

中 文

# 高分子凝聚态基本物理 问题研究论文集

Papers of the Study of Some Basic  
Physical Problems in the Macromolecular  
Condensed State

中 国 科 学 院 重大项目  
国家自然科学基金委员会

The Selected Research Program,  
Chinese Academy of Sciences and National  
Natural Science Foundation of China

1986—1990



---

---

高分子凝聚态基本物理  
问题研究论文集

---

---

江苏工业学院图书馆  
藏书章

“高分子凝聚态基本物理问题研究”项目学术委员会  
Academic Committee of the Program on Basic Physical  
Problems in Macromolecular Condensed State

主任(Chairman):

钱人元 中国科学院化学研究所  
Renyuan Qian *Institute of Chemistry, Academia Sinica.*

成员(Members): (按姓氏拼音顺序)

冯之榴 中国科学院长春应用化学研究所  
Zhiliu Feng *Changchun Institute of Applied Chemistry,  
Academia Sinica.*

黄 昀 北京大学物理系  
Yun Huang *Department of Physics, Beijing University.*

姜炳政 中国科学院长春应用化学研究所  
Bingzheng Jiang *Changchun Institute of Applied Chemistry,  
Academia Sinica.*

金熹高 中国科学院化学研究所  
Xigao Jin *Institute of Chemistry, Academia Sinica.*

沈静姝 中国科学院化学研究所  
Jingshu Shen *Institute of Chemistry, Academia Sinica.*

孟庆安 中国科学院物理研究所  
Qingan Meng *Institute of Physics, Academia Sinica.*

徐端夫 中国科学院化学研究所  
Duanfu Xu *Institute of Chemistry, Academia Sinica.*

应琦琮 中国科学院化学研究所  
Qicong Ying *Institute of Chemistry, Academia Sinica.*

责任编辑(Executive Editors):

金熹高 中国科学院化学研究所  
Xigao Jin *Institute of Chemistry, Academia Sinica.*

蒋 钟 中国科学院化学研究所  
Zhong Jiang *Institute of Chemistry, Academia Sinica.*

# 目 录

1. 高聚物电子显微学的离子蚀刻技术 ..... 陈寿羲, 金永泽, 付晓光(1)
2. Kevlar 纤维形态结构的电子显微镜研究 ..... 陈寿羲, 金永泽, 付晓光(6)
3. 热致性芳香共聚酯液晶态的向错结构 ... 陈寿羲, 杜敏灿, 金永泽, 钱人元(11)
4. 共混过程中 EPDM/PP 共混热塑弹性体的结构、形态和性能的变化 .....  
..... 黄葆同, 殷敬华, 纪锋, 周恩乐, 莫志深, 刘晋强, 李茂欣(13)
5. 聚甲基丙烯酸胆甾接枝共聚物的合成、结构与性能研究 V. PMACE 的结晶形  
态 ..... 赵晓光, 张永清, 周恩乐(18)
6. 硅氧烷胆甾接枝聚合物液晶 PHECS 和 PHPCS 的红外光谱研究 .....  
..... 阎寿科, 周恩乐(22)
7. 聚甲基丙烯酸羟丙二异氰酸胆甾酯共聚物(PCHPM)的合成、结构与性能研究  
I. PCHPM 的合成 ..... 张永清, 张桂琴, 王桂兰, 周恩乐, 徐洋, 赵晓光(27)
8. 聚甲基丙烯酸羟丙二异氰酸胆甾酯共聚物(PCHPM)的合成、结构与性能研究  
II. PCHPM 的光学性质 ..... 周恩乐, 赵晓光, 徐洋, 张永清, 周杏茂(29)
9. 聚甲基丙烯酸胆甾醇酯共聚物的合成、结构和性能研究 IV. PMACE 的相态转  
变及光学性质 ..... 周恩乐, 赵晓光, 张永清(33)
10. 聚芳醚酮球晶形态的高分辨电子显微镜研究 ..... 阎东航, 周恩乐(37)
11. 氰乙基纤维素/二甲基乙酰胺液晶溶液的研究 ..... 黄勇, 陈鸣才, 李历生(38)
12. 氰乙基纤维素/二甲基乙酰胺液晶溶液的流变行为 ..... 黄勇, 李泮通(43)
13. 氰乙基纤维素溶致性液晶折射率的研究 ..... 黄勇, 李泮通(50)
14. 氰乙基纤维素溶致性液晶的研究 ..... 黄勇, 李泮通(55)
15. 乙基氰乙基纤维素溶致性液晶的研究 ..... 黄勇, 陈鸣才, 李历生(60)
16. 乙基醋酸纤维素溶致性液晶的研究 ..... 黄勇, 陈鸣才, 李历生(65)
17. 聚甲基丙烯酸甲酯分子量对高取向聚偏氟乙烯薄膜  $\beta$  相结晶的影响 .....  
..... 陈晔, 杨德才(70)
18. 拉伸热历史对取向聚对苯二甲酸乙二酯膜在热处理过程中收缩和伸长的影响  
..... 范庆荣, 刘勇, 石兵, 钱人元(73)
19. 同步辐射在分子研究中的应用 ..... 范庆荣, 沈德言(80)
20. 用控制降解法降低丙纶纺丝温度 ..... 范庆荣, 赵得禄(90)
21. 化学与机械降解对聚丙烯树脂分子量和分子量分布的影响 .....  
..... 刘勇, 范庆荣, 邵宇, 高金贵(94)
22. 高效催化剂对聚丙烯树脂分子量、分子量分布及纺丝性能的影响 .....  
..... 范庆荣, 赵得禄, 刘勇, 徐端夫, 高金贵, 邵宇, 燕化公司地毯厂课题组(99)

