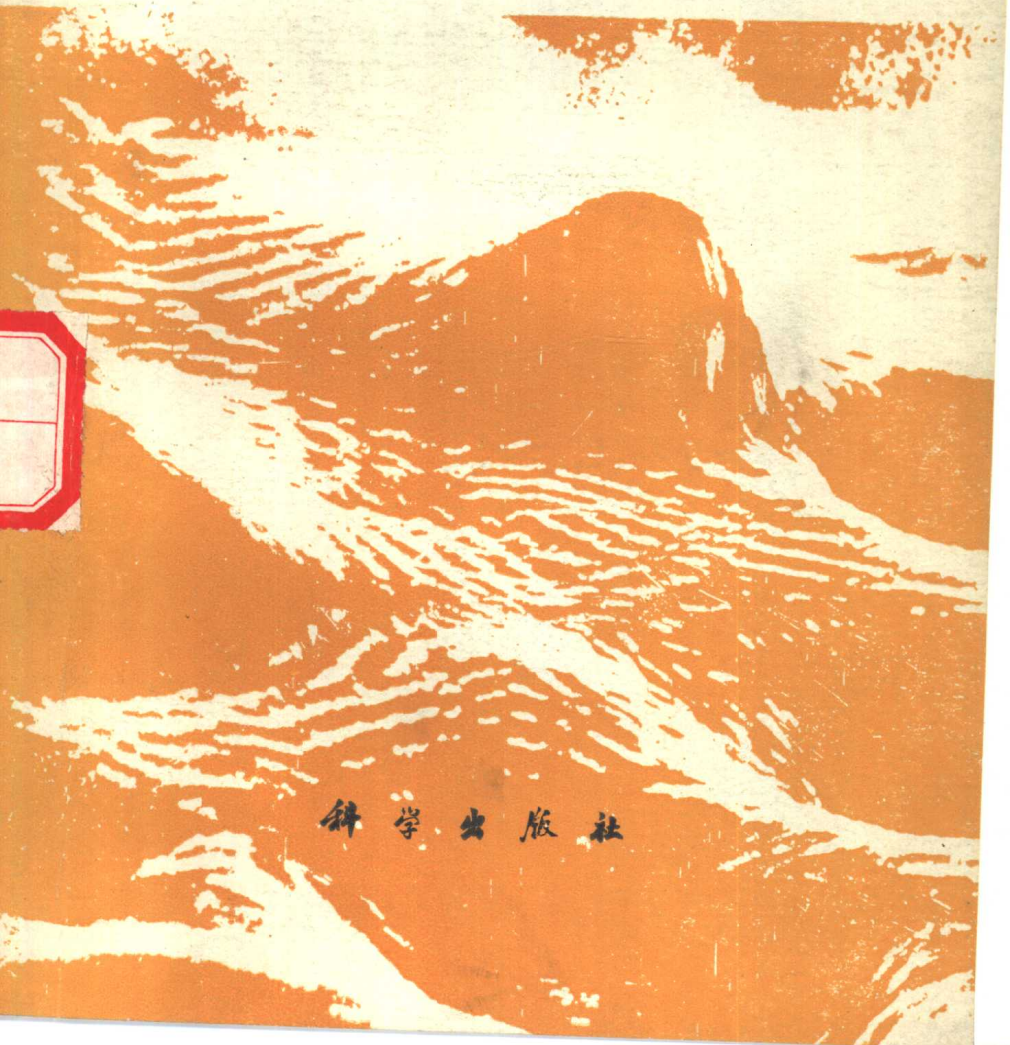


聚合物形态学原理

〔英〕 D. C. 巴西特 著



科学出版社

O631.1
1553

聚合物形态学原理

[英] D. C. 巴西特 著

张国耀 黎书楫 译

周其凤 校

科学出版社

1987

内 容 简 介

研究高分子材料的形态学对于了解材料的性能尤其是力学性能、改进加工条件、进行改性等都有重要的意义。

本书是“剑桥固态科学丛书”中的一卷。全书简明扼要，深入浅出，介绍了结晶聚合物球晶的形态、球晶形成的机理、球晶和片晶的相互关系、平面和非平面单层片晶、片晶的扇形化以及三维发展、结晶和退火中的分子过程以及片晶厚度、生长速度和结晶动力学的定量理论；讨论了链伸展受到强化时的结晶和应变诱导结晶；叙述了聚合物形态对化学性质和力学性能的影响。

