第7卷 第4期 高分子通訊 Vol. 7, No. 4
1965年7月 GAOFENZI TONGXUN July, 1965

聚乙烯結晶形态的电子显微鏡研究*

李泮通 陈見璋 張景強 王克來
(中山大学化学系)

很早已經发現，聚乙烯从熔体得到典型的球晶[1]. 1957年Keller[2], Till[3]和Fischer[4]分别独立地从聚乙烯的稀溶液得到了菱形状的单晶体，其后Keller对聚乙烯单晶的結构更进行了深入的研究[5]. Каргин等[6]令聚乙烯稀溶液在室温至120℃的范围內在火棉胶膜上蒸发，得出螺旋、带晶、片晶和鏈束等多种結构. 为了进一步研究結晶条件对聚乙烯結晶形态的影响以及这些不同形态间的相互联系，我們进行了一些关于温度、浓度对結晶形态影响的試驗工作.

实驗方法

在实驗中采用的試样是广州塑料厂生产的低压聚乙烯粉末，平均分子量24万，光学熔点130℃，用如下三种不同的方法制备試样：(1)配制0.1%聚乙烯的二甲苯溶液，加热到120℃，然后滴在恆温下(30, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 135℃)覆在供电子显微鏡观察用的小铜网的火棉胶膜上. 此外在80℃和100℃，还分别做了由浓度0.01%和0.001%得到的試样. (2)把加热到一定温度(30, 60, 70, 80, 120℃)的洁淨玻片，浸入加热到120℃的0.1%聚乙烯二甲苯溶液，然后立刻取出，再令玻片在原指定温度下蒸发溶剂后，取出，用銳利刀片把在玻片上形成的聚合物薄膜切成小片，把玻片斜插到蒸餾水中(盛在250—500毫升的烧杯中)，这些小片卽浮在水面上，然后用經过处理的供电子显微鏡用的小铜网把小片捞起、干后，卽可在电子显微鏡中观察. (3)計数滴热至120℃的0.1%聚乙烯二甲苯溶液在加热到一定温度的液体表面上蒸发，把蒸发后得到的薄膜如上同样切成小片观察. 在100℃以下液体用蒸餾水，100℃以上則用甘油或乙二醇. 电子显微鏡是国产的XD-30-2型，直接电子光学放大可到3万倍. 在每一試驗条件下，实驗均經多次重复，結果重現性良好.

結果和討論

溫度的影响

由0.1%聚乙烯的二甲苯溶液在不同温度下在火棉胶膜上蒸发溶剂后所得到的典型結晶形态如图1至6所示. 在室温30℃下得到的結构是一些平面状的小碎片，它們沒有明显的几何外形，这是由于聚乙烯析出过快所引起. 图1是由在60℃蒸发溶剂后得到的，它显示出典型的树枝状晶态. 图2是在80℃制得的，它是一些大至十几微米的有規則外形的晶体，由于受显微鏡的分辨率所限，不能再詳細观察其細微的結构. 在90℃时，平面

* 1964年12月22日收到.

晶体重迭卷曲，形成了类似纤維状的东西(图 3)．在 100℃ 蒸发时給出了球晶結构，在图 4 左方显示了球晶的边界．与此同时，可以看見 Каргин 等[7]称之为螺旋晶的东西，图 4 右方是較大的螺旋的放大图象，它象是由一些平行排列的纤維組成．在 110℃ 蒸发溶剂时与 100℃ 时差不多．图 5 是由 120℃ 得到的，它已看不見有明显的球晶結构，而只見一些纤維状的結构．当温度再提高至 135℃，只見一些很細小的纤維，其截面約为 500 埃(图 6)．

