

三维光学成像技术研究聚乳酸球晶的拉伸形变行为

崔甲明¹ 杨书桂^{2*} 姜帆¹ 王宇博² 王锦坤² 张亮青³ 曹瑜^{2*} 刘峰² Goran Ungar^{2*}

(¹西安近代化学研究所 西安 710065)

(²西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室/陕西省软物质国际联合研究中心 西安 710049)

(³西安科技大学 材料科学与工程学院 西安 710054)

摘要 高分子结晶形态是连接微观结构和宏观性能的重要桥梁,决定着高分子材料的力学性能. 尽管过去利用X射线散射技术、扫描电子显微镜和偏光显微镜等手段,已从微观、介观尺度研究了高分子结晶形态的形变行为及应力应变的微观机制,但三维视角下结晶形态在应力作用下的形变过程仍未被清晰揭示. 本研究以聚乳酸(PLA)为模型高分子,结合偏光显微镜、扫描电子显微镜及先进光学成像技术,从二维与三维的视角解析了球晶在拉伸过程中的形变演化与破坏机制. 研究发现PLA α 晶球晶在整个拉伸过程中本体形变较小,其对拉伸载荷的响应主要为球晶赤道区与两极区萌生垂直拉伸方向的裂纹;随着应力增大,裂纹逐渐拓宽并向球晶内部延伸;最终,两极区裂纹贯穿整个球晶,引发其脆性断裂. 三维视角不仅展示了拉伸诱导PLA材料表面形成球晶区域凸起、周围非晶区凹陷的起伏形貌,球晶与非晶区界面空穴分布于赤道平面附近,球晶内部裂纹优先从材料表面萌生等,还定量揭示了裂纹体积、球晶与内部裂纹外轮廓沿拉伸及垂直拉伸方向的尺寸比随应变的变化规律. 研究结果构建了拉伸应力下球晶形变的结构演化模型,为解释PLA材料的力学脆性提供了理论依据.

关键词 聚乳酸; 球晶; 裂纹; 结晶形态; 拉伸形变

Tensile Deformation Behavior of Poly(lactic acid) Spherulites Revealed in Three-dimensions by Optical Tomography

Jia-ming Cui¹, Shu-gui Yang^{2*}, Fan Jiang¹, Yu-bo Wang², Jin-kun Wang², Liang-qing Zhang³, Yu Cao^{2*},
Feng Liu², Goran Ungar^{2*}

(¹Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065)

(²State Key Laboratory for Mechanical Behavior/Shaanxi International Research Center for Soft Matter,
Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049)

(³College of Material Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054)

Abstract Polymer crystalline morphology serves as a crucial link between microstructures and macroscopic properties, determining the mechanical performance of polymeric materials. Although previous studies using X-ray scattering, scanning electron microscopy, and polarized light microscopy have elucidated the deformation behavior and mechanisms of stress-strain responses at micro- and mesoscales, the deformation process of crystalline morphologies under stress from a three-dimensional perspective remains largely unresolved. Using poly(lactic acid) (PLA) as a model polymer and combining polarized light microscopy, scanning electron microscopy, and advanced optical imaging techniques, this study aims to reveal the deformation evolution and failure mechanisms of spherulites during tensile stretching from both two-dimensional and three-dimensional viewpoints. The findings indicated that PLA α -form spherulites exhibited limited bulk deformation throughout the stretching process; their response to tensile loading primarily involved the initiation of

2026-04-22 收稿, 2026-06-04 录用, 网络出版.

基金项目: 国家自然科学基金(基金号 52373022, 52003215, 22572151, 22250710137).

* 通信联系人, E-mail: shuguiyang2019@xjtu.edu.cn; yu.cao@xjtu.edu.cn; g.ungar@xjtu.edu.cn/g.ungar@sheffield.ac.uk

本文附有电子支持信息, 与正文一并刊登在本刊网站(www.gfzxb.org).

cracks perpendicular to the tensile direction in the equatorial and polar regions of the spherulites. As stress increases, these cracks gradually widen and propagate into the interior of the spherulites; ultimately cracks in the polar regions penetrate the entire spherulite, leading to brittle fracture. The three-dimensional analysis not only visualized the undulating topography induced by tensile loading (characterized by protrusions in the spherulite region and depressions in the surrounding amorphous zones), the distribution of voids at the spherulite-amorphous interface near the equatorial plane, and the preferential initiation of internal cracks at the material surface, but also quantitatively demonstrated the variation in crack volume and the dimensional ratios of the spherulite and internal crack outlines along the tensile and perpendicular directions with respect to tensile strain. These findings establish a structural evolution model for spherulites under tensile stress, providing a critical theoretical foundation for interpreting the inherent mechanical brittleness of PLA materials.

Keywords Poly(lactic acid); Spherulite; Crack; Crystalline morphology; Tensile deformation

引用: 崔甲明, 杨书桂, 姜帆, 王宇博, 王锦坤, 张亮青, 曹瑜, 刘峰, Goran Ungar. 三维光学成像技术研究聚乳酸球晶的拉伸形变行为. 高分子学报, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26134.

Citation: Cui, J. M.; Yang, S. G.; Jiang, F.; Wang, Y. B.; Wang, J. K.; Zhang, L. Q.; Cao, Y.; Liu, F.; Ungar, G. tensile deformation behavior of poly(lactic acid) spherulites revealed in three-dimensions by optical tomography. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26134.

在我国“双碳”战略背景下,生物可降解高分子材料近年来发展迅速;其中聚乳酸(poly(lactic acid), PLA)因具备高强度、高模量与良好加工温度窗口,已在包装、农业、生物医学等领域实现广泛应用^[1-4]。然而,PLA在实际应用中还面临韧性不足、抗冲击性能较差等性能瓶颈^[5]。目前,通过添加增韧剂^[6-8]、高分子共混^[9-12]、以及加工调控聚集态结构^[13-16]的方法,已有效改善PLA的力学脆性。另一方面,解析应力下PLA从变形到破坏过程的微观结构演变规律,对揭示其力学脆性本质也具有重要科学意义。

近年来,研究者已借助同步辐射X射线散射技术,系统研究了PLA在拉伸过程中的微观结构演变^[17-20]。研究表明,PLA晶体的形变是多阶段演化过程,包括晶体弹性形变、片晶滑移与旋转、孪晶形成以及空化等结构转变^[20]。上述研究从纳米尺度揭示了外力作用下PLA晶体结构的演化规律。另一方面,针对微米尺度结晶形态,研究者也开展了其应力作用下结构演变规律的研究^[21]。研究表明,球晶作为最常见的结晶形态,在拉伸过程中会发生复杂的形态变化^[22-32]。例如,外力作用下球晶可能经历形状畸变、银纹产生、片晶取向重排以及界面开裂等过程,且球晶不同区域的片晶对应力响应也存在显著差异。然而,目前对于PLA球晶在拉伸过程中的结构演化规律仍缺乏系统研究。更为关键的是,现有表征方法针对PLA球晶的研究多依赖薄膜或薄片样品,仅能获得二维结构信息,导致其应力作用下三维结构信息的演变规律仍是未知。

在我们前期的研究中,基于生物医学领域的光学三维成像技术,通过荧光标记物掺杂与扩散行为调控,构建了球晶在该技术下的成像衬度^[33],成功发展了球晶的三维结构解析方法^[34-36],获得了PLA

球晶和柱晶的三维图像^[34,36],并意外发现了偏离理论预测的非球状“球晶”、椭圆形柱晶等新型结晶形态,揭示了高分子结晶形态演变的新机制——结晶体收缩产生的负压诱发局部熔体流动,进而通过流动诱导成核强烈影响结晶形态的演变规律^[34]。在前期研究基础上,本研究通过等温结晶-淬冷的方法制备了部分结晶的PLA样品,进一步从三维视角研究了孤立球晶在拉伸载荷作用下的形变行为及结构演化机制。重点解析应变过程中球晶的三维尺寸变化、三维空间中裂纹的萌生、分布与扩展行为,以及材料表面形貌演变与内部球晶的关联机制,进而从球晶尺度阐明PLA材料力学脆性的根源,为其力学脆性改善提供新的研究思路。

