

中国科学技术大学

专业硕士学位论文



聚乙烯醇光学膜基膜在加工工况 条件下的结构演化规律研究

作者姓名：程世超
专业类别：材料与化工
专业领域：材料工程
校内导师：李良彬
实践导师：王旭亮
完成时间：二〇二五年五月二十号

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



**Research on the Structural Evolution
of Polyvinyl Alcohol (PVA) Optical
Film Base Film under Processing
Conditions**

Author: Cheng Shichao
Speciality: Materials and Chemical
Major: Materials Engineering
Supervisors: Prof. Li Liangbin
Instructor: Wang Xuliang
Finished time: May 20th, 2025

中国科学技术大学学位论文原创性声明

本人声明所呈交的学位论文,是本人在导师指导下进行研究工作所取得的成果。除已特别加以标注和致谢的地方外,论文中不包含任何他人已经发表或撰写过的研究成果。与我一同工作的同志对本研究所做的贡献均已在论文中作了明确的说明。

作者签名: 程世超

签字日期: 2025.5.29

中国科学技术大学学位论文授权使用声明

作为申请学位的条件之一,学位论文著作权拥有者授权中国科学技术大学拥有学位论文的部分使用权,即:学校有权按有关规定向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版,允许论文被查阅和借阅,可以将学位论文编入《中国学位论文全文数据库》等有关数据库进行检索,可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。本人提交的电子文档的内容和纸质论文的内容相一致。

控阅的学位论文在解除后也遵守此规定。

☒ 公开 ☐ 控阅 (____年)

作者签名: 程世超

导师签名: 

签字日期: 2025.5.29

签字日期: 2025.5.29

摘要

先进高分子薄膜是新型显示、新能源、新一代通信等战略新兴产业的上游关键材料，属于典型的高技术壁垒产品和国家重点发展的战略性关键材料。聚乙烯醇（PVA）薄膜因其优异的透光性和碘吸附能力，能够与碘分子形成稳定的络合物，并在拉伸过程中实现高度定向排列，因此被广泛应用于偏光片的制造。由于高分子材料的长链特性，其制备过程中的溶解、挤出、干燥及拉伸等关键工序对最终产品性能具有决定性影响。从初始聚合物溶液到最终固态薄膜的演变过程，本质上是一个受多物理场耦合作用的非平衡态动态相变过程。在机械拉伸场、温度梯度场及气流传质场的协同作用下，体系历经非稳态质量传递、结晶和结构弛豫等复杂机制，最终实现从宏观流变到微观相分离的多尺度结构调控。因此，系统研究溶液流延成膜机理与动力学机制，对实现生产工艺优化和产品性能提升具有重要指导意义。为此，针对 PVA 的干燥、溶解、成膜以及拉伸过程，结合同步辐射 X 射线以及核磁等多种手段进行了以下研究。详细研究内容与结果如下。

（1）针对同步辐射原位表征需求，研制了适配同步辐射光束线站的广角 X 射线散射（WAXS）的钢带流延设备。能够实现模拟 PVA 偏光片基膜生产的流延过程。与传统流延设备相比，该装置配备了可以与同步辐射联用的远程控制系统、倾斜配套装置以及位移平台，从而具备了原位检测薄膜生产过程中不同阶段演化规律的能力。通过低角度入射探测到钢带表面 PVA 薄膜在广角范围内的结构演化信息。

（2）利用流变仪和核磁共振设备，研究了 PVA 水溶液的流变性质，发现其受原料初始状态、环境温度、储存时间及酸的加入等因素的显著影响。研究表明，PVA 原料的热力学特性对溶解后的溶液中 PVA 分子的聚集状态产生重要影响，低干燥温度下的 PVA 原料溶解后氢键的破坏的更充分，并且高溶解温度也会促进氢键的破坏。低温、长时间的储存以及特定电解质（HCl 和 H_2SO_4 ）的加入会促进 PVA 原液的凝胶化进程。这些因素共同作用，使得 PVA 水溶液的流变性质呈现出复杂的动态变化。

（3）为了研究 PVA 溶液流延过程中温度场和流动场对 PVA 结晶过程的协同与竞争作用，利用实验室研制的原位流延装置和 WAXS 联用研究了不同温度 and 不同牵引比（TUR）下的流延过程中的结构演变，对溶液流延过程中的 PVA 膜进行原位低角度 WAXS 探测。研究结果表明较高的 TUR 值（从 1.22 到 6.11）促进了成核速率和结晶速率。这种增强源于厚度依赖的蒸发动力学，在 TUR 升高的情况下，薄膜厚度的减小促进了过饱和度的升高，从而推动了快速结晶。通过对初始结晶条件的统计，发现在固定 TUR 值下，结晶开始时间与温度呈现非

单调关系，这一现象表明过冷度和过饱和度对结晶的协同与竞争作用，解耦了流延过程中温度和 TUR 对 PVA 溶液结晶行为的影响，系统揭示了不同工艺参数在成膜过程中的作用机制，为高分子薄膜制备技术的理论建模与工业化生产参数优化建立了科学依据。

关键词：聚乙烯醇；流延；同步辐射 X 射线散射；聚集态结构；结晶

ABSTRACT

Advanced polymer films are key upstream materials for strategic emerging industries such as new displays, new energy, and next-generation communications. They are typical high-tech barrier products and strategic key materials that the state focuses on developing. Owing to their excellent light transmittance and iodine adsorption ability, PVA films can form stable complexes with iodine molecules and achieve highly oriented alignment during the stretching process. Consequently, they are widely used in the manufacture of polarizers. Due to the long-chain characteristics of polymers, the processes of dissolution, extrusion, drying, and stretching play a very important role in the final product performance. The evolution process from the initial polymer solution to the final solid film is essentially a non-equilibrium dynamic phase transition process influenced by multiple physical fields coupling. Under the combined effect of mechanical stretching fields, temperature gradient fields, and gas mass transfer fields, the system undergoes complex mechanisms such as non-steady-state heat and mass transfer, interface instability, and structural relaxation, ultimately achieving multi-scale structural control from macroscopic rheology to microscopic phase separation. Therefore, a comprehensive understanding of the physical mechanisms of the solution casting process is crucial for optimizing industrial manufacturing. For this purpose, studies on the drying, dissolution, film formation, and stretching processes of PVA were conducted using a combination of synchrotron X-ray and nuclear magnetic resonance and other methods.

(1) To meet the in-situ characterization requirements of synchrotron radiation, a steel belt casting device compatible with synchrotron radiation beamlines was developed in this study. It can achieve the complete continuous process of PVA film production. Compared with traditional casting devices, this device is equipped with a remote control system, a tilting accessory, and a displacement platform, thus enabling the in-situ detection of the evolution laws at different stages of the film production process. During the casting process, the device can be tilted at a small angle to detect the structural evolution information of the PVA film on the steel belt surface within a wide-angle range.

(2) The rheological properties of PVA aqueous solutions are affected by many factors, including the initial state of the raw material, ambient temperature, storage time, and the addition of electrolytes. It was found that the thermodynamic characteristics of PVA raw materials had an important effect on the aggregation state of PVA molecules in dissolved solution. The hydrogen bond destruction of PVA raw materials after dissolution was more complete at low drying temperature, and the hydrogen bond destruction was also promoted at high dissolution temperature. In addition, the ambient temperature, storage time and the addition of electrolytes play a key role in the gelation process of the solution. Low temperature, long storage time and the addition of specific electrolytes (HCl and H₂SO₄) will promote the gelation process of the PVA stock solution. These factors together make the rheological properties of PVA aqueous solution show complex dynamic changes.

(3) In order to study the synergic and competitive effects of temperature and flow field on the crystallization process of PVA solution, the in-situ casting device developed in the laboratory and synchrotron radiation wide Angle X-ray scattering technique (WAXS) were used to study the structural evolution of the casting process at different temperatures and different traction ratios (TUR). In situ low Angle WAXS detection of PVA membrane during solution casting was performed. Our results show that higher TUR values (from 1.22 to 6.11) promote nucleation rates and crystallization rates. This enhancement is due to thick-dependent evaporation dynamics, where the decrease in film thickness promotes an increase in supersaturation in the case of an elevated TUR, thus driving rapid crystallization. Through the statistics of the initial crystallization conditions, we found that under a fixed TUR value, the crystallization start time and temperature show a non-monotonic relationship, which indicates the synergistic and competitive effects of supercooling and saturation on crystallization, decoupling the influence of temperature and TUR on the crystallization behavior of PVA solution during the casting process, and further elucidates the role of each parameter in the casting process. It provides more meaningful guidance for the theoretical research and industrialization of film processing.

KEY WORDS: Polyvinyl alcohol; Casting; X-ray scattering technology; Aggregation structure; Crystal

目录

第 1 章 绪论	1
1.1 引言.....	1
1.2 聚乙烯醇光学膜加工机理研究.....	2
1.2.1 聚乙烯醇加工过程.....	2
1.2.2 聚乙烯醇干燥相关研究.....	5
1.2.3 聚乙烯醇形变机理研究.....	7
1.3 同步辐射技术在结构表征中的应用.....	8
1.3.1 同步辐射技术简介.....	8
1.3.2 同步辐射相关装置研究.....	9
1.4 本文研究的内容与意义.....	11
第 2 章 钢带流延设备的搭建	14
2.1 引言.....	14
2.2 温度控制系统.....	15
2.3 运动控制系统.....	16
2.4 倾斜控制系统.....	18
2.5 挤出控制系统.....	19
2.6 远程控制系统.....	20
2.7 本章小结.....	21
第 3 章 加工工况对聚乙烯醇溶液聚集态的影响	22
3.1 引言.....	22
3.2 实验部分.....	23
3.2.1 实验原料.....	23
3.2.2 测试仪器.....	23
3.2.3 实验步骤.....	24
3.3 结果及讨论.....	24
3.3.1 不同温度对聚乙烯醇原液的影响.....	24
3.3.2 储存时间对聚乙烯醇原液的影响.....	26
3.3.3 电解质对聚乙烯醇原液的影响.....	27
3.4 本章总结.....	29

第 4 章 聚乙烯溶液流延过程中的结构演变	31
4.1 引言.....	31
4.2 实验部分.....	32
4.2.1 实验原料.....	32
4.2.2 测试仪器.....	32
4.2.3 实验步骤.....	33
4.2.4 数据处理方法.....	34
4.3 数据分析及结果.....	35
4.3.1 离线样品 DSC 以及流变结果.....	35
4.3.2 在线 WAXS 数据分析	37
4.3.3 相关性分析.....	40
4.3.4 流延后 PVA 薄膜 WAXS 分析.....	41
4.3.5 SEM 分析	42
4.3.6 红外光谱分析.....	43
4.3.7 流延成膜后聚乙烯醇薄膜的力学数据.....	43
4.3.8 PALS 数据分析	44
4.3.9 雾度及透光度分析.....	45
4.4 讨论.....	46
4.4.1 初始结晶信号分析.....	46
4.4.2 机理图.....	46
4.5 本章小结.....	47
第 5 章 总结和展望	49
5.1 总结.....	49
5.2 不足和展望.....	50
参考文献	51
致 谢.....	58
在读期间发表的学术论文与取得的其他研究成果	58

插图和附表清单

图 1.1 流延流程图.....	2
图 1.2 颈缩以及模口两边堆料实况图.....	4
图 1.3 结皮现象实验流程及过程示意图.....	4
图 1.4 PVA 凝胶化模型	5
图 1.5 同步辐射光源.....	8
图 1.6 X 射线和晶格作用示意图.....	9
图 1.7 国内外可以实现同步辐射 X 射线在线研究原料结构演变的装置.....	10
图 1.8 本课题组可以与同步辐射 X 射线散射技术联用的原位研究装置.....	11
图 2.1 流延装置整体 3D 图.....	14
图 2.2 流延过程中的光路图.....	15
图 2.3 温度控制组件（带流延机）的剖视图.....	16
图 2.4 运动控制系统实物图.....	18
图 2.5 钢带流延 2D 平面图.....	19
图 2.6 挤出机组件.....	20
图 3.1 不同干燥温度下 PVA WAXS 以及 DSC 表征图	24
图 3.2 不同干燥温度以及不同溶解温度下 PVA 流变信息	25
图 3.3 不用干燥温度下 PVA 溶液 LF-NMR 图	26
图 3.4 时间对不同温度下 PVA 的 LF-NMR 图	27
图 3.5 加入不同酸条件下 PVA 溶液的流变信息以及 LF-NMR 图	28
图 3.6 加入不同酸情况下 PVA 溶液 LF-NMR 信息结果随时间变化图	28
图 3.7 加入不同含量 HCl 后弛豫时间时间的变化	29
图 4.1 同步辐射 X 射线检测 PVA 溶液流延 3D 图	34
图 4.2 DSC 检测 PVA 溶液热力学曲线	36
图 4.3 55℃下 PVA 溶液流变信息	36
图 4.4 不同温度不同拉伸比情况下 PVA 流延过程中 2D WAXS 图像.....	37
图 4.5 初始出现结晶信号点 1D WAXS 图像	38
图 4.6 具有代表性不同阶段钢带流延 PVA 溶液过程中 WAXS 强度分布与接触 时间.....	38
图 4.7 在不同钢带温度不同 TUR 情况下结晶度变化图以及拟合方法.....	39
图 4.8 不同 TUR 下 PVA 薄膜含水量变化曲线以及薄膜最终厚度	40
图 4.9 不同温度下 TUR 和水分含量与结晶度的相关性.....	40

图 4.10 流延成膜后不同温度 PVA 薄膜 WAXS 二维图.....	41
图 4.11 流延成膜后 WAXS 计算结果	41
图 4.12 不同温度不同 TUR 下 PVA 薄膜截面图	42
图 4.13 ATR 模式下 PVA 内外表面红外图谱.....	43
图 4.14 不同温度下流延薄膜力学数据.....	44
图 4.15 正电子湮灭寿命光谱 (PALS) 设备	44
图 4.16 正电子数据分析.....	45
图 4.17 初始出现结晶信号时间统计.....	46
图 4.18 PVA 溶液流延过程机理图	47
表 4.1 流延薄膜透光度.....	45

第 1 章 绪论

1.1 引言

先进高分子薄膜是新型显示、新能源、新一代通信等新兴产业上游的关键材料，属于典型的高技术壁垒产品和国家重点发展的战略性产品^[1]。在《“十三五”国家科技创新规划》中，新型显示以及其相关材料被确定为面向 2030 年力争有所突破的重大工程之一。聚乙烯醇(PVA)是一种水溶性聚合物，具有低导电性，优异的成膜能力和良好的透明度等优点^[2]。基于它的高透明性和高延展性，以及良好的碘吸附作用等特点，PVA 薄膜被用于显示技术中偏振片的生产^[3-5]。2023 年，全球聚乙烯醇市场规模约为 10.694 亿美元。预计到 2030 年，市场规模将达到 16.489 亿美元。但聚乙烯醇光学基膜的生产却由日韩企业所垄断。制造高性能的偏光片是我们现阶段亟待解决的“卡脖子”问题^[6]。

解决这些技术问题，如何调控高分子薄膜的加工参数是很重要的问题。高分子薄膜的加工方式主要有流延、压延、吹膜、双向拉伸以及 3D 打印等^[7-10]。PVA 薄膜由于熔点与降解温度接近导致其加工的窗口较小，因此利用其水溶性强的特点，采取溶液流延的加工方式以获得透明度高、拉伸性能优异以及均匀性好的薄膜^[11-13]。在传统的 PVA 薄膜加工过程中，通常通过反复试验来探索加工条件与薄膜结构和性能之间的关系，然而，这种研究方法往往缺乏对加工过程中结构演化的深入理解。实际上，PVA 成膜过程涉及多个关键步骤，包括溶解、挤出、冷却和干燥等，每一个步骤都对最终薄膜的性能和结构产生深远影响。因此，对 PVA 薄膜的加工过程进行了细化，系统研究了各个步骤对 PVA 薄膜结构和性能演化的影响^[14, 15]。

溶解过程对 PVA 的流变特性有重要的影响。PVA 溶液的流变特性对后续加工过程以及最终产品性能至关重要。基于 PVA 的羟基结构特性，其水溶液的流变性质受到多种因素的显著影响，包括原料的初始状态、环境温度、储存时间以及电解质的加入。作为一种水溶性半结晶聚合物，PVA 原液中最显著的特征是分子链间的氢键相互作用。控制氢键的强弱对后续加工过程以及最终产品性能有重要影响^[2, 16-18]。氢键的强弱可以通过测量溶液的黏度以及低场核磁共振技术检测分子链的活动性来间接反映^[19-22]。

在流延过程中，PVA 溶液受到流动场、风场及温度场等多非均匀外场的作用，经历复杂且快速的结构演变。此过程涉及多尺度结构，并伴随有非线性和非稳态的传热与传质现象。通过同步辐射 X 射线散射技术，能够深入研究 PVA

薄膜在复杂条件下的结构演化。这一技术不仅为薄膜加工的理论研究提供了重要指导，还为产业化发展提供了关键参考依据。

本章将详细探讨 PVA 加工过程中主要加工参数对 PVA 结构的影响，分析其背后的反应机理，并综述相关研究进展。

1.2 聚乙烯醇光学膜加工机理研究

1.2.1 聚乙烯醇加工过程

流延加工通常分别为熔融加工和溶液加工两种方式。流程图如图 1.1 所示。熔融加工，即干法流延，主要是将粒料的高分子送入挤出机后，经过进料口传输到后续的熔融段依次通过熔融、混炼、排气、计量进入模头，挤出到光滑的流延辊上进行后续的冷却、退火等过程流程如图所示。经过这一系列步骤后通常可以得到表面平整度较高的高分子片材，得到的片材可用于后续高分子拉伸等工艺^[23]。溶液加工，即湿法流延，主要是将配置好的高分子溶液送入挤出机后进行排气、计量等步骤后将溶液送入模头进行流延的过程，较干法流延，湿法流延的过程中会经历溶液冷却和挥发的过程，并且在送入挤出机前需要将树脂与溶液提前进行溶解^[24, 25]，这一步骤通常在反应釜中进行。

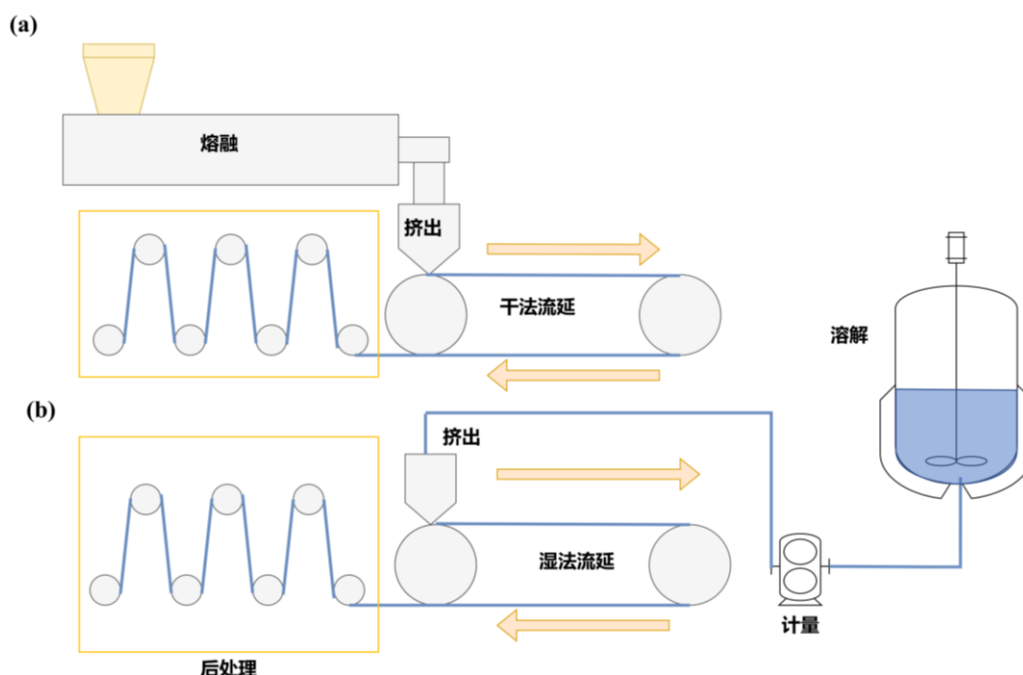


图 1.1 流延流程图

(a) 干法流延；(b) 湿法流延

为了满足工业上的偏光片基膜（PVA）的生产要求，我们采用湿法流延工艺制备厚度均匀且高透明度的 PVA 薄膜。首先，在高温高压反应釜中加入水、

甘油、PVA 以及作为表面活性剂的小分子助剂，经过充分搅拌和混合后，形成均质化的高浓度 PVA 溶液。将制备好的 PVA 溶液通过管道输送至模头，并在特定温度下进行挤出，挤出后的溶液膜在流延辊上完成初步定型。随后，薄膜进入干燥区去除残留水分和其他挥发性成分，并通过退火处理进一步优化其物理和机械性能，提升尺寸稳定性。在整个流延过程中，PVA 溶液经历结晶和凝胶化反应，形成物理交联网络，最终转化为高强度的凝胶膜^[15, 24, 26, 27]。

在流延加工之前，PVA 树脂需要在反应釜中进行溶解，以获得均匀混合的 PVA 水溶液。PVA 水溶液的流变特性对加工工艺和产品的最终性能有着深远的影响。研究表明，PVA 溶液的流变行为受多种因素的调控，包括溶液浓度、温度、溶剂种类以及增塑剂的添加。具体而言，PVA 水溶液的表观粘度随浓度的增加而显著提高，并表现出典型的剪切变稀行为，即呈现非牛顿流体特性。此外，PVA 分子链的支化程度越高，溶液的表观黏度和松弛时间越低。在不同溶剂中，PVA 溶液的流变特性也存在显著差异。例如，在二甲基亚砜（DMSO）中，PVA 溶液的黏度和弹性模量表现出与水溶液不同的特性。基于 PVA 的羟基（-OH）结构，很多人研究了 PVA 水溶液氢键对流变行为的影响。PVA 水溶液中的氢键有多种类型，PVA 链间以及链内氢键，PVA 和水之间的氢键，对不同环境下氢键的表征可以通过核磁、红外等技术^[19, 28]。羟基之间的氢键相互作用显著影响溶液的粘度和凝胶化过程。Li 等人^[2]通过实验和分子动力学（MD）模拟相结合的方法研究了水含量对 PVA 力学性能、玻璃化转变温度、自由体积和分子间氢键的影响。结果表明，水分子通过破坏 PVA 分子链之间的氢键并增加 PVA 链的自由体积，会降低 PVA 的力学强度和模量，同时增加了 PVA 的塑性和韧性。此外，水的存在还促进了 PVA 链的松弛和流动性。Holloway 等人^[29]对冻融 PVA 水凝胶和自然老化的 PVA 水凝胶的结晶与相分离的协同作用进行了分析，阐述了这两种机制在不同阶段对水凝胶性能的影响。Liu 等人^[30]利用旋转流变仪研究了剪切对 PVA 水溶液结晶前驱体形成机制进行了描述，他们指出，剪切作用能够破坏 PVA 与水分子间相互作用，从而促进 PVA 分子链之间的氢键形成。

在薄膜流延的过程中，高分子从挤出机到口模后聚合物溶液或熔体流过口模，在这个过程中薄膜两端通常会出现一定的缺陷，首先在接触温度控制辊之前会受到一定的拉伸，如图 1.2。在口模和冷却辊之间的空间中，薄膜在纵向和横向上受延伸，并且会暴露在聚合物温度较低的冷空气中。当熔体或溶液离开模具时，它是一种粘弹性的状态，并受到较大的拉伸应力。在这些应力的影响下，薄膜的宽度和厚度迅速减小，这种现象称为颈缩^[31]。因此调节与聚合物第一个接触的冷却辊的转速以及温度和空气的温度对流延成膜有很大的影响

^[32-34]。并且由于高聚物的流体特性，边界层对流体的速度影响，高分子薄膜两边会出现堆料的现象，均匀性较差。模头堆料与模头的出口应力有直接关系。在聚合物熔体流动过程中，靠近模头内壁的熔体流动速度相对较慢，而在流出模头时速度会发生变化，这种速度变化在熔体会产生一定的应力。在应力影响下，低分子量聚合物部分以及其他部分会与熔体分离，然后沉积在模头出口上如图 1.2 所示。



图 1.2 颈缩以及模口两边堆料实况图

在溶液流延干燥这个复杂的物理化学过程中，涉及到溶剂蒸发、聚合物沉积和薄膜形成等多个步骤。在这个过程中，可能会出现结皮、明暗条纹和双折射等现象，这些现象的产生与干燥条件、模头温度、流延速度、冷却辊状态以及助剂的使用等因素密切相关^[34-37]。

