



Y3400506

中国科学技术大学

University of Science and Technology of China

博士学位论文



论文题目 等规聚丙烯取向片晶的本征形变

机理研究

作者姓名 林元菲

学科专业 同步辐射及应用

导师姓名 李良彬 教授

完成时间 二〇一八年五月六日



Y3400506

中国科学技术大学 博士学位论文



等规聚丙烯取向片晶的 本征形变机理研究

作者姓名： 林元菲
学科专业： 同步辐射及应用
导师姓名： 李良彬 教授
完成时间： 二〇一八年五月六日

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



**Study of the Intrinsic Deformation
Mechanism of iPP Oriented
Lamellar Stacks**

Author: Yuanfei Lin

Speciality: Synchrotron Radiation and Application

Supervisors: Prof. Liangbin Li

Finished time: May 6th, 2018

中国科学技术大学学位论文原创性声明

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

作者签名: 林元菲

签字日期: 2018.6.4

中国科学技术大学学位论文授权使用声明

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

保密的学位论文在解密后也遵守此规定。

公开 保密 (____年)

作者签名: 林元菲

导师签名: 李仁

签字日期: 2018.6.4

签字日期: 2018.6.4

摘要

随着工业的发展以及生活水平的提高,高分子薄膜在能源、环保、国防和航空航天等领域起着越来越重要的作用。由于半晶高分子加工的多步骤、多加工参数、多尺度结构的特点,如何制备更高性能半晶高分子薄膜一直是工业界和学术界所面临的技术难题和基础问题。几乎所有半晶高分子材料的加工都涉及到熔体和晶体在不同外场(剪切和拉伸场、温度场、湿度场等)条件下的力学和结构响应,实质上对应的是非平衡过程,在理论研究和实验技术手段上有一定的复杂性。例如,针对基材后拉伸工艺面临的非线性力学行为中对应的晶体形变与相交的科学问题,尽管经过近百年的不懈努力,工程师和科学家们积累了大量的实验证据并构建了理论模型,但仍无法在此基础上在特定尺度结构的本征形变机制问题上达成共识。

因此,本论文工作试图将半晶高分子中特定尺度结构——取向片晶簇在不同单轴拉伸外场条件下的非线性力学行为和结构演化联系起来,回答其本征形变机制这一科学问题,希望为未来研究更大尺度的复杂结构(如球晶)在三向应力作用下的本征力学行为和结构演化规律提供理论基础。本论文工作基于聚丙烯干法单位微孔隔膜工业背景,结合高时间分辨的同步辐射 X 射线散射、热分析和扫描电子显微镜(SEM)等实验手段,分析和研究了干法单拉制备聚丙烯微孔隔膜的关键加工参数和结构参数,同时跟踪了理想模型材料——由取向片晶组成的硬弹性预制膜在不同拉伸外场和温度外场的耦合作用下的多尺度结构演化过程,促进和推动了对半晶高分子的非线性力学行为的理解和认识。

本论文的主要内容和结论总结如下:

(1) 针对干法单拉聚丙烯微孔膜的制备,通过控制变量法改变预制膜挤出-流延加工外场参数,制备具有不同初始结构的预制膜,模拟工业加工方法制备得到相应的微孔膜。采用 X 射线小角散射(SAXS)和宽角衍射(WAXD)获取预制膜的初始结构参数,如片晶和无定形区厚度、取向参数、结晶度等,采用课题组自制拉伸流变仪获取预制膜的力学性能和弹性回复率,采用 SEM 表征微孔膜表面形貌,随后采用图像处理工具 Image Pro Plus 统计表面孔隙率。通过分析和对比加工参数、结构参数和性能参数,可以得到以下结论:拉伸比和流延辊温是影响预制膜结构(片晶取向和尺寸)的关键加工参数,继而影响微孔膜成孔性能;预制膜结构参数中片晶取向度和无定形厚度作为关键性结构参数,与弹性回复率和表面孔隙率均成正相关关系。此外,考虑拉伸诱导片晶向纤维晶转化的存在,针对片晶簇和片晶的折叠链模型提出一个半定量成孔模型,揭示了微孔膜的表面孔隙率与预制膜初始结构之间的理论关系式。

(2) 采用高时间分辨同步辐射 X 射线小角/宽角散射 (SR SAXS/WAXD) 原位研究 40 °C 下聚丙烯取向片晶循环拉伸过程中的结构演变过程, 解释其形变不稳定性。研究发现屈服阶段出现了由片晶长周期计算的微观应变大于宏观应变的现象。根据能量守恒规律, 额外的微观应变所需要的能量需要其他结构转变或者弹性能释放来提供。考虑到 WAXD 检测到的晶体结构变化很微弱, 而且在保持宏观的弹性回复率高达 90% 以上的基础上, 包括晶体在内的所有结构参数都基本可以恢复到初始值, 排除了滑移和熔融再结晶作为主要形变方式的可能性, 晶体以弹性形变为主。源于无定形区内 tie 链的不均匀分布, 针对片晶簇的高取向特征, 提出三相片层结构模型, 包括片晶、片晶簇内无定形及片晶簇外无定形。其中片晶簇内 tie 链分布密度高, 模量高, 而片晶簇外则 loop 链和 cilia 链分布密度高, 模量低。提出应力诱导的片晶间无定形相发生微相分离作为一种可逆的非平衡相转变, 触发取向片晶簇体系的非线性力学行为。当应力达到临界值时可自发发生, 可解释微观应变大于宏观应变的现象。应力诱导的微相分离对于硬弹性材料是有一定的普适性的, 加深了对半晶高分子材料形变与相变的认识和理解。

(3) 构建取向片晶簇在拉伸形变过程中的温度-应变-形态变化的相图。采用高时间分辨同步辐射 SAXS 和 WAXD 在线跟踪聚丙烯取向片晶簇在宽温度范围内 (30-160 °C) 拉伸过程中的结构演化。结合 X 射线、SEM、差示扫描量热法 (DSC)、和动态力学热分析法 (DMA) 的结果, 以 α 松弛温度 (80 °C) 和熔融起始温度 (135 °C) 为边界, 将实验温度分为三个区间, 分析和总结三个区间的结构演化和形变机理。区间 I (30-70 °C) 晶体主要以可逆的弹性形变为主, 触发非线性力学行为的是片晶间无定形发生相分离, 而非晶体的塑性形变。区间 II (80-130 °C), 晶体链活动性被激发, 屈服点附近在无定形发生微相分离的基础上, 温度作用使得附近晶体更容易通过滑移而破碎, 伴随着孔洞的生成。随着应变的增加, 滑移的效果更明显, 由小角和表面形貌都可以观察到微纤结构的生成。区间 III (140-160 °C), 应力诱导的熔融重结晶起主导作用, 大应变情况下以新生成的纤维晶的滑移为主, 整个过程中无孔洞。本工作解释了聚丙烯取向片晶簇在温度-应变耦合空间的结构演化规律, 加深了对半晶高分子形变过程中的基本结构单元——片晶簇形变机理的温度依赖性的理解, 可为精确调控半晶高分子材料加工、结构和性能提供一定的理论指导。

(4) 基于软-硬片层复合材料的屈曲力学模型, 采用线性稳定性分析方法在三相模型的前提下推导出取向片晶簇发生微屈曲的临界应变的计算方法。和实验临界应变进行对比发现理论值和实验值在 T_g 温度以下符合的很好。说明片晶簇的确有可能选择弹性的微屈曲作为触发非线性力学不稳定性的形变方式。

关键词：半晶高分子 晶体形变与相变 取向片晶簇 非线性力学 微相分离
屈曲模型 同步辐射 X 射线小角散射和宽角衍射

ABSTRACT

With the development of industry and improvement of people's living level, polymer films do play a more and more significant role in energy, environmental protection and aerospace and other fields. Due to the multiple step, multi-processing parameter and multi-scale structure characteristics of semicrystalline polymer processing, how to produce the high-performance semicrystalline polymer films is still the unsolved technical and scientific problem in industry and academia. Almost all the processings of semicrystalline polymers involve the mechanical and structural responses of melt and crystal under different external fields (i.e., shear and stretch field, temperature and humidity field). Due to the nonequilibrium nature of processing, it is hard to figure out the relationship between nonlinear mechanical behavior and crystal deformation and transition during post-stretching processing for precursor films or fibers. Although engineers and scientists have obtained a lot of experimental evidence and constructed some theoretical model after nearly one hundred years of efforts, it still remains controversial on the intrinsic deformation mechanism of specific scale structure in semicrystalline polymers.

Therefore, in order to figure out the intrinsic deformation mechanism, the nonlinear mechanical behaviors and structural evolutions of specific-size structure in semicrystalline polymers, i.e., oriented lamellar stacks, during uniaxial stretching are related together in this thesis. This job will provide theoretical foundation for studying the deformation behaviors under triaxial stress of the larger-scale structures like spherulites in the future. Based on the industrial background on dry process for producing isotactic polypropylene (iPP) microporous membrane and with the aids of ultrafast synchronous radiation small and wide angle X-ray scattering (SR SAXS/WAXD), differential scanning calorimetry (DSC), dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) and scanning electron microscopy (SEM), the key processing parameters and structural parameters for making microporous membranes are analyzed in details. Besides, the multi-scale structural evolution in hard elastic precursor films, which are composed of oriented lamellae, are tracked with the coupled external fields' effects of stretching and temperature. This job will deepen the understanding on the related scientific problem on nonlinear mechanical behaviors in semicrystalline polymers. The main results and conclusions are summarized as follows:

(1) Focusing on the preparation of iPP microporous membranes, the structure and mechanical behavior of isotactic polypropylene casting films prepared at different

processing conditions are systematically studied with SAXS/WAXD measurements as well as tensile test. Microporous morphologies are also detected by SEM techniques to check the ability of precursor films for pore formation. The key structure and processing parameters of precursor films are defined after data processing and analysis. Among all the structural parameters obtained from X-ray scattering measurements, thickness of amorphous layer and the orientation of lamellar stack show critically positive correlations with the formation of micropores. Draw ratio and cast roll temperature are revealed as the key processing parameters, which determine orientation and thickness of lamellar as well as amorphous layer, respectively, i.e., key structure parameters for pore formation. Considering the coupling effects of tight folds and lamellar-fibrillar transformation, a semi-quantitative deformation model for the formation of micropore is proposed to correlate surface porosity with key structural parameters of precursor film.

(2) The mechanical instability of hard-elastic iPP films with highly parallel lamellar stacks is studied with in-situ ultrafast SR SAXS and WAXD techniques during cyclic tensile deformation. Unexpectedly, the micro-strain, the relative variation of lamellar periodicity, shows an accelerated increase at the onset of instability and reaches values larger than the corresponding macro-strain after yield. Meanwhile, no irreversible plastic destruction of crystal is observed. Combining the unpredictable increase of long period and other structural information obtained with in-situ SAXS/WAXD measurements, stress-induced spontaneous microphase separation of interlamellar amorphous phase is proposed to take responsibility for yield behavior and the hyperelasticity, which stems from the heterogeneous distribution of tie chain/trapped entanglement in interlamellar amorphous nano-layers. This reversible stress-induced non-equilibrium phase transition of interlamellar amorphous phase is different from current plastic deformation models with crystal destruction in semi-crystalline polymers but in line with the nearly 100% elastic recovery ratio of hard-elastic films.

(3) The effects of temperature on the non-linear mechanical behaviors of hard-elastic iPP films are systematically studied with in-situ ultrafast SR SAXS/WAXD during uniaxial tensile deformation at temperatures from 30 to 160 °C. Based on the mechanical behaviors and structural evolutions in strain-temperature space, three temperature regions (I, II and III) are clearly defined with the α relaxation temperature ($T_{\alpha} \approx 80$ °C) and the onset of melting temperature ($T_{\text{onset}} \approx 135$ °C) as boundaries,

respectively, where different mechanisms dominate the nonlinear deformations after yield. In region I, micro-strain in lamellar stacks ε_m obtains an accelerated increase after yield and reaches a value significantly larger than corresponding macro-strain ε , during which neither slipping, melting nor cavitation occurs. Stress-induced microphase separation of interlamellar amorphous is able to account for the hyperelastic behavior in region I. Above T_a in region II, due to the reduced cohesive strength and enhanced chain mobility, the irreversible reduction of crystallinity and the formation of slender cavities suggest that crystal slipping overwhelms microphase separation and plays the major role in nonlinear deformation, during which chains in lamellar crystals are pulled out and recrystallize into nanofibrillar bridges. In region III, melting-recrystallization dictates the nonlinear deformation. A schematic roadmap for structural evolution is constructed in strain-temperature space, which may guide the processing of microporous membranes for Lithium battery separators as well as other high performance polymer fibers and films.

(4) Considering that lamellar stack composed of alternatively arranging lamellar crystal and amorphous layers is one typical hard-soft laminated nano-composites, microbuckling instability of lamellar stacks is first proposed as a new deformation mechanism to trigger the nonlinear mechanical behaviors in semicrystalline polymers, due to Poisson contraction effects during uniaxial tensile deformation along the layer normal as reported in other composites. Based on the non-equilibrium process of crystallization and experimental observations, a three-phase theoretical model with lamellar stack (crystal and interlamellar amorphous) and the matrix amorphous layer is proposed to be the deformation unity in semicrystalline polymers. Based on the three-phase model and the proposition of buckling with shear mode, we deduce the theoretical critical strain for the sinusoidal microbuckling through linear stability analysis method. Taking hard-elastic isotactic polypropylene as an example, the theoretically calculated critical strain is in a good agreement with the experimental critical strain at temperatures below α relaxation temperature T_a . These results suggest that elastic microbuckling is indeed a possible mechanism to trigger nonlinear instability, which is different from current plastic deformation models with crystal destruction around yield in semicrystalline polymers.

Key Words: Semicrystalline polymers, crystal deformation and transition, oriented lamellar stacks, nonlinear mechanical behavior, microphase separation, microbuckling, synchronous radiation small and wide angle X-ray scattering

目 录	
第1章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 半晶高分子的结构与形态.....	3
1.3 半晶高分子形变机理研究进展.....	5
1.3.1 晶体形变与破坏.....	5
1.3.2 无定形形变与破坏.....	8
1.4 硬弹性材料的制备及其形变机理研究进展.....	10
1.4.1 干法单拉聚烯烃微孔隔膜加工工艺.....	10
1.4.2 预制膜的制备——熔体拉伸冷却.....	11
1.4.3 后拉伸工艺.....	12
1.5 本论文的研究内容与意义.....	14
参考文献.....	17
第2章 聚丙烯预制膜加工-结构-制孔性能关系.....	25
2.1 引言.....	25
2.2 实验部分.....	27
2.2.1 原料参数.....	27
2.2.2 实验设备.....	27
2.2.3 样品制备.....	28
2.2.4 样品结构与性能表征.....	29
2.3 实验结果.....	32
2.3.1 流延加工参数对预制膜结构和力学性能的影响.....	32
2.3.2 预制膜结构参数与微孔膜微孔形貌的关系.....	40
2.4 讨论.....	43
2.5 小结.....	47
参考文献.....	48
第3章 应力诱导片晶间无定形的微相分离.....	53
3.1 引言.....	53
3.2 实验部分.....	56
3.2.1 原料参数与样品制备.....	56
3.2.2 实验操作及过程.....	57

3.2.3 样品结构表征手段	57
3.3 实验结果	58
3.3.1 力学测试	58
3.3.2 X 射线散射实验结果	60
3.3.3 表面形貌	69
3.4 讨论	70
3.4.1 无定形相的定义和形变	71
3.4.2 可逆的结构演化过程: 微相分离的成核与生长	72
3.4.2 应力诱导非平衡的可逆微相分离	74
3.5 小结	76
参考文献	77
第 4 章 取向片晶形变行为的温度依赖性	85
4.1 引言	85
4.2 实验部分	87
4.2.1 原料参数	87
4.2.2 样品制备	87
4.2.2 样品结构与性能表征	88
4.3 实验结果	91
4.3.1 力学行为	91
4.3.2 SAXS 结果	92
4.3.2 WAXD 结果	98
4.3.4 表面形貌测试结果	102
4.4 讨论	103
4.4.1 低温区 region I ($T_{\beta} < T < T_{\alpha}$) 的超弹性行为	105
4.4.2 中温区 region II ($T_{\alpha} < T < T_{\text{onset}}$) 的晶体滑移和微纤形成	107
4.4.3 高温区 region III ($T_{\text{onset}} < T < T_m$) 的熔融再结晶行为	108
4.5 小结	109
参考文献	110
第 5 章 半晶高分子的非线性不稳定性—微屈曲模型	117
5.1 引言	117
5.2 理论模型	118
5.3 微屈曲的临界应变的讨论: 实验 v.s. 理论	123
5.4 小结	126

参考文献.....	128
总结与展望.....	131
6.1 总结.....	131
6.2 展望.....	133
致谢.....	135
在读期间发表的学术论文与取得的其他研究成果	137

第1章 绪论

1.1 引言

半晶高分子材料由于其具有成本低、易加工、可回收和热力学性能优异等优点，广泛应用于各大领域，在人们的日常生活和工业生产中都扮演着十分重要的作用，其年消耗量已经接近2亿吨，且仍处于不断增长的趋势。^[1]高性能高分子纤维（如超强纤维）和高分子薄膜（如电容器膜、光学膜和锂离子电池微孔隔膜等）作为传统高分子材料的重要组成部分，是能源、信息等高科技行业发展的基础支撑材料的重要组成部分。以塑料薄膜产品为例，据统计，全球塑料产品中有1/4是薄膜制品，高分子薄膜产品的市场份额越来越大。目前，尽管市场上的高性能材料已经部分实现国产化，但“中国制造”始终面临着各行业中低端产能过剩与高端产品依赖进口的严峻挑战。由于高分子薄膜行业大都从技术引进和工艺模仿起步，对高性能产品生产背后的基础问题的研究十分薄弱，对产品加工过程中对应的基础科学问题并未真正认识清楚，继而在产品研发方面缺乏必要的技术创新和科技创新。事实上，这些技术壁垒的存在除了人为主观的政治、经济和环境因素以外，还主要受其他几个客观因素的影响。

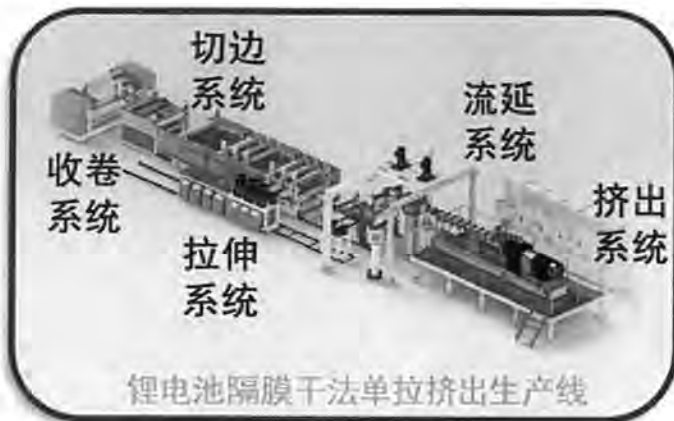


图 1.1. 干法单拉锂电池隔膜预制膜挤出-流延生产线示意图。

首先，半晶高分子材料结晶性能的差异使得同一材料中可能存在不同尺度的结构。不同的半晶高分子材料链结构和链间作用力不同，在不同的流动场和温度场条件下生成的晶相和非晶相相互耦合，可能形成从片晶、片晶簇、球晶再到纤

维晶和伸直链晶体等等从纳米尺度到微米甚至毫米尺度的不同尺度结构。理清不同尺度结构的形成与形变与外场的关系十分困难。

其次，半晶高分子材料的加工一般涉及到两个过程：(1) 从熔体到固体的固化过程和(2) 固体的后拉伸过程。^[2]前者主要涉及到流动场诱导结晶和结晶动力学过程，而后者则主要是晶体的破坏与重构。每一个过程都是一个复杂的科学问题，都有可能影响到最终材料的服役性能。工业生产中每一个过程都涉及到多加工步骤的生产过程，而每一个步骤又需要同时考虑不同加工参数对产品的影响。例如，如图 1.1 所示，干法制备聚烯烃微孔隔膜的第一个过程目的是得到硬弹性预制膜材料，通过挤出机塑化 (i) 后经片状口模挤出 (ii)，风刀骤冷 (iii)，而后经流延辊的高倍拉伸 (iv) 后才能得到初始的预制膜。这每一个步骤中的多个加工参数，包括环境温度、湿度、应变、应变速率甚至是挤出机螺杆和口模流道的设计对熔体剪切力的控制等等，对预制膜的结构与性能的影响一直是耦合在一起的。由上述情况可知，正确认识每一个加工步骤的每一个参数对最终产品的结构与性能的影响对工业界和学术界来说都是一个巨大的挑战。

最后，高性能材料的加工特点是高速拉伸，如双向薄膜拉伸速率超过 8 m/s，纺丝拉伸速率高达 25 m/s，应变速率都在 100 s^{-1} 数量级，这些过程都是典型的远离平衡态问题。而为了实现低成本和高效率，如何更快地生产更好的产品是工业界和学术界永不停止的奋斗目标。远离平衡条件下，材料不同尺度结构的能量可以重新分配而形成新结构和形态，是制造高性能材料的物理基础。然而，由于受到现有理论和实验条件的限制，远离平衡行为至今还无法描述和解释清楚，简单的外延平衡理论并不能很好地解释非平衡问题。发展全新的理论模型和先进的实验方法是解决这一问题的根本途径。

由于高分子材料加工非平衡、非线性、非均匀和多尺度的四大特点，尽管经过近百年高分子工业界和学术界的不懈努力，已积累了大量的实验证据并构建了理论模型，但仍无法在特定尺度结构的本征形变机理问题上达成共识。高时间分辨和空间分辨的同步辐射 X 射线原位检测技术的飞速发展，使得研究工作者们有条件原位跟踪高分子材料不同尺度结构在高速拉伸过程中的结构演化过程。系统地研究应变、应变速率、压强和温度等外场条件对高分子材料结构与性能的影响，在贴近工业加工生产条件的基础上，建立半结晶高分子材料的加工相图，有望用于指导工业生产，实现特定高性能材料的精准加工。

本章内容在第二部分回顾和总结半晶高分子的多尺度结构与形态 (1.2)，第三部分内容将介绍近年来半晶高分子在不同外场条件下的形变机理研究进展 (1.3)，第四部分则总结了硬弹性材料的制备过程及其形变机理的研究进展 (1.4)。

1.2 半晶高分子的结构与形态

十九世纪 20 年代, H. Staudinger 提出的高分子学说, 带领高分子科学正式登上历史的舞台。高分子材料和其他金属和小分子材料最大的不同就是长分子链的特点。其中, 链结构是一级结构, 包括化学组成、链接方式和空间立构等。链形态则组成了高分子材料的二级结构, 根据其链柔性的差异, 存在几种不同链形态: 伸直链、无规线团、折叠链等; 三级结构则是由不同形态结构的分子链组成的聚集态结构, 主要为有序的晶体结构和相对无序的无定形结构等。^[3]

高分子材料的不同尺度结构有不同的结构特征, 从埃尺度、纳米尺度再到微米甚至毫米尺度。而不同的结晶条件也可能得到不同晶态的结构。单晶一般是在极稀的溶液里缓慢结晶生成的单层片晶结构。其中极稀溶液一般质量浓度小于 0.01 wt%, 其浓度、pH 值和其他性质可能都会影响单晶的形状和尺寸, 形成条件相对苛刻。串晶一般在强流场和高温的条件下形成, 一般由伸直链形成的 shish 和表面外延生长形成的折叠链片晶 kebab 组成。由于其力学强度一般较高, 串晶的存在通常能大幅提高高分子材料的机械性能。而由完全伸展的分子量规整排列形成的伸直链晶体强度更高, 一般在高压下熔融结晶条件下形成的, 常见用于超强聚乙烯防弹衣的制作。而最常见的球晶晶体则是在熔体冷却结晶或是浓溶液析出时都可形成, 直径一般在微米量级, 最大的可达毫米量级, 一般在偏光显微镜下有黑十字消光现象, 如图 1.2 (a) 所示。

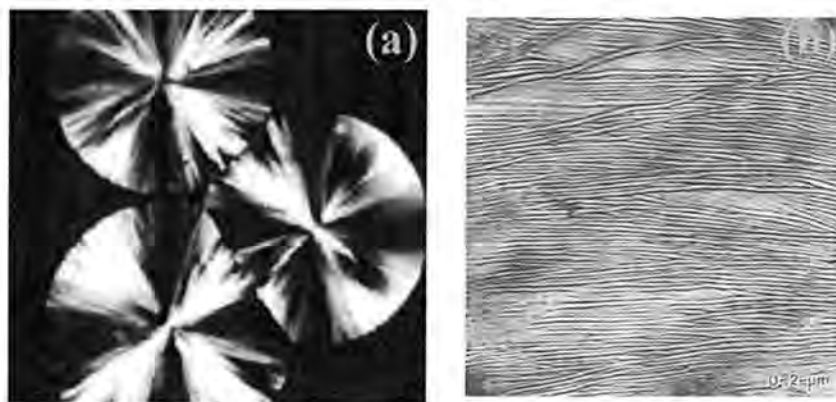


图 1.2. (a) PLLA 球晶的偏光显微镜照片 (十字消光现象)。^[4] (b) 染色后的线性低密度聚乙烯电镜照片 (片晶形态)。^[5]

和金属晶体或小分子晶体中重复单元的排列结构不同, 其链结构较为复杂, 不同形态的晶体结构的最小识别结构单元是片晶结构, 如图 1.2 (b) 所示。串晶、球晶、纤维晶等都是由片晶结构按不同方式堆叠而成。如今关于片晶晶体 (纳米

尺度)中的链结构主要有三种主流模型:(i)以 Bryant 为代表的缨状微束模型(fringed-micelle model)、(ii)以 Keller 和 Fischer 为代表的折叠链模型(folded chain model)和(iii)Flory 的插线板模型。^[3]如图 1.3 (a)所示,缨状微束模型中分子链在晶区和非晶区互相穿插,单根链可穿过多个非晶区和晶区。如图 1.3 (b)折叠链模型中的分子链在晶体中以折叠的形式排列,由于折叠的规整和松散程度分为近邻规整和近邻松散两种模型。如图 1.3 (c)所示,插线板模型中,结晶过程中分子链并没有近邻折叠,而是无规地排入片晶晶体,继而晶体表面的分子链的排列方式既不紧凑也不规整。无论是哪种模型,都承认半晶高分子主要由晶区和无定形区两种成分组成。其中,晶区的分子链排列都较为规整,而晶区与晶区之间存在较为无序的无定形区,主要由分子链末端或未排入晶格的分子链组成。因此,对半晶高分子材料形变机理的研究需要同时考虑晶区和非晶区的结构演化规律。

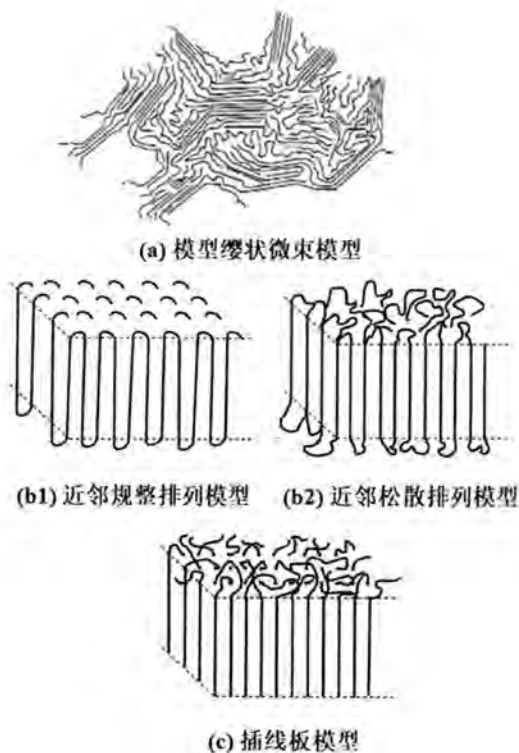


图 1.3. 片晶晶体的链结构模型。^[3]

1.3 半晶高分子形变机理研究进展

1.3.1 晶体形变与破坏

半晶高分子材料的塑性行为是材料科学中研究材料的加工和服役性能的重要课题。借助于小角和宽角 X 射线散射、红外、拉曼以及各种显微技术等等，研究者们跟踪了半晶高分子形变过程中的结构演化，针对晶体的形变与破坏，提出了各式各样的拉伸形变机理，如晶体滑移理论、马氏体转变、熔融再结晶理论等等。

1. 滑移理论

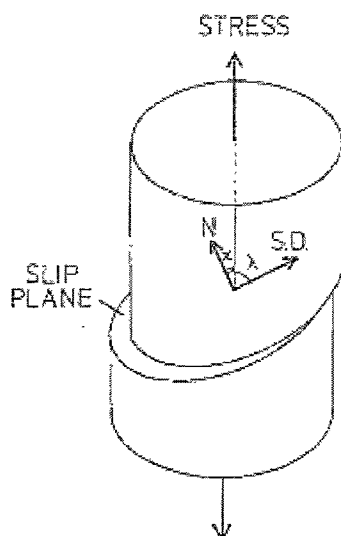


图 1.4. 单轴拉伸条件下的单滑移示意图。^[6]

Keller 和 Peterlin 等人借助显微镜和 X 射线检测等手段都在半晶高分子（特别是 PE）中发现了片晶间和片晶内滑移。^[7-10]随后 Young 等人借用金属材料中经典的位错理论，^[11]发展和推广了高分子材料中的晶体滑移理论。^[12,13]图 1.4 给出了单滑移系的示意图，滑移面和滑移方向是滑移系的两大元素。其中，滑移面是发生滑移的晶面，由于高分子链骨架间有共价键的存在，因而一般严格定义为含有链方向的晶面。滑移方向则是滑移面发生滑移的方向。对于金属晶体而言，滑移面发生滑移需要满足的必要条件是滑移面的剪切应力达到某个临界值。这点对于高分子材料也同样适用，且不同滑移系的临界剪切应力也是不同的。^[14]

滑移系分为链方向的滑移和垂直于链方向的滑移。如图 1.5 所示，高分子晶体中链方向的滑移一般根据滑移程度的不同以及链方向 (c) 和滑移面法向方向 (n) 的不同，可能存在以下三种滑移形式：(a) 精细滑移 (fine slip)，(b) 粗滑移 (coarse slip) 和 (c) 部分晶格的精细滑移等等。^[15] 实验中可以通过宽角和小角 X 射线分别确定 c 和 n 的方向来判定发生的哪种链方向的滑移。类似的，垂直于链方向的滑移是由垂直于链方向的剪切应力引起的，一般发生在初始链方向垂直于拉伸方向的样品体系中，如图 1.5 (d) 所示。^[16]

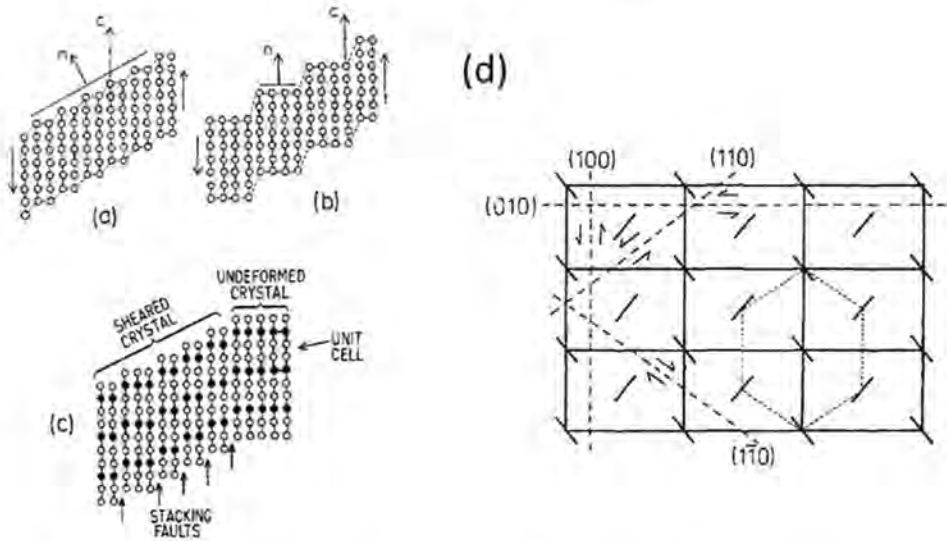


图 1.5. 高分子晶体内发生滑移示意图。(a-c) 均为链方向滑移：(a) 精细滑移 (fine slip)；(b) 粗滑移 (coarse slip)；(c) 部分晶格的精细滑移。(d) PE 内的垂直于链方向的滑移。^[6]

和金属材料类似，聚乙烯形变的早期可能还会发生孪晶和马氏体相转变。^[17-19] 如图 1.6 所示，马氏体相变在聚乙烯中具体指的是应力诱导的正交-单斜相变，可能通过局部均匀的晶体滑移慢慢进行的，与形变发生的温度有关。Butler 等人^[20-23] 借助 X 射线检测手段观察到了不同的马氏体相变，分析了四种可能的马氏体相变模式。Kiho 等人^[24] 在单晶形变中发现卸除应力后，单斜晶的散射信号会消失，说明这是一种亚稳相，受应力控制。

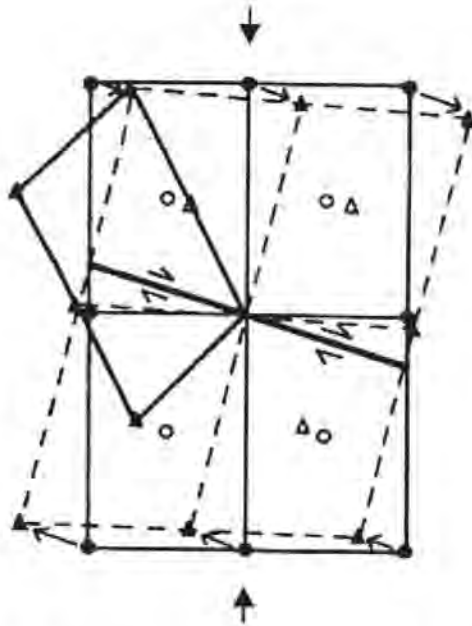


图 1.6. 聚乙烯正交晶胞的马氏体相转变示意图。^[25]

2. 熔融再结晶

考虑到屈服后半晶高分子的塑性形变可能牵涉到折叠链片晶到或多或少的伸直链纤维结构的转变, 而这一过程显然需要大量的分子链重排, Flory^[26]提出了拉伸过程可能发生熔融再结晶的理论。在局部区域和较短时间内可能发生应变诱导的熔融, 而此时整体材料仍旧在拉伸的过程中保持固体状态。支持这一说法的主要实验证据来源于半晶高分子受拉伸后纤维结构的长周期只与拉伸温度有关而与材料初始的长周期无关。^[27-31]而考虑到长周期和拉伸温度的依赖性说明晶区发生了强烈的结构重排, 由于拉伸过程的时间相对较短, 这不仅仅是退火效果造成的, 还有再结晶的贡献存在。另一方面, Harrison 等人^[32, 33]在解释聚丙烯的裂缝形成过程中从能量角度引入了熔融焓的定义。Gent 等人^[34]发现在不同的半晶高分子中, 拉伸应力或屈服应力与熔融所需的热力学功有很好的对应关系。Hellinckx^[35]等人利用熔融再结晶理论解释了屈服应力对应变速率的不敏感性, 同时发现屈服发生所需的活化能十分接近于熔融焓。应变诱导的相转变所需要的能量势垒也可能是直接与熔融焓相关联的。当然, 从物理角度来看熔融和塑性形变是相似的, 都涉及到维持晶体结构的链间相互作用的破坏。

1.3.2 无定形形变与破坏

由于晶体通常被认为是保证半晶高分子材料完整性的主要骨架结构,类似于屈服的非线性力学行为通常归因于晶体而非无定形区的不可逆的塑性形变。^[36-43]然而,事实上半晶高分子材料中除了晶体部分,无定形区占据了将近一半或者更多的体积比例,一般介于晶体与晶体之间的区域,其形变机理的研究理应也是至关重要的。一般来说当变形温度处于 T_g 以上时,无定形区的形变和橡胶的形变很类似。

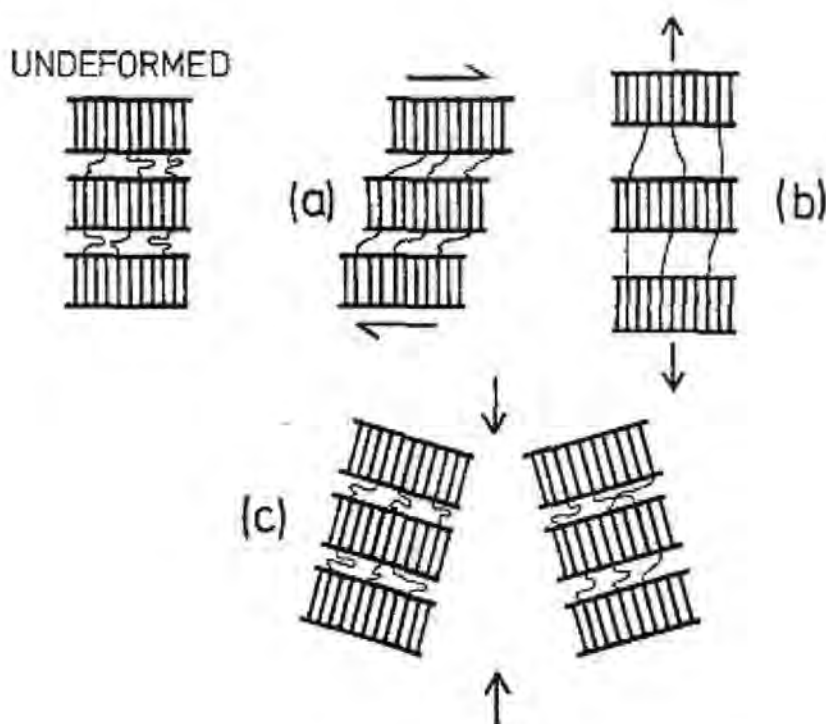


图 1.7. 无定形区的形变方式示意图: (a) 片晶间滑移(剪切); (b) 片晶间分离; (c) 片晶簇旋转。^[6]

如图 1.7 所示,由于片晶簇受力形式的不同,片晶间的无定形区可能发生以下几种形变方式: (i) 片晶间滑移(剪切), (ii) 片晶间分离和 (iii) 片晶簇旋转。^[6]上述三种形变方式都伴随着片晶的相对移动,可以借助于无定形相和晶体之间的散射密度差,利用小角 X 射线散射观察到。但由于无定形区内分子链和聚集结构相对无序和松弛的特点,无定形区内部链的结构演化相比于晶体部分的形变来说很难理解,很难从实验上直接观察到其内部分子链的实际分布或运动,^[44-47]

因而采用分子动力学模拟或是其他模拟手段可能对理解片晶间无定形区内各部分的具体形变更合适些。

如图 1.8 所示, 无定形区的分子链可能以多种形式存在, 包括 (A) 紧密的折叠段 (tight fold); (B) 较为松散的环 (statistical loop); (C) 松散的链末端 (loose chain end); (D) 自由链 (free chain); (E) 连接链 (tie chain); (F) 受限的链缠结 (trapped entanglement involving two statistical loops) 等等。^[48, 49] 早期关于共价键作用的片晶间架桥 (tie 链) 的构想是来源于 Keith^[50] 的电子显微镜照片。而 tie 链也的确对于材料的韧性断裂和裂纹扩展很重要。一般用来预测无定形相行为的理论模型都是基于分子动力学模拟、统计模型以及蒙特卡罗无规行走模型等等。例如, Nilsson 等人^[48] 采用蒙特卡罗模拟方法模拟了聚乙烯中 tie 链和受限的链缠结的存在, 发现受限链缠结的浓度越高, 对晶体间应力的传递影响越大。而 Jabbari 等人^[51] 的分子动力学模拟采用粗粒化模型, 甚至可以直观地观察到 100 nm 以下尺度结构 (折叠链晶体和其他无定形链) 的塑性形变过程。他们的模拟结果表明纳米尺度的片晶晶体应替代微米甚至毫米尺度的球晶形变, 作为决定半晶高分子材料力学性能的主导因素。

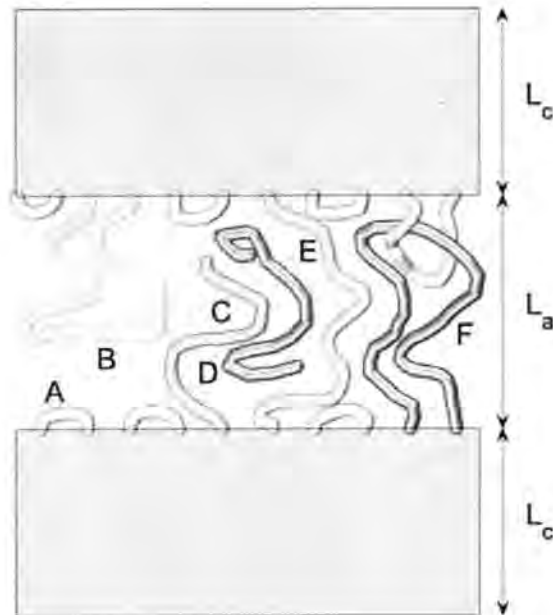


图 1.8. 片晶间无定形区内分子链可能的形式: (A) 紧密的折叠段 (tight fold); (B) 较为松散的环 (statistical loop); (C) 松散的链末端 (loose chain end); (D) 自由链 (free chain); (E) 连接链 (tie chain); (F) 受限的链缠结 (trapped entanglement involving two statistical loops)。^[48]

1.4 硬弹性材料的制备及其形变机理研究进展

1.4.1 干法单拉聚烯烃微孔隔膜加工工艺

干法单拉聚烯烃微孔膜因其熔点和强度等优势,是目前市场上最常见的高性能隔膜材料之一,也是影响电动汽车电池安全和循环性能的关键材料之一。干法单拉聚烯烃微孔隔膜加工工艺和其他高性能高分子产品一样,加工过程十分复杂。如图 1.9 所示,其制备过程主要包括两个部分:(1)硬弹性预制膜的制备。如图 1.1,高分子熔体由挤出机熔融挤出后骤冷,随后经流延辊高倍拉伸,在强流场和高过冷度的条件下制备得到的预制膜在一定温度下退火处理后,即可得到由取向片晶结构组成的硬弹性膜。(2)后拉伸工艺。后拉伸工艺主要包括冷拉、热拉和热定型三个步骤。硬弹性体膜在室温附近拉伸至一定应变使得片晶得到一定程度的分离,生成可逆的“微孔核”。在升温热拉的过程中,“微孔核”逐渐转变为微孔且不断扩大,部分片晶逐渐转变为纤维架桥结构。热定型后使得体系内内应力消失,稳定微孔结构,最后即制备得到微孔隔膜产品。



图 1.9. 干法单拉聚烯烃微孔隔膜加工工艺示意图。

微孔隔膜的制备过程是多加工步骤和多加工参数耦合的复杂过程。在整个过程中,涉及到从 0.1 纳米到 1 微米甚至几十微米的多尺度结构的演化,需要同时考虑链尺度、片晶尺度以及纤维晶和微孔等不同结构的变化。因此,只有加强相关科学问题的基础研究,积累经验和科学理论,才有可能在工业上实现精确控制微孔结构。制备高性能微孔膜的熔体拉伸冷却、冷拉、热拉实际上是拉伸外场与温度场协同作用的非平衡过程,虽然已经经过了近百年来大量的研究积累,但至今还未能建立完善的微观机理。同时硬弹性预制膜的高取向片晶结构是一种研究片晶簇失稳和屈服等力学行为的理想材料之一,有助于我们进一步理解半结晶高分子材料的形变机制。

1.4.2 预制膜的制备——熔体拉伸冷却

预制膜的制备实际上是熔体拉伸冷却的过程,目的是制备只含有高取向片晶结构的预制膜。而这一过程实质上是一个流动场诱导结晶的过程,预制膜性能的优劣实质上是由原料的分子参数和挤出-流延工艺参数所共同决定的。

1. 原料的分子参数

分子参数包括分子量、分子量分布、支化度和等规度等都对结晶和结晶动力学行为有很大影响。Somani 等人^[52, 53]的研究工作发现只有当高分子的分子量超过某个临界分子量时才有可能取向形成晶核,最终诱导取向片晶的生产,而长链分子量的存在则明显可以促进这一过程。加拿大的 Carreau 课题组^[54]、广东工业大学雷彩虹课题组^[55, 56]以及四川大学杨鸣波课题组^[57, 58]的多项研究工作均表明高分子量级分含量的确可以有效提高预制膜中片晶取向以及后期拉伸成孔的孔分布和尺寸分布的均匀程度,而低分子量成分相比于高分子量成分而已更容易被破坏而拉伸形成纤维架桥。Sadeghi 等人^[59]在线性聚丙烯中加入少量长链支化聚丙烯,大幅度提高了熔体的缠结程度,提高了预制膜中晶体和无定形的链取向。

2. 挤出-流延工艺参数

如 1.1 部分内容所述,挤出-流延过程的每一步骤都涉及到诸多工艺参数,共同控制拉伸成型过程中的温度场和应力场,继而影响最终预制膜内初始片晶的结构和微孔膜的孔的结构和力学性能。简单来说,大量研究工作着力于改变材料挤出流延过程中的挤出速率和流延辊转速来研究其与流延膜的晶体结构之间的关系。这两个参数是共同决定熔体的拉伸比和应变速率的关键性参数,协同控制拉伸的流动场强度,继而改变流延膜内晶体结构的存在形式:球晶、片晶、纤维晶亦或是三者的混合结构。^[45, 60, 61]口模温度、风刀和流延辊温的配合则主要控制了熔体拉伸的过冷度以及结晶温度,控制分子量的松弛过程。^[60, 62]流动场强度较小时,结晶形态主要为球晶或是旋转片晶,而牵伸比较高时,流动场强度较强时才可能生成稳定的平行排列片晶结构。^[63-65]同时适当的流延辊温可以得到适合拉伸成孔的片晶取向和厚度。^[60]

3. 退火处理

若要得到高硬弹性的预制膜,还需要进行退火处理。退火温度通常是在接近熔融温度附近的温度进行的,此时分子链在温度的作用下活动性较大,可以在高温条件下不断调整继而改善片晶晶体的规整性,增加片晶厚度。^[66]退火后预制膜的屈服应力明显下降,同时 DSC 升温曲线一般会在退火温度附近出现一个小的熔融肩峰。^[67-72]目前的研究认为退火过程由于温度和初始结构的不同可能发生两种结晶行为:一是发生片晶间无定形区的 tie 链或其他分子链的二次结晶行为,

[68, 73, 74]二是发生原始片晶在高取向和高温环境下的熔融再结晶。[67]随着退火温度和退火时间的升高, 预制膜片晶增厚, 取向程度增加, 继而得到更高的弹性回复率。[61, 75]

1.4.3 后拉伸工艺

1. 硬弹性材料形变机理

微孔膜制孔的另一个关键步骤是后拉伸工艺。第一步拉伸——冷拉是在常温或者相对较低的温度进行拉伸, 目的是使得取向片晶沿着拉伸方向分离开, 诱发缺陷, 为后期升温成孔提供先决条件。理解和认识硬弹性体材料在室温下的形变特点对微孔膜的制备有很好的指导意义。几十年来, 很多研究工作都针对有取向片晶组成的硬弹性材料拉伸过程中的形变机理进行研究, 试图解答其硬弹性能的来源。和常规高结晶度的半晶高分子材料相比, 硬弹性材料具有较高的弹性回复率, 说明体系内应具有较高的抵抗永久变形的能力, 一般来源于原子或分子间的相互作用力。因而有理由认为能量控制机理决定了硬弹性高分子的力学行为。

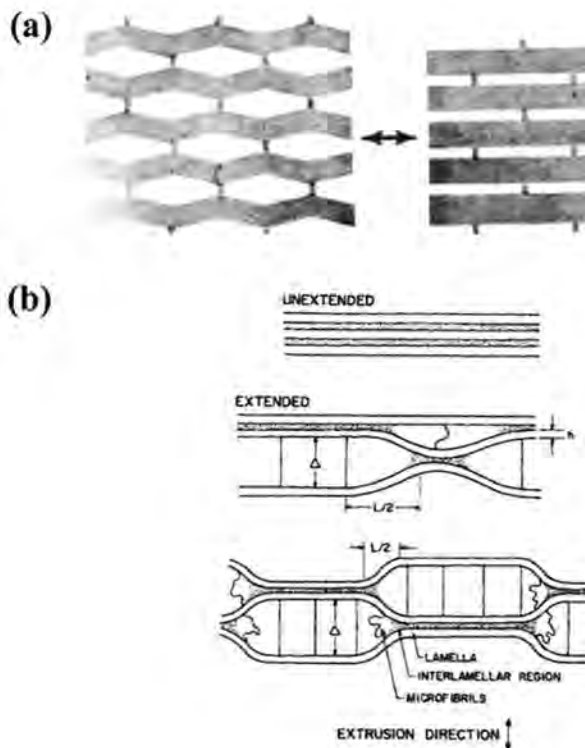


图 1.10. (a) 纸片形变模型 (paper bell model); (b) 叶片弹簧模型 (leaf-spring model)。[76]

如图 1.10 所示, 19 世纪 70 年代, 研究者们针对硬弹性纤维提出了两种可能的模型: (a) Clark 提出的纸片形变模型 (paper bell model) [77, 78] 和 (b) Sprague 提出的叶片弹簧模型 (leaf-spring model)。[79] 两种模型十分相似, 但都是建立在取向的平行排列的片晶与片晶之间存在着一定量的 tie 链 (片晶间的连接链) 的假设上。[78-80] 他们认为形变过程中片晶可以以 tie 链为支点发生变形, 当外力消失后又可以通过反弹回复到初始位置。

为了从根源上解释片晶的形变, Clark 从范德华力的角度提出了两种提供回复力的可能性: 片晶弯曲 (图 1.11) 和片晶剪切 (图 1.12)。[77, 78] 假定片晶发生弯曲形变, 则链间的范德华力可以在卸载后使片晶回到原始位置, 这和弹性梁的弯曲理论是类似的。而如果是片晶剪切造成的, 那么片晶的每个链折叠末端将经过相邻链折叠的末端, 且移动的距离小于晶体的微观屈服应变。通过一定的计算可以确认片晶弯曲的情况下的确可以得到 30% 以上的回复率。Statton 等人认为形变时片晶表面增加的表面积可以增加体系能量。[81] 片晶剪切模型相比于弯曲模型增加的表面积更大, 继而得到的表面能更多, 可以使片晶在外力卸除时回复到初始位置。

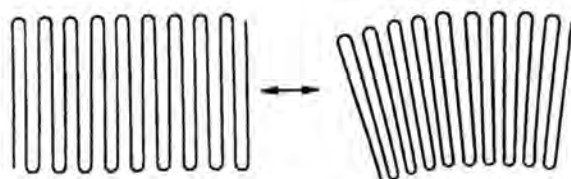


图 1.11. 片晶弯曲模型示意图。[78]

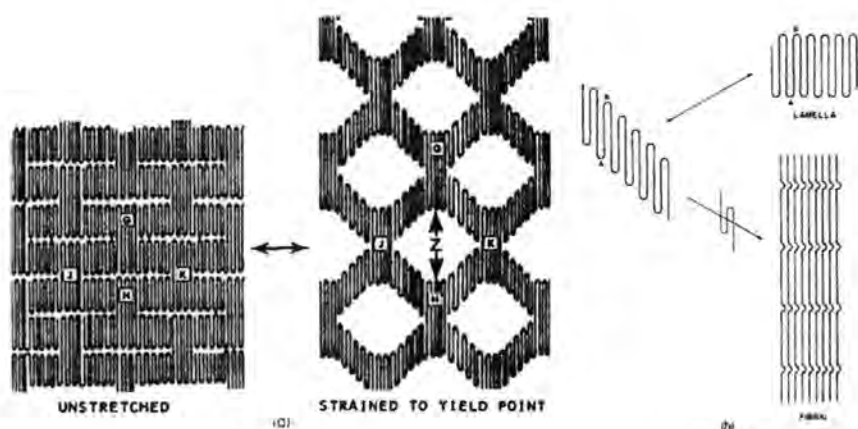


图 1.12. 片晶间剪切模型 (可逆形变与不可逆形变) 示意图。[77, 78]

除了能量理论以外,还有部分研究工作表明这种硬弹性行为还有可能来源于熵弹性。Gäritz 和 Müller 等人^[82]认为片晶间的无定形区可以为硬弹性材料的弹性回复提供一定的熵弹性效应。从他们的实验结果来看,应变在 5%-10%范围内熵弹效应可以和能量效应相平衡,与力学曲线上的屈服现象和应变软化现象是相吻合的。

