

分类号:

学 号: 2012418012

密 级:

单位代码: 10759

# 石河子大学

## 硕士学位论文



### 熔融拉伸法制备聚丙烯微孔膜的原位小角 X 射线散射研究

|             |                    |
|-------------|--------------------|
| 学 位 申 请 人   | 徐佳丽                |
| 指 导 教 师     | 王 卫 副教授<br>李良彬 研究员 |
| 申 请 学 位 类 别 | 专 业 硕 士            |
| 专 业 名 称     | 工 程 硕 士            |
| 研 究 领 域     | 化 学 工 程            |
| 所 在 学 院     | 石河子大学化学化工学院        |

中国·新疆·石河子

2014 年 12 月

分类号:  
学 号: 2012418012

密 级:  
单位代码: 10759

# 石河子大学

## 硕士学位论文



### 熔融拉伸法制备聚丙烯微孔膜的原位小角 X 射线散射研究

|             |                    |
|-------------|--------------------|
| 研 究 生       | 徐佳丽                |
| 指 导 教 师     | 王 卫 副教授<br>李良彬 研究员 |
| 申 请 学 位 类 别 | 专 业 硕 士            |
| 专 业 名 称     | 工 程 硕 士            |
| 研 究 领 域     | 化 学 工 程            |
| 所 在 学 院     | 石河子大学化学化工学院        |

中国·新疆·石河子

2014 年 12 月

**In-situ Small Angle X-ray Scattering Study on the Polypropylene  
Microporous Membranes Prepared by the Melt-stretching Method**

A Dissertation Submitted to

**Shihezi University**

In Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

**Master of Engineering**

**By**

**XUJiali**

**(Chemical Engineering )**

Dissertation Supervisor: Prof. WangWei

December, 2014



# 石河子大学学位论文独创性声明及使用授权声明

## 学位论文独创性声明

本人所呈交的学位论文是在我导师的指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含其他个人已经发表或撰写过的研究成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中作了明确的说明并表示谢意。

研究生签名：徐佳丽

时间：2014年12月1日

## 使用授权声明

本人完全了解石河子大学有关保留、使用学位论文的规定，学校有权保留学位论文并向国家主管部门或指定机构送交论文的电子版和纸质版。有权将学位论文在学校图书馆保存并允许被查阅。有权自行或许可他人将学位论文编入有关数据库提供检索服务。有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

研究生签名：徐佳丽

时间：2014年12月1日

导师签名：王卫

时间：2014年12月1日

## 摘要

采用熔融拉伸法制备聚丙烯微孔膜,用原位小角 X 射线散射检测结合扫描电子显微镜等方法考察了退火、冷拉、热定型、热拉以及降温等每个过程中各个变量对微孔膜微观片晶和宏观孔洞结构的影响。研究中主要的后拉伸过程是通过自行设计制备的恒幅宽单向拉伸装置进行的。该装置具有拥有微型尺寸和重量轻等优良性能;与 X 射线联用进行原位检测,拉伸数据采集、热处理等功能;还能够满足模拟工业生产的快速实验室拉伸。

通过比较退火和未退火样品拉伸过程中微观结构,力学性能以及最终制备的微孔膜结构差异,研究退火对微孔膜结构和性能的影响。结果表明退火在熔融拉伸法制备微孔膜过程中具有增厚片晶,增加片晶数量,使硬弹性体结构排列规整,易发生形变等作用。未退火样品中的片晶比退火样品中片晶容易发生滑移、破碎,退火可以愈合预制膜中部分缺陷缩减剩余的应力应变提高微孔膜的结构和性能的作用。

对于冷拉过程的研究,用恒幅宽单向拉伸装置与小角 X 射线散射联用,在线采集冷拉完成时微观结构信息,避免离线检测中自然回缩对膜结构造成的影响。能够更加准确真实的反映拉伸对微孔膜成孔的影响。研究表明冷拉拉伸速率越大,片晶间的无定形部分越不容易被破坏。冷拉 15%,小角 X 射线散射水平方向长周期信号显示微观应变只发生了微弱的变化。进一步热拉产生孔洞信号,说明其成孔机理是冷拉产生缺陷,热拉成孔;冷拉 30%结果显示拉伸主要是将薄弱片晶拉伸转变为不稳定的架桥,热定型阶段部分架桥断裂,垂直方向上产生明显的架桥与孔洞信号;冷拉 40% X 射线散射信号显示实际片晶长周期的增长率小于宏观应变说明部分骨架片晶已被拉伸破坏成孔和转变为桥键纤维晶。

通过一维相关函数计算以及扫描电子显微镜测试图片中数据统计,研究片晶簇的厚度以及片晶长周期和片晶厚度在各自尺度范围内的变化,结果说明冷拉热定型过程中被分离的骨干片晶簇在热拉过程中裂纹进一步分离,连接片晶簇之间的架桥在拉伸作用下变长。随着热拉拉伸比的增大,弱的架桥在热拉过程中断裂,破裂的链段与被拉伸的链段一起组成架桥结构,同时部分冷拉热定型过程中滑移、扭转、破碎的小片晶簇中的链段受热解缠结被拉伸转变为架桥,一些架桥聚集成束变强。热拉拉伸比大于 200%时,许多架桥开始断裂,孔洞闭合。热拉过程中温度过低对于热定型结晶效果维持较弱,135℃的热拉温度可以在维持基本的架桥长度和片晶簇的基础上,如果用于工业生产成本也较低,是比较制备微孔膜的合适条件,拉伸温度过高会使部分架桥熔断导致孔洞闭合,孔隙率降低。

**关键字:** 恒幅宽单向拉伸装置; SAXS; 冷拉; 热定型; 热拉

## ABSTRACT

Polypropylene microporous membranes were prepared by melt-spinning and cold-stretching method. The structure changes of microporous membrane during cold stretching, heat setting and hot stretch were studied by in-situ small angle X-ray scattering, scanning electron microscope and differential scanning calorimeter. The home-made uniaxial tensile device with constant width, was used in this research. The device has mini size and light weight. It can combine with X-ray diffraction for in-situ detection, collect stress-strain data and heat setting. And even it can simulate rapid stretching of industrial production in laboratory.

In order to study annealing effect on the microporous membrane structure and performance, the influence of annealing to the mechanical properties during stretching, the microstructure and the final structure and performance was studied. Results shows that annealing in this process can help to thicken lamellar, increase lamellar amount, which made the hard elastomer more neat and easier to deformation. To the contrary, lamellar in samples without annealing was more easier to slip or crash. Therefore, annealing can heal some defects in prefabricated film reduce residual stress and strain and then improve the structure and properties of microporous membrane.

For the study of stretching at room temperature, the uniaxial tensile device with constant width, combined with small Angle X-ray scattering measurement, was used to collect the signals after stretching, which can avoid the effects of retraction influence of membranes and reflect influence of stretching to cavitation correctly. The results shows that the larger the stretching speed, the harder the amorphous between lamellar was destroyed. When stretched to 15% at room temperature, long period from small Angle X-ray scattering signals shows little difference, and cavitation signals did not show up. But after hot stretched, the cavitation signals were found. It suggests that cold stretching yields defects and hot stretching creates pores. At the cold stretching ratio 30 %, small lamellae transform into unstable bridges and part of the bridges break after heat setting. Besides, noticeable signals of Streak emerge in the vertical direction. Then, small Angle X-ray scattering resulted in 40% cold stretched samples, showing that the growth rate of actual lamellar long period was smaller than macroscopic strain, which declare that some bone lamellar had been stretched into holes and transformed into fibre crystal.

Calculated by one dimensional correlation function and combined with data statistics of the images from scanning electron microscope, we studies the thickness of the slice of lamellar stack, long period and lamellar thickness and their variation in their respective

scale. The results shows that the separated bone lamellar stack during cold stretching and heat setting, was further separated during hot stretching, and the bridges connecting lamellar stack become longer because of stretching effects. With the increase of hot stretching ratio, the weaker bridges broke. Broken chains and stretched chains made up the bridges structure. At the same time, some chains in slipped, rotated, and broken lamellar stack was drawn into bridges and some bridges gathered into a bundle to be stronger. When stretched more than 200% at high temperature, many bridges began to fracture and some pores closed. Besides, when the temperature was lower, it may weaken the influence of heat setting's crystallization effect. 135°C hot drawing temperature can maintain basic bridge length and lamellar stack. Therefore, it can be used in industrial processing for its cheap cost and is the proper condition for microporous films processing. However, much higher temperature made some bridges broken and might cause pores to close and then lower porosity.

**Keywords:** Uniaxial tensile device with constant width; SAXS; coldstretching; heat setting; hot stretching

# 目录

|                                   |    |
|-----------------------------------|----|
| 摘要.....                           | I  |
| ABSTRACT.....                     | II |
| 第一章绪论.....                        | 1  |
| 引言.....                           | 1  |
| 1.1 聚丙烯微孔膜.....                   | 1  |
| 1.2 锂离子电池隔膜制备方法.....              | 2  |
| 1.2.1 熔融拉伸法.....                  | 2  |
| 1.2.2 热致相分离法.....                 | 4  |
| 1.3 锂电池隔膜存在的问题.....               | 5  |
| 1.4 本论文研究的主要内容和目的.....            | 5  |
| 第二章聚丙烯锂离子电池隔膜拉伸装置.....            | 7  |
| 2.1 恒幅宽单向拉伸装置概述.....              | 7  |
| 2.2 恒幅宽单向拉伸装置相关部件的选择.....         | 8  |
| 2.3 恒幅宽单向拉伸装置的整体使用说明.....         | 8  |
| 2.3.1 装置使用流程.....                 | 8  |
| 2.3.2 装置的性能评估.....                | 9  |
| 2.4 装置设计的目的与意义.....               | 11 |
| 第三章退火对聚丙烯微孔膜结构和性能的影响.....         | 12 |
| 3.1 前言.....                       | 12 |
| 3.2 实验及样品制备.....                  | 12 |
| 3.2.1 实验样品.....                   | 12 |
| 3.2.2 仪器设备.....                   | 12 |
| 3.2.3 实验过程.....                   | 13 |
| 3.3 结果与讨论.....                    | 13 |
| 3.4 本章小结.....                     | 16 |
| 第四章冷拉对聚丙烯微孔膜结构和性能的影响.....         | 18 |
| 4.1 前言.....                       | 18 |
| 4.2 实验部分.....                     | 18 |
| 4.2.1 实验样品.....                   | 18 |
| 4.2.2 实验仪器.....                   | 18 |
| 4.2.3 实验过程.....                   | 19 |
| 4.3 结果与讨论.....                    | 19 |
| 4.3.1 不同冷拉拉伸比对聚丙烯微孔膜结构和性能的影响..... | 19 |
| 4.3.2 不同冷拉拉伸速率对微孔膜结构和性能的影响.....   | 25 |



|                                  |    |
|----------------------------------|----|
| 4.4 本章小结.....                    | 27 |
| 第五章热拉对聚丙烯微孔膜的结构和性能的影响.....       | 28 |
| 5.1 前言.....                      | 28 |
| 5.2 实验及样品制备.....                 | 28 |
| 5.2.1 实验样品.....                  | 28 |
| 5.2.2 实验仪器.....                  | 29 |
| 5.2.3 实验过程.....                  | 29 |
| 5.3 结果与讨论.....                   | 29 |
| 5.3.1 不同热拉伸比对聚丙烯微孔膜结构和性能的影响..... | 29 |
| 5.3.2 不同热拉温度对聚丙烯微孔膜结构和性能的影响..... | 34 |
| 5.4 本章小结.....                    | 37 |
| 总结与展望.....                       | 38 |
| 参考文献.....                        | 40 |
| 致谢.....                          | 44 |
| 作者简介.....                        | 45 |

## 第一章绪论

### 引言

锂离子电池具有长循环寿命，高比能量，无记忆效应的特性，又具有安全、可靠且能快速充放电等优点，是近年来新型电源技术研究的热点。锂离子电池主要由负极、正极、电解液、电池隔膜四部分组成。微孔隔膜是锂电池的重要组成部分，主要作用是(1)让锂离子通过，形成充放电回路；(2)将电池的正负极分隔开来，防止两极接触而短路；(3)具备适当的闭孔温度，阻止锂离子电池在使用过程中因温度过高而发生短路的微孔自关闭功能；(4)具有较高的穿刺强度，抗撕裂强度和破膜温度，防止自闭孔后温度继续升高导致膜破裂而短路；(5)具有一定的耐电解液、耐酸碱性等功能。因此隔膜的性能很大程度上决定了电池的循环性能及容量、内阻，对提高电池的综合性能具有重要意义<sup>[1]</sup>。

目前世界上主要是美国、日本等少数几个国家拥有生产锂离子电池隔膜的技术和相应的规模化生产。由于受国外专利和知识产权的制约，国内采用熔融拉伸方法制备隔膜的工业化进展较慢。直到 2004 年左右中国才开始拥有干法制锂电隔膜的专利，2007 年至今各地区不断涌现企业进行中试，并顺利投产。目前国产隔膜在低、中端市场已经替代了大部分进口产品，更有少量产品已经打入高端市场，市场价格随着国产隔膜的问世已经有所降低。随着锂离子电池需求的不断上升，深入了解电池隔膜的成孔机理以及生产工艺对孔洞结构的影响，对于针对性的设计与电池相适应的隔膜产品就显得尤为重要<sup>[2]</sup>。

### 1.1 聚丙烯微孔膜

微孔膜通常被用做锂离子电池隔膜以及医用控制化学组分的渗透速率。由于其优异的物理性质、稳定的化学性能以及低廉的价格，微孔膜得到了广泛的应用。根据不同的物理、化学特性，锂电池微孔材料可以分为：织造膜、非织造膜（无纺布）、微孔膜、复合膜、隔膜纸、碾压膜等几类。聚烯烃材料具有优异的力学性能、化学稳定性和相对廉价的特点，因此聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃微孔膜在锂电池研究开发初期便被用作锂电池隔膜。尽管用其他材料制备锂电池隔膜，如聚偏氟乙烯（PVDF）为本体聚合物制备锂电池隔膜；纤维素复合膜作为锂电池隔膜材料。然而，至今商品化锂电池隔膜材料仍主要采用聚乙烯、聚丙烯微孔膜。

聚丙烯（PP）微孔膜具有优异的机械性能和高温自闭孔特性，优良的耐腐蚀性，良好的电绝缘性，密度小以及低廉的成本，所以 PP 微孔膜能够改善锂电池的安全性，降低成本，被广泛用于生物过滤、化工提纯、人工肺和锂电池隔膜等<sup>[3-5]</sup>。

聚丙烯微孔膜的研究始于 20 世纪 70 年代初期，先通过特定的单向拉伸和热处理制备硬弹性体膜，再通过拉伸、热定型形成微孔<sup>[6]</sup>。聚丙烯延展性、抗张强度要优于聚乙烯。高分子量 PP 使膜孔密度增大，透气率也相应增大，孔径分布更加均匀<sup>[7]</sup>。此外，高结晶度、高等规度 PP 制得的微孔膜也具有更加均匀的孔眼密度、孔隙率和孔径分布<sup>[8]</sup>。

等规聚丙烯 (iPP) 作为研究锂离子电池隔膜的典型材料，主要原因<sup>[9]</sup>为：等规聚丙烯作为一种典型的半结晶聚合物，具有多级结构，包括微米级的球晶，纳米级的片晶，原子尺度的晶胞。不同长度级别微观结构的改变都可以很好地与机械形变紧密联系。例如 Keller 等人研究了球晶的形变，他们观察了球晶之间及其内部的均匀与不均匀的形变路径<sup>[10]</sup>。Shimamura 等研究了球晶在发生形变过程中对温度的依赖，他们认为在低温条件下，球晶的变形始于竖直方向，高温条件下却始于水平方向<sup>[11]</sup>。Peterlin 等<sup>[12]</sup>进一步研究表明超过屈服点后球晶可以转化为取向的纤维，经过弹性形变区域发生塑性形变，分裂成片晶结构，继续拉伸在高应变条件下转变为纤维晶。通常认为半晶聚合物的形变包括片晶的滑移，链段从折叠链片晶中抽出重结晶，形成取向伸长的结晶链。iPP 的中间相首先被 Natta 等<sup>[13]</sup>通过在冰水中淬火发现，之后中间相又通过室温拉伸得到。

## 1.2 锂离子电池隔膜制备方法

锂离子电池隔膜的材料主要为多孔性聚烯烃，其制备方法<sup>[14, 15]</sup>主要有干法和湿法两种（如图 1-1）：干法，即熔融拉伸(MSCS)<sup>[16, 17]</sup>；湿法也称之为热致相分离(TIPS)<sup>[18, 19]</sup>。干法按拉伸方向不同可分为干法单向拉伸和干法双向拉伸。虽然两种制备方法的成孔机理不同，但是两者的目的均在于提高隔膜的强度和孔隙率等性能<sup>[20]</sup>。

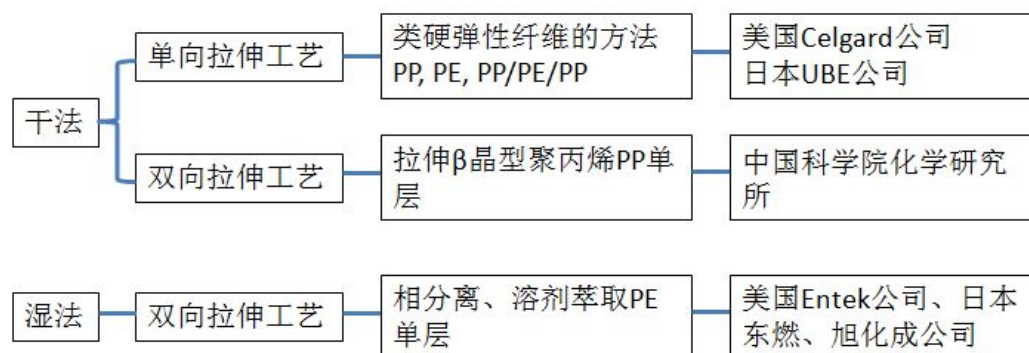


图 1-1 聚烯烃隔膜的生产工艺<sup>[21]</sup>

Fig. 1-1 The production technology of polyolefin separators

### 1.2.1 熔融拉伸法

#### (1) 干法单向拉伸

干法单向拉伸工艺是通过制备硬弹性材料<sup>[22, 23]</sup>的方法，制备出高取向低结晶度的

PE 或 PP 隔膜<sup>[24]</sup>，再经过高温退火增加片晶的尺寸和厚度获得高结晶度的取向薄膜。这种薄膜具平行排列且垂直于挤出方向的片晶结构，而且熔体结晶前所受到的拉伸应力对结晶后材料的硬弹性有很大的影响<sup>[25, 26]</sup>。

干法制备微孔膜的主要流程为：1) 熔融挤出，在应力作用下制备具有硬弹性体结构的预制膜<sup>[27]</sup>；2) 一定温度一定时间内，对预制膜进行退火处理，消除缺陷，增加片晶厚度和结晶度；3) 适当的拉伸速率对样品进行室温拉伸，诱发微孔；4) 以一定的拉伸比热拉使孔洞扩大。该工艺生产的隔膜具有扁长的微孔结构，已有许多专利介绍过这种聚烯烃微孔膜的制备工艺<sup>[28]</sup>，Pawlak<sup>[29]</sup>通过 SAXS（小角 X 射线散射）研究了微孔孔洞在形成过程中形状的改变，由于只进行单向拉伸，所以隔膜的横向强度比较差，但是隔膜的横向几乎没有热收缩。目前美国 Celgard 公司、日本宇部公司均采用此种工艺生产单层 PE、PP 以及 3 层 PP/PE/PP 复合膜。

