

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 同步辐射在线研究双轴取向聚对

苯二甲酸乙二醇酯薄膜加工物理

作者姓名 张文文

学科专业 核科学与技术

导师姓名 李良彬 研究员

完成时间 二〇二二年三月

中国科学技术大学
博士学位论文



同步辐射在线研究双轴取向聚对
苯二甲酸乙二醇酯薄膜加工物理

作者姓名： 张文文
学科专业： 核科学与技术
导师姓名： 李良彬 研究员
完成时间： 二〇二二年三月二十四日

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



**Study on The Physics of
Biaxial Oriented Polyethylene
terephthalate Film Processing by
In-situ Synchrotron Radiation**

Author: Wenwen Zhang

Speciality: Nuclear Science and Technology

Supervisors: Prof. Liangbin Li

Finished time: March 24th, 2022

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: 张文文

签字日期: 2022.3.28

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: 张文文

导师签名: 李比

签字日期: 2022.3.28

签字日期: 2022.3.28

评审专家签名: 李

评审专家签名: John

摘要

双轴取向聚对苯二甲酸乙二醇酯 (Biaxial oriented polyethylene terephthalate, BOPET) 薄膜具有透光率高、力学强度大、阻氧阻湿性能优异、物理和化学性能稳定等特点, 在包装、印刷、光伏、光学显示以及其它特殊领域都有极其广泛的应用。随着光伏、电子电器以及新型显示行业的快速发展, 对于具有特种性能的 BOPET 薄膜的需求越来越急迫, 例如需要薄膜具有极低或极高的取向、高耐温、抗疲劳以及低蠕变等性能。然而, 工业界对 BOPET 实际生产中各个工艺段的结构演化过程的基础理论缺乏, 在提高产品性能和开发功能产品时缺少底层支撑原理和技术, 行业突破困难。

BOPET 的加工是多工艺步骤和多加工外场耦合的复杂物理过程, 加工工艺主要包括除湿干燥、熔融挤出、流延铸片、纵向拉伸、横向拉伸、热定型等。其中除湿干燥是退火结晶过程、熔融挤出与流延铸片是典型的高分子加工流变过程、纵向 (MD) 和横向 (TD) 拉伸过程中主要发生拉伸诱导链取向 (SIO) 和拉伸诱导结晶 (SIC) 行为、热处理过程又涉及到分子链的松弛和晶体生长与完善。拉伸诱导结晶、链松弛过程中的结晶等物理变化过程都是高分子加工领域具有挑战性的难题。由于工艺步骤较多, BOPET 产品的结构和性能是多步工艺共同作用的结果, 如何将这种耦合作用解耦同样是学术界和工业界面临的挑战。

基于上述背景, 本论文从 BOPET 生产工艺的角度, 通过将多段生产工艺拆解, 针对 PET 在纵向拉伸、横向拉伸以及热处理过程的非平衡态结构演化过程开展了系统研究。同步辐射 X 射线具有亮度高、准直性、相干性好等优点, 在结构表征方面具有高时间分辨和高空间分辨的显著优势。本论文中利用同步辐射 X 射线宽角散射 (WAXS) 与拉伸装置联用技术, 在线跟踪了 PET 在模拟工业生产环境下的结晶及结构演化过程。具体研究内容与结果如下:

(1) 采用水作为塑化剂, 研究了链运动能力对 PET 在略高于玻璃化转变温度 (T_g) 下拉伸诱导结晶行为的影响。通过分析不同塑化程度样品拉伸过程中的力学响应行为、结晶行为与样品水含量的关系以及结晶行为与外界对系统所作总功的依赖关系, 论证了拉伸诱导链活化在 SIC 中的必要性。塑化体系下链运动能力的提升降低了拉伸中的应力水平, 链运动能力的提升并没有促进结晶, 证实了链拉伸和链取向在 T_g 附近的 SIC 中起着重要作用。

(2) 研究了拉伸速率对 PET 拉伸诱导取向和结晶的影响。对比分析了无定形链取向和结晶行为, 发现分子链网络的变形对变形速率的自然对数呈线性依

赖关系。材料在低变形速率下未发生显著的取向，高变形速率下，结晶起始点对应的应变与拉伸速率的自然对数也呈线性关系，由此论证了链松弛和取向在拉伸诱导结晶中具有的关键作用。

(3) 通过纵向 (MD) 和横向 (TD) 两次拉伸，模拟了 BOPET 生产中的异步拉伸工艺，研究了 MD 预拉伸对 TD 拉伸过程中的结构演化的影响。构建了纵向拉伸与横向拉伸二维空间下的微观结晶度、晶面取向以及无定形链取向的结构参数，并提出了纵向预拉伸对横向拉伸诱导结晶并形成晶体网络的分子模型。

(4) 通过将具有不同初始取向结构的样品进行升温处理，研究了预取向结构对 PET 薄膜热处理过程中的结晶动力学和晶体形貌的影响。通过对不同样品的结晶起始点、结晶度增长趋势分析，发现初始取向结构在升温过程中作为成核点，显著缩短结晶诱导期。同时对热处理后的晶体形貌分析，发现热处理过程中晶体总是沿着初始结构的取向方向生长，应力松弛会使晶体形貌发生微弱变化，论证了预取向和应力松弛在调控晶体形貌中的不同作用。

关键词：同步辐射 X 射线散射，拉伸诱导结晶，预取向，晶体交联网络，双轴取向聚对苯二甲酸乙二醇酯

ABSTRACT

The biaxial oriented polyethylene terephthalate (BOPET) film has the characteristics of high light transmittance, high mechanical strength, excellent oxygen and moisture resistance, stable physical and chemical properties, etc. The BOPET film has extremely wide applications in packaging, printing, photovoltaic, optical display and other special fields. With the rapid development of photovoltaic, electronic appliances and new display industries, the demand for BOPET films with special properties is becoming more and more urgent, such as the need for films with extremely low or extremely high orientation, high temperature resistance, fatigue resistance and low creep performance, etc. However, the lack of basic theory on the structural evolution process of each section in the actual production and processing of BOPET makes the industry lack underlying supporting principles and technologies when improving product performance and developing functional products, which brings difficulties to the industry breakthrough.

The processing of BOPET is a complex physical process coupled with multiple process steps and processing fields. The processing technology mainly includes dehumidification and drying, melt extrusion, cast casting, longitudinal stretching, transverse stretching, and heat setting, etc. Among them, dehumidification and drying are the annealing and crystallization process; melt extrusion and cast casting are typical polymer processing rheological processes; stretching induced chain orientation (SIO) and crystallization (SIC) behavior happens during machine direction (MD) and transverse direction (TD) stretching; heat treatment process involves the relaxation of molecular chains and crystal growth and perfection. Physical changes such as SIC and crystallization during chain relaxation are challenging problems in polymer processing. Due to the many process steps, the structures and properties of BOPET products are the result of multi-step process coupling. Decoupling the coupling effect is also a challenge faced by academia and industry.

Based on the above background, from the perspective of BOPET production process, this dissertation systematically studies the non-equilibrium structural evolution of PET during MD and TD stretching and heat treatment by decoupling the multi-stage process conditions. Due to the advantages of high brightness, collimation and good coherence, synchrotron radiation X ray has obvious advantages of high time resolution

and high space resolution in structural characterization. In current work, the technology of combining synchrotron radiation X-ray wide angle scattering (WAXS) and stretching device is used to in situ track the crystallization and structural evolution of PET in the simulated industrial processing. The specific research contents and results are as follows:

(1) Taking water as the plasticizer, the effect of chain mobility on the SIC of PET at temperatures slightly above the glass transition temperature (T_g) was investigated. By analyzing the mechanical response behavior, the relationship between crystallization behavior and water content, and the dependence of crystallization behavior on the total work done by the external system during the stretching process of samples with different plasticization degrees, the necessity of stretching-induced chain activation in SIC is demonstrated. The improvement of chain mobility in the plasticizing system reduces the stress during stretching, and the improvement of chain mobility does not promote crystallization, confirming that chain stretching and orientation play important roles in SIC near T_g .

(2) The effect of deformation rate on stretch-induced orientation and crystallization of PET was investigated. The orientation and crystallization behavior of amorphous chains were compared and analyzed, and it was found that the deformation of the molecular chain network had a linear dependence on the natural logarithm of the deformation rate. The material exhibits significant orientation at low deformation rates. At high deformation rates, the strain corresponding to the onset of crystallization is also linearly related to the natural logarithm of the stretching rate, which demonstrates that chain relaxation plays a key role in SIC.

(3) The asynchronous stretching process in BOPET production was simulated by stretching in the MD and TD), and the effect of MD pre-stretching on the structural evolution during TD stretching was investigated. The structural parameters of the microscopic crystallinity, crystal plane orientation and amorphous chain orientation in the two-dimensional space of MD and TD are constructed, and a molecular model of MD pre-stretching to transverse stretching to induce crystallization and form a crystal network is proposed.

(4) The effects of pre-orientation structure on the crystallization kinetics and crystal morphology of PET films during heat treatment were investigated by subjecting the samples with different initial orientation structures to elevated temperature. By analyzing the crystallization starting point and crystallinity growth trend of different

ABSTRACT

samples, it is found that the initial orientation structure acts as a nucleation point during the heating process, which significantly shortens the crystallization induction period. At the same time, the crystal morphology after heat treatment was analyzed, and it was found that the crystal always grew along the orientation direction of the initial structure during the heat treatment process, and the stress relaxation would cause a slight change in the crystal morphology. Different roles of pre-orientation and stress relaxation in regulating crystal morphology are demonstrated.

Key words: synchrotron radiation X-ray Scattering, stretch induced crystallization, pre-orientation, crystal-crosslinked network, biaxial oriented polyethylene terephthalate

目录

第 1 章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 高分子结晶理论.....	3
1.2.1 结晶高分子结构模型.....	3
1.2.2 高分子结晶理论.....	4
1.2.3 高分子结晶模型.....	5
1.3 PET 拉伸诱导结晶.....	9
1.3.1 橡胶态 PET 拉伸过程中应力响应行为.....	9
1.3.2 拉伸诱导链构象转变.....	10
1.3.3 拉伸诱导结晶.....	11
1.4 原位同步辐射 X 射线散射表征技术.....	15
1.4.1 同步辐射简介.....	15
1.4.2 同步辐射在 高分子薄膜中的应用.....	15
1.5 本论文的研究内容和意义.....	16
参考文献.....	18
第 2 章 水分子塑化 PET 拉伸诱导结晶.....	27
2.1 引言.....	27
2.2 实验部分.....	28
2.2.1 材料和样品制备.....	28
2.2.2 薄膜拉伸.....	30
2.2.3 X 射线测试.....	30
2.3 实验结果.....	32
2.3.1 PET 薄膜的力学行为.....	32
2.3.2 原位同步辐射 WAXS 结果.....	33
2.4 讨论.....	37
2.5 小结.....	38
参考文献.....	39

第 3 章 PET 拉伸诱导结晶的速率依赖性	45
3.1 引言.....	45
3.2 实验部分.....	46
3.2.1 材料与样品制备.....	46
3.2.2 薄膜拉伸.....	46
3.2.3 X 射线测试.....	47
3.3 实验结果.....	48
3.3.1 不同拉伸速率下的力学响应行为.....	48
3.3.2 不同拉伸速率下原位 WAXS 测试结果	49
3.4 讨论.....	52
3.5 小结.....	54
参考文献.....	54
第 4 章 PET 薄膜双向拉伸诱导结晶机理	59
4.1 引言.....	59
4.2 实验部分.....	60
4.2.1 材料与样品制备.....	60
4.2.2 薄膜拉伸.....	60
4.2.3 差示扫描量热 (DSC) 测试.....	61
4.2.4 X 射线测试.....	61
4.3 实验结果.....	63
4.3.1 预拉伸中的结果.....	63
4.3.2 TD 拉伸过程中力学行为	64
4.3.3 TD 拉伸中原位 WAXS 研究	66
4.4 讨论.....	71
4.4.1 预拉伸形成平行链结构交联网络.....	72
4.4.2 MD 预拉伸在构造演化中的重要作用	73
4.5 小结.....	75
参考文献.....	75
第 5 章 预取向对 PET 拉伸诱导结晶的调控	81
5.1 引言.....	81

5.2 实验部分.....	82
5.2.1 材料与预制膜制备.....	82
5.2.2 拉伸以及热处理.....	83
5.2.3 X 射线测试及数据处理.....	85
5.3 实验结果.....	86
5.3.1 预拉伸样品的结构表征.....	86
5.3.2 拉伸后处理过程中的应力松弛.....	87
5.3.3 原位同步辐射 WAXS 结果.....	87
5.4 讨论.....	95
5.4.1 预拉伸对结晶动力学的影响.....	95
5.4.2 预拉伸对晶体形貌的调控作用.....	96
5.5 小结.....	98
参考文献.....	99
第 6 章 总结与展望.....	103
致 谢.....	107
在读期间发表的学术论文与取得的其他研究成果.....	109

第 1 章 绪论

1.1 引言

高分子材料凭借其优异的光、力学等性能以及易加工、易功能化等特点，已广泛应用于国民建设和日常生活的各个领域^[1-7]。聚对苯二甲酸乙二醇酯（Polyethylene terephthalate, PET）不仅具有工程塑料的性能，甚至达到某些特种塑料的特性，还兼具通用塑料的产能和价格，因此，PET 是当前最受工业界欢迎的材料之一。PET 材料的应用产品形态多种多样，如包装瓶、纺丝纤维以及薄膜，其中 PET 薄膜又分为流延薄膜（CPET）和双轴取向薄膜（BOPET）。BOPET 薄膜具有透光率高、力学强度大、阻氧和阻湿性能优异、物理和化学稳定好等特点，在包装、电子电器、光伏、光学显示等领域都有极其广泛的应用^[8-17]。

虽然 BOEPT 薄膜应用最大的领域是包装薄膜，但是随着新型平板显示行业的发展，新型显示 BOPET 光学膜的应用需求也在不断地增加。液晶显示（Liquid crystal display, LCD）类型占据新型显示市场的 90%以上^[18-22]。以 LCD 面板为例（图 1.1（a）），其主要包括背光模组和显示模组两大核心组件^[24, 25]。背光模组的功能主要是将背光源均匀、高效地传输至显示模组中，为整个显示面板提供光源。按照功能划分，背光模组包括导光板、反射膜、增亮膜、扩散膜等。显示模组主要由上下偏光片以及 TFT（Thin film transistor）驱动电极、液晶分子层和彩色滤波片组成。通过 TFT 电极驱动调控上下偏光片中间的液晶层的取向状态即可以精确控制光在偏光片中的透过性，这是 LCD 的基本原理^[26]。对于偏光片而言（图 1.1（b）），在其被封装到 LCD 显示模组之前主要由保护膜、支撑膜、PVA 偏光膜、位相差膜（补偿膜）以及离型膜等组成。保护膜和离型膜属于耗材，当偏光片被封装进 LCD 显示模组时将会被撕去。背光模组中具有反射、增亮以及扩散功能的光学膜，显示模组中的保护膜，偏光片支撑膜、离型膜等都是 BOPET 薄膜。一块 LCD 面板的加工和组成中使用超过 10 张具有不同功能的 BOPET 薄膜。据产业调查统计，2020 年，全球 LCD 面板产能 2.21 亿平方米，预计 2023 年，LCD 面板产能将达到 2.47 亿平方米，相应的，BOPET 显示光学膜的需求将随之达到超过 24 亿平米。新技术和产品创新必然是以新材料作为支撑，电子显示产品技术的更新迭代速度加快也必然对 BOPET 膜材料提出更高、更特殊的性能要求。

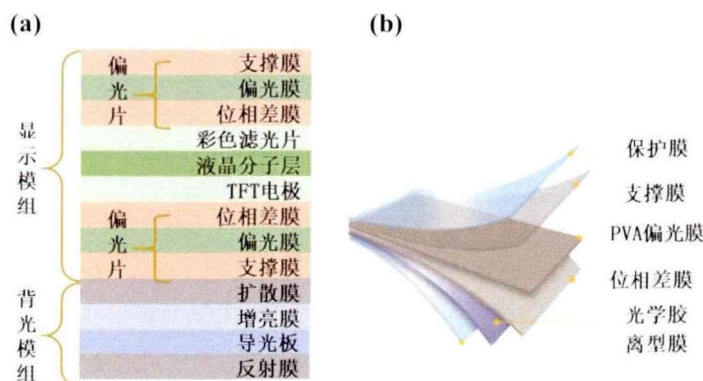


图 1.1 (a) LCD 液晶显示原理示意图; (b) 偏光片结构示意图。

不同于传统的包装薄膜对产品的各项性能要求略低，BOPET 光学膜对光学性能、热、力学性能等都有极高的要求，需要对产品微观结构进行特殊的设计和精密的调控。BOPET 薄膜的加工工艺主要由结晶干燥、熔融挤出、流延铸片、纵向和横向拉伸以及热处理等组成^[27]。其中结晶干燥过程中涉及到退火与冷结晶、熔融挤出与流延铸片是典型的高分子加工流变过程、纵向拉伸过程发生的是典型的拉伸诱导链取向和拉伸诱导结晶行为、横向拉伸中涉及到拉伸诱导结构的破坏与重构、热处理过程又涉及到退火松弛过程中的晶体生长与完善。由于 BOPET 流延铸片是熔体经铸片辊急冷形成的无定形，因此，拉伸诱导结晶 (Stretch-induced crystallization, SIC) 是 BOPET 加工过程中最典型的物理过程，直接影响产品的结构设计和性能调控。掌握 PET 拉伸诱导结晶机理及其影响因素，是优化现有产品性能，设计和开发新产品的保障。然而，由于 PET 薄膜加工是涉及到温度场、拉伸场及应变速率场等多个维度的物理量的综合作用下的多尺度结构的快速演变过程，因此，SIC 仍然是工业界和学术界持续关注重、难点课题。

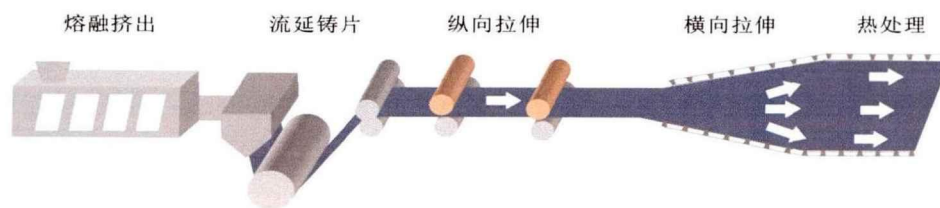


图 1.2 BOPET 双向拉伸工艺流程示意图。

本章节将首先从高分子拉伸诱导结晶的相关理论出发，在第二节中回顾高分子结晶的相关理论，第三节中介绍 PET 拉伸诱导结晶的相关研究现状，第四节中介绍同步辐射光源及其在材料加工中的应用，第五节中阐述本论文的研究内容和意义。

1.2 高分子结晶理论

1.2.1 结晶高分子结构模型

20 世纪 40 年代以前, 由于缺乏对高分子结构的认识, 有很多物理现象无法解释, 例如聚合物的宏观密度比晶胞密度小、结晶聚合物熔融时具有一定的熔限^[28]、聚合物在拉伸后具有光学双折射现象且在 X 射线衍射图上有圆弧状信号等。Abitz Gerngross 等人^[29]发现 X 射线照射到聚合物上时会同时出现两种散射信号即代表晶体的散射花样和弥散的散射信号, 根据计算, 晶区的尺寸远小于链长度。为了解释上述种种现象, 基于上述实验, 他们提出了樱状束模型(两相模型), 如图 1.3 (a) 所示。该模型认为结晶聚合物中晶区与非晶区是同时存在的, 一根分子链可以穿过一个或多个晶区^[30]。晶区是分子链有序排列形成, 非晶区中的分子链则是无规排列。20 世纪 50 年代以后, 随着电子显微镜在凝聚态结构方面的发展和进步, 晶体结构可以被直接观测到。1957 年, A.Keller^[31, 32]利用电镜和电子衍射发现聚乙烯单晶的片晶厚度约为 10 nm, 并且分子链总是沿着单晶薄片平面法向取向。由于分子链长度远大于晶片厚度(约 2 个数量级), 因此, 他们提出了折叠链模型, 如图 1.3 (b) 所示。该模型认为分子链伸展并相互聚集形成链束, 折叠排列的分子链构成结晶的基本单元^[33]。然而, 由于还有很多问题是折叠链模型不能解释的, 如单晶的 X 射线衍射得到的结晶度并不是 100%^[34]。Fischer 等人^[35-38]对 Keller 提出的折叠链模型进行了修饰完善, 提出了近邻松散折叠链模型。然而, 实验研究发现, 聚乙烯片晶间存在许多伸直的链接链, 并且其数量与分子量呈正比, 与结晶温度呈反比, 这表明分子链可以在不同片晶间折叠^[33]。此后, R.Hoseman^[39]在综合了各种结晶模型特点后, 提出隧道折叠链模型。但是 P.J.Flory^[40]基于无规线团的概念, 提出了插线板模型, 如图 1.3 (c) 所示。该模型认为聚乙烯熔体中链松弛时间很长, 单根分子链在熔体快速结晶时来不及规整地折叠。一根分子链穿过多层片晶后再回到原来的片晶时并不是邻近的进入。片晶表层的非晶区是由分子链如同插头插线一样毫无规则地排列构成。插线板模型也被 D.G.H.Ballard^[41]、E.W.Fisher 和 L.M.Guenet^[42]等人的实验所证实。

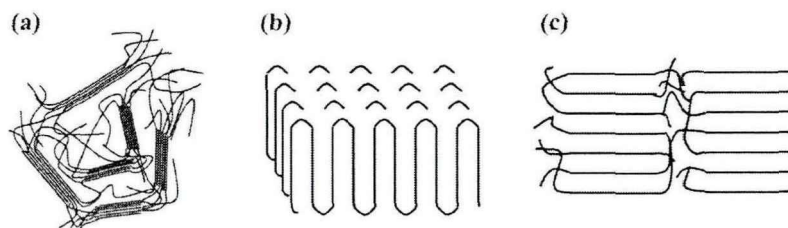


图 1.3 结晶高分子结构模型 (a) 樱状束模型; (b) 折叠链模型; (c) 插线板模型。

1.2.2 高分子结晶理论

高分子结晶包括成核与晶体生长，成核过程可以借鉴小分子成核理论来描述和理解。经典成核理论（Classical nucleation theory, CNT）因具有合理的假设和灵活性，被广泛应用于各种体系的成核行为的研究。依据 CNT 假设，小尺寸的晶体核的物理特性（如密度/组成/结构）与宏观的大尺寸晶体的物理特性相同，并且晶核与非晶的液相之间存在清晰的密度边界^[43]。假设均相成核过程中形成半径为 r 的晶核，此时系统的吉布斯自由能变化 ΔG 为

$$\Delta G = \frac{4\pi r^3}{3} \Delta g_{sl} + 4\pi r^2 \sigma \quad (1.1)$$

其中 Δg_{sl} 和 σ 分别是晶核与周围液相之间的体积自由能密度差和界面自由能。通过对自由能求偏导并令其为零，可以求得临界晶核的半径和对应的临界自由能势垒。假设成核过程是可逆的，在 Becker, Döring, Fisher^[44]等人的努力下，最终给出了成核速率的数学表达式

$$I \cong \frac{NkT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^* + \Delta G_\eta}{kT}\right) \quad (1.2)$$

其中 ΔG_η 是粒子活化能，其与粒子运动能力相关，可以表征单位时间内出现在晶核单位面积上的概率， N 是系统中粒子的总数。 k 是玻尔兹曼常数， T 是绝对温度， h 是普朗克常数。

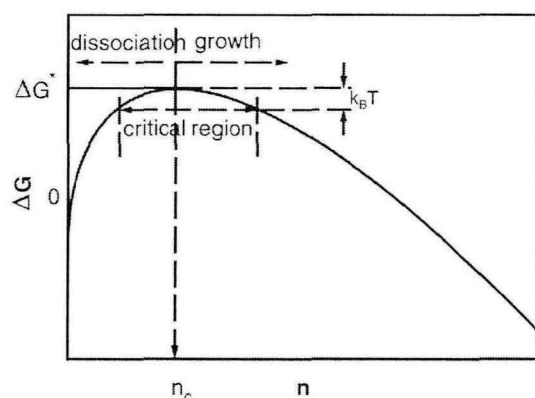


图 1.4 临界核形成的吉布斯自由能 ΔG ， n_c 为临界核^[43]。

然而，CNT 模型中假设晶核与非晶液相存在明显的边界（图 1.5），这种阶跃函数的界面处理方式导致了其预测结果与实验数据有极大误差。Spaepen^[45]和 Gránásy^[46-48]在 20 世纪 90 年代提出了边界层扩散理论（Diffuse interface theory, DIT）来解决上述问题。该理论认为在晶核与非晶液相之间并不具有清晰的密度界面层，而是一个厚度为 d 的界面扩散层。通过修正，成核自由能可以表示为

$$\Delta G = -\frac{4\pi r_s^3}{3} \Delta g_{sl} + \frac{4\pi}{3} [(r_s + d)^3 - r_s^3] \Delta g_{il} \quad (1.3)$$

其中 Δg_{sl} 和 Δg_{il} 分别是固/液和界面层/液相的自由能密度差（如图 1.3）。

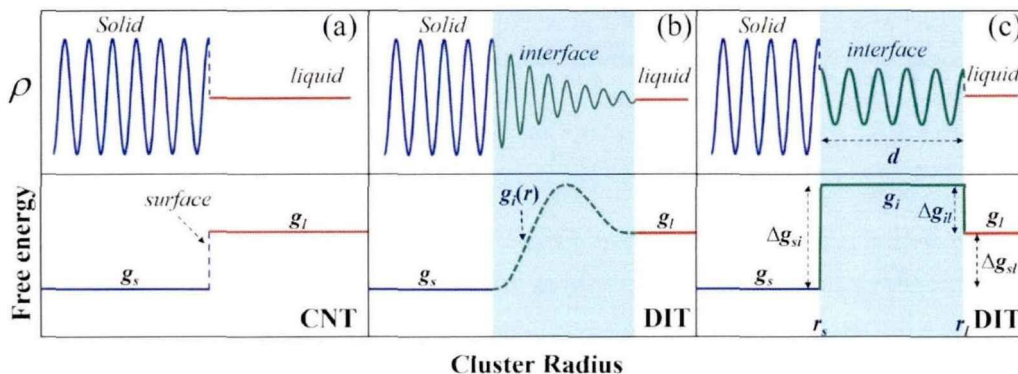


图 1.5 固/液和界面层/液相的自由能密度差^[49]。

此外，随着成核理论的发展，除了 CNT 和 DIT 模型外，较为经典的还有经典密度泛函理论（cDFT），通过该理论方法可以计算包括临界核尺寸、密度分布等相关物理量。由于小分子成核理论与本论文工作联系不大，在此不在做过多介绍。

1.2.3 高分子结晶模型

虽然上述的 CNT 模型以及 DIT 模型最初是为了描述了小分子初级成核行为，但是随着高分子科学的发展，这一理论也被逐渐应用于高分子结晶中，其中最被熟知的是 Hoffman-Lauritzen 模型^[50,51]（或被称为 HL 理论，图 1.6）和 Strobal 提出的多步结晶模型^[52]（图 1.9）。

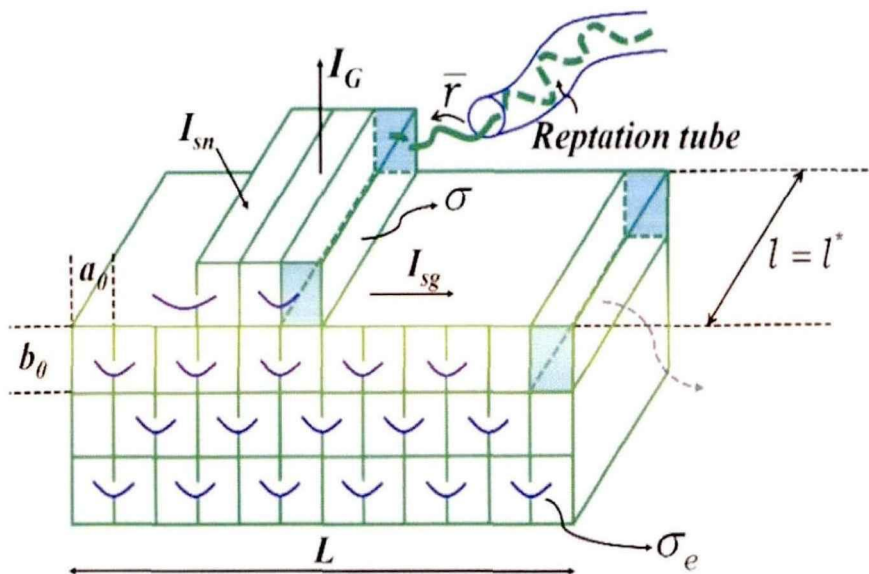
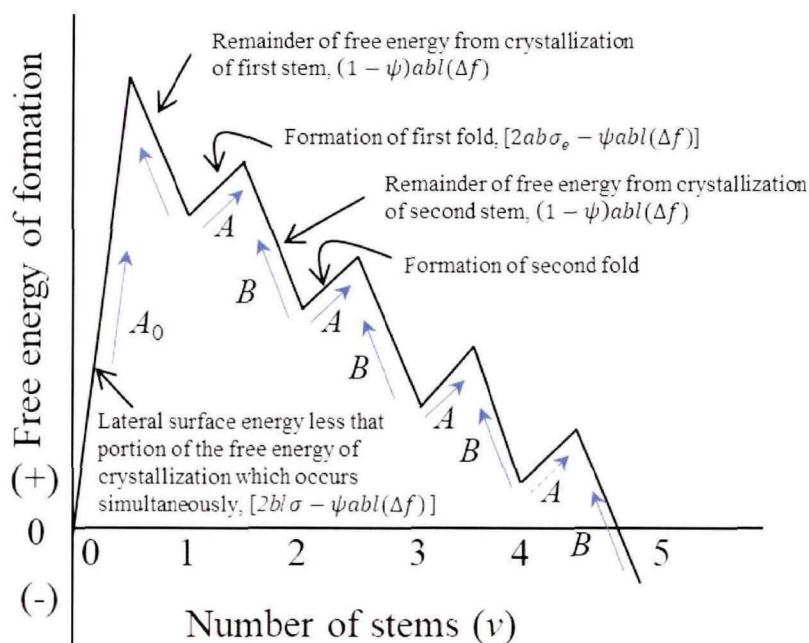


图 1.6 Hoffman-Lauritzen 模型^[49]。

通过 1.2.1 节的描述可以知道，折叠链是高分子结晶相中的链的主要表现形式。为了描述具有折叠连排列的高分子结晶过程，Hoffman 和 Lauritzen 等人^[50, 51]基于 CNT 模型提出了次级成核理论。相比较 CNT 描述的初次成核过程而言，Hoffman-Lauritzen 模型（如图 1.6）描述了具有一定生长表面的高分子次级成核（或晶体生长）过程。在该模型中包括生长界面宽度（ L ）、构象有序链段长度（ l ）、构象有序链段截面的宽度（ a_0 ）、构象有序界面的厚度（ b_0 ）、折叠表面自由能密度（ s_e ）、成核速率（ I_{sn} ）、界面扩展速率（ I_{sg} ）、晶体逐层生长速率（ I_G ）、侧表面自由能密度（ s ）和高分子晶体和熔体之间的自由能密度差（ Δg ）。根据该模型，当高分子沿着表面成核或生长时，长度为 l 的第一条构象有序链段排列在生长前端时，其体自由能的增加为 $a_0 b_0 l \Delta g$ ，但是也同时损失了 $2 b_0 l \sigma$ 的两个侧表面自由能。随着生长，当其余的构象有序链段继续排列而来回折叠时导致的自由能增量均为 $a_0 b_0 l \Delta g$ ，同时，由于折叠端表面的出现增加的自由能增量为 $2 a_0 b_0 \sigma_e$ （如图 1.7）。随着生长前端构象有序链的持续的排列与覆盖，高分子在生长表面以 I_{sn} 的速率成核，以 I_{sg} 的速率进行界面扩展，并最终在 I_G 的速率使晶体逐层生长。

图 1.7 生成链折叠表面核的自由能^[53]。

Hoffman-Lauritzen 模型的核心是描述了折叠链在生长前沿的附着活化能与脱离活化能之间的分配（构象有序链段附着在晶体生长前端使晶体生长亦或从晶体生长前端脱离而使晶体消融）。当第一根构象有序的链段附着和脱离生长前

端时，其速率分别为

$$A_0 = K \exp(-2b_0\sigma l / kT) \quad (1.4)$$

$$B = K \exp[-a_0b_0(\Delta g) / kT] \quad (1.5)$$

其中， K 是与链段运动有关的附着或分离的频率。当后续构象有序链段持续在生长前沿堆叠时，其向前的生长速率为

$$A = K \exp(-2a_0b_0\sigma_e / kT) \quad (1.6)$$

那么，在附着和脱离的反应速率下，晶体的平均厚度可以表示为

$$\langle l \rangle_{av} = \frac{\int_{2\sigma_e/\Delta g}^{\infty} l S(l) dl}{\int_{2\sigma_e/\Delta g}^{\infty} S(l) dl} = \frac{2\sigma_e}{\Delta g} + \delta l \quad (1.7)$$

其中， $S(l)$ 为与构象有序链段长度 l 相关稳态通量，或理解为厚度为 l 的晶体的概率密度分布，其表达式为

$$S(l) = N_0 A_0 (A - B/A) \quad (1.8)$$

其中， N_0 是构象有序链段的数量。

迄今为止，人们对于高分子结晶的理解也大多是基于 Hoffman-Lauritzen 模型，也有众多学者对这一模型进行了修正和总结。虽然该模型在研究片晶生长方面取得了较大的成功，但是其本质仍然是基于 CNT 而发展的，在许多方面仍然有许多局限性，例如该模型依然是假设晶体与熔体之间具有清晰的界面，是建立在准平衡热力学理论上的质动力学理论。此外，该模型没有考虑到高分子长链的特征，忽略了链构象以及链的连接性在成核与生长中的作用，对于一些散射实验的结果仍然不能够很好的解释。

研究者们也考虑到高分子晶体与熔体或溶液之间也可能存在不清楚的边界。其中，近二十年被学者们讨论最多的是 Strobl 提出的多步结晶模型^[52]。依据大量的温度依赖性散射实验，Strobl 等人发现结晶线与熔融线在片晶厚度区域无穷大时不相交于同一点，并且不同厚度的片晶具有不同的熔融行为。如图 1.8 所示，更多的实验结果也表明，结晶线与熔融线不受样品的化学结构影响，但是熔融线会随着化学结构无序性的增加向低温移动，且高于结晶温度，即结晶并不是熔融的逆过程。

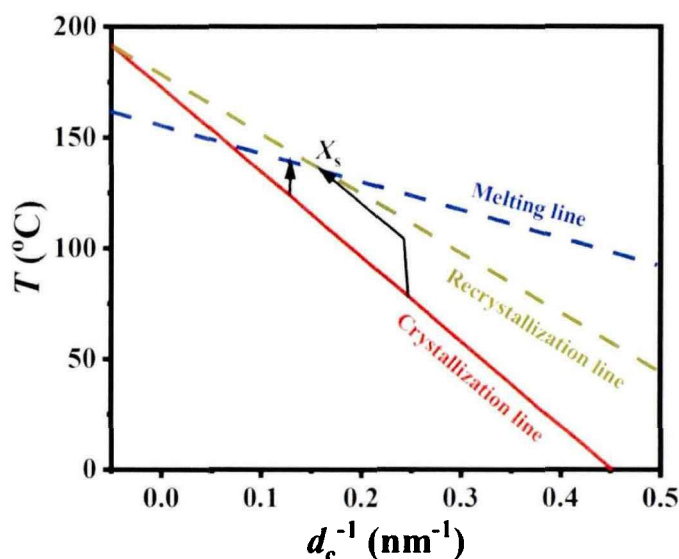


图 1.8 间规聚丙烯 (sPP) 结晶、重结晶、熔融的数据示意图^[54]。

多步结晶模型中的介晶相与 DIT 中提到的扩散层极为相似，都在晶体相与母体相之间形成了一个中间“层”或中间“相”。在多步结晶模型（如图 1.9）^[52]中认为在熔体核晶体生长前端之间存在一个独立的介晶相（mesomorphic），由取向有序链段组成，自由能密度大于熔体而小于晶体。因此，介晶相相比于熔体在热力学上更稳定。而结晶过程是从熔体到介晶相，再到初生晶体相并最终到达稳定晶体相的多步骤过程。除了在间规聚丙烯 (sPP) 等聚合物中的熔融线等变化外，在原位显微红外和微焦点 X 射线衍射实验中也观察到球晶的生长前沿存在构象有序结构^[55]。iPB-1 中 Form I 的生长记忆效应也表明在晶体生长前端存在有序熔体结构^[56]。即使多步模型中关于介晶相的定义和是否存在仍然具有一些争议，但是这一模型仍然对人们理解高分子结晶提供了重要的新观点。

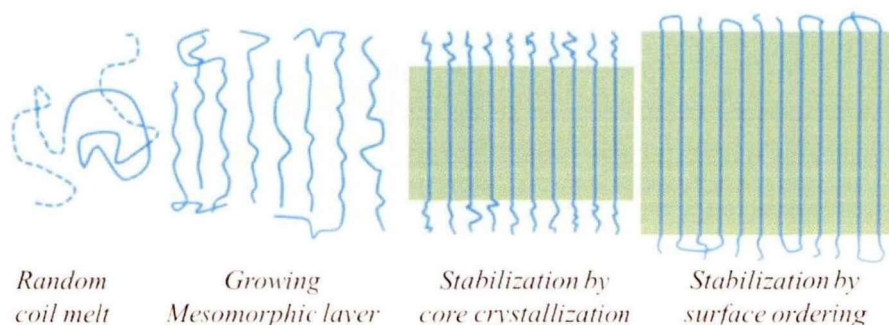


图 1.9 多步结晶模型示意图，结晶过程经历了熔体、mesomorphic 相、粒状晶体和片晶^[52]。

1.3 PET 拉伸诱导结晶

1.3.1 橡胶态 PET 拉伸过程中应力响应行为

高分子材料在变形过程中的应力-应变行为与材料内部微观结构演化密切相关，而材料微观结构演化又由施加的外场环境所决定。因此，从材料在加工过程中的应力响应行为可以推断材料在所施加外场下的结构演化特点。一般工业生产中 PET 拉伸过程都是在其高于 T_g 且低于冷结晶温度 (T_{cc}) 的橡胶态，如图 1.10 所示。因此本小节中对于低于 T_g 的固体拉伸中的力学行为将不进行关注，只聚焦于橡胶态下的 PET 的力学响应。

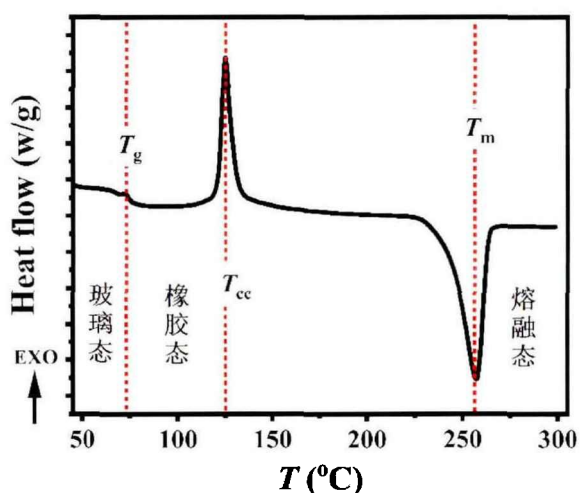


图 1.10 PET 树脂颗粒的热流-温度曲线。

通常情况下，PET 薄膜在进行拉伸时的初始结构状态都是无定形，在橡胶态下拉伸的无定形 PET 表现出与交联橡胶相似的力学响应行为。图 1.11 是 PET 在橡胶态拉伸时的应力-应变曲线，其中大致可以区分出三个区域^[57]，i) 弹性区：该区内应力随应变几乎呈线性增加，应力去除后，弹性区域的变形完全恢复。这一段通常被理解为是键角变形的结果，应力归属为分子链段从它们的平衡位置移动所需的力的大小；ii) 塑性变形区：该区域内典型力学特征由屈服、应变软化以及应力平台等构成，其主要由缠结点的破坏、链段的滑移以及链段的取向排列等粘弹性运动造成。该区域的变形在移除负载后不会回复；iii) 应变硬化：该区域内，应力随应变的增加而稳定地增加，关于其形成的原因有多种理解，其中最广为接受的观点认为其与拉伸诱导结晶和链网络的形成有关^[58]。

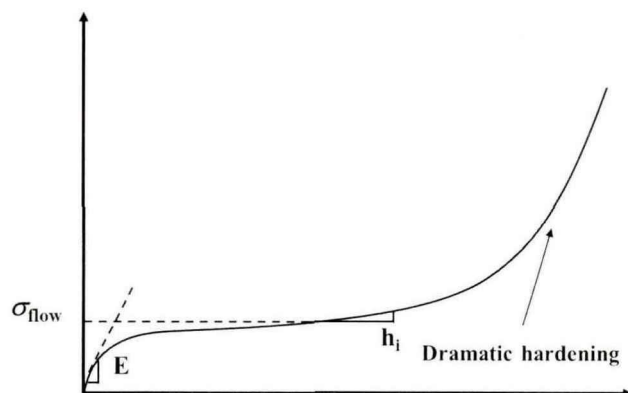


图 1.11 橡胶态 PET 拉伸过程中的应力-应变曲线^[57]。

无定形 PET 的应力-应变行为主要依赖于拉伸外场，如拉伸温度、拉伸速率^[59-65]。降低拉伸温度或增加拉伸速率会导致弹性模量、屈服应力增加。应变硬化点也会出现在较小的应变下。一些学者认为应变硬化点与 SIC 同时发生，但是这种结论仍然存在异议，一些研究结果也表明结晶过程只有当变形停止后才发生^[66-70]。关于拉伸诱导结晶的详细讨论将在后续的章节中介绍（见 1.3.3）。

1.3.2 拉伸诱导链构象转变

在 PET 分子链中，由于乙二醇单元的存在，主要存在 *trans* 和 *gauche* 两种构象。拉伸时，链段受到外力作用，逐渐由 *gauche* 构象转变为 *trans* 构象，并取向排列^[71-73]。Ajji 等人^[74-76]利用傅里叶变换红外光谱仪（FTIR）研究了 80 °C 下单轴拉伸 PET 中的 *trans* 构象和 *gauche* 构象的演变行为。其中，1340 cm^{-1} 和 1370 cm^{-1} 波数处吸收峰强度反映了 *trans* 构象和 *gauche* 构象的含量。初始无定形 PET 中几乎全部由 *gauche* 链段构成。如图 1.12 所示，拉伸促使具有 *gauche* 构象链段含量逐渐减小，具有 *trans* 构象链段含量逐渐增加。从 WAXS 统计得到的晶体取向低于 *trans* 构象的取向，并且随着结晶过程的增加，二者的差距越来越小。结合双折射数据，他们提出了 PET 中可能存在的三相结构，包含 i) 完全无序的无定形相，由 *gauche* 构象的链组成；ii) 晶体相，由 *trans* 构象链组成；iii) 中间无定形相，由 *gauche* 构象链和 *trans* 构象链共同组成。K. Schmidt-Rohr 等人^[77]利用二维双量子核磁共振（NMR）对 PET 的链构象进行了表征，结果也进一步表明晶体中 *trans* 构象含量为 100%，在无定形 PET 中，*trans* 含量大约为 (14 ± 5) %。进一步对在 160 °C 下结晶两小时并且结晶度为 (30 ± 3) % 的 PET 进行测试，发现材料中 *trans* 构象域 *gauche* 构象的比例约为 47: 53，这从侧面也印证了 Ajji 等人提出的 PET 中的三相模型的推测。

