



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 聚偏氟乙烯及其共聚物在拉伸外场
作用下晶体变形及结晶行为

作者姓名 李静

学科专业 核科学与技术

导师姓名 李良彬 研究员

完成时间 二〇一七年五月

中国科学技术大学
博士学位论文



聚偏氟乙烯及其共聚物在拉伸外场
作用下晶体变形及结晶行为

作者姓名： 李静
学科专业： 核科学与技术
导师姓名： 李良彬 研究员
完成时间： 二〇一七年五月二日



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



**Crystal deformation and
crystallization behavior of
Poly(vinylidene fluoride) and its
copolymer under uniaxial
deformation**

Author: Li Jing

Speciality: Nuclear Science and Technology

Supervisors: Prof. Li Liangbin

Finished time: May 2th, 2017

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: 李静

签字日期: 2017.6.4.

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: 李静

导师签名: 李

签字日期: 2017.6.4.

签字日期: 2017.6.4.

本论文的研究工作得到了国家自然科学基金委 (51325301)以及中国工程物理研究院的支持 (KD1505190044)。此外, 要感谢合肥光源, 上海光源, 北京光源的支持。

This thesis is supported by the National Natural Science Foundation of China (51325301) and China Academy of Engineering Physics (KD1505190044). We also want to thank NSRL, SSRF and BSRF for their help.

摘要

高分子材料广泛地应用在农业, 工业以及生活等各个领域, 其中结晶高分子占据了大概三分之二, 可见高分子结晶学在物理中占据重要的地位。通过流动场诱导高聚物熔体结晶可以调控晶型, 加速成核提高结晶动力学, 调控形貌结构; 通过外场作用半晶高聚物可以使晶体取向, 晶体相变, 晶体破坏等。流动场诱导结晶和晶体变形机理直接决定了高分子最终的形貌结构, 同时也影响了高分子制品最终使用性能。因此研究流动场诱导结晶及晶体受力变形机理可以更好的指导工业加工。

聚偏氟乙烯 (PVDF) 是多晶型高聚物, 在某些特定情况下具有压电性能使其受到广泛的关注。PVDF 基共聚物也广泛地应用在工业生活中, 如偏氟乙烯与三氟氯乙烯共聚物 F2311 与 F2314 就可以被当作炸药粘结剂来使用。本论文主要以 PVDF 及其共聚物为研究体系, 使用小角, 宽角 X 射线散射技术 (SAXS 和 WAXS) 在线研究其在拉伸外场作用下晶体变形及流动场诱导结晶的机理; 为了更直接获得晶体塑性变形机理, 在最后一章工作中, 以简单聚烯烃聚丙烯为研究对象, 使用傅里叶显微红外实验技术 (FTIRI) 在线研究细颈扩展过程中, 晶体塑性变形机理。本论文主要的结果与内容总结如下:

- (1) 利用 SAXS 和 WAXS 实验技术原位研究轻度交联 PVDF 熔体在流动场作用下的结晶行为。实验发现在流动场作用下交联 PVDF 可以生成极性晶体 β 晶, 并且随着拉伸温度的不同, 其晶型和形态结构呈现不同的分布, 大致可以将其划分为三个区。I 区: shish-kebab & α - β 晶共存; II 区: shish-kebab & β 晶共存; III 区: shish & β 晶共存。
- (2) 借助 WAXS 实验技术, 系统研究了从低温 53 °C 到高温 132 °C 之间, PVDF 晶体变形和相转变与力学行为的关系, 研究 α - β 晶相转变与外场参数之间的关系及其内部机理。实验结果发现 PVDF 相转变与拉伸温度关系密切, 当温度低于 110 °C 时, 当超过屈服应变之后, β 晶成核, 随后 β 晶含量迅速变多, 同时 α 晶含量变少。但当温度高于 110 °C, 在屈服过后 β 晶并未成核, 只观察到 α 晶沿着拉伸方向的高度取向。这是因为当温度升高后, 屈服应力减小, 外场功减小, 而外场功不足以克服 α - β 晶相变能垒。
- (3) 借助 SAXS 和 WAXS 实验技术在线研究氟橡胶 F2314 在拉伸过程中其力学行为的结构起源。溶剂诱导的 F2314 薄膜拥有橡胶部分和硬的晶体部

分/微相分离的微区。在外力作用下，首先晶体和三氟氯乙烯微区被拉伸破坏，导致明显的屈服现象，随后三氟氯乙烯在拉伸作用下结晶，并导致应力显著增加，而三氟氯乙烯与偏氟乙烯在化学结构上的相似性也会帮助结晶。F2314 后期的快速结晶可以防止材料失稳或者失效，三氟氯乙烯和偏氟乙烯在化学结构上的相似性是应变诱导结晶发生的分子结构基础，这正是我们在设计材料时需要的。

- (4) 借助 SAXS/WAXS 实验技术在线研究氟橡胶 F2311 在不同拉伸速率下的结晶行为。实验发现 1:1 共聚的 F2311 即使在溶剂诱导下也很难结晶，当速率很小时为 10 $\mu\text{m/s}$ 时，三氟氯乙烯链有足够时间可以调整构象并结晶，应力回复过程中晶体完全熔融。而拉伸速率提高到 50 $\mu\text{m/s}$ ，在观察的应变范围内 F2311 不能结晶，在应力回复的过程中，变形网络可以完全回复到初始无取向状态。这表明 F2311 难结晶，只有在慢拉时，有足够的时间调整构象才可以结晶。
- (5) 借助傅立叶红外显微成像技术研究细颈扩展过程中塑性变形机理。本实验以简单聚烯烃聚丙烯为研究对象，通过显微红外实验技术可以获得结晶度，晶体和无定形取向度的空间分布。实验发现在细颈扩展过程中，晶体先滑移，同时晶体和无定形明显取向，随着细颈的扩展，晶体熔融并再结晶，同时无定形取向度减小。这直接证明了在半晶聚合物塑性变形过程中熔融再结晶机理的存在。

本论文主要创新点：

- (1) 发现了 PVDF 中的极性晶体(β 晶)可以通过拉伸交联 PVDF 熔体获得，并且建立其晶型和形态结构随应变和拉伸温度分布的相图。
- (2) 提出 PVDF 中的 α 晶向 β 晶相转变与外场参数作用的关系。
- (3) 揭示氟橡胶 F2314 在拉伸外场作用下力学响应的结构起源，三氟氯乙烯在拉伸作用下快速结晶可以有效防止材料失效或者失稳。
- (4) 氟橡胶 F2311 难结晶，在拉伸外场下其需要足够的时间调整链构象，才可诱导结晶，当提高拉伸速率诱导其结晶会更加困难。
- (5) 证明在半晶聚合物细颈扩展过程中变形机理，证明了熔融再结晶现象。

关键词：聚偏氟乙烯；氟橡胶；流动场诱导结晶；晶体变形；晶体相变；塑性变形

ABSTRACT

Polymer is widely used in many fields, such as farming, industry, daily life and so on. As we know, two thirds of them are crystalline. Thus, polymer crystallization plays a very important role in polymer physics. Flow induced crystallization can help control crystal forms, accelerate nucleation and control morphology. Besides, stretch of semicrystalline polymer will induce crystal orientation, phase transformation, crystal destruction and so on. Flow induced crystallization and crystal deformation can both decide final crystal morphology of polymer and product performance. Study on flow induced crystallization and crystal deformation will help industrial processing.

Poly (vinylidene fluoride) (PVDF) has varied polymorphisms and can be used as piezoelectric polymer. Besides, copolymer based on PVDF can be used widely in industry and daily life. Copolymer of vinylidene fluoride (VDF) and chlorotrifluoroethylene (CTFE) such as F2311 and F2314 can be used as binder in polymer bonded explosives. In our work we study flow induced crystallization and crystal deformation of PVDF and its copolymer with small and wide angle x-ray scattering (SAXS and WAXS). In order to obtain direct result about crystal deformation during necking, we also study plastic deformation process during neck propagation of isotactic polypropylene (iPP) with help of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Our main results are as following.

- (1) Flow induced crystallization of lightly crosslinked PVDF melt is studied with in-situ SAXS and WAXS technology. Polar crystal, β crystal, can be induced in flow induced crystallization. Crystal form and morphology are distributed differently with temperature. Temperature can be divided into three regions. Region I: shish-kebab morphology & α - β crystal, Region II: shish-kebab & β crystal, Region III: shish & β crystal.
- (2) Relationship between crystal deformation and phase transformation and its mechanical behavior is systematically studied with in-situ WAXS technology. Results show that phase transformation of PVDF has close relationship with stretching temperature. When temperature is lower than 110 °C, β crystal nucleates and orients in tensile direction after yield. Meanwhile, content of α

crystal decreases with strain. When temperature is higher than 110 °C, β crystal doesn't nucleate after yield strain and α crystal shows highly orientation in tensile direction. It is due to decrease of external work at yield at high temperature, which can help overcome energy barrier of phase transformation from α to β crystal.

- (3) Structural origin of fast yield-strain hardening is studied with in-situ SAXS and WAXS. Solution cast F2314 films has soft rubbery and hard crystalline/microphase separated domains. Upon stretching, crystals and CTFE domains are destructed first which induces obvious yielding behavior. After that, CTFE is stretching induced crystallization with a much smaller long period which gives rise to an increase of stress. Similarity between VDF and CTFE can also help crystallization of CTFE and induce defects with VDF chains. Fast transition from yielding to strain hardening during extension may inhibit instability or failure of material, which is wanted in material design.
- (4) Crystallization behavior of F2311 is studied with different stretching rate with in-situ SAXS and WAXS technology. Solution cast F2311 cannot easily crystallize compared with F2314. When stretching rate is small as 10 $\mu\text{m/s}$, CTFE chains have enough time to adjust their conformation and can crystallize at large strain. It also shows that when stress is unloaded, crystals will be melted. However, when stretching rate is increased to 50 $\mu\text{m/s}$, CTFE chains don't have enough time to adjust its conformation and it is hard to crystallize. When stress is unloaded, oriented network can retract to its original state. It indicates that it is quite difficult to crystallize for fluoroelastomer F2311.
- (5) Plastic deformation of isotactic polypropylene (iPP) is studied with Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). It can help give information of spatial distributions of crystallinity, orientations of crystal and amorphous chains in necking region during tensile deformation of isotactic iPP. As we know slip occurs at yield. Decrease of crystallinity during neck propagation is supposed to be related with crystal slip, and the recovery is related with melting-recrystallization upon necking. Transition from necking region to non-necking region, fragile crystals are melted and fragmented. Highly oriented amorphous chains can be resource of recrystallization and shows decrease of orientation in necking region.

Innovation point:

- (1) Polar crystal (β crystal) can be induced during stretching of lightly crosslinked PVDF melt and we establish a phase diagram of crystal form and its morphology with temperature and strain.
- (2) Establish relationship between α - β crystal transformation and stretching parameters.
- (3) Disclose structure origin of fast yielding strain hardening transition during stretching of F2314. Crystallization of CTFE can help prevent instability or failure of sample.
- (4) It is difficult for F2311 to crystallize even when using solution cast method. F2311 sample needs enough time to adjust its conformation and then it can crystallize. Thus, F2311 can only crystallize at slow stretching rate.
- (5) During plastic deformation of iPP, stretching induced melting recrystallization occurs during necking propagation.

Key Words: PVDF, fluoroelastomer, flow induced crystallization, crystal deformation, phase transformation, plastic deformation

第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 聚偏氟乙烯及其共聚物结构特点	2
1.2.1 聚偏氟乙烯多晶型结构	2
1.2.2 聚偏氟乙烯极性晶体制备方法	2
1.2.3 偏氟乙烯-三氟氯乙烯共聚物	5
1.3 流动场诱导结晶	5
1.3.1 Coil-stretch 转变与拉伸网络模型	6
1.3.2 流动诱导核形态	8
1.3.3 流动场下诱导的 Shish-kebab 结构	10
1.3.4 流动场对高分子晶型的调控	12
1.4 高分子晶体变形机理	13
1.4.1 晶体滑移与熔融再结晶	13
1.4.2 拉伸诱导晶体相变	16
1.5 高分子结晶的研究方法	18
1.5.1 X 射线散射实验技术	18
1.5.2 红外实验技术	19
1.5.3 电镜实验技术	21
1.6 本论文的研究内容和意义	22
参考文献	24
第 2 章 流动场诱导 PVDF β 晶的生成	33
2.1 引言	33
2.2 实验部分	34
2.3 实验结果	36
2.4 讨论	41
2.5 结论	42

参考文献.....	43
第 3 章 PVDF α-β 相转变与外场参数的关系.....	47
3.1 引言.....	47
3.2 实验部分.....	49
3.2.1 原料与仪器设备.....	49
3.2.2 数据处理方法.....	49
3.2.3 实验过程.....	49
3.3 搭建实验用拉伸装置.....	50
3.4 实验结果与讨论.....	51
3.5 结论.....	58
参考文献.....	59
第 4 章 F2314 力学响应的结构起源.....	63
4.1 引言.....	63
4.2 实验部分.....	64
4.3 实验结果.....	65
4.4 讨论.....	72
4.5 结论.....	73
参考文献.....	74
第 5 章 F2311 不同拉伸速率下结晶行为.....	78
5.1 引言.....	78
5.2 实验部分.....	79
5.2.1 实验原料与仪器设备.....	79
5.2.2 实验过程.....	80
5.3 实验结果与讨论.....	80
5.4 结论.....	85
参考文献.....	86
第 6 章 简单聚烯烃 (iPP) 晶体变形研究.....	90
6.1 引言.....	90

目 录

6.2 实验部分.....	91
6.3 实验结果与讨论.....	92
6.4 结论.....	96
参考文献.....	97
总结和展望	101
致谢.....	103
在读期间发表的学术论文与取得的研究成果.....	104

第1章 绪论

1.1 引言

高分子材料广泛地应用在军事, 农业, 工业以及生活等的各个领域。其中结晶高聚物占据了大概三分之二, 足以证明高分子结晶学的重要性。在分子材料加工过程中, 高分子材料受不同加工参数影响, 会获得完全不同的形态结构。常用的加工方法有挤出, 注塑, 流延, 吹膜等, 在分子材料加工过程中涉及高分子材料结晶学方面的知识。流动场诱导结晶不仅可以调控高聚物的晶型结构, 还可以加速成核提高结晶动力学, 并可以通过调控外场强弱获得不同形貌的结构。此外场作用下, 高分子材料会发生晶体取向, 晶体相变, 晶体破坏等。而这些变形机理都与高分子材料结构和性能息息相关。因此研究流动场诱导晶体与晶体受外力作用的变形机理可以更好地指导高分子材料的工业加工。

聚偏氟乙烯(PVDF)作为一种广泛使用的高聚物, 它具有多晶型的特点, 其中极性晶体 β 晶可以使PVDF具有压电性能。因此PVDF可以广泛地应用在电池, 电容器, 传感器等领域。研究PVDF更多地涉及到如何获得极性晶体 β 晶。在获得 β 晶的过程中涉及了晶体的变形, 取向, 成核与生长等问题。研究流动场诱导结晶和晶体的变形机理可以更好的帮助拓展获得PVDF β 晶的方法。PVDF共聚物也广泛地应用在工业生活中, 如偏氟乙烯可以与三氟氯乙烯共聚, 获得热塑性弹性体。当共聚比不同时, 会获得不同结构的高聚物。比如当共聚比分别是1:1和1:4时, 可以分别获得F2311和F2314 PVDF基共聚物。这两种高聚物都可以作为炸药粘结剂使用。在使用的过程中, 粘结剂有时会发生应力开裂, 就会影响使用效果。因此研究外场作用条件下, 如应力, 应变, 温度等, 氟橡胶结晶和晶体变形行为可以更好的帮助了解氟橡胶粘结剂在实际应用中涉及的科学问题。因此本论文通过改变应力, 应变, 温度, 应变速率等外场参数, 以聚偏氟乙烯及其共聚物为研究体系, 系统研究了在外场作用下晶体的变形, 取向, 成核与生长等科学问题。

本章第二部分主要阐述了聚偏氟乙烯及其共聚物结构特点; 第三部分主要阐述了流动场诱导结晶机理; 第四部分主要阐述了晶体变形机理; 第五部分主要阐述了高分子结晶的研究方法; 第六部分主要阐述了本工作的意义与本论文的主要内容。

1.2 聚偏氟乙烯及其共聚物结构特点

1.2.1 聚偏氟乙烯多晶型结构

PVDF 拥有简单的化学结构，它的重复单元是 $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$ 。C—F 键和 C—C 键有非常强的键能，并且氟原子和氢原子之间也有很强的范德华力。PVDF 具有化学稳定性，耐酸，耐溶剂，耐油等优秀的性能。并且 PVDF 是一种十分常见的半晶聚合物，拥有 5 种晶型，其中最常用和最常研究的是 α 、 β 和 γ 晶。非极性的 α 晶是反式旁式交替 (TGTG) 螺旋构象，通常从熔体自然冷却就可以获得此晶型；极性的 β 晶，平面之字形全反式 (TTT) 构象，一般可以通过 α 晶晶体变形获得；TTTGTTG 构象的 γ 晶，也具有极性但极性并不如 β 晶。^[1-3]如图 1.1 所示，Lovinger 在他 1983 年发表于 *Science* 上的文章对 PVDF 晶型结构作了详细的总结。^[3]与其它两相相比， β 晶的极性最强，这是因为其跃迁矩矢量全部都朝着同一个方向排列。

正是因为 β 晶 PVDF 具有极性，所以 PVDF 具有压电和热电性能，可以广泛地应用在电池，电容器，传感器等领域。^[4-5]PVDF 的 β 晶也一直以来是研究的热点。

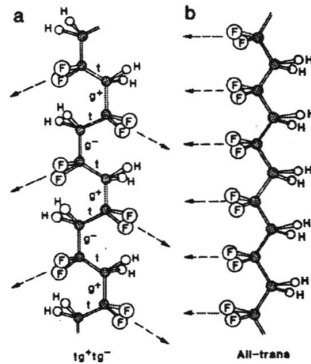


图 1.1 聚偏氟乙烯两种常见晶型的分子链构象。(a) α 晶反式旁式交替构象，(b) β 晶全反式构象。箭头方向代表了 $-\text{CF}_2$ 偶极子的方向。^[3]

1.2.2 聚偏氟乙烯极性晶体制备方法

PVDF 极性晶体 β 晶的制备方法多种多样，也一直以来是人们研究的热点。如图 1.2 是总结的其它晶型相转变成 β 晶的路径。^[6]其中最常见的是 β 晶生成方法是通过 α 晶机械变形制备 β 晶。在纯 α 晶机械拉伸的过程中，常常伴有细颈

的出现，高温拉伸 α 晶 PVDF 薄膜过程中，并不会出现细颈现象，同时也不会生成 β 晶。因此有些研究者认为是细颈出现时的不均匀应力场导致了 α - β 晶相变。^[7]也有研究者认为在 α 晶 PVDF 薄膜拉伸过程中，晶体会受到剪切力作用，因此将 α - β 晶相变归因于拉伸过程中引入的缺陷。^[8-9]研究者对 α - β 相变过程做了系统的研究，综合考察拉伸温度，拉伸应力，拉伸应变等外场参数对 α - β 相变的影响。有研究认为最大 β 晶含量获得的条件是拉伸温度为 $80\text{ }^\circ\text{C}$ ，拉伸比为 5 时。^[7]

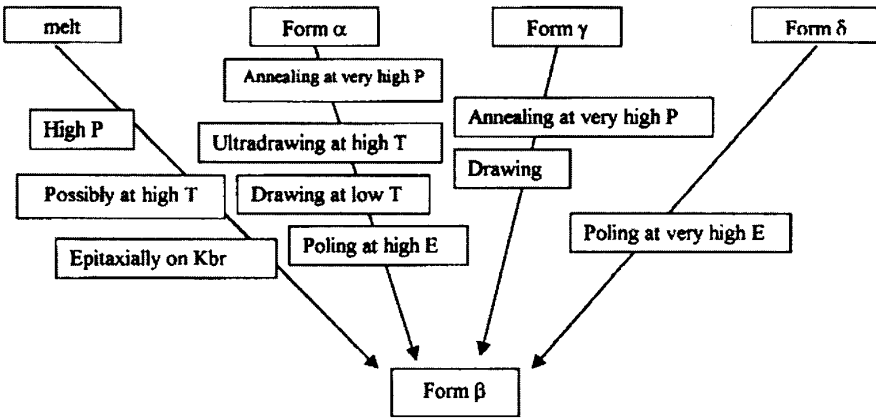


图 1.2 不同 PVDF 构象相转变成 β 相的路径。^[6]

通过过高压结晶也可以获得 β 晶。^[10-13]常压下结晶获得的晶体是 α 晶，但当在高温高压条件下，可以获得 β 晶伸直链晶体(β -ECCs)，当压力高于 500 MPa 时可以获得纯的 β -ECCs，^[10]并且熔点是 $207\text{ }^\circ\text{C}$ ^[14]。有研究者基于 β 晶是从六方相中生长的概念，绘制了高温高压获得 β 晶的相图，如图 1.3 所示。其正交相，六方相和熔体的三相点是 320 MPa ， $300\text{ }^\circ\text{C}$ 。^[11]

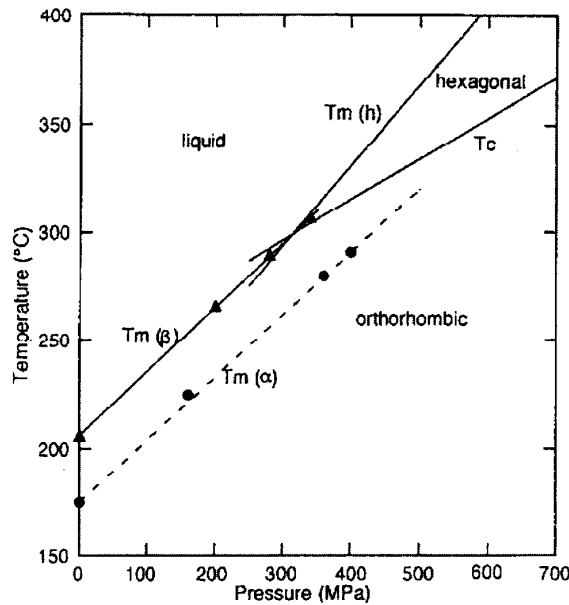


图 1.3 PVDF 的 β 晶的压力 (P)-温度 (T) 相图。 α 晶熔融曲线是图中的虚线。^[11]

在 PVDF 中加入填料也能诱导 β 晶生成。碳纳米管作为一种纳米填料, 具有高比表面积, 低分子量, 优异机械性能等优势, 将其加入 PVDF 体系, 可以诱导 β 晶生成。^[15]将 BaTiO_3 加入 PVDF 体系中, 也可以诱导 β 晶生成, 当加入 20% 的 BaTiO_3 时, 可以获得 93% 的 β 晶, BaTiO_3 的加入可以诱导全反式构象成核。^[16]纳米粘土和二氧化硅 (SiO_2) 的加入也可以诱导 β 晶的生成。^[17-18]有机无机复合材料的制备过程是通过加入四乙氧基硅烷 (TEOS), 然后通过溶胶-凝胶法制备复合材料。^[18]

溶剂诱导 PVDF 结晶也可以获得 β 晶。常用的溶剂有二甲基甲酰胺 (DMF), PVDF 在 60 °C 从 DMF 中结晶, 可以获得非取向的 β 晶。并且当溶剂是 DMF 时, 当温度小于 70 °C 时, 主要生成的是 β 晶; 当温度高于 110 °C 时, 从 DMF 中诱导结晶获得的 α 晶越来越多。^[19]当选用溶剂 N,N-二甲基乙酰胺 (DMAc), 低温结晶时主要形成 β 和 γ 晶; 然而当温度较高时, 会生成较多的 α 晶。这主要是因为 DMAc 和 PVDF 的相互作用会随着温度的变化而改变, 最终改变 PVDF 的晶型。^[20]

PVDF 通过与其他单体共聚也可以诱导 β 晶生成, 其中最常见的是偏氟乙烯 (VDF) 和三氟乙烯 (TrFE) 的共聚物 (P(VDF-TrFE)), P(VDF-TrFE) 结晶生成的晶型与 VDF 的含量相关性很大, 当 VDF 的含量在 60%~80% 之间时, 共

聚物结晶首先生成的是 β 晶；当VDF的含量在82%~90%之间时，生成的是 α 、 β 和 γ 的混合晶型；当VDF的含量在90%以上时，生成的是纯 α 晶。^[21]

1.2.3 偏氟乙烯-三氟氯乙烯共聚物

根据不同的使用要求，通过调节三氟氯乙烯（CTFE）的含量，可以获得不同的聚偏氟乙烯-三氟氯乙烯（P（VDF-CTFE））共聚物。当VDF的含量很少时，P（VDF-CTFE）共聚物是半结晶的；随着VDF含量的提高，P（VDF-CTFE）逐渐变为无定形。^[22]当VDF-CTFE的共聚比是1:1时，得到的是F2311氟橡胶无规共聚物；当VDF-CTFE的共聚比是1:4时，得到的是F2314氟橡胶无规共聚物。^[23-25]由于氟原子的引入，所以F2311与F2314具有耐化学，耐溶剂，耐油等优秀性质。氟橡胶可以被用作炸药粘结剂使用，这主要是因为氟橡胶易加工，耐化学腐蚀，机械强度高，但氟橡胶在被当作炸药粘结剂使用过程中，也会遇到一些问题，比如应力开裂。在P（VDF-CTFE）共聚物中，共聚比变化，会影响共聚物结晶行为。F2311由于共聚比是1:1，沿着分子链方向，打乱了三氟氯乙烯的排列，因此F2311十分难结晶。F2314由于共聚比是1:4，三氟氯乙烯链段含量增多，因此是可结晶的。^[26]

1.3 流动场诱导结晶

常用的高分子材料加工方法有挤出，注塑，流延等，在加工高分子材料的过程中会涉及流动场诱导结晶的知识。在流动场诱导下高分子材料不同的结晶动力学会导致不同的结构与性能，因此研究流动场诱导结晶对于指导加工和高分子材料的实际应用，有十分重要的意义。流动场作用下高分子熔体能生成新的晶型，比如聚丙烯在流动场作用下会得到 β 晶；PVDF在流动场作用下会得到 β 晶；聚乙烯在流动场作用下会得到亚稳的六方相。流动场还可以改变高分子熔体的取向结构，如随着外场强度的增加，结构形貌会由球晶逐渐演变串晶。流动场可以加速成核，加速熔体结晶。我们知道结构可以决定制品的性能，而流动场作用又可以改变高分子材料的结构，因此研究高分子材料流动场诱导结晶具有重要的工业意义。

1.3.1 Coil-stretch 转变与拉伸网络模型

De Gennes^[27]首先在高分子稀溶液中提出了 coil-stretch 转变的概念。Keller 通过实验证明, 当达到一个临界应变速率时, 高分子稀溶液中会出现双折射现象, 证明出现了 coil-stretch 转变。^[28]当外场的应变速率进一步加大, 超过临界值 $\dot{\epsilon}_n$ 时, 高分子链会像网络一样被拉伸 (图 1.4)。整链 coil-stretch 转变一般适用于稀溶液。在高分子熔体中则可能是缠结网络中一部分链段拉伸。高粘度高分子熔体在受到外力作用时, 由于缠结网络的存在, 高分子熔体会表现出和交联弹性体类似的特点, 局部分子链段会拉伸取向并诱导熔体结晶。^[29]Benjamin S. Hsiao^[30]将 2% 的超高分子量聚乙烯 (UHMWPE) 与 98% 低分子量聚乙烯 (PE) 混合在一起, 通过扫描电镜发现剪切后的 PE 混合体系中 shish-kebab 结构 shish 部分是由多根链组成。并且只有 UHMWPE 分子链上部分链段可以发生 coil-stretch 转变, 而并不是整链。UHMWPE 被拉伸形成 shish, 而无规线团部分形成了 kebab, 并以扩散的方式生长。Kornfield 等人^[31]在聚丙烯 (PP) 体系中通过对不同长度的分子链进行标记, 使用中子散射实验技术发现, 在 shish 的形成过程中长链的链段取向, 以诱导周围的分子链附着一起组成 shish, 长链起到了类似催化剂的作用。而 Kanaya 等人^[32]将高分子量聚乙烯 (HMWPE) 和氧化的低分子量聚乙烯 (LMWPE) 混合在一起, 实验发现 HMWPE 缠结网络拉伸主要形成了 shish 结构, 并且当超高分子量聚乙烯的浓度增加时 shish 结构的形成会加速。这表明在 shish 的形成过程中, HMWPE 的缠结对 shish 结构的形成起到很大的作用。^[33]Pennings 等人^[34]在研究 UHMWPE 纤维纺丝的过程中认为, 在冻胶 UHMWPE 纤维从挤出机挤出的时候, UHMWPE 纤维网络会受到拉伸作用而取向, 并且当应力作用到缠结点上时, 分子链段会取向。

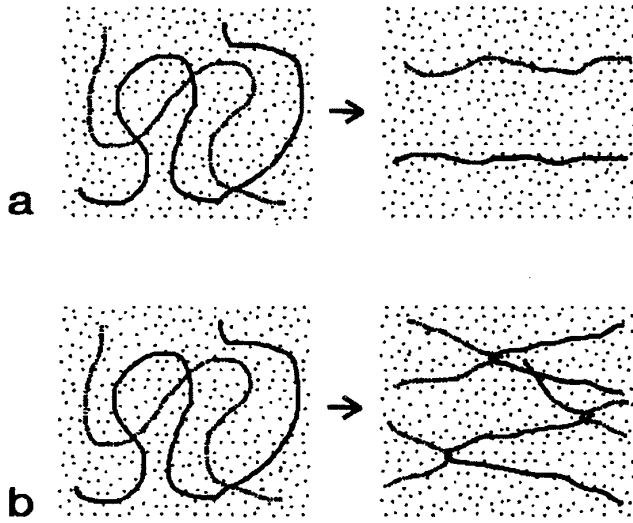


图 1.4 在流动外场作用下溶液中分子链的响应。a) $\dot{\epsilon}_c < \dot{\epsilon} < \dot{\epsilon}_n$, 单链 coil-stretch 转变; b) $\dot{\epsilon}_c < \dot{\epsilon}_n < \dot{\epsilon}$, 网络拉伸变形^[28]

Flory^[35]最早在橡胶体系中提出了拉伸网络模型, 当网络结构拉伸取向, 网络缠结点间的分子链取向, 构象熵减小, 降低成核位垒, 当 $T\Delta S_f > \Delta H_f$ 时, 体系会结晶。在静态条件下, 从熔体中获得折叠链片晶的自由能变化为:

$$\Delta G_q = G_{FCC} - G_{melt}^q = \Delta H(1 - T/T_m^0)$$

其中相变潜热 ΔH 小于零, 所以当外界温度高于晶体的平衡熔点 T_m^0 时, 无法结晶, 因为 $\Delta G_q > 0$ 。在拉伸的作用下, 熔体的自由能会增加, 引入额外的驱动力 ΔG_f , 体系成核结晶。在拉伸外场作用下体系自由能变为: $\Delta G = \Delta G_q + \Delta G_f$;

并且高分子的平衡熔点增加了: $T_m^{flow} = T_m^0(1 + \Delta G_f / \Delta H)$, 所以在拉伸外场作用下,

体系在高于晶体平衡熔点 T_m^0 时也能成核结晶。在 shish-kebab 结构中, 由于 shish 的自由能 G_{ECC} 小于 kebab 的自由能 G_{FCC} , 所以拉伸外场作用下分子链取向更倾向于先生成 shish。^[36-38]

我们组通过联用小角 x 射线散射实验技术 (SAXS) 和拉伸装置, 发现通过改变拉伸速率, shish 形成的临界应变并不会随之改变, 并且其临界应变小于整链拉伸取向所需的应变, 这意味当达到临界应变时, 临近缠结点间分子链段拉伸取向, shish 的生成主要归功于网络拉伸, 而不是 coil-stretch 转变。^[39] 在普遍使用的拉伸网络的熵减模型中, 仅仅只考虑了初始熔体熵的减小, 我们

组通过结合同步辐射 SAXS 和宽角 x 射线散射实验技术 (WAXS) 在线研究拉伸诱导交联 PE 体系成核结晶的实验, 结果显示在不同温度区会形成不同的终态晶体形貌, 因此终态的晶体形貌显著影响流动场诱导结晶动力学, 将它结合到修正的熵减模型中得到了图 1.5b 中的模型图。^[40]

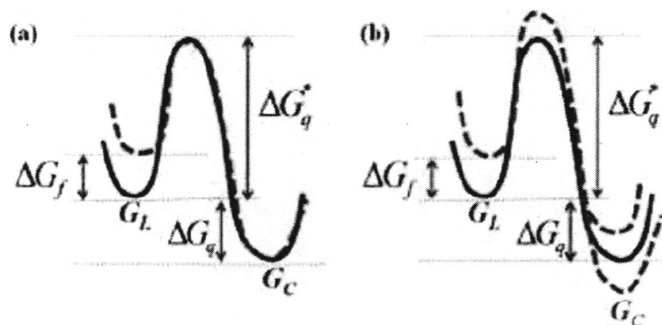


图 1.5 (a) 经典熵减模型; (b) 修正后的熵减模型^[40]

1.3.2 流动诱导核形态

不同的外场条件会在高分子熔体中诱导不同的核形态, 最终影响高分子材料制品的结构性能。韦森伯格参数 (We) 是外场施加的剪切速率 $\dot{\epsilon}$ 和高分子链终端 τ_d 松弛时间的乘积, 可以用 We 来描述外场作用的强弱对分子链取向的影响。当在低应变速率下施加一个应变时, 即 $We < 1$, 流动场诱导的分子链构象会松弛掉, 即使成核密度会增加, 主要生成球晶; 当提高应变速率时, 即 $We > 1$ 时, 熔体拉伸取向, 成核速率增加, 晶体会以各向异性的方式生长。以不同剪切速率对 PP 体系施加剪切, 实验发现, 当 $We < 1$ 时, 主要生成的是各向同性的球晶; 当 $We > 1$ 时, 主要生成的是各向异性的 shish-kebab 结构。^[41-42]

Kornfield^[43-45]借助同步辐射 SAXS 和 WAXS 实验技术研究 PP 样品在受到短程剪切后非等温结晶后的样品形貌, 实验发现当剪切外场较弱时, 主要形成变形的球晶, 当剪切外场较强时, 主要形成高度取向的晶体。当剪切应力 $\sigma_w = 0.06$ MPa, 结晶温度为 141 °C 时, 如图 1.6 所示, 从样品最终的形貌结构可以发现, 在样品内部剪切应力大于 0.03 MPa 的区域, 熔体会在剪切外场下形成点核。当样品内部剪切应力超过 0.047 MPa 时, 会形成取向的 shish 核。

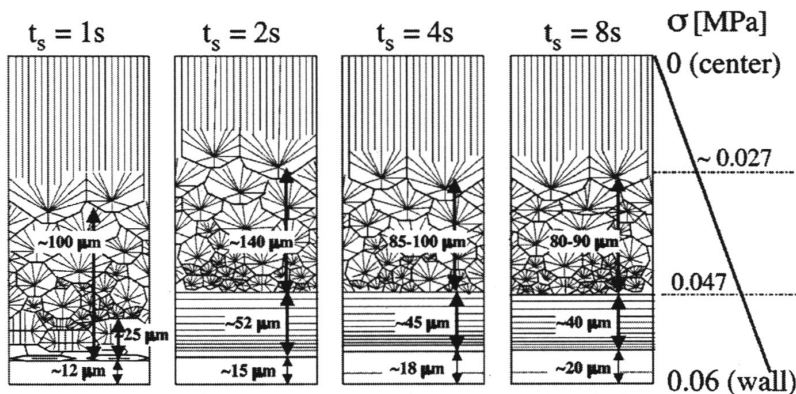


图 1.6 随着剪切时间增加，最终晶体形貌的示意图，结晶温度是 141°C 。壁面剪切应力 $\sigma_w = 0.06 \text{ MPa}$ 。^[43]

Mykhaylyk 等人^[46-47]借助光学显微镜和 x 射线散射实验技术研究在 PE 和 PP 体系中剪切时，非取向和取向形态形成的外场条件。取向 shish-kebab 形态结构形成的外场条件与外场和功剪切速率相关，如图 1.7 所示。只有当高分子熔体受到的功大于临界功，并且剪切速率大于最长分子链 Rouse 松弛时间的倒数，才能形成 shish 核，随后形成 kebab。对于多分散体系，当剪切速率小于 Rouse 松弛时间的倒数时，shish 形成的临界功随剪切速率减小会增大。当剪切速率小于 Rouse 松弛时间倒数时，只有更长的分子链能被拉伸，并形成取向 shish 核，临界功的大小与分子量分布有关。分子量分布和化学结构会影响 Rouse 松弛时间，所以 Shish-kebab 形貌结构的形成与分子链的化学结构和分子量分布有关。

