

聚合物 形态与加工

徐定宇 编著

中国石化出版社

聚合物形态与加工

徐定宇 编著

中国石化出版社

(京)新登字048号

内 容 提 要

本书介绍了聚合物形态学的基本原理, 聚合物在成型加工和改性过程中成型加工条件-结构形态-性能之间的关系。

本书可供从事高分子材料科学与工程, 特别是塑料成型加工工艺、塑料加工机械及测试人员学习与参考, 亦可供大专院校高分子材料专业、塑料成型加工专业师生、研究生作教材或教学参考书。

聚合物形态与加工

徐定宇 编著

中国石化出版社出版

(北京朝阳区太阳宫路甲1号 邮政编码: 100029)

妙峰山印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所发行

*

787×1092毫米 32开本 11¹/₄印张 253千字 印1—4500

1992年8月北京第1版 1992年8月北京第1次印刷

ISBN 7-80043-239-4/TQ·126 定价: 5.90元

序

当代高分子材料通过化学改性（共聚、接枝、嵌段、互穿网络）及物理改性（共混、填充、增强、发泡）取得了突飞猛进的发展。特别是在高、新技术中，高分子材料得到了特殊的应用，如发射的卫星火箭中，包括高能固体燃料在内的各种有机高分子材料占很大比重，所以，高分子材料科学技术日益受到人们的高度重视。高分子的化学结构和聚集态亚微相态和织态结构决定了材料的基本性质，但大量的实验事实证明，高分子材料的成型条件往往更大地影响和决定材料的聚集态超分子亚微结构，从而直接影响着材料的宏观物理机械性能。因此，当代高分子材料形态学与加工流变学一样，已成为高分子科学与工程中的重要学科内容。

作者在多年来从事的科研和教学工作的基础上，写出了《聚合物形态与加工》一书，通过大量的实例阐明了在聚合物改性及成型加工过程中，加工条件对聚合物材料及其制品结构形态与性能的影响，这是在我国系统介绍聚合物加工形态学的最新书籍。

该书内容新颖、丰富，图文并茂，理论联系实际。该书的出版无疑将对我国高分子材料学科的发展起添砖加瓦的作用。我作为本书的审阅人，将此书推荐给大家，值得一读。该书可作为高分子材料科学、塑料制品的成型加工、高分子材料成型机械等方面的研究、生产、应用和管理人员的参考

书，同时对大专院校有关专业教师、研究生和本科生也是一本有益的参考书。

金日光

作者前言

本书较系统地介绍了聚合物经过加工后形成的材料或制品的内在结构与性能的关系，对于指导聚合物材料和制品的加工、设计和生产都具有重要的意义。书中较详细地阐述了聚合物（主要是塑料）形态学的基本内容。着重阐明了塑料成型加工（其中包括注塑成型、挤出成型、吹塑成型、双轴拉伸和辐射加工）和塑料改性（其中包括共混、填充和增强）中的形态学问题。反映了近年来形态学在塑料加工中研究和应用的新成就。

本书内容分为六章。第一章绪论；第二章晶态和非晶态聚合物的形态、结构与性能；第三章液晶聚合物的形态、结构与性能；第四章聚合物共混物的形态、结构与性能；第五章聚合物填充、增强体系的形态、结构与性能；第六章塑料成型加工制品的形态、结构与性能。

在本书编写过程中，曾蒙北京化工学院金日光教授的热情倡导和鼓励，得到了成都科技大学黄锐教授及其他一些老师的指导和帮助。书稿最后经金日光教授、天津轻工业学院张明善教授认真、仔细地审阅，他们提出的许多宝贵意见给作者以很大的帮助。本书编写过程中还曾有幸得到中国塑料工程学会陈文瑛高级工程师的关心并提出许多中肯的建议。在此，对所有曾经帮助过本书编写和出版的同志谨致最衷心的感谢。

