

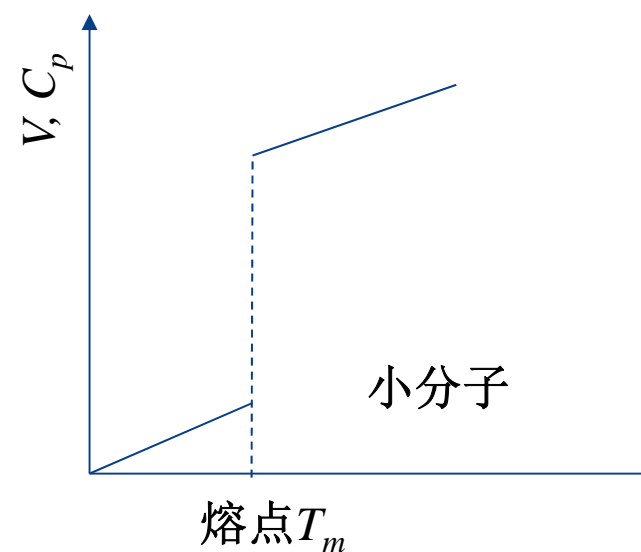
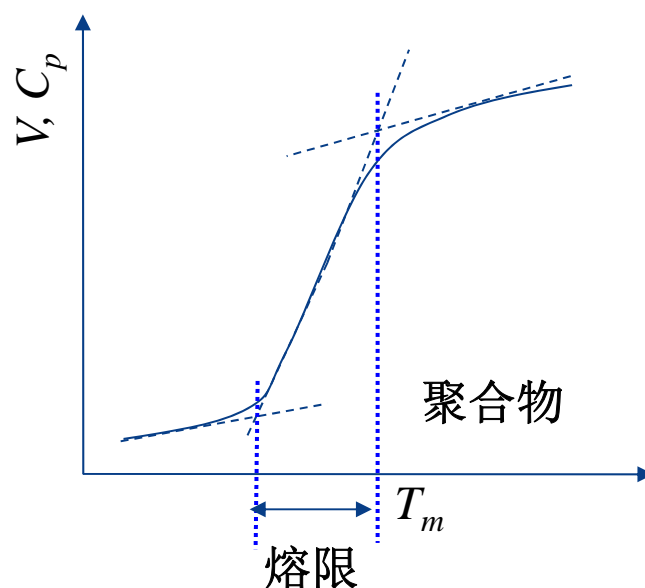
第四节 结晶聚合物的熔融和熔点

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。

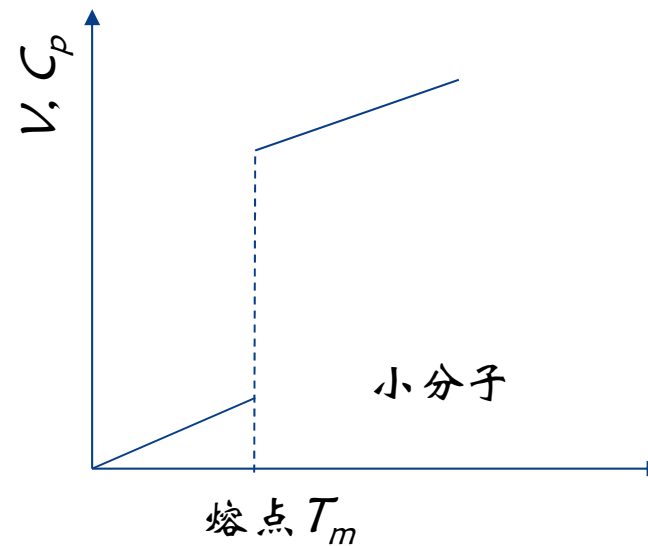
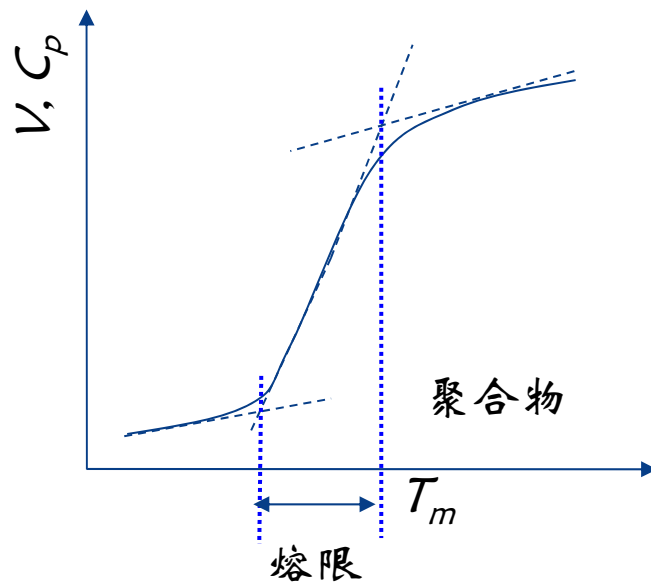


区别:

① 低分子晶体: 熔点几乎是一个常数;

结晶高聚物: 熔化发生在一个较宽的温度范围内(熔限)

熔限终点对应的温度叫熔点

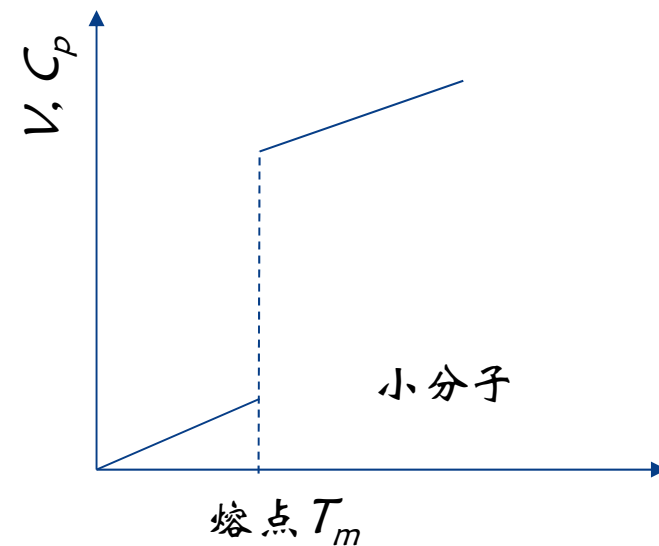
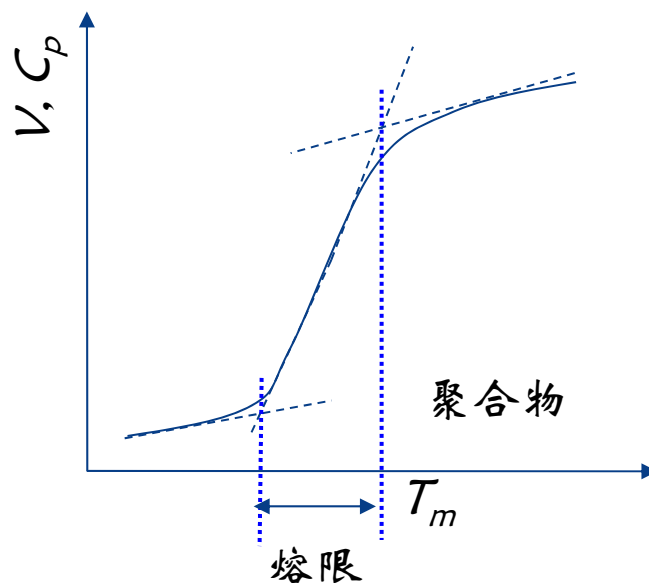


