

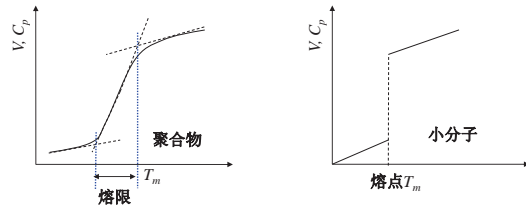
第四节 结晶聚合物的熔融和熔点

一. 结晶聚合物的熔融特征和熔点测定

1. 结晶聚合物的熔融过程

高聚物熔化和低分子熔化异同：

相似点：都有某种热力学函数的突变。



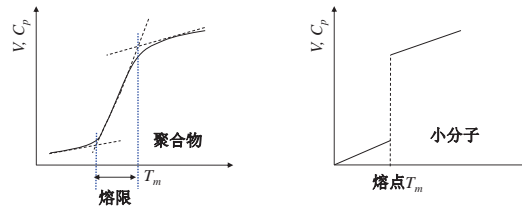
2017/3/29

高分子课程教学 授课：陈涛

1

区别：

- ①低分子晶体熔点几乎是一个常数；而结晶高聚物的熔化发生在一个较宽的温度范围内(熔限)，把**熔限终点**对应的温度叫**熔点**。



2017/3/29

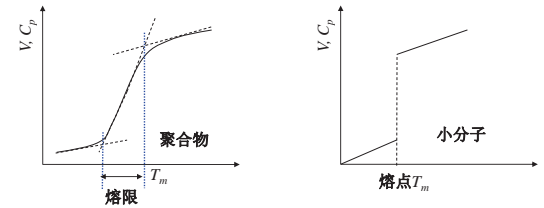
高分子课程教学 授课：陈涛

2

区别：

- ②低分子晶体在熔化过程中温度不变；结晶高聚物在熔限范围内，**边熔化边升温**。

原因：结晶高聚物中含有完善程度不同的晶体，不完善的晶体在较低的温度下熔化，完善的晶体在较高的温度下熔化，因而有一个温度范围。



2017/3/29

高分子课程教学 授课：陈涛

3

区别：

- ③低分子反复熔化和结晶，熔点固定；结晶高聚物的**熔点和熔限都受结晶温度的影响**：结晶温度低，熔限宽，熔点低；结晶温度高，熔限窄，熔点高。

较低温度下结晶时，分子链活动能力不强，形成的晶体较不完善，完善程度差别大，在较低温度下就易被破坏，所以熔点低，熔限也宽；较高温度下结晶，分子链活动性大，排列好，形成晶体较完善，完善程度差别也小，所以熔点高，熔限窄。

2017/3/29

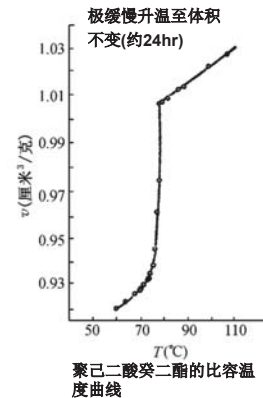
高分子课程教学 授课：陈涛

4

缓慢升温下，不完善晶体再结晶为较完善晶体，而完善晶体在较高温度和较窄温度范围内被熔融。

熔融时晶格解体，从长程有序转变为短程有序，这时的热力学函数如**焓、熵和体积**等发生**不连续变化**。

因此，结晶高聚物的熔融本质上属于**热力学一级相转变**，



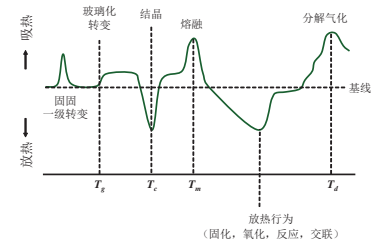
2017/3/29

高分子课程教学 授课：陈涛

5

2. 熔点的测试方法

原则上讲，结晶熔融时发生不连续变化的各种物理性质，如**密度、折光指数、比热、比容、折射率和透光性**等，都可以用来测定熔点。测定熔融过程中这些物理性质随温度的变化，转折处的温度就是熔点。**最常用的方法是DSC**。



