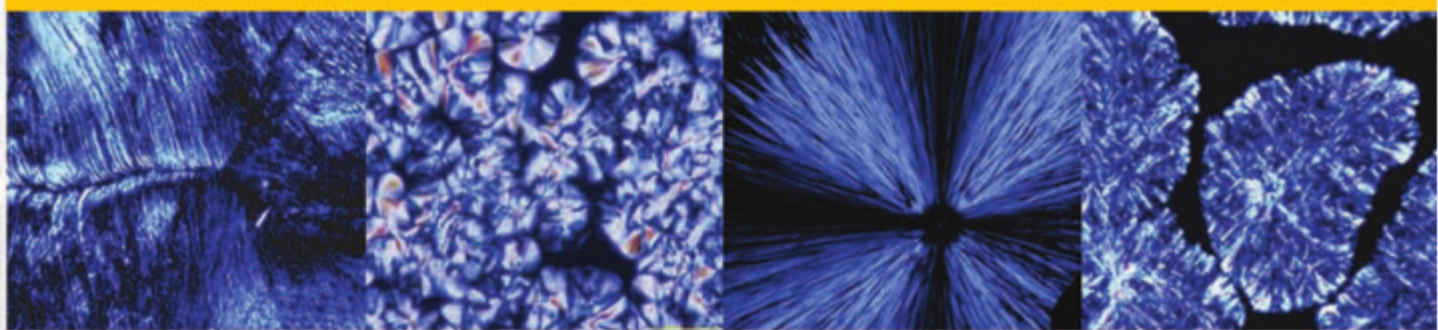


极端条件下 高分子、离子液体凝胶材料的 结构与改性研究

袁朝圣 著



**Study on the Structure and Performance Improvement of
Polymer and Ionic Liquid Gel Under
Extreme Conditions**

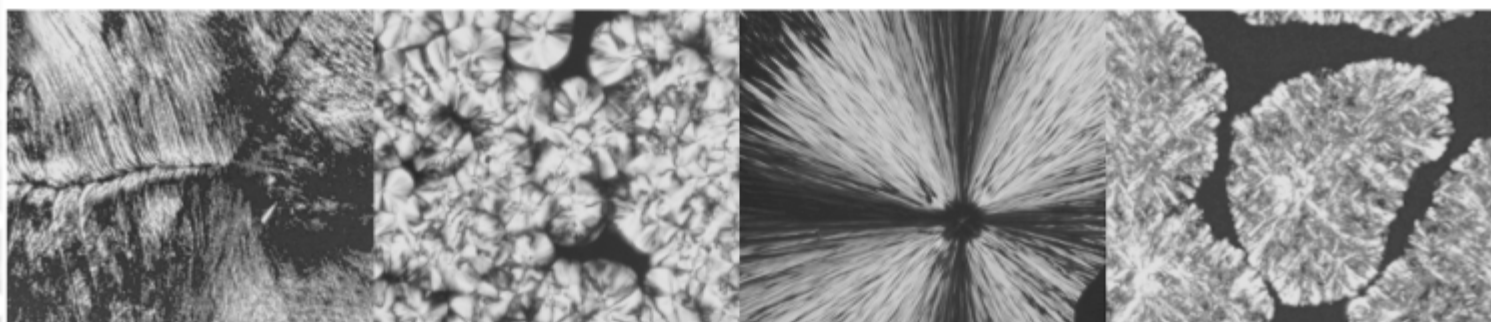


WUHAN UNIVERSITY PRESS

武汉大学出版社

极端条件下 高分子、离子液体凝胶材料的 结构与改性研究

袁朝圣 著



**Study on the Structure and Performance Improvement of
Polymer and Ionic Liquid Gel Under
Extreme Conditions**



WUHAN UNIVERSITY PRESS

武汉大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

极端条件下高分子、离子液体凝胶材料的结构与改性研究/袁朝圣著. —武汉:武汉大学出版社, 2020.8

ISBN 978-7-307-21590-0

I. 极… II. 袁… III. ①高分子材料—结构性能—研究 ②离子—液体—研究 IV. ①TB324 ②O646.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2020)第 105782 号