由于作者的理论和实践水平有限，书中必定还有许多不足或错误之处，敬请读者批评指正。

作者

1990年

目 录

第一章 绪论	1
第二章 晶态和非晶态聚合物的形态、结构与性能	5
第一节 晶态聚合物的形态、结构与性能.....	5
第二节 非晶态聚合物的形态、结构与性能.....	25
第三章 液晶聚合物的形态、结构与性能	28
第一节 概述.....	28
第二节 溶致液晶聚合物和热致液晶聚合物.....	30
第三节 液晶聚合物形成的条件.....	33
第四节 液晶聚合物的性能与加工应用.....	34
第四章 聚合物共混物的形态、结构与性能	40
第一节 概述.....	40
第二节 共聚物的形态、结构与性能.....	44
第三节 共混物的形态、结构与性能.....	58
第五章 聚合物填充、增强体系的形态、结构与性能	137
第一节 概述.....	137
第二节 填料的主要作用、性质与形态.....	137
第三节 增强材料的主要性质.....	150
第四节 填充、增强材料的界面.....	161
第五节 表面处理及表面处理剂(偶联剂).....	168
第六节 填充、增强材料的性能.....	198
第七节 填充、增强材料实例.....	231
第六章 加工条件对塑料制品的形态、结构与性能的影响	261
第一节 注射塑料制品的形态、结构与性能.....	261

第二节	取向对制品结构、形态的影响	308
第三节	注射制品中的熔接线	319
第四节	挤出塑料制品的形态、结构与性能	323
第五节	双轴拉伸聚酯(PETP)薄膜的结构、形态与性能	332
第六节	辐射聚合物制品的形态、结构与性能	340
附表	填料对聚烯烃树脂性能的影响	348
参考文献	350

第一章 绪 论

形态学 (Morphology) 本是生物学的一个分支, 它是研究一个生物在其生活史的各个阶段的结构和形态。聚合物形态学 (Polymer Morphology) 则是一门有关聚合物的形态结构和性能之间关系的科学。聚合物形态学是材料科学中迅速发展的一个分支, 它主要研究高分子中存在的有序和无序性, 结晶和非结晶, 形变和取向等的形成过程及其对高分子化学和物理性能的影响。随着科学技术的发展, 高分子复合物 (共混物、填充和增强材料等) 的广泛应用, 促使人们对这些复合物中存在的界面、相结构和形态产生了更大的兴趣。同时, 人们还发现, 高分子材料的形态结构与其加工条件有密切的关系: 加工条件能影响微观结构的形成, 形态则是试样加工过程的记录。对形态的充分了解不仅可以揭示试样所经过的结晶、退火或形变的过程, 而且还可以说明它的某些固有的特性。

人们得到的最早有关聚合物形态的详细知识是应用 X 射线结晶学得到的聚合物的晶体结构。聚合物 X 射线衍射图谱弥散的情况, 表明了结晶的不完整情况。换句话说, 证明了结晶聚合物中存在着非晶部分。利用 X 射线衍射环宽度还确定了晶体的大小。电子显微镜的应用极大地促进了聚合物形态学的研究。运用电子显微镜技术观察到缓慢冷却的聚乙烯稀溶液中存在单晶, 单晶的形状规整, 薄片层厚度只有 $1 \sim 2 \times 10^{-8} \text{ m}$ 。又从 X 射线衍射测量出聚合物的链轴和晶体表面

互相垂直，且分子长度比晶体厚度大，所以得出分子链必须呈折叠状才能和晶体相适应，从而导致折叠链晶体模型的提出。运用光学显微镜在交叉偏振器之间可观察到另一种重要的结晶形态——球晶。在这种条件下，它们显示出具有马尔它 (Maltese) 十字图样的圆形双折射区域的特征图样。球晶不仅可以从溶液中得到，而且广泛存在于熔体冷却后本体聚合物中。这种结构形态对材料和制品的性能有重要的影响。例如对聚乙烯薄膜研究发现，球晶作为光学不均匀体，当其达到一定大小时产生的强烈散射光是导致薄膜透明性差的主要原因。

