聚烯烃弹性体的拉伸形变机理研究进展

赵佳仪^{1,2}, 门永锋^{1,2*}

1. 中国科学院长春应用化学研究所高分子物理与化学国家重点实验室, 长春 130022

2. 中国科学院大学, 北京 100049

*通讯作者, E-mail: men@ciac.ac.cn

收稿日期: 2018-03-30; 接受日期: 2018-05-11; 网络版发表日期: 2018-07-12

国家自然科学基金(编号: 51525305, 21134006)资助项目

摘要 聚烯烃弹性体是一种高性能聚烯烃产品, 同时具备橡胶的高弹性、抗冲击性及普通塑料的易加工性, 已经被广泛应用于黏合剂、混料、薄膜以及非织造布等领域. 聚烯烃的微观结构与宏观行为之间存在着较为密切的联系, 寻找结构-性能之间的关系能更好地为宏观行为提供理论依据. 本文主要介绍了近10年聚烯烃弹性体拉伸形变机理的研究进展.

关键词 聚烯烃弹性体, 拉伸形变机理, 无规共聚物, 嵌段共聚物

1 引言

聚烯烃弹性体是一种重要的热塑性弹性体, 在常温下显示橡胶弹性, 并且在高温下易于加工成型, 因此广泛地应用于日常生活以及工业原料中. 聚烯烃弹性体多由共聚物或共混物组成, 常用的聚烯烃弹性体主要包括采用茂金属催化剂合成的以聚乙烯或以聚丙烯为主体的共聚物或部分多嵌段共聚物等. 聚烯烃弹性体的拉伸行为比较复杂, 对于拉伸机理的研究将有助于从微观上分析拉伸形变过程中弹性体内部结构的变化, 研究在不同拉伸条件下弹性体自身结构对于拉伸行为尤其是弹性的影响, 从而能够有效理解宏观拉伸过程中的某些行为, 进而指导弹性体在工业生产中的应用.

2 聚烯烃弹性体的结构

目前制备聚烯烃弹性体较为常见的合成方法是利

用茂金属催化剂在均聚物的链段中插入立构缺陷和低分子量的共聚单元, 从而提高体系内的缺陷, 降低可结晶链段的长度, 从而降低结晶度. 这种制备共聚物的方法能够有效提高弹性. 将聚烯烃均聚物中共混入一部分弹性体形成共混体系, 这种方法也能有效提高聚烯烃体系的弹性. 另外一类主流的聚烯烃弹性体则是以硬段和软段交替存在的聚烯烃嵌段共聚物, 这类弹性体也被广泛地作为弹性体应用于黏合剂、包装以及弹性膜等方面.

尽管制备方法和组成部分不同, 聚烯烃弹性体的本质都是半结晶高分子材料, 都是由晶区和非晶区两相组成的^[1]. 从结构上来讲聚烯烃弹性体都存在着多尺度分级结构的特点^[2]. 链段在结晶过程中首先形成0.5 nm尺度上稳定的螺旋构象, 继而平行堆砌成周期性点阵结构-晶胞, 随后在10 nm的尺度上形成片晶结构, 最后片晶各向同性排列形成球晶结构.

引用格式: Zhao J, Men Y. Progress in understanding of deformation mechanism of polyolefin elastomers during tensile stretching. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 894–901, doi: [10.1360/N032018-00069](https://engine.scichina.com/doi/10.1360/N032018-00069)

高分子材料是由晶区和非晶区两相组成的, 因此相应的拉伸机理也非常复杂. 对于拉伸形变机理的研究, 主要是通过不同的技术手段, 如小角X射线散射(SAXS)、广角X射线衍射(WAXD)等来跟踪拉伸过程中样品中不同尺度结构的变化, 进而结合宏观行为来得到结构-性能之间的关系.

3 结晶聚合物拉伸塑性形变机理

至今为止存在两种主流的聚合物塑性形变的机理, 滑移机理和应力诱导的熔融重结晶机理. 两种机理的主要观点如下.

