

结晶态聚合物

1. 掌握单晶和球晶的结晶形态、形成条件和判别方法，了解球晶和单晶中高分子链的取向方向，了解高分子链在晶体中的构象及其形成原因；
2. 了解描述聚合物晶态结构的几种模型以及每个模型提出的实验依据，各自可解释的实验现象和不能解释的实验现象；
3. 掌握分子结构对聚合物结晶能力的影响；
4. 了解聚合物的结晶过程，掌握均相成核与异相成核的概念，了解聚合物成核速度和结晶生长速度的测定方法，掌握膨胀计法、光学解偏振法和示差扫描量热法测定聚合物结晶速率的原理和方法，掌握半结晶时间的概念。

5. 掌握Avrami方程及其应用范围，明确Avrami指数 n 的物理意义，及其与晶体生长方式和成核方式之间的关系，了解半结晶时间与结晶速率常数之间的关系；
6. 了解聚合物的结晶温度范围，掌握温度对聚合物结晶速率的影响，并能解释结晶速率-温度关系曲线。掌握聚合物分子结构、相对分子量、杂质和外力等因素对聚合物的结晶速率的影响；
7. 掌握结晶度的概念和表示方法；
8. 了解聚合物熔化过程和本质，掌握影响结晶聚合物熔点的因素。

一. 聚合物结晶的条件

结晶性聚合物在 T_m 冷却到 T_g 的任何温度都可结晶，
但高分子并非都有结晶能力

聚合物结晶过程能否进行，须具备：

1、结晶的必要条件(内因，热力学条件)：

聚合物的分子链具有结晶能力，与高聚物链的结构
(包括构造、构型和构象)有密切关系

结构上具备结晶能力的高聚物称为结晶(性)高聚物。

2、给予充分的条件(外因，动力学条件)：

适宜的温度和充分的时间

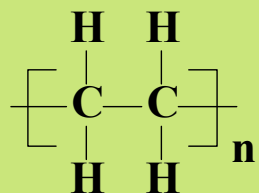
二. 聚合物的链结构对结晶能力的影响

1. 链的对称性

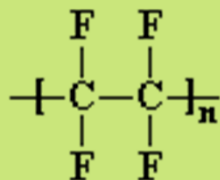
高分子链的对称性越高，越容易结晶

任何破坏分子链对称性的结构因素均使结晶能力下降

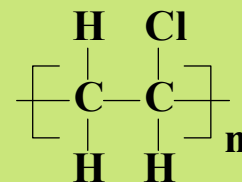
PE和PTFE，对称性非常好，最容易结晶。结晶能力强到无法得到完全非晶的样品。聚乙烯的最高结晶度可达95%，而一般聚合物只有50%左右。PVC对称性降低，结晶能力下降。



PE

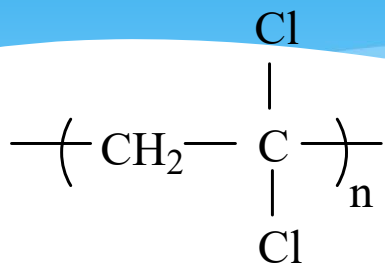


PTFE

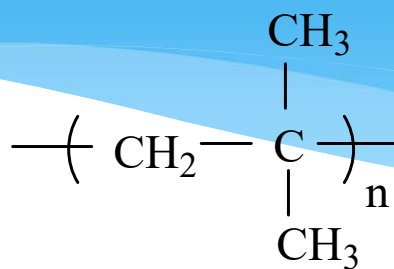


PVC

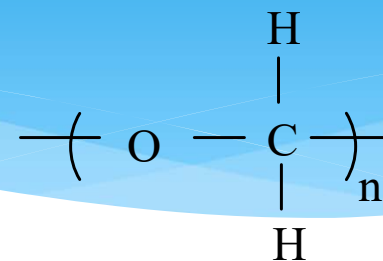
对称性取代的高聚物也能结晶



聚偏二氯乙烯(PVDC)

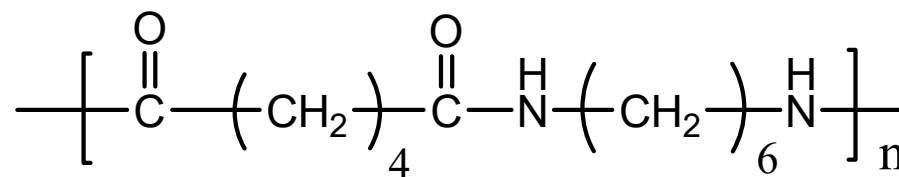
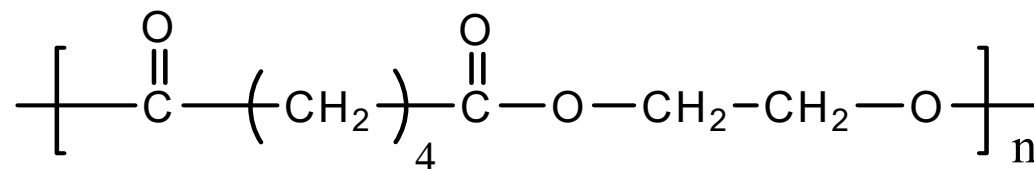


聚异丁烯(PIB)



聚甲醛(POM)

聚酯、尼龙、聚砒等，虽然对称性不同程度地降低，但仍属于对称结构，仍有不同程度的结晶能力。



2. 链的规整性

(1) 对于主链含不对称中心的高聚物
等规度越高，结晶能力越强。

自由基聚合得到的PS, PMMA, PVAc等聚 α -烯烃，
都是无规聚合物，不具有结晶能力

用定向聚合得到的等规聚合物，如全同或间同的
PS、全同或间同的PP，具备了必要的规整性，都具
有一定的结晶能力

(2) 二烯类聚合物

* 分子链中含有双键，存在顺反异构(几何异构)。

反式异构体的对称性好，容易**结晶**，

顺式异构体分子链对称性差，**不易结晶**。

天然杜仲胶(反式聚异戊二烯)，合成的反式聚丁二烯及聚氯丁二烯等均较易结晶，不能作为橡胶使用。

天然橡胶(顺式聚异戊二烯)及合成的顺式聚丁二烯等结晶能力差，在常温下是非晶态，是优良的弹性体材料，只在拉伸时才可结晶

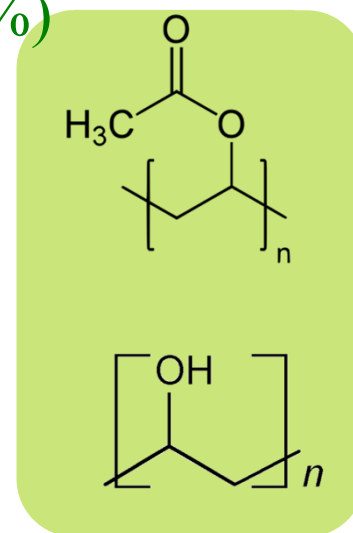
如果主链结构单元的几何构型是无规排列的，则链的规整性受到破坏，不能结晶：**反式 > 顺式 > 无规**

(3) α -烯烃上的R取代基团的体积

无规高分子若基团**体积较小(或相对变化不大)**仍可**结晶**

聚三氟氯乙烯，主链上有不对称碳原子，但氟和氯的体积相差不大，不妨碍分子链作规整的堆积，加上它们极性较强，增加了分子间作用力，故有相当强的结晶能力(90%)

无规聚醋酸乙烯酯(PVAc)不能结晶，但水解产物聚乙烯醇(PVA)，虽然也不具规整性，却能结晶(30%)。主要由于羟基体积不大，且具有极性，对分子链的几何结构规整性破坏较小，并且具有分子内氢键，因而具有结晶能力



PVC: 自由基聚合产物，氯原子电负较大，分子链上相邻的氯原子相互排斥，彼此错开，近似于间同立构，因此具有微弱的结晶能力，结晶度较小(约5%)

3. 链的柔顺性

链柔顺性好，结晶能力强。

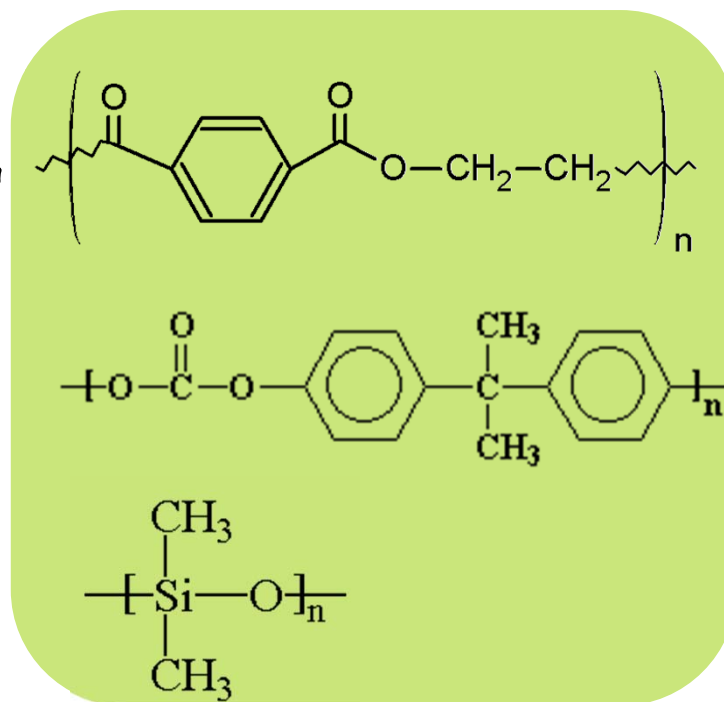
一定的链的柔顺性是结晶时链段向结晶表面扩散和排列所必需的，柔顺性不好，将在一定程度上降低高聚物的结晶能力。

