

中国科学技术大学

# 硕士学位论文



## 同步辐射 X 射线研究聚乙烯醇薄膜 在碘液中拉伸

作者姓名： 张瑞

学科专业： 核科学与技术

导师姓名： 戚泽明 副研究员 李良彬 研究员

完成时间： 二〇一七年五月八日



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



***In situ* synchrotron radiation X-ray  
study of Poly (vinyl alcohol) films  
stretched in KI/I<sub>2</sub> solution**

Author: Zhang Rui

Speciality: Nuclear Science and Technology

Supervisors: Prof. Qi Zeming, Prof. Li Liangbin

Finished time: May 8<sup>th</sup>, 2016



## 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: \_\_\_\_\_

签字日期: \_\_\_\_\_

## 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: \_\_\_\_\_

导师签名: \_\_\_\_\_

签字日期: \_\_\_\_\_

签字日期: \_\_\_\_\_



本论文的研究工作得到了国家重点研发计划（2016YFB0302501）和上海同步辐射装置项目的资助。

This work was financially supported by the National Key R&D Plan of China (2016YFB0302501) and SSRF project.





## 摘 要

高分子光学薄膜作为显示面板中一种必不可少的元器件,在图像显示需求越来越旺盛的时代扮演着极其重要的角色,例如在液晶显示屏(LCD)中用到的偏光片就是多层高分子光学薄膜复合而成。聚乙烯醇(PVA)薄膜在碘化钾(KI)和碘单质(I<sub>2</sub>)的水溶液中单向拉伸可以形成微纤结构和PVA-I复合体,这两种结构决定了PVA特别适合作为偏光片的基底材料。从薄膜加工物理的角度出发研究PVA基膜的生产加工面临着较大挑战,一方面是PVA基膜的生产加工是包含膨润、染色、水洗、延伸、烘干等工序的连续过程,多流程多加工参数间相互耦合影响复杂;另一方面是实验室模拟特种条件下薄膜加工对设备制造的要求较高,与在线检测技术联用时也存在诸多困难。

本论文针对上述问题,设计出原位跟踪PVA膜在碘液中拉伸时结构变化的拉伸装置,利用同步辐射X射线进行了原位实验。分析该实验结果加深了对PVA基膜工业生产的理解,为PVA膜生产加工对应变和碘浓度窗口的选择提供了宝贵指导意见。具体开展的研究工作及结论如下:

(1)开发了在线吹膜系统,集成了红外测温、同步辐射小角X射线散射(SAXS)和宽角X射线衍射(WAXS)检测技术,利用自制的升降机承载吹膜机改变X射线可检测到的膜泡位置,从刚出口模起约200 mm。吹膜机挤出、牵引、收卷等速度均由伺服电机精确控制。该装置的研制及实验过程为在线X射线研究薄膜加工提供了大量经验。

(2)研制了溶液中薄膜拉伸装置,用于PVA膜在水/KI/I<sub>2</sub>溶液的在线拉伸结构演变研究。装置工作时,伺服电机驱动滚珠丝杠运动,两组直线滑块带动两端夹具反向同速平移。水槽入通光孔间距3 mm,既保证溶液使X射线的衰减在可接受范围,又使PVA膜在拉伸时不与水槽壁接触。伺服电机使丝杠在0.2 mm/s的慢速下保持高精度运转,高精度拉力传感器可实时记录拉伸时力学信息。通过电加热板和温度控制器保证环境温度均匀不过冲。

(3)采用溶液中薄膜拉伸装置与同步辐射SAXS和WAXS检测技术联用,研究了碘吸附后PVA膜在KI/I<sub>2</sub>溶液中拉伸过程中片晶向微纤结构转化和碘与PVA分子链络合反应。结合力学曲线将拉伸过程分成了I-IV区,片晶向微纤化持续转变的过程与力学曲线平台区对应。拉伸诱导产生了间距在10 nm左右的纳米微纤,碘浓度越大,微纤周期性越好,排列越紧密。纳米微纤的增长导致了微纤外片晶tie链的松弛,继而导致子午线片晶长周期的下降。PVA-I复合体的形成有浓度依赖性,应力可以诱导复合体的形成和组分增加。在晶区形成的PVA-I<sub>3</sub><sup>-</sup>,应力诱导其组分增加的同时,同样可以使在吸附阶段就形成的复合体解

构,即应力对片晶的拉伸无定型化破坏同样适用于 PVA-I<sub>3</sub>。我们由此制作了 PVA 和 I 的形态和结构加工相图,对 PVA 偏光基膜生产加工的应变和碘浓度窗口选择具有一定指导意义。

**关键词:** 聚乙烯醇 (PVA); 单向拉伸; 络合反应; 纳米微纤; 同步辐射 X 射线

## ABSTRACT

Polymer optical films are one of the indispensable components in display panels, have played as an extremely important role in this image displaying age. For instance, polarizers used in liquid crystal display (LCD) are composited by multiple layers of polymer optical films. Poly (vinyl alcohol) (PVA) films can be stretched to form the structure of nanofibrils and the complex of PVA-I in KI/I<sub>2</sub> solutions, are particular suitable for being the substrate materials of polarizers. However, there are some challenges to study the manufacturing of PVA films from the perspective of basic film processing physics. One is that the manufacturing of PVA films is a continuous process mainly contains swelling, iodine-staining, washing, stretching and drying, which is coupled and influenced by multi procedures and parameters. The other is the high demand of constructing the film processing apparatuses on laboratory level, as well as when combining with complicated *in-situ* measurements.

Considering the problems above, we have designed the uniaxial stretching machine in solutions to follow the structure evolution of PVA films drawn in KI/I<sub>2</sub> solution. Analyzing these results helps us to deeply understand its manufacturing production principles, has provided valuable guidance for choosing the strain and concentration to obtain the best property of PVA films. Major research works and conclusions are as follows:

(1) Developed the *in-situ* film blowing systems combined with infrared temperature testing and synchrotron radiation SAXS/WAXS measurements. Two homemade auto-lifters were constructed and holding the 200 kg weight blown machine move up and down with a slow speed of 0.05 mm/s. By redesigning the air ring, structure information of film bubble could be obtained as soon as it came from the die.

(2) Constructed the uniaxial stretching machine in solutions which was driven by high-precision servo motors, two sides of clamps were reverse shifting using two linear sliders. The spacing between incident and scattering holes in the sink was 3 mm, ensuring the attenuation of X-ray was acceptable and the samples was away with the inside of sink. Servo motors could keep the clamps moving precisely under the slow speed of 0.2 mm/s. The tension sensor could record the mechanical information of films when stretching. The electric hearing plates and proportion integration differentiation were employed to keep the homogeneous environment temperature without overshoot.

(3) The fibrillation and complexation reaction between PVA-I complexes are

studied with *in situ* synchrotron radiation small- and wide-angle X-ray scattering (SAXS/WAXS) during uniaxial stretching PVA film in KI/I<sub>2</sub> aqueous solution. SAXS results show that stretch induces the formation of nanofibrils, which pack periodically with an average inter-nanofibrillar distance around 10 nm in the later stage of stretch. The onset strains for fibrillation and the appearance of periodicity of nanofibrils locate at the beginning and the end of stress plateau, which decrease with the increase of iodine concentration. The presence of iodine ions reduces the crystallinity of PVA crystal but favors the formation of PVA-I complex in the whole stretching process. The complexation reaction is promoted by the synergistic effect of stretch and iodine ions, during which stretch drives the formation of polyiodine via the effect of entropic reduction while iodine concentration dictates crystallization of PVA-I<sub>3</sub><sup>-</sup> co-crystal through the role of chemical potential. A morphological and structural phase diagram is constructed in strain-iodine concentration space, which defines the regions for fibrillation and complexation reactions and may serve as a roadmap for industrial processing of PVA polarizer.

**Key Words:** poly (vinyl alcohol) (PVA); uniaxial stretching; PVA-I complex; nanofibrils; synchrotron radiation SAXS/WAXS measurements

## 目 录

<b>第 1 章 绪论</b> .....	1
1.1 引言.....	1
1.2 偏光片的结构及制造概况.....	2
1.3 拉伸诱导微纤化机理.....	4
1.4 碘与高分子络合反应机理.....	5
1.4.1 PVA 无定型区碘复合体.....	6
1.4.2 PVA 晶区碘复合体.....	7
1.4.3 拉伸对复合体形成的影响.....	8
1.5 同步辐射 X 射线与薄膜加工装置联用.....	9
1.5.1 同步辐射 X 射线技术.....	9
1.5.2 薄膜加工装置在线同步辐射 X 射线研究.....	11
1.6 本论文的研究内容和意义.....	14
<b>参考文献</b> .....	16
<b>第 2 章 溶液中薄膜单向拉伸装置的研制</b> .....	23
2.1 引言.....	23
2.2 实验装置设计与研制.....	25
2.2.1 拉伸装置的设计思路.....	25
2.2.2 夹具与应力采集系统.....	26
2.2.3 通光与温度控制系统.....	27
2.2.4 样品拉伸力学行为.....	28
2.3 小结.....	29
<b>参考文献</b> .....	30
<b>第 3 章 拉伸诱导微纤化与络合反应</b> .....	33
3.1 引言.....	33
3.2 实验部分.....	34

---

3.2.1 样品信息 .....	34
3.2.2 薄膜在溶液中单向拉伸 .....	36
3.2.3 同步辐射 SAXS/WAXS 原位检测 .....	36
3.3 实验结果 .....	36
3.3.1 PVA 薄膜的拉伸力学行为 .....	36
3.3.2 同步辐射 SAXS 检测结果 .....	37
3.3.3 同步辐射 WAXS 检测结果 .....	42
3.4 讨论 .....	47
3.4.1 应力诱导碘液中 PVA 拉伸微纤网络模型 .....	47
3.4.2 PVA 分子链与碘离子的络合反应 .....	48
3.5 小结 .....	50
<b>参 考 文 献</b> .....	<b>51</b>
<b>第 4 章 总结与展望</b> .....	<b>55</b>
4.1 总结 .....	55
4.2 展望 .....	56
<b>致 谢</b> .....	<b>57</b>
<b>在读期间发表的学术论文与取得的其他研究成果</b> .....	<b>59</b>

# 第 1 章 绪论

## 1.1 引言

高分子材料在 2016 年的总产量已达 3.3 亿吨，其中四分之一的产品为高分子薄膜，光学膜作为其中重要的应用领域，在我国 2016 年其产值已达 384 亿元人民币。偏光片作为一种特殊的光学膜器件，只允许沿某一特定方向的光通过，主要由偏光层（PVA）、三醋酸纤维薄膜（TAC）、粘着剂、离型膜、保护膜和反射膜组成。在如今图像显示需求越来越旺盛的时代，偏光片大量应用于手机、电脑、电视等液晶显示屏（LCD）中，在多种液晶光电器件如液晶光阀、滤光片、光栅、传感器等也扮演着重要角色，日常生活中的偏光太阳镜和虚拟现实（VR）眼镜，科学研究中的偏光显微镜和红外紫外偏振光，都能见到偏光片的身影。在 2016 年，国内市场对偏光片的需求量将达到 1.1 亿平方米，市场容量 186 亿元。

早在 1815 年毕奥特（Biot）就发现电气石晶体具有二向色性（dichroism），并以此制造出第一批电气石晶体起偏器。世界上第一款人造 J 型偏光片最早是由美国拍立得公司（Polaroid）创始人兰德（Edwin H. Land）在 1938 年发明<sup>[1]</sup>，其灵感来源于碘掉入磺酸奎宁溶液中，形成了具备特殊光学性能的绿色小晶体。随后兰特用分子栅栏代替了二向色性晶体发明出 H 型偏光片，偏振光的应用得到迅速发展，直到目前 H 片都是使用最多的起偏器。与偏光片应用领域日新月异的变化相比，偏光片的生产工艺和用料并无太大变化，制造过程中的主要步骤仍然是染色、延伸、贴合和干燥等。在此基础上，为满足各种特殊需求衍生出许多技术，正不断朝着高亮度化、多功能化以及高附加值等方向发展。

在偏光片的多层复合结构中，偏光层是决定偏光片光学耐久性和色调的主要部分。聚乙烯醇（PVA）薄膜与碘离子络合后拉伸是如今制备偏光层最主要的方法，便于获得高透过率、高偏振度的光学特性。碘系偏光片的制造原理大致如下：碘离子在染色阶段迁移进入 PVA 无定型区，通过拉伸使棒状碘离子取向并获得二向色性，即偏振方向与拉伸方向相同相同的光分量被吸收，与拉伸方向垂直的光分量被透射。在生产过程中，会发生 PVA 片晶向纳米微纤的转化和 PVA 分子链与碘离子的络合两种结构演化。日本的研究者自 20 世纪 50 年代开始大量研究 PVA 与碘的复合体结构<sup>[2-10]</sup>，对日本的偏光膜产业技术进步起到了重大作用。目前偏光膜市场占有率第一的日东电工（35%）与丰田工业大学<sup>[10]</sup>、京都工艺纤维大学<sup>[11-13]</sup>等学术机构均开展了长期的合作研究。日本企业在原材料、设备加工和

技术积累上的优势，国内企业在短时间内还无法企及，但首先应当从生产设备研制和认识加工过程基础原理出发，而不是一味引进韩日先进的偏光片生产线。

本章主要阐述了偏光片的结构及制造概况；拉伸诱导高分子材料微纤化机理；碘与高分子络合反应机理；同步辐射 X 射线与薄膜加工装置联用等技术手段。

## 1.2 偏光片的结构及制造概况

偏光片按照起偏原理可分为反射型、折射型、双折射型、散射型、二向色型等种类，按照染色方法可分为碘系偏光片和染料系偏光片，按照起偏材料可分为金属、碘系、聚乙烯等，按照二向色性物质可分为 H、J、K、L、M、S 等类型，按照双折射光分类有 O 型和 E 型之分。本论文所研究偏光片为高分子（PVA）二向色型 O 型碘系 H 片，也是目前性能最均衡、用量最大的一类。自 1943 年第一个关于偏光片的专利诞生以来<sup>[1]</sup>，PVA 被作为偏光层的基底材料一直沿用到现在（PVA 在偏振片中的位置及偏振原理如图 1.1），原因就是 PVA 透明性好、极性透视性极小；PVA 分子链含有-OH 极性基团，与碘的亲性好；PVA 水溶液具有优良的成膜性能，成膜后其力学特性介于塑料和橡胶之间；具有一定结晶性，拉伸时分子链取向度高，与棒状的碘离子络合后各向异性增强。PVA 类偏光片光学性能优良，但存在较大缺点即耐湿热性差，要求其聚合度在 3500-5000 最佳，皂化度在 98% 以上最佳。

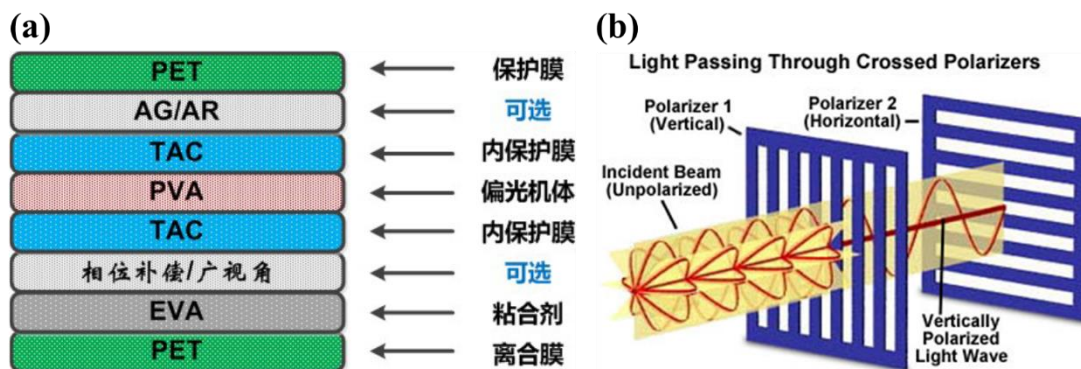


图 1.1 (a) 偏光片结构组成；(b) 非偏振光穿过偏振基体示意图。

以 32GB iPhone 7 物料总成本 224.8 美元计算，显示屏（IPS-LCD）需要 43 美元，为最贵零部件，而偏光片则占据了面板总成本 11% 左右。国内偏光片生产厂家主要有盛波光电和深圳三利谱两家，在全球市场份额占比仅 2% 左右。目前偏光片用的优质 PVA 材料还只有日本可乐丽公司和日本合成化学公司能够制造，中国大陆仅皖维高新一家公司拥有 PVA 光学膜生产技术，截至 2017 年还没有实现量产，一期 10 万吨 PVA 光学膜工程于 2016 年刚获得证监会审核通过。目前



有机发光二极管 (OLED) 屏幕有取代 LCD 的趋势, OLED 可以自发光, 不需要类似 LCD 的偏光片, 但其需要圆偏振片来抵抗环境光、减少反射干扰, 而圆偏振片是以  $1/4$  波长相位膜与传统偏光片组合成的抗反射片。因此, 不论是就目前还是长远的角度看, 偏光片都具有广阔的市场和发展前景。国产电子品牌的迅猛崛起, 必将会集体带动显示面板的国产化, 继而又会带动上游原材料的国产化。以偏光片为例, 京东方在 2016 年显示面板出货量 3.6 亿片, 鼓励了上游偏光片企业深圳三利谱未来 5 年时间产能扩大 10 倍以上, 也因此东氟塑料、皖维高新等国内企业敢于相继在 2015 年和 2016 年投资更上游的偏光片 TAC 膜和 PVA 膜材料。

偏光片的生产设备主要包括 TAC 预处理、PVA 拉伸复合和涂布复合三大块, 工业化生产流程如图 1.2 所示, PVA 膜经过水洗、膨润、染色、再水洗、延伸、补色、烘干后, 上下两面分别与一层预处理过的 TAC 膜复合, 然后干燥、收卷形成偏光片原板后, 根据产品需求涂布反射膜、复合保护膜、半透半反胶层膜等形成偏光片。生产过程包含的结构变化主要包括: 溶胀、拉伸取向和微纤化、碘染色、硼酸交联, 第 3 章着重探讨了碘染色后 PVA 膜拉伸过程结构演化。

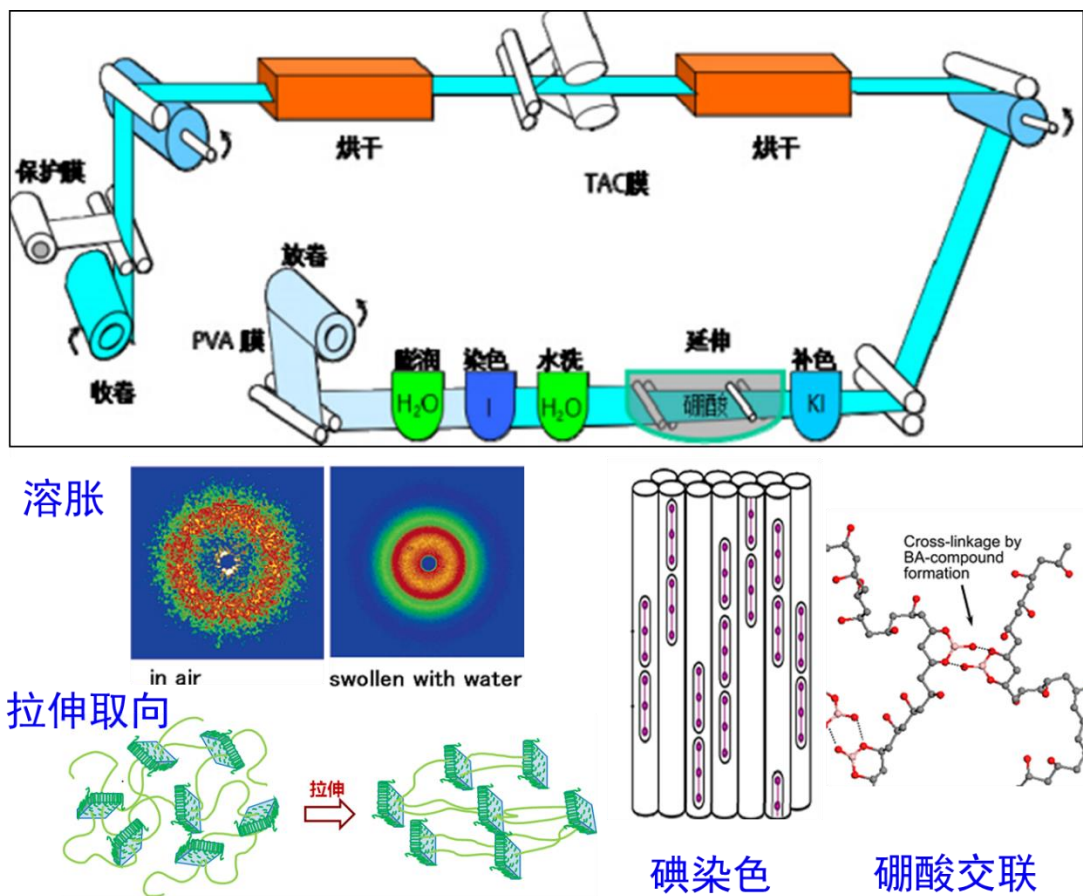


图 1.2 偏光片工业化生产流程及各阶段发生的结构变化<sup>[10,12,43]</sup>。

工业用 PVA 拉伸机主要用来加工实现偏光膜的光学特性、力学性能和耐久性等，PVA 基膜的偏光度和光透过性参数越高越好，反映在 LCD 显示器的显示上即效率越高，相对能耗越小。目前主流的 PVA 拉伸机由日本和韩国的设备厂商制造<sup>[14]</sup>，属于非标设备，生产速度在 10-25 m/min 之间，膜的幅宽从 500 mm-2500 mm 不等。随着显示技术的不断发展，对偏光片的要求也越来越高，碘染色法已经逼近 100% 偏光度和 50% 透过率的理论值，对耐候性的要求从普通的干热 80 °C×500 HR、湿热 60 °C×90% RH×500 HR 提升到干热 85 °C×1000 HR、湿热 65 °C×95% RH×1000 HR 条件下使用。国产 PVA 拉伸设备仍有许多不足，许多核心技术如贴合辊、液槽内扩张辊以及电控部分均有待提高。在第 2 章中详细介绍了本工作设计的溶液中薄膜拉伸装置，可用于在线研究 PVA 膜在碘液中拉伸过程的微观结构演变。但囿于实验用拉伸机的尺寸和功能设计，本装置仅模拟了 PVA 基膜生产过程中的延伸部分，相较于工业用拉伸机大于 100 m 的生产线，诸如放卷、水洗、膨润、染色、洗净、补色、水切和干燥等流程均有待研究。

### 1.3 拉伸诱导微纤化机理

半晶高分子在拉伸过程中可由非取向片晶向取向微纤转变，例如聚乙烯 (PE)<sup>[15-16]</sup>、等规聚丙烯 (iPP)<sup>[17-18]</sup>、聚甲醛 (POM)<sup>[19]</sup>、聚乙烯醇 (PVA)<sup>[12-13,20]</sup>、聚四氟乙烯 (PTFE)<sup>[21]</sup>、聚酰胺 (PA)<sup>[22-23]</sup>、聚氯乙烯 (PVC)<sup>[24]</sup>等，常见的检测手段包括电子显微镜 (EM)<sup>[25-28]</sup>观察微纤形貌、小角中子散射 (SANS)<sup>[29]</sup>、双折射观测晶区和无定型区链的取向<sup>[30-31]</sup>、宽线核磁共振谱 (NMR) 研究链取向的增加和链运动性的减弱<sup>[32]</sup>、电子自旋共振 (ESR) 探测链断裂时自由基的产生<sup>[33]</sup>、小角 X 射线散射 (SAXS) 研究微观裂变<sup>[34]</sup>和微纤周期排列<sup>[12-13]</sup>等。假如材料在拉伸前已形成串晶“shish-kebab”结构，那么拉伸过程既包含片晶向微纤的转变，也包括串晶的拉伸。1965 年 Peterlin<sup>[35]</sup>提出了半晶高分子通用的微纤化模型，即片晶在拉伸作用下于微细颈 (microneck) 处发生破坏，断裂的晶段 (crystal block) 并入新生成的微纤中，连接片晶内断裂晶段的分子链在微纤内起到 tie 链的作用，如图 1.3 (a) 所示。片晶破坏成小的片段与片段内一些直线部分纵向重排都需要大量的能量，等同于一个特定部分熔融过程，其热力学熔融发生在晶体的自由能  $G=H-TS_{ent}$  中的温度与拉紧后熔点相等的时候。晶体中被拉出的分子链即使全部伸展开并排成直线也不会使拉紧的无定型区自由能降低，它的熵更小，因此熔点向高温变化。通过电子显微镜直接观察到了两个叠加的片晶向微纤结构的转变发生在拉伸比  $\lambda=5.5$ ，转变长度小于 20 nm。单个微纤内部含有交替堆叠的晶体和无定型区，多达 30% 的高度拉伸 PE 晶格中的分子链由大量的拉紧 tie 链构成，

而这些 tie 链起源于晶段分离过程中部分链的伸展，其作用是作为晶段与无定型的架桥，赋予微纤强的轴向拉伸强度和弹性模量<sup>[36]</sup>。因此，微纤并不是简单的晶区和无定型的交替叠加，而更像是存在局部弱点的晶体。