Bowden和Young^[3]在一系列实验及观点的启发下, 系统性地阐述了半结晶聚合物拉伸形变机理-晶体学滑移机理. 他们认为聚合物的塑性形变的本质属于晶体学, 拉伸聚合物不会破坏晶体的有序性. 聚合物晶体的形变包括链方向上的滑移、细滑移和粗滑移以及纤维间的滑移、横向滑移、孪晶、应力诱导的马氏体转变和晶体的位错. 而非晶区主要发生的行为包括片晶之间的非晶层相互滑移、片晶之间的非晶层沿外力的方向被拉伸以及拉伸应力下片晶旋转导致非晶区的相对转动.

然而, 滑移机理并不能很好地解释拉伸过程中的某些行为, 如取向以后的片晶厚度与拉伸前的片晶厚度不同, 并且与拉伸温度密切相关. 在这种情况下, Flory和Yoon^[4]提出了应力诱导的熔融重结晶机理, 他们认为由各向同性的片晶到高度取向的纤维这个过程中, 一定要经历熔融这个过程才能减轻链缠结的作用, 从而分子链更容易形成取向的纤维结构.

Men等^[5]利用真应力-应变及回复性能测试研究了半结晶聚合物塑性形变的机理, 将结晶高分子看成是由结晶相构成的硬骨架与缠结非晶相构成的软网络共同组成的互穿网络. 因此, 认为在小应变处片晶内部晶块滑移机理占主导地位, 结晶的硬骨架网络承受主要的应力; 随拉伸形变的进行, 取向的非晶缠结网络产生熵弹力, 通过系带分子传递到滑移开来的小晶块上, 因而在较大应变处出现拉伸导致的晶块熔融破碎重结晶. 并且拉伸机理转化的临界应变点与片晶厚度和拉伸温度无关, 仅与晶区与非晶区之间的相互作用有关.

4 聚烯烃弹性体的拉伸形变机理研究进展

拉伸温度、样品的结构等因素会对拉伸行为造成很大影响, 因此部分研究工作集中讨论了这些因素对宏观行为的影响. 另一方面, 聚烯烃弹性体的拉伸行为时常会伴随晶型转变, 一些工作也研究了应力诱导晶型转变的机理. 前文已经将常见的聚烯烃弹性体分为无规共聚物、嵌段共聚物以及共混物三类, 关于聚烯烃弹性体的拉伸形变机理研究则主要集中在无规共聚物和嵌段共聚物两类样品上. 首先介绍了无规共聚弹性体拉伸形变机理的研究进展, 其中无规共聚弹性体主要包括丙烯基弹性体、乙烯基弹性体以及其他弹性体.

De Rosa等^[6]利用茂金属催化剂精确控制丙烯无规共聚物中立构缺陷以及共聚单元的含量, 并对其进行了大量的力学以及X射线衍射实验. 结果表明, 加入乙烯、丁烯、己烯等共聚单元可以有效提高样品的韧性以及弹性, 同时拉伸过程中弹性模量和强度与共聚单元种类以及含量有着密不可分的关系. 另外, 在等规聚丙烯中引入间规序列(以核磁共振结果中的[rr]含量表示)也能显著影响其力学行为. 在丙烯-乙烯无规共聚物和丙烯-1-己烯无规共聚物中, 只需要改变序列中[rr]缺陷的含量和乙烯的含量就可以有效控制弹性模量、韧性等力学性质; 但丙烯-丁烯无规共聚物在较宽的共聚单元含量范围内, 仍然能在拉伸过程中保持较高的强度. 图1显示了力学行为与共聚单元种类、含量以及[rr]缺陷含量之间关系的相图. 从图中可以看出, 聚丙烯弹性体的拉伸机理与共聚单元和含量是密切相关的.