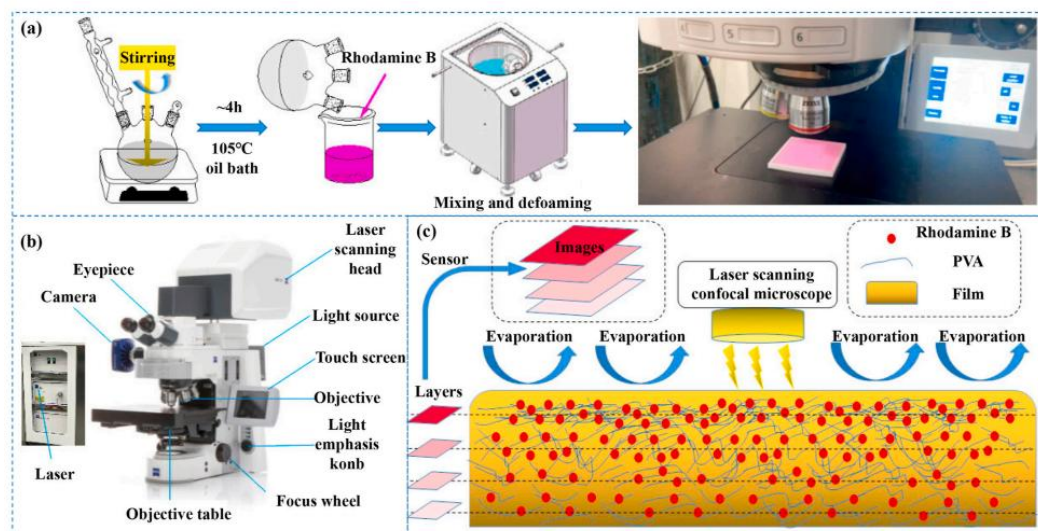


图 1.3 结皮现象实验流程及过程示意图^[38]

(a) PVA 溶液的溶解、混合、消泡和 LSCM 观察过程; (b) LSCM 设备框图; (c) LIF 技术示意图

在流延过程中，与空气界面直接接触的上表面的溶剂会快速的挥发，而贴辊面溶剂挥发速率较表面有明显差异，基于上下表面挥发速率不同这可能会导

致上下表面的聚合物浓度呈现一定梯度形成一层干燥的皮层，这种表面结皮现象会阻碍内部溶剂的进一步蒸发，导致薄膜内部出现不均匀的干燥程度。同时如果在干燥温度或冷却辊温度设置不当时可能会导致薄膜表面过快冷却而形成结皮。并且在选择溶剂的过程中，如果使用挥发性过强的溶剂，或者溶剂混合比例不当，也可能导致表面快速干燥而结皮。关于结皮现象 Chen 等人^[38]结合荧光染色和激光诱导荧光（LIF）分析技术利用电子显微镜和扫描电镜(LSCM)观察了 PVA 溶液挥发成膜过程中的结构不均匀导致结皮的现象，实验流程如图 1.3 所示。如果模头的温度分布不均匀，可能会导致薄膜在流延过程中出现温度梯度，从而在干燥后形成明暗条纹。流延速度的不均匀性也可能导致薄膜在干燥过程中出现厚度不均，形成明暗条纹^[39]。

1.2.2 聚乙烯醇干燥相关研究

PVA 溶液干燥过程中涉及薄膜的干燥过程，干燥过程中往往伴随着浓度和温度的变化，以往的研究主要通过凝胶化和结晶这两个关键过程来深入理解其干燥机制^[40]。

聚合物溶液在冷却过程中逐渐失去流动性。它们在加热时又会恢复流动性。这种热可逆现象被称为溶胶-凝胶转变。常见的溶胶-凝胶转变的聚合物体系是水中的聚乙烯醇，随着溶剂的蒸发，PVA 溶液的浓度逐渐增加，这会促进 PVA 分子链之间的相互作用，特别是氢键的形成。当浓度达到一定程度时，PVA 分子链之间会形成网络结构，导致溶液的粘度增加，最终形成凝胶^[41, 42]。

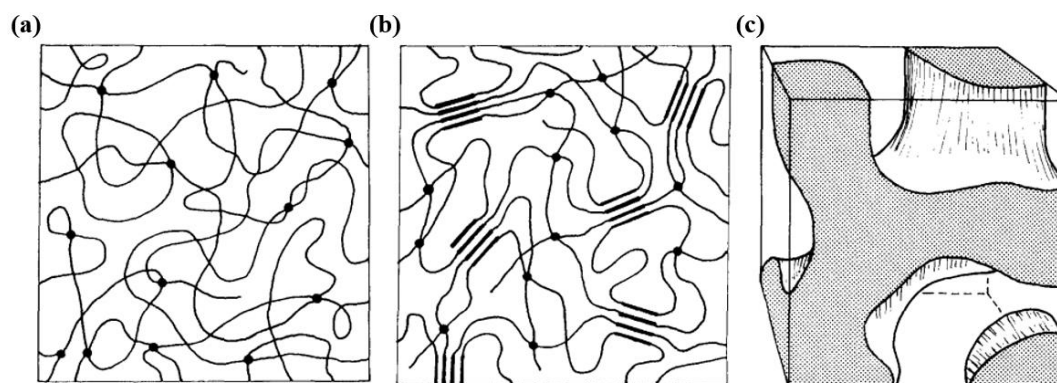


图 1.4 PVA 凝胶化模型

(a) 氢键模型；(b) 聚合物晶体模型；(c) 液液相分离模型^[43]

关于凝胶溶胶过程中，Kawinish 等人^[43]对 PVA 凝胶化给出了三种模型如图 1.4 所示，网络的形成以及关联点的问题，来自于三种基本现象的连续叠加第一种经典模型氢键型（HBA），PVA 分子链上的羟基（-OH）之间可以通过氢键相互作用，这种氢键结合是 PVA 溶液凝胶化的一个重要机制。随着干燥过程中高分子浓度的增加，氢键的数量和强度也会增加，从而加速凝胶化过程。

第二种模型是聚合物晶体的形成（PC），在干燥过程中，PVA 分子链会进行规律性排列，并可能形成微晶，这些微晶作为物理交联点，增强了凝胶的结构。第三种模型与液-液相分离（LL）有关。LL 模型凝胶化是由相分离成富聚合物相和贫聚合物相引起的。通过将旋节分解的概念应用于凝胶化过程中，使 LL 模型更加清晰^[43]。

在干燥的过程中伴随着溶剂的蒸发、溶质过饱和度的增加、成核以及晶体生长等多个过程^[44-47]。在 PVA 干燥过程中结晶现象对后续 PVA 薄膜的性能有着重要影响^[48]。经典成核理论（CNT）中临界尺寸的晶体核由热波动形成，可以为进一步结晶提供生长表面。在这种小分子的情况下，分子的特征尺寸比晶体核的特征尺寸要小得多，且每个分子通常只参与一个晶核的形成。由于聚合物的长链特性，同样的情况要复杂得多^[49-51]。高分子静态结晶的情况下通常是通过过冷度驱动形成晶核，并随着时间的增加逐步完善生长成球晶。从经典成核理论（CNT）和 Lauritzen - Hoffman's (LH)理论来看，在结构快速演化的过程中过冷度和过饱和度在结晶的扩展和成核中起到重要的作用，不同程度的过冷度和溶液浓度对整体生长速率起重要的作用^[52, 53]。在很多研究中，通过热力学驱动和浓度驱动来调节晶体的粒度和形态，在高浓度和过冷溶液的情况下通常可以制备出球晶，结晶温度越高，越接近平衡熔点，晶片越厚。结晶温度越低，晶片厚度降低，晶粒越细小。过冷度决定了片晶的厚度，在不同温度下结晶可以对应不同的成核机制，高温条件下，异相成核占主导地位，在较低温度下均相成核占主导；过饱和越高，结晶速率越高，对应晶粒越细小，研究表明通过对最大过饱和度的控制，可以决定随后的晶体的演化趋势^[54]。

对于高分子溶液的干燥过程，溶剂不断的挥发，溶液的过饱和度持续增加，在这个过程中由于薄膜内外的浓度分布不一致，溶剂会从浓度较高的区域向低浓度区域进行扩散，进行质量传输，由于涂覆界面和空气界面的边界条件不同与薄膜内部的温度存在差异，热量会从高温区域向低温区域进行传递，进行热量传输。在非稳态传热传质过程中，动态耦合的温度梯度与浓度梯度共同影响着多组分体系的传递特性。这种多物理场（温度场、浓度场、应力场）的强耦合作用，使得干燥过程中物质输运路径呈现时变特征，相界面演化具有记忆效应，最终形成具有滞后性的非线性干燥动力学行为^[55-57]。Packter 等人^[48]在 1968 年研究了 PVA 薄膜在蒸发水溶液过程中结晶度的发展，发现结晶度受蒸发速率、温度、增塑剂和不良溶剂的影响，且高结晶度主要由高成核率和低生长速率决定。针对聚苯乙烯-甲苯组分下的干燥过程研究方面，Waggoner 等人^[58]在 1989 年利用隐式的龙格-库塔方法（Crank-Nicolson）对溶剂在聚合物膜内部的扩散过程进行了模拟，同时采取脉冲梯度自旋回波（PGSE）核磁共振法测定溶

剂自扩散系数。Vrentas 等人^[33]在 1994 年,详细地推导了一维传输的干燥模型,该模型中假设体系将其分为挥发性溶剂以及非挥发性组分(聚合物体系),在菲克第二定律(Fick's Law)的基础上对聚合物溶液干燥成膜的传质模型方程进行了解析。之后,他们^[33]结合多组分扩散理论(Vrentas-Duda)和溶剂诱导结晶动力学,开发了一个数学模型来预测多组分体系下半结晶聚合物薄膜的干燥机制,并通过实验验证了模型的准确性。Cheng 等人^[26]对 PVA 涂布过程中的结构演变进行了研究。结合 SAXS 和 WAXS 技术对在不同涂覆温度下 PVA 的结构演变过程进行了研究,将 PVA 流延涂布过程根据溶剂的挥发、结晶的变化和长周期的演化分为四个阶段,结合干燥过程中长周期的变化和 PVA 结晶的演化过程,揭示了干燥过程中 PVA 溶液的多级演化规律。通过对长周期 L 的计算,更加清晰地揭示了 PVA 结晶对小分子溶剂及增塑剂在聚合物中扩散行为的影响机制,这与非晶聚合物中溶剂分子的干燥过程有显著区别。

1.2.3 聚乙烯醇形变机理研究

PVA 光学膜在流延加工后,通常会经过拉伸和碘染工艺,以获得具有高度取向的光学膜。然而,在拉伸过程中涉及诸多复杂的科学问题。高分子材料的拉伸行为可以根据其能否完全恢复分为两个阶段:弹性形变和塑性形变。在屈服点之前,高分子材料的单轴拉伸表现为弹性形变。而当应变超过屈服点后,材料进入塑性形变阶段,表现出不可逆的形变特征,从而发生永久变形。在塑性形变阶段,可能出现多种现象,如应变软化、颈缩以及应变硬化等,这些现象使得高分子材料的应力-应变行为变得更加复杂。这些现象的出现与材料的分子结构、加工条件以及微观相态密切相关,进一步影响 PVA 光学膜的最终性能和取向程度。

Miyazaki 等人^[59]将原位 WAXS 和 SAXS 技术相结合,对 PVA 薄膜在水溶液中经历单轴拉伸过程中的结构演化机制进行了研究,同时结合应力-应变曲线对 PVA 的形变机理进行了描述,揭示了无定形网络的在纤维间拉伸的对应变硬化的重要影响。Zhang 等人^[3]对 PVA 薄膜在水溶液中拉伸行为进行了原位研究,基于 PVA 薄膜结构演化的特点,定义了四个连续的形变区间,根据平台区的起始位置、终点、应变硬化位置作为分界线。发现拉伸可以诱导具有周期性排列的纳米纤维结构的形成,并且适当的提高拉伸温度有助于提高纤维的规整度以及缩小纤维间的间隙。

Li 等人^[60]研究了 PVA 与碘形成的复合物的结构特性,结合 SSNMR 技术揭示了 PVA 链在相间和非晶区域中的微扩展现象,揭示了 PVA-碘复合物的微观结构,还为理解半结晶聚合物的性能提供了重要的结构基础。这项工作对于

理解 PVA-碘复合物的形成机制以及其在不同应用中的性能具有重要意义，为 PVA 偏光片加工提供指导路线。Ye 等人^[61]研究了 PVA 薄膜在含有碘和硼酸（BA）的混合溶液中单轴拉伸过程中的结构演变，特别是 PVA 结构和二色性物质（即聚碘化物）的变化。研究表明随着硼酸浓度升高，体系构象熵会降低。揭示了 PVA 结构和二色性物质在拉伸过程中的演变规律。

1.3 同步辐射技术在结构表征中的应用

1.3.1 同步辐射技术简介

同步辐射 X 射线可以对高分子材料在分子链到片晶簇的多尺度结构进行检测，覆盖 0.1~1000 nm（从晶格参数到分子链构像~相的尺寸和分布等）的结构信息，对应的散射角从小于 0.01°的超小角 X 射线散射（USAXS/相尺度分布相关信息）到大于 90°的广角 X 射线散射（WAXS/分子尺度相关信息）。与此同时，基于同步辐射的高强度特性，其检测时间分辨率显著高于普通 X 射线源，能够在线实时跟踪材料成型过程中的结构演化。

我们的实验主要依托于上海张江的上海同步辐射光源（SSRF），如图 1.5 (a) 所示。目前，我国第四代高能同步辐射光源合肥先进光源（HALF）如图 1.5 (b)，已经启动建设。上述新光源系统装置建成投入运行后，将全面覆盖高（北京高能光源 HEPS）、中（上海光源 SSRF）、低（合肥光源 HALF）能区，将对众多基础和应用科学问题的研究发挥关键支撑作用。

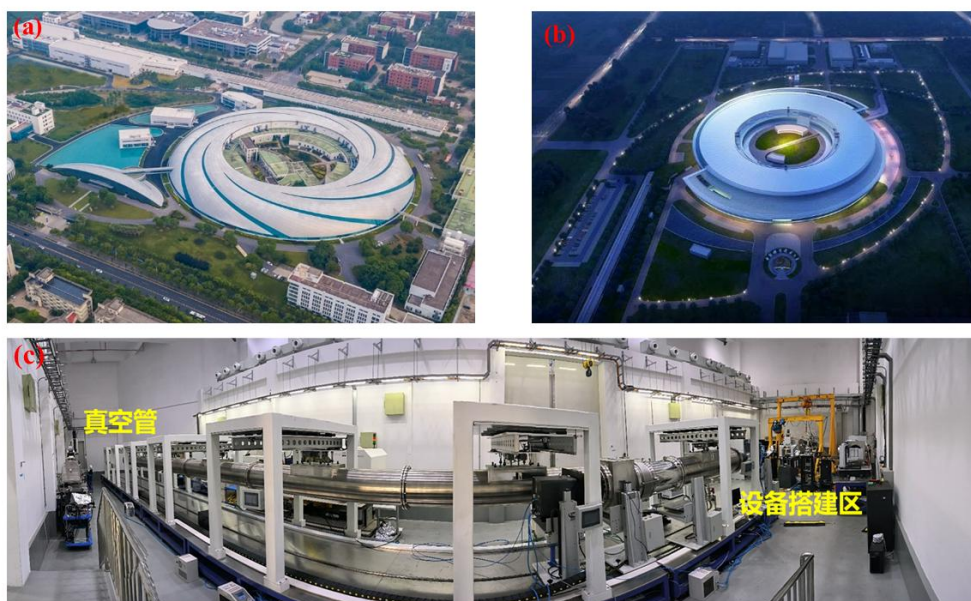


图 1.5 同步辐射光源

- (a) 上海同步辐射光源（SSRF）；(b) 合肥先进光源（HALF）；
(c) 上海光源 10U 线站内部

同步辐射是由高速运动的带电粒子在电磁场作用下沿曲线轨迹偏转时产生的辐射现象。当这些高速运动的粒子受到磁场的约束而发生方向改变时，其运动轨迹会发生变化，从而在切线方向释放出高强度、高亮度的电磁波束。这一过程依赖于粒子以极高的速度（接近光速）和精确控制的路径偏转。该现象已被开发为现代材料分析领域的高端测试技术。它具有亮度高（可以提供更清晰、更快速的成像效果）、准直性高（可以实现极高的空间分辨率）、宽频谱（可以覆盖从红外到 X 射线的宽广波长范围）、发散小（可以实现远距离高精度成像）等显著优势。同步辐射光源包括注入器（将低能电子源逐步加速从而形成高能电子束）、电子储存环（包含高性能磁铁和精确控制的真空系统）和插入件（引入磁场扰动，使高能电子发生周期性运动）这几部分。同步辐射的主要组成为：电子枪用于发射电子、对电子起到线性加速器和同步加速的加速器、提供一定能量以确保电子稳定运动的储存环、高质量高稳定性的光束线以及配备多种先进探测器和分析设备实验线站。在 X 射线照作用到样品表面时，会发生相互作用，根据能量守恒定律当 X 射线照射到样品时，X 射线的状态可以大致可分为三个状态：被散射（WAXS）、被吸收（X 射线荧光（XRF））以及透过（X 射线光电子能谱（XPS））^[62]。于此同时，我们可以根据散射 X 射线的能量（或波长 λ ）是否发生改变，可以将散射分为相干散射（弹性散射）以及非相干散射（非弹性散射）。一般来说，弹性散射是产生衍射的基础条件，根据布拉格定律（Bragg's Law）来描述晶体 X 射线衍射的基本原理如图 1.6 所示。根据布拉格定律，当入射 X 射线的波长 λ 、晶面间距 d 和入射角 θ 满足以下公式时，入射 X 射线与晶格会发生相互作用，并且在特定的角度上（当入射波长为晶面间距的整数倍的情况下）出现衍射峰，近而可以揭示样品的晶格结构和相关信息：

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (1.1)$$

其中， n 是表示衍射级数的整数

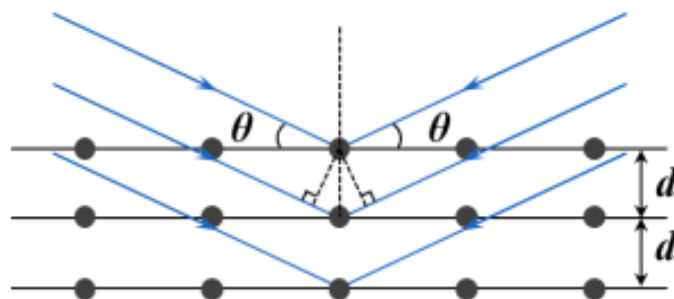


图 1.6 X 射线和晶格作用示意图

1.3.2 同步辐射相关装置研究

在挤出，流延，压延，吹膜，单轴拉伸和双轴拉伸过程中 X 射线散射技术可以探测到高分子材料从 0.1~100 nm 情况下结构演化信息，从而实现从晶胞结构到片晶簇等多尺度结构变化的深入研究^[63]。基于高强度的 X 射线将检测过程中的时间分辨缩短到毫秒量级。虽然散射技术在时间和空间分辨方面展示出多种优势，但受限于线站的空间限制，想要完成对聚合物材料的原位研究，有必要根据同步辐射线站的特点开发能够与之联用的在线检测装置。

在薄膜加工领域，一些国际先进企业研发的设备处于行业领先水平。例如，德国布鲁克纳（Brückner）公司研发的最新一代薄膜双向拉伸实验设备 KARO 5.0，美国 (Accu Pull) 公司的核心产品 T.M. Long，以及中国广州普同实验分析仪器有限公司研制的 FOCI-100 拉伸机器，均代表了薄膜拉伸设备的高端技术。在流延设备方面，奥地利百福特 (Berndorf) 公司研发的高级别抛光钢带与流延机、英彼克 (IPCO) 公司的超镜面抛光钢带与 Venturi 干燥系统，以及上海罗肯研发的溶剂流延钢带机，均处于行业前沿。然而，这些公司的产品大多无法实现在线研究功能，限制了其在实时监测和工艺优化方面的应用。除了少部分公司可以对外界提供可以定制化的商业在线研究装置以外，市面上大的大多数在线研究装置都是依靠团队自主研发的。

一些科研院所也研发出一系列可以与 X 射线联用的在线加工设备如图 1.7 所示。Sacco 等人^[64]通过在线流延（含有冷却辊的流延设备）对等规聚丙烯 (iPP) 进行了实时 X 射线表征。Ree 等人^[65]通过在线 3D 打印展示了聚醚醚酮 (PEEK) 在水平绘制打印过程中的结晶动力学。Alhazmi 等人^[66]利用空心轴旋涂机对旋涂制造过程中 $\text{MAPbI}_3\text{-xCl}_x$ 和 $\text{FAPbI}_3\text{-xCl}_x$ 薄膜沉积的结晶动力学进行了研究。

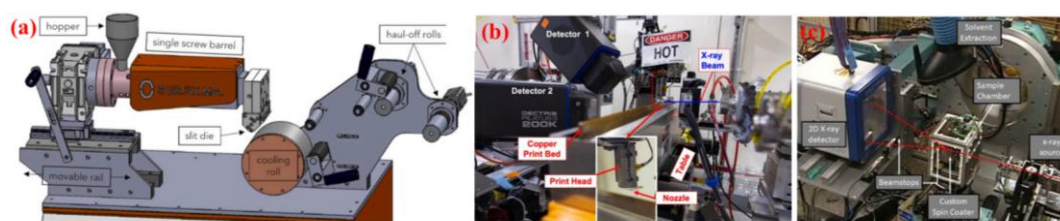


图 1.7 国内外可以实现同步辐射 X 射线在线研究原料结构演变的装置^[64-66]

(a) 原位流延装置；(b) 原位 3D 打印装置；(c) 原位旋涂装置

作者所在的课题组为了适应不同的研究体系（例如不同加工方式），开发了多种可以与同步辐射 X 射线散射技术联用的原位研究装置如图 1.8 所示，与国际先进企业对比本团队研发的原位研究装置平台在硬件方面具有占地面积小、样品参数适宜、控制精度高、测试扩展性极高等方面的优势。并且可以实现与多尺度结构原位检测手段联用，实验过程同步获得多尺度结构信息的同时

获取力学数据等宏观性能信息。研制的装置包括温度可以调节单轴受限拉伸装置；高速单轴拉伸装置的最高温度可以设置为 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、最高应变速率为 100 s^{-1} ；低温单轴拉伸的装置的最低温度可达 $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；可以在不同溶液环境中进行拉伸的装置；最高温度可达 $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、拉伸尺寸可达 8×8 并且可实现编程多步拉伸的双向拉伸装置；挤出温度可达 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、牵引比可达 110 的三层共挤吹膜装置；钢带流延装置对标百福特的高级别抛光钢带流延实验线，挤出速度、口模高度、流延车速、温度和风速等均可独立设定，并且通过结构的更换可以方便地实现湿法工艺和干法工艺两种流延成膜装置。

这些装置可以实现与多尺度结构原位检测手段联用，实验过程同步获得多尺度结构信息的同时获取力学数据等宏观性能信息^[67]。对研究非平衡态下高分子材料的结构演化规律提供了有效的实验手段。



图 1.8 本课题组可以与同步辐射 X 射线散射技术联用的原位研究装置^[67]

(a) 溶液拉伸装置；(b) 高温高压拉伸装置；(c) 原位压缩装置；(d) 高温单拉装置；
(e) 原位快速拉伸装置；(f) 横幅宽拉伸装置

1.4 本文研究的内容与意义

PVA 是一种广泛应用在工业和生活中的高分子材料。基于其优良的性能常用于光学薄膜领域。但由于 PVA 的熔点与降解温度接近加工的窗口较小，利用其水溶性的特点我们通常采用溶液流延的方式获得透明度高、拉伸性能优异以及均匀性好的 PVA 薄膜。获得完整是 PVA 薄膜通常要经历溶解、干燥流延、膨润、染色、预处理、拉伸等步骤，在这些步骤中设计多种条件的搭配，在溶液配置的过程中，外界因素对 PVA 溶液聚集状态的影响对后续加工起到深远的影响。PVA 流延过程是一个复杂的过程，涉及高分子溶液的凝胶化过程以

