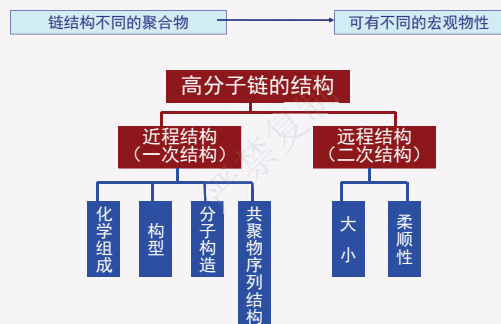


高分子物理 (Polymer Physics)

第五章 聚合物的分子运动和转变

引言



引言

链结构相同而凝聚态结构不同 → 可有不同的宏观物性

- 晶态结构
- 非晶态结构
- 取向态结构
- 液晶态结构 (属于固液之间的相态)
- 高分子合金

引言

链结构和聚集态结构都相同 → 可有不同的宏观物性



Rubber 在低温下变硬

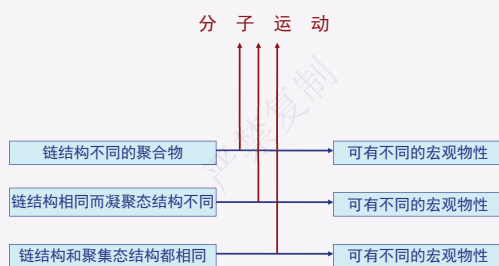


PMMA, $T > 100^{\circ}\text{C}$, 变软

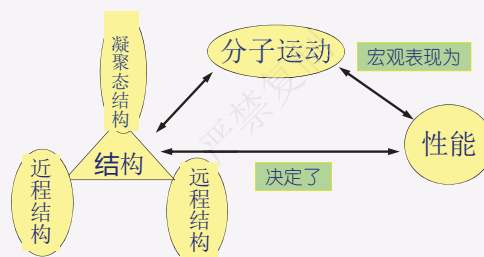
尽管结构无变化, 但对于不同温度或外力, 分子运动是不同的, 物理性质也不同。

引言

讨论分子热运动的意义:



高分子物理研究核心内容



本讲内容

聚合物分子运动的主要特点

- 运动单元的多重性
- 分子运动的时间依赖性
- 分子运动的温度依赖性

聚合物的玻璃化转变(非晶聚合物的主转变)

- 玻璃化转变现象和玻璃化温度的测量

聚合物的晶态熔融转变(晶聚合物的主转变)

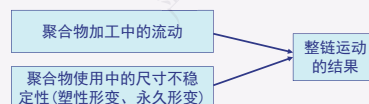
- 结晶行为、结晶动力学与熔融热力学

高聚物分子运动的特点

5.1.1 运动单元的多重性

1. 整链的运动

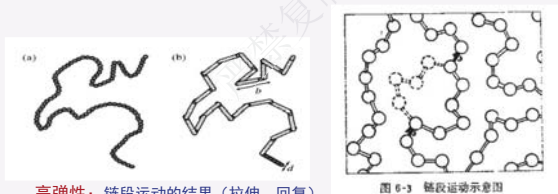
以高分子链为一个整体作质量中心的移动, 即分子链间的相对位移。



运动单元的多重性

2. 链段的运动

由于主链 σ 键的内旋转，使分子中一部分链段相对于另一部分链段而运动，但可以保持分子质量中心不变（宏观上不发生塑性形变）。



高弹性：链段运动的结果（拉伸—回复）

流动性：链段协同运动，引起分子质心位移

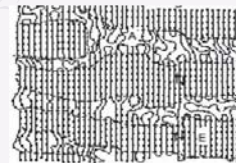
运动单元的多重性

3. 链节、侧基、支链的运动

指高分子主链上几个化学键（相当于链节）的协同运动，或杂链高分子的杂链节运动；侧基、支链相对于主链的摆动、转动、自身的内旋转。

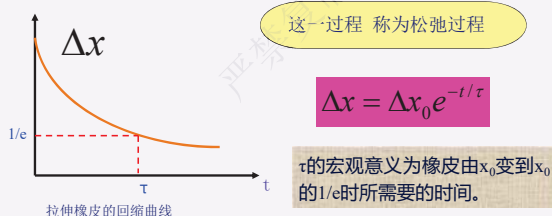
4. 晶区内的运动

晶型的转变——不稳定的晶型向稳定的晶型转变
晶区缺陷的运动
晶区的完善

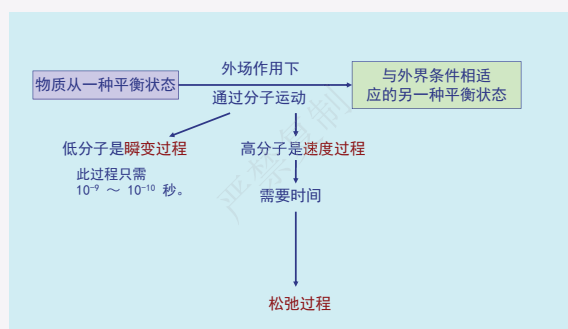


5.1.2 分子运动的时间依赖性

在一定的温度和外力作用下，高聚物分子从一种平衡态过渡到另一种平衡态需要一定的时间。这种现象即为聚合物分子运动的时间依赖性。



分子运动的时间依赖性



分子运动的时间依赖性

松弛时间 τ 的物理意义：

它的大小反映了对指定的体系（运动单元）在给定的外力、温度、和观察时间标尺下，从一种平衡态过渡到另一种平衡态的快慢，即松弛过程的快慢

聚合物的分子量具有多分散性，运动单元具有多重性，所以实际的松弛时间不是单一的值，在一定的范围内可以认为松弛时间具有一个连续的分布，称为松弛时间谱（relaxation spectrum）。

（即不同的运动单元有不同的松弛时间，而同一个运动单元其松弛时间又是温度的函数）

分子运动的温度依赖性

温度对高分子运动的作用

使运动单元活化

（ T 升高，分子运动能增加，当克服位垒后，运动单元处于活化状态。）

使聚合物体积膨胀

（加大了分子间的距离，自由空间）

随 T 加快松弛过程，或者，缩短 τ

分子运动的温度依赖性

从活化能的角度来看分子运动

由侧基或主链局部运动引起的松弛过程

松弛时间与温度的关系 符合Eyring关于速度过程的一般理论

$\tau = \tau_0 e^{\Delta E/RT}$ ——侧基、主链局部运动。

式中 τ_0 ，是一个常数， R 为气体常数， T 是温度， ΔE 是松弛过程所需要的活化能，该数值可以求得，就是在不同的温度下测定过程的松弛时间，作 $\ln \tau \sim 1/T$ 的图，由直线的斜率就可以求得。