2017/3/29

高分子课程教学 授课：陈涛

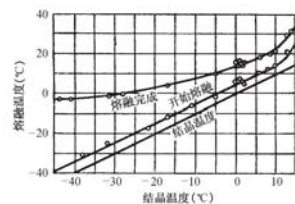
6

二. 影响聚合物熔点的因素

1. 结晶温度(crystallization temperature)

结晶温度低时，分子链活动受阻，形成的晶体不完善，不同晶粒之间的完善程度差别也大，所以熔点下降，熔限增宽。

结晶温度越高，结晶越完善，熔点越高，熔限越窄。



淬火通常使结晶高聚物的熔点下降和熔限增大，而退火处理则相反。

2017/3/29

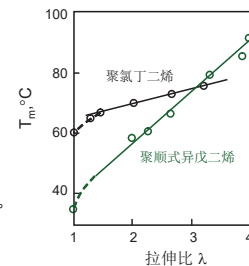
高分子课程教学 授课：陈涛

7

2. 拉伸

为了提高纤维强度，纤维的生产过程中通常要拉伸。**拉伸一方面提高结晶度，另一方面提高熔点**。

原因：拉伸使分子链在结晶之前取向排列，微观状态数减小，拉伸后的分子链结晶时 ΔS_m 变小，有利于熔点提高。



3. 压力

压力下结晶可以增加伸直链结构，使晶片变厚，晶体的完善性提高，有利于提高熔点，最大可升高100°C。

2017/3/29

高分子课程教学 授课：陈涛

8

4. 晶片厚度

从结晶完善的角度讲，**厚度增加意味着结晶更完善**，从而**熔点上升**。

$$T_m \text{ 与晶片厚度 } d \text{ 的关系 } T_m = T_m^0 \left(1 - \frac{2\sigma_e}{d \cdot \Delta h}\right)$$

其中： σ_e ：晶片表面能； Δh ：晶片单位面积的熔融热

T_m^0 晶片厚度为无穷大的熔点，常称为**平衡熔点**(equilibrium melting point)，远高于实际样品测定的熔点。

d 越小，结晶越不完善， T_m 越低。

$d \rightarrow \infty$ 时，晶体趋于非常完善， $T_m \rightarrow T_m^0$

2017/3/29

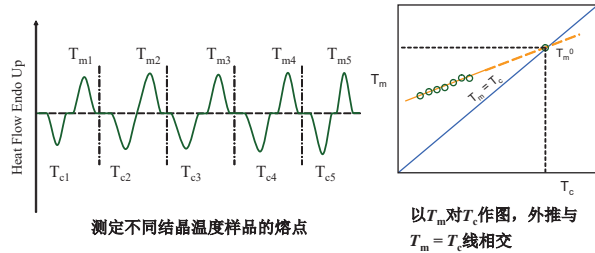
高分子课程教学 授课：陈涛

9

平衡熔点的测定方法

① Hoffman-Weeks作图法

思路：结晶温度越高，晶片越厚，越接近平衡态，熔点越高，与平衡熔点的距离越小，两个温度合二而一的温度就是平衡熔点



2017/3/29

高分子课程教学 授课：陈涛

10

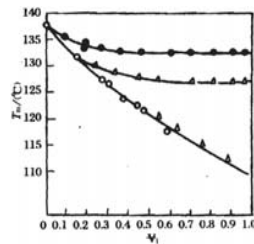
$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{R}{\Delta H_u} \cdot \frac{\bar{V}_u}{\bar{V}_1} (\chi_1 - \chi_1^2)$$

