中国科学技术大学

博士学位论文

同步辐射 X 射线原位研究拉伸诱导聚烯烃的相转变

作者姓名： 刘艳萍

学科专业： 同步辐射及应用

导师姓名： 李良彬 研究员

完成时间： 二〇一四年五月二日

Y2601518

University of Science and Technology of China

A dissertation for doctor's degree

Study of Deformation Induced Phase Transition of Polyolefins with In-situ Synchrotron Radiation X-ray Scattering

Author's Name: Yanping Liu

Speciality: Synchrotron Radiation and Appilication

Supervisor: Prof. Liangbin Li

Finished time: May 2nd, 2014

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：刘艳春　　签字日期：2016.6.3

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：刘艳春　　导师签名：李克利

签字日期：2016.6.3　　签字日期：2016.6.4

摘 要

结构与性能的关系长期以来都是都是高分子材料科学领域的重要课题之一，近半个世纪以来一直是材料学家关注的重点。材料的任何物理性能都是由其内部结构决定的，因此建立性能与结构的对应关系对于材料性能的优化具有非常重要的意义。由于高分子材料结构的复杂性以及检测手段的单一性，使得该课题的进步困难重重。解决此问题需要从两方面入手：一方面发展特殊的研究手段，另一方便选取合适的研究对象。

本课题采用的研究手段主要基于单轴双向拉伸装置与同步辐射 X 射线散射装置联用，可以同时获得材料形变过程中结构变化与力学响应信号。研究对象主要选取具有多相态结构的高分子材料——聚（1-丁烯）（PB-1）和等规聚丙烯（iPP）。在受到外界刺激即拉伸外场时，材料的相态会发生一定的转变，例如 PB-1 发生晶型 II 到晶型 I 的转变，以及 iPP 的 α 晶转变为中间相（mesophase）。通过原位检测装置追踪这种显著地结构变化，为建立微观结构与宏观性能之间的关系创造可能性。基于此，本论文主要对以下内容进行了探究：

(一) 利用同步辐射广角 X 射线散射（WAXS）原位跟踪了温度对拉伸诱导 PB-1 相转变的影响，证实了拉伸变形对晶型 II 到晶型 I 的转变有显著地促进作用。不同实验温度下拉伸诱导的相转变表现出两种路径，低温拉伸为直接转变，而高温拉伸时晶型 II 先转变为无定型态然后进一步生成稳定的晶型 I,即熔融再结晶过程。在该工作中还发现了工程应力应变曲线的三个区域：弹性区、平台区以及应变硬化区正好与 PB-1 相转变过程中晶型 I 的孕育、成核和凝胶网络形成三个阶段吻合，由此建立了相转变过程与力学性能的对应关系。

(二) 利用同步辐射 X 射线的时间分辨优势，检测了应变速率对拉伸诱导晶型 II 到晶型 I 相转变的影响。拉伸速率的增加可以加速相转变的发生。发现相转变的起点由应变控制而相转变程度由外场功的多少决定。高温高速拉伸结束后还发现了晶型 II 的重结晶现象，说明高温转变符合拉伸熔融再结晶机理而低温拉伸则遵循 Young 提出的位错理论。

(三) PB-1 中晶型 II 到晶型 I 相转变的发生会导致片晶各方向尺寸不同程度的收缩，因此可以利用同步辐射小角 X 射线散射（SAXS）跟踪拉伸过程中片晶周期的变化。实验结果还表明在力学曲线上宏观屈服应变之前还存在一个微屈服点，这可能是晶体 II 的破坏开始。

(四) 为了研究拉伸诱导 α-iPP 晶体向中间相的转变过程，在该部分工作中利用 iPP 的特征结构——交叉投影（cross-hatched structure）在流动场中会沿着不同方向取向的性质，提出了能够在原位环境中分辨子母晶的预取向方法。结合同步辐射广角 X 射线衍射原位跟踪了从不同角度拉伸子母晶时的结构演化过程。不论拉伸方向如何母晶都早于子晶被破坏，并且中间相出现在较小的应变，恰好紧接着子母晶的破坏。由此推测拉伸诱导的中间相可能是由子母晶演化来的小晶粒组成。

关键词： X 射线散射 聚（1-丁烯） 等规聚丙烯 相转变 力学性能

ABSTRACT

All of the material properties are determined by the intrinsic structure, so the relationship between structure and properties is very important for optimizing and tuning material properties. In the field of polymer science, the relationship between structure and mechanical properties occupies very important status, which has been drawing attentions of scientists since half a century before. Because of the complexity of polymer structure and oneness of detecting method, the development in this issue is very slow. To solve this problem we can strive from two aspects, which are developing suitable detecting techniques and choosing appropriate research objects.

In our study, the uniaxial tensile apparatus was adopted in combination with synchrotron radiation X-ray scattering, which can provide information both of structural evolution and mechanical response. Polybutene-1 (PB-1) and isotactic polypropylene (iPP) was studied due to their multiphase structures. Under external simulation which is drawing deformation in this research, there are phase transitions such as the phase transition from forms II to I in PB-1 and from α crystal to mesophase in iPP. By means of in-situ testing method, the structural evolution can be tracked easily, which affords the possibilities to establish the relationship between micro-structure and mechanical properties. The research contents of this work are as follows:

i. The effect of temperature on the deformation induced phase transition of PB-1 is studied with in situ synchrotron radiation wide angle X-ray scattering (WAXS), which verify that tensile deformation can accelerate the transition from forms II to I. The phase transition at different temperatures is interpreted based on either a direct crystal-crystal transition at lower temperature or an indirect approach via an intermediate stage of melt at higher temperature, namely a melting recrystallization process. A three-stage mechanical deformation including linear deformation, stress plateau and strain hardening is observed in the engineering stress strain curves, which corresponds to a process of incubation, nucleation and gelation of form I crystals. It establishes a nice correlation between phase transition and mechanical behavior in this study.

ii. Taking advantage of the time resolution of synchrotron radiation X-ray scattering, the effect of strain rates on deformation induced phase transition from forms II to I is studied. The phase transition is faster under larger strain rates. In this work, the

beginning of phase transition is found to be strain-controlled, while the transformation degree is related to the mechanical work. After deformation under higher strain rates at 80 °C, the recrystallization of form II occurs, which verifies the transition at higher temperature accords with the mechanics of deformation induced melting-recrystallization, while the phase transition at lower temperature follows Young's dislocation model.

iii. As we know, the phase transition from forms II to I will lead to shrinkage in different directions of lamellae, so in this work synchrotron radiation small angle X-ray is adopted to follow the change of long spacing. A micro-yield point on the engineering stress strain curve is found before macroscopic yielding, which may be the real beginning of form II crystal's destruction.

iv. To study deformation induced transition from α-iPP crystal to mesophase, the cross-hatched structure that is the characteristic feature of iPP can orient along with two directions in flow field which is utilized in this work. A method to distinguish the parent-daughter lamellae with in situ environment is developed. Combining with synchrotron radiation WAXS, the stretching induced structural evolution of parent and daughter lamellae is studied from different directions. No matter what the tensile direction is, parent lamellae are destroyed before daughter ones. Mesophase is observed at very small strain, immediately after the damage of parent lamellae. Deformation induced mesophase is proved to be small crystal cluster which is transformed from parent-daughter lamellae.

Key Words: X-ray scattering, polybutene-1, isotactic polypropylene, phase transition, mechanical property

目 录

第一章 绪 论 1
1.1 引言 1
1.2 高分子材料的结构与性能 1
1.2.1 高分子材料的结构 1
1.2.2 高分子力学性能的特点 3
1.2.3 高分子力学性能研究 5
1.3 材料的相转变行为 7
1.3.1 相转变分类 8
1.3.2 相的平衡与稳定 9
1.3.3 晶体的固-固相转变 10
1.3.4 亚稳定状态 10
1.3.5 高分子晶体的相转变 11
1.4 高分子体系中多相态结构 12
1.4.1 PB-1 相转变研究进展 12
1.4.2 iPP 中的多相态 13
1.5 原位测试手段——SAXS 和 WAXS 在高分子检测中的应用 15
1.5.1 X 射线介绍 15
1.5.2 小角 X 射线散射(SAXS) 16
1.5.3 广角 X 射线散射（WAXS） 17
1.6 本论文的研究意义和内容 19
参考文献 20
第二章 温度对拉伸诱导 PB-1 内 form II 到 form I 晶相转变的影响 27
2.1 摘要 27
2.2 引言 27
2.3 实验部分 28
2.4 结果部分 29
2.4.1 室温拉伸结果 29
2.4.2 结晶温度对拉伸诱导相转变的影响 33

2.4.3 拉伸温度对 form II 到 form I 相转变的影响 33
2.5 讨论部分 37
2.6 本章小结 41
参考文献 41
第三章 应变速率对拉伸诱导 PB-1 相转变的影响 47
3.1 摘要 47
3.2 引言 47
3.3 实验部分 48
3.3.1 样品准备 48
3.3.3 WAXS 测试 49
3.4 结果部分 50
3.4.1 室温拉伸结果 50
3.4.2 55 °C 拉伸实验结果 53
3.4.3 80 °C 实验结果 55
3.5 讨论部分 59
3.6 本章小结 65
参考文献 65
第四章 基于小角 X 射线散射研究 PB-1 单轴拉伸过程中的片晶变化 69
4.1 前言 69
4.2 实验部分 70
4.3 结果与讨论 70
4.3.1 结构的变化 73
4.3.2 晶体微屈服 83
4.4 本章小结 86
参考文献 86
第五章 等规聚丙烯子母晶结构在单轴拉伸过程中的结构演变 89
5.1 摘要 89
5.2 前言 89
5.3 实验部分 90
5.3.1 材料 90

5.3.2 样品准备.....91
5.3.3 拉伸实验.....91
5.4 结果部分.....92
5.5 讨论部分.....102
5.6 结论.....104
参考文献.....105
第六章 总结及工作设想.....109
6.1 总结.....109
6.2 下一步工作设想.....110
致 谢.....111
在读期间发表的学术论文与取得的其他研究成果.....113

第一章 绪 论

1.1 引言

近半个世纪以来，占据各个角落的高分子材料为人类生活质量提高做出了不可小觑的重大作用。高分子材料其实具有非常悠久的历史，人类一直在使用却没有意识到，例如采集棉麻来制造织物，从橡胶树采集的橡胶，采集木材修建房屋等等都用到了大量的天然高分子材料。直到 1932 年，Staudinger 提出高分子学说才有了高分子这门新学科，从此高分子科学才正式登上舞台。年使用量高达 2.3 亿吨的高分子材料为我们提供了漂亮的物品包装，华美的衣物服饰，便捷的家居用品，快捷的交通运输……。如今，它们还为医疗，航天以及国防事业做出了巨大贡献：医疗器械、器官支架、航天面罩、防弹衣物等等。高分子材料易于成型加工、可调控性强是其发展迅速以及应用广泛的原因之一，但最根本原因还在于其优越的力学性能，例如耐磨性好弹性高的橡胶可以用于飞机轮胎，强度高韧性好的纤维制造了防弹衣等等。任何材料的使用都取决其各种物理性能，高分子的力学性能和其他性能比起来具有更强的重要性，因为材料的力学性能是各种物理性能的基础。当高分子作为结构材料使用时，其力学性能就显得尤为重要。例如，塑料、橡胶以及纤维的使用都主要取决于其力学性能而不是化学性质。一个塑料制件强度够不够或者会不会摔坏？每个塑料制件的设计者以及制造者都会关心这些问题。而对于科学研究者来说兴趣却在于，为什么一些材料是韧的而另一些是脆的，为什么一种是硬的而另外一种却像橡胶一样有弹性。研究高分子合成的科学家更关注于材料的力学响应与化学结构之间的关系，以便更有针对性的合成具有特定性能的材料。因此对高分子材料力学性能的研究有两个目的：一方面得到高分子材料各种力学性能的宏观描述，为高分子制品设计和使用提供依据；另一方面用来探索材料微观各层次结构与宏观性能的关系。这些规律就可以用来指导高分子的加工以及特定性能高分子材料的研制。

1.2 高分子材料的结构与性能

1.2.1 高分子材料的结构

高分子材料具备的一切优越性能都归因于其独特的长分子链特性。高分子是由一系列相同链段组成的大分子。与小分子材料结构最大的区别就在于高分子具有三级结构：化学结构、形态结构和聚集态结构。化学结构即一级结构又称做近程结构，包括了链节的化学组成、键结方式、空间立构、键接序列以及支化与交联。形态结构作为二级结构又称作远程结构，包括了分子链的尺寸、形态等。凝聚态结构是三级结构，主要指晶态、非晶以及液晶等结构[1, 2]。与其他两种结构比较，凝聚态结构直接决定着材料的性能，所以具有最重要的实际价值。

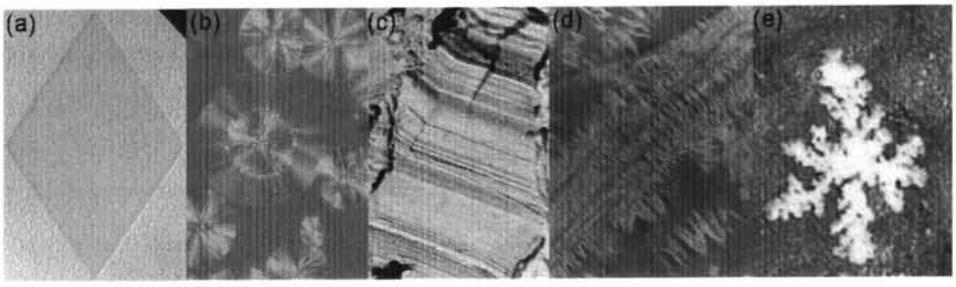

图 1.1 几种常见的晶体形态：(a)单晶；(b)球晶；(c)伸直链晶体；(d)串晶；(e)树枝状晶体。

对于半结晶性高分子而言，凝聚态结构主要是指其晶体结构。在不同的条件下可以形成不同形态的晶体，常见的有单晶、球晶、串晶、伸直链晶体和树枝状晶体等，如图 1.1 所示。i. 其中球晶是最常见的晶体形态，从熔体直接结晶或者是从浓溶液析出得到[3, 4]。球晶实际是由许多径向发射的长条扭曲片晶组成，中间的连接链组成了非晶部分。球晶是首先由 Morse 和 Donnay 发现于单个晶体中[5]，而后 Keller 和 Waring 将球晶的概念用于高分子体系中并进行深入讨论[6]。ii. 单晶一般缓慢形成于极稀的溶液中（浓度约 0.01-0.1%）。1957 年 Keller 首先通过电镜在聚乙烯溶液中观察到了边长为几微米的菱形状单晶[7]。iii. 具有一定链长的聚合物溶液在较高应变速率和温度条件下可以生成串晶或者纤维状晶体。串晶中间是由伸直链纤维状晶体，关于串晶结构的特性，Hsiao 和 Kornfield 教授等做了大量的研究工作[8-18]。由于串晶和纤维晶特殊的形态结构，使其具有非常优异的力学性能，例如聚乙烯串晶的断裂强度为 3800 公斤/厘米 ^{2}，杨氏模量高达 20400 公斤/厘米 ^{2}，相当于普通聚乙烯纤维拉伸 6 倍时的模量，可以用于防弹衣的制造等。iv. 高聚物在高温高压下结晶时可以得到厚度与分子链长度相当的晶体，即伸直链晶体[19, 20]。v. 树状晶是一种分叉成树状的晶体。在较高浓度溶液中，不断降低结晶温度时可以形成[21]。其他常见的晶体结构还有孪晶、等轴晶、多层次片晶等。

1.2.2 高分子力学性能的特点

高分子材料与传统的结晶材料有很大差别，在力学响应方面最明显的特点就是同时具有橡胶的高弹性以及黏性流体的黏性。我们将高分子材料特有的这种力学行为统称为黏弹性。黏弹行为不仅是弹性和黏性力的简单叠加，还有一种新的现象——滞黏性也包含在内。向高分子材料施加一个载荷后我们可以发现变形不是立即完成的，而是需要一定的时间，即便是可逆形变也是这样，我们称此现象为滞弹性[1, 2, 22]。高分子的大分子量特征为其带来了小分子不具备的特点，例如高分子链的柔性，该性质带来了高分子所特有的高弹性。与高弹性对应的就是其他材料的普弹性。二者的本质区别在于：普弹性的本质在于内能的改变，而高弹性来自于构象熵的改变。

高分子材料表现出显著的力学松弛现象（包括应力松弛，蠕变和回复），即力学响应强烈依赖于作用时间。这种依赖性普遍存在无法消除，因为高分子的响应是个速度过程，与激发的外场达不到平衡。另外一个明显特征就是高分子材料的力学行为对温度有很大的依赖性。因此，温度，时间，应力和应变都应该是我们描述高分子力学性能时的重要考虑因素。

对高分子的黏弹性可以借助于一些简单模型。弹簧可以很好描述理想弹性行为，而粘壶模型又比较符合粘性流体的力学特征，因此大家认为这两个模型结合起来可以较恰当的描述高聚物的黏弹性。图 1.2 示意了最基本的两个模型：Maxwell 串联模型和 Kelvin 并联模型。串联模型中弹簧和粘壶受力σ相同，系统应变则为二者应变只和。该模型得到的应力松弛函数为：

$$\sigma(\mathrm{t})=\sigma(0)e^{-t/\tau} \tag{1.1}$$

可以看出公式(1.1)中只有一个指数衰减，意味着时间无穷大时应力会衰减到零。并且无穷大时间时只存在流动，所以该模型还忽略了聚合物的另一力学特征——蠕变。但是该模型还是能够描述出黏弹性的一般特征，并且还能给出一个特征常数——松弛时间。与串联模型相对应的就是 Kelvin 并联模型，由上图可以看出，它将弹簧和粘壶并联，那么二者应变相同，总应力为二者承担应力之和。该模型给出了蠕变函数：

$$\varphi(t)=1-e^{-t/\tau} \tag{1.2}$$

相反的是，Kelvin 模型能描述蠕变行为，但不能描述高聚物的应力松弛。

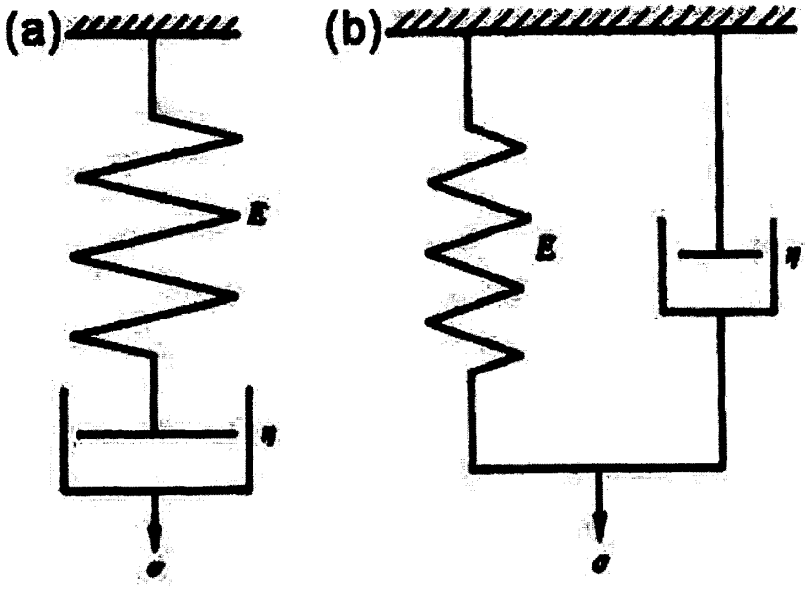

图 1.2 (a)Maxwell 串联模型；(b)Kelvin 并联模型[22]

串并联模型都各有其优点和不足之处，所以更好地选择是将两种模型结合起来描述力学行为。在 1968 年，Haward 和 Thackray 就将 Langevin 弹簧（橡胶弹性体）与 Maxwell 模型中的粘壶并联起来，用来描述玻璃态的热塑性材料[23]，如图 1.3 所示。关于此模型的使用条件在下面会详细讨论。

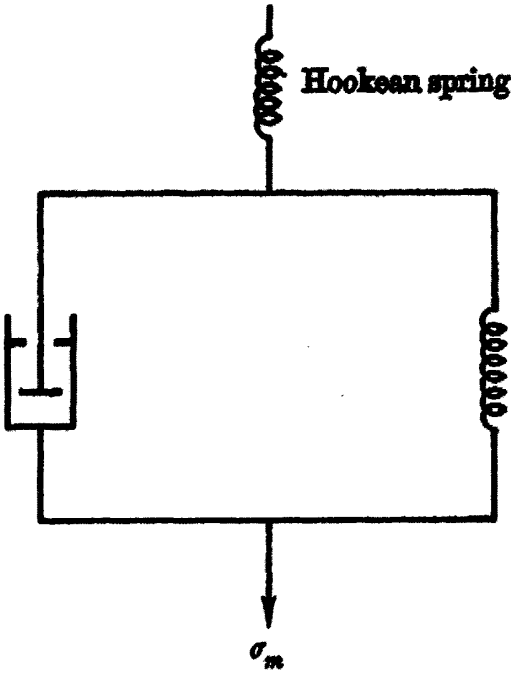

图 1.3 Haward 模型示意图[23]

1.2.3 高分子力学性能研究

研究高分子力学性能最常用的方法就是进行单轴拉伸或者压缩实验，通过得到的应力-应变曲线可以得到一系列材料性能特征值，例如：拉伸强度、屈服强度、杨氏模量和断裂伸长率等。图 1.4 就给出了一条单轴拉伸得到的典型工程应力应变曲线。可以看出力学性能包括三个阶段：弹性区（力学曲线上 OA 段），载荷卸除后形变可以完全回复；塑性形变区（弹性屈服点 A 至屈服点 B 之间），形变只能部分回复；过了 B 点之后就进入了应变软化、应变硬化直至断裂阶段。屈服过后的应变软化，以及大应变区的应变硬化行为都是理解材料力学性能的关键特征。这两项之间的比值可以表示材料的安全点或者垂直于拉伸方向的裂纹形成点等。因此应变软化的原因显得特别重要。一些过程只有达到极端固有行为时才能被认识到。大致来说，极端行为是全新材料的响应。认识这个状态最好的方法就是进行机械回复，而非热力学回复。

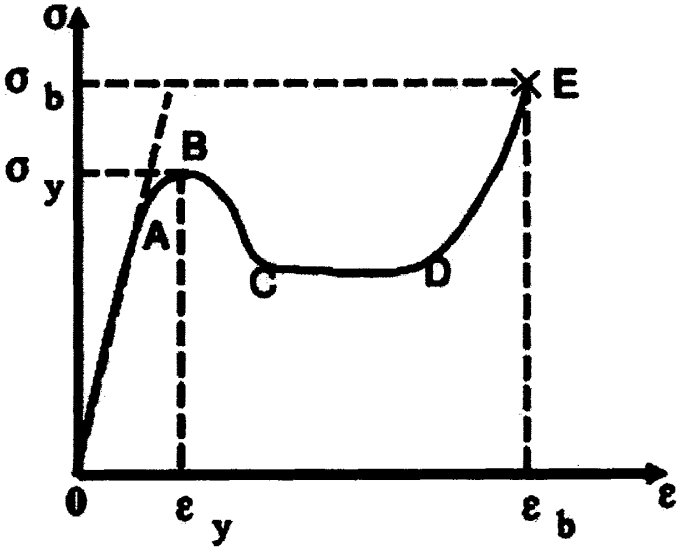

图 1.4 单轴拉伸时高聚物的工程应力-应变曲线

由于高分子材料力学性能的重要性，高分子学家对其投入了大量的研究并且取得了很多突破性的结论[24-31]。例如关于高分子材料的塑性形变目前都存在两种解释：i. Flory 等认为材料的变形是应力诱导的熔融再结晶过程，外场的作用等效于温度场，会带来局部温度升高而导致晶体熔融[32]。ii. Young 等将金属材料中的位错现象也运用于高分子材料，认为高分子的塑性变形是由于应力诱导晶体破坏后再结晶[33]。Galeski 提出了两种可以提高材料塑性的方法：一

方面增加晶体的厚度另一方面可以减少晶体位错的数量[34]。Strobl 教授等利用真应力应变曲线详细研究了材料的机械回复过程，发现存在三个临界点：弹性屈服点之前为胡克弹性变形，之后发生片晶内和片晶间滑移；屈服点时晶体破坏开始；进入应变硬化区后开始形成纤维晶[35]。他们认为半结晶性高分子材料的变形可以看作是拉伸两个互穿网络，分别为晶相组成的网络和缠结的无定形区。屈服点由晶体滑移决定，进一步拉伸导致无定形分子链沿着拉伸方向逐渐取向，从而降低无定形区的熵，通过缠结链应力传递到晶体上。进入应变硬化阶段后晶体承受应力到达极限，形变机理由晶体滑移变成破坏-再结晶。所以应变硬化由缠结网络模量和晶体的稳定性决定。

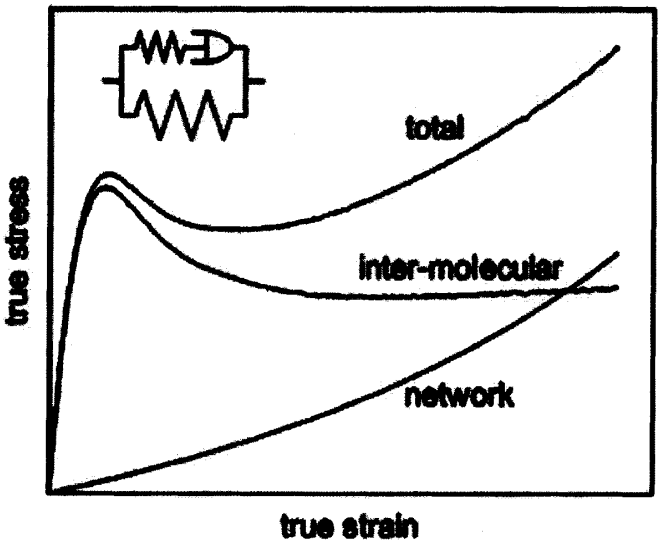

图 1.5 Haward 和 Thackray 提出的应力叠加模型[36]。

Meijer 教授在对高分子材料力学行为的研究中多次提到固有形变是直接影响着材料的力学行为[36, 37]，那么固有形变的来源是什么？1965 年 Haward 和 Thackray 基于两个并联过程描述了材料的力学响应：（i）最初的非线性弹性响应一直到屈服是由次要的分子间相互作用控制的；（ii）大应变下的熵贡献来自于由主要的分子内相互作用控制的缠结网络响应。图 1.5 给出了该应力叠加模型[23, 34]。在 Howard 的模型中，用 Maxwell 模型代表次要的分子间作用力，所有的非线性都被放入黏性方程，用 Eyring 模型表示。原始模型不仅得到了典型高分子力学响应，不过在使用连续性力学时将斜率从 1 改成了 3，而且成为了固态流变学的萌芽。像温度一样，所施加的应力会带来链段运动性增加，由此导致粘度的下降；极端时就导致屈服、流动等。时至今日，我们依然可以认为非晶态塑性形变非晶态聚合物塑性形变过程是由链段尺度的分子运动控制

的。因此，分子量与分子链缠结应该不是主导因素，只有次要分子间相互作用和自由体字动力学才可能是主要原因。一旦超过了临界应力，维持之后流动的应力应该就是恒定的知道缠结网络开始取向，其作用在应变硬化阶段才显现出来（可以用 Haward 平行弹簧模型来表示）。此时，分子链的缠结决定着模量，分子量对断裂强度起决定作用。

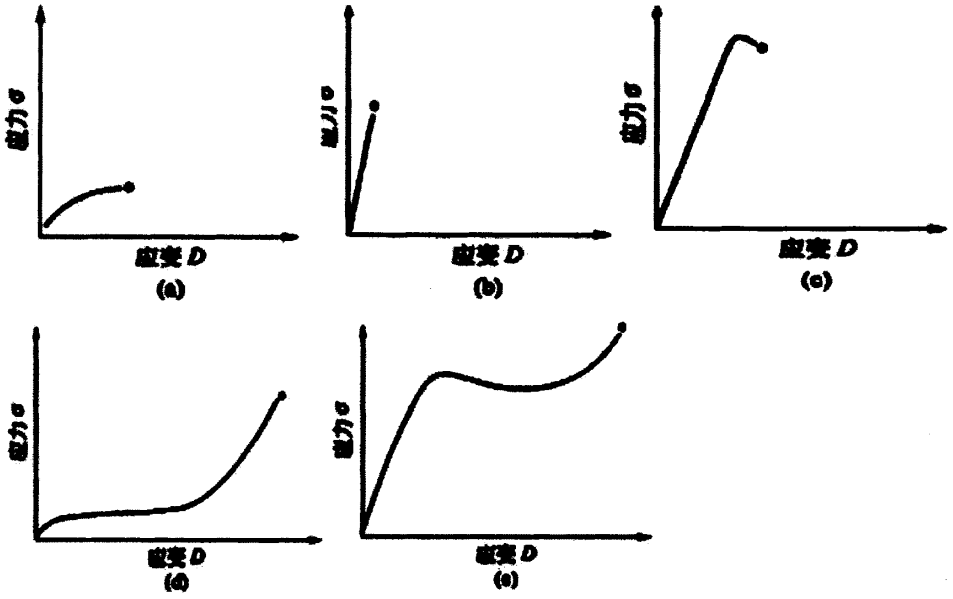

图 1.6 五种应力应变曲线：(a)软而弱的； (b)硬而脆的；(c)硬而强；(d)软而韧；(e)硬而韧。

根据 Carswell 和 Nason 的分类方法，高聚物的应力-应变曲线主要分为以下五类[1, 38]：（1）软而弱。拉伸强度低，弹性模量小，伸长率比较小，如溶胀的凝胶；（2）硬而脆。拉伸强度和弹性模量较大，断裂伸长率低，如聚苯乙烯（PS）；（3）硬而强。拉伸强度和弹性模量大，具有一定的伸长率，例如没有塑化的聚氯乙烯（PVC）；（3）软而韧。断裂伸长率较大，拉伸强度也比较高，但弹性模量低，如天然橡胶和顺丁橡胶等；；（5）硬而韧。弹性模量、拉伸强度以及断裂伸长率都大，如尼龙等。图 1.6 简单描绘了这五种曲线。

1.3 材料的相转变行为

相转变是自然界普遍存在的一种现象。我们也对此非常熟悉，例如液体水与气态或者固态之间的相互转变[39]。这些现象不仅是自然界的过程，在工业界也具有显著的重要性。范德华在 1873 年发表了气液转变理论，这也是对于相转变的第一次微观基础理解。他的博士论文中给出了态的范德华方程，其中的

参数还与一种分子模型关联起来。虽然是第一次尝试，这还是为当代对相态的理解奠定了基础。

1.3.1 相转变分类

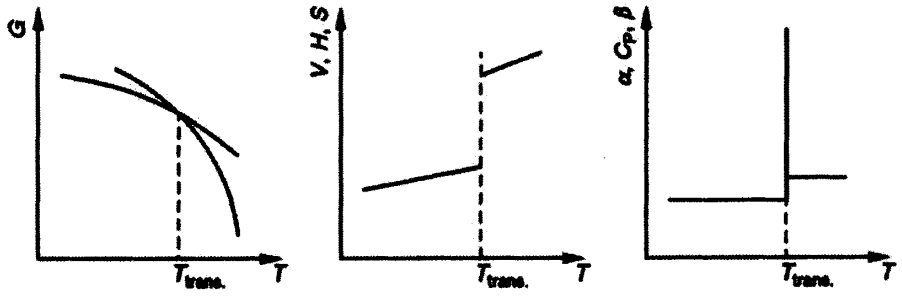

图 1.7 等压条件下一级相转变的热力学函数变化[39]。其中对 Gibbs 自由能(G)进行一次求导得到的热焓(H)，熵(S)以及体积(V)在转变时表现出了不连续变化。等压热容(Cp)，热膨胀系数(a)和压缩系数(b)呈现 d 函数变化。

1933 年 Ehrenfest 教授基于平衡热力学理论对相转变进行了宏观分类，该方法是根据对自由能方程进行逐次求导后的连续或者非连续性进行的[40]。众所周知，对自由能进行一次求导得到的是压力（或者体积），熵（或者温度）以及极化度。二次求导则得到了压缩系数，膨胀系数，热熔以及磁化系数。Ehrenfest 教授将一级相转变定义为自由能连续(Gibbs 自由能在等压条件下，Helmholtz 自由能为等容)，但是一次导数不连续的转变。这些条件意味着在相转变发生的温度时，恒压或者恒容条件下对自由能进行一次求导得到的热力学特性会发生突变。此时，对自由能进行二次求导得到的函数则会出现无穷高的极窄峰。如图 1.7 所示：

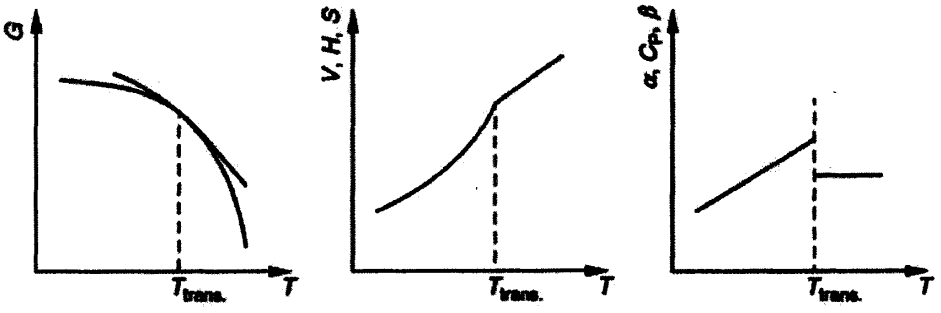

图 1.8 等压条件下，热力学函数在二级相转变时的变化[39]。其中对 Gibbs 自由能(G)进行一次求导得到的热焓(H)，熵(S)以及体积(V)在转变时表现出了连续变化。等压热容(Cp)，热膨胀系数(a)和压缩系数(b)为非连续变化。

根据 Ehrenfest 教授的定义，二级转变中自由能以及一次导数都是连续的，但是恒压或者恒容时自由能的二级导数为不连续的。图 1.8 也给出了等压条件下这些变化形式。广义而言，N 级转变则可以定义为自由能的 N-1 次导数是连续的，而 N 次导数是不连续的。不过更高级的转变可能不是很必要，因为迄今为止实验科学家只是观察到了一级和二级相转变。一级相变诸如结晶，熔融，液晶相变等；二级相变有临界点时的气液转变，超流转变以及无磁场时发生的超导转变。为了简便，我们可以认为一级相转变就是不连续的转变，二级或者更高级的转变是连续转变，或者一些临界现象。

1.3.2 相的平衡与稳定

相平衡与稳定是非常重要的热力学概念。为了理解这两个概念，我们用经典力学作为类比。力学平衡状态时，体系中平移和旋转两个力的总和为零。如图 1.9 所示为几种力学状态。其中图 A 就是一种不稳定状态；而 B 即平衡态；C 是经典力学中的随机状态；D 图给出的是双势阱态，这种状态为一个不稳定点夹在两个稳定点之间。由此可见，稳定性反映的是体系对外界扰动的响应。当系统可以抵抗或者消除外界扰动时，体系是稳定的。相应的，如果体系只是放大了这个扰动，那么这就是不稳定体系[41]。

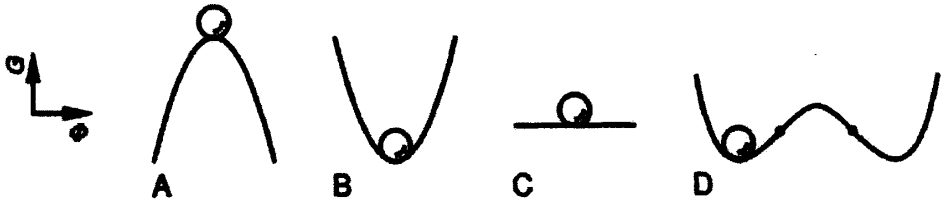

图 1.9 经典力学中的平衡与稳定示意图[39]： (a)非稳定的平衡态；(b)稳定的平衡态；(c)自由平衡态；(d)双势阱，它包含两个稳定平衡点夹杂着一个非稳定平衡点。图中的两个实心点代表着稳定的极限。

力学上的这些概念也同样适用于热力学。假设将自由能(G)对序参量(ϕ)作图，自由能对序参量的一次导数为零，即 $dG/d\phi=0$ 时就达到了热力学平衡。除此之外，热力学稳定相还要求自由能对序参量的二次导数大于零，即 $d^2G/d\phi^2>0$。当自由能的二次倒数为零时，要达到稳定还要其他条件。$d^2G/d\phi^2=0$ 对应着图 1.9(d)中的两个实心点标记的位置，在热力学上稳定的临界点。此时如果要达到热力学稳定还需要 $d^3G/d\phi^3=0$ 以及 $d^4G/d\phi^4>0$，这是稳定的必要充分条件。由此我们可以知道：为了更好理解相转变过程，必须要建立 Gibbs 自由能的轮廓线。一般而言，它由自由能峰位（也就是势垒），自由能

峡谷（稳定的极小），自由能平台（无自由能变化）以及双势阱组成。

1.3.3 晶体的固-固相转变

晶体的固固相变通常发生在单一组份体系中。与结晶-熔融-再结晶过程不同，固固相转变仅发生于固态。通过温度或者压力的变化，就可以直接由一种固态晶体形成另一种晶体。材料的多相态结构就是由此而来。一般情况下，晶体的固-固相转变都属于一级相变，由于晶体堆积方式发生变化导致了体积、熵和焓在相变过程中都发生着不连续的变化。作为一级相变，虽然需要体系内结构发生破坏，但是要求转变过程中分子链的移动要协调，位移也不能太大。

1.3.4 亚稳定状态

亚稳态的提出是由于实验观察到相转变没有发生在平衡转变温度。相转变过程中经常出现亚稳态。因为过冷或者过热的非平衡状态不具备此温度或压力下最低的自由能，所以在热力学上将其定义为亚稳，该相态只能存在有限的时间。

根据热力学定义，亚稳态是热力学稳定的，只不过是非最低自由能的平衡态，也就是局部能量极小。对于亚稳态和最后总的稳定态自由能的一次导数都等于零 $dG/d\phi=0$，且二次导数都大于零 $d^2G/d\phi^2>0$。那么稳定相与亚稳态之间的区别是什么呢？图 1.10 给出了亚稳态与平衡态自由能示意图。可以看出达到亚稳态是自由能只是达到了局部的最小值，而平衡态拥有整个过程的最小自由能。亚稳态向平衡态的发展存在一个势垒ΔG^*，那么跨越这个势垒所需要的驱动力就是两个自由能最小的差值ΔG，该值还反映了亚稳态和平衡态稳定性的区别所在。

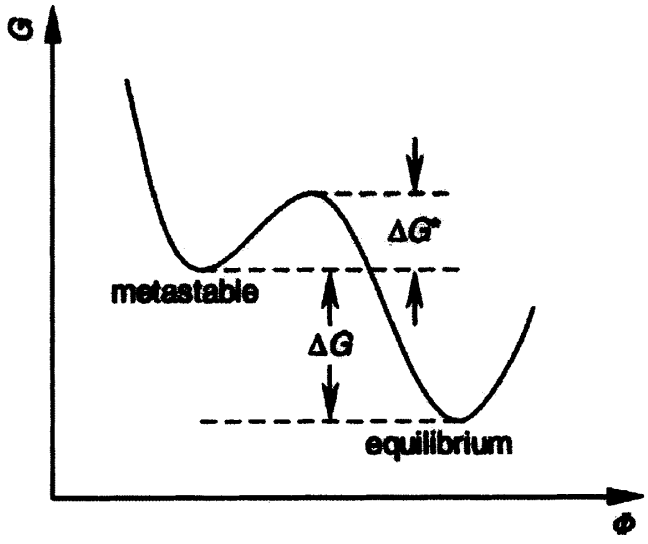

图 1.10 亚稳态与平衡态自由能示意图[39]。

下面我们用非科学的语言来描述相转变的微观过程。当体系面对着不止一个势垒时，他们无法预测或者估计相的稳定性，以及这些势垒之后的自由能状态。我们知道跨越势垒是由热涨落或者密度涨落来决定的，这就与热能 kT 以及分子间相互作用有关。体系会选择最低的自由能位垒发生相变，不再考虑跨过位垒后的稳定性。因此体系就会进入一个局部的自由能极小。如果体系进入这个自由能极小的时间足够长，能被实验观察到，这就是一个亚稳相。