另一方面, 聚丙烯是一种典型的多晶型聚合物, 使用茂金属催化剂合成的聚丙烯或其共聚物通常在常压较高结晶温度下就能形成 γ 晶, 而在不同的拉伸条件下 γ 晶会转变为 α 晶或介晶相. 这种拉伸导致晶型转变的现象在学术界得到了广泛的关注. De Rosa等^[7]对这一晶型转变现象进行了较为系统的研究. γ 晶拉伸到大应变处可能会转变为介晶相, 无论样品链段偏柔性还是刚性, 介晶相在回复的过程中均不能转变为 α 晶, 这说明拉伸过程中熔融重结晶形成的介晶相是一种弹性较差的晶体. Auriemma等^[8]详细地从晶格结构的角度研究了 γ 晶的拉伸过程. 实验结果表明, 在较小应变处, γ 晶的链轴几乎垂直于拉伸方向; 而在较大应变处, γ 晶

图1 iPP拉伸过程中杨氏模量与 $[rr]$ 缺陷以及共聚单元含量之间的相图^[6] (网络版彩图)

Figure 1 Values of Young's modulus of iPP as a function of concentrations of $[rr]$ stereodeflects and comonomeric units ^[6] (color online).

在拉伸作用下逐渐转变为 α 晶, 链轴方向平行于拉伸方向; 在拉伸的末期, γ 晶全部转变为取向的 α 晶, 具有明显的子母晶交叉投影结构. 通过合成一系列样品以及大量的力学实验得到了拉伸过程中晶型组成的相图, 如图2所示^[9]. 这幅相图详细描述了拉伸过程中晶型转变与应变以及缺陷含量之间的关系. 在拉伸过程中, 动能转变为潜在热能, 这部分热能诱导晶块的部分熔融以及之后的重结晶过程. 拉伸末期, 链缺陷较少的样品断裂, 链缺陷含量中等的样品转变为介晶相, 而链缺陷含量特别高的样品转变为 α 晶. 这一相图全面地给出了茂金属催化的iPP样品拉伸过程中“结构-性能”之间的关系.

随后, Hsiao等^[10-13]也对样品中丁烯含量为5.7 mol%的丙烯-丁烯无规共聚物中 γ 晶到 α 晶的晶型转变现象进行了比较深入的研究. 在100℃下拉伸样品在一定应变处出现 γ 晶到 α 晶的晶型转变, 部分二维SAXS数据如图3所示, 并对其取向方式进行了详细研究. γ 晶在拉伸过程中的取向方式是呈一定倾斜角度的“cross- β ”模式. 拉伸后期体系内部主要是以 α 晶的取向为主. 高度拉伸样品的SAXS二维图上赤道附近出现两条互相交叉的倾斜的信号, 证实了体系中存在倾斜的微纤, 同时也证明了拉伸过程中的片晶熔融破碎重结晶, 倾斜纤维内部可能的结构如图4所示. 拉伸温度对丙烯-丁烯无规共聚物拉伸行为的影响也非常大, 在100和60℃拉伸样品时, γ 晶转变为 α 晶后显示出子母片晶结构方面的

图2 iPP拉伸过程中晶型组成的相图^[9]

Figure 2 Phase diagram of iPP showing the region of stability of the different polymorphic forms as a function of strain and stereoregularity ^[9].

图3 拉伸过程中部分二维SAXS图形^[13]

Figure 3 Selected SAXS images at different strains ^[13].

图4 拉伸过程中倾斜的二维SAXS示意图以及内部纤维结构的可能排列方式^[13]

Figure 4 Illustration of stretched-induced SAXS pattern and possible structures corresponding to it ^[13].

差异. 在100℃下拉伸能看见比较明显的子片晶, 然而在60℃拉伸时并不能观察到较明显的子片晶, 这是由于低温时应力较大, 首先破坏了部分母片晶的结构, 因此母片晶不能为子片晶的生长提供足够的附生表面. 并且, 他们还研究了在高温下预拉伸样品之后升至熔融温度再降温的结晶过程, 实验结果表明, 结晶过程和熔融温度之间存在紧密的关系. 熔融温度较高, 则结

晶后的样品中 α 晶含量较低, 因为预取向的 α 晶在高温下已经熔完, 降温过程中结晶以形成 γ 晶为主.