1 实验部分

1.1 实验原料

PLA(牌号D120)购于TotalEnergies Corbion公司。甲醇(99%)和氢氧化钠(99%)均购自国药集团化学试剂有限公司。荧光染料尼罗红(>97%)购于Sigma-Aldrich公司。所有试剂在使用前未经纯化,PLA使用前在真空干燥箱中于50℃干燥24 h。

1.2 样品制备

利用转矩流变仪(Rheomix polyOS 600, Haake)将PLA与尼罗红进行熔融共混,混合温度200℃,转速50 r/min,混合时间10 min,制备尼罗红质量分数为0.05 wt%的掺杂PLA;随后将该PLA于200℃熔融2 min后,热压成厚度约300 μm的薄膜,降温至130℃等温结晶7 min,再经冰水浴淬冷,最终得到含有球晶且未完全结晶的PLA薄膜样品。

1.3 测试表征方法

1.3.1 凝胶色谱(GPC)测试

利用安捷伦凝胶色谱仪(Agilent 1260-series HPLC系统)对PLA原料进行表征以获得分子量和 D 。测得PLA的分子量与多分散系数(D)分别为: $M_w = 1.08 \times 10^5$ g/mol, $D = 1.6$ 。

1.3.2 拉伸测试

利用国标4型哑铃型裁刀,对PLA薄膜样品进行剪裁获得拉伸样条,哑铃型裁刀的总长度35 mm、宽度6 mm,其中颈部长度为12 mm,宽度2 mm。拉伸测试在合肥软科新材料科技有限公司的TSTC-350拉伸冷热台上进行。该设备可与偏光显微镜联用原位观察样品的拉伸过程,拉伸速度为3 mm/min。PLA样品在室温(25 °C)下拉伸断裂伸长率仅为3%,难以追踪球晶的形变过程,因此,本研究中选择拉伸温度为60 °C。此温度下,外力作用进一步降低链段在拉伸方向的运动活化能,缩短了其松弛时间,使得非晶区分子链可通过链段运动发生大的形变,进而实现裂纹萌生与球晶三维结构演化的观察。

1.3.3 示差扫描量热(DSC)测试

利用TA DSC 250表征样品在第一次升温中玻璃化转变、冷结晶和熔融行为,升温速率为10 °C/min。测试前使用钢作为标样对温度进行校正,样品测试时用铝坩埚密封,样品质量3~5 mg。

1.3.4 偏光显微镜(POM)测试

利用Olympus BX51 POM观察和记录PLA薄膜样品拉伸前和拉伸过程的球晶形态。为了观察拉伸过程中的裂纹,POM观察时在光路中加入了全波片(λ plate)。

1.3.5 扫描电子显微镜(SEM)测试

利用场发射SEM(Zeiss Sigma 300)观察PLA样品的结晶形态,加速电压为5 kV。测试前将PLA样品置于NaOH浓度为0.025 mol/L的甲醇/水(体积比=2/1)溶液中,于25 °C下浸泡12 h以刻蚀非晶区,随后使用去离子水对样品刻蚀表面进行清洗;经氮气吹干表面后,通过磁控溅射仪对样品表面喷金。

1.3.6 广角X射线散射(WAXS)测试

利用Anton Paar SAXSpoint 2.0 X射线散射仪对拉伸前的PLA样品进行表征。采用透射模式对样品进行表征,样品至探测器的距离为120 mm,测试温度为22 °C,数据采集的曝光时间为10 min。对WAXS衍射图进行圆周积分得到一维WAXS曲线;在计算样品结晶度(X_c)时,对一维WAXS衍射曲线进行分峰拟合,然后通过公式(1)计算:

$$X_c = \frac{A_{\text{crystal}}}{A_{\text{crystal}} + A_{\text{amorph}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中, A_{crystal} 和 A_{amorph} 分别为结晶峰和非晶弥散峰的积分面积。

1.3.7 激光共聚焦显微镜(CLSM)测试

对于应变(ε)为0%, 60%, 100%, 150%, 180%和210%的PLA样品,利用Leica SP8 DIVE双光子CLSM采集样品不同深度处(z 方向)光学切片(xy 方向), z 方向的采集步长为1 μm ,采集总厚度27~60 μm 。采用体积渲染和表面渲染2种方式实现对材料表面形貌、裂纹和球晶轮廓的三维图像重构,并对球晶、裂纹体积进行统计分析。

2 结果与讨论

2.1 拉伸前PLA结晶结构与形态的表征

图1(a)为PLA样品的POM图,可观察到球晶呈孤立分散状态,直径约为80 μm ;同时,由于样品较厚(300 μm),只有部分球晶处于聚焦平面处。图1(b)为WAXS曲线,在 $2\theta = 16.5^\circ$ 、 19° 和 22° 处观察到 α 晶(110)/(200), (203)和(015)的特征衍射峰;对该WAXS曲线进行分峰拟合后,计算所得其结晶度为1.9%。图1(c)为PLA样品的DSC升温曲线,在58 °C附近出现玻璃化转变行为,玻璃化转变后出

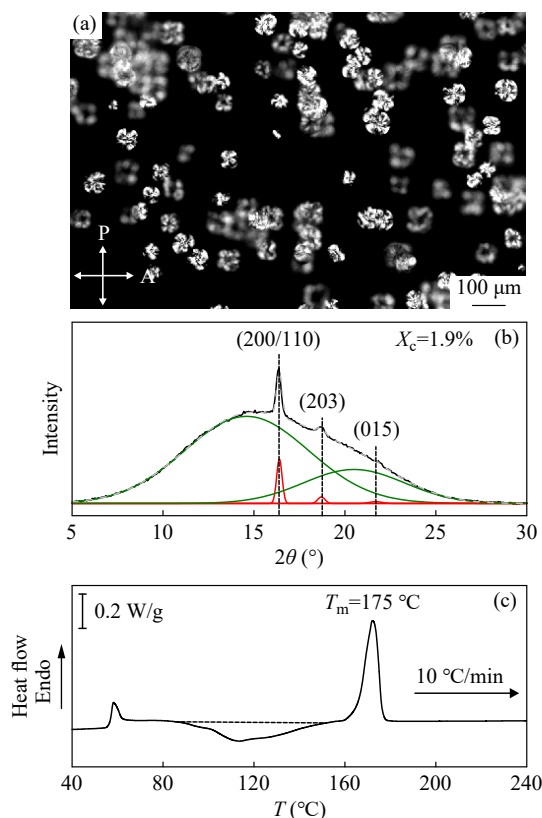


Fig. 1 Morphology study of PLA specimen before stretching. (a) POM image, (b) WAXS pattern and (c) DSC heating curve. The WAXS pattern was peak-fitted by Gauss method.

现的小吸热峰为热焓松弛行为^[37-40]. 随着温度继续升高, DSC曲线在115 °C和175 °C附近分别出现一个较宽的冷结晶峰和较窄的熔融峰; 通过对两峰面积的积分, 净熔融焓仅为1.4 J/g, 也验证了PLA样品的低结晶度.