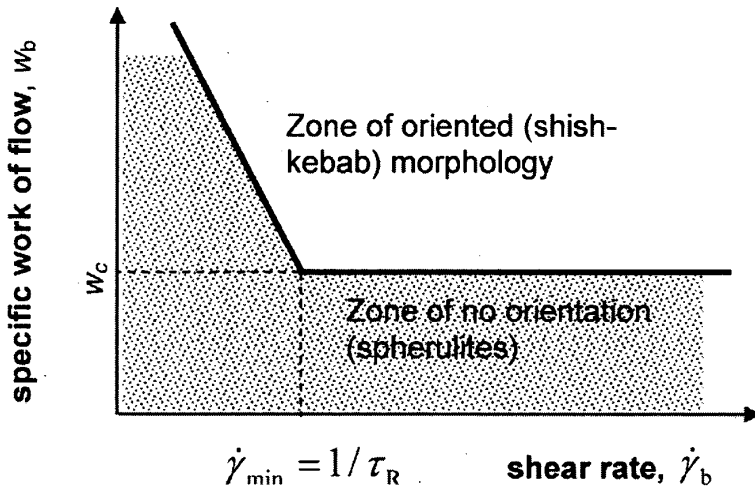


图 1.7 在聚合物熔体中生成取向晶体 (shish-kebab) 所需要的流场条件示意图。^[46]

1.3.3 流动场下诱导的 Shish-kebab 结构

根据上一节的讨论我们知道,在流动场的作用下,会形成 shish-kebab 结构,其中 shish 是由取向分子链组成,kebab 是由折叠链片晶组成,如图 1.8 所示。首先在流动场作用下沿着流动场的方向,形成取向的核,片晶接着会附着在取向核上生长生成 kebab,如图 1.9 所示。^[48-49]与无规分子链相比,伸展的分子链更接近后来形成的 shish 晶体,所以从动力学来说从伸展分子链形成 shish 所需的位垒更小。所以首先是伸展分子链开始结晶,并首先形成 shish; shish 可以作为缠结分子链的核,随后缠结分子链可以附着 shish 成核生长,形成 kebab。^[50]

图 1.10 是用溶剂将 kebab 萃取后获得的 shish 的扫描电镜照片,从图中可以看到,shish 的平均长度大于 500 nm,很有可能在微米尺度上。并且 shish 的直径在 10 到 50 nm 的范围内。可以从 SEM 中看到,shish 更像是一个互联的网络状结构。从 shish 微米级长度可知,在 shish 形成之初分子链的伸展长度想必也很大,并且 shish 网络状结构表明 shish 形成的同时也有缠结点形成。同时证明在缠结熔体中缠结点间分子链发生了 coil-stretch 转变。一共有两种 kebab,一种可以被溶剂洗去的,被叫作 macrokebabs; 另外一种 kebab 并不能被溶剂洗去,有着非常强的热稳定性,被称为 microkebabs, microkebabs 实际上在 shish 内部。^[51-53]

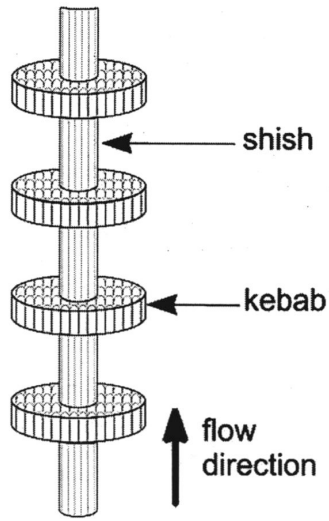


图 1.8 在 shish-kebab 结构的示意图。^[36]

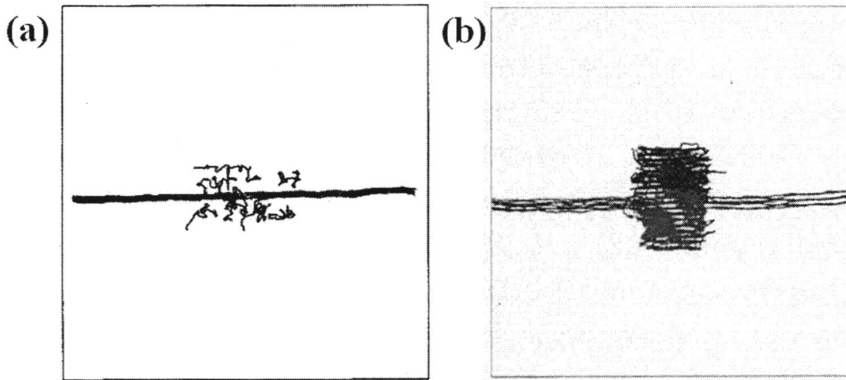


图 1.9 (a) kebab 初始形成的位置；(b) 稳定存在的 shish 和 kebab^[49]

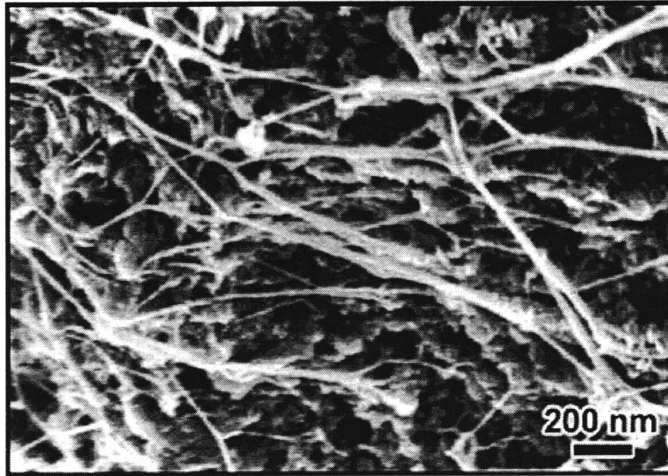


图 1.10 将 kebab 溶解后，超高分子量聚乙烯（UHMWPE）shish 扫描电镜照片^[50]

1.3.4 流动场对高分子晶型的调控

高分子晶型的稳定性会受到温度和压力作用的影响，在不同的流场作用下会生成不同的晶型。虽然有些晶型在热力学上是亚稳的，但在流场作用下，它们却会比稳定的晶型优先生成。在特定的压力和温度条件下，在所有的晶型中，只有一个是稳定的，其他的都是亚稳的。实验发现不同稳定性的取向晶型是可以共存的。这主要归功于动力学竞争过程中位垒的差异。克服位垒完成相转变主要依靠外场作用驱动，位垒最小的相转变优先发生。但这并不代表相转变后形成的相就是热力学上最稳定的相。获得热力学稳定相所需的时间主要由亚稳相与稳定相之间的位垒决定。亚稳相的出现主要是由动力学决定的。^[54]图 1.11a 是我们组结合同步辐射 SAXS 和 WAXS 实验技术开展的在超快拉伸外场作用下 PP 熔体结晶实验，^[55]从 PP 在应变速率，温度调控内的相图分布来看。虽然 α 晶的热力学稳定性比 β 晶更好，但是由于 β 晶的熵更大，缺陷更多，所以在更强流动场下 β 晶更容易生成。图 1.11b 是我们组利用同步辐射 SAXS 和 WAXS 实验技术在线研究 PE 随应力和温度决定的相图。从实验结果可以发现，虽然 PE 的正交相没有六方相稳定，但是在强场作用下，六方相可以生成，反转了六方相与正交相的稳定性。^[56]图 1.12 是我们组利用同步辐射 SAXS 和 WAXS 实验技术在线研究交联 PE 晶体结构和形貌随温度和应变的分布结果。结果显示主要可以分为四个区：正交片晶（OLC），正交 shish 晶体（OSC），六方 shish 晶体（HSC）和取向 shish 前驱体（OSP）。^[57]

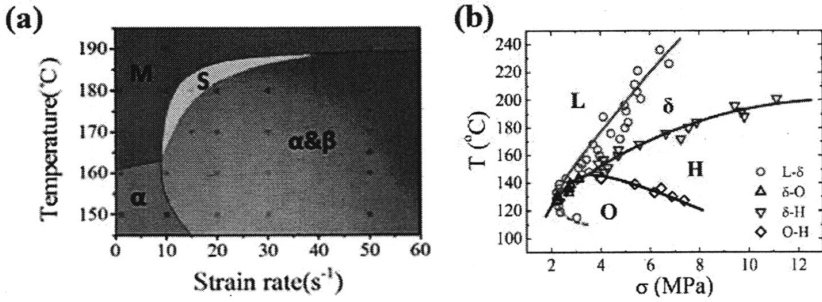


图 1.11 (a) iPP 在流动场作用下在应变速率-温度调控内的相图分布；^[55](b) PE 在拉伸外场作用下结晶的相图^[56]

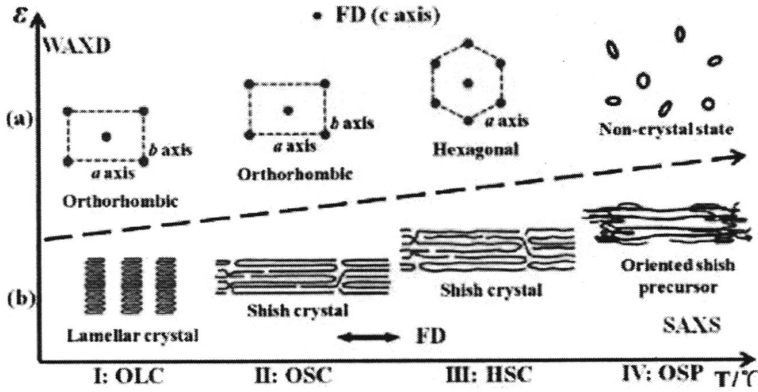


图 1.12 由 WAXS 和 SAXS 实验结果推断出的 PE 结构和形态随应变和温度的变化规律。

[57]

1.4 高分子晶体变形机理

1.4.1 晶体滑移与熔融再结晶

半晶聚合物具有丰富的多层次结构，如分子链构象，片晶，片晶簇，球晶等其他结构，这就给高分子材料的研究带来了一定困难。在半晶高分子材料拉伸过程中一直存在两种观点解释拉伸变形过程中晶体的取向变形：1，晶体滑移破坏；2，晶体熔融再结晶。

当晶体受到拉伸变形作用时，晶体会发生滑移，滑移可以分为细滑移（图 1.13a）和粗滑移（图 1.13b），孪晶，应力诱导的马氏体相转变，晶体位错。^[58]

Peterlin^[59]通过使用 SAXS 实验技术来研究 PE 的塑性变形机理。实验发现在拉伸过程中，沿着拉伸方向（子午线方向）和垂直于拉伸方向（赤道线方向）的散射强度都减小了，这表明在这两个方向上片晶的数量减少了，即片晶被破坏了，或者是因为片晶结构的排列变得更加无序。同时片晶因为受到压缩作用，对角线方向和赤道线方向的长周期都减小了。在子午线方向生成新的纤维晶，子午线方向长周期减小。门永峰^[60]认为可以将半晶聚合物看作是缠结无定形相和晶体组成的两相模型。首先应力作用在晶体上，当发生屈服时，晶体开始滑移，随着进一步的拉伸，作用在晶体上的应力达到极值，晶体不再稳定，变形机理从晶体滑移变为破坏再结晶过程，新的晶体形成。无定形网络是在大应变起到主要作用。而晶体本身的稳定性和无定形相状态之间的相互关系决定了拉伸变形过程中变形的临界应变。

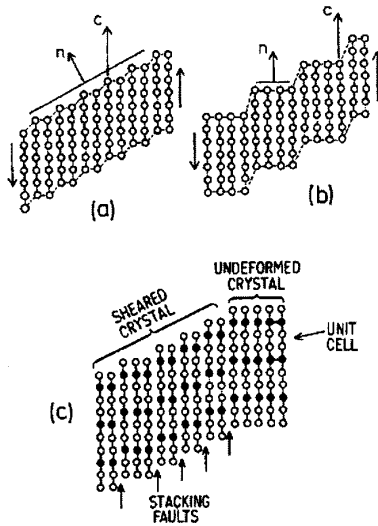


图 1.13 不同种类的晶体滑移 (a) 细滑移 (b) 粗滑移 (c) 细滑移诱导的剪切变形^[61]

PE 和 PP 是最典型的半晶聚合物，它的塑性变形主要包括三个阶段：^[62]1，细颈出现前球晶的连续变形，在这个过程中晶体主要通过旋转改变了取向；2，细颈扩展过程中球晶向纤维晶不连续转化过程，在这个过程中片晶先滑移破坏，后转换成微纤维（如图 1.14 所示），微纤维是纤维晶的主要组成部分；3，细颈扩展完全后纤维结构的塑性变形，在这个阶段变形主要是以纤维间的滑移进行的，在这个过程中纤维晶的取向度会大大增加，并伴有应力硬化。

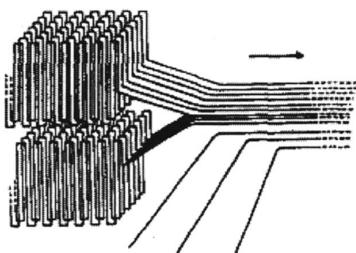


图 1.14 片晶在拉伸作用下生成微纤维晶体。^[63]

Flory 和 Yoon^[64]首次提出了拉伸过程中熔融再结晶存在的假设，晶体受到拉伸取向变形，这过程中很可能存在晶体熔融过程，随后立马会发生再结晶，并沿着应力方向取向。在半晶聚合物拉伸变形过程中，屈服点的出现往往解释成晶体滑移的起点。然而在有的拉伸条件下也会出现双屈服的现象，这主要是因为体系内片晶尺寸有不同的分布，更小和不太完善的晶体发生了应变诱导熔融，再结晶的晶体会发生二次屈服。^[65-66]很多时候这第二个屈服点往往被解释成部分熔融-再结晶过程。如图 1.15 所示，随着拉伸温度升高，双屈服现象越来越明显，这也说明了双屈服现象与拉伸诱导晶体熔融再结晶有关。

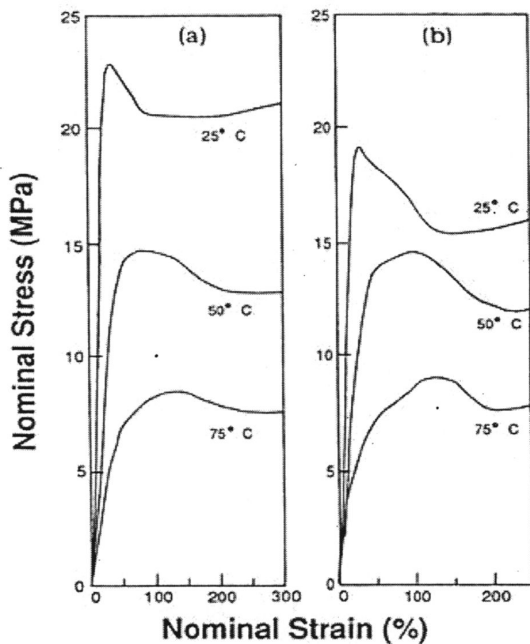


图 1.15 高密度聚乙烯 (a) 和中等密度聚乙烯 (b) 在不同温度处的工程应力-应变曲线^[66]

Seguela^[67]认为在半晶聚合物拉伸过程中，晶体的滑移可以解释成塑性不稳定性的出现，但是并不能解释纤维晶形成时剧烈的变形取向过程。在纤维晶形成过程中会短暂出现高度的无序状态，也就是局部晶体熔融。所以可以将滑移看作是晶体熔融再结晶发生的驱动力。

1.4.2 拉伸诱导晶体相变

高分子材料结晶时，常常会生成多种多样的晶型，并且在特定的条件下，不同相态的晶体可以相互发生转化。最常见的多晶高聚物有聚丙烯（PP），聚乙烯（PE），聚丁烯（PB），聚偏氟乙烯（PVDF），很多研究都有报道在拉伸过程中多晶型高聚物会发生晶体相转变。在特定的温度和压力条件下，晶体在热力学上只有一个最稳定的相态，其它相态就都是亚稳相。那么体系为何会选择许多中间步骤而并不是直接转变成最稳定的相？实质上亚稳相在热力学上是稳定的，虽然其自由能比最稳定相的大，如图 1.16 所示。 ΔG 是亚稳相与稳定相之间的自由能差， ΔG^* 从亚稳相相变成稳定相所需克服的能垒。从最初相态转变成最稳定的相态有许多自由能路径，而从最初相态转变成亚稳相所需克服的能垒比从最初相态转变成最稳定相所需克服的能垒小。并且从亚稳相转变成最稳定相从动力学角度讲十分慢。所以就会观察到晶体的多晶结构形态。^[54]

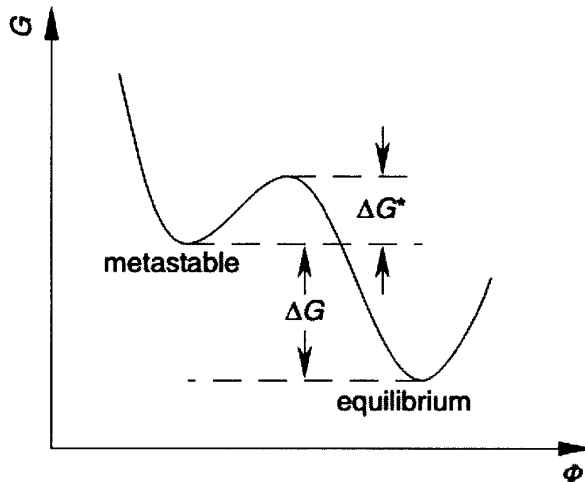


图 1.16 热力学稳定性不同相之间自由能图，从亚稳相转变成稳定相需要克服位垒 ΔG^* ，亚稳相相变成稳定相的驱动力是两相自由能最小值之差 ΔG 。^[54]

拉伸可以诱导规聚丙烯 (iPP) 中的 α 晶向 mesophase 转变。相转变的发生从成核开始, 外场功可以降低成核能垒。 α 晶-mesophase 相转变过程伴随着晶体的取向, 滑移, 熔融等等, 有些研究者认为片晶内部的滑移, 是造成晶体相变的原因。^[68]拉伸过程中会发生不同晶体间的相变伴随着片晶的破坏与新纤维晶的形成。应变诱导 PP β - α 相转变过程主要是通过熔融再结晶完成的, 这主要和 β 晶与 α 晶的构象有关, 因为 β 晶是手性相同的 3_1 螺旋构象, 而 α 晶是左右手性交替的螺旋构象。为了解释 β - α 相相转变过程涉及的手性改变, 仅仅使用晶体剪切诱导很难成立。^[69-70]根据不同立构规整度的 sPP, 有研究者建立了 sPP 在拉伸变形过程中晶体相转变的相图 (图 1.17)。^[71-72]对于 sPP 来说, 晶体的相变与应变相关, 而并不是应力; 而晶体相变所需的临界应变与高分子链内部的微观结构, 晶体内部的无序程度, 已存在的两种晶型的稳定性差异有关。

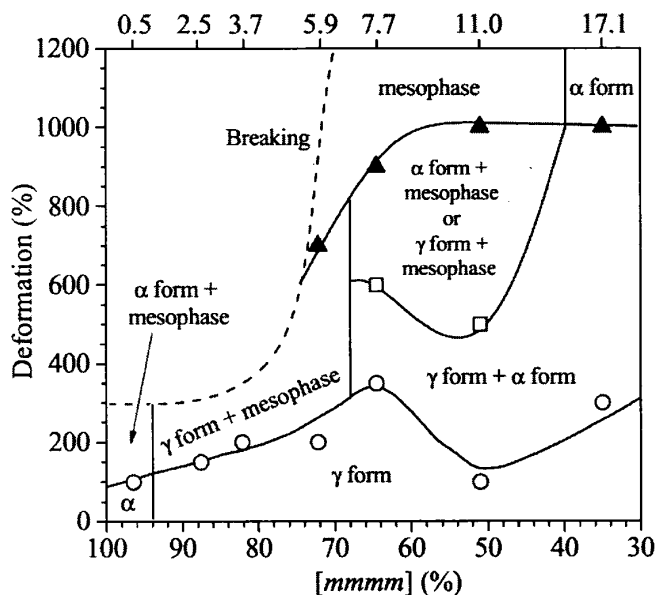


图 1.17 间规聚丙烯晶型与立构规整度和拉伸应变的关系^[71]

PE 晶体在受到外力作用时, 会发生马氏体相变,^[58]即正交晶相转变成单斜相, 有研究者认为马氏体相变主要是通过正交晶剪切完成的。^[73]在研究 PE 单晶在应力作用下的变形时, 单斜相的散射花样会被松弛掉, 所以有研究者认为 PE 单斜相是一个亚稳相, 只能在有应力状态下保持, 当温度高于 110 °C 单斜相仍然不能稳定存在了。

PB 是一种多相态晶体, 主要有晶型: 3_1 螺旋结构的 Form I 晶型, 11_3 螺旋结构的 Form II 晶型, 4_1 螺旋结构的 Form III 晶型。Form II 是亚稳相, 并且在

室温条件下可以转换成热力学稳定相 Form I。并且转化过程需要耗费几周的时间。拉伸可以促进聚丁烯（PB）从 form II 转变成 form I。^[74-76]这是因为外场功可以降低从 form II 转变成 form I 的势垒。并且相转变的机理与温度密切相关。低温时，PB 主要是通过直接固-固相转变，从 form II 相变成 form I；而高温时转变过程伴有熔融再结晶过程，并且以无定形相作为中间相。^[77]

PVDF 在拉伸过程中会发生 α 晶向 β 晶的相转变，当温度低于 130 °C 时，在 α 晶向 β 晶相转变时会伴随细颈现象，并且在拉伸过程中细颈会向两边扩展。^[7]细颈形成的同时，球晶也开始向纤维结构转变。但当拉伸温度超过 140 °C 时，不能在样品中观察到细颈，同时也没有 β 晶生成。有研究者认为 α 晶向 β 晶相转变或许与不均匀的应力分布有关。也有研究者认为拉伸 PVDF 的 α 晶时，晶体内部会发生剪切，晶体破碎，此时分子链间相互作用变弱使得分子链更容易旋转， α 晶向 β 晶相转变就会更加容易发生。^[8-9]

1.5 高分子结晶的研究方法

1.5.1 X 射线散射实验技术

小角和宽角 x 射线散射实验技术（SAXS 和 WAXS）是最常见的两种研究高分子材料结晶结构的研究方法。半晶高分子材料具有多尺度结构特点，比如球晶，纤维晶，片晶簇，片晶，晶格，而 SAXS 和 WAXS 可以提供 0.1~1000 nm 的结构信息，因此 x 射线散射技术是研究高分子材料结晶行为有效的手段。X 射线源包括常规光源，同步辐射光源，放射性同位素源。其中同步辐射光因其高亮度，高准直性，波长连续可调等优势被广泛地应用在高分子材料结晶研究中。图 1.18 是同步辐射 x 射线实验装置示意图。

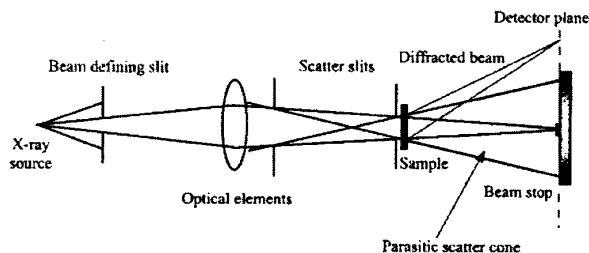


图 1.18 同步辐射 x 射线实验装置示意图^[78]

同步辐射 x 射线散射实验技术可以研究高分子材料加工过程中的结晶问题, 并且因其高通量, 所以能够提供时间分辨的结构信息。因此国内外研究者发展了高分子材料结晶行为的高时间分辨 x 射线散射研究方法。通过研制不同的设备并与 x 射线联用, 以达到研究高分子材料结晶行为的目的。最常用的有拉伸装置, 剪切装置, 加热装置, 甚至有流延机, 吹膜机, 纤维纺丝机。图 1.19 是我们组借助北京光源 (BSRF) 高时间分辨的 x 射线散射实验技术, 并与实验室自制拉伸装置联用, 在线检测流动场诱导高分子结晶行为, 其中时间分辨达到了 30 ms, 这是常规光源不能及的。实验发现在不同拉伸温度条件下, 成核所需应变保持不变, 成核动力学是熔体--刚性螺旋链--前驱体--晶体。^[79]

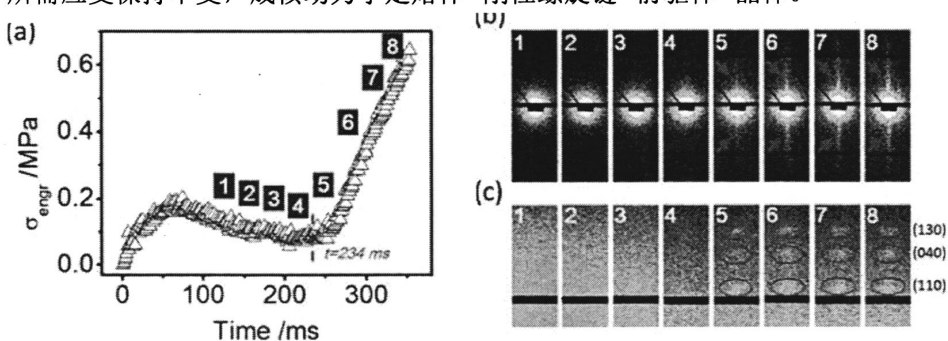


图 1.19 140 °C 在线检测等规聚丙烯 (iPP) 拉伸过程中小角 (b) 和宽角 (c) x 射线散射花样, 并不同采集拉伸过程中的应力-应变曲线。^[79]

1.5.2 红外实验技术

红外是一种十分灵敏的检测手段, 通过红外吸收可以检测高分子材料的化学结构, 晶体取向, 无定形取向和构象等结构信息。为了获得高空间分辨的结构信息, 红外成像得到了广泛地应用, 如图 1.20 所示。合肥同步辐射光源显微红外站的傅立叶红外成像设备可以获得高空间分辨的晶体, 无定形, 取向和构象信息。它是将显微镜与红外谱仪联用, 使用红外面探测器, 可以获得微区 $250 \times 250 \mu\text{m}^2$ 范围内 4096 个 FTIR 红外光谱图, 空间分辨率是 $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ 。4096 个红外谱图的采集时间大概是 3.5 分钟。如果将显微红外与实验装置联用, 则可以观测具有空间和时间分辨的结构变化信息。图 1.21 是将微型拉伸装置与显微红外联用的实验结果, 因为细颈的扩展是一个非均匀的变化过程, 所以通过显微红外可以观测不均匀变化过程中的结构信息。可以发现随着细颈扩展, 取向度越来越大。^[80]图 1.22 是显微红外与加热台联用, 在线检测球晶生长动力学过程的实例, 同时可以定量描述不同螺旋构象的生长差异。^[81]

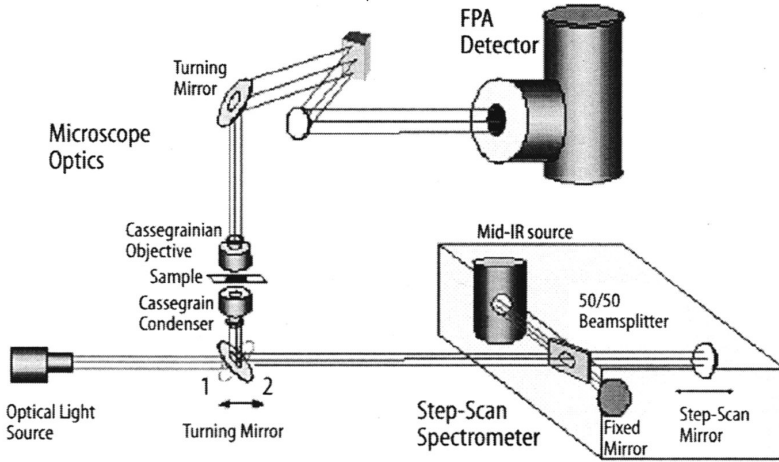


图 1.20 FTIR 成像装置示意图^[82]

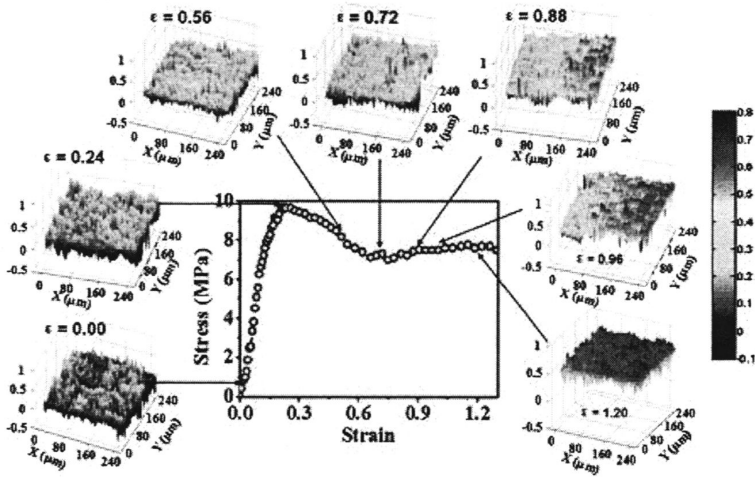


图 1.21 PE 细颈扩展过程中取向度的变化过程^[80]

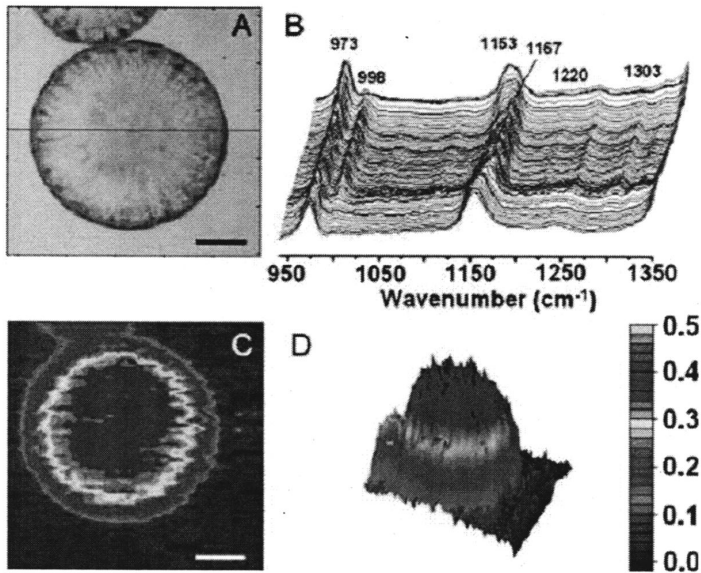


图 1.22 A, 光学显微镜拍摄的照片; B, A 图中红线位置处的红外单谱; C 和 D, 998 cm^{-1} 的强度分布^[81]

1.5.3 电镜实验技术

常用的电镜实验技术有偏光显微镜,原子力显微镜,扫描电镜和透射电镜。偏光显微镜是一种十分常用的光学显微镜,它的分辨率可以达到微米级别。图 1.23a 是偏光显微镜使用实例,它可以用来观察具有双折射的球晶,在偏光显微镜下球晶会出现十字消光的现象。^[83] 相较于偏光显微镜来说,透射电镜的分辨率更高,能达到纳米级别。图 1.23b 是用透射电镜观察 UHMWPE 纤维剖面皮层到芯层结构的差异。从电镜图可以看到冻胶纺丝纤维内部主要是 shish-kebab 结构。纤维皮层区域主要是由互锁的 shish-kebab 结构组成。从 TEM 结果看,在整个视野范围内,结构形貌比较均匀。^[84] 原子力显微镜也是一种具有高分辨率的显微镜,它的分辨率也能达到纳米级别。根据样品内部不同区域模量的差异,可以获得高分子样品的相图。AFM 相图广泛应用在嵌段共聚物中,因为嵌段共聚物的硬段和软段区域由于模量的差异会在 AFM 相图中呈现出明暗不同的区域。图 1.24a 和 b 就是 AFM 相图在高分子材料中的应用实例,图 1.24a 是嵌段共聚物聚苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯 (SEBS) 的 AFM 相图。^[85] 图 1.24b 是用 AFM 观察聚乙烯 (PE) shish-kebab 生长的电镜照片,其中 A 处是片晶是相互接触的证据。^[86]

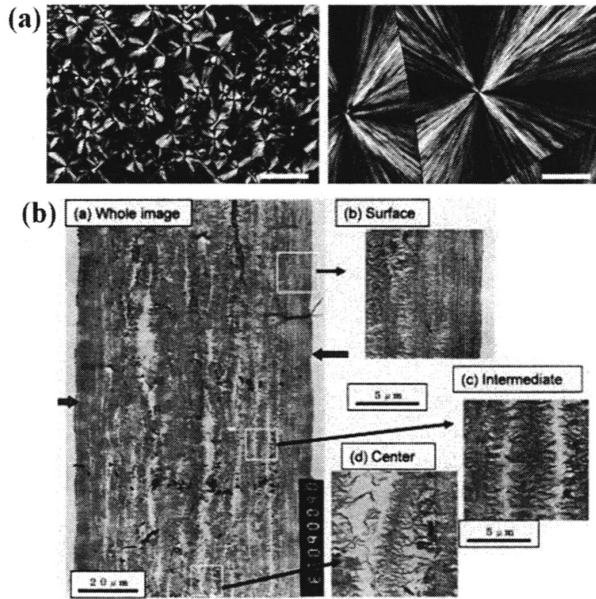


图 1.23 (a) 球晶的偏光照片,^[83] (b) 超高分子量聚乙烯(UHMWPE)纤维透射电镜 (TEM) 照片^[84]

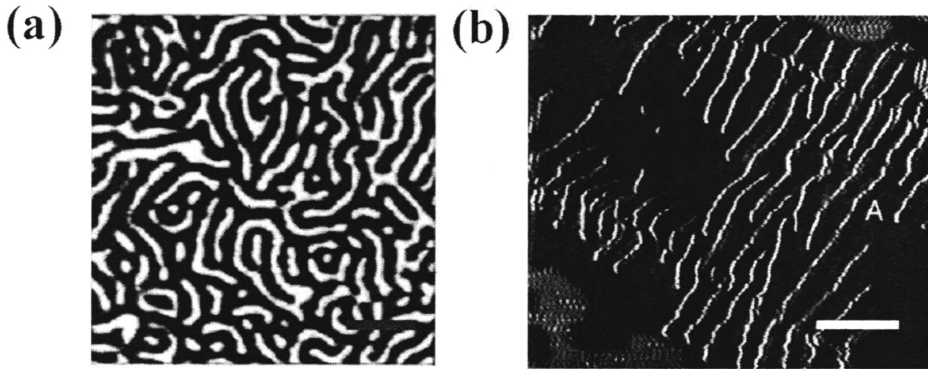


图 1.24 (a) 三嵌段共聚物 SEBS 的 AFM 照片, 标尺是 100 nm; ^[85] (b) PE shish-kebab 电镜照片, 标尺是 300 nm^[86]

1.6 本论文的研究内容和意义

高分子制品的使用性能显著受到内部结构的影响。使用不同的加工方法可以使高分子材料获得不同的形貌结构, 常用的加工方法有挤出, 注塑, 流延, 吹膜等, 在 高分子材料加工过程中涉及高分子材料结晶学方面的知识。^[87-90]并

且高分子材料中有三分之二是半晶的,即使不是半晶聚合物,橡胶也能在外场作用下结晶,达到增强增韧的目的,因此高分子结晶学是一个十分重要的命题。^[91-94]其中流动场诱导结晶不仅可以改变高分子熔体的取向,还可以改变晶体的形貌,如从球晶变为 shish-kebab,提高其力学性能;此外流动场作用下还可以帮助高分子材料获得新的晶型;^[55-57]流动场还可以显著加速成核速率。^[95]此外通过外场作用,高分子原有晶体会变形转换成新的形态结构,以获得高性能制品,如通过对冻胶原丝进行后拉伸获得超强聚乙烯纤维,^[96-97]对初始流延膜后拉伸制备电池隔膜用微孔膜,^[98-101]聚偏氟乙烯 α 晶薄膜在外力作用下相变成 β 晶,以制备 PVDF 压电薄膜。^[102-104]高分子晶体受外力作用后可能会发生晶体取向,晶体相变,晶体破坏等,而这些内部机理都与高分子材料形态结构息息相关。因此研究流动场诱导结晶与晶体受外力作用的变形机理可以更好地指导高分子材料的工业加工。本论文选择的研究体系是聚偏氟乙烯及其共聚物。聚偏氟乙烯是一种广泛使用的多晶型高聚物,其极性晶体 β 晶可以使聚偏氟乙烯具有压电性能,因此研究 β 晶的生成方法及内部机理具有重要的工业价值。基于聚偏氟乙烯的共聚物同样是一类重要的高聚物,如 F2311 与 F2314,它们可以广泛地应用在炸药粘结剂中,在军事工业中扮演着重要的角色。本论文对聚偏氟乙烯及其共聚物在外场作用下的结晶行为及晶体变形机理作了系统的研究,以期可以为工业界提供一些新的思考。基于以上,主要开展了如下工作:

- (1) 设计轻度交联的聚偏氟乙烯体系,以减少链松弛,加大应力作用使分子链沿流动场作用方向取向,研究流动场作用下交联聚偏氟乙烯结晶行为。通过对交联聚偏氟乙烯熔体实施温度扫描的拉伸实验,并在每个温度将聚偏氟乙烯拉伸至断裂,同时使用同步辐射宽角(WAXS)和小角X射线散射(SAXS)实验技术观察发现交联聚偏氟乙烯熔体通过拉伸作用会在大应变生成 β 晶,并且根据形态结构和晶型可以建立聚偏氟乙烯的温度-应变相图。并且可以将温度分为三个区域,低温 155 °C (I 区): shish-kebab & α - β 晶共存;中间温度段(II 区): shish-kebab & β 晶共存;高温段(III 区): shish & β 晶共存。
- (2) 从低温到高温,进行温度扫描,拉伸 α 晶聚偏氟乙烯薄膜,结合 WAXS 实验技术观察细颈扩展过程中晶型转化机理。实验发现在细颈出现的时候, β 晶成核,接着 β 晶迅速生长, α - β 晶相转变对温度有很强依赖性:低温只有 β 晶存在,在中间温度段, α 晶与 β 晶共存,在高温只有 α 晶, β 晶难以成核。外场参数决定了 α - β 晶相转变能否发生。这可能是因为 α - β 晶相转变发生需要克服相变位垒,而外场功能帮助克服相变位垒并使 α - β 晶相转变发生。

- (3) 聚偏氟乙烯-三氟氯乙烯共聚物 F2314 通过溶剂诱导制备薄膜, 并借助同步辐射 SAXS 和 WAXS 实验技术, 在线检测 F2314 拉伸过程中结构的演变机理, 考察结构演化与力学性能的关系, F2314 薄膜拥有软的橡胶部分和硬的晶体部分/微相分离的微区, 拉伸过程中晶体/微相区被拉破坏, 导致屈服发生, 随后三氟氯乙烯链段在拉伸场作用下结晶并导致应力增加, 出现硬化, 这也防止材料失稳或者失效, 同时三氟氯乙烯和偏氟乙烯在化学结构上的相似性也是应变诱导结晶发生的分子结构基础。
- (4) 聚偏氟乙烯-三氟氯乙烯共聚物 F2311 通过溶剂诱导制备薄膜, 并借助同步辐射 SAXS 和 WAXS 实验技术, 在线检测 F2311 以不同拉伸速率拉伸-回复过程中结构的演变机理。实验发现 F2311 可以拉伸诱导结晶, 并且回复过程中晶体会完全消失; 在更高拉伸速率作用下, F2311 似乎更难结晶, 在所观测的拉伸应变范围内, 并不能观测到结晶。
- (5) 为了研究晶体变形机理, 选取简单聚烯烃等规聚丙烯为例研究细颈扩展过程中晶体的变形机理。使用具有空间分辨的傅立叶红外显微红外技术, 实验发现在细颈扩展过程中出现了结晶度先减小后增大的趋势, 同时晶体取向度随着细颈扩展不断增大而无定形取向度则先增大后减小, 这表明在细颈扩展过程中晶体发生了熔融再结晶, 高度取向的无定形可以优先再结晶。

参考文献

- [1] Lovinger, A. J., Crystallization and morphology of melt - solidified poly (vinylidene fluoride)[J]. J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., 1980, 18 (4), 793-809.
- [2] Lovinger, A. J., Conformational defects and associated molecular motions in crystalline poly (vinylidene fluoride)[J]. J. Appl. Phys., 1981, 52 (10), 5934-5938.
- [3] Lovinger, A. J., Ferroelectric polymers[J]. Science, 1983, 220 (4602), 1115-1121.
- [4] Kepler, R.; Anderson, R., Ferroelectric polymers[J]. Adv. Phys., 1992, 41 (1), 1-57.
- [5] Ling, Q.-D.; Liaw, D.-J.; Zhu, C., et al., Polymer electronic memories: Materials, devices and mechanisms[J]. Prog. Polym. Sci., 2008, 33 (10), 917-978.
- [6] El Mohajir, B.-E.; Heymans, N., Changes in structural and mechanical behaviour of pvdf with processing and thermomechanical treatments. 1. Change in structure[J]. Polymer, 2001, 42 (13), 5661-5667.

