

中国科学技术大学

硕士学位论文

尼龙12及其弹性体拉伸过程中的结构与力学性能关系研究

姓名：柏莲桂

申请学位级别：硕士

专业：同步辐射及应用

指导教师：李良彬

20100501

摘要

本课题以尼龙 12 与尼龙 12 弹性体（聚四氢呋喃-尼龙 12 多嵌段共聚物）为研究对象，系统的研究了在拉伸过程中结构与力学性能关系。尼龙 12 在拉伸屈服阶段出现了一个新的过渡相，称为 α'' 相，随着应力的增加，过渡相消失。尼龙 12-聚四氢呋喃拉伸时同样出现 α'' 相，然而在聚四氢呋喃含量高的情况下， α'' 相在室温时能够稳定存在，随着温度和尼龙含量的增加， α'' 相是一个过渡相，只能在一个温度和应力范围内存在。

首先用广角 X 射线衍射原位研究尼龙 12 低于和高于玻璃化转变温度时在拉伸过程中的结构变化，结果表明无论是低于还是高于玻璃化转变温度，在屈服阶段，尼龙由 γ 相向过渡相 α'' 相转变，随着温度的升高， α'' 相的寿命缩短。当温度低于玻璃化转变温度时，随着应变增加，过渡相 α'' 相向 mesomorphic state 转变，而高温时，过渡相 α'' 相向 γ' 相转变。由于外界做功和热激发作用的竞争与耦合，导致拉伸的终态不同。低于玻璃化转变温度时，外界做功占主导作用，导致过渡相 α'' 相出现以及向 mesomorphic state 转变；高于玻璃化转变温度时，热激发作用增加，导致 α'' 相向 γ' 相转变。而过渡相 α'' 相正好出现在塑性形变区，表明了力学性能和结构变化有紧密的关系。

然后用广角 X 射线衍射原位研究聚四氢呋喃-尼龙 12 的多嵌段共聚物在拉伸过程中的结构变化。结果表明在尼龙 12 含量低的嵌段共聚物中，室温下拉伸诱导了 α'' 相的形成，而且在一定程度上 α'' 相可以稳定存在。对拉伸后的样品进行升温试验，结果表明 α'' 相并不是一个热力学稳定相，而是一个动力学稳定相。在回复试验中，当卸去外力时， α'' 相可以部分转变回初始的 γ 相。这种可逆性表明熵的贡献可能是导致尼龙 12 弹性体弹性好的原因之一。当尼龙 12 含量增加和温度增加时，拉伸诱导的 α'' 相只是过渡相，它只能在一定的温度和应力范围内存在。

关键词：广角 X 射线衍射 拉伸 尼龙 12 聚四氢呋喃-尼龙 12 α'' 相

ABSTRACT

In this work, the relationship between the structure and mechanical properties of polyamide 12 (PA 12) and its elastomers (polytetrahydrofuran-PA 12 segmented copolymers) were systematically studied. In the yield stage, a transient phase named α'' phase was induced. It disappeared when the stress increased. Deformation induced α'' phase also occurred when drawing polyamide 12 (PA 12) in its segmented copolymers form with polytetrahydrofuran (PTHF). In these segmented copolymers, which contained a high content of PTHF, the metastable α'' phase could exist at room temperature. When the temperature and content of PA 12 increased, the α'' phase was a transient phase, only survived in a window of stress and temperature.

The structural evolution of PA 12 during tensile test was studied using in-situ wide X-ray scattering (WAXS) below and above glass transition temperature (T_g). During the yield stage, the γ phase was transformed to a transient α'' phase, whose lifetime decreased with the increase of temperature. When the stress increased at temperature below T_g , the transient α'' phase was transformed to mesomorphic state. However, above T_g , the final state was γ' phase. The different final state is due to the competition and coupling between external work and thermal activation. At temperature below T_g , the external work is the main reason why the transient phase appears and further transforms to mesomorphic state, while thermal activation drives the transition from the transient α'' phase to γ' phase at temperature above T_g . The phase transitions occur in the plastic deformation region, which shows a close correlation between the mechanical response and the structural evolution during tensile deformation.

Deformation-induced phase transition behavior of polyamide 12 (PA 12) in its segmented copolymers form with polytetrahydrofuran (PTHF) was studied with in-situ WAXS at different temperatures. In these segmented copolymers, which contain a high content of PTHF, a transformation from the stable γ phase to a metastable α'' phase was observed during tensile deformation at room temperature. The deformation-induced α'' phase is not a thermodynamic stable phase but arises from kinetic origins. After the release of tensile force following deformation, the metastable α'' phase can partially transform back to the initial phase. The reversible phase nature may contribute somewhat to the elasticity of PTHF-PA 12 systems as a result of this enthalpic contribution. Upon increasing the content of PTHF in the copolymer, the critical stress required to induce the new α'' phase increases. The α''

phase will also disappear in samples that possess a particularly high content of PA 12. Higher temperatures also prevent the γ phase from transforming to the α'' phase.

Key Words: wide angle X-ray scattering (WAXS), tensile, polyamide 12 (PA12), polytetrahydrofuran-PA 12 (PTHF-PA 12), α'' phase

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: 相莲桂

签字日期: 2010.6.8

中国科学技术大学学位论文授权使用声明

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

保密的学位论文在解密后也遵守此规定。

公开 保密(____年)

作者签名: 相莲桂

导师签名: 李仁

签字日期: 2010.6.8

签字日期: 2010.6.8

第一章 前言

1.1 高聚物的多尺度结构

自古以来，人类就和高分子密切相关，使用棉、麻等天然高分子作为织物，使用竹木作为建筑材料，大量使用产自橡胶树的天然橡胶，但是人们并没有意识到接触的是天然高分子材料。19 世纪中叶，人们开始聚合出高分子，但仍然没有认识到自己同高分子的关系。直到 1920 年 H. Staudinger 提出高分子学说，定义高聚物是由很多简单的结构单元以共价键的方式重复链接而成的，从此高分子科学就正式登上了历史的舞台。

由于高分子长分子链的特性，使得它与其他材料的结构很不相同。主要体现在它含有三级结构：一级结构就是高分子的链结构，包括链节的化学组成、链接方式、空间立构等；二级结构就是高分子的形态，由于高分子链的柔性不同，会以伸直链、无规线团、折叠链、螺旋链等形态存在；三级结构就是聚集态结构，包括无定形结构，晶体结构、取向结构等^[1, 2]。

一级结构是高分子的链结构。高分子链结构的化学组成直接决定分子链的形状和性能，最终决定材料的性能。高分子的链接方式指的是单体以某种特定方式连接在一起。对于结构对称的单体，只存在一种链接方式。对于结构不对称的单体，包括三种链接方式，分别是头头链接，头尾链接，尾尾链接。头尾链接是最常见的链接方式，但头头链接的含量对聚合物性能影响最大。如果非对称的乙烯基单体聚合，就会造成立体异构。包括等规，间规和无规。立构方式对材料的性能影响很大，例如无规聚丙烯呈橡胶态，力学性能差，而有规聚丙烯容易结晶，熔点较高，可以用于纺丝或者成膜。

二级结构是高分子的形态。链的柔性、链单元上的相互作用和环境的作用决定高分子所采取的构象。链段越长，链的柔顺性越差，越不容易旋转，刚性越强，反之，则链柔性越好。外界环境也影响链的柔性，例如温度。

三级结构是聚集态结构。要弄清高分子的聚集态结构，首先要了解高分子内部是什么样的相互作用力使单个的高分子链成为聚集态？高分子的聚集态主要受分子链间相互作用的影响，最重要的是范德华力(包括静电力、诱导力、色散力)，对于有些高分子如聚酰胺，氢键的作用也很明显。这里我们主要讨论无定形结构，晶体结构和取向结构。聚合物采用无定形态时，可以呈现为液态，高弹态或玻璃态。其结构特征是近程有序，远程无序。Flory 在 20 世纪 50 年代初期就提出在无定形态的聚合物中，高分子链成无扰的高斯线团。后来 Kriste 用小角

中子散射研究了非晶态的 PMMA, 得出结论是非晶态的 PMMA 本体中的分子链呈无规线团^[3]。钱人元等用激基缔合物荧光光谱研究了聚苯乙烯良溶液从稀溶液到浓溶液的转变, 最后是固体, 认为同一根链的链段间与不同链的链段间作用相互平衡, 导致在非晶态固体中分子链呈无规线团^[4]。非晶态并不是单一的, 在结晶性高分子的片晶之间也存在着非晶态, 它们的结构和片晶之外的无定形态可能不同。高分子晶态是很常见的聚集态, 可以从熔体、溶液或者玻璃态结晶。高分子晶区常见的模型体系有纒束状微束模型、折叠链模型和插线板模型。图 1.1.1 给出了这三种模型的示意图。这三种模型有各自存在的合理性, 但都具有一定的缺陷, 用一个模型难以解释清楚一些现象。

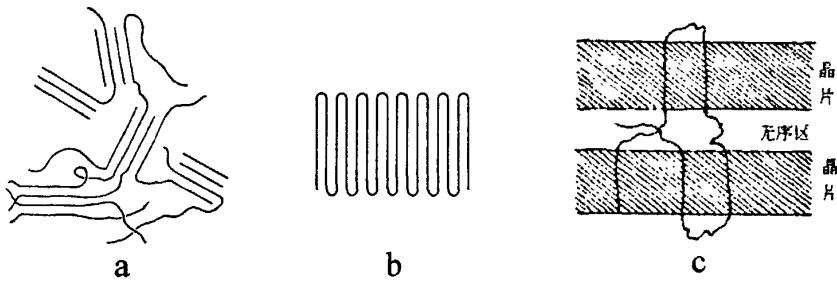


图 1.1.1 (a) 纒束状微束模型, (b) 折叠链模型, (c) 插线板模型

高聚物晶体由于其生成条件不同, 可以呈现不同的结晶形态, 主要分为单晶、球晶、串晶和伸直链晶体(如图 1.1.2 所示)。单晶一般从极稀溶液里产生。球晶是聚合物中最常见的一种晶态。一般从熔体冷却结晶或从浓溶液中析出形成, 外形呈球形, 直径通常在 $0.5-100 \mu\text{m}$ 之间。从 1.1.2.b 中可以看出球晶由许多径向发射的长条的片晶组成的聚集体。片晶与片晶之间存在着无定形区。由于在球晶生长过程中存在应力, 径向发射出的片晶大多呈扭曲状, 但是其分子链方向也就是晶胞的 c 轴方向总是垂直于球晶的半径方向。片晶之间的无定形区, 有的分子链是穿插在不同的片晶之间, 称为 bridge; 有的分子链的两端是连接在同一个片晶上, 称为 loop, 如果相邻片晶上的两个 loop 交叉锁在一起, 同样起到了连接相邻片晶的作用。这种类型的 loop 和 bridge, 我们称为 tie-molecular。外加流动场时, 分子链在应力的作用下会沿着流动方向伸展平行排列, 在较高的应变速率和温度条件下, 可以形成图 1.1.2.c 中的串晶, 也叫 shish-kebab。串晶中间的细长部分称为 shish, 表面外延生长出来的很多短的折叠链片晶称为 kebab。Shish-kebab 的力学性能要优于普通的折叠链结构。例如聚乙烯 shish-kebab 的断裂强度为 375 MPa, 断裂伸长率为 22%, 杨氏模量为 2 GPa, 相当于普通聚乙烯纤维拉伸 6 倍的模量。对于 shish-kebab 的形成机理争议很多。Bolzano 认为在高

温剪切时，高分子量的分子链单独形成 shish 结构^[5]。Kornfield 在 07 年 Science 发表的工作中显示 shish 主要由小分子量的高分子链组成^[6]。Charles C.Han 认为在低剪切速率下，高分子网络被拉伸，没有发生解缠结，拉伸网络形成 shish-kebab 结构^[7]。本课题组采用化学交联网络和自由短链共混体系模拟长短链共混体系，研究发现当无解缠结作用时，成核的加速主要是取向的网络和高速扩散的自由链的共同作用；发生解缠结时，取向的晶核主要是由长的分子链组成，为 shish-kebab 添加了新的物理图像^[8]。高聚物在高压下熔融结晶或者对熔体结晶加压热处理，可能会形成伸直链晶体。如图 1.1.2.d 所示，伸直链片晶由完全伸展的分子链平行排列组成，分子链平行于晶面方向，片晶厚度与分子链的伸展长度近似，而且其厚度不受热处理影响。聚乙烯的伸直链片晶构成的纤维强度很高，可用于制造防弹衣。

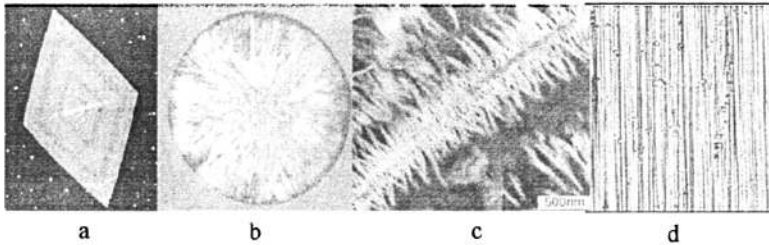


图 1.1.2 (a) 单晶；(b) 球晶；(c) 串晶；(d) 伸直链晶体

取向结构指的是高聚物的分子链或其他结构单元沿外力方向择优排列。对于结晶性高分子材料来说，取向通常是晶粒的取向。取向降低了体系的熵，而热运动趋于熵增，所以取向态在热力学上是非平衡态。所以如果要获得取向，必须在取向以后将温度降到玻璃化温度以下，冻结分子链和链段的运动，获得取向。工业生产尤其是纤维制造中，一般通过增加取向来获得高强度的材料。

链结构虽然是决定高分子基本性质的主要因素，但只是间接的影响，起到直接影响作用的是高分子的聚集态结构。高分子材料，尤其是结晶性高分子材料(如图 1.1.3)，是一个多尺度结构的复杂体系。从微米到毫米尺度的球晶，几十纳米的片晶层，约 10 纳米尺度的片晶到晶体内分子链的排列，不同的晶型结构和无定形区分子链的构象等，如果再加上晶体尺寸分布和取向，片晶和片晶层间的连接链分布和无定形分子链的缠结和取向等结构参数，将宏观力学性能与所有这些结构参数对应是一个巨大的挑战。

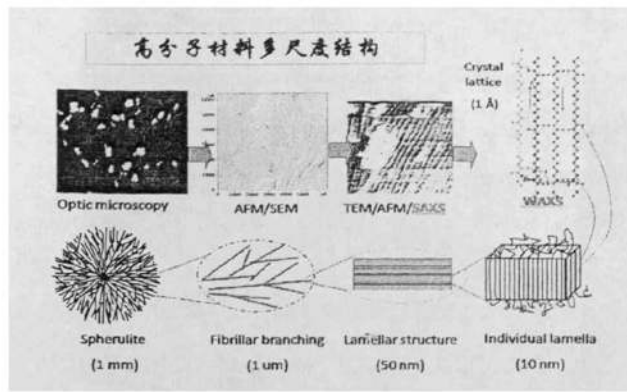


图 1.1.3 结晶性高分子不同尺度的结构示意图

1.2 高聚物的结构与力学性能研究

高分子作为结构材料使用的时候，它的力学性能比其他的物理特性显得更为重要。从人们发现高分子材料开始，材料的结构与力学性能关系一直是高分子科学与工程学科研究的中心课题。虽然经过了高分子几十年的不懈努力，但是由于高分子材料结构的复杂性，至今还没有一个合适的理论能够满意的描述高分子材料的力学性能与微观结构的对应关系。

高聚物的力学性能的最大特点是高弹性和粘弹性。高弹性是高分子链柔性在性能上的体现。在高弹形变中，熵的改变是主要原因，而此时热焓的改变就作用很小。一般橡胶在室温或者塑料在较高温度时都会表现出高弹性。粘弹性是指不仅具有固体材料弹性的特点，还具有液体粘性的特点^[1,2]。

高分子在拉伸时表现出来的工程应力应变曲线主要包括小形变与大形变区域。小形变区主要是指在材料屈服前的完全弹性区，描述这个区域的性能的主要参数是材料的屈服应力 σ_y ，屈服应变 ϵ_y ，杨氏模量。大形变区指的是材料屈服到断裂前的区域，描述这个区域的性能的主要参数是材料的断裂应力 σ_b ，断裂应变 ϵ_b 。

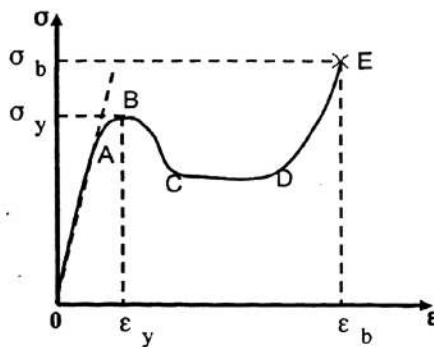


图 1.2.1 高聚物拉伸时的典型工程应力-应变曲线

图 1.2.1 给出了高聚物拉伸时的典型工程应力-应变曲线。从图中可以看出，材料的力学性能变化经过一个完全弹性区、塑性过渡区、然后屈服-细颈-细颈扩展-应变硬化-断裂的变化过程。在完全弹性区，材料遵从胡克定律，卸去外力以后形变可以完全回复，不出现任何永久形变。可以根据 OA 段的斜率来计算杨氏模量，斜率越大，杨氏模量越大。最初很多研究认为小形变主要由分子量和球晶尺寸决定，但是大量关于聚乙烯力学性能的研究表明小形变性能主要由材料的密度决定，密度增加，屈服应力和杨氏模量都增加，而屈服应变降低^[9-11]。

AB 之间是塑性过渡区。对于很多高分子材料来说，通过升高温度或者降低形变速率，都会存在一个塑性过渡区，这个区域对应了材料由完全弹性到塑性形变的一个失效过程。有人定义塑性过渡区的起始点为两个屈服点。A 点为第一个屈服点，B 点为第二个屈服点。以 HDPE 为例，它的玻璃化转变温度低于室温，存在两个屈服点。如图 1.2.2 所示，第一个屈服点片晶发生微小滑移，伴随着马氏体转变。马氏体相变是可回复的相变过程。在第二个屈服点时片晶发生粗糙滑移，导致片晶开始破碎^[12-16]。对塑性过渡区微观机理的研究是揭示材料失效机理的关键。材料内部晶区和非晶区如何变化，哪一尺度的结构决定了该区域的不同形态，这些问题至今都没有明确的结论。