及非平衡状态下的结晶过程。在流延加工过程中我们大多是通过不断尝试来探索加工条件与薄膜的结构与性能之间的关系,而缺少对过程中的结构演化的研究。为了研究外界条件对 PVA 溶液聚集状态影响我们利用核磁以及流变仪对其氢键状态进行表征,同时为了探究 PVA 溶液流延过程中温度和流动场对聚乙烯醇结晶过程的协同与竞争作用,我们搭建了一套可以与同步辐射 X 射线联用的钢带流延装置。

本论文主要研究内容如下:

(1) 针对同步辐射原位表征的需求,成功研制了一套适配同步辐射光源光束线站的钢带流延设备,能够实现 PVA 薄膜生产的完整连续流程。与传统流延设备相比,该装置具备以下创新特点,拥有远程控制系统可以实现对设备的远程操作与监控;配有倾斜装置,可在流延过程中使设备倾斜微小角度,从而在广角范围内探测钢带表面 PVA 薄膜的结构演化信息;位移平台可以支持设备在不同位置的精确调整,满足原位检测的需求。这些设计使设备能够实时监测薄膜生产过程中不同阶段的演化规律,为深入研究提供了有力支持。

(2) PVA 溶液的聚集状态对后续加工过程及最终产品性能具有决定性作用。基于 PVA 分子链上丰富的羟基结构,其水溶液的流变性质受到多种因素的显著影响,包括原料的初始状态,PVA 初始原料的热力学特性不仅决定了其溶解行为,还显著影响溶解后的溶液状态;环境温度对溶液的凝胶化过程起关键作用,温度变化会直接影响溶液的流变性质;随着时间延长,溶液的流变性质会发生动态变化;电解质的种类和浓度对溶液的流变行为产生显著影响。这些因素的综合作用导致 PVA 水溶液的流变性质呈现出复杂的动态变化,为薄膜加工过程的优化提供了重要的理论依据。

(3) 在流延成膜的过程中 PVA 的结构演化与外场条件密切相关,PVA 分子链最终的结晶与取向是挤出速度、温度、风速和拉伸比等条件相互耦合的结果。通过调控温度与拉伸比等条件可以得到力学与光学性能更加优异的薄膜。为了深入研究温度场和流动场对 PVA 结晶过程的协同与竞争作用,本研究利用实验室自制的原位流延装置,结合原位 WAXS,对不同温度 and 不同牵引比(TUR)条件下的流延过程进行了系统研究。通过原位 WAXS 分析,获得了 PVA 流延过程中结晶度、含水量和取向等数据。通过对结晶度变化和初始结晶条件的统计分析,成功解耦了温度和 TUR 对 PVA 溶液结晶行为的影响。结果表明,在固定 TUR 值下,结晶开始时间与温度呈现非单调关系,在除 TUR=6.11 条件下均存在一个典型的温度转折点。这一现象揭示了过饱和度和过冷度在结晶动力学中的竞争性作用:转折点以下,结晶主要由过饱和度驱动;而超过临界温度后,过冷度成为主导因素。深入阐明了温度和流动场在流延过程中的协同与竞

争机制，为优化薄膜加工工艺提供了理论支持。

第 2 章 钢带流延设备的搭建

2.1 引言

为了研究湿法流延过程中的结构演变,我们设计了一套接近工业生产过程,可以实现高分子薄膜的溶解、输送、挤出、成膜以及收卷连续生产过程的钢带流延设备。该装置主体部分由钢带、位移平台、控制柜、模温机、鼓风机以及排风机组成,主体部分可与反应釜、挤出机、熔体泵以及湿法模头配合用于溶液流延^[68]。对比工业生产中普通流延设备,自研的钢带流延装置可以与同步辐射 X 射线联用,我们的装置较一般流延装置含有配套的位移平台、倾斜平台和远程控制平台。

整套流延设备可以分为两个部分,包含钢带的主体部分以及可以和主体部分配套使用的湿法流延组件,如图 2.1 (a)所示。主体部分的总重量约 6~7t (设备总占地体积为 $5000\times 2340\times 2375\text{ mm}^3$)。高分子溶液在反应釜中进行溶解后,进入硬质管道,依次通过熔体泵、挤出机、波纹管到最终的湿法模头,高分子溶液从模头挤出后铺展到镜面级别的钢带表面,转鼓带动张紧后的钢带进行移动,薄膜跟随钢带完成整个干燥过程,成膜过程中转鼓的温度由模温机进行控制,模温机将加热或冷却后的导热油由油管传输到转鼓内,钢带腔体的温度、风速以及湿度由配套的鼓风干燥机以及排风机进行控制,鼓风干燥机的温度以及风速可调,流延腔体内的温度和湿度信息由安装的红外测温探头和温湿度变送器获得。

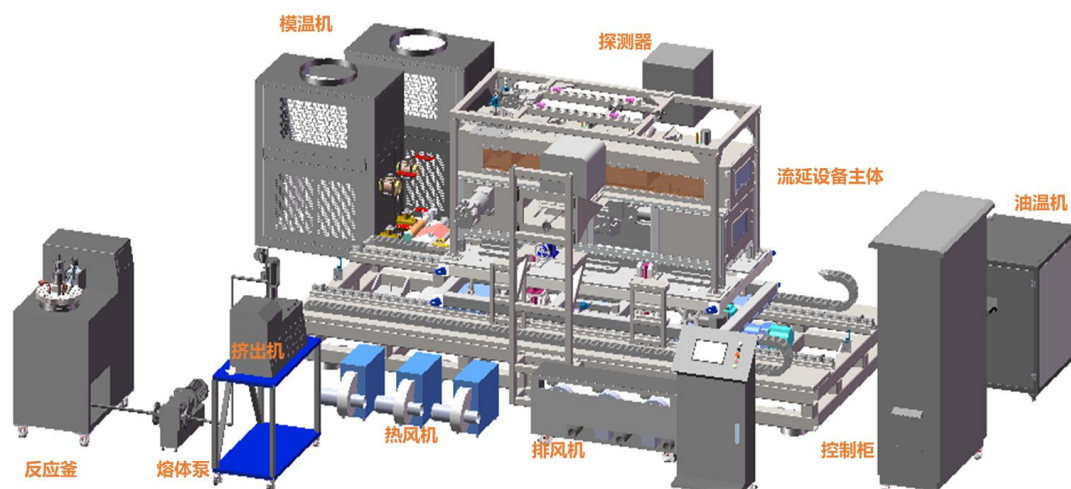


图 2.1 流延装置整体 3D 图

探测流延过程不同位置的处薄膜的结构信息主要是通过位移平台的移动来

获取。钢带及其一系列配件位于位移平台上，位移平台可以沿着流延方向平行移动，通过伺服电机可以控制其位移速度，位移平台可以带着钢带部分沿着流延方向平行移动，在探测器和光源不动的情况下模头以及钢带部分可以进行平行移动，以便探测不同位置段高分子溶液的结构演变。为了探测到钢带表面的薄膜信息，实验平台可倾斜一定角度（实验过程中倾斜角度为 1.3° ），采用低角度入射的方式以获取流延过程中钢带表面的 PVA 的结构信息，具体光路图如图 2.2 所示。

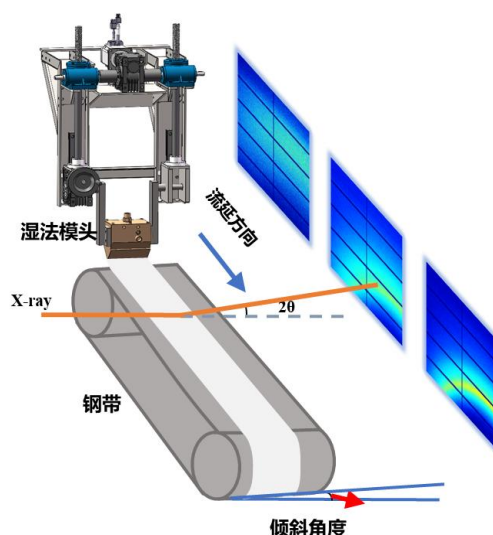


图 2.2 流延过程中的光路图

本章主要从温度控制系统、传动以及运动部分、倾斜系统、挤出流延系统以及远程控制系统五个部分对具体装置细节进行介绍。

2.2 温度控制系统

在进行溶液流延的过程中，对温度的精确控制对产品质量、生产效率和工艺稳定性有着直接的影响。材料的粘度很大程度上受温度影响，在钢带流延过程中，材料需要在适当的温度下达到理想的流动性，以便在钢带上均匀铺展。在过高的温度下可能会导致材料降解或过度流动，难以控制厚度均匀性；温度过低则会使材料粘度过高，难以铺展。并且温度对薄膜的厚度均匀性有一定影响，适当的温度可以确保材料在钢带上流动均匀，从而获得厚度一致的产品。温度波动可能导致局部厚度不均匀，影响产品质量。同时温度严重影响最终的产品质量，温度控制不当可能导致表面缺陷，如气泡、裂纹或表面粗糙，在溶液流延的过程中超过溶剂干燥温度的情况下会造成气泡缺陷。对于大多数结晶聚合物材料而言，温度直接影响其结晶过程。合适的温度可以控制结晶度和结晶形态，从而优化产品的机械性能和光学性能。

为了得到表面光滑，无缺陷的高质量流延薄膜，我们需要对流延过程中的环境温度以及钢带温度进行精确控制，钢带整体保温组件如图 2.3 所示。我们通过大功率热风机和循环风道对流延腔体温度进行主要控制，利用两台模温机对转轂的温度进行以起到控制钢带表面的温度（转轂的加热利用导热油进行控制），同时利用钢带下方的两块硅基加热板对腔体以及钢带的温度起到辅助加热功能。每台热风机的出口风温和出口风量可以进行单独调节，控制温度可以从常温达 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，控温精度达到 $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，对热风机的控制由智能数显模块采取 PID/SSR 控温，并且在保温腔体内设有 3 个温湿度探头、风速探头以及红外探头，用于监测风道的温度以及钢带面上的气体流速是否符合实验要求，测量精度分别可达到 $\pm 0.03\text{ m/s}+4\%$ 测量值和 $\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，风速传感器可以采集风道内的风速信息反馈给 PLC 构成闭环控制来调整最终的出口风速，且可以远程操作，利于在线站中进行实验。钢带温度的控制方面，测量钢带表面的温度是通过 PT100 热电阻为传感器，通过闭环自控制的手段实现平稳且快速地达到钢带设定的温度，结合反馈给 PLC 的数据，PLC 采取 PID 算法控制加热板的功率起到辅助控温功能。

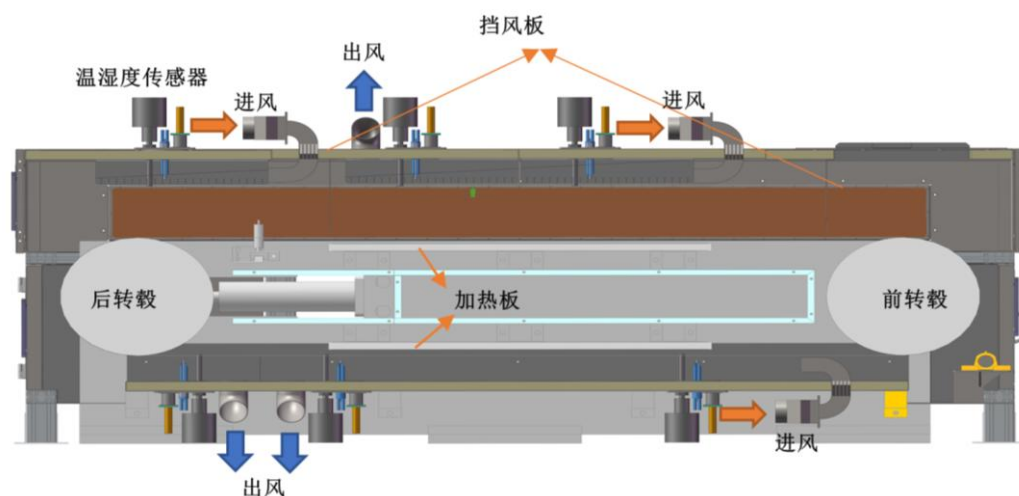


图 2.3 温度控制组件（带流延机）的剖视图^[68]

2.3 运动控制系统

钢带流延过程中需要对流延模头、钢带转轂、收卷系统以及整个钢带平台的位移进行运动控制。流延成膜在线研究装备采用我们自主研制的电机控制板，目前搭建了基于 FPGA（现场可编程逻辑门阵列）的六轴 PMSM 松下伺服电机驱动系统硬件电路。

流延过程中需要对模头的高度进行升降控制，模头高度会直接影响材料从

模头流出后的分布均匀性。适当的模头高度可以确保材料在钢带上均匀铺展，避免厚度不均匀的问题；同时模头高度与流延层的初始厚度密切相关。通过调整模头高度，可以控制材料在钢带上的初始铺展厚度，从而影响最终产品的厚度；模头高度对材料在钢带边缘的分布也有影响。如果模头高度设置不当，可能导致边缘材料堆积或不足，影响产品的整体质量。因此我们可以对流延过程中模头的高度进行精确的控制，模头的升降可以通过伺服电机来驱动丝杆升降机的，升降的精度可以达到 0.05 mm，于此同时而湿法模头的角度可以通过调手轮旋转来调整。模头升降装置如图 2.2 所示。

钢带的运动是整个工艺的核心环节，从模头中挤出的原料铺展到一个平稳且洁净可剥离的承载面。钢带的运动给高聚物带来了一定程度上的剪切力，使其能够从模头挤出后快速并均匀的铺展在钢带上，而均匀的铺展是获得厚度稳定的高聚物薄膜的关键。钢带的传动速度在 2~4 m/min 之间，钢带的运动速度会直接决定材料的干燥时间和冷却速度。较快的钢带速度会使材料更薄且冷却更快，初始状态下的高剪切可能会带来薄膜的高度取向，而较慢的速度则可能导致材料较厚且冷却较慢，在高温下高分子链的活动性较强可能会取向较低的薄膜。通过调整钢带速度，可以实现控制产品的厚度和薄膜的晶体形态的要求。钢带的平稳运动有利于高分子薄膜形成光滑的表面。任何钢带运动的不稳定性（如抖动或速度波动）都可能导致表面缺陷，例如波纹或条纹。我们采用表面经过高精度抛光的钢带，同时钢带跳动公差在 $\leq 30\text{ }\mu\text{m}$ 。因为在流延的过程中钢带需要一直保持着张紧的状态，所以可能会出现张力不均匀以及运动速度改变而造成钢带出现偏移的情况，为此，我们拥有纠偏系统，钢带是否偏移是通过电子尺进行判断，两个油缸置于转轂两侧，通过油缸中活塞的运动改变转轂的位置，起到纠偏的作用。钢带具体示意图如图 2.4 (a)所示。

于此同时对于流延成膜后的薄膜需要进行收卷，它会直接影响到薄膜的最终使用性能，对产品的质量有着深远的影响，收卷过程中，薄膜需要保持适当的张力，以防止薄膜在后续加工或使用过程中出现变形或损坏。均匀的张力控制可以确保薄膜在卷绕过程中不被拉伸或压缩。过高的张力可能导致薄膜拉伸甚至破裂，而过低的张力则可能导致薄膜松弛或卷绕不紧。通过精确控制张力，可以避免这些问题，延长薄膜的使用寿命。在实验过程中薄膜会从门板组件的出膜口处被牵引到收卷的过程中，首先会经过张力辊，再贴合到收卷辊表面，收卷过程当中，张力辊用于对采集薄膜的实时张力，并通过传感器检测实时张力，并反馈给控制系统最后实现薄膜的连续生产，并且获得平整性好、张力均匀的高质量的卷绕高分子薄膜。收卷系统如图 2.4 (b)所示。

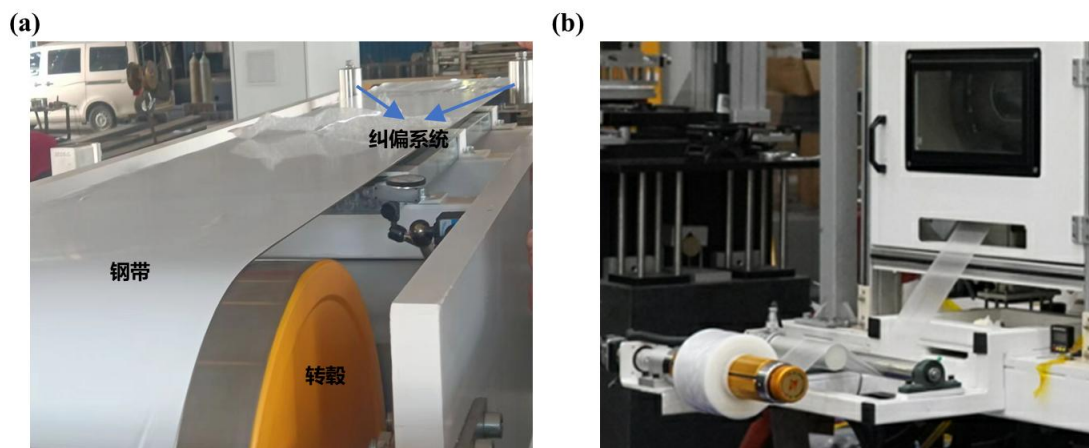


图 2.4 运动控制系统实物图

(a) 钢带及其纠偏系统实物图；(b) 收卷系统

为了可以与同步辐射 X 射线进行联用,我们较普通流延装置多出位移平台,可以探测到不同位置段高分子薄膜的结构演变,示意图如图 2.5 所示。位移平台位于底部支撑平台之上,底部支撑平台上配有导轨装置,位移平台置于支撑平台的导轨之上,导轨两侧配有软限位以及机械限位装置,以便保证位移平台上装置的安全性,钢带及其一系列配件位于位移平台上,位移平台可以沿着流延方向平行移动,通过伺服电机可以控制其位移速度,位移平台可以带着钢带部分沿着流延方向平行移动,在探测器和光源不动的情况下模头以及钢带部分可以进行平行移动。整个位移平台可以沿着水平方向运动的最大位移距离可达 1915 mm 涵盖从刚出口模位置处的原料信息以及钢带上表面的原料结构信息,且运动具有较高的精度(控制精度可达 0.01 mm),同时拥有效率高、平稳性和可逆性好的技术特点。

2.4 倾斜控制系统

除此位移平台,我们的装置较一般流延装置含有一套倾斜平台。通常情况下我们需要确保钢带的完全水平,但是由于 X 射线光路的限制,我们设计了倾斜的实验平台来探测钢带表面的薄膜信息。

倾斜调整平台安装在位移平台框架上,主要由顶板、支撑座组件、丝杆升降机、氮气缸缓冲机构和倾角传感器等部件构成。顶板与框架共同组成支撑钢带传动系统的平台,也是实现倾斜功能的核心区域。丝杆升降机组件和氮气缸缓冲机构安装在顶板与滑动框架之间,丝杆升降机作为驱动平台旋转的关键部件,通过伺服电机连接直角减速机来实现旋转驱动。每侧的丝杆升降机由一台 1.5 kW 的高惯量伺服电机通过可伸缩万向节驱动,相邻升降机之间通过连杆连接,确保升降动作的同步性。直角减速机的设计紧凑,不仅节省了安装空间,

还通过优化传动比和齿轮设计，显著提升了伺服电机的输出扭矩。其高精度和稳定的传动性能，进一步提高了系统的可靠性和工作效率。在这些设计的共同作用下，倾斜平台能够在 -5° 至 5° 的范围内实现倾角的精准调整，定位精度可达 0.5 mm 以内，倾角调节精度可达 0.01° 。倾斜系统如图 2.5 所示。

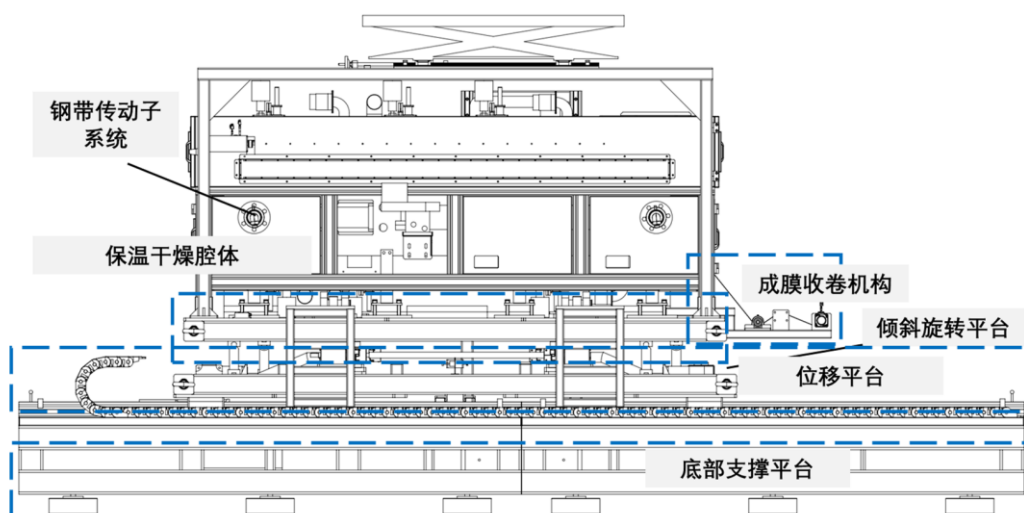


图 2.5 钢带流延 2D 平面图^[68]

为了使倾斜过程中可以更加顺滑、平稳的达到目标角度，我们安装了氮气气缸对设备进行保护，四个氮气气缸位于倾斜平台下的四个顶角处。当倾斜平台一侧降低时，在这一侧倾斜平台的气缸中的弹簧会带动活塞进行收缩，同时气缸体内的氮气也会被压缩。进行抬升的时候，压力降低，氮气会膨胀，弹簧会带动活塞向上。以保证倾斜平台平稳升降，同时氮气气缸具有占地面积小，性能稳定等一系列优势。

2.5 挤出控制系统

为了实现流延过程的连续生产，我们设计的流延装置可以与反应釜、熔体泵、挤出机、流延模头进行直接配合使用。

溶液的溶解过程中我们需要用到 20 L 高温高压反应釜，为了保证生产的安全性，通常溶解时的总容积不超过整个釜体的 $1/2$ ，溶解过程中的搅拌利用电机驱动搅拌桨，釜内的温度通过盘管控制，通过盘管可以升温可以控制温度的均匀性，降温通过冷热水循环一体控制机器进行控制，在对 PVA 溶液溶解的过程中最高温度可达 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 最高的压力可达 3.7 MPa 。为了完成整个过程的连续，在反应釜的下方我们设计有出料口，在出料口装有可承受高温高压的阀门，出料后通过硬质钢管连接至熔体泵，熔体泵可以起到控制溶液流量，以及调节溶液的压力的作用，经过熔体泵后的溶液可以传输到位于 0.9 m 高的台面上，台

面上放有双螺杆挤出机，溶液在挤出机会经历螺杆的剪切、加热后得到进一步的混合，挤出机配有排泡系统，通过剪切和挤压可以将溶解过程中搅拌以及其他助剂引起的气泡除去。从挤出机出口处挤出的溶液流入可以弯曲的波纹管中，选取波纹管进行挤出机与模头的连接的原因在于波纹管具有可弯曲，耐腐蚀、质量轻，热传输效率高的优点，同时可以与流延过程流延平台的平行移动进行很好的配合。为了保证溶液传输过程的温度，我们在硬质管以及波纹管的外层包有伴热带，可以对每一段进行控温，为了保证温度的均匀性在管道以及伴热带的外层包裹有保温套。波纹管的另一端接有湿法流延模头，模头可以配有独立的控温系统，在进行 PVA 溶液流延的过程中我们通常设置流延温度为 95°C 。在出口膜的两侧为了减少模头堵料的现象，模头两侧配有四氟垫片，模唇的宽度为固定的为 50 mm，口模的间隙可以进行调节，实验过程中，口模间隙设置为 0.4 mm。模头整体安装在流延主体部分的框架上，可以跟随整个位移平台进行移动。挤出系统组件如图 2.6 所示。