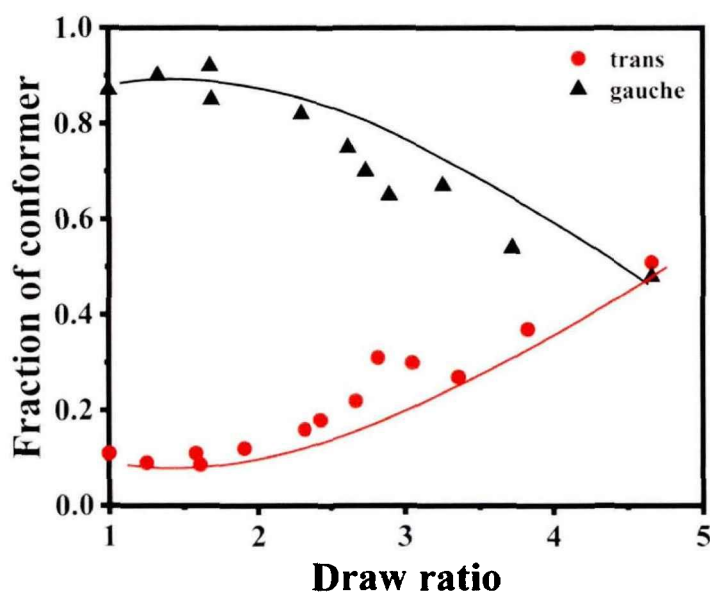


图 1.12 80 °C 拉伸 PET 无定形薄膜过程中 trans 和 gauche 构象的分子链比例随拉伸比的变化曲线^[74]。

1.3.3 拉伸诱导结晶

高分子薄膜的加工方式分为管膜法和平膜法，管膜法是指高分子材料熔融挤出后，在熔体状态下经吹塑成型，在纵向牵引和横向膨胀的流场下形成双向拉伸的薄膜。平膜法是指高分子材料熔融挤出后在冷辊上铸片，然后再经过纵向拉伸或者双向拉伸形成薄膜。不管是管膜法还是平膜法，加工过程中总是伴随着流动场或拉伸场作用，而流动场或拉伸场诱导结晶是结晶性高分子材料加工过程中最普遍的现象^[49, 78-83]。由于这些过程都是在非平衡态条件下快速发生的^[84-87]，因此，拉伸诱导结晶理论及其实验研究是高分子材料加工领域重点也是难点。

(1) SIC 与临界链取向

SIC 是指无定形材料体系在外力作用下发生结晶的现象，广泛出现于高分子材料的成型加工中^[88-93]。在过去的几十年里，人们对 PET 的 SIC 行为进行了广泛的研究^[94-102]。研究表明，在 PET 晶体中只存在 trans 构象的分子链^[74, 75, 103]，而拉伸诱导的链取向过程又始终伴随着 gauche-trans 构象转变过程。L.Monnerie^[104]等人在早期系统地研究了 PET 在拉伸温度为 80 °C、84 °C、90 °C、96 °C、103 °C，应变速率为 0.008 s⁻¹、0.028 s⁻¹、0.115 s⁻¹ 下结晶度与无定形之间的关系，研究工作发现 PET 在结晶初期存在一个临界非晶态取向。临界取向不随应变速率变化而改变，但是随着温度的升高，结晶发生所需要的临界取向值

降低。LeBourvellec 等人^[92]将 PET 样品在恒定速率下拉伸，然后保持样品长度，使样品在 80~103 °C 范围内的不同温度退火。研究认为 SIC 完全由材料的无定形取向水平决定，且非晶取向水平仅受拉伸温度控制。在相同的应变水平下，由于发生了较高的松弛过程，在较低拉伸温度下拉伸可以获得更高的非晶取向。温度不会影响结晶动力学，只是延缓了结晶开始点。Salem^[63, 65]研究了 PET 在 80~100 °C 内不同应变速率下单轴变形时的结晶情况。其研究认为当应变速率低于 2 s^{-1} 时，由于结晶速度要远高于分子链变形的时间尺度，分子松弛时间与变形时间相当，其对微观结构的发展有很大的影响。因此，拉伸速率是决定最终结晶度水平的最重要因素。然而，在高应变速率（高达 17 s^{-1} ）时，拉伸速率似乎并不影响最终的结晶度，温度在决定最终结晶度方面起着最重要的作用。Mahendrasingam 等人^[68, 105]依托于原位 WAXS 实验，以应变速率为 10 s^{-1} 的条件研究了 80~125 °C 范围内的 PET 快速拉伸中的结构演化情况。结果发现仅当拉伸比超过 2 且拉伸变形结束时，结晶才会在很短的时间内发生（如图 1.13），而当拉伸比小于 2 时，拉伸过程及拉伸结束后并不会发生结晶。他们认为在快速拉伸过程中由于拉伸滑移等作用会限制链段排进晶格的能力，从而抑制结晶。当拉伸结束时，松弛作用为链段提供结晶必要的运动能力。但是，上述过程结论仅针对拉伸比超过 2 时的情况，这表明无论是拉伸过程中还是拉伸结束后松弛的结晶，都需要分子链达到某一临界取向值。

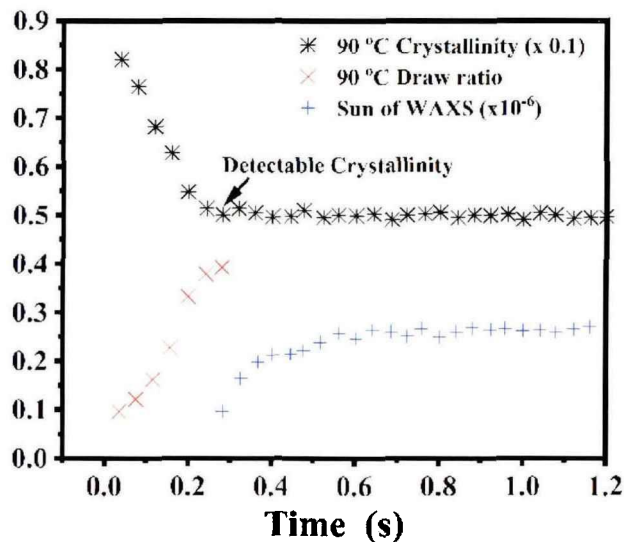


图 1.13 PET 在 90 °C 拉伸比达到 4 之前的结晶度变化曲线，箭头表示拉伸结束时可检测到的结晶度^[105]。

(2) 拉伸诱导结晶中间相

Bonart^[106]于1966年首次报道了一种介于非晶相和晶体之间结构，并用“准晶”一词来描述。后续众多学者^[78, 102, 107-110]的研究更进一步地表明该结构短暂地出现在拉伸诱导结晶之前，具有较高的链取向而没有结晶，被认为是结晶的前驱体。BS Hsiao^[108]等人利用X射线散射技术研究非晶态PET在固体拉伸诱导结构演化的工作中发现拉伸过程中由完全无定形的非晶相首先形成向列液晶相(nematic phase)，然后再形成近晶相(smectic phase)。Auriemma^[111]等人指出该中间相是一个各向异性的非晶态，含有反式构象链，(001')晶面的晶面间距 $d = 10.3 \text{ \AA}$ ，略小于典型晶胞($c = 10.7 \text{ \AA}$)的单体长度，这种中间相在 100°C 左右退火可以转变为三斜晶相。Asano等人^[109]利用X射线散射和显微硬度技术研究了冷拉PET薄膜在 $50\sim 240^\circ\text{C}$ 宽温度范围下的结构变化。X射线结果显示冷拉PET在 60°C 退火10 s时，在子午线方向(平行预拉伸方向)出现了近晶有序(001')散射信号，周期为 10.7 \AA ，略小于典型晶胞的单体长度。在 70°C 退火10 s时，(001')散射强度最强，但仍未出现晶体散射。在退火温度超过 80°C 时，随着退火温度的升高，子午线(001')衍射信号逐渐消失，赤道线方向(垂直于拉伸方向)晶体散射峰逐渐尖锐并形成典型的三斜晶型的散射峰。结合X射线小角散射(SAXS)，Asano等人给出了冷拉PET的形态变化示意图，如图1.14。

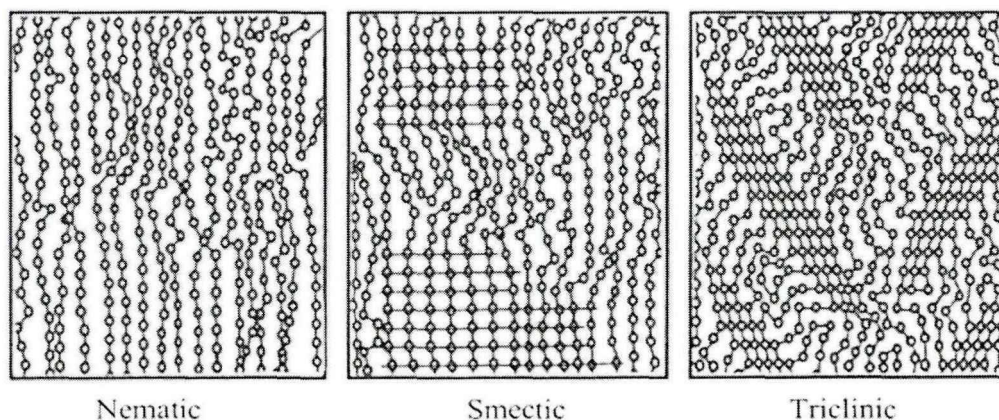


图 1.14 PET 冷拉过程中形态变化示意图；(a) 向列相，(b) 近晶相，(c) 三斜结构^[109]。

利用同步辐射 WAXS 技术，Ran^[108]等人将 PET 在低于 T_g (50°C) 的拉伸，然后阶段升温退火并跟踪了该过程中的结晶行为。WAXS 结果表明，样品在细颈中形成了中间相，伴随着高温退火过程，子午线方向 $2\theta = 8.56^\circ$ 的 (001') 的散射强度随着退火温度的升高而增强。当晶体散射峰出现(发生结晶时)后，(001') 的散射强度然后急剧下降。该峰的晶面间距 d 为 10.3 \AA ，小于单体在单元胞中的长度，表明中间相的链形成了倾斜的近晶 C (smectic C) 结构。图 1.15 为两种可能的中间相分子链排列模型。

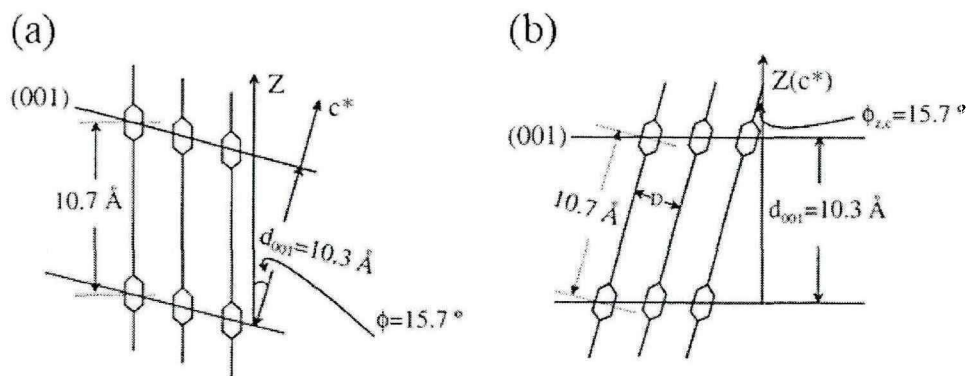


图 1.15 PET 中两种可能的中间相链排列模型示意图。Z 表示拉伸方向， c^* 表示 c^* 轴^[108]。

利用荧光光谱和 WAXS, T. Sago 等人^[112]研究了单轴拉伸的 PET 在 T_g 附近退火冷结晶过程中的结构变化。通过测量极化荧光强度和基态二聚体 (GDs) 的分布, 发现 GDs 作为成核点诱导了介晶有。在 T_g 附近退火后, 这些 GDs 逐渐呈现近晶形态, 证实了在 PET 三斜晶体中观察到的独特的倾斜取向是由近晶型的平面引起的。

(3) 链运动能力对 SIC 的影响

根据经典成核理论^[43], 结晶速率与链运动能力和成核位垒有关。其中, 前者主要与结晶温度和玻璃化转变温度的差值成反比, 后者与熔体和结晶温度的一次方或二次方成反比^[113]。因此, PET 在玻璃化转变附近的结晶速率主要受链的运动能力所控制。借鉴于玻璃态高分子中的应力活化流动 (stress-activated flow) 概念^[114-118], Zhang 等人^[119]认为通过对薄膜施加拉伸可以活化样品中受限的分子链, 提高链的运动能力, 从而有效促进结晶。他们通过将 PET 薄膜在高于玻璃化转变温度 ($95\text{ }^\circ\text{C}$) 进行纵向和横向的两步拉伸, 并结合 WAXS 和 SAXS 研究了 PET 在 T_g 附近的拉伸诱导结晶行为, 结果表明两次拉伸过程中的总结晶度与拉伸过程中的外场对系统做的总功相一致, 并且与外界做功方向无关 (不依赖于拉伸方向)。拉伸对系统做功。从而破坏了初始样品中的微晶或被冻结的有序结构, 活化了链的运动能力, 并有效地促进结晶。M.Cakmak^[120]等人利用双折射以及 WAXS 等技术研究了二氧化钛颗粒对非晶态 PET 薄膜结晶和单轴拉伸过程中的应力响应行为的影响。结果表明, 当 TiO_2 浓度低至 0.35% 时, 所制备的薄膜具有较低的结晶度和取向水平。当无取向的非晶 PET 从玻璃态加热升温结晶过程中, 亚微米大小的 TiO_2 颗粒起着成核剂的作用。然而当非晶态 PET 薄膜受拉伸时, 亚微米颗粒抑制了苯环的运动和链的松弛, 使链整体变得运动能力下降, 从而抑制了结晶, 起到抗成核剂的作用。

1.4 原位同步辐射 X 射线散射表征技术

1.4.1 同步辐射简介

同步辐射的本质是电子在磁场中受洛伦兹作用加速并沿着轨道切线射出的一种电磁辐射，其具有光谱连续性可调、准直性高、偏振性能好以及亮度高等特点^[121]，利用同步辐射光源可以快速准确的解析生物蛋白结构、物质组成、电子状态等等。因此，同步辐射已成为基础和应用科学中最先进且不可或缺的技术目前，在生命科学、物理学、材料科学、医学等众多领域已得到广泛应用。

随着应用需求和同步辐射技术的发展，国际上同步辐射装置已发展到第四代。中国大陆拥有北京同步辐射装置（BSRF，图 1.16（a））、合肥同步辐射装置（HLS，1.16（b））和上海同步辐射装置（SSRF，图 1.16（c））。其中，北京同步辐射光源是第一代同步辐射光源。合肥同步辐射光源是中国第一台专用光源，也是典型的第二代光源。上海同步辐射光源是中国大陆第一台中能区第三代同步辐射光源。目前，中国正在建设第四代高能同步辐射光源“北京高能光源”（HEPS）。合肥先进光源（HALS）也已经正式启动，目标是建成世界上综合性能最先进的低能区第四代同步辐射光源。

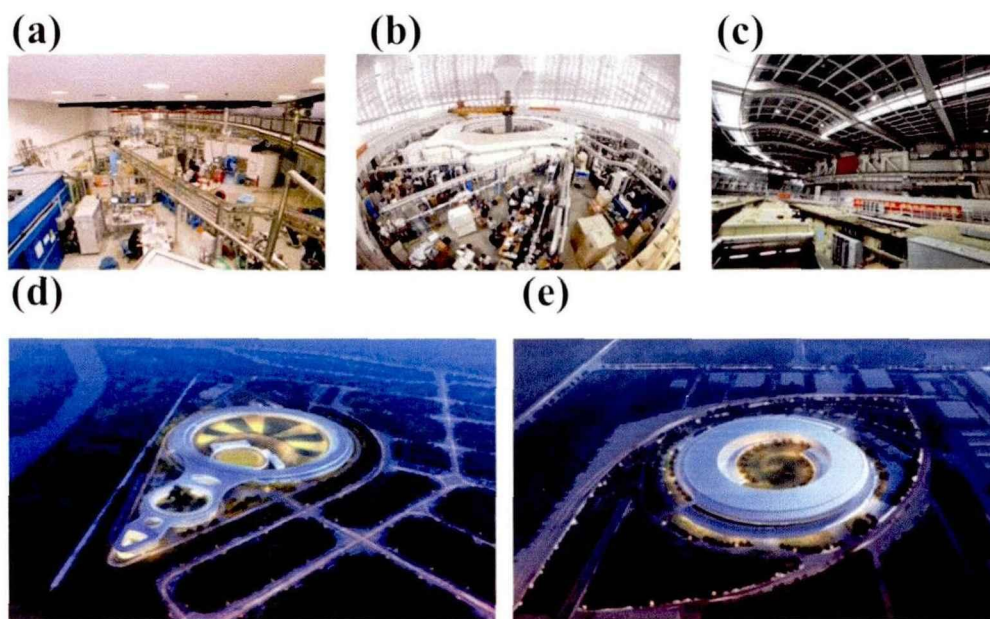


图 1.16 (a) 北京同步辐射装置、(b) 合肥同步辐射装置、(c) 上海同步辐射装置内部图；(d) 北京高能同步辐射光源、(e) 合肥先进光源建成效果图。

1.4.2 同步辐射在分子薄膜中的应用

同步辐射高亮特点度赋予的高时间、高空间分辨特性使同步辐射在原位研

究材料的结构方面具有巨大的优势。如图 1.17 所示，同步辐射光源主要由注入器、储存环、光束线和用户实验站组成。以高分子薄膜材料为例，在材料拉伸或吹塑成膜过程中，材料受外力场作用而发生快速的变形，并发生包括链取向、结晶、晶型转变和球晶破坏等一系列结构演化，而这些物理变化过程通常是在秒级或毫米级时间内完成。离线的表征方法受加工条件的影响，并不能反应材料在模拟真实生产、服役过程中结构实时演化规律。常规的表征方法在时间分辨上很难匹配高分子薄膜加工时的结构演化速率。利用同步辐射 X 射线散射技术则可以在毫秒级甚至亚毫秒级时间尺度上对高分子薄膜加工过程中的凝聚态结构演化过程进行原位跟踪。如图 1.17 所示，在应用时，从光束线引出的同步辐射光入射到原位拉伸装置中的薄膜上，拉伸过程中实时的散射信号由探测器记录保存。通过对散射图谱分析便可以获得薄膜在变形过程中的微观结构演化规律。

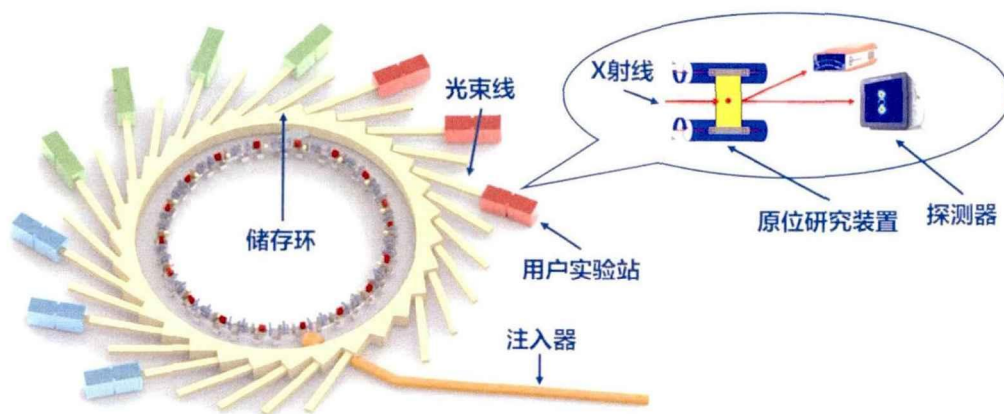


图 1.17 同步辐射装置主要组成及其与拉伸装置联用示意图。

1.5 本论文的研究内容和意义

如前文所述，BOPET 薄膜因其优异的光、热、力学性能以及低成本优势，已被广泛地应用于各种领域。随着通信以及显示领域的快速发展，电子及光学级 BOPET 薄膜的需求不断增加。相比较传统的包装膜而言，终端应用对电子级及光学级 BOPET 薄膜的热、力和光学性能要求更高，不仅仅需要某一项或某一方向上的特定性能得到提高，还要综合考虑各个方面物理性能，如薄膜产品是否可以在满足高透光率的前提下还能够保证一定的强度、在满足高取向的性能下是否还能够达到超低的热收缩率等。因此，BOPET 产品综合性能的提升需要精细的结构设计和精密的加工工艺来保证。但是，BOPET 薄膜生产工艺长，挤出流延工艺步骤后还包括纵向拉伸、横向拉伸、热处理等步骤，这些工艺步骤中涉及到温度场、拉伸场以及应变速率场的多外场耦合。同时，各个工

艺步骤间相互串联，材料经前段工艺中调控所获得的结构直接影响下一阶段工艺中材料的结构演化，并最终影响产品的性能。然而，当前工业界 BOPET 相关产品的技术方案大多是从领域内传承下来，其特点是产品方案固定、工艺技术固定。当进行产品性能提升和新产品开发时，多工艺和多外场耦合下的结构设计和精密调控是工业界面临的巨大挑战。

相对而言，学术界对于 PET 加工过程中结构演化机理的基础研究可以作为工业界在生产工艺调控方面的理论支撑。然而，虽然很多学者在 PET 拉伸诱导结晶及结构演化等方面做了很多工作，但是，这些工作往往针对的是基础的科学问题中的某一点，缺少对 BOPET 实际生产的各个工艺段展开系统的研究，这与实际工业生产中进行工艺设计和结构调控存在适配性问题。

综上所述，为了满足各领域内对产品优化和技术更新迭代对 BOPET 产品的性能的需求，需要工业界和学术界的一起努力，但是仍然存在以下几点问题：

(1) 工业界能够洞悉前沿市场对产品形态、性能以及功能的需求，但是在进行产品设计和结构调控时缺乏基础理论作为支撑；

(2) 学术界在材料的物理化学特性研究具有较大的优势，但是实验设计与针对的问题缺乏实际的工业生产条件背景，研究成果不能够真正与生产过程中多外场多工艺耦合的实际情况相适配。

针对上述 BOPET 加工行业内存在的问题和挑战，本论文的主要研究思路是从基础研究的角度，将复杂的 BOPET 工艺加工步骤先解耦，针对单一工艺条件下存在的共性基础问题进行研究。在此基础上，再将多工艺段耦合，以分析出多工艺步骤耦合条件下的材料结构演化规律以及调控机制。基于该研究思路，本论文的研究内容如下：

(1) 采用水作为塑化剂，研究了链运动能力对 PET 在略高于玻璃化转变温度 (T_g) 下拉伸诱导结晶行为的影响。利用水分子对 PET 链段的塑化作用，获得了具有不同链运动能力的样品。结合同步辐射 WAXS 技术，原位跟踪了 PET 在高于 T_g 下的拉伸诱导结晶过程。通过分析拉伸过程中的力学响应行为、结晶行为与样品水含量和外界对系统所作总功的关系，论证了链运动能力以及拉伸取向作用对 T_g 附近的 PET 拉伸诱导结晶的关键作用。

(2) 聚焦于链动力学松弛对 PET 拉伸过程中的取向和结晶的调控作用，利用高温拉伸装置与同步辐射 WAXS 联用，原位跟踪了不同拉伸速率下 PET 的力学响应以及拉伸诱导结晶行为。通过将屈服应力以及结晶起始点与变形速率关联，讨论了链网络变形以及链松弛对变形速率的依赖性，从而区分了拉伸和链松弛作用在 PET 拉伸诱导结晶的中的作用。

(3) 通过两次拉伸模拟了实际工业生产中先纵向 (MD) 拉伸再横向 (TD)

拉伸的异步拉伸工艺,系统地研究了MD预拉伸对TD拉伸过程中的结构演化的影响。通过将MD拉伸诱导的取向结构与TD拉伸过程中结晶行为相耦合,构建了结晶度、晶面取向、无定形链取向在MD-TD二维工艺参数空间内的分布规律,提出了纵向预拉伸对横向拉伸诱导结晶并形成晶体网络的分子模型。

(4) 利用高温拉伸装置和同步辐射WAXS联用技术,原位研究了初始取向结构对热处理中结构演化的影响。通过将结晶度、晶粒尺寸、晶体形貌相关联,讨论了预取向结构在热处理过程中对结晶动力学的影响,并阐述了预取向和应力松弛在共同调节晶体形貌时的作用机理。

基于上述研究工作,本论文的研究意义如下:

利用同步辐射X射线散射技术,结合BOPET实际生产工艺,系统地研究了各工艺段存在的核心物理问题。通过将BOPET工艺分解,第1、2部分工作从不同的维度,系统研究了纵向拉伸过程中的拉伸诱导的结构演化规律和调控机理,为生产中纵向拉伸工艺的结构设计和工艺选择提供理论指导。在第3部分工作中耦合了纵向拉伸工艺与横向拉伸工艺,并解耦出纵向拉伸条件对横向拉伸过程中的结构演化的影响规律;第4部分工作聚焦于不同预取向结构在BOPET热处理工艺过程中对结晶和晶体形貌的调控机理。结合上述4部分工作内容,完成了与实际BOPET生产工艺相匹配的全工艺过程的基础研究,为工业研发和生产提供了具有实际指导意义的产品结构设计和工艺调控方案。

参考文献

- [1] Berlin A A, Volfson S A, Enikolopian N S, et al. Principles of polymer composites [M]. Springer, 1986.
- [2] 李炳坤. 我国功能高分子材料发展现状和前景展望 [J]. 信息记录材料, 2018, 19(03): 233-5.
- [3] 郝丽娜, 李莹莹, 李俊. 功能高分子材料的性能及应用 [J]. 化工设计通讯, 2021, 47(05): 67-8.
- [4] Mittal V. Optimization of polymer nanocomposite properties [M]. John Wiley & Sons, 2009.
- [5] Wang J, Zhang X, Jiang L, et al. Advances in toughened polymer materials by structured rubber particles [J]. Progress in Polymer Science, 2019, 98: 101160.
- [6] Friedman M, Walsh G. High performance films: Review of new materials and trends [J]. Polymer Engineering & Science, 2002, 42(8): 1756-88.
- [7] Zhou L Y, Fu J, He Y. A review of 3D printing technologies for soft polymer materials [J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30(28): 2000187.

- [8] MacDonald W A. Engineered films for display technologies [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2004, 14(1): 4-10.
- [9] Ebnesajjad S. Plastic films in food packaging: materials, technology and applications [M]. William Andrew, 2012.
- [10] Cairns D R, Crawford G P. Electromechanical properties of transparent conducting substrates for flexible electronic displays [J]. *Proceedings of the IEEE*, 2005, 93(8): 1451-8.
- [11] Breil J. Oriented film technology [M]. *Multilayer Flexible Packaging*. Elsevier. 2016: 153-72.
- [12] 张鑫, 张健, 陈颖, et al. BOPET 薄膜市场现状分析及发展趋势 [J]. *聚酯工业*, 2021, 34(03): 17-9.
- [13] 王瑞强. 工业用 BOPET 薄膜的研究发展与市场动向 [J]. *信息记录材料*, 2009, 10(02): 40-4.
- [14] 孙金鸽. 光伏背板 PET/MMT 复合材料的微观结构表征及绝缘性能研究 [D]; 西安理工大学, 2021.
- [15] Mueller K, Schoenweitz C, Langowski H C. Thin laminate films for barrier packaging application—influence of down gauging and substrate surface properties on the permeation properties [J]. *Packaging Technology and Science*, 2012, 25(3): 137-48.
- [16] Park Y, Nehm F, Müller-Meskamp L, et al. Optical display film as flexible and light trapping substrate for organic photovoltaics [J]. *Optics Express*, 2016, 24(10): A974-A80.
- [17] Ohshima M, Tanigaki M. Quality control of polymer production processes [J]. *Journal of Process Control*, 2000, 10(2-3): 135-48.
- [18] Kim S S, Berkeley B H, Kim K H, et al. New technologies for advanced LCD - TV performance [J]. *Journal of the Society for Information Display*, 2004, 12(4): 353-9.
- [19] 申正坤. 铟镓锌氧薄膜晶体管的制备与性能调控 [D]; 燕山大学, 2020.
- [20] 王雄飞. TFT-LCD 液晶显示技术与应用 [J]. *电子世界*, 2020, (14): 206.
- [21] 巩国樑. 新型显示技术发展研究 [J]. *数码世界*, 2018, (08): 18-9.
- [22] 蔡佳, 胡湘洪, 韦胜钰, et al. 新型显示技术产业发展研究 [J]. *电视技术*, 2021, 45(06): 46-51.
- [23] 满志金. 液晶电视的显示原理及技术特点 [J]. *中国新通信*, 2017, 19(19): 147-8.
- [24] Takeda A, Kataoka S, Sasaki T, et al. 41.1: A super-high image quality multi - domain vertical alignment LCD by new rubbing - less technology; proceedings of the SID Symposium Digest of Technical Papers, F, 1998 [C]. Wiley Online Library.
- [25] Kobayashi S, Mikoshiba S, Lim S. LCD backlights [M]. John Wiley & Sons, 2009.
- [26] Katayama M. Tft-lcd technology [J]. *Thin Solid Films*, 1999, 341(1-2): 140-7.
- [27] 胡国标. ABC 宽幅高拉伸 BOPET 的生产及工艺研究 [D]; 江南大学, 2008.

- [28] 周翔. 聚丙烯共混体系结晶行为及结构性能关系研究 [D]; 复旦大学, 2013.
- [29] Herrmann K, Gerngross O, Abitz W. Zur röntgenographischen Strukturereforchung des Gelatinemicells [J]. Zeitschrift für Physikalische Chemie, 1930, 10B(1): 371-94.
- [30] 王婷兰. 聚丙烯等通道转角挤压加工及结构演化和性能的研究 [D]; 华东理工大学, 2012.
- [31] Keller A. A note on single crystals in polymers: Evidence for a folded chain configuration [J]. Philosophical Magazine, 1957, 2(21): 1171-5.
- [32] Keller A, O'connor A. Large periods in polyethylene: The origin of low-angle X-ray scattering [J]. Nature, 1957, 180(4597): 1289-90.
- [33] 何曼君, 张红东, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理 [M]. 复旦大学出版社, 2007.
- [34] Keller A. Polymer single crystals [J]. Polymer, 1962, 3: 393-421.
- [35] Fischer G, Schmid F X. The mechanism of protein folding: Implications of in vitro refolding models for de novo protein folding and translocation in the cell [J]. Biochemistry, 1990, 29(9): 2205-12.
- [36] Kawai T. Proposed model of the chain folds involed in polymer single crystals [J]. Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics, 1966, 90(1): 288-92.
- [37] Fischer E, Lorenz R. über Fehlrdnungen in polyäthylen-Einkristallen [J]. Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere, 1963, 189(2): 97-110.
- [38] Schonhorn H, Luongo J. Fold Structure of Polyethylene Single Crystals [J]. Macromolecules, 1969, 2(4): 366-9.
- [39] Hosemann R. Crystallinity in high polymers, especially fibres [J]. Polymer, 1962, 3: 349-92.
- [40] Flory P J. On the morphology of the crystalline state in polymers [J]. Journal of the American Chemical Society, 1962, 84(15): 2857-67.
- [41] Schelten J, Ballard D, Wignall G, et al. Small-angle neutron scattering studies of molten and crystalline polyethylene [J]. Polymer, 1976, 17(9): 751-7.
- [42] Guenet J-M. Neutron scattering investigations on the effect of crystallization temperature and thermal treatment on the chain trajectory in bulk-crystallized isotactic polystyrene [J]. Polymer, 1981, 22(3): 313-20.
- [43] Kalikmanov V I. Classical nucleation theory [M]. Nucleation theory. Springer. 2013: 17-41.
- [44] Turnbull D, Fisher J C. Rate of nucleation in condensed systems [J]. The Journal of chemical physics, 1949, 17(1): 71-3.
- [45] Spaepen F. Homogeneous nucleation and the temperature dependence of the crystal-melt interfacial tension [M]. Solid State Physics. Elsevier. 1994: 1-32.
- [46] Gránásy L. Diffuse interface theory of nucleation [J]. Journal of non-crystalline solids, 1993, 162(3): 301-3.

- [47] Gránásy L. Diffuse interface theory for homogeneous vapor condensation [J]. *The Journal of chemical physics*, 1996, 104(13): 5188-98.
- [48] Gránásy L. Fundamentals of the diffuse interface theory of nucleation [J]. *The journal of physical chemistry*, 1996, 100(25): 10768-70.
- [49] Tang X, Chen W, Li L. The tough journey of polymer crystallization: battling with chain flexibility and connectivity [J]. *Macromolecules*, 2019, 52(10): 3575-91.
- [50] Lauritzen Jr J I, Hoffman J D. Theory of formation of polymer crystals with folded chains in dilute solution [J]. *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A, Physics and Chemistry*, 1960, 64(1): 73.
- [51] Hoffman J D, Miller R L. Kinetic of crystallization from the melt and chain folding in polyethylene fractions revisited: theory and experiment [J]. *Polymer*, 1997, 38(13): 3151-212.
- [52] Strobl G. Colloquium: Laws controlling crystallization and melting in bulk polymers [J]. *Reviews of modern physics*, 2009, 81(3): 1287.
- [53] Woodward A. Principles of polymer morphology [Z]. Cambridge University Press: Cambridge. 1981
- [54] 严大东, 张兴华. 聚合物结晶理论进展 [J]. *物理学报*, 2016, 65(18): 106-16.
- [55] Cong Y, Hong Z, Qi Z, et al. Conformational ordering in growing spherulites of isotactic polypropylene [J]. *Macromolecules*, 2010, 43(23): 9859-64.
- [56] Su F, Li X, Zhou W, et al. Direct formation of isotactic poly (1-butene) form I crystal from memorized ordered melt [J]. *Macromolecules*, 2013, 46(18): 7399-405.
- [57] Chandran P, Jabarin S. Biaxial orientation of poly (ethylene terephthalate). Part I: Nature of the stress-strain curves [J]. *Advances in Polymer Technology: Journal of the Polymer Processing Institute*, 1993, 12(2): 119-32.
- [58] Chandran P, Jabarin S. Biaxial orientation of poly (ethylene terephthalate). Part II: The strain-hardening parameter [J]. *Advances in Polymer Technology*, 1993, 12(2).
- [59] Marco Y, Chevalier L, Régnier G, et al. Induced crystallization and orientation of poly(ethylene terephthalate) during uniaxial and biaxial elongation [J]. *Macromolecular Symposia*, 2002, 185(1): 15-34.
- [60] Zaroulis J S, Boyce M C. Temperature, strain rate, and strain state dependence of the evolution in mechanical behaviour and structure of poly(ethylene terephthalate) with finite strain deformation [J]. *Polymer*, 1997, 38(6): 1303-15.
- [61] Llana P G, Boyce M C. Finite strain behavior of poly(ethylene terephthalate) above the glass transition temperature [J]. *Polymer*, 1999, 40(24): 6729-51.
- [62] Boyce M C, Socrate S, Llana P G. Constitutive model for the finite deformation stress-strain

- behavior of poly(ethylene terephthalate) above the glass transition [J]. *Polymer*, 2000, 41(6): 2183-201.
- [63] Salem D R. Development of crystalline order during hot-drawing of poly(ethylene terephthalate) film: influence of strain rate [J]. *Polymer*, 1992, 33(15): 3182-8.
- [64] Salem D R. Crystallization during hot-drawing of poly(ethylene terephthalate) film: influence of temperature on strain-rate/draw-time superposition [J]. *Polymer*, 1994, 35(4): 771-6.
- [65] Salem D R. Crystallization kinetics during hot-drawing of poly(ethylene terephthalate) film: strain-rate/draw-time superposition [J]. *Polymer*, 1992, 33(15): 3189-92.
- [66] Mahendrasingam A, Martin C, Fuller W, et al. Effect of draw ratio and temperature on the strain-induced crystallization of poly (ethylene terephthalate) at fast draw rates [J]. *Polymer*, 1999, 40(20): 5553-65.
- [67] Blundell D J, Mahendrasingam A, Martin C, et al. Orientation prior to crystallisation during drawing of poly(ethylene terephthalate) [J]. *Polymer*, 1972, 41(21): 7793-802.
- [68] Mahendrasingam A, Blundell D J, Martin C, et al. Influence of temperature and chain orientation on the crystallization of poly(ethylene terephthalate) during fast drawing [J]. *Polymer*, 2000, 41(21): 7803-14.
- [69] Middleton A C, Duckett R A, Ward I M, et al. Real-time FTIR and WAXS studies of drawing behavior of poly(ethylene terephthalate) films [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 79(10): 1825-37.
- [70] Séguéla R. On the natural draw ratio of semi-crystalline polymers: review of the mechanical, physical and molecular aspects [J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2007, 292(3): 235-44.
- [71] Ward I, Wilding M. Infra-red and Raman spectra of poly (*m*-methylene terephthalate) polymers [J]. *Polymer*, 1977, 18(4): 327-35.
- [72] Van Den Heuvel C, Heuvel H, Fassen W, et al. Molecular changes of PET yarns during stretching measured with rheo - optical infrared spectroscopy and other techniques [J]. *Journal of applied polymer science*, 1993, 49(5): 925-34.
- [73] Zhou J, Xu S, Zheng Y, et al. Multistage structural ordering and crystallization of poly (trimethylene terephthalate) during Sub- T_g Stretching: Synergetic Effects of Chain Orientation and Conformational Transition [J]. *Macromolecules*, 2022, 55(1): 252-61.
- [74] Aiji A, Guèvremont J, Cole K C, et al. Orientation and structure of drawn poly(ethylene terephthalate) [J]. *Polymer*, 1996, 37(16): 3707-14.
- [75] Aiji A, Cole K C, Dumoulin M M, et al. Orientation of amorphous poly(ethylene terephthalate) by tensile drawing, roll-drawing, and die-drawing [J]. *Polymer Engineering & Science*, 2010,

- 37(11): 1801-8.
- [76] Lu X, Hay J. Crystallization orientation and relaxation in uniaxially drawn poly (ethylene terephthalate) [J]. *Polymer*, 2001, 42(19): 8055-67.
- [77] Kaji H, Schmidt-Rohr K. Selective observation and quantification of amorphous trans conformers in doubly ^{13}C -labeled poly (ethylene terephthalate), PET, by zero-quantum magic-angle-spinning solid-state NMR [J]. *Macromolecules*, 2002, 35(21): 7993-8004.
- [78] Li L, de Jeu W H. Shear-induced smectic ordering as a precursor of crystallization in isotactic polypropylene [J]. *Macromolecules*, 2003, 36(13): 4862-7.
- [79] Li L, de Jeu W H. Flow-induced mesophases in crystallizable polymers [M]. *Interphases and mesophases in polymer crystallization II*. Springer. 2005: 75-120.
- [80] Zhao H, Zhang Q, Ali S, et al. A real-time WAXS and SAXS study of the structural evolution of LLDPE bubble [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2018, 56(20): 1404-12.
- [81] Zhang Q, Chen W, Zhao H, et al. In-situ tracking polymer crystallization during film blowing by synchrotron radiation X-ray scattering: The critical role of network [J]. *Polymer*, 2020, 198: 122492.
- [82] Wang Z, Ju J, Yang J, et al. The non-equilibrium phase diagrams of flow-induced crystallization and melting of polyethylene [J]. *Scientific reports*, 2016, 6(1): 1-8.
- [83] 张前磊. 高分子薄膜的拉伸加工物理研究 [D]; 中国科学技术大学, 2019.
- [84] Liu D, Tian N, Huang N, et al. Extension-induced nucleation under near-equilibrium conditions: the mechanism on the transition from point nucleus to shish [J]. *Macromolecules*, 2014, 47(19): 6813-23.
- [85] Li L-B. In situ synchrotron radiation techniques: watching deformation-induced structural evolutions of polymers [J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2018, 36(10): 1093-102.
- [86] Lin Y, Chen W, Meng L, et al. Recent advances in post-stretching processing of polymer films with in situ synchrotron radiation X-ray scattering [J]. *Soft Matter*, 2020, 16(15): 3599-612.
- [87] Chen W, Zhang Q, Zhao J, et al. Molecular and thermodynamics descriptions of flow-induced crystallization in semi-crystalline polymers [J]. *Journal of Applied Physics*, 2020, 127(24): 241101.
- [88] Jabarin S A. Strain-induced crystallization of poly (ethylene terephthalate) [J]. *Polymer Engineering & Science*, 1992, 32(18): 1341-9.
- [89] Wang Z, Ma Z, Li L. Flow-induced crystallization of polymers: Molecular and thermodynamic considerations [J]. *Macromolecules*, 2016, 49(5): 1505-17.
- [90] Thompson A. Strain-induced crystallization in polyethylene terephthalate [J]. *Journal of*

- polymer science, 1959, 34(127): 741-60.
- [91] Mitchell J, Meier D. Rapid stress-induced crystallization in natural rubber [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Physics*, 1968, 6(10): 1689-703.
- [92] Le Bourvellec G, Monnerie L, Jarry J. Kinetics of induced crystallization during stretching and annealing of poly (ethylene terephthalate) films [J]. *Polymer*, 1987, 28(10): 1712-6.
- [93] Guo Q, Zaïri F, Guo X. Thermodynamics and mechanics of stretch-induced crystallization in rubbers [J]. *Physical Review E*, 2018, 97(5): 052501.
- [94] Göschel U, Deutscher K, Abetz V. Wide-angle X-ray scattering studies using an area detector: crystallite orientation in semicrystalline PET structures [J]. *Polymer*, 1996, 37(1): 1-6.
- [95] Engelaere J, Cavrot J, Rietsch F. Tensile drawing behaviour of polyethylene terephthalate: Influence of molecular weight and pre-orientation [J]. *Polymer*, 1982, 23(5): 766-70.
- [96] Llana P, Boyce M. Finite strain behavior of poly (ethylene terephthalate) above the glass transition temperature [J]. *Polymer*, 1999, 40(24): 6729-51.
- [97] Kawakami D, Ran S, Burger C, et al. Mechanism of structural formation by uniaxial deformation in amorphous poly (ethylene terephthalate) above the glass temperature [J]. *Macromolecules*, 2003, 36(25): 9275-80.
- [98] Kolb R, Seifert S, Stribeck N, et al. Investigation of the high speed spinning process of poly (ethylene terephthalate) by means of synchrotron X-ray diffraction [J]. *Polymer*, 2000, 41(8): 2931-5.
- [99] Chaari F, Chaouche M, Doucet J. Crystallization of poly (ethylene terephthalate) under tensile strain: crystalline development versus mechanical behaviour [J]. *Polymer*, 2003, 44(2): 473-9.
- [100] Misra A, Stein R. Stress - induced crystallization of poly (ethylene terephthalate) [J]. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 1979, 17(2): 235-57.
- [101] Hassan M K, Cakmak M. Strain-induced crystallization during relaxation following biaxial stretching of PET films: a real-time mechano-optical study [J]. *Macromolecules*, 2015, 48(13): 4657-68.
- [102] Yeh G, Geil P. Strain-induced crystallization of polyethylene terephthalate [J]. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 1967, 1(2): 251-77.
- [103] Kaji H, Schmidt-Rohr K. Selective Observation and quantification of amorphous trans conformers in doubly ¹³C-labeled poly(ethylene terephthalate) by zero-quantum magic-angle-spinning solid-state [J]. *Macromolecules*, 2002, 35(21): 7993-8004.
- [104] LeBourvellec G, Monnerie L, Jarry J. Amorphous orientation and induced crystallization in uniaxially stretched poly (ethylene terephthalate glycol) [J]. *Polymer*, 1986, 27(6): 856-60.
- [105] Mahendrasingam A, Martin C, Fuller W, et al. Effect of draw ratio and temperature on the

- strain-induced crystallization of poly (ethylene terephthalate) at fast draw rates [J]. *Polymer*, 1999, 40(20): 5553-65.
- [106] Bonart R. Parakristalline strukturen in polyäthylenterephthalat [J]. *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere*, 1966, 213(1): 1-11.
- [107] Mahendrasingam A, Martin C, Fuller W, et al. Observation of a transient structure prior to strain-induced crystallization in poly (ethylene terephthalate) [J]. *Polymer*, 2000, 41(3): 1217-21.
- [108] Ran S, Wang Z, Burger C, et al. Mesophase as the precursor for strain-induced crystallization in amorphous poly (ethylene terephthalate) film [J]. *Macromolecules*, 2002, 35(27): 10102-7.
- [109] Asano T, Calleja F J B, Flores A, et al. Crystallization of oriented amorphous poly (ethylene terephthalate) as revealed by X-ray diffraction and microhardness [J]. *Polymer*, 1999, 40(23): 6475-84.
- [110] Yeh G, Geil P. Crystallization of polyethylene terephthalate from the glassy amorphous state [J]. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 1967, 1(2): 235-49.
- [111] Auriemma F, Corradini P, De Rosa C, et al. On the mesomorphic form of poly (ethylene terephthalate) [J]. *Macromolecules*, 1992, 25(9): 2490-7.
- [112] Sago T, Itagaki H, Asano T. Onset of forming ordering in uniaxially stretched poly (Ethylene terephthalate) films due to π - π interaction clarified by the fluorescence technique [J]. *Macromolecules*, 2014, 47(1): 217-26.
- [113] 郭峰. PP/POE 共混物的制备与结晶行为 [D]; 华中科技大学, 2007.
- [114] Eyring H. Viscosity, plasticity, and diffusion as examples of absolute reaction rates [J]. *The Journal of chemical physics*, 1936, 4(4): 283-91.
- [115] Robertson R E. Theory for the plasticity of glassy polymers [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1966, 44(10): 3950-6.
- [116] Lee H-N, Paeng K, Swallen S F, et al. Direct measurement of molecular mobility in actively deformed polymer glasses [J]. *Science*, 2009, 323(5911): 231-4.
- [117] Chen K, Schweizer K S. Stress-enhanced mobility and dynamic yielding in polymer glasses [J]. *Europhysics Letters*, 2007, 79(2): 26006.
- [118] Kim J W, Medvedev G A, Caruthers J M. Mobility evolution during tri-axial deformation of a glassy polymer [J]. *Polymer*, 2014, 55(6): 1570-3.
- [119] Zhang Q, Zhang R, Meng L, 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.
- [120] Taniguchi A, Cakmak M. The suppression of strain induced crystallization in PET through

sub micron TiO₂ particle incorporation [J]. Polymer, 2004, 45(19): 6647-54.

