

· 综述 ·

同步辐射硬 X 射线散射表征高分子材料：原位装置的研制和应用*

赵景云¹ 昱万程^{1**} 陈威¹ 陈鑫^{1,2} 盛俊芳¹ 李良彬^{1**}

(¹中国科学技术大学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 中国科学院软物质化学重点实验室 合肥 230026) (²西南科技大学核废料处理与环境安全国家协同创新中心 绵阳 621010)

摘要 同步辐射硬 X 射线散射技术是表征高分子材料晶体结构和其他有序结构的有力手段。高时空分辨的现代同步辐射光源具备强大的实时、原位、动态和无损表征能力，在 高分子材料加工和服役过程中远离平衡态的多尺度结构演变研究方面有着巨大优势。为了充分发挥这一优势，合理设计同步辐射原位研究装置，实现原位实验过程中的样品环境控制十分关键。本文通过结合具体的研究案例，首先介绍同步辐射原位实验的设计、原位研究装置的研制、操作技巧和数据处理等整个在线实验流程，帮助读者建立对同步辐射原位实验的基本认识。最后，选择了若干具有代表性的高分子材料体系和样品环境，简要概述同步辐射硬 X 射线散射技术在表征复杂加工外场作用下高分子材料多尺度结构演变方面的应用，帮助读者加深对同步辐射原位研究装置及相关实验过程的理解，以期引发读者的思考，积极拓展同步辐射硬 X 射线散射技术在 高分子材料表征中的应用。

关键词 同步辐射硬 X 射线散射技术，同步辐射原位研究装置，高分子材料加工，多尺度结构演变

同步辐射是带电粒子以接近光速的速度在沿弧形轨道的磁场中运动时释放的电磁辐射。对比普通 X 射线光源，同步辐射 X 射线光源亮度更高、光谱连续、具有更好的偏振性和准直性，并且可精确计算。至今，我国经历了三代同步辐射大科学装置的建设、研究和发展，从第一代北京同步辐射装置、第二代合肥同步辐射装置到较为先进的第三代上海同步辐射光源^[1]。目前，我国正在积极建设和规划第四代先进光源，如北京高能同步辐射光源和合肥先进光源^[2]。同步辐射光源是前沿基础科学、工程技术和材料等领域所需的重要研究手段，是国际科学研究竞争的关键资源。

同步辐射硬 X 射线散射技术在 高分子结构表征中的应用非常广泛，例如广角 X 射线散射(WAXS)和小角 X 射线散射(SAXS)可表征 高分子材料在亚纳米至百纳米尺度上的结构信息^[3]。目

前，上海光源即将建成我国第一条超小角 X 射线散射(USAXS)线站，可进一步实现微米尺度的结构探测。在此基础上与毫秒级分辨的超快探测器联用可以实现高时间分辨。依托时间分辨的同步辐射 WAXS/SAXS/USAXS 研究平台，我们将能够同时获取 高分子材料在 0.1~1000 nm 尺度内的结构信息，可以满足半晶 高分子材料加工成型过程中多尺度结构快速演化、嵌段共聚物微相分离以及 高分子复合材料研究等方面的表征需求。

高分子材料制品的服役性能强烈依赖于加工工艺。即使是相同的高分子原材料，通过不同的加工工艺，所获得的产品性能可能是完全迥异的。例如：聚乙烯通过吹塑成型可加工成柔韧的包装膜，通过挤出成型则可制成刚韧适中的排水管道，还可通过纺丝加工成超强纤维。 高分子材料的加工参数主要包括加工温度、升降温速率、剪切和拉伸等加工外场的应变速率、应变和压强

* 高分子表征技术专题；2021-04-19 收稿，2021-05-21 修稿，2021-08-20 网络出版；国家重点研发计划(基金号 2018YFB0704200)和国家自然科学基金(基金号 51890872, 52003262)资助项目。

** 通讯联系人，E-mail: ywcheng@ustc.edu.cn; lbli@ustc.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2021.21111

等. 因此, 温度场、流动场等复杂外场、多加工步骤和参数相互耦合是高分子材料加工过程的主要特点^[4,5]. 研制与多尺度表征技术联用的在线研究装备是表征高分子材料在加工过程中发生多尺度结构快速演化的重要实验手段. 高分子材料加工与服役在线研究装备类型多样, 有小型的剪切和拉伸流变仪, 也有模拟实际工业生产的大型原位装备, 如原位双向拉伸装置和原位挤出吹塑成膜装置等. 此外, 通过发展和集成与同步辐射联用的高分子材料性能表征技术, 如用于光学膜的光学双折射检测系统, 可建立高分子材料加工-结构-服役性能的高通量表征平台, 大幅提高在多维加工参数空间中搜索最优参数的能力, 以期实际的生产加工提供理论指导.

为帮助读者建立对同步辐射在线实验的基本认识, 本文将聚二甲基硅氧烷(PDMS)原位低温拉伸为具体研究实例, 详细介绍同步辐射在线装置研制、实验设计和数据处理等相关知识; 在此基础上, 我们将简要概述本课题组多年来利用自主研制的同步辐射原位在线装置及高分子材料加工过程多尺度结构演变研究中的代表性成果. 以此引发读者的思考和共鸣, 进一步扩展同步辐射硬X射线散射技术在高分子材料表征中的应用, 取得更多更好的创新研究成果.

1 同步辐射在线实验研究方法

同步辐射在线实验是指利用可与同步辐射光源联用的原位装置, 研究复杂外场下的高分子合成或者加工过程中的化学或者物理问题. 在开展同步辐射在线实验前, 需根据所要研究的具体科

学问题, 明确样品控制环境. 在充分考虑同步辐射光束线站的空间限制后, 购买或研制原位装置. 样品制备完成后, 利用原位装置进行样品的离线预实验. 完成以上准备工作后, 在预先申请的机时时间段内, 携带样品、原位装置和其他配套设备至同步辐射光束线站进行在线实验. 实验过程中需严格按照线站的规定步骤操作, 最后保存好实验数据. 我们课题组长期致力于高分子薄膜加工物理的研究和相关原位研究装置的研制, 并取得了系列研究成果. 下面我们以典型的硅橡胶——聚二甲基硅氧烷(polydimethyl-siloxane, PDMS)的同步辐射原位低温拉伸实验为例, 详细介绍同步辐射在线实验的具体流程和操作.

硅橡胶作为一种可以在低温保持高强度和韧性的弹性体, 是高新技术、航天航空和武器装备等领域不可或缺的关键材料. 与天然橡胶等常规橡胶相比, PDMS具有极低的玻璃化转变温度($T_g \approx -110^\circ\text{C}$)和结晶温度($T_c \approx -65^\circ\text{C}$)^[6]. 在拉伸和压缩等服役工况条件下, PDMS发生应变诱导结晶(stain-induced crystallization, SIC), 因此其服役温度区间及性能主要受SIC而非玻璃化转变控制. 显然, 结晶温度 T_c 的降低将缩小橡胶态的温度窗口. 已有研究表明, PDMS的应变诱导结晶行为非常复杂, 在 T_c 以上至近 T_g 的范围内, 存在多晶型结构并发生不同晶型间的固-固相转变行为. 在拉伸过程中, PDMS出现了 α' 、 α 、 β' 和 β 4种晶型^[7], 对应的WAXS二维图和方位角一维曲线积分分别如图1(a)和1(b)所示. PDMS复杂多晶型晶体结构直接影响材料的物理性质和宏观力学行为. 只有充分了解PDMS的晶体结构, 掌握晶

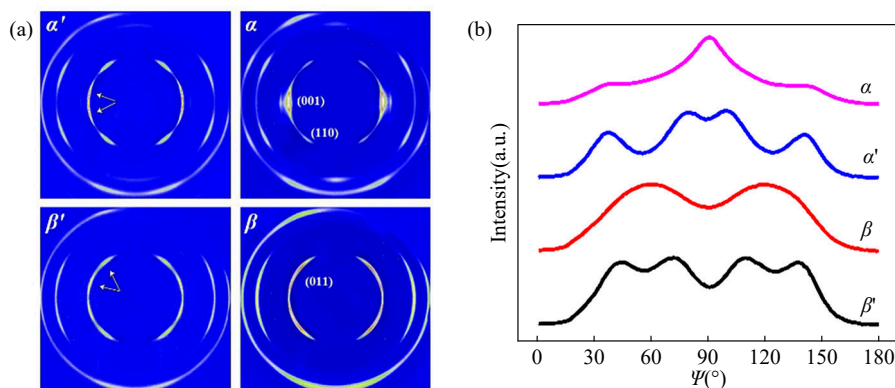


Fig. 1 (a) The 2D WAXS patterns of polymorphous PDMS; (b) The 1D azimuthal intensity curves with the azimuthal angle (ψ) ranging from 0° to 180° of diffraction peaks at $2\theta=10.42^\circ$ (Reprinted with permission from Ref.[7]; Copyright (2020) American Chemical Society).