近年来, Men等^[14,15]对无规丙烯-乙烯共聚物的拉伸行为进行了较为系统的研究, 并提出了 γ 晶拉伸过程中的破碎机理. 首先研究了拉伸温度对拉伸行为的影响. 在室温下拉伸样品, 应变大于0.85后样品成纤, 宏观上表现为弹性应变迅速下降而塑性应变增加. 而在63℃拉伸样品, 应变为0.9时弹性应变达到一个平台, 在应变大于1.3以后弹性应变随总应变增加而增加. 这是因为未取向的晶区含量在应变大于1.3以后降低为0, 从而限制了纤维的伸长. 拉伸末期相当于对纤维间网络进行拉伸, 弹性应变的增加来源于纤维间的滑移. 而在室温下拉伸样品, 当应变增加到1.6时更稳定的介晶相出现, 造成了缠结网络的破坏以及回复行为的减弱. 另外进行了对由纯 γ 晶组成的样品拉伸过程中晶型转变的深入研究. 实验结果表明, 通过循环拉伸实验得到形成纤维时的临界应变点和通过广角X射线衍射数据计算得到晶型转变起始应变点重合. 将原有网络破坏导致晶型转变的临界应力取决于拉伸温度和乙烯含量, 临界应力在低温下保持不变, 升温到一定时刻后迅速降低, 这是因为高温时的热变形造成晶体稳定性变差导致的, 图5中展示了不同条件下拉伸的临界应力相图. 乙烯含量较高的样品, 临界应力更低, 这是因为乙烯进入晶格含量增加, 导致晶格缺陷更多. 并且纯 γ 晶的制备方法几乎对晶型转变的临界应变和临界应力没有影响. 此外, Men等^[16]还对两种共聚含量不同的无规乙烯-辛烯共聚物的拉伸行为进行了研究, 结果表明, 辛烯含量较多约为8 mol%的样品在常温下拉伸呈现较高的临界应变点, 与常规的两相模型不同, 这种低结晶度的样品内部是由片晶、非晶区以及束状晶粒三相组成, 三相模型相对松散, 导致了应变分布不均匀, 因此只有在更高的临界应变下才能经历片晶破碎从而成纤.

Meille等^[17]研究了晶相组成、晶块尺寸对间规聚丙烯(sPP)拉伸行为的影响. sPP样品在25和100℃结晶时晶型相同, 但形貌差异较大. 低温下结晶形成的晶块尺寸更小、结晶度和非晶链含量都较低, 但介晶相更多. 力学实验表明, 拉伸到相同长度后, 虽然两种样品回复后的永久形变相似, 但是低温下结晶的样品显示更高的模量和应变硬化现象, 原因是样品内部的小晶块和非晶区之间的联系更紧密. 这种现象与构成样品

图5 乙烯含量不同的丙烯-乙烯共聚物纯 γ 晶拉伸过程中破坏的临界应力^[15] (网络版彩图)

Figure 5 Critical stress of network of γ -form for propylene-ethylene copolymers with different content of ethylene co-units ^[15] (color online).

弹性网络分子链有限的延伸性有关.

Hsiao等^[18]利用WAXD手段研究了丙烯共聚单元含量为15 mol%的乙烯基共聚物的拉伸行为. 在50℃结晶可获得斜方晶, 而在20℃结晶获得的则是六方晶. 室温下拉伸过程中在较小应变处发生从斜方晶到六方晶的晶型转变; 在较高应变处WAXD数据证实了应力诱导下的六方晶熔融破碎重结晶过程. 拉伸过程中伴随的晶型转变来源于乙烯-丙烯共聚物分子链的较高的活动性.

Poon等^[19]研究了乙烯共聚单元含量为19.4 mol%的聚丙烯-乙烯共聚物的弹性行为. 采用差示扫描量热法(DSC)、原子力显微镜(AFM)以及SAXS等手段来跟踪样品拉伸至应变为800%及回复过程, 发现样品在应变为800%时通过熔融重结晶过程形成串晶结构, 其中95%的非晶链和5%的纤维结构紧密相连. 同样, 非晶区内部的缠结充当网络的连结点. 利用经典橡胶模型来描述样品的弹性行为, 并且计算得到了网络连结点之间的分子量, 恰恰介于聚丙烯和聚乙烯缠结分子量之间. Toki和Hsiao等^[20]结合SAXS和WAXD技术研究乙烯共聚单元含量为15.7 wt%的聚丙烯-乙烯共聚物在循环形变过程中的结构变化. 在第一次循环拉伸结束以后, 部分晶体被破坏, 剩余的部分则重新取向. 当应变大于1.0时, 体系中经历应力诱导形成新的晶体, 从而构成取向网络. 随着应变增加, 具有应变硬化特征的新网络逐步形成. 在之后的回复以及松弛过程中, 大部分应变诱导形成的新晶体保持完好. 这两部分工作