[121] 何多慧. 同步辐射光源的发展和展望 [J]. 强激光与粒子束, 1990, (04): 387-400.

第2章 水分子塑化 PET 拉伸诱导结晶

2.1 引言

聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 因其优异的光、热、力学性能以及低成本优势, 是一种应用广泛的聚合物。由于 PET 的应用主要以纤维、瓶子以及薄膜等形式^[1-4], 在加工过程中通常经历单轴拉伸或双轴拉伸。变形过程中所涉及到的拉伸诱导结晶 (SIC) 过程与 PET 产品的性能具有密切的关系, 因此 PET 的拉伸诱导结晶行为是几十年来备受工业界和学术界关注的重要课题。

在众多对 PET 拉伸变形过程中结构演变的研究中, 被观察到的最有趣的现象之一是 Bonart^[5]等人于 1966 年首次发现拉伸诱导的中间相 (或次晶结构)。在此以后, 为了深入了解中间相对结晶的影响, 学者们对 PET 在高于或低于其玻璃化转变温度 (T_g) 的流动场或拉伸场下的结晶行为进行了广泛的研究^[6-16]。其中, 基于对不同聚合物体系的众多实验观察, 提出了“中间相成核”或“中间相模板”理论。然而, 即使中间相促进了结晶过程, 中间相与晶体之间的特定关系在分子水平上仍然没有定论。众所周知, 中间相促进成核和随后的结晶是得益于其具有局部最小的自由能。但是, 如果局部自由能最小值过深, 则可能会形成能量陷阱, 并以高能量势垒抑制中间相向晶体的转变。在这里, 所指的中间相可能是结晶的“frustration”^[17-19]。一般来说, 中间相 (或前驱体) 在结晶过程中的“模板”或“frustration”都强调成核势垒的重要作用, 而忽略了链的运动能力。

不同于聚乙烯和等规聚丙烯在熔点 (T_m) 温度附近的流动场诱导结晶 (Flow induced crystallization, FIC) 的广泛研究^[20-34], 长久以来对 PET 拉伸诱导结晶的研究主要集中在 T_g 附近。根据经典成核理论, 在 T_g 附近, 限制 PET 结晶速率的主要因素是链运动能力而不是成核势垒^[35-38]。利用双折射、小角和广角 X 射线散射 (SAXS、WAXS) 等原位技术, 已有报道表明 T_g 附近的拉伸作用激活了链的运动能力, 诱导了链取向和可能的向列有序结构, 从而进一步促进结晶^[3, 12, 38, 39]。B.S. Hsiao 等人^[6, 11, 37]观察到 PET 在略低于 T_g 的温度下的 SIC 行为经历了多级有序过程, 包括中间体“slush”结构、近晶 C、准近晶 A 和晶体。在略高于 T_g 的温度下, Zhang 等人^[40]研究了 PET 薄膜在机械方向 (MD) 和横向方向 (TD) 上不同拉伸比下的链取向和结晶度变化。他们发现, 初始样品中的聚合物链的运动能力被微小晶体和“冻结有序结构”限制^[41], PET 拉伸诱导结晶过程中必须破坏“冻结有序结构”才能增加链的运动能力, 从而诱导

SIC 的出现。虽然 PET 中 SIC 的动力学路径可能会随样品的热历史和其他实验条件而变化,但在 T_g 附近的温度下,链运动能力肯定是 SIC 的关键因素。

除了应力能够激活链运动能力外,在 PET 中添加增塑剂也是提高 T_g 附近链运动能力的有效途径^[42-45]。虽然在 PET 加工过程中,为了避免高温降解,原材料一般不进行吸水处理,但水也可以作为增塑剂辅助材料在低温下加工^[46-50]。研究表明,几乎所有的水分子都存储在 PET 的非晶态区域,通过提高链的运动能力来降低 T_g 和屈服应力 (σ_y)^[48, 49, 51-53]。Goto 等人介绍了一种将 PET 放置在温度约等于 T_g 的水中拉伸的方法^[54],与在相同温度的热空气中拉伸的样品相比,PET 拉伸比增大,结晶度低。他们发现即使 PET 薄膜在水中的拉伸比达到 7 也不会发生结晶,这一研究结果可能有利于制备需要大拉伸比或低双折射的薄膜。然而,从经典成核理论出发,如果在 T_g 附近的拉伸温度下,水分子作为增塑剂来增强 PET 的链运动能力,水分子的存在会促进 SIC。

为了研究链运动能力和拉伸作用在 SIC 中的作用,本章工作采用原位同步辐射 WAXS 技术,研究了在 90 °C (略高于 T_g) 下单轴拉伸过程中含水量为 0% ~ 0.58% 的 PET 样品的结构演变。结合力学行为和原位 WAXS 数据,我们观察到,即使使用水作为增塑剂,通过破坏“冻结有序结构”来激活链的运动能力始终是 SIC 的必要前提,这与 Zhang 等人的工作结果相一致^[40]。有趣的是,虽然使材料吸收水确实促进了链的运动能力,但是并没有增强 SIC,反而抑制了 SIC,这与之前的推测完全相反。

2.2 实验部分

2.2.1 材料和样品制备

本章所使用的 PET 铸片样品来源于国风新材料股份有限公司,厚度为 370 μm ,特性黏度为 0.65 dl/g。在实验样品制备时,铸片样品在真空烘箱中以 60 °C 烘干 4 小时以保证样品初始水含量相同。拉伸之前,样品被切成长 60 mm,宽 10 mm 的长方形,然后分别被置于 60 °C 水浴中浸泡 0.5 h、1 h、2 h、4 h 和 16 h。为了更精确地表征样品中的水含量,经过上述水浴处理的样品被立即施以热重分析测试 (TGA Q5000 V3.17 Build 265),其中升温速率是 10 °C/min。图 2.1 (a) 中选取了 45~200 °C 的热失重曲线,通过曲线可以看到,在 80 °C 左右,样品重量开始减小,大约在 140 °C 左右重量达到稳定值,该温度区间与水在沸点附近的蒸发过程相一致,因此我们使用达到 140 °C 以后的重量的平台时的数值来表征样品中的含水量。热重分析测得样品的精确含水量 (c_w) 分别为 0.160%、

0.332%、0.371%、0.442%、0.461%、0.584%，结果如图 2.1 (a) 所示。图 2.1 (b) 中绘制了样品的吸水动力学曲线。随着浸泡时间的增加， c_w 在初始阶段急剧上升，随后开始缓慢增大，较为服从水分扩散动力学规律。

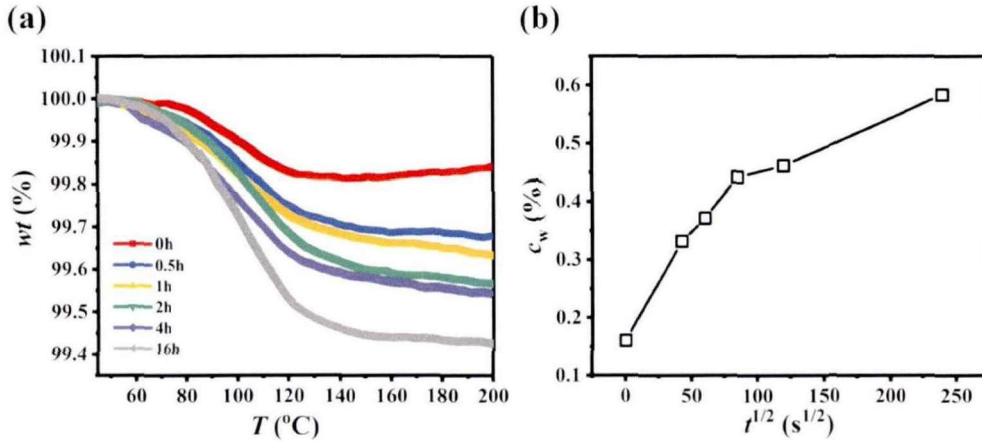


图 2.1 (a) 不同时间浸水处理 PET 铸片的 TGA 曲线；(b) PET 铸片含水量与水浴浸泡时间 ($t^{1/2}$) 的关系。

当水分子浸入到分子链间时，会对分子链起塑化作用，增强链的运动能力。为了定量表征该塑化作用的程度，使用差示扫描量热 (DSC) 分析表征了样品的热性能。通过图 2.2 (a) 中的 DSC 升温曲线可以看到，不同含水量样品的 T_g 随着 c_w 的增加而降低。图 2.2 (b) 中绘制了 T_g 与 c_w 的分布关系，随着 c_w 从 0.16% 增加到 0.58%， T_g 逐渐降低，分别为 80 °C、75 °C、74 °C、70 °C、69 °C 和 67 °C。 T_g 随 c_w 的增加几乎呈线性下降，这再一次证实了分子链受到了水分子的塑化作用，与文献中报道一致^[55]。

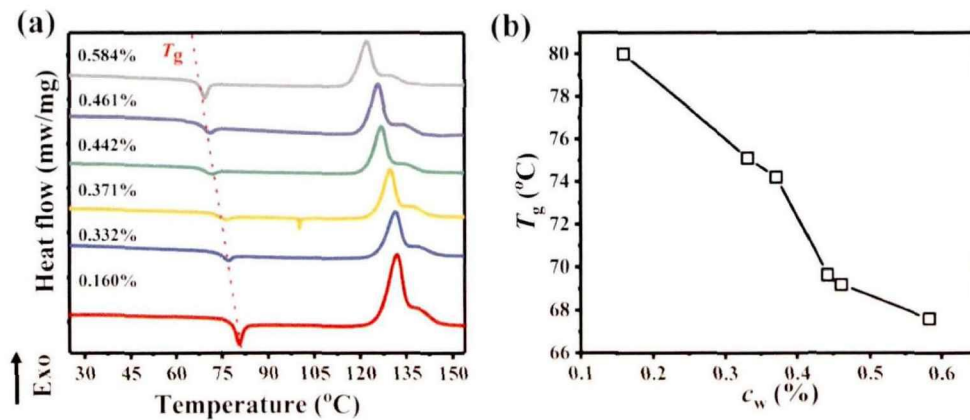


图 2.2 (a) 不同含水量 PET 铸片的 DSC 升温曲线；(b) PET 铸片 T_g 与 c_w 的关系。

2.2.2 薄膜拉伸

在本章节中使用了自制的单轴拉伸装置，可以与同步辐射联用。该设备配备了热风机，能够以恒定功率向样品腔中鼓风以使样品的受热环境均匀。在拉伸腔中设置了两个温度探测器，以实现对其所处环境温度的实时监测。NI 6008 数据采集卡被用于采集时间-电压曲线，通过 Labview 程序对其进行进一步数据处理可以获得应力-应变曲线 (σ - ϵ)。PET 样品在拉伸前被固定在拉伸腔中的夹具上，在 90 °C 下保持 5 分钟以平衡温度，使整个样品温度均匀，然后以 0.5 mm/s 的拉伸速度将样品拉伸至 6 个应变，此处应变的定义为样品的形变量与样品拉伸前夹具间的距离的比值。值得注意的是，在高温拉伸过程中，样品中的水分可能会受热蒸发减少。由于含水量减少是一个动态过程，因此我们将初始含水量用作定性分析的参考。

根据应力-应变曲线，通过以下公式计算外界对系统所做的总功 (W):

$$W = \int_0^{\epsilon} \sigma \cdot d\epsilon \quad (2.1)$$

2.2.3 X 射线测试

本章工作在上海同步辐射装置 (SSRF) 的 BL16B 线站开展，其中同步辐射光源波长 (λ) 为 0.124 nm。采用 Pilatus 300K 探测器 (总像素数量为 487 x 619, 像素点大小为 172 μm x 172 μm) 对拉伸过程中的结构的散射进行了原位跟踪。原位实验中样品到探测器的距离为 63.5 mm, 采集频率为 3 秒/帧。使用欧洲同步辐射设施的 Fit2D 软件可以对采集到的原位 WAXS 数据进行定量处理和分析。

二维 WAXS 谱图被扣除了空气背底以进行强度校正，得到了散射强度随散射角 2θ 的变化规律。由于晶体散射主峰在拉伸过程中较为弥散且聚集在赤道线 (垂直于拉伸方向) 区域，如图 2.3 (a) 所示，通过在赤道线区域进行积分得到一维积分强度分布，可以更精确地将晶体散射强度与无定形散射强度分开。图 2.3 (b) 给出了一维积分曲线的分峰拟合方案，从中可以得到晶体散射峰面积 (A_c)、非晶散射峰的面积 (A_a) 以及它们的峰位和半高峰宽 (FWHM)。根据结构的散射峰面积，样品的结晶度 (χ_c) 可以用下式计算^[56-59]:

$$\chi_c = \frac{\sum A_c}{\sum A_c + \sum A_a} \times 100\% \quad (2.2)$$

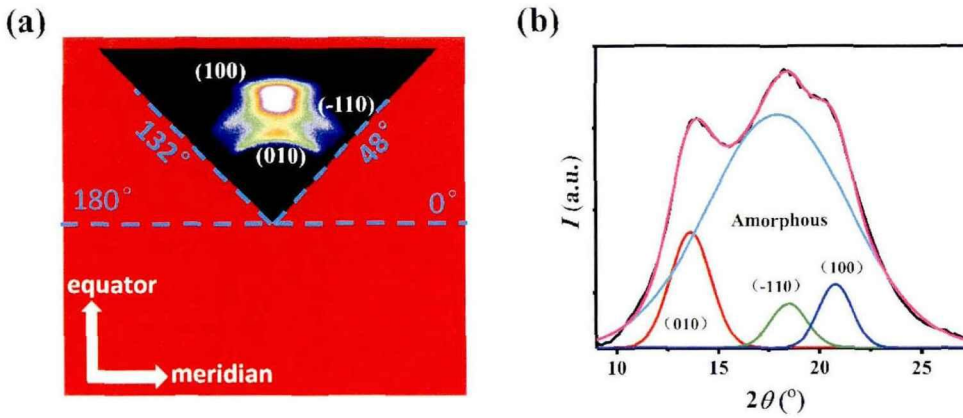


图 2.3 (a) 从二维 WAXS 散射图得到一维积分曲线时选取的区域；(b) PET 散射强度的高斯分峰拟合。

Scherrer 方程被用来测算 PET 变形过程中沿着特定方向的晶粒尺寸 ($L_{(hkl)}$) [57]：

$$L_{(hkl)} = \frac{57.3k\lambda}{\sqrt{B_{hkl}^2 - b^2 \cos \theta}} \quad (2.3)$$

考虑 Scherrer 形状因子的影响，这里 k 取 0.89^[60]， b 为设备的展宽系数，取 0.15。 B 为 (hkl) 晶面散射峰的半高峰宽， 2θ 为 (hkl) 晶面散射峰的峰位。 b 、 B 和 2θ 的单位都是角度 ($^\circ$) [61]。因子 57.3 是由角度单位和弧度单位之间的变换得到的。

根据赫尔曼 (Hermans) 取向参数的概念^[62]统计了晶体的取向，从二维 WAXS 图的方位角强度分布的半高峰宽得到，如下式：

$$f = \frac{3\langle \cos^2 \varphi \rangle - 1}{2} \quad (2.4)$$

其中

$$\langle \cos^2 \varphi \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} I(\varphi) \cos^2 \varphi \sin \varphi d\varphi}{\int_0^{\pi/2} I(\varphi) \sin \varphi d\varphi} \quad (2.5)$$

φ 为参考方向 (本章工作中参考方向为拉伸方向) 与 (hkl) 晶面法向量的夹角。如果晶体取向完美，晶格平面的 f 值将为 -0.5。

2.3 实验结果

2.3.1 PET 薄膜的力学行为

图 2.4 (a) 为不同水含量 PET 薄膜在 90 °C 拉伸过程中的 σ - ε 曲线。所有曲线都具有屈服、应力软化、应力平台和应变硬化的相似特征。为了定量地定义不同区域之间的边界，图 2.4 (b) 给出了 $\sigma/d\varepsilon$ - ε 曲线。据此，可以由 ε_p 和 ε_H 定义三个区域。在 I 区 ($\varepsilon < \varepsilon_p$)，应力随应变的增加而增大，但 $\sigma/d\varepsilon$ 不断减小，直至屈服点，随后出现应变软化。在大多数前期的研究中，在玻璃化转变温度以上的单轴变形中 PET 的力学响应更类似于橡胶的力学行为，没有应变软化，而图 2.4 中的 σ - ε 曲线更接近热塑性材料的应变软化，这表明目前的工作中的 SIC 可能不同于无定形-中间相-晶体 (amorphous-mesophase-crystal) 的结构演化过程^[1, 6, 9, 11, 37]。应变软化后， σ - ε 曲线进入应力平台区 II ($\varepsilon_p < \varepsilon < \varepsilon_H$)，应力几乎恒定。在 III 区 ($\varepsilon > \varepsilon_H$) 时，发生应变硬化，应力迅速增加。在当前工作中，PET 薄膜展现出极好的韧性，在拉伸结束时即应变为 6 时没有断裂。

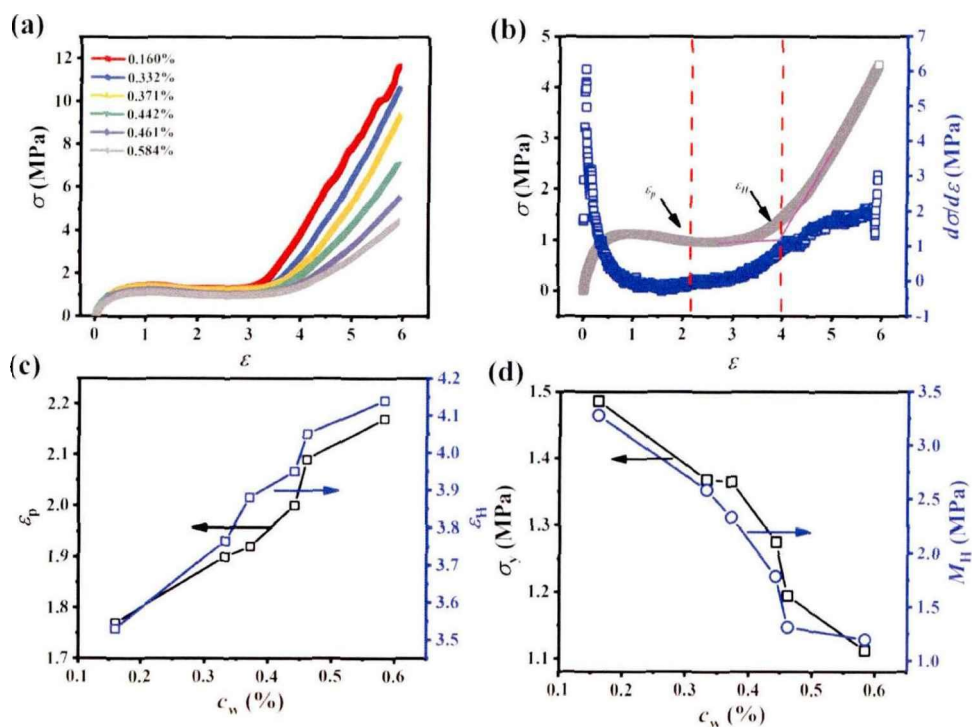


图 2.4 (a) 不同含水量样品在 90°C 下拉伸中的应力-应变 (σ - ε) 曲线; (b) 以含水量为 0.584% 为例的样品的 σ - ε 曲线及 σ - ε 曲线对应变的微分 ($d\sigma/d\varepsilon$ - ε)。两个黑色箭头分别表示应力平台起始点和应变硬化点; (c) 应力平台开始时的应变 (ε_p) 与应变硬化点 (ε_H) 与含水量的关系; (d) 屈服应力 (σ_y) 和应变硬化段的模量 (M_H) 随水含量的变化规律。

为了表征力学性能与含水量之间的关系，图 2.4 (c) 绘制了各样品的 ε_p 和

ε_H 与 c_w 的关系图, 图 2.4 (d) 绘制了 σ_y 和 M_H 与 c_w 的关系图。随着含水量的增加, ε_p 由 1.77 增加到 2.15, ε_H 由 3.51 增加到 4.15。未浸水样品的 σ_y 值约为 1.48 MPa, 随着含水量的增加, 含水量为 0.584% 的样品的 σ_y 值约为 1.12 MPa。 σ_y 随含水量几乎呈线性下降, 这与 T_g 随含水量增加而下降的趋势一致, 这可以归因于浸没水分子的塑化作用^[63]。此外, 与 σ_y 和 T_g 的趋势相似, M_H 也随着含水量的增加大致呈线性下降。

2.3.2 原位同步辐射 WAXS 结果

图 2.5 展示了 PET 薄膜拉伸过程中采集到的部分 2D WAXS 图案, 水平轴为应变, 垂直轴为含水量。为了便于将力学行为与二维 WAXS 图关联起来, 由临界应变所定义的三个区域如图 2.5 所示。在应变达到 ε_p 之前, 所有样品的二维图中均未发现晶体散射信号。非晶的散射强度开始向赤道线方向集中并形成月牙弧形, 表明非晶链由拉伸而发生取向。当应变超过 ε_p 时则进入 II 区域, 在该区域中, 二维 WAXS 图中逐渐出现晶体散射信号, 表明在该区域内发生了 SIC。在区域 III 内, 除了晶体的散射强度缓慢增强外, 散射信号的形状没有明显变化。此外, 以应变为 6 时采集的 WAXS 图为例, (010)、(-110) 和 (100) 晶面的晶体散射强度随着含水量从 0.160% 增加到 0.584% 而逐渐减小, 说明 PET 的吸水可能抑制了 SIC 的形成。

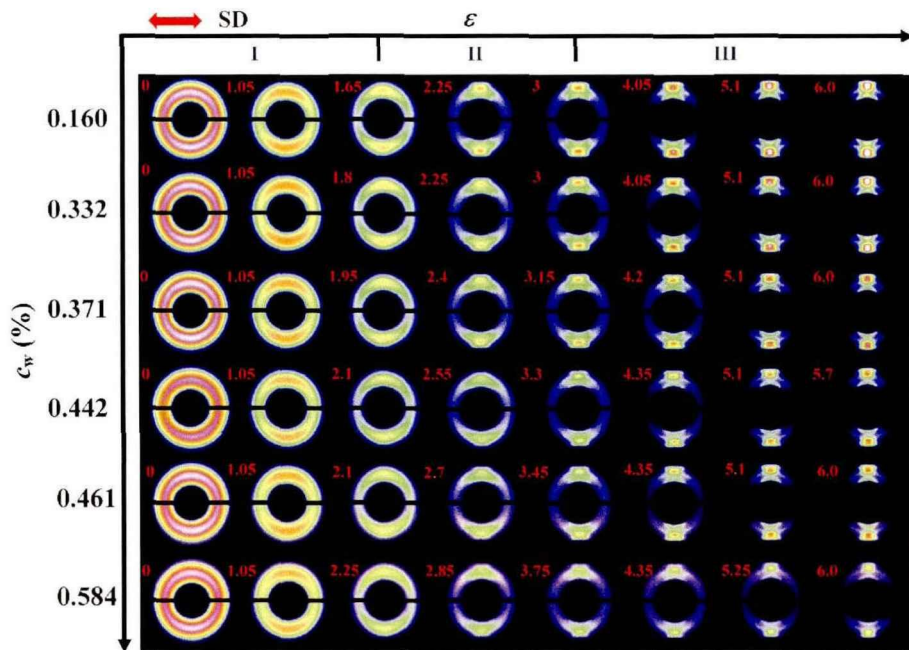


图 2.5 不同含水量 PET 薄膜在拉伸过程中的二维 WAXS 散射图。 ε_p 和 ε_H 将散射结果划分为 3 个区域。二维散射图案左上角红色数值为对应的应变值, 水平方向是拉伸方向。

图 2.6 为不同含水量样品在拉伸过程中 WAXS 一维积分曲线。根据散射强度的演化规律，图 2.6 中的结构演化也可以划分为 3 个以 ϵ_P 和 ϵ_H 为边界的区域，与图 2.4 中的 σ - ϵ 定义基本一致。所有样品在应变小于 ϵ_P 的区域均未发现晶体衍射峰，说明该区域未出现 SIC。当拉伸进入 II 区，且应变超过 ϵ_P 时，SIC 开始出现，晶体衍射强度逐渐增加。进一步增加应变会导致 III 区晶体散射强度的不断增强。此外，为了呈现详细的结构演化过程，下文中给出了定量分析。

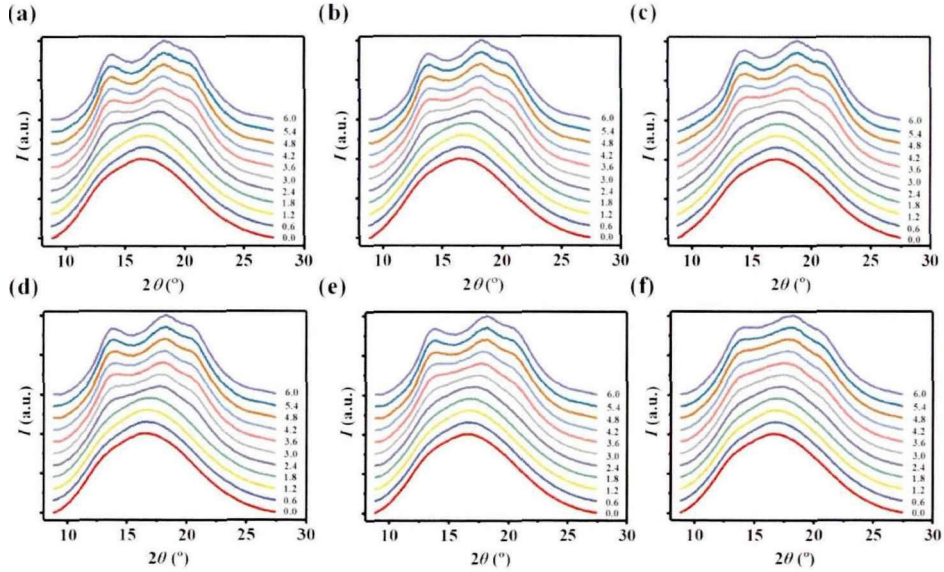


图 2.6 含水量为 0.16% ~ 0.584% (a-f) 的样品的 WAXS 一维积分曲线。

图 2.7 (a) 绘制了不同含水量 PET 薄膜拉伸变形时的结晶度 (由式 2.2 所得) 演化过程。在拉伸过程中，所有样品均采用相同的峰拟合方法得到初始样品的结晶度较低 (小于 2%)，这可能是由于拟合的误差造成的。然而，由于所有样本给出的初始结晶度值几乎相同，因此这个问题不会影响我们以后的分析。如图 2.7 (a) 所示，所有样品的结晶度在 I 区保持不变，在 II 区急剧增加，这表明了 SIC 在该区域内发生。随着 ϵ_P 含量的增加，SIC 的起始应变随着含水量的增加而增大。图 2.7 (a) 中绘制的一条红色虚线代表 χ_{cH} 的位置，这条虚线大致区分了结晶度快速增加和缓慢增加的边界。图 2.7 (b) 中的曲线描绘了 χ_c 与拉伸过程对系统做功的关系。有趣的是，不同含水量的 PET 在拉伸过程中 SIC 发生时所对应的总功几乎相同，约为 2 J/cm^3 。如果假定 I 区拉伸是激活 SIC 链迁移率的过程，那么即使存在具有增强迁移率的水塑化链，不同水含量的样品在该过程中消耗的功几乎相同。图 2.7 (b) 中可以更明显地看出结晶度的快、慢两阶段过程，其中 SIC 的缓慢过程发生在应变硬化点。

为了突出含水量对 SIC 的影响，我们将 χ_{cH} 和 χ_{cF} 与含水量绘图，如图 2.7 (c)

所示。 χ_{cH} 和 χ_{cF} 均随含水率的增加呈单调下降趋势。含水量由 0.16%增加到 0.584%， χ_{cH} 从近 16%下降到 8%，降幅约为一半，这表明材料在吸收少量水后确实会显著影响 SIC 的行为，这在一定程度上与 Goto 等人早期的报告一致。

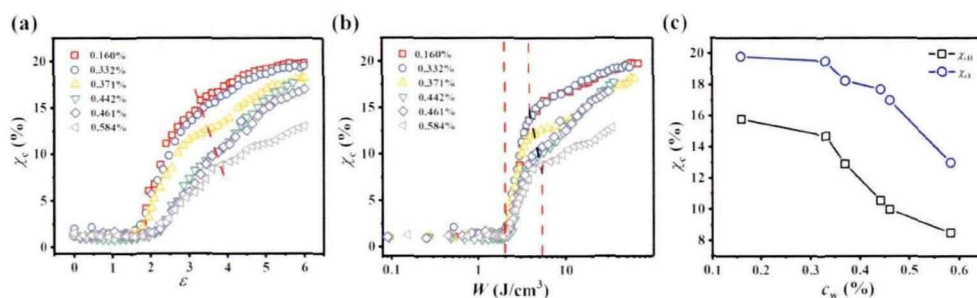


图 2.7 不同含水量样品的结晶度 (χ_c) 随应变 (a) 和外界对系统所作的总功 (b) 的变化过程; (c) 应变硬化处的结晶度 (χ_{cH} , 黑色正方形) 和拉伸结束时的相对结晶度 (χ_{cF} , 蓝色圆形) 与含水量的关系。

图 2.8 (a) 和图 2.8 (b) 分别是不同含水量 PET 在拉伸过程中的晶体尺寸 $L_{(010)}$ 和 $L_{(100)}$ ，这是根据 (010) 晶面和 (100) 晶面散射峰的半高峰宽 (FWHM) 通过 Scherrer 方程统计得到。对于不同含水量的 PET 试样， $L_{(010)}$ 和 $L_{(100)}$ 随应变的增加呈现相反的趋势，其中 $L_{(010)}$ 呈单调增加， $L_{(100)}$ 呈单调下降。当含水量为 0.371% 时，样品的数据存在较大的畸变，这可能与实验误差有关。如果我们忽略这个数据点，我们得到了一个关于含水量如何影响 PET 的晶粒尺寸的相当的趋势。含水量的增加导致 $L_{(010)}$ 的增加， $L_{(100)}$ 的减少。图 2.8 (c-d) 根据布拉格公式绘制了 PET 晶体的 (010) 晶面和 (100) 晶面的晶面间距与应变的关系图。与图 2.8 (a-b) 所示的 $d_{(010)}$ 和 $d_{(100)}$ 分别随着应变的增加而减小和增大。如果忽略含水量为 0.371% 的异常数据， $d_{(010)}$ 随含水率的增加而增加， $d_{(100)}$ 随含水量的增加而减少。这些结果表明，应变和含水量对 SIC 均有影响，不同的晶面的晶粒尺寸和晶面间距的巨大差异表明 SIC 是一个涉及分子细节的微妙过程。

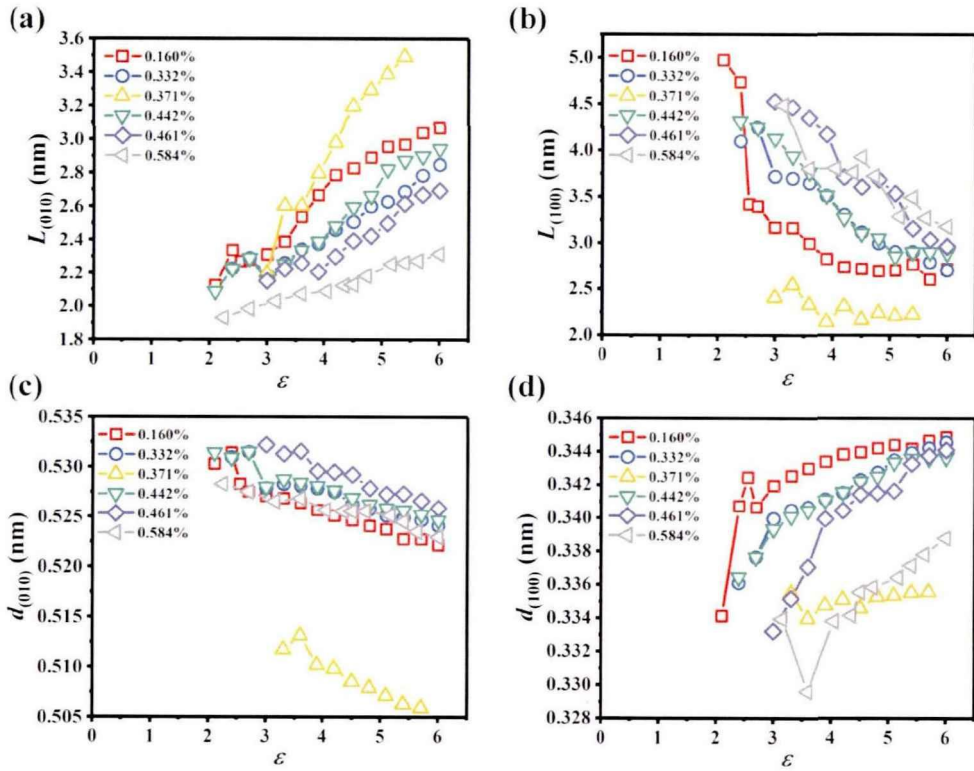


图 2.8 在 T_g 以上的单轴变形条件下，晶粒尺寸 (a) $L_{(010)}$ 和 (b) $L_{(100)}$ ，晶面间距为 (c) $d_{(010)}$ 和 (d) $d_{(100)}$ 的演化过程。

图 2.9 给出了在 SIC 过程中晶体的 (-110) 晶面取向 f 。 f 的计算基于 (-110) 晶面的方位角方向上的衍射强度 (式 2.4 和式 2.5)。由于 SIC 出现在 II 区中，统计得到 f 是应变超过 ϵ_p 形变过程中的。除了那些在 SIC 初期获得低结晶度的取向， f 随应变单调减少。而当水分含量为 0.584% 时， f 的最终值约为 -0.48，而干燥的 PET 样品 f 的最终值约为 -0.41。这一差异表明晶体取向不仅由拉伸控制，还由含水量控制。

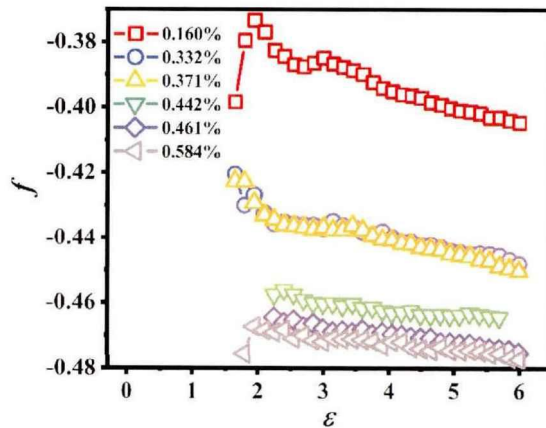


图 2.9 晶面取向参数 (f) 随 ϵ 的演化。

2.4 讨论

在本节中，我们将关注两个问题：i) 在略高于 T_g 的温度下，具有微小结晶度或冻结有序结构的 PET 的结构演变；ii) 水塑化作用对 PET 的 SIC 的影响。

在 T_g 附近温度下，PET 的 SIC 的非晶-中间相-结晶的动力学路径被广泛报道，中间相如向列相和近晶相作为结构中间体促进成核^[1, 9, 11, 13, 14]。这种动力学路径可以分为中间相成核或中间相模板，中间相主要起到降低成核势垒的作用。这一概念在低过冷度时比较适用，因为成核势垒是限制结晶速率的主要因素。而在高过冷时，在玻璃转变温度 T_g 附近，结晶一般被视为受链运动能力限制的过程。为了解释当前工作中所观察到的结果，我们采用了前期工作中提出的概念^[40]，即拉伸诱导的“冻结有序结构”的熔化或破坏能够提高链运动能力，从而在 T_g 附近的温度下促进 PET 的 SIC。

在本研究中，原位 WAXS 测试结果表明，虽然在 SIC 开始形成之前发生了链取向，但在整个拉伸过程中并没有观察到近晶相，也不能确定这是否是向列相。另一方面，在前期的工作中，在 PET 拉伸过程中，应变软化并不伴随着近晶顺序的发生，但在本工作中，我们从 σ - ϵ 曲线中观察到了 SIC 之前出现了屈服和应变软化。屈服和应变软化的发生表明结构失稳和应力激活链运动，在此过程中“冻结有序结构”被破坏，受限的链被释放，逐渐获得高运动能力。这里有两点值得注意。首先，SIC 并不出现在屈服之后，这表明 SIC 不是一个从“冻结有序结构”到晶体的直接过渡过程。相反，“冻结有序结构”首先破坏，释放链的运动能力，只有当高运动能力的链积累到一定浓度时才能出现 SIC。其次，不同样品发生结晶时的总功相同，这进一步表明链运动能力是 PET 在 T_g 附近发生 SIC 关键因素。

SIC 中 (100) 和 (010) 晶面的晶粒尺寸和晶面间距随应变的变化趋势相反，这表明 SIC 是一个需要考虑特定分子结构和晶格的相当微妙的过程。从图 8 可以看出， $d_{(010)}$ 随着应变的增大而减小， $d_{(100)}$ 随着应变的增大而增大，这可以从 PET 晶体的三斜晶格来解释。PET 的晶胞呈三斜状， $a = 0.456 \text{ nm}$, $b = 0.594 \text{ nm}$, $c = 1.075 \text{ nm}$, $\alpha = 98.5^\circ$, $\beta = 118^\circ$, $\gamma = 112^\circ$ ^[6, 38]。假设拉伸主要引起晶格中平行排列的 PET 链之间的剪切变形，则晶格变形反映为 α 和 β 的变化。考虑到 $d_{(010)}$ 随应变的减小和 $d_{(100)}$ 的增加， α 和 β 分别随应变的增加而减小和增加，这与 Kawakami 等人的研究结果一致^[8, 9]。有趣的是，这种晶格畸变对晶体形态有直接影响。与 $d_{(010)}$ 和 $d_{(100)}$ 相反，对应的晶体尺寸 $L_{(010)}$ 和 $L_{(100)}$ 分别随应变的增加而增大和减小。根据成核理论^[64, 65]，比表面自由能是决定晶体生长特性的关键因素，一般来说，原子密度较高或晶面间距较大的晶面不利于晶体的生长。

当 PET 的 SIC 发生在初始阶段的低应力区时， $d_{(100)}$ 远小于 $d_{(010)}$ ， $L_{(100)}$ 是

$L_{(010)}$ 的 2 倍以上, 这与成核理论一致。施加拉伸使 $d_{(010)}$ 减小, 使 $d_{(100)}$ 增加。虽然 $d_{(010)}$ 仍然大于 $d_{(100)}$, 但它们相反的变化趋势导致了 $L_{(010)}$ 的增大和 $L_{(100)}$ 的减小, 这也符合成核理论。注意, $d_{(010)}$ 和 $d_{(100)}$ 的相反演化趋势与其对应的晶体尺寸 $L_{(010)}$ 和 $L_{(100)}$ 不仅存在于应变空间中, 还与含水量的变化有很强的相关性。这是一个有趣的例子, 证明了成核理论不仅在静态结晶情况下有效, 而且在拉伸条件下也适用。目前观察到的形貌演变可能是 T_g 附近温度下 SIC 中的一种普遍现象, 而 T_g 附近的应力通常足够大, 足以诱发晶格畸变, 在分析中应该考虑到这一点。