- [7] Matsushige, K.; Nagata, K.; Imada, S., et al., The α - β crystal transformation of poly(vinylidene fluoride) under tensile and compressional stresses[J]. *Polymer*, 1980, 21 (12), 1391-1397.
- [8] Wu, J.; Schultz, J. M.; Yeh, F. J., et al., In-situ simultaneous synchrotron small- and wide-angle x-ray scattering measurement of poly(vinylidene fluoride) fibers under deformation[J]. *Macromolecules*, 2000, 33 (5), 1765-1777.
- [9] Carbeck, J. D.; Rutledge, G. C., A method for studying conformational relaxations by molecular simulation: Conformational defects in α -phase poly(vinylidene fluoride)[J]. *Macromolecules*, 1996, 29 (15), 5190-5199.
- [10] Doll, W.; Lando, J., The polymorphism of poly(vinylidene fluoride) iv. The structure of high-pressure-crystallized poly(vinylidene fluoride)[J]. *J. Macromol. Sci. B.*, 1970, 4 (4), 889-896.
- [11] Hattori, T.; Hikosaka, M.; Ohigashi, H., The crystallization behaviour and phase diagram of extended-chain crystals of poly(vinylidene fluoride) under high pressure[J]. *Polymer*, 1996, 37 (1), 85-91.
- [12] Hattori, T.; Kanaoka, M.; Ohigashi, H., Improved piezoelectricity in thick lamellar β - form crystals of poly(vinylidene fluoride) crystallized under high pressure[J]. *J. Appl. Phys.*, 1996, 79 (4), 2016-2022.
- [13] Li, Y.; Tang, S. D.; Pan, M. W., et al., Polymorphic extended-chain and folded-chain crystals in poly(vinylidene fluoride) achieved by combination of high pressure and ion-dipole interaction[J]. *Macromolecules*, 2015, 48 (23), 8565-8573.
- [14] Matsushige, K.; Nagata, K.; Takemura, T., Direct observation of crystal transformation process of poly(vinylidene fluoride) under high pressure by pspc x-ray system[J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1978, 17 (3), 467.
- [15] Dang, Z. M.; Wang, L.; Yin, Y., et al., Giant dielectric permittivities in functionalized carbon - nanotube/electroactive - polymer nanocomposites[J]. *Adv. Mater.*, 2007, 19 (6), 852-857.
- [16] Ye, H. J.; Shao, W. Z.; Zhen, L., Crystallization kinetics and phase transformation of poly(vinylidene fluoride) films incorporated with functionalized batio₃ nanoparticles[J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2013, 129 (5), 2940-2949.
- [17] Priya, L.; Jog, J., Poly(vinylidene fluoride)/clay nanocomposites prepared by melt intercalation: Crystallization and dynamic mechanical behavior studies[J]. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 2002, 40 (15), 1682-1689.

- [18] Yu, L.-Y.; Xu, Z.-L.; Shen, H.-M., et al., Preparation and characterization of pvdf-sio 2 composite hollow fiber uf membrane by sol-gel method[J]. *J. Membrane. Sci.*, 2009, 337 (1), 257-265.
- [19] Benz, M.; Euler, W. B., Determination of the crystalline phases of poly (vinylidene fluoride) under different preparation conditions using differential scanning calorimetry and infrared spectroscopy[J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2003, 89 (4), 1093-1100.
- [20] Salimi, A.; Yousefi, A., Conformational changes and phase transformation mechanisms in pvdf solution - cast films[J]. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 2004, 42 (18), 3487-3495.
- [21] Legrand, J., Structure and ferroelectric properties of P (VDF-TRFE) copolymers[J]. *Ferroelectrics*, 1989, 91 (1), 303-317.
- [22] Ameduri, B., From vinylidene fluoride (vdf) to the applications of vdf-containing polymers and copolymers: Recent developments and future trends[J]. *Chem. Rev.*, 2009, 109, 6632-6686.
- [23] 程克梅; 舒远杰; 周建华, et al., F2314 的结晶度及结晶度的增长[J]. *含能材料*, 2005, 13 (4), 232-234.
- [24] 周红萍; 庞海燕; 温茂萍, et al., 3 种粘结剂材料的力学性能对比研究[J]. *材料导报*, 2009, 23 (12B), 34-36+ 52.
- [25] 丁国芳; 罗顺火, Py-gc/ms 在 vdf/ctfe 共聚物链段结构和其裂解机理研究上的应用[J]. *化学研究与应用*, 2001, 13 (3), 277-279.
- [26] 付海涛. 偏氟乙烯-三氟氯乙烯共聚物的结晶, 结构及形态. 复旦大学, 2005.
- [27] De Gennes, P., Coil - stretch transition of dilute flexible polymers under ultrahigh velocity gradients[J]. *J. Chem. Phys.*, 1974, 60 (12), 5030-5042.
- [28] Keller, A.; Kolnaar, J., Chain extension and orientation: Fundamentals and relevance to processing and products[J]. *Orientational Phenomena in Polymers*, 1993, 81-102.
- [29] Keller, A.; Mackley, M. R., Chain orientation and crystallization[J]. *Pure Appl. Chem.*, 1974, 39 (1-2), 195-224.
- [30] Hsiao, B. S.; Yang, L.; Somani, R. H., et al., Unexpected shish-kebab structure in a sheared polyethylene melt[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2005, 94 (11).
- [31] Kimata, S.; Sakurai, T.; Nozue, Y., et al., Molecular basis of the shish-kebab morphology in polymer crystallization[J]. *Science*, 2007, 316 (5827), 1014-1017.
- [32] Kanaya, T.; Matsuba, G.; Ogino, Y., et al., Hierarchic structure of shish-kebab by neutron scattering in a wide q range[J]. *Macromolecules*, 2007, 40 (10), 3650-3654.

- [33] Ogino, Y.; Fukushima, H.; Matsuba, G., et al., Effects of high molecular weight component on crystallization of polyethylene under shear flow[J]. *Polymer*, 2006, 47 (15), 5669-5677.
- [34] Smook, J.; Pennings, A. J., Elastic flow instabilities and shish-kebab formation during gel-spinning of ultra-high molecular weight polyethylene[J]. *J. Mater. Sci.*, 1984, 19 (1), 31-43.
- [35] Flory, P. J., Thermodynamics of crystallization in high polymers. I. Crystallization induced by stretching[J]. *J. Chem. Phys.*, 1947, 15 (6), 397-408.
- [36] Balzano, L.; Kukalyekar, N.; Rastogi, S., et al., Crystallization and dissolution of flow-induced precursors[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2008, 100 (4), 048302.
- [37] Muthukumar, M., Nucleation in polymer crystallization[J]. *Adv. Chem. Phys.*, 2004, 128, 1-64.
- [38] Coppola, S.; Balzano, L.; Gioffredi, E., et al., Effects of the degree of undercooling on flow induced crystallization in polymer melts[J]. *Polymer*, 2004, 45 (10), 3249-3256.
- [39] Yan, T.; Zhao, B.; Cong, Y., et al., Critical strain for shish-kebab formation[J]. *Macromolecules*, 2009, 43 (2), 602-605.
- [40] Liu, D.; Tian, N.; Huang, N., et al., Extension-induced nucleation under near-equilibrium conditions: The mechanism on the transition from point nucleus to shish[J]. *Macromolecules*, 2014, 47 (19), 6813-6823.
- [41] Elmoumni, A.; Winter, H. H.; Waddon, A. J., et al., Correlation of material and processing time scales with structure development in isotactic polypropylene crystallization[J]. *Macromolecules*, 2003, 36 (17), 6453-6461.
- [42] Coppola, S.; Grizzuti, N.; Maffettone, P. L., Microrheological modeling of flow-induced crystallization[J]. *Macromolecules*, 2001, 34 (14), 5030-5036.
- [43] Kumaraswamy, G.; Verma, R. K.; Kornfield, J. A., et al., Shear-enhanced crystallization in isotactic polypropylene. In-situ synchrotron saxs and waxd[J]. *Macromolecules*, 2004, 37 (24), 9005-9017.
- [44] Kornfield, J. A.; Kumaraswamy, G.; Issaian, A. M., Recent advances in understanding flow effects on polymer crystallization[J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2002, 41 (25), 6383-6392.
- [45] Kumaraswamy, G.; Kornfield, J. A.; Yeh, F. J., et al., Shear-enhanced crystallization in isotactic polypropylene. 3. Evidence for a kinetic pathway to nucleation[J]. *Macromolecules*, 2002, 35 (5), 1762-1769.
- [46] Mykhaylyk, O. O.; Chambon, P.; Impradice, C., et al., Control of structural morphology in shear-induced crystallization of polymers[J]. *Macromolecules*, 2010, 43 (5), 2389-2405.

- [47] Mykhaylyk, O. O.; Chambon, P.; Graham, R. S., et al., The specific work of flow as a criterion for orientation in polymer crystallization[J]. *Macromolecules*, 2008, 41 (6), 1901-1904.
- [48] Hu, W. B.; Frenkel, D.; Mathot, V. B. F., Simulation of shish-kebab crystallite induced by a single prealigned macromolecule[J]. *Macromolecules*, 2002, 35 (19), 7172-7174.
- [49] I, D.; Muthukumar, M., Langevin dynamics simulations of early stage shish-kebab crystallization of polymers in extensional flow[J]. *J. Chem. Phys.*, 2003, 118 (14), 6648-6655.
- [50] Somani, R. H.; Yang, L.; Zhu, L., et al., Flow-induced shish-kebab precursor structures in entangled polymer melts[J]. *Polymer*, 2005, 46 (20), 8587-8623.
- [51] Hill, M. J.; Barham, P. J.; Keller, A., On the hairdressing of shish-kebabs[J]. *Colloid. Polym. Sci.*, 1980, 258 (9), 1023-1037.
- [52] Hill, M. J.; Barham, P. J.; Keller, A., Hairdressing shish-kebabs - comprehensive survey and theoretical discussion of overgrowth crystallization[J]. *Colloid. Polym. Sci.*, 1983, 261 (9), 721-735.
- [53] Hill, M. J.; Keller, A., Hairdressing shish-kebabs by melting[J]. *Colloid. Polym. Sci.*, 1981, 259 (3), 335-341.
- [54] Cheng, S. Z. D.; Keller, A., The role of metastable states in polymer phase transitions: Concepts, principles, and experimental observations[J]. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 1998, 28, 533-562.
- [55] Ju, J. Z.; Wang, Z.; Su, F. M., et al., Extensional flow-induced dynamic phase transitions in isotactic polypropylene[J]. *Macromol. Rapid Commun.*, 2016, 37 (17), 1441-1445.
- [56] Wang, Z.; Ju, J.; Yang, J., et al., The non-equilibrium phase diagrams of flow-induced crystallization and melting of polyethylene[J]. *Sci. Rep.*, 2016, 6.
- [57] Liu, D.; Tian, N.; Huang, N. D., et al., Extension-induced nucleation under near-equilibrium conditions: The mechanism on the transition from point nucleus to shish[J]. *Macromolecules*, 2014, 47 (19), 6813-6823.
- [58] Bowden, P.; Young, R., Deformation mechanisms in crystalline polymers[J]. *J. Mater. Sci.*, 1974, 9 (12), 2034-2051.
- [59] Peterlin, A.; Meinel, G., Small - angle x - ray diffraction studies of plastically deformed polyethylene. Iii. Small draw ratios[J]. *Die Makromolekulare Chemie*, 1971, 142 (1), 227-240.
- [60] Men, Y.; Rieger, J.; Strobl, G., Role of the entangled amorphous network in tensile deformation of semicrystalline polymers[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2003, 91 (9), 095502.

- [61] Schultz, J., Review: Deformation mechanisms in crystalline polymers[J]. *Polym. Mater. Sci.*, 1974, 2034-2051.
- [62] Peterlin, A., Molecular model of drawing polyethylene and polypropylene[J]. *J. Mater. Sci.*, 1971, 6 (6), 490-508.
- [63] Peterlin, A., Drawing and extrusion of semi-crystalline polymers[J]. *Colloid. Polym. Sci.*, 1987, 265 (5), 357-382.
- [64] Flory, P. J., Molecular morphology in semicrystalline polymers[J]. *Nature*, 1978, 272, 226-229.
- [65] Graham, J.; Alamo, R.; Mandelkern, L., The effect of molecular weight and crystallite structure on yielding in ethylene copolymers[J]. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 1997, 35 (2), 213-223.
- [66] Lucas, J.; Failla, M.; Smith, F., et al., The double yield in the tensile deformation of the polyethylenes[J]. *Polym. Eng. Sci.*, 1995, 35 (13), 1117-1123.
- [67] Séguéla, R., Plasticity of semi-crystalline polymers: Crystal slip versus melting-recrystallization[J]. *e-Polymers*, 2007, 7 (1), 382-401.
- [68] Ma, Z.; Shao, C.; Wang, X., et al., Critical stress for drawing-induced α crystal-mesophase transition in isotactic polypropylene[J]. *Polymer*, 2009, 50 (12), 2706-2715.
- [69] Li, J. X.; Cheung, W. L., On the deformation mechanisms of β -polypropylene: 1. Effect of necking on β -phase pp crystals[J]. *Polymer*, 1998, 39 (26), 6935-6940.
- [70] Xu, W.; Martin, D. C.; Arruda, E. M., Finite strain response, microstructural evolution and $\beta \rightarrow \alpha$ phase transformation of crystalline isotactic polypropylene[J]. *Polymer*, 2005, 46 (2), 455-470.
- [71] De Rosa, C.; Auriemma, F.; de Ballesteros, O. R., A microscopic insight into the deformation behavior of semicrystalline polymers: The role of phase transitions[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2006, 96 (16).
- [72] De Rosa, C.; Auriemma, F., Stress-induced phase transitions in metallocene-made isotactic polypropylene. *Progress in understanding of polymer crystallization*, Springer: 2007; pp 345-371.
- [73] Bevis, M.; Crellin, E. B., The geometry of twinning and phase transformations in crystalline polyethylene[J]. *Polymer*, 1971, 12 (11), 666-684.
- [74] He, L.; Wang, B.; Yang, F., et al., Featured crystallization polymorphism and memory effect in novel butene-1/1, 5-hexadiene copolymers synthesized by post-metallocene hafnium catalyst[J]. *Macromolecules*, 2016, 49 (17), 6578-6589.

- [75] Qiao, Y.; Wang, Q.; Men, Y., Kinetics of nucleation and growth of form ii to i polymorphic transition in polybutene-1 as revealed by stepwise annealing[J]. *Macromolecules*, 2016, 49 (14), 5126-5136.
- [76] Wang, Y.; Lu, Y.; Jiang, Z., et al., Molecular weight dependency of crystallization line, recrystallization line, and melting line of polybutene-1[J]. *Macromolecules*, 2014, 47 (18), 6401-6407.
- [77] Liu, Y.; Cui, K.; Tian, N., et al., Stretch-induced crystal-crystal transition of polybutene-1: An in situ synchrotron radiation wide-angle x-ray scattering study[J]. *Macromolecules*, 2012, 45 (6), 2764-2772.
- [78] Chu, B.; Hsiao, B. S., Small-angle x-ray scattering of polymers[J]. *Chem. Rev.*, 2001, 101 (6), 1727-1761.
- [79] Cui, K. P.; Liu, D.; Ji, Y. X., et al., Nonequilibrium nature of flow-induced nucleation in isotactic polypropylene[J]. *Macromolecules*, 2015, 48 (3), 694-699.
- [80] Li, H.; Zhou, W.; Ji, Y., et al., Spatial distribution of crystal orientation in neck propagation: An in-situ microscopic infrared imaging study on polyethylene[J]. *Polymer*, 2013, 54 (2), 972-979.
- [81] Cong, Y.; Hong, Z.; Qi, Z., et al., Conformational ordering in growing spherulites of isotactic polypropylene[J]. *Macromolecules*, 2010, 43 (23), 9859-9864.
- [82] Bhargava, R.; Wang, S. Q.; Koenig, J. L., Ftir microspectroscopy of polymeric systems[J]. *Liquid Chromatography Ftir Microspectroscopy Microwave Assisted Synthesis*, 2003, 163, 137-191.
- [83] Yasuniwa, M.; Tsubakihara, S.; Iura, K., et al., Crystallization behavior of poly (l-lactic acid)[J]. *Polymer*, 2006, 47 (21), 7554-7563.
- [84] Ohta, Y.; Murase, H.; Hashimoto, T., Effects of spinning conditions on the mechanical properties of ultrahigh-molecular-weight polyethylene fibers[J]. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 2005, 43 (19), 2639-2652.
- [85] McLean, R. S.; Sauer, B. B., Tapping-mode afm studies using phase detection for resolution of nanophases in segmented polyurethanes and other block copolymers[J]. *Macromolecules*, 1997, 30 (26), 8314-8317.
- [86] Hobbs, J. K.; Humphris, A. D. L.; Miles, M. J., In-situ atomic force microscopy of polyethylene crystallization. 1. Crystallization from an oriented backbone[J]. *Macromolecules*, 2001, 34 (16), 5508-5519.

- [87] Kalay, G.; Bevis, M. J., Processing and physical property relationships in injection-molded isotactic polypropylene .2. Morphology and crystallinity[J]. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 1997, 35 (2), 265-291.
- [88] Katayama, K.; Amano, T.; Nakamura, K., Structural formation during melt spinning process[J]. *Kolloid-Zeitschrift and Zeitschrift Fur Polymere*, 1968, 226 (2), 125-&.
- [89] Haudin, J. M.; Andre, J. M.; Bellet, G., et al., Structure development during polymer processing. Morphological and crystallographic textures in polyethylene blown films[J]. *Revue De Metallurgie-Cahiers D Informations Techniques*, 2002, 99 (12), 1097-1104.
- [90] Spruiell, J. E.; White, J. L., Structure development during polymer processing: Studies of the melt spinning of polyethylene and polypropylene fibers[J]. *Polym. Eng. Sci.*, 1975, 15 (9), 660-667.
- [91] Tosaka, M.; Murakami, S.; Poompradub, S., et al., Orientation and crystallization of natural rubber network as revealed by waxd using synchrotron radiation[J]. *Macromolecules*, 2004, 37 (9), 3299-3309.
- [92] Tosaka, M., Strain-induced crystallization of crosslinked natural rubber as revealed by x-ray diffraction using synchrotron radiation[J]. *Polym. J.*, 2007, 39 (12), 1207.
- [93] Huneau, B., Strain-induced crystallization of natural rubber: A review of x-ray diffraction investigations[J]. *Rubber Chem. Technol.*, 2011, 84 (3), 425-452.
- [94] Toki, S.; Hsiao, B. S.; Kohjiya, S., et al., Synchrotron x-ray studies of vulcanized rubbers and thermoplastic elastomers[J]. *Rubber Chem. Technol.*, 2006, 79 (3), 460-488.
- [95] 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), 3856-3870.
- [96] Ohta, Y.; Murase, H.; Hashimoto, T., Structural development of ultra-high strength polyethylene fibers: Transformation from kebabs to shish through hot-drawing process of gel-spun fibers[J]. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 2010, 48 (17), 1861-1872.
- [97] Smook, J.; Pennings, A. J., The effect of temperature and deformation rate on the hot-drawing behavior of porous high-molecular-weight polyethylene fibers[J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1982, 27 (6), 2209-2228.
- [98] Lin, Y. F.; Meng, L. P.; Wu, L. H., et al., A semi-quantitative deformation model for pore formation in isotactic polypropylene microporous membrane[J]. *Polymer*, 2015, 80, 214-227.

- [99] Lee, H.; Yanilmaz, M.; Toprakci, O., et al., A review of recent developments in membrane separators for rechargeable lithium-ion batteries[J]. *Energ. Environ. Sci.*, 2014, 7 (12), 3857-3886.
- [100] Sadeghi, F.; Aji, A.; Carreau, P. J., Analysis of microporous membranes obtained from polypropylene films by stretching[J]. *J. Membrane. Sci.*, 2007, 292 (1-2), 62-71.
- [101] Li, X. Y.; Meng, L. P.; Lin, Y. F., et al., Preparation of highly oriented polyethylene precursor film with fibril and its influence on microporous membrane formation[J]. *Macromol. Chem. Phys.*, 2016, 217 (8), 974-986.
- [102] Sencadas, V.; Gregorio Jr, R.; Lanceros-Méndez, S., α to β phase transformation and microstructural changes of pvdf films induced by uniaxial stretch[J]. *J. Macromol. Sci. B.*, 2009, 48 (3), 514-525.
- [103] Sencadas, V.; Moreira, M. V.; Lanceros-Méndez, S., et al. α to β transformation on pvdf films obtained by uniaxial stretch, *Mater. Sci. Forum*, Trans Tech Publ: 2006; pp 872-876.
- [104] Li, L.; Zhang, M.; Rong, M., et al., Studies on the transformation process of pvdf from α to β phase by stretching[J]. *RSC. Adv.*, 2014, 4 (8), 3938-3943.

第2章 流动场诱导 PVDF β 晶的生成

2.1 引言

聚偏氟乙烯(PVDF)是压电材料,可以广泛使用在传感器,电池,电容器中等等。^[1-4]压电性来自于分子链构象中偶极子的排布,如果所有偶极子都向同一个方向排布那么聚偏氟乙烯中的压电性会是最强。聚偏氟乙烯共有5种不同的晶形。它们分别是 α 晶,它的构象是反式旁式交替(TGTG); β 晶,全反式构象(TTT); γ 晶和 ϵ 晶是TTTGTTTG构象; δ 晶也是反式旁式交替构象(TGTG)。在这些构象中, β 晶的极性最强,偶极子全部朝着同一个方向排布。所以不仅在工业界,在学术界,研究如何获得 β 晶的研究也非常多。^[3,5-6]

许多研究者使用很多方法来研究生成 β 晶的方法。通常, β 晶都是通过 α 晶固-固相转变获得的。并伴有细颈的现象。^[7-8]有文献报道在拉伸过程中 α 晶内部造成的缺陷会诱导 β 晶的形成。^[9-10]也有人认为是由于样品中不均匀的应力分布造成了 α - β 相转变的发生。^[11]这其中涉及复杂的晶体相变机理。 β 晶也可以通过高压结晶获得。^[12-13]据报道当压力高于500MPa时,可以只生成纯的 β 晶。^[14]高压结晶获得的 α 相与 β 相的含量与压力和过冷度有关。并且取向的 α 相与 β 相是因为 α 相向 β 相相转变引起的。因为 β 晶使PVDF材料具有压电特性,所以也有研究人员研究了PVDF的压力(P)-温度(T)相图。并且其三相点在320MPa和300°C。^[13]高压也会导致伸直链晶体的生成。有研究者发现,在100MPa左右,可以生成 β 相的折叠链晶体。而在高压下(大于200MPa),可以生成混合的 β/γ 折叠链晶体和伸直链晶体的混合。^[15]除此之外,通过加入填料和在PVDF上共聚一些单体,也可以诱导 β 晶的生成。^[16-20]有研究者研究发现在PVDF体系中加入BaTiO₃,可以诱导生成极性晶体 β 晶。填料的加入可以大大增加极性晶体的含量。当仅仅只提供剪切场的时候,或者仅加入的纳米粘土只有1%含量时,PVDF体系中极性晶体的含量只会少量增加。而当同时加入1%含量的纳米粘土,并同时施加剪切外场时,极性晶体的含量会显著增加。^[18]溶剂诱导PVDF结晶,也会生成极性晶体。^[21]有研究人员发现 β 晶的含量与溶剂的组成关系很大,特别是水的含量。PVDF薄膜的晶体组成受到溶剂挥发动力学的影响。挥发速率与薄膜的厚度等因素相关。同时表明溶剂扩散对晶相的组成以及薄膜的结构有很重要的影响。

关于流动场诱导 β 晶从无定形熔体中生成的研究并没有得到广泛研究。一般来说, 从纯熔体中冷却只能得到 α 晶, α 晶中偶极子是向着相反方向排布的, 所以 α 晶并不具有极性。在 PVDF 的熔体纺丝过程中, 可以获得 α 和 β 晶, 并且 β 晶的含量会随着应力增大而增大。^[22] 并且初次出现时在应力达到 3MPa 时。同时结晶的形态可以分为两个不同的区。在区域 I 中, 条纹状 shish 结构的形成, 来自于晶体和无定形之间的密度波动。在区域 II, 在已经形成的 shish 间, 体积填充, 生成 kebab 片晶。并不能确认 β 晶是否来自于无定形熔体, 因为在体系中仍然有 α 晶, α 晶是可以通过相转变变成 β 晶的。^[9, 23-24] 然而, 与静态结晶相比, 流动场有助于新晶相的形成。^[25-27] 由于比较高的结构熵, 热力学亚稳相在动力学上更倾向于生成。在最近的工作中, 强的流场有助于 PE 熔体中亚稳六方相的生成; 也有助于 PP 中 β 晶的生成, 通过升高温度或者增加应变速率, 可以提高亚稳相 β 晶之于稳定相 α 晶的竞争能力, 这主要归功于结晶的动力学速率而不是热力学稳定性。作为外场驱动的非平衡驱动力, 拉伸动力学更倾向于 β 晶的生成, 而不是 α 晶的生成。 β 晶的熵更大, 缺陷更多, 更容易形成。^[28-30]

在本章节中, 主要是设计了一个轻度交联的 PVDF 网络体系, 有助于分子链取向。结合原位同步辐射小角和宽角 x 射线散射技术, 系统研究了拉伸诱导 β 晶在体系中的生成。与 α 晶向 β 晶相转变相比, 极性晶体可以从纯无定形熔体中生成。并且根据晶型和晶体形态结构, 极性晶体 β 晶生成的温度窗口可以划分为三个区域。在低温段, 体系首先形成 α 晶片晶, 然后通过剪切滑移晶体相转变生成 β 晶 shish。在中间温度段, 体系内首先生成非晶 shish, 然后体系内生成 β 晶片晶。在此区域内, α 晶并不能成核。在高温区域内, 体系内首先形成非晶 shish, 然后体系生成 β 晶。在此温度范围内 α 晶和片晶都不能成核。

2.2 实验部分

在本实验中使用的样品体系是一个交联的 PVDF 样品体系。PVDF 原料 (苏威 6010) 是从东莞樟木头原料公司购买的, 熔点在 170 °C 左右。PVDF 颗粒料在压片过程中是通过模压成 800 微米厚的薄膜, 然后再在 ^{60}Co 中 γ 射线辐照。辐照剂量率是 41.67 Gy/min, 总体辐照剂量是 60 kGy。通过辐照处理后, 再将样品放在真空烘箱中退火 24 小时以消除自由基。通过计算凝胶含量, 将样品在 80 摄氏度溶

解在DMF48小时中，然后再在100 °C烘干24小时。通过称量溶解前后PVDF的质量，凝胶含量是5.1%。

对于拉伸实验，将交联PVDF样品裁剪成矩形，长47mm，宽17mm。并且使用实验室自制的伸展流变仪对样品施加拉伸实验。在拉伸过程中该装置可以提供均匀的温度和不同的应变，如图2.1a所示。实验步骤如图2.1b所示。样品首先加热到210 °C，然后再在该温度保持10分钟左右，以消除热机械历史。然后再将样品降温到理想实验温度。在当前实验中，共选用了7个不同温度，155, 160, 170, 180, 190, 200和210 °C作为拉伸温度。当样品达到理想温度后，再在样品上以应变速率0.02s⁻¹施加一个流动场，直到样品断裂。

在拉伸过程中，同步使用小角X射线散射和宽角x射线散射实验技术原位跟踪样品结构信息的演化规律。所有的X射线实验都是在上海同步辐射光源BL16B1线站开展的。X射线的波长是0.124nm。探测器是Mar156 CCD，像素点是2048 × 2048个，像素点大小是80 μm × 80 μm 。宽角探测器是Pilatus 200K探测器，像素点是487 × 407个，像素点大小是172 μm × 172 μm 。在SAXS测试中样品到探测器的距离是2157mm，WAXS测试中样品到探测器距离是175mm。

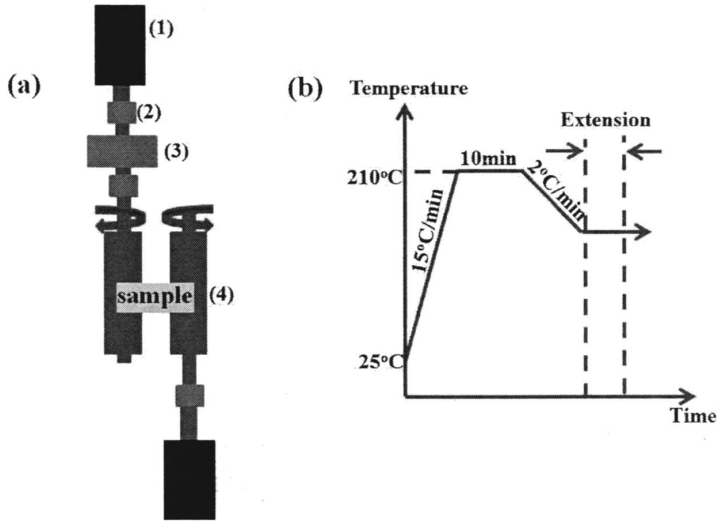


图2.1 (a) 伸展流变仪原理图 (b) 样品拉伸实验步骤并在样品拉伸过程同步使用SAXS和WAXS检测结构变化

X_{α} , X_{β} 和 X_{amor} 是从WAXS计算的 α 晶, β 晶和无定形相的含量。 β 晶含量的计算公式如下:

$$Content(\beta) = \frac{X_{\beta}}{X_{\beta} + X_{\alpha} + X_{amor}} \times 100\% \quad (1)$$

2.3 实验结果

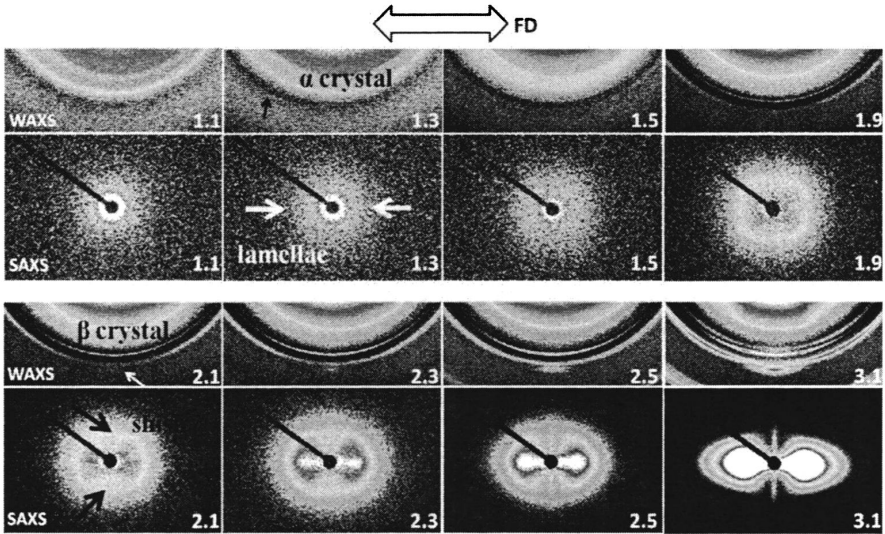


图 2.2 在 155 °C 拉伸过程中选出的几个应变下的二维宽角和二维小角散射花样图。这些散射花样都是扣除了熔体背底，以便能更清晰的看到花样图，相应的应变都在二维图的右下角。拉伸方向是水平方向，用箭头表示出来了。

图 2.2 是轻微交联 PVDF 在 155 °C 拉伸过程中同步的 2D-SAXS 和 2D-WAXS 散射花样图。在拉伸的第一阶段到应变 1.1 的时候，从 WAXS 和 SAXS 上并不能观察到明显的取向信息，是各向同性的无定形熔体信号。在应变 1.3 的时候，首先可以观察到 α 晶片晶信号。为了能够更好的观察信号的第一次出现，通过 mask 积分获得一维积分曲线，来看晶面的出现情况，在图 2.3 (a) 中看到 α 晶 (110) 晶面首先在应变 1.3 开始出现。同时可以在子午线方向获得小角 SAXS 信号。随后，可以看到明显的 α 晶和片晶信号。在应变 1.9 处的二维散射花样上，可以很明显的看到形成了四点信号。在应变 2.1 处，在赤道方向可以明显看到条纹信号，这个条纹信号属于 shish 信号。同时，在应变 2.1 处出现了 β 晶信号，在图 2.3b 中可以看到在应变 2.1 第一次出现了 β 晶晶面(200, 110)信号。同时，在图 2.3c 方位角积分中可以看到，在 α 晶出现后（即应变 1.3 之后），在应变 1.5 处可以看到明显的四点信号，这个四点信号主要存在于聚烯烃变形过程，预示剪切和滑移过程。当在应变 2.1 处 β 晶生成的时候，四点信号变得更加明显，同时伴有 streak 条纹信号的出现。

