

第三章 结晶态聚合物

一. 聚合物结晶的条件

结晶性聚合物在 T_m 冷却到 T_g 的任何温度都可以结晶, 但聚合物能否结晶, 必须具备两个条件:

1、结晶的必要条件(内因):

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——**热力学条件**。

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):

适宜的温度和充分的时间——**动力学条件**。

2017/10/15

高分子课程教学 授课: 陈涛

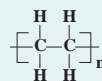
1

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**。

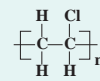
任何破坏分子链对称性的结构因素均使结晶能力下降。



PE



PTFE



PVC

PE和PTFE, 对称性非常好, 最容易结晶, 无法得到完全非晶的样品。

PE的最高结晶度可达95%, 而一般聚合物只有50%左右。

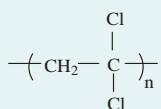
PVC对称性降低, 结晶能力下降。

2017/10/15

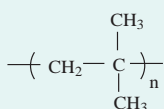
高分子课程教学 授课: 陈涛

2

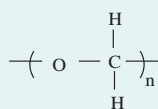
对称性取代的高聚物也能结晶



PVDC

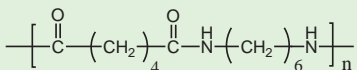
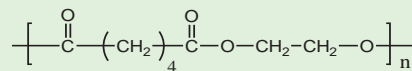


PIB



POM

聚酯、尼龙、聚砜等, 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。



2017/10/15

高分子课程教学 授课: 陈涛

3

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。

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。

2017/10/15

高分子课程教学 授课: 陈涛

4

(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**, 而**顺式**异构体分子链**对称性差**, **不易结晶**。

天然的杜仲胶(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。

如果主链的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

2017/10/15

高分子课程教学 授课: 陈涛

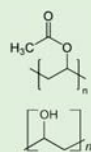
5

(3) α -烯烃上的R取代基的体积

无规高分子若基团**体积较小**, 或**相对变化不大**, 仍可**结晶**。

$\left[\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ | \quad | \\ -\text{C}-\text{C}- \\ | \quad | \\ \text{F} \quad \text{Cl} \end{array} \right]_n$ **聚三氟氯乙烯**, 有不对称碳原子, 但 F 和 Cl 的体积相差不大, 不妨碍分子链的规整堆积, 故有相当强的结晶能力(90%)。

无规聚醋酸乙烯酯(PVAc)不能结晶, 水解为聚乙烯醇(PVA), 虽然也不具规整性, 却能结晶(30%)。主要由于具有**分子内氢键**, 氢键的相互作用使得规整性提高, 因而具有结晶能力。



PVC: 自由基聚合产物, Cl电负较大, 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%)

2017/10/15

高分子课程教学 授课: 陈涛

6

3. 链的柔顺性

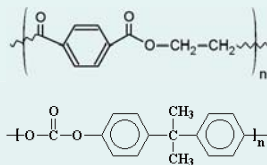
链柔顺性好，结晶能力强。

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。

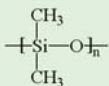
PE链柔性很好，结晶能力很强，

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能结晶。

PC主链上苯环密度更大，不能结晶。



太柔，分子链易从晶格上脱落，不能结晶。



2017/10/15

高分子课程教学 授课：陈涛

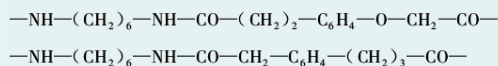
7

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。

2017/10/15

高分子课程教学 授课：陈涛

8

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。

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。

2017/10/15

高分子课程教学 授课：陈涛

9

5. 其它结构因素

(1)支化：链的对称性和规整性受到破坏，使结晶能力下降。

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。轻度交联时，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，削弱结晶能力。

但分子间作用力，如氢键，有利于结晶结构的稳定。

2017/10/15

高分子课程教学 授课：陈涛

10

第一节 结晶聚合物的晶体结构

结晶结构（微观）是在十分之几纳米范围内考察的结构。

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。

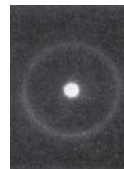
采用光学显微镜和电子显微镜可研究高聚物的结晶形态，而采用X-射线衍射可研究高聚物晶体的结构。