2.2 拉伸过程PLA结晶结构与形态的表征

首先, 利用POM对PLA样品的拉伸过程中进行原位观察; 同时, 部分样品拉伸至不同 ε 后, 保持载荷下快速降温至25 °C, 并利用SEM观察其变形区域的结晶形态. 图2(a)~2(d)和图2(e)~2(h)分别为不同 ε 下采集的POM和SEM图像. $\varepsilon=0\%$ 时(图2(a)和2(e)), 在POM观察中球晶呈标准圆形(对比白色虚线圆圈). SEM下可观察到球晶内部径向生长的片晶以“edge-on”方式取向. $\varepsilon=110\%$ 时(图2(b)和2(f)), POM观察中球晶在拉伸方向上未明显发生形变. 然而, SEM观察发现球晶内部出现了垂直于拉伸方向的裂纹, 且球晶沿拉伸方向与非晶区的交界处出现了空穴. 这种球晶与非晶区界面处的脱离行为与橡胶/刚性粒子体系的界面失效机制类似, 其形成源于球晶与非晶区基体之间较大的模量差异及较弱的

界面结合力^[41]. 因而可推断, 本研究中PLA体系, 球晶与非晶区基体之间的桥接链强度弱, 在大应力下, 桥接链易发生断裂或从片晶中拔出^[21,42]. 随 ε 增大至150%(图2(c)和2(g)), POM可观察到球晶沿拉伸方向与非晶区交界处出现的空穴, 以及两球晶交界处的断裂, 但此时仍未观察到球晶沿拉伸方向呈现明显的形变. SEM结果显示球晶内部出现更多裂纹, 表明此时应力已超过片晶间系带链的强度, 导致系带链从片晶拔出或者发生片晶断裂. 随 ε 继续增大(图2(d)和2(h)), 球晶断裂为若干碎片, 且碎片间的距离随 ε 增大而增大. SEM结果显示, 球晶内部和两侧呈现拉长的凹坑, 球晶内部的断裂面光滑(图2(h)中插图), 呈现出典型的脆性断裂特征, 这表明PLA球晶在拉伸中难以通过片晶的滑移、旋转和形成大量裂纹来耗散应力; 一旦有裂纹形成, 其作为应力集中点可快速扩展导致球晶发生断裂. 尽管POM和SEM观察已给出了PLA球晶在应力下的形变行为, 但受二维结构信息的局限性, 球晶是否发生形变仍有待进一步确认; 同时, 裂纹的萌生与发展机制, 及其在三维空间中与球晶的位置关系仍不清晰.

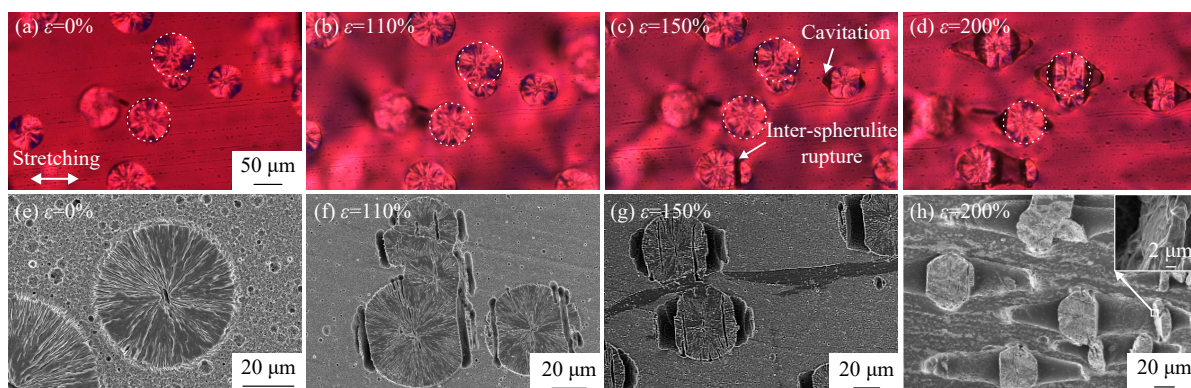


Fig. 2 POM and SEM observations. (a-d) *In situ* POM with the λ plate and (e-h) *ex situ* SEM images of stretched PLA at different ε : (a, e) $\varepsilon=0\%$, (b, f) $\varepsilon=110\%$, (c, g) $\varepsilon=150\%$, (d, h) $\varepsilon=200\%$. Stretching was applied along the horizontal direction, and the dashed circles indicate the deformation of spherulites.

利用高分子结晶形态的三维结构解析方法进一步研究拉伸至不同 ε 的PLA样品. 首先对拉伸前的样品, 图3(a)体积渲染的三维图像可观察到拉伸前PLA样品表面平整; yz , xz 和 xy 光学切片中较暗的为球晶, 而周围的非晶区较亮(图3(b)~3(g)), 这是由于球晶在生长过程, 荧光分子被视为杂质而被排出晶体^[33-36,43]. 图3(a')为表面渲染的三维图像, 球晶呈现了接近标准球体的轮廓, yz , xz 和 xy 光学切片中也可观察到较亮的球晶轮廓(图3(b')~3(g')).

当 ε 为60%时, 图4(a)中可观察到PLA样品表面呈现高低起伏的形貌特征, 结合图4(b)~4(e), 沿拉伸方向(SD)及垂直拉伸方向(ND)的光学切片分析,

可见球晶区域呈凸起状, 周围非晶区则呈凹陷状, 其高度差可达7 μm . 这种表面不平整现象源于球晶与非晶区的模量差异, 进而导致拉伸过程两区域在厚度方向上的不均匀收缩. 对于完全处于样品内部和生长至样品表面的球晶, 其拉伸应力下形变规律也有差异. 对于前者(区域A), 如图4(b)、4(c)和4(f) (4(f1)~4(f4))所示, ε 为60%时, 球晶内部未观测到裂纹, 仅在球晶沿SD方向球晶两极与非晶区交界处观察到了黑色的空穴(图4(b)和4(f4)). 然而, 在部分生长至样品表面的球晶中(区域B), 可观察到赤道区和两极区出现沿ND方向的黑色条状裂纹(由于空穴/裂纹区域折射率较晶体低, 且荧光分子浓度

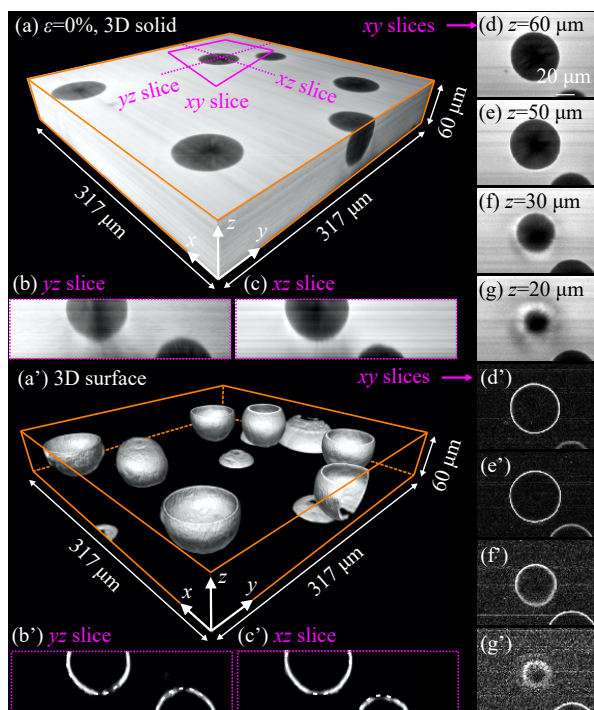


Fig. 3 3D imaging of the PLA sample before stretching. (a, a') 3D solid and surface rendering, and the corresponding slices: (b, b') yz slice; (c, c') xz slice; and (d-g, d'-g') xy slices at different depths, as indicated by the dotted magenta lines and square in (a). The dashed lines in (b, b') and (c, c') are showing the boundaries of spherulites.

