

聚合物在高压下的结构、形态和性能* (下)

张雄伟** 黄 锐

(成都科技大学塑料工程系, 成都, 610065)

在上篇中我们介绍了结晶性聚合物在高压下结晶的结构和形态。本篇将介绍聚合物在高压下的结晶动力学和热力学以及聚合物在高压下的退火等方面内容。

2 高压结晶动力学

研究聚合物在高压下的结晶动力学有助于了解聚合物在高压下的结晶机理。然而大多数的高压结晶文献报道都是从形态学观点出发的, 很少涉及到动力学, 因为高压结晶动力学的研究是相当困难的。

聚合物在高压下的等温结晶可以用 Avrami 方程来表征:

$$(1 - \xi) = \exp(-kt^n) \quad (1)$$

式中, ξ 是 t 时刻的结晶分数; k 为结晶速率常数; n 为 Avrami 指数。

文献中大多数高压结晶动力学研究都是针对 PE 进行的, 典型的 PE 高压等温结晶曲线见图 21。不同研究人员采用不同实验方法得到的 PE 高压结晶动力学研究结果见表 1。

从表 1 中可以看出由不同实验方法和不同研究人员得到的 Avrami 指数 n 差别较大。Hatakeyama 等人^[55]的研究结果表明, 窄分子量分布 PE 样品在 0.5 GPa 下出现了两级结晶, 而宽分子量分布 PE 样品只出现一级结晶; 在 0.1~0.2 GPa 的低压区, FCC 结晶的 n 在 2~3 之间, 而在 0.4~0.5 GPa 的高压区, ECC 结晶的 n 在 1~2 之间。Bassett 和 Turner^[56]的研究结果表明 FCC 结晶的 $n=2$, ECC 结晶的

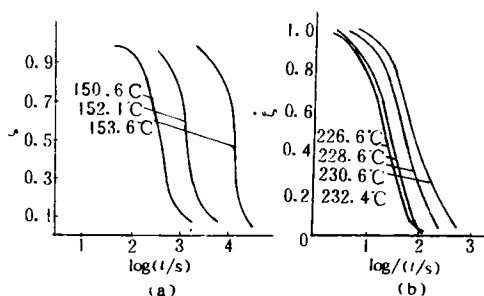


图 21 PE 在两种压力下的等温结晶曲线

(a) $P=84\text{MPa}$; (b) $P=530\text{MPa}$ ^[54]

$n=1$; Sawada 和 Nose^[57]发现 ECC 结晶的 $n=2$, FCC 结晶的 $n=3$, n 值与压力无关; Matsuoka^[58]在各种不同压力下得到的 n 值均为 2; Hoehn 等人^[40]研究了不同分子量 ($4.9 \times 10^4 \sim 4.6 \times 10^6$) 的 PE 样品在 0.51 GPa 下的结晶动力学, 得到的 n 值为 2.2, 与样品的分子量无关。

Kyotani 和 Kanetsuna^[54]较为完善地研究了 PE 在 0.5 GPa 下的等温结晶动力学, 得到的动力学参数列于表 2 中。

由表 2 可见:

(a) Avrami 指数 n 随压力升高而从 2 减小到 1 左右, 这与 Bassett 等人的研究结果相近;

(b) 结晶速率常数 k 随压力升高而增大, 即晶体成核速率和晶体生长速率随压力升高而增大;

(c) 以 $\log k$ 对 $\frac{T_m}{T_c \Delta T}$ 作图得到的直线斜率

* 本文为国家自然科学基金委员会资助项目的文献综述部分。

** 联系人。

表1 不同研究人员对 PE 高压结晶动力学的研究结果

实验方法	结 果	参考文献
高压膨胀计	两级结晶;主期和次期结晶的 n 均为2	[58]
高压膨胀计	低压区(84~195MPa)FCC 结晶的 n 为2, 高压区(6>0.5GPa)ECC 结晶的 n 为1	[54]
高压 DTA	FCC 结晶的 n 为2,ECC 结晶的 n 为1	[56]
高压膨胀计	$n=2.2$ 与分子量($4.9\times10^4\sim4.6\times10^6$)无关,但晶体的 完善度和 ECC 的厚度随分子量增加而降低	[40]
高压 DTA	FCC 结晶的 n 为3,ECC 结晶的 n 为2,与压力无关, FCC 的结晶速率随压力升高而增大	[57]
高压膨胀计	低压区(0.1~0.2GPa)FCC 结晶的 n 在2~3之间, 高压区(0.4~0.5GPa)ECC 结晶的 n 在1~2之间	[55]

ECC 代表伸直链晶体;FCC 代表折叠链晶体。

表2 PE 高压结晶动力学参数^[54]

P, MPa	$T_c, ^\circ\text{C}$	$t_{1/2}, \text{s}$	n	$\log k, \text{s}^{-1}$	$\frac{d(\log k)}{d(T_m/T_c\Delta T)}, \text{K}$
84	150.6	357.0	1.9	-5.26	-157
	152.1	1200.0	1.9	-6.32	
	153.6	10242.0	2.0	-8.18	
195	171.6	76.3	1.7	-4.09	-67.5
	175.6	586.0	2.1	-5.69	
	177.5	2100.0	2.0	-6.80	
340	193.4	46.3	1.3	-2.11	-16.6
	195.8	55.2	1.3	-2.25	
	197.3	99.0	1.6	-3.40	
	199.2	100.0	1.7	-3.64	
510	220.3	18.7	1.0	-1.43	
	222.7	19.4	1.0	-1.45	
	225.2	22.3	1.2	-1.51	
	227.6	47.2	1.2	-1.83	
	229.1	52.4	1.2	-1.88	
530	226.6	21.6	1.2	-1.49	-24
	228.6	25.4	1.2	-1.56	
	230.5	47.5	1.3	-1.84	
	232.4	67.8	1.3	-1.99	