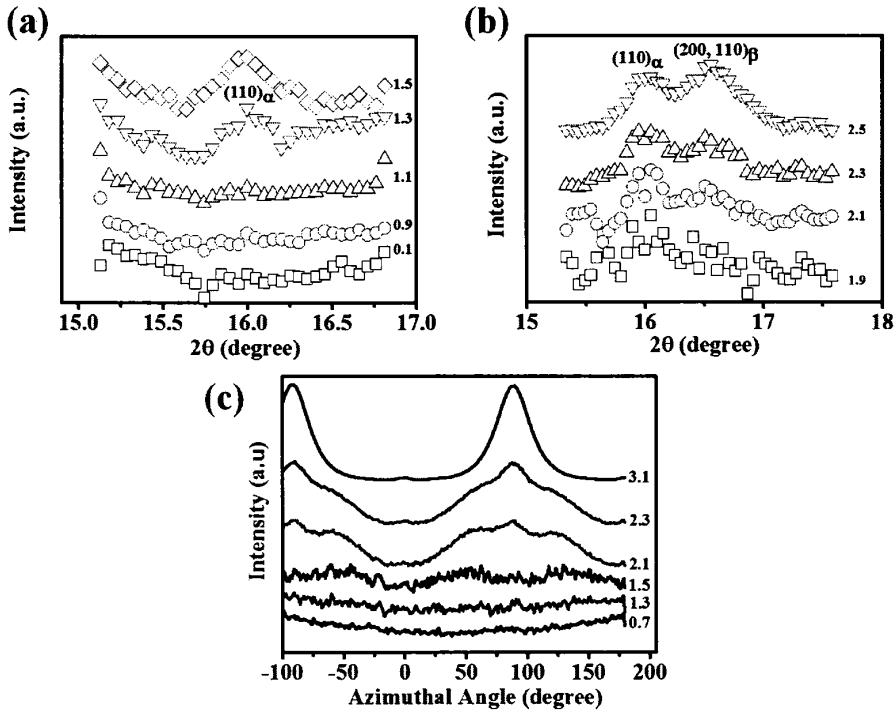


图 2.3 (a) (b) 在 155 °C 扣除了熔体背底后的一维积分图。(c) 155 °C 不同应变处的方位角积分图

图 2.4 显示了 160 °C 拉伸时候不同应变处的 2D-WAXS 和 2D-SAXS 的散射花样图。在应变 2.3 之前，并不能观察到明显的 WAXS 信号，在此体系中只有无定形熔体存在。在应变 2.3 的时候，在 SAXS 上第一次观察到属于 shish 的赤道方向的条纹信号。随后，在应变 2.7 属于片晶的 SAXS 信号在子午线方向第一次出现。同时， β 晶信号也可以在赤道方向上观察到，在图 2.4b 中可以明显的看到在应变 2.7 处， β 晶 WAXS 衍射峰第一次出现。需要说明的是在 160 °C，在 WAXS 上并不能观察到 α 晶信号。随后，在 SAXS 上我们可以观察到更加明显的条纹和片晶信号，在 WAXS 上观察到更加明显的 β 晶信号。所以在 160 °C 主要形成的是片晶，shish 和 β 晶。

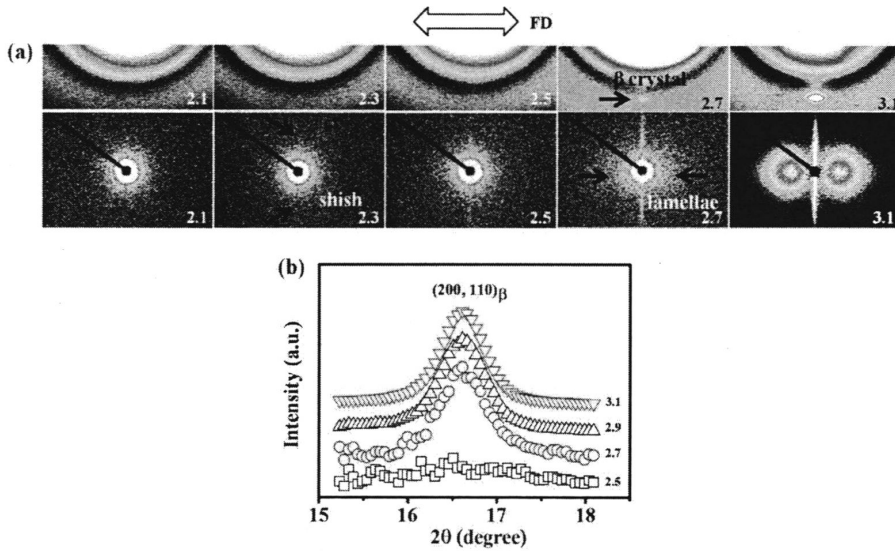


图 2.4 (a) 在 160°C 扣除熔体背底后不同应变处的二维广角和小角散射花样图。右下角的数字代表了每一副图的相应应变。拉伸过程是水平方向。(b) 160°C 不同应变处的一维积分曲线。

图 2.5 是 200°C 不同应变处的 2D-WAXS 和 2D-SAXS 散射花样图。在应变 2.3, 在 2D-SAXS 和 2D-WAXS 上都不能观察到结构信号, 体系仍然是无定形熔体。在应变 2.5, Shish 的条纹信号首先在赤道方向出现。随后, 在应变 2.9, 在 WAXS 赤道方向可以观察到明显的 β 晶信号。然而, 在 SAXS 上在子午线方向并不能观察到两点片晶信号。与 155°C 和 160°C 的 2D-WAXS 散射信号相比, 散射点信号在赤道方向有明显的展宽。这预示着在高温形成的晶体尺寸非常小。这表明在 200°C 主要是形成了 β 晶 shish 信号。

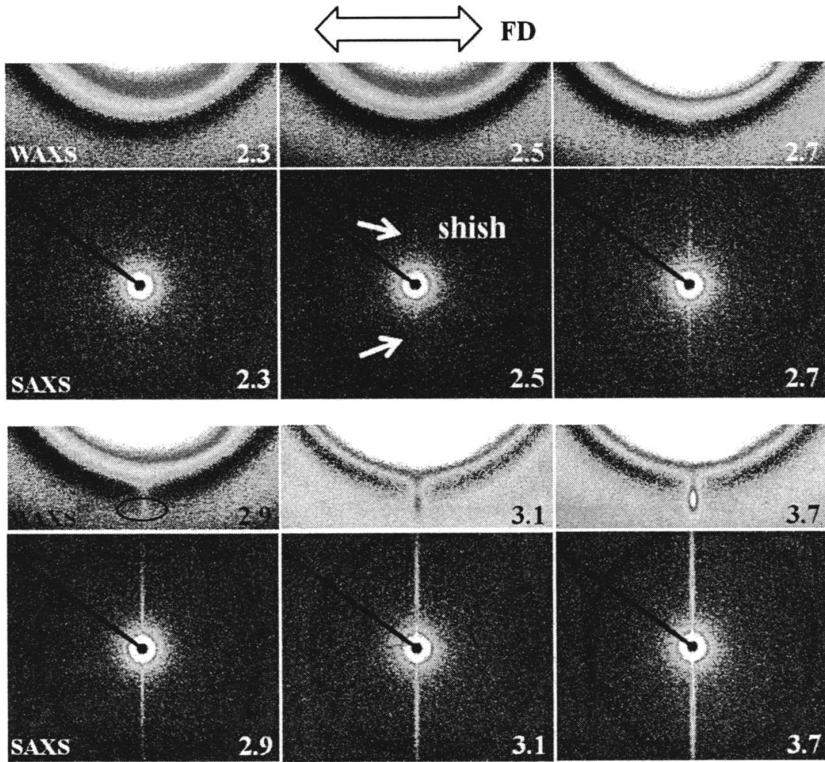


图 2.5 选定 200 °C 不同应变处宽角和小角拉伸过程中的二维图相应的应变在右下角，拉伸方向是水平方向。

在图 2.6 上将 WAXS 上 α 晶和 β 晶第一次出现的应变和 SAXS 上片晶和 shish 第一次出现的应变汇总在一副图上。在 155 °C, α 晶与片晶信号同时出现。随后, 在应变 2.1 条纹 shish 和 β 晶同时出现。在更高温度处, 并不能观察到 α 晶信号。条纹 shish 信号总是在片晶和 β 晶信号出现前出现, 大概是在应变 2.4 这个范围内。在 160 和 170 °C, shish 信号在应变 2.3 出现, 片晶和 β 晶同时在应变 2.7 出现。此后, 在 180 到 210 °C, 并不能观察到片晶信号。在 β 晶形成前, 总是先形成 shish 信号。同时随着拉伸温度的升高, 第一次出现 shish 和 β 晶的应变增加。这表明结构的生成和应变有着明显的相关性。

根据 SAXS 上的结构形貌和 WAXS 上的晶型, 可以将温度范围划分为三个区域, 如表 2.1 所示。区域 I 在 155 °C, 在这个区域可以同时获得 α 晶和 β 晶, shish 和片晶。在区域 II 从温度 160 °C 到 170 °C 范围内, 晶型主要是 β 晶, shish 和片晶信号。在区域 III 更高温度处, 从温度 180 °C 到 210 °C, 可以观察到 shish 和 β 晶。这表明结构的生成和温度有着明显的相关性。

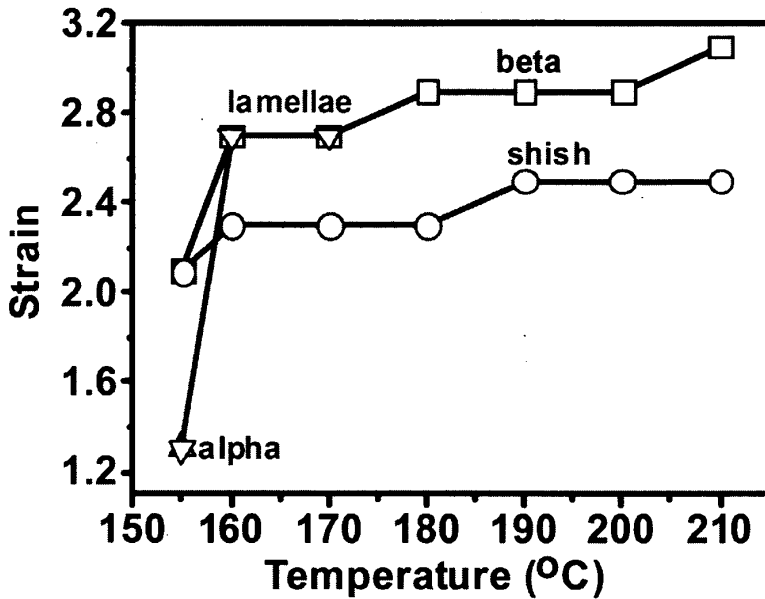
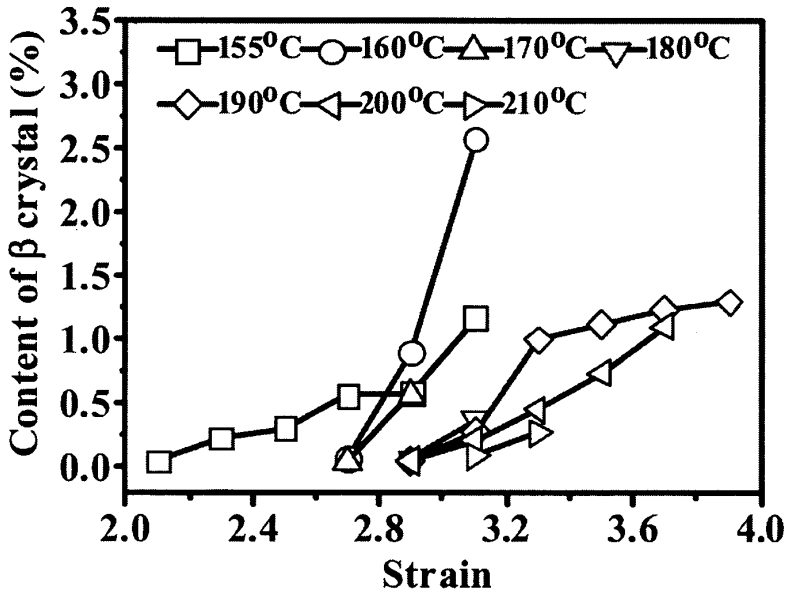


图 2.6 拉伸过程中不同温度对应的初始结构信息汇总。

表 2.1. 根据从 WAXS 获得的晶型和从 SAXS 获得的形态结构将温度划分为 3 个区域。 α 晶是正交晶系， β 晶是单斜晶系。

	Region I	Region II	Region III
Temperature (oC)	155	160~170	180~210
WAXS Pattern	Orthorhombic Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
SAXS Pattern	Lamellae Shish	Lamellae Shish	Shish

图 2.7 主要汇总了 β 晶含量在应变-温度空间内的分布。 β 晶含量随着应变增加而增加。在样品断裂前， β 晶含量在相应的拉伸温度达到了最大值。同时，在 160 °C β 晶含量在拉伸的几个温度范围内达到了最大值。显然，在更高的温度，PVDF 样品在更高的应变获得 β 晶，并且在更大的应变断裂。

图 2.7 β 晶含量随温度和应变变化规律

2.4 讨论

当前工作主要集中在交联聚偏氟乙烯体系中流动场诱导 β 晶生成随应变温度的变化规律。基于原位 SAXS 和 WAXS 实验技术,可以获得晶体和形貌结构在应变-温度空间分布的相图。可以获得一些有趣的实验结果:(1)根据晶型和形貌结构,温度可以划分为三个不同的区域,即区域 I,区域 II 和区域 III,在表 1 中详细讲明了不同区域的特点。(2)在流动场诱导轻微交联聚偏氟乙烯体系中获得 β 晶。

在区域 I 中,即 155°C,由于热涨落首先在应变 1.3 获得 α 晶片晶。之后,在相同的应变 2.1 处条纹 shish 和 β 晶同时出现,这表明条纹 shish 可能主要是由 β 晶组成的。同时,在 α 晶形成后,可以观察到明显的四点信号。这表明在拉伸的过程中出现了剪切和滑移过程。这个四点信号经常会出现在晶体固-固相转变的过程中。^[31-33]类似的, β 晶可以在冷拉过程中由 α 晶通过相转变获得。这也表明,在 155°C β 晶很可能来自于 α 晶向 β 晶的相转变过程。^[8, 34-37]在温度 160°C 到 210°C 的范围内,非晶条纹 shish 首先在体系中出现。然而,在区域 II 内,从温度 160°C 到 170°C,在应变 2.7, β 晶可以依附在非晶 shish 上成核。很可能在那之后非晶 shish 会转变成 β 晶 shish。在区域 III 中,从 180°C

到 210 °C, β 晶可以依附在非晶 shish 上成核, 然而体系内片晶并不能成核。因为高温会抑制晶体的生长。

从图 2.5 中可以看到, β 晶第一次出现的临界应变随着拉伸温度的增大而增大。这表明 β 晶只有在达到一个临界应变之后才可以形成, 这和拉伸网络模型正相符合。^[38-39] 拉伸网络模型表明在更高的温度的时候需要更大的应变诱导成核。^[30] 需要说明的是, 条纹 shish 初始形成的应变变化并不大。这表明与晶体形成的应变相比, 条纹 shish 形成对于应变的变化并不明显。

流动场可以改变晶体和熔体的热力学稳定性, 帮助 β 晶在大应变的形成。在拉伸外场的作用下当到达一个临界应变处时, 熔体的熵会变小, 晶体的熔点会变大。这样熔体的过冷度就会变大, 也就更容易结晶。具体参照公式 (2)。

$$\frac{1}{T_m(\text{strain})} = \frac{1}{T_m(0)} + \frac{\Delta S}{\Delta H} \quad (2)$$

$T_m(0)$ 是晶体静态融熔温度, $T_m(\text{strain})$ 是晶体在到达某一个应变处的熔点。 ΔS 是拉伸外场导致的熵减。 ΔH 是晶体的融熔焓。^[40]

除此以外, β 晶由于是一个亚稳相, 具有更小的成核位垒, 在动力学路径上可以与稳定的 α 晶竞争。^[28] 应变可以帮助 β 晶的成核和生长, 并使 β 晶的含量随着应变增大而增大。高温会抑制晶体的生长, 使晶体的尺寸很小。这样在 160 °C, β 晶含量在断裂前达到了一个最大值, 这很可能是因为在这个温度范围内 β 晶既在片晶又在条纹 shish 中生长。

2.5 结论

在这篇文章中, 借助原位 SAXS 和 WAXS 实验技术, 我们针对轻度交联的聚偏氟乙烯体系做了非常系统的流动场诱导结晶实验。该实验主要关注在应变-温度空间, β 晶形成的相图。除此之外, 根据核形态和晶型, 温度区域可以划分为三个区域。它们分别是低温区域 I, 即温度 155 °C。中间温度段区域 II, 即温度 160 °C 到 170 °C 范围内。高温段即区域 III, 从温度 180 °C 到 210 °C。通过研究发现, 在 155 °C, 体系首先形成 α 晶片晶, 并且随后 α 晶片晶内部会发生剪切滑移, 生成 shish β 晶。因为在低温固体拉伸的时候 β 晶可以通过 α 晶相转变获得。所以这个温度段 β 晶是通过 α 晶相转变获得的。在 160 °C 到 170 °C, 体系中首先形成非晶 shish, 然后形成 β 晶片晶, 在这个温度段 α 晶无法成核。并且 β 晶是从无定形熔体中获得的。这和一般通过晶体相转变获得并不同。在 180 °C 到 210 °C, 体系中首先形成非晶 shish, 然后体系内获得 β 晶, 在这个温

度片晶和 α 晶无法成核。交联聚偏氟乙烯体系在流动场作用下晶体形态体现了对温度和应变强烈的依赖关系。

参考文献

- [1] Kepler, R.; Anderson, R., Ferroelectric polymers[J]. *Adv. Phys.*, 1992, 41 (1), 1-57.
- [2] Ling, Q.-D.; Liaw, D.-J.; Zhu, C., et al., Polymer electronic memories: Materials, devices and mechanisms[J]. *Prog. Polym. Sci.*, 2008, 33 (10), 917-978.
- [3] Lovinger, A. J., Ferroelectric polymers[J]. *Science*, 1983, 220 (4602), 1115-1121.
- [4] Martins, P.; Lopes, A.; Lanceros-Mendez, S., Electroactive phases of poly (vinylidene fluoride): Determination, processing and applications[J]. *Prog. Polym. Sci.*, 2014, 39 (4), 683-706.
- [5] Lovinger, A. J., Crystallization and morphology of melt - solidified poly (vinylidene fluoride)[J]. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 1980, 18 (4), 793-809.
- [6] Lovinger, A. J., Conformational defects and associated molecular motions in crystalline poly (vinylidene fluoride)[J]. *J. Appl. Phys.*, 1981, 52 (10), 5934-5938.
- [7] Salimi, A.; Yousefi, A. A., Ftir studies of beta-phase crystal formation in stretched pvdf films[J]. *Polym. Test.*, 2003, 22 (6), 699-704.
- [8] Sencadas, V.; Gregorio Jr, R.; Lanceros-Méndez, S., α to β phase transformation and microstructural changes of pvdf films induced by uniaxial stretch[J]. *J. Macromol. Sci. B.*, 2009, 48 (3), 514-525.
- [9] Wu, J.; Schultz, J. M.; Yeh, F., et al., In-situ simultaneous synchrotron small-and wide-angle x-ray scattering measurement of poly (vinylidene fluoride) fibers under deformation[J]. *Macromolecules*, 2000, 33 (5), 1765-1777.
- [10] Carbeck, J. D.; Rutledge, G. C., A method for studying conformational relaxations by molecular simulation: Conformational defects in α -phase poly (vinylidene fluoride)[J]. *Macromolecules*, 1996, 29 (15), 5190-5199.
- [11] Matsushige, K.; Nagata, K.; Imada, S., et al., The β - α crystal transformation of poly (vinylidene fluoride) under tensile and compressional stresses[J]. *Polymer*, 1980, 21 (12), 1391-1397.
- [12] Hattori, T.; Kanaoka, M.; Ohigashi, H., Improved piezoelectricity in thick lamellar β - form crystals of poly (vinylidene fluoride) crystallized under high pressure[J]. *J. Appl. Phys.*, 1996, 79 (4), 2016-2022.

- [13] Hattori, T.; Hikosaka, M.; Ohigashi, H., The crystallization behaviour and phase diagram of extended-chain crystals of poly (vinylidene fluoride) under high pressure[J]. *Polymer*, 1996, 37 (1), 85-91.
- [14] Doll, W.; Lando, J., The polymorphism of poly (vinylidene fluoride) iv. The structure of high-pressure-crystallized poly (vinylidene fluoride)[J]. *J. Macromol. Sci. B.*, 1970, 4 (4), 889-896.
- [15] Li, Y.; Tang, S. D.; Pan, M. W., et al., Polymorphic extended-chain and folded-chain crystals in poly(vinylidene fluoride) achieved by combination of high pressure and ion-dipole interaction[J]. *Macromolecules*, 2015, 48 (23), 8565-8573.
- [16] Li, Y.; Tang, S.; Pan, M.-W., et al., Polymorphic extended-chain and folded-chain crystals in poly (vinylidene fluoride) achieved by combination of high pressure and ion-dipole interaction[J]. *Macromolecules*, 2015, 48 (23), 8565-8573.
- [17] Mofokeng, T. G.; Luyt, A. S.; Pavlović, V. P., et al., Ferroelectric nanocomposites of polyvinylidene fluoride/polymethyl methacrylate blend and batio3 particles: Fabrication of β -crystal polymorph rich matrix through mechanical activation of the filler[J]. *J. Appl. Phys.*, 2014, 115 (8), 084109.
- [18] Yang, J.; Wang, J.; Zhang, Q., et al., Cooperative effect of shear and nanoclay on the formation of polar phase in poly (vinylidene fluoride) and the resultant properties[J]. *Polymer*, 2011, 52 (21), 4970-4978.
- [19] Ye, H. J.; Shao, W. Z.; Zhen, L., Crystallization kinetics and phase transformation of poly (vinylidene fluoride) films incorporated with functionalized batio3 nanoparticles[J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2013, 129 (5), 2940-2949.
- [20] Dillon, D. R.; Tenneti, K. K.; Li, C. Y., et al., On the structure and morphology of polyvinylidene fluoride-nanoclay nanocomposites[J]. *Polymer*, 2006, 47 (5), 1678-1688.
- [21] Benz, M.; Euler, W. B.; Gregory, O. J., The role of solution phase water on the deposition of thin films of poly (vinylidene fluoride)[J]. *Macromolecules*, 2002, 35 (7), 2682-2688.
- [22] Wang, Y.; Cakmak, M.; White, J. L., Structure development in melt spinning poly (vinylidene fluoride) fibers and tapes[J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1985, 30 (6), 2615-2632.
- [23] Samon, J. M.; Schultz, J. M.; Hsiao, B. S., Structure development in the early stages of crystallization during melt spinning[J]. *Polymer*, 2002, 43 (6), 1873-1875.
- [24] Samon, J. M.; Schultz, J. M.; Hsiao, B. S., et al., Structure development during the melt spinning of polyethylene and poly (vinylidene fluoride) fibers by in situ synchrotron small-and wide-angle x-ray scattering techniques[J]. *Macromolecules*, 1999, 32 (24), 8121-8132.

- [25] Kurelec, L.; Rastogi, S.; Meier, R., et al., Chain mobility in polymer systems: On the borderline between solid and melt. 3. Phase transformations in nascent ultrahigh molecular weight polyethylene reactor powder at elevated pressure as revealed by in situ raman spectroscopy[J]. *Macromolecules*, 2000, 33 (15), 5593-5601.
- [26] Somani, R. H.; Hsiao, B. S.; Nogales, A., et al., Structure development during shear flow induced crystallization of i-pp: In situ wide-angle x-ray diffraction study[J]. *Macromolecules*, 2001, 34 (17), 5902-5909.
- [27] Sun, X.; Li, H.; Wang, J., et al., Shear-induced interfacial structure of isotactic polypropylene (ipp) in ipp/fiber composites[J]. *Macromolecules*, 2006, 39 (25), 8720-8726.
- [28] Ju, J.; Wang, Z.; Su, F., et al., Extensional flow - induced dynamic phase transitions in isotactic polypropylene[J]. *Macromol. Rapid Commun.*, 2016, 37 (17), 1441-1445.
- [29] Wang, Z.; Ju, J.; Yang, J., et al., The non-equilibrium phase diagrams of flow-induced crystallization and melting of polyethylene[J]. *Sci. Rep.*, 2016, 6.
- [30] Liu, D.; Tian, N.; Huang, N., et al., Extension-induced nucleation under near-equilibrium conditions: The mechanism on the transition from point nucleus to shish[J]. *Macromolecules*, 2014, 47 (19), 6813-6823.
- [31] Balta-Calleja, F.; Peterlin, A., Plastic deformation of polypropylene. Vi. Mechanism and properties[J]. *J. Macromol. Sci. B.*, 1970, 4 (3), 519-540.
- [32] Bowden, P.; Young, R., Deformation mechanisms in crystalline polymers[J]. *J. Mater. Sci.*, 1974, 9 (12), 2034-2051.
- [33] Gaucher-Miri, V.; Séguéla, R., Tensile yield of polyethylene and related copolymers: Mechanical and structural evidences of two thermally activated processes[J]. *Macromolecules*, 1997, 30 (4), 1158-1167.
- [34] Sencadas, V.; Moreira, M. V.; Lanceros-Méndez, S., et al. α to β transformation on pvdf films obtained by uniaxial stretch, *Mater. Sci. Forum*, Trans Tech Publ: 2006; pp 872-876.
- [35] El Mohajir, B.-E.; Heymans, N., Changes in structural and mechanical behaviour of pvdf with processing and thermomechanical treatments. 1. Change in structure[J]. *Polymer*, 2001, 42 (13), 5661-5667.
- [36] Guo, H.; Zhang, Y.; Xue, F., et al., In-situ synchrotron saxs and waxes investigations on deformation and α - β transformation of uniaxial stretched poly (vinylidene fluoride)[J]. *Cryst. Eng. Comm.*, 2013, 15 (8), 1597-1606.
- [37] Li, L.; Zhang, M.; Rong, M., et al., Studies on the transformation process of pvdf from α to β phase by stretching[J]. *RSC Adv.*, 2014, 4 (8), 3938-3943.

- [38] Flory, P. J., Thermodynamics of crystallization in high polymers. I. Crystallization induced by stretching[J]. J. Chem. Phys., 1947, 15 (6), 397-408.
- [39] 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 (3), 223-240.
- [40] Yamamoto, M.; White, J. L., Theory of deformation and strain - induced crystallization of an elastomeric network polymer[J]. J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys., 1971, 9 (8), 1399-1415

第3章 PVDF α - β 相转变与外场参数的关系

3.1 引言

聚偏氟乙烯 (PVDF) 是一种多晶型的压电材料, 可以广泛地应用在电池, 电容器等领域。^[1-4]氟原子很小, 范德华半径只有 1.35 埃, 和氢原子类似 (1.2 埃)。氟原子和碳原子形成极性键。PVDF 共有 5 种不同的晶型, 它们分别是非极性的 α 晶, 它的构象是螺旋型的反式旁式交替 (TG₂GTG₂); 极性最强的 β 晶, 平面锯齿形的全反式构象 (TTT); γ 晶和 ϵ 晶是 TTTGT₂TTG 构象, 极性不如 β 晶; δ 晶也是反式旁式交替构象 (TG₂GTG₂)。在这些构象中, β 晶的极性最强, 偶极子全部朝着同一个方向排布。^[3, 5-9]因此研究获得 β 晶方法的报道非常多, 最常见的就是拉伸 α 晶薄膜, 通过相转变获得 β 晶。^[10-12]研究结果表明 α 晶向 β 晶相转变与拉伸比和拉伸速率十分相关。同时温度的升高会减慢 α 晶向 β 晶的相转变。^[13-17]那么研究相转变与外场参数, 如应力, 应变, 温度等的关系以及其内部分子机理对于指导 β 晶薄膜的加工具有重要的指导意义。

α 晶可以简单直接通过熔体结晶获得。所以很多研究者研究了 α 晶向 β 晶相转变的机理, 并提出了自己的看法。有些研究者认为 α 晶向 β 晶相转变与不均匀的应力分布有关。^[17]当温度低于 130 °C 时, 在 α 晶向 β 晶相转变时会伴随细颈现象。但当拉伸温度超过 140 °C 时, 不能在样品中观察到细颈, 同时也没有 β 晶生成。这可能就说明 α 晶向 β 晶相转变或许与不均匀的应力分布有关。在 α 晶薄膜拉伸过程中, 应力的作用会产生应力发白现象, 同时伴有细颈的形成。并且在拉伸过程中细颈会向两边扩展。有报道说 α 晶向 β 晶相转变的发生在细颈形成的地方。细颈形成的同时, 球晶也开始向纤维结构转变。这过程中也诱导了平面之字形构象的 β 晶形成。也有些研究人员认为 α 晶受应力作用后, 晶体中的缺陷会诱发 α 晶向 β 晶相转变。^[12-13]因为拉伸 α 晶时, 晶体内部会发生剪切, 晶体破碎, 此时分子链间相互作用变弱使得分子链更容易旋转, α 晶向 β 晶相转变就会更加容易发生。有人系统研究过拉伸温度与拉伸比对 α 晶向 β 晶相转变的影响。有研究认为, 最大 β 晶含量是在拉伸条件为 80 °C, 拉伸比为 5 时。^[17]但 α 晶向 β 晶相转变的内部机制仍有很多不能够解释清楚。

除了拉伸 PVDF 过程中有晶型转变, 在其他半结晶聚合物中固-固相转变也很常见,^[18-28]了解其内部的相变机理有助于理解 PVDF 中 α 晶向 β 晶的相变机理。聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 在拉伸过程中也存在晶体的相变。有研究

发现, 首先随着应变的增大, 会形成中间相, 但应变并不会改变。接着当形成了一定量的中间相之后, 结晶会通过成核生长发生, 并且结晶会导致应力增大, 发生应变硬化。随后, 晶体会进一步生长, 进一步完善。^[19]再比如拉伸可以促进聚丁烯 (PB) 从 form II 转变成 form I。^[29-32]这是因为外场功可以降低从 form II 转变成 form I 的势垒。并且相转变的机理与温度密切相关。低温时, PB 主要是直接从 form II 向 form I 相转变; 而高温时转变过程伴有熔融再结晶过程, 并且以无定形相作为中间相。^[29]拉伸也可以使等规聚丙烯 (iPP) 中的 α 晶向 mesophase 转变。^[33-35]相转变的发生从成核开始, 外场功可以降低成核能垒。^[33] α 晶-mesophase 相转变过程也伴随着晶体的取向, 滑移, 熔融等等。也有研究者发现在聚丙烯固体拉伸中, 由于片晶内部的滑移, 会造成晶体相变。晶体剪切会诱导聚丙烯中 β 晶向近晶相和 β 晶向 α 晶相转变。在室温的时候, 主要发生的是 β 晶向近晶相的相转变, 同时只会少量生成 α 晶。最终拉伸变形诱导的晶体相变, 会造成聚丙烯中原有 β 晶破碎成小的晶粒。^[22]聚酰胺拉伸过程中晶体的相变与温度密切相关。在塑性变形初期, 首先会出现 α' 相, 随着拉伸温度的升高, α' 相的存活周期也会变短。当温度低于玻璃化转变温度时, 随着应变的增加, α' 相会相变成中间相。而高温却会促进 α' 相相变成 γ' 相。^[25]所有的这些相转变都发生塑性变形过程中, 并且显示了力学响应与结构演变的关系。聚乙烯 (PE) 在室温也会发生晶体相变。PE 中的正交晶相会相变成亚稳的单斜晶。实质上单斜相的形成是一个有序-无序化的过程, 正交晶-单斜晶的相变过程是马氏体相变过程。^[36]聚乳酸静态结晶过程也有晶体相变发生。聚乳酸不管是从熔体还是从玻璃态结晶, 都会首先形成中间相, 然后形成 α 或者 α' 晶, 这个过程也涉及到了晶体的相变过程。晶体的变形与力学行为密切相关, 通常伴有屈服, 软化, 细颈, 应变硬化等。^[37-43]研究力学行为特点与微观晶体变形机理之间的联系有助于研究相转变机理。

因此本文系统研究了从低温 53 °C 到高温 132 °C 之间, 借助宽角 X 射线衍射技术 (WAXD) 来研究 PVDF 晶体变形与力学行为的关系, 试图找出 α 晶向 β 晶相转变与外场参数之间的关系及其内部机理。实验结果发现, 当温度低于 110 °C 时, 在应力屈服发生的时候, 晶体发生明显取向, 并且发生晶型转变, β 晶成核, 随后 β 晶含量迅速变多, 并且 α 晶含量变少。但当温度高于 110 °C, 屈服发生的时候, 只观察到 α 晶沿着拉伸方向的高度取向, 但没有 β 晶生成。屈服应变过后 β 晶能否通过 α 晶相转变成核决定了 α 晶能否向 β 晶相转变。外场功可以克服 α 晶- β 晶相转变能垒。当温度高于 110 °C 时, 诱发屈服发生的外场功密度减小, 不足以克服相变能垒, 所以 α 晶不能向 β 晶相转变。本章实验结果说明 α 晶向 β 晶相转变与诱发屈服的外场功密度有关。

3.2 实验部分

3.2.1 原料与仪器设备

聚偏氟乙烯(PVDF)牌号是苏威 6010, 熔融指数为 2 g/10min(230 °C/2.16Kg, ASTM D1238), 由东莞樟木头原料公司提供。实验用的薄膜样品首先在 210 °C 熔融, 然后再将熔体快速移入冰水混合物中, 制备得到淬冷的 PVDF 薄膜样品。薄膜样品厚度为 220 μm 左右。

本实验所用的宽角 x 射线测试设备是实验室自制的 X 射线检测仪。X 射线光源是铜靶射线($\lambda=0.154 \text{ nm}$), 由布鲁克公司提供, 二维探测器是 Mar345 CCD, 像素点个数为 3072×3072 。像素点大小为 150 μm 。使用欧洲光源提供的 Fit2D 软件, 来定量分析宽角信息。

3.2.2 数据处理方法

PVDF 正交的 α 晶有四个特征衍射峰: (100), (020), (110) 和 (021)。 2θ 分别在 17.6°, 18.4°, 19.9° 和 26.6°。单斜的 β 晶特征衍射峰为: (200) 和 (110), 2θ 在 20.7°。通过拟合一维 WAXD 强度曲线, 可以得出 α 晶的结晶度指数 (X_c), 其定义为:

$$X_c(\alpha) = \frac{A_\alpha}{A_\alpha + A_\beta + A_{amor}}$$

A_α 为 α 晶的结晶峰面积, A_β 为 β 晶的结晶峰面积, A_{amor} 为无定形的峰面积。 β 晶的结晶度定义为:

$$X_c(\beta) = \frac{A_\beta}{A_\beta + A_\alpha + A_{amor}}$$

3.2.3 实验过程

首先将样品加热至待拉伸温度, 在本次实验中共选取 7 个拉伸温度, 分别是 53 °C, 65 °C, 87 °C, 99 °C, 110 °C, 121 °C 和 132 °C。然后以 0.02 mm/s 的拉伸速率拉伸样品, 并同步采集宽角 x 射线实验结果, 同时测量拉伸过程中的力学曲线。

3.3 搭建实验用拉伸装置

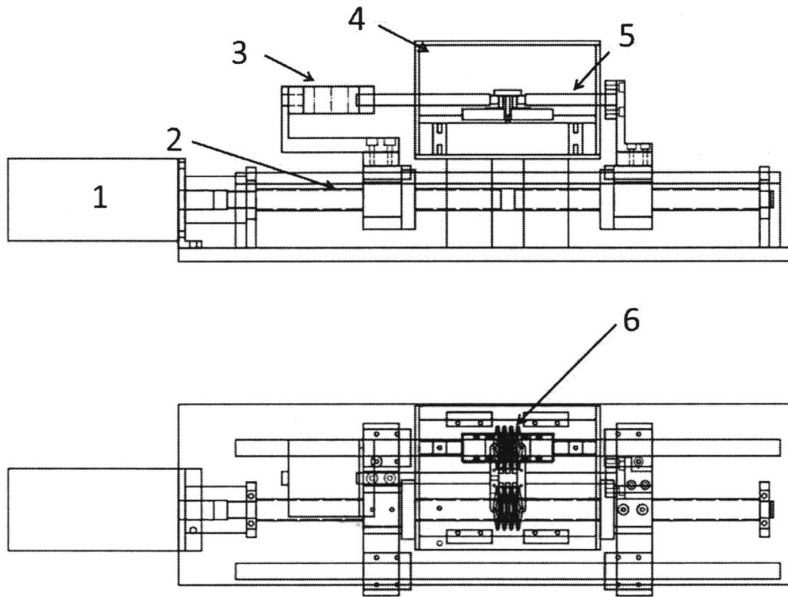


图 3.1 可与宽角 x 射线散射联用伸装置装配图纸，其中：1 为高精度伺服电机，2 为左右旋滚珠丝杠，3 为拉力传感器，4 为加热腔体，5 为拉伸杆，6 为横向夹具。

图 3.1 为设计的可与 x 射线联用的拉伸装置的机械装配图。其中 1 为高精度伺服电机，它可以带动滚珠丝杠 2 运动，进而带动滑块运动，同步带动拉伸轴 5 运动，同时 4 是加热腔体，它可以给样品施加不同的温度，实现在不同温度下对样品进行拉伸。同时此装置还配套有温度控制器，Labview 控制软件，电学控制柜。其中装置控制柜包括驱动器，限位开关电源，电磁继电器，数据采集卡，数据采集卡电源。实验室编写的 Labview 程序可以精确控制电机的转动速率。

高精度伺服电机驱动左右旋滚珠丝杠运动，将电机转动转化为直线运动，滚珠丝杠带动拉伸杆运动，同时实验室编写的 Labview 程序可以精确控制电机的转动速率，实现在不同温度下对样品进行拉伸。

加热腔内的加热棒在温度控制器程序的设定下，可以实现不同速率升温 and 降温，以达到实验目标温度。PVDF 薄膜可以实现在不同温度下进行拉伸实验。图 3.2 (a) 为该拉伸装置的实物照片，图 3.2 (b) 为该拉伸装置与 x 射线仪器联用的实验照片。