低, 导致入射光的散射以及荧光发射强度低, 呈现为黑色). 在赤道区域的裂纹, Galeski教授团队^[44,45]认为是源于非晶区的空洞化; 而球晶两极区域的裂纹则符合Men教授团队^[46-48]提出的空洞化, 发源于

两极区的片晶骨架. 裂纹的宽度为 $(0.44 \pm 0.17) \mu\text{m}$, 长度为 $(8.41 \pm 5.36) \mu\text{m}$ (图4(g1)~4(g4)). Heeley教授团队^[49]将PLA在略高于其 T_g (约 61°C)的温度, 65°C 下拉伸至 $\varepsilon \approx 65\%$ 后, 利用SEM观察到了裂纹, 其宽度 $0.3 \sim 0.5 \mu\text{m}$, 长度 $5.0 \sim 10.0 \mu\text{m}$, 与本研究观测到的裂纹宽度处于同一量级, 然而裂纹在材料中拓展深度仍是未知. 结合球晶的三维表面渲染与空穴/裂纹的体积渲染(红色标注)分析(图4(a')), 可见球晶内部的裂纹均从样品表面萌生并向内部延伸, 最大深度可达约 $17 \mu\text{m}$ (图4(b')~4(g')); 同时, 球晶沿SD方向两极与非晶区交界处及球晶之间的非晶区也观察到了红色显示的空穴; 与球晶内部的裂纹沿ND方向不同, 空穴呈现沿SD方向伸展. 尽管拉伸方向上球晶与非晶区交界处的空穴在图2的POM和SEM中已被发现, 但三维成像结果进一步揭示, 这类空穴首先在球晶赤道平面位置附近产生, 这与橡胶/刚性粒子模型的预测一致, 即拉伸应力下, 最大应力集中于沿拉伸方向的两极点及赤道面位置(图4(b')和4(d')). 同时, 图4(a')中球晶沿SD和ND方向的半径比在 $1.03 \sim 1.13$ 之间, 表明球晶沿拉伸方向存在一定程度的伸长形变; 然而, 由于POM和SEM观察中难以捕捉到球晶的赤道平面, 这类较小的形变难以被观察到. 从三维成像的结果还可发现, PLA样品的形变不均匀, 不仅球晶的形变程度各异, 不同区域非晶区在厚度方向上的收缩也存在差异, 这一现象为采用体积平均法解析拉伸过程PLA的微观结构演化带来了挑战.

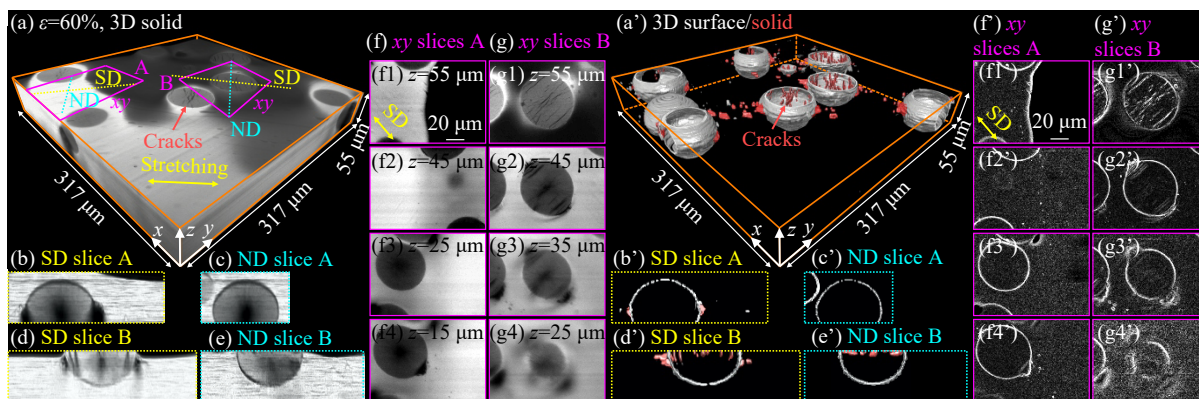


Fig. 4 3D imaging of the PLA sample stretched at $\varepsilon=60\%$. (a, a') 3D solid and hybrid (surface/solid) rendering, and the corresponding slices: (b, b') and (d, d') for the SD slice; (c, c') and (e, e') for the ND slice; (f, f') and (g, g') for the xy slices of A and B, respectively, as indicated by the dotted yellow, turquoise lines and the magenta square in (a). (f1-f4, f1'-f4') and (g1-g4, g1'-g4') are the xy slices at different depths.

当样品拉伸至 $\varepsilon=150\%$ 时, 图5(a)~5(c)中可观察到球晶与周围非晶区的高低起伏, 其高度差进一步增大至 $(9.0 \pm 0.2) \mu\text{m}$. 同时, 球晶表面及内部出现大量裂纹, 裂纹宽度由 $\varepsilon=60\%$ 的约 $0.4 \mu\text{m}$ 增加至约

$9.0 \mu\text{m}$, 长度可达 $40 \mu\text{m}$, 可贯穿整个球晶(图5(d)~5(g)). 为了更好地呈现球晶及内部裂纹的形貌, 图5(a')中仅呈现了球晶外表面, 不对裂纹进行渲染(见电子支持信息视频1). 如图5(a')所示, 球晶表面

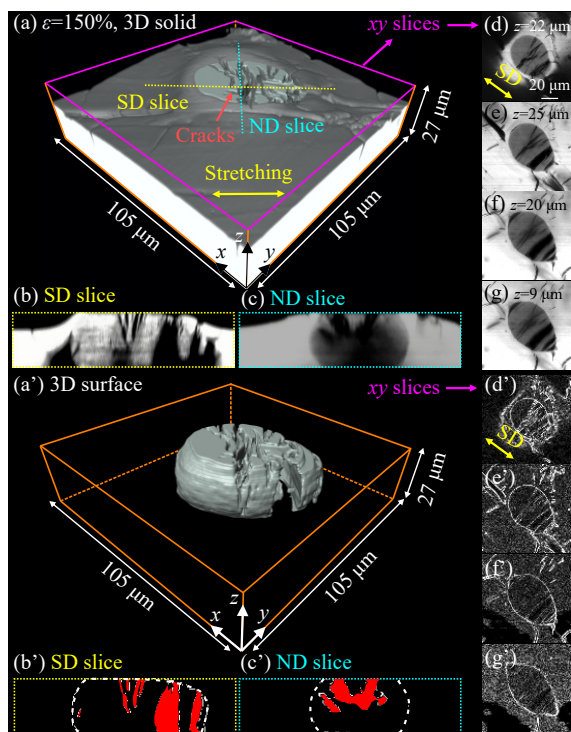


Fig. 5 3D imaging of the PLA sample stretched at $\varepsilon=150\%$. (a, a') 3D solid and surface rendering, and the corresponding slices: (b, b') SD slice; (c, c') ND slice; and (d-g, d'-g') xy slices at different depths, as indicated by the dotted yellow, turquoise lines and magenta square in (a). The dashed lines in (b, b') and (c, c') are showing the boundaries of spherulites. The cracks in the spherulites are labeled in red color in panels (b', c').

裂纹沿样品深度方向($-z$)向内部延伸, 其宽度随深度变化规律与环境应力导致的表面裂纹存在显著差异: 后者宽度随深度逐渐变窄; 而拉伸导致的裂纹, 最大宽度位于球晶赤道平面(图 5(b')和 5(c')). 这表明 PLA 球晶通过内部裂纹扩展来响应宏观形变, z 方向上, 球晶及内部裂纹不同径向位置的形变是不均匀的, 球晶赤道平面形变最大, 两极形变最小(图 5(d')~5(g')).

