

中国科学技术大学

University of Science and Technology of China

博士学位论文



Y3564714



论文题目 超高分子量聚乙烯拉伸机理研究
和形态结构相图构建

作者姓名 吕飞

学科专业 核科学与技术

导师姓名 李良彬 教授

完成时间 二〇一九年五月



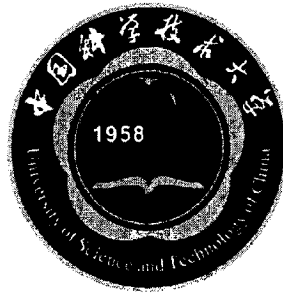
中国科学技术大学
博士学位论文



超高分子量聚乙烯拉伸机理研究
和形态结构相图构建

作者姓名： 吕飞
学科专业： 核科学与技术
导师姓名： 李良彬 教授
完成时间： 二〇一九年五月一日

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



**Study of the deformation
mechanism of ultra high molecular
weight polyethylene and the
establishment of morphological
diagram**

Author: Fei Lv
Speciality: Nuclear Science and Technology
Supervisors: Prof. Liangbin Li
Finished time: May 1st, 2019

中国科学技术大学学位论文原创性声明

本人声明所呈交的学位论文,是本人在导师指导下进行研究工作所取得的成果。除已特别加以标注和致谢的地方外,论文中不包含任何他人已经发表或撰写过的研究成果。与我一同工作的同志对本研究所做的贡献均已在论文中作了明确的说明。

作者签名: 吕飞

签字日期: 2019.6.2

中国科学技术大学学位论文授权使用声明

作为申请学位的条件之一,学位论文著作权拥有者授权中国科学技术大学拥有学位论文的部分使用权,即:学校有权按有关规定向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版,允许论文被查阅和借阅,可以将学位论文编入《中国学位论文全文数据库》等有关数据库进行检索,可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。本人提交的电子文档的内容和纸质论文的内容相一致。

保密的学位论文在解密后也遵守此规定。

公开 保密 (____年)

作者签名: 吕飞

导师签名: 李

签字日期: 2019.6.2

签字日期: 2019.6.2

摘要

超高分子量聚乙烯纤维 (UHMWPE) 和薄膜的加工均采用凝胶丝 (膜) 的挤出加工和后拉伸工艺。在后拉伸过程中不同的加工参数 (如拉伸温度、拉伸应变和拉伸速率等) 对产品的形态结构和最终性能具有非常重要的影响。因此想要提高产品性能和真正做到对实际加工过程进行指导, 就必须深刻理解其后拉伸过程中拉伸诱导晶体形态结构演化机理。实际上半晶高分子材料后拉伸过程是一种非平衡过程, 该过程是由应力场 (拉伸应变、拉伸速率) 和温度场 (拉伸温度) 耦合作用决定的, 并且应力场或温度场都可能在某些条件下占主导作用。虽然有很多半晶高分子材料拉伸过程中的结构演化相关研究, 但是由于大多数研究仅仅局限在很窄的温度范围内 (如冷拉伸、接近熔点附近热拉伸等), 因此拉伸诱导形态结构演化过程中应力场和温度场耦合作用机制还远远没有得到充分的理解。本论文主要利用原位同步辐射散射技术研究了宽温度范围内以及不同应变速率下萃取溶剂过后的超高分子量聚乙烯初始纤维的结构演化过程。建立了揭示不同结构参数之间关系的半定量化公式来加深理解外场参数 (拉伸温度、应变速率等) 对拉伸诱导结构演化的影响。同时还研究了单向拉伸、双向拉伸过程中聚乙烯油膜结构演化规律。构建了二维温度-应变空间以及二维纵向-横向应变空间内聚乙烯油膜形态相图。主要的研究结果和结论如下:

(1) 利用原位同步辐射 X 射线宽角散射技术 (WAXS) 研究了温度对萃取溶剂过后的超高分子量聚乙烯初始纤维在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内拉伸过程中变形行为的影响。拉伸过程中初始纤维的结构演化规律和力学行为可以被分为四个温度区域, 其温度划分点分别对应于 α_1 -松弛温度 (T_{α_1}) 和 α_n -松弛温度 (T_{α_n}) 以及初始熔融温度 (T_{onset}), 这揭示了拉伸过程中高分子材料的变形行为是由材料本征动力学结构特点或者分子链的运动能力和外场耦合作用决定的。不同温度下屈服和应力软化过程中发生了局部熔融而应力硬化区出现了沿晶面切开晶体的晶体滑移。最后构建了二维温度-应变空间内包含结晶度、晶粒尺寸和取向的形态相图, 该相图有可能为超高分子量聚乙烯纤维加工提供有益的技术路线。

(2) 利用原位同步辐射 WAXS 技术研究了 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下应变速率对萃取溶剂过后的超高分子量聚乙烯初始纤维在拉伸过程中结构演化的影响。随着应变速率增大, 拉伸变形行为从类似脆性断裂向韧性断裂转变。不同应变速率下差异很大的拉伸变形行为是由无定形化成核密度 (n) 和成核尺寸 (L) 耦合作用决定的。

(3) 利用原位同步辐射 X 射线小角和宽角散射技术 (SAXS 和 WAXS) 研究了 $25\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内聚乙烯油膜拉伸过程中的拉伸诱导结构演化规律。在由

动态机械分析 (DMA) 给出的 T_{α_1} 和 T_{α_2} 以及 DSC 给出的 T_{onset} 为界限划分的不同温度区间内拉伸过程中的结构演化规律差异很大, 这是由拉伸外场和温度场的耦合作用影响决定的。建立了二维温度-应变空间内聚乙烯油膜包括片晶长周期、结晶度和晶粒尺寸等不同尺度结构的形态相图, 该相图可以直观给出薄膜的不同形态结构以及充当加工参数选择线路图。

(4) 利用原位同步辐射 SAXS 和 WAXS 技术研究了不同纵向应变下的聚乙烯油膜横向拉伸过程中的结构演化规律。提出了不同纵向应变下三种不同的横向拉伸变形机理, 它是由不同纵向应变所决定的初始形态结构造成的。建立了二维纵向-横向应变空间内聚乙烯油膜形态相图, 该相图可以加深理解纵向和横向应变耦合关系对薄膜最终形态结构的影响以及不同形态结构在二维纵向-横向应变空间内的分布。

关键词: 超高分子量聚乙烯 拉伸外场和温度场耦合作用 应变速率 形态相图 原位同步辐射 SAXS 和 WAXS 技术

Abstract

Ultra high molecular weight polyethylene fibers (UHMWPE) and membranes are produced by the extrusion and post-stretching processes of gel silk (film). During the post stretching process, the different processing parameters (temperature, strain and strain rate, etc) are of great significance to the final morphologies and properties. Therefore, to improve the performance properties and truly provide theoretical guide in the actual manufacture processing step, the stretching-induced crystal morphological transformation mechanism during post-stretching process should be understood deeply. Actually, the post-stretching step of semicrystalline polymer materials is a nonequilibrium process driven by external stress field (strain or strain rate) and temperature, during which either stress field or temperature field may play the dominant roles. Though many efforts have been devoted to explore the structural evolution of semicrystalline polymer materials during stretching process, most studies are limited in narrowed temperature range (e.g. cold stretching or hot stretching at near melting point). Thus the coupling effects of external stress field and temperature field on driving structural evolution is far from well understood. In this work, the structural evolutions of extracted UHMWPE precursor fibers during stretching in wide temperature range and at different strain rates are studied with the combination of in-situ synchrotron radiation scattering techniques. In order to deepen understanding of the effect of external parameters (temperature, strain rate, etc) on deformation-induced structural evolution, a semi-quantitative equation to reveal the intrinsic relationship of different structural parameters have been established. Meanwhile, the morphological evolutions of PE gel films during uniaxial and biaxial stretching are studied. And the morphological diagram of PE gel films in two-dimensional (2D) temperature-strain space and 2D machine direction (MD)-transverse direction (TD) strain space have been established. The main results and conclusions are listed as follows.

(1) Temperature effect on deformation behaviors of extracted ultrahigh molecular weight polyethylene (UHMWPE) precursor fibers is studied with in situ synchrotron radiation wide angle X-ray scattering technique (WAXS) during tensile deformation at temperatures from 25 °C to 130 °C. The structural and mechanical evolution behaviors during tensile deformation can be divided into four temperature regions with boundaries located at temperatures of α_1 relaxation (T_{α_1}) and α_{11} relaxation ($T_{\alpha_{11}}$) and the onset of melting (T_{onset}), respectively, which reveal that the deformation behaviors of polymer

crystals are determined by the interplay between intrinsic structural dynamic or chains mobility and external stress field. Irrespective to temperature yield and strain-softening proceed via partially melting while crystal slip via cutting crystal planes occurs in strain-hardening zone. Finally we construct morphological diagrams containing crystallinity, crystal size and orientation in 2D temperature-strain space, which may serve as a roadmap for UHMWPE fibers processing.

(2) Strain rate effect on the structural evolutions of extracted UHMWPE precursor fibers is studied by in situ synchrotron radiation WAXS technique at 25 °C. The shape of stress-strain curve shows transformation from similarly brittle fracture behavior to typically ductile fracture manner as strain rate increases. The discrepant deformation behaviors at different strain rates are determined by the coupling effects of nucleation density of strain-induced crystal-amorphous transformation (n) and nucleus size (L).

(3) Deformation-induced structural evolution of polyethylene (PE) gel films were investigated by in situ synchrotron radiation small and wide angle X-ray scattering (SAXS and WAXS) techniques during stretching at temperatures from 25 °C to 110 °C. The structural evolutions along tensile strains showed distinct behaviors in the four temperature regions divided by T_{α_1} and T_{α_n} given by dynamic mechanical analysis (DMA) and T_{onset} measured by DSC, respectively, which was determined by the coupling effects of external stretching field and temperature. Finally, the morphological diagrams of PE gel films on distinct scales including long period of lamellae, crystallinity and crystal size in 2D temperature-strain space were established, which can give a direct sight of membrane morphologies and act as a map for processing parameters selection.

(4) Morphological evolutions of PE gel films after different MD strains during TD stretching is studied with in situ synchrotron radiation SAXS and WAXS techniques at 90 °C. Three different deformation mechanisms during TD stretching are proposed, which are caused by the differently initial structures after MD stretching. Moreover, the morphological diagram of PE gel films in 2D MD-TD space is established to enhance the understanding of the coupling relationship of MD and TD strain on the final morphologies and tracing the distribution of these discrepant morphologies.

Key words: UHMWPE, the coupling effect of external stretching field and temperature field, strain rate, morphological diagram, in situ synchrotron radiation SAXS and WAXS techniques

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 半晶高分子变形机理研究	2
1.2.1 无定形变形机理	2
1.2.2 晶体滑移	4
1.2.3 孪晶	6
1.2.4 马氏体相变	7
1.2.5 应力诱导熔融-重结晶	8
1.3 温度对半晶高分子变形机理的影响	10
1.4 高性能纤维和薄膜研究进展	16
1.4.1 超高分子量聚乙烯纤维研究进展	16
1.4.2 高性能薄膜研究进展	18
1.5 本论文的研究内容与意义	19
参考文献	21
第 2 章 超高分子量聚乙烯初始纤维变形机理研究	27
2.1 引言	27
2.2 实验部分	29
2.2.1 原料和样品制备	29
2.2.2 实验仪器	29
2.2.3 样品表征	30
2.2.4 原位同步辐射 WAXS 拉伸实验	33
2.2.5 数据处理方法	34
2.3 实验结果	35
2.3.1 不同温度下的力学性能	35
2.3.2 60°C 下单轴拉伸变形	36
2.3.3 不同温度下的拉伸过程	39
2.3.4 不同温度区间内的结构演化	40
2.4 讨论	46
2.4.1 塑性变形区内结构演化和力学行为	46
2.4.2 应力硬化区内结构演化和力学行为	50
2.4.3 重结晶区内结构演化和力学行为	51

2.5 结论	51
参考文献	52
第 3 章 超高分子量聚乙烯初始纤维拉伸速率依赖性	57
3.1 引言	57
3.2 实验部分	58
3.2.1 原料和样品制备	58
3.2.2 原位同步辐射 WAXS 拉伸实验	58
3.2.3 数据处理方法	59
3.3 实验结果	59
3.3.1 不同应变速率下的力学性能	59
3.3.2 0.05 s^{-1} 下单轴拉伸变形	61
3.3.3 不同应变速率下的结构演化	63
3.4 讨论	66
3.4.1 不同应变速率下塑性变形区内结构演化和力学行为	66
3.4.2 不同应变速率下应力硬化区内结构演化和力学行为	68
3.5 结论	69
参考文献	70
第 4 章 宽温度-应变空间内聚乙烯油膜形态相图构建	73
4.1 引言	73
4.2 实验部分:	74
4.2.1 原料和样品制备	74
4.2.2 样品表征	74
4.2.3 原位同步辐射 SAXS 和 WAXS 拉伸实验	76
4.2.4 数据处理方法	76
4.3 实验结果	77
4.3.1 不同温度下的力学性能	77
4.3.2 SAXS 实验结果	78
4.3.3 WAXS 实验结果	82
4.3.4 不同形态结构的定义	86
4.3.5 串晶结构中片晶的相对含量 (f_{kebab})	88
4.4 讨论	89
4.4.1 无周期性晶体排列结构加工窗口	89

4.4.2 类似纤维状晶体排列结构加工窗口	90
4.4.3 纤维状晶体排列结构加工窗口	90
4.4.4 串晶结构加工窗口	91
4.5 结论	92
参考文献	93
第 5 章 聚乙烯油膜双向拉伸过程中形态相图构建	97
5.1 引言	97
5.2 实验部分	98
5.2.1 原料和样品制备	98
5.2.2 原位 SAXS 和 WAXS 横向 (TD) 拉伸实验	99
5.2.3 数据处理方法	99
5.3 实验结果	100
5.3.1 不同 MD 应变下, TD 拉伸时的力学性能	100
5.3.2 SAXS 实验结果	101
5.3.3 WAXS 实验结果	106
5.4 讨论	111
5.4.1 低 MD 应变下 (M0.6), TD 拉伸时的变形机理	111
5.4.2 中等 MD 应变下 (M1.8), TD 拉伸时的变形机理	112
5.4.3 大 MD 应变下 (M3.0), TD 拉伸时的变形机理	113
5.4.4 二维 MD-TD 应变空间内聚乙烯油膜形态相图	113
5.5 结论	114
参考文献	116
第 6 章 总结与展望	119
6.1 总结	119
6.2 展望	121
致谢	123
在读期间发表的学术论文与取得的研究成果	125

第1章 绪论

1.1 引言

高分子材料由于具有密度小（仅为钢铁 1/7~1/8）、比强度高、优良的耐腐蚀性、自润滑性、易加工、价格相对较低、可满足多种用途等优点，因此被广泛应用于工业、农业、交通、军事、航天航空与能源等领域。常用的高分子材料中结晶性高分子大概占三分之二，在 高分子材料加工过程中由于不同的加工参数的影响，会获得不同的结晶度、取向度、晶型、晶体形貌（如片晶、球晶、串晶、微纤和伸直链晶体等多尺度结构）的产品，而不同的形态结构与产品最终性能有着紧密的关系。^[1-2] 超高分子量聚乙烯纤维（UHMWPE）和薄膜的加工均采用凝胶丝（膜）的挤出加工和后拉伸工艺。在后拉伸过程中不同的加工参数（如拉伸温度、拉伸应变、拉伸速率等）对产品的形态结构和最终性能具有非常复杂的影响。因此想要提高产品性能和真正做到对实际加工过程进行指导，就必须深刻理解其后拉伸过程中拉伸诱导晶体形态结构演化机理。

拉伸诱导晶体形态结构演化作为高性能高分子材料研究领域的一个具有挑战性和尚未完全理解透彻的核心科学问题，一直以来受到了很多科研工作者的广泛关注。^[3] 经过几十年的研究，虽然对其认识已经有了很大程度的提高和取得一些重要的共识，但是在其变形机理上仍然存在很大争议。半晶高分子一般认为是由折叠链片晶组成的晶区、无定形区以及穿插连接两区域的架桥分子链组成的多层次多尺度的结构。^[4] 正是因为半晶高分子本征的各向异性结构特点，在拉伸过程中，无定形区和晶区两者不同的取向变形和变形破坏行为不可避免的存在。在拉伸初始阶段，无定形通过片晶间剪切（或者片晶间分离）和片晶整体旋转发生变形。^[5-8] 而晶体变形机理就相对复杂很多和存在很大争议：(i) 应力诱导熔融-重结晶；^[9-13] (ii) 细化移和片晶内镶嵌块之间粗滑移、孪晶、马氏体相变等。^[14-15] 无定形区内分子链以及晶区内的折叠分子链在不同温度下其运动能力变化很大，这就造成了对外场或是应力的响应也是不同的，最终造成了半晶高分子在拉伸诱导形态结构演化过程受温度影响很大。实际上高性能高分子材料后拉伸过程是一种非平衡过程，该过程是由应力场（拉伸应变、拉伸速率）和温度场（拉伸温度）耦合作用决定的，并且应力场或温度场都可能在某些条件下占主导作用。虽然半晶高分子材料拉伸过程中的结构演化相关研究很多，但是由于大多数研究仅仅局限在很窄的温度范围内（如冷拉伸、接近熔点附近热拉伸等），^[11, 16-25] 因此很难获得清晰明确的拉伸诱导形态结构演化过程中应力场和温度场耦合作用

图像。而研究宽温度-应变空间内半晶高分子材料结构演化机理对于优化高性能高分子材料实际加工过程是具有十分积极的作用的。

本章第二部分将介绍无定形变形机理和晶体变形机理（晶体滑移、孪晶、马氏体相变和拉伸诱导熔融-重结晶等）。第三部分将介绍温度对拉伸诱导变形机理的影响。第四部分将简单总结目前拉伸诱导高性能高分子材料（超高分子量聚乙烯纤维和微孔膜）结构演化过程进展。第五部分将介绍本论文主要的研究内容和意义。

1.2 半晶高分子变形机理研究

1.2.1 无定形变形机理

半晶高分子一般被认为是由折叠链片晶组成的晶区、无定形区以及架桥分子链组成的。无定形变形机理主要如图 1.1 所示，^[26]包括：(a) 片晶间剪切滑移，(b) 片晶间分离，(c) 片晶簇旋转。(a) 片晶间剪切滑移：结合 SAXS 和 WAXS 实验结果，Keller 等人发现低密度聚乙烯（LDPE）会发生片晶间剪切滑移。^[27] Young 等人利用 SAXS 和 WAXS 技术研究了具有周期性排列晶体结构的取向高密度聚乙烯材料（HDPE）沿着分子链方向不同角度进行压缩变形时的结构演化过程，并且发现当应变比较小的时候，这种片晶间剪切滑移几乎是可回复的。^[7-8]这种片晶间剪切滑移可恢复性与片晶是被类似橡胶分子链的架桥分子链连接在一起的分子图像是比较一致的。当施加一定应力时，架桥分子链会发生伸展变形，而当撤去应力时，架桥分子链倾向于把片晶拉回原来的位置。(b) 片晶间分离：Keller 和 Pope 等人通过 SAXS 技术研究了具有周期性排列晶体结构的取向 HDPE 拉伸过程中长周期变化规律，发现了长周期随着拉伸进行不断增大，而这可以用片晶间分离机理来解释。^[28]假设片晶之间的无定形变形是由橡胶分子链发生弹性形变引起的，那么此时体系上所施加的应变会比较大，这是由橡胶分子链的模量比较大造成的。此外橡胶分子链可压缩性比较差，这就导致了体系体积在拉伸过程中几乎不会发生变化。而实际情况下，当片晶间发生分离时，垂直拉伸方向上的长周期也会发生明显减小，这是因为拉伸过程中产生的微孔会使得无定形区密度减小，从而导致体系体积发生改变。^[29](c) 片晶簇旋转：片晶簇之间存在的无定形分子链在应力作用下导致了片晶簇旋转的出现。通过长周期计算得到的取向 HDPE 微观应变要比实际应变小一些，这说明了片晶簇旋转是比较容易发生的。^[30]

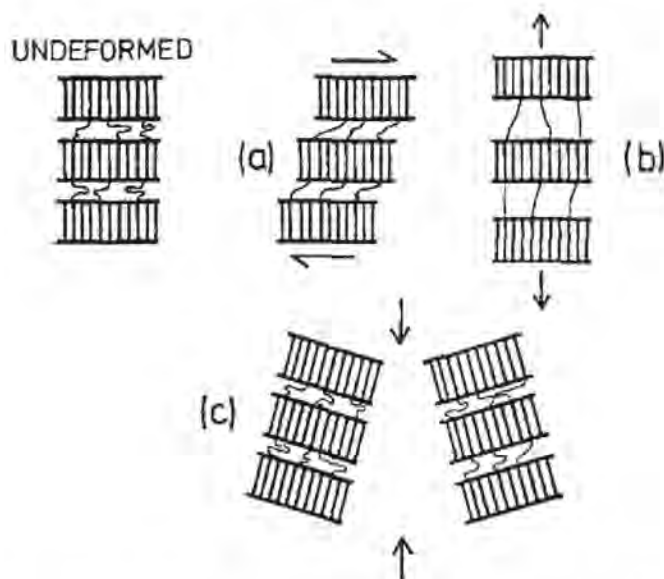


图 1.1 无定形区变形机理示意图。(a) 片晶间剪切滑移。(b) 片晶间分离。(c) 片晶簇旋转。^[26]

虽然利用 X 射线散射技术研究无定形区变形机理的相关研究工作很多，但是几乎没有研究人员直接观测单根无定形分子链沿拉伸方向上的取向过程。López-Barrón 等人利用原位小角中子散射技术 (SANS) 研究了重氢标记的线性低密度聚乙烯 (DPE) 与线性低密度聚乙烯 (HPE) 共混物拉伸时分子链取向排列演化过程 (图 1.2)。^[31]如图 1.2 (b) 所示，随着拉伸的进行，三种混合物的 2D SANS 散射花样从初始的各向同性弥散环逐渐演变为沿着赤道线方向的 streak 信号。重氢标记分子链沿着拉伸方向取向排列是这种沿着赤道线方向 streak 信号产生的原因。如图 1.2 (c) 所示，重氢标记的分子量越大 (分子量大小关系： $D(F5) > DPE > D(F1)$)，一维方位角积分曲线越尖锐。重氢标记的分子链分子量越大，其对应的分子链长度就相对更长，这也意味着连接片晶间的架桥分子链在拉伸条件下沿着拉伸方向取向排列程度越高。

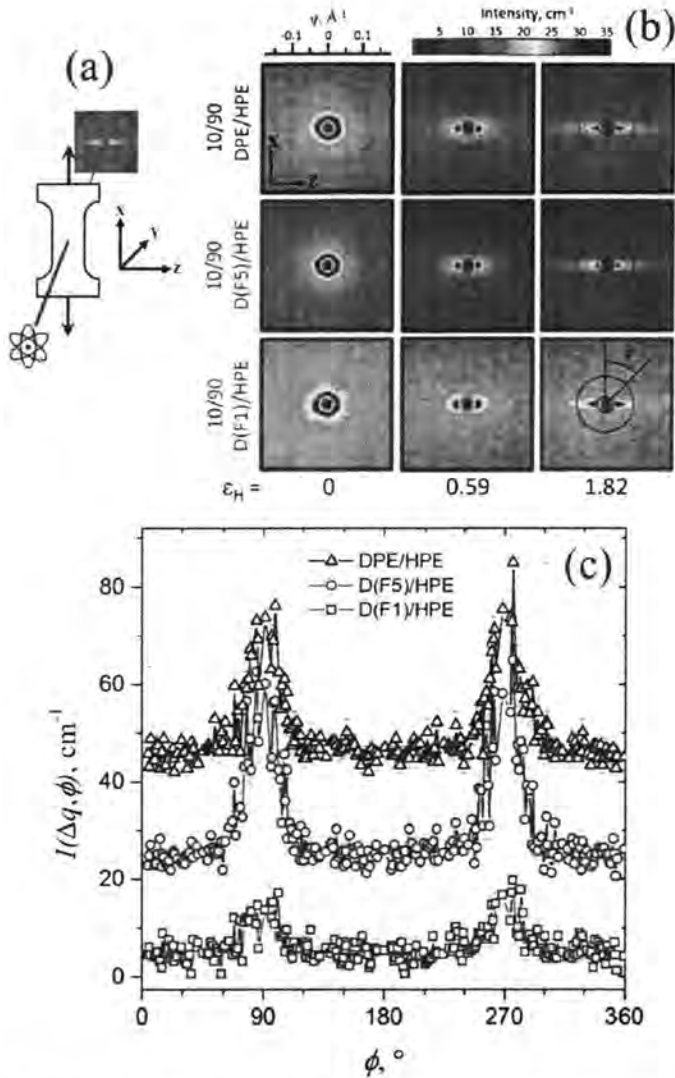


图 1.2 (a) 拉伸样原位 SANS 检测示意图 (黑色箭头代表拉伸方向)。(b) 不同 Hencky 应变下, 不同分子量的混合物 2D SANS 散射花样 (分子量大小关系: $D(F5) > DPE > D(F1)$)。(c) 沿着图 b 中圆圈所示, 得到的一维方位角积分曲线。^[31]

1.2.2 晶体滑移

Keller^[32]和 Peterson^[33]提出了半晶高分子材料位错滑移理论。如图 1.3 所示, 他们认为在外场应力作用下, 沿着晶体边缘会出现尺寸大小为 l , 贯穿整个晶体的位错。此时含有位错的晶体储存的弹性能大小为 $E(l)$, 外场应力对体系所做的功为 $2d\tau lb$ (其中 b 为位错矢量), 由热涨落提供的能量大小为 $A(l)$ 。这三者之间

的关系可以用公式 $A(l) = E(l) - 2d\tau lb$ 给出。

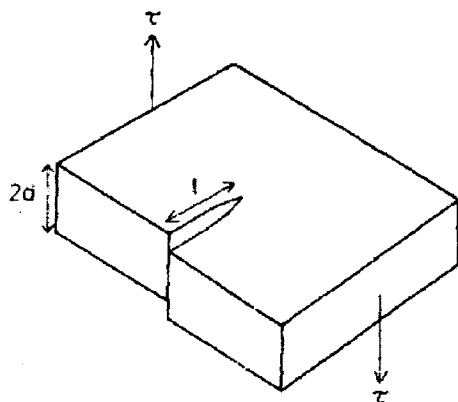


图 1.3 晶体中位错滑移形成示意图。^[32]

图 1.4 给出了单滑移示意图。^[26]单滑移体系主要包括滑移面和滑移方向。半晶高分子一般可以被拉伸到较大拉伸比,这是因为晶体的滑移有利于比较大的塑性形变。滑移面一般是沿着分子链 c 轴方向,而且对应着分子链密堆积晶面,滑移方向对应于滑移面发生滑移的方向。由于晶体中的分子链是折叠排列的,这就会限制单轴拉伸时滑移面的滑移,因此滑移面一般为平行于分子链折叠方向的晶面。当沿着滑移方向上的应力达到临界剪切应力,滑移面就会可能沿着滑移方向发生滑移。

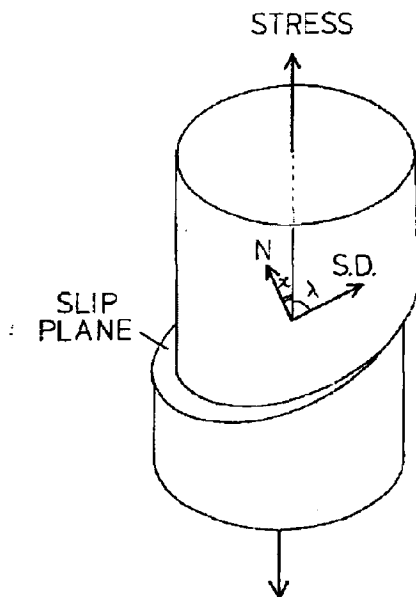


图 1.4 单滑移示意图,其中 N 和 S.D.分别为滑移面法向方向和滑移方向。^[26]

Peterson 认为 $(hk0)$ 晶面沿着 $[001]$ 方向 (c 轴沿着分子链方向) 发生滑移在动力学上都是可能的。^[34] 半晶高分子晶体中分子链是沿着 c 轴方向进行折叠的, 这些折叠链会对滑移产生限制作用, 也就造成了滑移只能沿着平行于分子链折叠方向进行。 $(100)[001]$ 和 $(010)[001]$ 这两种重要的滑移模式已经得到很多实验结果的证明,^[5, 26, 35-37] 很多研究人员认为 $(110)[001]$ 滑移模式是存在的, 但是目前还没直接的实验数据可以证明它。Bartcza 等人^[38] 认为 $(100)[001]$ 和 $(010)[001]$ 链滑移以及 $(100)[010]$ 横向滑移是聚乙烯晶体中三种最重要的滑移模式, 它们对应的室温下临界剪切应力分别为 7.2 MPa、15.6 MPa 和 12.2 MPa。半晶高分子材料中主要存在两种晶体滑移方式: (a) 细滑移和 (b) 粗滑移。Young 等人^[8] 研究发现高度取向和退火后的聚乙烯主要发生细滑移而高度取向和未退火处理的聚乙烯主要发粗滑移 (图 1.5)。

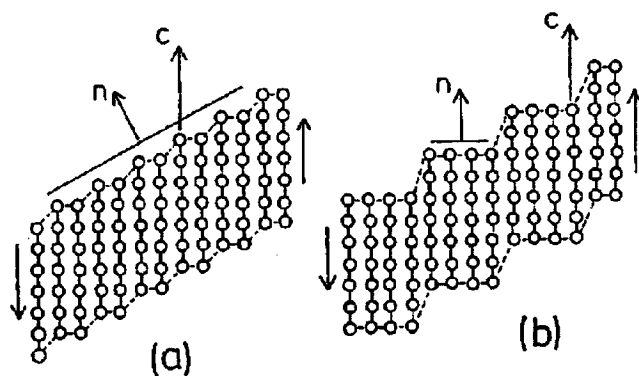


图 1.5 (a) 细滑移, 每隔 1 个晶面会出现 1 个博格斯矢量 b 的滑移。(b) 粗滑移, 每隔 4 个晶面会出现 2 个博格斯矢量 b 的滑移。^[8]

1.2.3 孪晶

在变形初期, 可能会出现孪晶。如图 1.6 所示, 两种基本的孪晶模式为 (110) 和 (310) 孪晶。^[39] (110) 孪晶会发生晶格旋转 67° 而 (310) 孪晶会发生晶格旋转 55° 。孪晶现象一般出现在单晶^[40-41]或是具有非常规整晶体排列结构的材料^[42] 拉伸过程中。在聚乙烯单晶拉伸的时候出现的大部分都是 (110) 孪晶, 而 (310) 孪晶目前还没有清晰明确的实验证据。

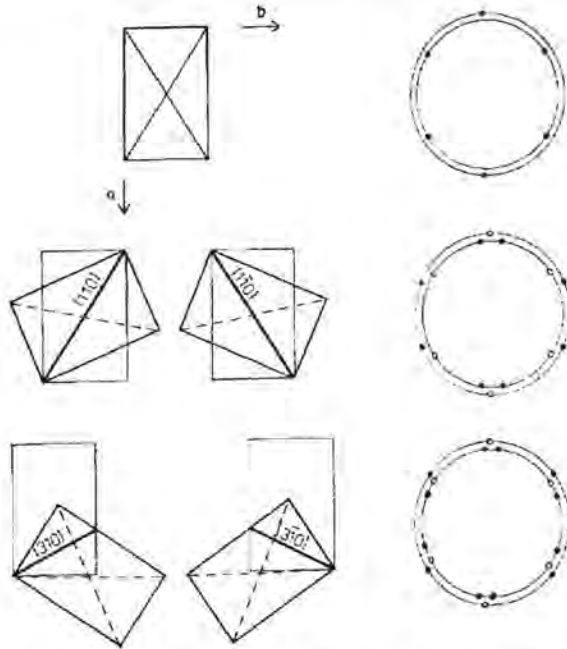
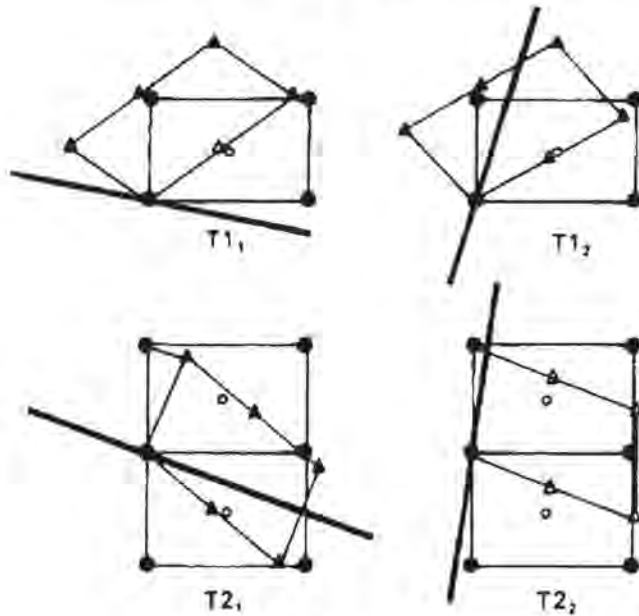


图 1.6 聚乙烯正交晶 (110) 和 (310) 孪晶示意图。^[39]

1.2.4 马氏体相变

应力诱导的聚乙烯正交相向单斜相发生转变的过程即为聚乙烯马氏体相变。Bevis 和 Crellin 给出了四种马氏体相变示意图 (图 1.7)。^[43]当剪切应变达到一定临界值时 (一般在屈服点附近), 这四种马氏体相变中的一种可能就会出现。 T_{11} 和 T_{12} 临界剪切应变为 $\gamma = 0.201$, T_{21} 和 T_{22} 临界剪切应变为 $\gamma = 0.308$ 。^[35]单晶样品拉伸过程中发生的马氏体相变一般为 T_{11} 和 T_{12} , 而在熔融-重结晶薄膜一般发生的马氏体相变为 T_{11} 。^[44]Butler 等人^[45]结合 SAXS 和 WAXS 检测手段研究了线性低密度聚乙烯 (LLDPE) 和高密度聚乙烯 (HDPE) 样品拉伸时的结构演化过程。他们发现 WAXS 图中聚乙烯正交晶 (110) 晶面强度随拉伸进行不断下降而单斜晶 ($\bar{2}01$) 晶面强度却不断增加, 与此同时, (200) 晶面强度几乎保持不变。因此他们认为 LLDPE 和 HDPE 样出现的马氏体相变为 T_{22} 。

图 1.7 四种马氏体相变示意图。^[43]

1.2.5 应力诱导熔融-重结晶

当拉伸应变超过屈服应变，半晶高分子中低取向的片晶会逐渐转变为分子链沿着拉伸方向高度取向排列的片以及部分伸直链晶体。Flory^[9]认为在拉伸的时候会发生应力诱导熔融-重结晶过程。应力诱导熔融一般是局部出现的，而且产生的类似熔体的中间态持续时间比较短，这就保证整个体系还是固态和拉伸的平稳进行。应力诱导熔融-重结晶一个比较有力的实验证据是：很多半晶高分子初始片晶几乎是无规取向排列的，且其长周期主要由熔体冷却速率和结晶温度决定的，当对其进行拉伸处理后，会形成沿着拉伸方向高度取向排列的微纤结构，并且新生成的取向片晶长周期只与拉伸温度有关而与初始片晶结构长周期没有关系。^[9,46-47]。Juska 等人^[11]给出了应力诱导熔融-重结晶分子动力学图像（图 1.8）。对半晶高分子施加应力，随着拉伸进行，当储存在晶体中的弹性能达到一定临界值 ΔH_m （由外场功提供），就会发生局部应力诱导熔融，此时晶体会转变为类似熔体的中间态，并且很快沿着拉伸方向取向排列（伴随着熵减 $\int TdS$ ）和形成伸直链核（包括形成部分微孔）。随后就发生局部重结晶过程，形成沿着拉伸方向取向排列的微纤结构，其长周期主要由拉伸温度决定（伴随着重结晶放热焓 ΔH_f ）。他们还发现根据最大屈服应力算出来的外场功 ΔH_m 和重结晶放热焓 ΔH_f 数值上

相差不大。

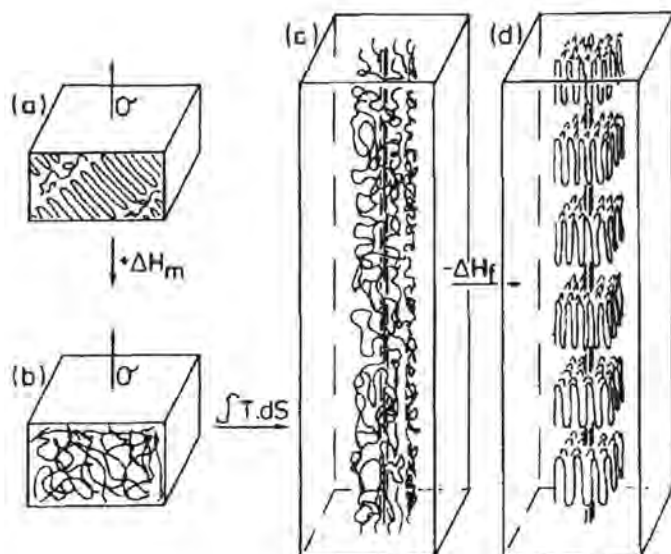


图 1.8 应力诱导熔融-重结晶示意图。(a) 对初始半晶高分子施加应力。(b) 在外场功作用下部分晶体转化为类似熔体的中间态。(c) 类似熔体中的分子链沿拉伸方向取向排列和形成伸直链核(包括形成部分微孔)。(d) 形成沿着拉伸方向取向排列的微纤结构。^[11]

上面有关于应力诱导-重结晶的研究所给出的实验结果只是比较间接的证据,而 Sadler 等人^[12, 48-50]利用 SANS 技术给出了半晶高分子材料应力诱导熔融-重结晶直接的实验证据。如图 1.9 所示,拉伸温度为 81°C , 拉伸比为 7.2 时, 计算得到的 $R_x^2 = 68\text{A}$ (其中 $R_x^2 = 1/3R_g^2$), 其中初始样 $R_x^2 = 170\text{A}$, 定义分子链拉伸比为 $(R_{x,\text{undraw}} / R_{x,\text{draw}})^2$, 此时分子链拉伸比为 6.3。而当拉伸温度为 89°C , 拉伸比为 7.1 时, 计算得到的 $R_x^2 = 400\text{A}$, 因此该条件下的分子链拉伸比为 0.2。他们认为当拉伸温度比较低的时候 (81°C), 此时实际拉伸比为 7.2, 而计算得到的分子链拉伸比为 6.3, 这两者相差不大, 这主要是无定形区分子链受到拉伸作用造成的。而当拉伸温度比较高的时候 (89°C), 此时实际拉伸比为 7.1, 而计算得到的分子链拉伸比为 0.2; 这是因为拉伸诱导部分晶体转化为无定形分子链会使得计算得到的分子链拉伸比很小。他们的实验结果提供了比较直接的应力诱导熔融存在的实验证据。

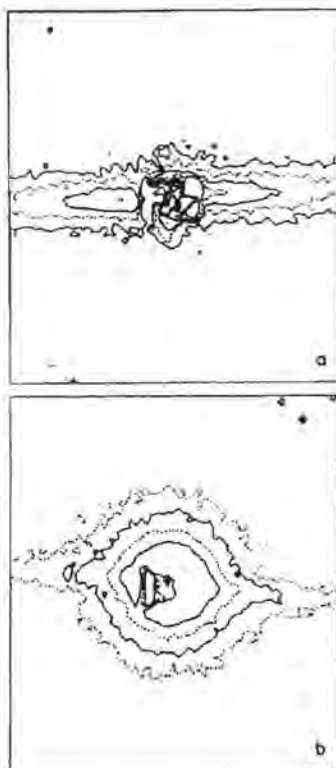


图 1.9 不同拉伸样 2D SANS 散射花样，拉伸方向沿着竖直方向。(a) 拉伸温度为 81 °C，拉伸比为 7.2。(b) 拉伸温度为 89 °C，拉伸比为 7.1。^[49]

1.3 温度对半晶高分子变形机理的影响

Séguéla 等人^[51]提出了晶体位错滑移分子动力学模型(图 1.10)，位错滑移过程主要包括位错成核、位错生长扩散和最终形成贯穿整个晶体的位错。需要特别指出的是位错生长扩散是通过晶体内分子链 180° 链扭曲变形运动进行的。^[52-54]由于晶体中的折叠分子链之间耦合相互作用会限制晶体在拉伸过程中的变形和破坏。随着拉伸温度的增加，晶体结构单元的热膨胀效应加强，晶体中的分子链运动能力会明显增强，这使得晶体内分子链 180° 链扭曲变形运动更加容易，从而使得位错生长扩散变得更加容易和位错滑移也会更加均匀。当温度比较高的时候，Crist 等人^[55]发现根据 young^[32]计算得到的屈服应力(高于 α -松弛温度)比实际得到的屈服应力大的多。他们认为此时晶体内分子链运动能力比较强，分子链 180° 链扭曲变形变得比较容易，相对于低温下位错成核时出现一个博格斯矢量 b 的位错，高温下出现 $b/2$ 就可以形成位错成核。

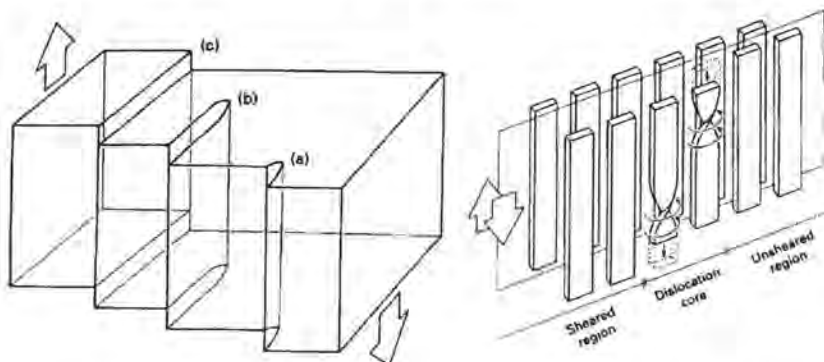


图 1.10 位错滑移分子动力学模型。(a) 位错成核。(b) 位错生长扩散。(c) 形成贯穿整个晶体的位错。^[51]

Séguéla 等人^[56]还建立了半定量动力学方程来描述位错生长扩散过程(图 1.11)。当塑性变形速率($\dot{\epsilon}$)与位错扩散速率相匹配的时候,塑性变形速率($\dot{\epsilon}$)可以由公式 $\dot{\epsilon} = \rho b V_d$ 给出,其中 ρ 为位错密度, b 为博格斯矢量(沿着分子链 c 轴方向), V_d 为位错扩散速度(V_d 是由沿着 c 轴方向分子链 180° 扭曲变形成核速率控制,温度对其影响很大)。 V_d 可以由公式 $V_d = a v_1$ 给出,其中 a 为晶格在 a 轴方向上的长度, v_1 为沿着 c 轴方向分子链 180° 扭曲变形激活频率。 v_1 可以由晶体松弛频率(v_c)估算得到,这是因为晶体松弛频率与沿着 c 轴方向分子链 180° 扭曲变形活化过程密切相关^[52-53, 57]。这样 v_1 可以由公式 $v_1 \approx v_c = v_0 \exp(-E_s / RT)$ 给出,其中 E_s 为晶体松弛活化能, v_0 为松弛频率常数,它与晶体厚度有着密切的相关性^[58]。位错密度 ρ 可以由公式 $\rho = nlt / Ll\omega$ 给出,其中 n 为沿着分子链方向上单位长度单位时间内产生的 180° 扭曲变形数量, l 为片晶厚度, t 为位错从片晶边缘扩散通过整个片晶侧向宽度 ω 所用时间($t = \omega / V_d$), L 为片晶横向宽度。那么单位体积内产生的最大位错数量 n 可以由产生位错单元个数 N 和晶体松弛频 v_1 乘积给出,即 $n = v_1 \times N$ 给出($N = L / b$),其中 b 为晶格沿着 b 轴方向上的宽度。从而塑性变形速率($\dot{\epsilon}$)可以由公式 $\dot{\epsilon} = b / b v_0 \exp(-E_s / RT)$ 给出,从公式可以看到,当晶体的厚度一定的时候,其松弛频率常数 v_0 就一定,晶格沿着 b 轴方向的宽度 b 以及博格斯矢量 b 也均为常数,

那么位错扩散速率与位错活化能就有着密切的相关性（由拉伸温度决定）。因此当拉伸温度比较高的时候，位错扩散速率比较大，此时位错扩散速率与塑性变形速率更容易相匹配，也比较容易发生均匀塑性形变。半晶高分子材料发生均匀形变是由拉伸速率与拉伸温度共同决定。

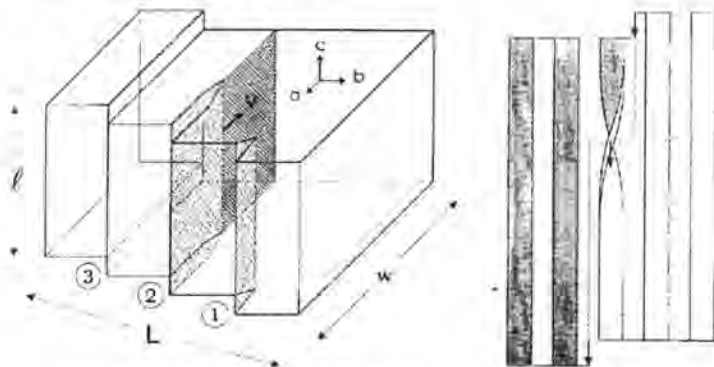


图 1.11 晶体位错滑移分子动力学模型，图中两个箭头之间对应一个博格斯矢量 b 。^[56]

最近 Spieckermann 等人^[59-60]通过同步辐射 WAXS 研究了 $-165\text{ }^{\circ}\text{C}$ ~ $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内聚丙烯在不同温度下退火时拉伸诱导的位错稳定性。他们的实验过程如下：(i) 首先对样品施加一定拉伸比，使其产生大量的位错；(ii) 然后用液氮脆冷样品来冻结产生的位错；(iii) 接着对样品进行升温（每个温度点下会对拉伸样进行 600 s 退火处理）；(iv) 最后利用 WAXS 检测不同温度下退火后的样品，得到晶粒尺寸以及位错密度随退火温度变化曲线（图 1.12）。当温度低于位于玻璃化转变温度 (T_g)，位错密度随着退火温度升高保持微弱的下降趋势，晶粒尺寸也几乎不变。这是因为在较低的退火温度下，分子链运动能力弱，晶粒间或晶粒内缺陷不会因为分子链松弛而消失（在退火过程中，晶体中存在的位错不会扩散至晶体表面发生消失而造成位错密度下降）。当退火温度位于 $T_g \sim T_a$ (α -松弛温度) 范围内，位错密度随着退火温度升高而有一定下降，但是晶粒尺寸变化不大。这是此温度区间内分子链运动能力有一定增强，晶粒中部分位错会扩散至晶体表面发生消失而造成位错密度下降，但是分子链运动能力增强并不足以使晶粒间存在的位错发生松弛而消灭。当退火温度高于 T_a ，晶粒尺寸随着退火温度升高而不断增大，而且位错密度会保持明显下降的趋势。这是因为此时分子链运动能力比较强，晶粒间以及晶粒内存在的位错会比较容易发生扩散而消失。