型间的转变规律,才能深入认识和理解材料的性能,实现根据服役条件和需求对材料进行改进和设计的目标.然而,由于在线低温拉伸等研究条件的限制,PDMS应变诱导结晶行为和晶型间的相互转变的相关研究仍较少,并缺乏基础数据和定量模型.其中,尚未完全解决的问题主要有以下2个方面:(1)PDMS可形成多种晶型,但所有晶型的晶体结构尚未完全确定;(2)拉伸可诱导不同晶型发生固-固相转变,但目前对转变路径和机理还缺乏认识.高时空分辨的同步辐射硬X射线散射技术为解决上述科学问题提供了可能.我们选择以较低应变速率在低温下拉伸PDMS,实时跟踪拉伸过程中的晶体结构演化和固-固相转变.在计算实验所需的时间分辨率后,我们选择上海光源(SSRF)BL16B1(小角X射线散射光束线站)进行同步辐射在线实验.BL16B1的技术参数和指标符合软物质材料表征需求,其能量范围为5~20 keV,光子通量达到 10^{11} phs/s @ 10 keV,时间分辨率达到100 ms, X射线波长 $\lambda=0.124$ nm,可探测的空间尺度范围为1~240 nm.

在明确所要解决的科学问题后,需要解决样品环境的控制问题,即能与同步辐射硬X射线联用的低温原位拉伸装置.通过调研,我们发现市面上早已有了商业化的低温拉伸设备,如Linkam公司配置液氮制冷系统的拉伸热台TST350以及Instron 3366型万能拉伸机.然而,这些商业化设备都存在明显的不足,并不能满足

我们的实验需求.例如:TST350虽可实现与同步辐射联用,然而为了使得温度控制均匀并提高升降温速率,其样品空间很小,所能达到的应变空间十分有限,因此很难将具有较高断裂伸长率的橡胶类样品拉伸至大应变乃至断裂;此外,TST350采用按压式夹具,在拉伸过程中存在严重的打滑现象,即样品从夹具处滑脱.Instron 3366型万能拉伸机仅仅可以实现低温拉伸,并不能与同步辐射联用.因此,我们转而自行研制与同步辐射硬X射线联用的低温原位拉伸装置.在研制过程中,需要解决的主要难点问题有:(1)单轴拉伸至断裂,即大应变的实现;(2)低温环境的实现(室温至 -110 °C);(3)样品的打滑现象;(4)考虑上海光源光束线站的空间限制,在尺寸上实现与同步辐射硬X射线的联用.我们受商业化流变仪(sentmanat extensional rheometer, SER)的启发,在研制时通过伺服电机驱动2个对向旋转的辊夹具对样品施加拉伸(如图2(a)).如此,样品能以卷绕的方式无限拉长,可以在不增大腔体体积的前提下实现大应变,同时保证样品腔内部温度均一可控.通过使用安川伺服电机,并配置减速机、运动控制器和MPE720控制系统,装置能够实现较宽的应变速率范围($0.0025\sim 30$ s $^{-1}$).低温环境的实现参考低温热台和示差扫描量热仪等仪器常用的降温模块,采用液氮降温的方法,使用自增压液氮罐将液氮注入低温腔体.考虑到PDMS样品不能直接与液氮接触,需

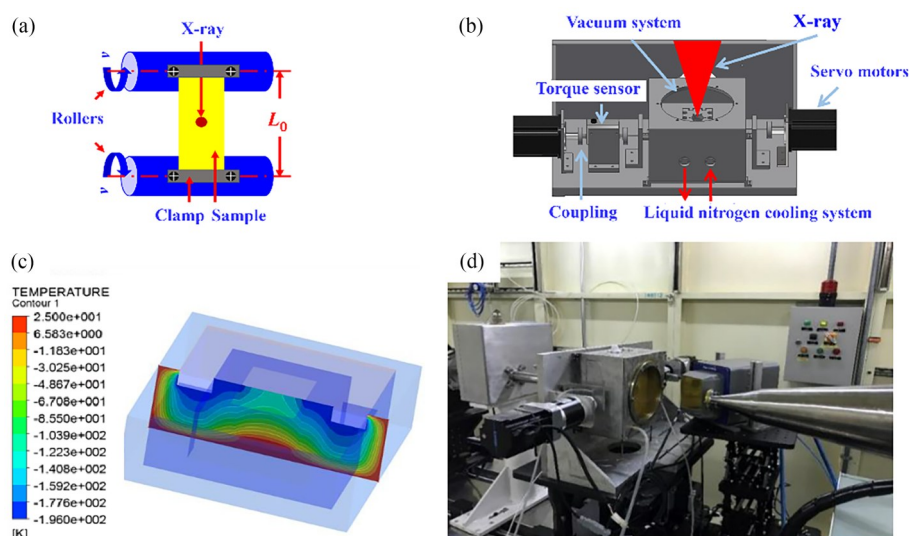


Fig. 2 Schematic diagram of uniaxial stretching (a), the design of low-temperature stretching device (b), finite element simulation of temperature distribution in cryogenic chamber (c), physical image of low-temperature uniaxial stretching device combined with synchrotron radiation (d).

要在样品腔外部设计液氮流道. 样品腔采用导热性较好的不锈钢304, 流道和样品腔采用一体式加工设计, 避免焊接可能带来的缝隙. 我们利用有限元方法模拟了样品腔内温度, 结果表明当环境温度为室温时, 样品腔内部温度最低能够达到 $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ (图2(c)), 可以较好地满足实验环境温度要求. 通过将样品腔内抽真空, 外部采用吹氮气的方式, 可以有效解决窗口结霜的问题, 从而避免窗口结霜对X射线散射实验产生不利影响^[8,9]. 根据锥形散射计算X射线窗口尺寸, 并采用聚酰亚胺薄膜(杜邦公司Kapton系列薄膜)作为窗口材料. 为解决上海光源BL16B1线站的空间限制问题, 低温原位拉伸装置的整体设计秉持小型化原则, 设计效果图如图2(b)所示. 最终研制的装置实物如图2(d)所示^[10].

结合本课题组多年的研究和实践经验, 我们想要强调的是, 在真正开展同步辐射在线实验前, 离线预实验非常重要. 一方面, 可以对力学曲线、装置升降温速率、保温时间等进行重复性验证, 将在线实验的每个步骤都离线模拟重复, 确保在有限的机时内高效执行实验计划; 另一方面, 在同步辐射光束线站的装置安装和校准需要丰富的操作经验, 通过离线预实验, 可以充分掌握装置的操作细节和常见问题的解决方法, 如此方能在突发情况出现时从容应对. 此外, 在进行在线实验时, 需严格遵守同步辐射光束线站的管理规定, 保障人身安全.

同步辐射硬X射线原位实验通常在空气、氮气、溶液等环境中进行, 获得的原始WAXS/SAXS数据包含空气等背底的散射. 因此, 在原位实验的过程中, 除了获得不同实验条件下的样品散射信号外, 还需单独获得相应实验条件下的空气等背底散射信号, 然后在后续的数据处理过程中扣除这些背底散射. 扣除背底散射通常是在WAXS/SAXS一维积分曲线上进行的, 扣除操作恰当与否的判读标准是扣除背底后一维积分曲线的两端基线应保持水平. 同时, 也要考虑原位研究装置对散射信号的影响. 为了进行数据的对比分析, 通常需要对所获得的数据进行归一化处理. 图1(b)为归一化处理后PDMS不同晶型的方位角一维积分曲线. 从图中可以明显看出PDMS 4种不同晶型所对应特征峰的区别: $\psi_{\alpha}=90^{\circ}$, $\psi_{\alpha'}=80/100^{\circ}$, $\psi_{\beta}=60^{\circ}/120^{\circ}$, $\psi_{\beta'}=42^{\circ}/72^{\circ}$ 和 $109^{\circ}/138^{\circ}$. 从

方位角峰值的变化, 能够清晰地看出PDMS在低温拉伸过程中的结构演变. 图3(a)给出了PDMS在 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下单轴拉伸过程中典型的二维WAXS衍射图和相应的应力-应变曲线, 可以明显看到随着应变的增大, PDMS发生了应变诱导结晶. 图3(b)中则给出PDMS在拉伸过程中WAXS衍射峰($2\theta\approx 10.42^{\circ}$)的方位角分布演化(从拉伸方向逆时针积分). 可以看到, 随着应变的增大, 在 $\psi=60^{\circ}$ 和 120° 的位置首先出现2个峰, 这是 β 晶型(011)晶面的衍射信号. 随着应变的进一步增加, 2个峰合并成赤道方向($\psi=90^{\circ}$)的尖峰, 这是 α 晶型(001)晶面的衍射信号. 方位角峰的转变表明晶体随着应变的增加从 β 晶转变为 α 晶. 通过多峰拟合, 可以获得峰值位置(图3(b)中的红色虚线)和相应的半高峰宽(FWHM), 并将二者对应变进行作图, 如图3(c)所示. 当应变较低时($\epsilon<0.68$), 峰值位置始终位于 120° 附近, FWHM约为 35° . 当应变增大至1.00时, 峰值位置急剧变为 90° 且随着应变的进一步增大而几乎保持不变. 随着峰值位置的转变和应变的增大, FWHM先增加后减小. 峰值位置和FWHM的演变均表明当 $\epsilon>0.68$ 时, 发生 β 晶到 α 晶的固-固相转变, 并在 $\epsilon\approx 1$ 时完成转变. 由于2种晶型的衍射峰的 2θ 值重叠(如图4(b)中的1D积分曲线), 除了通过方位角峰位演化判断 β - α 型晶体结构转化, 还可分别对 β 晶和 α 晶在相应的方位角范围内进行mask积分(如图4(a)所示 45° 倾斜 I_{ob} 和赤道方向 I_{eq}). 图4(c)以归一化形式给出了结晶度(χ_c), I_{ob} 和 I_{eq} 随应变增大的变化关系, 通过与相应的应力-应变曲线比较, 从而得到拉伸诱导的 β - α 相变的临界应变值.