χ_1 ：高分子与稀释剂的相互作用参数。

溶解性好的稀释剂 χ_1 可为负值，溶解能力下降， χ_1 增大。

显然，稀释剂的溶解性越好，

χ_1 越小，熔点下降得越多。



聚乙稀-稀释剂体系关系曲线
稀释剂：●邻苯二甲酸丁酯；
▲邻硝基甲苯；○四氢索

2017/3/29

高分子课程教学 授课：陈涛

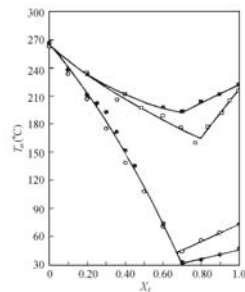
13

对于无规共聚物： $P \approx x_A$ ，就是结晶单元(A)的摩尔分数，

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = -\frac{R}{\Delta H_u} \cdot \ln x_A$$

共聚单元含量增加，熔点下降，直到一个恰当的组成，这时共聚物的两个组分的熔点相同，到达低共熔点。

无规共聚物的熔限比相应均聚物或嵌段共聚物宽。



典型无规聚酯、共聚酰胺的熔点与组成关系
黑圈图 对苯二甲酸和己二酸与乙二醇的共聚物；
圆图 对苯二甲酸和癸二酸与乙二醇的共聚物；
黑方块 己二酸和癸二酸与己二酸的共聚物；
方块 己二酸和己二酸与己内酰胺的共聚物

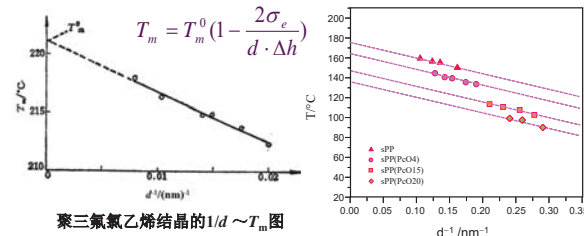
2017/3/29

高分子课程教学 授课：陈涛

16

② 晶片厚度外推法

用 $1/d$ 对 T_m 作图，可得一条直线，通过直线外推，从截距可求出高聚物的平衡熔点，由斜率求得表面能 σ_e



③ 热力学函数计算

查表：

$$T_m^0 = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0}$$

2017/3/29

高分子课程教学 授课：陈涛

11

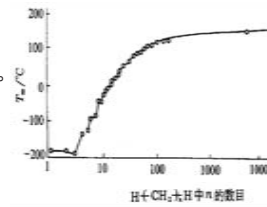
② 对分子链末端：

链端也可以当作杂，而分子量对熔点的影响有时也可以看作是杂质(端基)的影响，

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{R}{\Delta H_u} \cdot \frac{2}{P_n}$$

数均聚合度

显然，当分子量小时，端基浓度大， T_m 低；分子量越大， T_m 越高。当分子量大到某一临近值时，链末端效应可以忽略不计，此后 T_m 与分子量无关， T_m 趋于平衡值。



2017/3/29

高分子课程教学 授课：陈涛

14

5. 杂质

使熔点下降。加入的各种助剂、稀释剂、溶剂以及分子链的末端均看做杂质，造成熔点的降低符合以下规律：

① 对各种低分子稀释剂（包括增塑剂、未聚合单体及其它可溶性添加剂）

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{R}{\Delta H_u} \cdot \frac{\bar{V}_u}{\bar{V}_1} (\chi_1 - \chi_1^2) > 0$$

其中：

\bar{V}_1 ：小分子稀释剂的摩尔体积；

\bar{V}_u ：小分子稀释剂的体积分数。

\bar{V}_u ：高分子链重复单元的摩尔体积；

ΔH_u ：表示高分子链重复单元的摩尔熔融热。

2017/3/29

高分子课程教学 授课：陈涛

12

6. 共聚结构

当结晶聚合物的单体(A)和另一单体(B)共聚时，如果单体(B)本身不能结晶，或者本身虽能结晶，但不能排入原结晶聚合物的晶格中，形不成共晶，结晶熔点 T_m 与原结晶聚合物的平衡熔点的关系：