23. 化学降解聚丙烯树酯分子量和分子量分布的模拟计算 ..... 赵得禄,范庆荣(103)
24. 聚丙烯高效纺丝的研究 ..... 徐端夫,范庆荣,赵得禄,刘勇,蔡敬艺,钱人元(106)
25. 聚对苯二甲酸乙二酯的玻璃化转变和结晶化的正电子湮没研究. .... 徐端夫,曹必松,郁伟中(114)
26. 分子量对聚丙烯等温结晶的影响 ..... 姚瑞刚,龙程奋,徐端夫,罗秉和(118)
27. PVF<sub>2</sub>/PMMA 共混物高取向薄膜的形态结构研究 I. PMMA 对高取向 PVF<sub>2</sub> 晶相结构的研究 ..... 杨德才,陈晔,耿剑咏(122)
28. PVF<sub>2</sub>/PMMA 共混物高取向薄膜的形态结构研究 II. 退火和形变对晶相转变的影响 ..... 陈晔,杨德才(127)
29. 超高分子量组分对熔体拉伸聚乙烯薄膜结构和性能的影响 ..... 陈晔,杨德才(134)
30. 聚丙烯/聚乙烯共混物形态结构的电子显微学研究 ..... 申宇,杨德才,冯之榴(139)
31. 聚丙烯/聚乙烯共混物高取向薄膜的形态结构研究 ..... 刘筱春,杨德才,冯之榴(146)
32.  $\alpha$ -iPP 的附生结晶研究 ..... 申宇,杨德才,冯之榴(152)
33. 热处理对 HDPE/iPP 共混物中附生结晶的影响 ... 申宇,杨德才,冯之榴(157)
34. HDPE/iPP 共混物中的附生结晶 ..... 申宇,杨德才,冯之榴(163)
35.  $\beta$  晶相聚丙烯的研究 III. 乙丙嵌段共聚物 ..... 史观一,曹友虹,黄斌,黄赛棠(167)
36. 拉伸对  $\beta$  晶型聚丙烯结构的影响 ..... 吴平平,王海燕,储凤,韩哲文,史观一(172)
37.  $\beta$  晶型聚丙烯研究 ..... 史观一(177)
38.  $\beta$  晶相聚丙烯纤维的仿制及其性能的研究 ..... 陈稀,王卫平,吴宗铨,史观一(194)
39.  $\beta$  晶型聚丙烯的开发及应用研究 ..... 李仲尧,何毅,史观一,张景云,曹友虹(199)
40. 红外光声光谱法研究拉伸对  $\beta$ -聚丙烯微观结构的影响 ..... 吴平平,储凤,韩哲文,胡克良,史观一(204)
41. 高聚物的动态红外光谱研究 ..... 沈德言(208)
42. 用红外谱带分离技术研究单向拉伸对聚苯二甲酸乙二酯薄膜的取向 ..... 李惠鸣,沈德言(213)
43. 主链型热致性液晶高分子芳香共聚酯的红外光谱研究 ..... 闻再庆,沈德言,周其凤(218)

44. 付里叶变换红外光谱在分子研究中的进展 ..... 沈德言, 闻再庆(224)
45. 熔体浇铸的聚丙烯/高密度聚乙烯共混薄膜的形态结构 .....  
..... 沈静姝, 徐端夫, 李兰, 郭凡修, 坂奥喜一郎(234)
46. 本体聚合聚丙烯的共混改性研究 .....  
..... 沈静姝, 李兰, 徐端夫, 徐昌华, 唐坤荣, 陈士娟(241)
47. 扩展-记录法检测高分子膜的微孔 ..... 弥永利, 金熹高(245)
48. 聚芳醚醚酮的 X-光电子能谱研究 .....  
..... 金熹高, 傅秀城, 沈电洪, 王昌衡, 林彰达(249)
49. 聚对苯二甲酸乙二酯非晶态膜片单轴热拉伸中的结晶与松弛 .....  
..... 何嘉松, 钱人元(253)
50. 聚合物链构象的 MonteCarlo 模拟: 单链的构象熵 ..... 赵得禄, 黄响(260)
51. 高分子物理的近代理论方法(I) ..... 黄响(266)
52. 高分子物理的近代理论方法(II) ..... 黄响(272)
53. 高分子物理的近代理论方法(III) ..... 黄响(280)
54. 光声效应研究 PTS 单晶体的低温相变 ..... 杜英磊, 吴柏牧(285)
55. PTS 单晶的低频介电常数 ..... 阮耀钟, 李立平, 陈友君, 何平笙(290)
56. 聚双(对甲苯磺酸)-2,4-己二炔-1,6-二醇酯(PTS)的热学性质 .....  
..... 杜英磊, 吴柏牧, 何平笙(294)
57. TS 单晶非公度相变膨胀系数的研究 ..... 阮耀钟, 李立平, 何平笙, 姚刚(299)
58. PTS 单晶的低温热膨胀系数 ..... 阮耀钟, 李立平, 吴志强, 何平笙(303)
59. TS 及 PTS 聚合过程的介电性质研究 .....  
..... 阮耀钟, 李立平, 何平笙, 姚刚阮(308)
60. PTS 的单晶介电性质 ..... 阮耀钟, 李立平, 陈友君, 何平笙(313)
61. 聚甲基丙烯酸甲酯链结构与无扰尺寸关系的研究 ..... 卢新亚, 姜炳政(319)
62.  $\text{Co}^{60}\gamma$ -射线辐射对熔融结晶聚乙烯形态的影响 I. 形态的保持和破坏效应  
..... 王国英, 陈羽南, 姜炳政(326)
63. 聚( $\epsilon$ -己内酯)/苯乙烯-丙烯腈共聚物共混物相容性的研究 .....  
..... 李薇, 景遐斌, 姜炳政(331)
64. 聚( $\epsilon$ -己内酯)/苯乙烯-丙烯腈共聚物共混物的形态研究 .....  
..... 李薇, 姜炳政(337)
65. 聚对苯二甲酸乙二酯形态结构的光散射研究 .....  
..... 张皓瑜, 赵明, 杨秉新, 姜炳政(343)
66. 高聚物玻璃化转变温度与分子参数的关系 I. 高聚物链柔性 with  $T_g$  的关系.  
..... 卢新亚, 姜炳政(348)
67. 高聚物玻璃化转变温度与分子参数的关系 II. 分子量对玻璃化转变温度的  
影响 ..... 卢新亚, 姜炳政(355)

