科学通报
第40卷 第20期 CHINESE SCIENCE BULLETIN 1995年10月

高压结晶聚乙烯的形态结构*

傅 强 黄 锐
(四川联合大学塑料工程系，成都 610065)

关键词 聚乙烯 晶态结构 扫描电子显微镜

60年代中期以来，用高压手段研究聚合物结构与性能一直是世界各国的热点，主要是针对聚乙烯、聚四氟乙烯等材料在0～0.70 GPa压力范围内结晶的结构、形态、相图、伸直链(ECC)形成的机理与生长规律等方法进行了较深入的研究，取得了许多有意义的研究成果[1~4]，发现了一大批新形态和新晶相，这些研究成果无疑是对高分子科学的重大贡献，构成了高分子形态学、结晶学、凝聚态物理的重要基础，也为高分子材料新的成型加工方法和新的应用领域指明了方向.

随结晶压力不同高压结晶聚乙烯出现多种形态结构，通过光学显微镜、高压膨胀计、高压钻石钻槽配合光学显微镜、原子力谱(Atomic force microscopy)等技术的研究表明，高压结晶聚乙烯具有以下一些形态[5~8]：中间相，折迭链晶体(FCC)，伸直链晶体(ECC)，未知结构晶体，叶状晶体，球状结构等，但上述这些形态结构大都是聚乙烯在0～0.70 GPa压力范围结晶的结果. 我们用自制的高压结晶装置和模具，在较好地解决了施压和密封问题后，将聚乙烯高压结晶的压力从0～0.70 GPa扩展到0～2.30 GPa，获得了在以往0.70 GPa压力以内未曾报道的有关晶体结构、形态的新信息和新发现[1]. 本文是用扫描电子显微镜和透射电子显微镜研究高压结晶聚乙烯形态结构的结果.

1 实验部分

1.1 原料

HDPE 5 000 S，大庆石化公司，$MI=0.9$，$\rho=0.956$，$M_\eta=1.0\times10^5$.

1.2 高压装置

高压装置为自制活塞圆筒式，装置示意图见文献[4]. 圆筒内径为8 mm，圆筒长60 mm，腔内温度由调节外电加热圈电压来控制，腔内温度在高压试验前与测试点温度进行描点作曲线校正，误差为 ±2 ℃，腔内压力由经校正的压力表直接读出活塞压力后换算得到，因高压形变和摩擦引起的压力损失忽略不计.

1.3 实验过程

将约2 g HDPE样品放入高压腔内，接通加热电路将样品加热至实验温度，恒温10 min

1994-10-25收稿，1994-12-28收修改稿
* 国家自然科学基金资助项目

1) 傅 强. 聚烯烃在超高压力作用下结晶——聚乙烯伸展链晶体与聚丙烯晶型转变的研究. 成都科技大学博士学位论文，1993. 12

使腔内样品完全熔化，在 3 min 内完成加压至设定压力，样品在实验温度和压力下保持 10 min 后，关掉加热装置，使样品以平均约 1.5 ℃/min 的速率在室温(约 20～23 ℃)中自然冷却．在此过程中压力保持不变．当温度降至 40 ℃时，卸压，取出样品．

1.4 高压结晶试样形态观察

(1)扫描电子显微镜(SEM)观察．将试样于液氮中浸泡 2～3 h 后脆断，对断面进行真空镀金后，在日立 -650 型扫描电子显微镜下进行观察和拍照．

(2)透射电子显微镜(TEM)观察．将试样于液氮中浸泡 2～3 h 后脆断，用 AC 纸在断面上作一次复型，然后在一次复型上用 Cr 和 C 作二次复型，最后溶去 AC 纸，干燥后，在 JEM-100CX 型透射电子显微镜下进行观察和拍照．