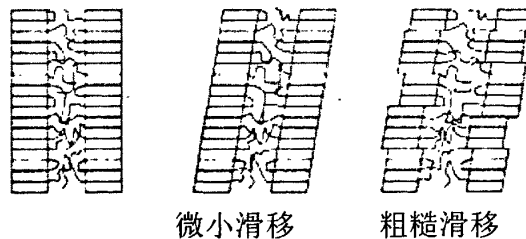


图 1.2.2 第一个屈服点的和第二个屈服点变形的示意图

通常所说的屈服实际上指得是第二个屈服点。长期以来，材料的屈服现象存在三种微观机理解释：(1) Peterlin 等认为结晶性高分子的屈服是由于晶体区域的熔融再结晶导致的，外力场的作用等效于温度场的作用，外部施加在晶体上的应力大于分子间的相互作用力，导致晶体被破坏^[17,18]。(2) Young 等提出的位错理论。他们把金属材料的位错现象应用到高分子材料上，认为高分子材料的屈服是由于位错的成核生长并在晶体内传播造成的，位错的产生需要一个临界最小应力^[19]。(3) Seguela 等把材料的屈服归因于分子链的松弛作用。宏观上的屈服是由于分子链的协同作用产生的，当分子链的塑性流动速度和外加形变的速度可以相比时，材料产生塑性流动发生屈服^[20]。

某些聚合物过了屈服点以后,应变继续增加,应力会有所下降,出现了应变软化现象。不同材料应变软化时应力下降的值会有所不同。应变软化是材料的一个内在特性。虽然应变软化的原因至今没有明确的答案,但与物理老化过程有一定的关系。物理老化过程中,屈服应力增加,由于塑性变形消除了其热历史。可能发生了某种结构变化,允许塑性形变在较低的应力下可以继续,小的应力变化导致了局部的应变速率发生很大的变化,成核发展成塑性形变区^[21]。

高聚物应变软化以后,细颈扩展(CD段),表现出的工程应力并没有增加,真应力一直随应变增加而增加。当细颈扩展到整个样条以后,在工程应力-应变曲线上会出现一个应力急剧上升的阶段,我们称这一阶段为应变硬化。应变硬化的原因争议较多。Strobl等认为结晶性高分子材料由片晶和缠结的无定形的分子链组成,在大形变区域诱导晶区分裂重结晶,应变硬化取决于无定形网络缠结密度和晶区的稳定性。无定形网络缠结密度越大,会产生更高的应力。晶区越稳定,用于破坏它的应力越大^[22]。Kornfield等认为片晶间起着连接作用的tie-moleculer对于应变硬化作用很大^[23-26]。他们将带有支链的PE和线性PE共混,认为支链的引入增加了tie-moleculer的含量,是其应变硬化提前发生的主要原因。

高聚物的断裂分为脆性断裂和韧性断裂。脆性断裂的裂缝贯穿垂直于应力方向的平面,断裂伸长率低,所需要的能量较小。而韧性断裂通常有较大的断裂伸长率,沿着试样长度方向上形变不均匀,消耗的能量很大。材料表现出脆性断裂或者韧性断裂,依赖于实验条件,主要是实验温度和应变速率,温度升高,可能导致由脆性断裂变成韧性断裂。而应变速率的影响正好与温度相反。

高聚物的结构与性能关系研究是高分子研究的一个核心课题。由于高分子材料多尺度结构的特点,使得这一课题充满挑战,至今没有一个满意的理论可以描述高分子材料的力学性能与微观结构的对应关系。特别是近几十年来,嵌段共聚物由于其优异的性能,更是获得无数高分子研究者的青睐。嵌段共聚物与均聚物相比,引入了相界面和不同相之间的影响,给其结构与性能研究添加了更多复杂性。研究嵌段共聚物的性能与结构关系成为高分子材料的性能与与结构关系的重要分支。

1.3 嵌段共聚物的结构与性能研究

两种单体同时进入了同一个高分子链中,得到的是共聚物。嵌段共聚物是较长的单体 M_1 和 M_2 链段间隔排列成线性聚合物分子。嵌段共聚物中常见的一种是热塑性弹性体。热塑性弹性体与普通橡胶相比,由于其优异的加工性能,受到了高分子科学界和工业界的广泛关注。

热塑性弹性体主要包括了三类:含量最多的一类是 ABA 型三嵌段共聚物,

例如聚苯乙烯/聚丁烯嵌段共聚物(SBS), 起到交联作用的是玻璃态的聚苯乙烯, 聚苯乙烯段分布在处于无定形态的聚丁烯相中^[27]。第二类是由热塑性的聚烯烃和弹性体组成的嵌段共聚物, 例如聚丙烯和三元乙丙橡胶(EDPM)的嵌段共聚物。第三类是多嵌段共聚物, 由硬段和软段交替组成(如图 1.3.1)。其中硬段由刚性比较强的链段组成, 在常温下硬段通常处于玻璃态或者结晶的状态; 软段由柔性比较强的链段组成, 在常温下软段通常处于橡胶态, 模量较小, 在受到外力时, 承担主要形变。我们重点是介绍第三类的结构与性能关系。



图 1.3.1 多嵌段共聚物的示意图

多嵌段共聚物中硬段通常是由聚酯, 聚酰胺, 聚氨酯组成。室温时, 硬段和软段是不相容的, 硬段结晶诱导相分离。硬段的结晶部分排入有序区, 不结晶的硬段和软段一起排入无序区。

我们上面提到的第三类嵌段共聚物, 一般硬段多有聚酰胺组成, 软段由 PTMO, PPO, PEO 等组成。对于这一类聚酰胺-聚酯类共聚物研究很多。Deleens 等用不同的预聚物、催化剂和合成条件来合成这类材料, 研究了他们的应力应变, 滞后、压缩、抗摩擦性能, 发现这类材料的滞后性能比同等强度的其他热塑性材料或硫化橡胶小^[28]。Hatfield 等使用 NMR 和 X 射线研究了 PEO 和尼龙 11 或尼龙 12 嵌段共聚物的晶区的链构象。他们发现 PEO-尼龙 11 或 PEO-尼龙 12 存在微相分离, 其中聚酰胺形成的晶体被聚酰胺和聚酯的无定形部分包围, 温度低于 0 °C 时, 聚酯结晶^[29]。Yu 等用 SAXS 研究了不同链长和含量对 PPO-尼龙 6 形态的影响。当链段较短时, 限制了尼龙 6 形成折叠链晶体, 生成聚酰胺缨束状的晶体, PPO 处于无定形区。当链段较长时, 尼龙 6 形成折叠链晶体, 增强了硬段之间的连接作用^[30-32]。Sauner 等使用 SAXS 和原子力显微镜研究了牌号为 PEBAX 3533 在受力变形下溶液结晶行为^[33]。Warner 等研究了牌号为 PEBAX 2533 和 3533 的聚酯, 在拉伸应变超过 500%以后, 软段 PTMO 会发生应变诱导结晶^[34]。Wilkes 等系统的研究了 PTMO-尼龙 12 的结构与性能关系, 发现在一个很宽的温度范围内都会发生相分离, 尼龙 12 的含量很大程度上影响了硬段的连接作用, PTMO 的含量增加限制了尼龙 12 生成球晶, 在拉伸形变超过 500%时, 应变诱导 PTMO 结晶发生^[35]。宋义虎^[36]等用红外原二色原位研究了 PTMO-PA 12 在拉伸过程的取向结构的变化, 当达到一个临界应变时, PTMO 组成的无定形网络被伸展, 而硬段的取向分成了三个阶段。关于形变诱导聚酰胺-聚酯结构变化的研究,

大多数侧重于研究软段聚酯的结晶行为。类似于橡胶拉伸诱导结晶，拉伸诱导聚酯结晶同样起到了增加连接点的作用，提高了材料的强度，但是对于硬段的研究相对较少。

1.4 尼龙 12 的常见晶型和不同晶型的相互转化

在 1.3 中我们主要介绍了聚酰胺-聚酯嵌段共聚物的结构与性能，尼龙 12 是组成这类嵌段共聚物的常见聚酰胺。尼龙 12 作为聚酰胺家族中重要的一员，与其他聚酰胺类似，晶型比较复杂，主要包含四种晶型： γ ， γ' ， α ， α' 。尼龙 12 的分子链平行或反平行排列时，在相邻的分子链间会形成氢键。如果氢键由平行排列的分子链构成，伸直的 CH_2 位于分子链平面内，酰胺基与分子链平面呈 60° 夹角，形成的就是尼龙 12 的 γ 相。 γ 相是常温下最稳定的晶型。因为酰胺基采用的是 *gauche* 构象，所以 γ 相沿着分子链方向的重复单元少点，每个晶胞含有两个单元。一般 γ 相的堆砌方式采用六方或者假六方堆砌^[37-39]。Cojazzi^[40] 和 Northolt^[41] 认为 γ 相不完全是六方相，类似单斜晶系，每个晶胞含有四个重复单元。表 1 给出了不同研究者测得的尼龙 12 的 γ 相的晶胞参数。 γ 相在 WAXD 上有两个很强的衍射峰，一个是(001)晶面， 2θ 位于 21.5° 。另一个是(020)晶面，沿着链的 *b* 轴方向， 2θ 位于 5.8° (如图 1.4.1a)。 γ 相的密度是 1.034 g/cm^3 ^[42]。 γ' 相与 γ 相 X 射线衍射图类似，可以在高压下热处理使其转变为 α 相，但是同样的热处理不会使 γ 相转变成 α 相^[44,45]。

表 1 尼龙 12 的 γ 相的晶胞参数^[40-43]

Unit Cell Dimensions						Crystal	
<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	α ($^\circ$)	β ($^\circ$)	γ ($^\circ$)	System	Reference
4.70	31.0	4.70	90	120	90	Monoclinic	Northolt et al.
9.58	31.9	4.79	90	120	90	Monoclinic (Pseudohexagonal)	Cojazzi et al.
9.38	32.2	4.87	90	121.5	90	Monoclinic	Inoue and Hoshino
4.79	32.0	4.79	90	120	90	Monoclinic	Owen and Kollross
4.90	32.1	4.67	90	121.7	90	Monoclinic	

b 轴是分子链方向

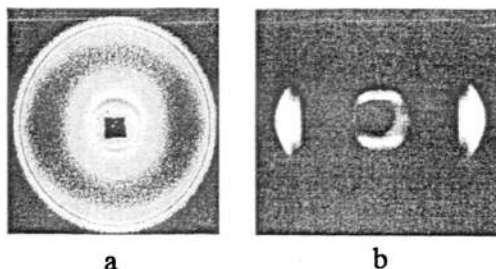


图 1.4.1 尼龙 12 (a) γ 相, (b) α 相的 WAXD 图

如果形成氢键的分子链反平行排列, 链是完全伸直的全反式构象, 这样的结构是 α 相。尼龙 12 α 相的密度为 1.085 g/cm^3 [46]。 α 相属于单斜晶系, 晶胞参数为 $a = 0.98 \text{ nm}$, $b = 3.2 \text{ nm}$, $c = 0.85 \text{ nm}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 60^\circ$ 。一个晶胞包含了 8 个重复单元, 比 γ 相沿着分子链方向的重复单元多。图 1.4.1.b 给出了 α 相的二维广角 X 射线衍射图。尼龙 12 α 相在大角度方向有两个很明显的衍射峰, 对应的 d 值分别为 3.77 和 4.46 \AA 。一般可以通过下面三种方式得到 α 相: 溶液结晶[47], 靠近熔点附近温度拉伸诱导结晶[48], 高于 500 MPa 时高压结晶[46]。 α' 相与 α 相衍射图相似, 它的两个大角度的衍射峰与 α 相相比更加靠近一下, 可以在尼龙 12 接近熔点的温度出现[49]。

一般情况下, 尼龙 12 以 γ 相作为稳定形态存在。施加外场时, 尼龙 12 会发生不同晶型的相互转换。图 1.4.2 给出了尼龙 12 γ , γ' 和 α 相之间的转变[50]。从熔体中常压下缓慢冷却得到 γ 相, 淬冷会得到 γ' 相, 而在超过 500 MPa 下加压冷却则得到 α 相。 γ' 相常压下在 130°C 和 160°C 热处理可以向 γ 相转变, γ 相在常压下大于 50°C 下拉伸可以转变回 γ' 相。 α 相常压下超过 70°C 下拉伸可以向 γ' 相转变, 而 γ' 相在超过 500 MPa 的高压下退火可以转变回 α 相。 α 相常压下超过 150°C 的温度下退火可以向 γ 相转变。 α' 相在高温时是稳定的相, 在 120°C 附近会发生 γ 相向 α' 相转变。降温时, 会发生 α' 相向 γ 相的转变[51]。

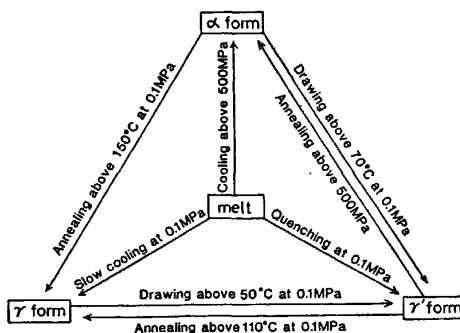


图 1.4.2 尼龙 12 不同相之间的转变示意图

参考文献

- [1]. 马德柱, 何平笙, 徐种德, 周漪琴, 高聚物的结构与性能 (第二版), 北京: 科学出版社, 1995
- [2]. 何曼君, 陈维孝, 董西侠, 高分子物理 (修订版), 上海: 复旦大学出版社, 2000
- [3]. Kirste R. G. *Makromol. Chem.* 1967, 101, 91.

- [4]. 钱人元, 曹锴, 陈尚贤, 白凤莲. *中国科学B 辑* 1983, 12, 22-29.
- [5]. Bolzano L.; Kukalyekar N.; Chadwick, J. C. *Phys. Rev. Lett.* 2008, 100, 048302.
- [6]. Kimata, S.; Kornfield. J. A. *Science* 2007, 316, 1014.
- [7]. Zhang, C. G.; Hu, H. Q.; Wang, D. J.; Yan, S. K.; Han, C. C. *Polymer* 2005, 46, 8157.
- [8]. Zhao, B. J.; Li, X. Y.; Huang, Y. J.; Cong, Y. H.; Ma, Z.; Shao, C. G.; An, H. N.; Yan, T. Z.; Li, L. B. *Macromolecules* 2009, 42, 1428
- [9]. Janzen, J.; Register, D. F. *Proc. SPE ANTEC* 1996, 2, 2190.
- [10]. Janzen, J. *Polym. Eng. Sci.* 1992, 32, 1242.
- [11]. Janzen, J. *Polym. Eng. Sci.* 1992, 32, 1255.
- [12]. Butler, M. F.; Donald, A. M.; Ryan, A. J. *Polymer* 1997, 38, 5521-38.
- [13]. Butler, M. F.; Donald, A. M.; Ryan, A. J. *Polymer* 1998, 39, 39-52.
- [14]. Butler, M. F.; Donald, A. M.; Ryan, A. J. *Polymer* 1998, 39, 781-92.
- [15]. Butler, M. F.; Donald, A. M.; Bras, W.; Mant, G. R.; Derbyshire, G. E.; Ryan, A. *J. Macromolecules* 1995, 28, 6383-93.
- [16]. Schrauwen, B. A. G.; Janssen, R. P. M; Govaert, L. E.; Meijer, H. E. H. *Macromolecules* 2004, 37, 6069-6078.
- [17]. Sakaoku, K.; Peterlin, A. *J. Macromol. Sci.* 1967, B2, 103.
- [18]. Peterlin, A. *Colloid Polym. Sci.* 1987, 265, 357-382.
- [19]. Young, R. J. *Mater. Forum.* 1988, 11, 210-216.
- [20]. Sequela, R. *J. Mater. Sci.* 1994, 29, 5342-5452.
- [21]. Meijer, H. E. H.; Govaert, L. E. *Macromol. Chem. Phys.* 2003, 204, 274-288.
- [22]. Men, Y. F.; Rieger, J. *Phy. Rev. Lett.* 2003, 29, 095502.
- [23]. Hubert, L.; David, L.; Sequela, R.; Vigier, G.; Degoulet, C.; Germain, Y. *Polymer* 2001, 42, 8425.
- [24]. Hubert, L.; David, L.; Sequela, R.; Vigier, G.; Corfias-Zuccalli, C.; Germain, Y. *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, 84, 2308.
- [25]. Lustiger, A.; Ishikawa, N. *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* 1991, 29, 1047.
- [26]. Krishnaswamy, R. K.; Yang, Q.; Ballester, L. F.; Kornfield, J. A. *Macromolecules* 2008, 41, 1693-1604.
- [27]. Holden, G.; Bishop, E. T.; Legge, N. R. *J. Pol. Sci. C* 1969, 26, 36
- [28]. Deleens, G.; Foy, P. *French Patent* 2,382,060; 1975.
- [29]. Hatfield, G. R.; Guo, Y.; Killinger, W. E.; Andrejak, A.; Roubicek, P. M. *Macromolecules* 1993, 26, 6350.