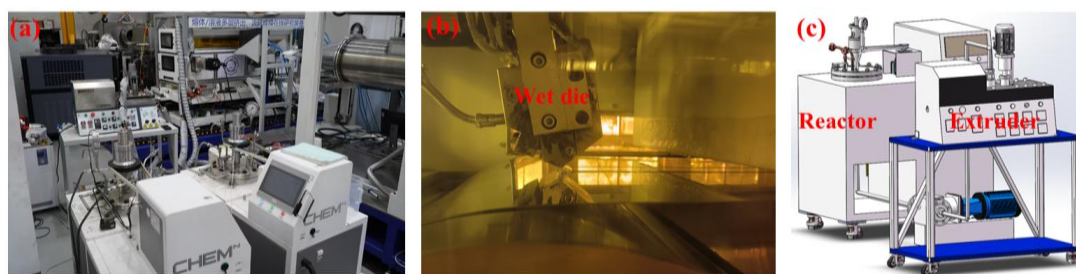


图 2.6 挤出机组件

(a) 挤出系统组件与 X 射线联用实验现场图钢带及其纠偏系统实物图；(b) 湿法模头；(c) 挤出组件 3D 图

2.6 远程控制系统

为了在线站中进行工作，我们搭建了一套远程控制流延设备的系统。流延成膜装备的远程控制系统通过上位机（LabVIEW）和下位机（PLC）的协同工作，实现了对整个系统的精确控制和数据交互。系统的工作流程包括系统初始化、通信连接、数据交互、控制逻辑执行、故障检测与处理，以及系统调试与优化。通过 Modbus TCP/IP 协议，上位机和 PLC 之间建立了稳定、高效的通信链路，确保了控制指令的及时下发和设备状态数据的实时反馈。这种远程控制方式可以满足线站的实验条件，还方便了用户的操作和监控，为在线流延成膜工艺的 stable 运行提供了有力保障。

2.7 本章小结

本章对自研的钢带流延设备进行了详细的描述，为了配合 X 射线技术我们对整个钢带流延进行了设计和搭建。详细地说明了原位流延成膜装置的结构、运动模式以及设计思路，包括整体的温度控制系统、传动以及运动部分、倾斜控制系统以及配套的挤出控制系统。为了契合流延工艺的特定需求，并结合同步辐射表征的实验条件，我们制定了相关设计方案，详细解析了核心参数，并由对比分析甄选出了最优方案。这一系列工作为后续的原位实验筑牢了根基，提供了关键的前提保障。

第3章 加工工况对聚乙烯醇溶液聚集态的影响

3.1 引言

聚乙烯醇（PVA）是首批大规模商业生产的合成聚合物之一。PVA的合成主要通过聚乙酸乙烯酯（PVAc）的醇解反应来制得，在合成PVA后，为了得到高纯度的PVA原料，通常要经历过滤、洗涤、干燥的步骤从而得到最终的聚乙烯醇产品。PVA作为日常生活中的常见高分子材料，具有以下优点：成膜性良好、粘结力强劲、拉伸性能优异，常被用于光学膜、粘结剂等领域。在获得这些最终产品之前PVA通常要进行溶解，溶解后的PVA溶液才能用于后续流延，由于PVA分子链多羟基（-OH）结构，可以较好的溶于水溶液。因此，使用热水溶解PVA可以使其更充分地溶解在水中，从而得到更加均匀的PVA水溶液。这样制备出来的PVA水溶液中PVA分子的分散度更好，更有利于后续的加工及生产过程。溶解的后的PVA除了可以用于后续的流延生产也可以用于改性，例如PVA溶液可以用于PVB（聚乙烯醇缩丁醛）的合成，PVB的合成主要通过PVA和丁醛（通常是正丁醛）在酸性催化剂（例如 H_2SO_4 、 HCl 、 HNO_3 ）的作用下进行缩醛化反应。调节不同加工工况下PVA溶液的配制参数，可显著影响最终PVB产品的熔融指数。PVA作为一种半结晶聚合物其溶液中最显著的特征是主要的氢键相互作用，控制氢键的形成程度和空间排布对后续加工以及最终产品性能至关重要^[28, 69, 70]。

Briscoe等人^[69]研究了聚合物的醇解度、环境温度、压力以及电解质种类对PVA水溶液粘度的影响。研究标明PVA水溶液的粘度受高分子链内以及链间和高分子与水间两种状态下的氢键共同控制，在高水解度时，链间和链内氢键在溶液中占主导地位，在水解程度较低时，PVA链与水分子之间的氢键更显著。并且随着储存时间的增加，PVA溶液的粘度也会不断增加，不同类型的电解质的PVA水溶液中氢键的状态产生不同的影响^[69]。

Wu等人^[71]讨论了不同离子对PVA水凝胶聚集态结构的影响，以及如何通过霍夫迈斯特（Hofmeister effect）效应实现对水凝胶的机械性能进行调节。其中对阴离子对高分子溶液中氢键的影响分为了三类：一些阴离子能够调整水分子的极化状态，从而让聚合物和其水合水分子间的氢键不稳定；一些离子能够增加聚合物在主链附近的表面张力；一些阴离子可以直接与PVA链结合，起到为PVA链增加额外的电荷的作用。显示这些水溶液的流变行为主要取决于聚合物链与水分子之间以及聚合物链内和链间氢键的相对强度。

为了阐明不同加工工况下 PVA 溶液配置参数引起最终产品性能差异的原因,我们设计了实验。通过系统地调控原液处理条件,分析其对 PVA 分子间氢键形成程度、空间排布及聚集态结构的影响,进而深入理解加工参数对 PVA 溶液特性的作用机制。通过流变仪可以得到 PVA 水溶液的粘度,在聚合物水溶液中,聚合物分子与水分子之间可以形成氢键。这些氢键有助于稳定溶液结构,增加溶液的粘度^[19, 72, 73]。Zhang 等人^[74]利用 LF-NMR 可以根据不同弛豫时间的水和基质的组合来区分水的不同状态。因此我们主要通过研究 PVA 水溶液的流变性能以及低场核磁 H 的状态来间接反应氢键的状态。从而进一步理解了氢键在 PVA 水溶液中对聚集状态的影响。

3.2 实验部分

3.2.1 实验原料

聚乙烯醇由皖维公司提供, PVA 聚合度为 1700, 醇解度为 98%, 国药化学试剂有限公司购买的 HCl 和 H₂SO₄。

3.2.2 测试仪器

(1) 时域核磁共振 (TD-NMR)

采用 Bruker minispec mq20 谱仪进行了低场核磁共振实验, 其 ¹H 拉莫尔进动频率为 19.95 MHz, 静磁场强度 (B₀) 为 0.47 T。样品的 90°和 180°脉冲长度分别为 2.8 μs 和 5.4 μs, 仪器的死时间 (dead time) 约 8 μs。采用 MSE (Magic Sandwich echo)-CPMG (Carr-Purcell-Meiboom-Gill) 脉冲序列来获取 PVA 链的横向弛豫衰减信号, 得到 PVA 样品在 35 °C 下的横向弛豫时间 (T₂)。使用具有 ± 0.5 °C 精度的温度控制设备 BVT 3000 在氮气气氛下进行精确控温。扫描次数设置为 16 次。因为场不均匀性的影响, 会加速质子的散相过程 (使得质子之间的相位差更大), 从而测得的 MSE 衰减曲线比实际的横向弛豫衰减的快的多。所以我们选择了 CPMG 衰减曲线分析 PVA 溶液中分子链和水的动力学。然而, 由于核磁共振 (NMR) 实验条件的限制, 无法在满足宽采集时间窗口 (1ms - 6000ms) 的同时达到较好的信噪比, 我们设置了不同回波时间 (echo time) 比较不同干燥时间下长 T₂ 和短 T₂ 的横向弛豫时间。

(2) 利用差示扫描量热法 (DSC, 美国 TA 公司 Q2000)

进行热分析, 以 10 °C 进行升温, 将 PVA 样品从 0 °C 加热到 250 °C。

(3) 流变仪 (DHR-2 美国 TA 公司)

对 PVA 溶液进行流动测试。利用 25 mm 平板对溶解后的 PVA 溶液进行流

动测试模式 (Flow ramp)。

(4) WAXS 测试

X 射线的波长为 $0.154 \text{ \AA}$ (内部微束铜靶 X 射线源)，样品距探测信息采集由 Pilatus 300 K 探测器像素点的尺寸为 $(172 \times 172 \mu\text{m}^2)$ 。样品距离探测器距离为 67 mm 。

3.2.3 实验步骤

向不同干燥温下的 PVA 原料中加入去离子水配置成为固含量为 10% 的 PVA 溶液，分别置于不同温度的油浴锅中进行溶解实验，待完全溶解后，在室温下进行冷却，对不同干燥温度下 PVA 原液进行表征；取干燥温度相同 PVA 原液加入不同酸进行表征。同时在不同温度下储存 PVA 溶液，取不同时间下 PVA 溶液对比时间、储存温度、酸种类对 PVA 溶液凝胶化过程的影响。

3.3 结果及讨论

3.3.1 不同温度对聚乙烯醇原液的影响

在干燥的过程中涉及 PVA 的快速凝胶化和结晶，而干燥温度对结晶和凝胶化具有深远的影响。在以往的研究中表明，聚合物熔体的热历史对聚合物结晶的热力学和动力学有深刻的影响，再结晶过程中的结晶温度和结晶速率受先前结晶温度的影响^[75, 76]。

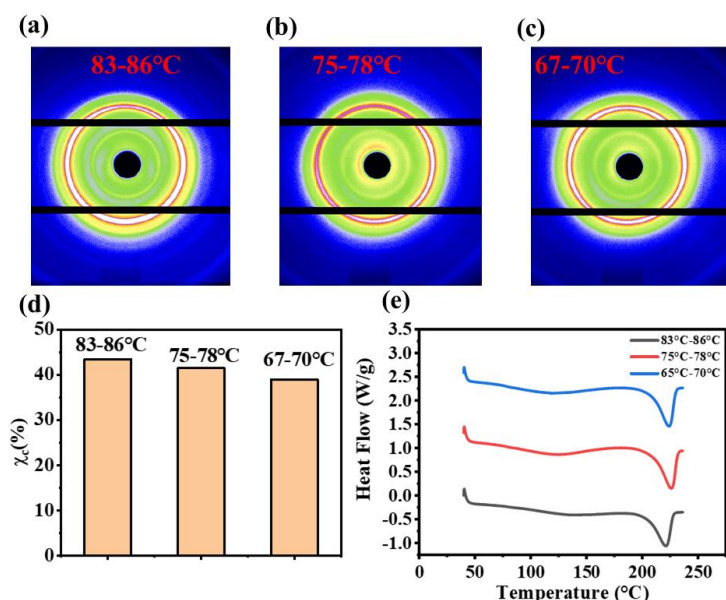


图 3.1 不同干燥温度下 PVA WAXS 以及 DSC 表征图

(a-c) 不同干燥温度下 PVA 原料的 2D WAXS 图像；(d) 不同干燥温度下结晶度统计；(e) 不同干燥温度下 DSC

在 PVA 原料的首次干燥过程中，干燥温度对后续 PVA 原液的聚集结构产生了显著影响，进而对其后续溶解形成用于改性的 PVA 原液也带来了深远影响。是否存在类似熔体状态下的记忆效应，对此我们对不同干燥温度下 PVA 原料进行溶解，研究了溶解过程对 PVA 溶液的粘度，高分子链活动性的影响。

将不同温度段下的 PVA 粒料研磨为粉料，然后对不同干燥温度下 PVA 原料进行 WAXS 测试，二维 WAXS 结果如图 3.1 (a-c)所示以及对图像进行处理后对一维图像进行高斯拟合，利用结晶峰面积除以总面积（结晶峰面积+无定形峰面积）计算结晶度，结果如图 3.1 (f)所示。同时对不同干燥温度下的 PVA 原料进行热力学分析。DSC 结果如图 3.1 (e)所示，可以发现干燥的温度越高，PVA 的结晶度更高，因为高温下高分子链的运动性更强，从而起到促进结晶的作用。同时通过 DSC 结果可以发现高温下 PVA 的水峰较低温下水峰模型更加靠近更高温度，PVA 原料中水的结合方式含有结合水和自由水^[74]，考虑高温下干燥 PVA 原料的和水结合的更加紧密。可以看到高温下的 PVA 原料的熔点较低温下有明显的降低，由此可知低温下干燥 PVA 原料片晶厚度更厚。

对不同干燥温度下的 PVA 溶液进行溶解实验，对溶解后的 PVA 溶液进行剪切流变以获得在不同溶解温度下以及不同干燥温度下的 PVA 水溶液的粘度信息如图 3.2，在 3.2 (a-b)可以发现高温下干燥的 PVA 原料，溶解后拥有更高的粘度；如图 3.2 (c-d)选取相同干燥温度下的 PVA 原料，在不同温度（85 °C、95 °C）下进行溶解实验，可以发现在高温下溶解的 PVA 溶液拥有更低的粘度，说明高分子链和水分子间氢键在较低的溶解温度下强度更高。

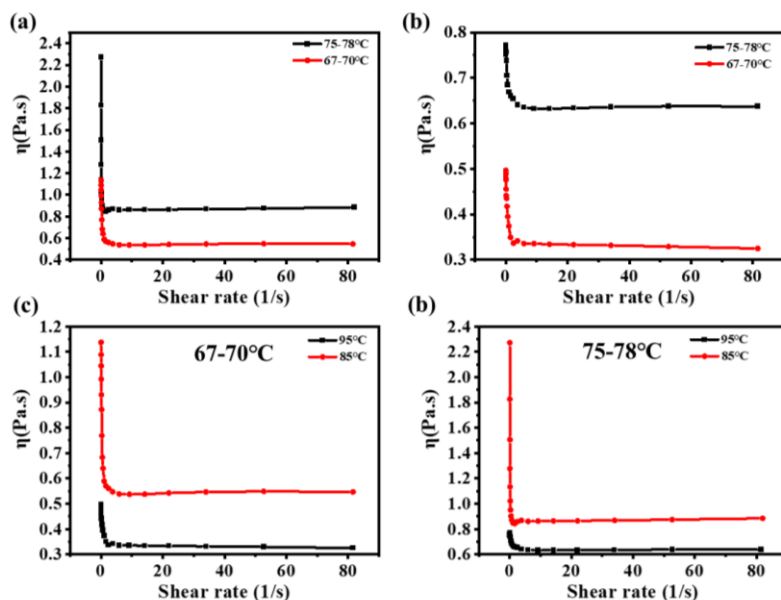


图 3.2 不同干燥温度以及不同溶解温度下 PVA 流变信息

(a) 溶解温度 85 °C; (b) 溶解温度 95 °C; (c) 干燥温度 67 °C-70 °C; (d) 干燥温度 75 °C-78 °C

对在不同溶解温度冷却后的 PVA 溶液进行时域核磁共振实验,以获得不同干燥温度下 PVA 溶液的分子动力学信息如图 3.3 所示。由以往的文献中可以知道,在溶液情况下的 PVA 有三种环境下的氢键: PVA 分子链间的氢键,分子链和水之间的氢键,水之间的氢键。在 PVA 溶液中的水可以分为多种状态,结合水、低流动性的水和自由水^[74],从图中可以看到高温下(83 °C-86 °C)干燥下的 PVA 原料溶解后长 T_2 组分较低温(75 °C-78 °C)下的弛豫时间更短,分布变窄,代表自由水的活动性更弱,说明高干燥温度下 PVA 链网络对水分子的约束较强。很可能是高温干燥形成了更加均匀、致密的氢键网络,阻止了自由水的扩散行为。

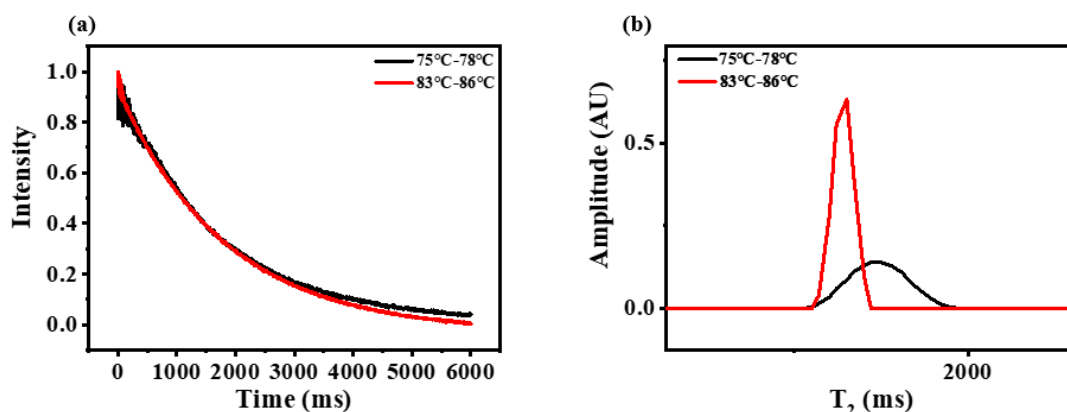


图 3.3 不同干燥温度下 PVA 溶液 LF-NMR 图

(a) 质量分数为 10% 的 PVA 溶液 CPMG 衰减信号; (b) 通过对衰减曲线逆拉普拉斯变换得到的 T_2 图谱

3.3.2 储存时间对聚乙烯醇原液的影响

随着时间的延长, PVA 溶液可能会经历结构重排或老化过程,这可能会影响其流变性能。例如, PVA 分子可能因为溶剂蒸发或分子重新排列而形成网络结构,导致溶液粘度增加。于此同时储存温度对 PVA 溶液的凝胶化也会有一定影响,因为在低温条件下,分子的热运动减弱,氢键更容易形成且更加稳定。这种氢键的增强的现象可能会诱导材料的相变。

对此我们将溶解后的 PVA 溶液置于不同环境的温度下进行储存,同时在不同时间情况下进行取样,利用 LF-NMR 对其溶液中分子链以及水的活动性进行分析。取第一天、第二天、第八天不同时间下 PVA 溶液进行分析,核磁结果如图 3.4 所示。从时间的角度来看,不论储存温度如何变化,随着时间的推移, PVA 溶液的整体弛豫时间变短;对逆拉普拉斯变换(Inverse Laplace Transform)变化后的弛豫时间进行分析我们可以发现代表自由水信号的长 T_2 组分随时间的推移向更短的 T_2 移动,代表 PVA 溶液在低温下更容易形成更稳定更致密的

氢键网络。对比储存温度 (60 °C 和 25 °C) 下保存 PVA 溶液长 T_2 结果如图 3 (e) 所示, 保存相同时间的情况下, 可以看出在高温下保存的 PVA 溶液的整体弛豫时间较低温下保存的 PVA 溶液的弛豫时间要长, 表明低温存储条件下, 分子的热运动会有一定的减弱。

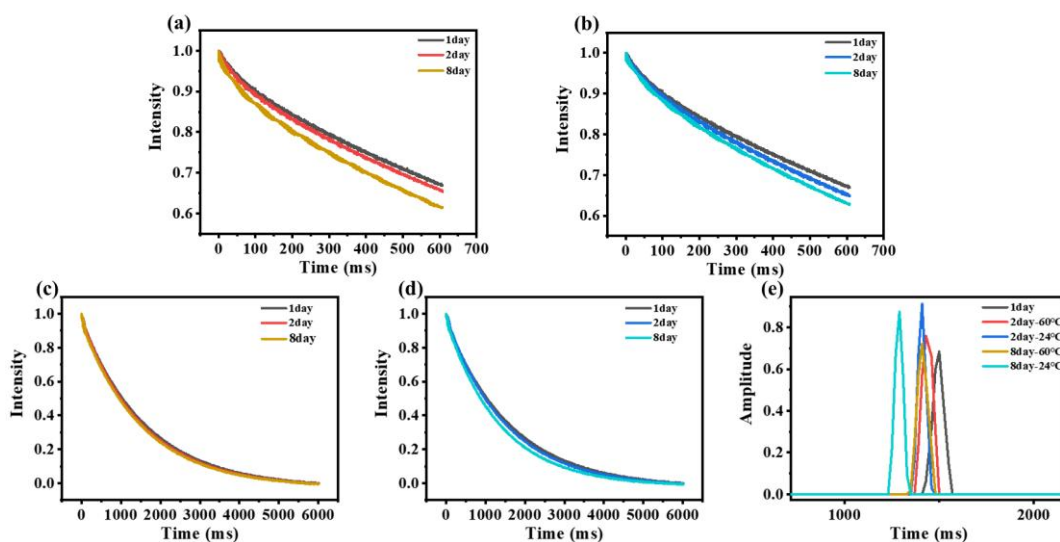


图 3.4 时间对不同温度下 PVA 的 LF-NMR 图

(a) 24 °C 短采集时间窗口; (b) 60 °C 短采集时间窗口; (c) 24 °C 长采集时间窗口;
(d) 60 °C 长采集时间窗口; (e) T_2 图谱

3.3.3 电解质对聚乙烯醇原液的影响

电解质对纯水和以水为溶剂的聚合物溶液体系中氢键的影响得到了广泛的研究^[77-79]。一般认为, 电解质的加入会破坏氢键结构, 并且降低了体系中的氢键的程度, 并导致水和相应的聚合物溶液的粘度发生降低。对于 PVA 水溶液, 情况要复杂得多。在制备 PVB 过程中我们通常加入 HCl 和 H_2SO_4 作为催化剂来促进丁醛中自由基的生成, 但于此同时不同种类的酸也对 PVA 溶液中氢键的聚集状态产生了一定的影响, 溶液中氢键的强弱对后续的加工过程也会产生一定影响。

为此我们对加入不同酸根离子的酸的 PVA 溶液的流变特性进行了表征, 同时结合核磁共振表征对氢键的状态进行了分析, 流变测得的粘度数据如图 3.5 (a) 所示, 可以发现加入不同酸对 PVA 的粘度有不一样的影响, 加入 HCl 整个体系的粘度降低, 而加入 H_2SO_4 粘度出现升高的现象。结合核磁结果如图 3.5 (b-d) 所示, 可以发现初始加入酸后整体的横向弛豫时间变长了, 代表加入酸后长 T_2 下水分子间氢键的相互作用出现降低, 对短 T_2 组分进行分析发现, 较 PVA 纯溶液加入 HCl 后短 T_2 组分的弛豫时间变长, 加入 H_2SO_4 后短 T_2 组分的弛豫时间变短。对应平板流变测试的 PVA 溶液的粘度来看, 加入 HCl 粘度降低, 加

入 H_2SO_4 粘度升高, 与短 T_2 有一致的规律, 我们推测, PVA 的粘度主要由 PVA 原液中短 T_2 组分代表 PVA 分子链与水的氢键相互作用强弱来提供, 加入 HCl 破坏了 PVA 链与水之间的相互作用, 粘度降低。加入 H_2SO_4 后 PVA 溶液粘度的升高可能是 SO_4^{2-} 离子导致盐析效应, 从而引起了 PVA 聚合物链间形成氢键导致最终的粘度升高。

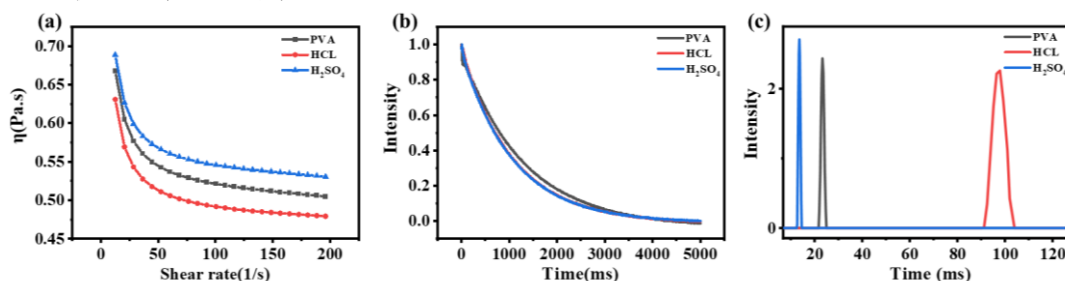


图 3.5 加入不同酸条件下 PVA 溶液的流变信息以及 LF-NMR 图

(a) 粘度信息; (b) PVA 溶液 CPMG 衰减信号; (c) 10-100 ms 范围 T_2 图谱

同时我们对加入不同的酸的 PVA 溶液在相同条件下进行储存, 对储存不同时间下的 PVA 溶液进行取样, 利用核磁对样品整体的活动性进行分析。其运动性随着存储时间样品的整体弛豫时间降低。弛豫时间的变短是由于在溶液的储存期间, 链间和链内氢键的程度逐渐增加, 从而增加了 PVA 链之间的相互作用和纠缠。对比加如电解质的溶液与 PVA 纯溶液可以发现, 加入不同酸的样品整体弛豫时间降低的比 PVA 纯溶液更加明显。重构了交联网络 SO_4^{2-} 是一种强“盐析”离子, 能够显著促进 PVA 分子链之间的聚集和氢键形成, 从而加速凝胶化过程。 SO_4^{2-} 通过与 PVA 分子链上的羟基 ($-\text{OH}$) 发生相互作用, 诱导聚合物链的交联, 增强凝胶的力学性能。 Cl^- 离子对 PVA 凝胶化的影响相对较弱。根据霍夫迈斯特效应 (Hofmeister effect), Cl^- 属于“盐析”离子, 但 Cl^- 的这种影响相对较弱, 不如 SO_4^{2-} 显著。