2. 冷拉与热拉工艺研究进展

近年来许多课题组系统性地研究了冷拉和热拉加工工艺对微孔膜的结构和性能的影响。Carreau^[83, 84]、雷彩虹课题组^[85]和李良彬课题组^[86]的实验结果均表明微孔膜的制备存在最佳冷拉拉伸比(聚丙烯的应变加工窗口约在 25%-50%范围),一味地增加冷拉拉伸比并不能得到更多更密的孔。拉伸比太小片晶分离程度不足以产生足够的微孔核,拉伸比太大,片晶骨架破坏形变均匀程度下降,无法得到稳定和均匀分布的微孔。Saffar 的实验结果^[83]表明冷拉过程采用较低的应变速率有助于提高微孔膜的渗透性。而 Elyashevich 等人^[87]的结果表明低应变速率时,分子链容易从晶体中拉出而纤维化;高应变速率则更倾向于发生片晶破坏和 tie 链断裂;只有在合适的应变速率下才有可能发生晶体的弹性形变,得到均匀分布的微孔。相比于低温下的冷拉过程,热拉过程则是在冷拉结构的基础上进行的,温度和应力的协同作用主导着片晶-纤维晶的转化从而控制微孔的生长和扩张。适当增加热拉拉伸比和热拉温度可以促使片晶向纤维晶的转化,增加孔的尺寸,从而提高微孔膜的渗透性能。^[83]更有甚者,如果跳过冷拉工艺只进行热拉拉伸工艺,在适当的温度和应变速率条件下也有可能制备得到类似的微孔膜。此时微孔架桥长度更长,孔隙率更高,透气性也得到了明显的改善。^[88]

1.5 本论文的研究内容与意义

以上内容首先介绍了半晶高分子的多尺度结构和形态(1.2)以及现有的主流形变机理研究现状和进展(1.3),但由于高分子材料加工非平衡、非线性、非均匀和多尺度的四大特点决定了半晶高分子形变机理研究的复杂性,研究者们对半晶高分子的结构与性能关系上始终无法达成共识。随后在(1.4)小节中以干法单拉聚烯烃微孔隔膜为例,总结了聚烯烃微孔隔膜加工方面的研究进展,同时对关键性材料硬弹性薄膜的形变机理进行讨论和总结。随着新的实验方法和技术的发展,如同步辐射光在时间分辨和空间分辨技术上的显著提高,未来的研究有望跟踪高分子材料加工过程中的瞬时结构演化。新的实验现象将有可能帮助我们巩固和发展现有的半晶高分子形变机理,探索特定尺度结构在特定温度和外场下的本征形变特征,对指导高性能高分子材料的工业加工意义十分重大。

本论文工作关注的是干法单拉聚烯烃微孔隔膜的制备及其加工过程中对应的形变机理。微孔隔膜加工中每一工艺步骤几乎都是在秒量级时间内完成(除退火热处理和热定形外),因此跟踪多尺度结构形成和演化过程需要毫秒时间分辨的检测技术。这在几年前还无法实现,但随着同步辐射光源和探测器技术的发展,目前已实现的毫秒时间分辨的 X 射线散射技术,为开展隔膜加工物理的在线研究带来前所未有的机遇。同时,隔膜加工过程中生产的预制膜是一种典型的硬弹性力学材料,其内部结构是由平行排列的高取向片晶结构组成的,是研究半晶高分子基本结构单元——片晶簇的理想模型材料。采用同步辐射 X 射线在线检测技术,结合力学分析,有望从实验和理论上解答特定尺度结构——片晶簇的本征力学行为特征。

本论文工作主要从以下几个方面开展研究:

(1) 针对干法单拉制备聚丙烯微孔隔膜的预制膜加工过程,通过改变聚丙烯预制膜的挤出-流延加工参数,在单一变量外场条件下(拉伸比、应变速率、流延辊温、冷却辊温),随后通过模拟微孔隔膜工业加工方法在退火处理后进行两步后拉伸,制备得到相应的微孔膜。结合 SAXS、WAXD、SEM 和力学性能检测等手段,获取预制膜和微孔膜的相关结构和性能参数,寻找其关键性加工和结构参数。此外,通过进一步模型化分析单个片晶簇的形变过程,试图构建半定量成孔模型,揭示微孔膜的表面孔隙率与预制膜初始结构之间的理论关系。

(2) 在第一部分工作的基础上,选取用于制备干法聚丙烯微孔隔膜的高取向预制膜作为研究对象,采用高时间分辨同步辐射 X 射线小角/宽角散射原位研究 40 °C 下聚丙烯取向片晶循环拉伸过程中的结构演变过程,试图揭示基本形变单元——片晶簇在室温条件下的本征形变机制。

(3) 采用高时间分辨同步辐射 X 射线小角/宽角散射等检测手段在线跟踪了聚丙烯取向预制膜在不同温度下拉伸时的结构演化过程,结合 SEM、DSC 和 DMTA 等测试手段,构建取向片晶簇在拉伸形变过程中的温度-应变-形态变化的相图。

(4) 考虑到片晶簇实质上一种典型的软-硬片层复合材料,借鉴已有的屈曲力学模型,采用线性稳定性分析方法,计算理论的微屈曲临界应变。通过和实验测的片晶非线性行为的临界应变相对比,得到屈曲在特定的外场条件下(这里主要是温度场)也可能触发片晶簇的非线性力学行为的结论。

基于上述研究工作,本论文的研究意义如下:

(1) 建立聚丙烯微孔隔膜加工过程中加工参数-结构-性能-成孔能力之间的关系,提出半定量模型解释成孔机理,直观地解释了微孔膜表面孔隙率与预制膜线性结晶度、片晶厚度、无定形厚度及取向参数之间的关系。该结果有助于理解

片晶簇的形变和成孔行为,根据理论实验得出的结论有针对性地指导微孔膜加工,摸索最佳工艺参数,有助于提高微孔膜产品的性能,打破技术壁垒。

(2) 首次提出片晶间无定形区发生微相分离的理论解释半晶高分子的屈服行为,揭示其硬弹性能的来源,有助于理解干法单拉制备微孔隔膜中冷拉过程的加工物理问题。

(3) 认识聚丙烯高取向片晶在温度-应变空间中的本征形变特征,同时考虑晶体和无定形相在非线形力学行为中的贡献,加深对半晶高分子后拉伸加工过程中的结构破坏与相变的认识,所形成的结论将可大大推动对高分子材料加工中的非均匀、非线性、非平衡等基础问题的理解。

(4) 从理论上讨论取向片晶簇的软-硬片层复合结构的力学性能,首次用微屈曲理论解释半晶高分子的非线性行为,从实验和理论上为半晶高分子晶体的形变理论的发展和研究提供了新的思路。

参考文献

- [1] Polyolefins market by types, applications & geography – Global trends & forecasts to 2018. [J]. Markets and Markets. www.marketsandmarkets.com.
- [2] G.R. Mitchell, A. Tojeira, Controlling the Morphology of Polymers: Multiple Scales of Structure and Processing[M]. Eds.; Springer: 2016.
- [3] 何曼君, 张红东, 陈维孝, et al., 高分子物理 (第三版)[M]. Eds.; 复旦大学出版社: 上海, 2006.
- [4] The physics of polymers[M]. Third edition ed.; Strobl, G. R., Eds.; Springer: 1997; Vol. 2.
- [5] L. Sawyer, D. Grubb, G.F. Meyers, Polymer microscopy[M]. Eds.; Springer Science & Business Media: 2008.
- [6] P.B. Bowden, R.J. Young. Deformation mechanisms in crystalline polymers[J]. Journal of Materials Science. 1974, 9(12): 2034-2051
- [7] I.L. Hay, A. Keller. Polymer deformation in terms of spherulites[J]. Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere. 1965, 204(1-2): 43-74
- [8] A. Peterlin. Crystalline character in polymers[J]. Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia. 1965, 9(1): 61-89
- [9] A. Peterlin. Folded chain concept of fiber structure[J]. Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere. 1967, 216-217(1): 129-136
- [10] A. Cowking, J.G. Rider. On molecular and textural reorientations in polyethylene caused by applied stress[J]. Journal of Materials Science. 1969, 4(12): 1051-1058
- [11] D. Hull, D.J. Bacon, Introduction to dislocations[M]. Eds.; Vol. 257.
- [12] R. Young. A dislocation model for yield in polyethylene[J]. Philosophical Magazine. 1974, 30(1): 85-94
- [13] L. Shadrake, F. Guiu. Dislocations in polyethylene crystals: line energies and deformation modes[J]. Philosophical Magazine. 1976, 34(4): 565-581
- [14] A. Kelly, K.M. Knowles, Crystallography and crystal defects[M]. Eds.; John Wiley & Sons: 2012.
- [15] R.J. Young, P.B. Bowden, J.M. Ritchie, et al. Deformation mechanisms in oriented high-density polyethylene[J]. Journal of Materials Science. 1973, 8(1): 23-36
- [16] A. Keller. Studies of orientation phenomena in crystallizing polymers[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. 1956, 21(99): 363-379
- [17] R. Young, P. Bowden. Twinning and martensitic transformations in oriented high-density polyethylene[J]. Philosophical Magazine. 1974, 29(5): 1061-1073

- [18] M. Bevis, E. Crellin. The geometry of twinning and phase transformations in crystalline polyethylene[J]. *Polymer*. 1971, 12(11): 666-684
- [19] Z. Bartczak, R.E. Cohen, A.S. Argon. Evolution of the crystalline texture of high-density polyethylene during uniaxial compression[J]. *Macromolecules*. 1992, 25(18): 4692-4704
- [20] M.F. Butler, A.M. Donald, A.J. Ryan. Time resolved simultaneous small- and wide-angle X-ray scattering during polyethylene deformation 3. Compression of polyethylene[J]. *Polymer*. 1998, 39(4): 781-792
- [21] M.F. Butler, A.M. Donald, W. Bras, et al. A real-time simultaneous small-and wide-angle X-ray scattering study of in-situ deformation of isotropic polyethylene[J]. *Macromolecules*. 1995, 28(19): 6383-6393
- [22] M.F. Butler, A.M. Donald, A.J. Ryan. Time resolved simultaneous small- and wide-angle X-ray scattering during polyethylene deformation—II. Cold-drawing of linear polyethylene[J]. *Polymer*. 1998, 39(1): 39-52
- [23] M.F. Butler, A.M. Donald. A Real-Time Simultaneous Small- and Wide-Angle X-ray Scattering Study of in Situ Polyethylene Deformation at Elevated Temperatures[J]. *Macromolecules*. 1998, 31(18): 6234-6249
- [24] H. Kiho, A. Peterlin, P.H. Geil. Polymer deformation. VIII. Stability of the monoclinic phase of polyethylene[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*. 1965, 3(2): 157-160
- [25] R. Séguéla. Plasticity of semi-crystalline polymers: Crystal slip versus melting-recrystallization[J]. *E-Polymers*. 2007: 1-20
- [26] P.J. Flory, D.Y. Yoon. Molecular morphology in semicrystalline polymers[J]. *Nature*. 1978, 272(5650): 226-229
- [27] A. Peterlin, R. Corneliussen. Small-angle x-ray diffraction studies of plastically deformed polyethylene. II. Influence of draw temperature, draw ratio, annealing temperature, and time[J]. *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*. 1968, 6(7): 1273-1282
- [28] F.J. Baltá-Calleja, A. Peterlin. The limiting axial long period of drawn polypropylene[J]. *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*. 1969, 7(7): 1275-1278
- [29] F.J. Baltá-Calleja, A. Peterlin. The limiting axial long period of drawn polypropylene[J]. *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*. 1969, 7(7): 1275-1278
- [30] A. Peterlin. Folded chain model of highly drawn polyethylene[J]. *Polymer Engineering & Science*. 1969, 9(3): 172-181
- [31] F.J. Baltá-Calleja, A. Peterlin. Plastic deformation of polypropylene - Part 2 The influence of temperature and draw-ratio on the axial long period[J]. *Journal of Materials Science*. 1969, 4(8): 722-729

- [32] T. Juska, I.R. Harrison. A criterion for craze formation[J]. *Polymer Engineering & Science*. 1982, 22(12): 766-776
- [33] T.-M. Liu, T.D. Juska, I.R. Harrison. Plastic deformation of polypropylene[J]. *Polymer*. 1986, 27(2): 247-249
- [34] A. Gent, S. Madan. Plastic yielding of partially crystalline polymers[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 1989, 27(7): 1529-1542
- [35] S. Hellinckx, J.-C. Bauwens. The yield behavior of PVDF and the deformation process at high temperature[J]. *Colloid and Polymer Science*. 1995, 273(3): 219-226
- [36] J. Graham, R. Alamo, L. Mandelkern. The effect of molecular weight and crystallite structure on yielding in ethylene copolymers[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 1997, 35(2): 213-223
- [37] B. Crist, C.J. Fisher, P.R. Howard. Mechanical properties of model polyethylenes: tensile elastic modulus and yield stress[J]. *Macromolecules*. 1989, 22(4): 1709-1718
- [38] R.J. Young. Screw dislocation model for yield in polyethylene[J]. *Materials Forum*. 1988, 11: 210-216
- [39] Z. Bartczak, A. Galeski. Yield and plastic resistance of α -crystals of isotactic polypropylene[J]. *Polymer*. 1999, 40(13): 3677-3684
- [40] F. Detrez, S. Cantournet, R. Seguela. Plasticity/damage coupling in semi-crystalline polymers prior to yielding: Micromechanisms and damage law identification[J]. *Polymer*. 2011, 52(9): 1998-2008
- [41] B. Xiong, O. Lame, J.M. Chenal, et al. In-situ SAXS study of the mesoscale deformation of polyethylene in the pre-yield strain domain: Influence of microstructure and temperature[J]. *Polymer (United Kingdom)*. 2014, 55(5): 1223-1227
- [42] D. Tschamuter, M. Jerabek, Z. Major, et al. Irreversible deformation of isotactic polypropylene in the pre-yield regime[J]. *European Polymer Journal*. 2011, 47(5): 989-996
- [43] J.P. Sethna, M.K. Bierbaum, K.A. Dahmen, et al. Deformation of crystals: Connections with statistical physics[J]. *Annual Review of Materials Research*. 2017, 47: 217-246
- [44] Y. Lin, L. Meng, L. Wu, et al. A semi-quantitative deformation model for pore formation in isotactic polypropylene microporous membrane[J]. *Polymer*. 2015, 80: 214-227
- [45] X. Li, L. Meng, Y. Lin, et al. Preparation of Highly Oriented Polyethylene Precursor Film with Fibril and Its Influence on Microporous Membrane Formation[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2016, 217(8): 974-986
- [46] Y. Wang, Y. Lu, J. Zhao, et al. Direct formation of different crystalline forms in butene-1/ethylene copolymer via manipulating melt temperature[J]. *Macromolecules*. 2015, 47(24):

8653-8662

- [47] Y. Lu, Y. Wang, R. Chen, et al. Cavitation in Isotactic Polypropylene at Large Strains during Tensile Deformation at Elevated Temperatures[J]. *Macromolecules*. 2015, 48(16): 5799-5806
- [48] F. Nilsson, X. Lan, T. Gkourmpis, et al. Modelling tie chains and trapped entanglements in polyethylene[J]. *Polymer*. 2012, 53(16): 3594-3601
- [49] U.W. Gedde, A. Mattozzi, Polyethylene Morphology[M]. In *Long Term Properties of Polyolefins*, Albertsson, A.-C., Ed. Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2004; 10.1007/b94176pp 29-74.
- [50] H.D. Keith, F.J. Padden, R.G. Vadimsky. Intercrystalline links in polyethylene crystallized from the melt[J]. *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*. 1966, 4(2): 267-281
- [51] S. Jabbari-Farouji, J. Rottler, O. Lame, et al. Plastic Deformation Mechanisms of Semicrystalline and Amorphous Polymers[J]. *Acs Macro Letters*. 2015, 4(2): 147-150
- [52] R.H. Somani, L. Yang, B.S. Hsiao. Effects of high molecular weight species on shear-induced orientation and crystallization of isotactic polypropylene[J]. *Polymer*. 2006, 47(15): 5657-5668
- [53] R.H. Somani, B.S. Hsiao, A. Nogales, et al. Structure development during shear flow-induced crystallization of i-PP: in-situ small-angle X-ray scattering study[J]. *Macromolecules*. 2000, 33(25): 9385-9394
- [54] S.H. Tabatabaei, P.J. Carreau, A. Aji. Microporous membranes obtained from polypropylene blend films by stretching[J]. *Journal of Membrane Science*. 2008, 325(2): 772-782
- [55] C. Lei, S. Wu, R. Xu, et al. Influence of low molecular weight tail of polypropylene resin on the pore structure by room-temperature stretching[J]. *Polymer Engineering & Science*. 2013, 53(12): 2594-2602
- [56] J. Xie, R. Xu, C. Chen, et al. Influence of Material Characteristics on the Structure and Properties of High-density Polyethylene Microporous Membrane[J]. *Rsc Advances*. 2016, 6(67): 62769-62777
- [57] 丁治天, 刘正英, 刘霞, et al. 高分子量级分含量对熔体挤出拉伸法制备聚丙烯微孔膜的影响[J]. *高分子学报*. 2012, 4: 016
- [58] 刘霞, 丁治天, 刘正英, et al. 分子量对聚丙烯拉伸微孔膜结构的影响[J]. *高分子材料科学与工程*. 2011, 27(2): 64-67
- [59] F. Sadeghi, A. Aji, P.J. Carreau. Microporous membranes obtained from polypropylene blends with superior permeability properties[J]. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*. 2008, 46(2): 148-157
- [60] S.H. Tabatabaei, P.J. Carreau, A. Aji. Effect of processing on the crystalline orientation, morphology, and mechanical properties of polypropylene cast films and microporous

- membrane formation[J]. *Polymer*. 2009, 50(17): 4228-4240
- [61] S.-Y. Lee, S.-Y. Park, H.-S. Song. Lamellar crystalline structure of hard elastic HDPE films and its influence on microporous membrane formation[J]. *Polymer*. 2006, 47(10): 3540-3547
- [62] A. Saffar, S.H. Tabatabaei, P.J. Carreau, et al. Rheology of PP/PP-g-MA and PP/PP-g-AA Blends and Incidence on Orientation and Crystalline Structure of Their Cast Films[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2015, 54(43): 10787-10795
- [63] A. Keller, M. Machin. Oriented crystallization in polymers[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*. 1967, 1(1): 41-91
- [64] X. Li, L. Meng, Y. Lin, et al. Preparation of Highly Oriented Polyethylene Precursor Film with Fibril and Its Influence on Microporous Membrane Formation[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2016:
- [65] T.-H. Yu, G.L. Wilkes. Orientation determination and morphological study of high density polyethylene (HDPE) extruded tubular films: effect of processing variables and molecular weight distribution[J]. *Polymer*. 1996, 37(21): 4675-4687
- [66] C. Lei, R. Xu, Melt-Stretching Polyolefin Microporous Membrane[M]. In *Submicron Porous Materials*, Springer: 2017; pp 81-105.
- [67] Q. Cai, R. Xu, S. Wu, et al. Influence of annealing temperature on the lamellar and connecting bridge structure of stretched polypropylene microporous membrane[J]. *Polymer International*. 2015, 64(3): 446-452
- [68] A. Saffar, A. Ajji, P.J. Carreau, et al. The impact of new crystalline lamellae formation during annealing on the properties of polypropylene based films and membranes[J]. *Polymer*. 2014, 55(14): 3156-3167
- [69] Z.L. Ding, R.Y. Bao, B. Zhao, et al. Effects of annealing on structure and deformation mechanism of isotactic polypropylene film with row-nucleated lamellar structure[J]. *Journal of Applied Polymer Science*. 2013, 130(3): 1659-1666
- [70] D. Liu, J. Kang, M. Xiang, et al. Effect of annealing on phase structure and mechanical behaviors of polypropylene hard elastic films[J]. *Journal of Polymer Research*. 2013, 20(5): 126
- [71] F. Sadeghi, A. Ajji, P.J. Carreau. Analysis of row nucleated lamellar morphology of polypropylene obtained from the cast film process: effect of melt rheology and process conditions[J]. *Polymer Engineering & Science*. 2007, 47(7): 1170-1178
- [72] C. Lei, W. Huang, R. Xu, et al. The correlation between the lower temperature melting plateau endotherm and the stretching-induced pore formation in annealed polypropylene films[J]. *Journal of Plastic Film & Sheeting*. 2012, 28(2): 151-164

- [73] R. Xu, X. Chen, Q. Cai, et al. In-situ Study of Annealing Process of Polyethylene Cast Film with Row-nucleated Crystalline Structure by SAXS[J]. *Rsc Advances*. 2015, 5(35): 27722-27734
- [74] D. Liu, J. Kang, M. Xiang, et al. Effect of annealing on phase structure and mechanical behaviors of polypropylene hard elastic films[J]. *Journal of Polymer Research*. 2013, 20(5):
- [75] S.Y. Lee, S.Y. Park, H.S. Song. Effects of melt-extension and annealing on row-nucleated lamellar crystalline structure of HDPE films[J]. *Journal of Applied Polymer Science*. 2007, 103(5): 3326-3333
- [76] S. Cannon, G. McKenna, W. Statton. Hard-Elastic fibers.(A review of a novel state for crystalline polymers)[J]. *Journal of Polymer Science: Macromolecular Reviews*. 1976, 11(1): 209-275
- [77] E.S. Clark, C.A. Garber..Effect of Industrial Processing on-the Morphology of Crystalline Polymers[J]. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*. 1971, 1(1): 31-45
- [78] E. Clark, A Mechanism of Energy-Driven Elasticity in Crystalline Polymers[M]. In *Structure and Properties of Polymer Films*, Lenz, R.; Stein, R., Eds. Springer US: 1973; Vol. 1, pp 267-282.
- [79] B. Sprague. Relationship of structure and morphology to properties of “hard” elastic fibers and films[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*. 1973, 8(1-2): 157-187
- [80] H. Noether, W. Whitney, X-ray diffraction and morphology of crystalline, hard, elastic materials[M]. In *Aktuelle Probleme der Polymer-Physik IV*, Springer: 1973; pp 991-1005.
- [81] W.O. Statton. High-temperature annealing of drawn nylon 66 fibers[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 1972, 10(8): 1587-1592
- [82] D. Gärütz, F. Müller. Rückstellungsmechanismus von elastischen Hartfasern[J]. *Colloid and Polymer Science*. 1974, 252(10): 862-870
- [83] A. Saffar, P.J. Carreau, A. Ajji, et al. Influence of stretching on the performance of polypropylene-based microporous membranes[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2014, 53(36): 14014-14021
- [84] S.H. Tabatabaei, P.J. Carreau, A. Ajji. Microporous membranes obtained from PP/HDPE multilayer films by stretching[J]. *Journal of Membrane Science*. 2009, 345(1-2): 148-159
- [85] B. Hu, Q. Cai, R. Xu, et al. Influence of uniaxial cold stretching followed by uniaxial hot stretching conditions on crystal transformation and microstructure in extrusion cast and annealed polyvinylidene fluoride porous membranes[J]. *Journal of Plastic Film & Sheeting*. 2015, 31(3): 269-285

- [86] X. Li, Y. Lin, Y. Ji, et al. Strain and temperature dependence of deformation mechanism of lamellar stacks in HDPE and its guidance on microporous membrane preparation[J]. *Polymer*. 2016, 105: 264-275
- [87] G. Elyashevich, I. Kuryndin, V. Lavrentyev, et al. Porous structure, permeability, and mechanical properties of polyolefin microporous films[J]. *Physics of the Solid State*. 2012, 54(9): 1907-1916
- [88] S. Wu, C. Lei, Q. Cai, et al. Study of structure and properties of polypropylene microporous membrane by hot stretching[J]. *Polymer Bulletin*. 2014, 71(9): 2205-2217

此页不缺内容

第 2 章 聚丙烯预制膜加工-结构-制孔性能关系

2.1 引言

锂离子电池隔膜在锂电池中位于正极与负极之间，通常用于储存电解液，保证离子能正常通过。作为一种具有高技术壁垒、高附加值的锂离子电池材料^[1,2]，锂电池隔膜在维持薄膜高孔隙率的基础上仍需具备足够的物理强度以保证电极间电子传输速度 and 安全性^[3]。近几年，随着人们生活水平的提高，市场上对于研制具有高能量和高功率密度的电动汽车和储能设备的需求十分迫切。如何生产具有高孔隙率（约 50%左右），高机械性能（击穿强度达到 5 N 左右）以及足够可靠的安全性能（热稳定性）的微孔隔膜是目前锂电池业内亟待解决的科学技术问题之一。特别是在环境温度过热的条件下，锂电池隔膜应该在保持一定力学强度的基础上具备关闭电流回路防止电池短路的能力（闭孔）。然而，目前市场上大多数微孔膜只能得到 40%的孔隙率，力学强度也相对较弱，其熔点基本低于 150°C。对于电动汽车和其他高功率载荷的应用设备而言，目前的电池隔膜仍无法同时满足高孔隙率、高力学强度和安全可靠性的要求。而这些特性主要依赖于薄膜的微孔结构以及加工的工艺。因此，我们很有必要深入理解微孔隔膜的加工、结构和性能的关系以及成孔机理。

锂离子电池隔膜主要是由聚烯烃微孔膜组成，包括聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)以及两者的多层组合。目前市场上的隔膜制备主要有湿法和干法两种工艺。^[1, 2, 4]和带溶剂的湿法工艺相比，干法工艺制备得到的微孔膜具有较均匀的多孔结构，成本更低且具有环境友好性，因而更适合用于高功率密度的电池中。干法工艺是一个多步骤的加工过程，涉及到挤出一流延（如图 2.1），^[5-13]退火，^[5, 9, 10, 14-19]以及冷拉和热拉等后拉伸步骤。^[5, 13, 20-28]每一个步骤的加工参数都对微孔膜最终的结构和微孔形貌有显著影响。在所有步骤中，挤出一流延过程生产的预制膜是之后两个步骤的基础。因此在给定生产原料的情况下，^[13, 29]挤出一流延是生产微孔薄膜过程中最关键的步骤。据报道，挤出机口模温度，^[11]熔体拉伸比，^[6, 8]流延辊温度^[6, 7, 30]以及风刀的状态^[6]都会不同程度地影响预制膜不同尺度的结构和晶体形貌的变化，继而影响其力学性能的改变，包括屈服强度，杨氏模量以及预制膜的弹性回复率（ER）。例如，口模温度的增加通常会提高预制膜的结晶度和拉伸强度，但同时减少薄膜的厚度。^[11]而在高拉伸比和风刀的共同作用下，微孔膜能够具有较高的微孔密度、孔隙率以及较好的渗透性能。随着熔体拉伸比的增加，预制膜中的球晶形貌转变成垂直于拉伸方向的平行排列的片晶，^[6, 8, 13, 31]而风刀

的存在则能显著提高片晶晶体和无定形区的取向程度。^[6]而辊作为流延过程中常见的可控的冷却媒介，温度越高，预制膜中的片晶结晶度和厚度也越厚。^[6, 7, 30]通常情况下，以上所有的加工参数的影响是相互耦合在一起的，最终预制膜的结构和性能实际上是这些参数的综合效果。因而研究清楚预制膜的各个微观结构（如片晶和无定形周期、取向参数以及结晶度等）和特定的加工参数之间的关系仍需要科研工作者们付出更多的努力。同时，即使在相同的退火和后拉伸条件下，我们仍然很难将微孔膜的孔的形貌的差异性归因于预制膜中某一特定的结构或力学性能参数。因此，为实现制备高性能微孔薄膜的可操作性，我们非常希望在本工作中能够确定其预制膜制备过程中关键性的加工参数以及成孔过程中的关键性结构参数。

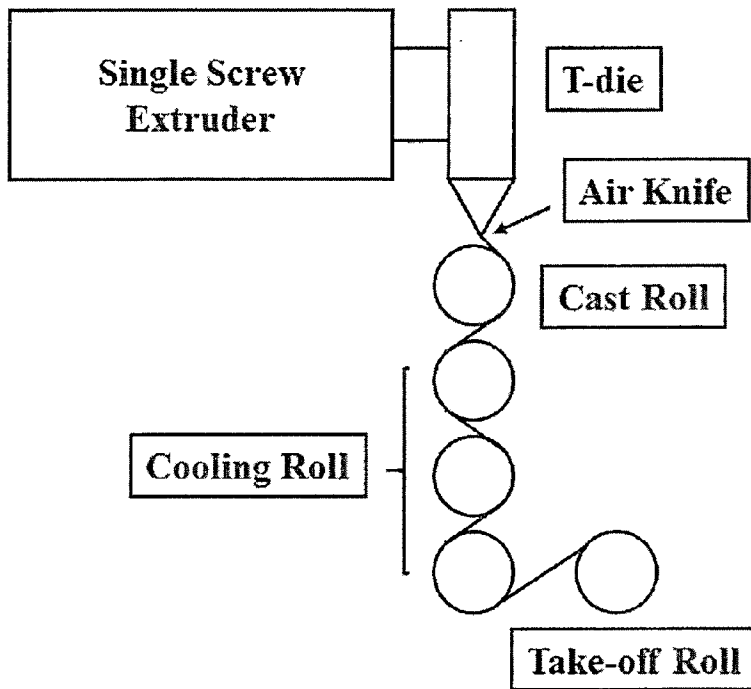


图 2.1. 实验室自制挤出—流延设备示意图。

为确定制备高性能微孔隔膜中预制膜的关键性加工和结构参数，我们通过改变单一变量加工参数，制备得到四组聚丙烯预制膜。本工作中涉及到的加工参数有：拉伸比 (DR)，应变速率 ($\dot{\epsilon}$)，流延辊温度 ($T_{\text{cast roll}}$) 和冷却辊温度 ($T_{\text{cooling roll}}$)。一般来说，在相同挤出速度的条件下改变辊速以获得不同拉伸比时，拉伸比和应变速率实际上是同时变化的。和其他研究组的结果不同，^[5, 6, 12]我们通过

同步调节口模和第一个辊的高度,进一步分开了应变速率和拉伸比的影响。另外辊的温度在其他工作中通常被设定为同一个参数^[6, 7],而在本节工作中,四个辊的温度被分为两组:其中 1 个辊的温度为流延辊温 $T_{\text{cast,roll}}$,第 2、3、4 个辊的温度为冷却辊温 $T_{\text{cooling,roll}}$ 。由于这两组辊分别针对的是熔体和固体膜的热处理,其温度对预制膜的微观结构以及后拉伸后微孔形貌的影响机制在本质上是不同的。为了对预制膜微观结构进行表征,本章工作中主要采用小角和宽角 X 射线散射(SAXS/WAXD)来获取结构参数,包括片晶和无定形区的厚度、取向参数、结晶度等;通过力学分析得到预制膜的力学性能参数,包括屈服应力、杨氏模量和弹性回复率。此外,对预制膜进行相同的退火和后拉伸处理后,通过扫描电子显微镜观测得到微孔薄膜的微孔形貌特征。结合上述所有参数,我们建立了在微孔膜加工过程中的流延参数、预制膜结构和力学性能以及微孔形貌之间的关系。实验结果表明,拉伸比和流延辊温是控制片晶和无定形区厚度和取向参数的两个关键性加工参数,而这些结构参数决定了预制膜的弹性回复性能。预制膜的弹性回复性能与微孔膜的微孔形貌呈正相关关系。最后,我们针对成孔过程提出片晶簇形变模型,试图解释预制膜的结构参数与其弹性回复率以及最终微孔膜的表面孔隙率之间的关系。结合前人的工作^[6, 12, 20, 23, 25, 27, 32-35]和本次实验结果的定性分析,本部分工作将首次从理论的角度利用半定量模型来解释聚丙烯预制膜的成孔机理。

2.2 实验部分

2.2.1 原料参数

本章节实验所采用的等规聚丙烯(iPP)挤出粒料(牌号 F401)是由中国石化扬子石油化工有限公司提供。其熔体流动指数是 2.0 g/10 min (在 230 °C, 2.16 kg 负载标准条件测试得到)。数均分子量、重均分子量和 Z 均分子量分别为 162 kg/mol, 537 kg/mol 和 1350 kg/mol。采用差示扫描量热法(DSC; 美国 TA 公司 Q2000)以 10 °C/min 的升降温速率进行升温 and 降温扫描,得到该样品的熔点温度(T_m)和结晶温度(T_c)分别为 164 °C 和 112 °C。

2.2.2 实验设备

本章节实验的样品是由一个实验室自制的挤出流延试验机^[36]制备得到。所使用的挤出机为水平单螺杆挤出机,螺杆直径为 20 mm,长径比为 25。为制备薄膜材料,采取偏平口模,口模宽度为 160 mm,厚度设置为 1 mm。口模出口处

配置风刀,通过风压和气流使熔体骤冷并贴合流延辊。流延设备(如图2.2所示)由6个直径为100 mm可控温的流延辊和冷却辊,5个牵引辊以及1个橡胶收卷辊组成。其控温方式是通过模温机加热导热油泵浦循环模式实现。



图 2.2. 实验室自制挤出-流延设备实物图。

2.2.3 样品制备

本章节实验挤出机从加料区开始各区温度分别设置为160、190、215和235℃,口模温度为205℃。聚丙烯熔体由口模挤出后受拉伸辊的牵引力拉伸,流延到辊上,同时风刀的作用使受拉伸的样品骤冷结晶。如图2.1示意,本次实验只选取了四个可控温的流延冷却辊以及配套的牵引辊和收卷辊。实验过程中所有辊的转速基本是保持一致的,保证样品仅在口模出口到第一个辊之间受到拉伸。通过升降电机调节水平挤出机的高度来控制口模到第一个辊之间的距离,同时匹配螺杆电机的转速和流延辊的转速,可以调控样品制备过程的拉伸比(Draw Ratio)和应变速率(Strain Rate)。考虑到样品在第一个辊子上主要以熔体的状态停留,我们将其命名为流延辊,其温度为流延辊温度($T_{\text{cast roll}}$);而其余三个辊主要对已结

晶的薄膜进行热处理或冷却处理，故将其命名为冷却辊，其温度为冷却辊温度 ($T_{\text{cooling roll}}$)。本章节实验所用到的预制膜样品共计 25 个，分为四组样品，分别是通过单一变量控制上述四个加工参数制备得到的，其详细的制备参数见表 2.1。其中，样品命名是通过不同的单一加工参数变量来命名的，表中第三列的 Distance 指的是口模到第一个流延辊的实际距离。制备得到的样品结构均匀，实验结果具有可重复性。

表 2.1. 聚丙烯预制膜制备过程的加工参数设置

Sample	Draw ratio	Strain rate (s^{-1})	Distance (mm)	$T_{\text{cast roll}}$ ($^{\circ}\text{C}$)	$T_{\text{cooling roll}}$ ($^{\circ}\text{C}$)
DR29	29	2.5	15	90	80
DR42	42	2.5	21	90	80
DR59	59	2.5	27	90	80
DR84	84	2.5	33	90	80
DR112	112	2.5	39	90	80
DR152	152	2.5	45	90	80
DR172	172	2.5	51	90	80
SR1.5	84	1.5	15	90	80
SR3.5	84	3.5	15	90	80
SR5.5	84	5.5	15	90	80
SR7.5	84	7.5	15	90	80
SR9.5	84	9.5	15	90	80
SR11.2	84	11.2	15	90	80
T60	84	7.5	15	60	80
T70	84	7.5	15	70	80
T80	84	7.5	15	80	80
T90	84	7.5	15	90	80
T100	84	7.5	15	100	80
T110	84	7.5	15	110	80
T120	84	7.5	15	120	80
TT60	84	7.5	15	90	60
TT80	84	7.5	15	90	80
TT100	84	7.5	15	90	100
TT120	84	7.5	15	90	120
TT140	84	7.5	15	90	140

2.2.4 样品结构与性能表征

1. X 射线散射

本实验中预制膜的结构主要用小角 X 射线散射和宽角 X 射线衍射技术进行表征。本实验使用的仪器是本课题组自行搭建的二维 (2D) X 射线散射仪。^[36]光

源采用的是 30 W 的微 X 射线源 (Incoatec), 是 Cu 靶的 K_{α} 射线经单色器后得到的一种高度平行光束, 其波长 (λ) 是 0.154 nm, 发散度约为 1 mrad。二维 SAXS 和 WAXD 散射花样是由一个二维多丝正比室探测器 (Bruker Hi-STAR) 记录得到, 所采用的的工作电压和电流分别为 45 kV 和 650 μ A。该探测器探测面由 2048 \times 2048 个像素点组成, 每个像素点大小为 105 μ m。SAXS 实验过程中样品到探测器的距离用鸡筋标样标定为 2478 mm, 每幅图测试时长为 10 min。WAXD 实验时样品到探测器距离为 128 mm, 每幅图测试时长为 5 min。SAXS 和 WAXD 的实验数据均采用欧洲同步辐射光源开发的 Fit2D 软件进行初步的分析和计算, 处理前均采用扣除空气和样品腔的散射背底进行散射信号修正。

对 2D SAXS 散射花样图以散射矢量的模 q 作为自变量进行积分可以得到一维积分曲线图。这里 $q=4\pi\sin\theta/\lambda$, 2θ 是散射角, λ 为 X 射线波长。利用一维相关函数分析技术可以得到样品的详细结构信息, 包括长周期 (l_{ac}), 片晶厚度 (l_c) 和无定形区厚度 (l_a)。^[37-41]片晶簇内的线性结晶度 (X_{ls}) 则可以由表达式 $X_{ls}=l_c/l_{ac}$ 计算得到。这里, 电子密度相关函数 $K(z)$ 是由实验得到的强度分布 $I(q)$ 通过反傅里叶变化得到的, 即:

$$K(z) = \frac{\int_0^{\infty} I(q) \cos(qz) dq}{\int_0^{\infty} I(q) dq} \quad (2.1),$$

其中, z 是沿片晶法向的长度。

为了方便对比, 本章节工作中的一维散射强度积分曲线并未经过 Lorentz 修正。基于片晶周期信号的方位角积分曲线的半高宽 (fwhm), 片晶簇的取向程度可以用 Herman 取向参数^[42]来表示, 其定义为:

$$f_{ls} = \frac{3\langle \cos^2\varphi \rangle - 1}{2} \quad (2.2),$$

其中, φ 是流动场方向与片晶法向方向的夹角。当所有片晶法向方向均沿着流动场方向时, $f_{ls}=1$; 当片晶法向方向均垂直于流动场方向时, $f_{ls}=-0.5$; 当体系中片晶无规取向均匀分布时, $f_{ls}=0$ 。

基于 2D WAXD 散射花样同样可以得到以散射角 2θ 为自变量的一维积分曲线。通过分峰拟合的方法, 预制膜的整体结晶度 (X_c) 可以通过下列公式计算:

$$X_c = (\sum A_c) / (\sum A_c + \sum A_a) \times 100\% \quad (2.3),$$

其中, A_c 和 A_a 分别是分峰拟合后晶区和无定形区各自的面积。

此外,晶区内链取向程度同样可以通过选定某个晶面 (hkl) 散射信号的方位角积分曲线的半高宽来计算。在本章节工作中,利用公式 (2.2),我们选择聚丙烯 α 晶的 (040) 晶面的取向参数 f_{040} 来代表晶体的取向。

2. 力学分析

本实验中对预制膜进行的力学测试是在实验室自制的拉伸流变装置^[43]上实现的。由 NI 公司提供的 6008 数据采集卡结合 Labview 软件可以采集样品拉伸过程的力学信号,绘制成应力-应变曲线后,提取得到预制膜的屈服强度和杨氏模量。

预制膜的弹性回复率 (ER) 是通过以恒定的形变速率 (50 mm/min) 进行往复拉伸实验测试得到,可以用于衡量其内部片晶结构的规整性和硬弹性能。样品首先被拉伸到一个给定的最大应变后,保持应变不变 60 s,记录此时的样品长度为 L_1 。接着,以相同的速度移动夹具回到初始位置,保持 180 s。最后,再次以同样速度移动夹具,直至应力不再为 0,此时记录样品的长度为 L_2 。在本章节实验中,样品的初始长度为 $L_0=34$ mm,则其弹性回复率 (ER) 可由以下表达式计算得到:

$$ER = (L_1 - L_2) / (L_1 - L_0) \times 100\% \quad (2.4)$$

3. 微孔膜制备:冷拉和热拉

聚丙烯预制膜样品需在 130 °C 下退火 2 小时后再进行后拉伸。本实验所使用的烘箱是经过改造的。这里的 2h 退火时间是以样品放入烘箱后开始计时。考虑到实验室烘箱条件下,样品从室温 (25 °C) 开始加热至设定退火温度 (130 °C) 需要 20-30 min 左右,实际在 130 °C 下退火时间约为 1.5 h。退火后的预制膜室温拉伸 30% 的应变后,升温至 130 °C。保温 20 min 后进行热拉伸,拉伸应变为 100%。冷拉和热拉的拉伸速率均设定为 0.2 mm/s。最后样品升温至 140 °C 进行热定型 20 min 后即制备得到最终的微孔膜。随后进行扫描电镜实验来观测其表面孔的形貌。

4. 扫描电子显微镜 (SEM) 实验

微孔膜的表面形貌的表征是通过中国科学院核能安全技术研究所提供的场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM-ZEISS, Σ IGMA) 实现的。该设备可在加速电压高于 10 kV 时实现 1.3 nm 的高空间分辨率。所有的样品在测试前均用离子溅射仪蒸金 35 s。借助于专业图像分析软件 Image-Pro Plus 6.0 可以统计得到微孔膜的表面孔隙率 (P_s) 和架桥长度 (l_b)。表面孔隙率由以下公式计算得到:

$$P_s = \frac{A_{mp}}{A_0} \times 100\% \quad (2.5)$$

其中, A_{mp} 和 A_0 分别是一张 SEM 照片中的微孔部分 (黑色部分) 的统计面积和总面积。通常情况下, 由于剔除了横截面上的孔的贡献, 同时假定横截面上连接孔的架桥和片晶簇厚度相同, 表面孔隙率理论上是小于实际孔隙率的。

2.3 实验结果

2.3.1 流延加工参数对预制膜结构和力学性能的影响

1. 拉伸比 (DR)

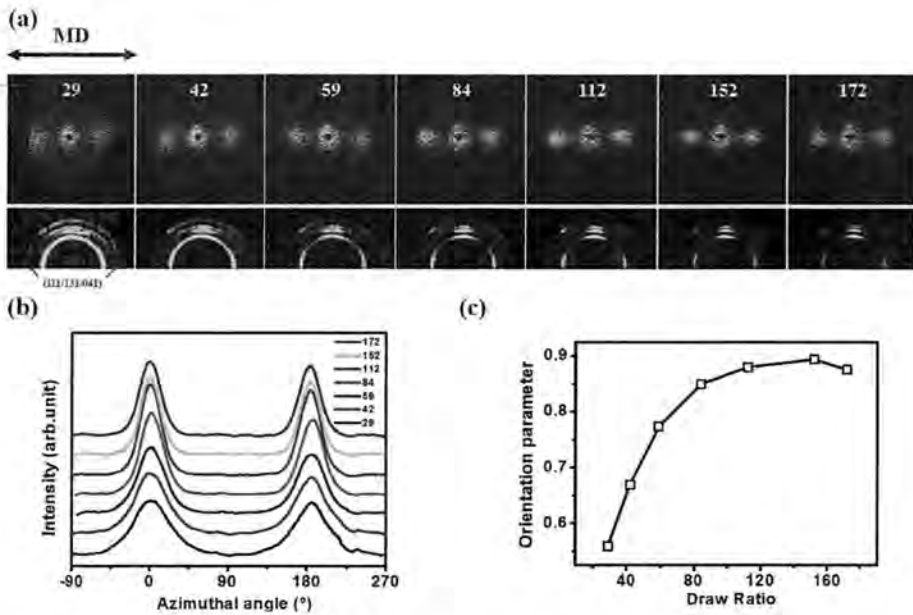


图 2.3. (a) 采用不同拉伸比制备得到的预制膜 (未退火) 的二维小角和宽角 X 射线散射花样图。(b) 和 2D-SAXS 散射花样图对应的片晶信号的方位角积分曲线, 0° 代表水平方向 (拉伸方向)。(c) 片晶簇的取向参数 (f_b) 随着拉伸比增加的演化趋势图。

图 2.3 (a) 给出了采用不同拉伸比制备得到的聚丙烯预制膜的 2D SAXS 和 WAXD 的散射花样图。流延机器方向 (MD) 在图中是水平方向。由于散射的对称性, 这里仅给出了一半的 WAXD 散射花样图。在 2D SAXS 散射花样图中, 靠近 beamstop 的两点散射信号来源于周期性排列的片晶簇。随着拉伸比的增加, 两点信号逐渐由弥散状态转变为聚集状态, 预示着片晶取向程度随拉伸比增加而增大。2D WAXD 散射图中, 随拉伸比的增加, 各个晶体衍射环均逐渐向赤道方向集中, 也同样证明了取向与拉伸比的正相关关系。选取片晶散射信号进行方位

角积分（如图 2.3 (b)）后，可以根据公式 (2.2) 计算得到片晶簇沿流延机器方向的取向参数 (f_s)。如图 2.3 (c) 所示，随着拉伸比从 29 增加至 84， f_s 从 0.55 迅速增加至 0.85；而当拉伸比继续增加时， f_s 则基本保持不变。

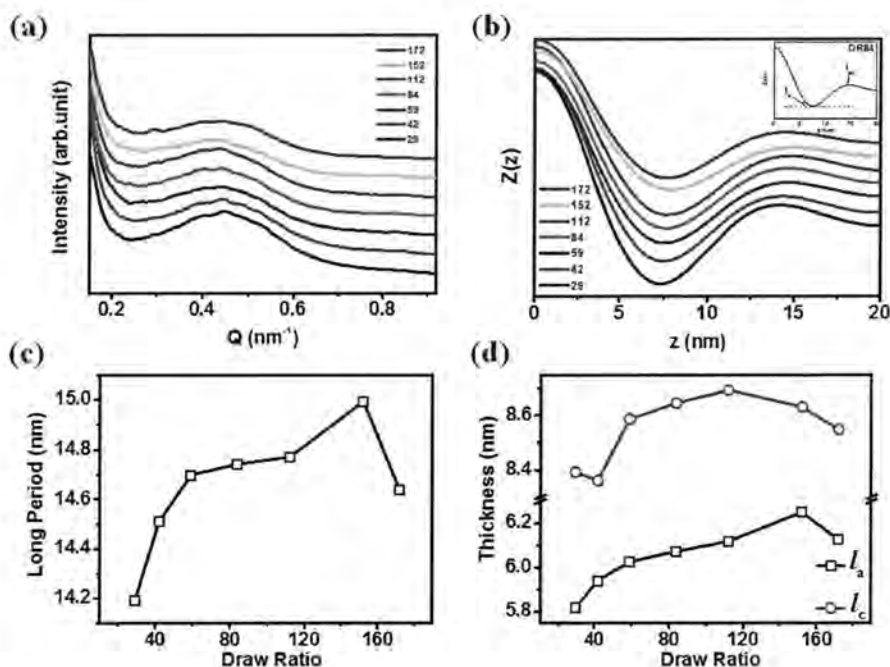


图 2.4. (a) 采用不同拉伸比条件制备得到的聚丙烯预制膜的一维积分曲线。(b) 对应的一维相关函数曲线。插图中给出了长周期 (l_{ac}) 和无定形区厚度 (l_a) 的定义方法。(c) 长周期 (l_{ac}) 随拉伸比的演化趋势图。(d) 随着拉伸比的增加，片晶厚度 (l_c ，红色圆圈) 和无定形区 (l_a ，黑色方块) 的厚度的演化。

如图 2.4 (a) 所示，对 2D SAXS 散射花样中的片晶信号进行积分后，可以提取得到片晶簇内的晶体和无定形相的尺寸信息。随着拉伸比的增加，散射峰逐渐向小 q 方向移动。基于一维积分曲线，通过反傅里叶变化（公式 (2.1)），我们可以计算得到其对应的一维相关函数，见图 2.4 (b)。提取得到的长周期、片晶和无定形区的平均厚度随拉伸比的演化规律如图 2.4 (c) 和 (d) 所示。和图 2.4 (a) 中的一维积分曲线相对应，相关函数的第一个散射峰位置 (l_{ac}) 随着拉伸比的增加而向高 z 值方向移动，说明长周期是随着拉伸比增加而增长的。如图 2.4 (c) 所示，很可能是因为大的拉伸比在特定的温度下更容易诱导结晶，当拉伸比从 29 增长到 152 时， l_{ac} 增长了 4.9%，即从 14.2 nm 增加到 14.9 nm。而当拉伸比等于 172 时， l_{ac} 略微减小了 0.2 nm。图 2.4 (d) 中的片晶厚度 l_c 和无定形区

l_a 的厚度的趋势都和长周期 l_{ac} 类似。这里我们认为 DR172 时各尺寸的略微减小在实验误差范围内。

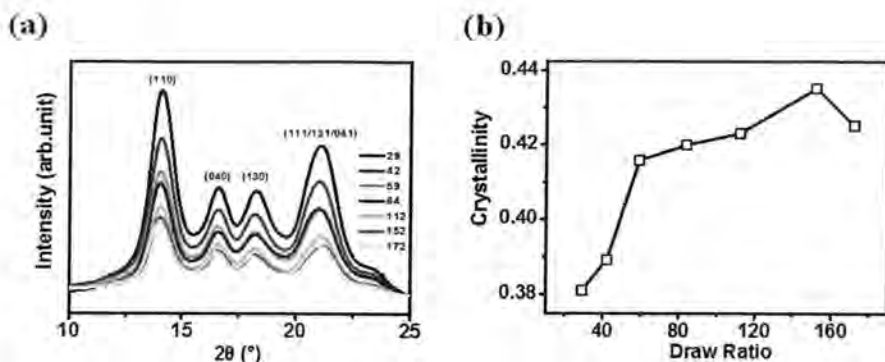


图 2.5. (a) WAXD 散射花样对应的一维积分曲线。(b) 整体结晶度 X_c 随拉伸比变化的演化趋势图。

图 2.5 (a) 描绘了采用不同拉伸比制备得到的聚丙烯预制膜的二维宽角 X 射线衍射图对应的一维积分曲线。由于没有观察到其他晶型的晶面衍射峰，聚丙烯预制膜中只有 α 晶存在。通过分峰拟合，利用公式 (2.3) 计算得到不同样品各自的整体结晶度 X_c ，见图 2.5 (b)。随着拉伸比的增加， X_c 从 0.38 增长到 0.43。这可能是因为在更高的温度和更大的拉伸比条件下流动场诱导结晶使得结晶效果更完善。

图 2.6 (a) 给出了 DR 系列样品的工程应力-应变曲线图。对于低拉伸比制备得到的样品，如 DR29，工程应力首先线性增加，经过屈服点（约为 12%）后明显减小，进入应变软化区。此时在拉伸应变的作用下，大部分片晶开始重新沿着流延机器方向排列。当应变从 58% 增加至 170% 时，工程应力基本保持不变，处于应力平台区。随着应变进一步增加，力学曲线发生较弱的应变硬化。而对于较高的拉伸比制备得到的预制膜来说，如 DR84，过屈服点后不再存在应变软化现象，而是很快进入应变硬化区，且硬化区的实时模量明显比低拉伸比的样品来的大。如图 2.6 (b) 和 (c) 所示，随着拉伸比从 29 增长至 152，屈服应力、杨氏模量和弹性回复率都呈明显增长趋势。这三个力学参数均在更大的拉伸比（DR172）有略微减少。值得注意的是，样品 DR29 的弹性回复率仅有 0.32，而 DR152 的弹性回复率则高达 0.79。

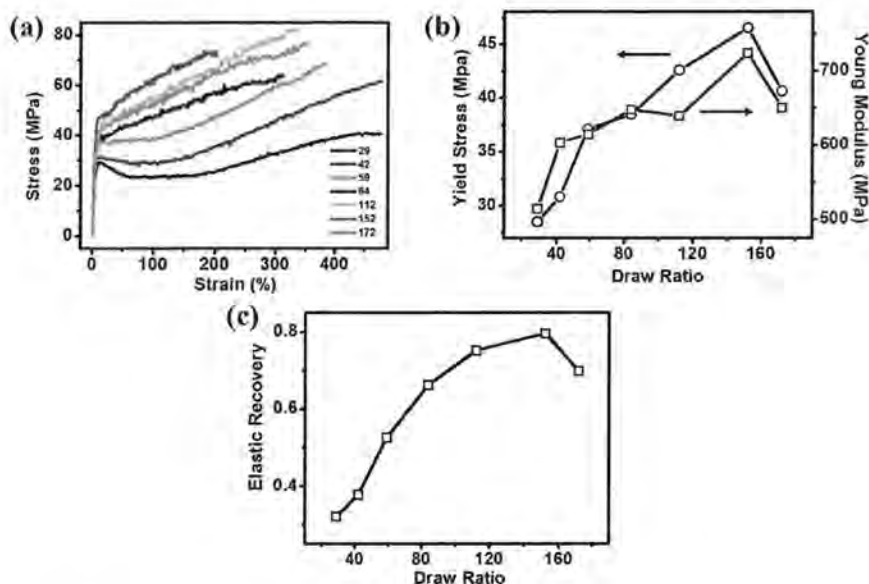


图 2.6. (a) 采用不同拉伸比制备得到的聚丙烯预制膜的应力-应变曲线。(b) 屈服应力 (黑色圆圈) 和杨氏模量 (蓝色方块) 随拉伸比变化的演化趋势图。(c) 弹性回复率 (ER) 随拉伸比变化的演化趋势图。

2. 应变速率 (SR)