如图 1.3 (b) 所示<sup>[37]</sup>，每个堆叠平行片晶都会生成一束平行微纤，由于拉伸比的不同，片晶取向和微细颈区的取向会有差异，相邻的纤维束在平均拉伸比上会有些许不同。纤维束的长度与拉伸比  $\lambda$  成正比，横向尺寸与  $\lambda^{-1/2}$  成正比，因此纤维束的长宽比与  $\lambda^{3/2}$  正相关。每条纤维束中，晶段与相邻微纤间无定型区倾向于横向配合，此时边界的表面自由能是最小的。相邻晶段之间的侧向边界刚好扭曲到晶格一致性在 WAXS 上被遮断。由于横向配合的作用，晶段在片晶中排列方式大致上为垂直于纤维轴向。局部应力和变型流动场的变更可能会导致片晶取向会在倾斜方向波动（反映在 SAXS 上为四点信号，本论文第 3 章图 3.4 有体现）。

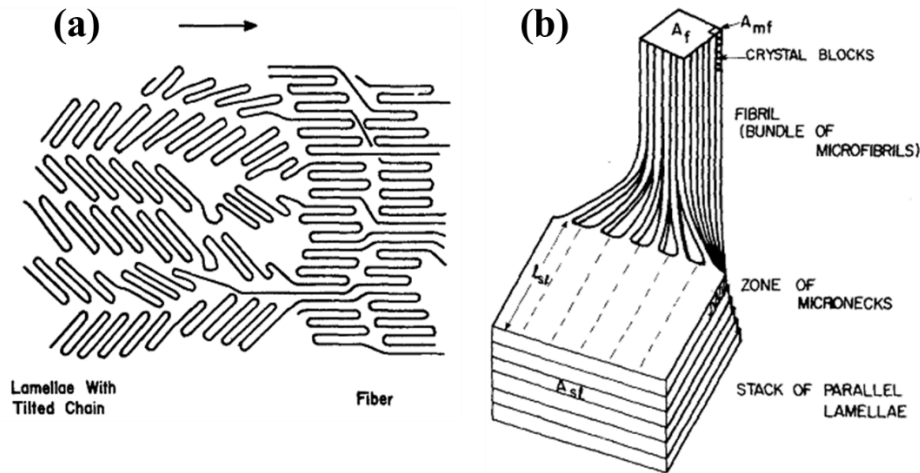


图 1.3 (a) 微纤内片晶转化分子模型<sup>[47]</sup>；(b) 堆叠平行片晶在微细颈处向密集平行排列微纤术的转化<sup>[37]</sup>。

#### 1.4 碘与高分子络合反应机理

碘可以与多种基体作用形成蓝色或紫色的复合体，如淀粉<sup>[38]</sup>、尼龙-6<sup>[39]</sup>、聚乙烯醇<sup>[40-41]</sup>等，其中 PVA-I 复合薄膜可用于偏光片基体<sup>[42]</sup>，是最重要的碘复合体。将 PVA 膜浸入  $KI/I_2$  水溶液中，施加拉伸后可形成高度单向取向结构，加入硼酸交联后润洗干燥可制得偏光基膜。

PVA 特殊的分子结构是形成 PVA-I 复合体的主要原因，PVA 分子中以 1,3-乙二醇（头-尾）结构为主，Murahashi 等发现少量存在的 1,2-乙二醇结构会抑制碘复合体的形成<sup>[43-44]</sup>，工业上偏光片用 PVA 均含有较少的异质结构。Imai 和

Murahashi 等人均发现 PVA 间规构型分子链有利于碘复合体的形成<sup>[3, 43-44]</sup>。除了 PVA 链骨架结构和规整度, 皂化度<sup>[45-46]</sup>和化学改性<sup>[47]</sup>也会影响复合体的形成。

#### 1.4.1 PVA 无定型区碘复合体

碘的浓度对复合体的形成有着重要影响, 不论在 PVA 水溶液<sup>[48]</sup>或 PVA 薄膜<sup>[5]</sup>中, 碘的浓度越大, 形成的复合体含量就越多。当溶液中碘的浓度较低时, 碘离子只会迁移进入 PVA 的无定型区; 而在较高的浓度时(根据 Miyasaka 的文章为 0.01 mol/L<sup>[9]</sup>), 碘离子既可以进入无定型区, 也可迁移进入 PVA 晶体中。West 发现将拉伸后的 PVA 膜浸润在碘溶液中, 沿拉伸方向发现产生了强烈的二向色性, 在 X 射线衍射图子午线方向(拉伸方向)发现条状信号, 算出其重复间距为 0.31 nm。由于 PVA 链间距为 0.25 nm, 可以确认形成了碘的晶格, 而且该层状信号与赤道线平行, 说明这是碘离子沿拉伸方向取向形成的一维晶格而非三维晶格<sup>[49-50]</sup>。可以推测出这种 polyiodine 在未拉伸 PVA 薄膜中就已经形成, 过去的研究中没有在子午线观察到 X 射线衍射强度, 是因为缺少取向, 信号未能聚集, 而在我们第 3 章的内容中, 利用同步辐射 X 射线已经能观察到在未拉伸时 polyiodine 的信号。Haisa 等人分析子午线层状信号的宽度得出该信号对应的 polyiodine 包含至少 15 个碘原子<sup>[51]</sup>。需要指出的是, polyiodine 形成的晶格与堆叠片晶间的无定型层相比其长度足够长。通过拉曼光谱可以确认在无定型区形成的 polyiodine 为何种模式。起初 Heyde<sup>[52]</sup>和 Inagaki<sup>[53]</sup>等人研究了溶液中形成的蓝色 PVA-I 复合体的拉曼共振谱, 发现与直链淀粉-碘复合体相似, 并认为无定型区形成的 polyiodine 为  $I_3^-$ 。然而 Teitelbaum 等人认为不论在 PVA 还是淀粉里, 形成的复合体都是由  $I_5^-$  组成<sup>[54]</sup>。后来 Miyasaka 通过拉曼实验证明两种模式在复合体中都存在, 只不过  $I_5^-$  存在无定型中,  $I_3^-$  存在于高碘浓度时的 PVA 晶区, 此时的薄膜为紫色甚至红色而非蓝色<sup>[9]</sup>。

Miyasaka 提出了  $I_5^-$  模式在复合体中的模型<sup>[55]</sup>, 如图 1.4 所示, 在无定型区, 四条伸直的间规构型 PVA 分子链包围着一根  $I_5^-$  模式 polyiodine。相邻 PVA 链段之间可以依靠氢键连接, 而且间规构型对于氢键的形成是必须的。每条链段沿轴方向会有一定相差异, 重复间距为 0.25 nm 的一半, 因此所有的 -OH 基团都有可能形成间距 0.307 nm 的链间氢键。间规构型易形成氢键, 由此可推测出 PVA-I 复合体间规分子链组成的原因: 由于参与到复合体中的 PVA 链段的序列长度要比晶体中的短得多, 所以复合体中对等规度的要求比晶体更严格, 等规度的缺失将会导致氢键形成困难, 降低了复合体的稳定性。

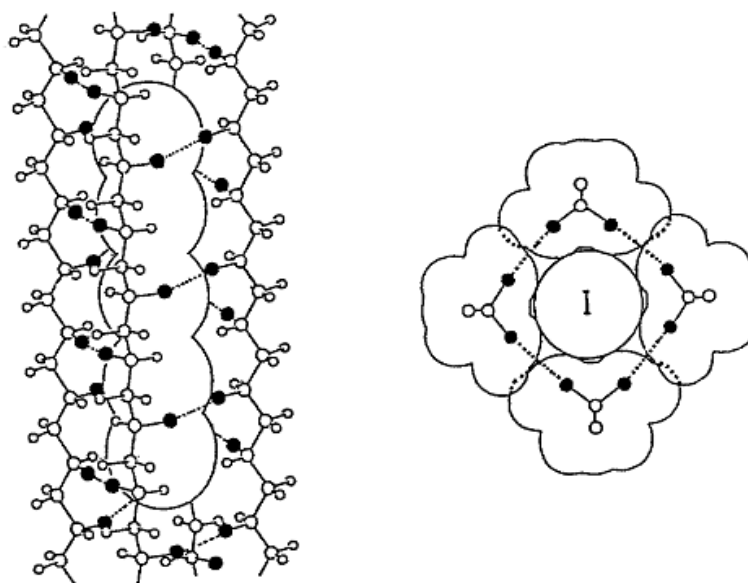


图 1.4 复合体中棒状  $I_5$  与 PVA 分子链晶格配合模型：虚线表示分子间氢键，在轴方向投影上的实线表示每个分子的范德华力半径<sup>[9]</sup>。

#### 1.4.2 PVA 晶区碘复合体

在低浓度时，PVA 晶体的 XRD 花样几乎没有变化，即使定量分析晶体间距后发现少量的碘原子进入了晶区，但是数量可以忽略不计。当溶液中碘的浓度高于  $1.5 \times 10^{-2}$  mol/L 时（根据 Hess 报道<sup>[56]</sup>，碘吸附量为 12 wt%），XRD 花样赤道线方向出现新的衍射斑点，如图 1.5 (a) 所示<sup>[57]</sup>。图 1.5 (b) 给出了高浓度碘化 PVA 膜 XRD 赤道线一维积分曲线，当碘浓度为  $2 \times 10^{-2}$  mol/L 时（碘吸附量为 14 wt%），新的衍射峰  $2\theta=6.6^\circ$  和  $13.5^\circ$  分别对应 1.338 nm 和 0.658 nm 的间距，均不属于 PVA 晶体。同时， $2\theta=19.5^\circ$  为原本属于 PVA 晶体 (101) ( $10\bar{1}$ ) doublet 的衍射峰，随着浓度的增加会向大角度方向平移。XRD 直接证明了在高碘浓度时生成了 PVA-I co-crystals，但是由衍射峰有明显宽化可知形成的晶胞并不统一。PVA 晶体 (020) 晶面即使碘吸附量达到 50 wt% 时依旧保持不变，表明碘吸附对链方向的周期影响要远小于垂直于链的方向。图 1.5 (c) 展示了取代模型 co-crystals 晶胞单元在链轴方向 (b 轴) 的投影 (a-c 平面)，碘原子的范德华半径为 0.215 nm，晶胞近似为正交晶系。在 Bunn 的 PVA 晶体结构中，两条间规构型分子链排列后所有的 -OH 基团可以形成链间氢键；Miyasaka 基于此提出 co-crystals 的取代模型<sup>[9]</sup>，即 polyiodine 取代一条 Bunn 晶胞中 PVA 分子链，结果就是 c 轴的长度变为原来两倍。通过红外吸收谱和差谱 Miyasaka 发现形成 co-crystals 将会破坏 PVA 分子链间氢键。在高碘浓度时，子午线  $2\theta=28^\circ$  处产生了新的衍射峰，对应一种新的 polyiodine 模式，对应重复间距为 0.32 nm。通过拉曼光谱和可见

光吸收谱证明在晶区形成的复合体为  $I_3^-$  模式。上文提及在低浓度时子午线  $2\theta=29^\circ$  处出现衍射峰, 重复间距为 0.308 nm, 对应于在无定型区形成的  $I_5^-$  模式复合体。除此之外, 在子午线  $2\theta=9.2^\circ$  和  $18.5^\circ$  ( $9.2^\circ$  的二阶峰) 位置处也产生了新的衍射峰, 对应间距分别为 0.96 nm 和 0.48 nm, 表明  $I_3^-$  模式 polyiodine 在 PVA 晶区形成了一维超级晶格。Herbstein 等人<sup>[58]</sup>研究表明  $I_3^-$  线性晶格间距在 0.959 nm-0.989 nm, 而且较低的间距是由  $I_3^-$  离子连续的缠结引起。

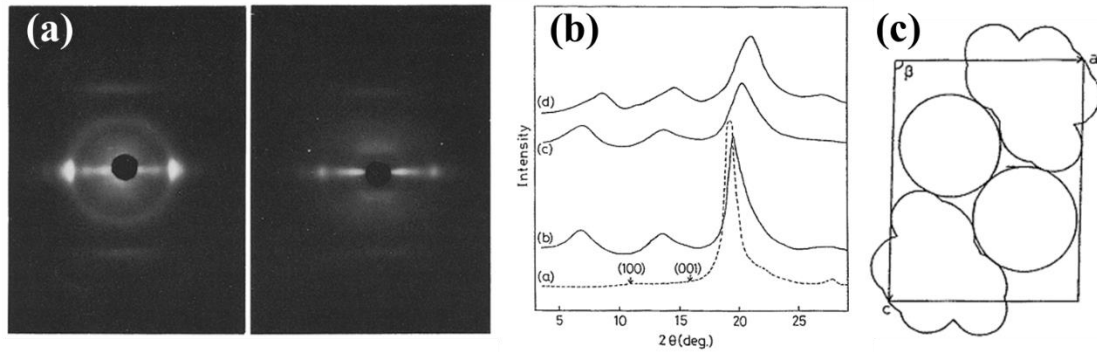


图 1.5 (a) X 射线与碘浸染 PVA 膜垂直时 XRD 花样 (左图碘浓度为  $2 \times 10^{-2}$  mol/L, 右图  
为  $4 \times 10^{-1}$  mol/L)<sup>[57]</sup>; (b) XRD 赤道线一维积分曲线 (曲线从下至上对应碘浓度分别为  
0、 $2 \times 10^{-2}$ 、 $1 \times 10^{-1}$  和  $4 \times 10^{-1}$  mol/L)<sup>[57]</sup>; (c) PVA-I 取代模型 (a-c 面)<sup>[9]</sup>。

### 1.4.3 拉伸对复合体形成的影响

拉伸对 PVA-I 复合体的形成效果显著<sup>[4]</sup>, 直接证据是吸附碘后但未形成复合体的棕色 PVA 膜在拉伸后变为含有复合体的蓝色膜, 当应力卸载时, 复合体会消失。Miyasaka 在低于形成复合体浓度阈值的情况下 ( $2 \times 10^{-4}$ – $9 \times 10^{-4}$  mol/L), 进行了一组拉伸实验, 结果表明在拉伸到一定应变时, 复合体产生 (根据颜色变化判断), 对拉伸前后样品的可见光谱分析也得到了同样结论<sup>[59]</sup>。拉伸的诱导作用可解释为 PVA 分子链在应力作用下自由能增加。

假设复合相和非复合相的自由能分别为  $g_c$  和  $g_s$ ,  $g_s$  不仅取决于 PVA 和碘的浓度、体系温度, 还有 PVA 链的构象能。假设  $T_d$  为  $g_c=g_s$  时的相转变点 (熔点), 而且当温度高于  $T_d$  时, 非复合相是稳定的, 则  $T_d$  满足下列等式:

$$T_d = \Delta H_{\text{comp}} / \Delta S_{\text{comp}} \quad (1.1)$$

其中  $\Delta H_{\text{comp}}$  和  $\Delta S_{\text{comp}}$  分别为复合相和非复合相的焓变和熵变。当  $T_d$  小于浸润温度时, 没有复合体形成, 这与在极低浓度下的情况类似。PVA 无定型区分子链伸直后使  $g_s$  增大 (由于构象熵的降低),  $T_d$  会向高温变化。而当  $T_d$  大于浸润温度时, 复合体形成。

## 1.5 同步辐射 X 射线与薄膜加工装置联用

### 1.5.1 同步辐射 X 射线技术

同步辐射光源具有常规光源无法比拟的优势,比如强度高、谱带宽(涵盖红外-可见光-紫外-软 X 射线-硬 X 射线- $\gamma$  射线)、准直性高(聚焦后极大提高光的亮度)、高空间和高时间分辨等。其中同步辐射小角 X 散射 (small angle X-rays scattering, SAXS) 和宽角 X 射线衍射 (wide angle X-rays diffraction, WAXS) 在 高分子凝聚态物理中应用越来越广泛,是目前研究高分子材料结晶、取向和结构转化极为重要的手段。晶体中的原子在入射 X 射线的作用下被迫发生强制振动,发射出新的 X 射线源发射次生 X 射线。如果被照射材料具有周期性结构(结晶),则次生 X 射线发生干涉现象 (X 射线衍射),因其需要在宽角范围内测定,故称之为“宽角”,WAXS 技术可检测的材料微观结构尺度在几埃到几纳米。如果材料具有不同电子密度的非周期结构,则次生 X 射线不会发生干涉现象(漫射 X 射线衍射,简称散射),因其需要在小角度范围(散射角  $\theta$  小于  $2^\circ$ )内测定,故称之为“小角”,SAXS 技术检测尺度在几十到几百纳米。将 SAXS/WAXS 技术联用可研究该尺度范围内高分子溶液或熔体的结晶与取向、嵌段共聚物的微相分离、孔隙的尺寸和分布、纳米填料与高分子复合、纳米微纤网络的形成等一系列高分子物理问题。利用其高时间和高空间分辨特点,对高分子的研究方法从毫秒时间分辨拓展到微秒甚至到纳秒,从毫米尺度统计平均结构检测拓展到微米、纳米空间分辨检查。

X 射线衍射技术是同步辐射 X 射线技术的基础,当 X 射线波长与原子面具有相同数量级且具有周期  $d$  时,X 射线可在周期性的原子结构中发生衍射,原理如图 1.6 所示。假设晶体的晶面间距为  $d$ ,入射 X 射线与晶面间交角为  $\theta$ ,当相邻 X 射线之间的光程差与波长的整数倍相等时,从晶面散射出的 X 射线产生衍射,则满足布拉格 (Bragg) 方程<sup>[60]</sup>:

$$2d \sin \theta = n\lambda, n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.2)$$

其中  $d$  为晶面间距,  $2\theta$  为衍射角,  $\lambda$  为入射 X 射线的波长。

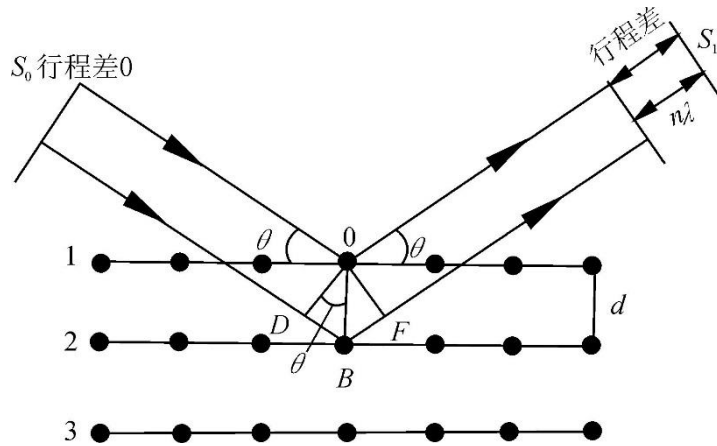


图 1.6 X 射线与具有周期  $d$  的原子面发生衍射的示意图。

我国大陆地区共已建成三个同步辐射中心，包括一代光源“北京正负电子对撞机”、二代光源“合肥国家同步辐射实验室”和三代光源“上海光源”，目前列入“十三五”规划中的第四代“北京光源”，其设计亮度及相干度均超过世界现有其他光源。国内外高分子界研究人员已在同步辐射实验站开展了众多研究工作。上海光源 SAXS 线站 BL16B1 承接了国内大量高分子研究，并允许用户自行设计加工装置与同步辐射 X 射线联用。线站终端空间 SAXS/WAXS 探测器同时采集时设备布局及 X 射线散射路线如图 1.7<sup>[61]</sup>所示，通过将样品摆放在下行真空管前后，SX165 探测器可分别对 WAXS/SAXS 信号进行检测。通过安放 Pilatus 200K 探测器可以同时采集 WAXS/SAXS 信号。截止到 2016 年 9 月，上海光源储存环能量为 3.5GeV，束流注入完毕后电流可达 250 mA，X 射线单色化能量从 5 到 20keV 不等，射线聚焦光斑大小为 0.4 mm (H) × 0.5 mm (V)，当能量为 10keV 时光通量可达  $\sim 10^{12} \text{mm}^2 \text{s}^{-1}$ ，时间分辨约 100ms，同步辐射 X 射线的诸多优势可充分用于高分子材料在不同加工环境下的探测研究。

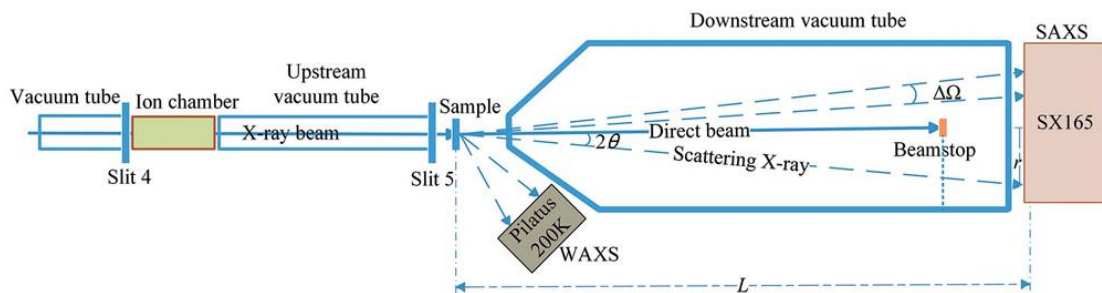


图 1.7 上海光源 BL16B1 线站终端布局图。 $2\theta$  为散射角， $\Delta\Omega$  是在任意散射方向中心点的单位立体角， $L$  是样品到探测器的距离， $r$  是像素点到直通光中心的距离<sup>[61]</sup>。



## 1.5.2 薄膜加工装置在线同步辐射 X 射线研究

针对高分子材料的常规离线研究方法主要有：采用万能试验机获得试样应力应变曲线、流变仪获得试样粘度和蠕变性能等；采用 X 射线衍射、红外吸收光谱、差式扫描量热法（DSC）计算高分子试样结晶度等；扫描/透射电子显微镜（SEM/TEM）、原子力显微镜（AFM）、光学显微镜（OM）等观测试样微观结构等。然而离线检测手段仅能研究样品的初态和终态信息，无法将外场条件作用下的结构演化描述出来。同步辐射 X 射线的高亮度、高时间空间分辨优点使得我们能够在线跟踪高分子材料在加工过程中的微观结构演化，而且区别于其他在线手段，如小角激光光散射（SALS）<sup>[62]</sup>、拉曼光谱<sup>[63]</sup>、红外光谱<sup>[64]</sup>和 CCD 原位观察<sup>[65-66]</sup>等，原位 X 射线能提供详细精确的高分子有序结构信息<sup>[67-70]</sup>。在线 X 射线研究的难点在于原位加工装置的设计，本小节主要阐述与薄膜加工装置有关的研究。

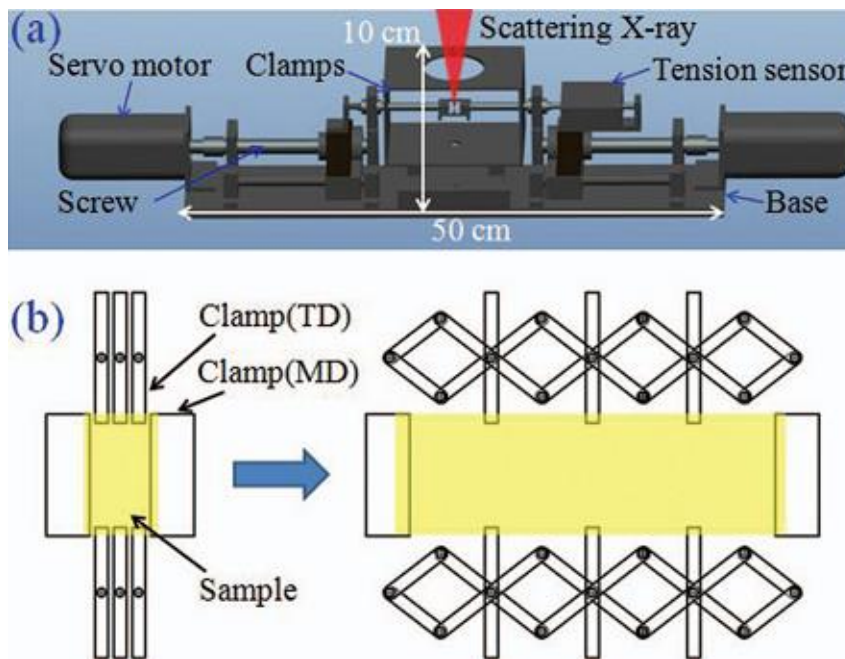


图 1.8 (a) 单向拉伸机三维视图；(b) 夹具系统在拉伸前后示意图<sup>[76]</sup>。

同步辐射线站常用的商用原位样品装置以 Linkam THM600 温控样品台或 Linkam CSS450 剪切热台为主，可对高分子薄膜完成一些简单的升温、剪切操作，使用聚酰亚胺（Kapton）薄膜作为 X 射线窗口。在全球偏光片市场占据领先地位的日本日东电工公司，近年来联合京都纤维工艺大学设计与同步辐射 X 射线联用的水中薄膜拉伸装置，研究了 PVA 膜在拉伸过程中片晶向微纤转变的演化<sup>[12-13]</sup>。美国纽约州立大学石溪分校 Benjamin Hsiao 和 Benjamin Chu 等人利用同步辐射 X 射线检测手段与纤维/薄膜加工装置联用<sup>[71-75]</sup>，研究了高分子材料在外场作用下晶体和其他有序结构的演变，不仅丰富了高分子在非热力学平衡过程中

的基础理论，也对高分子材料的加工起到了指导作用。国家同步辐射实验室软物质智能制造团队设计出横幅宽单向拉伸装置<sup>[76]</sup>，如图 1.8 所示。通过两个伺服电机控制夹具在机器方向拉伸，一侧的力学传感器用来记录下力学信号，横向剪刀状夹具用来保持薄膜宽度保持不变。该装置以德国 Bruckner 公司 Karo IV 拉伸单元为原型，设计成适用于在同步辐射线站进行操作的单向拉伸装置，其最大拉伸比可达 10 倍，最大拉伸速率 78 mm/s，样品环境温度最高可达 300 °C。利用该装置做了在单向受限、非受限条件下拉伸诱导聚乙烯薄膜结晶行为<sup>[77]</sup>和高密度聚乙烯拉伸成孔机理等研究<sup>[78-79]</sup>。