得到的结论较为相似, 均认为应变诱导的网络缠结结构在室温下是较为稳定的, 并且是弹性行为的主要来源。

Boger等^[21]采用了WAXD和AFM技术手段研究了低等规度聚丙烯的拉伸机理。其中, 聚丙烯样品的链段中含有大量无规分布的立构缺陷。他们认为一些微晶区在拉伸过程中起到物理连结点的作用。AFM结果表明, 这些起到连结点作用的微晶区并非是拉伸以前就存在的各向同性晶体, 而是在拉伸过程中经过破碎重构后的取向晶体。在随后的拉伸过程中, 这些微晶区充当稳定的连结点, 而在非晶区部分的链段则像弹簧一样连接着晶体。这一结果同样为拉伸诱导的初始晶体破坏-重结晶提供了实验证据。

Hsiao等^[22]利用SAXS和WAXD研究了茂金属催化的辛烯共聚单元含量不同的聚丙烯-1-辛烯无规共聚物在60℃拉伸的力学行为。辛烯共聚单元含量高的样品拉伸行为接近弹性体, 具有较小的弹性模量和屈服应力, 在拉伸过程中显示较低的结晶度和较低的晶面取向度, 并且循环拉伸实验结果显示了较高的回复性能。而辛烯共聚单元含量低的样品拉伸行为则有所不同, 显示出较高的弹性模量和屈服应力、较高的结晶度和较高的取向。SAXS数据表明辛烯含量较低的样品中片晶的破坏导致了片晶侧向尺寸的急剧下降。然而在另一种样品中, 应力主要集中在非晶区, 从而导致晶块之间的滑动以及片晶侧向尺寸的轻微下降。

Alamo等^[23]研究了1-己烯共聚单元含量为11 mol%和21 mol%的丙烯-1-己烯无规共聚物的力学行为以及拉伸过程中伴随的晶型转变。共聚物的模量、屈服应力以及拉伸比随着共聚单元含量的增加而降低。将10%的PH11加入PH21中形成共混物, 这种共混物有效提高了弹性模量以及屈服应力。利用WAXD手段观察拉伸过程中的晶型转变, PH11由 α 晶不可逆地转变为介晶相, 而PH21在拉伸的过程中则一直保持着原来的三方晶系结构, 但由各向同性的片晶转变为高度取向的纤维结构。取向的纤维区域之间的熵减以及大量的短链导致了这种回复行为。PH11和共混物在拉伸过程中会形成应力诱导的三方晶系结构是因为短链容易导致成核的自由能势垒下降。

除了无规共聚物, 一些嵌段共聚物同样作为弹性体广泛地应用于各个领域, 大量研究工作也集中在嵌段共聚弹性体的拉伸机理上。

Kramer等^[24]采用了SAXS和WAXD的手段研究了间规聚丙烯三嵌段共聚弹性体(sPP-EPR-sPP)凝胶结构在拉伸和回复中的内部结构变化, 其中sPP占据硬段的24 wt%。SAXS数据表明, 在拉伸的过程中片晶结构转变成沿着拉伸方向取向的细而长的纤维结构, 并且纤维形成的起始应变恰恰对应着Strobl等^[1]提出的临界应变点C。WAXD结果也证明了拉伸过程中晶格尺度的取向行为。他们继续研究了sPP-EPR-sPP拉伸过程中模量的变化^[25]。这种凝胶在小应变处显示较低的初始模量, 但是在较大应变处显示较高的正切模量。这也说明, 这类物理凝胶与内部存在化学交联点的单网络凝胶不同, 韧性非常好且断裂长度较大。片晶可以在拉伸过程中转变为纤维, 并且纤维在后期的拉伸过程中变得更加细长, 具有更高的模量。他们运用了单纤维复合结构模型去计算纤维的模量, 拟合结果很好地对应了实际的拉伸模量。后期, 他们继续研究了sPP占18 wt%的sPP-EPR-sPP样品的拉伸机理^[26], 如图6所示。WAXD结果表明取向的纤维是form III晶体。稀释的凝胶具有很强的韧性, 这种韧性来源弹性链较高的活动能力。