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = -\frac{R}{\Delta H_u} \cdot \ln P$$

ΔH_u 是每摩尔重复单元的熔融热。

P 代表共聚物中结晶单元持续增长的几率。

2017/3/29

高分子课程教学 授课：陈涛

15

7. 分子链结构

聚合物熔融的过程是热力学平衡过程，熔融自由能：

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T_m \Delta S_m = 0$$

与分子间作用力有关，分子间作用力越大，熔融焓变越大， T_m 越高。

$$\Rightarrow T_m = \frac{\Delta H_m}{\Delta S_m}$$

熔融前后分子混乱程度的变化，与分子链柔顺性有关，柔性越大，融化后的构象数越多，熔融焓变越大， T_m 越低。

提高熔点的两条途径：

降低分子链的柔顺性

增加分子间相互作用

2017/3/29

高分子课程教学 授课：陈涛

18

嵌段共聚物： $P \gg x_A$ ，有时甚至

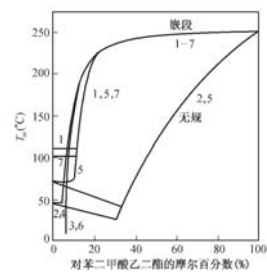
$P \rightarrow 1$ 熔点只有轻微下降。

对于嵌段或接枝共聚，如果各自的链段足够长，可出现代表各自链段晶体的两个结晶熔点，但它们比各自纯高聚物晶体熔点低。

交替共聚物： $P \ll x_A$ ， $P \rightarrow 0$ ，

熔点将发生急剧下降。

因此具有相同组成的共聚物，不同的序列分布，其熔点有很多差别。



聚对苯二甲酸乙二酯的几种嵌段共聚物的熔点组成关系

1. 聚丁二酸乙二酯；
2. 聚己二酸乙二酯；
3. 聚己二酸二甘醇酯；
4. 聚壬二酸乙二酯；
5. 聚癸二酸乙二酯；
6. 聚邻苯二甲酸乙二酯；
7. 聚间苯二甲酸乙二酯

2017/3/29

高分子课程教学 授课：陈涛

17

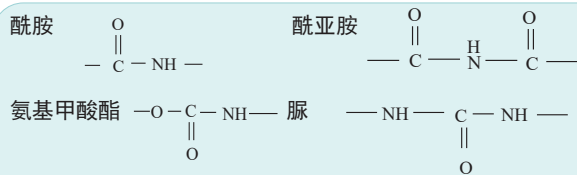
(1)增加分子间作用力,使 ΔH_m 增加

(内聚能 $\Delta E = \Delta H - RT$, $\Delta E \uparrow$, $\Delta H \uparrow$)