1.3.5 高分子晶体的相转变

从上面的介绍我们可以了解到，相态的稳定性受到温度和压力的影响，由此可能发生相转变。除此之外，机械外力也可以诱导晶体中新相形成和相转变的发生。Di Marzio 研究发现，高分子晶体可以沿着固化的方向取向[42]。因此，尽管保持了初始形态，结晶后的高分子样品还是具有高度各向异性[43, 44]。在对拥有多相态结构的等规聚丁烯(iPP)研究发现，亚稳态的形成受到熔体取向的影响，这意味着温度梯度不是唯一影响结构形成位垒的因素。Lovinger 教授在 1977 年发现了取向熔体可以诱导亚稳相β晶[45]。过冷度存在时，iPP 中α相先成核生长成取向的球晶，此时β相不会大规模生成。然而，β相可以通过α相的转化而得到，并沿着α晶体的取向面生长。近年来还有报道称剪切也可以诱导 iPP 多相态生成[46]。

1.4 高分子体系中多相态结构

为了能够建立起材料内部结构变化与力学性能的对应关系，选取研究对象时首要考虑的就是对于外场刺激能够有明显的响应。首先想到的就是选用多相态体系，由于外场可以影响相转变的发生，所以有利于建立起力学性能与结构变化的关系。因此在本课题中我们选取具有多相态结构的聚（1-丁烯）(PB-1)和等规聚丙烯（iPP）。

1.4.1 PB-1 相转变研究进展

在不同结晶条件以及外场诱导下，同一种高分子可以形成多种晶型。聚（1-丁烯）就是这样一种具有多种晶型的高分子材料。60 年代，PB-1 首先引起人们的关注是因为其良好的耐热蠕变性、耐压力和韧性，如耐热水管，耐压容器等。后来其复杂的晶体结构又引起了高分子结晶科学家的巨大兴趣。在经历不同的热力学以及机械处理后，PB-1 可以形成多达 5 种不同的晶体，分别为具有 3_1 螺旋结构的六方相孪晶 form I 和非孪晶 form I'，具有 11_3 螺旋结构的四方相晶型 form II 和 II'以及 4_1 螺旋的正交晶系 form III。这些相态之间在不同外场条件下还能发生固固相转变，图 1.11 所示为 PB-1 各晶型形成条件以及相互间转变所需条件[47-50]。

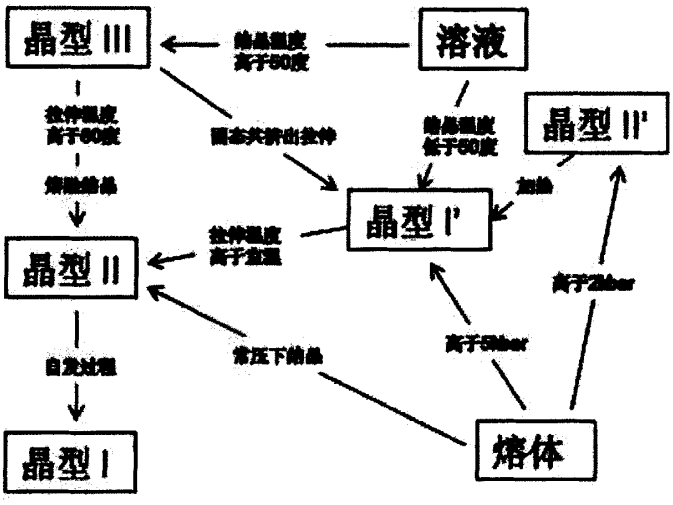

图 1.11 PB-1 各相态形成条件以及转换路径示意图。

最为大家熟知的当属于晶型 II 到 I 之间的转变。常压下从高分子熔体结晶时，最容易形成的就是晶型 II，这是个亚稳定的相态。常温常压放置时会自发的向稳定的晶型 I 转变。根据环境条件不同，该转化过程可能需要数周时间才

能完成[47, 51]。转变发生后材料的各种物理性质都会发生变化，熔点由 117 °C 增加到 135 °C，另外强度和硬度都有所增加[52-55]。密度的增加会导致聚丁烯制件在使用过程中的翘曲变形等问题[47, 56]。因此科研工作者在努力寻找能缩短转化时间的方法，目前有效的方法有不同立构成分，self-seeding 以及超薄膜等[56-58]。借助于外力拉伸，该转变过程可以大大缩短。

晶型 III 可以从溶液中形成，依赖于溶剂条件；高压条件下从熔体结晶可以得到晶型 I'，从合适的溶液中结晶也可以得到此晶型。高温条件下，借助于外力这两种晶型都可以转化成晶型 II，进而再转变成晶型 I[59-62]。

不论是从工业效益还是学术兴趣为出发点，人们在过去的几十年中针对晶型 II 到 I 的转变进行了大量的研究工作。例如报道了此转变是成核控制的过程，晶核产生于晶体表面、转折处或者片晶扭曲点[62]。基于 X 射线以及电子衍射结果，Fujiwara 和 Kopp 等提出转变发生后原始晶型 II 的（110）晶面变成了晶型 I 中的同一晶面，Lotz 等把它称作不变晶面[63, 64]。从四方相的晶型 II 转变为三方晶相晶型 I 后相邻螺旋结构之间距离会减小 4%左右，但保持相同的螺旋构象。转变后（110）晶面间距降低 20%左右，也就是发生了大幅度的收缩，该过程可以参考下面示意图。这样发生的转变产生的螺旋结构位移最小，避免了能量的不切实际变化。高压或者高压 CO_2、形变以及塑化剂或者成核剂等添加剂的使用都可以加快转变动力学[13, 65-69]。早在上世纪 70 年代就报道过形变促进晶型 II 到晶型 I 的相转变[70]。后来 Goldbach 等强调了应变在转变过程中的作用，认为应变作用于无定形区后分子链的松弛被抑制掉[71]。在拉伸诱导晶型 II 到 I 的转变中，Yang 等还观察到了两个应变硬化现象[72]。虽然对于拉伸促进 PB-1 的相转变已经有了很深的认识，但由于缺乏原位在线研究，此相转变与宏观性能之间的联系依然缺乏。

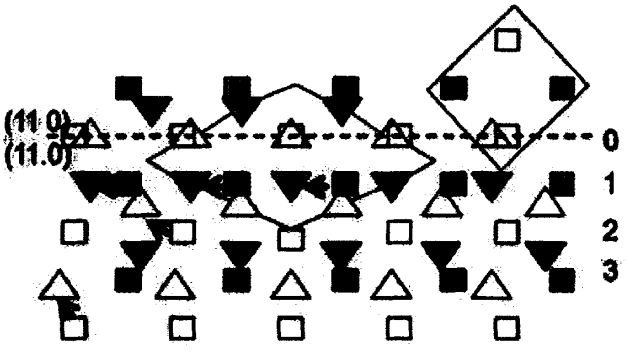

图 1.12：晶型 II 到晶型 I 转变过程中分子水平变化示意图[73]。

1.4.2 iPP 中的多相态

作为应用最广泛的高分子材料之一，iPP 一直深受关注[4, 74]。科学领域对它的兴趣也主要在于其复杂的多相态，目前研究较多的有α、β和γ相，δ晶型也有文献报道过[75-79]。与 PB-1 的多相态结构不同的是，iPP 的几种晶型具有相同的 3_1 螺旋结构以及 6.5Å 的链段长度。最常见的单斜晶α相早在上世纪70年代被 Natta 首先发现而定义。很快，具有六方相结构的β相也被发现，但是该结构的出现就比较偶然。接下来 Turner-Jones 等发现了更加罕见的第三种三斜晶型γ相，可能是在流体静压力诱导下形成的。最后的δ相是在含有大量非晶成分的 iPP 中偶然发现，但鲜被研究。

α晶具有一个非常独特的结构特征——交叉投影（cross-hatched 结构，也叫子母晶结构），其结构示意图以及 WAXS 和 SAXS 示意图如图 1.13(a)和(c)。目前为止，除了 iPP，子母晶结构没有在其他聚合物中发现过[80]。如子母晶结构示意图 1.13(b)所示，子晶以 ac 轴分别垂直于母晶的 c 轴和 a 轴的方式在母晶的 ac 面附生结晶[81]。图 1.13(d)是用原子力显微镜（AFM）观察到的子母晶结构。这是一种 iPP 片晶分叉现象，并且几乎可以在任何结晶条件下形成。径向的带状片晶以及垂直于半径方向的片晶存在于同一球晶中。径向的片晶（母晶）沿着 a 轴螺旋生长，成为球晶的骨架。子晶（也就是垂直于径向的片晶）与母晶成大约 80°或者 100°，将球晶填充起来[82]。子母晶结构被认为影响着材料的一些重要性能，例如疲劳寿命，抗变形强度，耐磨性以及粘附性等[83-85]。在对高分子材料的力学性能研究中还发现在大应变时 iPP 并没有出现传统观点中的纤维化，而是发生了脆性断裂。该现象被归因于存在于子母晶结构内部的无定形分子链运动性受限。由此可见，对子母晶结构与 iPP 力学性能之间的关系深入理解有助于制造合适的微观结构，得到可以拓宽工业应用的优良性能。借助于原位微焦点 SAXS-WAXS-POM 联合技术，Nozue 等观察了球晶热拉伸过程中子母晶结构变化，得到了不同取向度下子母晶变化信息[86]。但是目前仍然缺乏对子母晶形变与宏观力学性能的系统研究。

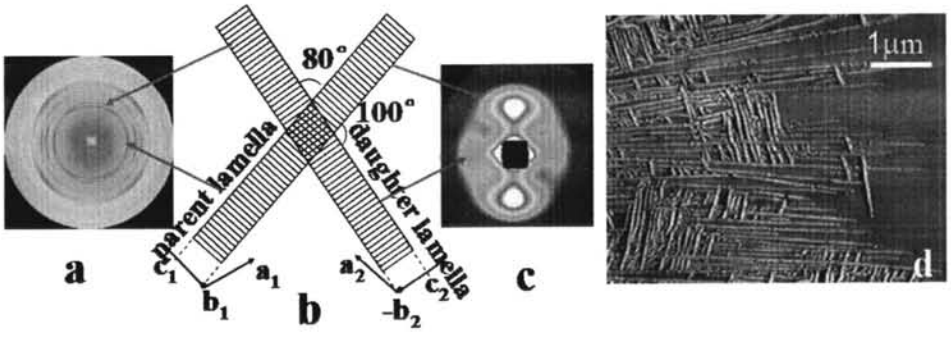

图 1.13 (a)子母晶 WAXS 散射花样；(b)子母晶结构示意图[87]；(c)子母晶 SAXS 散射花样；(d) AFM 观察到的子母晶[88]。

除了上面的晶体结构外，iPP 还经常出现中间相，它的有序度介于无定形与晶体之间。一般而言，有两种途径都可以得到 iPP 中间相：一种有效的常用方法是将高分子熔体急剧猝冷，这样得到的中间相被认为是结晶过程中的某个有序状态被“冻结”起来了，这是急剧固化过程过早阻碍了能够结晶的的分子链运动，被称之为“猝冷诱导的中间相”。与之相对应的就是另外一种“形变诱导的中间相”，这种结构一般在冷拉伸过程中得到（二维广角 X 射线散射花样如图 1.14）。低温下的单轴拉伸被认为是诱导结构变化的有效方法。某些情况下，在低温拉伸过程中晶相和无定形区都可以转变为中间相，iPP 正是容易发生这种相变的高分子材料。大家对中间相的本质还没有完全理解，但是广泛认为这种具有部分有序度的中间相是由平行链束组成，这些链还保持着与α晶相同的 3_1 螺旋结构。小的中间相聚集体内沿着分子链方向长程有序，侧向排列无序度较低。通过 WAXS 实验结果，Corradini 发现在猝冷得到的中间相中分子链间相关性接近于α晶。

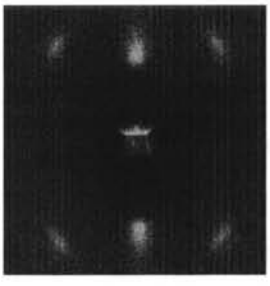

图 1.14 iPP 中间相的二维 WAXS 散射花样。

1.5 原位测试手段——SAXS 和 WAXS 在高分子检测中的应用

1.5.1 X 射线介绍

X 射线散射在高分子研究中的应用已有很长的历史。将 X 射线光束打在一片材料上，从散射花样就可以得到代表性的结构信息。而且，最近的三十年来，X 射线散射已经从一种静态方法发展为了动态手段。这种进步与强大的探测器以及高亮度光源（同步辐射光源等）的发展密不可分。如今的点状聚焦已经取代了老的狭缝聚焦方法，并且仪器的下一个发展趋势也已经暂露头角。当有了“X 射线自由电子激光”（X-ray free electron laser），研究将外加载荷移除后弹性体的的结构松弛这种快速过程都成为可能。如今，原位跟踪结构变化已经可以达到循环时间小于 1 秒。而且，用微焦点 X 射线来扫描样品时，空间分辨都能达到 1 微米[89-91]。

X 射线是一种波长范围处于 0.01 到 10 纳米之间的短波长电磁辐射。0.15 纳米左右的波长比较适合高分子等软物质的研究。当 X 射线与物质相互作用时，他们的对象其实是样品内部的电子。X 射线就是在探测材料内部电子密度分布。

在磁场内运动的电子不断损失能量，并以电磁辐射的方式从轨道切线方向发射出来就形成了同步辐射。同步辐射装置中的线性加速器为电子提供加速。当电子在管道内旋转运动通过狭缝时不断的被高压加速。当达到了所需要的能量，电子被转移到储能环来补给下降的束流。同步辐射光是极化的，并具有一系列从硬 X 射线到可见光的连续光谱。通过适当的晶体衍射可以得到所需要波长的光，这种晶体叫做单色仪。

1.5.2 小角 X 射线散射(SAXS)

小角 X 射线散射（SAXS）常用来研究纳米尺度非均匀体系内的结构，它是主光束附近极小角度（一般从 0.1-10°）内的弹性散射。在这个角度范围内可以得到的信息有：高分子的形状与尺寸，部分有序材料的特征尺度以及微孔尺寸等。检测结构的尺寸范围可以从几纳米到 100 纳米左右。超小角 X 射线散射（USAXS）还可以探索到更大的尺寸。SAXS 的实质是由体系内电子密度涨落引起的。它经常用于粒子尺寸、形状和分布等。在高分子领域内，SAXS 通常用来计算半结晶性高分子材料中片晶层的厚度和长周期。由下图(a)的一维 SAXS 曲线可以得到散射极大的峰位 q，根据 Bragg 公式得到的 $q=2\pi/L$ 可以计算出长周期 L。计算片晶厚度时我们需要借助于相关函数：

$$r(r)=\frac{1}{Q}\int^{\infty} I(q)q^2\cos(\mathrm{qr})dq \tag{1.3}$$

$$q=\frac{4\pi\sin\theta}{\lambda} \tag{1.4}$$

$$Q=\int_0^{\infty} I(q)q^2dq \tag{1.5}$$

其中λ为 X 射线波长，$I(q)$ 为散射强度。一维相关函数曲线如下图（b）所示，由此我们可以得到无定形厚度 L_a，由长周期 L 减去 L_a 就得到了片晶厚度。

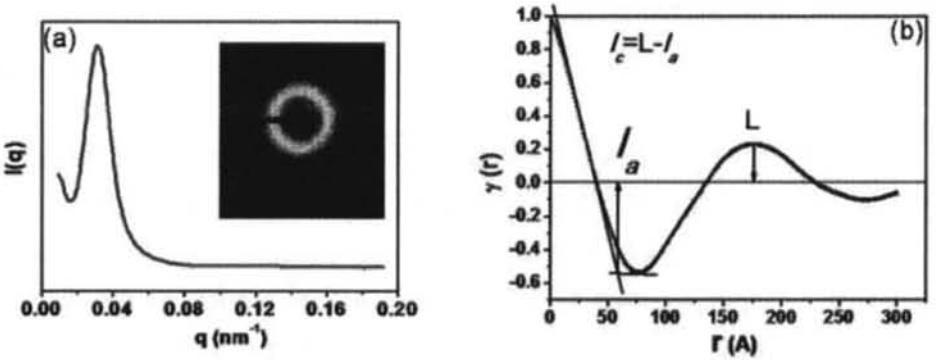

图 1.15 (a) 一维 SAXS 曲线；(b) 相关函数曲线。

1.5.3 广角 X 射线散射（WAXS）

一般而言，对于半结晶性均相材料，可以直接从相应的 WAXS 曲线定量计算结晶度。图 1.16 给出了聚（1-丁烯）的 WAXS 一维曲线拟合过程。强度较低且半峰宽较宽的两个峰来自于无定形的散射，其余七个尖锐的散射峰来自于晶体的散射。

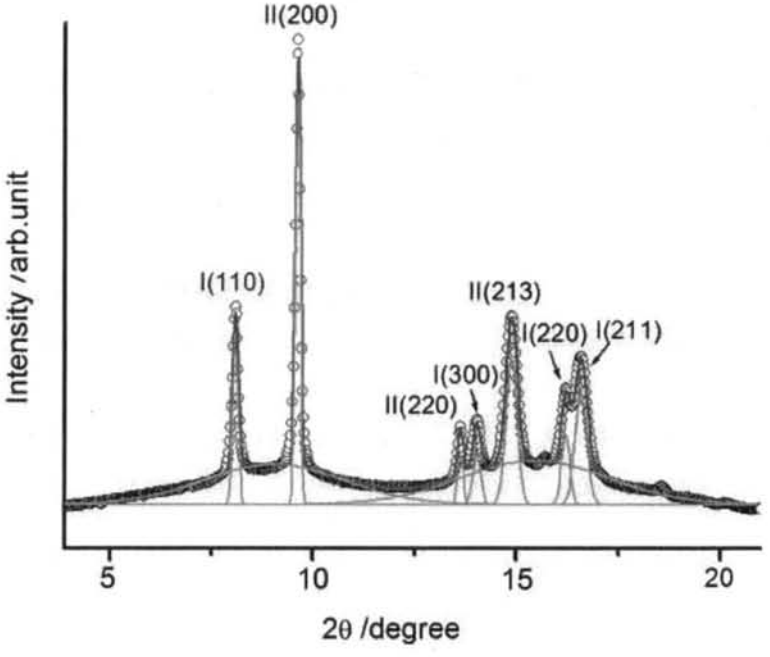

图 1.16 聚（1-丁烯）一维宽角 X 射线散射曲线拟合[92]。

一般情况，基于 WAXS 数据，我们可以用简单的的现象学方法来描述结晶

度的变化。如公式(1.6)：

$$X_c = \frac{I_{cr}}{I_{am} + I_{cr}} \tag{1.6}$$

式(1.6)中 X_c 代表结晶度，I_{am} 和 I_{cr} 分别代表无定形峰和结晶峰的强度。这个公式可以简单的描述他们结晶度变化趋势，但是不能给出准确数值。

自然界中尚未发现无畸变的晶体，为了讨论方便我们在这里假设存在。在倒空间里，完全无畸变体系内每个电子可以向同一方向散射相同量的 X 射线。因此整个倒空间内总的散射强度与被辐照区域内电子总和成正比，如公式(1.7)：

$$I_{total} = 4\pi \int_0^\infty s^2 I(s) ds \tag{1.7}$$

如果将材料分为晶相和非晶两部分，晶体内的原子处于空间内理想位置，则这部分散射强度为

$$I_{crtot} = 4\pi \int_0^\infty s^2 I_{cr}(s) ds \tag{1.8}$$

由此可以得到 WAXS 结晶度

$$w_c = \frac{I_{crtot}}{I_{total}} = \frac{\int_0^\infty s^2 I_{cr}(s) ds}{\int_0^\infty s^2 I(s) ds} \tag{1.9}$$

为了简便，我们一般通过拟合峰面积计算结晶度，将晶体衍射峰面积与总面积的比值作为结晶度。参考下面公式(1. 10)：

$$w_c = \frac{\Sigma A_c}{\Sigma A_c + \Sigma A_a} \tag{1.10}$$

其中ΣA_c是晶体各峰面积之和，ΣA_a是无定形峰面积之和。矫正因子 f 根据材料不同而有很大差别，我们一般简化为 1。这样得到的结晶度也有一定误差，可以用来趋势分析。

高分子材料在经历加工过程时，不可避免的要经过流动场等外场作用，所以大分子链段会表现出一定的取向。WAXS 技术还常用来表征材料的取向情况，通常用 Hermans 取向因子 f 来表征材料的取向：

$$f = \frac{3(\cos^2\theta) - 1}{2} \tag{1.11}$$

θ 为分子链轴与取向轴之间的夹角，$(\cos^2\theta)$ 为取向参数。对于单轴取向材料：

$$(\cos^2\theta)=\frac{\int_0^{\frac{\pi}{2}} I(\theta)\sin\theta\cos^2\theta\,\mathrm{d}\theta}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} I(\theta)\sin\theta d\theta} \tag{1.12}$$

取向因子 f 与材料的取向关系有以下四种：a f=0 时为无规取向；b 0<f<1 时为螺旋曲线；c f=1 时则分子链轴与拉伸方向完全平行；d f=-1/2 时分子链轴垂直于拉伸方向。

除此之外还可以用 Bragg 公式以及 Scherrer 公式计算晶面间距以及晶粒尺寸。

Bragg 公式：

$$2d\sin\theta = n\lambda\text{，}\quad n=1,2,3\ldots \tag{1.13}$$

Scherrer 公式：

$$L=\frac{k\lambda}{\beta\cos\theta} \tag{1.14}$$

其中 d 为晶面间距，θ 为 X 射线与平面间夹角，λ为波长，β 为衍射峰的半高宽，在高分子应用中系数 k 一般为 0.89。

我们在对 X 射线数据进行处理分析时很少考虑仪器展宽，它绝不仅仅是技术问题。仪器展宽曲线非常必要，它指的是尺寸无穷大并且非常完美的单个晶体任意峰的轮廓。在高分子领域的应用中，很多无机材料例如通常的标样 LaB_6 与理想状态非常接近。对仪器曲线进行去卷积可以从所测谱图消除仪器的展宽影响。假如不进行去卷积，我们可以对仪器曲线和剩下曲线的类型进行假设。这样就分析性的进行了去卷积，得到的结果就是仪器积分宽度和理想曲线的数学关系。通过这个关系就能得到一条线性曲线，来自于仪器展宽的影响就能被消除掉。

1.6 本论文的研究意义和内容

在过去几十年对高分子的研究中，高分子材料的结构特征与宏观力学性能的关系一直是科学界和工业界都十分关心的课题之一。如果寻找到了该问题的答案就可以指引我们在分子尺度或者非均质材料的微观尺度研制出能够满足需求的特制材料，并且不需要大量实验和重复工作。尽管很多科研人员为此做出了大量努力，实际上并没有出现普适性的成果。根本原因在于高分子材料的多尺度结构给计算与分析带来了巨大的难度。

为了达到此目的，我们需要从两个方面着手：首先是研究手段。过去对材料力学性能的研究大多是分别对结构和力学响应进行表征再将二者关联起来。这种方法可能会因为分析时结构与性能数据错位而引入误差。再者，仅对材料变化过程的始态和终态进行表征，丢失了变化过程。所以原位在线检测手段是

此课题的首要解决问题。另外就是选择合适的研究对象。最好是选择对外场刺激有明显响应的体系，这样方便结构与性能的结合分析，因此我们选择了 PB-1 亚稳相 form II 到 form I 的相转变。从熔体结晶后 PB-1 首先形成了亚稳定的 form II 晶型，常温常压放置时该晶相会自发转变成稳定的 form I 晶型，借助于外力时该转变会加快。如果从亚稳定的 form II 开始施加外场，体系能够及时对外场做出能够被光学检测手段捕捉到的响应，为宏观力学性能与微观结构变化衔接提供有效的结构信息。

主要研究内容：

1 温度对拉伸诱导 PB-1 相转变的影响

采用单轴双向拉伸装置与同步辐射广角 X 射线散射（WAXS）联用技术，原位跟踪不同温度时拉伸诱导 PB-1 的亚稳态晶型 II 到稳定晶型 I 的相转变。揭示了高温拉伸过程中可能存在不同的相转变路径。同时还研究了不同退火温度对相转变过程的影响。

2 应变速率对相转变的影响

利用同步辐射原位检测的时间分辨优势，跟踪了不同应变速率下亚稳相 form II 向稳定相 form I 的转变。分析得到了时间、应变、应力以及总功在拉升诱导相变过程中的决定大小。

3 拉伸诱导 PB-1 相转变过程中微屈服的存在

通过对不同外场参数下拉伸诱导 PB-1 相转变过程的分析，以及结合原位同步辐射广角和小角 X 射线散射（SAXS）结果，提出了 PB-1 拉伸过程中力学曲线上宏观屈服前期的可能还存在微屈服现象。

4 等规聚丙烯子母晶结构的力学性能研究

根据聚丙烯子母晶结构特性和流动场诱导取向晶体的生成，得到了向两个方向取向的子母晶样品。再利用单轴双向拉伸装置与同步辐射 WAXS 联合技术，原位跟踪了子母晶的破坏过程。拉伸过程还发现了 iPP 中常见的 mesophase 结构在小应变时出现。

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 [M]. 1995.

[2] 何曼君，陈维孝，董西侠. 高分子物理（修订版） [J]. 2000,

[3] Keith HD, Padden FJ. The optical behavior of spherulites in crystalline polymers: 2. The growth and structure of the spherulites [J]. J Polym Sci, 1959, 39(135): 123-138.

[4] Padden FJ, Keith HD. Spherulitic crystallization in polypropylene [J]. J Appl Phys, 1959,

30(10): 1479-1484.

[5] Morse HW, Donnay JDH. Optics and structure of three-dimensional spherulites [J]. Am Mineral, 1936, 21(7): 391-426.

[6] Keller A, Waring JRS. The spherulitic structure of crystalline polymers .3. Geometrical factors in spherulitic growth and the fine-structure [J]. J Polym Sci, 1955, 17(86): 447-472.

[7] Keller A. A note on single crystals in polymers - evidence for a folded chain configuration [J]. Philos Mag, 1957, 2(21): 1171-1175.

[8] Hsiao BS, Somani RH, Ling Y, et al. Flow-induced shish-kebab precursor structures in entangled polymer melts [J]. Polymer, 2005, 46(20): 8587-8623.

[9] Jong Kahk K, Feng Z, Hsiao BS. Probing the flow-induced shish-kebab structure in entangled polyethylene melts by synchrotron x-ray scattering [J]. J Appl Crystallogr, 2007, 40(s1): s48-51.

[10] Hsiao BS. Role of chain entanglement network on formation of flow-induced crystallization precursor structure [M]. 2007.

[11] Dikovsky D, Marom G, Avila-Orta CA, et al. Shear-induced crystallization in isotactic polypropylene containing ultra-high molecular weight polyethylene oriented precursor domains [J]. Polymer, 2005, 46(9): 3096-3104.

[12] Schultz JM, Hsiao BS, Samon JM. Structural development during the early stages of polymer melt spinning by in-situ synchrotron x-ray techniques [J]. Polymer, 2000, 41(25): 8887-8895.

[13] Samon JM, Schultz JM, Hsiao BS, et al. Structure development during melt spinning and subsequent annealing of polybutene-1 fibers [J]. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 2000, 38(14): 1872-1882.

[14] Hsiao BS, Ling Y, Somani RH, et al. Unexpected shish-kebab structure in a sheared polyethylene melt [J]. Physical Review Letters, 2005, 94(11): 117802/117801-117804.

[15] Fernandez-Ballester L, Thurman DW, Zhou W, et al. Effect of long chains on the threshold stresses for flow-induced crystallization in ipp: Shish kebabs vs sausages [J]. Macromolecules, 2012, 45(16): 6557-6570.

[16] Shen B, Liang Y, Kornfield JA, et al. Mechanism for shish formation under shear flow: An interpretation from an in situ morphological study [J]. Macromolecules, 2013, 46(4): 1528-1542.

[17] Kornfield J, Kimata S, Sakurai T, et al. Molecular aspects of flow-induced crystallization of polymers [J]. Progress of Theoretical Physics Supplement, 2008, 175): 10-16.

[18] Kimata S, Sakurai T, Nozue Y, et al. Molecular basis of the shish-kebab morphology in

polymer crystallization [J]. Science, 2007, 316(5827): 1014-1017.

[19] Anderson FR. Morphology of isothermally bulk-crystallized linear polyethylene [J]. J Appl Phys, 1964, 35(1): 64-70.

[20] Geil PH, Arakawa T, Anderson FR, et al. Morphology of polyethylene crystallized from melt under pressure [J]. J Polym Sci Part a: General Papers, 1964, 2(8PA): 3707-3720.

[21] Wunderlich B, Shu TW, James EA. Crystallization of polyethylene from o-xylene [J]. J Polym Sci A, 1964, 2(6PA): 2759-2769.

[22] Ward I. Mechanical properties of solid polymers [J]. 1983,

[23] Haward RN, Thackray G. Use of a mathematical model to describe isothermal stress-strain curves in glassy thermoplastics [J]. Proc R Soc London Ser A 1968, 302(1471): 453-472.

[24] Seguela R, Rietsch F. Double yield-point in polyethylene under tensile loading [J]. J Mater Sci Lett, 1990, 9(1): 46-47.

[25] Lin L, Argon AS. Structure and plastic-deformation of polyethylene [J]. J Mater Sci, 1994, 29(2): 294-323.

[26] Peterlin A. Molecular model of drawing polyethylene and polypropylene [J]. J Mater Sci, 1971, 6(6): 490-508.

[27] Peterlin A. Plastic-deformation of crystalline polymers [J]. Polym Eng Sci, 1977, 17(3): 183-193.

[28] Kiho H, Geil PH, Peterlin A. Polymer deformation .6. Twinning + phase transformation of polyethylene single crystals as function of stretching direction [J]. J Appl Phys, 1964, 35(5): 1599-1605.

[29] Peterlin A. Plastic-deformation of polymers with fibrous structure [J]. Colloid Polym Sci, 1975, 253(10): 809-823.

[30] Meinel G, Morosoff N, Peterlin A. Plastic deformation of polyethylene .1. Change of morphology during drawing of polyethylene of high density [J]. J Polym Sci [A2], 1970, 8(10): 1723-1740.

[31] Meinel G, Peterlin A. Plastic deformation of polyethylene .2. Change of mechanical properties during drawing [J]. J Polym Sci [A2], 1971, 9(1): 67-83.

[32] Flory PJ, Yoon DY. Molecular morphology in semi-crystalline polymers [J]. Nature, 1978, 272(5650): 226-229.

[33] Young RJ. Screw dislocation model for yield in polyethylene [J]. Materials Forum, 1988, 11(210-216.

[34] Galeski A. Strength and toughness of crystalline polymer systems [J]. Prog Polym Sci, 2003, 28(12): 1643-1699.

[35] Strobl G. The physics of polymers [J]. 1997,

[36] Meijer HEH, Govaert LE. Mechanical performance of polymer systems: The relation between structure and properties [J]. Prog Polym Sci, 2005, 30(8-9): 915-938.

[37] Schrauwen BaG, Janssen RPM, Govaert LE, et al. Intrinsic deformation behavior of semicrystalline polymers [J]. Macromolecules, 2004, 37(16): 6069-6078.

[38] Carswell TS, Nason HK. Properties and uses of pentachlorophenol [J]. Ind Eng Chem, 1938, 30(622-626.

[39] Cheng S. Phase transitions in polymers: The role of metastable states [M]. Elsevier, 2008.

[40] Ehrenfest P. Phase conversions in a general and enhanced sense, classified according to the specific singularities of the thermodynamic potential [J]. Proceedings of the Koninklijke Akademie Van Wetenschappen Te Amsterdam, 1933, 36(1/5): 153-157.

[41] Cheng SZD, Keller A. The role of metastable states in polymer phase transitions: Concepts, principles, and experimental observations [J]. Annu Rev Mater Sci, 1998, 28(533-562.

[42] Di Marzio EA. The ten classes of polymeric phase transitions: Their use as models for self-assembly [J]. Prog Polym Sci, 1999, 24(3): 329-377.

[43] Lovinger AJ. Crystallographic factors affecting structure of polymeric spherulites .1. Morphology of directionally solidified polyamides [J]. J Appl Phys, 1978, 49(10): 5003-5013.

[44] Lovinger AJ. Crystallographic factors affecting structure of polymeric spherulites .2. X-ray-diffraction analysis of directionally solidified polyamides and general conclusions [J]. J Appl Phys, 1978, 49(10): 5014-5028.

[45] Lovinger AJ, Chua JO, Gryte CC. Studies on alpha abd beta forms of isotactic polypropylene by crystallization in a temperaturw-gradient [J]. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 1977, 15(4): 641-656.

[46] Huo H, Jiang SC, An LJ, et al. Influence of shear on crystallization behavior of the beta phase in isotactic polypropylene with beta-nucleating agent [J]. Macromolecules, 2004, 37(7): 2478-2483.

[47] Luciani L, Seppala J, Lofgren B. Poly-1-butene - its preparation, properties and challenges [J]. Prog Polym Sci, 1988, 13(1): 37-62.

[48] Natta GC, P.; Bassi, I. Crystal structure of isotactic poly-alpha-butene [J]. Il Nuovo Cimento series 10, 1960, 15(1 Supplement): 52-67.

[49] Holland VF, Miller RL. Isotactic polybutene-1 single crystals - morphology [J]. J Appl Phys, 1964, 35(11): 3241-3248.

[50] Goldbach G, Peitsche.G. Infrared investigations of polymorphic modifications of

polybutene-1 [J]. J Polym Sci [B], 1968, 6(11PB): 783-788.

[51] Nakafuku C, Miyaki T. Effect of pressure on the melting and crystallization behavior of isotactic polybutene-1 [J]. Polymer, 1983, 24(2): 141-148.

[52] Boor J, Mitchell JC. Kinetics of crystallization and a crystal-crystal transition in poly-1-butene [J]. J Polym Sci Part a: General Papers, 1963, 1(1): 59-84.

[53] Danusso F, Gianotti G. The 3 polymorphs of isotactic polybutene-1 - dilatometric and thermodynamic fusion properties [J]. Makromol Chem, 1963, 61(139-156.

[54] Azzurri F, Flores A, Alfonso GC, et al. Polymorphism of isotactic poly(1-butene) as revealed by microindentation hardness. 1. Kinetics of the transformation [J]. Macromolecules, 2002, 35(24): 9069-9073.

[55] Azzurri F, Flores A, Alfonso GC, et al. Polymorphism of isotactic polybutene-1 as revealed by microindentation hardness. Part ii: Correlations to microstructure [J]. Polymer, 2003, 44(5): 1641-1645.

[56] De Rosa C, Auriemma F, De Ballesteros OR, et al. Crystallization properties and polymorphic behavior of isotactic poly(1-butene) from metallocene catalysts: The crystallization of form i from the melt [J]. Macromolecules, 2009, 42(21): 8286-8297.

[57] Zhang B, Yang DC, Yan S. Direct formation of form i poly(1-butene) single crystals from melt crystallization in ultrathin films [J]. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 2002, 40(23): 2641-2645.

[58] Yamashita M, Ueno S. Direct melt crystal growth of isotactic polybutene-1 trigonal phase [J]. Cryst Res Tech, 2007, 42(12): 1222-1227.

[59] Nakamura K, Aoike T, Usaka K, et al. Phase transformation in poly(1-butene) upon drawing [J]. Macromolecules, 1999, 32(15): 4975-4982.

[60] Miyoshi T, Hayashi S, Imashiro F, et al. Chain dynamics, conformations, and phase transformations for form iii polymorph of isotactic poly(1-butene) investigated by high-resolution solid-state c-13 nmr spectroscopy and molecular mechanics calculations [J]. Macromolecules, 2002, 35(7): 2624-2632.

[61] Jiang Z, Sun Y, Tang Y, et al. Polymorphic transformation of isotactic poly(1-butene) in form iii upon heating: In situ synchrotron small- and wide-angle x-ray scattering studies [J]. J Phys Chem B, 2010, 114(18): 6001-6005.

[62] Lotz B, Thierry A. Spherulite morphology of form iii isotactic poly(1-butene) [J]. Macromolecules, 2003, 36(2): 286-290.

[63] Fujiwara Y. Ii-i-phase transformation of melt-crystallized oriented lamellae of polybutene-1 by shear deformation [J]. Polym Bull, 1985, 13(3): 253-258.

[64] Kopp S, Wittmann JC, Lotz B. Phase-ii to phase-i crystal transformation in polybutene-1 single-crystals - a reinvestigation [J]. J Mater Sci, 1994, 29(23): 6159-6166.

[65] Li L, Liu T, Zhao L, et al. Co2-induced crystal phase transition from form ii to i in isotactic poly-1-butene [J]. Macromolecules, 2009, 42(6): 2286-2290.

[66] Shi J, Wu P, Li L, et al. Crystalline transformation of isotactic polybutene-1 in supercritical co2 studied by in-situ fourier transform infrared spectroscopy [J]. Polymer, 2009, 50(23): 5598-5604.

[67] Tanaka A, Sugimoto N, Asada T, et al. Orientation and crystal transformation in polybutene-1 under stress relaxation [J]. Polym J (Tokyo, Jpn), 1975, 7(5): 529-537.

[68] Sawai D, Anyashiki T, Nakamura K, et al. Ultradrawing above the static melting temperature of ultra-high molecular weight isotactic poly(1-butene) having low ductility in the crystalline state [J]. Polymer, 2007, 48(1): 363-370.

[69] Kaszonyiova M, Rybnikar F, Geil PH. Crystallization and transformation of polybutene-1 [J]. J Macromol Sci, Phys, 2004, B43(5): 1095-1114.

[70] Schaffha.Rj. On nature of form 2 to form i transformation in isotactic polybutene-1 [J]. J Polym Sci [B], 1967, 5(9PB): 839-841.

[71] Goldbach G. Conversion polymorphic structure of polybutene-1 under action of mechanical stress [J]. Angew Makromol Chem, 1973, 29-3(213-227.

[72] Yang YC, Geil PH. Deformation mechanisms of isotactic poly(1-butene) [J]. Makromol Chem -Macromol Chem Phys, 1985, 186(9): 1961-1978.

[73] Liu YP, Cui KP, Tian N, et al. Stretch-induced crystal-crystal transition of polybutene-1: An in situ synchrotron radiation wide-angle x-ray scattering study [J]. Macromolecules, 2012, 45(6): 2764-2772.

[74] Norton DR, Keller A. On the morphology of blends of linear and branched polyehtylene [J]. J Mater Sci, 1984, 19(2): 447-456.

[75] Natta GP, M; Corradini, P. Semectic mesomorphic form of isotactic polypropylene [J]. Rend Accad Naz Lincei, 1959, 26(14-17.

[76] Corradini P, Petraccone V, Derosa C, et al. On the structure of the quenched mesomorphic phase of isotactic polypropylene [J]. Macromolecules, 1986, 19(11): 2699-2703.

[77] Samuels RJ, Yee RY. Characterization of structure and organization of beta-form crystals in type-iii and type-iv beta-isotactic propylene spherulites [J]. J Polym Sci Part a-2: Polym Phys, 1972, 10(3): 385-432.

[78] Bruckner S, Meille SV, Petraccone V, et al. Polymorphism in isotactic polypropylene [J]. Prog Polym Sci, 1991, 16(2-3): 361-404.

[79] Somani RH, Hsiao BS, Nogales A, et al. Structure development during shear flow-induced crystallization of i-pp: In-situ small-angle x-ray scattering study [J]. Macromolecules, 2000, 33(25): 9385-9394.

[80] Lotz B, Wittmann JC. The molecular-origin of lamellar branching in the alpha-(monoclinic) form of isotactic polypropylene [J]. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 1986, 24(7): 1541-1558.

[81] Khoury F. Spherulitic crystallization of isotactic polypropylene from solution-on evolution of monoclinic spherulites from dendritic chain-folded crystal precursors [J]. J Res Natl Bur Std A, 1966, A 70(1): 29-61.

[82] Padden FJ, Keith HD. Crystallization in thin films of isotactic polypropylene [J]. J Appl Phys, 1966, 37(11): 4013-4020.

[83] Clark ES, Spruiell JE. Unlimited flex life in molded-in hinge in polypropylene-structural hypothesis [J]. Polym Eng Sci, 1976, 16(3): 176-181.

[84] Phillips A, Zhu P-W, Edward G. Simple shear deformation of polypropylene via the equal channel angular extrusion process [J]. Macromolecules, 2006, 39(17): 5796-5803.

[85] Zhu P-W, Tung J, Edward G, et al. Effects of different colorants on morphological development of sheared isotactic polypropylene: A study using synchrotron wide-angle x-ray scattering [J]. J Appl Phys, 2008, 103(12): 124906-124907.

[86] Nozue Y, Shinohara Y, Ogawa Y, 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.