责任编辑:王 荣 责任校对:汪欣怡 版式设计:马 佳

出版发行:武汉大学出版社 (430072 武昌 珞珈山)

(电子邮箱:cbs22@whu.edu.cn 网址:www.wdp.com.cn)

印刷:广东虎彩云印刷有限公司

开本:787×1092 1/16 印张:15.25 字数:371 千字 插页:1

版次:2020 年 8 月第 1 版 2020 年 8 月第 1 次印刷

ISBN 978-7-307-21590-0 定价:46.00 元

版权所有,不得翻印;凡购买我社的图书,如有质量问题,请与当地图书销售部门联系调换。

前 言

材料、能源和信息是当代科学技术的三大支柱。材料科学更是当代世界的带头学科之一，是一切技术发展的物质基础，为推动生活和社会发展提供动力。材料科学是众多基础学科与工程应用学科相互交叉、渗透和融合的一门学科，因而对于材料科学的研究，具有深远的意义。高分子材料是材料领域中一支新秀，它的出现带来了材料领域的重大变革。目前，高分子材料在尖端技术、国防建设和国民经济各个领域得到广泛应用，已成为现代社会生活中衣、食、住、行、用各个方面所不可缺少的材料。同时，随着生产和科学技术的发展，对高分子材料提出了各种各样新的要求。因此，深入研究高分子材料及复合材料对于拓展高分子材料的应用领域具有重要的意义。

高分子材料发展的主要趋势是高性能化、高功能化、复合化、精细化和智能化。高分子材料的性能与其结构密切相关，探索高分子材料在各种环境下的结构，对于调控高分子材料的性能和制备新型的高分子产品具有指导意义。针对高分子材料的结构与性能，我国科研工作者在分子材料的合成、复合、注塑和成型等方面作了较好的工作，并针对高分子材料的改性进行了深入的研究。然而，高分子及复合材料在一些极端条件下的研究还不够全面，极端条件能够从分子链层面上对结构进行调控，往往可以获得一些独特的结构和性质。

近年来，高压科学技术的发展为高分子材料的研究提供了新的手段和视角。与光、热、电等物理外场一样，压强也是一种重要的外场因素，对物质的结构和性能均有较大影响。压强作为一种有效的外场条件，最直接的结果是缩短了物质中分子链的间距，能够使物质发生结构的变化；此外，高压还能够改变材料的晶相组成、晶粒尺寸、形貌特征等微结构，有助于获得不同于常压的结构和性质。因此，高压无疑是我们可以利用的一个最强大的工具。此外，超声波技术也被用于高分子材料的改性研究中。由于一种高频机械波需要物理介质来支持其传播。当超声波在液体或液体-粉末悬浮液等介质中传播时，会产生空化效应，从而产生极端的物理和化学条件。这种空化效应可以提供高能量来诱导某些化学和物理变化。

高分子材料虽然已大量应用于工业生产和日常生活中，但是高分子的热稳定性差、弹性模量低和易塑性形变等缺陷使其在某些关键领域的应用受到限制。例如，高分子/离子液体凝胶结合了凝胶的固态特征和离子液体的电化学性质，在二次电池中发挥着重要的作用，但是其电导率比较低，不能满足电池工业的需要。高分子材料的聚集态结构与其宏观性质密切相关，而聚集态结构却受外场环境的调控。因此，利用压强、温度和超声波等极端外场条件，从分子层面改变聚合物及其复合材料分子链段的堆砌，研究极端条件对高分

子及其聚合物凝胶的凝聚态结构的影响，揭示极端条件下它们的凝聚态结构的形成规律和机制。这一研究将为高分子材料的研究提供新的视角，为高分子材料的性能优化提供新的方法和技术，进一步拓展高分子材料在其他经济领域的应用。在此研究环境下，笔者编撰《极端条件下高分子、离子液体凝胶材料的结构与改性研究》一书。本书以高分子材料和高分子/离子液体复合材料为对象，主要介绍了高压、高温和超声波等极端条件下这些材料结构与性能研究的最新成果。