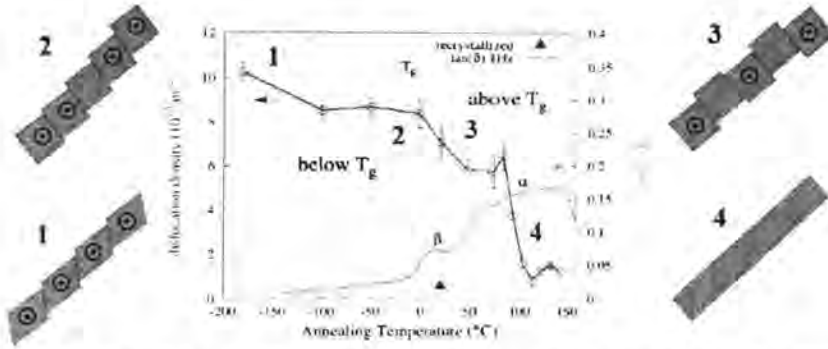


图 1.12 位错密度随退火温度变化曲线（红色实线对应位错密度，蓝色曲线对应样品动态热机械分析曲线（DMA）），其中蓝色方块为位错稳定性变化示意图。[59]

一般来说温度在半晶高分子材料变形过程中起到了非常重要的作用，这是因为随着温度升高，晶体结构单元热膨胀效应越来越强，片晶中折叠链相互之间限制作用会明显减弱，这有利于晶体中分子链运动能力的增强，而且温度升高也会减弱无定形区缠结的分子链对晶体变形的限制能力。无定形区缠结的分子链对晶体变形的限制能力减弱以及晶体中的分子链运动能力增加必然会使链滑移或是晶体剪切滑移变得更加容易。[61-64] Kajiyama 等人[62]给出了不同温度下半晶性高分子材料主要的松弛机理（图 1.13）。 T_{β} (β -松弛温度) 附近，会发生片晶间剪切滑移； T_{α_1} (α_1 -松弛温度) 附近，片晶镶嵌块对外场响应比较敏感，倾向于沿着片晶镶嵌块间破碎成比较小的晶粒，而镶嵌块没有发生明显的变形； T_{α_2} (α_2 -松弛温度) 附近，此时温度比较高，晶体滑移面上分子链运动能力相差不大，在外场作用下发生晶面滑移程度相差很小，因此主要发生晶体均匀剪切形变。

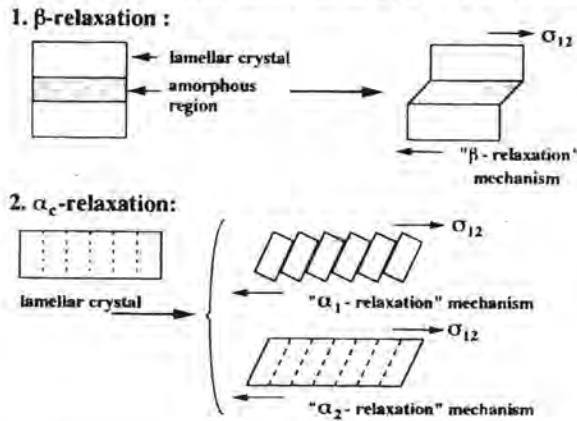


图 1.13 半晶高分子材料主要的松弛机理。[62]

Schneider^[21]通过同步辐射散射技术研究了不同温度下半晶高分子材料结构演化过程，并且给出了不同温度下结构演化示意图（图 1.14）。在拉伸的初期，片晶倾向于沿着拉伸方向排列取向（b）。在屈服点附近，由于片晶间架桥分子链附近局部应力集中比较强，片晶在应力作用下会破碎为更小的晶块（c）。温度比较高的情况下，由于晶体结构单元热膨胀效应增强，分子链 180° 扭曲变形能力^[52, 55]或是晶体折叠分子链沿着分子链 c 轴方向上的伸展-扩散运动能力大大增强，^[4, 65]这使得晶体内折叠的分子链可能在外力作用被拉出晶体形成伸直的分子链（d）。在拉伸后期，这些相互平行排列的伸直链会重结晶生成伸直链晶体^[66-67]。温度比较低的情况下，此时主要是机械应力占主导作用，晶体在应力强制拉伸诱导破碎的过程中产生了更多无规排列的分子链（f）。在拉伸的后期，这些无规排列的伸展分子链由于温度比较低难以重结晶形成伸直链晶体以及伴随着更多的晶体破碎成更小的晶粒，造成结晶度的继续减小（g）。

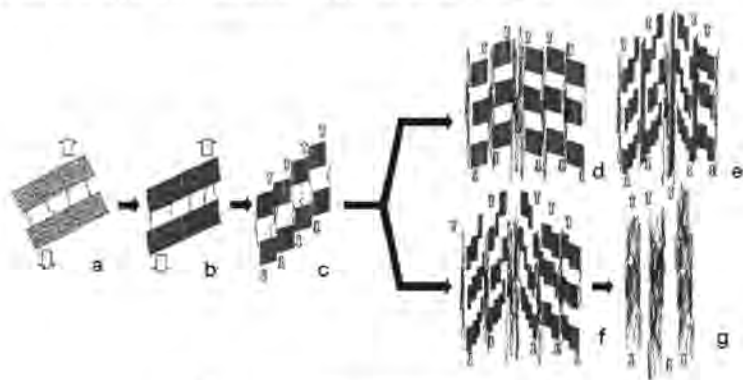


图 1.14 不同温度下结构演化示意图。^[21]

晶体折叠分子链沿着分子链 c 轴方向上的伸展-扩散运动一般认为是通过分子链 180° 扭曲变形进行的。^[68]核磁共振技术（NMR）测定的其频率由低温下比较低的值增加至 α -松弛温度（ T_α ）附近大约 $10000 /s$ 。^[65]这种分子链沿着 c 轴方向上的伸展-扩散运动速率在 T_α 附近明显增强的现象说明了在较高温度下分子链运动能力会明显增强，从而对半晶高分子材料拉伸过程中的结构演化机理有着非常重要的影响。基于 T_α 以上分子链运动能力明显增强这一前提，Hu 等人总结和讨论了半晶高分子材料在 T_α 以上具有非常大的可拉伸性的原因以及结构演化机理（图 1.15）。^[69]当拉伸温度超过 T_α ，由于晶体折叠分子链沿着分子链 c 轴方向上的伸展-扩散运动能力大大增强，部分分子链可能被从晶体中拉出（如图 1.15

中箭头所示)形成沿着拉伸方向取向排列的伸直链。这部分伸直链可以充当晶体继续剪切滑移破坏的架桥,从而使其在拉伸作用下发生很大的塑性形变(对应很好的可拉伸性)。而当温度比较低的时候,晶体折叠分子链沿着分子链c轴方向上的伸展-扩散运动能力非常弱,在应力作用下分子链难以被从晶体中拉出,也就使得晶体塑性形变程度比较小,对应比较差的可拉伸性。

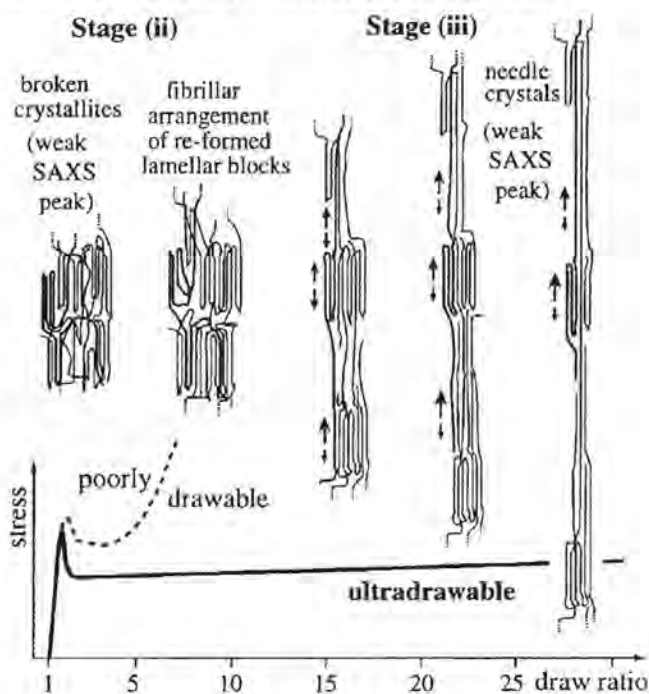


图 1.15 低温和高温下半晶高分子材料具有很差和很好的可拉伸性时的结构演化示意图。^[69]

Miyoshi 等人^[70]通过 ^{13}C - ^{13}C 标记双量子核磁共振 (DQ-NMR) 检测手段研究了 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下等规聚丙烯 (iPP) 在单轴拉伸条件下结构演化过程并且第一次直接证明了当拉伸比较大时会发生折叠链向伸直链转化 (图 1.16)。利用 ^{13}C 对部分分子链进行标记 (标记- CH_3 基团中的 C 原子), 通过 DQ-NMR 检测手段可以测定一条链内两个 ^{13}C 耦极相互作用以及两条相邻链两个 ^{13}C 耦极相互作用。^[71-74]两个 ^{13}C 之间的耦极相互作用与分子链之间的间距有密切的关系, 而在拉伸过程中, 分子链间距离会发生改变, 从而影响两个 ^{13}C 之间的耦极相互作用, 基于这个原因, DQ-NMR 检测手段可以被用来研究半晶性高分子材料拉伸过程中的结构演化。无定形区分子链松散排列的结构, 使得其分子链运动能力比较强, 而晶区中折叠的分子链之间耦合相互作用比较大, 因此晶体中分子链运动能力要弱的多。随着温度升高, 热激发作用会明显减弱晶体中分子链间相互限制作用, 从而使得分子链沿着 c 轴方向伸展-扩散运动变得更加容易, 这就使得无定形区 (或

是熔体)与晶体之间热力学差异缩小,从而有利于应力诱导熔融-重结晶的发生。[11,46,75] Sadler 等人^[49] 利用 SANS 检测手段研究了不同温度下半晶高分子材料拉伸时结构演化过程。他们发现当温度高于 T_g , 分子链拉伸比变得非常小,且拉伸温度越高,分子链拉伸比也越小;但是当温度比较低的时候,分子链拉伸比与宏观拉伸比相差不大,这说明了低温下并没有发生应力诱导熔融,而温度越高越有利于应力诱导熔融(详细阐述分子链拉伸比与宏观拉伸比关系和应力诱导熔融之间联系见本章 1.2.5 应力诱导熔融-重结晶)。

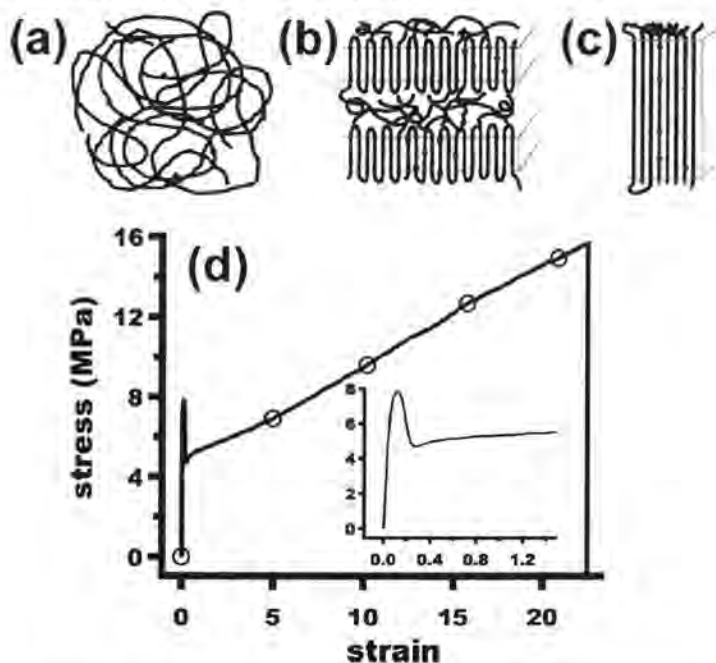


图 1.16 (a) 无定形分子链。(b) 折叠链分子链。(c) 伸直链晶体。其中蓝色的线和红色的点分别表示 ¹³C 标记的分子链以及 ¹³C 标记的原子。(d) ¹³C 标记的样品拉伸时的力学曲线。拉伸温度为 100 °C。^[70]

1.4 高性能纤维和薄膜研究进展

1.4.1 超高分子量聚乙烯纤维研究进展

超高分子量聚乙烯初始纤维主要是由松散排列的折叠链片晶、无定形以及微孔组成的,但是超高分子量聚乙烯纤维主要是由沿着分子链 c 轴方向高度取向排列的微纤或者伸直链晶体组成的。^[25,76-86] Ohta 等人^[79,84]认为沿着分子链 c 轴方向高度取向排列的微纤或者伸直链晶体决定了超高分子量聚乙烯纤维具有超高

强度和超高模量等优异的力学性能。最近 Strawhecker 等人^[78]利用原子力显微镜 (AFM) 沿着径向方向对超高分子量聚乙烯纤维表面形态结构进行了扫描观测。他们给出了超高分子量聚乙烯纤维形态结构示意图 (图 1.17)。超高分子量聚乙烯纤维是由很多束微纤组成的宏观纤维状晶体结构组成的, 其中微纤是由沿着分子链方向取向排列的伸直链晶 (i) 和沿着其表面生长的片晶组成的 (片晶沿着纤维轴方向高度取向排列)。这其中部分微纤形成的堆砌结构比较致密 (ii), 另一部分微纤形成的堆砌结构相对松散 (iii), 此外微纤之间存在少量微孔 (iv) 以及把微纤紧密地连接一起的架桥分子链 (v)。

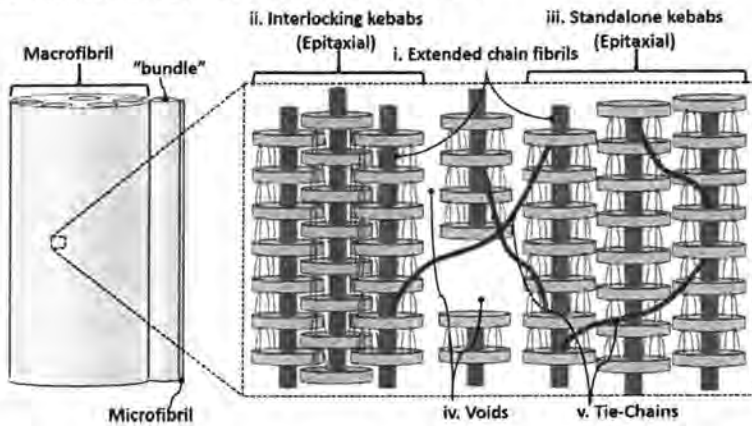


图 1.17 超高分子量聚乙烯纤维形态结构示意图。^[78]

Tian 等人^[87]利用 SAXS 技术研究了萃取溶剂之后的超高分子量聚乙烯初始纤维热拉伸时的结构演化过程。他们发现 shish-kebab 结构的形成是由于拉伸诱导原始片晶破碎-重排造成的 (图 1.18)。在 zone I 内, 片晶倾向于沿着拉伸方向取向排列, 原先存在的一些微孔在拉伸作用下也会沿着拉伸方向取向排列。在 zone II 内, 随着拉伸进行片晶会沿着拉伸方向进一步取向排列以及部分晶体会发生旋转和倾斜。在 zone III 内, 由于拉伸温度 (80 °C) 比较高, 分子链运动能力比较强, 部分微孔随着拉伸进行而消失, 应力诱导原始片晶发生破碎, 而破碎的晶体会沿着拉伸方向重排为新的取向排列结构, 并且部分折叠链会被从晶体中拉出形成伸直链晶, 从而形成了 shish-kebab 结构。在此工作基础上, 他们还利用 SAXS、WAXS 以及拉曼 (Raman) 光谱等检测手段研究了超高分子量聚乙烯在超倍热拉伸过程中 shish-kebab 结构向纤维晶结构 (伸直链晶体) 转化机理。^[22] 他们发现随着拉伸比的增大, Raman 光谱上分子链 trans 构象峰强度在不断增强 (折叠链中主要是 gauche 构象), 从而证明了随着拉伸的进行折叠链片晶逐渐向纤维晶结构 (伸直链晶) 转化。Litvinov 等人^[88]认为经过热拉伸至一定拉伸比的超高分子量聚乙烯初始纤维形态结构是由很多束微纤和内含一定缺陷的伸直链

晶体组成的。他们认为提高拉伸温度有利减少局部应力集中，而这会使得折叠链片晶向微纤转化更加容易以及减少微纤在拉伸过程断裂的现象，最终有利于提高超高分子量聚乙烯的力学性能。Pennings 等人^[89]建立了半量化公式来描述 shish-kebab 内的折叠链片晶转变为伸直链晶的过程，并且认为在较大拉伸比下，主要发生了伸直链晶之间的相互滑移。

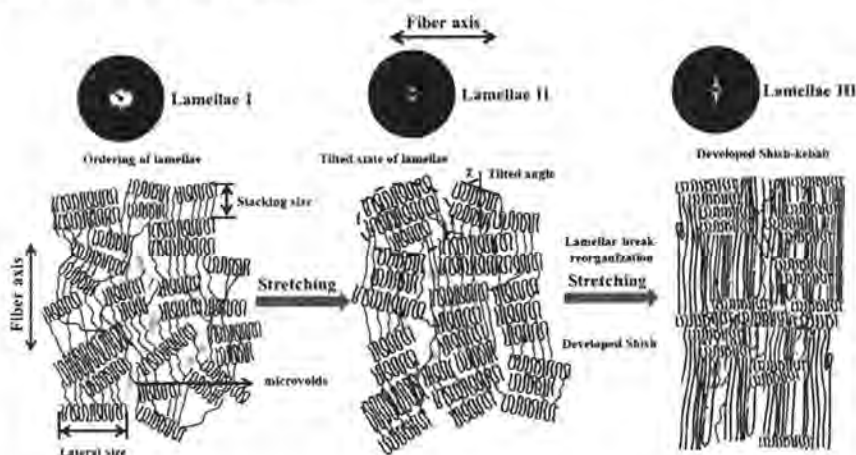


图 1.18 萃取溶剂之后的超高分子量聚乙烯初始纤维热拉伸时的结构演化示意图。^[87]

1.4.2 高性能薄膜研究进展

研究后拉伸过程中结构演化对于获得均匀的微观结构(如均匀的取向排列片晶结构、高空隙率、较大孔尺寸以及较窄的孔径分布)与较高力学性能平衡的高性能薄膜具有非常重要的意义。Li 等人^[90]通过电子显微镜(SEM)以及 SAXS、WAXS 等检测手段研究了高密度聚乙烯(HDPE)微孔膜在不同温度下拉伸时的结构演化机理(图 1.19)。他们发现冷拉伸应变为 17%~60%，拉伸温度为 25℃~60℃是冷拉伸加工最佳窗口。当冷拉伸比为 17%~60%，取向片晶簇发生分离形成微孔，而当拉伸比较大时就会发生片晶破碎，不利于成孔。当拉伸温度高于 T_g 时，在应力作用下，晶体中折叠链会被从晶体中拉出形成纤维晶，不利于片晶簇分离，从而抑制成孔。Lin 等人^[91]结合原位超快 SAXS 和 WAXS 检测手段研究了取向聚丙烯薄膜在宽温度范围内拉伸时的结构演化过程并且建立了拉伸温度-应变-不同形态结构的三维相图。Lei 等人^[17]发现聚丙烯预制膜中含有一定低分子量组分和高分子组分树脂有利于制备微孔结构更均匀的微孔膜。他们认为低分子量组分有利于形成更厚的取向片晶簇，其在冷拉伸下更容易发生片晶簇分离成孔，而高分子量组分有利于形成片晶簇间架桥结构，从而稳定形成的微孔。

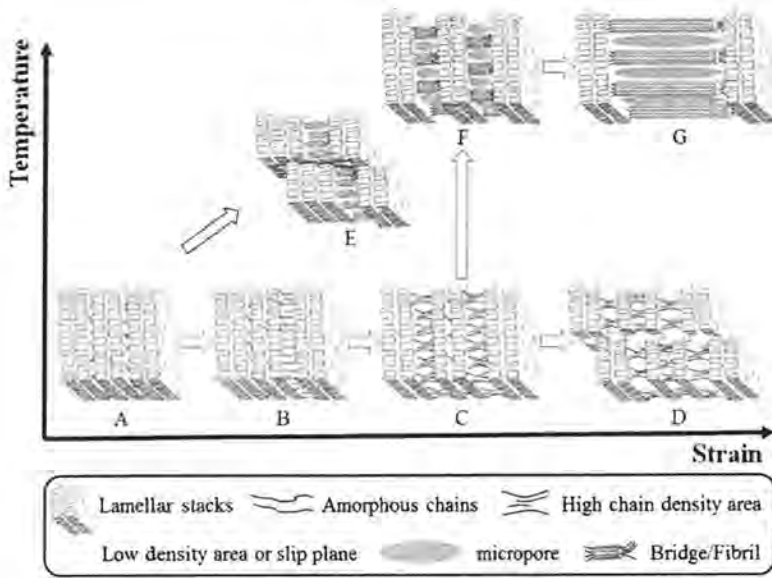


图 1.19 取向 HDPE 预制膜在 25 °C 下冷拉伸时结构演化过程 (A-D)。更高温下拉伸 (E)。热定型 (F)。^[91]

1.5 本论文的研究内容与意义

高性能纤维（如超高分子量聚乙烯纤维）和高性能薄膜（如微孔膜）一般都是半晶高分子材料，在制备过程中都需要经历后拉伸处理过程，而不同的加工参数（如拉伸温度、拉伸应变和拉伸速率等）对制品的形态结构和最终性能具有非常复杂的影响，因此想要产品性能和真正做到对实际加工过程进行指导，就必须深刻理解其后拉伸过程中拉伸诱导晶体形态结构演化机理。拉伸温度和拉伸比在高性能高分子材料后拉伸处理过程中是非常重要的两个加工参数，怎样确定合适的加工温度和拉伸应变对于获得所需微观结构（如串晶、微纤、均匀的取向排列片晶并包含高空隙率、较大孔尺寸以及较窄的孔径分布的结构等）与较高力学性能平衡的高性能材料具有非常重要的意义。要想选择合适的加工温度和拉伸应变窗口，就必须对二维温度-应变空间内半晶高分子材料拉伸诱导晶体形态结构演化机理有比较清晰和深刻的认识。半晶高分子材料拉伸诱导晶体形态结构演化其实是一种非平衡过程，该过程是由应力场和温度场耦合作用决定的，并且应力场或温度场都可能在某些条件下占主导作用。由于在宽温度-应变空间内很少有研究人员进行系统的研究，应力场和温度场耦合作用机理还远远没有得到充分的理解。

本论文主要包括如下几个方面研究内容：

(1) 利用原位同步辐射 WAXS 系统研究了萃取溶剂之后的超高分子量聚乙烯初始纤维在 25 °C~130 °C 范围内拉伸时的结构演化过程。试图建立半定量公式描述不同温度下拉伸过程中结晶度下降与晶体尺寸减小之间联系, 试图解释拉伸诱导结构演化过程中拉伸外场与温度场之间耦合作用机理以及建立二维温度-应变空间内超高分子量聚乙烯纤维加工相图。

(2) 利用原位同步辐射 WAXS 技术系统研究了 25 °C 下不同应变速率下萃取溶剂之后的超高分子量聚乙烯初始纤维拉伸时的结构演化过程。试图在第一部分工作基础上, 揭示应变速率对结构演化影响机制。

(3) 利用原位同步辐射 SAXS 和 WAXS 研究了 25 °C~110 °C 范围内聚乙烯油膜拉伸过程中的拉伸诱导结构演化规律。试图获得聚乙烯油膜在二维温度-应变范围内的形态相图。

(4) 利用原位同步辐射 SAXS 和 WAXS 技术研究了 90 °C 下经不同纵向应变拉伸后的聚乙烯油膜横向拉伸过程中的结构演化规律。试图获得二维纵向-横向应变空间内聚乙烯油膜形态相图, 加强理解纵向应变和横向应变耦合关系对薄膜最终形态结构的影响。

基于上述研究工作, 本论文的研究意义如下:

(1) 首次建立了半定量公式来描述拉伸过程中结晶度下降和晶粒尺寸减小之间的关系, 该公式揭示了拉伸诱导结构演化本质上是由温度升高造成的内部结构分子链运动能力变化与外场驱动力耦合作用决定的。并且建立了超高分子量聚乙烯纤维在二维温度-应变空间的加工相图。该工作可以帮助加深理解应力场与温度场之间的耦合作用对半晶高分子结构演化和非线性力学行为的影响以及为超高分子量聚乙烯纤维加工参数窗口选择提供技术路线。

(2) 首次把描述拉伸过程中结晶度下降和晶粒尺寸减小之间的关系的半定量公式用于理解不同应变速率对超高分子量聚乙烯纤维变形行为的影响, 这为发展半晶高分子材料拉伸变形理论提供新思路。

(3) 建立了二维温度-应变空间聚乙烯油膜形态相图。该相图可以直观的看到聚乙烯油膜不同形态结构所对应的温度-应变窗口, 从而可以帮助理解拉伸外场与温度场之间的耦合作用对薄膜最终形态结构的影响以及为获取具有不同结构与性能的薄膜提供理论指导

(4) 根据经不同纵向应变后具有不同初始结构的聚乙烯油膜在横向拉伸过程中演化规律, 提出了三种不同的横向拉伸演化机制, 建立了二维纵向-横向应变空间内聚乙烯油膜形态相图。该相图可以直观的看到聚乙烯油膜不同形态结构所对应的纵向和横向应变窗口和帮理解纵向与横向应变耦合作用关系对薄膜最终形态结构的影响。

参考文献

- [1] J. Saleem, A. Bazargan, J. Barford, et al., Super - fast oil uptake using porous ultra - high molecular weight polyethylene sheets [J]. *Polymers for Advanced Technologies* 2014, 25 (10): 1181-1185.
- [2] J. K. Keum, C. Burger, F. Zuo, et al., Probing nucleation and growth behavior of twisted kebabs from shish scaffold in sheared polyethylene melts by in situ x-ray studies [J]. *Polymer* 2007, 48 (15): 4511-4519.
- [3] J. M. Brady, E. L. Thomas, Deformation of oriented high density polyethylene shish-kebab films [J]. *Journal of Materials Science* 1989, 24 (9): 3311-3318.
- [4] Y. Men, J. Rieger, H.-F. Endeler, et al., Mechanical α -process in polyethylene [J]. *Macromolecules* 2003, 36 (13): 4689-4691.
- [5] A. Galeski, Strength and toughness of crystalline polymer systems [J]. *Progress in Polymer Science* 2003, 28 (12): 1643-1699.
- [6] M. Kennedy, A. Peacock, L. Mandelkern, Tensile properties of crystalline polymers: Linear polyethylene [J]. *Macromolecules* 1994, 27 (19): 5297-5310.
- [7] R. Young, P. Bowden, The structure of high-density polyethylene with a single-crystal texture [J]. *Journal of Materials Science* 1973, 8 (8): 1177-1184.
- [8] R. Young, P. Bowden, J. Ritchie, et al., Deformation mechanisms in oriented high-density polyethylene [J]. *Journal of Materials Science* 1973, 8 (1): 23-36.
- [9] P. J. Flory, Molecular morphology in semicrystalline polymers [J]. *Nature* 1978, 272 (5650): 226.
- [10] A. Gent, S. Madan, Plastic yielding of partially crystalline polymers [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 1989, 27 (7): 1529-1542.
- [11] T. Juska, I. Harrison, A criterion for craze formation [J]. *Polymer Engineering & Science* 1982, 22 (12): 766-776.
- [12] D. Sadler, P. Barham, Structure of drawn fibres: 2. Neutron scattering and necking in single-crystal mats of polyethylene [J]. *Polymer* 1990, 31 (1): 43-45.
- [13] W. Wu, G. Wignall, L. Mandelkern, A study of the plastic deformation mechanism in polyethylene [J]. *Polymer* 1992, 33 (19): 4137-4140.
- [14] R. Popli, L. Mandelkern, Influence of structural and morphological factors on the mechanical properties of the polyethylenes [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 1987, 25 (3): 441-483.
- [15] B. A. Schrauwen, R. P. Janssen, L. E. Govaert, et al., Intrinsic deformation behavior of semicrystalline polymers [J]. *Macromolecules* 2004, 37 (16): 6069-6078.
- [16] M. An, H. Xu, Y. Lv, et al., Structural difference of gel-spun ultra-high molecular weight polyethylene fibers affected by cold drawing process [J]. *Fibers and Polymers* 2017, 18 (3): 549-554.
- [17] L. Caihong, W. Shuqiu, X. Ruijie, et al., Influence of low molecular weight tail of polypropylene resin on the pore structure by room - temperature stretching [J]. *Polymer Engineering & Science* 2013, 53 (12): 2594-2602.
- [18] W. Chen, X.-y. Li, Y.-p. Liu, et al., The spatial correlation between crystalline and amorphous orientations of isotactic polypropylene during plastic deformation: An in situ observation with ftir imaging [J]. *Chinese Journal of Polymer Science* 2015, 33 (4):

613-620.

[19] H. Liu, F. Lv, J. Li, et al., Two - stage drawing process to prepare high - strength and porous ultrahigh - molecular - weight polyethylene fibers: Cold drawing and hot drawing [J]. *Journal of Applied Polymer Science* 2015, 132 (47).

[20] Y. Nozue, Y. Shinohara, Y. Ogawa, et al., Deformation behavior of isotactic polypropylene spherulite during hot drawing investigated by simultaneous microbeam saxs-waxs and pom measurement [J]. *Macromolecules* 2007, 40 (6): 2036-2045.

[21] K. Schneider, Investigation of structural changes in semi - crystalline polymers during deformation by synchrotron x - ray scattering [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 2010, 48 (14): 1574-1586.

[22] Y. Tian, C. Zhu, J. Gong, et al., Transition from shish-kebab to fibrillar crystals during ultra-high hot stretching of ultra-high molecular weight polyethylene fibers: In situ small and wide angle x-ray scattering studies [J]. *European Polymer Journal* 2015, 73: 127-136.

[23] Y. Wang, X. Liu, M. Lian, et al., Continuous fabrication of polymer microfiber bundles with interconnected microchannels for oil/water separation [J]. *Applied Materials Today* 2017, 9: 77-81.

[24] Y. Koike, M. Cakmak, Atomic force microscopy observations on the structure development during uniaxial stretching of pp from partially molten state: Effect of isotacticity [J]. *Macromolecules* 2004, 37 (6): 2171-2181.

[25] J.-T. Yeh, S.-C. Lin, C.-W. Tu, et al., Investigation of the drawing mechanism of uhmwpe fibers [J]. *Journal of Materials Science* 2008, 43 (14): 4892-4900.

[26] P. Bowden, R. Young, Deformation mechanisms in crystalline polymers [J]. *Journal of Materials Science* 1974, 9 (12): 2034-2051.

[27] I. Hay, A. Keller, A study on orientation effects in polyethylene in the light of crystalline texture [J]. *Journal of Materials Science* 1967, 2 (6): 538-558.

[28] D. Pope, A. Keller, Temperature - induced reversible changes in long spacing in oriented polyethylene [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 1976, 14 (5): 821-831.

[29] R. G. Quynn, H. Brody, Elastic "hard" fibers. I [J]. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics* 1971, 5 (4): 721-738.

[30] A. Cowking, J. Rider, I. Hay, et al., A study on the orientation effects in polyethylene in the light of crystalline texture [J]. *Journal of Materials Science* 1968, 3 (6): 646-654.

[31] C. R. López-Barrón, Y. Zeng, J. J. Schaefer, et al., Molecular alignment in polyethylene during cold drawing using in-situ saxs and raman spectroscopy [J]. *Macromolecules* 2017, 50 (9): 3627-3636.

[32] R. Young, A dislocation model for yield in polyethylene [J]. *Philosophical Magazine* 1974, 30 (1): 85-94.

[33] J. M. Peterson, Thermal initiation of screw dislocations in polymer crystal platelets [J]. *Journal of Applied Physics* 1966, 37 (11): 4047-4050.

[34] J. M. Peterson, Peierls stress for screw dislocations in polyethylene [J]. *Journal of Applied Physics* 1968, 39 (11): 4920-4928.

[35] L. Lin, A. Argon, Structure and plastic deformation of polyethylene [J]. *Journal of*

Materials Science 1994, 29 (2): 294-323.

[36] A. Peterlin, Drawing and extrusion of semi-crystalline polymers [J]. Colloid and Polymer Science 1987, 265 (5): 357-382.

[37] L. Shadrake, F. Guiu, Dislocations in polyethylene crystals: Line energies and deformation modes [J]. Philosophical Magazine 1976, 34 (4): 565-581.

[38] Z. Bartczak, A. Argon, R. Cohen, Deformation mechanisms and plastic resistance in single-crystal-textured high-density polyethylene [J]. Macromolecules 1992, 25 (19): 5036-5053.

[39] F. Frank, A. Keller, A. O'connor, et al., Deformation processes in polyethylene interpreted in terms of crystal plasticity [J]. Philosophical Magazine 1958, 3 (25): 64-74.

[40] P. Allan, E. Crellin, M. Bevis, Stress-induced twinning and phase transformations in polyethylene single crystals [J]. Philosophical Magazine 1973, 27 (1): 127-145.

[41] H. Kiho, A. Peterlin, P. Geil, Polymer deformation. VI. Twinning and phase transformation of polyethylene single crystals as a function of stretching direction [J]. Journal of Applied Physics 1964, 35 (5): 1599-1605.

[42] T. Seto, T. Hara, K. Tanaka, Phase transformation and deformation processes in oriented polyethylene [J]. Japanese Journal of Applied Physics 1968, 7 (1): 31.

[43] M. Bevis, E. Crellin, The geometry of twinning and phase transformations in crystalline polyethylene [J]. Polymer 1971, 12 (11): 666-684.

[44] Z. Bartczak, R. Cohen, A. Argon, Evolution of the crystalline texture of high-density polyethylene during uniaxial compression [J]. Macromolecules 1992, 25 (18): 4692-4704.

[45] M. F. Butler, A. M. Donald, W. Bras, et al., A real-time simultaneous small-and wide-angle x-ray scattering study of in-situ deformation of isotropic polyethylene [J]. Macromolecules 1995, 28 (19): 6383-6393.

[46] A. Peterlin, Molecular model of drawing polyethylene and polypropylene [J]. Journal of Materials Science 1971, 6 (6): 490-508.

[47] A. Peterlin, Plastic deformation of crystalline polymers [J]. Polymer Engineering & Science 1977, 17 (3): 183-193.

[48] D. Sadler, P. Barham, Structure of drawn fibres: 3. Neutron scattering studies of polyethylene fibres drawn beyond the neck [J]. Polymer 1990, 31 (1): 46-50.

[49] D. Sadler, P. Barham, Structure of drawn fibres: 1. Neutron scattering studies of necking in melt-crystallized polyethylene [J]. Polymer 1990, 31 (1): 36-42.

[50] D. Sadler, P. Barham, Neutron scattering measurements of chain dimensions in polyethylene fibers [J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics 1983, 21 (2): 309-317.

[51] R. Seguela, V. Gaucher-Miri, S. Elkoun, Plastic deformation of polyethylene and ethylene copolymers: Part i homogeneous crystal slip and molecular mobility [J]. Journal of Materials Science 1998, 33 (5): 1273-1279.

[52] R. H. Boyd, Relaxation processes in crystalline polymers: Molecular interpretation—a review [J]. Polymer 1985, 26 (8): 1123-1133.

[53] M. Mansfield, R. H. Boyd, Molecular motions, the α relaxation, and chain transport in polyethylene crystals [J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics 1978,

16 (7): 1227-1252.

[54] H. Olf, A. Peterlin, Nmr study of molecular motion in oriented long - chain alkanes. ii. Oriented mats of polyethylene single crystals [J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics 1970, 8 (5): 771-789.

[55] B. Crist, C. J. Fisher, P. R. Howard, Mechanical properties of model polyethylenes: Tensile elastic modulus and yield stress [J]. Macromolecules 1989, 22 (4): 1709-1718.

[56] R. Seguela, Dislocation approach to the plastic deformation of semicrystalline polymers: Kinetic aspects for polyethylene and polypropylene [J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics 2002, 40 (6): 593-601.

[57] D. Reneker, J. Mazur, Dispirations, disclinations, dislocations, and chain twist in polyethylene crystals [J]. Polymer 1983, 24 (11): 1387-1400.

[58] R. Popli, M. Glotin, L. Mandelkern, et al., Dynamic mechanical studies of α and β relaxations of polyethylenes [J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics 1984, 22 (3): 407-448.

[59] F. Spieckermann, G. Polt, H. Wilhelm, et al., Dislocation movement induced by molecular relaxations in isotactic polypropylene [J]. Macromolecules 2017, 50 (17): 6362-6368.

[60] F. Spieckermann, H. Wilhelm, G. Polt, et al., Rate mechanism and dislocation generation in high density polyethylene and other semicrystalline polymers [J]. Polymer 2014, 55 (5): 1217-1222.

[61] M. Takayanagi, T. Matsuo, Study of fine structure of viscoelastic crystalline absorption in polyethylene single crystals [J]. Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics 1967, 1 (3): 407-431.

[62] M. Takayanagi, T. Kajiyama, Structural factors in deformation of crystalline polymers [J]. Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics 1973, 8 (1-2): 1-27.

[63] J. F. Mano, Cooperativity in the crystalline α -relaxation of polyethylene [J]. Macromolecules 2001, 34 (26): 8825-8828.

[64] Y. Ohta, H. Yasuda, The influence of short branches on the α , β and γ - relaxation processes of ultra - high strength polyethylene fibers [J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics 1994, 32 (13): 2241-2249.

[65] K. Schmidt-Rohr, H. Spiess, Chain diffusion between crystalline and amorphous regions in polyethylene detected by 2d exchange carbon-13 nmr [J]. Macromolecules 1991, 24 (19): 5288-5293.

[66] F. Zuo, J. K. Keum, X. Chen, 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.

[67] Y. Chen, G. Zhong, B. S. Hsiao, et al., Structure evolution upon uniaxial drawing skin - and core - layers of injection - molded isotactic polypropylene by in situ synchrotron x - ray scattering [J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics 2013, 51 (22): 1618-1631.

[68] J.-L. Syi, M. L. Mansfield, Soliton model of the crystalline α relaxation [J]. Polymer 1988, 29 (6): 987-997.

[69] W. G. Hu, K. Schmidt - Rohr, Polymer ultradrawability: The crucial role of α - relaxation chain mobility in the crystallites [J]. Acta Polymerica 1999, 50 (8): 271-285.

- [70] J. Kang, S. Yuan, Y.-l. Hong, et al., Unfolding of isotactic polypropylene under uniaxial stretching [J]. *ACS Macro Letters* 2015, 5 (1): 65-68.
- [71] Z. Li, Y.-l. Hong, S. Yuan, et al., Determination of chain-folding structure of isotactic polypropylene in melt-grown α crystals by ^{13}C - ^{13}C double quantum nmr and selective isotopic labeling [J]. *Macromolecules* 2015, 48 (16): 5752-5760.
- [72] Y.-l. Hong, T. Miyoshi, Elucidation of the chain-folding structure of a semicrystalline polymer in single crystals by solid-state nmr [J]. *ACS Macro Letters* 2014, 3 (6): 556-559.
- [73] Y.-l. Hong, T. Miyoshi, Chain-folding structure of a semicrystalline polymer in bulk crystals determined by ^{13}C - ^{13}C double quantum nmr [J]. *ACS Macro Letters* 2013, 2 (6): 501-505.
- [74] Y.-l. Hong, T. Koga, T. Miyoshi, Chain trajectory and crystallization mechanism of a semicrystalline polymer in melt-and solution-grown crystals as studied using ^{13}C - ^{13}C double-quantum nmr [J]. *Macromolecules* 2015, 48 (10): 3282-3293.
- [75] M. F. Butler, A. M. Donald, 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.
- [76] H. Werff, A. Pennings, Tensile deformation of high strength and high modulus polyethylene fibers [J]. *Colloid and Polymer Science* 1991, 269 (8): 747-763.
- [77] W. Hoogsteen, A. Pennings, G. Ten Brinke, Saxe experiments on gel-spun polyethylene fibers [J]. *Colloid and Polymer Science* 1990, 268 (3): 245-255.
- [78] K. E. Strawhecker, E. J. Sandoz-Rosado, T. A. Stockdale, et al., Interior morphology of high-performance polyethylene fibers revealed by modulus mapping [J]. *Polymer* 2016, 103: 224-232.
- [79] Y. Ohta, H. Murase, T. Hashimoto, Structural development of ultra - high strength polyethylene fibers: Transformation from kebabs to shishs through hot - drawing process of gel - spun fibers [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 2010, 48 (17): 1861-1872.
- [80] P. B. McDaniel, J. M. Deitzel, J. W. Gillespie, Structural hierarchy and surface morphology of highly drawn ultra high molecular weight polyethylene fibers studied by atomic force microscopy and wide angle x-ray diffraction [J]. *Polymer* 2015, 69: 148-158.
- [81] P. Smith, P. Lemstra, J. Pijpers, et al., Ultra-drawing of high molecular weight polyethylene cast from solution [J]. *Colloid and Polymer Science* 1981, 259 (11): 1070-1080.
- [82] A. J. Pennings, J. Smook, Mechanical properties of ultra-high molecular weight polyethylene fibres in relation to structural changes and chain scissioning upon spinning and hot-drawing [J]. *Journal of Materials Science* 1984, 19 (10): 3443-3450.
- [83] W.-G. Hu, K. Schmidt-Rohr, Characterization of ultradrawn polyethylene fibers by nmr: Crystallinity, domain sizes and a highly mobile second amorphous phase [J]. *Polymer* 2000, 41 (8): 2979-2987.
- [84] Y. Ohta, H. Murase, T. Hashimoto, Effects of spinning conditions on the mechanical properties of ultrahigh - molecular - weight polyethylene fibers [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 2005, 43 (19): 2639-2652.

- [85] M. An, H. Xu, Y. Lv, et al., The effect of chitin nanocrystal on the structural transition of shish-kebab to fibrillar crystals of ultra-high molecular weight polyethylene/chitin nanocrystal fibers during hot-stretching process [J]. *European Polymer Journal* 2017, 96: 463-473.
- [86] M. An, Y. Lv, G. Yao, et al., Structural transformation from shish - kebab crystals to micro - fibrils through hot stretching process of gel - spun ultra - high molecular weight polyethylene fibers with high concentration solution [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 2018, 56 (3): 225-238.
- [87] Y. Tian, C. Zhu, J. Gong, et al., Lamellae break induced formation of shish-kebab during hot stretching of ultra-high molecular weight polyethylene precursor fibers investigated by in situ small angle x-ray scattering [J]. *Polymer* 2014, 55 (16): 4299-4306.
- [88] V. Litvinov, J. Xu, C. Melian, et al., Morphology, chain dynamics, and domain sizes in highly drawn gel-spun ultrahigh molecular weight polyethylene fibers at the final stages of drawing by saxs, waxes, and 1h solid-state nmr [J]. *Macromolecules* 2011, 44 (23): 9254-9266.
- [89] P. F. Hutten, C. Koning, A. Pennings, The plastic deformation of ultra-high molecular weight polyethylene [J]. *Journal of Materials Science* 1985, 20 (5): 1556-1570.
- [90] X. Li, Y. Lin, Y. Ji, et al., Strain and temperature dependence of deformation mechanism of lamellar stacks in hdpe and its guidance on microporous membrane preparation [J]. *Polymer* 2016, 105: 264-275.
- [91] Y. Lin, X. Li, L. Meng, et al., Structural evolution of hard-elastic isotactic polypropylene film during uniaxial tensile deformation: The effect of temperature [J]. *Macromolecules* 2018, 51 (7): 2690-2705.