当 $\varepsilon=180\%$ 时, 样品表面球晶区域厚度相对较大, 而周围非晶区则被均匀压缩, 球晶与周围非晶区的高度差可达约 $10\ \mu\text{m}$. 同时, 球晶内部的裂纹沿拉伸方向持续扩展, 并向样品深度方向延伸, 导致球晶被拉裂, 且球晶断裂表面呈现平整特征, 符合脆性断裂的微观形貌(图 6(a)~6(g)). 图 6(a')呈现了灰色球晶轮廓和红色裂纹的空间分布, 可观察到球晶沿 SD 方向被裂纹分隔成体积不等的三部分, 且裂纹体积已接近球晶本身体积; 以 SD 和 ND 切片的球晶为例, 球晶中间部分体积较大($5.8 \times 10^4\ \mu\text{m}^3$), 两侧部分体积仅为 5.7×10^3 和 $7.7 \times 10^3\ \mu\text{m}^3$, 而球晶中间部分两侧裂纹体积可达 4.3×10^4 和 $2.9 \times 10^4\ \mu\text{m}^3$. 沿 SD 方向, 球晶中间部分断裂面呈现平整的垂直断

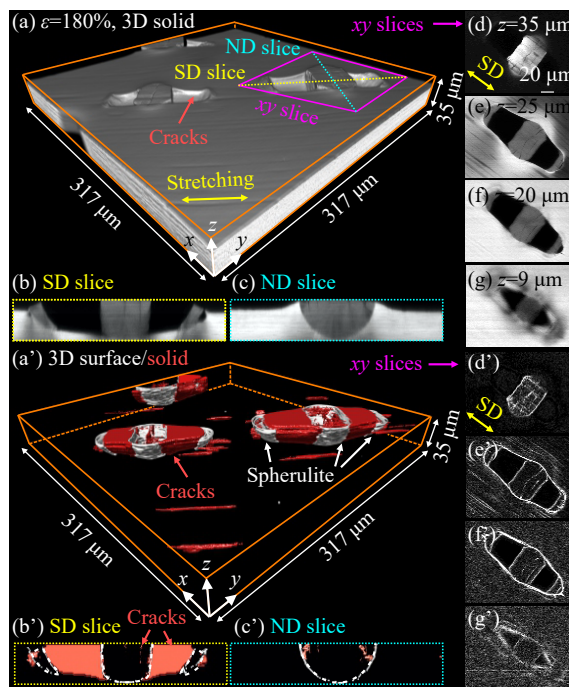


Fig. 6 3D imaging of the PLA sample stretched at $\varepsilon=180\%$. (a, a') 3D solid and hybrid (surface/solid) rendering, and the corresponding slices: (b, b') SD slice; (c, c') ND slice; and (d-g, d'-g') xy slices at different depths, as indicated by the dotted yellow, turquoise lines and magenta square in (a). The dashed lines in (b, b', c, c') are showing the boundaries of spherulites.

裂面, 两侧球晶部分断裂面则发生了倾斜(图 6(b')). 这一现象源于球晶本体的脆性特性(形变量小): 赤道平面需产生更大尺度的裂纹以释放拉伸应力, 进而导致两侧球晶区域发生偏转. 沿 ND 方向, 球晶的切面仍接近圆形(图 6(c')). 图 6(d')~6(g')的 xy 切片显示了球晶及内部缺陷的轮廓, 该轮廓在赤道平面沿 SD 和 ND 方向的尺寸比为 2.57 ± 0.11 (图 6(e')), 大于宏观应变值; 随着 z 减小, 当 xy 切片接近球晶极点时, 该轮廓在赤道平面沿 SD 和 ND 方向的尺寸比迅速降低至 1.

图 7(a)为 PLA 样品拉伸的应力-应变曲线, 可观察到弹性变形仅发生在 $\varepsilon \leq 2\%$ 时, 其模量为 $233\ \text{MPa}$; 进一步拉伸时, 外力下非晶区分子链可通过链段运动响应形变, 发生高弹形变, 其模量仅为 $4\ \text{MPa}$. 因而, 球晶对于力学性能的贡献主要体现在弹性变形阶段($\varepsilon \leq 2\%$), 而高弹形变阶段主要为非晶区分子通过链段运动响应外力. 对球晶的三维结构信息进行统计分析, 如图(7)所示, 当 $\varepsilon \leq 60\%$ 时, 球晶从材料表面萌生了大量垂直拉伸方向的微裂纹. 此时, 拉伸 PLA 试样未观察到室温下拉伸所呈现的应力发白现象, 且 SEM 观察未在 0.4 和 $0.8\ \mu\text{m}$ 宽的裂纹中发现空穴-微纤交替结构(图 7(b)中插图), 因而, 这种微裂纹应为空穴(cavity). 在 Renouf-Glauser^[50]、

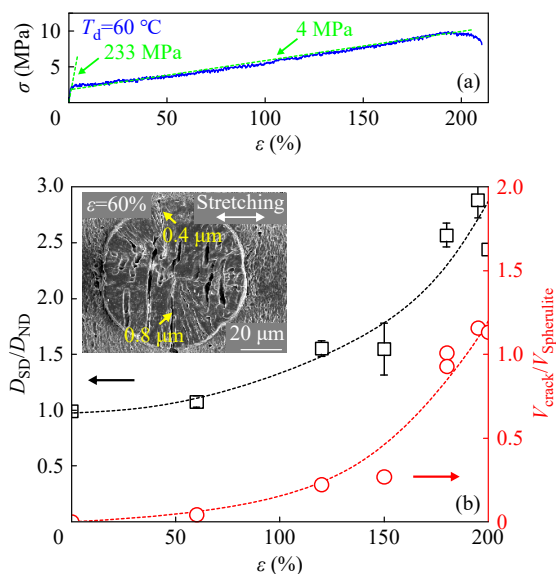


Fig. 7 Analysis of 3D imaging results. (a) The stress-strain curve of the PLA specimen at 60 °C; (b) The diameter ratio of spherulites along the SD to ND directions (black square), as well as the volume ratio of cracks to spherulite (red sphere), are presented as a function of ε . The inset shows the SEM image of PLA spherulite at $\varepsilon=60\%$.

Stoclet^[51]和Heeley教授^[49]等团队的研究中,当拉伸温度低于玻璃化转变温度时,PLA试样屈服时先萌生银纹;而Wang教授团队^[52]在高于玻璃化转变温度(70 °C)拉伸PLA试样研究发现,在接近屈服点时,首先观察到空穴的出现.与上述研究结论一致,本研究中,PLA在室温拉伸变形初期主要形成为银纹(应力发白现象),而60 °C拉伸条件下,PLA试样中早期形成的微裂纹为空穴.

尽管PLA球晶中有裂纹的萌生和拓展, ε 为60%时,PLA球晶的形变极小,赤道平面SD和ND方向的球晶尺寸比(D_{SD}/D_{ND} , 左边y轴)小于1.1(图7(b)).根据Stoclet教授团队^[53]在75和90 °C下PLA试样的拉伸行为研究,球晶在拉伸过程可发生晶体的破碎、取向、并最终转变为纤维结构.显然,本研究中,PLA球晶未发生向纤维结构的转变,但其较小的形变仍可能由剪切诱导片晶滑移变形产生.但对于整个PLA样品而言,其宏观形变主要由非晶区贡献.同时,由于非晶区和球晶形变量的差异造成了材料表面的起伏形貌.当 ε 增大至约120%时,球晶赤道平面SD和ND方向的尺寸比迅速增大,但这种增大并非源于球晶自身形变.通过对球晶内部裂纹体积的统计分析($V_{crack}/V_{spherulite}$, 裂纹体积比球晶体积, 右边y轴)可发现,球晶以裂纹持续扩展的方式响应外力下的宏观形变,裂纹的体积已达球晶自身体积的22%.这表明非晶区分子链已被拉伸至取

向,并将应力传递至球晶^[54].同时,拉伸初期球晶内部萌生的微裂纹引发应力集中,加之PLA球晶中片晶间系带分子强度不足,最终导致球晶两极与中间区域发生脆性断裂.当 ε 进一步增大时,球晶被拉裂的各部分继续被拉开,球晶内部裂纹体积迅速增大; $\varepsilon \geq 180\%$ 时,裂纹体积大于球晶自身体积.