[87] 柏莲桂，王道亮，李良彬，潘国强，李秀宏. 等规聚丙烯子母晶结构引起的拉伸胀大 [J]. 中国科学技术大学学报, 2010, 40(6): 618-622.

[88] Zhou JJ, Liu JG, Yan SK, et al. Atomic force microscopy study of the lamellar growth of isotactic polypropylene [J]. Polymer, 2005, 46(12): 4077-4087.

[89]莫志深，张宏放，张吉东. 静态聚合物结构和 x 射线衍射 [M]. 二 ed. 北京: 科学出版社, 2010.

[90] Redouane Borsali RP. Soft matter characterization [M/OL]. 2008

[91] Stribeck N. X-ray scattering of soft matter [M/OL]. 2007

[92] Su FM, Li XY, Zhou WM, et al. Accelerating crystal-crystal transition in poly(1-butene) with two-step crystallization: An in-situ microscopic infrared imaging and microbeam x-ray diffraction study [J]. Polymer, 2013, 54(13): 3408-3416.

第二章 温度对拉伸诱导 PB-1 内 form II 到 form I 晶相转变的影响

2.1 摘要

本工作基于原位同步辐射宽角 X 射线散射研究了温度（实验温度和结晶温度）对拉伸诱导聚（1-丁烯）中固固相转变过程。对拉伸过程中 form II 和 form I 晶体结晶度以及取向度变化的分析表明，拉伸促进了从 form II 到 form I 的相转变。并提出了可能存在两种转变机理，一种是基于直接的晶体固固相转变，另外一个就是以熔体为中间态的非直接转变，也可称为熔融再结晶过程。在工程应力应变曲线上还观察到了三阶段式的变形过程：线性形变，应力平台以及应变硬化。它们还正好对应着 form I 晶体孕育、成核以及凝胶网络的形成。在此工作中还建立了相转变与力学行为之间的良好对应关系。

2.2 引言

半结晶性高分子材料结构与性能的关系长期以来都是高分子科研和工业领域的重大问题之一。半结晶性高分子的多尺度结构包含了链段，片晶以及球晶，所以很难将宏观力学性能与不同尺度的微观结构关联起来。另外，在拉伸或者其他机械形变过程中，外力可能会诱导复杂的结构和相态转变，例如固固和液固转变，这些变化都会带来力学性能的反馈，并反映在应力应变曲线上[1-5]。在拉伸变形过程中，结构变化和力学性能会动态的相互耦合在一起，因此可以同时表征结构和性能的原位检测手段对于理解材料结构与性能关系非常重要。实际上，将原位拉伸检测与同步辐射 X 射线散射技术结合起来可以为很多半结晶性高分子材料提供丰富的结构性能信息[6-9]。在高分子材料拉伸过程中可能出现很多新相，例如聚对苯二甲酸乙二醇（PET）中发现了中间相[6, 10-12]，聚乙烯（PE）中发现了构象无序的六方相晶体[13]，聚酰胺中发现的过渡相α"相[14, 15]。固固相转变还可能带来独特的力学性能，例如间规聚丙烯（sPP）表现出的超弹性就是因为拉伸诱导了马氏体相转变[16, 17]。此外，在等规聚丙烯（iPP）中，从α相到γ相转变可能会带来刚性和弹性之间不同程度的力学性能变化[18-21]。

因为其广泛的应用，例如热水管，压力容器或者管道等，聚（1-丁烯）

（PB-1）成为一种非常有经济价值的聚烯烃材料。然而，与其他聚烯烃如聚丙烯和聚乙烯等相比较，PB-1 的应用还是比较有限。除了原材料成本较高，复杂的晶体相转变也是重要的原因。固体相转变可能会带来很多不良影响，例如密度变大导致制件的收缩[22, 23]。根据结晶条件不同，PB-1 会呈现出多相态结构：具有 3_1 螺旋结构的六方相孪晶 form I；同样具有 3_1 螺旋结构的六方相非孪晶 form I'；11_3螺旋结构的四方相 form II；form II'也是四方相结构；具有 4_1 螺旋结构的正交相 form III[24-26]。其中 form II 是一种亚稳定结构，常压下从熔体结晶时形成，置于室温会自发转变为热力学稳定相 form I。根据环境条件不同，转变所需时间为几周甚至几个月，期间材料性能会发生显著的变化[22, 27]。在拉伸作用辅助下，此相转变过程会明显加速[28]。发生相变之后熔点从 form II 的 117 °C 升高到 form II 的 135 °C。除此之外，材料还会变的很硬，并表现出更高的强度[29-31]。为了缩短转变时间，近年来很多研究工作都为了能够在一些特殊条件下直接获得 form I 晶体。根据溶剂，浓度以及结晶温度不同，form III 和 form I'可以再溶液中形成[32, 33]。在高温时借助于拉伸条件，这两种晶体都可以先转变为 form II 再进一步转变为 form I[34]。

在过去的几十年中，由于工业界和学术界的兴趣，从 form II 到 form I 的相转变受到了广泛的关注和研究[35-42]。通过这么多年的研究，虽然拉伸对从 form II 晶体到 form I 晶体相转变的促进作用已经得到很好的认识，但是依然没有建立起结构变化与力学性能之间的关系。为了将 PB-1 的相转变与力学性能联系起来，我们借助于同步辐射宽角 X 射线散射原位研究了单轴拉伸条件下的晶体相转变过程。在工程应力应变曲线上观察到了两个转折点，它们正好分别对应着 form I 晶体的成核和 form I 力学网络的凝胶化。从 form II 到 form I 的相转变存在着两种途径，即直接的晶体相转变和一种熔融再结晶过程。

2.3 实验部分

拉伸试验是在自制小型拉伸装置上完成的(见图 2.1)，为了调节实验温度还配备了加热腔，通过调节氮气流量可以控制温度的高低和均匀性。装置上力传感器误差范围小于 1N。实验所设定的几个温度条件为 25、50 和 80 °C。拉伸速度靠调节两夹头的相向运动来控制，实验采用拉伸速度为 3.15 mm/min。首先将哑铃状的样品固定在拉伸装置两夹头上，夹头中间距离为 10 毫米作为拉伸样品初始长度。将加热腔盖上盖子后开始升温，升温速度设定为 5 min 升至设定温度。在设定温度保持 5 min 使温度恒定，然后开始拉伸。样品宽度的变化用一台高分辨率 CCD 摄像机来跟踪，以便真应力的计算。

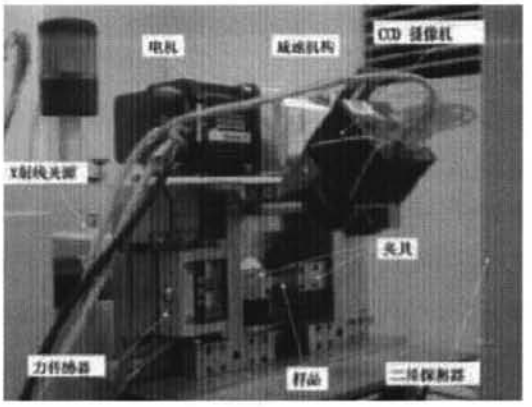

图 2.1 自制拉伸装置图

原位同步辐射 WAXS 实验在合肥国家同步辐射实验室（NSRL）的 X 射线散射线站进行。实验所用 X 射线波长为 0.154 nm，探测器用的是 Mar 345 成像板。样品到探测器距离为 323 mm。对二维 WAXS 散射花样分析使用的是欧洲同步辐射装置（ESRF）提供的 Fit2D 软件。对二维散射图进行去空气背底处理。

LynodellBasell 公司友情提供了牌号为 PB0110M 的 PB-1 颗粒状原料。材料的重均分子量为 Mw=711000 g/mol，分子量分布 Mw/Mn=3.1，熔点以及玻璃化转变温度分别为 117 和-20 °C。首先通过压模成型制得厚度为 1 毫米的 PB-1 薄板。为了进行拉伸实验，需要进一步将薄板剪成哑铃状的样品，样品的长度和中心部分宽度分别为 29 和 4 毫米。为了得到完全的 form II 晶体，需要将哑铃状样品在热台上进一步的热处理。首先升温至 170 °C 并保持 5 min 来消除热机械历史，然后 9 °C/min 的降温速率冷却至不同的温度 85、95 和 105 °C 进行等温结晶。因为在 85 和 95 °C 时结晶速度较快，所以等温时间大于 40 min 就能结晶完全。而 105 °C 时结晶速率很慢，样品等温保持了 3 小时以上才结晶完全。完成结晶后，迅速将样品转移到拉升装置上开始实验。拉伸开始前用 WAXS 没有检测到 form I 的信号。

2.4 结果部分

2.4.1 室温拉伸结果

根据上面描述的样品准备条件我们可以知道，PB-1 样品中的晶体全都是亚

稳态的 form II，这一点从 WAXS 结果也能得到证实。Form II 晶体三个比较强的衍射峰所处 2θ位置分别为 11.8, 16.9 和 18.4°，所对应的晶面分别为(200)、(220)和 (213)。

图 2.2 (a) 给出了 PB-1 室温拉伸时的工程应力应变曲线，该样品结晶温度为 95 °C，还插入了一系列不同应变时的二维 WAXS 花样。样品的拉伸沿着水平方向。拉伸之前从二维图上可以清晰看到来自于 form II 的三个较强散射环。随着拉伸的进行，当应变达到屈服点时，已经可以从二维 WAXS 图上清晰的看出明亮的散射环开始变成弧状，代表着拉伸诱导的晶体取向开始。还可以看出有一些新的散射信号出现，这是来自新晶相 form I 的散射峰。

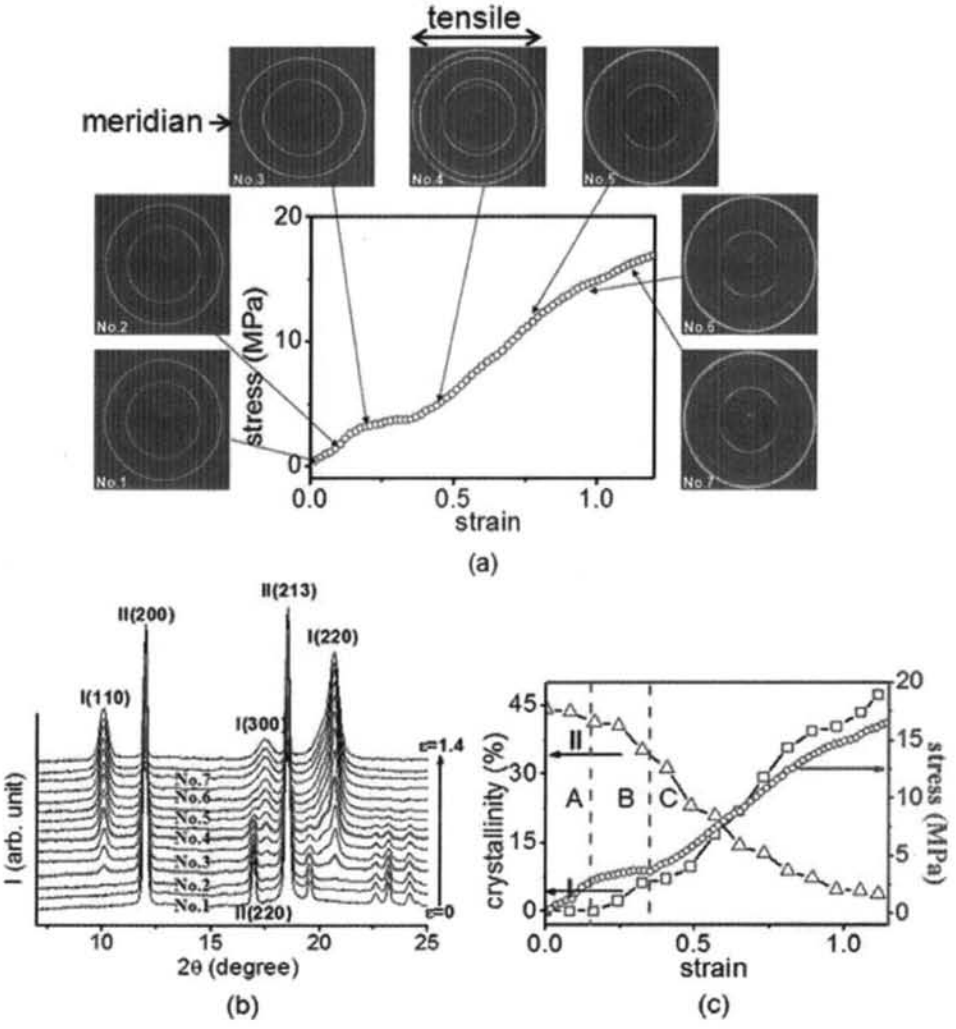

图 2.2 (a) 室温拉伸时工程应力应变曲线，同时还插入了一些代表性的二维 WAXS 散射花样。(b) 与图(a)相应应变的一维 WAXS 曲线。(c) 拉伸过程中 form II 和 I 结晶度变化曲线，以及相应的工程应力应变曲线。此样品的结晶温度为 95 °C。

为了进一步研究相转变过程，在图 2.2 (b)中给出了通过积分得到的拉伸过程中的一维散射曲线。可以清楚的看到图中的红色曲线上，也就是当工程应变达到 0.2 时，出现了三个新的衍射峰。他们分别对应着 form I 的(110)、(300)和(220)三个晶面。随着应变的增大，这些峰的强度逐渐增加，而属于 form II 的三个峰强度变弱，最后逐渐消失。为了对相转变程度进行定量化分析，图 2.2 (c)给出了两种晶型在拉伸过程中结晶度的变化。在此图中还给出了相应的力学曲线，以方便得到结构与性能之间的对应关系。图中用红色和绿色虚线将整个转变过程分为三个阶段。阶段 A 中，没有观察到来自于 form I 的散射信号，也就是说从 form II 到 I 的相变还没开始发生。阶段 A 正好对应着应力应变曲线上的线性变形区。之后，力学曲线进入了应力平台区，也就是阶段 B，此时随着应变的增加应力基本保持不变。巧合的是，稳定的 form I 相正好在应力平台的起点开始出现,也就是相转变刚好开始。在材料力学中，该工程应力平台出现的实质就是机械屈服。也就是说 form I 的成核对应着 form II 晶体的屈服。在阶段 B 中，form I 晶体含量虽然不断增加，但一直保持很小值，直到应力应变曲线平台结束时，才达到大约 6%的结晶度。与等温结晶做类比，假如我们将 A 阶段定义为结晶诱导期，那么 B 就更类似于晶体成核期。平台结束之后进入了 C 阶段，应力几乎随着应变又开始线性增加，即应变硬化。Form II 到 form I 的转变在此阶段开始加速，在结晶学中应该就是对应着 form I 的生长阶段。

有趣的是在 C 阶段开始时转变速率仿佛有所下降，虽然整体结晶度依然在快速增加。为了更好地观察，在图 2.3 中给出了此拉伸条件下真应力应变曲线以及 form I 结晶度的变化。实际上应力平台之后相转变速率的下降伴随着应力上升或者应变硬化。显然，C 阶段的应变硬化是因为由 form I 形成了新的力学网络。新网络形成后成为应力的主要承担者，从而分担了 form II 网络所承担的部分应力，结果就导致了转变速率的降低。关于这一点在讨论部分还会详细讨论。

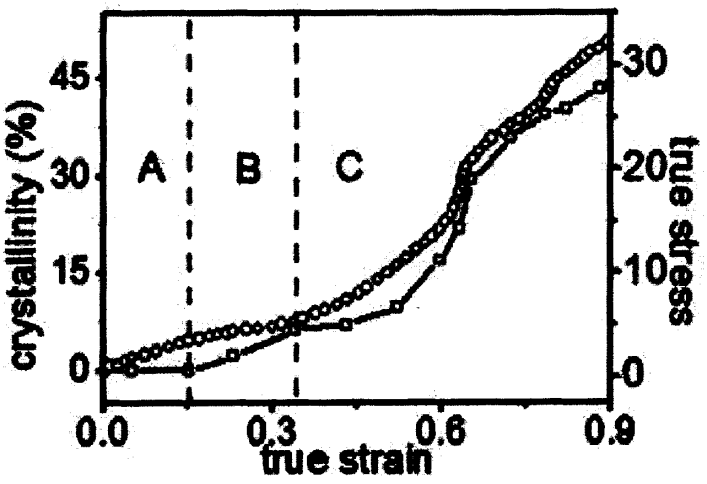

图 2.3 Form I 结晶度的变化以及对应的真应力应变曲线。

通过分析 form II 的（200）晶面和 form I 的（110）晶面的方位角积分强度分布研究了拉伸诱导 form II 和 form I 晶体取向，分别见图 2.4 (a)和(b)。如上面所示，在 A 阶段中，只有 form II 晶体存在，并且还保持各向同性，这一点可以从（200）晶面的子午线分布看出。当形变进入 B 阶段，form II 晶体的（200）晶面取向向 45 度方向移动，这也正好是剪切带。机械屈服和晶体旋转发生的一致性是半结晶性高聚物存在的普遍现象。在阶段 B 刚开始时，form I 的散射出现，其晶面（110）的散射聚集在赤道线附近，也就是说分子链倾向于沿着拉伸方向。在 B 阶段，form I 和 form II 晶体取向的差别意味着 form I 的成核与 form II 晶体旋转是两个不相关时间，尽管二者都与拉伸过程中的机械屈服相关。随着进一步拉伸至 C 阶段，form I (110)晶面的取向移向 45 度方向，这一点与 form II (200)晶面类似。这里我们发现，form I 的生长很可能是消耗了已经沿着该方向取向的 form II 晶体。

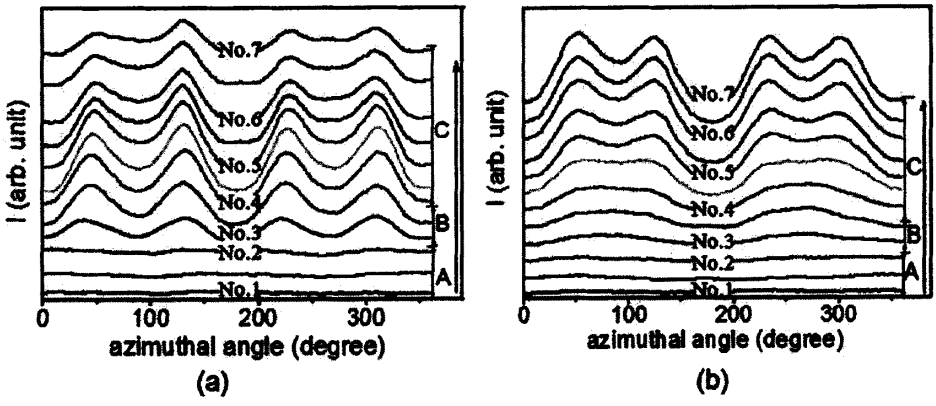

图 2.4 (a) 室温拉伸时 form II 晶体（200）晶面一维方位角积分强度曲线和 (b) form I 晶体（100）晶面一维积分强度。

2.4.2 结晶温度对拉伸诱导相转变的影响

为了对比结晶温度对拉伸诱导 form II 到 form I 的影响，我们还对分别在 85 和 105 °C 等温结晶的样品进行了拉伸实验，与前面相同也利用同步辐射 WAXS 原位跟踪了结构变化过程。方便起见，在图 2.5 (a)和(b)分别给出了拉伸过程中 form I 和 II 的结晶度变化以及工程应力应变曲线。可以看出，在 85 和 105 °C 结晶的样品，不论力学曲线还是结晶度都与在 95 °C 实质是一样的。同时，又一次证实了 form II 到 form I 三段式转变过程，这也是 PB-1 的共同特征。与在较低温度（85 和 95 °C）结晶的样品比较，阶段 B 在高温（105 °C）结晶样品的拉伸过程中要短很多，这可能是由于在不同温度结晶得到的晶型不同。有报道称在较低的过冷度下 PB-1 会结晶形成菱形晶体，而较高过冷度时则形成球晶。在阶段 B 到 C 的转折点时，form I 的结晶度一直保持相当低的水平，两种样品都低于 6%。由此可以看出，在我们所研究温度范围内，初始结晶温度对于拉伸诱导固固相转变的影响很小。

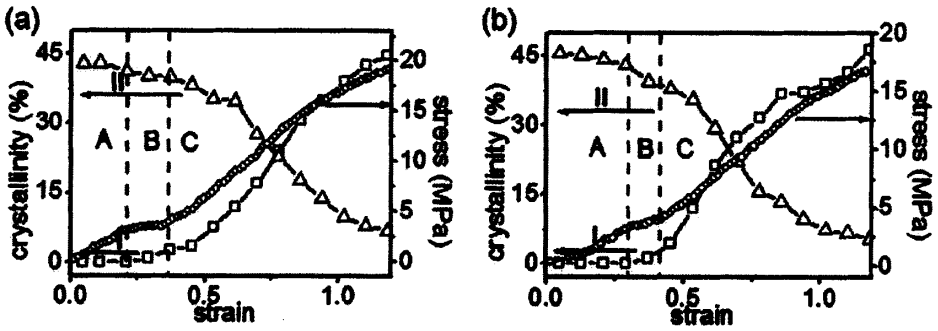

图 2.5 室温下，拉伸诱导在 85 °C (a) 和 105 °C (b) 等温结晶样品相转变时 form I 和 form II 结晶度变化以及相应的工程应力应变曲线。

2.4.3 拉伸温度对 form II 到 form I 相转变的影响

我们还进一步研究了拉伸温度对 form II 到 form I 相转变的影响。低于 PB-1 结晶温度时，对在 95 °C 等温结晶的样品进行了原位拉伸实验，拉伸温度分别为 50 和 80 °C。因为 50 °C 时工程应力应变曲线和两种晶型结晶度的变化趋势都与室温拉伸时十分相似，所以在图 2.6 (a)中只给出了 80 °C 拉伸时的力学

曲线。与室温类似的是，工程应力应变曲线同样也被红色和绿色虚线分成了三个区域，但是具体的结构演化过程与室温拉伸时有很大区别。此温度下在应力应变曲线上的第一个拐点（也就是屈服点）时 form I 并没有生成，此时应变已经达到了 0.2，一直到平台的中间区域即应变为 0.6 才开始出现。并且，我们还注意到此温度时力学平台（即阶段 B）占据了应变从 0.2 到 2.1 一个很宽的范围。图 2.6 (b)给出了整个拉伸过程中 WAXS 一维积分曲线。其中，红色曲线对应着 form I 刚出现时的应变 0.6，蓝色曲线对应着力学曲线上第二个转折点也就是应变硬化的起点。从图 2.6 (b)我们可以看出，整个拉伸过程中 form I 的衍射强度一直弱于 form II 的强度。两种晶体的结晶度对工程应变作图如图 2.6 (c)所示，同时为了方便比较还在图中加入了相应的工程应力应变曲线。在阶段 B 也就是应力平台区，晶型 form II 向 form I 的转变非常缓慢，直到平台区结束时 form I 的结晶度才达到 2%。有意思的是，form II 的结晶度下降速度明显高于 form I 结晶度的增加速度，这也就意味着在 80 °C 拉伸过程中整个体系的结晶度是降低的。换句话说，高温时在应力诱导下一部分 form II 晶体发生了熔融而并不是直接转化为 form I 晶体。

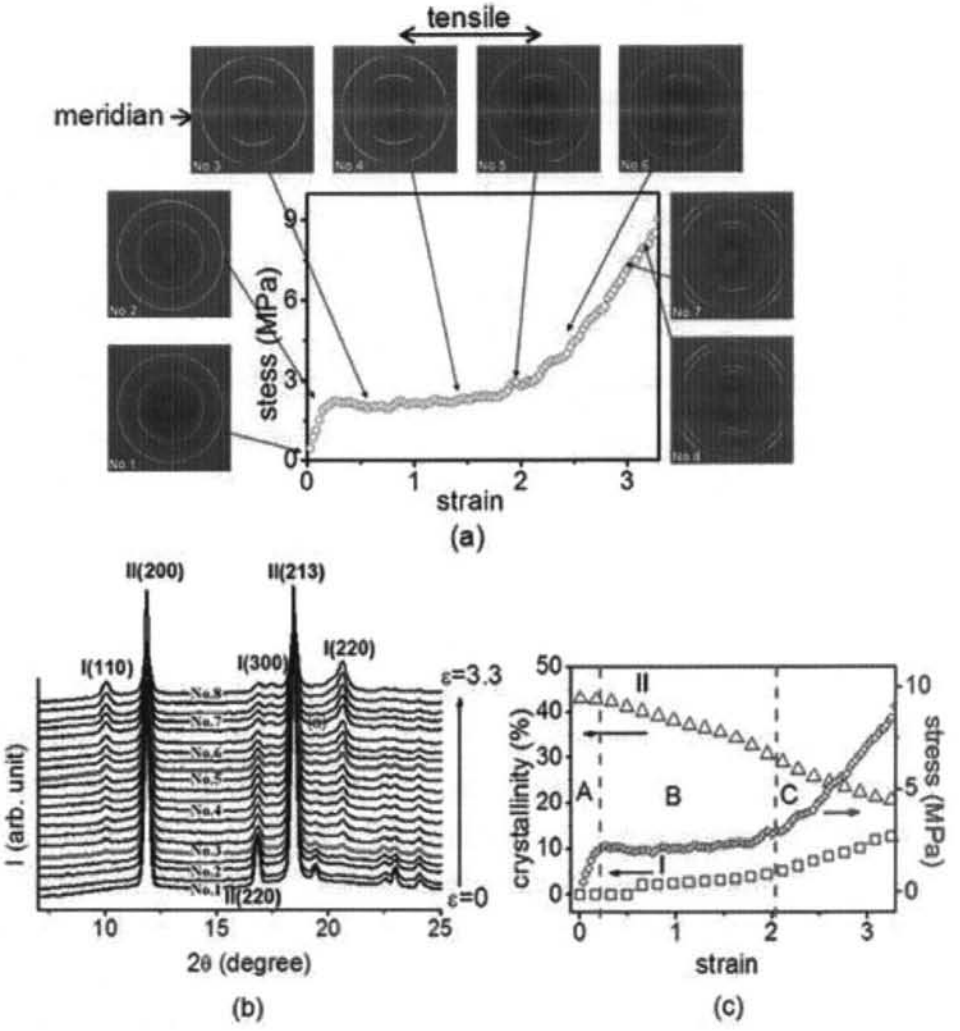

图 2.6 (a) 95 °C 等温结晶的样品在 80 °C 拉伸时的工程应力应变曲线以及不同应变时的二维 WAXS 图。(b)相应的一维 WAXS 曲线。(c)从 b 图数据计算得到的 form I 和 II 结晶度变化以及相应力学曲线。

图 2.7 (a) 和 (b)给出了 80 °C 拉伸时 form II (200)晶面以及 form I (110)晶面的方位角积分分布曲线。在线性变形区（阶段 A），form II 观察不到明显的取向。当形变进入应力平台区（阶段 B）时，晶体 form II 的（200）晶面开始向 50° 方向取向。随着应变的进一步增大至 0.6 左右时，form II（200）晶面的方位角积分强度的极大值飘移至 68° 左右，此时 form I 开始出现。从应变 0.6 直到阶段 B 结束（应变 2.1）时，form II 的(200)晶面方位角积分强度最大值基本保持在 68° 不变。进入应变硬化区（阶段 C）后，form II (200)晶面的取向逐渐移动至子午线方向。另一方面，从在应变 0.6 时刚出现开始，晶体 form I 的

（110）晶面取向一直沿着子午线方向，在整个拉伸过程中都不发生变化。

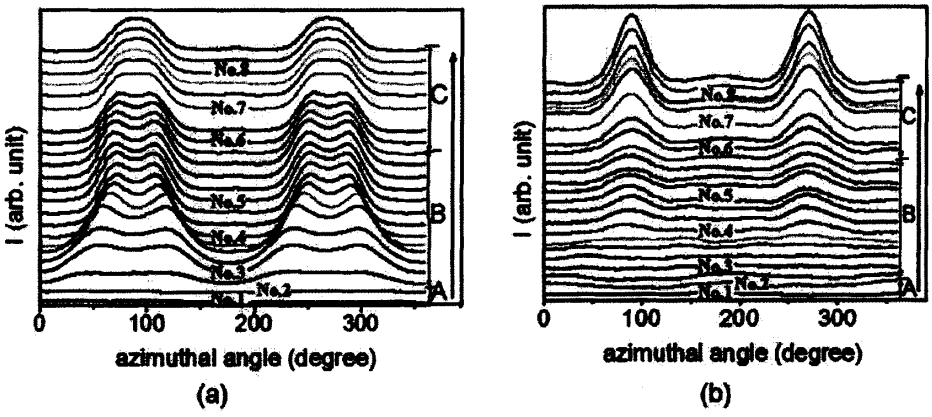

图 2.7 95 °C 等温结晶 80 °C 单轴拉伸时，(a)form II 的(200)晶面和(b)form I 的（110）晶面一维方位角积分强度分布。拉伸方向为 0-180° 方向，0° 和 90° 分别为子午线和赤道线。

从上面分析可以看出，拉伸温度对相转变好像没有显著影响。所以这里我们没有直接分别给出 form II 和 form I 的结晶度变化曲线，而是将不同温度下拉伸的总结晶度变化在图 2.8 (a)中给出，为了描述方便用 X_{II+I} 来表示。我们知道衍射强度由很多因素来决定，例如结构因子，多重性因子等等，所以这里的结晶度只能作为定性分析。图 2.8 仅能表示整体结晶度或者体积结晶度的半定量化趋势。需要注意到 form II 和 form I 的结晶度差异导致的质量修补不会影响整体趋势。为了将所有晶体的体积结晶度与力学行为关系起来，在图 2.8 (b)中再次给出了整体结晶度曲线与相应的工程应力应变曲线。25 °C 时，整体结晶度在阶段 A 和 B 中没有明显变化，进入应变硬化区也就是阶段 C 时，结晶度开始上升，并且一直上升至 52%左右（如图 2.8 (b)）。相反的，在 80 °C 拉伸导致了整体结晶度的持续下降，直到一个较低的值 32%。在中间温度 50 °C 时，整体结晶度表现出非单调行为：首先在阶段 A 和 B 内单调下降，之后再增长至 50%。PB-1 整体结晶度在不同拉伸温度下呈现出的三种演化行为意味着：在低于熔点温度时应力可能诱导了 form II 晶体直接熔融，这些熔体状的非晶成分在之后的进一步拉伸中再结晶成 form I 晶体，这种现象在中间温度 50 °C 时格外明显。总结晶度的变化趋势与他们相对应的工程应力应变曲线吻合的相当好。25 °C 和 50 °C 时，总结晶度曲线上开始上升的位置正好位于阶段 C 的起点（也就是应变硬化区的始点）。虽然在 80 °C 时，总结晶度没有明显的上升趋势，但是发现应变硬化开始时结晶度的变化趋势由下降变为平台，这有可能与低温时的上升有着相同的物理含义。

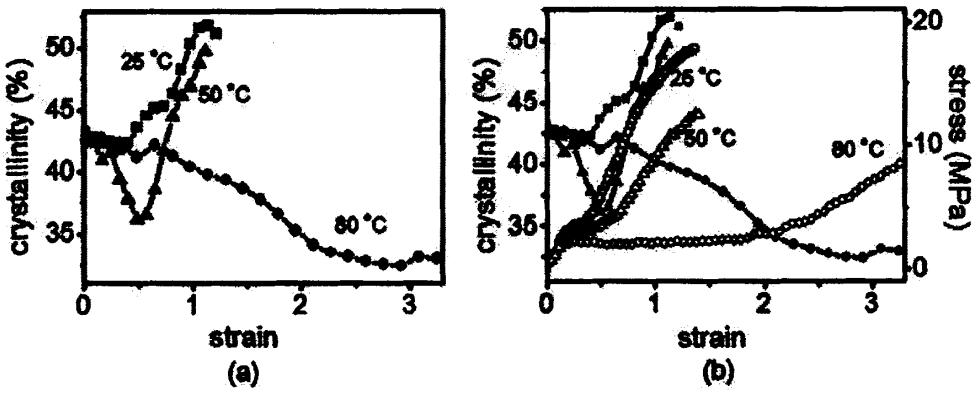

图 2.8 （a）在 25,50 和 80 °C 拉伸时，晶体 form II 和 form I 整体结晶度变化（图中实心标志）。（b）结晶度变化与对应的力学曲线（图中空心标志）。

2.5 讨论部分

基于拉伸诱导 PB-1 相变得到的原位 WAXS 实验结果，有以下几点有意思的发现。（1）单轴拉伸可以加速亚稳态晶体 form II 到稳定的 form I 晶型的转变速率，但是升高拉伸温度的话又会抑制转变速率。（2）在 25 和 80 °C 拉伸时，总体结晶度随着应变分别呈现单调的上升或者下降趋势，而在居中温度 50 °C 时相转变呈现出先下降后上升的非单调趋势，这可能表明从 form II 到 form I 的相转变可能存在两种不同的途径。一种是在低温 25 °C 时由亚稳定的 form II 直接转变为稳定的 form I，这和静态条件下的相转变类似。另外一种就是在高温 80 °C 时，可能发生了拉伸诱导的熔融再结晶过程。（3）工程应力应变曲线上出现了两个奇异的转折点，分别恰好对应着不同的结构变化。低温时从 form II 到 form I 的相转变恰好从工程应力应变曲线上第一个转折点（屈服点）开始。第二个转折点位于应变硬化的起点，此时 form I 含量达到了形成新力学网络的临界值。因此，形成了由 form I 晶体扮演力学网络交联点的凝胶网络。针对这些点，在下面段落中将会给出详细讨论。

拉伸外场大大加速了从亚稳定的 form II 晶型到稳定的 form I 晶型转变。在我们的拉伸实验中，室温下相转变程度在 40 分钟内完成了 80%，可以从图 2.2 (c)、2.5 (a) 和 (b) 看出。这里，我们对相转变程度的定义是 $\Phi = X_{It} / X_{II0}$，其中 X_{It} 是 t 时间时 form I 结晶度，而 X_{II0} 为拉伸之前 form II 的含量。然而，很多研究都表明室温静态条件下从 form II 到 form I 的相转变一般需要数周的时间才能完成。施加外场时，增加了晶体 form II 和 form I 之间的体积自由能之差

$\Delta G=\Delta G_q+\Delta G_f$，其中 ΔG_q 为静态条件下的热力学驱动力，ΔG_f 为来自外场的驱动力，在本实验中即应力。拉伸条件下，应力增加了 form II 晶体的自由能，同时降低了 form I 晶体的成核势垒，由此导致了两晶体之间相转变的加速。根据由 Fujiwara 和 Lotz 提出的相转变机理，转变过程（110）晶面以“不变晶面”存在，在图 2.9 (a) 中给出了转变过程的分子解释。从四方相的 11_3 螺旋晶体 form II 直接转变到具有 3_1 螺旋的三方相 form I 晶体会发生相邻螺旋内的临近匹配（约缩小了 4%），并保持了螺旋的手性，这可能是不需要分子链大幅度调整的最佳方式。在这些晶面的垂直方向，还会发生很大的收缩。一般情况下，晶面间距减小将近 20%，从图 2.9 (a)也能看出。拉伸过程中相转变被加速是通过促进收缩的发生。例如，在图 2.9 (b) 中球晶的竖直区域，片晶中的分子链平行于拉伸方向。当向 form II 晶体施加拉伸应力 σ_1 后，垂直于 σ_1 的两个方向产生了两个收缩应力 σ_2 和 σ_3，他们分别促进了螺旋之间以及（110）晶面间距的收缩（见图 2.9b）。相反的，在球晶的水平方向，垂直于（110）晶面的应力可能会对晶面以及螺旋间距的收缩起到反面作用。我们观察到链轴平行于拉伸方向的 form I 先取向，这正好与上面分析的结果一致。

升高温度会导致从 form II 到 form I 的相转变变慢。与低温结果相比较，80 °C 时转变速率要慢的多。此条件下，转变度 Φ 在 40 分钟内还不到 20%，这远低于室温拉伸时达到的 40%。报道称 PB-1 的相转变是个成核控制过程。静态条件下 form I 的晶核主要由内应力引起，原因在于晶体和无定形成分之间的热扩张系数之间的差别。内应力一般倾向于发生在不规则堆叠片晶的边缘，片晶厚度有变化的局部以及片晶的弯曲。低温时，拉伸形变放大了这种局部内应力，为 form I 晶体的成核创造更多的条件，表现在两种晶体之间相转变速率加快。另一方面，高的实验温度会导致内应力的快速松弛，抵消了拉伸形变对相转变的促进作用。不过与静态条件下数周的相转变时间比较，不论实验温度高低，在外场协助下转变速率还是要快得多。这是因为形变对相转变的作用足够削弱温度的影响。除了相转变速率，在高温和低温时可能存在不同的转变路径，这也影响了不同温度时的转变速率，关于这一点在下面还要详细介绍。

不同温度下总结晶度的变化表明 form II 到 form I 的相转变可能存在两种不同的途径。两种途径的示意图见图 2.9 (c)。一种途径是直接从 form II 晶体转变为 form I 晶体。这种途径一般发生在静态结晶时或者在室温拉伸过程中。自然的，另一种途径就是以无定形相作为中间态的非直接转变。从高温拉伸过程得到的结晶度变化数据来看，这种非直接转变路径也具有相当大的可信度。如图 2.8 (a)所示，25 °C 时总结晶度从初始的 43%几乎线性增长到 52%。总结晶度的增长可能基于两种解释。（1）原始样品中遗留的无定形部分在单轴拉伸过

程中直接结晶形成 form I 晶体。（2）总结晶度的增加也可能是由于 form I 晶体的单位体积散射强度大于 form II。如果采用第一种解释，那么从 50 °C 时总结晶度的非单调变化能够进一步支持以非晶态作为中间相的非直接转变，该过程可以用熔融再结晶过程来解释。下面我们再来考虑第二种解释，也就是单位体积 form I 晶体的散射强度远高于 form II，那么可以做个假设：在室温拉伸时，form II 到 form I 转变过程中体积结晶度保持不变。基于该条件，在 50 °C 时前两个阶段 A 和 B 内总结晶度的降低可以归因于 form II 晶体的熔融，那么 C 阶段结晶度的增就是再结晶过程。这就证实了在临界点 C 时原始片晶先被破坏然后再结晶为新的晶体。80 °C 时，总体结晶呈现单调下降趋势，这也支持了拉伸诱导熔融再结晶的概念。因此，直接的和非直接转变在拉伸过程中都有可能发生，其中直接相转变过程可能倾向于在室温发生，而非直接相转变更倾向于在高温时发生。这两种途径恰好符合目前关于对屈服点的解释和高分子晶体屈服存在的两种有争议的机理。从 form II 到 form I 的直接相转变反应了 Young 等的晶体滑移模型，而通过熔融再结晶的非直接相转变则是 Flory-Yoon 的方法，只不过就是再结晶成为稳定的 form I 晶体而非初始的亚稳态 form II。在连续拉伸作用下，熔融后的无定形态很难再结晶成为 form II,这是因为无定形分子链倾向于沿着拉伸方向取向，而报道称 form II 只能由无规构象分子链结晶得到。

另一个有趣的现象，拉伸过程中的结构变化在材料的力学性能上有明显的反应，这很好的证明了相转变与力学性能之间存在相关性。在 25 °C 和 50 °C 拉伸时，form I 的出现正好在力学曲线上屈服点附近，此时 form II 晶体不够承担拉伸应力因而片晶开始发生粗滑移。换句话说，屈服是母晶 form II 老化的开始，也是子晶 form I 诞生的时刻。在 80 °C 时，屈服对应着拉伸诱导 form II 晶体熔融，并不会立即转变为 form I 晶体。因此，对于以 form II 为母晶相的 PB-1 样品来说，屈服点低温时对应着相转变起始点或者在接近熔点温度时 form II 的熔化。显然，这刚好符合一个普适的观点：小形变和中等形变的半结晶性高分子拉伸变形过程的变形机理为应变控制。基于此模型，屈服点由晶粒滑移决定，此时 form I 晶体开始成核或者 form II 晶体开始熔融。工程应力应变曲线上第二个转折点出现在很小的应变（约为 0.4 左右），之后就是应变硬化区（见图 2.2 (c), 2.5 (a)和(b)）。对其他聚烯烃例如聚丙烯，聚乙烯，聚苯乙烯等的力学性能研究中，应变硬化一般都出现在较大的应变区（应变 2 以上）。对于不具有复杂相变过程的半结晶性高分子，在应变硬化阶段晶块开始破坏，分子链网络对于此过程有很重要的作用。在本例中，硬化出现在相当小的应变时，这可能就与拉伸网络没有太大关系。因为在硬化之前的应力平台区