由上式可看出，

若 T 低，运动单元的 τ 长 → 在较长的时间内观察到松弛现象

若 T 高，运动单元的 τ 短 → 在较短的时间内观察到松弛现象

分子运动的温度依赖性

由链段引起的玻璃化转变过程

上式不再适用，可以用WLF半经验关系描述：

$$\ln \left(\frac{\tau}{\tau_0} \right) = - \frac{C_1 (T - T_s)}{C_2 + (T - T_s)}$$

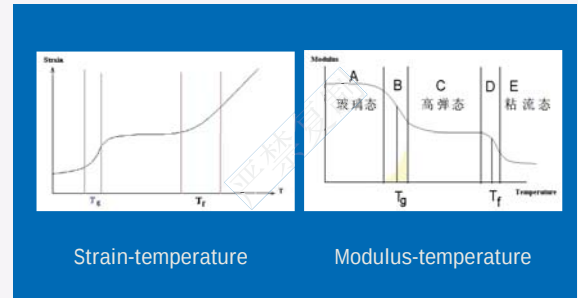
T_s 某一个参考温度 T_s 下的松弛时间，

C_1, C_2 是经验常数

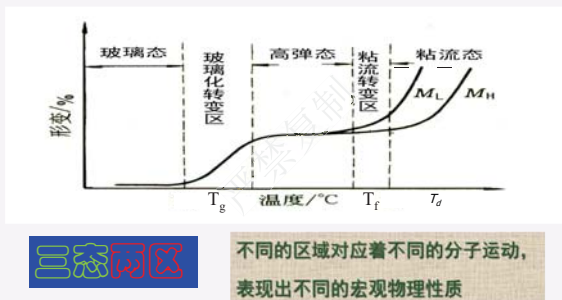
5.2 粘弹行为的五个区域

- 模量-温度曲线可以有效地描述聚合物在不同温度下的分子运动和力学行为。
- 用拉伸应力松弛实验（固定应变，观测应力随温度逐渐减小）或者拉伸蠕变实验（固定应力，观测应变随温度逐渐增加）测定

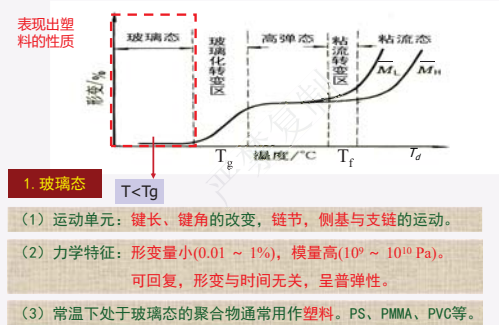
粘弹行为的五个区域



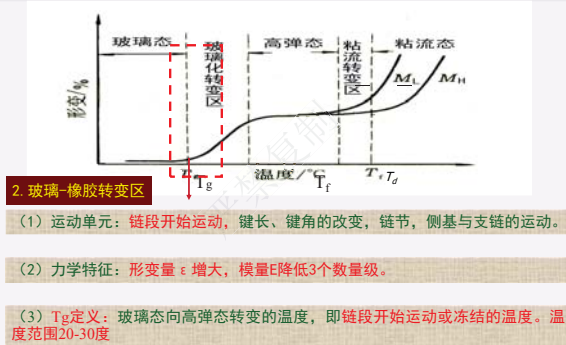
非晶态聚合物的 ϵ -T 曲线



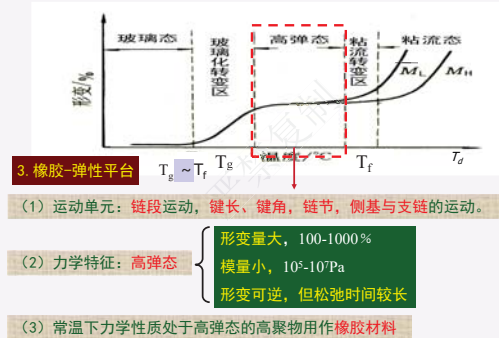
非晶态聚合物的 ϵ -T 曲线



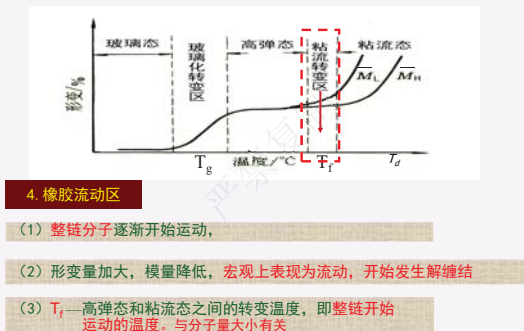
非晶态聚合物的 ϵ -T 曲线



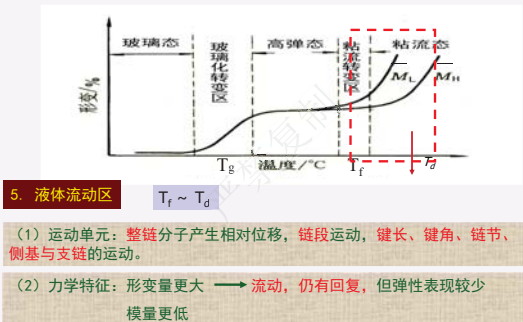
非晶态聚合物的 ϵ -T 曲线



非晶态聚合物的 ϵ -T 曲线

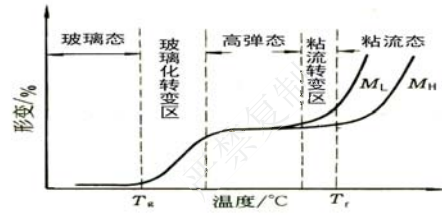
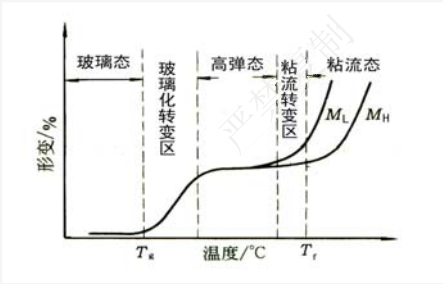