由于 SR 组样品的 2D SAXS 和 WAXD 散射花样图与图 2.3 (a) 中的样品 DR84 类似, 为了避免内容冗余, 本小节部分直接给出了利用相同方法提取得到的所有结构参数方便对比和讨论。图 2.7 描绘了采用不同应变速率制备得到的聚丙烯预制膜的几个关键性结构参数随应变速率变化的演化趋势图: (a) 片晶簇的取向参数 f_s ; (b) 长周期 (l_{ac}); (c) 无定形区厚度 l_a 和片晶厚度 l_c ; (d) 结晶度 X_c 。如图 2.7 (a), 随着应变速率从 1.5 s^{-1} 增加至 11.2 s^{-1} , f_s 增长较少, 仅从 0.86 增加到 0.89。这略微的增长可能源于高应变速率条件下的流动场诱导结晶, 这种情况下结晶动力学较快, 且高分子熔体链取向程度也较高。^[44-48]图 2.7 (b) 中 l_{ac} 在应变速率由 1.5 s^{-1} 增长至 7.5 s^{-1} 时大约减少了 5.3% (从 15.1 nm 增加到 14.3 nm), 随后应变速率的继续增长对 l_{ac} 的变化基本没有影响。类似地, l_a 和 l_c 的演化趋势和 l_{ac} 一样, 其减少百分比分别为 4.7% 和 5.7% (详见图 2.7 (c))。如图 2.7 (d) 所示整体结晶度随着应变速率的增加逐渐从 0.44 降低至 0.40。 X_c 的变化量也不大, SR1.5 和 SR11.2 相比大约减少了 9.1%。

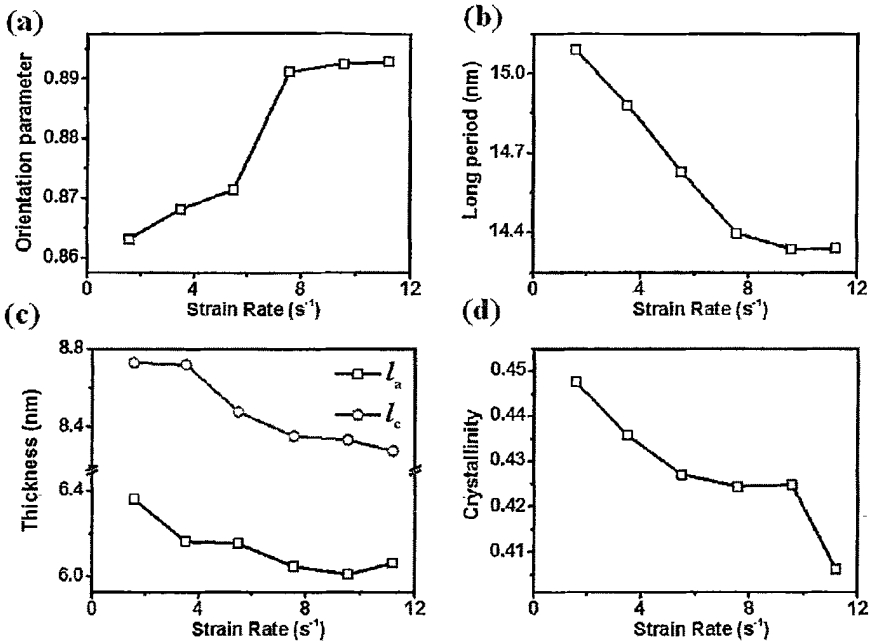


图 2.7. 采用不同应变速率制备得到的聚丙烯预制膜的结构参数随应变速率变化的演化趋势图：(a) 片晶簇的取向参数 f_s ；(b) 长周期 l_{ac} ；(c) 无定形区厚度 l_a 和片晶厚度 l_c ；(d) 结晶度 X_c 。

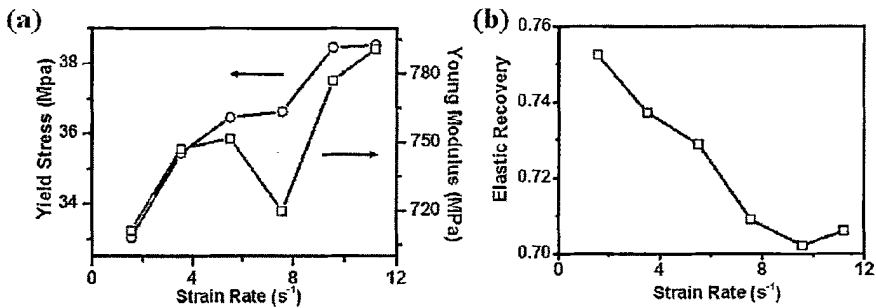


图 2.8. 采用不同应变速率制备得到的聚丙烯预制膜的力学性能参数随应变速率变化的演化趋势图：(a) 屈服应力（黑色圆圈）和杨氏模量（蓝色方块）；(b) 弹性回复率（ER）。

本组样品的应力应变曲线与 DR84 类似，图 2.8 给出了其对应的力学性能参数随应变速率变化的演化趋势。这里屈服强度和杨氏模量都随应变速率增长均有一定增加（SR7.5 的杨氏模量可能是实验误差），但和 DR 组样品不同的是，弹性回复率随应变速率的演化和前两者力学参数的趋势是相反的。当应变速率从 1.5

s^{-1} 增长至 $7.5 s^{-1}$ 时, ER 从 0.75 减少至 0.70 (减少了 6.7%), 随后随着应变速率继续增长 ER 基本保持不变。结合图 2.7, 微观结构参数 l_{ac} , l_a 和 l_c 均表现了同步的减少趋势。我们猜测这些结构参数很可能是决定硬弹性能 (ER) 的关键性参数。

3. 流延辊温度 (T)

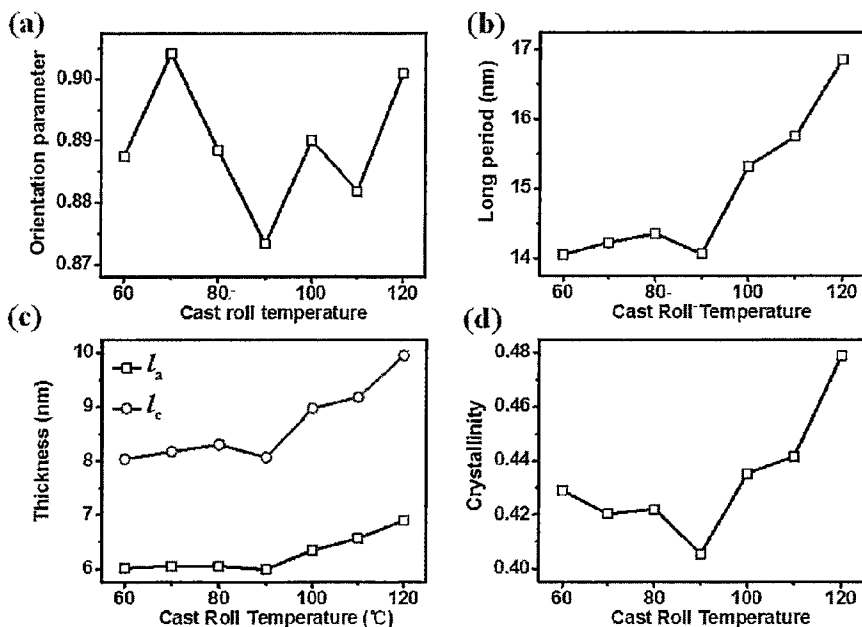


图 2.9. 采用不同流延辊温 ($T_{\text{cast roll}}$) 制备得到的聚丙烯预制膜的结构参数随流延辊温变化的演化趋势图: (a) 片晶簇的取向参数 f_s ; (b) 长周期 (l_{ac}); (c) 无定形区厚度 l_a 和片晶厚度 l_c ; (d) 结晶度 X_c 。

在相同的拉伸比和应变速率条件下, 改变流延辊温度 ($T_{\text{cast roll}}$) 同样通过影响挤出流延过程中的流动场诱导结晶过程来调控聚丙烯预制膜的微观结构和力学性能。图 2.9 给出了从 SAXS 和 WAXD 的结果中提取出来的结构参数统计结果。如图 2.9 (a) 所示, 片晶簇的取向参数 f_s 似乎对 $T_{\text{cast roll}}$ 的变化并不敏感。当流延辊从 60 °C 升温至 120 °C 时, f_s 仅在 0.873~0.904 范围内波动。另一方面, 片晶簇对应的微观结构参数 l_{ac} , l_a 和 l_c 则明显很容易受温度影响。如图 2.9 (b) 所示, 当 $T_{\text{cast roll}}$ 从 60 °C 升高至 90 °C 时 l_{ac} 仅表现出略微增加, 但当 $T_{\text{cast roll}}$ 继续升高至 120 °C, l_{ac} 突然陡增, 从 14.06 nm 增长至 16.85 nm。和前面两组样品 (DR 和 SR) 一样, 片晶 (l_c) 和无定形区 (l_a) 的厚度变化规律和长周期一致, 在整个升温过程中分别增厚了 23.9% 和 14.6%。流延辊温度越高, 聚丙烯熔体在受拉伸诱导结晶所处的温度越高, 继而形成的晶体也越厚。^[49, 50] 图 2.9 (d) 中 T_{cast}

roll 小于 90 °C 时, 随流延辊温度增加, 整体结晶度 X_c 略微下降, 大约从 0.43 减少为 0.40。而当温度继续升高至 120 °C, 我们可以观察到 X_c 增长很明显, 在 120 °C 时达到 0.48。这种变化趋势和长周期是很类似的, 都在 $T_{\text{cast roll}}=90$ °C 时存在明显的拐点。

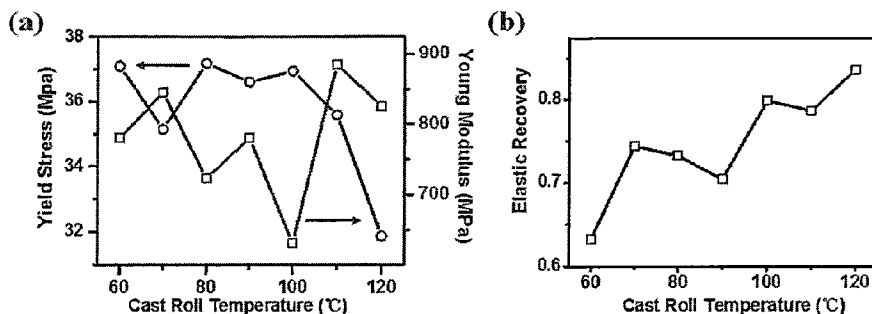


图 2.10. 采用不同流延辊温度 ($T_{\text{cast roll}}$) 制备得到的聚丙烯预制膜的力学性能参数随流延辊温度变化的演化趋势图: (a) 屈服应力 (黑色圆圈) 和杨氏模量 (蓝色方块); (b) 弹性回复率 (ER)。

图 2.10 总结了流延辊温度对预制膜的力学性能参数的影响。如图 2.10 (a) 所示, 当 $T_{\text{cast roll}}$ 低于 100 °C 时屈服应力基本保持不变, 而后随着流延辊温度升高呈现显著下降趋势, 从 37 MPa 减小为 32 MPa。与此同时, 杨氏模量随着 $T_{\text{cast roll}}$ 增加成 V 型非单调变化趋势, 在 100 °C 达到最小值 (640 MPa 左右)。与前两者力学性能参数不同的是, 随着流延辊温度的升高, ER 基本呈单调增长且增长幅度较大, 从 0.63 (60 °C) 增长至 0.83 (120 °C)。当 $T_{\text{cast roll}}=120$ °C 时, 预制膜可以获得高达 0.83 的弹性回复率, 拥有较完美的硬弹性能。这说明, 为制备硬弹性薄膜, 获得较高的弹性回复率需要在加工过程中提供较高的流延辊温。

4. 冷却辊温度 (TT)

和上述三种加工参数相比, 对冷却辊温 $T_{\text{cooling roll}}$ 的调控在某种程度上更像是改变对熔体拉伸后的流延膜的热处理温度。当流延膜在制备过程中经过这三个冷却辊时, 在给定温度条件下, 微观结构的变化实质上是样品内链松弛行为和二次结晶行为的耦合效果。如图 2.11 (a) 所示, 冷却辊温度的增加促使预制膜中片晶簇的取向参数呈现线性减小趋势 (从 0.90 减小至 0.80)。而长周期 l_{ac} 在冷却辊温低于 100 °C 时基本保持不变, 随后获得显著增长 (图 2.11 (b))。当高达 140 °C 时, l_{ac} 相比于 60 °C 增长了 35.6%。类似地图 2.11 (c) 中 l_a 、 l_c 和 l_{ac} 的变化趋势也是一致的。在升温过程中, l_a 和 l_c 分别获得了高达 27.7% 和 47.7% 的增长量。在 $T_{\text{cooling roll}}=140$ °C 时, l_c 和 l_{ac} 分别为 11.6 nm 和 19.6 nm。这三个微观结构尺寸参数的转折点 (100 °C) 可能对应着聚丙烯的 α_c 松弛温度 (针对取向聚

丙烯样品体系一般是 80-100 °C^[14]), 预示着此时聚丙烯晶体内分子链的活动性开始被激活。^[51, 52]如图 2.11 (d) 所示, 整体结晶度在流延辊升温过程中从 0.38 增长为 0.43。

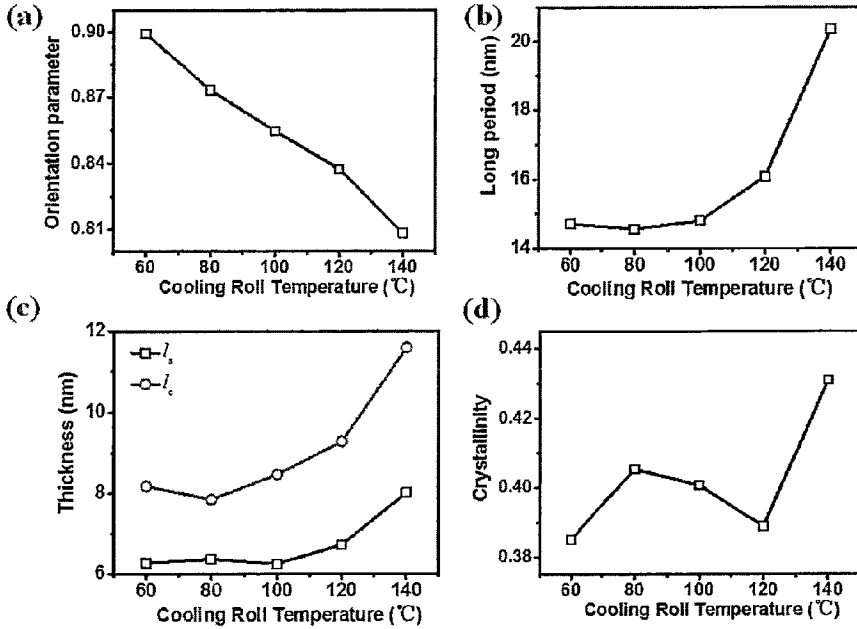


图 2.11. 采用不同冷却辊温度 ($T_{\text{cooling roll}}$) 制备得到的聚丙烯预制膜的结构参数随冷却辊温度变化的演化趋势图: (a) 片晶簇的取向参数 f_s ; (b) 长周期 l_{ac} ; (c) 无定形区厚度 l_a 和片晶厚度 l_c ; (d) 结晶度 X_c 。

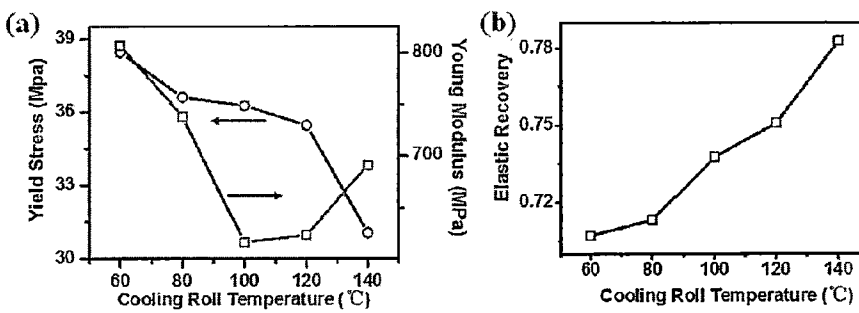


图 2.12. 采用不同冷却辊温度 ($T_{\text{cooling roll}}$) 制备得到的聚丙烯预制膜的力学性能参数随冷却辊温度变化的演化趋势图: (a) 屈服应力 (黑色圆圈) 和杨氏模量 (蓝色方块); (b) 弹性回复率 (ER)。

图 2.12 给出了不同冷却辊温条件下制备的到的预制膜的力学性能。随着冷却辊温从 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 增加至 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，屈服应力从 38.5 MPa 单调减少至 31.0 MPa 。而当 $T_{\text{cooling roll}}$ 低于 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时杨氏模量先从 807 MPa 降至 616 MPa ，随后伴随着冷却辊温的继续增长杨氏模量转而呈现略微增长趋势。如图 2.12 (b) 所示，尽管 ER 也是随着 $T_{\text{cooling roll}}$ 线性增长，但在整个温度范围内仅有约 0.08 的增量。和 $T_{\text{cast roll}}$ 的结果 (图 2.10 (d)) 相比，变化量明显不大。

2.3.2 预制膜结构参数与微孔膜微孔形貌的关系

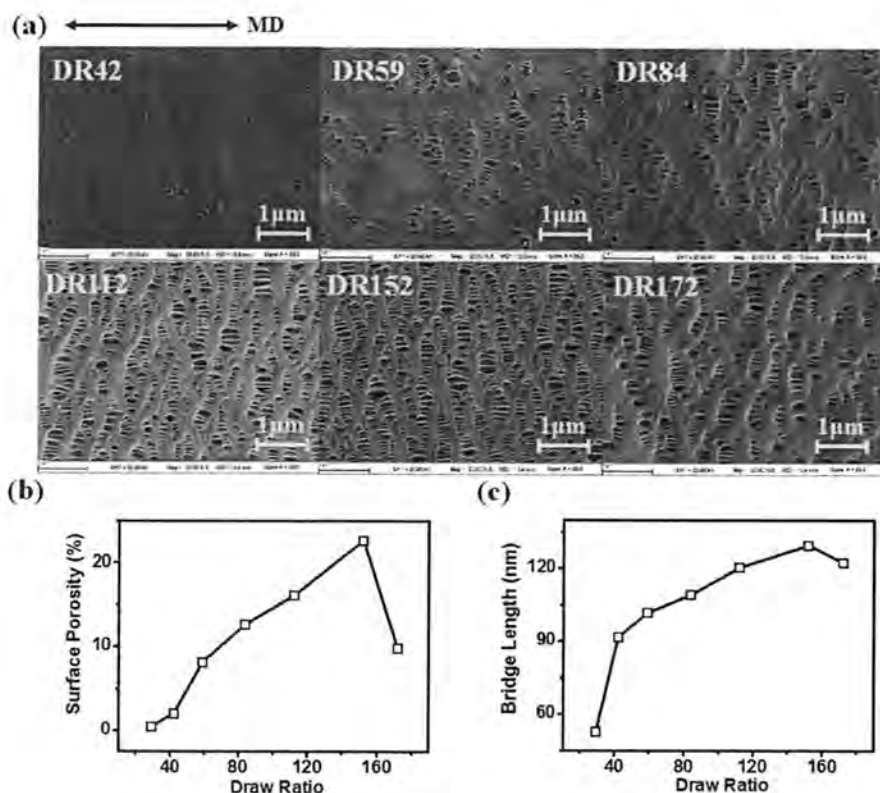


图 2.13. (a) 采用不同拉伸比制备得到预制膜经过退火和后拉伸后得到的微孔膜的表面形貌 SEM 照片 (流延机器方向和后拉伸方向均沿着水平方向)。(b) 和 (c) 分别给出了利用 Image Pro Plus 软件统计得到的表面孔隙率 (P_s) 和架桥长度 (l_b) 随拉伸比变化的演化趋势。

所有的聚丙烯预制膜样品均经过退火、冷拉和热拉两步后拉伸，以及热处理后制备得到微孔膜。接下来我们利用 SEM 来分析其微孔膜的表面形貌和预制膜的加工、结构和力学性能参数之间的关系。图 2.13 (a) 给出了采用不同拉伸比

流延的预制膜制备得到的微孔膜的表面形貌照片。对于低拉伸比的样品,如 DR29,经过后拉伸之后只有少部分孔生成。除了 DR172 样品外,拉伸比的增加使得无孔区域逐渐减少,同时明显增加了微孔数,微孔的空间分布也越来越均匀。利用图像处理软件 Image Pro Plus 软件对 SEM 照片进行分析和统计,可以得到每一个样品的表面孔隙率 (P_s) 和微孔架桥长度 (l_b),如图 2.13 (b) 和 (c) 所示。和直接 SEM 中观察到的微孔形貌演化趋势相对应, P_s 和 l_b 均随着拉伸比的增加而增长(样品 DR172 除外)。当拉伸比从 29 增加至 152 时, P_s 从 0.46% 增加至 22.65%,而当拉伸比增长为 172 时 P_s 突然下降到 9.75%。和 P_s 演化趋势类似,拉伸比的增加同样对应着平均架桥长度 l_b 的增长(从 53 nm 增长为 139 nm)。

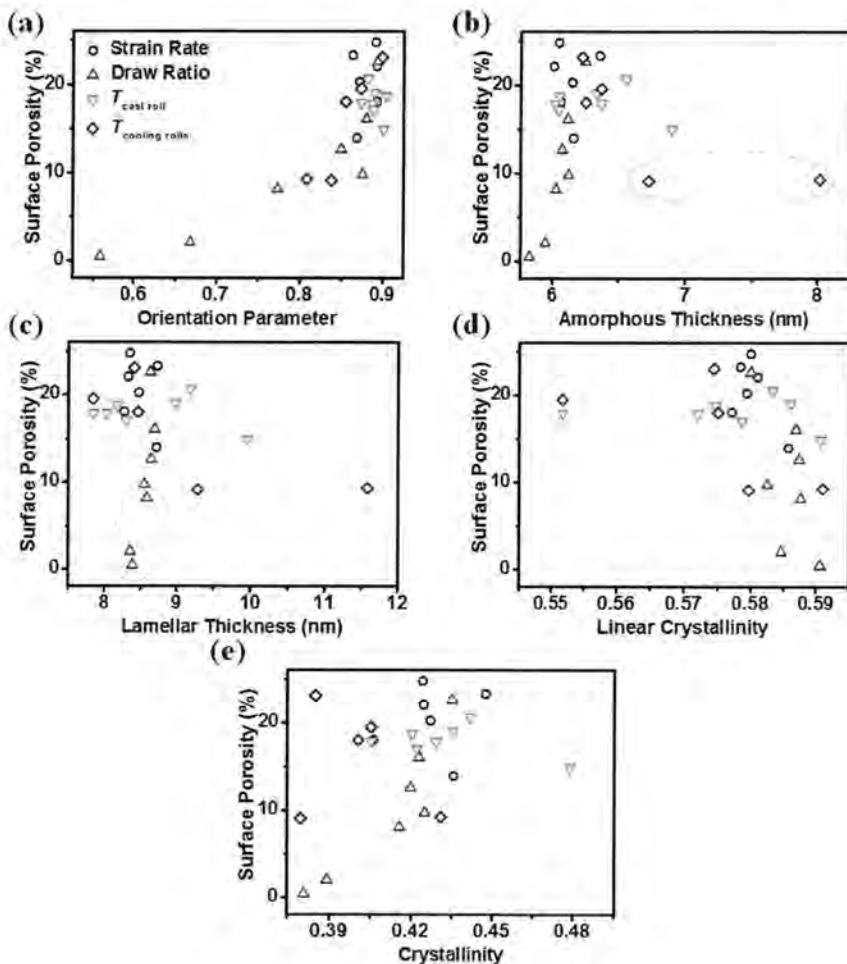


图 2.14. 微孔膜的表面孔隙率与预制膜的微观结构参数的关系: (a) 片晶簇的取向参数 f_b ; (b) 无定形区厚度 l_a ; (c) 片晶厚度 l_c ; (d) 线性结晶度 X_{ls} ; (e) 整体结晶度 X_c 。

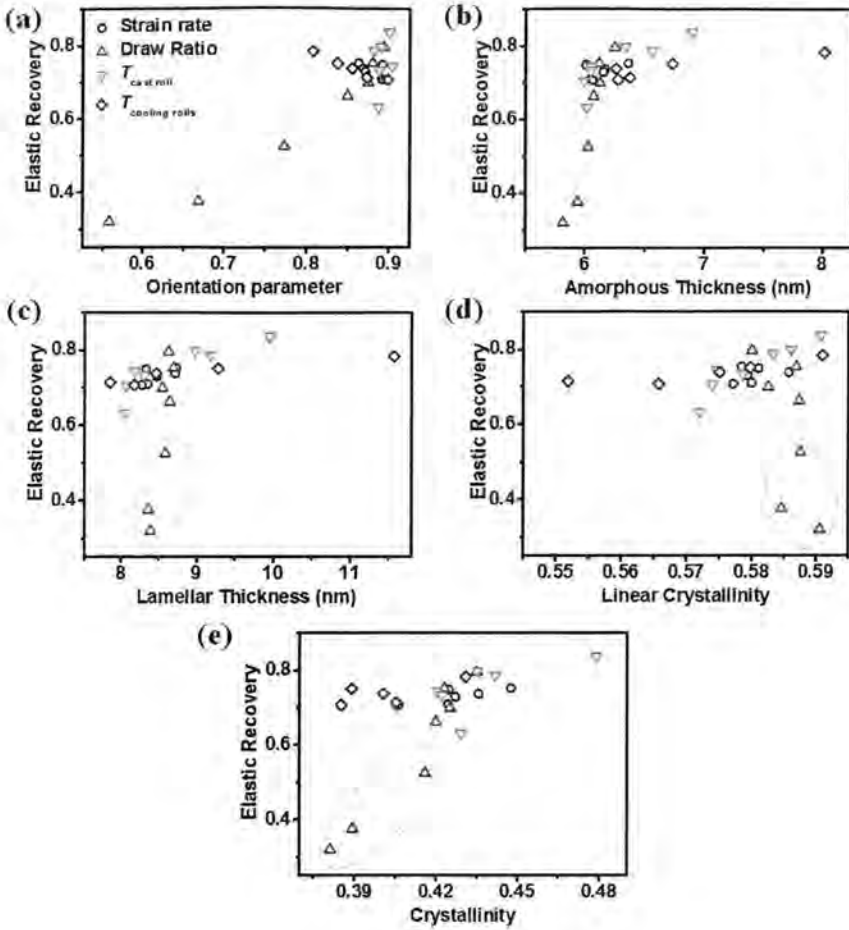


图 2.15. 预制膜的弹性回复率与微观结构参数的关系: (a) 片晶簇的取向参数 f_{ls} ; (b) 无定形区厚度 l_a ; (c) 片晶厚度 l_c ; (d) 线性结晶度 X_{ls} ; (e) 整体结晶度 X_c 。

除了 DR 组样品外, 我们同样观察和分析了其他几组样品制备得到的微孔膜的表面形貌。这里, 为了行文更为简洁, 我们并没有给出所有的 SEM 照片, 但总结了每个样品的表面孔隙率。图 2.14 绘制了不同条件制备得到的预制膜对应的微孔膜表面孔隙率 P_s 与预制膜的微观结构参数 (f_{ls} , l_a , l_c , X_{ls} 和 X_c) 之间的关系。如图 2.14 (a) 所示, 尽管所有的样品都是采用不同的加工参数制备得到的, P_s 始终和 f_{ls} 成正相关关系, 表明片晶簇的取向参数是控制其成孔行为的关键性结构参数。图 2.14 (b) 中, 除了绿色虚线圈内的两个在高冷却辊温条件下获得的数据点外, P_s 也基本和无定形区的厚度 l_a 成正相关。如果不考虑绿色虚线圈内的三个在低拉伸比条件下获得的数据点 (图 2.14 (c)), P_s 和片晶厚度 l_c

成负相关关系。此外, P_s 随着线性结晶度 X_{ls} 增加而减小 (图 2.14 (d)) 而与整体结晶度 X_c 的关系却不太明朗 (图 2.14 (e))。

通常情况下, 可以简单用预制膜的弹性回复率 ER 作为衡量其成孔能力的参考标准。图 2.15 给出了弹性回复率与其微观结构参数 (f_{ls} , l_a , l_c , X_{ls} 和 X_c) 之间的关系图。同样地, 如图 2.15 (a) 和 (b) 所示, 若不考虑在高冷却辊温条件下制备得到的预制膜的两个数据点, ER 与取向参数 f_{ls} 和无定形厚度 l_a 均呈现正相关关系。这一现象和 P_s 与 f_{ls} 和无 l_a 之间的正相关关系对应的很好, 表明 ER 的确可以用来预测预制膜的成孔能力。如果我们同样在图 2.15 (c) 和 (d) 中忽视低拉伸比得到的 3 个样品的数据点, ER 与 P_s 的变化趋势不大一致。随着片晶厚度 l_c 和线性结晶度 X_{ls} 的增加, ER 也有略微的增长。尽管如此, 考虑到片晶厚度 l_c 实际上是耦合在线性结晶度 X_{ls} 的表达式 ($l_c = X_{ls}(l_a + l_c)$) 中的, ER 与 P_s 和两个结构参数 l_c 和 X_{ls} 的相关性的不一致性有可能正是因为 l_c 和 X_{ls} 并不是决定成孔性能和硬弹性能的独立的结构参数。此外, 如图 2.15 (e) 所示, ER 似乎对整体结晶度 X_c 并不敏感, 这一点和 P_s 与 X_c 的相关性是基本一致的。

2.4 讨论

上述实验结果可以帮助我们建立聚丙烯预制膜的加工-结构-力学性能和微孔膜的微孔形貌之间的关系。对于预制膜结构-性能之间的关系, 我们可以提取出以下几点发现。(i) 片晶簇的取向参数 f_{ls} 和无定形区厚度 l_a 均与预制膜的弹性回复率 ER 及微孔膜的表面孔隙率 P_s 成正相关关系。 f_{ls} 与 l_a 是决定微孔膜形貌的关键性结构参数。(ii) 片晶厚度 l_c 和线性结晶度 X_{ls} 一定程度上也会影响 ER 和 P_s , 但由于他们之间的耦合效果很难呈现简单的相关性。(iii) 在我们的实验范围内并没有观察到整体结晶度 X_c 对 ER 和 P_s 产生直接的影响。对于预制膜加工-结构参数之间的关系, 我们也同样总结出三个关键点。(i) 拉伸比 (DR) 的增加可以有效提高片晶簇的取向参数 f_{ls} , 而流延辊温 ($T_{cast, roll}$) 则可以有效控制无定形厚度 l_a 。(ii) 在我们的实验范围内, 应变速率 (SR) 对结构参数的影响并不敏感。(iii) 冷却辊温 ($T_{cooling, roll}$) 和流延辊温不同, 可以同时大幅度地调整 f_{ls} , l_a 和 l_c , 而这三个结构参数的影响很可能是相互耦合在一起的。

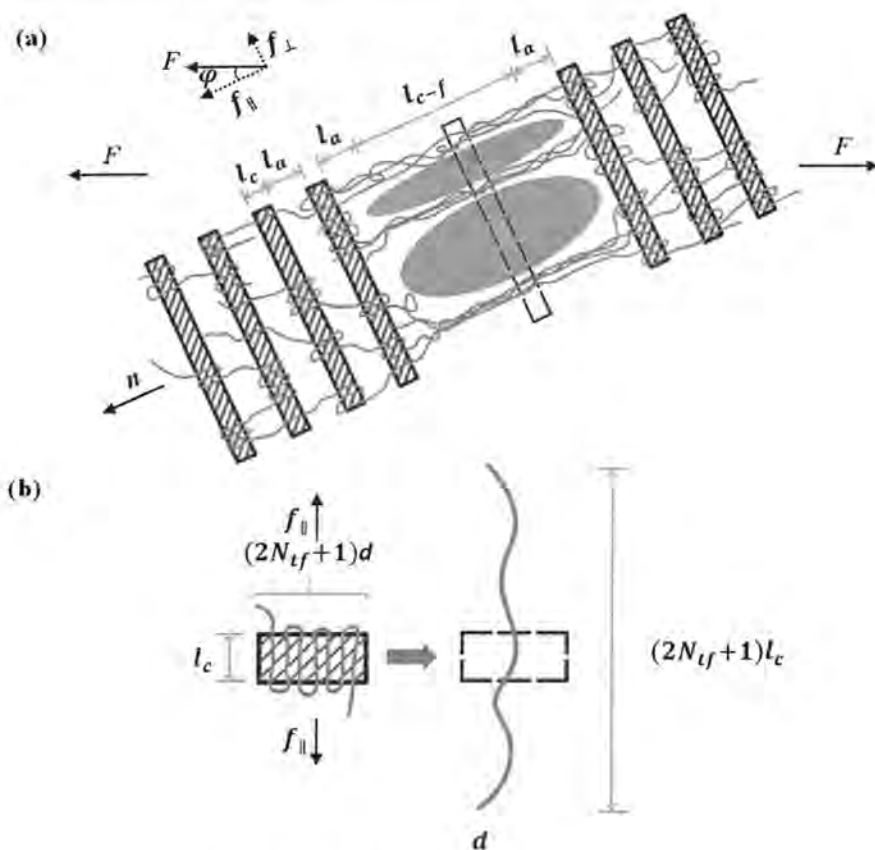


图 2.16. 片晶簇形变模型示意图。

为了解释 f_{\parallel} 和 l_a 与 ER 及 P_s 之间的正相关关系，我们提出了如图 2.16 (a) 所示的片晶簇的形变和成孔模型。在冷拉和热拉过程中，拉伸诱导无定形链和部分薄弱的晶体转变为纤维晶架桥，继而形成微孔。考虑到拉伸方向和片晶簇的法向方向之间存在一定的夹角（余弦值的统计平均值用 $\langle \cos \phi \rangle$ 表示），我们给出了表面孔隙率 (P_s) 的半定量方程式如下：

$$P_s \propto \langle \cos \phi \rangle \times \xi_{c-f}(X_{ls}, l_c) \times \left(2(\sqrt{\varepsilon+1}-1)l_a + (2N_{lf}-1)l_c \right) \quad (2.6),$$

其中， $\xi_{c-f}(X_{ls}, l_c)$ 指的是片晶晶体 (l_c) 转变为纤维晶 ($l_f(l_c, N_{lf})$) 的概率大小，而根据公式 (2.2) 有夹角余弦值 $\langle \cos \phi \rangle \propto f_{\parallel}^{1/2}$ 。 ε 是冷拉和热拉过程中无定形区的总应变， N_{lf} 是片晶晶体表面的近邻折叠数。这个表达式与实验结果相匹配，给出了表面孔隙率与 f_{\parallel} 和 l_a 之间的正相关关系，同时 P_s 与 l_c 之间同样比较复杂，并不存在直接的正相关或者负相关关系。括号里的第一项来源于成孔过程中受拉

伸的无定形区的体积增量的贡献，正比于 $2(\sqrt{\varepsilon+1}-1)l_a$ 。括号里的第二项则与破碎的片晶有关，其体积增量可用表达式 $l_f(l_c, N_{tf})-l_c$ 来表示。如图 2.16 (a) 和 (b) 所示，片晶向纤维晶的转变需要满足沿着拉伸方向的分力 $f = F \cos \varphi$ 大于一个临界值（一般是屈服应力），^[53, 54]这一判据给出了 P_s 的另外一项贡献。根据 Young 等人的位错模型^[55-58]或者 Flory 的熔融再结晶模型，^[59-61]片晶厚度 l_c 越小，诱导片晶-纤维晶转变所需要的应力也越小，故有较高的片晶-纤维晶转化概率 $\xi_{c-f}(X_{ls}, l_c)$ ，继而提高表面孔隙率。然而，Hoffman 的结晶理论^[50]表明在分子链直径 (d) 保持不变的前提下，片晶的厚度较薄或者线性结晶度较厚，其内部近邻折叠数也较少。如图 2.16 (b) 所示，近邻折叠数目 N_{tf} 控制了片晶-纤维晶转变过程的收缩宽度，即有表达式 $l_f(l_c, N_{tf}) = 2(N_{tf}+1)l_c$ ，故 N_{tf} 越大，表面孔隙率也越大。考虑在极端情况下，如果预制膜中的所有分子链都完全受到拉伸，且在高度拉伸的纤维内的片晶晶体表面并没有紧邻折叠点存在，在冷拉和热拉过程中很可能并没有片晶向纤维晶转化的现象发生。在这种情况下，冷拉和热拉可能仅仅是诱导了微纤间分子链的断裂或者滑移而诱导微孔的形成。显然， $\xi_{c-f}(X_{ls}, l_c)$ 、 l_c 和 X_{ls} 这三个参数对表面空隙率的影响是相互耦合在一起的。选取片晶厚度较薄，但晶体内部近邻折叠数较高的预制膜，理论上可以获得较高的表面孔隙率。

类似地，本章节所提出的形变模型同样可以用来解释预制膜的结构参数与弹性回复率之间的关系，其半定量表达式如下：

$$ER \propto \langle \cos \varphi \rangle \left(\frac{l_a}{l_{ac}} ER(l_a) + X_{ls} \xi_{c-a}(X_{ls}, l_c) ER(l_{c-a}) \right) \quad (2.7),$$

其中， $ER(l_a)$ 和 $ER(l_{c-a})$ 分别是初始无定形的弹性回复率和片晶破碎后新生成的无定形部分的弹性回复率。对应着冷拉和热拉过程定义的概率 $\xi_{c-f}(X_{ls}, l_c)$ ，这里用 $\xi_{c-a}(X_{ls}, l_c)$ 定义了室温拉伸下片晶 (l_c) 向无定形分子链 (l_{c-a}) 转化的概率。根据公式 (2.7)， f_{ls} 和 l_a 都与 ER 成正相关关系，这一结果与图 2.15 所示的实验结果是相符合的。详细的来说， $\langle \cos \varphi \rangle \propto f_{ls}^{1/2}$ 决定了无定形和片晶部分的实际形变率。括号里第一项 $\frac{l_a}{l_{ac}} ER(l_a)$ 来源于初始无定形部分的弹性回复率的贡献。我们

认为这部分无定形链在去除外力的时候有完全回复到初始状态的能力。因此，如果保持片晶厚度 l_c 不变，由括号内第一项表达式来看， l_a 的增加可以提高 ER 。图 2.15 (b) 中的实验结果就得到了比较好的理论解释。这里第一项无定形区的贡献和表面孔隙率 P_s 类似，而来源于晶体部分的第二项对 ER 的贡献就有些不同了。相比之下，弹性回复率的测试是在室温下进行的，这时候片晶向无定形区的转变

比片晶向纤维晶的转变更容易发生。括号内的第二项表达式 $X_{ls} \xi_{c-a}(X_{ls}, l_c) ER(l_{c-a})$ 描述的正是破碎的片晶的弹性回复率。和前面关于片晶-纤维晶转变的讨论类似, $\xi_{c-a}(X_{ls}, l_c)$ 、 l_c 和 X_{ls} 这三个参数对弹性回复率的影响也是相互耦合在一起的, 与图 2.15 (c) 和 (d) 中 ER 与 l_c 和 X_{ls} 的关系不甚明朗是相符合的。

上述讨论半定量地解释了预制膜的结构参数与其弹性回复率和制孔后的表面孔隙率之间的关系, 接下来我们将讨论预制膜加工过程中哪些加工参数决定了上述结构参数。根据图 2.14 (a) 和图 2.15 (a), 在本实验的四个加工参数中, 片晶簇的取向参数 f_s 对拉伸比显然最为敏感。基于对高分子流动场诱导结晶理论的理解, [62] iPP 熔体中的分子倾向于沿着流动场方向伸展, 从而形成沿着流动场方向排列的行排列片晶, 继而能够很大幅度的提高 f_s 。此外, 流延辊温被认为是控制无定形区和片晶厚度的关键性加工参数。在保持其他参数不变的情况下, 刚挤出机口模的熔体冷却速率随着第一个辊的温度升高而降低, 这意味着实际结晶温度和拉伸温度随着 $T_{\text{cast,roll}}$ 增加而升高。这两个温度共同决定了 iPP 熔体成核密度和片晶晶体的生长速率, [49, 50] 故对微观结构片晶和无定形厚度的调控起较大作用。从本章节实验结果来看, 应变速率对预制膜结构的影响微乎其微, 这与通常情况下的流动场诱导结晶观察或预测到的结果有所出入。这很可能是因为现有的实验条件下为保证高质量预制膜的生产, 实验设定的应变速率范围太小 (只有一个数量级), 且都比诱导链取向所需的临界值来的大, 不具有太多的参考价值。如图 2.11 所示, 而和流延辊温不同的是, 尽管后三个辊的温度 $T_{\text{cooling,roll}}$ 对 f_s , l_a 和 l_c 等结构参数的影响都很大, 我们仍然很难从复杂的耦合效果中提取中冷却辊温的主要作用。总之, 拉伸比和流延辊温分别是控制预制膜的关键性结构参数 f_s 和 l_a 的主要加工参数。

结合上述对结构-性能关系和加工-结构关系的讨论, 我们可以建立预制膜加工-结构-性能参数与最终微孔膜之间的关系。拉伸比和流延辊温作为关键性加工参数分别控制预制膜的片晶簇取向参数 f_s 和无定形区厚度 l_a ; 而 f_s 和 l_a 作为关键结构参数与硬弹性能和表面孔隙率有较强的正相关关系。由于当流延膜到达冷却辊时, 从口模到第一个流延辊过程中生成的亚稳态的片晶不稳定且很可能还比较薄, 冷却辊温对其结构的影响更像是退火效果, 比较复杂。此外, 考虑这个阶段冷却辊温对微观结构的影响可能涉及到 iPP 晶体的 α_c 松弛过程以及熔融过程的耦合效果, 我们需要更多的研究才有可能理清冷却辊温在控制预制膜结构和最终微孔膜孔隙率中起的作用。而且 l_c 对微孔膜的表面孔隙率和预制膜的弹性回复率的贡献也是很复杂的。我们预期在未来的研究中借助其他实验或者模拟, 考虑

在 $\zeta_{c-f}(X_{ls}, l_c)$ 或者 $\zeta_{c-a}(X_{ls}, l_c)$ 和近邻折叠数目 N_{lf} 的耦合效果作用下, 寻找适合制备高性能微孔膜的最佳片晶厚度。

2.5 小结

本章节工作结合 SAXS、WAXD、SEM 和力学测试等表征手段, 研究了聚丙烯预制膜的加工-结构-性能与其对应的微孔膜微孔形貌之间的关系, 确定了决定预制膜的硬弹性能和微孔膜的表面孔隙率的关键性加工参数和结构参数。微孔膜的表面孔隙率与预制膜的片晶簇的取向参数 f_{ls} 以及无定形区厚度 l_a 有很强的正相关关系。而这两个关键性结构参数则分别是由拉伸比和流延辊温主要决定的。考虑到原始片晶中近邻折叠数目和拉伸诱导的片晶-纤维晶和片晶-无定形转变的可能性之间的耦合关系, 片晶厚度对硬弹性能和表面孔隙率的影响十分复杂, 暂时无法给出简单的关系式。在本章工作中, 我们提出了一个片晶簇形变模型, 通过半定量方程式将弹性回复率和表面孔隙率与关键性结构参数联系起来, 解释了预制膜的结构与性能关系。这一工作对工业上高性能薄膜的加工也有一定的指导意义。

参考文献

- [1] P. Arora, Z. Zhang. Battery Separators[J]. Chemical Reviews. 2004, 104(10): 4419-4462
- [2] H. Lee, M. Yanilmaz, O. Toprakci, et al. A review of recent developments in membrane separators for rechargeable lithium-ion batteries[J]. Energy and Environmental Science. 2014, 7(12): 3857-3886
- [3] S.S. Zhang. A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries[J]. Journal of Power Sources. 2007, 164(1): 351-364
- [4] F. Sadeghi, A. Ajjí, P.J. Carreau. Analysis of microporous membranes obtained from polypropylene films by stretching[J]. Journal of Membrane Science. 2007, 292(1-2): 62-71
- [5] F. Sadeghi, A. Ajjí, P.J. Carreau. Analysis of row nucleated lamellar morphology of polypropylene obtained from the cast film process: Effect of melt rheology and process conditions[J]. Polymer Engineering and Science. 2007, 47(7): 1170-1178
- [6] S.H. Tabatabaei, P.J. Carreau, A. Ajjí. Effect of processing on the crystalline orientation, morphology, and mechanical properties of polypropylene cast films and microporous membrane formation[J]. Polymer. 2009, 50(17): 4228-4240
- [7] J. Liu, Z. Ding, Z. Liu, et al. Effect of roller rates and temperatures on the structure of HDPE stretched microporous membranes and lamellae[J]. Acta Polymerica Sinica. 2011, 10.3724/Sp.J.1105.2011.10328(11): 1278-1283
- [8] B. Hu, C. Lei, R. Xu, et al. Influence of melt-draw ratio on the structure and properties of poly(vinylidene fluoride) cast film[J]. Journal of Plastic Film and Sheeting. 2014, 30(3): 300-313
- [9] S.-Y. Lee, S.-Y. Park, H.-S. Song. Effects of melt-extension and annealing on row-nucleated lamellar crystalline structure of HDPE films[J]. Journal of Applied Polymer Science. 2007, 103(5): 3326-3333
- [10] S.-Y. Lee, S.-Y. Park, H.-S. Song. Lamellar crystalline structure of hard elastic HDPE films and its influence on microporous membrane formation[J]. Polymer. 2006, 47(10): 3540-3547
- [11] I. Gocek, S. Adanur. Effect of Processing Parameters on Polypropylene Film Properties[J]. International Journal of Modern Engineering Research (IJMER). 2012, 2(5): 3056-3060
- [12] R. Xu, X. Chen, J. Xie, et al. Influence of Melt-Draw Ratio on the Crystalline Structure and Properties of Polypropylene Cast Film and Stretched Microporous Membrane[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2015, 54(11): 2991-2999
- [13] F. Sadeghi, A. Ajjí, P.J. Carreau. Study of polypropylene morphology obtained from blown and cast film processes: Initial morphology requirements for making porous membrane by

- stretching[J]. *Journal of Plastic Film & Sheeting*. 2005, 21(3): 199-216
- [14] A. Saffar, A. Ajji, P.J. Carreau, et al. The impact of new crystalline lamellae formation during annealing on the properties of polypropylene based films and membranes[J]. *Polymer (United Kingdom)*. 2014, 55(14): 3156-3167
- [15] D.V. Novikov, G.K. Elyashevich, V.K. Lavrentyev, et al. Self-organization of lamellae and permeability of microporous oriented polypropylene films[J]. *Physics of the Solid State*. 2013, 55(9): 1968-1975
- [16] C. Lei, W. Huang, R. Xu, et al. The correlation between the lower temperature melting plateau endotherm and the stretching-induced pore formation in annealed polypropylene films[J]. *Journal of Plastic Film & Sheeting*. 2012, 28(2): 151-164
- [17] Z. Ding, R. Bao, B. Zhao, et al. Effects of annealing on structure and deformation mechanism of isotactic polypropylene film with row-nucleated lamellar structure[J]. *Journal of Applied Polymer Science*. 2013, 130(3): 1659-1666
- [18] D. Liu, J. Kang, M. Xiang, et al. Effect of annealing on phase structure and mechanical behaviors of polypropylene hard elastic films[J]. *Journal of Polymer Research*. 2013, 20(5):
- [19] G.T. Offord, S.R. Armstrong, B.D. Freeman, et al. Porosity enhancement in β nucleated isotactic polypropylene stretched films by thermal annealing[J]. *Polymer*. 2013, 54(10): 2577-2589
- [20] S. Wu, C. Lei, W. Shi, et al. Effect of cold-drawing ratio on structure and properties of polypropylene microporous membranes[J]. *Gaofenzi Cailiao Kexue Yu Gongcheng/Polymeric Materials Science and Engineering*. 2013, 29(12): 90-93
- [21] F. Sadeghi, A. Ajji, P.J. Carreau. Study of polypropylene morphology to obtain porous membranes by stretching[J]. *Proceedings of the SPE ANTEC*. 2005, 1: 163-167
- [22] C. Lei, S. Wu, R. Xu, et al. A study of plastic plateau disappearance in stress-strain curve of annealed polypropylene films during stretching[J]. *Adv Mater Res Intern J*. 2013, 2(2): 111-118
- [23] R. Xu, C. Lei, Q. Cai, et al. Micropore formation process during stretching of polypropylene casting precursor film[J]. *Plastics Rubber and Composites*. 2014, 43(8): 257-263
- [24] A. Saffar, P.J. Carreau, A. Ajji, et al. Influence of stretching on the performance of polypropylene-based microporous membranes[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2014, 53(36): 14014-14021
- [25] C. Lei, S. Wu, R. Xu, et al. Formation of stable crystalline connecting bridges during the fabrication of polypropylene microporous membrane[J]. *Polymer Bulletin*. 2013, 70(4): 1353-1366

- [26] C. Lei, B. Hu, R. Xu, et al. Influence of Room-Temperature-Stretching Technology on the Crystalline Morphology and Microstructure of PVDF Hard Elastic Film[J]. Journal of Applied Polymer Science. 2014, 131(7):
- [27] S. Wu, C. Lei, Q. Cai, et al. Study of structure and properties of polypropylene microporous membrane by hot stretching[J]. Polymer Bulletin. 2014, 71(9): 2205-2217
- [28] K. Matsui, N. Hosaka, K. Suzuki, et al. Microscopic deformation behavior of hard elastic polypropylene during cold-stretching process in fabrication of microporous membrane as revealed by synchrotron X-ray scattering[J]. Polymer. 2015, 70(0): 215-221
- [29] T.-H. Yu. Processing and structure-property behavior of microporous polyethylene: from resin to final film[D]. 1996.
- [30] X. Xie, X. Yang, X. Yang, et al. Structure of hard elastic polypropylene cast films and its influence on the microporous membrane formation[J]. Polymeric Materials Science and Engineering. 2013, 29(5): 109-112
- [31] A. Keller, J.W.H. Kolnaar. Chain extension and orientation: Fundamentals and relevance to processing and products[J]. Progress in Colloid & Polymer Science. 1993, 92: 81-102
- [32] Q. Cai, R. Xu, S. Wu, et al. Influence of annealing temperature on the lamellar and connecting bridge structure of stretched polypropylene microporous membrane[J]. Polymer International. 2015, 64(3): 446-452
- [33] C. Lei, S. Wu, Q. Cai, et al. Influence of heat-setting temperature on the properties of a stretched polypropylene microporous membrane[J]. Polymer International. 2014, 63(3): 584-588
- [34] J. Xie, R. Xu, X. Chen, et al. Influence of heat-treatment temperature on the structure and properties of polypropylene microporous membrane[J]. Polymer Bulletin. 2016, 73(1): 265-277
- [35] J. Xu, L. Meng, Y. Lin, et al. In situ small angle X-ray scattering study on the pore formation mechanism of polypropylene microporous membranes prepared by the melt-stretching method[J]. Acta Polymerica Sinica. 2015, 4(4): 403-409
- [36] K. Cui, Y. Liu, L. Meng, et al. A novel apparatus combining polymer extrusion processing and x-ray scattering[J]. Polymer testing. 2014, 33(0): 40-47
- [37] O. Glatter, O. Kratky, Small angle X-ray scattering[M]. Eds.; Academic press London: 1982; Vol. 66.
- [38] G.R. Strobl, M. Schneider. Direct evaluation of the electron density correlation function of partially crystalline polymers[J]. Journal of polymer science. Part A-2, Polymer physics. 1980, 18(6): 1343-1359
- [39] G.R. Strobl, M.J. Schneider, I.G. Voight-Martin. Model of partial crystallization and melting

