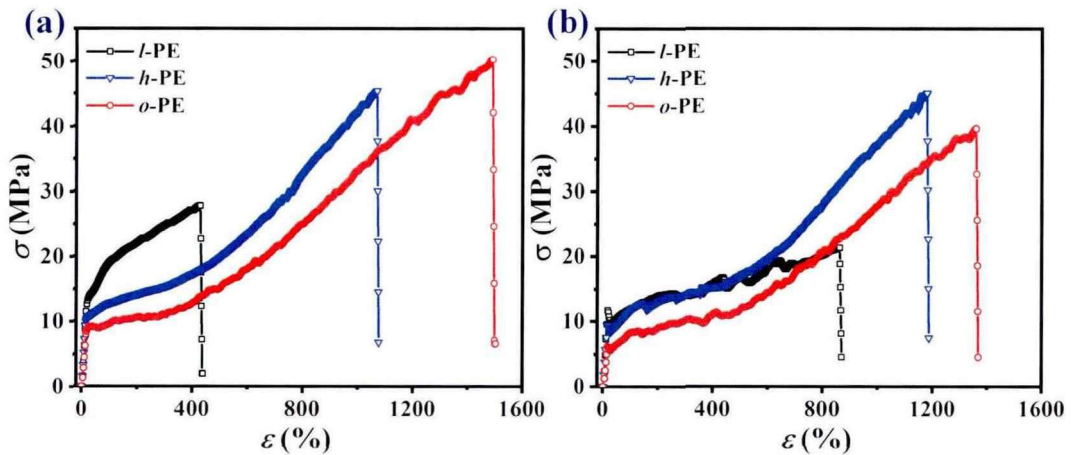


图 4.12 牵引比为 12 时, 薄膜沿 (a) MD 和 (b) TD 拉伸的应力应变曲线。

随着牵引比的增加, 沿牵引方向的流场强度和冷却速率增加。不同聚乙烯由于吹膜加工过程的结构演变机理不同, 对牵引比改变的响应也不同, 最终体现在薄膜宏观性能的不同。不同牵引比时, 三种聚乙烯薄膜的拉伸强度和断裂伸长率如图 4.13 所示。沿 MD 拉伸时, 牵引比从 8 增加到 20, *l*-PE、*h*-PE 和 *o*-PE 薄膜的拉伸强度分别增加了 38.4%、14.8%和 1.8%, 断裂伸长率分别减少了 68.1%、22.5%和 29.8%。沿 TD 拉伸时, *l*-PE、*h*-PE 和 *o*-PE 薄膜的拉伸强度分别增加了 3.3%、-11.8%和 -9.1%, 断裂伸长率分别减少了 14.9%、20.4%和 28.3%。随着牵引比的增加, *l*-PE 薄膜具有更显著的变化, 且 MD 方向的变化大于 TD 方向 (与前述长周期的变化对应), 主要是因为其在吹膜过程中受流动场影响, 从而对牵引比的增加产生更加显著的响应。

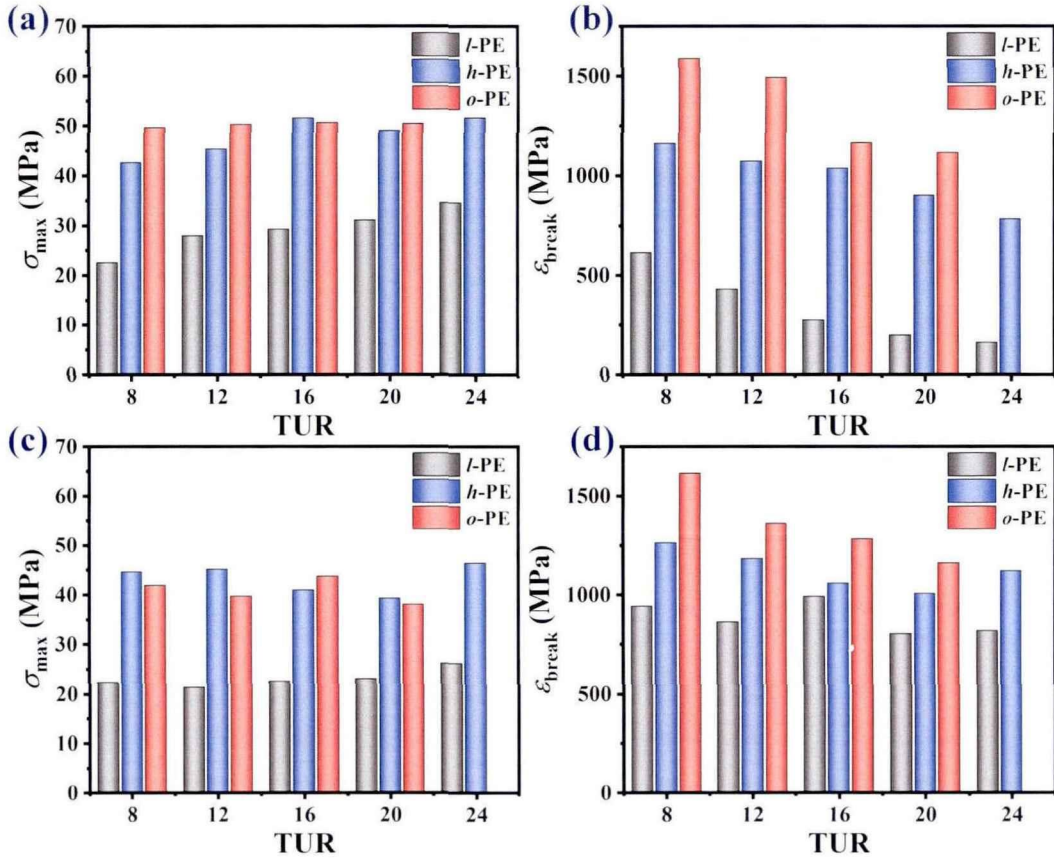


图 4.13 不同牵引比时，薄膜沿 MD 拉伸的 (a) 拉伸强度和 (b) 断裂伸长率；薄膜沿 TD 拉伸的 (c) 拉伸强度和 (d) 断裂伸长率。

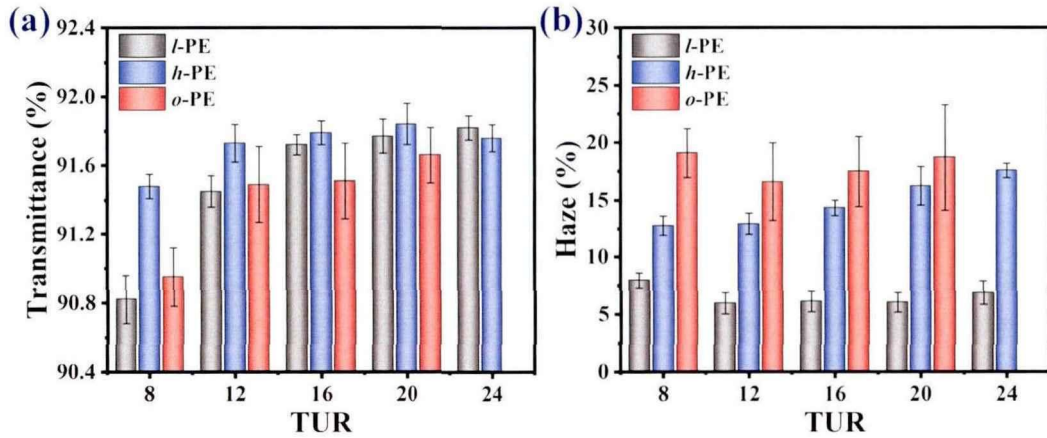


图 4.14 不同牵引比时，薄膜的 (a) 透光率和 (b) 雾度。

三种聚乙烯薄膜的透光率和雾度分别汇总在图 4.14a 和 4.14b 中。三种聚乙烯薄膜的透光率均随着牵引比的增大逐渐增加，与薄膜变薄的趋势基本一致（图 4.11）。考虑到三种聚乙烯薄膜透光率的整体变化幅度均较小（ $<1\%$ ），这里认为透光率随牵引比的变化主要与薄膜的厚度有关。由晶体结构和流动缺陷所引起的

表面粗糙度是薄膜高雾度的主要来源。^[7,38]在本章节的实验参数空间中,雾度的大小主要与聚乙烯的拓扑结构有关,受加工参数的影响较小。由于在 *h*-PE 和 *o*-PE 薄膜中生成了球晶结构,与 *l*-PE 薄膜相比,它具有更高的雾度。*h*-PE 和 *o*-PE 之间的雾度差异主要是由于 *h*-PE 和 *o*-PE 上不同支链长度所引起的熔体流动和结晶行为差异。此外,高牵引比下薄膜雾度的轻微增加可能与薄膜表面大尺度晶体骨架结构的形成有关。

4.4 小结

本章节中,利用同步辐射 SAXS/WAXS 技术等多种表征手段对三种具有不同分子链结构的聚乙烯及乙烯- α 烯烃共聚物的挤出吹膜加工进行了系统研究。通过分析吹膜过程中的微观结构演变以及最终薄膜的多尺度微观结构、宏观性能,可以得到以下结论:(i) 不同链结构使得不同聚乙烯对流动场和温度的响应存在显著差异,从而影响其在吹膜过程中结构演变。*l*-PE 中的长支链增强了其对流动场的响应,有利于流动场诱导结晶的出现,使得 *l*-PE 的结构演化过程受流动场和温度的协同影响;而 *h*-PE 和 *o*-PE 在本章节的实验参数空间中仅由温度场诱导结晶主导,其膜泡的加工稳定性较差。(ii) 不同结构演变机理决定了不同薄膜微观结构参数受牵引比变化的差异。牵引比的增加导致牵引方向的流动增强和冷却速率的增加,由于 *l*-PE 受到流动场的影响,其沿两个不同方向的长周期随着牵引比的变化表现出不同的趋势,*h*-PE 和 *o*-PE 薄膜则未体现出明显的差异。(iii) 在宏观性能方面,受流动场和温度对结晶过程的协同影响,使得 *l*-PE 薄膜拉伸过程中出现了“双屈服现象”,且薄膜两个方向的力学性能随牵引比的变化存在显著差异;由温度场诱导结晶使得 *h*-PE 和 *o*-PE 薄膜中出现了低取向的球晶结构,并在两个方向上均呈现出优异的力学性能。除了晶体结构外,支链结构所引起的中间相组分和链动力学差异也会影响薄膜的拉伸性能。总之,通过结构演变机理的解析,本章节将薄膜微观结构和宏观性能进行了很好的关联,初步建立了聚乙烯及乙烯- α 烯烃共聚物薄膜挤出吹膜成型中加工-结构-性能的相互关系,也有助于理解分子链结构参数对吹膜加工的影响。

参考文献

- [1] Zhang X, Aji A, Jean-Marie V. Processing–structure–properties relationship of multilayer films. 1. Structure characterization[J]. *Polymer*, 2001, 42(19): 8179-95.
- [2] Zhang X, Elkoun S, Aji A, Huneault M. Oriented structure and anisotropy properties of polymer blown films: HDPE, LLDPE and LDPE[J]. *Polymer*, 2004, 45(1): 217-29.
- [3] Zhao H, Li L, Zhang Q, Xia Z, Yang E, Wang Y, Chen W, Meng L, Wang D, Li L. Manipulation of chain entanglement and crystal networks of biodegradable poly (butylene adipate-co-butylene terephthalate) during film blowing through the addition of a chain extender: an in situ synchrotron radiation X-ray scattering study[J]. *Biomacromolecules*, 2019, 20(10): 3895-907.
- [4] Prasad A, Shroff R, Rane S, Beaucage G. Morphological study of HDPE blown films by SAXS, SEM and TEM: a relationship between the melt elasticity parameter and lamellae orientation[J]. *Polymer*, 2001, 42(7): 3103-13.
- [5] Lu J, Sue H-J. Characterization of crystalline texture of LLDPE blown films using X-ray pole figures[J]. *Macromolecules*, 2001, 34(6): 2015-7.
- [6] La Mantia F P, Scaffaro R, Carianni G, Mariani P. Rheological properties of different film blowing polyethylene samples under shear and elongational flow[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2005, 290(3): 159-64.
- [7] Stehling F C, Speed C S, Westerman L. Causes of haze of low-density polyethylene blown films[J]. *Macromolecules*, 1981, 14(3): 698-708.
- [8] Minoshima W, White J L. Instability phenomena in tubular film, and melt spinning of rheologically characterized high density, low density and linear low density polyethylenes[J]. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 1986, 19(3): 275-302.
- [9] Simanke A, Alamo R, Galland G, Mauler R. Wide-angle X-ray scattering of random metallocene–ethylene copolymers with different types and concentration of comonomer[J]. *Macromolecules*, 2001, 34(20): 6959-71.
- [10] Troisi E M, Van Drongelen M, Caelers H J M, Portale G, Peters G W M. Structure evolution during film blowing: An experimental study using in-situ small angle X-ray scattering[J]. *European Polymer Journal*, 2016, 74: 190-208.
- [11] Lu J, Sue H-J, Rieker T P. Morphology and mechanical property relationship in linear low-density polyethylene blown films[J]. *Journal of materials science*, 2000, 35(20): 5169-78.
- [12] Fatahi S, Aji A, Lafleur P G. Correlation between different microstructural parameters and tensile modulus of various polyethylene blown films[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2007, 47(9): 1430-40.

- [13]Keller A, Machin M J. Oriented crystallization in polymers[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 1967, 1(1): 41-91.
- [14]Yadegari A, Morshedian J, Khonakdar H-A, Wagenknecht U, Heinrich G, Malanin M, Eichhorn K-J, Fischer D. Correlation of crystal alignment with interphase content in oriented high density polyethylene cast films[J]. *CrystEngComm*, 2016, 18(13): 2337-46.
- [15]Lu J, Sue H J, Rieker T P. Dual crystalline texture in HDPE blown films and its implication on mechanical properties[J]. *Polymer*, 2001, 42(10): 4635-46.
- [16]Duraccio D, Mauriello A, Cimmino S, Silvestre C, Auriemma F, De Rosa C, Pirozzi B, Mitchell G R. Structure-property relationships in polyethylene based films obtained by blow molding as model system of industrial relevance[J]. *European Polymer Journal*, 2015, 62: 97-107.
- [17]Münstedt H, Steffl T, Malmberg A. Correlation between rheological behaviour in uniaxial elongation and film blowing properties of various polyethylenes[J]. *Rheologica acta*, 2005, 45(1): 14-22.
- [18]Leal V, Lafuente P, Alicante R, Pérez R, Santamaria A. New results on the correlation molecular architecture-melt elasticity-blowing process-film properties for conventional and metallocene-catalyzed polyethylenes[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2006, 291(6): 670-6.
- [19]Bärenwald R, Champouret Y, Saalwächter K, Schäler K. Determination of chain flip rates in poly (ethylene) crystallites by solid-state low-field ^1H NMR for two different sample morphologies[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2012, 116(43): 13089-97.
- [20]Jones A T, Aizlewood J M, Beckett D. Crystalline forms of isotactic polypropylene[J]. *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics*, 1964, 75(1): 134-58.
- [21]Tang Y, Jiang Z, Men Y, An L, Enderle H-F, Lilge D, Roth S V, Gehrke R, Rieger J. Uniaxial deformation of overstretched polyethylene: In-situ synchrotron small angle X-ray scattering study[J]. *Polymer*, 2007, 48(17): 5125-32.
- [22]Hermans J, Hermans P, Vermaas D, Weidinger A. Quantitative evaluation of orientation in cellulose fibres from the X-ray fibre diagram[J]. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 1946, 65(6): 427-47.
- [23]Hermans J J, Hermans P H, Vermaas D, Weidinger A. Cellulose fibres from the X-Ray fibre diagram[J]. *Recl Trav Chim Pays-Bas*, 1946, 65: 427.
- [24]Schäler K, Roos M, Micke P, Golitsyn Y, Seidlitz A, Thurn-Albrecht T, Schneider H, Hempel G, Saalwächter K. Basic principles of static proton low-resolution spin diffusion NMR in nanophase-separated materials with mobility contrast[J]. *Solid state nuclear magnetic resonance*, 2015, 72: 50-63.
- [25]Nitta K-H, Sawada T, Yoshida S, Kawamura T. Three dimensional molecular orientation of

- isotactic polypropylene films under biaxial deformation at higher temperatures[J]. *Polymer*, 2015, 74: 30-7.
- [26]Stadler F J, Piel C, Klimke K, Kaschta J, Parkinson M, Wilhelm M, Kaminsky W, Münstedt H. Influence of type and content of various comonomers on long-chain branching of ethene/ α -olefin copolymers[J]. *Macromolecules*, 2006, 39(4): 1474-82.
- [27]Rungswang W, Wongpanit P, Jarumaneeroj C, Jirasukho P, Juabrum S, Soontaranon S, Rugmai S. Structure–property–process relationship for blown films of bimodal HDPE and its LLDPE blend[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2019, 304(9): 1900325.
- [28]Kurz R, Schulz M, Scheliga F, Men Y, Seidlitz A, Thurn-Albrecht T, Saalwächter K. Interplay between crystallization and entanglements in the amorphous phase of the crystal-fixed polymer poly(ϵ -caprolactone)[J]. *Macromolecules*, 2018, 51(15): 5831-41.
- [29]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(11): 4350-62.
- [30]Peters G W, Swartjes F H, Meijer H E. A recoverable strain-based model for flow-induced crystallization; proceedings of the Macromolecular Symposia, F, 2002 [C]. Wiley Online Library.
- [31]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(4): 1840-86.
- [32]Liu Y, Zhang R, Wang X, Sun P, Chen W, Shen J, Xue G. The strong interaction between poly(vinyl chloride) and a new eco-friendly plasticizer: A combined experiment and calculation study[J]. *Polymer*, 2014, 55(12): 2831-40.
- [33]Hu W-G, Schmidt-Rohr K. Polymer ultradrawability: the crucial role of α -relaxation chain mobility in the crystallites[J]. *Acta Polymerica*, 1999, 50(8): 271-85.
- [34]Pazur R J, Prud'homme R E. X-ray pole figure and small angle scattering measurements on tubular blown low-density poly(ethylene) films[J]. *Macromolecules*, 1996, 29(1): 119-28.
- [35]Godshall D, Wilkes G, Krishnaswamy R K, Sukhadia A M. Processing-structure-property investigation of blown HDPE films containing both machine and transverse direction oriented lamellar stacks[J]. *Polymer*, 2003, 44(18): 5397-406.
- [36]Santamaria P, Eguiazabal J. Structure and mechanical properties of blown films of ionomer-compatible LDPE nanocomposites[J]. *Polymer Testing*, 2012, 31(3): 367-74.
- [37]Iqbal O, Guo H, Chen W. Structural origin of double yielding: The critical role of crystallite aggregate heterogeneity[J]. *Macromolecules*, 2021, 54(18): 8381-92.

- [38]Zhu H, Wang Y, Zhang X, Su Y, Dong X, Chen Q, Zhao Y, Geng C, Zhu S, Han C C. Influence of molecular architecture and melt rheological characteristic on the optical properties of LDPE blown films[J]. Polymer, 2007, 48(17): 5098-106.

第5章 乙烯-醋酸乙烯共聚物拉伸过程中结构演变机理

5.1 引言

乙烯-醋酸乙烯共聚物 (EVA) 是仅次于乙烯- α 烯烃共聚物的第二大乙烯共聚物树脂,也是非常重要的挤出吹膜原料之一。^[1]由于醋酸乙烯共聚单体的引入, EVA 具有十分优异的弹性、柔韧性、透光性、粘接性,使其广泛应用于农膜、包装薄膜、光伏组件、鞋材、热熔胶等。^[2-5]EVA 薄膜产品在成型加工和实际使用过程中会经历高温、低温等复杂的拉伸外场条件。以吹膜加工得到的 EVA 棚膜为例,其整个使用周期会经历四季的变化,尤其冬季是发挥棚膜作用的关键季节,除了 EVA 本征的保温特性外,还要求 EVA 薄膜具有良好的低温服役行为。^[6]因此,研究 EVA 在不同温度下的非线性力学行为和结构演变过程对于理解其在不同温度,特别是低温条件下的服役行为具有重要意义。

针对聚乙烯及其共聚物拉伸过程中的形变机理,目前最受关注的物理模型是晶体滑移和熔融重结晶理论。^[7-10]Strobl 等人^[11, 12]认为半晶高分子可以看成由无定形链缠结网络和晶体网络组成的双网络结构,他们通过设计一系列的拉伸回复实验将拉伸过程中的非线性力学行为与形变机理进行了整合,特别是提出了四个重要的结构转变点。A 点对应着拉伸曲线中的弹性极限点; A 点之后,局部孤立的片晶滑移开始出现, B 点对应着屈服点的出现,从此点之后体系中发生大规模的晶体滑移; C 点对应着晶体结构的破坏与重构(重结晶); D 点附近发生分子链解缠结、拉伸伸直乃至形成纤维晶等。

当分子主链上引入 α 烯烃或极性单体共聚单元后,乙烯重复单元的序列分布发生改变,使得乙烯共聚物的力学行为和形变机理相比于乙烯均聚物变得的更加复杂。^[13, 14]从宏观力学性能上来看,大多数茂金属线性低密度聚乙烯(mLLDPE)体系,在拉伸曲线中出现了两个屈服点,被称之为“双屈服”现象。Obaid 等人^[15]认为双屈服现象的出现与体系中结构的非均匀性有关,第一次屈服点处,体系中低稳定区域的片晶发生取向重排、细滑移(晶体剪切)和晶体破坏等过程,导致拉伸模量降低。第一次屈服后,硬化点的出现与体系中较稳定的晶体开始发生塑性形变有关,从而导致第二次屈服。从晶体结构和相变过程上来看,共聚单体使得分子链的构象无序增加,在拉伸过程除了发生从正交相向单斜相的转变外,还会诱导生成六方相或假六方相。冯盛尧等人^[16]在乙烯-己烯共聚物薄膜拉伸硬化阶段观察到正交相所对应的(110)晶面的衍射强度和六方相所对应的(100)

晶面的衍射强度出现“此消彼长”的现象,说明有六方相结构的生成。Androsch 等人^[17]在研究乙烯-辛烯共聚物结晶时,观察到归属于假六方相的晶体衍射峰,并在拉伸过程中观察到正交相和假六方相共存的现象。

在乙烯均聚物中,六方相难以在常温常压下产生,但是在乙烯共聚物中,共聚单体所带来的缺陷使得在应力或受限条件下六方相有可能稳定存在。^[18-20]此外,不同拉伸温度所引起分子链运动能力或构象调整快慢的差异,也会进一步影响乙烯共聚物拉伸过程中的晶体形变路径和相转变过程。尽管对于乙烯- α 烯烃共聚物的拉伸形变过程已经进行广泛的研究,包括共聚单体类型、含量、拉伸温度、拉伸速率等对结构演化机理的影响。^[13, 16, 21]但是对于乙烯-极性单体共聚物,如 EVA 的拉伸形变机理研究仍然较少,特别是在低温接近玻璃化转变温度附近,不同分子链松弛行为将对晶体的形变和相变过程产生深刻影响。^[22-24]利用同步辐射 X 射线散射技术,在线追踪样品在不同温度下拉伸过程中的结构演变,可以帮助建立在宽温域-应变区间内乙烯-极性单体共聚物的非线性力学行为和形变/相变机理之间的关系。

