

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.05.002

POK拉伸行为及拉伸过程中的结构演变

付琳, 薛志荣, 杜广策, 孙成, 李卫宇, 扈健, 薛美玲

(青岛科技大学高分子科学与工程学院, 山东青岛 266042)

摘要: 研究了脂肪族聚酮(POK)在30~200 mm/min拉伸速率下的应力-应变行为。发现POK在不同拉伸速率下均呈现三次屈服、两次冷拉和两次应变硬化的相似力学行为,且拉伸速率越大,相应地屈服、冷拉和应变硬化的出现和结束所对应的形变量越大,显示出POK在外力强迫下强大的结构调整能力。以室温60 mm/min的拉伸过程为例,采用同步辐射广角X射线衍射(WAXD)/小角X射线衍射(SAXD)联用技术实时跟踪了拉伸过程中的结构演变。发现随着塑性变形的开始, β 晶在应力协助下强迫转变为 α 晶,且该转变在屈服点附近(22%应变左右)达到最大比例,之后 α 晶含量又随着应变增大而逐渐减少,到150%应变时其衍射信号消失。SAXD结果表明,随着塑性变形的开始,片晶沿子午线方向(拉伸方向)的晶区厚度、非晶区厚度(L_a)和长周期均随拉伸应变呈线性增大,但 L_a 增大更为显著。应变超过50%时,片晶沿拉伸方向上的“晶层-非晶层”交替结构被破坏,逐渐形成纤维晶。在拉伸初期(10%~30%应变时),片晶周期结构在垂直于拉伸方向(赤道方向)先是快速地发生尺寸膨胀,继而这种膨胀又迅速衰减至消失(30%~50%应变时)。笔者认为垂直于拉伸方向的高次结构变化趋势可能受到拉伸方向片晶堆砌结构协同作用的影响,其形成机制有待进一步探究。

关键词: 脂肪族共聚型聚酮; 应力-应变行为; 结构演变; 广角X射线衍射; 小角X射线衍射

中图分类号: TQ317 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)05-0011-09

Tensile behavior and structure evolution during tensile process of POK

FU Lin, XUE Zhirong, DU Guangce, SUN Cheng, LI Weiyu, HU Jian, XUE Meiling

(School of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract : The stress-strain behaviors of aliphatic polyketone (POK) at the tensile rate of 30-200 mm/min were investigated. It was found that POK exhibited similar mechanical behaviors of three times yielding, two times cold drawing and two times strain hard-ening at different tensile rates, and the higher the tensile rate, the larger the corresponding deformations of yielding, cold stretching and strain hardening, which showed the strong structural adjustment ability of POK under external forcing. Take the stretching process of 60 mm/min at the room temperature as an example, the structural evolution during stretching was tracked in real time using synchrotron radiation wide angle X-ray diffraction(WAXD)/small angle X-ray diffraction(SAXD). The results show that with the onset of plastic deformation, β -crystals are forced to transform into α -crystals with the assistance of stress, and the transformation reaches its maximum proportion near the yield point (around 22% strain), and then the content of α -crystals is gradually less with the increase of strain, and its diffraction signal disappears at 150% strain. The SAXD results show that with the onset of plastic deformation, the thicknesses of the crystalline layer and the amorphous layer (L_a) of lamellae, as well as the long spacing of lamellae along the meridian direction (tensile direction) increase linearly with the tensile strain, but the increase of L_a is more significant. When the strain exceeds 50%, the alternating “crystalline layer-amorphous layer” structure of the lamellae along the tensile direction is destroyed. At the beginning of stretching (at 10%-30% strain), the lamellae first undergo rapid dimensional expansion perpendicular to the direction of stretching (equatorial direction), then this expansion weakens rapidly to disappear (at 30%-50% strain). The author believes that the changes trend of higher-order structure perpendicular to the stretching direction may be influenced by the synergistic effect of the lamellar crystal stacking structure in the stretching direction, and its formation mechanism needs further investigation.

Keywords : aliphatic copolymeric polyketones ; stress-strain behavior ; structural evolution ; wide angle X-ray diffraction ; small angle X-ray diffraction

基金项目: 国家自然科学基金项目(51673104)

通信作者: 薛美玲, 教授, 博士, 博士生导师, 研究方向为高分子材料成型加工

收稿日期: 2025-03-06

引用格式: 付琳, 薛志荣, 杜广策, 等. POK拉伸行为及拉伸过程中的结构演变[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(5): 11-19.

FU Lin, XUE Zhirong, DU Guangce, et al. Tensile behavior and structure evolution of POK during tensile process[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(5): 11-19.

脂肪族聚酮(POK)是由一氧化碳(CO)和乙烯交替共聚而成的一种半结晶型热塑性聚合物,为改善其热稳定性通常引入少量第三单体(如丙烯等)形成共聚型 POK^[1-5]。共聚型 POK 的玻璃化转变温度约为 12 °C,熔点却高达 220~230 °C,且性能极为特殊^[6-11]:(1)拥有工程塑料的强度和模量,其拉伸强度高于聚对苯二甲酸丁二酯和聚甲醛,媲美尼龙 66 (PA66);(2)具有弹性体的高断裂伸长率,其断裂伸长率高达 300%~500%,是 PA66 的十几倍;(3)冲击强度却远低于弹性体,仅为 PA66 的 2 倍。这种独特的性能特征吸引了早期研究者对 POK 结构和影响结构变化因素的研究兴趣。