现在我们来讨论温度略高于 T_g 时 PET 的 SIC 中含水量的作用。正如在引言部分和讨论部分的开始部分所提到的, 链的运动能力是 T_g 附近 SIC 的关键因素。随着含水量的增加, T_g 和屈服应力的热力学行为证实了这一点。与我们单纯考虑链运动能力的预期相反, 水的存在并没有增强 SIC 的起始应变和整体结晶动力学。相反, 增加水含量抑制 SIC。为了解释这一新的发现, 我们必须思考被吸收的水储存在 PET 薄膜的哪个位置。初始 PET 铸片由“冻结有序”结构、无序无定形和微小的晶体组成。有报道称, 水主要储存在非晶区, 而“冻结有序结构”或微小晶体吸收水后保持完整^[65, 66]。在该物理图像中, 无序非晶区的局部段运动能力得到增强, 而整链尺度的运动能力仍然被“冻结有序结构”锁定, 这是 PET 在 T_g 前后触发 SIC 的关键所在。实际上, 对于所有不同含水量的 PET 样品, 触发 SIC 所需的功 W 都是恒定的, 约为 2 J/cm^3 , 这说明水不会影响这些“冻结顺序”。因此, 水增强的段迁移率不足以促进 SIC 的形成。

应变硬化点和最终的结晶度随含水量的增加而降低, 说明吸水对于 PET 在 T_g 的 SIC 没有促进作用, 反而有抑制作用。在拉伸变形过程中, 冻结有序结构逐渐破坏了释放链的运动能力。含水量越高的试样, 其链运动能力越高, 但是相同应变下应力越低。结合力学和 SIC 的研究结果, 可以得出含水量越高, 应力越低, 链运动能力越强, 结晶度越低的结论。应力和链运动能力对链的取向具有相反的贡献, 这一结论表明, 链拉伸和取向对 PET 在 T_g 附近的 SIC 中也扮演重要的角色, 但是它可能不仅减少成核势垒, 还改变了非平衡动力学因素。

2.5 小结

利用原位同步辐射 WAXS 测量方法, 研究了 PET 在 90°C 拉伸过程中拉伸和吸水对 SIC 的影响。以应力平台起始点和应变硬化点可以将力学和结构演化行为划分为三个应变空间区域。应力-应变曲线显示了 SIC 发生之前存在屈服和应变软化行为, 表明结构演化可能与之前报道的非晶中间相到 SIC 的路径不同。

SIC 中晶粒尺寸和不同晶面间距的变化趋势相反, 表明 SIC 是一个涉及分子细节的相当微妙的过程。对于所有不同含水量的 PET 样品, 触发 SIC 所需的系统总功几乎是恒定的, 这在一定程度上支持了链运动能力是 SIC 发生的关键因素。因此, 拉伸诱导“冻结有序”的熔化破坏是提高链迁移率的关键, 从而促进 SIC 的发展, 这一概念适用于当前工作中对 T_g 附近温度下 PET 中 SIC 的解释。

吸收水可以提高 PET 的链运动能力, 这确实被热、力学行为证实。除此之外, 薄膜中含水量的增加并未减小 SIC 起始应变以及提高结晶动力学。经过水分塑化后, 薄膜的 SIC 反而被抑制。含水量越高, 应力越低, 链运动能力越强, 结晶度越低。应力和链运动能力分别与链拉伸取向有正相关和负相关的关系, 因此, 链拉伸和取向在 T_g 附近的 SIC 的中起着重要作用。

参考文献

- [1] Kawakami D, Burger C, Ran S, et al. New insights into lamellar structure development and SAXS/WAXD sequence appearance during uniaxial stretching of amorphous poly (ethylene terephthalate) above glass transition temperature [J]. *Macromolecules*, 2008, 41(8): 2859-67.
- [2] Elman J, Greener J, Herzinger C, et al. Characterization of biaxially-stretched plastic films by generalized ellipsometry [J]. *Thin Solid Films*, 1998, 313: 814-8.
- [3] Martins C I, Cakmak M. Control the strain-induced crystallization of polyethylene terephthalate by temporally varying deformation rates: A mechano-optical study [J]. *Polymer*, 2007, 48(7): 2109-23.
- [4] Zekriardehani S, Jabarin S, Gidley D, et al. Effect of chain dynamics, crystallinity, and free volume on the barrier properties of poly (ethylene terephthalate) biaxially oriented films [J]. *Macromolecules*, 2017, 50(7): 2845-55.
- [5] Bonart R. Parakristalline strukturen in polyäthylenterephthalat (PET) [J]. *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere*, 1966, 213(1): 1-11.
- [6] Ran S, Wang Z, Burger C, et al. Mesophase as the precursor for strain-induced crystallization in amorphous poly (ethylene terephthalate) film [J]. *Macromolecules*, 2002, 35(27): 10102-7.
- [7] Keum J K, Kim J, Lee S M, et al. Crystallization and transient mesophase structure in cold-drawn PET fibers [J]. *Macromolecules*, 2003, 36(26): 9873-8.
- [8] Kawakami D, Ran S, Burger C, et al. Mechanism of structural formation by uniaxial deformation in amorphous poly (ethylene terephthalate) above the glass temperature [J]. *Macromolecules*, 2003, 36(25): 9275-80.
- [9] Kawakami D, Hsiao B S, Ran S, et al. Structural formation of amorphous poly (ethylene

- terephthalate) during uniaxial deformation above glass temperature [J]. *Polymer*, 2004, 45(3): 905-18.
- [10] Li L, de Jeu W H. Flow-induced mesophases in crystallizable polymers [J]. *Interphases and Mesophases in Polymer Crystallization II*, 2005: 75-120.
- [11] Kawakami D, Hsiao B S, Burger C, et al. Deformation-induced phase transition and superstructure formation in poly (ethylene terephthalate) [J]. *Macromolecules*, 2005, 38(1): 91-103.
- [12] Martins C I, Cakmak M. Large deformation mechano-optical and dynamical phase behavior in uniaxially stretched poly (ethylene naphthalate) [J]. *Macromolecules*, 2005, 38(10): 4260-73.
- [13] Todorov L V, Martins C I, Viana J C. Structural development of poly (ethylene terephthalate) during uniaxial stretching above the glass - transition temperature: Study of the statistical influence of the stretching variables [J]. *Journal of applied polymer science*, 2011, 120(3): 1253-65.
- [14] Todorov L V, Martins C I, Viana J C. Solid-state structural evolution of poly (ethylene terephthalate) during step uniaxial stretching from different initial morphologies: An in situ wide angle X-ray scattering study [J]. *Journal of applied polymer science*, 2012, 124(1): 470-83.
- [15] Keum J K, Song H H. Thermal deformations of oriented noncrystalline poly (ethylene terephthalate) fibers in the presence of mesophase structure [J]. *Polymer*, 2005, 46(3): 939-45.
- [16] Dupaix R B, Boyce M C. Finite strain behavior of poly (ethylene terephthalate)(PET) and poly (ethylene terephthalate)-glycol (PETG) [J]. *Polymer*, 2005, 46(13): 4827-38.
- [17] Shintani H, Tanaka H. Frustration on the way to crystallization in glass [J]. *Nature Physics*, 2006, 2(3): 200-6.
- [18] Tanaka H, Kawasaki T, Shintani H, et al. Critical-like behaviour of glass-forming liquids [J]. *Nature materials*, 2010, 9(4): 324-31.
- [19] Tanaka H, Nishi T. Local phase separation at the growth front of a polymer spherulite during crystallization and nonlinear spherulitic growth in a polymer mixture with a phase diagram [J]. *Physical Review A*, 1989, 39(2): 783.
- [20] Tian N, Zhou W, Cui K, et al. Extension flow induced crystallization of poly (ethylene oxide) [J]. *Macromolecules*, 2011, 44(19): 7704-12.
- [21] Liu Y, Zhou W, Cui K, et al. Extensional rheometer for in situ X-ray scattering study on flow-induced crystallization of polymer [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2011, 82(4): 045104.
- [22] Zhou W, Cui K, Tian N, et al. Disentanglement decelerating flow-induced nucleation [J]. *Polymer*, 2013, 54(2): 942-7.

- [23] Su F, Zhou W, Li X, et al. Flow-induced precursors of isotactic polypropylene: An in situ time and space resolved study with synchrotron radiation scanning X-ray microdiffraction [J]. *Macromolecules*, 2014, 47(13): 4408-16.
- [24] Yang S-G, Zhang Z, Zhou D, et al. Flow and pressure jointly induced ultrahigh melting temperature spherulites with oriented thick lamellae in isotactic polypropylene [J]. *Macromolecules*, 2015, 48(16): 5834-44.
- [25] Wang Z, Ma Z, Li L. Flow-induced crystallization of polymers: Molecular and thermodynamic considerations [J]. *Macromolecules*, 2016, 49(5): 1505-17.
- [26] Cui K, Ma Z, Tian N, et al. Multiscale and multistep ordering of flow-induced nucleation of polymers [J]. *Chemical reviews*, 2018, 118(4): 1840-86.
- [27] Li Z M, Li L B, Shen K Z, et al. Transcrystalline morphology of an in situ microfibrillar poly (ethylene terephthalate)/poly (propylene) blend fabricated through a slit extrusion hot stretching - quenching process [J]. *Macromolecular rapid communications*, 2004, 25(4): 553-8.
- [28] Li Z M, Yang W, Li L B, et al. Morphology and nonisothermal crystallization of in situ microfibrillar poly (ethylene terephthalate)/polypropylene blend fabricated through slit - extrusion, hot-stretch quenching [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2004, 42(3): 374-85.
- [29] Chen Y, Fang D, Hsiao B S, et al. Insight into unique deformation behavior of oriented isotactic polypropylene with branched shish-kebabs [J]. *Polymer*, 2015, 60: 274-83.
- [30] Balzano L, Kukalyekar N, Rastogi S, et al. Crystallization and dissolution of flow-induced precursors [J]. *Physical review letters*, 2008, 100(4): 048302.
- [31] Housmans J-W, Steenbakkens R J, Roozmond P C, et al. Saturation of pointlike nuclei and the transition to oriented structures in flow-induced crystallization of isotactic polypropylene [J]. *Macromolecules*, 2009, 42(15): 5728-40.
- [32] Balzano L, Rastogi S, Peters G W. Crystallization and precursors during fast short-term shear [J]. *Macromolecules*, 2009, 42(6): 2088-92.
- [33] Zhao Y, Hayasaka K, Matsuba G, et al. In situ observations of flow-induced precursors during shear flow [J]. *Macromolecules*, 2013, 46(1): 172-8.
- [34] Ogino Y, Fukushima H, Takahashi N, et al. Crystallization of isotactic polypropylene under shear flow observed in a wide spatial scale [J]. *Macromolecules*, 2006, 39(22): 7617-25.
- [35] Hiss R, Hobeika S, Lynn C, et al. Network stretching, slip processes, and fragmentation of crystallites during uniaxial drawing of polyethylene and related copolymers. A comparative study [J]. *Macromolecules*, 1999, 32(13): 4390-403.

- [36] Schrauwen B A, Janssen R P, Govaert L E, et al. Intrinsic deformation behavior of semicrystalline polymers [J]. *Macromolecules*, 2004, 37(16): 6069-78.
- [37] Kawakami D, Ran S, Burger C, et al. Superstructure evolution in poly (ethylene terephthalate) during uniaxial deformation above glass transition temperature [J]. *Macromolecules*, 2006, 39(8): 2909-20.
- [38] Hassan M K, Cakmak M. Mechano optical behavior of polyethylene terephthalate films during simultaneous biaxial stretching: Real time measurements with an instrumented system [J]. *Polymer*, 2013, 54(23): 6463-70.
- [39] Hassan M K, Cakmak M. Mechanisms of structural organizational processes as revealed by real time mechano optical behavior of PET film during sequential biaxial stretching [J]. *Polymer*, 2014, 55(20): 5245-54.
- [40] Zhang Q, Zhang R, Meng L, 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.
- [41] 张前磊. 高分子薄膜的拉伸加工物理研究 [D]; 中国科学技术大学, 2019.
- [42] Hodge R, Bastow T, Edward G, et al. Free volume and the mechanism of plasticization in water-swollen poly (vinyl alcohol) [J]. *Macromolecules*, 1996, 29(25): 8137-43.
- [43] Hulleman S H, Janssen F H, Feil H. The role of water during plasticization of native starches [J]. *Polymer*, 1998, 39(10): 2043-8.
- [44] Petrie S, Moore R, Flick J. Influence of diluent mobility on the plasticization of polymers [J]. *Journal of Applied Physics*, 1972, 43(11): 4318-26.
- [45] Rebenfeld L, Makarewicz P J, Weigmann H-D, et al. Interactions between solvents and polymers in the solid state [J]. *Journal of Macromolecular Science Reviews in Macromolecular Chemistry*, 1976, 15(2): 279-393.
- [46] Allen G, McAlinsh J, Jeffs G. Relaxation phenomena in some aromatic polymers: effect of water content on the low temperature relaxation [J]. *Polymer*, 1971, 12(2): 85-100.
- [47] Levine H, Slade L. Water as a plasticizer: physico-chemical aspects of low-moisture polymeric systems [J]. *Water science reviews*, 1988, 3: 79-185.
- [48] Dargent E, Denis G, Caron C, et al. Effect of water molecules on crystallization during uniaxial drawing of poly (ethylene terephthalate) films [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, 77(5): 1056-66.
- [49] Le Gac P-Y, Arhant M, Le Gall M, et al. Yield stress changes induced by water in polyamide 6: characterization and modeling [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2017, 137: 272-80.
- [50] Langevin D, Grenet J, Saiter J. Moisture sorption in pet influence on the thermokinetic

- parameters [J]. *European polymer journal*, 1994, 30(3): 339-45.
- [51] Hancock B C, Zografi G. The relationship between the glass transition temperature and the water content of amorphous pharmaceutical solids [J]. *Pharmaceutical research*, 1994, 11(4): 471-7.
- [52] Chen Y, Lin Z, Yang S. Plasticization and crystallization of poly (ethylene terephthalate) induced by water [J]. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 1998, 52(2): 565-8.
- [53] Hodge R, Edward G H, Simon G P. Water absorption and states of water in semicrystalline poly (vinyl alcohol) films [J]. *Polymer*, 1996, 37(8): 1371-6.
- [54] Goto S, Kitagawa T, Miyatake M, et al. Polarizing film, optical film laminate comprising polarizing film, and stretched laminate for manufacturing the same [Z]. *Google Patents*. 2012
- [55] Zumailan A, Denis G, Dargent E, et al. The influence of drawing in hot water on the morphological properties of pet films as measured by DSC and modulated DSC [J]. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 2002, 68(1): 5-13.
- [56] Lv F, Chen X, Wan C, et al. Deformation of ultrahigh molecular weight polyethylene precursor fiber: crystal slip with or without melting [J]. *Macromolecules*, 2017, 50(17): 6385-95.
- [57] Chen X, Lv F, Su F, 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.
- [58] Zhang Q, Zhang R, Meng L, et al. 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 [J]. *Polymer*, 2018, 142: 233-43.
- [59] Chen X, Lv F, Lin Y, et al. Structure evolution of polyethylene-plasticizer film at industrially relevant conditions studied by in-situ X-ray scattering: The role of crystal stress [J]. *European Polymer Journal*, 2018, 101: 358-67.
- [60] Rozanski A, Galeski A. Crystalline lamellae fragmentation during drawing of polypropylene [J]. *Macromolecules*, 2015, 48(15): 5310-22.
- [61] Hippler T, Jiang S, Strobl G. Block formation during polymer crystallization [J]. *Macromolecules*, 2005, 38(22): 9396-7.
- [62] Hermans P, De Booy J. Beiträge zur Kenntnis des Deformationsmechanismus und der Feinstruktur der Hydratzellulose [J]. *Kolloid-Zeitschrift*, 1939, 88(1): 73-8.
- [63] Ping Z, Nguyen Q, Chen S, et al. States of water in different hydrophilic polymers: DSC and FTIR studies [J]. *Polymer*, 2001, 42(20): 8461-7.
- [64] Zanolto E D, James P F. Experimental tests of the classical nucleation theory for glasses [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1985, 74(2-3): 373-94.

- [65] Peppas N A, Merrill E W. Differential scanning calorimetry of crystallized PVA hydrogels [J].
Journal of Applied Polymer Science, 1976, 20(6): 1457-65.
- [66] Peppas N A. Infrared spectroscopy of semicrystalline poly (vinyl alcohol) networks [J]. Die
Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics, 1977, 178(2): 595-601.

第3章 PET 拉伸诱导结晶的速率依赖性

3.1 引言

聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 是一种应用最广泛的热塑性材料之一, 被应用于光学显示、电气、食品包装等领域^[1-7]。其加工的主要方式有吹塑、真空成型和平面拉伸^[8-13]。在上述加工方式中, 拉伸场或流动场迫使分子链发生取向和结晶, 而拉伸诱导结晶 (SIC) 为材料增加了刚度和硬度, 赋予产品更好的尺寸稳定性^[14-20]。因此, SIC 是 PET 加工过程中最重要的物理过程。设计和控制 PET 加工过程中的 SIC 是制造出高性能产品的关键, 但是实际工业生产中复杂的流场、温度场和应变速率场等环境使结晶是在多外场条件下发生, 这使控制链取向以及晶体形态等凝聚态结构变的更加艰难。

BOPET 的实际生产中, 纵向拉伸系统中差速辊之间的距离、差速比以及生产车速都是影响薄膜的纵向拉伸速率 (变形速率) 因素。在横向拉伸系统中, 进出口幅宽、行车车速以及拉伸段的距离是影响薄膜横拉过程中变形速率的因素^[7, 21-24]。拉伸过程中链取向是拉伸和链松弛作用的综合效果^[25-28]。除了拉伸比和拉伸温度外, 变形速率也是影响分子链取向和结晶的关键工艺参数。但是, 由于实际生产中的拉伸速率通常随生产参数和设备几何结构的改变而变化, 是一个非确定的参数, 工业界往往忽略了拉伸速率在调控薄膜结构中所起到的重要影响。

高分子链的典型特征之一是其容易沿着外力作用方向而取向^[29-32]。G.le Bourvellec 等人^[33-35]在 84 °C 以不同的应变速率拉伸 PET 时, 发现当应变速率为 0.008 s⁻¹ 时, 无定形链取向拉伸至 0.6 需要约 150s (对应的应变约为 1.2), 应变速率增加至 0.115 s⁻¹ 时, 所需的时间仅约为 8s (对应的应变约为 0.92)。在高速拉伸下, 仅需要较小的应变就可以达到更高的无定形链取向, 这一现象在温度场空间内也有类似的结果。以应变速率为 0.115 s⁻¹, 在 84 °C 下拉伸可以获得更高的无定形取向。A.Karim Oultache^[36]和 M.Cakmak^[37-39]等人利用双折射法原位跟踪了 PET 拉伸过程中的双折射行为, 结果也都表明增加拉伸速率和降低拉伸温度可以有效地提高链取向。在取向的过程中伴随着 gauche 构象向 trans 构象的转变^[40-42]。从链构象的角度, Ajji 等人^[43, 44]发现拉伸过程中总是伴随着 gauche-trans 的转变, 而排入晶格的分子链全部是 trans 链, 这似乎表明结晶前的 trans 链的积累是发生 SIC 的关键。

提高应变速率会大大增加链在外力作用下的排列取向速度, 可以有效地提

高链取向的累积。但是，拉伸速率提高同时会相对降低链运动能力，不利于晶体生长。本章工作中，利用原位同步辐射 X 射线 WAXS 技术，原位跟踪了薄膜变形时的应力-应变行为，重点聚焦于拉伸诱导结晶前的链网络对变形速率的响应以及拉伸诱导结晶对拉伸速率的依赖性。结果表明，屈服应力和拉伸诱导结晶起始点与拉伸速率的自然对数呈线性关系，结晶起始点与拉伸速率的自然对数下呈现线性关系，这表明链取向及链松弛作用在拉伸诱导结晶中具有关键作用。

3.2 实验部分

3.2.1 材料与样品制备

本章工作中所使用的聚酯切片购自于中国石化，牌号为 FG604，。重均分子量为 18.58 kg/mol，多分散度为 1.88，测试时的流速为 1 ml/min，进样量为 0.1 mg/min。PET 切片粒子在-0.1MPa 真空干燥箱中以 160 °C 的条件干燥 4 个小时以充分排除水分。干燥后的切片被送入单螺杆挤出机中进行熔融挤出和流延铸片。流出挤出模头的熔体被 7.5 KV 高压静电电压附在温度为 (30±1) °C 的急冷辊上以形成铸片，铸片厚为 700 μm。利用 WAXS 对样进行表征（如图 3.1）未见明显取向结构和晶体散射信号。

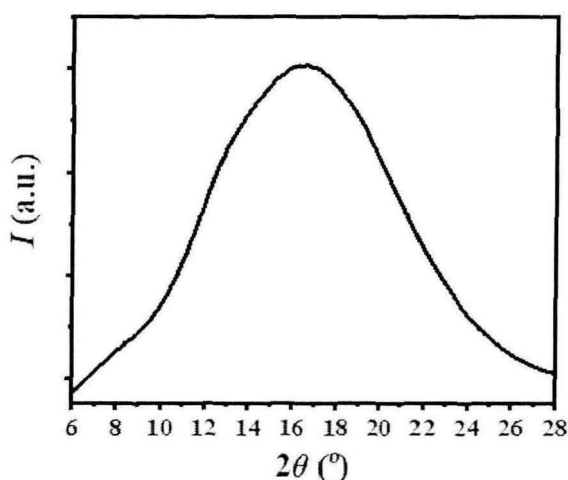


图 3.1 PET 流延铸片的 WAXS 一维积分曲线。

3.2.2 薄膜拉伸

当前研究工作采用自制的单轴拉伸装置，并配以热风机，以使拉伸试样获

得均匀的加热环境。利用 NI 6008 数据采集卡获取时间-电压曲线，并通过 Labview 程序进行进一步数据处理可以得到应力-应变 (σ - ε) 曲线。在拉伸过程中，PET 薄膜固定在拉伸装置上后，在设定温度下保温 5 min 以使温度平衡，样品在夹具间的初始距离是 25 mm。伺服电机驱动十字头夹具并以不同的速度 (0.02 mm/s、0.1 mm/s、0.5 mm/s、2.5 mm/s、12.5 mm/s) 使薄膜被拉伸至设定应变，应变 (ε) 的定义如下：

$$\varepsilon = \frac{(L - L_0)}{L_0} \quad (3.1)$$

其中 L 为样品拉伸过程中某一刻的长度， L_0 为样品在夹具间的初始距离，此处为 25 mm。表 3.1 为实验样品的拉伸参数。

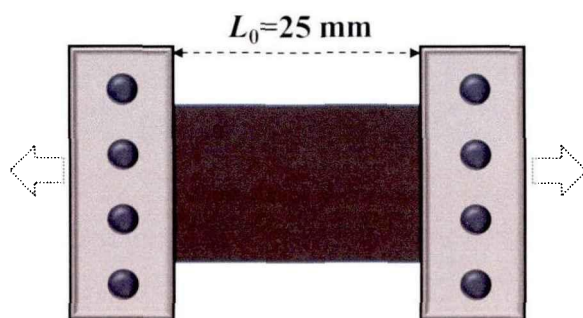


图 3.2 拉伸实验示意图。

表 3.1 不同拉伸速率下拉伸实验参数

序号	拉伸温度 ($^{\circ}\text{C}$)	拉伸速度 (mm/s)	初始长度 (mm)
1	90	0.02	25
2	90	0.1	25
3	90	0.5	25
4	90	2.5	25
5	90	12.5	25

3.2.3 X 射线测试

利用上海同步辐射装置 (SSRF) 的 BL16B 光束线站，结合原位拉伸装置对 PET 在不同拉伸速率下的结构演化进行了跟踪。在不同拉伸速率实验中，Pilatus 1M 探测器 (像素数量为 981×1043 ，像素点大小为 $172 \mu\text{m} \times 172 \mu\text{m}$) 被用来收集样品在拉伸过程中的散射信号，其中每帧散射二维图的曝光时间随拉伸速率增加而减小，分别为 60 s、30 s、5 s、1 s、0.5 s，样品到探测器距离为 304.5 mm。利用 Fit2D 以及 origin 等软件可以对二维散射图进行定量的拟合分析。

根据散射强度随散射角的分布谱图，通过 Turner-Jones 法可以对样品的相对

结晶度进行统计，公式如下：

$$\chi_c = \frac{\sum A_c}{\sum A_c + \sum A_a} \times 100\% \quad (3.2)$$

其中 A_c 和 A_a 分别是通过分峰拟合得到的晶体散射峰面积和无定型散射峰面积。

晶粒尺寸与散射峰的展宽成反比，可以使用 Scherrer 方程估计 PET 变形过程中的晶粒尺寸 ($S_{(hkl)}$)。

$$S_{(hkl)} = \frac{57.3k\lambda}{\sqrt{B_{hkl}^2 - b^2 \cos(\theta)}} \quad (3.3)$$

考虑 Scherrer 形状因子的影响，这里 $k=0.89$ 。 b 是设备展宽因子，等于 0.15。 B 为 (hkl) 晶面散射峰的半峰全宽 FWHM， 2θ 为 (hkl) 晶面散射峰的峰位，通过多次高斯曲线拟合得到。 b 、 β 、 2θ 均为度 ($^\circ$) 单位。

晶面间距可由布拉格公式获得：

$$d = \frac{\lambda}{2\sin(\theta)} \quad (3.4)$$

其中 λ 为 X 射线波长， θ 为晶面散射角。

3.3 实验结果

3.3.1 不同拉伸速率下的力学响应行为

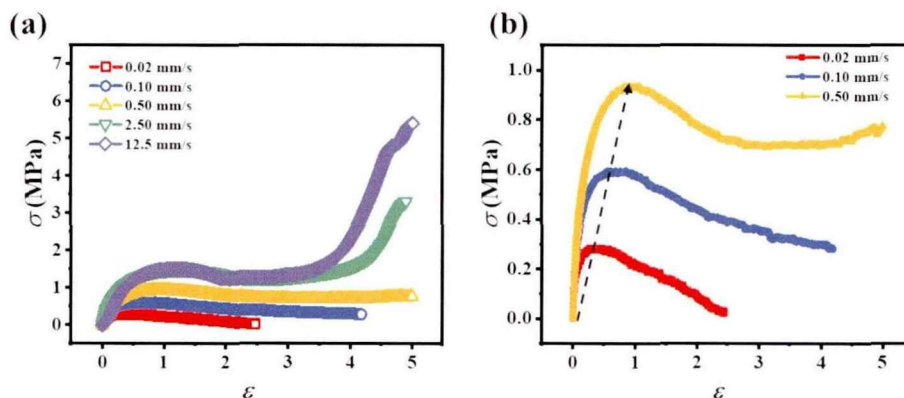


图 3.3 不同拉伸速率下薄膜的力学响应行为。

聚合物薄膜加工过程中的力学响应特性反映了微观凝聚态结构的差异。实验中利用原位拉伸装置中配置的力学传感器跟踪了无定形 PET 薄膜在 90°C 下以不同速度拉伸样品过程中的力学曲线，如图 3.3 (a) 所示。拉伸速率为 0.02 mm/s 的样品在应变约为 2.5 时发生了断裂。以 0.1 mm/s 拉伸样品时，断裂发生

在应变为 4.2 处，其余样品在拉伸过程中没有发生断裂。由于拉伸速率为 0.02 mm/s、0.1 mm/s 和 0.5 mm/s 的样品应力水平较低，图 3.3 (b) 给出了力学曲线放大图。拉伸速率为 0.02 mm/s 和 0.1 mm/s 时，样品在拉伸初期经历短暂的线弹性段后发生了屈服和软化，样品在软化段发生了断裂；拉伸速率增加到 0.5 mm/s 时，样品在经历线弹性段、屈服和软化后又出现了应力平台段和轻微的应变硬化行为。在该拉伸速率下，样品的软化段持续较短，约在应变为 1 时开始，应变至 3.5 时结束；当拉伸速率逐渐增加至 2.5 mm/s 和 12.5 mm/s 时，PET 样品经历了同 0.5 mm/s 下相似的力学行为，分别为线弹性段、屈服、软化段、应力平台段以及应变硬化。相对而言，随着拉伸速率的增加，应变硬化起始点对应的应变减小。当前的众多研究对于应变硬化行为有多种理解，一种是认为分子链伸展和成纤过程，即分子链在外力作用下伸直形成无定形纤维或者纤维晶体，这在 PP、PE 中比较常见^[17, 18]。

为了更清晰地反映不同拉伸速率下 PET 对外力的响应行为，图 3.4 统计出了不同拉伸速率下 PET 薄膜的屈服应力。拉伸速率为 0.02 mm/s 时，屈服应力约为 0.3 MPa。随着拉伸速率的增加，屈服应力迅速增加至 0.5 mm/s 时的 0.9 MPa。拉伸速率超过 0.5 mm/s 时，屈服应力随着拉伸速度地增加趋势减缓，拉伸速率为 2.5 mm/s 时屈服应力与拉伸速率为 12.5 mm/s 时的屈服应力相差不大。图 3.4 (b) 绘制了自然对数下屈服应力与拉伸速率的关系，在拉伸速率小于 2.5 mm/s 时，屈服应力与拉伸速率很好地满足这种线性关系，拉伸速率为 2.5 mm/s 和 12.5 mm/s 时的屈服应力略微偏离了线性关系，这可能是由于快速拉伸形变过程中的温度波动引起。

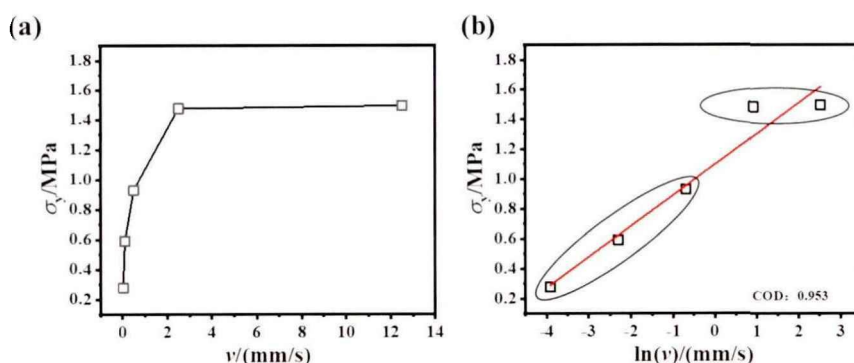


图 3.4 (a) 线性坐标系下不同拉伸速率下 PET 薄膜屈服应力；(b) PET 薄膜屈服应力与拉伸速率的自然对数的关系。

3.3.2 不同拉伸速率下原位 WAXS 测试结果

图 3.5 给出了 PET 在不同拉伸速率下的 WAXS 二维图。当拉伸速率为 0.02

mm/s 时, 随着拉伸的进行, 薄膜逐渐变薄, 散射强度逐渐减弱。样品从开始拉伸到断裂过程中散射强度的分布都近似环状, 表明在当前速率下, 链段的松弛作用与外力诱导的取向作用相当, 体系中未产生有效的链段取向。当拉伸速率为 0.1 mm/s 时, 应变约为 1 时, 赤道线方向出现明显的散射圆弧, 分子链在外力作用下沿着拉伸方向取向。随着应变的增加直至断裂并未发现明显的晶体散射信号。相比较拉伸速度为 0.1 mm/s 的样品, 当拉伸速率为 0.5 mm/s 时, 应变为 0.5 时就可以在赤道线方向观察到明显的散射弧。应变增加至 2.5 时, 赤道线方向出现较为明显的晶体散射信号, 发生了拉伸诱导结晶。当拉伸速率为 2.5 mm/s 和 12.5 mm/s 时, 散射二维图呈现的变化规律与 0.5 mm/s 时没有显著区别, 从拉伸结束时的晶体散射强度来看, 拉伸速率增加, 散射强度逐渐增强。

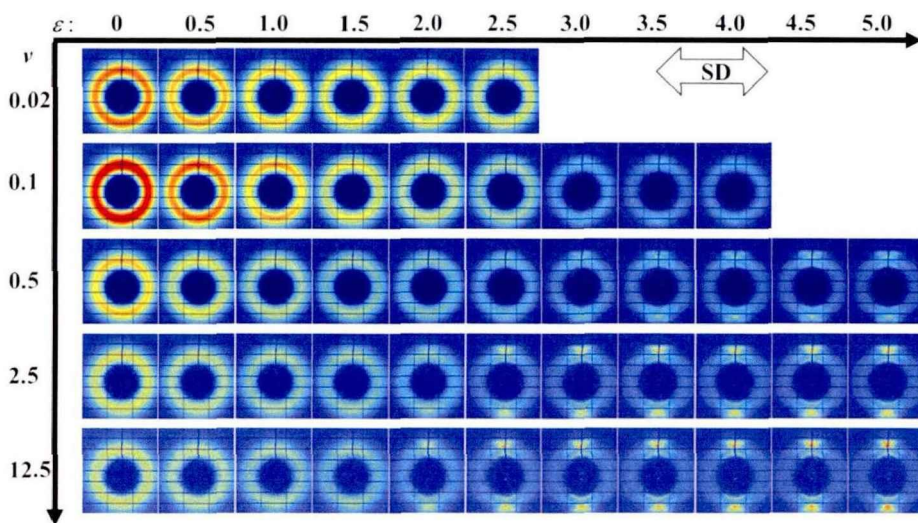


图 3.5 PET 薄膜在不同拉伸速率下的 WAXS 二维图, 水平方向是拉伸方向。

由于拉伸速率为 0.02 mm/s 和 0.1 mm/s 的样品中未发生结晶, 因此图 3.6 (a) 只统计了较高拉伸速度下的三个样品的结晶度。不同拉伸速率下, 结晶度均呈现先快速增加, 后缓慢增加的趋势, 拉伸速率越大, 结晶度越高。拉伸速率为 0.5 mm/s 时, 结晶度在结晶初期随应变快速地增加至 11%, 结晶度在应变大于 4 以后随着拉伸缓慢增加, 拉伸结束时结晶度约为 12%。拉伸速率为 2.5 mm/s 时, 结晶度首先快速增加至 14% 附近, 在应变大于 3.5 以后, 结晶度在稳定在约 14%。拉伸速率为 12.5 mm/s 时, 结晶度在初期快速地增加至 17% 附近, 当应变大于 2.5, 结晶度增长速度减缓并随着拉伸的进行逐渐增长, 至结束时的结晶度为 21%。此外, 如图中红色虚线所示, 随着拉伸速率的增加, 结晶初期的结晶度增长速率随着拉伸速率的增加不断增大, 表明增加拉伸速率可以加速体系发生拉伸诱导结晶。

图 3.6 (a) 中可以发现, 随着拉伸速率的增加, 起始结晶点对应 (ϵ_c) 的应

变越小。拉伸速率为 0.5 mm/s 时, ε_c 为 3.4, 拉伸速率为 2.5 mm/s 时, ε_c 为 3.1, 拉伸速率为 12.5 时, ε_c 减小至 2.8。考虑到拉伸速率可能使链克服松弛作用, 从而导致取向动力学存在差异, 对拉伸速率和结晶起始点进行对数变换并绘制在图 3.6 (b) 中。通过简单的相关性分析可以确定二者呈现极高的线性相关性。

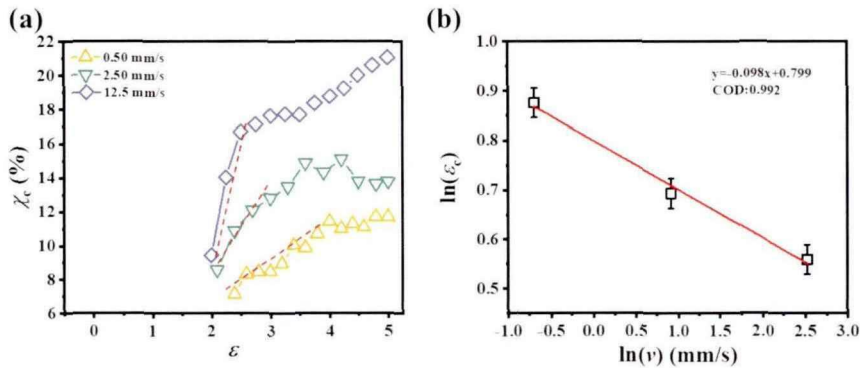


图 3.6 (a) PET 在不同拉伸速率下结晶度演化规律; (b) ε_c 与随拉伸速率的依赖关系。

为了评估拉伸速率对晶体生长的影响, 图 3.7 (a) 给出了 (010) 晶面晶粒尺寸的演化过程。不同拉伸速率下的 (010) 晶面晶粒尺寸表现出一致的变化过程: 在结晶初期随应变快速增大, 然后进入缓慢增长区。与结晶度增长趋势一致, 在结晶度初期, 晶粒尺寸的上升速率随拉伸速率增加而增加, 高速拉伸的样品在结晶度稳定后的晶粒尺寸更大。(010) 晶面垂直于拉伸方向, 其晶面间距大小可以反应出晶体的完善程度。图 3.7 (b) 统计了晶面间距随应变的演化过程。与晶体生长一致, 晶体的迅速生长阶段伴随着晶面间距的快速减小。随着拉伸速率的增加, 结晶稳定后的晶面间距减小。

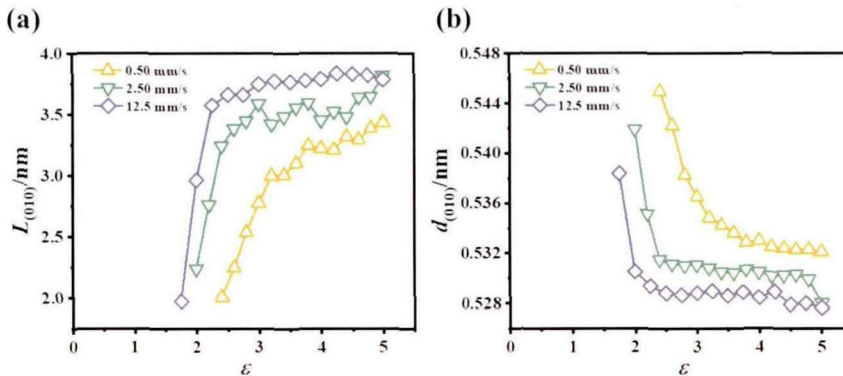


图 3.7 (a) 不同拉伸速率下 (010) 晶面晶粒尺寸和 (b) (010) 晶面间距随拉伸比的变化。

拉伸速率的增加在动力学上可以弱化分子链松弛对取向的负面作用。为了反应不同速率下链的取向状态, 图 3.8 中绘制了不同拉伸速率下无定形的散射峰的方位角积分的等高线图。由于数据信噪比问题, 这里并没有统计无定形的取

向参数，而是通过对散射峰沿方位角方向高斯拟合获得了散射峰的半高峰宽 (FWHM)，以半高峰宽的倒数作为定性表征无定形链取向的参数。结果显示，拉伸速率为 0.02 mm/s 和 0.1 mm/s 时，半高峰宽随着应变的增加没有明显变化，与初始拉伸状态相差不大。拉伸速率为 0.5 mm/s 时发生了结晶，但是在结晶前未发现的 FWHM 的减小，在结晶后观察到 FWHM 减小。当拉伸速率超过 0.5 mm/s 时，链取向获得了较为显著的增强，半高峰宽明显减小。拉伸速率为 2.5 mm/s 和 12.5 mm/s 时，链取向在应变达到 2 之前快速增加。如果与上述结晶度的结果对比，取向的快速增加早于结晶的发生，这表明拉伸诱导结晶与链取向存在密切的联系。

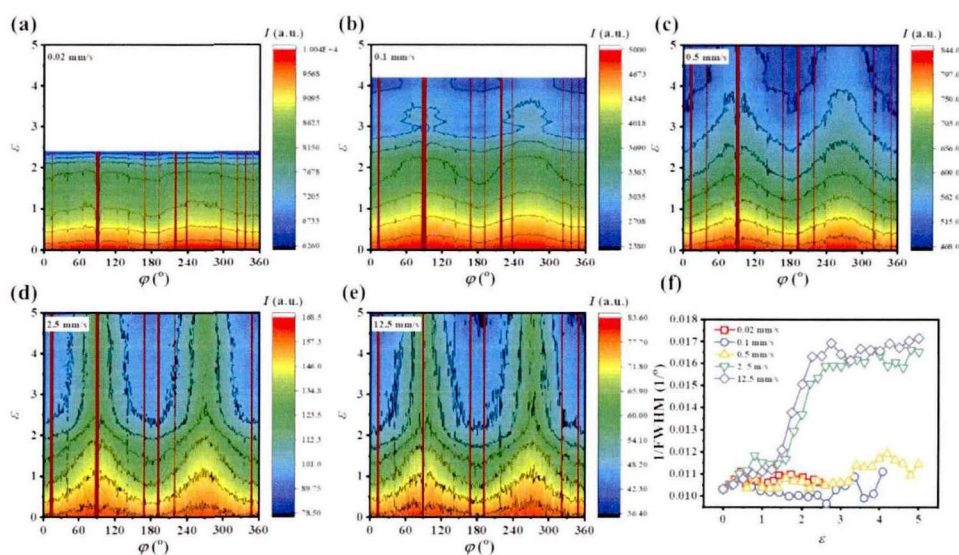


图 3.8 (a) 0.02 mm/s、(b) 0.1 mm/s、(c) 0.5 mm/s、(d) 2.5 mm/s、(e) 12.5 mm/s、(f) 拉伸过程中无定型散射方位角积分及其半高峰宽的倒数。

3.4 讨论

PET 是一类非常特殊的材料，其经过挤出流延后通常是无定形态，经过拉伸作用又可以发生结晶，成为半晶态。PET 在拉伸过程中从无定形态向结晶态转变。从机械力学响应上来说，在结晶发生前，其各种力学行为应该与玻璃态高分子相似，在拉伸诱导结晶后，由于晶体相的参与，力学响应可能会变得更加复杂。拉伸速率的增加从动力学角度提高了链在外力作用下的排列取向的速率，会同时影响到结晶前玻璃态阶段的力学行为和拉伸诱导结晶行为，在这里我们将简要讨论拉伸速率对 PET 在高于 T_g 的拉伸中的屈服行为的影响，然后再重点讨论拉伸诱导结晶对拉伸速率的依赖性。