PE链柔性很好，结晶能力很强

PET的主链上含有苯环，柔顺性下降，结晶能力降低，只有在熔体缓慢冷却时才结晶

PC主链上苯环密度更大，不能结晶

太柔时，分子链易从晶格上脱落，不能结晶，如聚二甲基硅氧烷

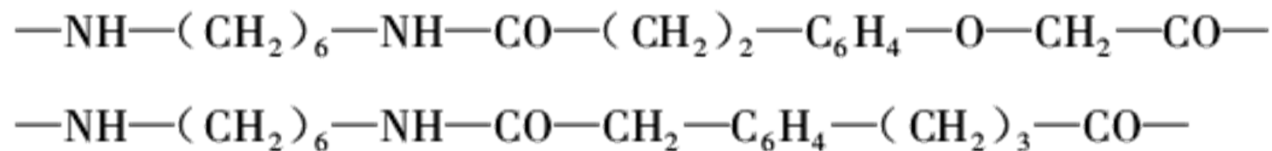


4. 共聚结构

(A) 无规共聚

无规共聚通常会破坏链的对称性和规整性，从而使结晶能力降低甚至完全丧失

但是，如果两种共聚单元的均聚物均能结晶且有相同类型的结晶结构，那么共聚物也能结晶。



这两种结构单元所组成的无规共聚物在整个配比范围内都能结晶，且晶胞参数不发生变化

- * 如果两种共聚单元的均聚物有不同的结晶结构，那么在一种组分占优势时，共聚物是可以结晶的，含量少的共聚单元作为缺陷存在。在某些中间组成时，结晶能力大大减弱，甚至不能结晶。
- * 乙丙共聚物中，丙烯含量达到25%左右，便不能结晶而成为乙丙橡胶。

(B) 嵌段共聚

嵌段共聚物的结晶能力决定于各嵌段本身的对称性和规整性，能结晶的嵌段自己结晶成为微区。

例如，聚酯 - 聚丁二烯 - 聚酯嵌段共聚物，聚酯链段可结晶，形成性能优良的热塑弹性体。

5. 其它结构因素

(1) 支化:

使链的对称性和规整性受到破坏，结晶能力下降。

高压PE支化度大，它的结晶能力明显低于低压法线性PE，前者结晶度为55-60%时，后者可达80-90%。

(2) 交联: 交联大大限制了链的活动性。

轻度交联: 高聚物的结晶能力下降，但还能结晶

随着交联度增加: 高聚物便迅速失去结晶能力

(3) 分子间力: 分子间力通常会使链内旋转困难，阻碍分子运动，降低链的柔顺性，影响结晶能力 但分子间能形成氢键时，则有利于结晶结构的稳定， 结晶能力上升

第一节 结晶聚合物的晶体结构

结晶结构（微观）：在十分之几纳米范围内考察的结构（X-射线衍射）

结晶形态（宏观）：是由微小晶体堆砌而成的晶体外形，尺寸在几微米至几十微米（光学显微镜和电子显微镜）

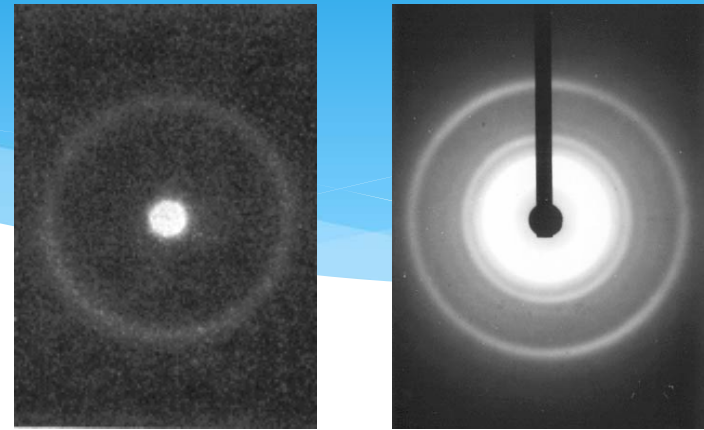
X射线衍射花样

非晶体：

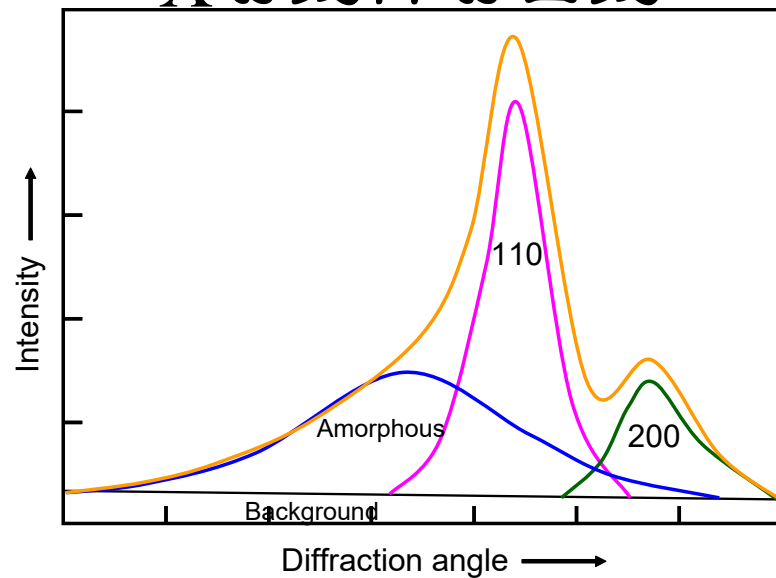
弥散环或无定形晕

晶体：

一系列同心圆—德拜环



X射线衍射曲线



结晶高分子是**部分结晶**的或**半结晶**的多晶体，既有结晶部分又有非晶部分。

一. 结晶聚合物的晶胞和分子链构象

小分子晶体：当物质内部的质点（**原子、分子、离子**）在三维空间呈周期性的重复排列

高分子链具有必要的规整结构，同时给予适宜的条件，依靠分子间相互作用力就凝聚成结晶。高分子链可以从熔体、玻璃态、溶液结晶。

聚合物晶体：由晶粒组成，晶粒内部具有三维远程有序结构，但呈周期排列的质点是**结构单元链节**，而不是原子、分子或离子。晶体中的聚合物链**具有规则构型和构象，满足构象能量最小化要求。**

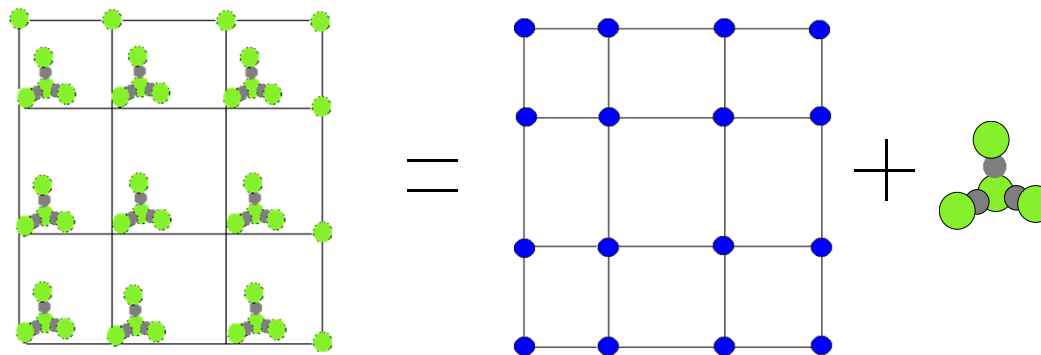
1. 晶体的基本概念

A. 空间点阵

结晶学中：把组成晶体的质点抽象成为几何点，由等同的几何点集合所形成的格子叫做**空间格子(点阵)**

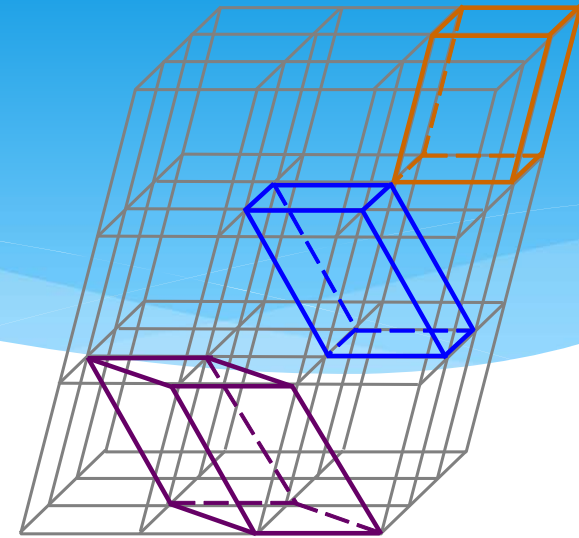
点阵结构中，每个几何点代表的具体内容称为**晶体的结构单元**。

晶体结构=空间点阵+结构单元



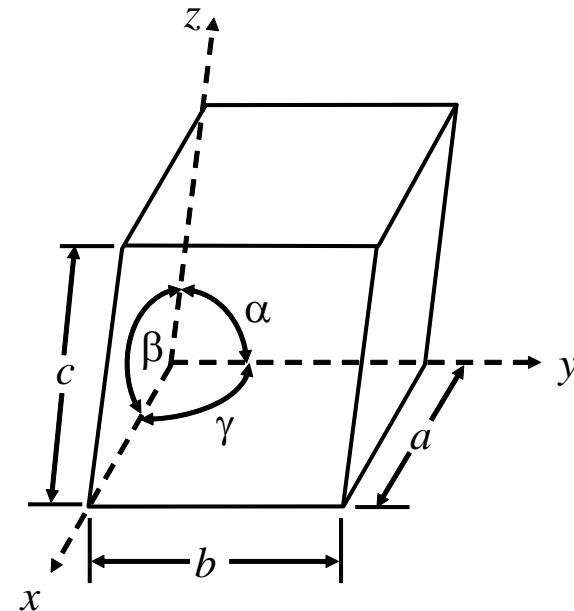
B. 晶胞(Unit Cell)