非晶态聚合物的 ϵ -T 曲线



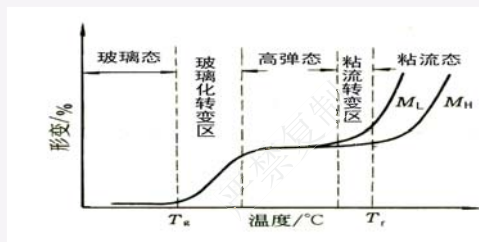
分子量对形变-温度曲线的影响

讨论：分子量大小、交联度、结晶度对模量-温度曲线的影响。



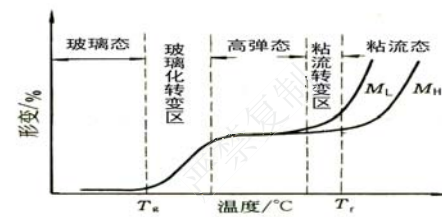
分子量增加，会增加分子链之间的缠结程度增加，只有当缠结都被破坏的时候，才能进入的粘流区间，因此，导致橡胶平台变宽，但不改变橡胶平台模量，因为模量的大小与 M_e 的大小相关。

交联对形变-温度曲线的影响



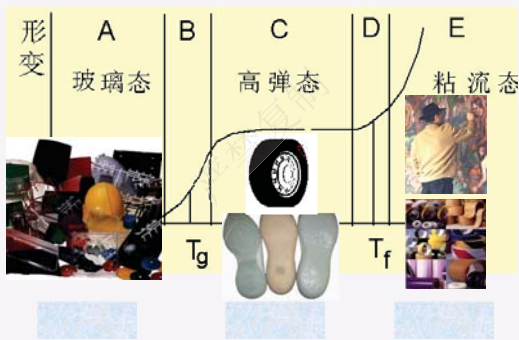
交联后，聚合物不能发生流动，交联度低的时候不会对高弹态模量产生影响，交联度高的时候，与缠结密度差不多的时候，因此会增加橡胶平台模量（或减小形变量）

结晶对形变-温度曲线的影响



结晶后，玻璃化温度仍然存在，但是由于结晶含量的增加，导致 T_g 后不能马上达到橡胶平台，根据 T_m 与 T_f 的关系，存在两种情况，当 $T_m > T_f$ 时，不存在橡胶平台，直接进入粘流区，若分子量较高， $T_f > T_m$ ，则，熔融后，依然会进入橡胶平台区，再进入粘流区。

粘弹行为的五个区域



5.3 玻璃-橡胶转变行为

小分子的相转变：气相-液相-固相之间的转变，分别称为凝结，蒸发，凝固，升华，熔融，结晶。隐藏在背后的是分子的运动方式发生了改变。

高分子的转变：不存在气相，以固相和液相形式存在，从三态两区曲线可以看出，存在两个转变行为，玻璃化转变和粘流转变，此外还有与小分子对应的结晶与非晶的转变。

Definition (T_g): 指非晶态高聚物从玻璃态到高弹态的转变。对晶态高分子来说，玻璃化转变是指其中非晶部分的这种转变。

T_g 的重要意义

从工艺上：

T_g 是塑料使用的上限温度；

T_g 是橡胶的使用下限温度，上限温度是 T_f

例题：聚氯乙烯的 T_g 为 87°C ，PS为 100°C ，聚丁二烯 T_g 为 -95°C ，在常温下做什么使用？为什么？

T_g 的重要意义

从科学上：

T_g 是衡量聚合物链柔性高低的表征温度。

T_g 越小，链的柔性越好

T_g 为链段开始运动的温度， T_g 越低表明链段越容易运动，其柔顺性越好。

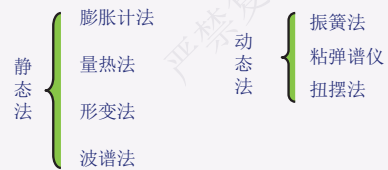
5.3.1 玻璃化温度的测定

玻璃化转变的现象

➢ 在玻璃化转变，许多物理性质发生急剧变化，比如体积、折光指数、粘度、介电常数、比热等。模量从玻璃态转变为高弹态时，跌落几个数量级。

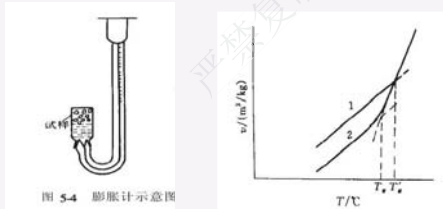
5.3.1 玻璃化温度的测定

原则上说，所有在玻璃化转变过程中发生显著变化或突变的物理性质，都可以用来测量玻璃化温度。

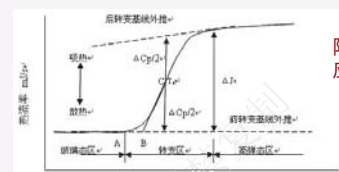


1、膨胀计法

原理：体积或者比容随T变化，并且在 T_g 处发生转折，因此从体积或者比容对温度曲线的两端的直线部分外推，交点对应的温度即玻璃化温度



2、量热法



阶跃式的变化对应为玻璃化转变

热容的变化使热分析方法成为测定高分子材料 T_g 的一种有效手段。目前用于玻璃化温度测定的热分析方法主要为差热分析(DTA)和差示扫描量热分析法(DSC)。以DSC为例，当温度逐渐升高，通过高分子聚合物的玻璃化转变温度时，DSC曲线上的基线向吸热方向移动。

3、温度-形变法

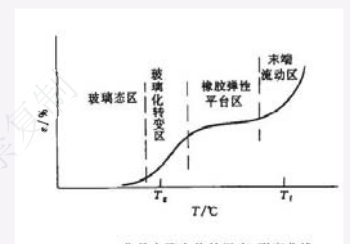
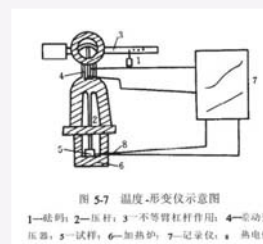
形变法—利用热机分析仪