2017/10/15

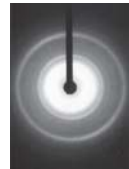
高分子课程教学 授课：陈涛

11

X射线衍射花样



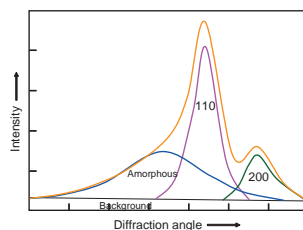
非晶体
弥散环，或无定形晕。



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。



2017/10/15

高分子课程教学 授课：陈涛

12

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时该物质称为**晶体**。

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。

2017/10/15

高分子课程教学 授课：陈涛

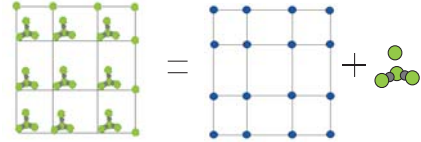
13

1. 晶体的基本概念

A. 空间点阵

在结晶学中，把组成晶体的质点抽象成为几何点，由等价的几何点集合所形成的格子叫做空间格子，也称为**空间点阵**。点阵结构中，每个几何点代表的是具体内容，称为晶体的**结构单元**。

所以，**晶体结构=空间点阵+结构单元**



2017/10/15

高分子课程教学 授课：陈涛

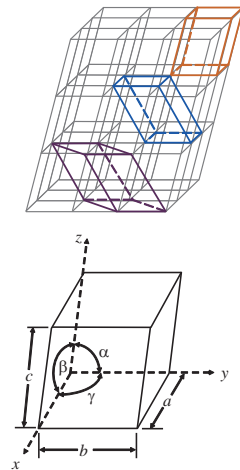
14

B. 晶胞(unit cell)

在空间点阵中，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)



2017/10/15

高分子课程教学 授课：陈涛

15

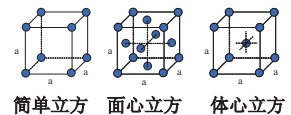
D. 晶系(crystal system)

晶胞按不同几何形状可分为：

立方晶系(Cubic system)

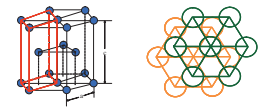
$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

高分子无此晶系



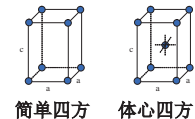
六方晶系(Hexagonal)

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



四方晶系(Tetragonal)

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



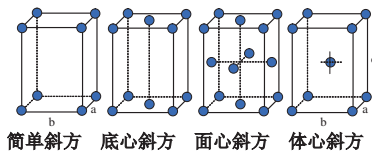
2017/10/15

高分子课程教学 授课：陈涛

16

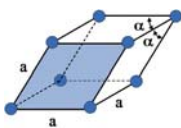
斜方晶系(Orthorhombic)

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



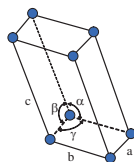
三方(菱形)晶系(Rhombohedral)

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



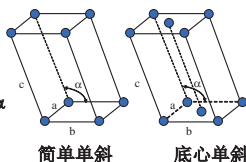
三斜晶系(triclinic)

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



单斜晶系(monoclinic)

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



2017/10/15

高分子课程教学 授课：陈涛

17

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	$a \neq b \neq c, \beta = \gamma = 90^\circ \neq \alpha$
三斜	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

2017/10/15

高分子课程教学 授课：陈涛

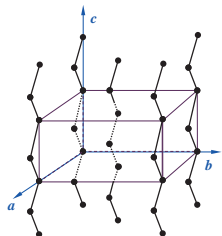
18

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。



聚合物晶胞立体图

2017/10/15

高分子课程教学 授课: 陈涛

19

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**。

2017/10/15

高分子课程教学 授课: 陈涛

20

(1) 决定构象的规则

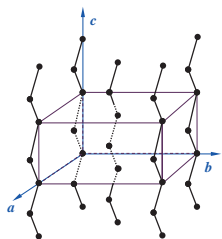
A. 等同规则

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。



2017/10/15

高分子课程教学 授课: 陈涛

21

(2) 平面锯齿(zig-zag)链

对于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。

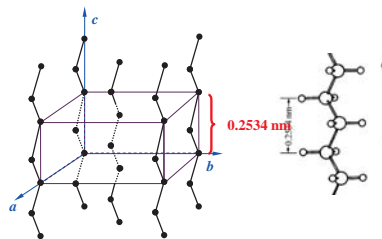
PE晶胞结构: 斜方晶系

$a=0.736$ nm,

$b=0.492$ nm

$c=0.2534$ 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。

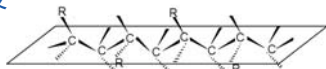


2017/10/15

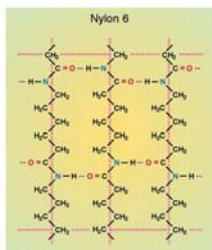
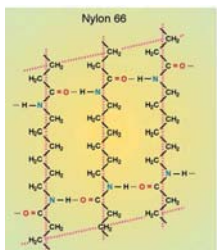
高分子课程教学 授课: 陈涛