68. 聚乙烯片晶辐照破坏机理的电子显微镜的研究 ..... 王国英,张皓瑜,姜炳政(361)
69. 聚甲基丙烯酸甲酯/(苯乙烯-丙烯腈)共聚物混合体系的早期分离 ..... 宋默,梁好均,姜炳政(366)
70. PP-EPR 二嵌段共聚物作 PP/EPT 共混增容剂的探讨 ..... 冯之榴,董丽松,张伯兰,方正,杨永宽(372)
71. 钼系 1,2-PB 结构与性能的研究 ..... 赵万兴,唐学明,冯之榴(378)
72. 聚丙烯/1,2-聚丁二烯共混物的形态结构及性能 ..... 董丽松,杨永宽,张学全,冯之榴(384)
73. 粉末固相氯化聚乙烯结构的研究 ..... 李文光,景遐斌,徐正炎,冯之榴(390)
74. 双酚 A 型聚砜-聚氧化丙烯多嵌段共聚物的形态结构 ..... 董丽松,郑栋国,冯之榴(395)
75. 聚丙烯/乙丙橡胶共混物熔体拉伸薄膜的形态结构的研究 ..... 杨德才,刘筱春,冯之榴(399)
76. 反气相色谱快速测定高聚物转变的探讨 ..... 李文光,冯之榴(400)
77. 反气相色谱法研究聚合物共混体系分离的探讨- I ..... 李文光,冯之榴(406)
78. 反气相色谱法研究聚合物共混体系分离的探讨- II ..... 李文光,冯之榴(413)
79. 反气相色谱法研究聚合物共混体系分离的探讨- III ..... 李文光,冯之榴(418)
80. 用 DSC 研究聚砜预聚物的转变 ..... 董丽松,郑栋国,冯之榴(424)
81. 含氯聚合物和乙烯-醋酸乙烯酯共聚物共混体系的红外光谱研究 ..... 卢琰,景遐斌,姜炳政,冯之榴(428)
82. 表面处理对 PTFE 和 HDPE 摩擦磨损的影响 ..... 宫德利,薛群基(432)
83. 聚四氟乙烯及其复合材料的转移与磨损 ..... 宫德利,薛群基(440)

# 高聚物电子显微学的离子蚀刻技术

陈寿羲 金永泽 付晓光

(中国科学院化学研究所)

## 摘 要

电子显微镜的发展对研究高聚物材料的形态结构提供了一种有力而方便的手段。为了提高图象观察的质量和真实反映材料结构的细节必须使材料的结构细节充分暴露出来。暴露材料结构的方法很多,其中以氩离子蚀刻法最简易可行。本文介绍了氩离子蚀刻技术处理刚性链和柔性链两类性质不同高聚物材料的试样,并用透射和扫描电子显微镜观察其形态结构。结果表明,在选择合适的蚀刻条件下,氩离子蚀刻法是高聚物材料电镜研究中的一种较为理想的制样技术。

电子显微术的发展对研究高聚物材料的精细形态结构提供了一种有力而方便的手段,特别是扫描电子显微镜的发展可以直接观察大块高聚物材料的表面结构,为了提高图象的观察效果和真实地反映材料结构的细节,试样表面必须经过一定的处理而使结构细节充分暴露出来。通常采用表面蚀刻方法处理,有溶剂选择蚀刻法和氩离子蚀刻法等。前者对不同高聚物必须寻找合适的不同溶剂和蚀刻条件,其缺点是在蚀刻表面往往有高聚物沉积,影响结果的可靠性。而后者对绝大多数高聚物材料都能适用,方法简易可行,因而近年来已被广泛地应用于高聚物材料电子显微学研究的制样技术。Tagawa等<sup>[1]</sup>成功地应用离子蚀刻技术研究聚乙烯的形态结构,认为经离子蚀刻所得到的形态可以反映真实试样的结构。Kojima<sup>[2-3]</sup>也应用离子蚀刻技术研究聚烯烃类聚合物的形态得到满意的结果,Neppert等<sup>[4]</sup>应用离子蚀刻法研究了结晶高聚物和非晶态高聚物的形态结构,这些研究结果说明了离子蚀刻技术对高聚物电子显微学是一种比较理想的制样方法,但目前大多数工作还只限于研究柔性链高聚物材料,而对新型的刚性链高聚物材料的研究工作尚不多。本文主要介绍作者多年来在应用氩离子蚀刻制样技术研究刚性链高聚物材料和部分柔性链高聚物材料的细微形态结构方面的结果,说明了在选择合适的蚀刻条件下,氩离子蚀刻制样技术对绝大多数高聚物材料都可适用。

## 实验部分

### 材料和结晶样品制备:

本工作所用的高聚物材料均有工业生产的粒料、有全同立构聚丙烯,聚甲醛,芳香聚酰胺,芳香聚酯和kevlar纤维等不同类型高聚物的代表。聚丙烯和聚甲醛在其熔点温度以上熔化后在150℃结晶两小时;芳香聚酰胺和芳香聚酯是从其液晶态溶液或熔体剪切取向成膜的样品。

### 氩离子蚀刻:

是采用日本Eiko公司IB-3型离子蚀刻仪,仪器结构剖图如图1所示,将待蚀刻的样品放

来稿日期:1988年5月25日



在阴极靶盘上,将阳极换成不锈钢的,使样品的被蚀刻面对准阳极。样品室保持真空度为0.1—0.05 托左右,然后加上一定的电压值,并调节氩气流量来控制电流的大小,通冷水冷却样品台,以防止样品过热损伤。蚀刻的条件视不同种类的高聚物材料而异,取决于材料本身原子的束缚能,轰击离子的能量必须大于试样原子的束缚能。一般使用电压为500V—1000V左右,电流在10mA以下,时间不超过30分钟。试样蚀刻后进行表面复型或喷涂一层金属导电层,供透射或扫描电镜直接观察。