由在玻片上和在液体表面上制备得到的薄膜的結构很相似，因此可以把它們并在一起来說明，图 7 是用玻片在 60℃ 得到的，它表示出明显的平面状結构．当温度为 70℃ 时，从图 8 和图 9，看得見这种由不規則生长的平面互相卷曲，形成纤維状的結构，这和图 10 中的球晶中心很类似．图 10 显示出由在 95℃ 得到的典型球晶形态，由中心出发，細长的纤維带向四面八方伸展，而且还表現扭曲形状．当温度提高至 120℃，得到的是一些密集的纤維状結构(图 11)．看来由玻片和在液面上得到的結果和在較高温度下在火棉胶膜上得到的結果有相同的規律性，只是由于在玻片或液面上表面大，聚乙烯溶液层較薄，溶剂揮发的速度将会大些，因此在 70℃ 在玻片上制得的样品与在 90℃ 在火棉胶膜上制得的样品结构相似．

分析上述的結果，有几个間題是值得提出来討論的：

1. 旣然同一个試样用同一种方法但在不同的条件下可以制得各种不同的結晶形态(如树枝晶、单晶、球晶、纤維晶等)，那么这些形态产生的原因应和动力学的条件密切相关．最近，Keith 和 Padden[8] 发表了一系列文章，提出了球晶形成主要由杂質(包括空間不規則的聚合物本身)所引起的，这对球晶結构的认識虽然提供了有价值的参考資料，但是他們不能解释为什么由同一个聚合物溶液旣可得到球晶，又在不同温度下(差别亦不是很大)能够得到規則的晶体．

2. 不同的結晶形态，密切依賴于結晶过程的动力学条件，发生有規律的轉变．由在火棉胶膜上揮发溶剂后得到的結构依賴于两个因素，即溶液冷却速度(由 120℃ 冷至指定温度)和溶剂揮发速度．在 80℃ 时最适宜于生长出規則的晶体，80℃ 以下，冷却速度似起較重要作用，滴在火棉胶膜上的溶液迅速冷至指定温度，就变成与恆温的过飽和溶液結晶相似，結果也和 Keller[2] 一样，降低結晶温度使晶体轉变到树枝状的形态．80℃ 以上，溶剂的蒸发速度逐漸占优势，得到的結晶形态以球晶、纤維晶为主，稍高于 80℃，如在 90℃ 时，則可以很清楚的观察到由平面向球晶的过渡形态．在很大的蒸发速度时(120℃以上)，得到的是幼細的纤維和纤維束．而在玻片上或在液面上蒸发溶剂时，如果溶液层薄，又因为表面积大，得到的結构主要依賴于溶剂的揮发速度．

3. 图 3、图 8 和图 9 是一些很值得注意的結构形态．比較图 3 和图 2 及图 4，图 8、9 和图 7 及图 10，可以看出，它們是介于有規則外形的晶体和典型球晶之間(这些結构形态不是由于实驗操作所引起，因为它只有在一定的温度下才出現，而且重复)，它是由一些不很規則的平面晶体重迭卷曲而成．而从它們的形成条件来看，也是介于上述两者的形成条件之間．因此可以认为，它們是一些由規則晶体向球晶的过渡形态．这里所謂“过渡”，并不是說，球晶的形成过程是先要經过生成有規則外形的晶体，然后再重迭卷曲，分枝生长，最后再变为球晶，这样将是难以理解的．我們从結晶条件的逐漸变化以及由此产生的