区别:

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。



区别：

③**低分子**：反复熔化和结晶，熔点固定；

结晶高聚物：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

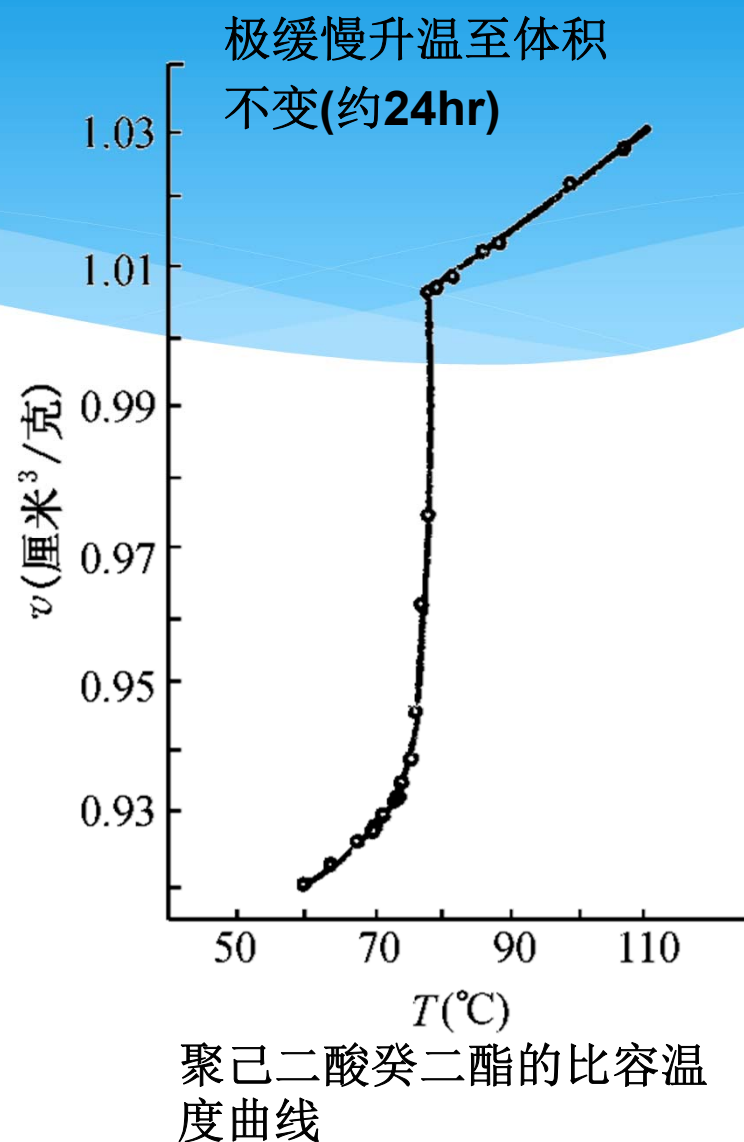
较低温度下结晶：分子链活动能力不强，形成的晶体较不完善，完善程度差别大，在较低温度下就易被破坏，所以熔点低，熔限也宽；

