

研究簡報

一种聚乙烯晶鬚的結構模型*

周 肅 張志平**

(清 华 大 学)

以前,不少人认为高聚物的結晶形态和結晶过程与低分子化合物比較起来有着原則性的差别。但是从1957年 Till^[1], Keller^[2] 和 Fischer^[3] 分別独立地从聚乙烯的二甲苯稀溶液中培育出单晶体以来,大量的研究工作都表明尽管高聚物有着許多不同于低分子化合物的特点,然而这两者在結晶形态和結晶过程方面仍然遵循着許多共同的基本規律。闡明这些基本規律的共同性是高聚物聚集态結構研究中的一个重大进展^[4]。

前不久, Lorant^[5] 报导了 Amsterdam 实验室的研究工作者在研究三氧杂环己烷(trioxane)的輻照聚合时得到了一种高分子量的聚甲醛的晶鬚。他还认为:这意味着又找到了一种至今还没有发现过的高聚物和金属之間的相似性。

我們知道,自从1952年 Herring 和 Galt^[6] 测得直径約为1微米的錫晶鬚的強度比大块晶体的強度大100—1000倍而接近于理論值以来,人們已培育了好多种金属及无机低分子化合物(例如岩盐、石英等)的晶鬚^[7-10],并对它們进行了研究。这种研究,对于探索提高材料強度的途径及进一步闡明材料的強度理論有着十分重要的意义。

其实,这几年来 Каргин 等^[11-13]曾多次培育过被他們称之为“螺旋状晶体”的聚乙烯晶体。看来,这也应该归属于高聚物晶鬚这一类。

但是,有关的研究工作者都没有对高聚物晶鬚的結構进行过较为深入的探討。本文对我们自己所得到的—种聚乙烯晶鬚之結構进行了较为詳細的討論,并且提出了一个具体的結構模型。而且这种模型的基本精神还可以用来闡明聚甲醛晶鬚的結構。

实 驗 部 分

中压聚乙烯在室温下与三氯乙烯按0.1克/升的浓度配制以后,加热到沸騰。在1小时之內使水浴的温度从79°C緩慢地下降到72°C,此后註水浴自然降温。待到达室温以后就取出,并制备供电子显微鏡观察的試样。最后,进行观察和照相(与此有关的实验方法見另文^[14])。

結 果 与 討 論

在用电子显微鏡观察时,发现了一种如图1所示的聚乙烯晶鬚。由图可見,其基本組成单元是长六角形的薄片状晶体。但是,这些薄片的配置与片状生长的金属晶鬚中的一

* 1964年8月27日收到。

** 化工部北京化工研究院。

片完全覆盖着另一片的情形^[8]是不相同的。从图 1 中标有 S, T, U, Y 和 Z 等字母的地方



图 1 从聚乙烯的三氯乙烯溶液中得到的聚乙烯晶鬚
(6000 倍, Au 投影)

可以特别明显地看出相邻二个长六角形薄片并不是以面接触的方式连接起来的,而是仅仅在一个边上以线接触的方式连接起来的。从图 1 中标有 Q 的地方还可以进一步看出,在这相连的边上有一部分(差不多是边长的一半)是错开的,也就是说真正连在一起的还只是边长的一部分。其实,也正因为有这样的错开,整个晶鬚才不是一片完全复盖着另一片地堆积起来的。

那么相邻二薄片之间的这种连接究

竟是依靠什么力量来实现的呢?从图 1 中晶鬚所受到的张力情况看来,这决不会是依靠 van der Waals 力来实现的,而是依靠主价键来实现的。于是我们认为这很可能是在连接处,高分子链的褶皱周期不是通常的 $\sim 100 \text{ \AA}$,而是它的倍数 $\sim 200 \text{ \AA}$ ^[12]。

值得注意的是,在同一条晶鬚中,相邻二薄片间的连接方式并不一定是单一的,而是可以有变化的。例如在图 1 所示的一段不长的晶鬚中就有如图 2 所示的三组不同的基本连接方式。图 2(1)所表示的是图 1 中 Q → R 段的连接方式;图 2(2)所表示的是 S → V 段的连接方式;图 2(3)所表示的是 W → Z 段的连接方式。而 Q → R 段和 S → V 段这两种基本连接方式之间的过渡情形如图 2(4)中的薄片 O 所示;S → V 段和 W → Z 段之间的过渡情形如薄片 P 所示。(在图 2 中,薄片边缘上标有 AB, A'B', DC……等字母的粗黑线表示不同情形下的连接部位。薄片边上括号中的英文字母,表示在图 1 中标有相应字母处的连接部位。)

根据上述连接方式所作成的聚乙烯晶鬚的结构模型,如果不加以伸展的话,其上视图如图 2(5)所示。而当晶鬚结构模型如图 1 那样伸展开来时,其上视图如图 2(6)所示。可以看出它是反映了图 1 所示的晶鬚结构之基本特征的。而且,对于聚甲醛晶鬚的结构也可以用这个模型的基本精神来加以阐明。