本章节工作中,我们利用同步辐射宽/小角 X 射线散射 (WAXS/SAXS) 技术和实验室自主研制的低温拉伸装置,对 EVA 薄膜样品在宽温域范围(-30~25 °C) 内的拉伸形变和相变过程进行了系统研究。根据动态机械热分析 (DMA) 结果所获的松弛温度和拉伸过程中 EVA 薄膜的力学行为特点及结构参数变化过程,可以将实验温度分成三个温度区间: region I ($T_b < T < T_\alpha$)、region II ($T_\beta < T < T_b$) 和 region III ($T < T_\beta$)。通过对不同温度区间内拉伸过程中的形变机理和相变过程进行分析,建立了在拉伸条件下低温度区域内 EVA 的非平衡结构图谱。

5.2 实验部分

5.2.1 原料及样品制备

本章节实验所使用的乙烯-醋酸乙烯共聚物 (EVA) 样品由 Exxon Mobil 公司提供,醋酸乙烯的含量为 14 wt%,将 EVA 样品制备成长度为 38 mm,宽度为 10 mm 的长条形薄膜样品用于拉伸实验。

利用动态机械热分析仪 (DMA Q800) 进行 EVA 样品的动态机械热分析 (DMA) 测试,测试温度范围为-70~50 °C,升温速率为 5 °C/min,频率为 1 Hz。图 5.1a 给出了 EVA 样品的储能模量 (G')、损耗模量 (G'') 以及损耗角正切值 ($\tan \delta$) 随测试温度 (T) 变化的曲线。 $\tan \delta$ 变化曲线在-17.8 °C 和 34.6 °C 处可以观察到两个峰,分别对应着 EVA 样品的 β 松弛温度 (T_β) 和 α 松弛温度 (T_α),

β 松弛峰和 α 松弛峰的界限 (T_b) 为 3.5°C 。

利用差示扫描量热仪 (DSC Q2000) 进行 EVA 样品的热性能测试, 测试温度范围为 $-40\sim 160^\circ\text{C}$, 升降温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。图 5.1b 给出了 EVA 样品升温过程中的温度扫描曲线, EVA 样品的熔融峰值温度 (T_m) 约为 91.0°C 。

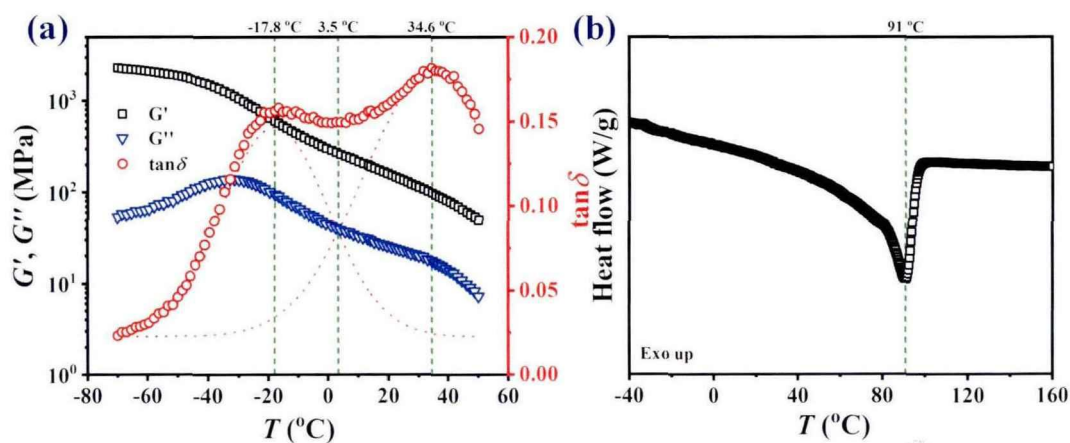


图 5.1 (a) EVA 样品的 DMA 测试结果; (b) EVA 样品 DSC 测试中升温过程的温度扫描曲线。

5.2.2 样品拉伸及表征

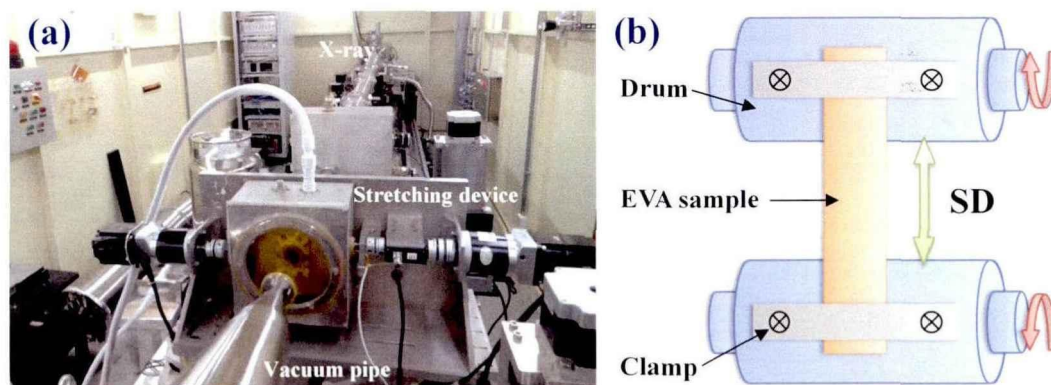


图 5.2 (a) 低温拉伸装置在上海光源 16BL1 线站实验的实物图; (b) EVA 样品拉伸的示意图。

本章节实验所使用的拉伸装置为本课题组自主设计的低温拉伸装置, 如图 5.2a 所示。^[25]该装置利用液氮使拉伸装置的腔体温度降低, 通过控制液氮的流量来控制腔体内样品的温度。如图 5.2b 所示, 为低温拉伸装置样品拉伸部分的示意图。EVA 样品的两端通过夹片固定在拉伸辊上, 拉伸过程中 EVA 样品被拉伸段的长度始终保持不变, 等于两个拉伸辊之间的轴间距 L_0 , 保持恒定辊速拉伸, 从而得到 Hencky 应变。本章节中, 所提到的拉伸应变均为 Hencky 应变。拉伸

应变速率 ($\dot{\epsilon}$) 为 $\dot{\epsilon} = 2v/L_0$, 其中 v 是拉伸辊的表面线速度。本章节实验中, EVA 样品拉伸的应变速率为 0.004 s^{-1} , 温度范围从 -30 到 $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 分别为 -30 、 -20 、 -10 、 0 、 10 和 $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 温度波动为 $\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

实验时, 将低温拉伸装置安装在上海光源 (SSRF) 16BL1 线站进行 EVA 拉伸过程的在线表征, X 射线的波长 (λ) 为 0.124 nm 。利用 Pilatus 2M 面探测器采集宽/小角 X 射线散射信号, 探测面由 1475×1679 个像素点组成, 像素点的尺寸为 $172 \times 172 \text{ } \mu\text{m}^2$ 。进行 WAXS 信号采集时, EVA 样品到探测器的距离为 260 mm , 曝光时间为 8 s ; 进行 SAXS 信号采集时, EVA 样品到探测器的距离为 1900 mm , 曝光时间为 16 s 。

5.2.3 数据处理

同步辐射 X 射线散射数据使用欧洲同步辐射光源 (ESRF) 的 Fit2D 软件进行分析, 每组数据在分析前均扣除空气和拉伸设备对散射的影响。样品的结晶度 (χ_c)^[26]和片晶长周期 (L)^[27]的计算方法已经在第三章中详细阐述, 这里不再一一描述。

一维 WAXS 积分曲线进行分峰拟合时, 所有单斜相晶面的峰面积之和为 $A_{\text{monoclinic}}$, 样品中单斜相的含量 (χ_{c-M}) 可以由公式 (5.1) 计算得到:

$$\chi_{c-M} = \frac{\sum A_{\text{monoclinic}}}{\sum A_{\text{crystal}} + \sum A_{\text{amorphous}}} \times 100\% \quad (5.1)$$

EVA 晶体的晶粒尺寸可以利用 Scherrer 公式得到, L_{hkl} 表示垂直于 (hkl) 晶面的晶粒尺寸。对于正交相晶体, 公式 (5.2) 中, $k = 0.89$ 。 λ 为 X 射线的波长, b 为机器展宽。 B_{hkl} 和 2θ 分别为一维 WAXS 积分曲线分峰拟合得到 (hkl) 晶面的半高峰宽和峰位, 在计算时均以角度 ($^\circ$) 为单位计算。

$$L_{hkl} = \frac{57.3 k \lambda}{\sqrt{B_{hkl}^2 - b^2} \cos \theta} \quad (5.2)$$

5.3 实验结果

5.3.1 拉伸力学行为

图 5.3a 给出了 EVA 薄膜样品从 $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ 到 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的应力 (σ) - 应变 (ϵ) 曲线。EVA 样品在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下拉伸应力整体较低, 直至出现拉伸硬化时的应力都还低于 8 MPa , 且在线弹性区后未出现明显的应变软化 (拉伸应力下降)。随着

拉伸温度逐渐降低，EVA 样品的拉伸应力逐渐增加，当拉伸温度为 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时，线弹性区后出现典型半晶高分子的拉伸屈服现象，随之是应变软化、平台区和应变硬化。图 5.3b 给出了不同拉伸温度时，EVA 样品的弹性模量 (E)。在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时弹性模量仅有 59.4 MPa ，随着拉伸温度的降低，弹性模量先是缓慢增加，在 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之后模量迅速增加，从 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的 243.3 MPa 快速增加到 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的 705.1 MPa 。

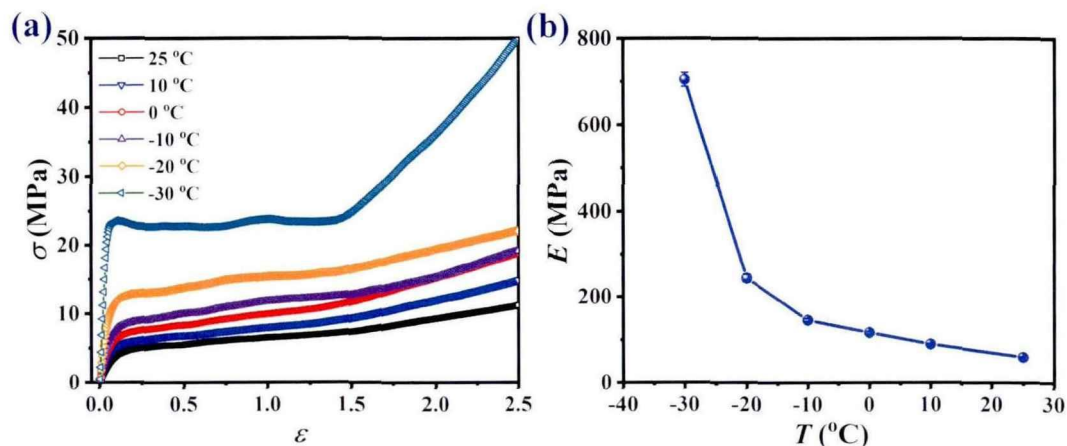


图 5.3 (a) EVA 样品在不同拉伸温度 (T) 下的应力 (σ) -应变 (ϵ) 曲线; (b) EVA 样品在不同拉伸温度下的拉伸弹性模量 (E)。

5.3.2 在线 SAXS 结果

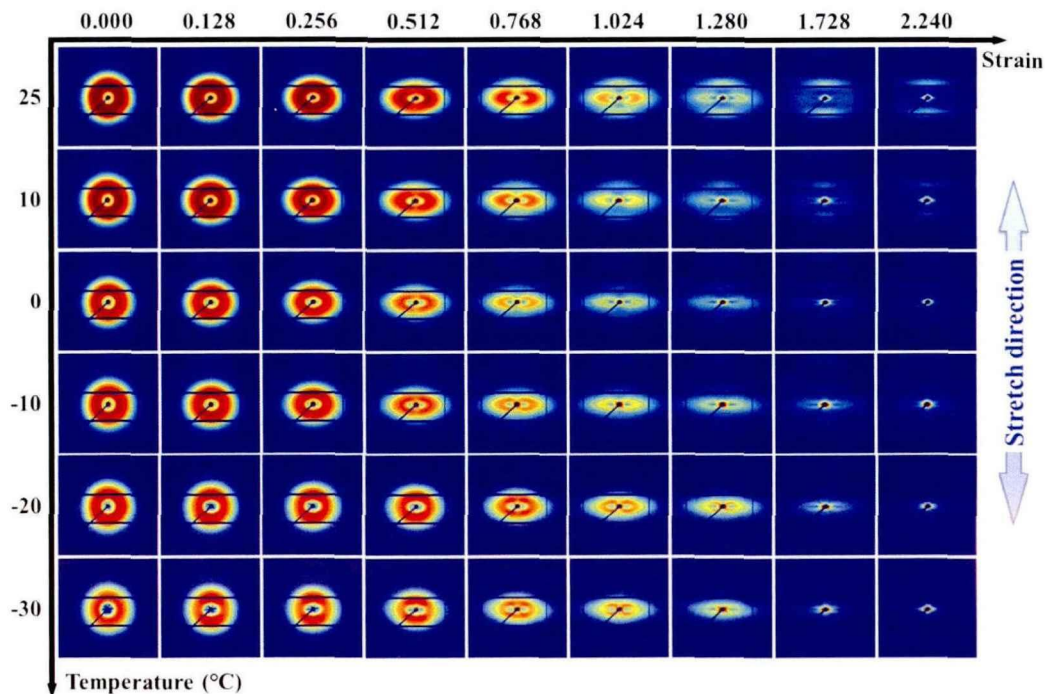


图 5.4 不同拉伸温度时，EVA 样品在拉伸过程中的 2D SAXS 图，其中浅蓝色双向箭头标识了样品拉伸方向，图片左侧为拉伸温度，图片上方为拉伸应变。

图 5.4 给出了不同拉伸温度时, EVA 样品在拉伸过程中的二维小角 X 射线散射 (2D SAXS) 图, 图片中的垂直方向为样品拉伸方向, 定义为子午线方向。所有样品在拉伸之前 ($\varepsilon = 0$), 均呈现出各向同性的晶体散射环。不同拉伸温度时, 散射信号表现出不同的演变过程。为了更加清楚的对比不同温度下散射信号的变化, 图 5.5 中放大展示了拉伸温度为 25 °C、0 °C 和 -30 °C 时, 拉伸过程中具有代表性的 2D SAXS 图, 并对散射信号进行了方位角积分处理。

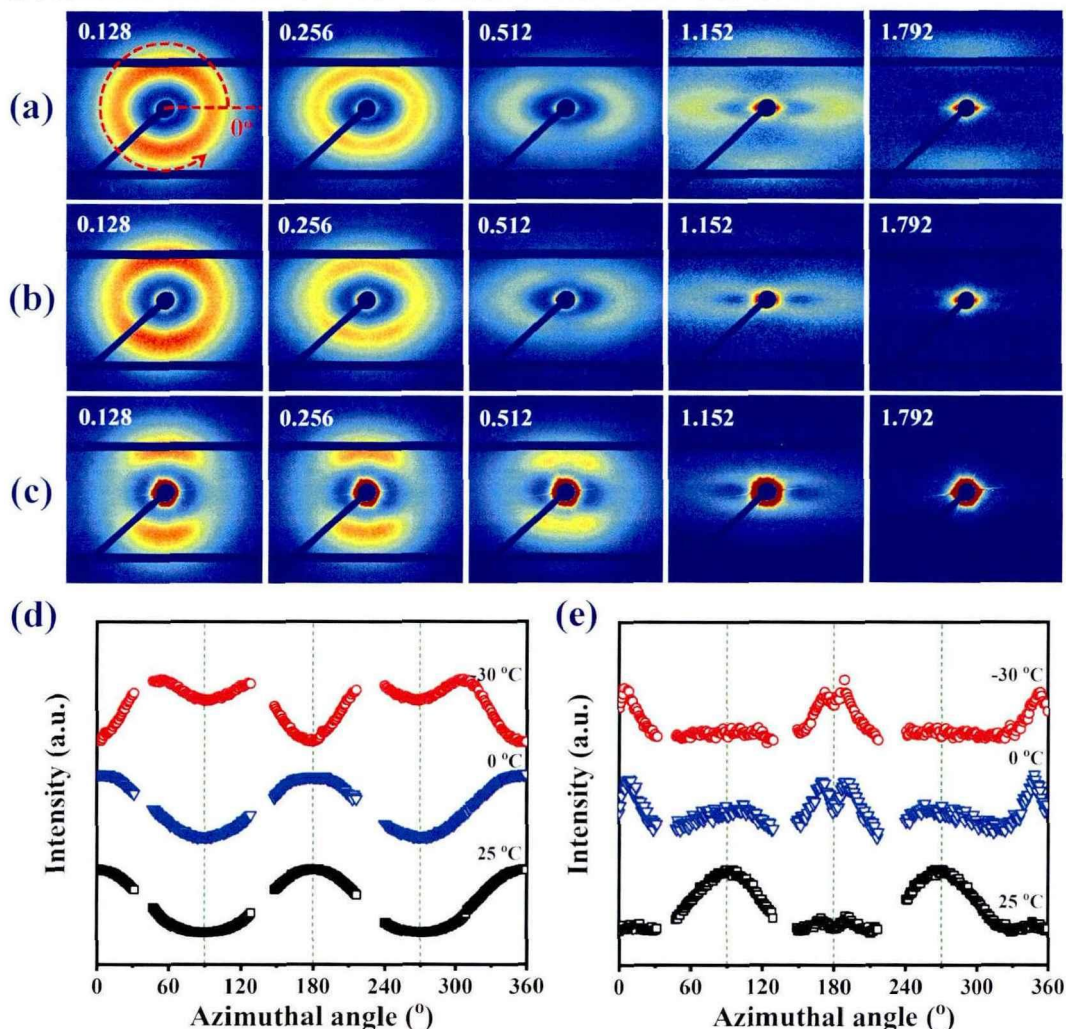


图 5.5 拉伸温度为 (a) 25 °C, (b) 0 °C 和 (c) -30 °C 时, EVA 样品在拉伸过程中代表性的 2D SAXS 图; 应变为 (d) 0.512 和 (e) 1.792 时, 上述 2D SAXS 图的方位角积分曲线。

拉伸温度为 25 °C 时, 随着应变的增加, 赤道线方向的散射信号逐渐向远离 beamstop 的方向 (大 q 值方向) 移动, 子午线方向的散射信号逐渐向 beamstop 靠近, 同时整体的散射强度向子午线方向集中。应变为 0.256 时, 各方向上散射强度的差异减小。到应变为 0.512 时, 散射信号向赤道线方向集中, 并演变成 V 形散射信号, 子午线方向的散射极大值逐渐变得难以辨识。当应变继续增加到

1.152 时, 沿子午线方向出现了新的散射信号, 该散射信号的散射极大值对应的 q 值不同于该方向上之前的散射信号, 说明有新的片晶结构生成。继续增加应变, 子午线方向散射信号的散射极大值的位置不再发生改变, 赤道线方向的散射信号逐渐减弱直至消失, 同时在 beamstop 观察到明显的菱形散射信号, 说明样品可能出现了拉伸成孔或生成了纤维晶。随着拉伸温度的降低, 如 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, 拉伸后期沿子午线方向新生成的散射信号的强度逐渐降低。拉伸温度为 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 在低应变下 (如应变为 0.128), 散射信号迅速向子午线方向集中, 并逐渐演变成四点散射信号, 其散射极大值逐渐向 beamstop 靠近直至消失, 拉伸后期子午线方向不再出现新的散射信号。沿赤道线方向, 在拉伸过程中始终未出现 V 形散射信号。

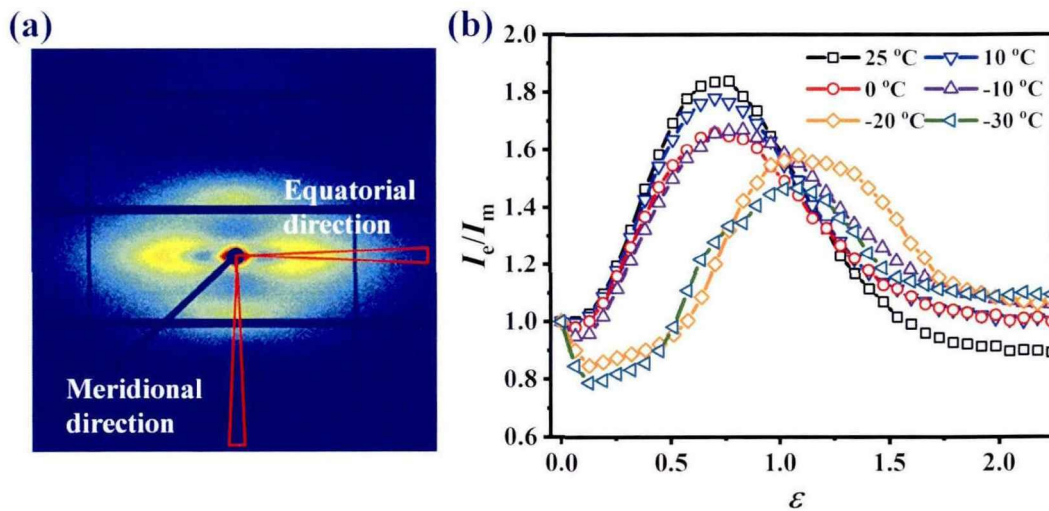


图 5.6 (a) 沿不同方向积分的示意图; (b) 拉伸过程中, 沿赤道线方向的散射强度 (I_e) 与子午线方向散射强度 (I_m) 的比值。

为了更加直观理解 EVA 样品拉伸过程中晶体的形变过程, 图 5.6a 将 2D SAXS 图分别沿赤道线方向和子午线方向进行 MASK 积分。图 5.6b 统计了两个方向散射强度的比值。拉伸温度为 $-10\sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 在拉伸初期 I_e/I_m 快速增加至 1 以上, 并呈现出先增加后降低的趋势。而当拉伸温度为 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, I_e/I_m 快速降低至 0.8 左右, 直至应变 0.576 附近才增加至 1 左右, 然后继续上升到最大值后再逐渐下降至 1 附近。 I_e/I_m 比值大小代表两个方向散射强度的差异, 反映拉伸过程中 2D SAXS 所探测 q 值空间内不同方向晶体结构破坏的先后顺序。

如图 5.7 所示, 展示了沿赤道线和子午线方向的一维 SAXS 积分曲线。沿赤道线方向, 不同拉伸温度下均呈现出峰位随着应变的增加逐渐向大 q 值方向移动的趋势, 直至散射极大值消失。沿子午线方向, 在拉伸初期, 所有拉伸温度下的曲线峰位均随着应变的增加向小 q 值方向移动, 直至散射极大值消失。在更高的应变时, 对于 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的拉伸温度, 在大 q 值区域出现了新的散射峰, 对应

于图 5.4 和图 5.5 中沿子午线方向新形成的散射信号，而 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时并未观察到有新的散射峰形成。