22

间同立构聚 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**位能最低**的构象。



全同PVA(分子内氢键)、大多数**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。



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。

2017/10/15

高分子课程教学 授课: 陈涛

23

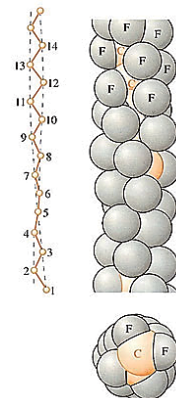
(3) 螺旋链构象(helix conformation)

带有**大侧基**的分子链,结晶时交替采取反式和旁式**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。



2017/10/15

高分子课程教学 授课: 陈涛

24

Figure 1 shows four helical structures of poly(1,3,5-triazine)s, labeled (a) through (d). Each structure consists of a helical backbone (grey spheres and lines) with triazine rings (orange spheres and lines) attached. Below each structure is a diagram of the R group, which is a triazine ring. The R groups are shown as dashed circles with atoms at the vertices. The R groups are: (a) 1,3,5-triazine, (b) 2,4,6-triazine, (c) 1,3,5-triazine, and (d) 2,4,6-triazine. The R groups are shown as dashed circles with atoms at the vertices.

全同聚 α -烯烃(PP、PB、PS)、间同PVA(分子内氢键)。

2017/10/15

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。

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

2017/10/15

高分子课程教学 授课：陈涛

26

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，这种现象称为高聚物的**同质多晶现象**。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	$1.485 \times 1.485 \times 2.060$	$H11_1$	四方
	(3型)	?	$1.249 \times 0.896 \times ?$?	正交

2017/10/15

高分子课程教学 授课：陈涛

27

课堂讨论



2017/10/15

高分子课程教学 授课:陈涛

28

- 1、聚合物的晶体可分为几种晶系？
- 2、聚合物为什么没有立方晶系？
- 3、PE分子链在晶格中是什么形态？为什么？
- 4、PTFE分子链在晶格中是什么形态？为什么？
- 5、由于熵增原因，聚合物的分子链在晶格中的构象是随时变化的，并不是一成不变的，对否？

2017/10/15

高分子课程教学 授课: 陈涛

29

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，其中主要有单晶、球晶、串晶、伸直链晶和纤维晶等。

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。

7/10/15

高分子课程教学 授课: 陈涛

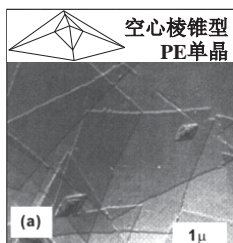
30

聚合物单晶是指由溶液生长的、具有一定规则形状的薄片状晶体。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。

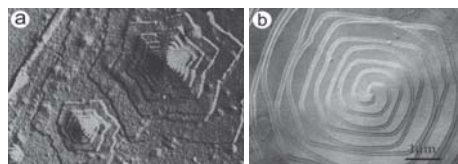
在电镜下可以直接观察到它们是具有规则几何形状的薄片状晶体。



1957年Keller, Till, Fischer独立报道



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

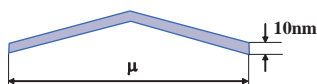
聚氧乙烯



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绕生长变厚。

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有溶液浓度和结晶温度等。

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通常：

浓度 < 0.1%，可得单晶；
0.1 < 浓度 < 1%，多层片晶；
浓度 > 1%，球晶

② 结晶温度

通常是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）

采用热力学上的不良溶剂有利于生成较大的更为完善的晶体。

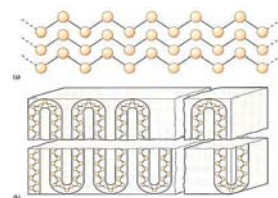
(3) 分子链的取向

对于片状单晶，晶体中分子链是垂直晶面方向的，因此，单晶中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有四明四暗的现象。