使用同样的数据处理方法, 分别得到PDMS在低温下不同晶体结构SIC和固-固相转变的临界应变, 根据临界应变在温度-应变二维空间中绘制PDMS低温拉伸过程的非平衡结构演化相图. 图5是不同填料含量增强的PDMS在低温拉伸下的结构演化相图. 从相图可以看出, 填料的含量(纳米 SiO_2)对PDMS在低温拉伸过程中 α' , β' , α 和 β 晶型间结构转变的影响十分复杂. 结合核磁、SAXS等多尺度表征手段可以对中间态 α' 和 β' 到 α 和 β 的转变可能遵循的机理进行研究, 如晶体滑移或旋转, 分析得到晶体内部分子链螺旋结构、晶体间排列和晶体之间的结构转变机理. 通过建立对微观结构转变规律的认识, 并结

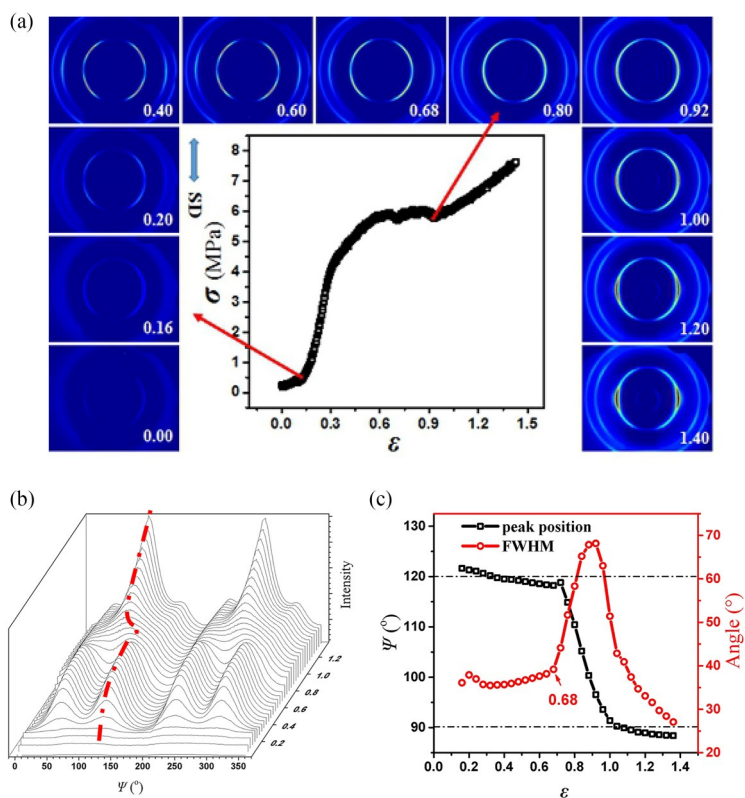


Fig. 3 Stress-strain (σ - ϵ) curve and selected *in situ* 2D WAXS patterns acquired during uniaxial tensile deformation at -60°C (a), the evolution of the azimuthal intensity distribution of diffraction peaks at 2θ of about 10.42° (b), and the corresponding peak position and FWHM of the characteristic peaks (c) (Reprinted with permission from Ref.[6]; Copyright (2018) American Chemical Society).

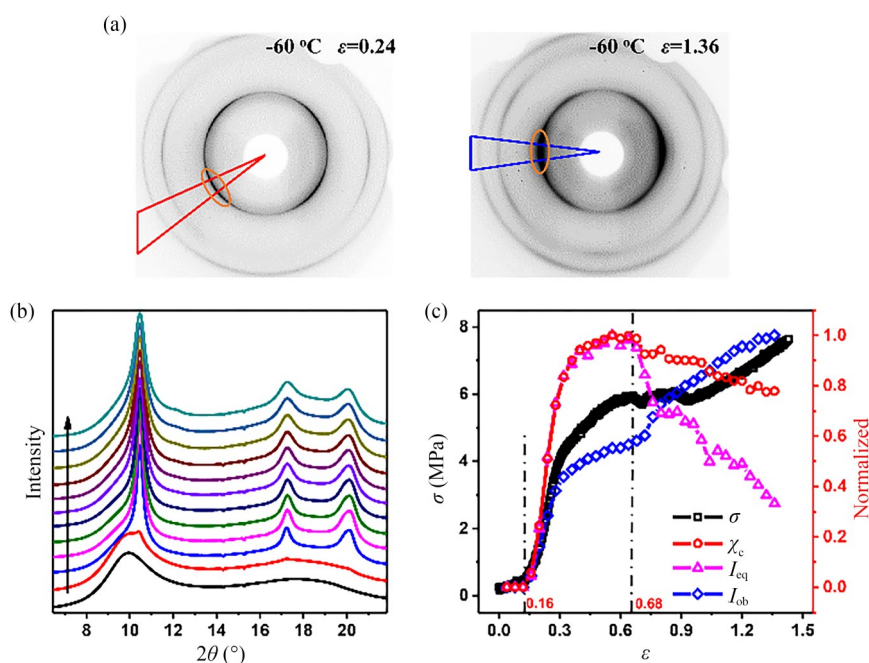


Fig. 4 (a) The mask protocols of 2D WAXS patterns for integration of samples stretched to $\epsilon = 0.24$ and $\epsilon = 1.36$ at -60°C , respectively. The red enclosed area is the oblique masked (I_{ob}) signal of (011) plane of β form, the blue enclosed areas is the equatorial (I_{eq}) masked signals of (001) plane of α form. (b) 1D diffraction intensity profiles of 2D WAXS scattering patterns at different strains. (c) The stress (σ), crystallinity (χ_c) and equatorial (I_{eq}) and oblique (I_{ob}) masked relative crystal content curves with the normalized coordinate (Reprinted with permission from Ref.[6]; Copyright (2018) American Chemical Society).

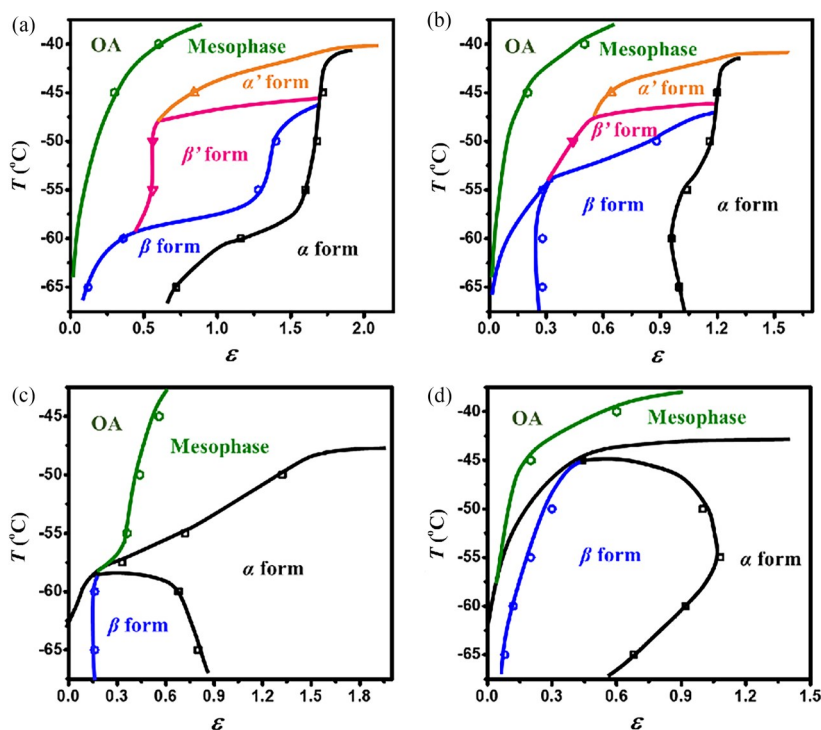


Fig. 5 The non-equilibrium crystallization phase diagram for SIC of PDMS with 10 phr (a), 25 phr (b), 40 phr (c), and 55 phr (d) filler in strain-temperature (ε - T) space (Reprinted with permission from Ref. [7]; Copyright (2018) American Chemical Society).