本书适于高等院校有关专业师生作为教学参考书，也可供高分子科技人员参阅。

D. C. Bassett

PRINCIPLES OF POLYMER MORPHOLOGY

Cambridge University Press, 1981

聚合物形态学原理

〔英〕D. C. 巴西特 著

张国耀 黎书樾 译

周其凤 校

责任编辑 郑飞勇

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

北京景山学校印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1987年3月第一版

开本：787×1092 1/32

1987年3月第一次印刷

印张：8 1/2

印数：0001—2,500

字数：192,000

统一书号：13031·3458

本社书号：5274·13-4

定价 2.00元

序 言

聚合物形态学是材料科学中年轻而又发展迅速的一个分支。它主要研究高分子固体中的有序性,而就广义来说,它还包括(结晶、形变等)形成过程及其对化学和物理性能的影响。1957年以前几乎无人意识到有重要的有序性值得研究。但是,1957年聚合物单晶的发现和推断出折叠链分子构象的结论引起了人们的广泛兴趣和注视。其后,如Geil的《聚合物单晶》(“Polymer Single Crystals”,1963年)中所指出的那样,成果倍出。尔后近廿年,形态学飞速发展。虽然对专家们来说,已有了许多很有见解的评述,但据我的经验来看,研究生能找到一本有所助益的入门书,而大学生们有一个简明的概述是必不可少的。本书就是试图提供这样一本简单的入门书,借助一些经过筛选的实例来概述形态学的本质。书中也包括了我自己的实验室中许多有代表性的熔融结晶形态学方面的新成果。可喜的是,这使我们可以对片晶的结构作出比以往全面得多的阐述。

片晶是贯穿全书的主题。书的一开始就引入这个主题,除了第二章中讨论球晶的光学结构的部分才暂时中断了对片晶的阐述之外,片晶一直是讨论的中心。片晶结构的主要特征涉及了三章。第三章叙述单层片晶的一般性能,包括扇形化和表面结构;片晶其它的内部细节和三维发展归于第四章,为了阐明样品内在的分子特性及其所经受的处理,第五章对形态学的记录进行了考察。第六章是理论部分,对于片晶厚度和生长速度定量估算的理论处理方法广泛取材于Hoffman, Davis和

Lauritzen (1976年) 的综述.第七章讨论了伸展链体系、聚乙烯的高压结晶(它尽管富有启发性,但已被证明是熔融结晶的一个特例)和应变诱导固化时技术上的相关过程.最后,讨论了关于结构与性能的关系:第八章讲述结晶形态对化学性质的影响;第九章叙述从形态学角度感兴趣的力学行为.

除第六章以外,整个处理大都是定性的.这是一个过渡阶段,它反映出本学科的不成熟.只有做好确定结构性质的基本准备工作,定量理论才能变得有意义.由于基本结构已经确定或者即将建立,我们有信心期望形态学在其发展中会更趋于量化.

本书所用的实例主要是聚乙烯,其次是其它聚烯烃.这与它们的照片容易得到不无关系(经常用高压结晶的聚乙烯作为范例公认是一种习惯,但我却认为主要是因为采用聚乙烯实例能对范围很广的现象做出清楚的解释).然而,人们把注意力集中在聚烯烃上也反映了它们是研究得最多、了解得最透彻的体系,虽然聚烯烃高度结晶,但也没有任何理由认为它们是有序性较小体系行为的错误指南,而且,有充分的理由说明为什么应该优先研究聚烯烃.例如,聚乙烯是最简单的线形大分子,它稳定、较为惰性、较易表征,其行为范围广泛并能给出重要的信息.