聚合物在一定的外力作用下，经过一定时间后，测定不同温度下受力作用时的形变情况，得到形变-温度曲线

在曲线上可以得到如下信息：

- ① 得到 T_g ， T_f 等
- ② 大概分析材料的一些结构特点。

3、温度-形变法



工业上常用的测定方法：

- 马丁耐热温度
- 热变形温度
- 维卡耐热温度

用来衡量塑料使用的最高温度，通称为**软化点**。

对于非晶，软化点接近于 T_g ；
对于晶态聚合物，软化点接近 T_m

5.3.2 玻璃化转变理论

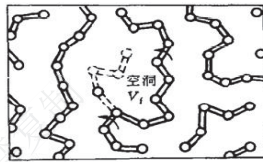
主要有三种：

- 自由体积理论，
- 热力学理论
- 动力学理论

自由体积理论

Flory和Fox提出

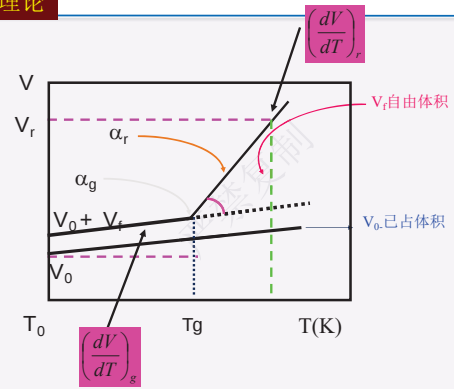
凝聚态体积由两部分组成



占有体积: 分子本身占据的, 随温度升高膨胀, V_0

自由体积: 分子间的空隙。以空穴的形式分散于整个物质当中, 正是因为自由体积的存在高分子链才能够转动或者位移来调整构象。当 $T < T_g$ 时, 自由体积不随温度发生变化, 为一恒定值; 当 $T > T_g$, 自由体积随温度升高膨胀。

自由体积理论



自由体积理论

When $T = T_g$

$$V_g = V_f + V_0 + \left(\frac{dV}{dT} \right)_g T_g$$

When $T > T_g$

$$V_r = V_g + \left(\frac{dV}{dT} \right)_r (T - T_g)$$

自由体积理论

高弹态某温度 T 时的自由体积为:

$$V_{hf} = V_f + (T - T_g) \left[\left(\frac{dV}{dT} \right)_r - \left(\frac{dV}{dT} \right)_g \right]$$

膨胀系数

When $T < T_g$

$$\alpha_g = \frac{1}{V_g} \left(\frac{dV}{dT} \right)_g$$

When $T > T_g$

$$\alpha_r = \frac{1}{V_r} \left(\frac{dV}{dT} \right)_r$$

自由体积理论

自由体积膨胀系数为:

$$\alpha_f = \alpha_r - \alpha_g$$

自由体积分数:

When $T > T_g$

$$f = f_g + \alpha_f (T - T_g)$$

When $T = T_g$

$$f = f_g$$

自由体积理论

由 M.L. Williams; R.F. Landel; D. Ferry 提出的 WLF 方程, 认为

$$V_g = V_f + V_0 + \left(\frac{dV}{dT} \right)_g T_g \approx V_f + V_0$$

When $T < T_g$

$$f = f_g$$

从很多聚合物的实验中得到在 T_g 时的自由体积分数为一个常数。

$$f_g = 0.025$$

$$\alpha_f \approx 4.8 \times 10^{-4} K^{-1}$$

5.3.3 影响玻璃化温度的因素

T_g 是 polymer 链段从冻结到运动的转变温度, 而链段运动是通过单键的内旋转即高分子链通过改变其构象来实现的, 所以凡是影响高分子链柔性的因素都会影响 T_g 。

柔顺性越好?

刚性越强?

5.3.3 影响玻璃化温度的因素

5.3.3.1 链结构、分子量和链间相互作用

- (1) 主链的柔性
- (2) 取代基
- (3) 构型
- (4) 分子量
- (5) 链间的相互作用

5.3.3.2 外力和外力作用速率

- (1) 作用力
- (2) 实验速率

5.3.3.3 增塑、共聚和共混

- (1) 增塑
- (2) 共聚
- (3) 共混
- (4) 交联

链结构、分子量和链间相互作用

(1) 主链结构:

● 饱和主链

聚合物	聚二甲基硅氧烷	聚甲醛	聚乙烯
	CH_3 $(-\text{Si}-\text{O}-)_n$ CH_3	$(-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$	$(-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$
$T_g/^\circ\text{C}$			

柔顺性越好, T_g 越低

主链结构

● 主链上有孤立双键:

聚合物	$T_g/^\circ\text{C}$
聚丁二烯	$(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_n$
天然橡胶	$(-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2)_n$
丁苯橡胶	$(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-)_n$

主链结构

● 主链上有芳环、芳杂环:

聚合物 结构单元	聚碳酸酯	聚苯醚
	$\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$	$\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$
$T_g/^\circ\text{C}$	150	220

刚性越强, T_g 越高

取代基

$(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3))_n$ PP $T_g = -20^\circ\text{C}$	$(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{F}))_n$ $T_g = 40^\circ\text{C}$	$(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Cl}))_n$ $T_g = 87^\circ\text{C}$
$(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{H}))_n$ PE $T_g = -68^\circ\text{C}$	$(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3))_n$ PP $T_g = -20^\circ\text{C}$	$(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5))_n$ PS $T_g = 100^\circ\text{C}$

取代基

● α -烯烃双取代:
对称基团:

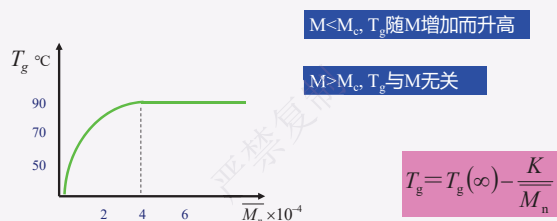
$(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3))_n$ PP $T_g = -20^\circ\text{C}$	$(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{F}))_n$ $T_g = 40^\circ\text{C}$	$(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Cl}))_n$ $T_g = 87^\circ\text{C}$
$(\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2)_n$ $T_g = -70^\circ\text{C}$ 聚异丁烯	$(\text{CH}_2-\text{C}(\text{F})_2)_n$ $T_g = -40^\circ\text{C}$ 聚偏二氟乙烯	$(\text{CH}_2-\text{C}(\text{Cl})_2)_n$ $T_g = -17^\circ\text{C}$ 聚偏二氯乙烯