合宏观力学性能数据，我们可以分析出PDMS材料低温失弹的微观结构原因。

2 同步辐射原位研究高分子薄膜加工的多尺度结构

高性能高分子薄膜的制备方法和技术是工业界和学术界需要共同攻克的难题。高分子薄膜加工包括从熔体、溶液到薄膜的固化过程和薄膜后拉伸过程，具有多步骤、多加工参数和多尺度结构演变的特点。成膜过程的主要研究内容是流动场诱导结晶，包括加速成核和生长、诱导新品型以及改变晶体形貌。在后拉伸过程中，薄膜则可能发生晶体的破坏与重构、无定形区的微相分离、纤维晶形成以及微孔的成核和扩大等结构变化。高分子薄膜加工过程中复杂的多尺度结构演化最终决定了其服役性能。例如：干法制备聚烯烃微孔隔膜需要通过塑化挤出、风刀骤冷和流延辊高倍拉伸后才能得到初始预制膜。在每个步骤中，环境温度、湿度、应变、应变速率、乃至挤出机螺杆长径比和口模流道的设计等因素都会对预制膜的结构与性能产生影响。

通常，高性能薄膜的制备是在远离平衡态的

加工条件(如高速拉伸)下进行的。由于现有理论和实验条件的限制，非平衡问题不能简单地通过外延平衡理论解释。高时空分辨的同步辐射硬X射线散射表征技术可以实时跟踪高分子材料在非平衡加工过程中不同尺度的结构演化，系统研究应变速率、温度等复杂外场作用下高分子材料结构与性能的关系。通过研制贴近实际工业生产加工条件的原位研究装置，并开展同步辐射原位实验，可建立高分子材料的非平衡加工相图，从而进一步指导实际工业生产，实现高性能高分子材料的精准加工。

在这里，笔者想要再次强调的是在明晰具体的材料体系和所需的实验条件后，需针对性地设计控制样品环境的原位装置，才能充分发挥出同步辐射硬X射线散射表征技术的优势。目前，本课题组研制的同步辐射原位研究装置可分为复杂外场单轴拉伸装置和大型原位加工装置2类，前者主要模拟复杂外场下高分子材料的单轴拉伸过程，后者可以在较小的同步辐射线站空间内模拟高分子材料的实际加工过程。依托这些同步辐射原位研究装置，就可以就流动场诱导结晶、晶体的熔融再结晶、晶体固-固相转变等现象针对性地

设计原位实验, 加深对高分子材料加工背后基础物理问题的理解.

2.1 复杂外场下单轴拉伸

复杂外场通常指温度场、流动场以及溶液、气压等样品环境. 通过复杂外场单轴拉伸实验可以模拟样品在实际加工中的形变过程的微观结构演化规律. 温度场的控制是高分子材料加工和服役性能的关键, 聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)等常用塑料的加工温度窗口远高于室温(150~250 °C), 而天然橡胶(NR)、硅橡胶等弹性体其低温环境(0~-150 °C)的服役性能更受研究者关注. 流动场包括剪切、拉伸外场, 以拉伸场为例, 拉伸速率对高分子材料内部结构演化规律, 例如晶体的破坏、晶体结构转变等都有显著的影响. 工业中通常使用对拉的方式对样品进行单轴拉伸, 而这种

拉伸方式常由于拉伸比、腔体体积等原因受到限制. 因此, 单轴拉伸通常根据材料和实验需要在对拉和辊拉2种方式中择优使用. 图6(a)为采用对向拉伸的恒幅宽拉伸装置, 装置的最大拉伸比可以达到700% (初始长度20 mm), 拉伸速率范围在0~1000 mm/min, 温度区间为室温至200 °C^[11,12]. 图6(b)为采用辊拉方式拉伸的高速拉伸装置, 装置不受最大拉伸比限制, 应变速率范围为 10^{-2} ~ 10^2 s⁻¹, 温度范围为-40~300 °C^[13,14]. 考虑到在原位实验中的应用, 装置被设计和建造得尽可能小型化. 高速拉伸装置配合上海光源高通量线站BL19U2使用Lambda 750K探测器可实现的最高分辨率为0.5 ms. 为了同步获得高速拉伸过程中的真实应变, 利用时间分辨可达0.1 ms的高速CCD相机拍摄样品的拉伸过程.

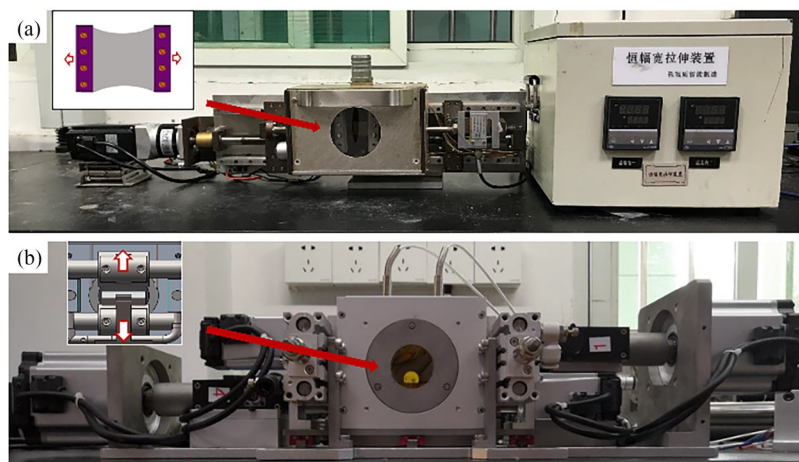


Fig. 6 Constant width stretching device (a) and high speed stretching device with wide-temperature range (b).

使用研制的复杂外场原位单轴拉伸装置主要用来研究流动场诱导结晶^[15]以及后拉伸过程晶体形变与破坏. 流动场诱导高分子结晶是功能薄膜流延加工的关键, 是熔体或溶液挤出口模冷却固化的过程, 对于理解功能薄膜非平衡物理和指导实际工业生产具有重要意义. 流动诱导链段构象经过中间有序态发展为晶体, 目前仍缺乏更多证据说明中间态结构的普适性、中间态的晶型、以及中间态的温度和流动场依赖性问题. 为揭示详细的多步骤中间态, 通过使用高时间分辨的同步辐射 WAXS 和 SAXS 联用技术, 控制拉伸温度, 对聚乙烯(PE)进行熔体拉伸, 构建PE在温度-应力参数空间上非平衡流动场诱导结晶和熔融相图^[16](图7(a)). 相图包含熔体、非晶 δ 相、六方(H)晶和正交(O)晶4个相区, 并证实了拉伸诱

导的 δ 相能够作为亚稳的中间相促进结晶发生, 这支持了有序中间态是流动诱导结晶中的普遍规律的观点. 除了聚乙烯流动场诱导结晶的非平衡相图, 针对功能膜加工的需要, 工程实验室还系统构建了聚丁烯(PB)流动场诱导结晶的非平衡相图^[17], 如图7(b)所示, 这些工作都为当前功能薄膜从感性粗放到理性精准加工积累了基础数据^[18,19].

在更大尺度上, 即片晶和片晶间无定形的结构转变仍需要进一步研究工作. 笔者所在课题组以由高取向片晶簇构成的硬弹性聚乙烯、聚丙烯流延膜为研究对象, 在室温下进行冷拉, 研究取向片晶(如图8(a)和8(b))在不同拉伸外场中的结构演化与非线性力学行为的关系. 如图8(c)和8(d)所示, 研究发现片晶簇的微屈曲和片晶间无

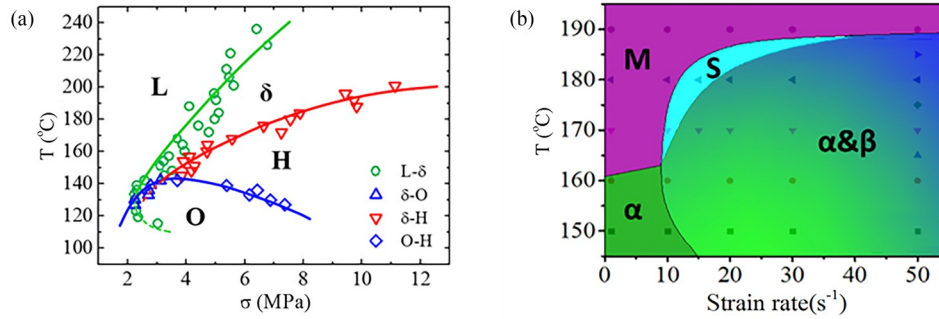


Fig. 7 Stretch induced crystallization non-equilibrium phase diagram of PE melt in temperature-stress space (a) (Reprinted with permission from Ref.[16]; Copyright (2016) Springer Nature) and PB melt in temperature-strain rate space (b) (Reprinted with permission from Ref.[17]; Copyright (2016) Wiley-VCH Verlag).