书后的参考文献主要是指出实例的来源,正文中几乎不专门引证.这是因为我对参考文献的态度采取了与给大学生授课时同样的态度.我倾向于讲述什么是已经知道的,而不考虑谁做了什么,除非涉及的人与主题的实质性部分有关.这意味着一般来说并不把荣誉归于某个人,除非所引插图碰巧出自他们的文章.我相信随着时间的推移,这种处理方法在所有的学科中都将是不可避免的.我希望能得到那些他们的工作没被特别提及的人的谅解.此外,在本书各章的后面我推荐

了另外一些通常是综述性的参考读物,其中引用文献甚多,足可满足那些追求者。

认真的读者可能很容易在本书中察觉到在Bristol大学、Bell电话实验室、国家标准局和Reading大学里我的许多朋友和过去的同事的科学见解。此外, Charles Frank, A. Keller, H. D. Keith, F. J. Padden, R. Salovey, J. D. Hoffman和F. Khoury等等始终给我许多帮助,他们在本书中所起的作用就象他们在我的事业中一样地重要。不过,书中的不足之处全部由本人负责。提供照片原版者除了上述许多人士外,还有H. Gleiter, J. Peterman, A. J. Kovacs, A. J. Pennings 和 J. C. Wittman。不过,大部分插图还是出自我在Reading的小组。对组内的各位,尤其是Alison Hodge的支持表示感谢。Margaret Bradley夫人印制了全部插图并画了一些图样。S. B. Foster夫人毫无差错地打完了一份繁杂的手稿。而I. M. Ward和剑桥大学出版社则以很大的耐心等待手稿完成。我还要感谢Ward教授对打字稿的许多有益的指正和在写作阶段所给予的不断鼓励。我向上述各位和未一一提及者致以衷心的感谢。另外,也深深感谢我的妻子和孩子们毫无保留的支持,特别是当写作经常侵占本应陪伴他们的时间之际。

D. C. 巴西特

1980年8月

目 录

序言	(iii)
1 引论	(1)
1.1 概述	(1)
1.2 分子和晶体结构	(7)
1.3 方法学	(13)
1.4 进一步阅读资料	(16)
2 球晶	(17)
2.1 球晶的形态	(17)
2.2 Keith和Padden的理论	(30)
2.3 球晶和片晶形态的相互影响	(35)
2.4 进一步阅读资料	(39)
3 聚合物片晶	(40)
3.1 聚合物单晶	(41)
3.2 扇形化	(58)
3.3 聚合物片晶的密度	(71)
3.4 熔点公式	(75)
3.5 进一步阅读资料	(77)
4 片晶的组织结构	(78)
4.1 片晶的微扇形	(79)
4.2 非平面单层片晶	(83)
4.3 孪晶作用	(90)
4.4 三维发展	(94)
4.5 熔体结晶聚烯烃的电子显微镜技术	(108)
4.6 进一步阅读资料	(121)

5	退火和结晶过程	(122)
5.1	二次成核作用	(122)
5.2	分级	(126)
5.3	退火的行为	(132)
5.4	进一步阅读资料	(155)
6	结晶理论	(156)
6.1	关于片晶厚度的理论	(156)
6.2	生长速度理论	(172)
6.3	结晶动力学	(178)
6.4	进一步阅读资料	(179)
7	链伸展受到强化时的结晶	(180)
7.1	命名	(180)
7.2	聚乙烯高压下结晶	(181)
7.3	应变诱导结晶	(204)
7.4	凝胶化作用	(211)
7.5	进一步阅读资料	(213)
8	结晶形态对化学性质的影响	(214)
8.1	晶体缺陷	(214)
8.2	折叠表面的反应	(216)
8.3	辐射效应	(224)
8.4	进一步阅读资料	(232)
9	力学性能方面	(233)
9.1	破碎	(233)
9.2	晶体的塑性	(241)
9.3	关于拉伸和拉伸纤维	(252)
9.4	进一步阅读资料	(261)
	参考文献	(262)