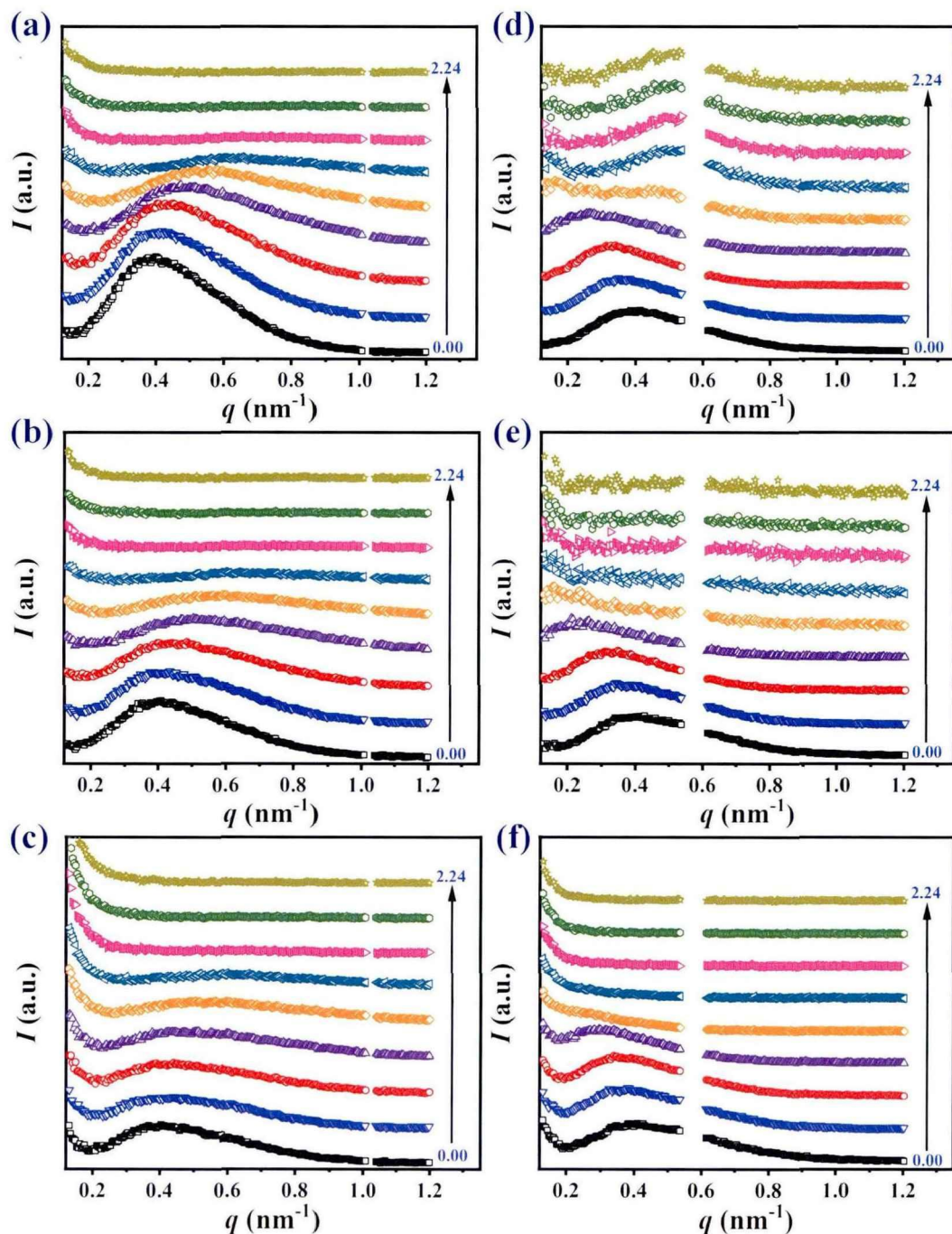


图 5.7 拉伸温度为 (a) $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、(b) $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 (c) $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时，EVA 样品在拉伸过程中沿赤道线方向的一维 SAXS 积分曲线；拉伸温度为 (d) $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、(e) $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 (f) $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时，EVA 样品在拉伸过程中沿子午线方向的一维 SAXS 积分曲线。

如图 5.8 所示，定量化计算了沿两个方向的片晶长周期。沿赤道线方向的长周期 (L_e) 在所有实验温度下均随着应变的增加逐渐降低，其中拉伸温度为 $-10\sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$

时的演变曲线基本重合 (25 °C: 15.5→7.8 nm; 10 °C: 15.4→8.4 nm; 0 °C: 15.4→8.0 nm; -10 °C: 15.3→8.4 nm)。而拉伸温度降低至-20 °C和-30 °C时, 初始的 L_e 降低至 15.0 nm 左右, 最终的 L_e 则分别为 9.5 nm 和 10.5 nm, 变化幅度明显小于其他拉伸温度。沿子午线方向的长周期 (L_m) 则表现出相反的趋势, 在拉伸前期, 所有拉伸温度下 L_m 均逐渐增加, 拉伸温度为-20 °C和-30 °C时的增长趋势则明显减缓。拉伸后期, 新生成的片晶的长周期随应变的变化较小, 且随着拉伸温度的降低 (25→-10 °C) L_m 略有降低 (12.8→11.8 nm)。

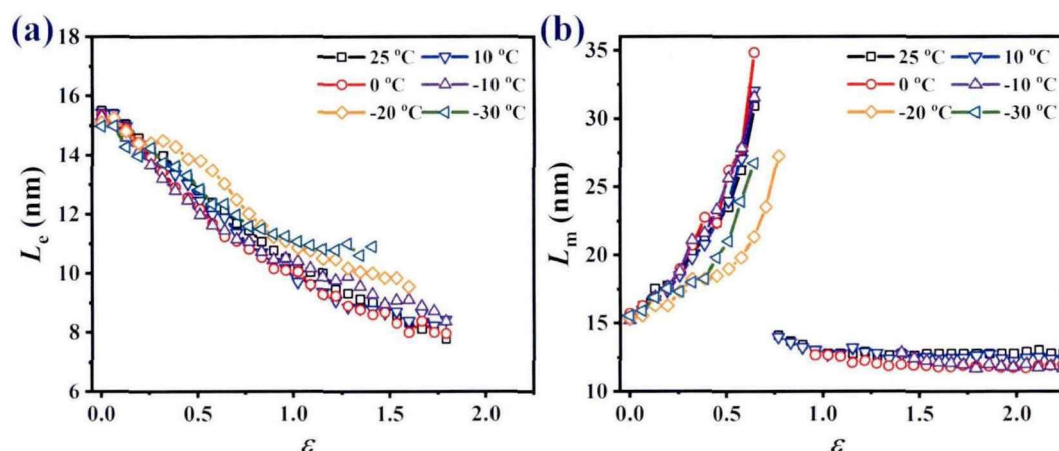


图 5.8 EVA 样品在拉伸过程中 (a) 沿赤道线方向的长周期 (L_e) 和 (b) 沿子午线方向的长周期 (L_m)。

5.3.3 在线 WAXS 结果

图 5.9 给出了不同拉伸温度时, EVA 样品在拉伸过程中的二维宽角 X 射线散射 (2D WAXS) 图。所有样品在拉伸之前 ($\epsilon=0$), 均显示出两个各向同性的晶体衍射环, 分别对应着正交相晶体的 (110)_o 和 (200)_o 晶面。在更大应变下, 不同温度下的衍射信号变得十分复杂, 为了更加清楚的观察拉伸过程 WAXS 衍射信号的变化, 如图 5.10 和图 5.11 将不同温度 and 不同应变下具有显著特征的 2D WAXS 图进行了放大展示, 并沿图中指示的方向进行积分处理, 获得一维 WAXS 积分曲线。不同晶面的取向方向不同, 沿不同方向的积分可以增强沿特定方向取向的晶面衍射信号。结合图 5.9 和图 5.10, 拉伸温度为 25 °C 时, 在拉伸初期, 衍射信号首先向赤道线方向集中, 增大应变, 如应变为 0.32, (110)_o 晶面发生劈裂, 而 (200)_o 晶面则始终在赤道线方向集中。在大应变下, 如应变为 1.28 时, 赤道线方向出现了一个峰宽更大的衍射信号, 通过积分发现这一信号的 2θ 角与 (110)_o 晶面的峰位不同, 而与假六方相的 (100)_H 晶面接近。Strobl 等人^[11]在 EVA 样品拉伸过程中也观察到类似的晶面衍射信号, 将其称之为取向的无定形信号, 也有一些学者将其归属于六方相或假六方相, 本章节为了讨论方便统称为

假六方相。^[16, 17]由于 $(100)_H$ 的峰位和聚乙烯拉伸过程后期出现的高度取向的 $(110)_O$ 晶面衍射斑点类似，假六方相将会在一维 WAXS 积分曲线中进一步确认。

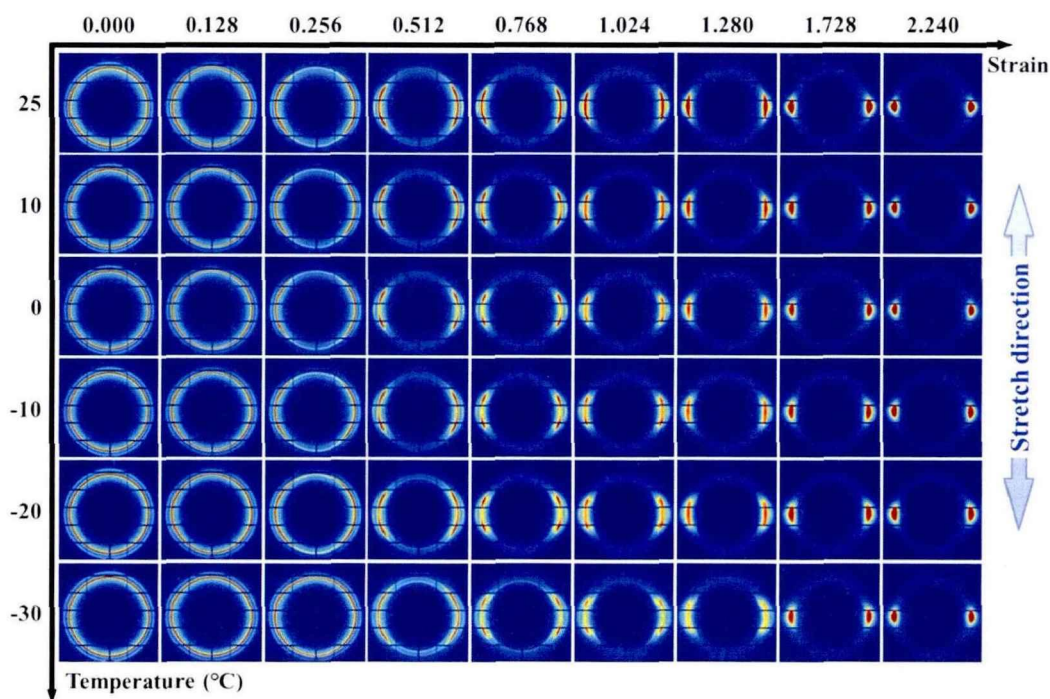


图 5.9 不同拉伸温度时，EVA 样品在拉伸过程中的 2D WAXS 图，其中浅蓝色双向箭头标识了样品拉伸方向，图片左侧为拉伸温度，图片上方为拉伸应变。

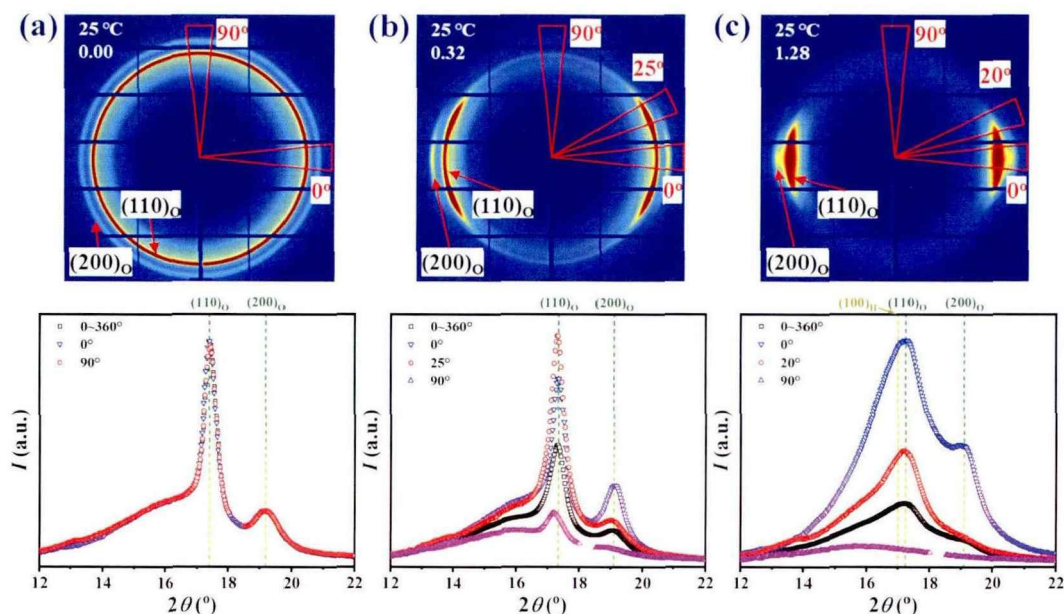


图 5.10 拉伸温度为 25°C 时，EVA 样品在拉伸过程中代表性的 2D WAXS 图和相应的一维积分曲线，(a) $\varepsilon = 0$ ，(b) $\varepsilon = 0.32$ ，(c) $\varepsilon = 1.28$ ，图中 0~360° 代表对整张二维图进行积分，0°、20°、25° 和 90° 分别为沿特定方向积分的角度，积分区域用三角形在图中标出。

拉伸温度降低至 0 °C 时，拉伸过程中除了正交相的 (110)_O 和 (200)_O 晶面外，还观察到了归属于单斜相的 (001)_M、(200)_M 和 (201)_M 晶面，说明体系中发生了马氏体相变。^[15]在更大应变下，也同样的在赤道线方向出现了假六方相的 (100)_H 晶面衍射斑点。拉伸温度越低，这些新出现的晶面衍射信号越明显。

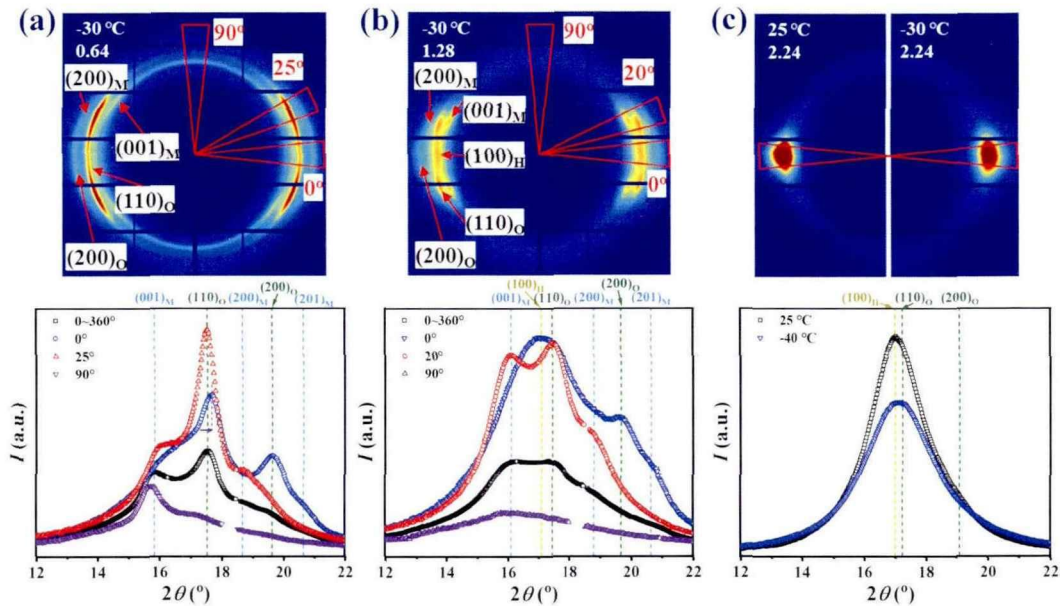


图 5.11 拉伸温度为-30 °C 时，EVA 样品在拉伸过程中代表性的 2D WAXS 图和相应的一维积分曲线，(a) $\varepsilon = 0.64$ ，(b) $\varepsilon = 1.24$ ，(c) $\varepsilon = 2.24$ ，其中图 (c) 中左侧为 25 °C 时的散射图，右侧为-30 °C 时的散射图。

结合图 5.9 和图 5.11，拉伸温度为-30 °C 时，当应变为 0.64，体系中同时存在正交相和单斜相；应变为 1.28 时，可以观察到正交相、单斜相、假六方相三相共存的衍射信号。假六方相 (100)_H 晶面衍射峰的峰宽相比于正交相和单斜相的衍射峰更宽，这说明假六方相晶体的有序程度较低。对比高应变 ($\varepsilon = 2.24$) 下，不同拉伸温度时的晶面衍射峰，可以发现低温条件下对应的衍射峰的峰宽更宽，这可能与体系中假六方相结构的含量增加有关。此外，区别于聚乙烯拉伸过程后期出现的高度集中的 (110)_O 晶面和 (200)_O 晶面衍射斑点，在 EVA 拉伸的后期，特别是低拉伸温度条件下，难以观察到 (200)_O 晶面衍射信号，进一步说明该衍射信号所代表的结构有别于正交相晶体。

如图 5.12 所示，通过观察不同应变下一维 WAXS 积分曲线上衍射峰的变化，可以更加连贯的理解不同拉伸温度时 EVA 样品中晶相结构的变化。如图 5.12a，拉伸温度为 25 °C 时，EVA 样品未拉伸时以及拉伸初期体系中的晶体全部为正交相。将拉伸过程中的一维 WAXS 积分曲线进行强度归一化，在应变为 0.64 左右，假六方相 (100)_H 晶面所对应的衍射强度逐渐增加，到应变为 1.12 附近，正交相 (110)_O 晶面所对应的衍射强度开始逐渐降低，不同峰位强度的“此消彼长”

说明在拉伸后期逐渐有假六方相结构生成。如图 5.12b, 当拉伸温度为-30 °C时, EVA 样品拉伸经历从正交相到正交相+单斜相再到正交相+单斜相+假六方相, 伴随着单斜相的消失, 达到正交相+假六方相的状态, 具体在拉伸后期正交相和假六方共存的状态将在讨论部分进行详细讨论。

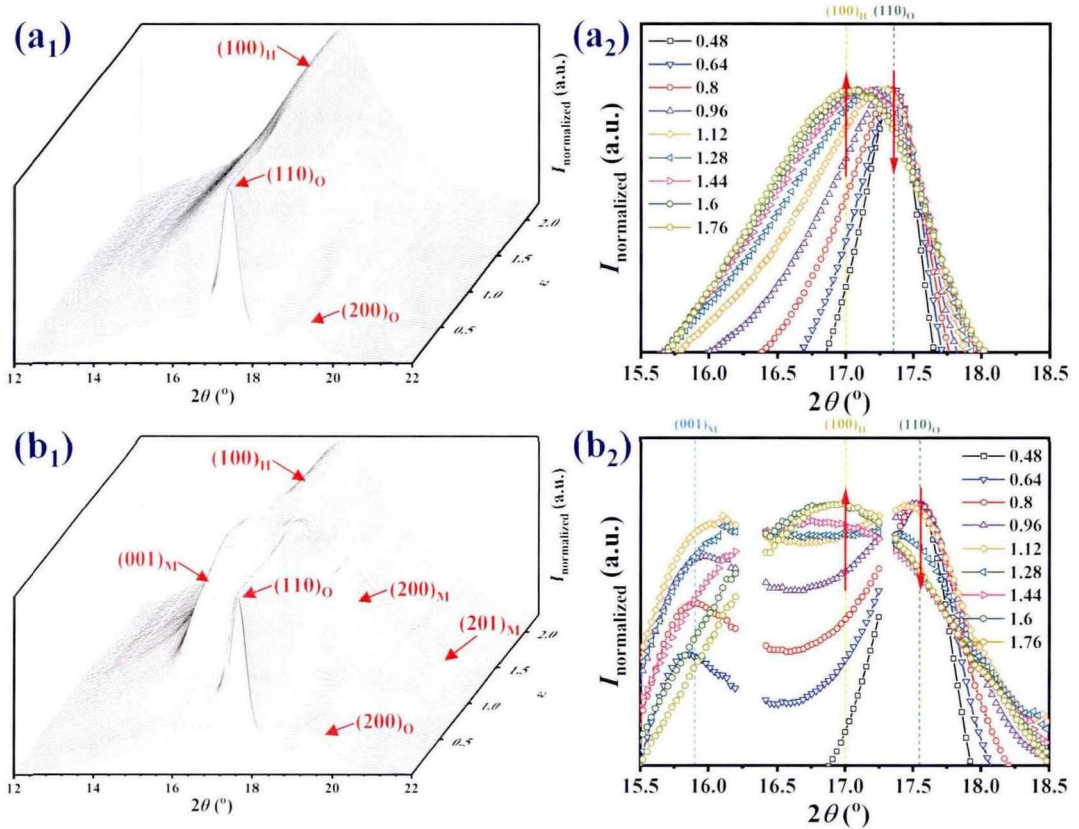


图 5.12 拉伸温度为 (a) 25 °C 和 (b) -30 °C 时, EVA 样品在拉伸过程中的一维 WAXS 积分曲线。

如图 5.13 所示, 通过分峰拟合获得了 EVA 样品拉伸过程结晶度以及单斜相含量的演变过程。拉伸温度为 25 °C 时, 结晶度先从 31.8% 快速降低至 23.8%, 然后再缓慢下降到 20.3%。在降低至最低值后, 随着应变的增大, 结晶度又开始快速增加, 应变为 2.24 时, 样品的结晶度已达到 33.8% 左右。当拉伸温度降低至 0 °C 时, 拉伸前期结晶度依旧呈现出逐渐降低的趋势, 且其下降速率高于 25 °C 时的下降速率。当应变为 0.352 时, 开始有单斜相晶体生成, 单斜相的含量随着应变的增加呈现出先增加后降低的趋势, 最后破坏消失。值得注意的是, 在应变到达 1.0 左右时, 体系中开始有假六方结构的生成, 由于三种晶相衍射峰的数量较多且假六方相的峰宽较宽, 从而会导致分峰拟合的不准确, 这里就没有再继续计算样品的结晶度。拉伸温度为-30 °C 时, 样品的结晶度先略有上升, 然后再快速降低, 和温度为 0 °C 时类似, 在拉伸后期由于分峰拟合的不准确性, 不再进行

结晶度的计算。此外，从图 5.13b 中也可以看出，随着拉伸温度的降低，拉伸过程中单斜相的含量也显著提高。

进一步观察图 5.13a 中拉伸初期结晶度的变化，可以看到不同温度下的结晶度下降曲线都呈现出两段斜率不同的线性变化过程，不同的下降速率可能暗示着不同的晶体破坏机理。为了定量的比较不同拉伸温度和应变区间的区别，如图 5.13c 所示，我们对结晶度的变化曲线进行了线性拟合，其变化斜率被统计在图 5.13d 中。对于所有拉伸温度，第二段结晶度的下降速率都小于第一段。随着拉伸温度的增加，斜率呈现出下先快速减小，再缓慢增加的趋势。