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

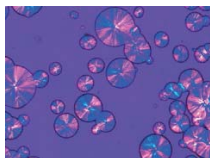
2. 球晶(spherulite)

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。



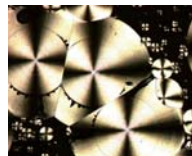
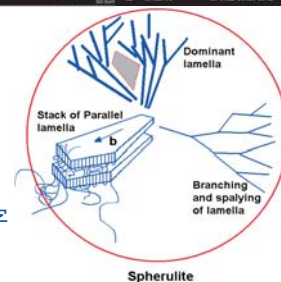
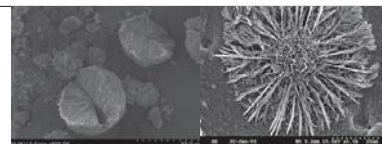
2017/10/15

高分子课程教学 授课: 陈涛

37

球晶特征

- ① 直径从 $0.1\mu\text{m}$ — 1cm
- 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**



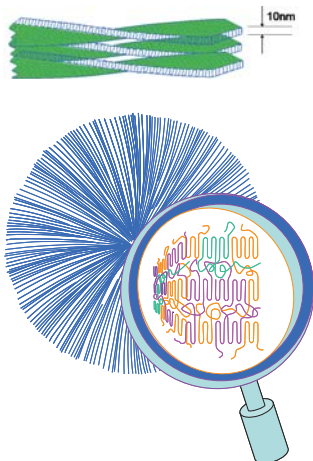
2017/10/15

高分子课程教学 授课: 陈涛

38

(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。

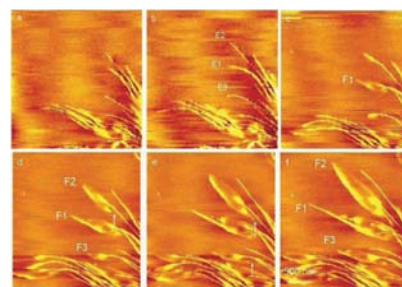
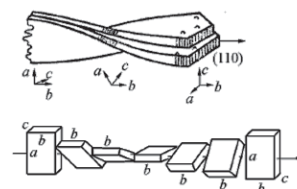


2017/10/15

高分子课程教学 授课: 陈涛

39

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。

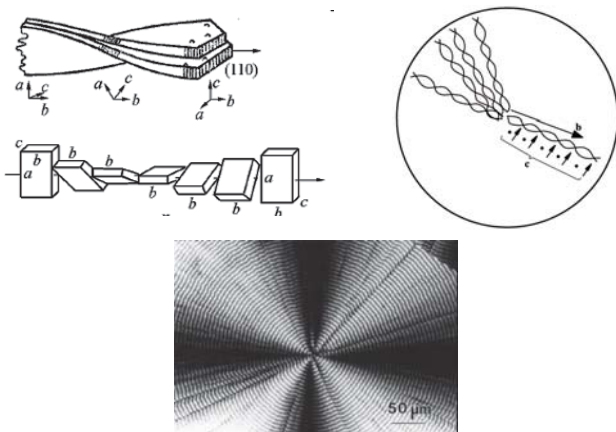


2017/10/15

高分子课程教学 授课: 陈涛

40

消光同心环是由于片晶级带的协同扭曲造成的。



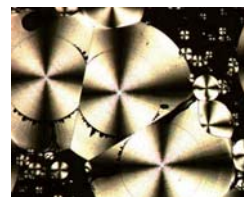
2017/10/15

高分子课程教学 授课: 陈涛

41

(3) 球晶的判别

偏光显微镜下呈特有的**黑十字消光(Maltese Cross)**图案和**消光同心环**现象。**黑十字消光**是高聚物球晶的**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。