近年来应用电子显微镜对悬浮聚氯乙烯树脂颗粒的内部结构进行了深入的研究。证实悬浮聚氯乙烯颗粒是由粒径为 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 的初级粒子相互凝聚而成，而初级粒子又是由粒径为 $1 \sim 5 \times 10^{-8} \text{m}$ 的原始粒子相互堆砌而成。此外，在悬浮聚氯乙烯颗粒表面还存在着一层皮膜，证明它是由分散剂保护胶与氯乙烯通过界面接枝聚合反应形成的接枝共聚物。氯乙烯悬浮聚合反应的工艺条件不同，可以得到不同形态特性的树脂。单就聚氯乙烯颗粒外皮结构来讲，有的属于封闭式的，亚粒子全部包藏在皮膜内部，有的属于敞开式的，即皮膜有裂缝。不论是敞开式的还是封闭式的，其内部结构均为很多初级粒子无规堆砌成的“多粒子”结构。聚氯乙烯的这种形态结构直接影响树脂的塑化加工性能。例如皮膜越薄，越敞开，内部空隙越大，吸收增塑剂的速度就越快，量就越多，塑化加工性能越好。反之塑化加工性能变差，制品质量降低。

电子显微镜还揭示了嵌段和接枝共聚物以及聚合物共混物的形态结构。尽管多年来已认识到两种组分会出现相分离

现象,而且研究表明,相分离现象对改进材料的力学性能十分重要,然而直到有了电子显微镜才有可能识别出它们存在的相分离状态。特别是在1965年Kato发现了四氧化锇对含有碳-碳双键的聚合物分子,如聚丁二烯和聚异戊二烯橡胶中的双键能够优先染色后才更形象地看到它们真实的相分离的形态结构。大量研究表明,几乎所有工业上重要的嵌段共聚物、接枝共聚物和聚合物共混物都能清楚地显示相分离现象,而且每种都有它本身特殊的精细结构。研究表明,高抗冲聚苯乙烯(HIPS)材料之所以有较高的韧性,一方面来源于在该聚合物中含有少量的聚丁二烯橡胶作为分散相分散在连续相聚苯乙烯基体中,另一方面还在于这种作为分散相的橡胶粒子与作为连续相的聚苯乙烯有良好的相容性,这种相容性是由接枝共聚提供的。但是,目前大多数重要的增韧的共混物,其组分的相容性却只能达到较轻微的程度。如果要达到较理想的性能,其相互混合程度希望尽可能达到象接枝或嵌段共聚物那样,在界面上发生“界面结合”。这样的结构形态能显著提高橡胶组分对基体树脂增韧的能力。

界面结合的好坏,直接影响材料的力学性能,这种例子不胜枚举。聚氯乙烯原是一种硬而脆的塑料,如果混入聚丁二烯橡胶,则由于两组分缺乏必要的相容性而使韧性很低。如果混入丁腈橡胶就可提高它们的相容性和韧性。如在聚氯乙烯中加入一定量的NBR-20,两组分的界面结合就得到显著改善,抗冲击强度大为提高。但是若加入一定量的NBR-40,则由于两组分相容性过大而破坏了相界面所需要的程度,反而会降低冲击韧性。这说明对于聚合物共混物来说,欲提高材料的韧性,用一句通俗的话来说,就是:“宏观不分层,微观相分离”。

近年来，填充、增强高分子材料得到突飞猛进的发展，其原因一方面是由于经济上的，另一方面更为重要的是它们形成的复合物具有更特殊的性能和更广泛的用途。填料和增强材料的粒径、比表面积以及与聚合物接触的总界面、粒子的形状（如粒状、薄片状、纤维状、树脂状、中空微球、织物状等）和它们的形态比（长径比、纵横比）都极大地影响复合物的性能。以炭黑为例，在一定范围内，粒径越小，比表面积越大，炭黑对橡胶的补强性越好。

最近，人们开始注意成型加工条件的改变是如何直接影响注塑、挤出等各类制品内部的形态结构的。采用切薄片的方法，运用各种先进的测试仪器，可以较深层次地揭示聚合物制品中存在的各种不同的形态结构。例如，在注塑热塑性增强材料中，通过对不同厚度层次的试样分析，可以清楚地了解玻璃纤维在塑料中的取向情况。还可以得到制品中由于传热过程的不同，在制品各个不同厚度层次上形态结构变化规律的信息。凡此种种都说明，深入研究材料的形态，并且建立加工条件——形态结构——性能——应用之间的有机联系，才能揭示高分子及其复合物结构的本质，才能在材料和制品的开发应用上获得更大的主动权。