1936 年建立的 Eyring 模型^[45]被广泛用于描述非晶态聚合物的速率依赖性。

在 Eyring 的理论中, 屈服过程是热激活的, 分子运动只有在克服能量势垒的情况下才能进行。该模型表明, 聚合物的屈服是由多个分子链的协同运动控制。因此, 假设该屈服过程是单一的热激活机制, 屈服应力与应变速率的自然对数关系在给定温度下应该是线性的。尽管 Eyring 模型被广泛应用于玻璃态高分子如聚碳酸酯 (PC) 和聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 的拉伸或压缩过程中的屈服的应变速率依赖性, 但是从我们的实验结果中发现, PET 在高于玻璃化转变温度的拉伸中, 其屈服强度与应变速率的自然对数关系也是线性的。但是需要注意的是, 本实验中 PET 的拉伸是在其玻璃化转变温度以上的橡胶态, 在该状态下链段已经可以运动, 且不需要考虑克服 Eyring 理论中所述的能量势垒。虽然实验结果也呈现出相似的屈服强度与应变速率的线性对数关系, 但这可能是由于链动力学参数改变引起, 而非热激活效应。因此, PET 在高于玻璃化转变温度以上拉伸时的屈服行为主要与链松弛时间和外力作用速率相关。屈服行为来源于结构的破坏, 由于处在橡胶态, PET 在 T_g 以上的拉伸中的屈服则可能源于各种链网络结点的破坏, 这些结点可能是链缠结点或者加工历史中残留的局部有序结构。在一定温度下, 当拉伸速率提高时, 宏观形变速率增加, 而链段无法匹配响应的形变速率, 那么链网络中需要被破坏的结构则有可能较为集中, 集中的破坏带来了更大的应力需求。结构破坏更趋近于逐渐的破坏, 较低的拉伸速率为结构破坏提供了足够的时间。结构破坏后必然导致链的滑移等塑性变形, 进而降低应力水平, 集中的结构破坏必然引起应力的迅速下降, 这与力学曲线中屈服后应力的下降速率一致。松弛时间与外力呈指数关系, 因此, 在自然对数坐标下, 屈服应力在与拉伸速率呈线性关系。

上述实验结果表明, 拉伸速率对结晶动力学和晶粒尺寸也有显著的影响。链段取向过程是熵减的过程, 在热力学上, 链段总是自发地朝着熵增的方向运动, 进而导致链松弛。最典型的特征是在一定的条件下, 变形过程中获得的取向水平会由于去除外加应力时发生的松弛过程而降低。这种现象是由于聚合物链在非晶态区域的运动, 减少了聚合物链的取向。链的松弛不仅仅表现为拉伸过程中撤销外场的情况下, 更是自发地发生在拉伸过程中。因此, 拉伸诱导链取向是拉伸作用的取向和链松弛的竞争。L.Monnerie 等人^[46, 47]在早期系统地研究了 PET 在玻璃化转变温度以上拉伸时结晶度与无定形之间的关系, 发现在结晶初期存在一个临界的非晶态取向。如果把取向链和 trans 链进行对比则会发现二者具有高度的一致性。他们都指向一个结论即 SIC 前需要有足够的取向链或 trans 链。上述结论可以由 Flory 的熵减模型解释, 即高取向的链具有更低的表面能, 从而具有更高的概率成为成核点。本工作中, 在以 2.5 mm/s 拉伸和 12.5 mm/s 拉伸时, 取向在结晶之前具有相似的快速增加的过程, 这表明结晶前的链

取向的快速累积、trans 链含量的增加是结 SIC 的必要条件之一。

结晶起始的应变点与拉伸速率的自然对数呈线性关系，这与链松弛的时间效应有关。如果仅考虑链松弛的时间效应，那么取向则是结晶的必要条件。拉伸过程中，链段发生取向，取向形成的结构作为结晶位点，然而链段松弛效应与拉伸作用的竞争最终决定了链段的取向程度。参考链段松弛作用呈现出的力学行为特性，增加拉伸速率相当于降低温度，与松弛时间呈指数关系，那么由拉伸速率增加所带来的取向效果的增强也应该是指数形式。但是当前工作中的结果表明，存在临界的拉伸速率会使链段取向速率与松弛速率相同，使链无法达到结晶所需要的取向值，拉伸诱导结晶发生在拉伸速率大于 0.1mm/s 的情况下，在低于此拉伸速度下并不能获得有效的链取向。此外，虽然高速下拉伸时给予链排入晶格的时间不足，但是，提高拉伸速率提高了体系的应力水平，在大应力作用下，晶区的链段排列更加规整和完善，因此，高速拉伸下晶粒尺寸更大，晶面间距更小。

3.5 小结

利用原位同步辐射 WAXS 技术，研究了 PET 在玻璃化转变温度以上不同拉伸过速率下的力学行为和结构演化规律。结果表明，应变速率增加并没有加速材料的屈服过程。受分子链网络对形变速率的延迟响应影响，屈服时发生的缠结结构的破坏更加集中，从而导致屈服应力增加。另一方面，链松弛作用被链变形速率增加所弱化，增加拉伸速率使取向过程增强，加速了拉伸诱导结晶。结晶起始点对应的应变与拉伸速率的自然对数呈线性关系，这反映出链取向及链松弛作用在拉伸诱导结晶中具有关键作用。高拉伸速率下体系的应力水平得到提升，在大应力作用下，晶区的链段排列更加规整和完善，晶粒尺寸更大，晶面间距更小。

参考文献

- [1] Mueller K, Schoenweitz C, Langowski H C. Thin laminate films for barrier packaging application—influence of down gauging and substrate surface properties on the permeation properties [J]. *Packaging Technology and Science*, 2012, 25(3): 137-48.
- [2] Ebnesajjad S. *Plastic films in food packaging: materials, technology and applications* [M]. William Andrew, 2012.
- [3] Cairns D R, Crawford G P. *Electromechanical properties of transparent conducting substrates*

- for flexible electronic displays [J]. Proceedings of the IEEE, 2005, 93(8): 1451-8.
- [4] MacDonald W A. Engineered films for display technologies [J]. Journal of Materials Chemistry, 2004, 14(1): 4-10.
- [5] Park Y, Nehm F, Müller-Meskamp L, et al. Optical display film as flexible and light trapping substrate for organic photovoltaics [J]. Optics Express, 2016, 24(10): A974-A80.
- [6] 张鑫, 张健, 陈颖, et al. BOPET 薄膜市场现状分析及发展趋势 [J]. 聚酯工业, 2021, 34(03): 17-9.
- [7] Ohshima M, Tanigaki M. Quality control of polymer production processes [J]. Journal of Process Control, 2000, 10(2-3): 135-48.
- [8] Gogos C G, Tadmor Z. Principles of polymer processing [M]. John Wiley & Sons, 2013.
- [9] Brown T D, Dalton P D, Hutmacher D W. Melt electrospinning today: An opportune time for an emerging polymer process [J]. Progress in Polymer Science, 2016, 56: 116-66.
- [10] Baird D G, Collias D I. Polymer processing: principles and design [M]. John Wiley & Sons, 2014.
- [11] Miles D C, Briston J H. Polymer technology [M]. Temple Press Books London, 1965.
- [12] Sasimowski E. A pressure-bubble vacuum forming process for polystyrene sheet [J]. Advances in Science and Technology Research Journal, 2017, 11(2): 180-6.
- [13] Demeuse M T. Biaxial stretching of film: Principles and applications [M]. Elsevier, 2011.
- [14] Wang L, Yu X, Wang D, et al. High modulus and high strength ultra-thin polyimide films with hot-stretch induced molecular orientation [J]. Materials Chemistry and Physics, 2013, 139(2-3): 968-74.
- [15] Chevalier L, Linhone C, Regnier G. Induced crystallinity during stretch-blow moulding process and its influence on mechanical strength of poly (ethylene terephthalate) bottles [J]. Plastics, rubber and composites, 1999, 28(8): 393-400.
- [16] Sharma S, Misra A. The effect of stretching conditions on properties of amorphous polyethylene terephthalate film [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1987, 34(6): 2231-47.
- [17] Jariyasakoolroj P, Tashiro K, Wang H, et al. Isotropically small crystalline lamellae induced by high biaxial-stretching rate as a key microstructure for super-tough polylactide film [J]. Polymer, 2015, 68: 234-45.
- [18] Cui K, Ma Z, Tian N, et al. Multiscale and multistep ordering of flow-induced nucleation of polymers [J]. Chemical reviews, 2018, 118(4): 1840-86.
- [19] Wang Z, Ma Z, Li L. Flow-induced crystallization of polymers: Molecular and thermodynamic considerations [J]. Macromolecules, 2016, 49(5): 1505-17.
- [20] Zhao H, Zhang Q, Li L, et al. Synergistic and competitive effects of temperature and flow on

- crystallization of polyethylene during film blowing [J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2019, 1(6): 1590-603.
- [21] Salem D. Microstructure development during constant-force drawing of poly (ethylene terephthalate) film [J]. *Polymer*, 1998, 39(26): 7067-77.
- [22] Meng L-p, Lin Y-f, Xu J-l, et al. A universal equipment for biaxial stretching of polymer films [J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2015, 33(5): 754-62.
- [23] Lin Y, Chen W, Meng L, et al. Recent advances in post-stretching processing of polymer films with in situ synchrotron radiation X-ray scattering [J]. *Soft Matter*, 2020, 16(15): 3599-612.
- [24] Demeuse M. Fundamentals of biaxial stretching and definitions of terms [M]. *Biaxial Stretching of Film*. Elsevier. 2011: 3-13.
- [25] Tassin J F, Vigny M, Veyrat D. Biaxial stretching of PET films: A molecular description; proceedings of the Macromolecular Symposia, F, 1999 [C]. Wiley Online Library.
- [26] Masubuchi Y, Yaoita T, Matsumiya Y, et al. Stretch/orientation induced acceleration in stress relaxation in coarse-grained molecular dynamics simulations [J]. *Nihon Reorogi Gakkaishi*, 2013, 41(1): 35-7.
- [27] Jabarin S A. Orientation studies of poly (ethylene terephthalate) [J]. *Polymer Engineering & Science*, 1984, 24(5): 376-84.
- [28] Sato T, Sugihara G, Arakawa K, et al. Simulating stress relaxation effects for sequential biaxial stretching of optical films in a tenter [J]. *Journal of Plastic Film & Sheeting*, 2006, 22(3): 213-31.
- [29] Chen W, Zhang Q, Zhao J, et al. Molecular and thermodynamics descriptions of flow-induced crystallization in semi-crystalline polymers [J]. *Journal of Applied Physics*, 2020, 127(24): 241101.
- [30] Tang X, Chen W, Li L. The tough journey of polymer crystallization: Battling with chain flexibility and connectivity [J]. *Macromolecules*, 2019, 52(10): 3575-91.
- [31] Chen X, Meng L, Zhang W, et al. Frustrating strain-induced crystallization of natural rubber with biaxial stretch [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(50): 47535-44.
- [32] Van Den Heuvel C, Heuvel H, Fassen W, et al. Molecular changes of PET yarns during stretching measured with rheo-optical infrared spectroscopy and other techniques [J]. *Journal of applied polymer science*, 1993, 49(5): 925-34.
- [33] Le Bourvellec G, Beautemps J. Stretching of PET films under constant load II: Structural analysis [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1990, 39(2): 329-39.
- [34] Le Bourvellec G, Monnerie L, Jarry J. Kinetics of induced crystallization during stretching and annealing of poly (ethylene terephthalate) films [J]. *Polymer*, 1987, 28(10): 1712-6.

- [35] Le Bourvellec G, Beutemps J, Jarry J. Stretching of PET films under constant load I: Kinetics of deformation [J]. *Journal of applied polymer science*, 1990, 39(2): 319-28.
- [36] Oultache A K, Kong X, Pellerin C, et al. Orientation and relaxation of orientation of amorphous poly (ethylene terephthalate) [J]. *Polymer*, 2001, 42(21): 9051-8.
- [37] Venkatesvaran H, Cakmak M. Kinetics of structural evolution during crystallization of preoriented PET as followed by dual wavelength photometric birefringence technique [J]. *Polymer Engineering & Science*, 2001, 41(2): 341-57.
- [38] Martins C I, Cakmak M. Control the strain-induced crystallization of polyethylene terephthalate by temporally varying deformation rates: A mechano-optical study [J]. *Polymer*, 2007, 48(7): 2109-23.
- [39] Hassan M K, Cakmak M. Strain-induced crystallization during relaxation following biaxial stretching of PET films: a real-time mechano-optical study [J]. *Macromolecules*, 2015, 48(13): 4657-68.
- [40] An H, Li X, Geng Y, et al. Shear-induced conformational ordering, relaxation, and crystallization of isotactic polypropylene [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2008, 112(39): 12256-62.
- [41] Zhou J, Xu S, Zheng Y, et al. Multistage structural ordering and crystallization of poly (trimethylene terephthalate) during sub- T_g stretching: Synergetic effects of chain orientation and conformational transition [J]. *Macromolecules*, 2022, 55(1): 252-61.
- [42] Ward I, Wilding M. Infra-red and Raman spectra of poly (m-methylene terephthalate) polymers [J]. *Polymer*, 1977, 18(4): 327-35.
- [43] Aji A, Cole K C, Dumoulin M M, et al. Orientation of amorphous poly(ethylene terephthalate) by tensile drawing, roll-drawing, and die-drawing [J]. *Polymer Engineering & Science*, 2010, 37(11): 1801-8.
- [44] Aji A, Guèvremont J, Cole K C, et al. Orientation and structure of drawn poly(ethylene terephthalate) [J]. *Polymer*, 1996, 37(16): 3707-14.
- [45] Hirschfelder J, Eyring H, Topley B. Reactions involving hydrogen molecules and atoms [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1936, 4(3): 170-7.
- [46] Mahendrasingam A, Blundell D J, Martin C, et al. Influence of temperature and chain orientation on the crystallization of poly(ethylene terephthalate) during fast drawing [J]. *Polymer*, 2000, 41(21): 7803-14.
- [47] Mahendrasingam A, Martin C, Fuller W, et al. Effect of draw ratio and temperature on the strain-induced crystallization of poly (ethylene terephthalate) at fast draw rates [J]. *Polymer*, 1999, 40(20): 5553-65.

第 4 章 PET 薄膜双向拉伸诱导结晶机理

4.1 引言

双轴取向聚对苯二甲酸乙二醇酯 (BOPET) 薄膜广泛应用于包装^[1-4]、电子电气^[5, 6]和光学显示行业^[7-9], 其中, 分子链的取向和结晶度对 BOPET 的性能起着至关重要的作用^[10, 11]。在 BOPET 薄膜加工过程中, PET 树脂颗粒在熔点以上的温度经挤出机挤出, 在冷辊上形成铸片。铸片通常在橡胶态下沿机械方向 (MD) 拉伸, 随后沿横向 (TD) 拉伸^[12-14]。根据形变时不同的力学响应特征, PET 在玻璃化转变温度 (T_g) 以上的变形过程中通常会出现三个区域^[10], 分别为由键角变形引起的弹性变形或 Hookean 变形、由结构的崩溃和分子的滑移引起的塑性变形和被认为与拉伸诱导结晶 (SIC) 有关的应变硬化^[15]。尽管应变硬化的起源存在诸多争议, 但是其仍然被认为是控制 PET 吹膜或拉伸过程中厚度和结构均匀性的重要因素^[16, 17]。在双向拉伸过程中, 由于 TD 拉伸结束时所获得的取向和结晶度水平与 MD 工艺参数如拉伸速率、温度和拉伸比等密切相关^[18, 19], 因此, 阐明 MD 预拉伸对 TD 变形过程中构造演化的作用具有重要意义, 这同时受到学术界和工业界的广泛关注。

流动诱导结晶 (FIC) 是影响吹膜或拉伸过程中薄膜稳定性的关键因素。近年来, 为了解“霜线”对聚乙烯 (PE) 吹膜过程中气泡稳定性的重要作用^[20, 21], 学者们提出了晶体网络模型。模型认为在流场作用下, 分子缠结网络冷却和延伸, 形成前驱体和晶体。与“霜线”的关键作用类似, Bonnebat 等人^[16]提出, 除非拉伸比超过一个临界值 (自然拉拔比, 应变硬化开始的特征), 否则玻璃化转变温度附近的拉伸可能是不均匀变形。因此, 如果气泡被吹到超出自然拉伸比, 最终容器将具有均匀的壁厚和性能。同样, 在薄膜拉伸中, 只有将薄膜拉伸到应变硬化之后才能获得高的尺寸稳定性。一些研究工作将应力上升对应的应变硬化定义为 SIC 的开始, 认为这是由晶核和晶体生长引起的^[22, 23]。然而, 在最近的工作中, 我们观察到 SIC 发生在应力平台而不是应力上升的起始点^[24], 这表明晶体生长后产生的结构变化可能是触发应变硬化的真正原因。

此外, SIC 是一种非平衡相变过程^[25-29], 这就注定了 SIC 会受到加工历史的强烈影响。有研究^[30, 31]表明, 在 T_g 以上的不同温度以超过 10 s^{-1} 的应变速率快速拉伸 PET 时, 需要足够的链取向才能触发结晶过程。M. Cakmak 等人也通过原位光学双折射, 证实 PET 或 PEN 的双折射松弛行为依赖于拉伸速率和拉伸比。在拉伸后的松弛过程中, 根据双折射和应力的关系可以将 PET 的拉伸变形分为

三个区域。在第 I 区域内，在松弛过程中，双折射和应力的关系遵循线性应力光学定律。在第 II 区，双折射首先由于取向非晶链的松弛而减小，然后由于结晶而增大。在区域 III 中，由于已形成稳定的连网络，双折射没有发生任何松弛，松弛反而导致双折射的增加^[32, 33]。上述结果表明，平衡取向和松弛是控制 SIC 的关键。有学者利用原位同步辐射技术观察到 PET 结晶过程中的中间相结构^[34]，如在 T_g 温度以下拉伸能够诱导近晶 C 结构，并且这一结构被证实是 T_g 温度以上结晶的前驱体。此外，有学者利用同步辐射技术原位研究 PET 在 T_g 温度以上单轴拉伸过程，观察到一种具有一定取向的中间结构，并推测它是 SIC 的前驱体^[22]。中间相的发现表明，整体或局部有序链结构可能是 SIC 的关键因素。在最近的研究中发现，PET 的拉伸诱导结晶受 MD 和 TD 拉伸的共同调控，只有当 MD 和 TD 在 T_g 温度以上拉伸时所做的功达到一定临界值时^[35]，结晶才能发生，这一结果证实了工艺参数对 SIC 有很关键的控制作用。虽然在过去的几十年里，虽然针对 T_g 温度以上单轴拉伸 PET 时发生 SIC 的机制以及拉伸过程中的结构演化有很多的研究工作，但是关于如何通过对 MD 和 TD 工艺参数的灵活设置来控制最终膜的结构和性能的研究很少被报道。

为了明确 MD 预拉伸在后续 T_g 温度以上的 TD 拉伸过程中所起的重要作用，利用同步辐射 WAXS 与拉伸装置联用，原位地研究了 MD 预拉伸样品在 TD 拉伸过程中的取向和结晶行为。同步辐射光的高亮度和高通量使其在高时间分辨率检测领域具有独特的优势。利用原位同步辐射技术可以检测拉伸过程中的结构演化和结晶行为，这是实验室 X 射线光源难以实现的。实验结果表明，增加 SIC 发生前的预拉伸量可以提高 TD 拉伸的结晶度和取向度，特殊的结晶和力学行为可以用平行链结构（PCS）交联网络和晶体交联网络的概念来理解。

4.2 实验部分

4.2.1 材料与样品制备

本章所使用的 PET 铸片样品是由国风新材料股份公司提供，厚度为 $713 \mu\text{m}$ 。重均分子量 (M_w) 为 21.12 kg/mol ，多分散度为 1.59。

4.2.2 薄膜拉伸

将拉伸装置与同步辐射 WAXS 测量技术相结合是研究聚合物拉伸过程中结构演化的有效方法^[22, 36-40]。在本章节中，我们使用了自制单轴拉伸装置^[24]。详细的拉伸过程如图 3.1 所示，流延铸片被切成 $70 \text{ mm} \times 55 \text{ mm}$ 的矩形，拉伸前在

90 °C下保持 5 分钟以平衡温度。本研究将第一个拉伸方向命名为 MD，第二个拉伸方向命名为 TD。在步骤 1 中，在 90 °C下，以 0.5 mm/s 的拉伸速率将试样拉伸至 0、1、2、3 的不同应变，其中，应变的计算公式如下：

$$\varepsilon = \frac{L-L_0}{L_0} \quad (4.1)$$

其中 L 为样品拉伸过程中某一刻的长度， L_0 为样品在夹具间的初始距离。MD 拉伸和 TD 拉伸时的应变分别定义为 ε_M 和 ε_T 。

MD 拉伸后，样品被立即从夹具中取出，置于 25 °C 的环境中。这个过程大约需要 15 秒。在步骤 2 中，将预拉伸试样在垂直于 MD 方向的中心处切成 10 mm 宽的样条，如图 4.1 所示的红色虚线区域。裁切过程中在室温中经行，大约消耗 2 分钟。裁切后的样条在步骤 3 中以 90 °C 等温 5 分钟后，以 0.1 mm/s 的拉伸速度在 90 °C 拉伸至 6 个应变。在 MD 和 TD 拉伸期间，夹具之间的初始长度都是 25 mm。为了便于确定样品编号，用来 MiTX 标记样品在不同阶段的状态，例如 M2T0 表示样品在 MD 拉伸了 2 个应变而在 TD 上没有经过拉伸；M2TX 代表样品在 MD 上拉伸 2 个应变后再在 TD 上进行拉伸。

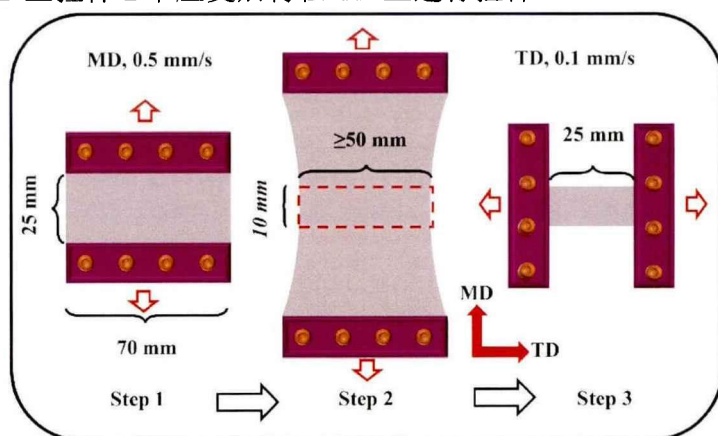


图 4.1 薄膜拉伸示意图。红色箭头表示拉伸方向。

4.2.3 差示扫描量热 (DSC) 测试

TA 仪器 Q2000 差示扫描量热仪被用于分析铸片和预拉伸膜的 T_g 和冷结晶温度 (T_{cc})。测试条件同 2.2。在本章中，玻璃化转变过程中焓变峰值的中点所对应的温度被定义为 T_g ，冷结晶过程中热流峰值所对应的温度被定义为 T_{cc} 。

4.2.4 X 射线测试

本工作中的原位拉伸实验在上海同步辐射装置 (SSRF) 的 BL16B 光束线开展，波长为 0.124 nm。Pilatus 300 K 探测器 (像素数量为 487×619 ，像素点大

小为 $172 \mu\text{m} \times 172 \mu\text{m}$) 被用来采集 MD 和 TD 拉伸过程中的二维 WAXS 图形。曝光时间为 3 s。实验室的样品与探测器的距离为 63.5 mm。欧洲同步辐射的 Fit2D 软件被用于定量分析数据。通过对二维 WAXD 谱图进行积分, 可以得到以 2θ 为函数的一维散射强度谱图。根据 Turner-Jones 的方法, 对一维散射谱图进行多峰拟合, 可以得到样品的结晶度, 如公式:

$$\chi_c = \frac{\sum A_c}{\sum A_c + \sum A_a} \times 100\% \quad (4.2)$$

其中 A_c 和 A_a 是用一维积分曲线多峰拟合得到的晶体和非晶散射峰的面积^[41, 42]。

使用公式 4.3 和 4.4 可以计算晶体或非晶链的赫尔曼 (Hermans) 取向参数 (f):

$$f = \frac{3\langle \cos^2 \varphi \rangle - 1}{2} \quad (4.3)$$

其中

$$\langle \cos^2 \varphi \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} I(\varphi) \cos^2 \varphi \sin \varphi d\varphi}{\int_0^{\pi/2} I(\varphi) \sin \varphi d\varphi} \quad (4.4)$$

φ 为参考方向 (拉伸方向) 与 (hkl) 晶格平面法向量之间的夹角^[43]。

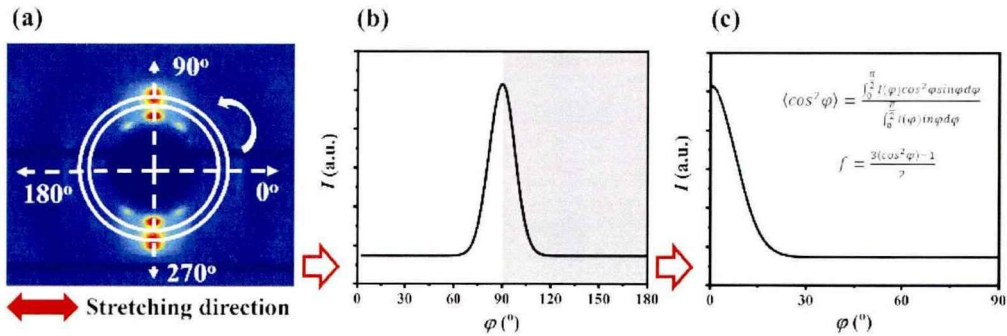


图 4.2 本章节工作中 Hermans 取向参数的数值处理方法。

由图 4.2 (a) 得到如图 4.2 (b) 所示的方位角强度积分图。参考方向即 0 度方向是拉伸方向 (子午线方向)。图 3.2 (b) 中方位角从 $90^\circ \sim 180^\circ$ 的数值被选取出来, 通过坐标变换 ($\varphi' = \varphi - 90^\circ$), 重新绘制成如图 4.2 (c) 所示的积分图。这个变换意味着参考方向由拉伸方向转变为垂直于拉伸方向。由于散射信号位于赤道线方向上, 因此变换后的 f 的计算值都将是正值。

4.3 实验结果

4.3.1 预拉伸中的结果

为了更为清楚地分析 MD 预拉伸对于后续 TD 拉伸过程中结构演化的影响，明确预拉伸样品的结构状态非常重要。由于实验具有可重复性，因此我们选择了 M3T0 样品的应力-应变 (σ - ε) 曲线作为预拉伸过程中的力学响应，如图 3.1 所示。本章节工作中选择了预拉伸应变为 0, 1, 2, 3 的样品，由图 4.3 所示，M1T0 样品处在屈服点左右，M2T0 处在应变软化区且没有发生结晶，M3T0 是处在应变硬化后且是在拉伸诱导结晶后，所具有的结晶度大约为 13%。

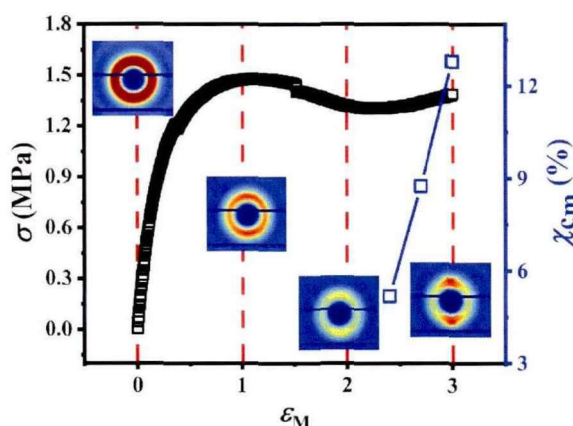


图 4.3 M3T0 拉伸过程中的 σ - ε 曲线和对应的结晶度信息。插图是所选预拉伸样品在 MD 拉伸过程中对应的 WAXS 图。

如图 4.4 所示的预拉伸样品的二维 WAXS 图，图 4.4 (a) 中第一行的散射图从各向同性的环形发展到散射圆弧和晶体散射点，反映出分子链取向、结晶的过程。而 M1T0' 和 M2T0' 中的散射弧消失，都显示出较为无规的散射环，这表明 MD 拉伸结束后，在样品裁剪到 TD 拉伸前的处理过程中分子链发生了松弛。为了更定量地表征预拉伸后以及松弛前后样品的取向状态，预拉伸样品的无定形的取向参数 f_{amo} 被定量统计并被绘制在图 4.4 (b) 中。 f_{amo} 从 M1T0 的 0.15 和 0.18 降低到样品裁剪过程后的 0.015 和 0.09。对于 M3T0，样品裁切前后 f_{amo} 没有明显变化，这可能归因于预拉伸样品中晶体的存在阻碍了链的松弛。

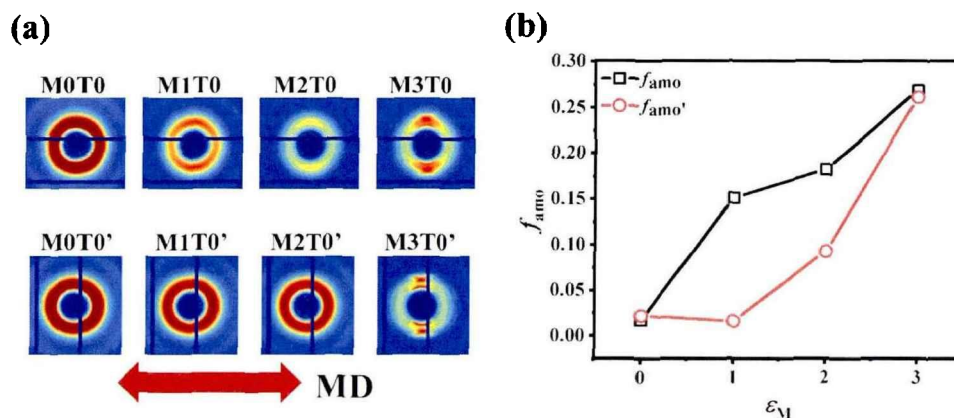


图 4.4 (a) MD 预拉伸样品的 2D WAXS 图案，第一行是在 MD 预拉伸结束时 WAXS 散射图，第二行是样品经过裁剪，TD 拉伸前的 WAXS 二维散射图，以右上标点来注释。底部的红色双箭头代表拉伸方向。(b) MD 预拉伸样品在拉伸结束时和 TD 拉伸前时刻中无定形的取向参数 (f_{amo} 和 f_{amo}')。

为了表征拉伸对热性能的影响，不同的预拉伸样品被进行了 DSC 测试。如图 4.5 所示，增加 MD 预拉伸应变并没有诱导 T_g 的显著变化，但是 T_{cc} 向着较低的温度移动，如图中的黑色箭头所示。图 4.5 (b) 中更定量的数据显示， T_{cc} 从 M0T0 的 129 °C 降低到 M3T0 的 121 °C。 ΔH_{cc} 由 26.9 J/g 小幅下降至 26.2 J/g。冷结晶温度显著降低而冷结晶热焓几乎不变，这可能是 MD 拉伸引起的取向结构增加所致。

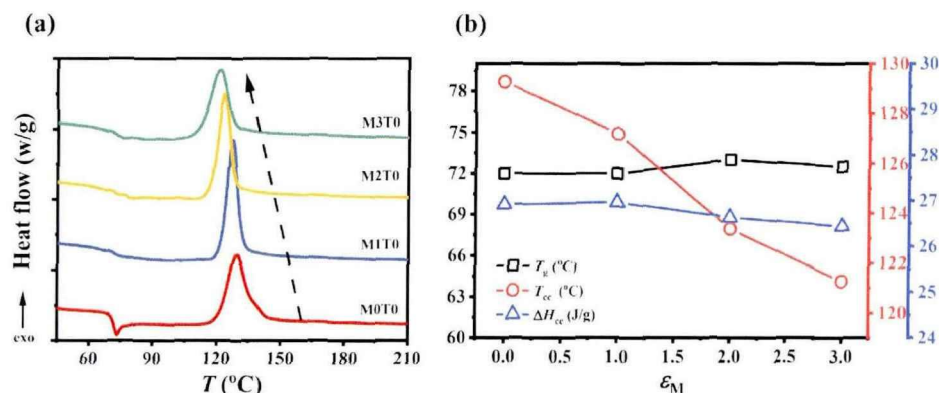


图 4.5 (a) 不同预拉伸应变试样的 DSC 热流温度曲线图；(b) T_g 、 T_{cc} 和冷结晶焓 (ΔH_{cc}) 随预拉伸应变的变化趋势。

4.3.2 TD 拉伸过程中力学行为

图 3.6 (a) 是不同预拉伸试样在 TD 拉伸过程中的 σ - ϵ 曲线。在低应变区，初始应力快速增加，M0TX 和 M1TX 样品中发生应变软化，应变软化后应力进入平台阶段。M0TX 中平台区的应力随应变增加而略微的减小，一直持续到拉

伸结束。对于 M1TX 样品，当应变到达 5 左右时出现了轻微的应变硬化。M2TX 中的应力先快速增加，经过短暂的应力平台期后应力迅速增加。在 M2TX 的 σ - ε 曲线中没有发现明确的屈服点，这一力学行为类似于交联橡胶在拉伸过程中的力学响应。对于 M3TX，经过短暂的弹性变形后，在应变大约为 0.1 处出现屈服，之后发生应变硬化，应力急剧增加。为突出拉伸对链机械响应的作用，图 4.6 (b) 绘制了初始变形时的 σ - ε 曲线放大图。随着预拉伸应变的增大，TD 拉伸过程的初始变形应力水平下降。由图 4.6 (b) 计算得到的不同预拉伸试样的杨氏模量 (E_Y) 的值作为预拉伸应变的函数绘制在图 4.6 (c) 中。 E_Y 从 M0TX 的 4.52 MPa 线性下降到 M2TX 的 3.33 MPa，这可能归因于玻璃态高分子中的应力活化理论^[44, 45]。M3TX 的 E_Y 约为 108.5 MPa，远高于其他预拉伸样品，这归因于样品在预拉伸以后发生了结晶。上述预拉伸试样在 TD 拉伸中的不同力学行为反映了 TD 拉伸时的结构演化与 MD 预拉伸密切相关。

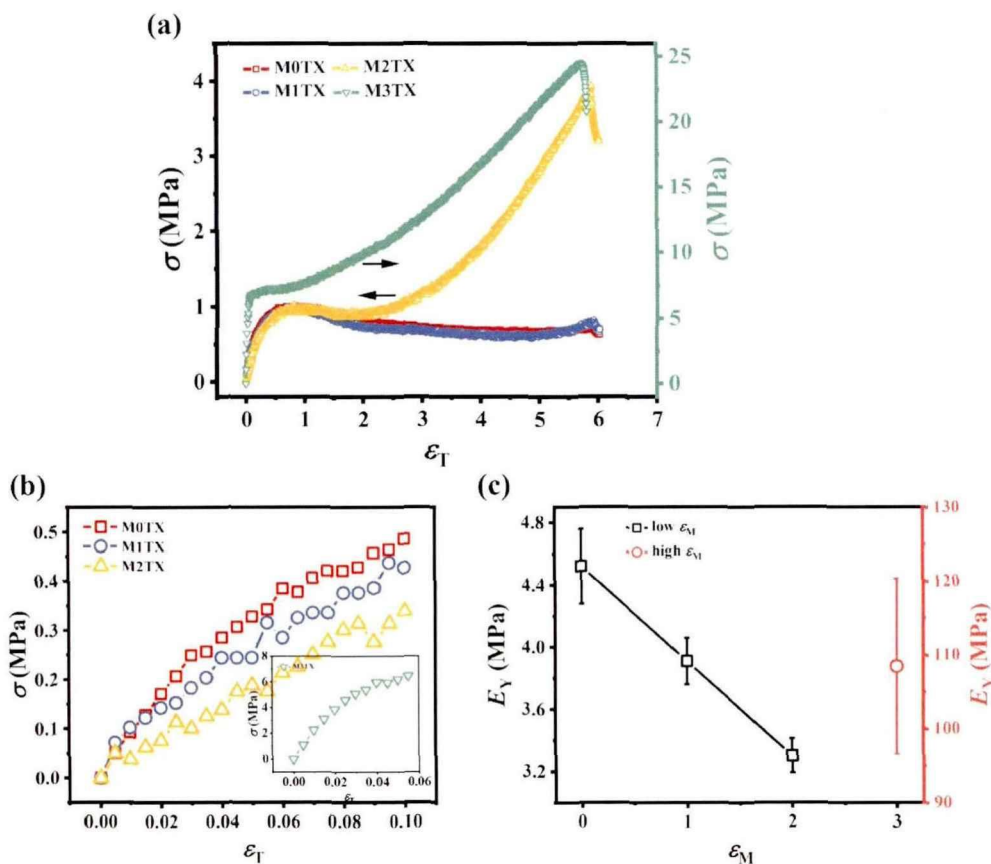


图 4.6 (a) 不同预拉伸试样在 TD 拉伸过程中的 σ - ε 曲线。左轴为 M0TX、M1TX、M2TXD 的应力，右轴为 M3TX 的应力；(b) TD 变形时用以统计 E_Y 的初始 σ - ε 曲线用以，插图是 M3TX 初始应力-应变曲线的放大图；(c) 由 (b) 中 σ - ε 曲线统计得到的 TD 拉伸中不同预拉伸试样的杨氏模量。

4.3.3 TD 拉伸中原位 WAXS 研究

图 4.7 是不同预拉伸样品在 TD 拉伸过程中具有代表性的 WAXS 二维图。在 M0TX 的拉伸过程中，各向同性散射环随拉伸首先向赤道线方向聚集并形成散射弧，直到拉伸结束也未观察到晶体散射信号。在 M1TX 中，样品的散射环随拉伸快速地转化为散射弧。在应变达到 3 附近时，晶体散射开始出现，并随着应变增加，散射强度逐渐增强。在 M2TX 样品中，散射弧在拉伸中短暂出现，然后在应变约为 1.8 左右迅速地出现了晶体散射信号。随着应变的增加，晶体的散射强度迅速增加。在 M3TX 中，随着 TD 应变的增加，预拉伸诱导产生的原始晶体散射逐渐退化为散射环。当 TD 应变超过 1.2 时，晶体散射信号在 MD 方向的集中。从 TD 拉伸应变约为 3.0 时散射环逐渐消失，同时形成了分布在 MD 方向的更明显的晶体散射。当应变大于 3 时，散射强度随应变逐渐增大。

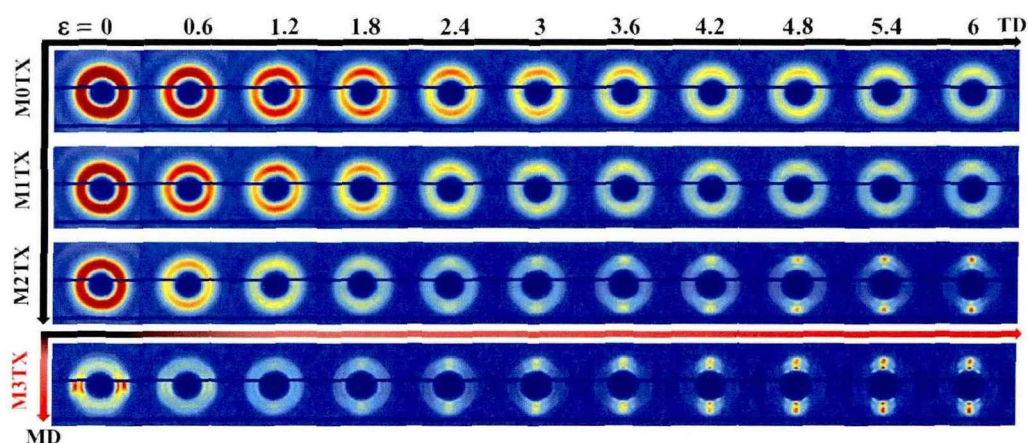


图 4.7 不同预拉伸样品在 TD 拉伸过程中的二维 WAXS 图；散射图对应的应变值在图片上方用黑色数字标出。

为了便于后续更定量地分析不同预拉伸样品在 TD 拉伸过程中的结晶行为，图 4.8 中介绍了如何通过散射强度较为准确地判定结晶起始点。本章节工作中，M0TX, M1TX 和 M2TX 可以使用 (010) 晶面位置的方位积分强度来准确地确定结晶起始应变。注意，由于 M0TX 中没有结晶，在 $0 \sim 180^\circ$ 范围内强度曲线都比较平缓，没有出现能够表征高取向的散射峰，如图 4.8 (a) 所示。在图 4.8 (b) 中，(010) 晶面出现散射双峰的应变被定义为即为结晶开始，其临界应变为 2.85，这是因为从二维图上可以发现 M1TX 中拉伸诱导形成的分布在赤道线两侧不完善的三斜晶体的 (010) 和 (100) 晶面的散射峰。由于在 M2TX 中拉伸诱导的晶体是较为完善的三斜晶体，(100) 晶面和 (010) 晶面都分布在赤道线上。因此，对于 M2TX，在 TD 应变为 1.65 时出现的 (010) 晶面尖峰被认为是 SIC 的开始。由于预拉伸诱导的晶体的存在，M3TX 中的方位角强度分布较

为复杂，因此在图 4.8 (d) 中绘制了赤道方向上的一维积分强度，应变为 1.05 处出现的 (010) 散射强度的显著变化被视为 TD 拉伸时发生结晶的临界应变。

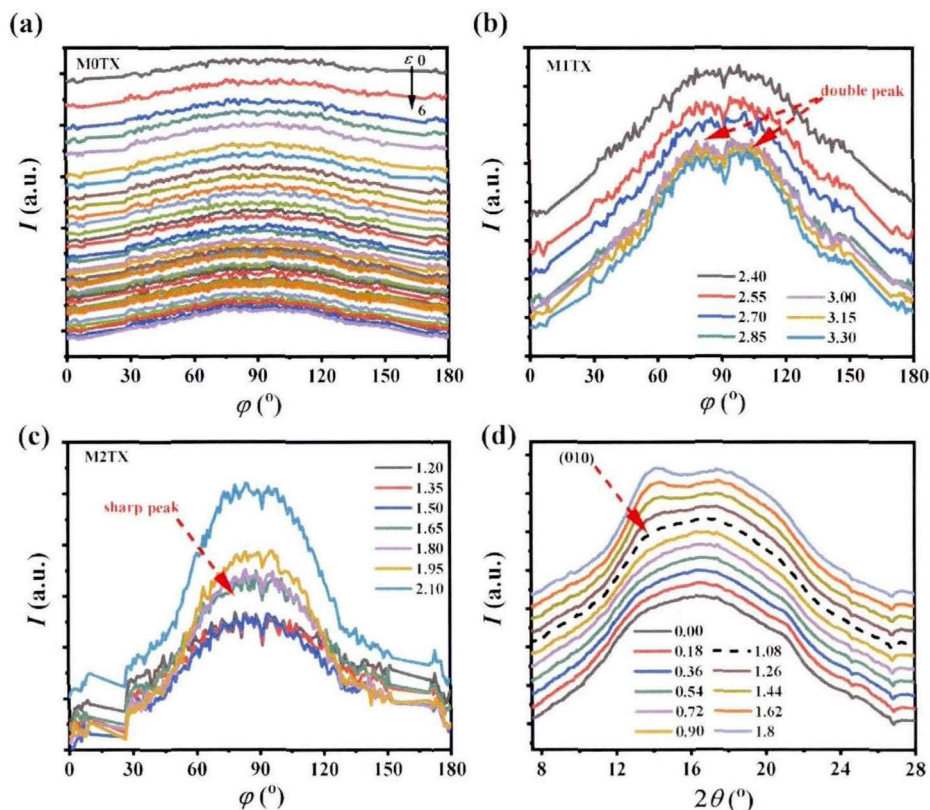


图 4.8 判断结晶开始点的方法。

为了更详细地展示 MD 预拉伸试样在 TD 拉伸中的结构演变过程，图 4.9 绘制了相应的一维积分强度图。与图 4.7 一致，在 M0TX 中没有发生晶体散射，这意味着在当前给定的拉伸条件下没有 SIC 发生。对于 MITX，在 TD 应变值约为 3 时，在赤道线方向可以得到晶体散射，此后，晶体散射峰随着拉伸过程逐渐增强。在 M2TX 中，结晶开始点的应变约为 1.7，在结晶以后，晶体散射强度随拉伸迅速增大，无明显峰形上的区别。在 M3TX 中，可通过分峰拟合得晶体散射的起始应变约为 1.2，远低于 MITX 和 M2TX。临界应变（约 1.2）后，(010) 晶面散射强度随拉伸变形明显增强。

