

第二节 结晶聚合物的结晶度

一. 结晶度的定义及其测定方法

由于高分子为共价键相连接的长链结构，结晶时链段不能充分自由运动，必定妨碍其作规整的堆积和排列，使得在**高分子晶体内部往往含有比低分子晶体更多的晶格缺陷**。如果晶格缺陷比较严重的话，会导致出现所谓准晶结构，甚至会成为非晶区。

实际晶态聚合物，是晶区和非晶区同时存在的。

2017/3/26

高分子课程教学 授课：陈涛

1

(1) **密度法**——测定结晶度的最经典的方法之一。

原理：

分子链在晶区的堆砌密度大，晶区密度大，比容小；

分子链在非晶区的堆砌密度小，非晶区密度小，比容大。

假定在结晶聚合物中，结晶部分和非结晶部分并存。如果能够测得完全结晶聚合物的密度(ρ_c)和完全非结晶聚合物的密度(ρ_a)，则试样的结晶度可按两部分共存的模型来求得。

2017/3/26

高分子课程教学 授课：陈涛

4

(C) ρ 、 ρ_c 、 ρ_a 的测定：

通常高聚物晶区密度和非晶区密度的比值约为1.13，即：

只要测出样品的密度，则结晶度： $f_v = \left(\frac{\rho}{\rho_a} - 1 \right) / 0.13$

ρ 可用密度梯度管或比重瓶测定。

ρ_c 、 ρ_a 是完全结晶和完全非晶时的密度。

ρ_c 即晶胞密度，可由晶胞参数计算得到。

ρ_a 可由聚合物熔体的密度-温度曲线外推到被测温度求得，也可把熔体骤冷淬火，以获得完全非晶的试样后测得。

2017/3/26

高分子课程教学 授课：陈涛

7

1. 结晶度的定义

结晶度就是结晶聚合物中结晶部分所占的百分数，可用两种方法表示。

(A) 质量百分数(weight crystallinity)

$$f_w = \frac{W_c}{W_c + W_a} \times 100\%$$

(B) 体积百分数(volume crystallinity)

$$f_v = \frac{V_c}{V_c + V_a} \times 100\%$$

其中 V 、 W 表示体积和重量； c 和 a 分别表示晶区和非晶区

2017/3/26

高分子课程教学 授课：陈涛

2

(A) 体积具有加和性 **书上体积与比体积用同一符号，易混淆**

$$\begin{aligned} V &= V_c + V_a \Rightarrow \frac{W}{\rho} = \frac{W_c}{\rho_c} + \frac{W_a}{\rho_a} \\ \Rightarrow \frac{1}{\rho} &= \frac{1}{\rho_c} \cdot \frac{W_c}{W} + \frac{1}{\rho_a} \cdot \frac{W_a}{W} \\ f_w &= \frac{W_c}{W_c + W_a} = \frac{W_c}{W} \end{aligned} \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{1}{\rho} &= \frac{1}{\rho_c} \cdot f_w + \frac{1}{\rho_a} \cdot (1 - f_w) \\ \frac{W_a}{W} &= 1 - f_w \end{aligned} \right. \Rightarrow f_w = \frac{\frac{1}{\rho_a} - \frac{1}{\rho}}{\frac{1}{\rho_a} - \frac{1}{\rho_c}} = \frac{\rho_c(\rho - \rho_a)}{\rho(\rho_c - \rho_a)}$$