研究发现,POK 有 α 和 β 两种晶体结构,二者均为具有全反式链构象的正交结构,且 c 轴(晶轴)数值接近,但 α 晶中相邻羰基之间的距离更近,结构堆积更为紧密^[12-13]。 α 晶密度为 1.382 g/cm³,晶胞参数分别为 $a=6.91\text{ \AA}$, $b=5.12\text{ \AA}$, $c=7.60\text{ \AA}$; β 晶密度为 1.297 g/cm³,晶胞参数分别为 $a=7.97\text{ \AA}$, $b=4.76\text{ \AA}$, $c=7.57\text{ \AA}$ 。两种晶型的形成和二者比例与一氧化碳和乙烯是否完全交替共聚、第三单体含量、材料制备方法和材料制备时是否经历过拉伸等因素有关^[13-16]。Lagaron 等^[14]发现随着第三单体丙烯含量的增加,POK 的相对结晶度和熔点降低;晶胞内分子链之间的相互作用和晶胞密度也降低; β 晶比例提高;当丙烯物质的量分数大于 2.9% 时仅有 β 晶存在。Ohsawa 等^[15]对比研究了 POK 静电纺丝纤维膜和溶剂浇铸膜的晶体结构。发现浇铸膜形成 α 晶,而静电纺丝纤维膜却为 β 晶,且静电纺丝纤维膜的结晶度低于浇铸膜。Klop 等^[13]发现 α 晶升温到 100~125 °C 即转变为 β 晶,且 POK 的苯酚/丙酮溶液(质量比为 9:1)经溶液纺丝和拉伸后其 β 晶全部转变为 α 晶。Waddon 等^[16]也发现,丙烯含量和拉伸速率影响 α 晶含量。随着丙烯含量增加,不但 α 晶含量降低,且 α 与 β 固-固相转变的温度降低;冷拉和低拉伸速率均可促进高密度 α 晶生成。

Godovsky 等^[17]采用 X 射线衍射和变形量热法研究了共聚型 POK 形变时的结构变化,发现其可逆变形主要由非晶区决定。Abu-Surrah 等^[18]研究了共聚型 POK 的组成与其力学行为之间的关系,发现当乙烯/CO 与丙烯/CO 的物质的量比低于 1:1 时,三元共聚物为性能优良的热塑性弹性体,而高于该比例则为结晶性塑料。他们观察到 POK 由典型拉伸屈

服和颈缩到典型可逆变形的转变与其晶体形态的剧烈变化有关。Xu 等^[19]研究了 POK 流延膜的结晶形态和力学性能随熔体拉伸比的变化,发现拉伸曲线上的屈服区没有明显的应力软化现象,但在拉伸中产生了许多微小的 kabab 晶。Govaert 等^[20]研究了共聚型 POK 的拉伸屈服行为与分子弛豫过程的关系,根据动态热力学分析揭示有结晶 α 、无定形 β 和 γ 过程三种分子弛豫机制存在,并分别运用宽温域和不同应变速率下的拉伸屈服行为对以上三种弛豫机制给予了证据支持。

以上研究虽对 POK 多晶型的形成及其相互转变、以及材料形变时的微观结构变化做了诸多研究,但并未对拉伸过程中的结构变化进行实时跟踪,仅是根据拉伸初始和结束的 X 射线衍射(XRD)数据推测出形变时的微观机制,这些缺乏证据支持的观点不但不能诠释赋予 POK 刚韧并集的力学行为的微观机制,也不利于深入理解其结构演变与力学行为之间的制约关系。而近年来研究者对 POK 的研究兴趣则更多地集中在合金化、增韧等应用领域^[3,7,21-29],对结晶结构与性能之间的关系探究又相对匮乏。因此,感兴趣于 POK 的独特力学行为及其微观机制,笔者首先探明了 POK 在不同拉伸速率下的应力-应变行为,继而采用同步辐射广角 X 射线衍射(WAXD)/小角 X 射线衍射(SAXD)联用技术在线跟踪了拉伸过程中多层次结构的演变,期望通过拉伸过程中的结构变化来深入剖析宏观力学行为与微观结构演变之间的构效与制约关系,这对洞悉 POK 材料在应用时的结构变化以及进一步地经由结构调控来控制性能有理论意义。

1 实验部分

1.1 主要原材料

POK: M630,第三单体丙烯的物质的量分数为 7.3%,韩国晓星集团。

1.2 主要仪器及设备

压力成型机及平板硫化仪: XLB-0400×400×2H,浙江湖州东方机械有限公司;

万能试验机: Instron,美国英斯特朗公司;

WAXD 仪: 上海同步辐射光源(SSRF)BL16B1 光束线站;

SAXD 仪: 上海同步辐射光源(SSRF)BL16B1 光束线站。

1.3 实验步骤

先将POK粒料在电热恒温干燥箱中于85℃烘干4 h,然后采用平板硫化仪于235℃下压制成厚度为0.4 mm的片材。采用标准裁刀依据GB/T 2941-2006将片材裁成哑铃型样条,样条总长为75 mm,其中狭窄部分的尺寸为25 mm×4 mm。应力-应变行为测试采用该标准样条。WAXD和SAXD在线实时跟踪测试时则仅采用中间的狭窄部分。

1.4 测试与表征

力学行为测试按照GB/T 528-2009进行:将哑铃型样条采用夹具固定在拉伸装置之间,两夹具间距离约为20 mm。在25℃下分别以30, 60, 90, 100, 110 mm/min和200 mm/min的拉伸速率进行拉伸试验,记录应力-应变曲线,观察并拍摄拉伸过程中样条出现屈服和细颈扩展时的形貌。

同步辐射WAXD (SR-WAXD)测试:在配有拉伸台的XRD仪上,将样条用夹具固定在拉伸装置之间,两夹具间距离为10 mm。在25℃下以60 mm/min的拉伸速率将样品拉伸至不同应变($\epsilon=0, 0.3, 0.5, 1.5, 2.5$),跟踪记录拉伸过程中的结构变化,曝光时间为1 s。采用的X射线光源强度为10 keV,波长为0.124 nm,探测器为瑞士达瑞斯公司的缺角PILATUS 900K。PILATUS 900K的像素点尺寸为0.172 mm×0.172 mm,样品与探测器距离为190.9 mm。

同步辐射SAXD (SR-SAXD)测试:在配有拉伸台的XRD仪上,将样条用夹具固定在拉伸装置之间,两夹具间距离为10 mm。在25℃下以60 mm/min的拉伸速率将样品拉伸至不同应变($\epsilon=0.1, 0.3, 0.5, 1.5, 2.5$),跟踪拉伸过程中的结构变化,曝光时间为1 s。X射线光源的强度为10 keV,波长为0.124 nm,探测器为瑞士达瑞斯公司的PILATUS 2M。PILATUS 2M的像素点尺寸为0.172 mm×0.172 mm,热台样品与探测器间的距离为2 190.4 mm。

2 结果与讨论

2.1 POK的拉伸行为

将POK在室温下以不同拉伸速率进行单轴拉伸,其应力-应变行为如图1所示。由图1可见,在30~200 mm/min的拉伸速率下,POK均呈现出三次屈服、两次冷拉和两次应变硬化的相似力学行为。图1b清楚地显示在6%应变前,POK呈现为符合胡克定律的弹性形变区,力学特征表现为硬而强。超

