



中国科学技术大学

UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA

高聚物部分结晶形态



主讲:朱平平

结晶形态:由微观结构堆砌而成的晶体外形

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。单晶的特点：一定外形、长程有序。

多晶:

由无数微小的单晶体无规则地聚集而成的晶体物质。



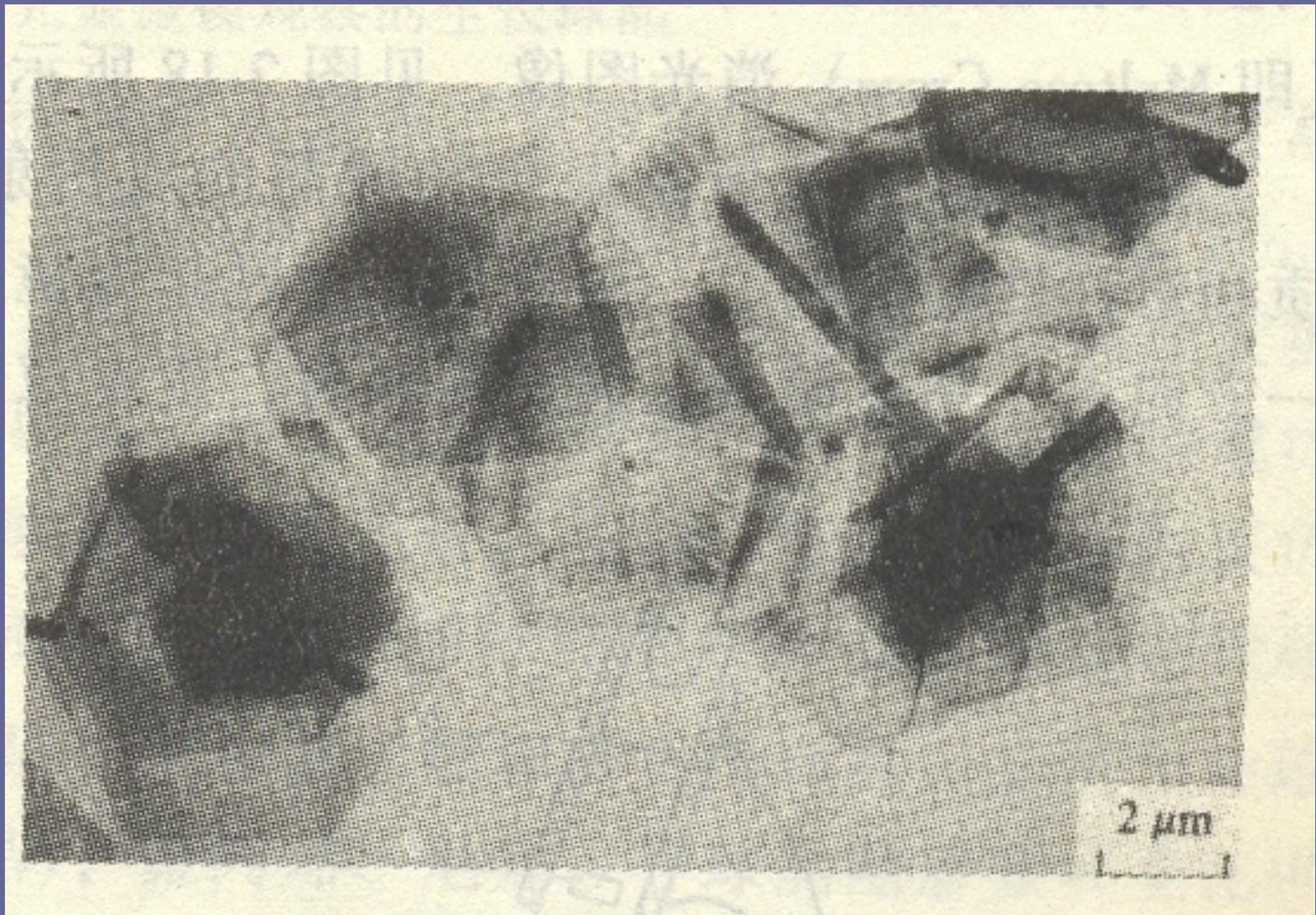
电镜照片



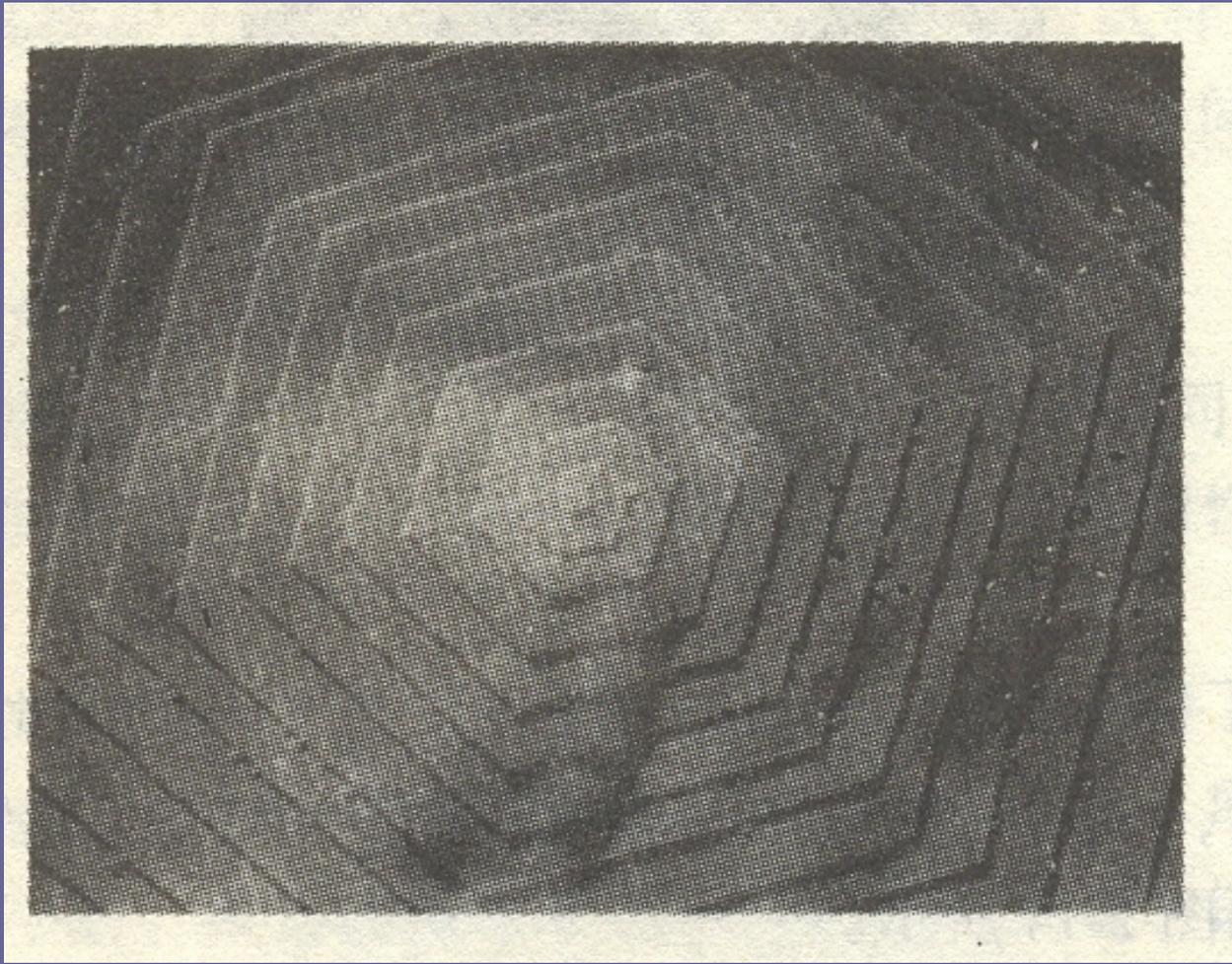
电子衍射图

聚乙烯单晶

(Keller: 0.01%的PE/二甲苯溶液, 极缓慢冷却速率)



聚甲醛单晶的电镜照片



聚甲醛单晶的螺旋形生长机制
(沿着螺旋位错中心不断盘旋生长)