2017/3/26

高分子课程教学 授课：陈涛

5

(2) DSC法

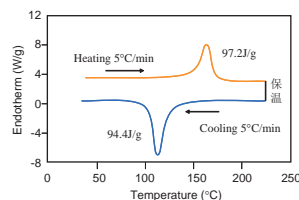
最便捷、最常用的手段。

$$f_w = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100\%$$

ΔH_m 是样品的熔融热焓，一般以J/g为单位；

ΔH_m^0 是完全结晶时的热焓，可根据熔融热焓对结晶度的关系曲线外推到结晶度为100%求得，现可从手册中查到。

DSC法只是依据样品晶区熔融吸热量与完全结晶样品熔融吸热量的差异，就只是考虑了晶区的贡献，**测得的结晶度数值往往比其它方法测得的结果低。**



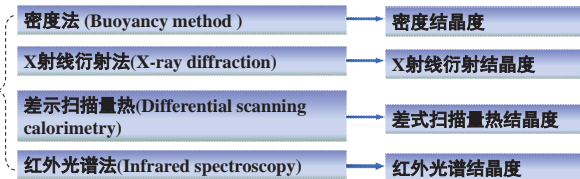
2017/3/26

高分子课程教学 授课：陈涛

8

2. 结晶度的测试方法

从定义上说，高聚物结晶度的物理意义是非常明确的。但是，从结晶高聚物的实际情况来说，结晶度的表征存在的问题，根源在于高聚物的晶区和非晶区的界限并不很清楚，**高分子结晶度的概念缺乏明确的物理意义**，其数值随测定方法不同而不同。



2017/3/26

高分子课程教学 授课：陈涛

3

(B) 重量具有加和性： $W = W_c + W_a$

$$\rho V = \rho_c V_c + \rho_a V_a \Rightarrow \rho = \rho_c \cdot \frac{V_c}{V} + \rho_a \cdot \frac{V_a}{V}$$

$$\Rightarrow \rho = \rho_c f_v + \rho_a (1 - f_v)$$

$$\Rightarrow f_v = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a}$$

质量法结晶度和体积法结晶度有如下关系：

$$f_w = f_v \frac{\rho_c}{\rho}$$

2017/3/26

高分子课程教学 授课：陈涛

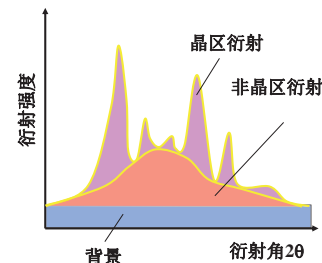
6

(3) X射线衍射法 (Wide-angle X-ray diffraction, WAXD)

原理：部分结晶的高聚物中结晶部分和无定形部分对X射线衍射强度的贡献不同，利用衍射仪得到衍射强度与衍射角的关系曲线，再将衍射图上的衍射峰分解为结晶和非结晶两部分。

假定试样结晶部分的含量正比于结晶的X-射线衍射峰面积，非晶部分的含量正比于非晶的衍射峰面积。结晶度可表示为：

$$f_w = \frac{A_c}{A_c + A_a}$$



2017/3/26

高分子课程教学 授课：陈涛

9

(4)红外光谱法（自学）

高聚物的红外光谱中某些吸收带同结晶现象有关，随结晶的增多而增强，随结晶的熔化而减弱乃至消失，这种吸附带称为**晶带**，强度与结晶度有关，即**结晶度增大晶带强度增大**。有些样品还出现非晶部分对应的吸收带，称为**非晶带**。通过实验测定晶带或非晶带的相对吸收强度，就可计算高聚物的结晶度。

2017/3/26

高分子课程教学 授课：陈涛

10

PP：无规PP不能结晶，常温下是粘稠液或弹性体，不能用作塑料；等规PP，有较高的结晶度，熔点176℃，具有一定韧性、硬度，是很好的塑料，还可纺丝或纤维。

PE：LDPE支化度高，硬度低，塑料；HDPE支化少，结晶度高，硬度高，塑料；LLDPE(乙烯与 α 烯烃共聚物)接上较规整的支链，密度仍低。

PVA：由于含OH，所以遇到热水要溶解(结晶度较低)。将PVA在230℃热处理85min，结晶度30%→65%，这时耐热性和耐溶剂侵蚀性提高(90℃热水也溶解很少)。
等规PVA，结晶度高不用缩醛化也可用作性能好、耐热水的合成纤维。

2017/3/26

高分子课程教学 授课：陈涛

13

4. 对使用温度的影响

对于非晶或结晶度较低的塑料来说，其最高使用温度为 T_g 。当结晶度>40%时，尽管非晶区链段有运动，但晶区相互连接，贯穿整个材料，因此在 T_g 以上仍不软化，最高使用温度可提高至 T_m 。