熔融拉伸法制备聚烯烃微孔膜的过程中，拉伸速率、拉伸比、拉伸温度、热定型温度、熔融挤出的片晶形态，退火处理温度等都会对微孔隔膜的结构产生影响。Saffar 等<sup>[30]</sup>研究表明退火可以促进链重排并在无定形区产生第二片晶，退火可以使预制膜的结晶度进一步提高，从而使平行排列的片晶结构更加完善。退火后预制膜在室温条件下的拉伸和热定型过程，会影响到膜的微孔尺寸和孔径分布，从而影响其透气性和稳定性。雷彩虹等<sup>[31]</sup>通过差示扫描量热仪（DSC）研究了退火产生的 Plateau 的消失与孔洞产生的关系，指出冷拉使连接片晶间的架桥产生，同时产生孔洞。冷拉使膜形成银纹等缺陷，形成宏观上的微孔结构。Sadeghi<sup>[16][32]</sup>等认为冷拉过程使片晶中短 tie 链拉出并且部分断裂成孔，由于长 tie 链的存在，它依然能恢复到原始状态。在热拉阶段长 tie 链被拉伸通过结晶化形成强而稳定的架桥；热拉阶段，一些片晶熔融，然后重结晶形成微孔中间的架桥结构，同时片晶厚度减小。Tabatabaei<sup>[33]</sup>研究表明冷拉拉伸比不变的情况下，随着热拉拉伸比的增大，透气性不断增大。

尽管针对熔体拉伸制备聚丙烯微孔膜过程已有一定量的工作报告，但大多数工作仅限于研究材料参数和流延工艺对微孔膜最终的结构和性能的影响，而事实上，后拉伸工艺对微孔最终的形成具有更重要的影响，后拉伸过程中微孔的成孔机理、架桥如何形成并且稳定、架桥的来源等都有待进一步深入阐述和解释。而且面对冷拉完成会自然回缩，热拉完成时要降温等问题时，研究中面临着无法通过实验直接测试，及时获得冷拉完成时结构和孔洞信息、热拉孔洞延伸等问题。扫描电子显微镜（SEM）要观察冷拉对样品形貌的影响也要对样品进行热定型，热定型可以避免回缩，但是却加入了温度这一影响因素；同样，如果要测试热拉完过程中结构形变的信息就面临着拉伸完成、热定型，然后将温度降至室温等多因素的影响。所以采用原位研究冷拉、热拉等过程中微观结构变化，对于深入研究微孔膜成孔机理、孔洞延伸及架桥来源就显得尤为重要。为此，本论文将从后拉伸工艺着手，深入探讨后拉伸过程架桥的形成与增长，以及后拉伸工艺对最终微孔膜结构和性能的影响。

## (2) 干法双向拉伸

干法双向拉伸<sup>[21]</sup>工艺是中科院化学研究所 20 世纪 90 年代初开发的具有自主知识产权的工艺, 该所是我国最早从事锂电池隔膜研究的单位之一, 后来又进一步得到国家 863 计划的支持。该技术是将具有成核作用的 $\beta$ 晶型成核剂加入聚丙烯中, 利用聚丙烯不同相态间密度的差异, 在拉伸过程中发生晶型转变形成微孔, 用于生产单层 PP 膜。Lee 等<sup>[34]</sup>采用干法双向拉伸技术, 制备了亚微米级孔径的 PP 微孔隔膜。用干法双向拉伸法制备的聚丙烯微孔膜具有不同于单向拉伸工艺的隔膜的微孔结构, 微孔外形基本上是圆形的, 有很好的渗透性和力学性能, 孔径更加均匀。干法拉伸工艺操作简单, 且无污染, 是锂离子电池隔膜制备的常用方法, 但该工艺存在孔隙率及孔径较难控制, 拉伸比较小(只有约 1~3), 同时低温拉伸时容易导致隔膜穿孔, 产品不能做得很薄等缺陷。

Nitto Denko 公司<sup>[35]</sup>采用干燥拉伸法, 从 PP / PE 双层隔膜中提取了单层隔膜, 其具有 PP 和 PE 微孔结构, 在 PP 熔点以下具有很高的阻抗, 在 PE 熔点附近, 其阻抗增加。Exxon Mobil 公司<sup>[36]</sup>采用专有的双向拉伸生产工艺, 并以特殊定制的高耐热性聚合物为基础制成了多层隔膜, 破膜温度达到了 180 ~ 190 °C, 在 105 °C 下的热收缩率仅在 1%~3.5%之间, 孔隙率在 50%左右, 同时还保持了较好的力学性能和闭孔温度。

虽然中科院化学所于 2001 年将其在美国、日本和英国申请的干法双向拉伸专利权转让给美国 Celgard 公司, 使美国 Celgard 公司取得了极大的利益。但是国内的新时科技以及新乡格瑞恩公司的技术等就来自于中科院化学所, 采用的是干法“双向拉伸”技术生产单层 PP 膜, 其中新乡格瑞恩已经成功实现产业化。

### 1.2.2 热致相分离法

热致相分离法<sup>[37, 38]</sup>是把高聚物和某些高沸点的小分子化合物在高于聚合物温度时, 形成均相溶液, 当温度降低时发生固-液或液-液相分离, 这时添加物相中含有聚合物相, 同时高聚合物中含有添加物相, 拉伸除去低分子物制成互相贯通的微孔膜材料。目前主要使用热致相分离法制备锂电池隔膜的企业有: 日本旭化成、东燃化学、美国 Entek、金辉高科等公司<sup>[39]</sup>。

热致相分离比熔融拉伸法工艺复杂, 需要加入和除去稀释剂, 所以生产费用较高, 而且容易引发二次污染。用热致相分离法制备微孔膜的过程中, 影响隔膜结构的因素<sup>[40, 41]</sup>很多, 如: 聚合物溶液的初始浓度、溶剂分子的运动与成核剂、结晶能力、聚合物分子量、冷却速率等。聚合物初始浓度影响着相分离的机理, 聚合物初始浓度越高, 孔隙率越低<sup>[42, 43]</sup>。溶剂的结晶性和流动性也对微孔膜的结构有一定的影响<sup>[44, 45]</sup>, 此外溶剂分子对聚合物作用影响其分离, 从而影响微孔膜的结构<sup>[46, 47]</sup>。成核剂的加入能更好的控制微孔膜的孔径大小和均匀分布<sup>[48, 49]</sup>。聚合物分子量对聚合物-溶剂体系相图有影响, 从而影响了相分离时间和隔膜结构<sup>[50, 51]</sup>。冷却速率对相分离和过冷度所用时间都起着重要的作用, 可能改变聚合物体系的相分离机理, 从而对隔膜结构产生重要影响<sup>[52, 53]</sup>。

### 1.3 锂电池隔膜存在的问题

锂离子电池隔膜材料被密封于电池内部，是锂离子电池的重要组成部分，决定了电池的内阻、容量和界面接触面积等，能够直接影响锂离子电池的工作性能和安全性，具有优良性能的锂离子电池隔膜是提高锂离子电池综合性能的必要条件。目前国内锂离子电池隔膜主要存在一下问题：

- (1) 锂离子电池目前在国内还主要停留在实验室状态，由于技术设备精度原因，存在产品厚度偏差和成孔率的问题，没有形成规模化生产。虽然锂离子电池在国内已经有小批量生产，如何进一步提高隔膜的各项指标，是我国电池业目前继续解决的问题。
- (2) 中国隔膜材料企业数量远超全球其他国家和地区的总和。但是市场利润和份额却远低于美国和日本，因此，对于中国隔膜材料企业来说，当务之急是要提高技术水平，以求能跟得上动力锂离子电池的市场发展需求。否则，即使中国隔膜在全球市场所占份额会持续上升，但企业所获得的利润率也会越来越低。

对中国隔膜材料来说，优化隔膜生产工艺获得高性能隔膜，生产稳定的树脂材料，才能满足动力锂离子电池进一步的发展需求。而隔膜技术难点在于造孔的工程技术以及基体材料。其中造孔的工程技术包括产品稳定性、隔膜造孔工艺和生产设备。所以深入了解微孔膜成孔机理对于提高隔膜造孔的工程技术具有重要的意义。

### 1.4 本论文研究的主要内容和目的

本文则利用 SAXS 在线检测的方法，详细的针对不同冷拉拉伸比的样品在冷拉、热定型、热拉以及降温等每个过程中的片晶结构变化，孔洞生成和扩展信号进行了研究，又进一步结合 SEM、DSC 等离线检测手段，深入分析了聚丙烯微孔膜结构变化、成孔机理，孔洞扩展，架桥来源以及拉伸工艺对微孔膜结构和性能等的影响。针对目前隔膜材料研究领域存在的问题，本文主要的研究工作如下：

- (1) 设计、改装、调试恒幅宽单向拉伸装置。恒幅宽单向拉伸装置拥有可以设置较宽的速度范围，自带温度调控、应力应变采集装置，以及能够满足拉伸过程中同步 X 射线散射研究等优势，该装置可以方便、快捷、准确的用于微孔膜拉伸在线研究实验。能够及时跟踪熔融拉伸法研究冷拉、热定型、热拉等几乎每个过程中聚丙烯微孔膜结构的变化。
- (2) 研究退火对微孔膜结构和性能的影响，通过研究退火和未退火样品拉伸过程中退火对其力学性能，微观结构以及最终制备的微孔膜的结构和性能的影响，可以直观的得到退火在熔融拉伸法制备微孔膜过程中的作用。
- (3) 研究不同冷拉拉伸比和冷拉速率对微孔膜结构和性能的影响，恒幅宽单向拉伸装



置与 SAXS 联用，在线采集冷拉完成时膜的结构信号，避免了拉伸后膜回缩造成的影响。能够更加真实准确的研究拉伸对膜成孔的影响。通过研究拉伸过程中无定形的平均厚度的变化幅度，有效的研究室温条件下不同拉伸速率对微孔膜结构和性能的影响。

- (4) 通过 SAXS 在线研究热拉过程以及热定型、降温过程中，水平方向上片晶平均厚度以及长周期的变化，再结合离线 SEM 中片晶簇平均厚度和架桥平均长度，将微观结构和宏观物质紧密联系，深入研究随着热拉拉伸比的增加，架桥的来源与增长、片晶和片晶簇的变化，以及孔洞的扩大等对微孔膜结构和性能的影响。此外通过对比不同温度的热拉伸，来阐述温度对拉伸过程中链段、孔洞的影响，进而比较温度对于工业生产的影响。

## 第二章聚丙烯锂离子电池隔膜拉伸装置

### 2.1 恒幅宽单向拉伸装置概述

如图 2-1 (a) 为恒幅宽单向拉伸装置的装配图，(b) 为装置的实物图。装置通过伺服电机驱动正反向丝杠带动 MD (Machine Direction) 夹头匀速向两侧运动，这种拉伸模式可以使样品对称拉伸，保证 X 射线始终从样品中央位置入射。BK-2A 型高精度拉力传感器被安装于装置的一侧，拉伸过程中应力应变曲线通过传感器由 6008 采集卡采集记录。

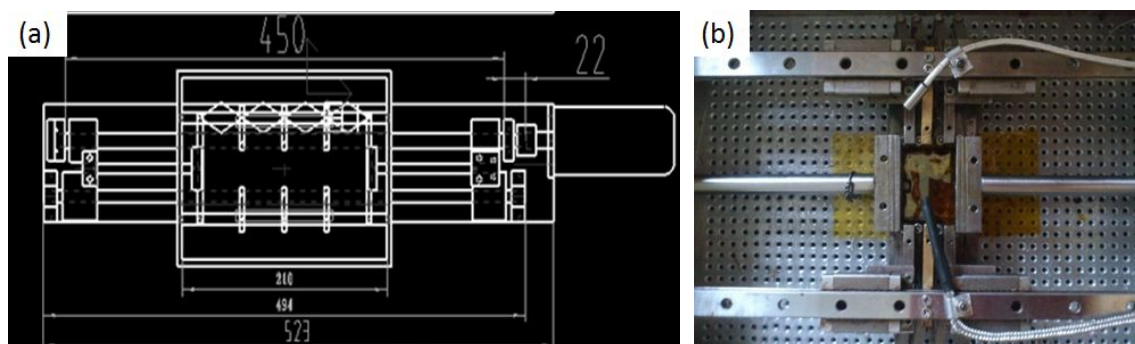


图 2-1 恒幅宽单向拉伸装置的装配图 (a) 和实物图 (b)

Fig. 2-1 Assembly diagram (a) and picture (b) of the tensile apparatus.

恒幅宽单向拉伸装置可以进行两种模式的拉伸，如图 2-2 分别为装置进行受限拉伸和非受限拉伸实验原理图。受限拉伸模式，拉伸装置可以通过固定于剪叉上的 TD (Transverse Direction) 夹具来保持试样的宽度不变如图 2-2 (a)。MD 和 TD 方向的拉伸都是在一个封闭的空间内进行，可以认为是热过程准确。升温通过热风机提供热风加热，能够在较短的时间内升温至设定温度，并维持其温度的相对稳定。

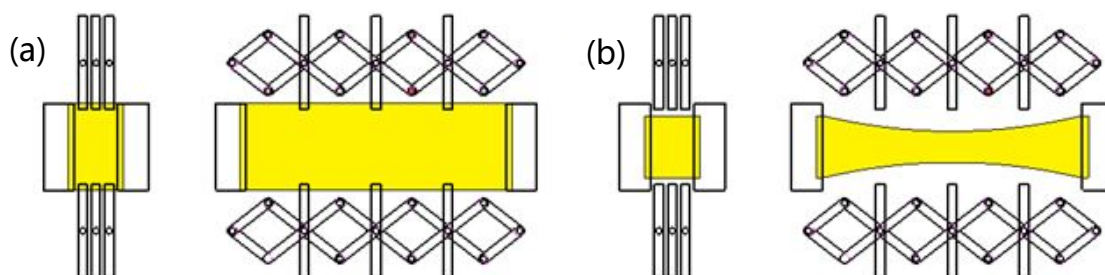


图 2-2 恒幅宽单向拉伸装置受限拉伸 (a) 和非受限拉伸 (b) 的原理图

Fig. 2-2 Schematic of the constrained (a) and free (b) uniaxial stretching process, respectively<sup>[54]</sup>

## 2.2 恒幅宽单向拉伸装置相关部件的选择

恒幅宽单向拉伸装置设计、选材过程中已充分考虑富含原位测量、微型尺寸和重量轻等的设备需要，并以 THK 耐高温导轨为基础，可以保证装置自由滑动。表 2-1 为装置的部分主要部件型号。

表 2-1 装置主要部件型号

Tab. 2-1 Main components of the model

| 部件名称       | 生产厂家            | 型号         |
|------------|-----------------|------------|
| 伺服电机       | 日本安川电机有限公司      | SGMJV- 04A |
| 伺服驱动器      | 日本安川电机有限公司      | JUSP-NS600 |
| 拉力传感器      | 中国航空气动力技术研究院    | BK- 2A     |
| 数据采集卡 6008 | 美国国家仪器 (NI) 公司  | 779051-01  |
| 隔离转化器      | 迈威科技电子有限公司      | MWE820B    |
| 循环型热风机     | 上海风友机电设备有限公司    | HFY-R3A-11 |
| THK 耐高温导轨  | 青岛铭达鑫传动技术装备有限公司 | 2RSR9M1K   |
| 正反牙滚珠丝杠    | 青岛铭达鑫传动技术装备有限公司 | 1204       |

装置使用的电机是日本安川电机有限公司的伺服电机与驱动系统，并使用美国国家仪器 (NI) 公司生产的 NI-USB6008 数据采集卡对电机转动速度进行控制。选择伺服电机作为电力系统，因为它具有快速响应和准确定位等优势，此外它可以低速稳步运行，并且控制系统简单。伺服电机输出的额定功率为 400 W，额定转矩 1.27 Nm，额定转速为 3000 rpm。电机配有 BK- 2A 型传感器，其输出信号为 0-  $\pm 5V$ ，拉力数据采集系统用于跟踪拉伸过程。拉力传感器的最大测量范围是 100 N，准确率为 0.05 %。力学曲线通过数据采集卡采集，输出信号为电压信号。

该装置采用 LabVIEW 软件编写伺服电机运动控制程序，通过 NS600 安川电机驱动器将控制指令发给编码器，控制电机精确运转，同时编码器可以反馈电机实际位移。利用 MWE820B 迈威隔离转化器，通过 USB 向 RS-232 转换，且不需加外接电源，光电隔离能很好的隔离通讯时工作环境中的电池干扰。

装置操作箱由两部分组成：固定腔体和可滑动盖板，换样品时可抽出盖板，装好样品后插入盖板。为了防止热量损失，箱体表面均用云母片保温。通光口用厚度为 25  $\mu m$  的利于 X 射线通过的 Kapton 膜覆盖。

## 2.3 恒幅宽单向拉伸装置的整体使用说明

### 2.3.1 装置使用流程

装置使用流程为：将连接电源、温度控制箱、装置和控制电脑等的线依次连接完成后，打开程序控制软件——设置拉伸速度、拉伸时间等实验参数——电机上位——开启采集——开启电机——关闭电机——关闭数据采集并保存数据——电机下位——锁闭软件。如果需要在一定温度下拉伸，则可以通过已经校对好的热风机——拉伸温度（通过温控显示），设置热风机的温度。如图 2-3 为装置进行实验的示意图、实物图及所制备的聚丙烯微孔膜。

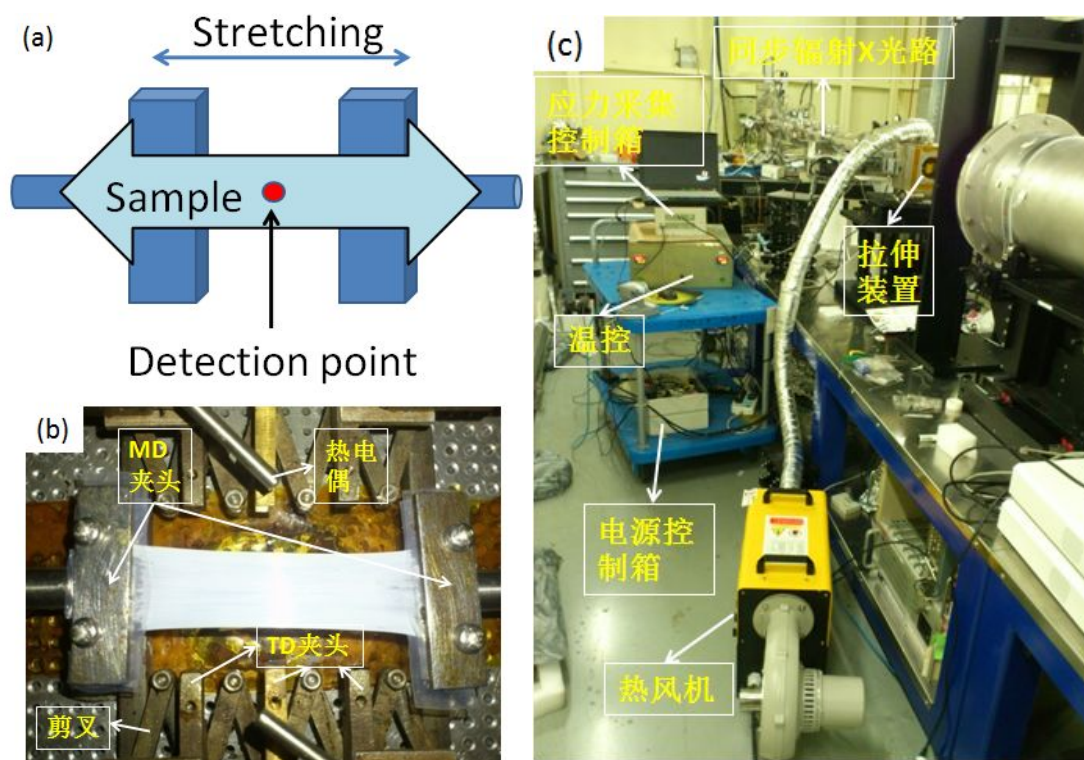


图 2-3 (a) SAXS 原位拉伸示意图 (b) 拉伸制备的聚丙烯微孔膜 (c) 装置在小角站进行实验的图片

Fig. 2-3 (a) Schematic drawing of the tensile apparatus for in situ SAXS measurement (b) Picture of polypropylene microporous membrane obtained by stretching. (c) the setup installed at the sample stage of the SAXS station

### 2.3.2 装置的参数评估

对于聚合物薄膜拉伸制造业来说，实验室评估具有重要的意义。实验室研究基于能够提供定量信息的应力应变曲线，可以揭示实际拉伸过程中的动力学<sup>[55, 56]</sup>。图 2-4 为装置室温条件下进行重复实验的力学曲线图，直观的表明该装置的机械重复性很好。

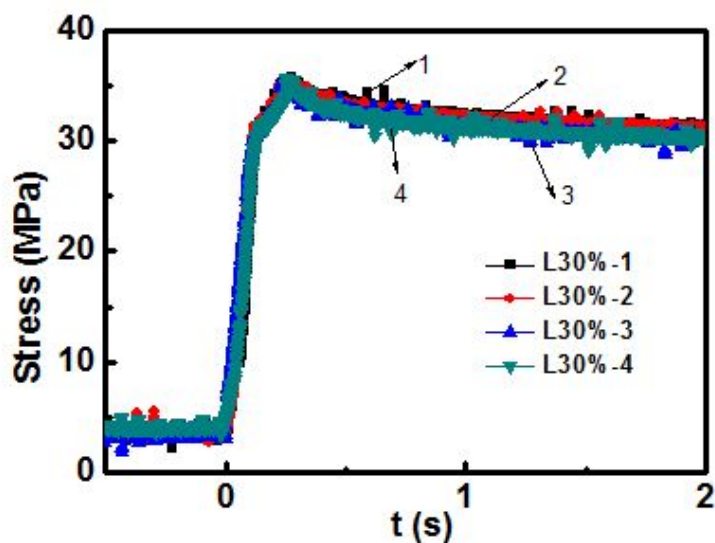


图 2-4 室温拉伸 30 %工程应力随时间变化的重复试验

Fig. 2-4 Stress-time curves of stretching 30 % in room temperature in the same conditions.