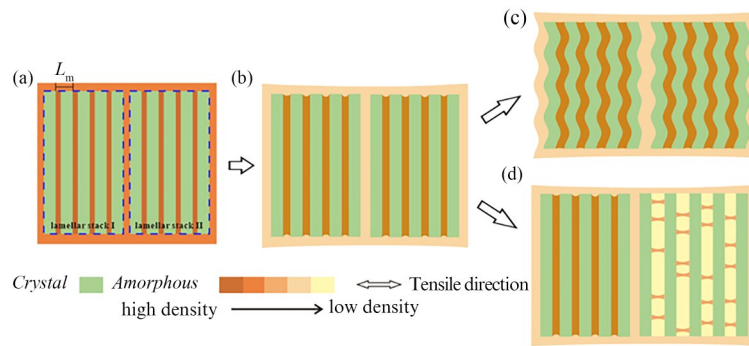


Fig. 8 The structural evolution model of highly oriented lamella by uniaxial tensile (Reprinted with permission from Ref.[20]; Copyright (2018) Elsevier).

定形相发生微相分离. 以 α 松弛温度和接近熔点为边界将温度分为 3 个区域, 图 9 给出了高取向等规聚丙烯薄膜在温度-应变二维参数空间中的微观结构演化相图. 这些微观结构的演化规律解释了温度效应对材料的宏观非线性力学行为的影响

[20,21]. 显然, 研究形变机理对功能薄膜在后拉伸加工过程中的温度、应变及应变速率等参数的选择具有重要的指导意义.

针对新能源电池隔膜加工需要, 还系统构建了聚烯烃等工业预制膜后拉伸加工中的应变-温度空间或双向拉伸空间的非平衡相图[22,23], 如图 10 所示. 通过模拟半晶高分子薄膜后拉伸加工, 跟踪拉伸过程中晶体和无定形相的演化过程, 不仅有助于指导高分子材料后拉伸加工中结构与性能调控, 还可以为构建锂电池隔膜加工的材料基因组积累必要的结构和力学信息数据库.

2.2 大型加工原位装置

高分子薄膜的成型方法有很多, 其中比较常见的有流延, 吹塑和挤出拉伸(单向和双向)3 种加工工艺. 目前, 我国薄膜加工生产线和配套工艺主要还是依赖进口, 国内生产线制造和薄膜加工企业处于成长阶段, 缺乏原创高端产品. 究其原因, 主要是缺乏相关基础和应用研究的支撑. 在真实的高分子加工过程中, 伴随大应变、高应变速率、高温(压力)变化等, 高分子材料的结构经历复杂的非线性、非均匀和非平衡演变, 相

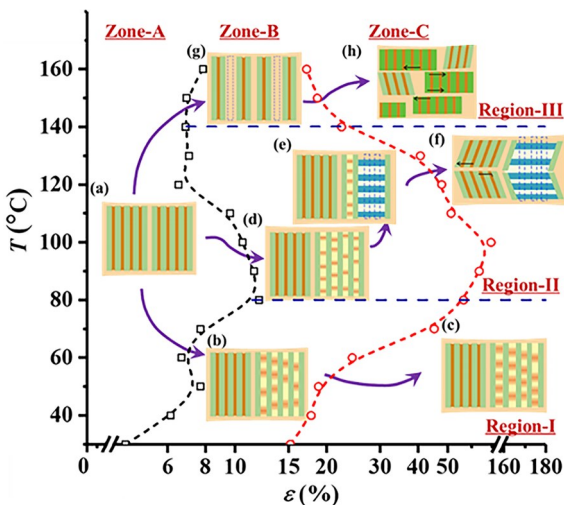


Fig. 9 The structural evolution diagram of the highly oriented lamella in temperature-strain space (Reprinted with permission from Ref. [21]; Copyright (2018) American Chemical Society).

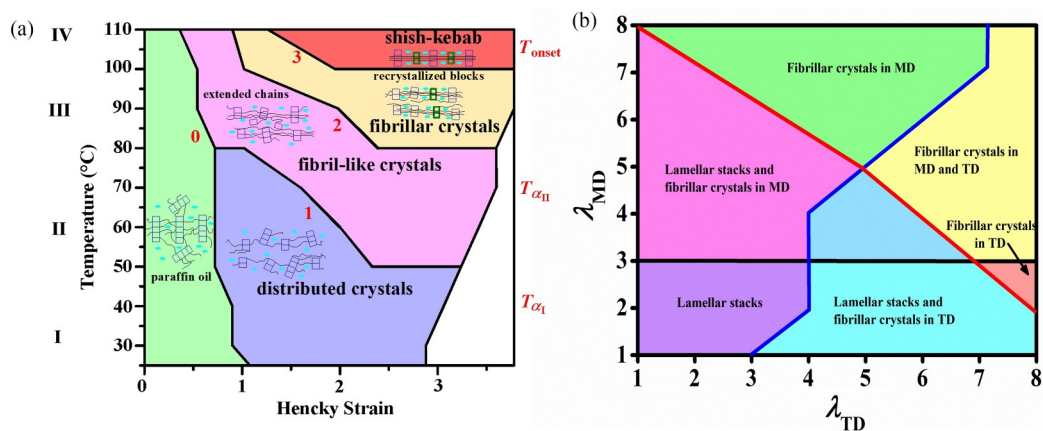


Fig. 10 The structural diagram of processing in temperature-strain (a) (Reprinted with permission from Ref.[22]; Copyright (2019) John Wiley and Sons) and biaxial stretch ratio (b) (Reprinted with permission from Ref.[23]; Copyright (2019) Elsevier) spaces for PE gel film.

关研究极具挑战性. 当前的大多数原位研究仍处于模型化阶段, 如利用低剪切水平的剪切热台、改造的流变仪等, 不能反映真实加工条件下的物理行为. 因此, 需要研制大型加工原位装置以最大程度地还原实际加工环境. 大型加工原位装置的研制主要的难点在于在能实现样品的复杂形变和环境温度的控制的前提下, 需将产业化的装置设备缩小至能够满足同步辐射光源线站的空间限制的要求. 非常值得一提的是, 上海光源即将建成开放的USAXS工业实验站(BL10U1)的空间将大大增加(长24 m, 宽8 m, 高6 m), 可以放置大型工业应用原位实验装置. BL10U1的建成运行将大大降低对大型原位装置的尺寸限制. 下面我们原位双向拉伸装置和原位挤出吹塑成膜装置为例, 详细介绍大型加工原位装置及相关的研究应用.

双向拉伸工艺可以制备具有优良服役性能的高分子薄膜(如BOPP和BOPA薄膜), 其加工是一个非常复杂的过程, 涉及高分子多尺度结构(分子链、晶格、片晶和球晶等)在多加工外场参数(如应力和温度)耦合作用下的协同转变. 因此, 研究双向拉伸过程的结构转化动力学和机理, 可以从基础原理上指导双向拉伸薄膜的加工, 提高产品性能. 为实现双轴拉伸外场作用下高分子薄膜材料的多尺度结构演化在线跟踪, 笔者所在课题组研制了与同步辐射技术联用的原位双向拉伸装备(见图11). 装备能够实现多种拉伸模式, 其中包括受限、非受限单向拉伸, 同步、异步双向拉伸. 装置的温度、速度、拉伸倍率、拉伸方式等外场参数均可独立控制, 形变线速度范围为0.1~300 mm/s, 双向拉伸比可达5×4, 最高温度可达250 °C. 该装备与同步辐射硬X射线光束线

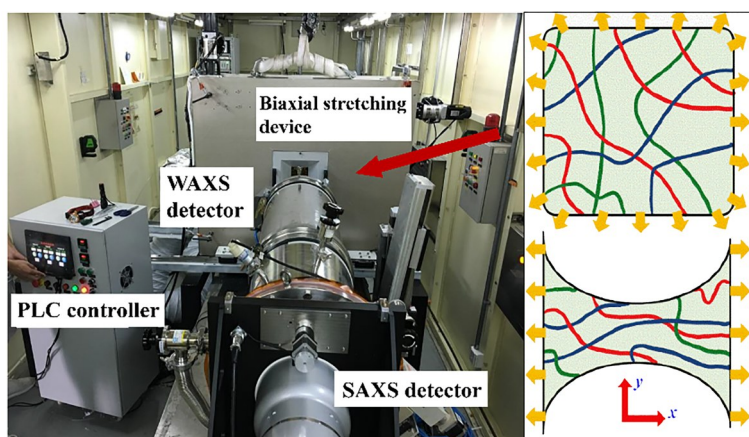


Fig. 11 The schematic diagram, and physical map used with synchrotron radiation of film biaxial stretching device (Reprinted with permission from Ref.[25]; Copyright (2019) American Chemical Society).