本书力争内容翔实、脉络清晰、语言简练、章节分明。在写作过程中，笔者努力钻研，查阅了大量的资料，也对自己多年来的研究工作进行了总结。特别感谢西南交通大学高压物理研究所为本书提供的相关资料。同时本书参考和借鉴了有关专家、学者的研究成果，在此表示诚挚的谢意！感谢郑州轻工业大学物理与工程学院领导在本书编写过程中给予的大力支持，感谢杨坤、王永强、程学瑞、王征、李子炯等多位老师的帮助。编写《极端条件下高分子、离子液体凝胶材料的结构与改性研究》一书是一次新的尝试，难免存在不少错误和不足之处，笔者恳请广大读者对本书提出宝贵意见。最后，对所有给予本书帮助的朋友致以最诚挚的感谢！

袁朝圣

2020年3月于郑州

目 录

第 1 章 高压实验技术	1
1.1 高压科学的研究意义	1
1.2 高压对物质的作用	1
1.3 高压科学的研究方法	2
1.3.1 动高压	3
1.3.2 静高压	4
1.3.3 快速加载技术	6
第 2 章 聚乳酸	7
2.1 聚乳酸的概述	7
2.2 聚乳酸的合成与制备方法	7
2.3 聚乳酸的应用	9
2.4 聚乳酸的结构	9
2.5 聚乳酸的改性	12
2.6 聚乳酸的高压研究	14
第 3 章 离子液体凝胶	15
3.1 离子液体凝胶概述	15
3.2 离子液体凝胶的制备方法	15
3.2.1 自由基聚合	15
3.2.2 浇铸法	16
3.2.3 离子液体自聚	16
3.3 离子液体凝胶的性能	16
3.3.1 电化学性能	16
3.3.2 热学性能	16
3.3.3 环境响应性	17
3.4 离子液体凝胶的研究进展	17
3.5 高压对离子液体凝胶的潜在影响	19

第 4 章 分析检测方法	21
4.1 热分析技术	21
4.1.1 热重分析(TGA)	21
4.1.2 差热分析(DTA)	21
4.1.3 差示扫描量热分析(DSC)	22
4.2 X 射线衍射技术	22
4.2.1 X 射线衍射基本原理	22
4.2.2 X 射线衍射技术的应用	23
4.3 扫描电子显微镜	24
4.3.1 工作原理	24
4.3.2 应用	25
4.4 偏光电子显微镜	26
4.4.1 偏光显微镜的原理	26
4.4.2 偏光显微镜的应用	26
4.5 拉曼散射光谱	27
4.6 红外光谱	28
4.6.1 定性分析	28
4.6.2 定量分析	28
4.6.3 差示光谱	29
4.7 电化学分析	29
第 5 章 聚左旋乳酸的高压结晶	31
5.1 聚左旋乳酸结晶行为概述	31
5.2 高压下非晶 PLLA 的退火结晶	32
5.2.1 非晶 PLLA 的淬火制备	32
5.2.2 非晶 PLLA 的高压退火	32
5.2.3 分析测试方法	33
5.3 高压对 PLLA 结晶行为的影响	33
5.3.1 PLLA 的热力学参数	33
5.3.2 PLLA 的 WAXD 图谱	35
5.3.3 PLLA 的高压结晶相图	37
5.3.4 PLLA 的微观形貌	38
第 6 章 高压下聚左旋乳酸的熔融结晶	40
6.1 聚左旋乳酸结晶研究的进展	40