第2章 超高分子量聚乙烯初始纤维变形机理研究

2.1 引言

超高分子量聚乙烯纤维，由于具有优异的力学性能、自润滑性、耐低温性、生物相容性，因此在很多的领域得到了广泛的应用。^[1-3]冻胶纺丝作为一种被广泛应用的超高分子量聚乙烯纤维制备方法，主要由如下三步加工阶段组成：(i) 双螺杆挤出超高分子量聚乙烯溶液；(ii) 经冷却过程形成冻胶丝以及冻胶丝溶剂萃取或是蒸发；(iii) 在高温下后热拉伸或是超倍拉伸初始纤维。^[4-5]一般来说在超高分子量聚乙烯纤维第三步加工阶段之前，初始纤维主要是由松散排列的折叠链片晶、无定形以及微孔组成的，但是最终的高性能超高分子量聚乙烯纤维主要是由沿着分子链c轴方向高度取向排列的微纤或者伸直链晶体组成的。^[6-11]因此，研究超高分子量聚乙烯初始纤维中折叠链片晶向微纤或者伸直链晶体转化机理，对于超高分子量聚乙烯纤维加工制备具有重要的意义。^[12-14]事实上，拉伸诱导晶体形态结构转化机理不仅在制备高性能纤维和薄膜加工领域是一个具有挑战性和尚未完全理解的科学问题，而且也是研究半晶高分子材料非线性力学行为过程中的一个核心问题。^[15-16]拉伸诱导半晶高分子材料晶体形态结构演化其实是一种非平衡过程，该过程是由应力场和温度场耦合作用决定的，并且应力场或温度场都可能在某些条件下占主导作用。由于超高分子量聚乙烯初始纤维拉伸变形机理在宽温度-应变空间内很少有研究人员进行系统的研究，因此拉伸诱导初始纤维形态结构演化过程中应力场和温度场耦合作用机理还没有得到充分的理解。

萃取溶剂之后的超高分子量聚乙烯初始纤维是由微孔和无规取向排列的片晶或是串晶 (shish-kebab) 结构组成的，而该结构是由加工过程中纺丝速度和收卷速度决定的。^[17]数十年来有关超高分子量聚乙烯纤维形态结构与力学性能之间关系的研究结果表明超高分子量聚乙烯纤维超高的力学强度和模量可能来源于分子链沿着纤维轴方向高度取向的伸直链晶体结构。^[18-20]因此很多研究人员进行了相当多的有关于热拉伸过程中伸直链晶体形成机理的研究。Tian 等人^[11]报道了萃取溶剂之后的超高分子量聚乙烯初始纤维在热拉伸过程中 shish-kebab 结构的形成是由于拉伸诱导原始片晶破碎-重排造成的。Hashimoto 等人^[8]利用透射电子显微镜 (TEM) 观测了初始纤维热拉伸至不同拉伸比的形态结构，并且发现了 shish-kebab 内的片晶中折叠分子链会通过链滑移向伸直链晶体发生转化。结合扫描电子显微镜 (SEM) 和同步辐射 SAXS 检测手段观测了初始纤维热拉伸至不同拉伸比的形态结构，Pennings 等人^[6]认为在中等拉伸比条件下，

shish-kebab 内的折叠链片晶会转变为伸直链晶结构,而在较大拉伸比下,主要发生了伸直链晶之间相互滑移。

一般来说温度在超高分子量聚乙烯初始纤维拉伸变形过程中起到了非常重要的作用,主要是因为随着温度升高晶体中的分子链运动能力会由于片晶结构单元发生热膨胀而大大增强,而晶体中的分子链运动能力增强必然会使链滑移或是晶体剪切滑移变得更加容易。^[21-23]Miyoshi 等人^[24]通过 ^{13}C - ^{13}C 双量子核磁共振 (DQ-NMR) 检测手段研究了 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下等规聚丙烯 (iPP) 在单轴拉伸条件下的结构演化过程并且第一次直接证明了拉伸过程中当拉伸比较大时会发生折叠链向伸直链转化。该研究成果很好的揭示了晶体的 α 松弛行为对于半晶高分子材料较大可拉伸变形性具有很重要的影响(晶体的 α 松弛一般位于 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近)。Kajiyama 等人^[25]认为拉伸条件下晶体倾向于在 α_1 -松弛温度附近 (T_{α_1}) 破碎为较小的晶块,而在高于 α_n -松弛温度 (T_{α_n}) 条件下,拉伸会诱导晶体破碎为较大的晶块。Men 等人^[26]的研究结果阐明了晶体存在两种 α -松弛的事实 (α_1 -松弛和 α_n -松弛),其中在 α_1 -松弛温度附近晶体会发生片晶镶嵌块间滑移,而在 α_n -松弛温度附近,由于片晶-无定形之间分子链伸展-扩散运动能力大大增强,晶体中折叠链可能被从晶体中拉出形成伸直链。Ohta 等人^[22]以及 Matsuo 等人^[27]的研究结果也可以得到相似的结论。温度升高有利于增强晶体滑移面内的分子链运动能力和减弱无定形区缠绕的分子链对晶体变形的限制能力,而这必然会促进晶体滑移和链滑移的发生。^[28-29]根据 Litvinov 等人^[30]的研究结果,超高分子量聚乙烯初始纤维经一定拉伸后形态结构是由微纤和内含一定缺陷的伸直链晶体组成的。他们认为升高拉伸温度有利于均匀变形和减少局部应力集中,而这会极大的促进折叠链片晶向微纤转化以及减少微纤在拉伸过程断裂的现象。升高温度会使得无定形区和晶区热力学差异大大缩小。一般来说相对于无定形区分子链松散排列的结构,晶区中折叠的分子链之间耦合相互作用更大,这种耦合相互作用会限制晶体在拉伸过程中的变形和破坏。随着拉伸温度的增加,晶体结构单元的热膨胀效应会加强,晶体中的分子链运动能力会明显增强,这就会使得晶体中的分子链与无定形区中的分子链运动能力差距缩小,^[28]而这一结果会有利于无定形区分子链重新排入晶格,从而可能使得获得的纤维结晶度和力学性能增加。目前晶体滑移机理已经被广泛地用于解释折叠链片晶在拉伸过程中向微纤或是伸直链晶体转化现象以及拉伸过程中的非线性力学行为(如屈服、应力软化、应力硬化)。时至今日,即使细滑移模型、粗滑移模型以及熔融-重结晶模型得到了广泛的讨论,然而在更宽的温度-应变空间内,不同拉伸温度下晶体滑移有什么不同之处仍然没有

明确的定论。^[31-33]

在本章中,结合原位同步辐射 WAXS 和实验室自制的伸展流变仪,对萃取溶剂之后的超高分子量聚乙烯初始纤维在不同拉伸温度下拉伸时的结构演化过程进行了系统的研究。实验结果表明拉伸过程中初始纤维的结构演化规律和力学行为特点可以被分为四个温度区域,其温度划分点分别对应于 α_1 -松弛温度(T_{α_1}), α_{II} -松弛温度($T_{\alpha_{II}}$)以及初始熔融温度(T_{onset})。有意思的是这种温度区间划分与动态机械分析(DMA)结果给出的分子链运动能力与温度依耐性符合的很好,这表明了拉伸过程中高分子材料的力学行为和结构演化是由材料在不同温度下本征动力学结构特点和外场耦合作用决定的。

2.2 实验部分

2.2.1 原料和样品制备

超高分子量聚乙烯粉末,重均分子量($M_w=4000$ kg/mol)和数均分子量($M_n=690$ kg/mol),由中国科学院宁波材料技术与工程研究所提供(由北京东方石油化工有限公司生产)。初始纤维生产流程如下:首先质量分数为5%的超高分子量聚乙烯粉末(添加质量分数为0.5%的抗氧化剂)和白油混合物在双螺杆中充分溶解形成半稀溶液。在270 °C下,半稀溶液经双螺挤出机(型号为TSE-35)挤出,然后进入冷却水槽进行冷却(其中喷丝板上孔的直径为0.1 mm)形成冻胶丝。喷丝速度和收卷速度均为1 m/min。接下来利用超声萃取装置萃取冻胶丝中的白油溶剂,其中萃取剂为正己烷,萃取温度为30 °C。萃取过后的初始纤维立即放置于真空干燥箱中进行干燥处理(干燥温度为45 °C),干燥过程中为了防止纤维收缩,利用夹具对纤维两端进行了固定处理。

2.2.2 实验仪器

图 2.1 为实验室自制的双辊伸展流变仪示意图,它的设计类似于 Sentmanat 伸展流变仪。^[34-38]该装置可以对样品施加恒定 Hencky 应变速率,并且得到工程应力-应变曲线。其中 Hencky 应变的定义如下:由于样品两端分别被夹具固定在两个辊轴上,因此样品被拉伸部分的长度(L_0)等于两个轴的间距。样品的拉伸是由电机带动两个辊轴向相反的方向运动而施加的。在拉伸过程中样品被拉伸部分长度(L_0)保持恒定。当电机转动速率保持恒定时, Hencky 应变可以通过样

品被拉伸距离 (ΔL) 与样品被拉伸部分长度 (L_0) 之间的比值得到, 即 Hencky 应变为 $\varepsilon = \Delta L / L_0 = 2vt / L_0$ 。而恒定的 Hencky 应变速率为 $\dot{\varepsilon} = \varepsilon / t = 2v / L_0$ 。

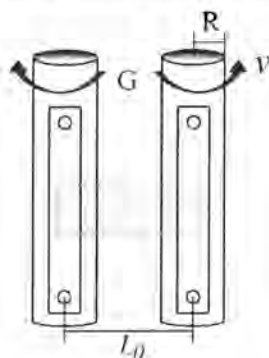


图 2.1 双辊伸展流变仪示意图

2.2.3 样品表征

1 残余溶剂含量测定

热失重分析仪 (TGA Q5000) 被用于测定初始纤维残余溶剂含量。其测试过程如下: 首先用滤纸小心的擦拭干净冻胶丝表面的溶剂, 然后放置于超声萃取仪中进行溶剂萃取, 其中萃取剂为正己烷, 萃取温度为 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, 每次萃取时间为 15 min , 总计萃取 2 次。萃取后的初始纤维被立即放置于真空干燥箱进行干燥处理, 直至萃取纤维质量不发生改变, 其中干燥温度为 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。为了减少实验误差, 我们一共进行了两次萃取和干燥实验。如图 2.2 所示, 残余溶剂的质量分数为 3%。这说明了经萃取处理后的初始纤维中残余溶剂含量很低, 残余溶剂对初始纤维拉伸过程影响可以忽略不计。

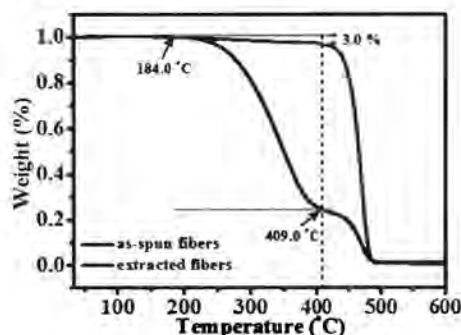


图 2.2 冻胶丝和萃取丝热失重曲线, 升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

2 初始纤维表面形貌表征

为了更好的理解萃取溶剂之后的初始纤维表面形态结构，我们利用 SEM 对其进行了表征（图 2.3）。如图 2.3（b）所示，初始纤维表面是由均匀分布的片晶簇组成的，其中片晶几乎是无规的取向排列而且排列的非常松散。如图 2.3（d）所示，初始纤维断面中大量微孔均匀分散在堆叠的片晶间。需要特别指出的是，我们所使用的初始纤维并不是具有超高强度和模量的超高分子量聚乙烯纤维，其拉伸强度和模量相对较低。利用正己烷萃取冻胶丝来获得所需要的初始纤维过程中，原先存在于冻胶丝中的溶剂被大量微孔所代替。因此这种大量微孔均匀分布在低取向排列的片晶间形成的结构，在拉伸过程中可以被拉伸至很大应变。

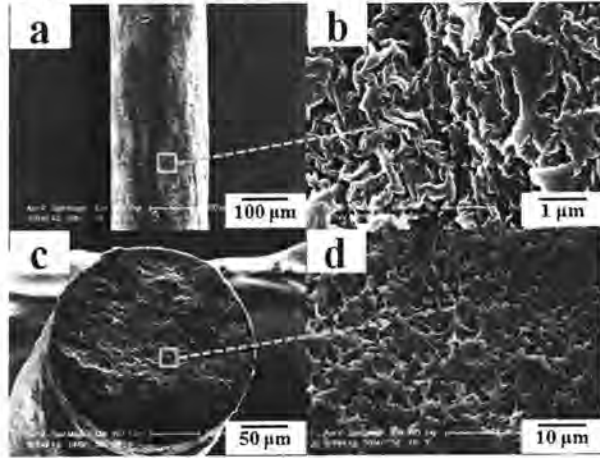


图 2.3 萃取溶剂之后的初始纤维表面以及断面 SEM 图

3 动态热机械分析（DMA）和差示扫描量热法（DSC）表征

DMA 测试实验是利用 DMA Q800 进行的。样品（一束包含 70 根平均直径为 $190\ \mu\text{m}$ 的初始纤维）在 DMA 表征中从 $-40\ ^\circ\text{C}$ 被加热至到 $120\ ^\circ\text{C}$ ，升温速率为 $3\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ ，频率固定为 $1\ \text{Hz}$ 。DSC 测试实验是利用 DSC Q2000 进行的，其中仪器的温度和熔融焓利用高纯度钢进行了校正，升温速率为 $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 。实验结果如图 2.4 所示。

如图 2.4（a）所示，三种不同的热激发过程可以在 DMA 曲线上被明显的区分开来，它们分别对应于损耗模量（ G'' ）曲线上升起点的 β -松弛， G'' 曲线峰顶位置的 α_1 -松弛（大约 $51\ ^\circ\text{C}$ ）以及 G'' 曲线转折点附近的 α_n -松弛（大约 $80\ ^\circ\text{C}$ ）。

[25-26]从图 2.4（b）中的 DSC 曲线上可以得到初始纤维的初始熔融温度（ $T_{\text{onset}}=115\ ^\circ\text{C}$ ）和熔融峰温度（ $T_{\text{peak}}=138\ ^\circ\text{C}$ ）。因此整个温度空间可以被划分为四个区间，分别为温度区间 I（ $T_\beta < T < T_{\alpha_1}$ ）、温度区间 II（ $T_{\alpha_1} < T < T_{\alpha_n}$ ）、温度区间 III

($T_{\alpha_{II}} < T < T_{\text{onset}}$) 和温度区间 IV ($T > T_{\text{onset}}$)。一般来说, G' 曲线主要是由晶区的性质决定的(如结晶度、片晶厚度、晶体中分子链运动能力等), 而 G'' 曲线主要由无定形区中分子链运动能力决定, 但是也受晶区和无定形区之间相互耦合作用影响, 这是因为晶体在无定形区中起到物理交联点作用, 对无定形区分子链会施加限制作用。^[39-41] 总而言之, DMA 曲线可以提供温度对无定形区和晶区中分子链运动能力影响的线索, 而这有利于更加深入理解温度对超高分子量聚乙烯初始纤维拉伸时形态结构演化和力学行为的影响。

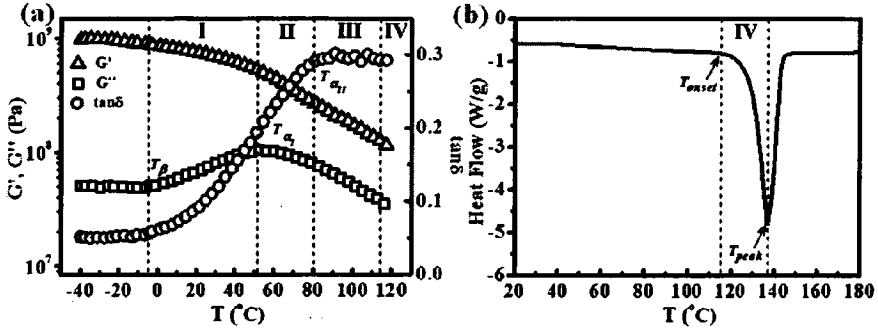


图 2.4 (a) 储能模量 (G')、耗散模量 (G'') 和耗散因子 ($\tan \delta$) 曲线。(b) DSC 曲线。

4 WAXS 研究退火对初始纤维结构影响

利用原位 WAXS 研究了 100 °C~130 °C 范围内样品在加热 15 min 过程中, 退火对初始纤维结构的影响。选用的 X 射线光源 (I μ s, Incoatec) 为铜靶, 并且 X 射线集中在很小的范围内 (45 KV, 650 mA)。X 射线波长为 0.154 nm, 曝光时间为 50 s, 读图时间为 80 s (每幅图对应 130 s 采集时间)。二维宽角散射图 (2D WAXS) 是由 Mar345 探测器采集 (图大小为 3092 像素点 \times 3092 像素点和像素点尺寸为 150 μ m)。探测器到样品距离为 206.8 mm。FIT2D 软件被用于分析 2D WAXS 图和扣除空气背底。

图 2.5 (a) 给出了 100 °C 下样品在 15 min 加热过程中获得的 2D WAXS 图。可以看到 2D WAXS 图随退火温度增加并没有发生明显变化。从图 2.5 (b) 中可以区分 (200) 和 (110) 晶面衍射信号, 晶面信号强度随着退火时间增加而不断的下降, 而且还可以看到 (200) 和 (110) 晶面对应峰位随退火时间增加而不断向左移动。从图 2.5 (c) 中可以看到初始位于子午线方向上的很宽峰随着退火时间增加呈现不断展宽的趋势, 而峰的强度呈现不断下降的趋势。如图 2.5 (d) 所示, 100 °C 和 110 °C 下样品结晶度 (X_c) 在 15 min 退火过程中, 随着退火时间增加几乎保持不变, 而当温度高于 115 °C, 结晶度随着退火时间增加呈现下降的趋势。此外还可以看到, 经 15 min 退火处理的样品残余结晶度随着退火温度升

高而明显下降。图 2.5 (e) 给出了在 15 min 退火过程中, 垂直于 (200) 晶面方向上晶粒尺寸 (L_{200}) (晶粒尺寸是根据 Scherrer 公式计算得到的, 详细的计算方法见本章 2.2.5 数据处理方法) 随退火时间增加演化规律。可以发现当退火温度低于 115°C, 随着退火时间增加, 晶粒尺寸只有微弱的增加, 而当退火温度高于 115°C 时, 随着退火时间增加, 晶粒尺寸会明显增加。

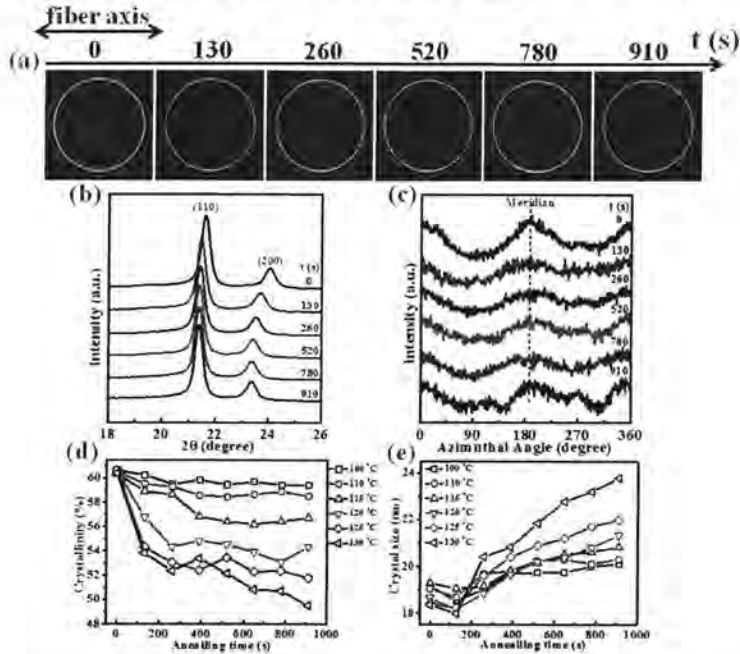


图 2.5 (a) 100 °C 下样品在 15 min 加热过程中获得的 2D WAXS 图, 纤维轴方向为水平方向, 水平向右的箭头方向对应退火时间增加的方向。(b) 和 (c) 分别为 100 °C 下不同的退火时间对应的 2D WAXS 图一维积分曲线和 (200) 晶面一维方位角积分曲线。(d) 和 (e) 分别为 100 °C~130 °C 范围内样品结晶度和晶粒尺寸随退火时间增加的演化规律。

2.2.4 原位同步辐射 WAXS 拉伸实验

结合原位同步辐射 WAXS 和应力-应变曲线系统研究了不同温度下初始纤维拉伸时的结构演化规律。实验过程中会不断向伸展流变仪样品腔中通入氮气, 从而使温度的波动保持在 ± 0.5 °C 范围内。当样品腔温度达到设定的拉伸温度后, 通过夹具固定在辊轴上的样品会被放入样品腔, 经过 15 min 稳定再对其进行原位拉伸实验以及 2D WAXS 图采集, 其中应变速率保持为 1 s^{-1} 。样品会在不同温度下拉伸至断裂, 温度范围为 25 °C~130 °C。原位 WAXS 实验是在上海同步辐射光源 BL16B1 线站进行的。X 射线波长为 0.124 nm, 曝光时间为 90 ms, 读图时间为 10 ms (每幅图对应 100 ms)。2D WAXS 图是利用 Pilatus 300K 探测器采集

的(图大小为 2048 像素点×2048 像素点以及像素点尺寸为 172 μm), 样品到探测器距离为 114.8 mm。FIT2D 软件被用于处理 2D WAXS 图和扣除空气背底。

2.2.5 数据处理方法

通过拟合 2D WAXS 图得到的一维积分曲线, 可以计算结晶度, 其定义为:
[36, 42]

$$X_c = \frac{A_c}{A_c + A_a} \quad (2.1)$$

其中 A_c 和 A_a 分别对应于拟合曲线晶体峰总面积和无定形峰总面积。

晶粒尺寸 (L_{200}) 可以根据 Scherrer 公式计算, [43-45] 计算公式如下:

$$L_{200} = \frac{57.3k\lambda}{\sqrt{(B_{200}^2 - b^2)} \cos \theta} \quad (2.2)$$

其中 L_{200} 为垂直于 (200) 晶面方向上平均晶粒大小, k 为 Scherrer 公式修正因子, λ 为 X 射线波长, B_{200} 为 (200) 晶面一维积分曲线半峰宽, b 为仪器展宽因子以及 2θ 为 (200) 晶面衍射峰对应衍射角。

在应力条件下晶体会发生应力畸变, 因此计算拉伸过程中的晶粒尺寸变化需要扣除晶格畸变影响。我们采用 Gaussian 近似法计算拉伸过程中的晶粒尺寸变化规律, 其具体计算方法如下:

首先需要扣除仪器展宽:

$$\beta = \sqrt{\pi/180(B^2 - b^2)} \quad (2.3)$$

其中 B 为实验获得的一维积分曲线半峰宽, b ($\approx 0.22665^\circ$) 为仪器展宽因子。

Gaussian 近似法计算晶粒尺寸公式如下: [46]

$$\beta_i^2 = \frac{1}{L_{200}^2} + \frac{2\pi \langle g_i^2 \rangle}{d_0^2} \quad (2.4)$$

其中 β_i 为扣除仪器展宽因子之后的半峰宽, L_{200} 为扣除仪器展宽因子和晶格畸变后的晶粒尺寸, $\langle g_i^2 \rangle$ 为晶体尺寸在应力条件下发生畸变后的均方差, d_0 为未拉伸样品的晶面间距。

为了简化 Gaussian 近似法计算方法，我们借鉴了 Stroke 和 Wilson 的工作，采用如下公式进行简化计算：

$$\langle g_i^2 \rangle = 0.64(\Delta d / d)_{200}^2 \quad (2.5)$$

其中 Δd 为拉伸过程中晶面间距变化微分值， d 为未拉伸样品的晶面间距。

2.3 实验结果

2.3.1 不同温度下的力学性能

图 2.6 (a) 为 60°C 下得到的工程应力-应变曲线，这里以 60°C 下的力学曲线为例进行介绍。它可以被划分为三个变形区域：线性弹性区、应变软化区或者塑性变形区以及应力硬化区，其中分割点分别对应于应变 1.0（屈服应变 ε_y ）和 1.8（硬化应变 ε_h ）。从图 2.6 (a) 可以看到应力随着应变增加至 ε_y ，近似线性增加至 15.5 MPa（屈服应力 σ_y ），然后随着应变增加至 ε_h ，减小至 13.0 MPa（硬化应力 σ_h ），并且在应力硬化区保持增加的趋势直至样品断裂。图 2.6 (b) 总结了不同温度下的工程应力-应变曲线。按照图 2.6 (a) 中给出的方法从这些曲线中分别提取了屈服点和硬化点（包括屈服应力、屈服应变以及硬化应变、硬化应力）。图 2.6 (c) 和 (d) 分别总结了 ε_y 和 σ_y 以及 ε_h 和 σ_h 随温度变化规律。可以看到不同温度下的力学性能也可以被划分为四个温度区域，并且巧合的是图 2.6 中划分的四个温度区间与 DMA 和 DSC 曲线划分的温度区间符合的很好。在温度区间 I 中 ($T_\beta < T < T_{\alpha_1}$)， ε_y 和 σ_y 随着温度增加仅仅存在微弱的降低趋势，此时样品拉伸断裂应变都较小并且没有出现应力硬化现象；在温度区间 II 中 ($T_{\alpha_1} < T < T_{\alpha_n}$)，样品拉伸力学曲线存在应力软化和应力硬化现象，并且 (ε_y, σ_y) 和 (ε_h, σ_h) 都随着拉伸温度增加而保持明显下降的趋势；在温度区间 III 中，随着拉伸温度增加，(ε_y, σ_y) 几乎保持不变而 ε_h 和 σ_h 分别呈现明显增加趋势和微弱增加趋势；在温度区间 IV 中 ($T > T_{\text{onset}}$)，(ε_y, σ_y) 和 (ε_h, σ_h) 都随着拉伸温度增加而保持微弱下降的趋势。

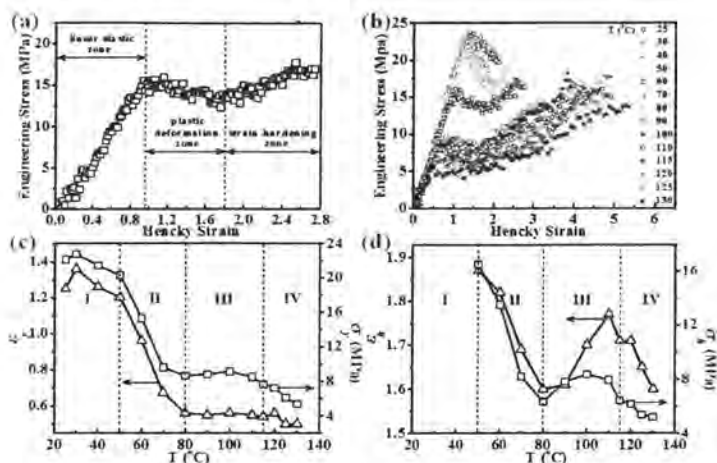


图 2.6 (a) 60 °C 下得到的工程应力-应变曲线，其中第一条和第二条黑色虚线分别对应于屈服点 (ϵ_y, σ_y) 和硬化点 (ϵ_h, σ_h)。 (b) 25 °C~130 °C 范围内不同温度下得到的工程应力-应变曲线。 (c) 和 (d) ϵ_y 和 σ_y 以及 ϵ_h 和 σ_h 随温度变化曲线。

2.3.2 60 °C 下单轴拉伸变形

图 2.7 给出 60 °C 下获得 2D WAXS 图以及对应的应力-应变曲线。接下来我们以 60 °C 下获得的实验数据为例进行介绍。从图 2.7 可以看到，在线性弹性区内，2D WAXS 图几乎没有发生明显的变化，而在塑性变形区，聚乙烯正交晶对应的 (200) 和 (110) 晶面衍射信号均向赤道方向集中，并且形成了宽的衍射环和明亮的衍射斑点叠加的信号。当应变大于 ϵ_h ，随着拉伸进行，(200) 和 (110) 晶面的衍射信号都会向赤道方向集中，并且衍射环对应的方位角也在逐渐减小。

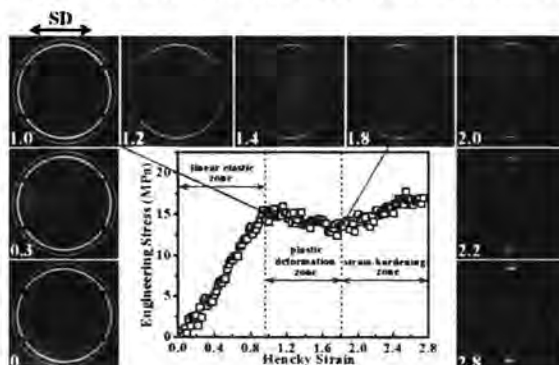


图 2.7 60 °C 下获得 2D WAXS 图以及对应的应力-应变曲线。其中每幅图左下角白色数字代表不同的应变。红色箭头指出了 (200) 和 (110) 晶面衍射环。黑色双向箭头对应的拉伸方向 (SD) 为水平方向。

为了定量分析获得的实验数据,图 2.8 (a) 和 (b) 分别给出了 60°C 下拉伸过程中 2D WAXS 图一维积分曲线和 (200) 晶面一维方位角积分曲线。从图 2.8 (a) 可以看到,在线性弹性区内,晶面对应的峰强度有微弱的下降,当应变大于 ε_y , 晶面对应的强度随应变增加发生明显的下降。如图 2.8 (b) 所示, (200) 晶面一维方位角积分曲线开始在子午线方向存在非常宽的峰,随着应变增大,而慢慢消失,当应变大于 ε_y , 子午线上非常宽的峰几乎已经消失,随后在赤道方向上, (200) 晶面对应的峰重新出现,而且可看成两个高斯峰叠加而成。实际上,如图 2.8 (c) 所示,应变 2.0 下的 (200) 晶面一维方位角积分曲线可以用两个高斯峰进行拟合,这说明了拉伸过程中晶体沿着拉伸方向取向排列并不是均匀的,只有部分晶体沿着拉伸方向高度取向。由图 2.8 (c) 中应变 2.0 下 (200) 晶面一维方位角积分曲线高斯拟合结果可知,该曲线是由两个高斯峰叠加在一起形成的,而且随着拉伸进行,这两个高斯峰的峰宽和峰强会发生不断变化,这就造成了很难定量的计算高度取向晶体的含量 (OC)。因此,我们提出一种半定量计算 OC 的方法:一维方位角积分曲线方位角 $257^{\circ}\sim 281^{\circ}$ 内的总强度与方位角 $180^{\circ}\sim 360^{\circ}$ 内的总强度比值。

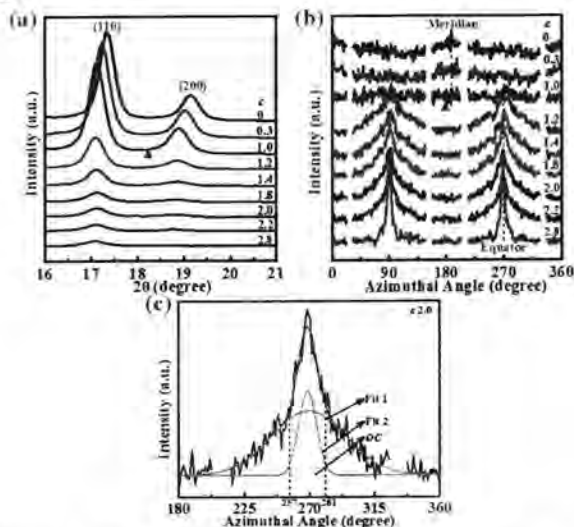


图 2.8 (a) 和 (b) 分别为不同应变下 2D WAXS 图一维积分曲线和 (200) 晶面一维方位角积分曲线。(c) 应变 2.0 对应的 (200) 晶面一维方位角积分曲线高斯拟合结果。拉伸温度为 60°C , 其中红色实心三角形对应最接近 ε_y 的应变。

图 2.9 (a) 给出了 60°C 下结晶度 (X_c) 和高取向晶体含量 (OC) 演化规律。如图 2.9 (a) 所示,在 ε_y 之前,随着应变增大,结晶度几乎保持不变,当应

变大于 ε_y ，随着应变增大，结晶度由初始 60% 一直减小至 ε_h 处对应的 42%，但是在拉伸后期，随着拉伸应变增大，结晶度不再发生下降。为了定量分析拉伸诱导的结构演化过程，我们定量计算了特定应变范围内结构参数变化斜率。结构参数变化斜率反应了单位应变条件下，结构参数增加或是减小的平均值。这些变化斜率有利于帮助我们理解结构演化规律与非线性力学行为之间的关系。在 ε_y 和 ε_h 之间，结晶度下降的平均斜率 (k_{Xc}) 约为 -0.28/应变，与之对应的高取向晶体含量增加的平均斜率 (k_{OC}) 约为 0.34/应变。当应变大于 ε_h ， k_{OC} 减小为 0.12/应变并且在断裂应变附近高取向晶体含量上升趋势变得更加明显。图 2.9 (b) 给出了晶粒尺寸在拉伸过程中的演化规律。如图 2.9 (b) 所示，晶粒尺寸在线性弹性区保持微弱的下降趋势，当应变大于 ε_y ，晶粒尺寸保持不断下降趋势，其下降斜率 (k_L) 约为 -4.7 nm/应变。

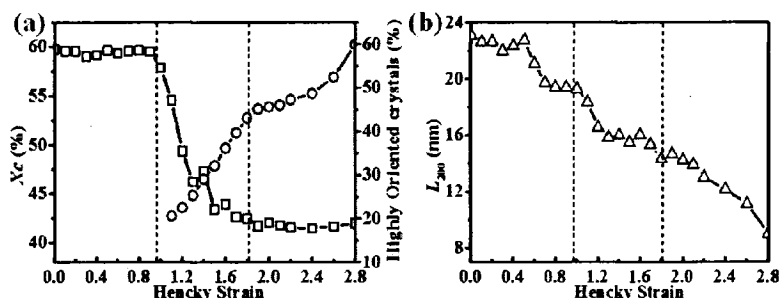


图 2.9 (a) 结晶度 (X_c) 和高取向晶体含量 (OC) 演化规律。(b) 晶粒尺寸 (L_{200}) 演化规律。拉伸温度为 60 °C，两条黑色虚线分别对应 ε_y 和 ε_h 。

由于初始纤维是由几乎无取向排列的片晶组成的 (图 2.3)，当对其施加应变之后，晶体会沿着拉伸方向形成取向排列的结构。因此部分晶体的散射信号可能会超出探测检测范围，这样就难以保证结晶度下降是由晶体破坏造成，也就是说结晶度的下降也可能是由晶体旋转取向造成的。^[47]为了验证在拉伸过程中结晶度确实发生明显的下降，我们利用 DSC 测定了 60 °C 下拉伸至不同应变的样品的结晶度 (χ_c)，结果如图 2.10 和表 2.1 所示。DSC 测定的结晶度是由样品 DSC 熔融峰面积与完美晶体标准熔融焓 (聚乙烯 ΔH_0 约为 293 J/g) 比值给出的。

^[48]从图 2.10 可以看到，随着应变增大，样品熔融峰温度增大，这与图 2.9 中 60°C

下沿着拉伸方向高取向晶体含量不断增加这一结果相符，并且可以看到熔融峰面积保持明显下降的趋势。从表 2.1 中可以看到，样品结晶度由初始的 75.2% 明显减小为应变 2.0 下的 56.4%（结晶度下降大约 19%）。在相同的应变范围内，如图 2.9 (a) 所示，利用 WAXS 实验结果计算的结晶度由初始 59.8% 下降至应变 2.0 下的 42.0%（结晶度下降大约 18%）。因此，我们认为拉伸过程中结晶度下降主要是由于晶体破坏造成的。

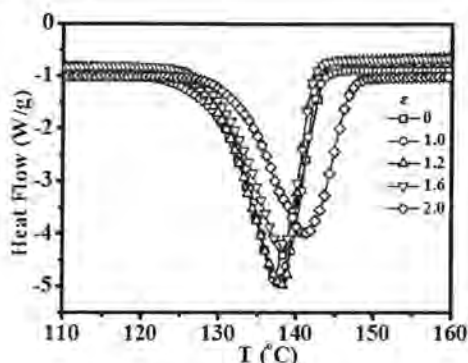


图 2.10 60 °C 下拉伸至不同应变的样品 DSC 曲线，升温的速率为 10 °C/min。

表 2.1 利用 DSC 测定的 60 °C 下拉伸至不同应变的样品结晶度 (χ_c)

Strain	ΔH_m (J/g)	ΔH_0 (J/g)	χ_c (%)
0	220.3		75.2
1.0	215.9		73.7
1.2	204.3	293	69.2
1.6	168.8		57.6
2.0	165.2		56.4

2.3.3 不同温度下的拉伸过程

图 2.11 给出了 25 °C、60 °C、100 °C 和 130 °C 下拉伸时获得的 2D WAXS 图。在线性弹性区内，所有温度下 2D WAXS 图均没有明显的变化，但是当应变大于 ϵ_y ，温度越高越有利于 (200) 和 (110) 晶面衍射信号在赤道线方向集中。当应变大于 ϵ_b ，100 °C 和 130 °C 下 (200) 和 (110) 晶面衍射斑点主要在赤道线方向上集中，而较低温度下，会形成宽的衍射环和明亮的衍射斑点叠加的信号。类似于 60 °C 下的实验结果，25 °C 下 (200) 晶面一维方位角积分曲线可以看成由两个高斯峰叠加形成的，但是 100 °C 和 130 °C 下的 (200) 晶面一维方位角积分曲

线几乎可以用一个高斯峰进行拟合。上面实验结果说明了拉伸温度较高有利于材料均匀变形和结构转变。为了防止赘述,这里省略了其他温度下获得的 2D WAXS 图以及相应的一维积分曲线。接下的实验结果是其他温度下的实验数据按照 60°C 下的处理方法得到的

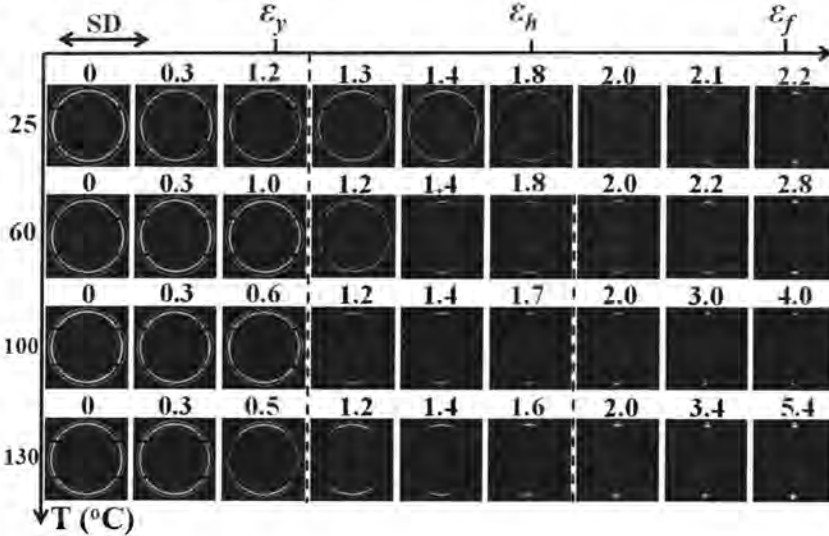


图 2.11 25 °C、60 °C、100 °C 和 130 °C 下拉伸时获得的 2D WAXS 图。拉伸方向 (SD) 为水平方向。竖直轴对应于拉伸温度增加方向,水平轴对应于应变增加方向。红色数字分别对应于最接近 ϵ_y 、 ϵ_h 和 ϵ_f 的应变。

2.3.4 不同温度区间内的结构演化

为了阐明温度对萃取溶剂之后的超高分子量聚乙烯初始纤维拉伸行为和结构演化的影响,我们定量计算了其他所有温度下结晶度随拉伸进行的演化规律,结果如图 2.12 所示。可以看到不同温度区间下,结晶度的演化规律非常类似,而不同温度区间下结晶度演化规律差异很大。在温度区间 I 中 ($T_\beta < T < T_{\alpha_1}$),在线性弹性区内,结晶度几乎保持 60% 不变,而在 ϵ_y 和 ϵ_h 之间,结晶度以 k_{xc} 为 -0.22 快速下降至 35%。随着应变继续增大,结晶度保持为 35%。在温度区间 II 中 ($T_{\alpha_1} < T < T_{\alpha_n}$),在 ϵ_y 和 ϵ_h 之间,结晶度表现为持续降低的趋势,其 k_{xc} 为 -0.24。然后随着应变继续增大,结晶度几乎不再降低,即 k_{xc} 为 0。拉伸后期 (ϵ_h 之后,样品断裂之前),残余结晶度从 50°C 下约 37% 增加到 70°C 下约 43%。造成这种残余结晶度随温度升高而增加的原因可能是受温度升高影响明显增强的晶体分

子链运动能力有利于晶体滑移和减少晶体破坏。温度区间 III ($T_{\alpha_1} < T < T_{\text{onset}}$) 中结晶度演化规律与温度区间 I 内结晶度演化规律非常不一样, 虽然在 ε_y 和 ε_h 之间, 结晶度也存在明显的下降现象, 但是在 ε_h 附近可以看到结晶度明显上升的现象, 这种在 ε_h 附近结晶度上升的现象可是由于拉伸诱导重结晶造成的。 ε_h 之后, 随拉伸应变增加, 结晶度几乎保持不变, 并且随着拉伸温度的增加, 残余结晶度也会存在微弱的增加。在温度区间 IV 中 ($T > T_{\text{onset}}$), 在 ε_h 附近也可以看到结晶度明显上升的现象, 但是不同于温度区间 III 中拉伸后期出现结晶度曲线平台, 随着拉伸应变的增加, 结晶度增加的趋势一直保持到样品断裂。

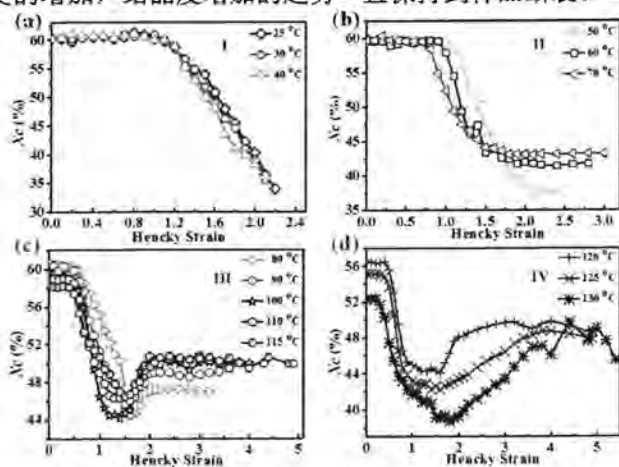


图 2.12 不同温度区间内拉伸过程中的结晶度 (X_c) 演化曲线

图 2.13 给出了不同温度区间内拉伸过程中的晶粒尺寸 (L_{200}) 演化曲线。在温度区间 I 中, 在线性弹性区内, 晶粒尺寸表现微弱的减小趋势, 而当应变大于 ε_y , 则出现了晶粒尺寸快速下降的现象, 并且不同温度下结晶度下降的斜率差异很大 (25°C 下 k_L 为 -3.2 nm 而 40°C 下 k_L 为 -5.6 nm)。在温度区间 II 中, 在 ε_y 和 ε_h 之间, 晶粒尺寸也保持着明显减小的趋势 (50°C 下 k_L 为 -4.6 nm 而 70°C 下 k_L 为 -3.7 nm), ε_h 之后, 晶粒尺寸仍表现为持续降低的趋势 (50°C 下 k_L 为 -4.0 nm 而 70°C 下 k_L 为 -3.8 nm)。在温度区间 III 中, 在 ε_y 和 ε_h 之间, 晶粒尺寸也存在明显的下降现象 (k_L 变化范围为 $(-4.2 \text{ nm} \sim -6.4 \text{ nm})$), 而在 ε_h 之后, 晶粒尺寸下

降的趋势明显变缓（如 115 °C 下 k_L 为 -1.5 nm）。在温度区间 IV 中，初始晶粒尺寸相对其他温度区间要大一些并且随着温度升高而增大。在 ε_y 和 ε_h 之间，晶粒尺寸保持近似线性的下降趋势（ k_L 变化范围为 (-5.1nm~-3.6 nm)）。但是当应变大于 ε_h ，随着应变增加，晶粒尺寸几乎不再减小。

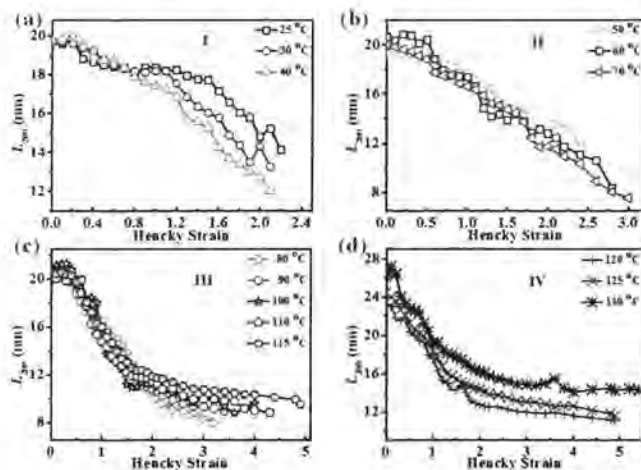


图 2.13 不同温度区间内拉伸过程中的晶粒尺寸 (L_{200}) 演化曲线

图 2.14 总结了不同温度区间内拉伸过程中的高取向晶体含量 (OC) 演化曲线。在温度区间 I 中，当应变大于 ε_y ，高取向晶体含量首先保持微弱的线性增加趋势（25 °C 下 k_{OC} 为 0.14 而 40 °C 下 k_{OC} 为 -0.20），随应变继续增大，高取向晶体含量上升趋势变陡（ k_{OC} 变化范围为 (0.55~0.35)）。在断裂应变附近，高取向晶体含量增加到约 42%。在温度区间 II 中，在 ε_y 和 ε_h 之间，高取向晶体含量也几乎保持线性增加的趋势（ k_{OC} 变化范围为 (0.31~0.39)）， ε_h 之后，高取向晶体含量上升趋势变缓（ k_{OC} 变化范围为 (0.11~0.19)）。相同应变下，随温度增加，高取向晶体含量也会增加。在温度区间 III 和 IV 中，在 ε_y 和 ε_h 之间，高取向晶体含量增加趋势与前面两个温度区间变化趋势相似，但是不一样的是，在拉伸后期，高取向晶体含量演化曲线会出现平台，并且随温度升高，相同应变下高取向晶体含量也越高。

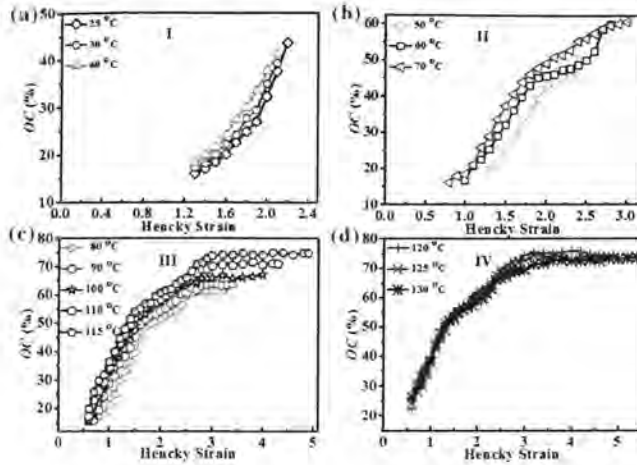


图 2.14 不同温度区间内拉伸过程中的高取向晶体含量 (OC) 演化曲线

从如图 2.3 中, 可以清楚看到初始纤维表面是由均匀分布的片晶簇组成的, 片晶几乎呈现无规取向排列而且排列的非常松散。如图 2.15 所示, 在 25 °C 下拉伸时, 拉伸应变为 1.2 时的样品表面是由各向异性的片晶簇组成, 并且含有一些相对较薄的片晶, 这可能是在较低温度下拉伸时, 晶体非均匀破坏造成的。随着应变增大, 沿着拉伸方向取向排列的晶体增多而且还有很多较厚的晶体。在 60 °C 下拉伸时, 拉伸应变为 1.2 时, 样品表面含有相对规整排列的片晶结构以及很少的被撕碎的薄片晶, 并且薄片晶含量随着应变增大呈现增加的趋势, 此外更多的晶体沿着拉伸方向进行取向排列。而在 100 °C 和 130 °C 下拉伸时, 拉伸应变为 1.2 时, 样品表面由许多相互之间平行排列和紧密堆叠的薄片晶组成的, 而且这些沿着拉伸方向取向排列的晶体结构相当的均匀。随着应变增加, 沿着拉伸方向取向排列的取向晶体变薄并且仍然保持相当均匀的排列, 这可能是较高温度有利于晶体均匀变形和破坏。

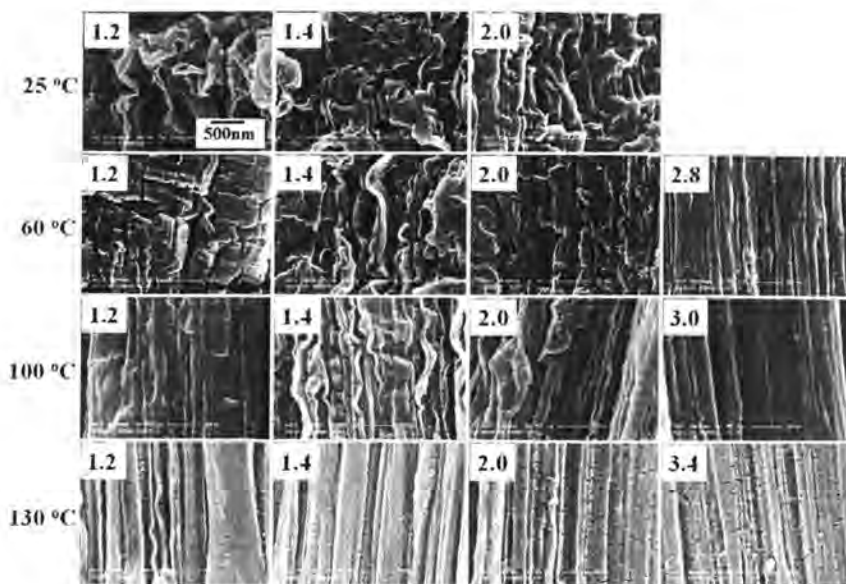


图 2.15 不同温度下拉伸至不同应变后的样品表面 SEM 图。蓝色箭头对应纤维轴方向。

为了对宽温度-应变二维空间内力学行为和结构演化规律有一个全局了解, 图 2.16 (a)、(b)、(c) 和 (d) 分别总结了 25 °C~130 °C 范围内拉伸过程中应力-应变曲线、结晶度 (X_c)、高取向晶体含量 (OC) 和晶粒尺寸 (L_{200}) 等高线图。