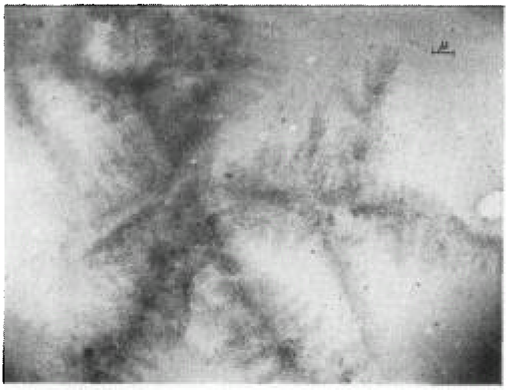

图 1．从 0.1% 聚乙烯的二甲苯溶液在火棉胶膜上蒸发溶剂后所得的电子显微照相（60℃，4,300 倍）

图 2．同上（80℃，5,600 倍）

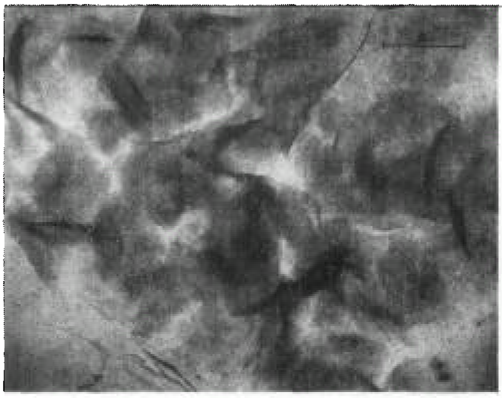

图 3．同上（90℃，17,000 倍）

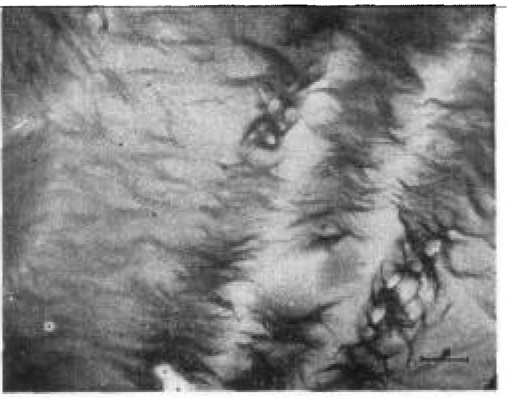

图 4．同上（100℃，9,600 倍）

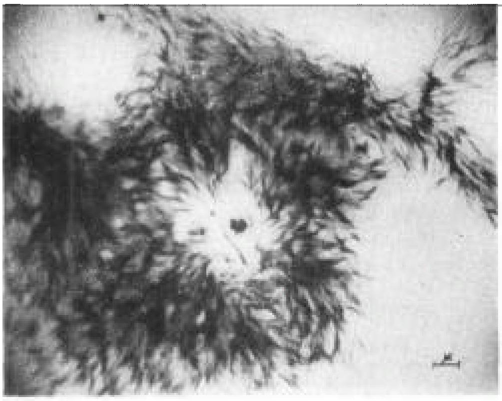

图 5．同上（120℃，5,200 倍）

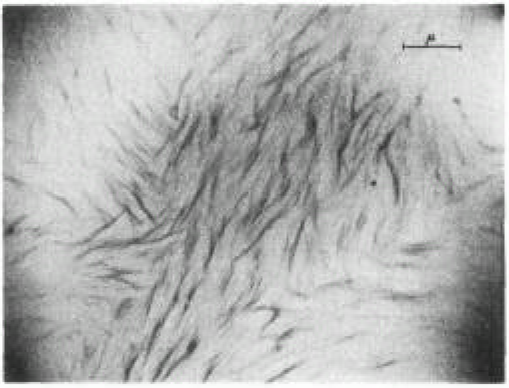

图 6．同上（135℃，12,000 倍）

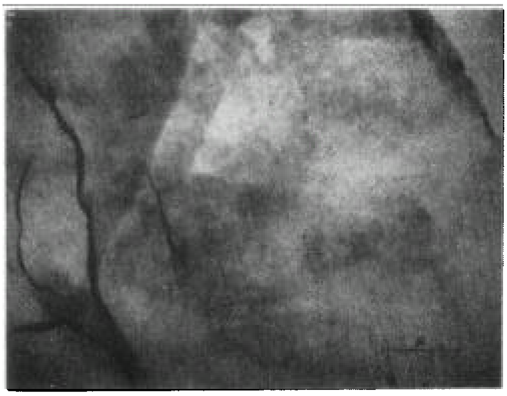

图 7. 从0.1%聚乙烯的二甲苯溶液在玻片上蒸发溶剂后所得的电子显微照相(60℃, 16,000 倍)