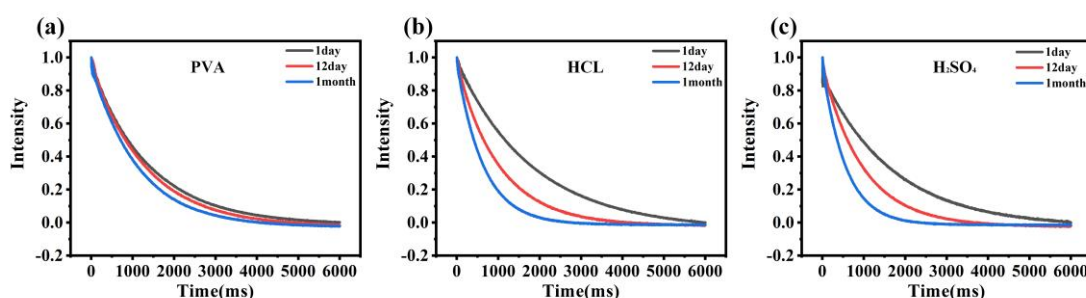


图 3.6 加入不同酸情况下 PVA 溶液 LF-NMR 信息结果随时间变化图

(a) PVA 纯溶液; (b) 加入 HCL(c) 加入 H_2SO_4

为了深入了解水的质子动力学和 PVA 分子之间的相互作用, 同时还对加入不同含量的 HCl 对 PVA 溶液聚集状态影响进行了研究。加入分别加入 1、2、3 份的 HCl。对 PVA 核磁结果进行逆 Inverse Laplace Transform 变换, 结果如图

3.7 所示。可以发现在刚刚加入 HCl 后，代表低流动性水和自由水信号的弛豫时间都明显升高，表明加入 HCl 后破坏了 PVA 溶液中部分氢键的相互作用。随着加入含量的增加短 T_2 向更低方向移动，表明低自由度的水活性降低；随着时间的推移我们可以发现加入高浓度 HCl 的 PVA 凝胶化进程更明显，随着酸浓度的进一步增加，溶质和溶剂之间的氢键被破坏，从而导致 PVA 分子内以及分子间更容易形成氢键，出现“盐析”效应。我们可以发现一开始加入电解质对氢键网络的破坏作用占主导；而随着时间的进行，“盐析作用”又据主导。这种盐析效应是 PVA 在高盐含量下丧失偿付能力的一个明显和自然的结果。

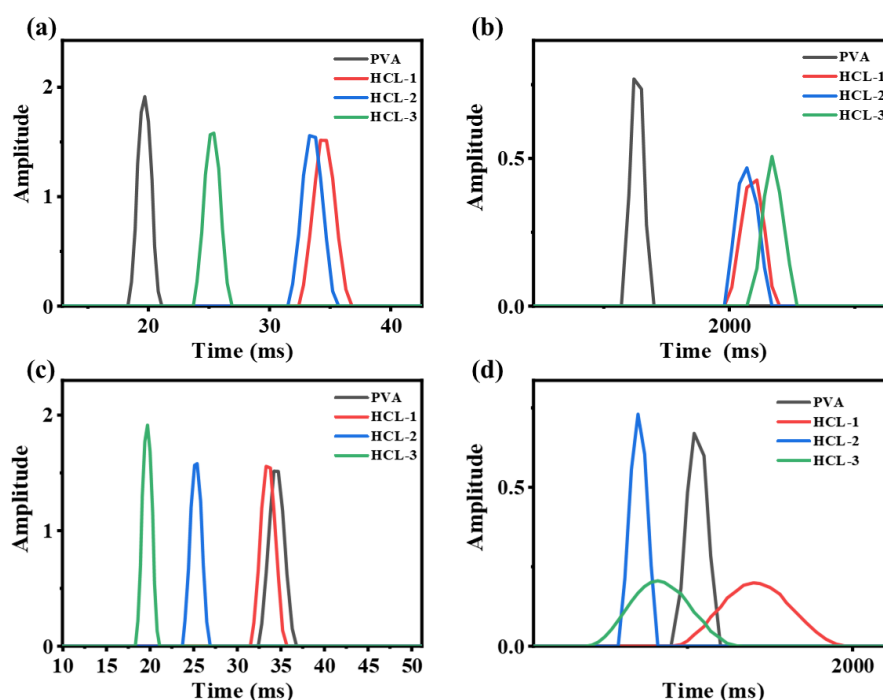


图 3.7 加入不同含量 HCl 后弛豫时间时间的变化

(a) 第 1 天加入 HCl 短 T_2 ; (b) 第 1 天加入 HCl 长 T_2 ; (c) 第 15 天加入 HCl 短 T_2 ; (d) 第 15 天加入 HCl 长 T_2

3.4 本章总结

本章对不同影响因素对 PVA 溶液的粘度，分子链活动性进行分析，研究了不同条件下氢键聚集状态的变化。本章对不同干燥温度下 PVA 原料进行分析，通过对不同干燥温度下的 PVA 进行 DSC 和 WAXS 测试我们可以发现随着干燥温度的降低 PVA 原料的结晶度降低，同时发现高结晶度 PVA 原料的溶解后粘度更高，说明氢键间作用更强；利用不同温度配置相同浓度的 PVA 溶液，我们发现在高温下溶解的 PVA 溶液粘度更低，PVA 分子内以及分子间氢键被破坏的更加充分。此外，我们利用核磁设备研究了储存时间以及储存温度对 PVA 溶液的聚集状态的影响我们发现，随着时间推移 PVA 溶液整体横向弛豫时间变短，

在高温下储存可以减慢这种效应，代表低温下储存更易形成更稳定更致密的氢键网络。同时我们研究了不同酸对 PVA 原液聚集态的影响，通过对流变数据的分析可以发现在加入 HCl 后 PVA 溶液的粘度出现降低的现象，而加入 H₂SO₄ 的 PVA 溶液粘度出现升高，通过对 T_2 时间的分析我们发现在加入 HCl 低流动性下水的弛豫时间升高，加入 H₂SO₄ 的相反，代表加入 HCl 破坏了 PVA 水溶液中的氢键，而加入一定量的 H₂SO₄ 对溶液中氢键网络的形成有一定的促进作用；对加入不同酸的 PVA 溶液进行储存，我们发现随着时间的变化加入酸后的 PVA 溶液凝胶化的过程较纯 PVA 溶液有所加快，加入 H₂SO₄ 较加入 HCl 的效果更为显著。通过对不同溶解条件下 PVA 溶液聚集状态的分析，能够为后续的流程加工提供有力的指导。这些分析结果有助于优化流延加工过程中的溶液配制和工艺参数，从而提高加工效率和产品质量。

第4章 聚乙烯溶液流延过程中的结构演变

4.1 引言

从日常消费品到高性能显示器、可再生能源和生物医学工程等领域的先进技术，聚合物薄膜已经成为各种应用的重要材料^[80, 81]。聚合物薄膜的主要加工方法有铸造、吹塑、涂布、层压和压延。^[82, 83]其中流延加工主要分为熔融挤出和溶液流延两种方式，熔融加工方法通常用于熔体的加工，但部分高分子的加工窗口小，在熔融挤出的过程中可能容易出现发黄降解的现象^[84, 85]，溶液加工的优势在于可加工厚度更小，透明度高，内应力小，薄膜厚度均匀性好等特点^[11, 86-88]，因此常用于 PVA、TAC、PI 等光学膜的加工。流延加工过程是一个复杂的过程，溶液流延的过程中主要涉及溶解、熔体传送、挤出、冷却定型、挥发干燥、牵引、收卷等多个步骤，从溶液状态到干燥的膜片这一阶段，是一个在含有拉伸、温度、风场等多个非均匀外场作用下的多尺度结构快速演化的非线性、非稳态的传热传质过程^[30, 70, 89, 90]。在这个复杂的过程中是一个由过冷度和过饱和度驱动的快速凝胶化，相分离的挥发过程，涉及分子链的结晶排布过程薄膜会经历从溶液到具有高结晶度的状态^[26, 91-93]。

全面了解整个溶液流延过程的物理机制对于优化工业制造至关重要。众多研究者致力于阐释聚合物溶液溶胶-凝胶转变的物理机制。Kawanishi 等人^[43]指出，PVA 的凝胶化源于网络的形成，这一过程可通过聚合物链氢键缔合、液-液相分离（通过 spinodal 分解）以及聚合物结晶三种现象实现。Krajenta 等人^[94]的研究表明，在等温或非等温条件下，降低大分子纠缠密度可加速结晶过程，并提高晶体完善度。Konishi 等人^[95]观察到，在玻璃化转变温度附近，结晶过程中会出现球状聚集现象，并探讨了高过冷度下中间相对结晶的影响。Miao 等人^[96]发现，最大过饱和度对 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO) 生长形态的演化具有显著影响。以往研究多从宏观角度出发，例如通过控制溶液干燥速率调整 PMDA-ODA 分子链排布以调控薄膜双折射性能^[97]，研究 PBT 在不同温度下的球晶生长速率及其与板层厚度的温度依赖性^[95]，Chen 等人^[38]发现，PVA 溶液的初始浓度会影响薄膜的浓度分布，甚至导致明显的皮芯结构。尽管大多数研究受限于单变量参数控制策略和宏观测量尺度，但在工业条件下，准确复制连续挤压流延过程的干燥动力学仍面临重大挑战。

PVA 薄膜因其良好的厚度均匀性、延展性和透光性等特性，成为偏光片基膜的优质选择。流延法生产的薄膜常用于偏光片基膜，成膜后通常会进行单轴

或双轴拉伸工艺。在玻璃化转变温度 (T_g) 以上拉伸时, 分子链或链段会沿外力方向重新排列, 从而形成取向结构, 显著提升薄膜的机械、光学和热性能, 使其更好地满足偏光片的高性能需求。

通过单轴拉伸以及对适当的工艺参数进行控制, 可以显著提高 PVA 薄膜的结晶度和机械性能, 使其在工业应用中具有广泛的应用前景。Tian 等人^[98]的文章中表明结晶度的变化与分子链的运动能力和取向度密切相关。通过合理控制拉伸温度和拉伸比, 可以优化 PVA 薄膜的结晶度, 从而提高其机械性能。在较低温度下进行拉伸 (100 °C), 由于低温下高分子链的活动性不高, 拉伸有助于 PVA 链规整性的提高, 取向也会有所增加。在高温下进行拉伸, 高分子链在高温下活动性增强, 可能导致高分子链的解取向, 结晶度和取向程度可能会有所降低。随着拉伸比的增加, PVA 分子链沿拉伸方向的取向度显著提高, 结晶度也会逐渐增加^[98]。但是这些研究大多集中在晶区^[99], PVA 薄膜作为半晶聚合无定形区域的自由体积的变化也非常值得关注因此我们采用正电子湮没设备原位采集了拉伸过程中无定形区域的变化。

本工作中, 我们首次采用实验室自主研制的原位流延装置与 WAXS 联用。对不同温度 and 不同牵引比 (TUR) 下 PVA 溶液流延加工过程进行了研究。根据 WAXS 结果我们获得了 PVA 流延吹膜过程中详细的结构参数, 通过对结晶度的变化和初始结晶情况的统计, 解耦了温度和 TUR 对流延过程中 PVA 溶液结晶情况的影响, 解析了各个参数在流延中的作用; 同时结合拉伸仪器、扫描电镜、红外等一系列设备对其性能进行了表征, 为 PVA 薄膜加工的理论研究提供了重要指导, 还为产业化发展提供了关键参考依据。

4.2 实验部分

4.2.1 实验原料

实验所用聚乙烯醇为皖维公司提供的商业用料, PVA 聚合度为 2400, 醇解度为 99%, 甘油作为增塑剂, 利用去离子水溶解 PVA。通过液体 ^1H 核磁共振波谱 (JNM-ECZ600R/S1 600MHz) 分析, 显示了 PVA 分子具有等规 (mm) = 0.20, 无规 (mr) = 0.51 和间规 (rr) = 0.29 的三元立构规整度。

4.2.2 测试仪器

(1) X 射线散射 WAXS 测试

在 SSRF 的 BL10U1 线站, 原位采集 PVA 溶液流延过程中 WAXS 数据; 原位 WAXS 信息采集由 Pilatus 1M 探测器 (由 981×1043 个像素点组成, 像素

点的尺寸为 $172 \times 172 \mu\text{m}^2$) 获得。流延过程中样品距离探测器距离为 473.8 mm, 原位数据采集每个数据点采集时间为 5s, 位移平台移动速度为 2.5 mm/s, 每采集一个数据点对应移动 12.5 mm。

在 SSRF 的 BL16B1 线站, 采集成膜后 WAXS 数据。

(2) 差示扫描量热测试 (DSC, 美国 TA 公司 Q2000)

利用高温高压坩埚, 以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的温度, 将样品从 40°C 加热到 180°C , 采用两种降温模式一种是快速冷却至目标温度, 保温一段时间, 观察目标温度下等温结晶过程; 另一种以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 将样品冷却至 0°C , 观察不同固含量条件下初始出现结晶的温度。然后 Origin 软件对热流密度进行分析。

(3) 旋转流变仪 (DHR-2 美国 TA 公司)

对 PVA 溶液进行小幅震荡剪切测试。利用 25 mm 平板对溶解后的 PVA 溶液进行小幅振荡剪切的时间模式 (Oscillation Time)。

(4) 万能拉伸机

实验过程中拉伸速率为 60 mm/min。

(5) 单轴拉伸样品的原位正电子湮没寿命 (PALS) 测量的实验装置

(6) 扫描电子显微镜 (SEM, NEON 40 EsB CrossBeam, ZEISS, 德国)

在 PVA 薄膜断面分析前, 需要利用液氮对其进行脆断, 测试前需喷金 10 秒。测试电压为 3 Kv。

(7) 德国 Bruker 红外光谱仪

采用衰减全反射 ATR 模式, 探测深度为 $0.48\text{--}4.8 \mu\text{m}$ 。

(8) 透光度/雾度测定仪 (SGW-820)

测量成膜后 PVA 薄膜透光率以及雾度。

4.2.3 实验步骤

流延前依次向高温高压反应釜中加入提前称量好的 PVA、甘油、水, 利用搅拌桨将物料混合均匀, 并将反应釜温度从室温逐步升温至 150°C , 在高温高压下充分溶解, 在充分溶解后通过降低搅拌桨转速以减小反应过程中的气泡, 并将温度逐步降低至 95°C 开始流延。PVA 溶液依次通过熔体泵, 挤出机, 到达口模处。成膜过程在钢带上进行, 通过改变不同钢带温度, 和牵引速度, 制成 PVA 薄膜。干燥温度从 50°C 调整到 95°C , 干燥温度的精度为 $\pm 1^\circ\text{C}$, 牵引速度可以从 $375 \text{ mm}/\text{min}$ 调整到 $1875 \text{ mm}/\text{min}$ 。大多数研究者利用 WAXS 的透射模式, 来检测物体内部的结构信息, 或者采用掠入射模式探究纳米尺度下薄膜表面信息^[100-103], 然而在流延的过程中, 薄膜会紧贴在钢带表面, 为此我们通过倾斜平台可以将整个钢带倾斜一个角度, 让 X 射线可以探测到微米级别

钢带表面的 PVA 薄膜的结构信息。

同步辐射原位实验是将在线流延装置安装在上海光源 BL10U1 光束线站里进行的，实验过程中 X 射线的 $\lambda=0.124 \text{ \AA}$ 。为了探测 PVA 溶液流延过程中的结构变化，设计了一套可以移动以及倾斜的移平台的钢带流延，线站流延现场装置如图 4.1 (a)。设备具体细节如第二章所示，在流延成膜的过程中，探测器位置不发生改变，但探测位置随位移平台的运动进行改变。采用低角度入射的方式以获取流延过程中钢带表面的 PVA 的结构信息，实验过程中倾斜平台倾斜角度为 1.3° 具体光路图如图 4.1 (b) 所示。实验过程中流延腔体内的温度和湿度信息由安装的红外测温探头和温湿度变送器获得。

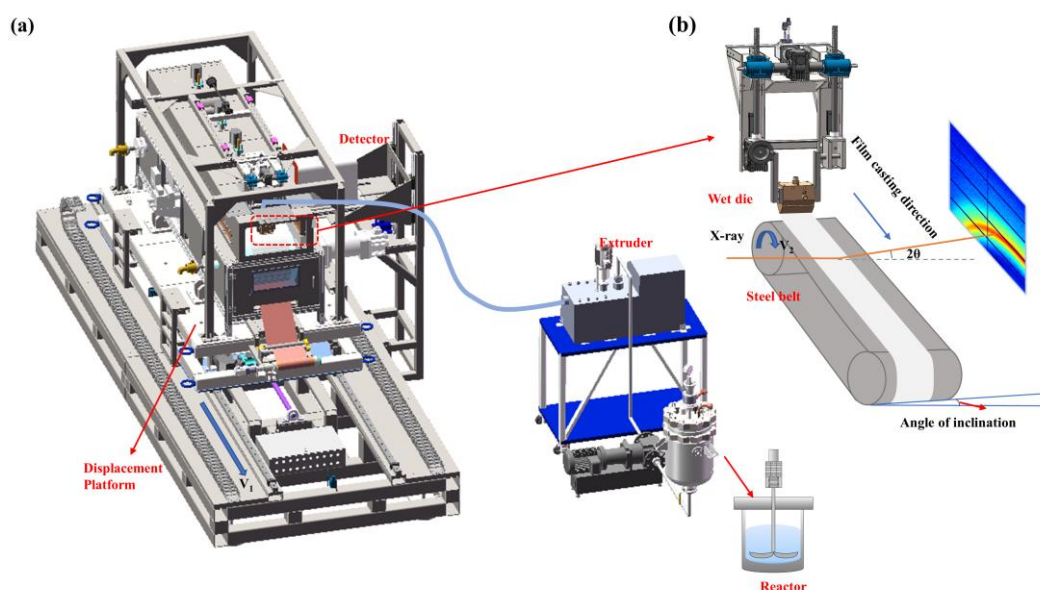


图 4.1 同步辐射 X 射线检测 PVA 溶液流延 3D 图

(a) 钢带流延 3D 图, (b) PVA 流延光路图

4.2.4 数据处理方法

(1) WAXS 数据处理

通过减去背底散射后的二维散射模式的全积分，可以得到不同干燥数据下的 WAXS 一维图谱，通过对一维曲线的分峰拟合可以得到结晶度数据，结晶度由以下方程定义：

$$x_c = \frac{\sum A_c}{\sum A_c + \sum A_a} \times 100\% \quad (4.1)$$

其中结晶区域的面积之和为 A_c ， A_a 为无定形区域面积，所有晶体衍射峰的面积之和与积分曲线总面积的比值的即为结晶度 χ_c 。

通过对 WAXS 的方位角积分还可以获得材料的取向程度。其取向度 (f)

可以通过下面公式获得：

$$f = \frac{3 \langle \cos^2 \varphi \rangle - 1}{2} \quad (4.2)$$

$$\langle \cos^2 \varphi \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} I(\varphi) \sin \varphi \cos^2 \varphi d\varphi}{\int_0^{\pi/2} I(\varphi) \sin \varphi d\varphi} \quad (4.3)$$

其中， φ 为分子链轴方向与参考方向之间的夹角，取向参数 $\langle \cos^2 \varphi \rangle$ 根据 (101) 晶面随方位角 φ 变化的方位角积分曲线 $I(\varphi)$ 获得。（完全平行于参考方向时， $f=1$ ；完全垂直于参考方向时， $f=-0.5$ ；当体系中的分子链是随机取向时， $f=0$ 。）

对拉伸比、含水量和结晶度的数据进行了相关性分析。皮尔逊系数主要用来衡量两组数据集间的线性关系。其值范围为-1 到 1。相关系数的绝对值越接近 1，相关性越强。

(2) PALS 数据处理

对于 PALS 数据的有限寿命进行分析。分析过程中使用了 LTv9 程序，并将光谱拟合为三个寿命组分： τ_1 ， τ_2 ，和 τ_3 ，分别对应于 I_1 ， I_2 ，和 I_3 的强度。 τ_1 ：最短的寿命组分，可以约等于正电子素 (p-Ps) 的湮没寿命。 τ_2 ：中等的寿命组分，可以对应于正电子的自由湮没。 τ_3 ：最长的寿命组分，可以看作源于正电子素 (o-Ps) 在自由体积孔洞中的湮没，反映了非晶区域的微观结构信息。

自由体积孔通常被模拟为无限深的球形势阱。根据球形模型 (Tao-Eldrup 模型)，可以从 o-Ps 寿命 (τ_3) 计算自由体积孔半径 (R)：

$$\tau_3 = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{R}{R + \Delta R} - \frac{1}{2\pi} \sin \left(\frac{2\pi R}{R + \Delta R} \right) \right]^{-1} \quad (4.4)$$

其中 ΔR (自由体积孔表面均匀电子层的厚度) 是一个经验常数，对于分子固体来说是 0.1656 nm。

4.3 数据分析及结果

4.3.1 离线样品 DSC 以及流变结果

在 PVA 溶液流延过程中是一个多重外场耦合作用的结果，单一变量对初始结晶状况的分析如图 4.2 所示。

首先在固含量不变的情况下，使 PVA 溶液在封闭系统下进行热性能测试。对不同固含量下 PVA 溶液进行缓慢降温实验，对其初始结晶温度进行分析，结

果如图 4.2 (a)所示。开始结晶温度通过最初偏离基线的点进行判断,随着固含量的升高(固含量越高表明过饱和度越高)初始出现结晶性号向高温移动。对不同固含量的 PVA 溶液在不同温度下进行等温实验,结果如图 4.2 (b)所示。从温度的影响来看,随着温度降低,分子链活动性减弱,结晶过程的持续时间更长,即从开始结晶到结晶结束的时间跨度更长。从固含量的影响来看,固含量越高,过饱和度越高,相同温度下结晶开始的时间越早。

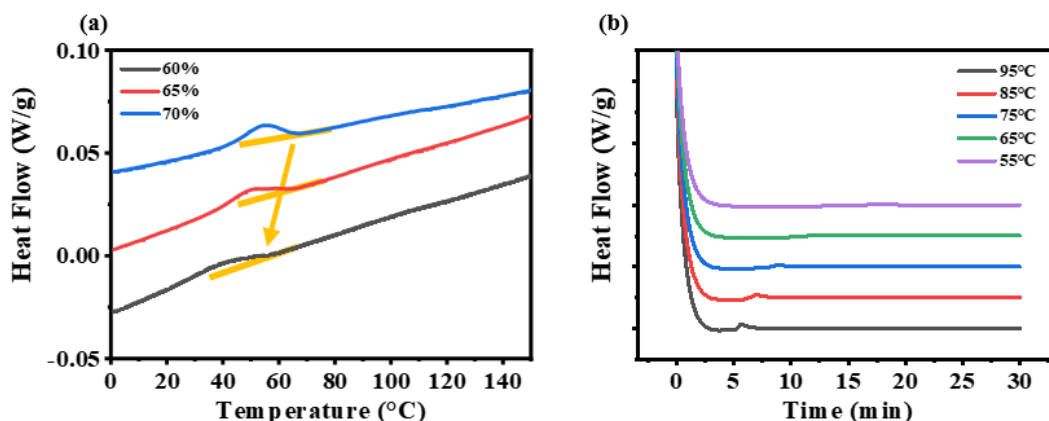


图 4.2 DSC 检测 PVA 溶液热力学曲线

(a) 不同固含量条件下, PVA 溶液降温条件下热力学信息, (b) 固含量为 65% 情况下不同温度下等温结晶热力学信息

其次,通过平板剪切流变实验近似模拟实际生产,探究时间对 PVA 溶液的凝胶化过程的影响,结果如图 4.3 所示,在 55 °C 条件下,随着时间的推移,溶剂逐渐挥发,凝胶网络的强度不断增加,我们可以观察到在 5 分钟后储能模量 (G') 从一开始的小于损耗模量 (G'') 到大于 G'' ,溶液状态由此转变为凝胶状态。在此过程中,随着时间的推移 PVA 溶液的粘度不断增加,损耗角正切值 ($\tan\delta$) 逐渐降低,整个凝胶化过程与水分的挥发和时间的推移密切相关。