取代基

非对称侧基:

$(\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3))_n$ $T_g = 105^\circ\text{C}$ 聚甲基丙烯酸甲酯	$(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOCH}_3))_n$ $T_g = 3^\circ\text{C}$ 聚丙烯酸甲酯	$(\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2)_n$ $T_g = -70^\circ\text{C}$ 聚异丁烯
--	--	--

分子量



解释: 分子的两头都有一个链端链段, 它的活动能力比一般的链段大, 链端的自由体积大

分子间相互作用

● 氢键: 分子间氢键可使 T_g 显著提高。

聚辛酸丁二酯 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_2\text{OCO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-$ $T_g = -70^\circ\text{C}$
PA66 (分子间氢键) $-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$ $T_g = 50^\circ\text{C}$

● 金属离子: 聚合物合成中加入金属离子形成含离子聚合物
可使其 T_g 大幅度上升。

聚丙烯酸	$T_g = 106^\circ\text{C}$
聚丙烯酸钠	$T_g = 280^\circ\text{C}$
聚丙烯酸锌	$T_g > 300^\circ\text{C}$
聚丙烯酸铜 (+2)	$T_g = 500^\circ\text{C}$

5.3.3.2外力和外力作用速率

外界作用力

➤ 张力可强迫链段沿张力方向运动，聚合物 T_g 降低。

➤ 从分子运动角度看，增加压力相当于降低温度使分子运动困难，或者从自由体积理论来看，增加压力就容易排除自由体积，只有继续提高温度，链段才能运动，所以 T_g 提高

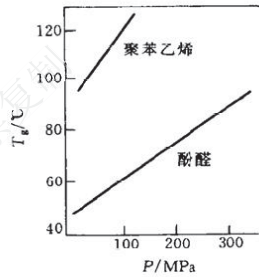


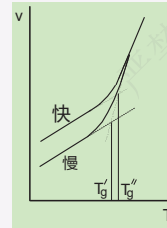
图 5-16 压力对 T_g 的影响

5.3.3.2外力和外力作用速率

实验速率

降温速率（升温速率）：

降温（升温）速率越快，测得的 T_g 越高。



5.3.3.2外力和外力作用速率

实验速率

外力作用时间（测量的频率）：

用动态方法测量的 T_g 通常比静态方法大，而且 T_g 随测量频率的增加而升高。

玻璃化转变是一个松弛过程，外力作用的速度不同，将引起转变点的移动。如果外力作用速度快，则构象的调整跟不上外力作用速率，则聚合物就显得比较刚硬， T_g 高。而且 T_g 随测量频率的增加而增高： $\log v = a - b/T_g$

实验速率

表 5-7 聚氯醚的玻璃化温度

测定方法	介电	动态方法	慢拉伸	膨胀计法
频率/Hz	1000	89	3	10^{-2}
$T_g/^\circ\text{C}$	32	25	15	7

5.3.3.3 增塑、共聚和共混

增塑

添加某些低分子组分使聚合物 T_g 下降的现象称为外增塑，所加低分子物质称为增塑剂。

$$T_g \approx T_{g,p} \varphi_p + T_{g,d} \varphi_d$$

$$\frac{1}{T_g} \approx \frac{w_p}{T_{g,p}} + \frac{w_d}{T_{g,d}}$$

5.3.3.3 增塑、共聚和共混

共聚与共混

相容体系：只出现一个 T_g （交替，无规）

不相容体系：出现两个 T_g

$$\frac{1}{T_g} \approx \frac{w_p}{T_{g,p}} + \frac{w_d}{T_{g,d}}$$

5.3.3.4 交联

T_g 随着交联点密度的增加而增加。

原因：随着交联点密度的增加，高聚物的自由体积减小，分子链的活动受约束的程度也增加，相邻交联点之间的平均链长减小，阻碍了分子链段的运动，使 T_g 升高。

存在定量关系：

$$T_{g,x} = T_g + K_x \rho$$

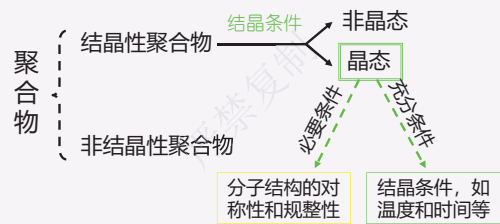
ρ 单位体积内的交联度

K_x 是常数， T_g 未交联的玻璃化温度

当交联点之间的分子链长度小于链段长度，会发生什么？

含硫量	0%	0.25%	10%	20%	>30%
$T_g/^\circ\text{C}$	-65	-64	-40	-24	硬橡皮

结晶是一个什么过程？



分子结构对结晶能力的影响

聚合物的结晶能力：指聚合物能不能结晶。（先天条件）

聚合物的结晶速度：指结晶的快慢。（先天和外界条件）

(1) 链的对称性和规整性

对称性？ 规整性？

分子结构对结晶能力的影响

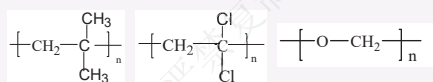
1) 链的对称性：

链的对称性越好，易结晶，否则不易结晶。

(A) PE和PTFE 均能结晶, PE的结晶度高达95%, 而且结晶速度极快

分子结构对结晶能力的影响

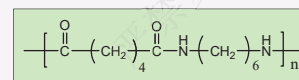
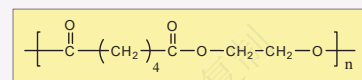
(B) 聚异丁烯PIB, 聚偏二氯乙烯PVDC, 聚甲醛POM