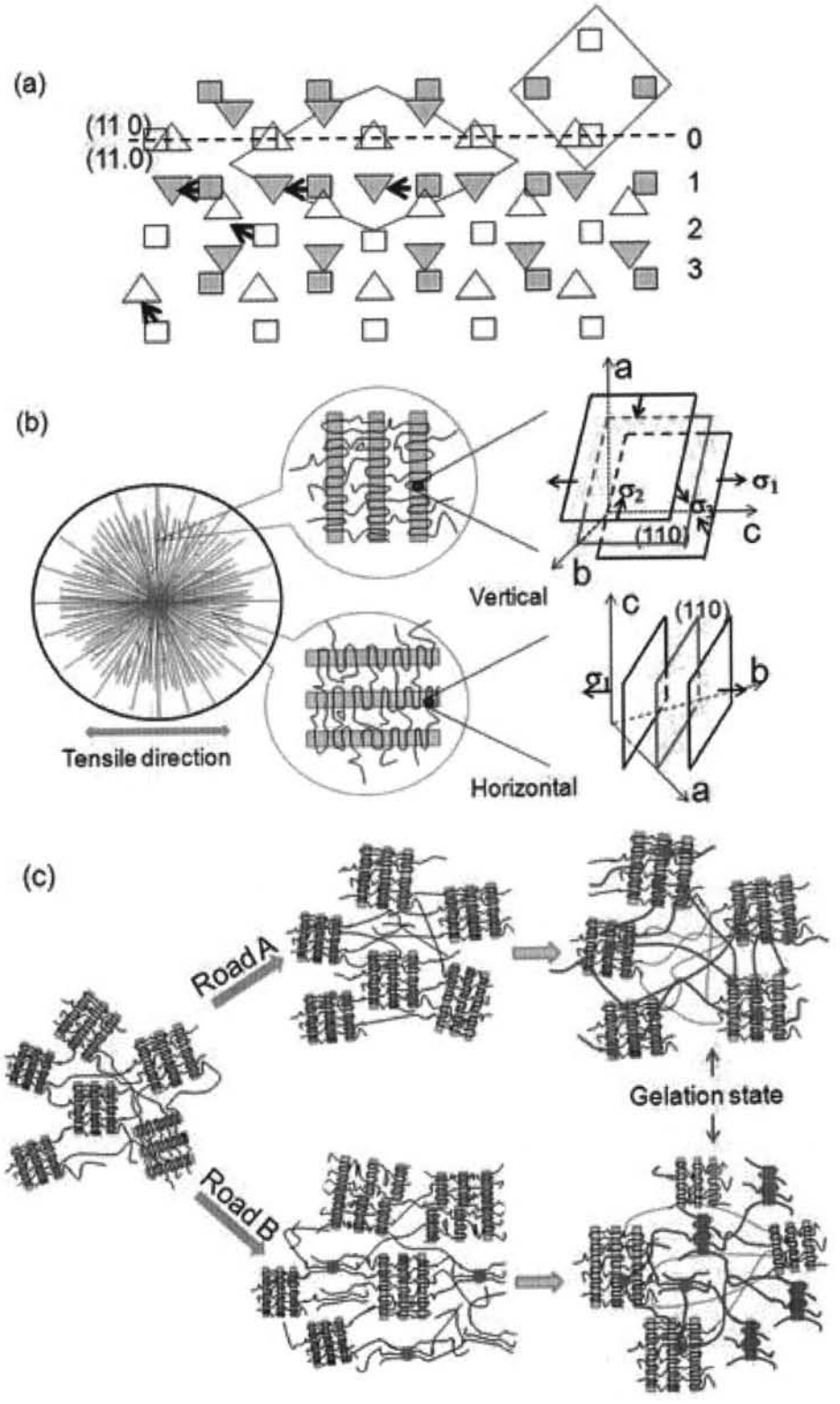

图 2.9（a）基于“不变晶面”（110）随 form II 到 form I 相转变过程进行分子水平分析。方形和三角形分别代表着 form II 的 113 螺旋以及 form I 的 31 螺旋结构。螺

旋结构手性差别用是否阴影来表示。(b) 不同区域 form II 晶体的（110）晶面在单轴拉伸条件下受力情况。(c) 相转变过程中由 form I 晶体形成凝胶网络过程示意图。A 和 B 分别是直接相转变过程和以熔体为中间态的熔融再结晶过程。蓝色和绿色分别代表 form II 和 form I 晶体。

晶体 form II 到 form I 的相转变是最重要结构变化，所以后期应力的上升应该归因于 form I 的形成。如果我们将体系作为物理凝胶，虽然应变硬化开始时 form I 的结晶度还非常低（约 5%左右），但是已经足够建立以 form I 晶体为物理交联点的力学网络。实际上，研究发现结晶过程中 iPP 熔体凝胶的形成只需要结晶度达到 2%甚至更低。虽然 PB-1 的 form I 晶体从不均匀的半结晶性复杂体系中成核，但是建立力学网络的物理图像应该与从熔体结晶类似。不同之处就在于已经存在了由 form II 为物理交联点的初始网络结构，它可以承担起微弱的应力，其值基本为力学平台的应力大小。在应力平台区，虽然 form I 晶体已经出现，但是含量很低而分散于非均匀的基质中，类似于相互之间没有任何作用的悬浮。随着应变增加，form I 晶体含量也进一步增加，最终达到了结晶度为 5%左右的凝胶点（见图 2.9 (c)）。新的力学网络开始承担应力，在应力应变曲线上就反映为应变硬化现象。

2.6 本章小结

本工作基于同步辐射 WAXS 原位研究了不同温度下单轴拉伸诱导 PB-1 的 form II 晶体向 form I 晶体相转变过程。结晶度的变化以及 form II 和 form I 晶体的取向分布表明拉伸作用大大加速了相转变过程。基于 Fujiwara 提出的相转变机理，推测了相转变过程的分子机理：拉伸促进了螺旋间距的减小以及不变晶面（100）面间距的收缩。本工作还提出了可能存在两种相转变路径。低温时从 form II 到 form I 的直接转变占据主导，高温下的非直接相转变看起来更像是个拉伸诱导晶体熔融再结晶过程。在第二种路径中，亚稳定的 form II 在高温拉伸条件下先转变为无定形态，在大应变区再进一步转变为稳定的 form I 晶体。本工作还发现在 PB-1 的单轴拉伸过程中力学曲线上的硬化发生在极小的应变，这可能是由于形成了以 form I 晶体作为物理交联点的力学网络。还建立了相转变与力学性能之间的对应关系。相转变过程的三个阶段：form I 晶体的发育，成核和凝胶化，分别在工程应力应变曲线的不同应变阶段留下了印记，表现为三段式力学行为：线性变形，应力平台和应变硬化。

参考文献

[1] Galeski A. Strength and toughness of crystalline polymer systems [J]. Prog Polym Sci, 2003, 28(12): 1643-1699.

[2] Meijer HEH, Govaert LE. Mechanical performance of polymer systems: The relation between structure and properties [J]. Prog Polym Sci, 2005, 30(8-9): 915-938.

[3] Men YF, Rieger J, Strobl G. Role of the entangled amorphous network in tensile deformation of semicrystalline polymers [J]. Physical Review Letters, 2003, 91(9): 095502-1-4

[4] Peterlin A. Molecular model of drawing polyethylene and polypropylene [J]. J Mater Sci, 1971, 6(6): 490-508.

[5] Lin L, Argon AS. Structure and plastic-deformation of polyethylene [J]. J Mater Sci, 1994, 29(2): 294-323.

[6] Kawakami D, Ran SF, Burger C, et al. Superstructure evolution in poly(ethylene terephthalate) during uniaxial deformation above glass transition temperature [J]. Macromolecules, 2006, 39(8): 2909-2920.

[7] Samon JM, Schultz JM, Wu J, et al. Study of the structure development during the melt spinning of nylon 6 fiber by on-line wide-angle synchrotron x-ray scattering techniques [J]. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 1999, 37(12): 1277-1287.

[8] Jiang Z, Tang Y, Men Y, et al. Structural evolution of tensile-deformed high-density polyethylene during annealing: Scanning synchrotron small-angle x-ray scattering study [J]. Macromolecules, 2007, 40(20): 7263-7269.

[9] Men YF, Rieger J, Lindner P, et al. Structural changes and chain radius of gyration in cold-drawn polyethylene after annealing: Small- and wide-angle x-ray scattering and small-angle neutron scattering studies [J]. J Phys Chem B, 2005, 109(35): 16650-16657.

[10] Kawakami D, Ran SF, Burger C, et al. Mechanism of structural formation by uniaxial deformation in amorphous poly(ethylene terephthalate) above the glass temperature [J]. Macromolecules, 2003, 36(25): 9275-9280.

[11] Kawakami D, Burger C, Ran S, et al. New insights into lamellar structure development and saxs/waxd sequence appearance during uniaxial stretching of amorphous poly(ethylene terephthalate) above glass transition temperature [J]. Macromolecules, 2008, 41(8): 2859-2867.

[12] Kawakami D, Hsiao BS, Ran SF, et al. Structural formation of amorphous poly(ethylene terephthalate) during uniaxial deformation above glass temperature [J]. Polymer, 2004, 45(3): 905-918.

[13] Kakiage M, Yamanobe T, Komoto T, et al. Transient crystallization during drawing from

ultra-high molecular weight polyethylene melts having different entanglement characteristics [J]. Polymer, 2006, 47(23): 8053-8060.

[14] Wang DL, Shao CG, Zhao BJ, et al. Deformation-induced phase transitions of polyamide 12 at different temperatures: An in situ wide-angle x-ray scattering study [J]. Macromolecules, 2010, 43(5): 2406-2412.

[15] Bai L, Hong Z, Wang D, et al. Deformation-induced phase transitions of polyamide 12 in its elastomer segmented copolymers [J]. Polymer, 2010, 51(23): 5604-5611.

[16] Auriemma F, De Rosa C, Esposito S, et al. Polymorphic superelasticity in semicrystalline polymers [J]. Angew Chem, Int Ed, 2007, 46(23): 4325-4328.

[17] Auriemma F, De Rosa C. Time-resolved study of the martensitic phase transition in syndiotactic polypropylene [J]. Macromolecules, 2003, 36(25): 9396-9410.

[18] De Rosa C, Auriemma F. Stress-induced phase transitions in metallocene-made isotactic polypropylene [M]. 2007.

[19] Auriemma F, De Rosa C. Stretching isotactic polypropylene: From "cross-ss" to crosshatches, from gamma form to alpha form [J]. Macromolecules, 2006, 39(22): 7635-7647.

[20] De Rosa C, Auriemma F. Structural-mechanical phase diagram of isotactic polypropylene [J]. J Am Chem Soc, 2006, 128(34): 11024-11025.

[21] De Rosa C, Auriemma F, Di Capua A, et al. Structure-property correlations in polypropylene from metallocene catalysts: Stereodefective, regioregular isotactic polypropylene [J]. J Am Chem Soc, 2004, 126(51): 17040-17049.

[22] Luciani L, Seppala J, Lofgren B. Poly-1-butene - its preparation, properties and challenges [J]. Prog Polym Sci, 1988, 13(1): 37-62.

[23] De Rosa C, Auriemma F, De Ballesteros OR, et al. Crystallization properties and polymorphic behavior of isotactic poly(1-butene) from metallocene catalysts: The crystallization of form i from the melt [J]. Macromolecules, 2009, 42(21): 8286-8297.

[24] Natta GC, P.; Bassi, I. Crystal structure of isotactic poly-alpha-butene [J]. Il Nuovo Cimento series 10, 1960, 15(1 Supplement): 52-67.

[25] Holland VF, Miller RL. Isotactic polybutene-1 single crystals - morphology [J]. J Appl Phys, 1964, 35(11): 3241-3248.

[26] Goldbach G, Peitsche.G. Infrared investigations of polymorphic modifications of polybutene-1 [J]. J Polym Sci [B], 1968, 6(11PB): 783-788.

[27] Nakafuku C, Miyaki T. Effect of pressure on the melting and crystallization behavior of isotactic polybutene-1 [J]. Polymer, 1983, 24(2): 141-148.

[28] Turner-Jones A. Cocrystallization in copolymers of α-olefins ii—butene-1 copolymers and polybutene type ii/i crystal phase transition [J]. Polymer, 1966, 7(1): 23-59.

[29] Danusso F, Gianotti G. The 3 polymorphs of isotactic polybutene-1 - dilatometric and thermodynamic fusion properties [J]. Makromol Chem, 1963, 61:139-156.

[30] Azzurri F, Flores A, Alfonso GC, et al. Polymorphism of isotactic poly(1-butene) as revealed by microindentation hardness. 1. Kinetics of the transformation [J]. Macromolecules, 2002, 35(24): 9069-9073.

[31] Azzurri F, Flores A, Alfonso GC, et al. Polymorphism of isotactic polybutene-1 as revealed by microindentation hardness. Part ii: Correlations to microstructure [J]. Polymer, 2003, 44(5): 1641-1645.

[32] Jiang Z, Sun Y, Tang Y, et al. Polymorphic transformation of isotactic poly(1-butene) in form iii upon heating: In situ synchrotron small- and wide-angle x-ray scattering studies [J]. J Phys Chem B, 2010, 114(18): 6001-6005.

[33] Miyoshi T, Hayashi S, Imashiro F, et al. Chain dynamics, conformations, and phase transformations for form iii polymorph of isotactic poly(1-butene) investigated by high-resolution solid-state c-13 nmr spectroscopy and molecular mechanics calculations [J]. Macromolecules, 2002, 35(7): 2624-2632.

[34] Nakamura K, Aoike T, Usaka K, et al. Phase transformation in poly(1-butene) upon drawing [J]. Macromolecules, 1999, 32(15): 4975-4982.

[35] Maruyama M, Sakamoto Y, Nozaki K, et al. Kinetic study of the ii-i phase transition of isotactic polybutene-1 [J]. Polymer, 2010, 51(23): 5532-5538.

[36] Acierno S, Grizzuti N, Winter HH. Effects of molecular weight on the isothermal crystallization of poly(1-butene) [J]. Macromolecules, 2002, 35(13): 5043-5048.

[37] Fu Q, Heck B, Strobl G, et al. A temperature- and molar mass-dependent change in the crystallization mechanism of poly(1-butene): Transition from chain-folded to chain-extended crystallization? [J]. Macromolecules, 2001, 34(8): 2502-2511.

[38] Men YF, Rieger J, Homeyer J. Synchrotron ultrasmall-angle x-ray scattering studies on tensile deformation of poly(1-butene) [J]. Macromolecules, 2004, 37(25): 9481-9488.

[39] Chau KW, Yang YC, Geil PH. Tetragonal - twinned hexagonal crystal phase-transformation in polybutene-1 [J]. J Mater Sci, 1986, 21(9): 3002-3014.

[40] Al-Hussein M, Strobl G. Strain-controlled tensile deformation behavior and relaxation properties of isotactic poly(1-butene) and its ethylene copolymers [J]. Macromol Symp, 2004, 214:231-240.

[41] Jiang SD, Duan YX, Li L, et al. An afm study on the structure and melting behavior of melt-

crystallized isotactic poly(1-butene) [J]. Polymer, 2004, 45(18): 6365-6374.

[42] Marigo A, Marega C, Zannetti R, et al. Small- and wide-angle x-ray scattering analysis of ziegler-natta catalysts: Structural disorder, surface area and activity [J]. Eur Polym J, 2000, 36(9): 1921-1926.

第三章 应变速率对拉伸诱导 PB-1 相转变的影响

3.1 摘要

本章主要基于同步辐射 X 射线原位研究了三个温度下不同拉伸速率对相转变的影响，同时还检测了高速拉伸之后应力松弛过程中 form II 与 form I 含量的变化。通过不同参考变量分析了拉伸速率对 PB-1 相转变的影响。以时间为参考变量可以得到拉伸过程中拉伸速率越高相转变速度越快。但是当参考变量为应变时，则是相同应变和温度下拉伸速率越低转变量越多，而且相转变的起点由应变决定。以外场功为参考变量分析结晶度的变化时，发现低温相转变的程度由外场功决定。另外，在 80 °C 拉伸之后的应力松弛过程中还观察到了 form II 晶体的再结晶现象。

3.2 引言

在高分子材料力学性能研究中，通常在半结晶材料的玻璃化转变温度（Tg）以及熔点 Tm 之间进行实验[1]。研究发现实验温度对应力应变曲线和材料的结构变化有着很大影响[2]。此外，形变速率也是决定分子链取向和结构变化的重要因素[3-8] 。所以高分子的变形行为被认为是拉伸速率和实验温度的协同作用[7]。关于实验温度对拉伸诱导高分子材料的工作已经非常常见，这些结果都说明相同应变速率时相转变的速率以及晶体的取向度都由拉伸温度决定。然而到目前为止，有关一定温度时拉伸速率如何影响材料结构变化的报道依然很少。所有关于高分子的研究都是为了最终能够指导加工，得到高性能的产品用于实际应用。而应用过程中形变速率对材料的作用可能比温度的作用还要重要，因此研究拉伸速率的影响具有非常重要的意义[9-11]。Blundell 等在用同步辐射 WAXS 对拉伸诱导 PET 结晶进行跟踪时发现拉伸速率决定着结晶的起点，而且接下来的结晶速率强烈依赖于拉伸比但是对温度的变化不太敏感。他们将这种奇怪的现象归因于局部分子链的运动受温度影响不大。为了验证此猜想，他们又进行了不同拉伸速率的实验，发现链段的取向以及后续结晶行为都取决于拉伸速率是高于或者低于回复速率 $1/\tau B$，其中τB 为链段的松弛时间[12, 13]。当拉伸速率大于链段的松弛过程时，拉伸诱导的结晶会被延迟到形变结束后。如果拉伸速率低于链段松弛时间，则分子链有足够的自由度可以排入晶格而在拉伸过程中结晶。Takahashi 等提出一定温度时较高的拉伸速率更有利于

单轴拉伸诱导聚乳酸(PLA)从 α 相到 β 相的转变[14]。Zhang 等详细研究了应变速率对拉伸诱导非晶 PLLA 结构变化的影响，发现应变速率也对分子链的取向、结晶以及成孔行为都有重要影响。高的应变速率导致较强的应变硬化现象，所形成新相 α'的结晶度和取向度都随拉伸速率增加而增强[15]。Richeton 等提出材料的屈服应力在较高的应变速率或者低温时比低应变速率或高温时的增加要更加迅速。升高温度对材料屈服应力的影响等同于降低应变速率[16, 17]。

PB-1 作为一种多相态半结晶性高分子的典型代表，已经得到了广泛的研究，尤其是针对于亚稳定的 form II 晶体到稳定的 form I 的转变。对于静态结晶主要研究了温度的影响。我们组最近的研究工作发现：在 PB-1 玻璃化转变温度（-25 °C 左右）到熔点之间室温时静态结晶的 form II 样品转变为 form I 的速度最快，降低和升高温度都不利于转变的发生[18]。Asada 进行的应力松弛实验发现时温等效原理不适用于 PB-1，由于有相转变的发生[19]。大量的研究工作都表明拉伸形变可以促进相转变的发生，在上一章的工作中我们详细研究了结晶温度和拉伸温度对于相转变的影响，并提出可能存在的两种相转变途径[20]。拉伸诱导 PB-1 相转变还被认为是由应变控制（strain dependent）的转变。Glodback 采用恒定工程应力实验发现只有大于屈服应力时相转变才会出现明显的加速[21]。Geil 等对 PB-1 进行了不同速率的拉伸，观察到两个阶段的应变硬化现象，并且硬化区的斜率随应变速率的增加而下降[22]。从 14 °C 到 80 °C 温度范围内拉伸过后的应力松弛过程也被 Tanaka 进行了详细研究，发现 40-50 °C 范围内应力松弛过程中相转变速率最高，而 80 °C 的应力松弛过程中相转变速度近乎为 0[2]。因此，拉伸诱导 PB-1 的相转变在温度、应力、应变和应变速率等参数方面已经被深入研究，但是由于缺乏对结构的原位检测所以没有得到外场参数对 PB-1 相转变的影响。

在上一章的工作中我们基于同步辐射 WAXS 原位研究了温度对拉伸诱导 PB-1 相转变的影响，观察到高温对 PB-1 相转变的抑制作用，还提出了高低温拉伸时可能存在的两种不同转变路径。本章的工作主要使用同步辐射 WAXS 原位检测了拉伸速率的变化对 PB-1 相转变的影响。

3.3 实验部分

3.3.1 样品准备

PB-1 还是由 LyondellBasell 公司友情提供的牌号为 PB0110M 粒料，分子量及分子量分布分别为 711kg/mol 和 3.1。样品的熔点和玻璃化转变温度分别为

117 和-20 ℃。粒状原料通过压模成型为 1 毫米厚的薄板。然后用再裁制成哑铃状样品，样品总长度为 30 mm，平行部分宽度为 4 mm。

3.3.2 拉伸实验

本工作中拉伸实验是在一台改良过的原位拉伸装置 Instron 4410 上进行，装置详情参考图 3.1。样品置于加热腔中，通过热的氮气流加热。为了得到完全的 form II 晶体，首先将样品加热到 170 ℃保持 5 分钟消除热机械历史，然后降温至 90 ℃等温结晶 30 min 得到相同的片晶结构。等温结晶完全后再继续降温至实验温度 80 ℃、55 ℃和 25 ℃。待温度继续稳定 5 min 后开始拉伸实验。两夹头之间距离为 30 mm，这也是样品的初始距离。本次实验采用的拉伸速率有 0.5 mm/min、4 mm/min 和 28 mm/min，到达设定应变后保持静止。拉伸应变在 80 ℃、55 ℃和 25 ℃时分别为 1、0.7 和 0.7。

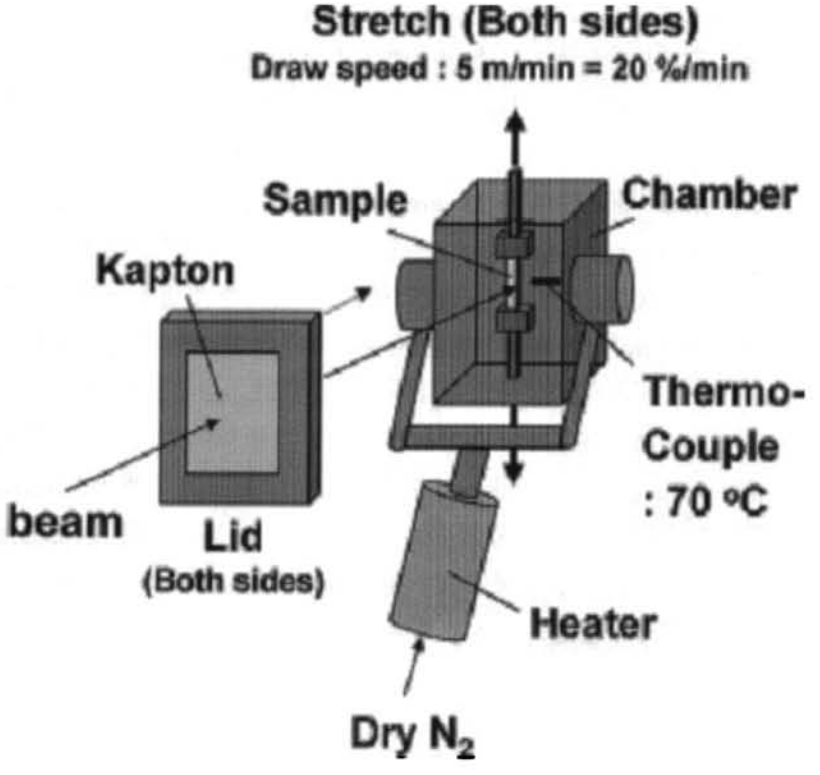

图 3.1 Instron 4410 拉伸装置是加热腔和拉伸部分示意图。

3.3.3 WAXS 测试

同步辐射宽角 X 射线散射（WAXS）测试是在布鲁克海文国家实验室

（BNL）的美国国家同步辐射光源（NSLS）X27C 线站进行。实验中 X 射线波长采用 0.1371 nm。每幅二维 WAXS 散射图采集时间为 20 s， 采用的是 Mar CCD 作为探测器。样品到探测器距离用 Al_2O_3 标定为 176 mm。

3.4 结果部分

3.4.1 室温拉伸结果

图 3.2 给出了室温时不同拉伸速率的工程应力应变曲线。拉伸之前的二维 WAXS 散射图标记为 0。其余标记为 0.5、4 和 28 的分别为三个速率拉伸结束后的二维 WAXS 散射图。弹性形变区内，拉伸速率对力学性能的影响不明显，表现出几乎相同的弹性模量。但是高的应变速率带来更高的屈服应力。拉伸速率为 28 mm/min 时，屈服应力为 2.1 MPa 左右，而在 4 和 0.5 mm/min 时分别为 1.95 和 1.85 MPa。过了应变 0.1 也就是屈服点之后应力的增加变缓，我们定义为进入了应力平台区，三个应变速率平台区表现差别不大。应变 0.2 之后几乎都进入了应变硬化区，这时三个力学曲线表现出最明显的差别。相同应变时最小的应变速率表现出最大的应力，当应变达到 0.5 时，0.5 mm/min 拉伸应力高达 8.2 MPa，而此时 4 和 28 mm/min 时应力分别只有 4.2 和 3 MPa。并且在拉伸速率为 0.5 mm/min 时，当应变进入硬化区后力学曲线上升速度比线性变形区更快，而较快的两个拉伸速率下硬化区的力学曲线上升反而较慢。这可能与 form I 和 form II 两种晶型模量相关。从二维 WAXS 散射图我们可以看出，拉伸之前散射区出现的全为来自 form II 的散射。由于拉伸诱导 form I 的生成，在检测区域内又出现了三个新的散射弧。当拉伸结束时，新的散射弧强度已经超过了 form II，意味着 form I 的含量超过了 form II。而 0.5 mm/min 的拉伸形变最后生成的 form I 含量最多，可以看到来自 form II 的散射强度已经非常微弱，远低于 form I 的散射强度。由此我们可以推测低速拉伸时相同应变能够诱导更多的 form I 生成。

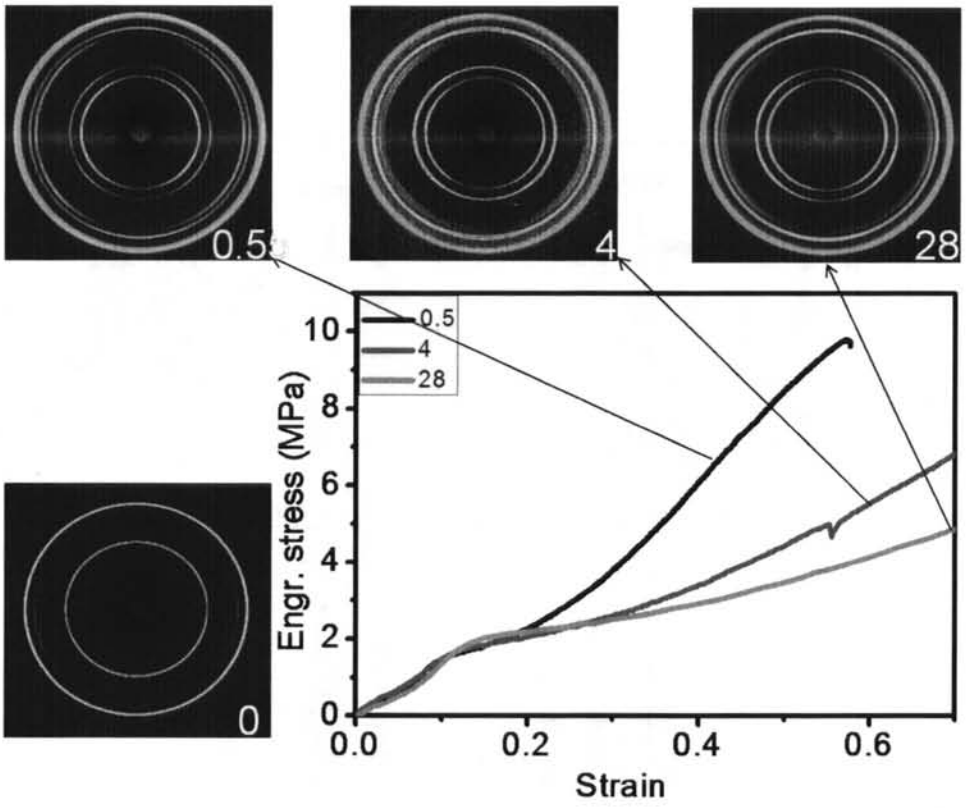

图 3.2 室温拉伸时三个不同拉伸速率的工程应力应变曲线，图中还给出了拉伸之前(标记为 0)和拉伸结束时的 2D WAXS 散射图。拉伸方向为水平方向。

为了进一步分析结构演变过程，我们通过 Fit2D 软件将 WAXS 结果转变为一维散射曲线，结果见图 3.2，其中(a)、(b)和(c)分别对应着 0.5、4 和 28 mm/min。由于探测器时间分辨的限制，在两个高速拉伸过程中只能采集有限的 WAXS 二维图，为了进一步检测拉伸形变对相转变的影响，拉伸结束后还继续采集一定数量的 WAXS 数据。而对于拉伸速率 0.5 mm/min，仅对拉伸过程进行了原位检测，在图 3.3 中用 static 和 during 进行标记。从图中一维散射曲线还可以看出拉伸之前样品中所含晶体全为 form II，其对应的散射峰位分别位于 8.9、14.9 和 16.3°，其对应的晶面指数分别为(200)、(220)和(213)。随着拉伸的进行，form I 的三个较强峰分别出现在 10.5、15.4 和 18.3°，分别对应着晶面(110)、(300)和(220)。仅对比拉伸过程中（图中标记为 during 部分）的散射强度，拉伸速率最大时，在拉伸结束时 form I 强度最低。

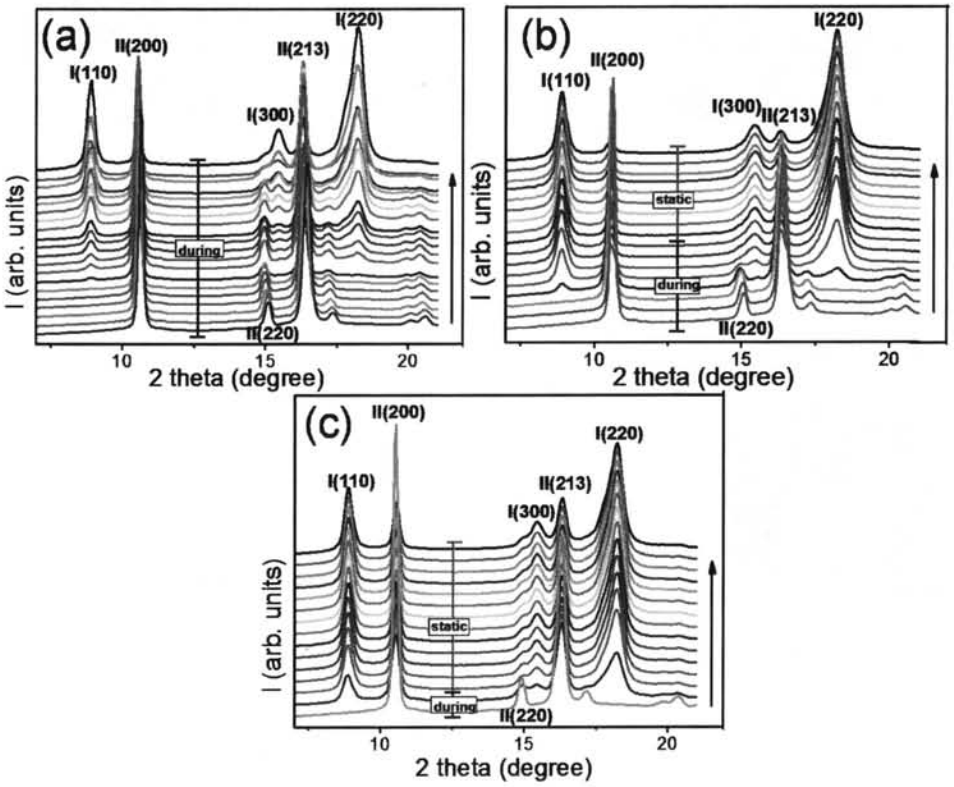

图 3.3 拉伸速率为 0.5 mm/min (a)、4 mm/min (b)和 28 mm/min (c)的结构演化一维 WAXS 散射曲线。图中 during 和 static 分别代表拉伸过程中和拉伸结束后的静态检测过程。

根据一维 WAXS 曲线，我们计算了两种晶体的含量。采用的计算方法同第一张中所述相同，这里不再赘述。需要强调的是，由于对散射强度的影响有很多复杂因素例如结构因子和多重性因子，可能导致 form I 和 form II 晶体单位体积散射强度差别。因此，这里的晶体含量仅为定性参考，不能做为结晶度的定量结果。在图 5.3 中我们给出了两种结晶度随时间的变化。其中图 3.4 (a)为 0.5 mm/min 拉伸的全过程，可以看到从拉伸开始 form II 含量就开始单调降低至结晶度为 4%左右，而 form I 在拉伸为 500 s 左右才出现，之后呈现单调上升趋势至最后接近 32%。在 3.4 (b)和(c)中用绿色虚线标记了拉伸结束的时候，之后的结晶度变化即为拉伸过后的静态结晶。从图中可以看出在速率 4 mm/min 和 28 mm/min 拉伸结束时 form I 的含量分别为 26%和 24%左右，因此我们推测相同应变时拉伸速率越大转变越慢。与 4 mm/min 相比，在速率 28

mm/min 拉伸完成后的静态结晶过程中，form I 和 form II 都出现了相对明显的变化，这可能是由于快速拉伸时 form II 晶体内一些来不及响应的分子链在拉伸结束后才开始慢慢排入 form I 晶格，而较低的拉伸速度下这种来不及响应的分子链较少。在图 5.4 (d)中还给出了总的结晶度随时间的变化，可以看到在拉伸速率 0.5 mm/min 时总结晶度呈现先降低后增加的趋势，可能是由于拉伸先破坏了 form II 晶体的完整性，而 form I 的生成使得后期呈增长趋势。

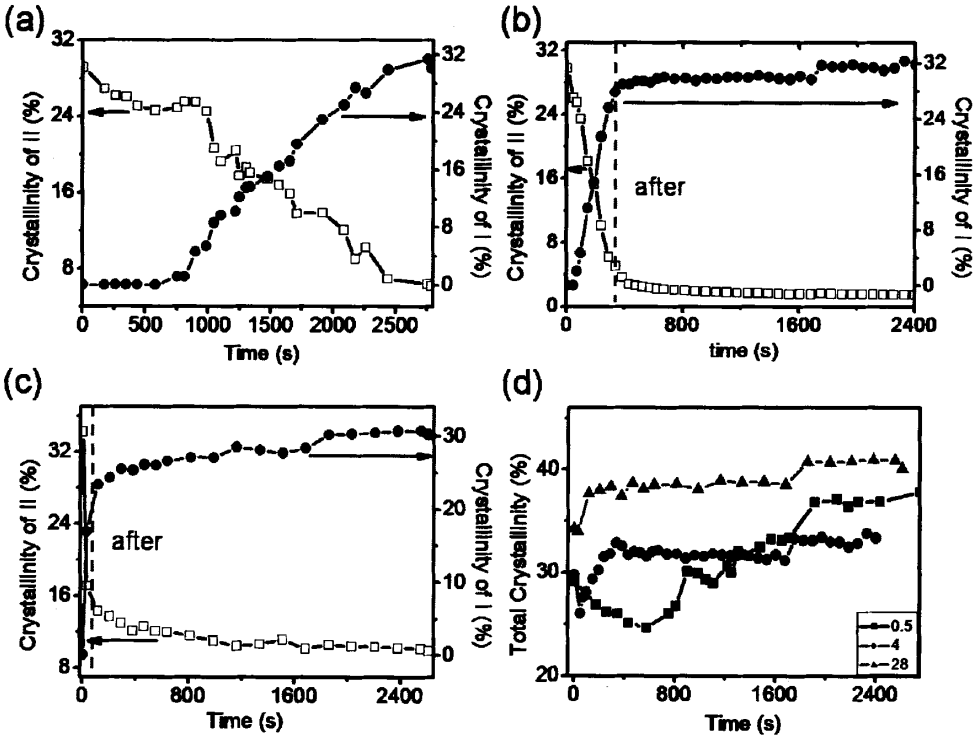

图 3.4 (a)、(b)和(c)分别为拉伸速率为 0.5、4 和 28 mm/min 时 form II 和 form I 含量随时间的变化。(d)为总结晶度随时间的变化。

3.4.2 55 °C 拉伸实验结果

图 3.5 所示为 55 °C 拉伸时的工程应力应变曲线和拉伸之前及之后的二维 WAXS 散射图。整体看来力学曲线趋势类似于室温结果，但是整体应力都低于室温拉伸时的应力。不过可以发现在应变 0.05 左右力学曲线上出现一个拐点，将在下一章详细阐述。有意思的是，在两个较高拉伸速率的应力应变曲线上力学平台跨越了很大的应变范围，几乎从应变 0.15 左右到 0.5 左右。并且与 0.5 mm/min 比较，进入应变硬化阶段后应力的增加依然很微弱。根据上一章的

结果，这可能是由于相同应变时高速拉伸生成的 form I 含量较低，所以能承担的应力就较小。结构变化方面 55 °C 拉伸时取向较强，二维 WAXS 散射图上可以看到 form I 的(200)和 form II 的(110)晶面衍射弧与室温相比更加明显。同室温一样，相同应变下 0.5 mm/min 拉伸时 form I 的生成量更高，可以看到标记为 0.5 的二维 WAXS 图中 form I 的散射强度要高于 form I。

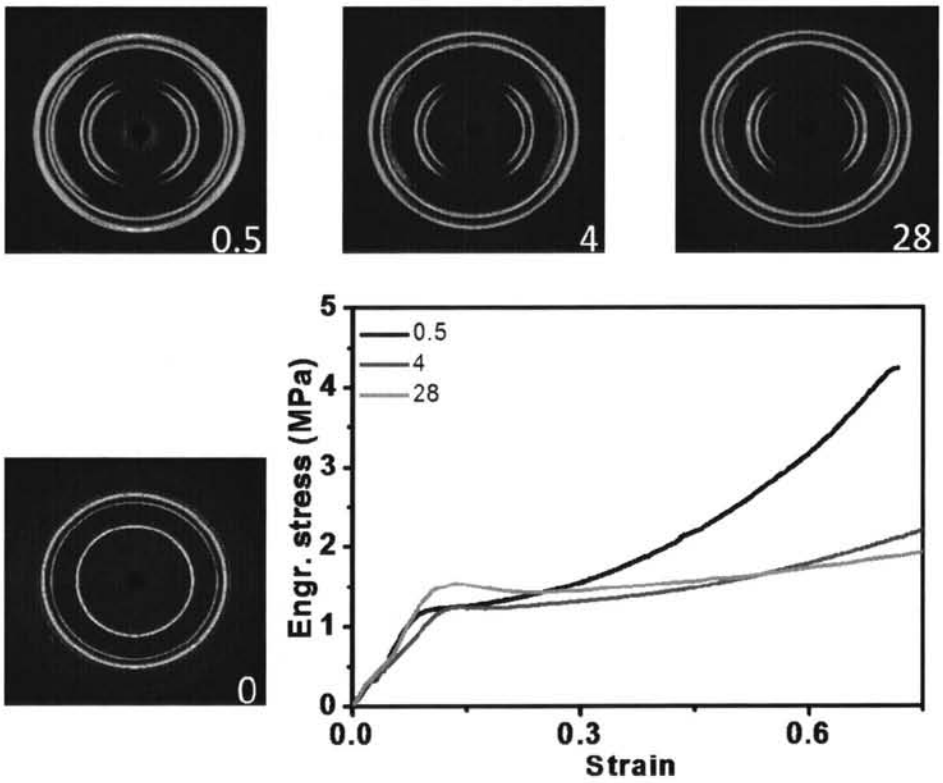

图 3.5 55 °C 拉伸时三个不同应变速率的工程应力应变曲线。图中插入了拉伸之前(标记为 0)和三个速率拉伸结束时的二维 WAXS 散射图。

55 °C 的结构演化过程与室温相似，在这里不再给出一维 WAXS 曲线，直接在图 3.6 中给出了 form I 和 form II 结晶度随时间的变化。图 3.6 (a)为 0.5 mm/min 拉伸过程中结晶度的变化。Form II 结晶度在整个过程中呈现单调下降趋势，而 form I 晶体在 500s 左右出现后呈现单调上升趋势。不过与室温相比，拉伸时间同样为 2800 s 时 form I 的结晶度才达到 24%左右，而室温时已经达到 32%。在 3.6 (b)和(c)中也用绿色虚线划分了拉伸停止的时刻，由于拉伸时间较短，为了全面了解拉伸作用对相转变的影响，在拉伸结束后继续用 WAXS 检测了静态结晶过程。可以看出在速率 4 和 28 mm/min 拉伸结束时

form I 的结晶度都比较低，都是接近于 12%。需要注意的是此时 form II 的残留相对也比较多，4 mm/min 拉伸结束时 form II 含量为 20%左右，而 28mm/min 为 18%，与 0.5mm/min 拉伸结束时的 10%左右的 form II 含量相比都比较高。与室温拉伸相比，在 55 °C 高速拉伸结束后的相转变依然较快。4 mm/min 和 28 mm/min 拉伸结束后 1000 s 内 form I 含量都从 12%长到 18%左右。从 3.6 (d) 给出的总结晶度随时间的变化我们可以发现，总的结晶度都呈现出先降低后增加的趋势。尤其是在高速 28 mm/min 拉伸过程中总结晶度为下降趋势，在后期的静态结晶中才开始增加的。说明高速拉伸对 form II 晶体的破坏比 form I 的生成要多。