另外,从图 1 还可以看到,密度较无定形聚合物为高的晶体薄片并不是非常刚脆的。相反,它可以折皱和弯曲,而显示出有一定的韧性。这还说明晶鬚的基元薄片也并不具有完整的、理想的晶格结构,而是存在着许多缺陷的。

以上所述,不但有助于阐明高分子和低分子晶体之间的相似性和差异,而且也有助于更好地分析大块结晶性高聚物的形变机理。

致谢: 本文承钱人元先生的关心和指导,承杜学礼同志协助拍摄电子显微镜照相,特致谢意。

参 考 文 献

- [1] P. H. Till, J. Polymer Sci. **24**, 301 (1957).
- [2] A. Keller, Phil. Mag. **2**, 1171 (1957).
- [3] E. W. Fischer, Z. Naturforschung **12a**, 753(1957).
- [4] 徐端夫,科学通报 4 期, 1 页(1962).

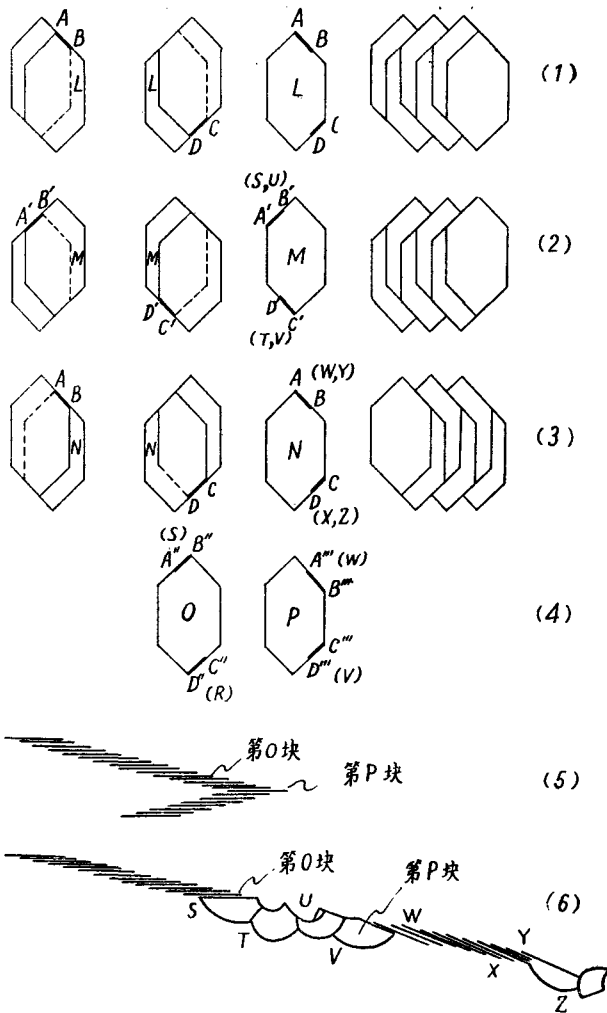


图 2 一种聚乙烯晶鬚的结构模型

- (1) 图 1 中 Q→R 段的连接方式；
- (2) S→V 段的连接方式；
- (3) W→Z 段的连接方式；
- (4) 连接方式改变时的过渡型连法（其中薄片 P 在上述晶鬚未伸展时，它的连接部位 A''B''' 和 C'''D''' 是在左侧的）；
- (5) 图 1 所示晶鬚在未伸展时的上视图；
- (6) 图 1 所示晶鬚伸展后的上视图（Z 处弧线应连至 Y 处第二条斜线上）。

- [5] M. Lorant, *Kunststoffe-Plastic*, No.1, 4(1964).
- [6] C. Herring, J. K. Galt, *Phys. Rev.* **85**, 1060 (1952).
- [7] P. B. Price, *Phil. Mag.* **5**, 417 (1960).
- [8] 葛庭燧、万耀光, *物理学报* **17**, No. 8, 296(1961).
- [9] 葛庭燧、万耀光, *物理学报* **17**, No. 9, 439 (1961).
- [10] 葛庭燧、庄应烘、万耀光, *物理学报* **17**, No. 9, 445 (1961).
- [11] М. Б. Константинопольская, З. Я. Берестиева, В. А. Каргин, *Высокомолекулярное соединение*, **2**, 1715 (1960).
- [12] В. А. Каргин, *Вест. АН СССР* **31** № 4, 19 (1961).

- [13] М. Б. Константинопольская, Э. Я. Берестнева, В. А. Каргин, Колл. Ж. **25**, 174 (1963).
[14] 周甯、张志平, 将在高分子通讯发表。
[15] R. Solovey, A. Keller, Bell Tech, J. **40**, 1397 (1961).

A STRUCTURAL MODEL FOR POLYETHYLENE CRYSTAL WHISKER

CHO SHIAW AND CHANG CHIH-PING
(*Tsinghua University*)

ABSTRACT

A polyethylene crystal whisker has been obtained from dilute polyethylene solution in trichloroethylene. Its basic structural units are hexagonal laminar crystals. On the basis of analysis of its electron microphotograph, a structural model of this crystal whisker has been suggested. The basic structural units of this crystal whisker may be plaited and bent. It means that they are not perfect crystal lamellae.