基本原则

A. 主链上引入极性基团

如:主链上可以引入以下基团,形成氢键使分子间作用力大幅度增加

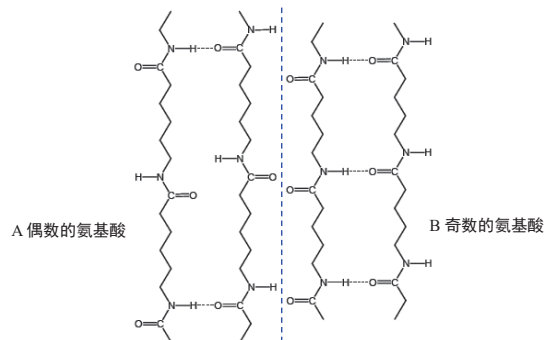


2017/3/29

高分子课程教学 授课:陈涛

19

对于 ω -氨基酸,偶数碳原子的熔点比奇数的低,因为偶数碳原子时形成半数氢键,奇数碳原子时可形成全部的氢键。



2017/3/29

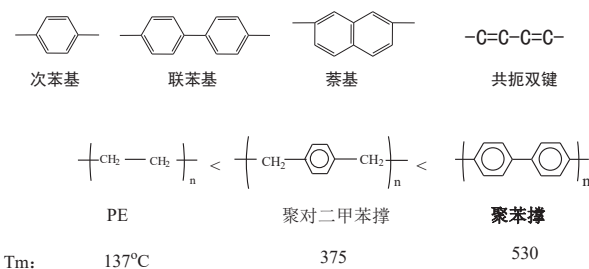
高分子课程教学 授课:陈涛

22

(2)增加分子链的刚性,使 ΔS 降低。

基本原则

A.主链上引入共轭双键,氢键或环状结构。



2017/3/29

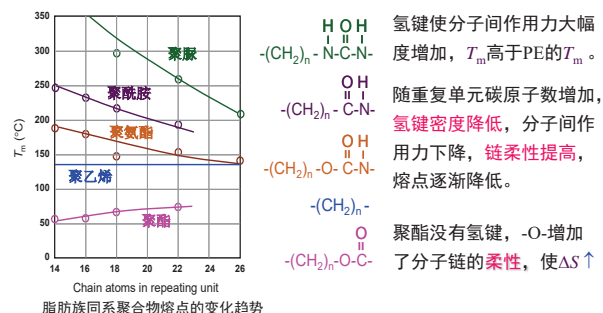
高分子课程教学 授课:陈涛

25

(a) 随重复单元长度的增加,熔点接近PE的熔点。

重复单元中主链碳原子数相同时,熔点顺序:

聚脲>聚酰胺>聚氨酯>PE>聚酯

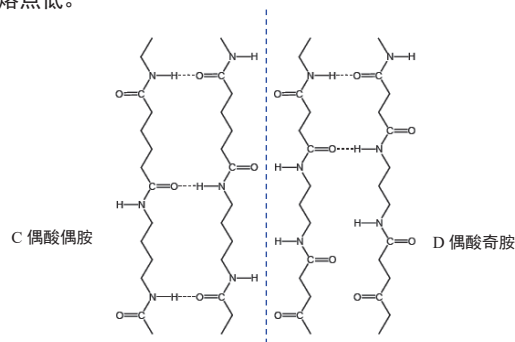


2017/3/29

高分子课程教学 授课:陈涛

20

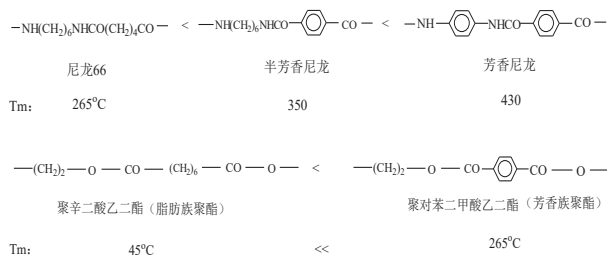
对于二元酸和二元胺缩高聚物,两者均为偶数则能全部形成氢键,两者均为奇数或偶数奇胺则只能形成部分氢键,故后者熔点低。



2017/3/29

高分子课程教学 授课:陈涛

23



可见主链上的苯环能特别有效地使链变僵硬,刚性增强,使结晶时 ΔS 减小, T_m 增大,远高于对应的饱和脂肪族聚合物。

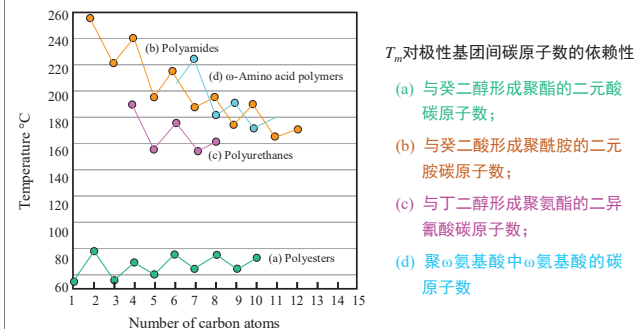
如主链中引入醚键、孤立双键等基团,分子链的柔顺性增加,使 T_m 下降,通常比聚乙烯低。