6.2 高压下 PLLA 的熔融结晶	41
6.2.1 实验材料	41
6.2.2 样品制备	41
6.2.3 表征方法	41
6.3 结果与讨论	42
6.3.1 晶型结构分析	42
6.3.2 PLLA 的热力学性质	44
6.4 PLLA 的压致非晶化	48
6.5 PLLA 熔融固化的规律与机制	49
6.6 小结	50
第 7 章 聚左旋乳酸的高压溶液结晶	51
7.1 高分子的溶液结晶	51
7.1.1 聚合物结晶成长理论	51
7.1.2 PLLA 结晶行为的研究	52
7.2 高压环境下 PLLA 的溶液结晶	54
7.2.1 活塞圆筒中 PLLA 的溶液结晶	54
7.2.2 高压对 PLLA 单晶的微观形貌的影响	55
7.2.3 小结	58
7.3 低压下 PLLA 的结晶	59
7.3.1 实验材料与检测仪器	59
7.3.2 实验过程	59
7.3.3 实验结果与分析	61
7.3.4 讨论	63
7.4 小结	66
第 8 章 碳纳米管/聚左旋乳酸复合材料的高压结晶	67
8.1 高压研究纳米掺杂 PLLA 的意义	67
8.2 高压制备碳纳米管/PLLA	68
8.2.1 复合材料的溶剂法制备	68
8.2.2 复合材料的高压制备	69
8.2.3 复合材料的结构表征	69
8.3 高压对碳纳米管/PLLA 结晶的影响	70
8.3.1 广角 X 射线衍射分析	70
8.3.2 红外光谱分析	71

8.3.3 扫描电镜分析	72
8.4 压强对纳米掺杂 PLLA 结晶的影响机制	73
第 9 章 阿拉伯胶的高压熟化研究	74
9.1 阿拉伯胶的概述	74
9.1.1 阿拉伯胶的成分与性质	74
9.1.2 高压对天然大分子结构的影响	75
9.2 阿拉伯胶的高压熟化	75
9.2.1 阿拉伯胶的预处理及实验装置	75
9.2.2 阿拉伯胶的高压熟化实验	76
9.3 阿拉伯胶的高压熟化特性	78
9.3.1 阿拉伯胶的熟化随温度的变化曲线	78
9.3.2 阿拉伯胶的熟化随时间的变化曲线	78
9.3.3 高压对阿拉伯胶熟化的影响	79
9.3.4 高压处理后阿拉伯胶的红外光谱分析	80
9.4 小结	81
第 10 章 聚乙二醇/[Emim][EtSO ₄]凝胶的高压制备及性能研究	82
10.1 离子液体凝胶	82
10.2 高压制备 PEG/[Emim][EtSO ₄]凝胶	83
10.2.1 实验材料	83
10.2.2 PEG/[Emim][EtSO ₄]凝胶的高压相行为	83
10.2.3 样品的高压制备	83
10.2.4 结构和性能表征	84
10.3 凝结的结构与性能分析	84
10.3.1 高压相图($P-T_{SG}$)	84
10.3.2 DSC 分析	85
10.3.3 WAXD 分析	87
10.3.4 电化学性能分析	87
10.4 小结	91
第 11 章 PVDF-HFP/[Bmim][BF ₄]凝胶的高压制备及性能研究	93
11.1 聚合物离子液体凝胶	93
11.1.1 离子液体	93
11.1.2 聚合物离子液体凝胶	94

11.1.3	聚合物凝胶离子液体的应用	95
11.1.4	聚合物离子液体凝胶存在的问题	95
11.2	PVDF-HFP/[Bmim][BF ₄]凝胶的高压制备	96
11.2.1	材料与设备	96
11.2.2	聚合物离子液体凝胶材料的制备	97
11.2.3	样品结构的检测方法	98
11.2.4	样品电化学性能的检测	99
11.3	高压对离子液体凝胶结构和性能的影响	99
11.3.1	表观改变	100
11.3.2	微观结构	100
11.3.3	热力学性质	101
11.3.4	X 射线衍射分析	102
11.3.5	红外光谱分析	103
11.3.6	电化学性能分析	106
11.4	压强对凝胶结构和性能的影响规律	110
第 12 章	纳米掺杂离子液体凝胶的高压制备及性能研究	112
12.1	纳米掺杂离子液体凝胶简介	112
12.2	聚合物离子液体凝胶的高压相图	113
12.2.1	高温高压下密度测量装置的搭建	113
12.2.2	聚合物离子液体凝胶的高压相图研究	114
12.3	纳米掺杂离子液体凝胶的高压微结构调控	115
12.3.1	纳米氧化铝和不同压强对凝胶性能的影响	116
12.3.2	压强对纳米掺杂凝胶结构的影响	117
12.3.3	压强对纳米掺杂凝胶电化学性能的影响	118
12.4	纳米 SiO ₂ 掺杂 PEG/[Emim][EtOSO ₃]凝胶的高压结构与性能	122
12.4.1	凝胶的制备	123
12.4.2	凝胶结构的表征	124
12.5	纳米 BaTiO ₃ 掺杂 PEG/[Emim][EtOSO ₃]凝胶的高压结构与性能	126
12.5.1	纳米掺杂对凝胶结构的影响	126
12.5.2	纳米 BaTiO ₃ 对凝胶电化学性能的影响	127
12.5.3	压强对 PEG/[Emim][EtOSO ₃]@BaTiO ₃ 凝胶结构的影响	128
12.5.4	压强对 PEG/[Emim][EtOSO ₃]@BaTiO ₃ 凝胶性能的影响	130
12.6	小结	132