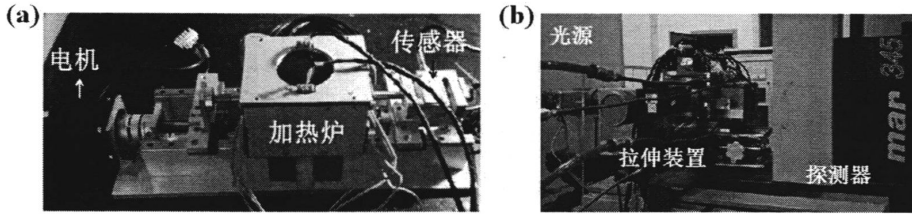


图 3.2 (a) 装置实物图; (b) 拉伸装置与 x 射线联用照片

3.4 实验结果与讨论

首先, 在 $53\text{ }^{\circ}\text{C}$ 拉伸样品并同步采集拉伸过程中的宽角二维衍射花样如图 3.3a 所示, 其力学曲线如图 3.3b 所示, 拉伸方向为水平方向。拉伸前为各向同性的衍射环, 随着拉伸的进行, 在屈服应变 0.05 之后, 即应变 0.09 处 (数字 2 代表的那副二维衍射花样), 在垂直于拉伸方向上出现了高取向的点状衍射花样, 此时仍然有取向度不高的晶体。随后, 在应变 0.21 处 (数字 3 代表的那副二维衍射花样), 衍射花样高度集中在垂直于拉伸方向上。并且应力增大。随后, 在大应变处仍然是这种高度取向的结构, 并且应力值持续增加。

通过分析其一维积分曲线(图 3.4a), 可以看到, 在拉伸前, 其晶体衍射峰为(100), (020), (110)和(021), 淬冷制备的样品为纯 α 晶。在应变 0.09 处, α 晶衍射峰变弱。随后在应变 0.21 处, 原有 α 晶晶体衍射峰消失, 而在 20.7° 出现了新的晶体衍射峰。并且随着应变的增大, 无定形峰逐渐变弱。为了去除一些杂散信号的干扰, 图 3.4b 只积了方位角 $255\text{ }^{\circ}\text{C}$ 到 $285\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内的信息, 以更进一步明确新晶体峰的生成。可以看到在应变 0.09 处在 2θ 值为 20.7° 处已经有微弱新峰出现了, 这表明在此应变有 β 晶生成。并且伴有 α 晶衍射峰。随后在应变 0.21 处, 在 β 晶散射角 20.7° 处有明显新峰生成, 同时 α 晶衍射峰消失。在图 3.4c 中通过计算 α 晶和 β 晶的含量来考察拉伸过程中 α 晶向 β 晶相变的规律。当大于屈服应变 0.05 时, 在应变 0.09 处, α 晶含量从 41.4%减小到 25.6%, 同时形成了 1.3%的 β 晶。超过应变 0.09 后, 在应变 0.21 处, α 晶完全消失, β 晶含量从 1.3%显著增加到 16.7%, 增加了将近 12 倍, 并且只耗费了 0.12 个应变。这表明 β 晶在外力作用下成核后, 随着应变增加, 相转变获得的 β 晶会迅速增多。超过应变 0.21 时, β 晶含量仍然继续增加, 到应变 1.10 时, β 晶含量从 16.7%增加到 29.5%, 增长将近 0.76 倍, 却耗费了 0.89 个应变, 这时 β 晶的

生长主要来自于再结晶。在 53 °C，超过屈服应变后， β 晶首先通过 α 晶相变成核，然后迅速生长，同时 α 晶逐渐消失。

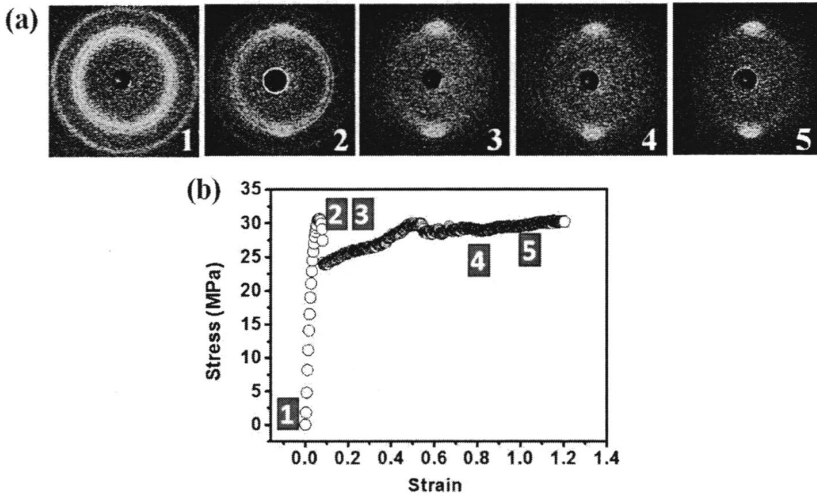


图 3.3 (a) 53 °C 时拉伸 PVDF 薄膜不同应变处宽角二维散射花样。其中数字 1 到 5 代表了应力应变曲线上不同位置。(b) 53 °C 时的应力应变曲线。拉伸方向是水平方向。

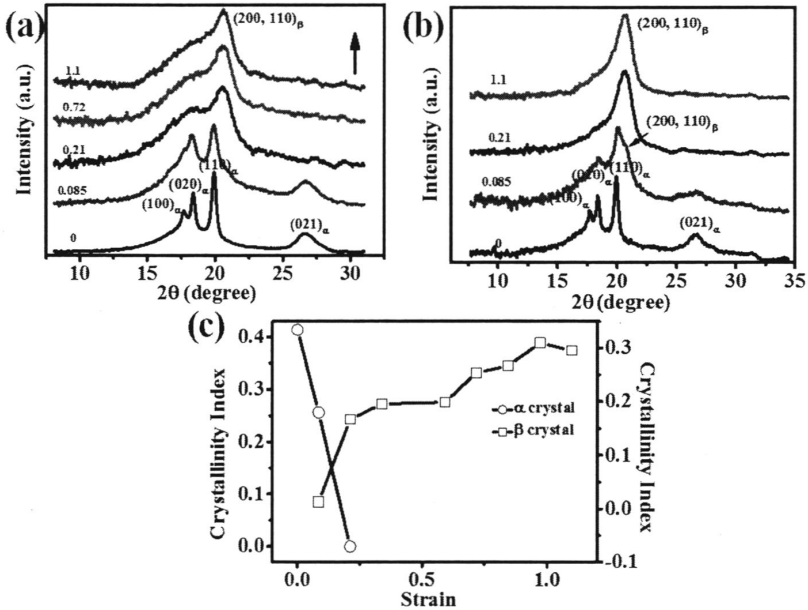


图 3.4 (a) 53 °C 时不同应变处宽角一维积分曲线。(b) 积分方位角 255 °C 到 285 °C 范围内的一维积分曲线。(c) 53 °C 时不同应变处 α 晶和 β 晶含量随拉伸应变的变化规律。

当温度升高到 87 °C 时, 在图 3.5b 中可以看到, 其力学行为与低温 53 °C 的力学行为类似。只是屈服应力从 31MPa 减小到 17MPa。拉伸前其二维衍射花样仍然是各向同性的 α 晶。超过屈服应变 0.07 之后, 在应变 0.11 处 (数字 2 代表的那副二维衍射花样), 晶体取向之后, 在应变 0.17 (数字 3 代表的那副二维衍射花样), 晶体高度取向, 并出现新的晶体衍射信号, 同时应力抬升。通过其一维积分曲线 (图 3.6a) 可知, 大于屈服应变 0.07 之后, α 晶衍射峰变弱, 并在应变 0.24 处, 在散射角 20.7° 处出现明显新的 β 晶衍射峰, 同时还有 α 晶 (020) 和 (021) 晶面的衍射峰。随着应变增大, 晶面 (020) 和 (021) 明显变弱, 但 β 晶衍射峰并没有什么变化。为了进一步看到一些弱信号, 图 3.6b 显示了方位角从 255 度到 285 度范围内的一维积分曲线, 以排除其它干扰信号。其实在应变 0.11 处, 已经可以明显看到很弱的 β 晶肩峰, 就已经有 β 晶生成了, 只是含量太少, 直接积分很难看到。图 3.6c 统计了 α 晶和 β 晶的含量随应变的变化规律, 超过屈服应变 0.07 之后, 在应变 0.11, α 晶含量从初始的 39.3% 减小到 35.7%, 同时相转变生成 1% 含量的 β 晶新晶体。接着从应变 0.11 到应变 0.17, α 晶含量又从 35.7% 减少到 31.1%, 但 β 晶含量却从 1% 大幅增加到 32%。这意味着屈服发生的时候对 β 晶成核十分重要, 一旦成核, 只需很小外场功, β 晶就会迅速生长。这与低温 53 °C β 晶成核后迅速生长一致。随后随着应变增加, β 晶含量基本保持不变。但 α 晶含量却持续减小, 这应该是因为在拉伸过程中 α 晶被持续破坏。

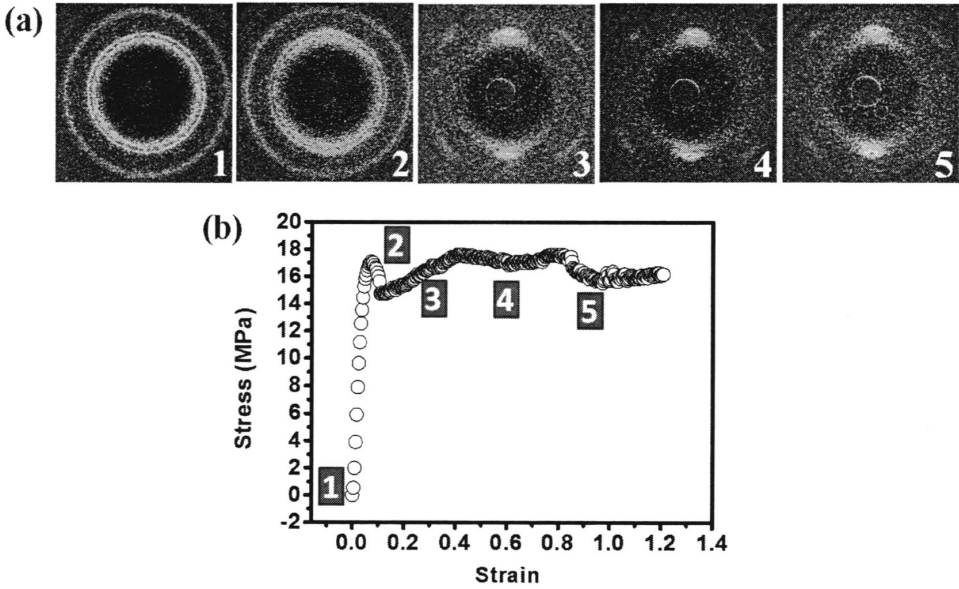


图 3.5 (a) 87 °C 时拉伸 PVDF 薄膜不同应变处宽角二维散射花样。其中数字 1 到 5 代表了应力应变曲线上的不同位置。(b) 87 °C 时的应力应变曲线。拉伸方向是水平方向。

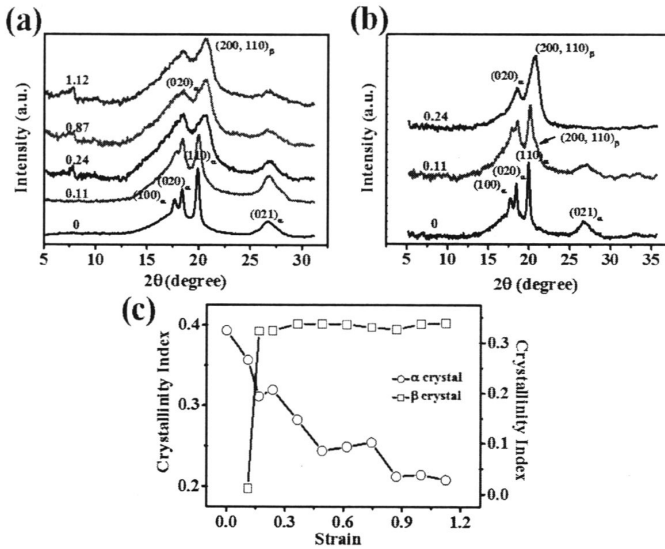


图 3.6 (a) 87 °C 时不同应变处宽角一维积分曲线。(b) 积分方位角 255 °C 到 285 °C 范围内的一维积分曲线。(c) 87 °C 时不同应变处 α 晶和 β 晶含量随拉伸应变的变化规律。

当温度升高到 132 °C 时, 其力学行为(图 3.7b)依然与低温力学行为类似。只是屈服应力显著减小到 6.3MPa。从其拉伸过程中宽角二维衍射花样(图 3.7a)

可以看到, 拉伸前 α 晶为各向同性的衍射环, 超过屈服应变 0.11 后, 在应变 0.17 (数字 2 代表的二维衍射花样), α 晶取向, 同时应力增大。更进一步的拉伸, 在应变 0.29 (数字 3 代表的二维衍射花样), α 晶取向度明显加大。直到大应变 1.1 仍然没有观察到 β 晶信号。从其一维积分曲线(图 3.8a)可知, 过了屈服后, 在应变 0.17 处, 无定形峰明显增强, 这表明屈服之后晶体被破坏, 结晶度减小。通过积分方位角从 255 度到 285 度范围内的一维积分曲线可知(如图 3.8b), 确实没有新的 β 晶衍射峰出现。图 3.8c 统计了拉伸过程中 α 晶的结晶度演化规律, 结晶度呈现先减小, 晶体被拉伸破坏, 应变 0.6 之后, 结晶度有小幅的增大趋势。这说明拉伸到大应变晶体会发生熔融再结晶。

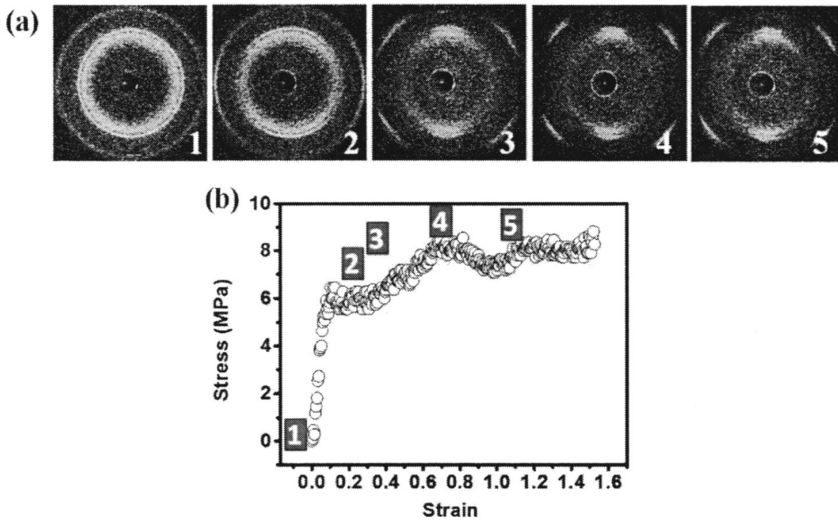


图 3.7 (a) 132 °C 时拉伸 PVDF 薄膜不同应变处宽角二维散射花样。其中数字 1 到 5 代表了应力应变曲线上的不同位置。(b) 132 °C 时的应力应变曲线。拉伸方向是水平方向。

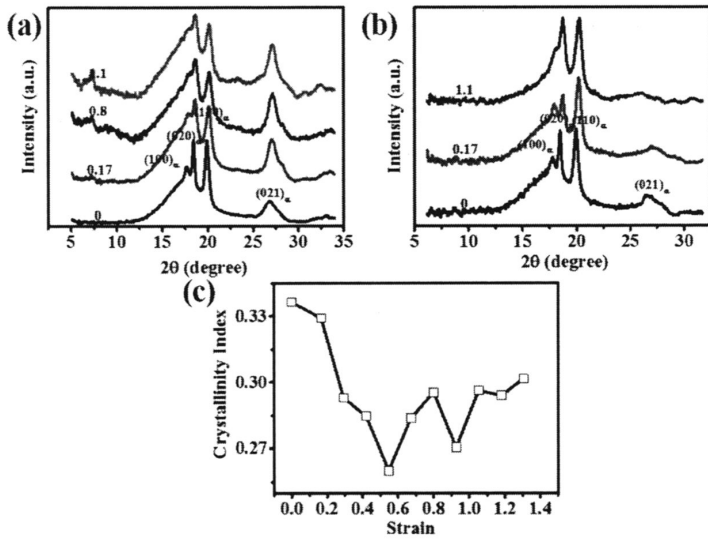


图 3.8 (a) 132 °C 时不同应变处宽角一维积分曲线。(b) 积分方位角 255 °C 到 285 °C 范围内的一维积分曲线。(c) 132 °C 时不同应变处 α 晶含量随拉伸应变的变化规律。

图 3.9a 是在应变 1.1 处，不同温度拉伸取向的 PVDF 二维宽角衍射花样。图 3.9b 是其二维衍射花样对应的一维积分曲线，特别指出的是为了排除其它干扰信号，所以图 3.9b 中的一维积分曲线是积分方位角 255 °C 到 285 °C 范围内的信号。从二维图上可以很明显看到，在应变 1.1 处，晶体明显取向。并且在 53 °C 和 65 °C 时，没有 α 晶(021)晶面的衍射峰。只有很明显的 β 晶衍射信号。随着温度的升高，可以逐渐看到 α 晶(021)晶面的衍射信号。通过图 3.9b 的一维积分曲线，可以更进一步明确其衍射峰位。在 53 °C 到 65 °C 之间，只有 20.7° β 晶的衍射峰位。从 76 °C 升温到 110 °C， β 晶衍射峰逐渐减弱，同时 α 晶衍射峰逐渐增强。在中间温度段， α 晶与 β 晶共存。在温度 121 °C 与 132 °C 之间，只有 α 晶存在。这说明拉伸诱导 α 晶向 β 晶相转变与温度有着明显的依赖关系。拉伸到应变 1.1 处，低温拉伸屈服后主要是 β 晶，中间温度段是 α 晶与 β 晶共存，高温则只有 α 晶。

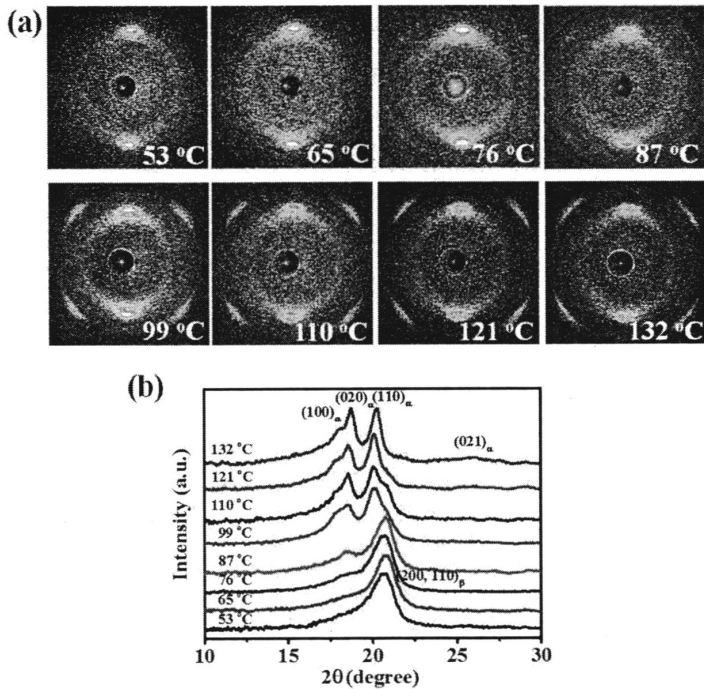


图 3.9 (a) 不同温度时在应变 1.1 处宽角二维散射花样。(b) 不同温度时应变 1.1 处积分方位角 255 °C 到 285 °C 范围内的一维积分曲线。

在 53 °C 和 87 °C， α 晶向 β 晶相转变后， β 晶成核，然后会诱导 β 晶迅速生长。而在 132 °C，屈服过后， β 晶并不会成核，之后随着应变的增大，也仍然不会形成 β 晶。这表明屈服发生时，诱导 β 晶成核十分关键。通过不同温度的力学曲线图 3.10a 可知，随着温度的升高，屈服应力从 31MPa 减小到 6.3MPa (图 3.10b)，同时屈服应变从 0.06 增加到 0.11 (图 3.10c)。屈服应变和屈服应力与温度有很大的相关性。而 α 晶- β 晶相转变也与温度有很大的相关性。这说明 α 晶- β 晶相转变也和屈服应力与屈服应变十分相关。因此通过引入屈服应变发生时外场功密度这个参数，来考察 α 晶- β 晶相转变与外场作用的关系。由图 3.10d 可知，随着温度的升高，外场功密度逐渐减小。通过宽角数据可知，高于 110 °C，没有 β 晶生成，此时对应的屈服外场功密度等于 0.67 J/m^3 。也就是说当屈服外场功密度小于 0.67 J/m^3 时，相转变不会发生。这是因为 α 晶- β 晶相转变的发生需要克服相变能垒。如果外场功密度太小，则相变不会发生。所以高温， β 晶难以成核。

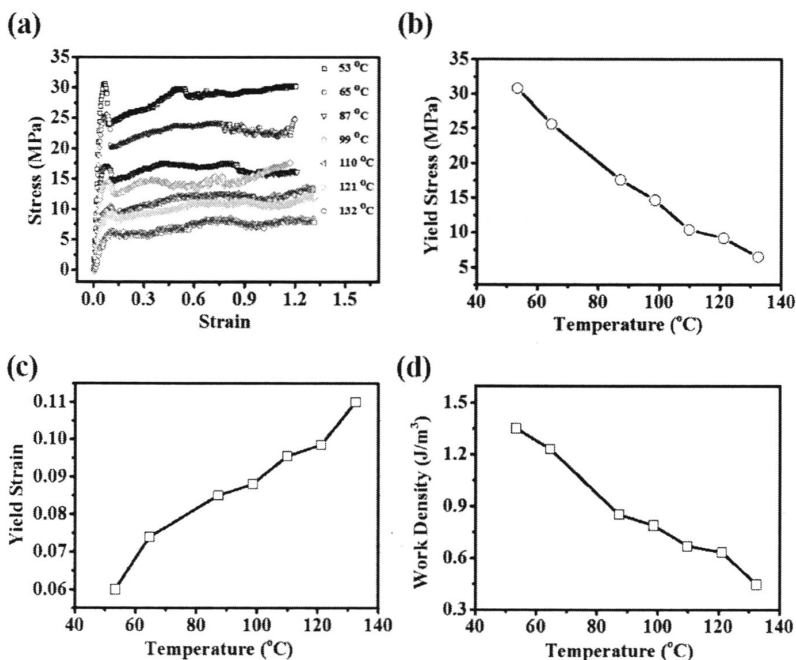


图 3.10 (a) 不同温度处应力-应变曲线。(b) 屈服应力与温度的关系。(c) 屈服应变与温度的关系。(d) 屈服发生时的外场功密度与温度的关系。

3.5 结论

本文通过改变拉伸温度和拉伸应变，研究了 PVDF 晶型随温度和应变的变化特点，主要结论如下。

当温度低于 110 °C 时，在拉伸的过程中随着细颈的出现，在屈服发生的时候，PVDF 薄膜中的 α 晶会相转变变成 β 晶。 β 晶首先成核，然后迅速生长。同时 α 晶的含量会减少。同时随着温度的升高， β 晶特征衍射峰逐渐变弱， α 晶特征衍射峰逐渐变得明显。当温度高于 110 °C 时，在屈服发生的时候，只能观察到 α 晶沿着拉伸方向取向，却并不能相转变变成 β 晶。这表明 α 晶向 β 晶的相转变与屈服和温度密切相关，当温度低于 110 °C 且屈服发生的时候， β 晶可以成核。同时发现外场功作用对诱发相变有至关重要的作用。因为外场功可以帮助 α 晶克服相变位垒，形成 β 晶。通过统计发现，随着温度升高，屈服应力减小，屈服应变增加。同时屈服发生时的外场功密度也随着温度增加而减小，这正好和高温 α 晶- β 晶相变难以发生对应，外场功密度太小，难以克服相变位垒，相变难以发生。

参考文献

- [1] Kepler, R.; Anderson, R., Ferroelectric polymers[J]. *Adv. Phys.*, 1992, 41 (1), 1-57.
- [2] Ling, Q.-D.; Liaw, D.-J.; Zhu, C., et al., Polymer electronic memories: Materials, devices and mechanisms[J]. *Prog. Polym. Sci.*, 2008, 33 (10), 917-978.
- [3] Lovinger, A. J., Ferroelectric polymers[J]. *Science*, 1983, 220 (4602), 1115-1121.
- [4] Martins, P.; Lopes, A.; Lanceros-Mendez, S., Electroactive phases of poly (vinylidene fluoride): Determination, processing and applications[J]. *Prog. Polym. Sci.*, 2014, 39 (4), 683-706.
- [5] Lovinger, A. J., Crystallization and morphology of melt - solidified poly (vinylidene fluoride)[J]. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 1980, 18 (4), 793-809.
- [6] Lovinger, A. J., Conformational defects and associated molecular motions in crystalline poly (vinylidene fluoride)[J]. *J. Appl. Phys.*, 1981, 52 (10), 5934-5938.
- [7] Nakhmanson, S. M.; Korlacki, R.; Johnston, J. T., et al., Vibrational properties of ferroelectric β -vinylidene fluoride polymers and oligomers[J]. *Phys. Rev. B.*, 2010, 81 (17), 174120.
- [8] Nakhmanson, S.; Nardelli, M. B.; Bernholc, J., Collective polarization effects in β -polyvinylidene fluoride and its copolymers with tri-and tetrafluoroethylene[J]. *Phys. Rev. B.*, 2005, 72 (11), 115210.
- [9] Nakhmanson, S. M.; Nardelli, M. B.; Bernholc, J., Ab initio studies of polarization and piezoelectricity in vinylidene fluoride and bn-based polymers[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2004, 92 (11), 115504.
- [10] Sencadas, V.; Gregorio Jr, R.; Lanceros-Méndez, S., α to β phase transformation and microstructural changes of pvdF films induced by uniaxial stretch[J]. *J. Macromol. Sci. B.*, 2009, 48 (3), 514-525.
- [11] Sencadas, V.; Moreira, M. V.; Lanceros-Méndez, S., et al. α to β transformation on pvdF films obtained by uniaxial stretch, *Mater. Sci. Forum*, Trans Tech Publ: 2006; pp 872-876.
- [12] Wu, J.; Schultz, J. M.; Yeh, F., et al., In-situ simultaneous synchrotron small-and wide-angle x-ray scattering measurement of poly (vinylidene fluoride) fibers under deformation[J]. *Macromolecules*, 2000, 33 (5), 1765-1777.
- [13] Carbeck, J. D.; Rutledge, G. C., A method for studying conformational relaxations by molecular simulation: Conformational defects in α -phase poly (vinylidene fluoride)[J]. *Macromolecules*, 1996, 29 (15), 5190-5199.

- [14] El Mohajir, B.-E.; Heymans, N., Changes in structural and mechanical behaviour of pvdf with processing and thermomechanical treatments. 1. Change in structure[J]. *Polymer*, 2001, 42 (13), 5661-5667.
- [15] Guo, H.; Zhang, Y.; Xue, F., et al., In-situ synchrotron saxs and waxes investigations on deformation and α - β transformation of uniaxial stretched poly (vinylidene fluoride)[J]. *Cryst. Eng. Comm.*, 2013, 15 (8), 1597-1606.
- [16] Li, L.; Zhang, M.; Rong, M., et al., Studies on the transformation process of pvdf from α to β phase by stretching[J]. *RSC Adv.*, 2014, 4 (8), 3938-3943.
- [17] Matsushige, K.; Nagata, K.; Imada, S., et al., The ii-i crystal transformation of poly (vinylidene fluoride) under tensile and compressional stresses[J]. *Polymer*, 1980, 21 (12), 1391-1397.
- [18] Kawakami, D.; Hsiao, B. S.; Burger, C., et al., Deformation-induced phase transition and superstructure formation in poly (ethylene terephthalate)[J]. *Macromolecules*, 2005, 38 (1), 91-103.
- [19] Kawakami, D.; Hsiao, B. S.; Ran, S., et al., Structural formation of amorphous poly (ethylene terephthalate) during uniaxial deformation above glass temperature[J]. *Polymer*, 2004, 45 (3), 905-918.
- [20] Mulligan, J.; Cakmak, M., Nonlinear mechano-optical behavior of uniaxially stretched poly (lactic acid): Dynamic phase behavior[J]. *Macromolecules*, 2005, 38 (6), 2333-2344.
- [21] De Rosa, C.; Auriemma, F., Stress-induced phase transitions in metallocene-made isotactic polypropylene. *Progress in understanding of polymer crystallization*, Springer: 2007; pp 345-371.
- [22] Lezak, E.; Bartzak, Z.; Galeski, A., Plastic deformation behavior of β -phase isotactic polypropylene in plane-strain compression at room temperature[J]. *Polymer*, 2006, 47 (26), 8562-8574.
- [23] Oh, M. O.; Kim, S. H., Effect of conformation on the properties of uniaxially drawn poly(lactide) films upon drawing temperature[J]. *Fiber. Polym.*, 2016, 17 (7), 992-999.
- [24] Zhou, C.; Li, H.; Zhang, W., et al., Direct investigations on strain-induced cold crystallization behavior and structure evolutions in amorphous poly (lactic acid) with saxs and waxes measurements[J]. *Polymer*, 2016, 90, 111-121.
- [25] Wang, D.; Shao, C.; Zhao, B., et al., Deformation-induced phase transitions of polyamide 12 at different temperatures: An in situ wide-angle x-ray scattering study[J]. *Macromolecules*, 2010, 43 (5), 2406-2412.

- [26] Seto, T.; Hara, T.; Tanaka, K., Phase transformation and deformation processes in oriented polyethylene[J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1968, 7 (1), 31.
- [27] Kiho, H.; Peterlin, A.; Geil, P., Polymer deformation. Vi. Twinning and phase transformation of polyethylene single crystals as a function of stretching direction[J]. *J. Appl. Phys.*, 1964, 35 (5), 1599-1605.
- [28] Saraf, R. F.; Porter, R. S., Deformation of semicrystalline polymers via crystal-crystal phase transition[J]. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 1988, 26 (5), 1049-1057.
- [29] Liu, Y.; Cui, K.; Tian, N., et al., Stretch-induced crystal-crystal transition of polybutene-1: An in situ synchrotron radiation wide-angle x-ray scattering study[J]. *Macromolecules*, 2012, 45 (6), 2764-2772.
- [30] He, L.; Wang, B.; Yang, F., et al., Featured crystallization polymorphism and memory effect in novel butene-1/1, 5-hexadiene copolymers synthesized by post-metallocene hafnium catalyst[J]. *Macromolecules*, 2016, 49 (17), 6578-6589.
- [31] Qiao, Y.; Wang, Q.; Men, Y., Kinetics of nucleation and growth of form ii to i polymorphic transition in polybutene-1 as revealed by stepwise annealing[J]. *Macromolecules*, 2016, 49 (14), 5126-5136.
- [32] Wang, Y.; Lu, Y.; Jiang, Z., et al., Molecular weight dependency of crystallization line, recrystallization line, and melting line of polybutene-1[J]. *Macromolecules*, 2014, 47 (18), 6401-6407.
- [33] Ma, Z.; Shao, C.; Wang, X., et al., Critical stress for drawing-induced α crystal-mesophase transition in isotactic polypropylene[J]. *Polymer*, 2009, 50 (12), 2706-2715.
- [34] Ran, S.; Zong, X.; Fang, D., et al., Structural and morphological studies of isotactic polypropylene fibers during heat/draw deformation by in-situ synchrotron saxs/waxd[J]. *Macromolecules*, 2001, 34 (8), 2569-2578.
- [35] Zuo, F.; Keum, J. K.; Chen, X., et al., The role of interlamellar chain entanglement in deformation-induced structure changes during uniaxial stretching of isotactic polypropylene[J]. *Polymer*, 2007, 48 (23), 6867-6880.
- [36] Saraf, R. F.; Porter, R. S., Deformation of semicrystalline polymers via crystal-crystal phase-transition[J]. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 1988, 26 (5), 1049-1057.
- [37] Meijer, H. E.; Govaert, L. E., Mechanical performance of polymer systems: The relation between structure and properties[J]. *Prog. Polym. Sci.*, 2005, 30 (8), 915-938.
- [38] Men, Y.; Rieger, J.; Strobl, G., Role of the entangled amorphous network in tensile deformation of semicrystalline polymers[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2003, 91 (9), 095502.

- [39] Men, Y.; Strobl, G., Critical strains in poly (ϵ -caprolactone) and blends with poly (vinyl methyl ether) and poly (styrene-co-acrylonitrile)[J]. *Macromolecules*, 2003, 36 (6), 1889-1898.
- [40] Schrauwen, B.; Breemen, L. v.; Spoelstra, A., et al., Structure, deformation, and failure of flow-oriented semicrystalline polymers[J]. *Macromolecules*, 2004, 37 (23), 8618-8633.
- [41] Hiss, R.; Hobeika, S.; Lynn, C., et al., Network stretching, slip processes, and fragmentation of crystallites during uniaxial drawing of polyethylene and related copolymers. A comparative study[J]. *Macromolecules*, 1999, 32 (13), 4390-4403.
- [42] Hong, K.; Strobl, G., Network stretching during tensile drawing of polyethylene: A study using x-ray scattering and microscopy[J]. *Macromolecules*, 2006, 39 (1), 268-273.
- [43] Hobeika, S.; Men, Y.; Strobl, G., Temperature and strain rate independence of critical strains in polyethylene and poly (ethylene-co-vinyl acetate)[J]. *Macromolecules*, 2000, 33 (5), 1827-1833.

