

高分子物理教学中“结晶”概念的讲解

刘晶如*, 梁红伟, 朱梦冰, 俞 强

(常州大学材料科学与工程学院, 常州 213164)

摘要: 高分子物理是高等院校高分子材料与工程专业的一门重要的专业基础课。“结晶”是高分子聚集态结构中重要的概念。巨大的分子量及长链状分子结构使高分子的结晶过程与小分子相比愈加复杂。在物理课程的教学过程中,通过一定的逻辑架构向学生介绍结晶与有序、链柔性、玻璃化温度之间的关系并串联与结晶相关的一些概念(如结晶度、结晶温度、熔点以及结晶速率),使学生在初学阶段对高分子晶态结构建立起科学的认知体系。实践证明,通过这种教学方式,绝大多数同学都能较好地理解并掌握这部分教学内容。

关键词: 高分子物理; 教学; 结晶; 有序

引言

高分子物理是高分子材料与工程专业一门重要的专业基础课,其教学目标是以高分子的结构特点及结构与性能的关系为主线,在充分了解高分子结构的基础上,从分子运动的角度,讨论高分子结构及外界条件对高分子材料宏观性能的影响,建立高分子结构与性能之间的关系^[1~4]。该课程内容多、概念多、头绪多、关系多、数学推导多^[5,6],对学生来讲是一门难度较大的专业基础课。

聚合物是由许多结构单元通过共价键相互链接而成的,分子量可达 $10^4 \sim 10^6$ 或更高,聚合物大分子链相互排列和堆积就形成了聚集态。所谓“结晶”是指链化学单元作三维有序的周期性排列。大多数高分子的结晶与小分子相比要困难得多,原因主要有两方面。其一是长链结构导致高分子运动困难,形成结晶所需的时间较长;其二是规整性只存在于高分子链的局部,没有贯穿于整条高分子链。只有结构规整且有合适的结晶温度及充裕的结晶时间才能保证高分子发生结晶^[7]。帮助学生正确理解结晶与有序、链柔性、玻璃化温度之间的关系并串联与结晶相关的一些概念(如结晶度、结晶温度、熔点以及结晶速率),这些知识点对于理解并掌握高分子的聚集态结构以及高分子结构与性能之间的关系有着重要意义。

1 结晶与有序

对于高分子来讲,即使其发生结晶,也不是大分子链上的所有结构单元都参与,总有一部分高分子链或链的一部分处于非晶态。只存在完全非晶的聚合物,不存在完全结晶的聚合物。结晶聚合物中晶区和非晶区是共存的,这是结晶聚合物最重要的特征之一。细长而蜷曲的高分子链要在三维空间中排列整齐形成晶体是一件较难的事,因此高分子晶态与小分子物质的晶态相比有序程度差很多。柔性链高分子在极稀溶液中缓慢结晶时在厚度方向发生近邻折叠,从而形成热力学上亚稳态的折叠链片晶。同时,不发

10.14028/j.cnki.1003-3726.2018.01.008

收稿:2017-01-08;修回:2017-08-05;

基金项目: 江苏省高等教育教学改革研究课题《高分子材料与工程品牌专业建设研究》(2015JSJG109),江苏省教育科学“十二五”规划课题《地方本科院校应用型人才培养模式的改革与实践》,常州大学教育研究课题《地方本科高校学科建设与专业建设协同发展研究(JYC2015014)》,常州大学理论与实践研究会课题《学科自我评估机制的架构研究》(LSY15020010);

* 通讯作者简介:刘晶如(1980—),女,博士,讲师,主要从事高分子材料结构与性能的研究。E-mail:ruruli1028@163.com, Tel:13813669351.