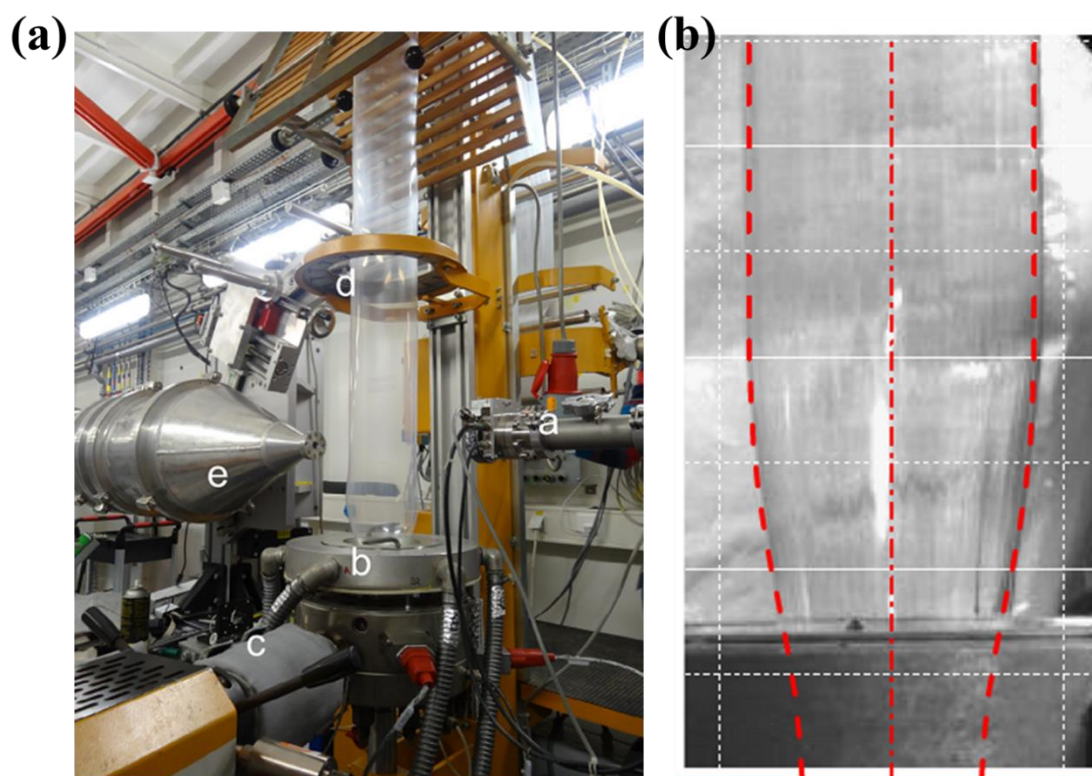


图 1.9 (a) ESRF 线站 BM26B 吹膜机组装图<sup>[86]</sup>；(b) 吹胀后膜泡刚出口模时照片及其径向拟合轮廓线<sup>[86]</sup>。

在 高 分 子 薄 膜 常 见 的 加 工 方 法 与 工 艺 中 ， 如 流 延 、 吹 膜 、 单 向 拉 伸 、 双 向 拉 伸 等 ， 流 延 和 双 向 拉 伸 由 于 仪 器 复 杂 体 积 较 大 ， 很 难 与 同 步 辐 射 线 站 进 行 联 用 ， 而 关 于 吹 膜 的 在 线 研 究 ( 拉 曼 光 谱 ) 直 到 2004 年 才 由 美 国 克 莱 姆 森 大 学 Gururajan 进 行 报 道<sup>[80-82]</sup>， 2008 年 首 次 利 用 X 射 线 衍 射 研 究 了 低 密 度 聚 乙 烯 ( LDPE ) 吹 膜 过 程 结 构 变 化<sup>[83-84]</sup>。 2014-2016 年 ， 荷 兰 埃 因 霍 温 大 学 Peters 等 人 首 次 利 用 同 步 辐 射 X 线 站 ( 欧 洲 同 步 辐 射 中 心 ， ESRF ) 与 吹 膜 机 联 用<sup>[85-86]</sup>， 通 过 改 变 吹 胀 比 ( BUR ) 和 牵 伸 比 ( TUR ) ， 获 取 了 一 系 列 关 于 LDPE 在 吹 膜 过 程 中 结 晶 、 晶 体 尺 寸 、 晶 体 取 向 等 实 验 数 据 。 在 线 吹 膜 设 备 的 搭 建 如 图 1.9 ( a ) 所 示 ， 吹 膜 机 相

对 X-beam 的位置可由行程为 250 mm 的升降机手动调整，SAXS 模式时 X 射线能探测到的膜泡位置距离口模距离为 50-250 mm 之间，在膜泡处每个位置采集 10 幅散射花样，曝光时间共计 100 s。为了计算膜泡的局部应变速率，Peters 拟合出关于口模位置的轴向速度分布和膜泡直径。根据 van Drongelen 的工作<sup>[85]</sup>，采用正切函数拟合轴向速度分布  $v_z$ ：

$$v_z(Z) = a + \frac{b}{1 + e^{-\frac{z-c}{d}}} \quad (1.3)$$

膜泡拟合轮廓线如图 1.9 (b) 所示，直径  $R_a$  计算方法如下：

$$R_z(Z) = e + f \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{z-g}{h} \right) \right] \quad (1.4)$$

其中 a-h 为拟合参数，z 为膜泡到口模距离。根据式 (1.2) 和 (1.3)，可算出机器方向 (MD) 和横向 (TD) 的应变及应变速率分别如下：

$$\begin{aligned} \varepsilon_{MD} &= \ln \frac{v_z}{v_z^0} \\ \varepsilon_{TD} &= \ln \frac{R_z}{R_z^0} \end{aligned} \quad (1.5)$$

$$\begin{aligned} \dot{\varepsilon}_{MD} &= \frac{1}{v_z} \frac{dv_z}{dt} = \cos \theta \frac{dv_z}{dz} \\ \dot{\varepsilon}_{TD} &= \frac{1}{R_z} \frac{dR_z}{dt} = \frac{v_z}{r} \frac{dR_z}{dz} \end{aligned} \quad (1.6)$$

其中  $v_z^0$  为口模处的轴向速度， $R_z^0$  为口模直径， $\theta$  是膜泡表面与 MD 的夹角。

图 1.10 是我们在 SSRF 线站 BL16B1 搭建的在线吹膜系统，吹膜机主体占用体积小，重量轻，易于拆卸和安装，便于和同步辐射 X 射线实验站联用；吹膜机所有电机均采用高精度伺服电机，可精确控制挤出速度、牵引速度和收卷速度；通过重新设计风环结构，使风环上表面与 X 射线线平齐，达到探测膜泡刚出口模时结构信息的目的；由于线站光学平台高度固定在 675 mm，膜泡可探测距离约为 200mm；提供两套承重升降机，通过伺服电机和运动控制器实现慢速同时高精度升降；红外测温精确且不接触样品，探测范围在 -18 °C 到 500 °C 之间；利用该装置配合同步辐射原位检测技术可获得不同条件下高分子吹塑薄膜样品的结晶度、取向度、晶体形貌、结晶动力学等信息，研究加工工艺参数对吹塑薄膜结构的影响。

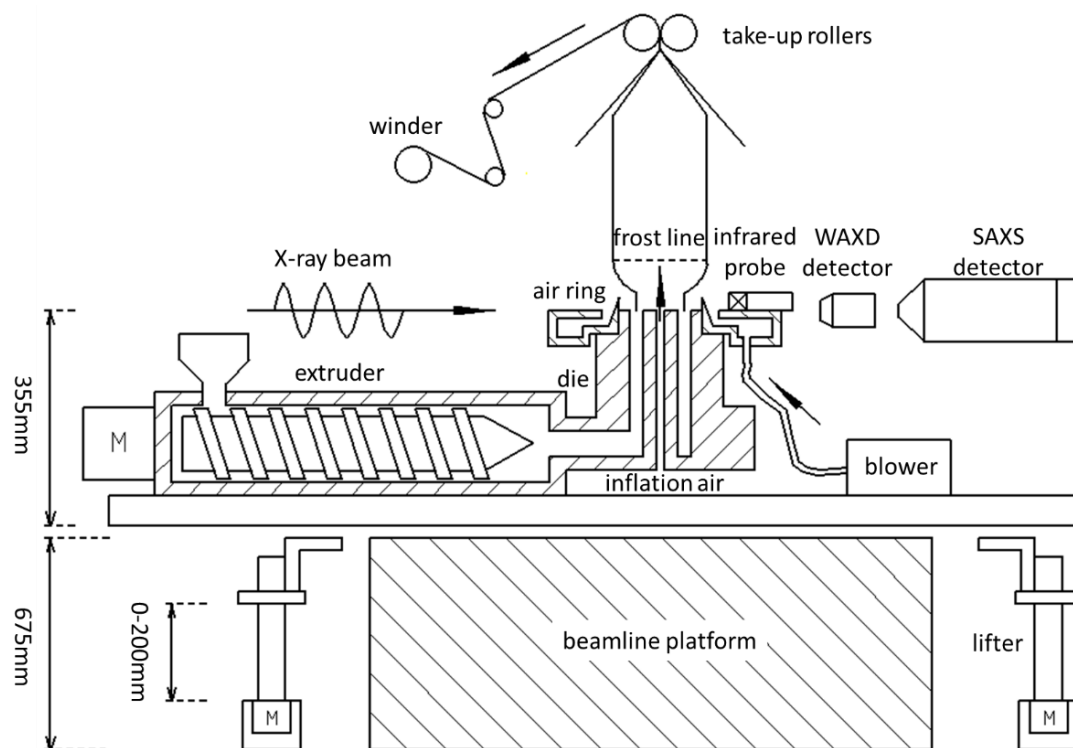


图 1.10 吹膜机与红外测温、垂直升降和 SAXS/WAXS 联用示意图。

## 1.6 本论文的研究内容和意义

上述内容从偏光片的结构、制造和生产现状延伸到 PVA 偏光基膜的加工基础物理化学变化，即拉伸诱导片晶向微纤结构的转变和碘与 PVA 分子链的络合反应。本论文基于同步辐射 X 射线在线实验和薄膜加工设备研制的大量经验，从基础研究的角度出发，设计出原位跟踪 PVA 膜在碘液中拉伸时结构变化的拉伸装置，在同步辐射线站进行了原位实验，分析该实验结果有助于加深对 PVA 基膜工业生产的理解，并对新工艺开发和产品性能提升具备一定指导意义。

具体开展的研究工作如下：

(1) 开发了在线吹膜系统，集成了红外测温、SAXS 和 WAXS 探测手段，利用自制的垂直升降机承载吹膜机上下平移改变 X 射线检测到的膜泡位置，该项工作为在线薄膜拉伸装置的研制提供了有用的经验；

(2) 研制了溶液中薄膜拉伸装置，可用于 PVA 膜在水、 $KI/I_2$  或有硼酸存在的液体环境中的在线拉伸结构演变研究。该装置在实现薄膜大应变拉伸、溶液及样品温度控制、力学信号采集的基础上，设计了 PVA 膜样品夹具系统和 X 射线入通光孔，与 SAXS/WAXS 探测手段联用，可同时获得样品拉伸过程中应力应变和结构演化的信息；

(3) 采用溶液中薄膜拉伸装置与同步辐射 SAXS/WAXS 检测技术联用, 研究了碘吸附后 PVA 膜在  $KI/I_2$  溶液中拉伸过程中片晶向微纤结构转化和碘与 PVA 分子链络合反应, 定量化分析了样品结构信息(结晶度、片晶长周期和微纤周期性排列、PVA-I 复合体)随碘浓度和应变的演变, 结合样品应力-应变曲线, 描绘出 PVA 微纤化模型和 PVA-I 随不同应变和浓度时变化。

**基于上述研究工作, 本论文的研究意义如下:**

(1) 开发的在线吹膜系统首次实现了探测膜泡刚出口模时的结构信息, 可得到不同条件下高分子吹塑薄膜的霜线位置、结晶度、取向度、晶体形貌、结晶动力学等数据, 解释了加工工艺条件与高分子吹塑过程结构演变之间的关系。该系统进一步丰富了薄膜加工在线研究技术, 揭示了薄膜吹胀原理, 为吹膜工业生产提供了基础认知;

(2) 研制的溶液中单向拉伸装置, 该装置为特种条件下薄膜在线加工装置, 其所用的单向拉伸单元为普适的薄膜拉伸装置基本构件, 对其他复杂条件下薄膜加工装置的制备具有一定启发。该装置可在偏光膜基膜加工中起到研究拉伸过程基础物理科学问题和测试新工艺新配方的作用, 为提升偏光膜基膜性能提供有效手段;

(3) 我们通过绘制等高线图的方法确定了微纤化和微纤周期性排列起始的应变, 结合力学曲线将拉伸过程分成了 I-IV 区, 片晶向微纤化持续转变的过程与力学曲线平台区对应。拉伸诱导产生了间距在 10 nm 左右的纳米微纤。纳米微纤的增长导致了微纤外片晶 tie 链的松弛, 继而导致子午线片晶长周期的下降。PVA-I 复合体的形成有浓度依赖性, 应力可以诱导复合体的形成和组分增加。在晶区形成的 PVA-I<sub>3</sub>, 应力诱导其组分增加的同时, 同样可以使在吸附阶段就形成的复合体解构。我们由此制作了 PVA 和 I 的形态和结构加工相图, 对 PVA 偏光基膜生产加工的应变和碘浓度窗口选择具有一定指导意义。

## 参考文献

- [1] Land, E. H., Treatment of polarizing polyvinyl alcohol-iodine sorption complex image with boric acid, U S Patents 2445581: **1948**.
- [2] Tanizaki, Y., The degree of polarization of dichroic polarizer of polyvinyl alcohol-iodine in the region of 240–1000 m $\mu$ [J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 1957, 30 (8): 935-936.
- [3] Imai, K., Matsumoto, M., The effect of stereoregularity on the polyvinyl alcohol-iodine reaction[J]. *Journal of Polymer Science*. 1961, 55 (161): 335-342.
- [4] Kojima, Y., Furuhashi, K. I., Miyasaka, K., Sorption and permeation of iodine in water - swollen poly (vinyl alcohol) membranes and iodine complex formation[J]. *Journal of Applied Polymer Science*. 1985, 30 (4): 1617-1628.
- [5] Oishi, Y., Miyasaka, K., Effects of the degree of hydration of water swollen poly (vinyl alcohol) films on their iodine complexation[J]. *Polymer Journal*. 1986, 18 (4): 307-313.
- [6] Choi, Y.-S., Oishi, Y., Miyasaka, K., Change of poly (vinyl alcohol) crystal lattice by iodine sorption[J]. *Polymer Journal*. 1990, 22 (7): 601-608.
- [7] Sakuramachi, H., Choi, Y.-S., Miyasaka, K., Poly (vinyl alcohol)-iodine complex in poly (vinyl alcohol) films soaked at high iodine concentrations[J]. *Polymer Journal*. 1990, 22 (7): 638-642.
- [8] Choi, Y.-S., Miyasaka, K., X-ray study on the structure of the poly (vinyl alcohol)-iodine complex[J]. *Polymer Journal*. 1991, 23 (8): 977-981.
- [9] Miyasaka, K., PVA-Iodine complexes: Formation, structure, and properties. In *Structure in Polymers With Special Properties*, **1993**, pp 91-129.
- [10] Tashiro, K., Kitai, H., Saharin, S. M., Shimazu, A., Itou, T., Quantitative crystal structure analysis of poly (vinyl alcohol)-iodine complexes on the basis of 2D x-ray diffraction, Raman spectra, and computer simulation techniques[J]. *Macromolecules*. 2015, 48 (7): 2138-2148.
- [11] Miyazaki, T., Katayama, S., Funai, E., Tsuji, Y., Sakurai, S., Role of adsorbed iodine into poly (vinyl alcohol) films drawn in KI/I<sub>2</sub> solution[J]. *Polymer*. 2005, 46 (18): 7436-7442.
- [12] Miyazaki, T., Hoshiko, A., Akasaka, M., Shintani, T., Sakurai, S., SAXS studies on structural changes in a poly (vinyl alcohol) film during uniaxial stretching in water[J]. *Macromolecules*. 2006, 39 (8): 2921-2929.
- [13] Miyazaki, T., Hoshiko, A., Akasaka, M., Sakai, M., Takeda, Y., Sakurai, S., Structure model of a poly (vinyl alcohol) film uniaxially stretched in water and the role of crystallites on the stress-strain relationship[J]. *Macromolecules*. 2007, 40 (23): 8277-8284.

- [14] 刘标盛, 偏光膜生产核心设备——PVA 拉伸机设计要点[J]. *中国高新技术企业*. 2012, (20): 34-36.
- [15] Peterlin, A., Molecular model of drawing polyethylene and polypropylene[J]. *Journal of Materials Science*. 1971, 6 (6): 490-508.
- [16] Kiho, H., Peterlin, A., Geil, P., Polymer deformation. VI. Twinning and phase transformation of polyethylene single crystals as a function of stretching direction[J]. *Journal of Applied Physics*. 1964, 35 (5): 1599-1605.
- [17] Yamada, K., Takayanagi, M., Analysis of zone - drawing process in preoriented polypropylene[J]. *Journal of Applied Polymer Science*. 1982, 27 (6): 2091-2103.
- [18] Raumann, G., Saunders, D., The Anisotropy of Young's Modulus in Drawn Polyethylene[J]. *Proceedings of the Physical Society*. 1961, 77 (5): 1028.
- [19] Hope, P., Richardson, A., Ward, I., Manufacture of ultrahigh - modulus poly (oxymethylenes) by die drawing[J]. *Journal of Applied Polymer Science*. 1981, 26 (9): 2879-2896.
- [20] Zhurkov, S., Levin, B. Y., Savitskii, A. In *High-strength polymer fibers*, Dokl. Akad. Nauk SSSR, **1969**; pp 132-135.
- [21] Engeln, I., Hengl, R., Hinrichsen, G., Thermal expansion and Young's modulus of uniaxially drawn poly (tetrafluoroethylene) in the temperature range from 100 to 400 K[J]. *Colloid & Polymer Science*. 1984, 262 (10): 780-787.
- [22] Perkins, W. G., Porter, R. S., Solid-state deformation of polyethylene and nylon and its effects on their structure and morphology[J]. *Journal of Materials Science*. 1977, 12 (12): 2355-2388.
- [23] Choy, C., Leung, W., Ong, E., Thermal expansivity of oriented nylon-6 and nylon-6, 6[J]. *Polymer*. 1985, 26 (6): 884-888.
- [24] Springer, H., Burcher, F., Hinrichsen, G., Annealing effect on cold drawing of PVC-films[J]. *Colloid & Polymer Science*. 1982, 260 (11): 1017-1022.
- [25] Geil, P. H., Anderson, F. R., Wunderlich, B., Arakawa, T., Morphology of polyethylene crystallized from the melt under pressure[J]. *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*. 1964, 2 (8): 3707-3720.
- [26] Kiho, H., Peterlin, A., Geil, P., Polymer deformation. IX. Deformation of polyethylene crystals at large strain[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*. 1965, 3 (4): 257-262.
- [27] Peterlin, A., Sakaoku, K., Electron microscopy of drawn polyethylene. Surface structure of cold drawn polyethylene[J]. *Colloid & Polymer Science*. 1966, 212 (1): 51-53.

- [28] Smith, P., Boudet, A., Chanzy, H., The structure of ultradrawn high molecular weight polyethylene revealed by electron microscopy at 100 and 1500 kV[J]. *Journal of Materials Science Letters*. 1985, 4 (1): 13-18.
- [29] Wignall, G., Wu, W., A SANS investigation into the role of melting and recrystallization during solid state deformation of polyethylene[J]. *Polymer Communications*. 1983, 24 (12): 354-359.
- [30] Pietralla, M., Kilian, H. G., Birefringence of stretched polyethylene and its relation to changes in structure[J]. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*. 1980, 18 (2): 285-290.
- [31] Kyu, T., Yasuda, N., Suehiro, S., Hashimoto, T., Kawai, H., Rheo-optical studies on the deformation mechanism of semi-crystalline polymers. IX. Dynamic birefringence behaviour of a high-density polyethylene film having row nucleated crystalline texture of c-axis orientation[J]. *Polymer*. 1980, 21 (10): 1205-1216.
- [32] Egorov, E., Zhizhenkov, V., NMR studies of molecular mobility in uniaxially stretched oriented polymers[J]. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*. 1982, 20 (7): 1089-1106.
- [33] Zhurkov, S., Tomashevskii, E., Strickland, A. In *Phys. Basis of yield and fracture*, by AC Stickland, Inst. Phys. & Phys. Soc. Conference Series, **1966**; p 200.
- [34] Zhurkov, S., Kuksenko, V., The micromechanics of polymer fracture[J]. *International Journal of Fracture*. 1975, 11 (4): 629-639.
- [35] Peterlin, A. In *Crystalline character in polymers*, Journal of Polymer Science: Polymer Symposia, **1965**; pp 61-89.
- [36] Meinel, G., Peterlin, A., Fuming nitric acid treatment of polyethylene III. Investigation of drawn polyethylene[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*. 1967, 5 (2): 197-204.
- [37] Peterlin, A., Plastic deformation of polymers with fibrous structure[J]. *Colloid & Polymer Science*. 1975, 253 (10): 809-823.
- [38] Rundle, R., Baldwin, R., The configuration of starch and the starch-iodine complex. I. The dichroism of flow of starch-iodine solutions[J]. *Journal of the American Chemical Society*. 1943, 65 (4): 554-558.
- [39] Arimoto, H., *Kobunshi Kagaku*, 19, 101, 205, 456 (1962)[J]. *CrossRef* CAS.
- [40] Herrmann, W. O., Haehnel, W., Über den oly - vinylalkohol[J]. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft (A and B Series)*. 1927, 60 (7): 1658-1663.
- [41] Staudinger, F., FREYundW, K., Starck: Ber. dtsh. chem[J]. *Ges.* 1927, 60 (1782): 5.



- [42] Land, E. H., Some aspects of the development of sheet polarizers[J]. *Journal of the Optical Society of America*. 1951, 41 (12): 957-963.
- [43] Kikukawa, K., Nozakura, S.-i., Murahashi, S., Effect of 1, 2-glycol structure and stereoregularity of poly (vinyl alcohol) on poly (vinyl alcohol)-iodine reactions[J]. *Polymer Journal*. 1971, 2 (2): 212-219.
- [44] Kikukawa, K., Nozakura, S.-i., Murahashi, S., Iodine reaction of poly (vinyl alcohol) fractionated by foaming[J]. *Polymer Journal*. 1972, 3 (1): 52-59.
- [45] Hayashi, S., Tanabe, Y., Hojo, N., The color reaction between partially saponified poly (vinyl acetate) and iodine - iodide in the presence of boric acid[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 1977, 178 (6): 1679-1687.
- [46] Hayashi, S., Kobayashi, M., Shirai, H., Hojo, N., Molar absorption coefficient of the iodine molecule in the blue complex between partially formalized poly (vinyl alcohol) and iodine - iodide[J]. *Die Makromolekulare Chemie*. 1978, 179 (5): 1397-1401.
- [47] Hayashi, S., Takayama, M., Kawamura, C., Polyvinyl acetate and its derivatives. 5. Color reaction of partially acetalized polyvinyl alcohol with iodine[J]. *Kog Kagaku Zasshi*. 1970, 73 (2): 412.
- [48] Zwick, M., Poly (vinyl alcohol)-iodine complexes[J]. *Journal of Applied Polymer Science*. 1965, 9 (7): 2393-2424.
- [49] West, C., Structure-optical studies. II. Aqueous dispersion of polyvinyl borate-iodine and its heat of formation[J]. *The Journal of Chemical Physics*. 1949, 17 (2): 219-220.
- [50] West, C., Structure - optical studies. I. X - ray diffraction by addition compounds of halogens with hydrophilic organic polymers[J]. *The Journal of Chemical Physics*. 1947, 15 (9): 689-689.
- [51] Haisa, M., Itami, H., X-ray diffraction study of the polyvinyl alcohol-iodine system[J]. *The Journal of Physical Chemistry*. 1957, 61 (6): 817-818.
- [52] Heyde, M., Rimai, L., Kilponen, R., Gill, D., Resonance-enhanced Raman spectra of iodine complexes with amylose and poly (vinyl alcohol), and of some iodine-containing trihalides[J]. *Journal of the American Chemical Society*. 1972, 94 (15): 5222-5227.
- [53] Inagaki, F., Harada, I., Shimanouchi, T., Tasumi, M., The resonance raman spectrum of the poly (vinyl alcohol)-iodine complex[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 1972, 45 (11): 3384-3388.
- [54] Teitelbaum, R. C., Ruby, S. L., Marks, T. J. *A resonance Raman/iodine moessbauer investigation of the starch-iodine structure: Aqueous solution and iodine vapor preparations*; Northwestern Univ Evanston Il Dept of Chemistry: **1980**.

