第三章　高分子的聚集态结构

主讲：王勇

学习目的：

1、熟悉内聚能密度的概念

2、掌握聚合物晶态、非晶态结构模型

3、熟悉和掌握高分子晶体结构概念、各种晶体形态特征及其形成条件

4、熟悉聚合物结晶能力的判断，结晶度及其测定方法、结晶动力学描述方法

5、熟悉熔点的热力学分析及其测定

6、熟悉聚合物的取向机理及其表征和应用

7、熟悉和掌握聚合物液晶的基本知识

8、熟悉高分子合金、相容性、多相结构

第一节　聚合物分子间作用力

一、范德华力与氢键

范德华力
- 静电力——极性高分子　PA、PVC、PMMA……
- 诱导力——极性高分子之间，极性与非极性高分子之间
- 色散力——一切极性和非极性高分子中，PE、PP、PS等非极性高分子中，色散力为主要成分

氢键——强力的有方向性的分子间作用力，在极性分子间和分子内普遍存在

二、内聚能与内聚能密度

内聚能：克服分子间作用力，把一摩尔液体或固体分子移到其分子间的引力范围之外（气态）所需要的能量：

$$\Delta E = \Delta H_v - RT$$

内聚能密度（CED）：单位体积内聚能

$$CED = \frac{\Delta E}{V}$$

作用：表征高聚物分子间作用力的大小

内聚能密度——高聚物物理性质

第二节　高分子的聚集态结构模型

一、高分子的晶态结构模型

1、樱状微束模型（两相模型）

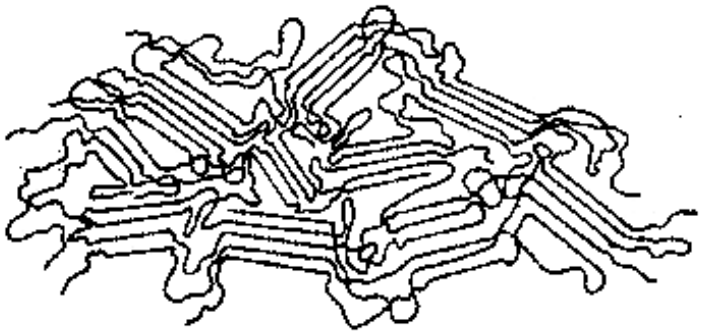


图 2.4　缨状胶束模型

1930～1957，Gergross-Hermann

结晶高聚物中，晶区与非晶区共存，互相穿插；晶区中分子链互相平行排列形成规整结构；晶区尺寸小，一根分子链可同时连接几个晶区；通常晶区无规取向，非晶区分子链堆砌则完全无序。

2、折叠链模型：

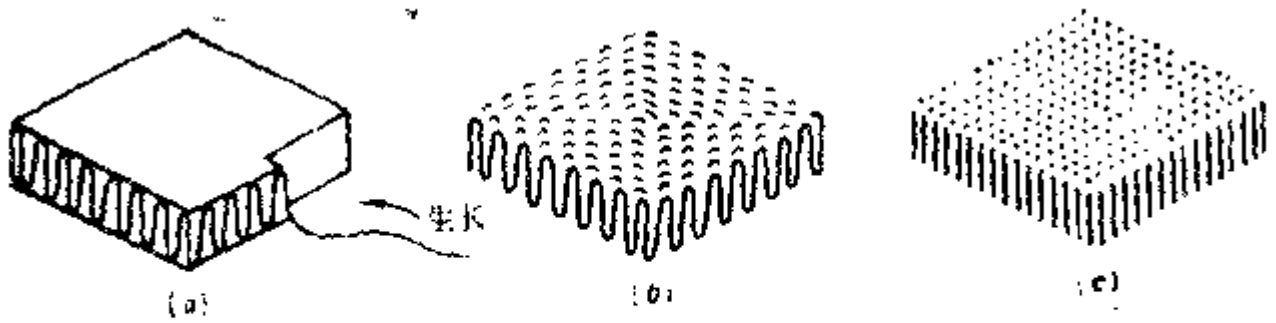


图 2-45

a 折叠链片晶的生长，b 折叠链片晶的扇形化作用，c 短链石腊烃的片晶

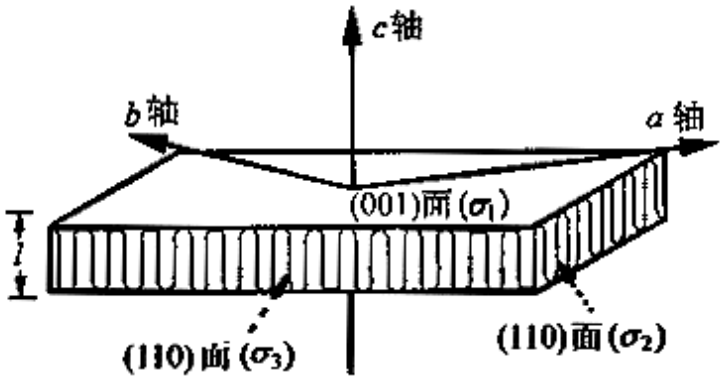


图 3.4 PE 折叠链片晶的形貌及晶轴方向示意图[7]

- 伸展的分子链倾向于相互聚集在一起形成链束；
- 分子链规整排列的链束，构成高聚物结晶的基本结构单元；
- 为减小表面能，结晶链束自发折叠成带状结构，并在已形成晶核表面折叠生长，最终形成规则的单层片晶；
- 片晶中分子链方向总是垂直于晶片平面的；
- 分子链在单晶生长面上规整折叠的结果将晶体分成若干扇区

分子链→链束→链带→晶片→各种类型晶体

3、松散折叠链模型

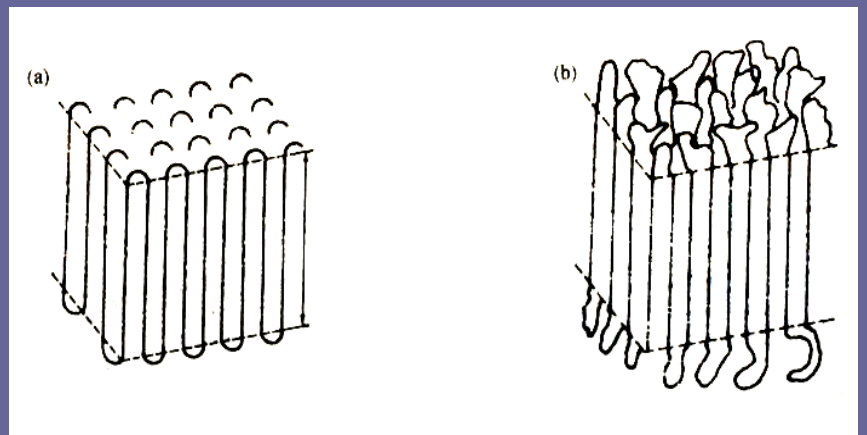


图 2－51

(a) 近邻规整折叠链模型；(b) 近邻松散折叠链模型

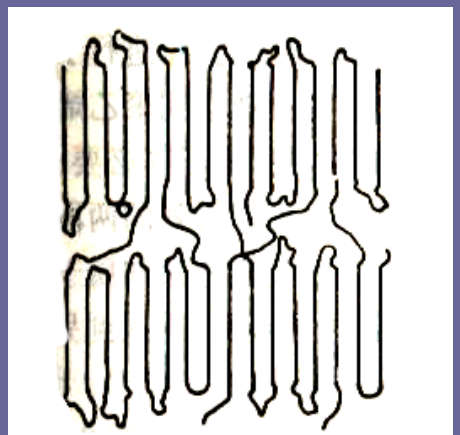


图 2－53　多层片晶的折叠链模型

结晶高聚物晶片中，基本结构单元为折叠分子链，晶片中分子链的相邻链段是相邻排列的，然而在折叠处松散而不规则。

多层片晶中，分子链可以跨层折叠。

4、隧道折叠链模型

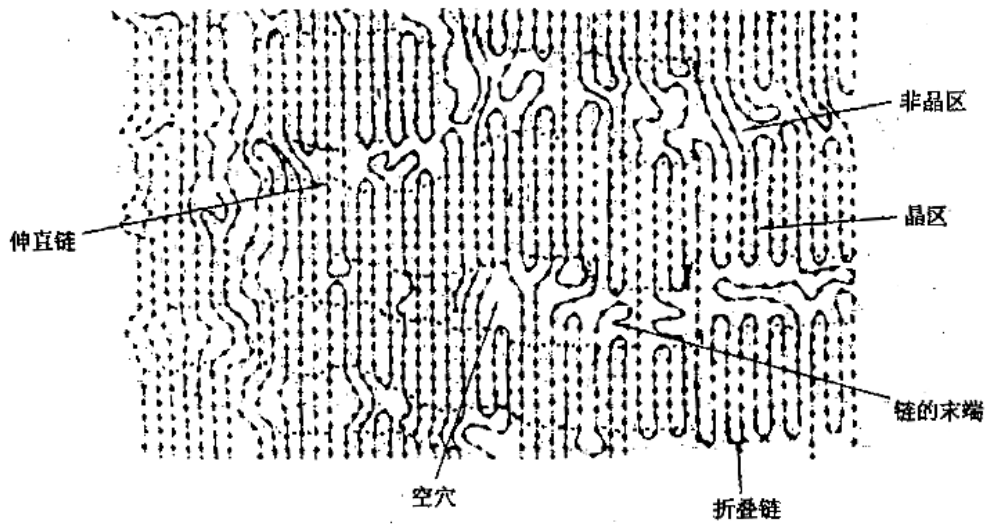


图 2－56　隧道-折叠链模型

综合了高聚物晶体结构中可能存在的各种形态，特别适用于描述半结晶聚合物中复杂的形态结构。

5、插线板模型

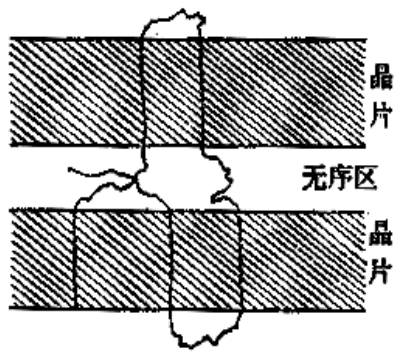


图 2－57　分子链在晶片中不规则非近邻进入示意图

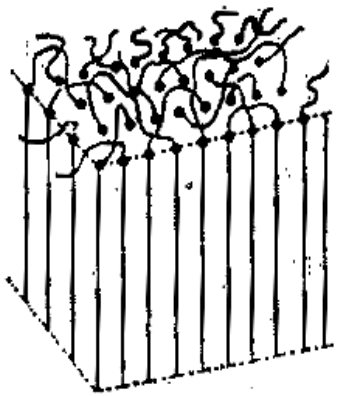
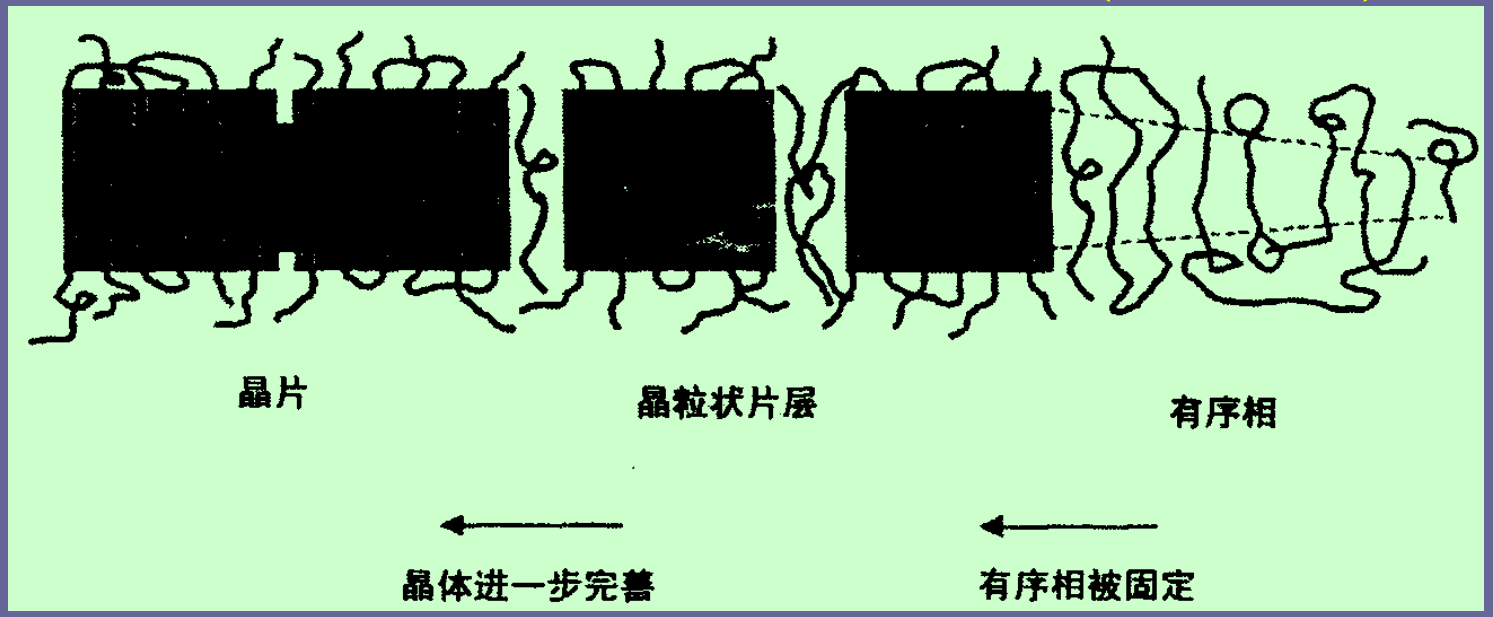


图 2－58　插线板模型

同一个晶片中，可以是同一个分子链的链段，也可以是其它大分子链的链段，根本不全是由同一个分子链相连接的链段。

6、聚合物结晶机理研究新进展（了解）

通过中间相、小晶块形成片晶的高分子结晶新模型——高分子结晶过程是从熔体中形成中间相，由中间相形成小晶块，小晶块融合而形成片晶。(G. Strobl)



特点：（1）高分子结晶不是直接从熔体到片晶的过程，而是借助于中间相和小晶块；（2）晶体的形成不需要成核，从一维有序的中间相到三维有序晶体是通过协同作用实现的（cooperative structure transition)。

二、高聚物非晶态的结构模型

1、两相模型（两相球粒模型）

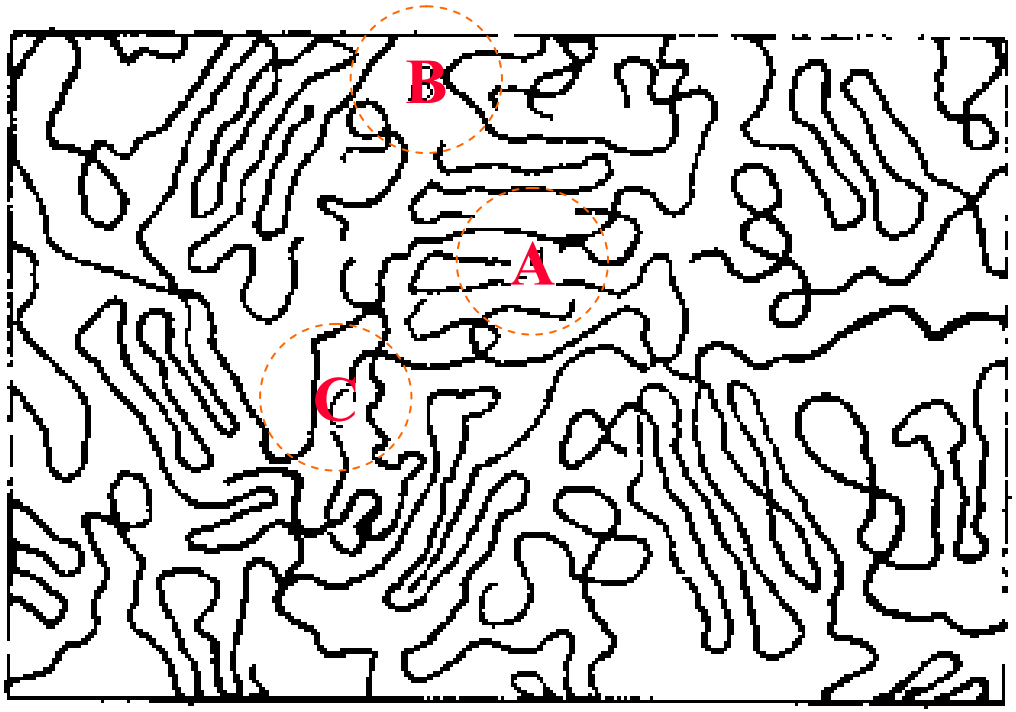


图 2-61 折叠链缨状胶束粒子模型示意图

A——有序区；B——粒界区；C——粒间相

非晶态结构由折叠链构成的粒子相（有序区）和由无规线团构成的粒间相（无序区）组成。

2、无规线团模型

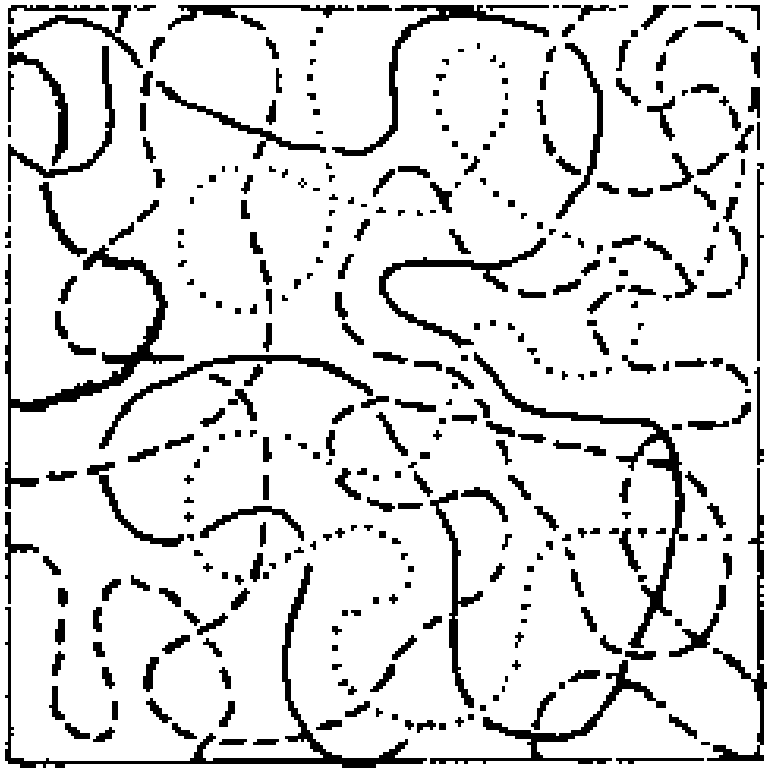


图 2-63　无规线团模型

非晶态结构完全由无序的无规线团组成

争论：

完全无序—局部有序？

第三节　高聚物结晶形态和结构

一、高聚物结晶的特点

- 高分子晶体属于分子晶体；
- 高分子链细而长使得高分子链结晶得到的晶体只能属于较低级晶系，无立方晶格；
- 高分子的结晶是通过链段的协同运动排入晶格的____即晶胞由链段组成；
- 折叠链—高分子链通常以折叠链片晶形态构成高分子晶体；

- 结晶不完善—高分子结晶有结晶度的概念，存在晶区与非晶区共存；

- 高分子的结晶过程分初级结晶（主结晶，primary processes）和二次结晶（次级结晶，secondary processes）。

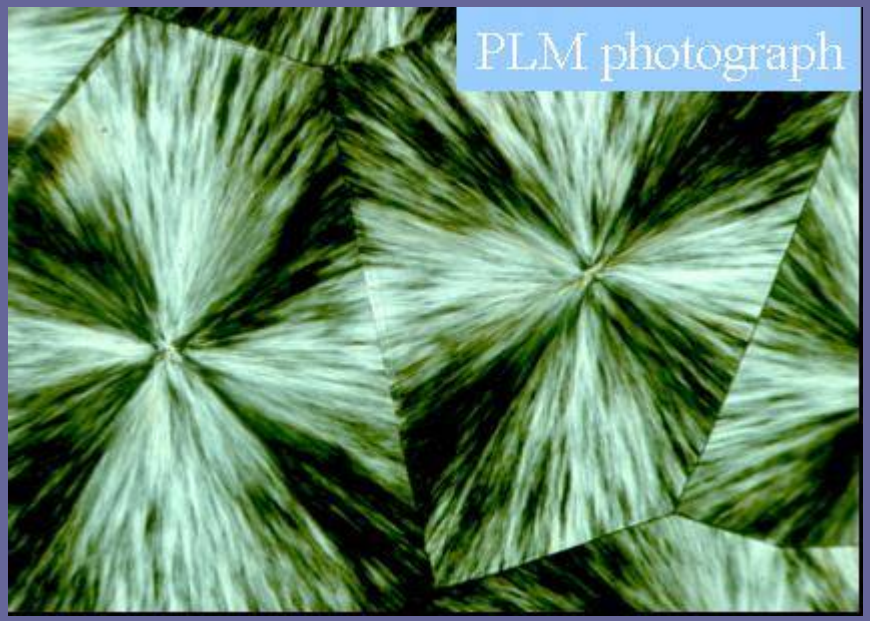
- 结构的复杂性及多重性：熔融为一温度范围（熔限）；同一种聚合物中，在相同的加工条件下，可能获得不同晶体结构同时共存的结晶聚合物。