生近邻折叠的地方则出现环圈和连系分子,构成非晶相的主要成分。这样的片晶结构通常在生长时进一步发生分枝从而组装成球晶,这一结晶生长特点就决定了高分子的半结晶织态结构^[8]。

在“高分子的聚集态结构”这一章中,高分子的晶态结构是要重点介绍的内容,此外这一章内容还包括高分子的取向态结构、液晶态结构及织态结构,其中涉及到“有序”的知识点较多,须讲清其与结晶的“有序”之间的区别。

取向是指结构单元沿外力作用方向择优排列。取向是具体结构单元的取向,可以是链段,可以是高分子链,也可以是晶片或晶带。取向是一维或二维有序,而结晶是三维有序。

某些物质的结晶结构受热熔融或者被溶剂溶解后,虽然失去了固体物质的刚性,成为具有流动性的液态物质,但在结构上仍然保持着一维或二维的有序排列,物理性质上表现出各向异性。这种兼有晶体和液体的部分性质的过渡状态称为液晶态。液晶态介于晶态与普通液态之间,所以又被称为中介相。

此外,在讲解多组分聚合物的织态结构时,通常会介绍嵌段共聚物的形态结构。嵌段共聚物是将两种或两种以上性质不同的聚合物链段连在一起制备而成的一种特殊聚合物,不同嵌段间的热力学不相容是它们微相分离的动力,化学键连接又使之形成有限尺寸的有序结构。

在讲解这部分内容时,一方面要重点强调聚合物的晶态、非晶态与小分子化合物的晶态、非晶态的不同之处,同时还须明确晶态结构的有序与取向态结构、液晶态结构及嵌段共聚物微相分离有序之间的区别,从高分子自身的结构特征入手,讲清结晶与有序之间的关系。

2 结晶与链柔性

高分子的结晶能力有大有小,结晶能力的差别与高分子结构密切相关。在讲解这一部分内容时,学生经常会有这样的困惑:为何结构对称、链柔性好的聚乙烯和聚四氟乙烯是结晶聚合物,而结构同样对称、链柔性更好的高分子量的聚二甲基硅氧烷(硅橡胶)在室温下却为非晶态聚合物?这需从链柔性对结晶热力学的影响来解释。由平衡熔点 T_m^0 的计算公式:

$$T_m^0 = \frac{\Delta H}{\Delta S} \quad (1)$$

式(1)中, ΔH 为熔融热,代表分子链或链段离开晶格时所需要的能量,与分子间作用力大小有关,分子间作用力越大, ΔH 越大; ΔS 为熔融熵,代表熔融前后分子混乱程度的变化,与链柔性有关,链柔性越差, ΔS 越小。链越柔顺,熔融熵的相对贡献就越大,熔点就越低。聚二甲基硅氧烷主链上含有 Si—O 键,与主链为碳链的聚乙烯和聚四氟乙烯相比,单键内旋转位垒更小,即使在低温下大分子链也具有良好的柔顺性,因而其平衡熔点非常低,在室温下不能结晶。

另一个典型的例子是聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)。PET 结构对称,具有一定的结晶能力,但是由于主链上含苯环使其链柔性下降,结晶能力减弱,熔体冷却速度稍快,便来不及结晶。在制备过程中添加了成核剂的 PET 薄膜由于晶粒尺寸小于可见光波长而呈现透明,若将其浸入适当的有机溶剂中,溶剂渗透进去后会提高 PET 大分子链的活动能力,使晶粒能够继续长大,其尺寸超过可见光波长,薄膜就变得不透明了。

从以上两个例子可以看出,链柔性与结晶能力关系密切。一定的链柔性是结晶时链段向晶核表面扩散、迁移和堆砌所必需的。链柔性不好,将在一定程度上降低聚合物的结晶能力。判断某种具有结晶能力的聚合物在室温下是否为结晶聚合物,须从链柔性对高分子结晶的热力学(平衡熔点)及动力学(结晶速率)的影响来考虑。

3 结晶与玻璃化温度

当聚合物通过降温从高弹态转变为玻璃态,或者通过升温从玻璃态转变为高弹态的过程称之为玻璃

化转变,发生玻璃化转变时所对应的温度称为玻璃化温度(T_g)。从分子运动的角度来讲,聚合物的玻璃化转变对应于链段“启动”和“冻结”的临界状态。发生玻璃化转变时,聚合物的许多物理性能会发生突变,由此可以来测定其 T_g ^[9]。聚合物结构对玻璃化温度 T_g 与结晶熔点 T_m 的影响是相似的,无论是分子间作用力,还是链柔性的作用都基本相同,故同一聚合物的 T_g 与 T_m 之间似应存在一定的关系。大量实验数据表明,链结构对称聚合物的 T_g 为 T_m 的二分之一,结构不对称聚合物的 T_g 为 T_m 的三分之二(此处 T_g 和 T_m 均为绝对温度)。这种经验关系没有理论依据,仅可用于粗略估算。