- derived from small-angle X-ray scattering and electron microscopic studies on low-density polyethylene [J]. *Journal of polymer science. Part A-2, Polymer physics*. 1980, 18(6): 1361-1381
- [40] S. Fischer, Z. Jiang, Y. Men. Analysis of the lamellar structure of semicrystalline polymers by direct model fitting of SAXS patterns[J]. *Journal of Physical Chemistry B*. 2011, 115(47): 13803-13808
- [41] Z.G. Wang, B.S. Hsiao, B.X. Fu, et al. Correct determination of crystal lamellar thickness in semicrystalline poly(ethylene terephthalate) by small-angle X-ray scattering[J]. *Polymer*. 2000, 41(5): 1791-1797
- [42] P.H. Hermans, P. Platzek. Beiträge zur Kenntnis des Deformationsmechanismus und der Feinstruktur der Hydratzellulose - IX. Über die theoretische Beziehung zwischen Quellungsanisotropie und Eigendoppelbrechung orientierter Fäden[J]. *Kolloid-Zeitschrift*. 1939, 88(1): 68-72
- [43] L. Meng, J. Li, K. Cui, et al. A simple constrained uniaxial tensile apparatus for in situ investigation of film stretching processing[J]. *Review of Scientific Instruments*. 2013, 84(11): 115104
- [44] R.H. Somani, B.S. Hsiao, A. Nogales, et al. Structure development during shear flow induced crystallization of i-PP: In situ wide-angle X-ray diffraction study[J]. *Macromolecules*. 2001, 34(17): 5902-5909
- [45] R.H. Somani, B.S. Hsiao, A. Nogales, et al. Structure development during shear flow-induced crystallization of i-PP: In-situ small-angle X-ray scattering study[J]. *Macromolecules*. 2000, 33(25): 9385-9394
- [46] A. Jabbarzadeh, R.I. Tanner. Flow-induced crystallization: Unravelling the effects of shear rate and strain[J]. *Macromolecules*. 2010, 43(19): 8136-8142
- [47] R.H. Somani, L. Yang, B.S. Hsiao, et al. Shear-induced molecular orientation and crystallization in isotactic polypropylene: Effects of the deformation rate and strain[J]. *Macromolecules*. 2005, 38(4): 1244-1255
- [48] L. Li, W.H. De Jeu. Shear-induced crystallization of poly(butylene terephthalate): A real-time small-angle X-ray scattering study[J]. *Macromolecules*. 2004, 37(15): 5646-5652
- [49] J.A. Martins, J.J.C. Cruz Pinto. Evaluation of the instantaneous nucleation density in the isothermal crystallization of polymers[J]. *Polymer*. 2002, 43(14): 3999-4010
- [50] J.D. Hoffman, R.L. Miller. Kinetic of crystallization from the melt and chain folding in polyethylene fractions revisited: theory and experiment[J]. *Polymer*. 1997, 38(13): 3151-3212
- [51] W.G. Hu, K. Schmidt-Rohr. Polymer ultradrawability: the crucial role of α -relaxation chain

- mobility in the crystallites[J]. *Acta Polymerica*. 1999, 50(8): 271-285
- [52] P. Tiemblo, J.M. Gómez-Elvira, S.G. Beltrán, et al. Melting and α Relaxation Effects on the Kinetics of Polypropylene Thermooxidation in the Range 80–170 °C[J]. *Macromolecules*. 2002, 35(15): 5922-5926
- [53] K.H. Nitta, M. Takayanagi. Tensile yield of isotactic polypropylene in terms of a lamellar-cluster model[J]. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*. 2000, 38(8): 1037-1044
- [54] K.H. Nitta. Structural factors controlling tensile yield deformation of semi-crystalline polymers[J]. *Macromolecular Symposia*. 2001, 170: 311-319
- [55] R. Young. A dislocation model for yield in polyethylene[J]. *Philosophical Magazine*. 1974, 30(1): 85-94
- [56] L. Shadrake, F. Guiu. Dislocations in polyethylene crystals: line energies and deformation modes[J]. *Philosophical Magazine*. 1976, 34(4): 565-581
- [57] W. O'Kane, R. Young. The role of dislocations in the yield of polypropylene[J]. *Journal of Materials Science Letters*. 1995, 14(6): 433-435
- [58] P.B. Bowden, R.J. Young. Deformation mechanisms in crystalline polymers[J]. *Journal of Materials Science*. 1974, 9(12): 2034-2051
- [59] P.I. Flory, D.Y. Yoon. Molecular morphology in semicrystalline polymers[J]. *Nature*. 1978, 272(5650): 226-229
- [60] Y. Wang, Z. Jiang, L. Fu, et al. Stretching temperature dependency of lamellar thickness in stress-induced localized melting and recrystallized polybutene-1[J]. *Macromolecules*. 2013, 46(19): 7874-7879
- [61] Y. Wang, Z. Jiang, L. Fu, et al. Lamellar thickness and stretching temperature dependency of cavitation in semicrystalline polymers[J]. *PLoS One*. 2014, 9(5): e97234
- [62] D. Liu, N. Tian, K. Cui, et al. Correlation between Flow-Induced Nucleation Morphologies and Strain in Polyethylene: From Uncorrelated Oriented Point-Nuclei, Scaffold-Network, and Microshish to Shish[J]. *Macromolecules*. 2013, 46(9): 3435-3443

第 3 章 应力诱导片晶间无定形的微相分离

3.1 引言

半晶高分子材料如聚乙烯 (PE) 和等规聚丙烯 (iPP) 由于价格优势和良好的热力学性能广泛运用于人们的日常生活和工业生产中, 其年消耗量接近 2 亿吨^[1]。然而, 由于多尺度结构的复杂性, 半晶高分子材料的结构和非线性力学性能的关系仍然是有争议的。前人的研究提出了很多涉及到片晶晶体的破坏的不同形变模型来解释非线性力学行为 (特别是屈服),^[2-5]例如马氏体相变,^[6-8]位错诱导的片晶滑移,^[9-16]熔融再结晶^[17-21]以及孔的形成^[22-26]等等。更大尺度的结构, 如球晶和纤维晶 (可能在微米尺度量级), 主要将屈服行为归因于上述提到的形变机理。^[27, 28]多尺度结构的耦合作用模糊了特定尺寸结构和非线性力学行为之间的关系, 可能并无法反映出片晶簇的本征力学行为特征。由于晶体通常被认为是保证半晶高分子材料完整性的主要骨架结构, 类似于屈服的非线性力学行为通常归因于晶体而非无定形区的不可逆的塑性形变。^[9, 29-35]与此相反的是, 尽管无定形部分在大多数半晶高分子材料中占据了一半甚至更多的体积比例, 无定形链的作用很少引起研究者的注意, 且其结构演化相比于晶体部分的形变来说很难理解。^[20, 36-38]由于无定形区内相对无序的特点, 不同的无定形区, 如片晶簇内部的无定形相 (片晶间无定形区, A_m , 如图 3.1 所示) 和外部的无定形相 (片晶簇间的无定形区, A_m'), 其内部 *cilia* 和 *tie* 链分布是不同的。继而在拉伸过程中很难探测到无定形相的结构演化, 特别是在大尺度形貌 (如球晶) 干扰的情况下。考虑到球晶内的单轴拉伸, 单个片晶簇内片晶间无定形相 (A_m) 通常基于应力分布情况伴随着片晶晶体形变而形变, 而分布较不均匀的周围的无定形 *gap* (A_m') 由于它们本身较小的模量和类似于橡胶的特性, 可能补偿了部分外力施加的形变。^[39-41]

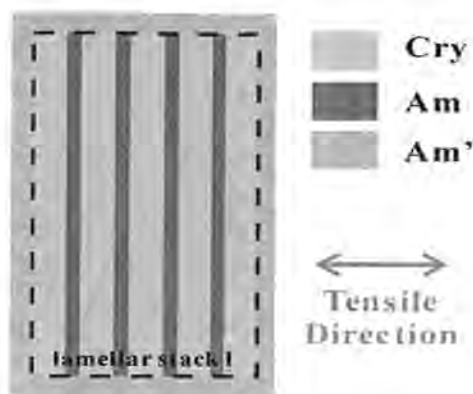


图 3.1. 取向片晶簇模型示意图。Cry 指的是片晶晶体，Am 和 Am' 则分别代表片晶簇内部和外部的无定形层。

如图 3.1 所示，由间隔排列的无定形和片晶纳米层组成的片晶簇，作为半晶高分子最基本的结构单元，^[2, 18, 42, 43]是一种典型的软-硬纳米复合层材料。理解片晶簇的形变行为是建立半晶高分子材料结构-性能特征之间关系的最关键的步骤。尽管如此，半晶高分子材料中的多尺度结构之间的复杂耦合效果是将单一尺度结构与宏观力学特点联系起来所面临的巨大挑战。很多研究者们尝试用预取向材料研究取向片晶簇的单轴拉伸形变过程，但这一过程通常会观察到颈缩效应。大多数情况下，由于较高的取向倾向于诱导预拉伸过程中微纤的形成，片晶分离和晶体或纤维滑移同时存在，^[44-48]而紧接着在应变硬化区有大片区片晶簇的破碎。^[49]与此同时，理论力学模型曾经提出过无定形相的侧向收缩理论。^[50]为了将片晶簇与其他大尺度形貌如球晶和纤维晶分离开，用于制备锂电池隔膜的硬弹性聚丙烯预制膜可能因其由高取向平行排列的片晶组成而可作为一个理想模型体系。硬弹性预制膜需要经历两步拉伸才能制备得到用作电池隔膜的微孔膜，包括 (i) 室温条件下的冷拉伸和 (ii) 高温下的热拉伸。有趣的是，硬弹性薄膜在室温下拉伸至远离屈服点的应变处仍保持有接近 100% 的弹性回复性能，^[36, 51-53]这意味着屈服可能是由一种可逆的弹性不稳定性而并非是由不可逆的结构破坏或者是塑性形变所触发而发生的。实际上，得益于高性能微孔薄膜的生产方面的需求，关于硬弹性材料（特别是 PP 和 PE）的形变机理和后拉伸过程的研究已经持续了几十年了。^[54, 55]和传统晶体的剪切和滑移模型进行对比，Sprague 等人曾经提出一个弹簧片模型（leaf-spring model）来解释其弹性回复性能。^[56, 57]基于离线的小角和宽角 X 射线散射（SAXS/WAXD）以及显微技术，孔洞通常被认为在室温拉伸至屈服附近时形成。^[54, 55]尽管大量的狭长型微孔的确可以在蠕变实验、热定型或是

高温下热拉伸后的样品中观察到, [54, 55, 58]孔洞的存在实质上并没有在排除温度效应、应力松弛效应甚至是电子束以及其他仪器参数等的影响后通过直接的在线电镜实验验证过。我们只能在样品在室温被拉伸至远离屈服点时观察到 SAXS 二维图中有 beamstop 附近的强散射信号。[56, 57] (由于发表的文章中并没有给出实际测试条件, 有一部分带有纤维架桥和孔结构的照片可能实质上是在高温下拉伸得到的。) 因此, 对于硬弹性和成孔的不可逆性之间可能存在着明显的矛盾。深入理解室温下拉伸过程中的结构演化对于指导微孔膜的加工是很有帮助的。

近期, 随着在线小角和宽角 X 射线散射的探测技术的快速发展, 我们有可能实时跟踪硬弹性材料在拉伸过程中不同结构参数的演化过程。当单轴拉伸是施加在纳米片晶层的法向方向上时, 通过量化的分析, 可以跟踪长周期 L_m 和相应的微观应变 $\varepsilon_m(\varepsilon) = (L_m(\varepsilon) - L_{m0}) / L_{m0} \times 100\%$ 在拉伸过程中的演化。这两个微观结构参数主要是由片晶间无定形相 (Am) 贡献的, 可以用来和宏观应力 σ 和宏观应变 ε 的变化相关联。同时, beamstop 附近的散射信号可以反映晶区、无定形区以及可能形成的“孔”之间的散射密度差。由于晶体密度 ρ_c 在拉伸过程中变化很弱, beamstop 附近不同方向和区域的散射密度差可能主要代表的是这一过程中样品内无定形区的结构演化过程或者是“孔”的形成和发展过程。[59]

在本章节工作中, 我们采用同步辐射小角和宽角 X 射线散射技术在线检测 40 °C 硬弹性聚丙烯薄膜内片晶簇在拉伸过程中的结构演化过程。(值得注意的是, 正如第 3 章工作所示, 温度低于 80 °C 时得到的结构演化过程是类似的。) 基于微观应变 ε_m (定义为片晶周期的相对变化) 的加速增加和赤道线散射信号宽峰的出现, 我们提出了应力诱导的片晶间无定形链发生微相分离的理论来解释硬弹性聚丙烯薄膜的屈服行为。这里, 微相分离可能来源于无定形中 tie 链和受限的链缠结 (trapped entanglement) 的不均匀分布状态。进一步的往复拉伸实验证明了尽管拉伸至远离屈服点的应变, 仍没有不可逆的晶体破坏现象发生, 例如熔融再结晶和塑性滑移, 同时也证明了片晶间无定形链的微相分离是一种应力诱导的可逆的非平衡相转变问题。

3.2 实验部分

3.2.1 原料参数与样品制备

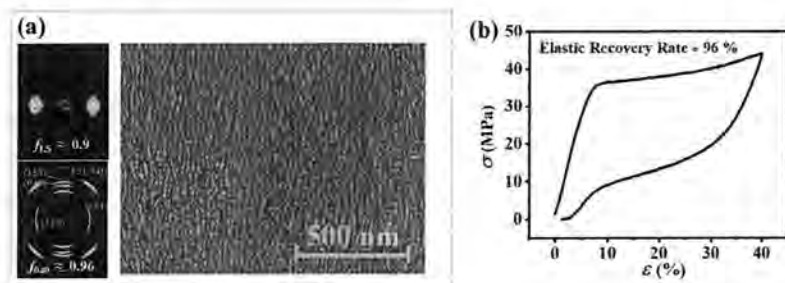


图 3.2. (a) 硬弹性聚丙烯流延膜的 SAXS、WAXD 二维图和 SEM 照片，样品事先在 140 °C 下退火一小时。(b) 40 °C 下硬弹性聚丙烯流延膜的往复拉伸应力-应变曲线。

本章节实验所采用的等规聚丙烯 (iPP) 挤出粒料 (牌号 F401) 是由中国石化扬子石油化工有限公司提供。数均分子量和重均分子量分别为 162 kg/mol 和 537 kg/mol。其熔体流动指数是 2.0 g/10 min (在 230 °C, 2.16 kg 负载标准条件测试得到), 等规度大于 96%。

本章节样品同样采用本课题组自制的挤出流延设备制备得到。模头宽度为 160 mm, 厚度设置为 1 mm。风刀置于口模出口处冷却熔体样品。从加料区开始各区温度分别设置为 180、195、220 和 235 °C, 口模温度为 220 °C。基于第 2 章实验结果, 为制备仅含有取向片晶的硬弹性聚丙烯薄膜, 本次实验的流延辊和冷却辊温分别设置为 110 °C 和 60 °C, 拉伸比设置为 84。^[36]样品在 140 °C 烘箱中退火 1 h。退火过程中样品处于定长状态, 同时利用风扇带动烘箱内部空气循环以保证样品表面温度的均匀性。制备得到的预制膜采用差示扫描量热法 (DSC; 美国 TA 公司 Q2000) 以 10 °C/min 的升温速率进行升温扫描, 测得熔点 (T_m) 为 164 °C。图 3.2 (a) 给出了拉伸前初始样品的 SAXS 和 WAXD 二维图, 以及扫描电镜 (SEM) 照片, 表明初始结构只含有高取向的平行排列的片晶晶体。如图 3.2 (b) 所示, 该样品在室温下以 40% 的设定应变进行往复拉伸实验可以得到接近 100% 的弹性回复率。

3.2.2 实验操作及过程

本章节涉及到的往复拉伸实验均采用本课题组自行设计的单向拉伸实验装置^[60]实现的。3 kW 工业热风机供应高温气体，经特别设计的风道，保证样品腔内的温度均匀性。初始样品尺寸（两夹具间距离）设定为 26 mm，样品宽度和厚度分别为 30 mm 和 15 μm 。拉伸时，两个夹具同样以 0.1mm/s 的速度向远离样品中心的反方向移动，从而对样品实施拉伸；而回复时，两个夹具则同时以相同速度（0.1 mm/s）向样品中心移动。此时样品的拉伸和回复速率实际上是 0.2 mm/s。实验拉伸温度设置为 40 $^{\circ}\text{C}$ ，预设的回复应变为 40%，远远大于屈服点应变。本实验共进行四次拉伸-回复实验。

3.2.3 样品结构表征手段

1. X 射线散射

本实验中采用同步辐射二维小角 X 射线散射和宽角 X 射线衍射（SR SAXS/WAXD）技术在线检测 iPP 预制膜往复拉伸过程中的结构演化。实验是在上海同步辐射光源（SSRF）BL16B 线站进行的，同步辐射光源波长为 0.124 nm，采用两个 Pilatus 探测器（300K 和 200K）同时采集 SAXS 和 WAXD 的二维图信息。探测器探测面像素点大小均为 172 μm 。为保证在一定的散射强度的基础上跟踪结构演化，每组拉伸实验选用的样品都是叠成 8 层后拉伸，时间分辨设置为 1 s 每幅图。由于 SAXS 主要检测的几十纳米的尺度，基本可以排除层与层之间的空气散射对结构散射信号的干扰，我们曾经在另一组在线的单层实验结果可以保证这一点。SAXS 实验过程中样品到探测器的距离用鸡筋标样标定为 5175 mm，而 WAXD 实验时样品到探测器距离为 145 mm。数据处理前均采用扣除空气和样品腔的散射背底的方法进行散射信号修正。

对 2D SAXS 散射花样图以散射矢量的模 q 作为自变量进行积分可以得到一维积分曲线图。其中 $q=4\pi\sin\theta/\lambda$ ， 2θ 是散射角， λ 为 X 射线波长。基于片晶周期信号的方位角积分曲线的半高宽（fwhm），片晶簇的取向程度可以用 Herman 取向参数^[61]来表示，其定义为：

$$f = \frac{3\langle \cos^2\varphi \rangle - 1}{2} \quad (3.1)$$

其中， φ 是拉伸方向与片晶法向方向的夹角。当所有片晶法向方向均沿着流动场方向时， $f_{LS}=1$ ；当片晶法向方向均垂直于流动场方向时， $f_{LS}=-0.5$ ；当体系中片晶无规取向均匀分布时， $f_{LS}=0$ 。

基于 2D WAXD 散射花样同样可以得到以散射角 2θ 为自变量的一维积分曲线。由于探测器在原位实验中的限制 (Pilatus 200K), 积分曲线是基于 2θ 处于 11.4° 到 20.0° 范围的数据得到的。为了得到结晶方面的数据, 通过分峰拟合的方法, 相对结晶度 (X_c) 可以通过下列公式计算: [62-64]

$$X_c = (\sum A_c) / (\sum A_c + \sum A_a) \times 100\% \quad (3.2),$$

其中, A_c 和 A_a 分别是宽角二维图积分曲线分峰拟合后晶区和无定形区各自的面积。采用和处理小角信号一样的方法进行方位角积分, iPP 晶格 c 轴方向相对于拉伸方向的取向参数可以由 (040) 和 (130) 面的取向参数得到, 其表达式如下: [65, 66]

$$\cos^2 \phi_c = 1 - \frac{10}{9} \langle \cos^2 \phi_{130} \rangle - \frac{8}{9} \langle \cos^2 \phi_{040} \rangle \quad (3.3),$$

$$f_c = -\frac{10}{9} f_{130} - \frac{8}{9} f_{040} \quad (3.4),$$

其中, ϕ_{hkl} 是拉伸方向与给定的 040 晶面法线方向的夹角。

2. 扫描电子显微镜 (SEM) 实验

微孔膜的表面形貌的表征是采用四川大学李忠明教授课题组提供的场发射扫描电子显微镜 (Nova NanoSEM 450) 实现的。所有的样品测试前均采用离子溅射仪蒸金 20 s, 后在 3 kV 的加速电压条件下进行表面形貌测试。

3.3 实验结果

3.3.1 力学测试

图 3.3 给出了四次往复拉伸过程中的拉伸-回复工程应力-应变曲线, 其预设应变为 40%。每次循环曲线都有典型的迟滞环且随着循环次数的增加逐渐趋于稳定。在第一次拉伸过程中, 应力首先随着应变线性增长直至线弹性终点 ϵ_n (约 6%)。过了屈服点后 ($\epsilon_y \approx 9\%$), 应力进入平台区, 而在应变约为 18% (ϵ_h) 时开始发生应变硬化。其中在拉伸过程中在样品中间并没有明显的收缩或者颈缩现象发生, 说明屈服和应变软化并非源于宏观样品尺寸的变化, 而是由样品内部微观结构的形变不稳定性引发的。和第一次的应力应变曲线对比, 再次拉伸的曲线都显示出类似的非线性行为, 但应力明显减小且没有应力平台阶段。第二次和第一次拉伸曲线相比, 屈服点附近的应力下降了约 1/3。尽管第一次拉伸和之后的拉伸相比应力差值较大, 但回复曲线却基本相同, 说明结构演化在本质上是一样的。

当循环次数大于1时，除了应力的略微下降，迟滞环基本是相同的，且可以获得接近100%的弹性回复率。迟滞曲线和弹性回复特性共同说明该样品的硬弹性是来源于一个可逆的结构形变或者相转变，在迟滞环中耗散一部分能量。图3.3(b)给出了拉伸和回复过程中外力做的功以及迟滞曲线内耗散的能量随循环次数增加的演化。从肉眼上看，当循环次数大于1时，迟滞环的拉伸和回复的应力应变曲线在应变范围为10%到31%范围内基本是互相平行的，说明可逆结构转变对应力的依赖性是一致的。我们将往复拉伸的应力应变曲线（除了第一次拉伸）大致划分为三个区间，其中 stage I ($0% < \epsilon < 10%$) 和 stage III ($31% < \epsilon < 40%$) 的瞬时模量明显比较大，中间阶段 stage II ($10% < \epsilon < 31%$) 的瞬时模量相对较小。

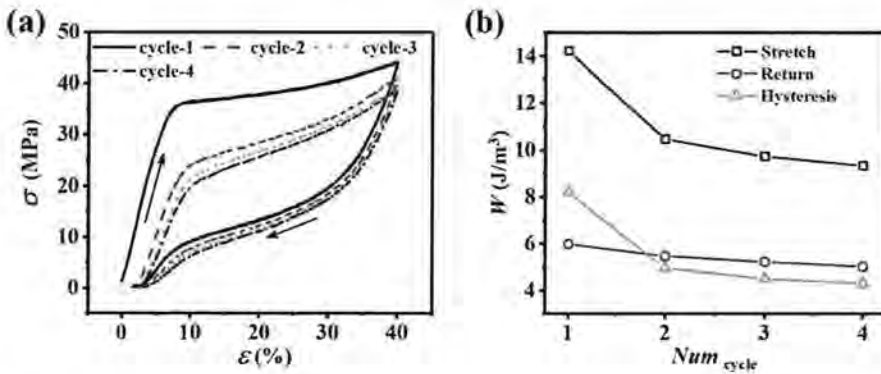


图 3.3. (a) iPP 预制膜在设定应变为 40% 时的四次循环力学实验的工程应力-应变曲线。(b) 循环实验中，体系在拉伸过程和回复过程外力所做的功，以及迟滞回线内耗散的能量随着循环次数 Num_{cycle} 的增加的演化过程。

3.3.2 X 射线散射实验结果

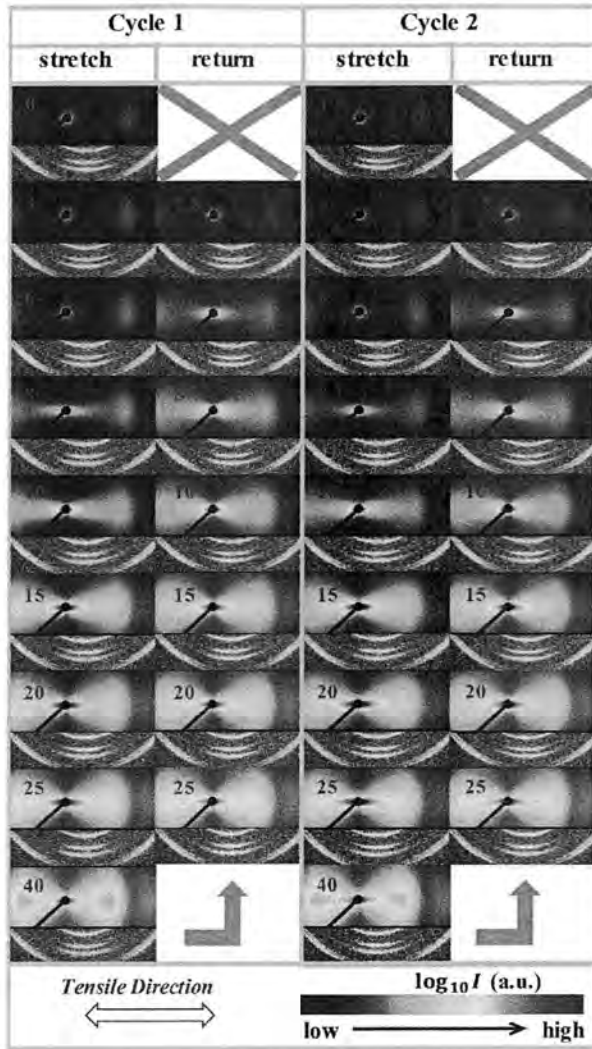


图 3.4. iPP 聚丙烯流延膜在 40 °C 下第一次和第二次拉伸回复形变过程中的具有代表性二维 SAXS 和 WAXD 二维图。左上角的数字代表具体的宏观应变 (%)。拉伸方向为水平方向。

图 3.4 给的是前两次循环实验中典型的二维 SAXS 和 WAXD 散射花样随应变的演化。在第一次循环的拉伸过程中 (图 3.4 中第一行), 代表着平行排列的片晶簇的两点散射信号随着应变的增加不断向 beamstop 方向移动, 表明片晶长周期 L_m 在不断增长。当应变超过 6% 时, beamstop 附近沿子午线方向出现了菱形散射信号。该信号一直扩展直至应变增长为 25%, 而后慢慢收缩直至拉伸停止

(40%)。此外，随应变增加至 15% 时，可以明显观察到二阶峰。这里二阶峰在初始样品的二维图中就已经存在，只是因为受到散射强度和探测器探测范围与尺度的匹配程度的限制，一开始我们在本次实验中并没有观察到二阶峰的存在。和拉伸过程相比，这些特征信号在回复过程的演化过程是完全相反的，但回复过程中明显有一定的滞后。当应力降至 0 时，残余应变约为 2.5%，此时 beamstop 附近的散射信号已经完全消失。考虑到多次循环过程的结构演化是相似的，这里仅提供第二次循环的 SAXS 和 WAXD 结构信息作为示例。如图所示，在第二次循环过程中 SAXS 二维图的演化也基本和第一次循环的演化趋势类似，而在所有的循环实验中 WAXD 二维图的变化基本是无法用肉眼观察到的。受到 SAXS 和 WAXD 同步检测技术的限制，我们只采集到了一部分晶体散射环。由于散射信号一般是对称的，而且我们曾经在另一组相同的实验中发现初始样品中少量由 (110) 晶面定义的子晶在形变过程中作用并不重要，因而跟踪 Pilatus 200K 所检测到的这部分二维图的演化仍然是有意义的。

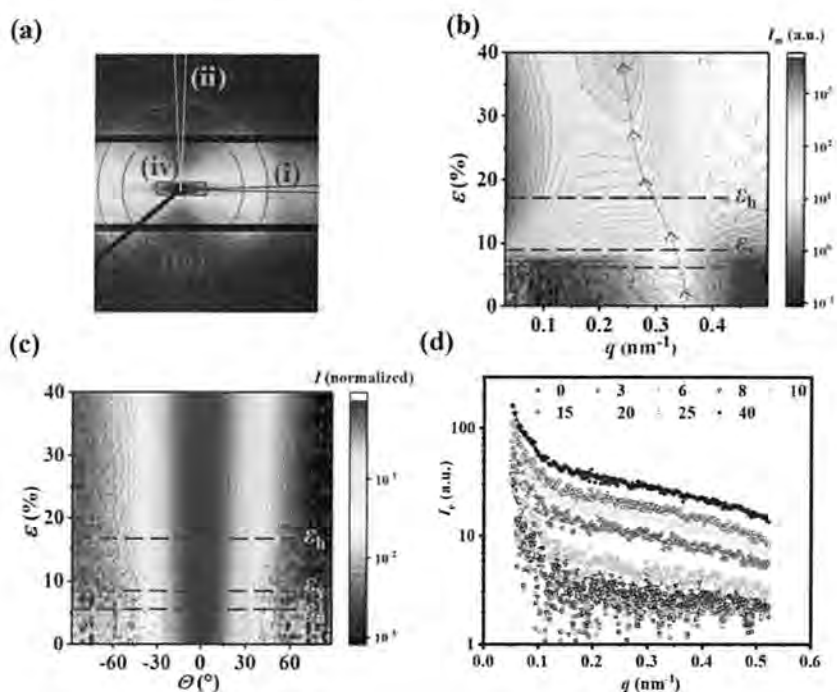


图 3.5. (a) SAXS 二维图上四个不同区域积分示意图：(i) 子午线信号；(ii) 赤道线信号；(iii) 片晶簇方位角积分区域；(iv) 子午线方向 beamstop 附近信号。(b) 子午线积分区域 (i) 的一维积分曲线在 ε - q 二维空间的等高线图。(c) 区域 (iii) 的方位角积分曲线在 ε - θ 二维空间的等高线图。(d) 赤道线积分区域 (ii) 的一维积分曲线随应变的演化。所有数据都来自第一次拉伸的二维 SAXS 散射花样。

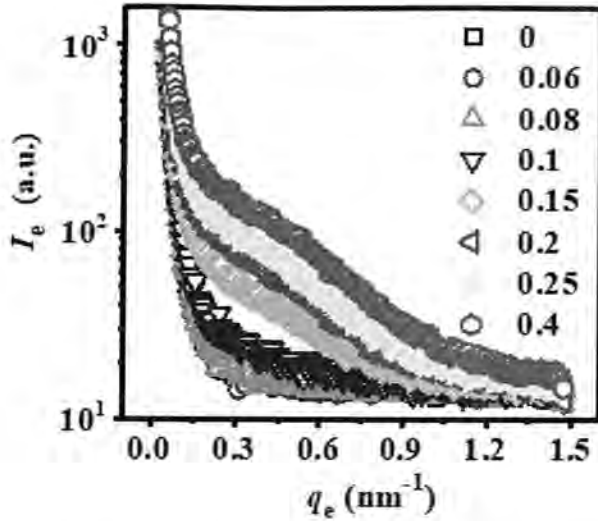


图 3.6. 在上海光源 BL19U 线站采用 Pilatus IM 探测器进行相同的在线拉伸实验采集得到的散射信号在赤道方向的积分曲线。

接下来我们将从上述二维图中提取出不同结构参数在形变过程中的演化。图 3.5 描绘的是第一次拉伸过程中的原始积分曲线的数据图。如图 3.5 所示,对 SAXS 二维图上四个不同区域积分可以得到不同的结构信息:(i) 子午线信号;(ii) 赤道线信号;(iii) 片晶簇方位角积分区域;(iv) 子午线方向 beamstop 附近信号。通过对子午线区域 (i) 积分,我们得到了拉伸过程中其一维积分曲线在 ε - q 二维空间的等高线云图(图 3.5 (b))。为了和力学信息相关联,应力应变曲线上的转折点 (ε_n , ε_y 和 ε_h) 以红色短划线的形式绘制在同一张图中。沿着红色虚线的箭头方向,可以观察到片晶簇的一阶散射峰位置随着应变增大而逐渐向低 q 方向移动。这一过程并不是简单线性的,当应变经过屈服点 ε_y 后其移动速度明显加快,对应着片晶长周期 L_m 的加速增长。图 3.5 (c) 描述的是第一次拉伸过程中归一化后的区域 (iii) 的方位角积分曲线在 ε - θ 二维空间的等高线云图。其峰值主要集中在 $\theta=0$ 处,代表片晶簇沿着拉伸方向取向。随着应变增长,方位角积分的峰宽有变宽的趋势,说明拉伸过程中片晶簇取向有略微减少。图 3.5 (d) 给出的是赤道方向区域散射 (ii) 的一维积分曲线随应变增长的演化。散射强度在屈服点附近开始明显增强,同时有一个较宽的散射肩峰出现,说明赤道方向形成了具有散射密度差的区域。尽管这个峰不是很明显且强度不高,但另一组在上海光源 BL19U 线站采用 Pilatus IM 探测器进行的在线拉伸实验的实验结果(图 3.6)可以证明,赤道方向的散射峰是确实存在的。基于这个宽的赤道方向的散射峰和低 q 值附近的强散射的存在,我们只能粗略的估计这种具有散射密度差的区域的

平均尺寸在 20-30 nm (峰位 q 值大约在 $0.2-0.3 \text{ nm}^{-1}$)。散射强度的连续增长以及赤道方向宽峰的出现共同表明屈服之后有某种结构转变发生。接下来,我们将这种结构转变归因于片晶间无定形相发生了应力诱导的密度波动或相分离。

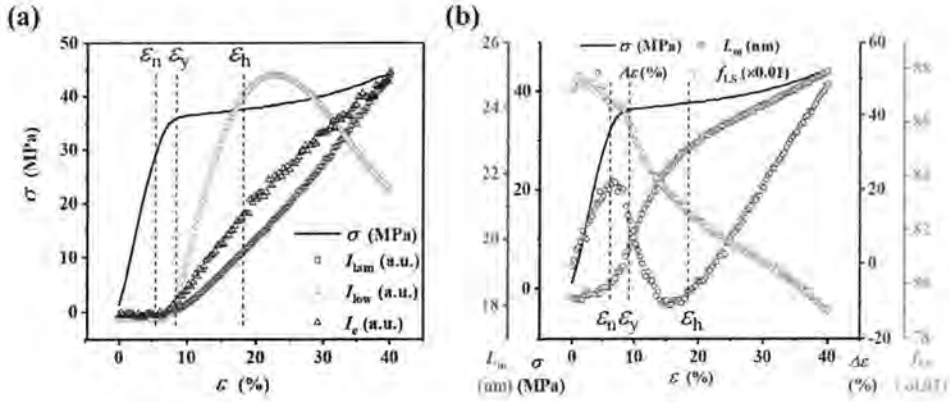


图 3.7. (a) 第一次拉伸过程中片晶簇的散射强度 (I_{Lam}), 赤道线方向强度 (I_{e}) 和 beamstop 附近散射信号强度 (I_{low}) 的随应变增加的演化过程。(b) 片晶簇的长周期 (L_{m}), 对应的应变差值 ($\Delta\epsilon$) 和取向参数 (f_{LS}) 随应变增加的演化过程。图中也绘制了对应的应力-应变曲线, 黑色虚线标明了三个特征应变点 (ϵ_{n} , ϵ_{y} 和 ϵ_{h})。

基于图 3.5 的原始数据, 我们提取了第一次拉伸过程中的一些量化结构参数, 如图 3.7 所示。图 3.7(a) 给出了第一次拉伸过程中片晶簇的散射强度 (I_{Lam}), 赤道线方向强度 (I_{e}) 和 beamstop 附近散射信号强度 (I_{low}) 的随应变增加的演化过程, 为方便对照同时绘制了相应的应力应变曲线。由于我们只对相对强度演化趋势感兴趣, 图 3.7(a) 中的散射强度都是相对强度, 在图中进行三者之间的对比是无意义的。这三种散射强度都明显从应变大于 ϵ_{n} 时才开始增加。其中, I_{Lam} 和 I_{e} 在整个拉伸过程呈单调增长趋势, 而 I_{low} 则是非单调的, 在应变为 23% 附近达到一个最大强度值。这种非单调增长趋势可能是因为随着应变增加时随着结构尺度的增长部分强散射逐渐移入 beamstop 内, 故统计得到的强度并不全, 只包含了探测器可以探测到的部分散射信号。

基于图 3.5 (b) 的一维积分曲线, 可以采用 Bragg 公式 $L(\epsilon)=2\pi/q(\epsilon)^{[18]}$ 计算得到片晶簇的长周期 L_{m} 随应变增长的演化趋势。片晶簇的 Herman 取向参数 f_{LS} 可以通过图 3.5 (c) 所示的方位角积分曲线计算得到。图 3.7 (b) 给出了拉伸过程中计算得到的片晶簇的长周期 L_{m} 和取向参数 f_{LS} 的演化。片晶簇的微观应变定义为: $\epsilon_{\text{m}}(\epsilon)=(L_{\text{m}}(\epsilon)-L_{\text{m}0})/L_{\text{m}0}\times 100\%$, 用于和整个样品的宏观应变进行对比。在宏观应变中减去同时测到的微观应变, 可以得到应变差值 $\Delta\epsilon(\epsilon)=\epsilon-\epsilon_{\text{m}}(\epsilon)$ 。图 4.7(b) 同时给出了应力差值随应变的变化趋势, 量化地反映了片晶簇外部的形变程度。

在线弹性形变区, L_m 随着应变增加略微增长, 在应变大于 ε_n 后其增长趋势开始加快, 在屈服点 (ε_y) 之后 L_m 的变化斜率得到进一步提升。进入应变硬化区时, 其增长趋势明显减缓。 L_m 的非线性增长肯定和对应的非线性力学行为相关。由于 iPP 薄膜有一定的硬弹特性, 且此时片晶簇的法向方向是沿着拉伸方向的, 我们可以预测 L_m 或 ε_m 应是与应力成正比的, 然而这种预测和实验结果并不一致。在应力平台区域, L_m 出乎意料地表现出最快的增长速度, 这个现象更明显地体现在 $\Delta\varepsilon$ 的演化。在线弹性形变区得到初始增量后, $\Delta\varepsilon$ 在 ε_n 附近得到最大值, 紧接着随着宏观应变继续增长, $\Delta\varepsilon$ 突然开始逐渐减小。随着应变增长, $\Delta\varepsilon$ 在应变硬化点 ε_h 附近减小为最小值-10%, 随后转而增加, 并在拉伸停止时达到一个大于 0 的正数值。在应变硬化点 (18%) 附近, $\Delta\varepsilon$ 等于-10%意味着此时微观应变为 28%, 即微观应变明显大于外力施加的宏观应变。换句话说, 在非线性力学区间内 L_m 或是 ε_m 所得到的意料之外的增长不仅仅来源于外力做功, 还有一部分是来源于线性区储存的弹性能的释放或是某种自发的结构或相转变。而且, f_{LS} 同样在屈服之后下降趋势明显加快, 尽管从 ε_y 到 ε_h 其总的减少量很小(从 0.86 减小为 0.83)。结合 L_m 的快速增加, I_{Lam} , I_{low} 和 I_e 三种散射强度的同步增加以及赤道方向散射极大值的出现, 我们初步提出以下观点, 即: 屈服后发生了应力诱导片晶间无定形相的微相分离。假定片晶间无定形相的相分离是一个应力诱导的非平衡相转变, 那么它可能在达到克服成核所需的能量壁垒后自发进行, 这可以在下文的讨论中用来解释 L_m 和 ε_m 的过度增加的现象。

图 3.8 (a) 和 (b) 给出了 WAXD 对应的一维积分曲线和 (040) 晶面的方位角积分曲线的等高线图。和图 3.4 中的二维图一样, 在拉伸的过程中一维积分曲线和方位角积分曲线基本没有太大变化。只有线弹性形变区散射峰位置略微向大 2θ 值方向移动, 表明各晶面的晶面间距 d 在拉伸初期都有一定的减小。结合应力应变曲线, 图 4.8 (c) 同时绘制了相对结晶度 (X_c)、晶面间距 (d_{040})、相关长度 (L_{040}) 和链取向参数 (f_c) 的演化过程。 d_{040} 和 L_{040} 分别是通过 Bragg 公式和 Scherrer 公式计算得到的。^[18]这里采用“相关长度”而不是用“晶粒尺寸”来定义 L_{040} 是因为晶格内部的畸变和实际尺寸都可能影响散射峰的宽化, 而 L_{040} 的计算包括了上述两种因素的贡献。链取向 f_c 和 f_{LS} 类似, 在整个拉伸过程中只有略微的下降(从 0.88 到 0.80)。一旦经过线弹性形变区, f_c 的下降就开始加速, 但在后期的应变硬化区则基本保持不变。同时 X_c 从形变开始到应变硬化点下降了 0.6%, 且在屈服附近没有明显的转折点, 说明 X_c 的略微减小可能主要和应力诱导的晶格的弹性形变有关, 而和不可逆的晶体破坏无关。 L_{040} 在拉伸过程中倒是有较大的减小趋势, 但主要是发生在线弹性区。屈服点过后, L_{040} 的减小趋势突然减慢且最终达到一个平台。 L_{040} 的演化趋势和应力应变曲线是完全负相关的,

说明其减小可能主要来源于应力诱导的弹性形变而不是塑性的晶体滑移。事实上，在之后关于循环实验的讨论中， L_{040} 可以在应力恢复为 0 时完全恢复为初始值。晶面间距 d_{040} 同样在线弹性形变区有较陡的下降趋势而在之后的形变中趋势减缓，同样证明了应力诱导晶格发生的弹性形变的可能性。图 3.8 所示的所有晶体参数 (X_c , d_{040} , L_{040} 和 f_c) 共同支持晶体经历的是弹性形变而非不可逆的塑性形变的结论，这和样品本身的硬弹性特征是相吻合的。

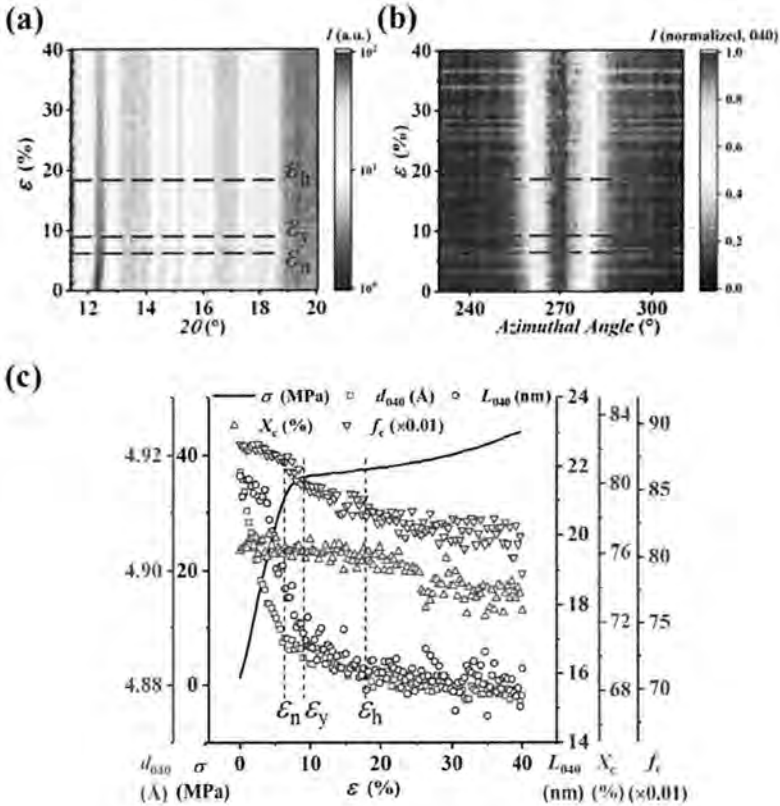


图 3.8. (a) 和 (b) 分别是第一次拉伸过程中 WAXD 一维积分曲线和 (040) 晶面的方位角积分曲线的二维等高线云图。(c) 相对结晶度 X_c 、(040) 晶面的晶面间距 (d_{040})、晶粒相关长度 (L_{040}) 和方向链 (c 轴) 取向参数 (f_c) 在拉伸过程中的演化过程。为方便对照，图中也绘制了相应的应力-应变曲线。

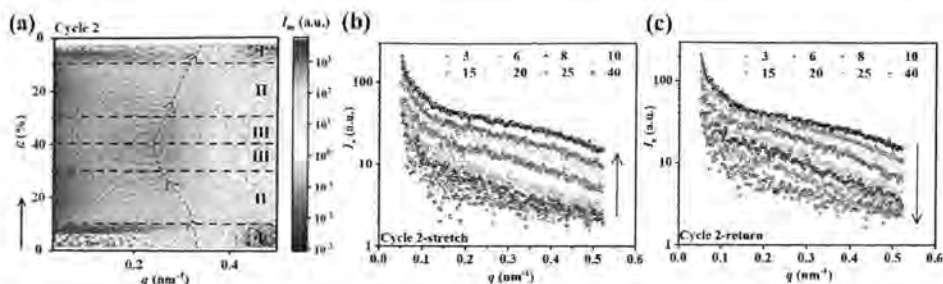


图 3.9. (a) 第二次往复拉伸过程中在子午线区域 (i) 的一维积分曲线的二维等高线云图。(b) 和 (c) 分别是第二次拉伸和回复过程中在赤道线积分区域 (ii) 的一维积分曲线随应变变化的演化过程。

为了进一步验证结构演化的可逆性, 考虑到第 2 次循环和首次循环的回复力学曲线是类似的, 同时其他循环和第 2 次循环的结果也是近乎重合的, 我们接下来以第 2 个循环实验的结果作为例子展开详细讨论。图 3.9 (a) 给出了第 2 次循环实验 (拉伸-回复) 过程中一维积分曲线随应变变化的二维等高线云图。和第 1 次拉伸的结果类似, 散射强度 (I_{am} , I_{low} 和 I_e) 在第 2 次拉伸过程中明显增加, 而在第 2 次回复时又逐渐减小为初始值。片晶簇的一阶散射峰位置和第 1 次拉伸时一样, 沿着非线性的路径在拉伸过程中向小 q 方向移动而在回复过程中转而在大 q 方向移动, 回到初始位置。图 3.9 (b) 和 (c) 分别给出的是拉伸和回复过程中赤道方向的一维积分曲线随应变的演化。和图 3.5 (d) 的第一次拉伸情况一样, 在第二次拉伸过程中同样在屈服 (ϵ_y) 之后出现了一个强度很弱、宽度很宽的肩峰, 且在第 2 次回复过程中这个宽峰似乎变得更明显了些, 特别是在应变从 25% 减少为 10% 的区间内。这一现象进一步证明了循环拉伸诱导了赤道方向的某种散射密度差的区域的形成和消失。注意到赤道方向的散射强度并没有在应力恢复到初始值时完全恢复到原始值, 说明此时体系内的结构可能并未完全恢复或者仍有一小部分较弱的记忆结构残留。

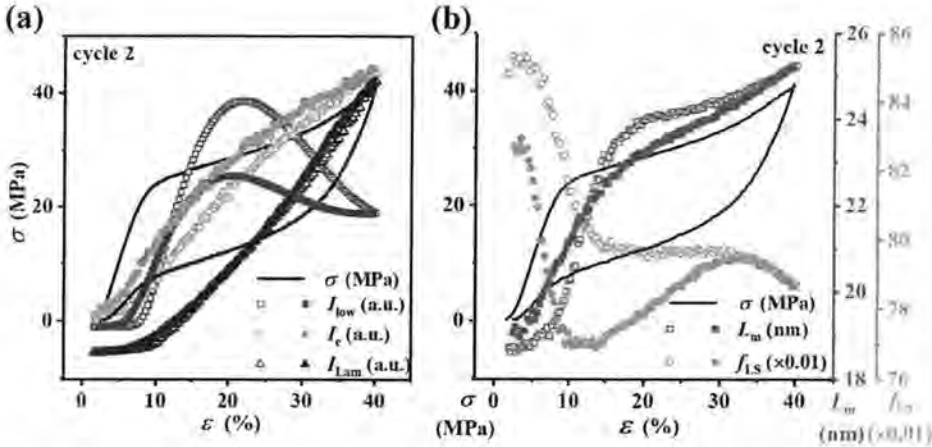


图 3.10. (a) 第 2 次往复拉伸过程中片晶簇的散射强度 (I_{lam}), 赤道线方向强度 (I_c) 和 beamstop 附近散射信号强度 (I_{low}) 的随应变变化的演化过程。(b) 片晶簇的长周期 (L_m), 对应的应变差值 ($\Delta\epsilon$) 和取向参数 (f_{LS}) 随应变变化的演化过程。为方便对照, 图中绘制了相应的应力-应变曲线。空心和实心的点分别代表拉伸和回复的过程, 且本图中仅采用第 2 次拉伸回复过程的数据。

图 3.10 (a) 绘制了第 2 次循环实验时各散射强度 (I_{lam} , I_{low} 和 I_c) 的演化。 I_{lam} 在拉伸过程是在 ϵ_n 附近开始增加, 而在回复过程中其减小没有任何滞后, 且可以完全恢复到初始值。而和第 1 次拉伸不同的是, 第 2 次拉伸过程中, I_c 的增加则是开始于 0 应变点而非从 ϵ_n 附近开始。在回复过程中, I_c 的恢复相比于拉伸过程中有些滞后, 形成了一个较小的滞后环。 I_{low} 的增长和第 1 次拉伸一样, 从 ϵ_n 附近开始, 且在拉伸过程中有一个最大值。而在回复的 stage III 阶段 I_{low} 先是增长回到一个最大值 (但仍小于拉伸时的最大值), 而后转而减小。当应变低于 10% 时, I_{low} 的减小相比于拉伸过程的增长来说有些滞后, 但最终恢复到初始值。考虑到拉伸过程中散射信号可能部分进入 beamstop 的不可探测区域, 在大应变下回复过程中相比于拉伸过程较低的 I_{low} 可能可以简单归因于散射信号逐步移动进入 beamstop 这一过程的滞后效果。图 3.10 (b) 给的是第 2 次循环时 L_m 和 f_{LS} 的演化。和第 1 次拉伸过程类似, L_m 在线弹性区缓慢增加而在 ϵ_n 明显加速增长。但当应变从 20% 增加至 31% 时, L_m 的变化近似成一个平台, 然后在进一步拉伸过程中 (31% < ϵ < 40%) 再次增加。在回复过程中, L_m 随应变减小而慢慢恢复, 但恢复过程中呈现出一个明显的滞后环。尽管如此, 当应力降低为 0 值时, L_m 也恢复到初始值。和应力再回复初期很快从 40 MPa 下降为 16 MPa 相反, L_m 在这一阶段 (从 40% 到 31%) 缓慢下降, 而当应变减小为 17% 附近时突然急剧下降, 此时应力已经下降到一个较低的水平 (约为 10 MPa) 且变化很缓慢。 L_m 在循环实

实验中的演化进一步证明了 L_m 并没有和应力成正比的增长关系，在形变过程中应该的确发生了某种应力诱导的可逆的结构转变。如图 3.10 (b) 所示， f_{1s} 的演化几乎和 L_m 完全相反，说明 L_m 的增长一定程度上削弱了 f_{1s} 。在回复过程中， L_m 的明显减小趋势在大应变 ($31\% < \varepsilon < 40\%$) 和小应变 ($0\% < \varepsilon < 10\%$) 窗口中都和 f_{1s} 的增长趋势相对应。然而，在中间应变窗口 ($10\% < \varepsilon < 30\%$)， L_m 的减小则伴随着 f_{1s} 的减小，说明此时片晶周期的收缩导致了取向的弱化。

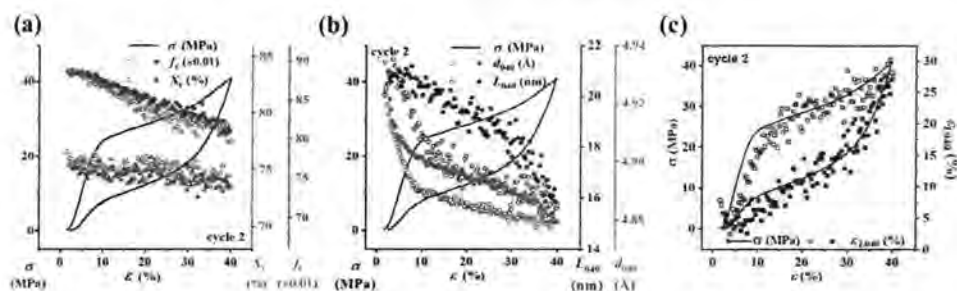


图 3.11. (a) 相对结晶度 X_c 和方向链 (c 轴) 取向参数 (f_c) 在第 2 次往复拉伸过程中的演化过程。(b) (040) 晶面的晶面间距 (d_{040}) 和晶粒相关长度 (L_{040}) 随应变变化的演化过程。(c) 晶粒相关长度变化率随应变的演化过程。为方便对照，图中也绘制了相应的应力-应变曲线。空心和实心的点分别代表拉伸和回复的过程，且本图中仅采用第 2 次拉伸回复过程的数据。

图 3.11 (a) 中给出了相对结晶度 X_c 和链取向参数 f_c 在第 2 次循环实验中的演化。和第 1 次拉伸类似， X_c 和 f_c 在第 2 次拉伸过程中呈现微弱下降而在回复过程又沿原路径回复原值，整个过程没有观察到明显的转变点。这说明尽管应力-应变曲线是非线性的，晶体并没有经历不可逆的破坏。(040) 晶面的相关长度 L_{040} 和晶面间距 d_{040} 的演化如图 3.11 (b) 所示。 L_{040} 和 d_{040} 同样在线弹性区呈现快速下降而在之后的形变中变化减缓，其回复过程有一个完整的迟滞环，最终恢复为初始值，表明循环实验中没有塑性的晶体滑移发生。此外，尽管第 2 次和第 1 次拉伸相比有明显的应力下降，晶体参数 (X_c , d_{040} , L_{040} 和 f_c) 在四个循环中都可以恢复到初始值 (X_c 和 f_c 的路径甚至和拉伸过程是一致的)，说明的确没有大尺度的晶体塑性形变发生。如果是晶体滑移触发了屈服行为，我们无法想象所有的晶体参数该如何在回复过程中恢复到初始值。事实上，如果将 L_{040} 的变化量 $\varepsilon_{L040} = (L_{040}(0) - L_{040}(\varepsilon)) / L_{040}(0)$ 和 σ 随应变 ε 的演化以双 Y 轴的形式绘制在一张图上，可以发现 ε_{L040} 和 σ 在演化过程中是相互匹配的 (见图 3.11 (c))。这一现象证明了 L_{040} 的变化确实来源于所施加的应力而非是晶体滑移。因此，我们有理由推测在这一过程中晶体并没有经历大尺度不可逆塑性形变，而是弹性形变为主导。