2.3 应变下球晶内部的裂纹为什么从表面萌生?

理想条件下,单轴拉伸过程中试样横截面上的应力是均匀分布(应力计算公式为 $\sigma = F/A$,其中 F 和 A 分别为载荷和试样横截面积).然而,在本工作中,PLA球晶和非晶区模量差异大,球晶会导致局部应力集中,因而,在球晶沿SD方向两极与非晶区界面处诱发空穴.然而,对于球晶自身,裂纹从材料表面萌生的现象,也暗示着PLA试样表面存在应力集中的诱因.过去利用原子力显微镜在线观察高分子片晶生长时,发现高分子晶体-熔体界面存在链密度较低的耗尽区(depletion zone),该区域尺寸可达几十至上百纳米;其形成源于分子链扩散速率低于晶体生长速率,导致本体中分子链无法及时补充至晶体生长前沿^[55].因此,当PLA球晶生长至材料表面时,这些耗尽区因缺乏周围分子链的填充,会以纳米尺度凹陷的形式暴露于材料表面;拉伸初期,这些凹陷将成为应力集中源,诱发微裂纹的萌生及向材料内部扩展(图4(d)、4(d')、4(e)和4(e')).然而,对于完全处于试样内部的球晶,其生长前沿的耗尽区可以得到周围熔体的补充,不会像生长至薄膜表面的球晶那样形成表面凹陷缺陷,因此难以诱发裂纹萌生(图4(b)、4(b')、4(c)和4(c')).事实上,利用原子力显微镜研究高分子材料表面形貌时已发现球晶表面存在纳米尺度的凹陷^[56].这一现象也启发我们,成型加工中对高分子制品表面进行淬冷以保留少量非晶区,或许能减少制品表面裂纹的萌生,具有积极作用.

2.4 应变下球晶形变小与PLA力学脆性的关系

PLA球晶在拉伸过程中形变量小.为了理解PLA球晶形变与其力学脆性的关系,我们将其与等规聚丙烯球晶的形变行为进行对比.在常温下拉伸,等规聚丙烯球晶可发生显著的形状变化,表现为球晶沿拉伸方向被拉长为椭球形^[26].等规聚丙烯球晶能发生较大形变的根源在于其 α 晶有多个滑移系,如(010)[001]、(110)[001]和(100)[001]^[57],片晶可通过滑移和旋转实现重排^[23],同时,“cross-hatched”结构中切向片晶界面优先屈服形成银纹^[30].然而,PLA α 晶中 10_3 螺旋构象朝向不同,沿 c 轴滑移阻力较大;其正交晶系中可激活的滑移系较少^[58],晶体难以通

过滑移适应外部应变.同时,根据橡胶弹性理论,单轴拉伸下应力与拉伸比存在以下关系:

$$\sigma = G \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) \quad (2)$$

其中, σ 为拉伸应力, λ 为拉伸比, G 为高弹形变区模量, $G = NkT$, N 为系带分子浓度, k 为玻尔兹曼常数, T 为温度.将图7中应力-应变曲线进行换算,并拟合其高弹形变区斜率,可得到 $G = 176 \text{ Pa}$, 进而估算 N 为 $3.8 \times 10^{-5} \text{ nm}^{-3}$, 不到等规聚丙烯体系的一半 ($1.0 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-3}$)^[59-61].此外,本研究中 PLA 分子量为 $1.0 \times 10^5 \text{ g/mol}$, 而其缠结分子量通常在 $3 \times 10^3 \text{ g/mol}$ 以上,这也使得系带分子、球晶与无定型基体间的桥接链密度较低^[21,61], 导致应力无法从无定型部分有效传递至晶体内部驱动大的塑性变形^[21,31].

3 结论

通过等温结晶-淬冷的方法制备了离散分布的 PLA α 晶球晶,结合 POM、SEM 与先进三维成像技术,研究了其拉伸过程中的形变行为与破坏机制.研究发现 PLA α 晶球晶在拉伸过程中难以通过片晶滑移或旋转发生大的塑性变形;球晶与非晶区基体界面的桥接链发生断裂或拔出,形成空穴;球晶内部赤道区和两极区则从材料表面萌生垂直于拉

伸方向的裂纹.随应变增大,球晶内部裂纹快速扩展,最终引发脆性断裂.球晶拉伸过程的三维结构表征揭示了球晶与非晶区的空穴优先出现在应力集中的赤道平面;球晶内部裂纹从材料表面萌生并向内部扩展;球晶囊括内部裂纹(垂直拉伸方向)的不同切面,其形变存在显著不均匀性,赤道切面形变量最大,接近两极点的切面形变量最小.三维成像结果还定量解析了拉伸诱导的材料表面起伏形貌,以及裂纹体积、球晶与裂纹外轮廓沿 SD 和 ND 的尺寸比随拉伸应变的变化规律.本研究从三维形态演化角度阐明了 PLA α 晶球晶的形变与破坏机制,揭示了球晶尺度结构响应与宏观脆性断裂的内在关联,为理解 PLA 材料的力学脆性提供了新的理论视角.同时,仍有以下问题有待进一步研究:(1) 尽管球晶赤道区与两极区均有裂纹萌生,但断裂时较少沿赤道平面一分为二,更多从两极区发生“一分为三”的断裂模式,该现象与球晶内部结构的关联机制是什么?(2) 提高 PLA 分子量以增强系带链和桥接链密度,能否诱导 PLA 球晶发生塑性形变,从而改善其力学脆性?(3) 通常而言,球晶尺寸越小,球晶间桥接链密度越高,材料的断裂伸长率越高,那么 PLA 球晶尺寸多小时,球晶可响应外力发生均匀形变?球晶尺寸对其形变破坏规律的影响是怎样的?

REFERENCES

- Patil, A.; Patel, A.; Purohit, R. An overview of polymeric materials for automotive applications. *Mater. Today Proc.*, **2017**, 4(2), 3807-3815.
- 陈学思, 陈国强, 陶友华, 王玉忠, 吕小兵, 张立群, 朱锦, 张军, 王献红. 生态环境高分子的研究进展. *高分子学报*, **2019**, 50(10), 1068-1082.
- Iqbal, N.; Khan, A. S.; Asif, A.; Yar, M.; Haycock, J. W.; Rehman, I. U. Recent concepts in biodegradable polymers for tissue engineering paradigms: a critical review. *Int. Mater. Rev.*, **2019**, 64(2), 91-126.
- Desidery, L.; Lanotte, M. Polymers and plastics: types, properties, and manufacturing. *Plastic Waste for Sustainable Asphalt Roads*. Amsterdam: Elsevier, **2022**, 3-28.
- Wang, M.; Wu, Y.; Li, Y. D.; Zeng, J. B. Progress in toughening poly(lactic acid) with renewable polymers. *Polym. Rev.*, **2017**, 57(4), 557-593.
- Thakur, S.; Cisneros-Lopez, E. O.; Pin, J. M.; Misra, M.; Mohanty, A. K. Green toughness modifier from downstream corn oil in improving poly(lactic acid) performance. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2019**, 1(12), 3396-3406.
- Kulinski, Z.; Piorkowska, E.; Gadzinowska, K.; Stasiak, M. Plasticization of poly(l-lactide) with poly(propylene glycol). *Biomacromolecules*, **2006**, 7(7), 2128-2135.
- Yu, R. L.; Zhang, L. S.; Feng, Y. H.; Zhang, R. Y.; Zhu, J. Improvement in toughness of polylactide by melt blending with bio-based poly(ester)urethane. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2014**, 32(8), 1099-1110.
- Wang, X.; Peng, S. X.; Chen, H.; Yu, X. L.; Zhao, X. P. Mechanical properties, rheological behaviors, and phase morphologies of high-toughness PLA/PBAT blends by in-situ reactive compatibilization. *Compos. Part B Eng.*, **2019**, 173, 107028.
- Yeo, J. C. C.; Muiruri, J. K.; Koh, J. J.; Thitsartarn, W.; Zhang, X. K.; Kong, J. H.; Lin, T. T.; Li, Z. B.; He, C. B. Bend, twist, and turn: first bendable and malleable toughened PLA green composites. *Adv. Funct. Mater.*, **2020**, 30(30), 2001565.
- Gigante, V.; Aliotta, L.; Dal Pont, B.; Titone, V.; Botta, L.; La Mantia, F. P.; Lazzeri, A. Tailoring morphology and mechanical properties of PLA/PBSA blends optimizing the twin-screw extrusion processing parameters aided by a 1D simulation software. *Polym. Test.*, **2023**, 129, 108294.