- [55] Choi, Y. S., Miyasaka, K., Structure of poly (vinyl alcohol) - iodine complex formed in the amorphous phase of poly (vinyl alcohol) films[J]. *Journal of Applied Polymer Science*. 1993, 48 (2): 313-317.
- [56] Hess, K., Steinmann, R., Kiessig, H., Avisiers, I., Einlagerung von Jod und Thallium in die gitterungeordneten und gittergeordneten Bereiche von Zellulosefasern; ein Beitrag zur Reaktionsweise von Zellulose[J]. *Kolloid-Zeitschrift*. 1957, 153 (2): 128-155.
- [57] Choi, Y. S., Miyasaka, K., Structure and properties of poly (vinyl alcohol)-iodine complex formed in the crystal phase of poly (vinyl alcohol) films[J]. *Journal of Applied Polymer Science*. 1994, 51 (4): 613-618.
- [58] Herbstein, F., Kaftory, M., Kapon, M., Saenger, W., Structures of three crystals containing approximately-linear chains of triiodide ions[J]. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*. 1981, 154 (1-4): 11-30.
- [59] Oishi, Y., Miyasaka, K., Formation of poly (vinyl alcohol)-iodine complex in water swollen films on extension[J]. *Polymer Journal*. 1987, 19 (3): 331-336.
- [60] 莫志深, 张宏放. 2003. 晶态聚合物结构和 X 射线衍射. [M]. 科学出版社.
- [61] Zeng, J., Bian, F., Wang, J., Li, X., Wang, Y., Tian, F., Zhou, P., Performance on absolute scattering intensity calibration and protein molecular weight determination at BL16B1, a dedicated SAXS beamline at SSRF[J]. *Journal of Synchrotron Radiation*. 2017, 24 (2): 509-520.
- [62] Bullwinkel, M., Campbell, G., Rasmussen, D., Krexa, J., Brancewitz, C., Crystallization studies of LLDPE during tubular blown film processing[J]. *International Polymer Processing*. 2001, 16 (1): 39-47.
- [63] Gururajan, G., Ogale, A. A., Molecular orientation evolution during low - density polyethylene blown film extrusion using real - time Raman spectroscopy[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*. 2009, 40 (2): 212-217.
- [64] Chiou, B.-S., Khan, S. A., Real-time FTIR and in situ rheological studies on the UV curing kinetics of thiol-ene polymers[J]. *Macromolecules*. 1997, 30 (23): 7322-7328.
- [65] Skrzyszewska, P. J., Sprakel, J., de Wolf, F. A., Fokkink, R., Cohen Stuart, M. A., van der Gucht, J., Fracture and self-healing in a well-defined self-assembled polymer network[J]. *Macromolecules*. 2010, 43 (7): 3542-3548.
- [66] Hughes, D., Mahendrasingam, A., Martin, C., Oatway, W., Heeley, E., Bingham, S., Fuller, W., An instrument for the collection of simultaneous small and wide angle X-ray scattering and stress-strain data during deformation of polymers at high strain rates using synchrotron radiation sources[J]. *Review of Scientific Instruments*. 1999, 70 (10): 4051-4054.

- [67] Aggarwal, S., Tilley, G., Determination of crystallinity in polyethylene by X - ray diffractometer[J]. *Journal of Polymer Science*. 1955, 18 (87): 17-26.
- [68] Tolan, M. 1999. X-ray scattering from soft-matter thin films. [M].
- [69] Pouget, J., Jozefowicz, M., Epstein, A. e. a., Tang, X., MacDiarmid, A., X-ray structure of polyaniline[J]. *Macromolecules*. 1991, 24 (3): 779-789.
- [70] Heffelfinger, C., Burton, R., X - Ray determination of the crystallite orientation distributions of polyethylene terephthalate films[J]. *Journal of Polymer Science*. 1960, 47 (149): 289-306.
- [71] Chen, X., Yoon, K., Burger, C., Sics, I., Fang, D., Hsiao, B. S., Chu, B., In-situ X-ray scattering studies of a unique toughening mechanism in surface-modified carbon nanofiber/UHMWPE nanocomposite films[J]. *Macromolecules*. 2005, 38 (9): 3883-3893.
- [72] Yeh, F., Hsiao, B. S., Sauer, B. B., Michel, S., Siesler, H. W., In-situ studies of structure development during deformation of a segmented poly (urethane-urea) elastomer[J]. *Macromolecules*. 2003, 36 (6): 1940-1954.
- [73] Ran, S., Wang, Z., Burger, C., Chu, B., Hsiao, B. S., Mesophase as the precursor for strain-induced crystallization in amorphous poly (ethylene terephthalate) film[J]. *Macromolecules*. 2002, 35 (27): 10102-10107.
- [74] Toki, S., Sics, I., Ran, S., Liu, L., Hsiao, B. S., Murakami, S., Senoo, K., Kohjiya, S., New insights into structural development in natural rubber during uniaxial deformation by in situ synchrotron X-ray diffraction[J]. *Macromolecules*. 2002, 35 (17): 6578-6584.
- [75] Chu, B., Hsiao, B. S., Small-angle X-ray scattering of polymers[J]. *Chemical Reviews*. 2001, 101 (6): 1727-1762.
- [76] Meng, L., Li, J., Cui, K., Chen, X., Lin, Y., Xu, J., Li, L., A simple constrained uniaxial tensile apparatus for in situ investigation of film stretching processing[J]. *Review of Scientific Instruments*. 2013, 84 (11): 115104.
- [77] Meng, L., Xu, J., Chen, X., Tian, N., Lin, Y., Cui, K., Li, J., Li, L., Constrained and free uniaxial stretching induced crystallization of polyethylene film: A comparative study[J]. *Polymer Testing*. 2014, 36: 110-118.
- [78] Li, X., Meng, L., Lin, Y., Chen, X., Zhang, Q., Zhang, R., Wu, L., Zhang, W., Li, L., Preparation of highly oriented polyethylene precursor film with fibril and its influence on microporous membrane formation[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2016.
- [79] Li, X., Lin, Y., Ji, Y., Meng, L., Zhang, Q., Zhang, R., Zhang, W., Li, L., Strain and temperature dependence of deformation mechanism of lamellar stacks in HDPE and its guidance on microporous membrane preparation[J]. *Polymer*. 2016, 105: 264-275.

- [80] Cherukupalli, S. S., Ogale, A. A., Online measurements of crystallinity using Raman spectroscopy during blown film extrusion of a linear low - density polyethylene[J]. *Polymer Engineering & Science*. 2004, 44 (8): 1484-1490.
- [81] Cherukupalli, S., Ogale, A., Integrated experimental-modelling study of microstructural development and kinematics in a blown film extrusion process: I. Real-time Raman spectroscopy measurements of crystallinity[J]. *Plastics, Rubber and Composites*. 2004, 33 (9-10): 367-371.
- [82] Henrichsen, L., McHugh, A., Cherukupalli, S., Ogale, A., Microstructure and kinematic aspects of blown film extrusion process: II. Numerical modelling and prediction of LLDPE and LDPE[J]. *Plastics, Rubber and Composites*. 2004, 33 (9-10): 383-389.
- [83] Gururajan, G., Shan, H., Lickfield, G., Ogale, A., Real - time wide - angle X - ray diffraction during polyethylene blown film extrusion[J]. *Polymer Engineering & Science*. 2008, 48 (8): 1487-1494.
- [84] Gururajan, G., Ogale, A. A., Real - time crystalline orientation measurements during low - density polyethylene blown film extrusion using wide - angle X - ray diffraction[J]. *Polymer Engineering & Science*. 2012, 52 (7): 1532-1536.
- [85] van Drongelen, M., Cavallo, D., Balzano, L., Portale, G., Vittorias, I., Bras, W., Alfonso, G. C., Peters, G. W., Structure development of low - density polyethylenes during film blowing: A real - time wide - angle x - ray diffraction study[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*. 2014, 299 (12): 1494-1512.
- [86] Troisi, E., van Drongelen, M., Caelers, H., Portale, G., Peters, G., Structure evolution during film blowing: An experimental study using in-situ small angle X-ray scattering[J]. *European Polymer Journal*. 2016, 74: 190-208.

## 第 2 章 溶液中薄膜单向拉伸装置的研制

### 2.1 引言

随着薄膜拉伸加工领域工艺和生产技术的不断提高,高性能薄膜开发加工难度也在不断增大,通过调整工艺参数解决问题的方式效率低下费时费力,更无法对后续的生产提供指导,因此对薄膜加工物理的基础科学问题的认知变得十分迫切。实验室研究可快速、低成本的与生产线有效结合起来,通过模拟薄膜加工过程,方便的获得样品的流变、结晶、力学性能、微观结构等影响产品性能的重要信息。为了最大限度的模拟薄膜拉伸加工时的环境,实验室需要设计出与特定环境相同的温度、压强、溶剂或气氛、电磁场、应变速率等参数,还要与在线检测技术结合起来,因此实验室级别的特种拉伸装置是研究薄膜加工物理的关键。

目前商用的薄膜单向拉伸机器较为少见<sup>[1-2]</sup>,简单的拉伸力学性能可由万能材料试验机或拉伸试验机进行测试。较为常见的商用双向拉伸试验机可实现单向薄膜拉伸测试,因此应用更为广泛,例如美国 Inventure Labs 公司生产的 T.M.Long<sup>[3]</sup>拉伸机和德国 Bruckner 公司生产的 Karo IV 拉伸单元<sup>[4]</sup>。而所有的薄膜拉伸形式都可以由单向受限拉伸这个基本单元组成。例如在双向异步拉伸时,薄膜首先按照机器流延方向拉伸,然后再沿着横向拉伸,两次均采用单向受限拉伸形式。而纵向多次拉伸则为沿着机器流延方向拉伸两次,两次也均采用单向受限拉伸形式。研究人员常以拉伸试验机为原型进行改造或定制来满足单向薄膜拉伸实验要求。例如纽约州立大学 Benjamin Chu 和 Benjamin S. Hsiao 等人将美国 Instron 公司 Model 4410 拉伸强度测试仪改造后,可实现最大拉力 500 N、最大拉伸距离 460 mm、最高加热温度 300 °C 和拉伸速率 0.2-1000 mm/min 的实验条件<sup>[5-6]</sup>。同样以 Instron 公司拉伸强度测试仪为原型,拉夫堡大学 Gilbert 将其改造成为双向拉伸装置<sup>[7-8]</sup>。北京航空材料研究院的黄艳华等人将 Instron 公司 3366 万能电子试验机置于低温试验箱中,对 SE6450 硅橡胶在-70 °C 下测试了其拉伸力学性能<sup>[9]</sup>。德国杜伊斯堡艾森大学 Siesler 将自制的微型拉伸机置于傅里叶红外光谱仪的样品槽中,控制液氮气化量对样品进行冷却,获得了聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 样品在从室温到-40 °C 下在拉伸回复循环过程中的近红外二向色性光谱<sup>[10]</sup>。有研究人员通过自主设计充分将电机传动、应力测试、温度控制等技术手段联合起来制造出可与同步辐射 X 射线联用的单轴拉伸装置<sup>[11]</sup>和拉伸流变仪<sup>[12]</sup>。在生产制造高性能聚丙烯腈 (PAN) 原丝的过程中,需要在高温高湿高压的苛刻环境中进行拉伸,早期的饱和水蒸气拉伸装置通常采用迷宫设计对饱和蒸汽进行

密封<sup>[13]</sup>，改良后的装置采用保温石棉和电加热装置来维持内部较高温度，又采用铝合金硬密封与耐高温橡胶密封片软密封的组合方式，达到了较好的动态密封效果<sup>[14]</sup>。

聚乙烯醇（PVA）偏光膜基底加工流程在第 1 章中已经详细介绍过，为了利用同步辐射在线研究 PVA 在水或溶液中拉伸时的结构演变，日本日东电工集团的 Miyazaki 和京都工艺纤维大学的 Sakurai 合作设计出在溶液中薄膜拉伸装置<sup>[15-17]</sup>，如图 2.1 所示。该装置在水槽底部配备有升降机，可控制样品浸入和离开溶液；其入光孔与出光孔处的聚酰亚胺膜的间距为 1mm；在日本 SPring-8 同步辐射光源进行在线 SAXS/WAXS 测试时的样品拉伸速率和花样采集时间分别为 5 mm/min 和 15 s。

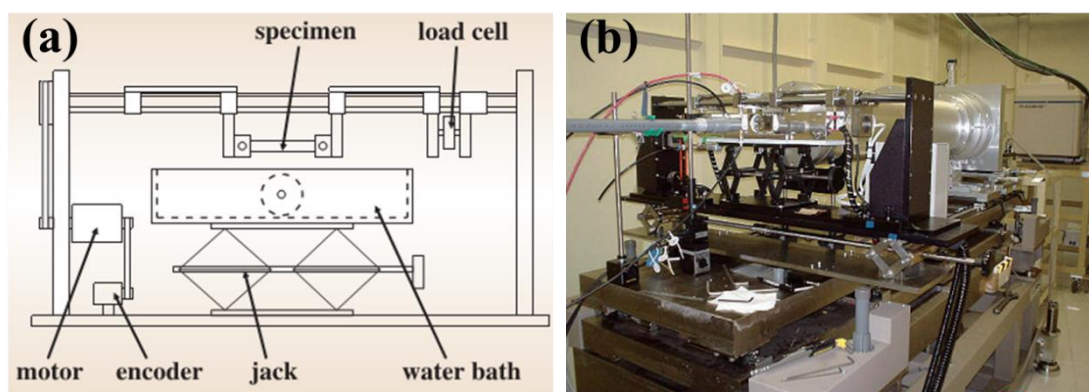
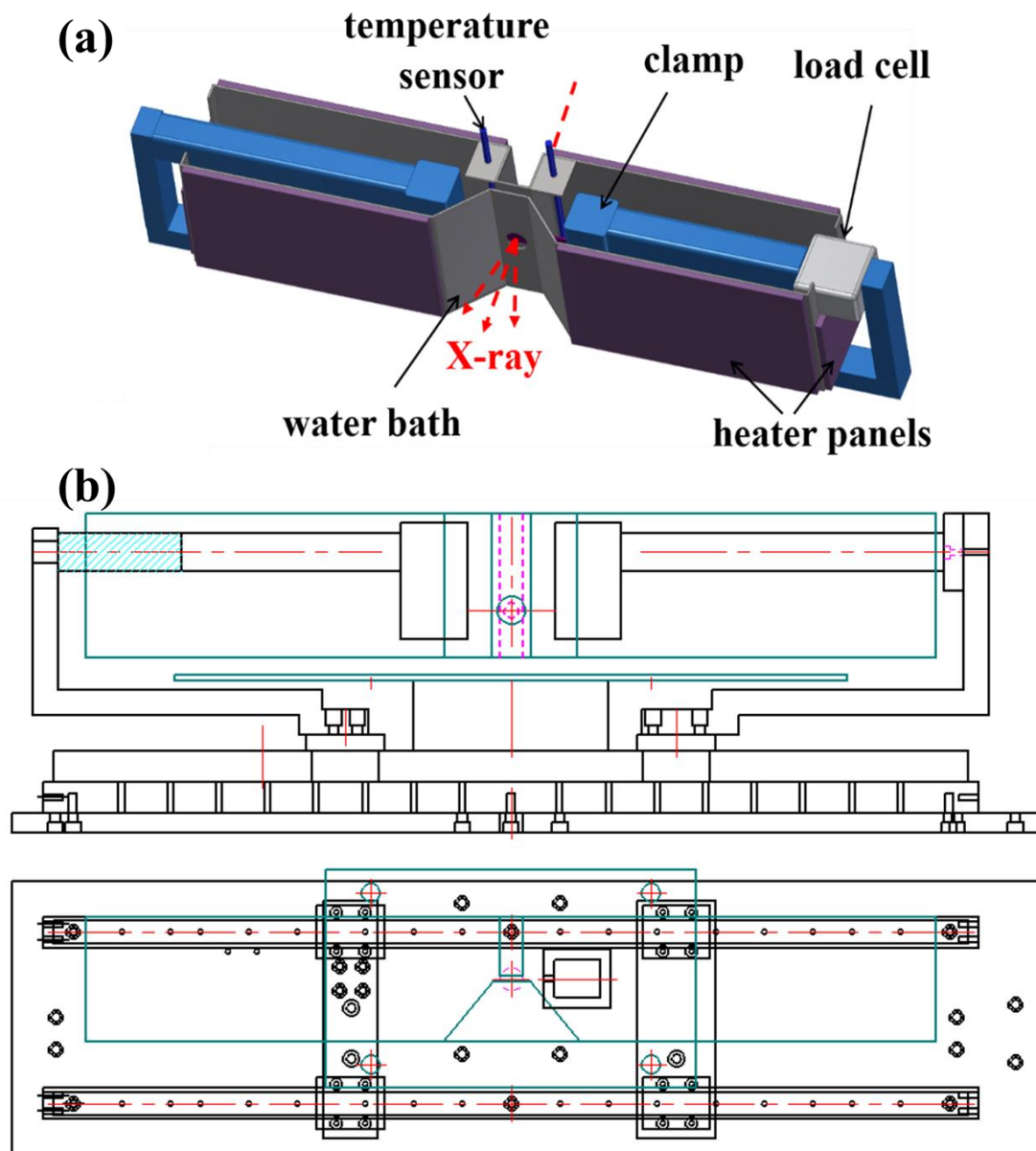


图 2.1 (a) 水中薄膜拉伸机原理图；(b) 薄膜拉伸机在日本 SPring-8 光源 BL40B2 线站实物安置图。（图片来自日本 SPring-8 Chemical Science 报导）

在本工作中，我们充分考虑了 PVA 薄膜在偏光片基膜加工工程中的溶液与温度环境，研制出溶液中薄膜单向拉伸装置，其实现的主要加工参数如下：（1）水槽采用 316L 不锈钢材质可耐碘溶液的腐蚀；（2）装置可实现的最大拉伸比为 5；（3）采用冰浴和电加热片的方式，样品测试温度区间为 0-60 °C，因为 PVA 在加热至 65-75 °C 时可完全溶于水；（4）拉伸机通过伺服电机与减速器配合可实现最低双边速度 0.1 mm/s；（5）入光孔与出光孔处聚酰亚胺膜间距为 3 mm。该装置可以方便的与同步辐射 X 射线技术联用，可同时获得 PVA 薄膜在拉伸过程中力学性能曲线和微观结构演化信息。通过模拟 PVA 基膜生产过程加工条件，揭示了薄膜在碘液中拉伸过程中结构演化与最终性能的关系，该装置也提供了一种通用的溶液中拉伸在线实验检测手段，对工业薄膜开发新品种、新工艺提供了指导。

## 2.2 实验装置设计与研制



## 2.2.1 拉伸装置的设计思路

图 2.2 (a) 溶液中薄膜拉伸机主要部分三维效果图；(b) 水槽与底板装配图。

图 2.2 给出了溶液中薄膜拉伸装置设计思路，安川伺服电机与减速器安装在装有拉力传感器一侧，可实时将拉伸过程中对应应力的电压信息记录下来，工作时伺服电机通过联轴器驱动底板中间的滚珠丝杠，丝杠带动两组滑块在直线导轨上反向同速移动，夹具以直角组合方式为水槽留出足够空间，又保证了与直线导轨运动方向的平行度。滚珠丝杠的优点是能精确控制位移大小、传动平稳，可将电机的转动运动转化为夹具的直线运动。丝杠的导程和直径分别为 5 mm 和 16

mm。由于两组滑块带动夹具反向运动，薄膜向两侧拉伸，样品中间位置不变，保证了 X 射线在实验过程中一直对准样品上一个位置。出光孔充分考虑了 X 射线穿过样品后光线的角度，以保证 WAXS 模式时最大衍射信号角度小于出光孔倾斜角度为准。水槽由铝板支撑于底板之上，材质为 316L 可耐碘溶液或硼酸腐蚀，其长×宽×高为 436 mm×69 mm×74 mm，侧面为保证夹具运动留出孔洞，在大应变时减小了水槽尺寸，同时将水槽的容积降到 0.9 L 左右。加热方式采用水槽壁贴电加热片的形式，在溶剂为水样品为 PVA 薄膜时可加热到最高温度 60 °C，两温度传感器置于靠近样品中间点的两侧用于温度反馈。在碘液中浸染过的样品首先固定在两个移动夹具上，然后放到浸在碘液的夹具套中。

该装置的设计参照了 Miyazaki 等人研制的水中在线拉伸装置，技术参数则是参照了德国 Bruckner 公司的 Karo IV 双向拉伸装置，因为该装置采用纵向多步拉伸模式时即为单向拉伸机。Karo IV 单向拉伸单元的最大拉伸应变为 5.6 s<sup>-1</sup>，实验时 PVA 样条被拉伸部分尺寸为长×宽=50 mm×12 mm，为了实现 Karo IV 装置能实现的最大应变速率，则本装置最大拉伸速率：

$$v = \dot{\epsilon} \times L_0 \quad (2.1)$$

其中  $v$ 、 $\dot{\epsilon}$ 、 $L_0$  分别为样品拉伸速度、应变速率和原始样品长度，由此计算出本装置单向拉伸时最大速度为 280 mm/s。该装置动力由高精度安川伺服电机提供，配合 10 倍行星减速器，可在低速下稳定运转且控制系统简单，例如在碘液中在线同步辐射实验时，样品曝光时间 15 s，数据采集时间 20 s，此时拉伸速度采用慢速双边 0.2mm/s。装置在水溶液环境时最大温度设定为 60 °C，最小拉伸长度设定为 50 mm。该装置的主要设计参数如表 2.1 所示。

表 2.1 溶液中薄膜拉伸装置技术参数一览表

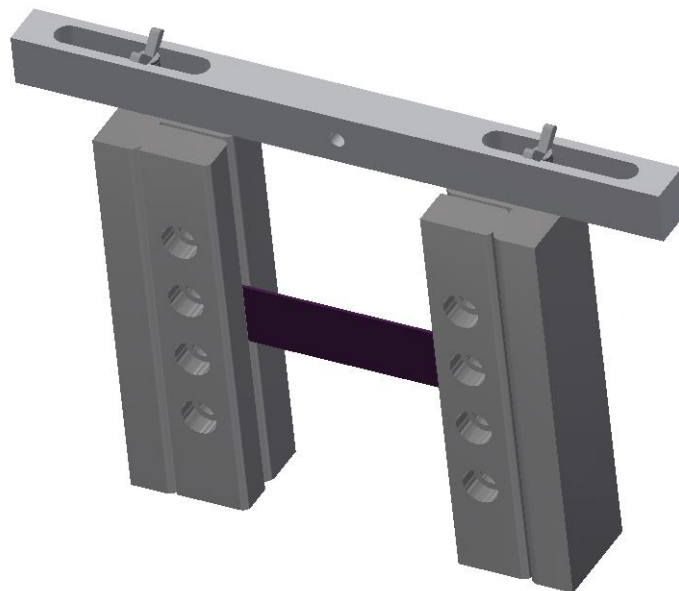
最小拉伸速度 (mm/s)	最大拉伸速度 (mm/s)	温度范围 (°C)	样品最小长度 (mm)	水槽容积 (L)
0.1	280	0-60	50	0.9

### 2.2.2 夹具与应力采集系统

由于实验时水槽充满碘液，装置安放在同步辐射线站光学平台上，给样品的装填增加了难度。我们因此设计了两套 PVA 膜夹具系统，如图 2.3 所示。长 70 mm 宽 12 mm 的在碘液中溶胀后 PVA 膜由上下夹具用螺钉固定住，膜的上下部分夹有硅胶垫片防止打滑，夹具与膜接触测均做了倒角处理以防夹具棱线将膜割破。为防止将 PVA 膜固定在夹具上时由于夹具的摆动对膜有拉伸的作用，我们设计用连杆和蝴蝶头螺钉固定两端夹具，放样时提升连杆将两端夹具安置在固定在装置上的夹具套中，然后拧松蝴蝶头螺钉即可。该设计亦可用于在线溶胀实验，



当溶液为水或碘液时，由小型升降机用绳索拴在连杆通孔出，夹具位于夹具套上沿，当实验开始时，升降机快速下降将夹具浸入溶液中，干的 PVA 膜刚好与溶液接触，此时可通过在线小角激光光散射 (SALS)、WAXS 或 SAXS 等检测手段



研究 PVA 溶胀结构演变。

图 2.3 夹具系统三维效果图。

据文献报道，PVA 膜在水中室温拉伸时，当应变大于 5 时其断裂应力可达 50 MPa<sup>[16]</sup>，根据实验时所用 PVA 膜宽 12 mm 厚 0.64 mm 的截面，利用公式：

$$F = \sigma \times A \quad (2.2)$$

$F$ 、 $\sigma$ 、 $A$  分别是拉力、应力和样品的横截面积，算出对应的断裂时最大应力为 384 N，采用的传感器由中国航天空气动力技术研究院提供，型号为 BK-2A，最大量程为 800 N，精度等级 0.05，可满足实验需求。该传感器可直接接在拉伸轴的一端，在拉伸时可将应力信号转化为电压信号，经过信号放大器放大再经由高速数据采集卡传输到电脑端，通过 Labview 自写程序显示出电压信号曲线并保存成可处理的文本文档。采用的数据采集卡为美国国家仪器公司 (NI) 的 6008。Labview 集成了拉力采集电压信号的显示和电机控制程序，方便操作及了解样品的实时力学性能信息。

### 2.2.3 通光与温度控制系统

为了保证拉伸过程中 PVA 膜不与水槽壁发生摩擦，入光孔与出光孔间距设计为 3 mm，采用 25 $\mu$ m 厚带胶 Kapton 膜进行密封，防止溶液外漏。当该装置与同步辐射 X 射线联用时，入射光共计穿过两层 Kapton 膜、两层溶液和八层 PVA