拉伸装置参数的具体评估是基于 Karo IV unit<sup>[57]</sup>。Karo IV unit 几乎任何聚合物的拉伸都可以评估。Karo IV unit 拉伸速率为  $v = 500 \text{ mm/s}$ ，样品尺寸为  $L_0 \times L_0 \times H = 90 \text{ mm} \times 90 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ ，拉伸比为 10.4，温度为  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ，最大应变速率 ( $\dot{\epsilon} = v/L_0$ ) 为： $5.6 \text{ s}^{-1}$ 。本装置的 MD 方向的最小样品尺寸为  $14 \text{ mm}$ ，如果要达到 Karo IV unit 中应变速率，那么最大拉伸速率只需为： $v = \dot{\epsilon} \times 14 \text{ mm} = 78 \text{ mm/s}$

本装置最大拉伸比、拉伸温度和最大样品厚度分别为 10， $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ， $3 \text{ mm}$ ，拉伸装置的具体技术资料如表 2-2

表 2-2 拉伸装置的评估技术参数

Tab. 2-2 Technical data of the tensile apparatus

|    | 装置数据  |         |                      | 样品尺寸   |          |
|----|-------|---------|----------------------|--------|----------|
|    | 最大拉伸比 | 最大拉伸速度  | 操作室温度                | 最大样品厚度 | 最小样品尺寸   |
| 数量 | 10    | 78 mm/s | 300 $^\circ\text{C}$ | 3mm    | 14×30 mm |

LabVIEW 软件编程控制 MD 夹具恒速运行。拉伸过程中所有的计算公式如表 2-3

表 2-3 论文中使用的公式。 $v$  是每个夹具的拉伸速度， $\dot{\varepsilon}$  是应变速率， $t$  是时间， $L_0$  是初始样品的长度， $L$  是样品拉伸后的实际长

Tab. 2-3 Formulas used in thesis.  $v$  is the speed of each clamp,  $\dot{\varepsilon}$  the strain rate,  $t$  time,  $L_0$  the initial sample length,  $L$  actual length of stretched sample

| 参数           | 公式  |
|--------------|---|
| 应变速率（速度恒定）   | $\dot{\varepsilon} = \frac{2v}{L} = \frac{2v}{2vt + L_0} \quad (1)$ |
| 拉伸速度（应变速率恒定） | $v = \dot{\varepsilon} L / 2 \quad (2)$                             |

MD 夹具运行的速率为( $v$ )，公式（1）为应变速率( $\dot{\varepsilon}$ )与时间的关系，在每一个拉伸速度的开始都会有一个最大值，随着距离的增大，应变速率减小，我们的装置只要设置为 78 mm/s 就可以达到 Karo IV unit 的  $5.6 \text{ s}^{-1}$ ，另一方面，如果 MD 夹头拉伸过程中假定应变速率是定值，两个夹具之间样品的长度以指数级增长如公式（2）。拉伸比为 10 时，样品最长。考虑到 78 mm/s 是最大的拉伸速度，所以比  $5.6 \text{ s}^{-1}$  要小一些<sup>[58, 59]</sup>。

电机通过弹性联轴器带动滚珠丝杠，正反向的滚珠丝杠可以使夹具对称直线运动拉伸样品，同时丝杠也可以保证运动的平稳性。丝杠直径为 12 mm，导程为 4 mm。装置使用的安川电机的功率为 400 W，额定转速为 3000 r/min，所以夹头运动可获得的最大速度为 400 mm/s，远大于评估用的 78 mm/s。

## 2.4 装置设计的目的与意义

恒幅宽单向拉伸装置为自行设计制备的，拥有拉伸数据采集、热处理，以及与 X 射线联用进行原位检测等功能<sup>[60]</sup>。该装置与市面上常用的万能材料试验机的主要区别与优势为：

- （1） 横幅宽单向拉伸装置可以满足模拟工业生产的快速的实验室拉伸，能够满足熔融拉伸法制备聚丙烯微孔膜的原位小角 X 射线散射研究，同时受限拉伸的拉伸模式可以用于添加 $\beta$ 成核剂拉伸制备微孔膜等的研究。
- （2） 该装置还具有原位测量、微型尺寸和重量轻等性能，便于在实验室以及携带于上海光源、北京光源等进行实验。
- （3） 热风机加热装置的加入，可以控制拉伸装置操作箱内部温度恒定、均匀，保证实验数据的准确性。



## 第三章退火对聚丙烯微孔膜结构和性能的影响

### 3.1 前言

退火是一种提高半结晶聚合物的物理性质的重要方法。一般研究表明退火样品会在主熔融峰前，接近退火温度处的热分析曲线中出现一个肩峰<sup>[30]</sup>。Balas 等<sup>[61]</sup>认为这个平台是一个近晶的亚稳相，是熔融挤出后，快速冷却到室温造成的，这种近晶相在退火温度高于 60℃时可以转换为单斜的 a 晶。而 Dudić等<sup>[62]</sup>认为肩峰和近晶相没有直接的关系，他们认为聚合物有晶体存在的地方，总会有无定形和近晶相。他们研究表明 DSC 曲线中，低温出现的平台是片晶间 tie 链结晶的结果，因为结晶并不完善，所以 DSC 曲线中只能看到一个平台而不是一个峰。Lee 等<sup>[63]</sup>也提出在较高的退火温度下松散的 tie 链可能演变为微晶。拉伸比增大平台消失，同时主熔融峰增大。说明在退火过程中形成的肩峰在拉伸过程中逐渐消失，证明在退火过程中在初始片晶周围生长的晶体不稳定，在拉伸过程中能够转变为更为稳定的晶体。Sadeghi 解释肩峰是由于出现两种不同厚度的片晶。Tabatabaei 等<sup>[64]</sup>也认为是两种厚度的片晶导致的肩峰，然而并没有进一步解释。对于退火对聚丙烯微孔膜的影响，已经有许多学者通过 DSC 对退火温度，退火时间等进行了深入研究。

本文主要通过 SAXS 散射信号以及应力应变等力学曲线深入研究了退火对微孔膜结构和性能的提高。通过将退火和未退火样品拉伸不同的应变，对比在拉伸过程中微观应变和宏观应变的关系，同时将拉伸制备的微孔膜的结构进行对照，比较退火对于微孔膜制备过程中的影响。

### 3.2 实验及样品制备

#### 3.2.1 实验样品

等规聚丙烯 (iPP) 流延膜由雷彩红 (广东工业大学) 提供。预制膜通过 T 型口模挤出、熔体拉伸、热定型制备。在挤出过程中，单轴拉伸使 PP 熔融得到取向的晶体结构。口模温度为 210℃，熔体拉伸比 125，冷却辊的温度为 80℃。

#### 3.2.2 仪器设备

##### 3.2.2.1 恒幅宽单向拉伸装置

恒幅宽单向拉伸装置是实验室自行设计研制的，拥有拉伸数据采集、热处理，以及与 X 射线联用进行原位检测等功能。该装置通过伺服电机驱动正反向丝杠带动夹头匀速

向两侧运动，样品被均匀拉伸，保证 X 射线始终从样品中央位置入射。拉伸方向为水平方向。应力应变曲线通过 BK-2A 型传感器（中国航天空气动力技术研究院）采集。装置通过热风机提供热风加热，能够在较短的时间内升温至设定温度，并维持其温度的稳定。

### 3.2.2.2 小角 X 射线散射

小角 X 射线散射可用于在线研究晶体形貌随拉伸的演变过程。本实验使用的仪器是自行搭建的二维（2D）SAXS 仪<sup>[65]</sup>。30 W 微 X 射线源（Incoatec, GmbH）经单色化后得到 Cu K $\alpha$ 线（ $\lambda=0.154$  nm），提供高平行光束（发散度约 1mrad）。多丝正比室探测器（Bruker Hi-star）记录 X 射线散射光强，分辨率是 1024 $\times$ 1024 像素点（每个像素点的尺寸为 105  $\mu$ m）。样品到探测器的距离为 2883 mm。通过测定和扣除 SAXS 数据的背底散射，将散射矢量的模  $q$  作为横坐标对二维的散射花样进行方位角积分，可以得到一维的散射强度分布曲线。由于 SAXS 是基于周期性的密度差来进行测量的，所以利用  $L = 2\pi/q$  计算得到长周期， $L$  包含了晶区和非晶区的厚度， $q$  是峰位<sup>[66]</sup>。

### 3.2.2.3 扫描电子显微镜

采用扫描电子显微镜（Sirion200, FEI 公司）对实验得到的样品的表面形貌进行表征。样品在真空中喷金 60 s，加速电压为 5.00 kV。

### 3.2.2.4 差示扫描量热仪

采用差示扫描量热仪（DSCQ2000, 美国 TA 公司）测试从室温到 200  $^{\circ}$ C 退火和拉伸隔膜的热学性能，升温速率为 10  $^{\circ}$ C/min。

## 3.2.3 实验过程

- （1）聚丙烯预制膜在 135  $^{\circ}$ C 真空干燥箱（DZF-6050 型）中退火处理 12 h 后，裁剪成 20 mm $\times$ 20 mm $\times$ 0.019 mm（ $L_0\times L_0\times H$ ）大小的样条。用自制恒幅宽单向拉伸装置室温（25  $^{\circ}$ C）条件下以 20 mm/s 的速度分别拉伸 15%、20%、30%；在 130  $^{\circ}$ C 热定型 20 min；135  $^{\circ}$ C 以 0.2 mm/s 的速度拉伸 150%；140  $^{\circ}$ C 热定型 20 min；降温。
- （2）将未退火的预制膜重复以上后拉伸步骤。

## 3.3 结果与讨论

SAXS 对于研究结晶和半结晶聚合物是一种有效的手段。SAXS 结合 SEM、DSC 和力学性能能够深入研究退火对晶体结构及微孔膜性能的影响。首先我们将退火和未退火的预制膜拉伸两组数据进行相关性讨论，通过比较显微图像，力学曲线，以及聚合物微观结构变化来等，说明退火对微孔膜结构和性能的影响。

对于研究退火对微孔膜的制备和性能的研究过程，从不同拉伸比、不同拉伸条件样品中挑选冷拉 30%、热拉 150% 等具有代表性的实验条件来反应实验规律。如图 3-1(a)

可以明显的观察到退火处理的样品与未退火处理的样品中预制膜即初始样品，冷拉完成样品、热拉、降温样品的 SAXS 二维散射花样中，经退火处理过的膜在水平方向上排列都更加规整，信号强度更大（退火与未退火样品对应各阶段的信号采集时间相同），尤其是初始样品和冷拉完成的信号更加明显，而且冷拉完成时退火样品出现明显的二阶峰，二阶峰表明片晶的周期性更高。对其各阶段 SAXS 二维图像进行积分并计算其对应的长周期得图 3-1 (b)，在一个除去扩散面的两相系统中长周期  $L$  等于晶体的厚度加上无定形区的厚度。很明显退火使强度矢量  $q$  值变小，长周期变大，即使在热拉阶段高温条件下，依然无法使未退火样品长周期与退火样品长周期相同。如图 3-1 (c) 退火前后样品在水平方向的积分曲线，图中表明退火可以使样品的长周期、积分强度增大，通过一维相关函数计算片晶厚度得到未退火和退火样品的片晶平均厚度分别为 7.6 nm、10.7 nm，说明退火形成更多的片晶，而且退火前积分得到的峰分布较宽，退火后峰的分布比较集中，有微弱的二阶峰存在，这进一步说明退火的主要作用是使片晶增厚，同时产生更多更均匀分布的片晶。

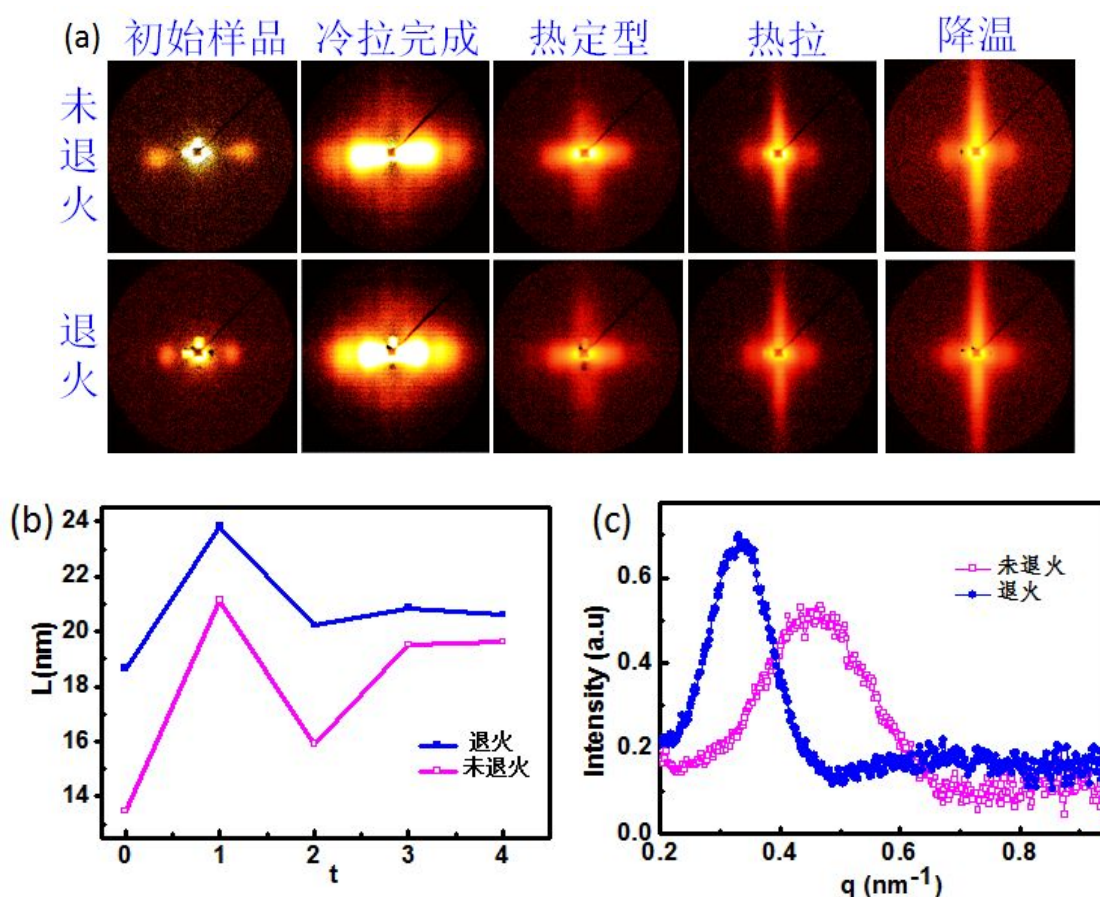


图 3-1 未退火与退火样品拉伸不同阶段对应的 SAXS 二维散射花样；(b) 与 (a) 中散射花样相对应的长周期 (0-初始样品, 1-冷拉完成样品, 2-冷拉热定型, 3-热拉, 4-降温)；(c) 退火与未退火初始样品沿着 SAXS 水平方向的积分曲线

Fig. 3-1(a) SAXS patterns and (b) long period (0- initial sample, 1- cold stretched sample, 2- heat setting

sample, 3- hot stretching, 4- cooling to room temperature ) of annealed and unannealed samples in different stretching stages; (c) Integral curves of SAXS patterns of annealed and unannealed sample in meridian direction

如图 3-2 (a) 为室温拉伸 30 % 的退火与未退火样品的工程应力应变曲线, 从曲线中可以观察到退火样品在弹性阶段模量小于未退火样品, 塑性区域应力大于未退火样品。说明在相同的应变条件下, 退火样品的硬弹性体结构更加规整, 容易发生形变, 在塑性形变区相同应变条件下, 未退火样品需要的应力更大。3-2 中 (b) 将微观的长周期变化率作为微观应变, 得到宏观应变和微观应变的对应曲线, 曲线中相同宏观应变 20 %、30 % 条件下, 未退火样品是退火样品微观应变的 2 倍, 而且未退火样品的微观应变已经远大于宏观应变, 说明未退火样品中的片晶比退火样品中片晶容易发生滑移、破碎。预制膜中的缺陷会破坏片晶簇中的折叠链, 引发片晶滑移。不退火冷拉伸过程中容易造成片晶滑移、脆裂, 使介于晶相和非晶相之间中间相的消失, 所以通过拉伸证明退火可以愈合预制膜中部分缺陷缩减剩余的应力应变提高微孔膜的结构和性能。

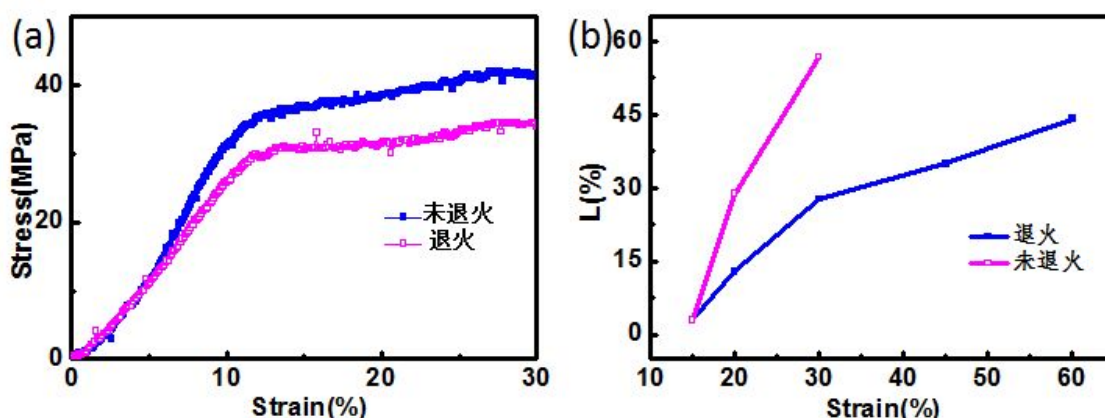


图 3-2 (a) 室温条件下以 20 mm/s 速率拉伸的退火和未退火样品的应力应变曲线;

(b) 退火与未退火样品对应的微观应变与宏观应变的函数关系

Fig. 3-2 (a) Stress-strain curves in room temperature with stretching speed of 20 mm/s (b) The percentage of long period of lamellar as a function of strain

如图 3-3 (a) 为退火和未退火预制膜在相同条件下冷拉 30 %、热拉 150 % 制备的预制膜, 图中可以明显观察到退火制得的预制膜比未退火制得的预制膜的孔洞多, 架桥明显、排列整齐, 分布更加均匀, 说明退火可以增加膜的多孔性。(b) 为相同的冷拉、热拉、热定型等条件下, 冷拉 30 %, 热拉 150 % 的退火和未退火样品的 DSC 测定曲线, 曲线中退火样品并没有观察到主熔融峰左侧的小肩峰, 可能是因为退火时间长 (12 h) 使的不稳定的近晶相结晶完善并入主熔融峰的缘故, 使主熔融峰强度更高。