- [30]. Yu, Y. C.; Jo, W. H. *J Appl Polym Sci* 1994, 54, 585.
- [31]. Yu, Y. C.; Jo, W. H. *J Appl Polym Sci* 1995, 56, 895.
- [32]. Yu, Y. C.; Jo, W. H.; Lee, M. S. *J Appl Polym Sci* 1997, 64, 2155.
- [33]. McLean, R. S.; Sauer, B. B. *J Polym Sci* 1999, 37, 859.
- [34]. Warner, S. J. *Elast Plast* 1990, 22, 166.
- [35]. Sheth, J. P.; Xu, J.; Wilkes, G. L. *Polymer* 2003, 44, 743-756.
- [36]. Song, Y. H.; Yamamoto, H.; Nemoto, N. *Macromolecules* 2004, 37, 6219-6226.
- [37]. Arimoto, H.; Ishibashi, M.; Hirai, M.; Chatani, Y. *J. Polym. Sci.* 1965, A3, 317-326.
- [38]. Aharoni, S. M. *n-Nylons: Their Synthesis, Structure and Properties*; John Wiley & Sons: Chichester, 1997; Chapter 1.3
- [39]. Murthy, N. S. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 2006, 44, 1763-1782.
- [40]. Northolt, M. G.; Tabor, B. J.; Van Aartsen, J. J. *J. Polym. Sci. Part A-2: Polym Phys* 1972, 10, 191.
- [41]. Cojazzi, G.; Fichera, A.; Garbuglio, C.; Malta, V.; Zannetti, R. *Makromol. Chem.* 1973, 168, 289.
- [42]. Inoue, K.; Hoshino, S. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 1973, 11, 1077.
- [43]. Owen, A. J.; Kollross, P. *Polym. Commun.* 1983, 24, 303.
- [44]. Hiramatsu, N.; Haraguchi, K.; Hirakawa, S. *Jpn. J. Appl Phys* 1983, 22, 335-339.
- [45]. Hiramatsu, N.; Hashida, S.; Hirakawa, S. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1982, 21, 651-654.
- [46]. Hiramatsu, N.; Hirakawa, S. *Japan J. Appl. Phys.* 1982, 21, 1107
- [47]. Ishikawa, T.; Nagai, S.; Kasai, N. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 1980, 18, 1413-1319.
- [48]. Ishikawa, T.; Nagai, S.; Kasai, N. *Makromol Chem* 1981, 182, 977-988.
- [49]. Ramesh, C. *Macromolecules* 1999, 32, 5704-5706.
- [50]. Hiramatsu, N.; Haraguchi, K.; Hirakawa, S. *J Appl Phys* 1983, 22, 335-339.
- [51]. Li, L. B.; Koch, M. H. J.; de Jeu, W. H. *Macromolecules* 2003, 36, 1626-1632.

第二章 高聚物结构与性能关系的研究手段

在第一章中我们介绍了高聚物结构与性能关系的研究，是高分子研究的核心课题。在了解高分子多尺度复杂结构以后，如何研究高聚物结构与性能关系？过去研究材料力学性能大多采用非原位测试的方式，即先制备好样品，然后分别独立的表征结构与力学性能，最终再把结构与性能关联起来。这种研究方法存在两个问题，一个是结构检测点和力学检测点可能不统一，出现结构与性能数据的错位；另一个是力学性能测试过程中结构经历了一个过程变化，而测试结构的时候仅仅是始态和终态的结构，对于过程的变化并不了解，无法探寻真正的结构与性能关系。原位在线检测手段可以在同一样品甚至同一检测位置同时获得材料的结构与性能数据，跟踪检测过程的变化规律，从而能直接将性能与结构关联，得到高分子材料与性能关系。

首先我们介绍一下如何获得材料的结构数据。高分子体系是个多尺度结构复杂体系。我们这里简单介绍几种研究不同尺度结构的方法。首先是分子尺度的结构。振动光谱，包括红外光谱和拉曼光谱是检测高分子材料组成与结构的重要方法之一，可以用来鉴别高聚物，定量的分析化学成分，并用来确定构型、构象、支链、端基及结晶度。当一束红外光穿过样品时，如果被照射样品的分子选择性的吸收辐射光中某些频率波段的光，则产生吸收光谱，通常分子基频振动产生的吸收谱位于中红外区域 ($400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$)。高分子的红外光谱可分为构象谱带、立构规则性谱带、构象规整性谱带和结晶谱带，反映的是材料的分子间和分子内的短程有序。图 2.1 给出的是本课题组室温拉伸尼龙 12-聚四氢呋喃嵌段共聚物时，不同应变时的红外谱图。从图中可以看出在应变越大时，位于 680 cm^{-1} 的峰越明显，这个峰代表的是聚酰胺 α 类晶型 C=O 的面外振动峰。说明在拉伸过程中材料结构发生了变化，出现了类似 α 类晶型的结构。红外的数据必须通过认真分析才能了解各吸收峰的物理含义和变化趋势，得出正确的结构信息。

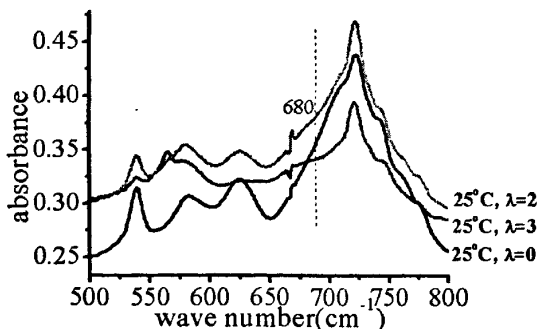


图 2.1 拉伸尼龙 12-聚四氢呋喃不同拉伸比的样品红外谱图

拉曼光谱是一种散射光谱，产生于入射光子与分子振动能级的能量交换。很多情况下，红外检测的信息也出现在拉曼光谱中，只是某些振动模式仅仅显示红外活性，而另外一些只有在拉曼光谱中才能有谱带。这些光谱的差别，对于确定分子结构非常有用，所以拉曼光谱也是用来研究高分子的重要研究方法之一。对于对称性高的分子，红外谱图和拉曼谱图差别较大。极性基团的红外吸收强烈，非极性基团的拉曼散射谱较为强烈。对于线性聚合物来说，碳链上的侧基用红外表征较容易，而主链上的振动用拉曼光谱检测更为方便^[1]。以图 2.2 所示的 HDPE/PA12 共混体系的拉曼谱图为例，我们简单介绍一下拉曼在分子研究的应用。1129 cm^{-1} 代表的是 HDPE 中大于 6 个单元的全反式烷基链的 C-C 对称伸缩振动，1110 cm^{-1} 代表的是 PA 12 中全反式烷基链的 C-C 对称伸缩振动。因此可以通过比较 1129 cm^{-1} 和 1110 cm^{-1} 这两个峰的强度比来研究 HDPE 的结晶度。比较这两幅图可以看出，当混合物中尼龙含量大于 70 wt% 时，未增容混合物的两个峰的强度比要比增容混合物的强度比大，说明尼龙 12 含量大于 70 wt% 的增容混合物种，结晶度要高些^[2]。

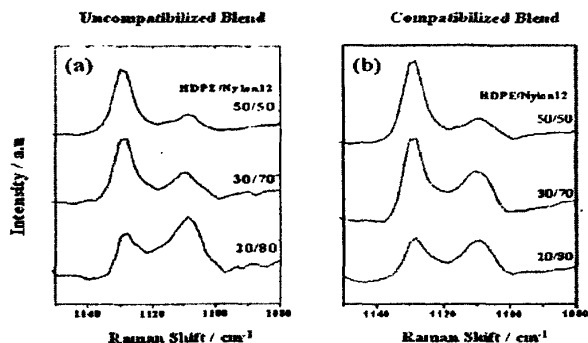


图 2.2 HDPE/PA 12 混合物的拉曼谱图 (a) 未增容共混 (b) 增容共混

结晶性高分子的重要组成部分是晶区，获得晶区结构尤为重要。X 射线散射包括广角 X 射线散射与衍射和小角 X 射线散射，是研究物质结构的重要而有力的手段，可以确定晶胞、晶粒度、结晶度、取向和片晶厚度等信息^[3]。X 射线是一种电磁波，针对高分子研究的 X 射线波长在 0.001-10 nm 之间。广角 X 射线衍射检测的散射角度比较大，研究的是晶胞参数尺寸的结构。其衍射基础是 Bragg 公式：

$$2d \sin \theta = n\lambda,$$

其中 d 为晶面间距， θ 为 X 射线束与平面夹角， λ 是 X 射线的波长。

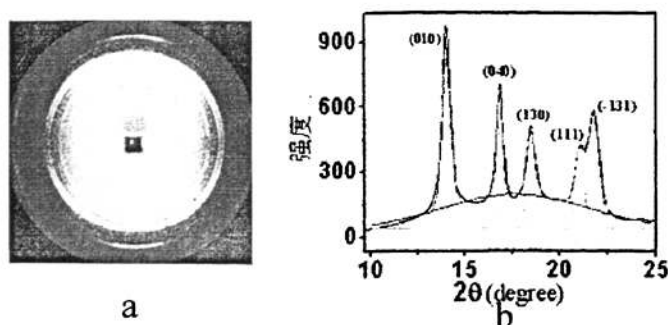


图 2.3 取向的等规聚丙烯(a)二维 WAXS 图(b)一维 WAXS 曲线

本课题组在合肥同步辐射实验室 X 射线衍射站进行了等规聚丙烯的研究。波长为 0.124 nm。图 2.3 给出了取向的等规聚丙烯的二维和一维的 WAXS 图。从二维图中可以看出，等规聚丙烯五个很明显的衍射环，对内向外分别对应的是 (010)、(040)、(130)、(111)和(-131)晶面。由于高度的取向，每个衍射环上的衍射信号分别不均匀，呈现衍射弧状。用 Fit 2D 软件将二维的宽角衍射图转化为一维的衍射曲线 (图 b)。采用 origin 里的高斯拟合的方法，可以得到各个晶面衍射峰的峰位，峰宽，峰面积。利用 Bragg 公式可以从峰位得到晶面间距。根据谢乐公式(如下)，可以通过峰宽估算晶粒尺寸。

$$L_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

其中 λ 是 X 射线的波长， θ 为 X 射线束与平面夹角， β 为 (hkl) 晶面的衍射峰的半高宽 (采用弧度制)， k 为系数，对于高分子一般取 0.89。

可以通过峰面积算出结晶度。具体方法如下：

$$w = \frac{\sum A_c}{\sum A_c + fA_a}$$

其中 A_c 是晶面的峰面积(图 2.3.b 绿线)， A_a 是非晶部分的面积(图 2.3.b 红线)， f 为校正因子，一般简化为 1，则结晶度就等于晶体的衍射峰面积和总面积之比。

二维宽角 X 射线衍射的突出优势在于可以检测取向，取向结构是高分子聚集态结构的一个重要特征之一。取向度用取向参数表示：

$$f = \frac{3(\cos^2 \theta) - 1}{2}$$

θ 为分子链主轴与取向方向间的夹角。则

$$\cos^2 \theta = \frac{\int_0^{\pi/2} I(\theta) \cos^2 \theta \sin \theta d\theta}{\int_0^{\pi/2} I(\theta) \theta \sin \theta d\theta}$$

我们用 Fit 2D 软件将 2.3.a 中(040)晶面的衍射图积分成强度随方位角分布的一维曲线(图 2.4), 然后拟合计算取向度。

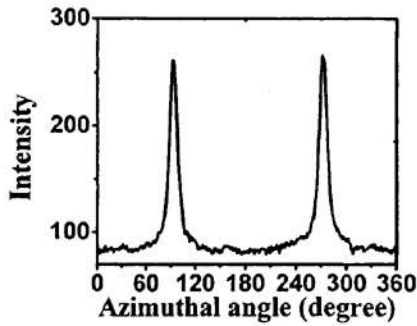


图 2.4 等规聚丙烯(040)晶面的方位角的分布

小角 X 射线散射是倒易点阵原子附近电子对 X 射线相干散射现象, 是由于体系内电子云密度差所引起的, 电子云密度差越大, 散射信号越强。可以用来检测晶体的长周期、片晶厚度、无定形区厚度、过渡层、相分离和相尺寸等。下面简单介绍一下片晶厚度的计算。图 2.5 给出的是本课题组在上海光源小角 X 射线衍射站测得的取向的等规聚丙烯的衍射图。试验中测得的散射强度 $I_{obs}(q)$ 包括了结构散射信号、背底散射信号 $I_b(q)$ 和界面的信号。在求结构信息之前先需要把背地散射信号扣除。用 Fortran 编写相关函数的软件, 对数据进行拟合处理, 利用相关函数来计算片晶厚度和无定形的厚度^[4, 5]。

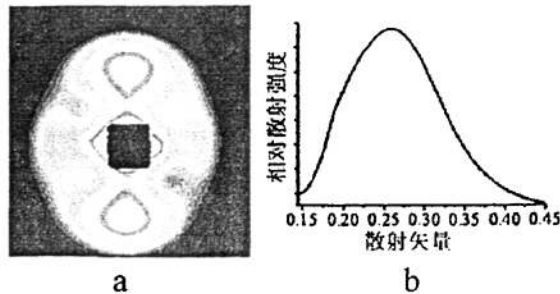


图 2.5 取向的等规聚丙烯(a)二维 SAXS 图(b)一维 SAXS 曲线

上面介绍了各种结构的检测手段。光有这些检测手段还是不够，高分子材料结构与性能关系的研究需要有原位拉力装备的配合。需要满足一些基本条件：在拉伸或压缩过程中保证材料的被监测点位置不变化；装置体积小；有一定的温度控制；适用于不同的微观检测装置。本课题组从此出发点，设计了一个微型单轴双向拉伸装置，温度可控，配有 CCD 记录样品几何形状变化(如图 2.6a)。

除了拉伸装置以外，我们还可以将升温装置和 X 射线等大型检测装置联用，原位检测其升降温过程中的结构变化。图 2.6b 是 Linkam 热台和 X 射线联用，Linkam 热台的温度控制可以精确到 $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，利用此设备我们可以跟踪材料在升降温过程的相转变和其他结构变化。

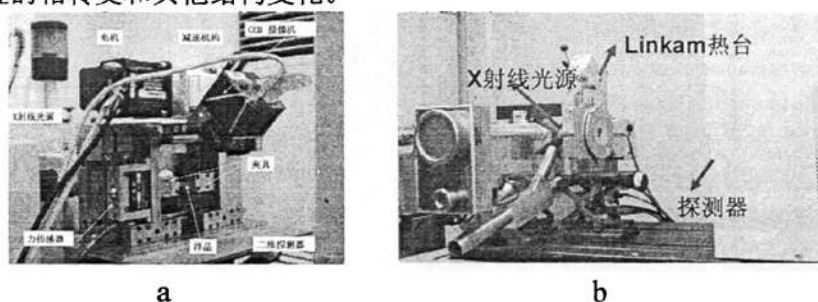


图 2.6 (a) 微型单轴双向拉伸装置, (b) Linkam 热台和 X 射线联用

参考文献

- [1]. 薛奇, 高分子结构研究中的光谱方法, 高等教育出版社, 1995
- [2]. Harumi, S.; Shigehiro, S.; Kimihiro, M.; Yasuo, K.; Hiroshi, Y.; Heinz, W. S.; Yukihiro, O. *Macromol. Chem. Phys.* 2003, 204, 1351–1358.
- [3]. 胡家璁, 高分子X射线学, 北京: 科学出版社, 2003
- [4]. 莫志深, 张宏放, 晶态聚合物和X射线衍射, 北京: 科学出版社, 2003
- [5]. 许璐, 柏莲桂, 颜廷姿, 李良彬. 同步辐射小角和广角 x 射线散射在高分子材料研究中的应用. 高分子通报

第三章 尼龙 12 在拉伸过程中的结构与性能关系

3.1 前言

因为高分子材料在加工和实际应用中发生受力变形,所以研究形变诱导的高聚物结构转变在分子科学界和工业界占有很重要的位置,例如纺丝过程是一个形变很大的固化过程,这一过程中会发生了液-固或者固-固相转变^[1,2]。另外相转变也可能产生特殊的力学性能,例如间规聚丙烯在应力诱导下发生马氏体转变,获得了非常好的弹性性能^[3]。

应变诱导的相转变过程是一个相当复杂的过程^[4-6],初始相向终态相转变的过程中可能会出现过渡相。例如拉伸过冷的聚乙烯熔体,先诱导产生构象无序的六方晶型,然后转变成稳定的正交相^[7]。尼龙 12 具有非常复杂的晶型,在外场作用时会发生相转变(见 1.4)。其中在常压高于 50 °C 拉伸时,会诱导 γ 相向 γ' 发生相转变^[8]。但是相转变过程中的结构变化至今没有被人们了解。为了跟踪相转变过程的结构变化,我们需要加入一些原位的检测手段例如 X 射线散射。我们采用同步辐射 X 射线散射,原位跟踪不同温度下单轴拉伸尼龙 12 的结构变化,了解中间相转变过程的具体结构变化。

3.2 实验

3.2.1 原料和拉伸样品的制备

尼龙 12 粒料,产品名称为 VESTAMID(Evonik Degussa 公司),牌号为 L1600。熔点和玻璃化转变温度测得分别是 178 °C 和 40 °C。首先,样品在 60 °C 烘箱里先烘干 12 小时。然后采用熔融压片的方法得到厚度约为 1 mm 的片材。样品首先在硫化机上 220 °C 温度下常压熔融 5 分钟,然后在 3 MPa 压力条件下保持 5 分钟,放气,升高压强至 10 MPa 下保持 2 分钟。然后将样品从硫化机上取下降温到室温,得到片状样品。将片状样品在 210 °C 下重新熔融,然后在 140 °C 氮气保护下等温结晶 2 小时。最后将样品用压片机切割成长为 24 mm,宽为 4 mm 的哑铃型样条

3.2.2 拉伸实验

样条固定在自制的高精度拉伸装置的夹具之间,两夹具间距离大概为 17mm。拉伸速度为 1.165 $\mu\text{m/s}$ 。根据直接得到拉伸过程中力和拉伸距离的变化,

我们可以得到工程应力-应变曲线。

拉伸装置还配有一个升温装置控制拉伸温度，采用氮气加热的方法。我们主要研究了在 25 °C，60 °C，80 °C，100 °C 下拉伸尼龙 12 的结构与性能关系。

3.2.3 测试方法

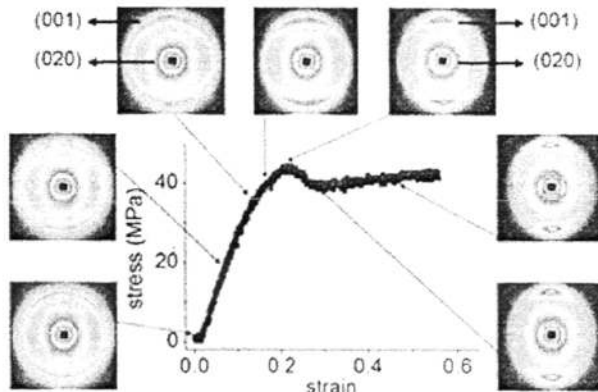
在合肥国家同步辐射实验室 X 射线散射站用广角 X 射线散射原位检测拉伸过程中样品的结果变化。波长为 0.154 nm，采用 Mar 345 成像板作为探测器，可以测试的角度范围宽。使用等规聚丙烯片材标定样品距离探测器距离为 302 mm。使用 Fit2D 软件用来分析二维的宽角图。样品的拉伸方向沿着赤道方向。空气背底被扣除以后再将样品的衍射强度归一化分析。通过 Origin 软件的高斯拟合得到衍射峰的峰位，强度以及半高宽。