二、高聚物结晶形态学

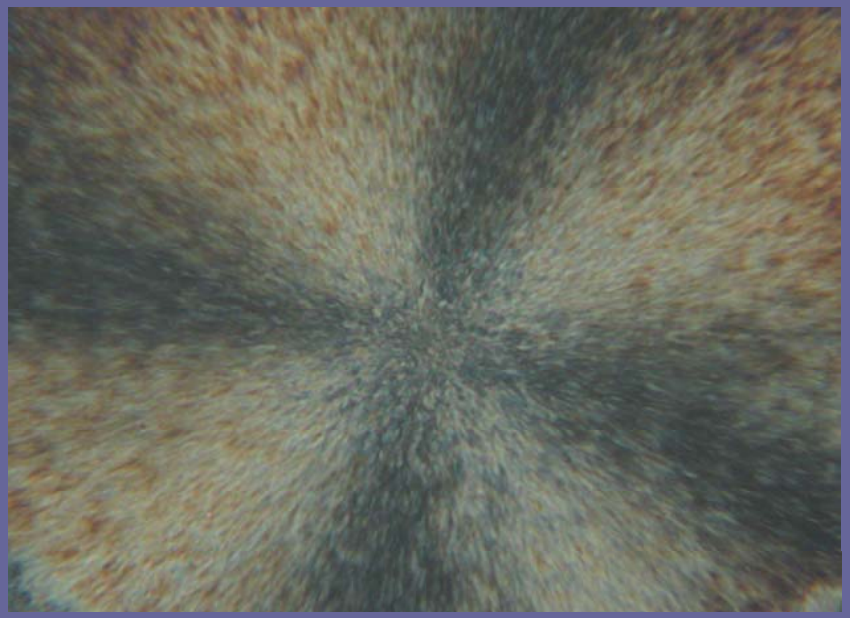
1、球晶(spherulites)

——高聚物中最常见的结晶形态。

——晶片按球形对称发散状生长的多晶聚集体

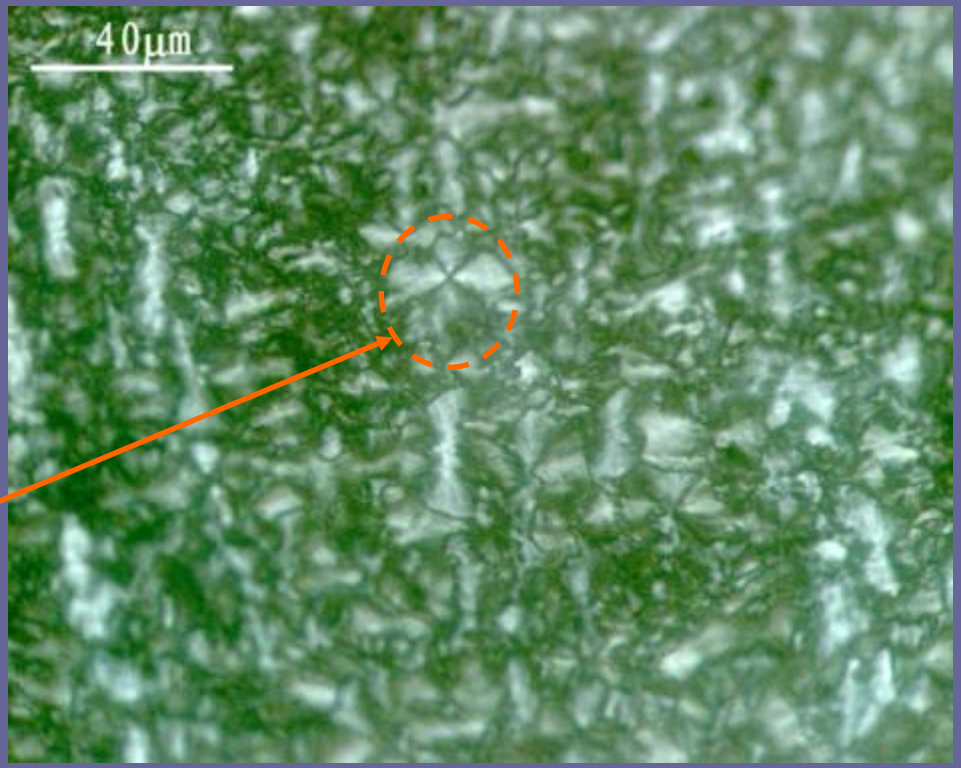


PPR isothermal crystallization at 125 ℃



PEO等温结晶图样

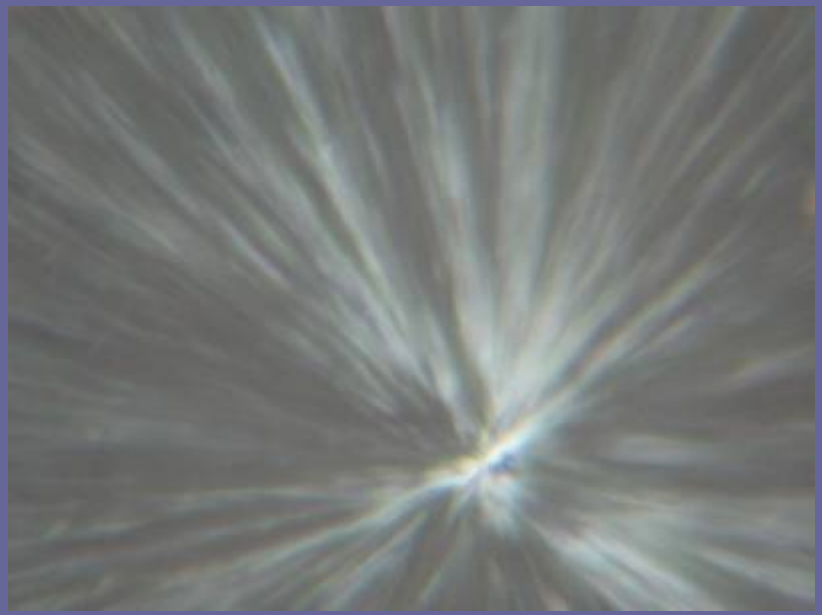
制备条件：熔体中无应力结晶，或从浓溶液中缓慢析出结晶



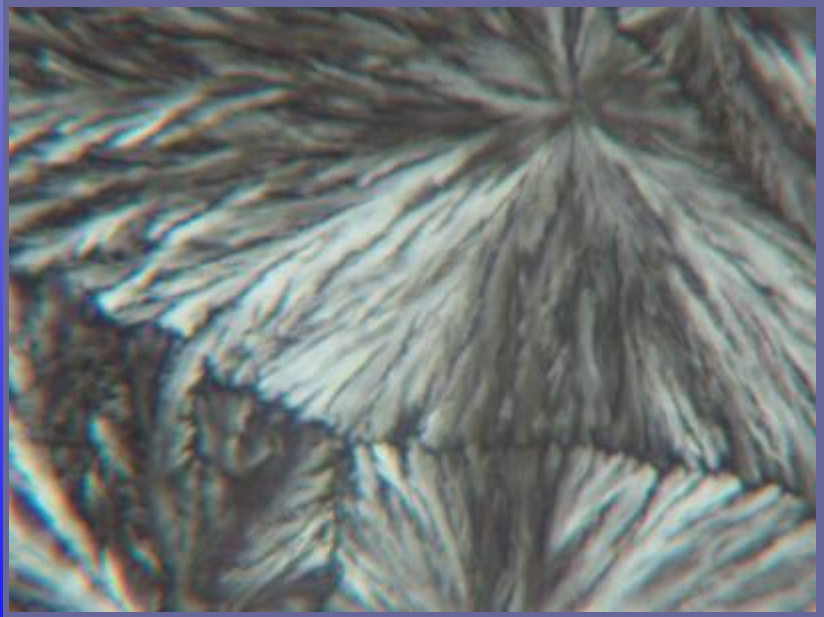
完整球晶

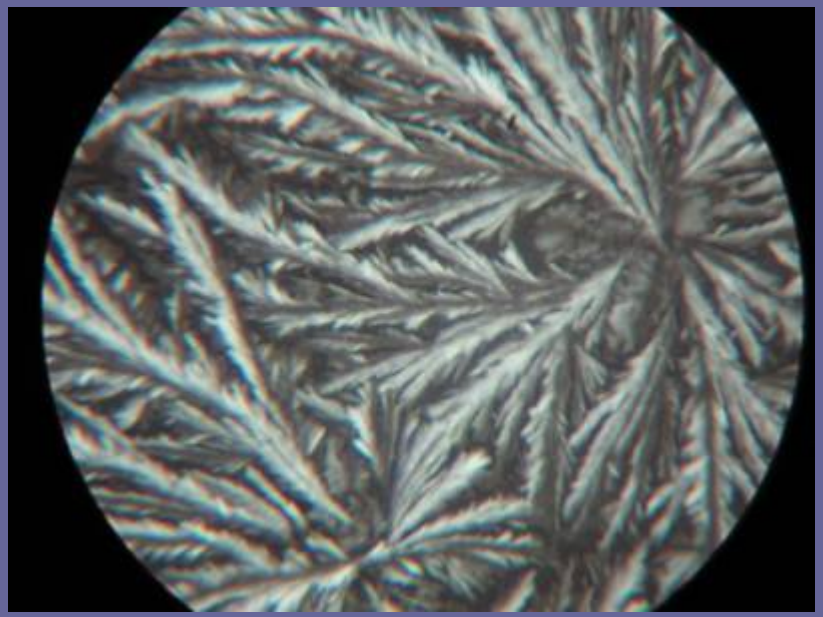
PPR 注射成型样品中心的球晶结构PLM照片样品厚度8μm

从熔体结晶的PP 在两玻片之间不同区域观察到的晶体形态：



样品中心：完整的球晶结构

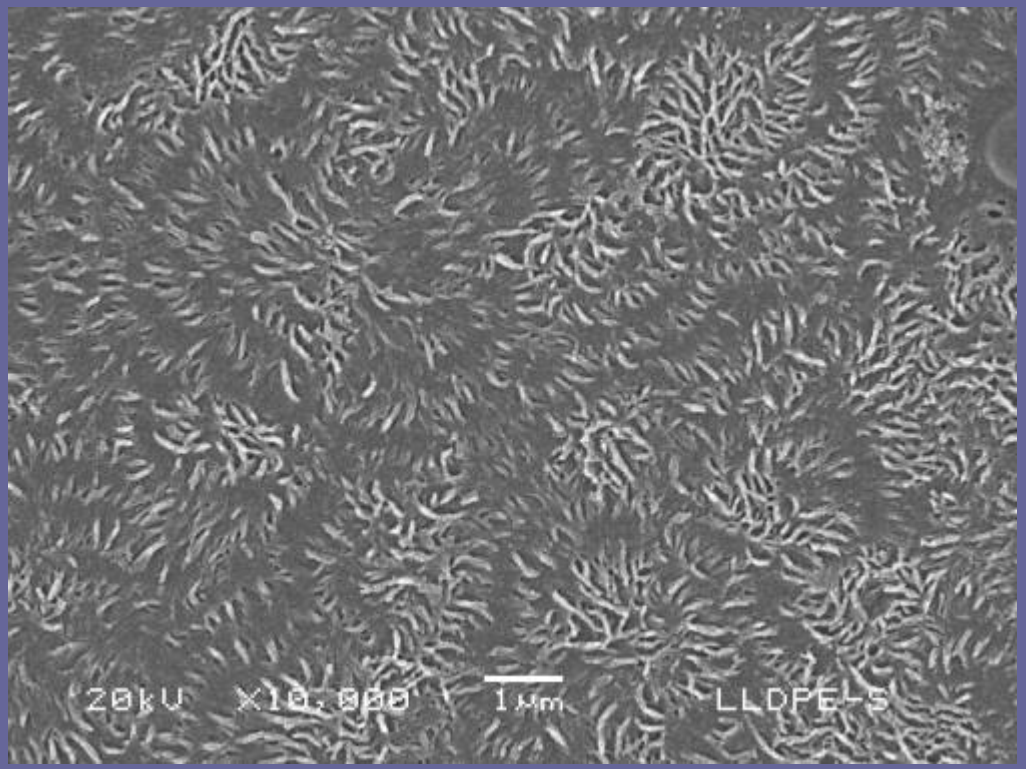




样品边缘：径向发射生长晶片的小角度分叉结构

➢ 球晶的结构

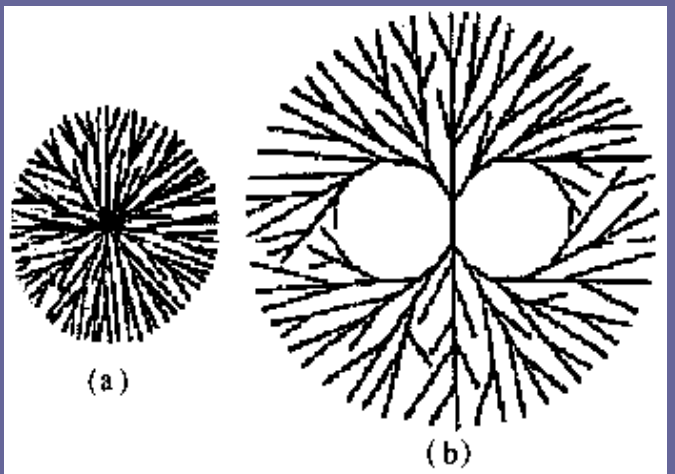
折叠链晶片的聚集体，分子链垂直于半径方向。



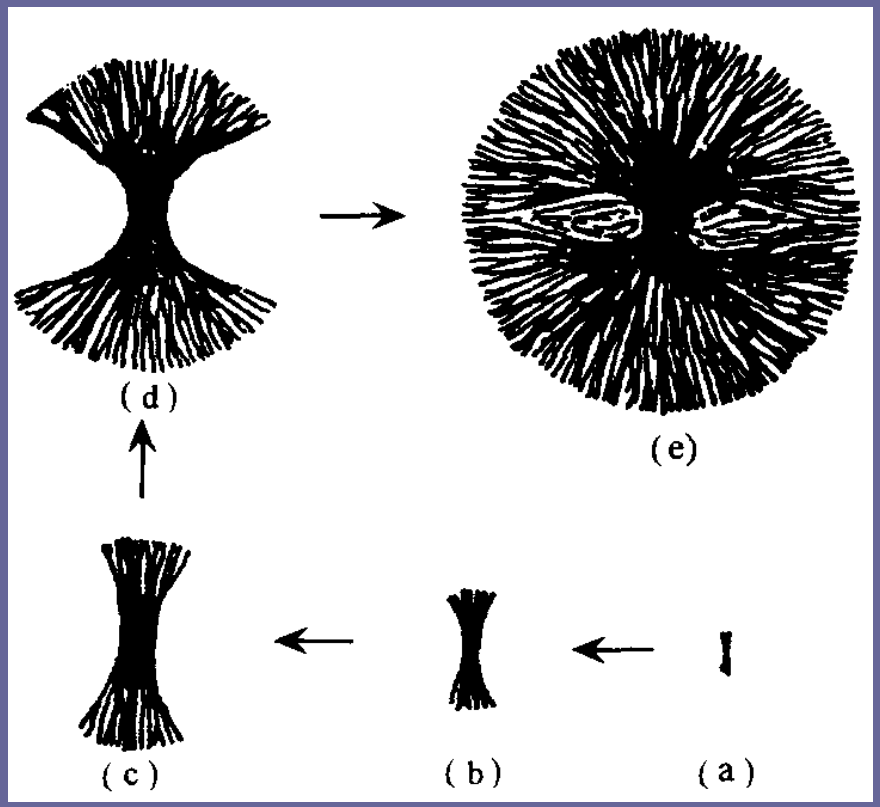
LDPE球晶内部晶片协同周期性扭曲结构的SEM照片

球晶的成核与生长

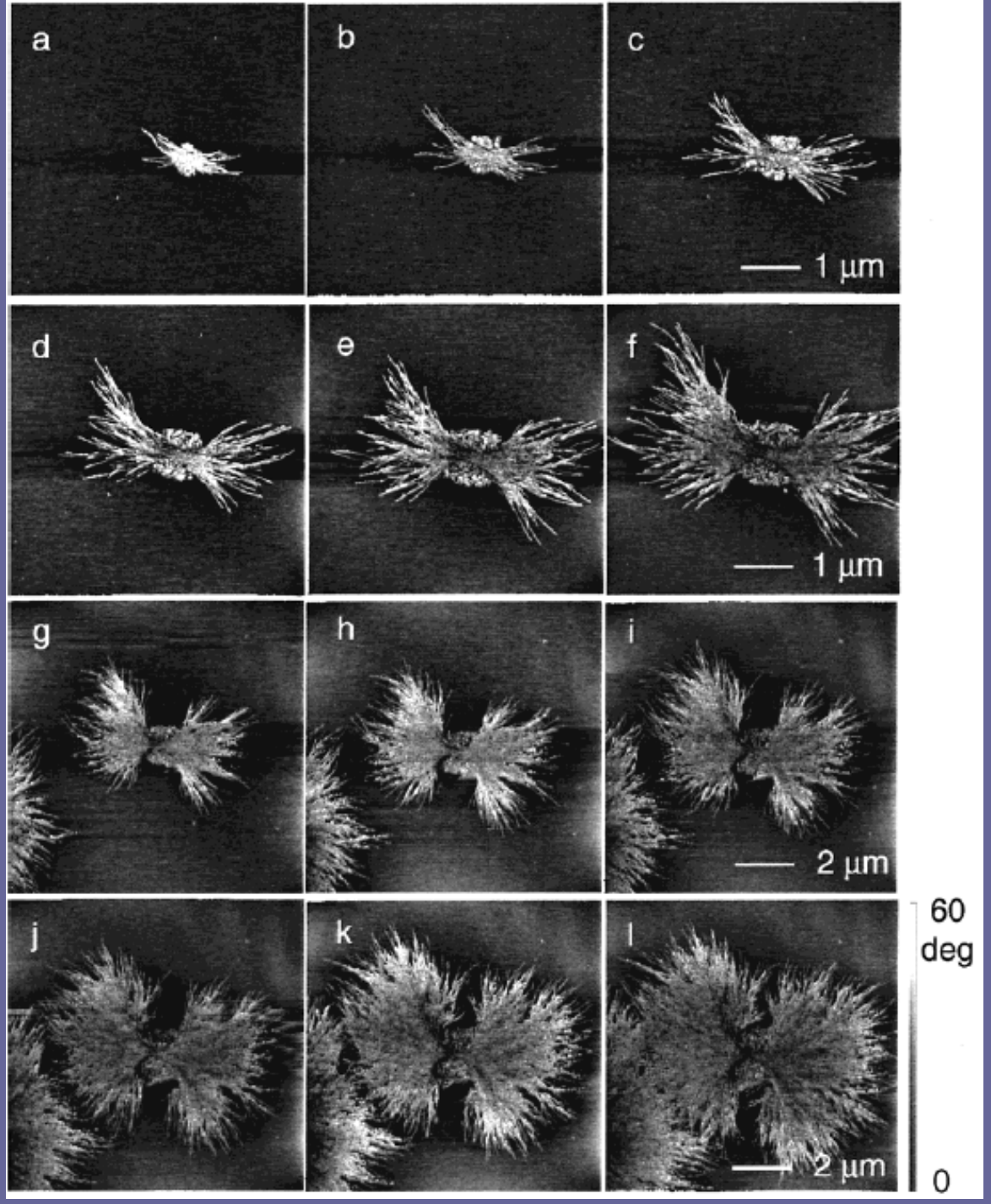
均相成核与异相成核



不同类型晶核生长的球晶形态的示意图
(a)异相成核；(b)均相成核



均相成核球晶的生长过程


a
b
c
1 µm
d
e
f
1 µm
g
h
i
2 µm
j
k
l
2 µm
60
deg
0

球晶的光学性质：

特征的黑十字消光

沿球晶径向周期性变化的黑色同心圆环

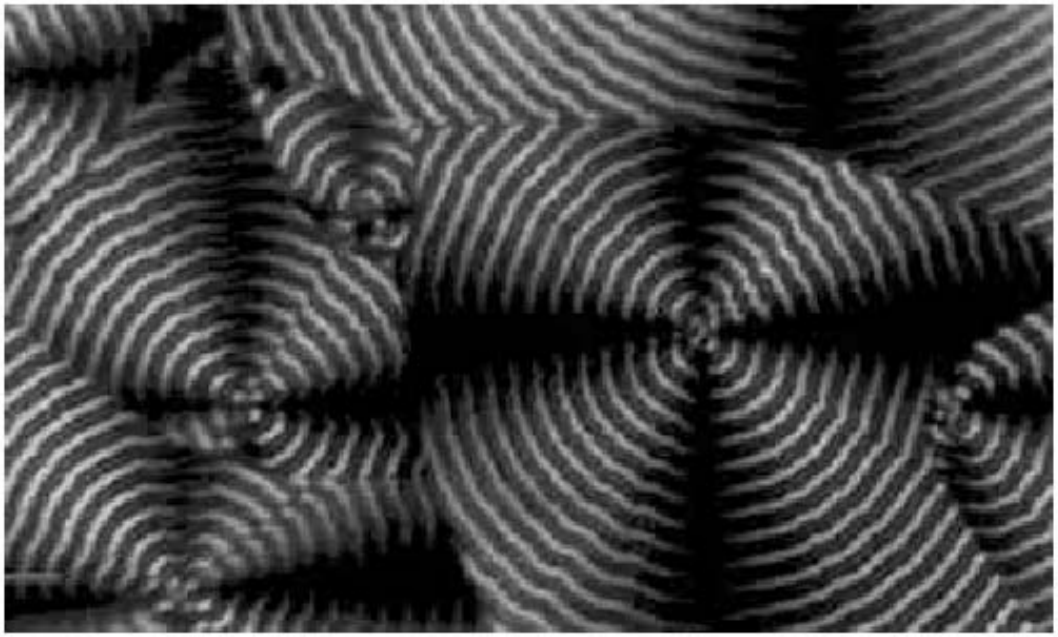


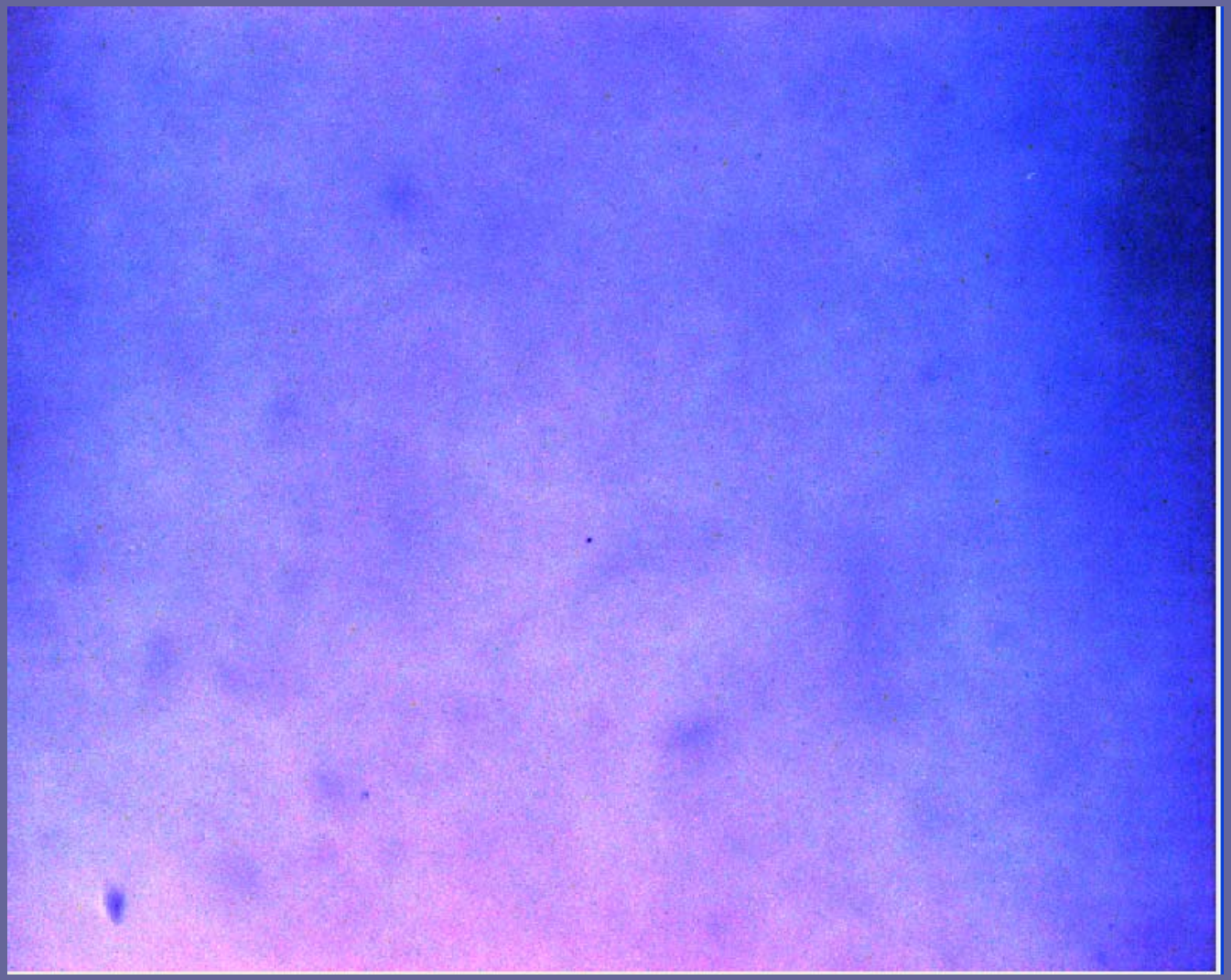
图 1　聚 3-羟基丁酸酯环带球晶的偏光显微图[1]