2017/10/15

高分子课程教学 授课: 陈涛

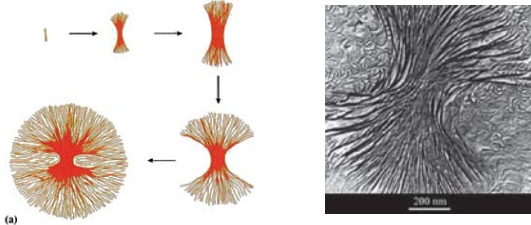
42

(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

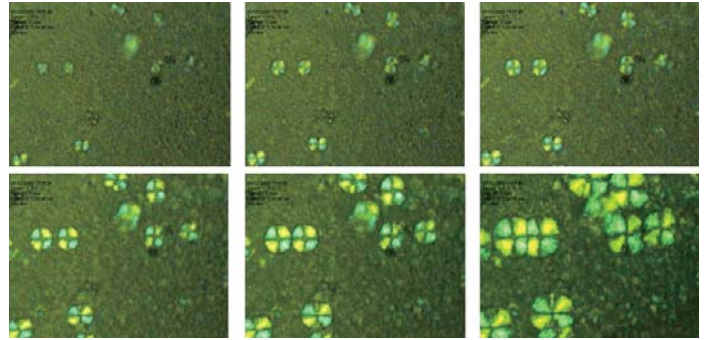
为减少表面能，往往以某些晶核为中心，以相同的生长速率同时空间各个方向放射形扭曲生长，成为球状多晶聚集体。



2017/10/15

高分子课程教学 授课：陈涛

43



聚乙烯在125°C等温结晶

2017/10/15

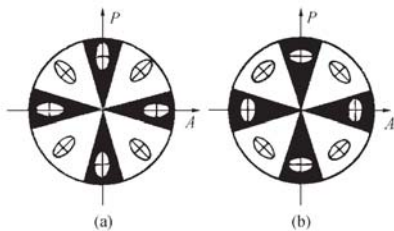
高分子课程教学 授课：陈涛

44

(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

2017/10/15

高分子课程教学 授课：陈涛

45

(6) 球晶的尺寸影响机械和光学性能

球晶越大，材料透明性差，力学性能差。

通常，非晶聚合物是透明的，而结晶聚合物中晶相和非晶相共存，由于两相折射率不同，光线通过时，在两相界面上将发生折射和反射，所以，呈现乳白色而不透明。球晶或晶粒尺寸越大，透明性越差。

但是，如果结晶聚合物中晶相和非晶相密度非常接近，则仍然是透明的。如聚4-甲基-1-戊烯

如果球晶或晶粒尺寸比可见光波长还要小，那么对光线不发生折射和反射，材料也是透明的。

2017/10/15

高分子课程教学 授课：陈涛

46

(7) 控制球晶大小的方法

控制形成速度：迅速冷却，通常生成的球晶较小，缓慢冷却，生成的球晶较大。

控制链的规整性：高聚物链的规整性被破坏，生成的球晶变小。

如乙烯和少量丙烯共聚，链规整性下降，生成的球晶变小，丙烯含量较大时甚至不能结晶。

外加成核剂：高聚物结晶时加入成核剂，可有效地降低球晶尺寸，甚至只生成微晶。

在聚丙烯的实际应用中，就是通过添加成核剂降低球晶尺寸，获得高透明度的产品。

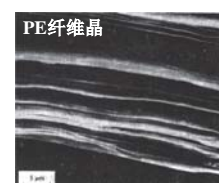
2017/10/15

高分子课程教学 授课：陈涛

47

3. 纤维晶(fibrous crystals)

发现于天然聚合物中。聚合物在外力场（如搅拌、拉伸或剪切等）作用下结晶，可形成纤维状晶体，称之为纤维晶。实验表明，纤维晶是由完全伸展的分子链组成的，分子链取向平行于纤维轴。



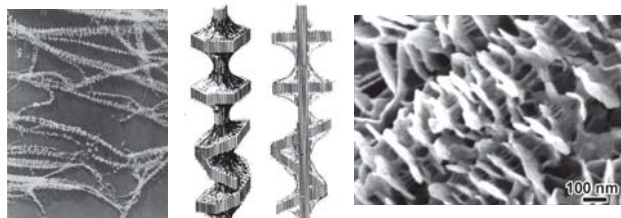
2017/10/15

高分子课程教学 授课：陈涛

48

4. 串晶(shish kebab)

聚合物溶液在**搅拌下低温**结晶时可以形成串晶结构，是一种**晶体取向附生**现象，一个晶体在另一个晶体上的取向生长。大分子链沿流动方向取向形成折叠链结晶，这些**片晶附生在纤维晶**上。聚合物从**熔体结晶**时也能观察到这种串晶结构。



PE

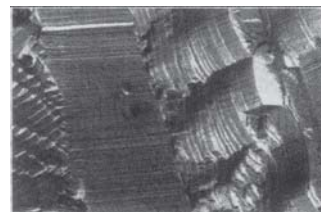
2017/10/15

高分子课程教学 授课: 陈涛

49

5. 伸直链片晶(extended chain crystal)