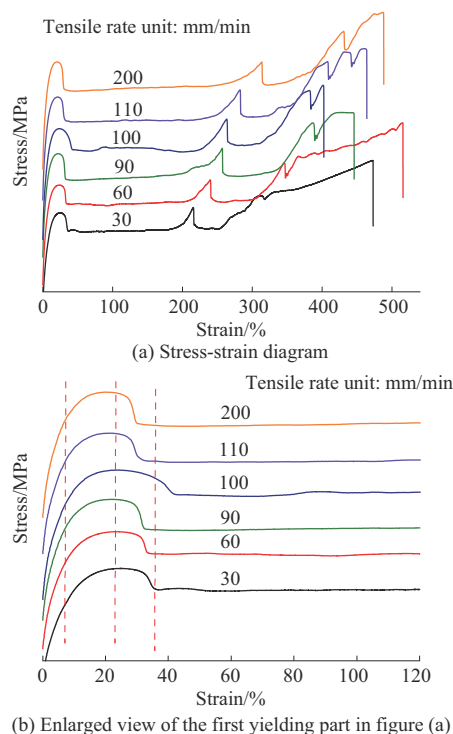


图1 POK室温下的应力-应变图

Fig. 1 Stress-strain diagram of POK at room temperature

过6%应变后出现塑性形变并逐渐演变为屈服行为,在22%应变时达到屈服点。对尺寸稳定性要求苛刻的工程结构材料而言,发生屈服即等同达到使用极限条件。屈服点之后呈现为极为显著的应力软化现象,使应力-应变曲线上呈现出比通常结晶聚合物更为突出的圆包式屈服行为,显示出材料强而韧的特性,也暗示微观结构(晶区、分子束、分子链等)在屈服发生时出现了某些明显变化,消耗了大量变形能,这点与Abu-Surrah等^[18]的观点相同。屈服时呈现出的显著应力软化现象为“冷拉伸”提供了前提。图1b中各样品于不同拉伸速率下均在35%应变左右出现典型“冷拉伸”现象(称为一次冷拉伸)恰是该因果关系的力证。理论上,冷拉伸的微观机制是晶区多层次结构(晶粒、片晶等)的破坏与重构(譬如重构为kabab晶、shish-kabab晶、shish晶等)、晶区沿拉伸方向取向、以及非晶区分子链沿拉伸方向取向和伸展甚至被拉直等^[30]。图1a表明一次冷拉伸的形变量与拉伸速率相关,该冷拉大形变在拉伸速率为30 mm/min时持续到应变175%左右结束,而在拉伸速率为200 mm/min时持续至应变225%左右结束。这种冷拉伸的形变量随拉伸速率提高而增大的现象表明,导致冷拉大形变的运动单元是晶区而不是非晶区,也显示出POK晶区超强的强迫

流动和重构能力。紧接一次冷拉伸后出现的是应变硬化(称为一次应变硬化)和二次屈服,该二次屈服行为的应力-应变行为与一次屈服的突出圆包特征显著不同,表现为在应变硬化阶段的最高点(屈服点)瞬间出现显著的应力软化现象,使二次屈服呈现为“锯齿形”。这表明该屈服与一次屈服的微观机制不同,原有微结构在达到屈服点的瞬间发生崩塌-重构,而一次屈服时的结构调整则相对“缓慢”。同样,二次屈服的出现和结束也随着拉伸速率的提高表现为应变增大。二次屈服后又随之出现应变为50%~70%的二次冷拉伸现象,随后出现比一次应变硬化更为显著的二次应变硬化现象和不太显著的三次屈服。同样,二次应变硬化和三次屈服的出现和结束也随拉伸速率的提高表现为应变增大。这种多次屈服行为在强而韧尼龙的早期文献中也报道过^[31]。

以60 mm/min的拉伸速率为例,图2直观地给出了POK室温拉伸的实况图。图2中a图为拉伸开始时的样条形貌。在弹性形变区,应力随应变急剧增加,屈服时的标称应力高达60 MPa,表明POK可用作塑料,具有高强度、高模量力学特性。图2中b图为一次屈服结束后的形貌,可见样品出现了明显的屈服软化也就是“颈缩”现象。此后细颈向下夹具方向扩展,标称应力几乎不随应变而变化,但真应力却随着细颈逐渐变细而增加。当细颈扩展至下夹具边缘时出现二次应变硬化和屈服,图2中c图为二次屈服完成后的样条形貌。此后,细颈扩展转

而向上夹具方向扩展,呈现二次冷拉伸现象,直至扩展至上夹具边缘,二次冷拉结束。伴随二次冷拉结束的是二次应变硬化开始。值得注意的是,二次冷拉释放出的应变仅为50%~70%,远小于一次冷拉释放出的175%~225%,表明随着拉伸的进行,POK分子链和其多层次结构随应力的调整能力在逐渐削弱。二次应变硬化后又出现了三次屈服(图2中d图),进一步地显示出POK材料随拉伸应力彰显出的强大结构调整能力,之后没有出现三次冷拉现象,却接着应变硬化直至样条断裂,断裂伸长率高达520%,这是POK高断裂能、高韧性的充分体现。在多次屈服、多次冷拉、多次应变硬化的过程中,一方面显示出POK微观结构的强大调整能力,另一方面消耗掉大量的破坏能,使之尤其适合用作刚韧并集的产品譬如管材等,用以承受动态变化的流体静压力和抗弯折能力,这也是POK尤其适合用作管材的力学性能根源。