等规PP的 T_g 约5℃，但由于高结晶性(结晶度达95%)，所以软化点可>140℃，在无负荷情况下，使用温度可达150℃。

2017/3/26

高分子课程教学 授课：陈涛

16

注意：不同的方法测得的结晶度数值是不相同的

结晶度的概念虽然很明确，但由于高聚物的晶区与非晶区的**界限并不明确**，在同一聚合物样品中，同时存在着**不同程度的有序状态**，给准确确定结晶部分的含量带来困难。由于**各种测定结晶度的方法涉及不同的有序状态**，或者说，各种方法对晶区和非晶区的理解不同。因此同一结晶聚合物试样用不同的方法测得的结晶度数值是不相同的。

2017/3/26

高分子课程教学 授课：陈涛

11

1. 对力学性能的影响

结晶度的大小密切关系着非晶部分的多少和运动，**对力学性能的影响效果与非晶部分所处的状态有关**（是玻璃态还是橡胶态）

结晶使链规整排列，堆砌紧密，增强了链间作用力，使聚合物的强度、硬度等得以提高，从而改善塑料的使用性能。

但高弹性、断裂伸长率、抗冲击强度等性能下降，对以弹性、韧性为主要使用性能的材料是不利的。如结晶会使橡胶失去弹性，发生爆裂。

具体影响在力学性能一章中讲解

2017/3/26

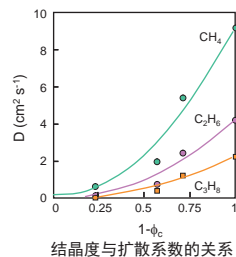
高分子课程教学 授课：陈涛

14

5. 耐溶剂性能

晶区分子链排列密集，能更好地阻挡各种试剂的渗入，所以，结晶度增加时，通常气体、蒸汽或液体的渗透性下降，化学反应活性低，耐溶剂性提高等。

但是，对于纤维材料来说，结晶度过高是不利于染色性。



2017/3/26

高分子课程教学 授课：陈涛

17

二. 结晶度对聚合物性能的影响

聚合物的结晶度是一个重要的超分子结构参数。它对聚合物的力学性能、密度、光学性质、热性质、耐溶剂性、染色性以及气透性等均有明显的影响。

同一种单体，用不同的聚合方法或不同的成型条件，可以获得结晶或不结晶的高分子材料。

2017/3/26

高分子课程教学 授课：陈涛

12

2.对密度的影响

结晶度增加，密度增加： $\frac{\rho_c}{\rho_a} = 1.13 \Rightarrow \frac{\rho}{\rho_c} = 1 + 0.13 f_v$

3. 对光学性能的影响

物质对光的折光率与物质本身密度有关，晶区非晶区密度不同，因而对光的折光率也不相同。

光线在晶区与非晶区面上发生折射或反射，**结晶**高聚物通常呈**乳白色不透明**；**非晶**高聚物(PMMA和PS等)通常是**透明的**。但若晶区尺寸小于可见光波长，或晶区和非晶区的密度差别很小，则不影响透明度。