- 12 Bai, H. W.; Xiu, H.; Gao, J.; Deng, H.; Zhang, Q.; Yang, M. B.; Fu, Q. Tailoring impact toughness of poly(L-lactide)/poly(ϵ -caprolactone) (PLLA/PCL) blends by controlling crystallization of PLLA matrix. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2012**, 4(2), 897–905.
- 13 Xu, H.; Xie, L.; Chen, J. B.; Jiang, X.; Hsiao, B. S.; Zhong, G. J.; Fu, Q.; Li, Z. M. Strong and tough micro/nanostructured poly(lactic acid) by mimicking the multifunctional hierarchy of shell. *Mater. Horiz.*, **2014**, 1(5), 546–552.
- 14 Zhang, Z. C.; Wan, X. Y.; Fan, B. M.; Ma, Y. H.; Yang, B. Nonisothermal crystallization behavior and enhanced heat resistance and impact toughness of poly(l-lactic acid) with bimodal molecular weight distribution. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2022**, 10(49), 16459–16469.
- 15 Lin, H.; Chen, Y.; Gao, X. R.; Xu, L.; Lei, J.; Zhong, G. J.; Li, Z. M. Transparent, heat-resistant, ductile, and self-reinforced polylactide through simultaneous formation of nanocrystals and an oriented amorphous phase. *Macromolecules*, **2023**, 56(6), 2454–2464.
- 16 Ma, P. M.; Shen, T. F.; Xu, P. W.; Dong, W. F.; Lemstra, P. J.; Chen, M. Q. Superior performance of fully biobased poly(lactide) via stereo complexation-induced phase separation: structure versus property. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2015**, 3(7), 1470–1478.
- 17 Pan, P. J.; Han, L. L.; Shan, G. R.; Bao, Y. Z. Heating and annealing induced structural reorganization and embrittlement of solution-crystallized poly(l-lactic acid). *Macromolecules*, **2014**, 47(22), 8126–8130.
- 18 Stoclet, G. Strain-induced structural evolution of Poly(l-lactide) and Poly(d-lactide) blends. *Polymer*, **2016**, 99, 231–239.
- 19 Zhou, J.; Zheng, Y.; Shan, G. R.; Bao, Y. Z.; Wang, W. J.; Pan, P. J. Stretch-induced crystalline structural evolution and cavitation of poly(butylene adipate-ran-butylene terephthalate)/poly(lactic acid) immiscible blends. *Polymer*, **2020**, 188, 122121.
- 20 Sun, C. X.; Xu, S. S.; Zhou, J.; Ni, L. L.; Xia, J. F.; Bao, Y. Z.; Shan, G. R.; Pan, P. J. Multiscale structural evolutions and deformation mechanisms of stereo complexed and homocrystalline Poly(lactic acid)s during stretching: correlating thermomechanical properties with polymorphic structures. *Macromolecules*, **2023**, 56(13), 5068–5079.
- 21 Razavi, M.; Wang, S. Q. Why is crystalline poly(lactic acid) brittle at room temperature? *Macromolecules*, **2019**, 52(14), 5429–5441.
- 22 Hay, I. L.; Keller, A. Polymer deformation in terms of spherulites. *Kolloid Z. Und Z. Für Polym.*, **1965**, 204(1), 43–74.
- 23 Way, J. L.; Atkinson, J. R. Some studies of deformation processes in fully-spherulitic polypropylene. *J. Mater. Sci.*, **1971**, 6(2), 102–109.
- 24 Weynant, E.; Haudin, J. M.; G'Sell, C. In situ observation of the spherulite deformation in polybutene-1 (Modification I). *J. Mater. Sci.*, **1980**, 15(11), 2677–2692.
- 25 Lee, S. Y.; Bassett, D. C.; Olley, R. H. Direct observations of differential lamellar deformation on drawing isolated polyethylene spherulites. *J. Mater. Sci.*, **2000**, 35(20), 5101–5110.
- 26 Nitta, K. H.; Takayanagi, M. Direct observation of the deformation of isolated huge spherulites in isotactic polypropylene. *J. Mater. Sci.*, **2003**, 38(24), 4889–4894.
- 27 Nozue, Y.; Shinohara, Y.; Ogawa, Y.; Sakurai, T.; Hori, H.; Kasahara, T.; Yamaguchi, N.; Yagi, N.; Amemiya, Y. Deformation behavior of isotactic polypropylene spherulite during hot drawing investigated by simultaneous microbeam SAXS-WAXS and POM measurement. *Macromolecules*, **2007**, 40(6), 2036–2045.
- 28 Thomas, C.; Ferreira, V.; Coulon, G.; Seguela, R. In situ AFM investigation of crazing in polybutene spherulites under tensile drawing. *Polymer*, **2007**, 48(20), 6041–6048.
- 29 Hong, Z. H.; Cong, Y. H.; Qi, Z. M.; Li, H. L.; Zhou, W. M.; Chen, W.; Wang, X.; Zhou, Y. G.; Li, L. B. Studying deformation behavior of a single spherulite with in-situ infrared microspectroscopic imaging. *Polymer*, **2012**, 53(2), 640–647.
- 30 Wang, Y. X.; Wu, T.; Fu, Q. Competition of shearing and cavitation effects on the deformation behavior of isotactic polypropylene during stretching. *Polymer*, **2023**, 273, 125888.
- 31 Xu, S. S.; Zhou, J.; Pan, P. J. Strain-induced multiscale structural evolutions of crystallized polymers: from fundamental studies to recent progresses. *Prog. Polym. Sci.*, **2023**, 140, 101676.
- 32 Yuan, M. Q.; Ren, L. J.; Zhao, N.; Liu, Y. P.; Li, Q. Uniaxial tensile-induced deformation of spherulite: combining experimental and simulation methods. *Polym. Int.*, **2024**, 73(11), 944–950.
- 33 Yang, S. G.; Xie, H. J.; Saba, H.; Cseh, L.; Ungar, G. Fluorescence microscopy tracking of dyes, nanoparticles and quantum dots during growth of polymer spherulites. *Polymer*, **2020**, 191, 122246.
- 34 Yang, S. G.; Wei, Z. Z.; Cseh, L.; Kazemi, P.; Zeng, X. B.; Xie, H. J.; Saba, H.; Ungar, G. Bowls, vases and goblets: the microcrockery of polymer and nanocomposite morphology revealed by two-photon optical tomography. *Nat. Commun.*, **2021**, 12, 5054.
- 35 Yang, S. G.; Zhang, L. Q.; Chen, C. L.; Cui, J. M.; Zeng, X. B.; Liu, L. Y.; Liu, F.; Ungar, G. 3D morphology of different crystal forms in β -nucleated and fiber-sheared polypropylene: α -teardrops, α -teeth, and β -fans. *Macromolecules*, **2023**, 56(14), 5502–5511.
- 36 Yang, S. G.; Zhang, L. Q.; Cui, J. M.; Zeng, X. B.; Guo, B. L.; Liu, F.; Ungar, G. Morphology of shear-induced polymer cylindrites revealed by 3D optical imaging. *Macromolecules*, **2023**, 56(1), 198–206.