1 引 论

1.1 概 述

结晶聚合物具有从原子间距到宏观量度上的各种尺寸的有序性。聚合物形态学的研究主要是要解释这种有序性。为了确定主要由线形分子构成的固体的结晶状态,为了理解它的某些性能,特别是形变及其它力学性能,形态学本身就是非常重要的研究课题。此外,形态学结构与加工过程有密切的关系,加工机理也可用考察微观结构来说明。再者,形态是样品加工过程的记录。对形态的充分了解不仅可以揭示样品所经过的结晶、退火或形变过程,而且也可以说明它的某些固有性能,如:在一个样品内分子的质量范围或支化的性质和程度等。显然,形态学研究是很有用的,但是,尽管过去20年形态学研究已经取得很大进展,应该说,除了一二个特例外,其潜力尚未充分发挥。对于熔融结晶的聚合物及其形变,也就是说对于很多商品聚合物,情况更是如此,它们的形态至今还不十分肯定,还有争议。然而,近年来形态学的研究开始发生明显改观。看来有理由相信,在今后几年内,形态学和其它问题都会得到更加牢固的事实基础。到那时,了解形态学 and 它的含义不再只是专家们的需要,而将成为所有高分子材料科学家们十分关心的问题。

聚合物形态学中,至今还有很多未知领域。主要原因是技术问题。形态学的进展往往是引入新技术的结果。因此,它的发展历史和相应的技术进展是分不开的。同时,聚合物的每个新知识都与这些复杂材料的很多其它方面有关,这些新知识能使我们更广泛、更深刻地理解聚合物。因此,孤立地处理形

态学课题几乎是不可能的。为了解决好这个问题,本章和第三

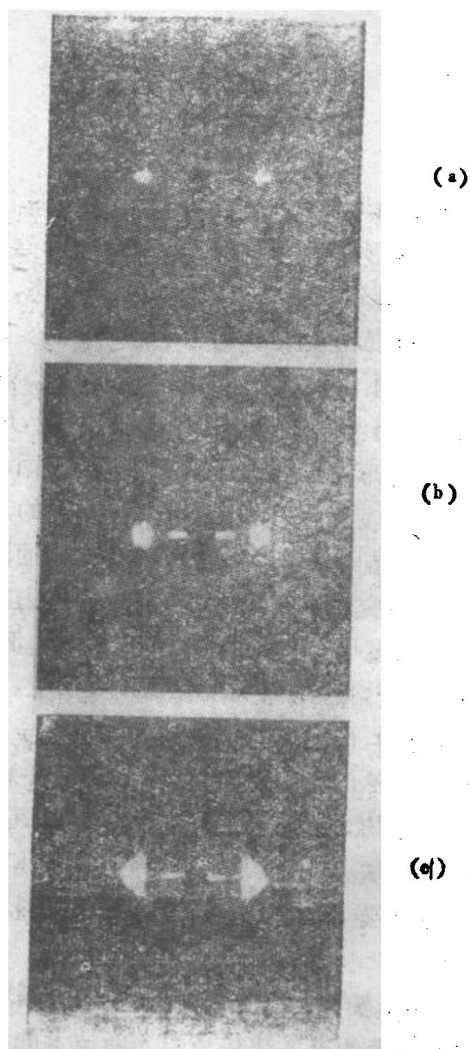


图 1.1 三个拉伸的聚乙烯的广角X射线衍射图。除了很多尖锐的取向结晶反射外,还应注意那未取向的“无定形”的弥散环。在分子量很大的聚合物中(b)和支化的聚合物中(c),弥散环比典型的商品线形聚合物(a)的强得多

章将介绍一些基本知识,以便开始讨论.这些知识,如果不是全部的话,大多数将在以后适当的章节作深入的讨论.

我们得到的最早的有关聚合物形态的详细知识是应用X射线结晶学技术得到的有关结晶结构即链堆积的知识.除了用于进行结构分析的尖锐的晶体反射外,聚合物样品一般还呈现弥散的、类似液体的衍射(图1.1),说明分子排列是较无序的.而对其精确描述至今仍使我们感到困惑.这些区域一般称作无定形区.由于它们可能不完全是没有秩序的,文献上虽用“取向的无定形区”来描述,但是叫无序或较少有序比叫无定形^{a)}更确切.尽管如此,对结晶和无序分子排列的明显并置已引出了线形分子(作为可结晶聚合物的特征)如何实现这种并置的很多假设.