4 结晶相关参数

聚合物的结晶性能测试主要涉及四个参数:结晶度、结晶温度、熔点以及结晶速率。这四个参数均可以用 DSC 来进行表征。

由于结晶聚合物中同时存在晶区和非晶区,通常把晶区部分所占的质量(或体积)百分数称为质量结晶度(或体积结晶度)。DSC 法测定质量结晶度的依据是聚合物在熔融过程中的热效应。对结晶聚合物进行升温扫描,将熔融峰面积积分得到的熔融热 ΔH 除以 100% 结晶样品的熔融热 ΔH_0 即为聚合物的 DSC 结晶度 X_c ,如图 1 所示。

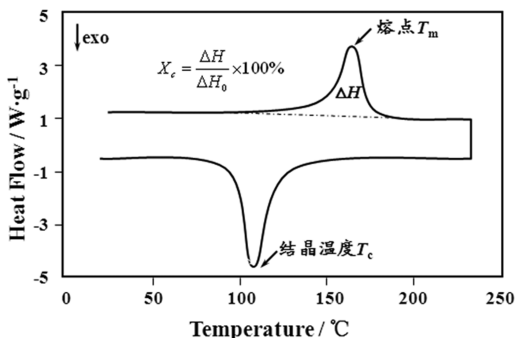


图 1 DSC 法测定结晶度、结晶温度及熔点

Figure 1 Crystallinity, crystallization temperature and melting temperature determined by DSC method

对结晶聚合物熔体进行降温扫描时,在低于熔点的某个温度会出现一个放热的结晶峰,其峰顶所对应的温度称为结晶温度 T_c (如图 1 所示),该温度反映了聚合物成核的快慢。需要注意的是,聚合物理论上在低于熔点的任何温度都能结晶。为了研究聚合物的等温结晶行为,可以将熔体迅速冷却至某一特定温度,该温度也称为结晶温度,但其仅仅是研究聚合物等温结晶行为所选取的一个条件,应注意两者的区别。

以一定的升温速率对结晶聚合物试样进行加热,到达一定温度后试样开始熔融,最终全部转变为聚合物熔体。DSC 测试中,通过测定结晶聚合物熔融的热焓变化与温度的关系曲线,熔融吸热峰峰顶所对应的温度即为熔点 T_m ,如图 1 所示。可以看出,聚合物的结晶温度 T_c 低于熔点 T_m ,说明聚合物的结晶与熔融并不处于平衡态,结晶所得的晶片也不处于平衡态。

聚合物的结晶过程是热力学相变过程,结晶时要放出结晶潜热。随着结晶的进行,结晶度增大,放热量增多;另外,随结晶速率变化,放热速率也会发生变化。所以,通过测定结晶过程中放热速率随时间的变化就可以得到结晶速率的变化情况。使用 DSC 先将聚合物试样以一定升温速率加热至熔点以上,恒温一定时间以充分消除试样的热历史和受力历史,然后迅速降温至预定温度进行等温结晶。由于开始结晶要放出结晶潜热,因而会出现放热峰。以 DSC 曲线开始偏离基线的时间作为结晶开始时间 t_0 ,曲线重新回到基线的时间作为结晶结束时间 t_∞ , ΔH 代表放热量,则结晶过程中任一时刻 t 的结晶程度定义为:

$$\alpha_t = \frac{\int_{t_0}^t (d\Delta H/dt) dt}{\int_{t_0}^{t_\infty} (d\Delta H/dt) dt} = \frac{A_t}{A_\infty}$$
, 以 α_t 对时间 t 作图, $\alpha_t = 1/2$ 时所对应的时间的倒数 ($t_{1/2}^{-1}$) 即为该温度下的结晶速率, 如图 2 所示。

