

第六节 聚合物的取向

一. 高聚物的取向现象

1. 取向(orientation)

考察一个比链段、晶片或球晶大但又比整个材料小的区域，当该区中链段或晶片的轴向指向空间各个方面，则该区在宏观上是**各向同性**(isotropic)的或**随机取向**。

线性高分子充分伸展时，长径比相差极大(几百~几万倍)，这种结构上悬殊的不对称性使其在某些情况下很容易沿某个特定方向占优势平行排列。

2017/10/9

高分子课程教学 授课：陈涛

1

把聚合物在某种外力作用下，**分子链、链段**和结晶聚合物中的**晶粒**等结构单元**沿着外力方向择优排列**的现象称为**取向**。由此形成的有序结构称为**取向态结构**。

当样品中所有微区的取向方向相同，该样品为**均匀取向**。样品也可以是**非均匀取向**的。

取向后的高聚物将呈现出**各向异性**，在取向方向和垂直于取向方向上性能差别特别显著。

高聚物**取向的单元**可以是：分子链、链段、基团、晶粒、晶片或变形的球晶等。

2017/10/9

高分子课程教学 授课：陈涛

2

2. 取向态的特点

取向态是一定程度上的一**维或二维有序**

晶态结构是**三维有序**

取向态是热力学**非平衡态**

晶态是热力学平衡态

取向方向上原子之间的作用力以化学键为主，垂直取向方向原子之间的作用力以范德华力为主。

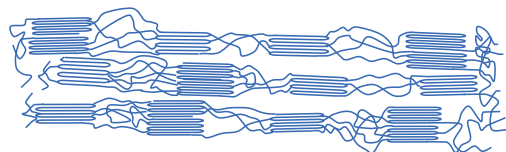
2017/10/9

高分子课程教学 授课：陈涛

3

3. 取向对性能的影响

(1)力学性能：抗张强度及挠曲疲劳强度在取向方向上大大增加，与取向方向垂直的方向上则降低。



(2)光学性能：光学双折射(birefringence)现象。

(3)热学性能： T_g 提高，结晶度增加，使用温度、密度提高。

(4)取向可诱导结晶，提高结晶速率

2017/10/9

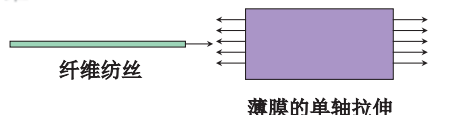
高分子课程教学 授课：陈涛

4

4. 取向的类型

(1) 单轴取向

取向单元在一维方向上择优排列，可通过对材料进行单向拉伸等方法来实现，在取向方向上主要是以化学链连接，力学性能很好，特别适用于只要求单方向上有很大强度的纤维纺丝生产中。



取向薄膜中分子链排列示意图
(单轴取向)

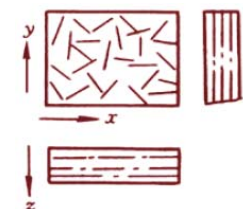
2017/10/9

高分子课程教学 授课：陈涛

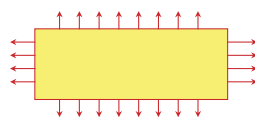
5

(2) 双轴取向

取向单元在**二维**平面上择优排列。可通过双向拉伸或吹塑等过程实现，广泛用于薄膜的生产，**取向方向为薄膜平面方向**，在平面上分子排列无序，是各向同性的（即在平面上各个方向都有原子与原子间的化学键存在），使薄膜在平面各个方向上的强度均有提高。



取向薄膜中分子链排列示意图
(双轴取向)



2017/10/9

高分子课程教学 授课：陈涛

6

二. 高聚物取向的机理

取向的过程是在外力作用下运动单元运动，形成有序结构的过程。必须克服高聚物内部的粘滞阻力，因而完成取向过程要一定的时间

1. 各种取向单元的取向机理

(1) 链段取向

通过单键内旋转引起的链段运动来完成，链段沿外场作用方向平行排列。在**玻璃化温度以上**就可进行。如：在高弹态下拉伸，整个分子链的排列仍然是杂乱无章的。



2017/10/9

高分子课程教学 授课：陈涛

7

(2) 分子链取向

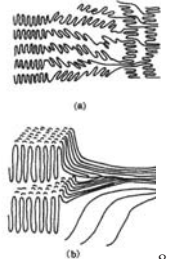
通过各链段的协同运动来完成，分子链均沿外场方向平行排列。只有当高聚物处在**粘流态下才能实现**。在粘流态下，外力可使整个分子链取向，但**链段可能没有取向**。



分子链取向

(3) 晶粒的取向

通过**晶区的破坏和重新排列**来完成，一般需**在外力作用下**进行。即伴随着晶片的倾斜、滑移过程，原有的折叠链晶片被拉伸破坏，重排为新的取向折叠链晶片、伸直链微晶或由球晶转变为微纤结构等。