- 37 Pan, P. J.; Zhu, B.; Inoue, Y. Enthalpy relaxation and embrittlement of poly(l-lactide) during physical aging. *Macromolecules*, **2007**, 40(26), 9664–9671.
- 38 Lv, R. H.; He, Y. C.; Wang, J. P.; Wang, J.; Hu, J.; Zhang, J. M.; Hu, W. B. Flash DSC study on the annealing behaviors of poly(l-lactide acid) crystallized in the low temperature region. *Polymer*, **2019**, 174, 123–129.
- 39 He, Y. C.; Liu, D.; Xie, K. F.; Xu, W. Q.; Pan, P. J.; Hu, W. B. Glassy Alfa-relaxation promotes surprising homo-crystal nucleation in the low-molar-mass enantiomeric poly(lactic acid) blend. *Macromolecules*, **2022**, 55(11), 4614–4623.
- 40 Xu, S. S.; Sun, C. X.; Yuan, W. H.; Zhou, J.; Xu, W. Q.; Zheng, Y.; Yu, C. T.; Pan, P. J. Evolution of thermal behavior, mechanical properties, and microstructure in stereo complexable poly(lactic acid) during physical ageing. *Polymer*, **2022**, 249, 124840.
- 41 Gent, A. N.; Park, B. Failure processes in elastomers at or near a rigid spherical inclusion. *J. Mater. Sci.*, **1984**, 19(6), 1947–1956.
- 42 Lu, Y.; Wang, Y. T.; Chen, R.; Zhao, J. Y.; Jiang, Z. Y.; Men, Y. F. Cavitation in isotactic polypropylene at large strains during tensile deformation at elevated temperatures. *Macromolecules*, **2015**, 48(16), 5799–5806.
- 43 Cui, J. M.; Yang, S. G.; Zhang, R. B.; Cao, Y.; Wang, Y. B.; Zeng, X. B.; Liu, F.; Ungar, G. Continuous spectrum of morphologies and phase behavior across the contact zone from Poly(l-lactide) to Poly(d-lactide): stereo complex, homocrystal, and between. *Macromolecules*, **2023**, 56(21), 8754–8766.
- 44 Rozanski, A.; Galeski, A. Controlling cavitation of semicrystalline polymers during tensile drawing. *Macromolecules*, **2011**, 44(18), 7273–7287.
- 45 Rozanski, A.; Galeski, A.; Debowska, M. Initiation of cavitation of polypropylene during tensile drawing. *Macromolecules*, **2011**, 44(1), 20–28.
- 46 Men, Y. F.; Rieger, J.; Homeyer, J. Synchrotron ultrasmall-angle X-ray scattering studies on tensile deformation of poly(1-butene). *Macromolecules*, **2004**, 37(25), 9481–9488.
- 47 Wang, Y. T.; Jiang, Z. Y.; Fu, L. L.; Lu, Y.; Men, Y. F. Lamellar thickness and stretching temperature dependency of cavitation in semicrystalline polymers. *PLoS One*, **2014**, 9(5), e97234.
- 48 Jiang, Z. Y.; Chen, R.; Lu, Y.; Whiteside, B.; Coates, P.; Wu, Z. H.; Men, Y. F. Crystallization temperature dependence of cavitation and plastic flow in the tensile deformation of poly(ϵ -caprolactone). *J. Phys. Chem. B*, **2017**, 121(27), 6673–6684.
- 49 Heeley, E. L.; Billimoria, K.; Parsons, N.; Figiel, L.; Keating, E. M.; Cafolla, C. T.; Crabb, E. M.; Hughes, D. J. *In-situ* uniaxial drawing of poly-L-lactic acid (PLLA): following the crystalline morphology development using time-resolved SAXS/WAXS. *Polymer*, **2020**, 193, 122353.
- 50 Renouf-Glauser, A. C.; Rose, J.; Farrar, D. F.; Cameron, R. E. The effect of crystallinity on the deformation mechanism and bulk mechanical properties of PLLA. *Biomaterials*, **2005**, 26(29), 5771–5782.
- 51 Stoclet, G.; Lefebvre, J. M.; Séguéla, R.; Vanmansart, C. *In-situ* SAXS study of the plastic deformation behavior of polylactide upon cold-drawing. *Polymer*, **2014**, 55(7), 1817–1828.
- 52 Zhang, X. Q.; Schneider, K.; Liu, G. M.; Chen, J. H.; Brüning, K.; Wang, D. J.; Stamm, M. Deformation-mediated superstructures and cavitation of poly(l-lactide): *in-situ* small-angle X-ray scattering study. *Polymer*, **2012**, 53(2), 648–656.
- 53 Stoclet, G.; Seguela, R.; Vanmansart, C.; Rochas, C.; Lefebvre, J. M. WAXS study of the structural reorganization of semi-crystalline polylactide under tensile drawing. *Polymer*, **2012**, 53(2), 519–528.
- 54 Stoclet, G.; Seguela, R.; Lefebvre, J. M.; Elkoun, S.; Vanmansart, C. Strain-induced molecular ordering in polylactide upon uniaxial stretching. *Macromolecules*, **2010**, 43(3), 1488–1498.
- 55 Cao, X. Z.; Merlitz, H.; Wu, C. X.; Sommer, J. U. Polymer-induced entropic depletion potential. *Phys. Rev. E*, **2011**, 84(4), 041802.
- 56 Grondin, J.; Smerdova, O.; Castagnet, S.; Tromas, C. AFM characterization of freely crystallized isotactic polypropylene surface morphology: from spherulites down to lamellae. *Macromolecules*, **2025**, 58(21), 11868–11882.
- 57 Morawiec, J.; Bartczak, Z.; Kazmierczak, T.; Galeski, A. Rolling of polymeric materials with side constraints. *Mater. Sci. Eng. A*, **2001**, 317(1–2), 21–27.
- 58 Wasanasuk, K.; Tashiro, K.; Hanesaka, M.; Ohhara, T.; Kurihara, K.; Kuroki, R.; Tamada, T.; Ozeki, T.; Kanamoto, T. Crystal structure analysis of poly(l-lactic acid) α form on the basis of the 2-dimensional wide-angle synchrotron X-ray and neutron diffraction measurements. *Macromolecules*, **2011**, 44(16), 6441–6452.
- 59 Patel, R. M.; Sehanobish, K.; Jain, P.; Chum, S. P.; Knight, G. W. Theoretical prediction of Tie-chain concentration and its characterization using postyield response. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1996**, 60(5), 749–758.
- 60 Zuo, F.; Keum, J. K.; Chen, X. M.; Hsiao, B. S.; Chen, H. Y.; Lai, S. Y.; Wevers, R.; Li, J. The role of interlamellar chain entanglement in deformation-induced structure changes during uniaxial stretching of isotactic polypropylene. *Polymer*, **2007**, 48(23), 6867–6880.
- 61 Séguéla, R. On the natural draw ratio of semi-crystalline polymers: review of the mechanical, physical and molecular aspects. *Macromol. Mater. Eng.*, **2007**, 292(3), 235–244.

本工作利用高分子结晶形态的三维成像方法,研究了孤立球晶在拉伸载荷下的形变行为及结构演化机制.解析了应变过程中球晶的尺寸变化、三维空间中裂纹的萌生、分布与扩展行为,以及材料表面形貌演变与内部球晶的关联.