用差示扫描量热仪 (Shimadzu DSC-60) 检测了拉伸前和拉伸后的尼龙 12 薄膜，样品分别以 5 °C/min 和 30 °C/min 的升温速度从 25 °C 升到 250 °C。

用傅里叶红外光谱仪 (Nicolet 8700) 检测了拉伸前和拉伸后的尼龙 12 薄膜。用 microtome 切出厚度为 100 μm 的膜作为测试的样品。波数范围在 400 到 4000 cm^{-1} 。使用 LABRAM-HR 激光拉曼光谱仪获得 400-4000 cm^{-1} 波数范围内的拉曼光谱。Argon 离子激光器激发得到波长为 514.5 nm 的光。

3.3 实验结果

在室温时 γ 相是尼龙 12 所有晶相中最稳定的晶相。根据我们的结晶条件，在拉伸之前样品中应该是尼龙 12 的 γ 相，通过宽角 X 射线散射可以确定。主要存在两个衍射峰，都是属于尼龙 12 的 γ 相。一个是 (001) 晶面， 2θ 位于 21.5°。另一个是 (020) 晶面，沿着链的 b 轴方向， 2θ 位于 5.8°。



a

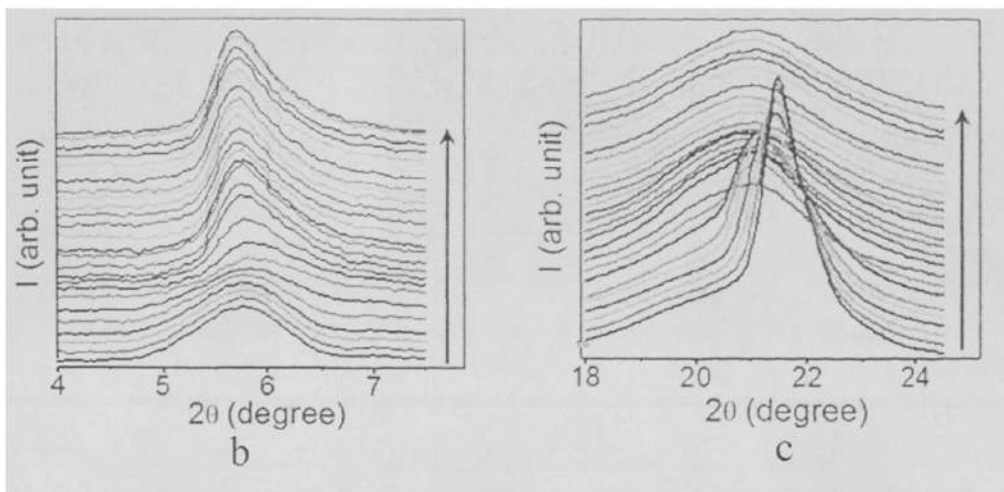


图 3.1 (a) 室温下拉伸尼龙 12 的工程应力-应变曲线和对应的 WAXS 图, 拉伸方向为水平方向; (b) 对应的(020)峰的一维 WAXS 曲线, 箭头方向表示应变增加的方向; (c) 对应的(001)峰的一维 WAXS 曲线

图 3.1.a 给出了在室温时拉伸尼龙 12 的工程应力-应变曲线, 同时还插入了不同应变时的二维宽角 X 射线衍射图。空调控制室温保持在 25°C 。拉伸方向是沿着水平方向的。从图中明显看出拉伸诱导了晶体取向。但是为了获得更进一步的结构信息, 需要将二维的宽角图转化为一维的衍射曲线。图 3.1.b 和 3.1.c 分别给出了(020)晶面和(001)晶面的一维衍射曲线。在加载应力的时候, (020)晶面和(001)晶面的峰位发生了明显的偏移。在拉伸过程中, (020)晶面的峰位先是偏向大角度的方向, 然后又向小角度方向偏移。除了峰位的偏移以外, 峰的强度也存在一个最低点。为了得到峰位偏移的更进一步的信息, 我们用 origin 软件中的高斯拟合对相应的峰进行分析, 然后根据布拉格公式, 得到相应晶面的晶面间距。图 3.2.a 和 3.2.b 分别给出了(020)晶面和(001)晶面的晶面间距。为了避免高斯拟合造成的假象, 在(001)位置附近我们只拟合两个峰, 其中一个结晶峰, 另一个是靠近(001)的无定形峰。为了便于和力学性能比较, 图中同时也给出了拉伸的工程应力-应变曲线。从图中可以看出(001) 和(020)晶面间距的变化可以分为三个阶段, 用红色的虚线标注, 分别为第 I 阶段, 第 II 阶段和第 III 阶段。在第 I 阶段, (001)晶面间距随着应变几乎呈线性增加, 而(020)晶面间距有个小的降低。第 I 阶段中晶面间距的变化非常符合线性变化的规律。当应力-应变曲线开始偏移线性变化时(我们把这个点命名为第一屈服点, 为第 II 区的开始), (001) 和(020)的晶面间距也表现出明显的变化。其中(001)晶面间距变大, (020)的晶面间距减小。(001)晶面间距增加, 然后到达一个平台; 而(020)的晶面间距先降低到一个最低值, 然后快速回升。在应力-应变曲线的第二个屈服点以后, (020)的晶面间距的增加变缓, 正好对应的也是第 II 阶段向第 III 阶段转变的区域。这里重点需

要指出两点：(1) 这三个阶段的晶面间距的转折点分别对应应力-应变曲线上的第一个和第二个屈服点，表明结构转变和力学性能有一定的对应关系。(2) (020)的晶面间距的变化是非单调性变化，随着应变的增加晶面间距存在一个最小值。表明从最初的晶相向最终的结构转变的过程中存在一个过渡相。如果 γ 相直接转变成最终的状态，晶面间距的变化应该是个单调变化的过程。

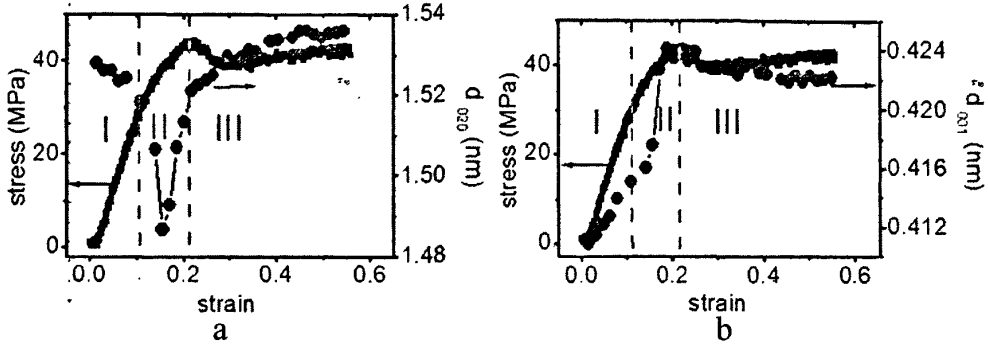


图 3.2 室温单轴拉伸时 (a) (020)晶面间距的变化, (b) (001)晶面间距的变化和对应的工程应力-应变曲线

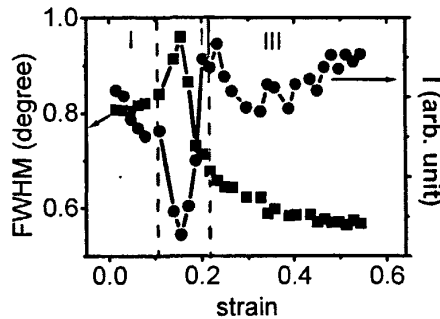


图 3.3 (020) 衍射峰的 FWHM 和强度随应变的变化

拉伸过程中的结构的非单调性变化也表现在(020)衍射峰的强度和半高宽(FWHM)上。图 3.3 给出了(020)衍射峰的强度和 FWHM 随应变的变化。与图 3.2 类似, 在第 II 阶段, 衍射峰的强度和 FWHM 都出现了明显的跳变。(020)衍射峰的强度先降低到一个最低值, 然后快速上升, 而 FWHM 先到达一个最大值, 然后很快降低, 表明在这一阶段可能出现了过渡相。到了第 III 阶段, FWHM 增加到一个平台, 这个平台值比第 I 阶段的值要稍微小点。同时, 衍射强度也到达了一个平台, 这个平台值比第 I 阶段的值要稍微大点。拉伸最后的样品(020)衍射峰的 FWHM 稍微降低, 表明沿着分子链方向的晶体尺寸或者相关长度增加, 而衍射强度稍微增加则表明拉伸后增加了这种结构的体积分数。

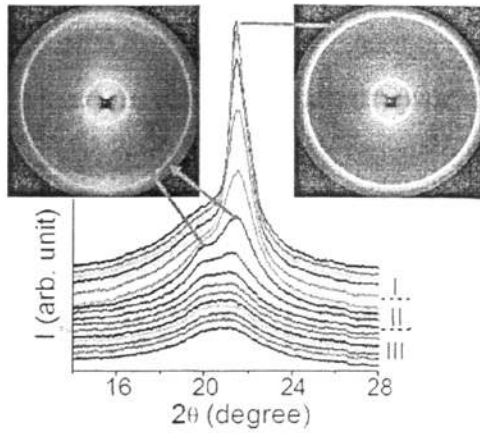


图 3.4 室温下拉伸尼龙 12 沿着垂直方向积分得到的(001)的衍射强度和相应的二维的广角衍射图

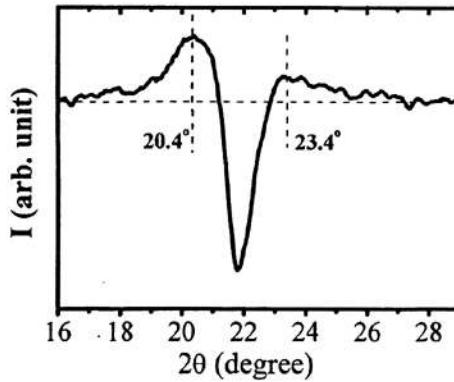


图 3.5 室温拉伸时的差分曲线

我们对垂直方向的衍射信号做更细致的分析，进一步证实了尼龙 12 过渡相的存在。图 3.4 的一维和二维广角 X 射线衍射图中，都可以看出在第 II 阶段，垂直方向上靠近(001)峰的小角度位置出现了一个新的衍射峰，在无定形峰的位置附近。应变增加以后，这个新峰的衍射信号逐渐消失，最终只剩下一个比较宽的峰。拉伸最后观察到一个较尖锐的(020)衍射峰和一个位于(001)衍射峰附近的宽的衍射峰。为了让新峰看起来更明显，我们在图 3.5 中给出了应变为 0.15(第 I 阶段)时的差分图。可以很明显的看出在 2θ 为 20.4° ($d=0.435$ nm) 和 23.4° ($d=0.379$ nm) 的位置出现了两个新的衍射峰，与尼龙 12 的 α 相的衍射峰位置靠近。因为 γ 相有一个比 23° 稍微小点的峰，所以 23.4° 的峰差分以后看起来比较弱。根据前人研究，在靠近熔点附近的温度拉伸尼龙 12， α 相才会出现，因此我们不能直接将此形变诱导的新相定义为 α 相。为了后面描述方便，我们将它命名为 α'' 相。

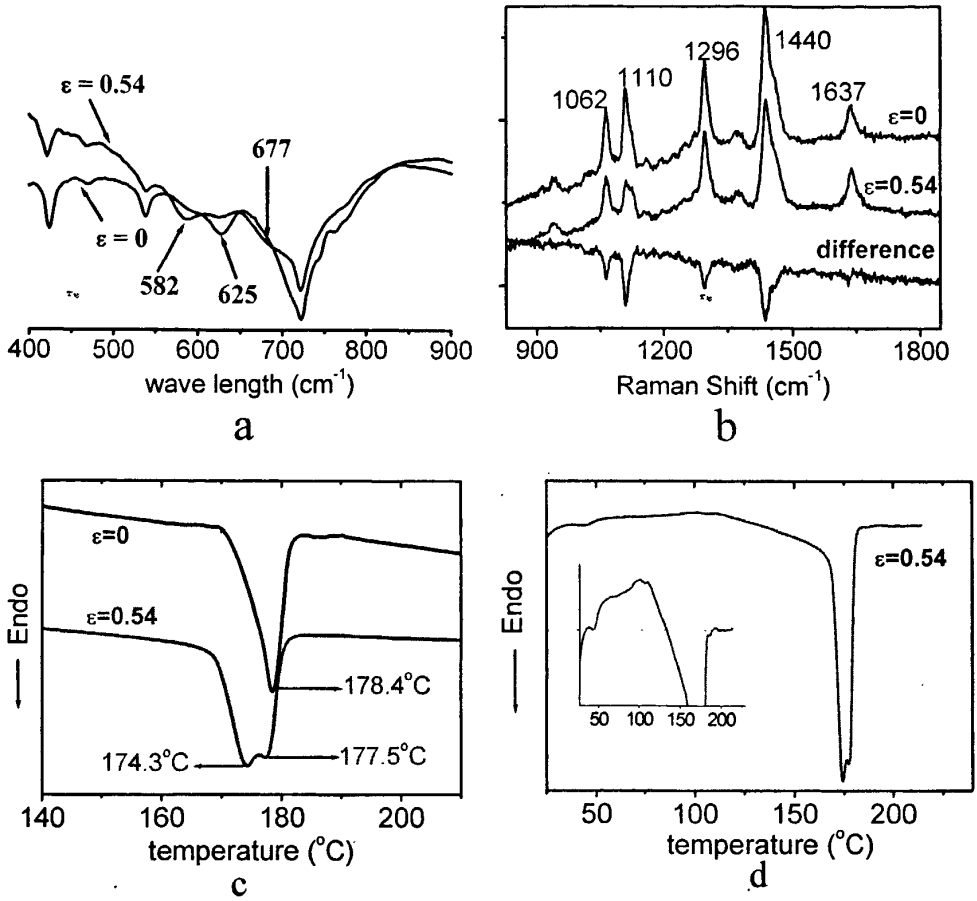


图 3.6 室温拉伸前和拉伸后的尼龙 12 的红外谱图(a), 拉曼谱图(b), DSC (c, d)

为了弄清楚尼龙 12 α'' 相的结构, 我们对其进行了傅里叶红外光谱, 拉曼光谱和 DSC 测试。图 3.6.a 给出的是拉伸前样品和拉伸后样品($\epsilon=0.54$)的傅里叶红外谱图。677 cm^{-1} 表示的是尼龙 12 α 相 amide V (α) 的面外 C=O 伸缩振动峰。625 cm^{-1} 表示的是尼龙 12 γ 相 amide VI (γ) 的面外 N-H 弯曲振动峰。582 cm^{-1} 表示的是尼龙 12 α 相 amide VI (α) 的面外 N-H 弯曲振动峰^[9,10]。在拉伸后的样品中, 677 cm^{-1} 出现了一个吸收峰(肩膀峰), 625 cm^{-1} 峰强降低, 582 cm^{-1} 峰强增加, 表明拉伸后的样品中具有类似于尼龙 12 α 相的结构。换句话说, 拉伸诱导了氢键由平行链(γ 相)向反平行链(α 相)排列。

图 3.6.b 给出了拉伸前和拉伸后的样品的拉曼谱图以及它们的差分谱图。代表 C=O 伸缩的 amide I 1637 cm^{-1} 用作内标峰。位于 1110 cm^{-1} 和 1062 cm^{-1} 的 C-C 伸缩振动峰和 1296 cm^{-1} 的 CH_2 弯曲振动峰表示的是 C-C 主链的全反式构象^[11-13]。在拉伸变形以后, 这几个峰强都降低了, 表明拉伸后的样品中 C-C 主链的全反

式构象减少了。拉伸后另外一个明显的变化是代表 CH_2 弯曲振动的 1440 cm^{-1} 峰强降低，与聚乙烯类似^[12,14]，这个可以用来表示分子链间的耦合程度。 1440 cm^{-1} 峰强降低表明拉伸后的样品分子链间耦合度降低。

图 3.6.c 给出了拉伸前和拉伸后的样品的 DSC 数据。升温速度为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。拉伸前的尼龙 12 薄膜的样品只有一个熔融峰，熔点为 $178.4\text{ }^\circ\text{C}$ 。而拉伸后的样品有两个熔融峰，熔点分别是 $174.3\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $177.5\text{ }^\circ\text{C}$ 。图 3.6.d 是拉伸后样品的 DSC 数据的全图，在左边还插入了局部区域放大的图像。从插图中可以看出，在很宽的温度范围内，存在一个缓慢的重结晶过程，表明拉伸后的样品中存在不稳定的结构。为了确定拉伸后样品的重结晶过程，我们还做了另外一组快速升温的 DSC 实验，升温速率为 $90\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ，没有发现很明显的重结晶峰。

与其他早期的文献报道类似，在室温拉伸最后时，过渡相并没有转变成 γ' 相。在第 III 阶段，(020)衍射峰峰强增加，峰宽降低，表明沿着分子链方向有序度增加。然而，(001)衍射峰的变化完全相反，峰强降低，峰宽增加，表明分子链间堆砌的有序度降低。结合尼龙 12 拉伸前和拉伸后的样品的 WAXS，红外，拉曼和 DSC 的数据，我们可以得出拉伸后的结构沿着分子链方向是长程有序，分子链间有构象缺陷，链间有序度降低。

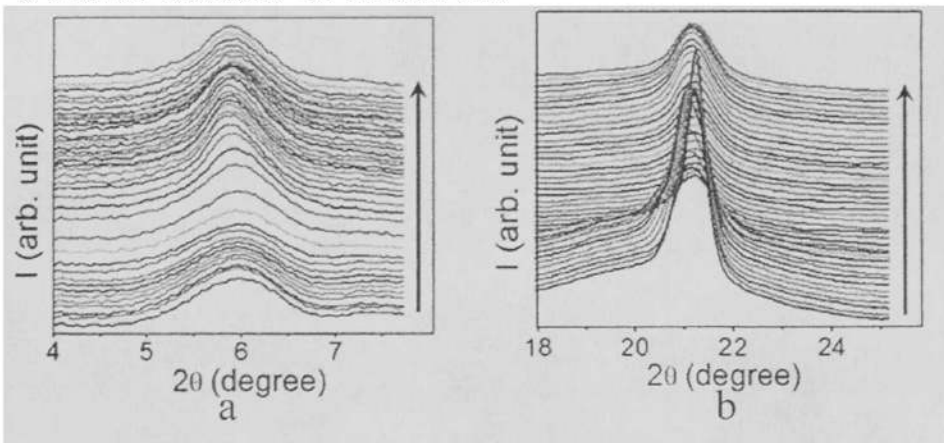


图 3.7 120 $^\circ\text{C}$ 拉伸时一维 WAXS 曲线(a) (020)衍射峰和(b) (001)衍射峰的变化 (右边的箭头方向表示应力增加的方向)