2.2 POK拉伸过程中结构演变的WAXD研究

感兴趣POK在拉伸过程中的多层次结构变化,采用同步辐射WAXD/SAXD联用技术对POK在室温以60 mm/min拉伸过程中的结构演变进行了实时跟踪,能够同时给出从晶胞尺度到更高次结构的演变过程。图3给出了不同应变时POK的二维WAXD衍射图,相应的应变值在衍射图的左上角给出,拉伸方向如白色箭头所示。图4为对应图3中各二维图在赤道线方向的一维积分,图4b为图4a中30%应变时的放大图。图3和图4表明,POK在拉伸前的二维衍射图为各向同性的衍射环,在一维曲线中对应 β 晶的三个主要衍射峰,分别为 $\beta(110)$, $\beta(210)$, $\beta(200)$ 晶面,没有 α 晶的衍射峰出现,这与文献报道一致^[32]。当30%应变时,图3中的二维图出现了新的衍射弧(箭头所示),相应地图4中的一维图中也出现了新的(200)晶面、(210)晶面和(110)晶面,这是 α 晶的衍射面^[32]。而30%应变时恰对应于应力-应变曲线上的一次屈服点附近,这表明一次屈服时突出圆包行为的微观结构根源是 β 晶在应力作用下部分转变成了晶格更加密堆积的 α 晶。该结果与Eyring关于束缚运动单元被强迫流动的理论观点相符^[30],也即外力对束缚运动单元有强制活化作用,通过降低束缚运动单元的运动能垒使之强迫运动完成了 β 晶向 α 晶的转变。图4b中30%应变时赤道线方向的一维积分曲线清晰地表明此时 $\alpha(200)$ 晶

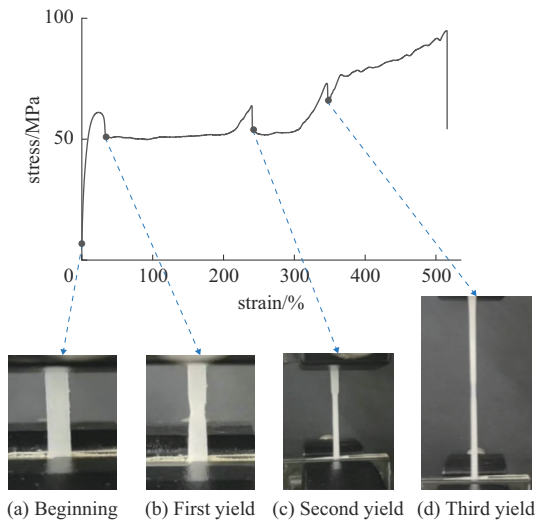


图2 60 mm/min拉伸速率下POK的拉伸行为及实况图

Fig. 2 Tensile behavior and its live pictures of POK when stretched at 60 mm/min

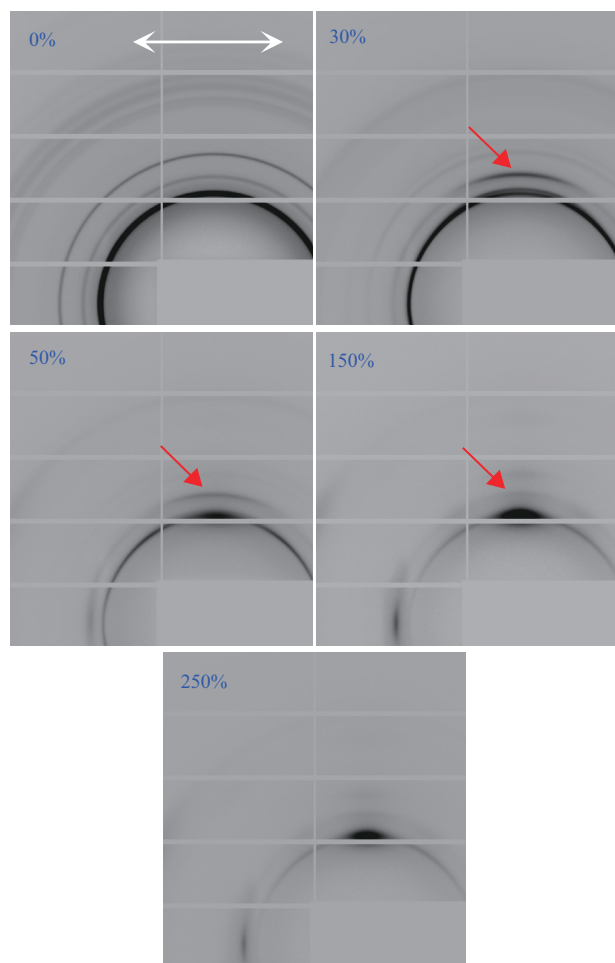


图3 60 mm/min拉伸速率时POK在不同拉伸应变(0,30%,50%,150%,250%)下的二维WAXD衍射图

Fig. 3 2D-WAXD diffraction patterns of POK under different tensile strains(0,30%,50%,150%,250%) when stretched at 60 mm/min

面的信号很强,几乎与 $\beta(110)$ 衍射强度相当,间接表明此时 α 晶含量媲美 β 晶含量。随着拉伸的进行,到50%应变时 α 晶面的衍射弧亮度又明显减弱,相应地图4中50%应变的一维图上 $\alpha(200)$ 衍射峰也明显减弱,且 $\alpha(110)$ 和 $\alpha(210)$ 的衍射峰基本消失。150%应变时二维图中 α 晶面的衍射弧已完全消失,相应地一维图中 $\alpha(200)$ 晶面的衍射峰也几近消失。此外,图4还表明,随着拉伸应变的增大, $\beta(110)$ 和 $\alpha(200)$ 晶面的衍射强度分别经历“强-逐渐变弱-逐渐增强”和“无信号-出现并逐渐增强-逐渐减弱-消失”的变化过程。笔者推测,POK在拉伸过程中随着塑性变形的开始,晶区结构发生变化,密度小、相邻羰基距离稍远的 β 晶在应力协助下强迫转变为密度更大、相邻羰基距离更近的 α 晶,且该转变在屈服点附近达到最大程度,也就是此时 α 晶含量最高,且晶型转变消耗了应力破坏能。之后,应力软化,微观结

构在标称应力几乎不变(实则真应力逐渐增大)的冷拉过程中又重新进行新的结构调整,但WAXD结果仅能给出在冷拉的结构调整中 α 晶含量又逐渐降低直至消失的结论,而冷拉过程中更大尺度的结构变化需借助SAXD分析2.3中给出。以上WAXD结果也表明,在POK拉伸过程中是应力下的塑性变形激发了 α 晶的生成,其含量在屈服点附近达到最高值,却又在之后的冷拉过程中逐渐降低直至消失。