- 球晶的形态
  ——取决于晶核的形成与生长过程

- 球晶片晶间连接链
  ——球晶非晶区的主要构成部分

- 球晶的力学性质
  ——依赖于球晶的形态（如晶体尺寸、片晶厚度）及片晶间连接链

PPR非等温结晶：熔体温度：140 ^{o}C，
冷却速度：－5 ^{o}C/min，拍摄速度：帖/10sec



2、单晶(single crystal)

——具有规整几何形状的薄片状晶体

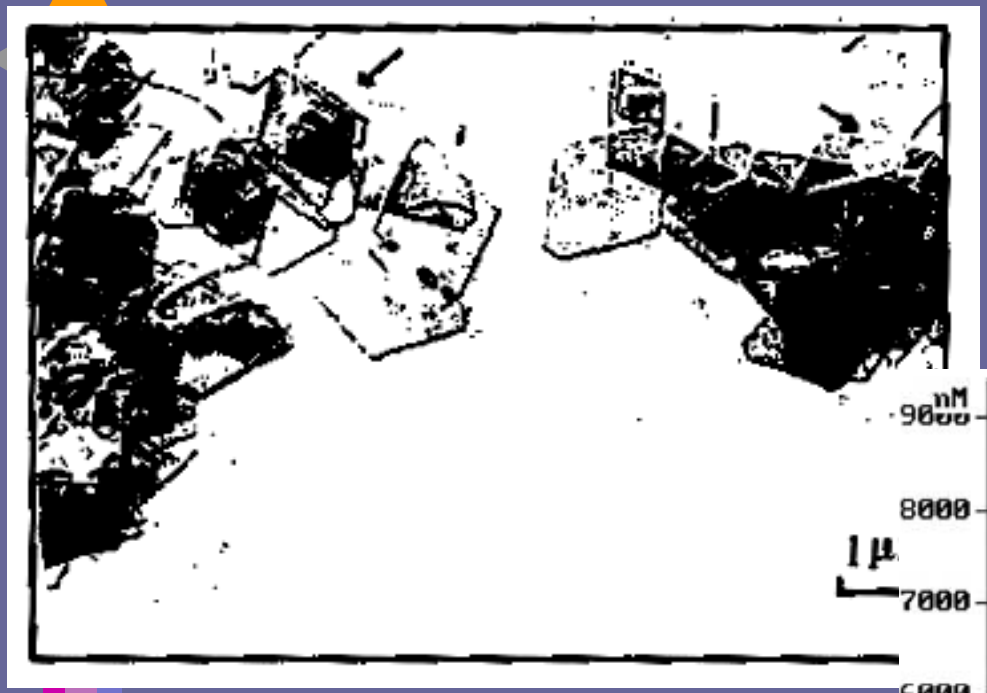
——晶片厚度取决于结晶条件（温度和热处理条件）

- 生成条件：

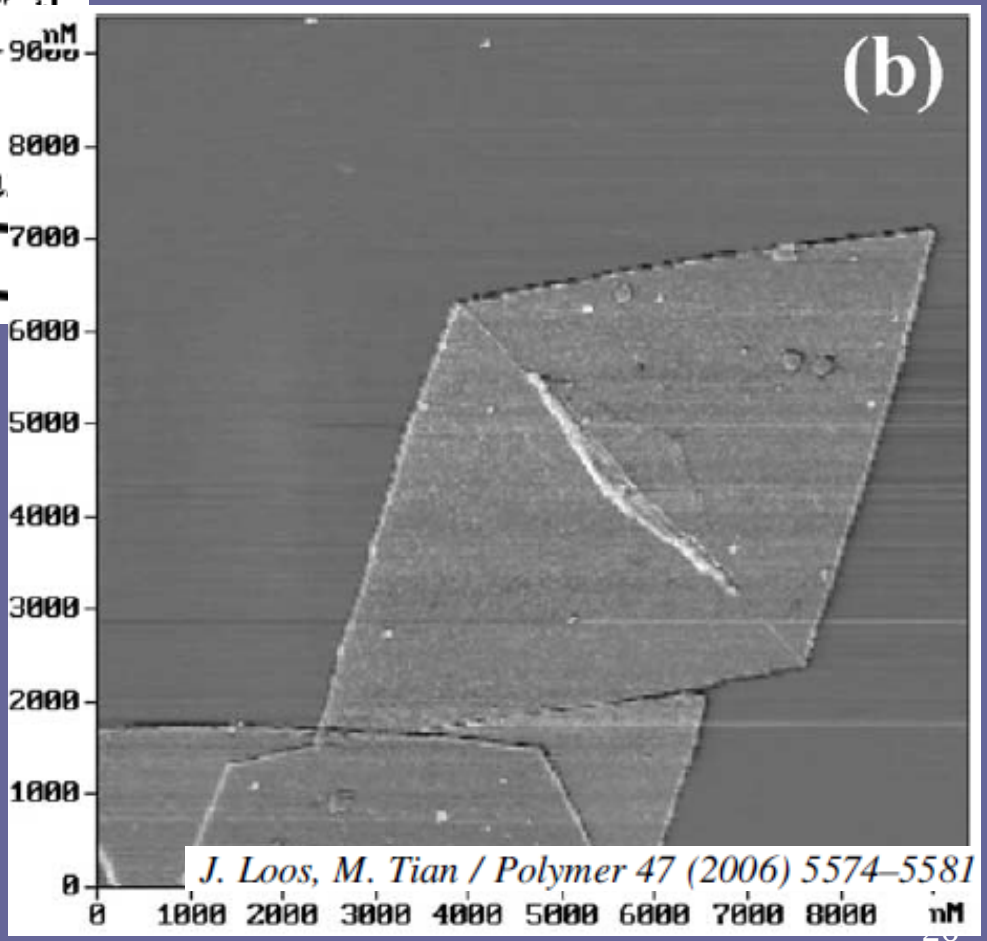
高聚物从极稀的高分子溶液（浓度小于0.1%）中缓慢结晶时得到。

- 特征：

单晶内，分子链作高度规则的三维有序排列，分子链的取向与片状单晶的表面相垂直。


1 μ

PE单晶形貌


(b)
nM
9000
8000
7000
6000
5000
4000
3000
2000
1000
0
0 1000 2000 3000 4000 5000 6000 7000 8000 nM
J. Loos, M. Tian / Polymer 47 (2006) 5574–5581

影响片晶厚度的因素?

- 片晶厚度与结晶温度的关系实例：

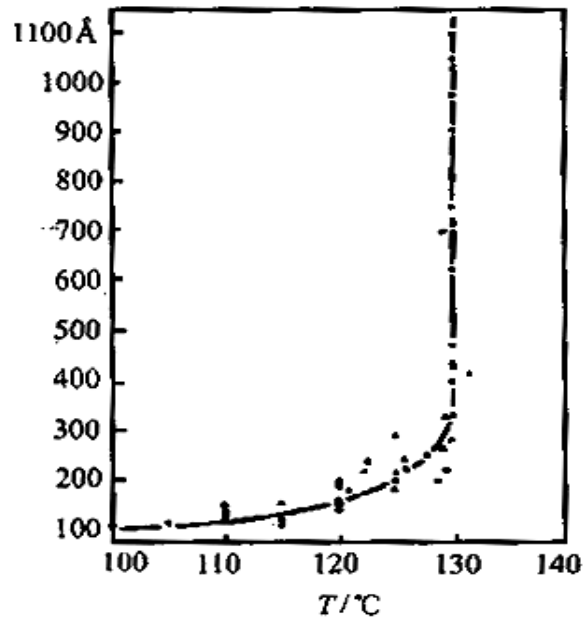


图 3.13 溶液生长 PE 长时间退火和熔融结晶 PE 片晶厚度与温度的关系[12]

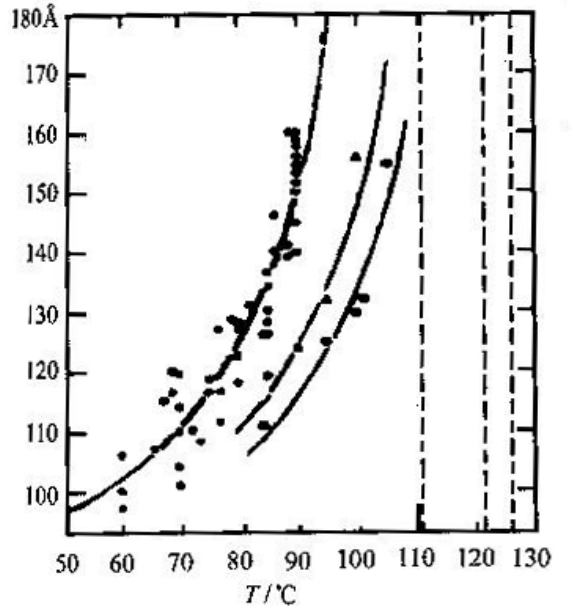


图 3.12 溶液生长 PE 片晶厚度与结晶温度的关系[12]

● 二甲苯；▲ 正辛烷；■ 正癸烷

对指定的聚合物—溶剂体系，片晶厚度通常随结晶温度升高而增加。

低过冷度有利于聚合物单晶的形成。

- 溶液浓度的影响：

  浓度为0.01%——单层片晶

  浓度为0.1%——多层片晶

  浓度≥1%——球晶

- 其它条件的影响：

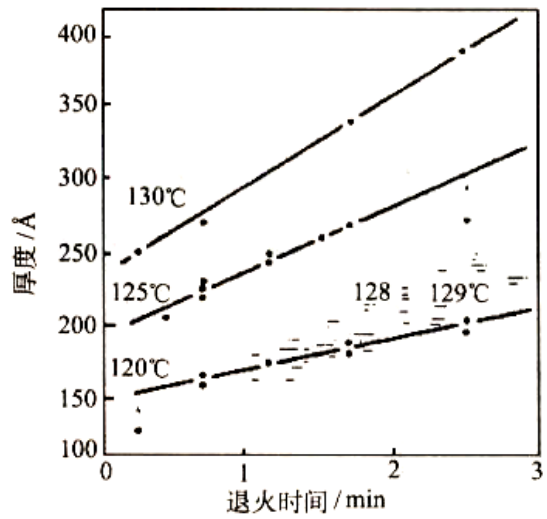


图 3.14　PE 晶体的片层厚度与退火时间关系[12]

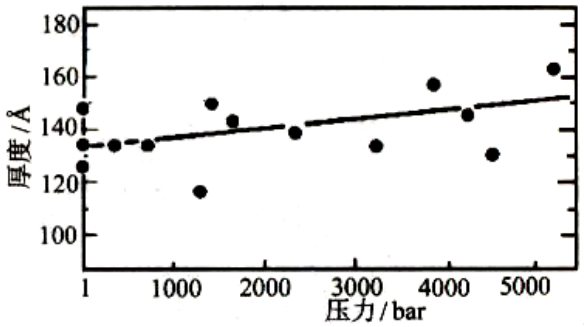


图 3.15　不同压力下稀溶液生长 PE 晶体的片层厚度与压力的关系[12]

单晶片层厚度随结晶时间、退火温度、退火时间及结晶时的压力增加而增加。

溶剂、分子量的影响

单分子链单晶

——由单个高分子链形成的单晶体

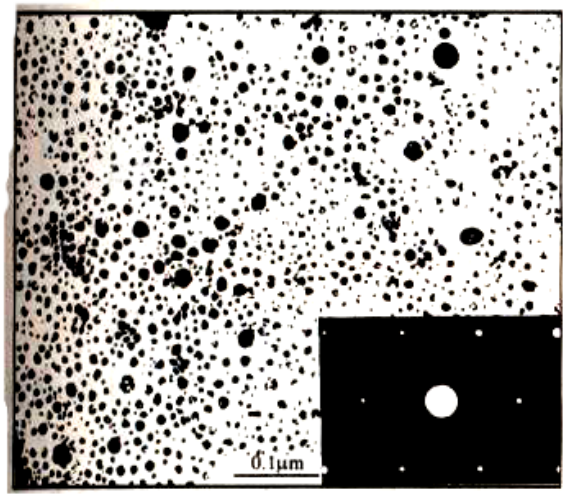


图3.52 聚环氧乙烷(PEO)单链单晶的透射电子显微镜照片及选区电子衍射图[31]

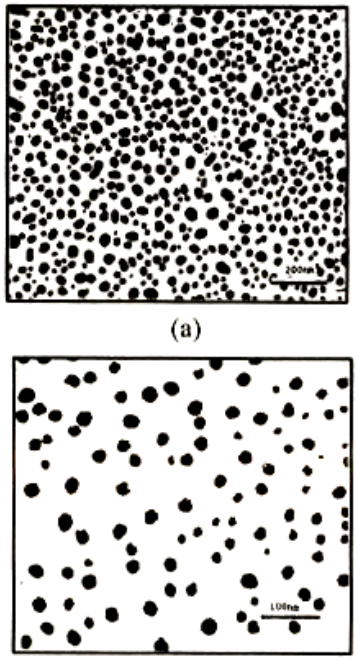


图 3.53 全同立构聚苯乙烯(*i*-PS)单链粒子的电子显微像[31]
(a) 非晶；(b) 175℃结晶 3h

关于单晶研究的新进展（了解）

传统的高分子结晶理论认为，单晶厚度均匀，内部结构致密，缺陷极少。

2009年，徐建军、胡文兵等人通过自晶种技术研究发现同一块片晶中，片晶的厚度分布不均匀，厚的部分在自晶种过程中可以幸存下来，重结晶时诱导籽晶体生成。

（Natural Mater, 2009, 8: 348)

3、伸直链晶体（extended chain lamellae）

——由完全伸展的分子链平行规整排列而形成的片状晶体

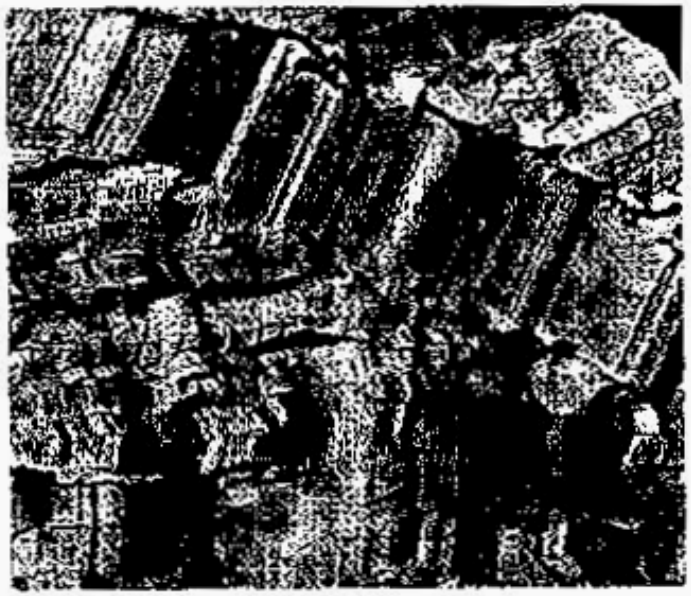


图 3.45　PE 在 4.8kbar 压力下，220℃熔融结晶的伸展链片晶形态结构复型的电子显微镜照片[12]

- 伸直链晶体是热力学上最稳定的晶体形态
- 极高压力下聚合物从熔体中冷却结晶或者对熔体结晶加压热处理获得（制备条件）
- 片晶厚度与分子链长度相当
- 伸直链晶体的存在，聚合物强度显著增加。

4、纤维晶与串晶（shishi-kebab)

- 纤维晶的形成条件：

流动场中，应力作用下高分子链沿应力方向取向，一定条件下成核结晶，生成纤维晶。

- 串晶的形成条件：

溶液或聚合物熔体，在剪切应力作用下（搅拌）结晶的结果。

串晶是折叠链晶体在纤维状脊纤维晶表面附生生长的结果

关于Shish-kebab结构形成的分子机理解释：(了解）

- 长链分子生成Shish结构，并存在一个临界分子量 M_c^*

  只有分子量超过 M_c^* 的分子链可以形成稳定的Shish

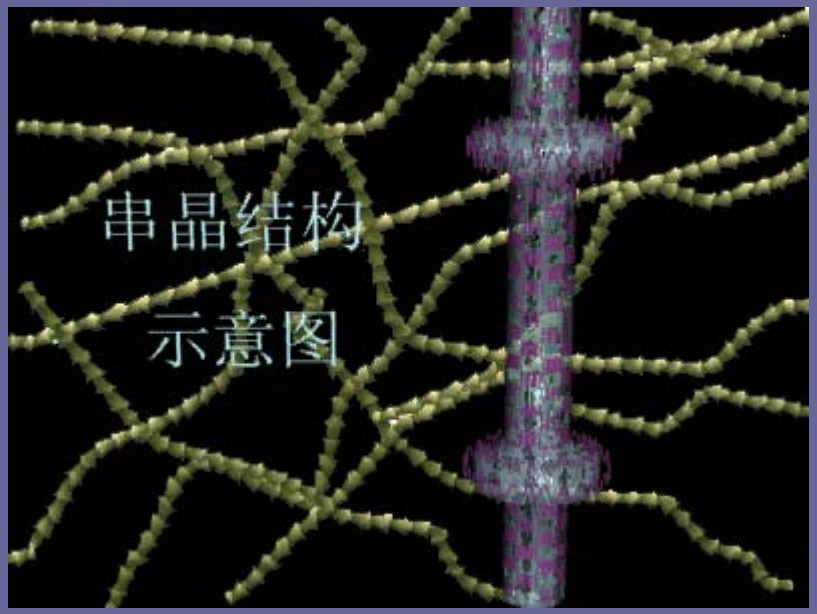
  代表人物： B.J. Hsiao, Keller等人

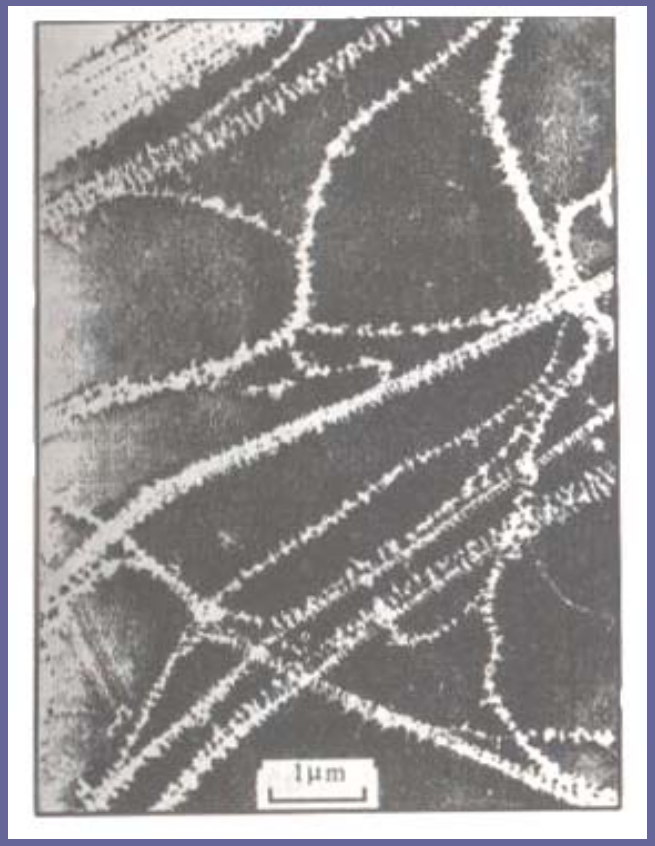
  发表杂志：Polymer, Macromolecules.