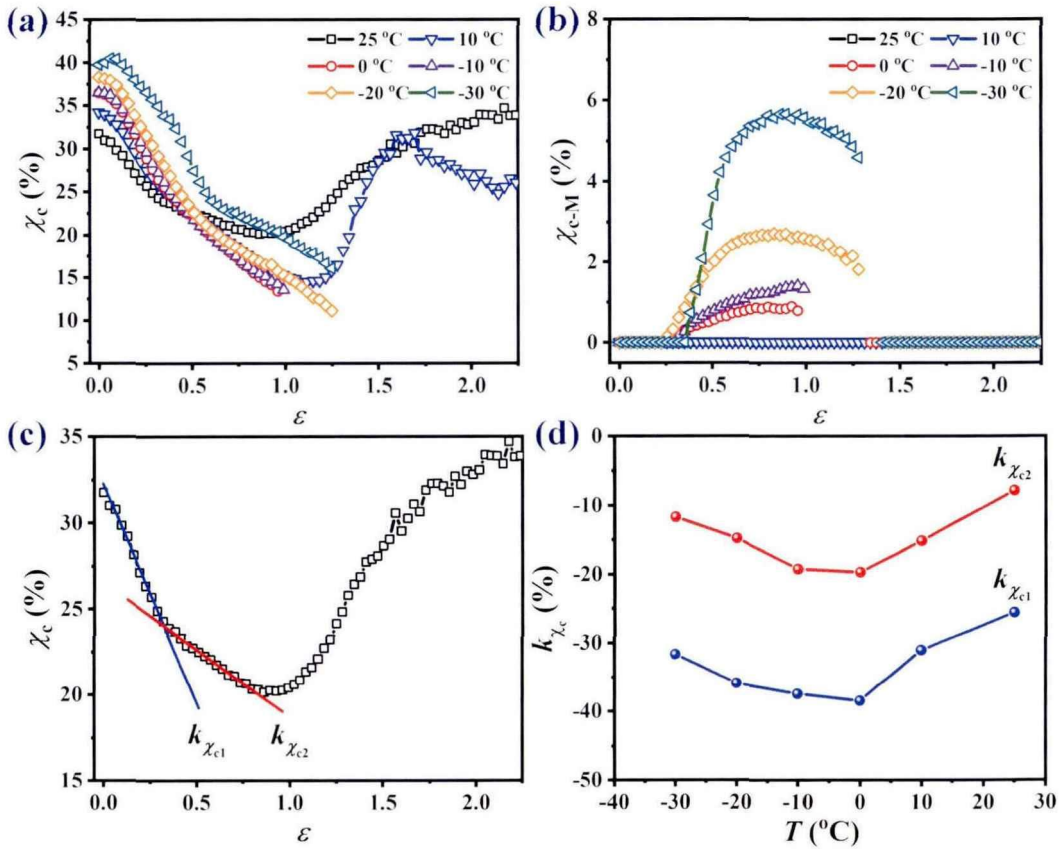


图 5.13 EVA 样品在拉伸过程中 (a) 结晶度和 (b) 单斜相的含量; (c) 计算 EVA 结晶度演变曲线斜率的示意图; (d) 不同拉伸温度时, EVA 结晶度演变曲线的斜率。

针对拉伸过程中出现的 $(100)_H$ 晶面，图 5.14a 和图 5.14b 对该晶面附近进行了方位角积分处理，并得到了不同应变下的方位角积分曲线。拉伸初期受 $(110)_O$ 晶面展宽的影响，强度先向赤道线方向 (180°) 集中，然后劈裂成两个峰。拉伸温度为 25 °C 和 -30 °C 时，分别在应变 0.576 和 1.024 时，赤道线方向的强度开始逐渐增加，直至拉伸后期出现向赤道线方向集中的单一峰，其中 -30 °C 时的峰宽比 25 °C 时的峰宽更大。如图 5.14c 和 5.14d，统计了方位角积分曲线中 180° 附近的强度。当拉伸温度为 -10~25 °C 时，强度均呈现出先缓慢增加，再快速降低，

然后到一定应变时,开始逐渐增加。当拉伸温度为-20和-30℃时,强度呈现出先缓慢下降,再快速降低,然后到一定应变时,开始逐渐增加。拉伸后期强度的显著上升与体系中假六方相结构的增加有关。

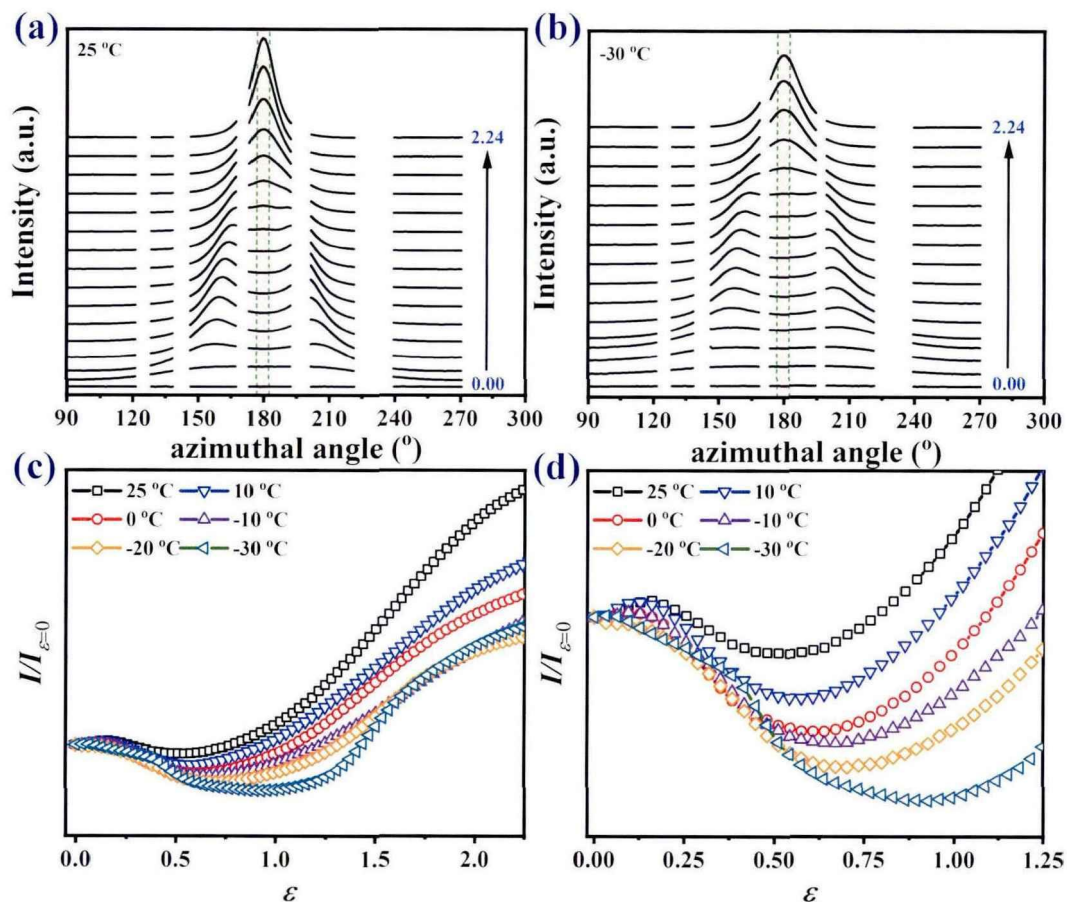


图 5.14 拉伸温度为 (a) 25℃和 (b) -30℃时, EVA 样品在拉伸过程中 (100)_H 晶面的方位角积分曲线; (c) EVA 样品在拉伸过程中, 方位角 180° 附近积分强度的演变; (d) 为图 (c) 的局部放大图。

为了对比拉伸过程中晶体的受力和形变情况,如图 5.15 所示,利用公式(5.2)计算了垂直于 (110)_O 晶面和 (200)_O 晶面的晶粒尺寸 L_{110} 和 L_{200} 。对于 L_{110} , 所有拉伸温度下整体都呈现出下降的趋势。拉伸为 25℃和 10℃时,在拉伸后期 L_{110} 变化曲线出现平台区。拉伸温度为-20℃和-30℃时,在拉伸前期 L_{110} 迅速降低,应变 0.128 之后,下降速率显著减小。对于 L_{200} , 拉伸温度为 25℃时, L_{200} 从初始的 8.65 nm 先缓慢增加到 8.88 nm, 然后再快速增加至 9.27 nm, 之后迅速降低。而拉伸温度从-30~0℃时, L_{200} 都呈现出近似线性下降的趋势,不同温度区间,下降的速率也不相同,说明可能存在不同的晶体破碎方式。拉伸温度为 0℃和-10℃时,下降的斜率 $k_{L_{200}}$ 约为-3.12 nm, 而拉伸温度为-20℃和-30℃时, $k_{L_{200}}$

降低至-4.54 nm 左右。

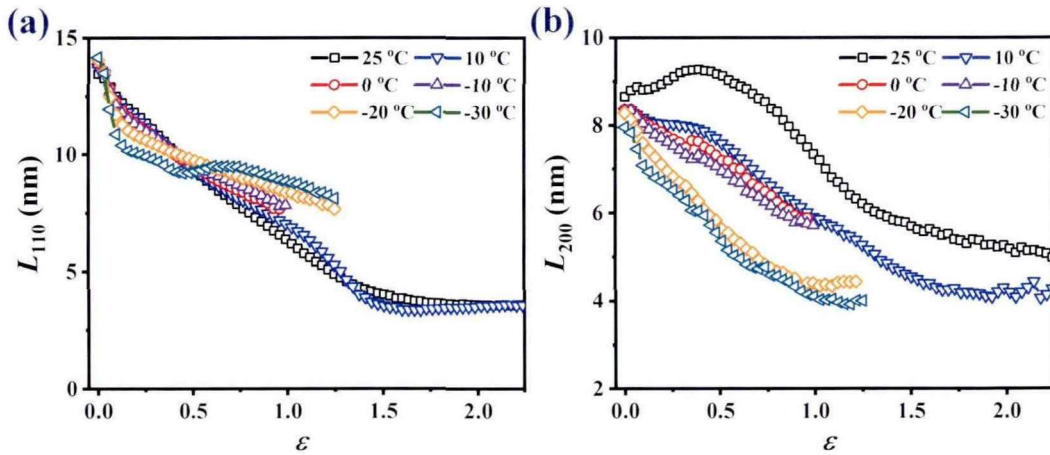


图 5.15 EVA 样品在拉伸过程中 (a) 垂直于 (110) 晶面的晶粒尺寸和 (b) 垂直于 (200) 晶面的晶粒尺寸。

5.4 讨论

EVA 样品进行 DMA 测试时, 在-17.8 °C附近出现的 β 松弛通常认为与无定形区中分子链的运动有关, 由支化点的弛豫而引起, 34.6 °C处的 α 松弛来源于结晶区分子链的运动, T_{α} 以上晶区分子链的运动能力增强, 并可发生晶区与无定形区的链扩散。^[28-32]根据拉伸过程中的同步辐射 SAXS 和 WAXS 结果, 结合 EVA 样品的链松弛温度, 可以将本章节的拉伸温度范围分为三个区间: region I (10~25 °C)、region II (-10~0 °C) 和 region III (-30~-20 °C)。由于在不同区间内, 分子链的运动能力不同, 在拉伸过程中表现出来了不同的力学行为和形变过程, 特别是在低温区出现了复杂的晶相转变过程。下面就结合 EVA 样品拉伸过程中各结构参数的变化, 详细分析不同温度区间内的形变机理, 最终构建 EVA 样品在低温条件下的温度-应变二维空间内的非平衡结构图谱。

5.4.1 region I 中拉伸力学行为和结构演化

在 region I 时, 拉伸温度位于 T_b 和 T_{α} 之间, 以拉伸温度为 25 °C 时的结果为例, 如图 5.16 所示, 汇总了 EVA 样品的应力-应变曲线和拉伸过程中关键的结构参数信息。从拉伸曲线中可以看到, 样品在拉伸过程中没有发生典型的屈服破坏。为了方便拉伸过程的讨论, 根据力学曲线的特点提取了几个特征应变: 非线性力学行为起始点 (ε_N)、应变软化点 (ε_S) 和应变硬化起始点 (ε_H)。当 $0 < \varepsilon < \varepsilon_N$ 时, 施加的应力主要作用在无定形链缠结网络上, 各结构参数的变化较小。当 $\varepsilon_N < \varepsilon < \varepsilon_S$ 时, 结晶度迅速从 30.8% 下降至 23.7%, 说明在应力的作用下发生了晶体熔

融（或无定形化）。^[23]与此同时，垂直于（110）_o晶面的晶粒侧向尺寸（ L_{110} ）降低了 2.61 nm，而垂直于（200）_o晶面的晶粒侧向尺寸（ L_{200} ）却呈现出相反的趋势，增加了 0.47 nm。由于此时的拉伸温度靠近 α 松弛温度，使得在拉伸作用下可以发生晶体的剪切滑移，不同晶面晶粒尺寸截然的变化趋势表明，体系中大体积的晶体沿特定滑移面剪切形成了小晶粒。^[10, 23]从图 5.5a 中应变为 0.256 时的 2D SAXS 图中也可以看出，在发生晶体剪切滑移后，此时体系中晶体的分布也更加均匀。因此，在 $\varepsilon_N < \varepsilon < \varepsilon_S$ ，同时发生了晶体熔融和片晶剪切滑移。 L_{200} 略有上升暗示了在此应变区间内晶体熔融主要发生在体系中局部不完善的小晶粒。

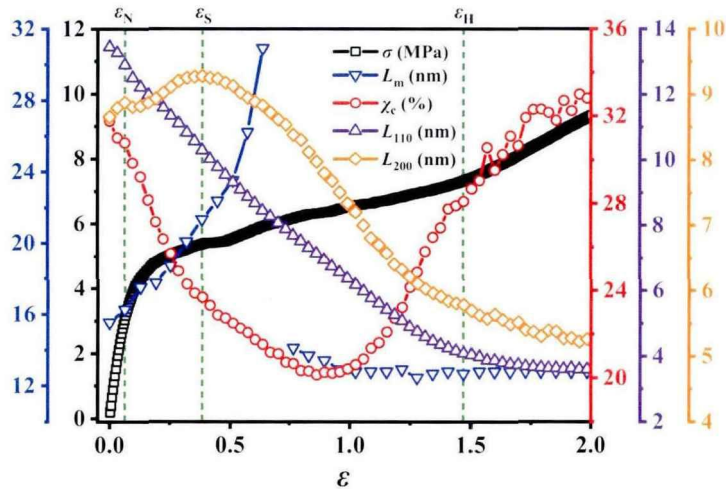


图 5.16 拉伸温度为 25 °C 时，EVA 样品在拉伸过程中的应力和各结构参数的演变过程。

继续增大应变，结晶度下降速度减缓，变化斜率从 -25.6% 增加到 -7.83%，而沿子午线方向的长周期从 21.3 nm 大幅增加到 20.9 nm，直至无法计算长周期， L_{110} 和 L_{200} 也均显著下降，说明在该应变区间发生了晶体的熔融破坏。根据图 5.4 的 2D SAXS 图和 I_c/I_m 的变化，在两段晶体熔融破坏的过程中，首先主要发生子午线方向晶体的破坏，然后进行赤道线方向晶体的大量破坏。在赤道线方向晶体无定形化的过程中，子午线方向上生成了长周期为 12.8 nm 的片晶结构，且该结构的长周期不随应变的增加而变化。与此同时，结晶度迅速增加，表明 EVA 样品发生了应力诱导的熔融重结晶。此外，根据 2D WAXS 图赤道线方向出现的（100）_H 晶面的衍射信号，说明 EVA 样品中有中假六方相结构生成。由于该温度下（100）_H 晶面的衍射强度较弱且与（110）_o 晶面重叠，生成假六方相结构的含量较少，具体的相变过程在其他温度区间进行讨论。当 $\varepsilon > \varepsilon_H$ ，2D SAXS 图上靠近 beamstop 出现的尖刺信号和子午线方向的取向片晶信号，以及 2D WAXS 图中赤道线方向高度集中的斑点信号，均说明拉伸作用下新生成的晶体沿子午线方向高度取向，形成纤维晶，从而导致应力-应变曲线上出现明显的应变硬化。^[23]

5.4.2 region II 中拉伸力学行为和结构演化

在 region II, 拉伸温度于 T_{β} 和 T_b 之间, 从物理本质上来说, 该拉伸温度区间和 region I 同属于 $T_{\beta} \sim T_{\alpha}$ 之间, 因此其力学曲线和片晶形变过程与 region I 有一定的相似性, 这里主要讨论拉伸应变进入非线性应变区 ($\varepsilon > \varepsilon_N$) 的区别。如图 5.17 所示, 展示了拉伸温度为 0°C 时的结果。当 $\varepsilon_N < \varepsilon < \varepsilon_S$ 时, k_{yc1} 为 -38.47% , 结晶度的下降速率远高于 region I。此时拉伸温度相比于 region I, 远离 α 松弛温度, 晶体内分子链的运动能力很弱, 晶体和无定形之间的分子链扩散难以被激活, 链滑移和晶面滑移被大大地抑制。^[34, 35] L_{110} 和 L_{200} 均发生大幅度的下降表明体系中发生晶粒细化和大规模的无定形化。由于此时无定形区的分子链仍具有较高的运动能力, 这促进体系中晶体熔融破坏的协同进行, 使得该区间的结晶度下降速率高于其他区间。当 $\varepsilon > \varepsilon_S$, 结晶度以斜率 -19.65% 的速率继续下降, 同时开始有单斜相晶体生成, 说明 EVA 样品中同时发生了拉伸诱导的晶体熔融 (晶体到无定形) 和马氏体相变 (正交相到单斜相) 过程。^[10] 在整个拉伸过程中新生成的单斜相的含量都未超过 1% , 而到应变 0.96 左右时, 总结晶度减少了约 12.1% , 这表明该区域仍以晶体破坏为主。

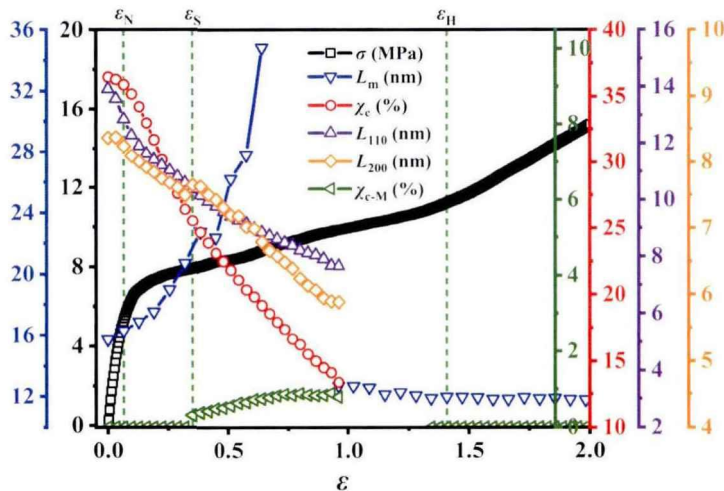


图 5.17 拉伸温度为 0°C 时, EVA 样品在拉伸过程中的应力和各结构参数的演变过程。

此外, 2D WAXS 图中 $(100)_H$ 晶面的衍射信号相比于 region I 中更加显著, 说明随着拉伸温度的降低 EVA 样品中假六方相结构逐渐增加。在更大的应变下, 尽管受到假六方相衍射信号的干扰未进行不同晶相结构的分峰拟合, 但结合图 5.14 中晶体衍射强度的增加以及子午线方向上新形成的长周期为 11.9 nm 左右的片晶, 表明发生了拉伸诱导的重结晶。^[36] 然而, 相比于 region I 中新形成的片晶

信号, 此时子午线方向的散射信号变得十分微弱, 而 2D WAXS 图中仍表现为赤道线方向高度集中的斑点信号。因此, 可以推断在晶体发生熔融破坏之后, 一部分分子链在应力的作用下重结晶生成正交相的纤维晶, 更多处于无定形状态的分子链在拉伸应力的作用下转变为了假六方相, 无法形成周期性的片晶信号。EVA 样品拉伸后期生成假六方相可归因于: i) 相比于乙烯均聚物, EVA 样品中的醋酸乙烯单体增加了分子链的构象缺陷, 有利于形成有序度更低的假六方相结构; ii) region II 的拉伸温度较低, 分子链的运动能力较弱, 在进行晶体的有序堆叠时, 大部分分子链无法及时进行构象调整, 形成有序度更高的正交相晶体; iii) 更低的拉伸温度也使得样品承受更高的应力, 在高应力的作用下也促进了假六方相的形成。

5.4.3 region III 中拉伸力学行为和结构演化

当拉伸温度低于 β 松弛温度时, 即 $T < T_{\beta}$, 即使是无定形区的分子链运动也相当大程度被抑制。此时, EVA 样品中应力集中程度增大, 体系所承受的应力场分布变得更加不均匀, 宏观上也就容易发生不均匀形变。^[33, 35, 37]这里以远离 β 松弛温度, 拉伸温度为 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的结果作为代表进行 region III 形变和相变过程的分析。如图 5.18 所示, 在经历短暂的线弹性区之后, EVA 样品出现了十分显著的屈服破坏、应变软化和平台区, 这些也正是拉伸过程不均匀形变的特征。当 $0 < \varepsilon < \varepsilon_N$, 结晶度从 39.7% 略微增加到 40.5%, 而 L_{110} 和 L_{200} 却分别降低了 2.24 nm 和 0.5 nm。通过晶面衍射峰峰宽计算出的晶粒尺寸涵盖了两个方面的贡献: (i) 体系中晶粒的实际尺寸和 (ii) 晶体发生的晶格畸变。^[22]此时分子链的运动能力非常弱, 难以发生晶体滑移, 我们认为 ε_N 之前晶粒尺寸的显著降低主要来源于拉伸应力诱导的晶格畸变。这表明, 当 $T < T_{\beta}$ 时, 无定形区分子链较弱的运动能力导致在线弹性区一部分施加的应力就被直接作用到了晶体上。在 $\varepsilon_N < \varepsilon < \varepsilon_S$ 时, 屈服破坏发生, 结晶度开始迅速下降。有别于 region I 和 region II, 此时首先以赤道线方向晶体的破坏为主, 晶体中的折叠链被从晶体中拉出, 直至晶体全部消失也不再出现 V 形散射信号。子午线方向的四点散射信号, 说明在应力作用下发生了片晶旋转, 此时无定形分子链承担了体系大部分应变。当 $\varepsilon > \varepsilon_S$ 时, 拉伸诱导的马氏体相变发生, 单斜相晶体的含量迅速增加, 同时结晶度的下降速率加快。在这过程中 L_{110} 出现小幅的上升可能与马氏体相变过程中的应力释放有关。继续增大应变, 结晶度进一步下降, 发生正交相和单斜相的熔融。2D SAXS 图中子午线方向的散射信号逐渐消失, 而 2D WAXS 图 (图 5.9 和图 5.11b) 赤道线方向上的假六方 $(100)_H$ 晶面的衍射信号则变得十分显著, 其具有明显有别于正交相 $(110)_O$ 晶面的 2θ 角, 说明晶体熔融破坏后无定形区的分子链在应力作用下