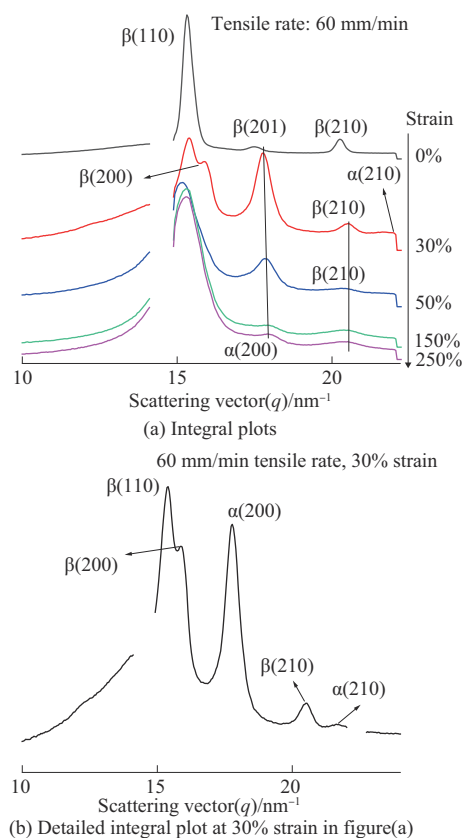


图4 图3中各二维图在赤道线方向的一维积分图

Fig. 4 1D integrals plots along equatorial direction corresponding to 2D diffractions in figure 3

2.3 POK拉伸过程中结构演变的SAXD研究

进一步地,采用同步辐射WAXD/SAXD联用技术实时跟踪了拉伸过程中的二维SAXD衍射演变,旨在探究POK拉伸过程中片晶等尺度的结构变化。图5给出了部分应变下的衍射图,左上角数字代表对应的应变值。由图5可见,10%应变时衍射图上有两个椭圆形光斑存在,表明此时POK已沿拉伸方向轻微取向,文献[33]认为这是POK有序片晶结构的散射光斑。30%应变时,沿拉伸方向的取向更明显并且向中心方向偏移,且垂直于拉伸方向(赤道方向)的衍射光斑变强,可能是由于拉伸力的破坏作用在片晶与片晶之间形成系列与拉伸方向垂直的狭

长银纹所致^[34]。50%应变时,赤道方向弥散的散射信号增强,并且随着应变的增大而显著增强并且呈现为条纹状(150%应变时),这说明体系内部片晶结构的破坏,并且转变为更多的纤维晶结构^[35]。与此同时,随着伸长率的不断提升,散射信号逐渐趋向于集中和狭窄,表明纤维晶的取向程度也越大。

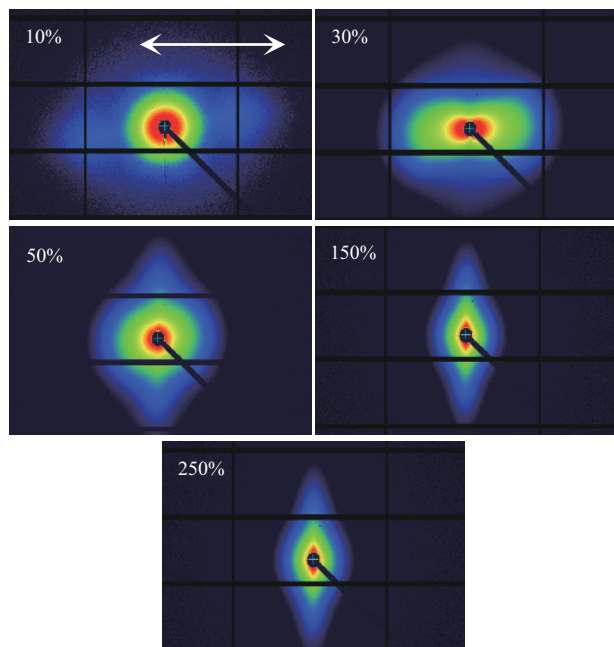
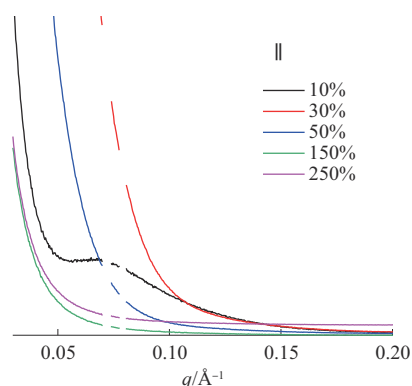


图5 60 mm/min拉伸速率时POK在不同拉伸应变(10%,30%,50%,150%,250%)下的二维SAXD衍射图

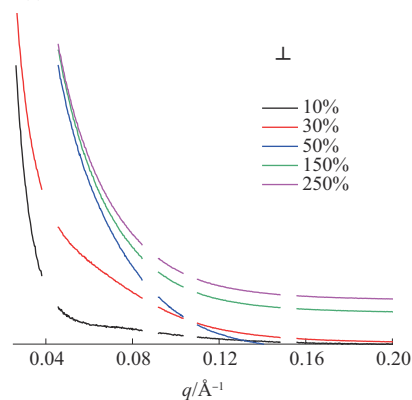
Fig. 5 2D-SAXD diffraction patterns of POK under different tensile strains(10%,30%,50%,150%,250%) when stretched at 60 mm/min

图6a~图6b是对图5中的二维图像分别沿拉伸方向(子午线方向)和垂直拉伸方向(赤道方向)积分得到的一维SAXD谱图,发现无论沿子午线方向还是赤道线方向,小角信号均在拉伸后消失。于是将散射强度 $I(q)$ 乘以[散射矢量(q)]²并重新对 q 作图(洛伦兹修正)得到散射不变量图6c~图6d,可以更加清晰地显示出POK在拉伸过程中的高次结构变化。结果表明,无论沿子午线方向(图6c)还是赤道线方向(图6d),随着应变的增大, q 值均呈现出向低 q 区移动的趋势(虚线所指),表明两个方向形成的长周期距离均随拉伸比增加而有增大趋势。值得注意的是,当拉伸应变超过50%时,通过散射不变量积分结果,可以看出子午线方向的小角信号消失,说明该方向的片晶结构可能被破坏,已检测不出散射信号。