结构简单，对称性好，均能结晶

分子结构对结晶能力的影响

(C) 聚酯与聚酰胺



虽然结构复杂，但无不对称碳原子，链呈平面锯齿状，还有氢键，也易结晶

分子结构对结晶能力的影响

链的规整性：

等规聚合物的规整性好（全同立构、间同立构），结晶度好，结晶能力与规整度有关，规整度高，结晶能力强；

无规立构的分子链不具有任何对称性和规整性，结晶能力差。（结构单元不能有序的在空间排列，而失去结晶能力）

eg: 自由基聚合PS、PMMA、PVAc

分子结构对结晶能力的影响

无规高分子是否一定不能结晶？

PVC: 自由基聚合产物，氯原子电负较大，分子链上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%)

PVA: 自由基聚合的聚乙酸乙烯酯水解而来，由于羟基体积小，对分子链的几何结构规整性破坏较小，因而具有结晶能力，结晶度可达60%

聚三氟氯乙烯: 自由基聚合产物，具有不对称碳原子且无规，但由于氯原子与氟原子体积相差不大，仍具有较强的结晶能力，结晶度可达90%

分子结构对结晶能力的影响

2) 分子量对结晶速度的影响:

一般情况, 在相同的结晶条件下, 分子量大, 熔体的粘度大, 链段的运动能力降低, 限制了链段向晶核的扩散和排列, 聚合物的结晶速度变慢。

$$\lg G = K \overline{M}_w^{-1/2}$$

分子结构对结晶能力的影响

3) 共聚结构:

无规共聚使得不同的结构单元混杂而形成高分子链, 链的规整性和对称性都遭到破坏, 结晶能力降低乃至失去;

举例:

乙丙橡胶: 是由乙烯和丙烯共聚得到。共聚破坏了PE链的规整性, 其共聚物不再结晶

嵌段共聚物如何?

5.4.2 结晶动力学

结晶性聚合物因分子结构和结晶条件不同, 其结晶速度会有很大差别。而结晶速度大小, 对材料的结晶程度和结晶状态影响显著, 为此, 研究聚合物的结晶动力学将有助于控制结晶过程, 改善制品性能。

结晶速度的测定方法

- 结晶动力学主要研究聚合物的结晶速度, 分析其结晶过程
- 结晶过程中有体积的变化和热效应, 也可直接观察晶体的生长过程

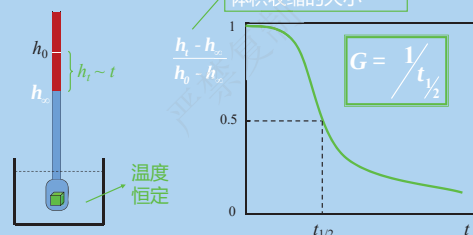
体积变化 Volume dilatometer 体膨胀计法

热效应 DSC

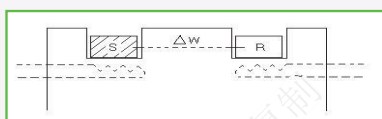
观察晶体生长 Polarized-light microscopy
Atomic force microscopy

体积膨胀计

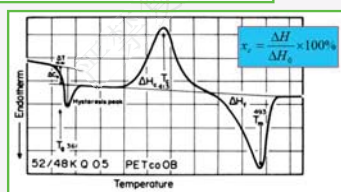
规定: 体积收缩一半所需时间的倒数作为该温度下的结晶速度



DSC



结晶是一个放热过程



DSC

$$\frac{x_t}{x_\infty} = \frac{\int_0^t (d\Delta H/dt) dt}{\int_0^\infty (d\Delta H/dt) dt} = \frac{A_t}{A_\infty}$$

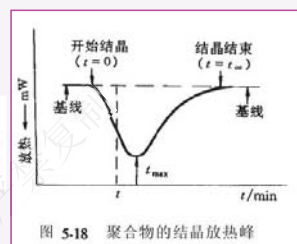
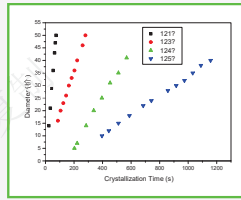
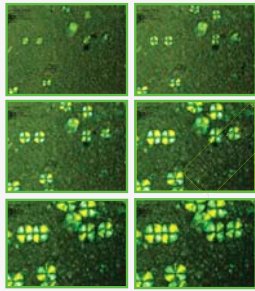


图 5-18 聚合物的结晶放热峰

x_t, x_∞ ——结晶时间为 t 及无限大时非晶态转变为晶态的分数;

A_t, A_∞ ——0 ~ t 时间及 0 ~ ∞ 时间 DSC 曲线所包含的面积。

偏光显微镜法



$$G = \frac{\Delta R}{\Delta t}$$

5.4.2.2 Avrami 方程

- 聚合物结晶过程主要分为两步:
- 成核过程(Nucleation), 常见有两种成核机理:
 - 均相成核: 由高分子链聚集而成, 需要一定的过冷度
 - 异相成核: 由体系内杂质引起, 实际结晶中较多出现
- 生长过程(Growth)
 - 高分子链扩散到晶核或晶体表面进行生长, 可以在原有表面进行扩张生长, 也可以在原有表面形成新核而生长

Avrami 方程

为了描述高分子晶体的形成机理和结晶速度的快慢(结晶过程)可用描述小分子结晶过程的Avrami(阿夫拉米)方程来描述:

$$\frac{v_t - v_\infty}{v_0 - v_\infty} = \exp(-kt^n) \quad (\text{等温条件下结晶})$$

均相成核时间维数 1
异相成核时间维数 0

v 是聚合物比容, k 速率常数, n 是Avrami指数, 它与成核的机理和生长的方式有关, 等于空间的维数+成核过程的时间维数。

Avrami 方程

Avrami指数 n = 空间维数 + 时间维数

生长类型	均相成核 $n = \text{生长维数} + 1$	异相成核 $n = \text{生长维数}$
三维生长 (球状晶体)	$n = 3 + 1 = 4$	$n = 3 + 0 = 3$
二维生长 (片状晶体)	$n = 2 + 1 = 3$	$n = 2 + 0 = 2$
一维生长 (针状晶体)	$n = 1 + 1 = 2$	$n = 1 + 0 = 1$

Avrami 方程

$$\frac{V_t - V_\infty}{V_0 - V_\infty} = \exp(-Kt^n)$$

Avrami指数

结晶速率常数

膨胀计法 $\frac{h_t - h_\infty}{h_0 - h_\infty} = \exp(-Kt^n)$

DSC法 $1 - X(t) = 1 - \frac{\Delta H_t}{\Delta H} = 1 - \frac{A_t}{A} = \exp(-Kt^n)$

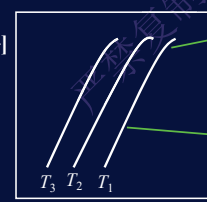
1-相对结晶度

Avrami 方程

$$\lg[-\ln \frac{V_t - V_\infty}{V_0 - V_\infty}] = \lg K + n \lg t$$

$$\lg[-\ln \frac{V_t - V_\infty}{V_0 - V_\infty}]$$

斜率为 n
截距为 $\lg K$



次期结晶: 结晶后期偏离Avrami方程

主期结晶: 可用Avrami方程描述前期结晶

Avrami 方程

那么Avrami方程的意义是什么? ?