空间点阵中，可找出一个具有周期性排列的，大小与形状相等的，体积最小的平行六面体，以代表晶体结构的基本重复单位，这种**三维空间中具有周期性排列的最小单位称为晶胞**



C. 晶胞参数

$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ (平行六面体的三边的长度及它们之间的夹角)



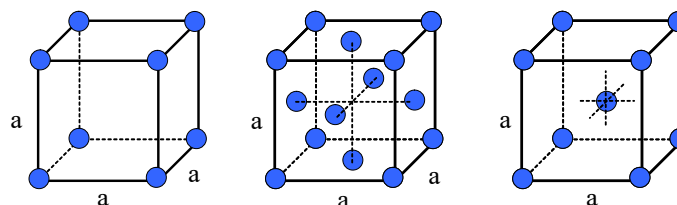
D. 晶系(Crystal System)

晶胞按不同几何形状可分为：

立方晶系(Cubic system)

$$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

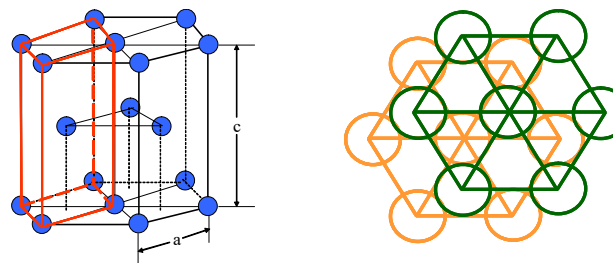
高分子无此晶系



简单立方 面心立方 体心立方

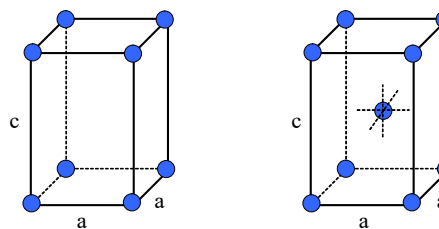
六方晶系(Hexagonal)

$$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$$



四方晶系(Tetragonal)

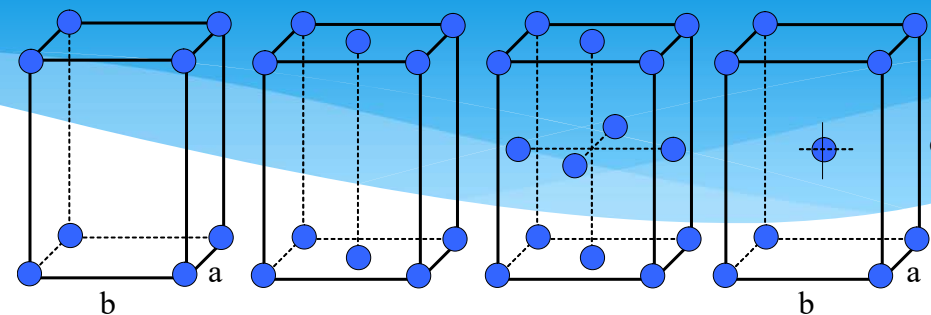
$$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



简单四方 体心四方

斜方晶系 (Orthorhombic)

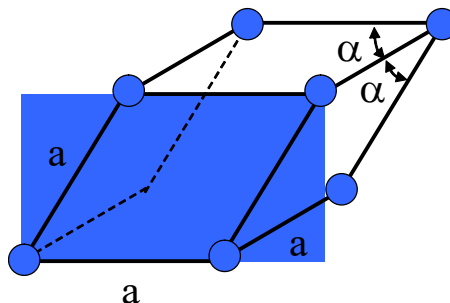
$$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



简单斜方 底心斜方 面心斜方 体心斜方

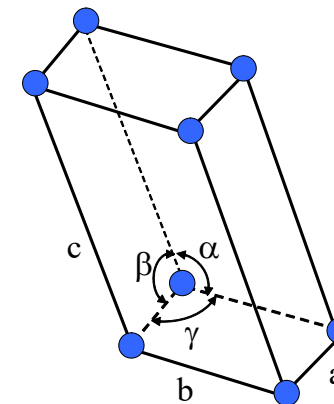
三方(菱形)晶系 (Rhombohedral)

$$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$



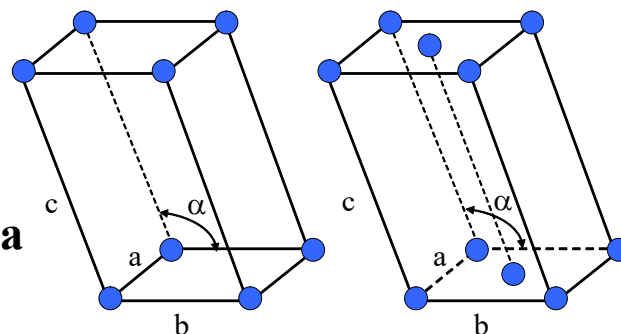
三斜晶系 (triclinic)

$$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$



单斜晶系 (monoclinic)

$$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ \neq 90^\circ$$



简单单斜

底心单斜

七个晶系的晶格参数

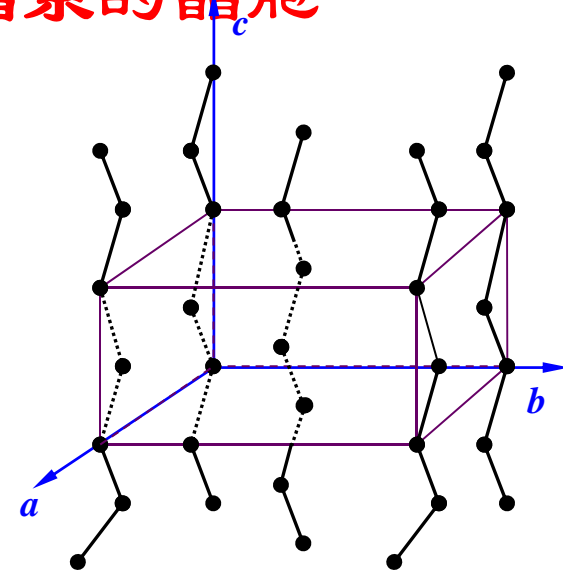
立方	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
六方	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
四方	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
三方	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
斜方	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
单斜	$a \neq b \neq c, b = \gamma = 90^\circ \neq \alpha$
三斜	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

2. 结晶聚合物晶胞

c轴方向: 与链轴(主链中心轴)平行的晶胞主轴方向。

由于c轴方向的原子间的化学键相互作用不同，不同链间的范德华力或氢键相互作用不同，形成的各种晶胞是各向异性的，聚合物晶体在各个方向上的性质不同。所以，聚合物**不能形成立方晶系的晶胞**

一般高分子结晶的一个晶胞中不会包含着整条高分子链，而是几个结构单元



晶胞立体图

3. 高分子在晶体中的构象

三维远程有序晶体中的尺寸主要由聚合物链的构型和构象决定，在空间位置有利的基础上满足能量最小化要求。

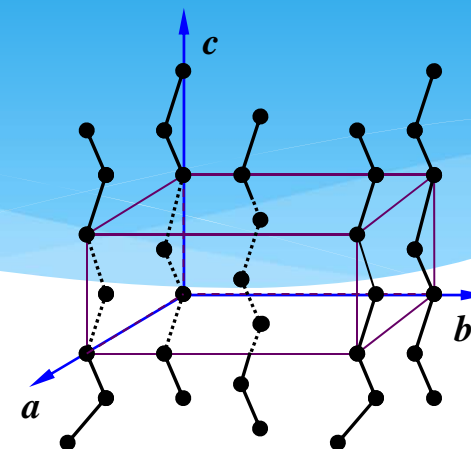
结晶中高分子的构象是由分子内和分子间两方面因素决定的。分子间力会影响分子间的构象和链与链之间的堆砌密度，特别是分子间作用能较大时，分子间力是重要的。如含分子间氢键的聚酰胺等。

对大多数高聚物来说，分子间力对链构象的影响是有限的，时常可以忽略不计，只考虑分子内因素。

(1) 决定构象的规则

A. 等同规则

高分子链在排入晶格的时候，必须满足对称性的要求，即这种构象必须能使链上的结构单元处在几何晶轴的等同位置上。



(决定晶体中高分子链不可能是无规线团状)