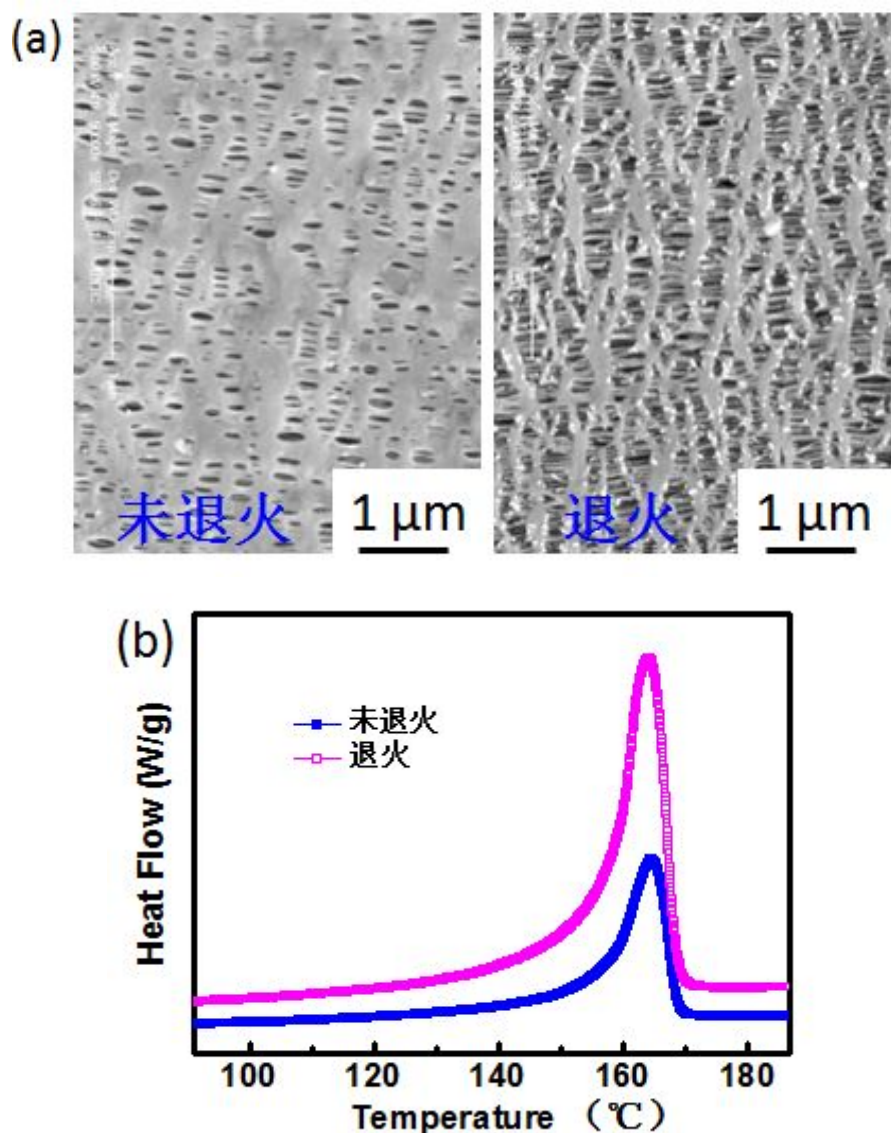


图 3-3 (a) 退火与未退火样品经过冷拉 30%，热拉 150% 制备的微孔膜的 SEM 形貌 (b) 退火与未退火样品的熔融曲线

Fig. 3-3 (a) SEM images of samples made by 30% cold stretching and 150% hot stretching; (b) Melting curves of annealed and unannealed samples

### 3.4 本章小结

在本文研究中，通过对比室温拉伸过程中退火对样品应力应变曲线的影响，发现相同的应变条件下，退火样品的硬弹性体结构更加规整，容易发生形变，在塑性形变区相同应变条件下，未退火样品需要的应力更大。进一步通过 X 射线散射研究退火对样品微观结构的影响，结果显示通过退火可以使片晶增厚，片晶数量增加，而且退火得到的积分曲线中峰的分布比较集中且有二阶峰存在，这进一步说明退火的主要作用是使片晶增

厚，同时产生更多更均匀分布的片晶。未退火样品在拉伸 20 % 的时候，微观应变已经远大于宏观应变，说明未退火样品中的片晶比退火样品中片晶容易发生滑移、破碎，退火可以愈合预制膜中部分缺陷缩减剩余的应力应变提高微孔膜的结构和性能。



## 第四章冷拉对聚丙烯微孔膜结构和性能的影响

### 4.1 前言

Nilsson 等<sup>[67]</sup>认为一些 tie 链并不能产生链缠结网络，缠结点很小。tie 链能够连接它周围的大多数的缠结网络。退火过程中，初始片晶周围的一些链参与了结晶过程形成了亚稳晶区。在冷拉过程中，部分亚稳态的晶体转换成最初的架桥。在热拉过程中，一方面一些链从初始片晶中抽出，这些链被拉伸转化为架桥，另一方面类似于片晶的熔体在拉伸的作用下重结晶进入取向的纤维结构。雷彩虹等<sup>[31]</sup>通过差示扫描量热仪研究了退火产生的 Plateau 的消失与孔洞产生的关系，指出冷拉使连接片晶间的架桥产生，同时产生孔洞。高温退火使宽松的 tie 链可能演变成微晶，在塑性区域拉伸，这些生长的微晶先被拉伸，然后转变成连接分离片晶的架桥。Sadeghi<sup>[16]</sup>等也认为冷拉过程使片晶中短 tie 链拉出并且部分断裂成孔高速拉伸使样品具有较强的韧性和延展性，杨伟等<sup>[68]</sup>研究表明速度越大，平均应力水平会降低波动振幅降低，拉伸速度升高，曲线也会向上抬升，拉伸速度增加二次屈服现象不明显。拉伸速度在 5mm/s—500mm/s 范围聚烯烃拉伸强度与对数拉伸速度均呈现良好的线性关系，表明受单一的主链段所控制，次级松弛的影响较小，结晶性较低的 cPP、LDPE 的强度受拉伸速度的影响较小，而结晶性较强的 iPP，HDPE 强度受拉伸速度影响较大。由于冷拉完成会自然回缩，所以研究中总会遇到无法直接测试冷拉完成时结构和孔洞信息的问题。SEM 要观察冷拉对样品形貌的影响也要对样品进行热定型，热定型可以避免回缩，但是却加入了温度这一影响因素。所以采用原位研究冷拉过程中微观结构变化，对于深入研究微孔膜成孔机理就显得尤为重要。

本文则利用 SAXS 在线检测的方法，详细的针对不同冷拉拉伸比的样品在冷拉、热定型、热拉以及降温等每个过程中的片晶结构变化，以及孔洞生成信号进行了研究，再进一步结合 SEM 离线检测深入分析了聚丙烯微孔膜结构变化及其成孔机理。

### 4.2 实验部分

#### 4.2.1 实验样品

等规聚丙烯 (iPP) 预制膜的制备同第三章实验样品。

#### 4.2.2 实验仪器

- (1) 实验室自制恒幅宽单向拉伸装置
- (2) 实验室自行搭建的二维 SAXS 仪，X 射线波长 $\lambda=0.154$  nm，用于样品微观结构检

测

(3) 扫描电子显微镜

(4) 差示扫描量热仪

仪器细节同第三章实验仪器

### 4.2.3 实验过程

聚丙烯预制膜在 135 °C 真空干燥箱 (DZF-6050 型) 中退火处理 12 h 后, 裁剪成 20 mm×20 mm×0.019 mm (L<sub>0</sub>×L<sub>0</sub>×H) 大小的样条备用。分别以冷拉拉伸比、冷拉速率为变量进行以下两组原位检测实验:

(1) 拉伸采用自制恒幅宽单向拉伸装置在室温 (25 °C) 下以 20 mm/s 的速度拉伸 4 个不同应变, 分别为 15 %、30 %、40%和 55 %, 为了方便描述, 四个样品分别定义为 L<sub>0.15</sub>、L<sub>0.3</sub>、L<sub>0.4</sub>、L<sub>0.55</sub>。对样品 L<sub>0.15</sub>、L<sub>0.3</sub>、L<sub>0.4</sub>、L<sub>0.55</sub> 分别进行以下三组原位实验:

A 应力松弛使样品回缩至自然状态;

B 将样品在 135 °C 热定型 20 min, 降温;

C 将样品在 135 °C 热定型 20 min, 在 135 °C 条件以 0.2 mm/s 的速度拉伸 150 %, 140 °C 热定型 20 min, 降温。

(2) 采用自制恒幅宽单向拉伸装置在室温 (25 °C) 下, 分别以 2 mm/s、10 mm/s、20 mm/s 的拉伸速度拉伸 30 %, 将样品在 135 °C 热定型 20 min, 在 135 °C 条件以 0.2 mm/s 的速度拉伸 150 %, 140 °C 热定型 20 min, 将温度将至室温, 为了方便描述, 三个样品分别定义为 LV2、LV10、LV20。

## 4.3 结果与讨论

### 4.3.1 不同冷拉拉伸比对聚丙烯微孔膜结构和性能的影响

#### 4.3.1.1 冷拉

如图 4-1 (a) (b) 冷拉和热定型对 L<sub>0.15</sub> 的 SAXS 水平方向片晶长周期影响不大, 长周期在 19 nm 左右。对其他应变的水平方向长周期冷拉时大幅增加, 在热定型时出现下降趋势。热定型结束至随后的降温过程长周期保持不变。

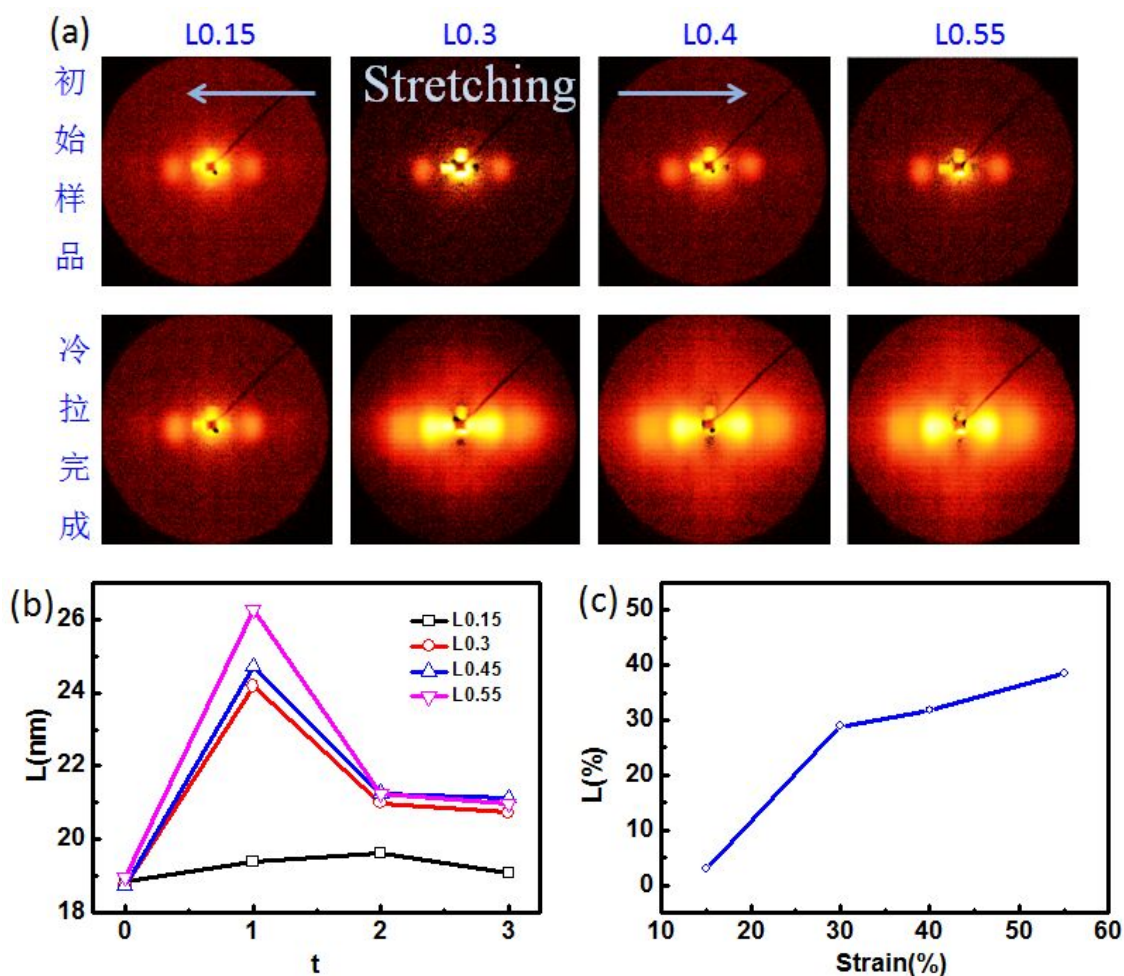


图 4-1 (a)不同冷拉伸比的 X 射线在初始状态和冷拉完成时的二维衍射图样 (b) 冷拉不同阶段的二维衍射图样对应的长周期 (c) 微观应变与宏观应变的函数关系图

Fig. 4-1(a) 2D SAXS patterns and corresponding long period (b) of samples with different draw ratios at room temperature; (c) Relationship of microcosmic and macroscopic strain

为了便于比较外场施加的宏观形变和微观结构形变，将冷拉结束时的微观长周期变化率对宏观施加的应变作图（图 4-1 (c)）。L<sub>0.15</sub>冷拉的宏观应变是 15%，微观应变只有 3%，说明 15%的冷拉主要发生的是塑性形变，拉伸对骨架片晶的影响很小，只是造成部分小片晶取向和滑移从而产生了一些微缺陷。冷拉后热定型处理对于 L<sub>0.15</sub>样品的影响很微弱，主要是应力条件下升温导致塑性流动使长周期略微增大。L<sub>0.3</sub>宏观应变和微观应变几乎对应相等，但是由于之前的 15%的宏观应变对应的微观应变几乎没有发生变化，所以此时样品的实际微观应变大约是宏观应变的 2 倍，说明在该应变条件下片晶内部分不稳定的、薄弱的小片晶因拉伸转变成架桥而消失，从而造成了长周期成倍率的增加。L<sub>0.4</sub>与 L<sub>0.3</sub>比较宏观应变增加 10%，微观应变只增加了 3%，微观应变远小于宏观应变说明薄弱的小片晶在宏观应变 30%—40%之间已经被完全拉伸，L<sub>0.4</sub>时大片晶开始滑移甚至破碎。拉伸 L<sub>0.55</sub>样品宏观应变与微观应变比较，说明骨干片晶已经开始进一步

的破碎。

#### 4.3.1.2 冷拉-热定型

如图 4-2 样品经热定型和降温后， $L_{0.3}$ 、 $L_{0.4}$ 、 $L_{0.55}$  在垂直于拉伸方向上均出现明显的 Streak 信号，而  $L_{0.15}$  却没有出现这种信号。Streak 信号的出现表明体系中出现了棒状的散射体，在冷拉条件下这种结构可能是相邻片晶之间生成的微纤状架桥，这个推测在后续的 SEM 结果中也得到了证实（图 4-5）。架桥结构的出现表明  $L_{0.3}$  和  $L_{0.4}$  在冷拉热定型后已经成孔。平行于拉伸方向冷拉后热定型处理对于  $L_{0.15}$  样品的影响不大，只是应力条件下升温塑性流动使长周期略微增大，说明  $L_{0.15}$  在冷拉及其之后的热定型过程中并未出现微孔。如图 4-1 (b) 在热定型过程中  $L_{0.3}$ 、 $L_{0.4}$  SAXS 水平方向长周期减小，同时在竖直方向出现明显的 Streak 信号，说明热定型时有部分片晶发生破坏生成架桥结构。同时，部分片晶的破坏导致样品内应力的松弛，骨架片晶受力减小并导致长周期在热定型后变小。这些信息进一步证实  $L_{0.15}$  与  $L_{0.3}$ 、 $L_{0.45}$  的成孔机理不同。

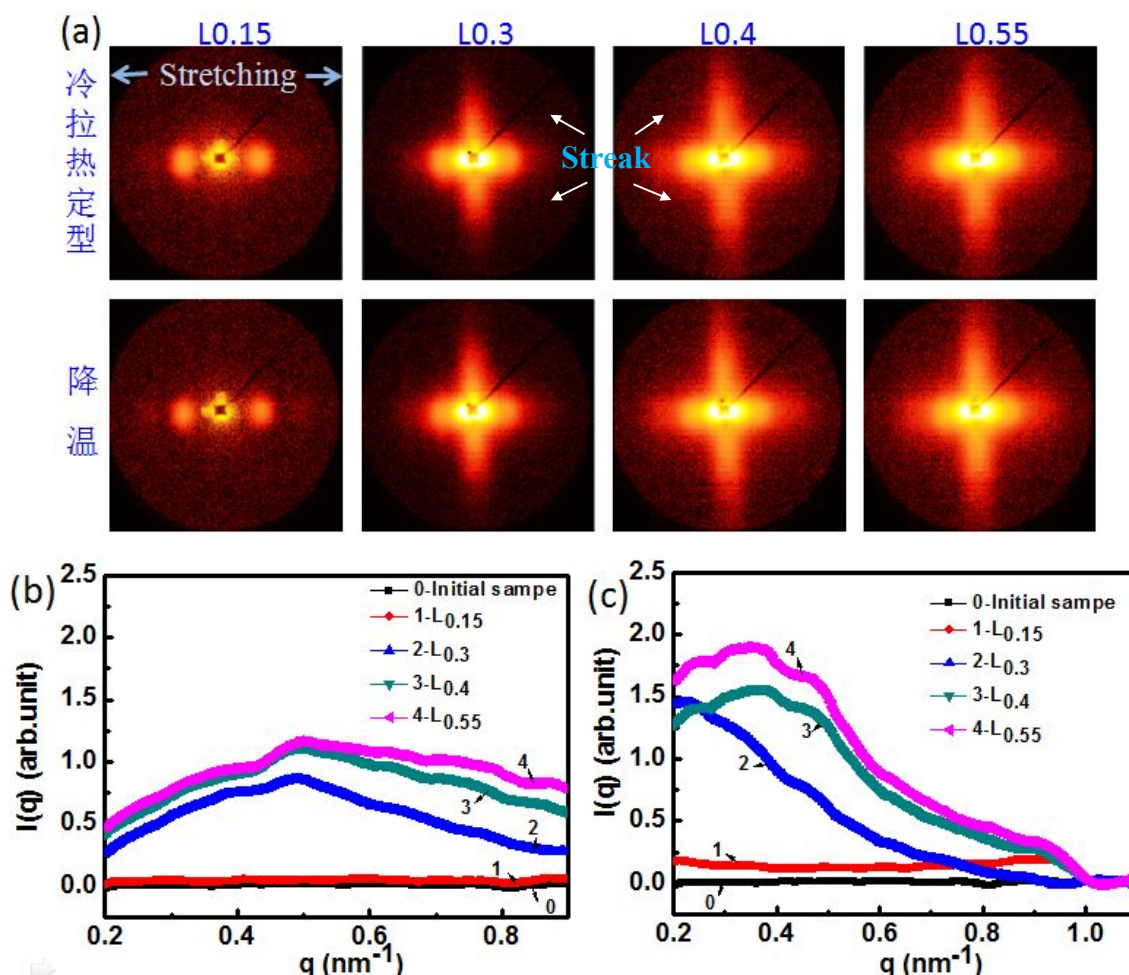


图 4-2 (a) 不同冷拉拉伸比冷拉热定型和降温后的二维 X 射线衍射图样 (b) 不同冷拉拉伸比冷拉完成时垂直于拉伸方向 X 射线积分曲线 (c) 冷拉热定型垂直于拉伸方向的 X 射线积分曲线

Fig. 4-2(a) 2D SAXS patterns of different stretching ratios and its integral curves of cold stretching sample(b) and heat setting sample(c)



