

西南交通大学

博士学位论文

原位X射线检测聚合物（非晶硫、sPP）拉伸过程中的结构变化
与力学性能关系

姓名：邵春光

申请学位级别：博士

专业：材料学

指导教师：洪时明;李良彬

20090501

摘要

高分子物理主要由三个部分组成：第一方面是高分子的结构，包括单个分子的结构和聚集态的结构，高分子不同尺度的结构共同决定了材料的各种性能。第二方面是高分子材料的性能，区别于小分子材料，高分子材料具备特有的粘弹性。第三，高分子材料的结构与力学性能关系，高分子有很多尺度上的结构，这些结构的协同作用共同确定了高分子材料的性能。研究高分子材料在加工过程中的物理问题，可以获得材料的结构变化对其力学性能的影响。同时，可以获得合适的加工方法，指导生产并为工业加工提供试验基础。本论文分为三个部分：第一部分是拉伸装置的设计及应用；第二部分为非晶硫（活性聚合物）的原位拉伸实验；第三个部分为间规聚丙烯 sPP（晶体聚合物）的原位拉伸实验：

（一）为了连接材料的微观结构和宏观力学性能，必须建立一套原位检测装置，可以同时获得材料形变过程中的微观结构变化和力学性能特性两个重要数据。为此，我们自行研制了一台微型精密拉伸装置，该装置具有拉伸速率可调、受测样品的温度可调等特性，配有高分辨率 CCD 摄像头，可以同时给出材料的工程应力-应变和真应力-应变曲线。配套有 Labview 处理程序，可以实时观测样品的宽度变化、控制电机的转速、控制样品温度。结合表征手段（X 射线散射、红外光谱、小角激光散射等）可以同时给出材料形变过程中的结构变化信息。

（二）拉伸诱导非晶硫的相转变以及微观结构变化对样品力学性能的影响。

我们通过快速增压过程获得大块非晶硫（直径为 20mm，厚度为 3mm），非晶硫实际上是一种超分子材料，是由长链硫原子组成的高分子材料。高温情况下（温度高于 140℃时），熔融状的硫是一种高分子熔体，具有高分子熔体的所有特征：比如粘度高、分子量大等特点。利用快速增压瞬间冻结单质硫熔体状态时的结构，可以得到大块的非晶单质硫^[92]。我们利用自制的精密拉伸装置与广角 WAXD 衍射仪联用，第一次原位在线观测到非晶高分子硫的结构变化，并指出了拉伸速率在其结构变化过程中的重要作用：（1）精密拉伸装置精确控制拉伸速率和拉伸长度，拉伸速度可变，可变范围为 0.58—348 $\mu\text{m}/\text{s}$ 。首次在一个很宽的拉伸速率范围里研究拉伸对材料结构变化的影响。该装置附有高精度力传感器，其精度为 0.1N，可实时反馈材料的力学特性。（2）利用 Mar 345

广角 X 射线衍射仪，实时检测非晶硫的相变、结晶、晶体取向等微观结构变化情况，两者的联用给出材料的微观结构和力学性能的关系，得到不同拉伸速率对材料结构的影响。相同的实验温度下（25℃），以 1.74—5.8 $\mu\text{m/s}$ 的速率拉伸可以得到纤维硫，而 1.74 $\mu\text{m/s}$ 以下的拉伸速率下得到硫的单斜相，由此可以确定临界拉伸速率为 1.74 $\mu\text{m/s}$ 。（3）从外力场和温度场两个方面讨论加工方法对材料力学性能和结构的影响，得出的结论是：温度场和外力场的耦合作用会影响非晶硫聚合物的结构变化。在一定的温度下（室温 25℃），力场的作用随着拉伸速率的提高越来越明显，当拉伸速率高于某一临界拉伸速率 1.74 $\mu\text{m/s}$ 时，外力场的作用占主导地位，可以得到纤维硫；当拉伸速率低于此临界值时，温度场起主要作用，得到单斜硫。

（三）拉伸过程中 sPP 的结构变化，以及片晶厚度对其力学性能的影响。

sPP 是一种晶体聚合物，应用广泛。多用作制造薄膜、复合薄膜，有良好的透明性和表面光泽，能耐 120℃ 的温度。与非晶聚合物（如：非晶硫）不同，晶体聚合物的结构更复杂，研究其结构与力学性能关系一直是人们关注的重要课题。我们的创新在于，通过不同的温度下等温结晶、淬火后高温回火等手段，得到具有不同片晶厚度的 sPP 材料。研究在单轴拉伸过程中，片晶厚度对其力学性能的影响，同时研究不同厚度的片晶在拉伸过程中的微观结构变化。我们以(200)晶面为研究对象，利用该晶面的 X 射线的衍射图谱的特征（包括峰位、衍射方位角、半峰全宽、衍射峰面积等参数）来分析材料的微观结构变化。同时我们把工程应力—应变曲线分为 3 个部分：完全弹性区、完全弹性区-屈服点的过渡区、屈服后。观察这些区域内晶体部分的微观结构变化，以及这些变化对材料力学性能的影响：比如结构变化和材料的弹性模量、屈服强度等等。本次实验是在相同的拉伸速率、相同的实验温度、初始样品结晶度基本相等的情况下进行，研究了拉伸过程中外部作用力在非晶区和晶区的加载情况，片晶厚度对 sPP 材料的力学性能的影响等。

关键词：原位 X 射线衍射；精密拉伸装置；超分子非晶硫；sPP

Abstract

Polymer Physics concerns three main aspects: the first is the structure of the polymer, including the individual elements of the structure and aggregation of the structure of the polymer, while micro-structure directly determines the mechanical properties of materials. The second aspect is the performance of polymer materials, whose viscoelastic properties are the unique performance beyond the other materials. And the third is the relationship between structure and mechanical properties. There are a lot of scales in polymer structure, and the synergies of these structures determine the material properties. Research of the physical problems during the polymer processing can access to material changes influenced by the mechanical properties, while it also provides an experimental basis for the processing industry. This paper is divided into two parts: the supermolecular surphor for Supramolecular amorphous sulfur (amorphous polymer) in situ tensile test, and syndiotactic polypropylene sPP (crystal polymer) in situ tensile test.

1) Homemade Miniature Mechanical Tester

We made a miniature mechanical tester, which can change the drawing rate and the sample temperature. With hi-precision CCD camera, it's able to get the Engineering stress-strain and the true Engineering stress-strain curve. Based on the Labview software, we can process the change of the sample's width, control the motor's rotation rate and the drawing rate. Furthermore, the homemade miniature mechanical tester is applicable for various light sources and different temperatures. After the installation onto the equipment measuring the micro-structure, it's easy to observe the material structure change online during drawing and compressing.

2) Deformation Induced Linear Chain-Ring Transition and Crystallization of Living Polymer Sulfur

The large bulk amorphous sulfur with a diameter of 18 mm and a thickness of 1 mm was obtained by a rapid high-pressure jump apparatus, which has a pressing rate of 100 GPa/s. The large bulk amorphous sulfur was cut into small strips with a length and a width of 12 and 1.5 mm respectively. Amorphous sulfur was studied as the representative living polymer. At high-temperature melt or amorphous state,

element sulfur is in a high-molecular-weight (HMW) linear chain configuration, while sulfur crystals generally contain low-molecular-weight (LMW) rings. This is the first time to study the structure changes of the amorphous sulfur under uni-axial deformation with in-situ WAXD: (1) Drawing experiments were carried out under room temperature (25 °C). Samples were mounted between two clamps of a homemade miniature mechanical tester. The mechanical error of the apparatus is less than 0.02 mm with a displacement of 100 mm. The drawing speed can be varied from 0.58 to 348 $\mu\text{m/s}$ with a step of 0.58 $\mu\text{m/s}$. The error of the force sensor is about 0.1 N. (2) WAXS measurements were performed on a setup with Mar 345 image plate as detector and Mo KR as the source (wavelength is 0.07107 nm). The information such as changes of crystallinity, phase transition, orientation of the crystal can be extracted from the WAXD image. Corresponding to the mechanical properties of the amorphous sulfur, the conclusion is that both thermal and drawing can induce chain scission and reforming, which leads to the transition between linear chain and rings. With the large drawing rates from 1.74 to 5.8 $\mu\text{m/s}$, deformation-induced chain scission dominates, which results into fibrous phase composing of HMW linear chains and LMW cyclosulfur phases (S_{18} and S_8). Under the low deformation rates (below 1.74 $\mu\text{m/s}$), the thermal effect takes over and leads to the formation of S_8 phases which is similar to that under quiescent condition.

3) Stretching of sPP and effect of lamellar thickness on structure evolution

sPP is one kind of the important semicrystal polymer, with many excellent properties such as transparency, surface gloss and special mechanical properties. It has been the most popular thermoplastics, used widely for the food industry, film engineering etc.

As an important semi-crystalline polymer, the effect of sPP's structure on its mechanical properties should be an interesting region. Compared with amorphous polymers, crystalline polymers are complicated systems, with an amorphous phase interlaying crystalline lamellae. The strength and toughness of crystalline system are interdependent due to crystallinity, lamellae thickness, molecular orientation etc. In this investigation, sPP samples with different lamellae thickness were obtained from

different prepared method: isothermally crystallization and annealed crystallization. To correlate the structure changes and the mechanical properties, the engineering force curves were divided into three regions: part (1) Complete elastic region, part (2) Plastic region (from the first yield point to the second yield point) and part (3) after necking. The (200) crystal planes were chosen to study the structure changes of the crystal lattice under deformation. The most astonishing finding is the average d-spacing changes of (200) crystal planes. Since Havard and Thackay model was insufficient to explain our experiment, we established another model, in which the changes of the grain's micro-strain agree well with that of average d-spacing.

Key words: in-situ WAXD, accurate drawing machine, supermolecular amorphous sulfur, sPP

西南交通大学 学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并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。本人授权西南交通大学可以将本论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复印手段保存和汇编本学位论文。

本学位论文属于

1. 保密 ，在 年解密后适用本授权书；
2. 不保密 ，使用本授权书。

(请在以上方框内打“√”)

学位论文作者签名：邵春光

日期：2009.6.1

指导老师签名：

日期：2009.6.1.

西南交通大学学位论文创新性声明

本人郑重声明：所提交的学位论文，是在导师指导下独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果。对本文的研究做出贡献的个人和集体，均已在文中作了明确的说明。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

本学位论文的主要创新点如下：

(一) 在原位精密拉伸装置的设计、标定及应用中，我们的创新点有：

原位精密拉伸装置的设计和应用，填补了国内在这方面的空白。该装置具有的性能特征是商品化的类似设备无法实现的。我们将进一步改进装置的某些特性，实现实验技术上的更新，使其能够解决更多的科学问题。

该部分的详细介绍参见第三章。

(二) 对超分子非晶硫聚合物加工过程中的物理问题研究，我们的创新点有：

我们利用快速增压方法第一次制备了大块的超分子聚合物非晶硫材料，利用拉伸装置第一次研究了该材料在拉伸过程中的结构变化和力学性能关系。提出了温度场和外力场的耦合竞争对材料结构变化的影响，讨论了结构变化对稳定材料力学性能的作用。

该部分的详细介绍参见第四章。

(三) 在 sPP 聚合物的拉伸实验中，我们的创新之处有：

利用原位同步辐射光测量 sPP 材料拉伸过程中的结构变化，给出了晶区和非晶区在拉伸过程中承担的应力变化情况，提出一种微观结构模型，合理解释了我们观察到的实验现象。探讨了片晶厚度对材料不同组成部分（晶体网格、非晶网格）力学性能的影响。

该部分详细介绍参见第五章。

学位论文作者签名：邵普光

日期：2009年6月1日

第 1 章 绪 论

1.1 高分子加工过程中的物理问题研究

高分子物理这门学科是人们在长期的生产实践和科学实验的基础上发展起来的。1920年, H. Staudinger发表了他的文献“论聚合”, 他根据实验结果, 论证了聚合过程是大量的小分子自己结合起来的过程, 也就是在这年, 有关高分子的理论渐渐的被人接受。与常用的金属材料、陶瓷材料比较, 高分子具有许多特有的优秀性质比如: 橡胶的弹性和耐磨性, 纤维的高强度和韧性, 薄膜的柔软性和透明性等诸多特性, 这些性质都是基于其长链结构。具有高分子量的物质称为高分子, 大的分子量是决定高分子性质的最基本因素之一。

高分子物理的内容主要有三个部分: (一) 高分子的结构, 包括单个分子的结构和聚集态结构, 高分子含有不同尺度的结构: 分子链的构型、构造和构象, 晶胞单元的结构, 片晶、球晶、非晶区的结构, 这些结构分别归类为高分子的一级结构、二级结构和三级结构。(二) 高分子的性能: 包括物理性质、化学性质。(三) 高分子结构和性能之间的关系。

我们的研究侧重于高分子的结构和物理性能方面, 材料的宏观物理性能是微观分子运动的反映, 研究结构变化是了解分子运动的基础。研究高分子结构的意义在于了解分子内和分子间的相互作用本质, 通过对分子运动的理解, 找出结构和性能的关系, 就有可能合成具有指定性质的高分子聚合物, 或改善现有聚合物的性能, 满足现实的需要, 同时为聚合物的分子设计和材料设计打下科学基础。这就要求我们建立一座桥梁, 把聚合物材料的性能和结构关系联系起来, 能够研究某种特定结构对高分子宏观力学性质的影响。

从发现高分子材料至今, 人们做了大量的研究高分子结构与性能关系的实验, 我们在这里主要是以高分子的力学性质为主要研究对象, 一般将高分子的力学性质分为两大类, 一类是大形变(large deformation)区域的性质, 一类是小形变(small deformation)的性质, 大形变区域内包括力学性能中的断裂强度和断裂伸长率, 小形变区包括材料的弹性模量和屈服强度。高形变区主要是由高分子的长链性质和链之间的相互作用所支配, 能影响这些性质的因素包括分子量的分布、侧链的结构、分子链缠结等。高分子中小形变区的性质与分子链

内原子间短距离的相互作用有关，高分子材料中的晶体部分对小形变区的力学性质有重要影响，比如结晶度的大小、片晶的厚度、球晶的大小、晶体的取向等等。这些因素的协同作用共同决定了高分子材料的力学性能，而高分子加工过程中的加工条件是决定这些微观结构的主要因素。

聚合物的加工是将高分子转变成实用材料或制品的一种工程技术，需要利用适当的方法得到具有某种特殊性能的材料。加工过程中高分子表现出形状、结构、和性质等方面的变化，大多数情况下，高分子的加工通常包括两个过程：首先是原材料产生形变或者是流动，并取得需要的形状，然后固定形状。高分子加工与成型通常有以下形式：高分子熔体的加工、类橡胶聚合物的加工、高分子液体的加工、高分子聚合物或预聚物的加工、高分子悬浮体的加工和高分子的机械加工等等。在成型加工过程中聚合物会发生一些物理化学变化，例如材料的结晶或是结晶度的变化，外力作用产生的分子链和晶区的取向，当聚合物分子链中有缺陷或活性反应基团时，可能发生降解或交联反应等等。加工过程中出现的这些物理化学变化，有些对制品的品质是有利的，有些是有害的。比如利用拉伸方法使材料中的分子形成取向结构，能够获得具有多种特殊性能的各向异性材料，可以提高聚合物的力学性能和热学性能。但有时聚合物中发生的降解和交联反应可能会使聚合物的性质劣化。所以，研究聚合物加工过程中产生的结晶、取向、降解和交联等物理化学变化的特点以及加工条件对他们的影响，并根据产品的性能和用途需要，对这些物理化学变化进行控制，在聚合物加工和应用上有很大的实际意义。

1.2 拉伸在聚合物加工过程中的重要性

拉伸过程与纺丝过程一样，有其连续性方程、热平衡、动量平衡和流变学方程，但解析这些方程所必须的参数，特别是关于流变学方程中的变形阻力等参数，无法以简单形式表示。因为拉伸变形过程是不均一过程，大部分晶体聚合物在室温下拉伸会出现细颈现象，拉伸过程中聚合物材料的结构发生大幅度变化，比如分子链的高度取向、结晶度变化等。因此对高聚物拉伸过程中各种现象进行统一解释是困难的。

拉伸做为一种加工手段广泛地应用到超强聚合纤维的制备上，经过纺丝成型后的纤维，不论是熔纺成型的卷绕还湿纺成型的凝固丝，都存在结构不稳定、

超分子结构序态较低、机械性能不能满足纺丝加工的要求等问题，必须经过一系列的后续加工，其中最重要的处理手段就是拉伸。在拉伸过程中，纤维的大分子链或聚集态结构单元在外力场的作用下被强制舒展，并沿着拉伸方向（纤维轴方向）排列取向，在取向的过程中，同时伴有其他结构特征的变化，这些变化在下一节中会有详细介绍。各种纤维在拉伸过程中的结构和性能变化不同，但有一个共同点：纤维的低序区（非晶区）的分子链沿纤维轴向的取向度会大大地提高。拉伸可以和纺丝工序连续地进行，也可以和纺丝工序分开，拉伸过程中温度对材料的结构和性能也有重要影响。拉伸温度过低时，纤维会发生脆断，无法通过连续拉伸得到分子链高度取向的纤维材料；如果拉伸温度较高，细颈现象会消失，材料呈现均匀拉伸，但由于分子链的松弛速度加快也无法得到分子链高度取向的材料；一般来说，在拉伸过程中在分子链高度取向的同时，材料还发生结晶化。有时为了获得高强度的纤维，采用两段拉伸的方法，第一阶段拉伸中包括细颈拉伸，第二阶段拉伸是均匀形变，它进一步促进高取向化，一段拉伸和二段拉伸的总拉伸倍数的提高，对制备高强力纤维是至关重要的。在采用二段拉伸时，配合纤维结构的形成，存在着一段拉伸和二段拉伸的恰当组合配比的技术问题。由于拉伸过程不仅是纤维几何形状改变过程，而且是纤维结构的重新组建和形成的过程，因此，为了取得最佳的拉伸工艺条件，必须对初生纤维在拉伸过程中的形变行为、纤维拉伸的运动学、动力学和形变机理以及纤维在拉伸过程中的结构与性能的变化关系等进行系统的了解。

1.3 单轴拉伸情况下结晶性高分子的结构变化和力学性能关系

从发现高分子材料开始，材料的结构与性能关系一直是高分子科学与工程学科研究的中心课题。虽然经过了高分子科学界和工业界几十年的不懈努力，但由于高分子材料结构的复杂性，至今还没有一个普适的理论能够满意的描述高分子材料的力学性能与微观结构的对应关系。早在 1974 年，剑桥大学的冶金学与材料科学学院的 P. B. Bowden 和 R. j. Young 就研究了高聚物在拉伸过程中的结构变化信息，并发表了该方面的综述^[1]，其中详细介绍了结晶性聚合物在形变过程中可能产生的结构变化，包括球晶的变形、片晶的滑移、非晶区的变形等。下面我们主要从三个方面了解高聚物拉伸过程中的结构变化与力学性能

关系：

- 1) 是简单的介绍高聚物的微观结构组成；
- 2) 然后是聚合物的力学性能和形变过程中的结构变化；
- 3) 最后是通过原位在线的观测方法将两部分结合，得到形变过程中的微观结构与力学性能的关系。

高聚物不同于陶瓷金属等材料，是因为它是由高分子量的大分子组成。高聚物在微观结构组成上可以分为三次结构（如图 1-1）：1) 高聚物的一次结构，包括链节的化学组成，链节之间的连接方式；2) 二次结构，包括分子链的构象，无规线团，伸直链，折叠链，螺旋链等；3) 聚集态结构，聚集态结构又包含非晶区和晶区两部分，晶体可以是单晶、折叠链片晶、球晶等。高分子的聚集态结构是分子链之间的排列和堆砌结构，高分子的链结构是决定高聚物基本性质的根本因素，而高分子的聚集态结构是决定高聚物本身性质的主要因素。链结构只能间接的影响高聚物材料的物性，事实上聚集态结构才是直接影响材料性能的因素。

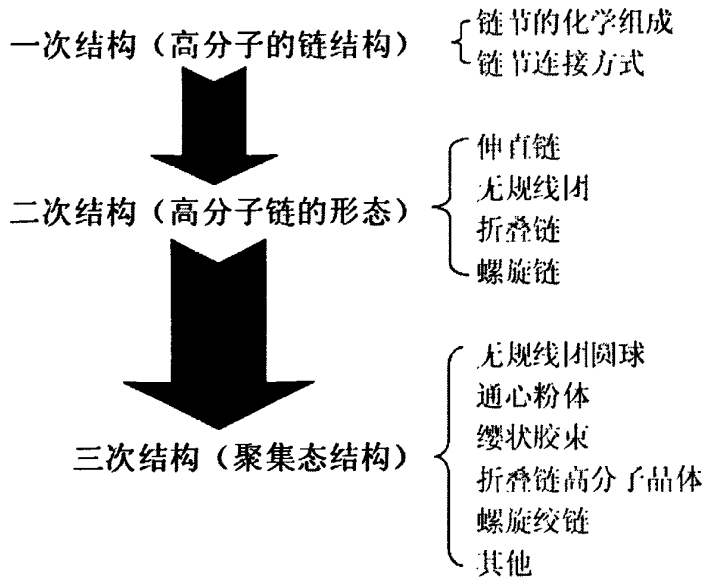
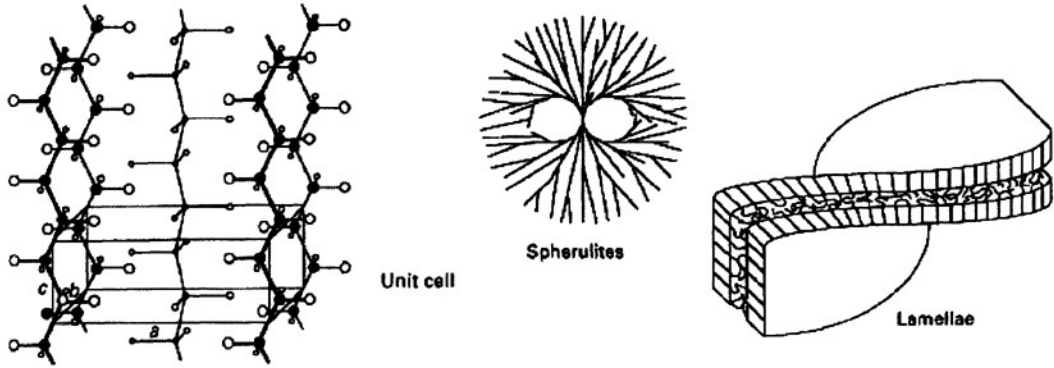


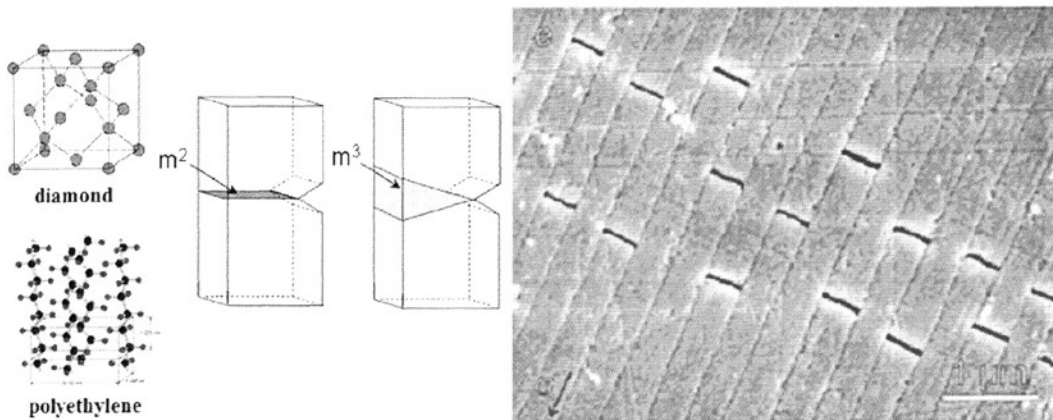
图 1-1 高分子聚合物不同尺度的微观结构

首先应该了解高分子内部是什么样的相互作用力使单个的高分子堆积成聚集态结构，高聚物分子间的相互作用力包括范德华力（静电力、诱导力、色散力)和氢键力，聚合物的聚集态结构示意图（图 1-2）：

图 1-2 聚合物的聚集态结构模型^[51]

高分子内部的非晶部分普遍认为是由无规线团状的分子链组成。对于结晶性高分子来说，材料本身是由晶体相和非晶相组成，这两种结构的相互作用耦合在一起，共同决定了结晶性高分子的物理性能。

1.3.1 聚合物优异的力学性能

图 1-3 高分子材料优异的力学性能^[51]

和金刚石相比较^[51]，我们来看聚合物的力学性能。金刚石是自然界中最硬的材料，对金刚石作冲击试验，研究需要多少能量来制造一个新的面，答案是 $1\text{J}/\text{m}^2$ ，相当于一个苹果从桌子上掉下来产生的能量^[2]。这是因为我们同时分裂了一个面，在这个过程中基本上没有体积的压缩，分子间的相互作用能决定了创造自由面所需要的能量。把金刚石的抗冲击能力和最普通的高分子材料 PE 作比较，PE 材料的分子间的相互作用为范德华力，如果想通过冲击实验破坏

PE 材料需要的能量高达 10^5J/m^2 ！既 PE 材料的抗冲击能力远远超过金刚石。这是因为冲击实验过程中，PE 材料可以分散自身的形变，将其分散到作用力较弱的部分，此时样品中参与形变的部分不在是一个面，而是产生了一个体积形变（图 1-3 左），产生体积形变需要的能量远远的大于产生两个自由面所需的，这就是高分子材料与绝大多数金属、陶瓷材料的最大不同。

对于非晶态的高分子聚合物来说，分子间的二级相互作用决定了材料的模量和屈服强度，分子链内原子间的共价键担负着必要的形变分配，决定了材料的韧性。依据此原理，玻璃化温度高于室温的非晶态聚合物的弹性杨氏模量在 3GPa 左右，低于金属材料 and 陶瓷材料，是因为聚合物材料的二级相互作用决定其模量大小，而高分子的这种二级相互作用力低于金属中离子键的相互作用。因此，非晶态聚合物的模量与金属材料相比较小。对于玻璃化温度低于室温的结晶性高分子材料，模量更低，这种体系可以看做胶体体系（由晶体部分交联起来的无定形流体）。高聚物有丰富多彩的结构变化，这些结构变化带来了材料力学性能上的差异。举几个例子：取向的高聚物冲击强度有很大的不同，这是因为其分散应变的能力不同。陶瓷的固有本质是脆性的，但是有些陶瓷不是这样，比如人造的陶瓷纤维^[3]具有分散应力的能力，形变过程中陶瓷纤维可以阻止脆性断裂。或者是自然中的海贝壳^[4,5]，因为海贝壳具有 400nm 大小的层状结构，在形变时这种结构同样具有分配应变的能力。人造陶瓷纤维自然界中材料的应变分散能力是利用消弱垂直与拉伸方向上的结构产生多重开裂，从而阻止材料断裂（图 1-3 右）。

1.3.2 聚合物的力学性能

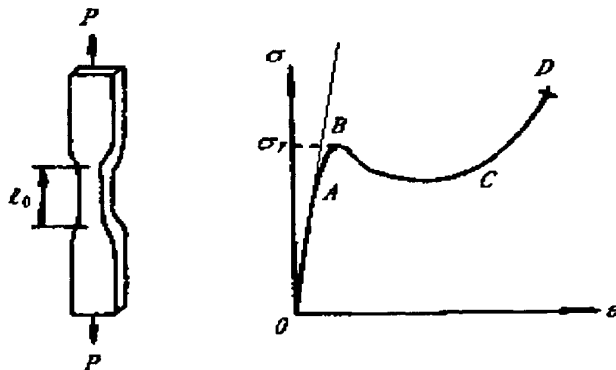


图 1-4 用于单轴拉伸实验的聚合物样条和典型的工程应力-应变曲线^[128]

通过应力-应变实验可以测得材料的力学性能包括：杨氏模量、屈服强度、拉伸强度和断裂伸长率等指标。典型的应力-应变曲线如上图所示，整个曲线可以分为三个部分，以 A, B 两点为界，A 以前是完全弹性区，外力卸载后材料的形变能全部回复、不出现任何永久形变；A 点以后材料进入塑性形变区；B 点是材料的屈服点，对应的应力是材料的屈服强度或是屈服应力。材料在塑性区域内的应力、应变的关系比较复杂：中间有一小段应变软化区域，应变增加，应力下降；然后试样出现塑性不稳定性-细颈，应变增加，应力基本保持不变；又经过取向硬化，应力急剧增加，最后断裂，断裂处的应力为材料的强度极限-抗拉强度，断裂伸长率是材料在断裂时的相对伸长：

$$D_f = \left(\frac{l_f - l_0}{l_0} \right) \times 100 \quad (1.1)$$

l_f 是材料发生断裂时的最大伸长量，弹性模量即 OA 段的斜率：

$$E = \tan \alpha = \frac{\Delta \sigma}{\Delta \varepsilon} \quad (1.2)$$

它表示材料对形变的弹性抵抗能力，OA 段的斜率越大，杨氏模量越大，也就是材料的刚度越大，越不容易变形。

1. 高聚物晶体部分的弹性模量


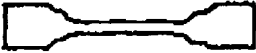

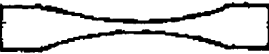

在完全弹性区，高分子材料中晶体部分仅产生微小形变。利用 X-ray^[6]检测和非弹性中子散射^[7]可以计算聚合物晶体的模量。聚合物晶体本身是各向异性的，要确定晶胞的弹性特征是一个非常复杂的过程。不同晶系弹性特征的确定要求不同。对于三斜晶系，需要确定 21 个独立的量。对于具有较高对称性的晶体，需要确定的独立量减少，计算单斜晶系的弹性特征需要确定 13 个独立量；正交晶系需要确定 9 个独立量；对于六方晶系要确定 5 个独立量。

表 1-1 部分晶体聚合物的弹性模量^[1] (GN m⁻²)

Type	Direction	C _{ik}	Polyethylene	Polyoxy-methylene
Tensile moduli	Parallel to chain axis	C ₃₃	240 [7], 256 [9], 325.4 [21]	150 [12]
	Perpendicular to chains	C ₁₁	3.2 $\left(\frac{1}{S_{11}}\right)$ [7], 4.83 [9], 13.7 [20], 13.75 [21]	2.5 [12]
		C ₂₂	3.9 $\left(\frac{1}{S_{22}}\right)$ [7], 8.71 [9], 11.9 [20], 12.50 [21]	C ₃₃ = C ₁₁
Shear moduli	Parallel to chains	C ₄₄	2.83 [9], 31.9 [10], 3.5 [11], 3.19 [21]	~ 6 [12]
		C ₅₅	0.79 [9], 3.82 [10], 1.6 [11], 1.98 [21]	
	Perpendicular to chains	C ₆₆	2.06 [9], 6.24 [21]	

表 1-1 中给出 PE 材料的部分模量,从表中可以看出沿分子链方向上的拉伸模量远远大于其他方向,这是因为分子链方向上主要是共价键的相互作用,而相邻分子链之间是范德华力或者是氢键力(二级相互作用),与主链方向上的模量相比,垂直于分子链方向上的弹性模量和剪切模量要小近 2 个数量级。对于 PE 材料来说分子链方向上的模量 E=256GN/m²,当分子链构象改变时此模量会稍微变化,也就是说分子链的构象可能会影响到聚合物晶体分子链方向上的弹性模量。高聚物的品种很多,在拉伸过程中不同材料的应力-应变曲线呈现多种多样的形式。按材料的伸长率大小及其断裂情况可以分为五种类型(表 1-2):

表 1-2 高聚物材料的应力-应变曲线的五种类型^[128]

试样变形	类型	模量	屈服应力	极限强度	断裂伸长
a 	硬而脆	高	没有	高	低
b 	硬而韧	高	高	高	高
c 	硬而强	高	高	高	适中
d 	软而韧	低	低	适中	高
e 	软而弱	低	没有	低	适中

2. 影响屈服应力的因素

- 1) 屈服应力的应变速率依赖性。由于高聚物的粘弹性本质,高聚物材料的屈服应力对应变速率有很大的依赖性,随着应变速率的增大而增大。
- 2) 屈服应力的温度依赖性,屈服应力受温度的影响强烈。在低温端,屈服应力终止于韧-脆转变温度,低于韧-脆转变温度,高聚物表现出脆性,没有屈服

点。在高温端，屈服应力受限于高聚物的玻璃化转变温度。

- 3) 各向等应力对屈服应力的影响，各向等应力对高聚物屈服的影响也很重要。实验证明，在各向等应力升高到几个千巴时，非晶态高聚物的屈服应力有明显的增加。由于各向等应力对高聚物屈服应力的影响，不同外载所产生的各向等应力分量不同，因此高聚物不同变形类型的屈服应力不同。
- 4) 还有材料本身的影响，分子量大小，分子量分布情况以及材料的不同加工手段造成初始结构的不同等等因素。

3. 应变软化现象

某些聚合物拉伸过屈服点后，应变继续增加，应力会有所下降，出现“应变软化”现象。几乎所有的塑料，无论是那种形变类型，都呈现有某种形式的应变软化，高聚物品种不同真应力下降的值的的大小可能有较大差别，就实验类型而言，拉伸试样的几何因素会使样品产生细颈，拉伸引起的应变软化现象不如压缩和剪切引起的软化现象明显。应变软化是材料的一个内在特性，这说明材料发生屈服和开始塑性形变时，可能产生某种微观结构变化，这种结构变化允许高聚物的塑性形变能在较低的应力水平下继续进行。目前为止，人们尚未完全确定应变软化产生的微观机理。

4. 拉伸过程中的细颈

拉伸过程中，许多聚合物材料经过应变软化后会出现细颈现象。发生细颈现象时，高聚物材料的局部应变比试样整体的应变增加的快，使原本均匀的形变变得不均匀，材料呈现出各种塑性不稳定性。产生塑性不稳定性的原因可能有两个：一个是材料几何形状的因素，一个是材料本身的微观结构因素。如果材料的某一区域的有效横街面积比其他部分稍小一点，就会导致这部分试样先于其他部分到达屈服点使材料产生细颈。

5. 取向硬化

高聚物材料发生屈服以后，经过应变软化，出现塑性不稳定性，如果形变可以继续而不发生断裂，高聚物的真应力都会有一个较陡的增高，此时拉伸的高聚物因为取向呈现明显的各向异性被称为取向硬化。很明显，从分子链的长度尺度上考虑，即使在应力-应变的最高应变点，也并不对应高聚物分子的完全拆开。对于一般的高分子材料来说，高分子缠结点之间的长度比高分子链本身小，而缠结点之间链段的伸长正好和高聚物的大形变范围相匹配，所以高聚物