第二章 晶态和非晶态聚合物的形态、结构与性能

第一节 晶态聚合物的形态、结构与性能

研究结晶聚合物晶体形状及结构的科学称为结晶聚合物的形态学。近几十年来，由于结晶聚合物得到广泛的应用，人们对其结构、形态与性能之间的关系也进行了相应的深入研究。

一、晶态聚合物的晶体结构

研究聚合物结晶最主要的方法之一是X射线衍射，它能检定晶体的结构，测出晶胞尺寸、结晶度等主要数据。

当X射线射入物体中时，它与物体中原子核外的电子相互作用而引起散射。在衍射图上可以得到由于原子排列规则，散射的X射线相互干涉而增强的光亮清晰的光点或环；或得到由于原子排布不规则，散射波干涉混乱的不清晰的弥散环。图2-1为天然橡胶晶态和非晶态的X射线衍射照片。

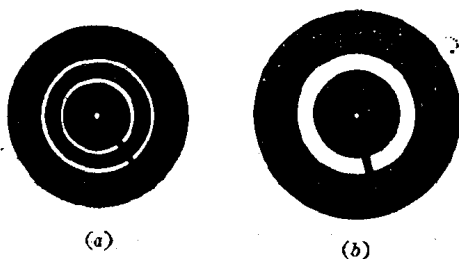


图 2-1 天然橡胶晶态(a)与非晶态(b)的X射线衍射照片

(一)平面锯齿形

由X射线衍射图得知，晶体聚乙烯在垂直分子链的平面上的投影如图2-2所示。这里结构单元具有重复周期性，即

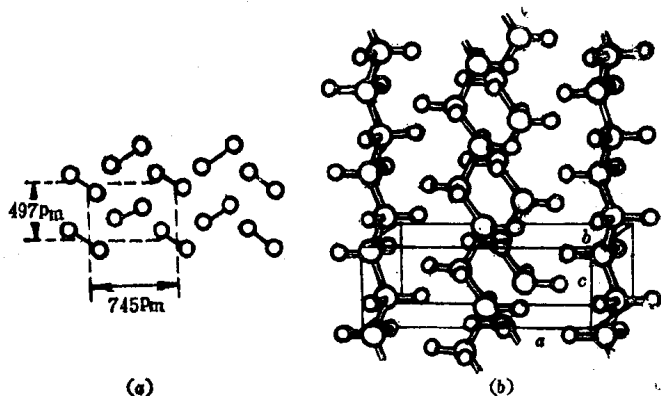


图 2-2 聚乙烯晶胞的大小($c = 2.52 \times 10^{-10} \text{m}$)

(a)一投影图；(b)一分子链排列

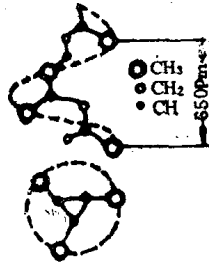
纵横分隔每 $4.97 \times 10^{-10} \text{m}$ 和 $7.45 \times 10^{-10} \text{m}$ 结构单元便各重复一次。也就是说，晶体聚乙烯的分子链具有平面锯齿构型，同时它也不随分子链长而变化。但由于高分子链长的多分散性及分子链间有次价键存在，且高分子链本身及其末端不可能完全排列在同一平面上，这样局部的周期性受到破坏，并形成晶体缺陷，使晶态聚合物X射线衍射图除清晰的衍射环外还存在有弥散现象。

聚乙烯晶体通常是正交晶系（即 $a \neq b \neq c$ ， $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ）。假如把聚乙烯试样经过反复拉伸或辊压，其晶胞就可能转变为单斜晶系（ $a \neq b \neq c$ ， $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ ），其晶胞常数为 $a = 8.09 \times 10^{-10} \text{m}$ ， $b = 2.53 \times 10^{-10} \text{m}$ （链轴）， $c =$