第4章 F2314 力学响应的结构起源

4.1 引言

氟弹性体是含氟烯烃的共聚物，对于溶剂，化学药品和热有很好的阻抗。其独特的性能使得氟橡胶广泛地应用在密封圈和燃油软管等领域。在这些应用中，氟橡胶的机械性能也十分重要，特别是对于大变形会致使材料失效的情况下。^[1-5]在过去的几十年中，其他弹性体材料的机械性能也得到了广泛的研究。^[6-16]然而，有的氟弹性体的玻璃化转变温度非常高，接近室温。^[17-18]共聚单体极性的差异会导致微相分离的结构。^[19]这些特点使得氟弹性体与一般的天然橡胶和热塑性弹性体不同。那么，氟弹性体的独特结构是怎样影响弹性体在变形过程中的结构响应的呢，这是需要进一步研究的问题。高聚物材料结构与力学性能的关系一直以来是人们研究的热点，并且结构与性能的关系会帮助我们设计新的材料，设计出适应不同环境的材料。现在我们知道不止材料的初始结构，并且拉伸过程中结构的变化都会影响材料的力学响应。所以如何利用结构在拉伸过程中的变化对于材料的设计十分重要。

另外一方面，变形诱导的结构转变会对施加的应力及变形有影响，这就进一步影响了材料设计了。^[6, 8, 20-28]可以拿天然橡胶作为一个例子来说。它在应变到达4的时候天然橡胶就开始结晶。^[8]从那之后，天然橡胶开始应变诱导结晶，这样会对橡胶增强。橡胶中裂缝的扩展或进一步变形会被遏制。这就是很著名的天然橡胶增强机理。^[29-33]天然橡胶应变诱导结晶的晶粒大小在纳米尺度，并且会对外部施加的应力做出响应，使得材料应力增大，像填料一样对样品增强。同时有些弹性体是含有晶体的，其晶体的塑性变形是材料强度的来源。这些晶体可以称为塑性区，它们可以充当多功能的物理交联点，充当填料，由此提高弹性体的硬度，并提高材料的韧性。在可结晶的弹性体中，硬段和软段共存，并在外力作用下，晶体会发生塑性变形，生成纤维结构的晶体，在有些弹性体中软段还会结晶。弹性体中塑性变形可以有效阻止裂纹的扩展。当外场应力很大时，晶体会发生塑性变形如滑移，熔融再结晶等，消耗应力，这样就会防止裂纹扩展，同时晶体的形态结构也会发生变化，形成取向纤维晶结构。一般来说，材料可以抵抗变形和材料失效，这可以叫材料的自适应。如何设计一种材料需要它在外场作用下结构信息的转变。

小角和宽角 x 射线实验技术是研究结构十分重要的工具手段。它们可以帮助我们理解材料发生变形过程中结晶行为的变化过程。有研究发现通过聚氨酯弹性体拉伸过程中通过 SAXS 实验技术发现聚氨酯内部结构随着应变发生变化, 包含片晶区和高应力作用下的纳米纤维结构。联合红外实验技术建立了聚氨酯拉伸变形过程中的结构模型。宽角实验技术可以用来研究晶体和无定形在天然橡胶拉伸过程中的结构演变机理。在高度拉伸的天然橡胶中, 大部分无定形分子链呈非取向状态, 而只有一部分无定形分子链沿拉伸方向取向。剩余的分子链在晶体中。这表明应变诱导结晶形成的纳米纤维结构是橡胶弹性主要的贡献者。原子力显微镜也是一种研究形态结构十分有助的手段。它可以直观的提供结构特征信息。高模量区域在 AFM 电镜图中是亮的部分, 无定形软段区域是暗的部分。有些研究者发现在聚氨酯中有棒状结构存在, 而这种棒状结构就是结晶的硬段区域。也有研究者通过原位研究橡胶拉伸过程中结构的演变机制, 发现了橡胶增强的机理。拉伸到大应变, 可以获得纳米纤维结构, 并且这种取向排列的纤维结构形成了一个网络结构, 可以对橡胶增强。

在本章工作中, 我们主要是为了研究氟弹性体 F2314 的在外场拉伸作用下的结构起源。所以同时使用了小角和宽角 x 射线散射实验技术, 在线研究 F2314 拉伸过程中结构的演变机制。实验发现在拉伸过程中从屈服到硬化的快速转变, 可以帮助防止材料失稳或者失效, 而且这正是我们在设计材料时需要的。从微观上来说, 溶剂诱导的 F2314 薄膜拥有橡胶部分和硬的晶体部分/微相分离的微区。同时在硬化区会形成纤维晶。这表明三氟氯乙烯富集区的破坏和应变诱导纤维晶的形成对材料的力学响应有很大的贡献。而三氟氯乙烯和偏氟乙烯在化学结构上的相似性是应变诱导结晶发生的分子结构基础, 这也许会成为今后材料设计的一个方向。

4.2 实验部分

F2314 弹性体由成都化工研究院提供。F2314 是偏氟乙烯和三氟氯乙烯的共聚物, 共聚物比是 1:4。它的重均和数均分子量分别是 11.3×10^4 g/mol 和 5.3×10^4 g/mol。

样品首先溶解在质量分数 5% 的乙酸丁酯中, 然后再在 50 °C 烘干 48 小时。制备的样品厚度为 220 μm 。

使用实验自制拉伸装置对样品进行拉伸, 样品的尺寸是 23 mm \times 6 mm \times 0.22 mm, 如图 4.1a 和 b 所示。拉伸速率保持在 0.1 mm/s。^[34]

小角 x 射线散射和宽角 x 射线散射主要在 BL16B1 上海同步光源进行。波长 0.124nm。使用小角 SAXS 二维探测器 Mar165CCD, 像素点大小 $80 \times 80 \mu\text{m}^2$ 。二维 WAXS 花样是用 Pilatus 200K 探测器, 像素点大小为 $172 \times 172 \mu\text{m}^2$ 。在小角 x 射线散射实验中样品到探测器的距离为 2080mm, 在宽角 x 射线散射实验中样品到探测器的距离为 214mm。散射矢量 q 的计算方法为 $q=4\pi\sin\theta / \lambda$, 2θ 是散射角, λ 是波长。

WAXS 的结晶度计算方法为公式 (1)

$$CI = \frac{A_c}{A_c + A_a} \quad (1)$$

A_c 和 A_a 分别是晶体峰的面积和无定形峰的面积。

原子力显微镜是在中国科学技术大学测试的, 使用的是接触模式。

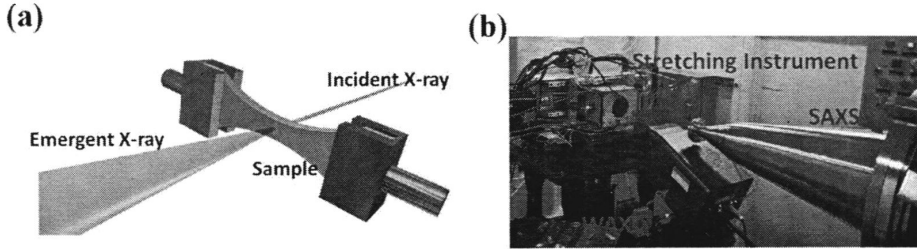


图 4.1 (a) 拉伸设备的原理图; (b) SAXS 和 WAXS 原位同步检测与装置并用实物图

4.3 实验结果

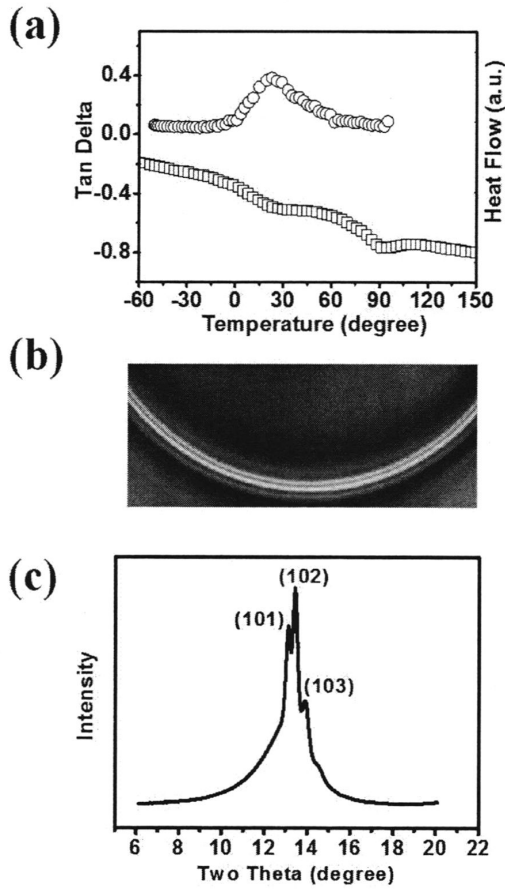


图 4.2 (a)DMA 测量得到的损耗因子和 DSC 曲线；(b) F2314 宽角二维图；(c) F2314 宽角一维积分曲线

从宽角散射花样可以看出（图 4.2. (b)），F2314 浇铸的薄膜在静态条件下是半结晶状态。从一维积分曲线（图 4.2. (c)）可以看出，有三氟氯乙烯结晶的特征峰(101), (102) 和 (103)。然而偏氟乙烯是无定形状态。溶液浇铸的薄膜一共有两个热转变点。它们分别是 20 和 90 °C，对应着软段和硬段的玻璃化转变温度和熔点。它们对应着聚偏氟乙烯 (PVDF) 和聚三氟氯乙烯 (PCTFE) 的玻璃化转变温度-35 °C, 75 °C。^[35-36]玻璃化转变温度的偏移是因为相分离不完全造成的。由 DSC 测量得到的样品融熔焓是 2.8 J/g，而百分之百 PCTFE 结晶的融熔焓是 43.5 J/g，因此样品的结晶度是 6.4%。

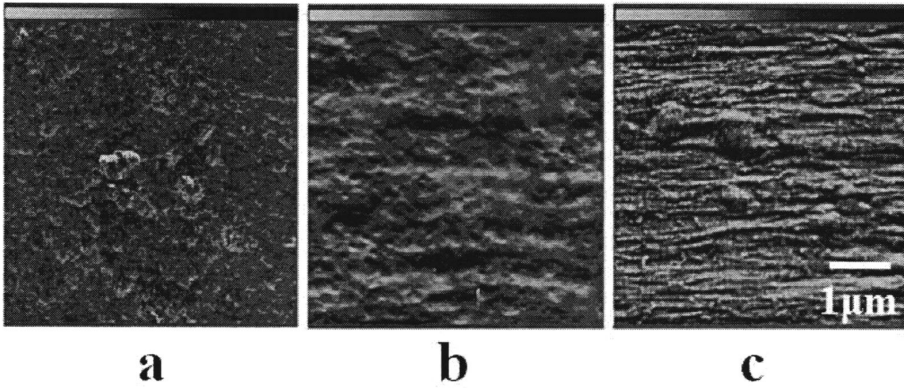


图 4.3 F2314 AFM 相图。图 a-c 代表了样品在拉伸前拉伸后（室温和 60 °C）的相图。拉伸方向是水平方向。

图 4.3.显示了 F2314 样品拉伸前后的 AFM 相图。在拉伸前，样品表面是各相同性的。图中明暗表示样品不同的相区，这主要是因为 VDF 和 CTFE 链段分离造成的。^[37]室温拉伸后，在应变 5.4 可以看到高度取向的纤维结构(图 4.3.b)。这个相差明显比拉伸前样品明显一些。当 60 °C 拉伸后，纤维结构变得更加明显，预示更多地晶体。

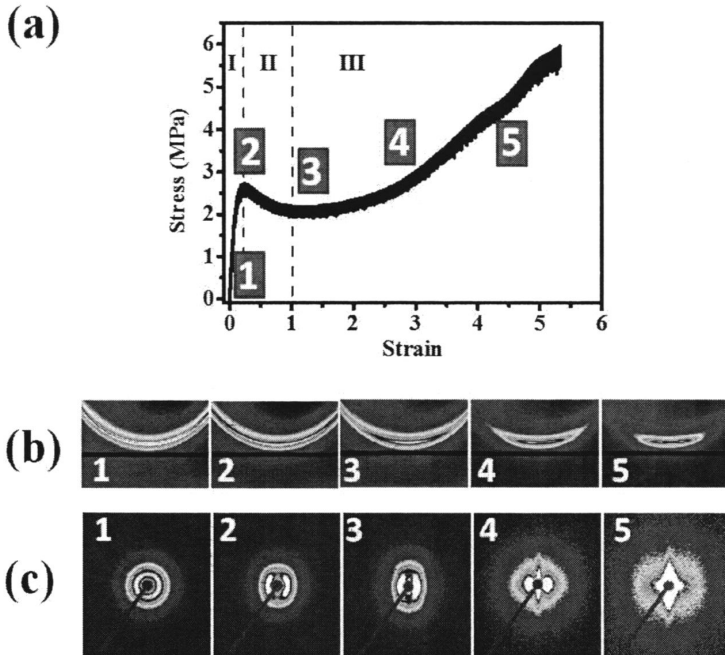


图 4.4 (a)F2314 室温拉伸的工程应力应变曲线；(b) (c) 在室温拉伸过程中不同应变处的二维 SAXS 和二维 WAXS 散射花样图

图 4.4.表明了 F2314 样品拉伸的应力应变曲线以及室温拉伸过程中的 2D-WAXS 和 2D-SAXS 散射花样图。拉伸方向水平。工程应力应变曲线可以划分为三个区，分别是线性弹性区（区域 1），屈服和软化区（区域 2），应变硬化区（区域 3）。转折点对应应变 0.23 和 1。屈服的出现与一般橡胶和弹性体的力学曲线有差异。^[13, 15, 27, 38]这三个区域的 2D-SAXS 和 2D-WAXS 花样如图 4.4. b 和 c 所示。在屈服点附近，各向同性的片晶散射花样转变成了四点信号。随着进一步的拉伸，在赤道方向出现了 **streak** 条纹信号。同时，在子午线方向更大 q 值处出现了散射峰。在宽角信号中，散射信号逐渐向赤道方向集中，表明了晶体的取向。

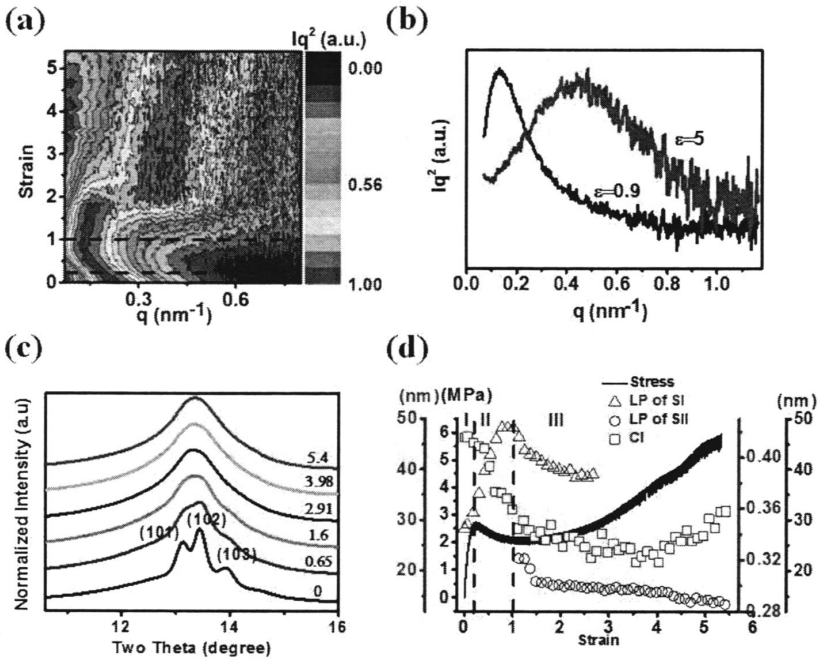


图 4.5 室温拉伸洛伦兹校正后不同应变处散射强度等高线图 (a)。虚线是三个区的分界线。数据处理方法是 **mask** 积分子午线方向 7 度范围内的信号。(b) 洛伦兹校正后积分不同应变 0.9 和 5 的一维积分曲线。(c) 不同应变处的宽角一维积分曲线。(d) 结晶度(CI), 两种结构的长周期(LP)力学曲线综合到一张图上。第一种结构是拉伸前的片晶结构(SI), 另外一种结构是拉伸后产生的纤维结构(SII)。

图 4.5. a 显示了在室温进行拉伸的样品的一维积分曲线的等高线图。从应变 0 到 1（区域 1 和区域 2），散射峰从偏移到一个更小的值，表示子午线长周期增加。然而，在区域 3 散射峰向相反方向移动，尽管幅度很小。同时，在 0.4nm^{-1} ，出现了一个新的散射峰。这个散射峰是纤维晶的散射峰。这两个散射峰的散射

强度随着应变变化,表明两种结构含量的差异。图 4.5.c 表明了拉伸过程中的 WAXS 一维积分曲线的变化规律。三个晶面(101), (102) 和 (103)是聚三氟氯乙烯的宽角散射特征峰。^[39]随着应变增加,这三个峰变得越来越宽,这可能是由于晶格畸变造成的。结晶度和长周期汇总在图 4.5.d 中,在区域 1 和 2 中,结晶度快速减小,这和 SAXS 散射强度变小相一致。在区域 3 长周期的减小变慢了,此时纤维晶生成了。然而,在应变超过 4 后,结晶度增加。在区域 3 片晶与纤维晶共存,在应变 2.7 之后片晶消失。

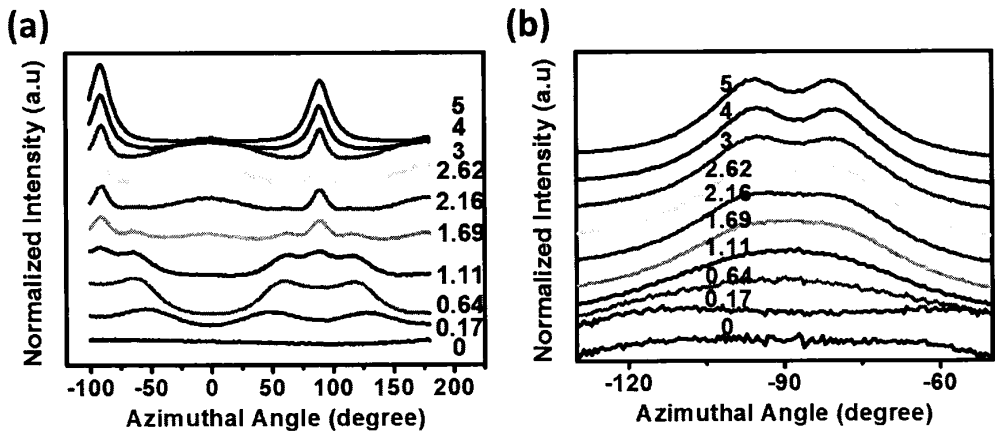


图 4.6 室温不同应变处 SAXS (a) 和 WAXS (b) 一维方位角积分

图 4.6. a 显示了拉伸过程中 SAXS 一维方位角积分曲线。在屈服应变 0.17 处,可以清楚地看到四点信号。并且随着拉伸的进行,在子午线方向出现了明显的片晶散射峰,并在赤道线方向出现了纤维晶信号。表明晶体内部发生了剪切和滑移。图 4.6.b 表明了拉伸过程中不同应变处的宽角一维方位角积分,由于此一维积分是晶面 101 的方位角积分,晶面与 c 轴有一定的夹角。所以最后由于拉伸晶体取向,晶面 101 方位角峰劈裂成两个峰,表明晶体取向度增加。

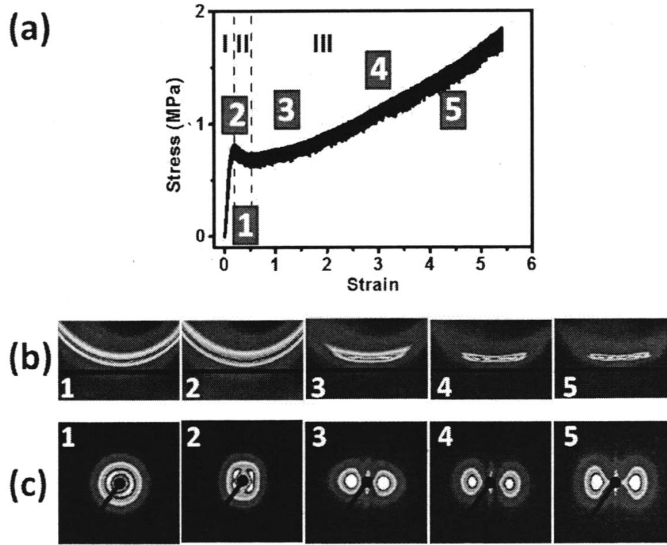


图 4.7 (a)F2314 样品 60 °C 拉伸的工程应力应变曲线; (b) (c) 在 60 °C 拉伸过程中不同应变处的二维 SAXS 和二维 WAXS 散射花样图

从图 4.7.a 可以看出根据 60 °C 拉伸的力学曲线, 可以将拉伸过程分为三个区, 分别是区域 1, 2, 3。它们分别对应着线性区, 软化区, 硬化区。分界线是应变 0.2, 0.5。在屈服应变处可以观察到 2D-SAXS 信号有各向同性的环转变成明显的四点信号, 同时, 在区域 3 出现了明显的纤维晶信号, 随着应变的增加, 在 WAXS 上晶体信号逐渐向赤道方向集中。

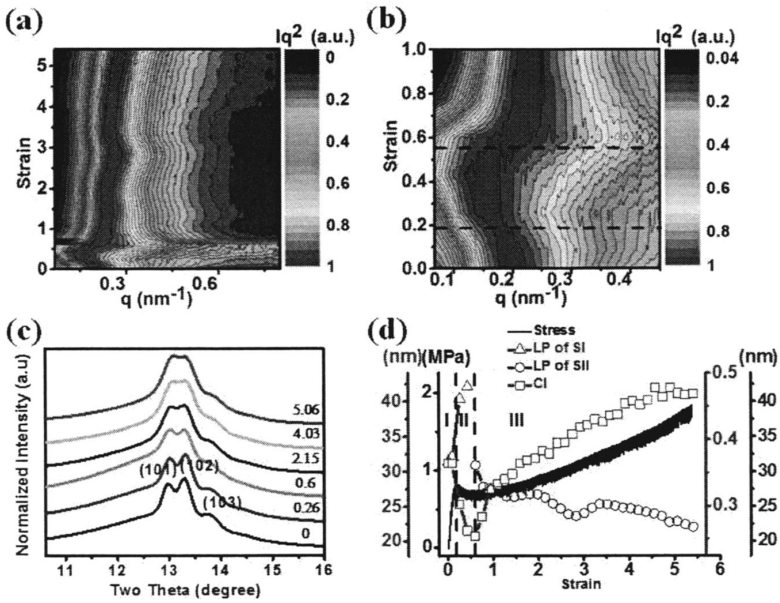


图 4.8 60 °C 拉伸 F2314 后，经过洛伦兹校正不同应变处散射强度等高线图 (a)。(b) a 中等高线图的放大图。(c) 60 °C 不同应变处的广角一维积分曲线。(d) 60 °C 结晶度(CI)，两种结构的长周期 (LP) 力学曲线综合到一张图上。第一种结构是拉伸前的片晶结构 (SI)，另外一种结构是拉伸后产生的纤维结构 (SII)。

图 4.8.展示了 F2314 样品 60 °C 拉伸的实验结果。图 4.8.a 显示在小应变一维积分曲线发生了很大的变化，通过从应变 0 到 1 范围内，可以很清楚看到在区域 1 和区域 2 内， q 值明显减小，并且在区域 3 内 q 值明显增大。与 25 °C 结果相比，从 2 区到 3 区的转变显然更快。这主要是因为高温分子链活动性更强。通过计算，在图 4.8.d 中可以看到结晶度和长周期在 60 °C 的定量结果。与 25 °C 的实验结果相似，长周期首先增加，然后在 3 区生成新的结构纤维晶，并且纤维晶的长周期很小。同时初始片晶结构的长周期在 3 区并不能观察到。这一点和室温结果不同，在室温拉伸的时候在 3 区纤维晶生成的同时，也能观察到初始片晶结构。这表明高温时候初始片晶向纤维晶转变更快。

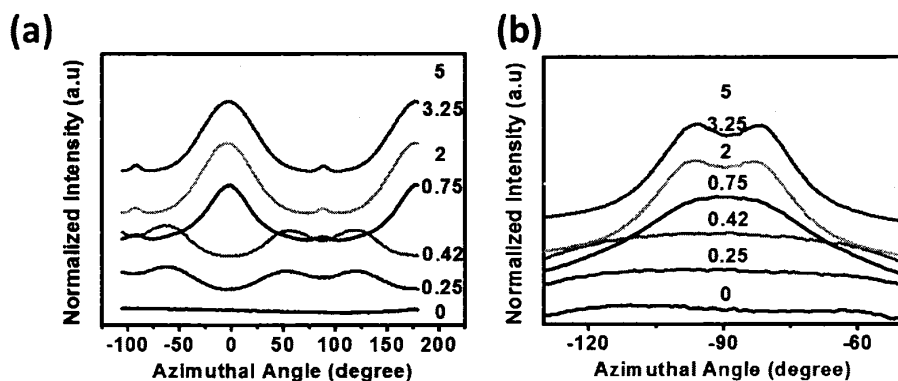


图 4.9 60 °C 不同应变处 SAXS (a) 和 WAXS (b) 一维方位角积分

图 4.9a 显示了 SAXS 不同应变处方位角积分曲线,在应变 0.25 处出现了四点信号,在应变硬化后就很难看到四点信号了。并且在子午线方向(方位角 0 度和 180 度)出现了明显的片晶信号,在赤道方向(方位角 90 度和-90 度)出现了明显的条纹 streak 信号。从宽角方位角积分 4.9.b 中明显看出随着拉伸的进行晶体逐渐取向。

4.4 讨论

这个实验最有趣的地方就是氟橡胶 F2314 在小应变屈服,随后出现了应变硬化现象,并且样品没有细颈和断裂。这个应力响应有效阻止了样品实际应用过程中的失效,并且其暗藏的机理十分有趣。结合 SAXS, WAXS, AFM 的实验结果,接下来我们将要讨论一下在整个拉伸过程中氟橡胶 F2314 的结构起源。

在整个拉伸过程中微相分离扮演了很重要的角色。氟橡胶 F2314 是一个由 VDF 和 CTFE 无规共聚的共聚物,它的共聚比是 1:4。即使 VDF 和 CTFE 更倾向于交替共聚,但是更多的 CTFE 链段会使得形成 CTFE 富集区域。^[40]这些链段会聚集在一起,并且形成微相分离的区域,这些区域起初承受外力,随后拉伸的进行会发生塑性变形。在微相畴破坏的过程有可能存在一个位垒,因为两相的混合从能量角度讲并不自发进行。从另一方面讲,F2314 的结晶是 6.4%左右,从 DSC 结果得到的。这么低的结晶度如果想要引起固体拉伸中的屈服好像很难。所以推测畴的破坏和晶体的破坏一起引起了屈服现象。

应变硬化是因为纤维晶的生成引起的。从 AFM 电镜照片可知,样品拉伸后可以看到明显的纤维晶表面形貌。另外一方面看,从 SAXS 计算出的长周期显示在硬化的时候纤维晶就已经出现了。这表明纤维晶的产生引起了 3 区应力

的增加。这也是因为晶体可以充当交联点，增加交联密度和弹性体的模量，使得应力增加。

拉伸诱导结晶的动力学决定了应变软化的区域大小。如上所提出的，应变硬化起源于纤维晶。结晶更快，应变软化区也更小。通过比较室温和 60 °C 的实验结果也可以发现这一结果。在室温进行拉伸的时候，应变软化区为 0.77 个应变。在 60 °C 拉伸的时候，应变软化区减小到 0.3 个应变。这一变化主要是因为 60 °C 快速的结晶造成的，同时 60 °C 时结晶度上升更快。这主要是和高温分子链活动性增强有关。分子链活动性增强有利于成核和生长。拉伸诱导结晶和高强的分子链活动性会使得更快速的结晶，并且应变软化区在 60 °C 会变小，虽然与室温相比应力变小了很多。

F2314 的化学结构对于结构的发展有十分重要的影响。PVDF 和 PCTFE 的玻璃化转变温度分别是 -40 °C 和 47-77 °C。当共聚比是 1:4 的时候，CTFE 链段的结晶会被 VDF 链段影响。这也导致材料显示出橡胶的特性。然而由于 VDF 和 CTFE 链段的差异太小了，所以在 CTFE 结晶的时候 VDF 可以充当缺陷进入 CTFE 晶体中。在拉伸的过程中通过生成缺陷晶体结晶十分容易发生。^[41]这也是屈服-应变硬化转变过程的化学结构基础。

浇铸成膜的 F2314 样品既拥有橡胶部分也拥有晶体部分。在拉伸的过程中，晶体和微相畴会被拉破，导致屈服，并且结晶度减小。同时纤维晶开始形成。晶体和微相畴的破坏与纤维晶的生成共同影响软化区。随着应变诱导的纤维晶生成，它们可以充当交联点，并且使应力增大。

4.5 结论

在本章中，我们使用原位小角和宽角 x 射线散射实验技术来观察氟橡胶 F2314 的拉伸过程中的结构变化。实验发现浇铸成膜的 F2314 拥有 CTFE 富集区，并且 CTFE 富集区在拉伸过程会被破坏并且引起屈服。而应变硬化主要和 VDF，CTFE 单体相似性有关，这使拉伸过程中更容易生产缺陷晶体。本文结果表明化学结构的设计对于有助于拉伸诱导结晶的重要性，并在设计新材料中起着至关重要的作用。

参考文献

- [1] Ameduri, B.; Boutevin, B.; Kostov, G., Fluoroelastomers: Synthesis, properties and applications[J]. Prog. Polym. Sci., 2001, 26 (1), 105-187.
- [2] Gardiner, J., Fluoropolymers: Origin, production, and industrial and commercial applications[J]. Aust. J. Chem., 2015, 68 (1), 13-22.
- [3] Giannetti, E., Semi - crystalline fluorinated polymers[J]. Polym. Int., 2001, 50 (1), 10-26.
- [4] Hsu, Y. H.; Mark, J., Effects of strain - induced crystallization on the elastic and thermoelastic properties of some fluoroelastomers[J]. Polym. Eng. Sci., 1987, 27 (15), 1203-1208.
- [5] Souzy, R.; Ameduri, B., Functional fluoropolymers for fuel cell membranes[J]. Prog. Polym. Sci., 2005, 30 (6), 644-687.
- [6] Ikeda, Y.; Yasuda, Y.; Hijikata, K., et al., Comparative study on strain-induced crystallization behavior of peroxide cross-linked and sulfur cross-linked natural rubber[J]. Macromolecules, 2008, 41 (15), 5876-5884.
- [7] Tosaka, M., Strain-induced crystallization of crosslinked natural rubber as revealed by x-ray diffraction using synchrotron radiation[J]. Polym. J., 2007, 39 (12), 1207.
- [8] Tosaka, M.; Murakami, S.; Poompradub, S., et al., Orientation and crystallization of natural rubber network as revealed by waxd using synchrotron radiation[J]. Macromolecules, 2004, 37 (9), 3299-3309.
- [9] Zhang, F.; Chen, Y.; Sun, C., et al., Network evolutions in both pure and silica-filled natural rubbers during cyclic shear loading[J]. RSC Adv., 2014, 4 (51), 26706-26713.
- [10] Zhang, H.; Scholz, A. K.; Merckel, Y., et al., Strain induced nanocavitation and crystallization in natural rubber probed by real time small and wide angle x - ray scattering[J]. J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys., 2013, 51 (15), 1125-1138.
- [11] Smith, T. L., Strength of elastomers. A perspective[J]. Rubber Chem. Technol., 1978, 51 (2), 225-252.
- [12] Waletzko, R. S.; Korley, L. T. J.; Pate, B. D., et al., Role of increased crystallinity in deformation-induced structure of segmented thermoplastic polyurethane elastomers with peo and peo- ppo- peo soft segments and hdi hard segments[J]. Macromolecules, 2009, 42 (6), 2041-2053.
- [13] Yeh, F.; Hsiao, B. S.; Sauer, B. B., et al., In-situ studies of structure development during deformation of a segmented poly (urethane- urea) elastomer[J]. Macromolecules, 2003, 36 (6), 1940-1954.

- [14] Pathak, J.; Twigg, J.; Nugent, K., et al., Structure evolution in a polyurea segmented block copolymer because of mechanical deformation[J]. *Macromolecules*, 2008, 41 (20), 7543.
- [15] Choi, T.; Fragiadakis, D.; Roland, C. M., et al., Microstructure and segmental dynamics of polyurea under uniaxial deformation[J]. *Macromolecules*, 2012, 45 (8), 3581-3589.
- [16] Sakurai, S.; Yoshida, H.; Hashimoto, F., et al., Ultra small-angle x-ray scattering studies on structural changes in micrometers upon uniaxial stretching of segmented polyurethaneureas[J]. *Polymer*, 2009, 50 (6), 1566-1576.
- [17] Heidarian, J.; Hassan, A., Microstructural and thermal properties of fluoroelastomer/carbon nanotube composites[J]. *Compos. Part. B-Eng.*, 2014, 58, 166-174.
- [18] Campbell, M. S.; Garcia, D.; Idar, D., Effects of temperature and pressure on the glass transitions of plastic bonded explosives[J]. *Thermochim. Acta*, 2000, 357, 89-95.
- [19] Mao, S.; MacPherson, Q. J.; He, S. S., et al., Impact of conformational and chemical correlations on microphase segregation in random copolymers[J]. *Macromolecules*, 2016, 49 (11), 4358-4368.
- [20] Ma, Z.; Fernandez-Ballester, L.; Cavallo, D., et al., High-stress shear-induced crystallization in isotactic polypropylene and propylene/ethylene random copolymers[J]. *Macromolecules*, 2013, 46 (7), 2671-2680.
- [21] van Drongelen, M.; Gahleitner, M.; Spoelstra, A. B., et al., Flow - induced solidification of high - impact polypropylene copolymer compositions: Morphological and mechanical effects[J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2015, 132 (23).
- [22] Zhao, J.; Sun, Y.; Men, Y., Elasticity reinforcement in propylene-ethylene random copolymer stretched at elevated temperature in large deformation regime[J]. *Macromolecules*, 2016, 49 (2), 609-615.
- [23] Trabelsi, S.; Albouy, P.-A.; Rault, J., Crystallization and melting processes in vulcanized stretched natural rubber[J]. *Macromolecules*, 2003, 36 (20), 7624-7639.
- [24] Tosaka, M.; Kawakami, D.; Senoo, K., et al., Crystallization and stress relaxation in highly stretched samples of natural rubber and its synthetic analogue[J]. *Macromolecules*, 2006, 39 (15), 5100-5105.
- [25] Toki, S.; Hsiao, B. S., Nature of strain-induced structures in natural and synthetic rubbers under stretching[J]. *Macromolecules*, 2003, 36 (16), 5915-5917.
- [26] Toki, S.; Sics, I.; Hsiao, B. S., et al., Probing the nature of strain-induced crystallization in polyisoprene rubber by combined thermomechanical and in situ x-ray diffraction techniques[J]. *Macromolecules*, 2005, 38 (16), 7064-7073.

- [27] Huneau, B., Strain-induced crystallization of natural rubber: A review of x-ray diffraction investigations[J]. *Rubber Chem. Technol.*, 2011, 84 (3), 425-452.
- [28] Candau, N.; Laghmach, R.; Chazeau, L., et al., Influence of strain rate and temperature on the onset of strain induced crystallization in natural rubber[J]. *Eur. Polym. J.*, 2015, 64, 244-252.
- [29] Zhang, H.; Niemczura, J.; Dennis, G., et al., Toughening effect of strain-induced crystallites in natural rubber[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2009, 102 (24), 245503.
- [30] Zhou, W.; Li, X.; Lu, J., et al., Toughening mystery of natural rubber deciphered by double network incorporating hierarchical structures[J]. *Sci. Rep.*, 2014, 4.
- [31] Hamed, G.; Park, B., The mechanism of carbon black reinforcement of sbr and nr vulcanizates[J]. *Rubber Chem. Technol.*, 1999, 72 (5), 946-959.
- [32] Okumura, K., Toughness of double elastic networks[J]. *EPL-Europhys. Lett.*, 2004, 67 (3), 470.
- [33] Wool, R.; O'connor, K., A theory crack healing in polymers[J]. *J. Appl. Phys.*, 1981, 52 (10), 5953-5963.
- [34] Meng, L.; Li, J.; Cui, K., et al., A simple constrained uniaxial tensile apparatus for in situ investigation of film stretching processing[J]. *Rev. Sci. Instrum.*, 2013, 84 (11), 115104.
- [35] El Mohajir, B.-E.; Heymans, N., Changes in structural and mechanical behaviour of pvdf with processing and thermomechanical treatments. 1. Change in structure[J]. *Polymer*, 2001, 42 (13), 5661-5667.
- [36] Brown, E. N.; Rae, P. J.; Orlor, E. B., The influence of temperature and strain rate on the constitutive and damage responses of polychlorotrifluoroethylene (pctfe, kel-f 81)[J]. *Polymer*, 2006, 47 (21), 7506-7518.
- [37] Bar, G.; Thomann, Y.; Brandsch, R., et al., Factors affecting the height and phase images in tapping mode atomic force microscopy. Study of phase-separated polymer blends of poly (ethene-co-styrene) and poly (2, 6-dimethyl-1, 4-phenylene oxide)[J]. *Langmuir*, 1997, 13 (14), 3807-3812.
- [38] Wang, G.; Hu, C., Structure morphology and mechanical property of polyurethane and vinyl ester resin interpenetrating polymer network the effect of chemical bonds between the two networks[J]. *Acta Polym. Sin.*, 1999, 1.
- [39] Mencik, Z., Crystal structure of polychlorotrifluoroethylene[J]. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 1973, 11 (8), 1585-1599.

- [40] Moggi, G.; Bonardelli, P.; Bart, J. C., Copolymers of 1, 1 - difluoroethene with tetrafluoroethene, chlorotrifluoroethene, and bromotrifluoroethene[J]. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 1984, 22 (3), 357-365.
- [41] Ju, J.; Wang, Z.; Su, F., et al., Extensional flow - induced dynamic phase transitions in isotactic polypropylene[J]. *Macromol. Rapid Commun.*, 2016, 37 (17), 1441-1445.