在玻璃态时的大形变就与橡胶态弹性相似。橡胶态的弹性理论表明，橡胶的应变依赖于交联点之间的分子量，所以玻璃态高聚物的取向硬化应与高分子缠结点间的分子量有关。

6. 高聚物材料的断裂

从实用的观点看，高聚物材料的最大优点就是材料本身的内在韧性，材料在断裂前能吸收大量的机械能。但是高聚物材料的内在韧性不是总能表现出来，加载方式的改变、温度的改变、应变速率、试样的几何形状都会影响到材料的韧性，甚至可能使材料发生脆性断裂。

- 1) 脆性在本质上总是与材料的弹性响应相关，在断裂点以前，试样的形变是均匀的，使试样断裂的裂缝迅速贯穿垂直于应力方向的平面，相应的应力-应变关系基本是线性的。断裂应变值低于 5%，断裂所需要的能量不大。
- 2) 韧性断裂通常有大得多的形变，形变在沿着试样长度方向上可以是不均匀的。如果发生断裂，试样表面常常显示有外延的形变，这种形变不能立即回复，其应力-应变关系是非线性的，消耗的断裂能很大。在这许多的特征中，断裂表面形状和断裂能是区别脆性和韧性断裂的最主要指标。
- 3) 脆性断裂是由外加应力的拉伸分量引起的，韧性断裂是由剪切分量引起的，脆性断面总是垂直于拉伸应力方向，而切变线通常是在以韧性形式屈服的高聚物中观察到的。外加的应力体系和试样的几何形状决定了试样中的拉伸分量和剪切分量的相对值，从而影响材料的断裂形式。

对高聚物来说，是脆性断裂还是韧性断裂还依赖于实验条件，主要是实验温度和应变速率，温度由低到高，材料由脆变韧，超过 T_g 材料就是橡胶态了，应变速率的影响和温度正好相反。决定高分子本身的结构特性的因素有：分子量、分子量分布、分子链支化程度、侧链的刚性、分子链的交联、分子链的取向程度、增塑剂，以及材料本身的几何形状等。

7. 影响高聚物的韧性和强度因素

R. J. Young^[1]等讨论了聚合物材料的强度和韧性，结晶性高聚物是一个很复杂的体系，晶区之间由非晶区连接，分子链往往穿过不止一个晶区，可以想象晶体聚合物材料的微观结构实际上是很复杂的。聚合物材料的强度和韧性是相互关联的，受到很多因素的影响。聚合物的韧性体现了材料抵抗外力的能力，是材料非常重要的特性之一。温度、压力、加载速率、样品的几何形状、不同

的外力场（剪切力，拉伸，压缩等）都会影响到高聚物的韧性；从材料自身结构来说，分子量、分子链缠结、等规度、结晶度、分子链的取向度、晶区的取向度等也会影响到材料的韧性。人们主要是从材料的塑性形变中了解材料的韧性，塑性形变是一个非常复杂的过程，对于结晶性高分子来说，材料的塑性形变包括晶区的和非晶区的塑性形变两个方面。

随着测试条件的变化和聚合物形态的变化其强度也会改变。屈服强度强烈依赖于实验温度、应变速率或者是外部静水压力^[6-7]。尽管外部条件统一，材料的强度还依赖于其热历史、加工历史和聚合物形态等因素。利用某些处理手段可以提高材料强度，但可能会带来负面影响，比如：高密度的聚乙烯通过退火可以增加其强度，但如果在高压(<3kbar)下退火，得到的是伸直链晶体，使材料的强度大大增加，但是这一过程还会使连接晶体间的分子链数目大大减少，材料会变脆，韧性降低；退火会增大聚合物的强度，其中的影响因素也比较复杂：退火可能导致结晶度的增大，从而提高材料的强度；退火同样会导致片晶厚度的增加，影响材料的强度。另外，不同的外力场作用材料的反映也不同。例如，形变过程中材料内部可能出现银纹、空穴、晶区非晶区的塑性形变等。通过加工方法使分子链取向可以大大提高材料的强度，这是目前提高材料强度常用的也是最有效的方法。

1.3.3 聚合物在拉伸过程中的结构变化

1. 拉伸过程中非晶区的形变机理

结晶性高分子的两相模型现在已经被人们广泛接受^[8]，主要思想是结晶性高分子材料是由非晶部分和晶体部分两相组成，片晶之间由非晶部分分开，分子链穿过非晶区连接各个片晶。非常明显，结晶性高分子内部的非晶部分和完全的无定性材料是不同的。利用广角和小角 X 射线衍射检测，人们总结出非晶区的形变机理主要分为下面几种情况：

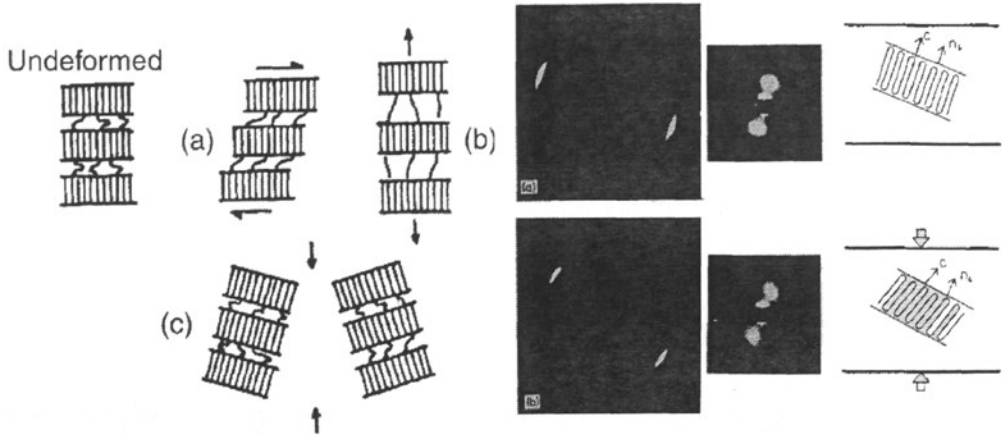


图 1-5 高分子材料形变过程中非晶区的结构变化^[9]

1) 片晶间的滑移 (图 1-5 中 a 所示)

该形变机理的主要理论是：形变过程中两个相邻片晶间受到平行的剪切应力的作用，片晶间的非晶区发生简单的剪切形变。当实验温度在 T_g 以上时，非晶区的形变可视为橡胶态的形变，受到相对较小的应力作用时会发生剪切应变。利用 X 射线衍射分析发现，PE 的形变过程中片晶间的滑移是主要的形变机制。Keller 和他的合作者^[9,10]利用小角、广角 X 射线衍射方法做了一系列的工作 (图 1-5 右)，发现低密度聚乙烯在室温或者是以上温度拉伸、轧制时都会发生片晶间的相对滑移。他们认为当温度高于 80°C 时片晶间的滑移是主要的形变机理^[11]。利用具有规整取向片晶结构的高密度聚乙烯材料，和分子链方向成不同角度施加的外力产生形变，利用小角、广角 X 射线衍射检测材料的结构变化，也证明了发生弹性形变时伴随着片晶间的滑移。这种形变是可逆的，所以当外力加载时，连接片晶的分子链发生伸展形变，外力去除后，连接分子链将片晶拉回原来的位置，形变完全回复。在接近熔点温度时，Kobayashi 和 Nagasaura 也发现 PE 球晶中的片晶间滑移现象，Nakafuku 在 PE 材料的蠕变实验中也看到相同现象。

2) 片晶间的分离 (图 1-5 中 b 所示)

Keller 和 Pope^[11]沿着取向方向拉伸或压缩低密度聚乙烯，同时利用小角 X 射线衍射记录材料的长周期变化。发现材料的形变过程中伴随有片晶间的分离现象，由平行于片晶表面的正应力或者是正压力诱导的形变引起。如果把无定形区看做理想的橡胶态，片晶间的分离形变将很难发生。这是因为这种形变

方式必须伴随有非晶区侧向压缩，从而导致体积的变化。橡胶态具有很高的弹性模量和很低的剪切模量，所以在形变过程中橡胶态更倾向于剪切形变而不是体积变化。高强度纤维的形变可能遵循片晶间的分离变形^[12]。他们同时发现拉伸取向了的高聚物的非晶区密度会减小^[13]，说明在拉伸过程中非晶区的形变可能是片晶间的分离变形。

3) 整体的旋转变形 (图 1-5 中 c 所示)

要发生这种变形要求整体的 **stack** (片晶的堆垛整体) 可以在外力场下发生自由选转，而周围的非晶区域承担外力作用下产生的所有变形。文章^[10]中阐述了整体 **stack** 周围可以是相对来说较柔软的非晶部分，研究具有规整取向的片晶结构的低密度聚乙烯材料的变形行为时发现^[14]：利用小角 X 射线衍射测得的片晶间的非晶宽度的变化小于宏观上外部提供的形变 (说明有一部分形变已加载到外部的非晶材料中)。这种形变可以用片晶间的滑移解释，但 **Groves** 和 **Hirsch** 认为整体的旋转变形理论才是最合理的。

2. 形变过程中球晶的变形

最早期的结晶性高聚物的形变理论是由 **Kratky**^[15]提出的“floating-rod”模型，该模型认为：嵌在连续的非晶基体里的无规排布的晶体发生仿射形变造成了晶体的取向。但是该模型不能说明形变诱导晶体沿着分子链方向上的取向的原因，也无法给出详细的晶体形变过程。

Hay 和 **Keller**^[16]利用光学显微镜观察到低密度聚乙烯薄膜中的球晶在形变过程中的变化，发现无论是在弹性区还是塑性区球晶的形变都是非均匀的，并且具有高度的可回复性，细节描述见 (图 1-6)：观测到的结果是：拉伸过程中首先是球晶半径垂直于形变方向上的片晶先发生形变，如下图中右图所示。在很高的形变量的情况下，整个球晶完全形变最终变为纤维晶结构。形变过程中片晶不断的被破坏，并形成很多纤维结构。**Peterlin**^[17-18]等发现最后得到的纤维晶的片晶厚度和最初的样品的片晶厚度没有任何关系，很明显在这一过程中伴随着样品的重结晶。**PP** 球晶的形变行为是由材料的热历史和球晶本身特性决定的^[19]。在较低温度下生长出来的球晶最先在平行于形变方向上的扇区产生微观裂纹，因为这个区域含有切线方向堆积的片晶，而断裂最容易在这些片晶中最薄弱的地方发生^[20]。高温下制备的球晶具有和 **PE** 类似的径向片晶结构，变形过程中发生仿射形变。

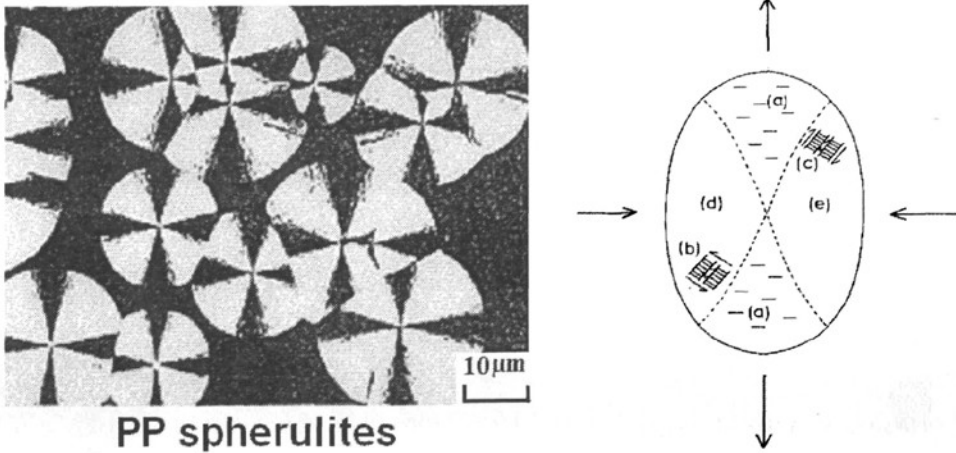


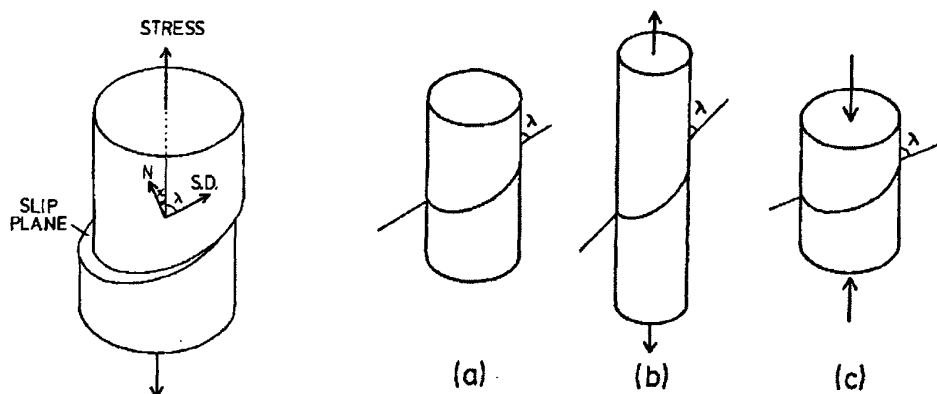
图 1-6 iPP 球晶和形变过程中球晶不同扇区的结构变化^[1]

事实上，球晶变形行为完全依赖于实验温度。Predecki 和 Thornton^[21]利用电子显微镜观测 PE 球晶的形变，发现在 -20°C 时，外加形变主要限制在球晶之间的区域；当温度升高时，可以观测到片晶间的形变；进一步升高温度到接近熔点温度时，片晶之间的滑移成为主要的形变机理。目前为止，高分子材料变形过程中球晶尺度上的形变行为仍然是人们关注的对象^[22]。

3. 结晶性高聚物塑性形变和形变过程中的结构变化^[1]

前面简单叙述了形变过程中，高聚物中晶体的弹性形变、球晶尺度的结构变化和非晶部分的形变方式。下面详细介绍塑性形变过程中晶体的结构变化和结构变化对材料力学性能的影响。

与其他材料的晶体形变一样，聚合物晶体的前期形变并不破坏晶体的有序结构，只有在很大的形变下，原有的晶体结构才可能被破坏而形成新的晶体相。聚合物晶体的塑性形变可能是晶面的滑移、孪生、或是马氏体相变。其中最主要的形变方式是晶面的滑移，只有这种形变才能提供材料大的塑性形变。晶体内部的滑移包括滑移方向和滑移面两个部分，如下图（左）：

图 1-7 形变过程中晶面的滑移^[1]

对于金属晶格来说，如果要改变晶格的整体形状，必须同时具有 5 种不相干的滑移运动^[24]。而聚合物材料不具有这么多的滑移系，在不发生断裂和产生空穴的情况下仍然可以产生形状改变，可能是因为晶区间的非晶部分承担了部分形变，从而使晶面的滑移可以进行。对于聚合物晶体来说，滑移面必须包含分子链方向，这是因为在晶面滑移过程中，分子链的共价键不可能被破坏。滑移方向为晶面的移动方向，滑移面是晶体的最密堆积面，滑移方向为最密堆积方向，这是一个普遍的规律。聚合物晶体中的折叠链同样会限制滑移面的选择，滑移面必须平行与折叠面。

在金属材料中，只有当加载在滑移面上的分切应力达到某一临界值时（称为临界剪切应力）晶面才开始滑移，临界切应力的概念同样适用与高分子晶体。目前为止人们仅仅知道几种高分子晶体的临界剪切力，Bartczak 利用平板压缩应变方法制备了聚乙烯单晶^[25]，然后对样品做不同方向上的单轴拉伸、压缩、剪切变形。得到以下结论：聚乙烯晶体中(100)[001]方向的临界剪切应力最小，为 7.2MPa；(100)[010]方向上的临界剪切应力为 12.2MPa；尼龙 6 的 α 晶体的滑移系为：(001)[010]方向上的临界剪切应力为 16.24MPa；(100)[010]方向上的临界剪切应力为 16.24MPa^[26]。

对于单一滑移体系(single slip system)，晶面的滑移决定了晶面必须相对于应力轴旋转（图 1-7 右），滑移过程中晶面向最大应变方向旋转，单轴拉伸时滑移的方向越来越接近拉伸轴；压缩时滑移方向远离压缩轴。聚合物晶体中可能发生两种不同的滑移：沿分子链方向上的滑移；垂直于分子链方向上的滑移。在聚合物塑性变形中可能同时存在多种变形方式，根据晶体中的滑移面为最密

堆积面，滑移方向为最密堆积方向这个普适规律，可以推知晶胞尺度上的晶面滑移规律。晶体外形的变化决定于晶体内部的晶面的滑移系。

利用晶面滑移理论，人们可以验证某些准则的适用性。比如：用库仑屈服理论来描述 PP 的塑性形变 ((100)[001]滑移系)，库仑屈服理论是用来计算发生塑性形变时需要的剪切应力^[27]：

$$\nu = \nu_c - k\phi_n \quad (1.3)$$

ν 为分解到滑移面上的剪切力， ϕ_n 为垂直于滑移面的正应力， ν_c 为产生滑移需要的临界剪切应力， k 为一个常数表示正应力 ϕ_n 对面内剪切力的影响。如果某种材料遵守库仑屈服理论，则利用 ϕ_n 和 ν 的相关曲线，可以计算 k 值，剪切力和正应力可以通过计算材料的屈服数据获得。举个例子：聚丙烯的 α 晶体 (100)[001]滑移系的临界剪切应力为 22.6MPa， k 为 0.17。

在讨论拉伸过程中聚合物结构变化之前，首先要弄清剪切应力分力的定义，在聚合物晶体中，某些方向上排列的晶面可能先于其他晶体发生变形（前面提到的球晶的变形，形变开始时球晶中某些扇区可能优先形变），这主要是因为晶体内部晶面的排列方向不同，而片晶间的非晶区允许某些晶面优先发生相对滑动，这方面的考虑主要是针对于形变前期，而在形变后期的高应变区域内，所有的晶面都会参与形变。

1) 分子链方向上的微小滑移 (fine slip) 和大幅度滑移 (coarse slip) ^[1]

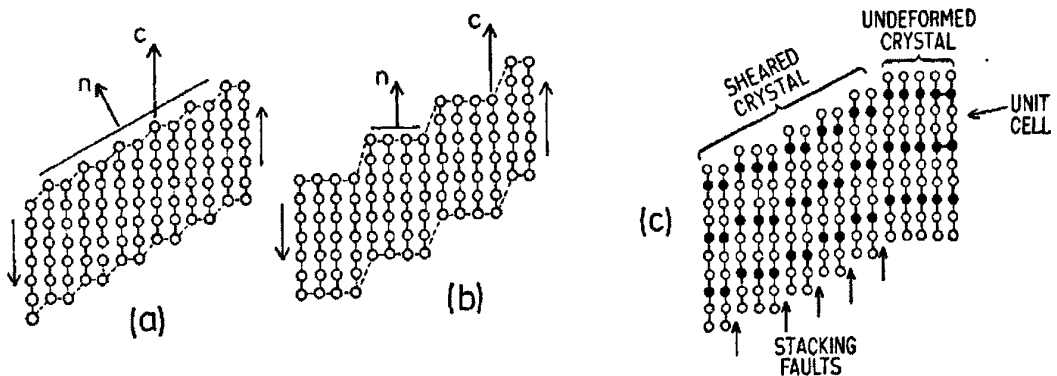


图 1-8 分子链方向上的晶面滑移示意图^[1]

图 1-8 中 (a)、(b) 分别表示在相同应变情况下，单一滑移系中的两种片晶形变方式：(a) 为晶面的微小滑移，是大量晶面的协同作用。如图所示，每两个分子链之间（一个横向晶胞参数）产生沿着分子链方向上的一个晶格参

数的滑动，晶胞间的分子链参与滑动；(b) 为晶面的大幅度滑移，是由某些少数晶面产生了较大的滑移造成的，每四根分子链（两个横向晶胞参数）产生分子链方向上的两个晶格参数上的滑动。在聚合物中，两种不同方式的形变可以利用广角、小角 X 射线衍射区分。设分子链的方向为 c 轴方向，微小滑移中片晶的外法线方向（n 方向）相对与 c 轴方向会有一个偏转；而大幅度滑移中不存在这种偏转现象，n 和 c 始终是同一个方向。对取向了的 PE 材料进行退火处理后，给材料施加外力引起形变，往往会观察到 PE 片晶的微小滑移形变。这是因为片晶嵌在无规的橡胶态非晶中，材料在形变过程中发生了仿射形变；对没有经过退火处理的 PE、PP 纤维材料拉伸，晶面滑移过程中往往带有部分的大幅度滑移。对于晶胞参数较大的聚合物晶体，比如说取向的尼龙 11、尼龙 6，相变过程中两种材料的广角 X 衍射图曲线可能发生扭曲。Point 等认为这是因为在剪切形变过程中，片晶中只是产生了部分位错（如图 c），位错的柏氏矢量小于分子链方向上的晶胞参数（尼龙分子链方向上的晶胞参数为 15~20 埃），要产生与晶格参数相同大小的柏氏矢量的位错需要很高的能量，即对于尼龙来说形变过程中产生局部位错所需要的能量更低，这种方式的形变更容易发生。

2) 横向滑移（垂直于分子链方向上的滑移）

横向滑移是分子链沿着垂直于分子链方向上的滑动，是由该方向上的剪切力引起的形变，如图 1-9:

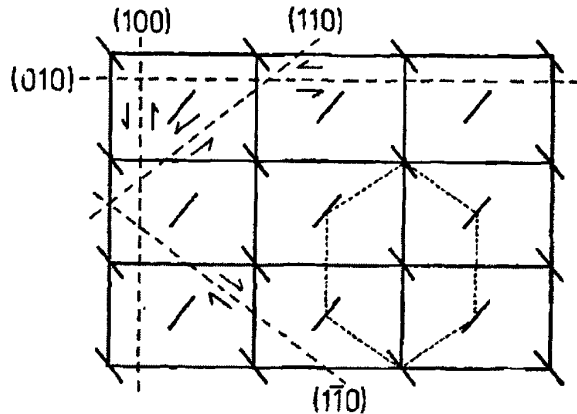


图 1-9 PE 材料晶面横向滑移示意图^[28]

与分子链方向上的滑移体系一样，横向滑移面也必须包含分子链，滑移方向垂直于分子链方向。Frاند 等研究了 PE 材料的滑移系^[28]，对于 PE 材料来说

[010]方向为密堆积方向，是最容易滑移方向。(010)[100]滑移系和(100)[010]滑移系互相垂直，两个滑移面上的分切应力相同时，(100)[010]首先产生滑移。还有一个滑移系是(1,-1,0)[110]，这组滑移系的柏氏矢量较大，理论上是不容易滑移的体系，但 Frand 等认为形变过程中该晶面可能是最容易滑移的晶面，它可能产生部分位错，使滑移时需要的能量减少。

3) 孪晶变形（光学显微镜观测）

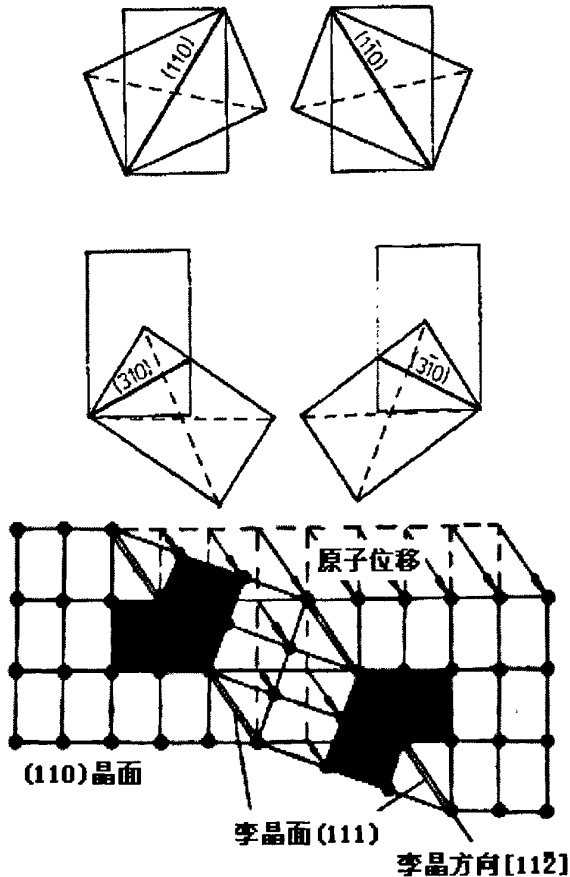


图 1-10 孪晶形变示意图^[29]

在高聚物晶体塑性形变过程中，可能存在孪晶变形。首先应该清楚什么是孪晶变形，如图 1-10 所示。晶体在切应力的作用下沿着一定的晶面（孪晶面）、晶向形变，在图中虚线区域内发生连续切变，导致这部分晶体的取向改变，但晶体结构和对称性没有变化，已变形的晶体部分与未变形的晶体部分保持镜面对称关系，对称面为孪晶面。孪晶变形和晶面滑移变形的重要区别在于：孪晶变形是一种突变过程，晶体的形变移动量不一定是原子间距的整数倍；孪晶变

形使一部分晶体发生了均匀切变（而不是只在某一个滑移面上进行），孪晶变形后，晶体的变形部分与未变形部分构成了镜面对称的位向关系，而滑移后晶体各部分的相对位向不改变。在聚合物中，对 PE 材料的孪晶变形研究得比较多。Bevis 和 Grellin 在^[29]中详细描述了 PE 中晶体的孪晶变形。简单的说，PE 晶体中的孪晶形变存在两种基本方式^[30]：(110)晶面围绕[001]晶轴方向转动 67° 或 (310)晶面围绕[001]晶轴方向转动 55° 。由于孪晶形变过程中，晶格总是围绕一个晶轴旋转，人们可以利用单晶的形变来观测孪晶现象。另外，在尼龙 66 的形变过程中，球晶形变时也发现存在孪晶变形^[31-32]。

4) 剪切诱导的聚合物晶体的马氏体相变

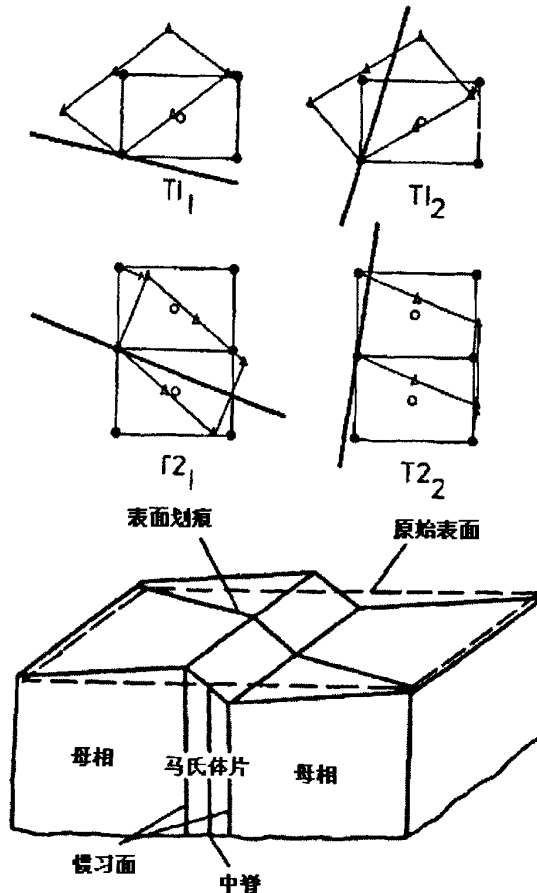


图 1-11 马氏体相变示意图^[33]

马氏体相变的特点：

- 1, 无扩散相变。Cohen 将无扩散相变定义为：原子不发生随机的走动的相变，指出原子不是靠热能激发跨越两相界面进入新相的。从本质上说，马氏体相

变是非热的现象，在较低温度下，马氏体相的生长速度也可能很高。相转变前后新相和母相的成分完全相同。无扩散的含义是在相转变过程中本身并不需要扩散。

- 2, 马氏体相变是一种均匀点阵变形。马氏体相变首先发现于冶金工业中，以钢铁中的奥氏体转变为马氏体为例（图 1-11 下）：原来为平面的母体，产生马氏体相变时有表面浮凸或表面倾动。两相的界面为惯习面，形状的改变可能有两个分量：切变分量，膨胀分量，其中切变分量是必须的。
- 3, 马氏体相变中存在一个无畸变面。马氏体相变是以切变为主的点阵畸变，相变过程中存在一个无畸变面，该面既无畸变也无转动，面上的原子间距不变，即为马氏体的惯习面。

用广角 X 射线衍射测量 PE 材料在形变过程中的结构变化时发现，该过程中存在一个剪切诱导的相变。通过单晶实验可以分析新相的结构和两相之间的关系。Tanaka 等人^[33]研究了 PE 纤维沿垂直于分子链方向上的压缩实验，发现了剪切诱导的 PE 晶体的马氏体相变是正交晶系到单斜晶系的转变。后来 Kiho 和 Crellin 等人先后给出 PE 相变的过程图（图 1-11）。如果形变继续增大，单斜晶系会开始转动、滑移或发生孪晶变形。Kiho 同时发现，外力去除后，单斜晶系又会转变为正交晶系，说明马氏体相变是可回复的相变过程。

5) 聚合物晶体形变的位错理论

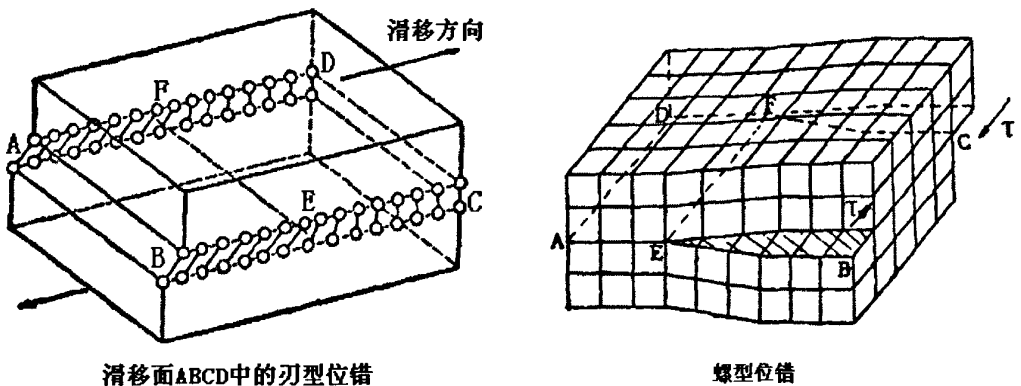


图 1-12 位错示意图^[129]

位错即是晶体中的缺陷，位错的两种基本模型是：刃型位错和螺型位错。刃型位错的柏氏矢量与位错线垂直；螺型位错的柏氏矢量与位错线平行。柏氏

矢量是反映由位错引起的点阵畸变大小的物理量，柏氏矢量值越大，位错周围的点阵畸变越严重。柏氏矢量的方向表示位错的性质和位错线的取向，柏氏矢量的模表示畸变的程度也叫位错强度。利用经典的晶体塑性形变理论，Young^[34-35]构造了一种应用于聚合物晶体塑性形变的理论模型，与经验的 Eyring 理论相比，Young 的屈服理论可以定性定量地描述材料的宏观屈服行为。Peierls 和 Nabarro^[36-37]首先计算了产生位错需要的剪切力的大小。对于正交晶胞来说，剪切力的大小与晶格参数 a 、 b 的大小有关（分子链方向 c ），如果 $a > b$ 则(100)面为晶体的密堆积面，产生位错时需要的临界剪切力最小，这是因为密堆积面间的键相互作用最弱，使该面产生滑移需要的活化能最低。Shadrake 和 Guim 等认为片晶的螺型位错来源于晶体的热涨落，螺型位错的柏氏矢量平行于分子链方向。文献^[38]中提出，聚合物晶体位错过程中的吉布斯自由能 ΔG 由热涨落提供，外部应力提供的能量和热涨落之和提供了产生位错需要的弹性能：

$$\Delta G = \frac{kb^2l}{2\pi} \ln\left(\frac{r}{r_0}\right) - \tau blr \quad (1.4)$$

l 为片晶的径向长度， b 为柏氏矢量的模量， k 为晶体的剪切模量， r 为位错线到片晶表面的距离， r_0 为位错的成核半径。右式第一项为产生位错需要的弹性能，第二项为外力场提供的能量，设临界成核半径 r_c ，此时的吉布斯自由能最大：

$$r_c = \frac{kb}{2\pi\tau} \quad (\Delta G' = 0 \text{ 时}) \quad (1.5)$$

$$\Delta G_c = E - W = \frac{kb^2l}{2\pi} \ln\left(\frac{r_c}{r_0}\right) - \tau blr_c = \frac{kb^2l}{2\pi} \left[\ln\left(\frac{kb}{2\pi\tau r_0}\right) - 1 \right] \quad (1.6)$$

则剪切力：

$$\tau_y = \frac{kb}{2r_0\pi} \exp\left[-\frac{2\pi\Delta G_c}{klb^2} + 1\right] \quad (1.7)$$

利用 Tresca 屈服准则：

$$\sigma_y = 2\tau_y = \frac{kb}{r_0\pi} \exp\left[-\frac{2\pi\Delta G_c}{klb^2} + 1\right] \quad (1.8)$$

从以上方程中可以知道，临界屈服应力与片晶厚度有关，与实验温度、应变速率有关（ k 和 ΔG ）。上述方程未考虑到具体的滑移面(hk0)，以及该滑移面必须是分子链的折叠面等因素，剪切模量 k 是剪切模量 C_{44} 、 C_{55} 的几何平均值， $k =$

$(C_{44} \cdot C_{55})^{1/2}$, b 的大小为分子链方向上的晶格胞参数。 ΔG 正比于绝对温度 T 。

上面两部分分别简要介绍了聚合物的力学性能和结构变化。另外一个重要的问题是, 如何把微观结构的变化与力学性能对应起来, 原位在线地观测材料形变过程中的结构变化, 并研究结构变化对材料力学性能的影响。