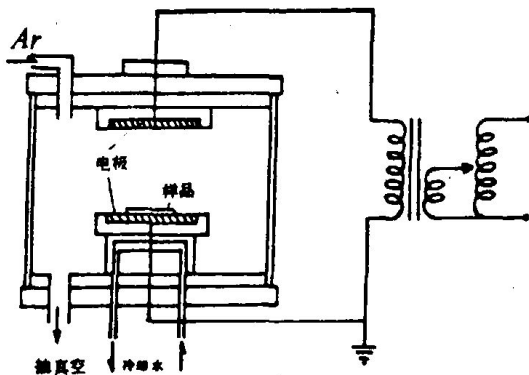


图1 氩离子蚀刻仪结构示意图

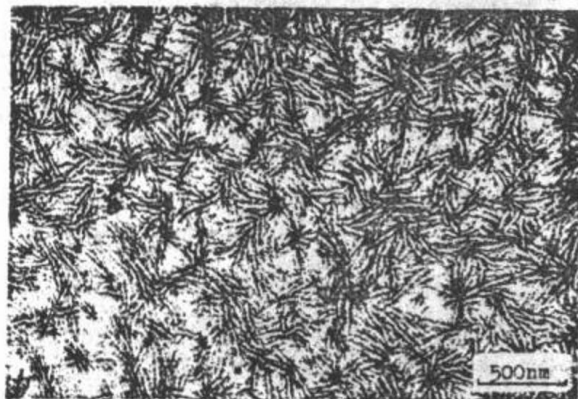
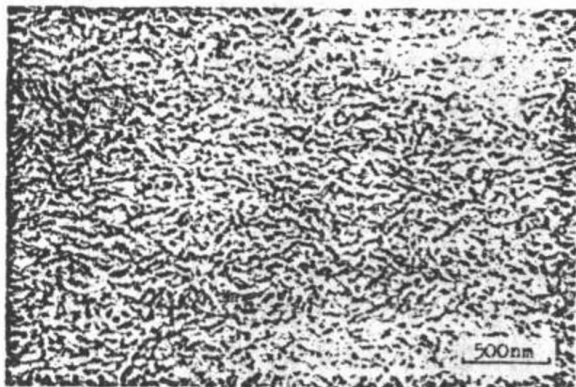


图2 氨基甲酸乙酯取代的聚二乙炔结晶经氩离子蚀刻表面复型(a)和O<sub>2</sub>O<sub>4</sub>染色(b)的TEM照相。

轰击下高聚物的非晶区容易被蚀刻而暴露出晶区的形态结构。为了证实氩离子蚀刻技术在高聚物材料上的适用性,我们进行了同一试样两种方法的比较试验,即一种是经氩离子蚀刻试样表面复型方法,另一种为直接O<sub>2</sub>O<sub>4</sub>染色法比较观察其形态结构。图2为氨基甲酸乙酯取代的聚二乙炔结晶形态经氩离子蚀刻表面复型的TEM照相(a)和直接用O<sub>2</sub>O<sub>4</sub>染色的TEM照相(b),从图中可以看到该聚合物形成具有一定厚度的晶片结构,从两种方法比较来看同样反映出晶片形态,经测定两种方法所得的晶片厚度均为300 Å。结果说明了离子蚀刻方法可以真实地反映材料内部的结构,应用氩离子蚀刻技术来研究高聚物的结构是可行的。以下我们

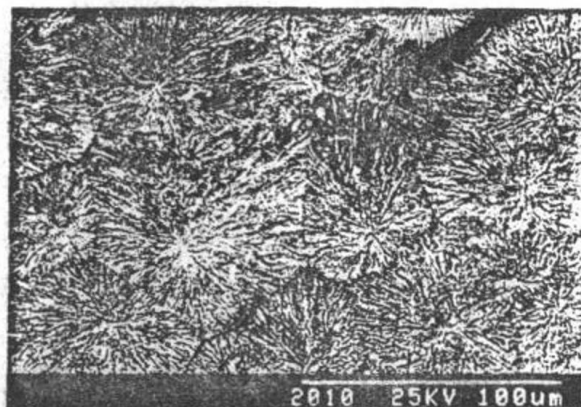


图3 聚甲基丙烯酸甲酯生长球晶经氩离子蚀刻的扫描电镜照相

本工作所用的电子显微镜为日立H—800型透射电子显微镜和日立S—530型扫描电子显微镜。

## 结果和讨论

氩离子蚀刻技术是利用结晶性高聚物中存在着晶区和非晶区两种性质不同的区域,晶区中分子链排列比较规整能量较低,而非晶区中分子链比较杂乱,能量较高,因而在离子流的



图4 聚丙烯熔体生长球晶经氩离子蚀刻SEM照相。

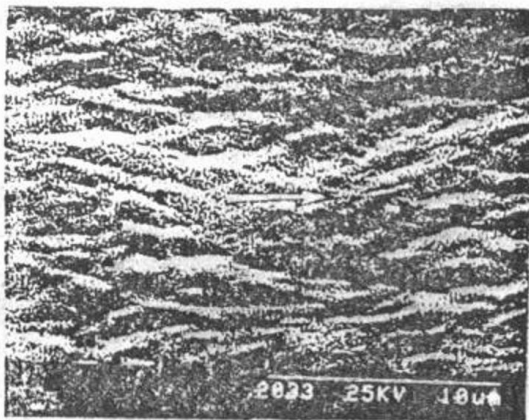


图6 PPTA草席状结构经氩离子蚀刻SEM照相  
(箭头为取向方向)