①研究结晶机理、结晶生长方式和结晶过程

$$\log \left[-\ln \left(\frac{v_t - v_\infty}{v_0 - v_\infty} \right) \right] = \log k + n \log t$$

由膨胀计得到的实验数据, 作图就可以得到 n 和 k , 从而知道成核机理和生长方式。

Avrami 方程

②研究结晶的快慢

$$\text{当 } \frac{v_t - v_\infty}{v_0 - v_\infty} = \frac{1}{2} \text{ 时,}$$

$$t_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{k} \right)^{\frac{1}{n}} \quad k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}^n}$$

所以, $K \uparrow \quad t_{1/2} \downarrow \quad$ 结晶越快

$K \downarrow \quad t_{1/2} \uparrow \quad$ 结晶越慢

K 的意义: 它的大小可表征结晶过程的快慢

5.4.2.3 结晶速度和温度的关系

选用膨胀计法在一系列温度下观察聚合物的等温结晶过程,可以得到一组 $t_{1/2}$ 的值,然后用 $t_{1/2}$ 对 T 作图,可得到结晶速度-温度曲线

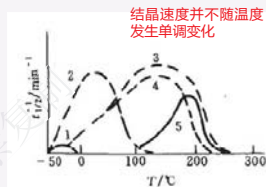


图 5-21 一些聚合物的结晶速度与温度的关系
1—橡胶; 2—聚乙烯; 3—尼龙 66; 4—尼龙的共聚体; 5—聚对苯二甲酸乙二醇酯

5.4.2.3 结晶速度和温度的关系

- **成核过程:** 涉及晶核的形成与稳定; 温度越高, 分子链的聚集越不容易, 而且形成的晶核也不稳定. 因此, 温度越高, 成核速度越慢
- **生长过程:** 涉及分子链向晶核扩散与规整堆砌; 温度越低, 分子链(链段)的活动能力越小, 生长速度越慢
- **总结晶速度:** 在 $T_g \sim T_m$ 之间可以结晶, 但结晶速度在低温时受生长过程控制, 在高温时受成核过程控制, 存在一个最大结晶速度温度

结晶速度和温度的关系

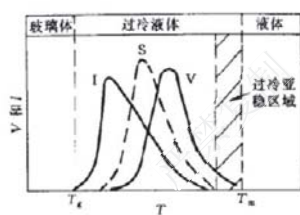
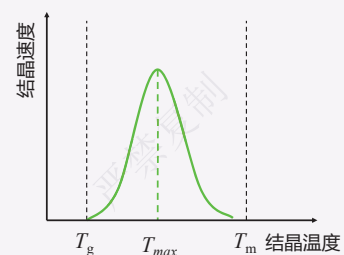


图 5-22 在粘性液体中结晶的成核速度与生长速度依赖于过冷程度的关系曲线

结晶速度和温度的关系



最大结晶速度温度

$$T_{\max} = (0.80 \sim 0.85) T_m$$

压力、溶剂、杂质(添加剂)的影响

压力、应力 加速结晶

溶剂 小分子溶剂诱导结晶

杂质(添加剂)
 { 若起晶核作用, 则促进结晶, 称为“成核剂”
 { 若起隔阂分子作用, 则阻碍结晶生长

表 5-11 成核剂对尼龙 6 结晶速度和球晶大小的影响

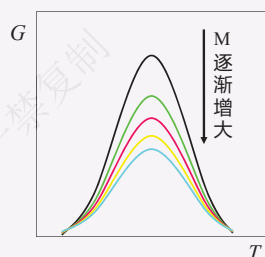
成核剂	含量	200°C时 $t_{1/2}/\text{min}^{-1}$	150°C结晶的球晶大小/ μm
尼龙 66	0.2%	0.05	50~60
	1.0%	0.1	10~15
聚对苯二甲酸乙二醇酯	0.2%	0.154	10~15
	1.0%		4~5
磷酸铝	0.05%	0.182	10~15
	0.1%		4~5

成核剂可以加快结晶速度, 并使球晶变小。

分子量的影响

分子量 M 小
结晶速度快

分子量 M 大
结晶速度慢



5.5 熔融热力学

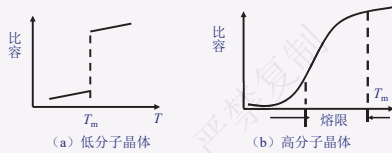
物质从结晶状态转变为熔融态的过程称为熔化
 T_m —高分子结晶完全熔化时的温度

• 聚合物晶体熔化过程的特点

• 影响 T_m 的因素

熔融热力学

一、高分子晶体与低分子晶体的熔化过程的比较:



晶体熔化过程比容-T曲线

低分子比容与T关系: 熔化过程是一级相转变, 发生在非常窄的温度之内 (0.2K左右) 突变

高结晶 polymer 的比容-温度关系:
1、边熔化边升温, 突变不明显 2、存在熔限——较宽的熔融温度范围

熔融热力学

结晶Polymer边熔融边升温的现象?