3.3.3 表面形貌

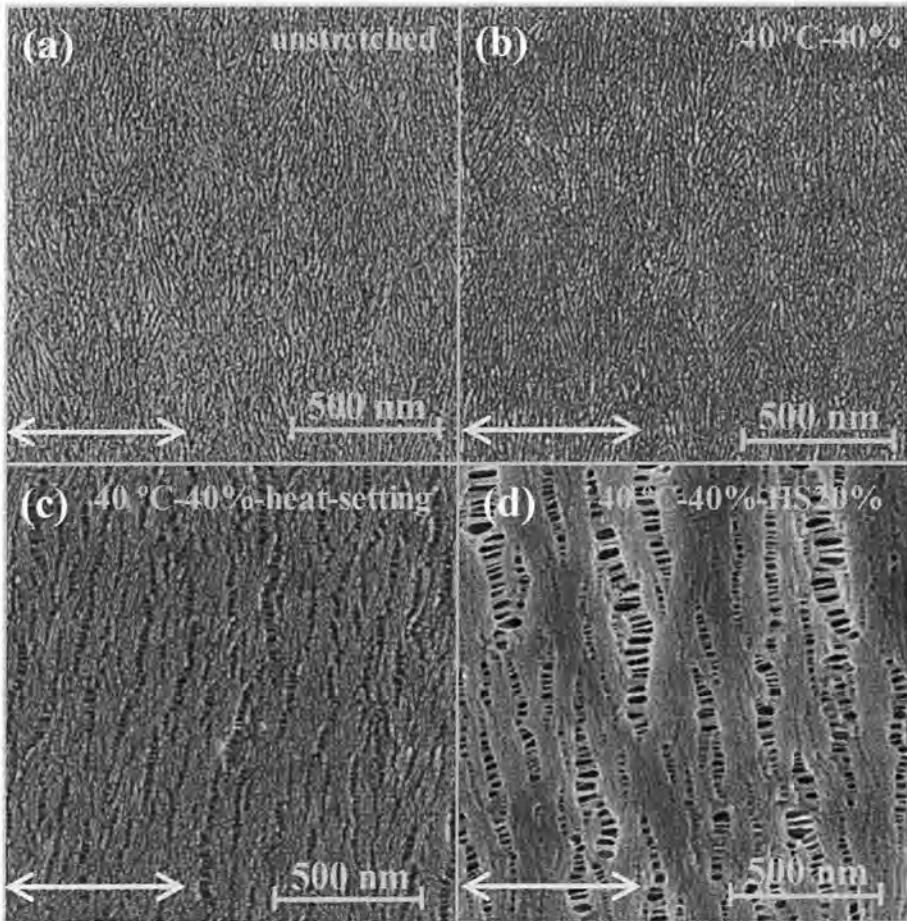


图 3.12. 不同条件下制备得到的聚丙烯薄膜样品的 SEM 表面形貌照片：(a) 未拉伸；(b) 40 °C 第一次往复拉伸后，设定应变为 40%；(c) 40 °C 冷拉至 40% 后再 130 °C 温度下热定型 5min；(d) 在步骤 (c) 后在 130 °C 下热拉伸 20%。图中样品的取向和拉伸方向如双箭头所示，沿水平方向。

为了更直观地确认表面形貌的可逆性，图 3.12 给出了未经过蚀刻处理的不同条件制备得到的聚丙烯薄膜样品的 SEM 照片。比较初始样品和经过第 1 次往复拉伸的样品的表面形貌（图 3.12 (a) 和 (b)），可以发现两者并没有明显的差异，且片晶簇在拉伸前后均保持着高取向状态。这一结果符合上文中关于大多数片晶在拉伸过程中进行的是弹性形变的结论，说明的确有可逆的结构转变发生。考虑到由于样品的超弹特性我们很难捕捉到拉伸过程中的结构转变，如图 3.12(c)

和(d), 本工作采用热定型和热拉伸两种手段来固定和扩大拉伸过程中的结构变化。在热定型后, 取向片晶被平均分为几个片晶簇骨架, 中间由一排排 30 nm 周期左右的狭长型的孔和纳米纤维架桥分离开。如果在 40 °C 拉伸过程中发生了片晶间无定形的微相分离, 加热至 130 °C 应该会增加链的活动性, 继而扩大微相分离的效果; 最终导致狭长型孔和纳米纤维架桥的形成。相应地, 130 °C 下形成的纳米纤维和狭长型的孔可以认为是分别来源于微相分离得到的高密度和低密度区域在温度和拉伸的共同作用下发展而来的。

3.4 讨论

本章节内容主要研究了 iPP 硬弹性薄膜在 40 °C 下往复拉伸过程中的结构演化过程, 旨在理清高取向片晶簇的形变机理和硬弹性能的结构来源。根据上述研究结果, 我们可以总结出以下三个初步结论。(i) 和热塑性弹性体^[67-71]类似, 循环实验过程中有大于 96% 的弹性回复率且存在力学迟滞回线。(ii) 基于晶体结构参数 (X_c , d_{040} , L_{040} 和 f_c) 的演化, 循环形变中并没有观察到明显的不可逆的晶体破坏, 晶体参数的微小变化大都与应力诱导的可逆弹性形变相关。(iii) SAXS 二维图中提取得到的所有结构信息, 包括 L_m 、 L_{lam} 、 I_{low} 、 I_e 和 f_{LS} , 共同支持 iPP 样品的硬弹性是来源于无定形相的可逆结构转变的观点。当应变大于 ϵ_n 时可以观察到 L_m 的加速增加, 甚至可以实现其 ϵ_m 远远大于宏观应变的情况。这一现象并无法简单的用 ϵ_n 附近无定形相的模量减小来解释。由于拉伸形变是一个应变控制的过程, 无定形相的模量减小顶多只能使 ϵ_m 最大增长为和 ϵ 相等的数值。故 ϵ_m 远远大于 ϵ 的现象肯定是由某种自发发生的可逆的结构转变所驱动。考虑了所有可能的无定形高分子的可逆而自发的结构转变, ^[71]相分离的可能性最大。因此, 结合小角信号上赤道方向出现的散射极大值 (在 0.2-0.3 nm⁻¹ 附近), 本章节提出用片晶间无定形相的微相分离理论来解释硬弹性能的来源, 接下来将详细讨论这一内容。

3.4.1 无定形相的定义和形变

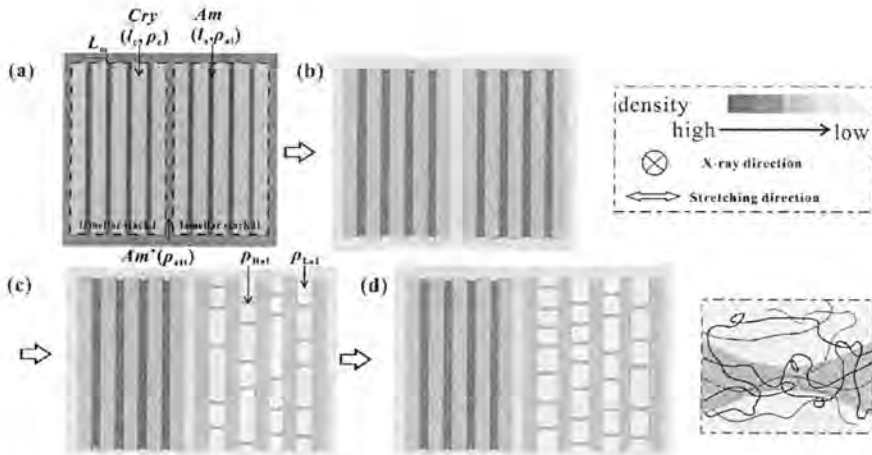


图 3.13. 取向片晶簇的形变模型示意图。其中绿色区域代表片晶层，不同程度的橙色区域代表不同密度的无定形区域。

为了方便讨论，图 3.13 绘制了片晶簇形变示意图。片晶簇是由多个片晶晶体和无定形层相间排列组成（一般是 3-10 层^[72, 73]）。由于 tie 链密度和受限的链缠结密度在不同的晶体层间的分布是有差异的，在初始硬弹性聚丙烯薄膜中存在两种无定形层，即，片晶簇内部的模量较高的片晶间无定形相（Am，含有较大的 tie 链密度和受限的链缠结密度）以及片晶簇外部模量较小的额外的无定形相（Am'，cilia 链密度较高但 tie 链密度和受限的链缠结密度较小）（详见图 3.13 (a)）。事实上，在高度取向的状态下，不同无定形相的形貌的不同是很难通过显微技术观察到的。这里假定的 Am' 是一个代表片晶簇外形变的平均场，包括无定形剪切、选择或是拉伸，影响因素较为复杂。^[74-76]Am' 其实和过去关于球晶中的无定形 gap 的定义很相近，都是将不均匀分布的片晶簇分开，且形变空间更大。^[39-41]Am 和 Am' 在取向体系中的差异主要来源于连接片晶与片晶之间的 tie 链或是受限的链缠结密度的差异，其中 Am 的密度较高，模量也相对于 Am' 来说更大些。^[40, 77-79]

这里我们想强调下 Am 的两种结构和形变特点。(i) 无定形链以 tie 链、受限的链缠结、loop 链和 cilia 链等形式存在，意味着在片晶间的一个无定形层的链分布和连接效果是分布不均匀的。通常情况下，Am 中的 tie 链密度可能在不同的片晶簇内是不一样的。因而在单轴拉伸过程中由无定形链承担的应力也是不均匀的，这一特点对于高分子混合物和本体系中发生应力诱导的微相分离是十分关键的。^[80-87]在类似于高分子/溶剂体系的动态非对称混合物中，流动场的施加可以诱导粘弹性相分离，这对于应力诱导的相分离来说是很好理解的。^[82, 88-95]在硬

弹性 iPP 薄膜中, tie 链和受限链缠结的扩散受到严格限制, 在聚合物形变中有较长的松弛时间, 而 cilia 或 loop 链扩散速度相对较快但只在局部区域运动, 其作用类似于动态非对称高分子/溶剂混合物中的溶剂的作用。(ii) 初始样品中 Am 的厚度 l_a 差不多再 10 nm 的量级 (本工作中约为 8 nm), 而片晶簇的侧向尺寸则是在微米量级。(模型图中为了更好的描述问题, 同时受到空间的限制, 我们将片晶簇的侧向尺寸进行了缩减。) 因此, Am 层是限制在具有大于 100 的纵横比的两个较硬的片晶层之间的纳米尺度空间内的。在硬的晶体和软的无定形纳米层之间的强化学连接以及大的纵横比条件下, 单轴拉伸过程中 Am 会发生明显的 Poisson 侧向收缩, 如图 3.13 (b) 所示。接下来的讨论主要关注的是, 为了补偿大应变下的 Poisson 收缩, 应力诱导的微相分离可能是无定形链形变的自然选择。

3.4.2 可逆的结构演化过程: 微相分离的成核与生长

1. stage I 和 stage II

接下来我们将具体分析除第 1 次循环外的往复实验中的三个阶段分布对应的结构转变。在拉伸过程的 stage I (图 3.13 (b)), 线弹性形变为主导, 此时片晶簇的微观应变 ε_m (主要来源于 Am) 和应变差值 $\Delta\varepsilon$ (大致代表 Am' 在拉伸方向的综合形变效果) 都随着 ε 的增加而线性增长 (如图 3.7 和 3.10 所示)。同时, 伴随着 d_{040} 和 L_{040} 的减小晶体主要进行弹性形变。可以预想到此时大部分弹性能储存在 Am、Am' 和晶体中。当形变进入 stage II (图 3.13 (c)) 时, 体系很难继续储存弹性能, 体系不稳定性出现导致了非线性的力学行为。赤道方向宽峰的出现和小角散射强度 (I_e , I_{Lam} 和 I_{low}) 的突然增加共同暗示了不同尺度的具有强密度差的区域已经开始形成。考虑到几乎没有晶体塑性破坏发生, 散射强度增长肯定来自无定形相的结构变化。 I_{Lam} 与晶体相 (ρ_c) 和 Am (ρ_{al}) 之间的密度差是成正比的, 即有, $I_{Lam} \propto (\rho_c - \rho_{al})^2 = \Delta\rho_{c-al}^2$ 。考虑到形变过程中应力分布的不均匀性, 我们猜测在 Am 中发生了微相分离产生了具有不同 tie 链密度的高低密度区域。高密度区 (ρ_{Hal}) 富含 tie 链和受限的链缠结, 而低密度区 (ρ_{Lal}) 则主要由 loop 链和 cilia 链组成, 继而贡献了赤道方向的散射信号 I_e 。因此 I_e 有如下表达式: $I_e \propto (\rho_{Hal} - \rho_{Lal})^2 = \Delta\rho_{Hal-Lal}^2$, 此时 Am 的平均密度为 $\rho_{al} \propto \overline{\rho_{Hal} + \rho_{Lal}}$ 。由以上定义, Am 中的微相分离的发生会使得 $I_e \propto \Delta\rho_{Hal-Lal}^2$, 同时在赤道方向出现一个宽的散射峰 (平均散射体尺度为 20-30 nm)。在微相分离发生之前的线弹性区, 由于晶体和无定形相间的链连接性限制了 Am 的侧向收缩, 片晶长周期 L_m 和 ε_m 的增长受到了强弹性反作用力的阻力作用。当应变大于 ε_n 后, 微相分离促使周围发

生了具有高自由度的 cilia 和 loop 链的局部扩散, 不再要求无定形相发生大尺度的侧向收缩。因此, L_m 或 ε_m 可以在 stage II 加速增长。由于应力诱导的微相分离是一个非平衡相转变问题, 假定应力水平一直保持在生长的临界应力以上, 它可以在成核后自发的进行。Am 自发的微相分离驱动了 L_m 的加速增长, 最终使得 ε_m 大于相应的 ε 。同时 ε_m 的加速增长减小了 Am 的密度 ($\rho_{al} \propto \overline{\rho_{Hal} + \rho_{Lat}}$), 最终增加了片晶簇散射信号的强度 $I_{Lam} \propto (\rho_c - \rho_{al})^2 = \Delta\rho_{c-al}^2$ 。

2. Am 中微相分离的成核

将第 2 次拉伸和其他拉伸的结果和第 1 次拉伸的结果进行对比发现, Am 的微相分离在相对低的应力水平下发生。这可能是因为第 1 次循环结束后体系中有记忆效应或者存在未完全回复的结构, 将应力恢复为 0 并不能完全重新混合这两种相结构。 I_e 在所有循环的拉伸过程中都是在屈服后开始快速增长, 且对应的宽峰随着循环次数的增加越来越明显。注意到 I_e 在第 2 次拉伸甚至从线性区开始拉伸的时候就开始增加, 而第 1 次拉伸 I_e 只有在 ε_n 后才开始增加。因此, 这种现象表明在第 1 次循环实验结束时的确有某种记忆结构存在。这种记忆结构在第 2 次或更多次循环的拉伸过程中作为微相分离发生之前的核, 降低了微相分离发生所需要的应力。故第 1 次拉伸时 ε_n 附近较高的应力可以归因于触发了微相分离的成核过程。事实上, 在第 1 次拉伸过程中的所有结构参数, 包括 I_e 、 I_{Lam} 、 I_{low} 和 L_m , 都在 ε_n 之后呈现微弱的加速增长, 且在 ε_y 之后加速的趋势越发明显。这说明 $\varepsilon_n < \varepsilon < \varepsilon_y$ 时可能发生的是应力诱导密度涨落或者说是成核的过程, 而 $\varepsilon > \varepsilon_y$ 后则对应的是微相分离发生后的核的生长过程。在成核以后, 假定应力一直保持高于生长所需的临界值水平, 微相分离可以自发进行, 这就可以很好地解释了 stage II 中 L_m 的加速增长现象。注意到微相分离可以释放之前储存的大量弹性能, 初始受拉伸的链的回缩力可能会进一步驱动微相分离的发生。

3. 片晶簇发生微相分离的偶然性 (L_m & I_{low})

当片晶簇长周期 (L_m)、晶体 (l_c) 和无定形 (l_a) 厚度以及 tie 链的密度在空间上都有一定的分布, 很难相信微相分离发生在所有的 Am 层中。而且微相分离的成核是一个偶然的过成, 一般发生在均匀溶剂中的受限区域。当 Am 的微相分离发生在某些片晶簇中, 应力的增长将减缓而后慢慢进入平台区(第 1 次拉伸)。保持低应力水平是无法在残余片晶簇中触发微相分离的成核的, 故这部分片晶簇将可能继续线弹性区的弹性形变。这样理解的话, 我们就能半定量的解释 stage II 中 $\Delta\varepsilon$ 和 I_{low} 的演化过程。我们定义一个形变单元的初始长度为 $L(0)$, 该基本形变单元是由 n 个周期的片晶-无定形组成的长周期 $L_m(0)$ 和其他片晶簇外的无定形在拉伸方向的厚度 $L_{Am'}(0)$ 组成的, 即 $L(0) = nL_m(0) + L_{Am'}(0)$ 。假定微相分离发生在

形变基本单元内的 m 个周期中, 此时有 $n > m$ 。因此还有剩下的 $(n-m)$ 个片晶周期是没有发生微相分离的, 这部分的长周期 $L_x(\varepsilon)$ 小于发生微相分离部分片晶簇的长周期 $L_m(\varepsilon)$ 。接着经过一定的计算, 可以得到 $\Delta\varepsilon$ 的表达式: $\Delta\varepsilon = \varepsilon - \varepsilon_m \approx [(n-m)(L_x(\varepsilon) - L_m(\varepsilon)) + L_{Am'}(\varepsilon)] / nL_m(0)$ 。考虑到 $n > m$ 和 $L_x(\varepsilon) < L_m(\varepsilon)$, $(n-m)(L_x(\varepsilon) - L_m(\varepsilon))$ 在 zone B 区间内是个负数值。当它的绝对值大于 $L_{Am'}(\varepsilon)$ 时, $\Delta\varepsilon$ 在 zone B 也得到负数值, 这和我们在 region I 中观察到的实验结果是一致的。未发生微相分离的片晶簇可能同样在 SAXS 二维图中贡献了部分散射极大值, 但是由其散射密度差得到的散射强度应比起发生微相分离的片晶簇而言弱得多。因此, 散射信号主要由微相分离的片晶簇决定。

在早期的报道中, beamstop 附近的散射强度 I_{low} 通常是归因于孔洞或空穴的形成, [96-98] 这一般是一个结构破坏的过程而非可逆的相转变。如果我们将 I_{low} 归结为片晶簇 ($\rho_{LS} = \overline{\rho_c + \rho_{all}}$) 与 Am' (ρ_{all}) 的散射密度差, 则其表达式为 $I_{low} \propto (\rho_{LS} - \rho_{all})^2 = \Delta\rho_{LS-all}^2$ 。然而, 如果我们考虑片晶簇内的微相分离以及 L_m 或 ε_m 的加速增加, $I_{low} \propto \Delta\rho_{LS-all}^2$ 则应该会在 ε_n 之后开始减小而不是像我们实验观察到的呈增加的趋势。事实上, I_{low} 不仅仅与密度差成正比也与散射界面成正比。由于微相分离仅发生在部分片晶簇中, 这部分片晶簇与其他片晶簇间形成了新的密度差, 继而贡献了 I_{low} 的强散射, 同时也可以解释 stage II 中 I_{low} 的加速增长。

4. stage III

在 stage III (图 3.13 (d)) 中, 应力诱导的微相分离持续进行, 所有的无定形链 (包括 Am 和 Am'), 不管是否发生相分离, 都得到进一步拉伸, 继而发生了应变硬化。第 2 次拉伸过程中的应变硬化更明显, 导致了 $L_m(\varepsilon)$ 在这一阶段相比于第 1 次拉伸的值来说大一些。由于在 $L_x(\varepsilon)$ 和 $L_{AmII}(\varepsilon)$ 随着应力增长而继续增加时 $L_m(\varepsilon)$ 的增长速度减缓了, $\Delta\varepsilon$ 转而从随应变减小的趋势变成增加的趋势, 最终在 stage III 实现了正值 (图 3.7 (b))。

3.4.2 应力诱导非平衡的可逆微相分离

在回复过程中, 所有从 X 射线结果中得到的结构参数都基本可以恢复到初始值 (除第 1 次循环以外)。和循环实验中的力学迟滞曲线相对应, 结构参数 (如 I_e 、 I_{low} 、 L_m 、 f_{LS} 、 L_{040} 和 d_{040}) 的恢复都伴随着一定的延迟, 也同样存在着迟滞环。这说明应力诱导的微相分离应是一个可逆的非平衡相转变, 它在拉伸过程中耗散了外力做的功, 同时也是硬弹性 iPP 薄膜的力学迟滞环的主要原因。

我们将带有迟滞环的非线性力学行为归因于应力诱导的片晶簇内无定形的微相分离。为了进一步强调应力的作用，图 3.14 将前两次循环过程中 L_m 和 I_c 的演化对应力作图。在应力小于微相分离所需的临界值时， L_m 和 I_c 有些微增加（第 1 次拉伸的 stage I 并没有观察到 I_c 的增加）。而一旦应力超过临界值， L_m 和 I_c 的增长都明显加速，而且尽管有些迟滞现象， L_m 和 I_c 仍然可以在回复过程中几乎完全恢复到初始值。这进一步证明了片晶间无定形微相分离的确是一个应力诱导的非平衡可逆相转变行为。

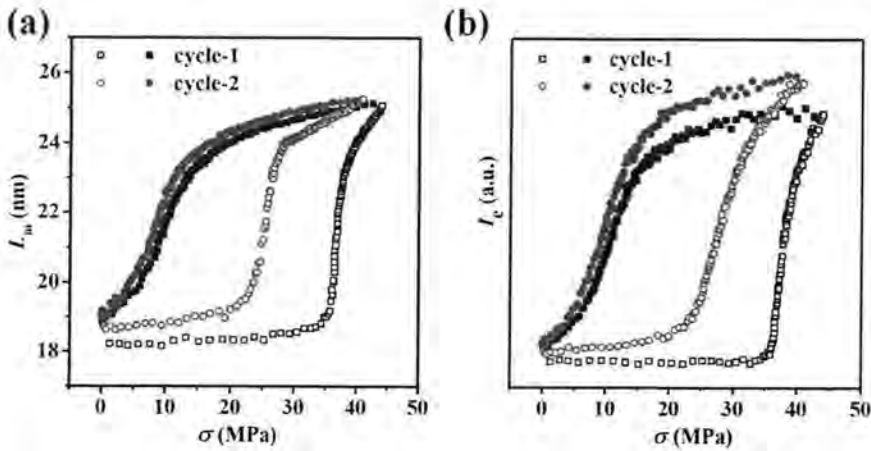


图 3.14. 前两次往复拉伸过程中 L_m (a) 和 I_c (b) 随应力变化而变化的曲线。空心和实心的点分别代表拉伸和回复的过程。

在拉伸过程中，微相分离、成孔、晶体熔融或滑移都可能在半晶高分子材料中触发力学不稳定性，但哪种机理先发生则取决于晶体和无定形的相对强度和激发这些结构转变所需要的临界应力大小。在无定形相中，相比于微相分离成高分子区和空气或真空区（成孔过程）明显要难于微相分离为高低密度区。但微相分离到成孔的转变在合适的拉伸速率和松弛时间的条件下也是有可能发生的。通过慢速拉伸或蠕变过程，可逆的微相分离也是有可能转变为不可逆的成孔过程的。^[58, 99]另一方面，晶体滑移对于链方向的剪切力更敏感。晶体破坏还是无定形微相分离先发生不仅仅取决于他们的相对强度，还和外力是如何施加在样品上有关。在本工作中，由于片晶簇沿着拉伸方向平行排列，剪切力相对较弱，故基本可以忽略晶体滑移或是晶体破坏。而且，片晶簇在受到垂直于片晶法向方向的拉伸力时，Poisson 收缩效应很强，这可能可以解释线弹区 L_{040} 和 d_{040} 的大幅下降。如果弯曲刚度较低或是有其他波动或扰动存在时，和软/硬复合纳米片层材料类似，微屈曲也有可能同时发生。^[100, 101]当对各向同性的半晶高分子材料施加拉伸应变

时,某些晶体会承受足够大的剪切力,继而晶体滑移或熔融可能的确会率先发生,耗散弹性能,这一过程无形中减小了无定形相发生微相分离的可能性。

类似的现象也在硬弹性聚乙烯体系中观察到过,这说明应力诱导的橡胶态的微相分离可能是一种普适的形变机理,决定了硬弹性材料或其他嵌段共聚物弹性体的超弹性能。而且,具有较大的纵横比的层状结构和软硬层间不均匀分布的连接性应该是实现超弹性的首要条件。这两个条件限制了应力作用下的 Poisson 收缩,同时由于受力不均将链与链区分开。和胶体或弹性体中动态键或相转变的增韧机制类似,^[71]硬弹性材料中的微相分离可以有效耗散外力做功,但同时也是一种可逆的结构转变机制。引入微相分离机制对于设计高性能超弹材料有一定的指导意义。^[33,97,102-106]此外,微相分离产生的赤道方向散射极大值对应的周期(20-30 nm)很可能本质上与分子链的均方回转半径(约 25 nm)有关,决定了后拉伸得到的微孔隔膜中孔的侧向尺寸(约为 20-40 nm)。

3.5 小结

本章节工作采用同步辐射 SAXS 和 WAXD 在线检测手段,研究了硬弹性 iPP 薄膜在往复拉伸过程中的结构演化。和大多数半晶高分子中涉及到的晶体滑移和其他晶体形变模型形成鲜明对比,除了过程中应力诱导的可逆弹性形变,本实验中所有晶体参数(包括结晶度 X_c , 晶面间距 d_{040} , 相关长度 L_{040} 和链取向 f_c)都基本在循环实验结束后恢复为初始值,这说明基本没有晶体的塑性破坏发生。基于 SAXS 数据的详细分析,我们提出了应力诱导可逆的片晶间无定形相的微相分离来解释循环实验中屈服附近赤道方向的周期信号、加速增长的片晶周期 L_m 以及不同区域的散射强度(I_m 和 I_e)的增长。微相分离的成核和生长过程是可逆的,和观察到的结构演化过程以及三个不同阶段的力学行为符合的很好。此外,硬弹性聚乙烯薄膜中也有类似现象,说明了应力诱导的微相分离对于硬弹性材料而言具有一定的普适性。

参考文献

- [1] Polyolefins market by types, applications & geography – Global trends & forecasts to 2018. [J]. Markets and Markets. www.marketsandmarkets.com.
- [2] The physics of deformation and fracture of polymers[M]. Argon, A. S., Eds.; Cambridge University Press: 2013.
- [3] S. Patlazhan, Y. Remond. Structural mechanics of semicrystalline polymers prior to the yield point: a review[J]. Journal of Materials Science. 2012, 47(19): 6749-6767
- [4] R. Séguéla. Plasticity of semi-crystalline polymers: Crystal slip versus melting-recrystallization[J]. E-Polymers. 2007: 1-20
- [5] D. Bonn, M.M. Denn, L. Berthier, et al. Yield stress materials in soft condensed matter[J]. Reviews of Modern Physics. 2017, 89(3): 035005
- [6] R. Young, P. Bowden. Twinning and martensitic transformations in oriented high-density polyethylene[J]. Philosophical Magazine. 1974, 29(5): 1061-1073
- [7] M. Bevis, E. Crellin. The geometry of twinning and phase transformations in crystalline polyethylene[J]. Polymer. 1971, 12(11): 666-684
- [8] Z. Bartczak, R.E. Cohen, A.S. Argon. Evolution of the crystalline texture of high-density polyethylene during uniaxial compression[J]. Macromolecules. 1992, 25(18): 4692-4704
- [9] B. Crist, C.J. Fisher, P.R. Howard. Mechanical properties of model polyethylenes: tensile elastic modulus and yield stress[J]. Macromolecules. 1989, 22(4): 1709-1718
- [10] W. O'Kane, R. Young. The role of dislocations in the yield of polypropylene[J]. Journal of Materials Science Letters. 1995, 14(6): 433-435
- [11] W.J. O'kane, R.J. Young, A.J. Ryan. The effect of annealing on the structure and properties of isotactic polypropylene films[J]. Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics. 1995, 34(4): 427-458
- [12] A. Peterlin. Molecular model of drawing polyethylene and polypropylene[J]. Journal of Materials Science. 1971, 6(6): 490-508
- [13] Structure and properties of oriented polymers[M]. Ward, I. M., Eds.; Springer Science & Business Media: 2012.
- [14] H.J.M. Caelers, L.E. Govaert, G.W.M. Peters. The prediction of mechanical performance of isotactic polypropylene on the basis of processing conditions[J]. Polymer (United Kingdom). 2016, 83: 116-128
- [15] M.P.F. Pepels, L.E. Govaert, R. Duchateau. Influence of the Main-Chain Configuration on the Mechanical Properties of Linear Aliphatic Polyesters[J]. Macromolecules. 2015, 48(16): 5845-

5854

- [16] Y. Men, J. Rieger, G. Strobl. Role of the Entangled Amorphous Network in Tensile Deformation of Semicrystalline Polymers[J]. *Physical Review Letters*. 2003, 91(9): 955021-955024
- [17] P.J. Flory, D.Y. Yoon. Molecular morphology in semicrystalline polymers[J]. *Nature*. 1978, 272(5650): 226-229
- [18] *The physics of polymers*[M]. Third edition ed.; Strobl, G. R., Eds.; Springer: 1997; Vol. 2.
- [19] Z. Jiang, Y. Tang, J. Rieger, et al. Two lamellar to fibrillar transitions in the tensile deformation of high-density polyethylene[J]. *Macromolecules*. 2010, 43(10): 4727-4732
- [20] Y. Wang, Y. Lu, J. Zhao, et al. Direct formation of different crystalline forms in butene-1/ethylene copolymer via manipulating melt temperature[J]. *Macromolecules*. 2015, 47(24): 8653-8662
- [21] W.J. O'Kane, R.J. Young, A.J. Ryan, et al. Simultaneous SAXS/WAXS and d.s.c. analysis of the melting and recrystallization behaviour of quenched polypropylene[J]. *Polymer*. 1994, 35(7): 1352-1358
- [22] A. Rozanski, A. Galeski. Crystalline Lamellae Fragmentation during Drawing of Polypropylene[J]. *Macromolecules*. 2015, 48(15): 5310-5322
- [23] A. Pawlak, A. Galeski, A. Rozanski. Cavitation during deformation of semicrystalline polymers[J]. *Progress in Polymer Science*. 2014, 39(5): 921-958
- [24] A. Pawlak, A. Galeski. Plastic deformation of crystalline polymers: The role of cavitation and crystal plasticity[J]. *Macromolecules*. 2005, 38(23): 9688-9697
- [25] A. Pawlak. Cavitation during tensile deformation of high-density polyethylene[J]. *Polymer*. 2007, 48(5): 1397-1409
- [26] T.A. Tervoort, L.E. Govaert. Craze-initiation kinetics in polystyrene[J]. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*. 2004, 42(11 SPEC. ISS.): 2066-2073
- [27] J.A.W. van Dommelen, M. Poluektov, A. Sedighiamiri, et al. Micromechanics of semicrystalline polymers: Towards quantitative predictions[J]. *Mechanics Research Communications*. 2016, 80: 4-9
- [28] B. Crist, J.M. Schultz. Polymer spherulites: A critical review[J]. *Progress in Polymer Science*. 2016, 56: 1-63
- [29] J. Graham, R. Alamo, L. Mandelkern. The effect of molecular weight and crystallite structure on yielding in ethylene copolymers[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 1997, 35(2): 213-223
- [30] R.J. Young. Screw dislocation model for yield in polyethylene[J]. *Materials Forum*. 1988, 11:

210-216

- [31] Z. Bartczak, A. Galeski. Yield and plastic resistance of α -crystals of isotactic polypropylene[J]. *Polymer*. 1999, 40(13): 3677-3684
- [32] F. Detrez, S. Cantournet, R. Seguela. Plasticity/damage coupling in semi-crystalline polymers prior to yielding: Micromechanisms and damage law identification[J]. *Polymer*. 2011, 52(9): 1998-2008
- [33] B. Xiong, O. Lame, J.M. Chenal, et al. In-situ SAXS study of the mesoscale deformation of polyethylene in the pre-yield strain domain: Influence of microstructure and temperature[J]. *Polymer (United Kingdom)*. 2014, 55(5): 1223-1227
- [34] D. Tschamuter, M. Jerabek, Z. Major, et al. Irreversible deformation of isotactic polypropylene in the pre-yield regime[J]. *European Polymer Journal*. 2011, 47(5): 989-996
- [35] J.P. Sethna, M.K. Bierbaum, K.A. Dahmen, et al. Deformation of crystals: Connections with statistical physics[J]. *Annual Review of Materials Research*. 2017, 47: 217-246
- [36] Y. Lin, L. Meng, L. Wu, et al. A semi-quantitative deformation model for pore formation in isotactic polypropylene microporous membrane[J]. *Polymer*. 2015, 80: 214-227
- [37] X. Li, L. Meng, Y. Lin, et al. Preparation of Highly Oriented Polyethylene Precursor Film with Fibril and Its Influence on Microporous Membrane Formation[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2016, 217(8): 974-986
- [38] Y. Lu, Y. Wang, R. Chen, et al. Cavitation in Isotactic Polypropylene at Large Strains during Tensile Deformation at Elevated Temperatures[J]. *Macromolecules*. 2015, 48(16): 5799-5806
- [39] J. Schultz. Rapid small-angle and wide-angle x-ray studies of crystallization behavior in polymers[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 1976, 14(12): 2291-2311
- [40] S. Jabbari-Farouji, O. Lame, M. Perez, et al. Role of the Intercrystalline Tie Chains Network in the Mechanical Response of Semicrystalline Polymers[J]. *Physical Review Letters*. 2017, 118(21): 217802
- [41] B.B. Sauer, B.S. Hsiao. Effect of the heterogeneous distribution of lamellar stacks on amorphous relaxations in semicrystalline polymers[J]. *Polymer*. 1995, 36(13): 2553-2558
- [42] K.H. Nitta, M. Takayanagi. Novel proposal of lamellar clustering process for elucidation of tensile yield behavior of linear polyethylenes[J]. *Journal of Macromolecular Science - Physics*. 2003, 42 B(1): 107-126
- [43] M. Takayanagi, K.H. Nitta, O. Kojima. Application of lamellar clustering theory to isotactic polypropylene and direct observation of lamellar cluster morphology by electron microscopy[J]. *Journal of Macromolecular Science - Physics*. 2003, 42 B(5): 1049-1059
- [44] H. Zhou, G. Wilkes. Orientation-dependent mechanical properties and deformation

- morphologies for uniaxially melt-extruded high-density polyethylene films having an initial stacked lamellar texture[J]. *Journal of Materials Science*. 1998, 33(2): 287-303
- [45] V. Gerasimov, Y.V. Genin, D.Y. Tsvankin. Small-angle x-ray study of deformed bulk polyethylene[J]. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*. 1974, 12(10): 2035-2046
- [46] B.M. Ginzburg, A.A. Shepelevskii, N. Sultanov, et al. Supermolecular mobility and new concept of supermolecular organization in oriented semicrystalline polymers[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part B*. 2002, 41(2): 357-385
- [47] L. Fu, Z. Jiang, H.F. Enderle, et al. Stretching temperature and direction dependency of uniaxial deformation mechanism in overstretched polyethylene[J]. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*. 2014, 52(10): 716-726
- [48] Y. Tang, Z. Jiang, Y. Men, et al. Uniaxial-deformation-of overstretched polyethylene: In-situ synchrotron small angle X-ray scattering study[J]. *Polymer*. 2007, 48(17): 5125-5132
- [49] K.-H. Nitta, H. Nomura. Stress-strain behavior of cold-drawn isotactic polypropylene subjected to various drawn histories[J]. *Polymer*. 2014, 55(25): 6614-6622
- [50] M. Al-Hussein, G.R. Davies, I.M. Ward. Mechanical properties of oriented low-density polyethylene with an oriented lamellar-stack morphology[J]. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*. 2000, 38(5): 755-764
- [51] P. Arora, Z. Zhang. Battery Separators[J]. *Chemical Reviews*. 2004, 104(10): 4419-4462
- [52] V. Deimede, C. Elmasides. Separators for Lithium-Ion Batteries: A Review on the Production Processes and Recent Developments[J]. *Energy Technology*. 2015, 3(5): 453-468
- [53] R.S. Bladwin. A Review of State-of-the-Art Separator Materials for Advanced Lithium-Based Batteries for Future Aerospace Missions[J]. 2009, (NASA/TM-2009-215590, E-16879):
- [54] X. Chen, R. Xu, J. Xie, et al. The study of room-temperature stretching of annealed polypropylene cast film with row-nucleated crystalline structure[J]. *Polymer*. 2016, 94: 31-42
- [55] Q. Cai, R. Xu, S. Wu, et al. Influence of annealing temperature on the lamellar and connecting bridge structure of stretched polypropylene microporous membrane[J]. *Polymer International*. 2015, 64(3): 446-452
- [56] B. Sprague. Relationship of structure and morphology to properties of "hard" elastic fibers and films[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*. 1973, 8(1-2): 157-187
- [57] H. Noether, W. Whitney, X-ray diffraction and morphology of crystalline, hard, elastic materials[M]. In *Aktuelle Probleme der Polymer-Physik IV*, Springer: 1973; pp 991-1005.
- [58] X. Li, Y. Lin, F. Su, et al. Stabilization Mechanism of Micropore in High-Density Polyethylene: A Comparison between Thermal and Mechanical Pathways[J]. *Macromolecular Materials and*

- Engineering. 2017, 302(10): 1700178-n/a
- [59] C. Declet-Perez, L.F. Francis, F.S. Bates. Cavitation in Block Copolymer Modified Epoxy Revealed by In Situ Small-Angle X-Ray Scattering[J]. *ACS Macro Letters*. 2013, 2(10): 939-943
- [60] L. Meng, J. Li, K. Cui, et al. A simple constrained uniaxial tensile apparatus for in situ investigation of film stretching processing[J]. *Review of Scientific Instruments*. 2013, 84(11): 115104
- [61] P.H. Hermans, P. Platzek. Beiträge zur Kenntnis des Deformationsmechanismus und der Feinstruktur der Hydratzellulose - IX. Über die theoretische Beziehung zwischen Quellungsanisotropie und Eigendoppelbrechung orientierter Fäden[J]. *Kolloid-Zeitschrift*. 1939, 88(1): 68-72
- [62] A.T. Jones, J.M. Aizlewood, D. Beckett. Crystalline forms of isotactic polypropylene[J]. *Die Makromolekulare Chemie*. 1964, 75(1): 134-158
- [63] H. Klug, L. Alexander, X-Ray Diffraction Procedures for Crystalline and Amorphous Solids[M]. Eds.; Wiley-Interscience, New York, NY, USA: 1974.
- [64] F. Balta-Calleja, C. Vonk, X-ray scattering of synthetic polymers[M]. Eds.; Elsevier Science Ltd: 1989; Vol. 8.
- [65] L.E. Alexander, X-ray diffraction methods in polymer science[M]. Eds.; 1969.
- [66] N. Stribeck, X-ray scattering of soft matter[M]. Eds.; Springer Science & Business Media: 2007.
- [67] M.K. Mahanthappa, L.S. Lim, M.A. Hillmyer, et al. Control of Mechanical Behavior in Polyolefin Composites: Integration of Glassy, Rubbery, and Semicrystalline Components[J]. *Macromolecules*. 2007, 40(5): 1585-1593
- [68] Y. Cohen, R.J. Albalak, B.J. Dair, et al. Deformation of oriented lamellar block copolymer films[J]. *Macromolecules*. 2000, 33(17): 6502-6516
- [69] W. Shi, G.H. Fredrickson, E.J. Kramer, et al. Mechanics of an Asymmetric Hard-Soft Lamellar Nanomaterial[J]. *ACS Nano*. 2016, 10(2): 2054-62
- [70] J. Stasiak, A. Zaffora, M.L. Costantino, et al. A real time SAXS study of oriented block copolymers during fast cyclical deformation, with potential application for prosthetic heart valves[J]. *Soft Matter*. 2011, 7(24): 11475-11482
- [71] X. Zhao. Multi-scale multi-mechanism design of tough hydrogels: building dissipation into stretchy networks[J]. *Soft Matter*. 2014, 10(5): 672-687
- [72] K.H. Nitta, M. Takayanagi. Tensile yield of isotactic polypropylene in terms of a lamellar-cluster model[J]. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*. 2000, 38(8): 1037-

1044

- [73] Y.L. Huang, N. Brown. Dependence of slow crack growth in polyethylene on butyl branch density: morphology and theory[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 1991, 29(1): 129-137
- [74] H.W.H.M. Janszen, T.A. Tervoort, P. Cifra. Bimodality in the spatial segment density distribution of gaussian chains[J]. *Macromolecules*. 1996, 29(17): 5678-5687
- [75] J. Kang, S. Yuan, Y.-l. Hong, et al. Unfolding of Isotactic Polypropylene under Uniaxial Stretching[J]. *Acs Macro Letters*. 2016, 5(1): 65-68
- [76] R. Masurel, P. Gelineau, S. Cantournet, et al. Role of dynamical heterogeneities on the mechanical response of confined polymer[J]. *Physical Review Letters*. 2017, 118(4): 047801
- [77] M.C.M. van der Sanden, H.E.H. Meijer, T.A. Tervoort. Deformation and toughness of polymeric systems: 2. Influence of entanglement density[J]. *Polymer*. 1993, 34(14): 2961-2970
- [78] Y.-l. Hong, W. Chen, S. Yuan, et al. Chain Trajectory of Semicrystalline Polymers As Revealed by Solid-State NMR Spectroscopy[J]. *Acs Macro Letters*. 2016, 5(3): 355-358
- [79] S. Yuan, Z. Li, Y.L. Hong, et al. Folding of Polymer Chains in the Early Stage of Crystallization[J]. *Acs Macro Letters*. 2015, 4(12): 1382-1385
- [80] Z. Jiang, L. Fu, Y. Sun, et al. Deformation-induced phase separation in blends of poly(ϵ -caprolactone) with poly(vinyl methyl ether)[J]. *Macromolecules*. 2011, 44(17): 7062-7065
- [81] R. Séguela, J. Prud'homme. Structural and mechanical properties of a polyethylene-based thermoplastic elastomer[J]. *Polymer*. 1989, 30(8): 1446-1455
- [82] T. Koyama, T. Araki, H. Tanaka. Fracture Phase Separation[J]. *Physical Review Letters*. 2009, 102(6): 065701
- [83] A. Onuki, R. Yamamoto, T. Taniguchi. Viscoelastic effects and shear-induced phase separation in polymer solutions[M]. In *Formation and Dynamics of Self-Organized Structures in Surfactants and Polymer Solutions*, Kawasaki, K.; Lindman, B.; Okabayashi, H., Eds. Steinkopff: Darmstadt, 1997; 10.1007/BFb0111049pp 150-157.
- [84] A.N. Semenov, A.V. Subbotin. Phase separation kinetics in unentangled polymer solutions under high-rate extension[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 2017, 55(7): 623-637
- [85] C. Rangel-Nafaile, A.B. Metzner, K.F. Wissbrun. Analysis of stress-induced phase separations in polymer solutions[J]. *Macromolecules*. 1984, 17(6): 1187-1195
- [86] M. Kristiansen, M. Werner, T. Tervoort, et al. The Binary System Isotactic Polypropylene/Bis(3,4-dimethylbenzylidene)sorbitol: Phase Behavior, Nucleation, and Optical Properties[J]. *Macromolecules*. 2003, 36(14): 5150-5156

- [87] N.-K. Lee, D. Diddens, H. Meyer, et al. Local Chain Segregation and Entanglements in a Confined Polymer Melt[J]. *Physical Review Letters*. 2017, 118(6): 067802
- [88] Y. Komatsu, H. Tanaka. Roles of energy dissipation in a liquid-solid transition of out-of-equilibrium systems[J]. *Physical Review X*. 2015, 5(3):
- [89] M. Kobayashi, H. Tanaka. The reversibility and first-order nature of liquid-liquid transition in a molecular liquid[J]. *Nature Communications*. 2016, 7: 13438
- [90] H. Tanaka. Viscoelastic phase separation[J]. *Journal of Physics Condensed Matter*. 2000, 12(15): R207-R264
- [91] T. Araki, H. Tanaka. Three-dimensional numerical simulations of viscoelastic phase separation: Morphological characteristics[J]. *Macromolecules*. 2001, 34(6): 1953-1963
- [92] H. Hasegawa, H. Tanaka, K. Yamasaki, et al. Bicontinuous Microdomain Morphology of Block Copolymers: 1: Tetrapod-Network Structure of Polystyrene-Polyisoprene Diblock Polymers[J]. *Macromolecules*. 1987, 20(7): 1651-1662
- [93] M. Fujimura, T. Hashimoto, H. Hawaii. Small-Angle X-ray Scattering Study of Perfluorinated Ionomer Membranes. 1. Origin of Two Scattering Maxima[J]. *Macromolecules*. 1981, 14(5): 1309-1315
- [94] A. Onuki, Phase transition dynamics[M]. Eds.; Cambridge University Press: 2002.
- [95] H. Tanaka. General view of a liquid-liquid phase transition[J]. *Physical Review E - Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics*. 2000, 62(5 B): 6968-6976
- [96] A. Rozanski, A. Galeski, M. Debowska. Initiation of cavitation of polypropylene during tensile drawing[J]. *Macromolecules*. 2011, 44(1): 20-28
- [97] X. Chen, F. Ly, F. Su, et al. Deformation mechanism of iPP under uniaxial stretching over a wide temperature range: An in-situ synchrotron radiation SAXS/WAXS study[J]. *Polymer*. 2017, 118: 12-21
- [98] X. Li, Y. Lin, Y. Ji, et al. Strain and temperature dependence of deformation mechanism of lamellar stacks in HDPE and its guidance on microporous membrane preparation[J]. *Polymer*. 2016, 105: 264-275
- [99] X. Li, Y. Lin, F. Su, et al. Mechanical energy and thermal effect controlled micropore nucleation and-growth mechanism in oriented high density polyethylene[J]. *Polymer*. 2017, 133: 240-249
- [100] A. Makke, M. Perez, O. Lame, et al. Nanoscale buckling deformation in layered copolymer materials[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2012, 109(3): 680-685
- [101] A. Makke, O. Lame, M. Perez, et al. Nanoscale buckling in lamellar block copolymers: a molecular dynamics simulation approach[J]. *Macromolecules*. 2013, 46(19): 7853-7864

- [102] F. Lv, X. Chen, C. Wan, et al. Deformation of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene Precursor Fiber: Crystal Slip with or without Melting[J]. *Macromolecules*. 2017, 50(17): 6385-6395
- [103] M. An, H. Xu, Y. Lv, et al. An in situ small-angle X-ray scattering study of the structural effects of temperature and draw ratio of the hot-drawing process on ultra-high molecular weight polyethylene fibers[J]. *Rsc Advances*. 2016, 6(56): 51125-51134
- [104] F. Spieckermann, G. Polt, H. Wilhelm, et al. Dislocation Movement Induced by Molecular Relaxations in Isotactic Polypropylene[J]. *Macromolecules*. 2017, 50(17): 6362-6368
- [105] I.-C. Yeh, J.W. Andzelm, G.C. Rutledge. Mechanical and Structural Characterization of Semicrystalline Polyethylene under Tensile Deformation by Molecular Dynamics Simulations[J]. *Macromolecules*. 2015, 48(12): 4228-4239
- [106] D. Liu, J. Kang, M. Xiang, et al. Effect of annealing on phase structure and mechanical behaviors of polypropylene hard elastic films[J]. *Journal of Polymer Research*. 2013, 20(5)

第 4 章 取向片晶形变行为的温度依赖性

4.1 引言

拉伸过程中的非线性力学行为（如屈服、应变软化和应变硬化）和微观结构演化之间的关系是半晶高分子材料研究中长期存在的问题，具有非平衡的特点，同时也是预测高分子材料的服役性能和指导高性能产品的生产所要求的基本认知。^[1-3]为了预测材料的服役性能，首先需理清其结构与性能的重要性，这对材料加工过程也是同样重要。工业生产高性能高分子材料产品，例如纤维材料，^[4-7]双向拉伸薄膜，^[8-10]微孔薄膜^[11-15]等等，不仅仅涉及到液体到晶体的固化过程同时也需要在后拉伸过程中经历晶体形变和相转变过程。^[16]例如，超高分子量聚乙烯（UHMWPE）纤维的高强度是由片晶晶体在熔点附近的后拉伸过程中转变为伸直链晶体而获得的。^[17-19]而双向拉伸薄膜的生产过程中的后拉伸则是根据原料性质的不同，在熔点或者玻璃化转变温度附近进行的。^[20-22]锂离子电池的聚丙烯干法单拉微孔隔膜的生产同样需要涉及到两步拉伸，包括室温附近的冷拉和接近熔点附近的热拉。^[23-25]其中，前者对应的是片晶的分离，而后者则主要是通过片晶-纤维晶转化来实现微孔的扩大。^[26, 27]工业加工过程中，高应变速率的拉伸在不同温度区间内驱动预制膜/纤维内初始结构的破坏和重构。但目前工业界和学术界仍没有完全理解这一加工过程所涉及到的非平衡物理问题和对应的非线性力学行为。

前人曾经针对半晶高分子材料的非线性力学行为提出多种形变机理，如位错诱导的晶体滑移^[28-34]，熔融再结晶^[35, 36]，微孔形成^[37-39]和微相分离^[40, 41]等等。Young 的理论将半晶高分子（如 iPP 和 PE）在 T_g 温度以上发生的塑性屈服归因于晶体的位错成核，^[32, 34, 42-45]而片晶滑移以及晶体成块的破碎则被认为是诱导纤维化材料的非线性力学行为的原因。^[46, 47]此外，应力诱导的熔融再结晶似乎更容易在熔点附近发生。^[48-50]在我们以往关于 UHMWPE 的工作中，通过熔融发生的晶体滑移被用来解释所有温度区间的屈服和应变硬化，而在高温区间的应变硬化则仅来源于通过滑移面而非熔融发生的晶体滑移。^[6, 51]而在由无规取向的片晶组成的聚丙烯薄膜中，低温下（ $<80^\circ\text{C}$ ）的屈服主要来源于晶体的无定形化，随着应变增加发生晶块的旋转和重新取向。^[52]除了晶体，在研究塑性形变机理的过程中还可以跟踪晶体和无定形区内的孔洞的生成。一般情况下，低温下孔洞的发生伴随着应力发白的现象。^[15, 38, 47, 53-55]在不同的外力和温度的作用条件下，孔洞可能发生在屈服前或者屈服后。^[38, 56-59]此外，最近我们采用同步辐射小角和宽角 X

射线散射技术在线研究具有高取向片晶的聚丙烯薄膜拉伸过程和往复拉伸过程中的结构演化,提出了用应力诱导片晶间无定形区的微相分离来诱导触发屈服过程的理论(详见第 3 章)。尽管所有的形变机理都有相应的实验证据支持,经过几十年的努力,形变机理的普适性仍存在一定的争议:特定的样品用不同的制备方法和不同的拉伸测试条件(如温度和应变速率),可能会对对应着不同的形变机理。

尽管半晶高分子材料中通常存在着一些较大尺度的形貌结构,特别是球晶,作为半晶高分子的特征结构单元,由 3-10 个平行片晶组成的片晶簇^[60-63],通常被认为是拉伸过程中的基本结构单元。研究半晶高分子材料的形变机理难就难在其多尺度结构的互相干扰,从单独的片晶,到多层片晶组成的片晶簇,再到更大尺度的球晶和微纤等等。在球晶中对于各向同性分布的片晶簇,若施加单轴拉伸应力将会得到复杂的应力分布,对应着复杂的三维应力张量。^[64,65]显然,将一个简单的应力-应变曲线和多尺度的不同结构对应起来是一个艰巨的任务和挑战。温度的影响是研究半晶高分子的塑性形变的另一个重要的议题。^[6,15,18,34,52,58,63]除了熔点 T_m 和玻璃化转变温度 T_g , α 松弛温度 T_α 可根据晶体内链的活动性不同将温度区间区分开来。 α 松弛现象在核磁等谱学实验^[66-73]和不同样品体系的可拉伸形变能力的研究^[72,74-77]中都得到验证了。在 α 松弛过程中,核磁共振实验(NMR)发现晶区存在热激发的螺旋跳跃运动(helical jump motions)而非是直接将链从晶体内部拉出。^[70,72]对于低过冷度条件下得到的晶体是规整折叠的有序(ordered)结构,局部的螺旋跳跃运动可以导致晶区和无定形区发生链扩散;但对于高过冷度条件下得到的结构是无序(disordered)的,内部链折叠是不规则的,这种螺旋跳跃运动并不会导致晶区和无定形区的链扩散。^[70,71,73,78]在温度作用下 α 松弛使得分子链通过螺旋跳跃运动可以自由进出晶体,继而重新调整了无定形区,对 tie 链附近的局部应力分布进行了重新调整,最终可以防止在晶体熔融未可发生的条件下绷紧的 tie 链发生断裂。结合同步辐射 X 射线小角和宽角散射技术在线研究技术,跟踪具有简单模型结构的样品在宽温度范围内拉伸过程中的结构演化可以作为研究宽应变-温度区间的特定形变机理的一种有效方法,有助于建立特定外场条件下结构演化和非线性力学行为之间的关系。