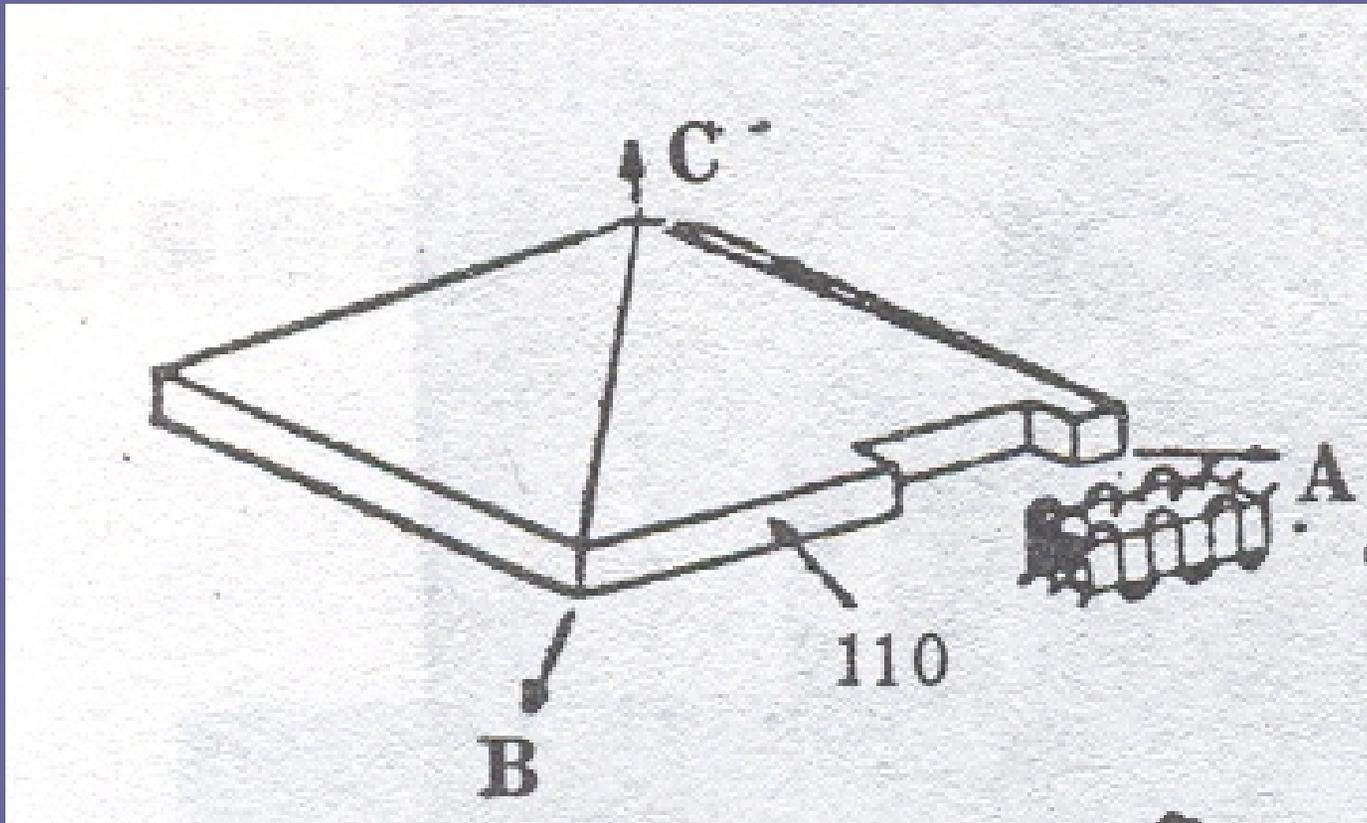
单晶： 横向尺寸—几微米到几十微米
厚度—10nm左右
高分子链长—数百nm

电子衍射数据： 高分子链是垂直于晶面的。

Keller：“折叠链模型”

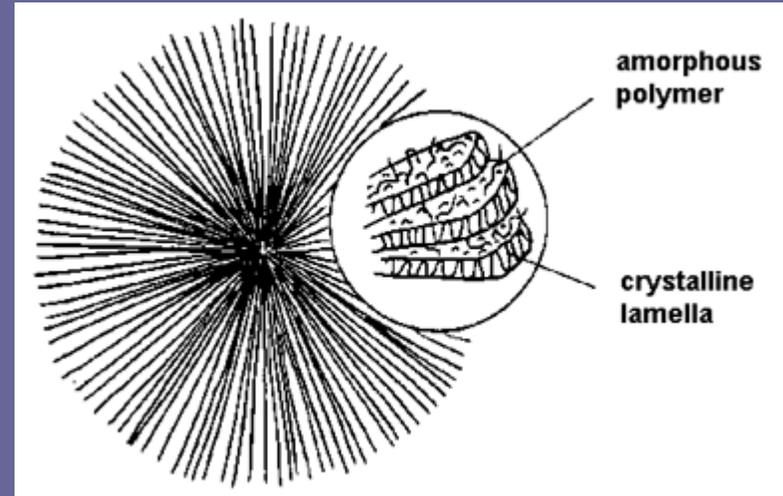
$$l = \frac{2\sigma_e T_m^0}{\Delta h (T_m^0 - T_c)}$$