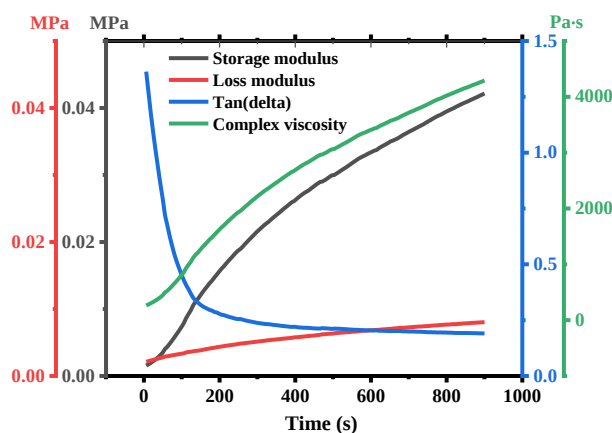


图 4.3 55°C 下 PVA 溶液流变信息

55 °C 条件下 PVA 溶液 G' , G'' , η , $\tan\delta$ 值随时间变化曲线

4.3.2 在线 WAXS 数据分析

为了更贴近实际工业生产中 PVA 薄膜的工艺流程，我们采用 20 L 反应釜和钢带尺寸为 300×5256 mm 的原位流延装置进行流延实验，并采集了原位实验中的 X 射线散射图谱。图 4.4 (a-b)展示了不同温度不同 TUR 下具有代表性的流延二维宽角（WAXS）图。其中，流延方向沿着水平方向（牵引方向）被定义为子午线方向。图 4.4 (a)为 PVA 溶液在 95 °C、不同 TUR 情况下流延过程中的代表性二维宽角散射图。在 95 °C条件下，初始结晶信号出现的时间随着 TUR 的降低而增加。图 4.4 (b)为 PVA 溶液在 TUR 为 3.66 的情况下不同温度流延过程中具有代表性的二维宽角散射图，可以看到随着温度的降低初始出现结晶信号的点出现了转折，在 85 °C和 75 °C的情况下最先开始出现结晶信号。为了准确判断结晶的起始，我们选取了各实验条件下初始结晶信号（WAXS 峰更为明显）对应的 1D WAXS 曲线，如图 4.5 所示。结合 4.4 (a-b)来看，在高温高 TUR 条件下，弥散的圆环逐渐转变为明显的尖锐结晶环，且随着时间推移，尖锐结晶环的边缘愈发清晰，同时弥散圆环也向更低角度区域收拢。而在低温低 TUR 条件下，弥散圆环中出现的边界清晰的结晶环信号相对较弱，随着时间推移，弥散圆环向更低角度收拢的信号增强，但尖锐结晶环的信号强度在长时间内并无明显变化。对比之下，高温高 TUR 条件下的结晶速度更快。

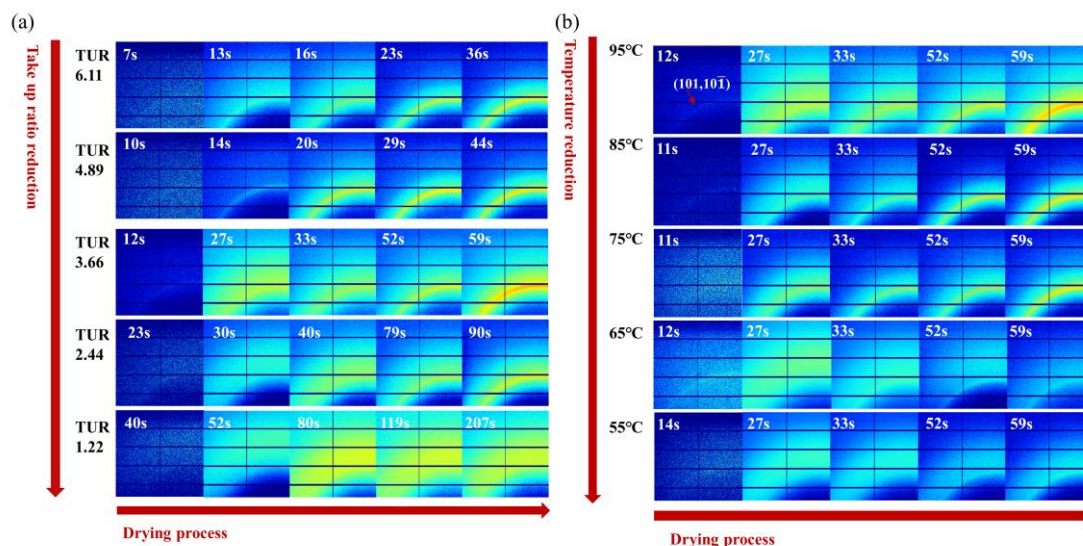


图 4.4 不同温度不同拉伸比情况下 PVA 流延过程中 2D WAXS 图像
(a) 95 °C (b) TUR 3.66

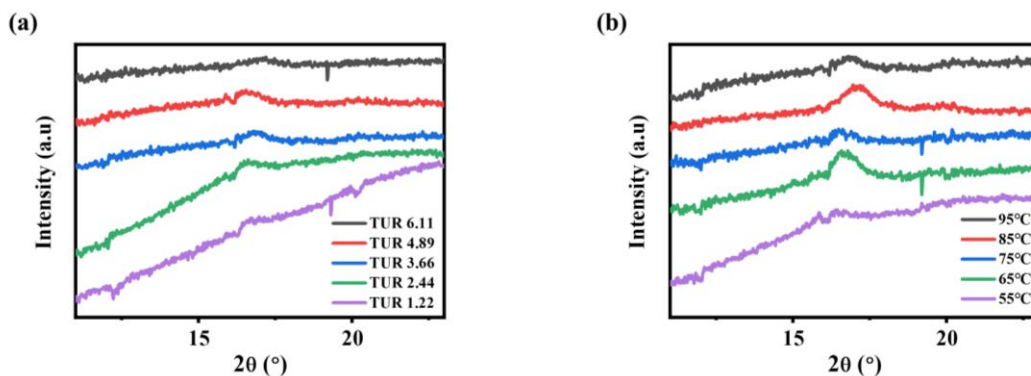


图 4.5 初始出现结晶信号点 1D WAXS 图像

(a) 95 °C 下不同拉伸比; (b) TUR 3.66 不同温度

在不同冷却辊温度下实时采集的 WAXS 一维数据图如图 4.6 (a-f)所示, 在距离口模较近的位置处为连续的聚乙烯醇溶液信号, 随着时间的增加在 22.5° 附近代表水的宽峰逐渐降低象征着含水量降低^[104, 105], 在 16°左右范围内代表无定形的宽峰信号逐渐明显; 随着逐渐远离口模, 出现可以分开的无定形的信号, 到最终出现边界清晰的结晶信号。随着温度的降低, 水溶液的挥发受到抑制, 结晶信号的出现变慢; 对比不同 TUR 情况下, 随着 TUR 的降低, 薄膜厚度增加, 水分向外迁移的速度变慢, 相应过饱和度的升高变慢, 结晶速率也出现降低。可以发现随着代表水的峰面积逐渐降低, 成膜过程中伴随着水分的挥发, 代表结晶信号的(100), (101/10 $\bar{1}$)和(200)晶面的信号越来越明显^[106]。

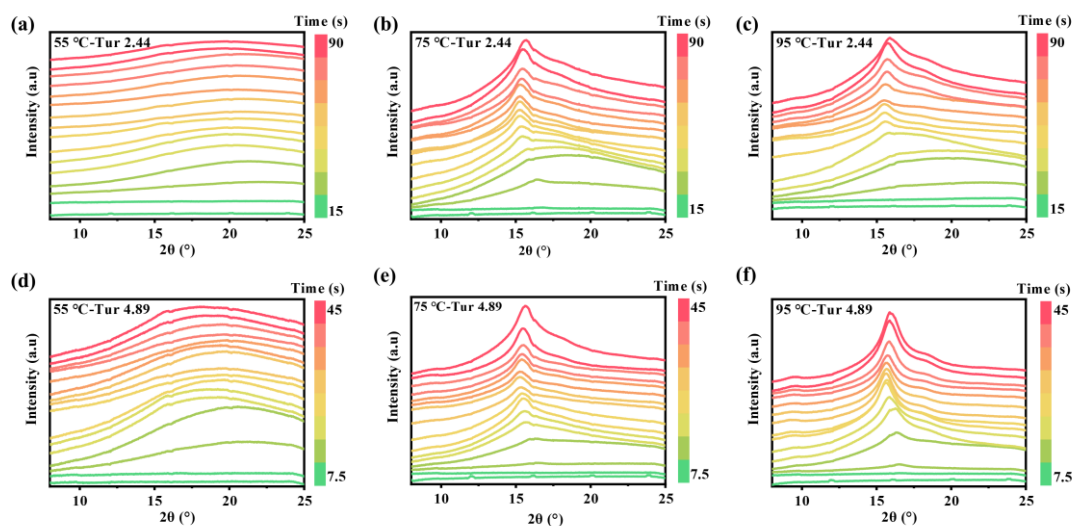


图 4.6 具有代表性不同阶段钢带流延 PVA 溶液过程中 WAXS 强度分布与接触时间

(a-c) TUR 2.44(55, 75, 95 °C); (d-e) TUR 4.89(55, 75, 95 °C)

通过对 PVA 成膜过程中结晶曲线进行高斯拟合, WAXS 的分峰拟合曲线如

图 4.7 (f)所示, 计算了不同温度下 PVA 溶液的结晶度随时间变化的趋势, 如图 4.7 (a-e)所示。在同一张图片上对比了不同 TUR 情况下结晶度随时间的变化, 在高温高 TUR 的情况下结晶度增长迅速, 低温和低 TUR 对应水分迁移率降低和厚度的增加, 随着 TUR 和温度的不断降低, 结晶度增长变慢, 处于低结晶度的时间变长, 在图 4.7(a-e)中当 TUR 为 1.22 的情况下可以明显看到在低温低 TUR 的情况下结晶度长时间不发生明显变化。在 95 °C 下, 当 TUR=1.22 时, 结晶度在 180 s 内保持在 2.5%以下, 且变化有限, 而当 TUR 由 2.44 增加到 6.11 时, 结晶起始时间由 23 s 增加到 7s, 最终结晶度为 10% ~ 20%。

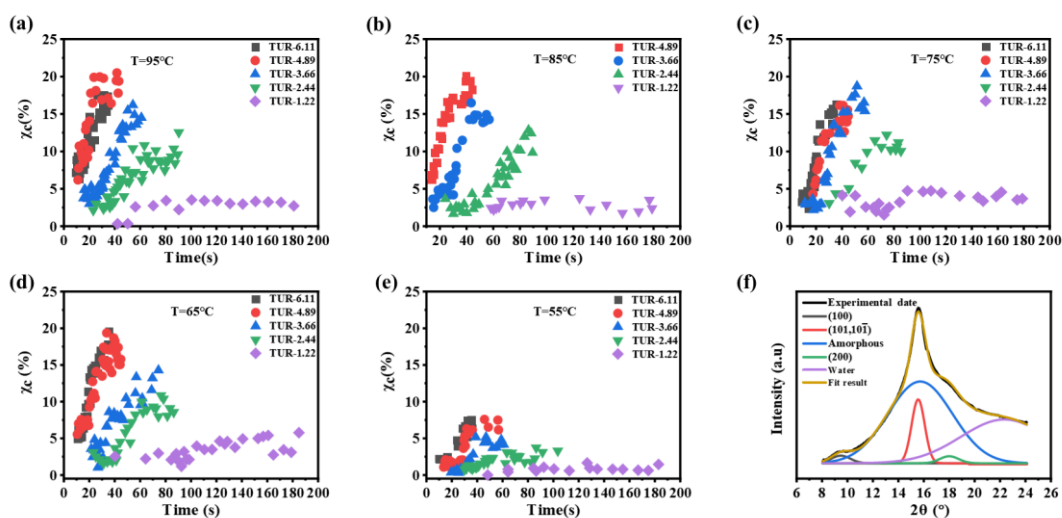


图 4.7 在不同钢带温度不同 TUR 情况下结晶度变化图以及拟合方法

(a) 95 °C; (b) 75 °C; (c) 55 °C (d) 95 °C; (e) 75 °C; (f) 分峰拟合曲线

这种现象可以用两种潜在的机制来解释。首先, 较高的 TUR 对应于 Weissenberg 数升高时聚合物链的变形 ($W_i = \tau \varepsilon$, 其中 τ 表示特征弛豫时间 (劳伦斯或终端弛豫时间), ε 表示应变速率)。 W_i 的增加促进了流动诱导的构象变化和熵的降低, 从而加速了聚合物的结晶。第二种机制涉及高 TUR 时膜厚的减小 (见图 4.8 (f))^[107]。膜厚的降低加速了 PVA 薄膜水分的挥发, TUR 越高过饱和度升高的越快, 也从而起到加速 PVA 溶液的结晶。

在对 WAXS 数据拟合过程中对 PVA 溶液中的含水量数据进行拟合, 含水量计算通过 WAXS 信号中水的无定形峰面积与总面积的比值确定。结果如图 4.8 (a-e)所示, 可以发现在高温下 PVA 溶液的含水量挥发迅速, 并且随着拉伸比的升高, 薄膜最终厚度的减薄, 水分迁移率变高, 但随着温度的降低 55 °C 下可以明显的看到 PVA 溶液长时间保持在高含水量的状态下。并且对最终的厚度进行统计结果如图 4.8 (f)所示。随着 TUR 的增加薄膜的最终厚度逐渐降低。

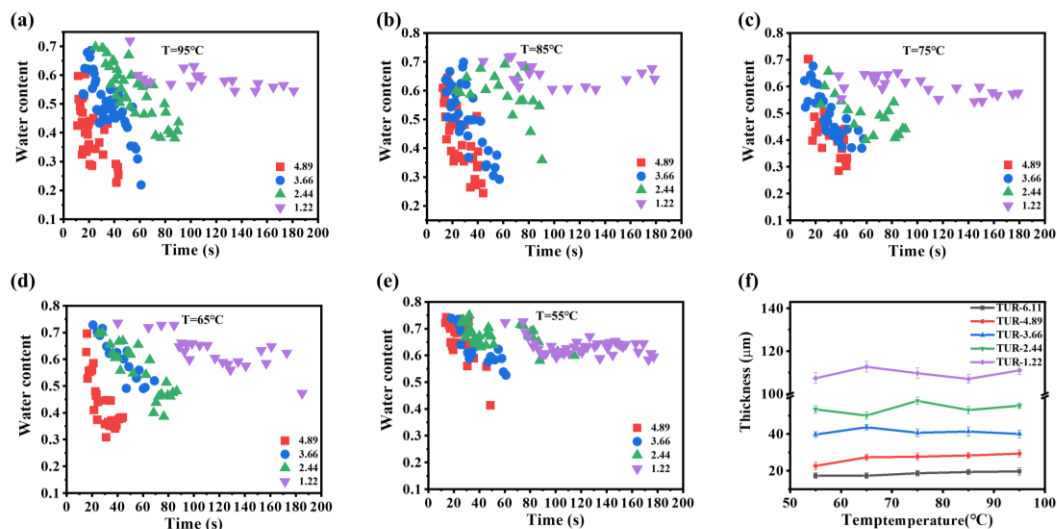


图 4.8 不同 TUR 下 PVA 薄膜含水量变化曲线以及薄膜最终厚度

(a) 95 °C (b) 85 °C (c) 75 °C (d) 65 °C (e) 55 °C (f) 不同温度不同 TUR 情况下薄膜最终厚度

4.3.3 相关性分析

通过 Pearson 系数分析 TUR 和含水量与结晶度的相关性，并对比两者对结晶的影响程度，结果显示含水量对结晶度的影响大于 TUR 的影响。具体而言，在不同温度条件下，含水量与结晶度的相关性表现出显著差异：在 75 °C 时，结晶度与含水量的相关性最强，而在 55 °C 时相关性最弱。从图 4.9 (f) 中可以看出，含水量与结晶度的总体相关性趋势呈现先上升后下降的特征。

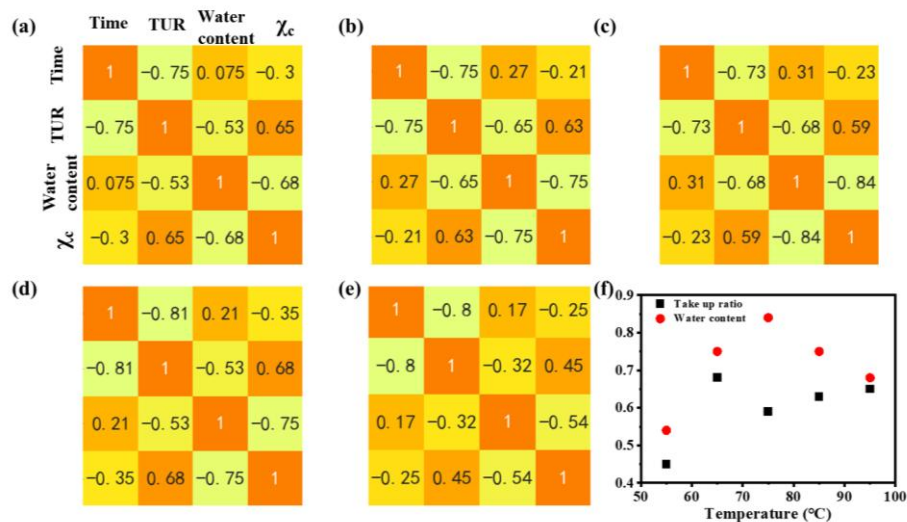


图 4.9 不同温度下 TUR 和水分含量与结晶度的相关性

(a) 95 °C; (b) 85 °C; (c) 75 °C; (d) 65 °C; (e) 55 °C; (f) 相关性图表

4.3.4 流延后 PVA 薄膜 WAXS 分析

对流延结束后的 PVA 薄膜进行 WAXS 测试，成膜后 PVA 薄膜的 WAXS 二维图,如图 4.10 所示。进一步计算不同成膜条件下 PVA 薄膜的取向度。成膜后取向度计算结果如图 4.11 (b)所示。由于成膜过程在溶液状态下进行，取向程度整体较低，最高取向度仅能达到 10^{-2} 量级。然而，在干燥过程中，由于过冷度和过饱和度的影响导致在高 TUR 和低 TUR 情况下 PVA 薄膜是取向度表现出不同的变化趋势。这可能是因为 PVA 分子链的活动性与温度和浓度密切相关：温度越高，分子链活动性越强；浓度越高，分子链活动性越低。具体而言，在低 TUR 情况下，低温下取向更加明显（55 °C 下取向最明显）；而在高 TUR 情况下，高温下取向更加明显（95 °C 下取向最明显）。

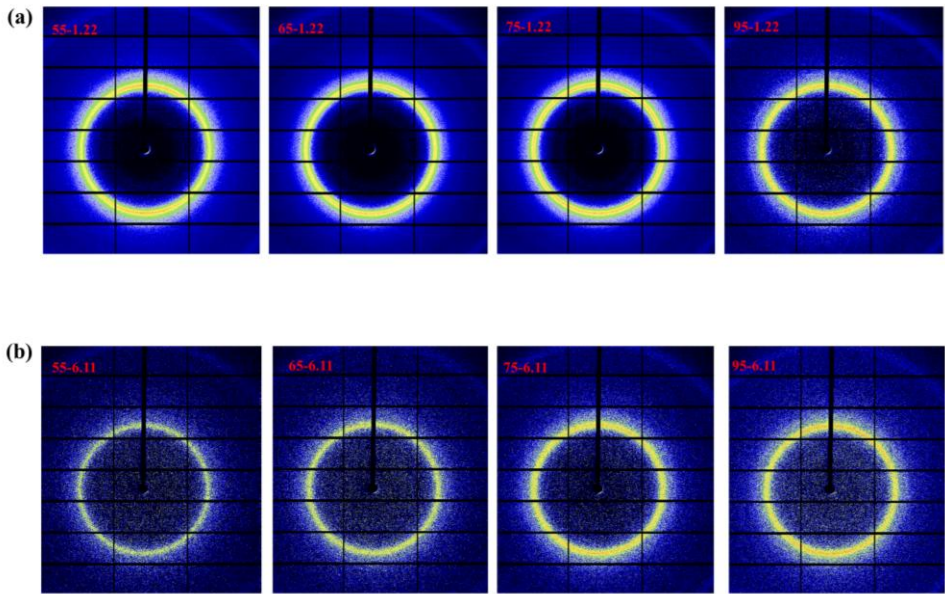


图 4.10 流延成膜后不同温度 PVA 薄膜 WAXS 二维图
(a) TUR 1.22, (b) TUR 6.11

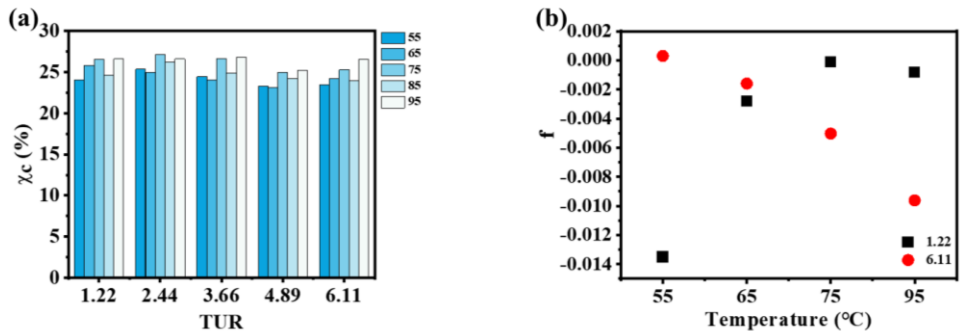


图 4.11 流延成膜后 WAXS 计算结果

(a) 流延成膜后 PVA 薄膜的结晶度数据；(b) 取向计算结果

对于成膜后的 PVA 薄膜的 WAXS 数据进行分析，PVA 薄膜结晶度进行统

计结果如图 4.11 (a)所示,结果表明在不同温度 and 不同 TUR 成膜的 PVA 薄膜最终的结晶度没有显著差异(在 22%~26%之间)。综合来看低 TUR 情况下 PVA 薄膜的最终结晶度会略高于高 TUR 下的薄膜。

4.3.5 SEM 分析

对流延成膜后的 PVA 薄膜进行电镜分析,结果如图 4.12 所示,展示了不同加工条件下 PVA 薄膜断面的 SEM 图像。对比成膜温度对 PVA 薄膜的影响,在 95 °C 和 75 °C 下相同 TUR 的 PVA 薄膜断面 SEM 图显示,在较低成膜温度(75 °C)时,PVA 薄膜的上下表面出现了明显的皮-芯结构。对比 TUR 对 PVA 薄膜的影响,在相同成膜温度(75 °C)下,TUR 分别为 6.11 和 3.66 时,较低 TUR (3.66) 会使薄膜出现明显的皮-芯结构。

结合以往文献^[24, 38],溶液成膜过程中的结皮现象与温度和厚度条件密切相关,如图 4.8 (f)所示。TUR 越大,对应的 PVA 薄膜越薄。成膜过程中,PVA 溶液的结晶与相分离过程与温度和厚度密切相关。在钢带温度和空气表面存在一定温度差异的情况下,表层溶液的温度较贴辊面的温度更低,且表层挥发速率更快。表层的高过饱和和高过冷度会促进 PVA 的结晶,而内部仍处于较低过饱和度和较高温度的状态,从而形成上下表面的温度以及浓度梯度。与空气接触的表层 PVA 结晶速率较贴辊面更快,在温度较低的情况下,溶液的过冷度变大,表层更容易发生结晶,表层也更致密,从而阻碍底层溶剂的挥发。由于流延过程薄膜的厚度对成膜过程中溶剂的挥发也起着至关重要的作用。薄膜越厚,浓度梯度越明显,上下表面的浓度差异也越大,因此在较厚的薄膜和较低温度的情况下(TUR 为 3.66 加工温度为 75 °C)更容易形成皮-芯结构。