第 5 章 F2311 不同拉伸速率下结晶行为

5.1 引言

氟聚物优异的化学特性，耐燃性得益于氟原子极高的电负性，因此氟聚物可以被用作炸药粘结剂，如偏氟乙烯-三氟氯乙烯的共聚物可作为炸药粘结剂，与炸药一起组成军民两用具有优异安全和力学性能的复合材料。^[1-5]但是当聚合物粘结炸药（PBX）受到温度和外力冲击后在炸药晶体和粘结剂间会产生裂纹，因此研究氟橡胶在外力加载条件下的结构演化行为，对研究 PBX 的安全使用具有重要的指导意义。^[6-16]这其中涉及的科学问题包括拉伸诱导氟聚合物结晶，单轴拉伸中晶体的形变，取向与破坏。最终目标是建立外场参数如温度，拉伸速率，应力与应变与氟聚合物结构与性能的关系。同步辐射光具有高通量高准直性等优势，可以检测多尺度（0.1nm 到 100nm）结构信息，因此采用原位温度与应力加载装置与同步辐射光联用可以检测在不同外场参数条件下氟聚合物的结构信息。达到我们的研究目标。^[17-22]

F2311 是一种重要的炸药粘结剂。常温下样品并不会结晶，这是因为 F2311 是偏氟乙烯与三氟氯乙烯的无规共聚物，链的规整性被破坏了，所以 F2311 很难结晶。但是我们知道拉伸外场会帮助样品结晶，那么 F2311 在拉伸外场作用下能不能结晶也值得研究。^[23-27]天然橡胶在拉伸外场作用下会发生应变诱导结晶。并且这也是天然橡胶机械强度的由来。天然橡胶在拉伸的过程中，晶体散射强度会显著增加，在回复的过程中，散射强度会减小。并且在应力回复到零的时候，晶体衍射峰全部消失。这表明在常温下拉伸天然橡胶应变诱导结晶的过程是完全可逆的。^[28]而且天然橡胶取向度的增加主要是和取向的晶体相关。应变诱导结晶主要引起了橡胶的取向和力学曲线上的应变硬化。应变诱导结晶生成的晶体可以充当交联点，对体系增强。^[29]有研究者发现天然橡胶体系中在大应变大部分的分子链呈现非取向的无定形状态。在大应变应变诱导结晶的晶体含量只有 20%。其余大概有 5~25% 的取向无定形分子链。这些分子链在晶体间起到了连接作用。^[30]同时拉伸速率也是一个十分重要的参数，它对橡胶在拉伸作用下的结晶有很重要的影响。有研究者发现，不管在何温度拉伸样品，当外场应变速率增加时，结晶开始的应变也会增加。在低温的时候（接近玻璃化转变温度），应变速率的影响更显著；而在高温时，应变速率的影响会减弱。^[31]

X 射线检测技术包括小角和宽角 X 射线散射技术 (SAXS 和 WAXS), 它可以检测形态结构的演化过程, 提供 0.1 纳米到 1000 纳米范围内的结构信息。基于这项技术, 使用 WAXS 和 SAXS 技术可以研究聚烯烃和热塑性弹性体的结构信息。^[32-41]它可以帮助研究材料在外场作用下的响应。如在拉伸聚(苯乙烯-丁烯-苯乙烯)(SBS)中, 使用小角 x 射线散射技术可以发现在样品屈服时, 会出现四点信号, 紧接着晶体会被破坏并沿着拉伸方向取向。^[42-45]在拉伸聚氨酯的过程中, 在大应变, 通过 SAXS 和 WAXS 可知, 会形成纳米纤维。^[46-47]有研究者发现, 在小应变时, 聚氨酯中的晶体会受外力作用而变形, 在 2D-SAXS 散射花样上, 呈现出四点信号。随着进一步的拉伸, 应变诱导结晶, 形成新的晶体, 在 2D-SAXS 散射花样上, 在拉伸方向呈现两点信号。^[48]同时电镜技术也可以帮助研究样品的形态结构在外场作用下的变形特点。当在聚氨酯中硬段含量较低时(30%), 硬段的形态为短的棒状。当聚氨酯中硬段含量较高(50%), 硬段内部形态更为丰富, 包括棒状纳米微区, 圆柱状和束状的片晶。^[49]也有研究者借助原子力显微镜原位观察橡胶在拉伸过程中形态结构的演变机制。结果发现当拉伸到大应变时, 可以获得纳米纤维结构, 并且这种取向排列的纤维结构形成了一个网络结构, 可以对橡胶增强。^[50]

为了研究 F2311 在外场作用下的响应, 本章主要采用 SAXS/WAXS 同步检测拉伸 F2311 过程中结构的演变机理。并联合原子力显微镜 (AFM), 差示扫描量热仪 (DSC), 小幅振荡剪切测试 (SAOS) 获得 F2311 更清晰的结构特点。通过本实验我们发现 F2311 氟橡胶由于共聚比为 1: 1, 所以很难结晶, 利用本实验中溶剂诱导也无法使 F2311 结晶。而拉伸可以诱导 F2311 结晶, 但拉伸速率对氟橡胶结晶有显著影响。当速率很小, 大概为 $10 \mu\text{m/s}$ 时, F2311 可以结晶, 并且在应力回复的过程晶体完全融了。而当把拉伸速率提高到 $50 \mu\text{m/s}$, 在观察的应变范围内 F2311 不能结晶, 在应力回复的过程中, 变形网络可以完全回复到初始无取向状态。

5.2 实验部分

5.2.1 实验原料与仪器设备

1) 实验原料

F2311 弹性体由成都化工研究院提供。F2311 是偏氟乙烯(VDF)和三氟氯乙烯(CTFE)以 1:1 比例进行无规共聚的原料。F2311 薄膜的制备过程是首先将样

品溶解在质量分数 5% 的乙酸丁酯中，然后再在 50 °C 烘干 48 小时。制备的样品厚度为 220 μm 左右。

2) 自制单轴单向拉伸装置

实验所用拉伸装置是实验室自制的小型拉伸装置，该拉伸装置可以提供实验所需的拉伸速率 10 $\mu\text{m/s}$ 和 50 $\mu\text{m/s}$ 。并且该拉伸装置可以与 x 射线散射技术联用，在样品边拉伸的过程中边检测结构信息。

3) 同步辐射 X 射线实验

本实验是在上海光源 19U 线站进行的，实验波长是 0.103nm，小角 x 射线散射和宽角 x 射线散射探测器像素点大小都是 172*172。三氟氯乙烯的特征衍射峰是 (101)(102)(103)，在波长 0.103nm 下它的特征散射角是 10.88°，11.15° 和 11.48°。

WAXS 的结晶度计算方法为公式 (1)

$$CI = \frac{A_c}{A_c + A_a} \quad (1)$$

A_c 和 A_a 分别是晶体峰的面积和无定形峰的面积。

原子力显微镜是在中国科学技术大学测试的，使用的是接触模式。

5.2.2 实验过程

氟橡胶 F2311 的拉伸实验是在室温下进行的，所选用的拉伸速率是 10 $\mu\text{m/s}$ 和 50 $\mu\text{m/s}$ ，拉伸应变是 5 左右。同时还以相同速率进行了回复实验。

5.3 实验结果与讨论

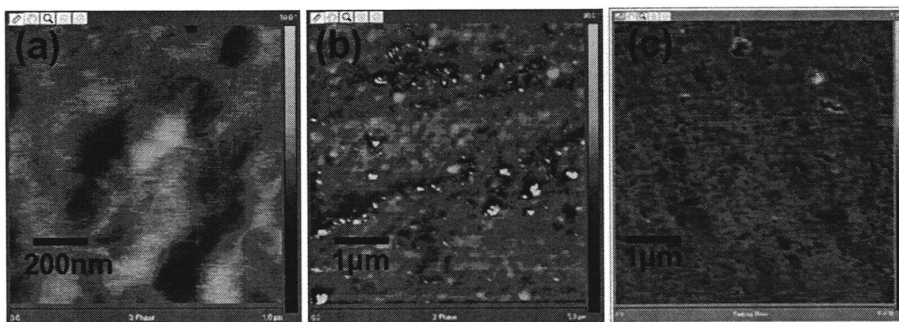


图 5.1 (a) 拉伸前 F2311 相图, 标尺是 200 纳米。(b) 拉伸前 F2311 相图, 标尺是 1 微米。
(c) 样品室温拉伸后相图, 标尺是 1 微米。

F2311 中的共聚单元偏氟乙烯(VDF)与三氟氯乙烯(CTFE)两者在热力学上并不相容, VDF 为非极性, CTFE 为极性的, 但二者通过化学键相连, 因此并不会形成宏观意义上的相分离, 只是在微观上呈现相分离的状态(图 5.1 (a) 与 (b))。原子力显微镜照片显示, 在室温下其相图确实为微相分离的特点, 同时其尺度大致在 400nm 左右。其放大的原子力显微镜照片显示其在更大的视野范围内也具有微相分离的特点, 同时拉伸后(图 5.1 (c))其取向并不明显, 表明拉伸后由于其橡胶的特性, 所以在室温下几乎回复到初始的状态。

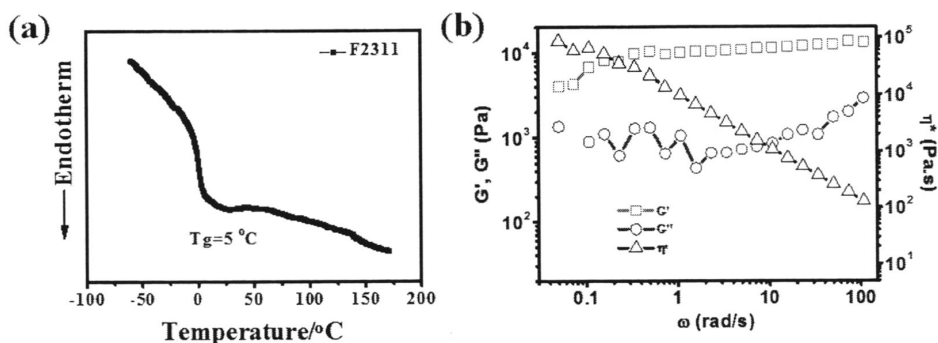


图 5.2 (a) 氟橡胶 DSC 升温曲线。升温速率是 10 °C/min。(b) 室温条件下测样品 F2311 的流变数据结果。

通过溶剂挥发制备的薄膜样品测试其 DSC 实验结果显示(5.2a), 其玻璃化转变温度是 5 °C 左右。并且可以发现, 其在高温并没有吸热峰, 这是因为溶剂挥发制备的 F2311 薄膜并不含有晶体, 不能结晶。因此 F2311 并不像 F2314 一样在高温也有吸热峰。由其流变数据可知(5.2b), 其在室温的流变数据显现其表现出橡胶的特性, 呈现一种粘弹性固定的响应。

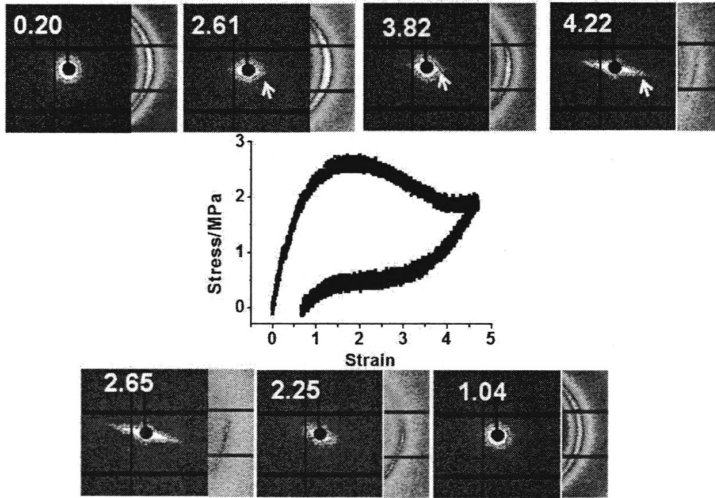


图 5.3 同步辐射小角 x 射线散射和广角 x 射线散射原位研究 F2311 常温拉伸过程中不同应变处散射花样和力学曲线图（拉伸速率 $10\mu\text{m/s}$ ）。拉伸方向是竖直方向。

如图 5.3 所示是以拉伸速率 $10\ \mu\text{m/s}$ 拉伸氟橡胶 F2311 同步检测的 SAXS 和 WAXS 二维散射花样和力学曲线。其中拉伸方向是竖直方向。实验结果显示在小应变样品并未结晶，同时其在 SAXS 上也是各向同性的环。随着拉伸的进行，其力学曲线从弹性区进入屈服，屈服应变是 1.8，应力减小的过程中在应变 2.61 处，可以很明显看到在垂直于拉伸方向小角散射花样出现了集中信号，同时 WAXS 显示无定形发生了明显取向，随后在应变 4.22 处，此时应力不再减小，并且在 WAXS 上可以看到明显晶体信号，同时 SAXS 上出现了明显 streak 信号，需要注意的是因为样品有点拉斜了，所以无论是晶体信号还是 SAXS 信号都不严格在垂直于拉伸方向上。应力停止减小主要是因为拉伸诱导结晶，晶体可以充当增强剂，使应力不再减小。在力学曲线回复的过程中，仍然可以看到晶体信号和 streak 信号，同时随着回复越来越多，SAXS 上的 streak 信号明显变弱，同时晶体信号也逐渐变弱。最后回复到应力为 0 的时候，SAXS 信号回复到初始的各向同性的信号，同时晶体也完全消失，WAXS 变为无定形信号。

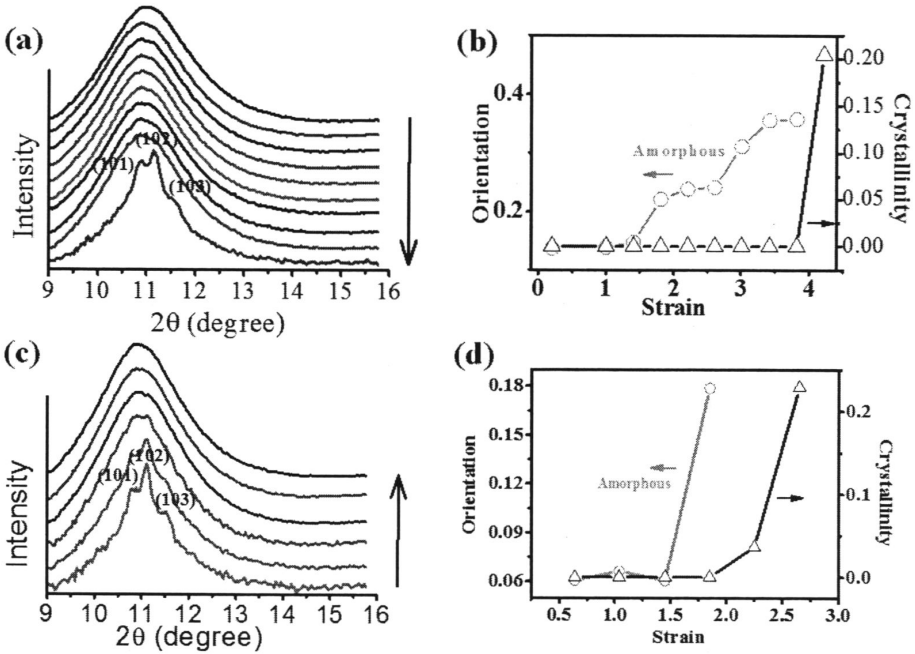


图 5.4 (a) F2311 拉伸过程中 WAXS 一维积分曲线; (b) 量化计算 F2311 拉伸过程中由 WAXS 计算得到的无定形取向度, 结晶度; (c) F2311 回复过程中 WAXS 一维积分曲线; (d) 量化计算 F2311 回复过程中由 WAXS 计算得到的无定形取向度, 结晶度;

将 WAXS 信号做定量处理, 发现随着拉伸应变的增大, 慢慢出现晶体信号 (图 5.4a), 并且其晶体衍射峰位在 10.88° , 11.15° 和 11.48° , 分别是聚三氟氯乙烯 (PCTFE) 对应的特征晶面 (101) (102) 和 (103)。这表明在这个体系中随着拉伸的进行, 三氟氯乙烯富集区会结晶, 但聚偏氟乙烯并不会结晶。图 5.4b 是其定量计算的结果。通过计算无定形的取向度, 可知, 在晶体信号出现前, 无定形的取向度逐渐增大。在结晶发生前无定形取向度达到最大值。取向的无定形会作为应变诱导结晶的前驱体。我们都知道在拉伸天然橡胶的时候, 也会诱导结晶。由 Flory 提出的经典橡胶弹性理论可知, 随着拉伸应变增大, 随着熵的减小, 应变诱导结晶的晶体的熔点逐渐增大, 可由公式 (1) 得出。因此随着拉伸比的增大, 氟橡胶 F2311 的熔点逐渐增大, 氟橡胶的过冷度逐渐增大, 氟橡胶会结晶。

$$\frac{1}{T_{m,\alpha}} = \frac{1}{T_{m,1}} + \frac{\Delta S_{def}}{\Delta H_1} \quad (1)$$

同时可以从图 5.4c 可以看到, 在回复的过程中, 晶体逐渐消失。同时从图 5.4d 可以看出, 无定形取向度随着应变减小, 逐渐减小。这表明无定形分子链

的取向与应变相关，当撤去外加应变的时候，无定形取向度也会减小。橡胶网络回复的过程中，由 Flory 理论可知，随着应变减小，熵会增加，熔点减小，晶体被熔。其应力应变曲线表明，F2311 还保留了一部分永久变形，即当应力归为零时，应变并不会归为零。

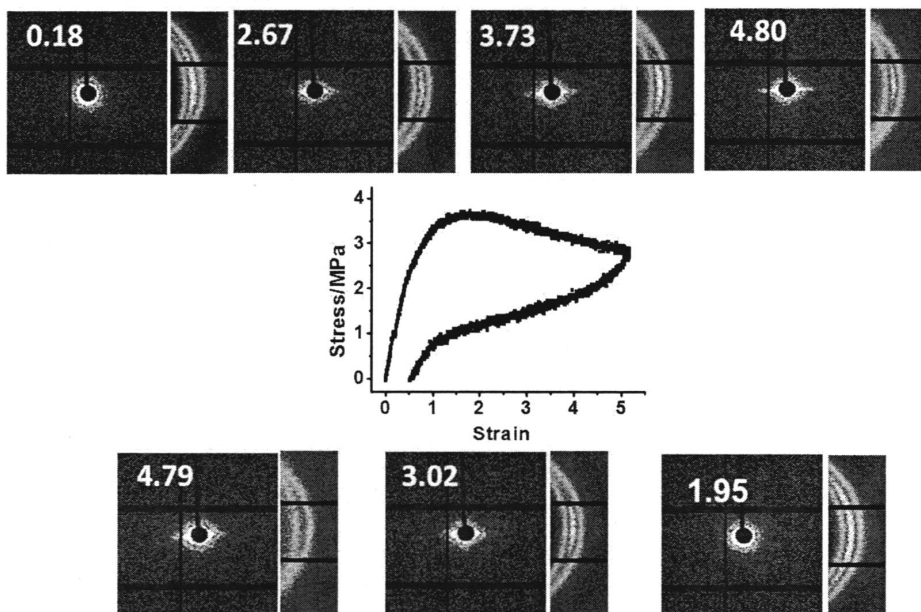


图 5.5 同步辐射小角 x 射线散射和宽角 x 射线散射原位研究 F2311 常温拉伸过程中不同应变处散射花样和力学曲线图，拉伸速率为 $50\mu\text{m/s}$ 。拉伸方向为竖直方向。

图 5.5 是在 $50\mu\text{m/s}$ 速率下拉伸氟橡胶 F2311 的 SAXS, WAXS 和力学曲线实验结果。其力学曲线显示随着拉伸应变的增大，F2311 经过线性弹性区，然后其屈服应变是 1.6 左右，随后应力一直减小。在回复的过程中，应力不断减小。同时，样品仍然有一部分的永久变形。其 2D-SAXS 散射花样显示，随着拉伸应变的增大，散射花样由更向同性的环转变成取向结构。过了屈服应变，在应变 2.67，可以明显发现在垂直于拉伸方向有明显的强度集中。在大应变 4.8 其 2D-SAXS 散射花样取向变得更加明显，但是通过比较可以发现，在慢拉的时候，随着晶体的出现，其 2D-SAXS 花样出现十分明显的 streak 信号。这表明此时出现的弱 streak 信号是取向的无定形信号。同时可以发现随着拉伸应变的增大，从 2D-WAXS 上可以看出，无定形取向度越来越大。在回复的过程中，无论是 SAXS 还是 WAXS 上的取向信号都逐渐消失。这表明随着拉伸回复的进行，取向的网络逐渐松弛掉了。

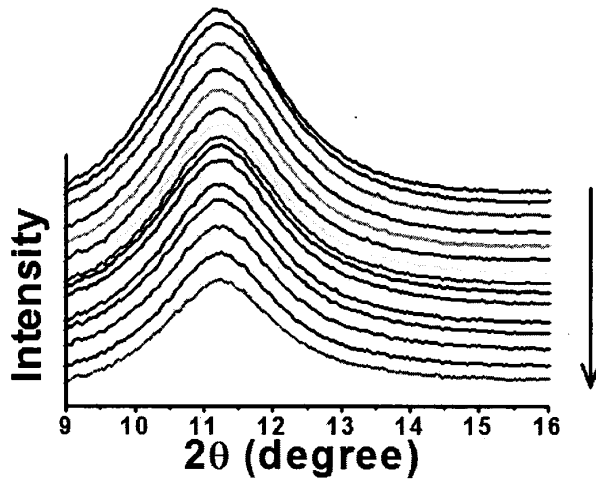


图 5.6 F2311 拉伸过程中 WAXS 一维积分曲线

从图 5.6 可以看出，在拉伸过程中，并不能观察到晶体的信号。这表明拉伸速率对氟橡胶能否结晶有显著影响。这和有些研究人员对天然橡胶的研究结果类似。当应变速率增加的时候，应变诱导结晶的应变增加，有的研究者认为，这主要是因为与拉伸实验时间相比，需要更长的时间使分子链扩散结晶。

5.4 结论

本章主要使用 SAXS 和 WAXS 实验技术，并结合同步力学曲线，研究在拉伸过程中氟橡胶 F2311 结构的变化规律。氟橡胶 F2311 是一种难结晶的聚合物，溶剂诱导也无法获得晶体。但是通过拉伸作用，可以促进体系结晶。并且体系应力在回复的过程中，晶体会完全消失。氟橡胶在拉伸过程中的结晶行为受到应变速率的影响。当应变速率较小时 ($10 \mu\text{m/s}$)，体系拉伸到大应变会结晶。但是当拉伸速率增大 5 倍时，体系拉伸到相同应变，仍然无法获得晶体。当应力回复的过程中，取向的网络体系会完全松弛掉。这表明只有在分子链获得足够时间调整链构象的情况下，三氟氯乙烯链段才可以结晶。

参考文献

- [1] Lin, C.; Liu, S.; Huang, Z., et al., The dependence of the non-linear creep properties of tatb-based polymer bonded explosives on the molecular structure of the polymer binder:(ii) effects of the comonomer ratio in fluoropolymers[J]. RSC Adv., 2015, 5 (73), 59804-59811.
- [2] Ma, S.; Li, Y.; Li, Y., et al., Research on structures, mechanical properties, and mechanical responses of tkx-50 and tkx-50 based pbx with molecular dynamics[J]. J. Mol. Model., 2016, 22 (2), 1-11.
- [3] Ma, X.-F.; Xiao, J.-J.; Huang, H., et al., Simulative calculation of mechanical property, binding energy and detonation property of tatb/fluorine-polymer pbx[J]. Chin. J. Chem . 2006, 24 (4), 473-477.
- [4] Xiao, J.; Huang, Y.; Hu, Y., et al., Molecular dynamics simulation of mechanical properties of tatb/fluorine-polymer pbxs along different surfaces[J]. Sci. China. Ser. B., 2005, 48 (6), 504-510.
- [5] Zhang, Y.; Ji, G.; Zhao, F., et al., Mesoscopic simulation of aggregate behaviour of fluoropolymers in the tatb-based pbx[J]. Mol. Simulat., 2011, 37 (03), 237-242.
- [6] Barua, A.; Zhou, M.; Elert, M. L., et al. Heating in microstructures of hmx/estane pbx during dynamic deformation, AIP Conference Proceedings, AIP: 2012; pp 1475-1478.
- [7] Dey, T. N.; Johnson, J. N.; Schmidt, S., et al. Shear band formation in plastic bonded explosive (pbx), AIP Conference Proceedings, AIP: 1998; pp 285-288.
- [8] Li, M.; Zhang, J.; Xiong, C.-Y., et al. Fracture analysis of plastic-bonded explosive by digital image correlation technique, Third International Conference on Experimental Mechanics, International Society for Optics and Photonics: 2002; pp 107-110.
- [9] Liang, H.; Yong, L.; Tang, C., et al., Crack and damage of pbx during pressing [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2010, 1, 007.
- [10] Liu, C.; Furnish, M. D.; Gupta, Y. M., et al. In Fracture of the pbx 9501 high explosive, AIP Conference Proceedings, AIP: 2004; pp 786-791.
- [11] Liu, C.; Thompson, D., Crack initiation and growth in pbx 9502 high explosive subject to compression[J]. J. Appl. Mech., 2014, 81 (10), 101004.
- [12] Liu, C.; Thompson, D. G.; Lovato, M., et al. Macroscopic crack formation and extension in pristine and artificially aged pbx 9501, 14th International Detonation Symposium. Coeur d'Alene, ID2010, 2010.
- [13] Liu, Z.; Xie, H.; Li, K., et al., Fracture behavior of pbx simulation subject to combined thermal and mechanical loads[J]. Polym. Test., 2009, 28 (6), 627-635.

- [14] Tian, Y.; Zhang, W.-b.; Wen, M.-p., et al., Research on correlation of thermal shock damage of pbx job-9003[J]. *Energetic Materials-Chengdu*, 2004, 12 (3), 174-177.
- [15] Williamson, D.; Palmer, S.; Proud, W., et al.: Fracture studies of pbx simulant materials, AIP Conference Proceedings, AIP: 2006; pp 829-832.
- [16] Zhou, Z.; Chen, P.; Huang, F., Experimental study on the micro/macro fracture behavior of pbx using digital speckle correlation method[J]. *Chin. J. High. Press. Phys.*, 2011, 25 (1), 1-7.
- [17] Cui, K.; Liu, D.; Ji, Y., et al., Nonequilibrium nature of flow-induced nucleation in isotactic polypropylene[J]. *Macromolecules*, 2015, 48 (3), 694-699.
- [18] Cui, K.; Meng, L.; Tian, N., et al., Self-acceleration of nucleation and formation of shish in extension-induced crystallization with strain beyond fracture[J]. *Macromolecules*, 2012, 45 (13), 5477-5486.
- [19] Hu, T.; Tian, N.; Ali, S., et al., Polymer-ion interaction weakens the strain-rate dependence of extension-induced crystallization for poly (ethylene oxide)[J]. *Langmuir*, 2016, 32 (8), 2117-2126.
- [20] Liu, D.; Tian, N.; Cui, K., et al., Correlation between flow-induced nucleation morphologies and strain in polyethylene: From uncorrelated oriented point-nuclei, scaffold-network, and microshish to shish[J]. *Macromolecules*, 2013, 46 (9), 3435-3443.
- [21] Liu, D.; Tian, N.; Huang, N., et al., Extension-induced nucleation under near-equilibrium conditions: The mechanism on the transition from point nucleus to shish[J]. *Macromolecules*, 2014, 47 (19), 6813-6823.
- [22] Tian, N.; Zhou, W.; Cui, K., et al., Extension flow induced crystallization of poly (ethylene oxide)[J]. *Macromolecules*, 2011, 44 (19), 7704-7712.
- [23] Ikeda, Y.; Yasuda, Y.; Hijikata, K., et al., Comparative study on strain-induced crystallization behavior of peroxide cross-linked and sulfur cross-linked natural rubber[J]. *Macromolecules*, 2008, 41 (15), 5876-5884.
- [24] Tosaka, M., Strain-induced crystallization of crosslinked natural rubber as revealed by x-ray diffraction using synchrotron radiation[J]. *Polym. J.*, 2007, 39 (12), 1207.
- [25] Tosaka, M.; Murakami, S.; Poompradub, S., et al., Orientation and crystallization of natural rubber network as revealed by waxd using synchrotron radiation[J]. *Macromolecules*, 2004, 37 (9), 3299-3309.
- [26] Hsu, Y. H.; Mark, J., Effects of strain - induced crystallization on the elastic and thermoelastic properties of some fluoroelastomers[J]. *Polym. Eng. Sci.*, 1987, 27 (15), 1203-1208.

- [27] Huneau, B., Strain-induced crystallization of natural rubber: A review of x-ray diffraction investigations[J]. *Rubber Chem. Technol.*, 2011, 84 (3), 425-452.
- [28] Toki, S.; Hsiao, B. S.; Kohjiya, S., et al., Synchrotron x-ray studies of vulcanized rubbers and thermoplastic elastomers[J]. *Rubber Chem. Technol.*, 2006, 79 (3), 460-488.
- [29] Trabelsi, S.; Albouy, P.-A.; Rault, J., Crystallization and melting processes in vulcanized stretched natural rubber[J]. *Macromolecules*, 2003, 36 (20), 7624-7639.
- [30] Toki, S.; Hsiao, B. S., Nature of strain-induced structures in natural and synthetic rubbers under stretching[J]. *Macromolecules*, 2003, 36 (16), 5915-5917.
- [31] Candau, N.; Laghmach, R.; Chazeau, L., et al., Influence of strain rate and temperature on the onset of strain induced crystallization in natural rubber[J]. *Eur. Polym. J.*, 2015, 64, 244-252.
- [32] Buckley, C.; Prisacariu, C.; Martin, C., Elasticity and inelasticity of thermoplastic polyurethane elastomers: Sensitivity to chemical and physical structure[J]. *Polymer*, 2010, 51 (14), 3213-3224.
- [33] Cernia, E.; D'ilario, L., Thermoplastic elastomers: Structural and morphological aspects of ether-esteramide copolymers[J]. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 1985, 23 (1), 49-57.
- [34] Grigoryeva, O.; Fainleib, A.; Sergeeva, L., Thermoplastic polyurethane elastomers in interpenetrating polymer networks[J]. *Handbook of Condensation Thermoplastic Elastomers*, 2005, 325-354.
- [35] Koerner, H.; Luo, Y.; Li, X., et al., Structural studies of extension-induced mesophase formation in poly (diethylsiloxane) elastomers: In situ synchrotron waxes and saxs[J]. *Macromolecules*, 2003, 36 (6), 1975-1981.
- [36] Martin, C.; Eeckhaut, G.; Mahendrasingam, A., et al., Micro-saxs and force/strain measurements during the tensile deformation of single struts of an elastomeric polyurethane foam[J]. *J. Synchrotron. Radiat.*, 2000, 7 (4), 245-250.
- [37] Sánchez - Ferrer, A.; Finkelmann, H., Polydomain - monodomain orientational process in smectic - c main - chain liquid - crystalline elastomers[J]. *Macromol. Rapid Commun.*, 2011, 32 (3), 309-315.
- [38] Sun, Y.-S.; Jeng, U.-S.; Huang, Y.-S., et al., Complementary saxs and sans for structural characteristics of a polyurethane elastomer of low hard-segment content[J]. *Physica. B.*, 2006, 385, 650-652.
- [39] Szymczyk, A., Structure and properties of new polyester elastomers composed of poly (trimethylene terephthalate) and poly (ethylene oxide)[J]. *Eur. Polym. J.*, 2009, 45 (9), 2653-2664.

- [40] Szymczyk, A., Poly (trimethylene terephthalate - block - tetramethylene oxide) elastomer/single - walled carbon nanotubes nanocomposites: Synthesis, structure, and properties[J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2012, 126 (3), 796-807.
- [41] Waletzko, R. S.; Korley, L. T. J.; Pate, B. D., et al., Role of increased crystallinity in deformation-induced structure of segmented thermoplastic polyurethane elastomers with peo and peo-ppo-peo soft segments and hdi hard segments[J]. *Macromolecules*, 2009, 42 (6), 2041-2053.
- [42] Diamant, J.; Shen, M.; Hashimoto, T., et al. Strain induced plastic-to-rubber transition of an sbs block copolymer and its blend with ps; DTIC Document: 1978.
- [43] Fujimura, M.; Hashimoto, T.; Kawai, H., Structural change accompanied by plastic-to-rubber transition of sbs block copolymers[J]. *Rubber Chem. Technol.*, 1978, 51 (2), 215-224.
- [44] Hashimoto, T.; Fujimura, M.; Saijo, K., et al., Strain-induced plastic-to-rubber transition of a sbs block copolymer and its blend with ps. ACS Publications: 1979.
- [45] Pillai, P.; Livingston, D.; Strang, J., Solvent effects in styrene-butadiene-styrene block copolymer cast films and evidence for supermolecular ordering by x-ray and light scattering[J]. *Rubber Chem. Technol.*, 1972, 45 (1), 241-251.
- [46] Choi, T.; Fragiadakis, D.; Roland, C. M., et al., Microstructure and segmental dynamics of polyurea under uniaxial deformation[J]. *Macromolecules*, 2012, 45 (8), 3581-3589.
- [47] Yeh, F.; Hsiao, B. S.; Sauer, B. B., et al., In-situ studies of structure development during deformation of a segmented poly (urethane-urea) elastomer[J]. *Macromolecules*, 2003, 36 (6), 1940-1954.
- [48] Koerner, H.; Kelley, J. J.; Vaia, R. A., Transient microstructure of low hard segment thermoplastic polyurethane under uniaxial deformation[J]. *Macromolecules*, 2008, 41 (13), 4709-4716.
- [49] Tocha, E.; Janik, H.; Debowski, M., et al., Morphology of polyurethanes revisited by complementary afm and tem[J]. *J. Macromol. Sci. B.*, 2002, 41 (4-6), 1291-1304.
- [50] Sun, S.; Wang, D.; Russell, T. P., et al., Nanomechanical mapping of a deformed elastomer: Visualizing a self-reinforcement mechanism[J]. *ACS Macro Lett.*, 2016, 5 (7), 839-843

第 6 章 简单聚烯烃 (iPP) 晶体变形研究

6.1 引言

半结晶聚合物的塑性变形非常重要, 并且十分普遍, 主要出现在纤维和薄膜拉伸过程和后拉伸过程中。^[1]塑性变形机理不仅可以解释结构与性能的关系, 而且还可以指导高性能产品加工, 如纤维和高取向薄膜。^[2-7]半结晶聚合物拥有丰富的多层次结构, 如分子链构象, 片晶, 片晶簇, 球晶和其他结构, 这样对我们理解高分子材料宏观性能与微观结构相匹配带来了挑战。在拉伸过程中塑性变形是动态变化过程, 结构重组与机械性能相互关系对塑性变形十分重要。经过几年的研究发现, 有两个机理可以解释高分子材料塑性变形过程, 也就是晶体滑移, ^[8-9]拉伸诱导熔融再结晶。^[10-11]这两个机理被广泛地使用, 由于证据有限, 所以拉伸诱导熔融再结晶这个机理一直存在争议。

半结晶聚合物早期的塑性变形一般受限于离线的实验检测手段, 如扫描电镜 (SEM), 透射电镜 (TEM), 它们可以提供从片晶到纤维晶十分广泛的形态结构信息。^[12-13]从二十世纪八十年代开始, 研究人员开始使用原位实验技术如小角和宽角 x 射线散射实验技术, ^[14-15]傅里叶红外实验技术, ^[16-18]原子力显微技术, 扫描电镜技术, ^[19-21]透射电镜技术^[22]来研究半结晶聚合结构变化规律。使用原位宽角 WAXS 实验技术, 可以观察到晶体滑移, 晶体-晶体相转变可以通过特定晶面的变化观察到, 它提供了塑性变形晶体滑移模型的直接实验证据。^[23]联合 WAXS 和 SAXS 实验技术, 研究者证实了聚乙烯中晶体滑移与马氏体相转变现象。^[24-27]使用透射电镜也可以很好研究 PE 晶体滑动移动。^[23, 28-30]使用复杂的微机械模拟方法, 可以看到晶体滑移过程。^[31-32]除此之外, 由 Young 提出的位错理论模型更进一步解释了片晶间无定形和片晶簇变形过程。结合实验证据和理论模型, 塑性变形过程中晶体的滑移作用被广泛了解。^[33]

由一篇 Séguéla 撰写的综述指出, ^[34]与晶体滑移相比, 拉伸诱导熔融再结晶的证据不十分充分。然而由 Flory 和 Yoon 早期提出的直观性假设并没有实验证据。形态结构转变如拉伸后的长周期变化, 并不能充分支持拉伸诱导熔融再结晶的机理, 然而拉伸诱导相转变也可以解释为固-固转变, 而不是拉伸诱导熔融再结晶。^[35]在没有特定相行为变化的情况之下, 很难区分晶体到底进行了何种变形, 是旋转, 还是拉伸诱导熔融再结晶。因为这两个过程都可以使晶体获得相同的结构。计算机模拟可以绕开不能操作实验方法的尴尬, 这表明在慢

速拉伸的过程中拉伸诱导融熔再结晶确实发生了。^[36]利用聚丁烯 PB 特定的相行为优势, 门永峰实验组最近证明发现 Form I 首先在拉伸过程中融熔, 然后再结晶成 Form II, 从而证明了拉伸诱导融熔再结晶机理。^[37]宋义虎实验组证明在屈服的时候结晶度减小, 这也许就是拉伸诱导融熔再结晶的证据, 虽然作者着重强调了无定形和晶体的取向。^[38-40]

为了收集拉伸诱导融熔再结晶机理的证据, 原位实验方法不仅需要充足的时间分辨, 更需要空间分辨。拉伸过程中塑性变形经常通过以下过程发生: 细颈或者屈服, 细颈扩展和随后的硬化。^[41-45]很明显, 这不仅是一个时间分辨的问题, 同时也是空间上需要解决的问题。^[46-47]即使在细颈区域拉伸诱导融熔再结晶发生了, 但是结晶度很可能较细颈前并没怎么变化, 这样就会模糊了拉伸诱导融熔再结晶动力学过程。

在这章工作中, 使用原位傅立叶红外成像技术来研究等规聚丙烯单轴拉伸过程中结晶度, 晶体和无定形取向度的空间分辨。使用红外面探测器, 可以获得微区 $250 \times 250 \mu\text{m}^2$ 范围内 4096 个 FTIR 红外光谱图, 空间分辨率是 $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ 。4096 个红外谱图的采集时间大概是 3.5 分钟。这个空间和时间分辨足以获得结晶度和取向度随着空间和时间变化的规律。实验发现在聚丙烯细颈扩展过程中, 晶体先滑移, 同时晶体和无定形显示明显取向, 随着细颈的扩展, 融熔再结晶使结晶度增大, 同时无定形取向度减小。这直接证明了在半晶聚合物塑性变形过程中融熔再结晶机理的存在。