当拉伸温度高于尼龙 12 玻璃化转变温度时，出现了和室温拉伸类似的行为。为了简洁，我们在图 3.7 中只给出 120 $^\circ\text{C}$ 拉伸时的样品的一维 WAXS 曲线。与室温下拉伸相比，高温拉伸时的(001)和(020)衍射峰的变化更加缓和一点。图 3.8、3.9 和 3.10 分别给出了 60 $^\circ\text{C}$ ，100 $^\circ\text{C}$ ，120 $^\circ\text{C}$ 拉伸时(001)和(020)晶面的晶面间距的变化，同时还插入了对应的工程应力-应变曲线。与室温拉伸类似，不同温度时拉伸 (020)的晶面间距 d 在第 II 阶段都有很大的变化。(020)的晶面间距 d 在

第 II 阶段先下降到一个最低值，然后增加。随着温度的增加，在第 II 阶段(020)的晶面间距 d 的转变过程加速，降低了 d 值的变化幅度。同时，代表过渡相的新的衍射峰峰强也降低了。不同温度拉伸(020)晶面间距相似的变化进一步证明了过渡相的存在，虽然在高温时由于热作用，过渡相的寿命降低。

不同温度拉伸时，(001)的晶面间距 d 的变化比(020) d 的变化要复杂一些。高温拉伸时，(001)晶面间距 d 在第 I 阶段随着应变线性增加，这点和室温时第 I 阶段的变化类似。第 II 阶段还是结构发生明显变化，定义为典型的塑性形变区域的开始阶段。在图 3.8, 3.9 和 3.10 中，高温拉伸的第 II 阶段，(001)晶面间距 d 也和室温拉伸时一样发生了很明显的变化，但是变化趋势却不一样。在第 II 阶段，室温时(001)晶面间距 d 出现很明显的增加，但是 60 °C d 增加变缓，而 100 °C 和 120 °C 时 d 甚至由增加变为降低。

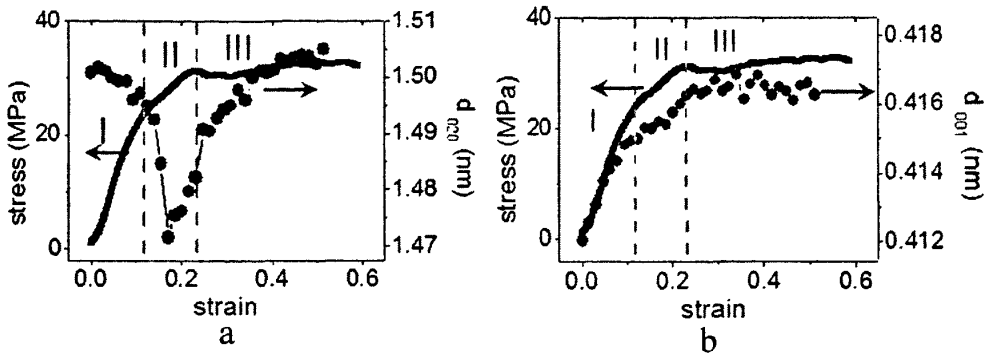


图 3.8 60 °C 单轴拉伸时 (a) (020)晶面间距的变化，(b) (001)晶面间距的变化和对应的工程应力-应变曲线

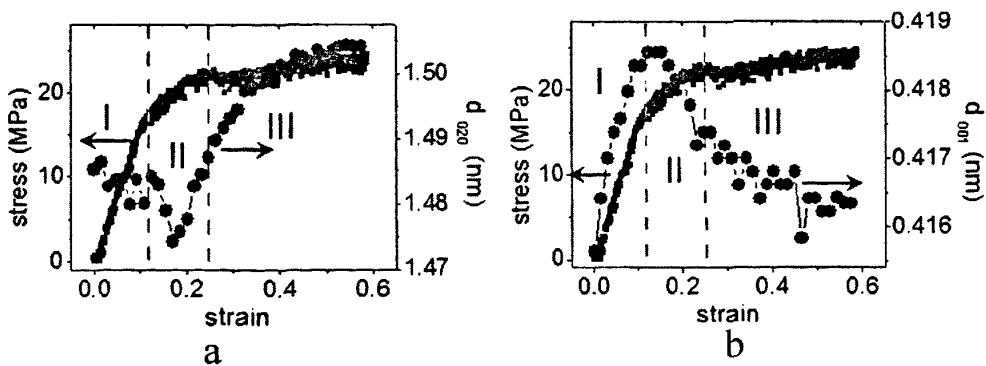


图 3.9 100 °C 单轴拉伸时 (a) (020)晶面间距的变化，(b) (001)晶面间距的变化和对应的工程应力-应变曲线

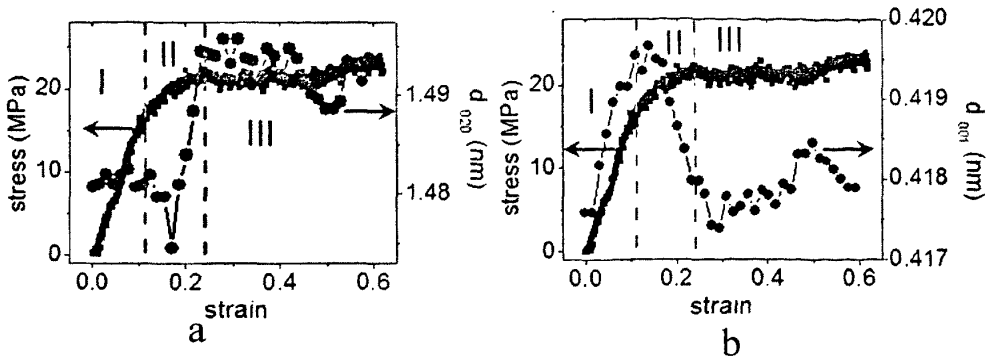


图 3.10 120 °C 单轴拉伸时 (a) (020)晶面间距的变化, (b) (001)晶面间距的变化和对应的工程应力-应变曲线

比较拉伸前和拉伸后(001)和(020)的晶面间距, 不同温度时变化不同。在室温和 60 °C 时, (001)的晶面间距在拉伸以后有所增加, 而(020)的晶面间距虽然在拉伸过程中出现一个最低值, 但拉伸前后近似一样。更高的温度时, 晶面间距的变化趋势就完全不一样了。(020)的晶面间距拉伸后比拉伸前稍微大点, 而(001)的晶面间距在到达一个最大值以后回归到起始值。除此以外, 拉伸终态的衍射峰的形状随温度不同也不同, 在图 3.11 中给出了不同温度拉伸时终态的衍射峰。随着温度升高, (001)衍射峰变得越来越尖锐, 表明不同温度下的终态是不同的相。

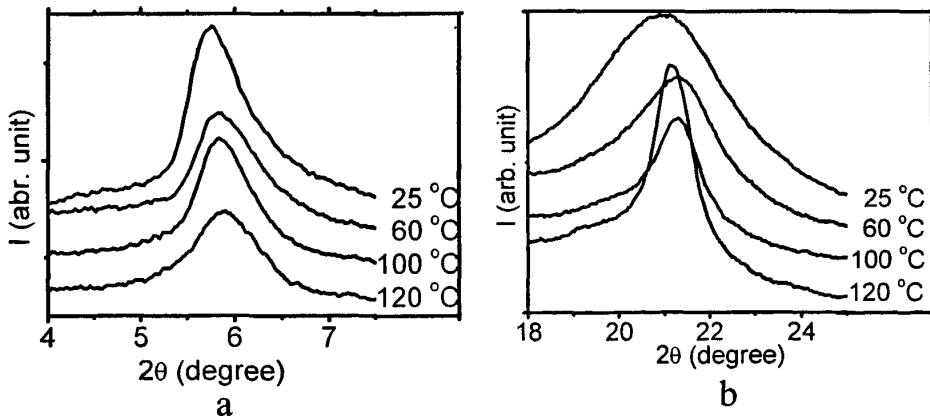


图 3.11 不同温度拉伸以后(a) (020) 衍射峰, (b) (001) 衍射峰的一维 WAXS 曲线。

3.4 讨论

基于上面的实验结果, 我们可以总结出以下几点: (i) WAXS 原位检测室温拉伸尼龙 12 过程的结构变化, 发现力学曲线到达第 II 区域时出现了两个新的衍射峰, 说明拉伸诱导了过渡相 α'' 相的出现。温度升高, 新的衍射峰信号变弱;

(ii) 如果我们将(020)的晶面间距出现最小值作为过渡相 α'' 相的出现的标志, 随温度的升高, 过渡相的含量减少, 寿命缩短; (iii) 在第 II 阶段, (001)和(020)的晶面间距都发生了很明显的变化, 而第 II 阶段正好对应了塑性形变区的开始。表明单轴拉伸形变过程中结构的变化和力学性能有很紧密的联系。

在所有测试的温度下, 拉伸尼龙 12 从 γ 相向终态转变的过程中都经过了过渡相 α'' 相。 γ 相是尼龙 12 所有相中最稳定的一相, 采用六方或者是假六方的堆砌方式^[15-17]。 α 相的氢键由反平行的链组成, 而 γ 相的氢键由平行的链组成, 采用假六方的堆砌方式。作为聚酰胺的主要特征, 相邻的链组成的氢键如果构象不同, 会形成不同的相或亚稳相。拉伸进入第 II 阶段, 应力诱导生成了类似尼龙 12 α 相的过渡相。以室温下拉伸为例, 在第 II 阶段, 出现了两个新的衍射峰, 通过差分法确定峰位分别位于 20.4° 和 23.4° 。同时代表分子链方向的(020)衍射峰的 FWHM 增加, 峰强降低, 表明沿着分子链方向的有序度降低了。以上的数据表明拉伸诱导了过渡相 α'' 相的出现, α'' 相是个亚稳相。

在 γ 相中, 每根分子链上伸直的呈之字形的甲基位于分子链所在的平面内, 而酰胺基与分子链所在的平面呈 60° 夹角^[16], 这样氢键将邻近的平行的分子链连接起来。在 α 相类型的结构中, 氢键由相邻的反平行的分子链构成。 γ 相向 α'' 相的转变包括了酰胺基的转动, 氢键旋转了 60° 。需要指出的是过渡相 α'' 相总是出现在第 II 阶段, 处于塑性形变区的开始阶段, γ 相向 α'' 相的转变可能是由于应力诱导的马氏体转变。在聚乙烯中, 应力诱导马氏体转变使聚乙烯由正交晶系向单斜晶系转变^[18,19]。低温时, 结晶度越高, 应力越大, 越容易发生马氏体转变。在我们的这个工作中, 应力诱导的 γ 相向 α'' 相的转变类似于聚乙烯的马氏体转变。 α'' 相是个不稳定的相, 在拉伸过程中会迅速转变为其他相。

在第 III 阶段, 从 WAXS 上看出室温拉伸的终态显示出很宽的衍射峰。宽峰可能是由于晶粒破碎或者是形成了 mesomorphic state。根据(020)和(001)衍射峰的 FWHM, 用谢乐公式算出相应的晶粒尺寸, 发现沿着分子链方向晶粒尺寸变大, 而垂直于分子链方向的晶粒尺寸小的多, 说明拉伸以后可能形成了微纤状的晶体。根据晶面间距, 拉伸以后的终态不是紧密堆积, 是个低密度的状态, 类似构象无序晶体或者更像 mesomorphic state。拉伸后样品拉曼谱图中 C-C 反式构象降低, 红外谱图中 667 cm^{-1} 的振动峰的出现和 625 cm^{-1} 的振动峰的消失, 升温过程中的 DSC 检测时重结晶都进一步证明了终态更像是 mesomorphic state。拉曼光谱中 1140 cm^{-1} 振动峰的降低表明链间作用下降, 与 WAXS 数据的结果一致。结合 WAXS 数据, IR, 拉曼和 DSC 数据, 发现拉伸形变不仅导致片晶破碎, 还改变了分子链内的构象和分子链间的相互作用。现在, 我们试着将终态命名为 mesomorphic state。但是仍然需要更多的直接数据来弄清终态的结构, 就像是 iPP

的 mesophase 也经过了大量研究确定^[20]。

因为外界做功和热激发共同作用诱发相转变, 所以相转变过程受温度影响^[21]。当温度低于玻璃化转变温度 (大于 40 °C) 时, 热激发的作用比较弱, 拉伸形变提供的外界做功是相转变发生的主要原因。当温度高于玻璃化转变温度时, 热激发的作用慢慢超过了外界做功的作用。拉伸形变提供的外界做功是过渡相 α'' 相出现的主要原因。低于玻璃化转变温度时, 拉伸形变诱导生成了过渡相 α'' 相, 因为热激发的能量不足以使过渡相 α'' 相转变成 γ' 相, α'' 相经过大形变以后转变成最终态。常压高于 50 °C 拉伸时, 拉伸形变会诱导尼龙 12 γ - γ' 相转变^[8]。 γ' 相的结构类似于 γ 相, 从宽角 X 射线衍射上无法将它们辨别出来, 可以通过高压热处理的方法辨别, 其中高压热处理可以使 γ' 相转变成 α 相, 却不能使 γ 相转变成 α 相。过渡相 α'' 相转变成 γ' 相主要是由于应力作用下热激发导致的。随着温度升高, 在拉伸形变过程中, 过渡相的寿命降低, 含量减少。

(001)和(020)晶面间距的的突变总是发生在塑性形变区的早期阶段, 表明材料的物理结构与力学性能密切相关。结构变化发生在塑性形变的开始阶段, 表明有些非可逆的形变发生了。很多复杂的形变行为都是发生在塑性形变区^[22-26]。根据晶体形变理论, 高分子晶体的变形包括晶体滑移、孪生和马氏体转变^[22]。对于很多具有双屈服行为的结晶性高分子来说, 第一个屈服点跟分子链的微小滑移相关, 同时还伴随着片晶内的马氏体转变。而第二个屈服点时发生分子链的粗糙滑移, 导致晶体破碎^[27-30]。因此, 塑性形变区的早期阶段(第 II 阶段), 高分子晶体并没有被破坏。在此阶段, 应力诱导出现 α'' 相, 同时还伴随着(020)晶面间距的减小, 表明沿着分子链方向有序度降低。第一个屈服行为与 α'' 相的出现密切相关, α'' 相的出现可能是由于 γ 相发生马氏体转变。然后过渡相 α'' 相在应力的作用下转变为其他状态, 高温时转化成 γ' 相, 低温时转化成 mesomorphic state。第 II 阶段(020)和(001)晶面间距的回复也反映了这一点。 γ 相转化成 α'' 相, 接着继续转化成 γ' 相或者是 mesomorphic state, 整个过程是连续的。当施加的应力达到第二个屈服点时, (020)的晶面间距到达一个稳定值。这个很容易理解, 在第二个屈服点以后, 如果没有发生热激发诱导的相转变, 晶面间距就不会发生变化。需要指出的是在整个拉伸形变过程中, 不同的相(γ , α'' , γ' 和 mesomorphic state)一旦产生可能会共存。另外, 结晶性高分子的屈服可能导致晶区和无定形区的变形, 但是无疑尼龙 12 的屈服行为与相转变过程密切相关。这也说明了塑性形变区的宏观力学性能反映了分子链尺度的相转变。

3.5 结论

用广角 X 射线散射原位检测了不同温度下拉伸尼龙 12 的相转变行为。在研

究的所有温度(25, 60, 100 和 120 °C)下, 在塑性形变区都诱导出现了过渡相 α'' 相。随着温度升高, α'' 相变得越来越不明显。随着拉伸的进行, α'' 相会向其他结构继续转变。测试温度不同, α'' 相继续转变的终态不同。当温度低于玻璃化转变温度时, 过渡相 α'' 相转变成 mesomorphic state。而高于玻璃化转变温度时, 过渡相 α'' 相转变成 γ' 相。热激发和外界做功这两者相互竞争耦合, 导致不同温度下发生不同的相转变。室温时, 外界做功占主要作用, 导致过渡相 α'' 相和终态 mesomorphic state 的出现。而高温时, 热激发作用增强, 促使过渡相 α'' 相转变成 mesomorphic state。过渡相 α'' 相总是出现在塑性形变区的开始阶段, 表明相转变行为与屈服行为密切相关。实验结果表明在拉伸形变过程, 宏观尺度的力学性能与微观尺度的相转变行为直接相关。

参考文献

- [1]. Schultz, J. M.; Hsiao, B. S.; Samon, J. M. *Polymer* 2000, 41, 8887-8895.
- [2]. Samon, J. M.; Schultz, J. M.; Jing, Wu; Hsiao, B. J.; Fengji, Yeh; Kolb, R. J. *Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 1999, 37, 1277-1287.
- [3]. Auriemma, F.; De Rosa, C.; Esposito, S.; Mitchell, G. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 4325-4328.
- [4]. De Rosa, C.; Auriemma F. *Prog. Polym. Sci.* 2006, 31, 145-237.
- [5]. De Rosa, C.; Auriemma, F.; Corradi, M.; Caliano, L.; Talarico, G. *Macromolecules* 2008, 41, 8712-8720.
- [6]. Seguela, R. J. *Macromol. Sci. C. Polym. Rev.* 2005, 45, 263-287.
- [7]. Kakiage, M.; Yamanobe, T.; Komoto, T.; Murakami, S.; Uehara, H. *polymer* 2006, 47, 8053-8060.
- [8]. Hiramatsu, N.; Haraguchi, K.; Hirakawa, S. *J Appl Phys* 1983, 22, 335-339.
- [9]. Ishikawa, T.; Nagai, S.; Kasai, N. *Die Makromol Chem* 1981, 182, 977-988.
- [10]. Rhee, S.; White, J. L. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 2002, 40, 1189-1200.
- [11]. Harumi, S.; Shigehiro, S.; Kimihiro, M.; Yasuo, K.; Hiroshi, Y.; Heinz, W. S.; Yukihiro, O. *Macromol. Chem. Phys.* 2003, 204, 1351-1358.
- [12]. Christopher, J. O.; Dale, L. H.; Bruce, C. B. *J. Phys. Chem. C.* 2009, 113, 13723-13731.
- [13]. Hendra, P. J.; Maddams, W. F.; Royaud, I. A.; Willis, H. A.; Zichy, V. *Spectrochim. Acta. Part A* 1990, 46, 747-765
- [14]. Orendorff, C. J.; Ducey, M. W.; Pemberton, J. E. *J. Phys. Chem. A.* 2002, 106, 6991-6998.