在本章节工作中,我们采用 SR SAXS/WAXD 的超快在线检测技术,研究了由高取向片晶簇组成的等规聚丙烯预制膜的在宽温度范围(30-160 °C)内拉伸形变过程中的结构演化过程。对应于 T_α 和熔融起始温度 T_{onset} ,我们以 80 °C (T_α) 和 135 °C (T_{onset}) 为边界将实验温度分为三个温度区间: region I ($T_p < T_d < T_\alpha$), region II ($T_\alpha < T_d < T_{\text{onset}}$) 和 region III ($T_{\text{onset}} < T_d < T_m$)。三个应变区间内的不同形变

行为,包括线性和超弹性形变,通过晶体滑移发生的塑性形变以及熔融再结晶等,是由应变和温度的耦合作用影响和决定的。

4.2 实验部分

4.2.1 原料参数

本章节实验所采用的等规聚丙烯 (iPP) 挤出粒料 (牌号 F401) 是由中国石化扬子石油化工有限公司提供。数均分子量和重均分子量分别为 162 kg/mol 和 537 kg/mol。其熔体流动指数是 2.0 g/10 min (在 230 °C, 2.16 kg 负载标准条件测试得到), 等规度大于 96%。

4.2.2 样品制备

本章节样品同样采用本课题组自制的挤出流延设备制备得到。模头宽度为 160 mm, 厚度设置为 1 mm。风刀置于口模出口处冷却熔体样品。从加料区开始各区温度分别设置为 180、195、220 和 235 °C, 口模温度为 220 °C。同样基于第 2 章实验结果, 为制备仅含有取向片晶的硬弹性聚丙烯薄膜, 本次实验的流延辊和冷却辊温分别设置为 110 °C 和 60 °C, 拉伸比设置为 84。^[79]样品在 140 °C 烘箱中退火 1h。退火过程中样品处于定长状态, 同时利用风扇带动烘箱内部空气循环以保证样品表面温度的均匀性。实验前, 利用宽角 X 射线衍射计算得到的初始结晶度在 64% 左右, 样品在 40 °C 下以设定应变为 80% 的条件进行往复拉伸实验, 可以获得高于 90% 的弹性回复率。至此, 硬弹性聚丙烯薄膜样品的制备已完成。由图 4.1 的偏光显微镜照片对比可知, 在初始样品中并没有观察到球晶形貌, 体系中只有取向片晶结构。



图 4.1. 采用偏光显微镜透射模式测试结果: (a) 正常模式, 箭头代表流延机器方向 (M); (b) 流延机器方向与起偏器偏振方向 (P) 成 0°; (c) 起偏器偏振方向与流延机器方向成 45°。A 代表的箭头指的是检偏器的偏振方向。

由于硬弹性聚丙烯薄膜的初始结构是由高度取向的片晶簇组成,且没有更大尺寸形貌如球晶的干扰,硬弹性聚丙烯薄膜可以认为是一种用来研究片晶簇的本征形变机理的理想模型材料之一。为了更容易让读者理解,图4.2绘制了串联的取向片晶簇模型图。图中提供了一个由3-10组平行排列的无定形层(A_m)和片晶层(Cry)组成的片晶簇的放大图,而这一片晶簇周围还存在着其他的残余无定形区。如果沿着片晶层的法向方向施加拉伸形变,可以通过长周期L_m的形变量来定义片晶簇的微观应变ε_m: ε_m(ε)=(L_m(ε)-L_{m0})/L_{m0}×100%。其中,L_m(ε)和L_{m0}分别是拉伸过程中在宏观应变为ε和0时对应的长周期。由于Cry的模量通常比A_m的模量高了2-3个数量级,^[80-82]故L_m(ε)的主要形变量来自A_m。而宏观应变ε指的是标准的工程应变,“宏观”只是为了和片晶层的“微观”应变进行区分,方便接下来的讨论。利用宏观应变减去微观应变,可以得到应变差值Δε(ε)=ε-ε_m(ε)。应变差值可以反映线弹性区片晶簇外无定形链的形变,也可以反映非线性形变区间内的塑性行为,如晶体的滑移和熔融再结晶等等。当片晶簇的法向方向和拉伸方向重合时,硬弹性聚丙烯薄膜的基本重复形变单元可以认为是由三种元素组成的简单力学串联模型:片晶层Cry,片晶间无定形层A_m以及残余的无定形区。

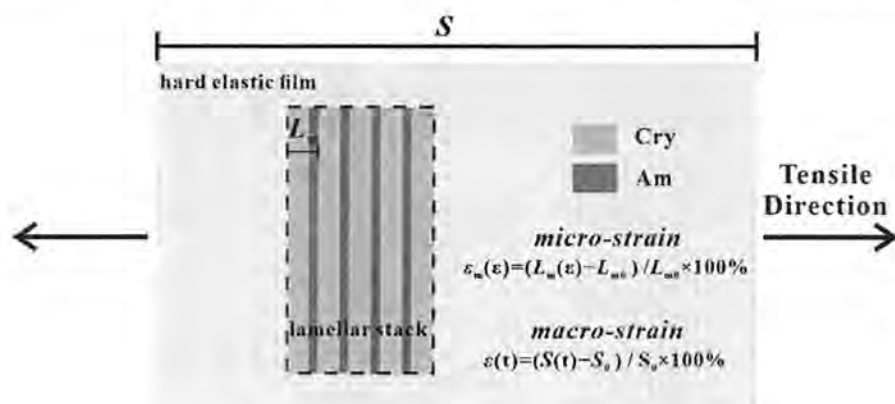


图4.2. 聚丙烯样品中串联的片晶簇模型图。其中一个片晶簇被放大。Cry(绿色区)代表的是片晶晶体,Am(橙色区)代表的是片晶簇内的无定形层。

4.2.2 样品结构与性能表征

1. 热分析

如图4.3(a)所示,采用动态力学热分析法(DMTA;美国TA公司Q800)测试上述iPP硬弹性薄膜的温度扫描下的动态力学响应特征。测试条件采用拉伸模式,频率为1 Hz,升温速率为3 K/min。根据损耗因子(tan δ)随温度变化的演化曲线,可以定义出聚丙烯预制膜的α松弛和β松弛温度分别为80 °C(T_α)

和 16°C (T_β)。如图 4.3 (b) 所示, 采用差示扫描量热法 (DSC; 美国 TA 公司 Q2000) 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升降温速率进行升温扫描实验, 有熔融峰位置得知该样品的熔点温度 (T_m) 约为 162°C , 且在 140°C 附近有一个较弱的肩峰。该样品的熔融起始温度 (T_{onset}) 约为 135°C 。这几个温度特征点 (T_α 、 T_β 、 T_{onset} 和 T_m) 有助于定义样品的不同形变机理所在温度区间。因此, 我们初步将温度空间分为以下三个区间: region I ($T_\beta < T_d < T_\alpha$), II ($T_\alpha < T_d < T_{\text{onset}}$) 和 III ($T_{\text{onset}} < T_d < T_m$)。晶体和无定形区内的分子链活性在这三个温度区间内是截然不同的, 继而影响了其主要形变机理。

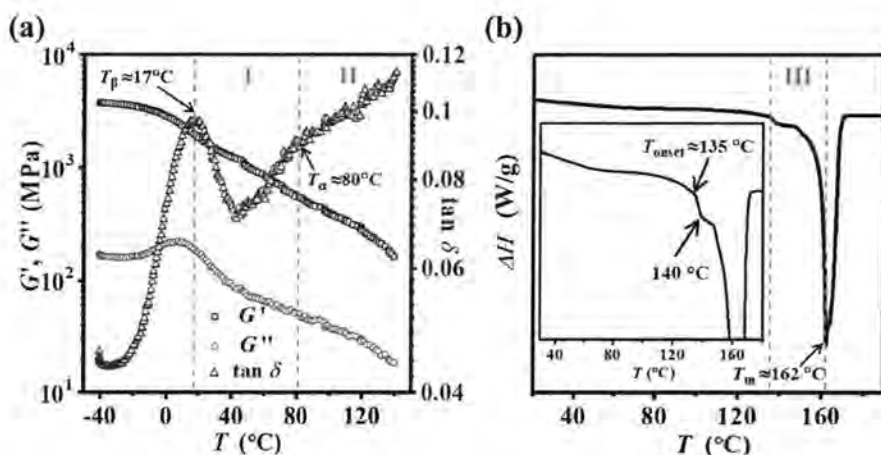


图 4.3. (a) 退火处理过的聚丙烯流延膜初始样品的 DMTA 测试结果。(b) 退火处理过的聚丙烯流延膜初始样品的 DSC 测试得到的第一次升温扫描曲线。

2. 单向拉伸及往复拉伸实验

本章节涉及到的拉伸实验均采用本课题组自行设计的单向拉伸实验装置^[83]实现的。3 kW 工业热风机供应高温气体, 经特别涉及的风道, 保证样品腔内的温度均匀性。初始样品尺寸(两夹具间距离)设定为 26 mm。拉伸时, 两个夹具同样以 $0.1\text{mm}/\text{s}$ 的速度向反方向移动, 从而对样品实施拉伸。这时候样品的拉伸速率实际上是 $0.2\text{mm}/\text{s}$, 接近于工业生产锂离子电池微孔隔膜的加工条件。本章节实验温度点共计 14 个, 范围从 30°C 到 160°C , 每隔 10°C 取一个点。此外, 在相同的实验设备和拉伸速率条件下, 我们还选定三个典型温度点 (60°C 、 120°C 和 150°C) 进行了四次往复拉伸实验。所有的样品都事先在拉伸温度下保温 5 min 后再进行拉伸。根据 Schick 等人^[84, 85]利用超快 DSC 技术观测到的结果, 当拉伸温度不高于 130°C 时, 拉伸开始前结晶过程已经基本结束; 而当温度继续升高, 结晶动力学骤然减慢, 结晶时间增加了几个数量级, 从 140°C 开始也不

需要考虑结晶动力学的影响。另外, 由于是热风加热模式, 样品腔内的温度十分均匀, 误差只有 $\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ 。探测点的温度误差在拉伸过程中(约 4 min)中基本维持在 $1\text{ }^\circ\text{C}$ 以下, 即使在 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 的往复拉伸过程(8 min)中也只有不到 $2\text{ }^\circ\text{C}$ 的误差。

3. X 射线散射

本实验中采用同步辐射二维小角 X 射线散射和宽角 X 射线衍射(SR SAXS/WAXD)技术在线检测 iPP 预制膜形变过程中的结构演化。单向拉伸实验的 SAXS 和 WAXD 是两组分开的实验, 都是在上海同步辐射光源(SSRF)BL16B 线站进行的。采用的同步辐射光源波长为 0.124 nm , 探测器的型号是 Pilatus 300K。该探测器探测面由 487×619 个像素点组成, 每个像素点大小为 $172\text{ }\mu\text{m}$ 。而往复拉伸过程中的在线 SAXS 和 WAXD 实验则是同时用两个探测器(Pilatus 300K 和 200K)采集的二维图信息。Pilatus 200K 探测器的像素点大小与 300K 一样; 只是探测面的像素点个数相对较小, 探测面积少了 $1/3$ 。为保证在一定的散射强度的基础上跟踪结构演化, 每组拉伸实验选用的样品都是叠成 8 层后拉伸, 时间分辨设置为 1 s 每幅图。我们曾经通过与单层样品实验做过对比发现, 多层样品对力学和结构信息的采集没有太大影响。SAXS 实验过程中样品到探测器的距离用鸡筋标样标定为 4030 mm , 而 WAXD 实验时样品到探测器距离为 126 mm 。SAXS 和 WAXD 的实验数据均采用欧洲同步辐射光源开发的 Fit2D 软件进行初步的分析和计算, 处理前均采用扣除空气和样品腔的散射背底进行散射信号修正。

对 2D SAXS 散射花样图以散射矢量的模 q 作为自变量进行积分可以得到一维积分曲线图。这里 $q=4\pi\sin\theta/\lambda$, 2θ 是散射角, λ 为 X 射线波长。基于 2D WAXD 散射花样同样可以得到以散射角 2θ 为自变量的一维积分曲线。通过分峰拟合的方法, 预制膜的相对结晶度 (X_c) 可以通过下列公式计算: [86-88]

$$X_c = (\sum A_c) / (\sum A_c + \sum A_a) \times 100\% \quad (4.1)$$

其中, A_c 和 A_a 分别是宽角二维图积分曲线分峰拟合后晶区和无定形区各自的面积。此外, 晶区内链取向程度可以借助某个晶面 (hkl) 散射信号的方位角积分曲线的半高宽 (fwhm) 来衡量, 这里选择用聚丙烯 α 晶的 (040) 晶面的取向参数 f_{040} 来代表晶体的取向片晶簇的取向程度。基于 Herman 取向参数^[89], f_{040} 的表达式如下:

$$f_{040} = \frac{3\langle \cos^2\phi \rangle - 1}{2} \quad (4.2),$$

其中, φ 是拉伸方向与 040 晶面的夹角。当所有 040 晶面的法向方向均垂直于拉伸方向时, $f_{040}=1$; 当 040 晶面的法向方向均沿着拉伸方向时, $f_{040}=-0.5$; 当体系中所有 040 晶面无规取向均匀分布时, $f_{040}=0$ 。

4. 扫描电子显微镜 (SEM) 实验

微孔膜的表面形貌的表征是采用四川大学李忠明教授课题组提供的场发射扫描电子显微镜 (Nova NanoSEM 450) 实现的。所有的样品在测试前均用离子溅射仪蒸金 20 s, 然后在 3 kV 的加速电压条件下进行表面形貌测试。

4.3 实验结果

4.3.1 力学行为

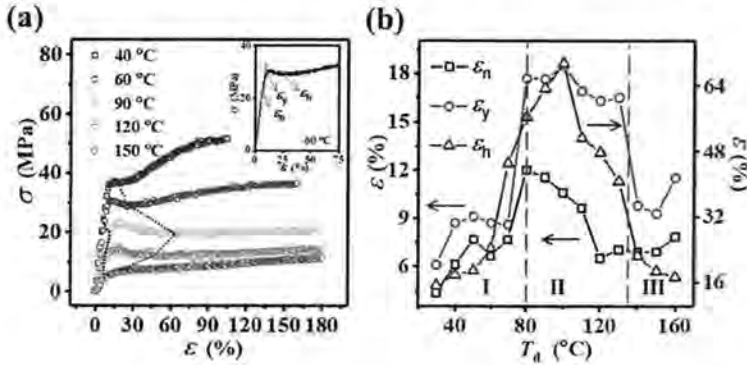


图 4.4. (a) 聚丙烯硬弹性体膜在五个选定的形变温度 (T_d) 下的应力-应变曲线。其中插图定义了非线性行为起始点应变 (ε_n), 屈服应变 (ε_y) 和应变硬化起始点应变 (ε_h)。图中黑色和蓝色的虚线分别是五个温度对应的 ε_n 和 ε_h , 将应变空间划分为 zones A、B 和 C 三个区间。(b) 三个特征应变点 (ε_n , ε_y 和 ε_h) 随拉伸温度的演化。图中三个温度区间 regions I、II 和 III 由紫色的短画线分隔开。

接下来, 我们首先从应力-应变曲线中提取出非线性力学信息, 然后将从在线 SAXS 和 WAXD 二维图中分析不同温度下拉伸过程对应的结构演化。图 4.4 (a) 给出了聚丙烯预制膜在五个选定的拉伸温度 T_d 下 (40、60、90、120 和 150 °C) 的工程应力-应变曲线。为了量化分析, 我们在图 4.4 (b) 中总结了所有实验温度下的非线性行为起始点应变 (ε_n), 屈服应变 (ε_y) 和应变硬化起始点应变 (ε_h)。正如图 4.4 (a) 中的插图所示, ε_n 被定义为线弹性区的终点, 即非线性区的起始点应变; ε_y 则是图中所示两条线性线的交叉点 (一条是线性区的延长线, 另一条是屈服后平台或者软化区的延长线); 而 ε_h 是应力平台或者应变软化的终点所对

应的应变。为了方便描述,图 4.4 (b) 中用紫色的短画线将温度区间按照前面所述,分为 regions I、II 和 III。在 region I ($T_{\beta} < T_d < T_{\alpha}$) 中上述三个特征应变点 (ε_n 、 ε_y 和 ε_h) 都随着温度升高而略微增加,而当温度进入 region II ($T_{\alpha} < T_d < T_{\text{onset}}$) 时他们的值都突然得到陡增而后保持下降的趋势,特别是 ε_n 和 ε_y 。随着温度继续增加进入 region III ($T_{\text{onset}} < T_d < T_m$), ε_n 和 ε_y 基本保持不变而 ε_h 则以一个更小的斜率持续下降。

如图 4.4 (a) 所示通过黑色和蓝色虚线点所标注的两个特征应变点 (ε_n 和 ε_h) 以及对应的力学行为,应力-应变曲线可以粗略的分为三个特征区间:(a) 线弹性区 zone A ($0 < \varepsilon < \varepsilon_n$); (b) 初始非线性形变区 zone B ($\varepsilon_n < \varepsilon < \varepsilon_h$), 包括屈服,应力平台以及应变软化区;(c) 应变硬化区 zone C ($\varepsilon > \varepsilon_h$)。在 region I (40 & 60 °C), 应力首先在 zone A 内线性增加,然后慢慢进入一个平台或者微弱的应力软化过程 (zone B), 最后是应变硬化 (zone C)。而在 region II (90 & 120 °C) 当形变进入 zone B 区间时,应变过屈服点 ε_y 时应力软化现象明显,而后进入一个较窄的应力平台。而相对于 region I 而言,region II 的应变硬化 (zone C) 的瞬时模量明显减小。当温度继续升高至 region III 时,完全不同于前两个温度区间的行为,zone C 的应变硬化紧紧跟在屈服点之后,zone B 并没有明显的应力平台或者应变软化现象发生。

4.3.2 SAXS 结果

图 4.5 给出的是聚丙烯硬弹性膜在五个选定温度(40、60、90、120 和 150 °C) 下拉伸过程中测得的 2D-SAXS 散射花样演化过程。拉伸方向是沿着水平方向的。如图所示,第一列的初始样品信号是由集中在子午线方向上的两点散射信号组成,来源于取向的平行排列的片晶。孔洞或者其他大尺度的散射密度差的区域出现可能产生靠近 beamstop 的菱形散射信号,同时纤维结构给出了赤道方向的条状信号 (streak)。结合不同温度区间的不同力学性能的相应,由二维 SAXS 散射图反映出来的结构特征也分别在三个温度区间内有不同的演化趋势。

在 region I 中,以 40 °C 和 60 °C 为例,两点散射信号逐渐向 beamstop 附近移动,这说明拉伸过程中长周期在不断增加。同时在 40 °C 下整个形变过程都没有观察到明显的赤道方向的条状 (streak) 信号,而 60 °C 情况下也仅在接近断裂应变附近有较弱的弥散的赤道方向的条状信号出现。而在 region II 和 III, zone B 区间内可以明显观察到赤道方向的条状信号的出现,且该信号在 zone C 内强度得到明显增强。而对于子午线方向的菱形散射信号来说,在 region I 和 II 温度范围内,该信号在进入 zone B 时 (ε_n) 立马出现,却在 region III 的整个拉伸过程中从未出现过。这些结果都说明在 regions I 和 II 温度范围内, zone B 和 zone C

的非线性行为可能有孔洞或大尺度的低密度区域生成；而在 regions II 和 III 温度范围内则在温度和应变的共同作用下形成了微纤结构。这说明在不同的温度区间内的非线性行为是由不同的结构演化机理来主导的。

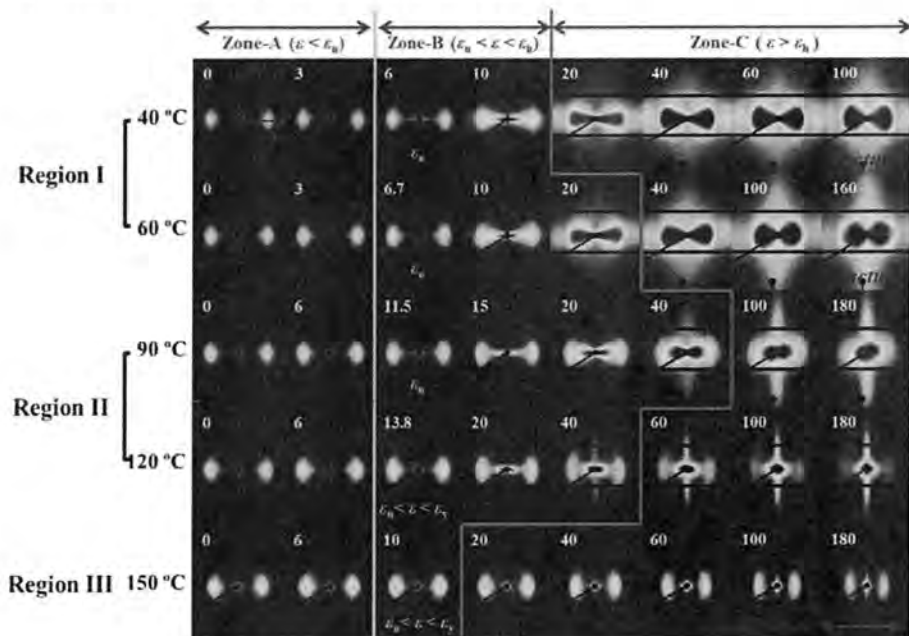


图 4.5. 聚丙烯硬弹性膜在五个选定温度（40、60、90、120 和 150 °C）下拉伸过程中测得的代表性的 2D-SAXS 散射花样。左上角的数字代表的是宏观应变（%）。拉伸方向是水平方向。

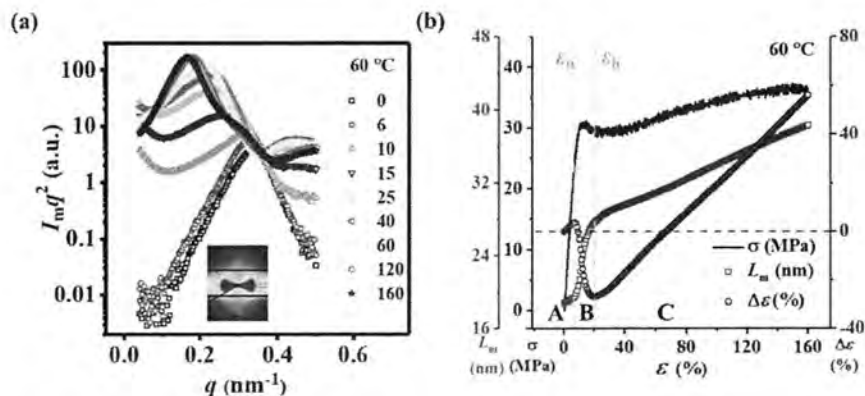


图 4.6. (a) 聚丙烯样品在 60 °C 下拉伸过程中的经 Lorentz 方法校正过的一维积分曲线图。插图的二维图给出了积分区域示意图，是局限于子午线附近的扇形区间。(b) 子午线方向的长周期 (L_m , 红色方块) 和对应的应变差值 ($\Delta\varepsilon$, 蓝色圆圈) 在 60 °C 下拉伸过程中的演化趋势图。其中，工程应力-应变曲线也会绘制在一张图上方便对应结构参数的演化。

为了解释不同温度区间的非线性行为的结构演化,我们主要集中讨论了长周期和赤道方向散射信号在拉伸过程中的演化过程。作为 region I 的代表 (60 °C), 图 4.6 给出了经 Lorentz 方法修正过的一维积分曲线在拉伸过程中的演化。该积分曲线选取的积分范围主要在子午线附近的一个扇形区间内,其散射强度主要来源于周期性的片晶簇散射。在整个拉伸过程中,峰位逐步朝着小 q 方向移动,其中 zone B 区间内的移动速度最快。通过峰位置对应的 q_m , 我们利用 Bragg 公式 $L_m(\varepsilon)=2\pi/q_m(\varepsilon)^{[3]}$ 计算了赤道方向的片晶簇的长周期 L_m , 见图 4.6 (b)。为了便于对应力学行为,工程应力-应变曲线也绘制在了同一张图上。 L_m 在线性区 zone A 略微增长,从 18.8 nm 增加至 19.4 nm; 然后当应变超过 ε_n 进入 zone B 时其增长速度得到大幅度增加,在 ε_h 时已经增长为 26.8 nm。从 ε_n 到 ε_h 宏观应变增长了 10.4%, 而由长周期计算得到的微观应变 ε_m 却增长了将近 40%。换句话说,微观应变在 zone B 应变区间内得到的增量是宏观应变的三倍多,这违背了一开始我们对这一体系是力学串联模型的假定。我们可以想象当片晶簇的法向方向沿着拉伸方向时,由于体系中还有残余无定形相的存在将占据部分宏观应变,微观应变本应小于宏观应变的,但这却和我们实际观察到的结果(图 4.6 (b)) 不相符合。如图 4.6 (b) 所示,应变差值 $\Delta\varepsilon(\varepsilon)=\varepsilon-\varepsilon_m(\varepsilon)$ 更明显的体现了 zone B 区间段的 L_m 意料之外的加速增长。 $\Delta\varepsilon$ 在 zone A 的线性段先是逐渐增长到 3.5% 的最大值,而后进入 zone B 时骤然减小为负值。在应变硬化起始点 ε_n 附近达到了一个最小值 -26.9%, 接着进入 zone C 后转而开始增加,并逐渐增长为正值。总之,过度增长的微观应变 ε_m 和小于 0 的 $\Delta\varepsilon$ 共同说明片晶簇内长周期的增加不仅仅受外力驱动,也受 zone B 内发生的某种自发的自行加速的结构演化过程所控制。而尽管 zone B 出现的靠近 beamstop 的菱形散射信号可能指代的是某种大尺度密度差的区域的生成,考虑到成孔过程一般是一个被动和破坏的过程,一般只可能使微观应变最大增长到等于宏观应变的数值,因而我们认为所观察到的比宏观应变增量多了 3 倍的微观应变增量是不可能来源于成孔的结果的。接下来,我们将提出片晶间无定形区发生应力诱导的微相分离的形变机理,作为一个自发的自我加速的原理来解释上述观察到的过度增长的微观应变 ε_m 的现象。

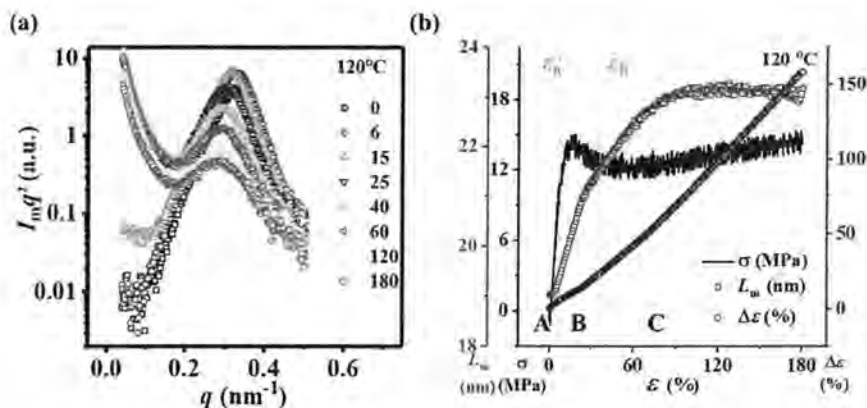


图 4.7. (a) 聚丙烯样品在 120 °C 下拉伸过程中的经 Lorentz 方法校正过的一维积分曲线图。(b) 子午线方向的长周期 (L_m , 红色方块) 和对应的应变差值 ($\Delta\varepsilon$, 蓝色圆圈) 在 120 °C 下拉伸过程中的演化趋势图。其中, 工程应力-应变曲线也绘制在一张图上方便对应结构参数的演化。

对于 region II, 我们选择 120 °C 下的结构演化作为例子进行详细的分析和讨论。图 4.7 (a) 给出了 120 °C 下选定的小角二维图在子午线区域的一维积分曲线。采用和图 4.6 类似的方法, 我们在图 4.7 中绘制了计算得到的长周期 L_m 和应变差值 $\Delta\varepsilon$ 随宏观应变的演化趋势。尽管 L_m 在不同应变区间内都是以不同的斜率单调增加的, 但其总的增量还是维持在一个较低的水平。在 zone B ($\varepsilon_h < \varepsilon < \varepsilon_h$) 区间内, L_m 仅从 19.1 nm 增长为 21.4 nm, 相比于低温区的 region I 的情况来说小了很多。最值得注意的是在整个形变过程中, $\Delta\varepsilon$ 一直保持大于 0 的状态, 说明 ε_m 一直小于宏观应变。事实上, 微观应变 ε_m 仅仅占据了宏观应变 ε 的一小部分。特别是在应变硬化区 zone C, L_m 和 ε_m 都基本维持不变。由于受到 beamstop 附近的强散射信号的干扰, 80 °C 和 90 °C 的情况下随着应变增加到一定值后很难辨认出子午线方向的长周期 L_m , 我们无法在这两个温度下区分一维积分曲线中的背景信号和峰值信号。

以 150 °C 作为 region III 的代表, 图 4.8 给出了 150 °C 下的一维积分曲线 (a), 对应的长周期 L_m 和应变差值 $\Delta\varepsilon$ 。和 region II 类似, L_m 也是随着 ε 增加而呈现单调增长趋势。在 zone B 和 zone C 的初始阶段 (直至 56.9% 的应变下) L_m 增长速度明显加快, 从 22.0 nm 增加为 26.8 nm, 而后 L_m 慢慢增加, 在 180% 的宏观应变下其数值接近于 30 nm。它的增量明显大于 120 °C, 但仍旧无法获得小于 0 的 $\Delta\varepsilon$, 说明在整个拉伸过程中宏观应变的确一直处于大于对应的微观应变的状态。由于在温度效应下存在片晶增厚和部分不稳定薄片晶的融化, 初始长周期比起 60 和 120 °C 的情况都比较大。

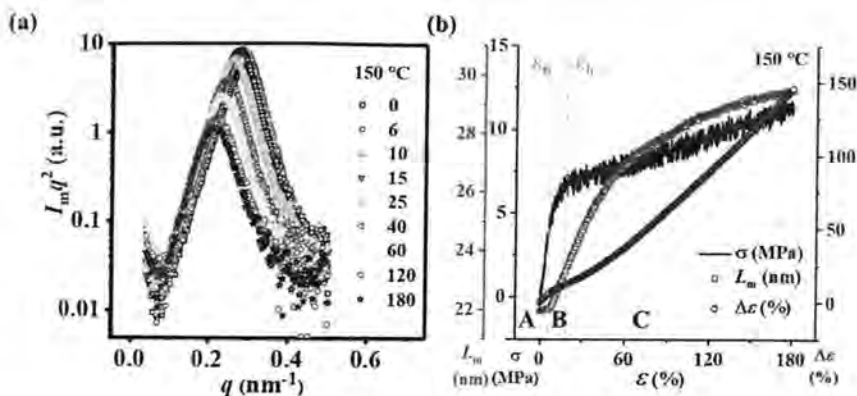


图 4.8. (a) 聚丙烯样品在 150 °C 下拉伸过程中的经 Lorentz 方法校正过的一维积分曲线图。(b) 子午线方向的长周期 (L_m , 红色方块) 和对应的应变差值 ($\Delta\epsilon$, 蓝色圆圈) 在 150 °C 下拉伸过程中的演化趋势图。其中, 工程应力-应变曲线也绘制在一张图上方便对应结构参数的演化。

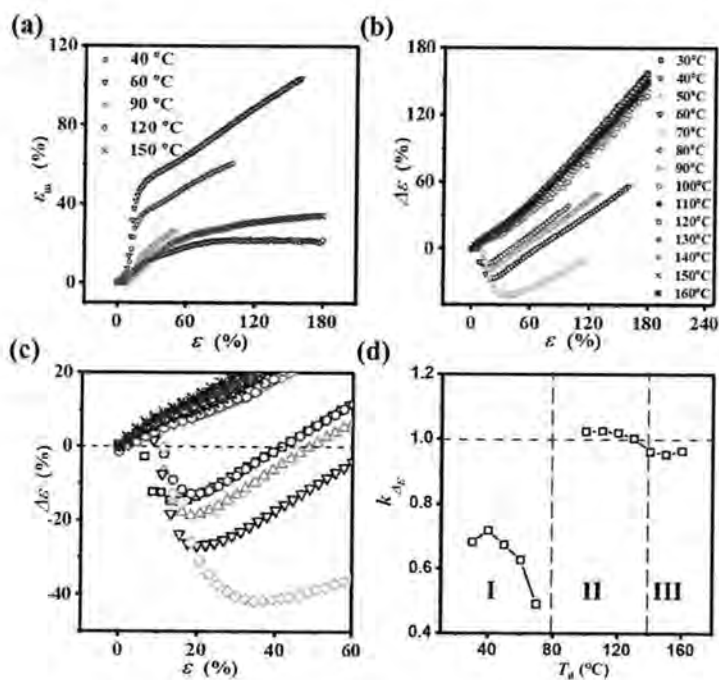


图 4.9. (a) 选定的五个温度下子午线方向的微观应变的演化过程。(b) 所有实验温度下应变差值 $\Delta\epsilon$ 的演化。(c) 图 (b) 的放大图。(d) zone C 中的应变差值 $\Delta\epsilon$ 变化的斜率 ($k_{\Delta\epsilon}$) 随温度的演化。

图 4.9 总结了不同温度下拉伸过程中基于长周期的变化计算得到的微观应变 ε_m 和应变差值 $\Delta\varepsilon$ 的演化。为了方便阅读和比较,图 4.9 (a) 仅绘制了五个代表性温度的微观应变 ε_m 随宏观应变 ε 的变化曲线。为了放大三个不同温度区间的演化规律的不同,图 4.9 (b) 给出了所有实验温度下的应变差值随 ε 变化而变化的曲线图,图 4.9 (c) 则是其对应的小应变的放大图。结合上述三幅图来看,在 zone A 的线弹性形变区间内,三个温度区间内的所有 ε_m 和 $\Delta\varepsilon$ 都随着 ε 线性增长,和串联力学模型的假定符合的很好。而在 zone B 和-C 的非线性形变区间,片晶簇的形变在这三个温度区间内是截然不同的。在 region I 温度范围内, ε_m 在 zone B 获得加速增长, ε_m 明显大于对应的 ε (即 $\varepsilon_m \gg \varepsilon$) 故有 $\Delta\varepsilon$ 小于 0 的现象发生(图 4.9 (b) 和 (c))。对比鲜明的是, $\varepsilon_m \gg \varepsilon$ 和负值的 $\Delta\varepsilon$ 并没有发生在更高的温度区间。对于 regions II 和 III 来说, ε_m 在 zone B 的变化趋势是接近的,但在应变硬化区 zone C 内却有截然不同的结果: region II 时 ε_m 在后期的增长基本已经停止而在 region III 条件下, ε_m 的增长则一直持续进行。图 4.9 (d) 给出了不同温度下片晶簇外部贡献的应变在 zone C 的变化斜率(即曲线 $\Delta\varepsilon$ - ε 的斜率) $k_{\Delta\varepsilon}$ 随温度增长的变化曲线。此时,如果 $k_{\Delta\varepsilon}$ 等于 1,说明长周期保持不变,而宏观应变主要通过滑移或者熔融再结晶等其他塑性形变作用在微观结构上。在 region I 温度范围内, $k_{\Delta\varepsilon}$ 随着温度升高从 0.71 逐渐减少为 0.49。 $k_{\Delta\varepsilon}$ 在 region II 内却始终接近于 1 的数值而在 region III 则降低到一个比 1 略小的值(约 0.96)。以上结果说明, L_m 在 region I 温度范围内的 zone C 区间保持一个持续增长的趋势,而宏观应变在 regions II 和 III 范围内则主要由有片晶簇外的形变量来分担,如晶体滑移,或熔融再结晶等等。

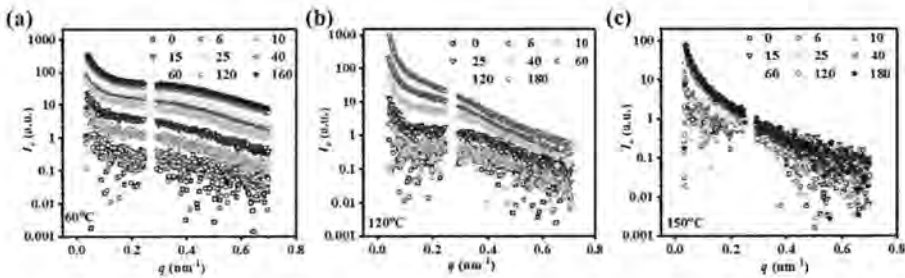


图 4.10. (a) 选定的三个温度条件下, 拉伸过程中赤道方向的积分曲线随应变的演化: (a) 60 °C; (b) 120 °C; (c) 150 °C。图中的数字代表的是每条曲线的应变值 (%)。

图 4.10 是三个选定温度下拉伸过程中赤道方向的积分曲线随应变的演化: 60 °C (a), 120 °C (b) 和 150 °C (c)。为了确认赤道线方向上的周期性信号是否存在, 图中纵坐标是以对数形式表现的。赤道线方向的周期性信号的存在, 可

能来源于垂直于拉伸方向的带有散射密度差的区域的形成。在 region I (60 °C) 中, 结合总体强度的增长, 我们可以在应变进入 zone B 的时候发现在 q_{\max} 为 0.3 nm^{-1} 附近出现了一个又弱又宽的散射峰, 这说明在垂直于拉伸方向上可能平均周期为 20 nm 左右的散射密度差的区域出现。这么宽的散射峰和它的高 q 尾巴上的强散射说明这些带有散射密度差的区域的边界比较弥散, 和微相分离混合物的界面散射是非接近, 在下文的讨论中我们将这部分散射归因于片晶间无定形的微相分离。在 region II 温度范围内, 如图 4.10 (b) 所示, 120 °C 的情况下可以在 q_{\max} 为 0.26 nm^{-1} 附近观察到一个类似的散射峰。该散射峰的强度明显比 region I 的强但宽度更窄, 高 q 的尾巴处散射却明显减弱。该结果说明 region II 中生成的散射界面相对更为尖锐, 可能来源于高分子和空气之间的散射密度差亦或是体系中已经形成了孔。毕竟这个散射峰的尺度和我们在下文中即将看到的 SEM 照片中所显示的纤维架桥结构的周期还是比较符合的。考虑在 region III (150 °C, 见图 4.10 (c)) 温度范围内, 赤道线区域的散射强度 I_c 随着 q 值的增加一直保持着单调减弱的趋势, 在整个拉伸过程中没有任何散射峰的出现。这说明对高温区 region III 的形变过程而言, 无论是微相分离还是孔洞的形成都没有可能发生。

4.3.2 WAXD 结果

由于 WAXD 二维图在所有温度的拉伸过程基本都没有太大变化, 我们仅仅在图 4.11 给出了 120 °C 拉伸过程中对应的二维图和相应的分析。如图 4.11 (a) 所示, WAXD 二维图仅仅包含了取向的 iPP 的 α 晶的晶面衍射信号。如图 4.10 (b) 和 (c) 给的是拉伸过程中 040 晶面的方位角积分曲线和整张图的一维积分曲线的演化。基于方位角积分的半高宽 (fwhm), 我们根据公式 (4.2) 定量计算了 040 晶面的取向参数 (f_{040})。同时通过对整张图的一维积分曲线进行分峰拟合后, 我们可以得到整体结晶度 (X_c), 040 晶面的晶粒相关长度 (L_{040}) 以及晶面间距 (d_{040}) 在拉伸过程中的演化。 L_{040} 和 d_{040} 是分别用 Scherrer 公式和 Bragg 公式^[3]估算得到的。值得注意的是, 这里由散射峰峰宽计算得到的相关长度 L_{040} 实际包括两个方面的贡献: (i) 晶体内的晶格畸变和 (ii) 实际晶粒尺寸。我们将上述提到的关于晶体的定量化数据和对应的应力-应变曲线绘制在图 4.11 (d) 和 (e) 上。如图 4.11 (d) 所示, f_{040} 在 zone A 基本保持不变, 随后在 zone B 减小至一个最小值 (从 0.95 到 0.72), 进入 zone C 后又转而增加, 最后达到 0.93。 X_c 在 zone A 区间也是基本保持不变, 在 zone B 内可能由于晶体破碎或者熔融从 57.1% 减少为 53.0%。随着应变增大至 zone C 后, X_c 经历了一个平台后略微增加至 56%, 这一现象有力的证明了熔融再结晶的存在。值得注意的是 f_{040} 和 X_c 的转折点和不同应变区间的边界符合的很好。如图 4.11 (e) 所示, 相关长度 L_{040} 在屈服点以前线

性降低, 从 22.1 nm 较少为 17.6 nm, 而随后 L_{040} 在 zone B 基本保持不变, 但进入 zone C 后则以较小的斜率继续下降。考虑到 L_{040} 变化的转折点与应力演化的转折点符合的很好, 我们认为屈服前 L_{040} 的大量减少可能主要来源于应力诱导的晶格畸变。类似地, 晶面间距 d_{040} 先是在线弹性区 zone A 线性减小, 而后进入应变软化段时获得较小的增量, 随后继续以更小的斜率随应变增长而线性减小至拉伸停止。 d_{040} 的演化与应力应变曲线似乎完全相反, 一定程度上说明了应力对 d_{040} 的决定性作用。换句话说, 晶面间距 d_{040} 的减少主要是应力诱导的晶格畸变的结果。

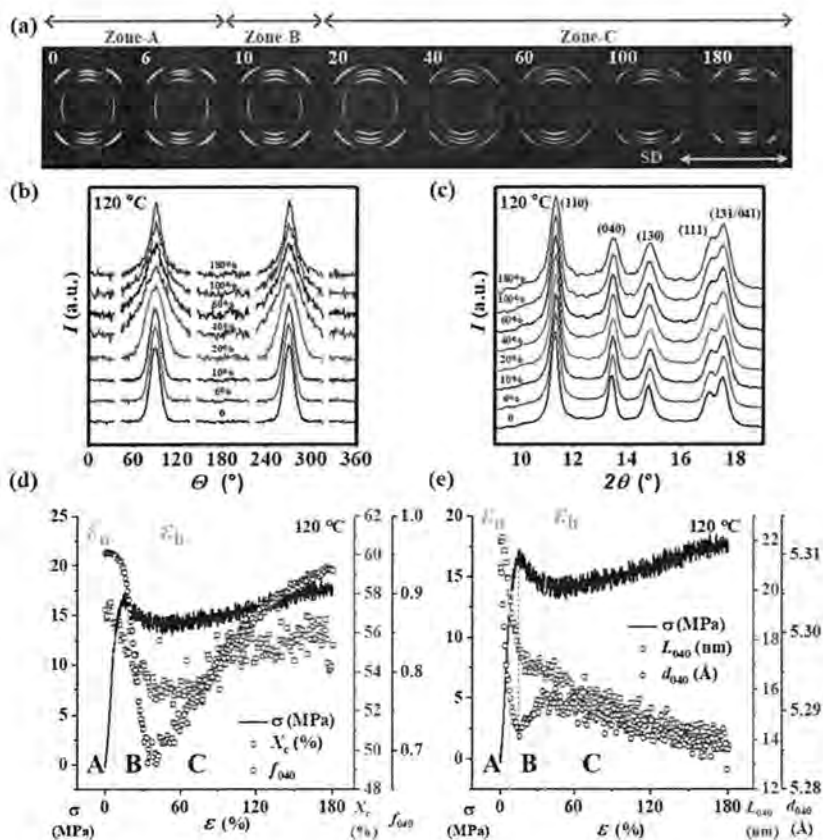


图 4.11. (a) 120 °C 时聚丙烯硬弹性膜在拉伸过程中的 WAXD 散射花样演化过程。拉伸方向为水平方向。(b) 对应的 040 晶面散射信号的方位角积分曲线。(c) 对应的整张二维图的 WAXD 一维积分曲线。(d) 对应的拉伸过程中结晶度 (X_c , 红色方块) 和 040 晶面的取向参数 (f_{040} , 蓝色圆圈) 的演化过程。(e) 对应的拉伸过程中 040 晶面的晶粒相关长度 (L_{040} , 红色方块) 和晶面间距 (d_{040} , 蓝色圆圈) 演化趋势。其中, (d) 和 (e) 中的工程应力应变曲线是为了方便对比而重复绘制的。

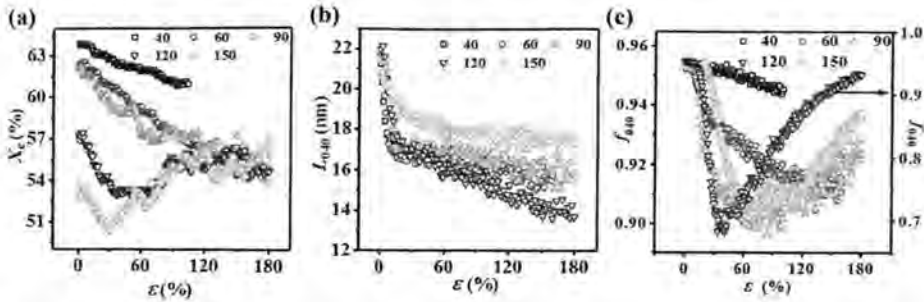


图 4.12. 在五个代表性温度下由 WAXD 二维图计算得到的晶体结构参数在拉伸过程中的演化图：(a) 结晶度 (X_c)；(b) 040 晶面的晶粒相关长度 (L_{040})；(c) 040 晶面的取向参数 (f_{040})。

利用和上文所提到的关于 120 °C 数据的处理方法，我们为其他几个形变温度同样计算了这三个重要的晶体参数 (X_c 、 L_{040} 和 f_{040})。图 4.12 给出了五个代表性温度的宽角 X 射线衍射实验结果。如图 4.12 (a) 所示，可能由于初始晶体的部分熔融，特别是当拉伸温度高于 90 °C 时效果更明显，初始结晶度随着温度升高逐渐从 63.9% 减少为 53.7%。在 region I， X_c 都在 zone A 基本保持不变，随后一直维持减小的趋势直至断裂。40 °C 时整个拉伸过程仅从 63.9% 降至 60.9% 而在 60 °C 条件下也只是从 62.2% 降低至 54.9%。在 region II 时， X_c 在进入 zone B 后都单调递减。90 °C 时 X_c 在 zone C 应变区间减少的速度减缓，而在 120 °C 时 X_c 在应变进入 zone C 后开始增加，且最后达到一个比初始值小的结晶度值。当温度升高进入 region III，熔融再结晶的效果在 150 °C 的非线性区 zones B 和 C 都很明显， X_c 在拉伸停止时比初始结晶度还大。而对于图 4.12 (b) 所示的相关长度 L_{040} 而言，线弹性形变区 zone A 内都有很明显的减少，而在屈服以后 L_{040} 的减少趋势突然减慢，说明 L_{040} 的变化主要是由应力诱导的晶格畸变控制的而不是受晶体滑移或是熔融再结晶主要影响的。值得注意的是， L_{040} 在 150 °C (region III) 下的减少明显不如 regions I 和 II，这可能是初始的熔融和新生成的纤维晶的共同作用的结果。如图 4.12 (c) 所示， f_{040} 也是在这个区域内呈现了不同的演化特征。对于所有的拉伸温度而言， f_{040} 的减少的趋势都是在 ϵ_n 后才开始的。在 region I (40 °C 和 60 °C) 温度范围内，这种减少趋势是一直持续到样品断裂，而当温度升高进入 region II 和 III 时， f_{040} 在 zone B 的终点附近获得最小值后转而随着应变增加而增加。尽管如此，除了 120 °C 下 f_{040} 的最小值达到 0.69 以外， f_{040} 在整个拉伸过程中都维持着较高的水平 (大于 0.9 的数值)。120 °C 下 f_{040} 获得如此低的取向很可能是因为应力诱导的晶体熔融和晶体破坏的综合作用已经超过了高取向的纤维晶体的重构的影响了。

为了确认 zone B 应变区间内拉伸过程中晶体形变是塑性的还是弹性的, 图 4.13 给出了往复拉伸过程中结晶度和晶粒相关长度 L_{040} 的相对变化量 ($\varepsilon_{L_{040}}$) 的演化趋势。用于定义 $\varepsilon_{L_{040}}$ 的公式为: $\varepsilon_{L_{040}} = (L_{040}(0) - L_{040}(\varepsilon)) / L_{040}(0) \times 100\%$, 其中 $L_{040}(0)$ 和 $L_{040}(\varepsilon)$ 分别是宏观应变为 0 和 ε 时对应的晶粒相关长度的相对变化量。三个实验温度 (60 °C (a)、120 °C (b) 和 150 °C (c)) 下预设的回复应变为 40%, 此时应力应变曲线刚进入 zone C。图中第一行 (a1/b1/c1) 是结晶度 X_c 的演化, 而第二行 (a2/b2/c2) 则是 $\varepsilon_{L_{040}}$ 的演化过程, 此外应力应变曲线以 double-Y 的形式绘制在每张图上以供比照和对应。为了比较这三个温度下的弹性回复性能, 这里我们定义了回复过程中应力为 0 时的应变为残余应变。60 °C 时残余应变仅为 2.8%, 说明尽管应力应变曲线已经进入非线性区间 zones B 和 C, 可回复的弹性形变仍是 region I 的主要形变方式。120 °C 和 150 °C 的残余应变分别为 19.9% 和 25.3%, 暗示了不可逆的塑性形变的发生, 图 4.13 (a) 中第一行的 X_c 的形变再次证明了这一点。在回复过程中, X_c 在 region I 的 60 °C 下可以沿着拉伸时的路径基本完全回复到其初始值, 这说明在整个拉伸过程中并没有类似于滑移或者熔融的晶体破坏发生过。另一方面, 在 region II 的 120 °C 温度条件下 X_c 只能部分恢复, 且在回复过程中始终维持着比拉伸过程中同一应变的值略高的水平, 验证了温度效应的作用下重结晶现象的发生。有趣的是, 150 °C 时 X_c 在回复过程中明显随着应变的逐渐减小而增长, 意味着重结晶甚至在回复过程中也发生 (伴随着应力的下降和应变的减小)。在 region II (120 °C) 应力诱导的熔融再结晶只是局部现象, 可能只发生在应力集中点附近, 而 region III (150 °C) 时熔融再结晶现象更加明显且发生的范围更广。如图 4.13 (a2) 所示, 在 region I 温度条件下 $\varepsilon_{L_{040}}$ 在往复拉伸实验过程中的变化和应力 σ 的变化匹配的很好, 确认了 region I 中 L_{040} 的变化确实来自施加的应力而不是晶体滑移或是其他塑性形变机理等等。而 120 °C 的情况 (图 4.13 (b2)) 下 $\varepsilon_{L_{040}}$ 则并没有和 σ 同步变化, 而且当回复曲线到达应力为 0 时也无法恢复到初始值。结合结晶度的变化, L_{040} 或 $\varepsilon_{L_{040}}$ 的不可逆性可能来源于应力诱导的晶体破坏, 如晶体滑移或者熔融。如图 4.13 (c2) 所示, 当温度继续增加至 150 °C (region III) 时, $\varepsilon_{L_{040}}$ 再次和应力 σ 的变化有一定的匹配度, 但仍然不能恢复到初始值。考虑到这个温度条件下重结晶大幅度发生, $\varepsilon_{L_{040}}$ 的变化可能也受到新生成的晶体受应力的影响。

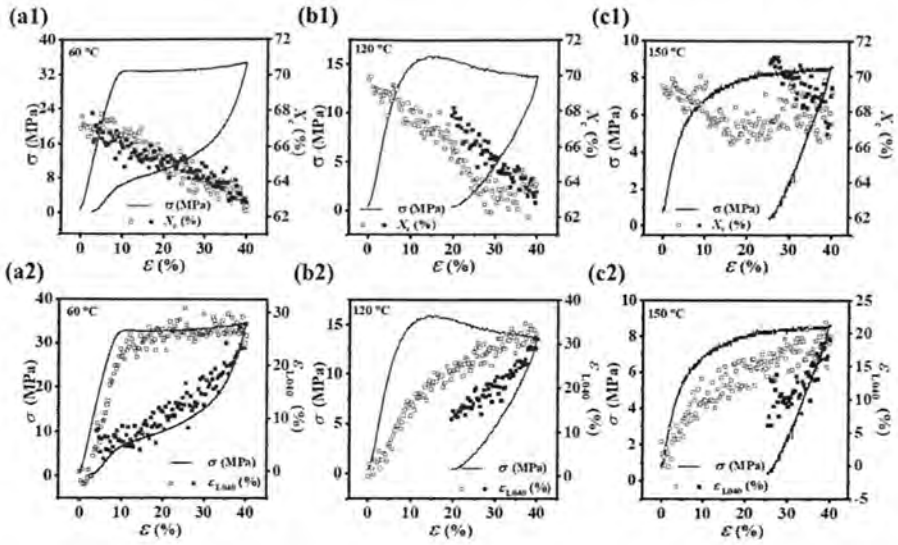


图 4.13. 结晶度 (X_c) 和 040 晶面的晶粒相关长度 (ϵ_{L040}) 对应的应变 ϵ_{L040} 在三个选定温度下往复拉伸过程中的演化: (a1) X_c , 60 °C; (a2) ϵ_{L040} , 60 °C; (b1) X_c , 120 °C; (b2) ϵ_{L040} , 120 °C; (c1) X_c , 150 °C; (c2) ϵ_{L040} , 150 °C。空心和圆心分别对应的是拉伸和回复过程。为了方便比对, 对应的应力应变曲线再次绘制在每幅图中。