ΔT —过冷度; T_m —熔点; T_c —结晶温度。

随压力升高而减小,由于直线的斜率与形成临界二维晶核的表面能有关,因此表2的结果也说明晶核的表面能随压力升高而减小;

(d)高压下(如0.5 GPa)晶体的生长速率很快。

Edwards 和 Phillips^[52,53]较为详细地研究

了顺聚异戊烯在高压下的结晶动力学。晶体的生长速率是通过光学显微镜测量样品中晶体的中心到晶体正在生长的前缘的最大长度随时间的变化而得到的。由图22(a)可见,在给定的温度和压力下,晶体的长度 L 对结晶时间 t 都具有一种线性依赖性,表明晶体有一恒定的生长

速率。晶体的生长速率,不论是在恒温下对压力还是在恒压下对温度作图都显示出次成核过程的曲线特征。

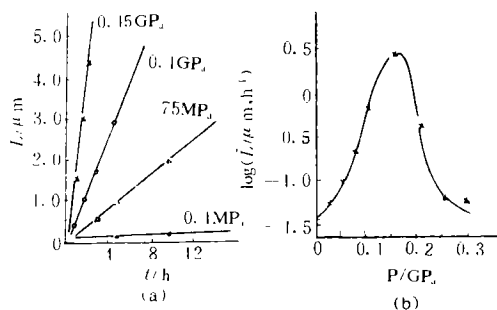


图22 顺聚异戊烯在0℃时的结晶动力学数据

(a) 晶体长度对结晶时间作图;

(b) 晶体生长速率对压力作图^[52]

由图22(b)可见,恒温下(0℃)的晶体生长速率随压力的变化曲线呈哑铃形,在0.15 GPa 下有一最大生长速率 $2.85 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$,该值比常压、-26℃下的最大生长速率大6倍,这可以用压力对熔点的影响大于对玻璃化转变温度的影响(即 $\frac{dT_m}{dP} > \frac{dT_g}{dP}$)来解释。恒压下的晶体生长速

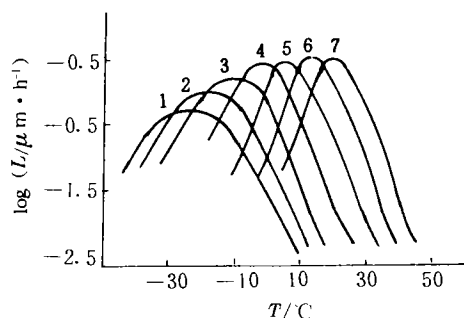


图23 不同压力下的晶体生长速率与结晶温度的关系

压力(GPa)分别为:1—0;2—0.05;3—0.1;4—0.15;

5—0.2;6—0.25;7—0.3^[52]

率随温度的变化曲线也呈铃形(见图23)。在0~0.15 GPa 之间晶体的最大生长速率逐渐增大,曲线的半高宽(即晶体的生长速率等于最大生长速率一半时的温度差)随最大生长速率增大而变窄。

Nicol 等人^[59]研究了聚四氟乙烯在0~30℃和0.9~1.5 GPa 压力下三斜晶相向高压

正交晶相转变的动力学。高压正交晶相的生长速率是通过检测 570 cm^{-1} 到 650 cm^{-1} 的拉曼光谱变化得到的。他们发现 PTFE 三斜晶相向高压正交晶相的转变可以用 Avrami 方程来表征,Avrami 指数 n 在0.2~0.5之间,相转变活化能和活化体积分别为 $46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $-7 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

Matsushige 和 Takemura^[60]采用带有PSPC系统的X射线衍射装置研究了在 $5 \text{ C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的加热速率下PVDF单斜晶相向正交晶相转变的动力学,得到的在0.4 GPa 下的转变活化能为 $125.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

3 压力对熔化温度和其他热力学参数的影响

研究聚合物在高压下的熔化是很重要的,它可以获得常压下不能直接得到的有关聚合物结构和热力学方面的信息。另外,要使聚合物在预置的过冷度和压力下结晶,也必须先了解压力对熔化温度的影响。

Wood 等人^[61](1945年)首先研究了压力对聚合物熔化温度的影响。他们发现在0.1 GPa 以下,天然橡胶的熔化温度随压力升高的平均增长率为 $0.29 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{MPa}^{-1}$,从这以后人们陆续研究了压力对PE和其他聚合物熔化温度的影响。

高压下聚合物的熔点可以用高压膨胀计、测比容的变化以及高压 DTA 等方法测定。下面分别讨论压力对各种热力学参数如比容、密度、熔点、可压缩性、熔化热和熔化熵的影响。

3.1 压力对比容的影响

图24是典型的等规PP的等压比容-温度熔化曲线^[62](其他聚合物的等压比容-温度曲线与此相似)。从图24中可以看出,PP的比容在恒压下随温度升高而增大,在恒温下随压力升高而减小。从图24还可以看出3个突出的特征,一是熔化温度(曲线的拐点)随压力升高而显著增大;二是熔限较宽并随压力升高而变得更宽,在其他聚合物中也发现有类似现象(见表3);三

是熔化体积的变化(即完全熔化时的体积与开始熔化时的体积之差)随压力升高而减小。

3.2 压力对密度的影响

聚合物在常压和低过冷度下从熔体中缓慢结晶就能获得较高的密度,例如线性 PE 在 130 ℃ 下等温结晶 40 天,其密度达 0.982 g · cm⁻³,但是采用这种方法结晶所需的时间较

结晶对 PE 密度的影响。他们实验采用的 PE 样品在常压下结晶的密度为 0.975 g · cm⁻³,对样品施加 3.0 GPa 的高压而不使其熔化得到的密度仅为 0.977 g · cm⁻³,然而熔化了样品在上述所用压力的 1/10(即 0.3 GPa)下结晶生成的密度高达 0.990 g · cm⁻³。由此他们得出结论,如果没有熔化和重结晶,仅仅只有高压也不能使 PE 的密度持续地增长。