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。

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。

结晶高聚物的熔融本质上属于热力学一级相转变

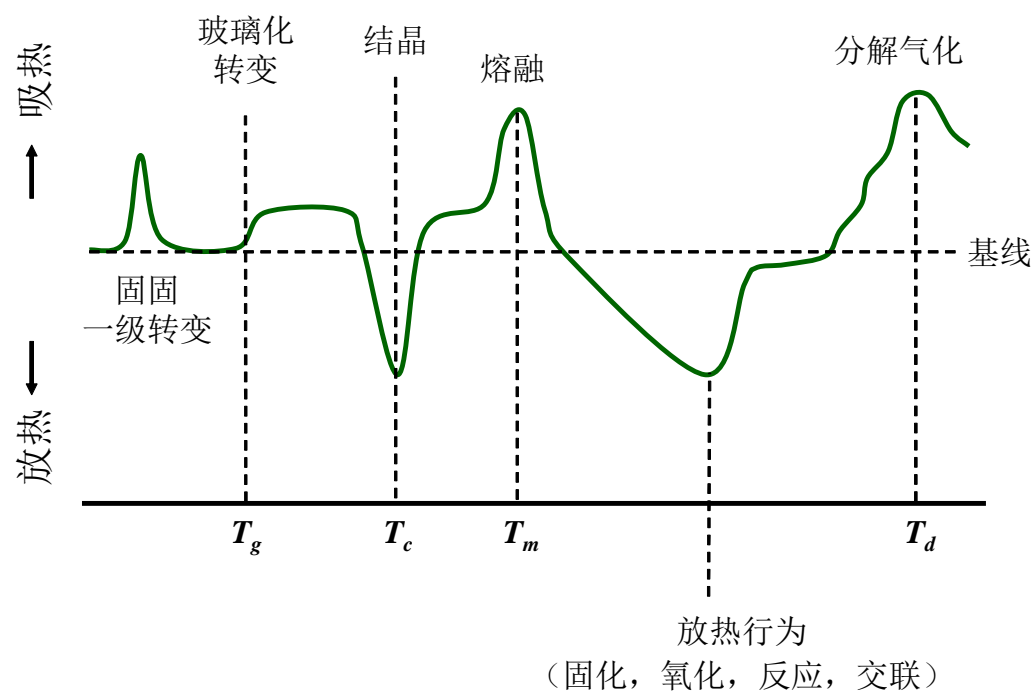


2. 熔点的测试方法

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



二. 影响聚合物熔点的因素

聚合物熔融的过程是热力学平衡过程，熔融自由能：

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

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

与分子间作用力有关，分子间作用力越大，熔融焓越大

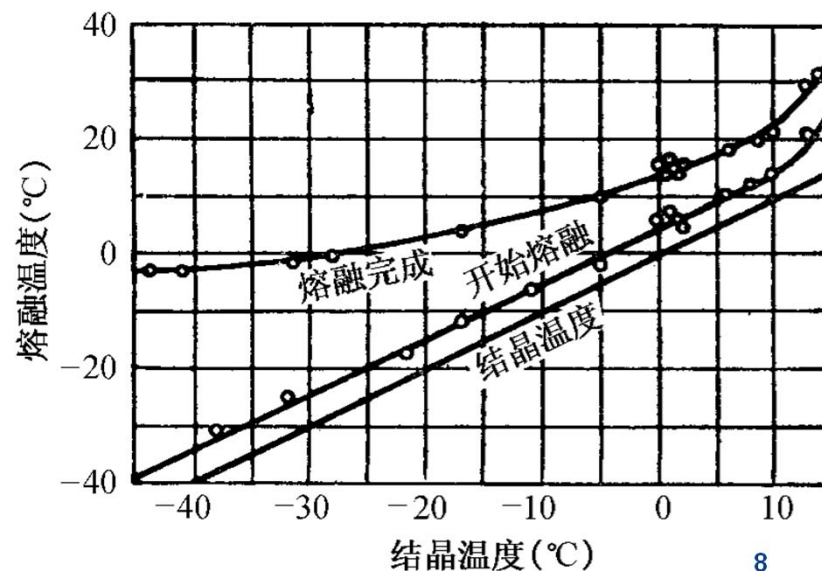
与分子链柔顺性有关，柔性越大，熔融熵越大

1. 结晶温度 (crystallization temperature)