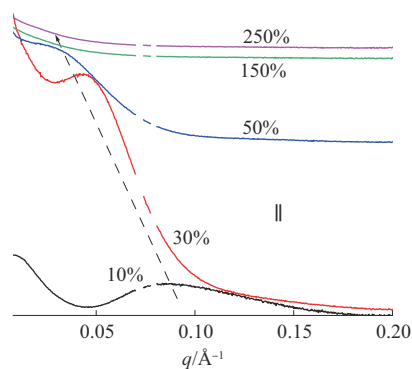
采用一维电子密度相关函数对数据进一步处理,得到了片晶的长周期(L_p)、晶区厚度(L_c)与非晶区



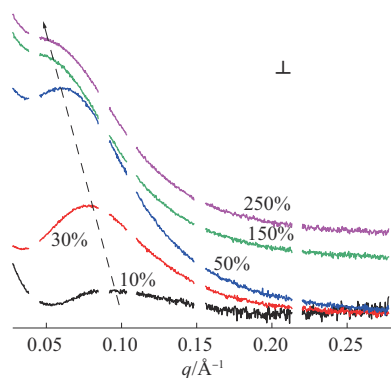
(a) 1D-SAXS curves in meridian direction



(b) 1D-SAXS curves in equator direction



(c) Lorentz-corrected plots in meridian direction



(d) Lorentz-corrected plots in equator direction

图6 60 mm/min拉伸速率时POK在不同拉伸应变下一维SAXD曲线以及经洛伦兹修正后的积分图

Fig. 6 One-dimensional SAXD curves and Lorentz-corrected integral plots of POK under different tensile strains when stretched at 60 mm/min

厚度(L_a)分别随拉伸应变的变化如图7所示。首先看片晶尺寸沿子午线方向(拉伸方向)的变化。随着拉伸应变由10%增加到50%,片晶的晶层厚度 L_c 由2.6 nm几乎呈线性快速拉长至6.3 nm(图7a);而 L_a 则呈现比 L_c 更为显著地线性增加(图7c),由3.5 nm增加至9.0 nm;必然地,长周期 L_p 也呈线性增加,由最初的6.1 nm增长至15.4 nm左右。这表明,随着拉伸应变的增加,片晶厚度沿拉伸方向显著地增加,且非晶层厚度比晶层厚度变化更为明显。当应

变超过50%时, Iq^2-q 图上不再出现信号峰,表明此时片晶沿拉伸方向上的“晶层-非晶层”交替结构已被破坏,开始形成shish纤维晶结构。

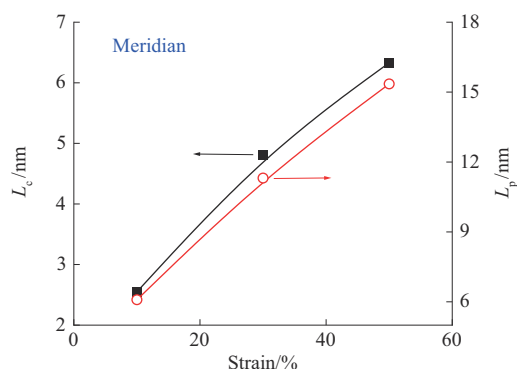
图7b表明,片晶沿赤道方向的尺寸变化与沿子午线方向截然不同。另外,经过洛伦兹校正处理后散射不变量在不同拉伸比下均能出现散射峰信号。10%~30%应变时,晶层厚度和非晶层厚度均随应变呈线性增加,晶层厚度 L_c 由2.4 nm增加到3.1 nm,非晶层厚度 L_a 由3.5 nm增加到4.1 nm。30%~50%应变时, L_c 和 L_a 均增加了0.3 nm左右。50%~150%应变时, L_c 仅增加了0.3 nm, L_a 也仅增加了0.7 nm。而150%~250%应变时, L_c 和 L_a 均变化甚微。以上变化表明,POK在拉伸初期(10%~30%应变时),其片晶在垂直于拉伸方向先是快速地发生尺寸膨胀,继而这种膨胀又迅速衰减(30%~50%应变时),待50%应变之后片晶在垂直于拉伸方向的尺寸变化已经甚微了。所以根据以上数据分析可以表明,片晶沿着拉伸方向的长周期、晶区及非晶区的厚度变化均与拉伸倍数成正比关系,且随着拉伸的进行,沿拉伸方向的片晶结构被破坏继而转变为纤维晶结构;尽管在垂直于拉伸方向也存在一定数量的片晶结构,并且在低拉伸比时其长周期、片晶和非晶尺寸也迅速增加,但在拉伸比超过50%后该变化趋缓,而且与沿拉伸方向不同的是,片晶沿垂直方向的结构被保持,而非像沿拉伸方向那样被破坏并转变为纤维晶结构。

3 结论

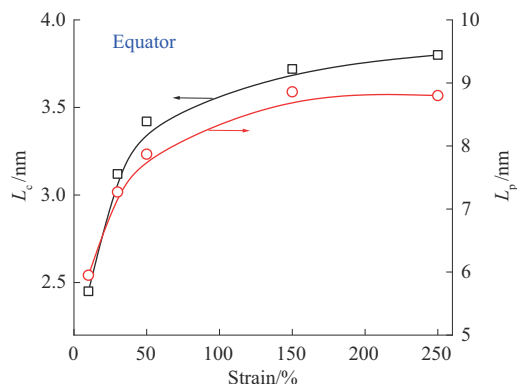
(1) POK在30~200 mm/min拉伸速率下均呈现三次屈服、两次冷拉和两次应变硬化的相似力学行为,且拉伸速率越大,相应地屈服、冷拉和应变硬化的出现和结束所对应的形变量越大,显示出POK在外力强迫下强大的结构调整能力。

(2) 随着拉伸塑性变形的开始, β 晶在应力协助下强迫转变为 α 晶,且该转变在屈服点附近(22%应变左右)达到最大比例,之后 α 晶含量又随着应变增大而逐渐减少,到150%应变时其衍射信号消失。