表4 在各种不同压力下结晶的 PE 的密度和结晶度^[36]

结晶压力 MPa	密度 25 ℃, g · cm ⁻³	结晶度 %
21.6	0.9680	81.4
61.8	0.9685	81.7
104	0.9688	81.9
146	0.9702	81.9
191	0.9706	83.0
216	0.9709	83.2
243	0.9724	84.1
299	0.9768	86.8
322	0.9828	90.4
343	0.9860	92.3
364	0.9873	93.1
383	0.9868	92.8
405	0.9876	93.3
425	0.9886	93.9
465	0.9906	95.1
503	0.9922	96.0

PET 在高压下从熔体中结晶即使快速冷却通常也能获得较高的密度。如图 25 所示,密度随压力升高而持续增大,样品的最大密度对应于样品的结晶度 88%^[23]。

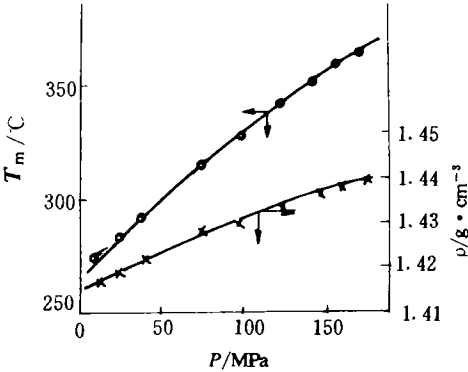


图25 压力对 PET 熔点和密度的影响^[23]

长。后来, Matsuoka^[33]的研究表明线性 PE 在 160 ℃ 和 83 MPa 下结晶 2 小时可以得到与上例相当的密度,由此以升高结晶温度来获得高密度的方法就被人们广泛采用了。

Maxwell 和 Jung^[33]首先用实验证明了升高压力可以使 PE 的密度持续地增长。他们在 3.5 MPa 下得到的 PE 密度为 0.965 g · cm⁻³,而在 0.2 GPa 下得到的 PE 密度升高到 0.973 g · cm⁻³。Wunderlich 及 Maeda 等人^[36]的研究结果也证实了这一结论(见表 4)。

Osugi 及其合作者^[64]研究了压力、熔化和

3.3 压力对熔点的影响

由图25和图26所示的聚合物熔点与压力的关系曲线可以看出熔点随压力升高而升高。熔点随压力的变化可以用多项式(2)表示:

$$T_m(P) = a_0 + a_1P + a_2P^2 + a_3P^3 \quad (2)$$

式中, $T_m(P)$ 是压力为 P 时的熔点, 系数 a_0 、 a_1 、 a_2 和 a_3 可以用最小二乘法确定。表5给出了两种聚合物的系数取值。

表5 两种聚合物的系数取值^[6,66]

聚 合 物	$a_0, ^\circ\text{C}$	$a_1, ^\circ\text{C} \cdot \text{MPa}^{-1}$	$a_2, ^\circ\text{C} \cdot \text{MPa}^{-2}$	$a_3, ^\circ\text{C} \cdot \text{MPa}^{-3}$
聚乙烯	125.98	3.2168×10^{-1}	-3.207×10^{-4}	2.77×10^{-7}
聚4-甲基-1-戊烯	240.8	5.6×10^{-4}	-3.19×10^{-9}	6.87×10^{-8}

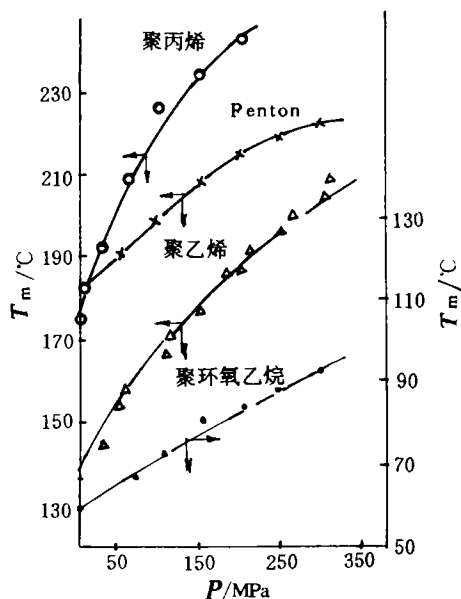


图26 压力对一些聚合物熔点的影响^[63]

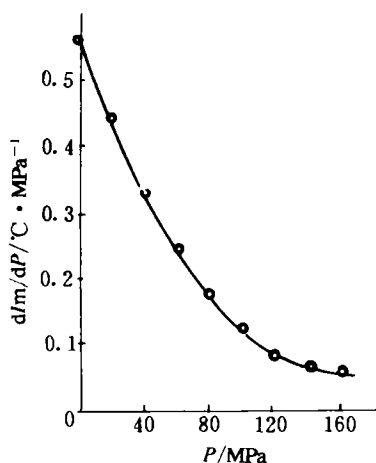


图27 $\frac{dT_m}{dP}$ 随压力的变化^[65]

熔点随压力的变化率 $\frac{dT_m}{dP}$ 可用(3)式表示:

$$\frac{dT_m}{dP} = a_1 + 2a_2P + 3a_3P^2 \quad (3)$$

由图27可见, $\frac{dT_m}{dP}$ 随压力升高而减小。表6

给出了一些聚合物在常压下的 $\frac{dT_m}{dP}$ 值。

然而也有一些聚合物出现了与上述规律不符的现象。如聚4-甲基-1-戊烯^[67], 当采用过压氮气作气氛的 DSC 测量时, 其熔点在低压区 (15 MPa 以下) 随压力升高而减小。这种反常现象归因于聚合物在高压下对氮气的溶解度增大。