生成了有序度较低的假六方相结构。在 region II 中所讨论的导致假六方结构生成的原因，其中拉伸温度和应力的作用在 region III 中进一步加强，也因此导致假六方相含量的增加。此外，当子午线方向的散射信号完全消失后，并未出现重结晶的片晶散射信号，而 2D WAXS 图赤道线方向依旧保持着高度集中的晶面衍射信号，图 5.14c 中的衍射强度也在不断增加，说明晶体的含量始终在增加。这表明此时体系中的晶体以假六方结构为主，无法形成周期性的片晶信号。当 $\varepsilon > \varepsilon_H$ ，假六方相作为体系的主要承力单元。一方面，在拉伸应力的作用下新生成的假六方相沿拉伸方向高度取向，另一方面，在 c 轴方向的构象无序又导致其不易形成类似正交相晶体中的折叠链片晶。因此，假六方相中分子链轴方向和晶体取向方向以及拉伸方向一致，从而使得应变硬化区的模量远高于其他温度区间。

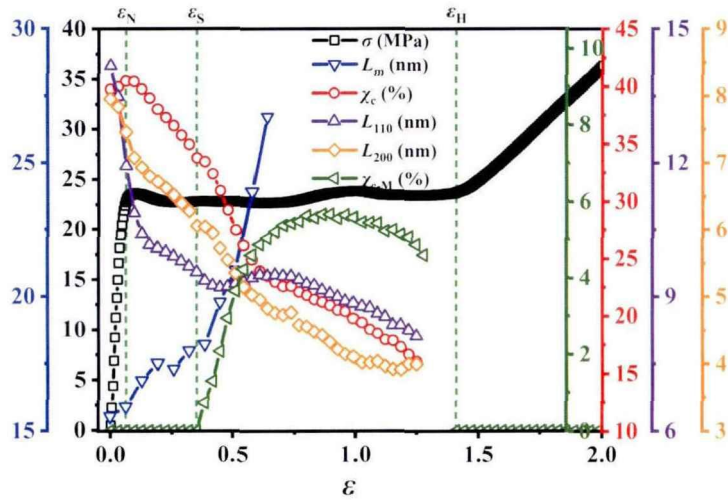


图 5.18 拉伸温度为-30 °C时，EVA 样品在拉伸过程中的应力和各结构参数的演变过程。

5.4.4 非平衡结构图谱

基于不同温度区间的 EVA 晶区形变和相变过程，可构建低温服役工况下，应变-温度二维空间内 EVA 样品拉伸过程中的结构图谱。^[25]如图 5.19 所示，图谱中包括正交相 (O)、单斜相 (M) 和假六方相 (H) 三种晶相。当拉伸温度靠近 α 松弛温度时 (region I)，分子链的运动能力增强，形变过程中的拉伸应力较低，未生成单斜相晶体，但生成了少量假六方相结构。在该温度区间内，晶区分子链和无定形区分子链之间的伸展-扩散被激活，使得在非线形区可以发生晶体剪切滑移和晶体熔融，之后在拉伸应力的作用下生成沿拉伸取向排布的纤维晶结构。此外，由于分子链上醋酸乙烯共聚单体所引入的缺陷，使得应力诱导作用下有少量假六方结构的生成。当拉伸温度靠近 β 松弛温度时 (region II)，晶体滑移被抑制，片晶破坏主要以大规模的晶体无定形化/晶体熔融形式进行，拉伸应力的增加也使得马氏体相变开始发生，体系中出现正交相和单斜相共存的现象，重结晶

过程中, 无定形区分子链应力诱导下生成正交相晶体和假六方相结构。当拉伸温度低于 β 松弛温度时 (region III), 包括无定形区的分子链运动都受到了极大抑制, 施加的应力直接作用到晶体上发生晶格畸变, 马氏体相变所产生的单斜相晶体也显著增加。大量晶体被无定形化之后, 由于分子链构象调整能力较弱, 在应力诱导下难以重构成规则排布的正交相晶体, 而是诱导生成大量的假六方相结构, 且在 2D SAXS 图中无法观察到熔融重结晶后的取向片晶信号。图 5.11c 中, 不同拉伸温度下的 2D WAXS 图和一维 WAXS 积分曲线表明, 拉伸温度越低生成的假六方相结构越多。此外, 观察图 5.14a 和图 5.14b 不同拉伸温度在拉伸后期晶面的方位角积分曲线可以看出, 低温、高应力作用下生成的晶体的方位角积分曲线的展宽反而高于高温、低应力下生成的晶体, 也说明不同拉伸温度下体系中晶体的类型不同, 高拉伸温度时以规整的正交相晶体为主, 在拉伸应力的作用下形成周期性的纤维晶结构, 而低拉伸温度时则主要生成有序度较低的假六方相结构, 无法形成周期性的晶体结构。拉伸后期观察到样品发白, 说明在高拉伸比时还会发生拉伸成孔。

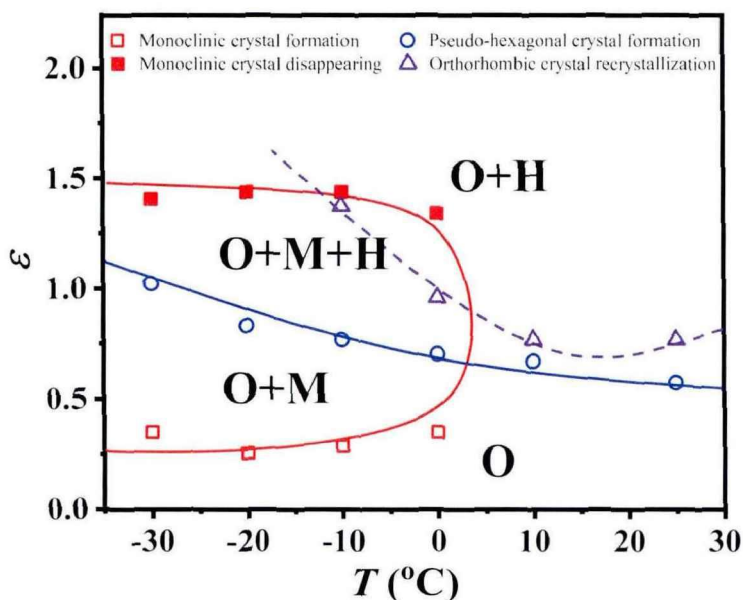


图 5.19 应变-温度二维空间内 EVA 样品拉伸过程中的结构演化图谱。

5.5 小结

本章节利用实验室自主研发的低温拉伸装置, 结合同步辐射 SAXS/WAXS 技术, 在线研究了 EVA 样品在 $-30\sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内拉伸过程中的结构演变。根据 SAXS 和 WAXS 结果以及分子链的松弛特性, 本章节实验的拉伸温度范围被分为三个区间。在高温区 region I ($10\sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$) 中, 晶体形变和破坏形式包括晶体剪切滑移

和晶体熔融,大应变下发生应力诱导的熔融重结晶过程,从而形成了周期性的纤维晶结构。在中温区 region II (-10~0 °C) 中,晶体在非线性形变区发生晶体破坏,同时有少量单斜相晶体生成,在熔融重构阶段,除了生成正交相晶体外,有序度较低的假六方相结构开始增多。在低温区 region III (-30~-20 °C) 中,EVA 样品发生不均匀形变,无定形化后的分子链在应力的作用下难以生成正交相晶体,而是以非周期性的假六方相结构为主。此外, β 松弛温度附近,子午线方向和赤道线方向晶体的破坏顺序也发生了反转。根据不同温度和应变参数区间内的结构演化过程,建立了 EVA 样品在低温度区间内拉伸的非平衡结构图谱。该图谱可以帮助理解乙烯-极性单体共聚物的拉伸形变机理和 EVA 薄膜在低温条件下的服役行为。

参考文献

- [1] 李超, 王继琼. EVA 树脂生产技术与市场现状[J]. 天津化工, 2017, 31(3): 29-32.
- [2] 崔小明. 国内外乙烯-醋酸乙烯共聚树脂的供需现状及发展前景分析[J]. 石油化工技术与经济, 2020, 36(05): 21-6.
- [3] 赵龙宝. 光伏组件封装材料的研究进展[J]. 化工管理, 2021, (24): 63-4.
- [4] 王欣, 王克俭. 农用大棚塑料薄膜材料发展综述[J]. 塑料包装, 2019, 29(03): 11-5.
- [5] Guo H, Yue L, Rui G, Manas-Zloczower I. Recycling poly(ethylene-vinyl acetate) with improved properties through dynamic cross-linking[J]. *Macromolecules*, 2020, 53(1): 458-64.
- [6] 戴雅东, 宋营, 高继志, 李长海, 陈宇, 吴瑞征, 庄严. 功能性聚烯烃棚膜在北方园艺设施上的应用[J]. 中国塑料, 2001, (05): 51-8.
- [7] 赵佳仪, 门永锋. 聚烯烃弹性体的拉伸形变机理研究进展[J]. 中国科学:化学, 2018, 48(08): 894-901.
- [8] Graham J T, Alamo R G, 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(2): 213-23.
- [9] Ryan A J, Stanford J L, Bras W, Nye T M W. A synchrotron X-ray study of melting and recrystallization in isotactic polypropylene[J]. *Polymer*, 1997, 38(4): 759-68.
- [10] Séguéla R. Plasticity of semi-crystalline polymers: crystal slip versus melting-recrystallization[J]. *e-Polymers*, 2007, 7(1).
- [11] Hong K, Strobl G. Network stretching during tensile drawing of polyethylene: A study using X-ray scattering and microscopy[J]. *Macromolecules*, 2006, 39(1): 268-73.
- [12] Men Y, Rieger J, Strobl G. Role of the entangled amorphous network in tensile deformation of semicrystalline polymers[J]. *Physical Review Letters*, 2003, 91(9): 095502.
- [13] Simanke A, Alamo R, Galland G, Mauler R. Wide-angle X-ray scattering of random metallocene-ethylene copolymers with different types and concentration of comonomer[J]. *Macromolecules*, 2001, 34(20): 6959-71.
- [14] Kummali M M, Alegría A, Miccio L A, Colmenero J. Study of the dynamic heterogeneity in poly(ethylene-ran-vinyl acetate) copolymer by using broadband dielectric spectroscopy and electrostatic force microscopy[J]. *Macromolecules*, 2013, 46(18): 7502-12.
- [15] Iqbal O, Guo H, Chen W. Structural origin of double yielding: The critical role of crystallite aggregate heterogeneity[J]. *Macromolecules*, 2021, 54(18): 8381-92.
- [16] Feng S, Lin Y, Yu W, Iqbal O, Habumugisha J C, 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, 226: 123795.

- [17]Androsch R, Blackwell J, Chvalun S N, Wunderlich B. Wide- and small-angle X-ray analysis of poly(ethylene-co-octene)[J]. *Macromolecules*, 1999, 32(11): 3735-40.
- [18]Wright K J, Lesser A J. Crystallinity and mechanical behavior evolution in ethylene-propylene random copolymers[J]. *Macromolecules*, 2001, 34(11): 3626-33.
- [19]Ruiz De Ballesteros O, Auriemma F, Guerra G, Corradini P. Molecular organization in the pseudo-hexagonal crystalline phase of ethylene-propylene copolymers[J]. *Macromolecules*, 1996, 29(22): 7141-8.
- [20]Yoon J G, Zin W-C, Kim J H. Crystal orientations and structures of poly(ethylene-ran-vinyl acetate) films coated onto silicon substrates[J]. *Polymer*, 2012, 53(13): 2744-50.
- [21]Sun Y, Fu L, Wu Z, Men Y. Structural evolution of ethylene-octene copolymers upon stretching and unloading[J]. *Macromolecules*, 2013, 46: 971.
- [22]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(7): 2690-705.
- [23]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.
- [24]Li X, Wang H, Xiong B, Pösel E, Eling B, Men Y. Destruction and reorganization of physically cross-linked network of thermoplastic polyurethane depending on its glass transition temperature[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2019, 1(11): 3074-83.
- [25]赵景云, 昱万程, 陈威, 陈鑫, 盛俊芳, 李良彬. 同步辐射硬 X 射线散射表征高分子材料: 原位装置的研制和应用[J]. *高分子学报*, 2021, 52(12): 1632-46.
- [26]Jones A T, Aizlewood J M, Beckett D. Crystalline forms of isotactic polypropylene[J]. *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics*, 1964, 75(1): 134-58.
- [27]Tang Y, Jiang Z, Men Y, An L, Enderle H-F, Lilge D, Roth S V, Gehrke R, Rieger J. Uniaxial deformation of overstretched polyethylene: In-situ synchrotron small angle X-ray scattering study[J]. *Polymer*, 2007, 48(17): 5125-32.
- [28]Hu W G, Boeffel C, Schmidt-Rohr K. Chain flips in polyethylene crystallites and fibers characterized by sipolar ^{13}C NMR[J]. *Macromolecules*, 1999, 32(5): 1611-9.
- [29]Men Y, Rieger J, Endeler H F, Lilge D. Mechanical α -Process in Polyethylene[J]. *Macromolecules*, 2003, 36: 4689.
- [30]Park S, Yim C, Lee B H, Choe S. Properties of the blends of ethylene-vinyl acetate and ethylene- α -olefins copolymers[J]. *Macromolecular Research*, 2005, 13(3): 243-52.
- [31]Yamaki S B, Prado E A, Atvars T D Z. Phase transitions and relaxation processes in ethylene-

- vinyl acetate copolymers probed by fluorescence spectroscopy[J]. *European Polymer Journal*, 2002, 38(9): 1811-26.
- [32]Sefadi J S, Luyt A. Morphology and properties of EVA/empty fruit bunch composites[J]. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2012, 25(7): 895-914.
- [33]Lv F, Wan C, Chen X, Meng L, Chen X, Wang D, Li L. Morphology diagram of PE gel films in wide range temperature-strain space: An in situ SAXS and WAXS study[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2019, 57(12): 748-57.
- [34]Hu W-G, Schmidt-Rohr K. Polymer ultradrawability: the crucial role of α -relaxation chain mobility in the crystallites[J]. *Acta Polymerica*, 1999, 50(8): 271-85.
- [35]吕飞. 超高分子量聚乙烯拉伸机理研究和形态结构相图构建[D]. 中国科学技术大学, 2019.
- [36]Romo-Urbe A, Manzur A, Olayo R. Synchrotron small-angle x-ray scattering study of linear low-density polyethylene under uniaxial deformation[J]. *Journal of Materials Research*, 2012, 27(10): 1351-9.
- [37]Schneider K. Investigation of structural changes in semi-crystalline polymers during deformation by synchrotron X-ray scattering[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2010, 48(14): 1574-86.

第6章 三层共挤吹膜实验装置的搭建及高性能薄膜制备

6.1 引言

随着市场对高分子薄膜产品性能需求的不断提升,单层高分子薄膜已经无法满足产品的使用需求,因此,由不同功能材料熔融共挤出成多层共挤复合薄膜受到了市场和高分子薄膜研究者的广泛关注。^[1-5]目前,在高性能高分子薄膜领域,三层、五层、七层乃至更多层的共挤复合薄膜已经成为市场研发的主流。^[2,6]

多层共挤薄膜成型技术是将两种或多种具有不同性质的高分子材料分别利用相应的挤出机熔融挤出,再在共挤模头中汇合在一起,最终形成厚度方向上有多层结构的高分子薄膜成型技术。当共挤出模头为环形的吹膜模头时,即为多共挤出吹膜。多层共挤吹膜成型时,一方面可以根据需求进行不同共挤层结构的设计,充分发挥各层材料的性能优势,获得综合性能优异的多层复合薄膜;一方面也可以利用共挤层相互支撑的作用,实现加工性能差但功能性优异的树脂材料的薄膜成型。

在多层共挤出吹膜加工过程中,不同性质的高分子熔体从环形口模中共同挤出,经牵引、吹胀、冷却、挤压等形成多层共挤复合薄膜,在这个过程中高分子材料经历了由牵引和吹胀形成的多维拉伸流动外场和由风环冷却风形成的非均匀温度场,同时不同共挤层的材料在1~1000 μm 的厚度方向上相互影响,材料的结晶、固化等行为与单层吹膜时显著不同。^[3,7,8]传统的离线研究方法,只能通过不断的改变工艺参数、共挤出层的原料种类、配比等参数进行薄膜制备和研究,再利用各种离线的表征手段对薄膜结构进行测试,根据大量的结果进行加工过程的反推,在缺少结构演化规律的情况下去“瞎试错”,在N维变量空间求最优解,无异于大海捞针,效率低、成本高。如果能够在线跟踪多层共挤吹膜加工过程中的结构演化信息,就可以将原料、工艺端的参数与最终薄膜结构、性能端的信息进行有机耦合,一方面可以为相关高性能薄膜提供有的放矢的精准研发,另一方面也推动远离平衡条件下高分子结晶、相结构转变机理研究技术的发展。

此外,随着产品对加工材料的要求越来越高,进一步提升材料的耐温性、耐腐蚀性、机械强度、介电性能、可降解性能等逐渐成为高分子薄膜发展的重要方向。^[9,10]这些高性能的高分子材料在成膜加工过程中,因熔点高、熔体粘度过高或过低等对薄膜加工装备提出了更加苛刻的要求。而现有的实验型吹膜机主要针对聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯等通用高分子材料的吹膜加工进行设计,在单一吹

膜机上通常只能实现熔融加工温度 $\leq 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和上吹法的吹膜加工研究,无法适应目前复杂、多变、苛刻的研究需求。

本章节工作中,我们搭建了一套三层共挤吹膜实验装置,可以基于同步辐射X射线散射技术进行多层共挤出吹膜加工的在线研究,同时也能够在实验室进行多种高耐热、低粘度等高性能高分子薄膜的研发。利用这套三层共挤吹膜装置,结合对液晶高分子结晶相转变机理的研究,我们尝试进行了高频通信柔性电路板用液晶高分子薄膜的研发,通过吹膜和后处理工艺的调控,显著降低了液晶高分子薄膜的各向异性,提高了液晶高分子薄膜的横向力学性能。

6.2 三层共挤在线吹膜实验装置的搭建

6.2.1 装置的基本组成和功能

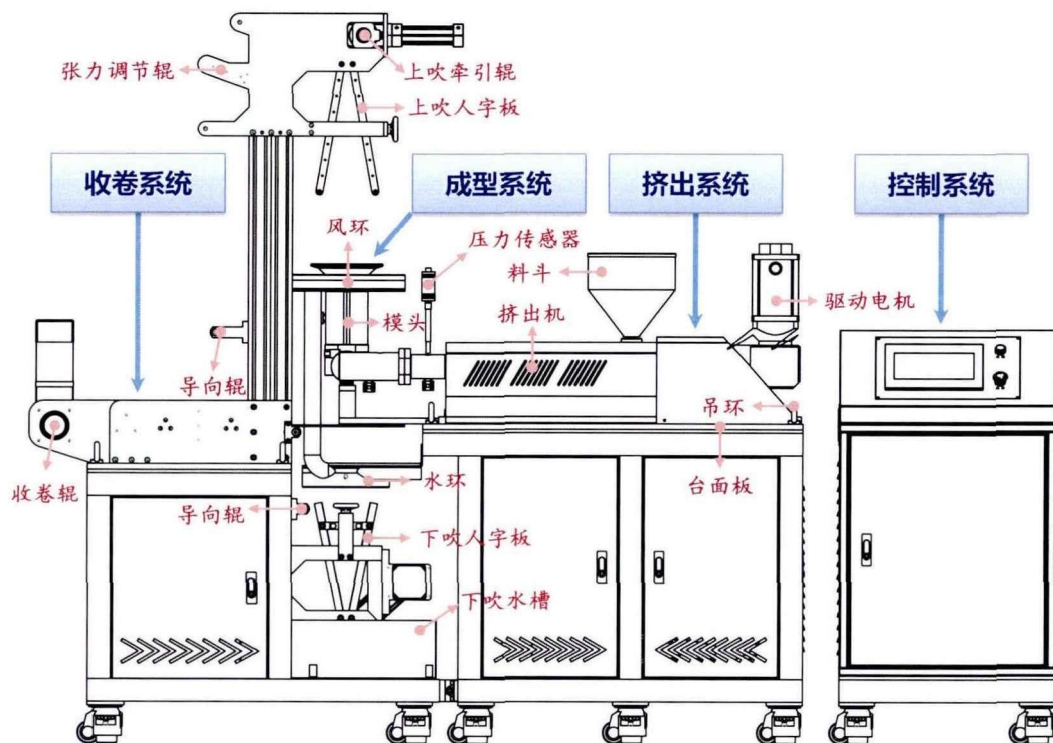


图 6.1 三层共挤吹膜实验装置结构图。

三层共挤吹膜实验装置包括控制系统、挤出系统、成型系统、收卷系统四个部分(图 6.1)。挤出系统由两台单螺杆挤出机构成,经预处理后的待加工物料分别从两个料斗中加入,在挤出机中进行熔融塑化。塑化均匀后的聚合物熔体汇聚到薄膜成型系统的挤出模头中,为了使熔体分布均匀,模头中的流道采用螺旋式流道,薄膜厚度方向为 A/B/A 的对称结构。当口模出口垂直向上时,则可以进行

上吹法薄膜成型，环状的型胚从口模出口挤出后，经牵引辊的纵向牵引、模头中央的气芯鼓气进行横向吹胀以及模头上方的风环吹出冷却风冷却等多方面的作用形成管状的薄膜，成型后的薄膜向上经人字板进入收卷系统；当口模出口垂直向下时，则可以进行下吹法薄膜成型，环状的型胚从口模出口挤出后，不再经风环进行冷却，而是由导水布进行冷却，其中导水布和水环相连，通过水循环系统保证导水布在工作状态始终有冷却水流过，与上吹类似，成型后的管状薄膜向下经人字板进入收卷系统。收卷系统由牵引辊、导向辊、张力控制辊以及恒张力收卷辊等组成，保证薄膜平整、稳定地运行收卷，其中收卷辊由一对钢棍和橡胶辊组成，两者之间的压力及间隙可以根据薄膜材料的不同进行调整。

考虑到不同高分子材料的物性显著不同，三层共挤吹膜实验装置的挤出系统和薄膜成型系统除了可以满足聚乙烯（PE）、聚丙烯（PP）、聚对苯二甲酸-己二酸丁二醇酯（PET）等常规吹膜树脂的加工外，还兼顾考虑了高耐热、低粘度的高性能高分子材料的加工塑化，尤其是熔点较高的液晶高分子（LCP）材料。为了适应不同材料的加工，该吹膜实验装置的加工参数范围超过了常规实验室吹膜机的范围，具体的技术参数如表 6.1 所示。

表 6.1 三层共挤吹膜实验装置的技术参数表

| 项目 | 参数 | |
|------|--------------------------------|--------------|
| 挤出系统 | 螺杆直径 | 18 mm |
| | 长径比 | 28: 1 |
| | 螺杆转速 | 0~100 rpm |
| | 温度范围 | 室温~400 °C |
| | 压力范围 | 0~35 MPa |
| 适用原料 | PE、PP、PA、PET、LCP、PC、PBAT、PLA 等 | |
| 成型系统 | 口模直径 | 30 mm |
| | 口模间隙 | 1 mm |
| | 吹胀气体压力 | 0~8 bar |
| | 风环风机气体流量 | 0~30 L/min |
| | 薄膜幅宽 | ≤300 mm |
| 收卷系统 | 牵引线速度 | 0.5~10 m/min |