PET加入成核剂，减小结晶尺寸，增加透光性。

2017/3/26

高分子课程教学 授课：陈涛

15

第三节 聚合物的结晶过程

一. 聚合物的结晶过程

1. 结晶的一般过程

高聚物的结晶过程和小分子结晶相似，包括**成核**和晶粒的**生长**两个步骤。

成核：晶核的形成。

受到两方面的影响：①晶核内的分子影响周围分子生长，②由于热运动的结果晶核也可能消失。

在 T_m 以上，第二种影响占上风，晶核消失比成长要快；在 T_m 以下，则第一种影响占上风，晶核成长比消失要快。

生长：晶粒的生长。

2017/3/26

高分子课程教学 授课：陈涛

18

2. 成核方式

晶核形成包括**均相成核**(homogeneous nucleation)和**异相成核**(heterogeneous nucleation)。

(1) 异相成核

是异物作为成核剂（如外来杂质、未完全熔融的残余结晶聚合物、分散的小颗粒或容器的壁等为中心），吸附熔体中的高分子链作有序排列而形成晶核。

一般异相成核是所有的晶核**同时生成**，由此生成的结晶大小较均匀，但也存在异相成核在结晶过程中不断生成的情况。

异相成核与时间无关

2017/3/26

高分子课程教学 授课：陈涛

19

二. 结晶速度极其测定方法

结晶速度应该包括成核速度、结晶生长速度和由它们共同决定的结晶总速度。

聚合物结晶过程中的一些物理性质和热力学性质会发生变化，测定这些性质随时间的变化关系即可获得结晶速度。

常用测定方法有：

用膨胀计法、解偏振光强度法、DSC法、X-射线衍射法、小角激光光散射法、热台偏光显微镜法。

2017/3/26

高分子课程教学 授课：陈涛

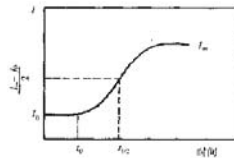
22

2. 解偏振光强度法

(1) 原理：利用球晶的光学双折射来测定结晶速度。熔融高聚物试样是光学各向同性的，在两个正交的偏振片之间的透射光强度为零。随着结晶的进行，样品发生双折射，透射光强逐渐增加，并且与结晶度成正比。

(2) 方法：通过光电器件把光强转化成电讯号记录下来。

(3) 数据处理：用 $(I_t - I_0)/(I_\infty - I_0)$ 对 t 作图，得到同膨胀计的测试结果类似的等温结晶曲线。曲线上 $(I_\infty + I_0)/2$ 对应的时间即为 $t_{1/2}$



2017/3/26

高分子课程教学 授课：陈涛

25

(2) 均相成核

是由熔体本身的高分子链靠热运动形成有序的链束或折叠排列生成一个足够大的热力学稳定晶核。

晶核在整个结晶过程中是不断生成的，晶体就在晶核的基础上逐渐生长起来，因此生成的晶体也就大小不等。

均相成核与时间有关

成核速度是对均相成核而言。

2017/3/26

高分子课程教学 授课：陈涛

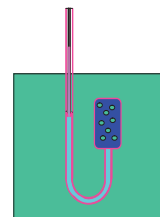
20

1. 膨胀计法

研究结晶过程的经典方法，设备简单，结果较可靠。

(1) 原理：高聚物结晶过程中分子链做规整紧密堆砌时，聚合物的体积会收缩，**体积收缩量与结晶度成正比**。

(2) 方法：将高聚物与惰性的跟踪液体装入一膨胀计中，加热到高聚物的熔点以上，使高聚物全部成为非晶态熔体，然后将膨胀计移入预先控制好的恒温槽中，使高聚物迅速冷却到预定的温度，观察膨胀计毛细管内液柱的高度随时间的变化，便可以考察结晶进行的情况。



2017/3/26

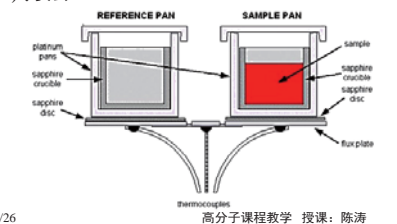
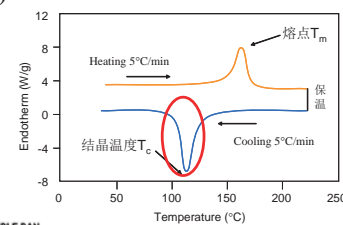
高分子课程教学 授课：陈涛

23

3. 差示扫描量热法(DSC)

(1) 原理：聚合物结晶过程中会放热，放出的热量（热焓）与结晶度成正比。

(2) 方法



2017/3/26

高分子课程教学 授课：陈涛

26

聚合物的结晶过程可以分为两类——等温结晶和非等温结晶过程

等温结晶过程：在恒定的温度场下的结晶过程。

非等温结晶过程

在变化的温度场下的结晶过程。根据温度场的变化规律，可分为等速升、降温过程和变速升、降温过程。

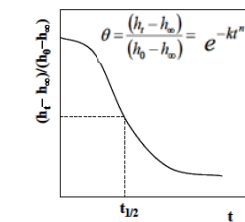
与等温法相比，**非等温结晶更接近实际生产过程**，在实验上比较容易实现，理论上可获得较多信息。但非等温结晶动力学过程较复杂。

2017/3/26

高分子课程教学 授课：陈涛

21

(3) 数据处理：用 h_0 、 h_t 、 h_∞ 分别表膨胀计的起始、时间 t 和最终的读数。用 $(h_t - h_\infty)/(h_0 - h_\infty)$ 对 t 作图，纵坐标 $1/2$ 处的横坐标值就是 $t_{1/2}$ ， $t_{1/2}$ 大则结晶速率小。