2 结果与讨论

2.1 SEM 形貌

图 1(a)为常压结晶的 SEM 照片，形貌为无规分布的孔洞和网状结构，为折迭链晶体形貌．

图 1(b)为 $P=0.75$ GPa、$T=200$ ℃下结晶试样的断面形貌，虽然 DSC 已显示在这种条件下结晶，有伸直链晶体形成[9]，但由于伸直链含量少，因而无法观察到伸直链晶体，仍主要表现为折迭链形貌，但已无孔洞存在．表明结晶趋于规整和完善．

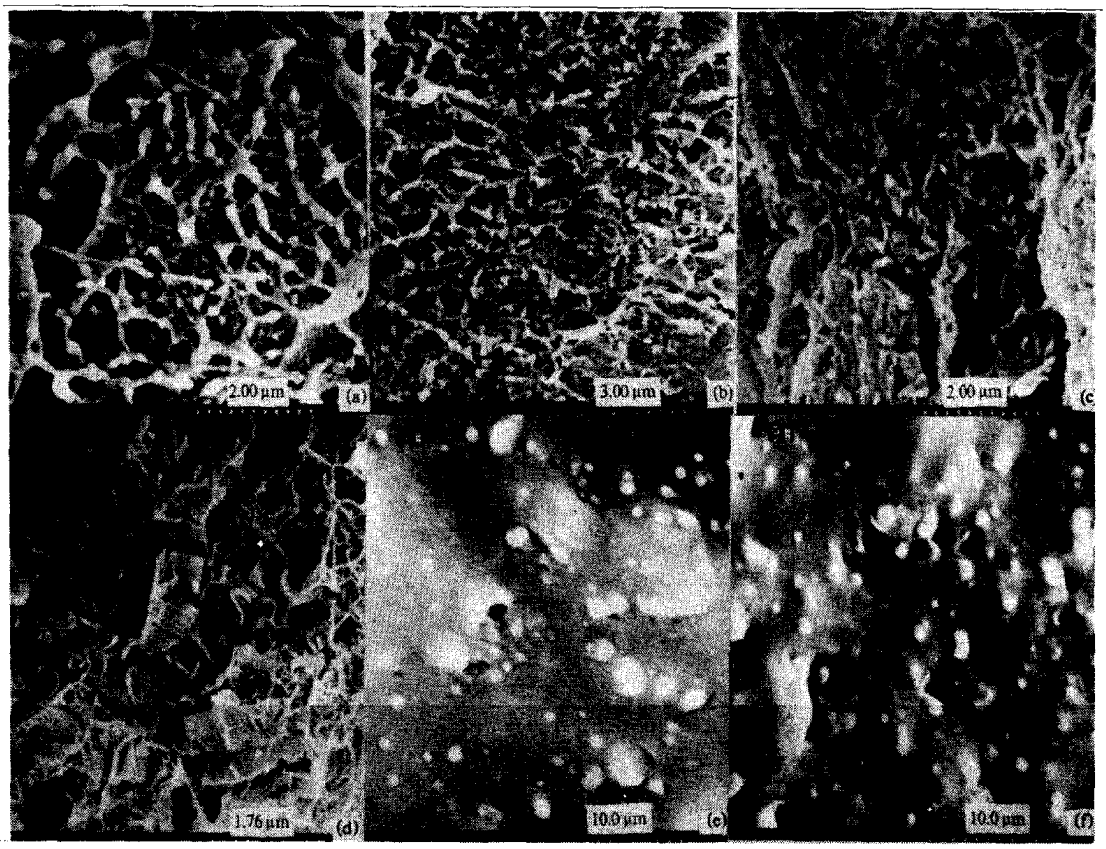

图 1 高压结晶聚乙烯的断面 SEM 形貌

(a)1.01×10^5 Pa, 200 ℃; (b)0.75 GPa, 200 ℃; (c)1.21 GPa, 200 ℃; (d)1.21 GPa, 245 ℃; (e)1.50 GPa, 200 ℃; (f)2.30 GPa, 200 ℃

图 1(c) 为 $P=1.21$ GPa, $T=200$ ℃ 结晶试样断面的 SEM 照片. 由于在这种条件下结晶, 试样的结晶度高, 表现为脆性断裂, 形貌为有序排列的棒状或岩石状, 照片显示的晶片厚度为 0.35 ~ 0.40 μm, 为典型的伸直链晶体尺寸.