4.3.4 表面形貌测试结果

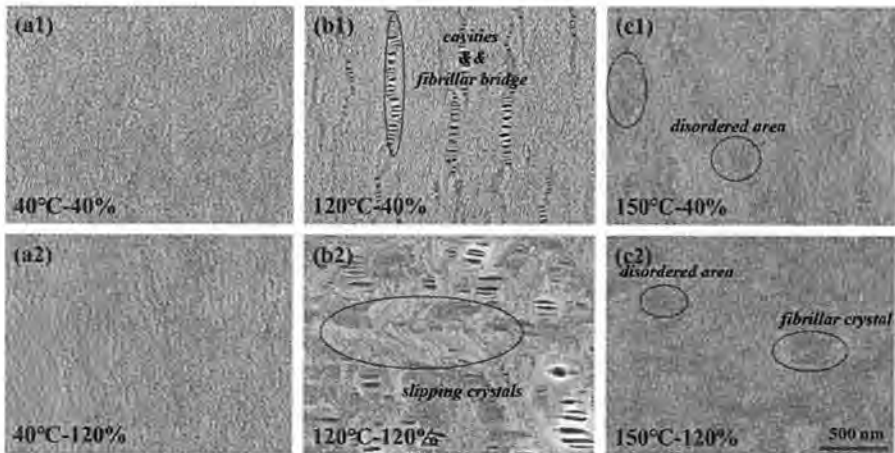


图 4.14. 在不同拉伸条件下制备得到的样品的 SEM 表面形貌照片: (a1) 40%, 40 °C; (b1) 40%, 120 °C; (c1) 40%, 150 °C; (a2) 120%, 40 °C; (b2) 120%, 120 °C; (c2) 120%, 150 °C。拉伸方向为水平方向。

为了直观地观察不同温度区间的表明形貌的差异, 图 4.14 给出了初始样品在三个不同温度 (40、120 和 150 °C) 下分别拉伸至应变 40%和 120%后得到的

样品的 SEM 照片。进行电镜实验前，样品是未经过蚀刻处理的。设定的 40% 应变对于三个温度点而言均位于力学曲线 zone C 的初始阶段，此时的形貌变化主要由于受 zone B 的形变的影响。而 120% 应变条件下的表面形貌则是为了观察样品经过 zone C 应变区间的形变后的形貌变化的结果。40 °C (region I) 如图 4.14 (a1) 所示，表面形貌在拉伸至 40% 时基本没有太大变化，而拉伸至断裂点附近 (120%) 时大多数片晶也仍然维持着沿着拉伸方向取向排列的状态 (图 4.14 (a2))。比较图 4.14 (a1) 和 (a2) 后发现，片晶晶体即使在接近断裂时也基本没有破坏或者经历滑移等塑性形变，这和前文所提到的 SAXS 和 WAXD 测试得到的一些微观结构参数 (L_m 、 l_c 、 X_c 和 L_{040} 等等) 和力学参数的回复性能符合的很好。随着温度升高并高于 T_g 时 (region II, 如图 4.14 (b1))，当样品在 120 °C 下拉伸至 40% 时可以看到薄膜表面有大量的瘦长型的孔，这一排排的孔由片晶簇骨架分隔开。进一步拉伸至应变 120% (图 4.14 (b2))，我们可以观察到伴随着一些倾斜的片晶的存在样品表面的孔变得更大但仍然是狭长型的，很像晶体滑移的痕迹。这里孔洞之间的架桥信号可能来自应变诱导的结晶，而且其周期 (约为 20-40 nm) 和图 4.10 (b) 中小角观察到的赤道方向的峰 ($q_{max} \approx 0.26 \text{ nm}^{-1}$) 所代表的周期符合的很好。如图 4.14 (c1) 和 (c2) 所示，当样品在接近熔点的温度下 (region III, 150 °C) 表面形貌和其他温度区间相比也是截然不同的。当拉伸至 40% 时，大多数片晶仍然维持着高取向的状态，但局部区域 (图 4.14 (c1) 中的黑色部分) 则呈现明显的无序化。而当拉伸至 120% 应变时，无序化的程度随着应变硬化的程度增加而加强，同时有明显的随机分布的新的纤维晶结构生成。和 SAXS 二维图中没有观察到 beamstop 附近的菱形散射信号的现象一致，在高温下 (图 4.14 (c1) 和 (c2)) 样品表面并没有发现孔洞的存在。

4.4 讨论

首先，我们总结了 30 °C 到 160 °C 温度下的非线性力学行为和拉伸过程中各结构参数的演化过程。图 4.15 (a-f) 分别绘制了应变-温度空间内 σ 、 ε_m 、 $\Delta\varepsilon_m$ 、 X_c 、 ε_{L040} 和 f_{040} 这 6 个参数的等高线云图。我们从应力应变曲线中提取了不同温度下的 ε_n 和 ε_h ，然后分别以黑色方块连线和红色圆圈连线的方式绘制在上述 6 个等高线云图中以供比较。由于前文已经对五个代表性温度下的力学和结构参数进行了详细的讨论和分析，接下来我们将不再关注等高线云图的细节，而只通过等高线图的颜色变化和等高线的分布，集中讨论三个温度区间各自的演化特点。如右边的颜色条所示，谱线从蓝色逐渐变成红色说明这些力学和结构参数从较低的数值演化为较高的数值，而若等高线分布越密集则说明变化速率越快。结合不同

温度下的 ε_n 和 ε_h ，这些结构参数的演化趋势的确在三个应变区间内有很大的差异性。这主要是通过等高线的密度来判断的，其中 zone A 和 zone B 区间的差异最明显。region I 和 region II 的边界则可以直接地由图 4.15 (c) 中 $\Delta\varepsilon$ 仅在低于 80°C 时存在负值来分辨。而图 4.15 (b) 和 (d) 中 ε_m 和 X_c 都沿着应变轴方向逐渐从深蓝色变成绿色的现象为再结晶提供了证据，很好地定义了 region II 和 region III 的边界。

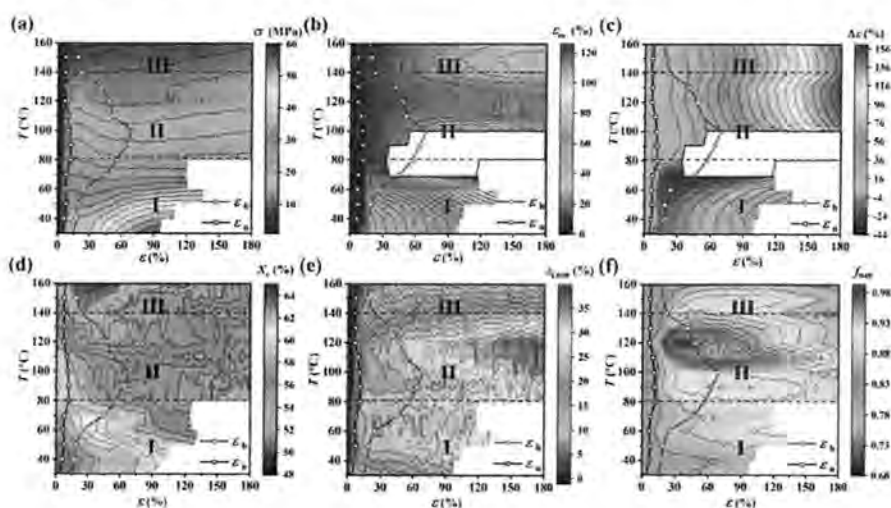


图 4.15. 在所有实验温度范围内 ($30\text{--}160^\circ\text{C}$) 的力学和结构参数随应变变化的等高线图：
(a) 工程应力 (σ)；(b) 微观应变 (ε_m)；(c) 应变差值 ($\Delta\varepsilon$)；(d) 结晶度 (X_c)；(e) 040 晶面的晶粒相关长度对应的应变 (ε_{L040})；(f) 040 晶面对应的取向参数 (f_{040})。其中，黑色方块代表的是 ε_n ，而红色圆圈则代表的是 ε_h 。

结合在线的超快 SAXS/WAXD 检测技术和离线的 SEM 测试手段，我们可以得到一些有趣的实验结果和结论。(i) 所有形貌和力学数据的演化共同决定了三个温度区间 (regions I、II 和 III) 的划分。温度区间的边界和 α 松弛温度 ($T_\alpha \approx 80^\circ\text{C}$) 和熔融起始点温度 ($T_{\text{onset}} \approx 135^\circ\text{C}$) 相匹配，说明不同的晶体链活动性和不同的响应下的结构演化是相对应的。(ii) 应变空间可以粗略地被分为 3 个空间：线弹性形变区 zone A ($0 < \varepsilon < \varepsilon_n$)，初始非线性力学区域 zone B ($(\varepsilon_n < \varepsilon < \varepsilon_h)$ ，包括屈服，应力平台和应变软化段) 和应变硬化区 zone C ($\varepsilon > \varepsilon_h$)。(iii) 基于具体的结构参数 (L_m 、 ε_m 、 I_c 、 X_c 、 L_{040} 、 d_{040} 和 f_{040}) 和不同的表面形貌的演化，不同的形变机理触发了初始非线性力学行为 (zone B) 并决定了后期的应变硬化行为 (zone C)。

(a) 在低温区 (region I)，zone B 内的超弹性行为被认为是由片晶间的无定形相发生微相分离所引发的。(b) region II 时通过将链从片晶晶体中抽出的晶体滑移以及同时发生的纤维架桥的再结晶已经可以和微相分离相竞争，最终导致了 zone

B 中带有孔洞形成的塑性形变,继而通过进一步滑移引发 zone C 内微纤的生成。

(c) 在更高的温度区间 (region III) 内, 熔融再结晶决定了 zones B 和 C 的非线性形变行为, 生成了新的纤维晶体。不同温度区间内不同的非线性形变是无定形相和晶体相内的结合力的竞争的结果, 接下来我们将详细讨论这一论点。为了方便讨论, 图 4.16 绘制了二维温度-应变空间内片晶簇的形变机理的模型图。

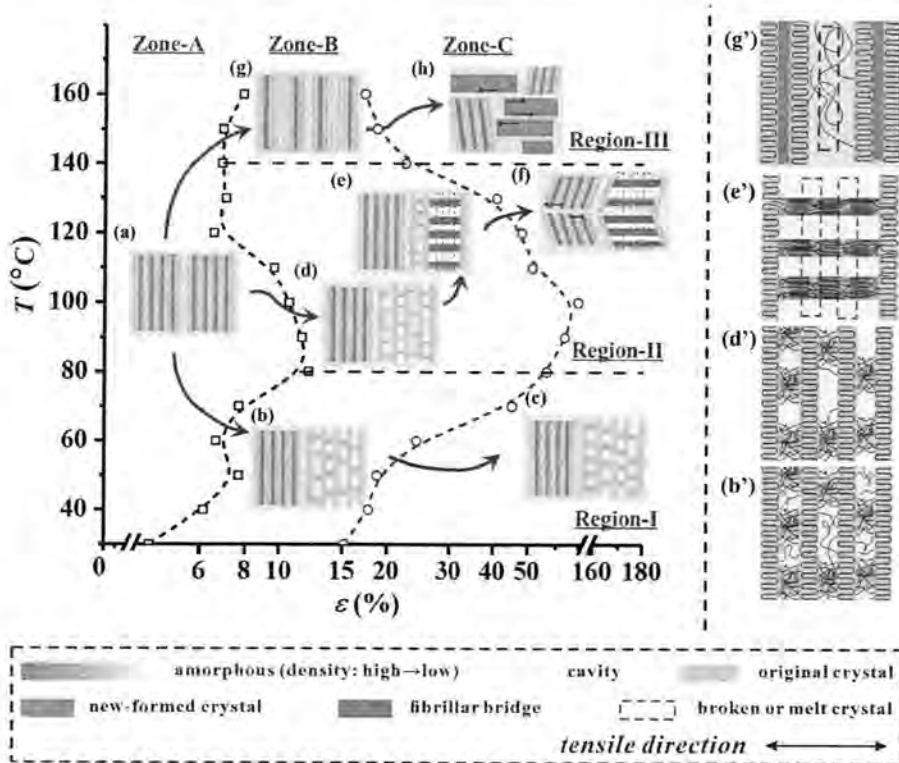


图 4.16. 硬弹性聚丙烯薄膜在宽温度范围 (30-160 °C) 内的形变机理模型图。拉伸方向为水平方向。黑色方块连线和红色圆圈连线分别对应的是 ϵ_a 和 ϵ_b , 用于区分 zones A, B 和 C。(a-h) 分别代表的是不同温度区间的特定应变区间的形变行为, 而 (b'), (d'), (e') 和 (g') 分别是 (b), (d), (e) 和 (g) 的放大图。

4.4.1 低温区 region I ($T_\beta < T < T_a$) 的超弹性行为

如图 4.16 (b) 和 (b') 所示, 我们提出片晶间无定形的微相分离作为解释非线性区 zone B 的超弹性行为的主要形变机理。在讨论微相分离理论之前, 我们首先排除了另外两种可能性的存在: (i) 晶体滑移或熔融再结晶; (ii) 成孔。

(i) 早期针对半晶高分子的力学模型主要将非线性行为归因于马氏体转变, 晶体滑移或是熔融再结晶。这些理论都和晶体的不可逆塑性形变而非无定形区的

形变有关。如图 4.13 (a1) 和 (a2) 所示, 结晶度 X_c 和晶粒相关长度 L_{040} 都在最大应变超过 ε_h (zone C) 的往复拉伸实验中可以近乎 100% 的恢复到初始值。相应的, 如图 4.14 (a1) 和 (a2) 所示, 当样品被拉伸至 zone C 时表面形貌几乎和初始样品形貌没有太大差异, 且在视野范围内我们没有观察到孔洞的存在而只有取向片晶簇沿着拉伸方向排列。此外, ε_{L040} 的演化和应力-应变曲线匹配的很好, 说明相关长度 L_{040} 的变化主要是由于应力诱导晶格畸变而非晶体滑移引起的。因此, 我们可以得到以下结论: 在低温区 region I 时并没有晶体滑移或熔融再结晶等晶体的塑性形变在 zone B 区间发生, 这和硬弹性 iPP 薄膜接近 100% 的弹性回复性能符合的很好。

(ii) 由于当应变进入非线性形变区 zone B 时有 beamstop 附近的强菱形散射信号出现, 无定形区内的成孔很可能是触发屈服现象的一种可能性。早期关于原位原子力显微镜的实验的确报道过孔的存在。^[90]然而, 由于成孔行为应是一种被动的能量耗散过程, 而不是自发的相转变行为, 倘若成孔发生在片晶间无定形区, 它可能只能使微观应变 ε_m 最大达到和宏观应变 ε 一样大的数值, 而这和我们的实验结果是矛盾的。正如图 4.6, 图 4.9 和图 4.15 所示, ε_m 在 zone B 的增量最大甚至可以达到 ε 增量的三倍。因此, 我们可以得到以下结论: 成孔在 region I 温度区间内并不是驱动 zone B 应变空间内非线性行为的主要形变机理。注意到早期关于 AFM 的成孔现象的观察很可能是由于蠕变的效果, 和我们曾经在 PE 的蠕变实验中观察到的结果类似。^[91]尽管如此, 这些孔洞并不能决定 zone B 区间内的超弹性行为, 反而更可能和我们即将讨论的高温段 region II 的结果类似, 这些孔洞是来源于微相分离的进一步结构演化的结果。

在排除了晶体和成孔的可能性之后, 我们将详细讨论如图 4.16 (b) 和 (b') 所示的微相分离模型。由于 tie 链 (bridge 和 trapped entanglement) 和 cilia (loop) 链在片晶间无定形区内分布是不均匀的, 我们提出在富含 tie 链和 cilia 链的区域内发生了应力诱导的微相分离, 这和动态非对称的共混物内的应力诱导的微相分离是很相像的。这里 tie 链是被锁定在硬的片晶框架内的, 而 cilia 链则可以在高分子链的回转半径范围内自由扩散。在拉伸过程中, tie 链承担了大部分应力, 将 cilia 链挤出后形成高密度区域 (high-density domain), 而富含 cilia 链和 loop 链的区域则为低密度区域 (low-density domain)。由于应力诱导的微相分离是一种非平衡的可逆相转变过程, 它在应变进入 zone B 时作为一个自发的过程可以解释微观应变 ε_m 加速增长至大于对应的宏观应变 ε 的现象。而小角赤道方向积分 (I_c) 的宽峰则给出了微相分离的平均周期, 这和高分子链的回转半径的尺度是接近的。发生和没发生微相分离的片晶簇之间的密度差是 beamstop 附近菱形散射信号的来源。如图 4.16 (c) 所示, 在 zone C 内的进一步的片晶分离作用下微

相分离的程度更大,诱导了两相间更尖锐的散射界面的形成。因此,菱形散射信号在 zone C 区明显收缩进入 beamstop 区域内。本实验中,在微相分离可能促使晶体或者无定形区发生孔洞的形成和生长之前,样品已经发生断裂。

应力诱导的片晶间无定形相发生的微相分离的根本物理来源是泊松 (Poisson) 收缩效应。由于片晶晶体和无定形层的纵横比很大,且两者之间存在着 2-3 个数量级的模量差,沿着法向方向的拉伸将使得无定形相侧向方向的泊松收缩效应实验严重。其结果使晶体层在化学连接的 tie 链的作用下受到很强的空间限制。在低温区 region I,晶体内部的结合力较大,可以防止晶体发生滑移或者熔融行为,而此时无定形相内部的结合力无法继续在进入 zone B 应变区后保持初始结构状态,继而渐渐由应力诱导了微相分离的发生。微相分离通过链段的局部扩散行为使无定形区宏观的泊松收缩变成高低密度不同的纳米尺度区域。正如我们即将讨论的内容一样,如果晶体的结合力比无定形区的结合力弱,那么晶体破坏则有可能在无定形区发生微相分离之前发生。

4.4.2 中温区 region II ($T_{\alpha} < T < T_{\text{onset}}$) 的晶体滑移和微纤形成

在 region II,结晶度 X_c 在拉伸过程和往复拉伸实验中的演化都说明了片晶晶体在非线性形变区 zones B 和 C 内通过滑移或者熔融发生了晶体破坏,而小角二维图中赤道方向的条纹 (streak) 信号则指明了纤维化结构的形成。SEM 展示了样品表面生成了被纳米纤维架桥分割开的狭长型的孔洞,其平均周期和在线 SAXS 实验中检测到的尺度周期 (I_c 曲线的宽散射峰) 是一致的。这些实验证据表明 region II 的非线性力学行为可以归因于晶体滑移和熔融再结晶或者成孔。正如我们上述提到的,晶体滑移和成孔是被动的能量耗散过程,并无法导致 ε_m 大于 ε , 这和实验所观察到的结果 (图 4.7、图 4.9 和图 4.15) 是吻合的。

中温区 region II 的温度是高于 α 松弛温度 T_{α} 的,此时晶体内的链活动性被激发。换句话说,晶体内部的结合力减小了。实际上温度升高也会减小无定形相的结合力。他们之间的相对结合力强度决定了是无定形相被撕裂先发生还是晶体中的链首先被拉出。SAXS 中赤道方向的峰 (如图 4.10 (b)) 的出现和 SEM 中周期性分布的纤维架桥晶体或者狭长型的孔 (图 3.14 (b1) 和 (b2)) 共同表明类似于微相分离的密度波动也发生在 region II 温度区间。因此,我们可以以 region I 的微相分离模型 (图 4.16 (b) 和 (b')) 为参考来考虑 region II 中温度对结构演化的影响。通过分析,现存在两种可能的机制。(i) 倘若晶体的结合力仍然大于无定形区的结合力 (可能是 80 °C, 略高于 T_{α}), 初始的微相分离结构可能将会进一步发展成为无定形中的孔。换句话说,此时无定形相首先被撕开 (图 4.16 (d) 和 (d'))。(ii) 如果晶体内的结合力小于无定形相的结合力 (可能是 120 °C,

明显高于 T_{α}), 晶体内的链在无定形中孔形成以前被拉出 (图 4.16 (e) 和 (e'))。region II 中晶体内的链在应力集中点附近被拉出, 此时片晶晶体的骨架仍能保持一定的完整性。在这种情况下, 正如 SEM 中纳米纤维架桥所展现的情况 (图 4.14 (b1) 和 (b2)), 由于有足够高的过冷度, 熔融再结晶可能同时在纳米尺度发生。然后, 在图 4.16 (f) 所描述的大多数情况下, 进一步拉伸进入 zone C 可能诱导大片区的晶体滑移, 不仅仅是针对新生成的纤维晶, 也可能是那些未发生微相分离的片晶簇。结合基于赤道方向的 streak 散射信号和 T_{α} 附近温度 (类似于 80°C) 观察到的强片晶信号有序度较差, 大片区的大尺度片晶簇的滑移伴随着或多或少的孔可能在结构演化上占据主要地位。

4.4.3 高温区 region III ($T_{\text{onset}} < T < T_m$) 的熔融再结晶行为

在高温区 region III, 从在线 SAXS/WAXD 实验中得到的所有结构参数 (如 X_c 和 L_m) 的演化和离线 SEM 测试结果共同支持熔融再结晶是决定 zone B 和 zone C 中非线性行为的主要形变机理的观点。和 region I 和 region II 不同的是, 赤道方向没有观察到散射最大值, 而 beamstop 附近也没有菱形散射信号, 说明 region III 的拉伸过程中既没有微相分离发生也没有孔的形成。在这种情况下, 我们可以认为应力在片晶晶体的表面分布的相对更均匀些。由于 region III 的温度是在熔融起始点温度以上的, 晶体内的结合力急剧减弱。一旦进入 region III 的 zone B, 应力诱导的晶体熔融在整个片晶尺度发生 (图 4.16 (g) 和 (g')), 而非像 region II 一样仅仅在应力集中点将链从晶体中拉出。因此, 即便熔融再结晶在 region II 和 region III 温度区间都发生, 应力在中温区起主要作用而温度效应则在高温区起决定性作用。进一步拉伸进入 zone C, 如图 4.16 (h) 所示, 由于应力和温度的共同作用生成了新的纤维晶, 这一现象可以由 X_c 的增加和片晶散射的较窄的侧向尺寸来证明。近期由 Miyoshi 等人^[70, 73]关于固体核磁的工作报道了 α 相的 iPP 样品在热拉伸过程中发生了两种链堆叠有序 (pack ordering) 结构 (α_1 和 α_2) 之间的相转变, 同样证明了高温区的熔融再结晶的推测。^[70, 71, 73] 基于他们的研究, 通过高温下的热拉伸 ($T_d \geq 140^{\circ}\text{C}$, region-III), α_1 向 α_2 堆叠方式的转变可能伴随着片晶厚度的增长而发生。而在中温区 (region II), α_1 - α_2 转变很可能并没有被激发。从分子动力学的角度来看, α_1 - α_2 转变是否发生可能可以区分 region II 和 region III 的应力诱导的熔融再结晶过程, 但这仍需要通过未来更多的实验来验证。

4.5 小结

本章节内容采用了在线超快 SAXS/WAXD 的在线检测手段结合离线的 SEM 技术研究了 iPP 流延膜中的高取向片晶簇在宽温度范围内拉伸过程的本征形变特征。结合拉伸力学信息, 本工作提出了一个片晶簇的温度-应变-形貌的三维相图。以 α 松弛温度 ($T_{\alpha} \approx 80^{\circ}\text{C}$) 和熔融起始点温度 ($T_{\text{onset}} \approx 135^{\circ}\text{C}$) 作为温度边界, 在 $30\text{-}160^{\circ}\text{C}$ 整个宽温度空间内根据不同的非线性形变机理定义了三个温度区间: region I ($30^{\circ}\text{C} < T < 80^{\circ}\text{C}$), region II ($80^{\circ}\text{C} < T < 135^{\circ}\text{C}$) 和 region III ($135^{\circ}\text{C} < T < 160^{\circ}\text{C}$)。在 region I, 应力诱导的片晶间无定形区的微相分离触发了其非线性力学行为, 同时解释了硬弹性 iPP 样品的超弹性能。在中温区 region II, 微相分离的作用逐渐减弱, 体系中的非线性行为主要是通过将分子链从片晶晶体中拉出而发生晶体滑移, 而后这些分子链在应力的作用下重结晶成纳米纤维架桥。这一过程中伴随着结晶度的减弱和微孔的形成, 而大片区的晶体滑移在进一步拉伸进入应变硬化区后起着最主要的作用。随着温度继续升高, 进入 region III, 整个片晶尺度的熔融再结晶决定了主要的形变模式。这一结论主要是由结晶度的升高和观察到新生成的纤维晶而得到的。半晶高分子的三种不同的非线性形变机理本质上来源于晶体和无定形区的结合力差异。外力在低温区起主要作用而温度则是驱动熔融再结晶发生的首要元素。

参考文献

- [1] The physics of deformation and fracture of polymers[M]. Argon, A. S., Eds.; Cambridge University Press: 2013.
- [2] Structure and properties of oriented polymers[M]. Ward, I. M., Eds.; Springer Science & Business Media: 2012.
- [3] The physics of polymers[M]. Third edition ed.; Strobl, G. R., Eds.; Springer: 1997; Vol. 2.
- [4] H. Liu, F. Lv, J. Li, et al. Two-stage drawing process to prepare high-strength and porous ultrahigh-molecular-weight polyethylene fibers: Cold drawing and hot drawing[J]. Journal of Applied Polymer Science. 2015, 132(47): 42823
- [5] Y. Tian, C. Zhu, J. Gong, et al. Transition from shish-kebab to fibrillar crystals during ultra-high hot stretching of ultra-high molecular weight polyethylene fibers: In situ small and wide angle X-ray scattering studies[J]. European Polymer Journal. 2015, 73: 127-136
- [6] F. Lv, X. Chen, C. Wan, et al. Deformation of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene Precursor Fiber: Crystal Slip with or without Melting[J]. Macromolecules. 2017, 50(17): 6385-6395
- [7] J.H. Park, G.C. Rutledge. 50th Anniversary Perspective: Advanced Polymer Fibers: High Performance and Ultrafine[J]. Macromolecules. 2017, 50(15): 5627-5642
- [8] K.-h. Nitta, T. Sawada, S. Yoshida, et al. Three dimensional molecular orientation of isotactic polypropylene films under biaxial deformation at higher temperatures[J]. Polymer. 2015, 74: 30-37
- [9] F. Chu, Y. Kimura. Structure and gas permeability of microporous films prepared by biaxial drawing of β -form polypropylene[J]. Polymer. 1996, 37(4): 573-579
- [10] M.T. Demeuse, Biaxial stretching of film: Principles and applications[M]. Eds.; Elsevier: 2011.
- [11] J. Xu, L. Meng, Y. Lin, et al. In situ small angle X-ray scattering study on the pore formation mechanism of polypropylene microporous membranes prepared by the melt-stretching method[J]. Acta Polymerica Sinica. 2015, 4(4): 403-409
- [12] K. Matsui, N. Hosaka, K. Suzuki, et al. Microscopic deformation behavior of hard elastic polypropylene during cold-stretching process in fabrication of microporous membrane as revealed by synchrotron X-ray scattering[J]. Polymer. 2015, 70(0): 215-221
- [13] P. Bettotti, Submicron Porous Materials[M]. Eds.; Springer: 2017.
- [14] D.S. Liu, J.N. Ashcraft, M.M. Mannarino, et al. Spray layer-by-layer electrospun composite proton exchange membranes[J]. Advanced Functional Materials. 2013, 23(24): 3087-3095
- [15] D. Liu, J. Kang, M. Xiang, et al. Effect of annealing on phase structure and mechanical

- behaviors of polypropylene hard elastic films[J]. *Journal of Polymer Research*. 2013, 20(5):
- [16] G.R. Mitchell, A. Tojeira, *Controlling the Morphology of Polymers: Multiple Scales of Structure and Processing*[M]. Eds.; Springer: 2016.
- [17] J.-T. Yeh, S.-C. Lin, C.-W. Tu, et al. Investigation of the drawing mechanism of UHMWPE fibers[J]. *Journal of Materials Science*. 2008, 43(14): 4892-4900
- [18] M. An, H. Xu, Y. Lv, et al. An in situ small-angle X-ray scattering study of the structural effects of temperature and draw ratio of the hot-drawing process on ultra-high molecular weight polyethylene fibers[J]. *Rsc Advances*. 2016, 6(56): 51125-51134
- [19] J. Kang, S. Yuan, Y.-I. Hong, et al. Unfolding of Isotactic Polypropylene under Uniaxial Stretching[J]. *Acs Macro Letters*. 2016, 5(1): 65-68
- [20] Q. Zhang, R. Zhang, L. Meng, et al. Biaxial stretch-induced crystallization of poly (ethylene terephthalate) above glass transition temperature: The necessary of chain mobility[J]. *Polymer*. 2016, 101: 15-23
- [21] X. Ou, M. Cakmak. Influence of biaxial stretching mode on the crystalline texture in polylactic acid films[J]. *Polymer*. 2008, 49(24): 5344-5352
- [22] S. Okajima, K. Kurihara, K. Homma. Studies on the stretching of polypropylene film. I. Two-step biaxial stretching[J]. *Journal of Applied Polymer Science*. 1967, 11(9): 1703-1717
- [23] V. Deimede, C. Elmasides. Separators for Lithium-Ion Batteries: A Review on the Production Processes and Recent Developments[J]. *Energy Technology*. 2015, 3(5): 453-468
- [24] H. Lee, M. Yanilmaz, O. Toprakci, et al. A review of recent developments in membrane separators for rechargeable lithium-ion batteries[J]. *Energy and Environmental Science*. 2014, 7(12): 3857-3886
- [25] P. Arora, Z. Zhang. Battery Separators[J]. *Chemical Reviews*. 2004, 104(10): 4419-4462
- [26] A. Saffar, P.J. Carreau, A. Ajji, et al. Influence of stretching on the performance of polypropylene-based microporous membranes[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2014, 53(36): 14014-14021
- [27] S.H. Tabatabaei, P.J. Carreau, A. Ajji. Microporous membranes obtained from PP/HDPE multilayer films by stretching[J]. *Journal of Membrane Science*. 2009, 345(1-2): 148-159
- [28] A. Peterlin. Plastic deformation of polymers with fibrous structure[J]. *Colloid and Polymer Science Kolloid Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere*. 1975, 253(10): 809-823
- [29] G. Meinel, A. Peterlin. Plastic deformation of polyethylene-iii mechanical properties and morphology of drawn low density polyethylene[J]. *European Polymer Journal*. 1971, 7(6): 657-670
- [30] A. Peterlin. Chain folding in lamellar crystals[J]. *Macromolecules*. 1980, 13(4): 777-782

- [31] R. Séguela. Plasticity of semi-crystalline polymers: Crystal slip versus melting-recrystallization[J]. *E-Polymers*. 2007: 1-20
- [32] P.B. Bowden, R.J. Young. Deformation mechanisms in crystalline polymers[J]. *Journal of Materials Science*. 1974, 9(12): 2034-2051
- [33] A. Peterlin. Mechanical Properties of Polymeric Solids[J]. *Annual Review of Materials Science*. 1972, 2(1): 349-380
- [34] F. Spieckermann, G. Polt, H. Wilhelm, et al. Dislocation Movement Induced by Molecular Relaxations in Isotactic Polypropylene[J]. *Macromolecules*. 2017, 50(17): 6362-6368
- [35] J. Graham, R. Alamo, L. Mandelkern. The effect of molecular weight and crystallite structure on yielding in ethylene copolymers[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 1997, 35(2): 213-223
- [36] A.J. Ryan, J.L. Stanford, W. Bras, et al. A synchrotron X-ray study of melting and recrystallization in isotactic polypropylene[J]. *Polymer*. 1997, 38(4): 759-768
- [37] A. Rozanski, A. Galeski, M. Debowska. Initiation of cavitation of polypropylene during tensile drawing[J]. *Macromolecules*. 2011, 44(1): 20-28
- [38] A. Pawlak, A. Galeski, A. Rozanski. Cavitation during deformation of semicrystalline polymers[J]. *Progress in Polymer Science*. 2014, 39(5): 921-958
- [39] A. Pawlak, A. Galeski. Cavitation during tensile deformation of polypropylene[J]. *Macromolecules*. 2008, 41(8): 2839-2851
- [40] F.C. Chiu, Q. Wang, Q. Fu, et al. Structural and morphological inhomogeneity of short-chain branched polyethylenes in multiple-step crystallization[J]. *Journal of Macromolecular Science - Physics*. 2000, 39(3): 317-331
- [41] Z. Jiang, L. Fu, Y. Sun, et al. Deformation-induced phase separation in blends of poly(ϵ -caprolactone) with poly(vinyl methyl ether)[J]. *Macromolecules*. 2011, 44(17): 7062-7065
- [42] R. Young. A dislocation model for yield in polyethylene[J]. *Philosophical Magazine*. 1974, 30(1): 85-94
- [43] L. Shadrake, F. Guiu. Dislocations in polyethylene crystals: line energies and deformation modes[J]. *Philosophical Magazine*. 1976, 34(4): 565-581
- [44] W. O'Kane, R. Young. The role of dislocations in the yield of polypropylene[J]. *Journal of Materials Science Letters*. 1995, 14(6): 433-435
- [45] W.J. O'kane, R.J. Young, A.J. Ryan. The effect of annealing on the structure and properties of isotactic polypropylene films[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*. 1995, 34(4): 427-458
- [46] A. Peterlin. Drawing and annealing of fibrous material[J]. *Journal of Applied Physics*. 1977,

- 48(10): 4099-4108
- [47] S. Lee, G.C. Rutledge. Plastic deformation of semicrystalline polyethylene by molecular simulation[J]. *Macromolecules*. 2011, 44(8): 3096-3108
- [48] P.J. Flory, D.Y. Yoon. Molecular morphology in semicrystalline polymers[J]. *Nature*. 1978, 272(5650): 226-229
- [49] Y. Lu, Q. Wang, Y. Men. Molecular weight dependency of crystallization and melting behavior of β -nucleated isotactic polypropylene[J]. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*. 2014, 52(19): 1301-1308
- [50] J. Li, H. Li, L. Meng, et al. In-situ FTIR imaging on the plastic deformation of iPP thin films[J]. *Polymer*. 2014, 55(5): 1103-1107
- [51] M.F. Butler, A.M. Donald. A real-time simultaneous small-and wide-angle X-ray scattering study of in situ polyethylene deformation at elevated temperatures[J]. *Macromolecules*. 1998, 31(18): 6234-6249
- [52] X. Chen, F. Lv, F. Su, et al. Deformation mechanism of iPP under uniaxial stretching over a wide temperature range: An in-situ synchrotron radiation SAXS/WAXS study[J]. *Polymer*. 2017, 118: 12-21
- [53] B. Xiong, J. Kang, R. Chen, et al. Initiation of cavitation upon drawing of pre-oriented polypropylene film: In situ SAXS and WAXD studies[J]. *Polymer*. 2017, 128: 57-64
- [54] X. Li, Y. Lin, F. Su, et al. Stabilization Mechanism of Micropore in High-Density Polyethylene: A Comparison between Thermal and Mechanical Pathways[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*. 2017, 302(10): 1700178-n/a
- [55] J.M. Kim, R. Locker, G.C. Rutledge. Plastic Deformation of Semicrystalline Polyethylene under Extension, Compression, and Shear Using Molecular Dynamics Simulation[J]. *Macromolecules*. 2014, 47(7): 2515-2528
- [56] A. Pawlak, A. Galeski. Plastic deformation of crystalline polymers: The role of cavitation and crystal plasticity[J]. *Macromolecules*. 2005, 38(23): 9688-9697
- [57] B. Xiong, O. Lame, J.M. Chenal, et al. In-situ SAXS study and modeling of the cavitation/crystal-shear competition in semi-crystalline polymers: Influence of temperature and microstructure in polyethylene[J]. *Polymer (United Kingdom)*. 2013, 54(20): 5408-5418
- [58] B. Xiong, O. Lame, J.M. Chenal, et al. In-situ SAXS study of the mesoscale deformation of polyethylene in the pre-yield strain domain: Influence of microstructure and temperature[J]. *Polymer (United Kingdom)*. 2014, 55(5): 1223-1227
- [59] B. Xiong, O. Lame, J.M. Chenal, et al. Temperature-Microstructure Mapping of the Initiation of the Plastic Deformation Processes in Polyethylene via In Situ WAXS and SAXS[J].

- Macromolecules. 2015, 48(15): 5267-5275
- [60] K.H. Nitta, M. Takayanagi. Tensile yield of isotactic polypropylene in terms of a lamellar-cluster model[J]. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics. 2000, 38(8): 1037-1044
- [61] Y.L. Huang, N. Brown. Dependence of slow crack growth in polyethylene on butyl branch density: morphology and theory[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. 1991, 29(1): 129-137
- [62] S. Jabbari-Farouji, J. Rottler, O. Lame, et al. Plastic Deformation Mechanisms of Semicrystalline and Amorphous Polymers[J]. Acs Macro Letters. 2015, 4(2): 147-150
- [63] I.-C. Yeh, J.W. Andzelm, G.C. Rutledge. Mechanical and Structural Characterization of Semicrystalline Polyethylene under Tensile Deformation by Molecular Dynamics Simulations[J]. Macromolecules. 2015, 48(12): 4228-4239
- [64] H.-P. Hsu, K. Kremer. Primitive Path Analysis and Stress Distribution in Highly Strained Macromolecules[J]. Acs Macro Letters. 2018, 7(1): 107-111
- [65] A.J.G. Lunt, P. Chater, A.M. Korsunsky. On the origins of strain inhomogeneity in amorphous materials[J]. Sci Rep. 2018, 8(1): 1574
- [66] Y. Ohta, H. Yasuda. The influence of short branches on the α , β and γ -relaxation processes of ultra-high strength polyethylene fibers[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. 1994, 32(13): 2241-2249
- [67] P. Tiemblo, J.M. Gómez-Elvira, S.G. Beltrán, et al. Melting and α Relaxation Effects on the Kinetics of Polypropylene Thermo-oxidation in the Range 80–170 °C[J]. Macromolecules. 2002, 35(15): 5922-5926
- [68] W. Chen, D. Reichert, T. Miyoshi. Helical jump motions of poly(L-Lactic Acid) chains in the α phase as revealed by solid-state NMR[J]. Journal of Physical Chemistry B. 2015, 119(12): 4552-4563
- [69] D. Schaefer, H. Spiess, U. Suter, et al. Two-dimensional solid-state NMR studies of ultraslow chain motion: glass transition in atactic poly(propylene) versus helical jumps in isotactic poly(propylene)[J]. Macromolecules. 1990, 23(14): 3431-3439
- [70] T. Miyoshi, A. Mamun, W. Hu. Molecular Ordering and Molecular Dynamics in Isotactic-Polypropylene Characterized by Solid State NMR[J]. The Journal of Physical Chemistry B. 2010, 114(1): 92-100
- [71] Z. Li, T. Miyoshi, M.K. Sen, et al. Solid-state NMR characterization of the chemical defects and physical disorders in α form of isotactic poly(propylene) synthesized by Ziegler-Natta catalysts[J]. Macromolecules. 2013, 46(16): 6507-6519

- [72] W.G. Hu, K. Schmidt-Rohr. Polymer ultradrawability: the crucial role of α -relaxation chain mobility in the crystallites[J]. *Acta Polymerica*. 1999, 50(8): 271-285
- [73] J. Kang, T. Miyoshi. Two chain-packing transformations and their effects on the molecular dynamics and thermal properties of α -form isotactic poly(propylene) under hot drawing: A solid-state nmr study[J]. *Macromolecules*. 2014, 47(9): 2993-3004
- [74] B. Lotz, T. Miyoshi, S.Z.D. Cheng. 50th Anniversary Perspective: Polymer Crystals and Crystallization: Personal Journeys in a Challenging Research Field[J]. *Macromolecules*. 2017, 50(16): 5995-6025
- [75] Y. Men, J. Rieger, H.F. Endeler, et al. Mechanical α -process in polyethylene[J]. *Macromolecules*. 2003, 36(13): 4689-4691
- [76] Y.-I. Hong, W. Chen, S. Yuan, et al. Chain Trajectory of Semicrystalline Polymers As Revealed by Solid-State NMR Spectroscopy[J]. *Acs Macro Letters*. 2016, 5(3): 355-358
- [77] P.D. Garrett, D.T. Grubb. Effect of drawing on the α relaxation of poly (vinyl alcohol)[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 1988, 26(12): 2509-2523
- [78] M. Naiki, T. Kikkawa, Y. Endo, et al. Crystal ordering of α phase isotactic polypropylene[J]. *Polymer*. 2001, 42(12): 5471-5477
- [79] Y. Lin, L. Meng, L. Wu, et al. A semi-quantitative deformation model for pore formation in isotactic polypropylene microporous membrane[J]. *Polymer*. 2015, 80: 214-227
- [80] T. Parenteau, G. Ausias, Y. Grohens, et al. Structure, mechanical properties and modelling of polypropylene for different degrees of crystallinity[J]. *Polymer*. 2012, 53(25): 5873-5884
- [81] R.J. Samuels. Morphology of deformed polypropylene. Quantitative relations by combined x-ray, optical, and sonic methods[J]. *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*. 1965, 3(5): 1741-1763
- [82] O.K. Chan, F.C. Chen, C.L. Choy, et al. The elastic constants of extruded polypropylene and polyethylene terephthalate[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1978, 11(5): 617
- [83] L. Meng, J. Li, K. Cui, et al. A simple constrained uniaxial tensile apparatus for in situ investigation of film stretching processing[J]. *Review of Scientific Instruments*. 2013, 84(11): 115104
- [84] A. Toda, R. Androsch, C. Schick. Insights into polymer crystallization and melting from fast scanning chip calorimetry[J]. *Polymer*. 2016, 91: 239-263
- [85] C. Silvestre, S. Cimmino, D. Duraccio, et al. Isothermal crystallization of isotactic poly (propylene) studied by superfast calorimetry[J]. *Macromolecular Rapid Communications*. 2007, 28(7): 875-881
- [86] A.T. Jones, J.M. Aizlewood, D. Beckett. Crystalline forms of isotactic polypropylene[J]. *Die*

Makromolekulare Chemie. 1964, 75(1): 134-158

- [87] H. Klug, L. Alexander, X-Ray Diffraction Procedures for Crystalline and Amorphous Solids[M]. Eds.; Wiley-Interscience, New York, NY, USA: 1974.
- [88] F. Balta-Calleja, C. Vonk, X-ray scattering of synthetic polymers[M]. Eds.; Elsevier Science Ltd: 1989; Vol. 8.
- [89] P.H. Hermans, P. Platzek. Beiträge zur Kenntnis des Deformationsmechanismus und der Feinstruktur der Hydratzellulose - IX. Über die theoretische Beziehung zwischen Quellungsanisotropie und Eigendoppelbrechung orientierter Fäden[J]. Kolloid-Zeitschrift. 1939, 88(1): 68-72
- [90] S. Hild, W. Gutmannsbauer, R. Lüthi, et al. A nanoscopic view of structure and deformation of hard elastic polypropylene with scanning force microscopy[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. 1996, 34(12): 1953-1959
- [91] X. Li, Y. Lin, F. Su, et al. Mechanical energy and thermal effect controlled micropore nucleation and growth mechanism in oriented high density polyethylene[J]. Polymer. 2017, 133: 240-249

第 5 章 半晶高分子的非线性不稳定性—微屈曲模型

5.1 引言

半晶高分子材料加工过程中的形变机制一般涉及到晶体和无定形的协同形变效果,几十年来一直受到学术界和工业界人士的广泛关注。由于多尺度结构的复杂性,如球晶和纤维晶,关于半晶高分子中特定微观结构的形变是如何与非线性力学行为直接对应的问题一直存在着争议。由无定形和晶体纳米层间接排列得到的片晶簇^[1-4]通常被认为是半晶高分子材料形变的基本结构单元。特定尺寸结构的本征力学行为,如片晶簇,可能受多尺度结构和复杂应力环境的共同影响而不那么显而易见。

基于前人的实验和模拟的结果,^[5-20]对层状共聚物或者其他片层复合材料沿片层法向方向施加单轴拉伸应力时,以微屈曲(microbuckling)的形式的弹性不稳定性可能在屈服点附近发生。这种不稳定性来源于软层的 Poisson 效应而不是纳米复合材料的大范围破坏。19 世纪 60 年代, Rosen 等人^[21]首次针对片层复合材料提出了两种典型的微屈曲模型,即拉伸模式(反向弯曲)和剪切模式(同向弯曲)。拉伸模式适用于热塑性弹性体的形变,通常在硬段体积含量低于软段体积含量的情况下发生;而剪切模式则主要在高硬段含量的体系中出现。在两相软/硬片层复合材料模型中,结合理论计算和有限元模拟的方法, Read 等人^[5]针对热塑性弹性体提出正弦式的屈曲不稳定性发生在屈服点附近。在引入硬段的弯曲能量和软段侧向的位移后,通过线性稳定性分析方法计算得到屈曲的临界应力和应变。Makke 等人^[6, 7]则基于分子动力学模拟的方法发现屈曲的波长在低应变速率下是等于样品长度的,而在高应变速率下则是和样品长度无关。此外,在取向三嵌段共聚物的 SAXS 和 TEM 的实验结果中可以观测到大应变时有大范围的折叠状(chevron-shaped)的形貌形成。^[8, 9, 16, 22, 23]由于片晶簇实质上是一种典型的软/硬片层复合材料,以上关于片层复合材料的形变的研究为理解半晶高分子中片晶簇的本征形变特征提供了新的思路。

尽管在 iPP 和 PE 等半晶高分子中也曾经观测过类似的折叠状形貌,^[24-26]由于其形变的不可逆特征和一系列不同层次结构的形貌演化,以往的研究通常将其归因于大应变下大范围的片晶剪切结果,而不是和嵌段共聚物一样认为是一种弹性的屈曲不稳定性结果。实质上,嵌段共聚物中橡胶态-玻璃态片层结构是体系在熵弹性和排斥力两种作用平衡后生成的结构,而半晶高分子中亚稳态的片晶

簇则来源于结晶的非平衡过程。故半晶高分子中的结构周期性和无定形（软）与晶体（硬）相之间的连接点的分布显然没有嵌段共聚物来的完美和均匀。有趣的是，由平行片晶组成的 iPP 和 PE 硬弹性膜拉伸至远离屈服点时仍能得到接近 100% 的弹性回复率。^[27-30]第 3 章和第 4 章的工作中关于硬弹性 iPP 薄膜拉伸过程中结构演化的研究，认为当温度低于 α 松弛温度时屈服时发生了某种可逆的弹性不稳定性而非不可逆的结构破坏，在拉伸过程中晶体基本只发生弹性形变。尽管我们在前两章工作中提出片晶间的无定形相发生微相分离机理来解释屈服附近的长周期的演化，我们并没有详细考虑片晶晶体的形变，仍然无法完全排除屈曲的可能性。整个片晶簇的屈曲可能在初始非线性阶段作为一种瞬时弹性形变模式，和无定形相的密度波动相结合而同时发生。假定屈曲发生在屈服以前，由于它的瞬时特征，实际上很难用现有实验手段观察到这一现象。

在本章节工作中，考虑到片晶簇作为形变的基本单元是包埋在残余的无定形相区的，我们针对半晶高分子提出了一个理想的三相形变单元模型，如图 5.1(a) 所示，包括片晶簇内部的晶体层 (Cry) 和无定形层 (Am) 以及片晶簇间的其他无定形层 (Am')。其中，Am' 层相比于 Am 层来说 tie 链密度较低而 cilia 密度较高。这个三相模型得到了前两章 SAXS 实验结果的验证，是可靠的。因此接下来我们将 Read^[5]和 Makke^[6,7]等前人提出的屈曲理论在纳米片层材料中从两相模型（硬/软）推广到三相（硬/软 I/软 II）模型。通过线性稳定性分析理论，可以计算得到屈曲发生的临界应变，和实验测的结果相比可以验证屈曲在半晶高分子中发生的可能性。

5.2 理论模型

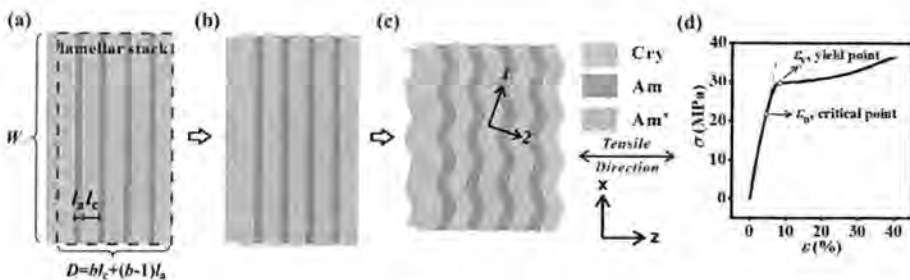


图 5.1. (a-c) 半晶高分子的简化后的重复形变单元（片晶簇）及其屈曲形变模型示意图。
(d) 典型片层复合材料的应力-应变曲线。

为了研究半晶高分子片晶簇的屈曲形变,我们基于三相模型进行了线性稳定性分析。尽管片晶簇实质上有很大的纵横比,这里为方便讨论,模型图(图 5.1)中基本形变单元只给出了其中一小部分作为示意,主要有 b 层片晶晶体(Cry)层, $(b-1)$ 层 Am 层和外围的 1 层 Am' 层组成。Cry 层的模量至少比另外两种无定形层高了 2 个数量级,而由于 Am 中含有较高的 tie 链和缠结密度,其模量是大于 Am' 的。图 5.1 (d) 中给出了典型片层复合材料在沿着片层法线方向拉伸时的应力-应变曲线。在线弹性区(图 5.1 (b)), Am 和 Am' 因模量相对晶体较小,得到的形变较大,储存了大量的弹性能,同时发生了强的 Poisson 收缩效应。这里假定 Am 和 Am' 的在线弹性拉伸的假定是和前两章中关于 iPP 硬弹性薄膜中的在线 SAXS 实验结果相符合的(线弹区 Am (ϵ_m) 和 Am' ($\Delta\epsilon$) 都有正应变,如图 5.2 (c) 所示)。依据 Read 提出的理论,微屈曲是来源于软层的 Poisson 侧向收缩效应。Am 和 Am' 的收缩可能共同促使进一步拉伸时微屈曲的发生。考虑到 (i) 片晶晶体(硬层)的厚度 l_c 在半晶高分子中一般大于无定形(软层)厚度 l_a 和 (ii) 片晶簇(硬层,由多个片晶和无定形层组成)的厚度通常也是大于残余无定形(Am', 软层,通常为无定形层)的厚度,接下来的模型主要考虑剪切模式作为主要的屈曲形变模式,如图 5.1 (c) 所示。因此,很可能在临界应变 ϵ_n 处发生微屈曲以激发初始的非线性力学行为。尽管屈服行为并不明显,我们猜测屈服点 ϵ_y 附近微屈曲伴随着其他结构演化的发生可以继续发展。结合微屈曲剪切模型和材料三相结构模型的假设,接下来将通过线性稳定性分析方法推导出片晶簇发生微屈曲的临界应变。其中能量的计算过程将涉及到传统的弹性应变能密度 (U_{strain}^{2D}), 弯曲应变能密度 (U_{buckling}) 和 Am' 层的收缩应变能密度 ($U_{\text{Am}'}$)。

基于弹性理论,二维空间内的传统应变能密度可以写成:

$$U_{\text{strain}}^{2D} = \frac{1}{2} (Q_{11}\epsilon_{11}^2 + 2Q_{12}\epsilon_{11}\epsilon_{22} + Q_{22}\epsilon_{22}^2 + G\epsilon_{12}^2) \quad (5.1)$$

其中, ϵ_{ij} 和 Q_{ij} 分别是应变矩阵分量和一个平面应力状态下的对称的简化刚度矩阵, G 是复合剪切模量。指数 1 和 2 分别指的是平行和垂直于片层方向。弹性常数 Q_{ij} 是通过给定的两方向的弹性模量和泊松比 (Poisson ratio) 得到的:

$$\begin{aligned} Q_{11} &= E_{11} / (1 - \nu_{12}\nu_{21}) \\ Q_{22} &= E_{22} / (1 - \nu_{12}\nu_{21}) \\ Q_{12} &= \nu_{12}E_{11} / (1 - \nu_{12}\nu_{21}) \end{aligned} \quad (5.2)$$

其中, E_{ii} 是片晶簇整体横向方向和法向方向的杨氏模量,而泊松比 ν_{ij} 则定义为当在 i 方向施加外力时, j 方向应变与 i 方向应变的比值的负数。在一个由片晶和无定形纳米层相间排列的片晶簇中,计算复合材料整体模量和泊松比时,