B. 能量最低要求

在满足对称性要求的前提下，优先选择能量最低的构象。

(2) 平面锯齿(zig-zag)链

无取代基或取代基较小的聚烯烃、大多数聚酰胺、纤维素，全反式完全伸展的平面锯齿链是能量上最有利的构象。大小不同的取代基常引起链的扭曲。

聚乙烯晶胞结构：斜方晶系

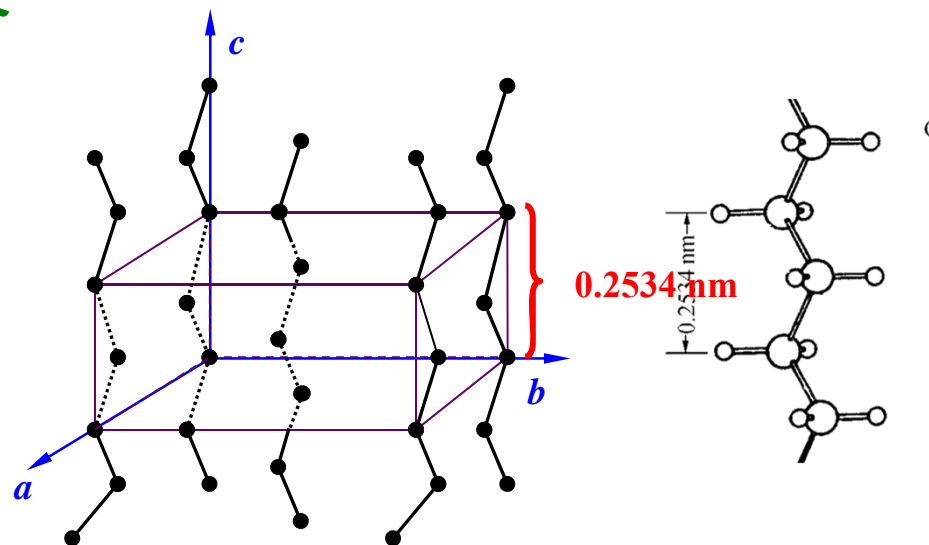
$a=0.736\text{ nm}$,

$b=0.492\text{ nm}$

$c=0.2534\text{ nm}$

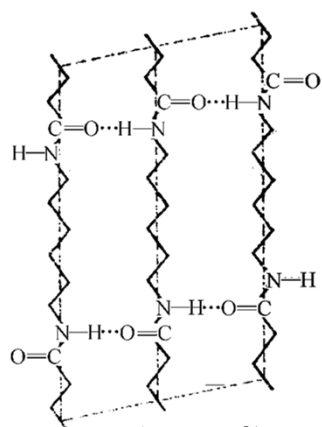
比氢原子的范德华半径

0.12 nm的两倍大，在位能上是合理的。

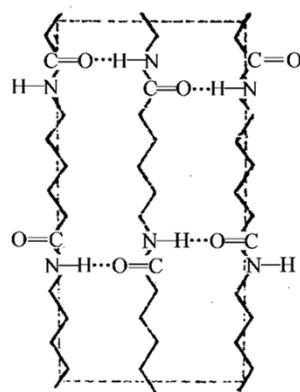


间同立构的聚 α -烯烃的分子链取全反式构象时，取代基间的距离较远，因而是其位能最低的构象。

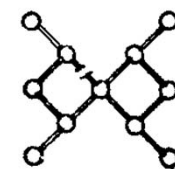
全同(等规)聚乙烯醇(取代基小、分子内氢键)、以及大多数的聚酰胺和纤维素(分子间氢键)等的分子链在晶体中取全反式完全伸展的平面锯齿构象。



(a) 尼龙66 ;



(b) 尼龙6



间同PP

大多数脂肪族聚酯及PET，分子链绕C-O键旋转以适应链的紧密堆积，主链不处于一个平面，形成扭曲的锯齿链

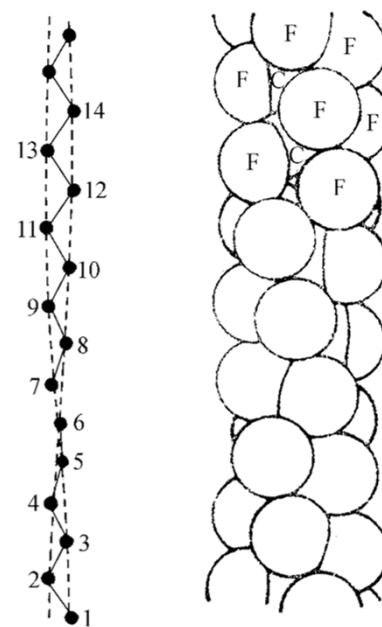
(3) 螺旋链构象(helix conformation)

带有大侧基的分子链，结晶时采取螺旋构象，以减少空间位阻，降低链的位能

PTFE:

F原子范德华半径(0.14 nm)>H原子(0.12 nm)，其2倍(0.28 nm)>平面锯齿构象中的等同周期(0.252 nm)，不合适采取平面锯齿构象。采取螺旋构象，以减少非近邻氟原子间的相互作用。

碳链骨架四周被氟原子包围起来的螺旋硬棒状结构，使其具有极好的耐化学药品性能。同时由于分子链间氟原子的相互排斥作用，使得分子间易于滑动，因此PTFE具有润滑作用及冷流性质。



聚四氟乙烯的链构象

由于较大取代基的空间位阻，**全反构象能量>反式旁式交替出现的构象能量**，常采取反式、旁式构象交替出现的螺旋链。

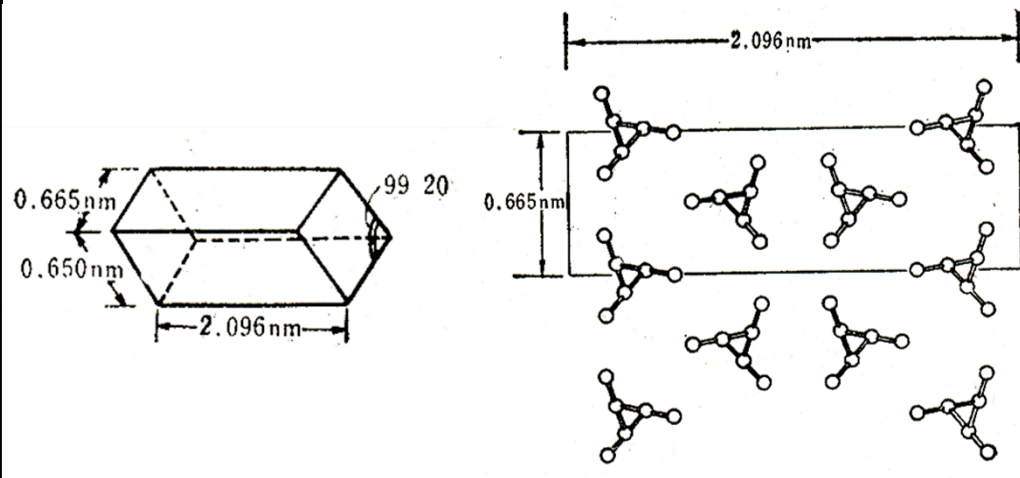
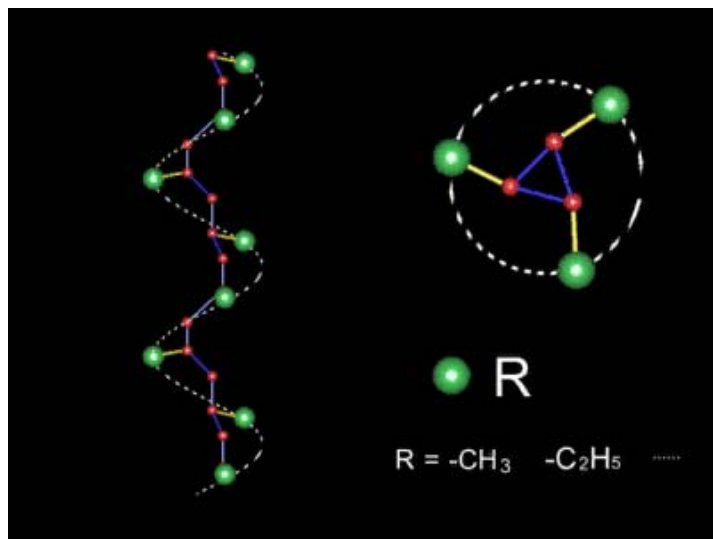
全同聚 α -烯烃(聚丙烯、聚1-丁烯、聚苯乙烯)、间同聚乙烯醇(分子内氢键)。

等规聚丙烯：

空间位阻-CH₃>H，每个结构单元旋转120°具有最低位能。

单斜晶系：

$a=0.665\text{nm}$, $b=2.096\text{nm}$, $c=0.650\text{nm}$, $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=99.2^\circ$



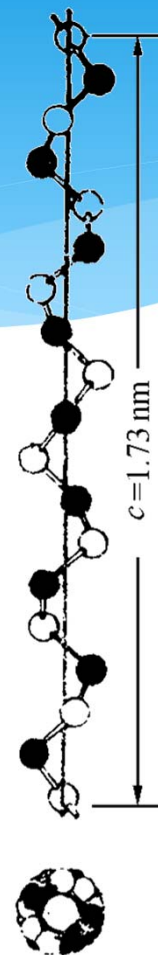
聚甲醛的分子链主链上引进了氧原子，氧原子孤电子互相排斥，其旁式构象能量比反式更低，形成螺旋构象。