Wang等^[27]研究了商业化产品多嵌段烯烃共聚物(OBC)的微相分离行为以及弹性形变机理。OBC是一种乙烯-辛烯嵌段共聚物, 其中硬段中辛烯含量较低而软段中辛烯含量较高。他们分别研究了辛烯含量为23 mol%和36 mol%的两种OBC, SAXS实验结果表明, 在微相分离区结晶会导致紧密排布且片晶间相关性较好。两种OBC力学性能差异较大, 其中之一具有较高的模量并且出现了应变硬化现象, 然而另一种模量较低, 几乎不出现应变硬化。WAXD结果表明, 在一种OBC中斜方晶经历了取向熔融并且转变为单斜晶, 而另一种OBC中初始的斜方晶几乎保持完整并且取向度非常低。这种差异是由于形貌不同而造成的。此后, Wang等^[28]继续研究了OBC以及乙烯-辛烯无规共聚物(EOC)的力学行为及聚丙烯均聚物与共聚物之间共混物的力学行为。从共混物的形貌上来看, 混入OBC的聚丙烯均聚物内部形成更小的结晶区域, 并且在室温下的抗冲击能力以及韧性也更强, 这说明OBC与聚丙烯均聚物的相容性比EOC的更好。2013年, Zhang和Wang等^[29]又采用SAXS手段深入探究了iPP与OBC共混后拉伸过程中的空洞化行为。实验结果表明共混物比iPP均聚物在更低的应变处就开始取向并且出现空洞。该课

图 6 sPP-EPR-sPP嵌段共聚物在拉伸过程中的应力应变曲线, 二维SAXS图以及采用单纤维复合模型计算模量的相关数据^[26] (网络版彩图)

Figure 6 Stress-strain curves of sPP-EPR-sPP block copolymers, two-dimensional SAXS patterns and the fitting of modulus using the short fiber reinforced composite model [26] (color online).

课题组利用WAXD技术来跟踪拉伸过程中晶体到介晶相的转变过程, iPP均聚物转变到介晶相的过程相当迅速, 然而共混物则是逐渐由晶体转变为介晶相。同一应变下共混物中介晶相的含量以及取向度远远低于iPP均聚物。他们认为OBC链段在非晶区中形成较小的相区, 这导致了应力分布不均匀。这种不均匀的分布被认为是空洞增强的原因。

Fu等^[30]研究了熔融拉伸过程中三种硬段含量不同的OBC的结构变化。随着硬段含量的降低, 样品的结晶度降低, 形貌逐渐由紧密结合的球晶转变为分散的小晶块结构。硬段含量为35%的OBC模量和强度最高, 然而硬段含量为25%和12%的OBC虽然结晶度相差较大, 但模量和强度都比较接近。在熔融拉伸过程中, 尽管硬段含量差异大, 但非晶区取向度几乎相同, 随着拉伸比增加而轻微上升。硬段含量为35%的OBC晶区取向度最高, 当拉伸比在4.95到8之间取向度和“shish”晶的含量上升得较快, 对应着宏观上杨氏模量和应力的迅速增加。而其余两种OBC晶区的取向度和“shish”晶的含量几乎相同, 并随着拉伸比而线性增加。他们认为, 拉伸过程中的力学行为主要取决于OBC样品中的硬段含量, 存在着一个临界硬段含量值, 硬段含量高于临界值结构网络则显示较高的模量, 而低于这个值则显示出相似的较低水平的模量。

近年来, Lu、Tsou、Norman等^[31,32]对共聚单元分布对力学行为的影响进行了深入而系统的研究, 他们比较了乙烯含量约在11 wt%到16 wt%之间交替、无规以及嵌段的三种聚丙烯-乙烯共聚物的结构和力学