- 长链分子在Shish形成过程中起到重要的作用，但不是决定因素。Shish主要由短链分子构成，长链分子生成Kebab结构。

  代表人物：J. A. Kornfield

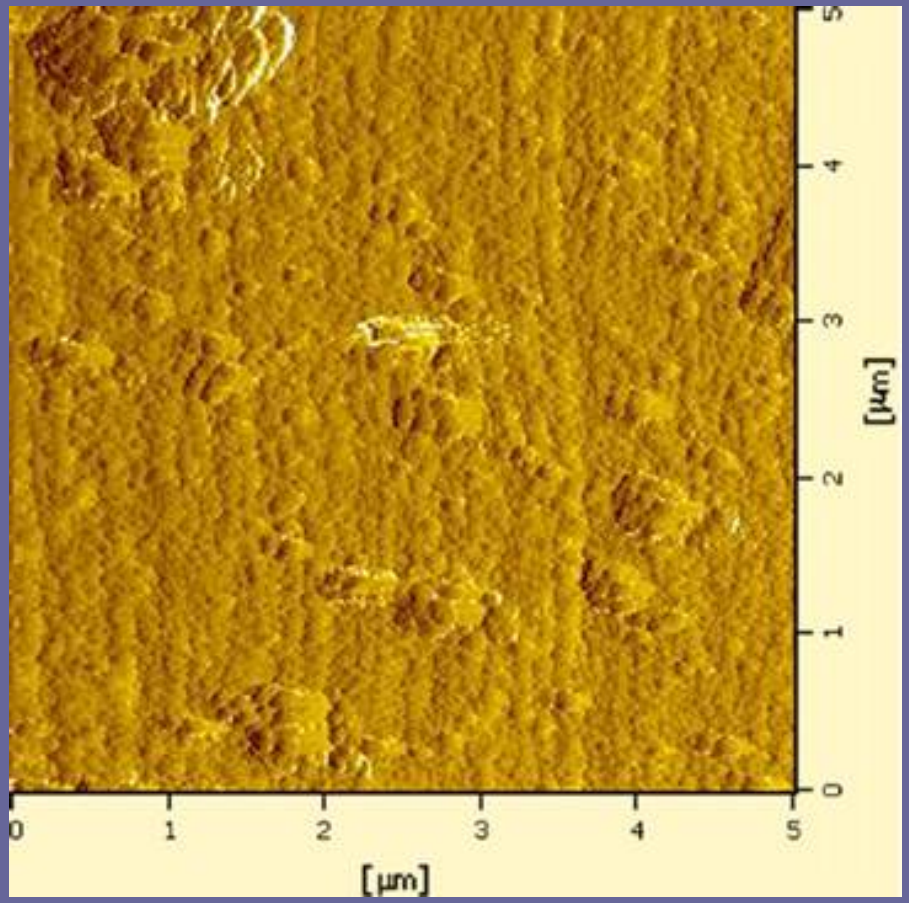
  发表杂志：Science (2007)





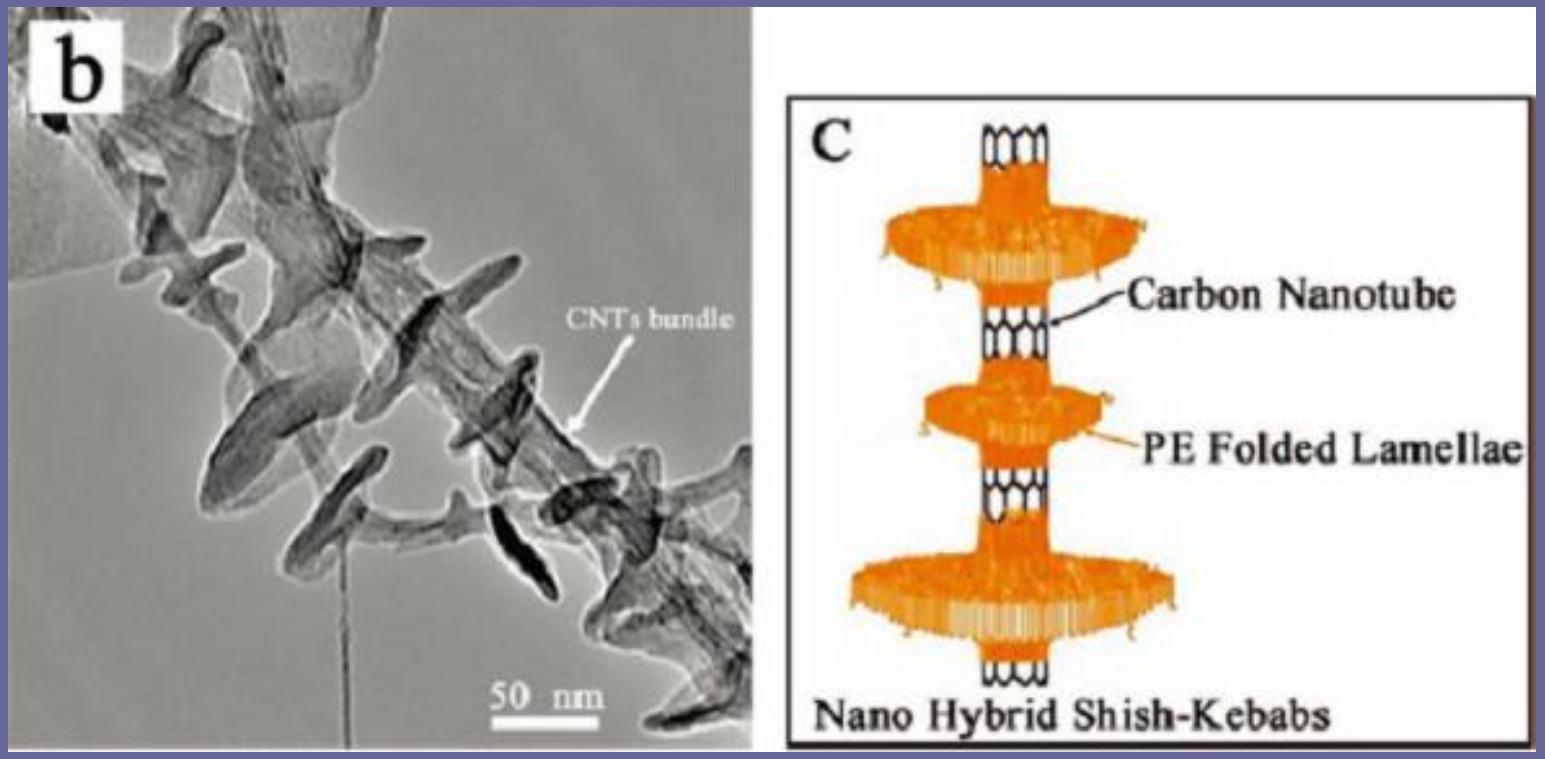
5%PE-二甲苯溶液在104.5 ℃下搅结晶得到的串晶结构

杂化串晶结构：（了解）

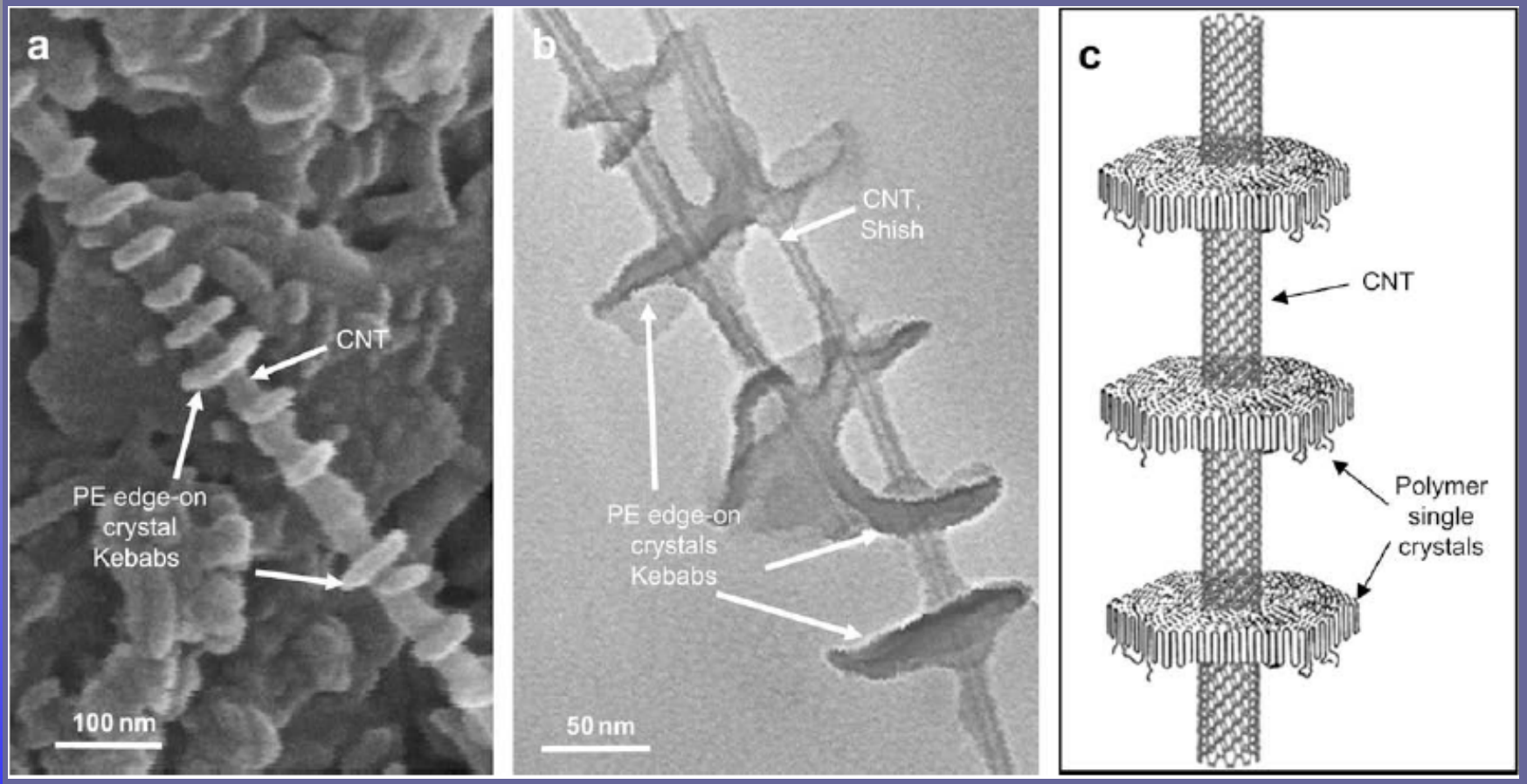


PP在PET纤维上附生结晶为shish-kebab晶体结构

杂化串晶结构：



PE在CNTs上附生结晶，Shish为CNTs，Kebab为PE



Polymer, 2009, 50: 953

高分子主要结晶形态的形状结构和形成条件

名称	形状和结构	形成条件
球晶	球形或截顶的球形。由晶片从中心往外辐射生长组成	从熔体冷却或从大于0.1%溶液中结晶。
单晶（折叠链片晶）	厚10～50nm 的薄板状晶体，有菱形、平行四边形、长发形等形状。分子呈折叠链构象，分子垂直于片晶表面。	长时间结晶，从0.01%溶液得到单层片晶，从0.1%溶液得到多层片晶。
伸直链片晶	厚度与分子链长度相当的片状晶体，分子呈伸直链构象。	高温高压（几千大气压）
纤维状晶	“纤维”中分子完全伸展，总长度大大超过分子链平均长度	受剪切应力（搅拌），并且应力还不足于形成伸直链片晶时。
串晶	以纤维状晶作为脊纤维，上面附生生长许多折叠链片晶而成。	受剪切应力（如搅拌），后又停止剪切应力时。

三、高分子在结晶中的构象和晶胞

1、结晶中高分子构象决定因素

- 分子间力（如氢键作用）
- 分子内因素（能量最低原则）

2、平面锯齿形构象与螺旋形构象

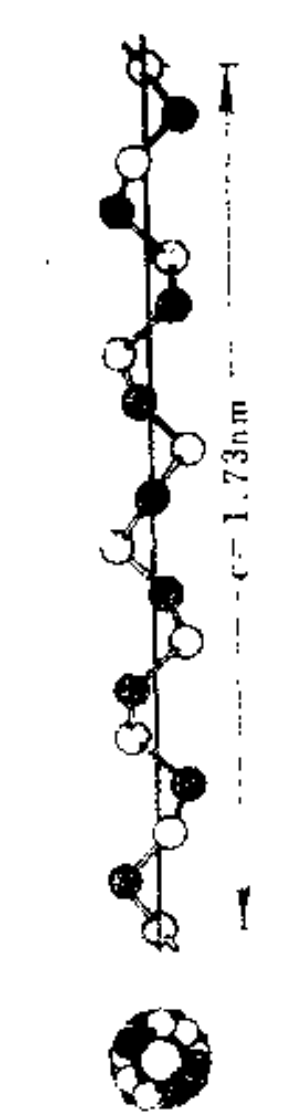
平面锯齿形构象：PE（全反式构象）、间规聚α烯烃、聚酰胺等

螺旋形构象：聚四氟乙烯（PTFE）、聚甲醛（POM）、等规聚α烯烃等

螺旋形构象表征：——Ha_b

a：一个等同周期内的重复单元数
b：围绕主轴旋转周数

如：聚甲醛形成$H9_5$螺旋构



3、晶胞及晶胞参数

结晶过程中只能采取主链中心轴互相平行排列的方式，该方向约定为晶胞主轴，即c轴方向。

高分子晶体无立方晶格

晶格由链结构及结晶条件所决定。

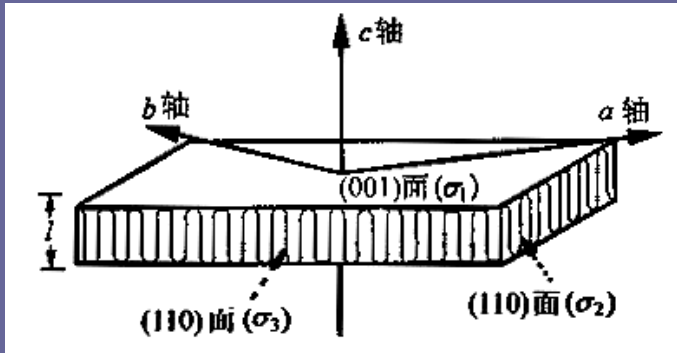
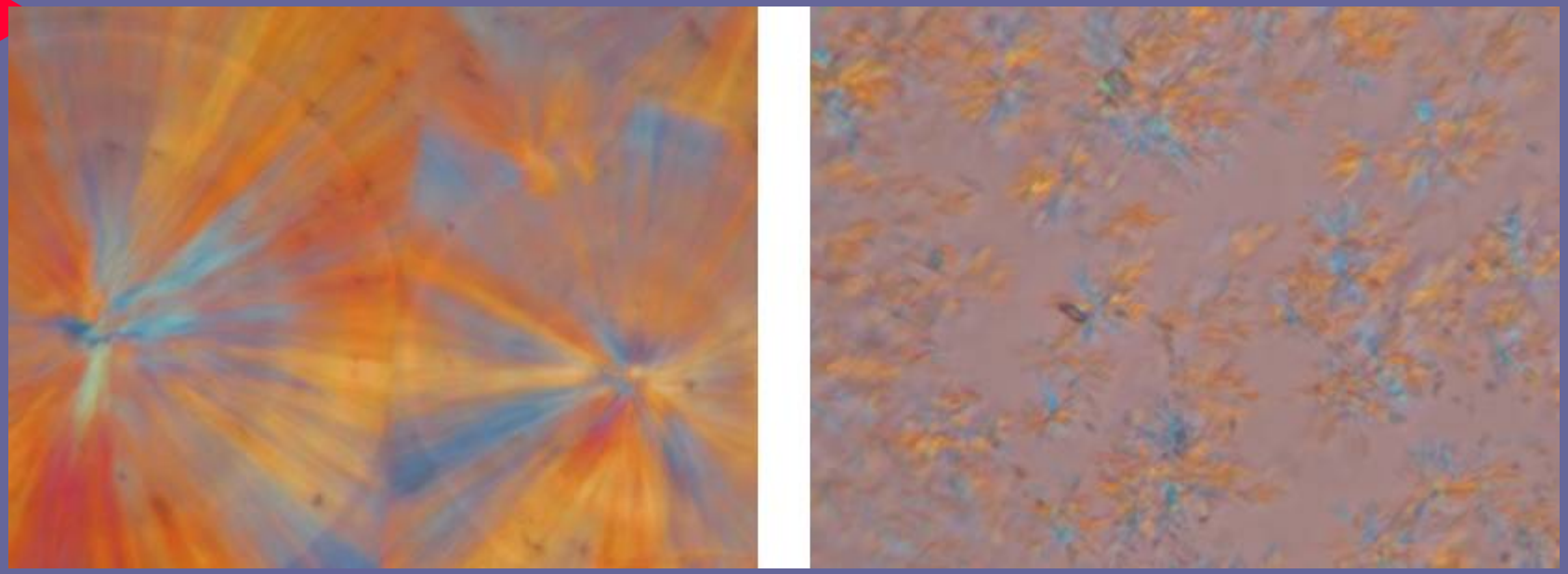


图 3.4 PE 折叠链片晶的形貌及晶轴方向示意图[7]

4、高聚物同质多晶现象

结晶条件变化，引起分子链构象的变化或链堆积方式的改变，聚合物可能形成不同的晶型。

聚丙稀（PP）
- α 晶型——单斜晶系
- β 晶型——六方晶系
- γ 晶型——正交晶系



α -PP　　β -PP

高分子结晶的条件:

（1） 高分子链的构象处于能量最低的状态；

（2） 链与链之间要平行排列而且能紧密堆砌

第四节　高聚物的结晶过程

一、高分子结构与结晶能力

1、影响聚合物结晶的结构因素

- 链的对称性

  PE、PTFE：结晶度极高

  氯化聚乙烯（Cl-PE)，非晶聚合物

- 链的规整性

  无规立构PS、PMMA：非晶

  间规立构PS：结晶

- 共聚物的结晶能力

  PE、PP均为结晶性聚合物，但乙丙共聚物EPDM为弹性体（非晶聚合物）

- 其它结构因素

  链柔顺性——主链含芳杂环（PET、PC），

  支化（如：HDPE与LDPE）、交联、分子间力等

2、影响聚合物结晶的外部因素：

- 温度（理解为提供热能）
- 溶剂（提供化学能，即溶剂诱导结晶）

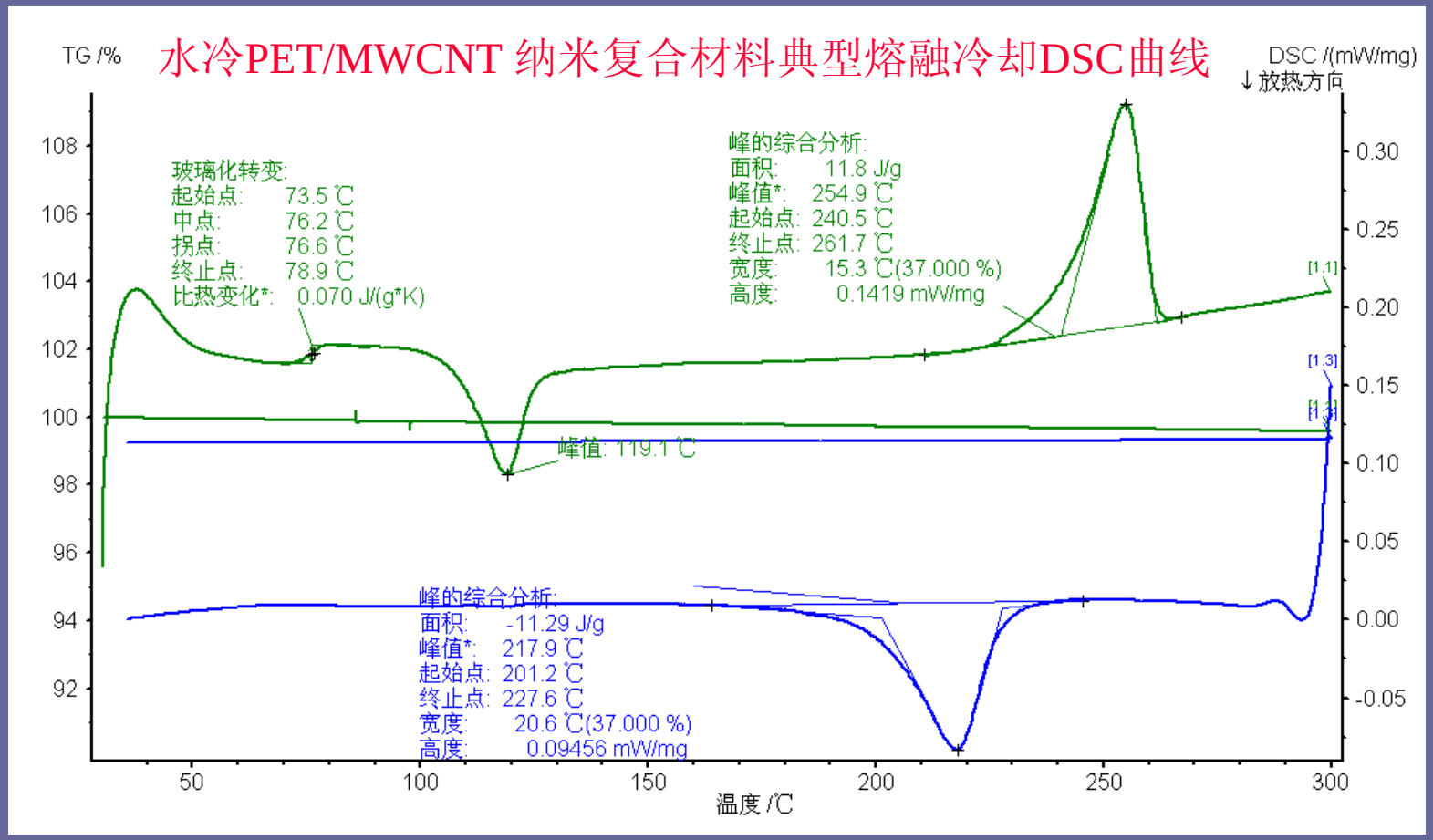
前提：溶剂与聚合物有良好的相容性，但不能是其溶剂

- 应力或压力（提供机械能，即应力诱导结晶）

如橡胶拉伸后的结晶

- 杂质（成核或稀释作用）

→描述高分子结晶能力的几个参



过冷度： $\Delta T_c = T_m - T_c$

半晶时间：

结晶峰半高宽：

最快结晶速率： $\left(\frac{dx}{dt}\right)_{max}$

结晶最快时间：

可结晶温度范围：T_g～

3、片晶的理论厚度：

$$h_0 = \frac{2\sigma_f T_m^0}{\Delta H_m (T_m^0 - T_c)}$$

σ_f ：链折叠自由能

T_m^o ：平衡熔点

ΔH_m ：分子链折叠成片晶过程中重复单元焓的增量

T_c ：结晶温度

低过冷度有利于片晶增厚！

二、结晶速度及其测定方法

高分子结晶 { 晶核的形成——成核速度 （POM、TEM、AFM等） 晶粒的生长——晶体生长速 （POM、SALS等） } 结晶总速 （膨胀计法等）

1、膨胀计法测定聚合物结晶速度

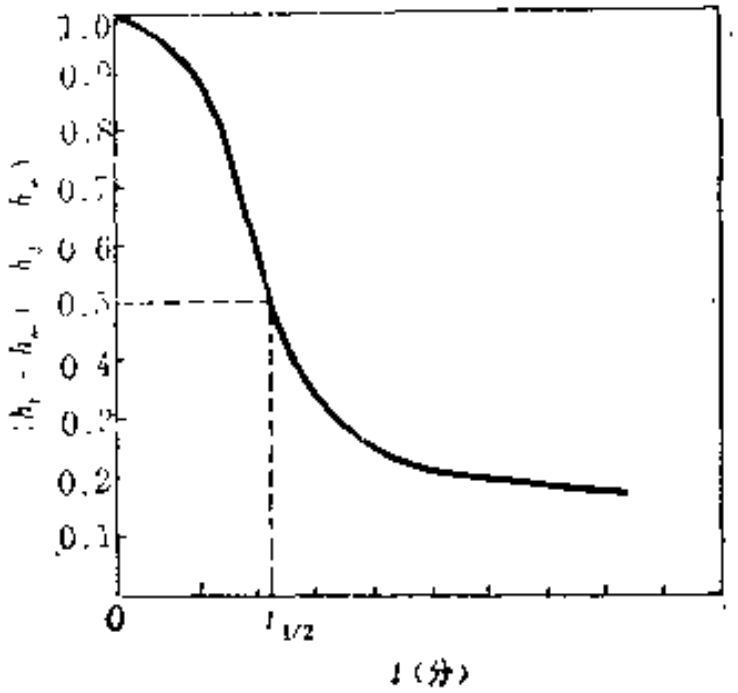


图 2-65　高聚物的等温结晶曲线

$$\frac{h_t - h_\infty}{h_0 - h_\infty} \rightarrow t$$

$t_{1/2}$ 体积收缩一半所对应时间

$\frac{1}{t_{1/2}}$ 结晶速

原理：利用高聚物结晶时分子链有序排列而产生积收缩

2、Avrami方程描述高分子结晶

$$\frac{\upsilon_t - \upsilon_\infty}{\upsilon_0 - \upsilon_\infty} = \exp(-kt^n)$$