结晶温度的高低影响高分子链的运动能力，从而影响它们排入晶格时的状态。

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

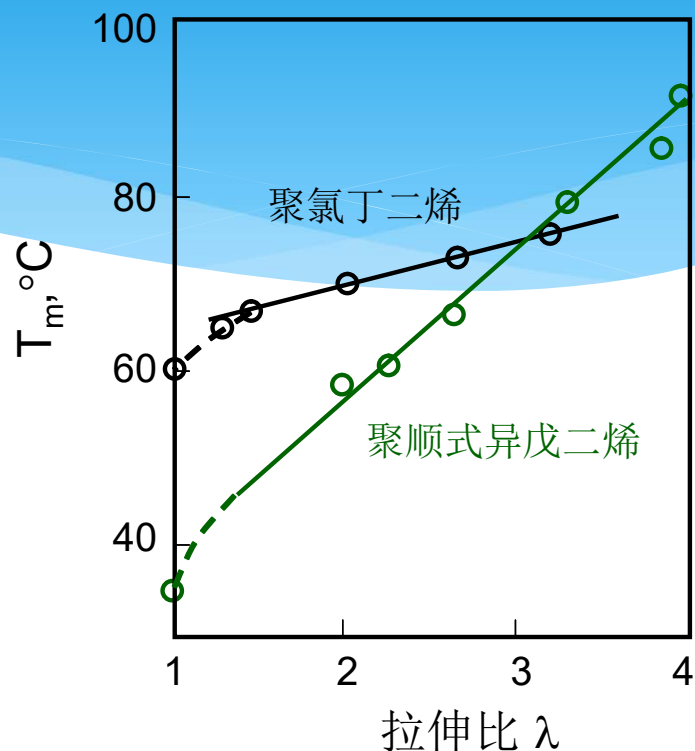


淬火通常使结晶高聚物的熔点下降和熔限增大，而退火处理则相反。

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 $^{\circ}\text{C}$ 。

4. 晶片厚度

结晶完善的角度：厚度增加意味着结晶更完善，从而熔点上升。

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

d : 晶片厚度; 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，远高于实际样品测定的熔点

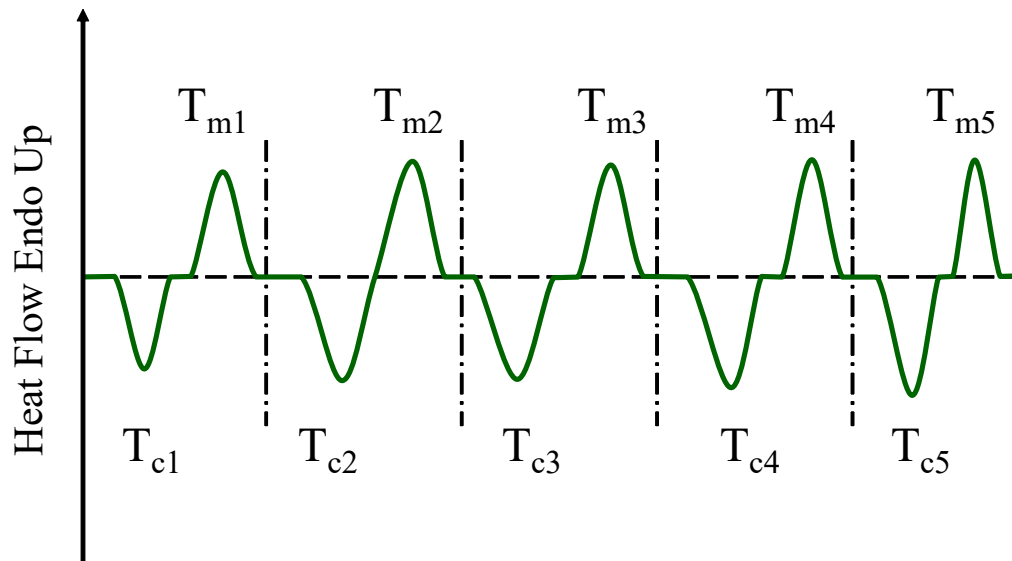
d 越小，结晶越不完善， T_m 越低。

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

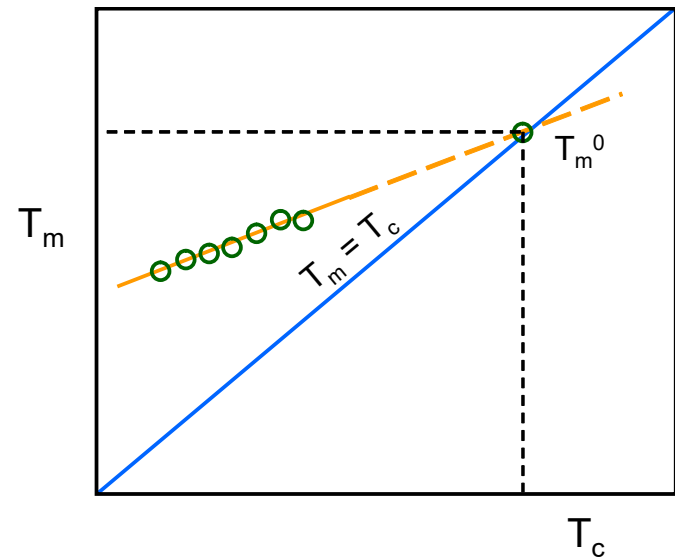
平衡熔点的测定方法

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



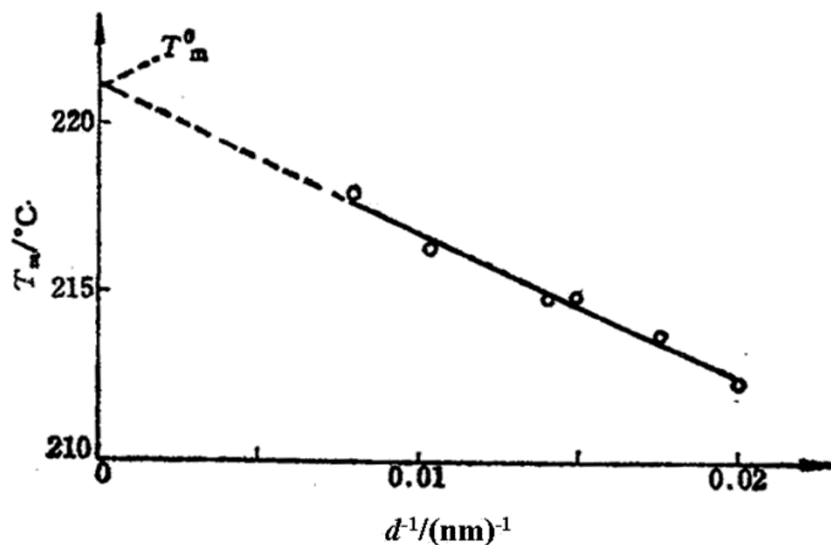
测定不同结晶温度样品的熔点



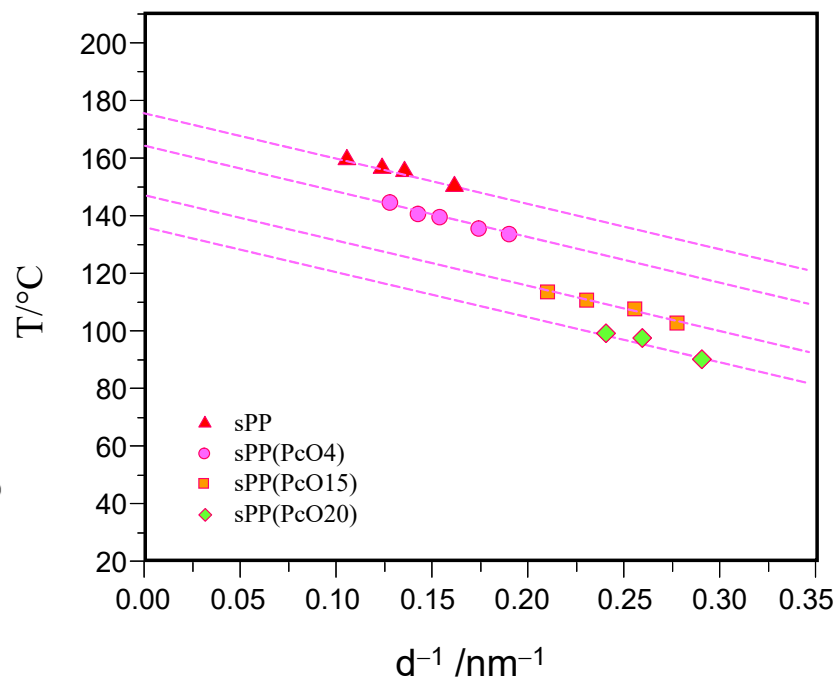
以 T_m 对 T_c 作图，外推与
 $T_m = T_c$ 线相交

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



聚三氟氯乙烯结晶的 $1/d \sim T_m$ 图



③ 热力学函数计算

查表：

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

5. 杂质

使熔点下降。加入聚合物中的各种助剂、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)

其中：

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

\tilde{V}_1 : 小分子稀释剂的摩尔体积；

\tilde{V}_1 : 小分子稀释剂的体积分数。

\tilde{V}_u : 高分子链重复单元的摩尔体积；

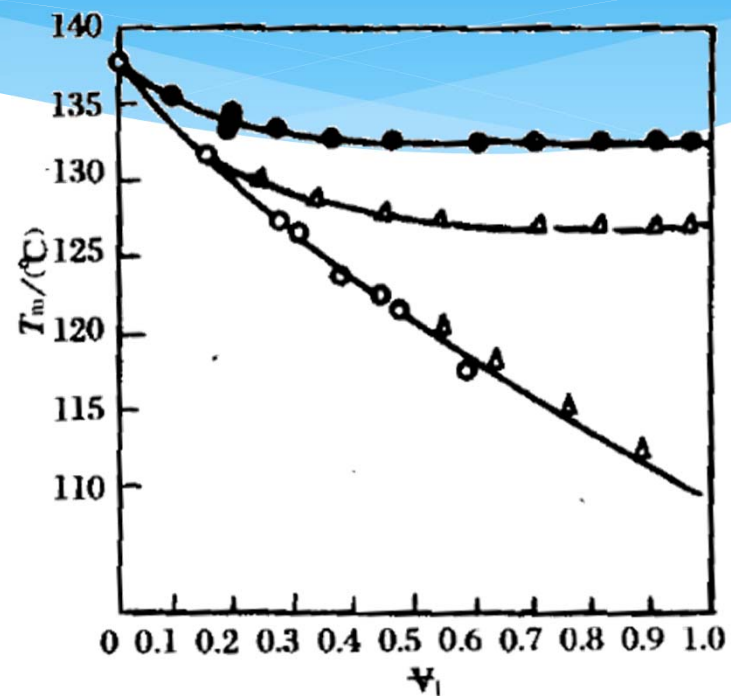
ΔH_u : 表示高分子链重复单元的摩尔熔融热。

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

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。

稀释剂的溶解性越好， χ_1 越小，熔点下降得越多。



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

②对分子链末端

链端也可以当作杂质，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，

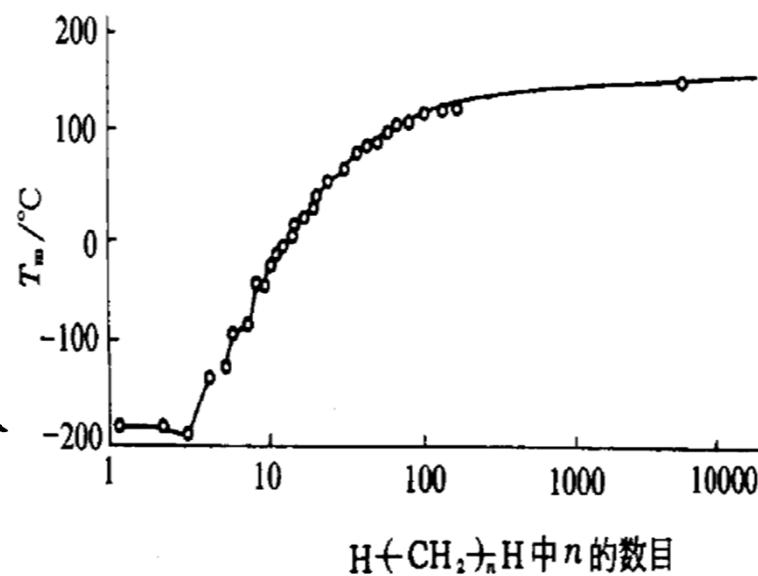
$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{R}{\Delta H_u} \cdot \frac{2}{P_n}$$