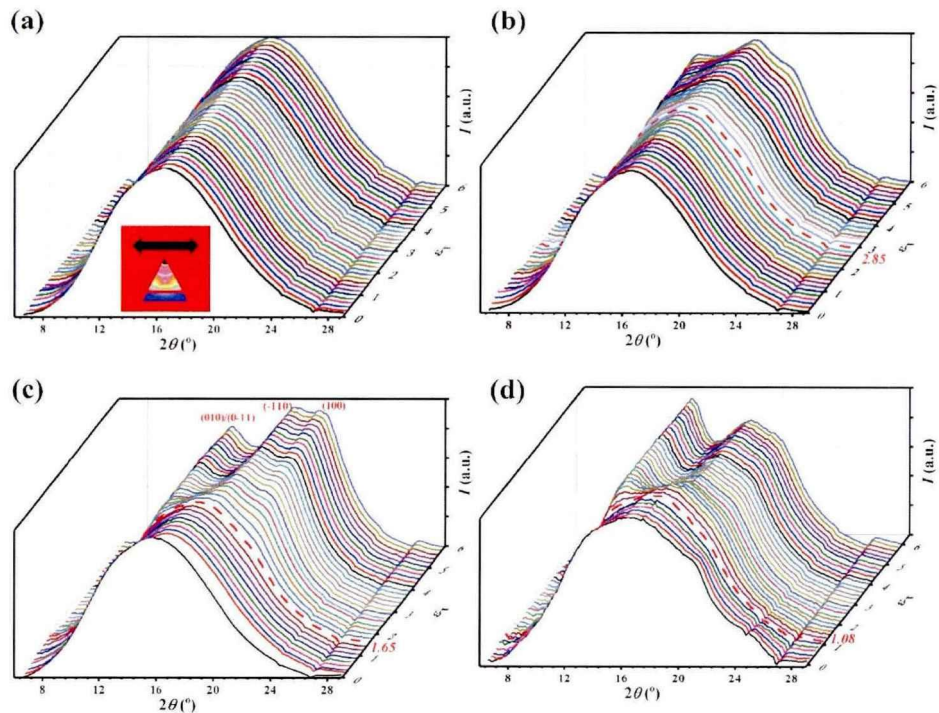


图 4.9 M0TX 到 M3TX 校正背景散射后的归一化强度 (a-d)。曲线中的红色虚线表示可以拟合的晶体散射第一次出现时的应变，红色虚线右侧的红色数字为虚线对应的临界应变值。

为了描绘不同预拉伸样品在 TD 拉伸过程中晶体取向上的差异，图 4.10 给出了预拉伸试样在 TD 变形过程中 (010) 晶面的方位角强度曲线，图 4.10 (d) 中红色箭头标记出了 PET 的主晶面。 0° 定义为拉伸方向 (子午线方向)。由于 M0TX 中没有发生 SIC，因此在拉伸过程中只统计得到一系列半高峰宽较大的无定形散射的馒头峰。随着预拉伸应变的增加，当应变过 2.5 时，M1TX 中 (010) 晶面在 75° 和 105° 处出现了散射双峰。而在 M2TX 中，位于 90° 处的 (010) 平面在 TD 应变到达 1.7 后出现了散射单峰，并且随着变形的增加，散射峰的峰宽迅速减小，这反映了晶面取向快速增加现象。对于 M3TX，在 TD 应变小于 1 时，(010) 晶面位置处在 0° 和 180° 出现散射峰，这是由于预拉伸过程中产生的晶体散射信号引起。随着变形量的增加，在 90° 处出现了 (010) 散射峰，并伴有 (0-11) 散射峰的出现。

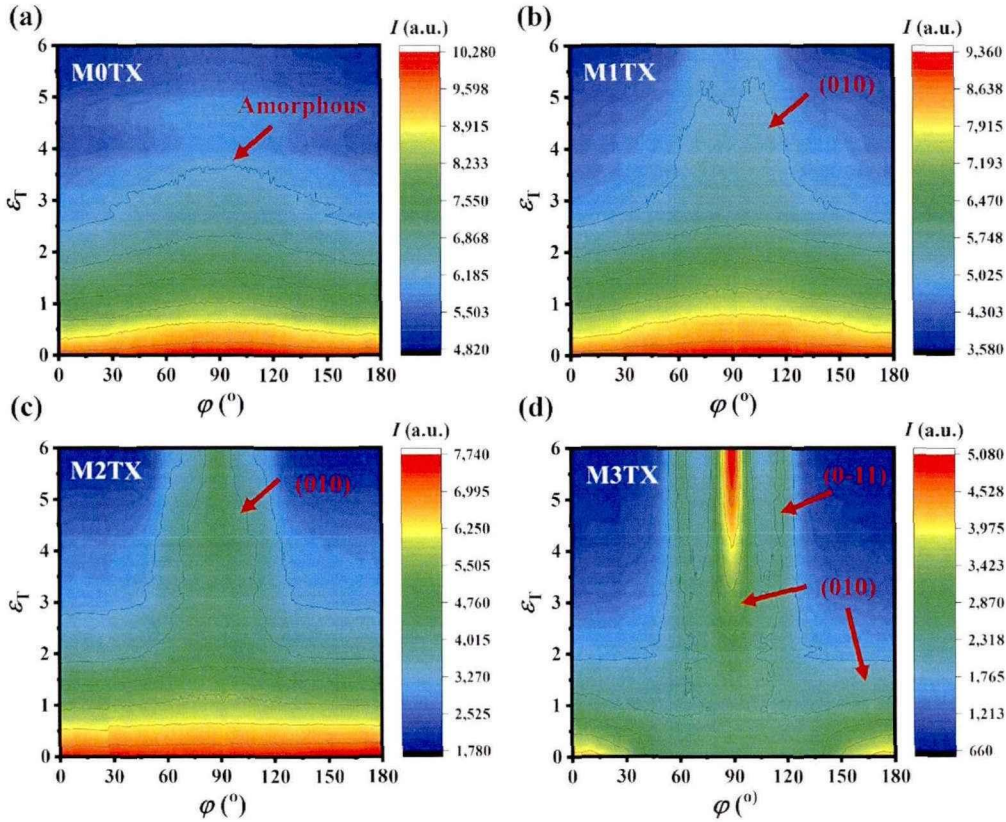


图 4.10 二维 WAXS 散射图案中 (010) 晶面的方位角积分强度分布。

为了揭示力学行为、链取向与结晶过程之间的关系，图 4.11 (a-c) 绘制了应力 (σ)、无定形链取向 (f_{amo}) 以及结晶度随拉伸应变的演化行为。根据三者之间关联的特点，此处使用屈服点、结晶开始点和应变硬化开始点定义了四个特征区域，分别记为区域 I、区域 II、区域 III 和区域 IV，图中使用红色虚线将各区域分开。不同变量在各区域内的关联关系总结如下：在 I 区， f_{amo} 随着应力的快速增加而迅速增加；在区域 II 中， f_{amo} 增速减缓，在该区域中发生了塑性变形，包括屈服、应变软化和应力平台过程；在 III 区中 SIC 开始出现，结晶度和 f_{amo} 随变形增加而增大，应力基本保持不变；在 IV 区中应力迅速增加，同时伴随着结晶度和 f_{amo} 的增加。

在 M0TX 中， f_{amo} 随着应力的增加而快速增加，从 0 迅速增加到 0.11 左右。当 TD 应变超过 1 时，力学曲线中出现应变软化和应力平台。由于 M0TX 中没有出现应变硬化现象，因此只能定义出 I 区和 II 区，其中 f_{amo} 在 II 中稳定在 0.11 左右。在 M1TX 中，I 区应力和 f_{amo} 随应变的演化行为与在 M0TX 中相似。在 II 区，应力减小，应变软化现象发生。与 I 区相比， f_{amo} 逐渐增加，但增加速度较慢。在 III 区出现 SIC，且结晶度先快速增加后缓慢增加。 f_{amo} 逐渐增加，应力略有降低。在区域 IV 中，应力、结晶度和 f_{amo} 同时快速增大。M2TX 的力学行为

和结晶行为与交联橡胶非常相似。在 I 区, f_{amo} 和应力迅速增加。应力进入平台区, f_{amo} 增长速度在第二区减缓。与 M1TX 不同, II 区没有发生应变软化。在 III 区, 结晶度和 f_{amo} 在应力恒定为 1 MPa 左右的情况下迅速增加。在 IV 区, f_{amo} 和结晶度的增加速率减小, 而应力几乎线性增加。

如图 4.11 (d) 所示, 不同的样品在 I 区结束时, 屈服点处的无定形链取向 (f_{amo_y}) 几乎相同, 约为 0.11。SIC 开始时的无定形链取向 (f_{amo_c}) 从 M1TX 时的 0.15 增加到 M2TX 时的 0.17。在 M2TX 的应变硬化处的链取向 (f_{amo_h}) 分别为 0.17 和 0.25。有趣的是, 在应变硬化开始时, M1TX 和 M2TX 预拉伸试样的结晶度值大致相同, 约为 7.5%。

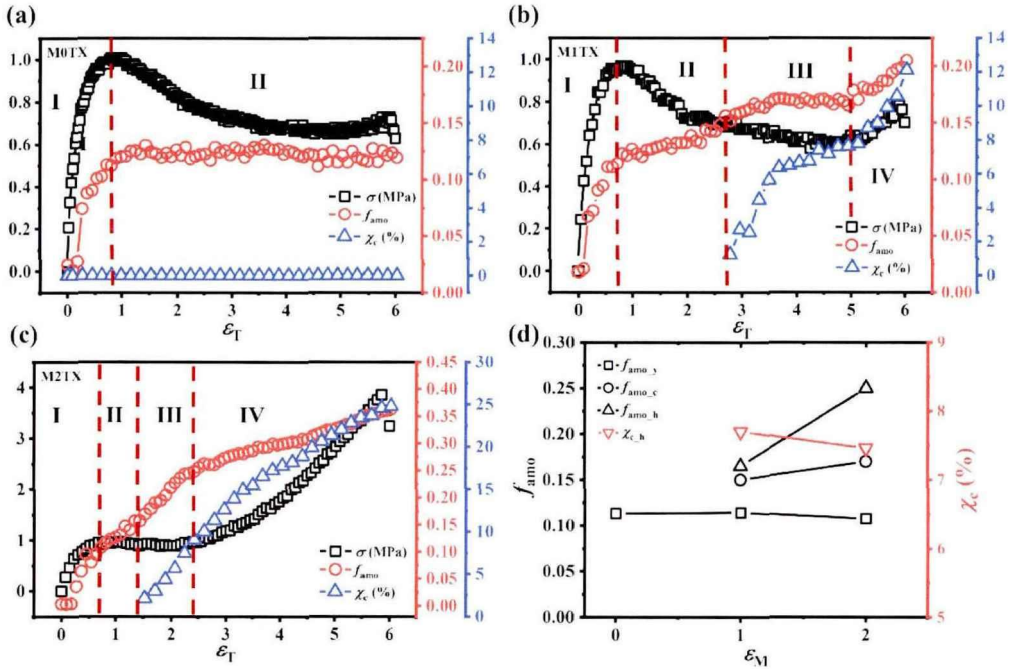


图 4.11 (a) M0TX、(b) M1TX 和 (c) M2TX 的力学行为、无定形链取向和结晶度随应变的演化过程；(d) 屈服点处、结晶起始点处对应的无定形取向和应变硬化时的结晶度（红色倒三角符号线所示）。其中相对结晶度计算时的拟合误差均小于 1.5%。

为评估预拉伸试样的结构参数在 TD 拉伸过程中演化的一致性, 图 4.12 在 $\epsilon_M - \epsilon_T$ 二维空间内绘制了 f_{amo} 、 χ_c 和 $f_{(-110)}$ 的等高线图。需要注意的是, 绘制等高线图时, 软件会根据数据的变化趋势自动插入中间值。然而, 由于拉伸过程中的结构转变通常是连续的, 因此并不影响对各参数演化过程的理解。 f_{amo} 是通过 (010) 和 (-110) 晶面散射 2θ 中间位置处的 0° 到 360° 的方位角扫描确定的。如图 4.12 (a) 所示, 无论是增加 MD 应变还是增加 TD 应变都可以导致更高的无定形链取向。对于图 4.12 (b) 所示的结晶度, 随着 MD 预拉伸应变的增加, 只需要更低的 TD 应变就能达到更高的结晶度 (约 16%), 并且在 MD 应变达到 2.0 之前, 当 MD 应变较高时, 在 TD 拉伸时 (-110) 晶面的取向也较高。然而,

当 MD 应变超过 2 时, (-110) 晶面的取向似乎对 MD 预拉伸的依赖性减弱, 增加不明显。此外, 三个结构参数表现出一致性, 如图 4.12 (d) 所示, 其中, 使用结晶开始时的结晶度用作参考。当结晶度的值为 4% (SIC 起始点) 时, f_{amo} 和 $f_{(-110)}$ 的相对应的值分别为 0.16 和 0.24。显然, 随着 MD 预拉伸的增加, 这些临界值所需的 TD 应变呈指数衰减。上述结果表明, TD 拉伸的结晶过程不仅与预拉伸有关, 而且是一个链取向与拉伸耦合的复杂过程。

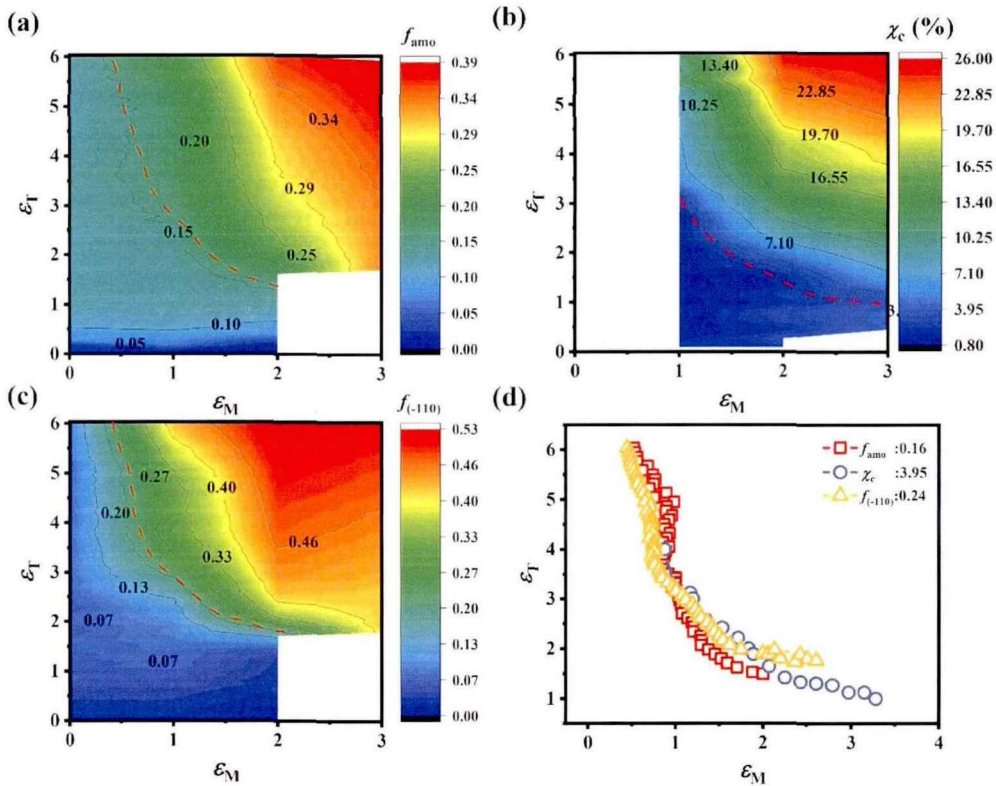


图 4.12 (a) 无定形链取向, (b) 结晶度, (c) (-110) 晶面取向在 ϵ_M - ϵ_T 二维空间中的分布云图。(d) ϵ_M - ϵ_T 中的结晶线以及其所对应的无定形链取向线和 (-110) 晶面取向线。

4.4 讨论

同步辐射光由于具有高亮度和高通量的特性, 在高时间分辨率探测领域具有独特的优势。利用原位同步辐射技术可以检测拉伸过程中的结构演化和结晶行为, 这是实验室 X 射线测量等技术难以实现的。本章节工作中利用原位同步辐射 WAXS 测量方法, 研究了不同 MD 预拉伸样品在 TD 拉伸过程中的结构演化过程。在 M. Cakmak 等人^[33, 46-48]的研究中, 通过原位双折射成功地建立了 PET 在双轴拉伸和随后的松弛过程中的应力光学行为。与 M. Cakmak 等人工作不同的是, 本章工作核心是利用原位同步辐射技术跟踪 MD 预拉伸对后续垂直方向拉伸时的链取向、结晶和力学行为的影响。Zhang 等人通过离线的 WAXS

和 SAXS 测试, 采用了顺序的异步双轴拉伸模式来研究结构演化的方向性, 但离线的表征结果在实验操作中也可能受到一些因素的影响, 如拉伸后的受限松弛过程, 并不能获得拉伸过程中链的取向和结晶行为的信息。

在本章工作中, 通过对 MD 预拉伸样品进行在 TD 方向拉伸发现了一些有趣的力学行为和结构演化现象, 总结如下: i) M0TX 和 M1TX 中应变软化比较显著, 但在 M2TX 中没有此现; M2TX 在拉伸变形过程中的力学响应与交联橡胶相似。ii) 未进行预拉伸的试样在拉伸过程中不发生结晶, M1TX 的应变为 2.9 时可以发生结晶, M2TX 的应变达到大约 1.8 时发生 SIC。iii) 在 M0TX 中, 当 TD 应变超过 1 时, f_{amo} 保持在 0.11 不变, 但 M1TX 和 M2TX 中 f_{amo} 随应变的增加呈现单调增加。iv) 不同预拉伸试样应变硬化开始时的结晶度约为 7.5%。对于 M3TX, TD 拉伸前的样品的初始结构涉及到 MD 预拉伸诱导的取向晶体, 这导致其在 TD 拉伸过程中的结构演化机制与其他样品完全不同。因此, 在接下来的讨论中主要讨论预拉伸形成的前驱体物理交联网络以及 MD 预拉伸在构造演化中的重要作用, 对 M3TX 没有太多的关注。

4.4.1 预拉伸形成平行链结构交联网络

从图 3.6 (a) 所示的力学行为可以看出, M0TX 和 M1TX 中均存在明显的应变软化现象, 这表明在拉伸过程中链与链之间存在滑移现象。相反, M2TX 的应力在经过初始阶段的增加后进入平台区, 并迅速达到应变硬化, 这与交联橡胶中的情况非常相似^[49, 50]。因此, 可以推测在 MD 预拉伸后, M2TX 中形成了能够抵抗链滑移的交联网络。需要注意的是, 本文所提到的交联网络是指以其物理结构为交联点的链网络, 而非化学意义上的交联。拉伸诱导的平行链 (PCS) 交联网络示意图如图 4.13 所示。针对于以上假设, 我们做以下几点说明。首先, 根据塑性变形的微观机理^[51-53], 屈服产生于微观组织的破坏, 而应变软化是微观结构破坏过程中滑移耗能的表现。对于 M0TX 和 M1TX, 使链受限的结构的临时的失效是产生屈服软化的根源, 限制链运动能力的结构 (此处形象地称之为链锁) 的破坏标志着链被赋予了具有较大滑移的能力。链锁不局限于链之间的拓扑纠缠, 还可能是一些局部有序结构, 如“冻结有序结构”或小晶体块等。不受局部有序结构约束的高运动能力的链容易沿外力场方向相互滑移^[54], 导致应变软化。相反, M2TX 的力学行为与交联橡胶相似, 这一结果表明, 一定存在某种结构赋予体系抗滑移能力。其次, 较大的变形和大范围的预拉伸诱导的塑性变形为主链中苯环面的对准提供了充足的时间和动力。如图 4.3 所示, M2T0 中的非晶散射强度集中在赤道上形成散射弧, 表明了链沿拉伸方向的排列, 预拉伸结束时, 非晶链的取向达到 0.18。由 Qian^[55]提出的粘聚纠缠的

概念, 该结构被推断由相邻链段的局部向列相互作用形成。近年来, Sago 等人^[56]利用荧光技术测定了 PET 主链苯环间因 π - π 相互作用形成的基态二聚体(GDs)。在 T_g 以上的 PET 冷结晶过程中, GDs 是近晶结构(介晶有序)的成核点, 这表明在塑性变形过程中可能会形成一些链间相互作用很强的 PCS。然而, PCS 中链间的实际相互作用形式仍需进一步研究。此外, A.Ajji 等人^[57]发现, 在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 和 20 mm/min 拉伸的初始长度为 40 mm 的非晶 PET 薄膜中, *Gauche* 式构象逐渐转变为 *Trans* 构象。在拉伸比达到 3.5 之前, 晶体的取向函数落后于 *Trans* 构象的取向函数, 即在 SIC 形成之前, 拉伸取向引起的 *Gauche-Trans* 相变已经发生。伴随 *trans* 构象的伸直链的增加也可能为 PCS 的形成提供条件。

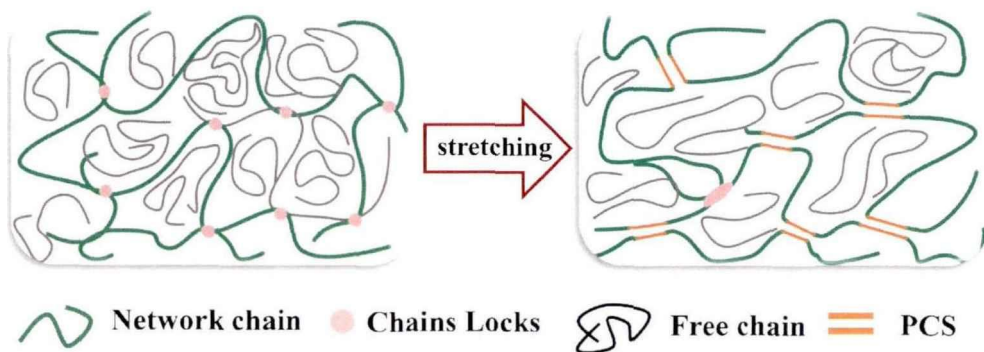


图 4.13 拉伸诱导形成的 PCS 交联网络示意图。

另一方面, 预拉伸试样的 f_{amo} 的演化是不同的。在 M0TX 中, f_{amo} 在应力下降后几乎保持恒定值 0.11。而在 M2TX 中, 在没有晶体结构的情况下, f_{amo} 在第 II 区仍然增加。通过与 M0TX 实验结果比较, 推测 M2TX 具有抗链滑移的结构。如图 4.5 所示, T_{cc} 从 M0T0 的 $129\text{ }^\circ\text{C}$ 左右降低到 M3T0 的 $121\text{ }^\circ\text{C}$ 左右, 而 ΔH_{cc} 仅微弱降低, 这表明 MD 预拉伸诱导的取向结构被保留, 这也支持了 PCS 的存在。有趣的是, 如图 4.3 所示, 在预拉伸样品经过裁剪以备 TD 拉伸时, 预拉伸膜的非晶态链的取向急剧减小, 这表明 PCS 的尺寸处于链段尺度并且发生了松弛。因此, M2TX 中类似于交联橡胶的力学行为是由于在薄膜中形成了以 PCS 为交联点的交联网络。注意, 拉伸过程中在子午线上没有可见的 (001)' 散射信号, 这意味着 PCS 不是尺寸较大、堆叠结构更有序的近晶结构。

4.4.2 MD 预拉伸在构造演化中的重要作用

如图 4.12 所示, 随着预拉伸应变的增加, 获得相同水平结晶度、 f_{amo} 和 $f_{(-110)}$ 需要更小的应变, 说明预拉伸对构造演化起着重要作用。在讨论预拉伸的意义之前, 可以根据实验结果构建 M2TX 的结构演化, 以有助于进一步理解链网的

发展。如前所述, M2TX 拉伸前的初始状态是一个以 PCS 为交联点的类橡胶交联网络。在 TD 拉伸过程中, 根据橡胶弹性理论, 分子链在 I 区被快速拉伸和取向, 导致 f_{amo} 快速增加^[58-60]。在 II 区, 链取向增加缓慢可能是由于塑性变形中链滑移和能量损耗。当进入区域 III 时, SIC 发生, 链取向的增加速度又开始加速。如上所述, PCS 来源于苯环之间的相互作用, 这类似于 GDs。根据之前的工作, GDs 是近晶结构的起源, 并有助于结晶, 这意味着 PCS 可能在拉伸过程中扮演结晶位点的角色。因此, 随着 SIC 的发展, 链网络中越来越多的 PCS 被晶体所取代, PCS 交联网络逐渐转化为晶体交联网络。链网络向晶体交联网络地转变过程中促进链的进一步排列, 促使 f_{amo} 快速增加。在区域 III 和区域 IV 的边界处, 应力急剧增加表明发生了应变硬化。有趣的是, 在预拉伸样品中, 应变硬化点处的结晶度总是在 7.5% 附近, 这结果表明体系中形成了能承受应力的晶体交联网络骨架。需要注意的是, 在 M2TX 中, 应变硬化处的非晶态链 (f_{amo_h}) 的取向仅为 0.25 左右, 这意味着应力的快速上升不是由分子链的大量纤维化引起的, 从而进一步证实了是由于晶体网络骨架的形成导致了应变硬化。

从上述结果可以得出, MD 预拉伸在 TD 拉伸过程中的结构演化过程中起着重要作用。与没有发生 SIC 的 M0TX 相比, M1TX 中 SIC 在应变约为 2.8 处发生。但与 M2TX 相比, 由于预拉伸较小, TD 拉伸前 M1TX 中的 PCS 交联网络并不完善且不均匀, 应变软化的发生可以直接证明这一点。根据经典成核理论, 结晶总是倾向于发生在能量较低的 PCS 存在的区域。由于 PCS 含量较小且不均匀, 初始快速的结晶可能会阻碍 PCS 和晶体的生成, 这导致 M1TX 中的结晶度先快速增加, 然后在 III 区缓慢增长。由于缺乏完善的网络骨架, 即使材料系统发生结晶也无法承受外力和储存能量, 导致链的取向增加非常缓慢。应变硬化后, M1TX 中结晶度、 f_{amo} 和应力的快速增加有力地支持了交联网络在链取向和结晶过程中起重要作用的观点。通过对结构演变和力学行为的比较可以证实, 在 T_g 以上拉伸可以诱导 PCS 并形成交联网络。PCS 作为结晶位点, 促进了具有优异力学性能和更高取向的晶体交联网络的形成。值得注意的是, 虽然在 MD 预拉伸过程中诱导 PCS, 但 DSC 和 WAXS 结果表明, 在薄膜拉伸部分介绍的第 2 步中, PCS 的结构发生了松弛, 并向各向同性转变。因此, 当施加 TD 拉伸时, 沿 TD 方向的 PCS 将直接作用于 SIC。那些与 MD 不完全同向的 PCS 有可能从 TD 拉伸中保留下来, 最终会沿着 TD 取向并有助于 SIC。通过引入预拉伸, 可控制 PCS 交联网络和晶体交联网络, 为提高 PET 薄膜的综合力学性能、加工稳定性和更高的链取向提供指导。

4.5 小结

通过同步辐射 WAXS 和原位拉伸装置,研究了 MD 预拉伸的 PET 薄膜在 TD 拉伸过程中的结构演变。结果表明预拉伸可以有效提高在 TD 拉伸过程中结晶度和取向水平。在预拉伸过程中,塑性变形可以诱导平行链结构,在 T_g 以上的拉伸时的类橡胶力学行为归因于以 PCS 为交联点的短暂的交联网络。PCS 交联网络的存在促使分子链在拉伸作用下有效取向,加速 SIC 的形成,并形成晶体交联网络。应变硬化行为源于晶体网络的形成而不是链的纤维化。

参考文献

- [1] Nisticò R. Polyethylene terephthalate (PET) in the packaging industry [J]. *Polymer Testing*, 2020: 106707.
- [2] Joshi A S, Lawrence J G, Coleman M R. Effect of biaxial orientation on microstructure and properties of renewable copolyesters of poly (ethylene terephthalate) with 2, 5-furandicarboxylic acid for packaging application [J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2019, 1(7): 1798-810.
- [3] Zekriardehani S, Jabarin S, Gidley D, et al. Effect of chain dynamics, crystallinity, and free volume on the barrier properties of poly (ethylene terephthalate) biaxially oriented films [J]. *Macromolecules*, 2017, 50(7): 2845-55.
- [4] 张前磊. 高分子薄膜的拉伸加工物理研究 [D]; 中国科学技术大学, 2019.
- [5] Park M Y, Ji J-H, Kamiko M, et al. Enhanced electrical properties of platinum spotted AZO/PET thin films prepared by Sol-Gel process [J]. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 2020, 20(1): 616-20.
- [6] Li Y, Makita Y, Zhang G, et al. Effects of rigid amorphous fraction and lamellar crystal orientation on electrical insulation of poly (ethylene terephthalate) films [J]. *Macromolecules*, 2020, 53(10): 3967-77.
- [7] Izaki A, Sawazaki R, Yasui A, et al. Polarizing plate comprising an optical functional film and a protective film having a specified moisture permeability [Z]. Google Patents. 2019
- [8] Murata K, Sasaki Y, Oya T, et al. Super retardation film and its application as a polarizer protective film; proceedings of the SID symposium digest of technical papers, F, 2016 [C]. Wiley Online Library.
- [9] Kim J H, Do Kwak B, Kim I J, et al. Adhesive film, optical member including the same, and optical display including the same [Z]. Google Patents. 2019

- [10] Chandran P, Jabarin S. Biaxial orientation of poly(ethylene terephthalate). Part I: Nature of the stress—strain curves [J]. *Advances in Polymer Technology*, 1993, 12(2): 119-32.
- [11] Kang D, Auras R, Singh J. Life cycle assessment of non-alcoholic single-serve polyethylene terephthalate beverage bottles in the state of California [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2017, 116: 45-52.
- [12] Meng L, Chen X, Lin Y, et al. Improving the softness of BOPP films: From laboratory investigation to industrial processing [J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2017, 35(9): 1122-31.
- [13] Takamichi G, Tamari N. Biaxially oriented polyester film and method for producing same [Z]. Google Patents. 2020
- [14] Lin Y, Chen W, Meng L, et al. Recent advances in post-stretching processing of polymer films with in situ synchrotron radiation X-ray scattering [J]. *Soft matter*, 2020, 16(15): 3599-612.
- [15] Chandran P, Jabarin S. Biaxial orientation of poly (ethylene terephthalate). Part II: The strain—hardening parameter [J]. *Advances in Polymer Technology: Journal of the Polymer Processing Institute*, 1993, 12(2): 133-51.
- [16] Bonnebat C, Rouillet G, De Vries A. Biaxially oriented poly (ethylene terephthalate) bottles: effects of resin molecular weight on parison stretching behavior [J]. *Polymer Engineering & Science*, 1981, 21(4): 189-95.
- [17] Härth M, Dörnhöfer A. Film blowing of linear and long-chain branched poly (ethylene terephthalate) [J]. *Polymers*, 2020, 12(7): 1605.
- [18] Wan C, Chen X, Lv F, et al. Biaxial stretch-induced structural evolution of polyethylene gel films: Crystal melting recrystallization and tilting [J]. *Polymer*, 2019, 164: 59-66.
- [19] Chen Q, Wang Z, Zhang S, et al. Structure evolution and deformation behavior of polyethylene film during biaxial stretching [J]. *ACS omega*, 2019, 5(1): 655-66.
- [20] Cui K, Ma Z, Tian N, et al. Multiscale and multistep ordering of flow-induced nucleation of polymers [J]. *Chemical reviews*, 2018, 118(4): 1840-86.
- [21] Zhang Q, Li L, Su F, et al. From molecular entanglement network to crystal-cross-linked network and crystal scaffold during film blowing of polyethylene: An in situ synchrotron radiation small-and wide-angle X-ray scattering study [J]. *Macromolecules*, 2018, 51(11): 4350-62.
- [22] Kawakami D, Ran S, Burger C, et al. Mechanism of structural formation by uniaxial deformation in amorphous poly (ethylene terephthalate) above the glass temperature [J]. *Macromolecules*, 2003, 36(25): 9275-80.
- [23] Kawakami D, Hsiao B S, Ran S, et al. Structural formation of amorphous poly (ethylene

- terephthalate) during uniaxial deformation above glass temperature [J]. *Polymer*, 2004, 45(3): 905-18.
- [24] Zhang W, Yan Q, Ye K, et al. The effect of water absorption on stretch-induced crystallization of poly (ethylene terephthalate): An in-situ synchrotron radiation wide angle X-ray scattering study [J]. *Polymer*, 2019, 162: 91-9.
- [25] Wang Z, Ju J, Yang J, et al. The non-equilibrium phase diagrams of flow-induced crystallization and melting of polyethylene [J]. *Scientific reports*, 2016, 6(1): 1-8.
- [26] Housmans J-W, Steenbakkens R J, Roozmond P C, et al. Saturation of pointlike nuclei and the transition to oriented structures in flow-induced crystallization of isotactic polypropylene [J]. *Macromolecules*, 2009, 42(15): 5728-40.
- [27] Yuan S, Li Z, Hong Y-l, et al. Folding of polymer chains in the early stage of crystallization [J]. *ACS Macro Letters*, 2015, 4(12): 1382-5.
- [28] Zhao J, Chen P, Lin Y, et al. Stretch-induced intermediate structures and crystallization of poly (dimethylsiloxane): The effect of filler content [J]. *Macromolecules*, 2020, 53(2): 719-30.
- [29] Zhang X X, Yang S G, Hua W Q, et al. Role of pressure in flow-induced shish kabab in binary blend of long - and short - chain Polyethylenes [J]. *Polymer Crystallization*, 2019, 2(3): e10059.
- [30] Mahendrasingam A, Martin C, Fuller W, et al. Effect of draw ratio and temperature on the strain-induced crystallization of poly (ethylene terephthalate) at fast draw rates [J]. *Polymer*, 1999, 40(20): 5553-65.
- [31] Mahendrasingam A, Blundell D, Martin C, et al. Influence of temperature and chain orientation on the crystallization of poly (ethylene terephthalate) during fast drawing [J]. *Polymer*, 2000, 41(21): 7803-14.
- [32] Martins C, Cakmak M. Role of relaxation on strain crystallization of uniaxially stretched poly (ethylene naphthalate) films: A mechano-optical study [J]. *Macromolecules*, 2006, 39(14): 4824-33.
- [33] Hassan M K, Cakmak M. Strain-induced crystallization during relaxation following biaxial stretching of PET films: a real-time mechano-optical study [J]. *Macromolecules*, 2015, 48(13): 4657-68.
- [34] Ran S, Wang Z, Burger C, et al. Mesophase as the precursor for strain-induced crystallization in amorphous poly (ethylene terephthalate) film [J]. *Macromolecules*, 2002, 35(27): 10102-7.
- [35] Zhang Q, Zhang R, Meng L, 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.

- [36] Portale G, Troisi E M, Peters G W, et al. Real-time fast structuring of polymers using synchrotron WAXD/SAXS techniques [J]. *Polymer Crystallization II*, 2015: 127-65.
- [37] Xiong B, Lame O, Chenal J-M, et al. Amorphous phase modulus and micro-macro scale relationship in polyethylene via in situ SAXS and WAXS [J]. *Macromolecules*, 2015, 48(7): 2149-60.
- [38] Xiong B, Kang J, Chen R, et al. Initiation of cavitation upon drawing of pre-oriented polypropylene film: In situ SAXS and WAXD studies [J]. *Polymer*, 2017, 128: 57-64.
- [39] Chen Y, Xu B, Yang H, et al. Deformation behavior of isotactic polypropylene with oriented α - and β -crystals [J]. *Materials Letters*, 2018, 219: 209-11.
- [40] Li Y, Ma G-Q, Sun Y, et al. Understanding the morphological and structural evolution of α - and γ -poly (vinylidene fluoride) during high temperature uniaxial stretching by in-situ synchrotron X-ray scattering [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(41): 18567-78.
- [41] Bai H, Wang Y, Zhang Z, et al. Influence of annealing on microstructure and mechanical properties of isotactic polypropylene with β -phase nucleating agent [J]. *Macromolecules*, 2009, 42(17): 6647-55.
- [42] Chen X, Meng L, Zhang W, et al. Frustrating strain-induced crystallization of natural rubber with biaxial stretch [J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2019, 11(50): 47535-44.
- [43] Hiss R, Hobeika S, Lynn C, et al. Network stretching, slip processes, and fragmentation of crystallites during uniaxial drawing of polyethylene and related copolymers. A comparative study [J]. *Macromolecules*, 1999, 32(13): 4390-403.
- [44] Robertson R E. Theory for the plasticity of glassy polymers [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1966, 44(10): 3950-6.
- [45] Chen K, Schweizer K S. Stress-enhanced mobility and dynamic yielding in polymer glasses [J]. *EPL (Europhysics Letters)*, 2007, 79(2): 26006.
- [46] Hassan M, Cakmak M. Linear and non-linear biaxial stress-optical behavior in PET films as observed by real time true stress-true strain: Birefringence technique [Z]. 2004: 2127-9
- [47] Hassan M K, Cakmak M. Mechano optical behavior of polyethylene terephthalate films during simultaneous biaxial stretching: Real time measurements with an instrumented system [J]. *Polymer*, 2013, 54(23): 6463-70.
- [48] Hassan M K, Cakmak M. Mechanisms of structural organizational processes as revealed by real time mechano optical behavior of PET film during sequential biaxial stretching [J]. *Polymer*, 2014, 55(20): 5245-54.
- [49] Buckley C, Jones D. Glass-rubber constitutive model for amorphous polymers near the glass transition [J]. *Polymer*, 1995, 36(17): 3301-12.

- [50] James H M, Guth E. Theory of the elastic properties of rubber [J]. The Journal of Chemical Physics, 1943, 11(10): 455-81.
- [51] Krupenkin T N, Taylor P L. Microscopic model of true strain softening and hardening in a polymer glass [J]. Macromolecular theory and simulations, 1998, 7(1): 119-28.
- [52] Lyulin A V, Vorselaars B, Mazo M, et al. Strain softening and hardening of amorphous polymers: Atomistic simulation of bulk mechanics and local dynamics [J]. EPL (Europhysics Letters), 2005, 71(4): 618.
- [53] Men Y, Rieger J, Strobl G. Role of the entangled amorphous network in tensile deformation of semicrystalline polymers [J]. Physical review letters, 2003, 91(9): 095502.
- [54] Hanson D E, Hawley M, Houlton R, et al. Stress softening experiments in silica-filled polydimethylsiloxane provide insight into a mechanism for the Mullins effect [J]. Polymer, 2005, 46(24): 10989-95.
- [55] Qian R. The concept of cohesive entanglement; proceedings of the Macromolecular Symposia, F, 1997 [C]. Wiley Online Library.
- [56] Sago T, Itagaki H, Asano T. Onset of forming ordering in uniaxially stretched poly (ethylene terephthalate) films due to π - π interaction clarified by the fluorescence technique [J]. Macromolecules, 2014, 47(1): 217-26.
- [57] Aiji A, Guevremont J, Cole K, et al. Orientation and structure of drawn poly (ethylene terephthalate) [J]. Polymer, 1996, 37(16): 3707-14.
- [58] Flory P J. Molecular theory of rubber elasticity [J]. Polymer, 1979, 20(11): 1317-20.
- [59] Vieyres A, Pérez-Aparicio R, Albouy P-A, et al. Sulfur-cured natural rubber elastomer networks: correlating cross-link density, chain orientation, and mechanical response by combined techniques [J]. Macromolecules, 2013, 46(3): 889-99.
- [60] Mitchell G. A wide-angle X-ray study of the development of molecular orientation in crosslinked natural rubber [J]. Polymer, 1984, 25(11): 1562-72.