图 4-2 (b), (c) 分别为将  $L_{0.15}$ 、 $L_{0.3}$ 、 $L_{0.4}$ 、 $L_{0.55}$  竖直方向冷拉和热定型后的散射信号进行积分得到的曲线。 $L_{0.15}$  样品的冷拉和热定型 SAXS 曲线几乎都没有变化, 竖直方向与初始样品相同没有 Streak 信号产生, 说明冷拉 15%, 冷拉和热定型过程都没有架桥和微孔洞形成。 $L_{0.3}$  样品在冷拉后竖直方向出现分布较宽的峰 (图 4-2 (a)), 其长周期为 12.5 nm。峰宽说明此时架桥尺寸不均匀。热定型后架桥的竖直方向长周期变为 28.5 nm 且 Streak 信号更加尖锐明显。此时由 SEM 得到  $L_{0.3}$  的架桥平均间距为 30 nm (图 4-5), 与 SAXS 信号计算的架桥的长周期 28.5 nm 吻合。这进一步表明了竖直方向的 Streak 信号的确来自于拉伸过程中形成的架桥结构。 $L_{0.3}$  样品热定型前后架桥的周期增大了 1 倍, 进一步说明  $L_{0.3}$  样品中由薄片晶拉伸转变的架桥不稳定, 升温后部分架桥断裂从而使其周期增大。 $L_{0.4}$  样品热定型前后竖直方向长周期增大 0.5 倍, 而在冷拉完成时它与  $L_{0.3}$  的长周期几乎相等, 说明样品冷拉过程中部分骨架片晶也被拉伸成了稳定的架桥, 升温不足以使稳定的架桥断裂, 所以其长周期变化较  $L_{0.3}$  小。

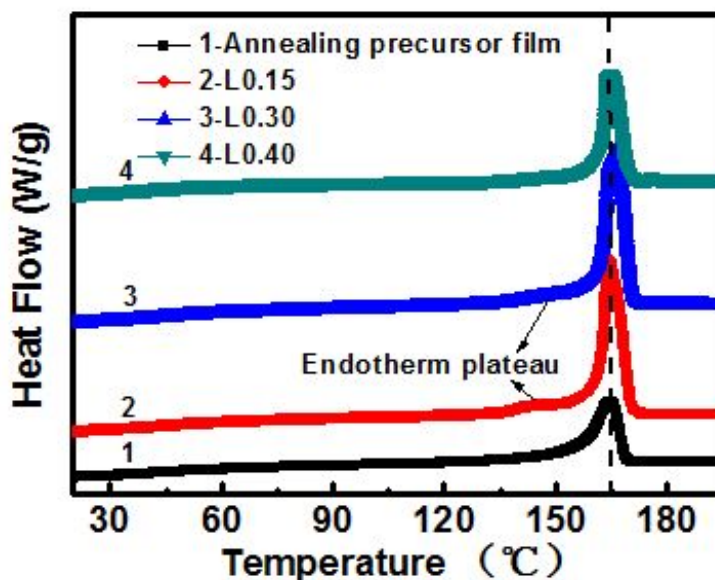


图 4-3 以 20 mm/s 速度分别拉伸 15%、30%、40% 热定型降温后测得的热分析曲线

Fig. 4-3 The DSC heating curves of initial sample and cold stretched 15%, 30%, 40% Samples  
undertensile speed of 20 mm/s

为了进一步验证不同冷拉拉伸比拉伸过程中成孔机理不同, 将不同拉伸比样品热定型降温后进行 DSC 测试 (如图 4-3)。样品在邻近主熔融峰左侧产生肩峰 (Endotherm plateau), 说明的确存在两种不同的片晶结构, 即不稳定薄片晶和骨架片晶。随着拉伸比的增大, 代表薄片晶的肩峰逐渐变小最终消失, 表明薄片晶在拉伸作用下被破坏生成架桥, 进一步辅证了前面的 SAXS 结果。

#### 4.3.1.3 冷拉-热定型-热拉-热定型-降温

如图 4-4 在冷拉、热定型的实验的基础上, 进行热拉, 热定型降温得到微孔膜, 所得到的四种样品信号类似, 强度却有很大差别。

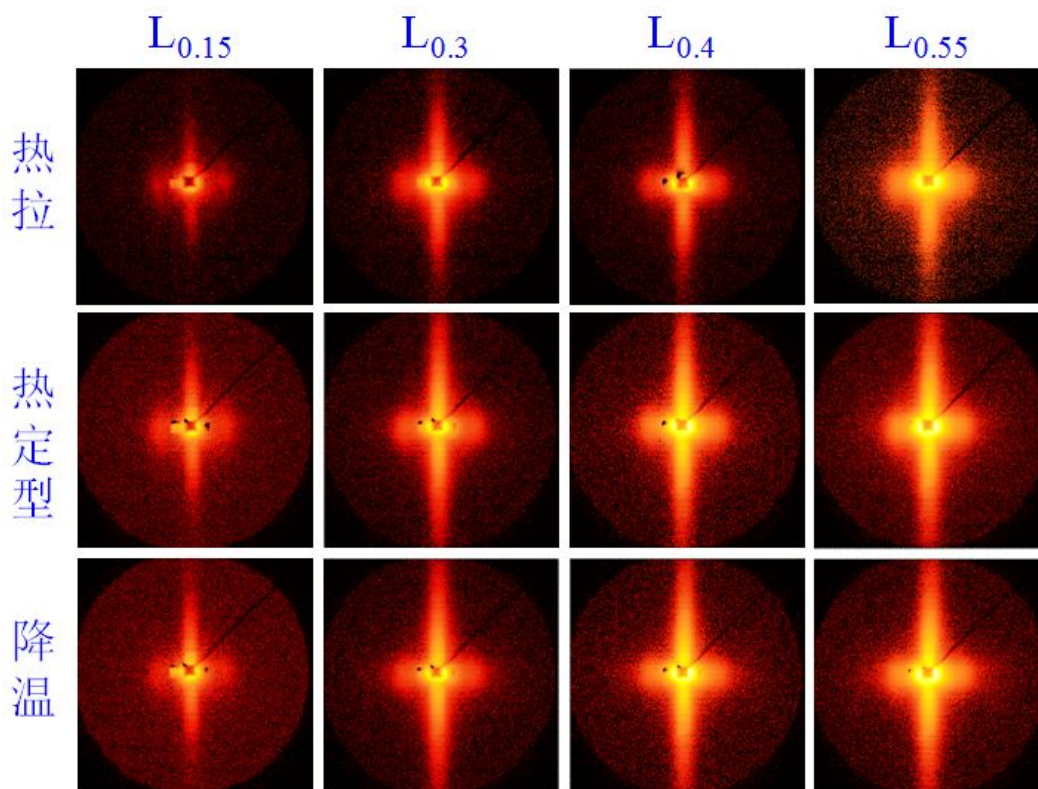


Fig. 4-4 不同冷拉拉伸比在热拉、热定型、降温过程中采集的 SAXS 散射信号

Fig. 4-4 SEM images of different ratios during hot stretching, heat setting and cooling down

图 4-5 为  $L_{0.15}$ 、 $L_{0.3}$ 、 $L_{0.4}$  分别经过 A 冷拉-回缩、B 冷拉-热定型-降温、C 冷拉-热定型-热拉-热定型-降温三种不同的实验方法得到的 SEM 图， $L_{0.15}$  要经过 C 组实验才能产生明显的 Streak 孔洞信号，所以  $L_{0.15}$  影响成孔的主要因素是热拉。 $L_{0.3}$  在经过 B 组实验就可以明显的观察到孔洞，再结合前面的 SAXS 分析，说明  $L_{0.3}$  样品冷拉过程主要是薄片晶拉伸转变为不稳定的架桥，升温使 Streak 信号明显。 $L_{0.4}$  在 A 组实验中冷拉完成时，部分主片晶已经被破坏产生不可回复的裂纹，所以  $L_{0.4}$  的主要成孔是在冷拉完成。

通过对不同拉伸比制备的微孔膜的 SEM 图片的片晶簇的厚度进行统计，得到  $L_{0.15}$ 、 $L_{0.3}$ 、 $L_{0.4}$  片晶簇的平均厚度分别为 224 nm、120 nm、63 nm，片晶长周期约为 21 nm，所以  $L_{0.15}$ 、 $L_{0.3}$ 、 $L_{0.4}$  微孔膜样品中片晶簇中含有的片晶数约为 11、6、3。Jinho<sup>[69]</sup> 等研究指出拉伸制备微孔时，拉开的不是单片的片晶结构，而是由 5-10 个片晶组成的堆积片晶结构。说明样品  $L_{0.3}$  破坏的更有可能是片晶簇之间的薄弱区域。样品  $L_{0.4}$  显示，保留下来的片晶簇厚度大幅度减小，只有 3 个周期，按出现孔洞和桥键区域估算，显然部分骨架片晶已被拉伸破坏成孔和转变为架桥纤维晶，骨架片晶的破坏会影响到所制备的微孔膜的力学性能和稳定性； $L_{0.15}$  的片晶簇的厚度差别较大，架桥数量少且长短不均，会影响其透气率和稳定性； $L_{0.3}$  能够保持足够的片晶簇厚度和适当的架桥数量和长度，是制备微孔膜的合适的冷拉拉伸比。

通过 Ruland streak 方法分析 SAXS 垂直方向的 Streak 信号，可以得到连接片晶簇间



的架桥长度。实验测得的 **Streak** 的方位角积分宽度包含架桥长度和取向信息。因此  $B_{obs}$  是  $\langle L_{bridge} \rangle$  与取向度 ( $B_\phi$ ) 的函数，关系式为：

$$B_{obs} = \frac{2\pi}{\langle L_{bridge} \rangle q} + B_\phi$$

$B_{obs}$  是垂直于拉伸方向架桥的信号在  $q$  值处方位角积分的半峰宽。以  $L_{0.4}$  微孔膜为例计算架桥的平均长度  $\langle L_{bridge} \rangle$  的方法如图 4-5(b)。图 4-5(c) 为计算结果，倒空间的 SAXS 结果与实空间的 SEM 结果显示了良好的对应性。随着冷拉拉伸比的增大架桥长度变短，孔径减小，孔径太小增加电阻，孔径太大易使正负极接触或被枝晶刺穿短路，所以从架桥长度也可以推测  $L_{0.3}$  的成孔机理下制备的微孔膜性能较好。

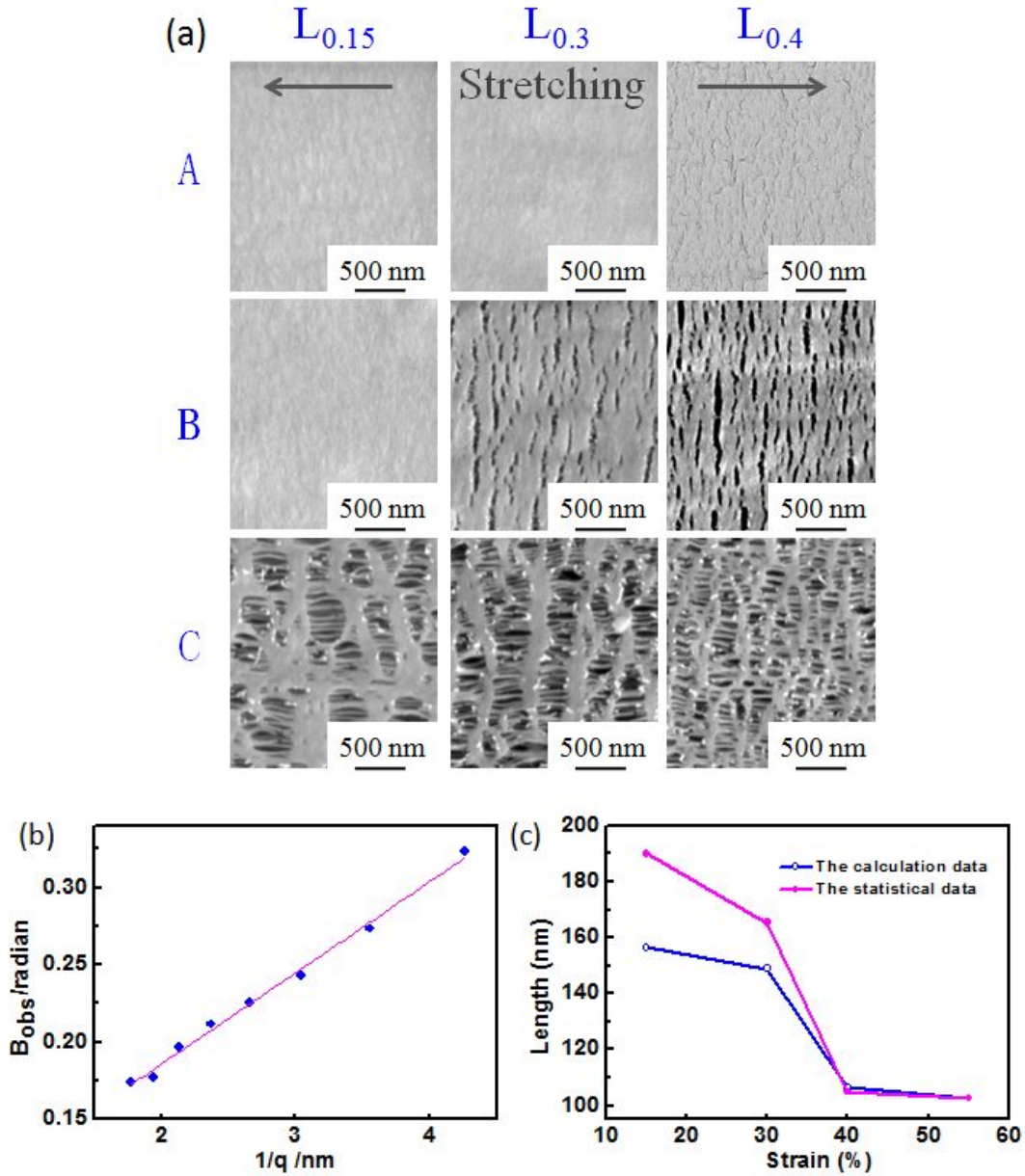


图 4-5 (a)  $L_{0.15}$ 、 $L_{0.3}$ 、 $L_{0.4}$  通过不同方法制备样品的 SEM 图片，A (冷拉-回缩)、B (冷拉-热定型-降温)、C (冷拉-热定型-热拉-热定型-降温)；(b) 用于确定架桥平均长度的方位角半峰宽( $B_{obs}$ ) 与  $1/q$  的值曲线图；(c) 分别通过统计和计算得到的架桥的平均长度

Fig. 4-5 SEM images of  $L_{0.15}$ ,  $L_{0.3}$ ,  $L_{0.4}$  by different experimental methods of A(cold stretched- retraction), B(cold stretched- heat-set- cooled), C(cold stretched- heat-set- hot stretched- heat-set- cooled); (b)Plot of azimuthal width ( $B_{obs}$ ) vs the value of  $1/q$ , which is used to determine the average bridge length ( $\langle L_{bridge} \rangle$ );

(c) The mean bridge length obtained by calculation date and the statistical date

#### 4.3.2 不同冷拉拉伸速率对微孔膜结构和性能的影响

如图 4-6 (a) 为室温条件下不同拉伸速度拉伸 30 % 的应力应变曲线，从图中可以观察到拉伸速率为 2 mm/s 的应力应变曲线在弹性区域的模量大于速率为 20 mm/s 的模

量,说明拉伸速度越快,样品越容易发生形变。将样品在相同温度下,继续以 0.2 mm/s 的速度拉伸 150%,采集到的应力应变曲线(图 4-6 (b)),图中显示随着热拉的进行,冷拉速率大的样品曲线会向上抬升。

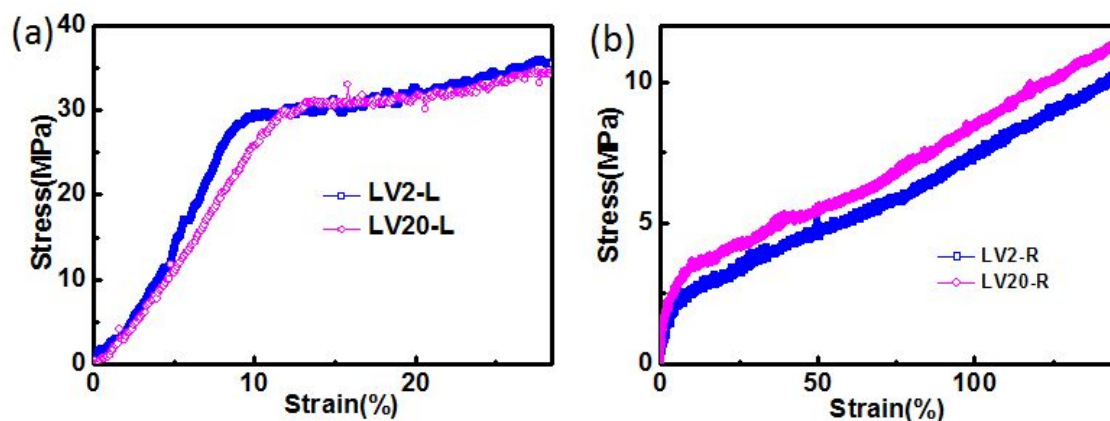


图 4-6 (a) 室温条件下不同拉伸速度拉伸 30% 的应力应变曲线; (b) 将 (a) 中样品以 0.2 mm/s 速度热拉 150% 的应力应变曲线

Fig. 4-6 Stress-strain curves of samples stretched 30% with different speeds at room temperature (a) and then stretching 150% at 0.2 mm/s at higher temperature

图 4-7 为不同冷拉速率拉伸完成、热定型过程中片晶间的无定形厚度,从图中可以观察到随着拉伸速度的增加,冷拉使无定形区域厚度减小,热定型时无定形厚度都大大增加,只是拉伸速率最大的无定形厚度也增加的最多,而两个过程中所有样品的片晶的平均厚度相近。说明冷拉速率对无定形区厚度影响较晶区厚度影响明显,初始样品中的无定形的平均厚度为 7.7 nm,冷拉完成后每个样品的无定形厚度都有所增加,只有拉伸速度为 20 mm/s 的样品最接近初始样品的无定形厚度,说明拉伸速率越大,片晶间的无定形部分越不容易被破坏。(b) 图中拉伸速率为 20% 的微孔膜的片晶和無定形的平均厚度最大,其力学强度也最大。

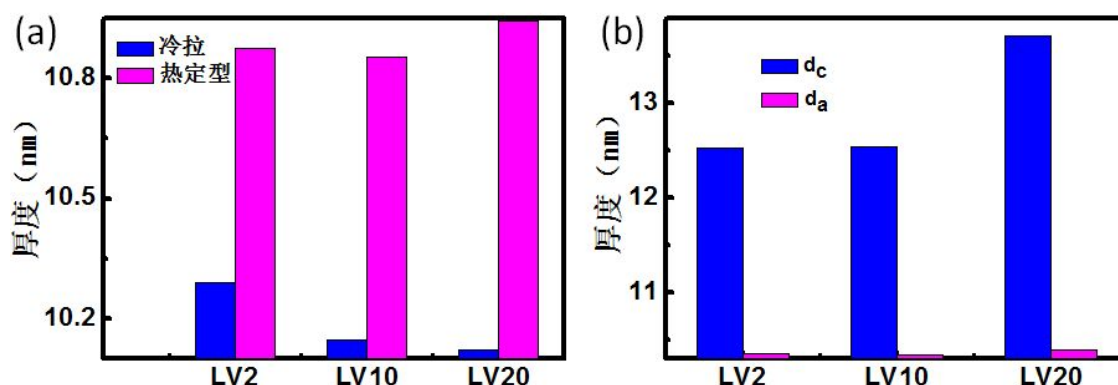


图 4-7 (a) 为不同冷拉速率拉伸完成、热定型过程中片晶间的无定形厚度; (b) 不同拉伸速度制备的微孔膜的片晶 ( $d_c$ ) 和无定形 ( $d_a$ ) 的平均厚度

(a) For different rate of cold stretching, heat setting process of interlamella amorphous thickness; (b)

The thickness of the lamella ( $d_c$ ) and amorphous ( $d_a$ ) that from the microporous membrane is prepared with different rate of cold stretching