第 13 章 聚醚醚酮的快速压致固化及性能研究	133
13.1 聚醚醚酮的概述	133
13.1.1 聚醚醚酮的特性	133
13.1.2 聚醚醚酮的应用	134
13.2 聚醚醚酮的高压熔点	135
13.2.1 实验装置和过程	135
13.2.2 实验结果与讨论	135
13.2.3 小结	137
13.3 快速增压制备大块非晶聚醚醚酮	138
13.3.1 实验装置及过程	138
13.3.2 结果与分析	139
13.3.3 对非晶材料玻璃形成能力的重新认识	141
13.3.4 讨论	144
13.4 高压对 PEEK 非晶形成的影响规律	145
第 14 章 聚乳酸水凝胶的压致凝胶化性能	147
14.1 水凝胶及其应用	147
14.1.1 温度敏感性水凝胶	147
14.1.2 水凝胶的溶胀性	147
14.1.3 水凝胶的体积相转变	148
14.1.4 水凝胶的应用及发展概况	148
14.2 高压原位荧光系统	149
14.2.1 荧光光谱法	149
14.2.2 四窗口高压腔装置	150
14.2.3 样品制备	151
14.3 温敏水凝胶的原位高压荧光研究	151
14.3.1 水溶胶的装样	151
14.3.2 确定激发光波长	152
14.3.3 水溶胶的高压荧光实验	153
14.4 温致和压致对水溶胶凝胶行为的影响	154
14.4.1 差示扫描量热分析	154
14.4.2 温致过程的原位荧光光谱分析	154
14.4.3 高压压致凝胶化的荧光分析	159
14.4.4 温度和压强对水溶胶相变的影响	164
14.5 压致凝胶化的讨论	164

第 15 章 嵌段共聚物的等温结晶生长	166
15.1 概述	166
15.2 F127 在离子液体中的原位测量等温结晶	166
15.2.1 实验材料	166
15.2.2 实验设备及检测方法	167
15.3 结果与讨论	168
15.3.1 差示扫描量热分析	168
15.3.2 偏光显微分析	169
15.3.3 红外光谱分析	172
15.4 离子液体对结晶生长的影响规律	176
第 16 章 新型离子导电泡沫聚合物凝胶	177
16.1 凝胶电解质	177
16.2 超声波对凝胶制备的影响	178
16.2.1 实验材料	178
16.2.2 超声波制备	178
16.2.3 表征技术	178
16.3 超声波对凝胶结构和性能的影响	179
16.3.1 超声波对电解质结构的影响	179
16.3.2 超声波对电解质电导率的影响	186
16.4 超声波改性的规律	186
第 17 章 低共熔溶剂聚合物凝胶的结构与电化学性质	187
17.1 概述	187
17.1.1 绿色化学	187
17.1.2 低共熔溶剂	187
17.2 聚乙二醇/低共熔溶剂凝胶的合成研究	189
17.2.1 实验试剂与仪器	189
17.2.2 聚乙二醇/低共熔溶剂凝胶制备	190
17.3 样品的结构与性能表征	191
17.4 结果与讨论	191
17.4.1 DSC 结果与分析	192
17.4.2 拉曼光谱测试结果与分析	194
17.4.3 红外光谱结果与分析	195
17.4.4 X 射线衍射分析	196