厚度 l ： 对分子量不敏感



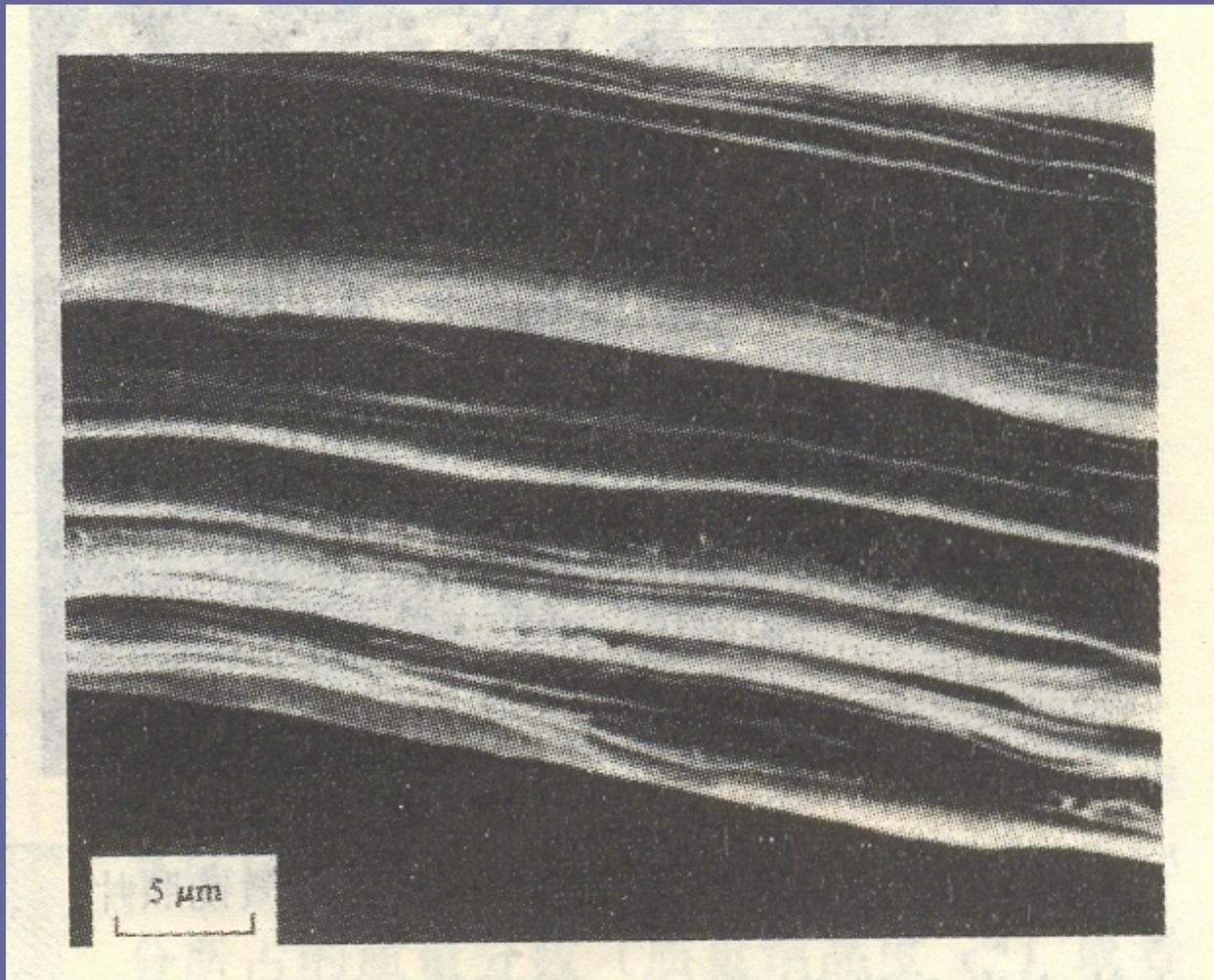
Keller:分子链规整折叠形成厚度为10nm左右的晶片

球晶： 聚合物结晶最常见的一种形态，



schemantic diamantic of spherulite

参见：另一教案“聚合物的球晶”



从靠近转轴的晶种生长的聚乙烯纤维状晶
(在流动场中，高分子链沿着流动方向平行排列)