#### 4.4 本章小结

由于冷拉完成时样品会自然回缩，热定型完成时样品面临降温问题，所以 SAXS 在线检测是研究冷拉和热定型时样品微观结构变化的一种十分有效的手段，再结合宏观应变以及 SEM 表观形貌反馈信息，就可以深入研究了聚丙烯微孔膜不同应变下的成孔机理，并且能够得到更加可靠的结论。首先根据 SAXS 数据计算得到不同冷拉拉伸比在每个阶段的长周期变化，然后将宏观应变与微观应变相互对比。进而分析得到， $L_{0.15}$  样品 SEM 显示冷拉 15%，热定型 20 min 没有出现孔洞，与 SAXS 中垂直于拉伸方向没有信号变化的结果相符；但经过热拉后，局部出现孔洞，表明冷拉 15% 虽然没有诱导大面积微孔，但根据 SAXS 显示其微观应变远小于宏观应变说明拉伸使其局部结构已经改变，形成微缺陷，然后热拉使微缺陷扩展，形成微孔。 $L_{0.3}$  样品冷拉显示实际的微观应变是宏观应变的两倍，而且热定型后 SAXS 竖直方向产生 Streak 信号明显，说明拉伸使小片晶转变为不稳定的架桥，高温使部分架桥断裂 Streak 信号更加明显，热拉使孔洞扩大。 $L_{0.3}$  能够能保持足够的片晶簇厚度和适当的架桥数量和长度，是制备微孔膜的合适的冷拉拉伸比。 $L_{0.4}$ 、 $L_{0.55}$  样品显示在冷拉完成时部分骨架片晶已被拉伸破坏成孔和转变为桥键纤维晶，热定型使孔洞增多，热拉使孔洞扩大。通过研究冷拉过程中无定形区厚度的变化来研究冷拉速率对微孔膜结构和性能的影响，研究结果表明拉伸速率对无定形区厚度影响较晶区厚度影响明显，冷拉会使无定形平均厚度增加，拉伸速度为 20 mm/s 的样品无定形平均厚度增加量最小，说明拉伸速率越大，片晶间的无定形部分越不容易被破坏。

## 第五章热拉对聚丙烯微孔膜的结构和性能的影响

### 5.1 前言

众所周知，热拉阶段，是一个复杂的过程，但是通过观察片晶厚度的减少，架桥数量的增多，最有可能的原因是一些片晶熔融重结晶形成了架桥。高分子折叠链的解开并且重新取向<sup>[70]</sup>。另一方面一些孔洞在冷拉后是看不见的，孔洞在热拉过程中被扩大。升高温度熔融的高分子链就会以一种动态的形式解缠结，温度并不能改变缠结点之间的平均长度及缠结链段的长度，或者是缠结的密度。然而在晶体结构中链段却可以经过解缠结从片晶间的无定形区抽出。随着温度的降低，半结晶聚合物的片晶间无定形区的缠结密度能够保持不变甚至增加。通常认为半结晶聚合物的机械性能与其结晶度有关，也和片晶间无定形区的 tie 链的浓度分布相关。在这些变量中，由于 tie 链不容易通过实验测量或者通过理论预测，所以最容易给研究造成错觉。Feng Zuo<sup>[9]</sup>等通过假设片晶间非晶区的缠结网络直接影响 tie 链的形成，推断它对微孔膜整体机械性能和孔洞的形成起着很重要的作用。最终得出结论：片晶间无定形区域中缠结链段的密度可能高于最初的非晶态；温度无法改变片晶间缠结链段的密度，但是可以改变链段的流动性。拉伸比低于 200 % 温度 130 °C，强的架桥结构会导致主熔融峰右边出现小肩峰，与只冷拉的样品比较，热拉会产生更多的架桥，在高温条件下由于主链的解开，tie 链会不受限制，被拉伸结晶成为架桥，这一过程退火和冷拉都不涉及。同时一些链也会从片晶中拉出。所有这些会导致架桥的增加。在热拉过程中断裂的架桥会被其他稳定的架桥合并，一些架桥会相互粘附，最终形成稳定的架桥，有利于孔结构的稳定。

本文通过 SAXS 在线研究热拉过程以及热定型、降温过程中，水平方向上片晶平均厚度以及长周期的变化，再结合离线 SEM 中片晶簇平均厚度和架桥平均长度，将微观结构和宏观物质紧密联系，深入研究随着热拉拉伸比的增加，架桥的来源与增长、片晶和片晶簇的变化，以及孔洞的扩大等对微孔膜结构和性能的影响。此外对不同温度热拉、热定型、降温每个过程中片晶、长周期和片晶簇平均厚度的进一步研究，来阐述温度对拉伸过程中链段、孔洞的影响，进而比较温度对于工业生产的影响和合适的条件。

## 5.2 实验及样品制备

### 5.2.1 实验样品

等规聚丙烯 (iPP) 预制膜的制备同第三章实验样品。

### 5.2.2 实验仪器

- (1) 实验室自制恒幅宽单向拉伸装置
  - (2) 实验室自行搭建的二维 SAXS 仪, X 射线波长 $\lambda=0.154$  nm, 用于样品微观结构检测
  - (3) 扫描电子显微镜
  - (4) 差示扫描量热仪
- 仪器细节同第三章实验仪器

### 5.2.3 实验过程

聚丙烯预制膜在 135 °C 真空干燥箱 (DZF-6050 型) 中退火处理 12 h 后, 裁剪成 20 mm×20 mm×0.019 mm (L0×L0×H) 大小的样条。拉伸采用自制恒幅宽单向拉伸装置在室温 (25 °C) 下以 20 mm/s 的速度拉伸 30 %, 在 135 °C 热定型 20 min, 之后进行一下实验步骤:

- (1) 在温度 135 °C, 以 0.2 mm/s 的拉伸速度, 分别进行热拉伸 100 %、200 % 和 250 %, 在 140 °C 热定型 20 min, 将温度降至室温。为了方便描述, 四个样品分别定义为 L<sub>0.3</sub>R<sub>1</sub>、L<sub>0.3</sub>R<sub>1.5</sub>、L<sub>0.3</sub>R<sub>2</sub>、L<sub>0.3</sub>R<sub>2.5</sub>。
- (2) 将温度分别设定为 127 °C、135 °C、153 °C, 以 0.2 mm/s 的拉伸速度热拉伸 150 %, 分别于 128.3 °C、136.8 °C、154.5 °C 热定型 20 min, 将样品温度降至室温。为了便于描述, 我们将样品分别定义为 W<sub>127</sub>、W<sub>135</sub>、W<sub>153</sub>。

## 5.3 结果与讨论

### 5.3.1 不同热拉拉伸比对聚丙烯微孔膜结构和性能的影响

如图 5-1 (a) 为冷拉应变相同的条件下进行不同应变的热拉以及热定型、降温的过程中采集到的 SAXS 二维散射图样, 热拉过程 L<sub>0.3</sub>R<sub>1</sub>、L<sub>0.3</sub>R<sub>1.5</sub>、L<sub>0.3</sub>R<sub>2</sub>、L<sub>0.3</sub>R<sub>2.5</sub> 的采集时间分别为 120 s、180 s、240 s、300 s。热定型、降温采集时间相同。图中只有热拉过程由于采集时间不同信号强度差别较大, 除此之外热定型和降温所得到的二维散射花样对应相似, 所以可以通过对比研究降温完成时不同拉伸比样品的性能差异来研究热拉对微

孔膜结构和性能的影响。

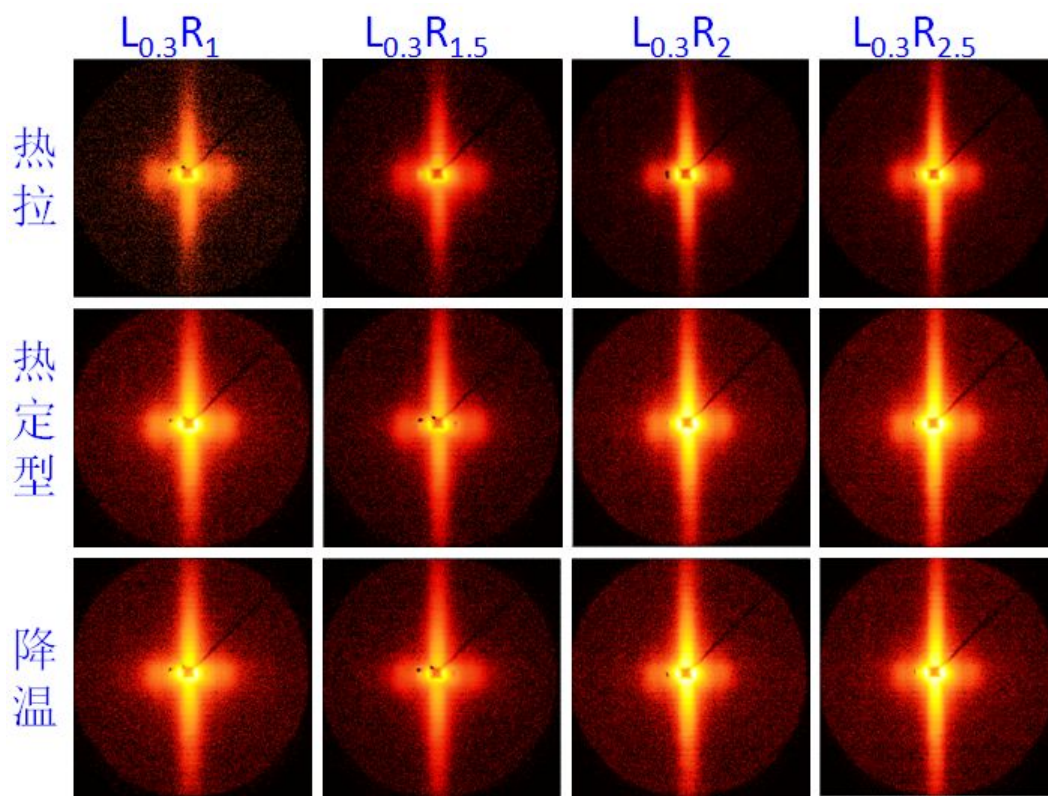


图 5-1 冷拉 30%，热拉不同应变对应的热拉、热定型、降温过程中 SAXS 的二维散射花样  
 Fig. 5-1 2D SAXS patterns of samples stretched 30% at room temperature and then hot stretched, heat-set, and cooled down

图 5-2 (a) 为不同拉伸比的微孔膜的电镜图片，可以直观观察到不同热拉拉伸比制得的微孔膜的主要的片晶簇的厚度相差不大，架桥长度却相差较大。对微孔膜  $L_{0.3}R_1$ 、 $L_{0.3}R_{1.5}$ 、 $L_{0.3}R_2$ 、 $L_{0.3}R_{2.5}$  以及冷拉热定型样品  $L_{0.3}$  (图 4-3) 的电镜图片中架桥的长度和片晶簇厚度进行的数据统计 (如图 5-2 (b))，统计分析表明热定型和热拉中片晶簇的厚度波动范围最大只有 1 个长周期，而裂纹间的架桥长度几乎翻倍的增长。



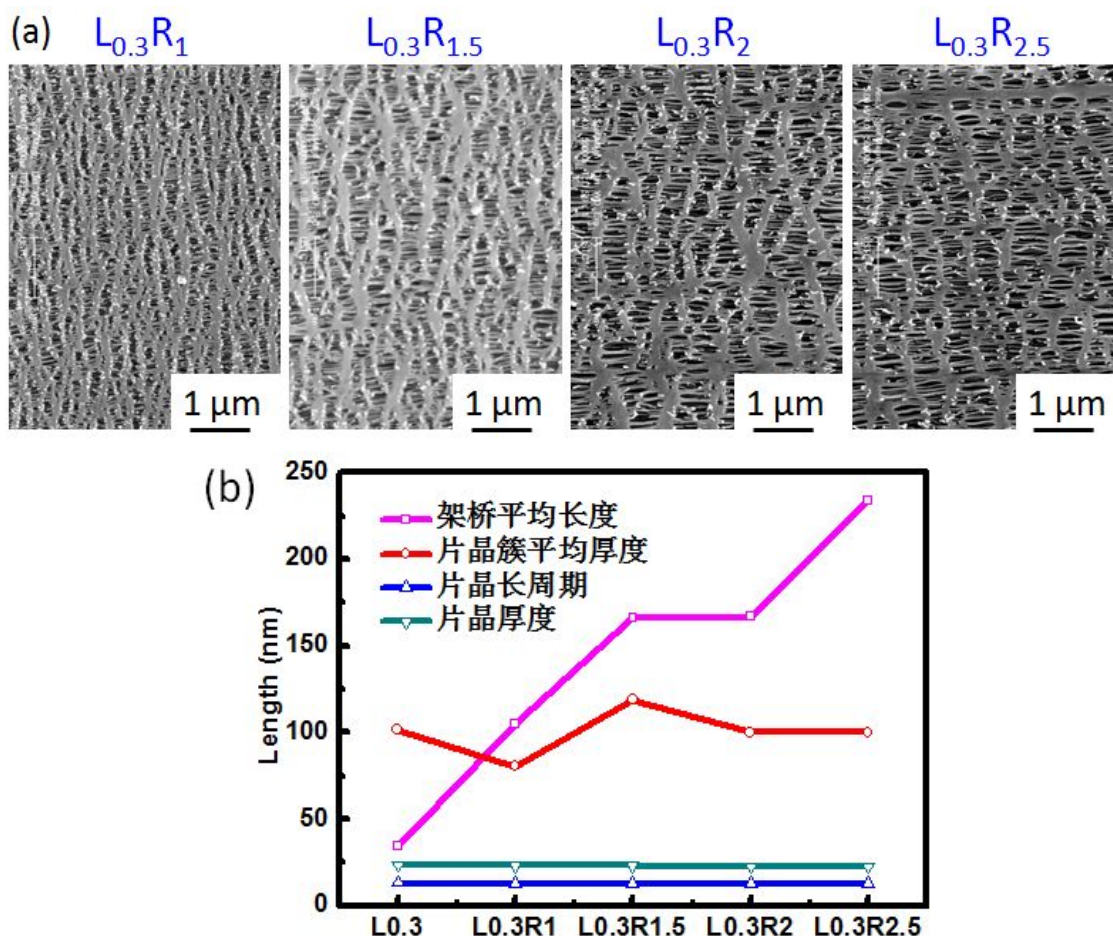


图 5-2 (a)  $L_{0.3}$  样品和不同热拉伸比制备的微孔膜的 SEM 图片；(b) 对应微孔膜的架桥平均长度，片晶簇平均厚度、片晶长周期以及片晶平均厚度

Fig. 5-2 (a) SEM images of  $L_{0.3}$  and other membranes of different hot stretching ratios and their bridges mean length, lamellar stack thickness, long period and mean lamellar thickness (b)

为了获得更多更详尽的信息，将 SAXS 信号中水平方向上用来描述片晶结构的参数命名为片晶长周期  $L$  ( $L=d_a+d_c$ ,  $d_a$  和  $d_c$  分别为无定形和晶体的平均厚度)，因为没有观察到四点型小角 X 散射花样，所以忽略倾斜和扭转的片晶。沿着水平方向的无定形和晶体区域的平均厚度可以由堆叠片晶的电子密度分布的一维相关函数  $K(z)$  得到<sup>[71, 72]</sup>:

$$K(z) = \frac{\int_0^{\infty} I(q_1) \cos(q_1 z) dq_1}{\int_0^{\infty} I(q_1) dq_1}$$

$z$  是拉伸方向。图 5-3 显示如何判断无定形厚度 ( $d_a$ ) 和片晶的长周期 ( $L$ ) 不同拉伸比热拉得到的等规聚丙烯微孔膜，通过 DSC 计算结晶度均大于 50%，所以得到的小的值  $d_a$  为无定形平均厚度。片晶的平均厚度为  $d_c = L - d_a$ 。将得到的片晶的平均厚度、长周期以及架桥的平均长度、片晶簇的平均厚度进行对比 (如图 5-2 (b))，结果表明片

晶簇的厚度以及片晶长周期和片晶厚度在各自尺度范围内几乎没有发生变化,说明热拉过程中片晶簇中的片晶厚度几乎并没有因拉伸而变薄,片晶间的无定形区也没有被拉伸;片晶簇的平均厚度变化微小说明片晶簇中片晶的数目也变化不大,所以冷拉热定型过程中被分离的骨干片晶簇在热拉过程中几乎不会发生变化,只是裂纹却进一步分离,连接片晶簇之间的架桥在拉伸作用下进一步变长。

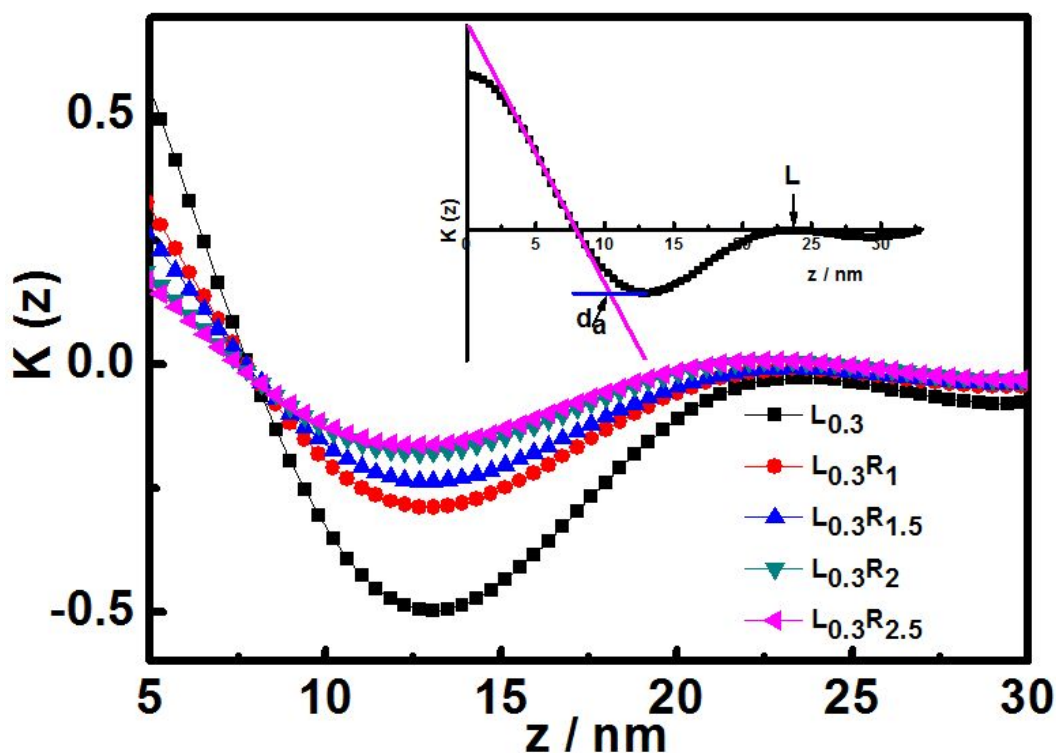


图 5-3SAXS 沿着拉伸方向的一维积分曲线分布, 一维相关函数的顶点是片晶长周期

Fig. 5-3SAXS: one-dimensional scattering intensity distribution along the stretching direction (top) and its correlation function (bottom). The maximum position in the top curves indicates the long spacing (L) of the lamellar stacks

仔细比较不同热拉伸比片晶簇之间的变化,可以得到热拉 100 %样品与  $L_{0.3}$  以及其他拉伸比的样品相比片晶簇厚度最小,这是因为高温时缠结链段的流动性,热拉伸比较小时,拉伸只是将链段进一步拉直,冷拉热定型过程中滑移、扭转、破碎的小片晶几乎没有或者受到极少的拉伸,反而高温会让片晶进一步完善,而片晶簇平均厚度的大小是一组统计数据,骨干片晶簇和这些小片晶簇一起统计使该拉伸比下的片晶簇的平均厚度较低。随着拉伸的进一步进行部分滑移、扭转、破碎的小片晶簇由于缺陷的存在使得其中的片晶被拉伸转变为架桥,这样片晶簇的平均厚度就偏向于主要的大的片晶簇。所以  $L_{0.3R1.5}$  的片晶簇的平均厚度较大。之后进一步拉伸架桥平均长度的增长出现停滞,可能是因为部分不稳定的架桥被拉伸断裂,骨干片晶受到拉伸作用,使其上附着的部分不稳定的片晶被拉伸转化为架桥,但是之后骨干片晶簇的厚度就几乎不会发生变化,架桥继续增长断裂引起孔洞闭合。整体来说热拉过程中片晶簇平均厚度的变化是微小的,

而且可以肯定的是随着热拉伸比的增大，由于片晶长周期和片晶厚度变化极小，所以片晶簇中片晶之间几乎没有分离，热拉伸主要引起片晶簇之间的分离，架桥的增长，使孔洞进一步扩大。