1.3.4 连接高分子微观结构与宏观力学性能的桥梁-原位拉伸装置

原位拉伸装置

无论是学术上还是工业研究上, 建立聚合物的宏观力学性能和微观结构的直接关系一直是人们关注的课题。该领域的研究目的在于如何从分子水平上设计材料, 或者从微观尺度上加工制备高分子材料, 获得具有特殊性能的产品, 满足人们的需求, 并尽量的避免失败和弯路。尽管人们做了大量的工作, 但至今为止, 尚未得到一个普适的规律。只有真正引入材料的“固有形变”行为 (intrinsic deformation behavior), 人们对该领域的认识才能得到显著进步。对于所有的材料, 在微观结构与宏观性能之间存在一个桥梁-材料的加工历史, 包括热历史和机械历史。过去研究材料力学性能大都采取非原位检测的方式, 即首先制备好样品, 然后分别独立的表征结构和力学性能, 最后再把结构和性能关系联系起来。这种研究方法存在两个问题: 一、结构检测点和力学性能检测点可能不统一, 从而出现结构与性能数据的错位; 二、在材料的力学性能测试 (如拉伸、压缩) 过程中, 材料经历一个结构变化过程, 这一过程与测试的条件相关。仅将材料最初的结构与力学性能进行关联对材料本身的应用影响不大, 但无法准确探寻材料结构与性能的关系。原位在线检测手段可以在同一样品甚至同一检测位置同时获得材料的结构和性能数据, 从而能直接将二者关联, 得到高分子材料结构对其力学性能的影响关系。原位检测材料结构与性能手段已经成为共识, 被国际上广为接受并大力开展。1992 年 GS.Christain 首先发展了一种可控拉伸手段^[39-40]如图 1-13:

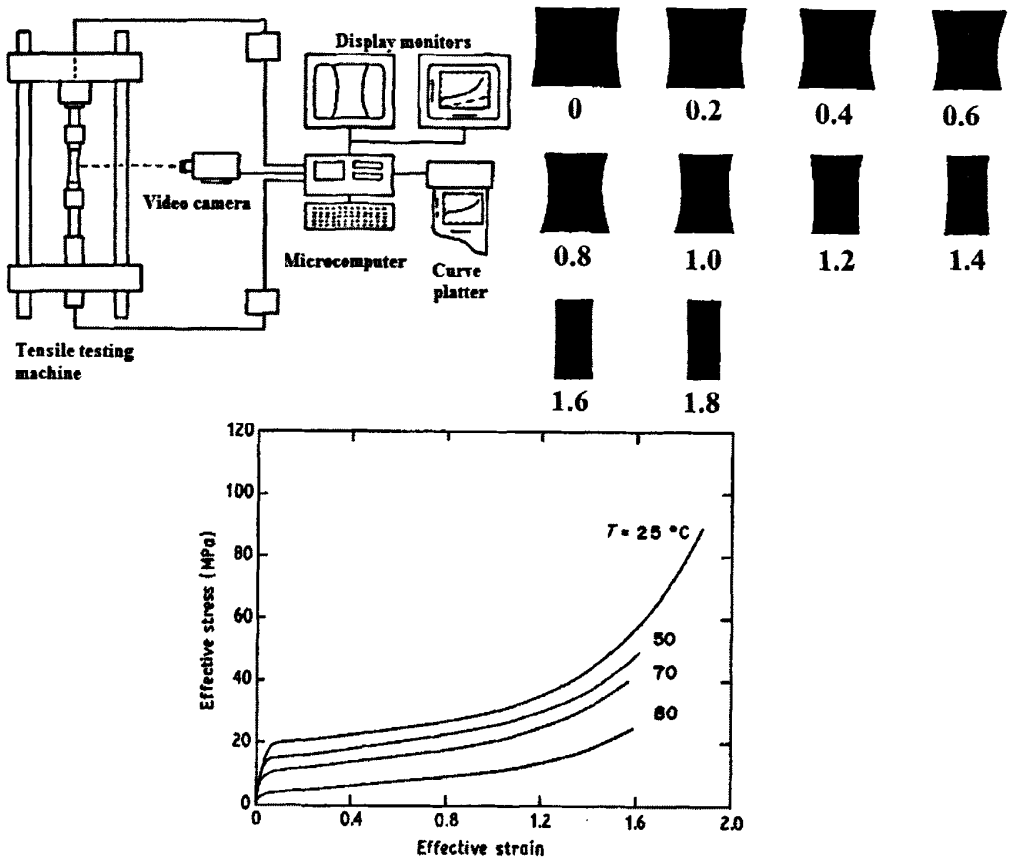


图 1-13 原位拉伸装置结构示意图、样品几何形状变化和真应力-应变曲线^[40]

该装置的最大改进是在原有的拉伸装置基础上配套了一个高分辨率的 CCD 摄像头，人们可以实时观测样品在形变过程中的几何形状变化。这种检测手段上的进步，使人们能够研究材料在拉伸过程中的“固有形变行为”，从而得到材料在仿射形变过程中的真实得应力分布。几乎在同时（1994 年）BC. Mary^[41-42]也利用相同的检测手段研究了单轴拉伸和压缩实验中某些高分子材料的“固有形变行为”。利用原位拉伸装置，可以同时测得材料的力学曲线和样品几何形状变化，可精确判断样品中细颈出现的时间和位置。假定样品的形变是单轴伸展，形变过程中体积不变，可以得到以下关系^[8]：

$$\text{True strain} = L_t / L_0 - 1 = (W_0 / W_t)^2 \quad (1.9)$$

$$\text{True stress} = F_t / (W_t D_t) = F_t / [(W_t^2 / W_0) D_0] \quad (1.10)$$

上式中： W_0 和 D_0 是初始样品的宽度和厚度， F_t 、 W_t 、 D_t 是随着时间变化的外力、样品宽、样品厚，其中 $D_t = (W_t / W_0) D_0$ ，应变速率通过真应变 vs. 时间的

变化曲线计算,得到单轴拉伸时材料的真应力-真应变曲线。将原位拉伸装置和检测手段联用可以得到材料的微观结构变化和力学性能关系。这种实验手段上的进步对于高分子结构与性能关系的研究至关重要。同时原位检测装置可以作为在线检测微观结构变化与力学性能关系的桥梁,使人们能够在线、实时的观测材料中结构与力学性能的关系。

目前为止,在国际上已经开展了原位检测聚合物力学性能与结构关系的研究,荷兰埃因霍温大学的 Meijier^[44-45]研究组和国际上众多研究组经过最近 20 年的连续工作,似乎对无定形高分子材料力学性能已建立起较好的描述。但是,由于目前对玻璃化转变还没有成熟理论,现有无定形高分子材料结构与力学性能关系的理论还需要进一步完善。B. S. Hsiao^[46]等利用同步辐射小角、广角 X 射线原位测量聚合物在形变过程中的结构变化,以双向拉伸、剪切等手段测量晶体聚合物的相变、分子链取向、晶体取向等结构变化,做了大量的工作。Strobl^[47]小组利用往复拉伸实验,测得聚合物材料中晶体部分和非晶部分在塑性形变过陈各种的结构变化情况。由于结晶性高分子的结构比无定形高分子要复杂得多,目前尚无一个真正完善的理论可描述其结构与性能的关系。结晶性高分子包含多尺度的结构,从微米到毫米尺度的球晶,几十纳米的片晶层,约 10 纳米尺度的片晶,晶体内分子链的排列(不同晶型结构和无定形区分子链的构象)等。如果再考虑到晶体尺寸分布和取向,片晶和片晶层间的连接链分布和无定形分子链的缠结和取向等结构参数,将材料的宏观力学性能与所有这些结构参数对应是一个非常伟大的挑战。

1.4 论文选题意义和目的

1.4.1 原位 WAXD 检测拉伸过程中非晶硫的结构变化和力学性能关系

非晶态又称无定形态,是指物质的微观结构处于一种混乱的无规则状态,是一种热力学上的亚稳态。非晶态固体有两个主要特征:第一是结构上的长程无序短程有序;第二是相对于同组份的晶态固体来说,非晶态固体处于较高能量状态,是某种准平衡态。日常生活中人们用到的非晶态材料很多,比如:玻璃、金属玻璃、非晶态半导体、非晶态聚合物材料等等。非晶态材料作为新型的功能材料已获得越来越广泛的应用,例如精密光学仪器中的关键元件-光学玻

璃、非晶硅半导体材料、非晶硅太阳能电池、以及具有特殊力学、电学、磁学、超导、耐腐蚀等特性的金属玻璃。我们利用快速增压的方法，第一次成功地制备出大块的非晶硫材料^[92]。在工业应用上，硫系非晶态半导体是除硅系非晶态半导体以外，目前研究的最多的另一种半导体材料，对于工业应用有很高的价值。对非晶硫材料的力学性能与结构变化关系的研究很有可能扩大材料的应用领域，并有助于制备新型的具有特殊物理性能的高分子材料。

另外，非晶硫还是一种超分子材料（详见第三章）。超分子聚合物属于功能高分子材料，主要应用在物理、化学、生物医用、多功能转换（电光转换）和超分子器件等方面。超分子具有新奇的光敏、热敏、开关等可控的特征，高分子器件、新型磁性材料等多种功能材料，在生命过程中也广泛存在具有各种独特功能的自组装体。分子不再是保持物性的最小单位。

目前为止，对于超分子材料力学性能的研究很少，我们利用原位在线广角 X 射线衍射技术，第一次实时观测到超分子聚合物非晶硫在拉伸过程中的结构变化和力学行为关系。非晶态高分子是一种亚稳态结构，室温（温度为 25℃）时，非晶硫处于亚稳态，温度效应可以导致非晶材料结晶形成稳定的晶体相（比如：斜方晶 S₈）。同时，拉伸行为对非晶硫的结构变化也有很大的影响，外界的拉伸速率也起着至关重要的作用。即非晶硫对温度和外力场的作用都很敏感。为说明高分子加工过程中温度和外力场对材料结构和力学性能的影响，研究两种外界效应的耦合竞争对超分子材料的作用，我们选取非晶硫为研究对象。

1.4.2 原位同步辐射 WAXD 检测拉伸过程中的 sPP 的结构变化

间规聚丙烯（sPP）属于聚烯烃类高分子，是具有高弹性、热塑性、低结晶度的聚合物。具有优异的物理性能，比如：低密度，良好的柔韧性和透明性；等规度较高的间规聚丙烯结晶度高、冲击强度高、耐化学品、耐溶剂性好、耐辐射、耐介电击穿高、熔点可以高达到 270℃ 等化学物理特性，正因为这些独特的性能，该材料可以满足有特殊性能要求的制品应用。

sPP 材料很早就被人们发现并应用。但是由于早期的 sPP 材料结晶度很低，熔点也很低，这种材料没有广泛地应用到工业和商业上。直到 1980 年发现单中心金属触媒后，具有高度等规度的 sPP 材料被合成出来。至此，人们可以根据需要，合成不同等规度的 sPP 材料，使得这种材料的应用日趋广泛。近几年来

在 sPP 材料的结构和性能研究上, Claudio De Rosa^[97-101]小组做了大量的工作, 研究等规度对该材料的结构和力学性能的影响。对于这种具有优异力学性能和等规度可修改的材料, 研究其力学性能与结构关系, 可以获得结构决定其力学性能的机理, 该研究对指导生产和理论研究都将有重要意义。

众所周知, 材料的结构决定材料性质。本实验重新修饰 sPP 材料初始的结构状态, 利用不同温度等温结晶和快速淬冷手段, 得到具有不同片晶厚度的晶体聚合物, 研究片晶厚度对其力学性能的影响。同时在线观测结构变化和力学性能的关系。利用同步辐射光源波长连续可调、强度很高、时间分辨率高等优势, 得到 sPP 材料在拉伸过程中的结构变化等信息。

1.5 本论文各部分的主要内容

本论文分为三个部分, 第一部分介绍高分子结构检测中的检测手段(包括小角X射线散射、广角X射线衍射、同步辐射X光源), 第二部事精密单轴双向拉伸装置的设计理方案、标定和实际应用。第三部分是原位X射线检测非晶硫、间规聚丙烯材料在拉伸过程中的力学性能和结构变化关系, 主要从两个方面出发: 1) 拉伸过程中超分子非晶硫材料的结构变化与力学性能关系; 2) 晶体聚合物的力学性能与结构关系。论文各部分内容如下:

第一章——绪论, 主要介绍拉伸在分子材料加工和分子材料力学性能表征上的应用情况, 研究对象包括玻璃态无定形分子材料-结晶性分子材料-超分子材料。简单介绍了分子材料的微观结构, 拉伸过程中分子材料的结构变化和原位拉伸装置。

第二章——主要介绍小角X射线散射、二维广角X射线衍射、同步辐射X射线衍射等检测手段在分子材料结构上的应用。检测分子材料不同尺度的结构变化和力学性能关系。

第三章——原位精密拉伸装置的设计、标定和应用。本章主要介绍国内外拉伸仪器在分子物理中的应用状况, 我们所设计的拉伸装置的优势, 拉伸装置的设计、控制、及工作情况。

第四章——原位WAXD检测拉伸过程中非晶硫的结构变化和力学性能关系。介绍了温度、拉伸速率对其结构变化的影响, 在温度场和外力场的作用下材料结构变化和力学性能关系, 定量地讨论了拉伸速率对非晶硫相变、结晶度变化

的影响。

第五章----介绍了不同片晶厚度对sPP材料力学性能的影响,以及拉伸过程中sPP材料的结构变化情况。简单分析了在单轴拉伸的情况下不同方向的片晶受力情况。

第六章----为本论文的工作进行了总结和展望。

第 2 章 高分子材料的结构表征方法

2.1 二维广角 X 射线衍射 (WAXD)

2.1.1 X 射线简介

X射线衍射是德国科学家劳厄 (M.V. Laue) 于1912年证实的, 他同时还证实了晶体具有周期性结构, 提出了劳厄方程, 定量的联系了衍射方向与晶体结构周期性间的关系。布拉格父子第一次用X射线衍射解出了氯化钠晶体的结构。X射线单晶衍射测定了大量的矿物、无机物、有机物、金属有机络合物等的分子和晶体结构。彻底改变了经典的晶体学和矿物学等学科, 发展出了晶体化学、固体物理学、X射线晶体学等多种新学科。可以说X射线研究方法的发现与建立对科学研究意义重大!

X射线是一种电磁波, 其波长范围是0.01—10nm, 考虑到传播过程中X射线的穿透性, 把波长大于0.3nm的部分称为软X射线, 把波长小于0.3nm的部分称为硬X射线; X射线不仅具有波动性, 还具有明显的粒子性, X射线的传播可以看作是具有一定能量和动量的粒子—光子的运动。广角X射线衍射检测的散射角度比较大, 可以用来研究材料的晶胞结构。针对高聚物进行研究的X射线衍射方法中的波长一般在0.05到0.25nm之间。其中最常用光源靶材是铜靶 (CuK α), 对应的X射线波长为0.154nm, 另外还有以钨靶为光源的X光, 光的波长为0.07107nm, 这个波长范围与高分子晶区的晶胞参数0.2到20nm之间的尺度可比。X射线是一种电磁波, 其电场成分表示为:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = E \exp\{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)\} \quad (2.1)$$

其中, \vec{k} 为波矢, 大小为 $2\pi/\lambda$, λ 为波长, ω 为角频率。 \vec{E} 为电场矢量, E 为振幅。X射线的波动性质使他在投射到物质上以后会产生散射、干涉和衍射。由这些尺度的信息可以提供物质内部丰富的结构信息。

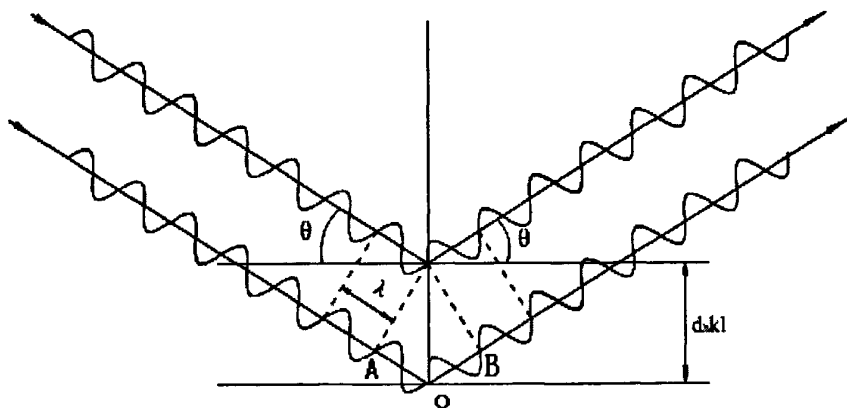


图 2-1 广角 X 射线衍射示意图

广角 X 射线衍射的基础是 Bragg 公式，如图 2-1 所示。晶体空间点阵结构看成一簇平面的原子点阵结构， (hkl) 代表一组平行面网，设面间距为 d ，入射 X 射线波长为 λ ，与网面成 θ 角度方向入射，衍射 X 射线可以看作在这簇平面点阵上的反射，X 射线通过相邻两平面后的光程差等于 $OA + OB = 2d \sin(\theta)$ 。当 X 射线发生衍射，则经过相邻平面的 X 射线的光程差一定等于波长的整数倍，即

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad n=1,2,3,\dots \quad (2.2)$$

式中 d 为晶面间距， θ 为 X 射线束与平面夹角， λ 是 X 射线的波长。晶面间距 d 越大，对应的 θ 越小。X 射线在晶体中产生衍射，其入射角、晶面间距、入射波长必须满足布拉格方程。布拉格方程中的整数 n 称为衍射级数。当 $n=1$ 时，相邻晶面的“反射线”的光程差为 1 个波长，称为一级衍射； $n=2$ 时，相邻晶面的反射线光程差为 2λ ，产生二级衍射。依次类推，至 n 级衍射。

$$\text{其中} \quad n \leq 2d / \lambda \quad (2.3)$$

因此，晶体中能够产生衍射的晶面数是有限的。

2.1.2 X 射线衍射分析在高分子材料中的应用

大多数高分子材料是由晶区和非晶区组成，特殊的聚合物还形成某种程度有序的单晶体系或完全无序的非晶态，对于无择优取向结构，虽然晶区的分子链是取向的，但每一个晶粒是无规排列的，材料表现出来的是各向同性。非晶

区的分子链是无规的，在各个方向表现随机取向（各相同性）。高分子材料的加工过程中常常伴随着材料的挤压、拉伸、拔丝等外力场作用，使聚合物晶体择优取向，与此同时，非晶区的分子链趋于向拉伸方向排列，导致非晶的取向甚至是材料中的非晶部分结晶，使取向的晶区含量进一步增大，造成取向“诱导结晶”。利用二维 X 射线衍射，可以得到加工过程中高分子材料的很多微观结构信息：

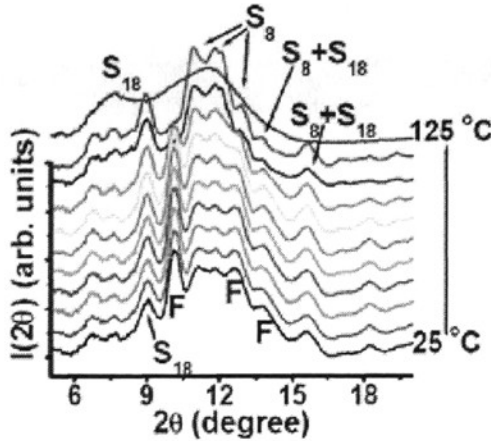


图2-2 加热过程中含有少量环晶硫的纤维硫的相变过程^[127]

(1) 通过高分子材料的衍射图，可以确定材料内部的物相组成。如图2-2所示：该图为加热过程中含有少量环晶硫的纤维硫的相变过程。WAXD衍射可以确定高聚物中所包含的结晶物质是以什么样的结晶形态存在，X射线衍射峰位置取决于晶胞的形状、各晶面的晶面间距，衍射线的强度取决于晶胞内原子的种类、数目及排列方式等等。每种晶体物质都有其特有的结构，因此具有各自特定的衍射花样，当材料中包含两种或两种以上的晶体形态时，他们的衍射花样也不会相互干涉。从某种意义上讲，晶体部分的衍射花样是晶体内部结构的独有表征，根据这些衍射花样就可以确定物质中的晶体结构。实际操作是：利用二维X射线衍射仪得到的是二维衍射图片，经过Fit 2D软件处理，可以得到材料的一维衍射曲线。根据布拉格公式计算晶面间距，来确定材料中的晶体结构和组成：

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.4)$$

求出d值可以求取点阵常数，不同晶系有着不同数量的点阵常数，需要有相应数量的衍射线才能求出来，但是这样求出来的点阵常数的精度不高，经过误差分

析可以得到立方晶系的:

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{\Delta d}{d} = -\Delta(2\theta)\text{ctg}\theta \quad (2.5)$$

要得到精确的点阵常数需要: 1) 衍射峰位置 2θ 的测量误差要非常小, 2) 使用较高 2θ 区的衍射峰, 发展外延法求出点阵常数, 然后将点阵常数对 2θ 角做图并外延到 $2\theta=90^\circ$ 而求出精确的点阵常数。也可以利用高光强的光源(同步辐射光源)可以得到高分辨率高准确率的粉末衍射谱, 2θ 的测量准确度比实验室粉末衍射要高的多, 测出的点阵常数当然也会更准确。

(2) 材料中取向度的测定。高聚物中晶体部分和非晶部分的取向度可以通过二维广角X射线衍射图谱获得。

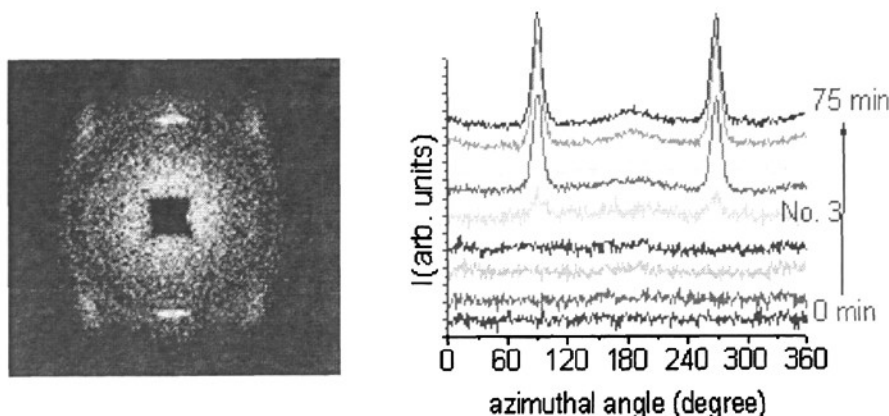


图2-3 拉伸诱导的晶体取向图^[127]

如图2-3所示为非晶硫拉伸过程由拉伸诱导的晶体取向图。高分子材料经过拉伸、挤压、旋压等形变过程后, 材料内晶体部分会出现取向规律, 材料呈现出一定程度的各向异性。如挤压和拉伸会使晶粒的某个晶面或晶向与特定的加工方向相对应, 这种非无规排列就称为择优取向, 对应于无规样品的均匀衍射圆锥就变成了不均匀衍射圆锥, 可以通过个衍射圆锥上的衍射强度的不均匀分布来定量研究材料的取向度。取向态结构对高分子的力学性能有重要的影响, 所以加工条件如何影响结构的取向, 从而最终导致性能上的差异对于实际工程应用有着非常重大的意义。例如可以用来制作防弹衣的超强聚乙烯纤维, 就是充分利用的聚乙烯高分子的高度取向使材料力学的性质有显著的提高。由此可见

取向已经成为一项基本的结构信息。整个材料的取向分布可以通过X射线衍射极图得到，取向度用取向参数来表示：

$$f = \frac{3(\cos^2 \theta) - 1}{2} \quad (2.6)$$

θ 为分子链主轴与取向方向间的夹角，于是：

$$\cos^2 \theta = \frac{\int_0^{\pi/2} I(\theta) \cos^2 \theta \sin \theta d\theta}{\int_0^{\pi/2} I(\theta) \sin \theta d\theta} \quad (2.7)$$

(3) 材料的结晶度的定量化计算。如图2-4为拉伸过程中硫样品各组分含量的变化情况。

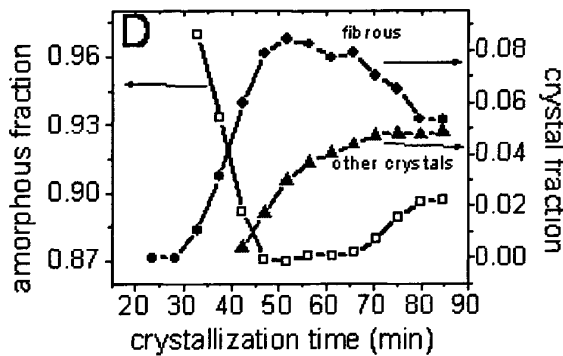


图2-4 拉伸过程硫样品各组分的含量变化^[127]

结晶度是高聚物晶体中晶区部分占有的质量分数或体积分数，是表征结晶性聚合物的重要参数之一。WAXD法测定聚合物结晶度的依据是：某个体系对X射线的总衍射强度与体系被照射部分中结构基元的总数成正比，而与体系的序态无关，对于结晶性高分子这种由晶区和非晶区组成的两相体系，他的总的衍射强度是晶区与非晶区衍射强度之和。这就要求分别求出晶区部分和非晶区部分的衍射强度。我们用到的方法是分峰法计算高分子材料的结晶度。这种方法最早是在1971年提出来，对于一维X射线衍射图像经过分峰处理后，可以用衍射峰的面积代表晶区和非晶区的相对含量，从而计算各个部分的结晶度。另外，X射线可以分别给出某一特定晶面组的排列情况，利用面积的变化，可以推测这组晶面族的相对含量，这也是X射线衍射法测定材料的结晶度的优势之一。衍射峰的形状

通过高斯-柯西混合函数表征:

$$Q_i = f_i A_i \exp \left\{ -\ln 2 \left[\frac{x - P_i}{W_i} \right]^2 \right\} + \frac{(1 - f_i) \cdot A_i}{1 + [2(x - P_i) / W_i]^2} \quad (2.8)$$

上式中 x 是角度变量, f_i 是第 t 个衍射峰的峰形因子, A_i 是第 t 个衍射峰的高度, P_i 是第 t 个衍射峰的位置, W_i 是第 t 个衍射峰的半高全宽。非晶部分的径向形状用三次多项式表示:

$$B = a + bx + cx^2 + dx^3 \quad (2.9)$$

用origin软件中的高斯多峰拟合就可以得到不同晶面衍射峰 A_c 和无定形峰的面积 A_a

$$w = \frac{\sum A_c}{\sum A_c + fA_a} \quad (2.10)$$

上式中 f 为校正因子, 通常简化模型假设 $f=1$, 则结晶度就等于晶体的衍射峰面积与总面积之比。

(4) 晶粒尺寸的测量: 应用反射球做图法能够知道: 在特定的几何结构上, 某个衍射是否有可能发生, 以及在什么方向上发生。可是实验观察到的衍射峰并不只在一个特定的几何方向上, 而是出现在围绕该方向上的一个不大的立体角范围内。因此, 材料的衍射是峰形曲线, 这种现象是衍射宽化。晶粒尺寸太小会导致X射线衍射的宽化, 反过来利用X射线的衍射宽化, 可以推到材料中的晶粒尺寸。根据X射线衍射方法测量微晶大小的理论, 当高聚物微晶的尺寸接近入射X射线波长时, 衍射线宽化, 随着微晶尺寸的减小, 衍射线越来越弥散, 一般来说当微晶的大小在25Å以下时, 就不对入射X射线产生相干的散射, 仅产生背景散射, 当高聚物材料的有序结构只有这样大小或是更小时, 就成为非晶态高聚物。用谢乐公式可以推到晶粒的大小:

$$L_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.11)$$

其中 L_{hkl} 是垂直于(hkl)晶面的微晶尺寸, K 为谢乐常数, β 为半高宽时, $k=0.89$ 。
 β 为半积分宽度时, $k=1$ 。

2.2 小角 X 射线散射 (SAXS)

小角 X 射线散射 (SAXS) 是在靠近原光束附近很小的角度范围内, 也就是在倒易点阵原点附近处电子对 X 射线的相干散射现象。SAXS 的物理实质在于散射体和周围介质的电子云密度的差异。小角散射花样、强度分布与散射体原子组成以及是否结晶无关, 仅与散射体的形状及大小分布有关。相比波长来说, 被辐射物体的有效尺寸越大则散射角越小, 当 X 射线穿过与本身的波长相比具有很大尺寸的高聚物和生物大分子体系时, 散射效应皆局限于小角处。

小角 X 射线散射的小角很多人用散射角度来区分, 实际上更应该是散射矢量的范围小。所以小角 X 射线散射常用来研究高分子数百埃乃至上千埃以下的亚微观结构。高分子材料, 包括单一体系的均聚物, 聚合物共混物的混合体系, 嵌段与支化共聚物体系, 纤维增强塑料的复合体系及高分子磁性材料等体系都可以应用。可以用来检测晶体的长周期、片晶厚度、无定形区厚度、过渡层、微相分离、微相尺度等。并且不同的微相分离结构, 其衍射峰的散射矢量之比是不同的。例如当高分子形成片晶时, 衍射峰位置之比为 $1:2:3:4\dots$ 等; 当形成体心立方排布的球时, 衍射峰位置之比为 $1:\sqrt{2}:\sqrt{3}:\sqrt{4}\dots$; 当形成六方排布的柱形时, 衍射峰位置之比为 $1:\sqrt{3}:\sqrt{4}:\sqrt{7}\dots$ 。因此, 利用衍射峰位置可以判断微相分离结构。同时, 通过 SAXS 衍射峰位置的变化, 还可以观察这些有序相的相互转变。

在很小散射角范围内的散射中, 不相干散射虽然存在但是非常弱, 可以忽略不计, 所以现在只考虑相干散射。小角 X 射线散射是粒子中不同位置的电子的相干衍射, 由于在很小的散射角度范围内, 所以偏振因子取 1, 各个方向的散射振幅相等, 如图所示, 当 X 射线受到两个互相靠近的电子 A_1 、 A_2 散射时, 散射方式如下图:

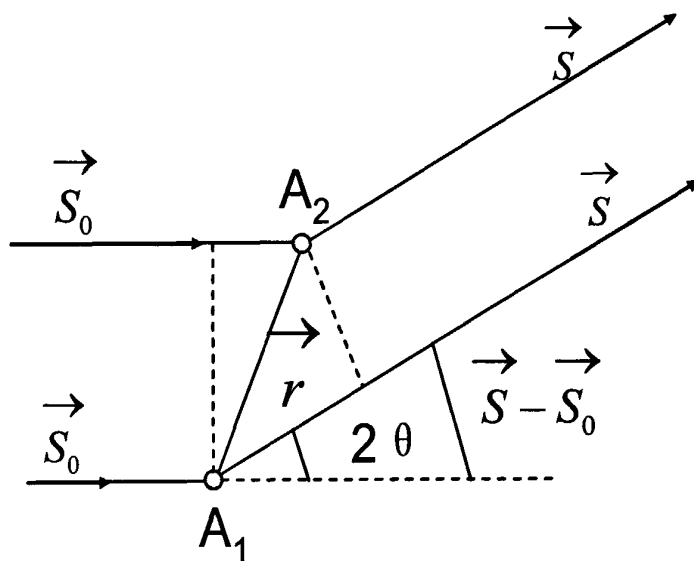


图2-5小角X射线散射示意图

入射方向上的单位矢量是 \vec{S}_0 ，散射方向上的单位矢量是 \vec{S} ，
定义为散射矢量：

$$\vec{S} = 2\pi(\vec{S} - \vec{S}_0) / \lambda \quad (2.12)$$

$$\text{则 } S = |\vec{S}| = |2\pi(\vec{S} - \vec{S}_0) / \lambda| = 4\pi \sin \theta / \lambda \approx 4\pi \theta / \lambda \quad (2.13)$$

某个粒子中单个原子的散射振幅：

$$A_k(\vec{S}) = f_k A_e(\vec{S}) \exp(-i\vec{S} \cdot \vec{r}_k) \quad (2.14)$$

其中 f_k 为原子的散射因子， $A_e(\vec{S})$ 为X射线受到一个电子散射时的散射播振幅。
散射体系中，该粒子的散射振幅为：

$$A(\vec{S}) = \sum_{k=1}^n f_k A_e(\vec{S}) \exp(-i\vec{S} \cdot \vec{r}_k) \quad (2.15)$$

该粒子总体的散射强度为：

$$\begin{aligned} I(\vec{S}) &= A(\vec{S}) \cdot A^*(\vec{S}) = |A(\vec{S})|^2 \\ &= A_e^2(\vec{S}) \left| \sum_{k=1}^n f_k \exp(-i\vec{S} \cdot \vec{r}_k) \right|^2 \\ &= I_e(\vec{S}) \sum_k \sum_e f_k f_e \cos \left[\vec{S} \cdot (\vec{r}_k - \vec{r}_0) \right] \end{aligned} \quad (2.16)$$

根据经典电磁散射理论，波长为 λ 的 X 射线，被单电子散射后，距该电子 R 处的散射强度可以用 Thomson 公式表示：

$$I_e = \frac{I_0}{R^2} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{1 + \cos^2 \varepsilon}{2} \quad (2.17)$$

假如一个粒子中的总电子数为 n ，第 k 个原子的原子序数为 Z_k ，当散射角度很小时 $f_k = Z_k$ ：

$$n = \sum_k Z_k = \sum_k f_k = \rho_0 V \quad (2.18)$$

则粒子的散射强度为：

$$I(\bar{S}) = I_e n^2 |\phi(\bar{S})|^2 \quad (2.19)$$

$\phi(\bar{S})$ 为散射函数，他与粒子的大小、形状、散射方向有关。

我们一般认为低结晶度高分子是形状相同，大小均一的稀薄体系则：

$$|\phi(\bar{S})|^2 = 1 - S^2 R_k^2 + \dots \approx \exp\left(\frac{-S^2 \bar{R}^2}{5}\right) \quad (2.20)$$

则该粒子的总体散射强度：

$$I(S) = I_e n^2 \exp\left(\frac{-S^2 \bar{R}^2}{5}\right) \quad (2.21)$$

实验中所测量到的散射强度 $I_{obs}(q)$ 并不仅仅只包括结构散射信号，同时还包括背底散射信号 $I_b(q)$ 和两组相的有限界面的信号。在求结构信息之前先需要把背底散射信号扣除。依据 Porod 法则，当散射矢量趋向于无穷大的时候散射强度可以表示为：

$$\lim_{q \rightarrow \infty} I_{obs}(q) = I_b(q) + (K/q^4) \exp(-\sigma^2 q^2) \quad (2.22)$$