多年来,缨状胶束模型一直处于支配地位,这种模型的一种可能的分子排列示于图1.2.它包含了图1.1中已经暗示的概念,即由于分子足够长,它可能有部分缠结,其结晶有序区域的大小也有限度.单个分子可能要穿过不同的有序和无序

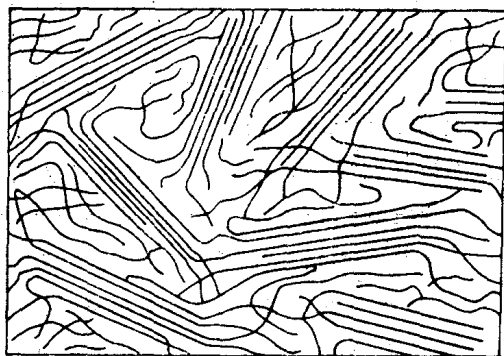


图 1.2 聚合物结构的缨状胶束模型(见Bunn, 1953)

a) 无定形(amorphous), 本书以下在涉及聚合物的结晶形态时一般译为“非晶态”。——译者

区域,两种有序概念(虽然只是粗略近似)一直是并将继续是解释结晶聚合物的密度、熔点变化等性质的很有用的基础,这也是经常把它们叫做半结晶聚合物的原因。结晶部分所占的分数叫做结晶度,它是聚合物科学中广泛应用的参数。如果把结晶度局限于类似结构的比较,如果不对由不同方法测定的数值作过分精确处理,那么它可能是一个有用的概念。此外,在其它情况不加鉴别地使用这个概念,将会把形态上的复杂性过于简单化以致到错误程度。

根据由X射线衍射环的宽度所确定的晶体大小,缨状胶束模型的结构尺寸据认为是几十纳米。然而,当第一台电子显微镜刚刚出现的时候,这样大小的物体是观察不到的。直到1945年才先后认识到聚乙烯和其它聚合物在几个微米范围内有另外的有序性。这是由于聚合物普遍结晶为球晶(字面意思是小球)的结果。球晶先前大多是在粘性矿物中发现的。

使用偏光显微镜进行球晶的研究成为聚合物形态学的第二个主要研究领域。在这个时期形态与性能的联系特别明显。一方面,球晶作为光学不均匀体在微米范围强烈地散射光。是(例如聚乙烯薄膜)透明性差的原因(透明性差对于包装这材料可能是不利的)。另外,球晶与样品中不同分子品级的分相联系,并被认为是由于分凝造成的。例如,较短的分子在球晶凝边界似乎占优势并赋予这些区域以不同的力学性能,使得在某些情况下优先发生球晶之间的破裂。在这种情况下,了解聚合物的形态结构及其形成,弄清控制它的方法并在可能的情况下,为了改进性能而改变形态织构就显得特别重要。

20nm大小的分子缨状胶束如何安置在比它大两个数量级的球晶中决不是显而易见的。特别是由于分子链总是与球晶相切,而不象预期的那样是径向的。由于现代电子显微镜的投入使用以及用Ziegler-Natta方法合成了高度线形的规整聚

合物,导致了从很稀溶液中生长的单个聚合物晶体的发现(图1.3),这就使问题变得清楚多了。聚合物分子形成分立的晶体的概念是与缨状胶束模型完全不相容的,人们已经证实,线形聚乙烯的整个样品能够沉淀生成12nm厚、10 μ m宽的晶体。它与脂肪族链烷烃(低分子量聚乙烯)的晶体非常相似。这种类似性指出了一个十分明显的由Keller正确推断的事实,即一个5—10 μ m长的分子安置在晶体中时其长轴通过片晶的尺寸最小的方向(12nm,即厚度方向),由此必然作出如下结论,即分子链本身在每个晶体表面重复地来回折叠,这是一个