行为。虽然三种样品中可结晶链段含量相同, 但嵌段共聚物有着更高的结晶度和更快的结晶速率; 然而交替的乙烯共聚物结晶度更低, 这说明共聚单元的分布程度影响着结晶速率和结晶度。WAXD数据表明, 聚丙烯晶格的完美程度按照无规、交替、嵌段的顺序而增加。在一个伸长-回复循环过程中, 样品的结晶度变化极小。SAXS数据表明嵌段共聚物直接形成有序的晶块区域, 而其余两种共聚物的有序程度较差。并且嵌段共聚物的片晶长周期证实了弹性仿射力学形变。以上结果说明拉伸前无规的晶块区域逐渐在拉伸过程中取向, 但并没有被破坏。应力卸载以后, 这些链段还可以回复到原来的各向同性状态。

Li和Zhu等^[33]研究了合成方法对于聚烯烃弹性体力学行为的影响, 他们采用活性配位聚合的方法合成了一系列具有较高韧性的聚乙烯-1-辛烯无规共聚物和嵌段共聚物。合成的无规共聚物具有比商业化茂金属催化剂合成的无规共聚物更高的弹性, 当拉伸比高达800%时, 样品回复后的拉伸比仅为90%。而嵌段共聚物的弹性主要取决于相区的含量, 与分子量几乎无关。少量或过量的硬段含量都会减弱样品的弹性行为。在所有嵌段共聚物中, 只有硬段含量为42 wt%的双嵌段共聚物弹性最好, 拉伸比为600%时回复后的应变为90%。

上述嵌段共聚物弹性体拉伸行为的文献报道多将所观测到的现象与样品本身的特殊结构(链结构、凝聚态结构等)进行关联, 尚未实现对其机理的统一认识。

5 结论与展望

对于聚烯烃弹性体拉伸变形机理的研究已经长达几十年, 近年来, 大量的研究成果详细揭示了拉伸机

理, 并得到了聚合物“结构-性质”之间的关系. 受聚合物结构的复杂性以及样品制备和表征手段的局限性, 得出准确而全面的聚烯烃弹性体拉伸变形机理有待进一步的深入研究.