总结：

晶体中分子链堆砌的状态取决于链的构象和构型。

较对称的分子链——易形成平面锯齿形；

大的取代基、等规立构的构型——螺旋形；



聚甲醛的链构象

(4) 同质多晶现象

分子间的相互作用以及结晶条件的变化，引起分子链构象的变化或者链堆积方式的改变，则一种高聚物可以形成几种不同的晶型的现象。

晶型不同、聚合物的性能也不同。

高聚物		链节数/晶胞	晶胞尺寸 $a \times b \times c$ (nm)	链构象	晶系
全同聚丙烯	(α 型)	12	$0.665 \times 2.096 \times 0.650$	$H3_1$	单斜
	(β 型)	27	$1.908 \times 1.908 \times 0.649$	$H3_1$	六方
	(γ 型)	3	$0.638 \times 0.638 \times 0.633$	$H3_1$	三方
全同聚丁烯-1	(1型)	18	$1.769 \times 1.769 \times 0.650$	$H3_1$	三方
	(2型)	44	$1.485 \times 1.485 \times 2.060$	$H11_3$	四方
	(3型)	?	$1.249 \times 0.896 \times ?$?	正交

二. 结晶聚合物的结晶形态

由于高分子本身结构的复杂性和多重性，加上结晶条件不同，聚合物可以形成形态极不相同的晶体，主要有单晶、球晶、串晶、伸直链晶和纤维晶等。

1. 聚合物单晶(single crystal)

单晶：结晶体内部的微粒在三维空间呈有规律的、周期性的排列，或者说晶体的整体在三维方向上由同一空间格子构成，整个晶体中质点在空间的排列为长程有序。

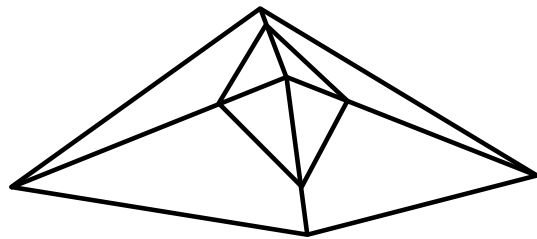
特点：一定外形、长程有序。

聚合物单晶是指由溶液生长的、具有一定薄规则形状的片状晶体。厚度约10nm，大小几 μm 到几十 μm 的片状晶体。实际上，只是可分离的形状规则的单一晶体。

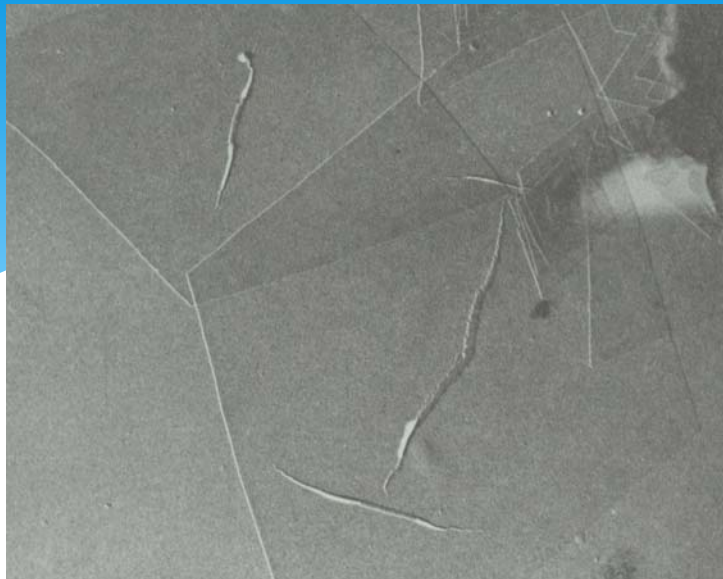
(1) 形成条件

聚合物的单晶一般只能在极稀溶液中（浓度 $<0.1\%$ ）缓慢结晶才能形成。

在电镜下可以直接观察到它们是
具有规则几何形状的薄片状晶体。



空心棱锥型PE单晶



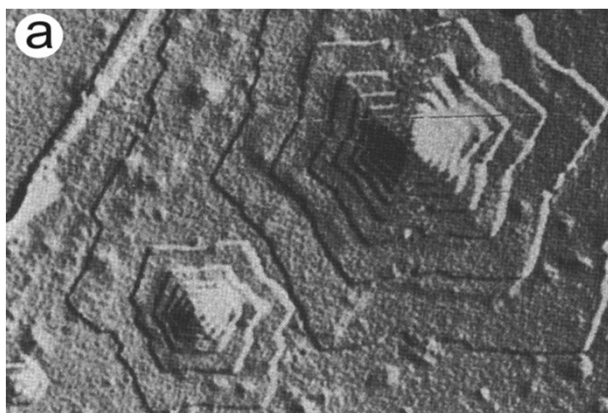
坍塌的空心棱锥型PE单晶



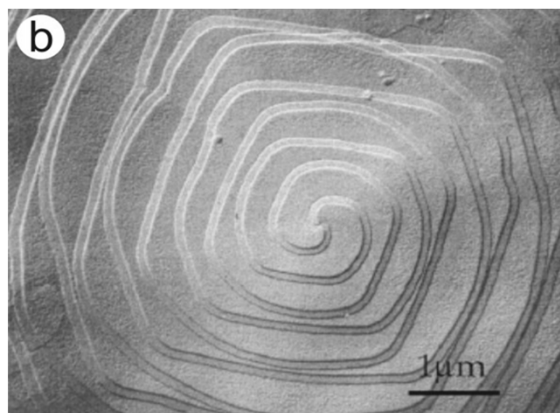
PE扭转螺旋阶梯状多层晶体



PE单层刚性晶体



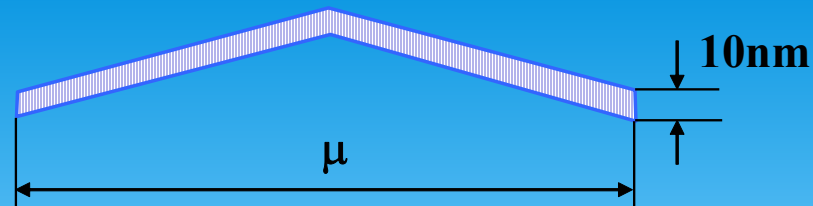
聚甲醛



聚氧乙烯



单晶特征



- ① 长、宽可为几微米，厚度~10nm

与高分子种类、分子量无关，只取决于结晶时的温度和热处理条件。**条件恒定，厚度恒定；厚度随温度增加。**

- ② 为减少表面能，单晶生长往往是沿着**螺旋位错中心不断盘旋生长变厚**

- ③ 分子链沿厚度方向取向

- ④ 结晶度很高，但由于表面缺陷，仍不能为100%



(2) 生长条件的影响

- * 影响单晶形态和尺寸的主要因素：
- * 溶液浓度和结晶温度

① 溶液浓度：

为了培养完善的单晶，溶液的浓度必须足够稀，使大分子链充分分开，减少分子链纠缠引起结晶的复杂化

浓度 $< 0.1\%$ ，可得单晶；

$0.1 < \text{浓度} < 1\%$ ，多层片晶；

浓度 $> 1\%$ ，球晶

②结晶温度

将结晶高聚物加热到熔点以上，然后十分缓慢地降温结晶。

要得到完善的单晶，结晶的温度必须足够高。

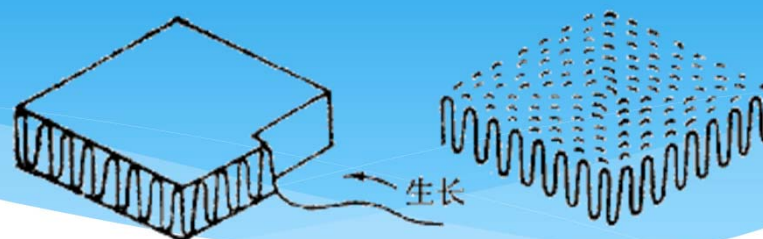
一般，随着结晶温度升高（或过冷程度减小），片晶厚度增加

③溶剂（仅作参考）

热力学上的不良溶剂有利于生成较大的更为完善的晶体

(3) 分子链的取向

片状单晶：晶体中分子链是垂直晶面方向的，高分子链是折叠排列的



(4) 单晶的判别

高聚物单晶放在正交偏光显微镜上观察，当样品随载物台旋转一周时，在正交偏光下会发现**四明四暗**的现象。

衍射图上出现的衍射点（布拉格斑点），而不是衍射环



聚乙烯单晶的电子衍射图

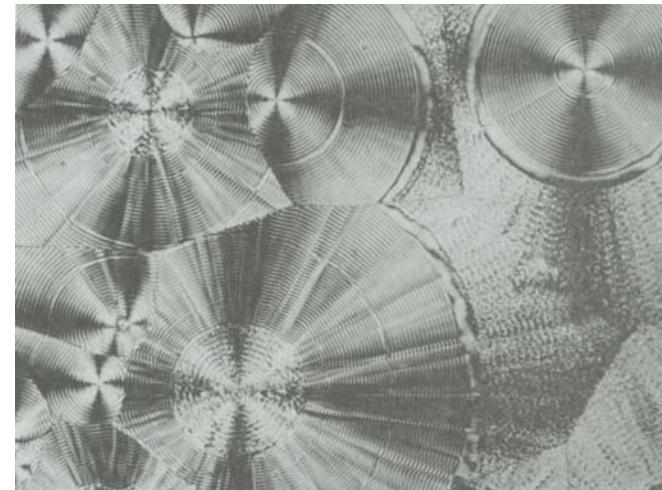
2. 球晶(Spherulite)