式中 σ 与界面厚度有关。常用的办法是把 $I(q)q^4$ 对 q^4 作图，选择对高 q 区线性拟合，拟合线性的斜率就是需要扣除的散射背底强度。

但实验测量到的与散射矢量相关的散射强度 $I(q)$ 是三维空间中各向同性的散射强度，对于片晶形态需要通过 Lorentz 修正 $I_1(q) = cI(q)q^2$ ，转化为一维散射强度 $I_1(q)$ ，其中 c 是常数。于是相关函数和界面分布函数就会变成如下形式：

$$\gamma_1(r) = \left[\int_0^{\infty} I_1(q) \cos(qr) d_q \right] / Q \quad (2.23)$$

$$g_1(r) = \partial^2 [\gamma_1(r)] / \partial r^2 = \left[- \int_0^{\infty} I_1(q) q^2 \cos(qr) d_q \right] / Q \quad (2.24)$$

其中 Q 是一个不变量, $Q = \int_0^{\infty} I_1(q) d_q$

界面函数, $G_1(q)$, 是界面分布函数的傅立叶变换:

$$g_1 = \int_0^{\infty} G_1(q) \cos(qr) d_q \quad (2.25)$$

式中 $G_1(q)$ 是:

$$G_1(q) = \lim_{q \rightarrow \infty} I_1(q) q^2 - I_1(q) q^2 \quad (2.26)$$

上面函数式中所有积分都应该是 $0 \leq q \leq \infty$ 的区域内的积分, 但在实际测量上要实现从零到无穷大的散射矢量的检测范围是不可行的。因此如果检测器的探测散射矢量范围是从 q_1 到 q_2 , 则总的积分可以分为三个部分的总和。例如不变量 Q :

$$Q = \int_0^{q_1} I(q) q^2 d_q + \int_{q_1}^{q_2} I(q) q^2 d_q + \int_{q_p}^{\infty} I(q) q^2 d_q \quad (2.27)$$

第一项积分是以 q_1 和 $I(q_1)q_1^2$ 为底的三角形的面积; 第二项是实验数据的积分; 第三项是以 q_p ($q_p < q_2$) 为 Porod 区域的起始值, 然后通过 Porod 法则来进行计算的结果。在 Porod 区域内, 散射矢量符合如下关系:

$$\lim_{q \rightarrow \infty} I(q) = K / q^4 \quad (2.28)$$

式中 K 是 Porod 常数, 因此上面总的积分就可以写成:

$$Q = \frac{1}{2} I(q_1) q_1^3 + \int_{q_1}^{q_p} I(q) q^2 d_q + K / q_p \quad (2.29)$$

2.3 同步辐射光源简介 (SR)

1947年人们首次利用同步加速器中高速电子辐射出了同步辐射光, 这是高

能带电粒子切割磁场时向外辐射的“白色光”。简称SR，SR就是同步加速器或储能环中的高能电子以接近于光速的速度做加速运动时所辐射出来的电磁波。

同步辐射加速器的初衷是作高能物理研究，但是，电子在高速运动时向外辐射同步辐射光，这种结果带来的是电子能量的大量损失。当时同步辐射光是人们要努力消除的。但是很快人们就发现了SR的广阔应用领域：从原子、分子物理化学、光化学、固体物性、表面界面和吸附学、凝聚态相变、局域结构、晶体缺陷、核物理学、化学一直到分子生物学、细胞生物学、地学、医学和工学等领域。从20世纪的60年代至80年代世界各国先后建立了几十个同步辐射光源。我国也在北京、合肥、上海和台湾相继建立了同步辐射光源。我国建立的光源分为：一代光源（北京光源）、二代光源（合肥光源）和第三代光源（上海光源）。这些光源有专用的，比如合肥同步光源，是专供同步辐射光不做他用；也有兼用的，比如北京的BEPC一边做高能物理研究，一边也做光源使用。上海的第三代光源，其光源性能已达到世界先进水平，可能会作为大型的科研基地

图2-6为同步辐射光源示意图：

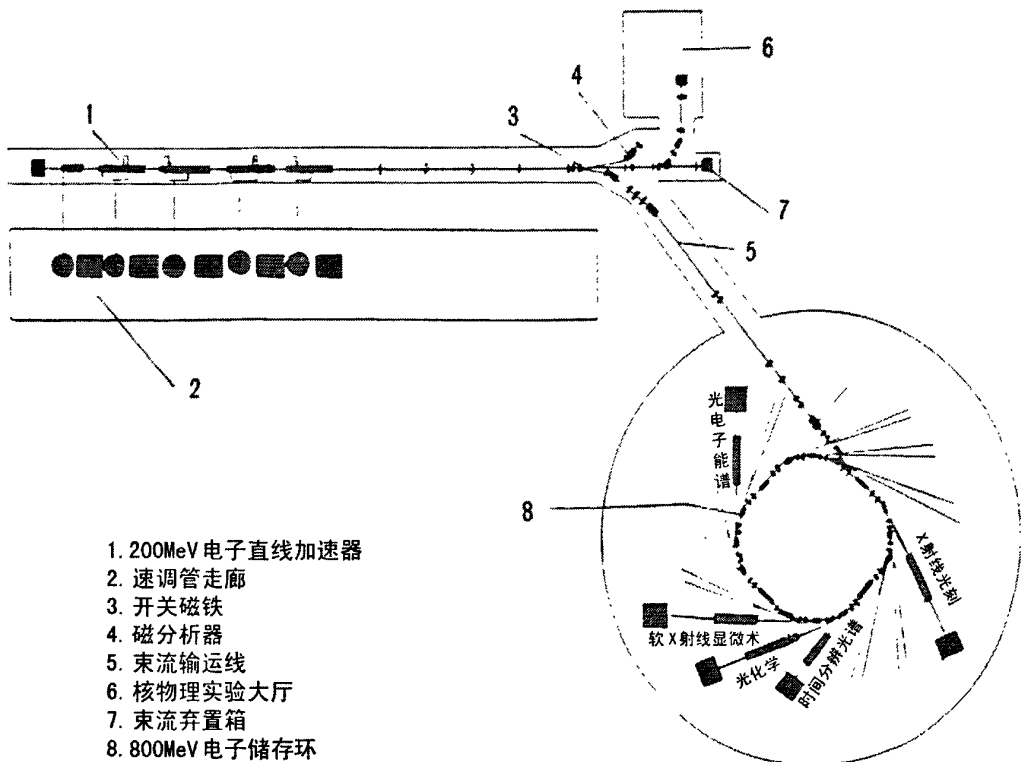


图2-6 合肥同步辐射光源示意图

2.3.1. 同步辐射光的优点

1) 通量大、亮度高

同步辐射是以单位时间内能量的总光子数计算的光通量, 这种光的强度比常规光源大1~4个数量级, 并且由于同步辐射光的前进平面集中在一个很小的立体角中, 所以同步辐射光单位面积内的通量非常高, 比60KW的转靶X射线光源要高出3~6个数量级。随着加速器技术的改进, 这种优势非常显著。高亮度的光源具有很过优势: 亮度高可以大大缩短观测时间, 使用普通的X光源需要数十个小时甚至上百个小时才能完成的实验, 用同步辐射光可能只需要几分钟就可以完成, 如: 各类相变和化学反应以及一些瞬间过程, 没有高强度的光源是无法实时观测的, 实现研究对象观测的电视屏幕实时显现, 也只有依靠高强度的光源才能显现。

2) 频谱宽、连续可调

能量高达 10^9ev 的储能环中的电子辐射的电磁波, 其波普宽度跨及红外、紫外、软X射线、硬X射线直至 γ 射线。并且其谱强度仅仅在临界波长 λ_c 处有一个平坦峰值, 其余部分非常平缓, 可以选用。临界波长 λ_c :

$$\lambda_c = 4\pi\varphi / 3\gamma^3 \quad (2.30)$$

上式中, φ 为电子运动的轨道半径, γ 为电子的总能量与其静止能量之比, 即:

$$\gamma = E / m_0 c^2 = \frac{1}{\sqrt{1 - (v/c)^2}} \quad (2.31)$$

当 v 接近与光速时, γ 的数值很大, 也就是说电子的总能量很大。以 ε 为特征光子能量, 可以表示为:

$$\varepsilon = 2.218 \times E^3 / \varphi \quad (2.32)$$

式中 E 以万电子伏特为单位, φ 以米为单位。SR的波长为0.01nm~100nm左右的范围。因为其强度高和宽广的波段分布, 为X射线结构分析和X射线光谱学提供了强有力的检测手段, 比如: 固体能带结构的精确确定, 表面界面的结构及物性、原子内壳层的电离和共振吸收以及XAFS、高分子材料、生物分子材料的结构精确表征中。

3) 光束的准直性好

SR准直性好, 同步辐射光差不多是一个沿着电子轨道切线方向射出来的平

行光，这种光的发散角度处于零点几到几个mrad度的立体角里，随着电子运动能量的提高光会越来越准直。特别是SR的全体电子的运动速度接近与光速时，几乎都集中在以电子轨道切线方向为轴，半顶角为散射角的倒数量级上的尖锐圆锥内，距离光源25远处的光束发散也只有10mm，良好的准直性不仅确保了光束能量的集中，同时可以大大提高成像的分辨率，例如：高分子里细微的结晶态结构，巨大的蛋白质的稠密的Laue斑点，都能够分辨的清楚。

4) 偏振性好

SR的偏振性非常明显。在电子运动的轨道平面内基本上是100%的平行与轨道平面的线偏振光成分。偏光对于电子态的研究，对于原子、分子电离时光电子角分布情况的研究，对于光电离有关的初态与终态的对称性及轨道杂化的研究，对固体的能带结构、固体表面的重构、吸附、解吸附以及与磁量子数有关的电子跃迁研究，都有重要的意义。

5) 具有特定的时间结构

SR是脉冲光源，它是由加速器或储存环中相隔一定距离的电子（或其他荷电子）束团以很窄的脉宽和时间间隔辐射出来，这些参数都可以通过加速器的设计参数决定。脉冲光源对原子、分子激发态寿命的测定，光化学反应的时间常数的测定以及许多瞬时过程的研究都很有意义。

6) 光谱纯洁无污染

SR的发光机制决定了它是没有污染的，不像通常的X光管那样既有特征辐射，又有因为光管中其他粒子或靶物质上沉积其他物质等导致的杂散辐射，这样会给光管以后的使用和样品信号的分析带来很多麻烦。同步辐射是超高真空环境（储存环中的真空度为 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ Pa）的条件下产生的，不存在普通光源中电极溅射的干扰。另外，SR的特性可以从理论上进行计算，非插入元件辐射的光没有相干性，插入元件辐射的光带有部分相干性等特点。

2.3.2. 同步辐射 X 射线散射

同步辐射X射线衍射装置的构造与实验室设备大同小异，也是由X射线光源、测角器、探测器和记录系统、数据处理系统四个部分组成。但是他们每一个部分的构造有些不同，实验室设备是专用性的，单晶体衍射和多晶体衍射一般不在同一个设备上实现；不同的实验方法，如劳厄法和转晶法要用不同的设备，

同步辐射X射线衍射装置通用性好,在一台装置上只要调换某些零部件就可以实现不同的方法。

由前文介绍可以知道同步辐射光源发射出来的光的频谱是连续分布的。在X射线衍射和散射实验种需要一种特定波长的单色光,这就需把同步辐射光转变为单色光,转变方法是在光路上加装X射线单色器。当辐射光源以某一个入射角度入射到单色器晶体上时,根据布拉格方程理论,只有满足衍射加强条件的光才能发生衍射,这样可以在单色器出口处通过调节单色器晶体的不同角度来选取需要的波长,实现波长的连续可调。对与同步辐射光,波长连续可调的性能是非常重要的,选择不同的波长能够研究不同尺度的材料结构。这是同步辐射光不同与普通光源的关键之一。当X射线波长大于0.2nm时,光电子吸收比较严重,所以X射线波长一般选择小于0.15nm,波长在0.05~0.3nm间连续可调,可以覆盖较多元素的吸收边,常用的单色器单晶材料有硅、锗、石英等。由于这些晶体生长的较好,更加接近于理想的完整晶体,实验结果表明完整晶体与动力学衍射理论的语言吻合,X射线单色器的种类很多,同步辐射常用的单色器有:三角弯晶,双单色器(波长连续可调)、Channel-cut单色器等。同步辐射实验室可以同时做广角X射线衍射WAXD和小角X射线散射SAXS两种实验,给出材料的晶胞尺度的信息和片晶尺度的信息。同步辐射X射线衍射有和同步辐射光源相似的特性:

1) 可以大大缩短测谱时间,比如在制作某些重要的薄膜材料时,要用到挥发性的碱土金属络合物,要研究这些络合物的结构变化很重要,但是由于他们具有挥发性,必须在很短的时间内完成衍射数据收集,只能使用同步辐射光源。

2) 利用同步辐射光的波长可调的性质,可以利用多波长反常散射来解决单晶结构分析中的很难测得的相位问题,这种方法用的已经越来越多。1995年,在NSLS的X4A实验站上就发表了12个采用多波长反常散射法测得的新的分子结构。L. Shapiro等测定了Murine N-Cadherin的第一个Cadherin族的成员,他们用到的就是ESRF的TROIKA波荡器发出的光束的3次谐波。从波荡器发出的光基本上是单色的,这种光的能量可以通过调整波荡器的磁铁间隙来调整,选择由不同波长得到的原子散射因子的差有较大的值时的波长。

3) 由于同步辐射的高强度,可以测得微小的晶体。在现实应用中,不仅仅是某些生物大分子的晶体很小,很多低结晶度的高分子聚合物,晶体含量很少,

只有通过高强度的X光才能测得这些晶体的存在。

2.3.3. 同步辐射在分子材料中的应用

总结起来，同步辐射光具有高亮度、波长范围广并连续可调、光的偏振性好、光的准直性好、时间分辨率高和无污染等特点。是研究物质结构与性能的理想工具，作为一种被人们广泛应用的材料，同步辐射光在分子材料方面的研究的作用非常重要。分子材料的研究所用的同步辐射光主要是硬X射线，利用X射线做小角和广角X射线散射，检测从0.1纳米到100纳米的结构及其变化过程。目前为止，国内分子界利用软X射线，真空紫外，紫外到红外波段的光从事分子材料研究还相对较少。

1) 取向态聚合物结晶和熔化动力学研究

在这个领域中，人们比较感兴趣的是取向态聚合物的结晶是否符合经典的成核和生长机理？结晶聚合物的熔化机理是什么？结晶和熔化过程中片晶厚度和长周期是如何改变的？

a) 各向同性的聚合物熔体的结晶过程，通常可以用成核和生长的机理来描述。假定在结晶过程中晶区和非晶区的电子密度差保持不变。但用小角x线散射研究取向熔体或玻璃体的结晶结果明显偏离这个模型，因此提出一个新的模型，认为从非晶向部分结晶的转变过程中，晶区和非晶区的电子密度差是连续增加，并提出取向结晶的早期模型“缺陷的不稳定分相”，在数学上用Cahn-Hilliard的理论来描述，Fischer等用同步辐射法研究了高度取向交联的顺1,4-丁二烯的结晶动力学机理，用小角和广角X射线散射以5s每一个谱的频率跟踪材料的结晶过程，发现结晶过程中纤维方向上相邻晶片之间的平均距离再减小，证明了成核和生长的模型不能解释取向聚合物的早期结晶。

b) 为了弄清楚结晶聚合物的熔化机理，用同步辐射法研究了取向的顺1,4-丁二烯于-4.5℃结晶后在室温下的熔化动力学。用广角小角X射线以每2秒一个点的间隔来跟踪样品的熔化过程，对小角散射图进行了傅立叶转换得到电子密度相关函数，和结晶过程中的相反，熔化的早期先发生峰位向高值方向移动，表明长周期在逐渐增大；熔化后期峰位保持不变，只是峰强度随着熔化过程不断的减小，Strobl等人发展了一种用相关函数估算结构参数的技术，可以得到两相结构有关的结构参数：比如平均片晶厚度、晶区和非晶区电子密度差、

数均长周期和最可几长周期。结果发现熔化过程中存在着以下结构变化：熔化初期，晶片的厚度保持不变，长周期增加，比内表面积减少。表明了在这个阶段发生了片晶数目的减少。和结晶后期发生的过程相反，熔化初期片晶的厚度不变，但横向尺寸减少。随后，片晶的数均厚度减少，此时发现晶区厚度的减少和非晶区厚度的增加，说明了在此过程中，晶体中存在着表面熔化。最后是整个晶体的熔化。

2) 用同步辐射光观察高于结晶温度下热处理时的结构变化

聚合物在高于结晶温度下热处理时，可以观察到长周期的增加，这是因为片晶的增加。片晶厚度的增加是由于熔化和重结晶引起的，还是由于链扩展引起的？可以通过热除了过程中小角散射的变化来回答上述的问题。

3) 聚合物相分离过程中的研究

大部分高分子共混物在高于某一临界温度时出现相分离。Endres 等研究了聚四氟乙烯和聚丙烯酸乙酯共混物的熔化过程，观察到晶体熔化后又出现小角散射强度的增加，是由于法身相分离时组分起伏引起的。

4) 用同步辐射小角 X 射线散射研究银纹的产生

高分子材料在拉伸、压缩过程中。往往伴随着银纹的产生，银纹并不是空穴，银纹内部材料的密度低于原料的密度，因此银纹产生后对应着特定的电子密度分布差别，利用小角 X 射线衍射可以测得，在某些高分子材料的形变过程中，银纹可能在一个很小的时间内大量的产生，需要高分辨率、高强度的 X 射线才能测得。同步辐射光的超高亮度可以满足研究的需要。

5) 同步辐射强 X 射线的广角散射

a) 同步辐射 X 光可以检测结晶变体的类型；b) 可以测定取向态聚合物的结晶动力学，获得聚合物取向度的信息；c) 除了测定聚合物的结晶度、取向度以外，还能得到有关晶体完整性和晶体尺寸的信息。

第 3 章 原位精密拉伸装置的设计、标定及应用

3.1 背景技术、现状及其需求

材料的结构变化与力学性能关系是材料科学研究领域的中心课题。通常，研究人员是在常规拉伸实验机（如万能拉力机）上检测材料的力学性能，但是由于缺少相应的结构表征装置，这样的检测只能得到材料的力学性能，无法得到材料对应的结构变化，也就无法得到材料在拉伸过程中的结构变化和力学性能的关系。

另一方面，人们通常利用一些光谱分析比如：小角 X 射线衍射散射、红外光谱分析、小角激光散射、光学显微镜等检测手段获得材料的结构信息。结合上面提到的材料力学性能测试装置，可以分别获得形变过程中被测样品的结构变化和力学性能信息，再努力探寻它们之间的关系。由于这种检测手段不是同时原位进行，很难得到两者明确的对应关系。因为材料的拉伸形变是一个动态过程，不同拉伸长度下被测样品的结构在不断的发生变化。为解决这一问题，必须将力学性能测试装置直接安装在结构检测仪器上，在测试力学性能的同时原位检测材料不同尺度微观结构的变化情况。这样才能实时记录样品在形变过程中的力学性质和结构变化情况，并给出二者的对应关系。该装置必须满足一些基本条件：第一，在拉伸（或压缩）过程中要保证材料的检测点不变。通常的拉伸机都是单方向拉伸，即固定测试样品的一端拉伸另一端。该过程中，样品上没有一个固定不变点作为结构测试的中心位置。而双向等速拉伸可以保证样品中心位置不变，提供理想的结构检测点；第二，拉伸（或压缩）装置整体体积要尽可能的小。这是因为商品化的微观结构检测仪器的样品台空间都很小，无法安装尺寸较大的力学性能测试仪器；第三，样品的力学性能要在可控环境中进行检测。现实中的材料加工过程都是一个可控过程，在此过程中的温度是一个非常重要的参数，因此，拉伸装置必须能够稳定控制温度；第四，装置必须具有良好的环境适应性，可以和多种表征手段联用，得到材料不同尺度的微观结构和力学性能关系。这是因为高分子材料的力学性能是由不同尺度的微观结构共同决定的，对这些结构进行检测需要利用不同的表征仪器。

综上，材料研究人员需要的是一台体积小，双向同步拉伸（或压缩），温度

可控，同步记录样品的几何结构变化，适用于不同微观结构检测仪器的拉伸装置。

目前为止，国内尚无此类商品化仪器，部分实验室也在尝试改进仪器，但都存在很多缺陷。当前，绝大多数拉力实验机仅仅适用于材料的力学性能测试，无法和结构检测装置联用，也就不能获得材料在形变过程中的结构变化信息：比如 MTS 公司生产的 TS5105 系列新型大门式微机控制电子万能实验机，该实验机将电子技术与机械技术相结合，可精确控制和测量拉力机的载荷、变形、位移等，还可以进行等速加载、等速形变、等速位移等实验。市场上拉力测试机的相关信息非常丰富，可以说材料的力学性能测试方面已经很完善。但是这些仪器的最大缺点在于无法把被测样品的力学性能和结构变化对应起来。

事实上，国际上已经有了类似的商品化的仪器，能够同时检测材料结构变化和力学性能关系，如：Gatan, Deben 和 Linkam 等公司已经研制出的原位检测仪器。必需说明的是：大多数产品存在很多不足，比如 Gatan, Deben 的加热采用夹具，Linkam 采用单个加热片，这些加热方式都会使样品温度不均匀。对于高分子或其它软物质来说，温度的控制非常重要，其实很多装置做不到这一点。

高分子材料的加工过程中，温度的控制非常重要。对于原位拉伸装置来说，要实现高精度的温度控制还存在很多问题，比如：高分子材料的温度响应时间非常长，长时间的加热稳定过程会导致样品的热历史出现较大变化，甚至是降解！同样的问题存在于放热过程中，由于材料的热响应缓慢，有可能无法获得材料真正的力学性能，需要配备一套冷却装置来精确控制样品的放热过程。目前，国际上通常使用加热炉和拉伸装置匹配，通过空气加热，使样品受热均匀。我们也希望能够利用空气加热的办法精确的控制受测样品的温度。

国内市场迫切需要一种原位拉伸装置，既可以与多种检测手段联用，又兼具普通拉力机的测试功能。对于科研实验和材料加工学来说，精确可控的拉伸速率、较大的形变量、精确的测力系统是必须的，若能在同时具有温度场的精确可调性，对于科研实验的意义将非常重大。

针对目前科研工作的需求，我们设计了一种小型精密拉伸实验装置（图 3.2-2）。该装置可以同时做拉伸和压缩两种不同方式的形变实验，以环境加热炉来控制样品温度；可以与光学显微镜、小角激光光散射、小角、广角 X 射线衍射、红外光谱等多种检测手段联用；可以进行高精度双向拉伸、挤压等原位

检测实验，并且具有可以精确控制温度的优越性。该设备研制的过程和结果在以下各节中详细介绍。

3.2 原位拉伸装置设计目的及结构

设计目的：

该装置的设计的目的在于：克服现有技术不足，提供一种可以和多种光源联用的，温度可控条件下测量材料形变（拉伸或受压）过程中的力学性质，同时检测样品结构变化的装置。该装置具有体积小、位移精度高、形变速度可调、可采用多通道实时数据采集等特点。和不同的检测手段联用时，可以通过调整实验温度，改变力探测器等方法来适应具有不同力学性能的材料。实现不同拉伸（压缩）速度和不同的拉伸（压缩）比的情况下，在线测量材料的结构变化和力学性能关系。由于拉伸速率的可控性与稳定性，可以得到不同温度时某一恒定拉伸（压缩）速率下，材料的几何形状、结构变化，并记录其力学特征；该装置还可以调整为通过拉力系统反馈控制的，恒定拉力或压力运动的恒力拉伸装置。

本装置包括高精度伺服电机、高精度行星齿轮变速器、力传感器、温度传感器与控制器和系统集成化的 Labview 软件控制系统，并采用精细齿轮和精细螺杆进行传动。该装置具有高精度、稳定可控性、高适应性等优秀特性。

3.2.1 动力部分

拉伸装置的动力源可以选择步进电机或者是伺服电机，我们选择伺服电机为动力源。在此之前，需了解伺服电机与步进电机的不同之处、各自的特点等。步进电机是一种离散运动的装置，它和现代数字控制技术有本质的联系。在目前国内的数字控制系统中，步进电机的应用最广泛。随着全数字式交流伺服系统的出现，交流伺服电机也越来越多地应用于数字控制系统中。为了适应数字控制的发展趋势，运动控制系统中大多采用步进电机或全数字式交流伺服电机作为执行电动机。两者在控制方式上相似（都是脉冲信号和方向信号），但在使用性能和应用场合上存在着较大的差异。

1. 控制精度不同

两相混合式步进电机步距角一般为 3.6° 、 1.8° ，五相混合式步进电机步距角一般为 0.72° 、 0.36° 。也有一些高性能的步进电机步距角更小。如四通公司生产的一种用于慢走丝机床的步进电机，其步距角为 0.09° ；交流伺服电机的控制精度更高。以全数字式交流伺服电机为例，对于带标准 2500 线编码器的电机而言，由于驱动器内部采用了四倍频技术，其脉冲当量为 $360^\circ / 10000 = 0.036^\circ$ 。对于带 17 位编码器的电机而言，驱动器每接收 $217 = 131072$ 个脉冲电机转一圈，即其脉冲当量为 $360^\circ / 131072 = 9.89$ 秒。是步距角为 1.8° 的步进电机的脉冲当量的 $1/655$ 。

2. 低频特性不同

步进电机在低速时易出现低频振动现象。振动频率与负载情况和驱动器性能有关，一般认为振动频率为电机空载起跳频率的一半。这种由步进电机的工作原理所决定的低频振动现象对于机器的正常运转非常不利。当步进电机工作在低速时一般应采用阻尼技术来克服低频振动现象，比如在电机上加阻尼器，或驱动器上采用细分技术等。

相对来说交流伺服电机运转非常平稳，即使在低速时也不会出现振动现象。交流伺服系统具有共振抑制功能，可涵盖机械的刚性不足，并且系统内部具有频率解析机能（FFT），可检测出机械的共振点，便于系统调整。

3. 矩频特性不同

步进电机的输出力矩随转速升高而下降，且在较高转速时会急剧下降，所以其最高工作转速一般在 $300 \sim 600$ RPM。交流伺服电机为恒力矩输出，即在其额定转速（一般为 2000 RPM 或 3000 RPM）以内，都能输出额定转矩，在额定转速以上为恒功率输出。

4. 过载能力不同

步进电机一般不具有过载能力。交流伺服电机具有较强的过载能力。以交流伺服系统为例，它具有速度过载和转矩过载能力。其最大转矩为额定转矩的三倍，可用于克服惯性负载在启动瞬间的惯性力矩。步进电机因为没有这种过载能力，在选型时为了克服这种惯性力矩，往往需要选取较大转矩的电机，而机器在正常工作期间又不需要那么大的转矩，便出现了力矩浪费的现象。

5. 运行性能不同

步进电机的控制为开环控制，启动频率过高或负载过大易出现丢步或堵转

的现象，停止时转速过高易出现过冲的现象，所以为保证其控制精度，应处理好升、降速问题。交流伺服驱动系统为闭环控制，驱动器可直接对电机编码器反馈信号进行采样，内部构成位置环和速度环，一般不会出现步进电机的丢步或过冲的现象，控制性能更为可靠。

6. 速度响应时间不同

步进电机从静止加速到工作转速（一般为每分钟几百转）需要 200~400 毫秒。交流伺服系统的加速性能较好，以 400W 交流伺服电机为例，从静止加速到其额定转速 3000RPM 仅需几毫秒，可用于要求快速启停的控制场合。

综上所述，交流伺服系统在许多性能方面都优于步进电机。考虑到我们的实验需要，伺服电机是最好的选择。

3.2.2 力传感器部分

力传感器使用的是压电陶瓷材料，其工作原理为：在沿一定的方向施加外力使之形变时，该材料表面将产生电荷，外力去除后，介质表面又回到不带电的状态，即正压电效应；同时，这些材料也具有逆压电效应，即如果有外电场施加到材料表面，介质会产生机械形变。压电效应具有极性，如果外加作用力从压力方向改变为拉力方向，介质表面上所产生的电荷也会相应改变符号，压电陶瓷的这种性能决定了我们可以同时做材料的拉伸和压缩实验。

压电陶瓷是人工制造的多晶体，如钛酸钡、锆钛酸铅（PZT）等。压电陶瓷等人造压电材料需要做人工极化处理才能具有压电性能，极化处理是按一定的规范在高压电场下放置人造压电材料几个小时，这个过程会使他内部的晶体排列整齐，只有通过极化的处理的材料才能实际应用于测量。为满足不同的拉伸需要，我们主要配置了两种不同量程和精度的拉力传感器：其一为量程 10N；另一为量程 200N。两种传感器均可用于拉伸压缩实验，材料的力学信号也可以数字化显示。

3.2.3 高频率 CCD 摄像机

该装置配备高频率 CCD 摄像机，可在线实时记录样品几何形状变化（图 3-1 中所示），CCD 通过 USB 接口与控制电脑直接连接，在控制拉伸装置的同

时实验人员可以观察被检测样品的形貌、屈服、细颈、断裂等力学行为，拉伸过程中 CCD 按照设置的频率和曝光时间记录样品的几何形状变化情况，以高分辨率的图片格式储存。通过自主设计的 Labview 分析软件，可以分别计算出样品的宽度变化、长度变化，得到样品的真应力-应变曲线：

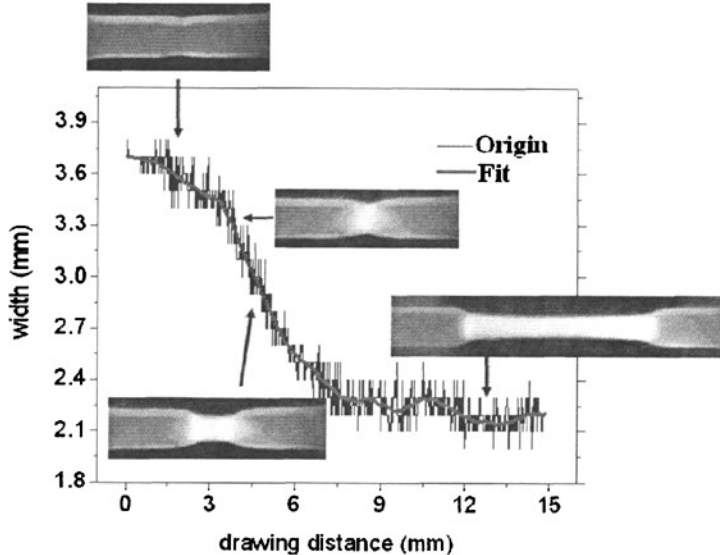


图 3-1 通过 CCD 原位采集样品的宽度变化

3.2.4 Labview 控制软件

Labview 是一种工业标准的图形化开发环境，可以在不写任何代码的情况下采集、分析、显示数据，他能够提供数据采集、仪器控制、分析能力、可视化报表产生、实时嵌入控制、监视等功能。

软件有以下主要特点：

- 1) 为测量、控制和自动化设计的开发环境，可以加速开发过程。
- 2) 直观的图形化开发环境，通过组合方块图来定制系统功能，对于科学家和工程师来说是一种很友好的设计符号。
- 3) 可以与硬件无缝连接，用户可以快速设置和实际使用任何测量设备，包括从单机仪器到数据采集设备插件、运动控制器、图像采集系统等。
- 4) 能够与其他应用程序开放式连接等。

3.3 组装与标定

3.3.1 仪器的组装图和工作方式

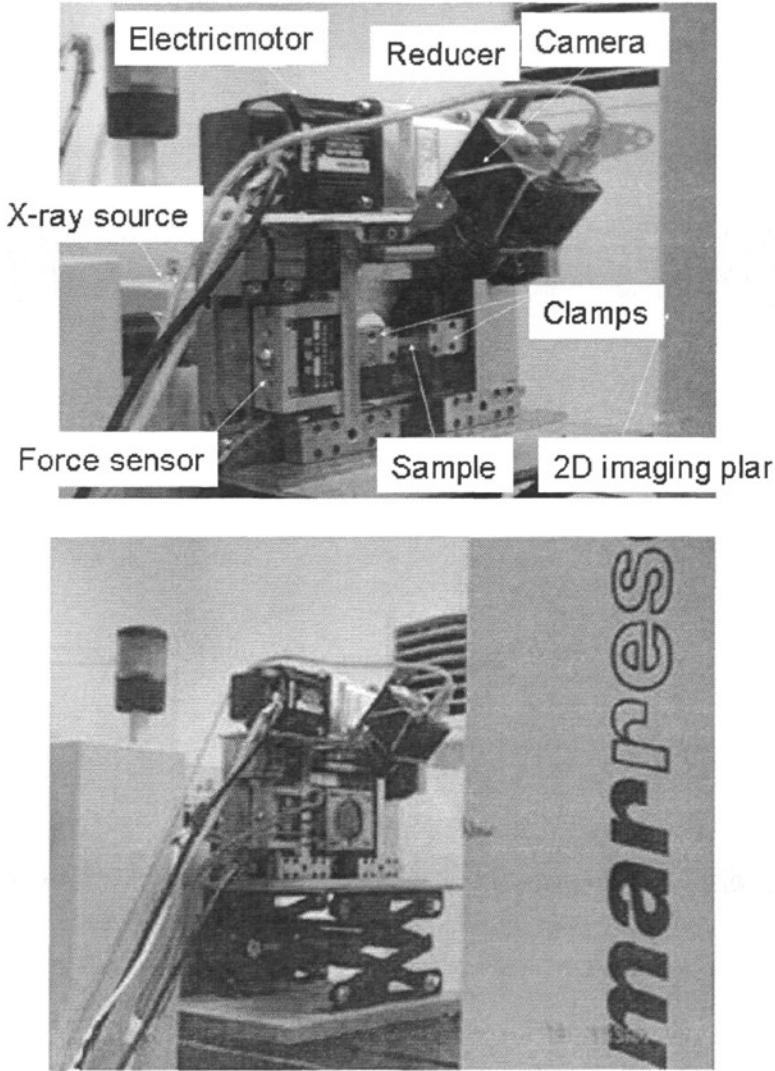


图 3-2 原位拉伸装置的组成结构以及该仪器与二维 WAXD 衍射仪联用情况

伺服电机本身的参数为匀速转动范围为 1—3000 转/分钟、单步转动精度为 65536 步/转，而采用传动的两个精细齿轮为 1: 1，精细传动螺杆为 1.5mm/转，伺服电机前极装有 1: 100 的高精度行星齿轮变速器，当选择伺服电机在 1 转/分钟的匀速转动时，移动平台做出 500 纳米/秒的匀速拉伸或挤压运动，因此该装置精度极高。选择伺服电机单步运转时，通过调整伺服电机的单步位移大小