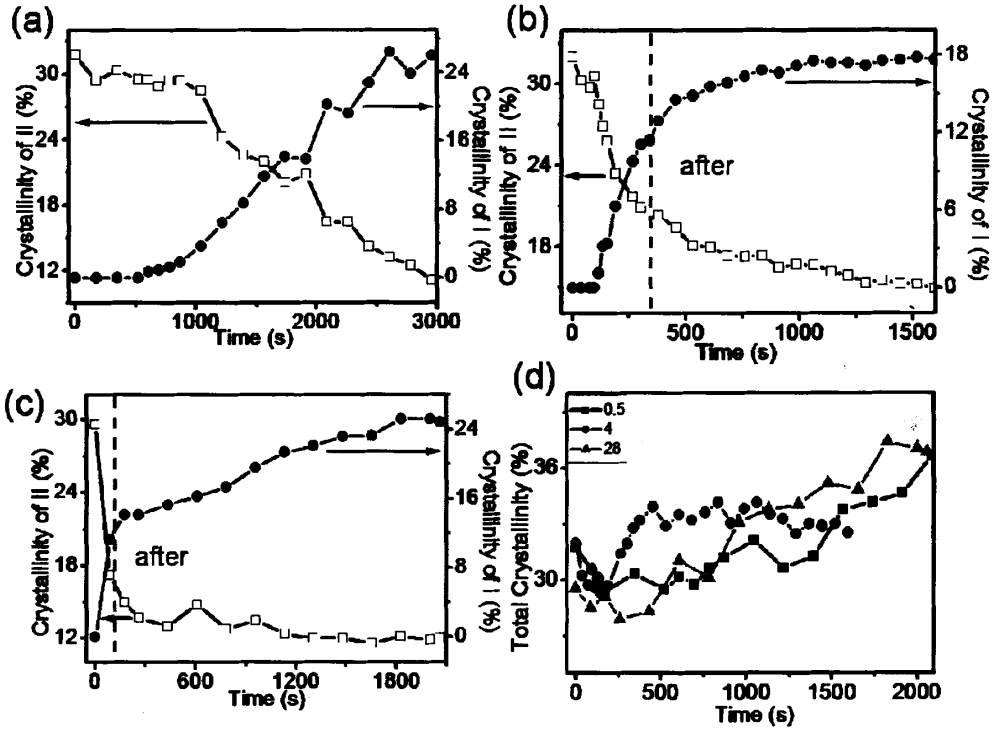

图 3.6 (a)、(b)和(c)分别为 55 °C 时拉伸速率 0.5、4 和 28 mm/min 的 form II 和 form I 含量随时间的变化。(d)为总结晶度随时间的变化。

3.4.3 80 °C 实验结果

我们还开展了 80 °C 拉伸实验，结果与室温和 55 °C 有很大区别。如图 3.7 所示，力学曲线上表现出很明显的应变软化现象，即过了屈服点之后应力随着

应变增加而降低，这与两组低温试验有很大区别。即使应变达到 1，也没有出现明显的应变硬化现象，只有 0.5 mm/min 有微弱的硬化倾向。另外，整个拉伸过程都表现出很低的工程应力，最大值仅为 1 MPa 左右。我们知道 form I 晶体模量要高于 form II 晶体，因此小应力是由于 form I 生成量较低，这可以从拉伸结束后的二维 WAXS 散射图看出。在拉伸变形之前的二维图上我们可以清晰的观察到来自于 form II 晶体的衍射环。速度 0.5 mm/min 拉伸结束时（应变为 1），可以观察到很明显的 form I 晶体衍射弧，并且与 form II 衍射弧都表现出非常高的取向。然而，从速度 4 和 28 mm/min 拉伸结束时的二维 WAXS 散射图却看不到明显的 form I 晶体散射信号，而 form II 沿着拉伸方向取向。再次说明相同的应变时拉伸速度越高生成的 form I 越少，这可能是由于高速拉伸时分子链来不及响应形成 form I 晶体。同时，速度为 4 和 28 mm/min 时应力应变曲线大应变区没有出现应变硬化也证明了这一点。在前面我们已经讨论过拉伸诱导 PB-1 相转变过程中出现的应力硬化与 form I 晶体形成的物理交联网络有关，高速拉伸过程中 form I 的生成量很低（可以从二维散射图上看出），因此还不足以形成交联网络来承担更高的应力。

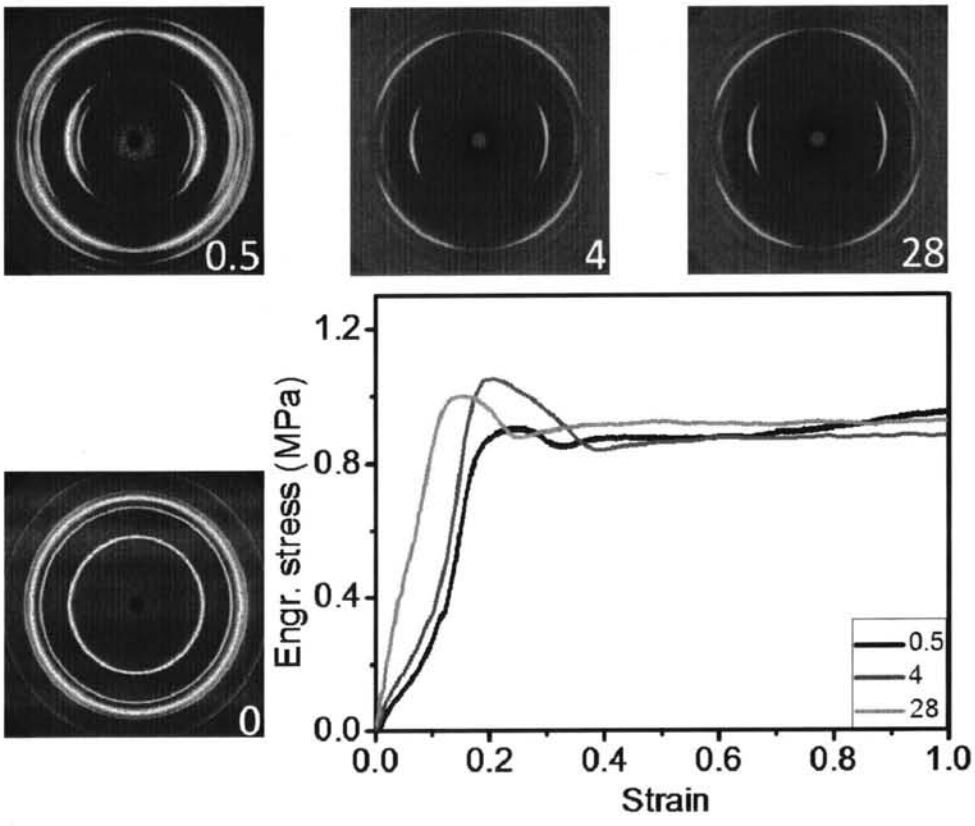

图 3.7 80 ℃ 拉伸时三个不同应变速率的工程应力应变曲线。图中插入了拉伸之前(标记为 0)和三个速率拉伸结束时的二维 WAXS 散射图。

从图 3.7 给出的高速拉伸结束时的二维图看不出来自 form I 的散射信号，为了进一步分析在图 3.8 中给出了三个速度拉伸时的一维 WAXS 曲线。其中图 3.8 (a)为 0.5 mm/min 拉伸的全过程。由于 4 和 28 mm/min 拉伸速度较快而 WAXS 图像采集有时间分辨的限制，对拉伸过程中的结构变化采集有限，因此还给出了拉伸之后一段时间内的静态结晶变化，标记为 static。从图 3.8 (b) during 区曲线可以看到，后期曲线又表现出 form I 的峰位，这意味着实际上 4 mm/min 拉伸结束时有 form I 的生成，只是含量太少在二维图上分辨不出来。但是 28 mm/min 拉伸结束时 form I 的信号在一维图上也分辨不出来，见图 3.8 (c)。拉伸结束后的静态结晶过程中，来自 form I 的散射峰渐渐表现出来。

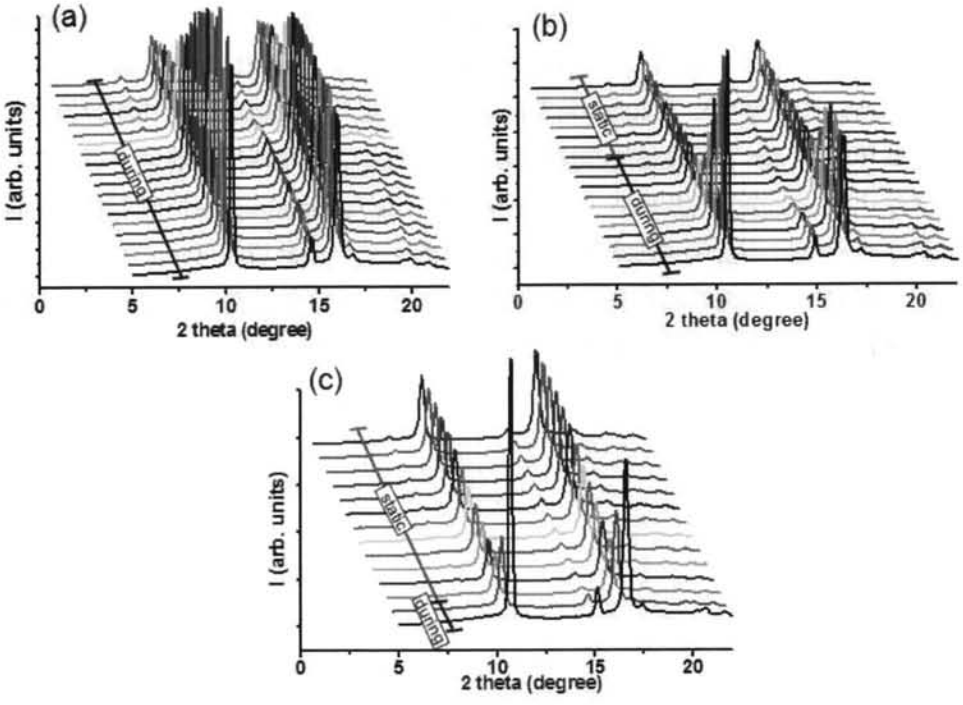

图 3.8 (a)、(b)和(c)图分别为拉伸速率 0.5、4 和 28 mm/min 时一维 WAXS 散射曲线。其中(a)图为整个拉伸过程，(b)和(c)图中的 static 和 during 分别表示拉伸过程中和拉伸之后静态结晶的一维曲线。

另外在图 3.8 (c)中还观察到拉伸结束后 static 区域内 form II 的散射峰也在逐渐增强，由此我们怀疑 form II 的含量在拉伸结束后也在不断增加。与前面一样基于一维散射曲线拟合了 form I 和 form II 晶体含量的变化，见图 3.9。与前面两个温度最大的区别在于 form I 出现的延迟。例如拉伸速度为 0.5 mm/min

时，虽然整个拉伸过程中 form II 的含量呈现单调下降趋势，而 form I 直到 1100 s左右才出现，这远滞后于 25 和 55 °C。同样 4 mm/min 拉伸时 form I 出现在 200 s 左右，这也是滞后于其余两个温度。与预期不同的是，高温拉伸时不论速率如何 form II 结晶度的下降都比较低，从初始的 32%左右仅下降到 24.5%。传统观念认为高温时分子链运动速度快，外场作用更容易促进其破坏，而 PB-1 的 form II 好像在高温时更加稳定。联系到 PB-1 的最合适结晶温度为 90 °C 左右，所以在 80 °C 时 form II 应该可以很稳定的存在。而高温时存在于晶体之间的无定形分子链运动速度加快，所以高温拉伸时无定形区分子链的伸展占主导，form II 晶体只承担了小部分应力。这也是高温时工程应力应变曲线上应力较小的原因。Form I 的消耗少就导致了高温时 form I 的生成量小，最慢速度 0.5 mm/min 拉伸结束时 form I 的含量只有 4.5%左右。而两个高速拉伸结束时 form I 的含量甚至只有 2%左右。这里还有件值得注意的现象，两个高速拉伸结束后的静态结晶过程中 form II 的结晶度也在不段增加，28 mm/min 时增加更加明显。这与我们在图 3.9 (c)中观察到 form II 散射峰强度增加符合。这样进一步支持了 80 °C 是 form II 可以稳定存在的温度。在快速拉伸过程中破坏掉的 form II 晶体所形成的无定形相以及受到拉伸作用的分子链，当拉伸停止后发生松弛重新形成了 form II 晶体。而 0.5 mm/min 拉伸时所有分子链都一直承受着外场作用而来不及松弛，因此无法再结晶成为 form II 晶体。在图 3.4 (d)中，总的结晶度在拉伸过程中都表现出下降的趋势，这是因为在此温度时相转变被抑制，所以 form I 的生成来不及弥补 form II 的破坏。

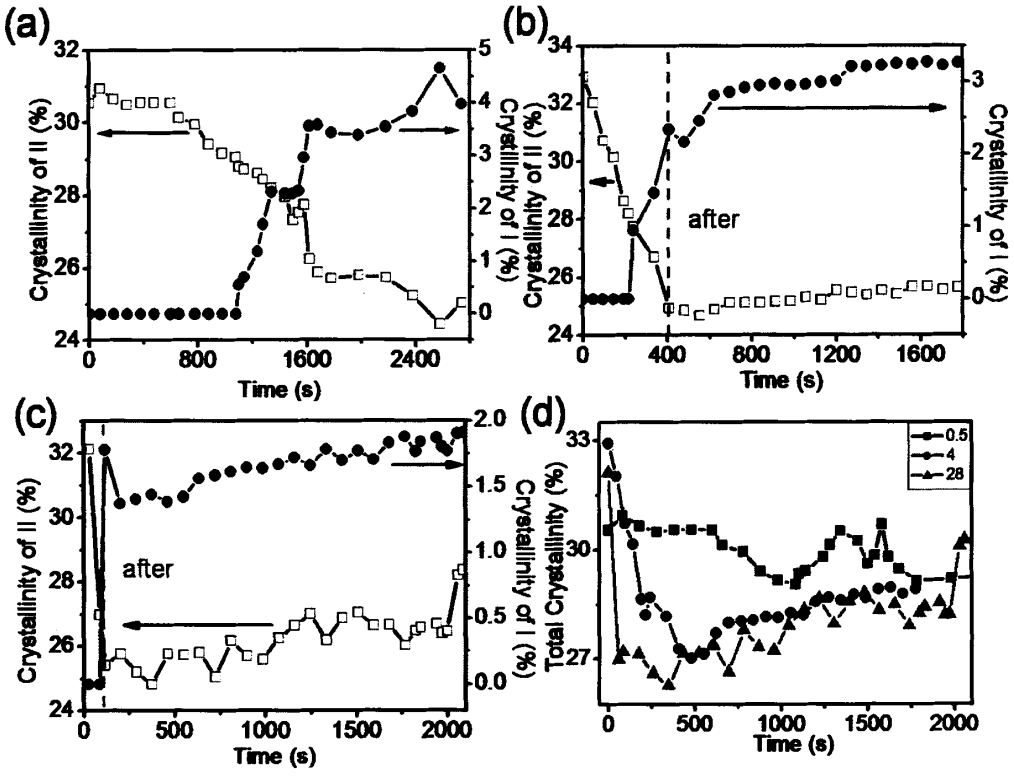

图 3.9 (a) 0.5 mm/min 拉伸过程中两种晶体结晶度随时间的变化，(b)和(c)分别为 4 和 28 mm/min 拉伸过程中以及拉伸结束后静态结晶时结晶度随时间的变化。(d) 三个速率拉伸时总结晶度随时间的变化。

3.5 讨论部分

在上面主要描述了不同温度下拉伸速率对 PB-1 亚稳相 form II 到 form I 的影响结果。为了对比速率对拉伸诱导 PB-1 相转变的影响，我们将不同速率和不同温度下拉伸过程中生成的的 form I 晶体含量都以时间作图放在图 3.10 中做一比较。因为速度为 28 mm/min 时拉伸过程过快以及所使用探测器的时间分辨限制，只能采集到两到三幅 WAXS 数据，不足以描述整个拉伸过程，因此图中只给出了三个实验温度下 0.5 和 4 mm/min 拉伸过程中的结晶度数据。以室温结果为例，拉伸过程中 form I 含量达到 25%所需要的时间：拉伸速率为 0.5 mm/min 时为 1700 s 而 4 mm/min 时为 200 s。类似的在 55 和 80 °C 结果中也可以看出拉伸速率越高相转变速度越快。整体上来看，相同时间内，4 mm/min 拉伸生成的 form I 含量都要高于 0.5 mm/min 的拉伸效果，不论温度的高低。因此整体而言拉伸速率越高相转变越快。

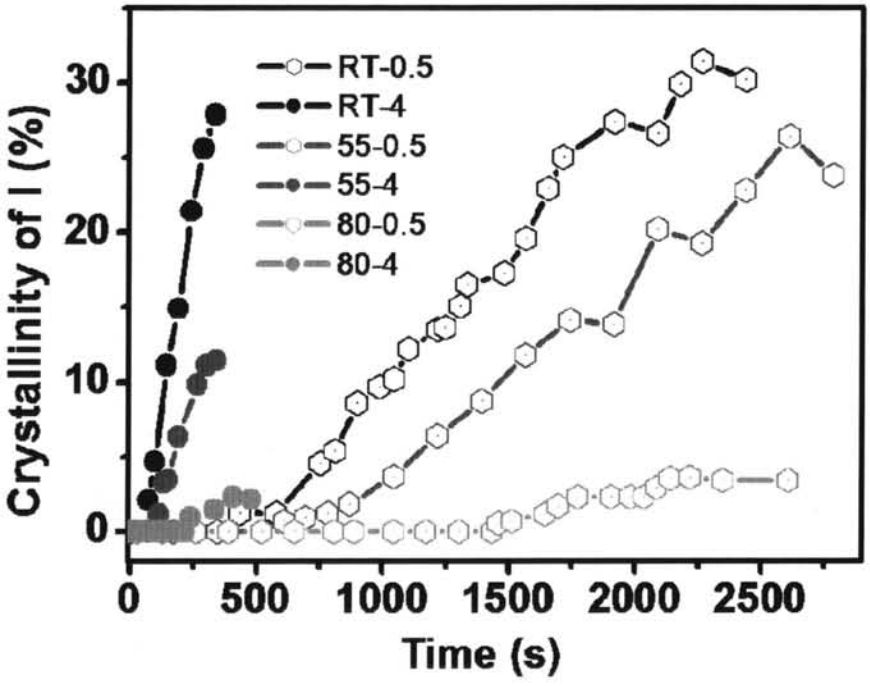

图 3.10 三个实验温度下不同速率拉伸过程中 form I 晶体含量随时间的变化。

因为拉伸速率的不同，所以在上面的分析中都以时间为尺度描述了拉伸速率对转变程度的影响。基于前人的研究工作我们知道拉伸诱导 PB-1 的相转变是由应变决定的，即 strain dependent。因此在图 3.11 中我们将拉伸过程中的结晶度变化对应变作图，图(a)和(b)分别为 form II 和 form I 的结晶度随应变变化。有意思的是从应变角度来看，在图中我们发现温度对转变的影响要大于拉伸速率。图(a)中可以看到不论结晶速率如何，室温时 form II 的破坏最快，80 °C 破坏最慢。在两个较高温度时拉伸速率越高，相同应变破坏的 form II 越少。但是这个规律在室温时不太符合，从图中看到的室温时拉伸速率 4 mm/min 对 form II 的破坏要稍微快于 0.5 mm/min，结合图(b)中 form I 生成的情况，这可能是由实验误差造成。从图(a)还可以发现不论拉伸速率和温度如何，从拉伸开始 form II 晶体含量就保持持续下降，虽然下降幅度有所差异。而 form I 还是需要应变达到一定程度才会出现，见图(b)。在上一章我们已经讨论了温度对相转变的影响：温度的升高会延迟相转变的发生，抑制 form I 晶体的生成。基于此图(b)还能告诉我们拉伸速率对相转变的起点没有影响。从图中可以得到在 25、55 和 80 °C 时，相转变的起点分别位于应变 0.1、0.18 和

0.4 处。因此可以得到相转变的起点与温度有关而与拉伸速率无关，相同温度时由应变决定相转变的起点。相转变开始后（以 form I 生成为起点），一定应变时高速率拉伸诱导的 form I 量越少。但是与温度比起来，拉伸速率的影响要小的多，从图(b)看出不论应变速率如何温度越高越不利于 form I 的生成。这与上一章中提出的观点也相互吻合。

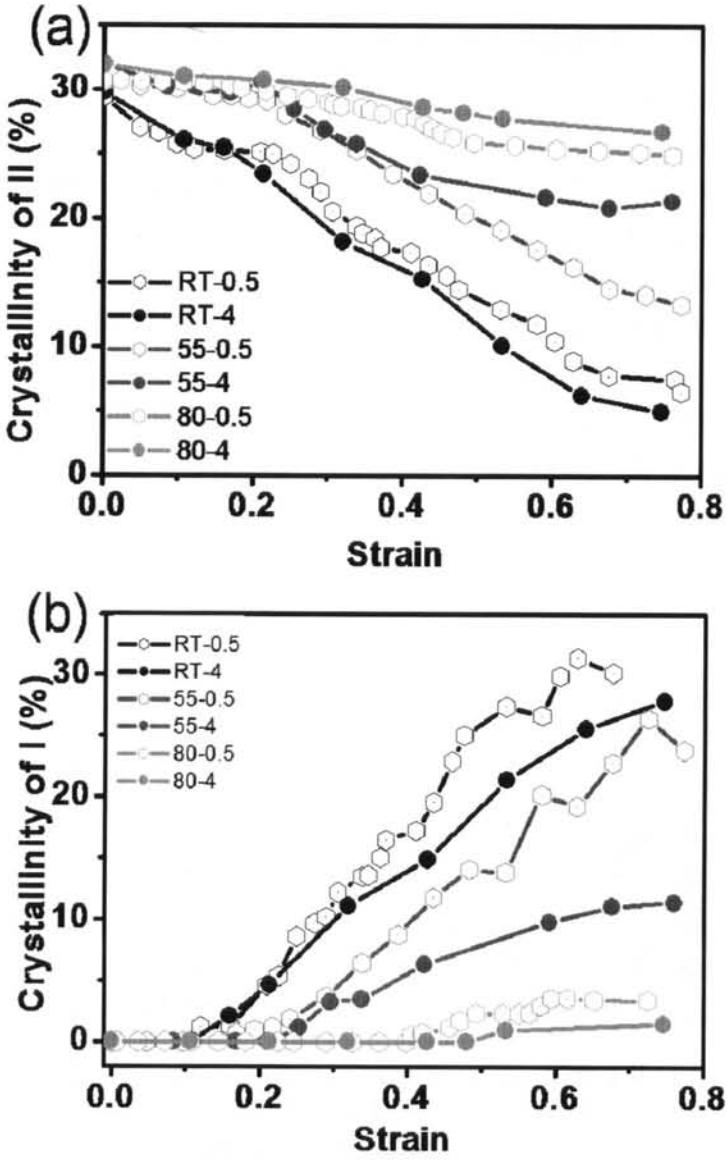

图 3.11 室温、55 和 80 ℃时，速率为 0.5 和 4 mm/min 拉伸过程中 form II (a) 和 form I (b) 晶体含量随应变的变化。

通过上面的分析我们证实了拉伸诱导 PB-1 相转变由应变决定起点，但是相转变进行的程度和应变之间没有特别的关系，因此我们又将 form I 结晶度的变化对外场功作图进行分析，见图 3.12。这里只给出了 25 和 55 °C 拉伸过程中结晶度随功率的变化。在上面的分析中已经提到高速 28 mm/min 拉伸过程中采集到的 WAXS 数据很少不能反映整个拉伸过程，因此这里也没有给出高速拉伸的数据。在这组数据里我们惊奇的发现所有的数据都遵从这极为类似的规律，曲线的重复性非常好。基于此可以推测相转变程度是由外场功的多少决定的。在上面的分析中我们发现相同拉伸速率时高温转变速度低于低温转变。例如速率 0.5 mm/min，室温拉伸 2700 s 时 form I 的含量为 32%，而相同时间 55 °C 拉伸只能达到 24%。虽然转变速率不同，但是从图 3.12 可以看出生成一定含量的 form I 晶体所需要的外场功是一定的。在 55 °C 的 0.5 mm/min、室温 0.5 和 4 mm/min 的拉伸外场功达到 0.4 N · m 时，form I 的晶体含量都达到了 23%左右。所以相转变的程度是由外场功的多少决定。但是 80 °C 的数据不符合此规律所以没有在图 3.12 中给出。在上一章我们已经提到高温和低温拉伸时 form II 到 form I 的转变路径不同，80 °C 拉伸力学曲线上表现出很明显的屈服行为，且应力一直保持在很低的水平，高温 80 °C 拉伸时体系表现出熔体特性，所以固体拉伸的机理不太适用在此温度。高温拉伸时体系在外场作用下表现出流动状态，一部分外场功在分子链的流动中耗散，没有作用于 form II 晶体上，因此 form I 的含量变化与外场功的关系不服从于图 3.12 中所示规律。

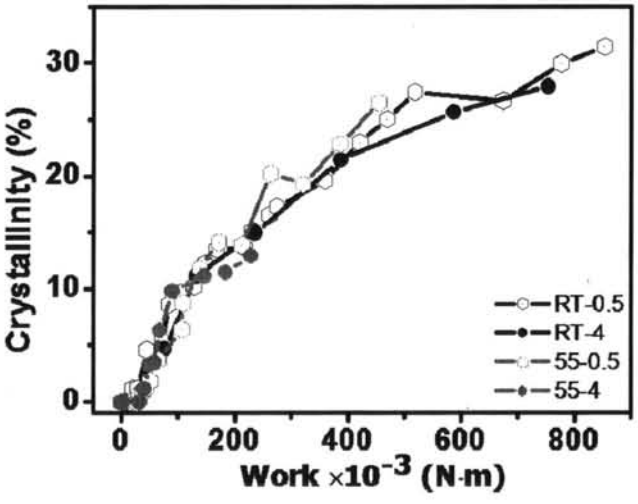

图 3.12 室温和 55 °C 时不同拉伸速率诱导生成的 form I 晶体含量随外场功的变化。

速率对拉伸过程中相转变的影响在上面进行了详细的分析，可以发现拉伸速率越快相转变的速度越快，并且相转变的起点由应变决定，而外场功的多少决定了相转变的程度。下面将要对比拉伸停止后相转变的变化，以此对比速率分别在拉伸过程中和拉伸结束后对相转变的影响。从图 3.9 (b)和(c)拉伸结束后的静态结晶过程中，可以观察到 form II 晶体的再结晶，但是结晶度增长幅度比较微弱。为此我们将所有拉伸结束后静态结晶过程中的相对结晶度变化在图 3.13 中做比较分析，图中只给出了 4 和 28 mm/min 拉伸结束后静态结晶的数据。低速 0.5 mm/min 拉伸过程持续时间比较长且转变较完全，特别是在室温拉伸结束时相转变基本已经结束，即 form I 晶体生成量与 form II 初始含量基本相同而且 form II 的散射信号基本消失，因此 0.5 mm/min 拉伸结束后没有进一步跟踪静态结晶过程。Form II 的结晶度在拉伸过程中全都呈现单调下降趋势，这从上面的数据分析可以得知。根据图 3.4 (b)和(c)以及 3.6 (b)和(c)，室温和 55 °C 拉伸结束后 form II 含量依然缓慢下降，虽然与拉伸过程中比较速度缓慢很多。将三个温度高速拉伸之后静态结晶过程中相对结晶度变化在图 3.13 (a)中比较可以发现在 80 °C 拉伸结束后确实发生了 form II 的重结晶行为。而此时 form I 的结晶度依然保持着持续增加的趋势，见图 3.13 (b)。PB-1 中 form II 到 form I 的相转变是一不可逆的相变过程，因此不可能发生 form I 到 form II 的转变。另外 form I 的含量也在持续增长，那么 80 °C 高速拉伸结束后 form II 重结晶的来源是什么？最有可能发生的情况是被拉伸的无定形区分子链在拉伸结束后发生松弛而排入晶格形成 form II 晶体。一方面，在上面已经提到，与固体变形比起来，80 °C 拉伸 PB-1 可能更加符合熔体变形机理，我们可以看到高温时的工程应力应变曲线与低温有很大差别，整个过程都表现出极小的应力，这也符合熔体变形特征。高温时分子链运动比较快，因此 form II 晶区分子链在外场作用下沿拉伸方向发生强取向而没有被破坏。从图 3.6 中的二维 WAXS 看出相转变之前 form II 的取向度已经非常高，此时体系中的无定形区分子链必然也被持续被拉伸。本人所在研究组还开展了关于流动场诱导结晶的工作，高温拉伸结时可以促进晶核的形成，这主要是由于外场作用降低了晶核形成要跨越的势垒。类比于本工作，由于亚稳定的 form II 晶体存在，外场功的作用就是降低 form II 到 form I 转变的势垒。而温度的作用是提高相转变的势垒，所以在拉伸过程中相转变就非常微弱。另外高温拉伸还使得一些不完善的 form II 晶粒发生融化。另一方面，当拉伸停止后，外场功的作用消失只剩下温度的影响。从拉伸过程中结晶度的变化可以知道高温时 form II 的破坏非常缓慢，而且高温还抑制了 form II 到 form I 相转变的发生。根据 Wunderlich 在著作《高分子物理》中的描述，静态条件下当温度高于 80 °C 时 form II 到 form I 的相转

变不会自发发生，而且 80 °C 有利于 form II 晶体的结晶。在本实验中由于施加了外场，所以有部分不完善的 form II 晶体可能会发生扭曲变形为 form I 的成核提供条件，但是这么高的温度下 form I 的生成量非常低而不足以形成凝胶网络。我们知道 form II 晶体模量比较低，所以 form II 所形成的晶体网络比较弱承担不起更大的应力，这也就是高温应力低的主要原因。这么低的应力更不足以进一步破坏 form II 晶体。总之，一方面 form I 的晶核不容易生成另一方面温度有利于 form II 晶体的生成，所以就发生了 form II 的再结晶。

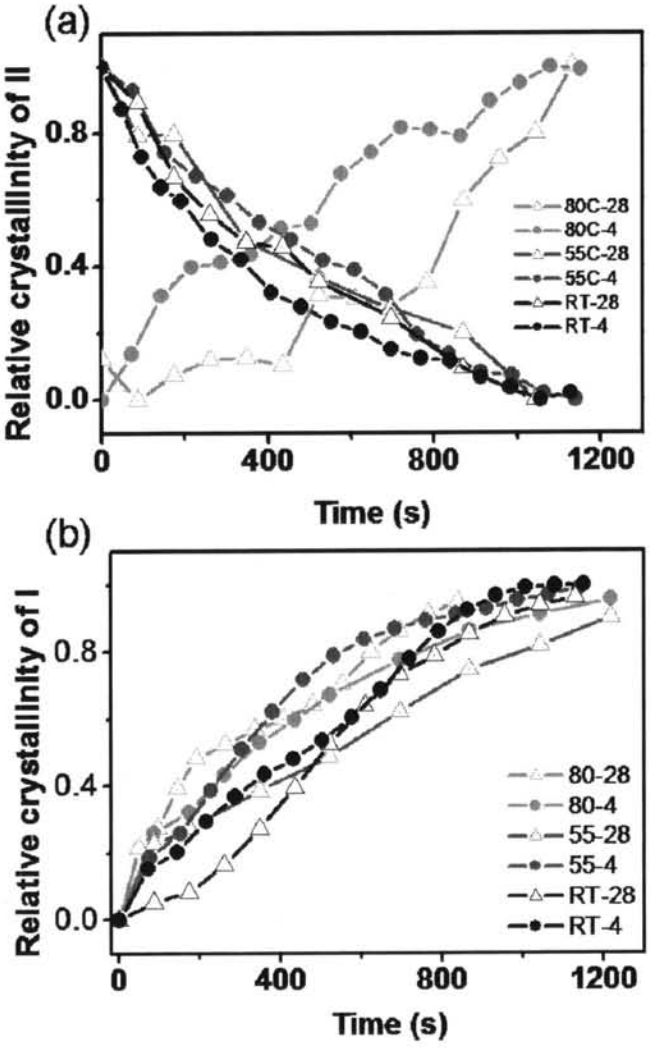

图 3.13 拉伸结束后静态结晶过程中(a) form II 和(b) form I 相对结晶度的变化。

3.6 本章小结

本章基于同步辐射宽角 X 射线原位分析了不同温度下 form II 到 form I 的相转变随拉伸速率的变化以及拉伸结束后应力松弛过程中相转变的变化。首先是对于拉伸过程中的相转变：相同温度下拉伸至一定的应变时，随着拉伸速率的增加相转变程度越低。但是将生成的 form I 含量对拉伸时间作图可以发现得到一定含量的 form I 晶体所需要的时间随着拉伸速率增加而降低，说明相转变速度随着拉伸速率增加而加快。将参考变量换为应变，可以看到相同温度时由应变决定相转变的起点，而相转变的过程则与应变没有特定的关系，这与其他研究报道的 PB-1 相转变是由应变控制的过程不完全相符。当我们将参考变量转化为外场功时发现了更有趣的现象，即室温和 55 °C 拉伸过程中的相转变程度完全由外场功决定。然而在高温 80 °C 拉伸时则不符合此规律，可能是由于低温拉伸时符合固体变形机理，外场功全都作用于晶区和非晶区的形变，这些形变都与 form II 到 form I 的相转变有着密切关系。而 80 °C 本来就是 form II 稳定存在而不利于相转变发生的温度，此温度下拉伸时分子链主要发生了流动而不是 form II 晶体的破坏，由此耗散了外场功，因而高温拉伸时功与相转变程度没有特定的关系。之后还分析了拉伸结束后的应力松弛过程，可以发现在 80 °C 高速拉伸之后，随着应力的松弛，还发生了 form II 的再结晶现象。这是因为 80 °C 有利于 form II 的结晶，此温度下分子链的运动最快，高速拉伸之后的应力松弛过程中分子链有足够的自由度排入 form II 晶格。而 80 °C 时相转变速度极慢，不利于 form I 的生成，所以拉伸结束后也很难形成 form I 晶体。

参考文献

[1] Gorlier E, Haudin JM, Billon N. Strain-induced crystallisation in bulk amorphous pet under uni-axial loading [J]. Polymer, 2001, 42(23): 9541-9549.

[2] Tanaka A, Sugimoto N, Asada T, et al. Orientation and crystal transformation in polybutene-1 under stress relaxation [J]. Polym J (Tokyo, Jpn), 1975, 7(5): 529-537.

[3] Chandran P, Jabarin S. Biaxial orientation of poly(ethylene-terephthalate) .1. Nature of the stress-strain curves [J]. Adv Polym Technol, 1993, 12(2): 119-132.

[4] Zaroulis JS, Boyce MC. Temperature, strain rate, and strain state dependence of the evolution in mechanical behaviour and structure of poly(ethylene terephthalate) with finite strain deformation [J]. Polymer, 1997, 38(6): 1303-1315.

[5] Mahendrasingam A, Blundell DJ, Parton M, et al. Time resolved study of oriented crystallisation of poly(lactic acid) during rapid tensile deformation [J]. Polymer, 2005, 46(16): 6009-6015.

[6] Fukushima H, Ogino Y, Matsuba G, et al. Crystallization of polyethylene under shear flow as studied by time resolved depolarized light scattering. Effects of shear rate and shear strain [J]. Polymer, 2005, 46(6): 1878-1885.

[7] Franco-Urquiza EA, Gamez-Perez J, Velazquez-Infante JC, et al. Effect of the strain rate and drawing temperature on the mechanical behavior of evoh and evoh composites [J]. Adv Polym Technol, 2013, 32(E287-E296.

[8] Jabarin SA. Strain-induced crystallization of poly(ethylene-terephthalate) [J]. Polym Eng Sci, 1992, 32(18): 1341-1349.

[9] Rao IJ. Effect of the rate of deformation on the crystallization behavior of polymers [J]. Int J Nonlinear Mech, 2003, 38(5): 663-676.

[10] Jabbarzadeh A, Tanner RI. Flow-induced crystallization: Unravelling the effects of shear rate and strain [J]. Macromolecules, 2010, 43(19): 8136-8142.

[11] Bao SP, Tjong SC. Temperature and strain rate dependences of yield stress of polypropylene composites reinforced with carbon nanofibers [J]. Polym Compos, 2009, 30(12): 1749-1760.

[12] Blundell DJ, Mackerron DH, Fuller W, et al. Characterization of strain-induced crystallization of poly(ethylene terephthalate) at fast draw rates using synchrotron radiation [J]. Polymer, 1996, 37(15): 3303-3311.

[13] Mahendrasingam A, Blundell DJ, Martin C, et al. Influence of temperature and chain orientation on the crystallization of poly(ethylene terephthalate) during fast drawing [J]. Polymer, 2000, 41(21): 7803-7814.

[14] Takahashi K, Sawai D, Yokoyama T, et al. Crystal transformation from the alpha- to the beta-form upon tensile drawing of poly(l-lactic acid) [J]. Polymer, 2004, 45(14): 4969-4976.

[15] Zhang XQ, Schneider K, Liu GM, et al. Structure variation of tensile-deformed amorphous poly(l-lactic acid): Effects of deformation rate and strain [J]. Polymer, 2011, 52(18): 4141-4149.

[16] Richeton J, Ahzi S, Vecchio KS, et al. Influence of temperature and strain rate on the mechanical behavior of three amorphous polymers: Characterization and modeling of the compressive yield stress [J]. Int J Solids Struct, 2006, 43(7-8): 2318-2335.

[17] Richeton J, Ahzi S, Daridon L, et al. Modeling of strain rates and temperature effects on the yield behavior of amorphous polymers [J]. J Phys IV, 2003, 110(39-44.

[18] Su FM, Li XY, Zhou WM, et al. Accelerating crystal-crystal transition in poly(1-butene)

with two-step crystallization: An in-situ microscopic infrared imaging and microbeam x-ray diffraction study [J]. Polymer, 2013, 54(13): 3408-3416.

[19] Asada T, Sasada J, Onogi S. Rheo-optical studies of high polymers .21. Deformation process and crystal transformation in polybutene-1 [J]. Polym J (Tokyo, Jpn), 1972, 3(3): 350-356.

[20] Liu YP, Cui KP, Tian N, et al. Stretch-induced crystal-crystal transition of polybutene-1: An in situ synchrotron radiation wide-angle x-ray scattering study [J]. Macromolecules, 2012, 45(6): 2764-2772.

[21] Goldbach G. Conversion polymorphic structure of polybutene-1 under action of mechanical stress [J]. Angew Makromol Chem, 1973, 29-3(213-227.

[22] Yang YC, Geil PH. Deformation mechanisms of isotactic poly(1-butene) [J]. Makromol Chem -Macromol Chem Phys, 1985, 186(9): 1961-1978.