膜（共 0.64 mm 厚）。Kapton 用作窗口材料时对 X 射线的吸收和散射较弱；当溶液为水时，采用的 X 射线能量为 12 keV 时，2.36 mm 的水层使 X 射线能量衰减 52.6%<sup>[18]</sup>。虽然碘原子对 X 射线的吸收较强，但是实验时在碘浓度为 0.01-0.2 mol/L、曝光时间 15 s 的情况下依然获得了强的 X 射线散射信号，只有当浓度为 1.0 mol/L 时，X 射线能量在 10-15 keV 范围内穿过溶液后只剩下微弱的散点信号。因此在 1.0 mol/L 时，将浸湿的 PVA 膜进行拉伸，水槽中并未充满溶液。Miyazaki 等人证实在碘液中拉伸后，溶液中只有 3 wt% 的碘会被 PVA 膜吸收<sup>[15]</sup>，因此该浓度下在无溶液情况下拉伸是可行的。开在水槽上的入光孔与出光孔直径分别为  $\Phi 8$  和  $\Phi 15$  mm，出光孔壁与入射光方向夹角为  $40^\circ$ ，可保证绝大多数高分子材料在 WAXS 模式的最大  $2\theta$  衍射角不被挡到。

为了保证水槽内溶液温度的温度均匀和精确控制，我们利用硅橡胶加热板贴在水槽壁上进行加热。定制的 6 块加热板具有不同形状，其电压为 36V，功率从 10-60 W 不等，板上贴有 3M 耐高温胶与壁贴合，加热板外层贴有 5 mm 厚橡胶保温层。加热板电压选择 36 V 是出于实验的安全性考虑，工作时需先向水槽内充满溶剂再通电，加热板加热水槽壁，通过热传导使溶液温度上升。温度反馈采用两个 K 型 pt100 探头式热电偶，固定在靠近样品中心点的两侧。热电偶的探头直径为 3 mm，测定温度范围可达 0-600 °C。温度传感器与自制的双通道温度控制器连接，可将探测到的温度反馈到控制器上，然后对加热板的工作状态和加热功率就行调控，来实现精确控制水槽内环境温度。通过调整温度控制器内的 PID（proportion integration differentiation）参数使水槽内溶液快速达到设定的温度并避免了较大的温度过冲。水槽外壁和水槽盖均用橡胶层进行保温，当进行 0 °C 拉伸实验时，利用冰水混合物达到设定温度，保温层可保证水槽内温度在较长时间实验时温度基本不变。

#### 2.2.4 样品拉伸力学行为

在同步辐射线站在线实验时共设置了 4 组运动方式，分别为拉伸至断裂、拉伸至应变 1.0、2.0 和 3.0 回复，其应力-应变曲线如图 2.4 (a) 所示，(b) 为在碘液中拉伸 PVA 膜的实物图。由图 2.4 (a) 可以看出，在溶液中拉伸的 PVA 膜的力学行为与交联橡胶类似，拉伸初期，应力随应变几乎呈线性增长；紧接着应力增长放缓并趋平，力学曲线并未出现明显的屈服点即进入一段平台区；随后应力在平台区结束后开始上升，进入到应变诱导硬化区。拉伸至应变 1.0、2.0 和 3.0 回复的力学曲线形状基本相同，PVA 膜的回复率（回复部分应变/设定最大应变）分别为 0.58、0.45 和 0.36，表明拉伸至较大应变时发生了较多的塑性形变。

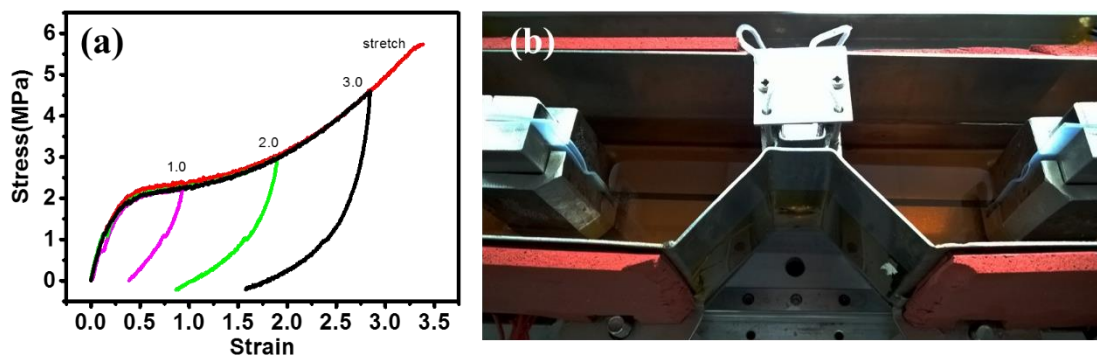


图 2.4 (a) 浓度为 0.2 mol/L 时拉伸至不同应变时的力学曲线；(b) PVA 膜在碘液中拉伸实物图。

### 2.3 小结

我们设计出了溶液中薄膜拉伸装置，可用于 PVA 膜在水、 $\text{KI/I}_2$  或有硼酸存在的液体环境中的在线拉伸结构演变研究。该装置在有限的水槽空间里能实现较大的应变，整体小巧的尺寸也适用于在同步辐射线站进行在线实验。装置工作时，伺服电机驱动滚珠丝杠运动，通过两组直线滑块实现两端夹具的反向同速平移。夹具与固定杆的使用便于 PVA 膜的装样并确保膜与拉伸轴的轴线重合。水槽入光孔与出光孔在有限的加工精度内，留出 3 mm 的间隙，将溶液使 X 射线的衰减缩小到可接受范围，又使 PVA 膜在拉伸运动时与水槽壁保持一定距离。伺服电机使丝杠在 0.2 mm/s 的慢速运动下依旧保持较高的精度，高精度拉力传感器可实时记录薄膜在拉伸时的力学信息。采用在水槽壁上贴加热板的做法最大限度的保证了水槽中溶液温度的均匀性，通过温度控制器调控升温速率防止过冲。

该单向拉伸装置为特种条件下薄膜在线加工装置，其所用的单向拉伸单元为普适的薄膜拉伸装置基本构件，对其他复杂条件下薄膜加工装置的制备具有一定启发。该装置可在偏光膜基膜加工中起到研究拉伸过程基础物理科学问题和测试新工艺新配方的作用，为提升偏光膜基膜性能提供有效手段。

## 参考文献

- [1] <http://www.gotech.biz/>.
- [2] <https://www.lindauerdornier.com>.
- [3] <http://accupull.com>.
- [4] [www.brueckner-maschinenbau.com](http://www.brueckner-maschinenbau.com).
- [5] Ran, S., Fang, D., Zong, X., Hsiao, B., Chu, B., Cunniff, P., Structural changes during deformation of Kevlar fibers via on-line synchrotron SAXS/WAXS techniques[J]. *Polymer*. 2001, 42 (4): 1601-1612.
- [6] Chu, B., Hsiao, B. S., Small-angle X-ray scattering of polymers[J]. *Chemical Reviews*. 2001, 101 (6): 1727-1762.
- [7] Hitt, D., Gilbert, M., A machine for the biaxial stretching of polymers[J]. *Polymer Testing*. 1994, 13 (3): 219-237.
- [8] Hitt, D., Gilbert, M., Marfell, M., Development of a machine for the stretching of polymers[J]. *Polymer Testing*. 2000, 19 (1): 27-41.
- [9] 黄艳华, 任玉柱, 赖亮庆, 苏正涛, 刘嘉, 王景鹤, SE6450 硅橡胶的低温拉伸性能研究 [J]. *特种橡胶制品*. 2011, 32 (4): 38-40.
- [10] Klimov, E., Hoffmann, G. G., Gumenny, A., Siesler, H. W., Low-temperature FT-NIR spectroscopy of strain-induced orientation and crystallization in a poly (dimethylsiloxane) network[J]. *Macromolecular Rapid Communications*. 2005, 26 (13): 1093-1098.
- [11] Meng, L., Li, J., Cui, K., Chen, X., Lin, Y., Xu, J., Li, L., A simple constrained uniaxial tensile apparatus for in situ investigation of film stretching processing[J]. *Review of Scientific Instruments*. 2013, 84 (11): 115104.
- [12] Liu, Y., Zhou, W., Cui, K., Tian, N., Wang, X., Liu, L., Li, L., Zhou, Y., Extensional rheometer for in situ x-ray scattering study on flow-induced crystallization of polymer[J]. *Review of Scientific Instruments*. 2011, 82 (4): 045104.
- [13] 贺福. 2004. 碳纤维及其应用技术. [M]. 化学工业出版社.
- [14] Youzhi she, D. P., Lianjiang Tan, The influence of two-step saturation steam drawing on the properties of PAV Precursor[J]. *ICAFPM2009*. 2009, Volume I (21-24): 147-149.
- [15] Miyazaki, T., Katayama, S., Funai, E., Tsuji, Y., Sakurai, S., Role of adsorbed iodine into poly (vinyl alcohol) films drawn in KI/I<sub>2</sub> solution[J]. *Polymer*. 2005, 46 (18): 7436-7442.
- [16] Miyazaki, T., Hoshiko, A., Akasaka, M., Shintani, T., Sakurai, S., SAXS studies on structural changes in a poly (vinyl alcohol) film during uniaxial stretching in water[J]. *Macromolecules*. 2006, 39 (8): 2921-2929.

- [17] Miyazaki, T., Hoshiko, A., Akasaka, M., Sakai, M., Takeda, Y., Sakurai, S., Structure model of a poly (vinyl alcohol) film uniaxially stretched in water and the role of crystallites on the stress-strain relationship[J]. *Macromolecules*. 2007, 40 (23): 8277-8284.
- [18] Saloman, E., Hubbell, J. X-ray attenuation coefficients (total cross sections), National Bureau of Standards, Washington, DC (USA). Center for Radiation Research: **1986**.



## 第 3 章 拉伸诱导微纤化与络合反应

### 3.1 引言

偏光片由于具有特殊的偏振特性,被广泛应用于各种光学器件中,例如互补金属氧化物半导体(CMOS)感光器件<sup>[1]</sup>、滤波器<sup>[2]</sup>、液晶显示屏(LCD)<sup>[3-5]</sup>等。聚乙烯醇(PVA)薄膜在碘化钾(KI)和碘单质(I<sub>2</sub>)的溶液中单向拉伸可以形成微纤结构和 PVA-I 复合体,这两种结构决定了 PVA 薄膜特别适合作为偏光片的基底材料<sup>[6-9]</sup>。而作为偏光片基底,其最重要的二向色性能<sup>[10-11]</sup>,取决于一维取向的棒状碘络离子与伸直的 PVA 链复合后的形态结构。在偏光片的加工生产中,碘溶液的浓度和拉伸应力场是调控薄膜微观结构极为重要的两个参数。

不论是在 PVA 的无定型区还是晶区,碘的浓度决定了形成何种 PVA-I 复合体。1936 年 PVA-I 复合体第一次被报道<sup>[12-13]</sup>,人们就发现在溶液中,PVA 和碘的浓度越高,复合体的含量就越多,同样的在 PVA 薄膜中,碘的浓度越高,复合体也越多<sup>[14]</sup>。当 KI/I<sub>2</sub> 水溶液的浓度较低时,碘离子只会迁移进入 PVA 的无定型区,在应力的作用下与 PVA 伸直的分子链形成复合体并赋予薄膜偏振性。然而在较高的浓度时(0.01 mol/L<sup>[15-16]</sup>),碘离子既可以迁移进入 PVA 无定型区,也可迁移进晶区,聚碘离子通过取代一条 PVA 链与其他分子链络合,形成一种“取代模型”<sup>[15]</sup>。Miyasaka 等人<sup>[9]</sup>通过拉曼光谱发现在晶区存在的聚碘离子模式为 I<sub>3</sub><sup>-</sup>,在无定型区存在的模式为大量 I<sub>5</sub><sup>-</sup>和少量 I<sub>3</sub><sup>-</sup>。Tashiro 等人<sup>[17]</sup>最近成功的从原子层面定量分析了 PVA-I 复合体的晶胞结构,那就是当 I<sub>2</sub> 单质浓度为 0.1-0.5 mol/L 时,I<sub>3</sub><sup>-</sup>取代晶区 PVA 链的比例为 0.2;当碘浓度为 1-3 mol/L 时,取代的比例为 0.7 而且 PVA 链会沿链方向旋转 38°。

在 PVA 薄膜偏光性的加工中,应力场的施加是一种必要手段,因为应力诱导的 PVA 伸直链是在无定型区形成复合体的前提。同时,拉伸可以降低复合体的构象熵,并促进碘与 PVA 的络合反应<sup>[18]</sup>。West<sup>[19-20]</sup>第一次将单轴拉伸后的 PVA 膜浸泡在碘液中,沿拉伸方向发现了强烈的二向色性,而且由线性的聚碘离子形成了周期 0.31 nm 的一维晶格。随后的实验表明,在形成的复合体中,线性 I<sub>5</sub><sup>-</sup>或 I<sub>3</sub><sup>-</sup>离子被 4 条伸直的间规构型的分子链包围<sup>[21-22]</sup>。根据 Miyasaka 的离线实验<sup>[9]</sup>,当 PVA 薄膜在水中拉伸时,新的微纤结构生成,而在微纤结构内部,片晶和无定型交替堆叠。约十年后,Miyazaki 等人<sup>[23-24]</sup>通过原位同步辐射小角 X 射线散射(SAXS)宽角 X 射线衍射(WAXS)技术研究了 PVA 膜在水中拉伸的在线结构演化,结合拉伸应力数据,将应力应变曲线与微纤化过程联系在了一起。

Miyazaki 等人也在  $KI/I_2$  溶液中拉伸了 PVA 薄膜<sup>[25]</sup>，由于碘原子对 X 射线强烈的吸收，该样品是在 333 K 的温度下烘干 1 小时进行的离线 SAXS/WAXS 测试，结果表明相比于在纯水中拉伸，在碘液中拉伸形成的微纤，其内部的 PVA 链更加伸展，表明吸附的碘离子在微纤中起到了交联点的作用。应力的存在，降低了微纤和 PVA-I 复合体的构象熵，而当应力卸载时，形成的纳米结构会发生部分松弛。因此，在碘浓度与应力同时存在的情况下进行在线实验就显得尤为重要。这种拉伸诱导有序结构形成的过程与组内拉伸诱导高分子结晶的前期工作有许多相似性<sup>[26-28]</sup>，但由于有小分子（碘络离子）参与，诱导过程表现的更加灵敏，对温度的依赖性也较高分子更低。

在本工作中，我们研究了碘离子存在下片晶向微纤转变及 PVA-I 复合体形成的在线演变；详细描述了 PVA 分子链与碘离子的络合反应，同时定量化分析了在无定型区和晶区形成的复合体的含量变化；作出了关于碘浓度和应变的 PVA 薄膜加工相图，对于 PVA 偏光膜基底材料的加工具有一定的指导意义。

## 3.2 实验部分

### 3.2.1 样品信息

本实验中，我们采用的是商用单层 80  $\mu\text{m}$  厚的 PVA 薄膜。KI 与  $I_2$  以摩尔比 5:1 的比例配置成水溶液，通过稀释分别配置成含碘元素 1.0、0.2、0.04 和 0.01 mol/L 四种浓度溶液。通过差式扫描量热计（DSC，Q2000，TA 仪器公司）在变温速率 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  条件下测得其玻璃化转变温度（ $T_g$ ）和熔点（ $T_m$ ）分别为 58.2  $^{\circ}\text{C}$  和 204.5  $^{\circ}\text{C}$ <sup>[29]</sup>。通过核磁共振氢谱测得等规（mm）、无规（mr）和间规（rr）构型的组分比例为 0.20:0.51:0.29，其结果如图 3.1 所示。

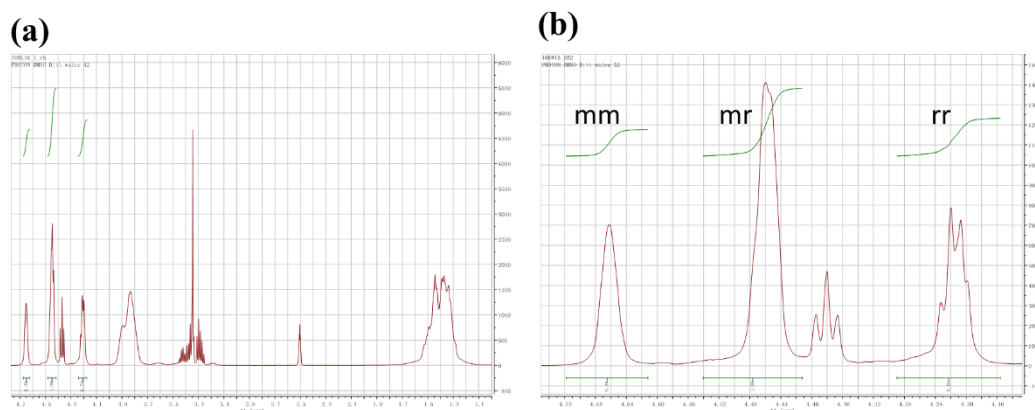


图 3.1 (a) PVA 膜溶解在 DMSO 中的  $^1\text{H}$ -NMR 谱图；(a) PVA 三种立构规整度信号峰放大图。



在图 3.1 (a) 中, 各质子信号峰的归属如下:  $\delta$  1.34-1.55 为  $-\text{CH}_2$  质子信号,  $\delta$  3.83 为  $-\text{CH}$  质子信号,  $\delta$  4.15-4.70 为三个  $-\text{OH}$  基团质子信号峰, 从右往左分别对应于 PVA 链间规、无规、等规三种空间立构规整度<sup>[30]</sup>, 各个构型的组分由谱图上特征峰的峰面积确定。 $\delta$  3.35 为 DMSO 溶剂中水的质子化学位移。由于 PVA 具有较强的吸湿性, 核磁样品的制备过程如下: 将 PVA 薄膜剪成碎片, 称量 30 mg 左右放在西林瓶内, 置于真空烘箱中, 在 50  $^{\circ}\text{C}$ 、635 mm 汞柱的环境中烘干 12 小时, 取出西林瓶迅速用橡胶瓶塞密封, 向瓶内注射 0.5 mL 的氘代二甲基亚砷 (DMSO) 溶液, 随后在 65  $^{\circ}\text{C}$ -75  $^{\circ}\text{C}$  油浴锅中加热西林瓶至 PVA 碎膜完全溶解, 用针管将溶液移取至核磁管内, 密封好后以备检测。

PVA 膜在碘溶液中的吸附平衡实验由紫外-可见光吸收光谱测定, 所用仪器型号为 Agilent Technologies Cary 60。实验时将 PVA 膜在 0.01 mol/L 碘溶液中吸附不同时间, 取 0.1 mL 剩余溶液稀释在盛有 2.5 mL 水的样品槽中, 对此稀释后溶液进行光谱测定, 其结果如图 3.2 所示。可以明显看到  $\text{KI/I}_2$  水溶液在紫外波段 288 nm 处和 350 nm 处有两个吸收峰, 而且随着吸附时间的增大, 剩余溶液的吸收强度逐渐下降, 到 4-12 h 后吸收强度基本不变, 以此为参照, 在进行在线 WAXS/SAXS 实验之前, PVA 膜在碘溶液中吸附时间定为 8-12 h。

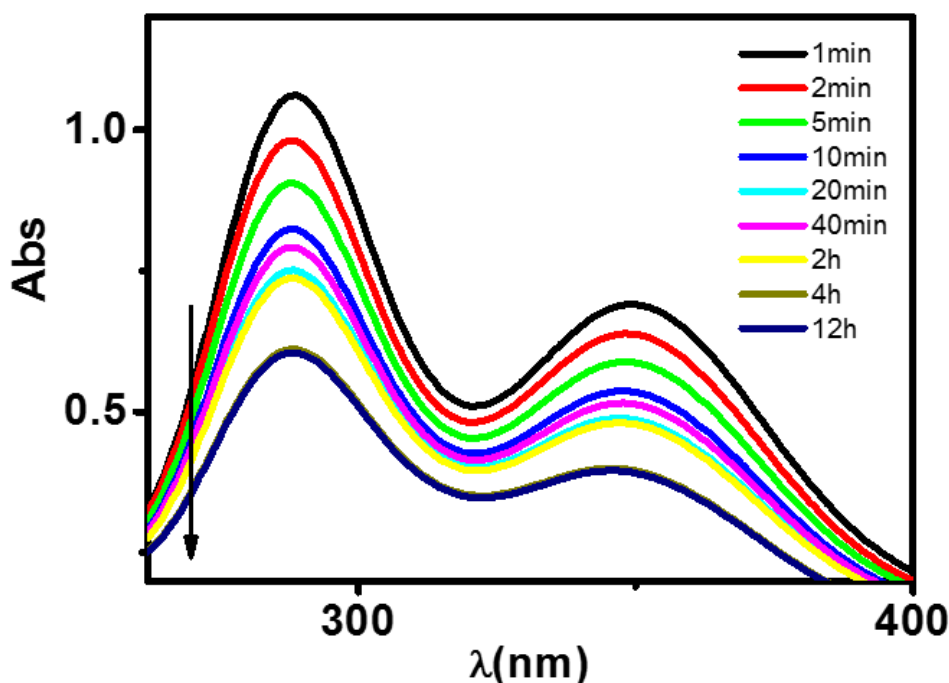


图 3.2 PVA 膜吸附后剩余碘溶液的 UV-vis 谱图。

### 3.2.2 薄膜在溶液中单向拉伸

为了获得足够强的信号，实验时每个样品为 8 层 PVA 膜的叠加，而在实验前，薄膜在不同浓度的碘溶液中浸泡 10 小时以达到吸附平衡。拉伸与力学数据采集通过自制的溶液中单拉装置实现，水槽的通光路径设计为 3 mm 厚，溶液和样品对 X 射线的吸收在可接受范围。样品通过两侧的夹具控制在该 3 mm 厚度的中间位置，防止与水槽壁摩擦。实验时，样品以双边 0.2 mm/s 的速度被拉伸变形，当样品应变到达设定值时，样品开始回复，到应变为 0 时拉伸行为完成。

### 3.2.3 同步辐射 SAXS/WAXS 原位检测

PVA 薄膜在碘液中的拉伸实验在上海同步辐射光源小角散射站 BL16B1 进行，采用的 X 射线能量为 12 keV，对应的波长为 0.103 nm，该波长情况下能有效减少碘原子对 X 射线的吸收。二维 SAXS/WAXS 散射花样由 Mar 165 CCD 探测器接收，其像素点为 2048×2048，每个像素点的尺寸为 80 μm，样品到探测器的距离分别为 1990.0 mm（SAXS 模式）和 186.5 mm（WAXS 模式）。每幅图的采集时间为 20 s，其中曝光时间 15 s，读图时间 5 s。数据采用欧洲同步辐射光源的 Fit2D 软件进行分析，首先扣去溶液与空气的背底，对散射强度进行修正。

在溶液浓度为 1.0 mol/L 时，由于碘元素对 X 射线的强烈吸收，实验在进行时样条并未浸没在溶液中，而是保持沾湿的状态，其数据的处理也将与其他浓度有所差异。二维 SAXS 图形利用  $q=4\pi(\sin\theta)/\lambda$  积分来得到一维积分散射曲线，其中  $q$  是散射矢量的大小， $2\theta$  是散射角， $\lambda$  是 X 射线波长。片晶的长周期 ( $L_l$ ) 和微纤的周期 ( $L_f$ ) 分别由 SAXS 一维强度积分曲线  $Iq^2-q$  和  $Iq-q$  中的  $q_{\max}$  计算得到，根据布拉格公式： $L=2\pi/q_{\max}$ 。二维 WAXS 图形利用布拉格方程  $2d\sin\theta=n\lambda$  得到一维衍射曲线，对一维积分曲线进行多峰高斯拟合，根据 Turner-Jones 的方法<sup>[31]</sup>计算结晶度 ( $X_c$ )： $X_c=\Sigma A_c/(\Sigma A_c+\Sigma A_a) \times 100\%$ ，其中  $A_c$  和  $A_a$  分别是拟合后晶区和无定型区的峰面积。

## 3.3 实验结果

### 3.3.1 PVA 薄膜的拉伸力学行为

图 3.3 展示了 PVA 薄膜在 KI/I<sub>2</sub> 溶液存在下的拉伸工程应力-应变曲线 ( $\sigma-\varepsilon$ ) 与其模量曲线 ( $d\sigma/d\varepsilon$ )。在水溶液中溶胀过后的 PVA 薄膜与交联橡胶的拉伸力学行为相似，应力-应变曲线上并没有出现明显的屈服点，在力学曲线过了应变硬

化点后发生的塑性形变，在薄膜回复的过程中被保留下来。根据模量曲线上用绿色实线标出的常数区，对应在力学曲线上我们定义了平台区，平台的起始应变点和结束点定义为  $\varepsilon_{P-o}$  和  $\varepsilon_{P-e}$ ，而硬化点  $\varepsilon_H$  则是由线性拟合得到。由此我们将力学曲线分成了 I-IV 区。在图 3.3 (a) 中，浓度为 0.04 mol/L 时，在小应变区，应力呈现类似线性的增长，但其模量显示增长速率一直在降低 (Zone I)；当应变达到 0.71 ( $\varepsilon_{P-o}$ ) 时，曲线进入平台区 (Zone II)，此时应力以恒定的速率增大；应变从 1.21 ( $\varepsilon_{P-e}$ ) 到 1.97 ( $\varepsilon_H$ )，模量开始上升，应力增长越来越快 (Zone III)；进入到应变硬化区 (Zone IV) 后，PVA 薄膜的应力与模量均增大。浓度 0.01 和 0.2 mol/L 力学曲线的变化形式均与图 3.3 (a) 相似，且随着浓度的增大，临界应变点 ( $\varepsilon_{P-o}$ ,  $\varepsilon_{P-e}$  和  $\varepsilon_H$ ) 越来越小。在图 3.3 (b) 中，当浓度为 1.0 mol/L 时，模量曲线上的常数区变窄，平台区的起始应变点和结束点明显小于其他三种浓度。