17.4.5 电化学数据与分析	197
17.5 小结	199
第 18 章 高压下魔芋葡甘聚糖的降解行为研究	200
18.1 魔芋葡甘聚糖概述	200
18.1.1 多糖分子修饰与多糖功能活性的关系	201
18.1.2 魔芋葡甘聚糖的改性	202
18.1.3 魔芋葡甘聚糖降解研究的意义	205
18.2 魔芋葡甘聚糖的高压降解研究	205
18.2.1 实验材料与设备	205
18.2.2 魔芋葡甘聚糖的高压降解实验	206
18.2.3 样品的检测	208
18.3 高压处理对魔芋葡甘聚糖降解的影响	209
18.3.1 GPC 检测结果及分析	209
18.3.2 IR 检测结果及分析	211
18.4 小结	214
主要参考文献	216

第 1 章 高压实验技术

1.1 高压科学的研究意义

高压物理学是研究高压下物质的物理行为的一门科学，是凝聚态物理学中一个相当活跃的研究方向。高压物理的研究对象是凝聚态物质体系，即由大量原子和分子组成的凝聚体。在高压极端条件下，组成物质的原子或分子的间距缩短，整体体积会改变；再加上高温或者低温条件，凝聚态物质在结构、状态和性质等方面会发生许多变化。高压物理的主要研究内容包括：高压条件下物质的力学、光学、热学、电学、磁学特性，状态方程，相变以及物质的微观结构等，采用各种高压设备制备在常压下难以制备的新材料。此外，高压物理研究的范围非常广，几乎涵盖了凝聚态物理学的所有分支，并与地球、生物、材料、能源、国防等学科交叉，形成了各种独具特色的高压研究领域。随着高压实验技术的日臻完善，高压物理学在现代科学研究和工业化生产中得到了更加广泛的应用。因此，科学家普遍认为：高压已不仅是一种实验手段，而是改变物质结构、状态和性能的一个新的基本维度。

1.2 高压对物质的作用

压强作为独立于温度、化学组分的一个热力学量，对物质的作用是任何其他条件所无法替代的。高压作用下，物质呈现出许多新现象、新性质和新规律。在 100 GPa 压强条件下，每种物质平均出现 5~8 次相变，也就是说利用高压条件可以为人类提供超出现有材料 5 倍以上的新材料，极大地优化了人们改造客观世界的条件。高压对物质的作用主要表现为缩短原子间的平衡距离，增加物质的密度。在上百吉帕压强的作用下，难以压缩的材料，如金属、陶瓷等，密度可增 50%；而易于压缩的物质，如固态气体，密度可提高 1000%之多。

1. 改变物理状态

对气体加压可使之变成液体，大多数液体在 1~2GPa 的压强下变为固体。对固体加压引起原子间距离的改变，导致原子密排、原子间相互作用增强以及原子排列方式的改变，

从而引起多型性转变，即结构相变。压强作用下还会改变原子间键合性质，使原子位置、化学键取向、配位数等发生变化，从而物质发生晶体向非晶体、非晶体向晶体以及两种非晶相之间的转变。

2. 压强可导致电子体系状态的变化

由于物质中原子间距的缩小，相邻原子的电子云发生重叠，相互作用增强并影响到能带结构，引起电子相变。一般来说，压强可使原子核外电子发生非局域化转变，成为传导电子，绝缘体因此转变成金属，这就是 Wilson(威尔森)转变。在压强足够高时，所有物质都会表现出金属的特征。当压强继续升高时，原子所有内层电子都成为传导电子，物质内部不存在单原子，而是电子和原子核混合在一起的均匀系统。当压强极高时，如中子星内部，单个的电子不能存在，而是被压入原子核内，与质子结合形成中子，物质处于极高密度的状态。可见，对物质施加压力时，随着压强的提高，物质的状态一般按照气体、液体、固体、金属性固体、基本粒子的顺序向高密度方向转变。

3. 电-声子相互作用

晶体内部的原子晶格体系与电子体系之间存在相互作用。通过改变原子间距，高压可调节物质中电-声子相互作用的强度，从而影响物质的宏观物理性质，如超导电性等。同样，高压也可影响电子之间的关联作用。