和单步间隔时间可再度降低位移速；在电机往复运动中，设定高精度伺服电机的自身的转动精度，可以使移动平台达到更为精确的位移与定位。

大部分实验中，该装置将与检测设备联用，考虑到检测设备的响应时间，通常不需要快速的拉伸，相反，需降低伺服电机的转速以减小拉伸速率。拉伸装置采用高精度伺服电机作为位移扫描平台的控制器，前极装有 1: 100 的高精度行星齿轮变速器，这样可以很好地控制扫描平台得到操作要求的位移量。在材料受力与对应温度采集方面，本装置利用 Labview 软件的编写将高精度伺服电机控制系统、力传感器和温度传感器的控制与采集进行了集成化，使本装置在位移及速度控制、温度控制、数据采集（包括拉力或压力采集、温度采集）上达到更快的采样速率并实现了同步实时在线分析。

高频率力传感器反馈系统的力传感器采用压电陶瓷材料，配有两种不同量程大小的传感器，分别是 0-10N 和 0-200N 的力传感器，可以根据被检测材料的力学性能选择。仪器反馈的电压信号经过放大，实时的统计记录，可以和时间一一对应。由于采用同步高速采样和在线分析系统,本装置可以实时调整拉伸或挤压速率使拉力或压力在相应的小范围内变化，从而达到恒力拉伸或挤压的效果。

3.3.2 仪器标定

1) 力传感器的标定:

我们分别对量程为 10N 和 200N 的力传感器进行了标定,在这里我们以 10N 的力传感器的标定情况为例:

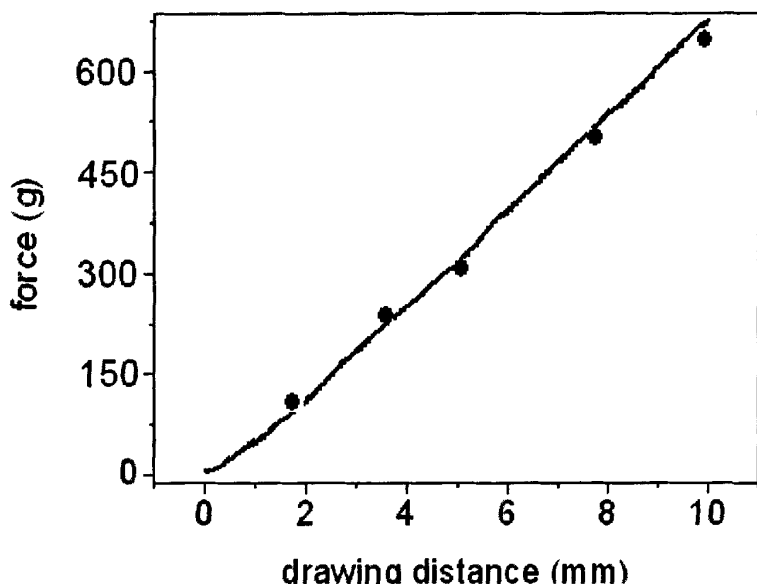


图 3-3 量程为 10N 的力传感器标定结果

(黑线为仪器测试结果黑点为真实力大小)

我们的标定方法是：用量筒测得特定体积的水若干，装入容器中分别称重。把各种重量不同的容器分别固定于拉伸装置的测力夹头处，校准力传感。结果表明：量程为 10N 和 200N 的力传感器在正常工作范围内能够精确地测量被测样品的重力大小，量程为 10N 的力传感器测力误差在 0.1N 以下；量程为 200N 的力传感器误差在 2N 以下。两者均小于等于总量程的 1%，力传感器的精度满足我们的实验需要。

2) 拉伸长度标定

为了保证被测样品的拉伸长度的精确可控性，我们对拉伸装置的拉伸长度做了标定。该装置的理论控制方式是按照电机的转速，和行星减速器的叠加，通过传动螺杆控制拉伸长度。按照理论计算，我们首先用 Labview 设定一定的拉伸距离：10、20、30、40mm 等。用千分尺测量拉伸长度误差，发现该误差为 $\pm 0.02\text{mm}/10\text{mm}$ ，完全达到了精确控制拉伸距离的要求。

3) 温度控制标定

上面提到温度控制对于高分子材料加工来说非常重要，我们采用的是环境加热的方式，希望利用这种方式保证材料温度稳定性。利用标定好的热电阻对被测材料的温度进行标定，具体方法是：利用温控器将样品环境温度升到某一

指定值 (50、100、150、200℃等并通氮气保护), 在该温度点保持 10 分钟, 利用热电阻测试样品 (PP 材料) 的温度。结果表明: 在不同的温度点, 仪器的控温效果不同, 温度较高时控温效果不佳。在 100℃以下, 样品的温度误差为 ± 2 ℃; 在 100-200℃之间, 样品的温度误差为 ± 4 ℃。目前为止, 拉伸装置的温度控制情况可以满足某些实验的需要。

3.4 拉伸装置特征

该装置可以在多种光源和相应温度条件下测量材料的拉伸与受压并进行同步检测。将其直接安装在微观结构检测的仪器上, 在线观测在外力场的作用下材料的结构变化情况。拉伸装置的详细特征如下:

- 1) 软件控制方面, 拉伸装置的其特征在于基于Labview软件, 利用温度控制装置实现待测样品的控温。
- 2) 拉伸装置体积小, 工作时占用空间很小, 体积大约为 $24.4 \times 18.2 \times 7$ (cm³)。
- 3) 量程可选。拉伸(压缩)过程中测试样品所受拉力(压力)时, 可选择不同量程的力传感器, 力处理器放大信号同时传输给电脑主机, 实现实时检测样品的力学性能要求。
- 4) 拉伸速率可以精确控制。本装置可以精确控制拉伸(压缩)速率(最小速率 $0.58 \mu\text{m/s}$, 最小变化量 $0.58 \mu\text{m/s}$), 可以精确控制样品的形变($0.02\text{mm}/10\text{mm}$)。
- 5) 该装置可以与多种检测方式联用。例如, 配套于光散射, X射线散射, 红外光谱表征手段等。
- 6) 在线观测被测样品的几何形状变化情况, 利用高频摄像装置(CCD)在线记录材料的几何形状变化, 自制软件可以得到不同时间段材料的横截面积大小, 通过计算得到真应力应变曲线。
- 7) 高精度拉压位移装置。labview 软件控制系统控制电机后, 位移平台产生高精度位移, 可以控制高频 CCD 改变暴光时间, 暴光频率, 实时纪录拉伸(压缩)过程中材料的宽度厚度变化, 并由多个端口控制不同传感器采样时间进行高速采集数据。
- 8) 该装置可以调整为以恒力输出的恒力拉压装置。

我们提供了一种可以在不同的实验温度下, 配套多种光源, 高速实时检测

材料在拉伸（压缩）过程中力学性能与不同尺度的微观结构对应关系的装置。样品的位移量可精确调节、拉伸（压缩）速率可调节、可采用多通道实时数据采集（包括材料所受外力，材料的宽度变化，材料的厚度变化，利用体积不变原理计算材料的真实形变量），在线分析数据。能够便捷的得到材料在特定微小位移或不同的拉伸速率下，不同温度下的力学性能与结构变化情况。自主设计 Labview 实验处理软件，利用实验软件可以同时控制拉伸速率，拉伸长度，同时记录材料所受拉力（压力）；利用光强等处理软件可以计算材料某时刻的横截面积，给出拉伸（压缩）过程中横截面积的连续变化情况，从而计算真应力应变曲线，拉伸装置的各项指标参数见表 3-1：

表 3-1 拉伸装置的各项参数

尺寸 (mm)	重量 (kg)	最大行程 (mm)	温度范围 (°C)	测力范围 (N)	拉伸速率 ($\mu\text{m/s}$)	CCD分辨率 (pixel)
244× 191×60	6	80	20-300	10或者 200	0.58-500	3×10^6

3.5 拉伸装置的应用

sPP 的拉伸实验

实验事例：与同步辐射光源联用在线测量间规聚丙烯结构变化。

- 1) 本实验事例使用的是大量程力传感器（量程为 200N），精度在 2N 左右，主要是针对强度较高的材料使用。由于设计时考虑到更换力传感器的问题，更换时非常方便。
- 2) 打开高频摄像装置，设定连续采集频率为 8 张/秒，分辨率为 1024×1024，采集时间无限。
- 3) 样品(SPP)加工成大小为 1mm×4mm×27mm 哑铃形条状，固定于加头处。
- 4) 装样完毕后，将拉伸装置固定于升降底座，整体放置于二维广角检测台上。调整升降底座的高度，使二维广角衍射仪中出射 X 射线穿过样品中心。。
- 5) 光源为钨靶，波长 0.7107 埃；样品距感光屏的间距 241.00mm 使用连续采集模式，曝光时间 200s/张。同时启动拉伸装置，设定拉伸速率为 1.16 $\mu\text{m/s}$ 。启动高频摄像装置，连续记录样品的几何形状变化。

本事例采用 $1.16 \mu\text{m/s}$ 的恒定拉伸速率，得到的工程应力随时间变化曲线。通过光强分析，得到样品的宽度变化，假设拉伸过程中样品体积无改变，利用仿射形变原理得到样品的厚度变化。计算出样品的横截面积的连续变化情况，通过简单的数据处理，得到样品在拉伸过程中的真应力应变曲线，最后将材料的力学曲线和WAXD衍射图像结合，详细情况在第五章中进一步介绍。

上述实验的结果表明：本发明能够精确控制样品的拉伸长度，通过高频CCD在线测量样品的几何形状变化，可给出真应力应变曲线，与其他检测设备配套能实现在线观测样品的结构变化，可以同时获得材料内部结构信息和外部力学性能，为科学工作者研究材料内部结构对力学性能的影响提供一种手段和工作平台，实验证明该装置具有良好的实用性。

第 4 章 原位 WAXD 检测拉伸过程中非晶硫的结构变化和力学性能关系

4.1 超分子聚合物简介

超分子 (Supermolecules) 最早是由 Wolf 提出来的, 从普遍意义上讲, 任何分子的集合都存在相互作用, 人们常常将物质聚集态这一层次的结构称为“超分子”。

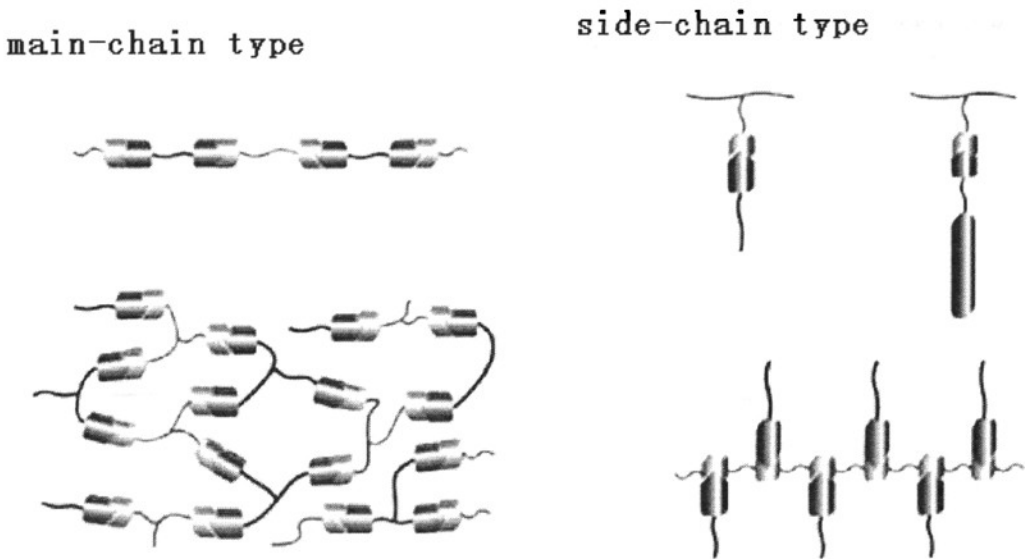


图 4-1 主链型和侧链型超分子聚合物结构示意图

从结构上来说, 超分子聚合物通常被分为两类: 主链型和侧链型, 如图 4-1 所示。超分子材料是一种聚集体, 其结构可以形象地描述: 一个长的分子链上的重复单元 (monomeric unit) 之间不是由共价键结合, 而是由非共价键联系起来的具有方向性和可逆性的高分子。与该定义不同, 超分子化学中定义超分子是由两个或两个以上的化学物种通过分子间的作用力缔合在一起形成的具有更高复杂性的有组织实体, 是继基本粒子, 原子核、原子、分子之后的下一个层次物质。在超分子化学中, 非共价键相互作用、分子识别和自组装是三个最重要的概念。非共价键包括静电作用力、氢键、 $\pi-\pi$ 键、范德华力、芳烃-芳烃相互作用和金属离子配价键等。氢键、 $\pi-\pi$ 键具有高度方向性, 使分子

链具有一维强相互作用（非共价键的键能远小于共价键），但通过非共价键的自组装能生成稳定的超分子和超分子聚合物。分子识别是主体（底物）对客体（受体）的选择性结合（靠共价键结合生成化合物，靠非共价键结合生成超分子）。分子识别的本质是分子间的相互作用。自组装是通过一些或许多组分的自发连接而朝着空间限制的方向发展，形成在超分子（非共价键）层次上分立或连续的实体的过程。超分子聚合物定义是：重复单元经可逆的和方向性的非共价键相互作用连接成的阵列。重复单元以共价键连接的主链高分子，在侧链也可以是由超分子相互作用控制的有序结构。根据连接重复单元的相互作用性质，合成有机高分子材料可分类为共价键结合的聚合物（传统的高分子材料）和非共价键结合的聚合物（称为超分子聚合物）。共价键结合的聚合物具有稳定的结构，而超分子聚合物具有较小稳定性但是动态（可逆）的结构。

超分子聚合物的诞生和发展起源于超分子化学，1987 年诺贝尔化学奖得主 JM Lehn 为超分子化学和超分子聚合物化学的发展做出了重要贡献。以超分子化学为基础的超分子材料、是一种正处于开发阶段的现代新型材料，它一般指利用分子间非共价键的键合作用（如氢键相互作用、电子供体-受体相互作用、离子相互作用和憎水相互作用等）而制备的材料。决定超分子材料性质的，不仅是组成它的分子，更大程度上取决于这些分子所经过的自组装过程，因为材料的性质和功能取决于组分的自组装过程。所以，超分子组装技术是超分子材料研究的重要内容，超分子聚合物与传统的聚合物在制备方法、结构和性能上都有很大不同，形成了高分子材料科学与工程的一个新的分支-超分子聚合物科学与工程，包括超分子聚合物化学（合成与机理），超分子聚合物物理（结构和性能）和超分子聚合物工程（加工与应用）。通过超分子组装来设计开发新型聚合物材料，从上世纪 80 年代以来已引起人们极大的关注。

超分子科学发展并深化了两个概念：一是分子间的弱的相互作用力通过加和及协同效应形成强的分子间作用力，其强度可以达到或接近共价键水平，因此可以形成稳定的超分子体系。二是通过组装过程可以使超分子体系具有新的禀性，由于单体间的相互作用是弱键作用（非共价键），这使其具有丰富的动力学特征，有很多信息可以挖掘。这种结构易变性使超分子具有新奇的光敏、热敏、开关等可控的特征，可以作为分子器件、新型磁性材料等多种功能材料，在生命过程中也广泛存在具有各种独特功能的自组装体。另外，由超分子体系

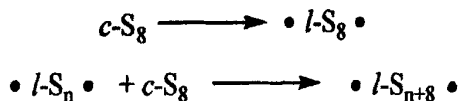
发展出来的超分子建筑 (Supramolecular Architecture) 是分子工程学中的重要组成部分, 是从分子过渡到材料的重要过程, 目标在于根据分子间的相互作用及识别机制, 设计并合成具有希望结构、功能及稳定性的超分子 (Supramolecules), 超分子组装体 (Supramolecular assembly) 及特殊性能的材料。它包括两个层次的含义: 一是通过控制分子间的相互作用, 设计、合成具有预想结构和功能的超分子; 二是从超分子过渡到材料。超分子体系将是一个程序化的分子体系, 涉及信息的存储、检出及传递, 同信息科学有密切的关系。

4.2 快速增压法制备超分子非晶硫

4.2.1 硫的分子结构与固体相

固态硫常以硫八环的形式存在, 晶体结构中硫分子由八个原子组成, 原子上下交替排列构成环形, 八个硫原子组成一个八角锯齿环分子, 呈现出皇冠状。将固态硫 (正交硫或单斜硫) 加热到熔融, 可得到透明、浅黄色、粘度小易于流动的液体, 称为 λ -硫。它的主要成分是环八硫, 这一结构可以一直保持到 432K 而不致被迅速破坏。当液态硫的温度超过 432K 时, 粘度便骤然增大, 颜色也从浅黄色变为暗棕色, 这时生成了 μ -硫和 π -硫, 前者是在环八硫逐渐断裂成两端游离基状态的链状分子后, 通过链端与链端互相联接聚合而成, 后者可以是环六硫。在 473K 左右, 螺旋状硫链的平均长度达到最大, 链中所含硫原子的数目平均达到 $5 \times 10^5 \sim 8 \times 10^5$ 之多, 这时液态硫的粘度也随之达到最大。此时, 长链分子硫存在于熔体中, 此时的熔体实际上是一种高分子聚合物熔体。

硫的应用非常广泛, 几乎应用到所有的橡胶制备过程中。作为一种非常重要的交联剂, 被人们广泛的应用在车辆的轮胎制造上。与硫的晶体相比, 由于非晶硫和天然橡胶、合成橡胶都有着良好的相溶性, 因此常常在这些橡胶合成过程中用来做硫化剂。在此过程中, 非晶硫能有效的均匀硫化从而防止局部硫化过度。非晶硫是由长链硫分子组成的高分子材料, 由 S_8 晶体开环聚合反应形成:



在这一反应过程中, 某一特定条件下(特定的温度、压力下), 必然存在一个 S_8 环和长链硫的稳定平衡稳定状态, 即在硫八环解环成链的同时, 存在长链分子熔化形成环链, Petschek, Pfeuty, 和 Wheeler 等人观察到了这种现象。所以, 通过升温过程可以得到具有较高分子量的长链硫, 此时, 熔体已经表现出高分子熔体的特性, 比如说粘度迅速变大等。如果能够通过某些方法使这一状态下的分子结构凝固(如快速淬火、快速增压等过程), 就可以得到一种高分子量的无定形硫材料。另外, 相对于一般高分子材料来讲, 非晶硫分子链上的作用力并不是 C-C 共价键, 而是 S-S 二硫键, 若以一个 S_8 链作为一个 monomer 的话, 单体之间的相互作用是二硫键, 也就是说这种材料实际上是一种超分子聚合物。

4.2.2 快速增压装置

1989年, 我国学者 W. K. Wang 提出了亚稳相的高压暴露, 利用非晶等亚稳相的高压变态过程, 将进行液态急冷时的速度控制方式, 改为便于掌握的高压退火方式来获得新亚稳相, 并发展了相关系列的高压淬火技术。研究发现在高压下许多熔融体系凝固成非晶态的临界冷却速度明显降低, 从而在高压下制备出一系列新的块体非晶合金和亚稳相材料。目前, 我国科学家对这类技术及相关问题的研究在非晶材料和非晶物理学领域前沿占有重要地位。另外, 在冲击高压急冷技术中, 体系在极短的过程中间经历了一系列的压力温度的急剧上升和下降过程, 体系在高温高压熔融状态下的亚稳态也可能被迅速地凝固在常态固体中, 因此也可以获得非晶或亚稳态材料。但无论是静高压淬火技术还是冲击高压下急冷技术, 在形成非晶的过程中起主要作用的仍然是温度下降, 仍然不能从根本上避免热导率对非晶材料尺寸的限制。

考虑到压力和温度在热力学上的对等关系, 改变压力与和改变温度同样可以使熔融液体固化。我国研究者 He D. W. 等曾对少数熔点随着压力的升高而下降的体系进行了快速泄压实验, 成功地获得得了 Al-Ge 粉末的亚稳相。那么对那些熔点随着压力升高而升高的物质, 增压即为一个导致材料固化的另一手段。而目前自然界中大部分的物质, 其熔点都是随着压力的升高而升高的, 对于这些物质, 如果将其熔融态以快速增压的方式将其从液相区骤然压入固相区, 只要增压速度足够快、增压幅度足够大, 熔融液体中分子的无序状态就有可能在固态中完好地保存下来, 亦即得到了我们想获得的非晶相或其它亚稳相。相比于

传统制备非晶固体材料的方法，快速增压的制备方式有显著的不同，见图4-2。该过程在热力学上与快速急冷过程等效，但前者的非晶固化行为并不像后者那样受到样品材料热传导率的限制，所以前者获得的非晶固体也将不受体积的限制。另外，如果将快速增压过程近似地看为绝热压缩过程，假设绝热压缩引起的样品温度升高相对于压力引起的过冷度是个小量，并且增压后样品温度低于高压下的非晶态向晶态转变的玻璃转变温度，那么由压缩引起的温度上升就可以考虑忽略不计。

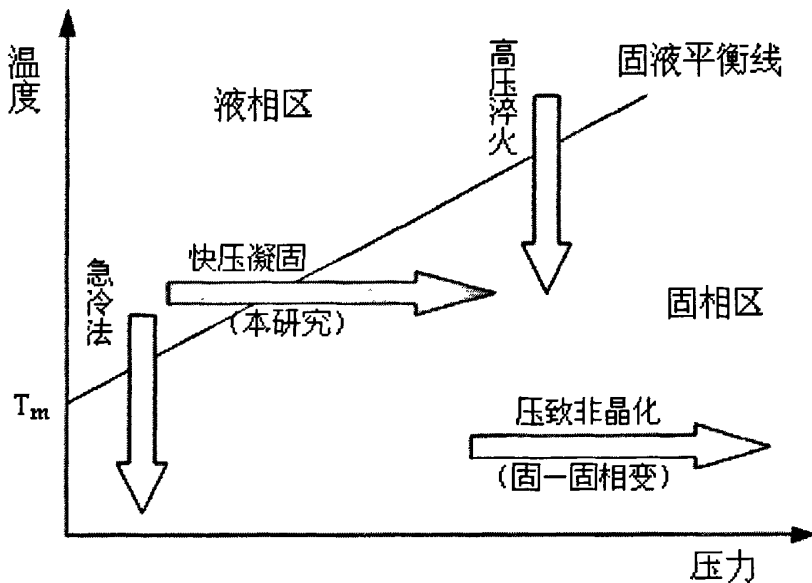


图4-2 制取非晶态固体材料的几种基本途径示意图

所以，从热力学等效性和快速增压凝固成非晶态的行为不受热传导率限制这两个角度出发，用快速增压方法获取大块非晶材料是一个非常意义的研究课题。

1) 设备结构和原理

本实验室快速增压压机的原理是利用电磁感应阀将预先处于高油压的蓄能器与处于较低油压的压机主缸快速连通。测试表明，该设备的压力可以在 20ms 内从 5 吨上升到 100 吨后保持稳定。在硬质合金活塞圆筒模具上可以达到 1~2GPa 的增压幅度和 5~10GPa/0.1s 的增压速度；在硬质合金 Bridgman 平面对顶压砧上可以达到 3~10GPa 的增压幅度和 15~50GPa/0.1s 的增压速度^[48]。其增压幅度与速度均高于过去报道的所有快速加压实验装置的性能。图 4-3 为快

速增压压机的基本结构示意图。该快速增压压机主要特点是使用了蓄能器，增压后压力可以长时间保持稳定。

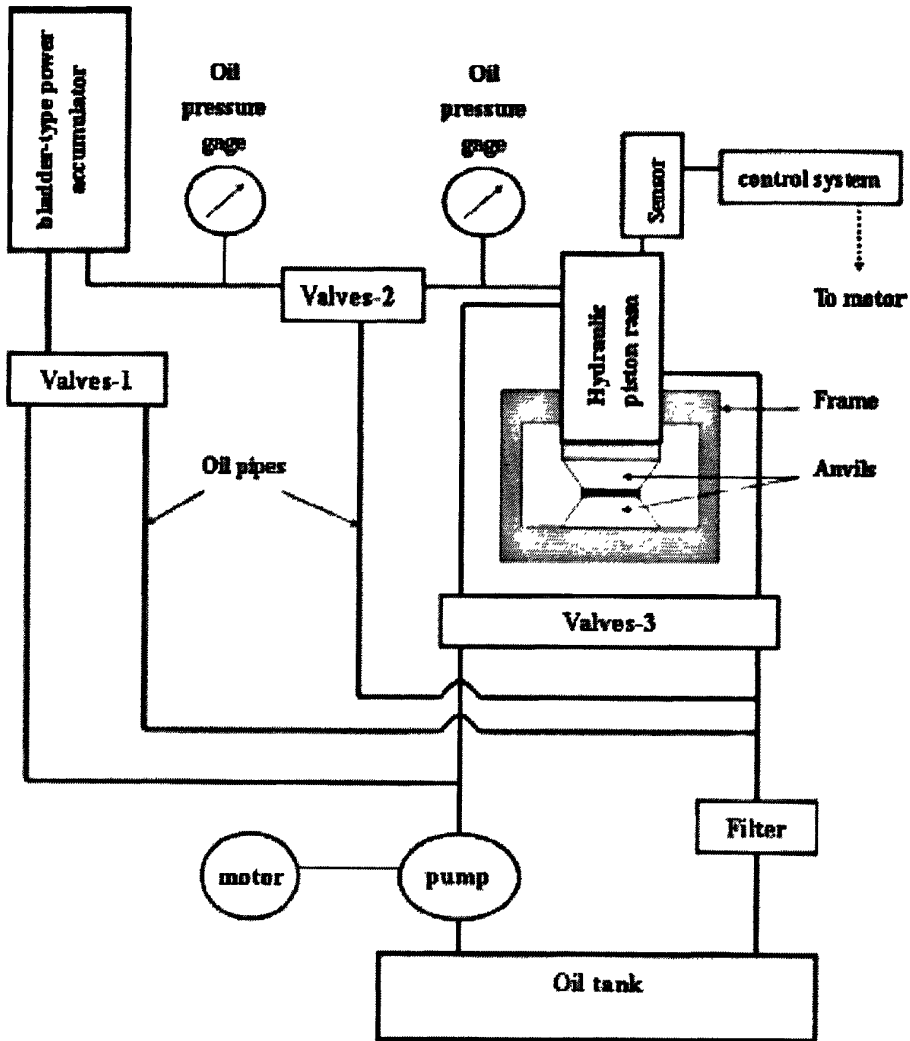


图 4-3 快速增压压机的基本结构示意图

2) 实验过程

我们选用的原始样品为中国化工集团上海化学公司所生产的纯度为 99.9999% 的硫粉末晶体。采用硬质合金活塞圆筒式压力容器，如图 4-4 所示。晶体硫粉末封闭于铝制容器内并装入活塞圆筒装置中，活塞圆筒外围缠绕电阻丝电炉以提供高温。压力通过活塞上的受力及活塞直径计算得到，计算中忽略

活塞侧壁与圆筒内壁之间的摩擦。温度由 NiCr - NiSi 热电偶测定，热电偶测量点与样品之间的温度差在实验进行以前已做过校正。

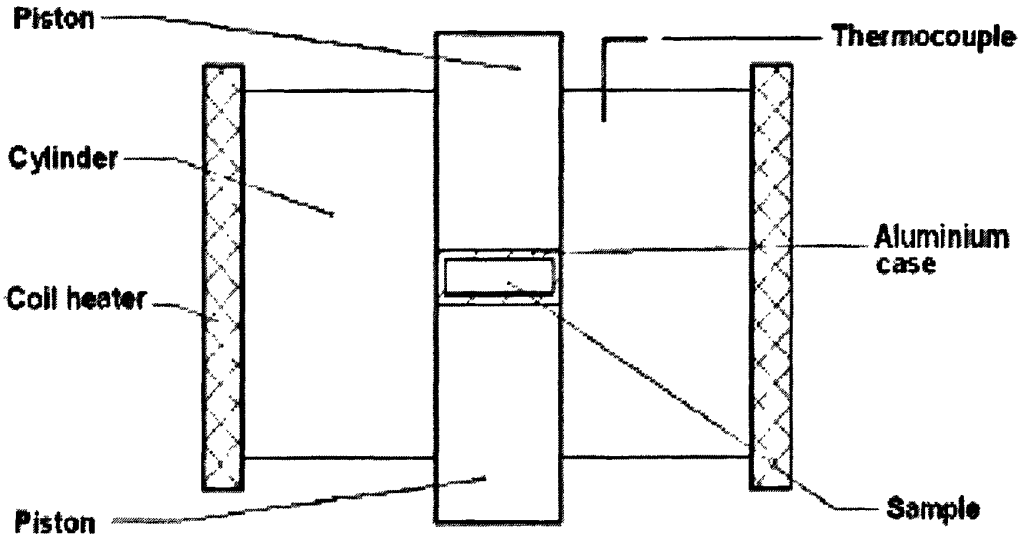


图 4-4 活塞圆筒式压力容器样品装配图

我们对熔融硫进行了以下四组实验：

- 1) 常压下慢速冷却：在常压下加热样品到 423K 熔化，30min 后自然冷却至室温。
- 2) 高压下退火：将样品增压至 1GPa，保持此压力升温到 573K，此时在硫相图上样品已为熔融态；仍然保持些压力使活塞圆筒装置自然降温，60min 后冷却到室温，然后缓慢卸压至常态。
- 3) 慢速增压：将样品预压到 0.17GPa，在此压力下升温至 423K，在相图上样品已为熔融态；保持温度不变，在 10min 内缓慢增压使压力从 0.17GPa 匀速升至 2GPa；保持 2GPa，自然降温，60min 后达到室温，最后缓慢卸压至常态。
- 4) 快速增压：样品预压至 0.17GPa，保持压力升温至 423K 使样品熔融；恒定 423K，快速增压使样品在 20ms 内压力从 0.17GPa 骤然升至 2GPa；保持 2GPa，自然降温，60min 后达到室温，最后缓慢卸压至常态。

以上实验恒温过程中温度波动约 $\pm 2\text{K}$ 。所有样品均得到回收，为防止可能出现的非晶态硫出现常温下的晶化，所有样品被置于 0°C 以下保存。

3) 实验结果

我们对四组实验所得到的固体硫样品进行了X射线衍射测量，X射线衍射仪型号为 X'Pert. PRO.MPD. Philips，使用Cu靶K α 发射线。图4-5为四组实验的回收样品的X射线衍射图：

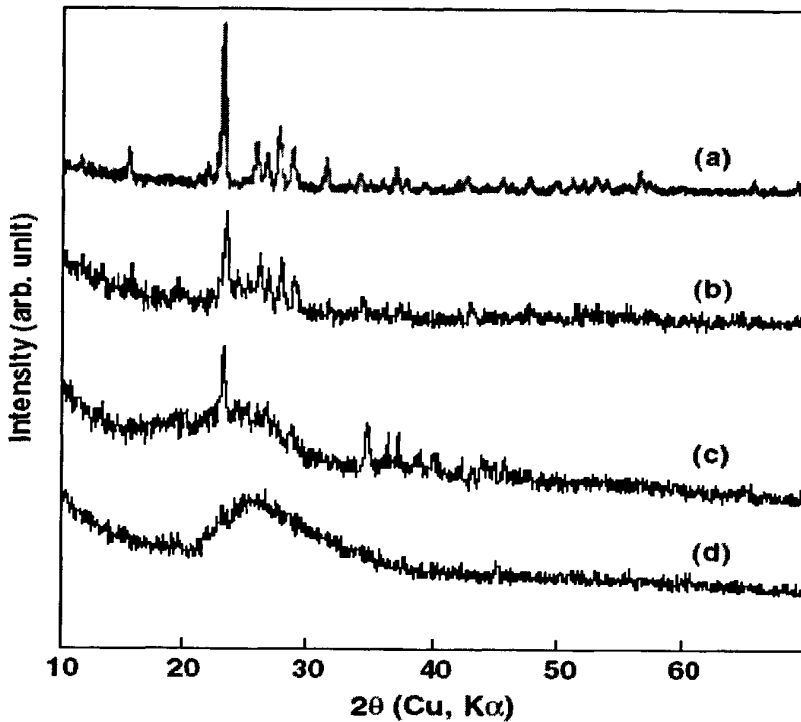


图 4-5 硫的 X 射线衍射谱 (a) 常压下慢速冷却；(b) 高压下退火；
(c) 慢速增压；(d) 快速增压。

从图中可以看出，通过快速增压法制备的样品完全是非晶态的单质硫。我们的实验结果表明快速增压方法能够有效地抑制晶态的生长，获得纯度较高的非晶态硫。虽然高压下淬火和慢速增压也可获得非晶态，但这两种方法均不能完全抑制晶体生长，所制备出的样品中晶态与非晶态共存。通过快速增压过程所获得的非晶硫直径为 20mm，厚度为 3mm。这是我们第一次通过快速增压方法成功地制备出单质非晶材料。研究结果显示，快速增压方法是一种有效制备其它大块非晶材料的新途径，图 4-6 为非晶硫的实物照片：

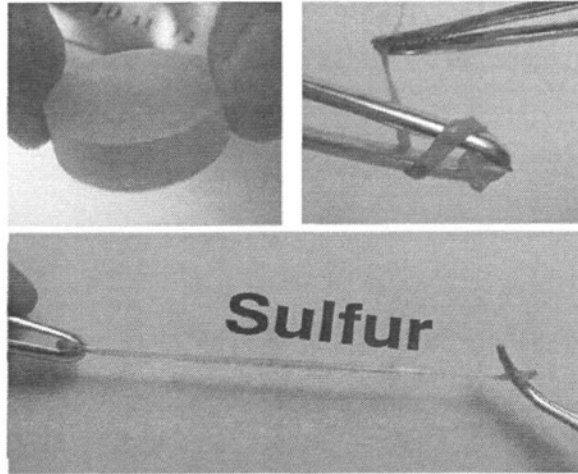


图 4-6 利用快速增压法制备的大块非晶硫

4.3 拉伸诱导的非晶硫的结构变化与力学性能研究

4.3.1 引言

过去的五十年里，在 高分子材料的研究过程中。形变诱导高分子相变这一非热力学稳定体系的研究引起人们的广泛关注^[49-50]。外力场（如拉伸、剪切等）形变手段不仅广泛用于聚合物加工领域（例如纤维纺丝、薄膜吹塑等），还用于材料测试领域（力学性能测量）^[51-52]。与剪切^[53-57]的作用相似，拉伸也可以提高可结晶聚合物的结晶速率，诱导分子链取向同时引起聚合物的结晶。检测手段：如 X 射线散射、核磁共振、小角激光散射或者红外光谱是研究这类问题的主要工具。譬如，利用在线同步辐射小角、广角 X 射线散射装置^[58-66]，Hsiao 等人系统研究了典型的聚合物形变过程中微观结构的变化，例如 PET、iPP、天然橡胶等在拉伸过程中的结晶行为和中间相的生成^[67-74]。利用检测仪器和力学性能测试装置的联用，可以同时得到材料的结构信息和力学性能信息，可以更深入地了解加工工艺参数和材料结构的关系，因此在表征样品的不同尺度的结构与力学性能关系方面，具有独特优势。以前的研究大多关注硫键、氢键型超分子聚合物，这些聚合物发生形变时不会引起分子链的断裂、重构现象^[75, 76]。