v：比容；k: 结晶速率常数；n：Avrami指数，与成核机理和生长的方式有关

表 2-8 不同成核和生长类型的 Avrami 指数值

成核方式 / 生长方式	均相成核	异相成核
三维生长(块(球)状晶体)	$n=3+1=4$	$n=3+0=3$
二维生长(片状晶体)	$n=2+1=3$	$n=2+0=2$
一维生长(针状晶体)	$n=1+1=2$	$n=1+0=1$

半晶周期$t_{1/2}$:

$$t_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{K}\right)^{1/n}$$

Avrami 方程描述等温结晶动力学:

$$1 - X_t = \exp(-Kt^n) \qquad (1)$$

$$\lg\left[-\ln(1 - X_t)\right] = n \lg t + \lg K \qquad (2)$$

$$t_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{K}\right)^{1/n} \qquad (3)$$

X_t: t时刻聚合物的相对结晶度

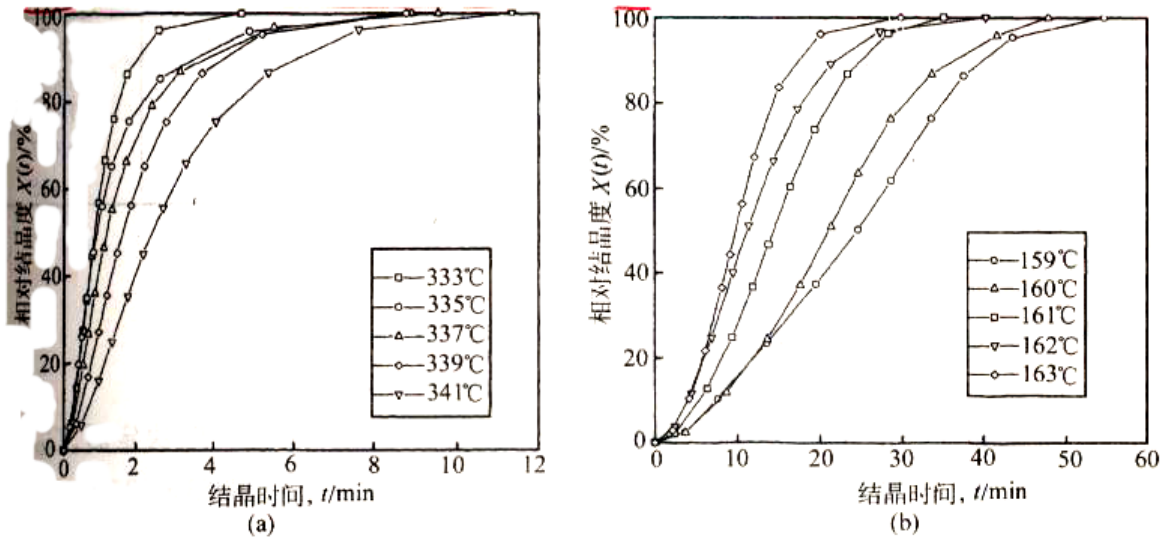


图 4.3 从熔体(a)和玻璃态(b)结晶,相对结晶度与时间关系

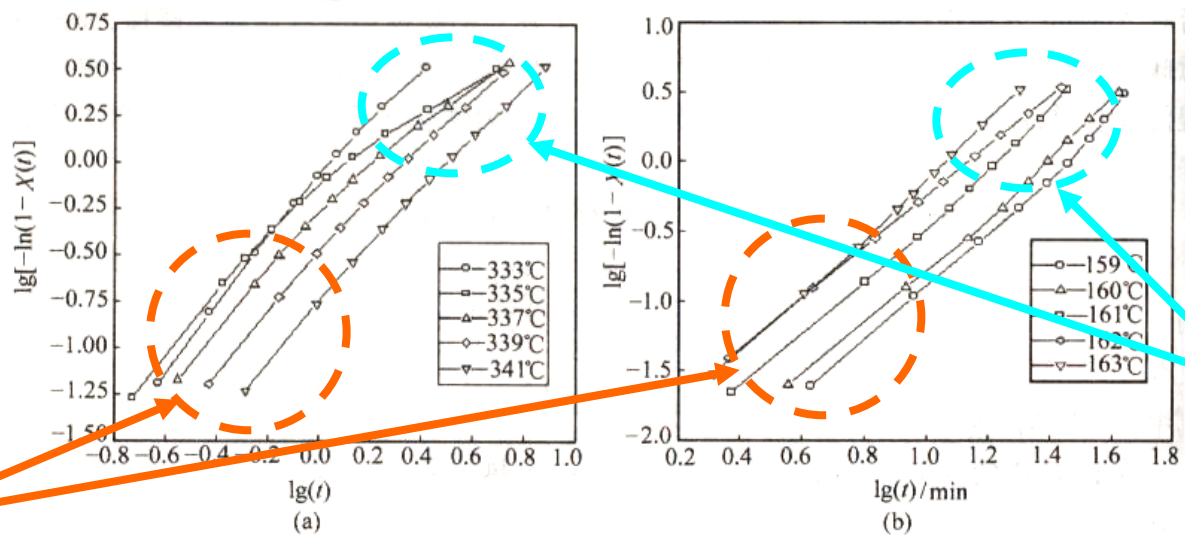
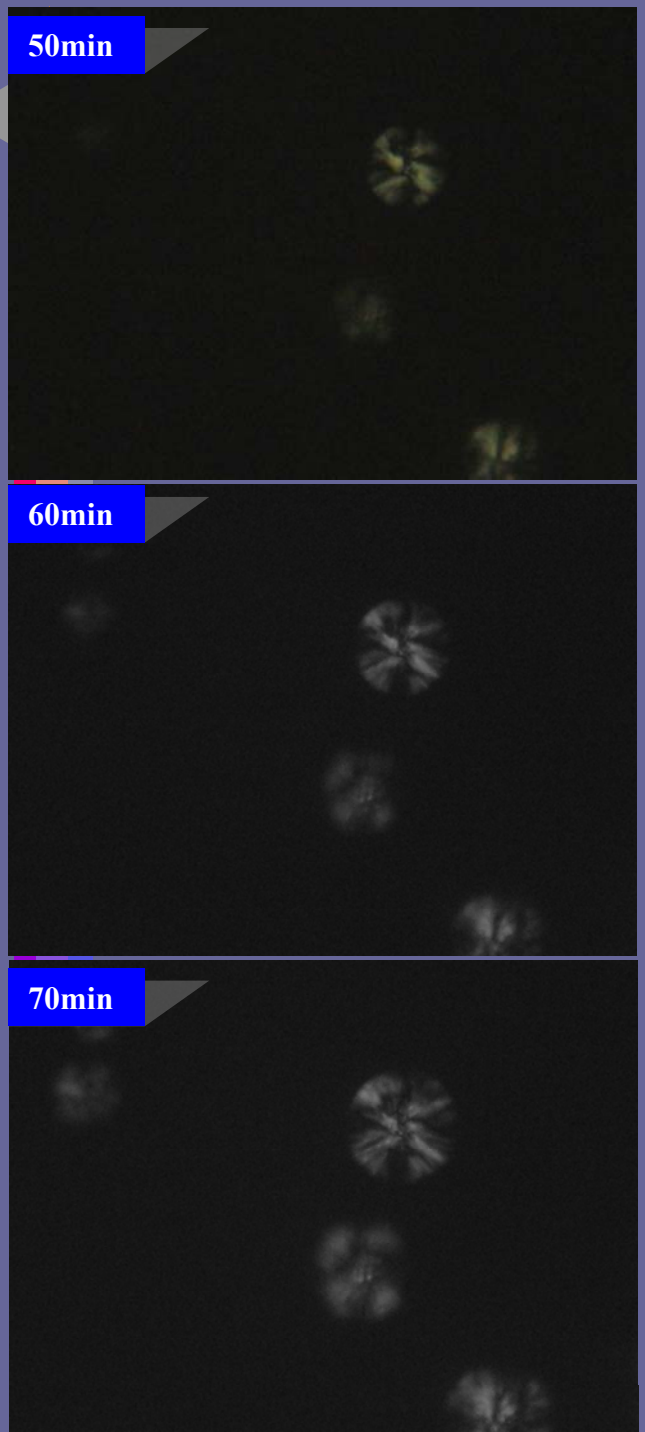


图 4.4 PEEKK 从熔体(a)和玻璃态(b)结晶 lg[−ln(1−X(t)]-lg(t)作图

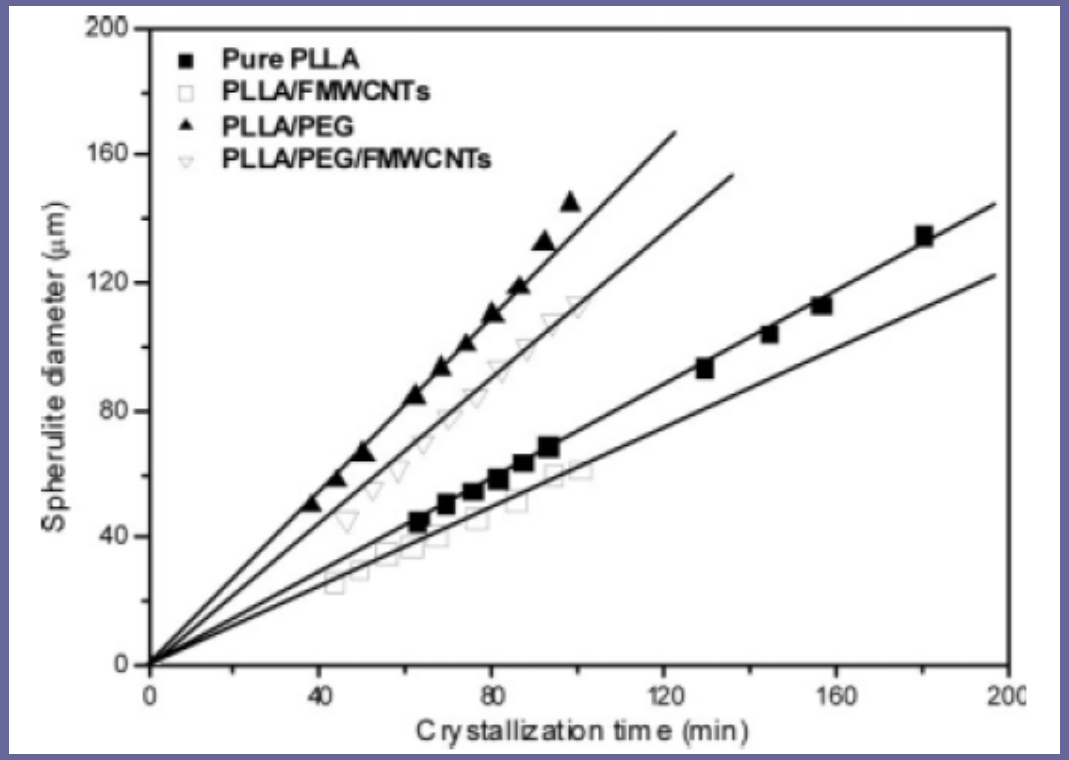
主期结晶阶段

次级结晶阶段

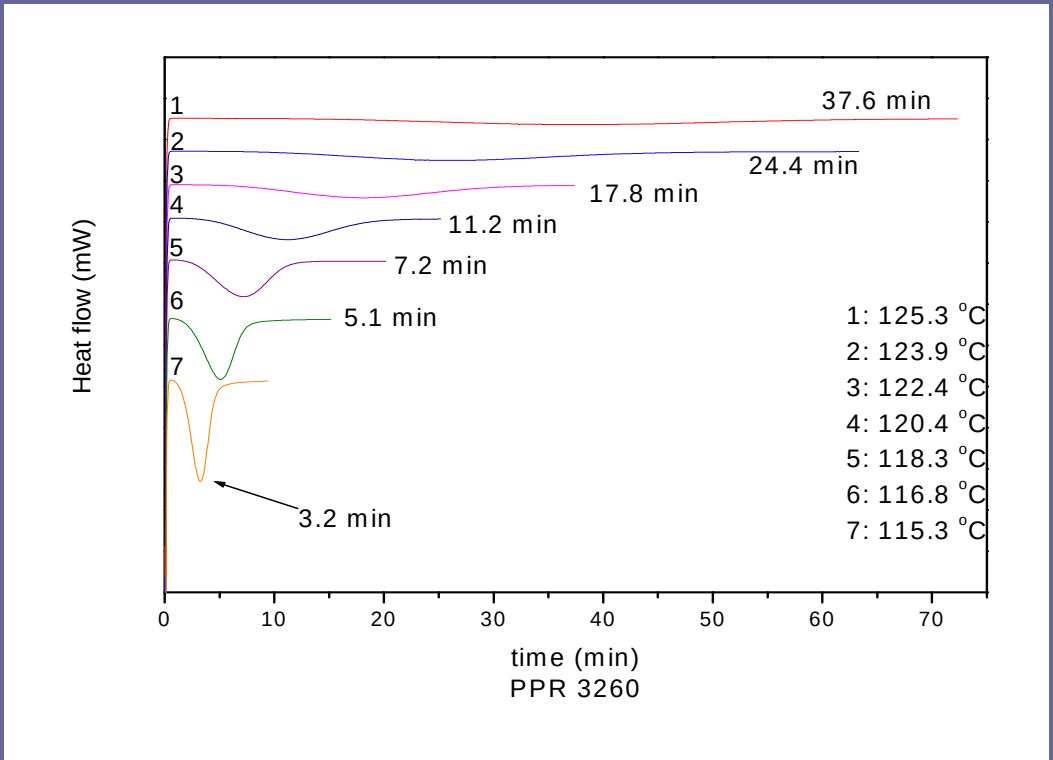


3、POM描述聚合物结晶

通过偏光显微镜记录晶体尺寸随时间的变化情况，从而计算结晶速度



三、结晶速度与温度的关系



温度对PPR等温结晶的影

结晶是高分子分子链段的三维有序过程，涉及晶核形成与链段向晶核的扩散和规整性堆积。温度直接影响分子的热运动

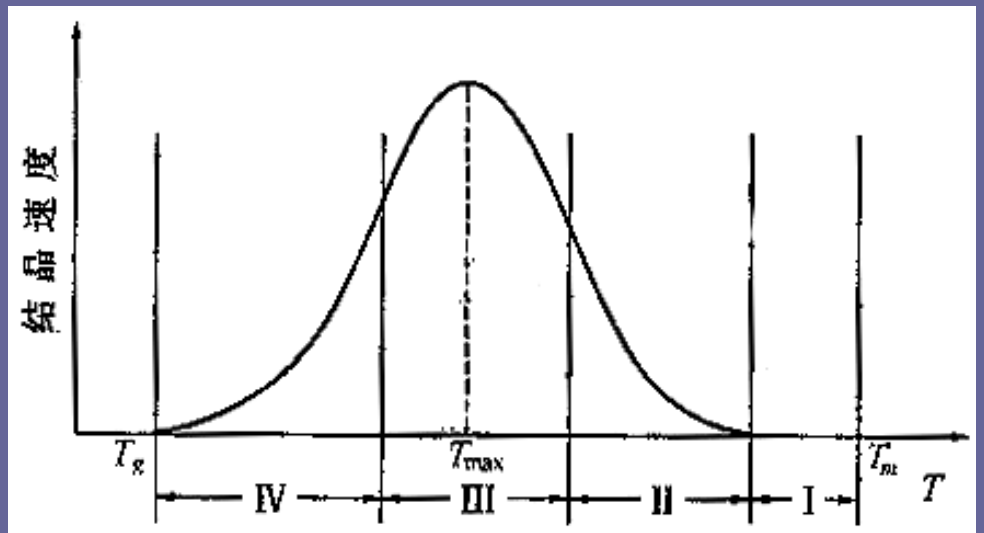


图 2-72 结晶速度-温度曲线分区示意图

I：过冷温度区（结晶诱导期），结晶速度为

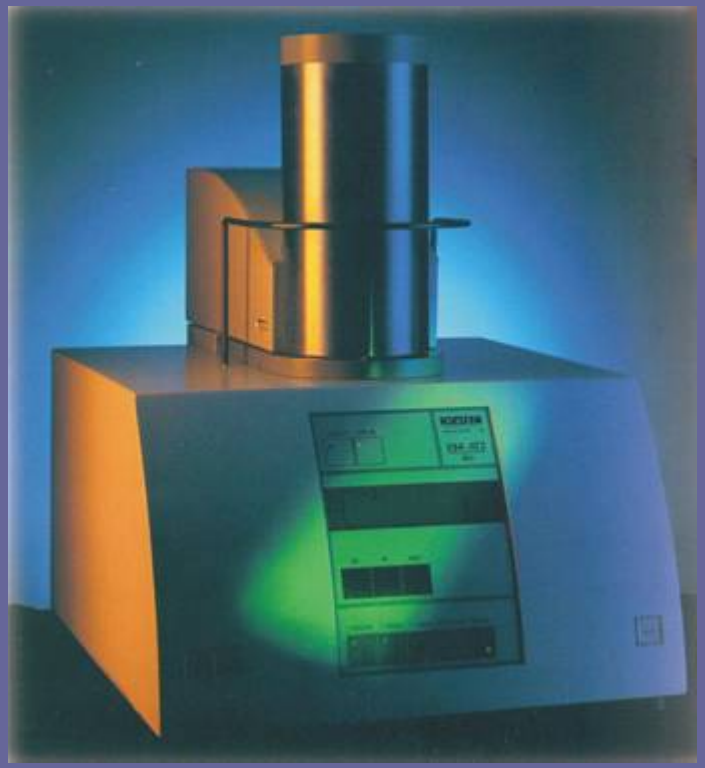
II：结晶速度逐渐增大，成核速度控制总结晶速

III：出现最大结晶速度，熔体结晶的主要区

IV：结晶速度随温度迅速下降，结晶速度主要由晶生长控制（晶体的完善期）

偏光显微镜（PLM）

热台



差示扫描量热分析仪（DSC）

第五节 结晶对高聚物物理机械性能的影响

一、结晶度概念及其测定

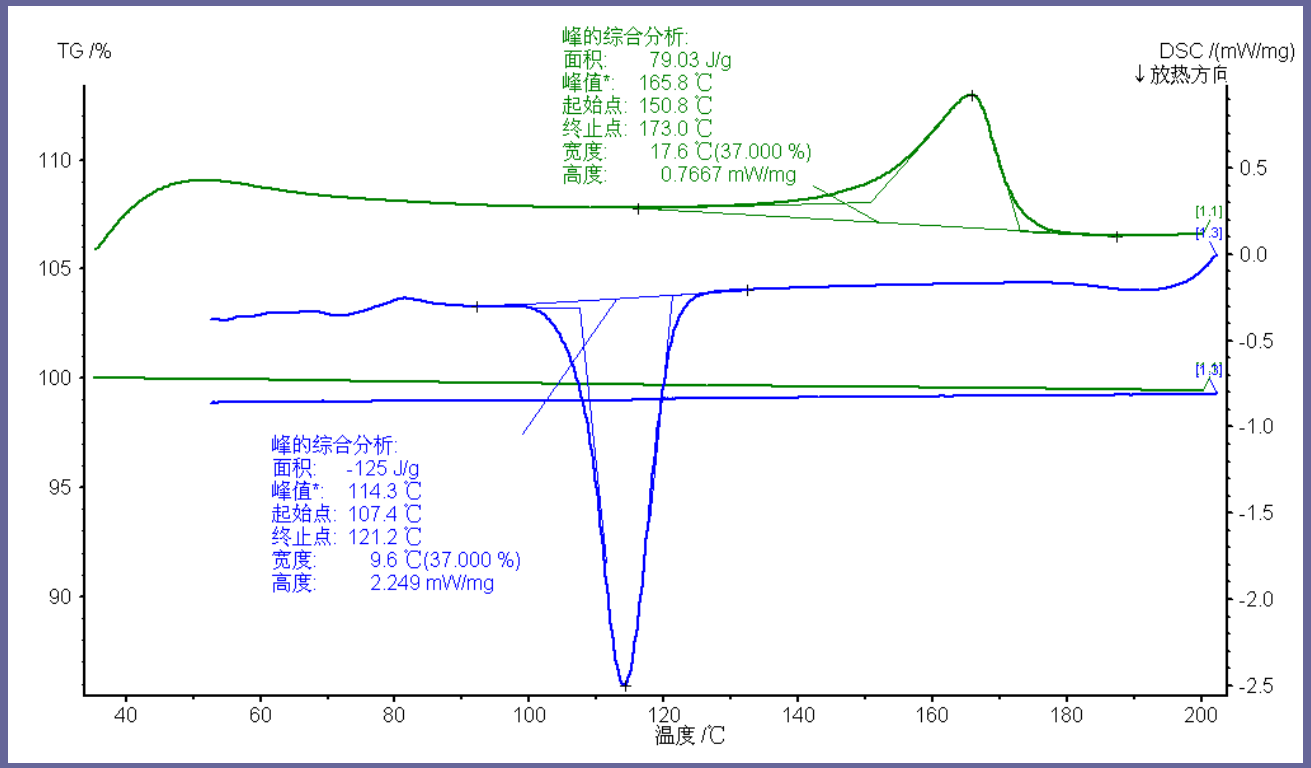
重量百分数：
$$f_c^w = \frac{W_c}{W_c + W_a} \times 100\%$$