θ 是未结晶体积分数， n 是 Avrami 指数， K 为结晶速率常数。

等温结晶曲线

初期结晶速率很慢，体积收缩很小，然后体积收缩逐渐明显，并有急剧收缩阶段。

结晶程度较大之后，体积收缩又比较慢，要达到结晶平衡需要很长时间，而且平衡时间难确定。

2017/3/26

高分子课程教学 授课：陈涛

24

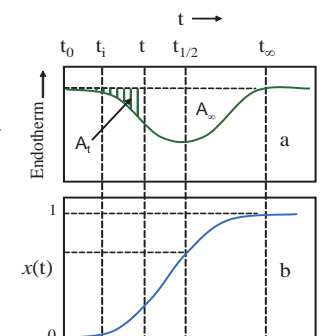
(3) 数据处理

结晶程度

$$x(t) = \frac{x_t}{x_\infty} = \frac{\int_0^t (d\Delta H / dt) dt}{\int_0^\infty (d\Delta H / dt) dt} = \frac{A_t}{A_\infty}$$

A_∞ ：总放热面积

A_t ： t 时刻累计放热面积



(a) 等温结晶 DSC 曲线
(b) 结晶分数与时间关系

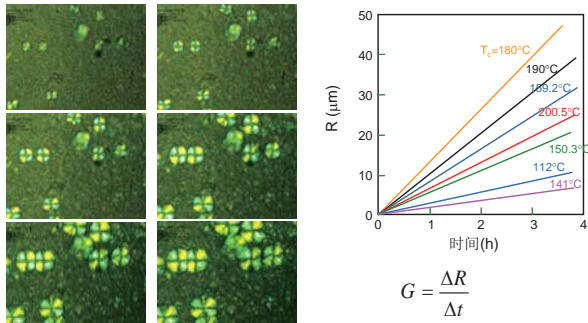
2017/3/26

高分子课程教学 授课：陈涛

27

4.热台偏光显微镜法（自学）

直接观察球晶的半径的生长速率作为结晶速度。



2017/3/26

高分子课程教学 授课：陈涛

28

1. Avrami方程

聚合物结晶时体积将减少,若以 ΔV_∞ 代表完全结晶时的体积变化, ΔV_t 代表时间 t 时部分结晶的体积变化,则:

$$(\Delta V_t / \Delta V_\infty) = c$$

c :结晶转化率,表示 t 时刻已结晶的部分占结晶完成时全部结晶部分的百分比。

结晶速度 $v = dc/dt$

沿用小分子等温结晶动力学Avrami方程来描述

$$1 - c = e^{-Kt^n}$$

K :结晶速率常数; n : Avrami指数

2017/3/26

高分子课程教学 授课：陈涛

31

2. 应用

以解偏振光强度法为例

0时刻:解偏振光强度最小;

∞ 时刻:全部结晶,解偏振光强度最大

$$c = \frac{I_t - I_0}{I_\infty - I_0} \longrightarrow 1 - c = \frac{I_\infty - I_t}{I_\infty - I_0} = e^{-Kt^n}$$

$$\longrightarrow \lg[-\ln(\frac{I_\infty - I_t}{I_\infty - I_0})] = \lg K + n \lg t$$

这是一条直线方程,斜率为 n ,截距为 $\lg K$

2017/3/26

高分子课程教学 授课：陈涛

34

5.小角激光光散射法（自学）

拍摄球晶的 H_v 图(垂直方向的偏振光通过高聚物结晶样品后,在水平方向偏振的散射光的图像),分析所得图形,可以计算出观察范围内众多球晶的平均尺寸,因此,定时跟踪拍摄高聚物结晶过程中的 H_v 图,可测出球晶径向生长速率。

6. 动态X-射线衍射法（自学）

从X-射线衍射强度可以计算结晶度,从结晶度随时间的变化可以研究其结晶速率。

2017/3/26

高分子课程教学 授课：陈涛

29

n 的物理意义:

与晶体生长方式和成核方式有关,等于成核过程的时间维数 + 结晶生长的空间维数。

均相成核:由熔体中高分子链依靠热运动而形成有序排列的链束为晶核,因而有时间的依赖性,时间维数为1。

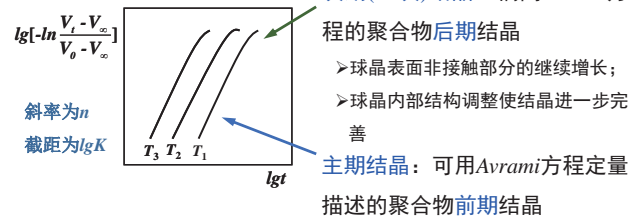
异相成核:由外界引入的杂质或自身残留的晶种形成,它与时间无关,故其时间维数为0。

在不同条件下,晶粒的生长可以一维、二维和三维方式进行。

2017/3/26

高分子课程教学 授课：陈涛

32



某些情况下, n 不是整数:

- 存在对时间有依赖性的初期成核作用;
- 结晶过程均相成核与异相成核同时存在

聚合物的结晶过程远比小分子结晶复杂。

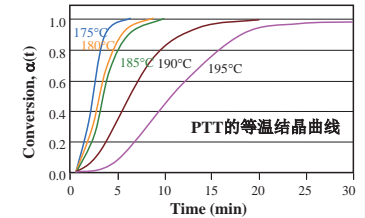
2017/3/26

高分子课程教学 授课：陈涛

35

三. Avrami方程应用于聚合物等温结晶动力学

高聚物在等温结晶时,结晶度随时间而增加,趋于极限结晶度。结晶过程分三阶段(慢-快-慢):



成核(诱导期): 成核过程

(当晶核体积>临界体积时才生长,晶核太小则不稳定)

主期结晶(一次结晶, primary crystallization): 形成球晶

二次结晶(secondary crystallization): 晶片增厚与完善

这个结晶过程与小分子结晶相似,可用Avrami方程描述。

2017/3/26

高分子课程教学 授课：陈涛

30

不同成核和生长类型的Avrami指数值

生长类型	均相成核 $n = \text{生长维数} + 1$	异相成核 $n = \text{生长维数}$
三维生长(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)	$n = 1 + 1 = 2$	$n = 1 + 0 = 1$

2017/3/26

高分子课程教学 授课：陈涛

33

Avrami方程的局限:

较好地符合聚合物结晶主期生长情况,但未考虑后期结晶。

二次结晶的危害:

聚合物材料的热力学状态以及各种性质一直随二次结晶的进行而变化,因此会导致制品发生变形、开裂等问题。

避免二次结晶的方法:

对聚合物制品进行“退火”处理,即在较高温度下对制品进行热处理,促进聚合物的二次结晶,使结晶尽早完成。

2017/3/26

高分子课程教学 授课：陈涛

36

3. K 与 $t_{1/2}$ 之间的关系

半结晶期

当 $c=1/2$ 时, 所对应的时间 t 是半结晶时间 $t_{1/2}$, 称为**半结晶期**。

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

$$\text{或 } K = \frac{\ln 2}{t_{1/2}^n}$$

——其物理意义也是表征结晶速度。

四. 影响结晶速度的因素

1. 结晶速度的温度依赖性

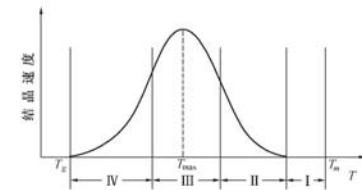
温度对结晶速度的影响极大, 有时温度相差甚微, 但结晶速度常数可相差上千倍

聚癸二酸癸二酯: 结晶温度 T ~结晶速率常数 K

72.6℃	5.51×10^{-19}
71.6℃	4.31×10^{-16}
70.7℃	4.32×10^{-13}
66.7℃	1.50×10^{-4}

(1) 结晶速率-温度曲线

在不同温度下进行等温结晶, 以结晶速度对温度 T 作图, 得到聚合物结晶速度—温度关系曲线。



结晶发生在 $T_g \sim T_m$ 之间,
结晶速率在一定温度范围内存在一个极大值

$$T_{max} \approx 0.80T_m \sim 0.85T_m$$

(2) 关系曲线的解释 (P282-283)

在 T_g 以下, 链段运动被冻结, T_m 以上晶体将被熔融, 因此, 通常只有在 $T_g \sim T_m$ 之间, 高聚物的本体**结晶**才能发生。

高聚物的结晶速度对温度的依赖性是由晶核生长速度对温度依赖性和晶粒生长速度对温度依赖性共同作用的结果。

成核过程的温度依赖性与成核方式有关:

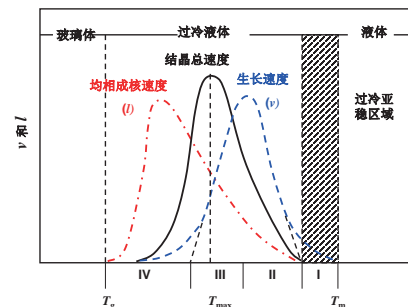
异相成核可在较高温度下发生

均相成核只在稍低的温度下才发生

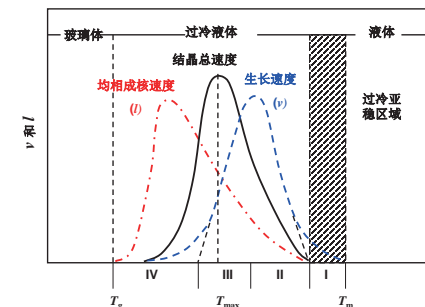
温度过高, 分子热运动过于剧烈, 晶核不易形成, 或不稳定, 容易被分子热运动所破坏。随着温度的降低, 均相成核的速度逐渐增大。

成核速度的极大值在 T_g 附近

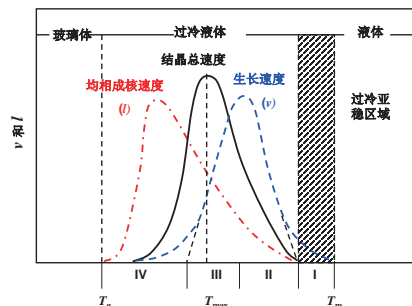
结晶的**生长过程**取决于链段向晶核扩散和规整堆积的速度: 随**温度降低**, 熔体粘度增大, 链段活动能力降低, **晶体生长速度下降**。因此, **晶体生长速度的极值靠近 T_m** 。



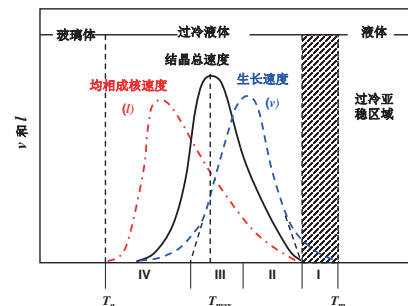
I区(熔点以下10-30℃): 过冷区, 熔体温度接近 T_m 时, 温度较高, 热运动激烈, 晶核不易形成, 形成了也不稳定, **结晶速度极小**, 实际上为0。



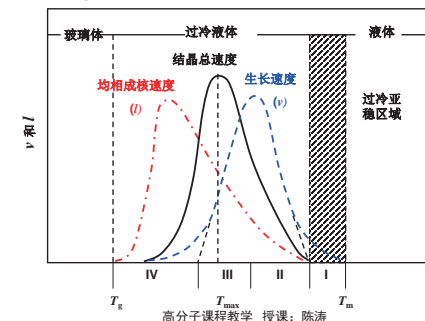
II区(I区向下30-60℃): 成核控制区, 随着温度下降, 晶核形成速度增加, 分子链也有相当活动性, 易排入晶格, 晶粒形成速度和总的结晶速度也增加; **成核过程控制结晶速率**。



III区: 快速结晶区, 最大结晶速率区域, 其间**晶核形成和晶粒增长都有较大速率**, **结晶速率出现极大值**; 这一区域是熔体**结晶生成的主要区域**。



IV区: 生长控制区, 温度再进一步降低时, 虽然晶核形成速度继续上升, 但熔体**粘度变大**, **分子链活动性下降**, 不易排入晶格, 所以晶粒**生长下降**, 总的结晶速率下降; 结晶速率主要由晶粒**生长过程控制**。



(3) 应用

提高结晶度 — 在 T_g 以上, T_m 以下退火。

降低结晶度 — 迅速淬火到 T_g 以下。

要得到大的球晶 — 在较高的温度下结晶

要得到小尺寸球晶 — 在低温下结晶 (在 T_g 附近)