$4.79 \times 10^{-10} \text{m}$, $\beta = 107,9^\circ$, 此时晶体性质也随之发生改变, 密度由 1000kg/m^3 变为 997kg/m^3 。

(二) 螺旋形

用X射线衍射法研究结晶聚丙烯, 得出它的等同周期为 $6.5 \times 10^{-10} \text{m}$, 且每个等同周期内含有三个单体单元。因此可以推测在聚丙烯分子链中不会排列成聚乙烯那样的锯齿形结构, 且呈一种螺旋形结构。图2-3为等规聚丙烯的螺旋形分子链结构。



等规聚丙烯的晶体形态有 α 、 β 、 γ 、 δ 和拟六方等五种。

(1) α 晶型

它是等规聚丙烯中最常碰到的也是热稳定性最好的晶型。它属于单斜晶系, 晶胞常数为: $a = 6.65 \times 10^{-10} \text{m}$, $b = 20.96 \times 10^{-10} \text{m}$, $c = 6.50 \times 10^{-10} \text{m}$, $\beta = 99^\circ 20'$ 。

(2) β 晶型

属六方晶系, 晶胞常数为: $a = b = 6.38 \times 10^{-10} \text{m}$, $c = 6.33 \times 10^{-10} \text{m}$ 。在 128°C 以下结晶的试样中发现了单个的 β 态。如果将熔体快速冷却到 130°C 以下, 也会产生 β 态。假如将聚丙烯薄膜在 210°C 加热 10min , 用水或水-甘油迅速淬火冷却, 在 $0 \sim 90^\circ\text{C}$ 时主要生成 α 晶, 在 $80 \sim 90^\circ\text{C}$ 时有少量 β 晶生成, 在 120°C 时 β 晶占主要部分。当固定在合适的淬火温度时, 熔融温度对生成 β 晶有重要影响。例如在 $190 \sim 230^\circ\text{C}$ 之间熔融, 主要生成 β 晶; 当在 240°C 时, α 和 β 晶将各占一定比例; 250°C 以上时, 仅能得 α 晶。如用等规聚丙烯薄膜进行等

温结晶，在生成 α 晶的同时也生成 β 晶。在 $200\sim 210^{\circ}\text{C}$ 熔融后结晶， β 晶含量最高。某些成核剂也对 β 晶的生成起促进作用，如有一种成核剂在等温结晶时最多可得95%的 β 晶。同时还发现，等规聚丙烯中 β 型比 α 型的弹性模量和屈服强度要低，拉伸强度则要高些，有明显的应力硬化现象和较高的冲击强度，在高速拉伸下表现出较高的韧性与延展性，而不像 α 型那样容易发生脆裂。

(3) γ 晶型

在等规聚丙烯的 α 、 β 、 γ 三种晶型中， γ 晶型只在一些特定的条件下才能得到。在低于熔点的温度下加热 α 晶不能形成 γ 晶。只有在分子量低且等规度不太低的试样中才能得到。 γ 晶属于三斜晶系，熔点比 α 晶低 10°C 。

(4) δ 晶型

在含无定形多的试样中可以看到这种变体。

(5) 拟六方晶型

把等规聚丙烯急冷或在冷拉后，就生成拟六方晶。这种结晶结构不稳定，在 70°C 以上热处理后就会转变成 α 晶。拟六方晶在薄膜的冷加工或成型晶中常常可以见到，其成型晶的表面由于急冷形成了拟六方晶，而其内部仍是单斜晶。当形成拟六方晶后，其硬度和刚度均降低，而冲击强度和透明度均有所提高。

等规聚丙烯在不同成型加工条件下会发生晶型转变，这具有很重要的实际意义。当等规聚丙烯产品中有少量 β 晶存在时，由于在一定条件下 β 晶可转变成密度更高、稳定性更大的 α 晶、产生尺寸不稳定而使产品性能变坏，冲击强度降低。由此制得的一种易浸型双轴拉伸聚丙烯电容器用薄膜，是一面光滑而另一面粗糙的聚丙烯薄膜，粗糙面产生的细纹