3.4 可压缩性和 $P-V-T$ 关系

一些聚合物的熔化比容差 ΔV_f 与压力的关系见图28。由图28可见, ΔV_f 随压力升高而减小。人们对许多聚合物的 $P-V-T$ 关系及其可压缩性进行了广泛的研究, 发现实验数据都能很好地满足 Tait 经验方程:

$$V(P, T) = V(0, T) \left[1 - C(T) \ln \frac{(1 + P)}{B(T)} \right] \quad (4)$$

该方程用零压比容 $V(0, T)$ 和两个温度依赖性参数 $C(T)$ 和 $B(T)$ 来表征温度为 T 、压力为 P 时的比容。大量的研究证明 Tait 方程能比较准确地表征许多流体的等温压缩行为, 包括聚合物熔体和玻璃态聚合物。对于聚合物熔体, 如果 C 取一普适值 0.0894, 通常能很好地满足方程。温度依赖性参数 $B(T)$ 在大多数情况下为指数形式, 可用(6)式表示:

$$B(T) = B_0 \exp(-B_1 T) \quad (5)$$

表6 一些聚合物的熔点对压力的依赖性^(25,49)

聚 合 物	$(\frac{dT_m}{dP})_{P=0}, K \cdot MPa^{-1}$
聚乙烯	0.39
等规聚丙烯	0.38(或0.338)
聚环氧乙烷	0.13(或0.157)
penton	0.26
聚四氟乙烯	1.54(或1.40)
聚氧化乙烯	0.44
天然橡胶	0.38
尼龙-6	0.16(或0.38)
尼龙-11	0.50
尼龙-12	0.20
聚三氟氯乙烯	0.60
聚对苯二甲酸乙二醇酯	0.59
聚1,4-丁二烯(反式)	0.38
等规聚1-丁烯	0.51
聚己二酸己二醇酯	0.15
聚丁二酸己二醇酯	0.16
等规聚4-甲基-1-戊烯	0.56
聚偏氟乙烯	0.375
聚环氧丁烷	0.185

式中, B_0 和 B_1 是用最小二乘法确定的常数。零压比容 $V(0, T)$ 可用式(6)、(7)表示:

$$V(0, T) = A_0 + A_1 T + A_2 T^2 \quad (T < T_m \text{ 时}) \tag{6}$$

$V(0, T) = V_0 \exp(\alpha_0 T) \quad (T > T_m \text{ 时}) \tag{7}$

式中, V_0 、 A_0 、 A_1 和 A_2 都是常数; α_0 为零压热膨胀系数, 可由式(8)表示。

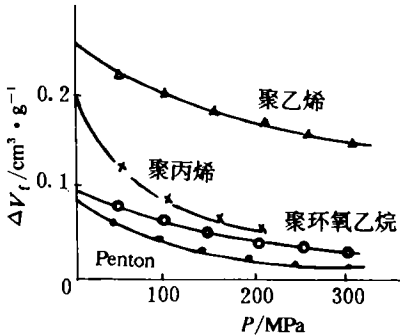


图28 一些聚合物的熔化比容差与压力的关系⁽⁶³⁾

表7 一些聚合物的 Tait 方程参数^(68~70)

参 数	聚 合 物			
	PET	LDPE	PB-1	PP
$V_0, cm^3 \cdot g^{-1}$	—	1.1524	1.1417	1.1606
α_0, K^{-1}	—	6.7×10^{-4}	6.751×10^{-4}	6.7×10^{-4}
$A_0, cm^3 \cdot g^{-1}$	0.6883	1.0838	—	—
$A_1, cm^3 \cdot g^{-1} K^{-1}$	5.9×10^{-4}	1.68×10^{-4}	—	—
$A_2, cm^3 \cdot g^{-1} K^{-1}$	—	8.34×10^{-6}	—	—
B_0, MPa	377	196.6	170.8	152
B_1, K^{-1}	4.15×10^{-3}	4.6005×10^{-3}	4.533×10^{-3}	4.177×10^{-3}

$$\alpha_0 = \frac{1}{V} (\frac{\partial V}{\partial T})_{P=0} \tag{8}$$

表7列出了用最小二乘法得到的一些聚合物的 Tait 方程参数。

Simha 和 Somcynski^(71,72) 从准晶格模型出发, 应用统计力学方法建立了一种聚合物熔体状态方程。经实验证明该状态方程能很好地表征许多聚合物熔体的 $P-V-T$ 行为。

Simha 和 Somcynski 晶格空隙理论通过采用压力、比容和温度折算参数 P^* 、 V^* 、 T^* 可得到如式(9)所示的状态方程:

$$\begin{aligned} \tilde{P}\tilde{V}/\tilde{T} = & [1 - 2^{-\frac{1}{6}}y(y\tilde{V})^{-\frac{1}{3}}]^{-1} \\ & + (2y/\tilde{T})(y\tilde{V})^{-2}[1.011(y\tilde{V})^{-2} - 1.2045] \end{aligned} \tag{9}$$

其中 $\tilde{P} = P/P^*$ \tag{10}

$\tilde{V} = V/V^*$ \tag{11}

$\tilde{T} = T/T^*$ \tag{12}

式(10)、(11)、(12)中的 P 、 V 、 T 分别为实验压力、比容和温度。式(9)中的 y 为被聚合物分子链段占据的晶格分数, 空隙分数 $1-y$ 满足式(13)的平衡条件:

$$(3c/s)^{-1}[1 + y^{-1}\ln(1 - y)] =$$

$$\begin{aligned} & (y/6\tilde{T})(y\tilde{V})^{-2}[2.409 - 3.033(y\tilde{V})^{-2}] \\ & + [2^{-\frac{1}{6}}y(y\tilde{V})^{-\frac{1}{3}} - \frac{1}{3}] \\ & \times [1 - 2^{-\frac{1}{6}}y(y\tilde{V})^{-\frac{1}{3}}]^{-1} \quad (13) \end{aligned}$$