- [15]. Arimoto, H.; Ishibashi, M.; Hirai, M.; Chatani, Y. *J. Polym. Sci.* 1965, A3, 317-326.
- [16]. Aharoni, S. M. *n-Nylons: Their Synthesis, Structure and Properties*; John Wiley & Sons: Chichester, 1997; Chapter 1.3
- [17]. Murthy, N. S. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 2006, 44, 1763-1782.
- [18]. Butler, M. F.; Donald, A. M. *Macromolecules* 1998, 31, 6234-6249.
- [19]. Butler, M. F.; Donald, A. M.; Bras, W.; Mant, G. R.; Derbyshire, G. E.; Ryan, A. *J. Macromolecules* 1995, 28, 6383-6393.
- [20]. Natta, G.; Corradini, P. *Nuovo Cim., Suppl.* 1960, 15, 40-51.
- [21]. Song, J. B.; Zhang, H. L.; Ren, M. Q.; Chen, Q. Y.; Sun, X. H.; Wang, S. Y. Zhang, H. F.; Mo, Z. S. *Macromol. Rapid Commun.* 2005, 26, 487-490.
- [22]. Bowden, P.; Young, R. *J. Mater. Sci.* 1974, 9, 2034-2051.
- [23]. Peterlin, A. *J. Mater. Sci.* 1971, 6, 490-508.
- [24]. Men, Y. F.; Rieger, J.; Strobl, G. *Phys. Rev. Lett.* 2003, 91, 095502.
- [25]. De Rosa, C.; Auriemma F.; de Ballesteros O.R.; *Phys. Rev. Lett.* 2006, 96, 167801.
- [26]. Hiss, R.; Hobeika, S.; Lynn, C.; Strobl, G. *Macromolecules* 1999, 32, 4390-4403.
- [27]. Schrauwen, B. A. G.; Janssen, R. P. M.; Govaert, L. E.; Meijer, H. E. H. *Macromolecules* 2004, 37, 6069-6078.
- [28]. Butler, M. F.; Donald, A. M.; *Polymer* 1997, 38, 5521-5538.
- [29]. Butler, M. F.; Donald, A. M.; Ryan, A. J. *Polymer* 1998, 39, 39-52.
- [30]. Butler, M. F.; Donald, A. M.; Ryan, A. J. *Polymer* 1998, 39, 781-792.

第四章 聚四氢呋喃-尼龙 12 弹性体在拉伸过程中的结构与性能关系

4.1 前言

与传统的橡胶相比,热塑性弹性体由于其优异的加工等性能受到了高分子工业界和科学界的广泛关注^[1-13]。热塑性弹性体主要由硬段和软段两段组成,硬段在室温时呈玻璃态或者晶态;软段是橡胶态,受力时承担主要的形变。由于在形变过程中,软段会形变诱导结晶,能够提高材料的强度和刚性,所以研究软段形变诱导晶体很重要,大量的研究都是关于软段形变诱导结晶^[1-5]。例如在 PTMO 和 PEO 与尼龙的嵌段共聚物中,PTMO 和 PEO 是软段,当达到一个临界应力以后,PTMO 和 PEO 会形变诱导结晶^[4]。

在拉伸过程中,由于热塑性弹性体的硬段定义为“硬”,通常认为硬段不发生形变。与硬段的均聚物变形所需的应力相比,加载在弹性体上的应力要小很多。然而,将加载在均聚物和共聚物上的应力进行简单的比较,以此来判断拉伸形变时硬段是否发生结构变化,这样是不正确的。共聚物的力学性能主要依赖于相畴的大小,软段和硬段的比例和两相之间的连接作用^[14-16]。加入软段以后会影响硬段的结晶度以及超结构。例如在 PTMO-尼龙 12 和 PTHF-尼龙 12 的多嵌段共聚物中,软段的存在降低了尼龙 12 的晶粒尺寸和结晶度,使得其熔点和稳定性比尼龙 12 的均聚物低。软段含量高时会抑制尼龙 12 生成球晶。因此在尼龙 12 的嵌段共聚物中,发生相转变所需的临界应力可能比均聚物的小。应变诱导的相转变可能对材料的力学性能贡献了部分焓的作用,而不仅仅是软段的熵的作用。作为单轴拉伸尼龙 12 工作的延续^[17],我们以尼龙 12-聚四氢呋喃为研究对象,研究其在拉伸过程中的结构变化。

4.2 实验

4.2.1 原料

聚四氢呋喃和尼龙 12 的嵌段共聚物(PTHF-PA12),产品号为 VESTAMID(由 Evonik Degussa 公司提供)。核磁共振测得不同嵌段共聚物里 PTHF-PA12 的比例。采用氘代的三氟乙酸作为溶剂。采用聚四氢呋喃中靠近氧的甲基峰(化学位移是 3.76 ppm),尼龙 12 中靠近氮的甲基峰(化学位移是 3.58 ppm)和羧基旁的甲基峰作为参考峰,积分得到这三个峰的面积,然后获得聚四氢呋喃/尼龙 12 的摩尔比,然后转化成质量比。

表 4.2.1 由 $^1\text{H NMR}$ 测得的 PA12/PTHF 的质量比

Sample name	E50	E60	E80	E100
PA 12/PTHF	49/51	58/42	82/18	100/0

4.2.2 PTHF-PA12 拉伸样品的制备

首先, 样品在 50°C 烘箱里烘干 24 小时。然后采用熔融压片的方法得到厚度约为 1mm 的片材。压片方法如下: 样品首先在硫化机上 220°C 温度下常压熔融 5 分钟, 然后在 3 MPa 压力条件下保持 5 分钟, 放气, 升高压强至 10 MPa 下保持 2 分钟。接着从硫化机上取下样品, 30 分钟内降温到室温。最后将样品用压片机切割成长为 24mm, 宽为 4mm 的哑铃型样条。

4.2.3 拉伸实验

样条固定在自制的高精度拉伸装置的夹具之间, 两夹具间距离大概为 17 mm。拉伸速度为 $5.8\ \mu\text{m/s}$ 。装置可以直接记录拉伸过程中力和拉伸距离的变化。通过初始的样品几何形状信息, 我们可以得到工程应力-应变曲线。拉伸装置同时配有一个高分辨的 CCD 摄像头, 可以实时跟踪样品的几何形状变化。我们使用 labview 程序处理得到样品在拉伸过程的宽度变化。假定样品的形变是单轴拉伸, 形变过程中体积不变。

$$\text{true strain } \varepsilon = \frac{l_t}{l_o} - 1 = \frac{1}{\left(\frac{b_t}{b_o}\right)^2} - 1$$

$$\text{true stress } \sigma = \frac{F_t}{S_t} = \frac{F_t}{b_t d_t} = \frac{F_t b_o}{b_t^2 d_o}$$

上式中: b_o 和 d_o 是初始样品的宽和厚, F_t , b_t , d_t 是随着时间变化的外力、样品宽、样品厚。

拉伸装置还配有一个升温装置控制拉伸温度, 采用氮气加热的方法。我们研究了在 25°C , 60°C , 80°C , 100°C 下拉伸聚四氢呋喃-尼龙 12 的结构与性能关系。

4.2.4 测试方法

在合肥国家同步辐射实验室用广角 X 射线散射原位跟踪拉伸过程中样品的结构变化。波长为 0.154 nm, 采用 Mar 345 成像板作为探测器, 可以测试的角

度范围宽，样品距离探测器距离为 302 mm。使用 Fit2D 软件用来分析二维的广角图。沿着赤道方向进行拉伸实验。

在上海光源测试小角 X 射线散射，波长为 0.124 nm，采用 Mar CCD 作为探测器，样品距离探测器距离为 1.87 m。

用差示扫描量热仪(Shimadzu DSC-60)检测了拉伸前和拉伸后的 E50 薄膜，样品以 5 °C/min 的升温速度从 25 °C 升到 250 °C。

用傅里叶红外光谱仪(Nicolet 8700)检测了拉伸前后的 E50 薄膜。用 microtome 切出厚为 100 μm 的膜作为测试的样品。波数范围在 400 到 4000 cm^{-1} 。使用 LABRAM-HR 激光拉曼光谱仪获得 400-4000 cm^{-1} 波数范围内的拉曼光谱。Argon 离子激光器激发得到波长为 514.5 nm 的光。

4.3 结果

通过 WAXD 图可以确定拉伸前的尼龙 12 的嵌段共聚物中尼龙 12 的晶型是 γ 相。WAXD 曲线中有两个主要的衍射峰，一个是 2θ 等于 21.5° 的 (001) 晶面的衍射峰，另一个是 2θ 等于 5.8° 的 (020) 晶面的衍射峰。

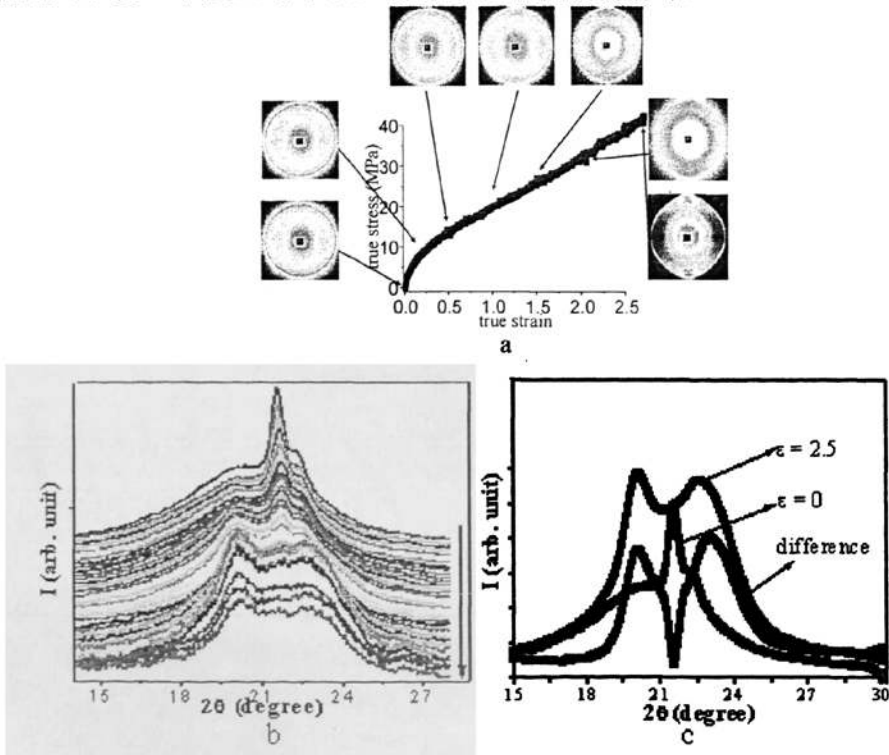


图 4.1 (a) 室温下拉伸 E50 的真应力-应变曲线和对应的 WAXD 图，拉伸方向为水平方向；(b) 沿着子午线方向积分得到的一维 WAXD 曲线，箭头方向表示应变增加的方向；(c) 应变为 0 和 2.5 的一维 WAXD 曲线以及它们的差分管。

图 4.1.a 给出了 E50 在室温下拉伸的真应力-应变曲线,同时插入了不同应变时的二维宽角 X 射线衍射图。空调控制室温在 25 °C。与纯的尼龙 12 相比,由于聚四氢呋喃的存在,拉伸前的 E50 有比较明显的无定形环。聚四氢呋喃含量越高,无定形环越明显。从图 1a 中可以看出拉伸诱导了晶体的取向,而且拉伸后子午线方向出现两个很明显的衍射弧。为了获得更详细的信息,我们将二维宽角图积分成一维的曲线,由于减小无定形背底的影响,我们积分的区域是子午线方向。从图 4.1.b 中可以看出,拉伸前有一个 2θ 在 21.5° 的衍射峰,是 γ 相的(001)晶面。拉伸过程中, γ 相的(001)晶面的衍射强度降低。当应力增加到一个临界值时,出现了两个新的衍射峰,而且这两个衍射峰的强度随着应变的增加而增加。临界的应力是 13.1 MPa。为了得到更进一步的信息,我们采用差分的方法去分析应变为 0 和 2.5 的一维宽角曲线。在图 4.1.c 中可以很明显的看到拉伸形变确实诱导形成了两个新的晶体衍射峰,用高斯拟合确定它们的 2θ 分别位于 20.1° ($d=0.441$ nm) 和 23.4° ($d=0.379$ nm)。新衍射峰的位置与尼龙 12 α 相衍射峰类似。因为聚四氢呋喃位于 $2\theta = 24.7^\circ$ 的主要的衍射峰没有出现,所以排除了新衍射峰属于聚四氢呋喃晶体的可能性。从这些数据我们可以得出拉伸诱导了尼龙 12 新的晶相的形成,新相的衍射峰类似于尼龙 12 α 相。

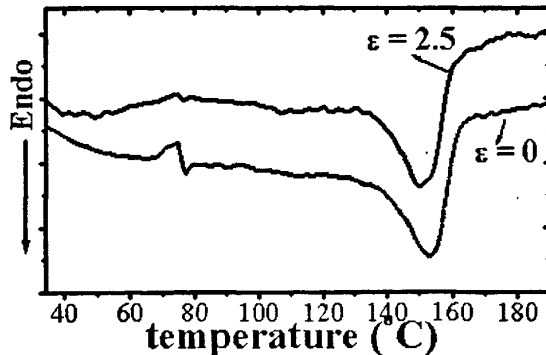


图 4.2 拉伸前与拉伸后的 E50 的 DSC 图

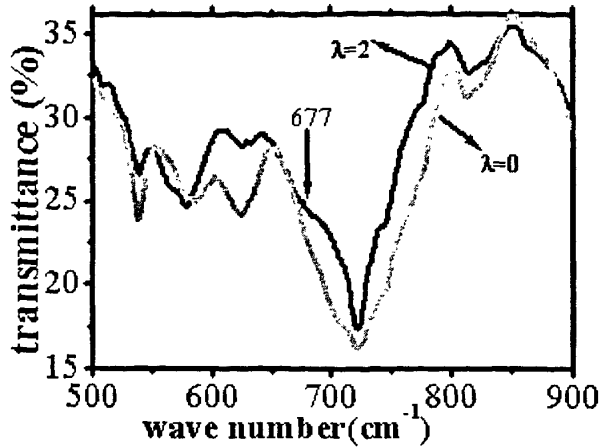


图 4.3 拉伸前与拉伸后的 E50 的傅里叶红外谱图

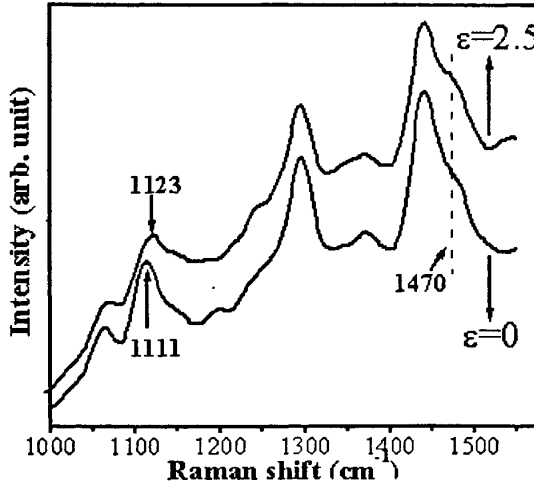


图 4.4 拉伸前与拉伸后的 E50 的拉曼谱图

为了进一步确定形变诱导的新相，我们测试了它的热力学性能，傅里叶红外光谱以及拉曼光谱。图 4.2 给出了拉伸前和应变为 2.5 的 E50 的样品热谱图。对于拉伸前的样品，在 74.4 °C 有个小的重结晶峰，熔点在 152.8 °C。而拉伸后的样品只在 150 °C 有个熔融峰，并没有出现聚四氢呋喃的熔融峰，进一步肯定了嵌段共聚物中不存在聚四氢呋喃的晶体。图 4.3 给出了拉伸前和应变为 2.5 的样品的红外谱图。无论是拉伸前还是拉伸后都不存在聚四氢呋喃的吸收峰。以尼龙 12 的酯基 C=O 的对称伸缩 1737 cm^{-1} 为内标峰，拉伸后的样品中在 677 cm^{-1} 出现了一个吸收峰（肩膀峰，amide V of α ; C=O 面外振动），表明形变诱导的新相具有和尼龙 12 α 相类似的结构。图 5.4 给出了拉伸前和拉伸后 ($\epsilon=2.5$) 的样品的拉曼谱图。代表 γ 相的 C-C 对称 trans 构象的 1111 cm^{-1} 峰出现在拉伸前的样品谱

图中，在拉伸后的样品中，这个 1111 cm^{-1} 峰偏移到 1123 cm^{-1} ，表明拉伸诱导了类似 α 相的 C-C 对称 trans 构象峰的出现。和红外数据相似，拉曼的数据也表明形变诱导的新相具有类似于尼龙 12 α 相的结构^[18]。但是我们不能直接将新相命名为 α 相，因为通常只会在尼龙 12 的均聚物靠近熔点的高温下拉伸诱导出现 α 相。