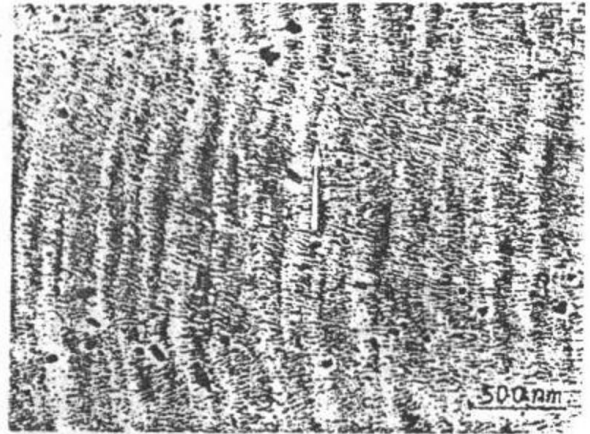


图5 PPTA草席状结构经氩离子蚀刻表面复型的电子显微照相 (箭头表示取向方向)

应用氩离子蚀刻技术来研究二类性质不同的高聚物的结构。柔性链高聚物耐性热通常比刚性链高聚物差，因而在蚀刻条件上会有差异，因此对不同性质的高聚物选择合适的蚀刻条件，是成功与否的关键。聚甲醛和聚丙烯是柔性链高聚物，熔点较低，为170℃左右，蚀刻条件要柔和些，即电流要小，以免发热破坏样品的结构。图3为聚甲醛熔体生长球晶经氩离子蚀刻处理的扫描电镜照相，可以清楚地呈现出球晶形态的细微结构并有很强的立体感。图4为全同立构聚丙烯熔体结晶的球晶经氩离子蚀刻处理后的扫描电镜照相。从照相中可以清楚地看到，聚丙烯球晶除了有径向生长的晶片(图4a)外，还有垂直于径向方向的结构(图4b)，这与TEM染色法观察到的聚丙烯交叉的球晶结构相似<sup>[5-7]</sup>，进一步证实了只要控制合适的蚀刻条件，氩离子蚀刻技术是研究柔性链高聚物材料的一种方便的制样方法。

刚性链高聚物一般不容易成型，给电镜研究造成不利因素，但它具有较好的耐热性又对电镜观察有利，所以这类高聚物的电镜研究关

键是制样技术。我们应用氩离子蚀刻技术来研究刚性链的芳香聚酰胺和芳酯的材料形态结构、取得满意的结果。图5为具有草席状结构的PPTA取向薄膜经氩离子蚀刻后表面复型的电子显微照相，可以清晰地看到沿着取向方向规则排列的周期性曲折的微纤结构，同时在垂直于微纤结构方向还可以清楚地看到具有平行排列的更细微的周期性结构，其周期为300Å左右。这些结果与其他制样技术所得结果相一致<sup>[8]</sup>。图6为图5试样氩离子蚀刻后表面直接扫

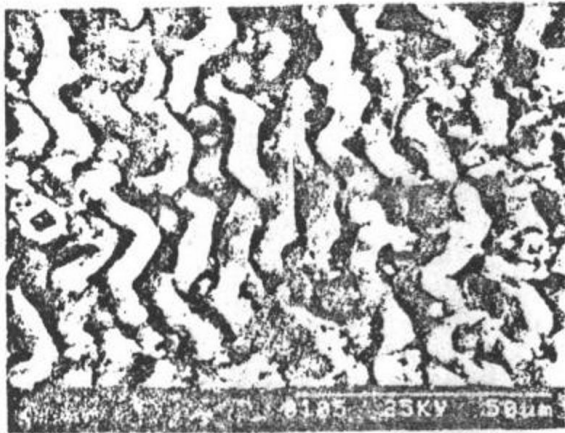


图7 聚芳酯取向膜经氩离子蚀刻的SEM照相  
(箭头表示取向方向)

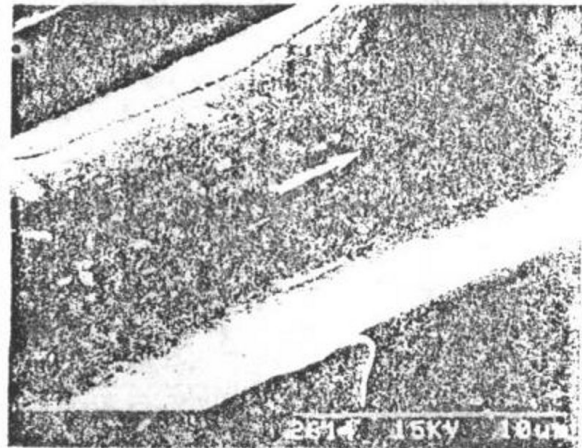


图8 Kevlar纤维经氩离子蚀刻前后表面结构的SEM照相  
(箭头表示取向方向)

描电镜照相,其结果与复型TEM观察一样,但分辨率较低,细微周期性结构不够清楚。图7为芳香聚酯具有草席状结构薄膜经氩离子蚀刻后表面的扫描电镜照相,与PPTA取向薄膜相似,它的形态为许多沿着取向方向的平行排列并呈周期性曲折的微纤结构所组成,微纤周期性曲折的周期与草席状结构中条带宽度相当<sup>[9]</sup>,平均为5 $\mu$ 左右。

氩离子蚀刻技术对研究合成纤维结构是一种简便可靠的方法,省去通常所用的超薄切片加染色等繁殖程序。图8为Kevlar纤维经氩离子蚀刻前后表面结构的扫描电镜照相,可以看到未经蚀刻的纤维表面是光滑无任何结构(图8a)而经蚀刻后的纤维表面则呈现出垂直于纤维轴方向且又互相平行取向排列的层状结构(图8b)

以上试验证明了,经氩离子蚀刻后所观察到的样品表面的结构是能真实地反映高聚物材料内部的结构。但是对一些新的未知其形态结构的材料来说,为了慎重起见,最好同时采用其他制样方法(如切片染色、低温破裂等)进行比较。因此,我们认为只要仔细控制蚀刻条件,氩离子蚀刻技术对高聚物材料来说同样是一种简便而有用的制样方法。

### 参 考 文 献

- [1] T. Tagawa and J. Mori, *J. Electron Microscopy*, 27, 267(1978).
- [2] M. Kojima, *J. Macromol. Sci.-phys.*, B19, 523(1981).
- [3] M. Kojima and H. Satake, *J. Polym. Sci.-phys.*, 20, 2153 (1982).
- [4] B. Neppert, B. Heise and H.G. Kilian, *Colloid and Polym. Sci.*, 261, 577(1983).
- [5] D.C. Bassett and R.H. Olley, *Polymer*, 25, 935(1984).
- [6] H. Sano, T. Usami and H. Nakagawa, *Polymer*, 4197 (1986).
- [7] Ti Cao, Shouxi Chen and Yongze Jin, *Polym. Commun.*, 29, 66 (1988).