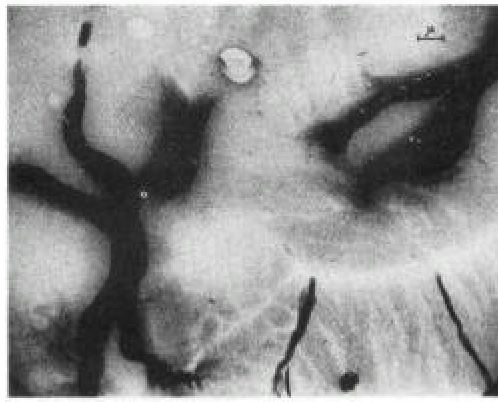

图 8. 同上(70℃, 5,200 倍)

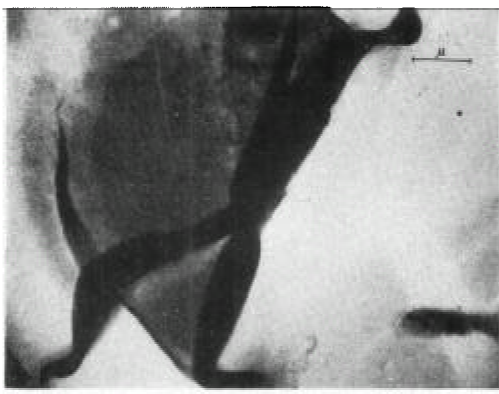

图 9. 同上(70℃, 12,000 倍)

图 10. 同上(95℃, 10,000 倍)

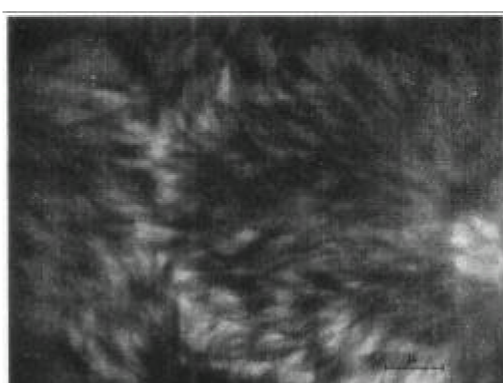

图 11. 同上(120℃, 12,000 倍)

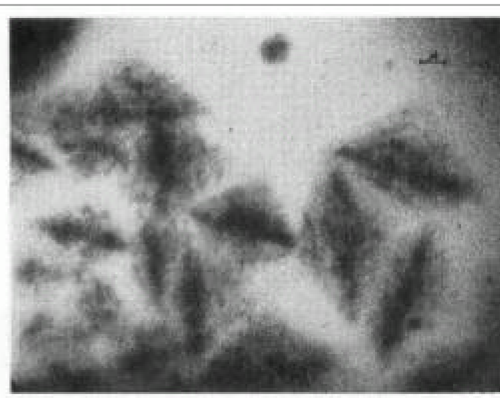

图 12. 从0.01%聚乙烯的二甲苯溶液在火棉胶膜上蒸发溶剂后得到的电子显微照相(80℃, 5,200 倍)