2017/3/29

高分子课程教学 授课:陈涛

26

(b) 熔点随重复单元长度的变化呈锯齿形变化。



T_m 对极性基团间碳原子数的依赖性

- (a) 与癸二醇形成聚酯的二元酸碳原子数;
- (b) 与癸二酸形成聚酰胺的二元胺碳原子数;
- (c) 与丁二醇形成聚氨酯的二元胺碳原子数;
- (d) 聚 ω -氨基酸中 ω -氨基酸的碳原子数

2017/3/29

高分子课程教学 授课:陈涛

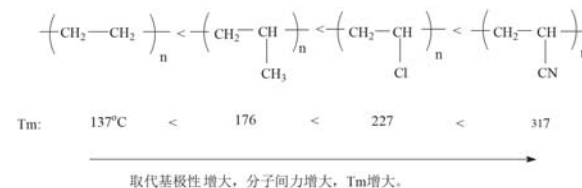
21

B.侧链上引入极性基团

—OH 、 —NH_2 、 —CN 、 —NO_2 、 —CF_3 等极性基团,可使分子间作用力增加,使熔点升高。

含有这些基团的高聚物的熔点都比聚乙烯高。

例如:



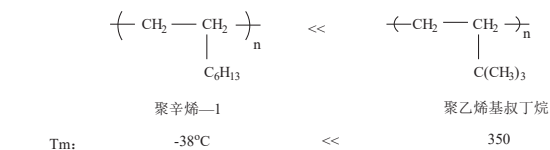
2017/3/29

高分子课程教学 授课:陈涛

24

B.侧链上引入庞大而刚性的侧基

体积越大,刚性越大,熔点越高。



叔丁基是个大而刚性的单元,位阻很大,使高分子主链僵化, T_m 提高

如果侧基柔顺,使晶体结构变的松散,则高聚物的熔点下降。

2017/3/29

高分子课程教学 授课:陈涛

27

C. 增加分子链的对称性和规整性

具有分子链对称性和规整性的聚合物，在熔融过程所发生的 ΔS 变化相对地较小，故具有较高的 T_m 。



对位芳族高聚物的熔点比相应的间位芳族的高。

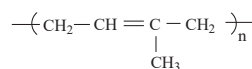
原因：对称的缘故，对位基旋转180度，使构象不变， ΔS 减小，所以 T_m 高；间位基转动后构象改变， ΔS 大，所以 T_m 低。

PTFE由于高度对称，结晶能力很强，又由于F的电负性很强，F原子之间斥力大，所以高分子链是刚性的，故 T_m 高，为327 °C。

$T_m > T_d$ （分解温度，250°C时开始分解，450°C时明显分解），因此PTFE在温度已达到分解温度时，还不能使之流动，所以不能用热塑性塑料的方法进行加工（只能用烧结的办法）。

等规PP的分子链在晶格中呈螺旋状构象，在熔融状态时仍能保持这种构象，因而熔融熵较小，故熔点较高。

构型：顺式 $T_m <$ 反式 T_m

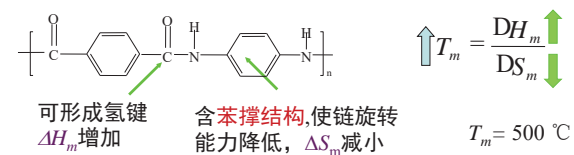


顺式： $T_m = 28^\circ\text{C}$ （天然橡胶）

反式： $T_m = 74^\circ\text{C}$ （不能作橡胶）

Kevlar fiber - 成功的范例（芳香尼龙）

聚**对**苯二甲酰**对**苯二胺(PPTA)



而聚**间**苯二甲酰**间**苯二胺的 T_m 仅为430°C。