图 1(d) 为 $P=1.21$ GPa 和 $T=245$ ℃ 条件下结晶试样的 SEM 照片, 形貌为房屋上的瓦一样一层层有序排列, 照片显示的伸直链晶体尺寸亦为 0.35～0.40 μm.

图 1(e),(f) 为 $P=1.50$ GPa 和 2.30 GPa, 温度为 200 ℃ 时结晶试样断面的 SEM 形貌. 此时只能观察到球状晶粒, 在 $P=1.50$ GPa 时, 晶粒大小为 0.5～3 μm 之间, 在 $P=2.30$ GPa 时, 晶粒大小均匀, 都在 1 μm 左右, 高压结晶聚乙烯生成球状晶粒还未见报道.

2.2 TEM 形貌

图 2(a) 为 $P=1.21$ GPa, $T=200$ ℃, 结晶时间为 0 min 时的 TEM 照片, 照片显示折迭链特征, 但晶体具有一定规整性, 且取向排列. 图 2(b) 和 (c) 为相同压力和温度下结晶, 时间为 5 min 和 8 min 时的 TEM 照片, 照片显示晶体增厚, 表现为伸直链晶体的形貌.

图 2(d) 为相同条件下, 结晶时间为 10 min 时的 TEM 照片, 这时晶体厚度为 0.35～0.40 μm, 为典型的伸直链晶体尺寸, 这一结果与前面的 SEM 结果一致.



图 2　200 ℃, 1.21 GPa 条件下, 聚乙烯高压结晶的 TEM 形貌

(a) 0 min, (b) 5 min, (c) 8 min, (d) 10 min, (e) 30 min, (f) 180 min

当结晶时间增加到 30 min 时，晶体尺寸基本保持不变(图 2(e))，该照片与经典文献报道完全相同[1].

图 2(f) 为相同条件下，结晶时间为 180 min 的 TEM 照片，从照片上已能看到晶体表面的缺陷，这表明高压一方面促进 ECC 生长，另一方面确实也给晶体引入缺陷和无序结构.

参 考 文 献

1 Bassett D C. Chain-extended polyethylene in context a review. Polymer, 1976, 17(6): 460～470

2 Nakafuku C. Melting and crystallization of pseudo-binary mixture of polyethylene and 1, 2, 4, 5-tetrachlorobenzene under high pressure. Polym J, 1985, 17(7): 869～875

3 Nakafuku C, Nakagawa H. Melting and crystallitation of ultrahigh molecular-weight polyethylene in a mixture with tetracontane under high pressure. Polymer, 1991, 32(4): 696～702

4 傅 强，黄 锐，黄 海. 液晶高分子对聚乙烯伸展链晶体的诱导作用. 中国科学，A 辑，1994, 24(11): 1 218～1 224

5 Annis B K, Reffner J R, Wunderlieh B. Atomic force microscopy of extended-chain crystals of polyethylene. J Polym Sci, Polym Phys, 1993, 31(1): 93～97

6 Jackson J F, Hsu T S, Brasch J W. Direct microscopic observation of the crystallitation process of polyethylene at high pressure, acicular bladed crystals. J Polym Sci, Part B, 1972, 10(3): 207～224

7 Yasuniwa M, Nakafuku C, Takenura T. Melting and crystallization process of polyethylene under high pressure. Polym J, 1973, 4(5): 526～533

8 Yasuniwa M, Takanura T. Microscopic observation of the crystallization process of polyethylene under high pressure. Polymer, 1974, 15(10): 661～664

1) 同1909 页脚注