聚合物在**非常高的压力**下**高温慢慢结晶**可以形成伸直链晶。伸直链晶是由**完全伸直的分子链平行规则地排列**而组成的。伸直链晶**熔点**在各种结晶形态中是**最高的**，被认为是聚合物在**热力学上最稳定**的一种凝聚态。



聚乙烯伸直链晶

2017/10/15

高分子课程教学 授课: 陈涛

50

伸直链片晶的结构和性能:

晶片的厚度大于或等于伸直的分子链长(几百至几千nm)。

晶片的密度接近理想晶体的数据。

晶体熔点非常接近厚度趋于无穷大时的熔点。

晶体很脆，甚至可以用研钵研碎。

伸直链的存在对力学强度的提高起很大作用。

聚四氟乙烯、尼龙等在高压下结晶也可形成伸直链片晶。

2017/10/15

高分子课程教学 授课: 陈涛

51

6. 树枝晶(dendritic crystal, 自学)

形成条件: **溶液浓度较大**(一般为0.01~0.1%), **温度较低**的条件下结晶时, 高分子的扩散成为结晶生长的控制因素, 此时在突出的**棱角**上要比其它邻近处的**生长速度更快**, 从而倾向于树枝状地生长, 最后形成树枝状晶体。

组成树枝晶的基本结构单元也是折叠链片晶, 它是在特定方向上择优生长的结果。



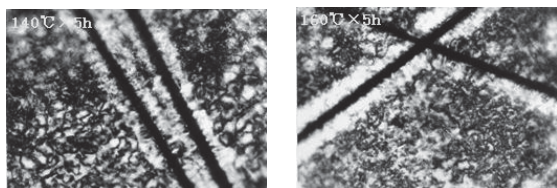
2017/10/15

高分子课程教学 授课: 陈涛

52

7. 横晶 (transcrystallinity, 自学)

在器壁或纤维表面结晶, 沿表面法向一维生长



尼龙-6/碳纤维复合材料中碳纤维表面横晶

2017/10/15

高分子课程教学 授课: 陈涛

53

课堂讨论

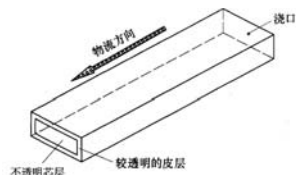


2017/10/15

高分子课程教学 授课: 陈涛

54

- 1、什么是单晶？简述单晶的形成条件。
- 2、什么是球晶？简述球晶的形成条件。
- 3、球晶的外形一定是球形吗？
- 4、将尼龙6、聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET) 注射成型为如图所示的长条试样(成型中模具温度 20℃), 发现各试样都有一层透明度较高的表皮层, 为什么？



2017/10/15

高分子课程教学 授课：陈涛

55

三. 聚合物的晶态结构模型

聚合物的分子链长度比晶区的尺寸大, 且具有多分散性, 在晶态聚合物中分子链如何排列呢？

缨状胶束模型

折叠链模型

松散折叠链模型

隧道—折叠链模型

插线板模型

2017/10/15

高分子课程教学 授课：陈涛

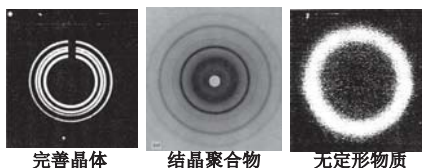
56

1. 缨状微束模型 (fringe-micelle structure)

(40年代Bryant提出)

(1) 提出模型的实验依据

A. X-射线衍射图同时出现明显的衍射环和模糊的弥散环说明晶区和非晶区同时存在。



B. 测得晶区的尺寸几百Å, 远小于分子链长度。

又称两相结构模型

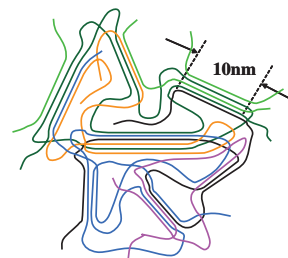
2017/10/15

高分子课程教学 授课：陈涛

57

(2) 模型的描述

- A. 结晶聚合物中, 晶区和非晶区互相穿插, 同时存在。
- B. 在晶区中, 分子链互相平行排列形成规整结构, 晶区在通常情况下是无规取向的。
- C. 晶区尺寸很小, 一根分子链可以同时穿过几个晶区和非晶区, 没有明确的晶相界面。
- D. 非晶区中, 分子链的堆砌是完全无序的。