6.2.2 在线研究的实现

如图 6.2a 为三层共挤吹膜实验装置的实物图。为了能够在同步辐射装置光束线站的有限空间内实现吹膜过程的在线表征,在进行三层共挤吹膜实验装置搭建时,对设备做了如下调整和设计。(i)如图 6.2b 所示,挤出机等关键组件被统一安放到金属转移台面板上,开展在线研究时借助台面板上的吊环将设备吊装到升降装置上,通过升降装置上下移动吹膜设备(包括吹膜膜泡)。由单独可移动的控制柜构成的控制系统实现对 6.2.1 中各系统的操作和运行的控制,在进行在线研究实验时可将控制柜放置在线站的棚屋外,无需频繁的开关屏蔽门和暂停实验即可实现对吹膜过程的操控。(ii)重新设计风环结构。当升降装置带动三层共挤吹膜实验装置上下移动时,X 射线穿透膜泡的位置随之发生变化,这样就可以检测距离口模不同位置处膜泡的结构信息。然而常规的风环体积较大,当需要检测口模出口附近的结构信息时,X 射线将被膜泡周围的金属扰乱环所阻挡。为此,如图 6.2c 所示,一方面我们通过减小扰乱环出风口的角度 α 获得更加靠近口模出口的结构信息;另一方面当膜泡的稳定性较好时必须检测更靠近口模附近的结构信息时,可以移除扰乱环,直接通过风盘出风口对膜泡进行冷却。

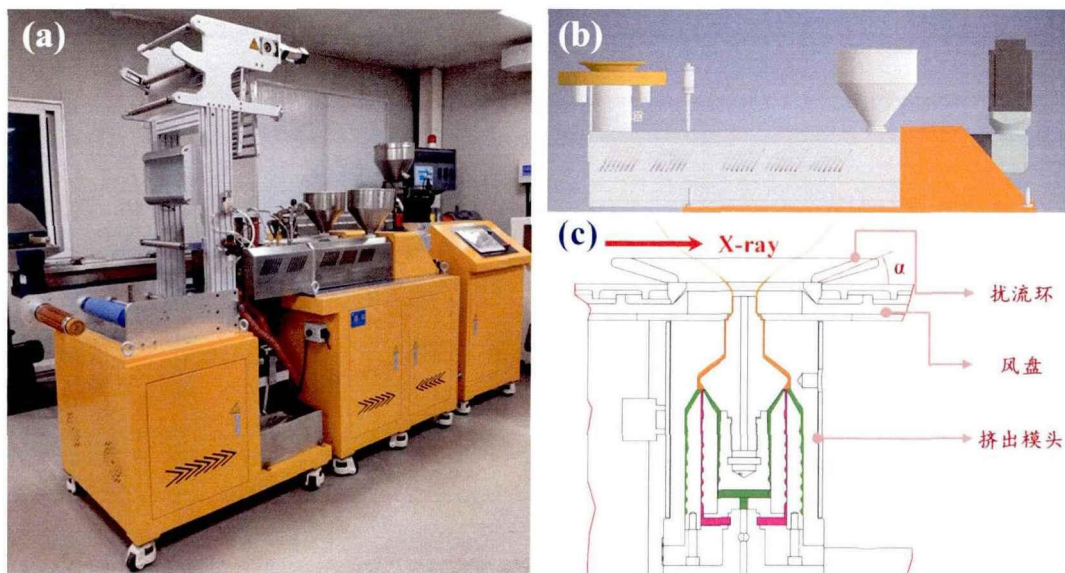


图 6.2 (a) 三层共挤吹膜实验装置实物图; (b) 挤出成型系统安放在转移台面板上的示意图; (c) 模头和风环的结构图。

6.2.3 上/下吹膜转换的实现

为了使三层共挤吹膜实验装置能够同时实现上吹法和下吹法两种吹膜方式,我们对吹膜模头和挤出机流道的连接处进行了设计改造。如图 6.3a 所示,吹膜

模头的两端在与两台挤出机连接时使用了图 6.3b 和图 6.3c 所示的卡环结构。挤出机流道的末端和吹膜模头流道的进料端分别连接在卡环的两端，卡环的中间为连接管道，用于使高分子熔体传输通过。其中挤出机流道的末端和吹膜模头流道的进料端的端面以及卡环的内壁均为锥形结构，通过卡环上的螺栓使得各部件锁紧并防止漏料。当进行上/下吹膜转换时，只需将卡环的螺栓松开，180° 翻转模头后再将螺栓锁紧即可。此外，卡环连接管道中还设置了过滤网结构，用于阻挡熔体中的杂质和未完全塑化的树脂颗粒，防止堵塞模头和影响薄膜质量。

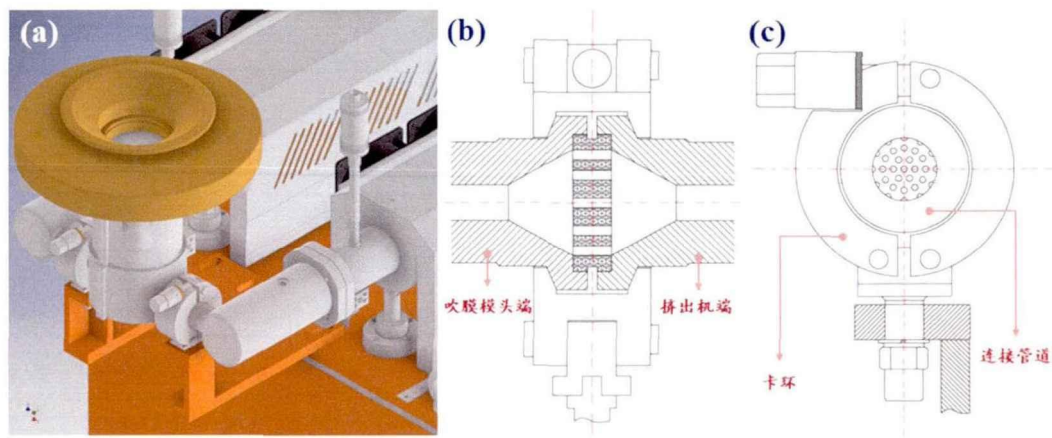


图 6.3 (a) 吹膜模头连接处三维效果图；(b, c) 管道连接和卡环结构图。

6.3 液晶高分子薄膜的制备

热塑性热致液晶高分子 (TLCP, LCP), 又称液晶聚芳酯, 其分子主链由刚性的芳香族聚酯链段构成, 在转变温度以上为具有光学各向异性的向列相液晶。^[11, 12]根据耐热性的不同通常将 LCP 分为三种类型, 其典型的结构和热力学性质如表 6.2 所示。I 型和 II 型 LCP 材料, 由于具有更加优异的耐热性和力学强度, 受到更广泛的关注, 被用于精密注塑、3D 打印、高端薄膜等领域。^[13, 14]

表 6.2 不同类型 LCP 的熔点、典型结构式和常见商品牌号

| 类型 | 熔点 | 典型结构式 | 常见商品牌号 |
|-----|------------------------------------|-------|-----------------|
| I | $\geq 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ | | Xydar, Vectra B |
| II | 260~300 $^{\circ}\text{C}$ | | Vectra A |
| III | $\leq 260\text{ }^{\circ}\text{C}$ | | Rodrun |

LCP 薄膜因其具有极佳的高频特性、极低的吸湿性和适宜的热膨胀系数等

显著优势被认为是 5G 乃至更高通信频率时的理想柔性电路板基材。^[15,16]在应用到柔性电路板领域时,除了上述性能外,还需要 LCP 薄膜具有低的各向异性和优异的力学性能等。^[17,18]然而,由于 LCP 非常容易在加工过程中产生高度各向异性,^[19-21]目前世界上只有日本可乐丽、村田制作所、千代田等少数企业能够进行高性能 LCP 薄膜的制备,我国目前使用的 LCP 薄膜 100%依赖于进口,LCP 薄膜加工技术成为了我国在该领域的“卡脖子”技术。目前 LCP 薄膜主要由吹膜法和双向拉伸法两种方法制备,其中吹膜法受到了最广泛的关注。然而,LCP 的本征特性使得其在吹膜加工制备过程中遇到了诸多难题:(i) LCP 的熔点(通常为 280~350 °C)远高于常规的吹膜加工树脂,普通的吹膜设备无法满足需求,需要定制专门的设备;(ii) LCP 在转变温度附近物性发生显著变化,加工条件控制苛刻,需要对树脂的结构性能有系统的研究;(iii) LCP 具有刚性棒状的分子链,吹膜时在口模出口处的高速剪切和快速拉伸使 LCP 沿挤出方向产生高度取向,制备可以使用的薄膜需要进行特殊的加工设计和工艺选择。^[22-24]

综上所述,从基础研究的角度考虑,LCP 独特的分子链结构可能会出现一些有趣且有意义的结晶、固化行为,对高分子结晶理论的研究具有重要意义;从工业应用的角度来看,实现 LCP 薄膜的制备加工是推动我国 5G 高频通信事业发展的重要支撑。因此,针对上述 LCP 薄膜制备过程中遇到的三个主要问题:(i) 我们首先在本章节的上一小节研制了三层共挤吹膜实验装置,其加工温度范围和挤出、成型系统可以满足 LCP 材料的熔融挤出加工;(ii) 在薄膜加工制备之前,本小节进行了不同温度、不同升降温速率等条件下的 LCP 结晶固化行为研究;(iii) 基于对 LCP 基础性能的研究,利用三层共挤出的思路制备了 LCP 基膜并进行后处理工艺设计,有效降低了 LCP 薄膜的各向异性。

6.3.1 液晶高分子的固化与结晶行为

(1) 实验部分

本章节实验所使用的 LCP 树脂由美国 Celanese 公司生产,是一种典型的 II 型 LCP 材料,其结构式和相应的 ^{13}C CP-MAS 图谱如图 6.4a 所示,对羟基苯甲酸(HBA)和 6-羟基-2-萘甲酸(HNA)的比例为 73:27。^[25]

LCP 的固化/结晶实验使用 TA 公司的差示扫描量热仪 DSC 250 进行,分为两个部分:非等温结晶实验和等温结晶实验,相应的升降温程序如图 6.4b。在进行两个实验时,首先都会进行一个消除热历史的过程,即将 LCP 树脂从 30 °C 升温至 320 °C,并保温 5 min。非等温结晶实验时,LCP 树脂以不同的降温速率(0.5~60 °C/min)从 320 °C 降温至 30 °C 结晶,结晶一段时间之后,以 20 °C/min 的速率升温至 320 °C,完成实验。等温结晶实验时,LCP 树脂以 60 °C/min 的速

率从 320 °C 降温至结晶温度 (T_c)，在等温一段时间 (t_c) 后，以 60 °C/min 的速率降温至 30 °C，然后迅速按照 20 °C/min 的速率升温至 320 °C，完成实验。为确保 320 °C 可以完全消除热历史，且防止在该条件下 LCP 发生热降解，LCP 树脂在氮气保护的氛围中进行实验，每次实验开始前和完成后还会进行一次从 30 °C 到 320 °C 的温度扫描，两次的升温曲线可完全重合。

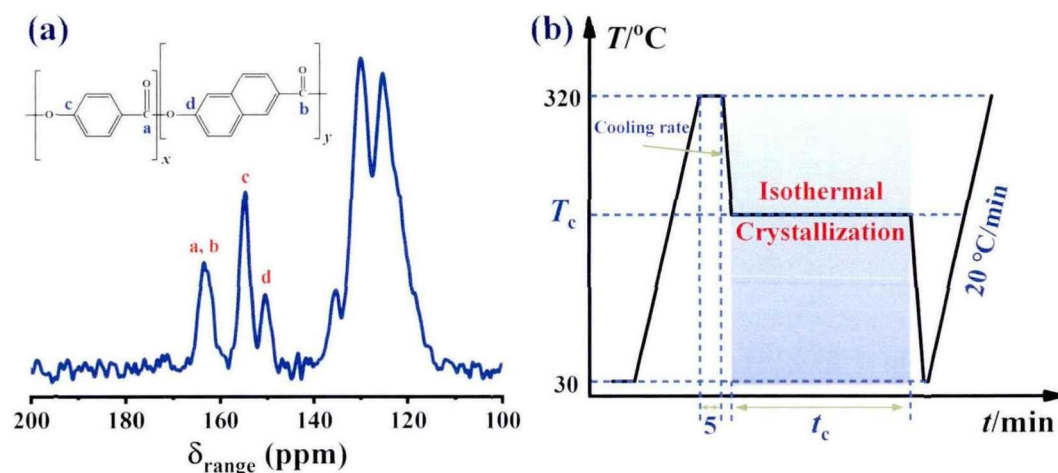


图 6.4 (a) 液晶高分子材料的 ^{13}C CP-MAS 图谱及其结构式；(b) 实验时的升降温程序。

(2) 结果与讨论

图 6.5a 是在进行非等温实验时，不同降温速率条件下得到的 LCP 材料在升温过程中的 DSC 曲线，可以看到，当降温速率 ≥ 4 °C/min 时，均在 280.8 °C 处出现一个吸热峰；当降温速率 ≤ 3 °C/min 时，吸热峰的峰值温度随着降温速率的降低逐渐增加，降温速率为 0.5 °C/min 时，吸热峰的峰值温度增加至 289.8 °C。图 6.5b 统计了不同降温速率时，DSC 升/降温曲线峰值处的温度。从图 6.5b 中可以看到，无论是结晶温度还是熔融温度在 3~4 °C/min 的降温速率附近均发生了显著的转变。这表明：降温速率越慢，LCP 的分子链有足够久的时间进行链段调整，从而在降温过程中生成结构的规整性或完善程度越好，其升温融化的熔点也就越高。^[26]由于 LCP 刚性的分子链结构，其分子链的运动能力较弱，当降温速率 ≥ 4 °C/min 时，LCP 来不及进行结晶过程的链段调整和有序排列，直接发生向列相液晶有序结构的局部“固化”。^[27,28]由液晶有序区域固化产生的结构在升温过程中于 280.8 °C 处出现一个吸热峰，这个吸热峰的峰值温度通常被称为 LCP 的熔点、液晶转变温度或特征温度，继续提高降温速率，该放热峰的峰位和峰面积也不会发生显著变化。^[28,29]因此，在后续的等温结晶实验中，我们将降温速率设定为 60 °C/min，则可以确保在降温过程中不会发生 LCP 的结晶有序排列，而在特定温度下发生的“固化”行为则无法避免。^[26,30]

将等温时间设置为 60 min，进行不同结晶温度下的等温结晶，再将得到的结构进行升温扫描，得到如图 6.5c 的升温曲线。我们发现，当结晶温度较低时 ($< 160^{\circ}\text{C}$)，只在 280.8°C 附近出现了一个放热峰 (T_{endo1})，即只发生了向列相液晶有序结构的固化升高结晶温度。在更高的温度 ($160\sim 240^{\circ}\text{C}$) 时，除了 280.8°C 处的吸热峰外，在更低的温度附近出现了一个峰宽更大的新放热峰 (T_{endo2})，且随着结晶温度的增加，该吸热峰的峰值温度以及峰面积逐渐增加，说明在该温度范围除了固化产生的结构外还生成了新的有序结构，该有序结构被认为是 LCP 分子链进行沿链轴方向平动、旋转以及苯环和萘环的旋转等过程产生的结晶结构，结晶温度越高，分子链的运动能力越好，生成结构的有序性和完善程度越高，其熔点和吸热焓变也就越高。^[27,31]在更高结晶温度时 ($\geq 240^{\circ}\text{C}$)， 280.0°C 处的吸热峰消失，同时在更高的温度下出现一个吸热峰，随着结晶温度的增加，该吸热峰的峰值温度逐渐增加但峰面积逐渐减小。在该温度范围内出现的吸热峰的峰宽比在 $160\sim 240^{\circ}\text{C}$ 范围内新出现的放热峰的峰宽更小，说明在该温度下生成的有序结构的完善程度或规整性优于 $160\sim 240^{\circ}\text{C}$ 范围内生成的结构。

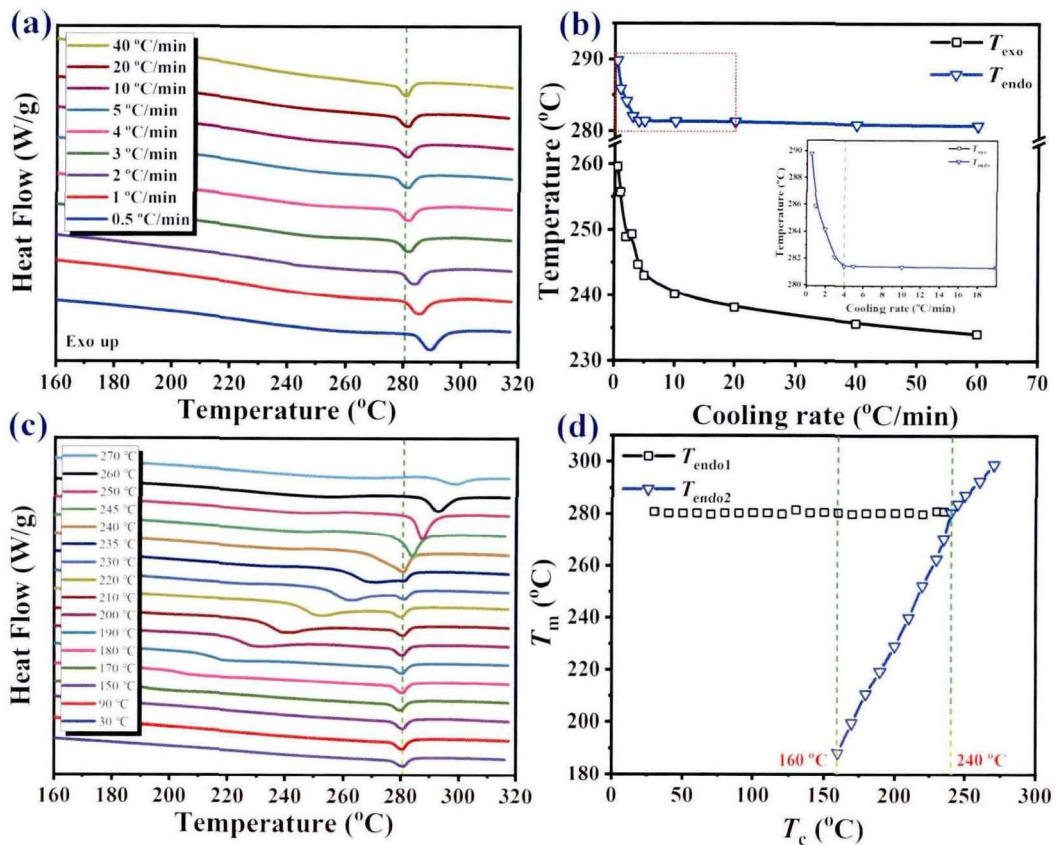


图 6.5 (a) 不同降温速率得到的 LCP 材料在升温过程中的 DSC 曲线。(b) 不同降温速率实验时，DSC 升/降温曲线峰值处的温度， T_{exo} ：放热峰峰值处的温度， T_{endo} ：吸热峰峰值处的温度；(c) 不同结晶温度结晶 60 min 得到的 LCP 材料在升温过程中的 DSC 曲线；(d) 等温结晶实验时，DSC 升温曲线峰值处的温度。

图 6.5d 汇总了不同结晶温度时生成的结构在升温过程中所出现的吸热峰的峰值温度, 根据吸热峰的数量和峰值温度可以将结晶温度分为三个区域。I 区: $T_c < 160\text{ }^\circ\text{C}$, 即只发生了向列相液晶有序结构的固化升高结晶温度, 吸热峰的峰值温度和峰面积均不随结晶温度变化而变化。一般认为, LCP 的玻璃化转变温度在 $140\sim 170\text{ }^\circ\text{C}$, Angel Romo-Urbe 等人^[32]发现在 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 附近出现了 LCP 的 α' 松弛, 当在低于该温度时, LCP 分子链的运动能力较弱, 不易发生形成有序结构的构象重排。II 区: $160\text{ }^\circ\text{C} \leq T_c < 240\text{ }^\circ\text{C}$, 同时发生向列相液晶有序结构的固化行为和链段有序排列的结晶行为, 固化行为被认为是在降温过程中出现的, 结晶行为被认为是在等温过程中出现的, 这里的结晶也有时也被称为退火。^[25]III 区: $240\text{ }^\circ\text{C} \leq T_c < 280.8\text{ }^\circ\text{C}$, 只出现链段有序排列的结晶行为。

为了进一步研究三个区域内 LCP 固化/结晶行为的差异, 图 6.6 给出了在相应温度区域内进行的不同结晶时间的结果。如图 6.6a 和 6.6d, 由于处于 α' 松弛温度以下, 即使等温时间增加到 300 min 也不会出现链段重排所产生的结晶行为。在 II 区, 延长等温时间, 结晶行为产生的有序结构的吸热峰的峰值温度将逐渐增加, 在 $230\text{ }^\circ\text{C}$ 等温结晶 300 min 后, 该吸热峰的峰值温度已达到 $278\text{ }^\circ\text{C}$, 根据 Stephen Z. D. Cheng 等人^[27]的研究, 等温足够长的时间该吸热峰的峰值温度将可以超过 $280.8\text{ }^\circ\text{C}$ 。在 III 区, 与 II 区一致, 结晶行为产生的有序结构的吸热峰的峰值温度随等温时间的延长而增加。值得注意的是, 在 $270\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 由于温度较高, 分子链的运动能力加快, 等温时间 $\leq 20\text{ min}$ 后获得的结构吸热峰值温度仍在 $280.8\text{ }^\circ\text{C}$ 附近, 而未生成更高耐热温度的结构, 这一现象被认为跟结晶过程的成核行为有关。

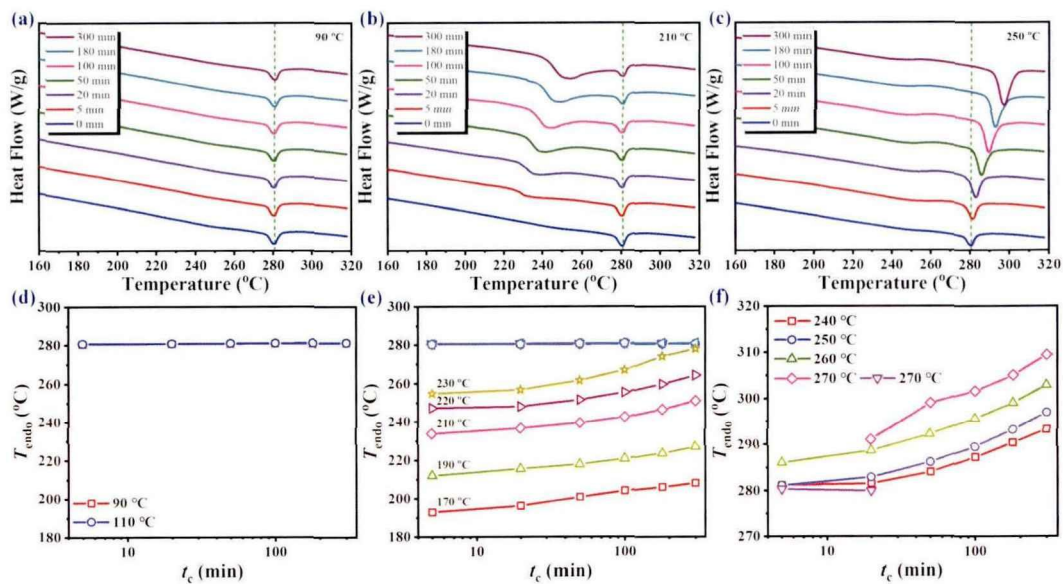


图 6.6 (a-c) 不同结晶时间得到的液晶高分子在升温过程中的 DSC 曲线, 右上角为结晶温度; (d) I 区、(e) II 区和 (f) III 区 DSC 升温曲线的峰值温度与结晶时间之间的关系。