式中 $3c/s$ 代表每条链段的自由度数,其值不能从实验 PVT 数据中求得,通常预设 $\frac{3c}{s} = 1$,即假设每条链段只有一个依赖于体积的自由度。

折算参数 P^* 、 V^* 、 T^* 反映了聚合物的分子特征,其定义分别为式(14)、(15)和(16)。

$$V^* = (N_A/M_0)v^* \quad (14)$$

$$T^* = 3(Z-2)\epsilon^*/K \quad (15)$$

$$P^* = (Z-2)\epsilon^*/v^* \quad (16)$$

式中, N_A 为阿佛加德罗常数; K 为玻尔兹曼常数; M_0 为有效链段的分子量; ϵ^* 为链段间的最小势能; Z 为晶格的座标数; v^* 为链段体积。

由式(14)、(15)和(16)可得关系式(17):

$$(P^*V^*/T^*)M_0 = R(c/s) \quad (17)$$

折算参数 P^* 、 V^* 、 T^* 可按下述方法确定:

先令 $\tilde{P}=0$,由方程(9)和(13)以 $\log \tilde{V}$ 对 $\log \tilde{T}$

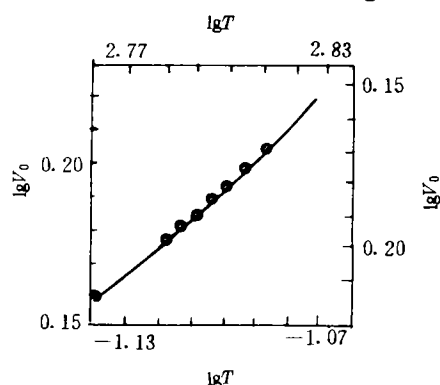


图29 PTFE熔体的实验零压等压点

($\log V_0$ 对 $\log T$ 作图得到的圆点)

与S-S公式计算得到的理论零压等压线

($\log \tilde{V}_0$ 对 $\log \tilde{T}$ 作图得到的实线)的叠加^[73]

作图得到理论零压等压线(见图29中的实线),再用 PVT 实验数据以 $\log V_0$ 对 $\log T$ 作出实验零压等压点(见图29中的圆点),然后将 $\log V_0$ -

$\log T$ 座标轴平行于 $\log \tilde{V}_0$ - $\log \tilde{T}$ 座标轴移动,直到实验零压等压点与理论零压等压线相吻合(即圆点与实线重合)。从位移因子可以计算出折算参数 V^* 和 T^* (例如如图29中 $T^* = T/\tilde{T} = 10^{2.768}/10^{-1.13} = 7906\text{K}$)。压力折算参数 P^* 通过将多组 PVT 实验数据用 $\tilde{V} = V/V^*$ 和 $\tilde{T} = T/T^*$ 计算出折算比容和温度 $\tilde{V}$ 、 $\tilde{T}$,再代入方程(9)和(13)中解出 $\tilde{P}$,最后由 $P^* = P/\tilde{P}$ 多组计算数值取平均值得到。

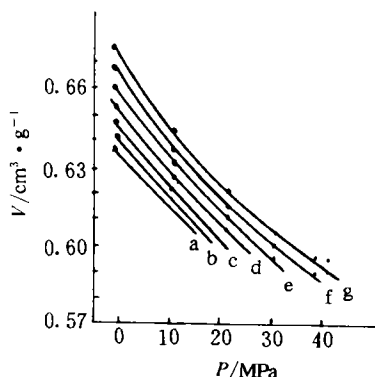


图30 PTFE熔体的实验比容数据(圆点)与S-S公式计算得到的理论比容(实线)的比较

($^{\circ}\text{C}$): a—330.4; b—335.4; c—342.8; d—348.5; e—355.0; f—364.2; g—372.4^[73]

P^* 、 V^* 、 T^* 确定之后,就可以比较理论比容值(由实验 P 、 T 数据换算成 $\tilde{P}$ 和 $\tilde{T}$,联立方程(9)和(13)解出 $\tilde{V}$,然后再换算成 V)与实验比容值的差别。如图30所示,对于大多数聚合物熔体,用S-S公式求得的理论比容值与实验比容值都能很好地吻合。表8给出了一些聚合物的Simha-Somcynski公式参数。

表8中的有效链段分子量 M_0 由方程(17)解得, M_{repeat} 代表分子链重复单元的分子量, M_{repeat}/M_0 代表每个链段所需的自由度数, M_0V^* 代表有效链段的摩尔体积。

3.5 压力对熔化热和熔化熵的影响

作为压力的函数的熔化热 ΔH_f 可以通过(18)式所示的Clausius-Clapeyron方程求得。

$$\frac{dT_m}{dP} = \frac{T_m \Delta V_f}{\Delta H_f} \quad (18)$$

表8 一些聚合物的 Simha - Somcynski 公式参数^(68,73~75)

聚 合 物	$V^*, \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	P^*, MPa	T^*, K	M_0	M_0/M_{repeat}	M_0V^*
LPE	1.1417	747.8	9772	31.7	1.14	36.2
BPE	1.1601	694.6	10139	34.8		40.4
LDPE	1.1673	715.0	10620	35.1		41.1
PP	1.1954	531.2	11155	48.7	1.16	58.2
PB-1	1.1635	608.5	10808	42.3	0.75	49.2
PMP	1.2303	453.6	11481	57.0	0.68	70.1
PET	0.7408	1134.6	11710	38.6	0.20	28.6
PTFE	0.4240	696.3	7906	74.2	1.48	31.5
PVAc	0.8140	940.8	9412	34.0	0.79	27.7
等规 PMMA	0.8160	1008.8	11170	37.6	0.75	30.7
PVC	0.7105	1034.5	11320	42.7	1.38	30.3
PS	0.9598	745.3	12680	49.1	0.94	47.1