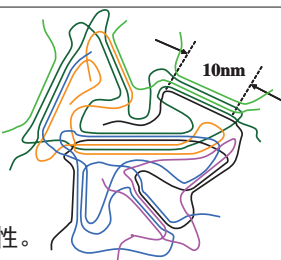
2017/10/15

高分子课程教学 授课：陈涛

58

(3) 能够解释的实验现象

- A. 结晶高聚物的宏观密度比晶胞小。
——晶区和非晶区同时存在。
- B. 化学反应和物理作用的不均匀性。
——因为非晶区有较大的可渗性。
- C. 结晶高聚物的熔融有一个熔限
——微晶的大小不同。
- D. 聚合物拉伸后, X-ray衍射图上出现圆弧形
——由于晶区取向。
- E. 拉伸聚合物的双折射现象
——是因为非晶区中分子链取向的结果。



2017/10/15

高分子课程教学 授课：陈涛

59

(4) 缺陷 (不能解释的实验现象)

实际高聚物结晶不象模型所描述的晶区与非晶区不可分开, 有些是可以分开的。
不能解释单晶 (片晶) 和球晶的结构。

2017/10/15

高分子课程教学 授课：陈涛

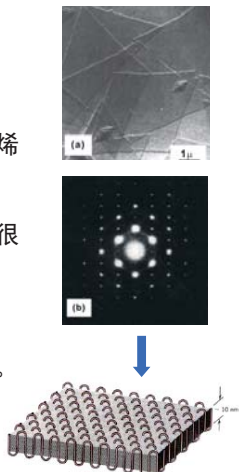
60

2. 规整折叠链模型

(regular folded array) (50年代A.Keller提出)

(1) 实验依据

- A. 从甲苯稀溶液中培养出菱形片状聚乙烯单晶
- B. 单晶有清晰的相界面，电子衍射图有很清晰、很细的衍射点
- C. 单晶薄片的厚度与分子量无关
- D. 晶片厚度比整个分子链的长度小得多。
- E. 分子链是垂直于单晶薄片而取向的。



2017/10/15

高分子课程教学 授课: 陈涛

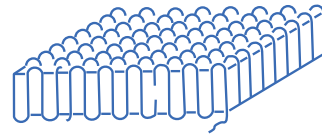
61

(2) 模型要点

伸展的分子链倾向于相互聚集在一起形成链束，分子链可以相互连接。

规整的链束会自发地规整折叠成带状结构，链的相邻链段相邻排列。

在折叠中，链的键长、键角不改变。



2017/10/15

高分子课程教学 授课: 陈涛

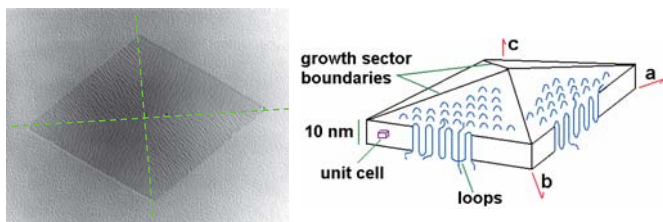
62

(3) 能够解释的实验现象

聚合物单晶中存在扇形化作用，为聚合物单晶独有的特征。

在一般的单晶中，各部分的结构是一样的。

高聚物单晶中，分子链在单晶生长面上规整折叠使晶体被分成若干扇区，不同扇区中折叠链的堆叠排列方向(晶面生长方向)不同。



2017/10/15

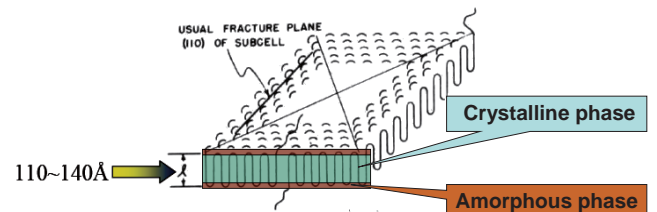
高分子课程教学 授课: 陈涛

63

(4) 不能解释的实验事实

按照Keller早期的折叠链模型，高分子链的曲折部分所占比例很小，非晶区部分是以不规则链段形式夹在片层之间。

实际晶片中，高分子链往往并不全部都填充到规整的结晶结构中，即使在高分子单晶中，仍有可观的晶体缺陷，有些单晶片表面结构很松散，单晶密度远小于计算值。



2017/10/15

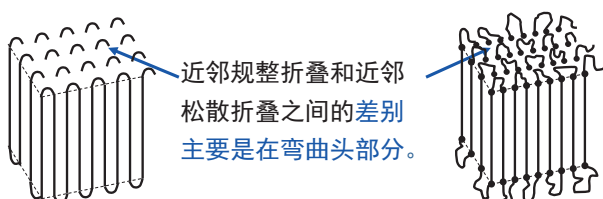
高分子课程教学 授课: 陈涛

64

3. 松散折叠链模型 (Fisher提出)