站联用, 可实现 0.1~500 nm 尺度范围内的结构检测, 时间分辨率为 0.5 ms. 双向拉伸装置采用计算机高速控制-采集系统, 控制系统采用 PLC 控制面板, 可以远程控制电机运转, 实现同步辐射光源棚屋外的控制. 该装备配备了力学信息采集系统, 可同时采集拉伸过程中水平和垂直方向的力学信息, 结合多尺度结构数据, 可构建加工-结构-性能的关系, 揭示双向拉伸外场作用下的高分子材料结构演化机理^[24].

天然橡胶的优异力学性能通常归因于其应变诱导结晶行为. 受限于实验条件, 目前大多数的研究均集中于单轴拉伸过程中的应变诱导结晶, 然而接近于实际使用条件的多轴变形下的应变诱导结晶却很少报道. 本课题组采用高通量的原位同步辐射 WAXS 技术, 结合在线双轴拉伸装置, 研究了在双轴拉伸条件下天然橡胶的应变诱导结晶行为^[25]. 利用同步辐射硬 X 射线散射研究天然橡胶双向拉伸形变过程物理, 建立天然橡胶在真正服役条件下的多维外场-结构数据库. 图 12 所示的二维 WAXS 结果表明, 在双轴拉伸情况下, 天然橡胶的应变诱导结晶行为会得到抑制: 当两垂直方向的拉伸比比值为 1 时, 室温下试样即使拉伸至断裂也不会出现结晶. 双轴拉伸阻碍了天然橡胶的 SIC. 这一发现挑战了 SIC 在天然橡胶中在多轴变形下的自增强机制的共识. 图 13 针对天然橡胶在多维拉伸空间的应变诱导结晶, 提出了一种理论上的应变诱导结晶模型, 即将构象熵和链段取向对成核位垒的贡献解耦. 将结晶度(χ_c)、

无定形取向参数(f)和取向无定形的含量(O_a)在双向拉伸应变空间内量化, 提出模型: $\Delta G_f^* = \Delta G_0^* - T\Delta S_f - (T\Delta S_{ori} + \Delta U_{ori})$, 其中, ΔG_f^* 是成核位垒, ΔG_0^* 是静态条件的成核位垒, ΔS_f 是构象熵减, ΔU_{ori} 是取向造成的自由能变. 将几种结构参数量化, 得到应变空间内的结晶度分布. 基于该模型, 二维应变空间的结晶度与实验结果高度吻合, 并有助于建立更具有普遍意义的半结晶聚合物的流动诱导结晶理论模型.

高分子吹膜加工是非线性、非平衡的多尺度结构快速演化过程, 并伴随拉伸场、温度场和气氛环境等复杂外场, 其过程模型如图 14(a). 吹膜加工过程中, 熔体拉伸、吹胀和降温主要发生在熔体出口模到霜线前后的阶段, 这一阶段也是决定材料吹膜加工性能和薄膜使用性能最为关键的阶段. 利用同步辐射硬 X 射线散射技术的优势, 考虑到同步辐射实验线站的空间限制条件等因素, 研制了与同步辐射联用的原位挤出吹塑成膜装置(见图 14(b)), 并配合升降机、红外测温、高速 CCD 相机等其他单元形成吹膜加工原为在线检测系统^[26,27], 建立了吹膜加工过程原位在线检测方法^[28]. 原位挤出吹塑成膜装置将工业薄膜吹塑装备小型化, 实现了整个吹膜过程原位在线结构检测, 吹膜过程加工参数连续可调, 能够真实模拟实际加工过程. 利用同步辐射技术实现 WAXS/SAXS 同步采集, 可获得结晶度、晶粒尺寸、取向度、片晶长周期等结构信息及其演化动力学信息, 并且可以同步获得膜泡不同位置温度

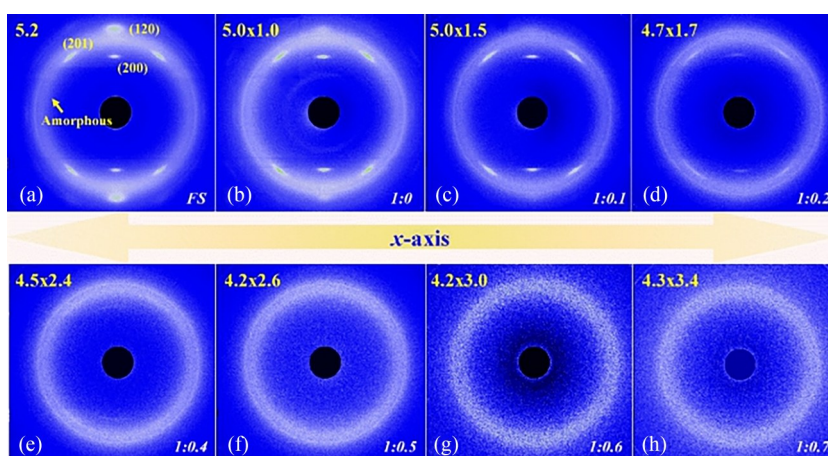


Fig. 12 2D WAXD patterns of the NR samples at the maximum planar draw ratio ($\lambda_x \times \lambda_y$), where (a-h) denote stretch conditions of free uniaxial stretch (FS), CS, and $v_y=0.1, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6,$ and 0.7 mm/s, respectively. v_x remains constant at 1 mm/s, whose direction is given by a two-head arrow in the center (Reprinted with permission from Ref.[25]; Copyright (2019) American Chemical Society).

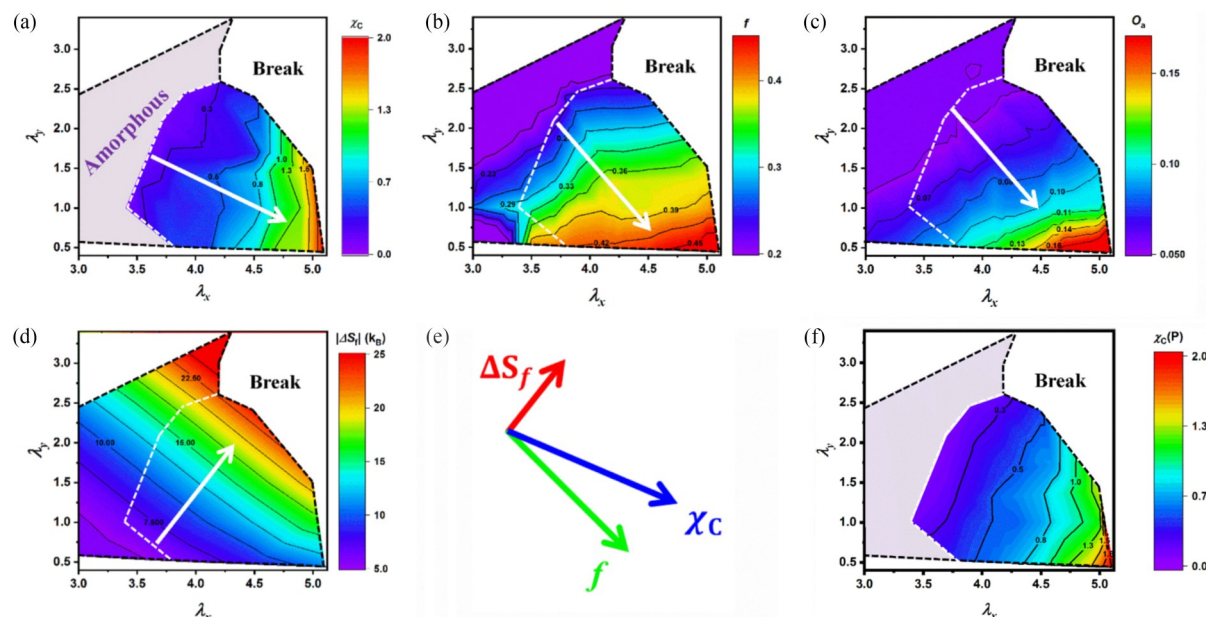


Fig. 13 Distributions of (a) crystallinity (χ_c), (b) Hermans' orientation parameter of the amorphous phase (f), (c) weight portion of the oriented amorphous phase (O_a), (d) absolute value of entropy reduction (ΔS_f), and (f) theoretically fitted crystallinity ($\chi_c(P)$) in λ_x versus λ_y space. (e) Gradient directions of contours for ΔS_f , f , and χ_c (Reprinted with permission from Ref.[25]; Copyright (2019) American Chemical Society).

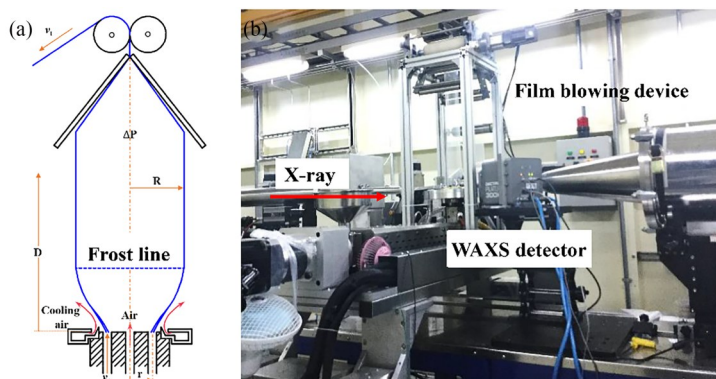


Fig. 14 The model of film blowing process (a) and the physical map of the film blowing device used with synchrotron radiation (b).