2017/10/9

高分子课程教学 授课：陈涛

8

2. 非晶态高聚物的取向

有链段取向和分子取向两种可能，在**高弹态下只发生链段取向，不发生分子取向**。

在**粘流态下，两种都发生**，但链段受到的阻力比分子链受到的阻力小，所以外力作用时，**首先发生链段的取向**，然后才发生整个分子的取向。

2017/10/9

高分子课程教学 授课：陈涛

9

3. 晶态聚合物的取向

从**折叠链理论**出发，认为结晶高聚物受拉伸时，**首先是非晶区发生取向**，然后结晶发生变形，破坏，之后沿拉伸方向重新排列结晶，形成新的取向晶体。

从**Flory的无规线团**模型出发，人们认为非晶区部分分子链缠结非常厉害，分子运动困难，所以结晶高聚物受拉伸时**首先发生晶区结构的破坏**。

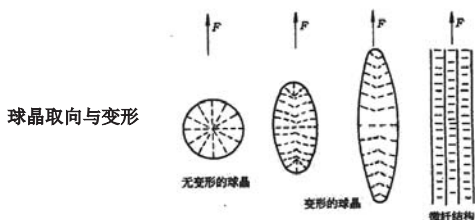
2017/10/9

高分子课程教学 授课：陈涛

10

实验现象：

结晶高聚物在拉伸中不仅发生晶粒取向，晶体的内部也发生变化。拉伸处于弹性形变阶段时，球晶被拉成椭球形。继续拉伸，球晶则变成带状结构。球晶形变过程中，组成球晶的片晶平面发生倾斜，晶面滑移和转动，甚至晶片产生裂纹、碎成若干个片断，最终形成新的取向结晶结构。



2017/10/9

高分子课程教学 授课：陈涛

11

4. 解取向

取向的逆过程，就是通过分子热运动**由取向态到无序化**的过程。**取向过程**是一种分子的有序化过程，是**热力学不平衡态**；而**解取向过程**的热运动却使分子趋向紊乱，无序是**热力学平衡态**。

解取向也有链段解取向和分子链的解取向。在高弹态下，拉伸可使链段取向，但外力去除后，链段就自发解取向，恢复原状。在粘流态下，外力可使分子链取向，但外力去除，分子链就自发解取向。

取向过程快的，解取向速度也快，因此发生解取向时，**链段解取向将比分子解取向先发生**。

2017/10/9

高分子课程教学 授课：陈涛

12

5. 取向态的稳定

取向后冻结相应单元的运动。

如在 T_f 以上取向后，迅速冷到 T_f 以下，可使分子链的取向态稳定；在 T_g 以上取向后，冷到 T_g 以下可以稳定链段的取向。

这种“冻结”仍然是热力学非平衡态，只有相对稳定性，时间长了、温度升高或被溶剂溶胀时，仍有发生自发解取向。

结晶聚合物的取向态比非晶聚合物的取向态稳定，因为这种稳定性是靠取向的晶粒来维持的，在晶格破坏之前，解取向是无法发生的。因此，在温度低于 T_m 的条件下可以长时间保持结晶高聚物的取向态结构。

2017/10/9

高分子课程教学 授课：陈涛

13

6. 取向函数 F (Hermans取向因子)

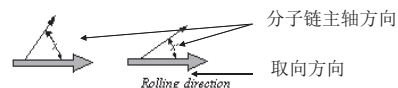
(1) 取向度(degree of orientation)

聚合物的取向程度用取向函数 F 来表示。

在高聚物单轴取向的情况下，取向度 F 定义为：

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

θ 为分子链主轴与取向轴（取向方向）的夹角



取向角 θ 示意图

2017/10/9

高分子课程教学 授课：陈涛

14

对于理想的单轴取向，在取向轴方向

$$\bar{\theta} = 0, \quad \overline{\cos^2 \theta} = 1 \Rightarrow F = 1$$

在垂直于取向轴方向

$$\bar{\theta} = 90, \quad \overline{\cos^2 \theta} = 0 \Rightarrow F = -0.5$$

完全无规取向

$$F = 0, \quad \overline{\cos^2 \theta} = \frac{1}{3} \Rightarrow \bar{\theta} = 54^\circ 44'$$

实际材料，介于0-1之间。

2017/10/9

高分子课程教学 授课：陈涛

15

(2) 测定取向度的方法

光学双折射法(Birefringence anisotropic method)

声波传播法(Sound velocity method)

广义X射线衍射(Wide-angle X-ray diffraction)

红外二向色性法(Infrared Dichroism)

偏振荧光法等。

2017/10/9

高分子课程教学 授课：陈涛

16

A. 声速法

基本原理：

声速沿分子链的传播速度 \gg 链间的传播速度

$$F = 1 - \left(\frac{C_r}{C}\right)^2$$

\nearrow 声波在完全未取向聚合物中的传播速度
 \searrow 待测聚合物取向方向上的传播速度

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

得到的是晶区和非晶区的平均取向度，由于声波在高聚物中的波长较大，该方法反映的只是分子链取向的情况。

2017/10/9

高分子课程教学 授课：陈涛

17

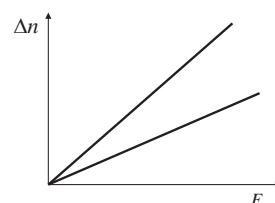
B. 双折射法

平行和垂直于参考方向的折光指数分别为 $n_{//}$ 和 n_{\perp} ，则称为双折射(率) $\Delta n = n_{\perp} - n_{//}$