第5章 预取向对 PET 拉伸诱导结晶的调控

5.1 引言

双轴取向聚对苯二甲酸乙二醇酯 (BOPET) 薄膜具有透光率高、力学强度大、物理和化学性能稳定等特点, 在包装、印刷、光伏、光学显示以及其它特殊领域都有极其广泛的应用^[1-8]。薄膜中取向结构、晶体形态等是决定材料光、热和力学性能的重要因素。精准设计薄膜中的微观结构, 调控产品的宏观性能是工业界以及学术界共同面临的巨大挑战。

热处理过程是指通过对拉伸后的 PET 薄膜在 200~240 °C 温度范围内进行结晶的过程^[9], 通过调控结晶度以及微观结构形貌来提高材料的热稳定性、力学强度等, 是工业界常用的重要手段^[10-14]。实际工业生产中, 拉伸温度和热处理温度相差高达 100 °C 左右, 薄膜从拉伸温度达到热处理温度需要一定的升温时间, 在这过程薄膜就已经开始结晶。另一方面, 连续化工业生产中, 薄膜在牵引辊的作用下以高达 20~300 m/min 的速度运行, 薄膜在烘箱内的等温时间是仅 1~2 s, 因此, 非等温结晶过程在工业高温热处理过程中比等温结晶过程更加重要。差示扫描量热法 (DSC) 是研究结晶的重要工具之一, 通过程序化设定, 可以获得 PET 结晶动力学行为^[15-18]。Avrami 方程及其变形通常被用来描述等温结晶中的初级结晶和二次结晶动力学过程^[19-23]。Friedman^[24]、Ozama^[25]、Flynn^[26]和 Kalkar^[27]等人相继提出了一系列等温转换法用于描述复杂的非等温结晶动力学过程。然而, 这些工作都是采用热分析的方法对静态的样品进行测试, 其表征结果受到样品制备热历史的影响, 并且很难对具有初始结构的后续结晶过程进行原位表征。此外, 由于热分析技术的局限性, 其无法获得晶体和非晶体在结构形态上的特征, 这在建立材料结构和性能的关系, 指导产品开发和产品结构设计时有较大的弊端。

根据经典成核理论^[28-30], 结晶速率受到与热力学相关的成核位垒和与动力学相关的链运动能力决定。因此, 所有能够改变上述两个方面因子的外界作用都将影响到结晶过程, 例如温度、添加剂以及预拉伸等。Cakmak 等人^[31]研究了 PET/TiO₂ 共混体系在玻璃化转变温度以上的拉伸诱导结晶行为, 亚微米大小的 TiO₂ 颗粒在无取向下的薄膜从玻璃态加热发生热诱导结晶过程中起着成核剂的作用。然而, 在非晶态样品变形过程中, TiO₂ 颗粒通过阻止晶态节点的形成, 阻碍链的运动能力, 起到了抗形核剂的作用, 从而抑制 PET 结晶。Jiang 等人^[32]研究表明滑石粉、苯甲酸钠等可以充当成核剂, 显著增加结晶速率, 并且随着

成核剂的加入, 结晶方式由三维生长变为二维生长。Zhang 等人^[33]的工作表明通过预拉伸对薄膜系统做工可以活化分子链, 提高其运动能力并且可以促进 PET 在后续拉伸过程中的结晶。不管是等温结晶还是非等温结晶都涉及到晶体成核和生长两个过程。取决于样品的初始状态是非晶的还是结晶的, 热处理过程可能包含到晶体成核与生长或者是单独的晶体生长过程。参考实际工业生产, 热处理前的样品结构受前段拉伸工艺所决定, 拉伸诱导的各种取向结构在动力学和热力学上的差异必然会对热处理中的结晶行为有重要影响^[34-37]。因此, 研究具有不同预取向结构在非等温结晶过程中的结构演化和结晶动力学行为对实际生产加工中调控产品微观结构和性能具有重要的指导意义。

本工作中为了明确样品初始结构状态非等温结晶过程中的结晶动力学和晶形态的调节作用, 利用同步辐射 WAXS 技术联用, 设计了连续的拉伸和热处理结晶实验, 原位研究了具有不同初始结构的预拉伸样品在升温热处理过程中的结晶行为。实验结果表明, 预拉伸没有超过材料的屈服点时, 结晶诱导期与未拉伸样品几乎相同, 热处理中都产生无取向的晶体, 但是结晶动力学得到提高; 当材料预拉伸至屈服点时, 虽然结晶动力学有微弱的减慢, 但是结晶诱导期显著缩短, 最终形成低取向晶体; 预拉伸至应变软化以及应力平台时, 结晶动力学急剧减小, 结晶诱导期进一步缩短, 但是晶体取向得到提高; 预拉伸至有晶体产生时, 热处理过程中主要发生晶体的生长, 晶体的取向取决于热处理样品初始取向状态。

5.2 实验部分

5.2.1 材料与预制膜制备

本章工作中所使用的聚酯切片购于中国石化, 牌号为 FG604。重均分子量为 18.58 kg/mol (图 5.1), 多分散度为 1.88, 其中流速为 1 ml/min, 进样量为 0.1 mg/min, 标准品为 PMMA。PET 切片粒子在 -0.1MPa 真空干燥箱中以 160 °C 的条件干燥 4 个小时以充分排除水分。干燥后的切片被送入单螺杆挤出机中进行熔融挤出和流延。流出挤出模头的熔体被 7.5KV 高压静电电压附在温度为 $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的急冷辊上以形成流延预铸片, 铸片厚度为 700 μm 。经 X 射线宽角散射 (WAXS) 测试未见晶体散射信号 (图 5.2)。

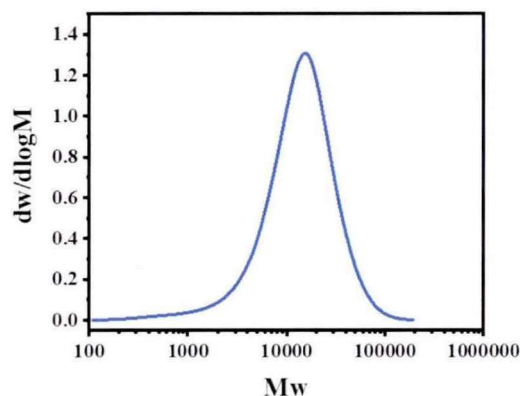


图 5.1 PET 切片原料分子量分布曲线。

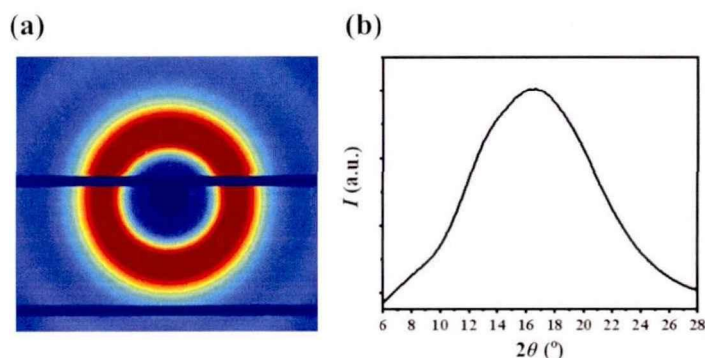


图 5.2 PET 流延铸片的 WAXS 二维图及一维积分曲线。

5.2.2 拉伸以及热处理

本工作中使用的拉伸设备在拉伸腔中设置了两个温度探测器，可以对拉伸腔内温度进行实施检测并反馈给热风控制系统，保证样品在拉伸阶段受热稳定且均匀^[38]。在驱动电机轴与样品夹具轴之间安装有力学传感器，并配备 NI 6008 数据采集卡可以获得薄膜在拉伸和热处理过程中的应力-应变 (σ - ε) 曲线。无定形流延铸片被裁剪成长为 50 mm，宽度为 10 mm 的矩形状，然后放置在自制的单向对拉装置中。在拉伸时，首先将拉伸装置的拉伸腔加热至 90 °C，然后将上述 PET 样品固定在初始间距为 25 mm 的夹具中，然后保持 5 分钟使样品的温度均匀且充分达到所设定的 90 °C，然后以 0.5 mm/s 的拉伸速度拉伸至不同的应变。在拉伸结束时，在保持应变恒定的情况下控制固定的升温功率对样品进行热处理。实验流程图如图 5.3 所示。其中应变的计算公式如下：

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0} \quad (5.1)$$

其中 L 为试样拉伸过程中两个夹具之间的长度， L_0 为两个夹钳之间的初始长度。

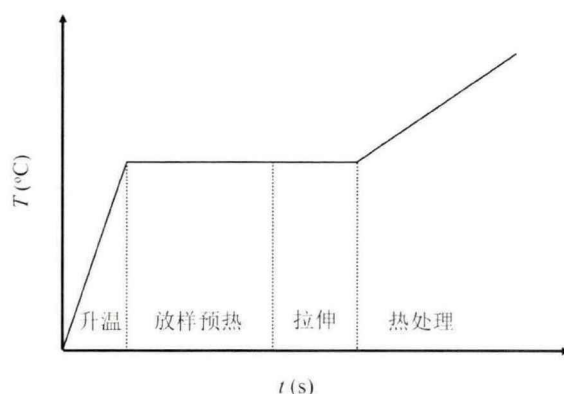


图 5.3 实验流程图。

应力-应变 (σ - ε) 曲线可以从侧面反应材料内部的微观结构。本工作中通过应力在样品拉伸过程中特殊的响应点，分别选择了预拉伸应变为 0、0.5、1、1.5、2、5，所对应的样品标号分别记为 PS0.0、PS0.5、PS1.0、PS1.5、PS2.0、PS5.0。其中应变为 0 的样品作为整个实验的对比样。图 5.4 所示的是 PET 铸片在 90℃ 下的单轴拉伸过程中的应力-应变曲线。在应变为 0.5 处是材料脱离线性区的位置，应变为 1 时，材料处于屈服点，应变为 1.5，时材料处于屈服后的软化点，应变为 2 时，材料大约处于应力平台的起始点，应变为 5 时，材料处于应变硬化过程中。

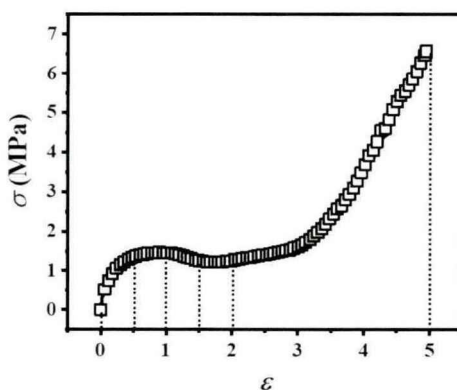


图 5.4 90 °C 下 PET 单轴拉伸 σ - ε 曲线。

由于热处理过程中涉及到的温度参数是本文中分析的重点之一，为了保证不同组间实验结果的一致性，在拉伸以及热处理过程中的温度随时间的变化也被记录下来。图 5.5 (a) 给出的是包含拉伸和热处理连续两步过程中的温度-时间 (T - t) 曲线。其中，稳定在 90 °C 附近的水平段为样品的拉伸段，温度曲线上

升段为样品的热处理段。从图中可以看到拉伸温度被控制在设定的 90 °C 附近，由图中插入的放大图可以看到，在 PS5.0 中，拉伸过程中的温度可以控制在 90 ±1 °C。图 5.5 (b) 中的热处理过程中 $T-t$ 曲线显示，不同预拉伸样品热处理段的温度控制较为一致，组间实验重复性高。

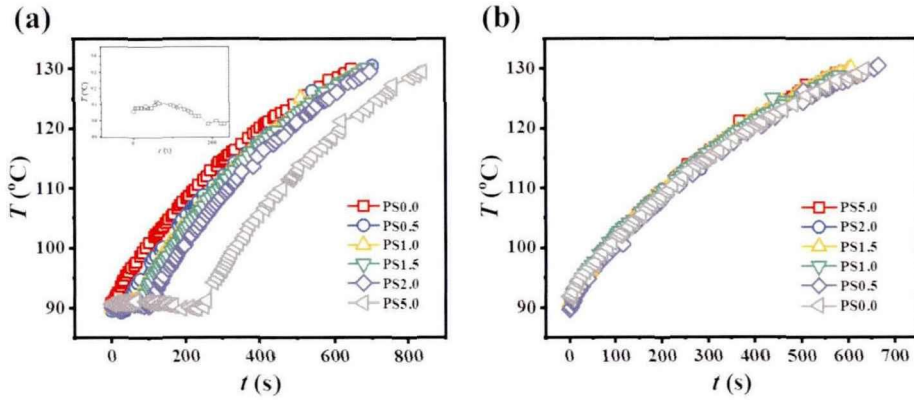


图 5.5 实验过程中温度控制 (a) 拉伸及热处理过程中温度随时间的变化, (b) 热处理过程中温度随时间的变化。

5.2.3 X 射线测试及数据处理

利用上海同步辐射装置 (SSRF) 的 BL19U 光束线站, 结合原位拉伸装置对拉伸以及热处理过程中的结构演化进行了研究。所使用的同步辐射光的波长为 0.103 nm。Pilatus 1M 探测器 (像素数量为 981 × 1043, 像素点大小为 172 μm × 172 μm) 被用来采集拉伸和热处理过程中的二维 WAXS 图形。实验中样品到探测器的距离为 304.5 mm。其中每帧散射二维图的采集曝光时间 3 s。Fit2D 软件被用于对二维散射图案, origin 软件被用于数据的分析拟合等定量分析。

根据衍射强度随散射角的分布谱图, 通过 Turner-Jones 法可以对样品的相对结晶度进行统计^[39], 公式如下:

$$\chi_c = \frac{\sum A_c}{\sum A_c + \sum A_a} \times 100\% \quad (5.2)$$

其中 A_c 和 A_a 分别是通过分峰拟合得到的晶体散射峰面积和无定型散射峰面积。

Scherrer 方程^[40]被用来统计 PET 变形过程中的晶体尺寸 ($S_{(hkl)}$)。

$$S(hkl) = \frac{57.3k\lambda}{\sqrt{B_{hkl}^2 - b^2 \cos(\theta)}} \quad (5.3)$$

考虑 Scherrer 形状因子的影响, 这里 $k=0.89$ 。 b 是设备展宽因子 b 等于 0.15。 B 为 (hkl) 晶面衍射峰的半峰全宽 (FWHM), 2θ 为 (hkl) 晶面衍射峰的峰位, 可以由高斯曲线对散射一维曲线分峰拟合得到。 b 、 β 、 2θ 均为度 (°) 单位。

晶体的赫尔曼 (Hermans) 取向参数可由下式获得^[41]:

$$f = \frac{3\langle \cos^2 \varphi \rangle - 1}{2} \quad (5.4)$$

其中

$$\langle \cos^2 \varphi \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} I(\varphi) \cos^2 \varphi \sin \varphi d\varphi}{\int_0^{\pi/2} I(\varphi) \sin \varphi d\varphi} \quad (5.5)$$

φ 为参考方向（拉伸方向）与 (hkl) 晶格平面法向量的夹角。如果取向完美， (-110) 晶格平面的 f 值将为 -0.5。

5.3 实验结果

5.3.1 预拉伸样品的结构表征

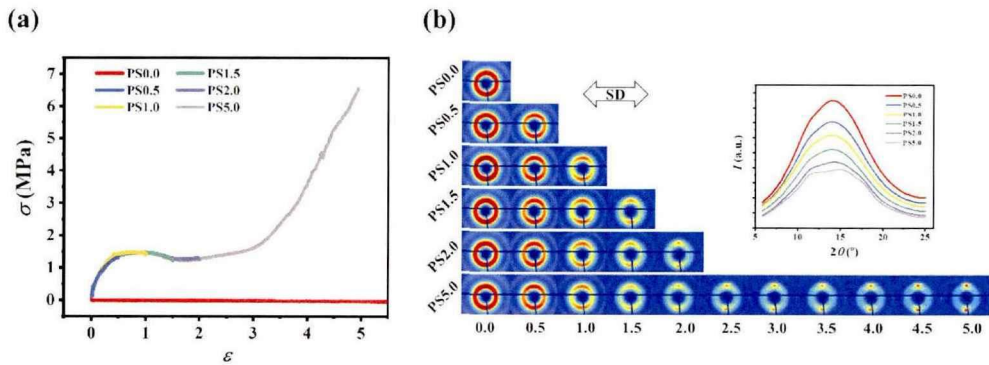


图 5.6 (a) 样品预拉伸中 σ - ε 曲线；(b) 预拉伸过程中的二维 WAXS 图，插图为预拉伸结束时的一维积分曲线。

明晰预拉伸后材料的内部结构状态是本章节研究工作的前提。如图 5.6 (a) 所示，PET 薄膜在预拉伸过程中的应力-应变曲线具有较高的一致性，这表明在该实验中的结果重复性较好。PS0.0 的应力-应变曲线为样品固定在夹具中只控制温度为 90 °C 而不进行拉伸时的 σ - ε 曲线。图 5.6 (b) 中给出了薄膜在预拉伸过程中的二维 WAXS 图。以 PS5.0 的散射图作为例，未拉伸的样品的散射强度呈弥散的环形，这表明初始样品中无取向结构和晶体结构存在。随着预拉伸应变的增加，散射信号逐渐往赤道线方向集中并形成散射弧。在预拉伸应变达到 2 时，在赤道线方向出现了晶体散射信号，这表明了拉伸诱导结晶的形成。继续增大预拉伸应变，赤道线方向晶体散射信号逐渐增强，反映了晶体在拉伸作用下持续生长。另一方面，不同的预拉伸样品的散射图在相同应变下具有相同的 WAXS 散射图，这与预拉伸过程中的 σ - ε 曲线相一致。为了更好地反应预拉伸后样品的结晶情况，图 5.6 (b) 中的插入了各样品在预拉伸之后的 WAXS 一维积

分图，在预拉伸应变为 2 时可以观察到明显的晶体散射峰，在预拉伸应变为 5 时，晶体散射峰更加尖锐。

5.3.2 拉伸后处理过程中的应力松弛

由于热处理过程是在拉伸结束后立即开展的，整个过程中伴随着应力的松弛。图 5.7 (a) 中以时间为横坐标，绘制了拉伸以及后续升温热处理整个过程中的应力随时间的变化。PS0.0、PS0.5、PS1.0、PS1.5、PS2.0 在预拉伸结束后，应力都快速地松弛到 0。PS5.0 样品在拉伸结束后经过约 550 s 的热处理，应力仍然保持在 1.9 MPa，这表明预拉伸产生的晶体网络结构应力松弛的阻碍作用。为了更进一步地呈现热处理过程中的应力松弛动力学过程，图 5.7 (b) 绘制了拉伸结束后应力-时间 ($\sigma-t$) 曲线，纵坐标为归一化的应力 (σ_n)，横坐标为热处理时间 (t_h)。图中 PS0.0 的应力松弛曲线归因于样品夹持过程中产生的微小应力在热处理过程中的松弛，由图 5.7 (a) 显示该力应力很小。比较各样品的归一化应力松弛曲线可以发现，对于 PS0.0 样品，其应力松弛速度很慢，整体呈较缓的趋势。PS0.5、PS1.0、PS1.5 和 PS2.0 具有相似的应力松弛，应力呈指数型快速地衰减。PS5.0 在拉伸结束后先出现快速地应力衰减，然后再呈现较缓的指数衰减，这可能归因于链段松弛和整体链网络松弛对时间的响应不同。应力松弛动力学过程受微观的链取向和链网络结构控制，样品间的应力松弛行为的差异不仅反应预拉伸后样品的结构差异，更体现了预拉伸样品在热处理过程中的结构的形态以及动力学差异。

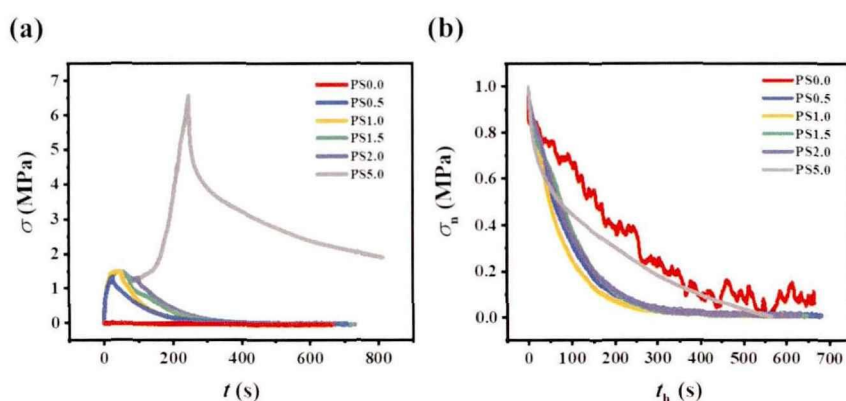


图 5.7 PET 在 (a) 预拉伸以及后续热处理过程和 (b) 拉伸结束后的应力响应。

5.3.3 原位同步辐射 WAXS 结果

图 5.8 给出了不同预拉伸样品在热处理过程中的二维 WAXS 图。PS0.0 在整个热处理过程中散射信号都为散射环形。散射强度也未出现明显的变化。在热

处理时间大于 500 s 后开始出现晶体散射环。随着热处理时间的增加, 晶体散射环之间的边界逐渐清晰。PS0.5 赤道线方向的微弱散射弧随着热处理时间的增加逐渐消失, 并重新呈现出散射环。与 PS0.0 相似, 在热处理时间大于 500 s 开始出现晶体散射环。在 PS1.0 中, 散射弧随着热处理时间的增加未见到明显的减弱, 热处理时间达到 100 s 后, 赤道线方向出现晶体散射信号, 随着热处理时间增加, 晶体散射强度逐渐增强。由二维图所示, PS1.5 在热处理后快速地出现了晶体散射, 这表明结晶在拉伸结束后很快开始发生。随着热处理时间增加, 晶体散射逐渐增强, 散射信号花样未出现明显改变。PS2.0 和 PS5.0 热处理时的初始样品都是含有晶体的, 随着热处理过程的进行, 晶体散射信号增强而散射花样未变。另一方面, 以热处理 600 s 时的散射花样为例, PS0.0 和 PS0.5 的晶体散射花样都为散射环, 这表明晶体是各项同性的。在 PS1.0 中, (010) 晶面和 (100) 晶面散射呈现圆弧状且分布在赤道线两侧, 晶体表现出一定程度的取向。(−110) 晶面散射信号虽然在赤道线方向, 但是散射圆弧较长。PS1.5 和 PS2.0 中各晶面散射与 PS0.5 相比, 圆弧长度更短, 并且 (100) 晶面与赤道线的锐角夹角显著小于 PS0.5 中对应的角度。PS5.0 中 (010) 晶面、(−110) 晶面和 (100) 晶面的散射都分布在赤道线方向上, 这表现出晶体的高度取向状态。

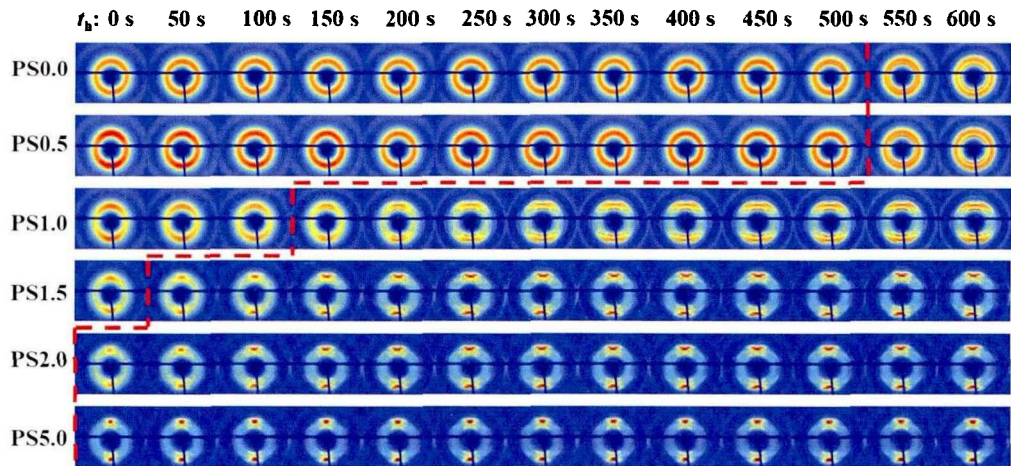


图 5.8 样品预拉伸后的热处理过程中的二维 WAXS 图。红色虚线大致标记出热处理过程中发生结晶的起始位置。

为了更进一步呈现出不同预拉伸样品在热处理过程中的结晶行为, 图 5.9 给出了在热处理过程中的一维积分曲线随热处理时间 (t_h) 的演化过程。对于 PS0.0、PS0.5、PS1.0、PS1.5, 结晶发生在热处理过程中, 且结晶前都有一定的诱导期, PS1.0 中的诱导期相比较于 PS0.0 和 PS1.0 显著缩短, PS1.5 中结晶诱导期进一步缩短, 这表明预拉伸对于热处理中的结晶具有显著的促进作用。

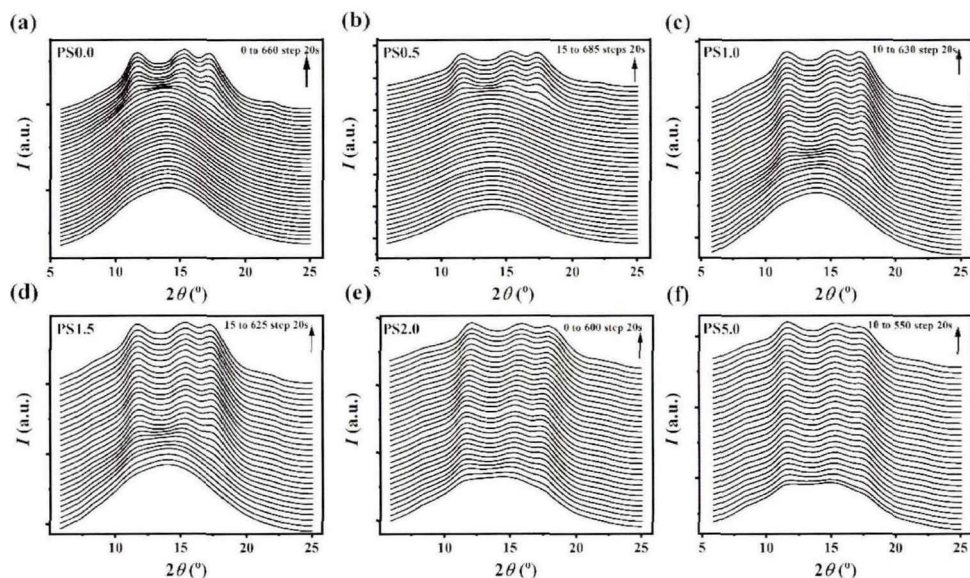


图 5.9 预拉伸不同应变 (a) 0, (b) 0.5, (c) 1, (d) 1.5, (e) 2, (f) 5 样品热处理过程的一维积分曲线随时间的演化规律。

图 5.8 中的二维 WAXS 图已经表明预拉伸对于热处理结晶后的晶体形貌具有显著的影响。为更加细致地呈现晶体形态结构差异在热处理过程中的演化, 图 5.10 给出了以 (100) 晶面位置处的方位角积分曲线。PS0.0 在整个热处理过程中未见到任何散射峰, 而 PS0.5 初始具有的微弱散射峰在随着热处理时间的增加而逐渐消失。PS1.0 在热处理后约 100 s 时在赤道线 (方位角为 90° 和 270°) 两侧开始出现微弱的散射峰, 然后随着热处理时间的增加, 散射峰偏离赤道线的夹角越来越大, 然后再趋于稳定不变。PS1.5 在热处理开始的 15 s 内已经在赤道线两侧出现散射峰, 随着热处理时间的增加, 散射峰与赤道线的夹角有略微的增加, 然后又逐渐减小。PS2.0 的方位角积分随时间的演化与 PS1.5 具有相似的规律, (100) 晶面散射峰分布在赤道线两侧, 散射峰与赤道线的夹角随着时间的增加先增加再逐渐较小。PS5.0 的方位角积分与前述样品差别较大, 其方位积分在赤道线方向上仅出现一个峰, 随着热处理时间的增加峰位不变。

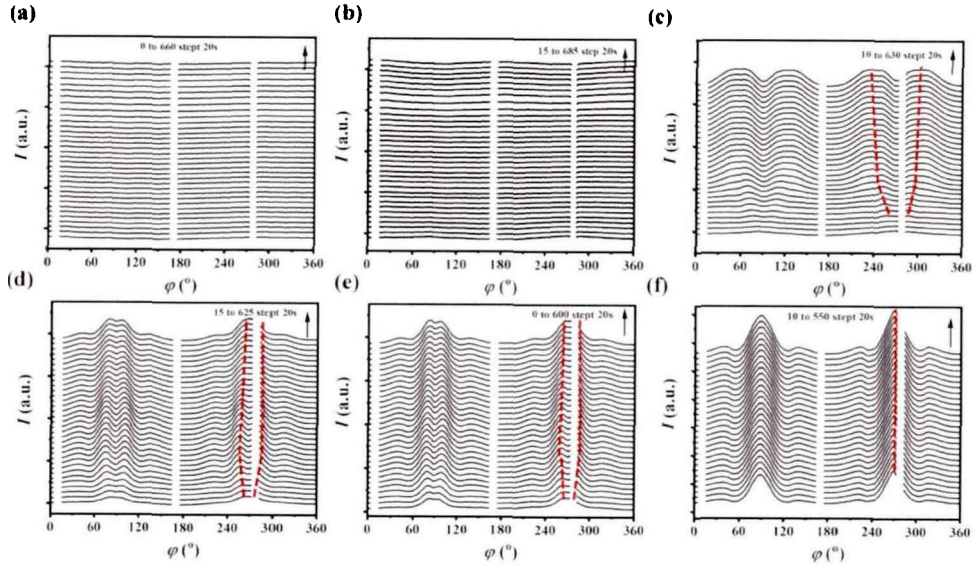


图 5.10 预拉伸不同应变 0 (a), 0.5 (b), 1 (c), 1.5 (d), 2 (e), 5 (f) 样品热处理过程 (100) 晶面位置处的方位角积分曲线。

为了更定量地表征晶体形态结构及其演化过程, 图 5.11 中总结了 (100) 晶面方位角散射峰位置随热处理时间的演化路径, 图 5.10 表明 PS0.0 与 PS0.5 中晶体无明显取向性, (100) 晶面处无散射峰, 因此, 图 5.11 中并未给出它们的散射峰方位角位置信息。PS1.0、PS1.5、PS2.0 以及 PS5.0 的 (100) 晶面散射峰位置呈现出三种不同的方位角演变规律。PS1.0 中, 在热处理时间小于 70 s 时, 在赤道线出现单峰, 由于在该时间段内还未发生结晶, 因此该单峰可能是无定形链取向散射峰引起。在热处理时间为 70 s 时, 赤道线两侧出现劈裂的散射峰, 并且随着时间的增加, 该劈裂峰先保持位置不变, 然后在 110 s 时逐渐偏离赤道线方向, 在 290 s 时稳定不变, 直到热处理结束。图中还统计了劈裂峰相对位置的差值 (图中红色圆线图所示), 这在数据分析时不受实验时因样品倾斜等因素对散射信号方位角位置造成偏差的影响。PS1.0 中, (100) 晶面劈裂散射峰在 70 s 和 110 s 之间的差值稳定在 31° , 在 110 s 和 290 s 之间单调且快速地增加至 70° , 之后一直保持在 70° 不变。PS1.5 与 PS2.0 具有非常相似的演化规律, 热处理开始时已可以在赤道线两侧出现散射峰, 分别在 82° 和 98° 。随着热处理时间的增加, 散射峰先快速地偏离赤道线, 分别于 170 s 和 110 s 达到稳定过渡期, 方位角差值增加至 26° 和 22° , 在 290 s 又开始快速地向赤道线方向靠拢, 散射峰差值最终减小到 20° 附近。PS5.0 的 (100) 晶面散射峰在整个热处理过程中一直集中在赤道线上。方位角位置的差异反映了不同初始取向结构在热处理过程中晶体结构形态有重要影响。

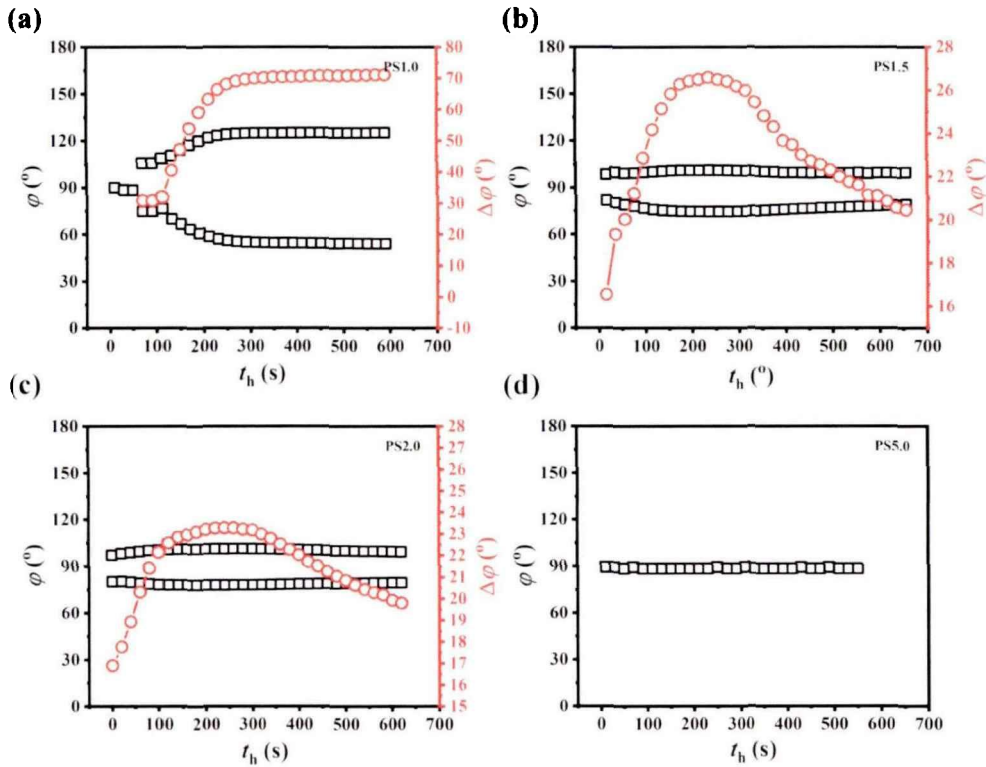


图 5.11 (100) 晶面散射峰方位角位置随热处理时间的演化规律，黑色框线图为赤道线附近的方位角位置，红色圆线图是方位角差值。由于对称性，只给出了 0° 到 180° 范围内的散射峰位置信息。

为了定量化表征预拉伸在热处理结晶过程中的重要作用，图 5.12 (a) 统计了结晶度随时间的变化。PS0.0 在热处理过程中的结晶诱导期为 450 s，在结晶发生后，结晶度呈线性快速地增大，PS0.5 在热处理过程中的诱导期也达到了 450 s，在结晶后，结晶度先快速地增长，然后在 550 s 后增长速率减慢，逐渐趋于稳定。PS1.5 的结晶诱导期约为 100 s，随后结晶度呈对数形式增长，在 250 s 前快速地增加到约 12%，然后缓慢增加并趋于稳定。PS1.5、PS2.0 以及 PS5.0 的结晶度增加趋势都呈现对数型增长，在经过初始快速地增长后期后趋于稳定。PS1.5 虽然在热处理前未发生结晶，但是在热处理时并未出现明显的结晶诱导期。根据 Avrami 方程可以得到等温结晶中的结晶动力学过程，

$$\chi_c(t) = 1 - \exp(-Zt^n) \quad (5.6)$$

其中 n 为 Avrami 指数； Z 为结晶速率常数。此处需要说明，虽然本章节工作并非等温结晶过程，为了表征预拉伸结构对热处理结晶动力学的影响，参考求解 Avrami 因子的方法对结晶度以及结晶时间做了相应的变换，如图 5.12 (b) 所示。PS0.0 在整个结晶过程中呈现线性关系。PS0.5 在初期呈现线性关系且斜率较大，后期结晶度趋于稳定。PS1.0 和 PS1.5 在初期表现出两种线性增长趋势，先缓慢增长，再快速线性地增长，然后趋于稳定。PS2.0 和 PS5.0 初期为较平缓

的线性增长，然后再趋于稳定。

为更量化地表征热处理过程中的结晶动力学过程，图 5.12 (c) 中统计了参考 Avrami 方程中的生长动力学因子 n 和 Z 。由于当前工作中并非是等温结晶，因此，文中称之为伪动力学因子，仅用于相对地表征预拉伸对热处理过程中结晶动力学的影响，并用逗号上标加以区分，分别记为 n' 和 Z' 。等温结晶中实际 Avrami 指数是大于 1 的数，而从拟合得到的伪 Avrami 指数显示， n' 在各个样品中都小于 1，这可能与热处理过程中非等温过程有关，这里不做详细的说明。预拉伸应变为 0.5 时，表征晶体生长速率的 Z' 的绝对值最大，即 PS0.5 具有最快的晶体生长动力学。随着预拉伸的继续增加，在预拉伸为 1 时， Z' 的绝对值小于未拉伸的样品。随着预拉伸应变继续增加， Z' 的绝对值持续减小，表明晶体生长速度越来越慢。

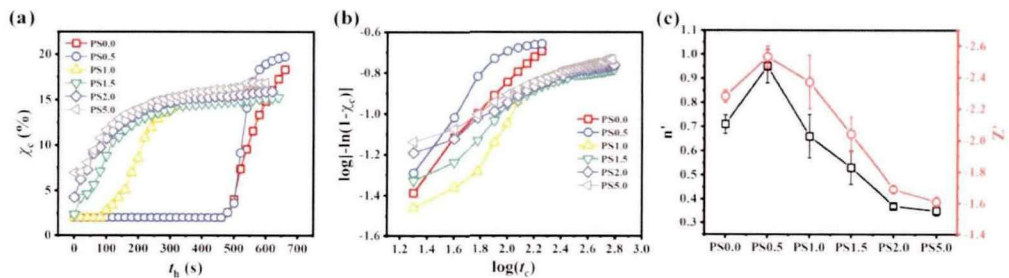


图 5.12 (a) 结晶度随热处理时间的演化；(b) 不同预拉伸热处理样品的结晶动力学， t_c 为热处理过程中开始结晶的时间；(c) 根据 Avrami 拟合的伪结晶动力学因子。

晶粒尺寸可以反映出热处理过程中晶体生长的情况。图 5.13 中统计了 (010) 晶面方向上的晶粒尺寸。晶粒尺寸随热处理时间的变化趋势与结晶度增长规律一致，都是先快速地增加然后趋于稳定。虽然 PS0.0 与 PS0.5 具有较长的结晶诱导期，但是具有较快的结晶动力学地样品同时具有较大的晶粒尺寸。预拉伸应变超过 0.5 以后，结晶稳定后的晶粒尺寸并没有显著的差别，这与样品间的结晶度之间微小的差异相一致。图 5.13 (b) 绘制了 (010) 晶面间距随热处理时间的变化。PS0.0 和 PS0.5 晶面间距与晶粒尺寸和结晶度的增长趋势相同，在结晶初期快速减小，在结晶稳定后基本保持不变。PS1.0 也具有类似的规律。PS1.5 和 PS2.0 的晶面间距虽然在结晶初期也伴随着晶粒尺寸的快速增加而迅速减小，然后随着结晶的稳定而暂时稳定下来。但是在结晶度和晶粒尺寸趋于稳定后，晶面间距在热处理时间约为 300 s 以后突然快速地下降，表现出另一种截然不同的演化过程。PS5.0 的晶面间距又和晶粒尺寸和结晶度保持协同性，快速减小后趋于稳定。

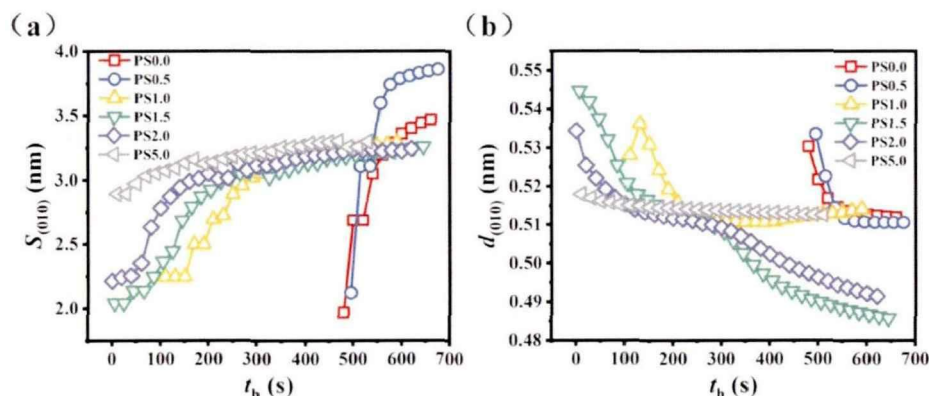


图 5.13 (010) 晶面晶粒尺寸 (a) 和晶面间距 (b) 随热处理时间的变化。

在热处理过程中应力的松弛过程伴随着微观结构演化。为了便于比较宏观应力与微观结构的关系，图 5.14 中绘制了预拉伸样品在热处理过程中 (010) 晶面间距、(010) 晶面晶粒尺寸、应力和结晶度随热处理时间的变化。应力参数与微观结构参数间表现出一定的协同性。PS0.0 中的应力主要来源于升温过程中薄膜的膨胀，从而导致应力为负数。在 t_h 接近 500 s 时开始发生结晶，此时应力已经区域稳定。在随后的结晶过程中，(010) 晶面间距和 (010) 晶面的晶粒尺寸呈相反的趋势，结晶度与晶粒尺寸呈正相关的变化趋势。PS0.5 中，应力在拉伸结束后约 300 s 趋于稳定。在 500 s 左右开始发生结晶，此时应力已完全衰减至 0。随后的结晶过程中 (010) 晶面间距、结晶度和 (010) 晶面晶粒尺寸同样呈现高度的协同演化规律。在初始结晶段，晶粒尺寸快速增大，结晶度快速增加而 (010) 晶面间距快速减小。在结晶度区域稳定时，晶粒尺寸缓慢增加，结晶度和晶面间距也逐渐趋于平稳变化。PS1.0 中，在热处理时间约 100 s 时开始发生结晶，此时应力仍处在拉伸结束后的快速衰减期。此后，晶面间距迅速减小，应力缓慢较小并趋于 0。在结晶度和晶粒尺寸缓慢增长段，应力始终稳定在 0 附近，而晶面间距则呈现微弱的增加趋势，该阶段的现象与前述三者之间的协同关系具有明显差异。在 PS1.5 和 PS2.0 中，应力随热处理时间与前述样品一致，呈现指数衰减的趋势。整个热处理过程中结晶度和晶粒尺寸保持协同关系，二者都是先快速增加，然后缓慢增长，但是晶粒尺寸却呈现出三段变化过程。在结晶度和晶粒尺寸快速增的过程中，晶粒尺寸先快速减小，然后缓慢减小。当结晶度和晶粒尺寸已经趋于稳定时，晶面间距又迅速减小，应力在该过程中始终保持在 0 附近。PS5.0 中，应力在拉伸结束后先发生短暂而快速的减小，然后缓慢减小，但是直到热处理结束仍未衰减到 0。结晶度、晶面间距和晶粒尺寸保持极高的协同变化关系，结晶度和晶粒尺寸具有几乎一致的变化趋势，晶面间距则是与其余二者呈现相反的演化趋势。

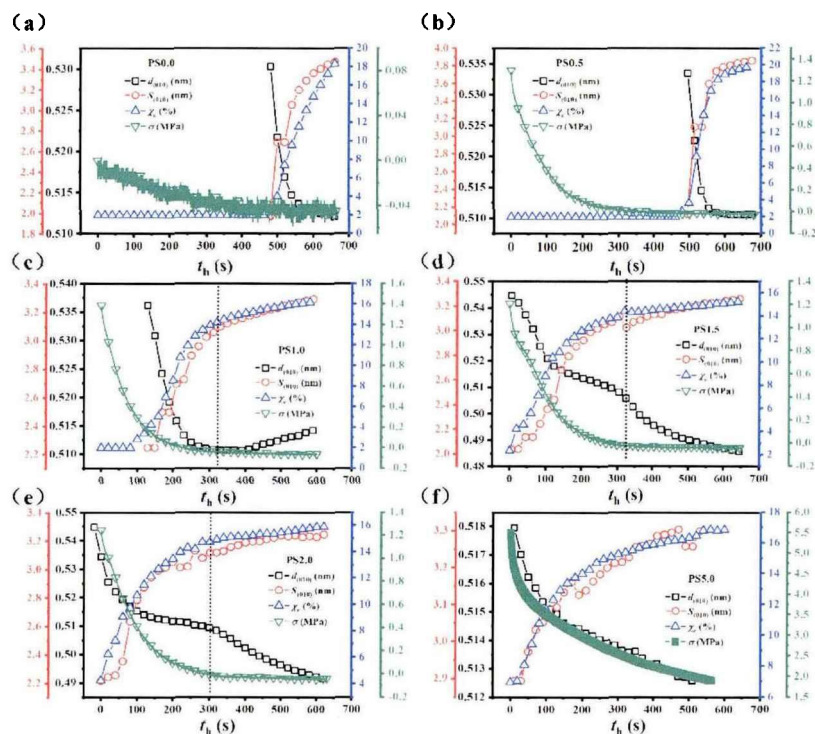


图 5.14 预拉伸后热处理过程中给的 (010) 晶面间距 (黑色框线)、(010) 晶面晶粒尺寸 (红色圈线)、应力 (绿色三角框线) 和结晶度 (蓝色三角框线) 随热处理时间的变化。