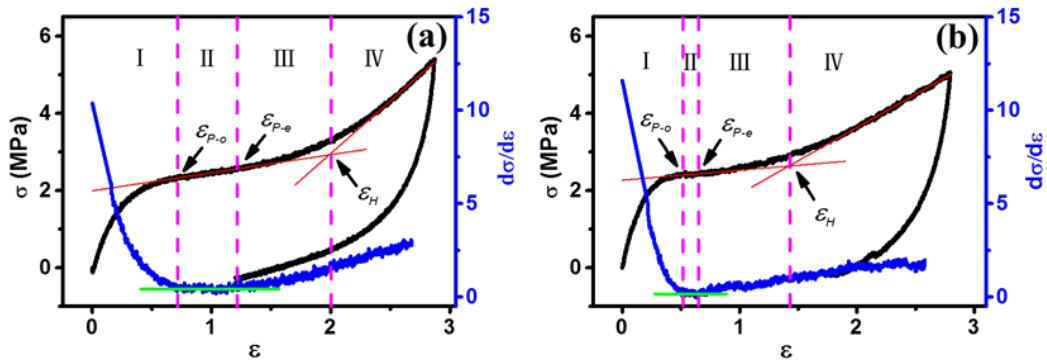


图 3.3 PVA 薄膜在充满  $KI/I_2$  溶液中的水槽中拉伸的应力-应变曲线，(a) (b) 分别为浓度 0.04 mol/L 和 1.0 mol/L。

### 3.3.2 同步辐射 SAXS 检测结果

图 3.4 展示了 PVA 薄膜在碘溶液中在线拉伸测到的二维 SAXS 花样，它反映了在不同应变和浓度下，样品中的晶体形态的演变，拉伸方向 (SD) 被定义为子午线方向，垂直于拉伸方向的为赤道线方向。SAXS 初始花样中的德拜环代表了原始样品中各向同性的片晶结构<sup>[32]</sup>。在 Zone I，随着应变的增大，赤道线方向的散射强度快速下降，子午线方向的强度增强，表明片晶在拉伸初期发生快速的向子午线旋转<sup>[33]</sup>。在进入到 Zone II 时，赤道线方向开始出现条纹状尖锐信号，此信号是来自微纤的散射<sup>[34-35]</sup>。微纤的散射信号在 Zone III 和 IV 变得越来越强烈，同时在该条纹信号中出现了散射极大值，表明形成的微纤是周期性排列的。随着薄膜回复到应力为 0，散射极大值变得越来越明显，表明在应力卸载之后，微纤排列的周期性变好。随着浓度的增大，微纤的条纹状散射形态及其散射极大

值越来越明显，尤其是在浓度为 1.0 mol/L 回复过后时，沿子午线方向出现了四点散射信号，表明此时片晶簇以人字形（chevron type）对齐。

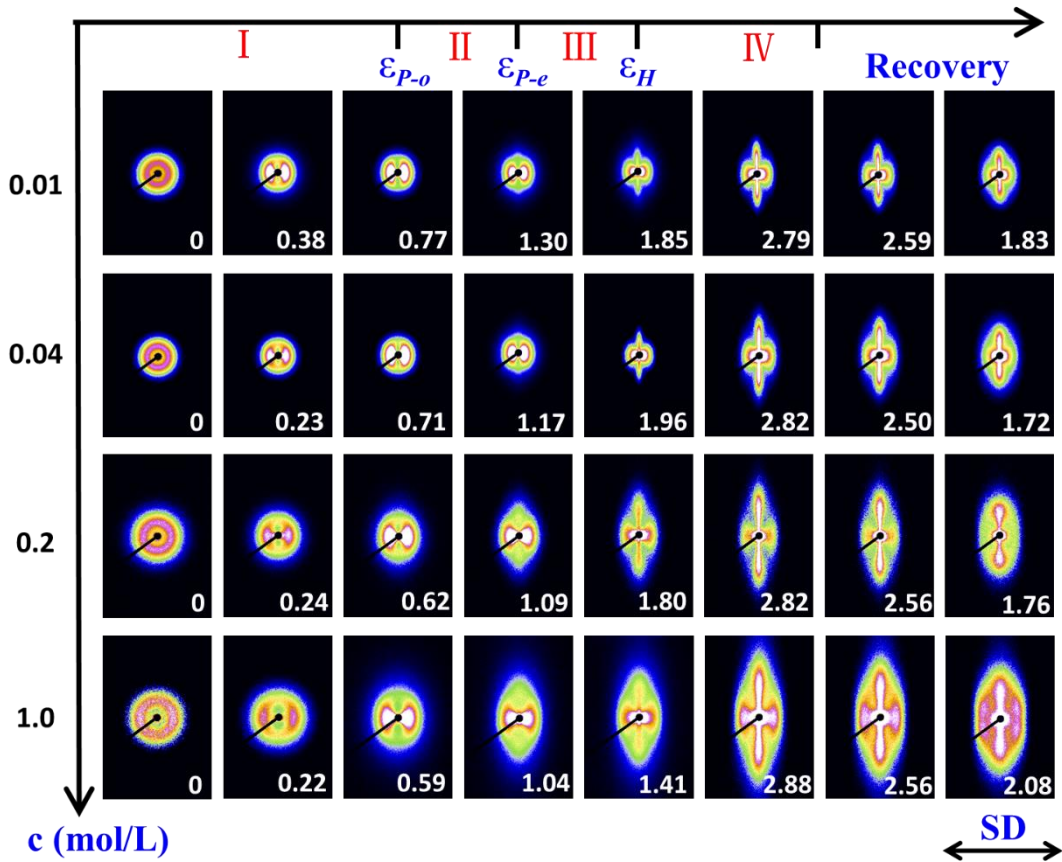


图 3.4 PVA 薄膜在不同应变和碘浓度下的二维 SAXS 花样。根据图 3.1 确定的临界应变变点将所有的散射图分为 Zone I-IV 和回复区。

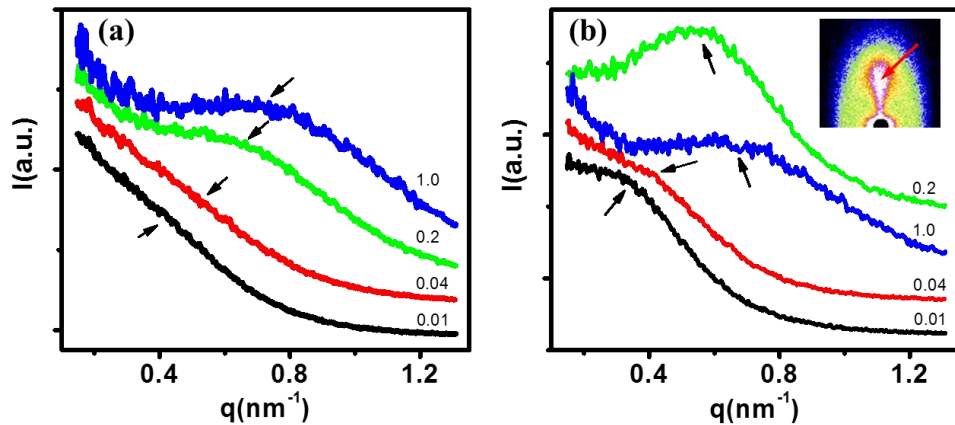


图 3.5 SAXS 在赤道线方向不同浓度时的一维积分曲线，(a) 为拉伸到最大应变处，(b) 为样品回复到应力为 0 时（曲线中的肩峰和散射花样中的极大值用箭头标出）。

由 SAXS 二维花样上可以看出在赤道线方向，发生了片晶向微纤结构的转变过程。为了确认产生的微纤存在周期性排列，我们将每个浓度下最大应变处和回复到应力为 0 时的一维积分曲线单独拿出来，结果如图 3.5 所示。图 3.5 (a) 中，当浓度为 0.01 和 0.04 mol/L 时，在  $q_{\max}$  约  $0.45 \text{ nm}^{-1}$  处可以观察到较弱的肩峰，证明微纤确实为周期性排列，此时的周期约 14 nm，产生的微纤我们定义为“纳米微纤”。当碘浓度增大到 0.2 和 1.0 mol/L 时，肩峰变得越来越明显， $q_{\max}$  值右移至  $0.75\text{-}0.90 \text{ nm}^{-1}$ ，表明纳米微纤排列的更加规整且间距更小。图 3.5 (b) 中的积分曲线在相同浓度时，可以观察到肩峰比拉伸至最大应变时更明显，相应的  $q_{\max}$  也在减小，表明回复过后，PVA 薄膜中的纳米微纤结构周期性更好，排列更规整，微纤周期增大。

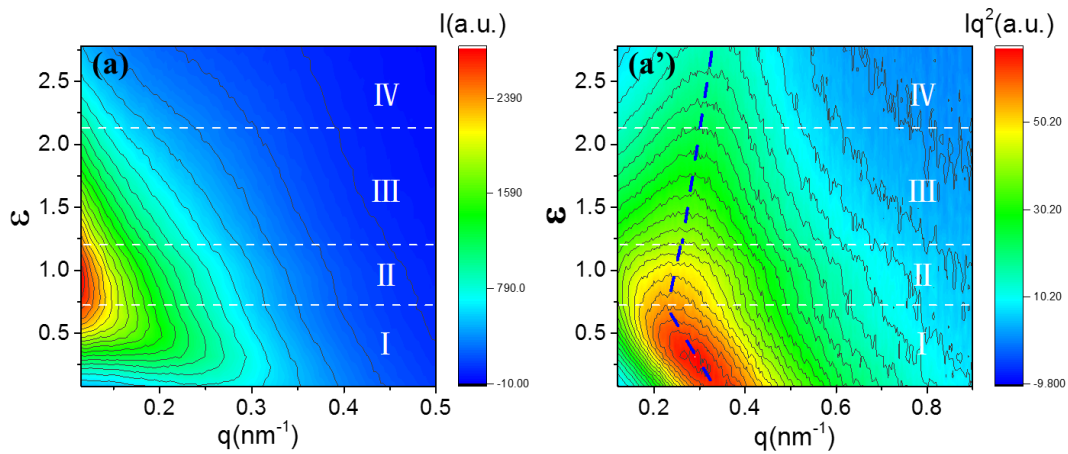


图 3.6 浓度为 0.04 mol/L 时 SAXS 子午线方向一维积分曲线等高线图，用不同颜色分别对应于 (a) I-q 曲线和 (a')  $Iq^2$ -q 曲线的强度值。

为了量化确定纳米微纤产生的应变点及纳米微纤开始周期性排列的应变点，我们将二维 SAXS 花样一维积分后的 I-q 曲线及分别计算纳米微纤周期的  $Iq$ -q 曲线和片晶长周期的  $Iq^2$ -q 曲线作成关于 q 值和应变的等高线图，如图 3.6 和 3.7 所示，图中的 I-IV 区均由曲线上的转折点确定，其应变值与通过力学曲线确定的临界应变点基本一致，具体的数值如表 3.1 所示。子午线的等高线图以 0.04 mol/L 为例，在图 3.6 (a) 中在低 q 区域，应变从 0 到 0.78 左右，散射强度增大，是因为当体系结晶度小于 50% 时，片晶向子午线方向旋转，电子密度差增大，散射强度增强；从应变 0.78 开始，散射强度减弱，推测为子午线方向的片晶在拉伸作用下发生破坏。由图 3.6 (b) 中的  $Iq^2$ -q 曲线可以看到，从 I 区进入到 II 区时， $q_{\max}$  值先减小后一直增大，表明子午线方向片晶长周期先增大后减小。图 3.7 给出了不同浓度赤道线方向的 SAXS 一维积分曲线强度分布。

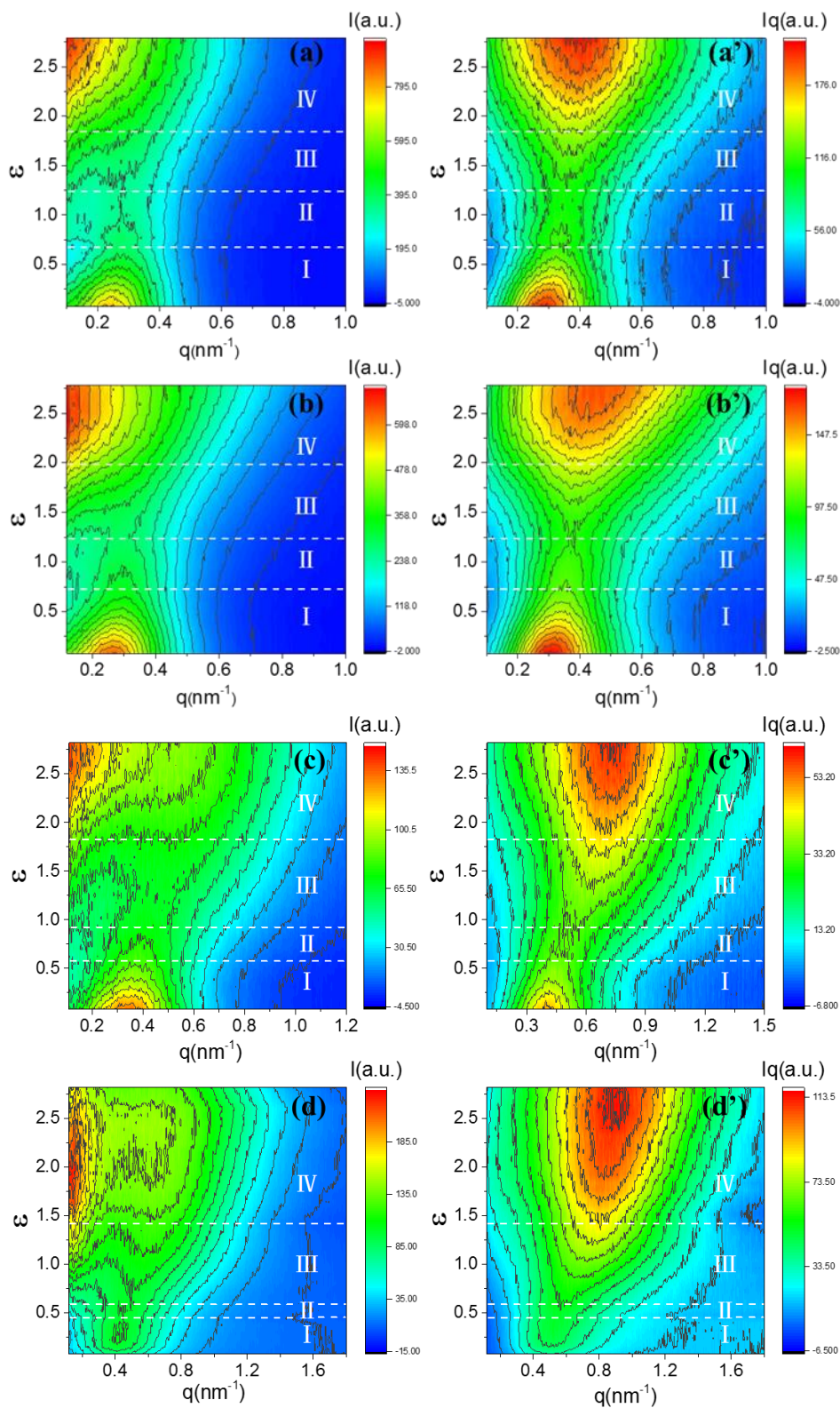


图 3.7 不同浓度 SAXS 赤道线方向一维积分曲线等高线图，用不同颜色分别对应于 (a) - (d) I-q 曲线和 (a') - (d') Iq-q 曲线的强度值，从 (a) (a') 至 (d) (d') 浓度分别为 0.01、0.04、0.2 和 1.0 mol/L。

由图 3.7 (a)、(b) 和 (c) 的低  $q$  值区域可看出, 散射强度先减小, 对应于片晶簇向子午线方向旋转导致的电子密度差减小, 而后散射强度的增大对应于赤道线方向纳米微纤的产生, 此应变作为 I 区和 II 区的分界点。由图 (a')、(b') 和 (c') 可以明显看出散射极大值由片晶结构向纳米微纤转变的过程, 我们将等高线的交汇点作为两种周期性结构此消彼长的分界点, 此应变亦作为 II 区和 III 区的分界点。当碘浓度为 1.0 mol/L 时, 对应于图 3.7 中的 (d) 和 (d'), 此时在低  $q$  值区域看不到散射强度减小的过程, II 区的起点定义为散射强度开始增大的应变; 片晶的散射极大值也无法观察到, 说明在高浓度下 PVA 原始的晶体在碘离子作用下发生解构, 微纤化的产生相较其他浓度早的多, 在“此消”的过程看不到的情况下, III 区的起点就定义为纳米微纤周期性对应的散射极大值“彼长”时的应变。(a') 到 (d') 中蓝色虚线标出了  $q_{\max}$  随着拉伸的进行一直增大的轨迹, 表明片晶和纳米微纤的周期一直在减小, 在纳米微纤的周期产生后期, 我们发现  $q_{\max}$  在增大的过程中在某一应变后速率减慢 (0.2 和 1.0 mol/L 时明显), 此应变定义为 III 区和 IV 区的分界点。II 区、III 区、IV 区的起始应变点分别对应于力学曲线上 Zone I-IV 确定的临界点  $\varepsilon_{P-o}$ 、 $\varepsilon_{P-e}$  和  $\varepsilon_H$ 。

表 3.1 通过力学曲线确定的转变点。

$c/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\varepsilon_{P-o}$	$\varepsilon_{P-e}$	$\varepsilon_H$
0.01	0.78	1.27	1.84
0.04	0.71	1.21	1.97
0.2	0.64	1.07	1.82
1.0	0.52	0.64	1.42

根据  $Iq^2-q$  曲线和  $Iq-q$  曲线的  $q_{\max}$  值, 我们分别利用布拉格公式  $L=2\pi/q_{\max}$  计算了片晶的长周期 ( $L_l$ ) 和纳米微纤的周期 ( $L_f$ ), 计算结果如图 3.8 所示, 并根据长周期变化将其分成了 I-IV 区。在图 3.8 (a) 中, 可以看出 0.01 mol/L 和 0.04 mol/L 的  $L_l$  演化趋势基本一致, 在赤道线方向一直保持下降, 子午线方向  $L_l$  在应变 0.7 (与  $\varepsilon_{P-o}$  对应) 左右之前快速增大, 随后迅速下降至应变 1.2 (与  $\varepsilon_{P-e}$  对应) 左右, 下降速率明显减慢, 至应变 1.9 (与  $\varepsilon_H$  对应) 左右, 下降速率有微弱的放缓。回复过程中,  $L_l$  继续保持下降的趋势。在图 3.8 (a') 中,  $L_l$  的演变行为与 (a) 中曲线相似, 0.2 mol/L 的  $L_l$  确定的临界点亦与力学曲线的分界点一一对应。不同的是, 当碘浓度为 1.0 mol/L 时, 通过  $L_l$  确定的临界点均延后于力学曲线的分界点。在图 3.8 (b) 和 (b') 中, 纳米微纤的周期  $L_f$  保持下降的趋势, 我们将其分成 III 区和 IV 区, 认为 III 区的  $L_f$  下降是由纳米微纤数量的增长引

起，IV 区的下降则是由微纤化趋于停止或微纤网络拉伸挤出溶剂导致，该临界点对应于力学曲线上的  $\epsilon_H$ 。而在薄膜回复过后， $L_f$  上升到与该临界点对应的  $L_f$  接近的水平。

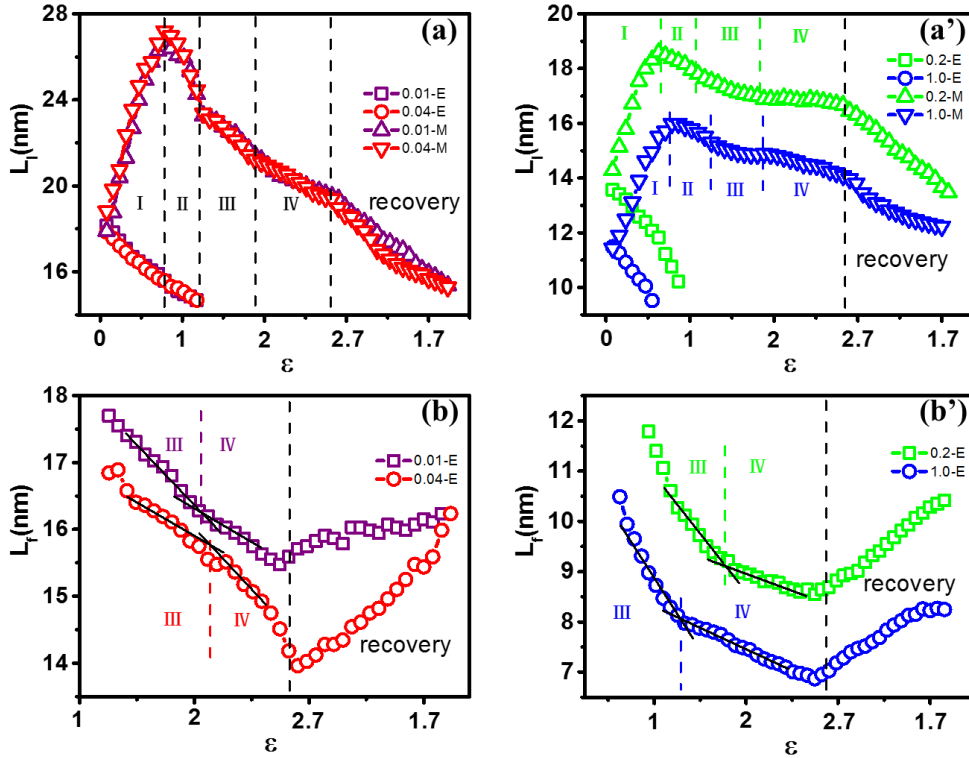


图 3.8 片晶的长周期随应变的演化 (a) 0.01 和 0.04 mol/L (a') 0.2 和 1.0 mol/L 在子午线方向和赤道线方向；纳米微纤的周期随应变的演化 (b) 0.01 和 0.04 mol/L (b') 0.2 和 1.0 mol/L。

### 3.3.3 同步辐射 WAXS 检测结果

图 3.9 展示了 PVA 薄膜在碘溶液中在线拉伸测到的二维 WAXS 花样，它反映了在不同应变和浓度下，样品中的分子排布结构信息。当碘浓度为 0.01 mol/L 时，PVA 晶体的 (200)、(101) ( $10\bar{1}$ ) doublet 和 (100) 晶面<sup>[36-37]</sup>用红色箭头标出。随着拉伸的进行，PVA 晶体衍射产生的各向同性的德拜环逐渐向赤道线集中，表明 PVA 晶胞中 c 轴方向<sup>[38]</sup>向拉伸方向取向。当碘浓度为 0.04 和 0.2 mol/L 时，在较大应变时，子午线方向出现了纤细的衍射弧，对应于在无定型区产生的被 4 条 PVA 间规构型分子链包围的一维取向棒状聚碘离子。当碘浓度为 1.0 mol/L 时，聚碘离子的衍射信号更加明显，可以观察到该信号从弧状转变成子午线竖条状的过程。