PMP 代表聚 4-甲基-1-戊烯;LPE 代表线性 PE;BPE 代表支化 PE。

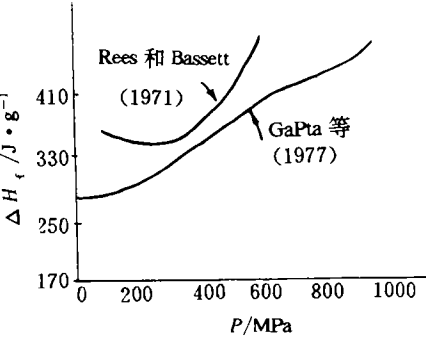


图31 PE 熔化热随压力的变化^(68,73)

只要知道熔化体积的差值 ΔV_f 、熔点 T_m 和熔点随压力变化率 $\frac{dT_m}{dP}$, 就可以求出 ΔH_f 。熔化热 ΔH_f 与压力的关系见图31。

不同压力下的熔化熵 ΔS_f 可由式(19)求得:

$$\Delta S_f = \frac{\Delta H_f}{T_m} \tag{19}$$

表9给出了一些聚合物在常压下根据 $\frac{dT_m}{dP}$ 数据由 Clausius - Clapeyron 方程计算得到的

表9 一些聚合物的熔点、熔化体积差、熔化热和熔化熵

聚 合 物	T_m, C	$\Delta V_f, \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$\Delta H_f, \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	$\Delta S_f, \text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	参考文献
聚乙烯	145.5	0.244	280.0	0.669	[66]
等规聚丙烯	172.0	0.200	234.0	0.526	[70]
聚 4-甲基-1-戊烯	241.0	0.1265	118.2	0.230	[65]

ΔH_f 和 ΔS_f 值。

Mandelkern⁽⁷⁷⁾ 认为总熔化熵可以分为熔化体积熵和熔化构型熵两部分, 见式(20):

$$\Delta S_f = (\Delta S_m)_v + \left(\frac{dP}{dT}\right)_v \Delta V_f \tag{20}$$

式中 ΔS_f 是总熔化熵, $(\Delta S_m)_v$ 是熔化构型熵, $\left(\frac{dP}{dT}\right)_v$ 是恒容热压系数, ΔV_f 是每摩尔链段重复单元的熔化体积变化值。

由式(20)可知, 如果由于压力升高而产生的熔化体积熵的减小大于由于温度升高而产生的熔化构型熵的增加, 那么总熔化熵就会减小。这表明随着压力的升高熔体可以变得比固体更有序, 这与 Frenkel⁽⁷⁸⁾ 的观点一致。聚丙烯、聚环氧乙烷和 penton 就是很好的例子(见图32)。它们的总熔化熵在低压下都是随着压力的升高而降低的。但是, 随着压力的进一步升高, 熔化

构型熵也随之增大,而熔化体积熵的降低却减慢,从而使总熔化熵增大,因此聚丙烯和 penton 的总熔化熵在出现最小值后又呈上升趋势。聚乙烯与其他聚合物不同,其总熔化熵随压力升高而显示出增加的趋势,这说明聚乙烯的熔化体积熵随压力升高而降低很小。

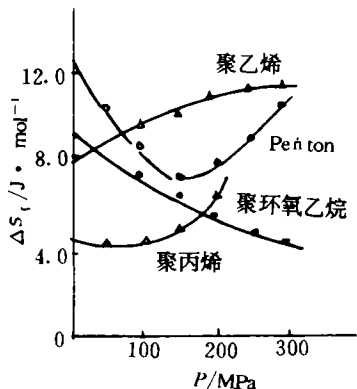


图32 一些聚合物的熔化熵随压力的变化^[63]

4 高压下的退火

分子链排列较为规整的柔性聚合物在常压下从熔体中结晶时总是生成折叠链晶体,这种亚稳态晶体显示出向低自由能态转变的强烈趋势,因此表现出退火效应^[8]。最重要的退火效应之一是当亚稳态聚合物在常压下加热到接近其熔点时在分子链轴方向上片晶壁厚的增加,同时伴随着熔点和结晶度的提高。在高压下也可以得到同样的退火效应。

表10 PE 在0.535 GPa 下退火15 min 后的性能^[13]

退火温度, °C	$\bar{L}_{FS}$ nm	$\bar{L}_{GPC}$ nm	密度 mg·cm ⁻³	常压下熔点 °C
238±1.5	113	72	0.9857	135.0
242±0.25	125	156	0.9924	124
244±0.25	150	178	0.9928	124
248±0.25	157	209	0.9930	124
250±0.25	170	208	0.9932	124
253.25±0.5	222	286	0.9948	124
256±1.0	358	378	0.9944	124

$\bar{L}_{FS}$ 和 $\bar{L}_{GPC}$ 分别代表由 PE 电镜照片断裂表面和 GPC 方法测得的片晶厚度。

聚乙烯高压六方晶相的发现对理解聚乙烯在高压下的退火行为具有重要的意义。Bassett

等人^[13]对折叠链 PE 在0.535 GPa 下的退火研究表明,片晶的厚度随退火温度升高而增大,同时密度和常压下的熔点也随之增大(见表10)。他们认为 PE 在高压下的退火过程可以看作是正交晶相折叠链晶体先转变成为六方晶相晶体,然后再由六方晶相晶体进行高压重结晶生成伸直链晶体。图33是折叠链 PE 样品在0.535