图中相对较密的等高线对应了更大的结构参数变化斜率和应力变化斜率。由于在本章上面实验结果中已经详细阐述了不同温度下的结构参数变化斜率, 所以在这里不再赘述。根据等高线图可以更容易的定义出不同的温度空间以及力学行为变化区间。图 2.16 (a) 中红色和蓝色粗实线把力学曲线分为线性弹性区、应力软化或是塑性变形区以及应力硬化区, 而黑色虚线把温度空间分为四个温度区间。为了阐明拉伸过程中结构变化与力学行为的联系, 图 2.16 (e) 分别总结了不同温度区间以及力学变形区间内的结构参数与力学曲线变化斜率 (结晶度变化斜率 k_{X_c} 、晶粒尺寸变化斜率 k_L 、高取向晶体含量变化斜率 k_{OC} 、表观模量变化斜率 k_E)。需要注意的是在温度区间 III 和 IV 内, 两条黑色细实线特别标出了重结晶区域 (蓝色填充区域)。图 2.16 (e) 其实是不同温度区间和力学变化区间内结构演化和力学曲线变化斜率总结表格, 而且是不同温度下平均值。找到这些结构参数变化斜率之间的联系不仅有利于帮助我们理解结构演化机理, 而且可能帮助我们找到结构变化与非线性力学行为之间的联系。本章讨论部分将会对其进行详细的讨论。

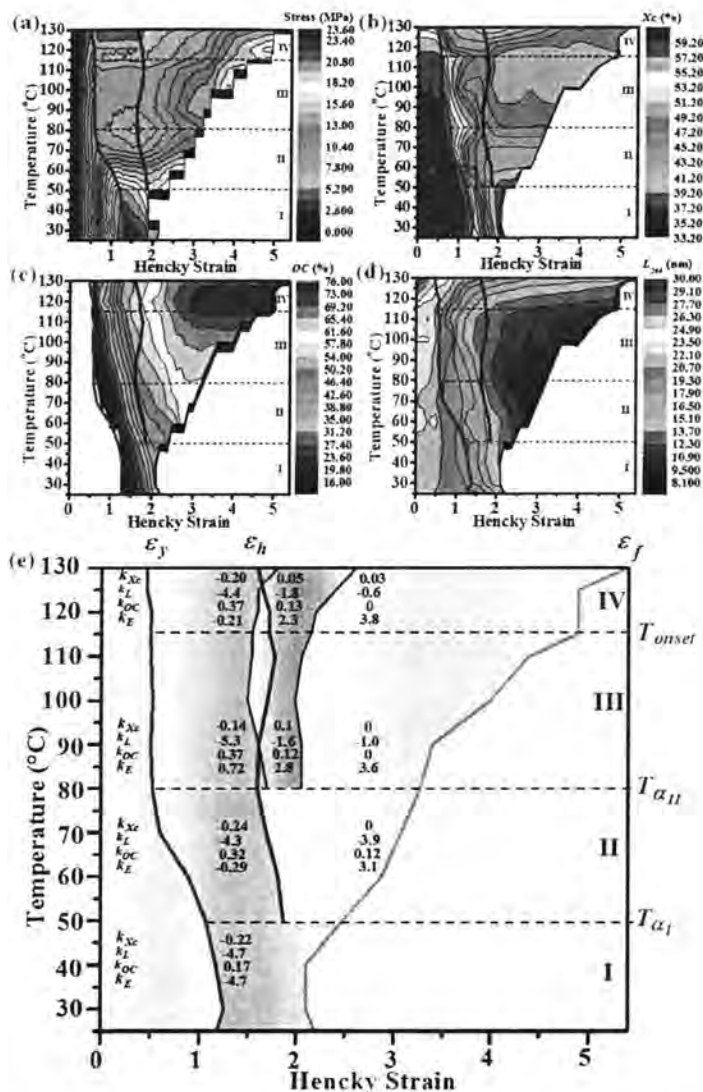


图 2.16 (a)、(b)、(c) 和 (d) 分别为 25 °C~130 °C 范围内拉伸过程中的应力应变曲线、结晶度 (X_c)、高取向晶体含量 (OC)、晶粒尺寸 (L_{200}) 等高线图。(e) 25 °C~130 °C 范围内拉伸过程中结构参数和力学曲线变化斜率列表 (结晶度变化斜率 k_{Xc} 、晶粒尺寸变化斜率 k_L 、高取向晶体含量变化斜率 k_{OC} 、表观模量变化斜率 k_E)。红色、蓝色以及橙色粗实线分别代表屈服应变 ϵ_y 、硬化应变 ϵ_h 以及断裂应变 ϵ_f 。绿色、红色以及橙色填充区域分别对应了线性弹性区、塑性变形区以及应力硬化区。蓝色填充区域对应了重结晶区。

2.4 讨论

根据本章上面给出的实验结果,力学曲线可以被分为线性弹性区、塑性变形区以及应力硬化区。为了讨论的方便,会分别单独讨论各个力学变形区内,温度对结构演化以及力学行为的影响。从图 2.16 总结的结果可以看到,线性弹性区内,结构参数变化很小,而在塑性变形区和应力硬化区,结构参数变化很明显,因此讨论部分主要集中在后两个力学变形区。

2.4.1 塑性变形区内结构演化和力学行为

经过几十年的研究,比较的公认结构演化机理有晶体剪切^[49-56]和熔融-重结晶。^[57-62]考虑到熔体和晶体之间相对的稳定性,熔融-重结晶机理比较适用于高温下拉伸变形情况,^[63]而晶体剪切机理比较符合较低温度下拉伸变形情况。^[64]如图 2.12 和图 2.13 所示,在 ε_y 之后,所有温度下结晶度 X_c 和晶粒尺寸 L_{200} 均发生明显下降。在温度区间 I 内,在 ε_y 和 ε_h 之间,不同温度下结晶度平均变化斜率(k_{X_c})和晶粒尺寸平均变化斜率(k_L)分别为-0.22 和-4.7 nm。而相同应变范围内,温度区间 III 和 IV 内对应的 k_{X_c} 分别为-0.14 和-0.20 以及 k_L 分别为-5.3 nm 和-4.4 nm。从这些实验结果可以看出在 ε_y 和 ε_h 之间,结晶度明显下降伴随着晶粒尺寸明显减小。事实上,塑性变形区结晶度的下降是因为部分晶体在拉伸下会向无定形转化,这种现象可以被定义为应力诱导的无定形化或是熔融。^[65]为了揭示结晶度下降与晶粒尺寸减小之间的关系,我们建立一个简单的晶体破坏模型(图 2.17),该模型可以把晶体剪切破坏机理与熔融机理统一在一起。

晶体剪切破坏或是塑性变形的出现都会伴随着一部分体积晶体(ΔV)由于发生晶体破碎而转化为无定形。我们假设屈服应变(ε_y)处,样品的体积、结晶度和晶体的体积分别为 V 、 X_0 、 V_0 。因此晶体的体积 V_0 可以由下面的公式定义出:

$$V_0 = l_c L_0^2 = X_0 V \quad (2.6)$$

这里 l_c 和 L_0 分别为 ε_y 处的晶体厚度和晶粒尺寸。

经过应变 $\Delta\varepsilon$,结晶度变为 X_c 。由于应力诱导晶体破碎,一部分体积晶体(ΔV)

会转化为无定形，这样晶体会破碎为 $(n+1)$ 块，图 2.17 中 L 为无定形区域的厚度。经一定应变 $\Delta\varepsilon$ 后的结晶度 X_c 可以由下面的公式计算得到：

$$X_c = \frac{(V_0 - n\Delta V)}{V} = X_0 - \frac{X_0 n L}{L_0} \quad (2.7)$$

那么经一定应变 $\Delta\varepsilon$ 后的平均的晶粒尺寸 L_c 就可以由下面的公式给出：

$$L_c = \frac{(V_0 - n\Delta V)}{(n+1)L_c L_0} = \frac{L_0 - nL}{n+1} \quad (2.8)$$

根据图 2.17 (a) 中的晶体破坏模型，结晶度变化斜率 k_{xc} 和晶粒尺寸变化斜率 k_L 之间的比值 (k_{xc}/k_L) 可以由下面公式得到：

$$k_{xc}/k_L = \frac{(n+1)LX_0}{(L_0+L)L_0} \approx \frac{X_0}{L_0^2} (n+1)L \propto (n+1)L \quad (2.9)$$

从公式 2.9 可知， k_{xc}/k_L 正比于应力诱导的晶体转化为无定形区域数量 (n) 和无定区厚度 (L) 乘积。即 k_{xc}/k_L 取决于无定形化密度 (n) 和成核尺寸 (L)。图 2.17 (b) 总结了不同温度下的 k_{xc}/k_L 变化规律，可以看到温度区间也可以分为四个区间。四个温度区间平均的 k_{xc}/k_L 分别为 5.0%/nm、5.6%/nm、2.7%/nm 和 4.4%/nm，该结果可以由无定形化成核密度 (n) 和成核尺寸 (L) 因为受温度影响分子链运动能力变化以及外场驱动作用变化趋势在不同温度区间不同而得到很好的解释。当考虑外场驱动作用时，一般认为外场施加的应力本质上是非平衡和非均匀的驱动因素，而温度场或是热激发过程则有利于体系均一化，因此可以看成平衡和均匀的驱动因素。简而言之，拉伸诱导的结构演化本质上是由内部结构由于温度升高造成的分子链运动能力变化与外场驱动力耦合作用决定的，而这种耦合作用导致了无定形化成核密度 (n) 和成核尺寸 (L) 不同变化趋势，它们可以由不同温度区间内 k_{xc}/k_L 的演化规律得到反映。

温度区间 I ($T_p < T < T_{q1}$)：此区间内拉伸变形过程主要是由非均匀的外场应力作用决定的而温度不是占主导因素。确实，在温度区间 I 中，样品主要发生非均匀变形，拉伸过程出现两种不同取向排列的晶体结构就很好的支持这一观点 (图 2.8 (c))。此时拉伸温度远远低于聚乙烯晶体熔点温度，因此应力诱导的晶体-无定形转化成核位垒和成核尺寸 (L) 都比较大，这就造成了该温度区间内平

均的 k_{xc}/k_L 比较大 (5.0 %/nm)。在温度区间 I 内, 随着温度升高, k_{xc}/k_L 不断下降, 这主要是由成核尺寸 (L) 随着温度升高而不断减小造成的, 换句话说, 在该温度区间内随着温度升高, 成核尺寸 (L) 的降低程度要比无定形化成核密度 (n) 增加趋势更明显。

温度区间 II ($T_{\alpha_1} < T < T_{\alpha_n}$): 在该温度区间内, 晶体分子链运动能力由于晶体结构单元热膨胀作用加强而大大增加, 这就会使得晶体剪切破坏和晶体变形变得更加容易。^[21, 28]以温度区间 I 内平均 k_{xc}/k_L 作为参考, 温度区间 II 内平均 k_{xc}/k_L 增加到约 5.7 %/nm。温度区间 II 内较高的平均 k_{xc}/k_L 主要是因为温度升高造成的晶体结构单元热膨胀作用增强会明显增加无定形化成核密度 (n)。自然而然地, 相对较明显的无定形化成核密度 (n) 增加以及稳定的成核尺寸 (L) 降低共同作用造成了该温度区间平均 k_{xc}/k_L 相对温度区间 I 内平均 k_{xc}/k_L 要高一些的现象。

温度区间 III ($T_{\alpha_n} < T < T_{onset}$): 当温度达到温度区间 III, 晶体-无定形之间分子链 180° 振动频率或是晶体内分子链伸展-扩散运动能力明显增强,^[66-67]因此在拉伸作用下晶体内折叠链可能会被从晶体中拉出形成取向排列的伸直链。^[48, 68]相对前面两个温度区间, 温度区间 III 内的平均 k_{xc}/k_L 明显减小为约 2.7 %/nm。在温度区间 III 内, 虽然外场应力仍然起到重要的作用, 但是热涨落效应的影响越来越强并且逐渐取代外场应力作用成为影响拉伸过程的主导因素。一般来说, 在晶体-无定形转化过程中, 无定形化成核密度 (n) 随着温度升高保持增加的趋势, 由公式 2.9 可知, 温度区间 III 内较小的平均 k_{xc}/k_L 主要是因为成核尺寸 (L) 明显减小引起的。温度区间 III 内较小的成核尺寸 (L) 是比较符合在该温度区间内晶体内分子链较强的伸展-扩散运动能力这一事实, 这是因为较强分子链伸展-扩散运动能力使得分子链被从晶体中拉出变得更加容易, 从而造成了比较低的成核位垒和晶体-无定形转化过程中较小的成核尺寸 (L)。在温度区间 III 内发生变形的物理图像是初始的晶体在外场应力作用下被切成更多小晶块以及转化成更小尺寸的无定形区域 (图 2.15 中 100°C 下样品表面由许多相互之间平行排列和紧密堆叠的薄片晶组成的, 而且这些沿着拉伸方向取向排列的晶体结构相当的均匀)。

温度区间 IV ($T > T_{onset}$), 相对于外场应力, 热涨落影响成为拉伸诱导晶体

熔融的主导因素，而这会极大程度增加无定形化成核密度 (n)，从而导致了平均 k_{xc}/k_L 增加至约 4.4%/nm。需要指出的是图 2.17 (a) 中建立的晶体破坏示意图是“平均化作用”效果，即没有考虑应力诱导成核在晶体中的各向异性分布（各向异性分布也会影响 k_{xc}/k_L ）。目前还没有办法建立应力诱导成核（无定形化成核密度 (n) 和成核尺寸 (L)）与外场作用（应力和温度）之间量化关系以及晶体分子链运动能力对晶体-无定形转化过程的影响还只是作了定性的描述。即便如此根据图 2.17 中给出了晶体破坏示意图，塑性变形区中大致结构演化机理已经可以得到比较充分的理解，即拉伸过程中发生晶体-无定形转化过程中成核密度、成核尺寸以及成核在晶体中的空间分布是由内部结构的分子链运动能力以及外场（温度和应力）耦合作用决定的

表观模量的变化与结晶度变化以及高取向晶体含量变化（晶体取向）密切相关。换句话说，结晶度增加或是高取向晶体含量增加会造成表观模量的上升，反之亦然。其中表观模量 (E) 是由力学曲线一阶微分定义 ($E = d\sigma/d\varepsilon$)，而表观模量变化斜率 (k_E) 为特定应变区间内表观模量变化斜率。不同温度区间内 k_E 变化与结晶度变化斜率 k_{xc} 和高取向晶体含量变化斜率 k_{oc} 具有非常密切的联系。在温度区间 I 内，平均的 k_E 为 -4.3，此时对应的 k_{xc} 和 k_{oc} 分别为 -0.24 和 0.17。在温度区间 II 内，差异不大的 k_{xc} (-0.22) 但是几乎增加一倍的 k_{oc} (0.32) 就导致了相较于温度区间 I 内减小一个数量级的 k_E (-0.29)。这说明了拉伸过程中晶体的取向对表观模量具有非常重要的影响。相似的作用机制在较高温度区间 III 和 IV 内也可以看到，这说明了较快的高取向晶体增加趋势会减缓表观模量减小趋势从而最终会导致力学曲线从应力软化行为过渡到应力平台区。

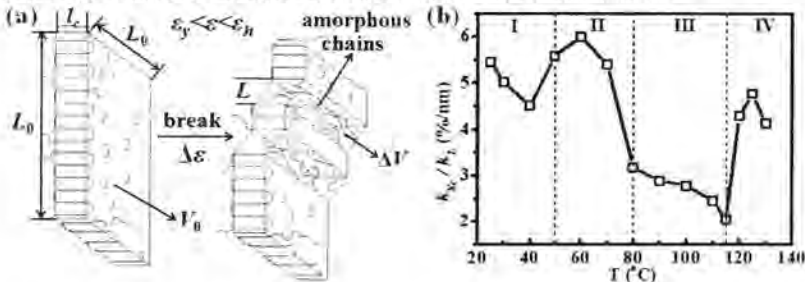


图 2.17 (a) 晶体破坏示意图。(b) 不同温度下结晶度变化斜率 (k_{xc}) 与晶粒尺寸变化斜率 (k_L) 比值 (k_{xc}/k_L) 总结曲线。

2.4.2 应力硬化区内结构演化和力学行为

应力硬化区内(图 2.16 (e) 中温度区间 II、III 和 IV 内橙色填充区域), 高取向晶体含量 (OC) 几乎保持不变 (k_{OC} 为 0), 结晶度也几乎保持不变 (k_{Xc} 为 0) 而晶粒尺寸 (L_{200}) 却表现明显减小的趋势。在温度区间 II 下的应力硬化区内, 晶粒尺寸变化斜率 k_L 为 -3.9 nm, 相对于该温度区间下应力软化内的 k_L (-4.3 nm) 要小一些。但是不同的是, 在温度区间 III 下的应力硬化区内, 不同温度下的 k_L 几乎都一样 (k_L 约为 -1.0 nm)。在温度区间 II 和 III 下的应力硬化区内, 晶粒尺寸持续减小但是没有明显的结晶度下降表明发生了晶体沿着晶面切开形成小晶粒而不是如应力软化区内那样发生晶体-无定形转化过程。换句话说, 此时发生了晶体剪切破坏而没有发生晶体熔融或是晶体-无定形转化。在应力硬化区内, 较高温度下的 k_L 比较小, 这表明受温度升高影响造成的分子链运动能力增强导致更少晶体破碎(熔融)。在温度区间 IV 下的应力硬化区内, k_L 为 -0.6 nm, 这可能是由于拉伸诱导重结晶造成的, 虽然从实验结果来看, 结晶度增加程度并不是特别大(如图 2.12 中所示, 温度区间 IV 内拉伸后期结晶度一直保持增加的趋势)。总而言之, 晶体剪切破碎(沿着晶面切开晶体)但是没有晶体熔融发生这一结构演化机理对应力硬化区内结构演变起主导作用。

在应力硬化区内, 力学行为与结构演化之间的联系是比较清晰明了的。在温度区间 II 下的应力硬化区内, 结晶度 (Xc) 保持几乎不变而高取向晶体含量 (OC) 表现较弱的增加趋势, 因此较快的表观模量增加趋势 (k_E 为 3.1) 可能主要是由于高取向晶体含量增加决定的 (k_{OC} 为 0.12)。但是在温度区间 III 下的应力硬化区内, k_{Xc} 和 k_{OC} 均为 0 (随拉伸进行结晶度和高取向晶体含量几乎保持不变)。那么在温度区间 III 下的应力硬化区内造成表观模量增加的原因是什么 (k_E 为 3.6)? 此时晶体结构参数变化不是很明显, 因此尝试把应力硬化现象归结于无定形分子链非线性弹性的贡献。当温度高于 T_{on} , 由于温度升高造成晶体内分子链伸展-扩散运动能力增强, 部分分子链在更大拉伸应变下可能会被从晶体拉出形成连接各个晶体并且取向排列的架桥分子链。^[69-71] 这种取向排列的架桥分子链有利于增加表观模量, 从而导致了在温度区间 III 下的应力硬化区内 k_E 为 3.6,

即使此时结晶度和高取向晶体含量几乎保持不变。

2.4.3 重结晶区内结构演化和力学行为

在重结晶区内(图 2.16 (e) 中温度区间 III 和 IV 内蓝色填充区域), 由于高温下拉伸诱导重结晶作用, 在温度区间 III 和 IV 下结晶度随应变增加会保持增加的趋势(k_{xc} 分别为 0.1 和 0.05)。而且重结晶作用会减缓晶粒尺寸下降的趋势, 相比在温度区间 III 下的应力软化区内 k_L (-5.3 nm), 在温度区间 III 下的重结晶区内 k_L (-1.6 nm) 要小的多。与此同时高取向晶体含量保持持续增加的趋势(k_{oc} 为 0.12), 其值比应力软化区要小(k_{oc} 为 0.37) 但是比应力硬化区要大(k_{oc} 为 0)。因此根据力学曲线特点, 重结晶造成结晶度增加是重结晶区内应力硬化现象的主导因素。

2.5 结论

利用原位同步辐射 WAXS 研究了 25 °C~130 °C 范围内温度对萃取溶剂之后的超高分子量聚乙烯初始纤维在拉伸时结构演化的影响。拉伸过程中初始纤维的结构演化规律和力学行为特点可以分为四个温度区域, 其温度划分点分别对应于 α_1 -松弛温度 (T_{α_1}), α_{II} -松弛温度 ($T_{\alpha_{II}}$) 以及初始熔融温度 (T_{onset})。根据 25 °C~130 °C 范围内拉伸过程中应力应变曲线、结晶度 (X_c)、高取向晶体含量 (OC) 和晶粒尺寸 (L_{200}) 等高线图, 我们构建了二维温度-应变空间内包含不同温度区间和不同力学变形区间下结构演化参数平均变化斜率以及表观模量平均变化斜率的加工相图, 并且建立了伴随晶体熔融的晶体剪切破碎模型来解释不同温度下塑性变形区结构演化过程。不同温度区间下差异很大的拉伸变形行为是由无定形化成核密度 (n) 和成核尺寸 (L) 决定的。换句话说, 拉伸诱导的结构演化本质上是内部结构由于温度升高造成的分子链运动能力变化与外场驱动力(温度和应力)耦合作用决定的。晶体剪切破碎(沿着晶面切开晶体)但是没有晶体熔融发生这一结构演化机理对应应力硬化区内结构演变起主导作用, 而且高温下的应力硬化现象是由于拉伸条件下形成了高度取向的微纤结构以取向排列的架桥分子链结构。

参考文献

- [1] H. Liu, F. Lv, J. Li, et al., Two - stage drawing process to prepare high - strength and porous ultrahigh - molecular - weight polyethylene fibers: Cold drawing and hot drawing [J]. *Journal of Applied Polymer Science* 2015, 132 (47).
- [2] J. Saleem, A. Bazargan, J. Barford, et al., Super - fast oil uptake using porous ultra - high molecular weight polyethylene sheets [J]. *Polymers for Advanced Technologies* 2014, 25 (10): 1181-1185.
- [3] T. Wyatt, Y. Deng, D. Yao, Fast solvent removal by mechanical twisting for gel spinning of ultrastrong fibers [J]. *Polymer Engineering and Science* 2015, 55 (4): 745-752.
- [4] Y. Ohta, H. Murase, T. Hashimoto, Effects of spinning conditions on the mechanical properties of ultrahigh - molecular - weight polyethylene fibers [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 2005, 43 (19): 2639-2652.
- [5] J. Smook, A. Pennings, Preparation of ultra-high strength polyethylene fibres by gel-spinning/hot-drawing at high spinning rates [J]. *Polymer Bulletin* 1983, 9 (1-3): 75-80.
- [6] P. F. Hutten, C. Koning, A. Pennings, The plastic deformation of ultra-high molecular weight polyethylene [J]. *Journal of Materials Science* 1985, 20 (5): 1556-1570.
- [7] P. B. McDaniel, J. M. Deitzel, J. W. Gillespie, Structural hierarchy and surface morphology of highly drawn ultra high molecular weight polyethylene fibers studied by atomic force microscopy and wide angle x-ray diffraction [J]. *Polymer* 2015, 69: 148-158.
- [8] Y. Ohta, H. Murase, T. Hashimoto, Structural development of ultra - high strength polyethylene fibers: Transformation from kebabs to shishs through hot - drawing process of gel - spun fibers [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 2010, 48 (17): 1861-1872.
- [9] K. E. Strawhecker, E. J. Sandoz-Rosado, T. A. Stockdale, et al., Interior morphology of high-performance polyethylene fibers revealed by modulus mapping [J]. *Polymer* 2016, 103: 224-232.
- [10] Y. Tian, C. Zhu, J. Gong, et al., Transition from shish-kebab to fibrillar crystals during ultra-high hot stretching of ultra-high molecular weight polyethylene fibers: In situ small and wide angle x-ray scattering studies [J]. *European Polymer Journal* 2015, 73: 127-136.
- [11] Y. Tian, C. Zhu, J. Gong, et al., Lamellae break induced formation of shish-kebab during hot stretching of ultra-high molecular weight polyethylene precursor fibers investigated by in situ small angle x-ray scattering [J]. *Polymer* 2014, 55 (16): 4299-4306.
- [12] W. Hoogsteen, A. Pennings, G. Ten Brinke, Saxes experiments on gel-spun polyethylene fibers [J]. *Colloid and Polymer Science* 1990, 268 (3): 245-255.
- [13] H. Werff, A. Pennings, Tensile deformation of high strength and high modulus polyethylene fibers [J]. *Colloid and Polymer Science* 1991, 269 (8): 747-763.
- [14] J.-T. Yeh, S.-C. Lin, C.-W. Tu, et al., Investigation of the drawing mechanism of uhmwpe fibers [J]. *Journal of Materials Science* 2008, 43 (14): 4892-4900.

- [15] M. An, H. Xu, Y. Lv, et al., An in situ small-angle x-ray scattering study of the structural effects of temperature and draw ratio of the hot-drawing process on ultra-high molecular weight polyethylene fibers [J]. *RSC Advances* 2016, 6 (56): 51125-51134.
- [16] J. M. Brady, E. L. Thomas, Deformation of oriented high density polyethylene shish-kebab films [J]. *Journal of Materials Science* 1989, 24 (9): 3311-3318.
- [17] J. Smook, A. J. Pennings, Elastic flow instabilities and shish-kebab formation during gel-spinning of ultra-high molecular weight polyethylene [J]. *Journal of Materials Science* 1984, 19 (1): 31-43.
- [18] W.-G. Hu, K. Schmidt-Rohr, Characterization of ultradrawn polyethylene fibers by nmr: Crystallinity, domain sizes and a highly mobile second amorphous phase [J]. *Polymer* 2000, 41 (8): 2979-2987.
- [19] S. Ottani, E. Ferracini, A. Ferrero, et al., Sxrs investigations on uniaxially drawn fibers obtained from polyethylene reactor powder [J]. *Macromolecules* 1996, 29 (9): 3292-3299.
- [20] A. J. Pennings, J. Smook, Mechanical properties of ultra-high molecular weight polyethylene fibres in relation to structural changes and chain scissioning upon spinning and hot-drawing [J]. *Journal of Materials Science* 1984, 19 (10): 3443-3450.
- [21] J. F. Mano, Cooperativity in the crystalline α -relaxation of polyethylene [J]. *Macromolecules* 2001, 34 (26): 8825-8828.
- [22] Y. Ohta, H. Yasuda, The influence of short branches on the α , β and γ - relaxation processes of ultra - high strength polyethylene fibers [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 1994, 32 (13): 2241-2249.
- [23] M. Takayanagi, T. Matsuo, Study of fine structure of viscoelastic crystalline absorption in polyethylene single crystals [J]. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics* 1967, 1 (3): 407-431.
- [24] J. Kang, S. Yuan, Y.-I. Hong, et al., Unfolding of isotactic polypropylene under uniaxial stretching [J]. *ACS Macro Letters* 2015, 5 (1): 65-68.
- [25] N.-J. Jo, A. Takahara, T. Kajiyama, Effect of crystalline relaxation on fatigue behavior of the oriented high-density polyethylene based on nonlinear viscoelastic measurements [J]. *Polymer Journal* 1994, 26 (9): 1027-1036.
- [26] Y. Men, J. Rieger, H.-F. Endeler, et al., Mechanical α -process in polyethylene [J]. *Macromolecules* 2003, 36 (13): 4689-4691.
- [27] M. Matsuo, C. Sawatari, T. Ohhata, Dynamic mechanical studies on the crystal dispersion using ultradrawn polyethylene films [J]. *Macromolecules* 1988, 21 (5): 1317-1324.
- [28] M. F. Butler, A. M. Donald, 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.
- [29] B. Crist, C. J. Fisher, P. R. Howard, Mechanical properties of model polyethylenes: Tensile elastic modulus and yield stress [J]. *Macromolecules* 1989, 22 (4): 1709-1718.
- [30] V. Litvinov, J. Xu, C. Melian, et al., Morphology, chain dynamics, and domain sizes in highly drawn gel-spun ultrahigh molecular weight polyethylene fibers at the final stages of drawing by saxs, waxes, and 1h solid-state nmr [J]. *Macromolecules* 2011, 44 (23): 9254-9266.

- [31] A. Galeski, Strength and toughness of crystalline polymer systems [J]. *Progress in Polymer Science* 2003, 28 (12): 1643-1699.
- [32] R. Séguéla, Plasticity of semi-crystalline polymers: Crystal slip versus melting-recrystallization [J]. *e-Polymers* 2007, 7 (1): 382-401.
- [33] J. Zhao, Y. Sun, Y. Men, Elasticity reinforcement in propylene-ethylene random copolymer stretched at elevated temperature in large deformation regime [J]. *Macromolecules* 2016, 49 (2): 609-615.
- [34] M. Sentmanat, B. N. Wang, G. H. McKinley, Measuring the transient extensional rheology of polyethylene melts using the ser universal testing platform [J]. *Journal of Rheology* 2005, 49 (3): 585-606.
- [35] M. L. Sentmanat, Miniature universal testing platform: From extensional melt rheology to solid-state deformation behavior [J]. *Rheologica Acta* 2004, 43 (6): 657-669.
- [36] W. Zhou, X. Li, J. Lu, et al., Toughening mystery of natural rubber deciphered by double network incorporating hierarchical structures [J]. *Scientific Reports* 2014, 4.
- [37] K. Cui, L. Meng, N. Tian, et al., Self-acceleration of nucleation and formation of shish in éxtension-induced crystallization with strain beyond fracture [J]. *Macromolecules* 2012, 45 (13): 5477-5486.
- [38] N. Tian, W. Zhou, K. Cui, et al., Extension flow induced crystallization of poly (ethylene oxide) [J]. *Macromolecules* 2011, 44 (19): 7704-7712.
- [39] R. H. Boyd, Relaxation processes in crystalline polymers: Experimental behaviour—a review [J]. *Polymer* 1985, 26 (3): 323-347.
- [40] N.-J. Jo, A. Takahara, T. Kajiyama, Effect of aggregation structure on non-linear dynamic viscoelastic characteristics of oriented high-density polyethylenes under cyclic fatigue [J]. *Polymer* 1997, 38 (20): 5195-5201.
- [41] Y. Men, G. Strobl, Evidence for a mechanically active high temperature relaxation process in syndiotactic polypropylene [J]. *Polymer* 2002, 43 (9): 2761-2768.
- [42] F. Balta-Calleja, C. Vonk. 1989. X-ray scattering of synthetic polymers. [M]. Elsevier Science Ltd: 8.
- [43] T. Hippler, S. Jiang, G. Strobl, Block formation during polymer crystallization [J]. *Macromolecules* 2005, 38 (22): 9396.
- [44] J.-I. Wang, I. R. Harrison, 6.2 crystallite size and lamellar thickness by x-ray methods [J]. *Methods in Experimental Physics* 1980, 16: 128-184.
- [45] A. Rozanski, A. Galeski, Crystalline lamellae fragmentation during drawing of polypropylene [J]. *Macromolecules* 2015, 48 (15): 5310-5322.
- [46] A. Stokes, A. Wilson, The diffraction of x rays by distorted crystal aggregates-i [J]. *Proceedings of the Physical Society* 1944, 56 (3): 174.
- [47] Z. Bartczak, A. Argon, R. Cohen, Deformation mechanisms and plastic resistance in single-crystal-textured high-density polyethylene [J]. *Macromolecules* 1992, 25 (19): 5036-5053.
- [48] M. F. Butler, A. M. Donald, W. Bras, et al., A real-time simultaneous small-and wide-angle x-ray scattering study of in-situ deformation of isotropic polyethylene [J]. *Macromolecules* 1995, 28 (19): 6383-6393.
- [49] N. Brooks, R. Duckett, I. Ward, Temperature and strain - rate dependence of yield

- stress of polyethylene [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 1998, 36 (12): 2177-2189.
- [50] J. Che, C. R. Locker, S. Lee, et al., Plastic deformation of semicrystalline polyethylene by x-ray scattering: Comparison with atomistic simulations [J]. *Macromolecules* 2013, 46 (13): 5279-5289.
- [51] Q. Fu, Y. Men, G. Strobl, A molar mass induced transition in the yielding properties of linear polyethylene [J]. *Polymer* 2003, 44 (6): 1941-1947.
- [52] A. Galeski, Z. Bartczak, A. Argon, et al., Morphological alterations during texture-producing plastic plane strain compression of high-density polyethylene [J]. *Macromolecules* 1992, 25 (21): 5705-5718.
- [53] A. Keller, D. Pope, Identification of structural processes in deformation of oriented polyethylene [J]. *Journal of Materials Science* 1971, 6 (6): 453-478.
- [54] B. A. Schrauwen, R. P. Janssen, L. E. Govaert, et al., Intrinsic deformation behavior of semicrystalline polymers [J]. *Macromolecules* 2004, 37 (16): 6069-6078.
- [55] R. Seguela, Dislocation approach to the plastic deformation of semicrystalline polymers: Kinetic aspects for polyethylene and polypropylene [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 2002, 40 (6): 593-601.
- [56] Y. Tang, Z. Jiang, Y. Men, et al., Uniaxial deformation of overstretched polyethylene: In-situ synchrotron small angle x-ray scattering study [J]. *Polymer* 2007, 48 (17): 5125-5132.
- [57] P. J. Flory, Molecular morphology in semicrystalline polymers [J]. *Nature* 1978, 272: 226-229.
- [58] A. Gent, S. Madan, Plastic yielding of partially crystalline polymers [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 1989, 27 (7): 1529-1542.
- [59] Z. Ma, C. Shao, X. Wang, et al., Critical stress for drawing-induced α crystal-mesophase transition in isotactic polypropylene [J]. *Polymer* 2009, 50 (12): 2706-2715.
- [60] A. Peterlin, Molecular model of drawing polyethylene and polypropylene [J]. *Journal of Materials Science* 1971, 6 (6): 490-508.
- [61] W. Wu, G. Wignall, L. Mandelkern, A sans study of the plastic deformation mechanism in polyethylene [J]. *Polymer* 1992, 33 (19): 4137-4140.
- [62] H.-R. Yang, J. Lei, L. Li, et al., Formation of interlinked shish-kebabs in injection-molded polyethylene under the coexistence of lightly cross-linked chain network and oscillation shear flow [J]. *Macromolecules* 2012, 45 (16): 6600-6610.
- [63] D. Sadler, P. Barham, Structure of drawn fibres: 1. Neutron scattering studies of necking in melt-crystallized polyethylene [J]. *Polymer* 1990, 31 (1): 36-42.
- [64] H.-J. Kestenbach, J. Petermann, Plastic deformation of thin films of ultra-high-molecular-weight polyethylene [J]. *Polymer* 1994, 35 (24): 5217-5224.
- [65] V. I. Levitas, Crystal-amorphous and crystal-crystal phase transformations via virtual melting [J]. *Physical Review Letters* 2005, 95 (7): 075701.
- [66] K. Schmidt-Rohr, H. Spiess, Chain diffusion between crystalline and amorphous regions in polyethylene detected by 2d exchange carbon-13 nmr [J]. *Macromolecules* 1991, 24 (19): 5288-5293.
- [67] J.-L. Syi, M. L. Mansfield, Soliton model of the crystalline α relaxation [J]. *Polymer* 1988, 29 (6): 987-997.

- [68] W. G. Hu, K. Schmidt - Rohr, Polymer ultradrawability: The crucial role of α - relaxation chain mobility in the crystallites [J]. *Acta Polymerica* 1999, 50 (8): 271-285.
- [69] J. Dupuis, P. Legrand, R. Séguéla, et al., Molecular deformation processes in an ethylene copolymer under tensile drawing: Static and dynamic study by means of fourier transform infra-red spectroscopy [J]. *Polymer* 1988, 29 (4): 626-633.
- [70] Y. Nie, H. Gao, W. Hu, Variable trends of chain-folding in separate stages of strain-induced crystallization of bulk polymers [J]. *Polymer* 2014, 55 (5): 1267-1272.
- [71] M. Takayanagi, K. h. Nitta, Application of a tie molecule model to the postyielding deformation of crystalline polymers [J]. *Macromolecular Theory and Simulations* 1997, 6 (1): 181-195.

第3章 超高分子量聚乙烯初始纤维拉伸速率依赖性

3.1 引言

优异的力学性能（高模量和高强度）、化学稳定性、生物相容性和耐磨性等优点使得超高分子量聚乙烯纤维有着广泛的应用前景，如用于制备高强绳索、防弹衣、医疗机械和耐磨齿轮等。^[1-5]弄明白超高分子量聚乙烯纤维的微观结构对于制备具有更加优异性能的纤维以及拓展其应用范围具有非常重要的意义。因此目前有很多利用 SAXS 和 WAXS^[6-9]、电子显微镜 (SEM)^[10]、核磁共振 (NMR)^[11-14]等技术研究超高分子量聚乙烯纤维形态结构与性能之间的关系以及研究拉伸过程中折叠链片晶向伸直链晶 (shish) 转化机理^[10, 15-19]。Strawhecker 等人^[20]利用原子力显微镜 (AFM) 研究了超高分子量聚乙烯纤维表面形态结构。他们认为超高分子量聚乙烯纤维主要有五种占主导的结构组成的：(i) 沿着拉伸方向高度取向和紧密堆砌排列的纤维状晶体 (shish)；(ii) 沿着 shish 表面侧向生长的片晶（片晶沿着纤维轴方向高度取向排列）；(iii) 缠结的无定形；(iv) 少量微孔；(v) 架桥分子链。一般认为超高分子量聚乙烯具有的超高强度和超高模量等优异的力学性能是由沿着分子链轴向方向高度取向排列的微纤或者伸直链晶体决定的，^[10]并且超高分子量聚乙烯纤维在后拉伸处理过程中的结构演化以及最终的形态结构（如纤维状晶体含量、取向排列和堆砌结构以及微孔等缺陷）与拉伸应变、拉伸速率是紧密相关的。^[21-25]因此研究拉伸速率对超高分子量聚乙烯在拉伸过程中结构演化的影响是非常有意义的。

超高分子量聚乙烯在后热拉伸处理之前先进行冷拉伸有利于片晶沿着拉伸方向形成一定取向排列的晶体结构和无定形分子链沿着拉伸方向取向排列，而这使得热拉伸过程中在较大应变下片晶向伸直链转化变得更加容易，从而有利于获得更高的拉伸强度和模量。^[26-27]Nikolov 等人^[28]认为屈服应力随着应变速率增加而不断增大是由于随着应变速率的增大，位错在晶体中扩散速度变大造成的。Argon 等人^[29]认为不同应变速率会影响片晶联接处应力释放，而这会极大影响位错在晶体中扩散过程以及位错成核密度。Berger 等人^[30]通过拉曼 (Raman) 光谱技术研究了超高分子量聚乙烯加载不同应力后蠕变过程中应力分布情况，发现了存在局部应力集中现象。拉伸过程中晶体倾向于在应力集中点被拉伸破碎成更小的晶块，^[31]而这会极大影响冷拉伸过程中超高分子量聚乙烯纤维的结构演化过程。因此研究冷拉伸过程中应变速率对于超高分子量聚乙烯结构演化的影响可以指导选择合适的应变速率来获得较均匀预取向排列的晶体结构，从而促进后热拉

伸过程中片晶向伸直链转化以及提高生产效率。

在本章中,利用原位同步辐射 WAXS 技术研究了 25 °C 下萃取溶剂之后的超高分子量聚乙烯初始纤维在不同应变速率下拉伸时的结构演化过程。当应变速率较小时,此时力学曲线有明显的应力硬化现象,而当应变速率较大时,力学曲线没有应力硬化现象,而且在较小的应变速率下和较大的应变速率下其结构演化规律差异非常明显。不同应变速率下差异很大的拉伸变形行为是由拉伸诱导晶体向无定形转化过程中无定形化成核密度(n)和成核尺寸(L)耦合作用决定的。

3.2 实验部分

3.2.1 原料和样品制备

超高分子量聚乙烯粉末是由中国科学院宁波材料技术与工程研究所提供(北京东方石油化工有限公司生产),重均分子量($M_w=4000$ kg/mol),数均分子量($M_n=690$ kg/mol)。初始纤维生产流程如下所示:首先质量分数为 5%的超高分子量聚乙烯粉末(添加质量分数为 0.5%的抗氧化剂)和白油混合物在双螺杆中充分溶解形成半稀溶液。在 270 °C 下,半稀溶液经双螺挤出机(型号为 TSE-35)挤出,然后进入冷却水槽进行冷却(其中喷丝板上孔的直径为 0.1 mm)形成冻胶丝。喷丝速度和收卷速度均为 1 m/min。接下来利用超声萃取装置萃取掉冻胶丝中的白油溶剂,其中萃取剂为正己烷,萃取温度为 30 °C。萃取过后的初始纤维立即放置于真空干燥箱中进行干燥处理(干燥温度为 45 °C)。干燥过程中为了防止纤维收缩,利用夹具对纤维两端进行了固定处理。相关样品表征结果见第 2 章 2.2.3 样品表征。

3.2.2 原位同步辐射 WAXS 拉伸实验

结合原位同步辐射 WAXS 和应力-应变曲线系统研究了不同应变速率下初始纤维在拉伸过程中的结构演化规律。实验装置为实验室自制的双辊伸展流变仪(具体见第 2 章 2.2.2 实验仪器)。实验过程中会不断向伸展流变仪样品腔中通入氮气,从而使温度的波动保持在 ± 0.5 °C 范围内。当样品腔温度达到设定的拉伸温度后,通过夹具固定在辊轴上的样品会被放入样品腔,经过 15 min 稳定后再对其进行原位拉伸实验以及 2D WAXS 图采集,其中应变速率分别为 0.05 s⁻¹、 0.1 s⁻¹、 0.25 s⁻¹、 0.5 s⁻¹、 1 s⁻¹ 和 2 s⁻¹,拉伸温度为 25 °C,拉伸样品至断裂。原位 WAXS 实验是在上海同步辐射光源 BL16B1 线站进行的。X 射线波长为 0.124 nm,相关参数如表 3.1 所示。2D WAXS 图是利用 Pilatus 300K 探测器采集(图大小为

2048 像素点×2048 像素点以及像素点尺寸为 172 μm), 样品到探测器距离为 114.8 mm。FIT2D 软件被用于处理 2D WAXS 图和扣除空气背底。

表 3.1 WAXS 采集时间分辨 (ms) 和每幅图对应应变 (strain/frame)

应变速率 (s^{-1})	时间分辨 (ms)	strain/ frame
0.05	800	0.04
0.10	500	0.05
0.25	300	0.075
0.5	200	0.1
1.0	100	0.1
2.0	80	0.16

3.2.3 数据处理方法

通过拟合 2D WAXS 图一维积分曲线, 可以计算结晶度, 计算公式如下:

$$X_c = \frac{A_c}{A_c + A_a} \quad (3.1)$$

其中 A_c 和 A_a 分别对应于拟合曲线晶体峰总面积和无定形峰总面积。

可以根据 Scherrer 公式计算未受力条件下晶粒尺寸, 具体计算公式如下所示:

$$L_{200} = \frac{57.3k\lambda}{\sqrt{(B_{200}^2 - b^2)} \cos \theta} \quad (3.2)$$

其中晶粒尺寸 (L_{200}) 为垂直于 (200) 晶面方向上平均晶粒大小, k 为 Scherrer 公式修正因子, λ 为 X 射线波长, B_{200} 为 (200) 晶面一维积分曲线半峰宽, b 为仪器展宽因子以及 2θ 为 (200) 晶面衍射峰对应衍射角。

在应力条件下晶体会发生应力畸变, 因此计算拉伸过程中的晶粒尺寸变化需要扣除晶格畸变影响。我们采用 Gaussian 近似法计算拉伸过程中的晶粒尺寸变化规律, 具体计算方法见第 2 章 2.2.5 数据处理。

3.3 实验结果

3.3.1 不同应变速率下的力学性能

图 3.1 (a) 为 0.05 s^{-1} 下得到的工程应力-应变曲线, 这里以 0.05 s^{-1} 下的力学曲线为例进行介绍。它可以被划分为三个变形区域: 线性弹性区、应变软化区或

者塑性变形区以及应力硬化区，其中分割点分别对应于应变 0.47 (屈服应变 ϵ_y) 和 1.88 (硬化应变 ϵ_h)。可以看到随着应变增加至 ϵ_y ，应力近似线性增加至 19.6 MPa (屈服应力 σ_y)，随后随应变增加至 ϵ_h ，微弱地增加至 19.9 MPa (σ_h) 硬化应力，并且在应力硬化区保持非常明显的增加趋势直至样品断裂。图 3.1 (b) 给出了不同应变速率下的工程应力-应变曲线，可以看到随着应变速率的增大，当应变速率小于 0.25 s^{-1} 时，力学曲线具有明显的应力硬化现象 (韧性断裂)，且断裂应变比较大；当拉伸速率大于 0.5 s^{-1} ，力学曲线具有明显的应力软化现象但是没有应力硬化现象，且断裂应变比较小 (脆性断裂)。即力学曲线随着应变速率增大逐渐从韧性断裂向脆性断裂转变。按照图 3.1 (a) 中的方法，从这些曲线中分别提取了屈服点和硬化点 (包括屈服应力、屈服应变以及硬化应变、硬化应力)，并且总结在图 3.1 (c) 和 (d) 中。从图中可以看到，当应变速率小于 0.25 时， ϵ_y 和 σ_y 随着应变速率增加保持明显的增加趋势，此时样品拉伸断裂应变都比较大并且均存在应力硬化现象，且此时 ϵ_h 和 σ_h 都随着应变速率增加而呈现明显下降的趋势。而当应变速率大于 0.5 时， ϵ_y 和 σ_y 随着应变速率增加仍保持明显的增加趋势，但是此时样品拉伸断裂应变相对比较小而且不存在应力硬化现象。

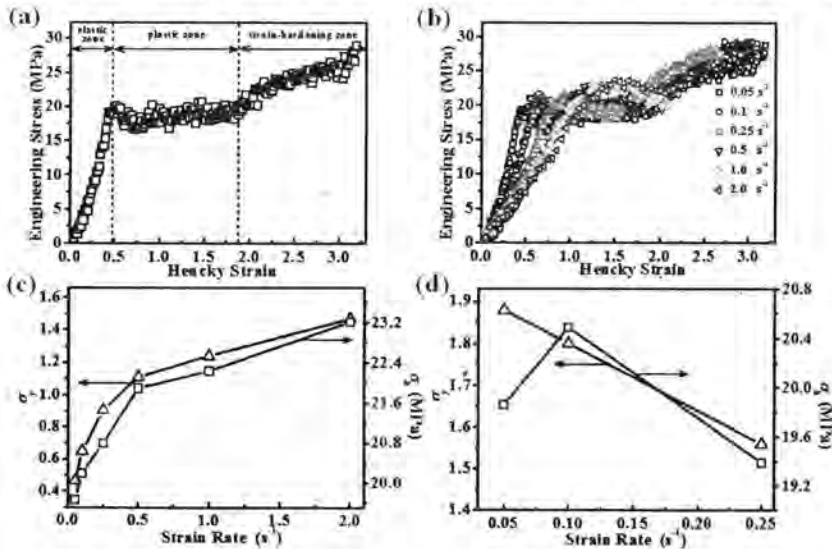


图 3.1 (a) 0.05 s^{-1} 下得到的工程应力-应变曲线，其中第一条和第二条黑色虚线分别对应于屈服点 (ϵ_y, σ_y) 和硬化点 (ϵ_h, σ_h)。(b) $0.05 \text{ s}^{-1} \sim 2 \text{ s}^{-1}$ 范围内不同应变速率下得到的工程应力-应变曲线。(c) 和 (d) ϵ_y 和 σ_y 以及 ϵ_h 和 σ_h 随应变速率变化曲线。