结晶聚合物中最常见的一种结晶形态。

* (1) 形成条件

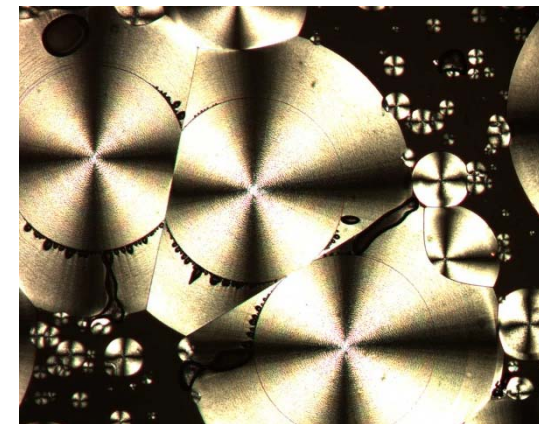
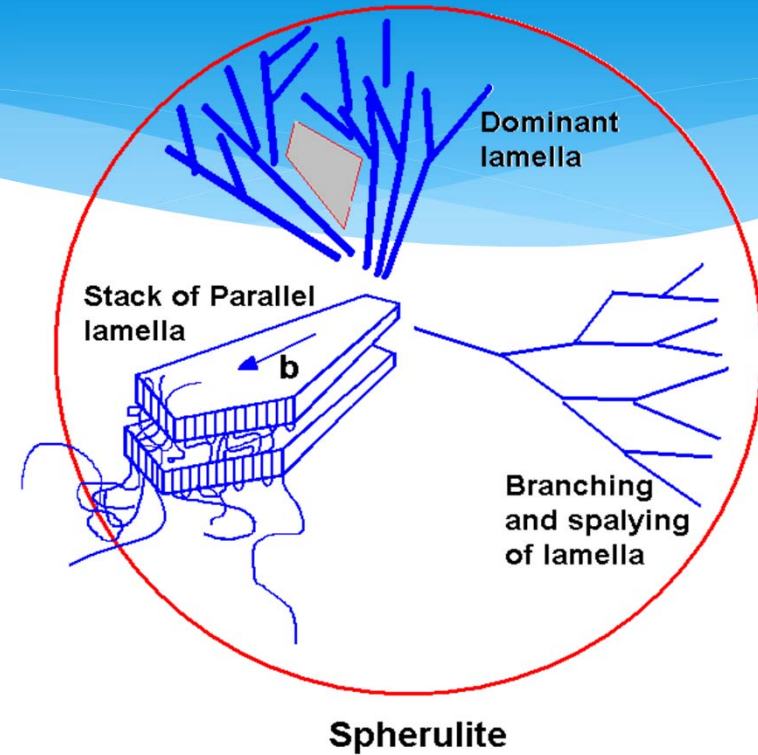
在**不存在**应力或流动的情况下，当结晶性的高聚物从**浓溶液**中析出，或从**熔体冷却结晶**时，倾向于生成球状晶体，称为球晶。

球晶在生长受阻时呈现不规则的多面体，球晶较小时呈现球形，晶核多并继续生长扩大后成为不规则的多面体。



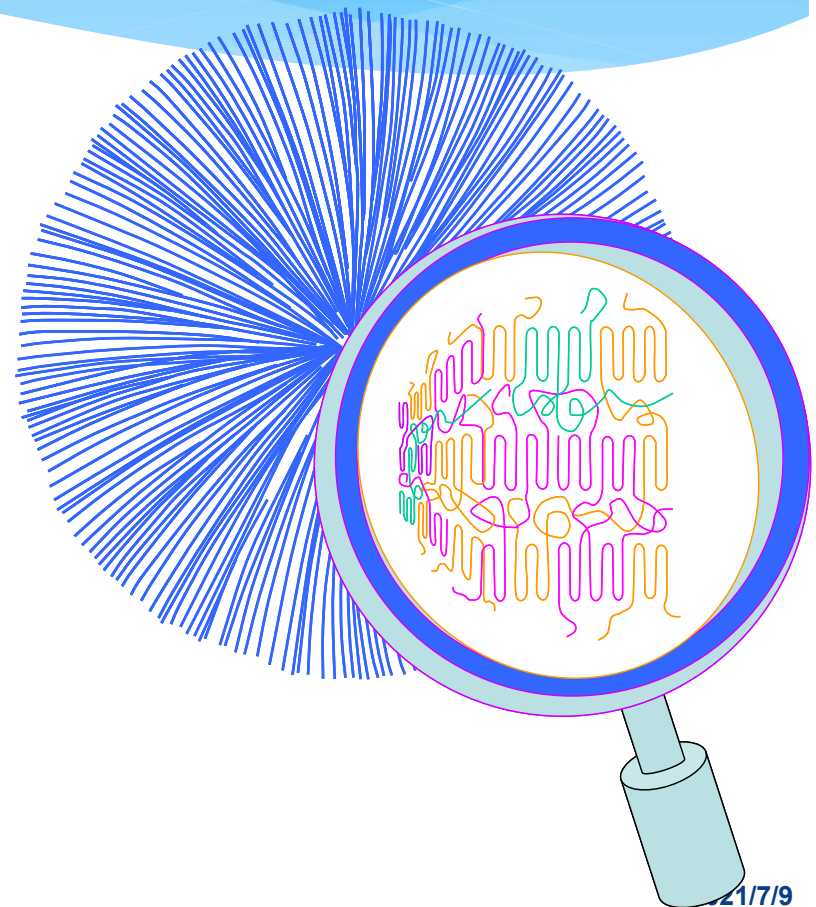
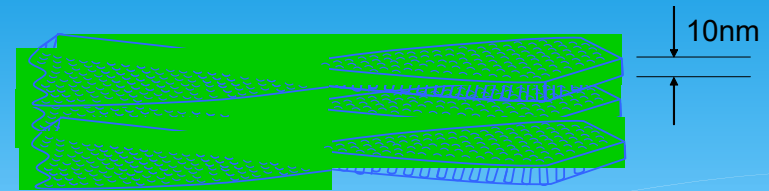
球晶特征

- ① 直径从 $0.1\mu - 1\text{cm}$
- ② 结晶度远低于100%
- ③ 由纤维状晶片(晶叠)组成
- ④ 沿径向恒速增长
- ⑤ 分子链垂直于径向
- ⑥ 交叉偏振光下可观察到Maltese十字

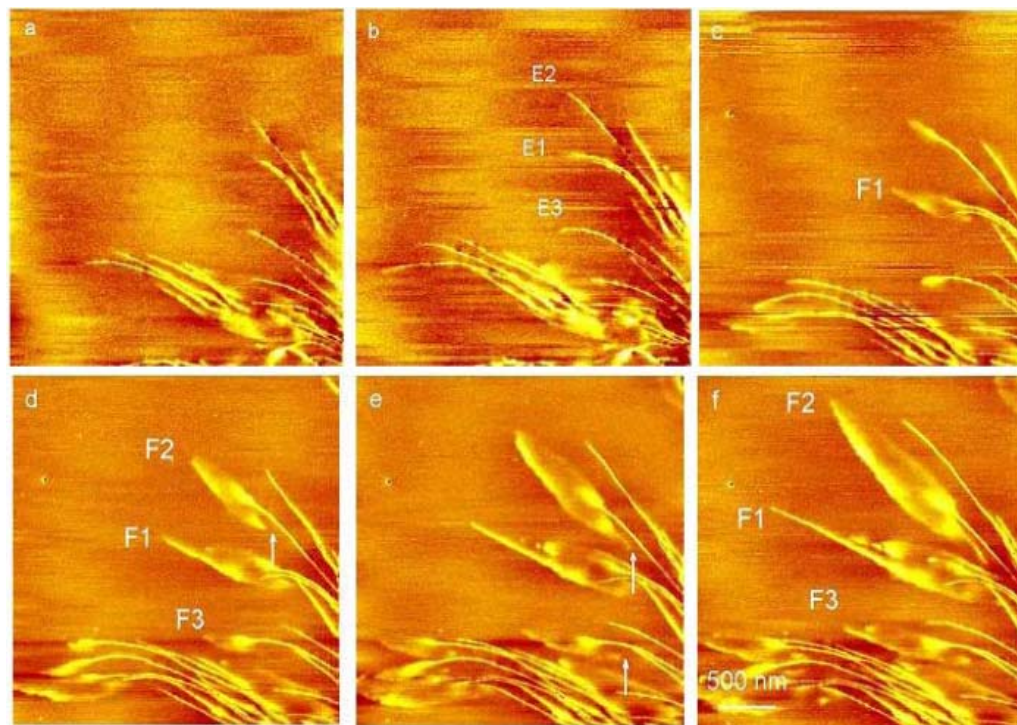
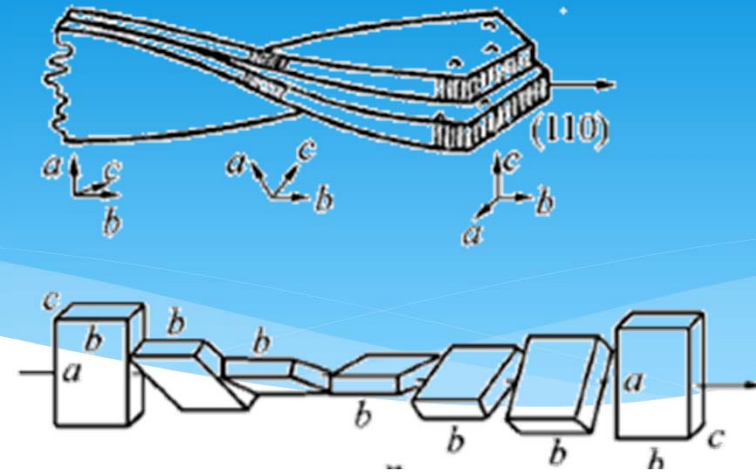