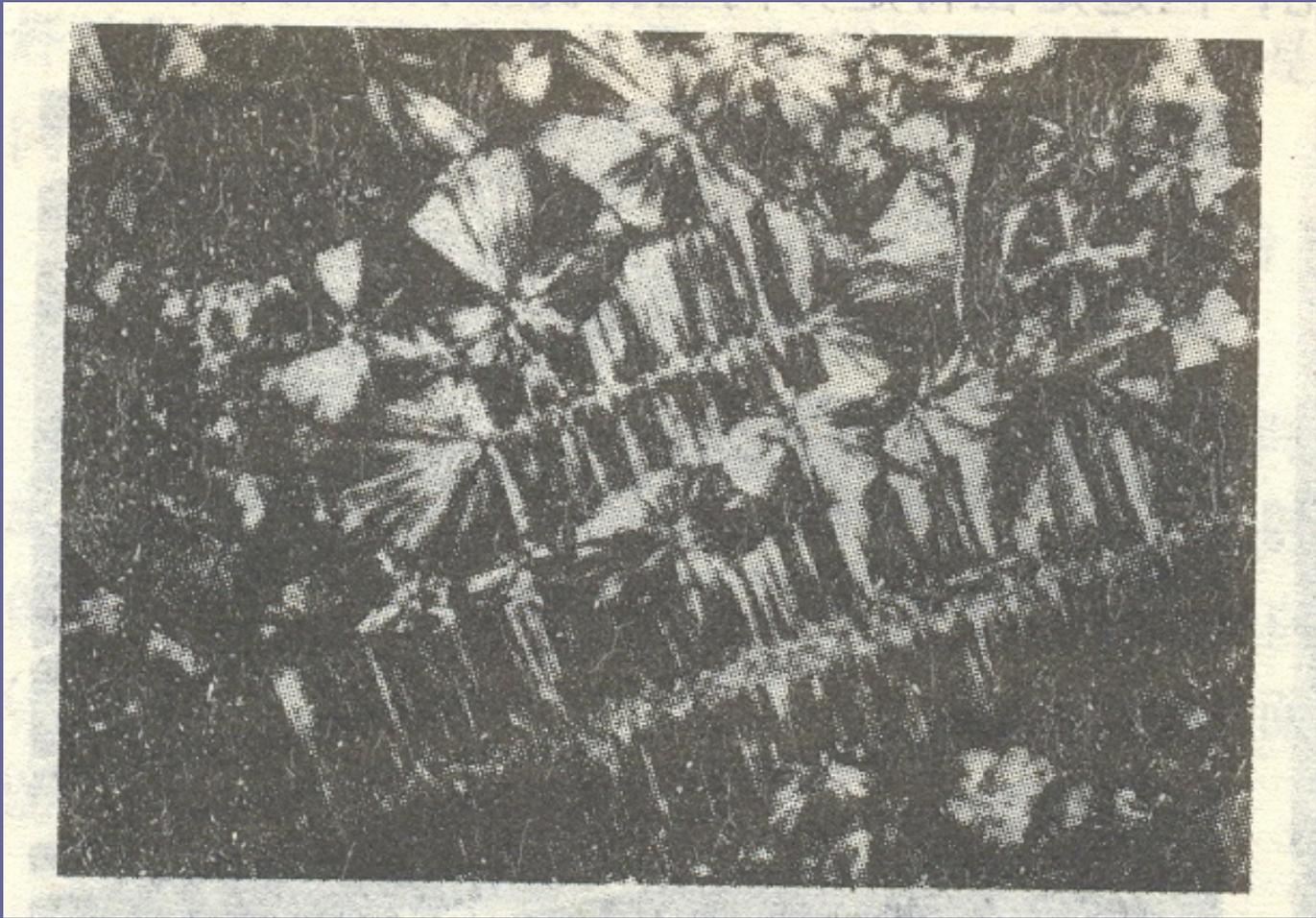


PE串晶的电镜照片

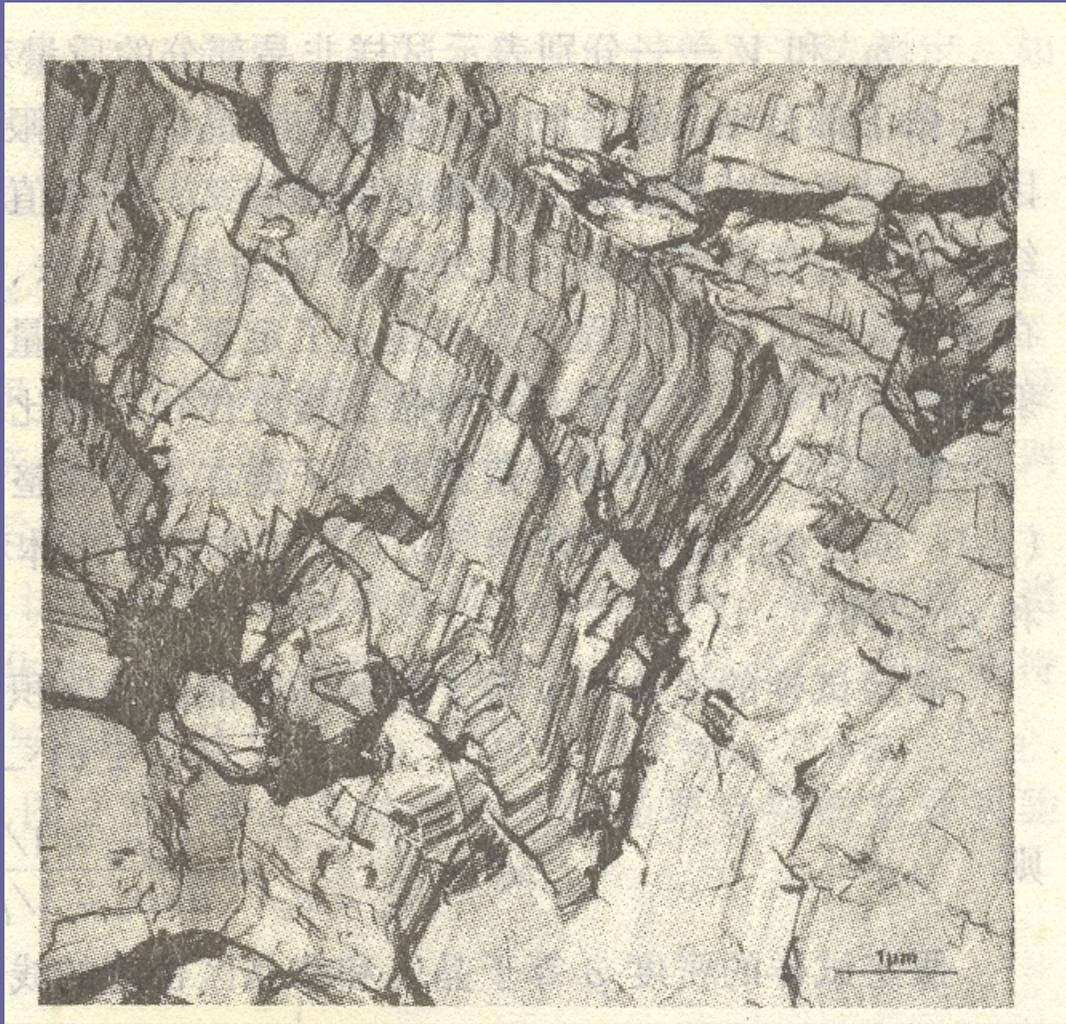
(搅拌溶液形成。伸直链和折叠链两种单元组成的多晶体。)



串晶结构示意图



等规聚丙烯柱状晶的偏光显微镜照片
(熔体在应力作用下冷却结晶，成行地形成晶核，
以核为中心向四周生长成折叠链片晶)



聚乙烯伸直链晶体的电镜照片
(结晶条件: 225°C , 486MPa , 8h)

伸直链晶体： 分子链沿着平行条纹方向排列

厚度： 平行条纹的长度，大都与分子链长度相当，也有远大于分子链长度的

(PE: $40 \mu\text{m}$ ，平均链长的83倍；

PET: $60 \mu\text{m}$ ，平均链长的600倍)