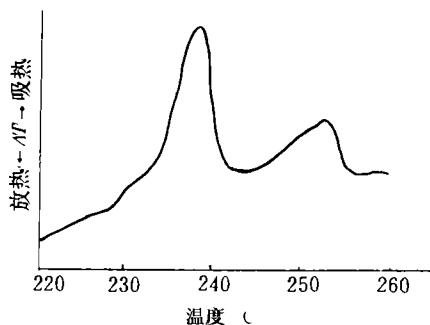


图33 聚乙烯在0.535 GPa 和1.7 K·min⁻¹加热速率下的 DTA 熔化曲线^[13]

GPa 和1.7 K·min⁻¹的加热速率下的 DTA 熔化曲线。第一个吸热峰代表正交晶相向六方晶相的转变,第二个吸热峰代表六方晶相的熔化。当退火温度升高230 °C左右时,整个样品都还保留着正交晶相结构。如果退火是在此温度下进行的,那么高压下的退火行为就与常压下的没有什么差别。Fischer 等人^[79]的高压退火实验之所以没能得到厚的伸直链晶体(他们在0.42 GPa 下退火得到的晶体的 X 射线长周期仅仅从11 nm 增加到35 nm,与常压下退火得到的差不多),就是因为他们的退火温度不够高,退火是在正交晶相中进行的,没有进入到六方晶相;当温度升高到244 °C时正交晶相完全转变成了六方晶相,因此在244 °C到253 °C之间(即在六方晶相中)进行退火,实际上就是由六方晶相进行高压重结晶,生成的是正交晶相的伸直链晶体,因此晶体的厚度、密度和常压下的熔点都随退火温度升高而增大。影响晶体厚度的因素还有样品的分子量、退火时间和环境条件(如样品的厚度)等。

Bassett 等人^[7]的研究结果还表明,PE 折

叠链单晶、拉伸纤维和薄膜等在高压下的退火只要是在六方晶相中进行的都可以生成伸直链晶体,样品中的取向和总体结构退火后保持不变。

Osugi 等人^[8]对溶液结晶生成的 PE 单晶在高压下的退火研究表明,退火后样品的形态表现出与常压退火相同的特征,晶片厚度仅仅从10 nm 增加到40 nm

Hasegawa 等人^[9]研究了高压退火对取向和未取向聚合物如等规 PP、间规 PP、聚偏氟乙烯和等规聚4-甲基-1-戊烯的影响。在这些聚合物的高压退火实验中都发现有晶相转变,如单轴取向等规 PP 在0.45 GPa 和220 °C 下退火由 γ 相转变成了 α 相。

Gogolewski^[20~22]和 Hiramatsu 等人^[26,27]对尼龙6、11、12和 PET 在高压下的退火进行了较为广泛的研究。高压退火都能使这些聚合物的晶片厚度、密度、熔点和结晶度增加。尼龙6和尼龙11退火后仍为 α 晶相。尼龙12在高压下退火会产生一部分腰六方或单斜晶相向 α 相的转变,在1 GPa 和320 °C 下进一步退火48小时能产生有效的交联。

聚甲醛在0.5 GPa 下退火只能在或低于160~180 °C 温度范围进行,因为温度高于此范围,POM(聚氧化甲烯)退火时会发生降解^[81]。

5 参考文献

- 1 Ward I M. Mechanical properties of solid polymers. Wiley-inter-science. London. 1971, chapter 7
- 2 吕锡慈. 高分子材料的强度与破坏. 成都:四川科学技术出版社,1988,第一章
- 3 Wunderlich B, Davidson T. J. Polym. Sci., Part A-2, 1969,7:2043
- 4 Wunderlich B. J. Polym. Sci., Part A-2, 1963,1:1245
- 5 Boldizar A, Kubat J, Rigdahl M. J. Appl. Polym. Sci, 1990, 39:63
- 6 Bassett D C. Principles of polymer morphology. Cambridge University Press. London, 1981
- 7 Bassett D C. Polymer, 1976, 17:460
- 8 Wunderlich B. Macromolecular Physics. Academic Press. New York, 1976, vol 2

- 9 Takemura T. Progress in Polymer Science Japan. vol 7:225
- 10 Liberti F N, Wunderlich B. J. Polym. Sci., Part A-2, 1968,6:833
- 11 Bunn C W, Cobbold A J, Palmer R P. J. Polym. Sci., Part A-2, 1958,28:365
- 12 Wunderlich B. Pure Appl. Chem, 1972, 31:49
- 13 Bassett D C, Khalifa A, Olley R H. Polymer, 1976, 17:284
- 14 Gruner C L, Wunderlich B. J. Polym. Sci., Part A-2, 1969,7:2099
- 15 Wunderlich B, Arakawa T. J. Polym. Sci., Part A-2, 1974,12:3697
- 16 Miyamoto Y, Nakafuku C, Takemura T. Polym. J, 1972, 3:122
- 17 Gogolewski S, Pennings A. J. Polymer, 1975, 16:673
- 18 Gogolewski S, Pennings A. J. Polymer, 1973, 14:463
- 19 Newman B A, Sham T P, Pae K D. J. Appl. Phys, 1977, 48:4092
- 20 Gogolewski S, Pennings A. J. Polymer, 1977, 18:647
- 21 Gogolewski S, Pennings A. J. Polymer, 1977, 18:660
- 22 Stamhuis J E, Pennings A. J. Polymer, 1977, 18:667
- 23 Chen P K, Newman B A, Scheinbeim J I, et al. J. Mater. Sci, 1985, 20:1753
- 24 Matsushige K, Takemura T. J. Polym. Sci. Phys. Edit, 1978, 16:921
- 25 Siegmman A, Harget P J. J. Polym. Sci. Phys. Edit, 1980, 18:2181
- 26 Hiramatsu N, Hirakawa S. Polym. J, 1980, 12:105
- 27 Hiramatsu N, Hirakawa S. Report on progress in polymer physics in Japan, 1979, XXII:261
- 28 Mandelkern L, Price J M, Gopalan M, et al. J. Polym. Sci., Part A-2, 1966, 4:385
- 29 Anderson F R. J. Appl. Phys, 1964, 35:64
- 30 Geil P H, Anderson F R, Wunderlich B, et al. J. Polym. Sci., Part A-2, 1964, 2:3707
- 31 Arakawa T, Wunderlich B. J. Polym. Sci., Part C, 1967, 16:653
- 32 Rees D V, Bassett D C. J. Polym. Sci., Part C, 1969, 7:273
- 33 Rees D V, Bassett D C. Nature, 1968, 219:368
- 34 Bassett D C, Turner B. Nature. Phys. Sci, 1972, 240:146
- 35 Yasuniwa M, Nakafuku C, Takemura T. Polym. J, 1973, 4:526
- 36 Maeda Y, Kanetsuna H. J. Polym. Sci. Phys. Edit, 1974, 12:2551
- 37 Maeda Y, Kanetsuna H. J. Polym. Sci. Phys. Edit, 1975, 13:637