- [8] Shouxi Chen, Yongze Jin, Renyuan Qian and Liying Cai, *Makromol.Chem.*, 188, 2713 (1987).
- [9] Shouxi Chen, Yongze Jin, Shiru Hu and Mao Xu, *Polym.Commun.*, 28, 208(1987).

## Ion Etching Technique of Polymers for Electron Microscopy

Chen Shouxi, Jin Yongze and Fu Xiaoguang  
(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

### Abstract

The development of the electron microscope provides an useful tool for characterization of the morphological structure of polymeric materials. In order to reveal the detail structure of the polymeric materials, the selective etching treatment of the materials is necessary. In this paper, an argon ion etching technique combined with TEM and SEM has been used for internal structure study in doth samples of flexible and rigid chaid polymers. The results obtained show that the argon ion etching is a more sample technique to prepare the sample of polymers for observing morphological structure of electron microscopy, if the suitable etching conditions are controlled.

# Kevlar纤维形态结构的电子显微镜研究

陈寿羲 金永译 付晓光

(中国科学院化学研究所)

## 摘 要

Kevlar纤维是近年来发展起来的合成纤维中性能最为优异的一种有机合成纤维,它具有超高的模量和强度。纤维的性能往往是由在成纤过程中所形成的超分子结构所决定的,因而研究这种纤维的形态结构是一个很有兴趣的课题。本工作用氩离子蚀刻技术和扫描电子显微镜观察相结合,详细地研究了Kevlar纤维的表面结构,纵向剖面和横断面的形态结构。结果发现Kevlar纤维中存在有两种水平的结构单元:晶粒层和微纤结构,其中晶粒是组成微纤结构的基本单元,而表现宏观力学性能的结构单元是微纤结构。最后作者提出了一个结构模型来解释Kevlar纤维的结构和性能的关系。

## 前 言

Kevlar纤维是近年来发展起来的合成纤维中性能最为优良的一种有机合成纤维,具有很高的模量和力学强度,目前已被广泛地应用于宇航、飞机和汽车等现代工业。众所周知,合成纤维的性能是与材料的化学结构,以及其成形过程中所形成的超分子结构有着密切的关系。因此,近年来人们对Kevlar纤维的超分子结构的研究产生了极大的兴趣,极力探索表现这种具有特异性能纤维的形态结构特征。Dobb等<sup>[1]</sup>用电子显微镜暗场观察和电子衍射技术研究了Kevlar纤维的形态结构,在纤维的纵向切片中观察到沿纤维轴方向规则排列的片状结构。Paner等<sup>[2]</sup>用氩离子蚀刻和化学降解方法研究Kevlar纤维的形态结构,同样观察到微纤结构和垂直于纤维轴方向的片状结构,但是上述两项工作都没有研究纤维的横断面结构。Hagege等<sup>[3]</sup>用Ag<sub>2</sub>S渗透技术和光学显微镜研究Kevlar纤维的横断面结构,观察到具有径向辐射状的形态结构。李历生等<sup>[4]</sup>研究了Kevlar纤维的纵向和横向切片的形态结构,提出了一种具有皮心结构的纤维结构模型,但没有观察到表现皮心结构的实验证据。本工作采用氩离子蚀刻和剥离技术详细地研究Kevlar纤维的表面,纵向内剖面和横断面等的形态结构,均未发现该纤维具有表皮和内部结构的差别,并在观察形态结构的基础上提出了一个更能反映Kevlar纤维实际结构的模型。



## 实验部分

本工作所用的 Kevlar 纤维是美国杜邦公司生产的 Kevlar -49 纤维。

试样是取一束纤维用 812<sup>#</sup> 环氧树脂包埋，然后分别取纵向和横向两种剖面进行蚀刻，纤维表面试样是取几根单丝直接固定在金属片上进行蚀刻。

氩离子蚀刻法系用日本 Giko IB-3 型离子蚀刻仪、蚀刻条件为：电压 1400V；电流 5 mA；蚀刻时间 10 分钟，蚀刻过程通冷水冷却样品台。在蚀刻后的样品上直接溅射一层铂金属导电层，并用日立 S-530 型扫描电子显微镜观察。

## 结果和讨论

### 1. 纤维表面的形态结构

Kevlar 纤维是由聚对苯二甲酰对苯二胺（以下简称 PPTA）为原料以液晶态纺丝技术制得的一种具有高模量和高强度的有机合成纤维。PPTA 的分子链为全苯环结构，其分子链比较刚硬，不易折迭，因而在晶区中其分子链为伴直链构象。因此，Kevlar 纤维在成形过程中所形成的超分子结构是完全不同于普通柔性链合成纤维的结构，其形态结构的最大特征就是在偏光显微镜正交偏振片下呈现出草蓆状结构如图 1 所示。这种草蓆状结构是高分子液晶态在外力场（剪切，拉伸等）作用下所形成的一种特征结构，它是纤维内部周期性结构的一种光学效应<sup>[1]</sup>。纤维的表面在蚀刻之前经扫描电镜检查，光滑而无任何结构，说明该纤维在加工成形过程中没有受到由于加工因素（如流变性能等）而造成的形态假象。

图 2 为 Kevlar 纤维表面经氩离子蚀刻后的扫描电子显微照相，从图中可以看出，在垂直于纤维轴方向上具有许多相互平行取向排列的层状结构，层的厚度约为 0.1 $\mu$ m 左右。这种取向排列的层状结构与偏光显微镜下所观察到的草蓆状结构相类似，同时图中测得纤维的直径为 12 $\mu$ m 与蚀刻前纤维的尺寸一样。因而可以肯定图 2 中所观察到的层状结构是纤维皮层的结构，而不是纤维内部的结构。