将不同结晶温度和时间条件下,由结晶行为所形成的结构的放热峰的峰值温度 (T_{endo2}) 以及焓变 (ΔH) 汇总在图 6.7 中。由图 6.7a 可以看出,在 II 区和 III 区的分界线附近, T_{endo2} 对结晶温度的依赖性发生显著转变, T_{endo2} 的大小与生成结构的完善程度或规整性有关,一般认为 T_{endo2} 越大,则生成晶体结构的完善程度或规整性越好。用 k_{endo} 表示图中曲线的斜率 dT_{endo2}/dT_c ,以等温时间为 300 min 为例,在 II 区 $k_{\text{endo}} \approx 1.22$,而在 III 区 $k_{\text{endo}} \approx 0.55$ 。 k_{endo} 越大说明增加结晶温度,引起晶体结构完善程度或规整性提升越快,II 区和 III 区 k_{endo} 的显著差异,说明分子链的活动能力发生了显著转变。在 II 区,体系中有固化产生的局部有序结构存在,这些结构类似于物理交联点的作用分布在 LCP 中,未结晶的 LCP 分子链或多或少的被排布在这些有序结构中或限制在其周围,在进行链段调整时会受到这些局部有序结构的限制,升高温度可以显著增加分子链的活动能力,温度成为结晶过程的控制步骤。而在 III 区,则分子链段的构象调整不再存在这种物理限制,温度对结晶过程特别是晶体生长过程不再像 II 区那样显著,在更高温度区域,如接近 280.8 °C,成核过程成为结晶过程的控制步骤。类似的转变也出现在 II 区和 III 区的 ΔH 中, ΔH 的大小与生成有序结构的含量有关,一般认为 ΔH 越大,则生成晶体结构的量越多。由晶体生长和成核过程的协同控制,相同结晶时间条件下在 II 区和 III 区的分界线附近出现了 ΔH 的最大值,即生成的晶体的含量最多。

通过 LCP 非等温结晶和等温结晶的研究,发现控制降温速率、结晶温度、结晶时间等参量可以获得不同的结构,工艺参数的选择也直接影响结构调整的时间,进而直接影响 LCP 薄膜制备过程中的生产效率和作用效果。

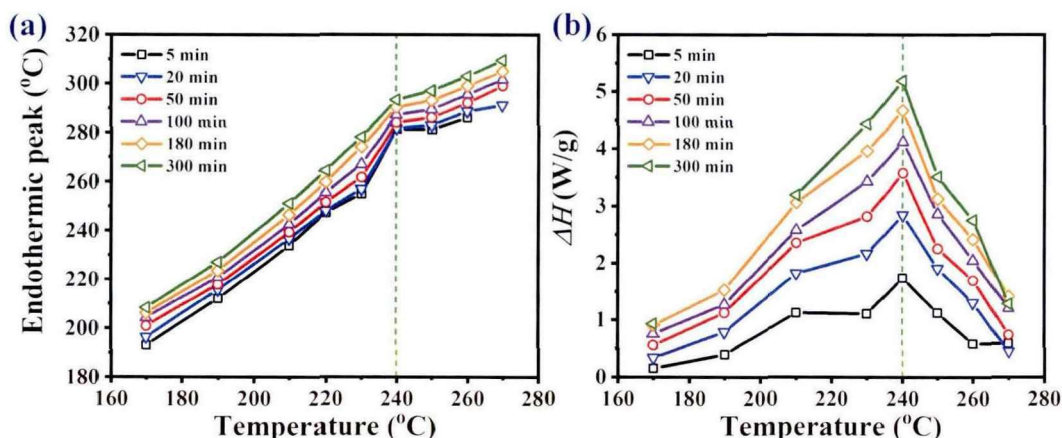


图 6.7 (a) DSC 曲线升温过程中吸热峰峰值处的温度与结晶温度之间的关系。(b) DSC 曲线中放热峰的焓变与结晶温度之间的关系。

6.3.2 液晶高分子吹膜加工及后处理

基于对 LCP 固化/结晶行为的理解, 我们利用本章第二小节研制的三层共挤吹膜实验装置尝试进行 LCP 薄膜的制备。根据工艺步骤, LCP 薄膜的制备被分为两个部分: (i) LCP 吹膜加工, 即 LCP 基膜的制备; (ii) LCP 基膜的后处理, 即将 LCP 基膜在高温条件下进行热处理, 以进一步消除 LCP 的各向异性 and 厚度方向上的分层。结晶/固化实验表明, LCP 结晶对降温速率特别敏感, 采取普通的单层吹膜加工方式, LCP 型胚在出口模之后会迅速降温固化, 无法进行横向吹胀, 另一方面, LCP 熔体黏度低难以进行拉伸和连续牵引。这里我们优选具有优异吹膜加工性能的材料 (A 层) 与 LCP 材料 (B 层) 共挤出, 通过 A/B/A 三层共挤模头, 利用外层 (A 层) 带起中间层 (B 层) 的方式实现液晶高分子的连续挤出和横向吹胀, 同时 A 层的材料也起到对 LCP 保温的作用, 降低其降温速率。

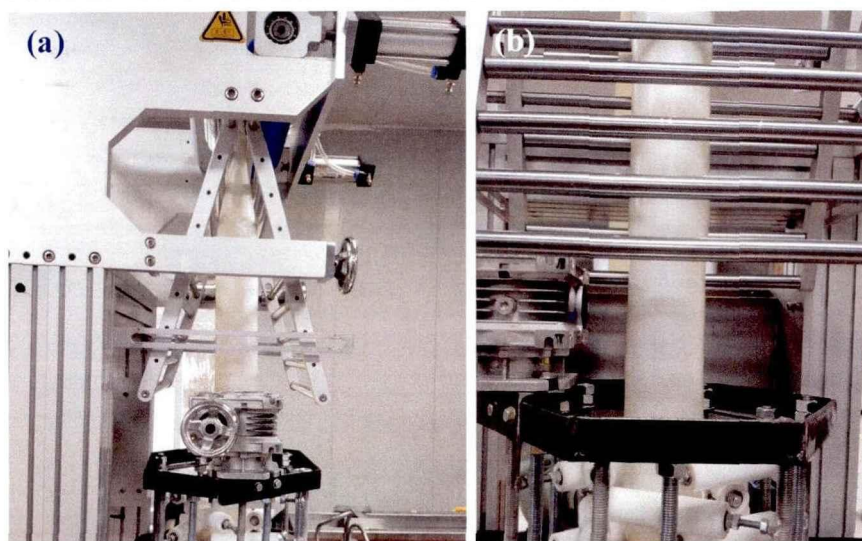


图 6.8 在进行液晶高分子吹膜加工时的膜泡。

本章节实验我们选择了吹膜级聚乙烯 (降解温度 $>350^{\circ}\text{C}$) 材料作为吹膜加工时的 A 层, 第二小节所使用的 LCP 材料为 B 层, A 层连接的挤出机挤出温度为 $120\sim 280^{\circ}\text{C}$, B 层连接的挤出机挤出温度为 $160\sim 320^{\circ}\text{C}$, 模头温度为 $290\sim 310^{\circ}\text{C}$, 如图 6.8 为在进行 LCP 吹膜加工时的膜泡。可以看出, LCP 膜泡具有均匀直径和稳定的膜线, 利用三层共挤的方式我们实现了 LCP 材料连续稳定的吹胀。

在利用三层共挤吹膜实验装置制备 LCP 基膜之后, 我们使用高温烘箱对 LCP 基膜进行了热处理 (后处理), 以进一步降低 LCP 薄膜的各向异性, 同时提高 LCP 薄膜的力学性能。热处理时使用聚四氟乙烯薄膜或带有防粘涂层的铝箔作为载体材料, 根据上一小节的研究结果, 后处理温度选择为 $240\sim 300^{\circ}\text{C}$, 后处理时间为 $30\sim 200\text{ min}$, 后处理结束后的降温速率小于 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

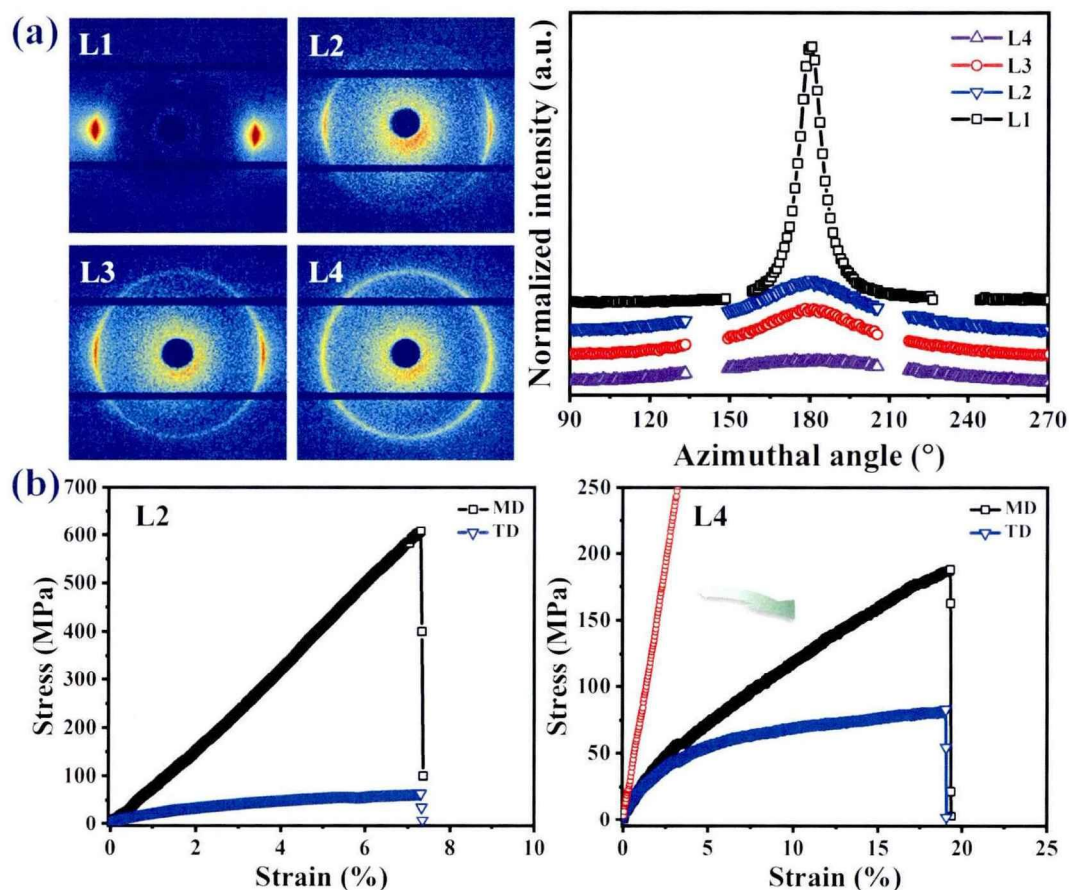


图 6.9 (a) 本章节实验制备得到的液晶高分子薄膜的 WAXS 二维图及相应的方位角积分曲线, L1: 未吹胀的薄膜, L2: 吹膜制备的基膜, L3 和 L4: 后处理后的薄膜。(b) 后处理前后液晶高分子薄膜的力学曲线, MD: 机器方向, 即平行于牵引方向, TD: 垂直方向, 即垂直于牵引方向; L4 图中红色曲线为 L2 薄膜沿 MD 方向的力学曲线, 用于后处理前后力学性能的对比。

如图 6.9 是选择了几组制备过程中典型的 LCP 薄膜结构和性能表征结果。L1 为未吹胀的薄膜, L2 为利用三层共挤的方式实现吹膜后的薄膜, L3 和 L4 是在利用热处理工艺处理的 L2, 图 6.9a 中竖直方向为吹膜时膜泡的牵引方向。从图 6.9a 和 6.9b 可知, LCP 不进行吹胀时会产生高度各向异性, 2D WAXS 图中 (110) 晶面在水平方向集中成两个衍射斑点, 其方位角积分曲线中也出现了一个尖锐的峰。对膜泡进行横向吹胀后, LCP 沿挤出/牵引方向的取向被减弱, 方位角积分曲线的半峰宽显著增加, 说明 LCP 薄膜的取向度出现了大幅降低。根据 L3 和 L4 的结果, 热处理后 LCP 薄膜的各向异性进一步减弱, 其中 L4 相比于 L3 的热处理温度更高、热处理时间更长, 在热处理之后的 (110) 晶面的衍射环已经趋向于各向同性。图 6.9c 和 6.9d 给出了后处理前后 LCP 薄膜的拉伸力学曲线。在后处理前, 由于 LCP 仍具有较高的各向异性, MD 和 TD 的力学性能差别非常大, 两个方向的拉伸强度的比值 $\sigma_{MD}/\sigma_{TD} \approx 9.59$, 同时未进行后处理的薄

膜的断裂伸长率也仅为 7.3%左右。后处理之后, LCP 薄膜的模量显著下降, σ_{MD}/σ_{TD} 降低至 2.26 左右, 断裂伸长率也增加至 19.0%, 更加接近于商业化的 LCP 薄膜。需要指出的是, 无论是从 2D WAXS 图还是从薄膜的力学性能, LCP 薄膜仍未达到完全的各向同性, 具体的吹膜加工和后处理工艺还需要进一步的优化, 此外, 对于工业化制备 LCP 薄膜产品, LCP 薄膜的厚度均匀性、良品率等问题需要从原料、设备、工艺多个方面协同攻关进行克服。

6.4 小结

面向复杂的多层共挤吹膜技术在基础科学研究和工业应用开发两个方面的需求, 本章节搭建了一套三层共挤吹膜实验装置。通过优化整体设计方案将吹膜装置的主体放置在金属台面板上和对吹膜风环结构进行调整, 该实验装置能够满足与同步辐射 X 射线线站联用的需求。通过将模头连接处设计成卡环结构, 该实验装置可以实现上吹和下吹两种吹膜模式。特别针对液晶高分子薄膜制备过程的难点, 首先研究了液晶高分子的非等温和等温结晶固化行为, 获得了液晶高分子结晶固化的三个温度区间及降温速率等对结晶过程的影响, 然后利用三层共挤吹膜实验装置实现了液晶高分子薄膜的稳定吹膜和薄膜性能调控, 为突破液晶高分子薄膜生产的“卡脖子”难题提供理论指导。

参考文献

- [1] 常伟. 三层共挤吹膜设备简介及在国内的发展[J]. 塑料包装, 2005, 15(4): 43-5,32.
- [2] 董钜潮. 多层共挤吹膜技术[J]. 工程塑料应用, 2000, (03): 29-31.
- [3] Xiuqing M, Wenbin Z, Ming L. Interface analysis of three-layer co-extrusion blown film[J]. AIP Conference Proceedings, 2019, 2065(1): 040014.
- [4] Borsc N, Aubee N. Predicting physical and optical properties of co-extruded blown films using design of experiment based model[J]. SPE ANTEC Orlando, 2015.
- [5] Patel R, Ratta V, Saavedra P, Li J. Surface haze and surface morphology of blown film compositions[J]. Journal of Plastic Film & Sheeting, 2005, 21(3): 217-31.
- [6] 张友根. 基于绿色化原则的"十三·五"多层共挤吹膜设备的科学发展(一)[J]. 塑料包装, 2015, 25(6): 7-11.
- [7] Gururajan G, Ogale A A. Raman applications in polymer films for real-time characterization[J]. Raman Spectroscopy for Soft Matter Applications, 2009: 33.
- [8] Rungswang W, Wongpanit P, Jarumaneeroj C, Jirasukho P, Juabrum S, Soontaranon S, Rugmai S. Structure–property–process relationship for blown films of bimodal HDPE and its LLDPE blend[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2019, 304(9): 1900325.
- [9] Friedman M, Walsh G. High performance films: Review of new materials and trends[J]. Polymer Engineering & Science, 2002, 42(8): 1756-88.
- [10] Zhao Z, Zhou L, Li S, Liu D, Li Y, Gao Y, Liu Y, Dai Y, Wang J, Wang Z L. Selection rules of triboelectric materials for direct-current triboelectric nanogenerator[J]. Nature communications, 2021, 12(1): 1-8.
- [11] 唐荣芝, 罗春明, 唐安斌, 何航. 液晶聚合物薄膜加工及应用进展[J]. 印制电路信息, 2021, 29(3): 13-7.
- [12] Lai C-C, Yu C-T, Chen M-H, Chen H-L, Wang F-M, Lin C-H, Liu L-C, Chen C-M. Design of long-chain branched copolyesters and manufacture as well as physical properties of their extrusion films[J]. Reactive and Functional Polymers, 2018, 122: 98-106.
- [13] Gantenbein S, Masania K, Woigk W, Sesseg J P W, Tervoort T A, Studart A R. Three-dimensional printing of hierarchical liquid-crystal-polymer structures[J]. Nature, 2018, 561(7722): 226-30.
- [14] Gourrier A, García Gutiérrez M-C, Riekel C. Investigation of the structural deformation mechanisms induced by microindentation in a thermotropic liquid crystalline copolyester using synchrotron x-ray microdiffraction[J]. Macromolecules, 2005, 38(9): 3838-44.
- [15] 王雄伟, 周玉波, 楚少生, 刘小青. PPE 改性液晶高分子及其吹膜性能[J]. 工程塑料应用,

- 2021, 49(10): 44-9.
- [16]周美胜, 张文龙, 丁冬雁, 李明. 液晶聚合物薄膜在高频电子封装中的应用进展[J]. 材料导报, 2012, 26(3): 15-9.
- [17]李良彬, 赵浩远. 一种基于液晶高分子薄膜制备柔性电路板的方法[P], CN112351592B.
- [18]李良彬, 赵浩远. 一种制备液晶高分子薄膜的方法及制备装置[P], CN112549475A.
- [19]Sullivan A, Saigal A, Zimmerman M A. Investigation of structure-property relationships between crystal orientation and dielectric behavior in liquid crystalline polymers; proceedings of the ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition, F, 2017 [C]. American Society of Mechanical Engineers.
- [20]Schaller R, Peijs T, Tervoort T A. High-performance liquid-crystalline polymer films for monolithic “composites”[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2016, 81: 296-304.
- [21]Reyes-Mayer A, Alvarado-Tenorio B, Romo-Uribe A, Benavente R, Jaffe M, Molina-Ocampo A. Nanostructure reorganization in a thermotropic copolyester. A simultaneous WAXS and SAXS study[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2016, 27(6): 748-58.
- [22]Lusignea R W. Orientation of LCP blown film with rotating dies[J]. *Polymer Engineering & Science*, 1999, 39(12): 2326-34.
- [23]Romo-Uribe A, Windle A. A flow-orientation transition in a thermotropic random copolyester[J]. *Macromolecules*, 1993, 26(25): 7100-2.
- [24]Kernick W A, Wagner N J. Transient viscosity and molecular order of a thermotropic polyester LCP in uniaxial elongational flow[J]. *Macromolecules*, 1999, 32(4): 1159-66.
- [25]Gentzler M, Reimer J A. H NMR relaxation study of chain motions and solid-state ordering in stiff, random copolymers[J]. *Macromolecules*, 1997, 30(26): 8365-74.
- [26]Langelaan H, De Boer A P. Crystallization of thermotropic liquid crystalline HBA/HNA copolymers[J]. *Polymer*, 1996, 37(25): 5667-80.
- [27]Cheng S Z D. Kinetics of mesophase transitions in thermotropic copolyesters. 1. Calorimetric study[J]. *Macromolecules*, 1988, 21(8): 2475-84.
- [28]Bensaad S, Noël C. Melting behavior of a wholly aromatic liquid crystalline random copolyester[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2001, 202(1): 36-50.
- [29]Habenschuss A, Varma-Nair M, Kwon Y K, Ma J, Wunderlich B. The phase diagram of poly(4-hydroxybenzoic acid) and poly(2, 6-hydroxynaphthoic acid) and their copolymers from X-ray diffraction and thermal analysis[J]. *Polymer*, 2006, 47(7): 2369-80.
- [30]Reyes-Mayer A, Alvarado-Tenorio B, Romo-Uribe A, Jaffe M. SALS, WAXS and mechanical properties of heat-treated thermotropic polymers[J]. *Polymers for advanced technologies*, 2013,

24(12): 1029-39.

[31]Lee W J, Kwac L K, Kim H G, Chang J-H. Thermotropic liquid crystalline copolyester fibers according to various heat treatment conditions[J]. Scientific Reports, 2021, 11(1): 11654.

[32]Romo-Urbe A, Reyes-Mayer A, Calixto Rodriguez M, Sarmiento-Bustos E. On the influence of thermal annealing on molecular relaxations and structure in thermotropic liquid crystalline polymer[J]. Polymer, 2022, 240: 124506.