对于大多数聚合物材料来说，从分子尺度上看，对应不同的应变和应变速率，外力场会导致分子链的取向、延展、或者是滑移。但活性聚合物的性能有所不同，形变过程中超分子材料中某些键可能会优先断裂或重构。分子链断裂或者长链-环链转变会造成材料力学性能、流变特性的突变。例如，不同温度下

单质硫的流变特性。非晶硫是一种典型的活性聚合物，过去的五十年里^[77-79]人们对其流变特性进行了广泛的研究。升温过程中，超过某一温度点硫 8 环分子能够开环重组，组成高分子量的长链硫，这是一个动态平衡过程，两者之间的转变是相互的，这时熔体的粘度会出现一个陡增。Cates^[80-82]等人从理论上系统的分析了高浓度体系活性聚合物的应力松弛现象，预言了缠结型活性聚合物的应力松弛特性是单体之间相互作用特性的函数。

在过去的十年里，人们成功地引入了活性聚合物的次级相互作用这一理论，理论认为活性聚合物的分子链是由其次级相互作用而不是共价键来稳定的^[83]，使活性聚合物的研究得到了突飞猛进的发展。氢键作用、离子相互作用、配位键相互作用等已经广泛地引入到活性聚合物材料中，这些相互作用键的强度相对于共价键来说很弱，在升温、形变、pH 值改变时，这些键可能会首先发生断裂^[83-89]。这些相互作用的破坏，可以大大降低材料的粘度，有利于材料的加工，因此超分子聚合物材料在现代聚合物工业领域表现出很大的潜力。此外，要了解分子结构、聚集态结构和产品性能之间的关系，认识结构对力学性能的影响，必须充分了解材料的加工过程-微观结构-力学特性间的相互关系^[90, 91]。

本文的研究对象是超分子聚合物非晶硫。在高温熔融或者非晶状态，硫单质主要由高分子量的长链结构组成，而通常状态下的硫晶体是由低分子量的环状结构组成。因此，硫从熔融或者非晶状态向晶体状态转变时，往往意味着分子链发生长链断裂并向环链转变。拉伸诱导的纤维晶却是例外，纤维晶的晶格是由长链分子构成的，我们将这种纤维晶称作高分子量长链晶，其他晶型称作低分子量环晶。在硫的十二种晶型中， S_{8M} 和 S_{8O} 最常见，后者又是最稳定的一种。假设 S_{8M} 和 S_{8O} 同时存在，将其统称为 S_8 相。

我们关注的是拉伸如何影响分子链构型，如何引发结晶。硫的特点是长链和环链以不同的形态结晶，于是通过观测到的晶体结构就可以分析长链-环链是如何转变的。利用在线广角 X 射线衍射，我们研究了拉伸诱导的非晶硫的结晶过程，得到不同于普通聚合物的新发现：拉伸速率不同时，能得到不同构型的晶体。同时我们发现结晶的发生总是从最小屈服点后的应力最小点开始。这一行为是由分子链断裂和长链-环链转变引起的。

4.3.2 实验方法

利用快速增压法（增压速率为 100GPa/s）制备得到直径 18mm，厚 1mm 的

大块非晶硫。将其切成长 12mm 宽 1.5mm 的长条。实验温度为室温 25℃，用夹子将样品固定在微型拉伸装置上。该装置的机械误差小于 0.02mm/10mm，最大拉伸量程 60mm，拉伸速率从 0.58μm/s 到 348μm/s 可调，调节步长为 0.58μm/s，力传感器的误差约为 0.1N（详细信息见第 3 章）。X 射线衍射装置的光源为 Mo Ka，配备 Mar 345 二维成像板。利用二维软件（Fit 2D）分析二维广角 X 射线衍射图。通过衍射角（6~16° 范围内的）峰值拟合来计算某一晶体 X 的结晶度 F_x ，其中 $\sum A_x$ 为晶体 X 在选着区域内的总光强， $\sum A_T$ 为所选区域总光强。可以将它视为衍射光与总光强的比值：

$$F_x = \frac{\sum A_x}{\sum A_T}$$

表 4-1 中给出硫的不同晶体的衍射峰位^[93-96]。

表 4-1 硫的不同晶体相的衍射峰位

Phase	Peak position	Intensity	Melting point (°C)	indices
Fibrous	10.097	100		0 4 2
	12.568	70		0 10 0
	13.952	60		3 5 2
	14.347	60		0 9 2
	15.266	70		3 7 2
S ₈₀ orthorhombic	10.589	999	112	2 2 2
	11.860	395		0 2 6
S _{8M} monoclinic	12.706	355		2 0 6
	9.417	641	133	1 1 1
	10.981	999		0 1 2
	11.258	953		2 1 0
	12.918	595		131
S ₁₈	13.375	428		-2 2 2
	9.115	999	128	1 2 1
	10.909	506		1 0 2
	11.347	433		2 3 0
	11.580	602		5 1 1
	13.124	534		5 2 1

4.3.3 实验结果

1) 室温 25°C 下非晶硫的结构稳定性分析

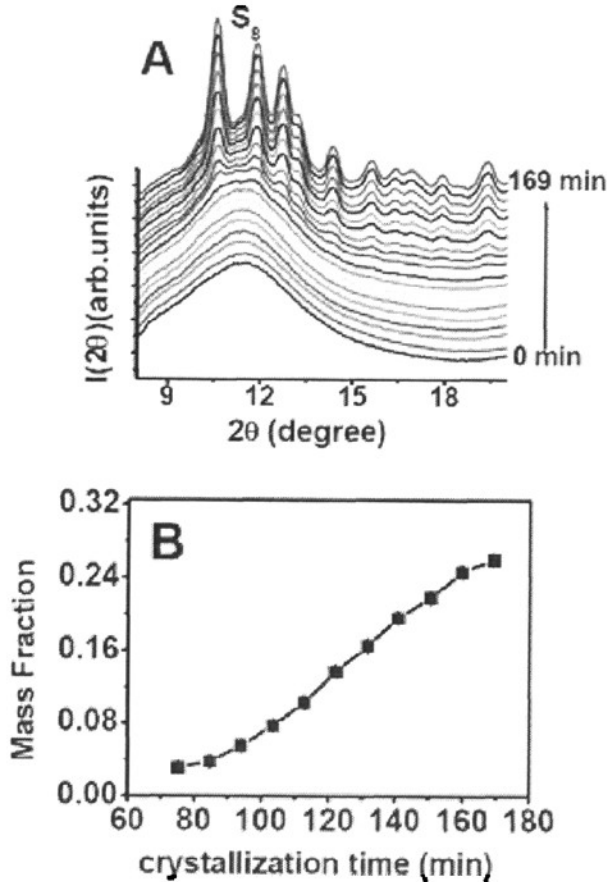


图 4-7 非晶硫的(A)一维 WAXS 衍射谱变化 (25°C 时)
(B)结晶度随时间变化

拉伸实验开始前,我们首先使用 WAXS 分析了非晶硫在室温下的等温结晶特性。由室温结晶时非晶硫的一维 WAXS 衍射谱变化情况和结晶度-时间关系图(图 4-7)可知,在结晶发生前,非晶硫有两个明显的很宽的散射峰,对应的 2θ 衍射角分别为 11.5° 和 22.4° 。大约 75 分钟后结晶峰开始出现。所有强烈散射峰的衍射角度均对应 S_{8M} 的衍射峰,其结晶度与时间关系如图 4-7B: 样品历时 168 分钟后,结晶度达到稳定状态,对应结晶度约为 26%。

2) 拉伸速率为 $5.8\mu\text{m/s}$ 时,非晶硫的结构变化

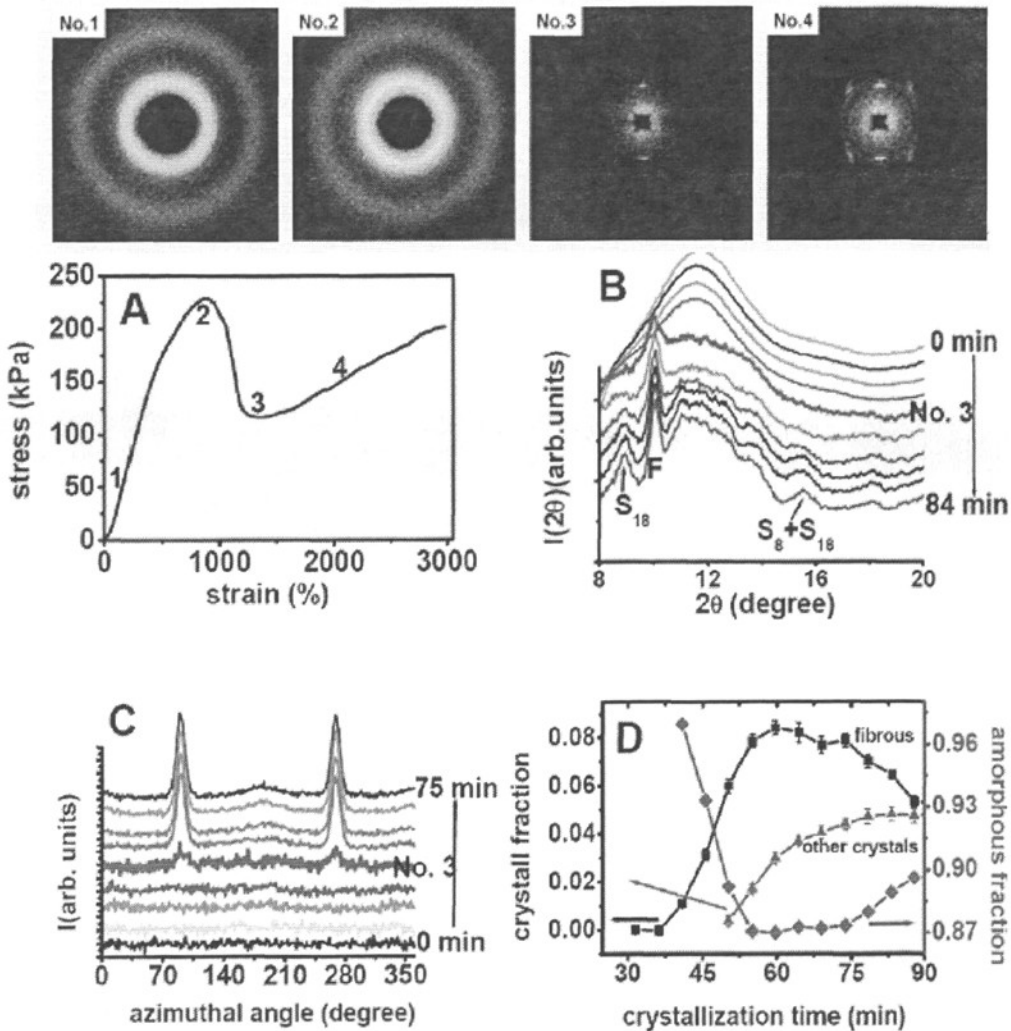


图 4-8 拉伸速率为 5.8 $\mu\text{m/s}$ 时：非晶硫的 (A)工程应力应变曲线；

(B)一维 X 射线衍射变化；(C)晶体取向变化；

(D)样品不同组分的结晶度变化情况

室温下 (25 $^{\circ}\text{C}$)，拉伸速率为 5.8 $\mu\text{m/s}$ 时，样品的工程应力-应变曲线如图 4-8A 所示。与普通橡胶和晶体聚合物不同，非晶硫样品经过屈服点（应变为 880%）后应力随即出现陡降，然后出现应变硬化。非晶硫的工程应力-应变曲线与部分玻璃态聚合物（如 polystyrene）的有些许相似，但是前者的应力在屈服点后下降更快。图 4-8A 列出四幅二维 WAXS 图，并标出应力-应变曲线上的不同位置。结晶从屈服点后的应力最小点开始。拉伸过程中尽管生成高度取向的硫的晶体相，但屈服点前并无结晶现象发生。为了更深入地了解结晶过程，

我们将二维 WAXS 图拟合到一维光强图 (图 4-8C)。在此拉伸速率下, 非晶硫 37 分钟后开始结晶, 对应应变为 1300% (图 4-8B)。结晶发生后, 样品的应力与应变几乎呈线性关系。衍射图样表明, 结晶后的样品大部分是高分子量的长链纤维晶。图 4-8D 给出硫的非晶, 纤维晶, 环晶的含量变化情况, 从图中可知: 纤维晶的含量在达到最大值 8.5% 后缓慢减少, 而非晶硫的含量在形变后期有所增加。

3) 确定样品的成份组成

由于硫的晶体相很多, 晶体衍射峰位非常复杂。为区分各种晶体结构, 我们利用升温来判断这些衍射峰对应的是何种晶型。图 4-9 是升温过程中样品的一维广角 X 射线衍射曲线变化情况, 衍射峰与硫的各种晶型在图中一一对应。从图中可以看出, 样品中除含有纤维晶以外, S_{8M} 、 S_{8O} , 和其他的环晶也同时存在, 环晶 S_{12} 也有可能存在, 与 S_8 、 S_{18} 有某些相似的峰。 S_8 晶是最为常见的晶型, 而 S_{12} 和 S_{18} 通常通过化学反应生成。

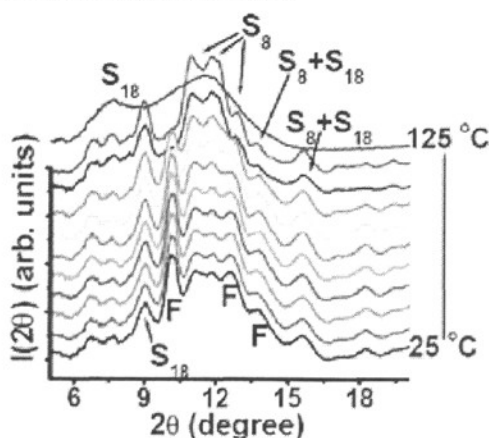
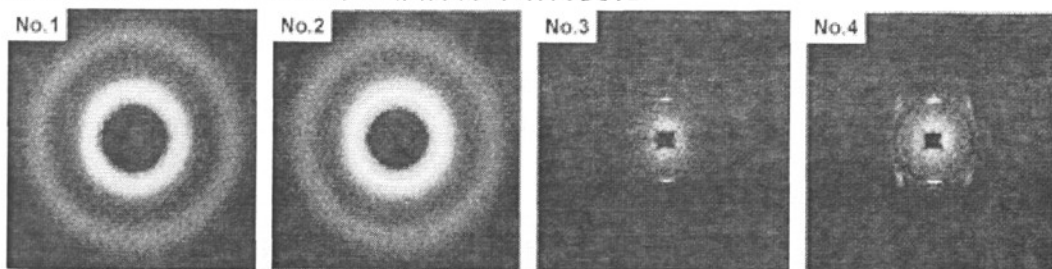


图 4-9 通过拉伸 (速率为 $5.80\mu\text{m/s}$) 获得的硫样品
升温过程中的一维 X 射线衍射曲线

4) 拉伸速率为 $2.90\mu\text{m/s}$ 时, 非晶硫的结构变化



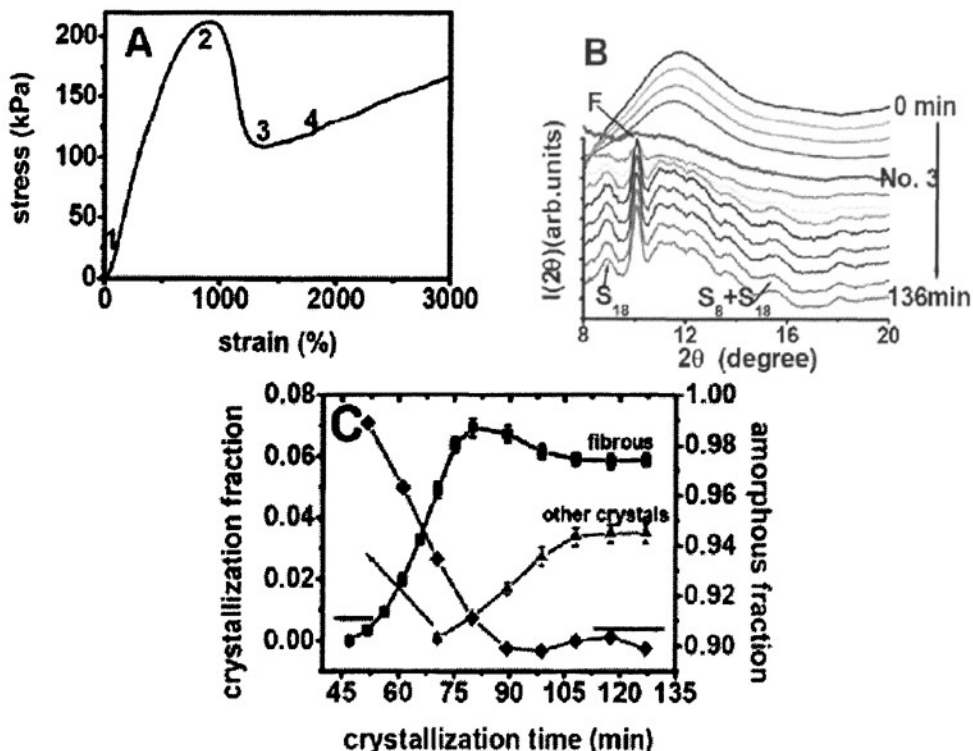
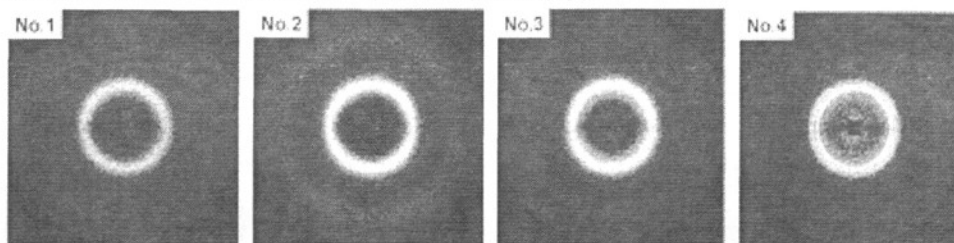


图 4-10 拉伸速率为 $2.90\mu\text{m/s}$ 时：非晶硫的(A)工程应力应变曲线
(B)一维 X 射线衍射谱的变化
(C) 拉伸诱导的非晶硫不同组分的结晶度的变化

由于硫的晶体相很多，晶体衍射峰位非常复杂。为了区分各种晶体结构，我们加热样品观察其熔融行为，来判断这些衍射峰对应的是何种晶型。图 4-9 是升温过程中样品的一维广角 X 射线衍射曲线变化情况，衍射峰与硫的各种晶型在图中一一对应。从图中可以看出，样品中除含有纤维晶以外， S_{8M} 、 S_{8O} ，和其他的环晶也同时存在，环晶 S_{12} 也有可能存在，与 S_8 、 S_{18} 有某些相似的峰。 S_8 晶是最为常见的晶型，而 S_{12} 和 S_{18} 通常通过化学反应生成。

5) 拉伸速率为 $1.74\mu\text{m/s}$ 时，非晶硫的结构变化



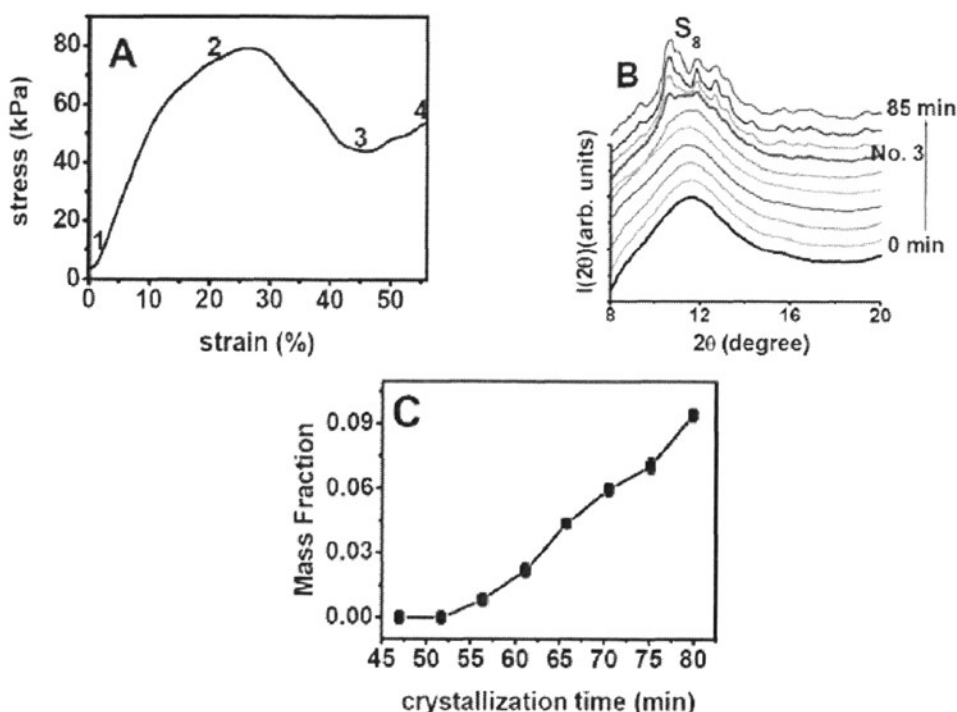


图 4-11 拉伸速率为 $1.16\mu\text{m/s}$ 时: (A)工程应力应变曲线 (B)一维 X 射线衍射光强
(C) 室温下拉伸诱导的样品不同组分的结晶度变化情况

拉伸速率降低至 $2.32\mu\text{m/s}$, 利用 X 射线衍射可以观察到与图 4-8 和图 4-10 相似的结果。然而, 当拉伸速率降低到 $1.74\mu\text{m/s}$ 时, 非晶硫的力学性能有一个突变。我们尝试了十多次, 样品均在屈服点后的最小应力处断裂, 而且样品完全断裂前并未发生结晶。更奇特的是, 用低于 $1.74\mu\text{m/s}$ 的速率拉伸样品时, 依然可以诱发样品结晶, 并且样品并没有再屈服后最小应力点处断裂。显然, $1.74\mu\text{m/s}$ 左右的速率是一个临界值。拉伸速率在 $1.16\sim 0.58\mu\text{m/s}$ 范围内, 样品断裂前也会结晶。图 4-11 A 给出样品的结构变化与工程应力-应变曲线的关系图, 拉伸速率为 $1.16\mu\text{m/s}$ ($0.58\mu\text{m/s}$ 拉伸速率下得到的结果与其相似)。由图 4-11B 可知, 晶体结构与 $2.9\sim 5.8\mu\text{m/s}$ 范围内对应的结果不同。除了基本生成物 S_{8M} , 还有少量 S_{8O} 。结晶是在拉伸开始 54 分钟后应变为 46% 时开始。图 4-11C 给出 S_{8M} 含量-结晶时间的关系, 结晶度随结晶时间单调增加。若拉伸速率为 $0.58\mu\text{m/s}$, 拉伸后的样品只有 S_{8M} 生成, 与室温下得到的样品成分相同。

6) 不同拉伸速率下结构变化和力学性能关系总结

表 4-2 不同拉伸速率对应的非晶硫的结构变化

Drawing speed ($\mu\text{m/s}$)	Crystal forms	Yield strength (kPa)	Yield strain (%)	Strain at onset of crystallization (%)	Elongation to break (%)
5.9	Fibrous, S_{8O}	229	880	1300	No
2.9	Fibrous, S_{8O}	212	900	1379	3291
2.3	Fibrous, S_{8O}	137	850	1250	2090
1.7	Not formed	120	31	49	49
1.2	S_{8O} , S_{8M}	80	26.5	46	56
0.6	S_{8M}	18	11.5	21.5	30

表 4-2 和图 4-12 给出拉伸过程中非晶硫的力学性能与结构变化的相关信息，以便于比较不同拉伸速率对其结构的影响。综合分析发现：结晶总是从屈服点后最小应力处开始，不同的拉伸速率决定样品最终的晶型结构。当拉伸速率大于 $1.74\mu\text{m/s}$ 时，拉伸得到的主要成分是纤维晶；反之，主要成分是 S_{8M} 。图 4-12 给出屈服应变、结晶开始时的应变与拉伸速率的关系。拉伸速率为 $1.74\mu\text{m/s}$ 左右时，非晶硫的结构和力学性质出现突变，证明 $1.74\mu\text{m/s}$ 的拉伸速率确是临界值。

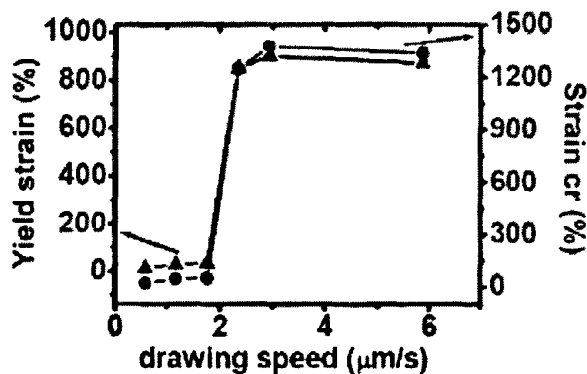


图 4-12 不同拉伸速率下非晶硫的力学性能

4.3.4 讨论

实验结果表明：不同的拉伸速率可以诱导非晶硫不同的结晶行为，虽然样品最终的晶相不同，但是结晶却总是开始与屈服点后的最小应力点。这一结果充分体现了材料的结构是决定其力学性能的主要因素。拉伸过程中分子链断裂、解缠结会导致非晶硫的屈服，加速晶体的形成，而结晶发生后可以阻止应力继续减小。普通聚合物在拉伸时会引起分子链的取向、延展、分子链滑移等，这些现象同样适用于活性聚合物；但是，后者在拉伸过程中会发生分子链断裂和重构，成为其区别于普通聚合物的最本质特性。在拉伸的初级阶段，应力产生。屈服点之前，分子链发生解缠结，样品发生塑性形变。进一步拉伸样品达到屈服时，分子链无法承受外界施加的应力，引起分子链的断裂和解纠缠，造成应力突然减小。虽然分子链之间的滑移不能完全避免，但分子链断裂是引起屈服点后应力突然减小的主要因素。S-S 键断裂后产生低分子量的分子链或者是环。最初的非晶硫由长分子链组成，在较大的拉伸速率时，主要形成高分子量的纤维晶，但同时也存在少量的低分子量的晶体（包括分子量不同的 S_{18} 、 S_{12} 、 S_8 ）。这些晶体的结构单元是由长链非晶硫-环链硫转变产生的。非晶硫的分子链断裂后，不仅会产生结晶的结构单元还使分子链解缠结，进而提高分子链的滑移速率和结晶速率。

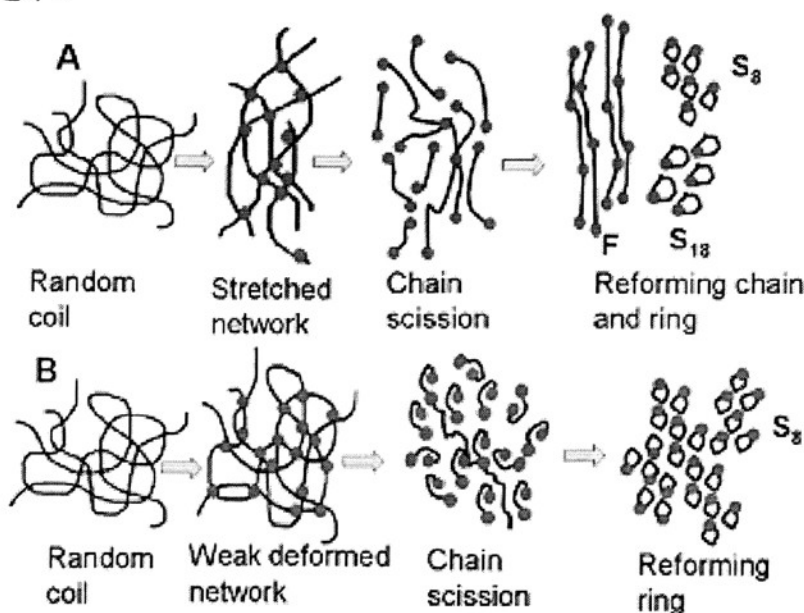


图 4-13 不同拉伸速率下非晶硫的结构变化示意图

除外力场诱导的形变外，热效应同样会引起分子链断裂。室温下，经过足够长的时间，非晶硫也能转变成低分子量的环晶结构，如图 4-13。在拉伸诱导结晶方面，形变和热效应之间存在竞争，于是拉伸速率为 $1.74\mu\text{m/s}$ 时出现拐点。拉伸速率较大时 ($2.32\sim 5.8\mu\text{m/s}$)，外力场效应起主要作用，控制着长链-环链转变、结晶过程主要生成纤维晶。较大的拉伸速率往往对应大量的应力集中，令高分子链以多相方式断裂，如图 4.3-7 所示。分子链断裂后，一部分分子链保持或还原到高分子量长链状态，形成高分子量纤维晶，另外一些分子结成环或结晶成低分子量环晶（如 S_8 、 S_{18} ）。拉伸速率较低时，热效应引发长链-环链转变和结晶。热效应是随机的，导致样品内的分子链发生均一断裂。与纤维晶相比，环晶结构在热力学上更加稳定。 S_{8M} 和 S_{8O} 晶体的低自由能导致非晶样品中的长链分子随机断裂成 S_8 环分子。

形变和温度场同时可以诱导分子链断裂、成核结晶，二者相互竞争，导致拉伸速率存在一个临界值 $1.74\mu\text{m/s}$ 。拉伸速率较大时，结晶发生后生成的网状纤维晶可以平衡由高分子链断裂造成的应力突减。很明显，结晶速率高于断链速率，否则样品在结晶开始前就会完全断裂。拉伸速率较小时，结晶速率变慢，但断链速率更慢，所以样品断裂前也能发生结晶。与较高拉伸速率下得到的纤维晶相比，低分子量环晶起到的缠结作用很小，因为非晶区与环晶之间不存在联结链。低分子量环晶更像是非晶矩阵内部的硬性填充物。据我们观察，高分子量的纤维晶最后断裂点处往往对应很大应变 ($>3000\%$)，而低分子量的环晶和非晶区对应较小的应变 ($<56\%$)。

较大的拉伸速率下，拉伸能促进纤维晶生成，而在后期阶段，也能将其破坏。纤维晶是一种亚稳态，承受后期拉伸的主要应变，能阻止样品断裂。拉伸初期，纤维晶含量逐渐增加，到达某一最大值后开始递减。纤维晶含量减少的同时，非晶的含量缓慢增加，而其他晶型的含量之和是一常数。因此，推测纤维晶含量减少由应变诱导的熔融引起。加热中的 X 射线测量表明 75°C 以上纤维晶是稳定的。所有的拉伸实验均在室温下进行，所以热效应对纤维晶含量的影响可以忽略。据此可以推断，形变才是导致纤维晶含量减少的原因。通过拉伸诱导结晶和随后的应变诱导熔融，很容易证明纤维晶具有亚稳态特性。

通过在线广角 X 射线衍射观测拉伸过程中的超分子非晶硫的结构变化，我们着重从分子链断裂的角度分析了超分子聚合物硫的结晶行为。对于普通聚合物来说，分子链之间的滑移是最主要的因素，但是对于非晶硫来说，虽然不能

排除分子链的滑移带来的结晶效果，但是分子链断裂是导致结晶的主要因素。温度场和外力场都能诱导分子链的断裂和重构，进而引起长链断裂、长链一环链的转变。当拉伸速率较大时，拉伸诱导长链断裂，形成由高分子量的纤维晶占大多数、低分子量的环晶占少数的混合体系。拉伸速率较小时，热效应起主要作用，非晶硫的结晶行为与室温下的状况类似，都会导致环状晶体的形成。虽然不同的拉伸速率得到不同的晶型，但结晶总是发生在屈服点后的应力最低点。由拉伸引起的分子链断裂和结晶之间的耦合、竞争决定了存在着某一临界拉伸速率，大小在 $1.74\mu\text{m/s}$ 左右。在这一拉伸速率下，结晶速率低于分子链断裂速率，样品在结晶前发生断裂。拉伸速率较大时，初始阶段纤维晶很快生成，继续拉伸，形变破坏了这种亚稳相，造成了拉伸诱导的晶体熔融。

4.4 本章小结

自制的精密拉伸装置和二维 WAXD 衍射装置联用，第一次成功地在线观测到了超分子非晶硫在拉伸过程中的结构变化情况。同时，从其结构变化和力学性能对应关系中可以看出，微观结构对材料力学性能起决定性的作用。拉伸过程中，超分子材料除了有分子链的运动外，还伴随着分子链的断裂，这是超分子材料和一般高聚物的本质区别。也是超分子材料引人注目的特性之一。

第 5 章 原位同步辐射 WAXD 检测拉伸过程中间规聚丙烯 (sPP) 的结构变化和力学性能关系

5.1 研究背景和目的

5.1.1 sPP 的微观结构介绍

间规聚丙烯 (间规立构聚丙烯), 最早由 Natta 于 1959 年首次从 TiCl_3 催化体系制得的聚合物中分离出来。但直到 1988 年, Ewen 等人才首次用新型的茂金属催化剂体系合成出来具有超高等规度的 sPP。间规聚丙烯 (sPP) 是由丙烯单体 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)$ 依次由相反构型聚合得到的结晶型均聚物, 其分子结构示意图 5-1:

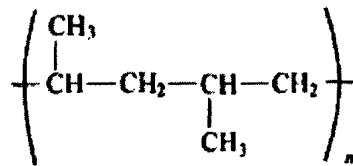
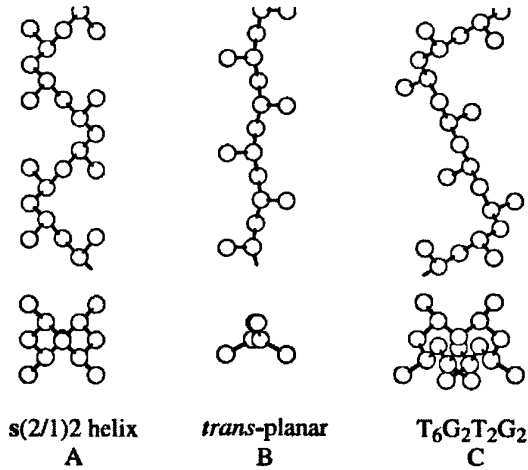
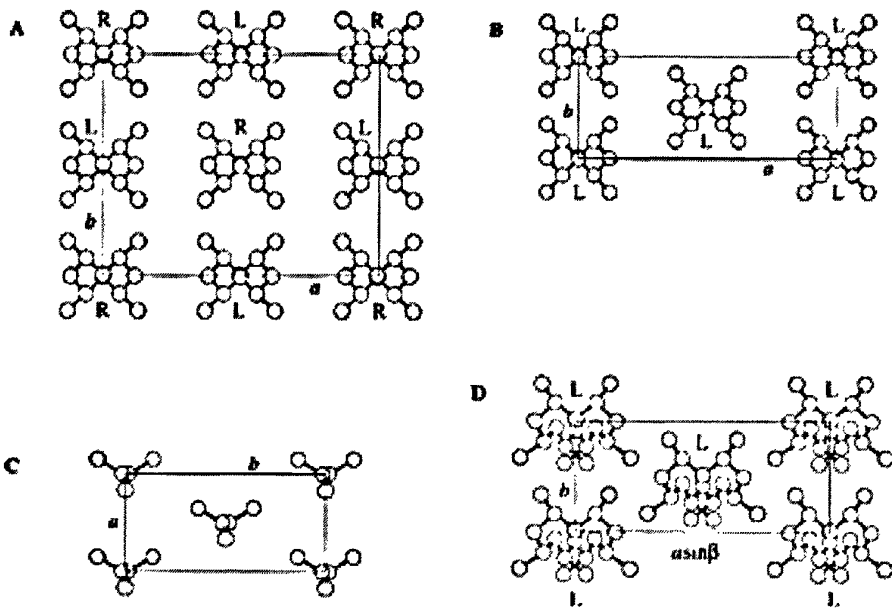


图 5-1 sPP 分子结构示意图

其中连接甲基取代基的碳原子为手性碳, 相邻的手性碳原子的立体构型相反, 以 $\sim\text{RSRSRSRS}\sim$ 形式出现。与等规聚丙烯一样, sPP 也是由丙烯定向聚合得到的立构均聚物。sPP 中的间规部分占整个分子的比例也称等规度, 或称为间规等规度。一般状态下的 sPP 属于正交晶系 $a \times b \times c = 14.50 \times 5.60 \times 7.40 \text{ \AA}$ 晶胞中含链的数目 $N=2$, 属于螺旋构象 H_3 , 间规聚丙烯分子链具有三种不同的构象结构如图 5-2:

图 5-2 间规聚丙烯分子链的三种构象结构^[119]

它的晶体结构十分复杂，由三种不同的分子链构象结构组成了不同的晶体结构如图 5-3:

图 5-3 间规聚丙烯的 4 种不同晶体结构示意图^[119]

5.1.2 高分子材料微观结构和力学性能关系的几个问题

自高分子材料出现以来，人们就对晶体聚合物的微观结构和力学性能之间的关系做了广泛研究^[97-104]。但由于微观结构的复杂性，到目前为止尚未得出一个普适的理论来解释这一关系。大多数的聚合物由多级有序结构（比如：球晶

尺度, 片晶尺度, 晶胞尺度, 分子链尺度) 组成, 晶体聚合物的力学特性主要表现在这些结构之间的协同作用^[105,106], 为了认清某一特定结构对材料力学性能的影响, 需要精心设计样品的初始结构。例如, 研究片晶厚度对材料力学性能的影响时, 初始样品除了片晶厚度不同外可能还伴有其他尺度上的结构差别(如结晶度的不同、球晶大小的不同等等)。另外, 结晶性高聚物的结构包括非晶区和结晶区两部分, 拉伸对聚合物不同尺度的微观结构产生的影响比较复杂, 这两个区域之间如何相互作用^[107], 如何引起材料的宏观力学性能变化的? 迄今为止这些问题尚待解决。

某些聚合物在单轴拉伸时的具有双屈服特性, 这种现象反映在很多工程应力-应变曲线上, R. Seguela 和 O. Darras 曾暗示双屈服现象是结晶性高分子的共同特征。Popli 和 Mandelkern 首先发现低结晶度的聚乙烯和支化聚乙烯具有明显的双屈服点, 并指出片晶厚度的分布可能是造成这一特性的原因^[110]。后来 Gupt 等人提出: 低密度的乙/辛烯无规共聚物双屈服点能够表征单元之间是否发生关联^[111]。但是这两种解释都存在矛盾, 均不能解释这一现象。对于高密度的聚乙烯来说, 大量研究表明片晶内部的微小滑移是在第一屈服点出现, 这种形变会引起晶体的马氏体相变; 第二屈服点出现的晶面间的大量滑移并引起片晶破裂, 因此双屈服点的形成机理通常是和晶面滑移相关联的。根据双屈服的定义, 我们把样品的工程应力-应变曲线可以分成三部分(如图 5.2-2 (A)中所示)来讨论: (1 区) a~b 完全弹性区, (2 区) b~c 完全弹性区-屈服点之间的区域, (3 区) 细颈之后的区域。人们对完全弹性区和屈服后的结构变化和力学性能关系研究的很多, 但是对与 (2 区) 对应的关系研究较少。拉伸过程中, 材料在这一区域究竟发生了怎样的微观结构变化、非晶与结晶区之间如何相互作用并引起材料宏观力学特性的变化, 科学家们尚未给出统一的物理解释。

间同异构聚丙烯(sPP)的物理性能非常独特。自发现茂金属催化剂后, 人们可以制备出具有很高等规度的间规聚丙烯(sPP), 该物质具有很高的结晶度和熔点。物理性能优异, 具有高模量、高强度、较高的断裂伸长率等^[112-115]。由于 sPP 具有上述优异的物理特性, 在很多应用中可以取代 iPP 材料。sPP 是一种代表性的结晶性聚合物, 研究其结构对力学性能的影响具有重要的意义^[116-121]。De Rosa 等人在反常立体异构体 sPP 的等规度对其结晶行为和力学性能的影响方面做了大量的系统研究, 直至今日人们依然致力于该领域。我们选用 sPP 材

料为对象，研究单轴拉伸情况下微观结构与力学性能之间的关系，着重研究晶胞尺度与片晶尺度上的结构变化对力学性能的影响。

5.1.3 本章的研究目的和思路

针对目前倍受关注的这些问题，我们拟定以下几个研究目的：

- 1) 是否可以利用 sPP 材料拉伸过程中的结构变化和力学性能关系，分析拉伸过程中非晶区和晶区各自扮演的角色？
- 2) 最早发现 PE 材料的拉伸过程中存在双屈服现象，是否可以通过 sPP 的实验进一步理解双屈服现象的本质？
- 3) 单轴拉伸下，由于外力场的单方向性，片晶的微观应变和堆积方向是什么关系？
- 4) 片晶厚度对材料力学性能的影响等。

本章主要通过研究 sPP 结晶区的结构变化，利用在线广角 X 射线衍射装置，得到 sPP 拉伸过程中的真实应力-应变曲线，并实时地反映片晶微观形变。我们将实际样品的结构组成分为三个部分：(1) 结晶区；(2) 片晶间的非晶区；(3) 基本上不参与结晶的分子链组成的非晶网络。研究三者完全弹性区、完全弹性区-屈服点、屈服后等力学曲线区域承担的不同角色。通过分析拉伸过程中(200)晶面的结构变化发现：(1区)中，晶体上加载的作用力（称之为晶区应力）与真实应力（称之为总应力）相等。经过 b 点之后，晶区应力增加的速度开始减慢，有一部分应力由“未穿过晶区”的非晶网络承担（称之为非晶区应力）。到达屈服点 c 后，晶区应力远远小于总应力，本文提出一个新模型来解释这一现象。此外，通过分析(200)晶面的面间距的变化，可以分析沿不同方向堆积的片晶在拉伸过程中的应变特性，不同堆积方向上的晶面在单轴拉伸情况下的微应变分布肯定不同。同时还分析了片晶厚度对样品力学性能的影响。实验结果证明，晶区应力与片晶厚度之间的关系符合位错理论，同时(200)晶面的弹性模量不受片晶厚度的影响。

5.2 样品制备和实验方法

5.2.1 样品的制备和初始样品结构

我们利用两种方法制备样品：首先将样品熔融，1) 分别在不同温度点等温结晶 (40、80、120°C) 7 小时；2) 将熔融样品淬冷到液氮里，回火到不同温度点 (25、40、80、120°C) 等温 7 小时。首先利用广角、小角 X 射线散射表征样品的初始结构，图 5-4 介绍初始样品的结构概况，其详细信息如表 5-1。利用 X 射线散射原位检测 sPP 在拉伸过程中的结构变化和力学性能关系。

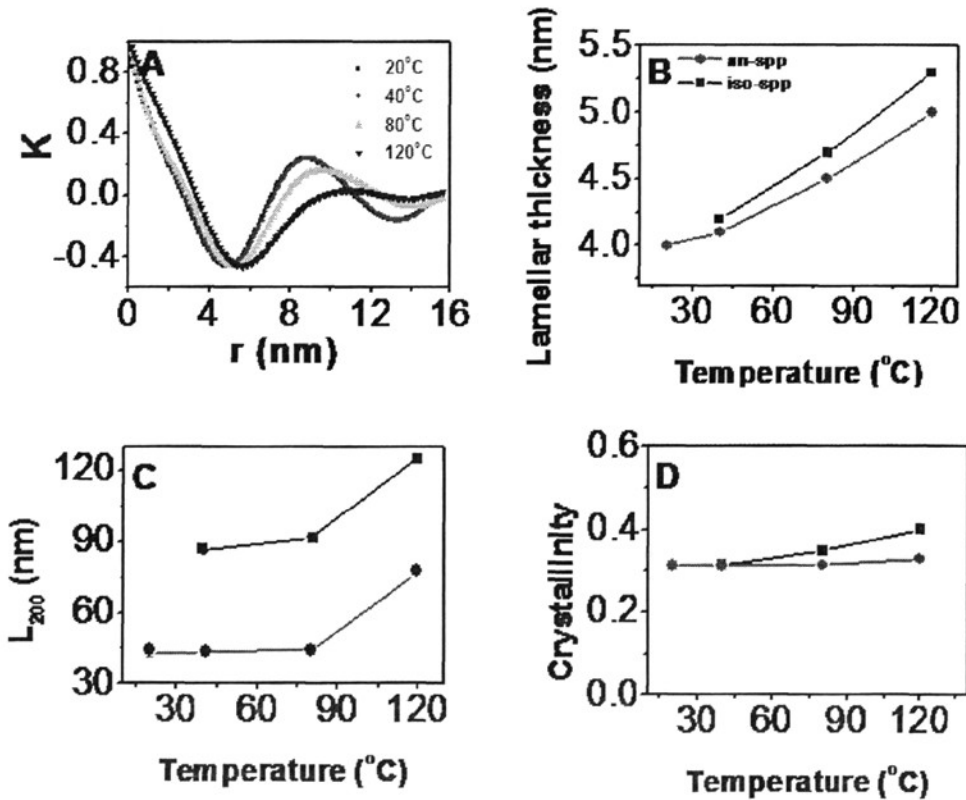


图 5-4 sPP 样品初始结构和结晶度示意图：(A) 不同温度回火样品的一维相关函数示意图；(B) 样品的片晶厚度和温度关系；(C) 垂直于(200)晶面方向上的片晶尺寸；(D) 不同结晶条件下的样品结晶度 (方框对应等温结晶样品，圆对应高温退火样品)

表 5-1 样品初始结构的详细参数值

	Temperature (°C)	Crystallinity (%)	Lamellar thickness (nm)	Lamellar breadth along (200) (nm)
<i>Annealed samples</i>	20	31.2	4.0	42.7
	40	31.3	4.1	43.4
	80	31.5	4.5	44.4
	120	33.0	5.0	77.4
<i>Crystallized samples</i>	40	31.5	4.2	85.8
	80	34.9	4.7	91.8
	120	40.0	5.3	125.3

5.2.2 实验数据处理方法

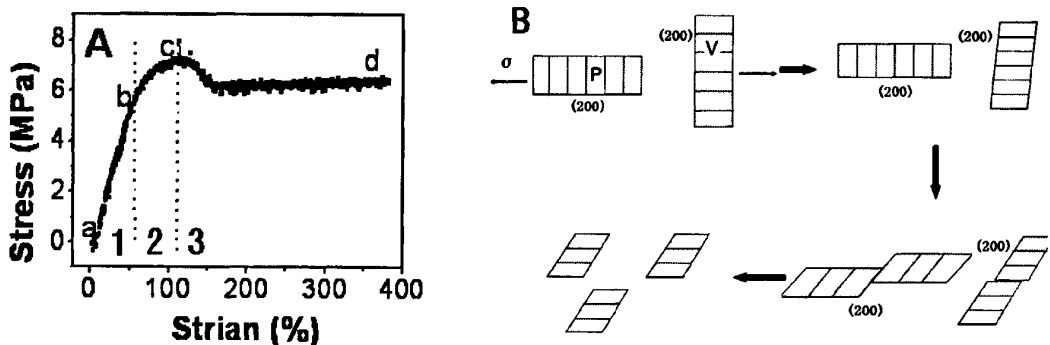


图 5-5 (A)工程应力应变曲线 (分成三个区域)

(B)不同方向堆积的片品的结构变化示意图

首先需要说明的是数据处理方法：上面已经提到，我们将工程应力应变曲线分成三个部分，分别讨论这三个区域内的晶体结构变化和力学性能关系（图 5-5A）。另外，我们把不同方向上堆积的(200)晶面统计的分为两部分：“V”方向上堆积的(200)晶面-晶面的法线方向垂直于拉伸方向；“P”方向堆积的晶面-

晶面的法线方向平行于拉伸方向，如图 5-5B 所示。

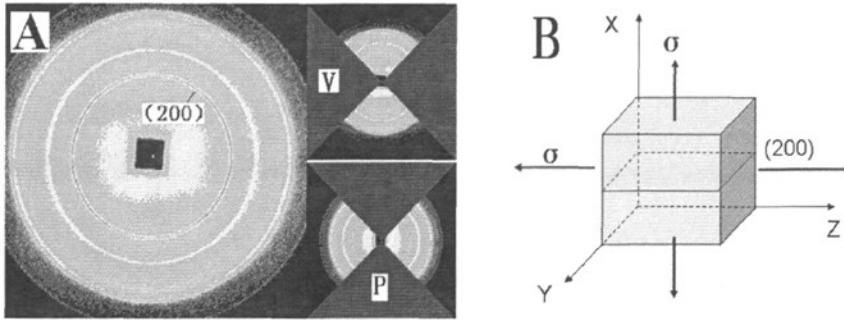
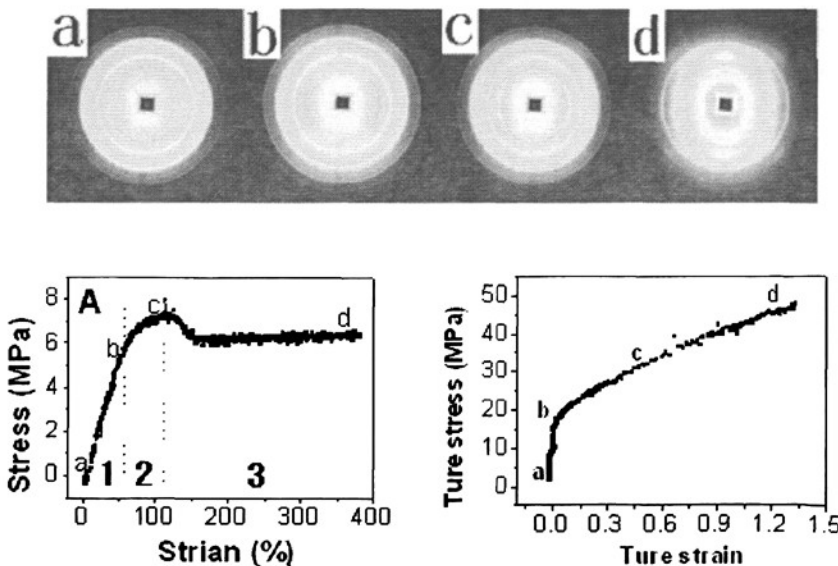


图 5-6 (A)二维广角衍射图的处理方法 (B)晶胞尺度上(200)晶面的受力示意图

对样品进行拉伸，同时利用同步辐射 WAXD 进行在线观测。二维 X 射线图分成两个区域，如图 5-6A。我们侧重于观察(200)面在晶胞尺度上的结构变化，在图 5-6B 中给出其处理方式。单轴拉伸情况下，沿不同方向堆积的片晶的受力状况不同，外部作用力使(200)面偏离平衡位置，可以通过衍射峰位置的变化来反应。晶体的微应变分布和晶体大小可以通过衍射峰的半峰全宽给出。二维 X 射线衍射图能同时捕获半峰全宽和衍射峰位的信息。我们可以获得的信息包括：1) (200) 晶面的弹性模量；2) 晶胞的受力情况；3) 不同方向上(200)晶面微应变分布情况；4) 通过真应力应变计算总应力和晶区应力关系。

5.3 结果

5.3.1 120°C 等温结晶 sPP 样品在拉伸过程中的结构变化



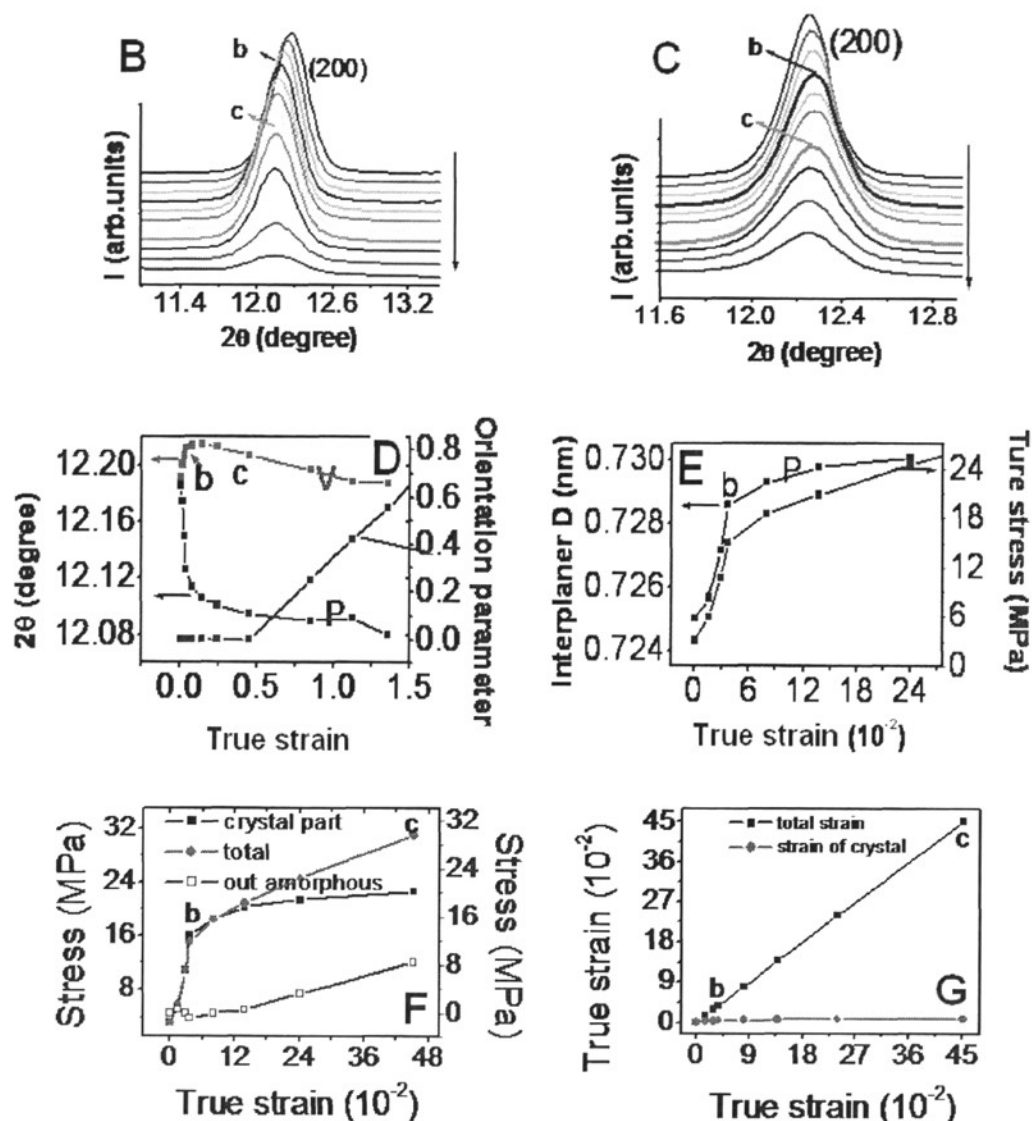


图 5-7 (A) 工程应力-应变曲线和相应的真应力应变曲线;

(B) 和 (C) 对应拉伸过程中‘P’型、‘V’型排列的(200)晶面的结构变化;

(D) 拉伸过程中不同方向的(200)峰位变化和取向过程;

(E) ‘P’型(200)晶面的面间距变化; (F) 总应力、晶体应力、非晶应力和真实应力关系; (G) 总应变和(200)晶面的真实应变关系

我们以 120 °C 等温结晶 7 小时的 sPP 样品为例。图 5-7A 给出该样品的工程应力-应变曲线和真实应力-应变曲线，将聚合物的力学性能将其分成三个区域分别讨论（上文中提到）。图 5-7A 中插入四幅二维 X 射线图，不同字母对应工程应力-应变曲线上的不同位置。图 5-7B、C 分别是 ‘P’ 型、‘V’ 型排列的(200)

晶面衍射峰在拉伸过程中的变化情况。衍射峰峰位的定量变化在图 5-7D 表示出来, 由图可知, 在 (1 区) 中, “V” 方向堆积的晶面的衍射峰值增大, 2θ 衍射角从 12.19° 增加至 12.21° , 说明片晶间距减小; 相反地, “P” 方向堆积的晶面衍射峰值不断减小, 2θ 衍射角从 12.19° 减少至 12.13° , 晶面间距不断增大。这一现象说明沿不同方向堆积的片晶所受力状况不同, 当片晶堆积方向平行于拉伸方向时: 正应力作用于(200)晶面簇上, 2θ 衍射角减少晶面间距增大, 根据弹性区片晶间距的变化, 可以计算(200)晶面簇的弹性模量(图 5-7E); 当片晶堆积方向垂直于拉伸方向时, 剪切应力作用于(200)晶面簇上, 2θ 衍射角减少晶面间距减小。除此之外, 通过衍射峰的变化情况还可以反映“晶区应力”的变化情况, 为此, 我们在图 5-7D 中标出完全弹性-塑性转换点 b、屈服点 c, 并描述(200)晶面的取向过程。得到如下结论: (1 区) 中, (200)晶面的衍射峰值分别快速增大或减小; 但 b 点后 (2 区), 无论晶面沿什么方向堆积, 衍射峰值变化都很小, 说明 b 点以后, 作用在晶体上的力增加程度很小。图 5-7F 给出总应力、晶区应力、非晶区应力与真实应变的关系, 晶区开始缓慢形变的临界点是完全弹性-塑性转换点 b, 而不是屈服点 c。另外, 从图 5-7G 中可以看出, 拉伸过程中晶体部分的形变远远的小于材料的整体形变, 说明了材料的大部分形变是由非晶部分贡献的。

5.3.2 单轴拉伸情况下不同堆积方向上(200)晶面半峰全宽变化情况

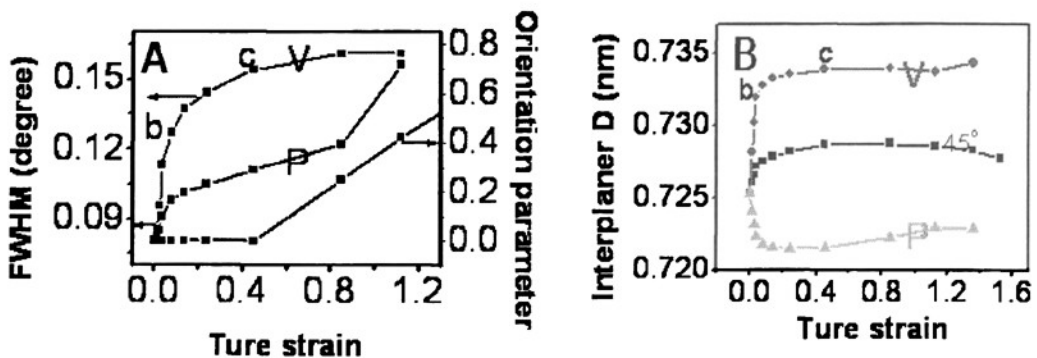


图 5-8 拉伸过程中(A)不同方向堆积的(200)的半峰全宽变化和取向度的对应关系; (B) 不同方向堆积的(200)晶面的晶面间距变化情况

图 5-8A 表示单轴拉伸下衍射峰半峰宽度的展宽过程，由图知，沿不同方向堆积的(200)晶面的衍射峰展宽过程差别很大。在(1区)和(2区)，垂直于拉伸方向的(200)晶面的衍射峰的展宽速度大于平行于拉伸方向时的晶面；但在(3区)中，结果恰恰相反。表明沿不同方向堆积的晶面的微观结构变化不同，这和前面部分讨论的晶面受力情况相符。半峰全宽展宽主要由片晶的尺寸和晶面的应变分布引起：前者依赖于相干区域的尺寸，后者取决于任意晶格缺陷。我们得到的实验结果可能是两个因素共同造成的：(200)晶面的应变分布和平行于晶面方向的片晶的破裂。根据位错理论，在屈服点 c 之前，晶体无破裂现象，X 射线反射线的展宽过程取决于(200)面的微观应变分布；但在点 c 后，该展宽过程取决于晶体尺寸，由于引起半峰全宽展宽的因素非常复杂，如果量化计算对 X 射线散射条件的要求非常高。因此，在这里我们不对(200)晶面的半峰全宽变化作详细的分析。

5.3.3 其它样品在拉伸过程中的实验结果

分析其他具有不同片晶厚度的样品的二维广角 X 射线衍射图，发现所有样品在单轴拉伸时具备相同的特性：1) b 点之前，‘V’型比‘P’型堆积的片晶对应的 2θ 角的变化与其堆积方向有关，单轴拉伸过程中‘V’型堆积的(200)晶面 2θ 角增大，‘P’型减小；2) 对应的(200)面间距的变化特性与该面的堆积方向有关，在第一屈服点 b 后结晶区的形变非常小，衍射峰峰位变化微弱；3) 总应力、晶区应力、非晶区应力关系与 120 度等温结晶样品基本相同，总应力和晶区应力从 b 点后开始出现差异，屈服点处两个值差别很大。

5.4 讨论

5.4.1 拉伸过程中晶体的受力情况的模型解释

我们主要研究了单轴拉伸时晶体的受力状况和微应变分布情况，利用 Fit 2D 函数将‘V’方向、‘P’方向堆积的(200)晶面的微应变区分开，着重讨论沿不同堆积方向的晶面簇的结构变化、晶体的受力情况、以及片晶厚度与力学性能之间的关系。当(200)面沿‘V’方向堆积时，拉伸过程中衍射角从 12.19° 增加至 12.21° ，晶面间距减小；相反地，晶面沿‘P’方向堆积时，拉伸过程中晶面间

距增加。通过计算得到该方向上(200)晶面簇的弹性模量为 2.6Gpa。屈服点 b 后，晶体的形变非常缓慢直至片晶被破坏。人们建立了一些模型来解释这一现象，其中，Havard 和 Thackay^[122, 123]提出了解释应力-应变曲线理论的传统模型，如图 5-9A 所示：

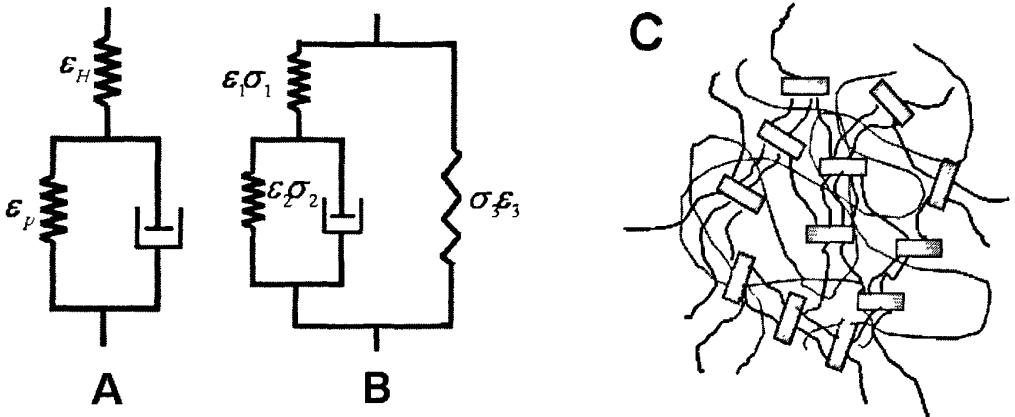


图 5-9 (A) Havard 模型 (B)本文的改进模型
(C)改进模型对应的微观结构示意图

在该模型中，样品的总应变分成胡克弹性应变 ϵ_H 和塑性应变 ϵ_p ，并有如下关系：

$$\lambda = l/l_0 = 1 + \epsilon_H + \epsilon_p \tag{5.1}$$

λ 是拉伸比， l, l_0 分别为拉伸长度和初始长度。

$$\lambda \approx 1 + \epsilon_p \quad \text{当 } \epsilon_p \gg \epsilon_H \tag{5.2}$$

该模型的本质在于结晶区与非晶区之间的一系列关联。如图 5-9A，真实应力增加时，晶体组分的形变会一直持续直至片晶破裂。该模型认为施加在结晶区和非晶区的应力相同，但我们的实验发现，sPP 材料拉伸经过 b 点后有相当一部分的外力没有加载到晶体区域（图 5-7F），作用在晶体上的力比真实应力小的多。可见 Havard 的模型对我们的实验不够有效，因此我们建立另外一个模型（图 5-9B），其中 Havard and Thackay 模型与塑性体系平行相关。关系式如下：

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_3 \tag{5.3}$$

$$\sigma_1 = \sigma_2 \tag{5.4}$$

$$\lambda = l/l_0 = 1 + \epsilon_3 = 1 + \epsilon_1 + \epsilon_2 \tag{5.5}$$

$$\epsilon_2 = \epsilon_3 \quad \text{当 } \epsilon_2 \gg \epsilon_1 \tag{5.6}$$

与 Havard 模型相比, 我们的模型改善了材料微观结构的应力分布。

在拉伸初期 (1 区), 由于没有片晶滑移, 艾润黏壶的作用可以被忽略。将此模型简化为三根弹簧, 很明显, 分析应力分布前必须得知每一部分的弹性模量和应变:

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_3 \quad (5.7)$$

$$\varepsilon_2 + \varepsilon_1 = \varepsilon_3 \quad (5.8)$$

σ (总应力), σ_1 (晶区应力), σ_3 (非晶区应力) 随真实应变的变化如图 5-7F, 由 a 点至 b 点, 表观应力 σ 从 3.4 增加至 15.0 Mpa, 加载在晶体上的实际应力 σ_1 从 3.4 增加至 15.8 Mpa。 σ_3 的变化非常小, 从 0.04 至 0.7 Mpa, 在这个区域:

$$\sigma \approx \sigma_1 \gg \sigma_3 \quad (5.9)$$

由真实应力-应变曲线可得到 $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$ 的变化趋势。容易发现, 延展后结晶区的应变 ε_1 与 ε_3 相比非常小, 可以忽略 (图 5-7G), 此时:

$$\varepsilon_2 \approx \varepsilon_3 \gg \varepsilon_1 \quad (5.10)$$

意味着片晶间的非晶区和片晶外部的非晶区具有相同的应变。但在这一区域, 几乎所有作用力都由片晶间的非晶区和片晶组分承担。实际上, 我们可以把 sPP 的结构组成分为两部分 (图 5-9C): 由 sPP 的片晶和片晶间的非晶部分组成的晶体网格, 和几乎不通过晶体区域的分子链组成的完全无序的网络结构。这两部分微观应变相同, 而且并联分担外部作用力。在形变过程中, 归根到底, 材料内部的应力分布的是由两部分的模量来决定。sPP 样品的 T_g 值大约为 -6.1°C , 室温下材料的结晶度对其弹性模量的影响很大。根据 De Rosa 的结论, 结晶度为 40% 的 sPP 样品的弹性模量大约是中间相的 10 倍。因而在形变初期, 外部非晶的弹性模量远远小于晶体网格, 作用力主要施加在晶体网格上。

继续对样品拉伸, 当应力-应变曲线经过点 b 后, 随着分子链的取向, 片晶外部的非晶网格开始分担应力。当应力 σ_1 增加至临界值时, 结晶区开始流动, 此后 σ_1 增加非常缓慢, 更多的作用力转移到片晶外部的非晶网格 σ_3 , 如图 5-7 F, b~c 之间, σ_3 由 1 MPa 增加至 8.3 MPa, σ_1 由 17.5 MPa 增加至 19.3 MPa, 大部分增加的应力转移到片晶外部的非晶区。当应力增加至临界值时 (第二屈服点 c), 作用在晶体上的外力足以引起片晶破裂时, 在该点处晶体开始破裂。此外, 我们还初步探讨了片晶外部的非晶区的真实应力-应变关系 (图 5-10A),

相应的弹性模量如图 5-10B。图 5-10B 表明这部分结构的模量与样品的制备方式无关，这点很容易理解，因为“外部非晶网格”由完全自由分子链构成，它的力学性能与样品内部片晶大小无关。