片晶簇中片晶与无定形的厚度，以及片晶数目波动不明显，而架桥长度却发生大的变化。我们用差示扫描量热仪对不同热拉伸比的样品进行测试。如图与冷拉热定型后样品 L<sub>0.3</sub> 比较热拉 100%、150% 的熔融曲线向低温移动，说明弱的架桥在热拉过程中断裂，（断裂的链段与被拉伸的链段一起组成架桥结构）并移动到邻近强的架桥，一些架桥聚集成束。同时冷拉热定型过程中部分滑移、扭转、破碎的小片晶中的链段受热解缠结被拉伸转变为架桥，热定型过程中断裂的架桥经熔融重结晶。热拉 200%、250% 随着拉伸比的增大，一些稳定的架桥开始断裂使孔洞闭合，架桥变得更强（这是架桥合成束，断裂架桥并入邻近架桥以及小片晶簇被拉伸转变为架桥的结果），架桥纤维晶的变粗、变强使主熔融峰移动到高温。而随着拉伸比的增大，因为大片晶簇周围的滑移、扭转、破碎的小片晶被拉成架桥，峰强度变弱。

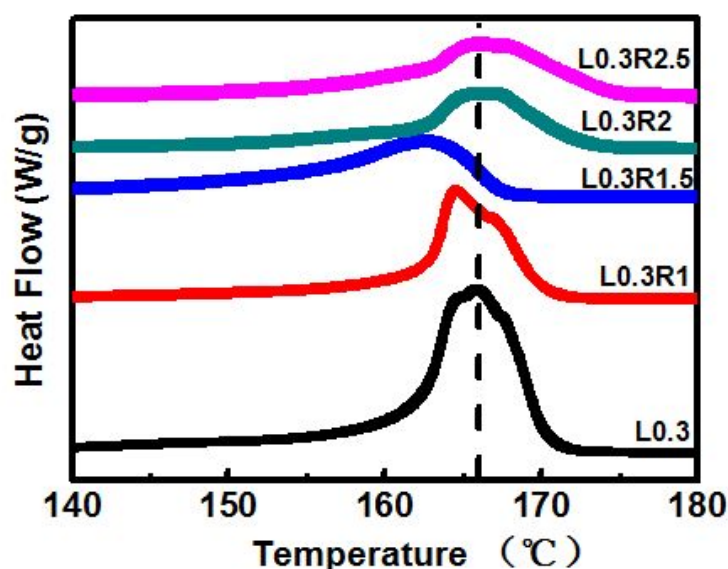


图 5-4 L<sub>0.3</sub> 样品和不同热拉伸比制备的微孔膜的对应的熔融曲线

Fig. 5-4 Melting curves of L<sub>0.3</sub> and microporous films made of different draw ratios at higher temperature

对比冷拉热定型与热拉制得的微孔膜垂直方向的 SAXS 信号，可以明显的观察到垂直于拉伸方向架桥纤维晶之间的周期排布更加明显，说明热拉产生更多的架桥，架桥与孔洞的密度差产生的信号增强，说明孔洞在进一步扩大。对比不同的热拉伸比可以得到随着拉伸比的增加  $q$  值变小，长周期变大，说明拉伸比大于 200% 以后，部分架桥断裂孔洞闭合，周期性变大。

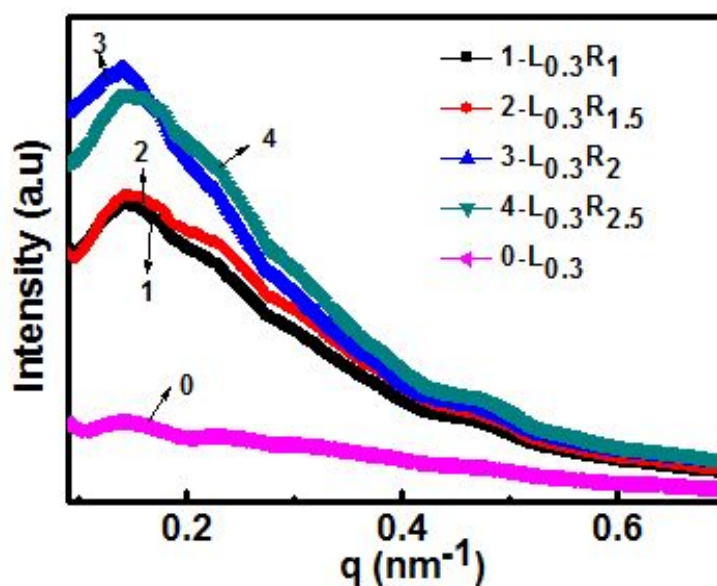


图 5-5  $L_{0.3}$  样品和不同热拉伸比制备的微孔膜沿垂直方向的 SAXS 积分曲线

Fig. 5-5 SAXS integral curves along equatorial direction of  $L_{0.3}$  and microporous films made of different draw ratios at higher temperature

### 5.3.2 不同热拉温度对聚丙烯微孔膜结构和性能的影响

如图 5-6 为不同热拉温度在热拉、热定型、降温条件下 SAXS 二维散射花样，图中所有样品的采集时间相同，表 5-1 为不同拉伸温度、各阶段的水平方向上的片晶长周期和晶体的平均厚度统计表。对应二维散射花样与统计表可以得出热拉时随着温度的升高片晶长周期和晶体平均厚度都增大，但是热定型时随着温度的进一步升高， $W_{155}$  样品的长周期和片晶平均厚度反而降低。 $W_{135}$  样品的片晶的长周期和片晶平均厚度最大，低于和高于该温度的样品在热定型过程中重结晶作用都弱于该温度。 $W_{127}$  样品的长周期和片晶平均厚度都下降，其余两种样品的变化不大，说明温度过低对于热定型结晶效果维持较弱。热拉  $135\text{ }^{\circ}\text{C}$  的拉伸条件得到的微孔膜的片晶长周期和片晶厚度最大。

但是在热拉过程中由于温度不同，会引起宏观上一些信号强度差异。高温热膨胀引起物体的密度的变化使得穿过物质后的 X 射线强度大于低温时 X 射线的强度<sup>[73]</sup>。而  $W_{153}$  的信号热拉产生的信号却低于其他两个样品，说明该拉伸温度下部分架桥熔断导致孔洞闭合，孔隙率降低。



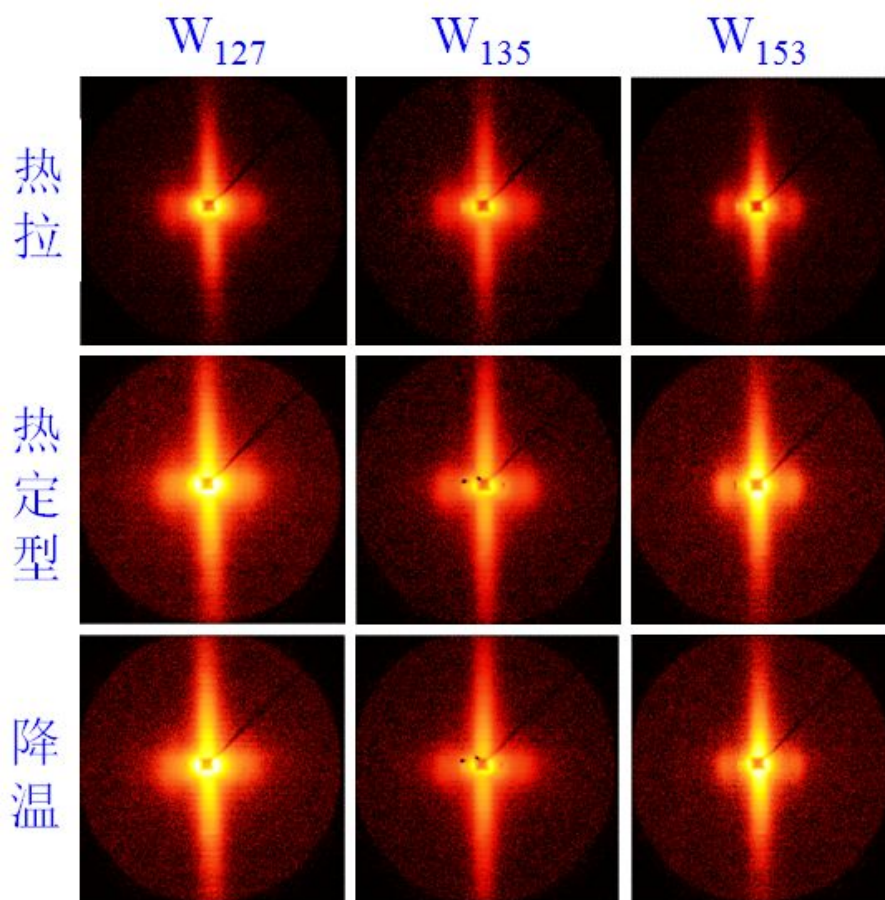


图 5-6 不同热拉伸温度在热拉、热定型、降温过程中采集的 SAXS 散射花样

Fig. 5-6 SAXS patterns of different stretching temperature during hot stretching, heat setting, and cooling down.

表 5-1 不同热拉伸温度在热拉、热定型、降温过程中各阶段的常周期与片晶平均厚度的统计表

Tab. 5-1 Statistical table of some parameters of different hot stretching temperature

|     | W <sub>127</sub> |                | W <sub>135</sub> |                | W <sub>153</sub> |                |
|-----|------------------|----------------|------------------|----------------|------------------|----------------|
|     | L                | d <sub>c</sub> | L                | d <sub>c</sub> | L                | d <sub>c</sub> |
| 热拉  | 22.8847          | 12.7364        | 22.8874          | 12.6971        | 23.702           | 13.4004        |
| 热定型 | 23.702           | 13.3190        | 24.1106          | 13.7088        | 23.2933          | 12.5697        |
| 降温  | 22.8847          | 12.7034        | 24.1106          | 13.7198        | 22.8847          | 12.7329        |

如图 5-7 为不同热拉伸温度下以相同的拉伸比得到的微孔膜，通过比较 (a) 因拉伸断裂的链段较多，将 SEM 图片中的架桥长度和片晶簇的厚度进行统计，如图 (b) 对比统计结果，随着拉伸温度的升高连接片晶簇之间的架桥长度逐渐增加，但是片晶簇的平均厚度先增加之后维持稳定，与冷拉热定型样品 L<sub>0.3</sub> 的片晶簇的平均厚度比较，W<sub>127</sub> 的片晶簇的平均厚度降低了 16.7%，说明在该温度下拉伸由于温度较低，所以拉伸过程

中片晶簇被进一步拉伸破碎，同时架桥也由于解缠结受限，发生拉伸断裂。所以综合比较 135 °C 的热拉温度可以维持基本的架桥长度和片晶簇，如果用于工业生产成本也最低，是制备微孔膜比较合适的条件。

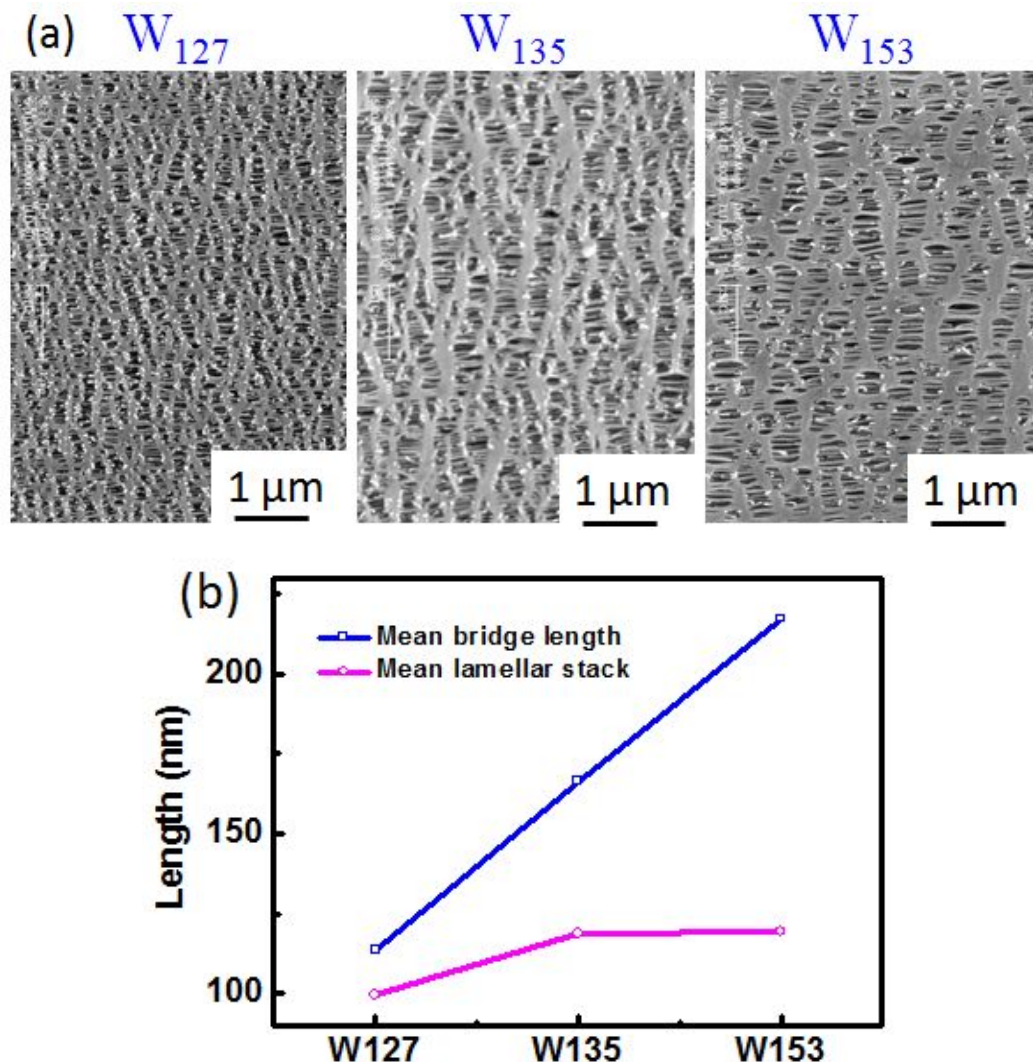


图 5-7 (a) 不同热拉拉伸温度制备的微孔膜的 SEM 图片 (b) 对应微孔膜的架桥平均长度，片晶簇平均厚度

Fig. 5-7 (a) SEM images of microporous films made at different hot stretching temperatures and their corresponding bridge length and lamellar stack thickness(b)

如图 5-8 为不同热拉温度下，降温后得到的微孔膜垂直于拉伸方向 SAXS 的小角积分曲线，可以观察到在 135 °C、153 °C 下垂直于拉伸方向架桥间呈周期性排布，当温度过高时架桥熔断，孔洞闭合所以周期性排布结构不明显。135 °C 比 127 °C 温度下峰值更高，说明前者孔隙率更高。



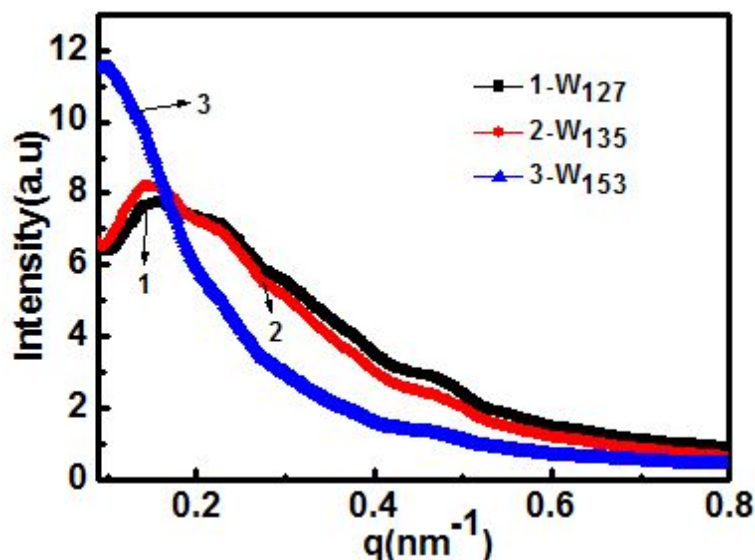


图 5-8 不同热拉伸温度制备的微孔膜的沿垂直方向的 SAXS 积分曲线

Fig. 5-7 SAXS integral curves of equatorial direction of samples made at different hot stretching temperature

#### 5.4 本章小结

通过一维相关函数计算以及 SEM 图片中数据统计, 结果表明片晶簇的厚度以及片晶长周期和片晶厚度在各自尺度范围内几乎没有发生变化, 说明热拉过程中片晶簇中的片晶平均厚度几乎并没有因拉伸而变薄, 片晶间的无定形区也没有被拉伸, 也就是说片晶簇间的片晶没有因为拉伸而分离。片晶簇的平均厚度变化微小说明片晶簇中片晶的数目变化不大, 所以冷拉热定型过程中被分离的骨干片晶簇在热拉过程中几乎不会发生变化, 只是裂纹却进一步分离, 连接片晶簇之间的架桥在拉伸作用下进一步变长。随着热拉伸比的增大, 弱的架桥在热拉过程中断裂, 断裂的链段与被拉伸的链段一起组成架桥结构, 同时冷拉热定型过程中部分滑移、扭转、破碎的小片晶簇中的链段受热解缠结被拉伸转变为架桥, 一些架桥聚集成束变强, 热拉伸比大于 200% 时, 许多架桥开始断裂, 孔洞闭合。热定型过程中断裂的架桥经熔融重结晶。

不同温度下的拉伸研究表明, 在 127 °C 下拉伸由于温度较低, 所以拉伸过程中片晶簇被进一步拉伸破碎, 同时架桥也由于解缠结受限, 被拉伸断裂, 而且温度过低对于热定型结晶效果维持较弱, 降温后样品回缩片晶厚度和长周期变小, 所以相比较 135 °C 的热拉温度可以维持基本的架桥长度和片晶簇, 如果用于工业生产成本也较低, 是制备微孔膜的比较合适的条件。W<sub>153</sub> 的 SAXS 研究表明热拉产生的孔洞信号低于其他两种样品, 同时垂直方向上架桥与孔洞形成的周期信号消失, 说明该拉伸温度下部分架桥熔断导致孔洞闭合, 孔隙率降低。

## 总结与展望

现今锂离子电池的发展十分迅速，目前我国锂离子电池生产所需隔膜主要依靠国外进口，隔膜随着锂离子电池的发展而需求日趋巨大，然而，国内可以生产达到性能要求的隔膜厂家还很少，主要是一些科研院校在进行实验室的工作研究。因此急需科研院校与微孔膜生产企业和电池生产企业的共同合作和开发，以早日实现锂离子电池隔膜的国产化<sup>[74]</sup>。

本文利用 SAXS 在线检测的方法，详细的针对不同冷拉拉伸比的样品在冷拉、热定型、热拉以及降温等每个过程中的片晶结构变化，孔洞生成和扩展信号进行了研究，又进一步采用 SEM、DSC 等离线检测手段，深入分析了聚丙烯微孔膜结构变化、成孔机理，孔洞扩展，架桥来源以及拉伸工艺对微孔膜结构和性能等的影响。由于冷拉完成时样品会自然回缩，热定型完成时样品面临降温问题，所以 SAXS 在线检测是研究冷拉和热定型时样品微观结构变化的一种十分有效的手段，再结合宏观应变以及 SEM 表观形貌反馈信息，将宏观应变与微观应变相互对比，就可以深入研究了聚丙烯微孔膜不同应变下的成孔机理，并且能够得到更加可靠的结论。自行设计制备的恒幅宽单向拉伸装置，具有微型尺寸和重量轻等优良性能，拥有拉伸数据采集、热处理，以及与 X 射线联用进行原位检测等功能，还能够满足模拟工业生产的快速的实验室拉伸。

研究退火对微孔膜结构和性能的影响，通过研究退火和未退火样品拉伸过程中退火对其力学性能，微观结构以及最终制备的微孔膜的结构和性能的影响，可以得到退火在熔融拉伸法制备微孔膜过程中具有增厚片晶，增加片晶数量，使硬弹性体结构更加规整，容易发生形变等作用。未退火样品中的片晶比退火样品中片晶容易发生滑移、破碎，退火可以愈合预制膜中部分缺陷缩减剩余的应力应变提高微孔膜的结构和性能的作用。