3.3.2 0.05 s⁻¹ 下单轴拉伸变形

图 3.2 给出 0.05 s⁻¹ 下拉伸时获得 2D WAXS 图以及对应的应力-应变曲线。从图 3.2 可以看到, 在线性弹性区, 随着拉伸应变的增大, 2D WAXS 图几乎没有发生明显的改变。在塑性变形区, 聚乙烯正交晶对应的 (200) 和 (110) 晶面衍射信号逐渐向赤道方向集中, 并且形成了宽的衍射弧和明亮的衍射斑点叠加的信号, 而且宽的衍射弧对应的方位角也在逐渐变小。当应变大于 ϵ_h , 随着拉伸进行, 对应于 (200) 和 (110) 晶面的衍射信号仍是宽的衍射弧和明亮的衍射斑点组成的, 且衍射斑点信号明显在增强, 而衍射环对应的方位角仍在逐渐减小和衍射弧的信号在逐渐减弱。在接近断裂应变时, 衍射弧的信号变得几乎看不见了。

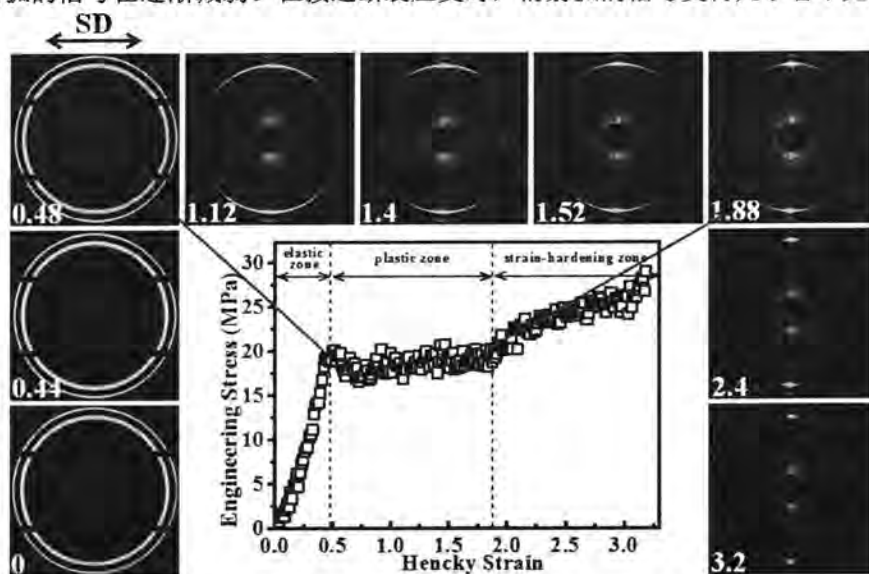


图 3.2 0.05 s⁻¹ 下获得 2D WAXS 图以及对应的应力-应变曲线。其中每幅图左下角白色数字代表不同的应变。红色箭头指出了 (200) 和 (110) 晶面衍射环。黑色双向箭头所示的拉伸方向 (SD) 为水平方向。

为了定量分析获得的实验数据, 图 3.3 (a) 和 (b) 分别给出了 0.05 s⁻¹ 下拉伸时获得的 2D WAXS 图一维积分曲线和 (200) 晶面一维方位角积分曲线。从图 3.3 (a) 可以看到, 在线性弹性区内, (110) 和 (200) 晶面对应的峰强度随着应变增加发生微弱的下降。当应变大于 ϵ_y (红色三角形所示), 晶面对应的强度随应变增加发生明显的下降。如图 3.3 (b) 所示, (200) 晶面一维方位角积分曲线开始在子午线方向存在非常宽的峰, 随着应变增大而慢慢变得不明显。当应变大于 ϵ_y , (200) 晶面对应峰重现出现在赤道线方向上, 并且是由两个峰叠加而成

的。如图 3.3 (c) 所示, 可以用两个高斯峰对应变 1.88 下的 (200) 晶面一维方位角积分曲线进行拟合, 这说明了拉伸过程晶体沿着拉伸方向取向排列并不是均匀的以及只有部分晶体是沿着拉伸方向高度取向的 (较尖锐的峰)。我们这里采用一种半定量计算高取向晶体含量 (OC) 的方法: 一维方位角积分曲线方位角 $257^\circ\sim 281^\circ$ 内的总强度与方位角 $180^\circ\sim 360^\circ$ 内的总强度比值。

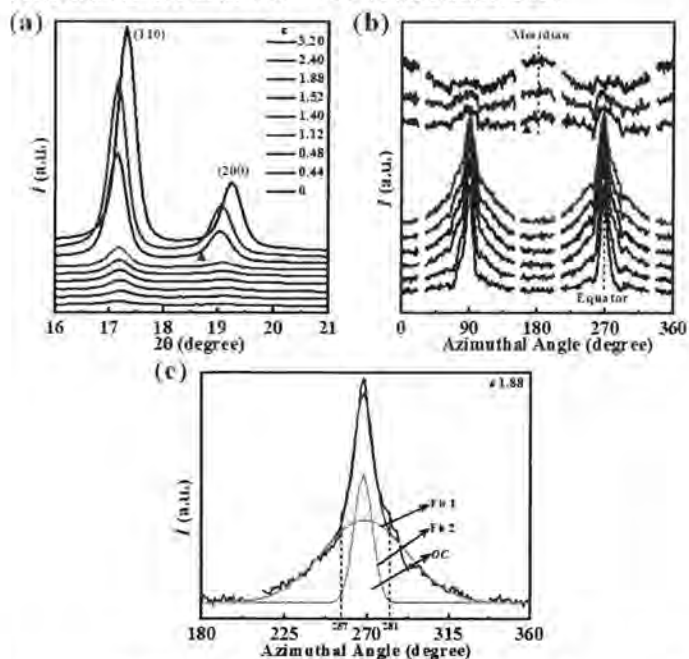


图 3.3 (a) 和 (b) 分别为不同应变下 2D WAXS 图一维积分曲线和 (200) 晶面一维方位角积分曲线。(c) 应变 2.0 对应的 (200) 晶面一维方位角积分曲线高斯拟合结果。应变速率为 0.05 s^{-1} , 红色实心三角形对应于最接近 ε_y 的应变。

图 3.4 给出了 0.05 s^{-1} 下拉伸过程中结晶度 (X_c)、高取向晶体含量 (OC) 以及晶粒尺寸 (L_{200}) 演化规律。在 ε_y 之前, 随着应变增大, 结晶度保持在 60.3% 几乎不变。当应变大于 ε_y , 结晶度由初始 60.3% 保持不断下降的趋势至 ε_b 处 45.8%。随着应变继续增大, 结晶度微弱的减小至断裂应变处 43.3%。为了量化分析拉伸时的结构演化过程, 我们定量计算了特定应变范围内结构参数变化斜率。结构参数变化斜率反应了单位应变条件下, 结构参数平均增加或是减小的程度。在 ε_y 和 ε_b 之间, 结晶度下降的平均斜率 (k_{Xc}) 约为 -11.1% /应变, 与之对应的高取向晶体含量增加的平均斜率 (k_{OC}) 和晶粒尺寸减小斜率 (k_L) 分别约为

21.6%/应变和-4.1 nm/应变。当应变大于 ϵ_h , k_{X_c} 减小至-1.3%/应变, k_{OC} 减小为-13.8%/应变以及 k_L 减小至-1.0 nm/应变, 为了阐述结果的简洁性, 后面实验结果结构参数变化斜率会省略相应的单位。

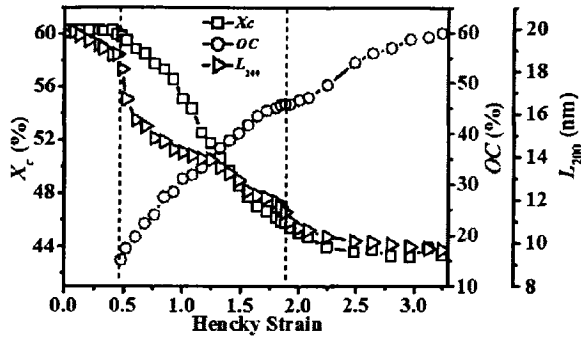


图 3.4 结晶度 (X_c)、高取向晶体含量 (OC) 以及晶粒尺寸 (L_{200}) 演化规律。应变速率为 0.05 s^{-1} , 两条黑色虚线分别对应 ϵ_y 和 ϵ_h 。

3.3.3 不同应变速率下的结构演化

图 3.5 给出了不同应变速率下拉伸时获得的 2D WAXS 图。在线性弹性区内, 不同应变速率下 2D WAXS 图几乎不发生变化。当应变大于 ϵ_y , 应变速率越小, (200) 和 (110) 晶面衍射信号越倾向于在赤道线方向集中, 并且是由宽的衍射弧和赤道线方向上集中的亮斑组成的。这说明了应变速率越小越有利于晶体沿着拉伸方向取向排列。此外还可以看到随着应变增加衍射弧方位角慢慢变小, 亮斑信号倾向于变得更明显。当应变大于 ϵ_h , (200) 和 (110) 晶面衍射斑点在赤道线方向上变得更加集中, 衍射弧方位角变得非常小了。需要指出的是, 当应变速率比较大的时候(大于 0.25 s^{-1}), 样品拉伸过程中没有应力硬化现象(图 3.1)。此外所有应变速率下 (200) 晶面一维方位角积分曲线可以看成两个高斯峰叠加形成的(图 3.3 (c))。按照 0.05 s^{-1} 下的实验数据处理方法, 给出了其他应变速率下样品拉伸过程中的实验结果。

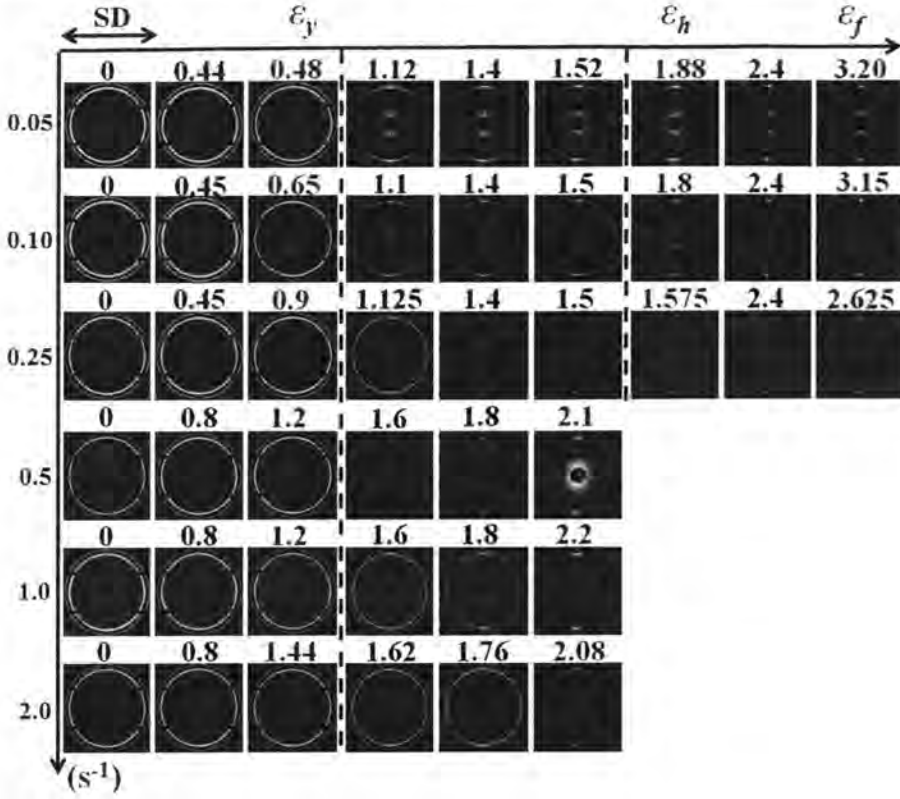


图 3.5 不同应变速率下拉伸时获得的 2D WAXS 图。拉伸方向 (SD) 为水平方向。竖直轴对应于应变速率增加方向, 水平轴对应于应变增加方向。红色数字分别对应于最接近 ϵ_y , ϵ_h 和 ϵ_f 的应变。

为了更加深入的理解应变速率对萃取溶剂之后的超高分子量聚乙烯初始纤维变形行为和结构演化的影响, 图 3.6 (a)、(b) 和 (c) 分别总结了不同应变速率下结晶度 (X_c)、晶粒尺寸 (L_{200}) 以及高取向晶体含量 (OC) 演化规律。如图 3.6 (a) 所示, 在线性弹性区内, 结晶度几乎保持 60.3% 不变。当应变速率小于 $0.25 s^{-1}$, 在 ϵ_y 和 ϵ_h 之间, 随着应变速率的增大, 结晶度以 k_{X_c} 分别为 -11.2 ($0.05 s^{-1}$)、-14.0 ($0.10 s^{-1}$) 和 -24.9 ($0.25 s^{-1}$) 快速下降至相应 ϵ_h 处约 45%。随着应变继续增大, 结晶度保持非常微弱的下降趋势, 且随着应变速率的增大, 残余结晶度从约 43.3% 逐渐减小为约 39.7%。造成这种残余结晶度随应变速率增加而不断降低的原因可能是随着应变速率增大, 体系中应力集中现象更加明显, 更多晶体被拉伸破碎转化为无定形而造成结晶度更大程度下降。当应变速率大于 $0.5 s^{-1}$,

当应变大于 ε_y ，结晶度保持不断快速下降的趋势，其 k_{xc} 分别为-22.6 (0.5 s^{-1})、-24.5 (1.0 s^{-1})和-31.3 (2.0 s^{-1})，而断裂应变处的结晶度从约 37.4%减小至约 33.6%。

图 3.6 (b) 展示了不同应变速率下拉伸过程中的晶粒尺寸 (L_{200}) 演化规律。在线性弹性区内，晶粒尺寸表现微弱的减小趋势。当应变速率小于 0.25 s^{-1} ，在 ε_y 和 ε_h 之间，晶粒尺寸保持快速下降的趋势，且不同应变速率下晶粒尺寸下降的斜率相差很大 (0.05 s^{-1} 下 k_L 为-4.1 而 0.25 s^{-1} 下 k_L 为-8.2)。 ε_h 之后，晶粒尺寸仍保持不断下降的趋势，但是下降的斜率相对较小 (0.05 s^{-1} 下 k_L 为-1.0 而 0.25 s^{-1} 下 k_L 为-3.1)。当应变速率大于 0.5 s^{-1} ，在 ε_y 和 ε_h 之间，晶粒尺寸也存在明显的下降的现象 (不同应变速率下 k_L 变化范围为 (-5.9~-3.1))。

图 3.6 (c) 总结了不同应变速率下拉伸过程中的高取向晶体含量 (OC) 演化曲线。当应变速率小于 0.25 s^{-1} ，在 ε_y 和 ε_h 之间，高取向晶体含量保持近似线性的增加趋势 (0.05 s^{-1} 下 k_{oc} 为 21.6 而 0.25 s^{-1} 下 k_{oc} 为 32.0)，随着应变继续增大 (大于 ε_h)，高取向晶体含量增加趋势变得相对平缓 (k_{oc} 变化范围为 (13.8~15.3))。在断裂应变附近，高取向晶体含量增加到约 60%。当应变速率大于 0.5 s^{-1} ， ε_y 之后，高取向晶体含量上升趋势变得更陡 (k_{oc} 变化范围为 (34.2~53.0))。在断裂应变处，高取向晶体含量约为 43%。需要指出的是，随应变速率增大，在相同应变下高取向晶体含量相对要低一些。

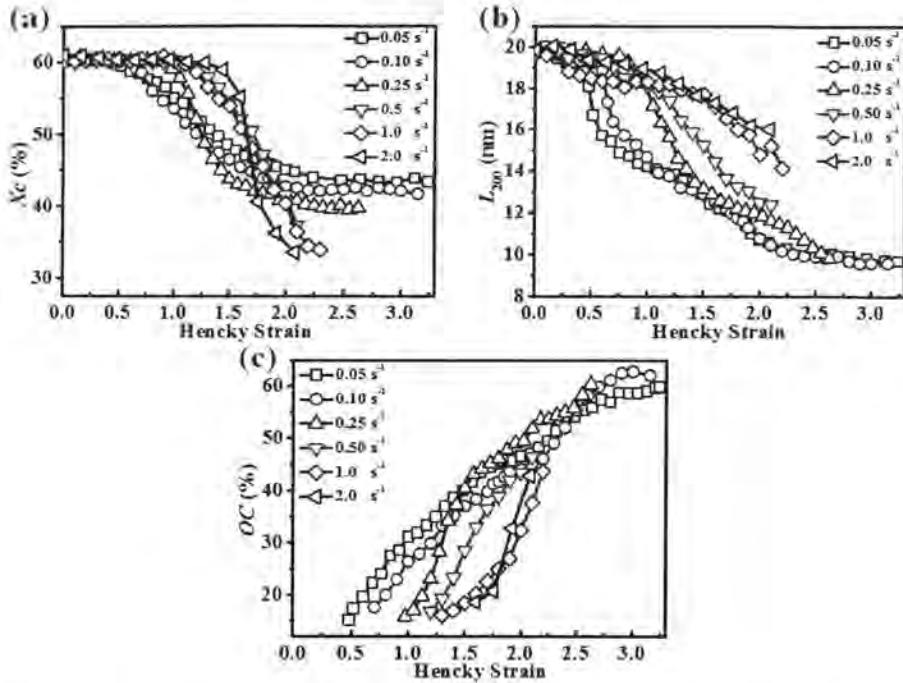


图 3.6 (a)、(b) 和 (c) 分别为不同应变速率下结晶度 (X_c)、晶粒尺寸 (L_{200}) 以及高取向晶体含量 (OC) 演化规律。

3.4 讨论

3.4.1 不同应变速率下塑性变形区内结构演化和力学行为

如图 3.6 (a) 和 (b) 所示, 在 ϵ_y 和 ϵ_h 之间, 不同应变速率下, 结晶度 X_c 保持明显的下降趋势, 与之相对应的晶粒尺寸 L_{200} (扣除机械展宽和应力诱导晶格畸变影响) 也发生明显下降。上述实验结果说明了拉伸过程中结晶度的下降伴随着晶粒尺寸的减小, 这是因为在拉伸作用下晶体破碎成更小的晶块, 这必然会造成平均的晶粒大小的减小。当应变速率小于 0.25 s^{-1} , 在 ϵ_y 和 ϵ_h 之间, 不同应变速率下结晶度平均变化斜率 (k_{X_c}) 变化范围为 (-11.2~24.9) 而晶粒尺寸平均变化斜率 (k_L) 变化范围为 (-4.1~8.2)。当应变大于 0.5 s^{-1} , 在相同应变范围内, k_{X_c} 和 k_L 变化范围分别为 (-21.6~31.3) 和 (-5.9~3.1)。事实上, 塑性变形区内

结晶度的下降是因为晶体在拉伸作用下破碎成更小的片晶会伴随着部分晶体向无定形转化，这种现象可以被定义为应力诱导的无定形化或是应力诱导熔融。在第2章2.4.1塑性变形区内结构演化和力学行为中详细阐述过的晶体破坏模型（图3.7（a））以及揭示结晶度下降与晶粒尺寸减小之间关系的半定量公式

$$k_{xc}/k_L = \frac{(n+1)LX_0}{(L_0+L)L_0} \approx \frac{X_0}{L_0^2} (n+1)L \propto (n+1)L \quad (\text{其中 } n \text{ 为晶体破碎的块数 (无定形化}$$

密度)， L 为晶体转化为无定形的厚度（成核尺寸）的基础上，我们主要讨论不同应变速率对塑性变形区内结构演化和变形行为的影响。

从上面的公式可以看到 k_{xc}/k_L 正比于无定形化密度（ n ）和成核尺寸（ L ）如图3.7（a）和（b）所示，当应变速率小于 0.25 s^{-1} ，随着应变速率增大， k_{xc}/k_L 微弱的从 $2.7\%/nm$ 增加到 $3.0\%/nm$ ；而当应变速率大于 0.5 s^{-1} ， k_{xc}/k_L 从 $3.9\%/nm$ 快速增加到 $10.1\%/nm$ 。该结果可以用不同应变速率下局部应力集中程度不同来进行解释。实际上，不同应变速率下的结构演化是由不同应变速率下晶体与无定形联接处应力集中程度与外场驱动作用耦合作用决定的。

当应变速率小于 0.25 s^{-1} ，此时拉伸温度比较低（ 25°C ），晶体分子链和无定形分子链运动能力比较弱，此时晶体上的架桥分子链连接处充当了局部应力集中点，当应变速率比较小的时候，随着应变速率的增大， k_{xc}/k_L 保持微弱的增加趋势从 $2.7\%/nm$ 增加到 $3.0\%/nm$ ，这是因为此时片晶转化为无定形的厚度 L 变化不是很明显，而晶体破碎成较小晶块数量 n 变化也不明显（局部应力集中强度增加不是很明显）。当应变速率大于 0.5 s^{-1} ，随着应变速率增大， k_{xc}/k_L 保持明显的上升趋势从 $3.9\%/nm$ 增加到 $10.1\%/nm$ 。当应变速率比较大的时候，此时体系中应力集中现象会更加明显，而且随着应变速率增大而不断增强。此时片晶转化为无定形的厚度 L 增大比较明显，但是晶体破碎成较小晶块的数量也会不断减小，而且片晶向无定向转化的厚度 L 增大程度要比晶体破碎成较小晶块数量 n 减小程度要大，因此 k_{xc}/k_L 随应变速率增大而发生明显增加。

体系中结晶度变化以及高取向晶体含量变化（晶体取向）与表观模量（ E ）的变化是紧密联系在一起的，也就是说结晶度增加或是高取向晶体含量增加有利于体系表观模量的增加。可以利用力学曲线一阶微分（ $E = d\sigma/d\varepsilon$ ）曲线来计算表观模量（ E ），特定应变区间内表观模量平均变化斜率即为表观模量变化斜率（ k_E ）。表观模量变化斜率 k_E 主要是由结晶度变化斜率 k_{xc} 和高取向晶体含量变

化斜率 k_{OC} 决定的。当应变速率小于 0.25 s^{-1} ，随着应变速率的增大， k_E 变化范围为 $(1.4 \sim 1.1)$ ，此时对应的 k_{Xc} 和 k_{OC} 变化范围分别为 $(-11.0 \sim -24.8)$ 和 $(21.6 \sim 31.9)$ 。当应变速率大于 0.5 s^{-1} ，随着应变速率增大， k_E 变化范围为 $(-7.9 \sim -2.7)$ 此时对应的 k_{Xc} 和 k_{OC} 变化范围分别为 $(-22.6 \sim -31.3)$ 和 $(34.1 \sim 53.0)$ 。可以看到不同应变速率下较小 k_{Xc} （结晶度下降）和较小 k_{OC} （高取向晶体含量上升）相比于较大 k_{Xc} 和较大 k_{OC} ， k_E 下降的更明显。这说明了常温下不同应变速率下拉伸过程中晶体的结晶度下降对表观模量具有非常重要的影响。如图 3.6 (a) 和 (b) 所示，随着应变速率的增大， k_{Xc} 保持不断增大的趋势（结晶度下降趋势变陡）和 k_{OC} 也保持不断增大的趋势（高取向晶体含量上升趋势变陡）。这是因为随着应变速率的增大，应力集中程度增大，晶体上所施加的应力场分布越不均匀，晶体更加容易发生拉伸诱导晶体向无定形转化，因此 k_{Xc} 不断增大，与此同时，在较小应变作用下，晶体就倾向于沿着拉伸取向排列，因此 k_{OC} 也不断增大。

3.4.2 不同应变速率下应力硬化区内结构演化和力学行为

当应变速率小于 0.25 s^{-1} ，此时样品力学曲线具有明显的应力硬化现象（图 3.1 (b)）。相对塑性变形区，在应力硬化区内，高取向晶体含量（OC）保持相对平缓的增加趋势（ k_{OC} 变化范围为 $(13.8 \sim 15.3)$ ），结晶度保持比较微弱的下降趋势（ k_{Xc} 变化范围为 $(-1.3 \sim -2.0)$ ）和晶粒尺寸（ L_{200} ）下降趋势明显减小（ k_L 变化范围为 $(-1.0 \sim -3.1)$ ）。此时没有明显的结晶度下降表明晶体之间主要发生了片晶间的剪切滑移而晶体向无定向转化相对较弱。这表明当应变速率比较小的时候，晶体更倾向于沿着拉伸取向排列，有利于减少晶体的破坏和结晶度的下降。

相对于塑性变形区，在应力硬化区内， k_L 相对比较大，其变化范围为 $(5.4 \sim 7.6)$ ，此时结晶度（ Xc ）保持几乎不变（图 3.6 (a)），而高取向晶体含量（OC）表现不断的增加趋势（图 3.6 (c)），因此较快的表观模量增加趋势，可能主要是由于高取向晶体含量增加决定的（ k_{OC} 为 0.12）。需要特别说明的是，当应变速率大于 0.5 s^{-1} ，此时样品没有应力硬化现象。相对较小的应变速率，在较大应变速率下，拉伸的初期，体系结晶度下降的更多，而相同应变下高取向晶体含

量却低很多。而且应变速率越大，体系中晶体破坏的不均匀性更明显，因此作为主要承担应力单元的晶区在较大应变时难以承担应力，所以力学曲线没有应力硬化现象。

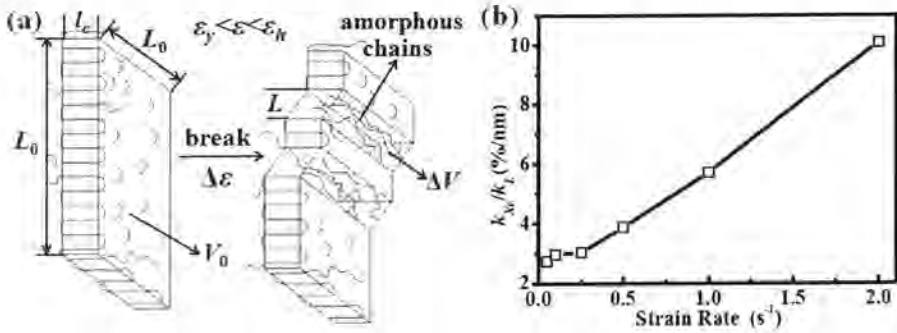


图 3.7 (a) 晶体破坏示意图。(b) 不同应变速率下结晶度变化斜率 k_{xc} 与晶粒尺寸变化斜率 k_L 比值 k_{xc}/k_L 总结曲线。

3.5 结论

利用原位同步辐射 WAXS 研究了不同应变速率对萃取溶剂之后的超高分子量聚乙烯初始纤维在拉伸过程中结构演化的影响。当应变速率小于 0.25 s^{-1} ，此时力学曲线有明显的应力硬化现象并且 k_{xc}/k_L 随应变速率增大而保持微弱的增加趋势；当拉伸速率大于 0.5 s^{-1} ，此时力学曲线没有应力硬化现象，并且 k_{xc}/k_L 随应变速率增大而保持明显的增加趋势。不同应变速率下差异很大的拉伸变形行为是由无定形化成核密度 (n) 和成核尺寸 (L) 耦合作用决定的。换句话说。当拉伸速率较小的时候，无定形化成核密度 (n) 和成核尺寸 (L) 随应变速率增大变化不明显，而当应变速率比较大的时候，无定形化成核密度 (n) 减小的趋势小于成核尺寸 (L) 增大的趋势。而在应力硬化区，晶体沿着拉伸方向取向排列有利于减少晶体的破坏。

参考文献

- [1] M. Ahmadi, M. Masoomi, S. Safi, et al., Interfacial evaluation of epoxy/carbon nanofiber nanocomposite reinforced with glycidyl methacrylate treated uhmwpe fiber [J]. *Journal of Applied Polymer Science* 2016, 133 (31).
- [2] L. Meng, W. Li, R. Ma, et al., Long uhmwpe fibers reinforced rigid polyurethane composites: An investigation in mechanical properties [J]. *European Polymer Journal* 2018, 105: 55-60.
- [3] L. Shen, M. Peng, F. Qiao, et al., Preparation of microporous ultra high molecular weight polyethylene (uhmwpe) by thermally induced phase separation of a uhmwpe/liquid paraffin mixture [J]. *Chinese Journal of Polymer Science* 2008, 26 (06): 653-657.
- [4] T. Wyatt, Y. Deng, D. Yao, Fast solvent removal by mechanical twisting for gel spinning of ultrastrong fibers [J]. *Polymer Engineering & Science* 2015, 55 (4): 745-752.
- [5] L. Xia, P. Xi, B. Cheng, A comparative study of uhmwpe fibers prepared by flash-spinning and gel-spinning [J]. *Materials Letters* 2015, 147: 79-81.
- [6] V. Litvinov, J. Xu, C. Melian, et al., Morphology, chain dynamics, and domain sizes in highly drawn gel-spun ultrahigh molecular weight polyethylene fibers at the final stages of drawing by saxs, waxes, and 1h solid-state nmr [J]. *Macromolecules* 2011, 44 (23): 9254-9266.
- [7] C. Luo, N. A. Guardala, J. L. Price, et al., Structural and dynamic investigations of unstretched and stretched ultrahigh molecular weight polyethylene films. 1-pyrenyl attachment by bombardment with 4.5 mev protons and irradiation with ev range photons [J]. *Macromolecules* 2002, 35 (12): 4690-4701.
- [8] S. Ottani, E. Ferracini, A. Ferrero, et al., Saxs investigations on uniaxially drawn fibers obtained from polyethylene reactor powder [J]. *Macromolecules* 1996, 29 (9): 3292-3299.
- [9] S. Ratner, A. Weinberg, E. Wachtel, et al., Phase transitions in uhmwpe fiber compacts studied by in situ synchrotron microbeam waxes [J]. *Macromolecular Rapid Communications* 2004, 25 (12): 1150-1154.
- [10] Y. Ohta, H. Murase, T. Hashimoto, Effects of spinning conditions on the mechanical properties of ultrahigh - molecular - weight polyethylene fibers [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 2005, 43 (19): 2639-2652.
- [11] D. E. Demco, C. Melian, J. Simmelink, et al., Structure and dynamics of drawn gel - spun ultrahigh - molecular - weight polyethylene fibers by 1h, 13c and 129xe nmr [J]. *Macromolecular Chemistry and Physics* 2010, 211 (24): 2611-2623.
- [12] W.-G. Hu, K. Schmidt-Rohr, Characterization of ultradrawn polyethylene fibers by nmr: Crystallinity, domain sizes and a highly mobile second amorphous phase [J]. *Polymer* 2000, 41 (8): 2979-2987.
- [13] D. Tzou, K. Schmidt-Rohr, H. W. Spiess, Solid-state nmr studies of crystalline phases in gel-spun ultrahigh molecular weight polyethylene [J]. *Polymer* 1994, 35 (22): 4728-4733.
- [14] K. Kuwabara, F. Horii, Solid-state 13c nmr analyses of the orthorhombic-to-

- hexagonal phase transition for constrained ultradrawn polyethylene fibers [J]. *Macromolecules* 1999, 32 (17): 5600-5605.
- [15] Y. Ohta, H. Murase, T. Hashimoto, Structural development of ultra - high strength polyethylene fibers: Transformation from kebabs to shishs through hot - drawing process of gel - spun fibers [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 2010, 48 (17): 1861-1872.
- [16] Y. Tian, C. Zhu, J. Gong, et al., Transition from shish-kebab to fibrillar crystals during ultra-high hot stretching of ultra-high molecular weight polyethylene fibers: In situ small and wide angle x-ray scattering studies [J]. *European Polymer Journal* 2015, 73: 127-136.
- [17] Y. Tian, C. Zhu, J. Gong, et al., Lamellae break induced formation of shish-kebab during hot stretching of ultra-high molecular weight polyethylene precursor fibers investigated by in situ small angle x-ray scattering [J]. *Polymer* 2014, 55 (16): 4299-4306.
- [18] J. M. Brady, E. L. Thomas, Conversion of single crystal mats to ultrahigh modulus polyethylene: The formation of a continuous crystalline phase [J]. *Polymer* 1989, 30 (9): 1615-1622.
- [19] P. Tarin, E. Thomas, The role of inter - and intra - links in the transformation of folded chain lamellae into microfibrils [J]. *Polymer Engineering & Science* 1979, 19 (14): 1017-1022.
- [20] K. E. Strawhecker, E. J. Sandoz-Rosado, T. A. Stockdale, et al., Interior morphology of high-performance polyethylene fibers revealed by modulus mapping [J]. *Polymer* 2016, 103: 224-232.
- [21] K. Anandakumaran, S. Roy, R. S. J. Manley, Drawing-induced changes in the properties of polyethylene fibers prepared by gelation/crystallization [J]. *Macromolecules* 1988, 21 (6): 1746-1751.
- [22] J.-T. Yeh, S.-C. Lin, C.-W. Tu, et al., Investigation of the drawing mechanism of uhmwpe fibers [J]. *Journal of Materials Science* 2008, 43 (14): 4892-4900.
- [23] R. Arridge, P. Barham, A fibre composite model of drawn crystalline polymers [J]. *Polymer* 1978, 19 (6): 654-658.
- [24] R. Arridge, P. Barham, A theory for the drawing of oriented crystalline polymers [J]. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* 1978, 16 (7): 1297-1319.
- [25] J. Li, Y.-W. Lee, Evolution of morphology in high molecular weight polyethylene during die drawing [J]. *Journal of Materials Science* 1993, 28 (23): 6496-6502.
- [26] M. An, H. Xu, Y. Lv, et al., Structural difference of gel-spun ultra-high molecular weight polyethylene fibers affected by cold drawing process [J]. *Fibers and Polymers* 2017, 18 (3): 549-554.
- [27] H. Liu, F. Lv, J. Li, et al., Two - stage drawing process to prepare high - strength and porous ultrahigh - molecular - weight polyethylene fibers: Cold drawing and hot drawing [J]. *Journal of Applied Polymer Science* 2015, 132 (47).
- [28] S. Nikolov, D. Raabe, Yielding of polyethylene through propagation of chain twist defects: Temperature, stem length and strain-rate dependence [J]. *Polymer* 2006, 47 (5): 1696-1703.
- [29] A. Argon, A. Galeski, T. Kazmierczak, Rate mechanisms of plasticity in semi-

crystalline polyethylene [J]. *Polymer* 2005, 46 (25): 11798-11805.

[30] L. Berger, H. Kausch, C. Plummer, Structure and deformation mechanisms in uhmwpe-fibres [J]. *Polymer* 2003, 44 (19): 5877-5884.

[31] K. Schneider, Investigation of structural changes in semi - crystalline polymers during deformation by synchrotron x - ray scattering [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 2010, 48 (14): 1574-1586.

第4章 宽温度-应变空间内聚乙烯油膜形态相图构建

4.1 引言

湿法作为一种广泛应用于制备具有均匀分布微孔、高孔隙率以及优异的力学性能的聚烯烃薄膜制备方法，很多研究人员对其进行了大量研究。^[1-3]这种加工方法主要包括如下三个步骤：(i) 通过搅拌和加热聚合物和溶剂混合物制备均匀的混合物溶液；(ii) 混合物溶液经过挤出和流延制备油膜；(iii) 油膜经后拉伸、溶剂萃取或者油膜经溶剂萃取、后热拉伸处理制备微孔薄膜。^[4-5]在后热拉伸加工处理过程中，由相互贯穿的晶体簇和大量溶剂组成的油膜混合体系经拉伸外场作用会经历复杂的微观结构重构过程，其中微孔膜最终的微观结构是由拉伸外场和温度场耦合作用决定的。^[6]因此，理解加热条件下，油膜在拉伸过程中形态结构演化对于多孔薄膜加工具有很重要的意义。但是很少有研究人员系统性研究宽温度-应变空间内聚乙烯油膜（聚乙烯/白油体系）微观结构重构过程，因此温度场和拉伸外场耦合作用驱动结构演化机理还远远没有得到很好的理解。

半晶高分子材料拉伸时的形态结构演化过程在过去几十年已经得到很深入的研究，^[7-16]而这些相关研究可以用来帮助理解聚乙烯油膜体系在加工过程中发生的结构演化。结合微聚焦 SAXS、WAXS 以及偏光显微镜 (POM) 等检测手段，Nozue 等人^[13]成功观测到等规聚丙烯 (iPP) 在拉伸过程中随着拉伸比的增大会依次出现晶体沿着 a 轴方向无序排列、晶体沿着 c 轴方向取向和周期性排列、破碎的片晶等微观结构。通过原子力显微镜 (AFM) 研究 PP 在单轴拉伸过程中的结构演化，Cakmak 等人^[10]观测到了如下的现象：小应变下片晶破碎成更小块状晶体、随后形成微纤、较大应变下形成串晶状的结构以及大应变下片晶转化成纤维状的晶体。Schneider 等人^[14]也曾得到拉伸过程中类似的结果：较小应变下大片晶由于片晶间架桥分子链连接处的应力集中作用破碎成较小的片晶、较大应变下片晶转化成伸直链以及随后这些伸直链重结晶形成纤维状晶体。

温度对半晶高分子拉伸过程中结构演化的影响也已经得到了广泛的研究。^[14, 17-27]当温度升高时，晶体结构单元热膨胀作用增强导致的晶体分子链运动能力明显增强会使得晶体剪切破碎和折叠链片晶-伸直链晶转化变得更加容易发生。^[22, 24]Kajiyama 等人^[28]认为晶体的破坏方式主要取决于拉伸温度的高低，在 α_1 -松弛温度附近 (T_{α_1})，晶体倾向于破碎为较小的晶块，而在高于 α_n -松弛温度 (T_{α_n}) 下，拉伸会诱导晶体破碎为较大的晶块。根据 Séguéla 等人^[29]提出的晶体位错分

子动力学模型，位错过程主要包括位错成核、位错生长扩散和最终形成贯穿整个晶体的位错。需要特别指出的是位错生长扩散是通过晶体内分子链 180° 链扭曲变形运动进行的，^[30]其中较高温度下较强的分子链运动能力使得沿着分子链方向的链扭曲变形运动变得更加容易（位错生长扩散更快）。^[31] ^{12}D - ^{13}C 核磁共振（NMR）实验结果证明了晶体内分子链的 180° 伸缩振动频率在 α -松弛温度附近会增加几个数量级。^[32]在更高温度下（高于 T_{α_1} ），Kang 等人通过双量子（DQ）NMR 检测技术研究了 iPP 拉伸时的结构演化过程，证明了晶体中的折叠链可以在拉伸作用下从晶体中被拉出形成伸直链晶体。^[18]

在本章工作中，利用原位同步辐射 SAXS 和 WAXS 技术研究了 25°C ~ 110°C 范围内聚乙烯油膜拉伸时的结构演化过程。聚乙烯油膜形态结构演化和力学行为在四个温度区间内差异很大，其中这四个温度区间由 α_1 -松弛温度（ T_{α_1} ）， α_n -松弛温度（ T_{α_n} ）以及初始熔融温度（ T_{onset} ）划分而成的。根据实验结果得到了聚乙烯油膜在拉伸过程中不同形态结构所对应的温度和应变窗口以及建立了聚乙烯油膜在二维温度-应变空间内的形态相图。

4.2 实验部分：

4.2.1 原料和样品制备

聚乙烯重均分子量（ $M_w=600\text{ kg/mol}$ ）。初始油膜生产流程如下：首先质量分为 30%的聚乙烯粉末和白油混合物在定制的搅拌釜中进行溶胀处理，溶胀温度为 100°C ，从而获得均匀的混合物溶液。混合物溶液经双螺杆挤出机挤出，其中口模温度为 220°C 。最后通过流延辊冷却形成聚乙烯油膜，其中冷却辊温度为 40°C 。这样制得的初始油膜厚度为 0.625 mm 。在初始油膜上裁取长度、宽度分别为 12.0 mm 和 4.5 mm 的拉伸样条。

4.2.2 样品表征

1 样品真实溶剂含量测定

由于聚乙烯油膜会在升温条件下进行拉伸，因此为了确保结构参数定量分析的准确性，确定聚乙烯初始油膜中真实的溶剂含量以及溶剂在升温条件下不会由于蒸发而发生溶剂含量变化是非常重要的。因此利用热失重分析仪（TGA Q5000）对样品真实溶剂含量进行测定。测定过程中把萃取溶剂之后的油膜和初

始油膜加热至 700 °C，其中升温速率为 10 °C/min 和氮气通入速率为 70 ml/min。从图 4.1 中可以看到萃取溶剂之后的聚乙烯油膜和聚乙烯初始油膜热失重初始温度分别为 393 °C 和 162 °C，其中热失重原因分别为高温下聚乙烯降解和溶剂挥发。因此，根据实验结果可以确定聚乙烯初始油膜的真实溶剂含量为 53% 和在升温过程中不会发生因溶剂挥发而造成体系溶剂含量变化（拉伸温度最高为 110 °C，低于聚乙烯初始油膜热失重初始温度 162 °C）。

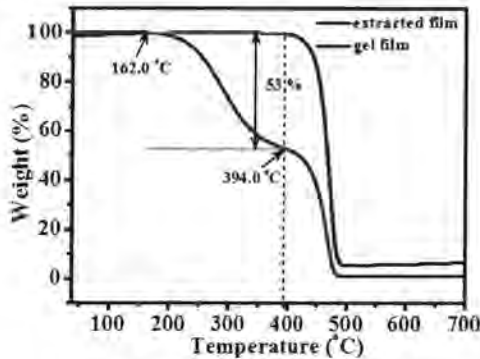


图 4.1 萃取溶剂之后的聚乙烯油膜和聚乙烯初始油膜热失重曲线，升温速率为 10 °C/min。

2 动态热机械分析 (DMA) 和差示扫描量热法 (DSC) 表征

DMA 测试实验是利用 DMA Q800 进行的。油膜在 DMA 表征中从 -40 °C 被加热至 120 °C，升温速率为 5 °C/min，频率固定为 1 Hz。DSC 测试实验是利用 DSC Q2000 进行的，升温速率为 10 °C/min。实验结果如图 4.2 所示。

从图 4.2 (a) 可以看到，损耗模量 (G'') 曲线和耗散因子 ($\tan \delta$) 曲线波谷位置对应于 β -松弛 (大约 -7 °C)，这是由无定形区分子链运动能力增强和晶体间无定形协同运动过程造成的。 G'' 曲线峰顶位置和储能模量 (G') 曲线转折点可以定义 α_1 -松弛 (大约 42 °C)，这意味着随着温度的升高，晶区分子链运动能力的增加有利于片晶滑移。 G'' 曲线转折点和 $\tan \delta$ 曲线峰顶位置 (大约 71 °C) 可以给出 α_{II} -松弛，这是由晶体和无定形之间分子链的伸展-扩散运动能力增强引起的。^[33]从图 4.2 (b) 中的 DSC 曲线，可以得到油膜的初始熔融温度 ($T_{onset} = 107$ °C) 和熔融峰温度 ($T_{peak} = 124$ °C)。因此整个温度空间可以被划分为四个区间，分别为温度区间 I ($T_{\beta} < T < T_{\alpha_1}$)、温度区间 II ($T_{\alpha_1} < T < T_{\alpha_{II}}$)、温度区间 III ($T_{\alpha_{II}} < T < T_{onset}$) 和温度区间 IV ($T > T_{onset}$)。

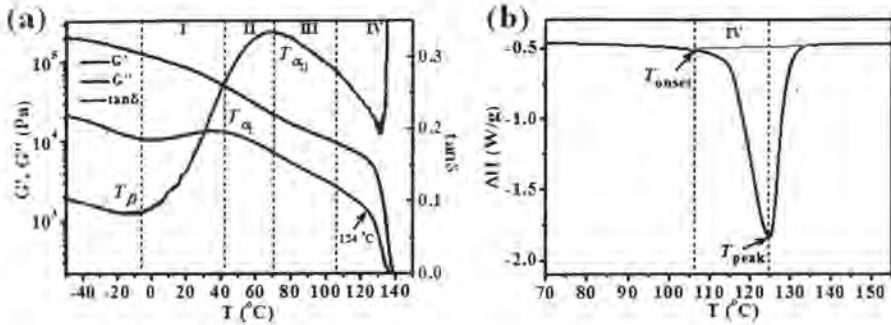


图 4.2 (a) 储能模量 (G')、耗散模量 (G'') 和耗散因子 ($\tan \delta$) 曲线。(b) DSC 曲线。

4.2.3 原位同步辐射 SAXS 和 WAXS 拉伸实验

结合原位同步辐射 SAXS、WAXS 和应力-应变曲线系统研究了不同温度下聚乙烯油膜在拉伸过程中的结构演化规律。实验装置见第二章 2.2.2 实验仪器。^[21, 34]通过向拉伸装置中通入氮气来控制温度波动 ($\pm 0.5^{\circ}\text{C}$)。不同温度下拉伸样品至断裂, 拉伸温度范围为 25°C ~ 110°C , 应变速率为 0.025 s^{-1} 。原位 SAXS 和 WAXS 实验是在上海同步辐射光源 BL16B1 线站进行的。X 射线波长为 0.124 nm , 曝光时间为 2.2 s , 读图时间为 5 s (每幅图对应 7.2 s)。利用 MAR165 探测器采集 2D SAXS 和 2D WAXS 图 (图大小为 2048 像素点 \times 2048 像素点, 像素点尺寸为 $80 \mu\text{m}$)。Fit2D 软件被用于处理 2D SAXS 图和 2D WAXS 图以及扣除空气背底。Fit2D 标定的样品到探测器距离分别为 1950 mm 和 191 mm 。

4.2.4 数据处理方法

根据拟合得到的一维 WAXS 积分曲线, 可以计算得到结晶度 (X_c):^[35-36]

$$X_c = \frac{A_c}{A_c + A_a} \quad (4.1)$$

其中 A_c 和 A_a 分别代表了一维 WAXS 积分曲线拟合结果中晶体峰总面积和无定形峰总面积。

以 60°C 和应变 2.88 下的实验数据处理为例, 图 4.4 (a) 和 (b) 给出了沿着子午线方向 2D SAXS 图 mask 积分示意图, 一维 SAXS 积分曲线 ($I_M - q$) 和洛伦兹修正后的一维 SAXS 积分曲线 ($I_M q^2 - q$)。根据图 4.4 (b) 中高斯拟合结

果可以获得沿着拉伸方向晶体长周期(L_M)以及长周期分布规整性参数(Δq_M)。根据布拉格公式,可以利用 $I_M q^2 - q$ 曲线对应的峰位置(q_{max})来计算 L_M 。计算公式如下所示:^[37]