是由于结晶聚合物中含有完善程度不同的晶体的缘故。

结晶时随着 $T \downarrow$ $\eta \uparrow$ 分子链活动能力减小, 还来不及作充分的位置调整, 这样各个不同阶段结晶状态同时并存, 当熔化不完善的晶体 (分子链堆不紧密) 将在较低的温度下熔融, 而完善的晶体则在较高温度下才能熔融, 所以在通常升温条件下便出现较宽的熔融温度范围。

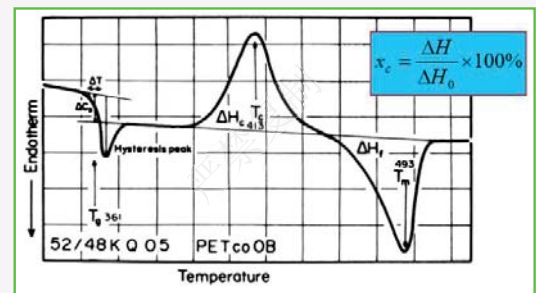
即: 高分子结晶熔融过程中的熔限的宽窄同高分子结晶的形成条件密切相关

熔融热力学

二、测定 T_m 的方法

依据在突变时 polymer 的各种物理性质发生变化: 密度. 折光指数. 热容. 透明性等。

- (1) 膨胀计-----比容-T_m
- (2) DTA: 利用结晶熔融过程发生的热效应大的特点测T_m
- (3) DSC法: 测定热效应



熔融热力学

三、 T_m 的影响因素

熔化过程可用下列热力学函数关系描述:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

由晶态转变到熔融态 由于熔化过程吸热 $\Delta H > 0$, 这是不利于 $\Delta G < 0$ 的因素, 同时熔化过程链段排列变的无序化, $\Delta S > 0$, $-T\Delta S$ 成了有利于 $\Delta G < 0$ 的因素, 显然 $T \uparrow$, 越有利于熔融的进行。

在 T_m 处, 晶相与非晶相达到热力学平衡即:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$$

$$T_m = \Delta H / \Delta S$$

熔融热力学

ΔH ---1 mol 重复单元的熔化热, 表示分子或链段离开晶格 所需吸收的热量, 与分子间作用力强弱有关, 分子间作用力越大, 熔融焓越大

ΔS ---相应的熔化熵标志着熔融前后分子混乱程度的变化, 与分子链的柔顺性有关, 柔性越大, 熔融熵越大

当 ΔS 一定时 分子间作用力越大 $\Delta H_m \uparrow$, $T_m \uparrow$

当 ΔH 一定时 链的柔性越差 $\Delta S \downarrow$, $T_m \uparrow$

凡是影响到分子间作用和链的柔顺性的因素都会影响 T_m

这就是讨论影响 T_m 因素的核心

熔融热力学

平衡熔点 T_m^0

□理论上将在熔点温度附近经长时间结晶得到的晶体 (完善的晶体) 完全熔融的温度称之为该聚合物的平衡熔点

当 $\Delta G = 0$ 时 (达到热力学平衡)

$$T = T_m^0 = \frac{\Delta H}{\Delta S} \quad (4.15)$$

□不能直接测定平衡熔点, 采用外推法

熔融热力学

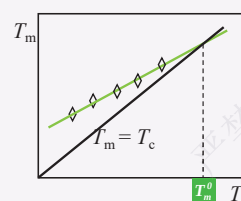


图7 T_m - T_c 关系图

平衡熔点的存在说明熔融过程——热力学的一级相转变。

熔融热力学

1、链结构对 T_m 的影响

a、分子间作用力

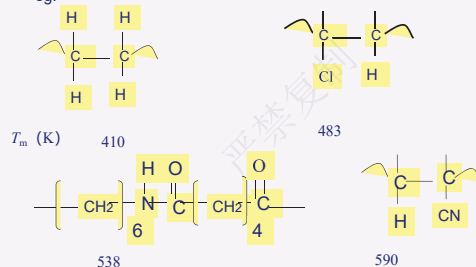
增加高分子或链段之间的相互作用,即在主链或侧基上引入极性基团或氢键,可使 ΔH 增大 $T_m \uparrow$



影响 T_m 的因素

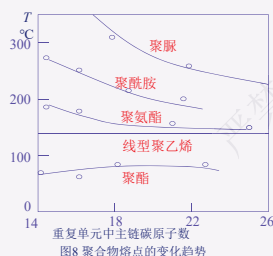
熔融热力学

eg:



熔融热力学

聚脲、聚酰胺、聚氨酯、聚酯、PE 它们熔点趋势如图:



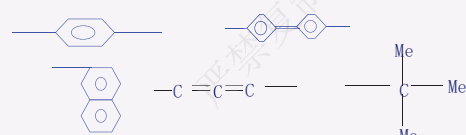
解释:
(1) T_m 的高低顺序
(2) 随着它们的重复单元的増加趋近与 PE 的熔点(可用聚合物分子间氢键和氢键的密度说明)

熔融热力学

影响 T_m 的因素

b 分子链的刚性

增加刚性,可使链的构象在熔融前后变化较小, ΔS 较小, $T_m \uparrow$ 可在主链中引入



熔融热力学

Repeat unit	$T_m / ^\circ\text{C}$
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	145
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$	67
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-$	62
$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$	375
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-$	330
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-$	260
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-$	258
$-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$	327

熔融热力学

当主链含有双键时,链柔性好, rubber 的 T_m 都很低

	NR	POM	PE
$T_m(^{\circ}\text{C})$	28	180	137

说明 ΔH 和 ΔS 是从两个方面描述分子链的性质,因此不可分割,共同起作用。单在不同条件下,两者的主次作用不同。

熔融热力学

3.晶片厚度对 T_m 的影响:

晶片厚度对熔点的影响与结晶的表面能有关,晶片厚度越小,单位体积内晶体的表面能越高,熔点越高。

晶片厚度增大, T_m 增大。在压力下结晶可以增加晶片的厚度。

表 5-15 聚乙烯晶片厚度与熔点关系

l/nm	28.2	29.2	30.9	32.3	33.9	34.5	35.1	36.5	39.8	44.3
$T_m/^{\circ}\text{C}$	131.5	131.9	132.2	132.7	134.1	133.7	134.4	134.3	135.5	136.5

与晶粒的完善程度相关

影响 T_m 的因素

4、结晶温度的影响

结晶温度增大, T_m 增大. 熔随结晶温度的变化,实质上反映了晶体结构完善程度的变化。

淬火和退火等热处理过程对 T_m 的影响?

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

式中 l ——理论计算的晶片厚度;

Δh ——单位体积的熔融热;

σ_e ——表面能。

5、拉伸：

拉伸下进行结晶，可提高聚合物的结晶能力，结晶度提高，同时提高了 T_m 。