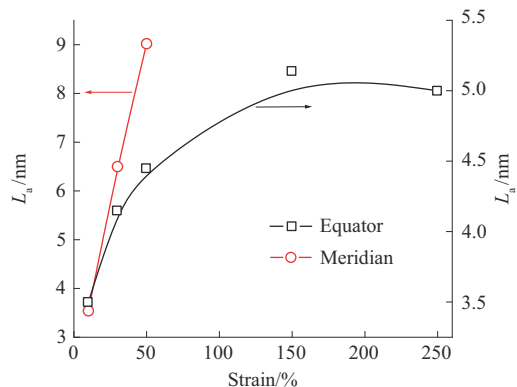
(3) 随着拉伸塑性变形的开始,片晶沿子午线方向(拉伸方向)的晶区厚度 L_c 、非晶区厚度 L_a 和长周期 L_p 均随拉伸应变呈线性增大,但 L_a 增大更为显著,表明非晶层对材料塑型变形或韧性的贡献更为显著。应变超过50%时,片晶沿拉伸方向上的“晶层-非晶层”交替结构被破坏,转变为更多的纤维晶



(a) Plots of L_c and L_p vs tensile strain in meridian direction



(b) Plots of L_c and L_p vs tensile strain in equator direction



(c) Plots of L_a vs tensile strain in directions of meridian and equator

图7 60 mm/min拉伸速率时POK片晶的 L_p 、 L_c 和 L_a 随拉伸应变的变化曲线

Fig. 7 Variation curves of L_p , L_c and L_a of POK lamellar crystal with tensile strain when stretched at 60 mm/min

结构。拉伸初期(10%~30%应变时),片晶周期结构在垂直于拉伸方向(赤道方向)先是快速地发生尺寸膨胀,继而这种膨胀又迅速衰减至消失(30%~50%应变时)。笔者认为垂直于拉伸方向的高次结构变化趋势可能受到拉伸方向片晶堆砌结构协同作用的影响,其形成机制有待于进一步探究。

参考文献

- [1] 田斌,丁磊,叶传新.聚酮树脂(POK)的发展历程及改性方法[J]. 橡塑资源利用,2022(2):6-10.
TIAN Bin, DING Lei, YE Chuanxin. Development course and modification method of POK[J]. Rubber & Plastics Resources Utilization, 2022(2):6-10.
- [2] HUSSEIN M A. Eco-friendly polythiophene(keto-amine)s based on cyclopentanone moiety for environmental remediation[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2018, 26(3):194-205.
- [3] 赖诗齐.高韧高强聚酮共混物的制备及性能研究[D].湘潭:湘潭大学,2018.
LAI Shiqi. Preparation and properties of high toughness and high strength polyketone blends[D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2018.
- [4] 邹丽萍.绿色高分子材料聚酮的合成研究[D].昆明:昆明理工大学,2007.
ZOU Liping. Research on the synthesis of green polymer material polyketone. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2007.
- [5] 苏秋利,王胜国.脂肪族聚酮的应用[J].工程塑料应用,2004,32(4):44-45.
SU Qiuli, WANG Shengguo. Application of aliphatic polyketone [J]. Engineering Plastics Application, 2004, 32(4):44-45.
- [6] CHO J, LEE S K, EEM S H, et al. Enhanced mechanical and thermal properties of carbon fiber-reinforced thermoplastic polyketone composites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2019, 126. DOI:10.1016/j.compositesa.2019.105599.
- [7] YANG Y, LI S Y, BAO R Y, et al. Progress in polyketone materials: Blends and composites[J]. Polymer International, 2018, 67(11):1478-1487.
- [8] 张志宏,孙海礁,郭玉洁,等.聚酮材料的耐蚀性能[J].腐蚀与防护,2019,40(9):679-681.
ZHANG Zhihong, SUN Haiqiao, GUO Yujie, et al. Corrosion resistance of polyketone materials[J]. Corrosion & Protection, 2019, 40(9):679-681.
- [9] ZUIDERDUIN W C J, HOMMINGA D S, HUÉTINK H J, et al. Influence of molecular weight on the fracture properties of aliphatic polyketone terpolymers[J]. Polymer, 2003, 44(20):6361-6370.
- [10] ZHANG Y C, BROEKHUIS A A, STUART M C A, et al. Polymeric amines by chemical modifications of alternating aliphatic polyketones[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 107(1):262-271.
- [11] JEONG J W, SONG Y S. Characterization of hybrid composites reinforced with metal and ceramic nanoparticles[J]. Polymer Composites, 2021, 42(5):2317-2323.
- [12] LOMMERTS B J, KLOP E A, AERTS J. Structure and melting of perfectly alternating ethylene-carbon monoxide copolymers[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1993, 31(10):1319-1330.
- [13] KLOP E A, LOMMERTS B J, VEURINK J, et al. Polymorphism in alternating polyketones studied by X-ray diffraction and calorimetry[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1995, 33(2):315-326.
- [14] LAGARON J M, VICKERS M E, POWELL A K, et al. Crystal-line structure in aliphatic polyketones[J]. Polymer, 2000, 41(8):3011-3017.
- [15] OHSAWA O, LEE K H, KIM B S, et al. Preparation and characterization of polyketone (PK) fibrous membrane via electrospinning [J]. Polymer, 2010, 51(9):2007-2012.
- [16] WADDON A J, KARTTUNEN N R. Structural transitions during the cold drawing of aliphatic ketone terpolymers[J]. Polymer, 2001, 42(5):2039-2044.
- [17] GODOVSKY Y K, KONYUKHOVA E V, CHVALUN S N, et al. Stretching calorimetry and X-ray characterization of deformational behavior of new high molecular weight propene-carbon monoxide alternating co- and terpolymers[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 1999, 200(12):2636-2644.
- [18] ABU-SURRAH A S, ECKERT G, PECHHOLD W, et al. Ultra-high molecular weight alternating propene/ethene/carbon monoxide terpolymers with elastic properties[J]. Macromolecular Rapid Communications, 1996, 17(8):559-565.
- [19] XU R J, YIN L D, CHEN J Q, et al. The effect of melt drawing ratio on the crystal structural change and performance of polyketone extrusion cast film[J]. Journal of Polymer Science, 2022, 60(16):2465-2475.
- [20] GOVAERT L E, DE VRIES P J, FENNIS P J, et al. Influence of strain rate, temperature and humidity on the tensile yield behaviour of aliphatic polyketone[J]. Polymer, 2000, 41(5):1959-1962.
- [21] JEON I, LEE S W, JHO J Y. Compatibilizing effect of poly(methyl methacrylate-co-maleic anhydride) on the morphology and mechanical properties of polyketone/polycarbonate blends[J]. Macromolecular Research, 2019, 27(8):821-826.
- [22] JEON I, LEE M Y, LEE S W, et al. Morphology and mechanical properties of polyketone/polycarbonate blends compatibilized with SEBS and polyamide[J]. Macromolecular Research, 2019, 27(8):827-832.
- [23] KIM Y, LEE C S, KIM S, et al. Reactive compatibilization of polyketone/ethylene-octene rubber blends by diaminodecane[J]. Macromolecular Research, 2015, 23(10):965-970.
- [24] KIM Y, BAE J W, LEE C S, et al. Morphology and mechanical