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

其中, Δq_M 为 $I_M q^2 - q$ 曲线半峰宽,它代表了片晶长周期分布的规整性。 Δq_M 值越大,那么片晶排列的周期性就越差。

4.3 实验结果

4.3.1 不同温度下的力学性能

图 4.3 (a) 给出了 60°C 下得到的一条代表性的工程应力-应变曲线($\sigma - \varepsilon$)以及相应的一阶微分曲线($d\sigma/d\varepsilon - \varepsilon$)。这样一条典型的非线性力学曲线可以被划分为三个变形区域:线性弹性区、应变软化区或者塑性变形区以及应力硬化区,其中分割点分别位于应变 0.42 (屈服应变 ε_y)和 2.77 (硬化应变 ε_h)。 ε_y 和 ε_h 是由 $d\sigma/d\varepsilon$ 曲线转折点定义得到的(如图 4.3 (a)中黑色虚线所示)。从图 4.3 (a)可以看到应力首先随应变增加到 ε_y ,近似线性增加至 1.76 MPa (屈服应力 σ_y)。然后随着应变增加至 ε_h ,应力一直保持相对平缓的上升趋势,直至增加到 5.22 MPa (硬化应力 σ_h)。最后在应力硬化区间,应力会出陡增的现象并且保持一直增加的趋势直至断裂。图 4.3 (b)给出了不同温度下拉伸时的工程应力-应变曲线。为了获得不同温度区间内样品的力学性能,按照图 4.3 (a)的方法从这些力学曲线中分别提取了屈服点和硬化点(包括屈服应力和屈服应变以及硬化应变和硬化应力)。图 4.3 (c)和 (d)分别总结了 ε_y 和 σ_y 以及 ε_h 和 σ_h 随温度变化规律。从图中可以看到不同温度下的力学性能也可以被划分为四个温度区域,并且与 DMA 和 DSC 曲线划分的温度区间符合的很好。在温度区间 I 中($T_\beta < T < T_\alpha$), ε_y 随着温度增加几乎保持不变,而 σ_y 随着温度增加不断下降,此时样品拉伸过

了塑性变形区并没有应力硬化现象出现。在温度区间 II 中 ($T_{\alpha_1} < T < T_{\alpha_0}$), 此时样品在拉伸过了塑性变形区会出现应力硬化现象, 并且 $(\varepsilon_y, \sigma_y)$ 和 $(\varepsilon_h, \sigma_h)$ 都随着拉伸温度增加而发生明显的下降。在温度区间 III 中 ($T_{\alpha_0} < T < T_{\text{onset}}$), 随着拉伸温度增加, $(\varepsilon_y, \sigma_y)$ 下降趋势变缓而 ε_h 和 σ_h 分别保持持续增加和持续下降的趋势。在温度区间 IV 中 ($T > T_{\text{onset}}$), 此时只有一个实验点, 这是因为当温度高于 110°C , 样品会发生明显的熔融而难以进行拉伸实验。

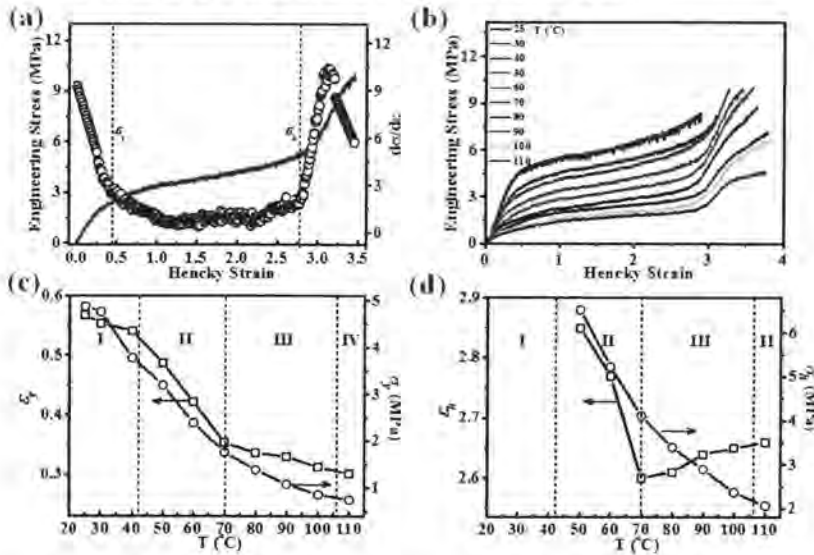


图 4.3 (a) 60°C 下得到的一条代表性工程应力-应变曲线 ($\sigma-\varepsilon$) 以及相应的一阶微分曲线 ($d\sigma/d\varepsilon-\varepsilon$), 其中第一条和第二条黑色虚线分别对应于屈服点 $(\varepsilon_y, \sigma_y)$ 和硬化点 $(\varepsilon_h, \sigma_h)$ 。(b) $25^\circ\text{C}\sim 110^\circ\text{C}$ 范围内不同温度下得到的 $\sigma-\varepsilon$ 曲线。(c) 和 (d) ε_y

和 σ_y 以及 ε_h 和 σ_h 随温度变化总结曲线。

4.3.2 SAXS 实验结果

图 4.4 给出了 25°C 、 60°C 、 90°C 和 110°C 下拉伸时获得的 2D SAXS 图, 其中水平方为子午线方向而竖直方向为赤道线方向。未拉伸之前 ($\varepsilon=0$), 所有温度下都是沿着子午线方向的椭球形散射花样(这说明初始样在拉伸方向是由一定周期性排布的取向晶体组成的)。随着应变增大至 1.8, 在赤道线方向上会逐渐出现梭状的散射花样。随着应变继续增大, 较低温度下 (25°C 和 60°C), 在子

午线方向上形成向 beamstop 集中而赤道线方向有明显的条状散射花样, 这说明了此时出现了纤维状排列的晶体结构。而在较高温度下 (90°C 和 110°C), 子午线方向上会出现对称分布的离散椭球形和赤道线方向上尖锐的条状散射花样, 这意味着此时形成了串晶结构。在更大应变下, 60°C 条件下, 子午线方向上出现了模糊的对称分布的椭球形散花样, 而在 25°C 下, 子午线方向上几乎看不到明显的椭球型散射花样, 只能看到赤道线方向上的条纹状散射花样变得更加细长。相对应地, 随着温度升高, 子午线方向上对称分布的椭球形散射花样越来越明显而赤道方向上较宽的条纹状散射花样逐渐演变为针状的散射花样。不同温度下, 差异明显的散射花样演化过程揭示了不同温度下由于拉伸外场和温度场耦合作用决定的演化过程是非常迥异的。为了更好的理解不同温度下的结构演化机理, 我们给出了如下的定量化处理结果。

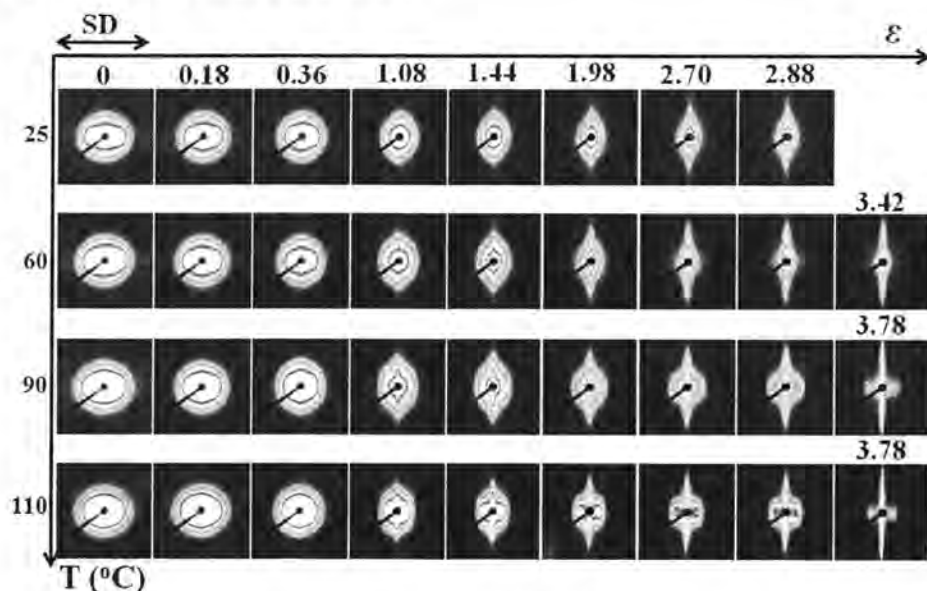


图 4.4 25°C、60°C、90°C 和 110°C 下拉伸时获得的 2D SAXS 图。

图 4.5 (a) 给出了 60°C 下应变为 2.88 时 (作为数据处理的代表) 沿着子午线方向 2D SAXS 图 mask 积分示意图以及一维 SAXS 积分曲线 ($I_M - q$)。图 4.5 (b) 给出了经洛伦兹修正后的一维 SAXS 积分曲线 ($I_M q^2 - q$)。图 4.5 (c) 总结了不同应变下的 $I_M q^2 - q$ 曲线等高线图, 其中强度集中区域 (如图中蓝色虚线所示), 在应变 0.72 之前, 随着应变的增加逐渐向小 q 方向偏移。当应变大于 0.90, 等高线中强度集中区域逐渐消失, 这表明晶体周期性排列结构逐渐被破坏。当应

变大于 1.98, 等高线图中新的强度集中区域开始出现并且逐渐向大 q 方向偏移。为了更加深入理解油膜拉伸过程中的结构演化行为, 60°C 下拉伸时的 L_M 和 Δq_M 演化规律被总结在图 4.5 (d) 中。在应变 0.72 之前, L_M 从初始 24 nm 近似线性增加到 35 nm, 与之相对应的 Δq_M 保持不断增加的趋势, 这说明了此时体系中晶体的周期性排列变差。在应变 0.72~1.98 范围内, L_M 和 Δq_M 均不可以被计算得到。在更大应变下, L_M 从 22.6 nm 保持不断减小的趋势直至 19.3 nm, 而 Δq_M 从 0.198 nm^{-1} 不断下降至 0.128 nm^{-1} , 这说明了此时晶体的周期性排列不断变好。

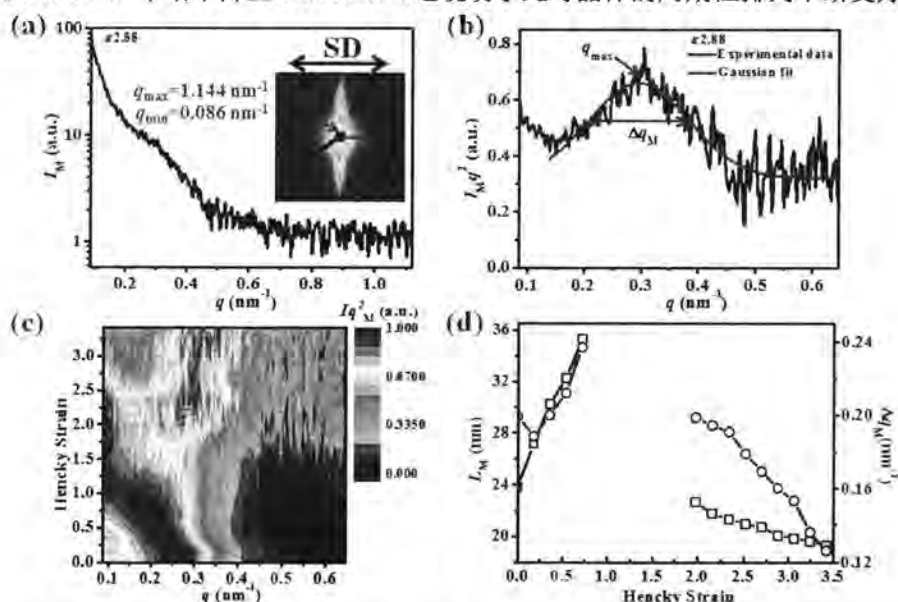


图 4.5 (a) 应变 2.88 下沿着子午线方向 2D SAXS 图 mask 积分示意图以及一维 SAXS 积分曲线, 其中 mask 积分角度范围为 $\pm 3^\circ$ 。(b) 一维 SAXS 积分曲线洛伦兹修正曲线 ($I_M q^2 - q$) 和相应的高斯拟合结果。(c) $I_M q^2 - q$ 曲线等高线图。(d) L_M 和 Δq_M 演化规律。拉伸温度为 60°C 。

为了对宽温度-应变二维空间内的结构演化规律有一个大概了解, 图 4.6 (a) 和 (b) 分别展示了 25°C ~ 110°C 范围内拉伸过程中片晶长周期分布规整性参数 (Δq_M) 和子午线方向上长周期 (L_M) 等高线图。如图 4.6 (a) 所示, 随着应变的增加, Δq_M 保持不断下降的趋势, 这是由拉伸诱导的晶体沿着拉伸方向周期性

排列过程造成的。并且 Δq_M 演化规律在不同温度区间内是截然不同的。在温度区间 I 中, Δq_M 开始保持不断增加的趋势, 直至 Δq_M 不能被计算得到, 这说明了在较大应变下, 晶体的排列结构不是周期性的。在温度区间 II 中, Δq_M 均表现非线性的演化规律, 即先不断增加, Δq_M 不能被计算得到, 随后又保持不断减小的趋势。在温度区间 III 中, Δq_M 先保持不断增加后不断减小的趋势, 其演化规律转折点, 由 80 °C 应变下 1.08 减小为 100 °C 下应变 0.54。此外, 拉伸温度越高, 相同应变下对应的 Δq_M 越小。在温度区间 IV 中, 在应变 1.26 之前, Δq_M 几乎保持不断下降的趋势, 随后保持微弱的上升趋势。

如图 4.6 (b) 所示, 在温度区间 I 中, 随着应变的增大, L_M 首先从初始 24 nm 近似线性增加至 46.5 nm。当应变大于 1.08 时, L_M 已经不可以被计算得到, 这表明此时晶体的排列结构是非周期性的。在温度区间 II 中, 在应变 0.72 之前, L_M 呈现非线性的演化规律, 此时 L_M 从初始 24.0 nm 近似线性增加到 50 °C、60 °C 和 70 °C 下 43.0 nm、35.3 nm 和 32.0 nm, 随后 L_M 不能被计算得到。在较大应变下, 周期性排列的晶体结构重现出现, 50 °C、60 °C 和 70 °C 下, 其开始出现的应变分别为 2.34、1.98 和 1.62。对于温度区间 III, 在整个应变范围内, L_M 均呈现非线性的演化规律, 即先保持不断增加后保持不断减小的趋势, 不同温度下, L_M 保持增加和下降趋势的转折点分别为 80 °C 对应 1.08 以及 100 °C 对应 0.54。在 L_M 保持下降的应变范围内, L_M 先保持非常陡的下降趋势, 随后达到类似平台区域, 最后又保持较陡的下降趋势。温度区间 IV 内的 L_M 演化规律与温度区间 III 中非常相似, 有一点不同是, 当应变大于 2.70 时, L_M 下降趋势明显变得很陡。在 Δq_M 和 L_M 等高线图中, 比较密集的等高线区域对应着比较陡的变化趋势。

为了更加清晰明了的追踪不同温度下, 不同形态结构的转变, 在图 4.6 中的等高线图中, 用一些边界线 (红色虚线 0、1、2 和 3) 标出了不同温度下结构演化曲线转折点。这些虚线可以把温度-应变空间分割成特定的几个区间, 在相同的温度-应变空间内, 其结构演化规律比较类似。虚线 0 对应于不同温度下最接

近应力-应变曲线中的屈服应变(图4.3)。虚线1对应于 Δq_M 和 L_M 重新出现的应变,这也是无周期性排列的晶体结构与重构的周期性排列的晶体结构的界限。虚线2为 Δq_M 和 L_M 下降趋势结束达到平台时对应的应变,也意味着周期性排列规整性变好开始减弱和相对低和高周期性排列结构的界限。虚线3对应于2D SAXS图中子午线方向上出现明显对称分布的离散椭球形和赤道线方向上尖锐的条状散射花样的应变,这也是串晶结构出现的边界。

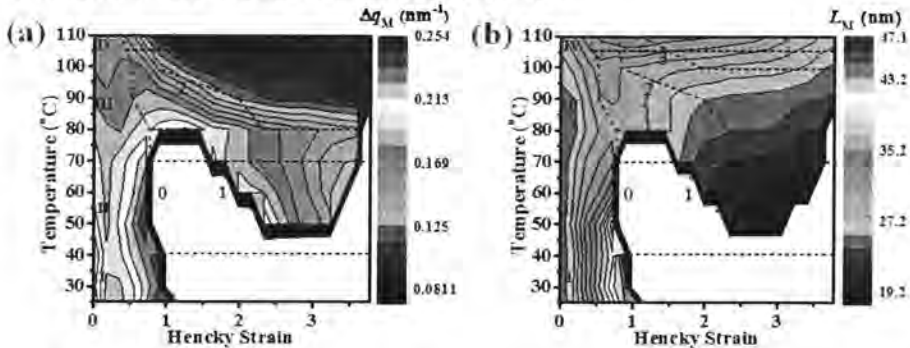


图4.6 (a)和(b)分别为25°C~130°C范围内拉伸过程中的 Δq_M 和 L_M 演化等高线图。

4.3.3 WAXS 实验结果

图4.7给出了25°C、60°C、90°C和110°C下拉伸时获得的2D WAXS图。未拉伸样品的2D WAXS图显示完整的衍射环,其中在赤道线方向上强度要相对高一些,这说明晶体有一定取向排列。在应变0.36之前,2D WAXS图没有发生明显的改变。在所有温度下,当应变位于拉伸的中期时,随着应变增大,2D WAXS图会逐渐形成宽的衍射环和明亮的衍射斑点叠加的信号,并且(200)和(110)晶面衍射斑点在赤道线方向上会越来越集中,这说明了拉伸过程形成了纤维状晶体排列结构,该现象与图4.4中2D SAXS图中赤道线方向上的条纹状散射信号相一致。而且温度越高会使得(200)和(110)晶面衍射弧在赤道线方向上越来越窄,这说明温度升高有利于(200)和(110)晶面衍射信号的集中。当应变大于2.70时,随着应变增大,较低的温度下(25°C、60°C和90°C)较宽的衍射环和明亮的衍射斑点叠加的信号仍然存在,但是其宽的衍射环方位角越来越小而且明亮的衍射斑点在赤道线方向上越来越集中。而在较高温度下(110°C),(200)和(110)晶面衍射斑点信号明显位于赤道线方向上,并且温度越高衍射亮斑信号越倾向于在赤道线方向上集中,这表明较高温度下晶体沿着拉伸方向上的取向排列结构更加均匀。

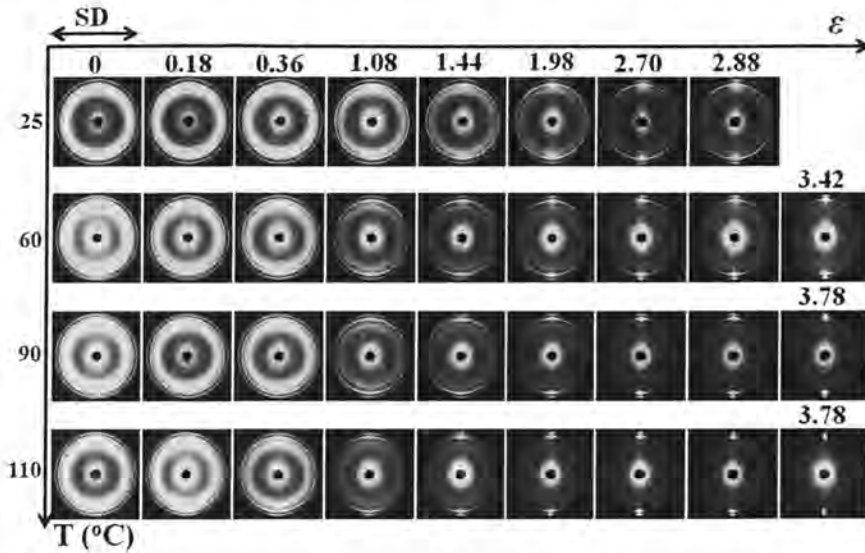


图 4.7 25 °C、60 °C、90 °C 和 110 °C 下拉伸时获得的 2D WAXS 图。

图 4.8 (a) 给出了 60 °C 下拉伸过程中的 2D WAXS 图一维积分曲线。在应变 0.36 之前，两个晶面衍射峰强度几乎不变，随后随着应变增大，两个晶面衍射峰强度不断下降。图 4.8 (b) 给出了拉伸过程中 (200) 晶面一维方位角积分曲线演化规律。在应变 0.36 之前，(200) 晶面一维方位角积分曲线子午线方向和赤道线方向上均出现了峰，其中子午线方向上比较宽的峰是由于流延的油膜样品中存在一些扭曲的片晶。^[22, 38-41]样品 (200) 晶面一维方位角积分曲线赤道线方向上在拉伸之前存在比较宽的峰，这说明油膜存在一定取向排列的晶体，并且该峰在整个拉伸过程中一直存在。而且应变 2.88 下的 (200) 晶面一维方位角积分曲线可以用两个高斯峰进行拟合 (图 4.8 (c))，这说明了拉伸过程中晶体沿着拉伸方向取向排列并不是均匀的。在拉伸过程中，只有部分晶体沿着拉伸方向高度取向。按照第二章给出的高取向晶体含量 (OC) 半定量计算方法，其结果与结晶度 (X_c)，垂直于 (200) 晶面方向的晶粒尺寸 (L_{200}) (根据 Scherrer 公式计算得到^[22, 42]) 总结在 4.8 (d) 中。如图 4.8 (d) 所示，应变 0.36 之前，结晶度几乎保持不变，随着应变增大，结晶度从 19% 不断下降至 15% (应变 2.0)，当应变继续增大时，结晶度下降趋势明显减缓。应变 0.36 之前， L_{200} 从 18.6 nm 减小至 17.0 nm。随后以相对比较平缓的下降趋势从 17.0 nm 减小到 14.5 nm (应变 2.0)。在应变 0.72~3.42 范围内， OC 几乎保持线性的增加趋势。

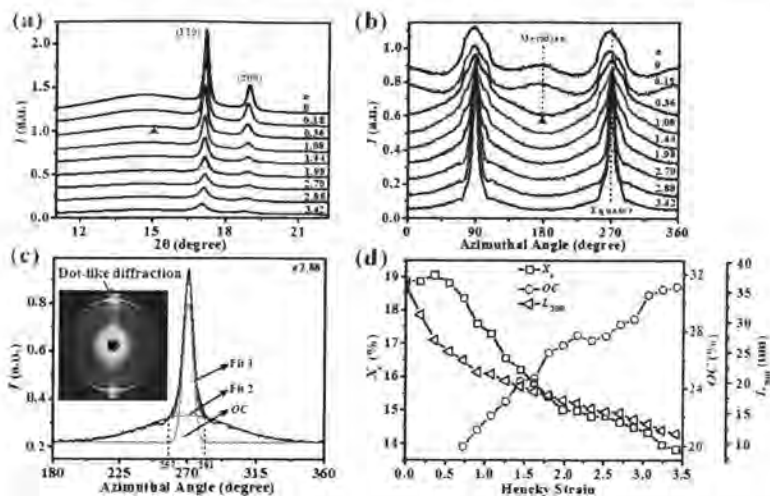


图 4.8 (a) 和 (b) 分别为拉伸过程中 2D WAXS 图一维积分曲线和 (200) 晶面一维方位角积分曲线。(c) 应变 2.88 下的 (200) 晶面一维方位角积分曲线高斯拟合结果, 其中红色实心三角形对应最接近 ε_y 的应变。(d) 结晶度 (X_c)、晶粒尺寸 (L_{200}) 演化规律和高取向晶体含量 (OC) 演化规律。拉伸温度为 60 °C。

图 4.9 (a) 总结了 25 °C~110 °C 范围内, 拉伸过程中 X_c 等高线图。在温度区间 I 中, 在应变 0.54 之前, X_c 几乎保持 20.5% 不变, 随着应变继续增大, X_c 不断减小至 14.5%, 并且不同温度下 X_c 演化规律几乎一样。在温度区间 II 中, 当应变大于 0.54, X_c 保持不断下降的趋势, 且其下降趋势变平缓的转折点分别为 50 °C 对应 2.34 和 70 °C 对应 1.98。在温度区间 III 中, 80 °C 下, X_c 先保持比较快的下降趋势, 当应变超过 2.34, 其下降趋势明显变平缓。而对于 90 °C 和 100 °C, X_c 先保持略微下降后不断上升的趋势, 这可能是由高温下拉伸诱导重结晶造成的。在温度区间 IV 中, X_c 一直保持不断上升的趋势。

图 4.9 (b) 总结了 25 °C~110 °C 范围内, 拉伸过程中 L_{200} 等高线图。在温度区间 I 中, 不同温度下的 L_{200} 演化规律非常相似。 L_{200} 先从初始 38.8 nm 很快减小至 25.5 nm, 当应变超过 0.36, L_{200} 以相对平缓的下降趋势减小至 16.5 nm。对比于温度区间 I, 在温度区间 II 中, 不同温度下的 L_{200} 下降趋势差异很大, 并且相

同应变下的 L_{200} 值更小，这说明了随着温度升高，两个温度区间内晶体的破碎方式是不同的。在温度区间 III 中， L_{200} 先保持着比较快的下降，随后保持较平缓的下降趋势以及应变大于 2.70 之后又明显变陡的下降趋势。在温度区间 IV 中的 L_{200} 演化规律与温度区间 III 很相似，但是下降的趋势相对更陡一些。

图 4.9 (c) 总结了 25°C~110°C 范围内，拉伸过程中 OC 等高线图。在温度区间 I 中，当应变超过 0.72， OC 几乎线性增加到 28%。在温度区间 II 中， OC 起初也几乎是保持线性增加的趋势，随后保持相对平缓的增加趋势，其转折点分别为 50°C 对应 2.34 而 70°C 对应 1.98。而且温度越高，相同应变下， OC 越高，这说明了升高温度有利于晶体沿着拉伸方向取向排列。相对于温度区间 II，在温度区间 III 中， OC 上升的趋势更加陡一些。在温度区间 IV 中， OC 一直保持近似线性增加的趋势。值得注意的是虚线 1 对应于 X_c 和 L_{200} 演化规律的转折点，也对应于两种占主导晶体结构的转变边界（从无周期排列的晶体结构到重构形成的周期性排列结构），这是因为晶体的不同晶体排列结构会极大影响 X_c 和 L_{200} 演化规律。虚线 2 对应于 X_c 平台区初始应变和 L_{200} 下降趋势变缓的初始应变，也对应于较低周期性和较高周期性晶体排列结构的边界。此外， X_c 在虚线 3 之后，一直保持上升的趋势，也表明此时占主导的是串晶结构（图 4.4 和图 4.7），这是因为高度伸展的分子链会促进重结晶。

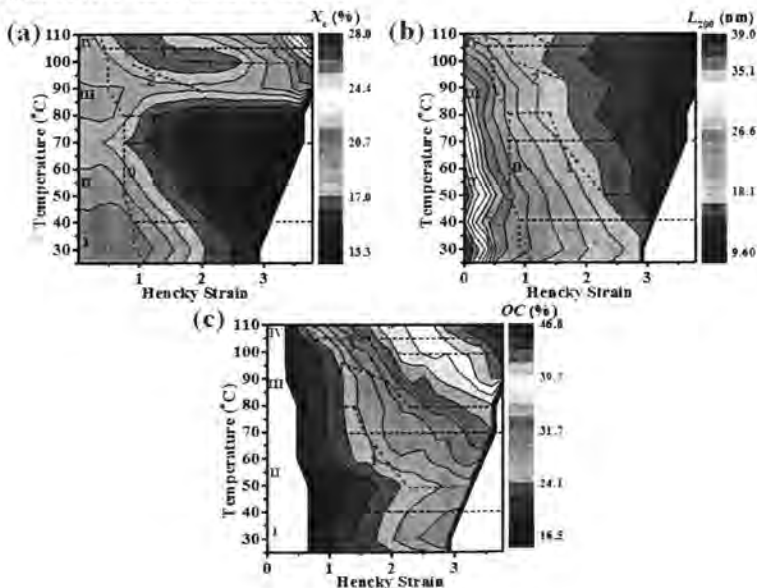


图 4.9 (a)、(b) 和 (c) 分别为 25 °C–110 °C 范围内, 拉伸过程中的 X_c 、 L_{200} 、 OC 等高线图。

4.3.4 不同形态结构的定义

主要根据子午线方向上一维 SAXS 积分曲线 ($I_M - q$) 和一维 SAXS 积分曲线洛伦兹修正曲线 ($I_M q^2 - q$), 定义出的不同温度和不同应变下获得的差异很大的形态结构 (图 4.11)。需要注意的是这些不同的形态结构也参考了相对应的 2D SAXS 和 2D WAXS 图, 为了阐述的简洁性, 这里就不再详细描述不同形态结构所对应的散射花样。

无周期性排列晶体结构: 如图 4.11 (a) 和 (c) 所示 (以 25 °C 为例), 应变 1.26 和 2.34 下, 子午线方向上 $I_M - q$ 曲线没有明显的峰出现, 说明了体系中片晶排列没有明显的周期性而是相对无规的分布在体系中 (虽然片晶倾向于在拉伸方向上取向排列)。与此同时, 如图 4.11 (b) 和 (d) 所示, 应变 1.26 和 2.34 下, $I_M q^2 - q$ 没有出现峰。因此在这些温度-应变窗口下, 占主导的形态结构为无周期性排列的晶体结构。

类似纤维状晶体排列结构: 如图 4.11 (c) 和 (e) 所示 (以 60 °C 为例), 应变 2.34 和 3.06 下, $I_M - q$ 曲线出现很宽和扁平的峰, 这代表此时片晶沿着拉伸方向排列具有一定周期性但是排列的规整性比较差。与此同时, 如图 4.11 (d) 和 (f) 所示, 应变 2.34 和 3.06 下的 $I_M q^2 - q$ 曲线存在明显的峰。图 4.10 给出垂直于拉伸方向的 streak 信号一维积分曲线 ($I_E - q$), 其中温度为 60 °C, 应变为 1.98。需要指出的是当应变大于 1.98 时, 2D SAXS 图中 streak 信号变得比较明显。从图 4.10 可以看到 $I_E - q$ 曲线没有明显的峰。在拉伸过程中, 无定形分子链会沿着拉伸方向取向排列, 并且在较大应变下伸展分子链形成束状排列的结构。这些束状排列的分子链和取向排列的晶体共同形成类似纤维状的晶体排列结构, 这也是 2D SAXS 中竖直的 streak 散射信号来源。需要特别指出的是, 这些类似纤维状的晶体结构在垂直于拉伸方向上的排列不是周期性的。这也就是为什么无法得到这些纤维状排列的晶体结构长周期的原因 (无法得到 L_c)

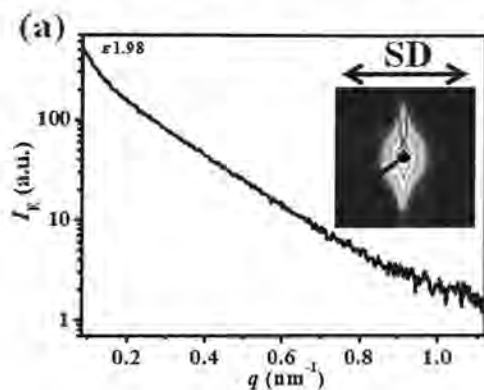


图 4.10 沿着赤道线方向 mask 积分示意图和一维 SAXS 积分曲线 ($I_E - q$)。其中拉伸温度为 60°C ，应变为 1.98，mask 角度范围为 $\pm 5^\circ$ 。

纤维状晶体排列结构：如图 4.11 (c) 和 (e) 所示 (以 90°C 为例)，应变 2.34 和 3.06 下， $I_M - q$ 曲线出现较宽和明显的峰，这说明沿着拉伸方向排列的晶体结构具有明显的周期性。与此同时，如图 4.11 (d) 和 (f) 所示，应变 2.34 和 3.06 下的 $I_M q^2 - q$ 曲线出现的峰比较尖锐和明显。伸展的分子链与周期排列较好的晶体共同构成了纤维状晶体排列结构。

串晶：由图 4.4 和图 4.7 中的 2D SAXS 和 2D WAXS 图直接得到 (以 110°C 为例)。

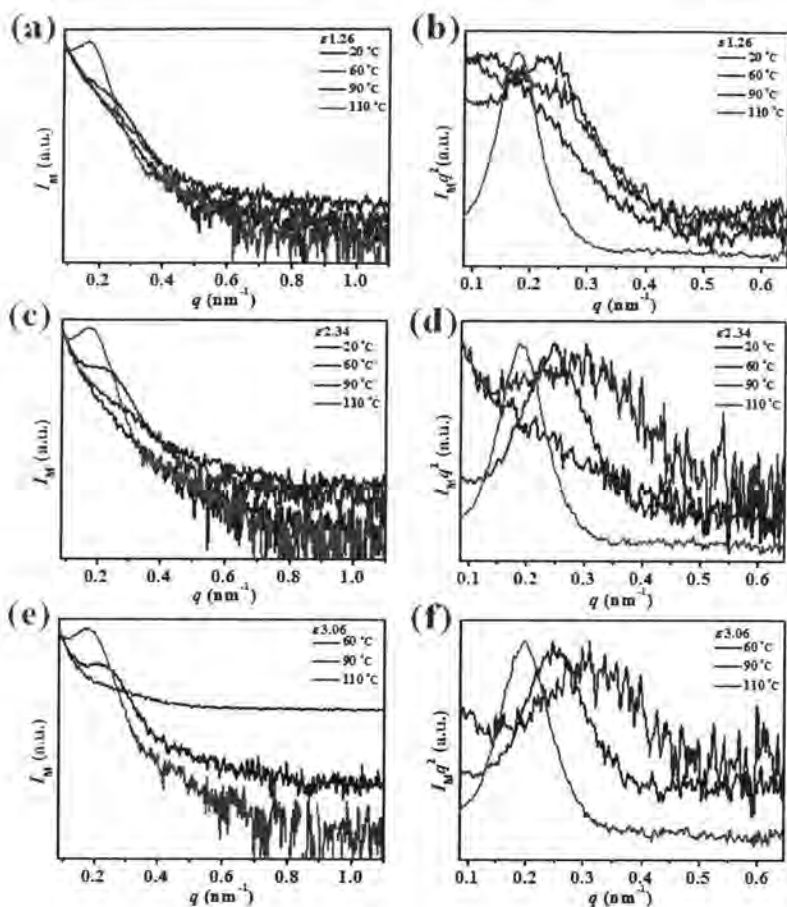


图 4.11 不同温度区间内不同应变下子午线方向上一维 SAXS 积分曲线 ($I_M - q$) 和一维 SAXS 积分曲线洛伦兹修正结果 ($I_M q^2 - q$)。

4.3.5 串晶结构中片晶的相对含量 (f_{kebab})

通过子午线区域总积分强度 (I_{kebab}) 和赤道线区域总积分强度 (I_{shish}) 比值来半定量计算串晶结构中片晶的相对含量 (f_{kebab})。其中 I_{kebab} 主要来自串晶结构中片晶的散射强度, 而 I_{shish} 主要对应于伸直链晶的散射强度。100 °C 和 110 °C 下拉伸过程中 f_{kebab} 演化规律总结在图 4.12 中, 可以明显观察到, 随着应变增大, f_{kebab} 保持不断下降的趋势, 说明了拉伸过程中折叠链片晶逐渐转化成伸直链晶。

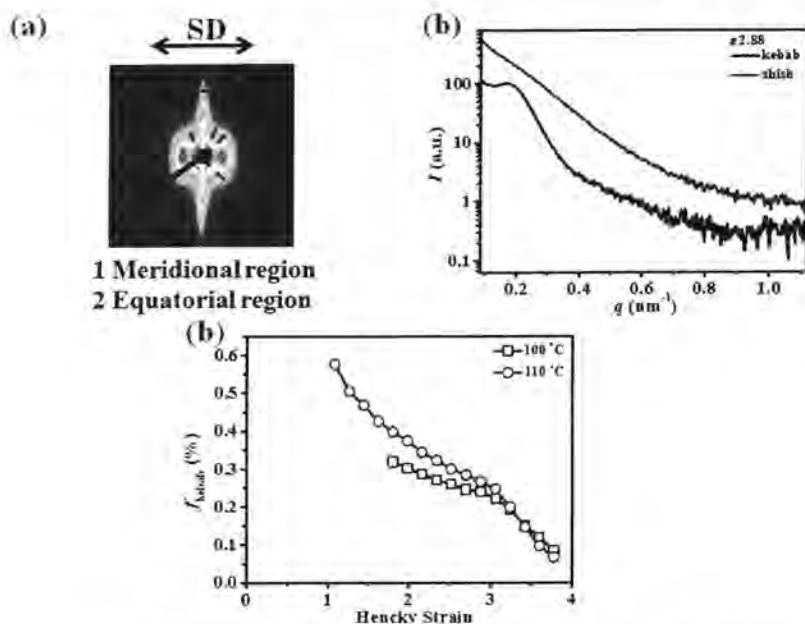


图 4.12 (a) 110 °C 下应变为 2.88 时的 2D SAXS 图，其中两条红色虚线 1 和 2 分别给出了子午线和赤道线区域。(b) 子午线和赤道线区域一维 SAXS 积分曲线。(c) 100 °C 和 110 °C 下拉伸过程中片晶相对含量 (f_{kebab}) 演化规律。

4.4 讨论

根据上面给出的 SAXS 和 WAXS 实验结果，我们初步建立了二维温度-应变空间内聚乙烯油膜形态相图和位于相应温度-应变区域的四种不同形态结构的模型图（图 4.13）。黑色实线分别对应于最接近屈服点的应变（线 0）、无周期排列的晶体结构与重构形成的周期性晶体排列结构分界线（线 1）、类似纤维状晶体排列结构和纤维状晶体排列结构分界线（线 2）和串晶结构生成应变（线 3）。不同形态结构的定义如图 4.11 和图 4.13 所示。我们的讨论部分将集中在二维温度-应变空间内温度场和拉伸外场耦合作用对不同形态结构的影响。

4.4.1 无周期性晶体排列结构加工窗口

温度区间 I ($T_{\beta} < T < T_{\alpha_1}$) 内，此时温度比较低，晶体分子链运动能力比较弱而且应力局部集中现象也比较明显，^[14, 43]这就可能导致应力诱导晶体不均匀破碎以及晶体沿着拉伸方向不均匀的取向排列。事实上，当应变大于 0.54，(200) 晶面一维方位角积分曲线由两个高斯峰叠加而成（图 4.8 (c)），这说明了低温下

拉伸变形不是很均匀且晶体沿着拉伸方向上的取向排列也不是均匀的。在温度区间 I 中, 应变 0.54 与 1.98 之间, X_c 从 20.5 % 一直降低到 16.5 % (图 4.9 (a)), L_{200} 从 25.0 nm 快速减小至 19.4 nm (图 4.9 (b)), 与之相对应, 此时 OC 上升趋势逐渐变缓慢 (图 4.9 (c)), 这说明了较低温度下的应力集中造成了晶体的非均匀破坏。非均破坏的晶块倾向于在基体中无规的分布排列 (虽然晶体会倾向于沿着拉伸方向取向排列), 这也许导致了在该温度-应变窗口下占主导是无周期性排列的晶体网结构 (如图 4.13 模型图所示)。当温度高于 T_{α_1} (温度区间 II ($T_{\alpha_1} < T < T_{\alpha_0}$)), 晶体内折叠分子链运动能力会因为晶体结构单元热膨胀效应增强而明显增强, 这会使得晶体内位错滑移变得更加容易以及由于溶剂存在使得晶体沿着滑移面被切开成为主要的破坏方式。^[25,29]因此, 在线 1 之前 (应变 0.54 至 1.98 之前), X_c 从 18.7% 减小到 15.2%, 其降低的程度相对低温区要低 (图 4.9 (a))。而 L_{200} 以更陡的降低趋势从 25.0 nm 减小到 17.8 nm (图 4.9 (b))。相对温度区间 I, 在温度区间 II 中, OC 增加的趋势更加明显, 但是仍然处于较低的值。因此, 在该温度-应变区域内占主导的仍是无周期性排列的晶体网络结构

4.4.2 类似纤维状晶体排列结构加工窗口

当温度比较高的时候, 相对均匀的晶体破坏方式以及塑化剂润滑作用有利于晶体在拉伸方向的周期性排列结构的形成, 此时晶体沿着滑移面被切成更小的晶体变得容易, 这是由在较高温度下 (高于 T_{α_1}) 晶体分子链运动能力明显增强以及折叠链之间相互限制作用减弱造成的, 而这种晶体破坏方式会减少体系结晶度下降的程度。这就是为什么在温度区间 II 中, 当应变大于线 1, X_c 下降趋势变缓 (图 4.9 (a))。 L_M 随应变增大不断减小的原因是更多晶体在应力作用下沿滑移面被切成更多的晶块 (图 4.6 (b)), 而 Δq_M 表现明显的下降趋势 (图 4.6 (a))。在温度区间 III ($T_{\alpha_0} < T < T_{mset}$) 中, 更高温度下晶体和无定形分子链运动能力更强, 这使得晶体减小的程度更低 (图 4.9 (a)), 这是由晶体沿着滑移面更容易被切成较小片晶以及更明显的 OC 增加趋势引起的 (图 4.9 (c))。

4.4.3 纤维状晶体排列结构加工窗口

当温度进入温度区间 III 内, 由于晶体结构单元热膨胀效应增加, 分子链 180° 扭曲变形能力^[32]或是晶体折叠分子链沿着分子链 c 轴方向上的伸展-扩散运动能力大大增强,^[44-45]这使得晶体内折叠的分子链在外力作用下可能被从晶体拉出形成伸直的分子链。^[18, 46]而且这种局部的更加容易拉出分子链有利于分子链的平行排列和晶体沿着拉伸方向周期性结构的重构。这些高度取向的伸直链可以充当成核位点以及在塑化剂作用下分子链运动能力大大增强, 这些有利于较低程度伸展的分子链以折叠链的方式沿着伸直链生长形成高度取向和周期性排列的晶体结构。^[47-50] Δq_M 保持着相对平缓的下降趋势。虽然拉伸诱导晶体的取向排列有利于 Δq_M 减小, 但是与此同时重结晶形成的片晶内插参与周期性排列的结构重构则会导致 Δq_M 增大, 两种因素的耦合作用造成了较为平缓 Δq_M 下降趋势。当应变大于 2.70, L_M 表现相对明显的下降趋势而 Δq_M 保持相对平缓的增加趋势, 这种现象的原因是更高温度下更多折叠链从晶体中被拉出形成伸直链促进更多的新生成片晶参与周期性排列晶体结构的重构。更高的结晶度和更高的 OC 有利于沿着拉伸方向形成周期性排列的晶体结构, 这可能也是纤维状排列的晶体结构出现的原因。在温度区 IV 中 ($T > T_{\text{onset}}$), 当应变超过线 2, X_c 保持明显的增加趋势, 这是由较高温度下重结晶过程更明显引起的 (图 4.9 (a))。 L_M 保持明显下降的趋势 (图 4.6 (b)) 而 Δq_M 保持缓慢增加的趋势 (图 4.6 (a)), 这可能是更多新生成的片晶内插进入周期性排列的晶体结构中引起的。

4.4.4 串晶结构加工窗口

当温度高于 100°C , 较强的分子链运动能力使得晶体内折叠的分子链在外力作用被拉出晶体形成伸直的相互之间平行排列的分子链结构变得比较容易, 而且平行排列的分子链结构更有利于高度取向和周期性排列的新晶体形成和原有晶体沿着拉伸方向周期性排列, 两者综合作用可以用来解释串晶结构的形成 (应变大于线 3)。更重要的是, f_{kebab} 保持明显的下降趋势 (图 4.12 (c)) 而 Δq_M 保持明显的上升趋势 (图 4.6 (a)), 这是由于重结晶过程产生的新的晶体会加入周期性排列的晶体网络中和拉伸诱导折叠链片晶向伸直链转化 (如图 4.12 (c) 所示, f_{kebab} 保持不断下降的趋势) 会造成片晶的周期性排列结构变差。

总的来说, 随着温度升高, 由于晶体结构单元热膨胀效应作用, 分子链运动

能力会不断增强,这使得片晶滑移破坏或者晶体与无定形间伸展-扩散运动能力大大增强,从而造成了不同的晶体破坏方式,而不同破碎方式产生的晶块在无定形中重排和分散最终形成不同的形态结构。

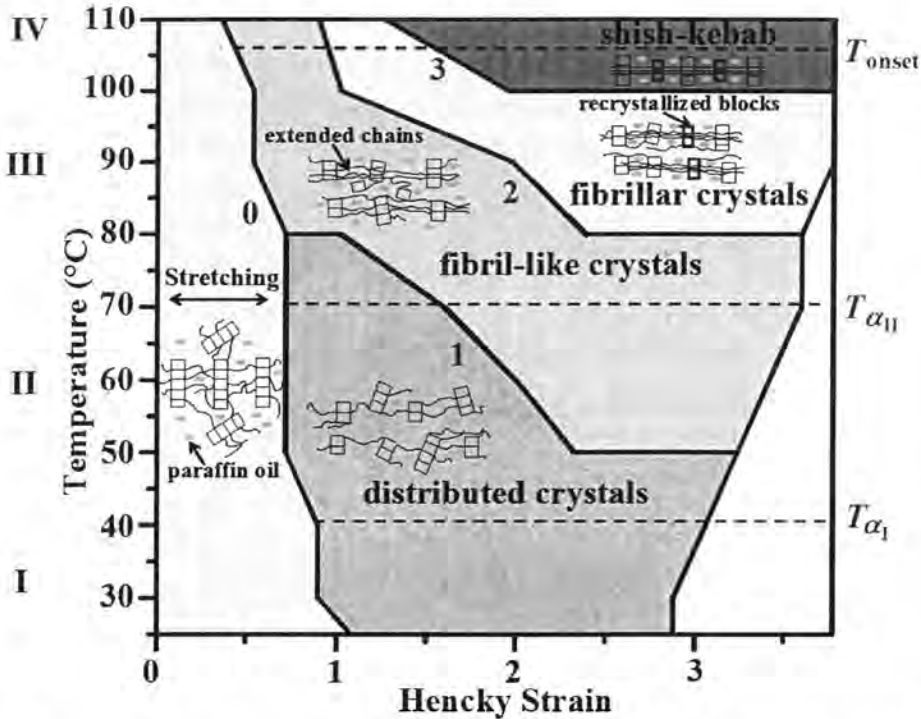


图 4.13 二维温度-应变空间内聚乙烯油膜形态相图。浅蓝色、粉红色、橙色以及红色区域分别对应: 无周期性排列晶体结构, 类似纤维状晶体排列结构, 纤维状晶体排列结构以及串晶结构。

4.5 结论

利用原位同步辐射 SAXS 和 WAXS 技术研究了 25 °C~110 °C 范围内聚乙烯油膜拉伸过程中的结构演化规律。不同温度下不同的晶体破坏方式产生的差异很大的晶块或者重结晶过程中产生的新的晶体在体系中分布和重构形成的不同形态结构集中在特定的温度-应变区域。根据 Δq_M 、 L_M 、 X_c 、 L_{200} 和 OC 等高线图, 我们构建了二维温度-应变空间内聚乙烯油膜形态相图。该相图可以更加容易追踪不同温度-应变区间内占主导的形态结构: 即无周期性排列晶体结构, 类似纤维状晶体排列结构, 纤维状晶体排列结构以及串晶结构。

参考文献

- [1] H. Lee, M. Yanilmaz, O. Toprakci, et al., A review of recent developments in membrane separators for rechargeable lithium-ion batteries [J]. *Energy & Environmental Science* 2014, 7 (12): 3857-3886.
- [2] G. Venugopal, J. Moore, J. Howard, et al., Characterization of microporous separators for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources* 1999, 77 (1): 34-41.
- [3] M. Weighall, Recent advances in polyethylene separator technology [J]. *Journal of Power Sources* 1991, 34 (3): 257-268.
- [4] N. Kaimai, K. Takita, K. Kono, et al., Method of producing highly permeable microporous polyolefin membrane. Google Patents: 2000.
- [5] P. Jacoby, C. W. Bauer, Oriented porous polypropylene films. Google Patents: 1990.
- [6] S. S. Zhang, A review on the separators of liquid electrolyte li-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources* 2007, 164 (1): 351-364.
- [7] L. Caihong, W. Shuqiu, X. Ruijie, et al., Influence of low molecular weight tail of polypropylene resin on the pore structure by room - temperature stretching [J]. *Polymer Engineering & Science* 2013, 53 (12): 2594-2602.
- [8] W. Chen, X.-y. Li, Y.-p. Liu, et al., The spatial correlation between crystalline and amorphous orientations of isotactic polypropylene during plastic deformation: An in situ observation with ftir imaging [J]. *Chinese Journal of Polymer Science* 2015, 33 (4): 613-620.
- [9] T. Juska, I. Harrison, A criterion for craze formation [J]. *Polymer Engineering & Science* 1982, 22 (12): 766-776.
- [10] Y. Koike, M. Cakmak, Atomic force microscopy observations on the structure development during uniaxial stretching of pp from partially molten state: Effect of isotacticity [J]. *Macromolecules* 2004, 37 (6): 2171-2181.
- [11] X. Li, Y. Lin, Y. Ji, et al., Strain and temperature dependence of deformation mechanism of lamellar stacks in hdpe and its guidance on microporous membrane preparation [J]. *Polymer* 2016, 105: 264-275.
- [12] Y. Lin, X. Li, L. Meng, et al., Structural evolution of hard-elastic isotactic polypropylene film during uniaxial tensile deformation: The effect of temperature [J]. *Macromolecules* 2018, 51 (7): 2690-2705.
- [13] Y. Nozue, Y. Shinohara, Y. Ogawa, et al., Deformation behavior of isotactic polypropylene spherulite during hot drawing investigated by simultaneous microbeam saxs-waxs and pom measurement [J]. *Macromolecules* 2007, 40 (6): 2036-2045.
- [14] K. Schneider, Investigation of structural changes in semi - crystalline polymers during deformation by synchrotron x - ray scattering [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 2010, 48 (14): 1574-1586.
- [15] Y. Tian, C. Zhu, J. Gong, et al., Transition from shish-kebab to fibrillar crystals during ultra-high hot stretching of ultra-high molecular weight polyethylene fibers: In situ small and wide angle x-ray scattering studies [J]. *European Polymer Journal* 2015, 73: 127-136.
- [16] Y. Wang, X. Liu, M. Lian, et al., Continuous fabrication of polymer microfiber bundles with interconnected microchannels for oil/water separation [J]. *Applied*

Materials Today 2017, 9: 77-81.