4. 高压合成新材料

在材料合成方面，高压有其特殊的优势，高压作用下，反应物颗粒之间的接触紧密，可降低反应温度，提高反应速率和产物的生成速率，缩短反应时间；某些亚稳态物质在高压下可稳定存在，并可淬火到常压，因此可利用高压来合成常压难以合成的物质。在高压下通过制造高氧压和低氧压环境，可获得异常氧化态的离子。此外，高压还具有抑制固体中原子的迁移，改变原子或离子的自旋态，使原子在晶体中具有优选位置等作用。

1.3 高压科学的研究方法

高压实验技术通常被分为动高压和静高压两大类。从热传导的角度，如果实验中样品所经历的过程足够快，以致来不及同外界交换热量，这样的过程称为绝热过程；如果样品所经历的过程足够慢，整个过程中样品同外界始终处于热平衡，这样的过程称为等温过程。通常情况下，动高压实验一般被认为是绝热过程，而静高压实验一般被认为是等温过程。除此之外，还存在介于两者之间的快速增压或快速降压的方法。这里所说的“快速”，只是相对于静高压而言，指压强加载速率高于静高压实验，但低于动高压实验。其物理学过程既不是等温过程又不是绝热过程，因此可以认为是介于动高压和静高压之间的另一类物理过程。研究对象可以涵盖化学、物理、生物和材料科学等学科及其交叉学科，可以回答关于物质科学研究中的诸多基本科学问题。

1.3.1 动高压

1. 冲击波

爆炸、撞击等过程中，介质中产生的扰动强烈，质点的运动速度很高，振幅很大，产生的压力很高。如果扰动的传播速度高于波速，介质中就会形成冲击波。介质受到扰动时，扰动的位置可以看作波源。当扰动较小时，介质中质点的振幅比较小，扰动在介质中以波的形式传播，波形不随时间改变。如果扰动比较强烈，其波形随着时间会发生演变。例如，空气中高速运动的正方形金属板，板的前方空气受到强烈的压缩，密度、压强都很高，而板的后方空气发生膨胀，密度、压强都较低。这两种扰动在空气中传播时，压力的空间分布随时间的演变是不同的。对于板的后方区域，产生的是膨胀波，波头的压力高于波尾，波头的传播速度高于波尾。随着时间的推移，波头和波尾的距离越来越大，空间的压力差越来越小，压力逐渐趋于均匀。可见，膨胀波在产生一段时间后就会消失。板前方产生的是大幅度的压缩波，其波头压力低，波尾压力高，波尾的速度高于波头。压缩波产生后，波头和波尾的距离逐渐缩小，直至两者同步运动。这时的压缩波具有很陡的波阵面，形成了冲击波。在冲击波波阵面的前后，空气的压强、温度和密度发生了不连续的跃变。利用冲击波也可产生高压，为动态高压。冲击波的性质决定了动态高压具有压强高 (10^3 GPa)、持续时间短 ($1 \sim 10 \mu\text{s}$) 等特点。由于作用时间短，动态高压往往伴随着高温。此外，动态高压的测压精度很高，在 710 GPa 时误差小于 3%，可用来对静态高压测量作定标。

2. 动态高压发生装置

(1) 爆炸法：火药爆炸时可产生爆轰波，但在其波阵面后面有化学反应发生，情况复杂。在火药爆炸的最初阶段的短时间内，爆轰波作用到材料上的压力急剧下降，当它传播一定距离后压力变得比较稳定，压力下降非常缓慢。实验证明，在此后的很大范围内，爆轰波压力保持为一定值，且无化学反应，因此可以认为是冲击波。不同种类火药产生的冲击波不同，同一种火药作用于不同材料时产生的压力也不同，冲击阻抗大的材料 (如 Au、Cu 和 W) 产生的压力高。通常爆炸法的发生装置包括：平面波发生装置、柱面波发生装置和球面波发生装置。