- properties of polyketone blended with polyamide and ethylene-octene rubber[J]. *Macromolecular Research*, 2015, 23(10): 971–976.
- [25] 林凤龙. 双向拉伸尼龙6/聚酮复合薄膜的制备及性能研究[D]. 株洲:湖南工业大学, 2021.
- LIN Fenglong. Study on preparation and properties of biaxially oriented nylon 6/polyketone composite film[D]. Zhuzhou: Hunan University of Technology, 2021.
- [26] LI S Y, YANG Y, ZHA X J, et al. Nanoscale morphology, interfacial hydrogen bonding, confined crystallization and greatly improved toughness of polyamide 12/polyketone blends[J]. *Nanomaterials*, 2018, 8(11). DOI:10.3390/nano8110932.
- [27] 赖诗齐, 邹晓轩, 阳路求, 等. 高韧高强聚酮/聚酰胺66共混物的制备与性能研究[J]. *中国塑料*, 2018, 32(9):49–52.
- LAI Shiqi, ZOU Xiaoxuan, YANG Luqiu, et al. Preparation and properties of high-toughness and high-strength polyketone/polyamide 66 blends[J]. *China Plastics*, 2018, 32(9):49–52.
- [28] ASANO A, NISHIOKA M, TAKAHASHI Y, et al. High impact properties of polyketone/polyamide-6 alloys induced by characteristic morphology and water absorption[J]. *Macromolecules*, 2009, 42(24):9 506–9 514.
- [29] ZHOU Y C, LI S Y, YANG Y, et al. Morphologies, interfacial interaction and mechanical performance of super-tough nanostruc-tured PK/PA6 blends[J]. *Polymer Testing*, 2020, 91. DOI:10.1016/j. polymertesting.2020.106777.
- [30] 吴其晔, 张萍, 杨文君, 等. 高分子物理学[M]. 北京:高等教育出版社, 2011.
- WU Qiye, ZHANG Ping, YANG Wenjun, et al. *Polymer physics* [M]. Beijing: Higher Education Press, 2011.
- [31] 何素芹, 朱诚身, 杨敏华, 等. 尼龙1010的拉伸屈服行为[J]. *郑州大学学报(自然科学版)*, 1998, 30(3):76–80.
- HE Suqin, ZHU Chengshen, YANG Minhua, et al. Yielding behaviors of nylon 1010 in the tensile test[J]. *Journal of Zhengzhou University (Natural Science Edition)*, 1998, 30(3):76–80.
- [32] HOLT G A, J R, SPRUIELL J E. Melting and crystallization behavior of aliphatic polyketones[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 83(10):2 124–2 142.
- [33] XIE J Y, XU R J, LEI C H. Uniaxial stretching induced pore nucleation and growth in row-nucleated crystalline hard-elastic polypropylene film: The effect of activation volume and stretching work[J]. *Polymer*, 2018, 158:10–17.
- [34] PAWLAK A, GALESKI A. Cavitation during tensile deformation of polypropylene[J]. *Macromolecules*, 2008, 41(8):2 839–2 851.
- [35] ROZANSKI A, GALESKI A, DEBOWSKA M. Initiation of cavitation of polypropylene during tensile drawing[J]. *Macromolecules*, 2011, 44(1):20–28.

(上接第10页)

- [29] FUKUYAMA Y, SENDA M, KAWAI T, et al. The effect of the addition of polypropylene-grafted SiO_2 nanoparticle on the thermal conductivity of isotactic polypropylene[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2014, 117(3):1 397–1 405.
- [30] 莫洋. 芳纶/天然纤维三层交联结构复合绝缘纸的研制[D]. 重庆:重庆大学, 2021.
- MO Yang. Development of aramid/natural fiber three-layer cross-linked composite insulating paper[D]. Chongqing: Chongqing University, 2021.
- [31] CHEN J L, LI J X, ZHU J, et al. New insights into the quantitative relationship between surface chemistry of fullerene (C_{60}) and solubility parameters and compatibility with polymers[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2021, 125(20):5 420–5 433.
- [32] KONIOS D, STYLIANAKIS M M, STRATAKIS E, et al. Dispersion behaviour of graphene oxide and reduced graphene oxide[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014, 430:108–112.
- [33] 王生辉, 巨荣辉, 罗一鸣, 等. DNTF与高聚物相容性的分子动力学模拟[J]. *含能材料*, 2023, 31(1):61–69.
- WANG Shenghui, JONG Ronghui, LUO Yiming, et al. Molecular dynamics simulation of the compatibility of DNTF with polymers [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2023, 31(1):61–69.
- [34] 韩智云, 邹亮, 辛喆, 等. 直流GIL绝缘子环氧树脂/碳纳米管复合涂层关键物理性能的分子动力学模拟[J]. *电工技术学报*, 2018, 33(20):4 692–4 703, 4 721.
- HAN Zhiyun, ZOU Liang, XIN Zhe, et al. Molecular dynamics simulation of vital physical properties of epoxy/carbon nanotube composite coatings on DC GIL insulators[J]. *Transactions of China Electrotechnical Society*, 2018, 33(20):4 692–4 703, 4 721.
- [35] 袁瑞. 微纳米二氧化硅填充聚丙烯的等效力学性能研究[D]. 北京:北京化工大学, 2021.
- YUAN Rui. Effective mechanical properties of polypropylene filled with micro/nano silica[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2021.
- [36] 刘晓辉, 范家起, 李强, 等. 聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料I. 制备、表征及动态力学性能[J]. *高分子学报*, 2000, 31(5):563–567.
- LIU Xiaohui, FAN Jiaqi, LI Qiang, et al. Polypropylene/montmorillonite nanocomposites I. Preparation, characterization and dynamic mechanical properties[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2000, 31(5): 563–567.