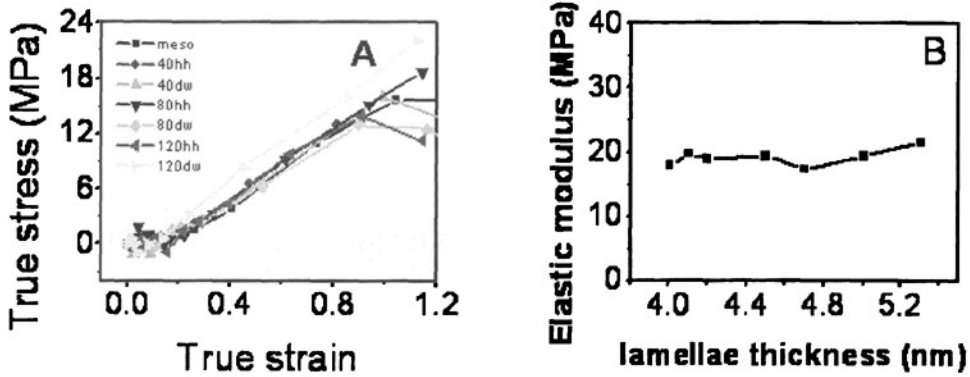


图 5-10 (A) 拉伸过程中片晶外部的非晶网格的力学特征

(B) 相应的弹性模量

5.4.2 片晶厚度对材料力学性能的影响

实验中还研究了片晶厚度对晶体取向临界应力的影响。由于(200)晶面是晶格内的密堆积面，塑性形变时首先发生滑移，因此我们选择该晶面研究晶体的屈服特性。Young 曾提出一个理论模型来模拟结晶性聚合物的屈服特性^[124-126]。后来 Shadrake 和 Guiu 提出是剪切作用力 τ 引起位错，并影响吉布斯自由能 ΔG 的变化，关系如下：

$$\Delta G = \frac{Kb^2l}{2\pi} \ln\left(\frac{r}{r_0}\right) - \tau blr \quad (5.11)$$

$$\sigma_y = \frac{kb}{r_0\pi} \exp\left[-\left(\frac{2\pi\Delta G_c}{klb^2} + 1\right)\right] = 2\tau \quad (5.12)$$

其中 l 是相干长度， b 是发生位错时的柏氏矢量，sPP 的链轴线与折叠面的夹角为 90° ，因此相干长度等于片晶厚度。图 5.4-3A 给出片晶厚度与屈服时的实际应力之间的关系，需要强调的是，此处临界应力是依据(200)晶面推断得到的，是晶格受到的实际作用力。实验数据与该理论非常吻合。我们还得到一个结论，片晶的弹性模量与片晶厚度无关，如图 5-11B：

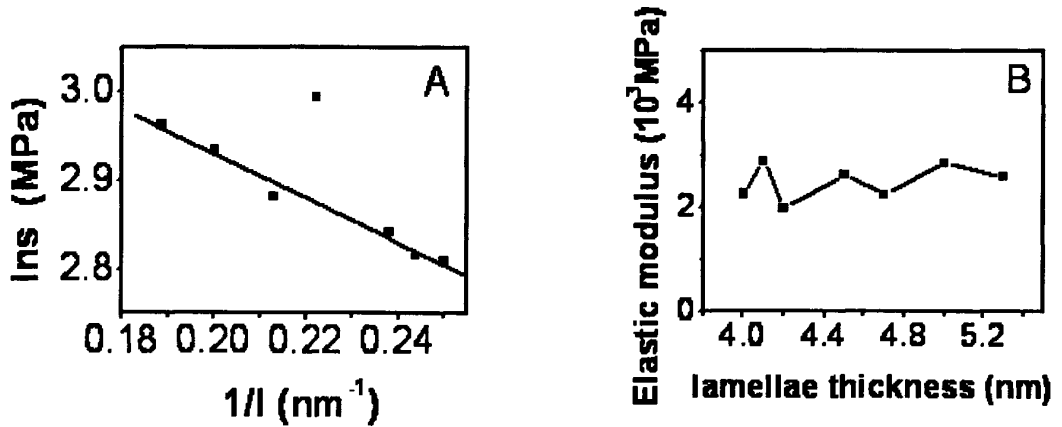


图 5-11 (A) sPP 片晶厚度和屈服应力的关系

(B) sPP 片晶厚度对弹性模量的影响

事实上，晶体组分都由晶格组成，对于任何尺寸的晶体，若作用在晶体上的应力相同，晶格的微观应变也应该相同。

5.5 本章小结

为了研究片晶厚度对 sPP 材料力学性能的影响。我们首先把原料熔融，然后分别经过淬火、退火处理得到了具有不同片晶厚度的样品。实验发现：样品中晶体组分的屈服应力与片晶厚度相关，该现象与 Young 的位错理论相吻合；“外部非晶网格”的弹性模量不受片晶厚度的影响，因为该部分是由完全无规分子链组成。单轴拉伸时，片晶堆积方向决定着晶体的微观应变，二者之间存在相应分布关系。另外，我们初步分析了在屈服点以前，晶体部分和非晶的受力情况，在完全弹性区-屈服点的过渡区中，晶体上承受的应力增加很小，大部分的应力是由“外部非晶网格”承受，为此建立了一种新模型来解释我们的实验现象。

第 6 章 总结与展望

6.1 全文研究的主要成果与创新之处

6.1.1 原位精密拉伸装置的设计、标定及应用

1) 主要成果

针对高分子材料结构与性能关系的基本问题及其复杂性，我们设计研制了解决科学问题的拉伸装置，将拉伸装置和检测手段联用把材料的微观结构与宏观性能联系起来：

(1) 该装置可以和多种表征手段联用，研究材料在拉伸、压缩过程中的结构变化。可以和光学显微镜，光散射，X 射线衍射，红外光谱等检测手段联用，实现原位检测。并可以改变实验温度（温度可调范围 20-300℃），进行单轴双向拉伸、挤压实验。应用在温度可控的，高精度拉伸、挤压实验中。

(2) 利用 Labview 软件控制实验条件，利用温控装置控制待测样品的温度。在拉伸（压缩）过程中测试样品所受拉力（压力），可选择不同量程的力传感器，力处理器放大信号同时传输给电脑主机，能实时检测样品的力学性能。

(3) 本装置可精确控制拉伸（压缩）速率（最小速率 0.58um/s，速率的最小变化量为 0.58um/s，可以精确控制样品的形变量（0.02mm/10mm））。

(4) 利用高频摄像装置（CCD）在线记录材料的几何形状变化，自制软件可以计算不同时间段材料的横截面积大小，通过计算得到真应力应变曲线。

(5) 实现拉伸装置和 WAXD 广角 X 射线衍射仪的联用，通过在线时时记录高分子材料的结构变化，同时给出相应的材料的力学性能。可以模拟高分子的加工过程，指导加工。从微观结构出发，解释结构对材料的力学性能的影响。

2) 创新之处

原位精密拉伸装置的设计和应用，填补了国内在这方面的空白。该装置具有的性能特征是商品化的类似设备无法实现的。我们将进一步改进装置的某些特性，实现实验技术上的更新，使其能够解决更多的科学问题。

6.1.2 活性聚合物非晶硫加工过程中的物理问题研究

1) 主要成果

(a) 改变拉伸速率, 分析了单轴拉伸情况下非晶硫在拉伸过程中的相变, 晶体的取向, 结晶度变化等。

(b) 研究了在拉伸过程中, 温度和拉伸速度对其结构变化的影响。讨论了在非晶硫的拉伸过程中, 温度和外力场可以诱导分子链的断裂重组, 这是两种因素诱导非晶硫相变的机制。

(c) 通过原位 X 射线检测, 第一次测得超分子非晶硫在拉伸过程中的结构变化, 并成功区分热力学和动力学两种作用的耦合竞争对材料结构的影响, 同时分析结构变化对材料力学性能的影响。

(d) 我们认为存在一个临界拉伸速率。当拉伸速率高于此速率值时, 外力场起主要作用诱导分子链的取向结晶, 生成纤维晶稳定材料的力学性能。当拉伸速率低于这一临界速率值时, 温度场起主要作用, 主要生成硫 8 环晶体。

2) 创新之处

我们利用快速增压方法第一次制备了大块的超分子聚合物非晶硫材料, 利用拉伸装置第一次研究了该材料在拉伸过程中的结构变化和力学性能关系。提出了温度和外力场的耦合竞争对材料结构变化的影响, 讨论了结构变化对稳定材料力学性能的作用。

6.1.3 sPP 聚合物的拉伸实验

1) 主要成果

(a) 通过不同的制备方法, 成功制备了含有不同片晶厚度 sPP 材料。通过高温等温结晶得到较大片晶厚度的晶体; 通过快速淬冷至液氮温度点后回火结晶, 得到较小片晶厚度的聚合物。

(b) 通过原位同步辐射 X 射线检测, 在线观测 sPP 中的晶区部分在拉伸过程中的结构变化。我们把工程应力应变曲线分为三个部分: 完全弹性区; 完全弹性区—屈服点的过渡区; 第二屈服点以后区域。并着重分析了前两个区域中 sPP 材料的结构变化与力学性能关系。通过这种设计, 我们可以得到片晶厚度对材料力学性能的影响。

(c) 我们把 sPP 材料的微观结构组成分为两个部分的并行连接, 分别分析了两种组成在拉伸过程中起到的作用, 提出了一种新的微观模型来解释我们的实验结果。

(d) 给出结晶性聚合物 sPP 材料中完全无规网格的弹性模量, 指出该部分的弹性模量大小和片晶厚度无关。

(e) 初步探讨了单轴拉伸过程中不同堆积方向上的片晶的微应变变化规律。

2) 创新之处

利用原位同步辐射光测量 sPP 材料拉伸过程中的结构变化, 给出了晶区和非晶区在拉伸过程中承担的应力变化情况, 提出一种微观结构模型, 合理解释了我们观察到的实验现象。探讨了片晶厚度对材料不同组成部分(晶体网格、非晶网格)力学性能的影响。

6.2 存在的问题及今后的工作设想

目前, 虽然拉伸装置可以对材料进行原位的力学性能和结构变化测量, 但是目前为止只能做恒速率拉伸实验, 无法开展恒应变速率或是恒应力拉伸实验, 检测模式相对简单, 不能满足原理性研究。譬如, 高分子无定形区在不同应变速率拉伸过程中的响应不同, 要开展这方面的工作, 必须有一台应变速率可调的拉伸仪器, 该拉伸装置现在还无法做到横应变速率拉伸。为了满足人们的需要, 该装置需要要做以下改进: (1) 原拉伸装置是针对常规光源的时间分辨, 所以拉伸速率较慢。针对同步辐射光源的高时间分辨率, 我们计划扩大拉伸速率得范围。(2) 由于考虑到成本, 现有装置的力传感器精度不高, 我们将进一步提高传感器精度。可以更换不同量程的拉压力传感器, 以满足不同材料研究的需要。(3) 提高 CCD 的像素分辨率和时间分辨率, 用于真应力应变检测的摄像机的分辨率最好小于 $10\ \mu\text{m}$, 采集频率大于 25 张/秒。(4) 调整拉伸装置的反馈控制系统, 使该装置能够做恒应变速率或恒应力拉伸实验。拉伸装置存在的这些问题, 需要下一步解决。

我们可以利用原位拉伸装置展开的研究方向: 1) 结晶性高分子主要由两部分组成: 晶体部分和非晶部分, 能否利用原位检测装置在线分析结晶性高分子材料各组成部分在拉伸过程中的结构变化? 区分出两种结构在拉伸过程中各自

承担的作用。2) 大多数结晶性高分子有多尺度的微观结构, 高分子材料的宏观性能是所有尺度结构的耦合作用结果。能否研究某一特定尺度的结构对材料力学性能的影响? 比如研究球晶大小对材料性能的影响, 怎样设计具有不同球晶大小的材料并且尽量保持其他结构(比如: 片晶厚度、结晶度、分子链构象等)一致? 3) 能否解释结晶性聚合物(PE)的双屈服现象? 目前为止, 双屈服现象仍然没有得到一个统一的公认的解释。4) 高强度生物纤维材料的微观结构与力学性能关系研究。长期以来, 人们一直期望能够通过人工方法得到具有和高强生物纤维(如蚕丝、蜘蛛丝等)类似力学性能的人造纤维。我们能否利用原位力学性能检测装置研究生物纤维的微观结构对其力学性能的影响? 5) 中间相结构和材料力学性能的研究, 一个普遍的现象是 iPP 材料即可以通过快速淬冷到冰水中得到中间相(mesophase), 也可以通过拉伸把原来的 α 晶体破坏得到中间相。目前为止人们对中间相的定义还很模糊。什么是中间相? 中间相的结构到底是怎样的? 还没有一个定论, 更谈不上研究其结构与力学性能关系。6) 超分子活性聚合物的力学性能和结构变化关系, 这也是一个充满神秘和挑战的研究领域。

致 谢

由衷地感谢我的指导老师洪时明教授和李良彬教授，以敏锐的学术思想、严谨的工作态度和对科研事业孜孜不倦的求索精神来指导我，使我在学习和生活上受益非浅；他们渊博知识、严谨诚实的治学态度和进取精神在学习和生活上给予了我正确的教导和指引，对我产生了深深的影响；感谢我的导师对我工作的大力支持和帮助，由于他们的指导我的论文才能得以顺利完成；感谢中国科学技术大学汪啸老师在高分子加工过程中的物理问题研究课题上对我的帮助；感谢实验室的刘福生教授、黄整教授、薛学东老师对我工作的大力支持与帮助；感谢经福谦院士对我们课题组工作的关心和支持。

衷心感谢课题组同学苏磊、刘秀茹、黄代绘、贾茹、胡云、吕世杰、袁朝圣、林胜雄、吴兴华、陈丽英等给予我的帮助和关心。感谢四川大学安海宁、马哲同学；中国科学技术大学赵佰金、王广林、李向阳、胡振彦、丛远华、黄又举、李俊、柏莲桂、颜廷姿、王寅宁、方郁野、王道亮、许璐、田楠、洪振飞、耿勇同学在我学习过程中的无私帮助。

感谢张光礼师母、汪春梅师母、明立中先生、周泊阿姨、李永成先生对我学习生活上的支持和关心。

最后感谢我的父母和弟弟，感谢他们对我的关爱，感谢我的爱人卓然然对我的无私奉献，是她的爱和支持陪同我一路走过。

感谢在我攻读学位期间给予我关心和 support 的所有人。

参考文献

- (1) Bowden, P. B.; Young, R. J. *J. Mater. Sci.* 1974, 9, 2034-2051.
- (2) Gordon J. E. *Structures, or why things don't fall down.*: Da Capo Press; 1978 p. 74.
- (3) Clyne, T. W.; Phillipps, A. J. *Comp. Sci. Tech.* 1994, 51, 271-282.
- (4) Smith, B. L.; Schaffer, T. E.; Viani, M.; Thompson, J. B.; Frederick, N. A.; Kind, J.; et al. *Nature* 1999, 399, 761-763.
- (5) Wang, R. Z.; Suo, Z.; Evans, A. G.; Yao, N.; Aksay, I. A. *J. Mater. Res.* 2001, 16, 2485-2493.
- (6) Sakurada, I.; Ho, T.; Nakamae, K. *J. Polymer. Sci.* 1966, 75-79.
- (7) White, J. W. In 'Polymer Science' (edited by Jenkins, A. D.) (North-Holland, London, 1972).
- (8) Keller, A. *Rep. Prog. Phys.* 1968, 31, 623-628.
- (9) Hay, I. L.; Keller, A. *J. Mater. Sci.* 1967, 2, 538-540.
- (10) Cowking, A.; Rider, J. G.; Hay, I. L.; Keller, A. *J. Mater. Sci.* 1968, 3, 646-651.
- (11) Keller, A.; Pope, D. P. *ibid* 1969, 4, 1051.
- (12) Quynn, R. G.; Brody, H. J. *J. Macromol. Sci.* 1971, B5, 721-726.
- (13) Kuksenko, V. S.; Slutsker, A. I. *Sov. Phys. (Solid State)*. 1968, 10, 657.
- (14) Groves, G. W.; Hirsch, P. B. *J. Mater. Sci.* 1969, 4, 929-932.
- (15) Kratky, D. *Kolloid Z.* 1938, 84, 149.
- (16) Idem, *Kolloid Z. Polymere.* 1965, 204, 43.
- (17) Peterlin, A.; Balta-calleja, F. J. *J. Appl. Phys.* 1969, 40, 4238-4242.
- (18) Balta-calleja, F. J.; Peterlin, J. *J. Mater. Sci.* 1969, 4, 772-776.
- (19) Way, J. L.; Atkinson, J. R. *J. Mater. Sci.* 1971, 6, 102-107.
- (20) Idem, *ibid* 1972, 7, 1345.
- (21) Predecki, P.; Thornton, A. W. *J. Appl. Phys.* 1970, 41, 4342-4347.
- (22) Butler, M. F.; Donald, A. M. *J. Mater. Sci.* 1997, 32, 3675-3685.

-
- (23) Andrzej, G. *Prog. Polym. Sci.* 2003, 28, 1643-1699.
- (24) Kelly, A.; Groves, G. W. 'Crystallography of Crystal Defects' (Longman, London, 1970).
- (25) Bartczak, Z.; Argon, A. S.; Cohen, R. E. *Macromolecules* 1992, 25, 5036-5042.
- (26) Lin, L.; Argon, A. S. *Macromolecules* 1994, 25, 4011-4016.
- (27) Ward, I. M.; Hadley, D. M. New York: Wiley; 1993. P.213-231.
- (28) Frank, F. C.; Keller, A. O'Connor, A. *Phil. Mag.* 1958, 3, 64.
- (29) Bevis, M.; Crellin, E. B. *Polymer* 1971, 12, 666-676.
- (30) Allan, P.; Crellin, E. B.; Geil, P. H. *J. Polymer. Sci.* 1973, 27, 127-135.
- (31) Keller, A. *J. Mater. Sci.* 1956, 21, 363-269.
- (32) Hay, I. L.; Keller, A. *J. Mater. Sci.* 1970, c30, 289-293.
- (33) Tanaka, K.; Seto, T.; Hara, T. *J. Phys. Soc., Japan.* 1962, 17, 873-878.
- (34) Young, R. J. *Philos. Mag.* 1976, 30, 86-92.
- (35) Young, R. J. *Mater. Forum.* 1988, 11, 210-217.
- (36) Peierls, R. *Proc. Phys. Soc.* 1940, 28952: 34-37.
- (37) Nabarro, FRN. *Proc. Phys. Soc.* 1947, 59, 256-262.
- (38) Crist, B. *Polym. Commun.* 1974, 34, 565-572.
- (39) G'Sell, C.; Lonas, J. J.; *J. Mater. Sci.* 1981, 16, 1956-1963.
- (40) G'Sell, C.; Hiver, J. M.; Dahoun, A.; Souahi, A. *J. Mater. Sci.* 1992, 27, 5031-5038.
- (41) Arruda, E. M.; Boyce, M. C. *Int. J. Plast.* 1993, 9, 697-702.
- (42) Boyce, M. C.; Arruda, E. M.; Jayachandran, R. *Polym. Eng. Sci.* 1994, 34, 716-722.
- (43) Melick, HCH.; Govaert, L. E.; Meijier, HEH. *Polymer*, 1993, 44, 2493-2498.
- (44) Meijier, HEH.; Govaert, L. E. *Macromolecular chemistry and physics*, 2003, 204, 274-279.
- (45) Meijier, HEH; Govaert, L. E. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2003, 204, 274-288.
- (46) Ran, S.; Zong, X.; Fang, D.; Hsiao, B. S.; Chu, B. *J. Mater. Sci.* 2001, 36, 3071-3078.
-

-
- (47) Men, Y.; Strobl, G. *J. Macromol. Sci. Part B*, 2001, 40, 775-796.
- (48) S. M. Hong, L. Y. Chen, X. R. Liu, X. H. Wu, and L. Su. *Rev. Sci. Instrum.* 2005, 76, 053905-053910.
- (49) Miller, R. L. *Flow-induced Crystallization in Polymer Systems*, Gordon and Breach, New York 1979.
- (50) Gurra, G.; Titomanlio, G.; Meisel, I.; Grieve, K.; Kniep, C. S.; Spiegel, S. *Flow-induced Crystallization of Polymers*, John Wiley & Sons 2002.
- (51) Meijer H. E. H.; Govaert, L. E. *Prog. Polym. Sci.* 2005, 30, 915-938.
- (52) Chodák, I. *Prog. Polym. Sci.* 1998, 23, 1409-1442.
- (53) Kumaraswamy, G.; Issian, A. M.; Kornfield, J. A. *Macromolecules* 1999, 32, 7537-7547.
- (54) Garcia-Gutierrez, M. C.; Alfonso, G. C.; Riekkel, C.; Azzurri, F. *Macromolecules* 2004, 37, 478-485.
- (55) Kornfield, J. A.; Kumaraswamy, G.; Issaian, A. M. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002, 41, 6383-6392.
- (56) Somani, R. H.; Yang, L.; Zhu, L.; Hsiao, B. S. *Polymer* 2005, 46, 8587-8623.
- (57) Heeley, E. H.; et al. *Macromolecules* 2006, 39, 5058-5071.
- (58) Li, L. B.; De Jeu, W. H. *Adv. Polym. Sci.* 2005, 181, 75-120.
- (59) Schultz, J. M.; Hsiao, B. S.; Samon, J. M. *Polymer* 2000, 41, 8887-8895.
- (60) Blundell, D. J.; Mahendrasingam, A.; Martin, C.; Fuller, W.; MacKerron, D. H.; Harvie, J. L.; Oldman, R. J.; Riekkel, C. *Polymer* 2000, 41, 7793-7802.
- (61) Lee, H. P.; Park, S. C.; Kim, Y. H. *Macromolecules* 2000, 33, 7994-8001.
- (62) Trabelsi, S.; Albouy, P. A.; Rault, J. *Macromolecules* 2003, 36, 9093-9099.
- (63) Bensason, S.; Stepanov, E. V.; Chum, S.; Hiltner, A.; Baer, E. *Macromolecules* 1997, 30, 2436-2444.
- (64) Nakamura, K.; Aoike, T.; Usaka, K.; Kanamoto, T. *Macromolecules* 1999, 32, 4975-4982.
- (65) Martins, C.; Cakmak, M. *Macromolecules* 2006, 39, 4824-4833.
- (66) Callaghan, P. T.; Kilfoil, M. L.; Samulski, E. T. *Phys Rev Lett.* 1998, 81, 4524-4527.
-

-
- (67) Chu, B.; Hsiao, B. S. *Chem. Rev.* 2001, 101, 1727-1761.
- (68) Ran, S. F.; Zong, X. H.; Fang, D. F.; Hsiao, B. S.; Chu, B.; Philips, R. A. *Macromolecules* 2001, 34, 2569-2578.
- (69) Kawakami, D.; Ran, S.; Burger, C. Fu, B.; Sics, I.; Chu, B.; Hsiao, B. S. *Macromolecules* 2003, 36, 9275-9280.
- (70) Liu, L. Z.; Hsiao, B. S.; Fu, B. X.; Ran, S. F.; Toki, S.; Chu, B.; Tsou, A. H.; Agarwal, P. K. *Macromolecules* 2003, 36, 1920-1929.
- (71) Ran, S. F.; Wang, Z. G.; Burger, C.; Chu, B.; Hsiao, B. S. *Macromolecules* 2002, 35, 10102-10107.
- (72) Kawakami, D.; Ran, S. F.; Burger, C.; Avila-Orta, C.; Sics, I.; Chu, B.; Hsiao, B. S.; Kikutani, T. *Macromolecules* 2006, 39, 2909-2920.
- (73) Tosaka, M.; Kawakami, D.; Senoo, K.; Kohjiya, S.; Ikeda, Y.; Toki, S.; Hsiao, B. S. *Macromolecules* 2006, 39, 5100-5105.
- (74) Toki, S.; Sics, I.; Ran, S. F.; Liu, L. Z.; Hsiao, B. S. *Macromolecules* 2002, 35, 6578-6584.
- (75) Meyer, B. *Chem. Rev.* 1976, 76, 367-388.
- (76) Brunsveld, L.; Filmer, B. J. B.; Meijer, E. W.; Sijbesma, R. P. *Chem. Rev.* 2001, 101, 4071-4079.
- (77) Bacon, R. F.; Fanelli, R. *J. Am. Chem. Soc* 1943, 65, 639-648.
- (78) Faivre, G.; Cardissat, J. L. *Macromolecules* 1986, 19, 1988-1996.
- (79) Eisenberg, A. *Macromolecules* 1968, 2, 44-48.
- (80) Cates, M. E. *J. Phys. Chem.* 1990, 94, 371-375.
- (81) Cates, M. E. *Macromolecules* 1987, 20, 2289-2296.
- (82) Spenley, N. A.; Cates, M. E.; McLeish, T.C.B. *Phys Rev Lett.* 1993, 71, 939-942.
- (83) Lehn, J. M. *Scienc* 2002, 295, 2400-2409.
- (84) Versteegen, R. M.; Kleppinger, R.; Sijbesma, R. P.; Meijer, E. W. *Macromolecules* 2006, 39, 772-783.
- (85) Kautz, H.; van Beek, D. J. M.; Sijbesma, R. P.; Meijer, E. W. *Macromolecules* 2006, 39, 4265-4267.
-

-
- (86) Brinkel, G.; Ruokolainen, J.; Ikkala, O. *Adv. Polym. Sci.* 2007, 207, 113-117.
- (87) Bouteiller, L. *Adv. Polym. Sci.* 2007, 207, 79-121.
- (88) Binder, W. H.; Zirbs, R. *Adv. Polym. Sci.* 2007, 207, 1-78.
- (89) Hoeben, F. J. M.; Jonkheijm, P.; Meijer, E. W.; Schenning, A. P. H. *Chem. Rev.* 2005, 105, 1491-1546.
- (90) Lehn, J. M. *Prog. Polym. Sci.* 2005, 30, 814-831.
- (91) Bosman, A. W.; Brunsveld, L. Folmer, B. T. B.; Sijbesma, R. P.; Meijer, E. W. *Macromol. Symp* 2003, 201, 143-154.
- (92) Jia, R.; Shao, C. G.; Su, L.; Huang, D. H.; Liu, X. R.; Hong, S. M. *J. Phys. D* 2007, 40, 3763-3766.
- (93) Geller, S. *Science* 1966, 152, 644-646.
- (94) Watanabe, Y. *Acta Crystallogr. Sec.B* 1974, 30, 1396.
- (95) Caron, A.; Donohue, F. *Acta Crystallogr* 1965, 18, 562.
- (96) Schmidt, M.; et al. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1974, 153, 405.
- (97) De Rosa, C.; Ruiz de Ballesteros, O.; Santoro, M.; Auriemma, F. *Macromolecules* 2004, 37, 1816-1824.
- (98) De Rosa, C.; Ruiz de Ballesteros, O.; Auriemma, F. *Macromolecules* 2004, 37, 7724-7735.
- (99) De Rosa, C.; Ruiz de Ballesteros, O.; Auriemma, F.; Savarese, R. *Macromolecules* 2005, 38, 4791-4798.
- (100) De Rosa, C.; Auriemma, F. *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 11024-11025.
- (101) De Rosa, C.; Auriemma, F.; Ruiz de Ballesteros, O. *Phys. Rev. Lett.* 2006, 96, 167801/1-4.
- (102) Men, Y.; Strobl, G. *J. Macromol. Sci. Part B*, 2001, 40, 775-796.
- (103) Men, Y.; Rieger, J. *Phys. Rev. Lett.* 2003, 91, 095502/1-4.
- (104) Men, Y.; Strobl, G. *Polymer* 2002, 43, 2761-2768.
- (105) Olf, H. G.; Peterlin, A. *J. Colloid. Interface Sci.* 1974, 47, 628-635.
- (106) Horst, J. J.; Spoomaker, J. L. *Polym. Engng. Sci.* 1996, 36, 2718-2726.
- (107) Keller, A. *Rep. Prog. Phys.* 1968, 31, 623-704.
- (108) Brooks, N. W.; Duckett, R. A.; Ward, I. M. *Polymer* 1992, 33, 1872-1880.
-

-
- (109) Seguela, R.; Darras, O. *J. Mater. Sci.* 1994, 29, 5342-5352.
- (110) Popli, R.; Mandelkern, L. *J. Polym. Sci. Polym. phys. Ed.* 1987, 25, 441-.
- (111) Gupta, A. K.; Rana, S. k.; Deopura, B. L. *J. Appl. polym. Sci.* 1992, 46, 99-.
- (112) Martins, C. I.; Cakmak, M. *Macromolecules* 2005, 38, 4260-4273.
- (113) Mulligan, J.; Cakmak, M. *Macromolecules* 2005, 38, 2333-2344.
- (114) Trabelsi, S.; Albouy, P. -A.; Rault, J. *Macromolecules* 2003, 36, 7624-7639.
- (115) Trabelsi, S.; Albouy, P. -A.; Rault, J. *Macromolecules* 2003, 36, 9093-9099.
- (116) Rault, J.; Marchal, J.; Judeinstein, P.; Albouy, P. A. *Macromolecules* 2006, 39, 8356-8368.
- (117) Ran, S.; Wang, Z.; Burger, C.; Chu, B.; Hsiao, B. S. *Macromolecules* 2002, 35, 10102-10107.
- (118) Yeh, F.; Hsiao, B. S.; Sauer, B. B.; Michel, S.; Siesler, H. W. *Macromolecules* 2003, 36, 1940-1954.
- (119) De Rosa, C. ; Auriemma, F. *Prog. Polym. Sci.* 2006, 31, 145-237.
- (120) Uehara, H.; Yamazaki, Y.; Kanamoto, T. *Polymer* 1996, 37, 57-64.
- (121) Sevegney, MS.; Parthasarthy, G.; Kannan, RM.; Thurman, DW.; Fernandez-Ballester, L. *Macromolecules* 2003, 36, 6472-6483.
- (122) Thackray, G.; Havard, R. N. *Proc. R. Soc. London* 1968, A302, 453-472.
- (123) Haward, R. N. *Macromolecules* 1993, 26, 5860-5869.
- (124) Young, R. J. *Philos. Mag.* 1976, 30, 86-94.
- (125) Young, R. J. *Mater. Forum.* 1988, 11, 210-216.
- (126) Darras, O.; Seguela, R. *J. Polym. Sci. Part B.* 1993, 31, 759-766.
- (127) Shao, C. G. et al *Macromolecule*, 2007, 40, 9475-9481.
- (128) 何平笙. 高聚物的力学性能. 中国科学技术大学出版社. 1997. p207-209.
- (129) 万胜狄. 金属塑性成形原理. 机械工业出版社. 1995. p15-17.
-

攻读博士学位期间发表的论文

(硕博连读)

- [1] **Chunguang Shao**, Haining An, Xiao Wang, Ru Jia, Baijin Zhao, Zhe Ma, Xiangyang Li, Guoqiang Pan, Liangbin Li, Shiming Hong. Deformation-Induced Linear Chain-Ring Transition and Crystallization of Living Polymer Sulfur, *Macromolecules*, 2007, 40, 9475-9481.
- [2] **Chunguang Shao** et al. Effect of lamellar thickness on the stretch-induced structure evolution of sPP. (in preparation)
- [3] 实用新型专利一项：用于多光源原位结构检测的材料拉伸和压缩装置 邵春光为第二申请人，申请日期：2008-8，授权公告日期：2009-5，专利号：200820038881.6
- [4] Jia Ru, **Shao Chunguang**, Su Lei, Huang Daihui, Liu Xiuru, Hong Shiming, Rapid compression induced solidification of bulk amorphous sulfur. *J Phys. D: Appl. Phys.* 2007, 40, 3763-3766.
- [5] Jia Ru, **Shao C. G.**, Su L., Huang D.H., Liu X.R., Hong S. M. Compression induced solidification of amorphous phase of sulfur. *The 3rd Asian Conference on High Pressure Research*, p51 (2006)
- [6] Su Lei, **Shao Chun-guang**, Jia Ru, Liu Xiu-Ru, Huang Dai-Hui, Hu Yun, Lv Shi-Jie and Hong Shi-ming, Investigation on plant variation induced by pressure stress. *The 3rd Asian Conference on High Pressure Research*, p62, (2006)
- [7] Zhe Ma, **Shao Chung guang** et al, Critical stress for deformation-induced α crystal- mesophase transition in isotactic polypropylene, *Polymer*, 2009 (accepted)
- [8] An H, Zhao B, Ma Z, **Shao C G** et al, Shear-Induced Conformational Ordering in the Melt of Isotactic Polypropylene, *Macromolecules*, 2007, 40, 4740

- [9] Lei Su, Liangbin Li, Yun Hu, Chaosheng Yuan, **Chunguang Shao** et al, Phase transition of [Cn-min][PF6] under high pressure up to 1.0 Gpa, J. Chem. Phys.,2009, 130, 184503.
- [9] Li X, Sun J, Huang Y , Geng Y, Wang X, Ma, Z.; **Shao, C. G.** et al, Induced new crystal structures through random copolymerization of biodegrade aliphatic polyester, Macromolecules, 2008, 41, 3162.
- [10] D. H. Huang, X. R. Liu, L. Su, **C. G. Shao**, Ru Jia and S. M. Hong, Measuring Gruneisen parameter of iron and copper by an improved high pressure-jump method J. Phys. D: Appl. Phys. , 40, 5327-5330, (2007)
- [11] D. H. Huang, X. R. Liu, L. Su, **C. G. Shao**, R. Jia and S. M. Hong, Measuring Gruneisen parameter of lead by high pressure-jump method. Chin. Phys. Lett. 2007, 24, 2441-2443.
- [12] **邵春光**, 吴学华, 苏磊, 胡云, 贾茹, 刘秀茹, 吕世杰, 黄代绘, 洪时明, 高压诱导微型番茄株高变异的遗传稳定性. 河南农业科学, 2009, 2, 79-83.
- [13] 苏磊, **邵春光**, 贾茹, 刘秀茹, 黄代绘, 洪时明, 高压逆境锻炼对大豆生长特性的影响, 大豆科学, 2008, 27(1):101-105.
- [14] 黄代绘, 洪时明, 刘秀茹, 苏磊, **邵春光**, 贾茹, 高压下聚苯胺的研究进展. 高分子材料科学与工程, 2007, 23(2):24-27.
- [15] 黄代绘, 洪时明, 刘秀茹, 苏磊, **邵春光**, 贾茹, 压力对导电聚合物聚苯胺性质影响的研究. 材料导报, 2007, 21(4):41-43.
- [16] Shiming Hong, Xiuru Liu, Lei Su, Daihui Huang, Ru Jia, **Chunguang Shao** et al.,Rapid compression induced solidification: a new method to prepare bulk amorphous materials, The sixth International Conference on Bulk Metallic Glass, 2008, Program and Abstracts, p34.
-