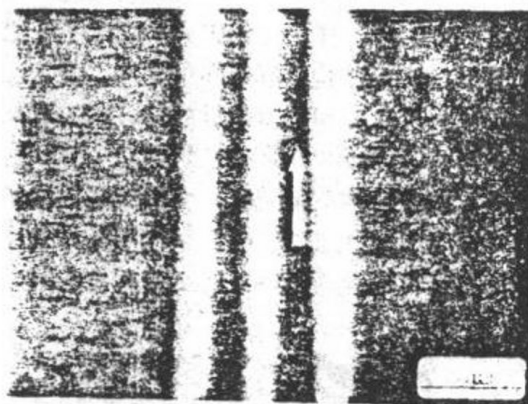


图 1 Kevlar-49 纤维形态结构的偏光显微镜照相（正交偏振片下）（箭头表示纤维轴方向）

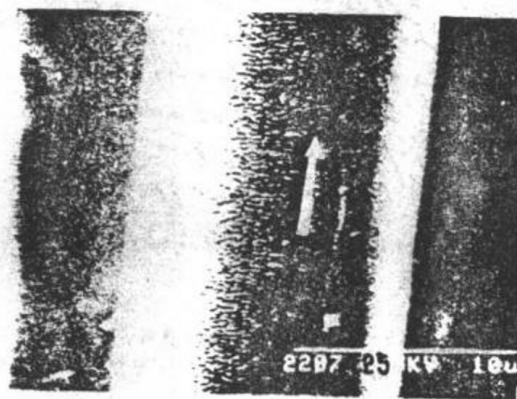


图 2 Kevlar 纤维蚀刻表面的扫描电子显微照相（箭头表示纤维轴方向）

### 2. 纤维纵向剖面的形态结构

图3为Kevlar纤维沿纵向剥离面的扫描电子显微照相，可以看出，沿纤维轴方向具有许多平行取向排列的微纤结构。同时这些微纤结构是沿纤维轴方向成波浪状起伏，形成取向的层状结构，层的宽度约为 $0.1\mu\text{m}$ 左右，与图2中纤维表面的层状结构尺寸完全一致。这就说明了Kevlar纤维的皮层和内部的形态结构是一样的，不存在皮和心结构的差别，这也是Kevlar纤维不同于一般合成纤维之处。

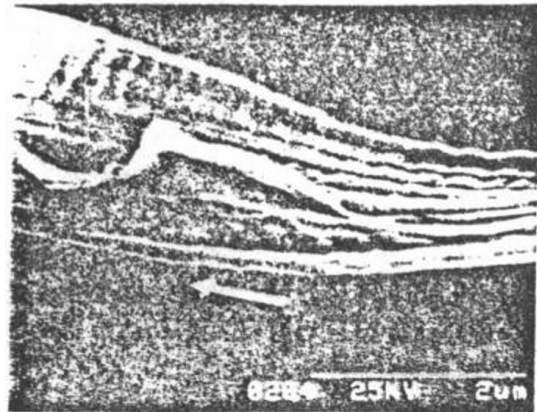
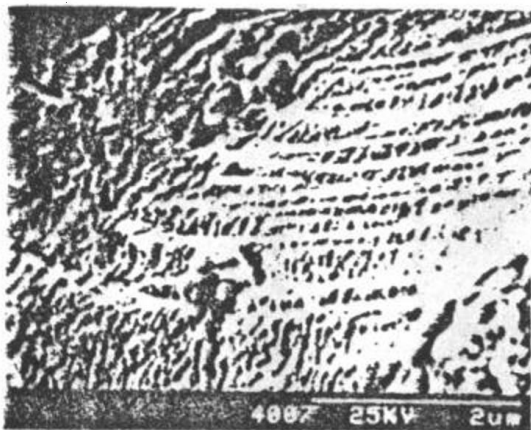
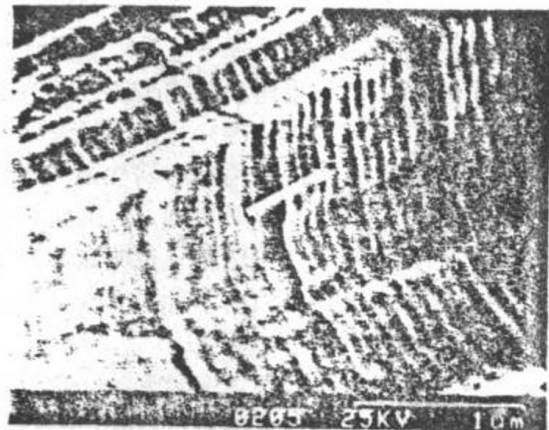


图3 Kevlar纤维纵向剥离面的扫描电子显微照相(箭头表示纤维轴方向)

图4为Kevlar纤维纵向剖面经氩离子蚀刻后的扫描电子显微照相，其结果与图3中所观察到的形态一样，由此进一步证明了纤维的皮层和心部的结构没有明显的差别。但从图4中可以更清楚地表现出沿纤维轴取向的微纤结构(图4(a))和垂直于纤维轴方向的规则排列的层状结构(图4(b))。其中微纤结构的直径为 $0.1-0.2\mu\text{m}$ 而层的宽度为 $0.1\mu\text{m}$ 左右。同时从图4(b)中可以看出，这些层状结构之间还存在着结构的缺陷区，由于这些区域的表面能较高，对离子蚀刻较灵敏，因而容易被蚀刻。说明了这些被蚀刻的区域往往是结构比较不规整的如分子链端或分子链纠缠等。这些不规整的结构是直接影响纤维力学强度的因素。



(a)



(b)

图4 Kevlar纤维纵向剖面经氩离子蚀刻后的扫描电子显微照相(箭头表示纤维轴方向)