Voigt (并联) 模型适用于沿着 1 方向拉伸的情况而 Reuss (串联) 模型则用于沿着 2 方向拉伸的情况。因此, 片晶簇的整体模量和泊松比可由下列表达式给出:

$$\begin{aligned} E_{11} &= E_{c1}\phi_c + E_a\phi_a \\ E_{22} &= 1/(\phi_c/E_{c2} + \phi_a/E_a) \\ \nu_{12} &= \nu_{c2}\phi_c + \nu_a\phi_a \end{aligned} \quad (5.3)。$$

其中, 片晶层和无定形层的含量分别为 $\phi_a = (b-1)l_a/D$ 和 $\phi_c = bl_c/D$ 。而基于正交体系的 Maxwell 理论, 有 $\nu_{21} = E_{22}\nu_{12}/E_{11}$ 。如果已知 E_{c1} 、 E_{c2} 、 E_a 、 ν_c 、 ν_{c2} 和 ν_a 以及其他在特定温度下的结构参数, 即可计算得到体系中不同温度下对应的上述弹性系数 Q_{ij} 。

考虑到旋转和其他扰动形变的可能性, 局部变量 (下标为 1, 2) 应通过转换矩阵转换为全局坐标系下的变量 (下标为 x, z)。旋转 (R) 和剪切 (S) 转换矩阵表达式如下所示:

$$\mathbf{R} = \begin{bmatrix} \cos\theta & -\sin\theta \\ \sin\theta & \cos\theta \end{bmatrix}; \quad \mathbf{S} = \begin{bmatrix} 1 + \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} \\ 0 & 1 + \varepsilon_{22} \end{bmatrix} \quad (5.4)。$$

则全局坐标系下的位移矢量 $\mathbf{d} = (d_x, d_z)$ 对应的偏导数矩阵为:

$$\begin{bmatrix} \nabla_x d_x & \nabla_z d_x \\ \nabla_x d_z & \nabla_z d_z \end{bmatrix} = \mathbf{R} \mathbf{S} - \mathbf{I} \quad (5.5)。$$

因此, 局部变量可以以全局坐标系下 \mathbf{d} 的偏导数给出, 其表达式如下:

$$\begin{aligned} \sin\theta &= P \nabla_x d_z \\ \varepsilon_{11} &= 1/P - 1 \\ \varepsilon_{22} &= P[(1 + \nabla_z d_z)(1 + \nabla_x d_x) - (\nabla_z d_x)(\nabla_x d_z)] - 1 \\ \varepsilon_{12} &= P[(\nabla_z d_x)(1 + \nabla_x d_x) + (\nabla_x d_z)(1 + \nabla_z d_z)] \end{aligned} \quad (5.6)。$$

其中 $P = [(\nabla_x d_z)^2 + (1 + \nabla_x d_x)^2]^{1/2}$ 。

若在一个片晶簇体系中忽略宏观的剪切行为, 则全局坐标系下的位移矢量 \mathbf{d} 可以写成:

$$d_x = \varepsilon_{xx}x; \quad d_z = \varepsilon_{zz}z + u_z(x, z) \quad (5.7)。$$

其中, ε_{xx} 和 ε_{zz} 分别是一个片晶簇沿着 x 和 z 轴方向的微观应变值。 $u_z(x, z)$ 代表的是沿着 z 方向的小的局部偏移 (扰动), 这里假定屈曲的形式引入了一个正弦扰动, 即有, $u_z(x, z) = u_0 \sin(kx)$ 。其中, 波矢量为 $k = 2\pi m/W$, 满足收敛的边界条件。我们将上述表达式都带入公式 (5.1) 中, 利用 Taylor 公式展开略去极小量后, 可以得到平均弹性应变能密度的表达式如下:

$$\begin{aligned}
\langle U_{\text{strain}}^{2D} \rangle &= \frac{1}{2} \{ Q_{11} \varepsilon_{xx}^2 + 2Q_{12} \varepsilon_{xx} \varepsilon_{zz} + Q_{22} \varepsilon_{zz}^2 + Q_{22} \langle (\nabla_z u_z)^2 \rangle \\
&\quad + \langle (\nabla_x u_z)^2 \rangle [-Q_{12} \varepsilon_{xx} + Q_{11} \varepsilon_{xx} (1 + \varepsilon_{xx}) \\
&\quad + (Q_{12} - Q_{22} (1 + \varepsilon_{zz})) \varepsilon_{zz} + G(1 + \varepsilon_{zz})^2] / (1 + \varepsilon_{xx})^2 \} \quad (5.8), \\
&= \frac{1}{2} (Q_{11} \varepsilon_{xx}^2 + 2Q_{12} \varepsilon_{xx} \varepsilon_{zz} + Q_{22} \varepsilon_{zz}^2) + \frac{n^2 \pi^2 u_0^2}{W^2 (1 + \varepsilon_{xx})^2} [-Q_{12} \varepsilon_{xx} \\
&\quad + Q_{11} \varepsilon_{xx} (1 + \varepsilon_{xx}) + (Q_{12} - Q_{22} (1 + \varepsilon_{zz})) \varepsilon_{zz} + G(1 + \varepsilon_{zz})^2]
\end{aligned}$$

其中，角括号 $\langle \dots \rangle$ 代表积分后取平均值的结果。

和平板弯曲力学理论^[11]类似，片晶簇的正弦弯曲（屈曲）行为涉及到的非线性弹性性能由另一个能量表达式来表示，即，

$$U_{\text{buckling}} = \frac{1}{2} K (\nabla_{xx} u_z)^2 \quad (5.9),$$

其中 K 为一个片晶簇对应的弯曲模量。这里假定弯曲能主要由晶体层为主导，因而可以得到弯曲模量的表达式为 $K = \phi_c^3 E_c L_m^2 / [12(1 - \nu_c^2)]$ ，其中， ϕ_c 、 E_c 和 ν_c 分别为晶体层的含量、模量和泊松比。通过积分和取平均的数据处理方法，可以得到微屈曲对应的平均能量密度为：

$$\langle U_{\text{buckling}} \rangle = 4Kn^4 \pi^4 u_0^2 / W^4 \quad (5.10).$$

在上文计算的两个能量项（公式（5.8）和（5.10））中并没有包含 Am' 层对应的应变能。由于受拉伸的片晶簇之间的强共价键链接，模量最小的 Am' 区域也由于泊松效应受到了很强的侧向收缩作用，储存了很大一部分能量。 Am' 对应的位移矢量 $\mathbf{d}_a(d_{xa}, d_{za})$ 表达式为：

$$d_{xa} = \varepsilon_{xxa} x; \quad d_{za} = \varepsilon_{zxa} z + u_z(x, z) \quad (5.11).$$

然后，我们采用类似的方法，取应变能的积分区域为 $-l_{a2}/2$ 到 $l_{a2}/2$ ，而后取平均值后可以计算得到 $\langle U_{\text{Am}'} \rangle$ 。这里 Am' 的初始厚度 l_{a2} 假定等于 l_a 。故用于表示 Am' 层的纵向拉伸和横向收缩储存的应变能 $\langle U_{\text{Am}'} \rangle$ 的最终表达式为：

$$\langle U_{\text{Am}'} \rangle = \frac{1}{2} C_{a2} (\varepsilon_{xxa}^2 + \varepsilon_{zxa}^2) + C_{a2} \varepsilon_{xxa} \varepsilon_{zxa} + G_{a2} \frac{n^2 \pi^2 u_0^2}{W^2} \quad (5.12),$$

其中 C_{a2} 、 C_{a2}' 和 G_{a2}' 是 Am' 层对应的弹性常数。由于无定形区和橡胶的力学性能比较类似，这里假定无定形区为一个理论化的各向同性体系，则弹性常数可以写成下面的表达式：

$$C_{a_2} = E_{a_2} + \frac{4\nu_{a_2}^2 E_{a_2}}{3(1-2\nu_{a_2})}; \quad C_{a_2'} = \frac{E_{a_2} \nu_{a_2}}{(1-2\nu_{a_2})(1+\nu_{a_2})}; \quad G_{a_2} = \frac{E_{a_2}}{2(1+\nu_{a_2})} \quad (5.13)$$

对上述计算得到的片晶簇应变能（公式（5.8））、屈曲应变能（公式（5.10））和 Am' 应变能（公式（5.12））相加和，可以得到以片晶簇的微观应变和屈曲振幅 u_0^2 为自变量的总能量密度在特定温度下的表达式：

$$\begin{aligned} \langle U_{total} \rangle &= \frac{D}{bL} (\langle U_{strain} \rangle + \langle U_{buckling} \rangle) + \frac{l_{a_2}}{bL} \langle U_{Am'} \rangle \\ &= F(\varepsilon_{xx}, \varepsilon_{zz}) u_0^2 + \frac{D}{2bL} (Q_{11} \varepsilon_{xx}^2 + 2Q_{12} \varepsilon_{xx} \varepsilon_{zz} + Q_{22} \varepsilon_{zz}^2) \\ &\quad + \frac{l_{a_2}}{2bL} (C_{a_2} \varepsilon_{zza}^2 + 2C_{a_2'} \varepsilon_{xxa} \varepsilon_{zza} + C_{a_2} \varepsilon_{xxa}^2) \end{aligned} \quad (5.14)$$

其中，不稳定系数 $F(\varepsilon_{xx}, \varepsilon_{zz})$ 表达式如下：

$$\begin{aligned} F(\varepsilon_{xx}, \varepsilon_{zz}) &= \frac{n^2 \pi^2}{bLW^4} (G_{a_2} W^2 l_{a_2} + 4Kn^2 \pi^2 D) + \frac{n^2 \pi^2 D}{bLW^2 (1+\varepsilon_{xx})^2} [Q_{11} \varepsilon_{xx} (1+\varepsilon_{xx}) \\ &\quad - Q_{12} \varepsilon_{xx} + Q_{12} \varepsilon_{zz} - Q_{22} \varepsilon_{zz} (1+\varepsilon_{zz}) + G(1+\varepsilon_{xx})^2] \end{aligned} \quad (5.15)$$

显然， $F(\varepsilon_{xx}, \varepsilon_{zz})$ 在拉伸开始前 ($\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{zz} = 0$) 是一个正数值。 $F(\varepsilon_{xx}, \varepsilon_{zz})$ 为负值时说明体系在发展过程中是不稳定的，这和正弦式的微屈曲不稳定性的开始出现在理论上是符合的。接下来，我们假定在屈曲发生以前 ε_{xx} 可以基于常规的泊松效应用 $-\nu_{zx} \varepsilon_{zz}$ 来表示。当 $F(\varepsilon_{xx}, \varepsilon_{zz}) = 0$ 时，定义了此时 $\varepsilon_{zz}^{critical}$ 是片晶簇发生屈曲的临界应变。这个理论临界应变可以和 SAXS 测得的长周期计算得到的微观应变 $\varepsilon_m^{critical}$ 进行比较。

5.3 微屈曲的临界应变的讨论：实验 v.s.理论

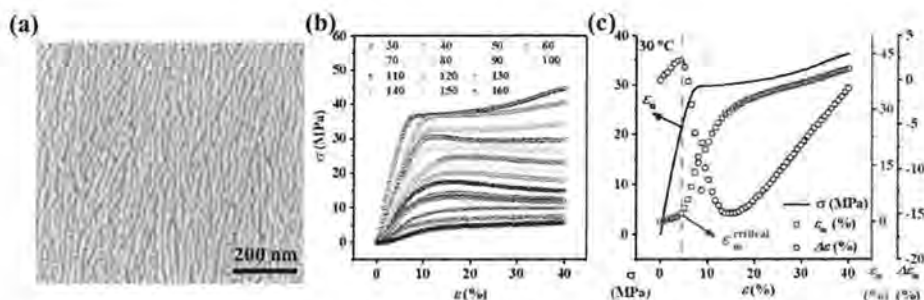


图 5.2. (a) 硬弹性 iPP 薄膜的表面形貌。(b) iPP 薄膜在不同温度下的应力应变曲线。
(c) 30 °C 下的应力应变曲线和对应的微观应变 ε_m 和应变差值 $\Delta\varepsilon$ 的演化过程。

我们选择用具有超弹性的硬弹性 iPP 薄膜来测试微屈曲在半晶高分子形变中的可能性。如图 5.2 (a) 的表面形貌照片所示, 该样品主要是由平行的片晶簇组成的。第 4 章工作已经跟踪了硬弹性 iPP 薄膜在宽温度范围内拉伸过程中的结构演化。图 5.2 (b) 重新绘制了其对应的力学曲线, 正如第 4 章讨论的一样, 力学曲线随着温度的变化是截然不同的。考虑到片晶簇的平行片晶-无定形层的片层复合结构, 如果晶体的结合力相比于无定形层的结合力足够大, 微屈曲的确可能在这种情况下发生。但由于微屈曲发生的瞬时特征和完美的可逆特征, 显微技术很难直接观测到微屈曲的存在。这里以 30 °C 为例, 图 5.2 (c) 给出了应力应变曲线和对应的微观应变 ε_m 和应变差值 $\Delta\varepsilon = \varepsilon - \varepsilon_m$ 随宏观应变 ε 增长的演化过程。其中微观应变 ε_m 是通过 SAXS 实验计算得到的长周期 L_m 的变化量计算得到的, 其表达式为 $\varepsilon_m(\varepsilon) = (L_m(\varepsilon) - L_{m0}) / L_{m0} \times 100\%$ 。而应变差值则是通过从宏观应变 ε 中减去微观应变 ε_m 计算得到 ($\Delta\varepsilon = \varepsilon - \varepsilon_m$)。在线弹区, $\Delta\varepsilon$ 是大于 0 的, 且呈不断增长趋势, 说明在这一阶段的确存在片晶簇外残余无定形 (A_m') 的形变。正如图中的红色箭头所示, 片晶簇的临界应变 $\varepsilon_m^{\text{critical}}$ 是在宏观应变 ε_n 处的 ε_m 所对应的值。利用同样的办法, 可以得到所有实验温度下的 $\varepsilon_m^{\text{critical}}$, 其结果列入表格 5.1。

表格 5.1 iPP 硬弹性薄膜在宽温度范围内 (30-160 °C) 的结构和力学参数表

T (°C)	l_c^* (nm)	l_a^* (nm)	E_a (MPa)	E_{a2} (MPa)	$\varepsilon_m^{\text{critical}}$ (%)
30	11.17	7.58	566	213	2.16
40	11.13	7.44	497	148	2.33
50	11.23	7.41	354	139	3.13
60	11.23	7.55	365	167	3.29
70	11.26	7.48	321	146	3.47
80	11.15	7.34	318	26	4.2
90	11.29	7.39	265	21	4.95
100	11.44	7.41	202	25	4.84
110	11.51	7.51	222	22	4.13
120	11.46	7.55	307	17	1.76
130	11.48	7.51	409	13	0.86
140	11.7	7.45	346	9	4.71
150	13.32	8.64	455	6	0.17
160	16.71	10.93	196	3	1.29

*片晶晶体和无定形层的厚度是由 SAXS 散射信号得到的一维电子密度相关函数计算所得。

为了计算硬弹性聚丙烯薄膜从 30 到 160 °C 每个实验点对应的理论上的临界应变 $\varepsilon_{zz}^{\text{critical}}$ ，我们将在线 SAXS 实验测得的结构和力学参数列在表格 5.1 中，包括 l_a 、 l_c 、 E_a 和 E_{a2} 。我们假定片晶簇沿法向方向拉伸满足串联力学模型，宏观测得的模量 E 和片晶簇间无定形 (A_m) 模量 E_a 实际上受到相同的应力但却表现出不同的应变，分别是宏观应变 ε 和微观应变 ε_m 。利用相同的方法，我们同样可以直接由线弹区的应力和应变差值 $\Delta\varepsilon$ 曲线图的斜率计算得到 A_m ' 的模量 E_{a2} 。这里无定形模量，特别是 E_a ，几乎比理论橡胶模量大了一个数量级。和其他课题组的实验结果类似^[31, 32]，这可能是由于在半晶高分子体系中缠结密度和高取向状态在实际三维应力空间内的影响，我们得到的是整体模量而非单纯的法向方向的模量。^[33]通常情况下，理论的橡胶模量只考虑了熵弹性的贡献而忽略了拉伸过程的密度涨落。然而，在 SAXS 散射密度明显增强且样品表面并没有收缩的实际状

况下，无定形区的局部密度是明显减小的，故在侧向收缩的基础上抵抗形变的模量增强了，即 E_a 理应是比理论计算的模量高一些。基于橡胶弹性和温度的正比例关系，弹性网络的剪切模量可以由一个线性方程给出 G_a (MPa) = $10.01 + 0.004T_a$ (K)。^[34]至于片晶晶体，考虑到温度效应对片晶模量的影响相比于无定形而言还算是比较弱的，我们根据已有的文献，本工作中取晶体剪切模量为 $G_c = 0.379$ GPa，片晶晶体在法向方向和横向方向的模量分别为 $E_c = 45$ GPa 和 $E_{c2} = 3$ GPa。^[34-37]iPP 体系中无定形相和晶体相的泊松比分别为 0.49993 和 0.31。^[31]此外，我们估算了一个片晶簇是由 7 个片晶晶体 ($b=7$) 组成，且片晶侧向尺寸 W 为 $5 \mu\text{m}$ 。

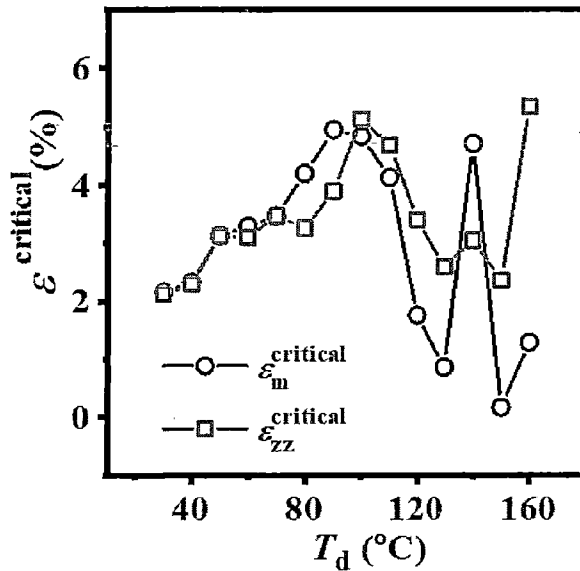


图 5.3. 随着拉伸温度 T_d 的增加，微屈曲发生的临界应变的实验值 ($\epsilon_m^{\text{critical}}$ ，黑色圆圈) 和理论值 ($\epsilon_{zz}^{\text{critical}}$ ，红色方块) 的演化。

将上述提到的不同温度下的相关结构和力学参数代入 $F(\epsilon_{xx}, \epsilon_{zz})=0$ 的方程式中，可以算出不同温度下微屈曲发生的理论临界应变 $\epsilon_{zz}^{\text{critical}}$ 。图 5.3 对比了 $\epsilon_{zz}^{\text{critical}}$ 和 $\epsilon_m^{\text{critical}}$ 随拉伸温度增加的演化曲线。可以发现理论值 $\epsilon_{zz}^{\text{critical}}$ 在温度从 30 到 70 °C 范围（小于 α 松弛温度 $T_\alpha \approx 80$ °C）内和实验值 $\epsilon_m^{\text{critical}}$ 符合的很好。因此，当温度低于 T_α 时，片晶簇的初始非线性行为很可能是来源于微屈曲的不稳定性。当温度高于 T_α 时，对应着体系内链活动性的激活， $\epsilon_{zz}^{\text{critical}}$ 和 $\epsilon_m^{\text{critical}}$ 的变化趋势是相同

的但他们之间有一定的偏移量,这说明此时可能还有其他的形变机理,如晶体滑移或是熔融再结晶,比起微屈曲来说更容易发生而引发非线性力学行为。

$\varepsilon_{zz}^{\text{critical}}$ 和 $\varepsilon_m^{\text{critical}}$ 在温度小于 T_α 时几乎是完全相等的,强有力地说明了在取向片晶簇体系中微屈曲很可能在 ε_n 附近触发初始的非线性行为。微屈曲被认为是一种瞬间将片晶簇从平行的平坦状态转变为正弦状的弯曲状态的形变过程,和我们在第 3 章和第 4 章提到的微相分离理论并不矛盾。和片晶簇的瞬时转换不同的是,应力诱导的片晶间的无定形发生微相分离更倾向于决定接下来的结构演化。考虑到循环实验中观察到的第一次和第二次的大的应力差值,很可能微相分离伴随着微屈曲的确触发了第一次拉伸的非线性力学行为而微屈曲并没有在第二次或更多次循环实验的拉伸过程中发生。注意到带有球晶结构的各向同性样品中,片晶簇的屈曲行为可能也发生了,只是由于复杂的局部应力场的影响,很难在力学和结构检测中探测到这种现象。

实质上,晶体和无定形相内部的结合力的大小对于决定非线性力学行为的形变不稳定是很重要的因素之一。一方面,当温度小于 T_α 时,如果片晶晶体的结合力在整个拉伸过程中对于抵抗塑性形变(如晶体滑移)来说足够大,微屈曲可能先触发了力学不稳定性。随后弯曲的片晶簇可能会在没有大量晶体破坏的情况下反弹回原来的位置,继而大多数能量将会伴随着无定形区的破坏(通过微相分离或是成孔)而释放。另一方面,如果晶体的结合力相对较小,由于应力主要集中在晶体上,晶体破坏可能更容易尾随初始的屈曲不稳定性而发生。因此片晶簇的形变模式可能逐渐从可逆的屈曲行为转变为不可逆的折叠模式(chvron folding)而非弹性的片晶反弹。此外,随着温度继续增加至接近熔点温度时,由于此时晶体的结合力和无定形的结合力相对差异明显减小,对于屈曲形变假定的软-硬片层复合材料模型可能不再适用。此时熔融再结晶可能替代弹性的微屈曲在晶体中大范围发生,触发材料的形变不稳定。

5.4 小结

本章节工作主要是借鉴了其他软-硬片层复合材料的形变模型,提出片晶簇的微屈曲不稳定性模型作为一种可能的形变方式,在一定温度范围内(小于 T_α)可以触发半晶高分子材料中片晶簇的初始非线性力学不稳定性。基于一个三相结构模型,我们采用线性稳定性分析方法推导出半晶高分子材料发生微屈曲的临界应变的表达式。微屈曲行为的发生主要来源于片晶和其他两种无定形层的强度和泊松比的差异。通过和在线 SAXS 实验测得的实验临界应变进行对比,可以发现

理论值 $\varepsilon_{zz}^{\text{critical}}$ 和实验值 $\varepsilon_m^{\text{critical}}$ 在 T_α 温度以下几乎是相等的，这和我们观察到硬弹性 iPP 薄膜取向片晶晶体的形变在这段温度范围内是弹性的是相符合的。这说明片晶簇的确有可能选择弹性的微屈曲作为触发非线性力学不稳定性的形变方式。因此，尽管由于复杂的应力条件和多尺度多层次结构的干扰，我们很少在球晶体系中观察到微屈曲，弹性的微屈曲行为仍然很可能是半晶高分子材料在 α 松弛温度以下形变时的另一种可能的本征形变机理。

参考文献

- [1] K.H. Nitta, M. Takayanagi. Novel proposal of lamellar clustering process for elucidation of tensile yield behavior of linear polyethylenes[J]. *Journal of Macromolecular Science - Physics*. 2003, 42 B(1): 107-126
- [2] M. Takayanagi, K.H. Nitta, O. Kojima. Application of lamellar clustering theory to isotactic polypropylene and direct observation of lamellar cluster morphology by electron microscopy[J]. *Journal of Macromolecular Science - Physics*. 2003, 42 B(5): 1049-1059
- [3] *The physics of deformation and fracture of polymers*[M]. Argon, A. S., Eds.; Cambridge University Press: 2013.
- [4] *The physics of polymers*[M]. Third edition ed.; Strobl, G. R., Eds.; Springer: 1997; Vol. 2.
- [5] D.J. Read, R. Duckett, J. Sweeney, et al. The chevron folding instability in thermoplastic elastomers and other layered materials[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1999, 32(16): 2087
- [6] A. Makke, O. Lame, M. Perez, et al. Nanoscale buckling in lamellar block copolymers: a molecular dynamics simulation approach[J]. *Macromolecules*. 2013, 46(19): 7853-7864
- [7] A. Makke, M. Perez, O. Lame, et al. Nanoscale buckling deformation in layered copolymer materials[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2012, 109(3): 680-685
- [8] Y. Cohen, R.J. Albalak, B.J. Dair, et al. Deformation of oriented lamellar block copolymer films[J]. *Macromolecules*. 2000, 33(17): 6502-6516
- [9] Y. Cohen, M. Brinkmann, E.L. Thomas. Undulation, dilation, and folding of a layered block copolymer[J]. *The Journal of Chemical Physics*. 2001, 114(2): 984-992
- [10] J. Groenewold. Material mechanics: an angle on sticky films[J]. *Nature Materials*. 2008, 7(5): 348-349
- [11] J. Groenewold. Wrinkling of plates coupled with soft elastic media[J]. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. 2001, 298(1): 32-45
- [12] J. Genzer, J. Groenewold. Soft matter with hard skin: From skin wrinkles to templating and material characterization[J]. *Soft Matter*. 2006, 2(4): 310-323
- [13] J. Yang, S. Damle, S. Maiti, et al. Stretching-induced wrinkling in plastic-rubber composites[J]. *Soft Matter*. 2017, 13(4): 776-787
- [14] R. Verduzco, G. Meng, J.A. Kornfield, et al. Buckling instability in liquid crystalline physical gels[J]. *Physical Review Letters*. 2006, 96(14):
- [15] Z. Wang. Response and instabilities of the lamellar phase of diblock copolymers under uniaxial stress[J]. *The Journal of Chemical Physics*. 1994, 100(3): 2298-2309

- [16] R. Mao, E.M. McCready, W.R. Burghardt. Structural response of an ordered block copolymer melt to uniaxial extensional flow[J]. *Soft Matter*. 2014, 10(33): 6198-6207
- [17] R.G. Larson. Simulation of Lamellar Phase Transitions in Block Copolymers[J]. *Macromolecules*. 1994, 27(15): 4198-4203
- [18] Y. Hu, A. Hiltner, E. Baer. Buckling in elastomer/plastic/elastomer 3-layer films[J]. *Polymer Composites*. 2004, 25(6): 653-661
- [19] Y. Higuchi, M. Kubo. Deformation and Fracture Processes of a Lamellar Structure in Polyethylene at the Molecular Level by a Coarse-Grained Molecular Dynamics Simulation[J]. *Macromolecules*. 2017, 50(9): 3690-3702
- [20] S. Deng, Y. Huang, C. Lian, et al. Micromechanical simulation of molecular architecture and orientation effect on deformation and fracture of multiblock copolymers[J]. *Polymer*. 2014, 55(18): 4776-4785
- [21] B.W. Rosen. Mechanics of composites strengthening[J]. *Fiber Composite Materials*. 1965:
- [22] I. Yamaoka, M. Kimura. Effects of morphology on mechanical properties of a SBS triblock copolymer[J]. *Polymer*. 1993, 34(21): 4399-4409
- [23] C.C. Honeker, E.L. Thomas. Impact of morphological orientation in determining mechanical properties in triblock copolymer systems[J]. *Chemistry of Materials*. 1996, 8(8): 1702-1714
- [24] M. Krumova, S. Henning, G.H. Michler. Chevron morphology in deformed semicrystalline polymers[J]. *Philosophical Magazine*. 2006, 86(12): 1689-1712
- [25] G. Michler, R. Adhikari, S. Henning. Micromechanical properties in lamellar heterophase polymer systems[J]. *Journal of Materials Science*. 2004, 39(10): 3281-3292
- [26] H. Song, A. Argon, R.E. Cohen. Morphology of highly textured high-density polyethylene[J]. *Macromolecules*. 1990, 23(3): 870-876
- [27] Y. Lin, L. Meng, L. Wu, et al. A semi-quantitative deformation model for pore formation in isotactic polypropylene microporous membrane[J]. *Polymer*. 2015, 80: 214-227
- [28] P. Arora, Z. Zhang. Battery Separators[J]. *Chemical Reviews*. 2004, 104(10): 4419-4462
- [29] V. Deimede, C. Elmasides. Separators for Lithium-Ion Batteries: A Review on the Production Processes and Recent Developments[J]. *Energy Technology*. 2015, 3(5): 453-468
- [30] R.S. Bladwin. A Review of State-of-the-Art Separator Materials for Advanced Lithium-Based Batteries for Future Aerospace Missions[J]. 2009, (NASA/TM-2009-215590, E-16879):
- [31] T. Parenteau, G. Ausias, Y. Grohens, et al. Structure, mechanical properties and modelling of polypropylene for different degrees of crystallinity[J]. *Polymer*. 2012, 53(25): 5873-5884
- [32] R.J. Samuels. Morphology of deformed polypropylene. Quantitative relations by combined x-ray, optical, and sonic methods[J]. *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*. 1965,

3(5): 1741-1763

- [33] B. Xiong, O. Lame, J.-M. Chenal, et al. Amorphous Phase Modulus and Micro-Macro Scale Relationship in Polyethylene via in Situ SAXS and WAXS[J]. *Macromolecules*. 2015, 48(7): 2149-2160
- [34] E. Jones Parry, D. Tabor. Pressure dependence of the shear modulus of various polymers[J]. *Journal of Materials Science*. 1974, 9(2): 289-292
- [35] L. Holliday, J. White. The stiffness of polymers in relation to their structure[J]. *Pure and Applied Chemistry*. 1971, 26(3-4): 545-582
- [36] I. Satcurada, T. Ito, K. Nakamae. Elastic moduli of the crystal lattices of polymers[J]. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*. 1967, 15(1): 75-91
- [37] O.K. Chan, F.C. Chen, C.L. Choy, et al. The elastic constants of extruded polypropylene and polyethylene terephthalate[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1978, 11(5): 617

总结与展望

6.1 总结

近年来,随着国防、航空、能源等领域的飞速发展,对高性能半晶高分子材料的需求和要求都越来越高。而若要真正实现自主化生产和制备高性能高分子材料,除了技术引进和工艺模仿,工业界和产业界认识到解决半晶高分子生产过程中的加工物理问题还有很长的路要走。由于半晶高分子的长链特性,多尺度结构的存在使得其加工过程中的结构演化相比于金属材料来说更为复杂。通常情况下,半晶高分子材料的加工均涉及到多个加工步骤,而每个步骤的温度和流动场都会对最终产品的结构与性能造成或多或少的影响,因而我们很难理清其中的加工物理科学问题。本质上来说,半晶高分子材料的加工不外乎涉及到以下两个方面:流动场诱导结晶和晶体的形变与相变。本论文工作主要以干法单拉聚丙烯微孔隔膜为背景,先是针对微孔膜的加工工艺,在满足单一变量原则的基础上通过改变聚丙烯预制膜的挤出-流延加工参数,研究预制膜加工过程中的加工参数、预制膜结构和性能以及微孔膜性能之间的关系,探索制备微孔隔膜的加工窗口。在此工作基础上,选取具有高取向的硬弹性预制膜为理想力学模型样品,结合 SAXS、WAXD、SEM 和力学性能检测等手段,跟踪形变过程的结构演化,试图解释其硬弹性的来源,揭示取向片晶簇沿片晶法向方向拉伸时在温度-应变空间内的本征形变机制。此外,考虑到片晶簇实质上是一种软-硬片层复合模型,本论文还采用线性稳定性分析方法试图从理论上预测其可能的非线性力学行为——屈曲。本论文工作系统地研究了取向片晶簇的形变机理,有助于加深人们对半晶高分子形变过程的理解和认识,对工业上制备聚丙烯微孔隔膜及其他高性能高分子材料有一定的指导意义。

本论文工作的具体研究成果如下:

(1)确定了干法单拉制备聚丙烯微孔隔膜中的关键性加工参数和结构参数,从理论上半定量地揭示了微孔膜的表面孔隙率和预制膜的弹性回复率与预制膜结构之间的关系。

本部分工作在单一变量的基础上改变预制膜挤出-流延加工过程中的外场参数(拉伸比、应变速率、流延辊温、冷却辊温)制备得到具有不同初始结构的预制膜,随后通过模拟微孔隔膜工业加工方法在退火处理后进行两步后拉伸(冷拉/热拉),制备得到相应的微孔膜。结合 SAXS、WAXD、SEM 和力学性能检测等手段,获取预制膜和微孔膜的相关结构和性能参数。实验结果发现,拉伸比和流

延辊温是影响预制膜结构（片晶取向和尺寸）的关键加工参数，继而影响微孔膜成孔性能的优异；预制膜结构参数中片晶取向度和无定形厚度作为关键性结构参数，与弹性回复率和表面孔隙率均成正相关关系。通过进一步模型化分析单个片晶簇的形变过程，考虑拉伸诱导片晶向纤维晶或无定形转化的可能性，针对片晶簇和片晶的折叠链模型构建了新的半定量成孔模型，揭示微孔膜的表面孔隙率与预制膜初始结构之间的关系。

(2) 提出应力诱导微相分离理论解释取向片晶簇 40 °C 下的非线性力学行为。

本部分工作采用高时间分辨同步辐射 X 射线小角/宽角散射原位研究 40 °C 下聚丙烯取向片晶循环拉伸过程中的结构演变过程。实验结果发现，在拉伸过程进入屈服阶段以后，可以出乎意料地观察到通过片晶长周期计算得到的微观应变出现大于宏观应变的现象。根据能量守恒规律，额外的微观应变所需要的能量不仅仅来源于外力做功，还需要其他自发的结构转变或者弹性能释放来提供。同时，考虑到宽角 X 射线散射并没有检测到太多的晶体结构的变化，说明片晶滑移等塑性形变并不是晶体主要的形变方式。而回复过程发现在保持宏观的弹性回复率高达 90% 以上的基础上，几乎所有结构参数都能恢复到初始值，排除了滑移和熔融再结晶作为主要形变方式的可能性，说明晶体的确主要以弹性形变为主。源于无定形区内 tie 链的不均匀分布，针对片晶簇的高取向特征，提出了一个三相片层结构模型，包括片晶(Cry)、片晶簇内无定形(Am-I)及片晶簇外无定形(Am-II)。片晶簇内 tie 链分布密度高，模量高，而片晶簇外则 loop 链和 cilia 链分布高，模量低。根据实验中观察到 beamstop 附近的狭长形散射信号及赤道线方向的宽峰，我们认为是应力诱导的 Am-I 发生微相分离触发了取向片晶簇体系的非线性力学行为。这种单一体系的相分离源于体系中的密度分布和应力分布，是一种可逆的非平衡相转变，当应力达到临界值时可以自发的发生，促进无定形的拉伸，因而可以得到额外的微观应变。应力诱导的微相分离对于硬弹性材料是有一定的普适性的，有助于进一步理解片晶簇的本征形变特征，指导工业生产干法单拉微孔隔膜或其他高性能高分子材料产品。

(3) 构建了取向片晶簇在拉伸形变过程中的温度-应变-形态变化的相图。

本部分工作采用高时间分辨同步辐射 X 射线小角/宽角散射在线跟踪了聚丙烯取向预制膜在宽温度范围 (30-160 °C) 内拉伸时的结构演化过程。结合 DSC、DMA、SEM 和 X 射线的实验结果，可以以 α 松弛温度(80 °C)和熔融起始温度 (135 °C) 为边界，将实验温度分为三个区间。通过进一步量化分析，本工作总结了这三个区间的结构演化规律和形变机理。区间 I (30-70 °C) 的结果与第 3 章工作中 40 °C 的情况类似，晶体主要以可逆的弹性形变为主，在形变过程中通

过片晶间的无定形发生相分离来储存和耗散能量触发非线性力学行为而非晶体的塑性形变，因而样品在微观和宏观尺度上都表现出具有接近 100% 的弹性回复性能。而在区间 II (80-130 °C)，晶体链活动性被激发，屈服点附近在无定形发现相分离的基础上温度的效应使得其附近的晶体更容易通过滑移而破碎，伴随着孔洞的生成。随着应变的增加，滑移的效果更明显，由小角散射图和表面形貌都可以观察到微纤结构的生成。随着温度继续升高进入区间 III (140-160 °C)，应力诱导的熔融重结晶决定了其非线性力学行为，大应变后期主要以重新生成的纤维晶的滑移为主，整个过程中并没有生成孔洞。本工作解释了聚丙烯取向片晶簇在温度-应变耦合空间的结构演化规律，加深了对半晶高分子形变过程中的基本结构单元——片晶簇形变机理的温度依赖性的理解，可为精确调控半晶高分子材料加工、结构和性能提供一定的理论指导。

(4) 提出片晶簇的微屈曲不稳定性模型是半晶高分子形变不稳定性的一种可能的选择。

本部分工作主要是借鉴了其他软-硬片层复合材料的形变模型，基于取向片晶簇的三相结构模型，采用线性稳定性分析方法推导出半晶高分子材料发生微屈曲的临界应变的表达式。通过和在线 SAXS 实验测得的实验临界应变进行对比，发现理论值和实验值在 T_g 温度以下几乎是相等的，这和所观察到硬弹性 iPP 薄膜取向片晶晶体的形变在这段温度范围内是弹性的是相符合的。这说明片晶簇的确有可能选择弹性的微屈曲作为触发非线性力学不稳定性的形变方式。

6.2 展望

在现有和本论文工作的研究基础上，后续研究可以着手从以下几个方面开展工作：

(1) 研究无定形相内不同分子链的松弛动力学。考虑到无定形链和晶体链、无定形链内部不同分子链（如 tie 链和 loop 链）的松弛动力学不同，其理应对所施加的拉伸外场响应速度也是不同的。可以通过在相同拉伸外场研究不同分子参数的样品（如长短链成分不同等等）的力学响应或对同一分子参数的样品以不同速率拉伸跟踪其结构演化过程来实现。

(2) 验证微相分离尺度和均分回转半径的关系。可以考虑利用小角中子散射实验检测氘代试剂溶胀后的样品拉伸过程的结构演化。倘若发生微相分离，通过检测氘代试剂的分布和尺度来跟踪相分离尺度，可以间接得到 tie 链在无定形相中的密度分布。

(3) 模拟取向片晶沿取向方向拉伸时的微相分离和屈曲不稳定性。尽管有证据证明拉伸过程中晶体屈曲和无定形的微相分离可能共同导致了取向片晶的形变不稳定性,但有些细节问题还无法通过现有实验技术和手段来解决。例如我们暂时无法通过现有的显微技术手段直观地观察到拉伸过程的微屈曲。可以考虑采用分子动力学模拟或是有限元的方法来模拟这种取向片晶模型单轴拉伸下的结构演化。

(4) 硬弹性聚丙烯薄膜可作为半晶高分子基本形变单元——片晶簇的力学模型材料,可用于研究片晶簇受不同方向应力条件下的形变机理,有助于理解球晶不同部位片晶簇受复杂三向应力时的演化。可以考虑将取向片晶沿不同方向拉伸,通过 X 射线或其他实验手段跟踪其形变过程中的结构演化过程来实现。

致谢

时光飞逝，转眼间五年博士生涯即将结束。这几年的求学之路虽然辛苦但仍充实而幸福。在博士论文即将完成之际，在此真诚地向支持我帮助我的老师、同学、朋友和家人表示感谢。没有你们的支持和帮助，本论文工作无法顺利完成。

首先感谢我的博士生导师李良彬研究员。本论文工作是在李老师的悉心指导下完成的。从仪器的研制和调试、样品的选取和制备、到具体实验操作和文章的构思和撰写，李老师都给了我很多的细心的指导与帮助。在科研工作中，李老师认真严谨的科研态度，敏锐独特的学术眼光，永不满足的求知心，以及忘我的工作热情，都令我受益匪浅，是我终生学习的榜样。日常生活中，李老师正直诚恳、平易近人、乐观豁达的处世态度，在我人生最关键的五年时光里影响着我的成长，在未来的道路上将继续指引我成长。在此，谨向李老师表示最诚挚的感谢和祝福！

感谢国家同步辐射实验室给了我一个良好的科研环境和条件。感谢孟令蒲师兄、周银贵老师、汪啸老师和刘群老师在机械设计和电机控制方面的技术指导与帮助。感谢张文华老师在论文修改方面的指导与帮助。感谢詹玉华老师、班主任邱友凤老师、刘承勋老师和刘祖平老师在生活上的关心和帮助。感谢上海光源 16B 和 19U 线站等全体工作人员在我实验机时上的重要支持和实验上的帮助。特别感谢周平老师在探测器运行和调试方面提供的帮助和指导。

感谢软物质组的其他诸位老师，包括戚泽明老师、陈亮老师、黄宁东老师和吴利徽老师。感谢诸位师兄师姐师弟师妹，包括已经毕业的田楠、陈炜、刘艳萍、李海龙、崔昆朋、刘栋、陈明明、韦承莎、周伟明、周卫青、朱珊珊、陶娇娇、苏凤梅、纪又新、徐佳丽、刘红利、王震、李薛宇、魏升慧、宋丽贤、杨皓然、李静、卢杰、吴喜波、胡婷婷、张瑞、鞠见竹等，即将毕业和在读的陈晓伟、吕飞、杨俊升、曹田、Sarmad、吕艳坤、常家瑞、张前磊、万彩霞、陈品章、唐孝良、田富成、许廷雨、Obaid、赵景云、陈鑫、任奕坤、谢师禹、李立夫、叶克、孙蕾、黄伟恒、解春、赵浩远、赵敬楠、张文文、付逸群、严琦、安敏芳、韦星兆、何川、Claude 等。很开心有机会与诸位师兄师姐师弟师妹们一起在软物质课题组学习和成长。祝愿大家科研越走越顺，生活越过越美满！

感谢我的研究生室友刘晓雨、刘亚儒、吴天琪、舒雅、黄萌在生活上给我提供的帮助和支持。感谢我的好基友们，唐章琼、雷欣瑞、冯佳宾、吕泽乾，很高兴有机会在科大相识相交，相信我们永远都是好朋友好伙伴。

感谢我的父母一直以来对我的关心和支持，你们永远是我强有力的后盾。感谢我的爱人张岩五年来对我所有的支持、关心与理解，谢谢你不断宽容我时不时

的任性，永远相信我的能力和选择，是你给我带来了很多的欢乐和希望，相信我们的未来一定是美好的。

感谢在我的成长的道路上给我关心和帮助的所有人！

林元菲
2018年5月
于中国科学技术大学

在读期间发表的学术论文与取得的其他研究成果

已发表论文:

- [1] **Yuanfei Lin**, Xueyu Li, Lingpu Meng, Xiaowei Chen, Fei Lv, Qianlei Zhang, Rui Zhang, Liangbin Li*. *Structural Evolution of Hard-Elastic Isotactic Polypropylene Film during Uniaxial Tensile Deformation: The Effect of Temperature*. **Macromolecules**, 2018, 51(7): 2690-2705
- [2] **Yuanfei Lin**, Lingpu Meng, Lihui Wu, Xueyu Li, Xiaowei Chen, Qianlei Zhang, Rui Zhang, Wenhua Zhang*, Liangbin Li*. *A semi-quantitative deformation model for pore formation in isotactic polypropylene microporous membrane*. **Polymer**, 2015, 80: 214-227
- [3] Xueyu Li, **Yuanfei Lin**, Fengmei Su, Xiaowei Chen, Wenhua Zhang, Fei Lv, Lingpu Meng*, Qianlei Zhang, Liangbin Li. *Mechanical energy and thermal effect controlled micropore nucleation and growth mechanism in oriented high density polyethylene*. **Polymer**, 2017, 133: 240-249
- [4] Xueyu Li, **Yuanfei Lin**, Youxin Ji, Lingpu Meng*, Qianlei Zhang, Rui Zhang, Wenhua Zhang, Liangbin Li*. *Strain and temperature dependence of deformation mechanism of lamellar stacks in HDPE and its guidance on microporous membrane preparation*. **Polymer**, 2016, 105: 264-275
- [5] Xueyu Li, **Yuanfei Lin**, Fengmei Su, Xiaowei Chen, Fei Lv, Lingpu Meng*, Qianlei Zhang, Liangbin Li. *Stabilization Mechanism of Micropore in High-Density Polyethylene: A Comparison between Thermal and Mechanical Pathways*. **Macromolecular Materials and Engineering**, 2017, 302(10): 1700178
- [6] Lingpu Meng, **Yuanfei Lin**, Jiali Xu, Xiaowei Chen, Xueyu Li, Qianlei Zhang, Rui Zhang, Nan Tian, Li Liangbin*. *A Universal equipment for biaxial stretching of polymer films*. **Chinese Journal of Polymer Science**, 2015, 33(5): 754-762
- [7] Xiaowei Chen, Fei Lv, **Yuanfei Lin**, Zhen Wang, Lingpu Meng*, Qianlei Zhang, Wenwen Zhang, Liangbin Li. *Structure evolution of polyethylene-plasticizer film at industrially relevant conditions studied by in-situ X-ray scattering: The role of crystal stress*. **European Polymer Journal**, 2018, 101: 358-367
- [8] Tian Cao, Xiaowei Chen, **Yuanfei Lin**, Lingpu Meng*, Caixia Wan, Fei Lv, Liangbin Li. *Structural Evolution of UHMWPE Fibers during Prestretching Far and Near Melting Temperature: An In Situ Synchrotron Radiation Small- and Wide-Angle X-Ray Scattering Study*. **Macromolecular Materials and Engineering**, 2018, 303(2): 1700493
- [9] Wei Wang*, Jiali Xu, **Yuanfei Lin**, Xueyu Li, Lingpu Meng*, Liangbin Li. *Effect of Hot Stretching on the Structure of Polypropylene Microporous Membranes with in situ Small Angle X-Ray Scattering*. **Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese**, 2017, 38(11): 2128-2134
- [10] Lingpu Meng, Xiaowei Chen, **Yuanfei Lin**, Liangbin Li*. *Improving the softness of BOPP films: From laboratory investigation to industrial processing*. **Chinese Journal of Polymer Science**, 2017, 35(9): 1122-1131

- [11] Xueyu Li, Lingpu Meng, Yuanfei Lin, Xiaowei Chen, Qianlei Zhang, Rui Zhang, Lihui Wu, Wenhua Zhang*, Liangbin Li*. *Preparation of Highly Oriented Polyethylene Precursor Film with Fibril and Its Influence on Microporous Membrane Formation*. **Macromolecular Chemistry and Physics**, 2016, 217(8): 974-986
- [12] Jiali Xu, Lingpu Meng, Yuanfei Lin, Xiaowei Chen, Xueyu Li, Caihong Lei, Wei Wang*, Liangbin Li*. *In situ small angle X-ray scattering study on the pore formation mechanism of polypropylene microporous membranes prepared by the melt-stretching method*. **Acta Polymerica Sinica**, 2015, 4(4): 403-409
- [13] Qianlei Zhang, Rui Zhang, Lingpu Meng*, Yuanfei Lin, Xiaowei Chen, Xueyu Li, Wenhua Zhang, Liangbin Li*. *Biaxial stretch-induced crystallization of poly(ethylene terephthalate) above glass transition temperature: The necessary of chain mobility*. **Polymer**, 2016, 101: 15-23
- [14] Xiande Chen, Ruijie Xu*, Jiayi Xie, Yuanfei Lin, Caihong Lei*, Liangbin Li. *The study of room-temperature stretching of annealed polypropylene cast film with row-nucleated crystalline structure*. **Polymer**, 2016, 94: 31-42
- [15] Ruijie Xu, Xiande Chen, Qi Cai, Changbin Chen, Yuanfei Lin, Caihong Lei*, Liangbin Li. *In-situ Study of Annealing Process of Polyethylene Cast Film with Row-nucleated Crystalline Structure by SAXS*. **Rsc Advances**, 2015, 5(35): 27722-27734
- [16] Lingpu Meng, Jiali Xu, Xiaowei Chen, Nan Tian, Yuanfei Lin, Kunpeng Cui, Jing Li, Liangbin Li*. *Constrained and free uniaxial stretching induced crystallization of polyethylene film: A comparative study*. **Polymer testing**, 2014, 36: 110-118
- [17] Lingpu Meng, Jing Li, Kunpeng Cui, Xiaowei Chen, Yuanfei Lin, Jiali Xu, Liangbin Li*. *A simple constrained uniaxial tensile apparatus for in situ investigation of film stretching processing*. **Review of Scientific Instruments**, 2013, 84(11): 115104
- [18] Qianlei Zhang, Rui Zhang, Lingpu Meng, Youxin Ji, Fengmei Su*, Yuanfei Lin, Xueyu Li, Xiaowei Chen, Fei Lv, Liangbin Li*. *Stretch-induced structural evolution of poly(vinyl alcohol) film in water at different temperatures: An in-situ synchrotron radiation small- and wide-angle X-ray scattering study*. **Polymer**, 2018, 142: 233-243
- [19] Fei Lv, Xiaowei Chen, Caixia Wan, Fengmei Su, Youxin Ji*, Yuanfei Lin, Xueyu Li, Liangbin Li*. *Deformation of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene Precursor Fiber: Crystal Slip with or without Melting*. **Macromolecules**, 2017, 50(17): 6385-6395
- [20] Rui Zhang, Qianlei Zhang, Youxin Ji, Fengmei Su, Lingpu Meng, Zeming Qi*, Yuanfei Lin, Xueyu Li, Xiaowei Chen, Fei Lv, Liangbin Li*. *Stretch-induced complexation reaction between poly(vinyl alcohol) and iodine: an in situ synchrotron radiation small- and wide-angle X-ray scattering study*. **Soft Matter**, 2018, 14(13): 2535-2546
- [21] Xiaowei Chen, Fei Lv, Fengmei Su, Youxin Ji, Lingpu Meng*, Caixia Wan, Yuanfei Lin, Xueyu Li, Liangbin Li. *Deformation mechanism of iPP under uniaxial stretching over a wide temperature range: An in-situ synchrotron*

radiation SAXS/WAXS study. Polymer, 2017, 118: 12-21

- [22] Jiayi Xie, Ruijie Xu*, Changbin Chen, Xiande Chen, Feng Zhang, Caihong Lei*, **Yuanfei Lin**, Liangbin Li. *Influence of Material Characteristics on the Structure and Properties of High-density Polyethylene Microporous Membrane. Rsc Advances*, 2016, 6(67): 62769-62777

会议论文:

- [1] **Yuanfei Lin**, Xiaowei Chen, Fei Lv, Lingpu Meng, and Liangbin Li*. *Deformation mechanism in semi-crystalline polymers: the relationship between structural evolution and non-linear mechanical behaviours. 17th International Conference on Deformation, Yield and Fracture of Polymers (DYFP2018)*, Kerkrade, 2018.
- [2] **Yuanfei Lin**, Lingpu Meng, and Liangbin Li*. *Structural evolution of hard-elastic isotactic polypropylene film during uniaxial tensile deformation: the effect of temperature. 17th International Conference on Deformation, Yield and Fracture of Polymers (DYFP2018)*, Kerkrade, 2018.
- [3] **Yuanfei Lin**, Lingpu Meng, Xueyu Li, Xiaowei Chen, Fei Lv and Liangbin Li*. *Structural evolution during processing of oriented polymer films. 8th International Symposium on Engineering Plastics (EP2017)*, Xi'an, 2017
- [4] **Yuanfei Lin**, Xueyu Li, Lingpu Meng, and Liangbin Li*. *Deformation Mechanism in the Preparation of Isotactic Polypropylene Microporous Membrane. Polymer Processing Society Asia/Australia Conference 2016 (PPS-2016)*, Chengdu, 2016
- [5] Xueyu Li, **Yuanfei Lin**, Lingpu Meng, Liangbin Li*. *The intrinsic deformation mechanism of lamellar stacks in semi-crystalline polymers. Polymer Processing Society Asia/Australia Conference*, Chengdu, 2016.
- [6] 李薛宇, 孟令蒲, **林元菲**, 张文华, 李良彬*. *利用X射线研究聚乙烯微孔隔膜加工-结构-成孔关系. 全国高分子学术论文报告会*, 苏州, 2015.
- [7] 孟令蒲, 徐佳丽, **林元菲**, 李薛宇, 陈晓伟, 张前磊, 张瑞, 陈亮, 吴利徽, 李良彬*. *高分子薄膜加工中多尺度结构演化的在线研究. 2014年全国高分子材料科学与工程研讨会*, 成都, 2014
- [8] 张前磊, 陈晓伟, **林元菲**, 张瑞, 孟令蒲, 纪又新, 李良彬*. *同步辐射在线研究高分子薄膜加工物理. 第十九届中国科协年会*, 长春, 2017

专利:

- [1] 李良彬, 李薛宇, **林元菲**, 孟令蒲, 陈晓伟, 张瑞, 张前磊. 一种聚烯烃微孔隔膜的制备方法. 专利号: ZL201510130733.1. (发明, 授权)
- [2] 李良彬, 孟令蒲, **林元菲**, 陈晓伟, 徐佳丽, 李薛宇, 张瑞, 张前磊. 一种温控高速大应变薄膜双向拉伸装置. 专利号: ZL201420449291.8. (实用新型, 授权)
- [3] 李良彬, 孟令蒲, **林元菲**, 陈晓伟, 徐佳丽, 李薛宇, 张瑞, 张前磊. 一种温控高速大应变薄膜双向拉伸装置及其实验方法. 公开号: CN104132853A. (发明, 申请中)



USTC

中国科学技术大学博士学位论文