第四章 基于小角 X 射线散射研究 PB-1 单轴拉伸过程中的片晶变化

4.1 前言

由于包含着周期性堆叠的片晶结构，而且片晶之间还包含着相互缠结的无定形区分子链，半结晶性高分子材料在拉伸应力下总是表现出复杂的变形行为。一般而言，晶体和非晶区的响应直接影响着材料的变形过程，并且随着形变的增加，两组分对力学响应的贡献比例也在不断改变[1, 2]。近年来，Strobl 基于大量研究提出高分子的拉伸变形是由应变控制的，在一些特定临界点时变形机理也会发生变化，例如可能从晶体滑移转变为破坏再结晶过程[3]。在本课题组关于 PB 相转变的工作中，曾经基于由宽角 X 射线散射（WAXS）得到的结晶度数据推测了高温转变可能是拉伸熔融再结晶的过程，以 form II 晶体熔融形成的无定形区为中间相。结晶度，定义为晶相的重量或者体积分数，是描述半结晶高分子材料物理和化学性能的重要参数，例如近年来一些研究工作专门针对于材料力学性能与结晶度和片晶厚度的关系。估测结晶度的方法有很多种，包括密度测量、量热法（DSC 和 DTA 等）、光谱分析（NMR、FTIR 和 Raman）以及 X 射线技术例如 WAXS 和 SAXS。以上的每种方法都基于不同的物理特征并且对晶区的定义也不完全相同。科研人员发现对结晶度和片晶厚度的测量都不能给出绝对值，因为材料的晶区和非晶区大小都取决于所经历的热历史。实质上晶区的参数——片晶厚度更难定量化。目前有三种方法可以计算片晶厚度:（i）通过 TEM 直接观察得到;（ii）通过 WAXS Debye-Sherer 峰型分析镶嵌性或者用 Ruland 方法分析;（iii）小角 X 射线散射（SAXS）中的相关方程计算[4-13]。其中 SAXS 技术最常用于半结晶性高聚物长周期的研究。Peterlin 等基于 SAXS 做了大量研究工作弄清了温度和形变速率对 PE 长周期的影响。提出在相同拉伸速度下形成的新周期大小只受到温度的影响而与初始值无关，拉伸比的大小几乎不影响长周期的变化。在其 1971 的著作中还发现小应变时子午线方向长周期的增加而高温时赤道线方向长周期减小。这是由于单轴拉伸时在受压方向（即垂直于拉伸方向）有分子链倾斜导致的片晶变薄。拉伸初期子午线方向散射强度是由于垂直于拉伸方向的片晶在拉伸作用下旋转取向导致晶体堆叠的破坏，对应的赤道方向散射减弱是平行于拉伸方向的片晶被破坏[14-17]。

正如前面几章所述，PB-1 中 form II 到 form I 的相转变不仅具有巨大的商业价值，更具有深远的科学意义，所以一直都是高分子研究领域的重要课题。为了弄清该相转变的本质，研究者们基于各种研究手段进行了大量研究工作。Weynant 使用了光学显微镜(OM)、差式扫描量热(DSC)和 X 射线衍射(XRD)研究了拉伸对相转变的影响[18]。Boor 和 Mitchell 采用红外光谱、密度梯度以及膨胀收缩等方法观察了相转变的效果[19, 20]。Luongo 和 Salovey 用红外光谱实验发现了薄膜厚度对相转变速率的影响[21, 22]。最有意思的是 Gohil 等最近用电子显微镜研究了取向薄膜内和从溶液结晶的单晶的相转变。基于暗场衍射技术，他们直接观察到了相转变过程[23]。在本工作的第二章和第三章的工作中，基于 WAXS 详细研究了拉伸诱导 PB-1 中 form II 到 form I 的相转变，弄清了温度以及应变速率对相转变过程的影响，还发现了高低温时不同的转变路径。但是很少有利用 SAXS 技术研究 PB-1 相转变的报道[24]。Wang 等基于 SAXS 对拉伸诱导 form I 晶体熔融再结晶行为进行了探究，但是 form II 片晶在拉伸过程中是如何变形的，form I 的形成会对片晶堆叠产生何种影响仍然没有研究[25, 26]。所以在本章将要采用同步辐射 SAXS 研究从 form II 相态开始拉伸过程中片晶的变化。同前面一样，实验温度还是选取了 25、55 和 80 °C，拉伸速率选取 0.5、4 和 28 mm/min，以对比温度和变形速率对相转变过程中长周期的影响。

4.2 实验部分

样品准备和拉伸实验已经在第三章进行了详细的描述，这里不再进行赘述。拉伸实验所采用参数与上一章一样，实验温度分别为室温 25、55 和 80 °C，拉伸速率分别为 0.5、4 和 28 mm/min。同步辐射小角 X 射线散射（SAXS）也是在布鲁克海文国家实验室（BNL）的美国国家同步辐射光源（NSLS）的先进聚合物线站(Beamline X27C)进行。样品到探测器的距离经过 AgC22H43O2 标定为 1735 mm。实验中 X 射线波长还是 0.1371 nm。单幅 WAXS 散射图采集时间为 20 s，探测器为 Mar CCD。通过由 ESRF 研发的 Fit2D 软件将二维 SAXS 散射图像转化为一维曲线。

4.3 结果与讨论

在上一章已经对力学性能进行了详细的比较和分析，所以在本章工作中直接给出了拉伸过程中二维 SAXS 散射图。由于 4 和 28 mm/min 拉伸过程较快，而 CCD 时间分辨能力有限，能采集到的散射图就比较少，不足以详细描述整个变形过程中的结构演化，因此在图 4.1 中给出了三个温度下 0.5 mm/min 拉伸

过程中 SAXS 散射花样的变化。其中图(a)为 25 ℃ 拉伸结果，可以发现与 55 和 80 ℃ 拉伸结果有很明显的差别：随着应变的增大，散射信号从拉伸初始的均匀散射逐渐向子午线方向取向，当应变达到 0.38 时，赤道线方向也出现了散射极大。而 55 和 80 ℃ 拉伸时（见图(b)和(c)），散射信号直接由开始时的均匀分布向赤道线方向集中成为类似于椭圆状信号，当应变达到 0.4 以上时，散射信号与室温已经出现明显不同。室温拉伸最后得到的是类似于四叶状的散射花样，而高温时得到的却是近似于椭圆状。在固体拉伸过程中经常发生的变形行为有晶面滑移，晶体的旋转与破坏，而 PB-1 的拉伸过程还发生了 form II 到 form I 的相转变，因此变形行为可能更加复杂。对于图 4.1 中散射信号的现象，推测可能出现的原因：1 室温拉伸大应变时出现了空洞现象导致赤道线方向散射增强。室温拉伸时 form II 到 form I 的相转变速率比较快。小应变时发生了 form II 片晶的变形以及到 form I 的相转变行为，到大应变区 form I 含量高于 form II，样品表现出 form I 晶体的形变特性，因此在大应变区可能出现空洞化。而高温拉伸相转变速率较慢，大应变区也主要是 form II 晶体变形以及相转变的发生，样品表现为 form II 晶体的柔韧性，不发生空洞化。第二种可能性就是 form I 的生成是在赤道线方向。Weynant 等认为拉伸诱导 form II 到 form I 的变形是从球晶赤道线方向开始的，由此导致了高温拉伸时散射花样先表现为长轴位于赤道线的椭圆信号[18]。随着相转变的进行，体系内的片晶都沿着拉伸方向取向。在下文中将要对拉伸过程中片晶的变形过程进一步分析。

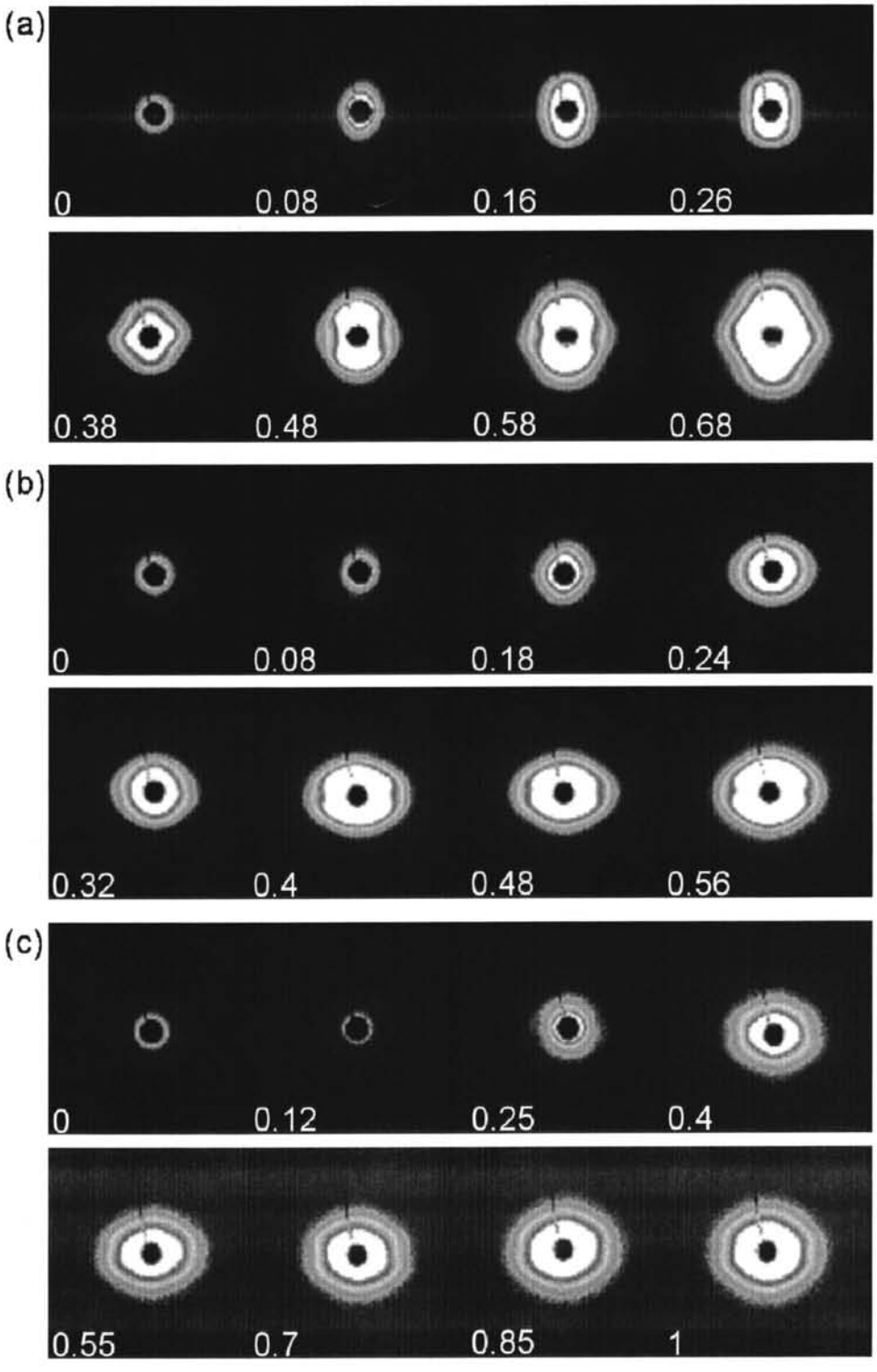

图 4.1 三个温度下 0.5 mm/min 拉伸过程中同步辐射 SAXS 二维图，图(a)、(b)和(c)分别对应于 25 ℃, 55 ℃ 和 80 ℃。图中插入的数字为对应的应变。拉伸实验沿着竖直方向。

4.3.1 结构的变化

在图 4.1 中 SAXS 二维图表现出了很多有趣的现象，为了进一步分析片晶的演化过程，我们将要对一维 SAXS 曲线进行讨论。在图 4.2(a)中给出了室温拉伸时 0.5 mm/min 整个拉伸过程中的结构演化。可以看到随着拉伸的进行，散射极大的位置从初始的 0.16 nm^{-1} 左右移动至 0.1 附近，说明长周期的统计结果从 40 nm 增大至 62.8 nm。在固体拉伸过程中片晶长周期不断增大是半结晶性聚合物中非常普遍的现象。但是图 4.2 (a)中还能看到拉伸过程中散射极大先消失后又逐渐形成的过程。与力学曲线以及上一章中的宽角数据对应来看，正好是在 form I 晶体形成的时刻散射极大几乎消失，进入应变硬化区后散射极大又逐渐形成。所以可以认为散射极大的消失是由于 form II 晶体被破坏，以及 form I 晶粒的形成破坏了周期结构。所以可以认为后期再次形成的散射极大是来自于 form I 晶体形成的周期结构，因为 form II 晶体已经被进一步破坏，并且在室温持续拉伸过程中 form II 不可能发生再结晶。可以看到再次形成的散射极大位于 q=0.13 nm^{-1} 左右，对应着 48 nm 左右的周期。而拉伸最后的周期约为 62 nm 左右，说明 form I 片晶周期被近一步拉大。4 和 28 mm/min 拉伸过程较短，所以拉伸结束后还对静态结晶进行了检测，在图 4.2 (b)和(c)中给出了拉伸过程中(during)以及结束后(static)一维 SAXS 曲线。可以发现速率为 4 mm/min 拉伸过程中结构的变化趋势与 0.5 mm/min 基本相似，到拉伸结束时散射极大的位置也从初始的 0.16 nm^{-1} 减小至 0.1 nm^{-1} 附近，即片晶周期从 40 nm 增大至 62.8 nm。在后面的应力松弛过程中，峰位没有进一步变化，说明所形成 form I 在此温度下比较稳定。当应变速率增加到 28 mm/min 时，晶体演化趋势与低速拉伸表现出很明显的区别。在第三章中也已经提到，速率 28 mm/min 拉伸至设定应变时由于 X 射线探测的时间分辨限制只能采集一至两幅 SAXS 图，所以无法跟踪整个拉伸过程。但是从图 4.2(c)中的散射曲线来看，拉伸结束后散射极大的半峰宽变宽，并且位于 0.13 nm^{-1} 左右，对应周期为 48 nm。与前面两组数据结合来分析，此时应该是 form I 含量比较低的时刻。在拉伸之后的应力松弛过程中，散射极大峰宽逐渐降低，说明 form I 晶体不断生长。不过应力松弛阶段散射峰位没有发生明显变化。参考上一章中图 3.4 中结晶度的数据，28 mm/min 应力松弛达到 2500 s 时 form I 的含量已经达到与 0.5 mm/min 拉伸结束时的 30%左右。所以 48 nm（q=0.13 nm^{-1}）应该就是相转变基本结束时的长周期，那么 0.5 和 4 mm/min 拉伸结束时的 62 nm (q= 0.1 nm^{-1})很可能是由于拉伸导致的空洞现象。在 PB-1 的拉伸中，form II 晶体变形只会加快相转变的发生，所以只有在 form I 晶体占主导时才会出现空洞现象。

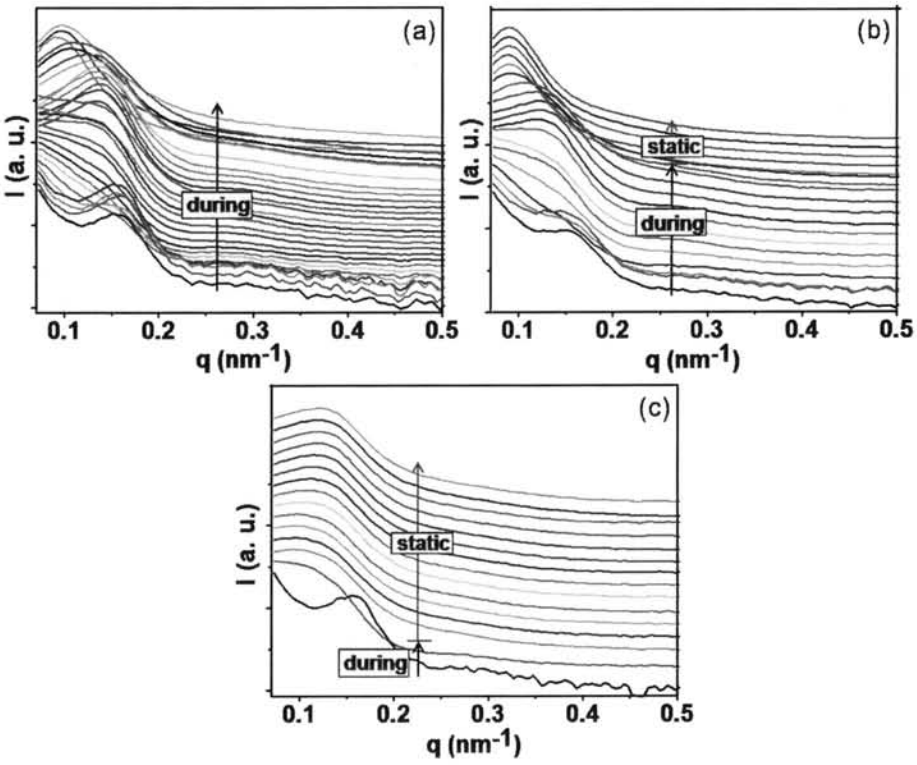

图 4.2 室温拉伸 PB-1 时 SAXS 一维曲线的变化过程(a) 0.5 mm/min 拉伸过程中；(b)和(c)分别为 4 和 28 mm/min 拉伸过程中和结束后 SAXS 的变化。

从图 4.1 可以看到高温拉伸时 SAXS 散射信号变化趋势与室温有很大区别，所以在图 4.3 中给出了 55 °C 三个速率拉伸过程中以及结束后应力松弛过程中的 SAXS 一维曲线。速率 0.5 mm/min 拉伸过程中 SAXS 曲线变化在图 4.3 (a)给出，从图中来看最明显的区别就是散射极大的峰位没有发生明显的变化。拉伸结束后散射峰位位于 q=0.13 nm^{-1} 左右。随着应变的增加，散射极大的半峰宽先增大后又减小，结合上一章晶体相转变的结果可以知道 form II 的片晶周期先被破坏，之后由于 form I 的逐渐生成形成了新的周期。由于高温不利于空洞的形成，所以拉伸最后没有出现空洞的周期 0.1 nm^{-1}。如图 4.3(b)所示，速率 4 mm/min 拉伸过程中散射极大从初始的 0.16 nm^{-1} 逐渐消失。这可能是快速拉伸破坏了原有的 form II 周期，而 form I 又来不及完全形成，所以周期就变得模糊。在拉伸停止后峰位又逐渐显现出来，并且半峰宽逐渐变低，说明在静态松弛过程中 form I 小晶粒逐渐完善重新形成了周期。类似的现象在 28

mm/min 拉伸时表现得更加明显，从图 4.3 (c)可以看到拉伸结束后散射峰位几乎完全消失了，这由两个原因造成：高速率的拉伸对 form II 晶体的破坏更严重，而且 form I 晶体在这么短的过程中来不及形成。但是拉伸过程为 form I 的生成创造了成核位点。在拉伸结束后的静态松弛过程中相转变进一步发生，form I 晶体逐渐完善使得散射极大重新出现，即晶体周期重新形成，并且大小与初始周期非常接近。

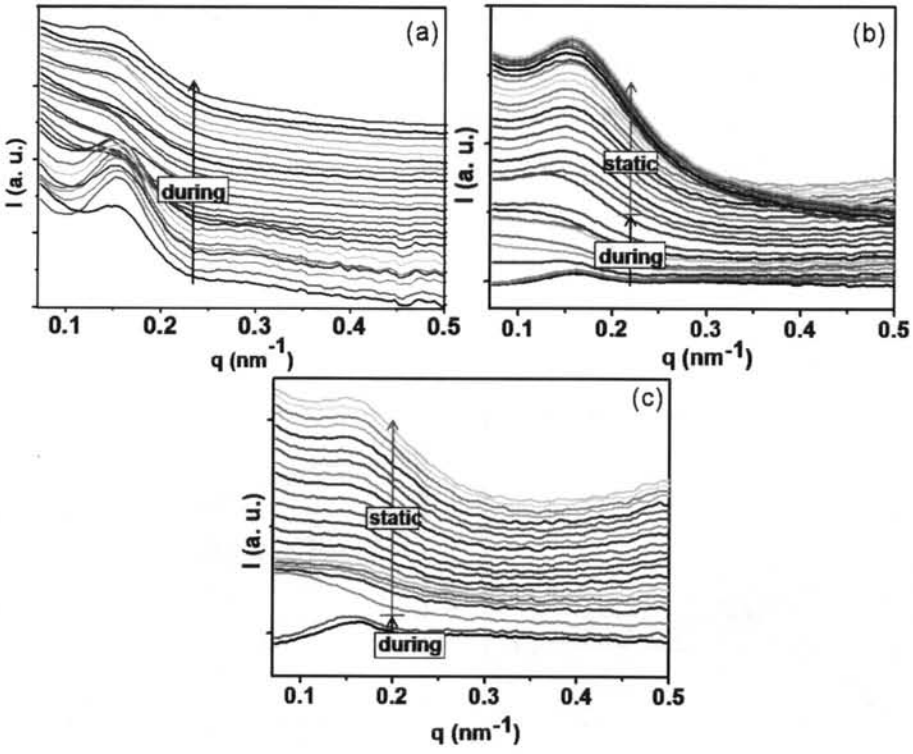

图 4.3 55 °C 拉伸时 SAXS 一维曲线的变化过程(a) 0.5 mm/min 拉伸过程中；(b)和(c)分别为 4 和 28 mm/min 拉伸过程中和结束后 SAXS 的变化。

为了进一步对比 80 °C 拉伸过程中片晶结构的变化，在图 4.4 中给出了 80 °C 的 SAXS 一维曲线。图 4.4 (a)中给出了速率为 0.5 mm/min 整个拉伸过程中的 SAXS 一维曲线变化，有意思的是在拉伸过程中散射极大并没有消失，期间散射峰的半峰宽有变大的趋势，说明初始 form II 片晶被部分破坏。与图 4.2 (a)和 4.3 (a)相比，可以发现高温拉伸时对 form II 的破坏更低，因为散射极大几乎没有消失过，而低温时拉伸过程中存在一段峰位完全消失的过程，说明

form II 的周期结构整体被破坏。从上一章给出的拉伸过程中的结晶度数据可以知道 80 °C 拉伸时 form II 结晶度减小幅度确实很小，而且 form I 的生成量也很低。这就解释了图 4.4 (a)中散射极大没有消失的原因，首先 80 °C 是利于 form II 存在的温度；其次此温度下拉伸时体系表现为无定形区分子链的流动，所以晶区没有被严重破坏。在图 4.4 (b)和(c)中给出了 4 和 28 mm/min 拉伸过程中以及结束后的静态松弛过程(static)中散射信号的变化。可以看到拉伸作用也导致了散射极大变弱，并且由于速率较快，拉伸结束时散射峰位没有明显的恢复。与 0.5 mm/min 比较而言，高拉伸速率带来的晶体破坏更加明显，可以看到 4 mm/min 拉伸结束时散射极大半峰宽变化非常大，而 28 mm/min 拉伸结束后甚至观察不到散射峰位。不过在之后的静态结晶过程中，散射强度又逐渐增加，这很容易被认为是相转变的进一步发生带来的强度增加。需要强调的是，在第三章中我们还观察到了 80 °C 4 和 28 mm/min 拉伸结束后 form II 的结晶度也有微量的增加，所以这里 SAXS 强度的增加应该也包括 form II 晶体再结晶的贡献。

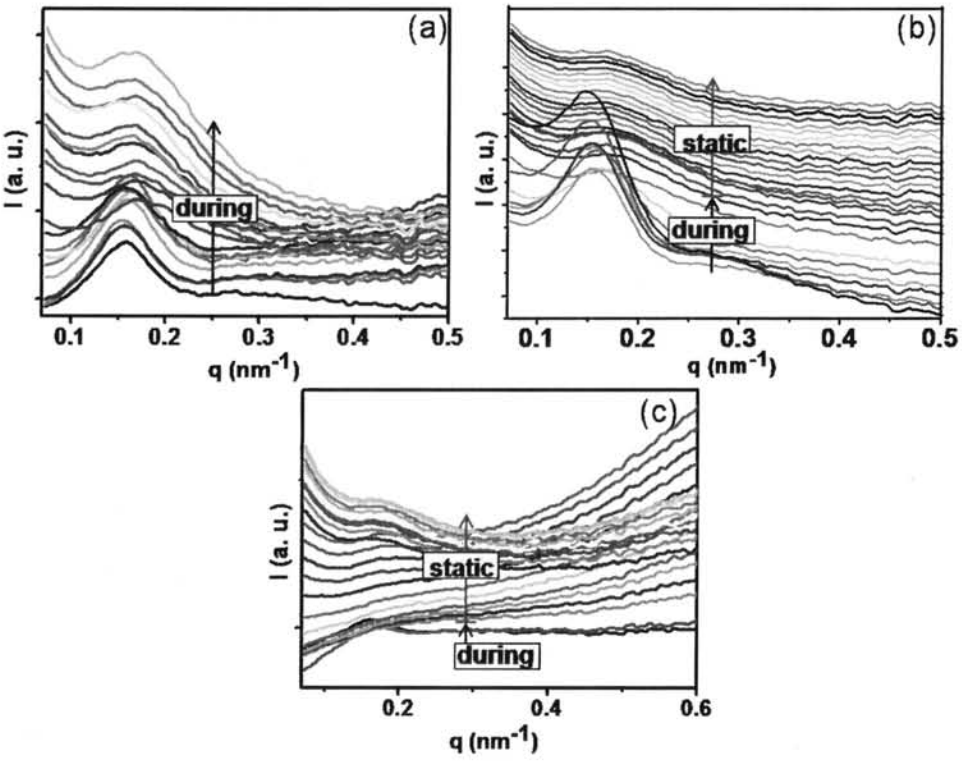

图 4.4 80 °C 拉伸时 SAXS 一维曲线的变化过程(a) 0.5 mm/min 拉伸过程中；(b)和(c)分别为 4 和 28 mm/min 拉伸过程中和结束后 SAXS 的变化。

从图 4.4 中我们还发现随着拉伸的进行散射峰位向 q 值变大的方向移动，最后位于 q=0.165 nm^{-1} 左右，即片晶长周期减小至 38 nm。长周期的减小应该归因于新的晶体形成，所以这里应该是 form I 小晶粒的生成导致。这就与室温和 55 °C 时长周期增加相互矛盾。在图 4.5 中给出了三个温度不同速率拉伸结束时刻的一维 SAXS 曲线来对比片晶长周期的变化。为了更加直观的对比又将长周期的拟合结果在表 1 中给出。可以发现与拉伸速率相比长周期的变化受温度影响更明显。在室温拉伸结束时长周期都大于 65 nm，而 80 °C 时仅为 38 nm 左右。我们知道在低温时相转变速度更快，即有更多的 form I 晶体生成，而 80 °C 相转变速度很慢，为什么长周期反而减小？在第二章我们提出低温转变时由 form II 晶体直接转变为 form I 相，高温时 form II 先变成了无定形相然后转变为 form I。所以低温时外场直接作用于 form II 晶体，在拉伸过程中长周期不断增大，即使有 form I 的生成也是在 form II 片晶上，所以不会改变长周期增大趋势。而 80 °C 时体系主要为无定形区分子链的流动，一小部分 form II 晶体被破坏形成具有一定有序度的无定形，这部分分子链形成了 form I 小晶粒导致了长周期的减小。

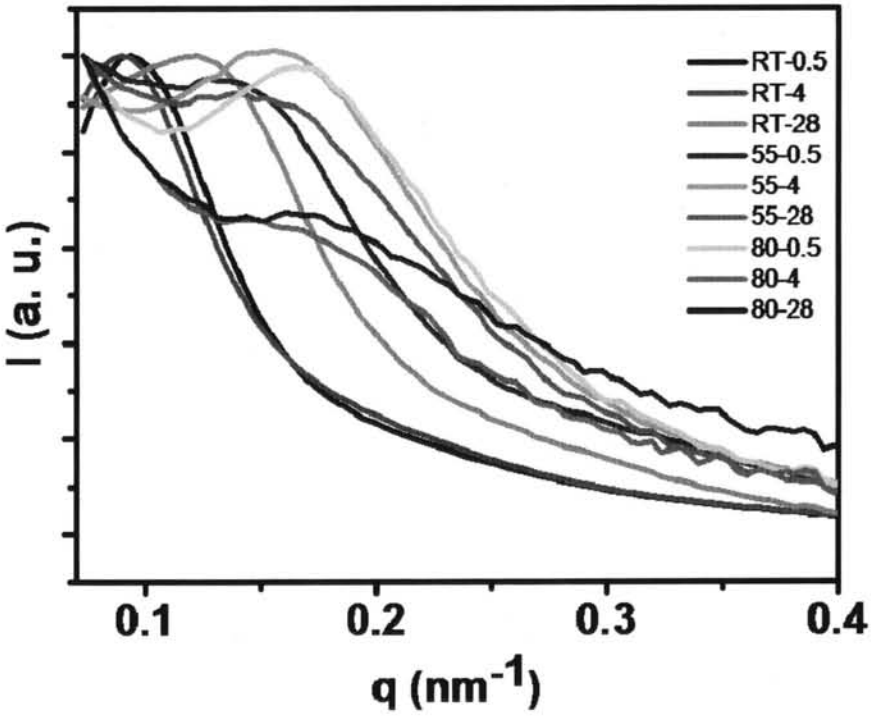

图 4.5 25、55 和 80 ℃，在速率 0.5、4 和 28 mm/min 拉伸结束时的一维 SAXS 散射曲线。

表 1 不同条件拉伸结束时的长周期结果。

ITEM	25 °C – 0.5	25 °C – 4	25 °C – 28	55 °C – 0.5	55 °C – 4	55 °C – 28	80 °C – 0.5	80 °C – 4	80 °C – 28
d (nm)	66.5	67.2	65.1	48.1	46.9	45.6	38.7	38.1	38.0

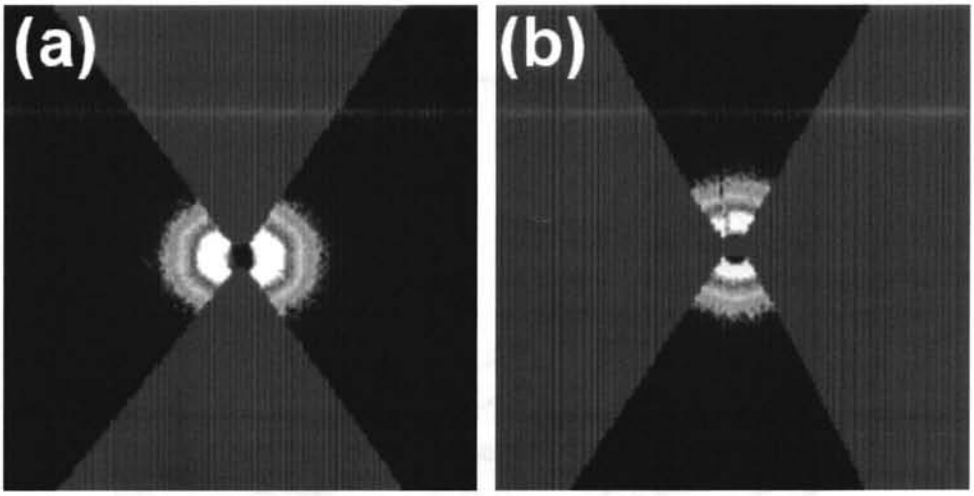

图 4.6 利用 Fit2d 软件对二维 SAXS 散射信号进行分区积分。(a)为进行赤道线方向积分的区域；(b)为进行子午线方向积分的区域。

在上面观察到随着应变的增大二维 SAXS 图中赤道线和子午线方向的强度分布不均，所以我们将要对两个方向的散射信号分别进行积分。借助于 Fit2D 软件的 mask 功能，可以分别将子午线或者赤道线方向信号遮挡住，然后积分得到另外一个方向的散射强度。如图 4.4 (a)和(b)所示分别为对赤道线和子午线方向积分的区域，图中红色区域为遮挡住的区域。沿子午线方向积分得到了如图 4.5 所示的一维 SAXS 曲线。图 H 和 V 分别对应着图 4.6 (a)和(b)中蓝色区域，即赤道线和子午线区域。从上面的分析得知室温大应变区位于 q=0.1 nm^{-1} 左右的散射极大是由于拉伸诱导的空洞，所以在图 4.7 中没有给出空洞发生时的一维 SAXS 曲线。从一维 SAXS 强度来看，在拉伸过程中小应变区赤道线和子午线方向散射变化基本一致，由于 form II 片晶被破坏导致散射极大基本消失。到了大应变区由于相转变的发生散射极大又逐渐显现出来，这时 H 和 V 图中出现了明显的区别：赤道线方向再次出现的散射峰位与原始峰位一样都位于 q=0.15 nm^{-1}，而子午线方向则出现在小峰位 q=0.13 nm^{-1} 左右，说明只有子午线方向片晶长周期发生了增长。而且子午线方向散射峰位再次出现的时间要早于赤道线方向，例如对比图中橙色曲线，其对应应变为 0.3 左右，在 H 图中散射极大还没有出现而在 V 图中就已经形成了明显的散射峰位。这是因为沿着拉伸方向的晶体先变形，所以 form I 先在此方向形成片晶周期，也就是散射图中的子午线方向。而在近一步拉伸过程中赤道方向即垂直于拉伸方向再逐渐形成片晶周期。

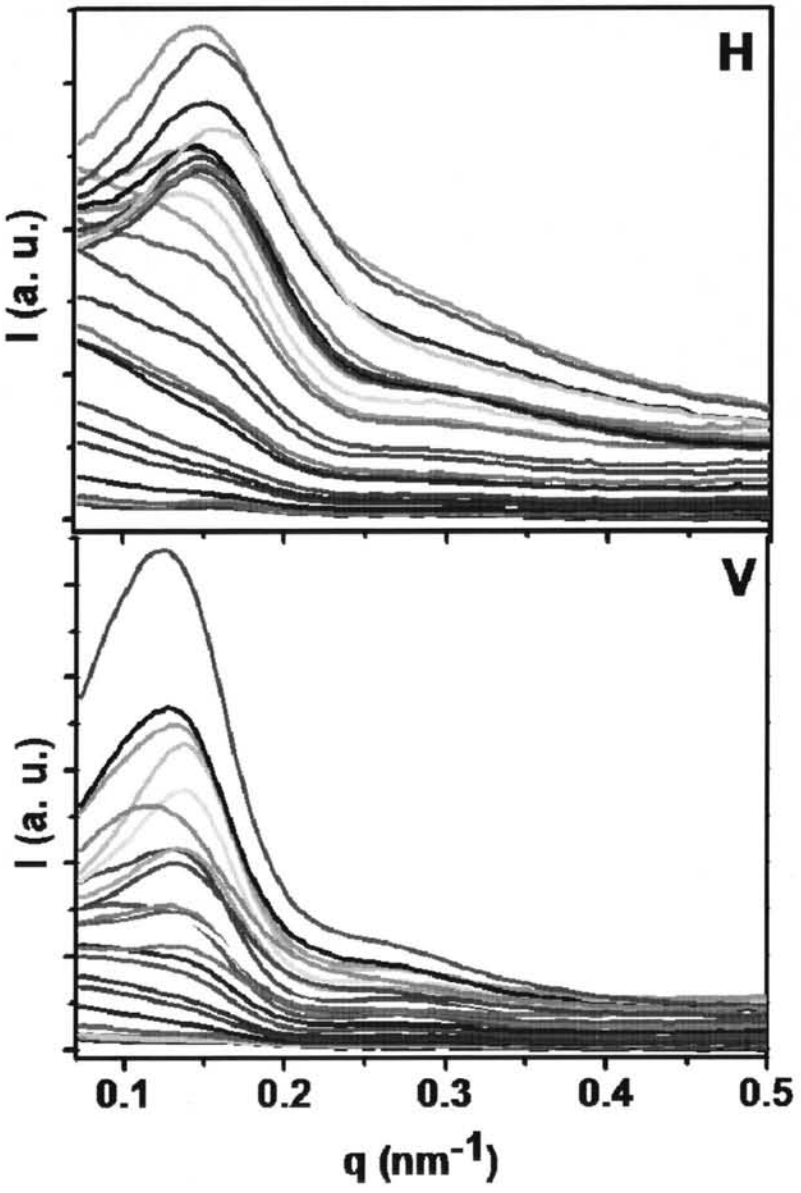

图 4.7 通过分区积分得到的室温 0.5 mm/min 拉伸过程中赤道线 (H)和子午线 (V)方向的一维 SAXS 曲线。

由于 55 °C 拉伸时片晶变化趋势与室温较为相近，这里不再进行分析，在图 4.8 中直接给出了 80 °C 的结果。图 4.8 H 和 V 分别为赤道线与子午线区域的积分强度曲线。就散射强度的趋势而言，V 和 H 图中散射强度好像都表现出强度先增强后减弱再增强的趋势。这在 V 图中表现得更加明显，在拉伸初始

阶段，散射峰强度增加，半峰宽减小。这可能是由于高温拉伸诱导的结晶引起，也有可能是由于拉伸诱导晶体取向导致体系散射强度增加。在大应变区内，赤道线方向（H）区域散射峰位飘移到大 q 方向，拉伸结束时基本位于 0.165 nm^{-1} 左右，而子午线方向散射峰位基本保持不变。即赤道线方向也就是垂直于拉伸方向片晶周期减小至 38 nm 左右，而沿着拉伸方向的片晶周期几乎不发生变化。这种变化规律与室温拉伸时的变化截然不同，所以下面拟合了各个方向长周期的变化。

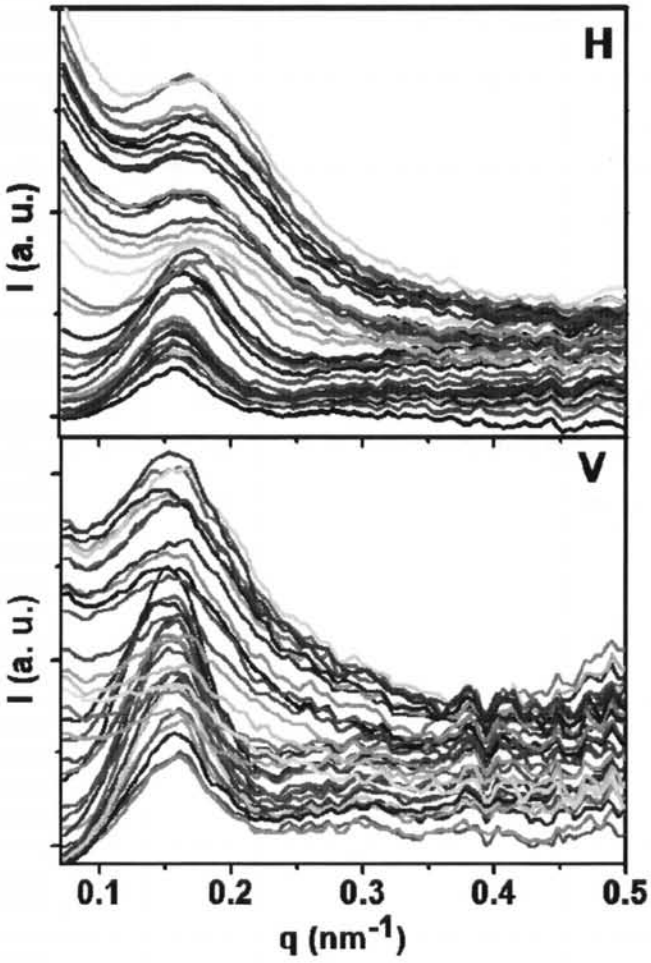

图 4.8 通过分区积分得到的 80 °C 0.5 mm/min 拉伸过程中赤道线 (H)和子午线 (V)方向的一维 SAXS 曲线。

为了进一步对比片晶周期的变化，通过对图 4.8 中曲线拟合得到了子午线

以及赤道线区域的片晶长周期，在图 4.9 中分别用黑色和红色标志表示。同时还拟合了图 4.4 (a)中总体长周期的变化，都在图 4.9 中以应变为参考变量给出。相应的工程应力应变曲线也在图中给出。可以看出屈服之前各个方向周期都没有大的变化，过了屈服之后子午线方向（VERTICAL）和赤道方向（HORIZONTAL）片晶周期分别开始上升和下降，总体周期略微下降。最大的奇异点发生在应变 0.5 附近，工程应力应变曲线上没有出现明显的变化特征，但是各个方向周期都有发生了逆转，尤其是总的片晶周期（TOTAL）甚至出现突变。为了解释该突变点，我们将先从其余两个方向周期的变化进行分析。从第三章中图 3.11 可以知道 80 °C 时拉伸诱导的相转变在应变 0.4-0.5 之间开始，所以应该是 form I 的出现导致了片晶变化的逆转，这样就可以解释图 4.9 中两个片晶的变化规律了。首先是子午线方向（VERTICAL），应变小于 0.5 时，沿拉伸方向取向的片晶中间无定形区在外场作用下被拉大，导致长周期的增加，而且小部分 form II 晶体被破坏也能导致长周期的增加。过了应变 0.5，form I 的生成导致子午线方向长周期的下降。与之对应的赤道线方向长周期在 form I 出现之前呈现下降趋势，因为拉伸应力垂直于沿该方向取向的片晶堆叠，所以表现为剪切作用，由此片晶间的滑移导致了长周期的下降。而 form I 生成后这部分片晶可能发生的旋转破坏又造成片晶周期的微弱回复。上面的这两种变化的耦合就构成了总周期在 form I 生成时的突变，应变小于 0.5 时长周期呈现下降趋势是由于剪切作用造成了赤道线方向周期的减小，在 0.5 时的突变是由于 form I 晶体的生成，而之后的恢复是由于 form I 生成后晶体开始旋转变形。