[17] Y. Mao, X. Li, C. Burger, et al., 2d waxes/saxs study on isotactic propylene-1-butylene random copolymer subjected to uniaxial stretching: The influence of temperature [J]. Polymer 2013, 54 (4): 1432-1439.

[18] Y.-l. Hong, W. Chen, S. Yuan, et al., Chain trajectory of semicrystalline polymers as revealed by solid-state nmr spectroscopy. ACS Publications: 2016.

[19] J. Zhao, Y. Sun, Y. Men, Counts content and stretching temperature-dependent critical stress for destruction of γ crystals in propylene-ethylene random copolymers [J]. ACS Omega 2017, 2 (10): 6896-6905.

[20] A. Rozanski, A. Galeski, Crystalline lamellae fragmentation during drawing of polypropylene [J]. Macromolecules 2015, 48 (15): 5310-5322.

[21] X. Chen, F. Lv, F. Su, et al., Deformation mechanism of ipp under uniaxial stretching over a wide temperature range: An in-situ synchrotron radiation saxs/waxes study [J]. Polymer 2017, 118: 12-21.

[22] F. Lv, X. Chen, C. Wan, et al., Deformation of ultrahigh molecular weight polyethylene precursor fiber: Crystal slip with or without melting [J]. Macromolecules 2017, 50 (17): 6385-6395.

[23] X. Zhang, M. Butler, R. Cameron, The ductile-brittle transition of irradiated isotactic polypropylene studied using simultaneous small angle x-ray scattering and tensile deformation [J]. Polymer 2000, 41 (10): 3797-3807.

[24] V. Litvinov, J. Xu, C. Melian, et al., Morphology, chain dynamics, and domain sizes in highly drawn gel-spun ultrahigh molecular weight polyethylene fibers at the final stages of drawing by saxs, waxes, and 1h solid-state nmr [J]. Macromolecules 2011, 44 (23): 9254-9266.

[25] M. F. Butler, A. M. Donald, 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.

[26] T. Sakurai, Y. Nozue, T. Kasahara, et al., Structural deformation behavior of isotactic polypropylene with different molecular characteristics during hot drawing process [J]. Polymer 2005, 46 (20): 8846-8858.

[27] Z. Jiang, Y. Tang, J. Rieger, et al., Structural evolution of tensile deformed high-density polyethylene at elevated temperatures: Scanning synchrotron small-and wide-angle x-ray scattering studies [J]. Polymer 2009, 50 (16): 4101-4111.

[28] N.-J. Jo, A. Takahara, T. Kajiyama, Effect of crystalline relaxation on fatigue behavior of the oriented high-density polyethylene based on nonlinear viscoelastic measurements [J]. Polymer Journal 1994, 26 (9): 1027.

[29] R. Seguela, V. Gaucher-Miri, S. Elkoun, Plastic deformation of polyethylene and ethylene copolymers: Part i homogeneous crystal slip and molecular mobility [J]. Journal of Materials Science 1998, 33 (5): 1273-1279.

[30] R. H. Boyd, Relaxation processes in crystalline polymers: Molecular interpretation—a review [J]. Polymer 1985, 26 (8): 1123-1133.

[31] R. Seguela, Dislocation approach to the plastic deformation of semicrystalline polymers: Kinetic aspects for polyethylene and polypropylene [J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics 2002, 40 (6): 593-601.

- [32] W.-G. Hu, C. Boeffel, K. Schmidt-Rohr, Chain flips in polyethylene crystallites and fibers characterized by dipolar ^{13}C nmr [J]. *Macromolecules* 1999, 32 (5): 1611-1619.
- [33] Y. Men, J. Rieger, H.-F. Endeler, et al., Mechanical α -process in polyethylene [J]. *Macromolecules* 2003, 36 (13): 4689-4691.
- [34] M. Sentmanat, B. N. Wang, G. H. McKinley, Measuring the transient extensional rheology of polyethylene melts using the ser universal testing platform [J]. *Journal of Rheology* 2005, 49 (3): 585-606.
- [35] W. Zhou, X. Li, J. Lu, et al., Toughening mystery of natural rubber deciphered by double network incorporating hierarchical structures [J]. *Scientific Reports* 2014, 4.
- [36] F. Balta-Calleja, C. Vonk. 1989. X-ray scattering of synthetic polymers. [M]. Elsevier Science Ltd: 8.
- [37] M. An, H. Xu, Y. Lv, et al., An in situ small-angle x-ray scattering study of the structural effects of temperature and draw ratio of the hot-drawing process on ultra-high molecular weight polyethylene fibers [J]. *RSC Advances* 2016, 6 (56): 51125-51134.
- [38] J. Smook, A. J. Pennings, Elastic flow instabilities and shish-kebab formation during gel-spinning of ultra-high molecular weight polyethylene [J]. *Journal of Materials Science* 1984, 19 (1): 31-43.
- [39] W. Hoogsteen, R. Van der Hooft, A. Postema, et al., Gel-spun polyethylene fibres. I. Influence of spinning temperature and spinline stretching on morphology and properties [J]. *Journal of Materials Science* 1988, 23 (10): 3459-3466.
- [40] B. Xiong, O. Lame, J.-M. Chenal, et al., Temperature-microstructure mapping of the initiation of the plastic deformation processes in polyethylene via in situ waxes and saxs [J]. *Macromolecules* 2015, 48 (15): 5267-5275.
- [41] J. K. Keum, C. Burger, F. Zuo, et al., Probing nucleation and growth behavior of twisted kebabs from shish scaffold in sheared polyethylene melts by in situ x-ray studies [J]. *Polymer* 2007, 48 (15): 4511-4519.
- [42] T. Hippler, S. Jiang, G. Strobl, Block formation during polymer crystallization [J]. *Macromolecules* 2005, 38 (22): 9396-9397.
- [43] F. Zuo, J. K. Keum, X. Chen, 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.
- [44] K. Schmidt-Rohr, H. Spiess, Chain diffusion between crystalline and amorphous regions in polyethylene detected by 2d exchange carbon-13 nmr [J]. *Macromolecules* 1991, 24 (19): 5288-5293.
- [45] J.-L. Syi, M. L. Mansfield, Soliton model of the crystalline α relaxation [J]. *Polymer* 1988, 29 (6): 987-997.
- [46] W. G. Hu, K. Schmidt - Rohr, Polymer ultradrawability: The crucial role of α - relaxation chain mobility in the crystallites [J]. *Acta Polymerica* 1999, 50 (8): 271-285.
- [47] H.-R. Yang, J. Lei, L. Li, et al., Formation of interlinked shish-kebabs in injection-molded polyethylene under the coexistence of lightly cross-linked chain network and oscillation shear flow [J]. *Macromolecules* 2012, 45 (16): 6600-6610.
- [48] W. Wu, G. Wignall, L. Mandelkern, A sans study of the plastic deformation mechanism in polyethylene [J]. *Polymer* 1992, 33 (19): 4137-4140.
- [49] D. Sadler, P. Barham, Structure of drawn fibres: 1. Neutron scattering studies of

necking in melt-crystallized polyethylene [J]. *Polymer* 1990, 31 (1): 36-42.
[50] Y. Nie, H. Gao, W. Hu, Variable trends of chain-folding in separate stages of strain-induced crystallization of bulk polymers [J]. *Polymer* 2014, 55 (5): 1267-1272.

第 5 章 聚乙烯油膜双向拉伸过程中形态相图构建

5.1 引言

双向拉伸取向聚乙烯和聚丙烯由于在平面方向上优异的力学性能(较高的模量和拉伸强度等)、抗穿刺强度、化学稳定性和热稳定性(较低的热收缩性)等优点而被广泛应用于包装、电池隔膜等领域。^[1-3]一般来说主要有两种制备高性能双向拉伸取向薄膜的加工方法,它们是吹膜和双向拉伸加工。^[4-5]在吹膜加工过程中,聚合物熔体被吹成管状,此时薄膜在轴向和圆周方向均受到拉伸作用。与之相对应的,在双向拉伸过程中,流延膜在纵向拉伸方向(MD)和横向拉伸方向(TD)会受到异步或是同步拉伸作用。薄膜最终的形态结构(如结晶度、取向度以及片晶排列网络结构)是由双向拉伸过程中 MD 和 TD 方向拉伸比的耦合作用决定的,从而极大的影响薄膜最终的产品性能。^[6]因此弄清楚双向拉伸过程中薄膜形态结构演化过程以及弄清楚 MD-TD 应变空间内不同形态结构分布对于设计和获得具有不同性能的薄膜是非常必要的。

半晶高分子材料拉伸时的结构演化过程已经被很多研究人员进行了比较深入的研究,^[7-15]而这对于理解双向拉伸过程中结构演化具有非常重要的指导作用。当拉伸温度接近聚合物熔点的时候(高于 T_m),晶体中折叠链伸展-扩散运动能力大大增强,在拉伸作用下,分子链可能被从晶体中拉伸出来形成伸直链晶体,这也可以用来解释拉伸过程中片晶向纤维状晶体结构转化现象。^[16-17]而且拉伸诱导熔融重结晶机理也成为新形成的高度取向排列的晶体或是形成串晶结构中沿着 shish 生长的片晶重要贡献因素。^[18-21]值得注意的是体系中塑化剂的存在不仅有利于增强分子链运动能力而且有利于分子链沿着拉伸方向平行排列。^[22-25]Chen 等人^[22]发现体系存在塑化剂条件下,施加在片晶上的不均匀应力场会使得体系在不同方位角上片晶依次发生局部熔融。根据 Li 等人^[24]观测结果,拉伸 UHMWPE 与溶剂混合物会获得更高的取向和倾斜排列的片晶结构。

经过不同 MD 拉伸比后具有的不同形态结构会极大的影响 TD 拉伸时的结构演化过程,这是因为片晶不同程度的取向排列、片晶间相互贯联接结构以及纤维状晶体排列结构会使得体系中应力场的分布极大不同。研究发现双向拉伸薄膜最终形态结构主要是由 MD 和 TD 拉伸比组合决定的。^[6, 26-27]根据原子力显微镜(AFM)观测结果, Nie 等人^[28]发现经较低 MD 拉伸比和较大 TD 拉伸比依次拉伸的薄膜具有沿着 TD 取向排列的粗纤维状晶体和倾向于沿着 MD 方向取向排列的较细纤维状晶体组成的网络状结构,而经较大 MD 拉伸比和较小 TD 拉伸比

的薄膜具有近似无规分布的纤维状晶体互穿网络结构。结合 SAXS、WAXS 和 AFM 检测手段, Lupke 等人^[5]发现具有高度取向排列晶体结构的薄膜在 TD 拉伸过程中, 首先晶体之间发生相互分离, 随后向 TD 方向倾斜, 在较大应变下发生片晶向纤维状晶体转化和形成分子链在平面方向无规取向的纤维状晶体互穿网络结构以及最后形成沿着 TD 方向取向排列的纤维状晶体网络结构。通过原位傅里叶红外 (FTIR) 检测手段深入研究等规聚丙烯 (iPP) 薄膜在异步双向拉伸过程中分子链取向行为, Nitta 等人^[29]指出 iPP 晶区和无定形区分子链倾向于先沿着 MD 方向取向然后经过旋转后沿着 TD 方向取向。虽然弄清楚双向拉伸过程中结构演化在科学研究和实际加工过程都有比较大的价值, 但是相关的原位研究却比较少。^[30-31]因此我们利用原位同步辐射 SAXS 和 WAXS 检测手段研究了聚乙烯油膜异步双向拉伸时的结构演化过程。

在本章工作中, 利用原位同步辐射 SAXS 和 WAXS 检测手段研究了 90 °C 下经不同 MD 应变拉伸的聚乙烯油膜在 TD 拉伸过程中的结构演化规律。我们提出三种不同的 TD 拉伸变形机理, 其主要是根据不同 MD 拉伸应变决定的初始形态结构来区分的: (i) 经较小 MD 应变获得的沿 MD 方向低取向排列的晶体结构; (ii) 中等 MD 应变下获得的沿 MD 方向高度取向的片晶和纤维状晶体结构; (iii) 较大 MD 应变下获得的串晶结构。通过分析 SAXS 和 WAXS 实验结果, 我们建立了二维 MD-TD 应变空间内聚乙烯油膜形态相图, 该相图有利于深入理解 MD 和 TD 应变耦合作用关系对最终不同的形态结构的影响以及弄清楚这些不同形态结构在二维 MD-TD 应变空间内的分布。

5.2 实验部分

5.2.1 原料和样品制备

聚乙烯重均分子量 ($M_w=600$ kg/mol)。初始油膜生产流程见第 4 章 4.2.1 原料和样品制备, 其中油膜厚度为 0.625 mm。图 5.1 给出了经 MD 拉伸制备样品示意图。在初始油膜上截取的样条尺寸长、宽分别为 21 mm 和 20 mm (如图 5.1 黄色区域所示)。利用实验室自制的伸展流变仪, 在 90 °C 下, 以应变速率 0.025 s⁻¹ MD 拉伸至应变 (0.6、1.35、1.8、2.4 和 3.0), 保持拉伸样张紧状态, 对其热稳定 3 min。再沿 TD 方向截取宽为 6 mm 的样条 (如图 5.1 中青色区域所示), 其中不同 MD 应变样品编号分别为 M0.6、M1.35、M1.8、M2.4 和 M3.0。最后在 90 °C 下, 以应变速率 0.025 s⁻¹, TD 拉伸样品至断裂, 并且利用原位同步辐射 SAXS 和 WAXS 检测 TD 拉伸时的结构演化过程。

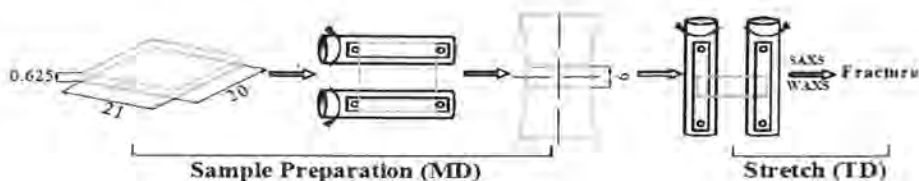


图 5.1 样品制备示意图，拉伸温度 90 °C，应变速率 0.025 s⁻¹。

5.2.2 原位 SAXS 和 WAXS 横向 (TD) 拉伸实验

结合原位同步辐射 SAXS 和 WAXS 系统研究了聚乙烯油膜 TD 拉伸至断裂过程中的结构演化规律。实验装置见第 2 章 2.2.2 实验仪器。原位 SAXS 和 WAXS 实验是在上海同步辐射光源 BL16B1 线站进行的。X 射线波长为 0.124 nm，曝光时间为 2.2 s，读图时间为 5 s（每幅图对应 7.2 s）。2D SAXS 和 2D WAXS 图是利用 MAR165 探测器采集的（图大小为 2048 像素点×2048 像素点以及像素点尺寸为 80 μm），样品到探测器距离分别为 1950 mm 和 191 mm。FIT2D 软件被用于处理 2D SAXS 图和 2D WAXS 图以及扣除空气背底。

5.2.3 数据处理方法

根据拟合得到的一维 WAXS 积分曲线，可以计算得到结晶度 (X_c)，计算公式如下：^[32]

$$X_c = \frac{A_c}{A_c + A_a} \quad (5.1)$$

其中 A_c 和 A_a 分别对应于拟合曲线晶体峰总面积和无定形峰总面积。

以 MD 应变为 0.6，TD 应变为 1.44 下的实验数据处理为例进行介绍。图 5.4 (a) 和图 5.5 (a) 分别给出了沿着 2D SAXS 图 TD 方向 mask 积分示意图、沿着 TD 方向上的一维 SAXS 积分曲线 ($I_{TD}-q$) 和相应的洛伦兹修正曲线 ($I_{TD}q^2-q$) 以及沿着 2D SAXS 图 MD 方向 mask 积分示意图、沿着 MD 方向上的一维 SAXS 积分曲线 ($I_{MD}-q$) 和相应的洛伦兹修正曲线 ($I_{MD}q^2-q$)。根据图 5.4 (b) 和图 5.5 (b) 中的高斯拟合结果，分别可以得到沿着 TD 方向的长周期 (L_{TD}) 和片晶长周期分布规整性参数 (Δq_{TD}) 以及沿着 MD 方向的长周期 (L_{MD}) 和片晶长周期分布规整性参数 (Δq_{MD})。根据布拉格方程，由 $I_{TD}q^2-q$

曲线对应的峰位置 $q_{TD, \max}$ 和 $I_{MD}q^2 - q$ 曲线对应的峰位置 $q_{MD, \max}$ 分别计算 L_{TD} 和 L_{MD} ，计算公式如下：^[33]

$$L_{TD} = \frac{2\pi}{q_{TD, \max}}, \quad L_{MD} = \frac{2\pi}{q_{MD, \max}} \quad (5.2)$$

其中 Δq_{TD} 和 Δq_{MD} 分别为 $I_{TD}q^2 - q$ 和 $I_{MD}q^2 - q$ 曲线的半峰宽，分别代表了沿着 TD 和 MD 方向上片晶长周期分布的规整性参数。 Δq_{TD} 和 Δq_{MD} 越大，分别表示沿着 TD 和 MD 方向上片晶周期排列的规整性越差。

5.3 实验结果

5.3.1 不同 MD 应变下，TD 拉伸时的力学性能

图 5.2 (a) 给出了 MD 为 0.6 时，TD 拉伸过程中得到的工程应力-应变曲线 ($\sigma - \varepsilon$) 和相应的一阶微分曲线 ($d\sigma/d\varepsilon$)。该力学曲线可以被划分为三个变形区域：线性弹性区、应变软化区或者塑性变形区以及应力硬化区，其中分割点分别位于应变 0.29 (屈服应变 ε_y) 和 2.77 (硬化应变 ε_h)。其中屈服应变 ε_y 和硬化应变 ε_h 是由 $d\sigma/d\varepsilon$ 曲线转折点定义得到的 (如图 5.2 (a) 中黑色虚线所示)。从图 5.2 (a) 可以看到，随着应变增加，应力首先近似线性增加，当应变达到 ε_y ，应力增加至 0.84 MPa (屈服应力 σ_y)。随着应变继续增大至 ε_h ，应力保持近似线性的增加趋势，但是其增加趋势相对变缓，直至增加到 1.51 MPa (硬化应力 σ_h)。当应变超过 ε_h ，会出现明显的应力硬化现象，且此时应力增加的趋势会变得比较陡。图 5.3 (b) 给出了不同 MD 应变下，TD 拉伸时的工程应力-应变曲线。按照图 5.3 (a) 的方法从这些力学曲线中分别提取了屈服点和硬化点 (包括屈服应力和屈服应变以及硬化应变和硬化应力)。图 5.2 (c) 和图 5.2 (d) 分别总结了 ε_y 和 σ_y 以及 ε_h 和 σ_h 随 MD 应变变化规律。从图 5.2 (c) 可以看到，随着 MD 应变增大， ε_y 不断下降，而 σ_y 不断上升。从图 5.2 (d) 中可以看到，随着 MD 应变

增大, ε_y 和 σ_y 均不断上升。

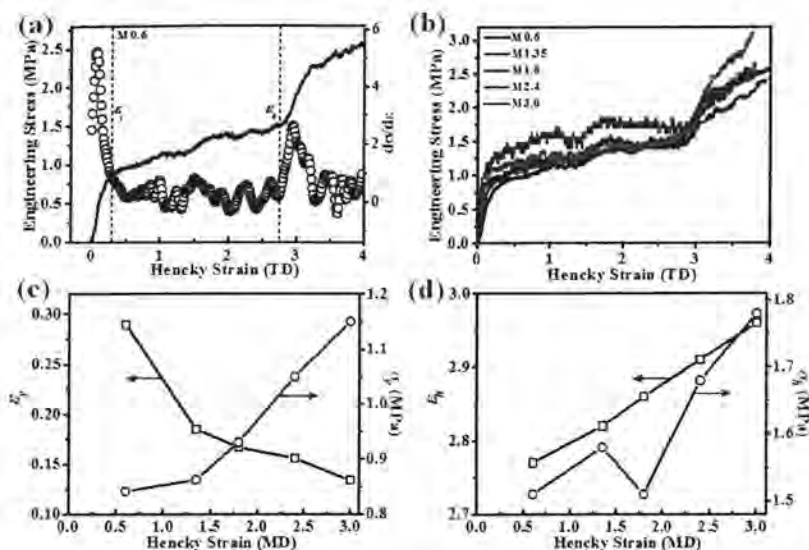


图 5.2 (a) MD 为 0.6 时, TD 拉伸过程中得到的工程应力-应变曲线 ($\sigma-\varepsilon$) 和相应的一阶微分曲线 ($d\sigma/d\varepsilon-\varepsilon$), 其中第一条和第二条黑色虚线分别对应于屈服点 (ε_y, σ_y)

和硬化点 (ε_h, σ_h)。 (b) 不同 MD 应变下, TD 拉伸时得到的工程应力-应变曲线。

(c) 和 (d) 分别为 ε_y 和 σ_y 以及 ε_h 和 σ_h 随 MD 应变变化总结曲线

5.3.2 SAXS 实验结果

图 5.3 给出了样品 M0.6、M1.8 和 M3.0, 在 TD 拉伸过程中获得的 2D SAXS 图。其中水平方向定义为 TD 方向而竖直方向对应于 MD 方向。随着 MD 应变增大, 沿着 TD 方向上出现了明显的 streak 信号。当 MD 应变较小时 (M0.6), 未拉伸时, 2D SAXS 图为沿着 MD 方向椭球形信号, 这意味着初始结构为沿着 MD 方向有一定周期性排列的晶体结构。随着 TD 应变增大, 逐渐变为沿着 MD 方向的长梭形信号 (TD 应变为 1.44), 这意味着此时生成了沿着 MD 方向取向排列的类似纤维状晶体排列结构。当 TD 应变增大到 2.16 时, 可以看到沿着 MD 方向比较宽的和明显的 streak 以及沿着 MD 方向对称分布的微弱椭球型散射信号, 这代表了沿着 TD 方向取向排列的类似纤维状晶体结构的形成。而随着 TD 应变继续增大, MD 方向上比较宽的 streak 信号逐渐变成细长和尖锐的 streak, 与之相对应的 TD 方向对称分布的椭球信号逐渐变弱, 这说明拉伸会诱导片晶逐渐向纤维状晶体转化。当 MD 应变较大时 (M3.0), 未拉伸时, 2D SAXS 图为沿着

MD 方向具有明显的 streak 和沿着 TD 方向为对称分布的椭球形信号，这意味着初始结构为串晶结构。当 TD 应变为 0.36 和 0.54 时，此时出现近似球形信号，这说明体系中纤维状晶体近似在平面方向无规取向而形成纤维状晶体网络结构。随后可以看到沿着 MD 方向的梭形信号 (TD 应变为 1.08)。在更大 TD 应变的条件下，沿着 MD 方向较宽的 streak 信号逐渐变得细长而且沿着 TD 方向对称分布的椭球信号逐渐变得模糊和几乎看不清楚了。

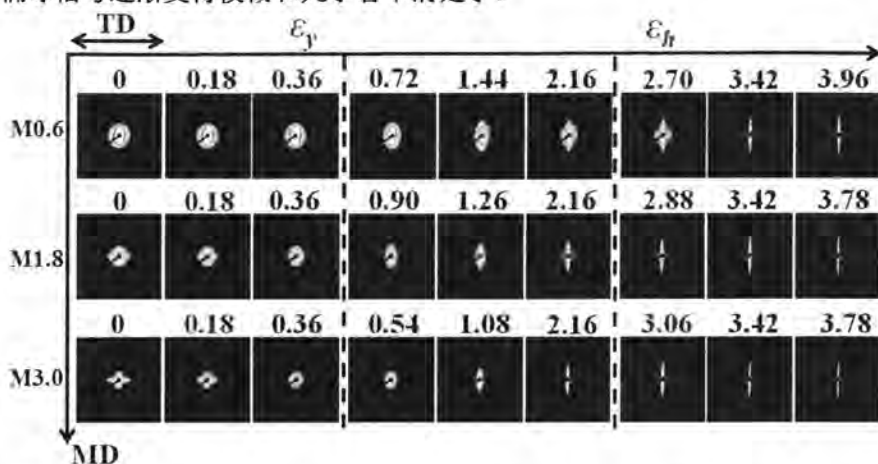


图 5.3 样品 M0.6、M1.8 和 M3.0 TD 拉伸过程中获得的 2D SAXS 图。红色数字分别代表最接近 ε_y 和 ε_h 的应变。TD 方向为水平方向。

图 5.4 (a) 给出了 90°C 下 MD 应变为 0.6 时 (作为数据处理的代表), TD 应变为 1.44 时沿着 TD 方向 2D SAXS 图 mask 积分示意图以及一维 SAXS 积分曲线 ($I_{\text{TD}}-q$), 这说明了此时晶体沿着 TD 方向取向排列并且形成一定周期性排列的结构。为了定量分析 2D SAXS 图, 图 5.4 (b) 给出了经洛伦兹修正后的一维 SAXS 积分曲线 ($I_{\text{TD}}q^2-q$) 和相应高的斯拟合结果。图 5.4 (c) 总结了不同 TD 应变下的 $I_{\text{TD}}q^2-q$ 曲线等高线图, 其中强度集中位置 (如蓝色虚线所示), 在 TD 应变 0.36 之前, 随着 TD 应变的增加逐渐向小 q 方向偏移。随后等高线图中强度集中现象逐渐消失, 这表明沿着 TD 方向上的晶体周期性排列结构逐渐被破坏。当 TD 应变大于 1.44, 等高线图中新的散射集中区域开始出现并且逐渐向大 q 方向偏移。图 5.4 (d) 给出了 TD 拉伸过程中 L_{TD} 和 Δq_{TD} 演化规律。可以看到, 在 TD 应变 0.36 之前, L_{TD} 从初始 25.5 nm 近似线性增加到 26.5 nm, 与之相

对应的 Δq_M 呈现微弱的增加趋势，这说明了此时体系中沿着 TD 方向上晶体的周期性排列变差。随后，在 TD 应变 0.36 和 1.44 之间， L_{TD} 和 Δq_{TD} 均不能计算得到。随后， L_M 从 27.7 nm 保持不断减小的趋势直至 25.7 nm (TD 应变 2.16)，而与此同时， Δq_M 从 0.130 nm^{-1} 保持不断下降的趋势直至 0.110 nm^{-1} ，这说明了 TD 方向上的晶体周期性排列不断变好。随着 TD 应变继续增大， L_{TD} 保持比较明显的下降趋势而 Δq_{TD} 保持比较明显的上升趋势。

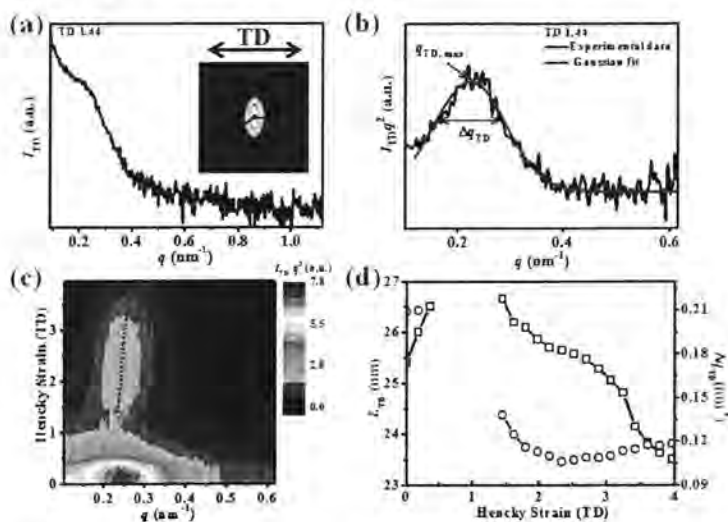


图 5.4 (a) MD 应变为 1.44, TD 拉伸过程中沿着 TD 方向 2D SAXS 图 mask 积分示意图以及一维 SAXS 积分曲线 ($I_{TD} - q$), 其中 mask 积分角度范围为 $\pm 3^\circ$ 。(b) 一维 SAXS 积分曲线洛伦兹修正曲线 ($I_{TD}q^2 - q$) 和相应的高斯拟合结果。(c) $I_{TD}q^2 - q$ 曲线等高线图。(d) L_{TD} 和 Δq_{TD} 演化规律。拉伸温度为 90°C 。

图 5.5 (a) 给出了 90°C 下 MD 变为 0.6 时 (作为数据处理的代表), TD 应变为 1.44 时沿着 MD 方向 2D SAXS 图 mask 积分示意图以及一维 SAXS 积分曲线 ($I_{MD} - q$), 这说明了此时晶体沿着 MD 方向有一定取向排列以及有一定周期性排列。图 5.5 (b) 给出了经洛伦兹修正后的一维 SAXS 积分曲线 ($I_{MD}q^2 - q$) 和相应的高斯拟合结果。图 5.5 (c) 总结了不同 TD 应变下的 $I_{MD}q^2 - q$ 曲线等高

线图，其中强度集中位置（如图中蓝色虚线所示），在 TD 应变 0.36 之前，随着 TD 应变的增大向大 q 方向有微弱偏移随后向大 q 方向有明显的偏移。当 TD 应变大于 1.44，强度集中现象完全消失不见，这意味沿着 MD 方向晶体的排列是无周期性的。图 5.5 (d) 给出了 TD 拉伸过程中 L_{MD} 和 Δq_{MD} 演化规律。可以看到，在 TD 应变 0.36 之前， L_{TD} 从初始 25.5 nm 保持微弱的下降趋势直至 26.5 nm 随后保持明显的下降趋势直至 20.7 nm。与之相对应的 Δq_M 首先几乎保持在 0.154 nm^{-1} 不变随后保持明显的增加趋势直至 0.236 nm^{-1} 。当 TD 应变大于 1.44， L_{TD} 和 Δq_{TD} 均不能计算得到，这是沿 MD 方向排列的晶体向 TD 方向旋转和晶体沿着 TD 方向取向排列破坏了 MD 方向上周期性排列的晶体结构造成的。

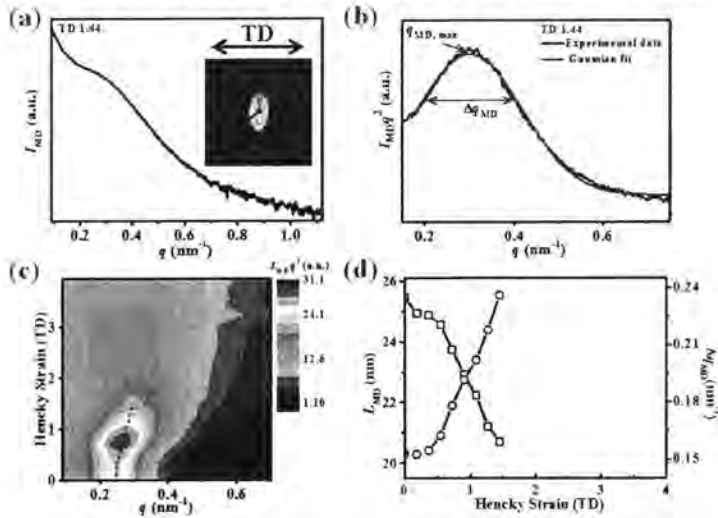


图 5.5 (a) MD 应变为 1.44，TD 拉伸过程中沿着 MD 方向 2D SAXS 图 mask 积分示意图以及一维 SAXS 积分曲线 ($I_{MD} - q$)，其中 mask 积分角度范围为 $\pm 3^\circ$ 。(b) 一维 SAXS 积分曲线洛伦兹修正曲线 ($I_{MD}q^2 - q$) 和相应的高斯拟合结果。(c) $I_{MD}q^2 - q$ 曲线等高线图。(d) L_{MD} 和 Δq_{MD} 演化规律。拉伸温度为 90°C 。

图 5.6 (a) 和 (b) 分别展示了 TD 拉伸过程中 L_{TD} 和 Δq_{TD} 等高线图。当 TD 应变比较小的时候， L_{TD} 和 Δq_{TD} 均不能被计算得到，这说明此时晶体主要沿着 MD 方向取向排列而在 TD 方向上为无周期性晶体排列结构。随着 TD 应变增加， L_{TD}

和 Δq_{TD} 开始出现的 TD 应变分别为 M0.6 对应 1.44 而 M3.0 对应 1.08，随后均保持明显的下降趋势，这是由拉伸诱导的晶体沿着 TD 取向排列造成的。 L_{TD} 和 Δq_{TD} 曲线转折点分别为 M0.6 对应 2.16 而 M3.0 对应 1.62。超过转变应变点， L_{TD} 先保持比较平缓的下降趋势随后表现比较陡的下降趋势。与此同时， Δq_{TD} 先保持类似平台的阶段随后保持明显的增加趋势。值得注意的是，随着 MD 应变增大， Δq_{TD} 在 TD 拉伸后期的上升趋势越陡。图 5.6 (c) 和 (d) 分别总结了 L_{MD} 和 Δq_{MD} 等高线图。如图 5.6 (c) 所示， L_{MD} 保持不断的下降趋势从初始 25.5nm 降低到 TD 应变 1.44 处 20.7 nm (M0.6)，而对于 M3.0， L_{MD} 从 24.0 nm 不断减小至 TD 应变 0.54 处 21.6 nm。与之相对应的 Δq_{MD} 保持不断增加的趋势从初始 0.153 nm^{-1} 增加到 0.236 nm^{-1} (M0.6)，而对于 M3.0， Δq_{MD} 从 0.120 nm^{-1} 不断增加至 0.225 nm^{-1} ，这是由沿着 MD 方向取向排列的晶体逐渐向 TD 方向旋转破坏了晶体周期性排列结构造成的。并且随着 MD 应变增大， Δq_{MD} 增加的趋势变得越明显。

为了更深入理解二维 MD-TD 应变空间内聚乙烯油膜不同形态结构转变以及不同形态结构的分布，在图 5.6 中的等高线图中，用一些边界线（红色虚线 1、2、3）标出了不同 MD 应变样品在 TD 拉伸过程中结构演化曲线转折点。这些虚线可以把二维 MD-TD 应变空间分割成特定的几个区间，在相同区间内其结构演化规律比较类似。虚线 1 对应于 L_{MD} 和 Δq_{MD} 消失的应变，这是由沿着 MD 方向周期性排列的晶体结构破坏与重构形成近似无周期排列的晶体结构造成的。虚线 2 对应于 L_{TD} 和 Δq_{TD} 开始出现的应变，这也给出了近似无周期性排列晶体结构与沿着 TD 方向上取向排列的纤维状晶体结构的边界。虚线 3 对应于 2D SAXS 图中子午线方向上出现明显对称分布的离散椭球形和赤道线方向上尖锐的 streak 信号、 L_{TD} 开始出现平台以及 Δq_{TD} 开始上升对应的应变，这也是串晶结构出现的边界。

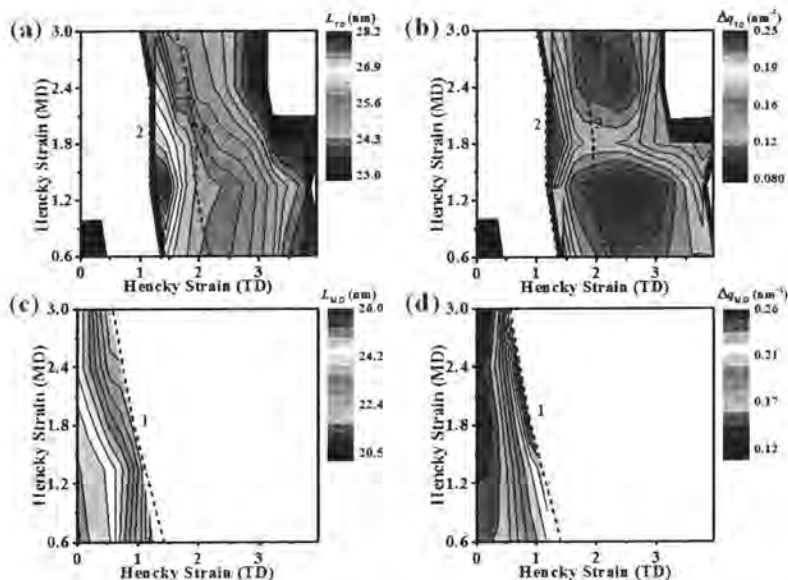


图 5.6 (a)、(b)、(c) 和 (d) 分别为不同 MD 应变样品, TD 拉伸过程中的 L_{TD} 、

Δq_{TD} 、 L_{MD} 和 Δq_{MD} 等高线图。

5.3.3 WAXS 实验结果

图 5.7 给出了不同 MD 应变下, TD 拉伸时获得的 2D WAXS 图。当 MD 应变较小时 (M0.6), 在拉伸之前, 2D WAXS 图 (200) 和 (110) 晶面衍射信号由沿水平方向具有一定集中的衍射弧和比较宽的衍射环组成。当 TD 应变小于 1.44, 随着 TD 应变增大, 斜角方向出现较亮的衍射弧叠加在很宽的衍射环上的信号以及沿着水平方向强度集中的信号, 这是由 TD 拉伸过程中片晶向 TD 方向旋转取向造成的。随着 TD 应变继续增大, 当 TD 应变大于 2.16, (200) 和 (110) 晶面为明亮的斑点信号, 这意味着沿着 TD 方向形成了取向排列的纤维状晶体结构, 这与图 5.3 中 2D SAXS 图中沿着 MD 方向上 streak 信号相一致。当 TD 应变更大时, 2D WAXS 图没有发生明显的变化。当 MD 应变较大时 (M3.0), 在拉伸之前, 2D WAXS 图是由水平方向上亮斑叠加在相对较窄的衍射弧上的信号组成的, 这意味着此时晶体沿着 MD 方向有明显的取向排列结构。随着 TD 应变增加, 比较明亮的斑点信号变弱, 而且衍射弧信号变宽, 进而几乎转变为整个衍射环信号 (0.36 和 0.54), 结合图 5.3 中 2D SAXS 图中近似圆形的散射信号, 可以推测此时是由近似无规分布的纤维状晶体结构组成。随着应变继续增大, 在竖直方向出现了较宽的衍射弧信号, 且弧度越来越小。当 TD 应变大于 2.16, 2D WAXS

图均为竖直方向集中的斑点状信号，且变化不是很明显。

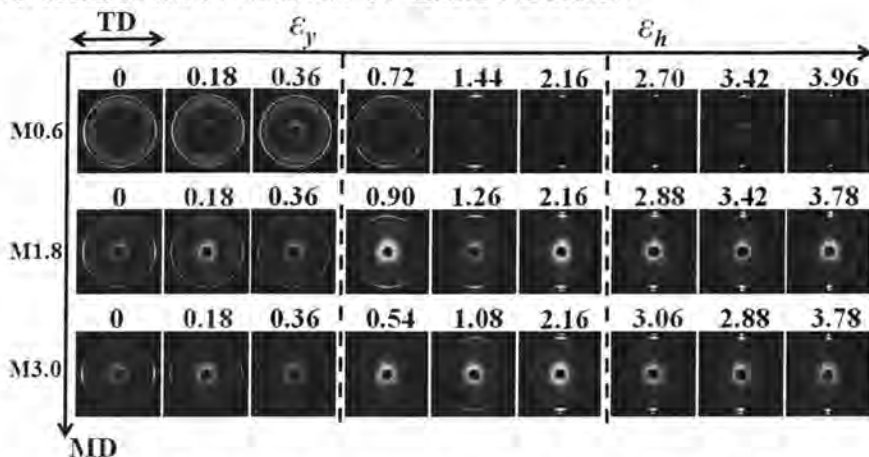


图 5.7 样品 M0.6、M1.8 和 M3.0 TD 拉伸过程中获得的 2D WAXS 图。

图 5.8 (a) 给出了不同 TD 应变下 2D WAXS 图中 (110) 晶面一维方位角积分曲线等高线图 (以 M0.6 为例)。在 TD 应变 0.36 之前, 衍射峰均位于水平方向上, 随后衍射峰位置出现在斜角方向并且逐渐向竖直方向偏移 (如蓝色虚线所示), 需要指出的是在竖直方向一直存在衍射峰集中信号 (TD 应变小于 1.44), 这说明了 TD 拉伸过程中晶体逐渐向 TD 方向旋转。当 TD 应变大于 1.44, 竖直方向衍射峰集中信号一直存在。图 5.8 (b) 给出了不同 TD 应变下一维 2D WAXS 积分曲线, 可以看到 (110) 和 (200) 峰强度随 TD 应变增大呈现微弱的下降趋势, 随后当 TD 应变大于 0.36, 峰强度会发生明显的降低。图 5.8 (c) 和 (d) 分别给出了 M1.8 和 M3.0 样品 TD 拉伸过程中 (110) 晶面一维方位角积分曲线等高线图。可以看到随着 TD 应变增大, 斜角方向均未看到明显的衍射峰集中信号和逐渐向竖直方向偏移的现象。图 5.8 (c) 和 (d) 分别给出了不同 MD 应变样品, TD 拉伸过程中结晶度 (X_c) 和垂直于 (110) 晶面方向上的晶粒尺寸 (L_{110}) (晶粒尺寸根据 Scherrer 公式计算得到) 等高线图。可以看到 X_c 在 TD 应变 0.36 之前几乎保持不变, 随后从 19% 下降至 TD 应变 1.98 处 15%, 之后其下降趋势明显变缓。与之相对应的 L_{110} 从初始 18.6 nm 快速下降至 TD 应变 0.36 处 17.0 nm, 随后以比较缓慢的下降趋势减小至 14.5 nm。值得注意的是, 线 2 对应于 X_c 和 L_{110} 较快下降趋势终止的应变。线 3 对应于 X_c 开始明显上升的应变, 此时体系由于重结晶过程会形成沿 TD 方向高度取向和周期性排列的晶体结构, 这些重结晶形成的片晶倾向于沿着伸直链方向生长, 从而有利于串晶结构的生成。图 5.8

(e) 和 (f) 分别为 M1.8 和 M3.0 样品, TD 拉伸过程中 (110) 晶面一维方位角积分曲线等高线图。

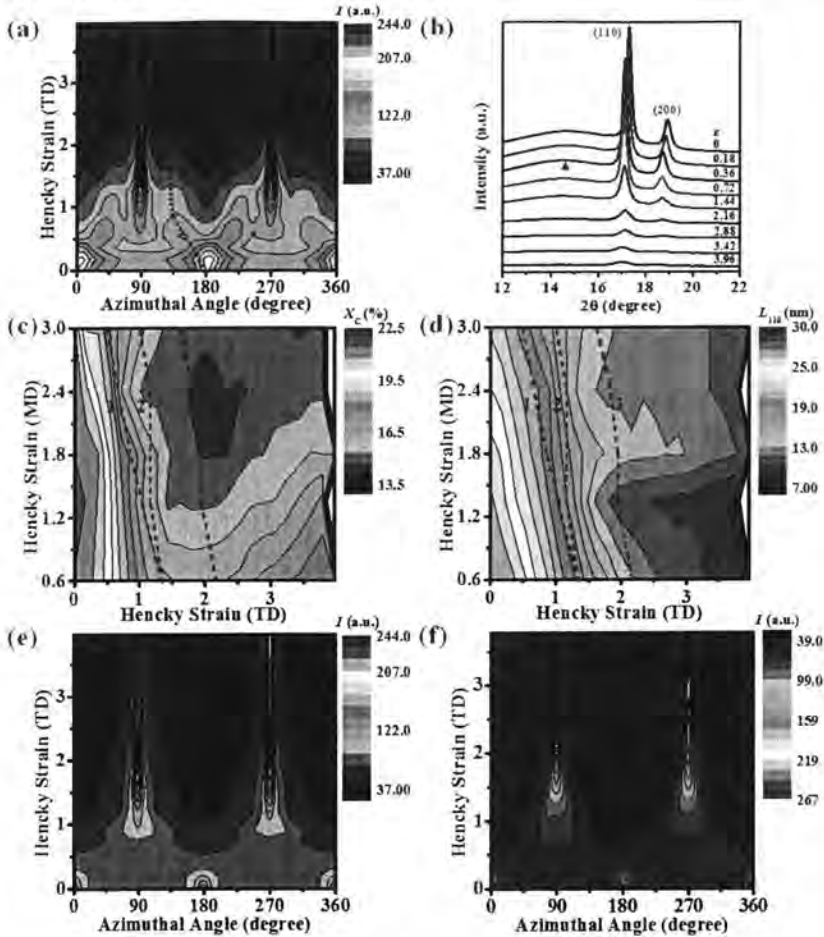


图 5.8 (a) 和 (b) 分别为不同 TD 应变下 2D WAXS 图中 (110) 晶面一维方位角积分曲线等高线图和一维积分曲线 (M0.6)。(c) 和 (d) 分别为不同 MD 应变样品, TD 拉伸过程中的为 X_c 和 L_{110} 演化等高线图。(e) 和 (f) 分别为 M1.8 和 M3.0 样品, TD 拉伸过程中 (110) 晶面一维方位角积分曲线等高线图。