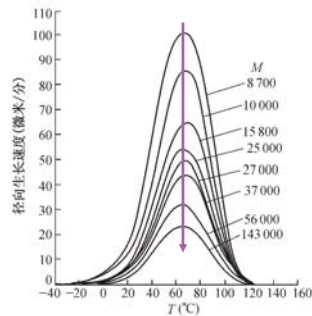
2017/3/26

高分子课程教学 授课: 陈涛

46

(2) 分子量

相同的结晶条件下, 分子量增大, 熔体的粘度增大, 高分子链的运动能力下降, 限制了链段向晶核的扩散和排列, 结晶速度越慢。



聚甲基硅氧烷的分子量对球晶生长速度的影响

2017/3/26

高分子课程教学 授课: 陈涛

49

(5) 外力

拉伸、压力、应力——能使分子链沿外力方向有序取向排列, 使分子链的熵值降低, 可提高结晶速度。

天然橡胶在室温下结晶过程极其缓慢, 需要几十年, 在 0°C 下结晶也需要几百小时, 如果将天然橡胶拉伸, 几秒钟就能结晶。

熔体在**无应力**时冷却结晶——球晶

熔体在**有应力**时冷却结晶——熔体中出现应变线, 沿应变线成核, 新生晶体垂直于拉伸方向生长, 可形成**伸直链晶体**, **串晶**, **柱晶**

2017/3/26

高分子课程教学 授课: 陈涛

52

2. 影响结晶速度的其它因素

(1) 分子结构

与结晶能力的影响几乎完全一样, 因为结晶能力强的聚合物结晶速度也快。

分子链的结构越简单、对称性越高、规整性越好、取代基的空间位阻和极性越小、链越柔顺, 链段运动受阻碍小, 分子链易排列紧密, 聚合物的结晶速度越快。

2017/3/26

高分子课程教学 授课: 陈涛

47

(3) 杂质

成核剂——能促进结晶

聚合物中加入成核剂能大大加快聚合物的结晶速度, 并且减小结晶尺寸, 可改进聚合物的性能。

成核剂多, 球晶长不大, 结晶速度大, 结晶度大; 成核剂少, 结晶速度小, 结晶度小。

结晶速率较慢的PET, 作为工程塑料应用时, 也常加入滑石粉、苯甲酸钠等一些无机及有机类的成核剂来加快它的结晶速率。

不起成核剂的杂质称为惰性杂质, 起到稀释剂的作用, 降低结晶分子的浓度, 会阻碍聚合物的结晶, 结晶速率下降。

2017/3/26

高分子课程教学 授课: 陈涛

50

课堂讨论



2017/3/26

高分子课程教学 授课: 陈涛

53

PE、PTFE

结构简单、对称规整、柔顺性好——结晶速度极快

PE取代基小——结晶速度更快

PP (等规)、PP (无规)

前者结晶速度较快, 后者结晶困难

PP (等规)、PS (等规)

前者 $t_{1/2}$ 为1.25秒, 后者为185秒 (在 T_{max} 时)

2017/3/26

高分子课程教学 授课: 陈涛

48

(4) 溶剂的影响

有的溶剂能明显地促进高聚物结晶, 这种溶剂作用导致的结晶过程称为溶剂诱导结晶。

生产尼龙网丝时, 为增加透明度, 快速冷却使球晶足够小, 用水作冷却剂时解决不了透明度的问题。后来在结构分析中发现尼龙丝的丝芯是透明的 (说明冷却速度已经足够了), 但丝的表面有一层大球晶, 影响了透明度, 将水冷改为油冷后问题就解决了, 说明水促进了表面尼龙的结晶。

2017/3/26

高分子课程教学 授课: 陈涛

51

1、什么是结晶度? 如何表示?

2、半结晶时间是结晶度为50%时所需的时间。

3、简述DSC测定结晶度的原理和方法。

4、为什么不同方法测得的结晶度不同?

5、Avrami方程描述的是什么过程? Avrami指数的物理意义是什么?

6、结晶温度如何影响结晶速度? 为什么?

7、结晶聚合物熔融过程中性质发生改变的有:

(a) 密度; (b) 分子链构型; (c) 分子链构象; (d) 折光指数; (e) 等规度; (f) 分子量; (g) 分子量分布

2017/3/26

高分子课程教学 授课: 陈涛

54