数均聚合度

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。



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：

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

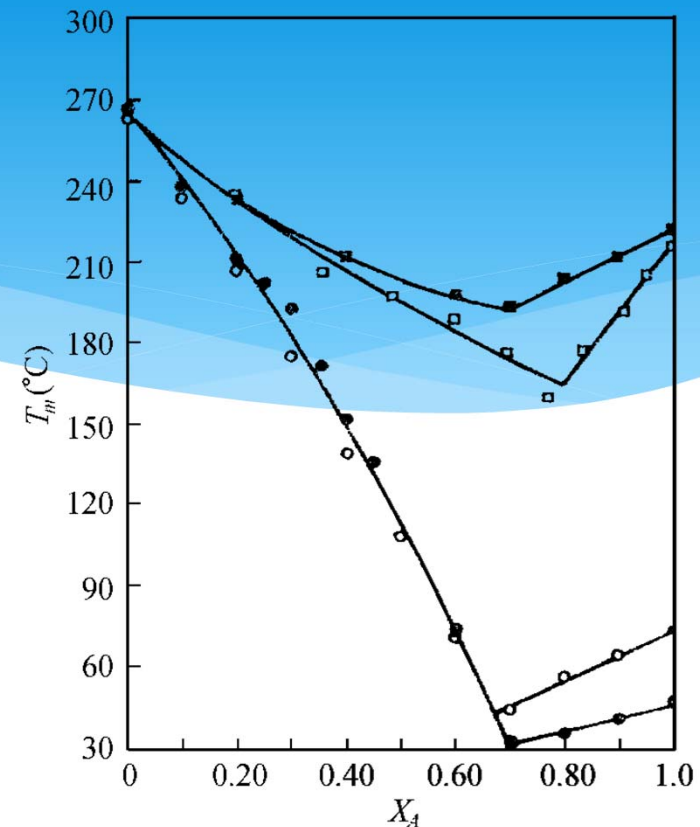
ΔH_u 是每摩尔重复单元的熔融热。

P 代表共聚物中结晶单元持续增长的几率。

- * 无规共聚物: $P \equiv x_A$, 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。



典型无规共聚酯、共聚酰胺的熔点与组成关系
 黑圆圈 对苯二甲酸和己二酸与乙二醇的共聚物;
 圆圈 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胺的共聚物;
 方块 己二酸和己二胺与己内酰胺的共聚物

7. 分子链结构

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

熔融熵 ΔS_m 为熔融前后分子混乱程度的变化，与分子间链柔顺性有关。分子链的柔顺性越大，融化后的构象数越多，则融化过程中的 ΔS_m 越大，则 T_m 越低

熔融热焓 ΔH_m 与分子间作用力强弱有关。如果分子间的相互作用越强，则熔融过程中的 ΔH_m 越大， T_m 越高。

要提高熔点有两条途径：

- * 分子链的柔顺性 \downarrow ， $\Delta S_m \downarrow$ ， $T_m \uparrow$
- * 分之间相互作用 \uparrow ， $\Delta H_m \uparrow$ ， $T_m \uparrow$

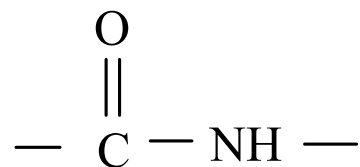
(1) 增加分子间作用力, 使 ΔH_m 增加 (内聚能 $\Delta E = \Delta H - RT$, $\Delta E \uparrow$, $\Delta H \uparrow$)

基本原则

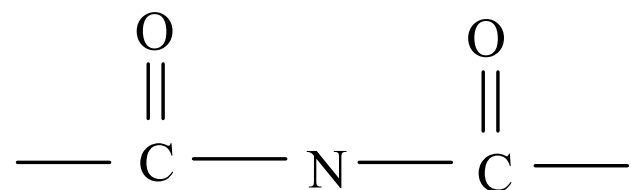
A. 主链上引入极性基团

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

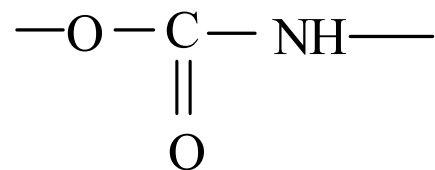
* 酰胺



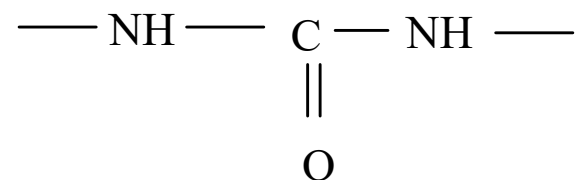
酰亚胺



* 酯基甲酸酯



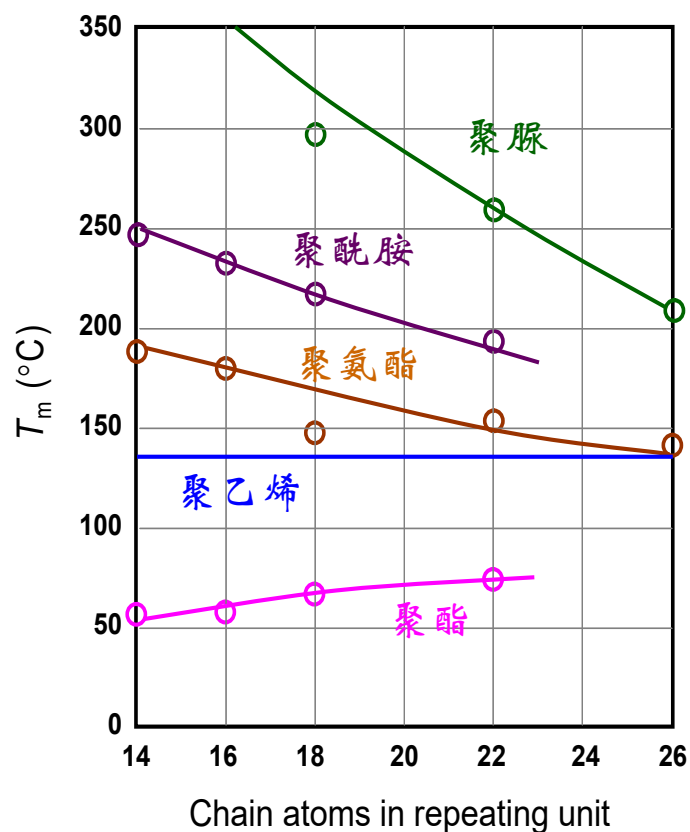
脲



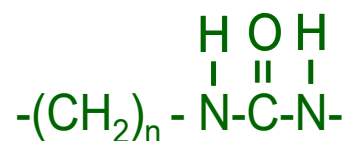
(a) 随重复单元长度的增加，熔点接近PE的熔点

重复单元中主链碳原子数相同时，熔点顺序：

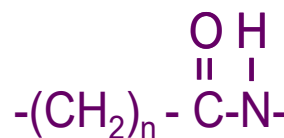
聚脲 > 聚酰胺 > 聚氨酯 > PE > 聚酯



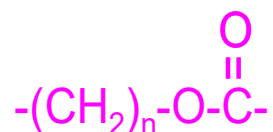
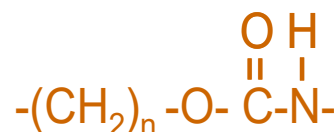
脂肪族同系聚合物熔点的变化趋势