- 38 Bassett D C, Block S, Piermarini G J. J. Appl. Phys, 1974, 45:4146
- 39 Tanaka H, Takemura T. Polym. J, 1980, 12:355
- 40 Hoehn H H, Ferguson R C, Herbert R R. Polym. Eng. Sci, 1978, 18:457
- 41 Ferguson R C, Hoehn H H. Polym. Eng. Sci, 1978, 18:466
- 42 Yasuniwa M, Haragachi K, Nakafuku C, et al. Polym. J, 1985, 17:1209
- 43 Yasuniwa M, Tsubakihara S, Nakafuku C. Polym. J, 1988, 20:1075
- 44 Hasegawa R, Kobayashi M, Tadokoro H. Polym. J, 1972, 3:591
- 45 Scheinbeim J, Nakafuku C, Newman B A, et al. J. Appl. Phys, 1979, 50:4399
- 46 Hasegawa R, Tanabe Y, Kobayashi M, et al. J. Polym. Sci., Part A -2, 1970, 8:1073
- 47 Hiramatsu N, Hirakawa S. Polym. J, 1982, 14:165
- 48 Gogolewski S. Polymer, 1977, 18:63
- 49 Wunderlich B, Macromolecular Physics. Academic Press, New York, 1980, Vol 3
- 50 Kardos J L, Christiansen A W, Baer E. J. Polym. Sci., Part A -2, 1966, 4:777
- 51 Nakafuku C, Miyaki T. Polymer, 1983, 24:141
- 52 Edwards B C, Phillips P J. J. Polymer, 1974, 15:491
- 53 Edwards B C, Phillips P J. J. Polym. Sci. Phys. Edit, 1975, 13:1819
- 54 Kyotani M, Kanetsuna H. J. Polym. Sci. Phys. Edit, 1974, 12:2331
- 55 Hatakeyama T, Kanetsuna H. J. Macromol. Sci. Phys, 1974, B10:359
- 56 Bassett D C, Turner B. Philos. Mag, 1974, 29:925
- 57 Sawada S, Nose T. Polym. J, 1979, 11:477
- 58 Matsuoka S. J. Polym. Sci, 1960, 17:511
- 59 Nicol M, Wiget J, Wu C K. J. Polym. Sci. Phys. Edit, 1980, 18:1087
- 60 Matsushige K, Takemura T. J. Cryst. Growth, 1980, 48:343
- 61 Wood L A, Bekedahl N, Gibson R E. J. Chem. Phys, 1945, 13:475
- 62 Leute U, Dollhopf W, Liska E. Colloid. Polym. Sci, 1978, 256:914
- 63 Baer E, Kardos J L. J. Polym. Sci., Part A, 1965, 3:2827
- 64 Osugi T, Hara K. Rev. Phys. Chem. Jpn, 1966, 36:28
- 65 Wunderlich B, Jain P C, Chaubey D R. J. Polym. Sci., Phys. Edit, 1977, 15:2271
- 66 Gupta R N, Jain P C, Nanda V S. J. Appl. Polym. Sci, 1977, 21:2621
- 67 Wunderlich B. Thermal Analysis. Vol 1, 1972, 295
- 68 Zoller P, Bolli P. J. Macromol. Sci. Phys, 1980, B18:555
- 69 Zoller P, J. Appl. Polym. Sci, 1979, 23:1051
- 70 Zoller P, J. Appl. Polym. Sci, 1979, 23:1057
- 71 Simha R, Somcynski T. Macromolecules, 1969, 2:342
- 72 Simha R, Macromolecules, 1977, 10:1025
- 73 Zoller P. J. Appl. Polym. Sci, 1978, 22:633
- 74 Zoller P. J. Polym. Sci. Phys. Edit, 1978, 16:1491
- 75 Olabisi O, Simha R. Macromolecules, 1975, 8:206 and 211
- 76 Rees D V, Bassett D C. J. Polym. Sci, Part A -2, 1971, 9:385
- 77 Mandelkern L. Crystallization of polymers. McGraw - Hill. New York, 1964
- 78 Frenkel J. Kinetic Theory of Liquids. Dover. New York, 1955
- 79 Fischer E W, Puderbach H. Kolloid Z. Z. Polym, 1969, 235:1260
- 80 Wunderlich B, Bopp R. Macromol. Chem, 1971, 147:79

The Structure, Morphology and Properties of Polymer Under High Pressure

Zhang Xiongwei, Huang Rui

(Department of Plastics Engineering, Chengdu University of Science and Technology, Chengdu, 610065)

Summary Research on the structure, morphology and properties of polymer employing high pressure method is a frontier project in polymer science. The structure and morphology of polymer crystallized under high pressure, high pressure crystallization kinetics and thermodynamics, annealing under high pressure are introduced systematically in this review, on the basis of a large amounts of literature.

Key Words High pressure, Extended - chain crystal, High pressure crystallization kinetics, High pressure annealing, High pressure crystallization thermodynamics