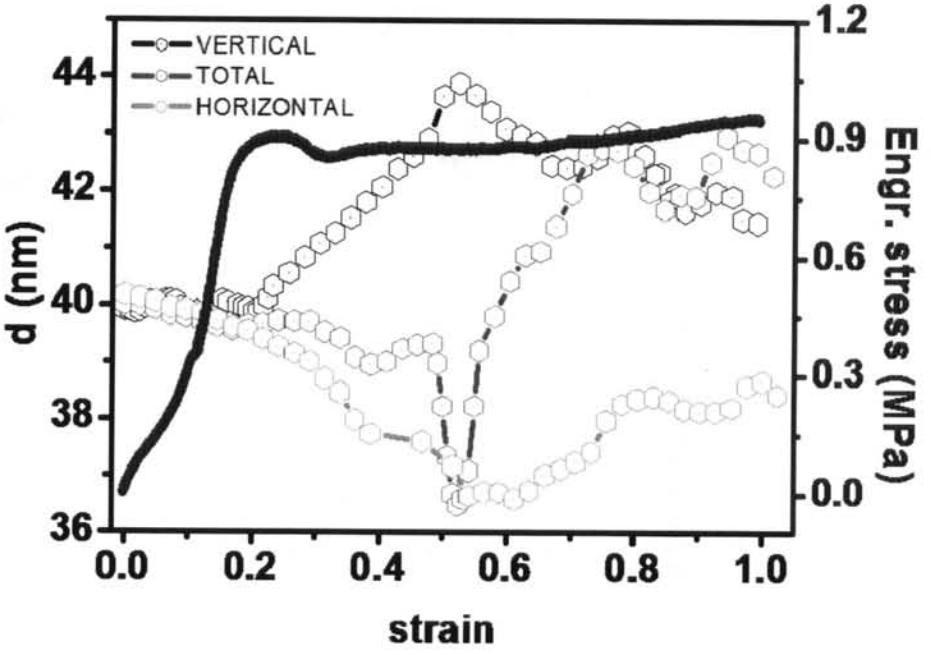

图 4.9 80 °C 0.5 mm/min 拉伸过程中片晶长周期（TOATAL）以及子午线（VERTICAL）和赤道线(HORIZONTAL) 区域长周期随应变的变化，蓝色曲线对对应的工程应力应变曲线。

4.3.2 晶体微屈服

在上一章中给出了各种参数拉伸得到的力学曲线，可以发现一个有意思的现象，应变 0.02-0.04 之间所有力学曲线上都出现了类似的应力下降。在材料学中，将屈服定义为材料在受到外力作用时，应力不随应变增大而增加的现象，所以拉伸 PB-1 时力学曲线上的变化应该可以认为是一种微屈服行为。在半结晶性高聚物的变形中，屈服意味着弹性变形的结束和塑性变形的开始，结构方面屈服是片晶内和片晶间滑移的开始。那么 PB-1 的这种微屈服是否也对应了一定的结构变化呢？首先从整体结晶度开始进行分析，为此将要借助于上一章工作中得到的结晶度数据，在图 4.10 (a)、(b)和(c)分别为 25、55 和 80 °C 时 0.5 mm/min 拉伸过程中小应变区域 form II 结晶度的变化以及对应的工程应力应变曲线。巧合的是，在应变 0.02 左右结晶度曲线也都出现了转折。室温和 55 °C 微屈服之前结晶度呈现下降趋势而 80 °C 时为上升趋势。这可能是由于 form II 极弱的强度在低温时很快被破坏，80 °C 有利于 form II 的存在。力学

曲线上的微屈服应该是对应了强度比较弱的 form II 晶体被破坏或者生长。

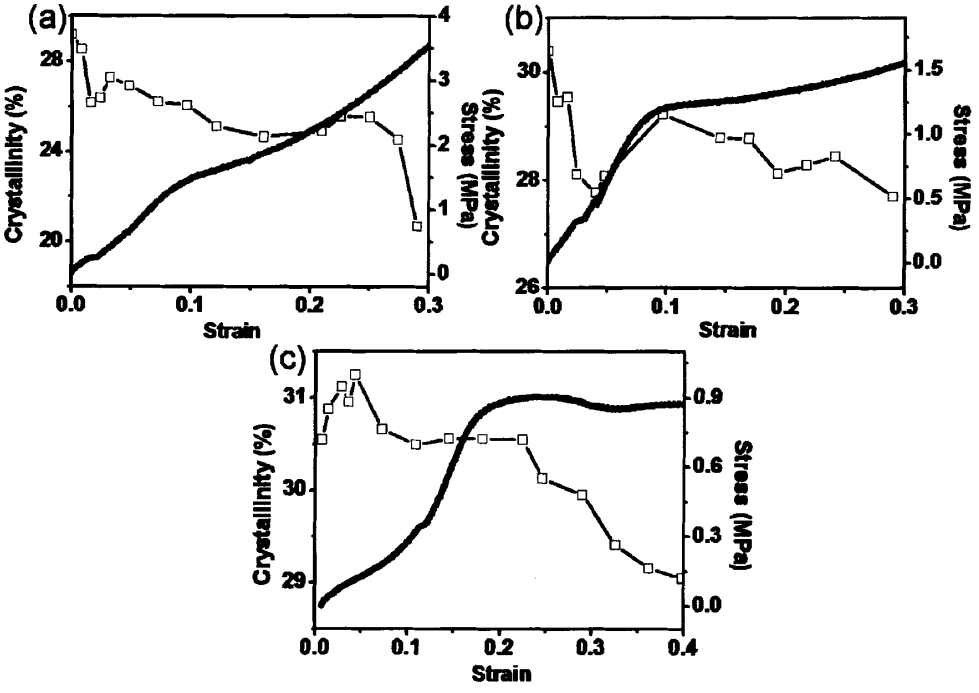

图 4.10 室温、55 和 80 °C 时 0.5 mm/min 拉伸过程中小应变区域 form II 结晶度的变化以及对应的工程应力应变曲线。

为了进一步分析微屈服时刻出现的结构变化，在图 4.11 (a)、(c)和(e)中给出了小应变区一维 SAXS 差分图，一维差分强度是由各应变时的一维 SAXS 曲线与拉伸之前的曲线做差值得到，可以用来提取微小的结构变化。对应的积分强度变化在图(b)、(d)和(f)中，同时还给出了对应的小应变区力学曲线以便建立起结构变化与力学性能的联系。图(a)为室温 0.5 mm/min 拉伸过程中的差分曲线，随着应变增加曲线的相对强度先下降后又上升。从图(b)中积分强度与力学曲线的对应可以看出在应变 0.02 附近出现的微屈服，过了微屈服点之后积分强度开始下降，之后又随着应力增加而增加。而 55 °C 拉伸时积分强度也是在应变 0.02 左右的微屈服点出现突降，但是之后强度保持平台（见图 4.11 (d)）。由此可见室温和 55 °C 拉伸过程中在应变 0.02 附近确实发生了屈服。从图 4.11 (f)可以看出，80 °C 的力学曲线上小应变区的微屈服从应变 0.02 开始而应变软化却持续到了应变 0.04 以后，覆盖的应变区域比前面两个温度要宽。同时积分强度的下降直到应变 0.045 附近才结束，比低温时的 0.035 晚了很多。我们知道 SAXS 强度由体系内电子密度差决定，在本工作 PB-1 的拉伸过

程中散射强度增高可以认为是晶区含量的增加，这里应该就是 form II 晶体含量的增加，相应的强度降低应该归因于 form II 晶体的破坏或者融化。此时微屈服应该对应着 form II 晶体的屈服，但是这么小的应变不足以发生片晶内和片晶间的滑移，那么微屈服时发生了什么结构变化呢？结合图 4.10 中结晶度的变化我们推测应该是一部分微弱的 form II 晶粒被破坏，但是破坏的程度和幅度目前还没有办法定量化。不过通过上面的分析我们可以知道应变 0.02 左右确实存在微屈服行为，其对应的具体结构变化在之后的工作中将继续跟进。

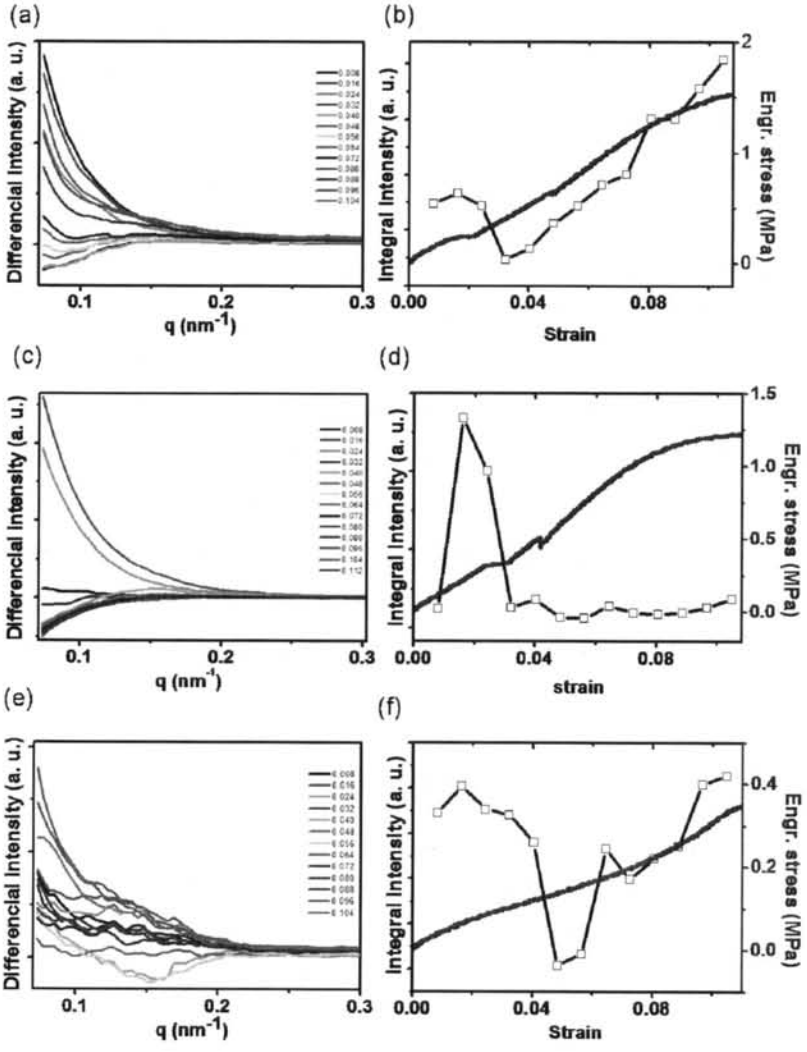

图 4.11 图 (a)、(c)和(f)分别为室温、55 和 80 °C 0.5 mm/min 拉伸过程中一维 SAXS 差分曲线，图中插入的数字为每条曲线对应的应变。(b)、(d)和(f)为与(a)、(c)和(f)分别对应的强度积分曲线与相应的工程应力应变曲线。

4.4 本章小结

本工作中通过同步辐射 SAXS 研究了单轴拉伸 PB-1form II 到 form I 晶体的相转变。基于 SAXS 检测结果对拉伸过程中片晶结构变化以及力学曲线进行了分析。结构方面，从二维 SAXS 散射图中可以观察到不同温度拉伸时散射信号的演化有很大区别，室温时最后演化为四叶状信号，而高温时则演化为椭圆状信号。通过一维 SAXS 曲线对比可以知道，室温 0.5 和 4 mm/min 拉伸时散射信号由强变弱后又增强，并伴随着大应变时一定的峰位移动，这意味着大应变时片晶长周期增大，继续拉伸至更大应变时则会出现空洞。高速 28 mm/min 拉伸时不会出现空洞但是长周期有所增加。55 °C 拉伸过程中散射信号变化趋势与室温相似，但是不会出现空洞，只有片晶长周期增大，此温度下拉伸速率影响不明显。而 80 °C 拉伸时片晶周期的变化与低温结果区别很大，首先整个拉伸过程中散射极大没有消失，意味着 form II 晶体没有受到严重的破坏；其次长周期在应变 0.5 附近出现突变点，此应变正好是 form II 刚形成的时刻。借助于 Fit2D 软件的 mask 功能可以对二维 SAXS 散射图子午线和赤道线区域分别积分得到实空间里的拉伸方向和垂直拉伸方向片晶长周期的变化。沿着拉伸方向的片晶周期先因为拉伸而增大，之后由于 form I 的生成而减小；垂直方向的则由于受到剪切作用先减小，而后由于晶体旋转作用而恢复。两个方向片晶变化耦合形成了总周期在应变 0.5 时的突变。力学性能方面，发现从 form II 开始拉伸 PB-1 的力学曲线上在应变 0.02-0.04 之间出现了微屈服现象，从 SAXS 差分数据和结晶度变化趋势来看可能是由于一些小的 form II 晶粒先被破坏，而不是广义屈服时发生的片晶内和片晶间滑移。但是还没有更多的证据支持，所以在之后的工作中将要寻找更多的证据解释微屈服时发生的结构变化。

参考文献

[1] Meijer HEH, Govaert LE. Mechanical performance of polymer systems: The relation between structure and properties [J]. Prog Polym Sci, 2005, 30(8-9): 915-938.

[2] Galeski A. Strength and toughness of crystalline polymer systems [J]. Prog Polym Sci, 2003, 28(12): 1643-1699.

[3] Men YF, Rieger J, Strobl G. Role of the entangled amorphous network in tensile deformation of semicrystalline polymers [J]. Physical Review Letters, 2003, 91(9): 095502-1-4.

[4] Butler MF, Donald AM, Ryan AJ. Time resolved simultaneous small- and wide-angle x-ray scattering during polyethylene deformation .1. Cold drawing of ethylene-alpha-olefin copolymers [J]. Polymer, 1997, 38(22): 5521-5538.

[5] Luyten MC, Bogels EJF, Vanekenstein GORA, et al. Morphology in binary blends of poly(vinyl methyl ether) and epsilon-caprolactone-trimethylene carbonate diblock copolymer [J]. Polymer, 1997, 38(3): 509-519.

[6] Ryan AJ, Bras W, Mant GR, et al. A direct method to determine the degree of crystallinity and lamellar thickness of polymers - application to polyethylene [J]. Polymer, 1994, 35(21): 4537-4544.

[7] Ryan AJ, Stanford JL, Bras W, et al. A synchrotron x-ray study of melting and recrystallization in isotactic polypropylene [J]. Polymer, 1997, 38(4): 759-768.

[8] Wilkinson AN, Tattum SB, Ryan AJ. Melting, reaction and recrystallization in a reactive pc-pbt blend [J]. Polymer, 1997, 38(8): 1923-1928.

[9] Yu GE, Sun T, Yan ZG, et al. Low-molar-mass cyclic poly(oxyethylene)s studied by raman spectroscopy, x-ray scattering and differential scanning calorimetry [J]. Polymer, 1997, 38(1): 35-42.

[10] Immergut E. Polymer handbook [M]. New York: John Wiley & Sons, 1989.

[11] Ruland W. X-ray determination of crystallinity and diffuse disorder scattering [J]. Acta Crystallogr, 1961, 14(11): 1180-1185.

[12] Balta-Calleja FJV, C. J. X-ray scattering of polymers [M/OL]. 1989[

[13] Tsuji M. Comprehensive polymer science [M]. Oxford: 1 Pergamon Press, 1988.

[14] Meinel G, Peterlin A. Plastic deformation of polyethylene .2. Change of mechanical properties during drawing [J]. J Polym Sci [A2], 1971, 9(1): 67-83.

[15] Peterlin A. Plastic-deformation of crystalline polymers [J]. Polym Eng Sci, 1977, 17(3): 183-193.

[16] Peterlin A. Plastic-deformation of polymers with fibrous structure [J]. Colloid Polym Sci, 1975, 253(10): 809-823.

[17] Peterlin A. Molecular model of drawing polyethylene and polypropylene [J]. J Mater Sci, 1971, 6(6): 490-508.

[18] Weynant E, Haudin JM, Gsell C. Plastic-deformation and solid-phase transformation in polybutene .1. [J]. J Mater Sci, 1982, 17(4): 1017-1035.

[19] Boor J, Mitchell JC. Apparent nucleation of a crystal-crystal transition in poly-1-butene [J]. J Polym Sci, 1962, 62(174): S70-S73.

[20] Boor J, Mitchell JC. Kinetics of crystallization and a crystal-crystal transition in poly-1-

butene [J]. J Polym Sci Part a: General Papers, 1963, 1(1): 59-84.

[21] Luongo JP, Salovey R. Infrared characterization of polymorphism in polybutene-1 [J]. J Polym Sci [A2], 1966, 4(6pa2): 997-1008.

[22] Luongo JP, Salovey R. Infrared spectra of polybutene-1 polymorphs [J]. J Polym Sci [B], 1965, 3(6pb): 513-515.

[23] Gohil RM, Miles MJ, Petermann J. On the molecular mechanism of the crystal transformation (tetragonal-hexagonal) in polybutene-1 [J]. Journal of Macromolecular Science-Physics, 1982, B21(2): 189-201.

[24] Petermann J, Gohil RM, Schultz JM, et al. Small-angle x-ray-scattering from polybutene-1 films crystallized from a highly extended melt [J]. J Mater Sci, 1981, 16(1): 265-268.

[25] Wang YT, Jiang ZY, Fu LL, et al. Stretching temperature dependency of lamellar thickness in stress-induced localized melting and recrystallized polybutene-1 [J]. Macromolecules, 2013, 46(19): 7874-7879.

[26] Wang YT, Jiang ZY, Wu ZH, et al. Tensile deformation of polybutene-1 with stable form i at elevated temperature [J]. Macromolecules, 2013, 46(2): 518-522.

第五章 等规聚丙烯子母晶结构在单轴拉伸过程中的结构演变

5.1 摘要

本工作利用同步辐射宽角 X 射线散射（WAXS）原位研究了单轴拉伸诱导等规聚丙烯(iPP)子母晶结构演化过程。本工作中还展示了一种有效方法，可以在原位环境中对子母晶进行分别检测。首先对 iPP 样品进行预取向得到片晶的双取向模式，因为子晶和母晶在流动场诱导时会沿着两个垂直方向取向，这样有利于区分子母晶结构。之后沿着与预取向方向不同角度裁取哑铃状样品，用来得到不同方向的拉伸效果。之后通过跟踪（110）晶面散射的变化来分析子母晶的结构演化。试验中观察到不论拉伸方向如何，母晶都比子晶先破坏。在很小的应变 0.3 时就出现了中间相（mesophase），这正好在子母晶破坏之后，因而该现象可能与母晶的破坏有关。本工作还认为拉伸诱导的中间相是由子母晶演变而来的微小晶束。

5.2 前言

由于其较低的生产成本和及其多样化的材料性能，iPP 成为一种非常重要的热塑性高分子材料。但是它得到如此深入的研究不仅是因为其商业效益，更重要原因是科学价值[1-4]。iPP 也是一种非常有名的多相态结构，目前研究最多的四种相态有：单斜的 α 晶，六方相的 β 晶，三斜的 γ 晶以及一种近晶相[5-13]。其中 α 晶内，存在一种特征性的片晶支化现象被称作交叉投影结构（cross-hatched structure）。这种结构只存在于 iPP 的 α 晶中，目前还没有在其他半结晶性高聚物中发现类似结构存在[14]。交叉投影结构首次被注意到是因为在 iPP 的结晶过程中发现球晶表现出微弱的波纹特性。之后 Khoury 等又从溶液结晶生成的树状晶体中发现交叉支化存在一个精确的 80° 角[15]。另外，他还认为支化结构是子晶以其 a 轴和 c 轴平行于母晶 c 轴和 a 轴的方式附生结晶。Padden 和 Keith 对 iPP 薄膜的研究工作证实了 Khoury 在熔体结晶中的发现，而且还基于衍射数据将夹角精确到了 80°40'[16]。之后，更多的研究者进一步发展了该结构模型，并提出了交叉投影结构的分子起源[17-19]。然而，主要由子晶和母晶组成的交叉投影结构到现在为止还没有在原位实验环境中单独研究过。

交叉投影结构被认为会影响材料的一些重要性能，例如疲劳时间[20]，抗拉强度以及耐磨性和粘附性等一些表面性能[21, 22]。在对高分子材料机械性能的研究工作中还发现，在 iPP 中有个重要的力学现象——脆性断裂，这违背了传统观点认为的高应变区域应该形成纤维晶[23-27]。此现象的发生应该归因于位于母晶与子晶结构内的无定形分子链运动性能受到了限制，这也成为了 iPP 常规结晶中的重要形态特征[28]。因此，对 iPP 交叉结构与宏观力学性能关系的深入研究可能有助于开发特定的细小结构，拓宽能够在工业领域应用的材料性能的范围。作为一种多层次结构的高分子材料，已经在不同尺度研究了拉伸诱导 iPP 结构的演化[29]。Hay 等观察到了球晶内微米尺度下的均匀和非均匀拉伸变形行为[30]。Zuo 等则提出在拉伸变形过程中，片晶之间分子链缠结内的带链会引发片晶的破碎，从而形成取向的中间相[31]。基于原位微焦点 X 射线小角和宽角散射以及偏光显微镜测试，Nozue 等观察了球晶热拉伸过程中交叉投影结构的演化过程，得到了不同取向度下子母晶的结构信息[32]。然而，目前仍然缺少专门针对交叉投影结构拉伸性能的系统研究。

在研究交叉投影结构中最重要的问题就是怎样能在原位环境中分离出母晶和子晶结构。本工作中，原位的 WAXS 检测用来从不同方向跟踪单轴拉伸过程中子晶和母晶的结构变化。为了能够区分母晶和子晶，我们提前通过挤出和预拉伸得到了取向的 iPP 薄片。为了降低预拉伸对性能以及实验结果的影响，还将薄片样品在高温下进行退火实验。分子链的取向通过成核剂 DMDBS（二（3,4-二甲基二苄叉）山梨醇）来保持。之后将取向的薄片沿着与预取向方向不同夹角切成哑铃状样品。因为拉伸时沿着水平方向进行，这样可以进行多方向拉伸实验。该方法为我们分别跟中拉伸过程中子母晶的结构变化提供了机会。

5.3 实验部分

5.3.1 材料

本工作使用的 iPP 颗粒状原料是兰州石化生产的商业产品，牌号为 F401。其重均和数均分子量分别为 530 kg/mol 和 160 kg/mol。iPP 成核剂 DMDBS，是由 Milliken 友情提供。在混料之前要将 DMDBS 在真空环境中干燥 24 小时。

5.3.2 样品准备

iPP 与成核剂的共混是 225 °C 时在一台双螺杆共挤出机中完成。通过狭缝状口模挤出后，为了得到高度取向的样品，还要进一步将 iPP 拉伸至拉伸比为 8。

为了得到等温结晶样品以及消除预拉伸热机械历史的影响，还要将挤出的样品升温至 190 °C 保持 30 分钟，该过程要放在真空烘箱内进行以防止降解。在 190 °C 时，iPP 会熔融而成核剂不会发生熔化。然后将样品转移到另一已经预热到 135 °C 的真空烘箱中开始等温结晶，结晶过程大约需要 40 分钟。用 WAXS 检测了 135 °C 等温结晶动力学，可以证实 40 分钟足够结晶完成。这样热处理后的样品依然是高度取向的，因为在熔融过程中 DMDBS 保持了分子链的取向。之后，将热处理完的样品沿着与预取向方向不同的角度裁剪出哑铃状试样用来完成拉伸实验，图 5.1 给出了裁制样品示意图。

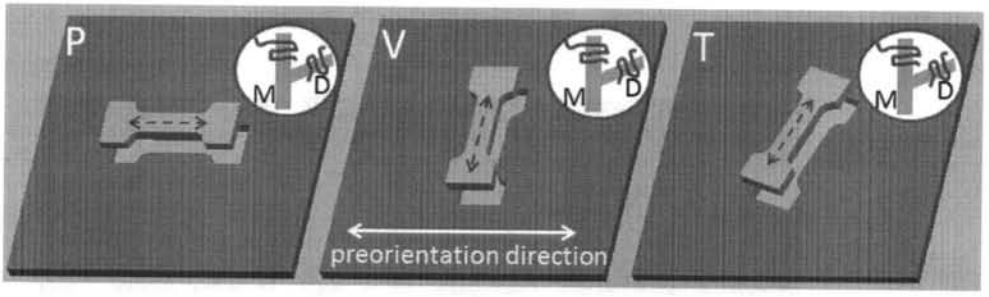

图 5.1 沿着与预取向方向平行、垂直以及倾斜等三个方向裁制哑铃状样品示意图。其中红色虚线箭头代表着拉伸方向。图中插入了预取向后的子母晶结构模型。图中的子母 M 和 D 分别代表母晶和子晶。

5.3.3 拉伸实验

哑铃状的样品被安置在一台自制微型拉伸装置上两夹头中间。关于拉伸装置细节已经在第二章详细介绍，这里不再赘述。拉伸速度为 0.58μm/s。单轴拉伸测试在室温下进行，采用原位同步辐射宽角 X 射线（WAXS）监测整个拉伸过程。

WAXS 在合肥国家同步辐射实验室（NSRL）的 X 射线散射线站进行，采用 Mar345 成像板作为探测器，像素点个数为 3070×3070 个，单个像素点大小为 150 μm，X 射线波长为 0.154 nm。经过标定得到的样品到探测器距离为 299 mm，单个数据点采集时间为 60 s。对于 WAXS 散射花样的分析采用了由欧洲

同步辐射装置（ESRF）提供的 Fit2D 软件。

5.4 结果部分

首先在图 5.1 中给出了预取向方向垂直于拉伸方向时的工程应力应变曲线以及不同应变时的二维散射图。拉伸沿着水平方向进行。在拉伸之前，预取向使得子母晶分别在两个方向取向，因而我们很容易在二维 WAXS 图中分辨出母晶和子晶信号，如图中红线标注的母晶和子晶(110)晶面的位置。在弹性变形区，从二维图上基本看不出明显变化。过了屈服点之后，形变进入塑性变形区，母晶信号明显变弱（应变 0.2 左右的二维图），而子晶散射信号依然很强，说明母晶在该阶段已经开始被破坏。当应变达到 0.3 左右在二维 WAXS 图上已经完全看不到母晶信号，而子晶信号也变得很弱。并且在与晶体不同的 2θ 位置上出现了两组弥散的散射信号。在散射学中这应该代表着某种中间相的生成。随着应变的近一步增加，两组弥散的散射信号变得更加尖锐，意味着生成的中间相在外力作用下近一步沿着拉伸方向取向。

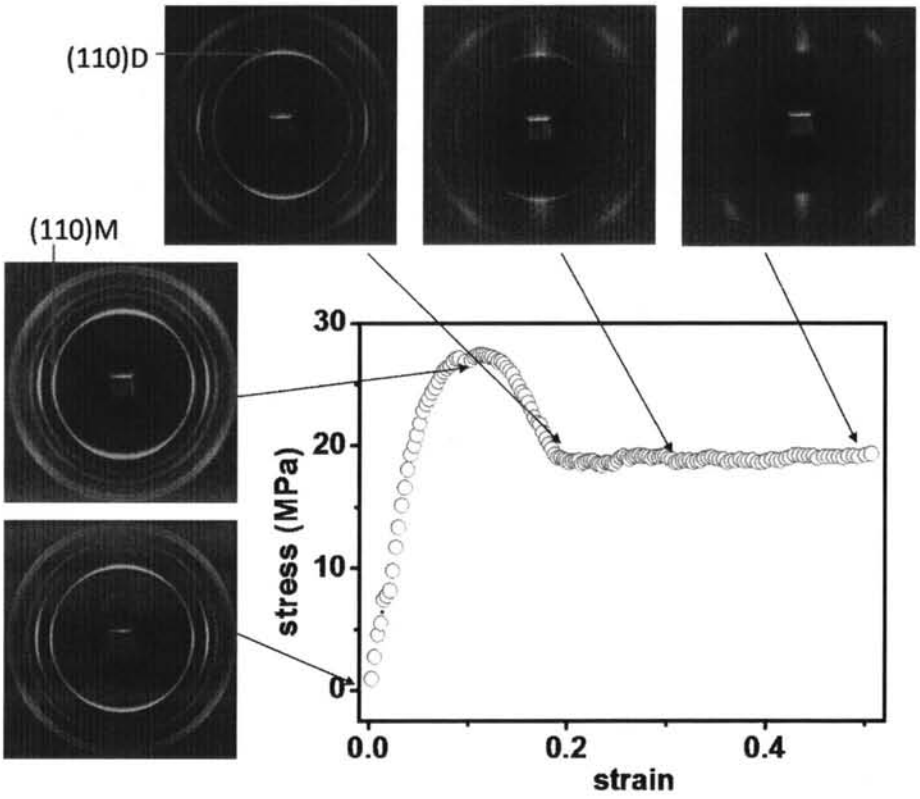

图 5.2 在垂直方向拉伸实验中得到的工程应力应变曲线以及不同应变时的二维 WAXS 散射图案。图中红色箭头标记了母晶和子晶(110)晶面所处位置。

图 5.3 中给出了从平行(P)、垂直(V)和倾斜(T)三个方向实验中收集的一些 WAXS 二维散射图案，背底散射已经从二维图中扣除。平行、垂直和倾斜三个实验中母晶预取向方向与拉伸方向之间的夹角分别为 0°、88.7^{o}和 76°。拉伸沿着水平方向进行。为了方便理解，在每组散射图的左边还给出了对应的子母晶模型。可以将拉伸之前的 WAXS 图像（标记为 0）沿着方位角划分为六个区域，见图 5.2 (a)平行方向实验。子午线方向的两个衍射弧来自于母晶的衍射，对应的其余四个靠近赤道线方向的弧则是来自于子晶。相反的，在垂直和倾斜方向。来自母晶和子晶的衍射弧分别为于赤道和子午线方向。沿着拉伸方向，母晶和子晶的衍射弧都变得越来越弱最后消失。拉伸的后期阶段，在两个不同的 2θ 位置分别出现了两个弥散的散射极大值，这就是 iPP 中经常出现的中间相。本实验中，中间相在相当小的应变 0.3 左右出现，这与室温时拉伸诱导中间相生成的类似结果不太吻合。伴随进一步拉伸，来自子母晶的散射信号逐渐消失，二维 WAXS 图案中的散射极大全都由弥散的中间相散射占据，不过这些弥散的散射点更加集中在赤道线附近，表明分子链取向度增大。

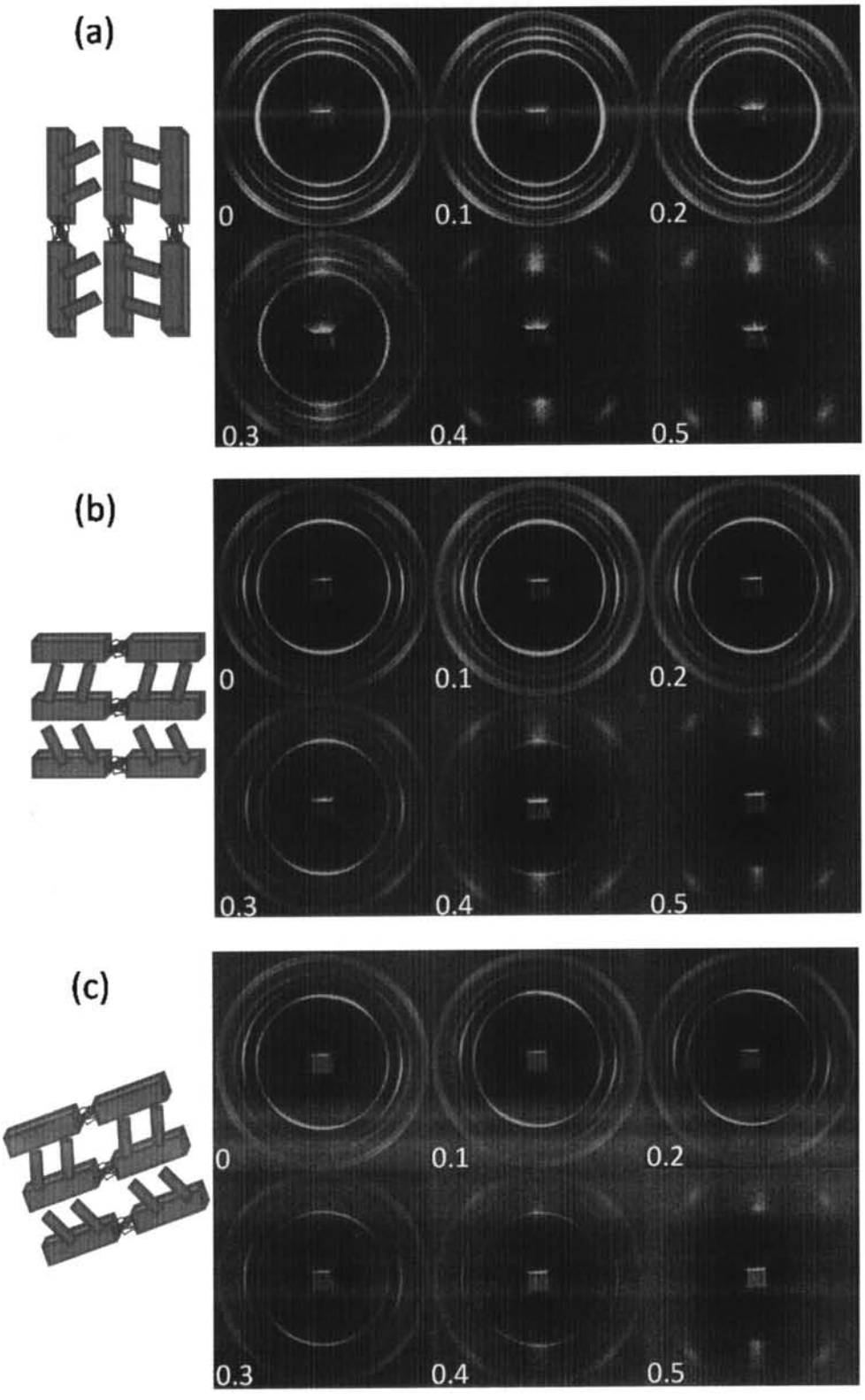

图 5.3 拉伸过程中得到的二维 WAXS 散射图案，图案左下角插入的数字代表对应的

应变。(a), (b)和(c)分别对应着平行、垂直和倾斜方向。将图中来自于母晶和子晶(110)晶面的散射弧标记为(110)m 和(110)d。

为了定量化分析子母晶结构演化过程，在图 5.4 中给出了晶体和 mesophase 含量在整个拉伸过程中的变化。同时，还给出了对应的工程应力应变曲线，这样可以直接将结构变化与力学性能对应起来。在拉伸过程初期，力学曲线上屈服点之前，结晶度都有略微的上升，这可能是来自于小应变拉伸带来的晶体完善，也可能是由于拉伸导致晶体旋转造成的。过了屈服点后片晶集体发生滑移，导致结晶度的下降。在拉伸后期，大约应变为 0.3 左右时，中间相出现，此时结晶度的下降速率加快。子母晶在拉伸作用下被大规模破坏。一般而言，纤维晶的生成紧随着晶体的破坏。然而，正如上文中提到了，交叉投影结构阻碍了纤维晶的生成，所以由片晶破坏生成的小晶粒在小应变下形成了中间相。为了进行更详细的比较，在表 5.1 中给出了三组实验的弹性模量和屈服应力，其中子母 P、V 和 T 分别代表平行、垂直和倾斜方向。从这些数据并没有发现明显的差别，但是我们从图 5.4 中应力应变曲线上发现应变软化区存在很大差别。应变软化是应力随着应变增大而下降的现象，一般出现在屈服点之后。在倾斜方向实验中，应变软化在工程应力应变曲线上占据了从 0.1 到 0.25 这个很宽的应变区域。报道称应变软化本质上是由热机械历史决定的，尤其是预取向的影响。本实验中样品经历了相同的预取向方向和程度，因此取向方向的变化必然会导致材料宏观性能的区别。在平行和垂直方向试验中，要么母晶要么子晶是沿着拉伸方向取向。然而，倾斜方向晶体的取向非常的微弱，因此分子链的进一步取向和大规模滑移运动的发生都需要更多的外场功。

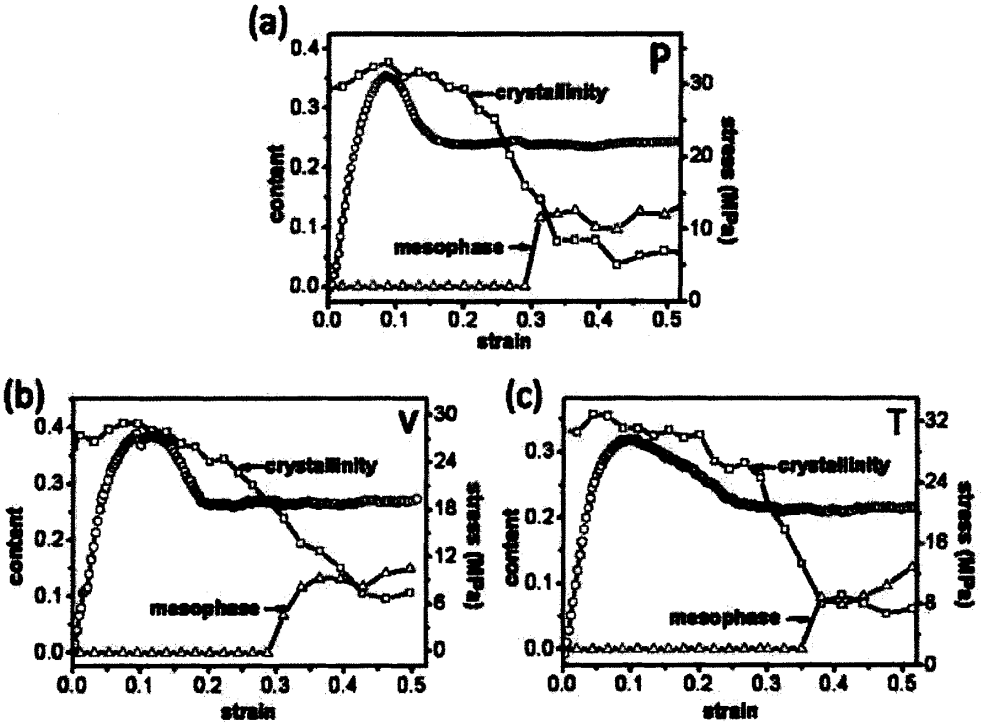

图 5.4 平行(P)、垂直(V)和倾斜(T)三个方向上结晶度和中间相含量随着相应工程应力应变曲线的变化。

表 5.1 三个方向实验中的弹性模量和屈服应力。

Item	P	V	T
modulus (GPa)	0.428	0.417	0.518
yield stress (MPa)	31.3	27.5	29.6

由于存在预取向，可以从不同方向的散射弧来辨别母晶和子晶，其中代表性晶面当属于(110)晶面。从二维 WAXS 图像中看出，可以沿着方位角将整个散射区域划分成四个象限，其中两个包含着来自母晶的散射，另外两个则包含了来自子晶的散射信号。因此，可以分别从两个方向跟踪结构的演化过程。多亏了 Fit2D 软件的 mask 功能，才能分别得到来自母晶和子晶的一维 WAXS 散射曲线，见图 5.5。拉伸之前主要的几个散射峰所处 2θ 位置为 14.2°、16.9° 和 18.6°，分别对应着晶面(110), (040)和(130)。图 5.5 (a)给出了平行方向实验中的来自母晶的一维 WAXS 积分曲线。在整个拉伸过程中所有峰位基本保持不变。相对应的平行方向子晶的散射强度则表现出较大的变化。如图 5.5(b)所示，在拉伸初始阶段（110）晶面的散射峰位向小角度方向飘移，随着进一步

拉伸有微弱的回复。而在垂直和倾斜方向，母晶的散射都发生了类似的变化(见图 5. 5 (c)和 5. 5 (e))，但是子晶的散射峰位基本保持不变(见图 5. 5 (d)和 5.5 (f))。从上面分析可以看出，由于不同方向预取向不同，最大的峰位飘移发生于分子链几乎垂直于拉伸方向的片晶。