图 5.9 (a) 给出了沿着水平方向和竖直方向 2D WAXS 图 mask 积分示意图 (以 M0.6 为例)。图 5.9 (b) 和 (c) 分别给出了 TD 拉伸过程中, 沿着水平和竖直方向 2D WAXS 图一维积分曲线等高线图。如图 5.9 (b) 所示, 随着 TD 应变增大, (110) 和 (200) 峰强度逐渐增强, 并且在 TD 应变 1.44 处, 一维积分曲线中 (110) 和 (200) 峰出现明显的集中现象, 这与 (110) 晶面方位角积分曲线倾向于在竖直方向逐渐集中相一致, 这是因为随着 TD 拉伸, MD 方向上取向排列的晶体逐渐向 TD 方向发生旋转。随后 (110) 和 (200) 峰强度逐渐降低。

图 5.9 (d) 给出了 M0.6 样品 TD 拉伸过程中, 沿着 TD 方向的结晶度 (X_{TD}) 和晶粒尺寸 ($L_{110,TD}$) 以及沿着 MD 方向的结晶度 (X_{MD}) 和晶粒尺寸中 ($L_{110,MD}$) 演化规律。可以看到 X_{TD} 随着 TD 应变增加从初始 13.7% 不断增加到转折应变 2.16 处 51.5%, 这是由晶体向 TD 方向旋转和取向排列造成的。当 TD 应变大于转折应变 2.16, X_{TD} 保持微弱的增加趋势至 54.8%, 这可能是体系中存在重结晶引起的 (如图 5.8 (c) 所示, 当应变大于 2.16, 整体结晶度 (X_c) 一直保持微弱的上升趋势)。与之相对应的 $L_{110,TD}$ 保持不断下降的趋势从 28.8 nm 减小至 TD 应变 1.44 处 12.8 nm, 随后保持微弱的减小趋势至 11.0 nm。此外, X_{MD} 从 34.0% 减小至 TD 应变 1.44 处 2.8%, 这再次验证了晶体向着 TD 方向旋转和取向排列。而且还可以看到 $L_{110,MD}$ 从 31.1 nm 不断减小至约 22.8 nm。

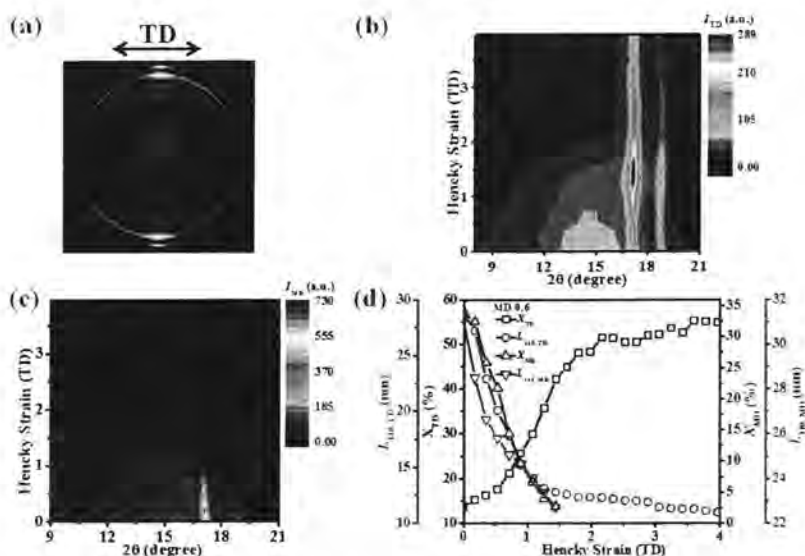


图 5.9 (a) 2D WAXS 图中沿着水平和垂直方向 mask 积分示意图 (M0.6)。其中 mask 积分角度范围为 $\pm 10^\circ$ 。(b) 和 (c) 分别为沿着水平方向和垂直方向 2D WAXS 一维积分曲线等高线图。

(d) TD 拉伸过程中 X_{TD} 、 $L_{110,TD}$ 、 X_{MD} 和 $L_{110,MD}$ 演化规律。

图 5.10 总结了不同 MD 应变样品, TD 拉伸过程中 X_{TD} 、 $L_{110,TD}$ 、 X_{MD} 和 $L_{110,MD}$ 等高线图。 X_{TD} 先保持不断增加的趋势随后保持类似平台的状态, 其中起

始 TD 应变分别为 M0.6 对应 1.44 而 M3.0 对应 1.08。最后保持缓慢增加的趋势，起始 TD 应变分别为 M0.6 对应 2.16 而 M3.0 对应 1.62。随着 MD 应变继续增大，相同 TD 应变下的 X_{TD} 更小，这是因为重结晶过程更弱（如图 5.8 (c) 所示，随着 MD 应变增大， X_{TD} 上升趋势变得更平缓）。与之相对应的 $L_{110,TD}$ 很快先从初始 28.8 nm 下降至 11.2 nm，然后保持近似平台的状态，但是达到平台的起始 TD 应变分别为 M0.6 对应 1.44 而 M3.0 对应 1.08。 X_{MD} 一直保持不断下降的趋势，且下降至 0% 的 TD 应变分别为 M0.6 对应 1.44 而 M3.0 对应 0.54，这说明了随着 MD 应变增大，TD 拉伸时 MD 方向上的晶体更容易沿着 TD 方向重新取向排列。随着 MD 应变增大， $L_{110,MD}$ 下降的趋势明显变缓，而当 MD 应变大于 1.80， $L_{110,MD}$ 几乎保持不变。需要指出的是线 2 对应于 X_{TD} 进入类似平台状态的起始应变、 $L_{110,TD}$ 开始进入平台区的起始应变以及 X_{MD} 和 $L_{110,MD}$ 演化行为终止的应变，这说明了此时沿着 MD 方向取向排列的晶体几乎都重新在 TD 方向上取向排列了。线 3 对应了 X_{TD} 开始缓慢上升的起始应变，这对应于明显的重结晶过程开始。

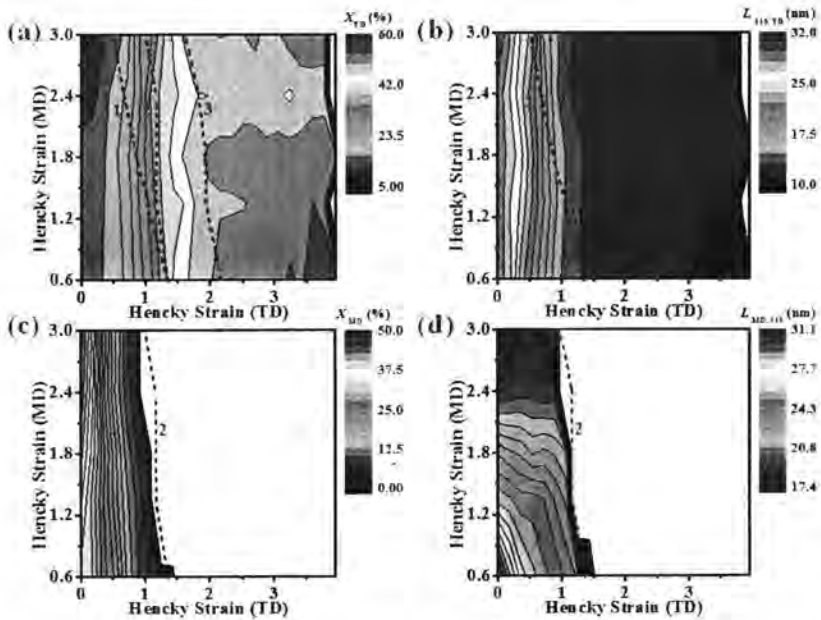


图 5.10 (a)、(b)、(c) 和 (d) 分别为不同 MD 应变样品，TD 拉伸过程中 X_{TD} 、

$L_{110,TD}$ 、 X_{MD} 和 $L_{110,MD}$ 等高线图。

5.4 讨论

5.4.1 低 MD 应变下 (M0.6), TD 拉伸时的变形机理

低 MD 应变下,初始结构为沿 MD 方向低取向排列的晶体结构。如图 5.5(d) 所示,在 TD 拉伸过程中,可以发现 L_{MD} 先从初始 25.5 nm 微弱的减小至 24.9 nm (TD 应变 0.36),然后保持不断下降的趋势直至 20.7 nm,与之相对应的 Δq_{MD} 几乎保持 0.154 nm^{-1} 不变,随后保持不断增加的趋势直至 0.236 nm^{-1} ,这是由沿着 MD 方向低取向和一定周期性排列的晶体结构中晶体之间剪切滑移引起的。^[34-35]MD 方向上排取向列的晶体逐渐向 TD 方向倾斜和旋转破坏了 MD 方向上晶体排列的周期性从而造成 Δq_{MD} 随 TD 应变增大而不断的增大,^[5, 36-37]这可以由图 5.7 中 2D WAXS 图中斜角方向上存在亮斑叠加在很宽的衍射弧信号以及图 5.8 (a) 中 (110) 晶面一维方位角积分曲线等高线图中集中信号区域在 TD 应变 1.44 之前(线 1 之前)逐渐由水平方向倾斜方向偏移来验证(偏移轨迹如蓝色虚线所示),并且也和图 5.9 (d) 中 X_{TD} 保持不断上升而 X_{MD} 保持不断下降的趋势相一致。随着 TD 应变增加,大多数晶体倾向于沿着 TD 方向取向排列,这有利于晶体沿着 TD 方向上重构和导致 TD 方向出现一定周期性排列的晶体结构(如图 5.4 (d) 所示,TD 应变 1.44 之后, L_{TD} 和 Δq_{TD} 可以被计算得到)。在 TD 应变 1.44 和 2.16 之间(线 2 和线 3 之间), L_{TD} 由 27.7 nm 微弱减小至 25.7 nm,与之相对应的 Δq_{TD} 由 0.138 nm^{-1} 减小至 0.110 nm^{-1} (图 5.4 (d))。此外 X_c 保持几乎不变而 L_{110} 保持不断下降的趋势(图 5.8 (c) 和 (d))。因此,我们推测应力诱导片晶-纤维状晶体转变(沿着 TD 方向高度取向的纤维状晶体结构会不断形成)可以用来解释 L_{TD} 和 Δq_{TD} 不断下降的趋势。此时由于拉伸温度高于 T_m ,大大增强的晶体分子链运动能力会促进晶区和无定形区之间分子链伸展-扩散运动能力,晶体中折叠的分子链可能会被从晶体中拉出形成伸直链。^[38-41]重结晶生成的高度取向排列的晶体倾向于沿着伸直链生长,因此会导致串晶结构的生成(图 5.3 和图 5.7)。

当 TD 应变超过线 3, X_c 保持不断增加的趋势(图 5.8 (c))。另外一个值得注意的点是, L_{TD} 保持不断下降的趋势,而与之相对应的 Δq_{TD} 却保持着明显上升

趋势 (图 5.4 (d)), 这可能是重结晶生成的片晶插入周期性排列结构中造成的。而且还可以看到 $L_{110,TD}$ 保持微弱的下降趋势, 这是由沿着 TD 方向上高度取向排列的纤维状晶体结构相互之间滑移造成的。

5.4.2 中等 MD 应变下 (M1.8), TD 拉伸时的变形机理

中等 MD 应变下, 初始结构为沿着 MD 方向高度取向排列的晶体和分布的纤维状晶体结构, 在 TD 拉伸过程中, 会起到类似物理交联点的作用, 这就使得其模量高于 M0.6 (图 5.2 (b))。随着 TD 应变的增加, L_{MD} 保持相对陡的下降趋势从初始 25.0 nm 减小至 TD 应变 0.9 处 (线 1) 22.3 nm (图 5.6 (a)), 与之相对应的 L_{MD} 从 0.129 nm^{-1} 增加至 0.236 nm^{-1} (图 5.6 (d)), 这是由沿着 MD 方向高度取向排列的晶体之间剪切滑移以及晶体向 TD 方向取向排列造成的。而且体系中存在的纤维状晶体结构会对晶体向 TD 方向逐渐旋转起限制作用, 从而造成晶体更倾向于沿 TD 方向取向排列而不是发生片晶旋转^[28] (如图 5.7 所示, TD 应变 0.9 之前, 2D WAXS 图中斜角方向上的衍射弧只有微弱的叠加信号)。此外如图 5.8 (e) 所示, (110) 晶面一维方位角积分曲线等高线图中沿水平方的集中区域没有明显的向竖直方向偏移的现象 (TD 应变 0.9 之前)。当 TD 应变位于 0.9 和 1.26 之间 (线 1 和线 2 之间), L_{MD} 和 Δq_{MD} 不能被计算得到 (图 5.6 (c) 和 (d)), 与此同时, X_c 和 L_{110} 保持不断下降的趋势 (图 5.8 (c) 和 (d))。在此应变范围内, 部分晶体逐渐向纤维状晶体转化以及沿 TD 方向的晶体排列结构是无周期性的, 因此此时主要是沿着 TD 方向取向排列的纤维状晶体结构和部分无周期性排列晶体结构组成 (如图 5.3 所示, 此时 2D SAXS 为沿 TD 方向梭形和沿着 MD 方向模糊的 streak 信号组成; 如图 5.7 所示, 2D WAXS 为沿着竖直方向上非常宽的衍射弧信号组成)。当 TD 应变位于 TD 应变 1.26 和 1.98 之间 (线 2 与线 3 之间), L_{TD} 保持微弱减小趋势从 27.2 nm 减小至 25.8 nm 和相应的 Δq_{TD} 从 0.163 nm^{-1} 增加至 0.123 nm^{-1} 的原因与 M0.6 类似 (图 5.6 (a) 和 (b))。在此应变范围内, 主要为沿着 TD 方向高度取向排列的纤维状晶体和周期性排列的晶体结构。在更大的 TD 应变条件下 (超过线 3), 纤维状晶体之间相互滑移以及更容易的片晶向纤维状晶体转化过程会不利于晶体沿着 TD 方向形成周期性排列, 这是因为此时纤维状晶体成为主要的承受应力的单元, 所以相对于 M0.6, Δq_{TD} 的上升趋势更加明显 (图 5.6 (b))。此外相对平缓的 X_c 增加趋势是由片晶向纤维

状晶体转化更加明显造成的 (图 5.8 (c))。

5.4.3 大 MD 应变下 (M3.0), TD 拉伸时的变形机理

大 MD 应变下, 初始结构为沿着 MD 方向取向排列的串晶结构。当 TD 应变位于线 1 之后, 沿着 MD 方向相互平行排列的纤维状晶体和沿着伸直链侧向生长的取向晶体在拉伸作用下逐渐发生相互分离, 并且倾向于在基体中近似无规分布形成纤维状晶体互穿网络, 这造成了 $L_{110, MD}$ 几乎保持不变 (图 5.10 (d)) 以及 2D SAXS 图中 (图 5.3) 近似圆形的散射信号和 2D WAXS 图中 (图 5.7) 整个衍射环信号。这些分散的串晶结构倾向于逐渐沿着 TD 方向取向排列, 从而造成 L_{TD} 和 Δq_{TD} 可以被计算得到, 这是因为沿着伸直链生长的晶体在此过程逐渐沿着 TD 方向上进行周期性排列。随着 TD 应变逐渐增大, 在 TD 应变 1.08 和 1.62 之间, L_{TD} 从 24.1 nm 减小至 21.6 nm 而与之相对应的 Δq_{TD} 从 0.120 nm^{-1} 增加至 0.225 nm^{-1} (图 5.6 (a) 和 (b)), 这是由纤维状晶体和沿着伸直链方向生长的片晶逐渐沿着 TD 方向取向排列引起的 (如图 5.3 所示, 2D SAXS 图中为沿着 MD 方向的梭形信号 (TD 应变); 如图 5.7 所示, 2D WAXS 图中垂直方向存在较宽的衍射弧)。当 TD 应变位于线 3 之后, 侧向生长的片晶逐渐转化为伸直链晶以及串晶结构之间会发生相互滑移, 这造成了 Δq_{TD} 不断上升的趋势 (图 5.6 (b)) 和 2D SAXS 图中沿着 TD 方向上对称分布的椭球形信号逐渐变得模糊不见以及沿着 MD 方向上的 streak 信号逐渐变得细长 (图 5.3)。

5.4.4 二维 MD-TD 应变空间内聚乙烯油膜形态相图

根据 SAXS 和 WAXS 实验结果, 建立了二维 MD-TD 应变空间内聚乙烯油膜形态相图 (图 5.11)。

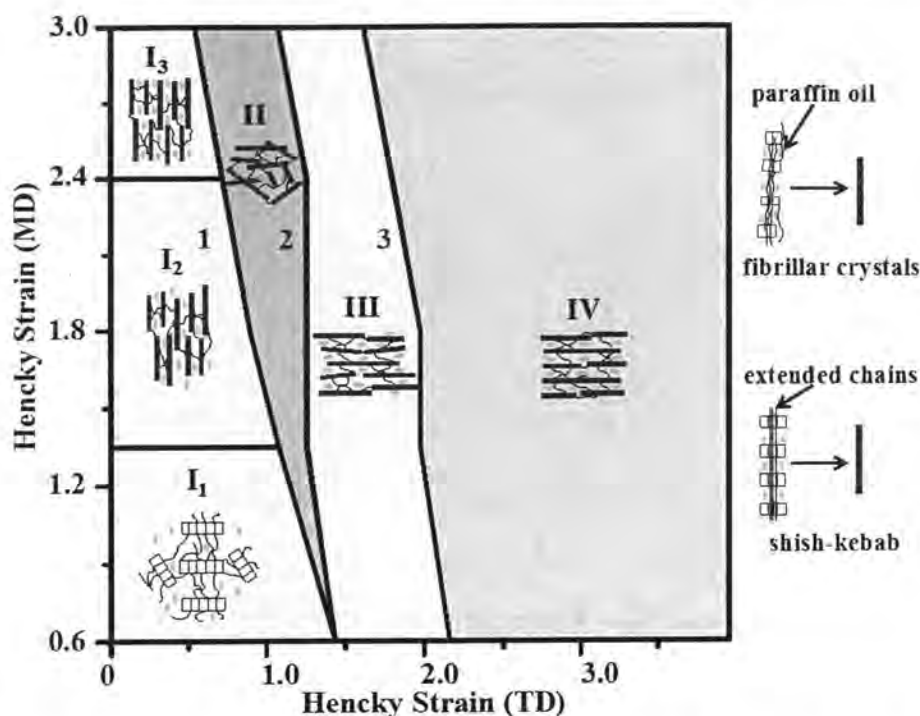


图 5.11 二维 MD-TD 应变空间内聚乙烯油膜形态相图。I₁、I₂、I₃ 分别代表沿 MD 方向低取向排列的晶体结构、沿着 MD 方向高度取向排列的晶体和纤维状晶体结构、串晶结构（绿色填充区域）。II、III、IV 分别代表近似无规取向排列的纤维状晶体互穿网络结构（蓝色填充区域）、沿 TD 方向取向排列的纤维状晶体结构（橙色填充区域）和沿 TD 方向取向排列的串晶结构（粉红色填充区域）。

5.5 结论

利用原位同步辐射 SAXS 和 WAXS 研究了不同 MD 应变下，聚乙烯油膜 TD 拉伸过程中的结构演化规律。根据 SAXS 和 WAXS 实验结果，存在三种不同的 TD 拉伸变形机理，其主要是根据不同 MD 应变决定的初始形态结构来区分的。

(i) 经较小 MD 应变获得沿 MD 方向低取向排列的晶体结构：依次发生片晶逐渐向 TD 方向旋转和取向、应力诱导片晶向纤维状晶体转化以及重结晶形成侧向生长的高度取向片晶与伸直链构成串晶结构；(ii) 中等 MD 应变下获得沿 MD 高度取向的片晶和纤维状晶体结构：高度取向排列的片晶间发生剪切滑移和沿着 TD 方向取向排列、应力诱导片晶向纤维状晶体转化形成沿着 TD 方向取向排列的纤维状晶体结构、重结晶形成的片晶与取向纤维状晶体重构形成串晶结构以及串晶结构之间相互滑移；(iii) 较大 MD 应变下获得串晶结构：串晶结构相互之间发生分离、纤维状晶体近似无规的分布、沿着 TD 方向重新形成取向排列的片

晶、片晶逐渐向纤维状晶体转变以及纤维状晶体之间相互滑移。根据 L_{TD} 、 Δq_{TD} 、 L_{MD} 、 Δq_{TD} 、 X_c 、 L_{110} 、 X_{TD} 、 $L_{110,TD}$ 、 X_{MD} 和 $L_{110,MD}$ 等高线图，建立了二维 MD-TD 应变空间内聚乙烯油膜形态相图，该相图可以帮助弄清楚不同形态结构在二维 MD-TD 应变空间内的分布以及理解 MD 和 TD 应变耦合关系对最终薄膜形态结构的影响。

参考文献

- [1] P. Arora, Z. Zhang, Battery separators [J]. *Chemical Reviews* 2004, 104 (10): 4419-4462.
- [2] W. A. Jenkins, K. R. Osborn. 1992. *Plastic films: Technology and packaging applications*. [M]. CRC Press.
- [3] H. Lee, M. Yanilmaz, O. Toprakci, et al., A review of recent developments in membrane separators for rechargeable lithium-ion batteries [J]. *Energy & Environmental Science* 2014, 7 (12): 3857-3886.
- [4] S. Kimy, Polypropylene materials for biaxially oriented film [J]. *Journal of Plastic Film & Sheeting* 2005, 21 (2): 99-114.
- [5] T. Lüpke, S. Dunger, J. Sänze, et al., Sequential biaxial drawing of polypropylene films [J]. *Polymer* 2004, 45 (20): 6861-6872.
- [6] C. Wan, X. Chen, F. Lv, et al., Biaxial stretch-induced structural evolution of polyethylene gel films: Crystal melting recrystallization and tilting [J]. *Polymer* 2019, 164: 59-66.
- [7] X. Chen, F. Lv, F. Su, et al., Deformation mechanism of ipp under uniaxial stretching over a wide temperature range: An in-situ synchrotron radiation saxs/wax study [J]. *Polymer* 2017, 118: 12-21.
- [8] Y. Chen, S. Yang, H. Yang, et al., Deformation behavior of oriented β -crystals in injection-molded isotactic polypropylene by in situ x-ray scattering [J]. *Polymer* 2016, 84: 254-266.
- [9] Z. Jiang, Y. Tang, J. Rieger, et al., Structural evolution of tensile deformed high-density polyethylene at elevated temperatures: Scanning synchrotron small-angle wide-angle x-ray scattering studies [J]. *Polymer* 2009, 50 (16): 4101-4111.
- [10] T. Liao, Z. Jiang, R. Li, et al., Stretching temperature dependence of the critical strain in the tensile deformation of polyethylene copolymer [J]. *European Polymer Journal* 2017, 97: 188-197.
- [11] Y. Lu, R. Chen, J. Zhao, et al., Stretching temperature dependency of fibrillation process in isotactic polypropylene [J]. *The Journal of Physical Chemistry B* 2017, 121 (28): 6969-6978.
- [12] F. Lv, X. Chen, C. Wan, et al., Deformation of ultrahigh molecular weight polyethylene precursor fiber: Crystal slip with or without melting [J]. *Macromolecules* 2017, 50 (17): 6385-6395.
- [13] Y. Nozue, Y. Shinohara, Y. Ogawa, et al., Deformation behavior of isotactic polypropylene spherulite during hot drawing investigated by simultaneous microbeam saxs-wax and pom measurement [J]. *Macromolecules* 2007, 40 (6): 2036-2045.
- [14] Z. Wang, Y. Liu, C. Liu, et al., Understanding structure-mechanics relationship of high density polyethylene based on stress induced lattice distortion [J]. *Polymer* 2019, 160: 170-180.
- [15] I.-C. Yeh, J. W. Andzelm, G. C. Rutledge, Mechanical and structural characterization of semicrystalline polyethylene under tensile deformation by molecular dynamics simulations [J]. *Macromolecules* 2015, 48 (12): 4228-4239.
- [16] D. Sadler, P. Barham, Structure of drawn fibres: 1. Neutron scattering studies of

- necking in melt-crystallized polyethylene [J]. *Polymer* 1990, 31 (1): 36-42.
- [17] H.-R. Yang, J. Lei, L. Li, et al., Formation of interlinked shish-kebabs in injection-molded polyethylene under the coexistence of lightly cross-linked chain network and oscillation shear flow [J]. *Macromolecules* 2012, 45 (16): 6600-6610.
- [18] Y. Koike, M. Cakmak, Atomic force microscopy observations on the structure development during uniaxial stretching of pp from partially molten state: Effect of isotacticity [J]. *Macromolecules* 2004, 37 (6): 2171-2181.
- [19] J. Viana, Structural interpretation of the strain-rate, temperature and morphology dependence of the yield stress of injection molded semicrystalline polymers [J]. *Polymer* 2005, 46 (25): 11773-11785.
- [20] H. J. Caelers, E. Parodi, D. Cavallo, et al., Deformation and failure kinetics of ipp polymorphs [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 2017, 55 (9): 729-747.
- [21] H. J. Caelers, E. M. Troisi, L. E. Govaert, et al., Deformation-induced phase transitions in ipp polymorphs [J]. *Polymers* 2017, 9 (10): 547.
- [22] X. Chen, F. Lv, Y. Lin, et al., Structure evolution of polyethylene-plasticizer film at industrially relevant conditions studied by in-situ x-ray scattering: The role of crystal stress [J]. *European Polymer Journal* 2018, 101: 358-367.
- [23] R. Kurz, A. Achilles, W. Chen, et al., Intracrystalline jump motion in poly(ethylene oxide) lamellae of variable thickness: A comparison of nmr methods [J]. *Macromolecules* 2017, 50 (10): 3890-3902.
- [24] X. Li, Y. Mao, H. Ma, et al., An in-situ x-ray scattering study during uniaxial stretching of ionic liquid/ultra-high molecular weight polyethylene blends [J]. *Polymer* 2011, 52 (20): 4610-4618.
- [25] F. Zuo, C. Burger, X. Chen, et al., An in situ x-ray structural study of olefin block and random copolymers under uniaxial deformation [J]. *Macromolecules* 2010, 43 (4): 1922-1929.
- [26] V. Ratta, G. L. Wilkes, T. Su, Structure-property-processing investigations of the tenter-frame process for making biaxially oriented hdpe film. I. Base sheet and draw along the md [J]. *Polymer* 2001, 42 (21): 9059-9071.
- [27] Y. Sakai, K. Miyasaka, Biaxial drawing of dried gels of ultra-high molecular weight polyethylene [J]. *Polymer* 1988, 29 (9): 1608-1614.
- [28] H.-Y. Nie, M. Walzak, N. McIntyre, Draw-ratio-dependent morphology of biaxially oriented polypropylene films as determined by atomic force microscopy [J]. *Polymer* 2000, 41 (6): 2213-2218.
- [29] K.-h. Nitta, T. Sawada, S. Yoshida, et al., Three dimensional molecular orientation of isotactic polypropylene films under biaxial deformation at higher temperatures [J]. *Polymer* 2015, 74: 30-37.
- [30] M. K. Hassan, M. Cakmak, Mechano optical behavior of polyethylene terephthalate films during simultaneous biaxial stretching: Real time measurements with an instrumented system [J]. *Polymer* 2013, 54 (23): 6463-6470.
- [31] M. K. Hassan, M. Cakmak, Mechanisms of structural organizational processes as revealed by real time mechano optical behavior of pet film during sequential biaxial stretching [J]. *Polymer* 2014, 55 (20): 5245-5254.

- [32] W. Zhou, X. Li, J. Lu, et al., Toughening mystery of natural rubber deciphered by double network incorporating hierarchical structures [J]. *Scientific Reports* 2014, 4: 7502.
- [33] M. An, H. Xu, Y. Lv, et al., An in situ small-angle x-ray scattering study of the structural effects of temperature and draw ratio of the hot-drawing process on ultra-high molecular weight polyethylene fibers [J]. *RSC Advances* 2016, 6 (56): 51125-51134.
- [34] R. Young, P. Bowden, The structure of high-density polyethylene with a single-crystal texture [J]. *Journal of Materials Science* 1973, 8 (8): 1177-1184.
- [35] R. Young, P. Bowden, J. Ritchie, et al., Deformation mechanisms in oriented high-density polyethylene [J]. *Journal of Materials Science* 1973, 8 (1): 23-36.
- [36] L. Fu, Z. Jiang, H. F. Enderle, et al., Stretching temperature and direction dependency of uniaxial deformation mechanism in overstretched polyethylene [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 2014, 52 (10): 716-726.
- [37] R. G. Quynn, H. Brody, Elastic "hard" fibers. I [J]. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics* 1971, 5 (4): 721-738.
- [38] Y. Men, J. Rieger, H.-F. Endeler, et al., Mechanical α -process in polyethylene [J]. *Macromolecules* 2003, 36 (13): 4689-4691.
- [39] D. Sadler, P. Barham, Neutron scattering measurements of chain dimensions in polyethylene fibers [J]. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* 1983, 21 (2): 309-317.
- [40] K. Schmidt-Rohr, H. Spiess, Chain diffusion between crystalline and amorphous regions in polyethylene detected by 2d exchange carbon-13 nmr [J]. *Macromolecules* 1991, 24 (19): 5288-5293.
- [41] K. Schneider, Investigation of structural changes in semi-crystalline polymers during deformation by synchrotron x-ray scattering [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 2010, 48 (14): 1574-1586.

第6章 总结与展望

6.1 总结

高分子材料具有密度小（仅为钢铁的 1/7~1/8）、比强度高、优良的耐腐蚀性和自润滑性、容易加工、价格相对较低等优点，因此可以被广泛应用于工业、农业、交通、军事、航天航空与能源等各个领域。高分子材料加工过程中受不同的加工参数的影响，会获得完全不同的结晶度、取向度、晶型、晶体形貌（如片晶、球晶、串晶、微纤和伸直链晶体等多尺度结构），而不同的形态结构会极大影响制品最终性能。超高分子量聚乙烯纤维（UHMWPE）和薄膜的加工均采用凝胶丝（膜）的挤出加工和后拉伸工艺。在后拉伸过程中不同的加工参数（如拉伸温度、拉伸应变、拉伸速率等）对制品的形态结构和最终性能具有非常复杂的影响，因此想要提高产品性能和真正做到对实际加工过程进行指导，就必须深刻理解其后拉伸过程中拉伸诱导晶体形态结构演化机理。实际上高性能高分子材料后拉伸过程是一种非平衡过程，该过程是由应力场（拉伸应变、拉伸速率）和温度场（拉伸温度）耦合作用决定的，并且应力场或温度场都可能在某些条件下占主导作用。虽然有很多半晶高分子材料拉伸过程中的结构演化相关研究，但是由于大多数研究仅仅局限在很窄的温度范围内（如冷拉伸、接近熔点附近热拉伸等），因此很难获得清晰明确的拉伸诱导形态结构演化过程中应力场和温度场耦合作用图像。而研究宽温度-应变空间内半晶高分子材料结构演化机理对于高分子材料实际加工过程优化是具有十分积极的作用的。

本论文主要的研究结果如下：

(1) 利用原位同步辐射 WAXS 研究了 25 °C~130 °C 范围内温度对萃取溶剂之后的超高分子量聚乙烯初始纤维拉伸时结构演化的影响。拉伸过程中初始纤维的结构演化规律和力学行为特点可以分为四个温度区域，其温度划分点分别对应于 DMA 给出的 α_1 -松弛温度 (T_{α_1})， α_{II} -松弛温度 ($T_{\alpha_{II}}$) 以及 DSC 给出的初始熔融温度 (T_{onset})。不同温度下塑性变形区中，结晶度的下降明显伴随着晶粒尺寸的减小，为了揭示温度对拉伸变形行为的影响，我们建立了半定量公式来描述拉伸过程中结晶度下降和晶粒尺寸减小之间的关系。根据该公式可知结晶度变化斜率 k_{x_c} 和晶粒尺寸变化斜率 k_L 之间的比值正比于应力诱导晶体转化为无定形区域数量 (n) 和无定形尺寸 (L) 乘积，即 k_{x_c}/k_L 取决于无定形化密度 (n)

和成核尺寸 (L)。简而言之, 拉伸诱导的结构演化本质上是内部结构由于温度升高造成的分子链运动能力变化与外场驱动力耦合作用决定的, 而这种耦合作用导致了无定形化成核密度 (n) 和成核尺寸 (L) 不同温度区间内不同的变化趋势。并且我们建立了超高分子量聚乙烯纤维在二维温度-应变空间内的加工相图, 该相图是由不同温度区间和力学变化区间内结构演化与力学曲线变化斜率组成的。弄清楚这些结构参数变化斜率之间的联系不仅有利于帮助我们理解不同温度下不同的结构演化机理, 而且可能帮助我们找到结构参数变化与非线性力学行为之间的联系。总的来说, 该工作可以帮助我们加深理解拉伸外场与温度场之间的耦合作用对结构演化影响以及为超高分子量聚乙烯纤维加工参数窗口选择提供技术路线。

(2) 利用原位同步辐射 WAXS 研究了不同应变速率对萃取溶剂之后的超高分子量聚乙烯初始纤维拉伸时的结构演化影响。不同应力速率下差异很大的拉伸变形行为是由无定形化成核密度 (n) 和成核尺寸 (L) 耦合作用决定的。当拉伸温度比较低 ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$), 晶体分子链和无定形分子链运动能力比较弱, 此时晶体之间的架桥分子链连接处充当了局部应力集中点。当应变速率比较小的时候 (小于 0.25 s^{-1}), 此时局部应力集中随应变速率增加, 增强程度不是很明显, 因此片晶转化为无定形的厚度 L 变化和晶体破碎成较小晶块数量 n 随着应变速率的增大变化不是很明显, 从而造成了 k_{xc}/k_L 保持微弱的增加趋势从 $2.7\text{ } \%/ \text{nm}$ 增加到 $3.0\text{ } \%/ \text{nm}$ 。当应变速率比较大时候 (大于 0.5 s^{-1}), 此时体系中局部应力集中现象随着应变速率增大而不断增强, 所以此时片晶转化为无定形的厚度 L 增大比较明显和晶体破碎成较小晶块的数量也会不断减小, 但是片晶向无定形转化的厚度 L 增大程度要比晶体破碎成较小晶块数量 n 的减小程度要大。综上所述, 随着应变速率增大, k_{xc}/k_L 保持明显的上升趋势从 $3.9\text{ } \%/ \text{nm}$ 增加到 $10.1\text{ } \%/ \text{nm}$ 。总的来说, 不同应变速率下的结构演化是由不同应变速率下晶体与无定形联接处应力集中程度与外场驱动作用耦合作用决定的。

(3) 利用原位同步辐射 SAXS 和 WAXS 研究了 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ~ $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内聚乙烯油膜拉伸过程中的结构演化。随着拉伸温度升高, 由于晶体结构单元受热膨胀效应影响, 分子链运动能力会不断增强, 这使得片晶滑移破坏或者晶体与无定形间伸展-扩散运动能力大大增强, 而这必然导致不同的晶体破碎方式。不同温度下拉伸时, 不同的晶体破坏方式产生的差异很大的晶块或者重结晶过程中产生的新的晶体在体系中分布和重构形成的不同形态结构倾向于集中在特定的温度-应变区域。基于 Δq_M 、 L_M 、 X_c 、 L_{200} 和 OC 等高线图, 我们构建了二维温度-应变空间内聚乙烯油膜形态相图。该相图可以直观得到不同温度-应变区间内占主导的

形态结构：即无周期性排列晶体结构、类似纤维状晶体排列结构、纤维状晶体排列结构以及串晶结构。

(4) 利用原位同步辐射 SAXS 和 WAXS 研究了不同 MD 应变下聚乙烯油膜 TD 拉伸过程中的结构演化规律。不同 MD 应变下，TD 拉伸时主要有三种不同的变形机理。(i) 经较小 MD 应变获得沿 MD 方向低取向排列的晶体结构：依次发生片晶逐渐向 TD 方向旋转和取向、应力诱导片晶向纤维状晶体转化以及重结晶形成侧向生长的高度取向片晶与伸直链构成串晶结构；(ii) 中等 MD 应变下获得沿 MD 高度取向的片晶和纤维状晶体结构：高度取向排列的片晶间发生剪切滑移和沿着 TD 方向取向排列、应力诱导片晶向纤维状晶体转化形成沿着 TD 方向取向排列的纤维状晶体结构、重结晶形成的片晶与取向纤维状晶体重构形成串晶结构以及串晶结构之间相互滑移；(iii) 较大 MD 应变下获得 MD 方向取向排列的串晶结构：串晶结构相互之间发生分离、纤维状晶体近似无规的分布、沿着 TD 方向重新形成取向排列的片晶、片晶逐渐向纤维状晶体转变以及纤维状晶体之间相互滑移。根据 L_{TD} 、 Δq_{TD} 、 L_{MD} 、 Δq_{MD} 、 X_c 、 L_{110} 、 X_{TD} 、 $L_{110,TD}$ 、 X_{MD} 和 $L_{110,MD}$ 等高线图，建立了二维 MD-TD 应变空间内聚乙烯油膜形态相图。该相图可以直观的给出不同 MD-TD 应变区间内占主导的形态结构：沿 MD 方向低取向排列的晶体结构、沿 MD 方向高度取向的片晶和纤维状晶体结构、沿 MD 方向取向排列的串晶结构、近似无规取向排列的纤维状晶体、沿 TD 方向取向排列的纤维状晶体结构和沿 TD 方向取向排列的串晶结构。

6.2 展望

在本论文研究结果基础上，作出如下的展望：

(1) 根据第一部分工作，塑性变形区变形机理是由无定形化成核密度 (n) 和成核尺寸 (L) 耦合作用决定的。片晶厚度会影响晶体中分子链相互之间的耦合作用，而这必然会影响拉伸诱导晶体的形态结构演化。考虑制备一系列具有不同片晶厚度，结晶度相近的样品，研究相同温度下拉伸时（四个温度区间各选择一个代表性温度），不同片晶厚度对拉伸变形行为的影响。

(2) 制备具有周期性排列的晶体结构样品，建立半定量化的公式来描述不同温度对拉伸诱导片晶-伸直链转化的影响（拉伸温度高于 T_{α_n} ）。

(3) 25 °C 下不同应变速率下差异很大的拉伸变形行为是由于无定形化成核密度 (n) 和成核尺寸 (L) 随着应变速率增加变化趋势不同造成的。计划研究其他温度下（四个温度区间各选择一个代表性温度），不同应变速率对拉伸变形

行为的影响以及制备一系列具有不同片晶厚度，结晶度相近的样品，研究不同应变速率下（选择非常低的应变速率、低应变速率、中等应变速率和高应变速率），研究不同片晶厚度对拉伸变形行为的影响。

致谢

转眼之间，六年博士生涯即将结束。此刻特别希望向所有帮助我的老师、同学、朋友和家人表示衷心的感谢！

首先非常感谢李良彬老师。本论文完成离不开李老师悉心的指导。李老师是一位拥有深厚理论功底、对工作充满激情、追求卓越、严谨治学和不断创新的好导师。从课题选择、样品制备方法改进、实验设计、结果分析和以及文章的构思、理论提升、撰写和修改，李老师给予了我非常细心的指导、引导和有效帮助。李老师严谨的科研态度、敏锐独特的创新意识、充满激情和持之以恒的工作态度是我以后工作中需要认真学习的榜样！在平时生活中，李老师平易近人、乐观豁达和公平公正的为人处世态度，给学生提供了非常良好的学习环境。在此论文完成之际，谨向李老师表达诚挚的感谢和衷心祝福！

非常感谢孟令蒲老师在我第二篇文章中提供的及时帮助和建设性的意见！孟老师在文章组织架构、精简实验结果和讨论部分写作以及文章用图选择上面给予我非常有效的帮助和指导。在非常繁忙的工作之际，孟老师抽出时间一字一句指出和修改文章存在的表达、逻辑和语法错误，并且在回答审稿人问题上提出了宝贵的建议。可以说我的第二篇文章完全离不开孟老师的帮助！在孟老师身上，我学到了在此后工作中要提高执行力、关注核心问题、合理兼顾细枝末节、交替推进不同工作和提高效率。再次祝愿孟老师工作顺利、家庭幸福！感谢国家同步辐射实验室提供的非常好的学习环境以及实验条件。感谢上海光源 16B 和 19U 线站上所有老师给予的支持和帮助！

感谢课题组的其他诸位老师，包括陈威老师、王道亮老师、戚泽明老师、陈亮老师、张文华老师、吴利徽老师、詹玉华老师和张冬梅老师。感谢已经毕业的诸位师兄师姐师弟师妹，包括李静、刘红丽、周伟明、苏凤梅、纪义新、刘栋、田楠、崔昆朋、王震、魏升慧、宋丽贤、曹田、陈炜、刘艳萍、刘栋、陈明明、韦承莎、周卫青、朱珊珊、陶娇娇、李海龙、徐佳丽、李薛宇、杨皓然、卢杰、吴喜波、胡婷婷、张瑞、鞠见竹、Sarmad 等。感谢在读和即将毕业同学的帮助，包括陈晓伟、林元菲、万彩霞、常家瑞、张前磊、陈品章、唐孝良、田富成、许廷雨、赵景云、陈鑫、解春、赵敬楠、李立夫、叶克、孙蕾、黄伟恒、赵浩远、赵敬楠、张文文、严琦、杨俊生、安敏芳、冯盛尧、李亚慧、吴同、夏志杰、闫恒、余瑞、杨二杰、曾鋈、张梦楠、Obaid、Claude 等。很高兴有机会与大家在一个课题组学习和成长！祝愿大家科研顺利、生活开心！

感谢国家自然科学基金重点项目〈高速拉伸远离平衡条件下结晶性高分子的

致谢

结构演化机理,项目编号:51633009)对我博士期间学习和研究工作的资金支持。

感谢我的父母、姐姐在此期间的支持和理解,你们是我非常强有力的后盾和我不断前进的动力!尤其感谢我的姐姐,在我遇到困难的时候,非常支持、关心和理解我!正是你的不断鼓励和信任,帮助我顺利度过这段学习阶段!

吕飞

2019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

已发表的学术论文:

- [1] **Fei Lv**, Xiaowei Chen, Caixia Wan, Fengmei Su, Youxin Ji*, Yuanfei Lin, Xueyu Li, Liangbin Li*. Deformation of ultrahigh molecular weight polyethylene precursor fiber: crystal slip with or without melting. **Macromolecules**, 2017, 50(17): 6385-6395
- [2] **Fei Lv**, Caixia Wan, Xiaowei Chen, Lingpu Meng*, Xin Chen, Daoliang Wang, Liangbin Li. Morphology diagram of PE gel films in wide range temperature-strain space: An in-situ SAXS and WAXS study. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, 2019, DOI: 10.1002/polb.24829
- [3] Xiaowei Chen, **Fei Lv**, Yuanfei Lin, Zhen Wang, Lingpu Meng*, Qianlei Zhang, Wenwen Zhang, Liangbin Li. Structure evolution of polyethylene-plasticizer film at industrially relevant conditions studied by in-situ X-ray scattering: The role of crystal stress. **European Polymer Journal**, 2018, 101: 358-367
- [4] Xiaowei Chen, **Fei Lv**, Fengmei Su, Youxin Ji, Lingpu Meng*, Caixia Wan, Yuanfei Lin, Xueyu Li, Liangbin Li. Deformation mechanism of iPP under uniaxial stretching over a wide temperature range: An in-situ synchrotron radiation SAXS/WAXS study. **Polymer**, 2017, 118: 12-21
- [5] 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, 132(47):
- [6] Caixia Wan, Xiaowei Chen, **Fei Lv**, Xin Chen, Lingpu Meng*, Liangbin Li. Biaxial stretch-induced structural evolution of polyethylene gel films: Crystal melting recrystallization and tilting. **Polymer**, 2019, 164: 59-66
- [7] Caixia Wan, Tian Cao, Jing Li, **Fei Lv**, Wenhua Zhang*, Liangbin Li. Modification of UHMWPE porous fibers by acrylic acid and its adsorption kinetics for Cu²⁺ removal. **Polymer Bulletin**, 2017, 74(9): 3855-3870
- [8] Haoyuan Zhao, Qianlei Zhang, Samard Ali, Lifu Li, **Fei Lv**, Youxin Ji*, Fengmei Su, Lingpu Meng, Liangbin Li. A real - time WAXS and SAXS study of the structural evolution of LLDPE bubble. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, 2018, 56(20): 1404-1412

- [9] Xiaowei Chen, Wenwen Zhang, Ke Ye, Lingpu Meng*, **Fei Lv**, Tian Cao, Caixia Wan, Xin Chen, Liangbin Li. Stretch - Induced Melting and Recrystallization of Polyethylene - Plasticizer Film Studied by In Situ X - Ray Scattering: A Thermodynamic Point of View. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, 2018, 56(22): 1521-1528
- [10] Yuanfei Lin, Fucheng Tian, Lingpu Meng*, Xiaowei Chen, **Fei Lv**, Qianlei Zhang, Liangbin Li*. Microbuckling: A possible mechanism to trigger nonlinear instability of semicrystalline polymer. **Polymer**, 2018, 154: 48-54
- [11] Yuanfei Lin, Xueyu Li, Lingpu Meng, Xiaowei Chen, **Fei Lv**, Qianlei Zhang, Rui Zhang, Liangbin Li*. Structural evolution of hard-elastic isotactic polypropylene film during uniaxial tensile deformation: the effect of temperature. **Macromolecules**, 2018, 51(7): 2690-2705
- [12] Yuanfei Lin, Xueyu Li, Lingpu Meng, Xiaowei Chen, **Fei Lv**, Qianlei Zhang, Liangbin Li*. Stress-induced microphase separation of interlamellar amorphous phase in hard-elastic isotactic polypropylene film. **Polymer**, 2018, 148: 79-92

专利:

- [1] 李良彬, 曹田, 刘红利, 李静, **吕飞**, 万彩霞. 一种超高分子量聚乙烯多孔纤维及其制备方法. (发明专利, 专利号: ZL201510160662.X)
- [2] 李良彬, 万彩霞, 曹田, 张文华, 刘红利, 李静, **吕飞**. 一种改性超高分子量聚乙烯纤维、其制备方法及应用. (发明专利, 专利号: ZL201610029809.6)



USTC

中国科学技术大学博士学位论文