与规整折叠相比较

- A: 相同点: 仍以折叠分子链为基本结构单元，分子链的相邻链段仍然相邻排列。
- B: 不同点: 折叠处可能是一个环圈，松散而不规则。



2017/10/15

高分子课程教学 授课: 陈涛

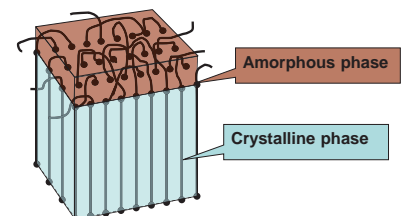
65

4. 插线板模型 (switch-board model, Flory提出)

(1) 与折叠链模型的不同——非折叠链模型

A. 高分子链是一种无规线团，当高聚物结晶时，分子链近邻规整折叠的可能性很小。分子链在结晶时根本来不及作规整的折叠，完全无规地进入晶格。

B. 在结晶中，分子链基本上保持原来的总的构象，而只在进入晶格时做局部调整。



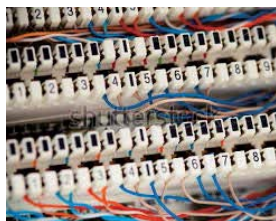
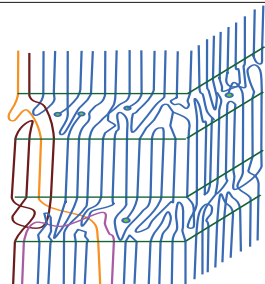
2017/10/15

高分子课程教学 授课: 陈涛

66

C.在晶片中，**相邻排列的两段子链**并不属于同一分子的相连接链段，而是**非邻接的链段**和**属于不同分子的链段**。

D.在形成多晶时，一条分子链可先在一个晶片中排入晶格，之后穿越非晶区，进入另一个晶片排列。如果它还可以折回到原来的晶片中排入晶格的话，这时它排列的位置也不是在原链段的相邻位置。



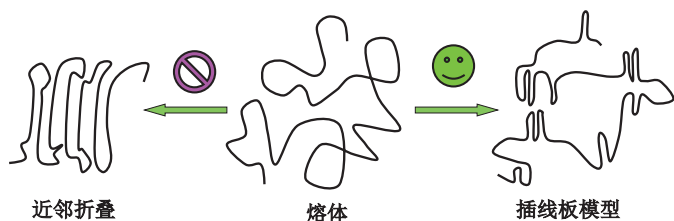
(2) 实验证明(小角中子散射SANS)

聚合物	结晶过程	$\left(\frac{\overline{S^2}}{M_w}\right)^{1/2} \text{ nm}^2/(\text{g/mol})^{1/2}$	
		熔体	结晶态
PE	从熔体中快速冷却(淬火)	0.046	0.046
PP	急剧冷却	0.035	0.034
	淬火后在137°C保温(退火)	0.035	0.036
i-PS	在200°C下结晶1 h	0.022	0.024-0.029

A. 结晶聚乙烯(PE)中分子链的均方旋转半径与在熔体中分子链的均方旋转半径相同，聚氧乙烯和等规聚苯乙烯也得到同样的结果。

B. PP旋转半径与分子量的关系在熔体中和在晶体中相同，与 θ 溶液中结果一致。 $\left(\overline{S^2}\right)^{1/2} = KM^{1/2}$

结果说明在结晶中，分子链基本**保持原来的构象**，而只在排入晶格时作**局部的调整**。如果按规则折叠链模型计算，其均方旋转半径与实际值有大的差别。



小结：

折叠链模型和非折叠链模型这两种模型可能分别运用于不同的结晶场合：

对单层晶片来讲，近邻折叠链可能运用；

对于多层片晶和熔体结晶来讲，Flory模型可能适用。