研究不同冷拉拉伸比和冷拉速率对微孔膜结构和性能的影响，用恒幅宽单向拉伸装置与 SAXS 联用，在线采集冷拉完成时膜的结构信号，避免了拉伸后膜回缩造成的影响。能够更加真实准确的研究拉伸对膜成孔的影响。研究表明拉伸速率越大，片晶间的无定形部分越不容易被破坏。冷拉 15% 虽然没有诱导大面积微孔，但根据 SAXS 显示其微观应变远小于宏观应变说明拉伸使其局部结构已经改变，形成微缺陷，然后热拉使微缺陷扩展，形成微孔。L<sub>30</sub> 样品冷拉显示实际的微观应变是宏观应变的两倍，而且热定型后 SAXS 竖直方向产生 Streak 信号明显，说明拉伸使小片晶转变为不稳定的架桥，高温使部分架桥断裂 Streak 信号更加明显，热拉使孔洞扩大。L<sub>30</sub> 能够保持足够的片晶簇厚度和适当的架桥数量和长度，是制备微孔膜的合适的冷拉拉伸比。L<sub>40</sub>、L<sub>55</sub> 样品显示在冷拉完成时部分骨架片晶已被拉伸破坏成孔和转变为桥键纤维晶，热定型使孔洞增多，热拉使孔洞扩大。

通过一维相关函数计算以及 SEM 图片中数据统计，研究片晶簇的厚度以及片晶长周期和片晶厚度在各自尺度范围内的变化，结果说明冷拉热定型过程中被分离开的骨干

片晶簇在热拉过程中几乎不会发生变化，只是裂纹却进一步分离，连接片晶簇之间的架桥在拉伸作用下进一步变长。随着热拉拉伸比的增大，弱的架桥在热拉过程中断裂，破裂的链段与被拉伸的链段一起组成架桥结构使架桥，同时部分冷拉热定型过程中滑移、扭转、破碎的小片晶簇中的链段受热解缠结被拉伸转变为架桥，一些架桥聚集成束变强，热拉拉伸比大于 200 % 时，许多架桥开始断裂，孔洞闭合。热拉过程中温度过低对于热定型结晶效果维持较弱，135 °C 的热拉温度可以在维持基本的架桥长度和片晶簇的基础上，如果用于工业生产成本也最低，是比较适合制备微孔膜的合适条件，拉伸温度过高会使部分架桥熔断导致孔洞闭合，孔隙率降低。<sup>[28]</sup>

## 参考文献

- [1] 巫晓鑫, 吴水珠, 赵建青, 等. 锂离子电池聚烯烃隔膜改性及功能化研究 [J]. 合成材料老化与应用, 2012, 41(4): 43-8
- [2] 毛新欣. 锂离子电池新型隔膜材料的制备及其性能研究 [D]. 河南: 河南师范大学, 2012
- [3] 罗本喆, 张军, 王晓琳, 等. 聚丙烯微孔膜研究进展 [J]. 弹性体, 2006, 15(6): 51-8
- [4] Tarascon J-M, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries [J]. Nature, 2001, 414(6861): 359-67
- [5] Fisher H M, Wensley C G. Polypropylene microporous membrane for battery separator [M]. Google Patents. 2002
- [6] Druin M L. Novel open-celled microporous film [M]. Google Patents. 1972
- [7] 丁治天, 刘正英, 刘葭, 等. 高分子量级分含量对熔体挤出拉伸法制备聚丙烯微孔膜的影响 [J]. 高分子学报, 2011, 4): 462-8
- [8] 莫名月, 陈红雨. 锂离子电池隔膜的研究进展 [J]. 电源技术, 2012, 35(11): 1438-40
- [9] 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): 6867-80
- [10] Hay I, Keller A. Polymer deformation in terms of spherulites [J]. Colloid & Polymer Science, 1965, 204(1): 43-74
- [11] Yokoyama F, Masada I, Shimamura K, et al. Morphology and structure of highly elastic poly (vinyl alcohol) hydrogel prepared by repeated freezing-and-melting [J]. Colloid and Polymer Science, 1986, 264(7): 595-601
- [12] Peterlin A. Molecular model of drawing polyethylene and polypropylene [J]. Journal of Materials Science, 1971, 6(6): 490-508
- [13] Natta G, Corradini P. Structure and properties of isotactic polypropylene [J]. Il Nuovo Cimento (1955-1965), 1960, 15(40-51
- [14] 崔闻宇. 聚合物锂离子电池隔膜的研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2006
- [15] 黄友桥, 管道安. 锂离子电池隔膜材料的研究进展 [J]. 船电技术, 2011, 31(1): 26-9
- [16] Sadeghi F, Ajji A, Carreau P J. Analysis of microporous membranes obtained from polypropylene films by stretching [J]. journal of Membrane Science, 2007, 292(1): 62-71
- [17] 胡继文, 许凯. 锂离子电池隔膜的研究与开发 [J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(1): 215-9
- [18] 胡继文, 沈家瑞. 半结晶硬弹性聚合物的研究进展 [J]. 广州化学, 2002, 27(4): 43-51
- [19] 郭宝华, 范劲松, 刘锦东, 等. 聚丙烯分子量对热致相分离制备微孔膜的影响 [J]. 高分子学报, 2009, 1(1): 35-9
- [20] 任小龙, 刘渝洁, 冯勇刚, 等. 电池隔膜制造方法研究进展 [J]. 绝缘材料, 2008, 40(6): 36-8
- [21] 周建军, 李林. 锂离子电池隔膜的国产化现状与发展趋势 [J]. 新材料产业, 2008, 4): 33-6
- [22] 黄伟良. 热处理及冷拉聚丙烯膜结晶行为和微观结构控制研究 [D]. 广东工业大学, 2011

- [23] 杜春慧. “熔纺-拉伸” 法制备聚偏氟乙烯中空纤维微孔膜的结构控制与性能研究 [D]. 浙江大学, 2005
- [24] 艾新平, 洪昕林, 董全峰, 等. 塑料化薄膜锂离子电池的制造技术 [J]. 2000
- [25] Kim J-J, Jang T-S, Kwon Y-D, et al. Structural study of microporous polypropylene hollow fiber membranes made by the melt-spinning and cold-stretching method [J]. *Journal of Membrane Science*, 1994, 93(3): 209-15
- [26] Xu G, Du Q, Wang L H. Hard elasticity of polyethylene formed by cold - drawing and annealing [J]. *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications*, 1987, 8(11): 539-42
- [27] Ren W. Hard elastic polypropylene-nature, internal friction, and surface energy [J]. *Colloid and Polymer Science*, 1992, 270(10): 943-55
- [28] Arora P, Zhang Z. Battery separators [J]. *Chemical reviews*, 2004, 104(10): 4419-62
- [29] Pawlak A, Galeski A, Rozanski A. Cavitation during deformation of semicrystalline polymers [J]. *Progress in Polymer Science*, 2014, 39(5): 921-58
- [30] Saffar A, Ajji A, Carreau P J, et al. The impact of new crystalline lamellae formation during annealing on the properties of polypropylene based films and membranes [J]. *Polymer*, 2014
- [31] Caihong L, Weiliang H, Ruijie X, et al. The correlation between the lower temperature melting plateau endotherm and the stretching-induced pore formation in annealed polypropylene films [J]. *Journal of Plastic Film and Sheeting*, 2012, 28(2): 151-64
- [32] Sadeghi F. Developing of microporous polypropylene by stretching [J]. *Ecole Polytechnique, Montreal*, 2007
- [33] Tabatabaei S H, Ajji A. Effect of initial crystalline morphology on properties of polypropylene cast films [J]. *Journal of Plastic Film and Sheeting*, 2011, 27(3): 223-33
- [34] Lee S W, Choi S W, Jo S M, et al. Electrochemical properties and cycle performance of electrospun poly (vinylidene fluoride)-based fibrous membrane electrolytes for Li-ion polymer battery [J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 163(1): 41-6
- [35] Tao R, Miyamoto D, Aoki T, et al. Novel liquid lithium borates characterized with high lithium ion transference numbers [J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 135(1): 267-72
- [36] Singhal R G, Capracotta M D, Martin J D, et al. Transport properties of hectorite based nanocomposite single ion conductors [J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 128(2): 247-55
- [37] Lloyd D R, Kim S S, Kinzer K E. Microporous membrane formation via thermally-induced phase separation. II. Liquid—liquid phase separation [J]. *Journal of Membrane Science*, 1991, 64(1): 1-11
- [38] Kim S S, Lloyd D R. Microporous membrane formation via thermally-induced phase separation. III. Effect of thermodynamic interactions on the structure of isotactic polypropylene membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 1991, 64(1): 13-29
- [39] 罗本喆. 热致相分离法制备聚丙烯微孔膜的研究 [D]. 南京工业大学, 2005

- [40] 刘琪. 聚丙烯取向结晶行为及其微孔膜制备的研究 [D]. 北京化工大学, 2013
- [41] Matsuyama H, Kim M-m, Lloyd D R. Effect of extraction and drying on the structure of microporous polyethylene membranes prepared via thermally induced phase separation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2002, 204(1): 413-9
- [42] 李凭力, 李英栋, 常贺英, 等. 制膜条件对聚丙烯中空纤维微孔膜强度的影响研究 [J]. *膜科学与技术*, 2006, 26(4): 20-3
- [43] 张翠兰, 王志. 热致相分离法制备聚丙烯微孔膜 [J]. *膜科学与技术*, 2000, 20(6): 36-41
- [44] Kim S S, Lim G, Alwattari A A, et al. Microporous membrane formation via thermally-induced phase separation. V. Effect of diluent mobility and crystallization on the structure of isotactic polypropylene membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 1991, 64(1): 41-53
- [45] 辛田. 热致相分离法制备聚丙烯微孔膜及其表征 [D]; 华东理工大学, 2011
- [46] Kim J-J, Hwang J R, Kim U Y, et al. Operation parameters of melt spinning of polypropylene hollow fiber membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 1995, 108(1): 25-36
- [47] Yang M-C, Perng J-S. Microporous polypropylene tubular membranes via thermally induced phase separation using a novel solvent—camphene [J]. *Journal of Membrane Science*, 2001, 187(1): 13-22
- [48] Lim G, Kim S S, Ye Q, et al. Microporous membrane formation via thermally-induced phase separation. IV. Effect of isotactic polypropylene crystallization kinetics on membrane structure [J]. *Journal of Membrane Science*, 1991, 64(1): 31-40
- [49] 侯文贵, 李凭力, 张翠兰, 等. 热致相分离制备聚丙烯微孔膜微观结构的研究 [J]. *膜科学与技术*, 2003, 23(2): 27-31
- [50] Atkinson P M, Lloyd D R. Anisotropic flat sheet membrane formation via TIPS: thermal effects [J]. *Journal of Membrane Science*, 2000, 171(1): 1-18
- [51] Matsuyama H, Berghmans S, Lloyd D R. Formation of anisotropic membranes via thermally induced phase separation [J]. *Polymer*, 1999, 40(9): 2289-301
- [52] McGuire K S, Laxminarayan A, Lloyd D R. Kinetics of droplet growth in liquid—liquid phase separation of polymer—diluent systems: experimental results [J]. *Polymer*, 1995, 36(26): 4951-60
- [53] Matsuyama H, Teramoto M, Kuwana M, et al. Formation of polypropylene particles via thermally induced phase separation [J]. *Polymer*, 2000, 41(24): 8673-9
- [54] Meng L, Xu J, Chen X, et al. Constrained and free uniaxial stretching induced crystallization of polyethylene film: A comparative study [J]. *Polymer Testing*, 2014, 36(110-8)
- [55] Chandran P, Jabarin S. Biaxial orientation of poly (ethylene terephthalate). Part I: Nature of the stress—strain curves [J]. *Advances in Polymer Technology*, 1993, 12(2): 119-32
- [56] Chandran P, Jabarin S. Biaxial orientation of poly (ethylene terephthalate). Part II: The strain—hardening parameter [J]. *Advances in Polymer Technology*, 1993, 12(2): 133-51
- [57] Demeuse M T. Biaxial stretching of film: Principles and applications [M]. Elsevier, 2011
- [58] Capt L, Rettenberger S, Münstedt H, et al. Simultaneous biaxial deformation behavior of isotactic



- polypropylene films [J]. *Polymer Engineering & Science*, 2003, 43(7): 1428-41
- [59] 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): 3435-43
- [60] Meng L, Li J, Cui K, et al. A simple constrained uniaxial tensile apparatus for in situ investigation of film stretching processing [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2013, 84(11): 115104
- [61] Ferrer-Balas D, Maspoch M L, Martinez A, et al. Influence of annealing on the microstructural, tensile and fracture properties of polypropylene films [J]. *Polymer*, 2001, 42(4): 1697-705
- [62] Dudić D k, Kostoski D, Djoković V, et al. Formation and behaviour of low - temperature melting peak of quenched and annealed isotactic polypropylene [J]. *Polymer international*, 2002, 51(2): 111-6
- [63] Lee S-Y, Park S-Y, Song H-S. Lamellar crystalline structure of hard elastic HDPE films and its influence on microporous membrane formation [J]. *Polymer*, 2006, 47(10): 3540-7
- [64] Tabatabaei S H, Carreau P J, Ajji A. Microporous membranes obtained from PP/HDPE multilayer films by stretching [J]. *journal of Membrane Science*, 2009, 345(1): 148-59
- [65] Cui K, Liu Y, Meng L, et al. A novel apparatus combining polymer extrusion processing and x-ray scattering [J]. *Polymer Testing*, 2014, (33):40-70
- [66] 于翔, 陈尔强, 朱诚身, 等. 利用小角/广角 X 射线散射联用及一维相关函数分析研究聚( $\epsilon$ -己内酯)片晶的形态 [J]. *高分子学报*, 2010, 1(9): 1136-42
- [67] Nilsson F, Lan X, Gkourmpis T, et al. Modelling tie chains and trapped entanglements in polyethylene [J]. *Polymer*, 2012, 53(16): 3594-601
- [68] 杨伟. 半晶聚合物的应力应变行为及其与形态结构的关系 [D]. 四川大学, 2006
- [69] Kim J, Kim S S, Park M, et al. Effects of precursor properties on the preparation of polyethylene hollow fiber membranes by stretching [J]. *journal of Membrane Science*, 2008, 318(1): 201-9
- [70] Park I, Noether H. Crystalline “hard” elastic materials [J]. *Colloid and Polymer Science*, 1975, 253(10): 824-39.
- [71] Tang Y, Jiang Z, Men Y, et al. Uniaxial deformation of overstretched polyethylene: In-situ synchrotron small angle X-ray scattering study [J]. *Polymer*, 2007, 48(17): 5125-32
- [72] Strobl G R. *The physics of polymers* [M]. Springer, 1997
- [73] 陈树越, 程荣. 基于 X 射线的温度测量方法与实验分析 [J]. *核电子学与探测技术*, 2013, 33(5): 633-6
- [74] 蒋新龙, 蒋益花. 发展中的锂离子电池隔膜制备技术 [J]. *浙江树人大学学报 (自然科学版)*, 2009, (1):0-7

## 致谢

首先非常感谢我的校内导师王卫副教授和校外导师李良彬研究员在我读硕士期间的悉心指导。王老师兢兢业业的实战精神，严谨的治学作风及积极向上的人生态度对我产生了深远的影响。李老师从进实验室开始就注重对我们科研基础和个人素质的训练，从文献阅读、组会讨论到实验方案设计、时间安排、团队合作再到数据处理分析、文章写作等各个方面都投入了大量的精力和心血。同时，两位恩师坚持不懈的探索精神、优秀的执行力及谦和的为人处事方式，都令我受益良多。他们不仅仅提升了我的学术水平和专业知识，更是对我良好的人生态度、严谨的处事原则的传授。在此，谨向恩师表示我最诚挚的谢意和祝福！

感谢国家自然科学基金（基金号 21267020），国家杰出青年科学基金（基金号 51325301）和国家重大科研仪器设备研制专项（基金号 51227801）提供的支持。感谢石河子大学王卫老师课题组、中国科学技术大学国家同步辐射实验室软物质实验组提供的科研条件和氛围。

感谢孟令蒲博士，于文杰师傅，纪又新博士在装置设计、改装、调试及绘图方面给予的支持。感谢田楠博士，周韦明博士，崔昆鹏博士，刘栋博士等在数据分析、处理及理论知识方面给予的帮助。同时还要感谢詹玉华老师，卢杰博士，王震博士，李静博士，杨浩然博士，苏凤梅博士，马慧琴硕士，马媛媛硕士，赖营帅硕士，何发君硕士，安向静硕士，王聪卓硕士，赵云硕士，侯朋朋硕士，张仁忠硕士，刘天涯硕士，张蓉硕士，吴春林硕士，胡婷婷硕士，万彩霞硕士，刘红利硕士，陈小伟硕士，林元菲硕士，李薛宇硕士，张前磊硕士，张瑞硕士等所有石河子大学和中国科学技术大学的好友们给予我生活和精神的支持，诚挚的感谢实验组的每位同学，让我的研究生生涯更加完整。

感谢我的父母及所有家人对我所做的每个决定的支持，感谢我在两个学校的所有舍友，使我无论身在何处，都给我创造了第二个家，在我日常生活中给予关怀和照顾，体谅与包容。

最后感谢在我成长过程中所有给过我关心、照顾和帮助的人，愿一切顺利！

## 作者简介

徐佳丽，女，生于 1987 年 2 月，山西人。2012 年毕业于石河子大学化学化工院，获理学学士学位。同年考入石河子大学化学化工学院研究生，师从王卫副教授，攻读化学工程专业。

在校期间主要参与的研究项目：

国家自然科学基金（基金号 21267020），国家杰出青年科学基金（基金号 51325301）和国家重大科研仪器设备研制专项（基金号 51227801）

在学期间发表的文章：

1. 徐佳丽,孟令蒲,林元菲等.熔融拉伸法制备聚丙烯微孔膜成孔机理的原位小角 X 射线散射研究[J]. 高分子学报, 2014(录用)
2. Lingpu Meng, **Jiali Xu**, Xiaowei Chen, Nan Tian, Yuanfei Lin, Kunpeng Cui, Jing Li, Liangbin Li. Constrained and free uniaxial stretching induced crystallization of polyethylenefilm: A comparative study[J]. Polymer Testing, 2014, (36): 110–118
3. Lingpu Meng, Jing Li, Kunpeng Cui, Xiaowei Chen, Yuanfei Lin, **Jiali Xu**, and Liangbin Li. A simple constrained uniaxial tensile apparatus for in situ investigation of film stretching processing[J]. Review of Scientific Instruments, 2013, 84(11): 115104.
4. 2014081100784840 李良彬, 孟令蒲, 林元菲, 陈小伟, 徐佳丽, 李薛宇, 张瑞, 张前磊. 一种温控高速大应变薄膜双向拉伸装置. 中国, 实用新型, 201420449291.8[P], 2014-08-11

### 石河子大学硕士研究生学位论文导师评阅表

|  |      |      |         |
|--|------|------|---------|
| 研究生姓名  | 徐佳丽  | 学制   | 两年      |
| 专业   | 化学工程 | 研究方向 | 高分子材料加工 |
| <p>学术评语:</p> <p>该生根据自身研究方向的要求, 有针对性的认真研读了有关核心课程, 态度端正, 学风良好, 刻苦钻研。经过两年的学习, 研读了大量论著, 取得了较为满意的研究成果, 自身的书面表达能力、独立思考和创新能力也有了很大的进步; 同时在课余时间涉猎了一部分相近专业的知识, 开阔了视野, 对整个学科的结构有了宏观认识。</p> <p>硕士研究生期间发扬刻苦专研的精神, 英语的写作能力已达到科研工作的要求, 完成了一篇 SCI 文章的写作, 完成了学校规定的课程学习内容, 修满了学位申请所需的学分。其学位论文“熔融拉伸法制备聚丙烯微孔膜的原位小角 X 射线散射研究”通过设计、制备横幅宽单向拉伸装置, 对其完成调试, 运用该装置对聚丙烯微孔膜的制备过程进行在线研究, 是对锂离子电池隔膜制备方法及国内外发展现状有较深入的了解和认识的基础上, 开展的实验。所掌握的基础理论知识和专业知识较为扎实, 能够运用所学知识对实验结果进行全面的分析, 具有一定的解决、分析问题的能力。</p> <p>该论文已达到了硕士学位论文的要求。</p> <p style="text-align: right;">指导教师签字: <i>王卫</i><br/>2014 年 12 月 / 日</p> |      |      |         |