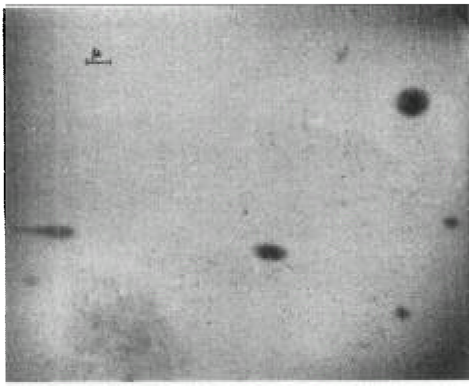

图 13.　从 0.001% 聚乙烯的二甲苯溶液在火棉胶膜上蒸发溶剂后得到的电子显微照相（80°C，5,200 倍）

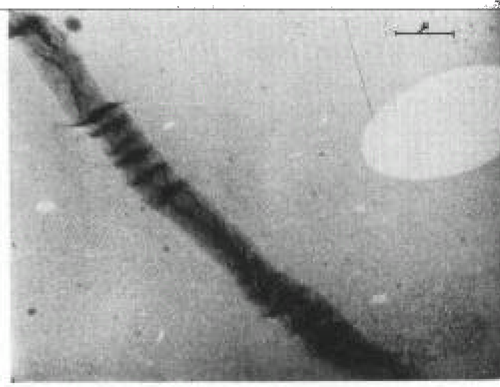

图 14.　从 0.01% 聚乙烯的二甲苯溶液在火棉胶膜上蒸发溶剂后得到的电子显微照相（100°C，12,000 倍）

結晶形态間的相互关系的考慮出发，"过渡形态"的意义是，在所述的結晶条件下，試样来不及生成規則晶体，而形成接近于球晶的結构但又比一般的球晶結构来得規整些．获得这种过渡形态，将有助于我們对球晶形成的本质的了解．仔細观察图 8、图 9 幷和图 10 比較，可見图 8 和图 9 的由平面晶体卷成的大纖維和图 10 中的球晶中心很相似，但这不是說，图 9 就是图 10 的那些球晶的中心．显然，图 10 中球晶的平面状結构特性比不上图 9 那么发展．比較图 10 和图 11，可以看出，随着溶剂蒸发速度的增加，球晶的平面状結构特性逐漸模糊，而纖維状的特征却显得很明显．这可能是因为由于結晶物质沉析速度快，使結晶速度在一个方向上較大，这样，平面状的特征便逐漸为长带乃至纖維状所代替了．根据上述結果以及作者的其他一些工作，可以假設：不規則生长的平面晶体（或是带状晶体，或是纖維晶）互相堆集在一起，由于平面晶体間排列不够規整，以及晶体本身缺陷存在，当結晶物质继續迅速析出时，便出現晶体的卷曲和分裂等状态，使結晶物质能向四面八方継續生长，最后形成球晶．所以提高溶液浓度和增加結晶物质的沉析速度，都将有利于球晶的形成．事实上，过冷的熔体和过飽和的浓溶液都是容易給出球晶的結晶形态的．因此，从这一观点出发，我們同意 Каргин 等的意見，即認为球晶的形成是由于結晶过程未能达到"晶片"造成的微晶，改变了的条件已不容許結晶按照正常的发展过程进行[9]．

4. 随着溶剂蒸发速度的增加，主要的結构形态是一些纖維晶了，他們除排成球晶的形态外（即由球晶中心向四面生长）还常常排列成长带状或束状，观察图 5、图 6 和图 4，我們認为这些形状与溶剂在薄膜上揮发的过程有关，我們認为，与图 4 右方的带状相类似的結构，把它看成是由平行纖維組成似乎比看作是螺带[7]更准确些，纖維作互相平行排列，这由在 90—100°C 区間在玻片上揮发溶剂制得的試样也常看到．同样，如图 5，它象是由在薄膜上的小液滴因迅速揮发溶剂而引起的，結果纖維排列成一个空心环．

以上的实驗結果可以簡单归納如下：用在不同温度下使聚乙烯溶液蒸发溶剂而产生結晶的方法，能够給我們提供关于聚乙烯結晶形态和結晶条件間的关系的知識，改变介质表面沒有发生本质的影响．当聚乙烯的二甲苯溶液在火棉胶膜上蒸发溶剂时，在 80°C 是最适宜于生长出規則的晶体，80°C 以下（如在 60—70°C 时），在温度較低和粘度較大的环境中，結晶物质扩散困难，使得在晶体的稜角部分，生长比較迅速，于是便形成树枝晶．在

80℃以上，溶剂的蒸发速度起着重要的作用，随着蒸发速度的增加(結晶物質沉析速度的增加)，使得形成的結构規整性愈差，同时使物質在某一个方向上(通常是朝外的方向)的生长比其他的快，于是发生了結晶形态由規則晶体向球晶和纖維晶的变化，而同时結构組成的平面状特征逐漸被纖維状特征所代替．所以，在溫度足够高时，我們只得到很纫細的纖維．