氢键使分子间作用力大幅度增加， T_m 高于PE的 T_m 。

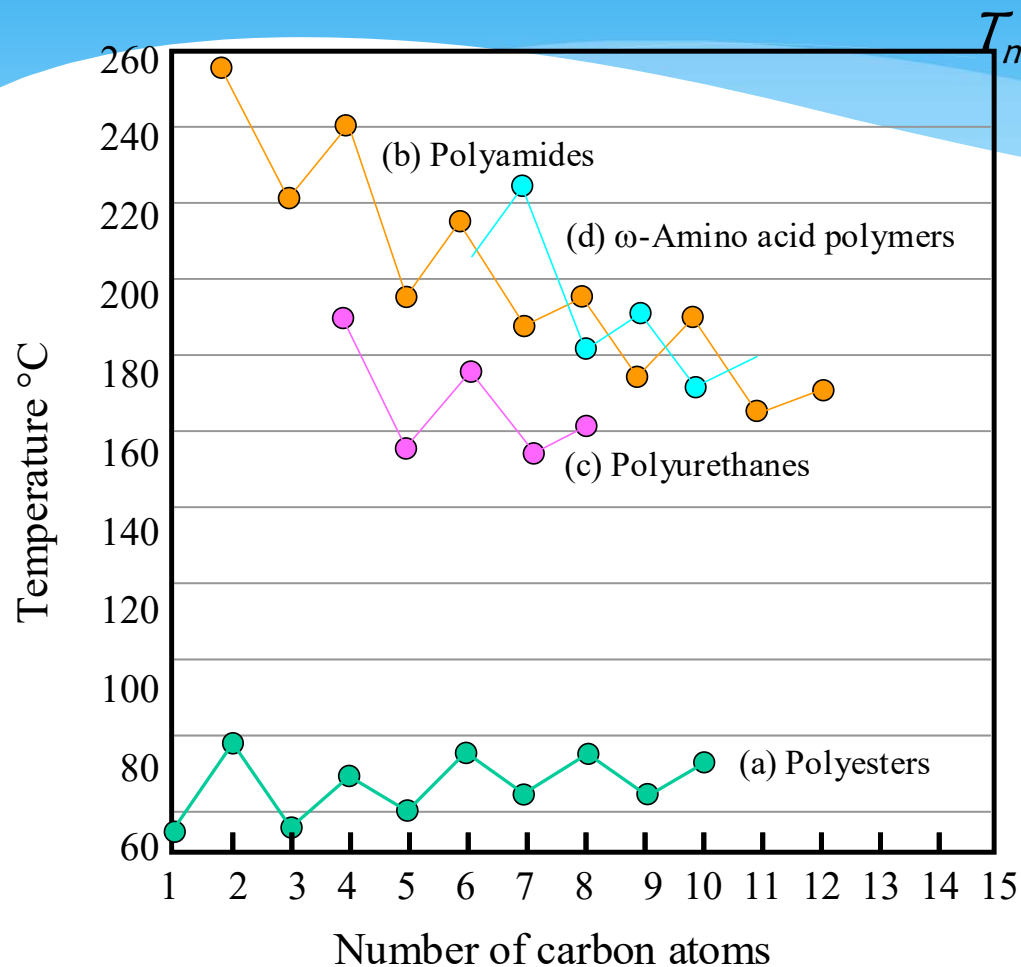


随重复单元碳原子数增加，氢键密度降低，分子间作用力下降，链柔性提高，熔点逐渐降低。



聚酯没有氢键，-O-增加了分子链的柔性，使 $\Delta S \uparrow$

(b) 熔点随重复单元长度的变化呈锯齿形变化



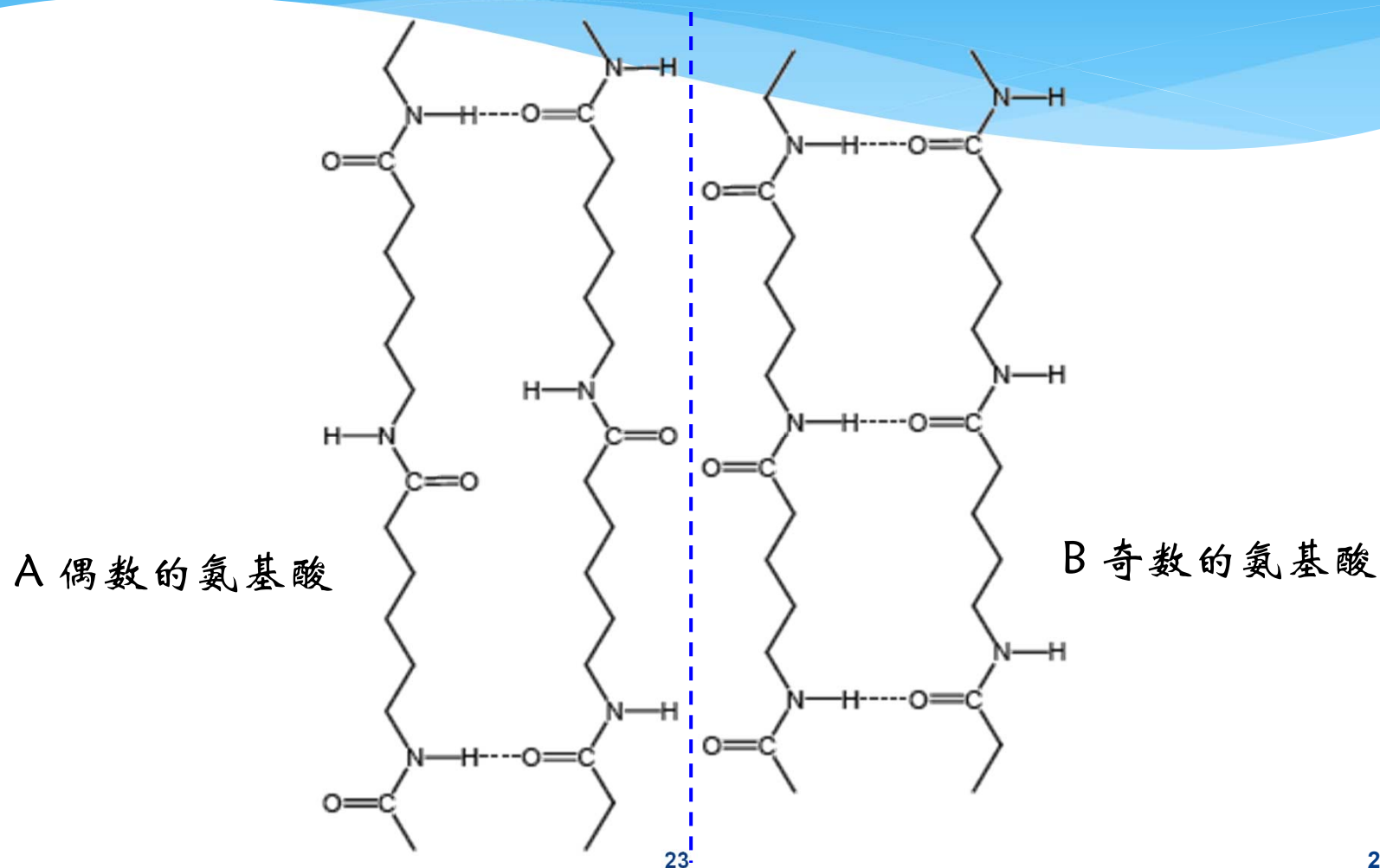
(a) 与癸二醇形成聚酯的二
元酸碳原子数；

(b) 与癸二酸形成聚酰胺的