体积百分数：
$$f_c^v = \frac{V_c}{V_c + V_a} \times 100\%$$

结晶度：完全结晶的部分与聚合物总量（质量或体积）百分比定义为聚合物的结晶度。

测定方法：密度法、X射线衍射法、红外光谱法、DSC法……

DSC测量聚合物的结晶度：



结晶度**Xc**: $$X_c = \frac{\Delta H}{\Delta H_0 \times \Phi} \times 100\%$$

ΔH: 聚合物熔融过程中热焓变

ΔH_0: 100％结晶聚合物熔融过程中热焓变

Φ： 结晶聚合物在样品中的质量百分

二、结晶度大小对聚合物物理性能的影响：

- 力学性能

  强度
  模量
  冲击韧
  ……

表 2－15　结晶度增加时，诸力学性质的变化趋势

状　态	温　度	弹性模量	硬　度	冲击强度	拉伸强度	伸长率
皮革态	$T_m - T_g$	↑	↑	(↓)	↑	↓
硬结晶态	$<T_g$	—	—	↓	↓	—

注：符号：↑上升，↓下降，—变化不大，(↓)稍有下降。

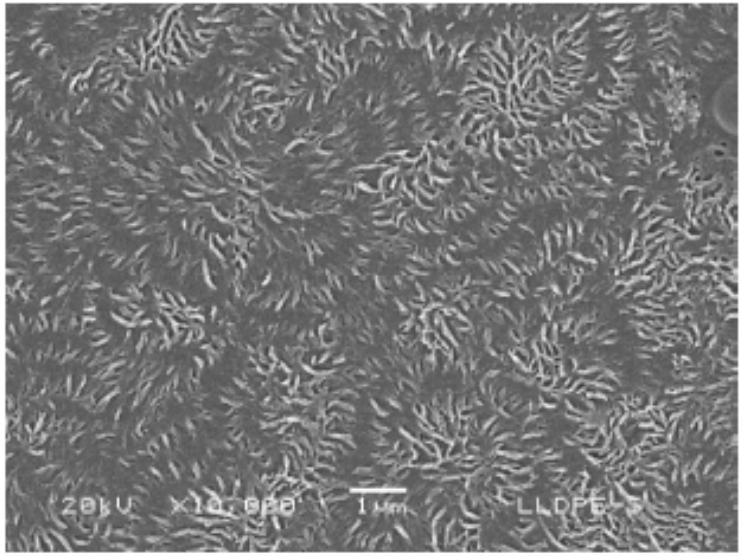
- 密度
  结晶度增大，密度增大

- 光学性质
  结晶度减小、光学透明性增加
  （透明性还依赖于晶体尺寸）

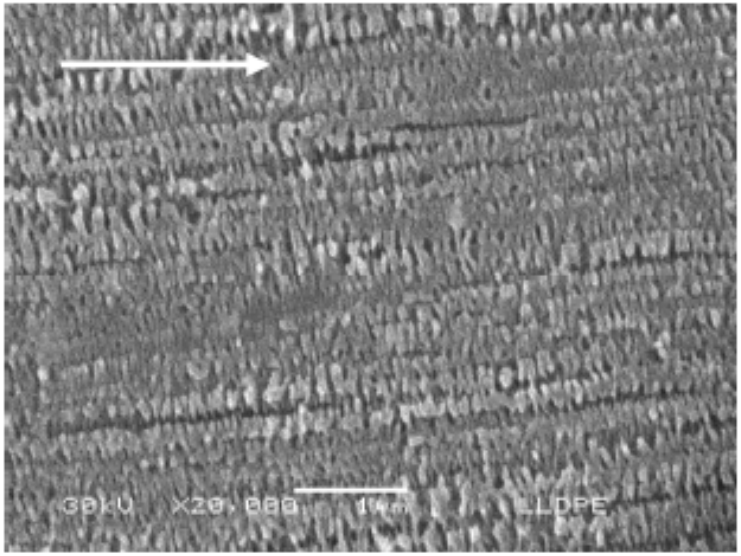
- 热性能
  如热变形温度
  结晶度增加，其使用温度增加

- 其它
  耐溶剂性、渗透性、化学反应活性等

三、结晶聚合物加工—结构—性能关系



(a)



(b)

Table 2-5: The mechanical properties of pure polyolefin samples

	Tensile strength (MPa)			Elongation at break (%)		
	Static sample	Dynamic sample	Increase (%)	Static sample	Dynamic sample	Decrease (%)
HDPE	26.4	107.4	407	180	40	77.8
LLDPE	16.5	37.4	219	240	50	79.2
LDPE	12.8	18.7	173	740	450	39.2
PP	38.2	59.4	155	200	100	50

四、分子量等因素对结晶高聚物聚集态结构的影响

分子量增大、通常结晶度下降（从链的柔顺性，结晶的易程度等考虑）

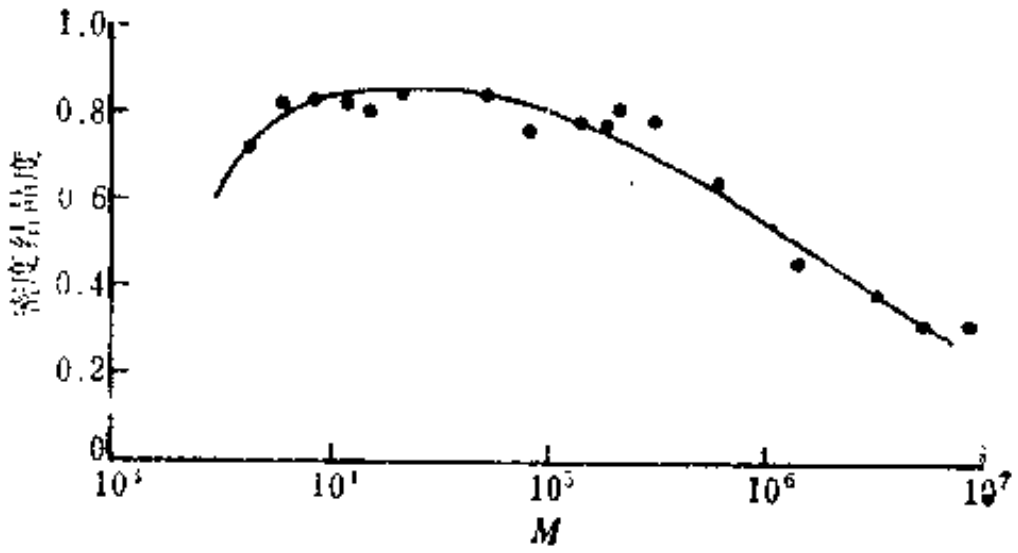


图 2-77　线型聚乙烯 130°C 等温结晶未冷却时密度结晶度对分子量的关系

思考题：

1. 有两种乙烯和丙稀的共聚物，其组成相同（均为65％乙烯和35％丙稀），但其中一种室温时是橡胶状的，一直到稳定至约－70℃时才变硬，另一种室温时却是硬而韧又不透明的料。试解释它们内在结构上的差别。

2. 透明的聚酯（PET）薄膜在室温二氧六环中浸泡数分钟就变为不透明，为什么？

3. 将熔融态的聚乙烯（PE）、聚对苯二甲酸酯（PET）和聚苯乙烯（PS）淬冷到室温，PE是半透明的，而PET和PS是透明的，为什么？

第六节　聚合物结晶热力学

一、结晶高聚物的熔融与熔点

结晶高聚物的熔融过程是热力学的一级相变过程

熔限：高分子晶体的熔融发生在一定的温度区间内

熔点：高分子完全熔化所对应的温度

原理：由于分子链长短的差异以及结晶过程中温度降低导致粘度增大，分子链运动能力的改变，使得体系中存在大量不完善与完善的晶体结构，因而在升温时处在不同温度熔融；部分熔融的高聚物仍然保持其分子链的局部有序状态，在升温过程中，存在重结晶的可能，发生重结晶的高分子在更高温度下进一步熔融。

二、影响高分子熔点的因素：

☞ 高分子链结构（内因）

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

聚合物处在熔点时，晶相与非晶相达到热力学平衡 **ΔG=0**:

$$T_m = \frac{\Delta H}{\Delta S}$$

高分子链的柔顺性——**ΔS**

侧基、支链长度、取代基体积、氢键……

前提：可结晶

☞ 晶体类型

PP： α 晶型：165℃～175℃
β 晶型： 145 ℃
γ 晶型： 155℃

☞ 结晶温度

结晶温度升高，熔点升高

☞ 晶片厚度

晶片厚度增大，熔点升高

外因

表 2－21 聚乙烯晶片厚度与熔点数据

1 纳米	28.2	29.2	30.9	32.3	33.9	34.5	35.1	36.5	39.8	44.3	48.3
T_m(℃)	131.5	131.9	132.2	132.7	134.1	133.7	134.4	134.3	135.5	136.5	136.7

☞ 拉伸对高聚物熔点的影响（外因）

拉伸有利于聚合物熔点的提高

☞ 共聚(内因）

无规共聚物
嵌段共聚物
结构不规整单

PP ： 165℃
PPR (3wt%PE）： 145 ℃

☞ 杂质（外因）

杂质的存在通常降低聚合物的熔点

第七节 高聚物的取向态结构

一、高聚物的取向

1、基本概念

取向：

——高分子链在特定情况下沿某特定方向的择平行排列，聚合物呈各向异性特征。

取向单元：
- 高分子链
- 链段
- 结晶高聚物的片晶、晶带

取向高分子材
- 单轴取向
- 双轴取向

2、取向机理

取向是链段运动的过程，是分子有序化的过程

- 非晶高聚物的取向

  取向单元：链段或分子

  链段取向：高弹态或粘流态下可发

  分子链取向：粘流态下可发

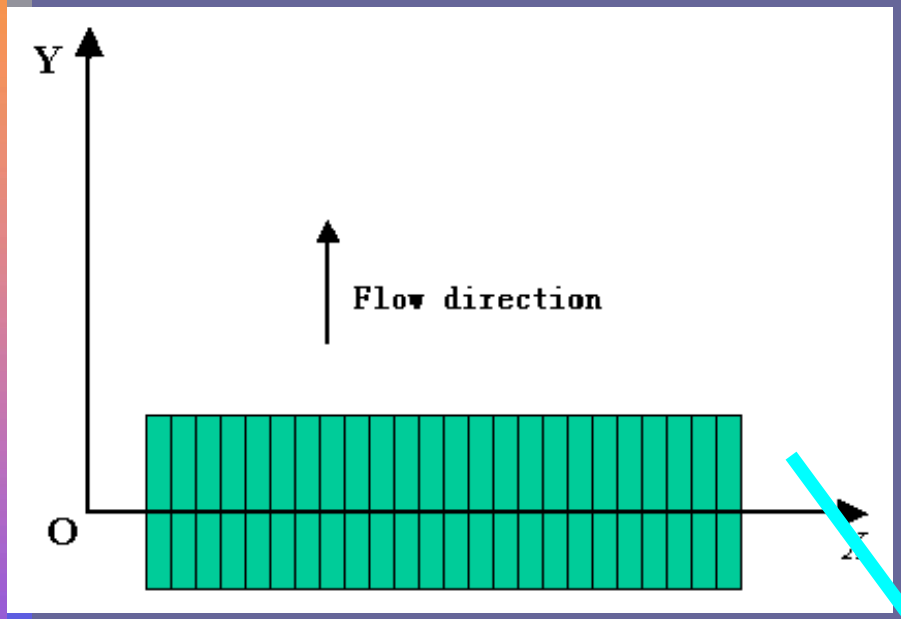
  取向与解取向（松弛）

- 结晶高聚物的取向：

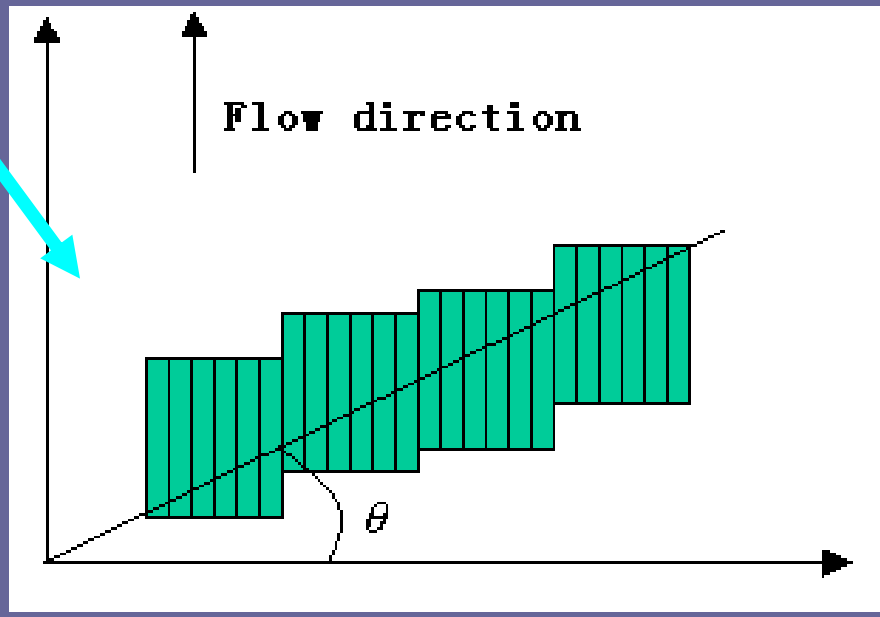
取向单元：非晶区链段、分子链
晶区中晶粒的取向（如片晶沿应力方向取向）

稳定性的比较

聚合物晶粒的取向：



剪切应力作用



二、取向度及其测定方法

- 定义式：

$$F=\frac{1}{2}\left(3\overline{\cos^2\theta}-1\right)$$

θ：分子链主轴与取向方向间交角

单轴取向：θ＝0°，F＝1
无规取向：F＝0，θ＝54°44'
垂直于链取向方向：θ＝90°，F＝-0.5

➢ 2D-WAXD研究聚合物的取向

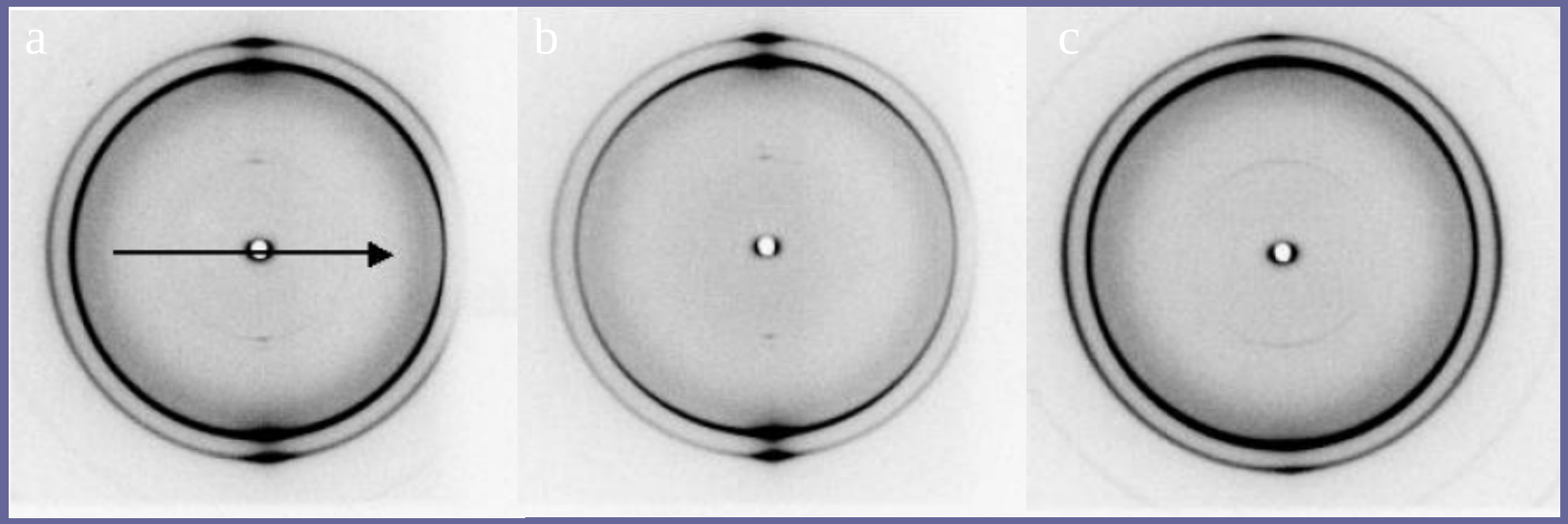


Figure 2-18: 2d-WAXD patterns of HDPE/LDPE (60/40) blend at different zone obtained via the shear stress field, the arrow represents the direction of flow direction (shear stress direction) and this explanation adapts to all the 2d-WAXD results in this chapter. (a) the skin, (b) the shear layer and (c) the core

取向度：

$$F = \frac{1}{2}\left(3\overline{\cos^2\theta} - 1\right)$$

其中：

$$\cos^2\theta = \frac{\int I\cos^2\theta d\cos\theta}{\int Id\cos\theta}$$

$$\cos\theta = \cos\theta_{hkl}\cos\mu$$

I：衍射强度，θ $_{hkl}$：Bragg衍射角，μ：debye
θ：片晶取向角

➢ WAXD研究聚合物晶面的择优生长

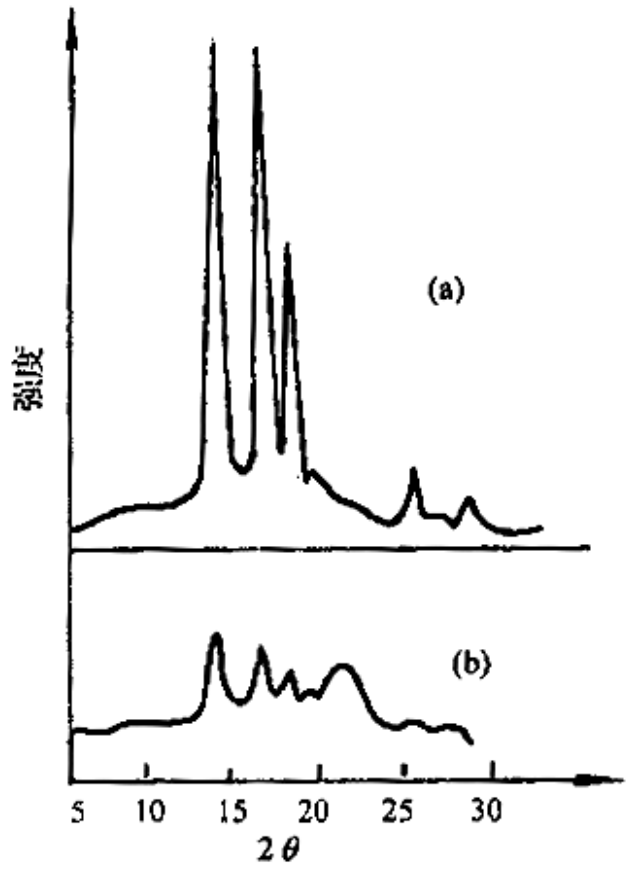


图 16.45　等规立构聚丙烯(CuK_α)图

(a) 取向聚丙烯；(b)无规取向(未经退火)聚丙烯

微晶粒的取向

➢ 其它测定取向度（取向）的方法

✓ 光学双折射法:

以两个相互垂直方向上的折光率之差:

$$\Delta n = n_{//} - n_{\perp}$$

无规取向： Δ n＝0；完全取向： Δ n可达最大值。

<u>链段的取向</u>

Δ n与取向度F呈线性关系

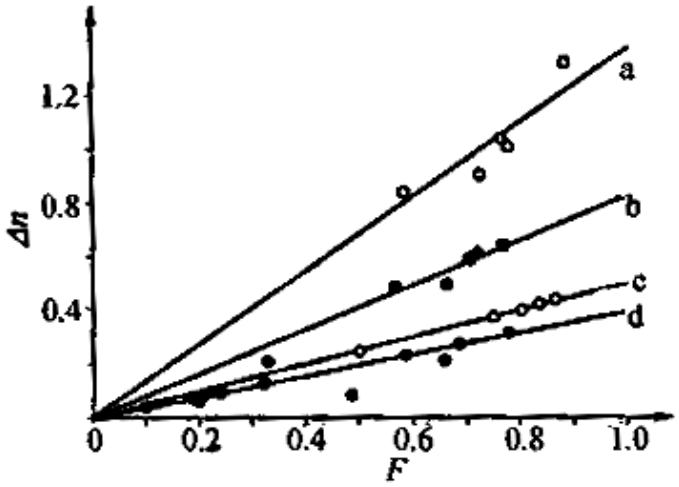


图 2－97　几种聚合物的光学双折射 Δn 和声速法测得的 F 的关系

(a) 聚对苯二甲酸乙二酯；(b) 尼龙 66；(c) 纤维素；(d) 全同聚丙烯

红外二色性法：

——根据取向试样存在红外吸收的各向异性来测定可分别获得晶区和非晶区的取向度。

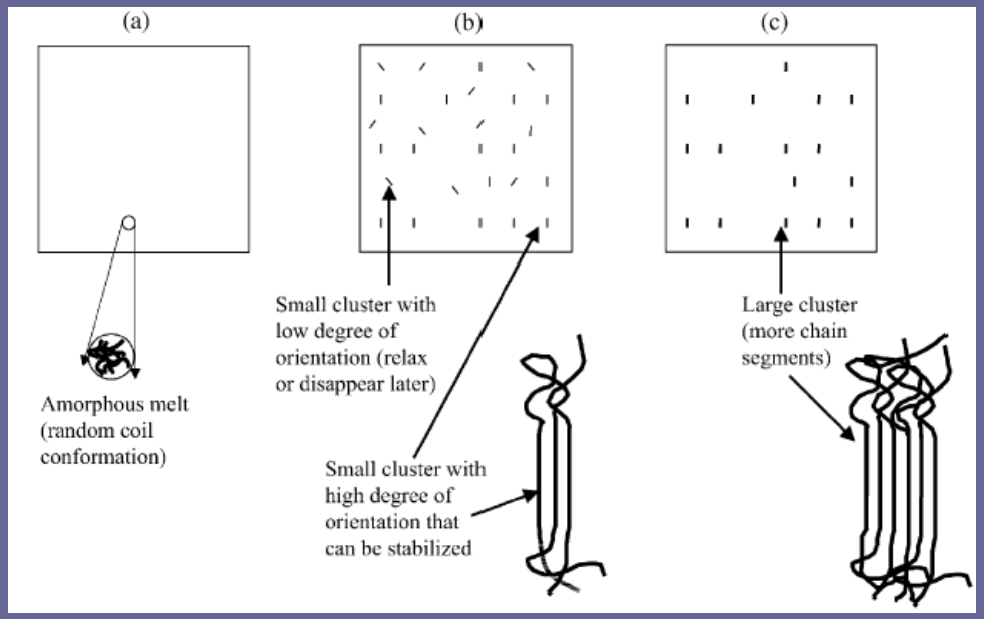
三、取向对聚合物结构和性能的影响

☞ 取向与结晶

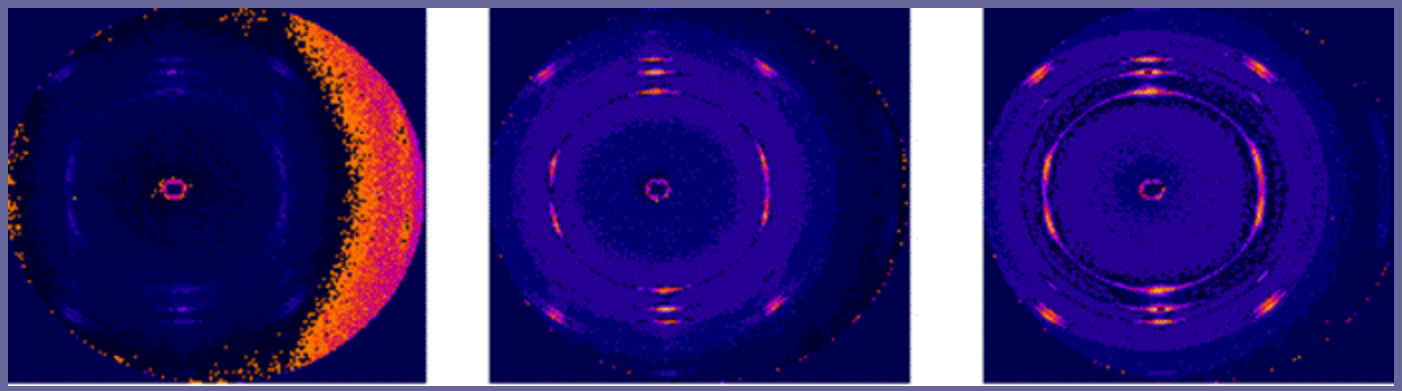
1、对结晶性聚合物，取向诱导结晶，使结晶度升

2、取向有利于聚合物如PE、PP等沿取向方向生成伸直链晶体、进一步诱导shish-kebab结构的生成

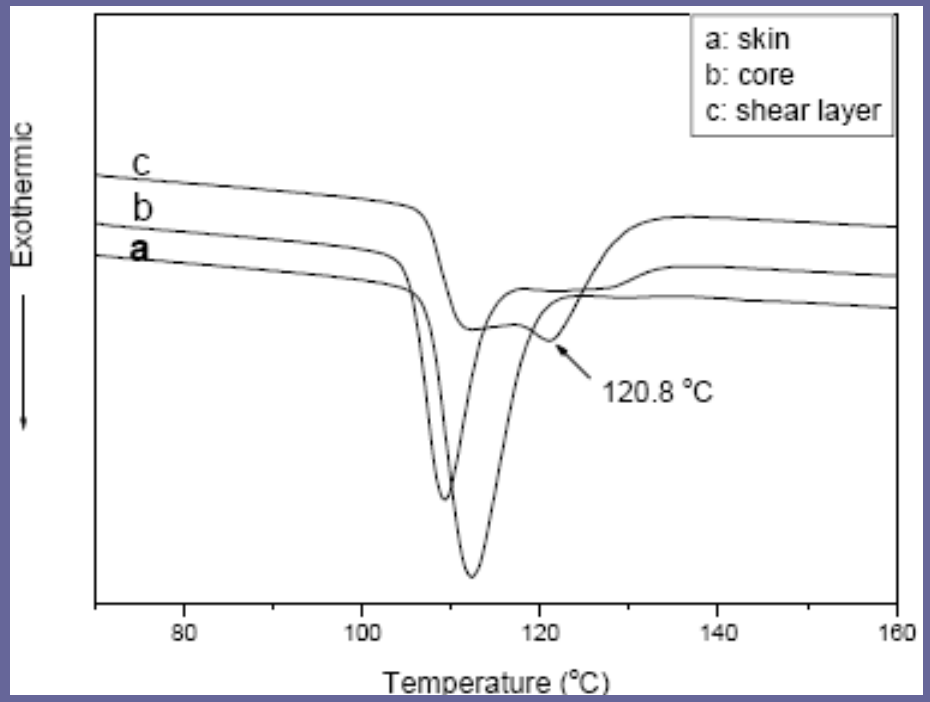
3、取向改变聚合物的结晶过程



应力作用下取向结构的形成



取向结构促进聚合物的结晶



取向PP分子链的存在，诱导PP在低过冷度下结晶

☞取向与材料性能

取向有利于获得高强度的聚合物材料

拉伸强度提高，断裂生长率下降，冲击强度提高

表 2－24　涤纶纤维拉伸比对性能的影响

拉伸比	密　度（20℃）	结晶度（%）	双折射（20℃）	拉伸强度（克/紫*）	断裂伸长（%）	T_g（℃）
1	1.338 3	3	0.006 8	11.8	450	71
2.77	1.369 4	22	0.106 1	23.5	55	72
3.08	1.377 5	37	0.112 6	32.1	39	83
3.56	1.380 4	40	0.128 8	43.0	27	85
4.09	1.381 3	41	0.136 8	51.6	11.5	90
4.49	1.384 1	43	0.142 0	64.5	7.3	89

*紫——9 000 米长的纤维具有的重量（克），纤维愈粗，紫数愈大。

表 2－25　双轴取向与未取向薄膜的力学性能比较

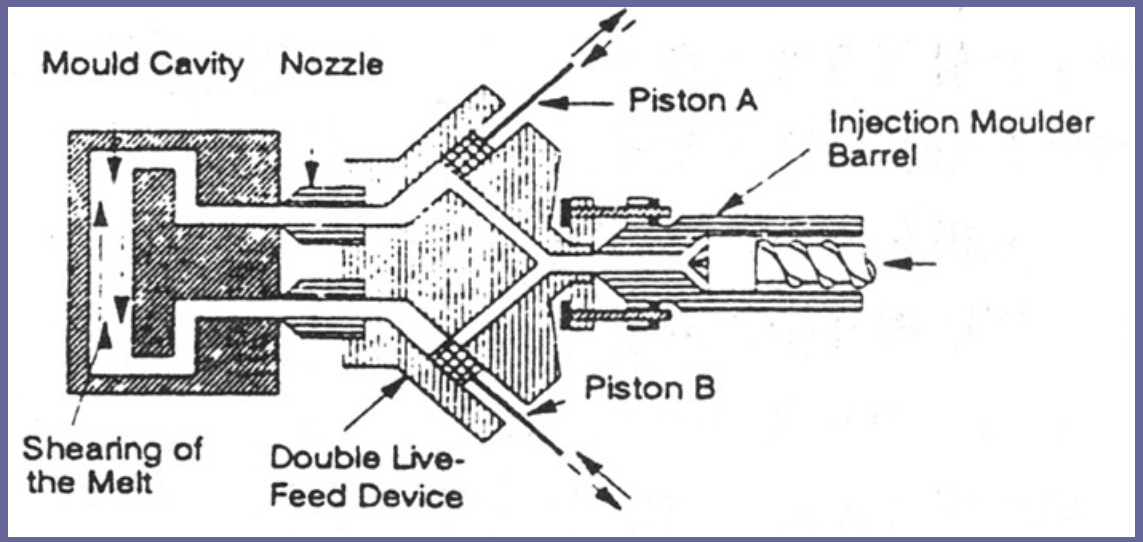
性　　能	聚丙烯薄膜		聚酯薄膜	
	未取向	双轴取向	未取向	双轴取向
拉伸强度(兆帕斯卡)	20—40	130—250	60—70	140—250
断裂伸长率(%)	300	400	3.5	35
冲击强度(千焦/米^2)	2	15		25

表 2－26　三种塑料取向前后的力学性能比较

性　　能	聚苯乙烯		PMMA		聚氯乙烯	
	未取向	双轴取向	未取向	双轴取向	未取向	双轴取向
拉伸强度(兆帕斯卡)	35—63	49—84	52—72	56—77	40—70	100—150
断裂伸长率(%)	1—3.6	8—18	5—15	25—50	50	70
冲击强度(千焦/米^2)	0.25—0.5	>3	4	15	2	

四、取向在聚合物加工中的应用

- 剪切控制取向注射成型技术



特点：应力作用下逐层取向、逐层冷却固化

剪切应力－微观结构变化－性能

聚合物固态挤出技术

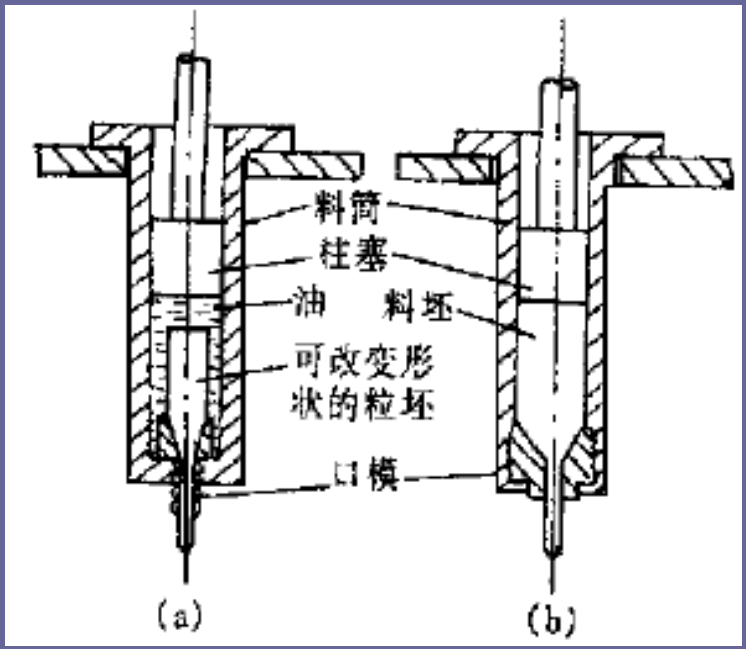
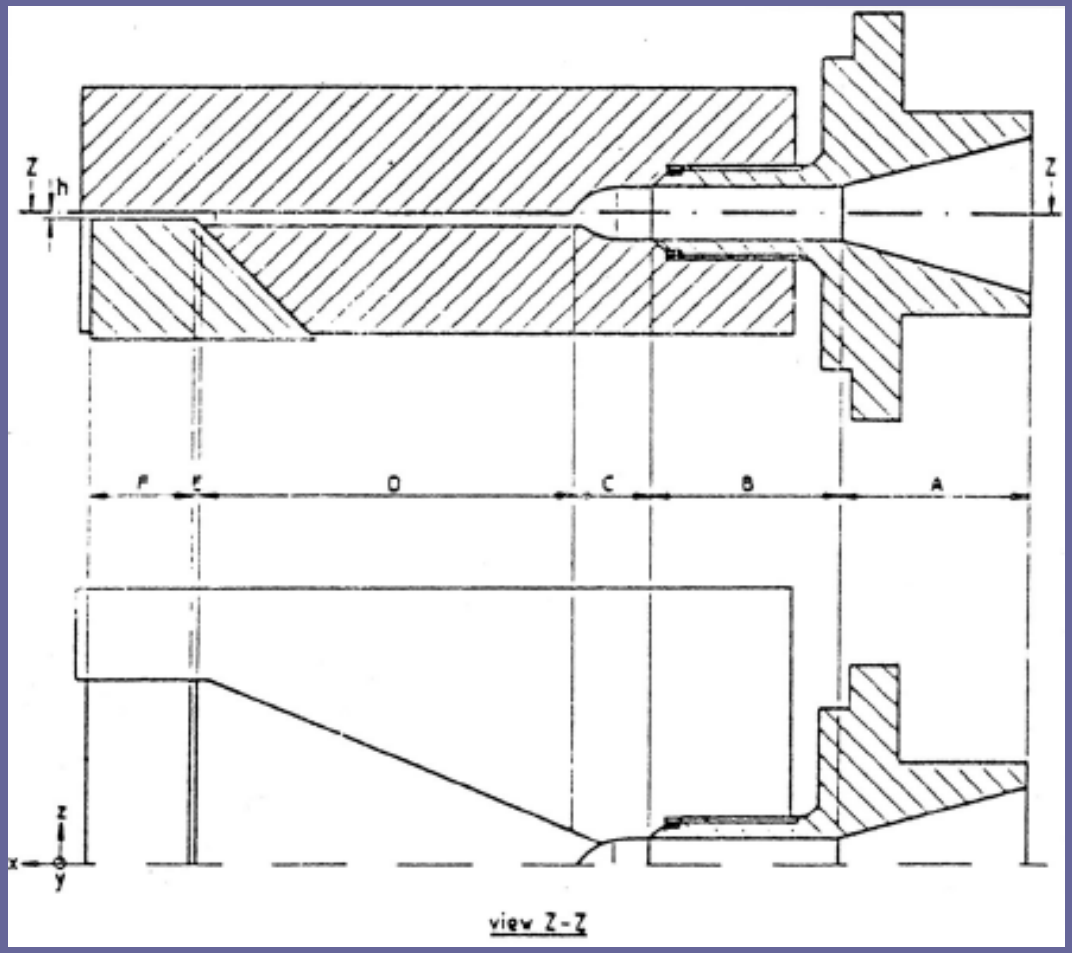


表 1　聚乙烯挤出试样的力学性能

Tab. 1　Mechanical properties of extruded HDPE sheets

原料牌号	常规挤出试样强度/MPa	挤出自增强试样纵向强度/MPa	提高率/%	挤出自增强试样横向强度/MPa	提高率/%
HDPE5000S	26	177.6	583.1	46.5	78.8
HDPE6098	27	173.9	543	51.3	90

聚合物挤出牵引技术



通过拉伸比控制聚合物中分散相的取向形态——原位成纤聚合物共混物的制备

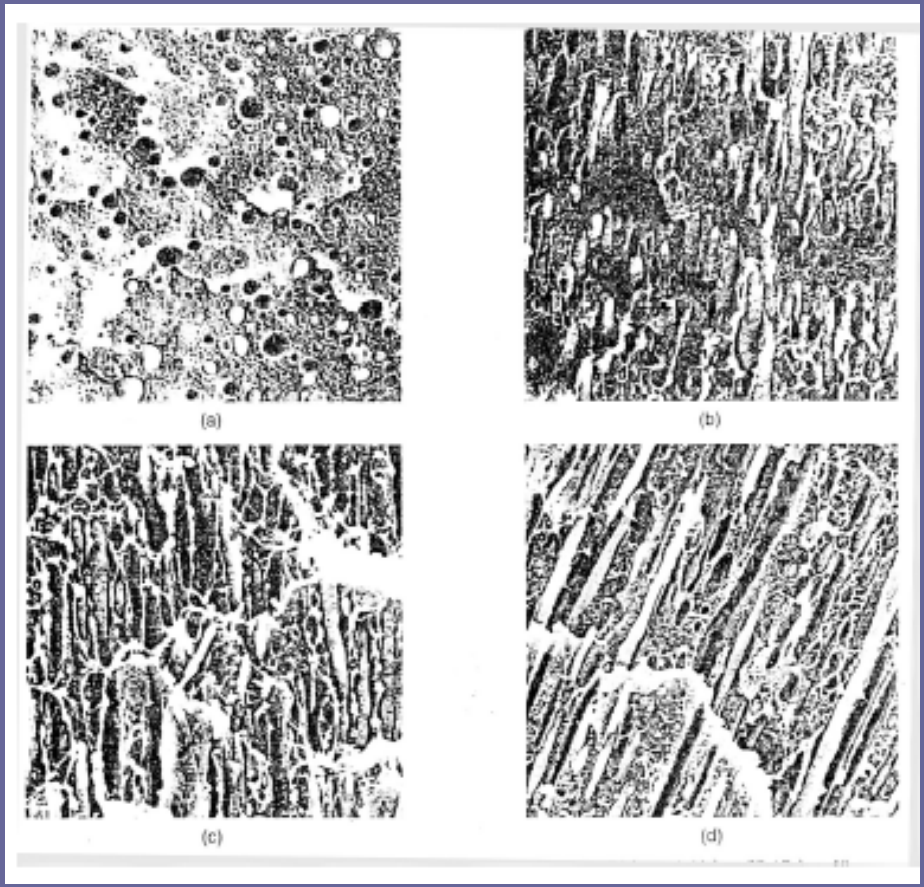


Figure 1-6: SEM micrographs PE/PBT blends at different draw ratios (a): λ =1, (b) λ =14, (c) λ =28, (d) λ =48

五、聚合物复合材料取向态结构

1、填料的取向

- 填充纤维的取向

  玻纤、碳纤维、晶须……

- 液晶聚合物沿流动方向的取向

- 层状填料的取向

  OMMT、云母、石墨片层……

2、填料取向的两种典型情况

☞ 第一类取向：

加压下材料不产生大流动状态下填料的取向

填料垂直于受压方向取

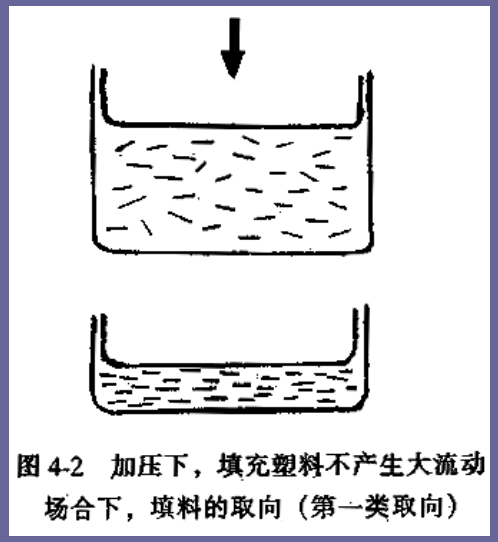


图 4-2　加压下，填充塑料不产生大流动场合下，填料的取向（第一类取向）

☞ 第二类取向：

加压下材料产生大流动状态下填料的取向

填料平行于流动方向取

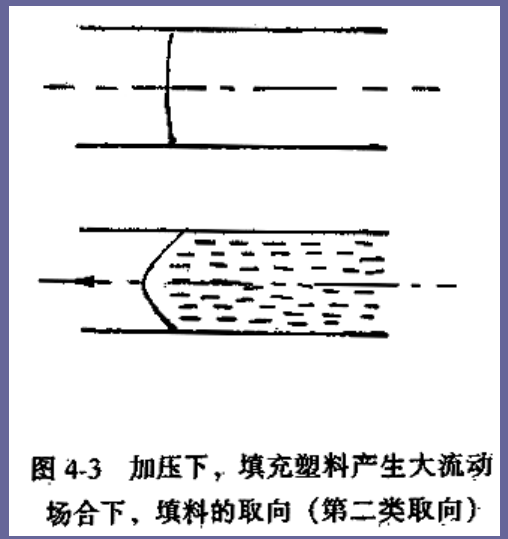
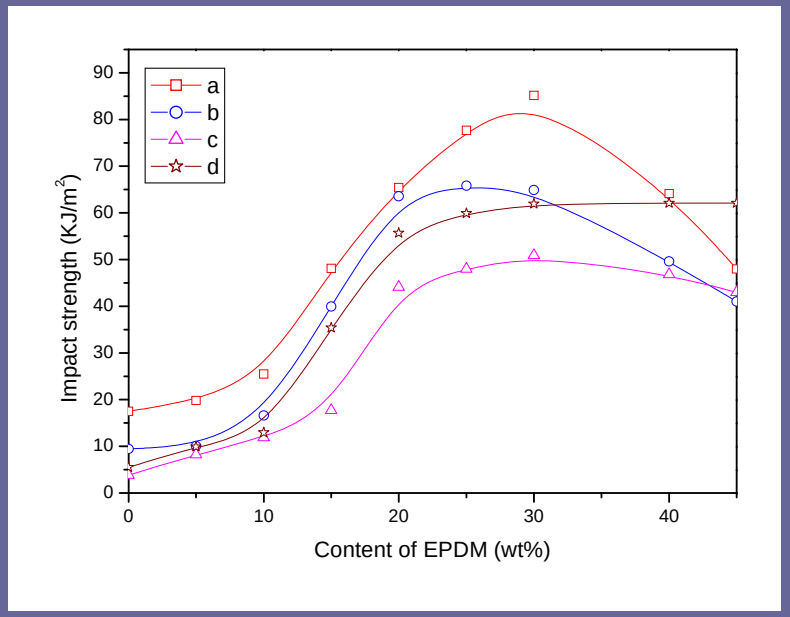