### 3. 纤维断面的形态结构

确定一种纤维的内部结构，除了纵向剖面的形态之外，纤维的横断面的形态结构也是一个重要的数据。图5为Kevlar纤维横断面经氩离子蚀刻后的扫描电子显微照相，从图中可清楚地看到，在纤维的横断面中具有许多圆形的颗粒状结构，其直径为 $0.1-0.2\mu\text{m}$ 左右，这些尺寸恰好相当于图4中微纤结构的大小。因而可以认为，这些颗粒状的结构可能就是纤维中



图5 Kevlar纤维横断面经氩离子蚀刻的扫描电子显微照相



图6 Kevlar纤维横断面经氩离子蚀刻的扫描电子显微照相

微纤维结构的断面,这就进一步说明了组成Kevlar纤维的基本结构单元是微纤维结构。同时还观察到这些颗粒状的结构呈现出一定程度的有规排列,即按纤维的径向方向规则排列如图6中所示。说明在纤维的径向方向存在着有规则的空隙,这与Hagege<sup>[3]</sup>所观察到的结果是一致的。

#### 4. Kevlar纤维的结构模型

在以上Kevlar纤维表面、纵向剖面 and 横断面形态结构的扫描电子显微镜观察结果的基础上可以认为Kevlar纤维不存在皮心结构,但存在着两种不同尺寸的结构单元:一为微纤维结构;另一为组成微纤维结构的晶粒。根据这些实验事实我们提出了如图7所示的结构模型来描述Kevlar纤维的全貌结构。因为Kevlar纤维是高度结晶的,图4(b)中的层状结构可能是晶粒层的堆砌方式。同时PPTA的分子链是刚硬不易被拆迭的,因而在晶粒中分子链都成平行伸直取向排列。晶粒层的

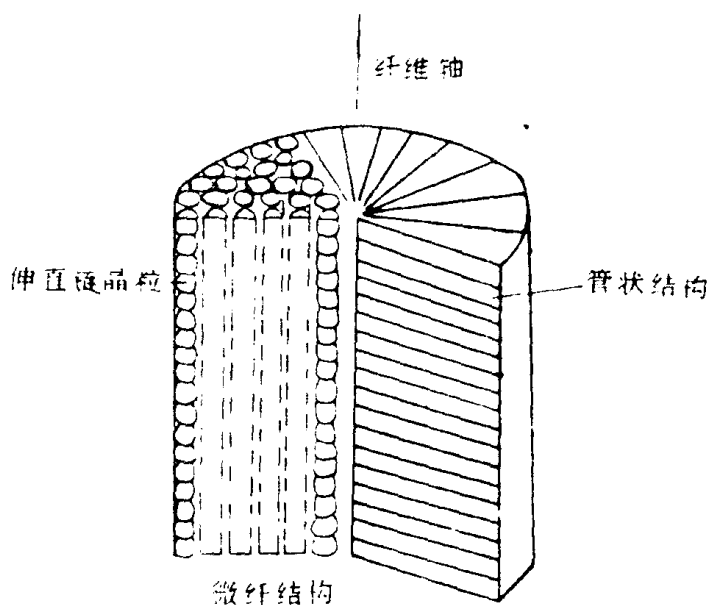


图7 Kevlar纤维的结构模型

宽度约为0.1 $\mu\text{m}$ 左右,但Kevlar纤维的分子量约为 $40,000 \sim 50,000$ ,分子链的平均长度相当于210nm,同时分子链长度一般是一种分布,有长有短。因此,每条分子链可以在邻近两层或多层晶粒中排列,而形成一串晶粒串即微纤维结构。当然在晶粒之间的界面之处的分子链产生纠缠而形成无规则的缺陷区(非晶区),这些区域表面较容易被离子所蚀刻,而显出微纤维结构中的晶粒形态。正由于Kevlar纤维中还存在着这些缺陷区而使它的力学强度远远少于其理论强度值,如在成纤过程中尽量减少缺陷区含量,可望大幅度提高其力学强度。根据这个

模型可以较好地理解 Kevlar 纤维具有高强度和高模量的内在结构因素,由于分子链贯穿于相邻的晶粒中所组成的微纤结构是贡献纤维力学强度的基本结构单元,但微纤结构之间是由氢键等的范德华力相互作用,因而纤维横向强度较低,容易被撕裂成微纤化。

### 参 考 文 献

- [1] M.G.Dobb, D.J.Johhson and B.P.Saville, *J.Polym.Sci.-phys.*, 15, 2201 (1977) .
- [2] M.Panar et.al., *J.Polym.Sci.-phys.*, 21, 1955 (1983) .
- [3] R.Hagege, M.Jarrin and J.J.Sotton, *J.Microscopy*, 115, 65 (1979) .
- [4] L.S.Li, L.F.Allard and W.C.Bigelow, *J.Macromol.Sci.-Phys.*, B22, 269 (1983) .
- [5] S.C.Simmens and J.W.S.Hearle, *J.Polym.Sci.-phys.*, 18, 87 (1980) .
- [6] Y.Onogi, J.L.White and J.F.Fellers, *J.Polym.Sci.-Phys.*, 18, 663 (1980) .
- [7] H.Aoki, J.L.White and J.F.Fellers, *J.Appl.Polym.Sci.*, 23, 2293 (1979) .

## SEM Studies on Morphological Structure of Kevlar Fiber

Chen Shouxi, Jin Yongze and Fu Xiaoguang  
(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

### Abstract

Kevlar-49 fiber is one of the organic synthesis fibers with ultra high modulus and strength. It has been used as an important structural material in space navigating industry. The property of the fiber will be strongly depended on the morphological structure formed in processing. The combination of ion etching and SEM techniques have been used in the present study to characterize the morphological structures of Kevlar fiber with surface, longitudinal section and transversal section. Our experimental results show that the Kevlar-49 fiber possesses two different level structural units: crystallite and fibril which made from the crystallites, and the fibrils may control the strength of the fiber in the axial direction. A model is suggested to explain the relationship the structures and the properties of Kevlar-49 fiber.