参考文献

- 1 Strobl G. *The Physics of Polymers*. 2nd ed. Heidelberg: Springer, 2007
- 2 Hu W. *Introduction to Polymer Physics*. Beijing: Science Press, 2011 (in Chinese) [胡文兵. 高分子物理导论. 北京: 科学出版社, 2011]
- 3 Bowden PB, Young RJ. *J Mater Sci*, 1974, 9: 2034–2051
- 4 Flory PJ, Yoon DY. *Nature*, 1978, 272: 226–229
- 5 Men Y, Rieger J, Strobl G. *Phys Rev Lett*, 2003, 91: 95502
- 6 De Rosa C, Auriemma F, Ruiz de Ballesteros O, Resconi L, Camurati I. *Chem Mater*, 2007, 19: 5122–5130
- 7 De Rosa C, Auriemma F, De Lucia G, Resconi L. *Polymer*, 2005, 46: 9461–9475
- 8 Auriemma F, de Rosa C. *Macromolecules*, 2006, 39: 7635–7647
- 9 De Rosa C, Auriemma F. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 11024–11025
- 10 Mao Y, Su Y, Hsiao BS. *Eur Polym J*, 2016, 81: 433–446
- 11 Mao Y, Li X, Burger C, Hsiao BS, Tsou AH. *Polymer*, 2013, 54: 1432–1439
- 12 Mao Y, Burger C, Li X, Hsiao BS, Mehta AK, Tsou AH. *Macromolecules*, 2012, 45: 951–961
- 13 Mao Y, Li X, Burger C, Hsiao BS, Mehta AK, Tsou AH. *Macromolecules*, 2012, 45: 7061–7071
- 14 Zhao J, Sun Y, Men Y. *Macromolecules*, 2016, 49: 609–615
- 15 Zhao J, Sun Y, Men Y. *ACS Omega*, 2017, 2: 6896–6905
- 16 Sun Y, Fu L, Wu Z, Men Y. *Macromolecules*, 2013, 46: 971–976
- 17 Guadagno L, D'Aniello C, Naddeo C, Vittoria C, Meille SV. *Macromolecules*, 2004, 37: 5977–5984
- 18 Liu LZ, Hsiao BS, Ran S, Fu BX, Toki S, Zuo F, Tsou AH, Chu B. *Polymer*, 2006, 47: 2884–2893
- 19 Poon BC, Dias P, Ansems P, Chum SP, Hiltner A, Baer E. *J Appl Polym Sci*, 2007, 104: 489–499
- 20 Toki S, Sics I, Burger C, Fang D, Liu L, Hsiao BS, Datta S, Tsou AH. *Macromolecules*, 2006, 39: 3588–3597
- 21 Boger A, Imhof C, Heise B, Marti O, Troll C, Rieger B, Hild S. *J Appl Polym Sci*, 2009, 112: 188–199
- 22 Li X, Mao Y, Burger C, Che J, Hsiao BS, Kulkarni RR, Tsou AH. *Polymer*, 2013, 54: 4545–4554
- 23 Janani H, Alamo RG. *Polymer*, 2016, 102: 21–32
- 24 Deplace F, Wang Z, Lynd NA, Hotta A, Rose JM, Hustad PD, Tian J, Ohtaki H, Coates GW, Shimizu F, Hirokane K, Yamada F, Shin YW, Rong L, Zhu J, Toki S, Hsiao BS, Fredrickson GH, Kramer EJ. *J Polym Sci B*, 2010, 48: 1428–1437
- 25 Wang Z, Niu Y, Fredrickson GH, Kramer EJ, Shin YW, Shimizu F, Zuo F, Rong L, Hsiao BS, Coates GW. *Macromolecules*, 2010, 43: 6782–6788
- 26 Deplace F, Scholz AK, Fredrickson GH, Kramer EJ, Shin YW, Shimizu F, Zuo F, Rong L, Hsiao BS, Coates GW. *Macromolecules*, 2012, 45: 5604–5618
- 27 Liu G, Guan Y, Wen T, Wang X, Zhang X, Wang D, Li X, Loos J, Chen H, Walton K, Marchand G. *Polymer*, 2011, 52: 5221–5230
- 28 Liu G, Zhang X, Liu C, Chen H, Walton K, Wang D. *J Appl Polym Sci*, 2011, 119: 3591–3597
- 29 Liu G, Zhang X, Liu Y, Li X, Chen H, Walton K, Marchand G, Wang D. *Polymer*, 2013, 54: 1440–1447
- 30 Zhao Y, Zhu Y, Sui G, Chen F, Zhang Q, Fu Q. *RSC Adv*, 2015, 5: 82535–82543
- 31 Tsou AH, Norman AI, Lu Y, Throckmorton JA, Hsiao BS. *Polymer*, 2017, 111: 115–122
- 32 Lu Y, Norman AI, Tsou AH, Hagadorn JR, Hsiao BS. *Polymer*, 2017, 122: 208–221
- 33 Liu W, Zhang X, Bu Z, Wang WJ, Fan H, Li BG, Zhu S. *Polymer*, 2015, 72: 118–124

Progress in understanding of deformation mechanism of polyolefin elastomers during tensile stretching

Jiayi Zhao^{1,2}, Yongfeng Men^{1,2*}

¹ State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Changchun 130022, China

² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

*Corresponding author (email: men@ciac.ac.cn)

Abstract: Polyolefin elastomer is a kind of polyolefin product with excellent performance. Based on its high elasticity properties and impact resistance as well as easy processing, the polyolefin elastomer is widely used in adhesive, mixture, films and nonwoven. The relationship between the microstructure and mechanical behavior in polyolefin is very close. Thus the investigation of “structure-property” relationship gives theoretical evidence in understanding the mechanical behavior. The research progress in understanding of the deformation mechanism during tensile tests for polyolefin elastomer during last ten years is discussed.

Keywords: polyolefin elastomer, mechanism during tensile tests, random copolymers, block copolymers

doi: [10.1360/N032018-00069](https://engine.scichina.com/doi/10.1360/N032018-00069)