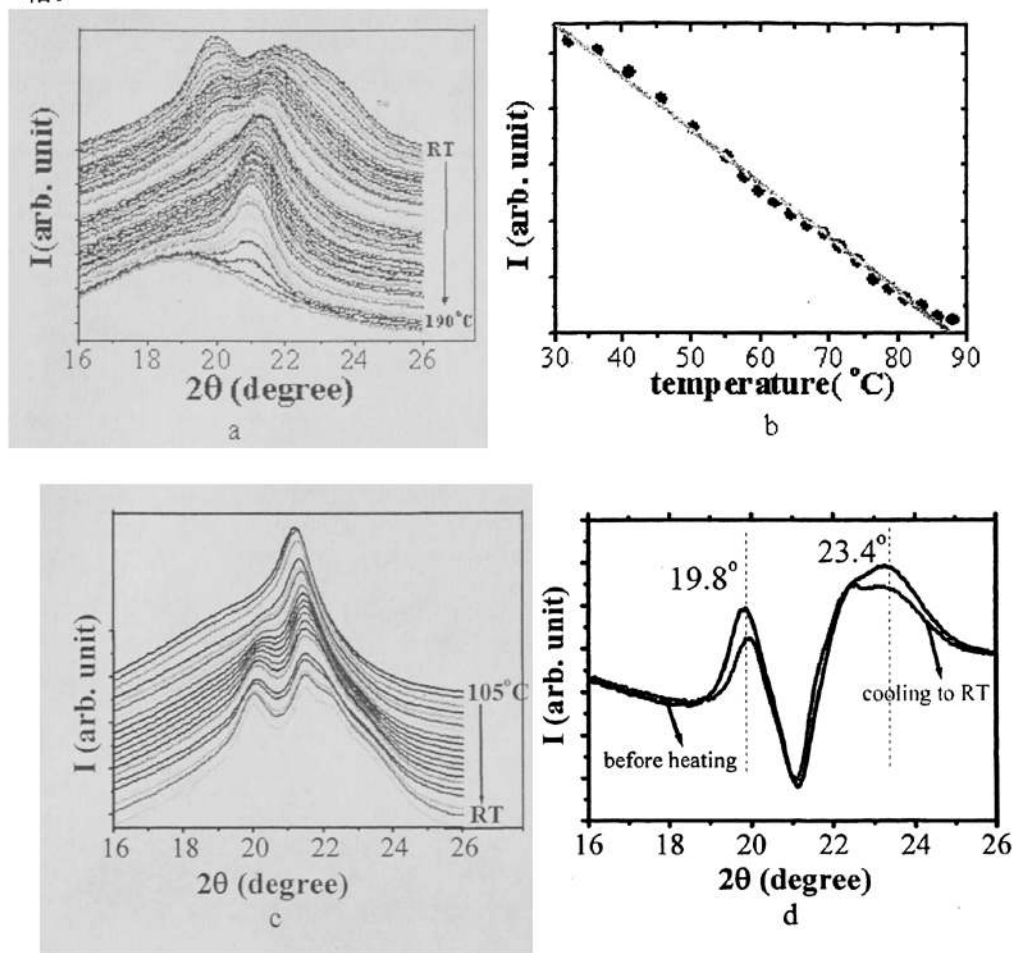
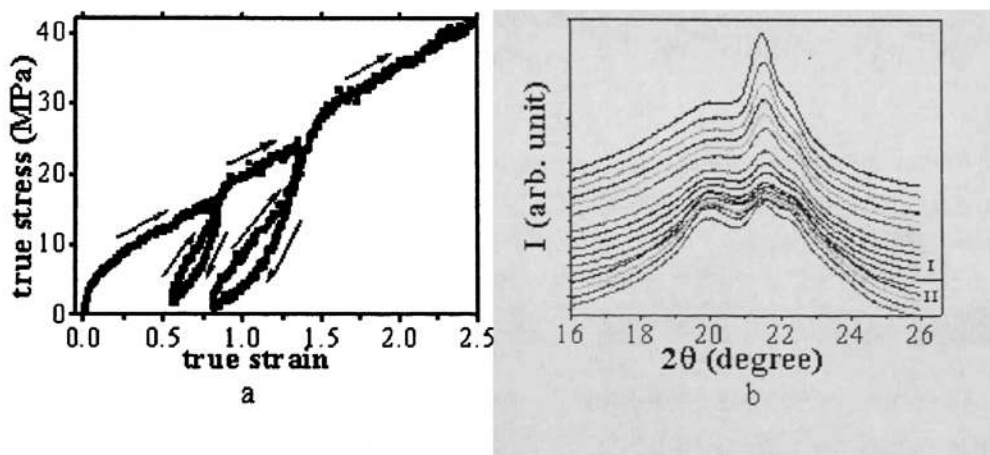


图 4.5 (a) 拉伸后的 E50 从室温升温至熔点的 X 射线衍射图; (b) 位于 19.7° 的衍射峰的强度随温度的变化; (c) 拉伸后的 E50 从 105°C 降温至室温的 X 射线衍射图; (d) 拉伸后的 E50 升温前和降到室温的差分图。

由于 DSC 中拉伸后的样品只有一个熔融峰，与拉伸前的样品没有明显的区别，我们就使用广角 X 射线衍射原位跟踪形变诱导新相的熔融行为。图 4.5.a 给出了升温过程的一维的 X 射线衍射曲线。升温实验是以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度从室温 (25°C) 升到 190°C 。用差分的方法确定升温前新相的两个衍射峰分别位于 2θ 等于 19.7° 和 23.4° ，而尼龙 12 γ 相在大角度方向上只有一个 2θ 等于 21.4° 的衍射峰。升高温度时，新相的衍射强度降低。在 74°C 时，形变诱导新相的衍射峰完

全消失。图 4.5.b 给出了位于 19.7° 的衍射峰的峰强的变化，峰强随着温度线性降低。实验过程中没有发现一个明显的熔融温度或者不连续的变化，这个结论和与 DSC 数据一致。另一方面， γ 相的含量在升温过程中增加，表明可能发生了新相向 γ 相转变，或者是熔融再结晶。升温实验的数据表明形变诱导的新相并不是一个热力学稳定相，而是一个动力学稳定相。这不难理解，因为新相是在非热力学稳定环境下诱导出现的。新相和第三章中尼龙 12 拉伸过程中的过渡相类似，为了描述方便，我们仍将形变诱导新相命名为 α'' 相。

为了弄清新相是否可以回复，我们做了从 105°C 以 $1.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度降到室温的实验。即使没有加载应力时，由 WAXS 的数据可以看出，在完全熔融之前，晶区和无定形都保持了部分取向。如图 4.5.c 所示，在 105°C 时大角度方向只有 1 个位于 21.5° 的衍射峰，属于尼龙 12 γ 相。当温度降到 72°C 时，两个新的衍射峰开始出现，用差分的方法确定新峰位于 19.8° 和 23.4° 。继续降温， α'' 相的衍射峰的强度增加。将升温前和降温后的峰强相比，发现最初的 α'' 相只有部分回复了。当样品初始升温至更高温度时，降温到室温的时候 α'' 相的衍射峰的强度比从 105°C 降温到室温的强度低。降温过程中除了 α'' 相回复以外，无定形相的衍射强度降低了。表明 α'' 相更可能由取向的无定形区结晶出现，而不是由 γ 相转变而来。更高的加热温度消除了更多的无定形取向的记忆效应，所以 α'' 相回复就越少。没有应力的情况下， γ 相比 α'' 相更稳定，不可能由 γ 相向 α'' 相转变。



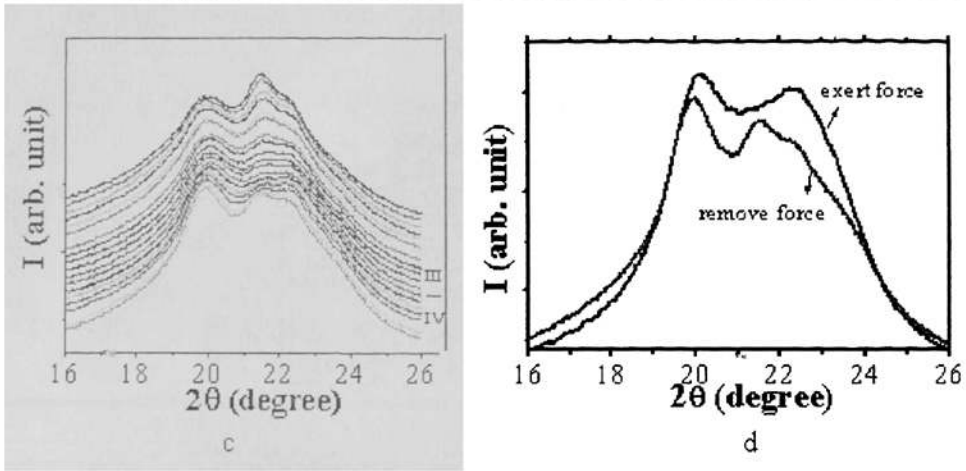
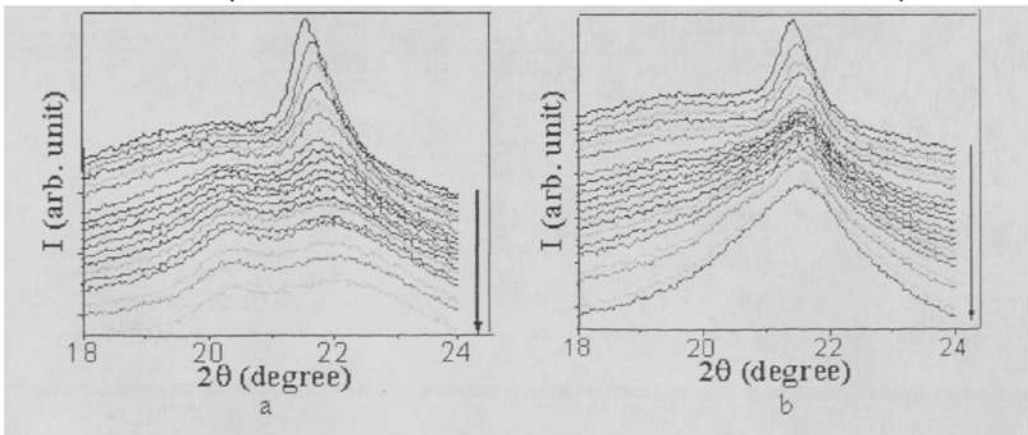


图 4.6 (a) 室温下拉伸回复 E50 的应力-应变曲线，箭头方向表示形变方向；(b) 第一个循环中沿着子午线方向积分得到的衍射强度；(c) 第二个循环中沿着子午线方向积分得到的衍射强度；(d) 样品施加力和去除力的 WAXS 曲线比较。

由于 α'' 相的动力学稳定性，我们很自然就想到在室温下卸去外力， α'' 相很有可能转变回 γ 相。为了回答这个问题，我们进行了室温下 E50 的循环拉伸试验。如图 4.6.a，样品经历了两个循环拉伸后继续拉伸，箭头的方向代表了拉伸的方向。4.6.b 和 4.6.c 分别描述的是第一个循环和第二个循环拉伸过程中样品的衍射图。在区域 I 中，样品的应变是逐渐增加的，随着拉伸的进行，当应力达到 12 MPa 时， α'' 相出现。应力继续增加， α'' 相含量增加。在区域 II 中，外力以 $5.8 \mu\text{m/s}$ 的回复速度缓慢移除， α'' 相含量随应变降低而降低。完全除去外力以后， α'' 相依然存在。在第二个循环试验过程中，结构变化与第一个循环试验类似。图 4.6.d 给出了应变为 2.7 和迅速完全除去外力的样品的比较。很明显，除去外力后， α'' 相含量降低， γ 相含量增加。形变诱导的 α'' 相可以部分转变回初始的 γ 相。



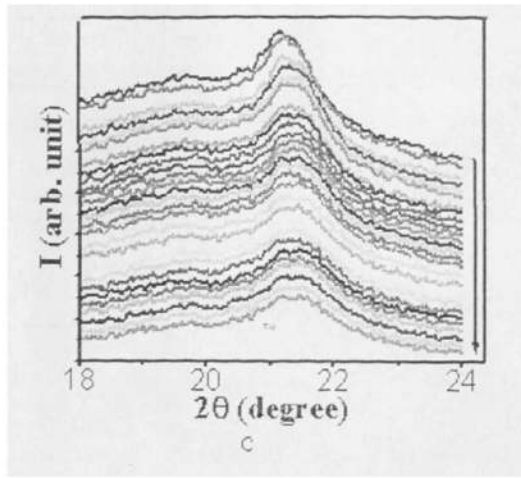
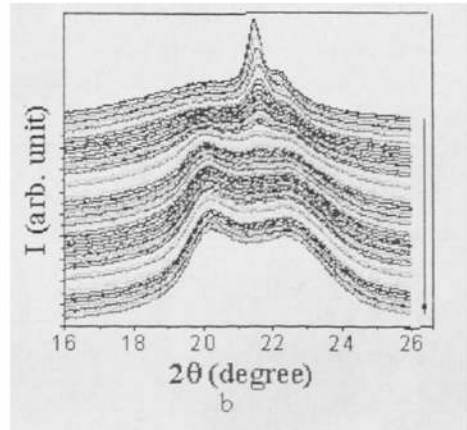
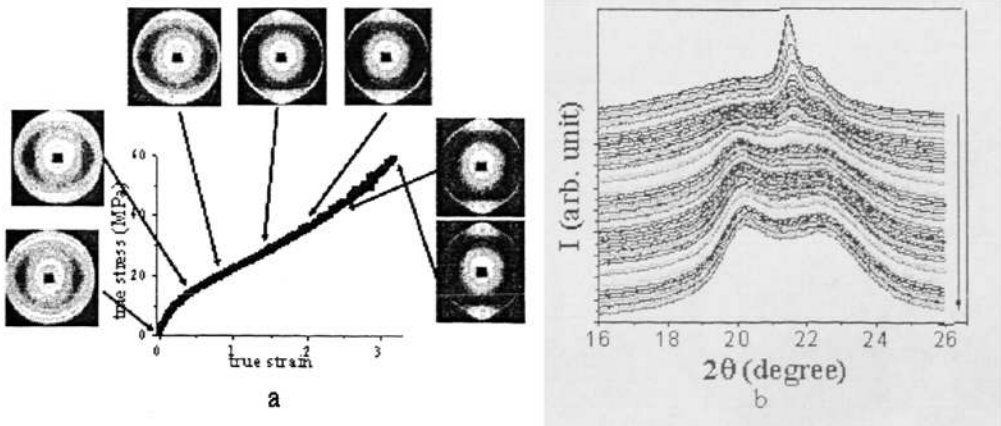


图 4.7 在 60 °C (a), 80 °C (b), 100 °C (c) 拉伸 E50 时子午线方向积分的衍射强度

我们在 60, 80 和 100 °C 下拉伸研究了温度对应变诱导相转变的影响。图 4.7.a 给出的是 E50 在 60 °C 拉伸的结构变化。在 60 °C 拉伸的结构变化类似于在 25 °C 拉伸的情况。 γ 相的(001)晶面衍射峰起始的时候位于 $2\theta = 21.5^\circ$ 。在拉伸过程中，出现了分别位于 $2\theta = 20.3^\circ$ 和 23° 的新的衍射峰。60 °C α' 相出现的临界应力是 7.38 MPa，比 25 °C 出现的临界应力 (13.1MPa) 小。当温度更高时，结构变化不同与低温时的变化。图 4.7.b 和 4.7.c 分别表示的是在 80 °C 和 100 °C 的结构变化。最初有一个位于 $2\theta = 21.5^\circ$ 的衍射峰，但是随着拉伸的进行，在低温拉伸出现的两个新峰在高温时并没有出现。样品拉伸到最后出现一个非常宽的衍射峰，表明在高温时产生了形变诱导无序。



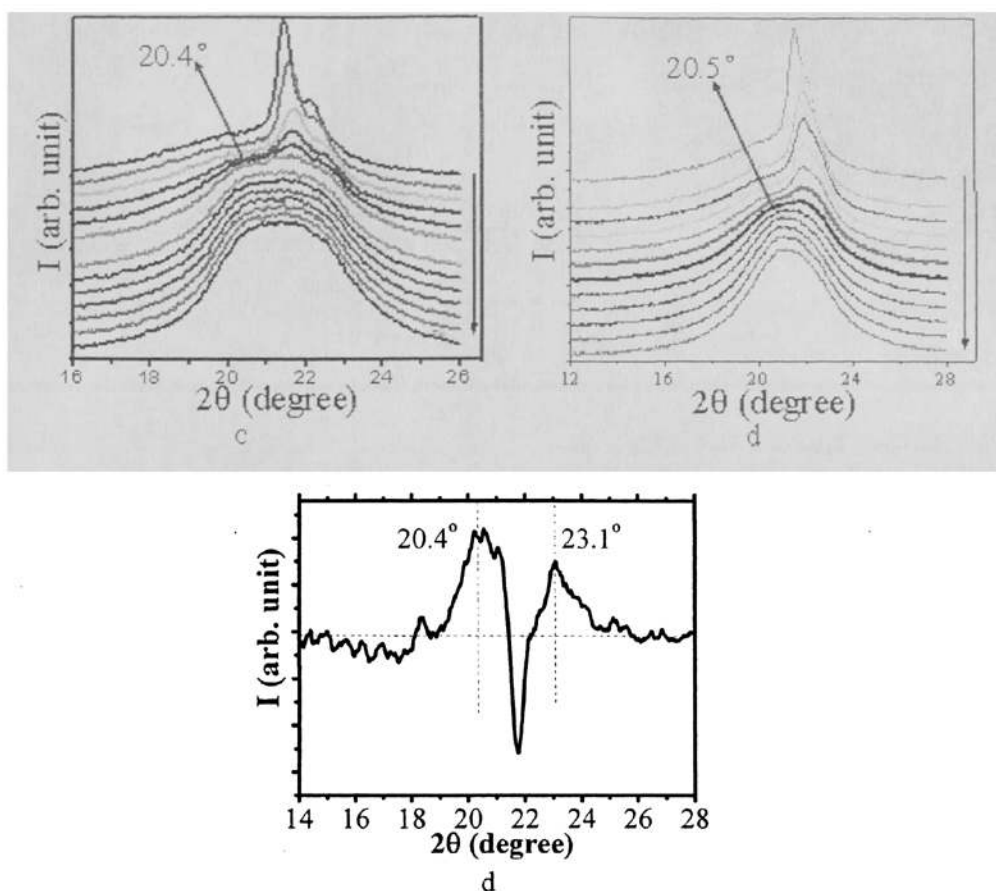


图 4.8 (a) 室温拉伸 E60 的真应力-应变曲线和对应的二维宽角图；(b) E60 拉伸时沿子午线方向积分得到的衍射强度；(c) E80 拉伸时沿子午线方向积分得到的衍射强度；(d) E100 拉伸时沿子午线方向积分得到的衍射强度；(e) E80 的差分图（右边的箭头方向表示应变增加的方向）