场及流动场信息. 基于该系统可建立吹膜加工过程原位在线研究方法并开展不同分子结构加工参数下聚乙烯(PE)棚膜、PBAT(poly(butyleneadipate-co-terephthalate))地膜等薄膜产品的原位在线研究. 原位挤出吹塑成膜装置是高性能高分子薄膜加工领域研究方法技术的突破, 有利于深入研究高分子薄膜加工物理, 有效支撑了高性能薄膜产品的研发^[29~31].

通过PE材料的同步辐射在线吹膜实验总结了吹膜加工过程结构演化规律. 通过对晶体取向度、结晶度等数据的分析, 根据吹膜过程的结构演化提出了相应的模型图(图15), 并将结构演化过

程分为4个区域. I区(霜线位置51~61 mm): 拉伸诱导熔体结晶及滑移网络的拉伸. II区(61~65 mm): 晶体交联网络的拉伸. III区(65~92 mm)及IV区(92~160 mm): 不可形变网络的填充. 以上结论表明大量的晶体形成是对不可形变网络的填充, 这一过程类似于静态等温结晶^[32].

基于对于吹膜过程从高分子缠结网络-晶体交联网络-晶体网络的理解, 通过设计变温吹膜实验研究了温度和外部流场对不同拓扑结构的聚乙烯吹膜的影响. 研究发现不同吹胀比(12和20)的线性和长链支化聚乙烯(MPE和LPE)对温度和流动场具有不同的响应. 通过同步辐射硬X射线

散射在吹膜过程中对 PE 的微观结构演变的进一步分析揭示了 3 种不同类型的网络演化(如图 16): (1) 温度诱导结晶主导过程(MPE); (2) 流动诱导结晶主导过程(LPE-20); (3) 成核和生长由温度和流动的耦合效应(LPE-12)确定. 预计目前的结果将指导薄膜吹塑的加工, 并为远离平衡条件下的流动场诱导结晶研究提供新的观点^[33].

基于同步辐射硬 X 射线散射实验结果, 可以

得到从缠结网络到可变形晶体网络, 再到最终不可变形晶体支架的网络演化. 这些结构演化信息能够帮助完善数学模型, 进一步优化和开发新的吹膜设备和方法. 吹膜过程的原位研究为高性能高分子薄膜的高效研发提供了可能的解决方案. 原位挤出吹塑成膜装置通过改变加工参数来调节链的取向, 在生产具有特定性能的聚合物薄膜方面具有很大的潜力.

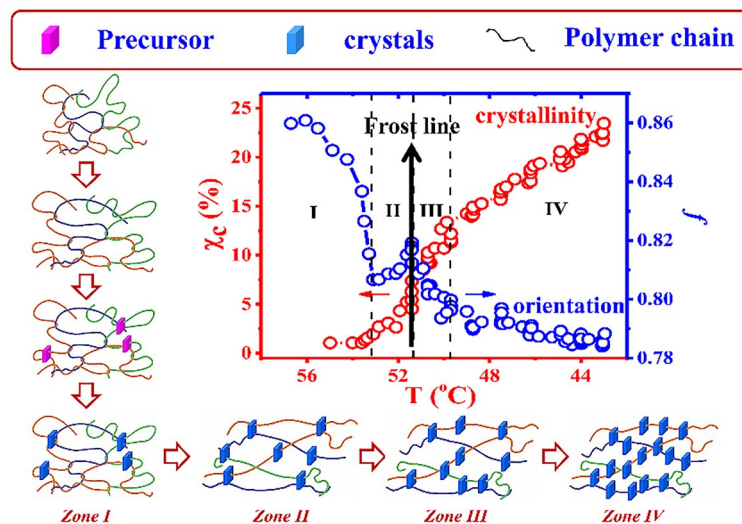


Fig. 15 The model of evolution of structural parameters during film blowing (Reprinted with permission from Ref.[32]; Copyright (2018) American Chemical Society).

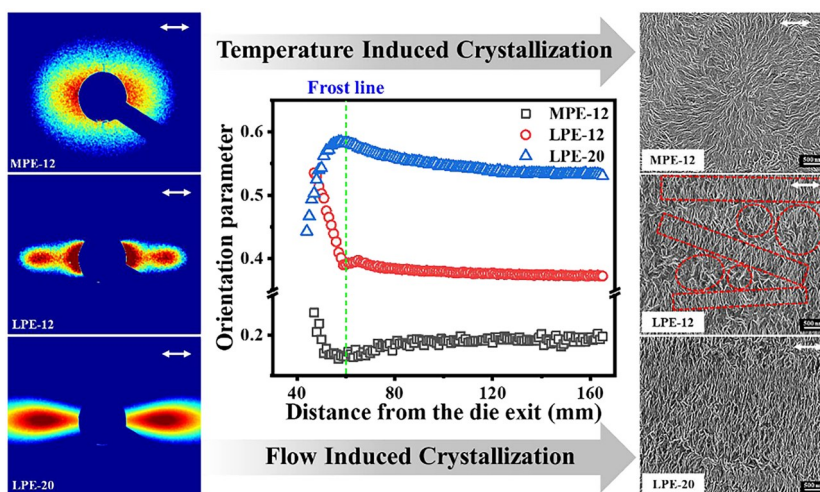


Fig. 16 The different types of the structure and network evolutions of TIC, TIC coupled with FIC, and FIC. The scale bar of SEM images is 500 μm . (Reprinted with permission from Ref.[33]; Copyright (2019) American Chemical Society).

3 总结和展望

同步辐射硬 X 射线散射技术在高分子表征中已得到广泛的应用. 研制与同步辐射联用的原位在线研究装置是用好同步辐射硬 X 射线散射技术

的关键. 高效地使用同步辐射硬 X 射线技术需要我们根据不同高分子材料的特定性能, 分析样品所处的外部复杂环境, 设计富有创新性的实验, 再根据样品环境“量身打造”同步辐射原位表征装置. 依托高亮度的现代同步辐射光源如上海光

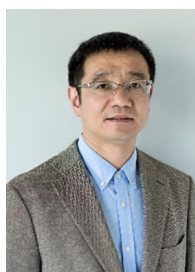
源,配合超快探测器的使用,实现高时间、高空间分辨的多尺度结构表征.

小型的同步辐射原位在线研究装置可用来研究拉伸、剪切等简单流动场和复杂外场(温度、应变、应变速率、溶液环境等)耦合条件下的结晶、晶体网络破坏等物理问题.大型加工原位装置通过将大型加工装置小型化至可与同步辐射光束线站联用,真实反映高分子材料在实际工业加工过程中微观结构演化规律.本文中涉及的原位研究装置均为笔者所在课题组根据研究内容自主

设计并制造,大部分零部件是非标的,需要定制.我们诚挚欢迎有相关原位研究装置需求的读者与我们联系,以期更好地发挥这些装置的作用,共同扩展它们的应用范围.本课题组致力于发展和集成与同步辐射联用的高分子材料性能表征技术,建立高分子材料加工-结构-服役性能的高通量表征平台,大幅提高在多维加工参数空间中进行搜索最优参数的能力,从理论上切实指导实际生产加工.



作者简介: 昱万程,男,1990年生.2010年本科毕业于天津工业大学轻化工程专业,2015年博士毕业于中国科学技术大学高分子科学与工程系.2015~2017年和2017~2020年分别在中国科学技术大学高分子科学与工程系,北京航空航天大学物理系从事博士后研究.2020年9月至今,任中国科学技术大学国家同步辐射实验室特任副研究员.主要从事利用同步辐射X射线散射技术结合原位装置在线研究高分子材料加工过程中的多尺度结构演变,同步辐射X射线散射数据高通量处理方法的开发和应用.



作者简介: 李良彬,男,1972年生.1994年本科毕业于四川师范大学近代物理专业,2000年博士毕业于四川大学高分子材料科学与工程系.2000~2004年在荷兰国家原子分子物理研究所和Delft科技大学从事博士后研究,2004~2006年在荷兰联合利华食品与健康研究所担任研究员.2006年至今,任中国科学技术大学国家同步辐射实验室研究员,兼任化学与材料科学学院高分子科学与工程系教授、博士生导师.2013年获国家杰出青年基金资助.担任《Macromolecules》副主编,《Polymer Crystallization》《Chinese Journal of Polymer Science》《Journal of Polymer Science》和《高分子材料科学与工程》编委.主要从事同步辐射时间空间能量分辨技术、原位研究方法和高分子材料加工-结构-性能关系方面的研究.