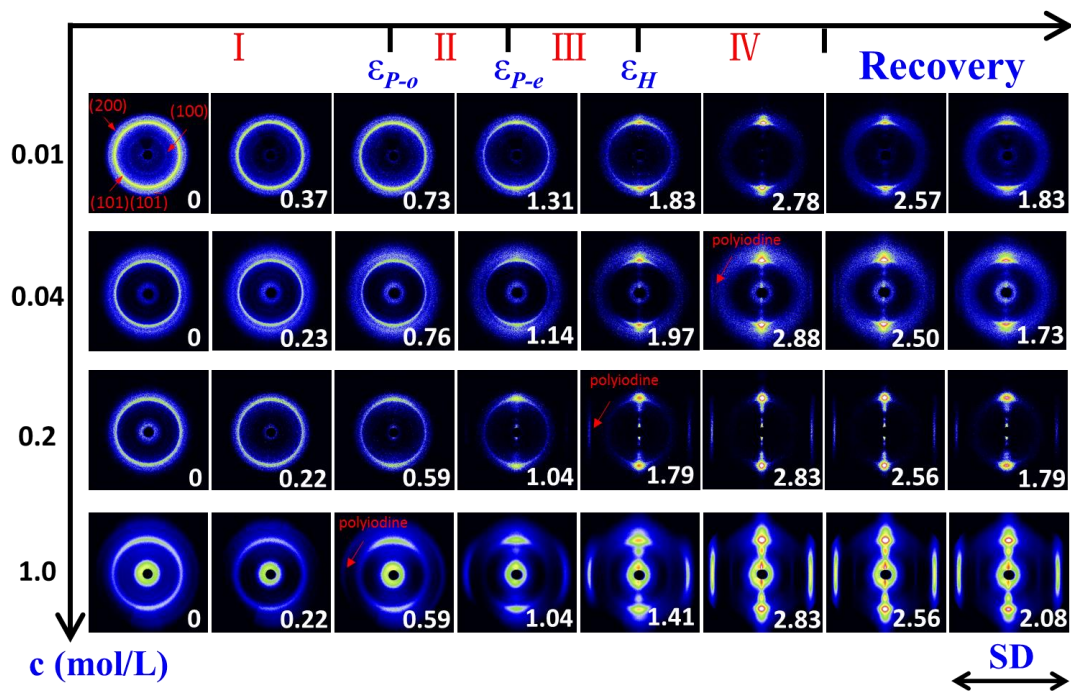


图 3.9 PVA 薄膜在不同应变和碘浓度下的二维 WAXS 花样。根据图 3.1 确定的临界应变点将所有的衍射图分为 Zone I-IV 和回复区。

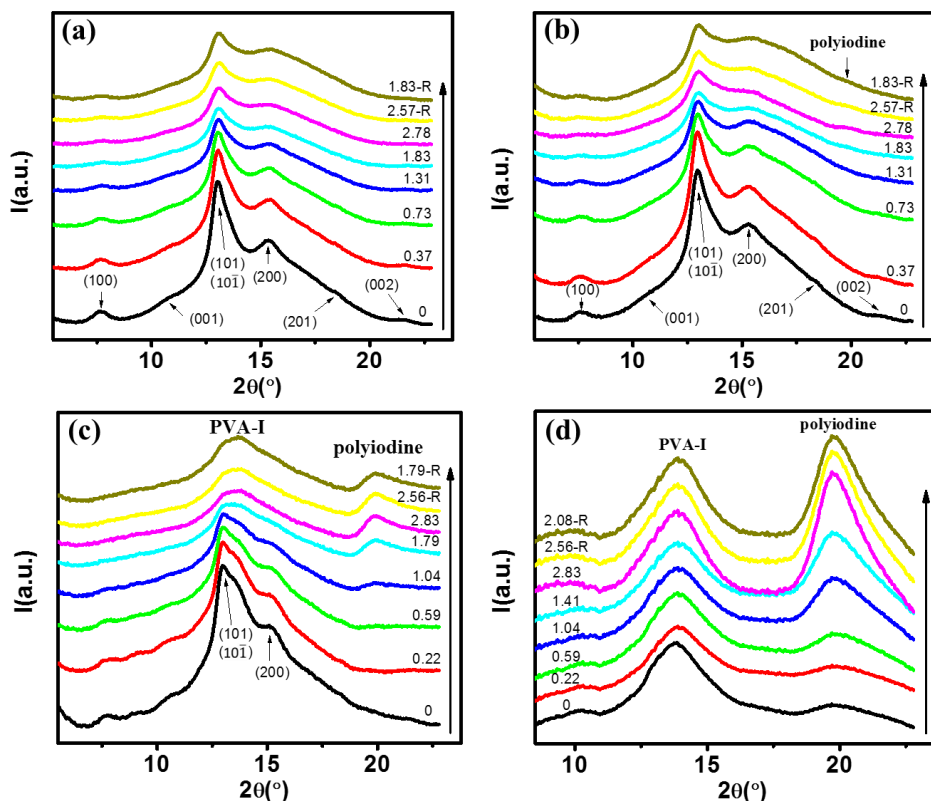


图 3.10 拉伸过程 WAXS 一维积分曲线，由 (a) - (d) 分别为 0.01、0.04、0.2 和 1.0 mol/L。

为了研究 PVA 晶格受碘浸染和拉伸作用的影响, 我们将二维 WAXS 花样进行一维积分后如图 3.10 所示, 图 (a) - (c) 中均标出了 PVA 各个晶面的  $2\theta$  位置。可以看出随着拉伸的进行, PVA 各个晶面的峰的强度在下降, 代表了其结晶度随着应力对片晶的破坏在下降。当浓度为 0.04 和 0.2 mol/L 时, 在  $2\theta=19.9^\circ$  处左右应力诱导出沿拉伸方向一维排列的聚碘离子信号峰<sup>[39-41]</sup>。当浓度为 1.0 mol/L 时, 当 PVA 薄膜在  $KI/I_2$  中吸附过后就已在  $2\theta=19.60^\circ$  处出现了强烈的聚碘离子的峰, 随着拉伸的进行其强度增长十分明显, 当拉伸到最大应变时, 该峰向右移动到  $19.81^\circ$  (此处包括无定型区被 PVA 伸直链包围的  $I_5^-$  与 PVA 晶区形成的一维  $I_3^-$  超级晶格, 在本工作中统一以 polyiodine 处理)。在图 3.10 (c) 和 (d) 中, PVA 原始晶格严重受到碘浸染的影响, 峰型和峰位发生变化, 表明在此时的浓度, 晶体中形成了 PVA- $I_3^-$  的复合晶体。

**表 3.2 PVA (101) ( $10\bar{1}$ ) doublet 和 polyiodine 在不同浓度时拉伸前后峰位变化。**

c/mol·L <sup>-1</sup>	PVA (101) ( $10\bar{1}$ ) /°		Polyiodine /°	
	original	stretched	original	stretched
0.01	13.02	13.08	\	\
0.04	12.95	13.01	\	19.93
0.2	12.98	13.77	\	19.91
1.0	13.82	13.90	19.60	19.81

由图 3.10 可以观察到 PVA 晶体在不同浓度的碘溶液中浸染会受到不同程度的影响, 在拉伸的过程中各个峰的峰位也会发生变化, 因此我们将 PVA 主要的 (101) ( $10\bar{1}$ ) doublet 和 polyiodine 的  $2\theta$  位置记录如表 3.2 所示。当碘浓度为 0.01 和 0.04 mol/L 时, (101) ( $10\bar{1}$ ) doublet 的衍射峰微弱增大了  $0.06^\circ$ , 体现的是 PVA 晶体在拉伸时发生的本征特性, 并无结构变化。当碘浓度为 0.2 mol/L 时, 其峰位几乎不变, 但是峰型已经变化, 当拉伸到最大应变时, 峰位增大了  $0.79^\circ$ , 说明碘离子迁移进了 PVA 晶胞中并使层面间距  $d$  下降。当碘浓度为 1.0 mol/L 时, (101) ( $10\bar{1}$ ) doublet 峰型已经完全被 PVA- $I_3^-$  的复合晶体信号峰替换, 此时的  $2\theta$  位置已经比低浓度时高了  $0.8^\circ$  左右。在此浓度下拉伸至最大应变, 其峰位只微增了  $0.08^\circ$ , 说明拉伸前与拉伸后形成的复合体结构相同。Polyiodine 的生成与演化在图 3.10 中已描述过, 其峰位的变化可能代表了拉伸作用引起的  $I_3^-$  或  $I_5^-$  棒状离子一维阵列排布的层间距离的变化。

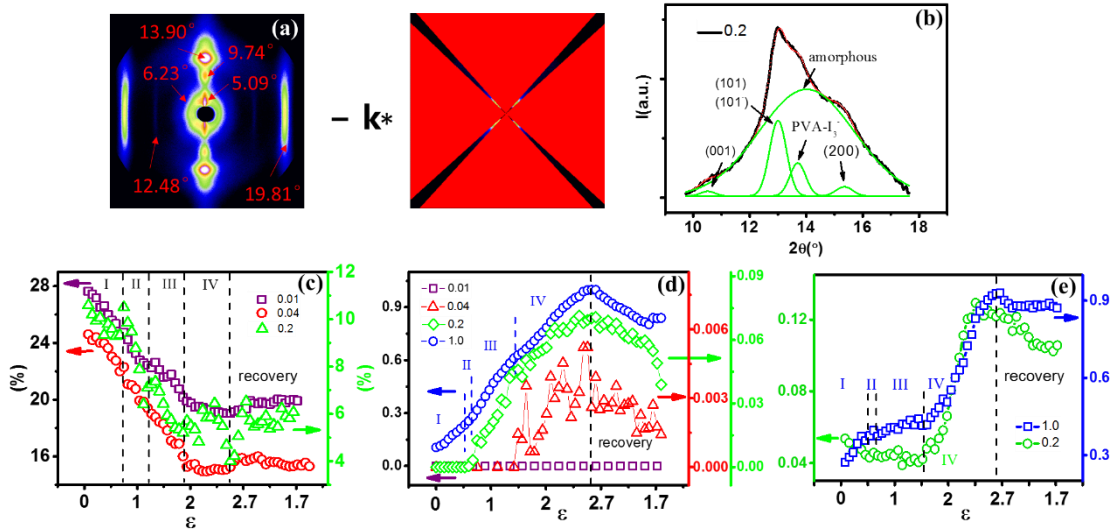


图 3.11 WAXS 结果的数据处理如下：(a) 浓度为 1.0 mol/L 时衍射花样的扣除背底处理方法；(b) WAXS 一维积分曲线的多峰拟合，以 0.2 mol/L 为例，PVA-I<sub>3</sub> 的复合晶体拟合出的峰位在  $2\theta=13.7^\circ$  处；(c) 结晶度随应变的演化；(d) polyiodine 归一化强度随应变的演化；(e) 拟合 PVA-I<sub>3</sub> 归一化强度随应变的演化。

为了量化研究 PVA-I 形成的复合体是如何随浓度和应变演变的，我们将 WAXS 的数据进行了量化处理，结果如图 3.11 所示。图 (a) 展示了当碘浓度为 1.0 mol/L 时衍射花样的扣背底处理。上文提到，在该浓度时，X 射线穿过溶液时被碘离子大量吸收，因此实验时水槽里未充满溶液，只是保持 PVA 样条的浸湿。处理方法是选取拉伸至最大应变的花样，将其对角无信号区域作为背底，所有的衍射花样减去该背底乘以一个系数  $k^{[42]}$ ，标准是一维积分曲线起始位置水平，结果如图 3.10 (d) 所示。在展示的衍射花样中，所有的峰都被标出，在赤道线， $5.09^\circ$  和  $9.74^\circ$  峰分别对应 PVA-I<sub>3</sub> 晶格的 c 轴和 a 轴， $13.90^\circ$  峰是 (101) (10 $\bar{1}$ ) doublet 被碘浸染后的结果。子午线方向， $19.81^\circ$  峰代表了在无定型区的 I<sub>5</sub> 和晶区的 I<sub>3</sub> 各自的线性晶格的复合信号。 $12.48^\circ$  峰是  $6.23^\circ$  峰的二阶峰，作为 I<sub>3</sub> 在 PVA 晶体中形成了超级线性晶格的证据。图 3.11 (b) 是浓度为 0.2 mol/L 时 WAXS 一维积分曲线的多峰拟合示例，我们将 (101) (10 $\bar{1}$ ) doublet 旁边的肩峰作为 PVA-I<sub>3</sub> 的特征峰。然而当碘浓度为 1.0 mol/L 时，由于积分曲线体现出 PVA 晶体被碘浸染更加严重，因此按照双峰拟合包括原 PVA 信号（晶体和无定型）和 PVA-I<sub>3</sub> 峰。图 3.11 (c) 是三种浓度下结晶度 ( $X_c$ ) 随应变的演化，拟合出的 (101) (10 $\bar{1}$ ) doublet 和 (200) 峰用来代表 PVA 整体的结晶度， $X_c$  曲线与力学曲线分区能较好的对应上。可以看到三条曲线在应变约 2.0 之前均持续下降，进入到 II 区下降速度有明显的加快，这在 0.01 和 0.2 mol/L 浓度曲线上较为突出，对应于 PVA 片晶向微纤的转变过程。进入到 III 区，下降速率略微减慢，对应于片晶破坏的减少和微纤周期

性排列的开始。进入到 IV 区,  $X_c$  趋于不变, 对应于片晶破坏的终止和微纤网络的拉伸。随着回复的进行,  $X_c$  又略微上升并趋于平衡。可明显看出, 随着浓度的增大,  $X_c$  在相同应变下会越小, 表明碘离子确实诱导了 PVA 晶体的解构。

根据图 3.9 中的二维 WAXS 花样, 我们提取出了线性 polyiodine 和 PVA-I<sub>3</sub><sup>-</sup> 复合体的强度演变。在图 3.11 (d) 中, 浓度为 0.01 mol/L 时, 没有任何复合体形成。当碘浓度为 0.04 mol/L 和 0.2 mol/L 时, 其强度分别从应变 1.53 和 0.51 开始出现并持续增大, 在回复时开始减小, 说明拉伸诱导了 polyiodine 的生成, 而且当应力卸载时, 线性有序结构 polyiodine 发生塌缩。当碘浓度为 1.0 mol/L 时, 吸附阶段即产生 polyiodine 结构, 而且随着浓度的增大, 其强度以 10-10<sup>2</sup> 量级增大。我们将力学曲线的 III 区和 IV 区与 1.0 mol/L 对应, 可以看出, 进入到 III 区, polyiodine 强度增长速度有明显增大, 对应于微纤周期产生, 伸直分子链加快诱导了 I<sub>5</sub><sup>-</sup> 络离子含量的增加。进入到 IV 区, 强度增长略微减慢, 因为此时主要是微纤网络的拉伸, 分子链的取向程度增长放缓。在图 3.11 (e) 中, 我们分离出 PVA-I<sub>3</sub><sup>-</sup> 复合体的强度演化。0.2 mol 时, 在应变 0-1.51 区间其强度略微下降, 应变 1.51 后强度迅速上升, 我们与力学曲线 IV 区起点对应, 此时拉伸对 PVA 晶体 (复合体) 的破坏基本停止, 而样品回复时强度有所下降。1.0 mol/L 时, 与力学曲线变化基本一致, 在应变 0-0.63 区间其强度类似线性上升, 随后缓慢上升至应变 1.58 开始表现出与 0.2 mol/L 相同的迅速上升趋势, 样品回复时强度略微下降并保持平衡。

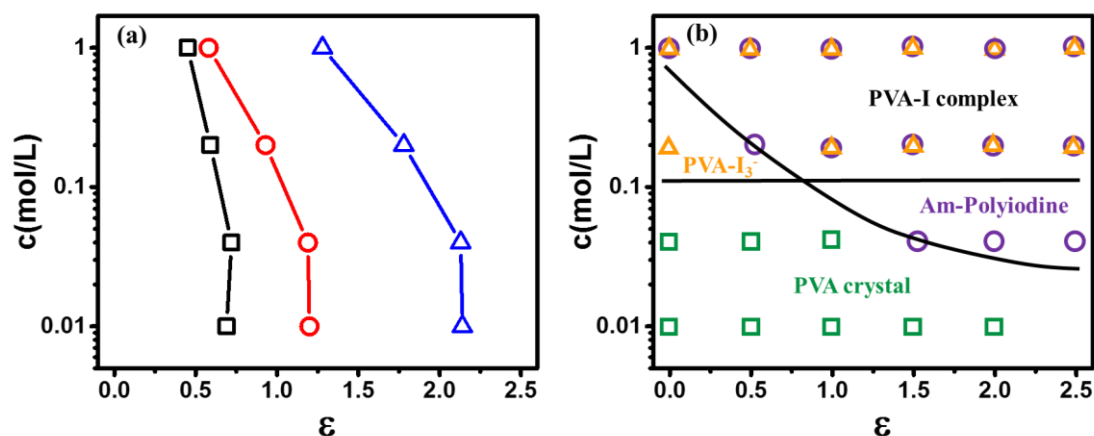


图 3.12 (a) 纳米微纤结构转变点随应变与浓度演变, 其中方形、圆形和三角形分别代表的是微纤化的起始点、纳米微纤周期性排列出现的应变和纳米微纤网络受到拉伸时的应变; (b) PVA 和碘关于应变和碘浓度的相图, 其中方形、圆形和三角形分别代表 PVA 晶体, polyiodine 和 PVA-I<sub>3</sub><sup>-</sup>。

微纤结构和 PVA-I 复合体是分别从 SAXS 和 WAXS 分析得来的两种关键结构。在图 3.12 (a) 中, 微纤化起始点和微纤周期产生时从图 3.8 的 SAXS 等高

线图获得，微纤周期的转变点从图 3.9 (b) (b') 中获得，与微纤网络的拉伸硬化有关。可以看出，三种临界应变点都随浓度的增大而减小，说明碘离子可以诱导有序结构的产生。在图 3.12 (b) 中，region “PVA crystal”仅存在 PVA 原始晶体；region “Am-Polyiodine”包含在无定型区生成的 polyiodine 相；region “PVA-I<sub>3</sub>”包含在晶区形成的 PVA-I<sub>3</sub> 相；region “PVA-I complex”既包含 polyiodine 相也包含 PVA-I<sub>3</sub> 相。在 region “Am-Polyiodine”区间内仅存在无定型区形成的线性碘离子晶格，使该区间成为 PVA 偏光片基膜加工的窗口。

## 3.4 讨论

### 3.4.1 应力诱导碘液中 PVA 拉伸微纤网络模型

基于 SAXS/WAXS 同步拉伸实验结果，我们描绘出 PVA 微纤网络模型，如图 3.13 所示，在已有的 PVA 拉伸诱导微纤模型<sup>[9, 18, 23-25]</sup>之上更进一步。在实验结果上，我们获得了与已有工作相近的数据，但我们将应变与结构演变的关系描述的更加详尽。应力可以诱导微纤化的发生和 PVA-I 复合体的产生，同时，诱导出的有序结构也需要应力去维持，类似于用硼酸交联<sup>[43-46]</sup>的效果。在讨论 PVA 结构演变的过程中，我们将会与应力-应变曲线 ( $\sigma$ - $\epsilon$ ) 紧密关联，因为力学曲线是 PVA 内部结构变化的外部体现。

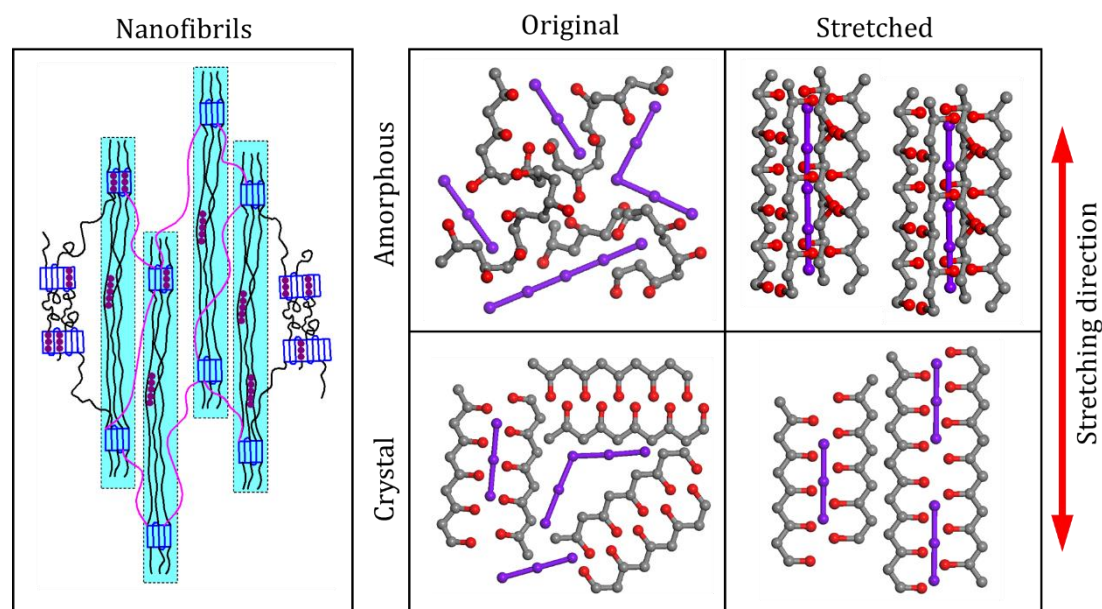


图 3.13 PVA 纳米微纤网络与分子链模型图。

在  $\sigma$ - $\epsilon$  曲线 Zone I，各向同性的片晶簇在拉伸作用下向拉伸方向（子午线）取向，期间伴随着低稳定性片晶的破坏。在此区间，片晶间 tie 链沿子午线方向

弹性伸展, 导致片晶长周期 ( $L_l$ ) 增大。在  $\sigma$ - $\varepsilon$  曲线 Zone II, 持续的微纤化进程开始发生, 反映在  $\sigma$ - $\varepsilon$  曲线上就是存在一个“平台区”。新产生的纳米微纤开始承受应力而且数量在不断增加, 导致了未参与微纤化片晶簇间无定型的松弛。在 Peterlin 和 Murthy 的混合模型中<sup>[34, 47]</sup>, 一条微纤包括了堆叠的取向片晶和伸展的无定型链, 然后几条周期性排列的纳米微纤组成一束纤维, 互相连接的纤维构成网络模型的主体架构。在我们的模型中, 子午线方向存在两种取向的片晶, 包括微纤内片晶和未参与微纤化片晶。因此, 一旦微纤化进程开始, 纳米微纤开始承受应力, 微纤外片晶即发生松弛, 导致片晶间无定型松弛, 体现为子午线  $L_l$  下降。同时, 赤道线方向  $L_l$  由于剪切作用也在持续下降。面对相同的实验数据, Miyazaki 等倾向于认为是伸展的无定型链承受了大量应力, 随后大部分的纳米微纤发生了松弛。在  $\sigma$ - $\varepsilon$  曲线 Zone III, 纳米微纤的规整性变好, 开始在 SAXS 花样上出现周期性排列的散射极大值。子午线方向的  $L_l$  进入该区间后下降速率减慢, 可被认为是片晶间 tie 链松弛的减弱, 反映了纳米微纤数量增长速度的减慢。在  $\sigma$ - $\varepsilon$  曲线 Zone IV, 我们将其定义为应变硬化区, 纳米微纤网络形成并通过形变开始承担大部分的应力,  $\sigma$ - $\varepsilon$  曲线的模量一直增大直到  $\varepsilon_{max}$ 。此时结晶度趋于平衡不再下降, 对应于微纤化进入到后期, 微纤的数量几乎不再增长。在图 3.8 (b) 和 (b') 中, 我们将赤道线  $L_f$  分成两部分, 前半部分  $L_f$  的下降主要是因为微纤数量的增长, 后半部分主要是纳米微纤网络的拉伸并挤压出溶液。该转变点对应于  $\varepsilon_H$ , 代表了微纤化进程的停止。

当薄膜回复时, 应力发生骤降, 对应于微纤网络中单个微纤内部的片晶承受的力在下降, 导致了微纤内片晶 tie 链的松弛, 反映在子午线方向  $L_l$  的持续下降。根据上文描述, 纳米微纤的回复是微纤发生滑移的一个异过程, 会使微纤周期性排列的更规整, 在此期间吸收进溶液, 因此赤道线方向  $L_f$  回升, 其回复后的值与开始发生微纤网络拉伸时的值相近。在相同应变时, 碘的浓度越大,  $L_f$  越小, 证明 PVA 薄膜中吸附的碘在纳米微纤之间通过形成 PVA-I 复合体充当了交联点的作用。

### 3.4.2 PVA 分子链与碘离子的络合反应

关于 PVA-I 复合体的研究已经进行了几十年<sup>[9, 13, 16-17, 21, 48]</sup>, 由于碘离子对 X 射线的大量吸收, 还没有过在 KI/I<sub>2</sub> 溶液中进行的在线 X 射线研究。考虑到 PVA 薄膜在回复过后的结果, 一旦应力卸载, 伸展的分子链会立即发生松弛, 生成的有序结构无法维持。除了碘离子浓度的影响, 拉伸过后的伸展分子链会诱导 PVA 和碘的络合反应发生<sup>[49-53]</sup>, 因为拉伸降低了形成复合体的构象熵。所以说, 在研究络合反应的演化过程时, 在线的研究方法是不可缺少的。

在 PVA 的无定型区和晶区各自形成的 PVA-I 复合体与碘的浓度大小密切相关,具体体现在图 3.9 和表 3.2。在无定型区,主要是  $I_5^-$  线性 polyiodine 模式被 4 条伸展的间规构型分子链包围<sup>[21]</sup> (见图 3.13)。然而,当碘离子迁移进入到 PVA 的晶格中,原始的 PVA 分子链间的氢键解构,  $I_3^-$  取代一条 PVA 链并通过电荷转移作用与其他 PVA 链耦合<sup>[17]</sup>。在本论文中,我们通过拟合出复合体组分在不同浓度和应变下的演变在研究 PVA 和碘的络合反应动力学。

通过拟合结果可知,在浸染后的 PVA 中共存在三种有序结构,包括线性 polyiodine、PVA 晶体和 PVA- $I_3^-$ 。在无定型区,0.01 mol/L 时在拉伸诱导下未形成 polyiodine,说明体系中  $I_5^-$  数量不足。当碘浓度为 0.04 和 0.2 mol/L 时,在某些应变点拉伸产生的伸直链可以诱导 polyiodine 的形成。当碘浓度为 1.0 mol/L 时,  $I_5^-$  的数量足够多到可以在吸附阶段就形成碘线性晶格,表明这是一个自发进行的络合反应,拉伸导致的熵减会促进其生长。在 PVA 晶体中,碘浓度为 0.2 mol/L 时,由于碘离子迁移进晶区中,此浓度下未拉伸时  $X_c$  已明显低于 0.01 和 0.04 mol/L,拉伸过程  $X_c$  的下降与片晶破坏和微纤化有关。同时,片晶的破坏导致了 PVA- $I_3^-$  在应变 0-1.61 的强度的略微下降。一旦片晶破坏开始减慢或停止,由于拉伸诱导了片晶和棒状  $I_3^-$  的取向,PVA- $I_3^-$  的强度在应变 1.61 后迅速上升。因此在 PVA- $I_3^-$  的强度演变中,可能包含了拉伸诱导 PVA- $I_3^-$  生长和破坏两种互相竞争的进程,原因是 PVA- $I_3^-$  复合体的组成部分包括原 PVA 晶体,也会在拉伸作用下发生无定型化。此种竞争关系与浓度密切相关,因此当浓度为 1.0 mol/L 时强度曲线体现的是另一种趋势,在应变 0-0.63 发生片晶的取向和弱破坏,因此在取向的诱导下  $I_3^-$  进入到 PVA 晶区形成复合体,强度曲线体现为上升;在应变 0.63-1.58,片晶发生破坏来形成纳米微纤,PVA- $I_3^-$  的增长受制于片晶主要在参与微纤化,新生成的 PVA- $I_3^-$  也会发生无定型化形成微纤,因此强度最终综合表现为微增;在应变 1.58 之后,片晶微纤化趋于停止,对 PVA- $I_3^-$  的拉伸破坏也趋于停止,体系中只有 PVA 与  $I_3^-$  的络合增长,因此其强度骤然上升。