熔点： 高于其他结晶形态，接近厚度趋于无穷大时的晶体熔点

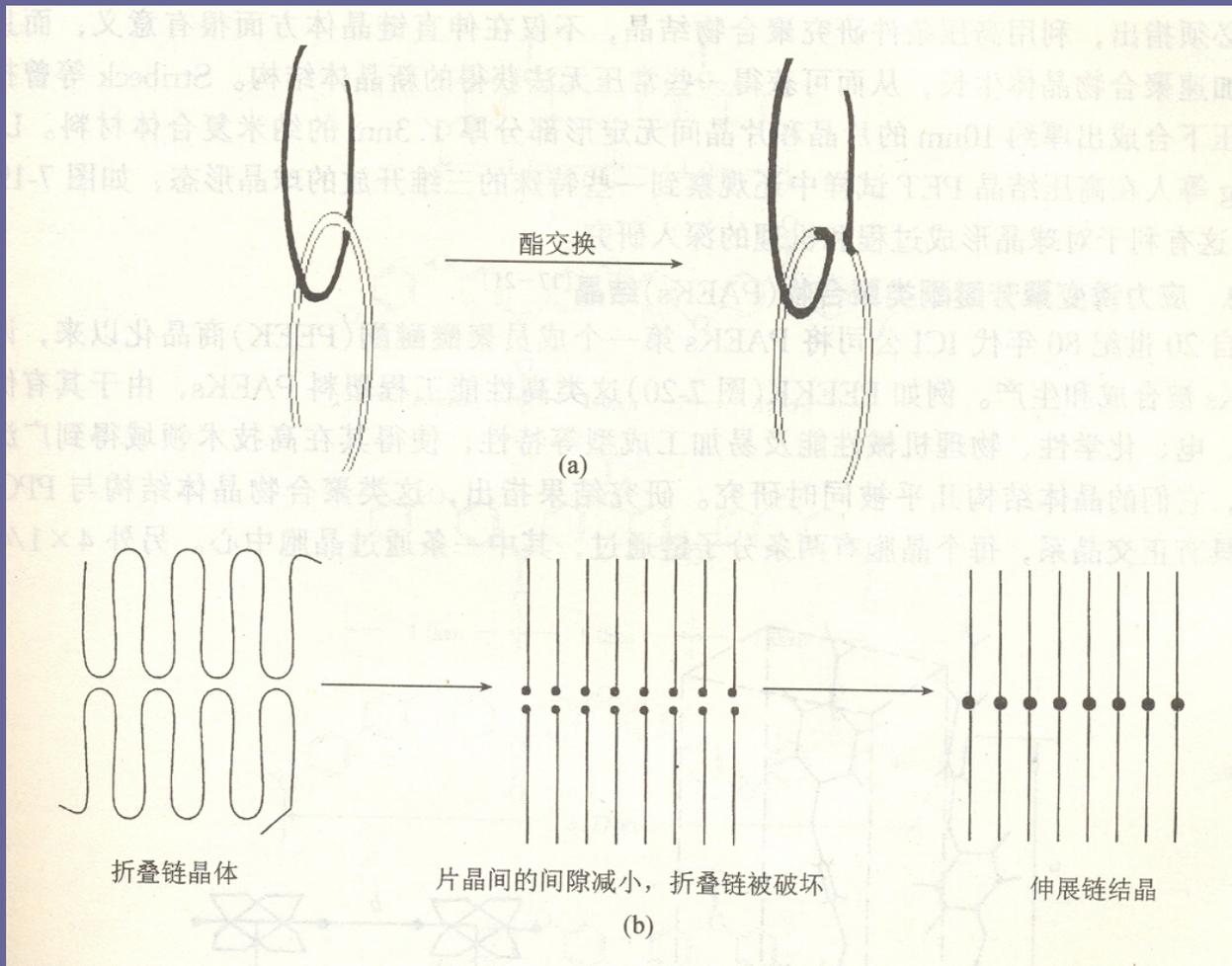
伸直链晶体：

热力学上最稳定的一种凝聚态结构

平衡熔点： 直接获得

伸直链晶体形成过程

- 以折叠链晶体开始，伴随着侧面生长，通过晶体内部分子链沿链方向滑移扩散，使折叠链晶体增厚而转变为伸直链晶体。
- 化学反应诱导伸直链晶体形成（PET）
缠结分子链通过交换反应使分子链解缠结，折叠链晶体通过折叠链表面分子间交换反应，达到分子链的伸直



PET伸直链晶体形成模型示意图

a. PET分子链的解缠结

b. 通过酯交换反应使分子链伸长

宏观单晶体的形成

(固态晶相聚合)

- 把单体培育成单晶
- 令单体单晶聚合成聚合物单晶

(细长而蜷曲的高分子链要在三维空间排列整齐形成晶体总是件很难的事情)