图 1.3 溶液生长的聚乙烯片晶.图中显示了内部阶梯和由于结晶温度降低习性的改变,出示了扇形和非平面性的证据以及当平面状的生长表面变得不稳定时,生长螺旋的发展

非常普遍的现象,被称为链折叠(图1.4)。聚合物片晶和链折叠的发现是现代聚合物形态学的核心。它激起了人们对该学科的极大兴趣。

· 因为有完全由单晶组成的样品和说明周期性有序折叠的

各种形态证据,有一个时期人们很难找出与结晶聚合物相联系的非晶态区。但是,人们很快就弄清了非晶态区基本上由折叠表面(即分子本身回折的基表面)或折叠表面之间的区域组成。片晶表面与其内部有非常不同的性质。例如,虽然聚乙烯的结晶学亚晶胞的密度在 20°C 时是 $1.00\text{g}/\text{cm}^3$,但是典型的单晶密度则大约只有 $0.98\text{g}/\text{cm}^3$,而且随片晶厚度的增加而增加。这使我们又回到了织态结构的两相模型,粗略地说是由片

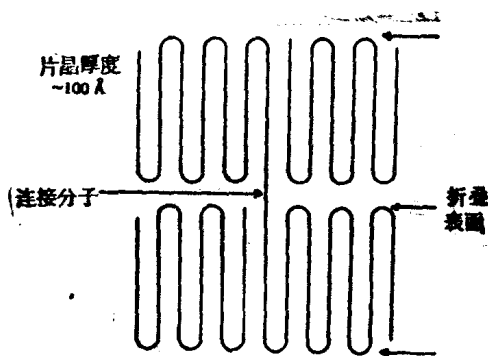


图 1.4 折叠链的构象 (示意图) (见Rees和Bassett, 1971)

晶及其无序表面和片晶之间区域组成的三明治结构。特别是在讨论力学性能时,还需要考虑片晶之间的侧向不连续性。由于认识到片晶表面造成聚合物力学不连续性或形成化学试剂侵入通道,这就大大提高了我们对结晶聚合物的物理和化学性质的理解。

就熔融结晶的整体聚合物而言,要得到它们含有片晶的证据比溶液生长的样品困难得多。但是有一点是清楚的,折叠不如溶液生长的晶体那么完整,也不那样有规则。然而,人们还是利用如小角X射线散射、热分析和化学裂解物的分子量测定等各种技术,主要是通过对熔融结晶聚合物与溶液生长

晶体的类似性质的比较,积累了片晶存在的证据.然而直到最近,才在显微镜下观察到熔融结晶聚合物中有代表性的片晶.这是引入了样品制备新技术的结果.毫无疑问,这将使我们对熔融结晶聚合物的组织结构和结晶过程的理解有更牢固的基础.同时,小角中子散射已经开始提供了单个分子在熔融体中和在熔融结晶聚合物中的构象信息.乍看起来,熔融体和熔融结晶聚合物中分子的构象似乎是很类似的.于是人们开始提出,尽管在熔融结晶聚合物中有片晶的组织结构,然而有规则的折叠链和任何可能形式的折叠链在熔融结晶聚合物中不可能很普遍.这自然引起激烈的争论.但是,它也说明这些可供利用的技术最终可能足以使我们开始在片晶和超出片晶的水平上去表征熔融结晶聚合物的复杂形态.以后的一些章节我们将概述这种表征和它的结果.

1.2 分子和晶体结构

可以查到有关分子和晶体的结构以及它们的相互关系的很有见地的详细综述(如Geil, 1963; Keith, 1963; Kitaigo, rodskii, 1961).对于聚合物来说,这是了解得较多的领域.所以本书只概述所涉及的主要原理.

实际上,所有的单体和齐聚物都是能够结晶的;由相同单体组成的聚合物是否也能结晶主要取决于大分子链的规则性(化学的、几何的和空间的规则性).一般来说,聚合物越有规则就越容易结晶.化学规则性的要求是基本的.聚乙烯是很突出的例子.低密度聚乙烯(每1000个碳原子无规分布着30个短支链)比高密度聚乙烯(每1000个碳原子只有大约三个短支链)熔点约低20K,主要原因是低密度聚乙烯比高密度聚乙烯的结晶有序性差.在大多数聚合物中,单体必须以同样的首-

属次序排列,否则它们将不结晶(一个明显的例外是聚乙烯醇 $[\text{CH}_2\text{CHOH}]_n$, 交换其羟基和氢的位置对结晶没有明显影响,这大概是因为它们有相似的体积,如果相邻的分子要能很好地堆积在一起,即便是沿着分子链已具有完整的化学和几何上的重复单元,大分子链也还必须要有空间规则性,众所周知的一个例子是聚异戊二烯 $[\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2]_n$ 的两种异构体。