(2) 分子链的取向：

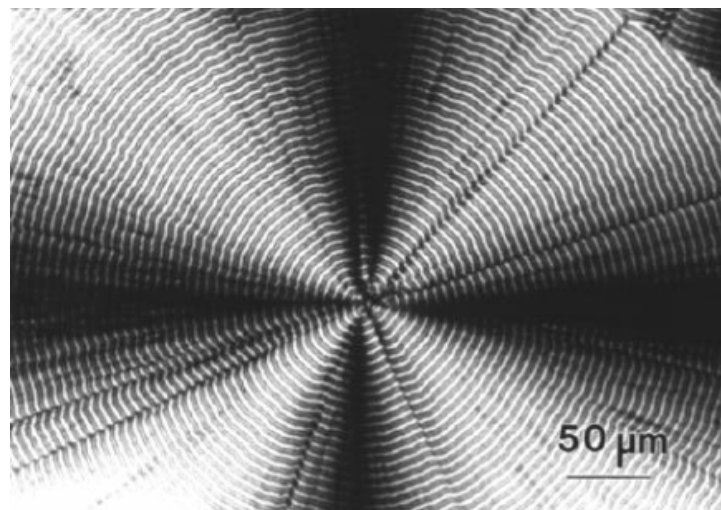
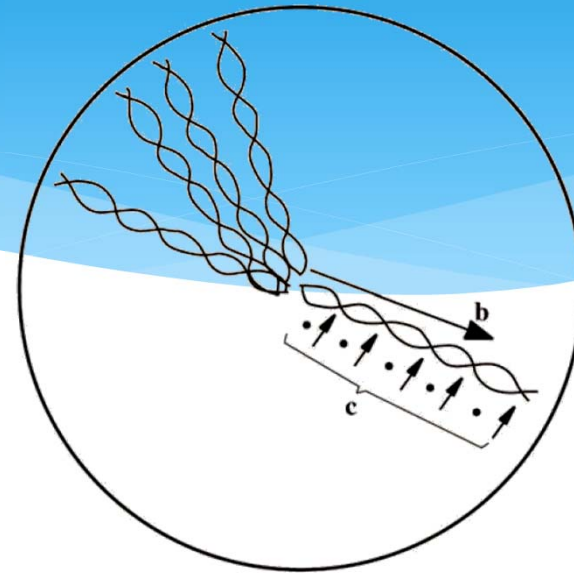
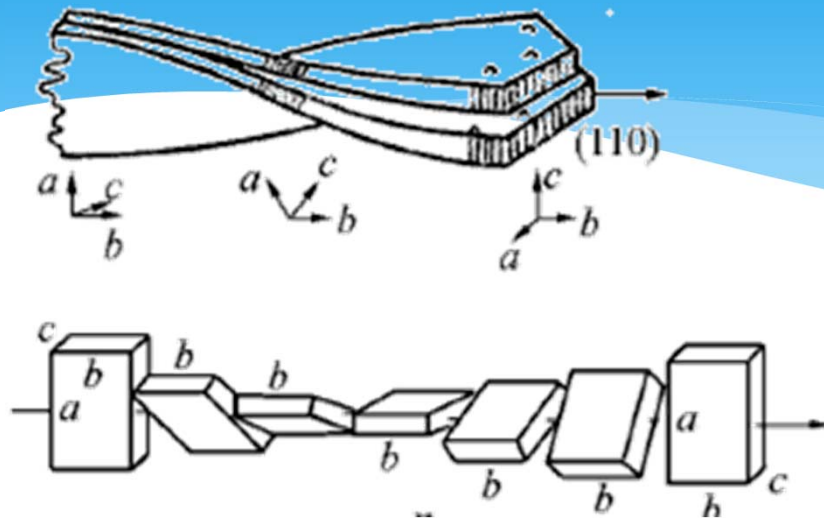
球晶实际上是由许多径向发射的长条扭曲晶片组成的多晶体，分子链通常总是沿垂直于球晶半径的方向（垂直于晶片方向）排列的。在晶片之间和晶片内部尚存在部分由连接链组成的非晶部分。



球晶的径向微纤束具有单晶结构。径向晶片的扭转使得 a 轴和 c 轴（大分子链方向）围绕 b 轴旋转。



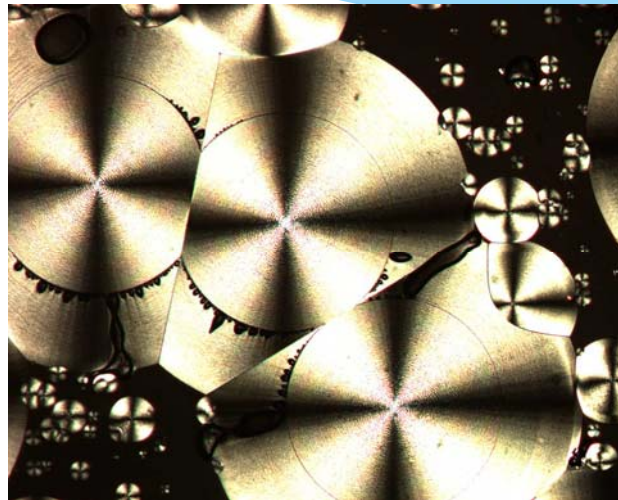
消光同心环是由于片晶缎带的协同扭曲造成的



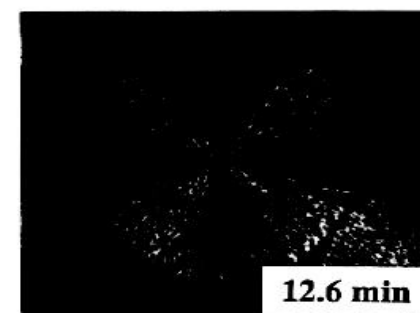
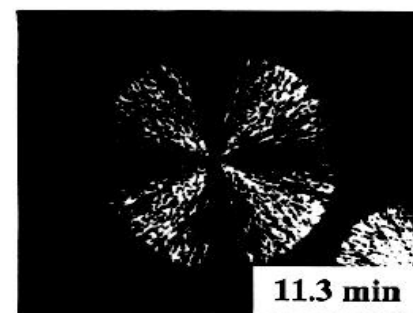
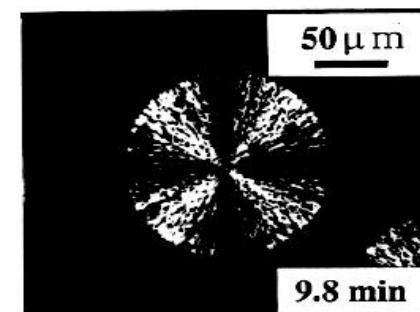
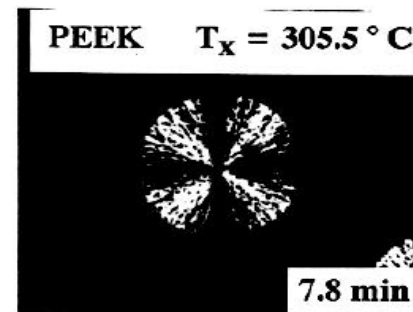
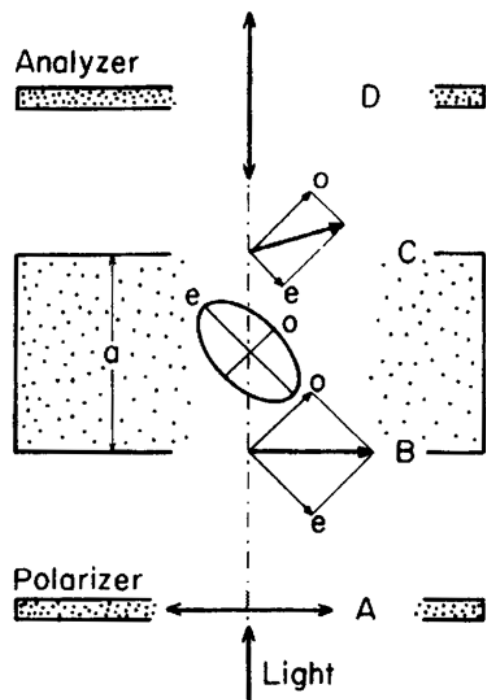
(3) 球晶的判别