第7章 总结与展望

7.1 总结

聚乙烯及其共聚物薄膜吹膜加工过程受到材料本征分子结构、加工外场条件等多个因素的影响,涉及从熔体到薄膜成型过程中的流动场诱导结晶和薄膜后拉伸过程中的晶体形变与相变两个远离平衡态的高分子基础物理问题。本论文基于高空间和高时间分辨的同步辐射 X 射线散射技术,在线研究了聚乙烯及其共聚物在挤出吹膜成型和单轴拉伸过程中多尺度结构演化规律,初步构建了真实吹膜加工和低温服役工况下“分子参数-加工-性能”的关系,为工业上聚乙烯及其共聚物薄膜配方复配和加工工艺调控提供了一定的理论指导。本论文取得的系列研究成果如下:

(1) 针对挤出吹膜过程中温度和流动场对结晶行为的耦合影响,利用在线吹膜装置,结合同步辐射宽/小角 X 射线散射 (WAXS/SAXS) 技术研究了两种分子链松弛动力学具有显著差异的聚乙烯材料的吹膜加工过程。根据两种聚乙烯在不同牵引比下,结晶度、片晶长周期、取向度等结构参数的演变过程和晶体形貌特征,提出了吹膜加工过程中三种结构演化类型:(i)对于分子链松弛较快的 PE1,吹膜成型过程由温度场诱导结晶主导,最终形成低取向的球晶结构;(ii)对于高牵引比时的 PE2,流动场足以拉伸高分子链并维持其取向,在结晶初期就由流动场诱导形成了纤维状晶核,整个结晶过程由流动场诱导结晶主导,温度梯度的影响较小;(iii)对于低牵引比时的 PE2,温度和流动场协同影响结晶过程,其中由温度场诱导结晶产生的晶体会促进体系中分子链对流动场的响应,从而产生高取向的晶体结构,在霜线附近同时出现两种晶体散射信号,薄膜中形成两种取向程度的晶体。本工作通过解耦温度和流动场对吹膜过程中聚乙烯成核和结晶行为的影响,深入阐明了各个参数在吹膜中的作用,推动了对多外场耦合作用下的薄膜加工过程的理解。

(2) 针对原料分子链结构对挤出吹膜加工的影响,采用同步辐射 X 射线散射技术、固体核磁等多种表征手段,选取了三种具有不同支链结构的聚乙烯及乙烯- α 烯烃共聚物作为模型体系,从原料端、到加工过程、再到最终薄膜微观结构和宏观性能进行了系统研究。三种聚乙烯分别为具有长、短支链的 *l*-PE,具有丁基支链的 *h*-PE 和具有己基支链的 *o*-PE。在以距离口模出口的距离为变量时,三种聚乙烯结晶度变化机制存在一致性。根据吹膜过程中片晶长周期和取向度的变

化,解析了不同聚乙烯膜泡结构演化过程的差异性。*l*-PE 的吹膜过程受流动场和温度的协同影响,具有优异的膜泡稳定性,薄膜微观结构参数如不同方向的长周期受牵引比的影响显著。*h*-PE 和 *o*-PE 吹膜过程由温度场诱导结晶主导,其膜泡的加工稳定性较差,最终形成低取向的球晶结构使其薄膜具有十分优异的力学性能。除了晶体结构外,支链结构所引起的中间相组分和链动力学差异也会影响薄膜的拉伸性能。本工作初步构建了聚乙烯及乙烯- α 烯烃共聚物吹膜成型中加工-结构-性能关系,为吹膜加工领域的薄膜生产和性能控制提供理论指导。

(3) 针对乙烯-极性单体共聚物薄膜单轴拉伸过程中的服役行为,利用自主研发的低温拉伸装置,结合同步辐射 SAXS/WAXS 技术,在线研究了乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)在-30~25 °C范围内低温拉伸过程中的结构演变。根据 SAXS 和 WAXS 结果以及分子链的松弛特性,拉伸温度范围被分为三个区间。在 region I 中,晶体形变和破坏形式包括晶体剪切滑移和晶体熔融,大应变下发生应力诱导的熔融重结晶过程,从而形成了周期性的纤维晶结构。在 region II 中,晶体在非线形形变区发生大规模的无定形化同时有少量单斜相晶体生成,在破坏重构阶段,除了生成正交相晶体外,有序度较低的假六方相结构开始增多。在 region III 中,EVA 样品发生不均匀形变,无定形化后的分子链在应力的作用下难以生成正交相晶体,而是以非周期性的假六方相结构为主。此外, β 松弛温度附近,子午线和赤道线方向晶体的破坏顺序也发生了反转。根据不同温度和应变参数区间内的结构演化过程,建立了 EVA 样品在低温度区间内拉伸的非平衡结构图谱。该图谱可以帮助理解乙烯-极性单体共聚物的拉伸形变机理和 EVA 产品在低温条件下的服役行为。

(4) 针对三层共挤吹膜基础研究和高性能薄膜产品开发的需求,搭建了一套三层共挤吹膜实验装置,并初步开展了高频通信天线用液晶高分子薄膜产品的研发探索。为了使三层共挤吹膜实验装置能够满足与同步辐射 X 射线散射技术联用的要求,一方面,对装置各系统的尺寸和位置进行了优化,吹膜装置的主体被放置在金属台面板上,使得装置整体可以相对于固定的 X 射线源进行垂直运动,在线研究实验时,可以通过控制系统对棚屋内的装置进行远程控制;另一方面,对吹膜风环结构进行调整,避免金属扰流环阻挡 X 射线,能够实现靠近口模出口处的微观结构信息检测。为了能够在实验装置上实现上吹和下吹两种吹膜模式,将模头连接处设计成卡环结构,180°旋转模头即可实现上下吹的转换。利用该三层共挤吹膜实验装置,结合对液晶高分子结晶固化行为的理解,实现了液晶高分子薄膜的稳定吹膜和薄膜性能调控,为突破液晶高分子薄膜生产的关键难题提供理论指导。

7.2 展望

在现有研究和本论文工作的基础上, 本人对后续研究工作有以下展望:

(1) 对于吹膜加工过程中温度和流动场对成核、结晶行为的竞争与协同作用, 本工作中通过威森伯格数的大小进行了分析, 下一步可以对吹膜过程的外场信息和分子链松弛行为进行更加准确的表征, 找到一个更加普适的序参量来预测不同外场条件的作用效果。此外, 本工作中主要通过改变牵引比来调控纵向流动场的变化, 还可以改变吹胀比调控横向流动场, 这对于理解多维流动场下的结晶行为具有十分重要的意义。

(2) 本工作中发现不同分子链结构的聚乙烯在相同工艺参数下吹膜时, 其结晶度随距离口模位置的变化曲线具有非常良好的一致性, 暗示着可能存在某种内在相同机制, 根据已获得的结构和外场信息利用计算机进行吹膜过程的数值模拟, 将进一步完善和发展吹膜过程的理论模型。

(3) 本工作定性分析了醋酸乙烯共聚单体和低温条件诱导乙烯共聚物形成低有序假六方相的机理, 下一步通过调控共聚单体的含量、对拉伸过程的微观应力进行分析以及借助低场固体核磁等手段进行晶体结构解析, 有望寻找到调控晶型转变的关键判据。

(4) 本工作中对挤出吹膜过程的研究主要还是围绕单层吹膜进行, 利用搭建的三层共挤吹膜实验装置目前只进行了液晶高分子等高性能薄膜的研发, 而对于多层吹膜过程中结构演变机理的研究尚未开展。在线吹膜研究通过空间换时间的方式能够实现对结构转变过程的在线跟踪, 不同分子链松弛行为和温度敏感性的高分子在共挤出成型过程中将会相互影响, 通过设计合理的实验体系, 然后再进行多层共挤在线吹膜实验, 不仅可以更加真实地模拟研究实际薄膜生产过程, 而且是一种研究远离平衡态下高分子结晶行为、相分离过程的重要方法。

致 谢

跌跌撞撞，终于“走”到这里，这一幕在脑海里预演了很多遍，但行文至此仍不知从何下笔。望着屏幕，我想起五岁那年模糊的记忆，想起幼儿园时因不会写“a”的哭闹，想起小学时父亲监督我背诵乘法口诀，母亲在灯下看着我画“小人”，想起中考一分之差的失落，想起高中时期奋笔疾书的一幕幕，想起大学时那些珍贵的朋友，想起五年来的点点滴滴……一路走来，我成为了最幸运的那一个，所有的一切都由衷地感谢那些曾经相遇和不曾相遇的人。

首先，我要衷心的感谢我的导师李良彬研究员，本论文从选题、实验设计到讨论都来自于李老师的悉心指导。李老师是一位具有深厚学术功底，对科研工作充满激情的人。五年来，每一次与李老师交流、讨论都收获满满，这些收获不仅限于知识上的收获，更多的是解决问题的方法和态度。面对问题时，李老师告诉我们：“想做只有一个理由，不想做有千万个理由”、“不要害怕，先动起来”。解决问题时，李老师教导到：“请用数据说话”、“never take the easy way”。回顾问题时，李老师经常跟我说：“要从身边不同的人身上学习”。这些思想和信条在潜移默化中帮助我成长，使我拥有更多面对未知挑战的勇气。五年来，我也有幸见证了团队的成长和转型，在此，真心的祝愿软物质团队在李老师的带领下，为行业、为社会、为国家做出更大的贡献。

其次，我要感谢实验室的陈威师兄，师兄总有许多有趣的想法，不断督促我学习成长，并且不厌其烦、逐字逐句的帮我修改文章。我还要感谢已经在郑州大学任教的纪又新师兄，在科大工作时对我无比的关心和支持。感谢孟令蒲师兄在进行项目开发时给予的教诲，点点滴滴，让我受益良多。感谢施信波师兄，带领我走访了多家高分子薄膜企业，使我开拓了视野，对行业有了更多的认识。

感谢伴随了我整个研究生生涯的项目——国家重点研发计划“化学与结构驱动的可控性能农膜材料开发及产业化示范”的经费支持。感谢吹膜小组的张前磊师兄、张瑞师兄、Sarmad、李立夫师兄、夏智杰师弟，以及后来的杨二杰师弟、武子硕师弟和 Basheer。感谢各位师兄在上海进行吹膜实验时，陪我熬夜，尽心尽力地为我提供一切帮助，在我处理数据时，手把手教我如何使用软件、如何分析和讨论。感谢各位师弟，在实验、数据分析以及日常生活中的帮助和支持。感谢上海光源 16BL1 线站全体工作人员在进行同步辐射实验时给予的帮助，感谢国家同步辐射实验室全体老师、后勤保障人员提供的学习平台和环境。

感谢实验室詹玉华老师、班主任邱友凤老师、张凤老师在生活上的关心和帮助。感谢实验室王道亮师兄、高建伟老师、郭航师兄、盛俊芳师姐、昱万程师兄、项灵芝老师在学习和工作上给予的支持。

感谢求学以来，遇到的各位良师，文有所长，而感激之情无尽。

感谢实验室的各位师兄师姐师弟师妹，包括已经毕业的苏凤梅师姐、林元菲师姐、陈晓伟师兄、唐孝良师兄、许廷雨师兄、陈品章师兄、陈鑫师姐、安敏芳师兄、吕飞师兄、叶克师兄、黄伟恒师兄、解春师兄、孙蕾师姐、吕艳坤师兄、常家瑞师兄、万彩霞师姐、许璐师兄、Obaid 等，以及在读的吴同、李亚慧、闵笑宇、吕长柱、褚朝阳、陈军根、张孟楠、曾鋈、Dafaalla、Usha、朱健和、程宏、聂翠、彭帆、韩雪晴、徐春蕾、朱壮壮、李成彦等。同门同窗，感谢与你们每一位的相逢。感谢薄膜产品开发时王思蒙、陈建民、夏莉、孟祥莹、胡勤勇、高灿通等人的鼎力支持，愿大家工作顺利，生活幸福美满。

感谢同一届的严琦、张文文、赵敬楠、余瑞、黄粒朝和付轶群，以及他们的家属冯盛尧师姐、赵景云师姐等，有幸与优秀的你们同行，一起吃饭、一起喝酒也一起成长，愿友谊地久天长，愿大家在各自的道路上再创佳绩。感谢我的室友方师、钱梦翔、陈鑫，欢声笑语的宿舍是五年研究生生涯中弥足珍贵的回忆。

平生感知己，方寸岂悠悠。感谢这些年仍断断续续联系的好朋友陈星、任国振、彭叶、博雅、陈宇、刘晶、万婷、程国华等人，大家各自努力，各自安好。

感谢我的女朋友马文君，相识九年、相知八年、相伴三年，感谢一路走来的支持和相守。非常愧疚这些年没能在你的身边陪伴，让你孤身一人独处异乡。愿我们能一直守住彼此的初心，携手创造美好的生活。在此，我也要感谢马叔叔、辛阿姨和文凯弟弟，感谢你们对婧婧的照顾，感谢你们对我的关怀和鼓励，愿你们身体健康，万事顺意。

感谢我的父母，是你们的谆谆教诲、你们的坚定支持，让我有底气不断前行、不断进步。特别是我的父亲，二十二年来对我倾注了无尽的父爱和心血。养育之恩，无以为报，愿你们身体健康，岁月无忧。感谢我的妹妹，因为有你充实了我年少时光，代替我常伴与父母身旁，愿你学习进步，永远幸福。感谢我所有的亲人，感谢你们这么多年来对我的偏爱和信任。

最后感谢党和各级政府，从“两免一补”，到各种奖助学金，正是有这些政策和资金上的支持，让来自农村的我能够有机会求学至此。唯有继续努力，方能回报万一。此刻，新一轮的新冠疫情仍在祖国大地上肆虐，愿疫情早日散去，祖国繁荣昌盛。

赵浩远
2022年3月22日
于中国科学技术大学

在读期间发表的学术论文与取得的其他研究成果

已发表论文:

- [1] **Haoyuan Zhao**, Qianlei Zhang, Zhijie Xia, Erjie Yang, Mengnan Zhang, Yusong Wang, Youxin Ji, Wei Chen*, Daoliang Wang, Lingpu Meng, Liangbin Li. *Elucidation of the Relationships of Structure-process-property for Different Ethylene/ α -olefin Copolymers During Film Blowing: An In-situ Synchrotron Radiation X-ray Scattering Study*. **Polymer Testing**, 2020, 85, 106439.
- [2] **Haoyuan Zhao**, Qianlei Zhang, Lifu Li, Wei Chen*, Daoliang Wang, Lingpu Meng, Liangbin Li. *Synergistic and Competitive Effects of Temperature and Flow on Crystallization of Polyethylene during Film Blowing*. **ACS Applied Polymer Materials**, 2019, 1 (6), 1590-1603.
- [3] **Haoyuan Zhao**[†], Lifu Li[†], Qianlei Zhang, Zhijie Xia, Erjie Yang, Yusong Wang, Wei Chen*, Lingpu Meng, Daoliang Wang, Liangbin Li. *Manipulation of Chain Entanglement and Crystal Networks of Biodegradable Poly(butylene adipate-co-butylene terephthalate) During Film Blowing through the Addition of a Chain Extender: An In Situ Synchrotron Radiation X-ray Scattering Study*. **Biomacromolecules**, 2019, 20 (10), 3895-3907.
- [4] **Haoyuan Zhao**, Qianlei Zhang, Samard Ali, Lifu Li, Fei Lv, Youxin Ji*, Fengmei Su, Lingpu Meng, Liangbin Li. *A real-time WAXS and SAXS study of the structural evolution of LLDPE bubble*. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, 2018, 56 (20), 1404-1412.
- [5] Zhijie Xia, **Haoyuan Zhao**, Yusong Wang, Yiming Ma, Xiaoliang Wang, Lingpu Meng, Daoliang Wang, Junfang Sheng*, Wei Chen*. *Chain dynamics and crystalline network structure of poly [R-3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate] as revealed by solid-state NMR*. **Soft Matter**, 2021, 17 (15), 4195-4203.
- [6] Zhijie Xia, **Haoyuan Zhao**, Yahui Li, Yi-ming Ma, Fucheng Tian*, Wei Chen*. *Stress-Induced Crystallization of the Metastable β -Form of Poly((R)-3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate)*. **ACS Applied Polymer Materials**, 2021, 3 (8), 4109-4117.
- [7] Haichang Guo, **Haoyuan Zhao**, Hongyu Niu, Yanjuan Ren, Haoming Fang, Xingxing Fang, Ruicong Lv, Muhammad Maqbool, Shulin Bai*. *Highly Thermally Conductive 3D Printed Graphene Filled Polymer Composites for Scalable Thermal Management Applications*. **ACS nano**, 2021, 15 (4), 6917-6928.

- [8] Pinzhang Chen, **Haoyuan Zhao**, Zhijie Xia, Qianlei Zhang, Daoliang Wang, Lingpu Meng, Wei Chen*. *Structural Evolution of LLDPE-LMW/HMW Blend during Uniaxial Deformation as Revealed by In Situ Synchrotron Radiation X-ray Scattering*. **Chinese Journal of Polymer Science**, 2021, 39 (1), 102-112.
- [9] Haichang Guo, Hongyu Niu, **Haoyuan Zhao**, Lei Kang, Yanjuan Ren, Ruicong Lv, Liucheng Ren, Muhammad Maqbool, Akbar Bashir, and Shulin Bai*. *Highly Anisotropic Thermal Conductivity of Three-Dimensional Printed Boron Nitride-Filled Thermoplastic Polyurethane Composites: Effects of Size, Orientation, Viscosity, and Voids*. **ACS Applied Materials & Interfaces**, 2022, 14 (12), 14568-14578.
- [10] Qianlei Zhang, Wei Chen, **Haoyuan Zhao**, Youxin Ji, Lingpu Meng, Daoliang Wang, Liangbin Li*. *In-situ Tracking Polymer Crystallization During Film Blowing by Synchrotron Radiation X-ray Scattering: The Critical Role of Network*. **Polymer**, 2020, 198, 122492.
- [11] Sarmad Ali, Youxin Ji, Qianlei Zhang, **Haoyuan Zhao**, Wei Chen, Daoliang Wang, Lingpu Meng, Liangbin Li. *Preparation of Polyethylene and Ethylene/methacrylic acid Copolymer Blend Films with Tunable Surface Properties through Manipulating Processing Parameters During Film Blowing*. **Polymers**, 2019, 11 (10), 1565.
- [12] Lifu Li, Youxin Ji, Qianlei Zhang, **Haoyuan Zhao**, Sarmad Ali, Pinzhang Chen, Zhijie Xia, Wei Chen*. *Structural Evolution and Phase transition of uniaxially stretched poly (butylene adipate-co-butylene terephthalate) films as revealed by in situ synchrotron radiation small and wide angle X-ray scattering*. **CrystEngComm**, 2019, 21(1): 118-127.
- [13] Qianlei Zhang, Lifu Li, Fengmei Su, Youxin Ji*, Sarmad Ali, **Haoyuan Zhao**, Lingpu Meng, Liangbin Li*. *From Molecular Entanglement Network to Crystal-Cross-Linked Network and Crystal Scaffold during Film Blowing of Polyethylene: An in Situ Synchrotron Radiation Small- and Wide-Angle X-ray Scattering Study*. **Macromolecules**, 2018, 51 (11), 4350-4362.
- [14] Rui Zhang, Youxin Ji*, Qianlei Zhang, Jianzhu Ju, Sarmad Ali, Lifu Li, **Haoyuan Zhao**, Liangbin Li*. *A Universal Blown Film Apparatus for in situ X-ray Measurements*. **Chinese Journal of Polymer Science**, 2017, 35(12): 1508-1516.

待发表论文:

- [1] Haoyuan Zhao, Zhijie Xia, Wei Chen, Liangbin Li, et al. *Structural Evolution and Phase Transformation of Ethylene-vinyl Acetate Copolymer During Low*

Temperature Stretching: An In-situ Synchrotron Radiation X-ray Scattering Study.
Preparing.

会议论文:

- [1] 赵浩远, 陈威, 纪又新, 张前磊, 李立夫, Sarmad Ali, 李良彬*. 同步辐射 X 射线散射技术研究聚乙烯吹膜过程. 第十一届全国高聚物分子与结构表征学术研讨会, 武汉, 2018.
- [2] 李良彬*, 陈晓伟, 张前磊, 赵浩远. 同步辐射 X 射线原位研究高分子薄膜加工. 第十一届全国高聚物分子与结构表征学术研讨会, 武汉, 2018.
- [3] 李立夫, 陈威, 纪又新, 张前磊, 赵浩远, Sarmad Ali, 李良彬*. 同步辐射宽角和小角 X 射线在线研究聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯薄膜单轴拉伸过程中的结构演化与相转变. 第十一届全国高聚物分子与结构表征学术研讨会, 武汉, 2018.

专利:

- [1] 李良彬, 赵浩远. 一种基于液晶高分子薄膜制备柔性电路板的方法. 专利号: ZL202011328400.7 (发明, 已授权)
- [2] 李良彬, 赵浩远. 一种制备液晶高分子薄膜的方法及制备装置. 专利号: ZL 202011328939.2 (发明, 已授权)
- [3] 李良彬, 赵浩远. 一种液晶高分子膜及其制作方法. 专利号: ZL 202011331377.7 (发明, 已授权)
- [4] 李良彬, 赵浩远. 一种液晶高分子基板及其加工方法. 专利号: ZL 202011332151.9 (发明, 已授权)
- [5] 李良彬, 赵浩远. 实现液晶高分子横向吹胀的吹膜装置及制备方法. 专利号: ZL 202011342919.0 (发明, 已授权)
- [6] 李良彬, 赵浩远. 用于吹膜加工功能性高分子材料的成型系统. 专利号: ZL 202022767304.4 (实用新型, 已授权)
- [7] 李良彬, 赵浩远. 液晶聚合物薄膜的吹膜设备. 专利号: ZL 202022767237.6 (实用新型, 已授权)
- [8] 李良彬, 张文文, 孟令蒲, 陈晓伟, 叶克, 赵浩远. 多尺度结构检测单元与薄膜双向拉伸装置联用的在线研究系统. 专利号: ZL201820452700.8 (实用新型, 已授权)
- [9] 李良彬, 张瑞, 纪又新, 鞠见竹, 张前磊, 李立夫, 萨玛德阿里, 赵浩远. 一种与 X 射线散射联用进行原位结构检测的吹塑薄膜装置. 专利号: ZL201720215641.8 (实用新型, 已授权)

- [10] 李良彬, 赵浩远. 无胶粘层热塑性液晶聚合物高频基板及其制备方法和应用. 公开号: CN112566364A (发明, 已公开)
- [11] 李良彬, 赵浩远. 含偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物薄膜及其制备方法、应用. 公开号: CN112898707A (发明, 已公开)
- [12] 李良彬, 赵浩远. 锂离子电池复合隔膜及其制备方法、锂离子电池. 公开号: CN112909431A (发明, 已公开)
- [13] 李良彬, 施信波, 赵浩远, 孟令蒲, 王道亮, 张文文. 一种聚乙烯强力交叉膜及其制备方法、以及其应用. 公开号: CN113843999A (发明, 已公开)
- [14] 李良彬, 施信波, 赵浩远, 孟令蒲, 王道亮, 张文文. 一种强力交叉膜及其制备方法、及其应用. 公开号: CN113637252A (发明, 已公开)
- [15] 李良彬, 施信波, 赵浩远, 孟令蒲, 王道亮, 张文文. 一种聚己二酸/对苯二甲酸丁二醇酯薄膜的制备方法. 公开号: CN113843999A (发明, 已公开)
- [16] 李良彬, 施信波, 赵浩远, 孟令蒲, 王道亮, 张文文. 双向拉伸高密度聚乙烯薄膜用原料、双向拉伸薄膜及其制备方法和应用. 公开号: CN113969007A (发明, 已公开)
- [17] 李良彬, 温沙, 陈鑫, 赵浩远, 陈威. 超级润湿性的改性聚烯烃多孔膜、制备方法、应用. 公开号: CN114345141A (发明, 已公开)
- [18] 李良彬, 温沙, 陈鑫, 赵浩远, 陈威. 一种改性聚丙烯油水分离膜、制备方法. 公开号: CN114345146A (发明, 已公开)
- [19] 李良彬, 张文文, 孟令蒲, 陈晓伟, 叶克, 赵浩远. 多尺度结构检测单元与薄膜双向拉伸装置联用的在线研究系统. 公开号: CN108303437A (发明, 已公开)
- [20] 李良彬, 张瑞, 纪又新, 鞠见竹, 张前磊, 李立夫, 萨玛德阿里, 赵浩远. 一种与 X 射线散射联用进行原位结构检测的吹塑薄膜装置及其实验方法. 公开号: CN106738751A (发明, 已公开)