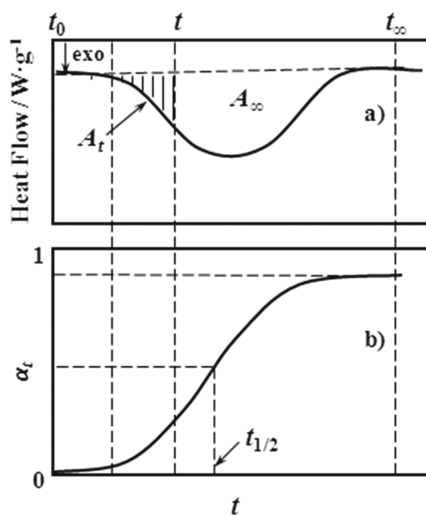


图 2 DSC 法测定结晶速率

Figure 2 Crystallization rate determined by DSC method

在介绍完结晶度、结晶温度、熔点以及结晶速率这四个知识点后,可以从概念和 DSC 测试两方面进一步对与聚合物结晶性能密切相关的这四个参数进行归纳总结,并在高分子物理实验“聚合物的热分析—差示扫描量热法”中进行演示操作,一方面让学生了解 DSC 的工作原理及其在聚合物研究中的应用,同时用 DSC 分别测定聚合物的结晶度、结晶温度、熔点以及结晶速率,结合 DSC 谱图对各参数的获取进行讲解,以增强学生对这些与结晶相关的知识点的感性认识,提高学生对高分子物理课程的兴趣。

5 教学体会

“结晶”是高分子聚集态结构中一个非常重要的概念。巨大的分子量及长链状分子结构使高分子的结晶过程与小分子相比愈加复杂。在分子物理课程的教学过程中,我们发现高分子的“结晶”对于许多同学来讲是较为抽象的概念,因此对其概念的透彻讲解是我们必须注意的地方。通过向学生介绍结晶与有序、链柔性、玻璃化温度之间的关系以及串联与结晶相关的一些概念(如结晶度、结晶温度、熔点以及结晶速率),有助于学生更好地了解高分子结晶的特点,加强了对高分子物理课程中与结晶相关的知识点的掌握,取得了较好的教学效果。

参考文献:

- [1] 金日光,华幼卿. 高分子物理. 第二版. 北京:化学工业出版社,2000,1~238.
- [2] 何曼君,陈维孝,董西侠. 高分子物理. 修订版. 上海:复旦大学出版社,1990,1~462.
- [3] 马德柱,何平笙,徐种德. 高聚物的结构与性能. 第二版. 北京:科学出版社,1995,1~644.
- [4] 励杭泉,张晨,张帆. 高分子物理. 北京:中国轻工业出版社,2009,1~174.
- [5] 朱平平,何平笙,杨海洋. 高分子通报,2007,8:55~59.
- [6] 刘晶如,俞强,张洪文,朱梦冰. 高分子通报,2010,11:111~113.
- [7] 温慧颖,蒙延峰,蒋世春,安立佳. 高分子学报,2008,2:107~115.
- [8] 郝丽娟,马禹,蒋中英,胡文兵. 高分子通报,2010,12:1~13.

[9] 杨万泰. 聚合物材料表征及测试. 北京:中国轻工业出版社,2008,1~238.

Explanation of “Crystallization” in Polymer Physics Teaching

LIU Jing-ru^{*}, LIANG Hong-wei, ZHU Meng-bing, YU Qiang

(School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Polymer physics is an important professional basic course of students majoring in polymer materials and engineering. “Crystallization” is an important concept in aggregation structure of polymer. Large molecular weight and long chain molecular structure make the crystallization process of polymers more complicated compared with that of small molecules. In the teaching process of polymer physics, we introduce students the relationship between crystallization and ordered, chain flexibility, glass transition temperature, and put some concepts in series, which are related to crystallization (such as crystallinity, crystallization temperature, melting point and crystallization rate). The aim is to establish scientific cognitive system about polymer crystalline structure for students in their preliminary stage. Practices show that the majority of students have a good understanding and mastery of these teaching contents through this way.

Key words: Polymer physics; Teaching; Crystallization; Ordered