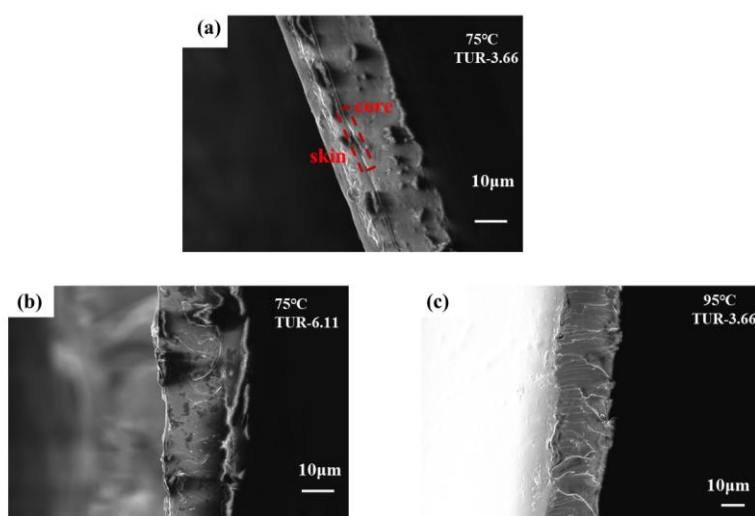


图 4.12 不同温度不同 TUR 下 PVA 薄膜截面图

(a) 75 °C TUR-3.66; (b) 75 °C TUR-6.11; (c) 95 °C TUR-3.66

4.3.6 红外光谱分析

在以往的文献中报道过, PVA 薄膜的结晶度可以通过红外光谱中 1142 cm^{-1} 峰的面积计算。因为 1142 cm^{-1} 处 C-C 伸缩振动峰与 C-O 的伸缩振动相关联, 为 O-C-C 的对称伸缩振动峰, 此外, 1093 cm^{-1} 处的吸收峰也与 C-C 伸缩振动相关, 对应于 O-C-C 的反对称伸缩振动。其中, 1142 cm^{-1} 处的 O-C-C 键对称伸缩振动峰与结晶相相关, 而 1093 cm^{-1} 处的 O-C-C 键反对称伸缩振动峰则与非结晶相相关^[108]。通过对峰面积的比值计算可以得出结晶度。公式如 (4.5) 所示。

$$\chi_c = \frac{A^{1142\text{cm}^{-1}}}{A^{1093\text{cm}^{-1}} + A^{1142\text{cm}^{-1}}} \quad (4.5)$$

我们采用 ATR 模式对 PVA 薄膜进行结晶度的分析, 因为 ATR 模式下红外光谱的探测深度为 $10\text{ }\mu\text{m}$ 左右, 所以我们可以对 PVA 薄膜的内外表面的结晶度进行比较, 结果如图 4.13 所示, A 为贴辊面, B 为非贴辊面, 我们以 1093 cm^{-1} 处为最大高度对红外曲线进行归一化处理, 可以看到外表面代表结晶相的 1142 cm^{-1} 峰的高度较贴辊面更高, 表明外内外表面的结晶度存在差异, 且外表面 (非贴辊面 B 面) 的结晶度更高。

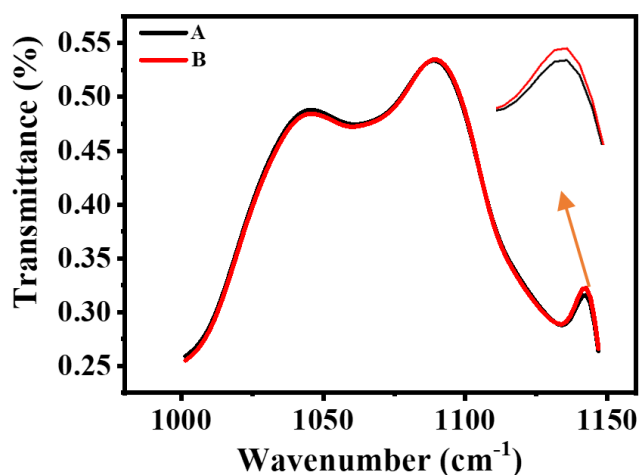


图 4.13 ATR 模式下 PVA 内外表面红外图谱

4.3.7 流延成膜后聚乙烯醇薄膜的力学数据

对流延成膜后的 PVA 薄膜的力学数据进行拉伸实验, 结果如图 4.14 所示, 在万能拉伸机下进行单轴拉伸实验, 薄膜最初都经历了弹性变形, 流延薄膜的模量随着成膜温度的增大而减小。在 $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下制备的薄膜具有最高的弹性模量。随着成膜温度的降低, 薄膜的弹性模量升高。

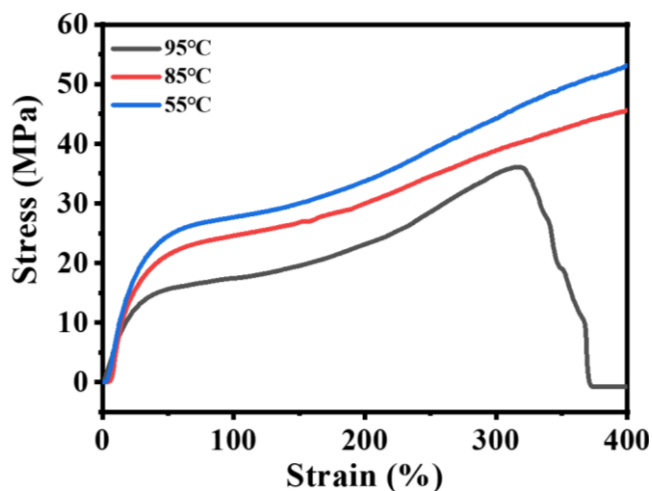


图 4.14 不同温度下流延薄膜力学数据

4.3.8 PALS 数据分析

传统高分子材料大多为半结晶高分子材料，其微观结构由结晶区和非结晶区组成。结晶区具有高度有序的分子链排列，而非结晶区则表现出无序的分子链构象^[109]。在过去几十年间，对高分子薄膜的拉伸行为分析大多集中在结晶区，这是因为结晶区的有序结构对材料的力学性能有显著影响。然而，随着研究的深入，非结晶区的微观结构变化及其对材料性能的影响逐渐受到关注^[110-113]。为了进一步探究 PVA 薄膜拉伸过程中无定形区域的结构演化过程，我们利用了计数率高达 3000 cps 的 PALS 设备，对 PVA 薄膜的连续拉伸过程进行了原位 PALS 实验，并且定量分析了自由体积孔穴的微尺度演化。实验的实物图如图 4.15。

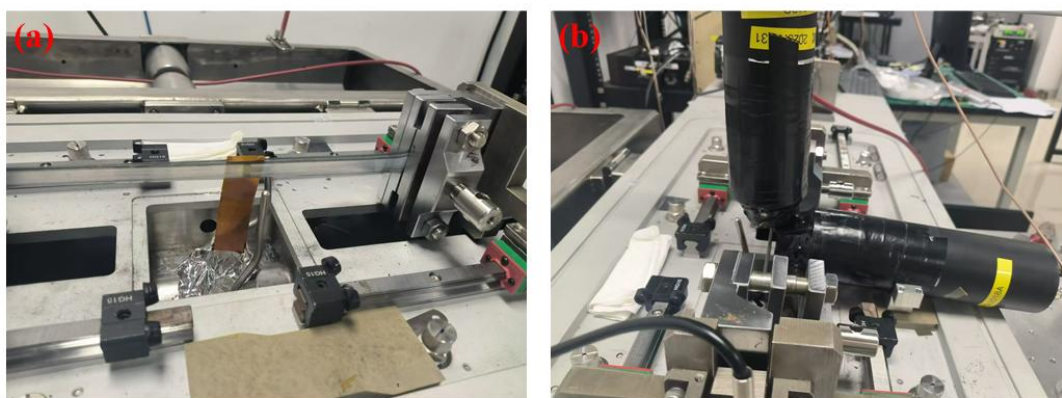


图 4.15 正电子湮灭寿命光谱 (PALS) 设备

(a) 薄膜拉伸设备示意图 (b) 探测信号收集示意图

初始样条的宽度为 20 mm 有效长度为 60 mm 利用拉伸速率为 0.04 mm/s 进行连续拉伸。由于拉伸装置的行程存在极限位置，样条最终没有拉断。在拉

伸过程中，正电子源保持不动,并且完全被试样包围，以确保实验过程中所有的正电子都可以被湮灭。在弹性形变阶段 o-Ps 寿命随应变的增加而增大，表明自由体积孔洞的尺寸增大，数据处理结果如图 4.16 所示。在弹性阶段 PVA 薄膜的自由体积孔洞的平均半径（R）增加，对应正电子的寿命（ τ_3 ）以及孔洞尺寸增加，数量密度（ I_3 ）有明显的下降，表明孔洞可能出现合并的现象；在屈服点附近，正电子的寿命（ τ_3 ）以及孔洞尺寸基本不发生明显变化，数量密度（ I_3 ）也基本不变；可以看到在应变硬化阶段，对应正电子的寿命（ τ_3 ）以及孔洞尺寸也没有明显变化，数量密度（ I_3 ）有一定上升趋势，表明可能会有新孔洞会出现在结晶区和非晶区的边界处形成。可以看出在弹性变形阶段无定形区域的变化比较明显，以及在应变硬化的过程中自由体积孔洞也会有较明显的变化。

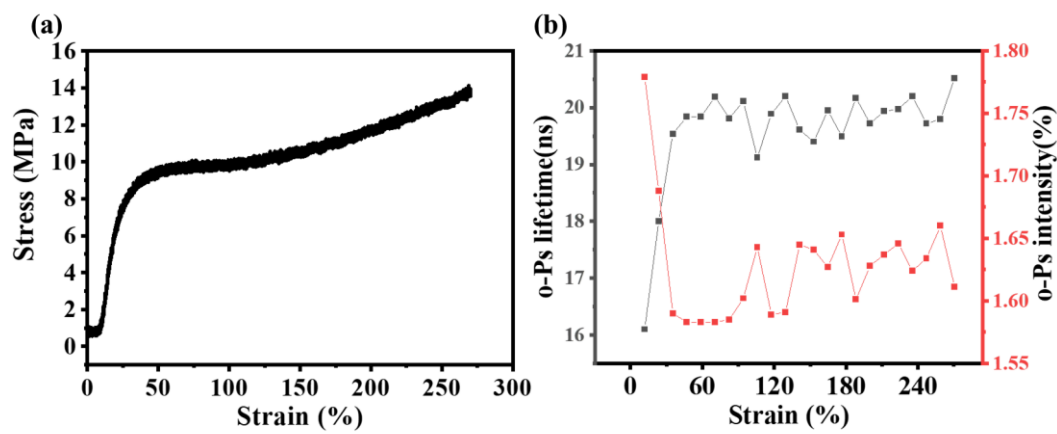


图 4.16 正电子数据分析

(a) 力学曲线；(b) o-Ps 寿命（ τ_3 ）、o-Ps 强度（ I_3 ）随应变变化

4.3.9 雾度及透光度分析

作为偏光片核心基膜材料，经流延工艺成型的 PVA 薄膜在光学性能方面展现出显著优势。对流延成膜后的 PVA 薄膜透光度以及雾度进行检测，该薄膜透光率均超过 91%，同时雾度值可低至 0.88，其关键性能指标可以满足功能膜领域对高透明度和低光散射特性的严苛要求。实验结果如表 4.1 所示。

表 4.1 流延薄膜透光度

温度（℃）	55	65	75	85	95
透光度（%）	91.77	91.59	91.52	91.59	91.78

4.4 讨论

4.4.1 初始结晶信号分析

本文首次对聚乙烯醇溶液在流延过程中的结晶行为进行了实时 X 射线结构研究。对刚开始出现结晶信号的时间点进行统计，结果如图 4.17 所示。以相同 TUR 下 PVA 溶液初始出现结晶信号为一条线，可以发现初始出现结晶信号的点在不同 TUR 的情况下对应的温度不同。结晶的过程主要由两个因素，过冷度和过饱和度，在 TUR 为最高 6.11 的情况下，由于 PVA 溶液的结晶与过饱和度和过冷度密切相关，在高 TUR 情况下，薄膜厚度低，水分迁移速度变快，薄膜贴辊面与空气接触面边界条件挥发迅速，在高温下挥发较低温更加显著，因此在 95 °C 下最早出现结晶信号；随着 TUR 的降低，PVA 成膜过程中挥发速度显著降低并伴随结皮现象的出现，PVA 的结晶过程主要由过冷度主导，在较低温度下最早出现结晶；根据文献可知，高分子链的活动性与结晶密切相关，在高 TUR 的情况下引入了更高的能量，降低了成核的位垒，因此随着 TUR 的降低初始出现结晶信号的点向低温移动。

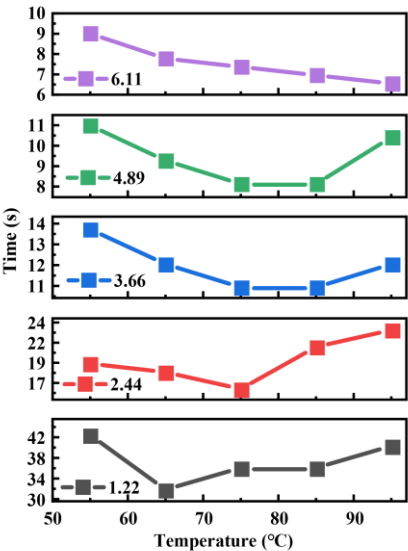


图 4.17 初始出现结晶信号时间统计

4.4.2 机理图

通过对 PVA 溶液在流延过程中的结构演化数据进行归纳总结，主要探究温度和 TUR 两个变量对钢带流延过程中结晶过程的影响，绘制了 PVA 溶液结晶的机理图如图 4.18 所示，在高 TUR、高温情况下，薄膜温度分布更加均匀，相同温度下高 TUR 薄膜对应更高温度和更低的湿度，水分挥发更加迅速，出现结晶信号快，由于在高过饱和度下结晶度在初期增长迅速，在高固含量情况分子

链运动性差，PVA 结晶取向更明显；随着温度降低，挥发变慢，相同时间下固含变低，初始出现结晶信号变缓慢，并且在较低过饱和度下结晶增长速度也相应放缓，并且低固含下链活动性高，取向也变的不明显。在低 TUR，高温情况下，膜厚变厚，薄膜上下表面温差较高 TUR 更明显，温度分布梯度明显，水分挥发受到抑制，固含量较低，最早出现结晶信号由过冷度主导，最早出现结晶信号向低温移动，由于过饱和度较低结晶度在初期增长速度也会变慢，低温下取向较高温下更明显。

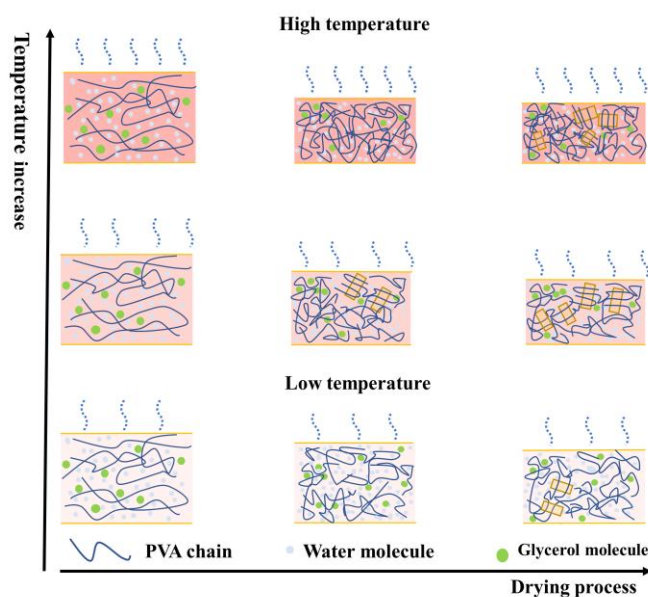


图 4.18 PVA 溶液流延过程机理图

4.5 本章小结

本文首次对聚乙烯醇溶液流延成膜过程中的结晶行为进行了实时 X 射线结构研究。我们利用了一个配备溶解系统，温度控制系统，位移平台以及远程控制系统的对标工业生产的钢带流延设备与 WAXS 联用进行原位数据采集。采用高于掠入射的角度对钢带表面的薄膜信息进行采集，通过对转鼓配套的模温机以及加热板的温度进行调控，控制成膜过程中的环境温度；在模头稳定挤出的情况下，通过对转鼓线速度进行调控，控制成膜过程中的 TUR。

通过对成膜过程中 WAXS 数据的采集，我们获得了不同温度下（95 °C，85 °C，75 °C，65 °C，55 °C）在不同 TUR 下的实时 X 散射信号，同时对成膜完成后的薄膜结晶度以及取向进行分析。结合流延过程中的 WAXS 数据将 PVA 流延膜干燥过程分为三个阶段：第一阶段，流延膜的过饱和度逐渐上升，但没有结晶发生；第二阶段，初始出现结晶信号，第三阶段，结晶度不断上升阶段。

在初始阶段，水分蒸发迅速，过饱和度迅速上升。在第二阶段初始出现结晶信号由过冷度和过饱和度两个因素共同控制，低温以及高 TUR 会导致高过冷度和高过饱和度起到促进结晶的作用，因此初始出现结晶信号会有转折点。在高 TUR 情况下，薄膜上下表面温差小，温度分布均匀，过饱和度主导结晶过程；在低 TUR 情况下，薄膜上下表面温差变大，薄膜出现明显的温度梯队，水分迁移速率变慢，过冷度对结晶影响变大，初始出现结晶信号向低温移动。对成膜后的 PVA 薄膜进行了 SEM 测试以及红外测试，可以发现内外表面存在一定的不均匀性，同时对 PVA 薄膜的力学性能进行了分析，可以发现随着温度的降低，PVA 的拉伸性能更好，为了了解成膜条件是如何影响拉伸过程，我们利用 PALS 手段探究拉伸过程中无定形结构的变化。本章主要考虑厚度导致温度分布以及水分迁移速率带来的影响，在过饱和溶液中流动场是否起到了降低了成核的位垒的作用，过冷度，过饱和度和流动场这些因素的耦合对溶液流延过程中带来的系列问题以及薄膜厚度方向上的不均匀性的具体成因在未来值得得到更多的关注。

第 5 章 总结和展望

5.1 总结

PVA 是一种通过化学合成的水溶性、可生物降解聚合物，具有优异的隔气性能、高强度和柔韧性，因而在光学膜、粘合剂、包装、造纸、纺织、陶瓷等领域得到了广泛应用。然而，与传统聚合物相比，PVA 的熔点与降解温度较为接近，这限制了其在高温加工中的应用。基于 PVA 分子链中丰富的羟基结构，通常以水为溶剂进行溶解。在溶解过程中，氢键的聚集状态对后续加工以及最终产品的性能有着重要影响。因此，我们深入研究了 PVA 溶解过程中不同变量对溶液聚集态的影响。为了进一步探索 PVA 薄膜在工业溶液流延过程中的物理机制，我们自主研发了一套钢带流延设备，并将其与同步辐射技术联用，收集了流延过程中 PVA 的实验数据。具体研究内容如下：

(1) 研制了一套用于同步辐射原位研究湿法流延过程中薄膜结构演化的装置。该装置通过伺服电机驱动，在水平和竖直方向上均实现了高精度的定位和往复运动。通过升降机与倾角传感器的配合，装置能够精确、稳定地控制设备倾角，满足低角度入射的需求。此外，装置与挤出机组件连接后，可与同步辐射联用检测薄膜流延过程中的连续变化。

(2) 利用低场核磁以及流变仪探究了原料的干燥温度、储存条件和酸的种类对 PVA 溶液的粘度、分子链活动性和氢键聚集状态的影响。高结晶度的 PVA 原料溶解后具有更高的粘度，并且在高温下溶解更加有助于 PVA 分子链氢键的打开。同时我们发现加入酸对 PVA 溶液初始的氢键可能会有一定破坏，但随着储存时间的变长加入酸以及低温储存会促进 PVA 溶液的凝胶化过程。这些发现为优化 PVA 溶液的加工和应用提供了重要的理论依据。

(3) 为了进一步探索 PVA 薄膜在工业溶液流延过程中形成的物理机制，我们使用自主研发的钢带流延设备，以模拟工业制造条件，同时结合同步辐射 WAXS 技术进行原位表征。通过与 SSRF 的 BL10U1 工业光束线站联合使用，实现了对 PVA 薄膜形成过程中结晶动力学的实时监测。研究系统考察了温度（55-95 °C）和 TUR（TUR 1.22-6.11）对 PVA 薄膜结晶行为的影响。结果表明，在固定 TUR 值下，结晶开始时间与温度呈现非单调关系，且除 TUR=6.11 外，其他条件下均存在一个典型的温度转折点。这一现象揭示了过饱和度和过冷度在结晶动力学中的竞争性作用：转折点以下，结晶主要由过饱和度驱动；而超过临界温度后，过冷度成为主导因素。这些发现为通过相变途径优化工业 PVA

薄膜加工提供了重要见解，有助于提高薄膜的结构稳定性和性能表现。

5.2 不足和展望

尽管本研究通过在线技术对 PVA 溶液流延成膜过程进行了深入研究，并揭示了温度和 TUR 对干燥成膜的影响，但由于仪器行程问题对低 TUR 下流延成膜的全过程 WAXS 结晶图谱不够完善，同时缺乏对薄膜厚度方向的结构解析，目前仍无法对工业生产中 PVA 基膜厚度结构的非均匀性成因做出充分解释。此外，对不同参数条件下流延成膜后薄膜的力学信息，光学信息等一系列条件探索不够在未来值得更进一步探索加工参数对性能的影响。

未来设备的优化可从考虑开发集成度更高、机械性能更稳定、反馈更迅速的钢带流延设备，同时优化设备设计，使其更便于第三方实验人员操作、观察及数据共享。在测量技术方面，可针对流延过程同时开展时间分辨的 SAXS/WAXS 测量，以实时跟踪薄膜形成过程中从分子到微观尺度的多级结构演变，这对于揭示蒸发结晶中的约束效应至关重要。此外，通过掠入射 X 射线散射（GISAXS/GIWAXS）技术发展深度剖面分析能力，能够有效解决薄膜厚度相关的晶体学梯度及界面有序现象。同时，系统研究更多多组分聚合物/溶剂体系，验证所提结晶范式的普适性，重点关注共混物中竞争相分离的动力学机制。

这些改进将为 PVA 薄膜的结构-性能-加工关系提供从分子到宏观尺度的定量建模基础，最终实现 PVA 溶液流延成膜过程中结构与动力学信息的同步检测原位方法学。在此基础上，进一步探索工业生产中实际问题的成因，如 PVA 流延成膜过程中厚度方向上由浓度差异带来的非均匀性、垂直于薄膜流延方向上的明暗条纹以及薄膜边缘部分翘曲等现象，从而为 PVA 光学薄膜加工提供更系统、更科学的理论指导。

参考文献

- [1] 彭寿, 洪伟, 秦旭升. 我国信息显示关键材料发展战略研究 [J]. 中国工程科学, 2022, 24(4): 85-93.
- [2] Li L, Xu X, Liu L, et al. Water governs the mechanical properties of poly(vinyl alcohol) [J]. Polymer, 2021, 213: 123330.
- [3] Zhang Q, Zhang R, Meng L, et al. Stretch-induced structural evolution of poly (vinyl alcohol) film in water at different temperatures: An in-situ synchrotron radiation small- and wide-angle X-ray scattering study [J]. Polymer, 2018, 142: 233-43.
- [4] Yang Y, Zheng Z, Lin J, et al. Effect of KI concentration in correcting tank on optical properties of PVA polarizing film [J]. Polymers, 2022, 14(7): 1413.
- [5] Song Y, Zhang S, Kang J, et al. Water absorption dependence of the formation of poly (vinyl alcohol)-iodine complexes for poly (vinyl alcohol) films [J]. Rsc Advances, 2021, 11(46): 28785-96.
- [6] 洪震. 2021 年新型显示技术发展趋势和产业展望 [J]. 照明工程学报, 2021, 32(1).
- [7] Zanela J, Casagrande M, Reis M O, et al. Biodegradable Sheets of Starch/Polyvinyl Alcohol (PVA): Effects of PVA Molecular Weight and Hydrolysis Degree [J]. Waste and Biomass Valorization, 2017, 10(2): 319-26.
- [8] Degroot J, Doughty A, Stewart K, et al. Effects of cast film fabrication variables on structure development and key stretch film properties [J]. Journal of applied polymer science, 1994, 52(3): 365-76.
- [9] Zeng S, Li L, Wang Q. Structure-property correlation of polyvinyl alcohol films fabricated by different processing methods [J]. Polymer Testing, 2023, 126: 108143.
- [10] Zhu J, Liu S, Lu Y, et al. A versatile biaxial stretching device for in situ synchrotron radiation small- and wide-angle x-ray scattering measurements of polymer films [J]. Review of Scientific Instruments, 2023, 94(2): 023906.
- [11] Zhang J, Wang Z, Wang Q, et al. Relationship between polymers compatibility and casting solution stability in fabricating PVDF/PVA membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2017, 537: 263-71.
- [12] Berti S, Jagus R J, Flores S K, et al. Antimicrobial Edible Starch Films Obtained By Casting and Thermo-compression Techniques [J]. Food and Bioprocess Technology, 2024, 17(4): 904-16.
- [13] Abdelhamed A H E, Thien G S H, Lee C-L, et al. Solution Casting Effect of PMMA-Based Polymer Electrolyte on the Performances of Solid-State Electrochromic Devices [J]. Polymers, 2025, 17(1): 99.
- [14] Mu Y, Li N, Hang L, et al. Investigation of the Rheological Behaviors of Polymeric Materials in the Film Casting Process through Multiscale Modeling and Simulation Method [J]. Macromolecular Theory and Simulations, 2019, 28(3): 1900001.
- [15] Brem A, Lhost O, Tervoort T A. Influence of Solvent Quality and Crystallization Conditions on the Drawability of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Cast from Solution [J]. Macromolecules, 2020, 53(14): 5957-70.
- [16] Song G, Zhao Z, Peng X, et al. Rheological behavior of tough PVP-in situ-PAAm