二元胺碳原子数；

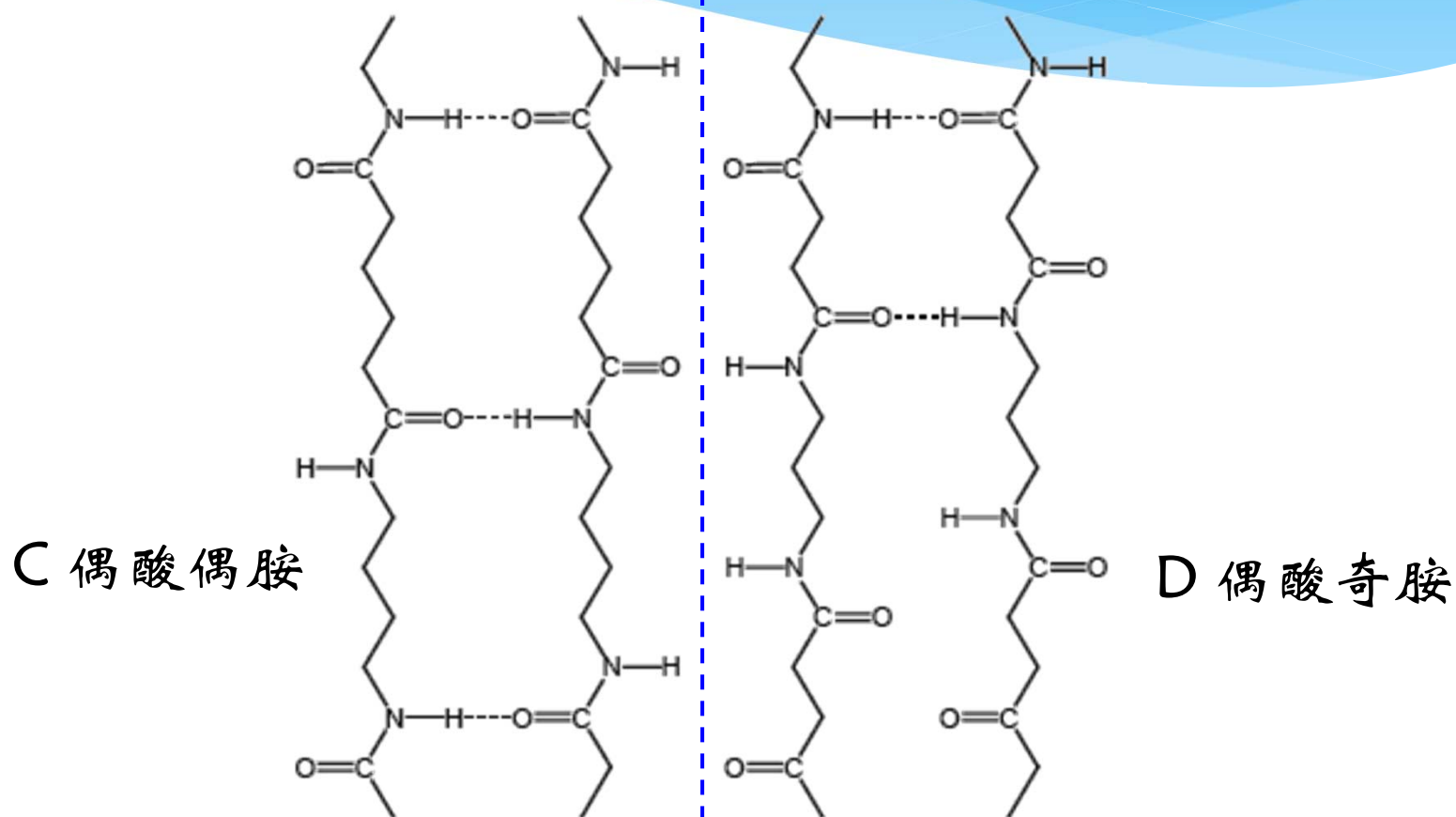
(c) 与丁二醇形成聚氨酯的
二异氰酸碳原子数；

(d) 聚 ω 氨基酸中 ω 氨基酸
的碳原子数

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。



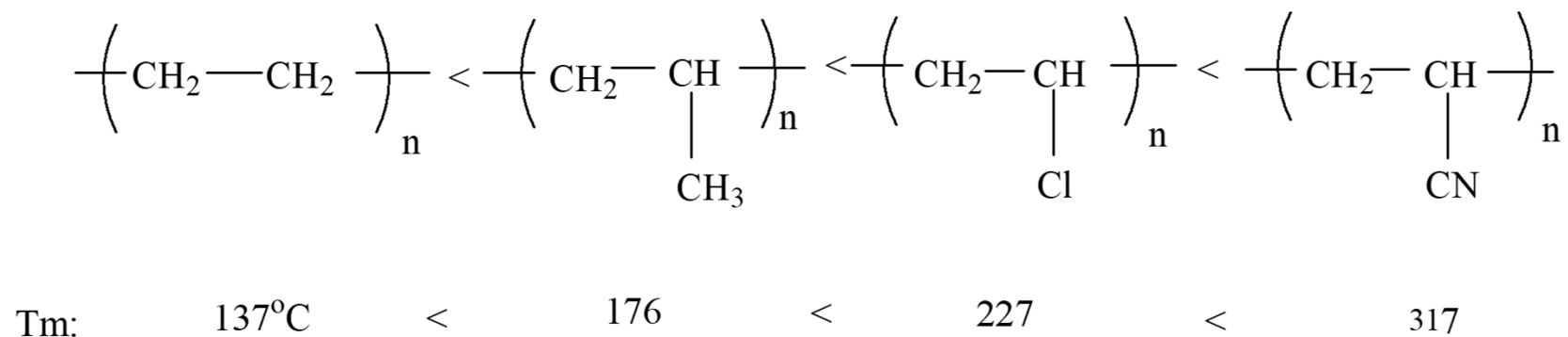
对于二元酸和二元胺缩高聚物，两者均为偶数则能全部形成氢键，两者均为奇数或偶酸奇胺则只能形成部分氢键，故后者熔点低。