图 4-3　加压下，填充塑料产生大流动场合下，填料的取向（第二类取向）

3、填料取向对材料结构和性能的影响

各向异性结构及各向异性性能的产生

- 力学强度
- 成型收缩率
- 制品后收缩率
- 热膨胀系数



The impact strength of PP/EPDM blends with different directions as a function of EPDM content. (a) parallel samples; (b)oblique samples, (c) vertical samples, and (d) static samples

第八节　高聚物的液晶态结构

一、液晶态的结构

高分子液晶（**liquid crystals**）态是在熔融态或溶液状态下所形成的有序流体的总称，该状态是介于液态和结晶态的中间状态（**mesophase**）。

形成液晶态的结构因素：

- 刚性的分子结构
- 棒状或近似棒状的构象
- 几何不对称性

液晶原或界原

二、液晶的分类：

1、按分子排列方式：

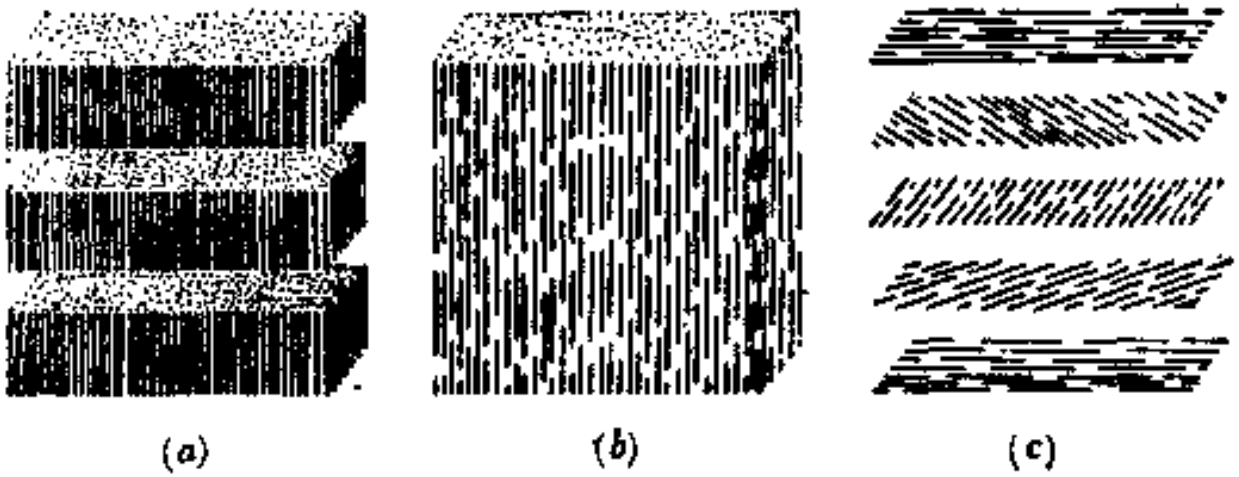


图 2-99　三类液晶的结构示意图

a 近晶型结构；b 向列型结构；c 胆甾型结构

- 近晶型：二维固体有序性
- 向列型：一维固体有序性
- 胆甾型：层内一维有序，层间呈螺旋面结构

2、按生成方式分为：

- 热致性液晶：通过加热在一定温度范围内（从熔点到清亮点）得到有序熔体；
- 溶致性液晶：在纯物质中不存在液晶相，只有在高于一 定浓度的溶液中才能得到。

3、按介晶元在分子链中的位置可分为：

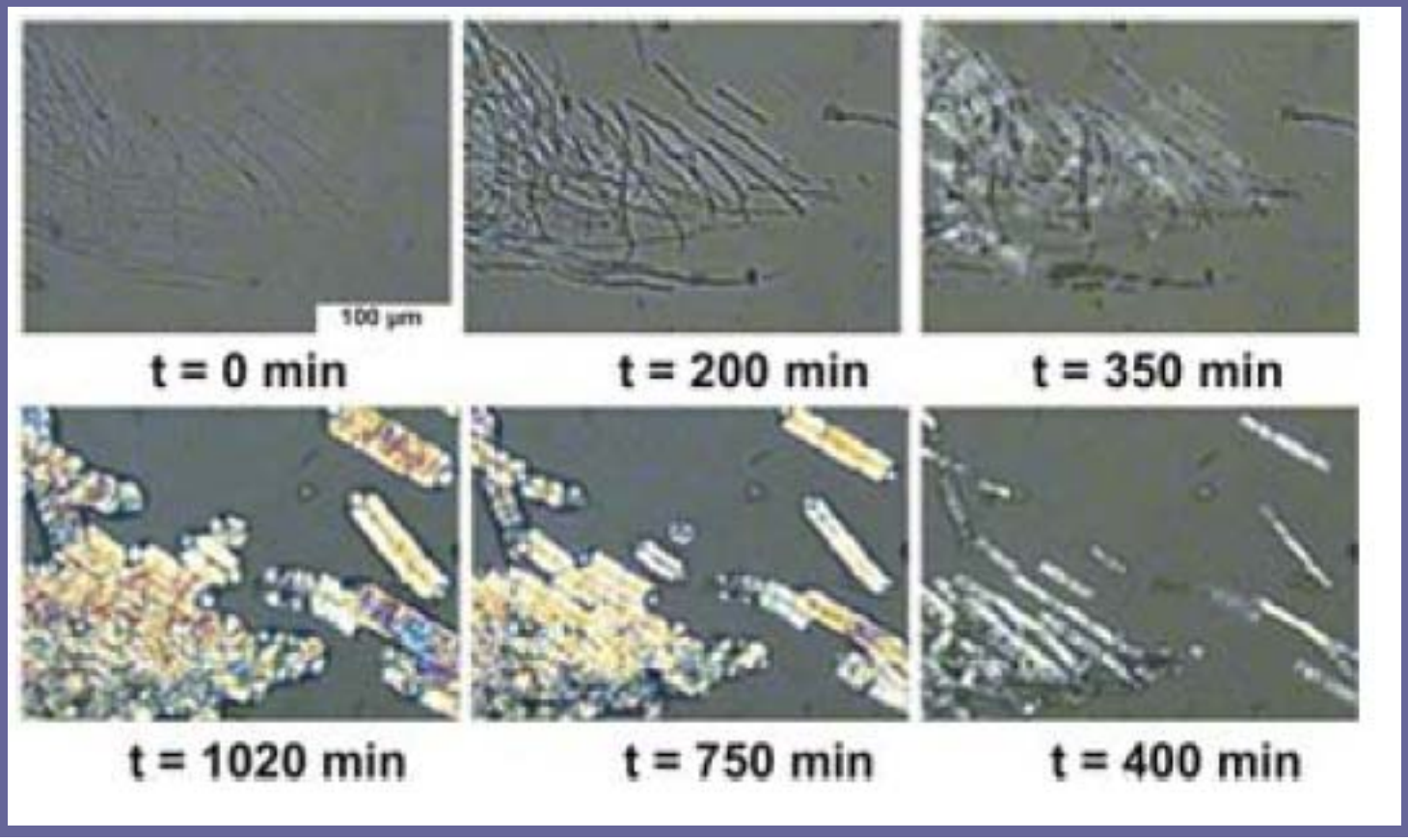
- 主链型液晶：　主链由液晶原或柔性的链节相间组成

- 侧链型液晶：　主链柔性，刚性的液晶原连接在侧链上

三、高分子液晶的应用

略（自行查找资料）

剪切流动诱导聚合物生成近晶相（Smectic) 结构（了解）



by optical microscopy. In Fig. 20 a series of POM images is presented of an iPP sample with shear-induced smectic bundles during crystallization at 160 °C. The original smectic layers assemble into bundles with a diameter and length up to 10 µm and 200 µm, respectively. After about 100 min crystals grow from the surface of these bundles; at later crystallization times so-called transcrystallites develop (shish-kebab structure). Alternatively, a shear flow

Adv Polym Sci (2005) 181: 75–120

第九节　共混高聚物的织态结构

一、高分子混合物概念

- 高分子－增塑剂混合物：　POM/石蜡
- 高分子－填充剂混合物：　PP/GF、PP/OMMT、PA/晶须等
- 共混高聚物：　PP/LDPE、PA/PA、PS/PP等

高分子合金

共混方法：
- 机械共混法
  - 熔体共混
  - 溶液共混
- 化学共混法
  - 溶液接枝
  - 溶胀聚合

目的：取长补短、改善性能，如高抗冲聚苯乙烯（HIPS）

二、共混物相容性

混容性（compatibility）——工程相容性
以获得比较稳定和均匀的形态结构为目标。

相容性（miscibility）
——热力学意义上的相容性，$\Delta G_m \leqslant 0$
分子链程度上的相互缠结

immiscibility——热力学不相容，大多数聚合物共混
属于热力学不相容体系（如PE/PP）

incompatibility——混容性差，聚合物分散不均

聚合物相容性研究方法？

- 玻璃化转变法研究聚合物相容性：

基于两种聚合物分子级水平的混合程度：

相容：分子级水平完全混合，体系为均相体系，共混物只有一个 T_g 。（如LLDPE/LDPE）

完全不相容：两组分在共混物中形成界面清晰的两相结构，此时共混物表现出两个 T_g ，分别为两种均聚物的 T_g 。（如：PP/PS）

部分相容：两种聚合物的分子链可相互扩散，形成一厚度的界面层，界面层在共混物中的作用不可忽略，共混物虽仍然表现出两个 T_g ，但两者相互靠近，某些情况下甚至出现第三个 T_g ，即界面层的 T_g 。

三、聚合物共混物的形态结构

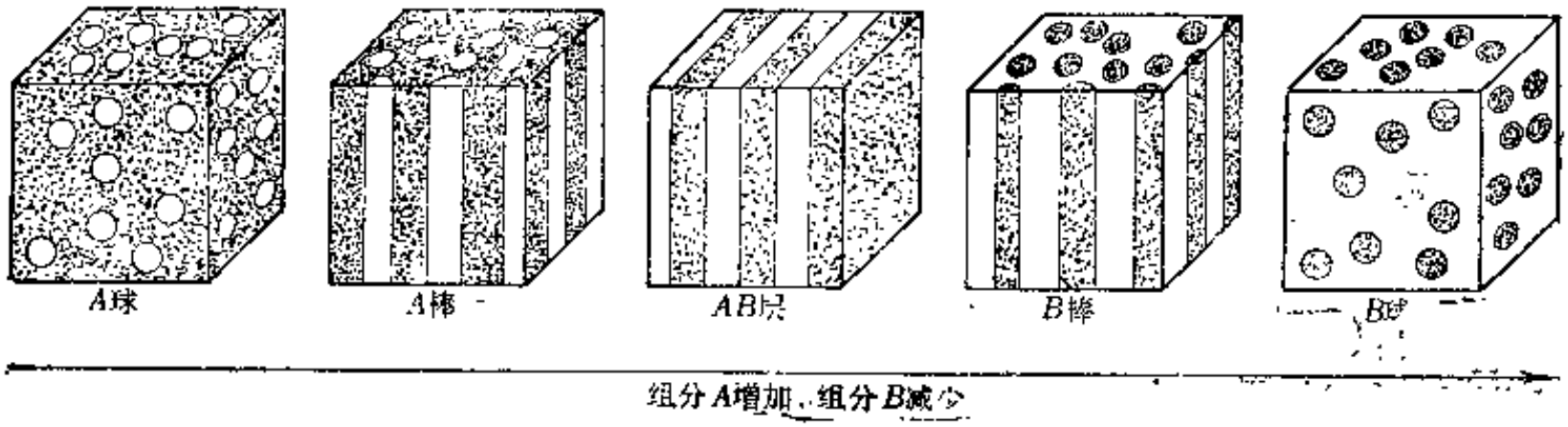


图 2-104　非均相多组分聚合物的织态结构模型

组分 A，白色；　　组分 B，黑色

海岛结构(sea-island morphology)

双连续结构 (cocontinuous morphology)

组分含量的变化

↓

分散相与连续相

含结晶聚合物的共混物的形态

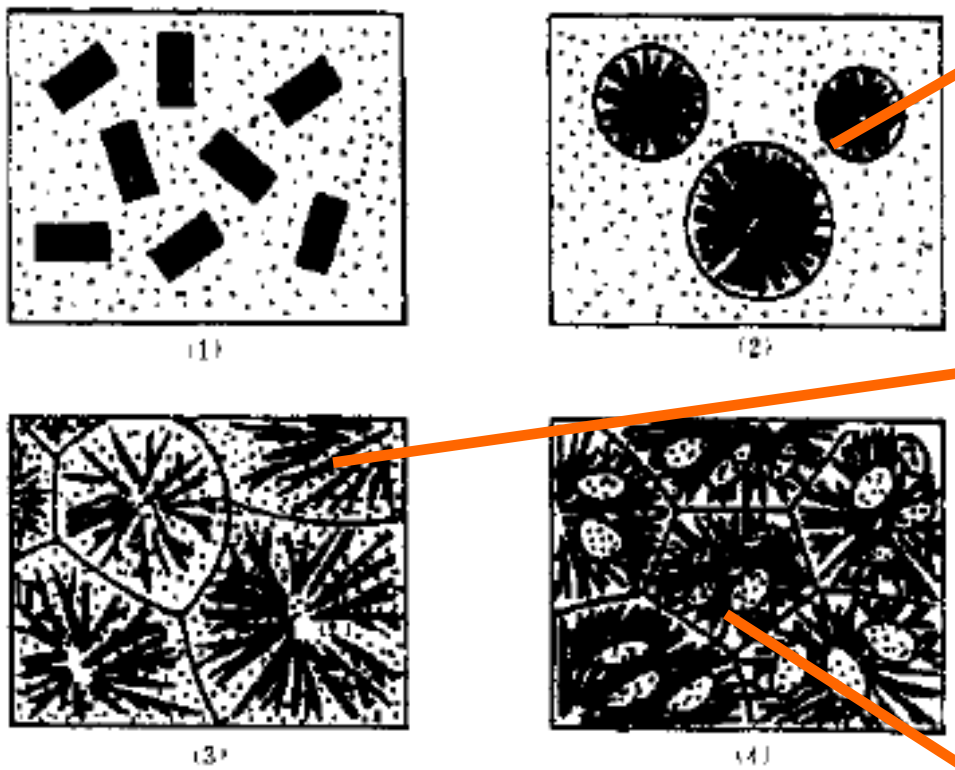
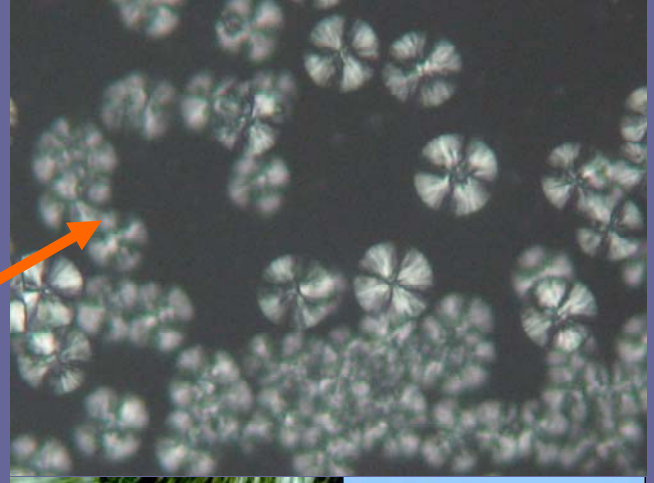
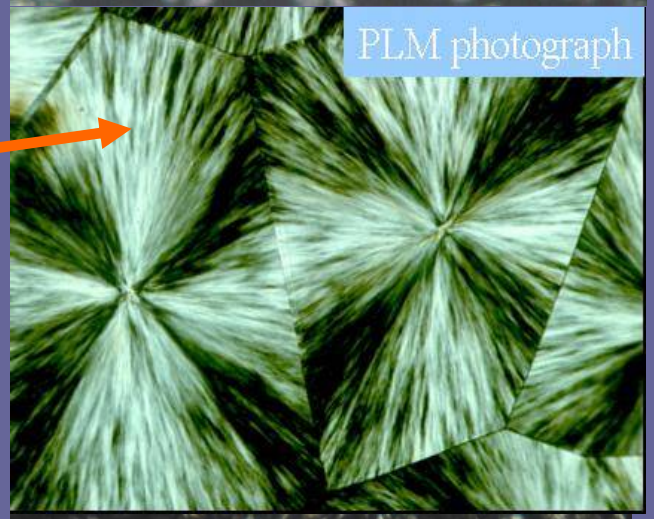


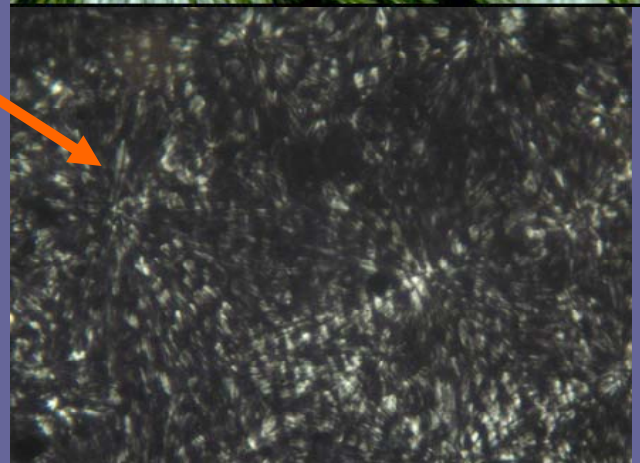
图 3-10 晶态/非晶态共混物形态结构示意图

(1) 晶粒分散在非晶区中 (2) 球晶分散在非晶区中

(3) 非晶态分散于球晶中 (4) 非晶态集聚成较大的相畴分散在球晶中







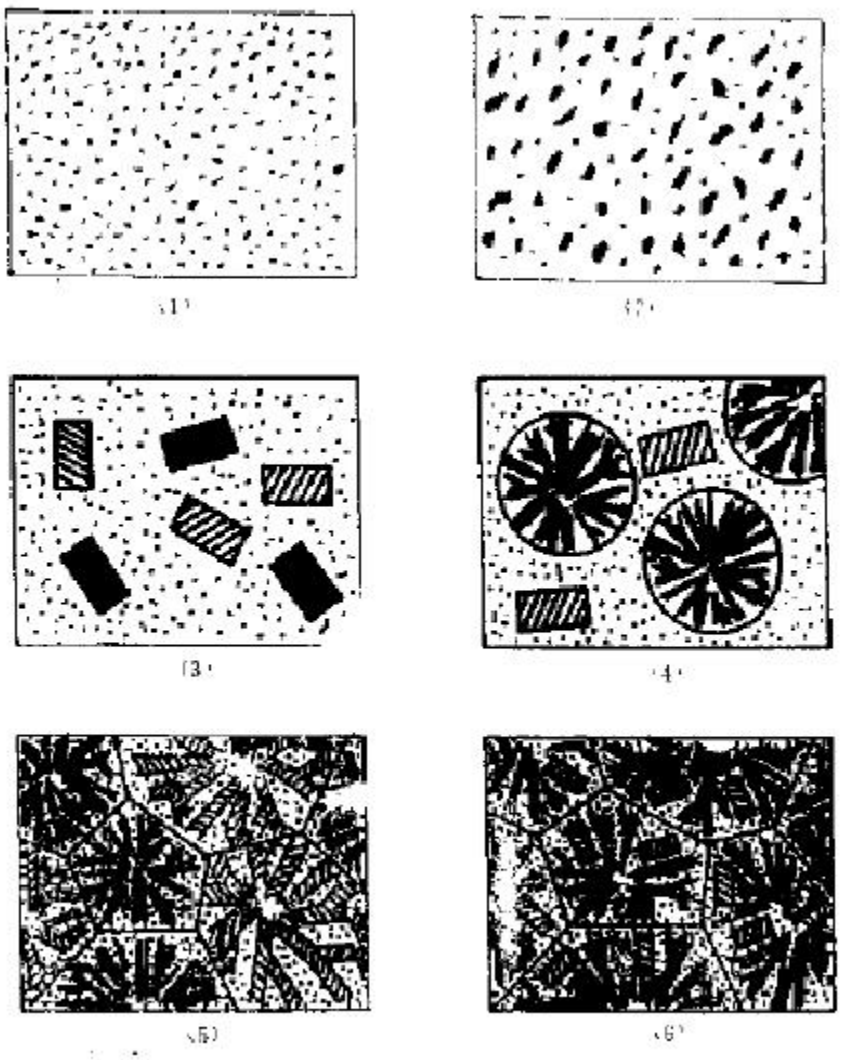


图 3-13 结晶/结晶聚合物共混物可能出现的形态结构

1、2两种情况下，共混破坏了原两结聚合物的结晶性，形成非晶态的共混系，相容性好时形成为（1）的形态：PBT/PET

3、4两种情况下，两结晶聚合物分别晶的形态，一定条件下均可形成两相离的结晶/结晶形态：PP/HDPE

两结晶聚合物分别形成球晶，但球晶中含有非晶区（或未含非晶区），如（5）所示。

若两结晶聚合物能形成共晶，如（6）所示，该形态的共混球晶中同样也有含非晶区和不含非晶区之分。
如：HDPE/LDPE

思考

1、比较晶态与取向态的异同。

2、列出下列聚合物的熔点顺序，并用热力学观点及其关系式说明其理由。

聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚丙烯、聚乙烯、顺1,4-聚丁二烯、聚四氟乙烯