REFERENCES

- 1 Li Haohu(李浩虎), Yu Xiaohan(余笑寒), He Jianhua(何建华). *Modern Physics*(现代物理知识), 2010, 22(3): 14-19
- 2 Li Xiaodong(李晓东), Yuan Qingxi(袁清习), Xu Wei(徐伟), Zheng Lirong(郑黎荣). *Chinese J Phys*(高压物理学报), 2020, 34(5): 3-15
- 3 Xu Lu(许璐), Bai Liangui(柏莲桂), Yan Tingzi(颜廷姿), Wang Yuzhu(王玉柱), Wang Jie(王劼), Li Liangbin(李良彬). *Polymer Bulletin*(高分子通报), 2010, (10): 1-26
- 4 Cui K, Ma Z, Tian N, Su F, Liu D, Li L. *Chem Rev*, 2018, 118(4): 1840-1886
- 5 Chen W, Liu D, Li L. *Polymer Crystallization*, 2019, 2(2): 10043
- 6 Zhao J, Chen P, Lin Y, Chang J, Lu A, Chen W, Meng L, Wang D, Li L. *Macromolecules*, 2018, 51(21): 8424-8434
- 7 Zhao J, Chen P, Lin Y, Chen W, Lu A, Meng L, Wang D, Li L. *Macromolecules*, 2020, 53(2): 719-730
- 8 Li Liangbin(李良彬), Chen Pinzhang(陈品章), Zhang Qianlei(张前磊), Lin Yuanfei(林元菲), Meng Lingpu(孟令蒲). China patent, CN. ZL201810052796.3. 2018-06-12
- 9 Li Liangbin(李良彬), Chen Pinzhang(陈品章), Zhang Qianlei(张前磊), Lin Yuanfei(林元菲), Meng Lingpu(孟令蒲). China patent, CN. ZL201820097340.4. 2018-01-19
- 10 Chen P, Zhao J, Lin Y, Chang J, Meng L, Wang D, Chen W, Chen L, Li L. *Soft Matter*, 2019, 15(4): 734-743
- 11 Li Liangbin(李良彬), Meng Lingpu(孟令蒲), Cui Kunpeng(崔昆朋), Li Jing(李静). China patent, CN. ZL201220733325.7. 2013-11-06

- 12 Li Liangbin(李良彬), Meng Lingpu(孟令蒲), Cui Kunpeng(崔昆朋), Li Jing(李静). China patent, CN. ZL201210579459.2, 2013-11-23
- 13 Chang Jiarui(常家瑞). Structural Evolution and Mechanical Behavior of Typical Elastomer Materials in a Wide Range of Strain Rate(典型弹性体材料在宽应变速率范围内的结构演化与力学行为). Doctoral Dissertation of University of Science and Technology of China, 2019
- 14 Li Liangbin(李良彬), Ju Jiangzhu(鞠见竹), Wang Zhen(王震), Ye Ke(叶克), Meng Lingpu(孟令蒲). China patent, CN. ZL201710070789.1. 2017-05-31
- 15 Wang Z, Ma Z, Li L. *Macromolecules*, 2016, 49(5): 1505–1517
- 16 Wang Z, Ju J, Yang J, Ma Z, Liu D, Cui K, Yang H, Chang J, Huang N, Li L. *Sci Rep*, 2016, 6(1): 1–8
- 17 Ju J, Wang Z, Su F, Ji Y, Yang H, Chang J, Ali S, Li X, Li L. *Macromol Rapid Commun*, 2016, 37(17): 1441–1445
- 18 Xu Jiangli(徐佳丽), Meng Lingpu(孟令蒲), Lin Yuanfei(林元菲), Chen Xiaowei(陈晓伟), Li Xueyu(李薛宇), Lei Caihong(雷彩虹), Wang Wei(王卫), *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2015, (4): 38–44
- 19 Lin Yuanfei(林元菲). Study of the Intrinsic Deformation Mechanism of *i*PP Oriented Lamellar Stacks(等规聚丙烯取向片晶的本征形变机理研究). Doctoral Dissertation of University of Science and Technology of China, 2018
- 20 Lin Y, Li X, Meng L, Chen X, Lv F, Zhang Q, Li L. *Polymer*, 2018, 148: 79–92
- 21 Lin Y, Li X, Meng L, Chen X, Lv F, Zhang Q, Zhang R, Li L. *Macromolecules*, 2018, 51(7): 2690–2705
- 22 Lv F, Wan C, Chen X, Meng L, Chen X, Wang D, Li L. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2019, 57(12): 748–757
- 23 Wan C, Chen X, Lv F, Chen X, Meng L, Li L. *Polymer*, 2019, 164: 59–66
- 24 Li Liangbin(李良彬), Meng Lingpu(孟令蒲), Lin Yuanfei(林元菲), Chen Xiaowei(陈晓伟), Xu Jiali(徐佳丽), Li Xueyu(李薛宇), Zhang Rui(张瑞), Zhang Qianlei(张前磊). China patent, CN. ZL201420449291.8. 2014-12-10
- 25 Chen X, Meng L, Zhang W, Ye K, Xie C, Wang D, Chen W, Nan M, Wang S, Li L. *ACS Appl Mater Inter*, 2019, 11(50): 47535–47544
- 26 Li Liangbin(李良彬), Zhang Rui(张瑞), Ji Youxin(纪又新), Ju Jiangzhu(鞠见竹), Zhang Qianlei(张前磊), Li Lifu(李立夫), AliSarmad, Zhao Haoyuan(赵浩远). China patent, CN. ZL201720215641.8. 2018-01-30
- 27 Li Liangbin(李良彬), Zhang Rui(张瑞), Ji Youxin(纪又新), Ju Jiangzhu(鞠见竹), Zhang Qianlei(张前磊), Li Lifu(李立夫), AliSarmad, Zhao Haoyuan(赵浩远). China patent, CN. ZL201710131585.4. 2017-05-31
- 28 Zhang Qianlei(张前磊). Study on Physics of Polymer Film Stretching Processing(高分子薄膜的拉伸加工物理研究). Doctoral Dissertation of University of Science and Technology of China, 2019
- 29 Zhao H, Zhang Q, Xia Z, Yang E, Zhang M, Wang Y, Ji Y, Chen W, Wang D, Meng L, Li L. *Polym Test*, 2020, 85:106439
- 30 Zhao H, Li L, Zhang Q, Xia Z, Yang E, Wang Y, Chen W, Meng L, Wang D, Li L. *Biomacromolecules*, 2019, 20(10): 3895–3907
- 31 Zhang Q, Chen W, Zhao H, Ji Y, Meng L, Wang D, Li L. *Polymer*, 2020, 198: 122492
- 32 Zhang Q, Li L, Su F, Ji Y, Ali S, Zhao H, Meng L, Li L. *Macromolecules*, 2018, 51(11): 4350–4362
- 33 Zhao H, Zhang Q, Li L, Chen W, Li L. *ACS Appl Polym Mater*, 2019, 1(6): 1590–1603

Characterization of Polymer Materials by Synchrotron Radiation Hard X-ray Scattering Technology: The Development and Application of *in situ* Instruments

Jing-yun Zhao¹, Wan-cheng Yu^{1*}, Wei Chen¹, Xin Chen^{1,2}, Jun-fang Sheng¹, Liang-bin Li^{1*}

(¹National Synchrotron Radiation Laboratory, Anhui Provincial Engineering Laboratory of Advanced Functional Polymer Film, CAS Key Laboratory of Soft Matter Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

(²National Co-Innovation Center for Nuclear Waste Disposal and Environmental Safety, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010)

Abstract The synchrotron radiation hard X-ray scattering technology is a powerful tool to characterize the crystalline and other ordered structures of polymer materials. For the high temporal and spatial resolutions, modern synchrotron radiation light sources own the powerful capability of real-time, *in situ*, dynamic and non-destructive characterization. Thus, it gives the synchrotron radiation hard X-ray scattering technology a huge advantage for the study of structural evolutions far away from the equilibrium during the processing and service of polymer materials. To give full play to this advantage, the reasonable design of *in situ* instruments and the control of sample environments during the *in situ* synchrotron radiation experiments are critical. In this review, we first introduce the whole procedures of *in situ* experiments through a specific research case, including the design of *in situ* synchrotron radiation experiments, the development of *in situ* instruments, operation skills and data processing. We hope that the detailed introduction can help the audiences establish a fundamental cognition of the *in situ* synchrotron radiation experiments. Finally, we select several representative polymer material systems and the corresponding sample environments, and briefly overview the applications of the synchrotron radiation hard X-ray scattering technology in studying the multi-scale structural evolutions of these polymers under complex processing fields. We believe that these applications would inspire the audiences to think and deepen their understanding on the synchrotron radiation *in situ* experiments by using *in situ* instruments. Undoubtedly, it is beneficial to further expand the applications of the synchrotron radiation hard X-ray scattering technology on the characterization of polymer materials.

Keywords Synchrotron radiation hard X-ray scattering technology, *In situ* instruments, Processing of polymer materials, Multi-scale structural evolutions

* Corresponding authors: Wan-cheng Yu, E-mail: ywcheng@ustc.edu.cn

Liang-bin Li, E-mail: lbli@ustc.edu.cn