浓度的影响

为了研究浓度对結构形态的影响，配制0.01和0.001%两种浓度的聚乙烯二甲苯溶液，分别滴在80℃和在100℃恆溫的火棉胶膜上．选择80℃和100℃的原因是，80℃能給出有規則外形的晶体，而在100℃开始，則出現明显的纖維状結构．实驗結果見图12，图13和图14．图12是由0.01%溶液在80℃火棉胶膜上制得的样品的照片，由图可見，与規則晶体幷存的同时还有一些小球粒，这結果与 Каргин 和 Корецкая[10] 得到的类似，他們用电子衍射証明，这些球粒是无定形結构．但与他們的結果有些差别的是，我們所得到的球粒大小不均一，其直径由100—200埃直到1000—2000埃，有些甚至比这数値还大．再稀释溶液的浓度結果沒有多大变化(見图13)只是得到的晶体比較少和比較薄了．而当这两浓度的稀溶液在100℃的火棉胶膜上蒸发时，則得到的是球粒和纖維带同时存在，球粒的大小也是不均一的，有些也大至1000埃以上，这些大球粒，显然包含了不止一个大分子，至于它們的本質及其形成原因，以及与其他結构形态的关系，則有待于进一步的研究．

摘　　要

在本文中，用在火棉胶薄膜上、流体介質表面上和在玻片上蒸发聚乙烯的二甲苯溶液的方法，研究了在不同溫度(由30到135℃)和不同浓度(0.1，0.01，0.001%)下得到的聚乙烯的各种結晶形态．依賴于不同溫度和浓度，可以得到有規則外形的晶体、树枝晶、球晶、纖維晶和由規則晶体向球晶的过渡形态以及大小不均一的球粒等．

根据实驗所得的結果，作者对这些不同的結晶形态及其与結晶条件的相互关系进行了討論．

参　考　文　献

[1] C. W. Bunn, T. C. Alcook, Trans. Faraday Soc. **41**, 317 (1945).
[2] A. Keller, Phil. Mag. **2**, 1171 (1957).
[3] P. H. Till, J. Polymer Sci. **24**, 301 (1957).
[4] F. W. Fischer, Z. Naturforsch. **12a**, 753 (1957).
[5] A. Keller, Polymer **3**, 393 (1962).
[6] М. Б. Константинопольская, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин, Колл. ж. **24**, 174 (1963).
[7] М. Б. Константинопольская, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин, Высокомол. соед. **2**, 1715 (*1960*).
[8] D. H. Keith, F. J. Padden, J. Appl. Phys. **34**, 2409 (1963); **35**, 1270 (1964); **35**, 1286 (1964).
[9] B. A. 卡尔金，Г. Л. 斯洛尼姆斯基，聚合物物理化学概论，科学出版社出版，北京，1962年，第七章，85页．
[10] В. А. Каргин, Т. А. Корецкая, Высокомол. соед. **1**, 1721 (1959).
[11] В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Колл. ж. **19**, 131 (1957).

ЭЛЕКТРОНОМИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ МОРФОЛОГИИ ПОЛИЭТИЛЕНА

ЛИ Пан-Тун, ЧЭНЬ Цзен-Чжан, ЧЖАН Цзин-Цян и ВАН Кэ-Лай
(Химический факультет, Университет им. Сунь Ят-Сена)

Резюме

Методом испарения растворителя из раствора полиэтилена низкого давления в ксилоле на коллодиевой плёнке, поверхностях жидкости и стеклянной пластинке в электронном микроскопе систематически проведено исследование кристаллической морфологии полиэтилена. В зависимости от температуры испарения и концентрации раствора можно получать различную морфологию: регулярные кристаллы, дендриты, сферолиты, переходную форму кристалла в сферолит, фибриллы и глобулы.

На основании полученных результатов обсуждён вопрос о кристаллической морфологии полиэтилена и её связи с условиями кристаллизации.