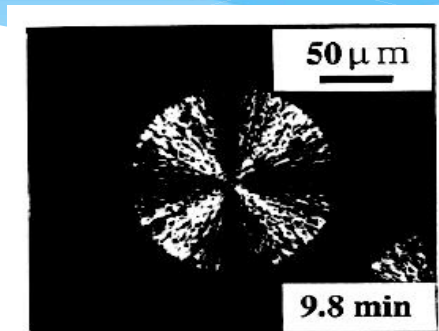
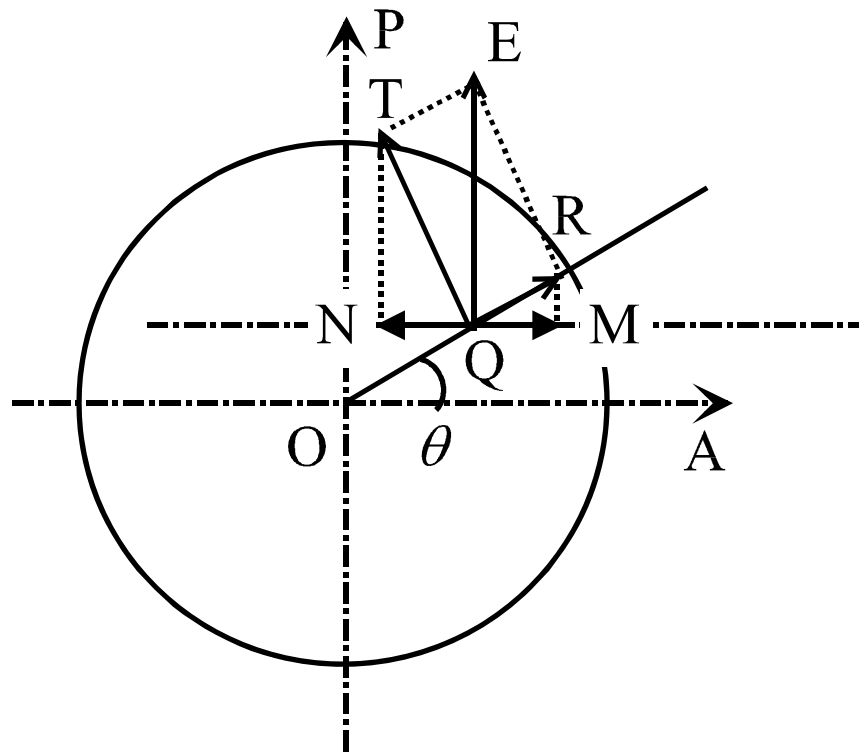
球晶在偏光显微镜下观察，呈特有的黑十字消光 (Maltese Cross) 图案和消光同心环现象。

黑十字消光是球晶的双折射性质和对称性的反映



当保持起偏器和检偏器的位置不变，而将样品沿其平面转动时，球晶的黑十字消光图案不变，即球晶的所有半径单元在结晶学上是等价的。

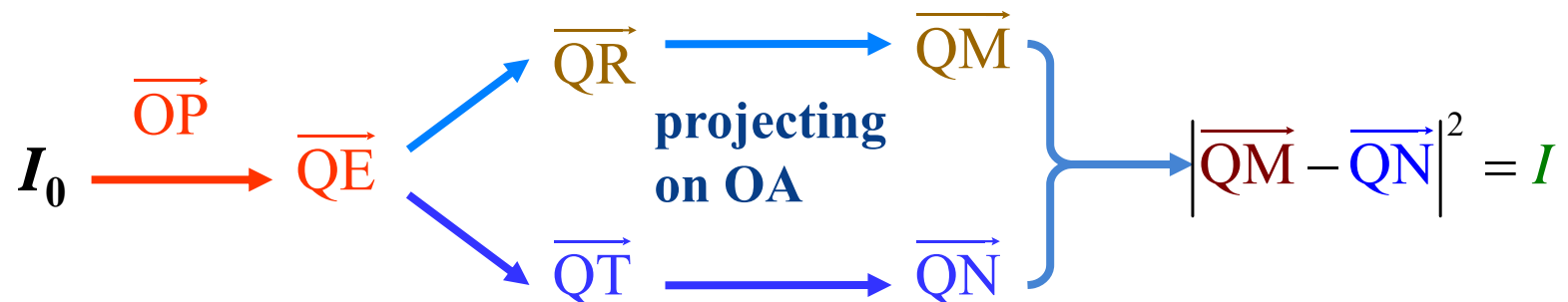




OP: Polarizer

OA: Analyzer

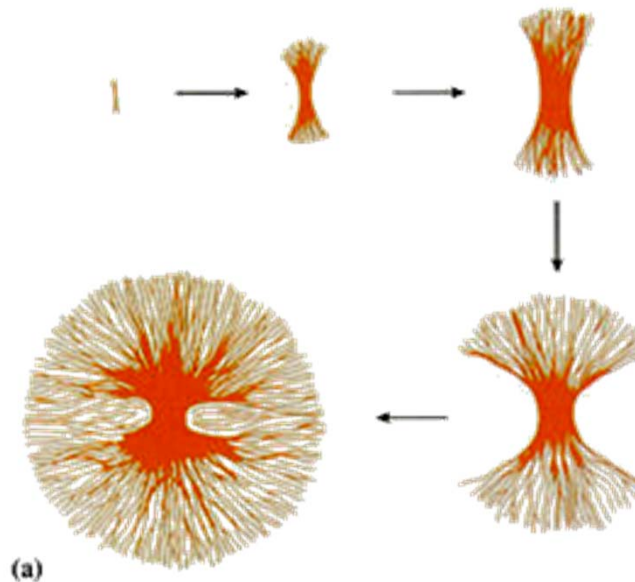
QE: Vector of polarized light

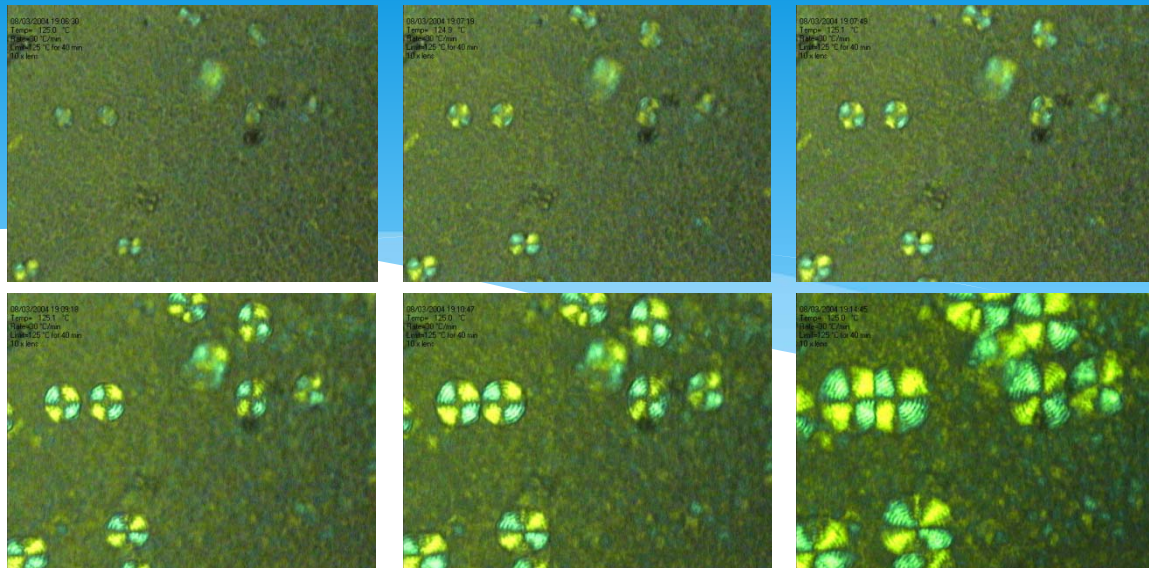


(4) 球晶生长过程

球晶以折叠链晶片为基本结构单元

这些小晶片由于熔体迅速冷却或其他条件限制，来不及规整堆砌，没有按理想的过程发展形成单晶。为减少表面能，往往以某些晶核为中心，以相同的生长速率同时空间各个方向放射形扭曲生长，成为球状多晶聚集体。





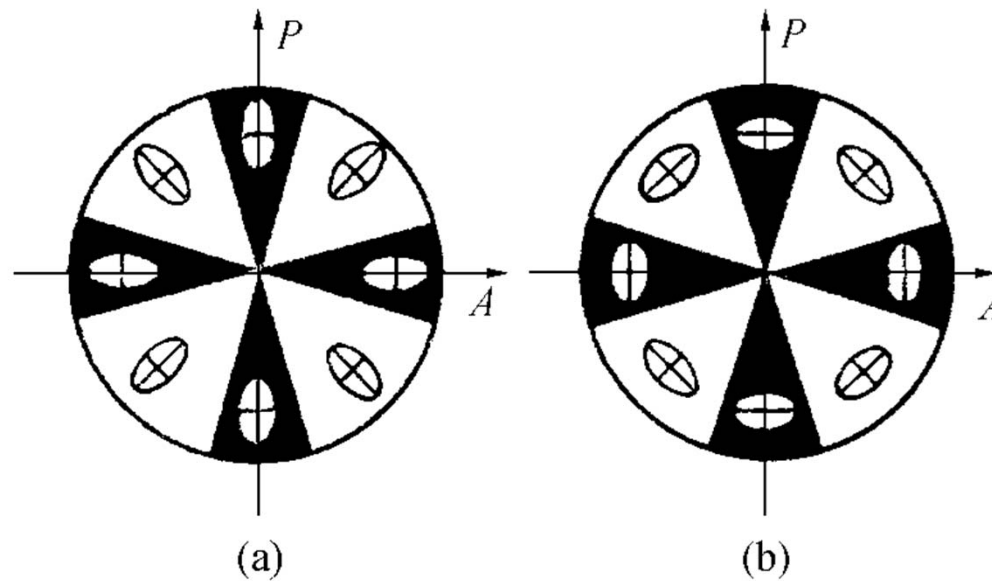
聚乙烯在125°C等温结晶



(5) 正球晶和负球晶 (了解)

正球晶：径向折射率大于切向折射率 ($n_r > n_t$)

负球晶：径向折射率小于切向折射率 ($n_r < n_t$)



正负球晶内双折射体的取向情况示意图

(a) 正球晶 (b) 负球晶