聚双(对甲苯磺酸)-2,4-己二炔-1,6-二醇酯(PTS)宏观单晶体。极大尺寸已达26mm,呈紫黑色和金属光泽。

结晶形态

单链单晶——特殊条件下结晶

单层聚合物单晶——极稀溶液结晶

多层聚合物单晶——稀溶液结晶

聚合物球晶

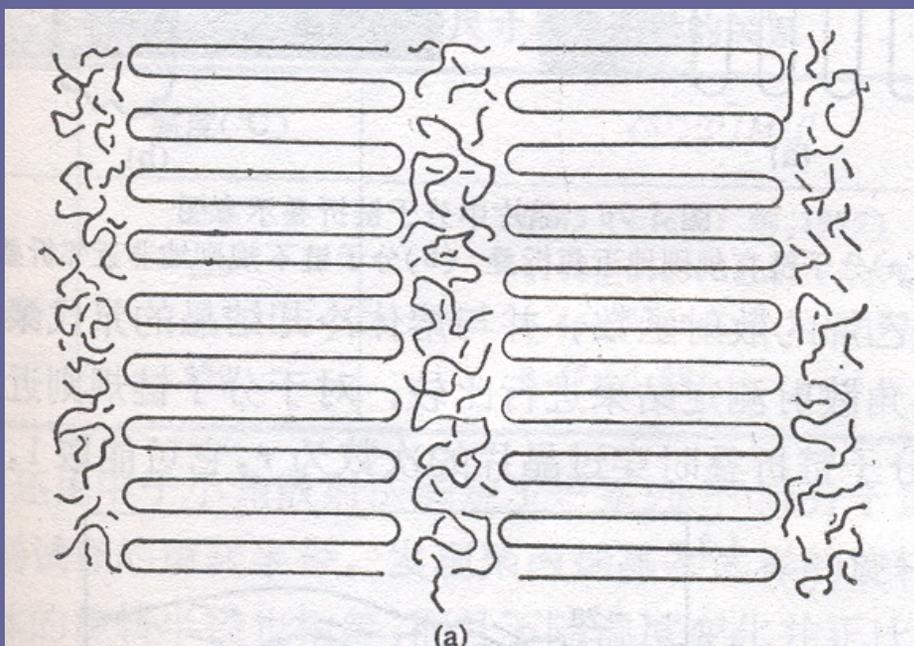
- 浓溶液结晶
- 熔体结晶

聚合物串晶——应力作用下结晶

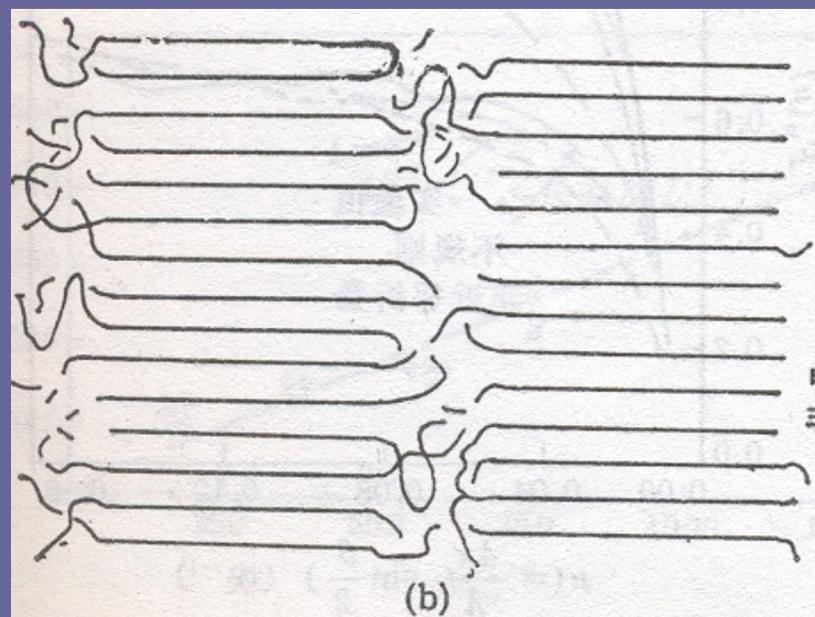
伸直链晶体——高压下结晶

聚合物宏观单晶体——单体单晶固态聚合

聚合物的几种结晶形态



晶态高聚物的折叠链模型示意图



晶态高聚物的插线板模型示意图

参考文献

1. 何平笙, 朱平平, 杨海洋. 谈谈聚合物的结晶形态问题. 化学通报, 2003, 66(3):210~212.
2. 马德柱, 何平笙, 徐种德, 周漪琴. 高聚物的结构与性能. 第二版, 北京: 科学出版社, 1995.
3. 金日光, 华幼卿. 高分子物理. 第二版, 北京: 化学工业出版社, 2000.