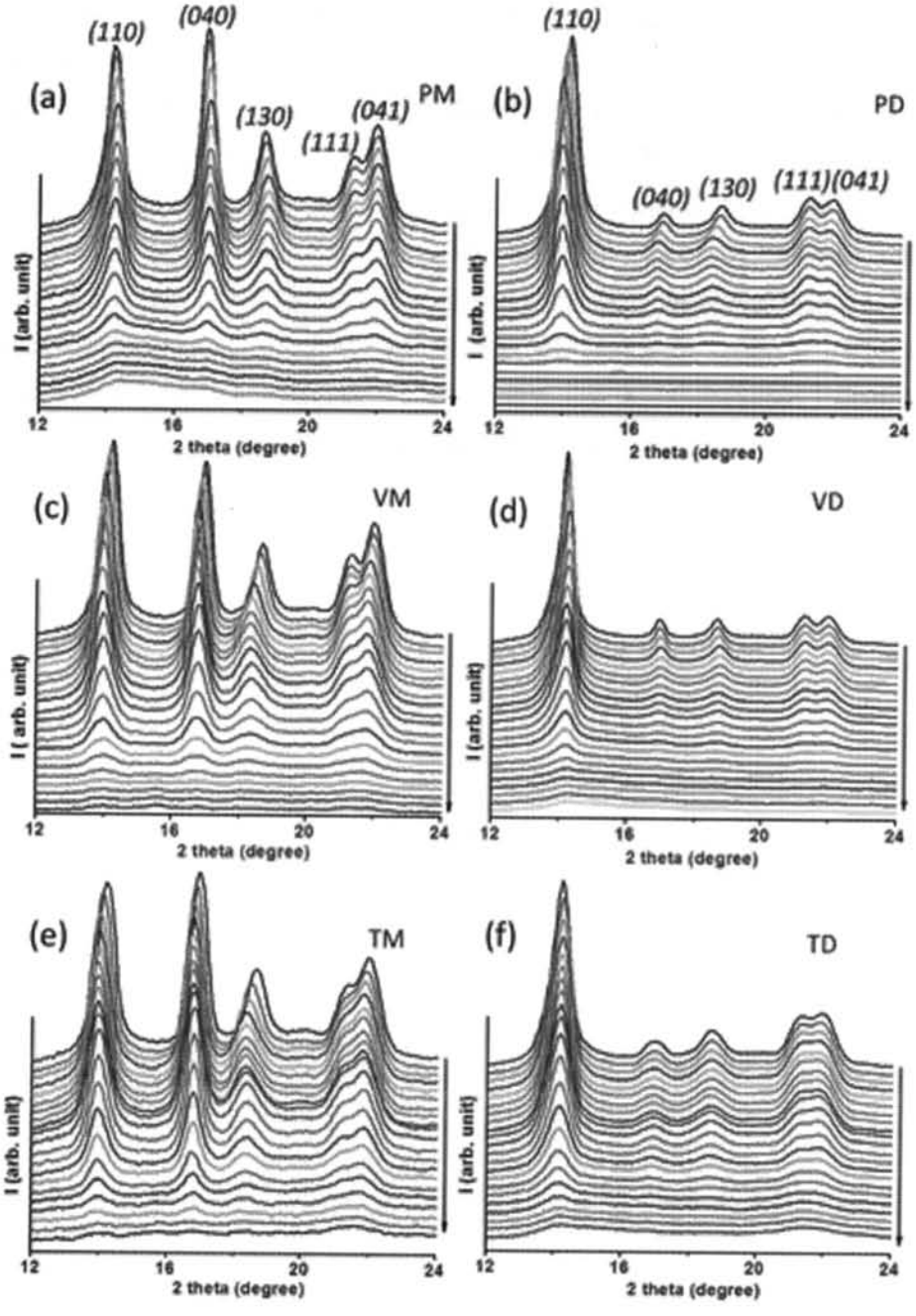

图 5.5 从母晶(M)和子晶(D)方向分别积分得到的一维 WAXS 积分曲线。上中下三排数据分别对应着平行、垂直和倾斜三个方向。

为了比较母晶和子晶的结构变化，在图 5.6 中给出了(110)晶面的晶面间距和一维散射峰的半高宽(Full Width at Half Maximum (FWHM))。在图 5.6(a)所示平行方向实验中，在屈服应变之前子晶的(110)晶面间距从 0.623 nm 迅速增加到 0.635 nm，微弱下降之后就基本保持平台。同时，在母晶(110)晶面间距变化曲线上发现了不同的趋势：在屈服之前先出现了微弱下降，之后又增加。与平行方向相反，在垂直和倾斜方向母晶发生了更明显的变化。如图 5.6 (b)和(c)所示，屈服应变之前母晶的(110)晶面间距出现较大的增加。屈服过后，与垂直方向相比倾斜方向的回复非常微弱。在这两个方向实验中，子晶的(110)晶面都没有太显著的变化，这也与平行方向结果不同。我们知道，散射强度的半高宽能够反映晶体的尺寸大小。在图 5.6 (a)中，应变 0.3 之前，母晶和子晶的半高宽都只有很微弱的增加。在应变 0.3 附近，半高宽陡然增加，这也是中间相出现的时刻。类似的，在垂直和倾斜方向(图 5.6 (b)和(c)), 母晶(110)晶面半高宽也在出现中间相的应变左右发生突变。而且，子晶(110)晶面半高宽变化滞后。如此看来，中间相的形成与母晶的破坏好像存在某种联系。

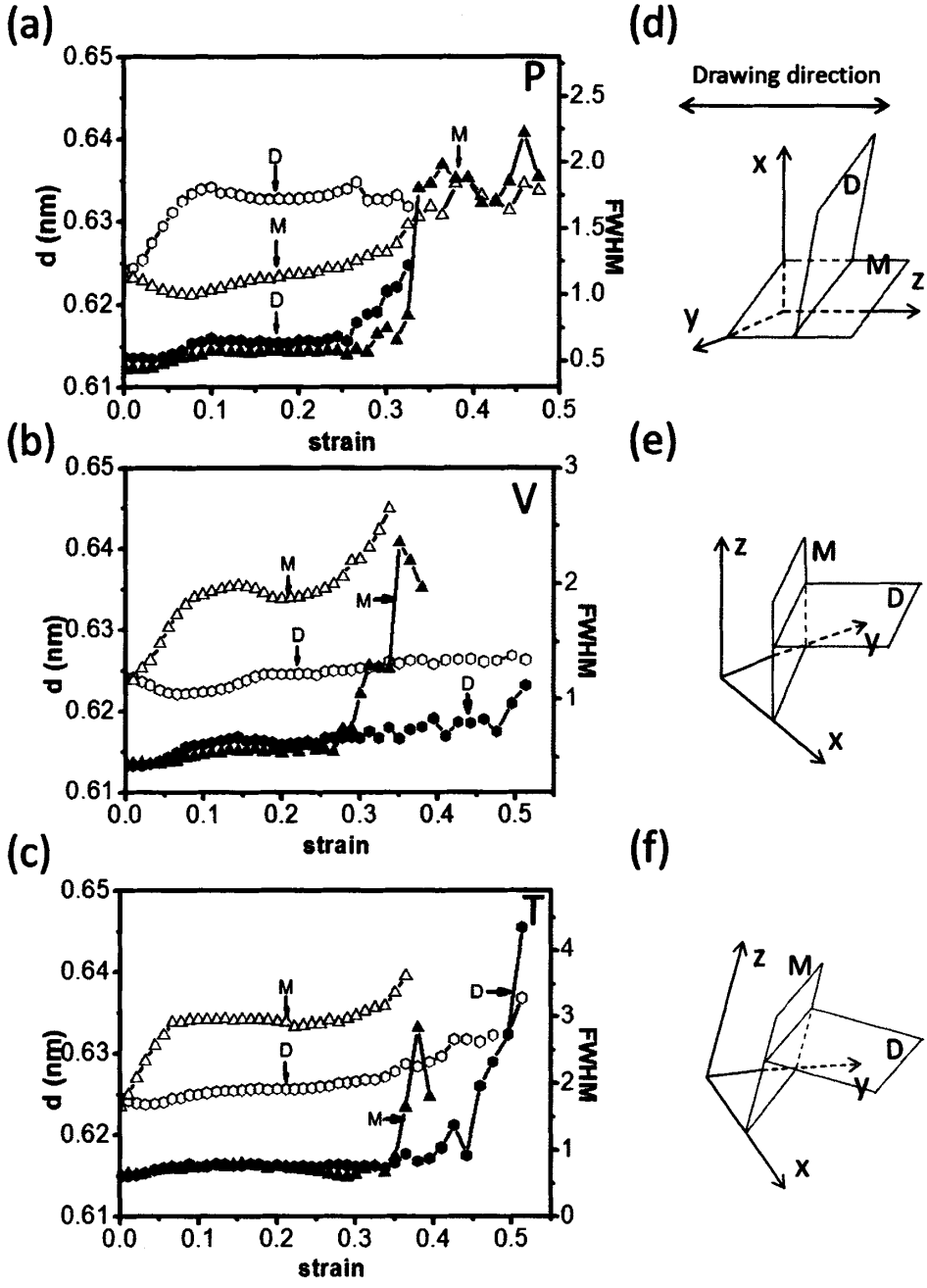

图 5.6 (a)、(b)和(c)图示三个不同方向(110)晶面散射峰位的半高宽 FWHM 和晶面间距。(d)、(e)和(f)分别为相应(110)晶面的受力分析。在图中箭头标志了拉伸方向。圆形和三角形分别代表着子晶(D)和母晶(M)。

根据图 5.6 (a)，不能明确判断出平行方向子母晶的破坏先后，因为他们的(110)晶面半高宽都在应变 0.3 左右出现。因此，为了进一步深入分析，我们在

图 5.7 (a)中给出了平行方向(110)晶面散射沿方位角的积分强度曲线。母晶的散射强度极大值位于方位角 90° 和 270° 左右，子晶的两个散射峰位于 6° 和 172° 附近。随着拉伸的进行，母晶的两个较宽峰发生轻微移动，最终变成了无定形的两个尖峰。此过程中，子晶的方位角没有发生明显变化，但是后期变成宽峰。显然，从图中可以看出，母晶的散射峰比来自子晶的散射峰先消失。为了进一步深入研究拉伸过程中的结构变化，在图 5.7 (b)中给出了母晶的峰位以及对应的半高宽变化。这里的半高宽指的是方位角积分峰位的半高宽，与上面提到的半高宽不同。可以将图 5.7 (b)中曲线划分为四个区，如标记所示。在 I 区也就是弹性变形区中，峰位没有出现太明显变化，只有半高宽有少许上升，这可能是由于弹性变形引起的。在屈服应变之后也就是区域 II 中，由于晶体旋转，峰位从 270.5° 降低到 267.3°。在区域 III 中，塑性形变进一步发生，半高宽线性下降，峰位开始回升，这是因为分子链开始沿着拉伸方向二次取向。中间相出现之后就进入了区域 IV，这里子母晶结构发生了大规模的破坏。由此可以看出，子母晶的拉伸变形过程和力学性能之间表现出了良好的对应关系。

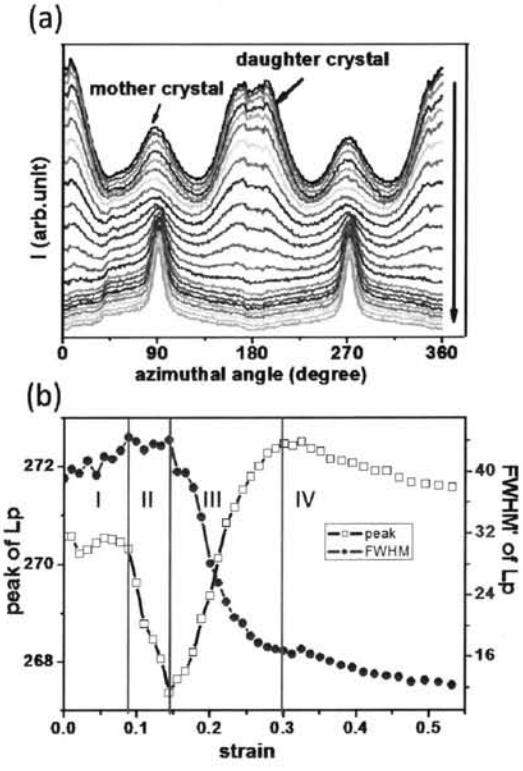

图 5.7 (a) 平行方向(110)晶面散射的方位角积分强度。0° 为水平方向。(b) 从图(a)拟合得到的母晶散射峰位和半高宽。

对垂直和倾斜方向也进行类似的分析。如图 5.5 和 5.6 所示，当中间相形成时，来自母晶的散射强度逐渐减弱或者消失。因此，在垂直和倾斜方向，母晶(110)晶面的方位角峰位和半高宽都只能拟合到中间相出现时刻。根据图 5.8 (a)，在拉伸过程中母晶仅发生了旋转，这就导致了方位角的变化。我们知道方位角积分强度的半高宽可以计算分子链的取向程度。一般而言，半高宽越小则取向度越大，反之取向度越小。因此可以看出母晶的取向度没有发生明显变化，因为图中半高宽几乎保持不变。然而在垂直和倾斜方向，位于 90° 和 270° 附近的两个峰位可以拟合很大的应变范围，如图 5.8 (b)所示。与垂直方向相比，倾斜方向子晶的方位角发生了较大变化，因为倾斜方向的分子链取向方向与拉伸方向偏差更大，可以发生更大的变化。有意思的是，两个方向子晶(110)晶面散射强度的半高宽都表现出相似的趋势：屈服应变之后上升，应变软化后下降。由于初始阶段片晶滑移的发生，所以半高宽先出现增大趋势。随着塑性形变的经一步发展，分子链沿着拉伸方向取向，导致了半高宽的下降。

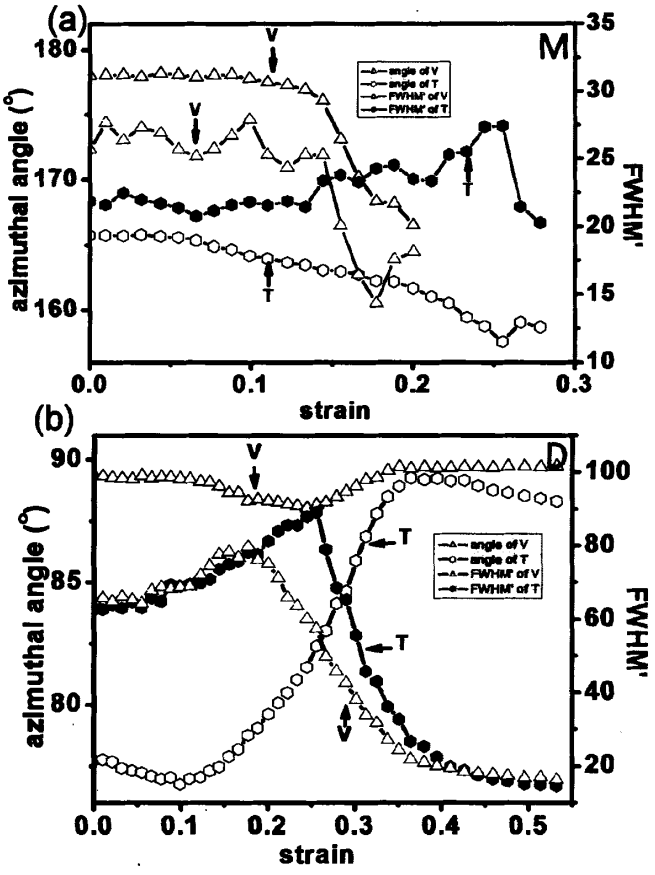

图 5.8 垂直和倾斜方向母晶 (a) 和子晶 (b) (110)晶面衍射强度方位角以及半高宽演化。

5. 5 讨论部分

基于同步辐射 WAXS 对预取向 iPP 拉伸过程原位跟踪实验结果，我们可以得到以下两点结论。(i) 将交叉投影结构进行预取向是对母晶和子晶在原位环境中分别研究的有效手段。在本工作中发现，在单轴拉伸诱导下，不论受力方向如何，母晶要比子晶的破坏提前。(ii) 与之前的研究不同，本工作中在很小应变下就出现了中间相。再联合考虑交叉投影结构被破坏的应变，我们推断拉伸诱导的中间相可能是由母晶和子晶破坏后形成的小晶粒演化而来。针对这些观点，在下文中我们将要做进一步的阐述。

基于前面的实验结果分析，我们认为母晶先于子晶被破坏。从图 5.3 中的二维散射花样来看，很容易发现母晶的(110)晶面散射在应变为 0.4 时已经消失，而此时子晶的散射信号依然清晰可辨，只是散射强度有所减弱。该现象在垂直和倾斜方向尤为明显。而在平行方向，从二维图上可以看出，后期生成的中间相散射信号所处方位角度几乎与母晶的散射极大值位置一样，因此很难精确判定母晶是何时消失的。然而，来自子晶的散射信号在应变 0.3 的二维图上依然清晰可辨，而此时中间相已经生成。为了更深入对比，我们再来看一下图 5.7 (a)中给出的(110)晶面子午线积分强度。母晶的(110)晶面散射峰位首先发生了微弱的移动，然后在方位角 90° 和 270° 附近出现了两个尖锐的散射峰，这就是来自于中间相的散射信号。此时，子晶的散射峰位都保持不变，虽然半峰宽在变宽。显然，不论拉伸沿着哪个方向进行，母晶都先被破坏。

拉伸作用将大的晶体破坏为小晶粒，他们形成了一种新相——中间相。在微观结构层面，独特的交叉投影结构符合胀大材料的本质特征。铰链结构是胀大材料的基本结构特征。从任何一个方向拉伸铰链都会被打开。在材料拉伸过程中这种特征的表现就是侧向膨胀，即具有负的泊松比。在交叉投影结构模型中，母晶就如同铰链结构的框架，而子晶则类似于里面的支撑。当施加外力时，作为框架结构的母晶承担了大部分载荷，这就导致了母晶的大规模破坏。同时，子晶作为支撑只承担了部分载荷，因而受到破坏程度就较小。当母晶大部分被破坏成为小晶粒后，载荷将全部施加在子晶上。随着进一步拉伸，子母晶结构将被彻底破坏。在单轴拉伸下母晶被破坏后，紧接着中间相就在如此小的应变下形成了。在目前报道过的拉伸诱导 iPP 结构变化的文献中，中间相总是在室温下纤维或者薄膜拉伸过程中应变超过 1 时才会出现。并且还提出中间相是构象无序的晶体，包含着 α 相或者 β 相的小晶粒。而且，中间相还被认为包含着很多无序的分子链束。总之，在传统研究中中间相的形成是由于拉伸带来的高度有序晶体结构变化。本工作中，拉伸实验之前子母晶结构已经是高度

有序状。无论拉伸方向如何，母晶和子晶内的分子链都不可能再发生大幅度的二次取向。因此在拉伸条件下就很容易发生大规模的晶体滑移，最后导致小晶粒的生成。子母晶结构的破坏导致在如此小应变下形成低有序度的中间相。因此，整个过程看起来更像是形变将大晶体破坏成了小晶粒，这些小晶体可能就是新的中间相形成的本源。

结合受力分析，很容易解释上面提到的晶面间距变化，同时这也能进一步证明结构是如何演变的。根据 X 射线散射学中实空间和倒异空间之间的关系，我们在图 5.6 中右面一列分别给出了三个方向母晶和子晶(110)晶面的受力情况。以平行方向为例，拉伸方向垂直于子晶(110)晶面的堆叠方向，如图 5.6 (d)所示。我们知道在弹性变形区，片晶之间的无定形区被拉伸，这可能导致(110)晶面彼此分离开来，因此晶面间距就从 0.623 nm 增大到了 0.635 nm。过了弹性形变区，由于晶面滑移和晶体旋转，晶面间距有少量回复。过了屈服应变之后晶面间距基本保持不变。相反的，母晶(110)晶面的法线方向垂直于拉伸方向，那么外力就产生了剪切效果。剪切作用导致 (110)晶面间距降低至 0.62 nm。屈服过后，晶面间距持续增大。在 Strobl 教授提出的形变理论中，总是存在一个回复力与形变方向相反，它会使得体系总是倾向于恢复到最优熵值的各向同性状态，这也就是过了屈服之后会发生回复的原因。在垂直和倾斜方向上，虽然晶面间距的变化趋势与平行方向相反，但是物理机制基本一致，在这里就不再赘述。随着进一步拉伸，由于大规模的滑移运动和晶体破坏行为发生，在图 5.6 (d)、(e)和(f)中观察到了母晶(110)晶面间距的持续增加，这也进一步证明了母晶的破坏要早于子晶。

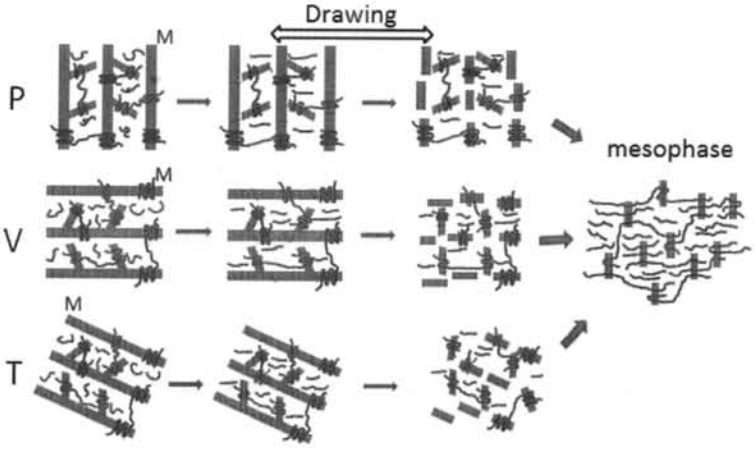

图 5.9 平行(P)、垂直(V)和倾斜(T)三个方向子母晶结构形变示意图。

根据上面的分析，我们可以推测在拉伸诱导下三个不同方向结构变化，在图 5.9 中给出了结构变化示意图。下面将继续给出详细的分析：(i) 首先从平行方向开始，如图所示，拉伸方向平行于母晶的预取向方向。在弹性变形阶段，母晶基本没有发生大的变化，这是因为已经有很高的预取向，微弱的变形不足以使取向的晶体近一步取向。过了屈服点之后，母晶在外场作用下不断整位置并随着外场作用近一步取向，这一点可以从图 5.7 (b)中看出。难免的，在此过程中会有一小部分晶体被外场破坏导致结晶度的下降。同时，晶面间距的增加意味着母晶内还发生了晶面滑移，这一点我们可以从图 5.5 (b)中看出，(110)、(040)和(130)衍射峰位都发生了明显变化。随着应变继续增加，母晶已经不能继续沿着拉伸方向取向，开始发生大规模的破碎。母晶破碎后产生的小晶粒还具有短程的有序度，由此中间相形成。(ii) 在垂直方向实验中，母晶的取向轴几乎垂直于拉伸方向，而子晶沿着拉伸方向取向。类似的图 5.5 (c)中峰位向小角度方向移动意味着母晶发生了片晶间或者片晶内滑移。屈服应变之前，子晶散射的方位角积分强度半高宽有少许增加，但是峰位的方位角度没有明显变化，这意味着只发生了微小滑移。屈服过后，半高宽开始单调下降，说明子晶沿着拉伸方向进一步取向。此时，母晶的散射信号逐渐消失，母晶进一步被破坏。在更大应变区，晶体破坏产生的晶体碎片形成了中间相。(iii) 对于倾斜方向的实验，母晶和子晶的取向轴都与拉伸方向成一定角度，所以在拉伸诱导下两种晶体都很容易发生旋转，这一点我们分别可以从图 5.8 (a)和(b)中方位角度的变化看出。另外，从图 5.5 (f)中明显的峰位飘移能推测出母晶还发生了滑移，而来自于子晶的散射峰并没有发生飘移。在初始阶段只有母晶被破坏，而子晶只是朝向拉伸方向发生旋转。随着进一步拉伸，子晶也发生大规模滑移运动，基于小晶粒形成了中间相。

5.6 结论

本工作基于同步辐射 WAXS 原位研究了交叉投影结构在单轴拉伸条件下的结构演化过程。作为强烈影响着材料性能的交叉投影结构，一直很难从力学性能角度进行深入研究，这是因为母晶和子晶之间存在很多结构相似性。在本工作中我们成功发展了对 iPP 进行预取向的方法，可以在原位环境中分别对母晶和子晶的结构变化晶型进行探究。由于该方法的使用，我们发现不论从哪个角度进行拉伸，母晶都会早于子晶先被破坏，这是因为前者在拉伸过程中扮演着结构的框架而容易被破坏。文中还详细分析了三个方向的变形行为，并给出了相应的模型。因为样品已经被预取向，大规模的滑移行为很容易发生，由此导

致晶体的破坏。从而我们还发现在此工作中中间相出现的比以前报道过的要早。另外此工作也体现了拉伸诱导的中间相与交叉投影结构（或者子母晶结构）之间的密切关系。

参考文献

[1] Norton DR, Keller A. On the morphology of blends of linear and branched polyehtylene [J]. J Mater Sci, 1984, 19(2): 447-456.

[2] Padden FJ, Keith HD. Spherulitic crystallization in polypropylene [J]. J Appl Phys, 1959, 30(10): 1479-1484.

[3] Keith HD, Padden FJ, Walter NM, et al. Evidence for a second crystal form of polypropylene [J]. J Appl Phys, 1959, 30(10): 1485-1488.

[4] Keith HD, Padden FJ. The optical behavior of spherulites in crystalline polymers: 2. The growth and structure of the spherulites [J]. J Polym Sci, 1959, 39(135): 123-138.

[5] Natta GP, M; Corradini, P. Semectic mesomorphic form of isotactic polypropylene [J]. Rend Accad Naz Lincei, 1959, 26:14-17.

[6] Corradini P, Petraccone V, Derosa C, et al. On the structure of the quenched mesomorphic phase of isotactic polypropylene [J]. Macromolecules, 1986, 19(11): 2699-2703.

[7] Samuels RJ, Yee RY. Characterization of structure and organization of beta-form crystals in type-iii and type-iv beta-isotactic propylene spherulites [J]. J Polym Sci Part a-2: Polym Phys, 1972, 10(3): 385-432.

[8] Natta G, Corradini P, Ganis P. Chain conformation of polypropylene having a regular structure [J]. Makromol Chem, 1960, 39(2): 238-242.

[9] Bruckner S, Meille SV, Petraccone V, et al. Polymorphism in isotactic polypropylene [J]. Prog Polym Sci, 1991, 16(2-3): 361-404.

[10] Bruckner S, Meille SV. Non-parallel chains in crystalline gamma-isotactic polypropylene [J]. Nature, 1989, 340(6233): 455-457.

[11] Somani RH, Hsiao BS, Nogales A, et al. Structure development during shear flow-induced crystallization of i-pp: In-situ small-angle x-ray scattering study [J]. Macromolecules, 2000, 33(25): 9385-9394.

[12] Schneider K. Investigation of structural changes in semi-crystalline polymers during deformation by synchrotron x-ray scattering [J]. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 2010, 48(14): 1574-1586.

[13] Somani RH, Hsiao BS, Nogales A, et al. Structure development during shear flow induced

crystallization of i-pp: In situ wide-angle x-ray diffraction study [J]. Macromolecules, 2001, 34(17): 5902-5909.

[14] Lotz B, Wittmann JC. The molecular-origin of lamellar branching in the alpha-(monoclinic) form of isotactic polypropylene [J]. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 1986, 24(7): 1541-1558.

[15] Khoury F. Spherulitic crystallization of isotactic polypropylene from solution-on evolution of monoclinic spherulites from dendritic chain-folded crystal precursors [J]. J Res Natl Bur Std A, 1966, A 70(1): 29-61.

[16] Padden FJ, Keith HD. Crystallization in thin films of isotactic polypropylene [J]. J Appl Phys, 1966, 37(11): 4013-4020.

[17] Lovinger AJ. Microstructure and unit-cell orientation in alpha-polypropylene [J]. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 1983, 21(1): 97-110.

[18] Binsberg FI, Delange BGM. Morphology of polypropylene crystallized from melt [J]. Polymer, 1968, 9(1): 23-40.

[19] Lotz B, Wittmann JC, Lovinger AJ. Structure and morphology of poly(propylenes): A molecular analysis [J]. Polymer, 1996, 37(22): 4979-4992.

[20] Clark ES, Spruiell JE. Unlimited flex life in molded-in hinge in polypropylene-structural hypothesis [J]. Polym Eng Sci, 1976, 16(3): 176-181.

[21] Phillips A, Zhu P-W, Edward G. Simple shear deformation of polypropylene via the equal channel angular extrusion process [J]. Macromolecules, 2006, 39(17): 5796-5803.

[22] Zhu P-W, Tung J, Edward G, et al. Effects of different colorants on morphological development of sheared isotactic polypropylene: A study using synchrotron wide-angle x-ray scattering [J]. J Appl Phys, 2008, 103(12): 124906-124907.

[23] Pang Y, Dong X, Liu K, et al. Ductile-brittle transition controlled by isothermal crystallization of isotactic polypropylene and its blend with poly(ethylene-co-octene) [J]. Polymer, 2008, 49(19): 4259-4270.

[24] Aboulfaraj M, Gsell C, Ulrich B, et al. In-situ observation of the plastic-deformation of polypropylene sphrulites under uniaxial tension and simple shear in the scanning electron-microscope [J]. Polymer, 1995, 36(4): 731-742.

[25] Peterlin A. Molecular model of drawing polyethylene and polypropylene [J]. J Mater Sci, 1971, 6(6): 490-508.

[26] Bowden PB, Young RJ. Deformation mechanisms in crystalline polymers [J]. J Mater Sci, 1974, 9(12): 2034-2051.

[27] Wignall GD, Wu W. A sans investigation into the plastic-deformation mechanisms of

polyethylene [J]. Polym Comm, 1983, 24(AUG): 354-359.

[28] Zia Q, Radusch H-J, Androsch R. Deformation behavior of isotactic polypropylene crystallized via a mesophase [J]. Polym Bull, 2009, 63(5): 755-771.

[29] Ran SF, Zong XH, Fang DF, et al. Structural and morphological studies of isotactic polypropylene fibers during heat/draw deformation by in-situ synchrotron saxs/waxd [J]. Macromolecules, 2001, 34(8): 2569-2578.

[30] Hay IL, Keller A. Polymer deformation in terms of spherulites [J]. Kolloid-Zeitschrift and Zeitschrift Fur Polymere, 1965, 204(1-2): 43-74.

[31] Zuo F, Keum JK, Chen X, et al. The role of interlamellar chain entanglement in deformation-induced structure changes during uniaxial stretching of isotactic polypropylene [J]. Polymer, 2007, 48(23): 6867-6880.

[32] Nozue Y, Shinohara Y, Ogawa Y, 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.

第六章 总结及工作设想

6.1 总结

本论文基于同步辐射 X 射线散射与拉伸装置的联用，原位研究了聚（1-丁烯）和等规聚丙烯材料相转变行为。通过对得到的结构变化信息以及对应的力学数据并行分析，初步建立了多相态聚烯烃微观结构与力学性能之间的关系。本课题主要开展了以下两部分工作：（1）温度和速率对拉伸诱导聚（1-丁烯）晶型 II 到晶型 I 相转变，发现了高低温存在不同的相转变路径，以及相转变过程对外场功的依赖性；（2）借助于等规聚丙烯的特征结构——子母晶结构研究了拉伸诱导 α-iPP 晶体向中间相的转变，发展了能够在原位检测环境中分辨子母晶的制样方法，揭示了拉伸诱导形成的中间相与子母晶结构演化的关系。本研究的重要意义在于初步建立了两种聚烯烃材料相转变与力学性能的关系，更重要的是为建立材料微观结构与力学性能关系提供了更有效的思路和方法。本课题主要研究成果如下：

（1）利用同步辐射广角 X 射线散射（WAXS）原位跟踪了温度对拉伸诱导 PB-1 相转变的影响。升高实验温度对晶型 II 到晶型 I 的相转变有抑制作用，高温拉伸诱导的相转变路径为以无定型为中间态的非直接转变，而低温时则为直接相转变。另外还发现了拉伸诱导的相结构变化与力学性能的对应关系，即工程应力应变曲线的三个区域：弹性区、平台区以及应变硬化正好与 PB-1 相转变过程中晶型 I 的孕育、成核和凝胶网络形成三个阶段吻合。

（2）利用同步辐射 X 射线的时间分辨优势，检测了应变速率对拉伸诱导晶型 II 到晶型 I 相转变的影响。拉伸速率的增加可以加速相转变的发生。发现相转变的起点由应变控制而相转变程度由外场功的多少决定。

（3）利用同步辐射小角 X 射线散射（SAXS）跟踪拉伸过程中片晶周期的变化。实验结果表明拉伸过程中赤道线和子午线方向片晶周期变化不一致，这是由于 PB-1 中晶型 II 到晶型 I 相转变的发生会导致片晶各方向尺寸不同程度的收缩。另外还发现在力学曲线上宏观屈服应变之前存在一个微屈服点，这可能是晶体 II 的破坏开始。

（4）基于同步辐射 WAXS 研究了拉伸诱导 α-iPP 晶体向中间相的转变过程。在本工作中提出了能够在原位环境中分辨子母晶的预取向方法，基于此方法可以从不同方向拉伸子母晶结构。由此推测拉伸诱导的中间相可能是由 α-iPP 晶体的子母晶演化来的小晶粒组成。

6.2 下一步工作设想

（1）基于本论文的工作中提出的研究材料结构演化与力学性能的关系，可以应用于更广泛的多相态高分子材料，例如聚乳酸（PLLA）和间规聚丙烯（sPP）等。

（2）在本课题中对于拉伸诱导 PB-1 的相转变进行了大量的研究工作，也得到了一系列详细的数据。下一步工作中可以从理论模拟出发，基于现有数据建立外场参数与相转变程度的关系，以此建立 PB-1 相转变的理论基础用于对实际加工的指导。

（3）关于 iPP 子母晶结构的工作中，初步形成了有效的研究方法，并利用 X 射线散射跟踪了结构变化。在下一步工作中，拟采用偏振红外继续跟踪分子层面的变化。偏振显微红外可以得到两个相互垂直方向的分子震动，而子晶和母晶之间的夹角为 80° 接近于垂直，因此用偏振显微红外应该可以有效的跟踪子母晶分子层面的变化。

致谢

首先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。李老师对我们的指导不仅仅是实验方法和能力的培养，更重要的是教会我们从科研人员的角度看待问题、思考解决方案，让我养成了独立处理事情和独立思考的能力。在科大五年的博士生涯中,李老师不仅给予我们学习和科研方法,还给了我很多与人交际的机会,以身作则教育我们在科研道路上脚踏实地，这都是我最最宝贵的财富。借此机会，谨向我的导师李良彬研究员致以我最崇高的敬意和衷心的感谢！

特别感谢在美国学习期间，Benjamin S. Hsiao 和 Benjamin Chu 教授、Dufei Fang 博士、Hongyang Ma 博士以及 Ying Su、 Xiaowei Li、Justin Che、 Xiao Wang、Rui Yang 和 Zhe Wang 等同学在学习和生活中对我的帮助。

感谢李向阳博士、马哲博士和田楠博士对我实验分析以及文章撰写方面的帮助，汪啸老师和周银贵老师在实验技术方面的支持，王炜老师和邱友凤老师在学习和生活方面给我的建议和帮助。感谢已经毕业的徐璐博士、王道亮博士、丛远华博士、赵佰金博士、李俊俊博士、洪执华硕士、柏莲桂硕士、王寅宁硕士，周卫青硕士，感谢他们一直以来对我的帮助。感谢陈炜博士、朱珊珊硕士和陶娇娇硕士在毕业的最后阶段与我一起努力完成毕业要求，以及课题组的周韦明、崔昆朋、陈明明、孟令蒲、纪又新、苏凤梅、卢杰、王震、李静、胡婷婷、吕飞、陈晓伟等同学在我学习和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、母亲以及弟弟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。特别感谢我最亲爱的姐姐刘艳芳，在她不断的资助下我才能安心享受这么多年的校园生活。在此谨向他们献上我最诚挚的感谢！祝愿我的父母身体健康，生活幸福！祝愿姐姐工作蒸蒸日上，事事顺心！最后还要感谢在我成长的道路上给我关心的所有亲人和朋友！

最后郑重感谢国家自然科学基金 (No. 51033004, 5973103, 51120135002, 20904050)，科技部 973 项目(No. 200803580011)的资助！

刘艳萍

2012 年 5 月

此页不缺内容

在读期间发表的学术论文与取得的其他研究成果

已发表论文：

[1] **Yanping Liu**, Kunpeng Cui, Nan Tian, Weiqing Zhou, Lingpu Meng, Xiao Wang, Zeming Qi, Guoqiang Pan, Liangbin Li, Zhe Ma, Xiaolin Wang. Stretch-induced crystal-crystal transition of Polybutene-1: an in-situ synchrotron radiation wide angle X-ray scattering study. ***Macromolecules*** 2012, 45(6), 2764. (一区，IF=5.521)

[2] **Yanping Liu**, Weiqing Zhou, Kunpeng Cui, Nan Tian, Xiao Wang, Liangbao Liu, Liangbin Li, Yingui Zhou. Extensional rheometer for in situ x-ray scattering study on flow-induced crystallization of polymer. ***Rev. Sci. Instrum.*** 2011, *82*(4), 045104. (三区，IF=1.602)

[3] **Yanping Liu**, Zhihua Hong, Liangui Bai, Nan Tian, Zhe Ma, Xiangyang Li, Liang Chen, Benjamin S. Hsiao, Liangbin Li. A novel way to monitor the sequent destruction of parent-daughter crystal in isotactic polypropylene under uniaxial tensile. ***J. Mater. Sci.*** 2014, 49:3016 (三区，IF=1.869)

[4] Kunpeng Cui, **Yanping Liu**, Lingpu Meng, Xiangyang Li, Zhen Wang, Xiaowei Chen, Liangbin Li. A novel apparatus combining polymer extrusion processing and x-ray scattering. ***Polymer Testing*** 2014,33:57

[5] Nan Tian, Baijin Zhao, Xiangyang Li, **Yanping Liu**, Weiqing Zhou, Kunpeng Cui, Dong Liu, Liangbin Li. Confined crystallization in end-linked PEO network under uniaxial extension. ***Polymer*** 2013, 54:7088

[6] Nan Tian, Weiqing Zhou, Kunpeng Cui, **Yanping Liu**, Yuye Fang, Xiao Wang, Liangbao Liu, Liangbin Li . Extension Flow Induced Crystallization of Poly(ethylene oxide) ***Macromolecules*** 2011, *44* (11), 7704.

[7] Kunpeng Cui, Lingpu Meng, Nan Tian, Weiqing Zhou, **Yanping Liu**, Zhen Wang, Jie He, Liangbin Li. Self-acceleration of nucleation in extension-induced crystallization with strain beyond fracture. ***Macromolecules*** 2012, *45*(13), 5477.

[8] Baijin Zhao, Nan Tian, **Yanpin Liu**, Tingzi Yan, Weiqing Zhou, Liangbin Li, Yingui Zhou, Gengsheng Weng and Guangsu Huang. Strain-induced crystallization of natural rubber with high strain rates. ***J Polym Sci Part B: Polym Phys.*** 2012, 50(23), 1630.

[9] Weiqing Zhou, Kunpeng Cui, Nan Tian, **Yanping Liu**, Lingpu Meng, Xiao

Wang, Jie He, Liangbin Li. Disentanglement decelerating flow-induced nucleation. ***Polymer*** 2013, 54, 942.

[10]Hong Wang, GangaiSun , Bo Chen, Y.Q.Fu, XiaolinWang, H.H.Shen, **Yanping Liu**, Liangbin Li, Guoqiang Pan, Liusi Sheng, Qiang Tian. In-situ synchrotron X-ray diffraction study of stress-induced phase transformation in Ti50.1Ni40.8Cu9.1 thin films. ***Physica B*** , 2012, 407, 3437.

[11]同步辐射与高分子材料加工. 田楠，崔昆朋，刘艳萍，周卫青，孟令蒲，李良彬. 2011 年全国高分子学术论文报告会。

专利发表:

[1] 李良彬，崔昆朋，刘艳萍等. 与X射线散射联用进行原位结构检测的挤出拉伸装置及其实验方法（申请号：201310119546.4, 公开号：CN103217445A）

[2] 李良彬，崔昆朋，刘艳萍等. 与X射线散射联用进行原位结构检测的挤出拉伸装置（申请号：201320171546.4， 公开号：CN203241363U）

[3] 李良彬，崔昆朋，孟令蒲，刘艳萍等. 一种小角和广角X射线散射联用装置及其实验测试方法（申请号：201310119544.5， 公开号：CN103207195A）