B.侧链上引入极性基团

—OH、—NH₂、—CN、—NO₂、—CF₃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：

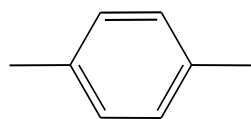


取代基极性增大，分子间力增大，T_m增大。

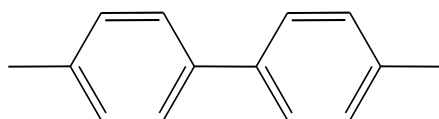
(2) 增加分子链的刚性，使 ΔS 降低。

基本原则

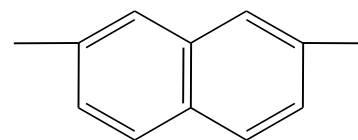
A. 主链上引入共轭双键，氢键或环状结构。



次苯基



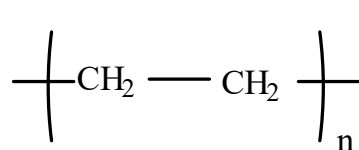
联苯基



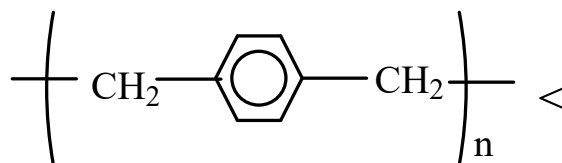
萘基



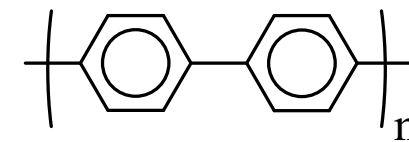
共扼双键



PE



聚对二甲苯撑



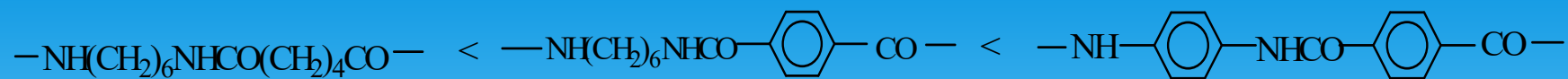
聚本撑

Tm:

137°C

375

530



尼龙66

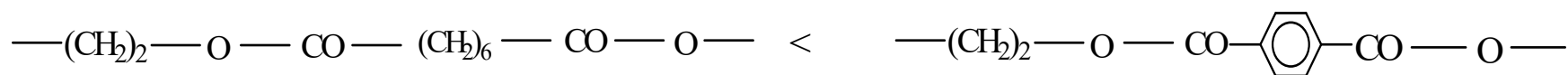
半芳香尼龙

芳香尼龙

T_m: 265°C

350

430



聚辛二酸乙二醇酯（脂肪族聚酯）

聚对苯二甲酸乙二醇酯（芳香族聚酯）

T_m: 45°C

<<

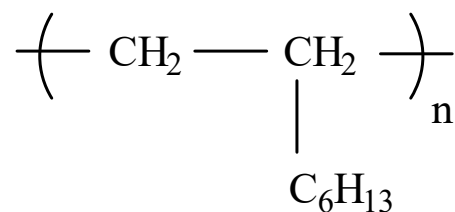
265°C

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链聚合物。

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。

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。

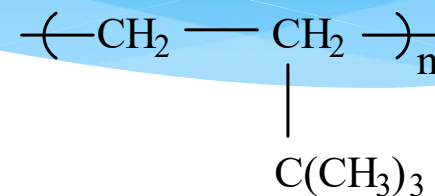
*



聚辛烯—1

T_m: -38°C

<<



聚乙烯基叔丁烷

<<

350

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。

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 。



PET

T_m : 267°C



聚间苯3二甲酸乙二醇酯

240°C

对位芳族高聚物的熔点比相应的间位芳族的高。

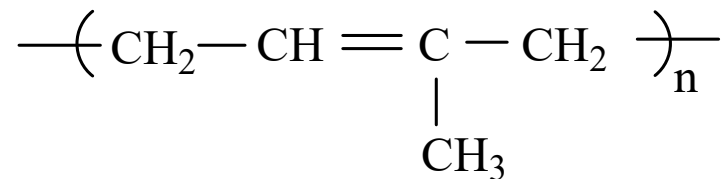
原因：对称的缘故，对位基旋转180度，使构象不变， ΔS 减小，所以 T_m 高；间位基转动后构象改变， ΔS 大，所以 T_m 低。

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℃。

$T_m > T_d$ （分解温度，250℃时开始分解，450℃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

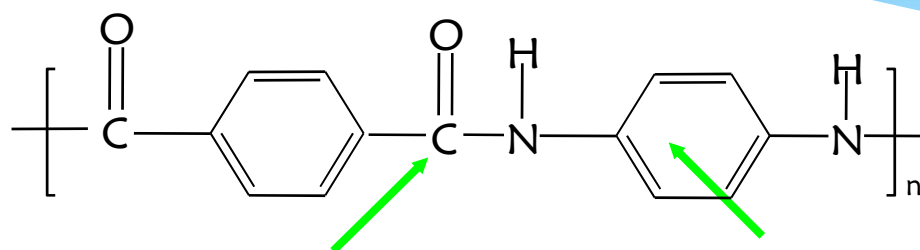


顺式： $T_m = 28^\circ\text{C}$ （天然橡胶）

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)



可形成氢键
 ΔH_m 增加

含苯撑结构,使链旋转
能力降低, ΔS_m 减小

$$\uparrow T_m = \frac{\Delta H_m \uparrow}{\Delta S_m \downarrow}$$

$$T_m = 500^\circ\text{C}$$

聚间苯二甲酰间苯二胺的 T_m 仅为 430°C

思考与讨论

1. 如何理解聚乙烯熔融时的热焓变化值比聚四氟乙烯高，而熔点比聚四氟乙烯低。

(聚乙烯的 $\Delta H = 728 \text{ cal/mol}$)