我们用不同 PTHF/PA12 比例的嵌段共聚物来研究聚四氢呋喃含量对拉伸诱导相转变的影响。E60 中 PTHF/PA12 比例为 58/42。拉伸 E60 的结构变化与 E50 类似。如图 4.8.b 所示， α'' 相的两个主要的衍射峰在拉伸过程中都出现了。对于 E60， α'' 相出现的临界应力为 20.7 MPa，比 E50 的临界应力（13.1 MPa）大多了。继续增加嵌段共聚物中尼龙 12 的含量，拉伸过程的结构变化就会表现出不一样的行为。我们这里在图 4.8.c 和 4.8.d 中只分别给出 E80 和 E100 的一维的宽角衍射图。E80 和 E100 拉伸时的结构变化很相似。为了更清楚的看出规律，我们在图 4.8.e 中给出了应变为 0.4 时的差分图，使 α'' 相的两个衍射峰显得更加明显。对于 E80， α'' 相出现的临界应力为 36.7 MPa。而 E100 出现 α'' 相的临界应力为 55.3 MPa。可以看出，当嵌段共聚物中的尼龙 12 的含量增加时， α'' 相出现的临界应力也增大了。对于 E80 和 E100， α'' 相出现以后继续增加应力，它的两个衍射峰

逐渐消失，最后的时候只剩下一个宽的衍射环。对于纯的尼龙 12 (E100), α'' 相完全消失的应力是 60.9 MPa。说明 α'' 相只能存在于“应力窗口”。对于尼龙 12 含量高的共聚物中，在拉伸形变中 α'' 相是以过渡相存在的。

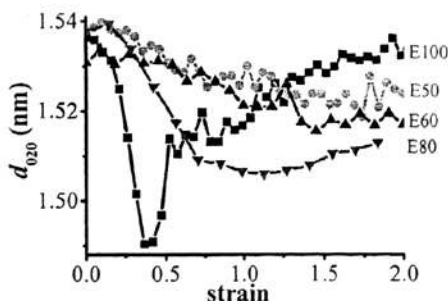


图 4.9 25 °C 拉伸 PTHF-PA12 多嵌段共聚物时(020)晶面间距 d 的变化

图 4.9 给出了在 25 °C 拉伸 PTHF-PA12 多嵌段共聚物时(020)晶面间距 d 的变化。纯的尼龙 12 (E100) (020)晶面间距 d 先是降低，到达一个最低值以后快速上升。E80 晶面间距 d 先是明显降低，到达一个平台以后缓慢上升。而 E50 和 E60 表现出不同的变化。在拉伸过程中，E50 和 E60 先是缓慢下降，最后达到一个稳定值了。如果从初始的 γ 相直接转变成终态，(020)晶面间距就会呈现单调的变化。在 E50 和 E60 中，拉伸诱导初始的 γ 相直接转变成 α'' 相，(020)晶面间距确实呈现出单调变化。而 E80 和 E100 的(020)晶面间距在拉伸中非单调变化，随着应变的变化存在一个最低值。这进一步证实了在尼龙 12 含量高的共聚物中 α'' 相是一个从 γ 相到终态的过渡相。

4.4 讨论

广角 X 射线衍射原位检测聚四氢呋喃和尼龙 12 的多嵌段共聚物拉伸，可以得出如下两个结论：(i) 拉伸诱导生成了亚稳的 α'' 相， α'' 相只能在“应力窗口”存在；(ii) 形变诱导的 α'' 相是动力学稳定相，除去应力以后 α'' 相可以部分回复成稳定的 γ 相。

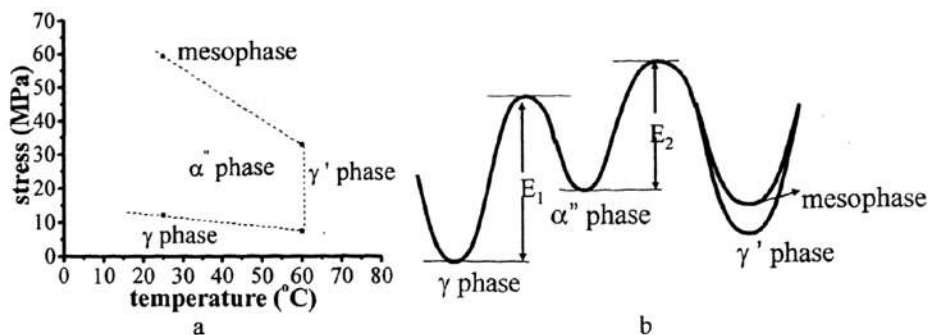


图 4.10 (a) 尼龙 12 的相图; (b) 不同相转变的势垒图

为了方便讨论外力和温度的作用,我们在图 4.10.a 给出了相转变的示意图。在低温时,虽然需要更多的实验证据证明(第三部分的讨论),我们还是试图将 E80 和 E100 拉伸以后的终态命名为 mesomorphic state^[17]。我们将从实验数据中得到的四个温度压力点来粗略的确定不同晶相的边界。因为晶体尺寸是不同晶相的稳定性影响因素之一,相的边界会因晶体尺寸有所偏移。静态时 γ 相可以稳定存在。据报导^[19],在高温时, γ 相在应力作用下可以转变成 γ' 相。在室温下,拉伸时达到一个临界应力, γ 相可以转变为 α'' 相。而 α'' 相出现的临界应力主要取决于晶体的厚度和结晶度。小角 X 散射数据表明 E100 的片晶厚度大概是 5.5 nm,而在嵌段共聚物中尼龙 12 的片晶厚度大概是 3.4 nm,比 E100 的片晶厚度小很多。E50,尼龙 12 的质量分数大概是 50%, α'' 相出现的临界应力是 13.1 MPa。而 E100 中 α'' 相出现的临界应力则是 55.3 MPa。 α'' 相出现以后继续增加应力会导致 α'' 相消失,最后生成了 mesomorphic state。表明 α'' 相只能在“应力窗口”范围内存在。由于 PTHF-PA12 嵌段共聚物中引入了大量的聚四氢呋喃软段,加载在 PTHF-PA12 上的应力要远远小于加在尼龙 12 上的。在这样的情况下,到达临界应力, α'' 相诱导产生了,在整个实验形变过程中(应变到达 2.5 前), α'' 相都可以存在。当尼龙 12 含量增加时,尤其是纯的尼龙 12, α'' 相只能存在于一定的“应力窗口”。拉伸最后是 mesomorphic state,有一个较宽的衍射峰。E50 拉伸到最后(应变为 2.5)时,最大的应力大约 40 MPa,比纯的尼龙 12 中 α'' 相消失时的应力(60.9 MPa)也小得多。尼龙 12 含量低的共聚物应力加载有限,是 α'' 相在室温下拉伸以后可以保留下来的主要原因。

图 4.10.b 中的势垒图也许可以帮助我们理解形变诱导相转变的机理。没有外力的情况下,在高温时不同晶相的热力学稳定顺序是 $\gamma > \gamma' > \alpha''$ 。在室温时, α'' 相与 mesomorphic state 的相对热力学稳定性还不清楚。但是我们倾向于认为 α'' 相更稳定点,因为 α'' 相向 mesomorphic state 的转变主要驱动力来自应力而不是热激发。施加应力会改变这些相的相对稳定性,使得原来亚稳的 α'' 相变成一个稳定相。形变所提供的功和温度提供了能使分子链段克服相转变的位垒的活化能。没有外界功的情况下,单独依靠热激发的能量不足以诱导这些相转变。当应力和温度提供的活化能大于 E_1 , γ 相可以转变成 α'' 相。因为没有外力的情况下 γ 相完全不可能转变成 α'' 相,所以室温时温度对活化能的贡献很小,而且尼龙 12 的玻璃化转变温度(40 °C)高于室温,因此克服位垒所需的活化能主要由拉伸的应力提供。继续增加应力或者温度使得能稳定存在的 α'' 相又变成了亚稳相,在室温的时候 α'' 相继续转变成 mesomorphic state,而高温时继续转变成 γ' 相。

对于大多数热塑弹性体来说,弹性来源于完全可逆的构象转变。与其他大多

数弹性体不同的是, PTHF-PA 12 是半结晶材料, 无论是晶区还是无定形区都会发生构象转变。室温的循环拉伸试验中, 软段聚四氢呋喃处于橡胶态, 可以发生从无规线团到伸直链的构象转变, 而且这一转变是可逆的。同时在晶区, 硬段尼龙 12 会发生形变诱导相转变。当应力到达一个临界值以后, 稳态的 γ 相会转变成亚稳的 α'' 相。除去拉伸以后, 又会从亚稳的 α'' 相转变成 γ 相。在样品的松弛过程中晶体也发生了相转变, 可能这对材料的弹性也起到了部分的作用。对于材料的力学性能来说, 不仅仅是软段的熵的贡献, 要包含了硬段的焓的作用^[38-42]。

4.5 结论

我们用广角 X 射线衍射原位检测拉伸聚四氢呋喃-尼龙 12 过程中的结构变化。室温拉伸聚四氢呋喃含量高的共聚物诱导发生相转变。应力达到一个临界值时, 稳态的 γ 相会转变成亚稳的 α'' 相。 α'' 相具有和 α 相类似的衍射峰, 却没有确定的熔点。除去外力以后, 亚稳的 α'' 相可以部分转变回 γ 相。这种热塑弹性体的弹性可能部分是由于晶相转变造成的, 也就是说材料的力学性能不仅仅是由于软段的熵变, 还有部分尼龙 12 相转变的焓的作用。对于聚四氢呋喃含量低的共聚物, α'' 相在拉伸过程中是由起始的 γ 相向终态转变过程中的过渡相。而且 α'' 相只能存在于应力窗口”。无论是增加温度还是增加尼龙 12 的含量, 在拉伸形变过程中, 都会降低 α'' 相的寿命。

参考文献

- [1] Tashiro, K.; Hiramatsu, M.; Kobayashi, M.; Tasokoro, H. *Sen-I Gakkaishi* 1986, 42, 597-605.
- [2] Hatfield, G. R.; Guo, Y.; Killinger, W. E.; Andrejak, R. A.; Roubicek, P. M. *Macromolecules* 1993, 26, 6350-6353.
- [3] Song, Y. H.; Yamamoto, H.; Nemoto, N. *Macromolecules* 2004, 37, 6219-6226.
- [4] Sheth, J. P.; Xu, J.; Wilkes, G. L. *Polymer* 2003, 44, 743-756.
- [5] Liu, L. Z.; Yeh, F.; Benjamin C. *Macromolecules* 1996, 29, 5336-5345.
- [6] Konyukhova, E. V.; Buzin, A. I. Godovsky, Y. K.; *Thermochimica Acta* 2002, 391, 271-277.
- [7] Floudas, G.; Tsutsilianis, C. *Macromolecules* 1997, 30, 4381-4390.
- [8] Liu L. Z.; Jiang, B. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 1998, 36, 2961-2970.
- [9] Benjamin C. Liu, L. Z. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 1999, 37, 779-792.
- [10] Hucher, C.; Eustache, R. P.; Beau, F.; Tekely, P. *Macromolecules* 2005, 38,

9200-9209.

- [11] Peerov, P.; Mateva, R.; Dimitrov, R.; Rousseva, S.; Velichkova, R.; Bourssukova, M. *J. Appl. Polym. Phys.* 2002, 84, 1448-1456.
- [12] Bondar, V. I.; Freeman, B. D.; Pinnau, I. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 2000, 38, 2051-2062.
- [13] Hatfield G. R.; Bush, R. W.; Killinger, W. E. *Polymer* 1994, 35, 3943-3947.
- [14] Krishnaswamy R. K.; Yang, Q.; Ballester, L. F.; Kornfield, J. A. *Macromolecules* 2008, 41, 1693-1704.
- [15] Janzen, J. *Polym. Eng. Sci.* 1992, 32, 1242-1254.
- [16] Janzen, J. *Polym. Eng. Sci.* 1992, 32, 1255-1260.
- [17] Wang, D. L.; Shao, C. G.; Zhao, B. J.; Bai, L. G.; Wang, X.; Li, L. B. *Macromolecules* 2010, 43, 2406-2412.
- [18] Stephens, J. S.; Chase, D. B.; Rabolt, J. F. *Macromolecules* 2004, 37, 877-881.
- [19] Rhee, S.; White, J. L. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 2002, 40, 1189-1200.
- [20] Auriemma, F.; de Balleateros, O. R.; De Rosa, C. *Macromolecules* 2001, 34, 4485-4491.
- [21] Auriemma, F.; De Rosa, C.; Esposito, S.; Mitchell, G. R. *Angew. Chem.* 2007, 46, 4325-4328.
- [22] De Rosa, C.; Auriemma, F.; Corradi, M.; Caliano, L.; Talarico, G. *Macromolecules*, 2008, 41, 8712-8720.
- [23] Auriemma, F.; De Rosa, C. *Macromolecules*, 2003, 36, 9396-9410.
- [24] De Rosa, C.; Auriemma, F.; Corradi, M.; Caliano, L.; de Balleateros, O. R.; Girolamo, R. D. *Macromolecules*, 2009, 42, 4728-4738.

第五章 总结与展望

高分子材料与结构性能关系研究是高分子科学界研究的核心课题之一。虽然经过很多高分子研究者的努力,但是由于高分子结构多尺度复杂的特点,使得高分子结构与性能的研究至今没有满意的答案。我们以尼龙 12 及其弹性体作为研究对象,使用同步辐射广角 X 射线散射原位跟踪拉伸过程中的结构变化。在拉伸尼龙 12 的过程中,我们发现在弹性到塑性的过渡区,拉伸尼龙 12 诱导了过渡相 α'' 相的出现。 α'' 相具有类似于尼龙 12 α 相的结构,但是没有固定的熔点,是个非热力学稳定相,是个动力学稳定相。 α'' 相正好出现在尼龙 12 拉伸屈服的区域,说明尼龙 12 的结构变化与力学性能直接关联。继续增加应力时, α'' 相逐渐消失,它的寿命随拉伸温度不同而变化,温度越高,寿命越短。拉伸温度不同,由于外界做功和热激发作用的竞争与耦合,导致尼龙 12 终态不同。低于玻璃化转变温度时,外界做功占主导作用,导致 α'' 向亚稳相转变。高于玻璃化转变温度时,温度的作用占主导作用,导致 α'' 向 γ' 相转变。在尼龙 12 弹性体中,拉伸同样诱导了 γ 相向 α'' 相的转变。在尼龙 12 含量低的弹性体中, α'' 相可以稳定存在,具有部分可逆性。当尼龙 12 含量和温度增加时, α'' 相只是过渡相,它只能在一定的温度和应力范围内存在。

虽然本论文对尼龙 12 及其嵌段共聚物在不同温度下的拉伸分别深入的研究,但是由于实验条件和时间的限制,实际上还没有对过程中的相转变研究透彻,所以还存在着许多问题需要解决。我们对于不同相转变的机理并没有深入的研究,只是停留在表面的现象。对于出现的过渡相命名为 α'' 相,它的物理特性还需要更多的实验研究。不同温度下拉伸尼龙 12 出现的终态不一样,我们暂时命名低于 T_g 时终态为 mesomorphic state,仍需要更多直接的实验数据去证实。

拉伸过程中不仅仅发生了相转变,还包含了多尺度多层次结构的变化。这些结构变化可能发生在同一力学阶段,同一结构变化也可能包括了多个力学阶段。需要通过巧妙的实验设计,将不同尺度的结构解耦合,单独研究其中一个尺度,将结构与性能信息独立关联,这是一个具有挑战的领域,需要大量的系统的研究,才能获得拉伸过程中结构与力学性能关系。

致 谢

首先我要向我的导师-李良彬研究员表示我最衷心的感谢。李老师严谨的治学态度,渊博的知识、开明而务实的学者风范、对科学的不懈的探索精神、对事业的忘我奉献精神都令我终生难忘,并激励我在以后的人生道路中不断进取。李老师不仅对整个实验过程悉心指导,给我们最大的发挥空间,尤其注意对我在工作中处理事情方式的训练,让我养成了独立处理事情和独立思考的能力。李老师不仅在学习中给我许多宝贵的指导,而且非常关心我的生活和工作,尤其对今后人生道路的选择给了我很多建设性的意见,借此机会,我特别衷心感谢我的导师-李良彬研究员。

感谢已经毕业的马哲硕士、安海宁硕士、李向阳硕士和邵春光博士,以及未毕业的洪执华硕士、许璐硕士、王寅宁硕士、王道亮博士、李俊俊博士、赵佰金博士、丛远华博士、黄又举博士在实验方面的讨论和宝贵的意见,感谢他们一直以来对我的帮助。特别感谢汪啸老师在实验技术方面的支持,一直给我实验上最大的帮助。感谢刘艳萍,颜廷姿,方郁野,田楠等实验室其他成员在实验上生活上的建议和关心,是他们营造了一个团结,奋进,活泼的实验室环境。

感谢我的父亲母亲和妹妹柏莲香,一直以来对我的关心和支持,他们永远是我最强有力的后盾。感谢我的男朋友徐春雷,一直以来给我最大的支持和理解。

最后我要感谢在我的成长的道路上给我关心的所有人!

柏莲桂

2010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

- [1]. Liangui Bai, Zhihua Hong, Daoliang Wang, Junjun Li, Xiao Wang, Guoqiang Pan, Liangbin Li, Xiuhong Li. Deformation-induced phase transitions of polyamide 12 in its elastomer copolymers. *Macromolecules*, revise
- [2]. 柏莲桂, 王道亮, 李良彬, 潘国强. 等规聚丙烯子母晶结构引起的拉伸胀大. 中国科学技术大学学报. 已接受
- [3]. 柏莲桂, 韩玉岩, 丛远华, 李良彬. 一种简易制备纳米“鸡蛋盒”的新方法和形貌表征. 应用化学. 投递
- [4]. Daoliang Wang, Chunguang Shao, Baijin Zhao, Liangui Bai, Xiao Wang, Tingzi Yan, Junjun Li, Guoqiang Pan, Liangbin Li. Deformation-Induced Phase Transitions of Polyamide 12 at Different Temperatures: An in Situ Wide-Angle X-ray Scattering Study. *Macromolecules*, 2010, 43, 2406-2412
- [5] Yong Geng, Guanglin Wang, Yuanhua Cong, Liangui Bai, Liangbin Li, Chuanlu Yang. Shear-induced nucleation and growth of long helices in supercooled isotactic polypropylene. *Macromolecules*, 2009, 42, 4751-4757
- [6]. 许璐, 柏莲桂, 颜廷姿, 李良彬. 同步辐射小角和广角 x 射线散射在分子材料研究中的应用, 高分子通报
- [7]. Yong Geng, Guanglin Wang, Yuanha Cong, Liangui Bai, Liangbin, Li, Chuanlu Yang. Surface adsorption induced conformational ordering and crystallization of polyethylene oxide. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 2009, 48, 106-112