本章工作中热处理过程实质是一个升温过程，为了确定结晶行为与温度的依赖性，图 5.15 中绘制了结晶度与热处理温度的对应关系。PS0.0 和 PS0.5 的结晶度在 123 °C 开始上升，该温度大约是铸片的冷结晶温度。PS1.0 的结晶度在温度约 100 °C 开始快速增长，在 112 °C 达到拐点，增长速度减缓。PS1.5、PS2.0 以及 PS5.0 的结晶度在 90 °C 就发生了快速增长，在 110 °C 附近达到结晶稳期。PS0.0、PS0.5 以及 PS1.0 不同的结晶起始点温度反映了预拉伸对成核能力的重要影响。

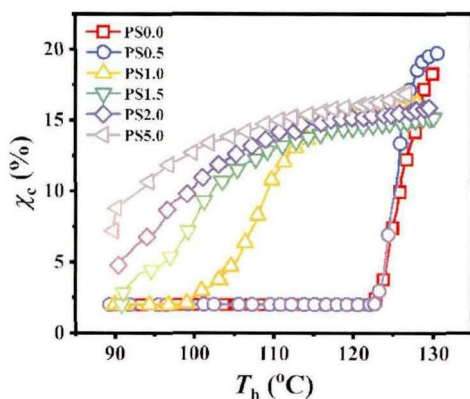


图 5.15 具有不同初始结构的样品在升温过程中的结晶度变化。

5.4 讨论

不同预拉伸后再进行热等处理的样品表现出不同的结晶动力学以及晶体结构形态, 原位力学和 WAXS 结果呈现出一些有趣的现象, 总结如下: 1) 未预拉伸和预拉伸应变为 0.5 (预拉伸至屈服前) 样品在非等温结晶中需要约 450 s 的诱导期, 结晶温度为 123 °C, 并且具有相对较高的结晶速率, 晶体没有明显的取向。2) 预拉伸应变为 1.0 样品 (屈服点) 结晶诱导期约为 100 s, 结晶温度为 100 °C, 结晶速率比预拉伸 0.5 个应变的样品低, 但是 (100) 晶面散射峰分布在赤道线两侧, 散射峰之间的所成锐角在结晶初期保持不变, 然后迅速增加, 最终稳定在 70°。3) 预拉伸应变为 1.5 时 (应力-应变平台起始处), 拉伸结束后立即发生了结晶, 结晶速率进一步降低, (100) 晶面散射峰分布在赤道线两侧, 且散射峰之间的所成锐角在结晶初期迅速增加。结晶中期保持恒定, 在结晶后期迅速减小。4) 预拉伸应变为 2.0 时 (应力-应变平台处) 的样品已有少量结晶, 拉伸结束后结晶度先迅速增加, 然后缓慢增加, (100) 晶面的相关结构参数的演化规律与预拉伸应变为 1.5 的样品相似; 5) 预拉伸应变为 5 时 (应变硬化处) 样品在热处理前已具有较高程度的结晶, 虽然结晶度随热处理时间也是先增加后趋于稳定, 但是 (100) 晶面散射峰集中在赤道线上, 不随热处理时间而变化。上述各样品在预拉伸后的热处理中的结晶行为在结晶动力学以及结构形貌上表现出显著的差异, 因此, 当前讨论将主要聚焦于预拉伸对热处理过程中结晶动力学的影响和对晶体形貌的调控两个方面。

5.4.1 预拉伸对结晶动力学的影响

在第 4 章中我们讨论了预拉伸产生的平行链结构, 它的存在可以作为短暂物理交联点和成核位点, 促进后续拉伸过程中的拉伸诱导结晶。本章中的结果表明, 拉伸诱导形成的平行链结构作为后热处理过程中的成核位点以促进结晶, 大大缩短了结晶诱导期, 这与 Nie 等人分子动力学模拟结果相吻合, 即拉伸诱导的取向结构在成核过程中占据重要作用^[41-43], 取向高的区域优先发生成核, 具有更短的成核诱导期, 拉伸可以强化诱导成核。取决于拉伸程度, 成核诱导期可以从 PS0.0 的约 450 s 骤减至 PS1.0 的 100 s, 甚至 PS1.5 中无明显结晶诱导期。相比而言, PS0.5 的成核诱导期与 PS0.0 相当。结合力学行为可以发现, 当样品预拉伸 0.5 应变时, 材料还大致处在线弹性段, 未发生显著的屈服等塑性行为。弹性变形阶段主要是键角的形变, 不能为链段提供充分的排列的空间, 而塑性变形中则主要发生链段的滑移等, 可以为链的排列和调整提供充足的时间和空间。WAXS 结果表明预拉伸诱导的微弱取向在随后的热处理中逐渐

松弛, 体系回复到和 PS0.0 几乎相同的结构形态, 无明显变化的结晶诱导期, 相同的结晶温度也表明成核位垒没有变化。参考阿夫拉米指数的意义, 由于预拉伸程度越高, 成核点增加, 材料由均相成核向异相成核转变。此外, 成核密度越高, 晶体的生长维度也会降低, 这综合导致了所述伪动力学因子随着拉伸取向程度增加而减小的结果。

结晶度与晶粒尺寸的协同增长表明晶体生长是热处理过程中的主要过程, 考虑到热处理过程是一个升温过程, 晶体生长过程中伴随着的可能是熔融再结晶。本章工作中的结晶温度都是小于 130 °C, 根据经典成核理论, 链的运动能力是决定晶体生长速率的关键因素。与预拉伸后再进行后续拉伸方式不同, 在预拉伸后的结晶过程中没有强烈且持续的外力场作用, 因此链段的运动能力完全取决于其自身链周围的空间拓扑结构。随着预拉伸的增加, 较为稳定的平行链结构的数量也会不断地增加, 整个链网络体系中形成的交联点也越多, 链的受限程度越深, 这又反过来限制了晶体的生长速率。该过程中不用过分考虑平行链结构作为交联点的稳定性, 因为该过程中并没有受到强有力的外场。伴随着结晶过程的增加, 该平行链交联点迅速发展成为晶体交联点, 稳定性伴随着而结晶过程进一步加强。对于 PS1.5 和 PS5.0 而言, 由于在热处理前已经有一定程度的晶体, 这些晶体作为物理交联点而限制链在晶体生长中的运动, 这从另一方面也证明了预拉伸过程中必然产生了能够作为交联点的结构, 从而限制了晶体生长速率。然而, 与 PS0.0 相比, PS0.5 的结晶诱导期虽然没有显著减小, 但是其晶体生长速率要高于 PS0.0。需要提出的是, 上述讨论认为 PS0.5 在预拉伸中仍处于弹性阶段中, 未发生大量塑性变形并形成平行链结构, 但是从结晶速率的显著增加表明链的运动能力得到了提升。线弹性段发生的并不是链段尺度的大的形变运动, 针对于弹性段拉伸对系统中链运动能的增强作用仍需要更加深入的研究。

5.4.2 预拉伸对晶体形貌的调控作用

晶体形貌是决定 PET 薄膜产品的性能的关键因素之一, 本章工作中 (010) 晶面的峰位表明不同程度预拉伸样品在结晶以后的晶体形貌具有显著差异。考虑到在拉伸后的热处理过程中并没有强迫性质的外场作用, 那么造成结构晶体形貌差异的主要原因可能来源于拉伸产生的取向结构或者预拉伸后的应力松弛引起。在预拉伸中的取向结构作为成核点, 这种结构会影响决定了晶体生长的方向性, 而应力松弛则有可能对链持续施加应力, 产生二次拉伸取向作用。

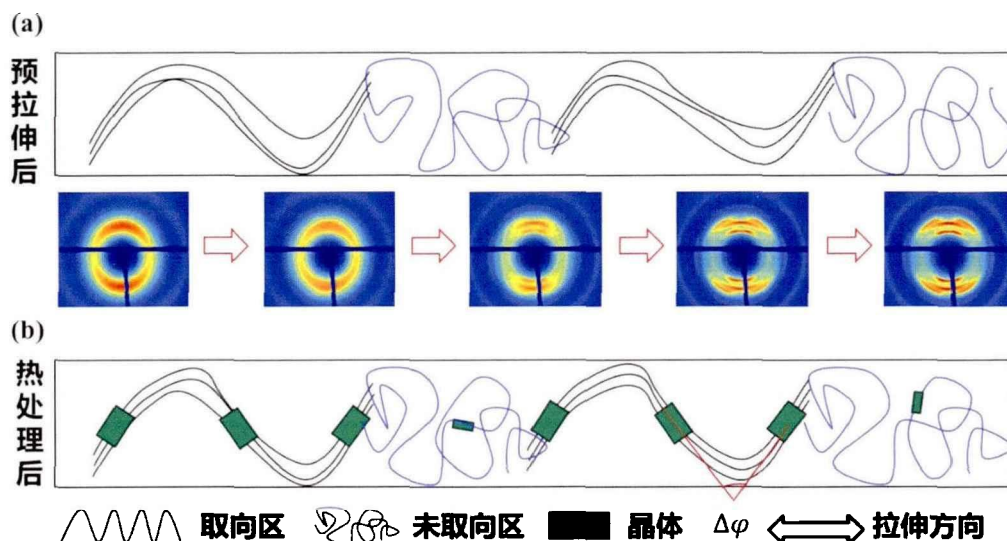


图 5.16 预取向薄膜在热处理过程中结构演化机理模型图。

材料在拉伸过程中产生取向，但是由于缺陷等影响，取向可能是不均匀的，可以形象地表现为由取向区和未取向区构成，如图 5.16 所示。取向链中的结构在升温过程中可以快速发生成核和结晶，并且倾向于沿着初始链的取向方向。因此初始拉伸应变越大的样品，升温热处理后晶面劈裂峰夹角越小。晶体快速生长阶段，在晶体生长以及应力松弛的双重作用下，晶体周围的链在发生扰动和松弛，取向区链取向相对降低，从而导致了晶体排列规整性降低，(100) 晶面劈裂峰夹角快速增加。PS0.5 由于预拉伸应变较小，在热处理开始后初始的微弱取向结构发生松弛，体系回复到与 PS0.0 相同的各向同性的状态，结晶以及晶体生长无择优方向，最终形成无取向的晶体，X 射线散射图中呈现出散射环。PS1.0 在热处理前已发生屈服，塑性变形形成的取向结构作为成核点促进其结晶，使诱导期大大缩短。在结晶初期主要是成核过程，因此 (100) 晶面方位角相对位置在该阶段中不变，然而较小的成核密度导致链在受限作用较弱，在晶体快速生长时具有更高的自由度。快速的晶体生长过程导致的晶核附近链的运动调整，伴随着晶体快速生长的同时，晶体相对于拉伸方向排列的择优性降低，(100) 晶面方位角相对夹角也逐渐增加。随着结晶过程的深入，晶体交联网络逐渐形成，晶体的生趋于稳定，晶体相对于拉伸方向的偏转也逐渐稳定。PS1.5 在预拉伸中已被拉伸至应力-应变平台处，大量的局部取向的平行链结构在屈服和软化为代表的塑性过程形成。不同于熔体成核中热运动带来的密度涨落形成，拉伸产生的取向结构可以作为成核点快速成核，这表现在拉伸结束就发生了快速的成核（小于 3 s 的采集曝光周期）以及晶体生长。同样因晶体的快速生长导致晶体排列时的松弛或摆动，(100) 晶面的方位角夹角伴随着晶体的生长过程

而逐渐增加, 相比较 PS1.0 而言, PS1.5 中成核点数量的增多导致交联点数量的大量增加, 这相对稳固住了晶体排列时的沿着拉伸方向的松弛, 因此, (100) 晶面方位角夹角的增加量远小于 PS1.0 中的变化值。与 PS1.0 不同的是, 在 PS1.5 中, 当热处理时间超过 300 s 以后, (100) 晶面的散射峰位快速地靠近赤道线, 夹角逐渐减小, 请注意这种反常的现象是发生在晶体生长趋于稳定且晶体网络形成以后, 因此可以排除晶体生长引起的链运动扰动的单独因素。值得注意的是, 热处理过程同时也是个应力松弛过程, 而应力松弛的方向与拉伸方向一致, 因此, 在晶体沿着拉伸方向的微弱调整既受快速生长时的链扰动影响, 又受应力松弛的时链的取向记忆性控制。在快速生长阶段, 应力松弛使晶体沿着拉伸方向取向排列的效果显然弱于链扰动带来的作用效果, 晶体的排列调整主要受晶体生长过程控制。当晶体网络初步成型, 晶体生长带来的作用随着生长速率的降低而急剧减弱。如图 5.15 所示, 结晶度趋于稳定后晶面间距的突然减小可以充分说明结晶后期受到力的作用, 因此, 拉伸后的残余应力在结晶后期的晶体或链沿着拉伸方向排列过程中起主要作用。PS2.0 虽然拉伸时已有少量结晶度, 晶粒尺寸等也都比较小, 但是在后续热处理过主要成为充当成核点的角色, 与 PS1.5 没有较大差别, 整体晶体生长过程的演化规律也都较为一致。PS5.0 在热处理前已经是高取向晶体, 在热处理过程中主要是基于原有晶体界面的晶体生长。假设应变硬化时, 体系中已经形成晶体交联网络, 那么晶体的缓慢生长将没有足够的力量影响整个网络的排列, 所以从方位角上看, 整个热处理过程中 (100) 晶面都稳定在赤道线上而没有变化。因此, 总结而言, 预拉伸较高的样品, 在晶体生长的稳后期, 由于温度升高达到冷结晶温度, 在未拉伸区内发生了冷结晶, 导致的体积收缩和对原取向部分拉伸作用, 从而导致晶面劈裂峰夹角又发生略微的减小。

5.5 小结

利用原位同步辐射 WAXS 测量方法, 研究了 PET 在预拉伸后热处理过程中的结晶动力学行为以及晶体形貌的演化规律。在塑性变形中可以产生有序的结构, 这些结构在升温过程中充当成核点, 减小结晶诱导期。拉伸中产生的成核点越多, 在结晶后对链运动能力的限制也越强, 晶体生长速率降低。PET 样品在升温热处理后晶体的形貌受主要受预拉伸条件控制, 依托于拉伸诱导的成核点而生长的晶体具有沿着拉伸方向的取向特性。材料在拉伸过程中产生取向, 但是由于缺陷等影响造成取向不均匀, 表现为由取向链和未取向链构成。取向区中的取向结构在升温过程中可以快速发生成核和结晶, 并且倾向于沿着初始

链的取向方向,因此在结果中会发现初始应变越大,晶面劈裂峰夹角越小。晶体快速生长阶段,在晶体生长以及应力松弛的双重作用下,晶体周围的链在发生扰动和松弛,导致了晶体排列规整性降低,劈裂峰夹角快速增加。在较高拉伸比下,生长末期,温度更高,达到冷结晶温度,在初始未取向链中发生冷结晶导致的体积收缩和对原取向部分拉伸作用,从而导致晶面劈裂峰夹角又发生略微的减小。

参考文献

- [1] Mueller K, Schoenweitz C, Langowski H C. Thin laminate films for barrier packaging application—influence of down gauging and substrate surface properties on the permeation properties [J]. *Packaging Technology and Science*, 2012, 25(3): 137-48.
- [2] 王瑞强. 工业用 BOPET 薄膜的研究发展与市场动向 [J]. *信息记录材料*, 2009, 10(02): 40-4.
- [3] Ebnesajjad S. *Plastic films in food packaging: materials, technology and applications* [M]. William Andrew, 2012.
- [4] Breil J. *Oriented film technology* [M]. *Multilayer Flexible Packaging*. Elsevier. 2016: 153-72.
- [5] 孙金鸽. 光伏背板 PET/MMT 复合材料的微观结构表征及绝缘性能研究 [D]; 西安理工大学, 2021.
- [6] MacDonald W A. Engineered films for display technologies [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2004, 14(1): 4-10.
- [7] Cairns D R, Crawford G P. Electromechanical properties of transparent conducting substrates for flexible electronic displays [J]. *Proceedings of the IEEE*, 2005, 93(8): 1451-8.
- [8] 张鑫, 张健, 陈颖, et al. BOPET 薄膜市场现状分析及发展趋势 [J]. *聚酯工业*, 2021, 34(03): 17-9.
- [9] 胡国标. ABC 宽幅高拉伸 BOPET 的生产及工艺研究 [D]; 江南大学, 2008.
- [10] Gogos C G, Tadmor Z. *Principles of polymer processing* [M]. John Wiley & Sons, 2013.
- [11] Demeuse M. *Fundamentals of biaxial stretching and definitions of terms* [M]. *Biaxial Stretching of Film*. Elsevier. 2011: 3-13.
- [12] Demeuse M T. *Biaxial stretching of film: Principles and applications* [M]. Elsevier, 2011.
- [13] Lin Y, Chen W, Meng L, et al. Recent advances in post-stretching processing of polymer films with in-situ synchrotron radiation X-ray scattering [J]. *Soft Matter*, 2020, 16(15): 3599-612.
- [14] Miles D C, Briston J H. *Polymer technology* [M]. Temple Press Books London, 1965.
- [15] Jeziorny A. Parameters characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of poly

- (ethylene terephthalate) determined by DSC [J]. *Polymer*, 1978, 19(10): 1142-4.
- [16] Papageorgiou G, Achilias D, Bikiaris D, et al. Isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of branched and partially crosslinked PET: DSC study [J]. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 2006, 84(1): 85-9.
- [17] Jabarin S. Crystallization kinetics of polyethylene terephthalate. II. Dynamic crystallization of PET [J]. *Journal of applied polymer science*, 1987, 34(1): 97-102.
- [18] Wellen R, Rabello M. The kinetics of isothermal cold crystallization and tensile properties of poly (ethylene terephthalate) [J]. *Journal of materials science*, 2005, 40(23): 6099-104.
- [19] Lorenzo A T, Arnal M L, Albuerno J, et al. DSC isothermal polymer crystallization kinetics measurements and the use of the Avrami equation to fit the data: Guidelines to avoid common problems [J]. *Polymer testing*, 2007, 26(2): 222-31.
- [20] Li L, de Jeu W H. Shear-induced crystallization of poly (butylene terephthalate): A real-time small-angle X-ray scattering study [J]. *Macromolecules*, 2004, 37(15): 5646-52.
- [21] Cui K, Meng L, Tian N, et al. Self-acceleration of nucleation and formation of shish in extension-induced crystallization with strain beyond fracture [J]. *Macromolecules*, 2012, 45(13): 5477-86.
- [22] Pradell T, Crespo D, Clavaguera N, et al. Diffusion controlled grain growth in primary crystallization: Avrami exponents revisited [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1998, 10(17): 3833.
- [23] Bruna P, Crespo D, González-Cinca R, et al. On the validity of Avrami formalism in primary crystallization [J]. *Journal of applied physics*, 2006, 100(5): 054907.
- [24] Friedman H L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic; proceedings of the Journal of polymer science part C: polymer symposia, F, 1964 [C]. Wiley Online Library.
- [25] Ozawa T. Kinetics of non-isothermal crystallization [J]. *Polymer*, 1971, 12(3): 150-8.
- [26] Flynn J H, Wall L A. General treatment of the thermogravimetry of polymers [J]. *Journal of research of the National Bureau of Standards Section A, Physics and chemistry*, 1966, 70(6): 487.
- [27] Kalkar A K, Deshpande V D, Vatsaraj B S. Isoconversional kinetic analysis of DSC data on nonisothermal crystallization: Estimation of Hoffman-Lauritzen parameters and thermal transitions in PET/MMT nanocomposites [J]. *Polymer*, 2014, 55(26): 6948-59.
- [28] Kalikmanov V I. Classical nucleation theory [M]. *Nucleation theory*. Springer. 2013: 17-41.
- [29] Cui K, Ma Z, Tian N, et al. Multiscale and multistep ordering of flow-induced nucleation of polymers [J]. *Chemical reviews*, 2018, 118(4): 1840-86.

- [30] Tang X, Chen W, Li L. The tough journey of polymer crystallization: Battling with chain flexibility and connectivity [J]. *Macromolecules*, 2019, 52(10): 3575-91.
- [31] Taniguchi A, Cakmak M. The suppression of strain induced crystallization in PET through sub micron TiO₂ particle incorporation [J]. *Polymer*, 2004, 45(19): 6647-54.
- [32] Jiang X, Luo S, Sun K, et al. Effect of nucleating agents on crystallization kinetics of PET [J]. *Express Polym Lett*, 2007, 1(4): 245-51.
- [33] Zhang Q, Zhang R, Meng L, 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.
- [34] Tang X, Yang J, Xu T, et al. Local structure order assisted two-step crystal nucleation in polyethylene [J]. *Physical Review Materials*, 2017, 1(7): 073401.
- [35] Chen Y-H, Fang D-F, Lei J, et al. Shear-induced precursor relaxation-dependent growth dynamics and lamellar orientation of β -crystals in β -nucleated isotactic polypropylene [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2015, 119(17): 5716-27.
- [36] Kamb W B. Theory of preferred crystal orientation developed by crystallization under stress [J]. *The Journal of Geology*, 1959, 67(2): 153-70.
- [37] Keith H, Padden Jr F. Twisting orientation and the role of transient states in polymer crystallization [J]. *Polymer*, 1984, 25(1): 28-42.
- [38] Zhang W, Yan Q, Ye K, et al. The effect of water absorption on stretch-induced crystallization of poly (ethylene terephthalate): An in-situ synchrotron radiation wide angle X-ray scattering study [J]. *Polymer*, 2019, 162: 91-9.
- [39] Jones A T, Aizlewood J M, Beckett D. Crystalline forms of isotactic polypropylene [J]. *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics*, 1964, 75(1): 134-58.
- [40] Holzwarth U, Gibson N. The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation' [J]. *Nature nanotechnology*, 2011, 6(9): 534-.
- [41] Chen X, Meng L, Zhang W, et al. Frustrating strain-induced crystallization of natural rubber with biaxial stretch [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(50): 47535-44.
- [42] Nie C, Peng F, Xu T, et al. Biaxial stretch-induced crystallization of Polymers: A Molecular Dynamics Simulation Study [J]. *Macromolecules*, 2021, 54(21): 9794-803.
- [43] Nie C, Peng F, Xu T, et al. A unified thermodynamic model of flow-induced crystallization of polymer [J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2021, 39(11): 1489-95.

第6章 总结与展望

BOPET 薄膜是 PET 材料产品主要应用形态之一,其广泛应用于包装、电子电器、光学显示等领域。经挤出机流延制备的铸片经双向拉伸以及热处理使分子链取向和结晶,赋予薄膜高模量、大拉伸强度、高韧性以及特殊的光学性能等。然而,BOPET 拉伸加工涉及到纵向拉伸、横向拉伸以及热处理等步骤,工艺参数涉及到拉伸比、应变速率、拉伸温度等,是典型的多步骤、多工艺参数耦合下的非平衡态相变过程。虽然 BOPET 工业已经发展了几十年,行业内已经积累了针对各种产品的加工经验,可以保证产品的顺利生产和使用。然而,随着产品应用逐渐从低端走向高端,从单一化走向功能化,BOPET 薄膜产品系列和功能越来越多,对设备以及生产加工精度提出了更高的挑战。只有对各加工步骤中的物理过程进行深入研究和理解,才能够真正掌握性能调控方法,实现新产品的设计开发。基于此,本论文针对 BOPET 实际生产工艺流程,致力于将各工艺段结构参数的耦合作用分离出来,形成能够覆盖生产全流程且适配实际生产的基础研究理论。研究总结如下:

(1) 利用原位同步辐射 WAXS 测量方法,研究了水塑化作用对 PET 在 90 °C 拉伸过程中拉伸诱导结晶的影响。研究表明,力学和结构演化行为以应力平台起始点和应变硬化点划分为三个应变空间区域。应力-应变曲线显示了 SIC 发生之前发生了屈服和应变软化行为,表明结构演化可能与之前报道的非晶中间相 SIC 过程不同。SIC 中晶粒尺寸和不同晶面间距的变化趋势相反,表明 SIC 是一个涉及分子运动的精细过程。不同样品在 SIC 时所需的总功相同证实了链运动能力是 SIC 的关键因素。因此,拉伸诱导“冻结有序”的熔化破坏是提高链迁移率的关键,从而促进 SIC 的发生,这一概念适用于当前工作中对 T_g 附近温度下 PET 中 SIC 的解释。热、力学行为证实了 PET 吸收水分后链运动能力提升,但是 SIC 和结晶动力学并没有增强。相反,材料在吸收少量的水后,SIC 被抑制,含水率越高,应力越低,链迁移率越高,结晶度越低。拉伸可以使链运动能力提高,而链运动能力提升会降低拉伸中的应力,抑制链取向,这一综合作用导致了链拉伸和取向对 PET 在 T_g 附近的 SIC 由共同的关键作用。

(2) 利用原位同步辐射 WAXS,研究了 PET 在玻璃化转变温度以上不同拉伸速率形变过程中的力学行为和结构演化。结果表明,应变速率增加并没有加速材料的屈服过程,受分子链网络对形变速率的延迟响应影响,屈服时发生的缠结结构的破坏更加集中,屈服应力增加。另一方面,链松弛作用被链形变速率增加所弱化,取向增强,加速了拉伸诱导结晶过程。结晶起始点应变与拉伸

速率的自然对数呈线性关系, 这表明链取向及链松弛作用在拉伸诱导结晶中具有关键作用。

(3) 利用同步辐射 WAXS 与拉伸装置联用技术, 原位研究了 MD 预拉伸的 PET 薄膜在 TD 拉伸过程中的结构演变行为。结果显示预拉伸可以有效提高晶体的结晶度和取向水平。在预拉伸过程中, 塑性变形会诱导平行链结构, T_g 以上的拉伸时的类橡胶力学行为归因于 PCS 的交联网络。PCS 交联网络的存在促进分子链在拉伸作用下有效取向, 加速 SIC 的形成, 并形成晶体交联网络。不同预拉伸试样在应变硬化时结晶度约为 7.5%, 这与晶体交联网络的形成有关。应变硬化源于晶体网络形成而不是链纤维化。构建了纵向拉伸与横向拉伸二维空间下的微观结晶度、晶面取向以及无定形链取向的结构参数, 并提出了纵向预拉伸对横向拉伸诱导结晶并形成晶体网络的分子模型。

(4) 利用原位同步辐射 WAXS 测量技术, 研究了 PET 在预拉伸后热处理过程中的结晶动力学行为以及晶体形貌的变化。塑性变形中会诱导产生有序的结构, 在升温过程中充当成核点, 显著缩短结晶诱导期。链运动能力同样受拉伸产生的成核点的限制, 拉伸中产生的成核点越多, 在结晶后对链的限制也越强, 从而抑制了晶体生长速率。PET 样品在升温热处理后晶体的形貌受主要受预拉伸条件控制, 晶体的生长方向总是沿着初始结构的取向方向。这种取向特性在热处理过程中受晶体生长和应力松弛的双重作用会发生微弱的调整。

基于本论文的研究工作以及个人有限的认知, 对后续研究方向做如下展望:

(1) 在实际的 BOPET 生产加工时, 纵向拉伸时 PET 在恒定距离的前后差速辊之间被拉伸变形, 因此前后辊的速度差决定了薄膜的形变速率, 并且速度是恒定的。在本论文的工作中使用的是单轴对拉设备, 当薄膜在夹具间被拉伸时, 薄膜的形变速率是在不断衰减, 虽然能够定性比较不同形变速率下的结构演化规律, 但是分子链的取向严重依赖应变速率。为了能够更切合实际生产工况, 后续研究中可采用与工业生产相符的辊拉或者使用程序调控的单轴对拉, 当拉伸过程中形变速率不再随形变衰减时, 所获得的取向和结晶动力学行为将有助于更进一步理解 PET 纵向拉伸过程中的结构演化, 且更能够准确地指导工业生产;

(2) 本论文第 3 部分的工作表明纵向拉伸可以形成平行链结构, 并增强横向拉伸时的结晶和链取向, 但是我们并没有将这种理论应用在工业生产中两点拉伸(纵向拉伸过程, 铸片在三个线速度依次增大的辊中经连续两次的差速拉伸)的情况中。这一生产工艺的物理模型可简化为 PET 在同方向上的连续两次单轴拉伸。虽然我们的模型认为在连续的单向拉伸中, 上一级拉伸和取向作用会对下一级取向和结晶有促进作用, 但是, 考虑到链网络的形变能力有限, 取

向的累积或晶体的形成可能会限制链的运动能力，从而阻碍结晶。针对这一课题的研究不仅可以进一步加深预取向在 PET 拉伸诱导结晶中的作用的理解，更能够正确地指导工业生产中两点拉伸工艺的选择和调整。

(3) 当前的研究结果已经证实热处理过程中的晶体形貌和结晶速率受预取向程度控制，但是本论文研究中所施加的外力场是单方向的，在作为指导工业生产时仍然存在不足。实际工业生产时，PET 铸片经双向拉伸以后再经历高温热处理，其初始取向结构可能是分布于两个拉伸方向上的。多维方向上的取向结构和晶体形貌是决定了 BOPET 两个方向的综合力学性能的关键。经多维外力作用后，不同方向上是否存在成核和晶体生长的竞争？结晶动力学是否会受到抑制？参考本论文工作内容 3，可以利用能与同步辐射 X 射线或其它高分辨检测技术联用的双向拉伸装置对该课题展开深入研究。

(4) 本论文的工作更多的集中在 PET 结晶机理和凝聚态结构调控方面，但是，基础研究的背景要以产业界对产品性能的真正需求为依托。因此，后续的工作方向可以围绕材料性能和结构的关系来开展，聚焦于如蠕变、疲劳寿命等性能与取向、晶体形貌和结晶度之间的关系，夯实理论研究与应用工程之间的桥梁。

(5) 鉴于同步辐射在材料表征方面的优越性，可以依托同步辐射大科学装置，继续发展高时间、高空间分辨的检测技术，研发更多能够模拟不同生产工况下的可以与同步辐射联用的小型加工装置，不仅仅是单向拉伸、双向拉伸装置，还可以是熔融、溶液挤出设备，熔体、溶液流延设备等

致谢

美好的时光总是容易悄然溜走，转眼间到了毕业的春天，五年硕博即将为二十余载的求学生涯添上句号。这五年内得良师授业、交同窗挚友、组建家庭，这些美好的人生收获离不开周围所有人的帮助。值此毕业之际，真诚地向所有人表达内心最真挚的感谢。

首先感谢我的恩师李良彬研究员，感谢他为我硕博五年的研究学习提供了优秀的学习条件和平台，在他的悉心指导下，我才能顺利完成毕业论文。细细回想五年来，李老师传授我们的不仅是专业的学科知识，更多的是对待学习、生活和工作的态度。“请用数据说话”、“想做一件事只需要一个理由，不想做一件事只需要一个理由”、“想明白要做，想不明白也要做”、“要感动别人，首先要感动自己”等等一系列经典语录是李老师言传身教凝聚而来。他可以一年无休；他总是来的最早走的最晚；他可以爬上爬下拧螺钉、修水管；他可以一页PPT修改到深夜。他始终用语言和行动教导我们学习要认真努力、工作要严谨细致、对待困难要迎难而上、认定目标要坚持专一、深处逆境要乐观勇敢。经过五年的熏陶，虽然未能完全拥有这些珍贵的品质，但是自己从以前的学习、做事盲目而冲动变得更有条理、遇到困难会保持乐观并积极思考、做选择时更加科学和果断、心态也更加乐观、心胸和视野更加开阔，这些改变不仅是我顺利完成毕业论文的基础，也是我找准人生方向，实现自我价值和奋斗目标的保障。

其次感谢课题组孟令蒲老师，在我刚进入课题组时能够给我指明研究方向、培养我学习实验的基本素养，教会我如何思考和解决问题，以及在文章修改和生活困难上提供的无私帮助。感谢课题组王道亮老师、陈威老师在数据分析和文章修改中提供的指导和帮助。感谢中国科大国家同步辐射实验室、安徽省先进功能高分子薄膜工程实验室为我提供优秀的科研环境。感谢上海光源为我的实验提供宝贵的机时。感谢国家自然科学基金重大项目（“先进光学膜材料多尺度结构调控及功能实现”，51890872）、中科大先研院-乐凯新型显示与新能源高分子膜材料联合实验室、中国科大-皖维PVA新材料联合实验室、信息与显示光学薄膜材料基因重点研究平台、中科院建制化平台等项目提供的资金支持。

感谢詹玉华老师、邱友凤班主任和张凤班主任在生活上给予的帮助和关心。感谢课题组其他诸位老师：戚泽明老师、陈亮老师、张文华老师、周银贵老师、昱万成老师、盛俊芳博后、郭航博后、施信波博后、陈鑫博后在实验和数据讨论过程中提供的帮助。

感谢已经毕业的师兄师姐：陈晓伟、林元菲、曹田、吕艳坤、杨俊升、常家瑞、张前磊、吕飞、李立夫、解春、孙蕾、黄伟恒、陈品章、唐孝良、田富成、万彩霞、安敏芳、赵敬楠、叶克、Obaid、Claude、许廷雨等，即将一起毕业的同窗：赵浩远、严琦、冯盛尧、余瑞、黄粒朝、Besha，在读的师弟师妹：夏智杰、吴同、李亚慧、Dafaalla、Usha、闵笑宇、吕长柱、熊雨琪、邹潘港荆、张孟楠、杨二杰、陈军根、褚朝阳、聂翠、曾鋈、武子硕、冀家乐、彭帆、陈旭、程宏、朱键和、韩雪晴、陶伟、费伟航、吕劲、赵怡蕾、曹仁宽、徐春蕾、陈树昱、陆益敏、卢嫣然、张寻爽、赵晨皓、刘生辉、朱壮壮、金旭冉等。感谢你们在实验和生活中提供的支持和帮助，很幸运和你们一起并肩奋斗。

感谢我的好朋友们：贺正阳、张明景、伍明、岳鹏杰、韦正渊、王京城、李一、穆文杰在我沮丧时能够鼓励我，给我提供正能量；感谢我的室友陈智文、章磊杰、蔡茂琦在生活中对我的包容。

求学路漫漫，转瞬二十载。感恩我的父母二十多年来不辞劳苦的养育之恩，你们一直以来对我的理解、支持和鼓励是我勇敢向前的动力。感恩我的姐姐、姐夫们对我的信任和关怀，是你们为我扫清障碍，让我可以扬帆起航。

最后，感谢我的爱人赵景云，感谢你对我学习和工作的信任和支持，感谢你一直以来默默的牺牲和付出，感谢你在生活中对我的照顾和包容，感谢你生下我们乖巧可爱的女儿，遇见你是我最大的幸运。同时感谢我的宝贝女儿张嘉禾的降临，让我体会做父亲的喜悦，你乖巧的脸庞，治愈的笑容总能让我忘掉一切烦恼，微笑面对生活。

张文文

2022年3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] **Wenwen Zhang**, Qi Yan, Ke Ye, Qianlei Zhang, Wei Chen, Lingpu Meng*, Xiaowei Chen, Daoliang Wang, Liangbin. Li*, The effect of water absorption on stretch-induced crystallization of poly(ethylene terephthalate): an in-situ synchrotron radiation wide angle X-ray scattering study [J]. **Polymer**, 2019, 162: 91-99.
- [2] **Wenwen Zhang**, Jungen Chen, Qi Yan, Qianlei Zhang, Jingyun Zhao, Tong Wu, Daoliang Wang*, Lingpu Meng, Wei Chen, Liangbin Li*, The formation of crystal cross-linked network in sequential biaxial stretching of poly(ethylene terephthalate): The essential role of MD pre-stretch [J]. **Polymer Testing**, 96 (2021) 107143.
- [3] Qi Yan, **Wenwen Zhang**, Tong Wu, Yuanfei Lin, Daoliang Wang, Lingpu Meng*, Wei Chen, Liangbin Li*, Understanding the brittle-ductile transition of glass polymer on mesoscopic scale by in-situ small angle X-ray scattering [J]. **Polymer**, 209 (2020) 122985.
- [4] Masoud Razavi, **Wenwen Zhang**, Hossein Ali Khonakdar, Andreas Janke, Liangbin Li*, Shi-Qing Wang*, Inducing nano-confined crystallization in PLLA and PET by elastic melt stretching [J]. **Soft matter**, 17 (2021) 1457-1462.
- [5] Xiaowei Chen, **Wenwen Zhang**, Ke Ye, Lingpu Meng*, Fei Lv, Tian Cao, Caixia Wan, Xin Chen, Liangbin Li, Stretch - Induced Melting and Recrystallization of Polyethylene - Plasticizer Film Studied by In Situ X - Ray Scattering: A Thermodynamic Point of View [J]. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, 56 (2018) 1521-1528.
- [6] Xiaowei Chen, Lingpu Meng, **Wenwen Zhang**, Ke Ye, Cun Xie, Daoliang Wang, Wei Chen, Minjian Nan, Shihao Wang, Liangbin Li*, Frustrating strain-induced crystallization of natural rubber with biaxial stretch [J]. **ACS Applied Materials & Interfaces**, 11 (2019) 47535-47544.
- [7] Jingyun Zhao, Shengyao Feng, **Wenwen Zhang**, Wei Chen, Junfang Sheng, Wancheng Yu*, Liangbin Li*, Strain Rate Dependence of Stretch-Induced Crystallization and Crystal Transition of Poly (dimethylsiloxane) [J]. **Macromolecules**, 54 (2021) 9204-9216.
- [8] Ke Ye, Xiaowei Chen, **Wenwen Zhang**, Yankun Lv, Lingpu Meng*, Youxin Ji,

- Liangbin Li, Time-resolved orientation detection system with quantum cascade lasers [J]. **Review of Scientific Instruments**, 89 (2018) 073101.
- [9] Ke Ye, Yahui Li, **Wenwen Zhang**, Qianlei Zhang, Wei Chen, Lingpu Meng, Daoliang Wang*, Liangbin Li, Stretch-induced structural evolution of poly (vinyl alcohol) at different concentrations of boric acid: An in-situ synchrotron radiation small-and wide-angle X-ray scattering study [J]. **Polymer Testing**, 77 (2019) 105913.
- [10] Qi Yan, Tingyu Xu, **Wenwen Zhang**, Changzhu. Lv, Hang Guo*, Fucheng Tian, Wei Chen, Liangbin Li*, Abnormal brittle-ductile transition for glassy polymers after free and constrained melt stretching: The role of molecular alignment [J]. **Polymer**, 233 (2021) 124199.
- [11] 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 [J]. **European Polymer Journal**, 101 (2018) 358-367.

待发表论文:

- [1] **Wenwen Zhang**, Liangbin Li, et al. Regulation mechanism of oriented chains on crystallization and crystal morphology during annealing. **Preparing**.

专利:

- [1] 李良彬, **张文文**, 孟令蒲. 用于偏振片保护膜的聚合物膜及其制备方法、显示装置, 申请号: CN202010926818.1. (发明专利, 授权)
- [2] 李良彬, 吴同, 孟令蒲, 王道亮, **张文文**, 严琦. 一种基于共聚酯材料的光学补偿膜、其制备方法和应用, 申请号: CN202010441652.4. (发明专利, 授权)
- [3] 李良彬, **张文文**, 孟令蒲, 陈晓伟, 叶克, 赵浩远. 多尺度结构检测单元与薄膜双向拉伸装置联用的在线研究系统, 申请号: CN201820452700.8. (实用新型, 授权)
- [4] 李良彬, 叶克, 孟令蒲, 陈晓伟, **张文文**, 吕艳坤. 高时间分辨的取向检测光路, 申请号: CN201820476730.2. (实用新型, 授权)
- [5] 李良彬, 陈晓伟, 孟令蒲, 王道亮, 叶克, **张文文**, 严琦. 双向拉伸装置, 申请号: CN201821899135.6. (实用新型, 授权)
- [6] 李良彬, 吴同, 严琦, **张文文**, 孟令蒲, 王道亮. 一种用于光学树脂材料的光弹性系数测量仪, 申请号: CN202020181012.X. (实用新型, 授权)
- [7] 李良彬, **张文文**, 孟令蒲. 光学显示用聚酯薄膜及其制备方法和应用, 申请

- 号: CN202111143030.4. (发明专利, 公开实审)
- [8] 李良彬, 张文文, 孟令蒲. 具有改变出射光偏振状态的有机发光显示装置, 申请号: CN202010926819.6. (发明专利, 授权)
- [9] 李良彬, 张文文, 孟令蒲. 光学聚酯薄膜及其制备方法, 申请号: CN202111148689.9. (发明专利, 公开实审)
- [10] 李良彬, 张文文, 孟令蒲. 光学显示用聚酯薄膜及其制备方法, 申请号: CN202111143504.5. (发明专利, 公开实审)
- [11] 李良彬, 张文文, 孟令蒲. 光学聚酯薄膜及其制备方法, 申请号: CN202111148798.0. (发明专利, 公开实审)
- [12] 李良彬, 孟令蒲, 张文文, 王道亮. 抗静电光学膜及其制备方法、以及显示面板, 申请号: CN202111066756.2. (发明专利, 公开实审)
- [13] 李良彬, 孟令蒲, 张文文, 王道亮. 一种亲水性聚酯薄膜及其制备方法、以及显示装置, 申请号: CN202111066519.6. (发明专利, 公开实审)
- [14] 李良彬, 陈晓伟, 孟令蒲, 王道亮, 叶克, 张文文, 严琦. 双向拉伸装置及其方法, 申请号: CN201811365132.9. (发明专利, 公开实审)
- [15] 李良彬, 施信波, 赵浩远, 孟令蒲, 王道亮, 张文文. 一种聚乙烯强力交叉膜及其制备方法、以及其应用, 申请号: CN202110973697.0. (发明专利, 公开实审)
- [16] 李良彬, 施信波, 赵浩远, 孟令蒲, 王道亮, 张文文. 一种聚己二酸/对苯二甲酸丁二醇酯薄膜的制备方法, 申请号: CN202111133601.6. (发明专利, 公开实审)
- [17] 李良彬, 施信波, 赵浩远, 孟令蒲, 王道亮, 张文文. 一种强力交叉膜及其制备方法、以及其应用, 申请号: CN202110973696.6. (发明专利, 公开实审)
- [18] 李良彬, 施信波, 赵浩远, 孟令蒲, 王道亮, 张文文. 双向拉伸高密度聚乙烯薄膜用原料、双向拉伸薄膜及其制备方法和应用, 申请号: CN202111285934.0. (发明专利, 公开实审)