6.2 实验部分

等规聚丙烯 (iPP) 是由于 Basell 公司提供。融熔指数是 12 g/10 min (230 °C/2.16 kg, ISO1133)。重均和数均分子量分别是 231 kg/mol 和 116 kg/mol。熔点是 145 °C。iPP 薄膜通过在压膜机中 170 °C 融熔 10 分钟, 并在 200 °C 消除热历史 10 分钟后降温, 制备出厚度为 76 μm 的薄膜。将薄膜样品裁剪成矩形, 尺寸大概是 12 mm 长, 2 mm 宽。将样品放在实验室自制拉伸机上的夹头上, 然后再将拉伸装置放在傅立叶红外实验的观察台上。当细颈出现的时候, 观察的区域首先固定在细颈未扩展到的位置, 然后经过细颈区 (NR), 然后是转变区 (TF), 然后是非细颈区 (NNR)。样品是在室温下拉伸的, 拉伸速率是 0.036 mm/min。值得说明的是在测试的过程中测试区域中有一部分移出了观测区域。但这并不会影响实验结果, 因为观测区域并不小, 有 $250 \times 250 \mu\text{m}^2$ 这么大。所以拉伸过程可以看成是准静态的。

FTIRI 测试配备的显微镜是 Bruker HYPERION 3000, 和光谱仪 Bruker IFS 66v。同时使用 64×64 面探测器 和 Specac KRS5 偏振片。使用透射模式获得 $250 \times 250 \mu\text{m}^2$ 范围内的 4096 个红外谱图, 用时 3.5 分钟左右, 空间分辨率是 $4 \mu\text{m}$ 。红外强度是通过使用 OPUS5.5 这个软件, 对单个红外谱图积峰高得到的。

6.3 实验结果与讨论

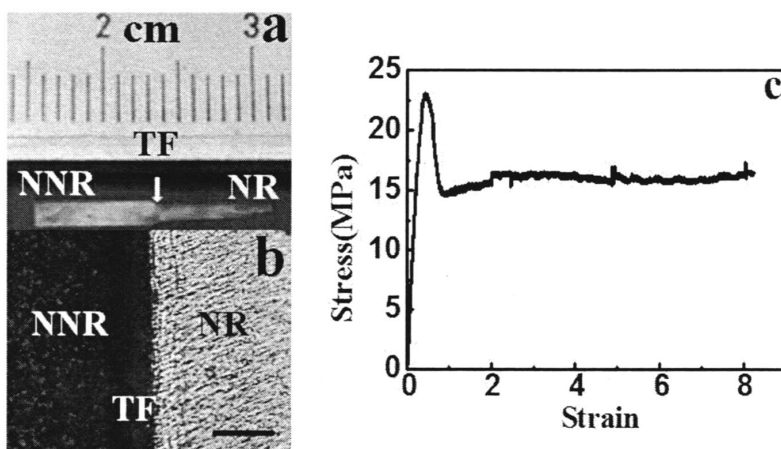


图 6.1 (a) 在本次实验中样品照片左边部分, 尺子的单位是厘米。(b) 拉伸后 iPP 薄膜偏光显微镜照片, 标尺是 $50 \mu\text{m}$ 。(c) 工程应力应变曲线。

图 6.1a 是 iPP 薄膜拉伸后的实物照片, 显示了细颈区与非细颈区的差异。细颈区的宽度要比非细颈区小, 在拉伸过程中它首先向左边扩展然后保持形状不变。如图 6.1b 中所显示的细颈扩展前端的光学显微镜照片。其相应的力学曲线在图 6.1c 中。NNR 区域的偏光显微镜照片显示是微小的球晶, NR 区域是取向的纤维结构。初始样品中球晶小的尺寸利于实验分析, 因为可以将体系当成一个均匀的体系, 并且分辨率是几个微米。因为光学显微镜只能提供塑性变形定性的形貌特征, 所以为了获得定量的信息, 我们就使用了 FTIR 成像技术。

在 FTIR 成像实验前, 我们首先展示了如何获得具有空间分辨的结晶度和 iPP 取向度的方法。图 6.2a 展示了 iPP 薄膜在应变 3.3 处的光学照片, 此时应力处于平台区。细颈正稳定地扩展着。两个点 I 和 II 分别在 NNR 和 NR 区内作对比。这两个点的光谱放在图 6.2b 中。为了获得取向信息, 分别测试了 FTIR 光谱平行和垂直于拉伸方向的红外信息。 998 和 1153 cm^{-1} 用来计算结晶度和取向度的值。在 NNR 区的 I 点处, 998 的吸收强度和 1153 的吸收强度在平行于拉伸方向 ($A_{//}$) 时候比垂直于拉伸方向 (A_{\perp}) 时大一些。^[48] 这个现象在细颈区的点

II 处更明显。因为 998 和 1153 cm^{-1} 的 $\psi=0^\circ$ ，当光平行于分子链方向时，吸收是最强的。偏振光平行和垂直于拉伸方向吸收上的巨大差异表明拉伸后在细颈区晶体和无定形的取向度都很大。为了定量计算取向度，使用 998 和 1153 cm^{-1} 的二向色性比，其中 $R=A_{//}/A_{\perp}$ 。晶体和无定形的取向度的计算方法是通过对公式 (1)， $f=(R-1)/(R+2)$ 。结晶度的计算是通过 998 和 1153 cm^{-1} 的结构吸收度来计算，其中系数 $k=2.75$ 是用来校正 WAXS 的，结晶度计算公式如 (2) 所示。

$$X_{\text{cry}} = \frac{A_{998}}{A_{998} + kA_{1153}} \times 100\%, \quad (2)$$

因为测量的红外是偏正红外，所以结构吸收度的计算公式是 $A_0 = (A_{//} + 2A_{\perp})/3$

图 6.3 a 和 b 显示了在微区 $250 \times 250 \mu\text{m}^2$ 范围内 998 和 1153 cm^{-1} 的结构吸收度。它集中在细颈转化区，包含了细颈区和非细颈区。在细颈区吸收的减小看能主要是因为样品厚度的减小造成的。根据结构吸收度 A_{998} 和 A_{1153} 的空间分布，我们计算了在细颈扩展前端区域结晶度的分布，如图 6.3 c 所示。有趣的是，在细颈转化前端结晶度值最小，然而细颈和非细颈区域的结晶度都比较大为 42%。纵向的结晶度平均值如图 6.3d，结晶度最小值为 37%，表明结晶度值比初始值小了 5% 左右。这就是融熔再结晶最直接的证据。在细颈扩展前端拉伸诱导的融熔造成了结晶度的最小值。然而再结晶使得在细颈区结晶度值又增大了。值得注意的是，样品的厚度并不影响最终结果的准确性。因为结晶度 X_{cry} 是晶体和无定形的结构吸收度 A_{998} 和 A_{1153} 的比值，在结晶度的计算公式中厚度的影响被抵消了。

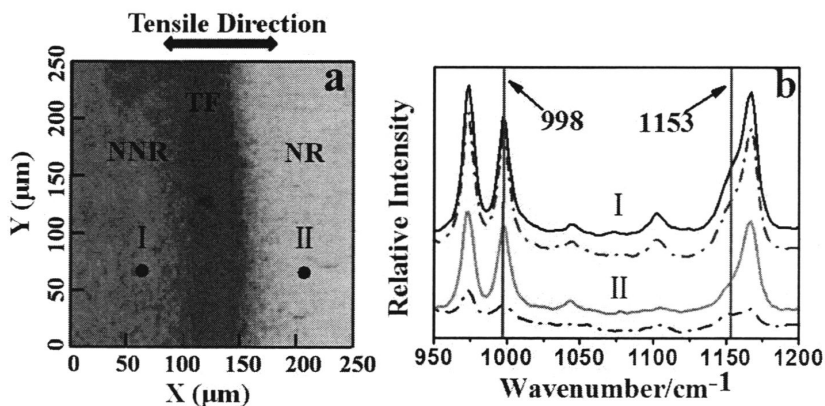


图 6.2 (a) iPP 薄膜在宏观应变 3.3 处的光学电镜照片。虚线将拉伸区域划分非细颈区 NNR, 细晶转化区 TF, 细颈区 NR。(b) 在波数 950-1200 cm⁻¹ 范围内, 点 I 和点 II 相应得红外谱图。实线和虚线分别是偏振光平行和垂直于拉伸方向的红外单谱。

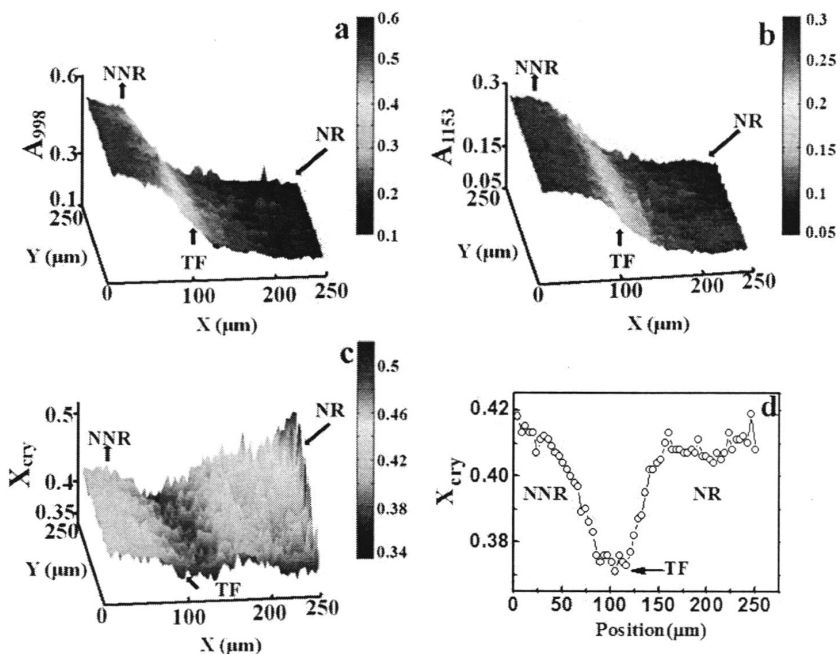


图 6.3 998 cm⁻¹ 结构吸收度(a), 1153 cm⁻¹ 结构吸收度(b) 和结晶度分布(c)的三维图。拉伸方向沿着 x 轴方向。(d) 沿着拉伸方向结晶度的分布。

如图 6.4a 和 b 所示, 拉伸诱导的熔融再结晶过程与晶体和无定形取向的变化规律吻合得很好。从非细颈区到细晶区, 晶体的取向度连续增大, 并且在细

颈转化区取向度的增大非常突然。另一方面,从非细颈区到细颈区,无定形的取向度呈现非单调的变化规律。无定形取向度先增加后减小。通过对晶体和无定形取向度纵向平均(图 4.6c 和 d),结果发现在细颈转化前端,晶体取向度陡然增加,在细颈区和非细颈区晶体取向度变化较缓。最终,晶体取向度达到 0.7。在细颈转化前端,无定形取向度增大到 0.3,在细颈区无定形取向度减小到 0.2。有趣的是,无定形取向度的减小与结晶度的增加相对应,如图 6.3d 所示。再结晶和无定形取向度的减小正好与高分子(如天然橡胶)网络中的拉伸诱导结晶相一致。这种对应有两种可能的原因。首先结晶优先消耗取向的无定形,这样就会使得无定形分子链取向度变小。细颈区更大的剪切会使无定形状分子量更好结晶。所以,余下的无定形分子链取向度会降低。其次,再结晶的分子链会沿着拉伸方向取向,这样无定形分子链所受到的力就会变小,取向度就会降低。

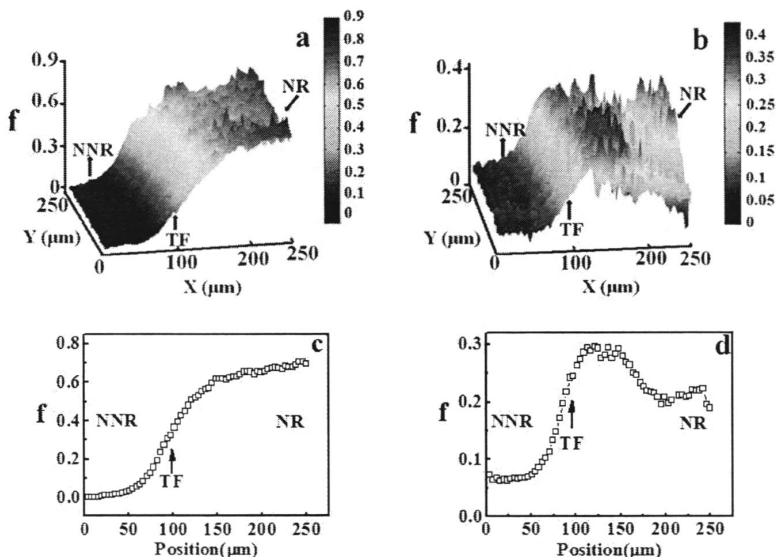


图 6.4 998cm^{-1} (a) 和 1153cm^{-1} (b) 取向度的三维分布。拉伸方向沿着 x 轴方向。沿着拉伸方向 998cm^{-1} (c) 和 1153cm^{-1} (d) 相应的值。

解释塑性变形的两种机理分别是晶体滑移和熔融再结晶。屈服的时候晶体滑移肯定会发生。晶体破碎成小碎块,主要就是由于屈服造成的。当晶体破碎,部分片晶会变成无定形,减小结晶度,同时使得无定形取向度增大。结晶度的增大主要是由于熔融再结晶造成的。

在这里,图 6.5 中我们提出了一个拉伸过程的原理图。值得注意的是原理图仅仅只是表明在细颈过程中发生了熔融再结晶,但是并没有标明熔融再结晶的程度。在非细颈区初始样品是各向同性的,片晶簇组成了一个三维网络,可

以承受拉伸过程的应力(图 6.5a)。由于片晶厚度和片晶簇的尺寸总是有一个确定的分布,因此它们承受外部应力的能力会有不同。在细颈引发和扩展过程中,在细颈扩展前端易碎的片晶簇会通过熔融再结晶或者滑移被破坏(图 6.5b)。在细颈区,熔融晶体形成的无定形会获得很高的取向度。值得注意的是无定形的取向度虽然不大,但从晶体中熔融的无定形的取向度应该高于平均水平。因为这些无定形分子链可以承受较大的应力,并且拉伸诱导熔融。再较高的取向度条件下,这部分无定形在细颈区经历了拉伸诱导再结晶。

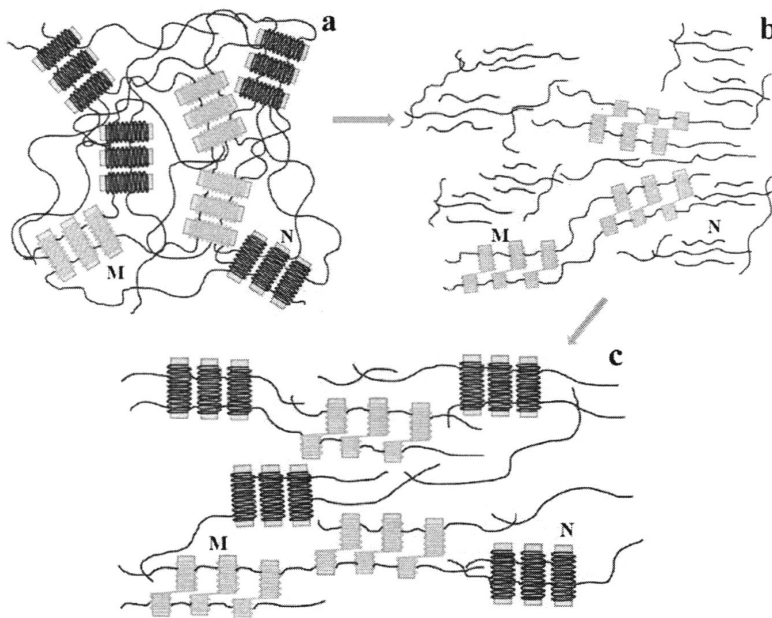


图 6.5 拉伸过程中的原理图。(a) 是拉伸前的形态结构, (b) 是拉伸过程中的形态, (c) 是拉伸后的形态结构。拉伸方向是水平方向。M 和 N 分别代表了滑移的晶体和熔融的晶体, 并用不同颜色标明。

6.4 结论

在本章工作中, 使用原位 FTIR 实验技术, 从细颈区到非细颈区, 结晶度的分布证明在半结晶聚合物单轴拉伸过程中出现了拉伸诱导熔融再结晶过程。同时, 在塑性变形过程中也出现了晶体滑移。结晶度的减小与屈服时晶体的滑移有关, 结晶度的增加与熔融再结晶相关。当细颈向非细颈区扩展时, 晶体滑移和熔融再结晶都对晶体取向有十分重要的作用。

参考文献

- [1] Lin, L.; Argon, A., Structure and plastic deformation of polyethylene[J]. *J. Mater. Sci.*, 1994, 29 (2), 294-323.
- [2] Bowden, P.; Young, R., Deformation mechanisms in crystalline polymers[J]. *J. Mater. Sci.*, 1974, 9 (12), 2034-2051.
- [3] Brown, H., A molecular interpretation of the toughness of glassy polymers[J]. *Macromolecules*, 1991, 24 (10), 2752-2756.
- [4] Galeski, A., Strength and toughness of crystalline polymer systems[J]. *Prog. Polym. Sci.*, 2003, 28 (12), 1643-1699.
- [5] Meijer, H. E.; Govaert, L. E., Mechanical performance of polymer systems: The relation between structure and properties[J]. *Prog. Polym. Sci.*, 2005, 30 (8), 915-938.
- [6] Men, Y.; Rieger, J.; Strobl, G., Role of the entangled amorphous network in tensile deformation of semicrystalline polymers[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2003, 91 (9), 095502.
- [7] Sun, Y.; Fu, L.; Wu, Z., et al., Structural evolution of ethylene-octene copolymers upon stretching and unloading[J]. *Macromolecules*, 2013, 46 (3), 971-976.
- [8] Peterlin, A., Molecular model of drawing polyethylene and polypropylene[J]. *J. Mater. Sci.*, 1971, 6 (6), 490-508.
- [9] Seguela, R.; Rietsch, F., Double yield point in polyethylene under tensile loading[J]. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1990, 9 (1), 46-47.
- [10] Flory, P. J., Molecular morphology in semicrystalline polymers[J]. *Nature*, 1978, 272, 226-229.
- [11] Popli, R.; Mandelkern, L., Influence of structural and morphological factors on the mechanical properties of the polyethylenes[J]. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 1987, 25 (3), 441-483.
- [12] Brady, J. M.; Thomas, E. L., Conversion of single crystal mats to ultrahigh modulus polyethylene: The formation of a continuous crystalline phase[J]. *Polymer*, 1989, 30 (9), 1615-1622.
- [13] Kazmierczak, T.; Galeski, A.; Argon, A., Plastic deformation of polyethylene crystals as a function of crystal thickness and compression rate[J]. *Polymer*, 2005, 46 (21), 8926-8936.
- [14] Jiang, Z.; Tang, Y.; Men, Y., et al., Structural evolution of tensile-deformed high-density polyethylene during annealing: Scanning synchrotron small-angle x-ray scattering study[J]. *Macromolecules*, 2007, 40 (20), 7263-7269.

- [15] Men, Y.; Rieger, J.; Lindner, P., et al., Structural changes and chain radius of gyration in cold-drawn polyethylene after annealing: Small-and wide-angle x-ray scattering and small-angle neutron scattering studies[J]. *J. Phys. Chem. B.*, 2005, 109 (35), 16650-16657.
- [16] Bhargava, R.; Wang, S.-Q.; Koenig, J. L., Ftir microspectroscopy of polymeric systems. In *Liquid chromatography/ftir microspectroscopy/microwave assisted synthesis*, Springer: 2003; pp 137-191.
- [17] Okoroafor, E. U.; Spells, S. J., The application of mixed crystal ir spectroscopy to molecular deformation in polyethylene by rolling[J]. *Polymer*, 1994, 35 (21), 4578-4589.
- [18] Song, Y.; Nitta, K.-h.; Nemoto, N., Molecular orientations and true stress- strain relationship in isotactic polypropylene film[J]. *Macromolecules*, 2003, 36 (21), 8066-8073.
- [19] Thomas, C.; Ferreira, V.; Coulon, G., et al., In situ afm investigation of crazing in polybutene spherulites under tensile drawing[J]. *Polymer*, 2007, 48 (20), 6041-6048.
- [20] Thomas, C.; Seguela, R.; Detrez, F., et al., Plastic deformation of spherulitic semi-crystalline polymers: An in situ afm study of polybutene under tensile drawing[J]. *Polymer*, 2009, 50 (15), 3714-3723.
- [21] Strobl, G., Crystallization and melting of bulk polymers: New observations, conclusions and a thermodynamic scheme[J]. *Prog. Polym. Sci.*, 2006, 31 (4), 398-442.
- [22] Adams, W. W.; Yang, D.; Thomas, E. L., Direct visualization of microstructural deformation processes in polyethylene[J]. *J. Mater. Sci.*, 1986, 21 (7), 2239-2253.
- [23] Galeski, A.; Bartzak, Z.; Argon, A., et al., Morphological alterations during texture-producing plastic plane strain compression of high-density polyethylene[J]. *Macromolecules*, 1992, 25 (21), 5705-5718.
- [24] Butler, M. F.; Donald, A. M., A real-time simultaneous small-and wide-angle x-ray scattering study of in situ polyethylene deformation at elevated temperatures[J]. *Macromolecules*, 1998, 31 (18), 6234-6249.
- [25] Butler, M. F.; Donald, A. M.; Bras, W., et al., A real-time simultaneous small-angle and wide-angle x-ray-scattering study of in-situ deformation of isotropic polyethylene[J]. *Macromolecules*, 1995, 28 (19), 6383-6393.
- [26] Butler, M. F.; Donald, A. M.; Ryan, A. J., Time resolved simultaneous small-and wide-angle x-ray scattering during polyethylene deformation: 1. Cold drawing of ethylene- α -olefin copolymers[J]. *Polymer*, 1997, 38 (22), 5521-5538.
- [27] Butler, M. F.; Donald, A. M.; Ryan, A. J., Time resolved simultaneous small-and wide-angle x-ray scattering during polyethylene deformation—ii. Cold drawing of linear polyethylene[J]. *Polymer*, 1998, 39 (1), 39-52.

- [28] Bartczak, Z.; Argon, A.; Cohen, R., Deformation mechanisms and plastic resistance in single-crystal-textured high-density polyethylene[J]. *Macromolecules*, 1992, 25 (19), 5036-5053.
- [29] Bartczak, Z.; Argon, A.; Cohen, R., Texture evolution in large strain simple shear deformation of high density polyethylene[J]. *Polymer*, 1994, 35 (16), 3427-3441.
- [30] Bartczak, Z.; Cohen, R.; Argon, A., Evolution of the crystalline texture of high-density polyethylene during uniaxial compression[J]. *Macromolecules*, 1992, 25 (18), 4692-4704.
- [31] Lee, B.; Argon, A.; Parks, D., et al., Simulation of large strain plastic deformation and texture evolution in high density polyethylene[J]. *Polymer*, 1993, 34 (17), 3555-3575.
- [32] Lee, B.; Parks, D.; Ahzi, S., Micromechanical modeling of large plastic deformation and texture evolution in semi-crystalline polymers[J]. *J. Mech. Phys. Solids.*, 1993, 41 (10), 1651-1687.
- [33] Young, R., A dislocation model for yield in polyethylene[J]. *Philos. Mag.*, 1974, 30 (1), 85-94.
- [34] Séguéla, R., On the natural draw ratio of semi - crystalline polymers: Review of the mechanical, physical and molecular aspects[J]. *Macromol. Mater. Eng.*, 2007, 292 (3), 235-244.
- [35] Balta-Calleja, F.; Peterlin, A., Plastic deformation of polypropylene[J]. *J. Mater. Sci.*, 1969, 4 (8), 722-729.
- [36] Lee, S.; Rutledge, G. C., Plastic deformation of semicrystalline polyethylene by molecular simulation[J]. *Macromolecules*, 2011, 44 (8), 3096-3108.
- [37] Wang, Y.; Jiang, Z.; Fu, L., et al., Stretching temperature dependency of lamellar thickness in stress-induced localized melting and recrystallized polybutene-1[J]. *Macromolecules*, 2013, 46 (19), 7874-7879.
- [38] Song, Y.; Nemoto, N., Application of an interpenetrating network model to the solid deformation of a quenched isotactic polypropylene film[J]. *Polymer*, 2005, 46 (17), 6522-6530.
- [39] Song, Y.; Nemoto, N., Application of an interpenetrating network model to the necking in the microcrystalline region in four annealed isotactic polypropylene films subjected to uniaxial stretching at room temperature[J]. *Polymer*, 2006, 47 (1), 489-497.
- [40] Song, Y.; Nitta, K.-h.; Nemoto, N., Deformation mechanisms of polymer thin films by simultaneous kinetic measurement of microscopic infrared dichroism and macroscopic stress. 2. Molecular orientation during necking process of isotactic polypropylene[J]. *Macromolecules*, 2003, 36 (6), 1955-1961.

- [41] Ericksen, J., Equilibrium of bars[J]. *J. Elasticity.*, 1975, 5 (3), 191-201.
- [42] Haward, R., Strain hardening of thermoplastics[J]. *Macromolecules*, 1993, 26 (22), 5860-5869.
- [43] Hutchinson, J.; Neale, K., Neck propagation[J]. *J. Mech. Phys. Solids.*, 1983, 31 (5), 405-426.
- [44] Liu, H.; Fujinami, S.; Wang, D., et al., Nanomechanical mapping on the deformed poly (ϵ -caprolactone)[J]. *Macromolecules*, 2011, 44 (7), 1779.
- [45] Schrauwen, B. A.; Janssen, R. P.; Govaert, L. E., et al., Intrinsic deformation behavior of semicrystalline polymers[J]. *Macromolecules*, 2004, 37 (16), 6069-6078.
- [46] Hong, Z.; Cong, Y.; Qi, Z., et al., Studying deformation behavior of a single spherulite with in-situ infrared microspectroscopic imaging[J]. *Polymer*, 2012, 53 (2), 640-647.
- [47] Li, H.; Zhou, W.; Ji, Y., et al., Spatial distribution of crystal orientation in neck propagation: An in-situ microscopic infrared imaging study on polyethylene[J]. *Polymer*, 2013, 54 (2), 972-979.
- [48] Parthasarthy, G.; Sevegney, M.; Kannan, R. M., Rheo-optical fourier transform infrared spectroscopy of the deformation behavior in quenched and slow - cooled isotactic polypropylene films[J]. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 2002, 40 (22), 2539-2551

总结和展望

聚偏氟乙烯及其共聚物在工业界有着十分广泛地应用，如聚偏氟乙烯可以广泛地应用在电池，电容器，传感器等领域。偏氟乙烯与三氟氯乙烯组成的共聚物如 F2311 和 F2314 可以应用在炸药粘结剂中。高分子材料的使用性能又与其晶体结构密切相关。如聚偏氟乙烯晶型中的极性晶体 β 晶的制备方法一直以来都是研究热点，那么不论是通过流动场诱导结晶还是晶体变形获得 β 晶，研究外场作用参数与形态结构，晶型的关系，都有助于指导工业加工。而三氟氯乙烯与偏氟乙烯组成的共聚物 F2311 与 F2314 在用作炸药粘结剂时，都会涉及应力开裂的问题，从而影响其使用性能。研究外场作用下 F2311 与 F2314 的结晶行为与晶体变形机理可以帮助解决实际问题。外场作用参数可以帮助调整晶体形态结构并最终影响制品性能。因此我们通过改变拉伸外场参数，如拉伸温度，拉伸应变，拉伸速率等来观察在拉伸外场作用下，聚偏氟乙烯及其共聚物的晶体取向，晶体变形，晶体相变以及晶体的成核与生长。同时为了更直接了解半晶聚合物的塑性变形机理，研究了聚丙烯细颈扩展过程中的晶体变形机理。本论文的主要结论如下：

- (1) 通过流动场诱导交联聚偏氟乙烯结晶，可以制备含有极性晶体 β 晶的薄膜。并且建立了聚偏氟乙烯的晶型和形态结构随拉伸温度和应变的分布相图。可以将拉伸温度划分为三个区：I 区，首先生成 α 晶片晶，接着生成 β 晶 shish；II 区，首先生成非晶 shish，接着生成 β 晶片晶；III 区，首先生成非晶 shish，接着生成 β 晶 shish。
- (2) 通过研究在温度范围 53 °C 到高温 132 °C 之间半晶聚偏氟乙烯在拉伸外场作用下晶型转变与外场作用关系。实验结果发现，当温度低于 110 °C 时，在过了屈服应变之后， α 晶聚偏氟乙烯薄膜可以通过相转变成 β 晶。而当拉伸温度高于 110 °C 时， α - β 晶相转变难以发生，随着拉伸应变增加， α 晶会沿着拉伸方向取向。这是因为诱导相转变需要克服相变位垒，当温度高于 110 °C 时，外场功不足以克服相变位垒，所以难以得到 β 晶。
- (3) 研究氟橡胶 F2314 在拉伸外场作用下力学行为的结构起源。氟橡胶 F2314 结构拥有软的偏氟乙烯相，也有硬的晶相和三氟氯乙烯相，在外力作用下，硬段会在外力作用下破坏，导致屈服发生。同时三氟氯乙烯会在拉伸力作用下诱导结晶并使应力增加，同时防止材料进一步失稳。三氟氯

乙烯和偏氟乙烯在化学结构上的相似性是应变诱导结晶发生的分子结构基础，这正是我们在设计材料时需要的。

- (4) 研究氟橡胶 F2311 在拉伸外场作用下结晶行为与拉伸速率的相互关系。实验发现相较 F2314，氟橡胶 F2311 更难结晶，只有在通过足够时间使链段重分调整构象，才可诱导结晶。实验发现在低拉伸速率 $10 \mu\text{m/s}$ 时，F2311 可以结晶，但当拉伸速率提高到 $50 \mu\text{m/s}$ 时，F2311 很难结晶。
- (5) 使用显微红外实验技术研究半晶聚合物细颈扩展过程中塑性变形机理，并选用简单聚烯烃聚丙丙烯为研究对象，可以获得晶体和无定形的信息。实验发现在细颈扩展过程中，晶体首先通过滑移破坏，结晶度减小，接着晶体发生熔融再结晶，导致结晶度增加。同时高取向的无定形优先再结晶，所以在细颈区无定形状取向度会减小。本实验直接证明了在细颈扩展过程中熔融再结晶机理。

展望：

- (1) 本论文主要揭示了流动场诱导交联聚偏氟乙烯成核的实验，而没有对聚偏氟乙烯晶体生长作系统实验。接下来可以针对不同应变和拉伸温度观察 β 晶生长动力学过程。
- (2) 本论文通过流动场诱导交联聚偏氟乙烯成功制备 β 晶，这表明辐照交联改变了链结构，那么接下来可以通过改变辐照剂量，系统研究辐照剂量大小对流动场诱导交联聚偏氟乙烯结晶的影响。
- (3) 聚偏氟乙烯作用压电材料，接下来可以通过引入电场作用，将外力，电场耦合作用在 β 晶薄膜上，研究晶体变形取向。
- (4) 本论文研究氟橡胶结晶能力与外场拉伸速率相关，接下来可以进一步提高拉伸速率，并将样品拉伸至断裂，系统研究氟橡胶成核能力与拉伸速率的关系。

致谢

本论文是在李良彬老师的指导下完成，感谢李老师在硕博生涯中对我的帮助和指导。感谢李老师在实验设计，数据处理，论文撰写方面给予的指导。感谢李老师时刻鞭策我克服困难，顺利完成博士论文。李老师严谨的学术态度，善良的品格都是我学习的榜样，是我硕博5年学到的最宝贵的财富。相信有了在软物质5年的学习经历，以后人生路上能少走一些弯路。感谢李老师无私的教导，让我顺利完成5年的硕博学习生涯。

感谢陈亮老师，戚泽明老师，李海龙师兄，田楠师兄，马哲师兄，纪又新师兄，李向阳师兄，在实验设计，论文撰写方面给予的指导和帮助。

感谢合肥光源同步辐射实验室红外站、上海光源16B、19U线站提供实验条件，帮助我完成实验。

感谢实验室詹玉华老师在生活学习工作上的帮助与关照。

感谢课题组已经毕业的同学：刘艳萍博士、崔昆朋博士、刘栋博士、周韦明博士、陈明明博士、韦承莎博士、苏凤梅博士、孟令蒲博士、周卫青硕士、朱姗姗硕士、陶娇娇硕士、刘红利硕士、徐佳丽硕士、胡婷婷硕士，谢谢你们的帮助。感谢课题组即将毕业和在读的同学：卢杰博士、杨皓然博士、李薛宇博士、宋丽贤博士、魏升慧博士、王震博士、陈晓伟博士、吕飞博士、林元菲博士、吕艳坤硕士、鞠见竹硕士、张瑞硕士、万彩霞博士、张前磊博士、常家瑞博士、曹田博士、陈品章硕士、唐孝良硕士、许廷雨硕士、田富成硕士、叶克硕士、李立夫硕士、谢师禹硕士、黄伟恒硕士、解春硕士、孙蕾硕士、付轶群硕士。感谢你们在实验和生活上的帮助。

最后要感谢我的父母，感谢你们的养育之恩，谢谢你们的帮助和照顾！

李静

2017年5月

于中国科学技术大学

在读期间发表的学术论文与取得的研究成果

已发表文章

- 1) **Jing Li**, Hailong Li, Lingpu Meng, Xiangyang Li, Liang Chen, Wei Chen, Weiming Zhou, Zeming Qi, Liangbin Li, In-situ FTIR imaging on the plastic deformation of iPP thin films, *Polymer* 2014, 55, 1103–1107.
- 2) **Jing Li**, Youxin Ji, Jiarui Chang, Nan Tian, Lixian Song, Liang Chen, Liangbin Li, Structural Origin of Fast Yielding-Strain Hardening Transition in Fluoroelastomer F2314, *Polymer* 2017, 119, 107-111.
- 3) Lingpu Meng, **Jing Li**, Kunpeng Cui, Xiaowei Chen, Yuanfei Lin, Jiali Xu, Liangbin Li, A simple constrained uniaxial tensile apparatus for in situ investigation of film stretching processing, *Review of Scientific Instruments*, 2013; 84: 115104.
- 4) Hongli Liu, Fei Lv, **Jing Li**, Tian Cao, Caixia Wan, Wenhua Zhang, Liangbin Li, Guoqiang Zheng, Changyu Shen, Two-stage drawing process to prepare high-strength and porous ultrahigh-molecular-weight polyethylene fibers: Cold drawing and hot drawing. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015; 47, 42823.
- 5) Kunpeng Cui, Lingpu Meng, Youxin Ji, **Jing Li**, Shanshan Zhu, Xiangyang Li, Nan Tian, Dong Liu, Liangbin Li, Extension-Induced Crystallization of Poly(ethylene oxide) Bidisperse Blends: An Entanglement Network Perspective. *Macromolecules*, 2014; 47, 677-686.
- 6) Liang Chen, Wei Chen, Weiming Zhou, **Jing Li**, Yanping Liu, Zeming Qi, Liangbin Li, *In Situ Microscopic Infrared Imaging Study on Deformation-Induced Spatial Orientation and Phase Transition Distributions of PA12*. *Journal of Applied Polymer Science* 2014, 131 (17), 3408-3419.
- 7) Liang Chen, Weiming Zhou, Jie Lu, **Jing Li**, Wenhua Zhang, Ningdong Huang, Lihui Wu, Liangbin Li, Unveiling Reinforcement and Toughening Mechanism of Filler Network in Natural Rubber with Synchrotron Radiation X-ray Nano-Computed Tomography. *Macromolecules*, 2015; 48, 7923-7928.
- 8) Wei Chen, Xiangyang Li, Yanping Liu, **Jing Li**, Weiming Zhou, Liang Chen and Liangbin Li, The spatial correlation between crystalline and amorphous orientations of isotactic polypropylene during plastic deformation: An in situ

- observation with fir imaging. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2015, 33 (4), 613-620.
- 9) Haoran Yang, Dong Liu, Jianzhu Ju, **Jing Li**, Zhen Wang, Guanyun Yan, Youxin Ji, Wenhua Zhang, Guangai Sun, Liangbin Li, Chain Deformation on the Formation of Shish Nuclei under Extension Flow: An in Situ SANS and SAXS Study. *Macromolecules*, 2016; 49, 9080-9088.
- 10) Lingpu Meng, Jiali Xu, Xiaowei Chen, Nan Tian, Yuanfei Lin, Kunpeng Cui, **Jing Li**, Liangbin Li, Constrained and free uniaxial stretching induced crystallization of polyethylene film: A comparative study. *Polymer Testing*, 2014, 36, 110-118.

专利

- 1) 国家发明专利：一种超高分子量聚乙烯多孔纤维及其制备方法。CN201510160662.X 李良彬，曹田，刘红利，**李静**，吕飞，万彩霞
- 2) 国家发明专利：一种与 x 射线散射联用的恒幅宽薄膜拉伸装置。CN201220733325.7 李良彬，孟令蒲，崔昆朋，**李静**
- 3) 国家发明专利：一种与 X 射线散射联用的恒幅宽薄膜拉伸装置及其实验方法。CN201210579459.2 李良彬，孟令蒲，崔昆朋，**李静**
- 4) 国家发明专利：一种与 X 射线散射联用的蠕变拉伸装置及其实验方法。申请号：201710191037.0 李良彬，鞠见竹，**李静**，孟令蒲，常家瑞。
- 5) 国家发明专利：一种与 X 射线散射联用的蠕变拉伸装置。申请号：201720307139.0 李良彬，鞠见竹，**李静**，孟令蒲，常家瑞