因此,当浓度不同时,我们可能会获得三种存在差异的纳米微纤。在 0.01 mol/L 时,并无任何复合体生成,在此情况下,PVA 链和碘离子之间的相互作用可忽略不计。仅有应力的作用来诱导微纤化产生,产生的纳米微纤与在水中拉伸出的类似。0.04 mol/L 时,在某应变下诱导产生了棒状 polyiodine,这些碘络离子在微纤之间可以作为交联点使微纤排列更紧密。在 0.2 和 1.0 mol/L 时,碘离子迁移进入 PVA 晶区,根据取代模型原理和高浓度下  $X_c$  更低,表明更多的 PVA 链发生解构,有更多的伸直链参与到纳米微纤中,微纤与更多的棒状 polyiodine 耦合,使形成的微纤更加稳定、刚性更高、周期性更好。

### 3.5 小结

在本章中,我们通过绘制等高线图的方法确定了微纤化和微纤周期性排列起始的应变,结合力学曲线将拉伸诱导 PVA 微纤化分成了 I-IV 区,明确定义了片晶向微纤化持续转变的区间。纳米微纤的增长会导致微纤外片晶 tie 链的松弛,继而导致子午线片晶长周期的下降。而纳米微纤周期的下降在硬化点前是由于微纤数量的增长,硬化点后则是微纤网络的拉伸。当  $KI/I_2$  水溶液浓度升高,会促进微纤化进程并,使微纤的周期性排列更规整。

我们量化研究了通过络合反映在无定型区和晶区形成的 PVA-I 复合体的组分变化。复合体的形成有浓度依赖性,同时,应力可以诱导复合体的形成和组分增加。至于在晶区形成的  $PVA-I_3^-$ ,在应力诱导其组分增加的同时,应力亦可以在吸附阶段就形成的复合体解构,应力对片晶的拉伸无定型化破坏同样适用于  $PVA-I_3^-$ 。综合应变与浓度对复合体的影响,我们制作了 PVA 和 I 的加工相图,在 region“Am-Polyiodine”只有在无定型区形成了棒状 polyiodine,使其成为 PVA 偏光膜基底加工的应变和碘浓度选择窗口。



## 参 考 文 献

- [1] Lazarus, N., Gruev, V., Fabrication of PVA micropolarizer arrays for a CMOS image sensor[J].
- [2] Partial polarizer filter, Google Patents: **1978**.
- [3] de Witte, P., LCD components obtained by patterning of chiral nematic polymer layers[J].  
*Journal of Materials Chemistry*. 1999, 9 (9): 2087-2094.
- [4] Vanderwerf, D. F., Planar polarizer for LCD projectors, Google Patents: **1999**.
- [5] Asaoka, Y., Satoh, E., Deguchi, K., Satoh, T., Minoura, K., Ihara, I., Fujiwara, S., Miyata, A.,  
Itoh, Y., Gyoten, S. In *Polarizer -free reflective LCD combined with ultra low -power  
driving technology*, SID Symposium Digest of Technical Papers, **2009**; pp 395-398.
- [6] Sakurada, I. 1985. Polyvinyl alcohol fibers. [M].CRC Press: 6.
- [7] Land, E. H., Some aspects of the development of sheet polarizers[J]. *JOSA*. 1951, 41 (12):  
957-963.
- [8] Tanizaki, Y., The degree of polarization of dichroic polarizer of polyvinyl alcohol-iodine in the  
region of 240–1000 m $\mu$ [J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 1957, 30 (8): 935-936.
- [9] Miyasaka, K., PVA-Iodine complexes: Formation, structure, and properties. In *Structure in  
Polymers With Special Properties*, **1993**, pp 91-129.
- [10] Inoue, H., Hoshi, T., Masamoto, T., Shiraiishi, J., Tanizaki, Y., Dichroic spectra of anthracene,  
acridine and phenazine in stretched PVA sheets[J]. *Berichte der Bunsengesellschaft Für  
Physikalische Chemie*. 1971, 75 (5): 441-446.
- [11] Andreou, A. G., Kalayjian, Z. K., Polarization imaging: principles and integrated  
polarimeters[J]. *IEEE Sensors journal*. 2002, 2 (6): 566-576.
- [12] Gally, W., The sorption of iodine by polyvinyl alcohol[J]. *Canadian Journal of Research*.  
1936, 14 (3): 105-113.
- [13] Zwick, M., Poly (vinyl alcohol)–iodine complexes[J]. *Journal of Applied Polymer Science*.  
1965, 9 (7): 2393-2424.
- [14] Oishi, Y., Miyasaka, K., Effects of the degree of hydration of water swollen poly (vinyl  
alcohol) films on their iodine complexation[J]. *Polymer Journal*. 1986, 18 (4): 307-313.
- [15] Choi, Y.-S., Oishi, Y., Miyasaka, K., Change of poly (vinyl alcohol) crystal lattice by iodine  
sorption[J]. *Polymer Journal*. 1990, 22 (7): 601-608.
- [16] Sakuramachi, H., Choi, Y.-S., Kiyasaka, K., Poly (vinyl alcohol)-iodine complex in poly  
(vinyl alcohol) films soaked at high iodine concentrations[J]. *Polymer Journal*. 1990, 22 (7):  
638-642.

- [17] Tashiro, K., Kitai, H., Saharin, S. M., Shimazu, A., Itou, T., Quantitative crystal structure analysis of poly (vinyl alcohol)-iodine complexes on the basis of 2D x-ray diffraction, Raman spectra, and computer simulation techniques[J]. *Macromolecules*. 2015, 48 (7): 2138-2148.
- [18] Kojima, Y., Furuhashi, K. I., Miyasaka, K., Sorption and permeation of iodine in water - swollen poly (vinyl alcohol) membranes and iodine complex formation[J]. *Journal of applied polymer science*. 1985, 30 (4): 1617-1628.
- [19] West, C., Structure-optical studies. II. Aqueous dispersion of polyvinyl borate-iodine and its heat of formation[J]. *The Journal of Chemical Physics*. 1949, 17 (2): 219-220.
- [20] West, C., Structure - optical studies I. X - ray diffraction by addition compounds of halogens with hydrophilic organic polymers[J]. *The Journal of Chemical Physics*. 1947, 15 (9): 689-689.
- [21] Choi, Y. S., Miyasaka, K., Structure of poly (vinyl alcohol) - iodine complex formed in the amorphous phase of poly (vinyl alcohol) films[J]. *Journal of Applied Polymer Science*. 1993, 48 (2): 313-317.
- [22] Takamiya, H., Tanahashi, Y., Matsuyama, T., Tanigami, T., Yamaura, K., Matsuzawa, S., On the poly (vinyl alcohol)-iodine complexes[J]. *Journal of Applied Polymer Science*. 1993, 50 (10): 1807-1813.
- [23] Miyazaki, T., Hoshiko, A., Akasaka, M., Shintani, T., Sakurai, S., SAXS studies on structural changes in a poly (vinyl alcohol) film during uniaxial stretching in water[J]. *Macromolecules*. 2006, 39 (8): 2921-2929.
- [24] Miyazaki, T., Hoshiko, A., Akasaka, M., Sakai, M., Takeda, Y., Sakurai, S., Structure model of a poly (vinyl alcohol) film uniaxially stretched in water and the role of crystallites on the stress-strain relationship[J]. *Macromolecules*. 2007, 40 (23): 8277-8284.
- [25] Miyazaki, T., Katayama, S., Funai, E., Tsuji, Y., Sakurai, S., Role of adsorbed iodine into poly (vinyl alcohol) films drawn in KI/I<sub>2</sub> solution[J]. *Polymer*. 2005, 46 (18): 7436-7442.
- [26] Liu, D., Tian, N., Huang, N., Cui, K., Wang, Z., Hu, T., Yang, H., Li, X., Li, L., Extension-induced nucleation under near-equilibrium conditions: the mechanism on the transition from point nucleus to shish[J]. *Macromolecules*. 2014, 47 (19): 6813-6823.
- [27] Wang, Z., Ma, Z., Li, L., Flow-induced crystallization of polymers: Molecular and thermodynamic considerations[J]. *Macromolecules*. 2016, 49 (5): 1505-1517.
- [28] Tian, N., Zhou, W., Cui, K., Liu, Y., Fang, Y., Wang, X., Liu, L., Li, L., Extension flow induced crystallization of poly (ethylene oxide)[J]. *Macromolecules*. 2011, 44 (19): 7704-7712.

- [29] Wang, E., Batra, S., Cakmak, M., A real time study on drying and the mechano-optical behavior of polyvinyl alcohol films in solid and swollen state[J]. *Polymer*. 2015, 67: 200-207.
- [30] Moritani, T., Kuruma, I., Shibatani, K., Fujiwara, Y., Tacticity of poly (vinyl alcohol) studied by nuclear magnetic resonance of hydroxyl protons[J]. *Macromolecules*. 1972, 5 (5): 577-580.
- [31] Jones, A. T., Aizlewood, J. M., Beckett, D., Crystalline forms of isotactic polypropylene[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 1964, 75 (1): 134-158.
- [32] Troisi, E., van Drongelen, M., Caelers, H., Portale, G., Peters, G., Structure evolution during film blowing: An experimental study using in-situ small angle X-ray scattering[J]. *European Polymer Journal*. 2016, 74: 190-208.
- [33] Yano, T., Higaki, Y., Tao, D., Murakami, D., Kobayashi, M., Ohta, N., Koike, J.-i., Horigome, M., Masunaga, H., Ogawa, H., Orientation of poly (vinyl alcohol) nanofiber and crystallites in non-woven electrospun nanofiber mats under uniaxial stretching[J]. *Polymer*. 2012, 53 (21): 4702-4708.
- [34] Murthy, N., Bednarczyk, C., Moore, R., Grubb, D., Analysis of small - angle X - ray scattering from fibers: Structural changes in nylon 6 upon drawing and annealing[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 1996, 34 (5): 821-835.
- [35] Tang, Y., Jiang, Z., Men, Y., An, L., Enderle, H.-F., Lilge, D., Roth, S. V., Gehrke, R., Rieger, J., Uniaxial deformation of overstretched polyethylene: In-situ synchrotron small angle X-ray scattering study[J]. *Polymer*. 2007, 48 (17): 5125-5132.
- [36] Satcurada, I., Ito, T., Nakamae, K. In *Elastic moduli of the crystal lattices of polymers*, Journal of Polymer Science: Polymer Symposia, **1967**; pp 75-91.
- [37] Tsuboi, K., Mochizuki, T., Single crystals of polyvinyl alcohol[J]. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters*. 1963, 1 (10): 531-534.
- [38] Tashiro, K., Kobayashi, M., Tadokoro, H., Calculation of three-dimensional elastic constants of polymer crystals. 2. Application to orthorhombic polyethylene and poly (vinyl alcohol)[J]. *Macromolecules*. 1978, 11 (5): 914-918.
- [39] Calabrese, V. T., Khan, A., Polyiodine and polyiodide species in an aqueous solution of iodine+ KI: Theoretical and experimental studies[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2000, 104 (6): 1287-1292.
- [40] Bluhm, T. L., Zugenmaier, P., Detailed structure of the Vh-amylose-iodine complex: a linear polyiodine chain[J]. *Carbohydrate Research*. 1981, 89 (1): 1-10.

- [41] Fujimori, Y., Gotoh, Y., Tamaki, N., Ohkoshi, Y., Nagura, M., Introduction of copper iodide fine particles into a poly (acrylic acid) matrix via a complex of polymer–polyiodide ions[J]. *Journal of Materials Chemistry*. 2005, 15 (45): 4816-4822.
- [42] Zhou, W., Meng, L., Lu, J., Wang, Z., Zhang, W., Huang, N., Chen, L., Li, L., Inducing uniform single-crystal like orientation in natural rubber with constrained uniaxial stretch[J]. *Soft matter*. 2015, 11 (25): 5044-5052.
- [43] Miyazaki, T., Takeda, Y., Akane, S., Itou, T., Hoshiko, A., En, K., Role of boric acid for a poly (vinyl alcohol) film as a cross-linking agent: Melting behaviors of the films with boric acid[J]. *Polymer*. 2010, 51 (23): 5539-5549.
- [44] Wu, K. Y. A., Wisecarver, K. D., Cell immobilization using PVA crosslinked with boric acid[J]. *Biotechnology and Bioengineering*. 1992, 39 (4): 447-449.
- [45] Yin, Y., Li, J., Liu, Y., Li, Z., Starch crosslinked with poly (vinyl alcohol) by boric acid[J]. *Journal of Applied Polymer Science*. 2005, 96 (4): 1394-1397.
- [46] Hari, P., Sreenivasan, K., Preparation of polyvinyl alcohol hydrogel through the selective complexation of amorphous phase[J]. *Journal of Applied Polymer Science*. 2001, 82 (1): 143-149.
- [47] Peterlin, A., Drawing and extrusion of semi-crystalline polymers[J]. *Colloid and Polymer Science*. 1987, 265 (5): 357-382.
- [48] Choi, Y. S., Miyasaka, K., Structure and properties of poly (vinyl alcohol)-iodine complex formed in the crystal phase of poly (vinyl alcohol) films[J]. *Journal of Applied Polymer Science*. 1994, 51 (4): 613-618.
- [49] Pritchard, J., Akintola, D., Complexation of polyvinyl alcohol with iodine: analytical precision and mechanism[J]. *Talanta*. 1972, 19 (7): 877-888.
- [50] Tebelev, L., Mikul'skii, G., Korchagina, Y. P., Glikman, S., Spectrophotometric analysis of the reaction of iodine with solutions of polyvinyl alcohol[J]. *Polymer Science USSR*. 1965, 7 (1): 132-138.
- [51] Imai, K., Matsumoto, M., The effect of stereoregularity on the polyvinyl alcohol–iodine reaction[J]. *Journal of Polymer Science*. 1961, 55 (161): 335-342.
- [52] Pritchard, J., Serra, F., Complexation of polyvinyl acetate with iodine[J]. *Talanta*. 1973, 20 (6): 541-546.
- [53] Thompson, J. C., Hamori, E., Kinetic investigation of the amylose-iodine reaction[J]. *The Journal of Physical Chemistry*. 1971, 75 (2): 272-280.

## 第 4 章 总结与展望

### 4.1 总结

本论文从偏光片中 PVA 偏光基层的生产加工出发, 设计了溶液中薄膜拉伸装置, 在实验中研究了 PVA 膜在碘溶液中的单向拉伸过程, 对应于 PVA 生产步骤中的染色和延伸。本实验填补了 PVA 膜在碘液中拉伸在线同步辐射 X 射线检测工作的空白, 定量分析了 PVA-I 复合体在不同碘浓度下随应变的演变过程, 对碘与 PVA 链的络合反应的理解进一步加深, 同时将 PVA 拉伸诱导微纤化与应变紧密关联, 提出了更为详尽的结构转化模型。本论文中研制的在线吹膜系统, 是高分子薄膜加工在线研究的一个扩展, 此项工作为溶液中薄膜拉伸装置的研制和 PVA 在线同步辐射 SAXS/WAXS 实验提供了大量经验。

(1) 在薄膜加工在线研究领域, 开发出了通用有效的在线吹膜系统, 集成了红外测温、同步辐射 SAXS 和 WAXS 检测技术, 利用自制的升降机承载吹膜机改变 X 射线可检测到的膜泡位置, 改变风环结构可使 X 射线首次探测到膜泡刚出口模结构信息。

(2) 从实验室级模拟 PVA 工业拉伸机的角度出发, 研制了溶液中薄膜拉伸装置。水槽入通光孔间距 3 mm, 既保证溶液使 X 射线的衰减在可接受范围, 又使 PVA 膜在拉伸时不与水槽壁接触。伺服电机使丝杠在 0.2 mm/s 的慢速下保持高精度运转, 高精度拉力传感器可实时记录拉伸时力学信息。通过电加热板和温度控制器保证环境温度均匀不过冲。该装置起到了研究拉伸过程基础物理问题和测试新工艺新配方的作用, 为提升薄膜性能提供了有效手段。

(3) 采用溶液中薄膜拉伸装置与同步辐射 SAXS/WAXS 检测技术联用, 研究了碘吸附后 PVA 膜在 KI/I<sub>2</sub> 溶液中拉伸过程中片晶向微纤结构转化和碘与 PVA 分子链络合反应。利用 SAXS 等高线图明确定义了片晶向微纤化持续转变的区间。子午线片晶长周期的下降源于纳米微纤的增长导致的微纤外片晶 tie 链的松弛。PVA-I 复合体的形成有浓度依赖性, 应力可以诱导复合体的形成和组分增加。在晶区形成的 PVA-I<sub>3</sub><sup>-</sup>, 应力诱导其组分增加的同时, 亦使在吸附阶段就形成的复合体解构, 即应力对片晶的拉伸无定型化破坏同样适用于 PVA-I<sub>3</sub><sup>-</sup>。我们由此制作了 PVA 和 I 的形态和结构加工相图, 为 PVA 基膜加工的应变和碘浓度窗口提供了指导意见。

## 4.2 展望

基于本论文的研究结果,认为在以下几个方面仍然需要进一步探索,需要开展的工作如下:

(1) 针对在线吹膜系统的开发,冷却速率和应力/应变速率是影响膜泡结构变化的重要参数,但是由于吹膜机的开放环境、鼓风机/风环方式的冷却、膜泡同时存在径向吹胀和轴向拉伸等因素,给冷却速率和应变/应力等重要参数的定量化分析带来了困难;某些熔体强度较低的材料如 PBAT 在吹胀时,由于冷却气流的波动易造成膜泡不稳定性。针对这些问题,已着手利用红外技术测量不同位置膜厚、采用有限元分析模拟膜泡温度和应力分布、通过高速摄像机(CCD)拍摄膜泡形态变化等手段继续研究吹膜过程。

(2) 溶液中单向拉伸装置已完成 PVA 膜在水/碘液中拉伸的工作,还可用于其他薄膜/纤维在液体环境中湿法拉伸的研究。随着同步辐射光源亮度不断提高,X 射线光通量不断提高,液体对 X 射线的吸收对散射强度的影响越来越小,未来有望在复杂环境中检测到强度更高分辨率更好的实验结果。

(3) 基于本论文对 PVA 膜在 KI/I<sub>2</sub> 溶液中拉伸的研究结果,就 PVA 拉伸过程片晶向纳米微纤的转变提出了详细的演变机理和模型,定量化分析了 PVA-I 复合体随碘浓度和应变的演化过程,进一步加深了对偏光片用 PVA-I 复合体的认识,为 PVA 膜的生产提供了指导性的加工相图。随着 PVA 偏光基层材料在国内首次上马生产,本论文研究有望提高国内企业对生产背后基础加工原理的认知,为其薄膜生产提供一定指导。

## 致谢

本论文所述研究工作均是在导师戚泽明副教授的悉心指导下完成的。本论文的写作秉持着中国科学技术大学真实性和高标准的要求。独木不成林，硕士三年期间获得了来自导师和亲朋好友的大量帮助和支持，在此一一进行感谢：

首先感谢我的导师戚泽明副教授在我前期工作中的指导，戚老师专业的红外基础知识和线站管理经验令我收获颇多，在交叉学科领域的研究和实验给予我大量的引领和指导。戚老师对科研工作热情，对研究方向的把握，对数据解释的一丝不苟，对论文写作的精益求精，深深的影响并指引着我完成了本职工作。

另外感谢主要指导我研究工作的导师李良彬教授，李老师为人师表、高屋建瓴，在分子物理领域有极深的造诣，呕心沥血建设起软物质智能加工实验室，十一年间硕果累累，能在此学习实为学生之幸。李老师一以贯之强调的艰苦奋斗，追求卓越，遇到论难不妥协、不逃避、不降低标准和积极主动承担任务，在我找工作的过程中起到了重要作用，在我以后的工作生涯中依然会牢记老师的教诲！向两位老师致以最真挚的感谢！

感谢孟令蒲师兄和纪又新师兄起到的榜样作用，在我装置设计、数据讨论、项目完成和论文写作等方面都提供了真切的帮助。感谢林元菲师姐、李薛宇师姐分别在装置加工和数据处理上提供的大量意见和建议，感谢王震师兄、陈晓伟师兄和吕飞师兄在 X 射线研究上给予的大量协助。感谢国家同步辐射实验室提供的优异的学术科研环境。感谢三十八所周师傅、葛师傅和宋师傅在装置设计和加工过程中提供的大量意见和帮助。感谢上海光源 16B 小角线站给予我的实验的支持。感谢詹玉华老师、教学秘书邱友凤老师、班主任何志刚老师在工作和生活上的帮助和关心。感谢我的好搭档张前磊同学，我们互帮互助完成了多项研究工作，祝愿你很好的承担起加工组的重担！

感谢已经毕业的师兄师姐，周韦明、崔昆朋、刘栋、韦承莎、陈明明、朱珊珊、陶娇娇、胡婷婷、Majid、吴喜波、杨梅、王玉银、田楠、陈炜、周卫青、柏莲桂等，你们优秀的成果和传承下的精神作风一直激励着我向你们看齐。感谢陈亮老师、张文华老师、黄宁东老师、吴利徽老师，感谢即将毕业及在读的杨俊升、魏升慧、宋丽贤、李静、苏凤梅、曹田、李元元、杨皓然、卢杰、常家瑞、万彩霞、鞠见竹、吕艳坤、任奕坤、Sarmad、陈品章、唐孝良、许廷雨、田富成、叶克、李立夫、孙蕾、黄伟恒、赵景云、张文文、赵浩远、谢师禹、解春、付轶群、赵敬楠。很高兴与诸位一起在软物质组生活和学习，跟大家在一起的每一天都非常有意义！

## 致谢

---

最后感谢我的父母对我的养育之恩，你们含辛茹苦将我培养成人，并在学业上无条件的支持我，我定会继续努力，让你们更加骄傲！也感谢我的姐姐对我的照顾和支持，祝愿你新婚快乐！祝我的家人永远身体健康、万事如意！

张瑞

2017年5月8日

于中国科学技术大学



## 在读期间发表的学术论文与取得的其他研究成果

### 待发表论文

- [1] **Rui Zhang**, et al., A universal blown film apparatus for *in-situ* X-ray measurements, *Chinese Journal of Polymer Science*, *submitted*.
- [2] **Rui Zhang**, et al., Stretch-induced fibrillation and formation of Poly (vinyl alcohol)-iodine complexes at different concentrations of iodine when stretched in KI/I<sub>2</sub> solution of Poly (vinyl alcohol) films, *in preparation*.
- [3] Qianlei Zhang, **Rui Zhang**, et al., Interfibrillar structures evolution of uniaxial stretched PVA film in water at different temperatures, *in preparation*.

### 已发表论文

- [1] Qianlei Zhang, **Rui Zhang**, Lingpu Meng\*\*, Yuanfei Lin, Xiaowei Chen, Xueyu Li, Wenhua Zhang, Liangbin Li\*, Biaxial stretch-induced crystallization of poly(ethylene terephthalate) above glass transition temperature: The necessary of chain mobility, *Polymer*, 101 (2016) 15-23.
- [2] Lingpu Meng, Yuanfei Lin, Jiali Xu, Xiaowei Chen, Xueyu Li, Qianlei Zhang, **Rui Zhang** et al., A Universal Equipment for Biaxial Stretching of Polymer Films, *Chinese Journal of Polymer Science*, 33 (2015) 754-762.
- [3] Yuanfei Lin, Lingpu Meng, Lihui Wu, Xueyu Li, Qianlei Zhang, **Rui Zhang** et al., A Semi-quantitative Deformation Model for Pore Formation in Isotactic Polypropylene Microporous Membrane, *Polymer*, 80 (2015) 214-227.
- [4] Xueyu Li, Lingpu Meng, Yuanfei Lin, Xiaowei Chen, Qianlei Zhang, **Rui Zhang** et al., Preparation of Highly Oriented Polyethylene Precursor Film with Fibril and Its Influence on Microporous Membrane Formation, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 217 (2016) 974-986.
- [5] Xueyu Li, Yuanfei Lin, Youxin Ji, Lingpu Meng, Qianlei Zhang, **Rui Zhang** et al., Strain and Temperature Dependence of Deformation Mechanism of Lamellar Stacks in HDPE and Its Guidance on Microporous Membrane Preparation, *Polymer*, 105 (2016) 264-275.

## 专利

[1] 李良彬, 张瑞, 纪又新, 鞠见竹, 张前磊, 李立夫, 萨玛德 阿里, 赵浩远。一种与 X 射线散射联用进行原位结构检测的吹塑薄膜装置。*实用新型专利*。专利申请号: 201720215641.8

[2] 李良彬, 张瑞, 纪又新, 鞠见竹, 张前磊, 李立夫, 萨玛德 阿里, 赵浩远。一种与 X 射线散射联用进行原位结构检测的吹塑薄膜装置及其实验方法。*发明专利*。专利申请号: 201710131585.4

[3] 李良彬, 李薛宇, 林元菲, 孟令蒲, 陈晓伟, 张瑞等。一种聚烯烃微孔隔膜的制备方法。*发明专利*。专利号: ZL201510130733.1

[4] 李良彬, 孟令蒲, 林元菲, 陈晓伟, 徐佳丽, 李薛宇, 张瑞等。一种温控高速大应变薄膜双向拉伸装置。*实用新型专利*。专利号: ZL201420449291.8