取向因子 F 与双折射 Δn 成正比： $F = \frac{\Delta n}{\Delta n_{\max}} = \frac{n_{//} - n_{\perp}}{n_{//}^0 - n_{\perp}^0}$

$$\Delta n = \Delta n_{\max} F$$

Δn_{\max} 为理论上的双折射最大值，
 可视为比例系数，往往从经验上得到。测得的取向度与晶区和非晶区的总取向度有关，反映的是链段的取向。



2017/10/9

高分子课程教学 授课：陈涛

18

三. 取向研究的应用

1. 合成纤维的生产

合成纤维生产中, 广泛采用牵伸工艺(单轴拉伸)来提高纤维的强度。

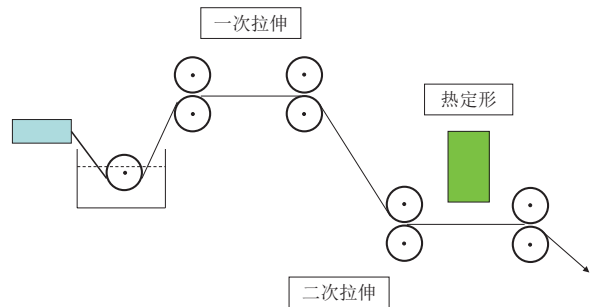
如未取向尼龙, 拉伸强度: $700-800\text{kg/cm}^2$, 而取向后的强度达 $4700-5700\text{kg/cm}^2$ 。

但是, 取向后, 纤维的断裂伸长率下降很多, 这是由于取向过度, 分子排列过于规整, 从而使纤维失去弹性变脆。一般纤维要求10-20%的弹性伸长。

Q: 怎样保证纤维既有较高的强度又有较好的弹性?

为了使纤维同时具有这两种性能, 在加工时, 用慢的取向过程使整个高分子链取向, 而后再用快的过程使链段解取向。

“热处理”又称为“热定型”, 就是在很短的时间内用热空气或水蒸汽吹一下, 使链段解取向, 还可减小沸水收缩率。



2017/10/9

高分子课程教学 授课: 陈涛

19

2017/10/9

高分子课程教学 授课: 陈涛

20

2. 薄膜的生产

例1: 薄膜可单轴取向。目前广泛使用的包扎绳用的全同PP, 是单轴拉伸薄膜, 拉伸方向十分结实(原子间化学键), Y方向上十分容易撕开(范氏力)。



例2: 薄膜厂应用的双轴拉伸工艺: 将熔化挤出的片状在适当的温度下沿相互垂直的两个方向同时拉伸(电影胶片的片基, 录音、录像的带基)

性能特点: 双轴取向后薄膜不存在薄弱方向, 可全面提高强度和耐褶性, 而且由于薄膜平面上不存在各向异性, 存放时不发生不均匀收缩, 不会造成影像失真。



2017/10/9

高分子课程教学 授课: 陈涛

21

3. 塑料的吹塑

将熔化的物料挤出成管状, 同时压缩空气由管芯吹入, 使管状物料迅速胀大, 厚度减小而成薄膜(PE, PVC薄膜)

◆战斗机座舱罩——取向有机玻璃。未取向的有机玻璃是脆性的, 经不起冲击。加工时利用热空气吹压平板成穹顶, 使材料发生双轴取向, 强度提高。

◆ABS生产安全帽



有机玻璃飞机舱罩的成型示意图



2017/10/9

高分子课程教学 授课: 陈涛

22

ABS生产安全帽, 也采用真空成型(先挤出生成管材, 再将管材放到模具中吹塑成型)获得制品。各种中空塑料制品(瓶, 箱, 油桶等)采用吹塑工艺成型, 也包含通过取向提高制品强度的原理

PVC热收缩包装膜(电池外包装用得最多)具有受热而收缩的特点, 特点是强度高, 透明性好, 防水防潮, 防污染, 绝缘性好, 用它作包装材料, 不仅可以简化包装工艺, 缩小包装体积, 而且由于收缩后的透明薄膜裹紧被包物品, 能清楚的显示物品色泽和造型, 故广泛使用商品包装。

课堂讨论



2017/10/9

高分子课程教学 授课: 陈涛

23

2017/10/9

高分子课程教学 授课: 陈涛

24

1. 合成纤维在热定型前，尺寸和性能不稳定，为什么？影响热定型效果的主要因素是什么？
2. 与低分子比较，讨论高分子取向态的特点；并说明取向在 高分子材料应用上的意义，在生产上实施高分子材料取向的方法及其简单原理。
3. PVC热收缩包装膜(电池外包装用得最多)利用了 什么原理？