就双键而言,可能有顺式和反式两种异构体。反式构型为高度结晶的古塔波胶,而顺式异构体则是天然橡胶的基础,它结晶困难,但施加抗张应力时可大大提高其结晶性。另一种熟知的情况是聚烯烃 $[\text{CH}_2-\text{CHR}]_n$, 为了使其结晶,取代基R必须沿着分子链对称地排列,聚烯烃有等规和间规立构两种空间有序排列,如图1.5所示那样,悬垂基团相对于主链中的

聚合物分子链的构型

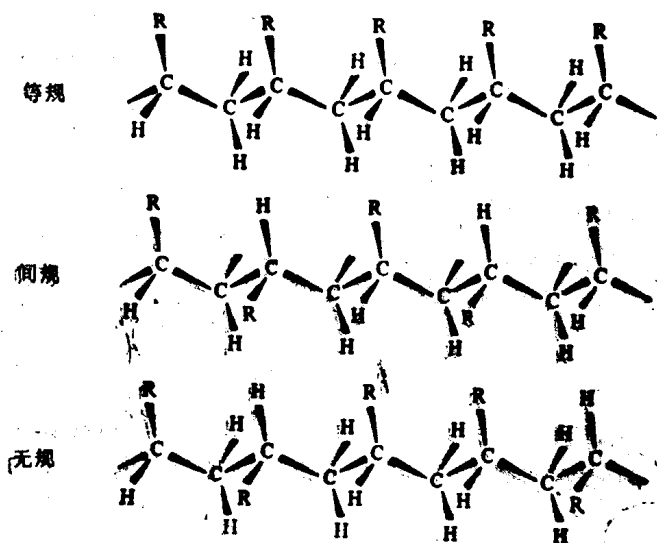


图 1.5 聚(α烯烃)的链构型 (见Schulz, 1974)

原子分别有相同和交替的位置。若R基团在分子中取无序排列则称作无规立构。无规聚苯乙烯和聚丙烯都不能结晶，而它们的等规对应物能结晶，这是人们非常熟知的事实。

全碳主链的构型都是以碳原子的四面体价键为基础的。对于简单的脂肪族化合物来说，势能和C—C单键旋转角之间的关系示于图1.6。零度旋转与沿分子链、在两个紧邻的化学

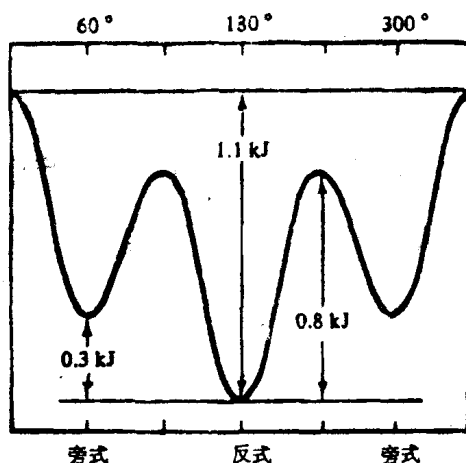


图 1.6 1,2-二氯乙烷的势能与共价C—C键旋转的关系
(见Schultz, 1974)

键之间的反式构型T相对应。在常见的正交（图1.7）和在形变样品中发现的单斜（或三斜）变体的结晶聚乙烯中，分子取全反式构型（图9.8）。在高压下（ $\sim 5 \times 10^8 \text{ Pa}$ ），发现了一种不同的形式，它们的分子链中并入了旁式键G或 $\bar{G}$ ，或许因为这样可能使体系的熵增加而降低自由能。这种特殊的结构仍然有待充分解释，不过已有人提出它是由被TG $\bar{T}\bar{G}$ 序列中断的全反式键的交替区域组成的。这样的序列是螺旋型的，而螺旋型构象在结晶的合成高分子中是极普遍的。严格地说，全反式构型是 2_1 螺旋，即每 360° 螺旋有两个重复单元（ CH_2 基