- hydrogels physically cross-linked by cooperative hydrogen bonding [J]. *Macromolecules*, 2016, 49(21): 8265-73.
- [17] Ni Q, Ye W, Du M, et al. Effect of hydrogen bonding on dynamic rheological behavior of PVA aqueous solution [J]. *Gels*, 2022, 8(8): 518.
- [18] Zhao X, Wu J, Zhou Y, et al. Fatigue behaviors of physical hydrogels based on hydrogen bonds [J]. *Extreme Mechanics Letters*, 2021, 46: 101320.
- [19] Fu Z-z, Guo S-j, Li C-x, et al. Hydrogen-bond-dominated mechanical stretchability in PVA films: from phenomenological to numerical insights [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2022, 24(3): 1885-95.
- [20] He Q, Zhong Y, Li J, et al. Constructing Kosmotropic Salt-Compatible PVA Hydrogels for Stable Zinc Anodes via Strong Hydrogen Bonds Presheilding Effect [J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, 14(23): 2400170.
- [21] Bi S, Pang J, Huang L, et al. The toughness chitosan-PVA double network hydrogel based on alkali solution system and hydrogen bonding for tissue engineering applications [J]. *International journal of biological macromolecules*, 2020, 146: 99-109.
- [22] Wu D-Q, Fan Z, Zhang Q, et al. Slow magnetic relaxation and proton conduction in a highly hydrogen-bonded dinuclear holmium(III) complex [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2024, 1306: 137874.
- [23] Priyadarsini P, Biswal M, Gupta S, et al. Development and characterization of ester modified endospermic guar gum/polyvinyl alcohol (PVA) blown film: Approach towards greener packaging [J]. *Industrial Crops and Products*, 2022, 187: 115319.
- [24] Li Y, Yu X, Liu C, et al. Inhibition of the Skin-Core Structure in Poly(Vinyl Alcohol) Films by Increasing the Diffusion-Induced Dominated Drying Process [J]. *Macromolecules*, 2023, 56(22): 9175-88.
- [25] Jabbari M, Shojaei Nasirabadi P, Jambhekar V A, et al. Drying of a tape-cast layer: Numerical investigation of influencing parameters [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2017, 108: 2229-38.
- [26] Cheng H, Zhao Y, Wei X, et al. Supercooling and Solvent Depletion-Driven Poly(vinyl Alcohol) Film Formation Mechanism as Elucidated by In Situ Synchrotron Radiation X-Ray Scattering [J]. *Macromolecules*, 2024, 57(4): 1569-80.
- [27] Javan K Y, Sglavo V M. Influence of drying conditions and plasticizer-to-binder ratio on the water-based tape casting of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ [J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2024, 21(3): 1482-92.
- [28] Roorda W E, de Bleyser J, Junginger H E, et al. Nuclear magnetic relaxation of water in hydrogels [J]. *Biomaterials*, 1990, 11(1): 17-23.
- [29] Holloway J L, Lowman A M, Palmese G R. The role of crystallization and phase separation in the formation of physically cross-linked PVA hydrogels [J]. *Soft Matter*, 2013, 9(3): 826-33.
- [30] Liu C, Yu X, Li Y, et al. Flow-induced crystalline precursors in entangled Poly(vinyl alcohol) aqueous solutions [J]. *Polymer*, 2021, 229.
- [31] Mu Y, Hang L, Zhao G, et al. Modeling and simulation for the investigation of polymer film casting process using finite element method [J]. *Mathematics and Computers in Simulation*, 2020, 169: 88-102.
- [32] Pol H V, Thete S S, Doshi P, et al. Necking in extrusion film casting: The role of

- macromolecular architecture [J]. *Journal of Rheology*, 2013, 57(2): 559-83.
- [33] Wong S-S, Altinkaya S A, Mallapragada S K. Drying of semicrystalline polymers: mathematical modeling and experimental characterization of poly(vinyl alcohol) films [J]. *Polymer*, 2004, 45(15): 5151-61.
- [34] Lamberti G, Titomanlio G, Brucato V. Measurement and modelling of the film casting process 1. Width distribution along draw direction [J]. *Chemical Engineering Science*, 2001, 56(20): 5749-61.
- [35] Heinzer M J, Han S, Pople J A, et al. In Situ Tracking of Microstructure Spacing and Ordered Domain Compression during the Drying of Solution-Cast Block Copolymer Films Using Small-Angle X-ray Scattering [J]. *Macromolecules*, 2012, 45(8): 3480-6.
- [36] Sato T. Recent Trends in the Retardation Films [J]. *Journal of the Society of Rubber Industry, Japan*, 2011, 84: 242-9.
- [37] Unsal E, Drum J, Yucel O, et al. Real-time measurement system for tracking birefringence, weight, thickness, and surface temperature during drying of solution cast coatings and films [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2012, 83(2): 025114.
- [38] Li C-x, Chen H, Fu Z-z, et al. Exploring formation rationale of skin-core heterogeneity during PVA solutions evaporation by laser-induced fluorescence analysis [J]. *Polymer*, 2021, 224: 123759.
- [39] Seo J, Choi S, Singh R, et al. Spatial inhomogeneity and molecular aggregation behavior in aqueous binary liquid mixtures [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2023, 369: 120949.
- [40] Arbeiter D, Eickner T, Oschatz S, et al. Physico chemical and phase separation characterization of high molecular PLLA blended with low molecular PCL obtained from solvent cast processes [J]. *Materials Research Express*, 2020, 7(9): 095302.
- [41] Efe G C, Ozaydin F, Ucisik H, et al. Production of ultra-high molecular weight polyethylene-granite composite films by gelation/crystallization [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2016, 125(2): 659-65.
- [42] Bin Y, Ma L, Adachi R, et al. Ultra-drawing of low molecular weight polyethylene — ultra-high molecular weight polyethylene blend films prepared by gelation/crystallization from semi-dilute solutions [J]. *Polymer*, 2001, 42(19): 8125-35.
- [43] Kawanishi K, Komatsu M, Inoue T. Thermodynamic consideration of the sol-gel transition in polymer solutions [J]. *Polymer*, 1987, 28(6): 980-4.
- [44] Turner T D, Corzo D M C, Toroz D, et al. The influence of solution environment on the nucleation kinetics and crystallisability of para-aminobenzoic acid [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(39): 27507-20.
- [45] Ilevbare G A, Liu H, Edgar K J, et al. Maintaining Supersaturation in Aqueous Drug Solutions: Impact of Different Polymers on Induction Times [J]. *Crystal Growth & Design*, 2013, 13(2): 740-51.
- [46] Li X, Wang J, Wang T, et al. Molecular mechanism of crystal nucleation from solution [J]. *Science China Chemistry*, 2021, 64(9): 1460-81.
- [47] Hartge H M, Flöter E, Vilgis T A. Crystallization in highly supersaturated, agitated sucrose solutions [J]. *Physics of Fluids*, 2023, 35(6): 064120.
- [48] Packter A, Nerurkar M. Crystallization in films of polar vinyl polymers—I. Crystallinity of polyvinyl alcohol films prepared by evaporation of aqueous solutions [J]. *European Polymer Journal*, 1968, 4(6): 685-93.

- [49] Welch P, Muthukumar M. Molecular Mechanisms of Polymer Crystallization from Solution [J]. Physical Review Letters, 2001, 87(21).
- [50] Zhao H, Zhang Q, Li L, et al. Synergistic and Competitive Effects of Temperature and Flow on Crystallization of Polyethylene during Film Blowing [J]. ACS Applied Polymer Materials, 2019, 1(6): 1590-603.
- [51] Saalwächter K, Thurn-Albrecht T, Paul W. Recent Progress in Understanding Polymer Crystallization [J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2023, 224(7).
- [52] 殷敬华, 莫志深. 现代高分子物理学 [J]. 北京: 科学出版社, 2001: 70-699.
- [53] 钱人元. 无规与有序——高分子凝聚态的基本物理问题研究 [Z]. 湖南: 科学技术出版社. 2000
- [54] Narita M, Yoneyama H, Matsunaga T, et al. Simultaneous study of anionic polymerization of ϵ -caprolactam and crystallization of polyamide 6 in an isothermal process by in situ WAXS [J]. Polymer Journal, 2019, 52(2): 199-206.
- [55] Hong P D, Chou C M, Chuang W T. Effects of mixed solvent on gelation of poly (vinyl alcohol) solutions [J]. Journal of applied polymer science, 2001, 79(6): 1113-20.
- [56] Bulatova R, Jabbari M, Kaiser A, et al. Thickness control and interface quality as functions of slurry formulation and casting speed in side-by-side tape casting [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2014, 34(16): 4285-95.
- [57] Ngui M O, Mallapragada S K. Quantitative analysis of crystallization and skin formation during isothermal solvent removal from semicrystalline polymers [J]. Polymer, 1999, 40(19): 5393-400.
- [58] Blandin H P, David J C, Vergnaud J M, et al. Modelling of drying of coatings: Effect of the thickness, temperature and concentration of solvent [J]. Progress in Organic Coatings, 1987, 15(2): 163-72.
- [59] Miyazaki T, Hoshiko A, Akasaka M, et al. Structure model of a poly (vinyl alcohol) film uniaxially stretched in water and the role of crystallites on the stress– strain relationship [J]. Macromolecules, 2007, 40(23): 8277-84.
- [60] Li Y, Tao W, Chen W. Evidence for complexation-induced micro-extension of poly (vinyl alcohol) chains in interphase and amorphous domains from solid-state NMR [J]. Soft Matter, 2022, 18(47): 8974-82.
- [61] Ye K, Li Y, Zhang W, et al. Stretch-induced structural evolution of dichromatic substance with poly (vinyl alcohol) at different concentrations of boric acid: An in-situ synchrotron radiation small- and wide-angle X-ray scattering study [J]. Polymer, 2021, 212: 123297.
- [62] 莫志深, 张宏放, 张吉东. 晶态聚合物结构和 X 射线衍射 [M]. 晶态聚合物结构和 X 射线衍射, 2010.
- [63] 张前磊. 高分子薄膜的拉伸加工物理研究 [D]; 中国科学技术大学, 2019.
- [64] Di Sacco F, Solano E, Malfois M, et al. Real-time structural characterization of isotactic polypropylene during cast film extrusion [J]. Polymer, 2023, 276: 125914.
- [65] Ree B J, Zheng B, Abbott A, et al. Mapping Crystallization Kinetics during 3D Printing of Poly (ether ether ketone) [J]. Macromolecules, 2024, 57(6): 2810-7.
- [66] Alhazmi N, Pineda E, Rawle J, et al. Perovskite crystallization dynamics during spin-casting: an in situ wide-angle X-ray scattering study [J]. ACS applied energy materials, 2020, 3(7): 6155-64.
- [67] 赵景云, 昱万程, 陈威. 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 [J]. 高分子学报, 2021, 52(12): 1632-46.
- [68] Liu S, Cheng S, Luo Y, et al. A versatile steel belt casting equipment for in situ synchrotron radiation x-ray scattering measurement of polymer films [J]. Review of Scientific Instruments, 2024, 95(9): 093904.
- [69] Briscoe B, Luckham P, Zhu S. The effects of hydrogen bonding upon the viscosity of aqueous poly(vinyl alcohol) solutions [J]. Polymer, 2000, 41(10): 3851-60.
- [70] Yuan Y, Zhang Q, Lin S, et al. Water: The soul of hydrogels [J]. Progress in Materials Science, 2025, 148: 101378.
- [71] Wu S, Hua M, Alsaid Y, et al. Poly(vinyl alcohol) Hydrogels with Broad-Range Tunable Mechanical Properties via the Hofmeister Effect [J]. Advanced Materials, 2021, 33(11): 2007829.
- [72] Gupta S, Yuan X, Chung T M, et al. Influence of hydrogen bonding on the melt rheology of polypropylene [J]. Polymer, 2016, 107: 223-32.
- [73] Li H, Wang Y, Zhang W, et al. Structure, dynamics, and rheological behavior of associative polymers formed by hydrogen bonds [J]. Macromolecules, 2024, 57(3): 1106-17.
- [74] Zhang Y, Zhao J, Gu Y, et al. A methodology study on the optimal detection of oil and moisture content in soybeans using LF-NMR and its 2D T₁-T₂ nuclear magnetic technology [J]. Agronomy, 2023, 13(4): 1102.
- [75] Shang Y. The melt memory effects in polymer crystallization [J]. Journal of Polymer Science, 2024, 62(11): 2340-54.
- [76] Liu X, Yu W. Role of Chain Dynamics in the Melt Memory Effect of Crystallization [J]. Macromolecules, 2020, 53(18): 7887-98.
- [77] Shigekura Y, Furukawa H, Yang W, et al. Anisotropic Gelation Seeded by a Rod-Like Polyelectrolyte [J]. Macromolecules, 2007, 40(7): 2477-85.
- [78] Potemkin I I, Andreenko S A, Khokhlov A R. Associating polyelectrolyte solutions: Normal and anomalous reversible gelation [J]. The Journal of Chemical Physics, 2001, 115(10): 4862-72.
- [79] Ermoshkin A, Olvera De La Cruz M. Polyelectrolytes in the presence of multivalent ions: gelation versus segregation [J]. Physical review letters, 2003, 90(12): 125504.
- [80] Borges J C, de Almeida Campos L A, Kretschmar E A M, et al. Incorporation of essential oils in polymeric films for biomedical applications [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 269: 132108.
- [81] Zhou L, Liu S, Miao X, et al. Advancements and Applications of Liquid Crystal/Polymer Composite Films [J]. ACS Materials Letters, 2023, 5(10): 2760-75.
- [82] Troisi E M, van Drongelen M, Caelers H J M, et al. Structure evolution during film blowing: An experimental study using in-situ small angle X-ray scattering [J]. European Polymer Journal, 2016, 74: 190-208.
- [83] Ali S, Iqbal O, Ding S, et al. Interaction between the phase separation and flow-induced crystallization process in polyethylene/ethylene-methacrylic acid ionomers (surlyn) blends during the film blowing: An in-situ synchrotron radiation X-ray scattering study [J]. Polymer, 2022, 248: 124819.
- [84] Holden G. Thermoplastic elastomers [M]. Applied Plastics Engineering Handbook. Elsevier. 2024: 97-113.

- [85] Thomas D, Cebe P. Self-nucleation and crystallization of polyvinyl alcohol [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2017, 127(1): 885-94.
- [86] Dodda J M, Bělský P, Chmelař J, et al. Comparative study of PVA/SiO₂ and PVA/SiO₂/glutaraldehyde (GA) nanocomposite membranes prepared by single-step solution casting method [J]. *Journal of Materials Science*, 2015, 50(19): 6477-90.
- [87] Wongtimnoi K, Cavaillé J Y, Chenal J M, et al. Thickness-dependent microstructural and electromechanical properties in polyurethane films obtained by polymer solution casting [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(3): 46981.
- [88] Zhang Y, Zhao K, Qu W, et al. Using celluloses to reinforce the optimized alginate film in wet state: Effect of cellulose types and cooking treatment [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 275: 133328.
- [89] Kisand V, Shulga J, Tätte T, et al. Preparation of structured sol-gel films using tape casting method [J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2007, 137(1): 162-5.
- [90] Mehdi-Sefiani H, Chicardi E, Romero A, et al. Unveiling the Impact of Gelation Temperature on the Rheological and Microstructural Properties of Type A Gelatin Hydrogels [J]. *Polymers*, 2024, 16(13): 1842.
- [91] Ternes S, Mohacsi J, Lüdtkke N, et al. Drying and Coating of Perovskite Thin Films: How to Control the Thin Film Morphology in Scalable Dynamic Coating Systems [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(9): 11300-12.
- [92] Udra S A, Mashchenko V I, Kazarin L A, et al. Gelation in solutions of high-molecular-mass polyacrylonitrile under shear deformation [J]. *Polymer Science Series A*, 2008, 50(12): 1233-7.
- [93] Dunderdale G J, Davidson S J, Ryan A J, et al. Flow-induced crystallisation of polymers from aqueous solution [J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 3372.
- [94] Krajenta J, Polińska M, Lapienis G, et al. The crystallization of poly(ethylene oxide) with limited density of macromolecular entanglements [J]. *Polymer*, 2020, 197: 122500.
- [95] Konishi T, Sakatsuji W, Miyamoto Y. Crystallization through mesophase in poly(butylene terephthalate): Approach from dependence of growth rate on lamellar thickness [J]. *Polymer*, 2017, 119: 160-6.
- [96] Miao S, Jiao F, Wang Y, et al. Regulating the spherulitic evolution of 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one via controlled supersaturation in cooling crystallization: growth mechanism and morphological consequences [J]. *CrystEngComm*, 2024, 26(9): 1303-11.
- [97] Li X, Wang M, Mushtaq N, et al. Colorless polyimide films with low birefringence and retardation: Synthesis and characterization [J]. *Polymer*, 2023, 265: 125579.
- [98] Tian H, Yuan L, Zhou D, et al. Improved mechanical properties of poly (vinyl alcohol) films with glycerol plasticizer by uniaxial drawing [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2018, 29(10): 2612-8.
- [99] Ginzburg B M, Shepelevskii A A, Sultanov N, et al. Supermolecular mobility and new concept of supermolecular organization in oriented semicrystalline polymers [J]. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 2006, 41(2): 357-85.
- [100] Smilgies D-M. Grazing-incidence X-ray scattering of lamellar thin films [J]. *Journal of Applied Crystallography*, 2019, 52(2): 247-51.
- [101] Debiossac M, Roncin P. Image processing for grazing incidence fast atom diffraction [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with*

- Materials and Atoms, 2016, 382: 36-41.
- [102] Qin M, Chan P F, Lu X. A Systematic Review of Metal Halide Perovskite Crystallization and Film Formation Mechanism Unveiled by In Situ GIWAXS [J]. Advanced Materials, 2021, 33(51): 2105290.
- [103] Di A, Schmitt J, Elstone N, et al. In situ X-ray reflectivity and GISAXS study of mesoporous silica films grown from sodium silicate solution precursors [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2022, 341: 112018.
- [104] Yang C, Ladd-Parada M, Nam K, et al. Melting domain size and recrystallization dynamics of ice revealed by time-resolved x-ray scattering [J]. Nature Communications, 2023, 14(1): 3313.
- [105] Pathak H, Späh A, Kim K H, et al. Intermediate range O–O correlations in supercooled water down to 235 K [J]. The Journal of Chemical Physics, 2019, 150(22): 224506.
- [106] Tashiro K, Kusaka K, Yamamoto H, et al. Introduction of Disorder in the Crystal Structures of Atactic Poly(vinyl Alcohol) and Its Iodine Complex To Solve a Dilemma between X-ray and Neutron Diffraction Data Analyses [J]. Macromolecules, 2020, 53(15): 6656-71.
- [107] Sun T, Wang N, Wang C, et al. Effect of hot air temperature and slice thickness on the drying kinetics and quality of Hami melon (Cantaloupe) slices [J]. Scientific Reports, 2024, 14(1): 29855.
- [108] 胡颜刚, 张念, 李桥. 红外光谱法测定聚乙烯醇结晶度的研究 [J]. 工程塑料应用, 2014, 42(9): 73-7.
- [109] Cui K, Ma Z, Tian N, et al. Multiscale and multistep ordering of flow-induced nucleation of polymers [J]. Chemical reviews, 2018, 118(4): 1840-86.
- [110] Huang D, Dong Y, Guo H, et al. Minute-Scale Evolution of Free-Volume Holes in Polyethylenes during the Continuous Stretching Process Observed by In Situ Positron Annihilation Lifetime Experiments [J]. Macromolecules, 2023, 56(12): 4748-59.
- [111] Misheva M, Djourelov N, Dimitrova A, et al. Ultrahigh molecular weight polyethylene free volume hole structure studied by positron annihilation lifetime technique [J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2000, 201(17): 2348-53.
- [112] Misheva M, Djourelov N, Nedkov E. Gamma irradiation effect upon positron annihilation in ultra high molecular weight poly (ethylene oxide) [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2001, 62(5-6): 379-85.
- [113] Yamawaki M, Uesugi N, Oka T, et al. Development of a method for positron annihilation lifetime measurement in thin polyethylene films using a Na-22 source [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2020, 59(11): 116504.

致 谢

首先最应该感谢我的授业恩师李良彬老师，为我提供了来 SMG 学习的机会。在科研工作上，李老师身体力行，严谨认真，全身心投入科研工作，始终以高标准要求自己，不断教导我们：“不要说不能做，要说怎么做”，“Never take the easy way”，这些至理名言值得我永远铭记并一直践行下去。在指导学生上，始终把握每一位学生的研究进度，无论自己的工作有多么繁忙，都抽出时间与我们讨论。其次，我也特别感谢崔昆朋老师三年来对我的谆谆教诲，他对于我的课题付出了海量心血，带领我们完成在线实验，他平易近人的教学态度让我在科研道路上始终能保持积极的心态。同时我也特别感谢郭航师兄，在读研的期间，是郭航师兄在百忙之中抽出时间和我们讨论，在我遇到瓶颈时给予细心的指导，一字一句帮我修改语言、整理文章逻辑和分析数据。然后我还想感谢同组的陈威师兄、叶亚楠师姐、李薛宇师姐、安敏芳师兄、高建伟师兄、许廷雨师兄对我的指导。感谢实验室的詹玉华老师，班主任代晓辉老师，张敏老师对于平时学习生活中的支持与帮助。感谢毕业的聂翠师姐、张前磊师兄、严琦师兄、赵浩远师兄、叶克师兄、吴同师兄、吕长柱师兄、李亚慧师姐、杨二杰师兄、褚朝阳师兄对我科研的指导 and 帮助。感谢朱健和师兄、韩雪晴师姐、黄思齐师姐、何恺凝师姐、陈晓杰师兄、魏晓颖师姐、郭文豪师兄、陈军根师兄、张孟楠师兄、曾鋆师兄、熊雨琪师姐、彭帆师姐、武子硕师兄、冀家乐师兄、黄铮师兄、方星月师姐、谈正起师兄、雷周杭师兄、张寻爽师兄、陈树昱师兄、赵晨皓师兄、刘生辉师兄、陆益敏师姐、朱壮壮师兄、赵怡蕾师姐、徐春蕾师姐、吴磊、李成彦、贺宇、罗宇、吴俊翔、孙灏、刘紫薇、马云青、谢佳宇、王超凡、罗天辰、李窈、张家成、乔梦兰、李怡珂、李文怡、谢孟宇、孙沈阳、徐正丽、刘亮、张裕文雅、黄柳、周灿、薛恒、郭仁毅、何美函、康雯祺、盛世卓、张金鑫、查鑫蒙、Alrayah、Biruk 对我的帮助。特别感谢聂翠师姐、韩雪晴师姐和刘生辉师兄对我科研的特别帮助，他们陪伴我们完成钢带流延的原位实验。感谢我的父母对我学业的全力支持，使我能够不为小事所扰，全身心投入自己科研工作中。

在读期间发表的学术论文与取得的其他研究成果

一、已发表期刊论文

[1] [1] Shenghui Liu ; **Shichao Cheng** ; Yu Luo, et al. A versatile steel belt casting equipment for in situ synchrotron radiation x-ray scattering measurement of polymer films[J]. Review of Scientific Instruments, 2024, 95(9).

二、待发表期刊论文

[1] **Shichao Cheng**, Kunpeng Cui*, et al. Crystallization Behavior in Solution Casting Process of Tough Polyvinyl Alcohol (PVA) Hydrogel Revealed Through Real-Time Synchrotron X-ray Scattering.

Polymer. Major Revision.

三、发明专利申请

[1] 李良彬, 刘生辉, 安敏芳, 刘良宝, 罗宇, **程世超**, “一种用于原位表征实验的流延成膜装备”, 申请日: 2024.06.07, 申请号: CN202410740599。