(2) 压缩磁场技术：利用压缩磁场技术也可产生冲击波，金属管内存在磁场的情况下，引爆外围的火药，使外部金属管向中心轴压缩，管壁做切割磁力线运动，内部产生感生电流。感生电流的磁场与原磁场方向相同，以保持管内的磁通量不变。钢管内的磁场是这两个磁场的叠加，磁感应强度随时间迅速增加。铜管内部磁通量的巨大变化在管壁上激发出感生电流，此电流受到压缩磁场的作用力而使铜管向中心收缩，在样品处产生高压。因为磁场变化是以光速传播的，所以当外部金属管收缩时，样品就承受铜管的压力。利用这种方法，样品的压力上升是连续的，而不是阶梯式的。

(3) 强电流收缩方法：两根平行导线通以同方向电流时相互吸引。与压缩磁场法类

似,管中样品所能达到的最高压强不受样品冲击阻抗的限制。利用这种方法在 17.2 GPa 压强下合成了金刚石,在 18.2 GPa 压强下合成了立方氮化硼。

1.3.2 静高压

研究物质在高压下的性质时,需将物质置于高压腔体中,这就要用到高压设备。对于科学研究工作来说,高压腔体的体积不能太小,内部的压强梯度不能过大,最好能产生静水压。高压设备主要有活塞-圆筒装置、Bridgman 压机、压砧-圆筒装置、多压砧装置和金刚石对顶砧装置(DAC)等。这些设备中必须包含能够移动的部件以压缩其中的物质产生高压,而且和高压腔体中物质接触的部分要具有比这种物质高的硬度。各种高压设备产生高压的方式不同,所能达到的极限工作压强也不一样。

1. 活塞-圆筒装置

高压设备的相关部件,如活塞、圆筒和压砧并不是直接和被研究样品接触的,否则样品将处于极不均匀的压力作用下。使用传压介质可以解决这个问题。样品的尺寸远远小于传压介质,被夹在传压介质中间,其局部的压力相对均匀。为了保持压力的均匀性以及有效地提高设备的使用压力,正确选择具有一定机械性能的密封材料是非常重要的。密封材料在受压缩时,在保持半流动状态下产生变形。在压砧系统中,密封材料发生流动后可有效地提供对压砧的侧向支撑,从而提高其工作压强。

活塞-圆筒装置的极限压强是由构成的材料和具体设计决定的。一般比较硬的钢的压缩屈服强度为 2.0 GPa,350 超高强度钢的屈服强度为 2.8 GPa,是已知最硬的钢。WC 合金是高压设备中常用的材料,其压缩屈服强度约为 5.0 GPa。无预应力的圆筒的极限工作压强就是压缩屈服强度,使用组合圆筒或自紧圆筒可以提高其使用压强。350 超高强度钢比较脆,当圆筒的工作压强达到 2.8 GPa 时,会出现很多纵向裂纹。一般情况下,应用硬度稍低但具有一定塑性的钢来制造圆筒,可达到的压强为 3~3.5 GPa。利用 WC 合金材料可得到 3.0 GPa 以上的压强。

活塞-圆筒装置可提供较大的高压腔,但产生的压强相对较低。通过施加的力和活塞的面积可精确地确定压强。在活塞-圆筒装置中,可方便地引入加热部件,并实现精确的温度控制。目前,活塞-圆筒装置广泛地用于 5 GPa 以下的样品合成、材料物理化学性质研究,也可为更高压强下的进一步实验进行前期预压工作。

2. Bridgman 压机

根据大质量支撑原理,压砧可以承受比自身材料屈服强度高得多的压强。而单级活塞-圆筒装置缺乏支撑,产生的压强有限。1952 年,Bridgman 设计了一种压力机,由两个相对放置的圆锥形压砧组成。压缩其间的物质可以产生高压。压砧一般由高强度材料构成,如 WC、烧结金刚石等。砧面的面积和底面面积比约为 1:10。当压砧在工作时,砧面上的应力被均匀分散到底面上,使其能承受很大的压强。外力是沿着压砧的轴向施加的,因此压砧在轴向被压缩,而径向发生膨胀,处于拉伸状态。由于 WC 等材料的拉伸性