



中国科学技术大学

UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA

# 聚合物的球晶

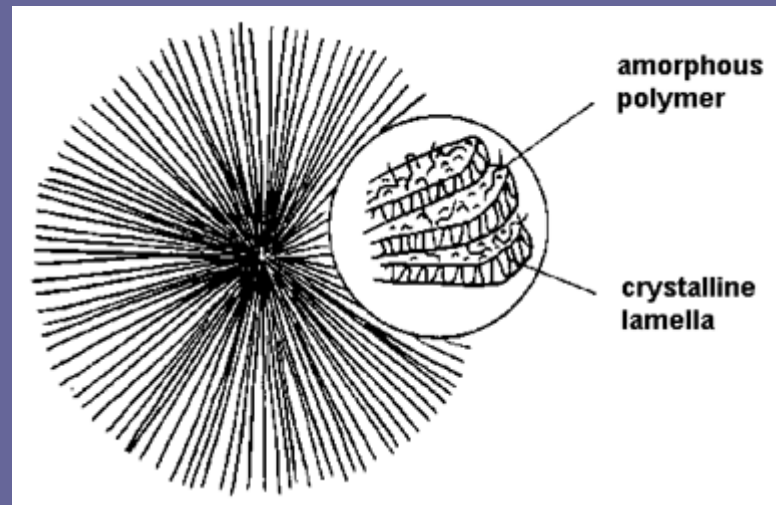
主讲:朱平平

- 聚合物结晶有多种形态
- 当结晶聚合物由熔融态冷却或由玻璃态升温或从浓溶液中析出结晶时，在不存在应力和流动的情况下，一般形成**球晶**。
- 球晶是最典型的结晶形态之一

# 高聚物球晶的生长过程一般按下列顺序发生：

- (1) 具有相似构象的高分子链段聚集在一起，形成一个稳定的原始核；
- (2) 随着更多的高分子链段排列到核的晶格中，核逐渐发展成一个片晶；
- (3) 片晶不断的生长，同时诱导形成新的晶核，并逐渐生长分叉，原始的晶核逐渐发展成一束片晶；
- (4) 这一束片晶进一步生长，并分叉生长出更多的片晶，最终形成一个球晶。

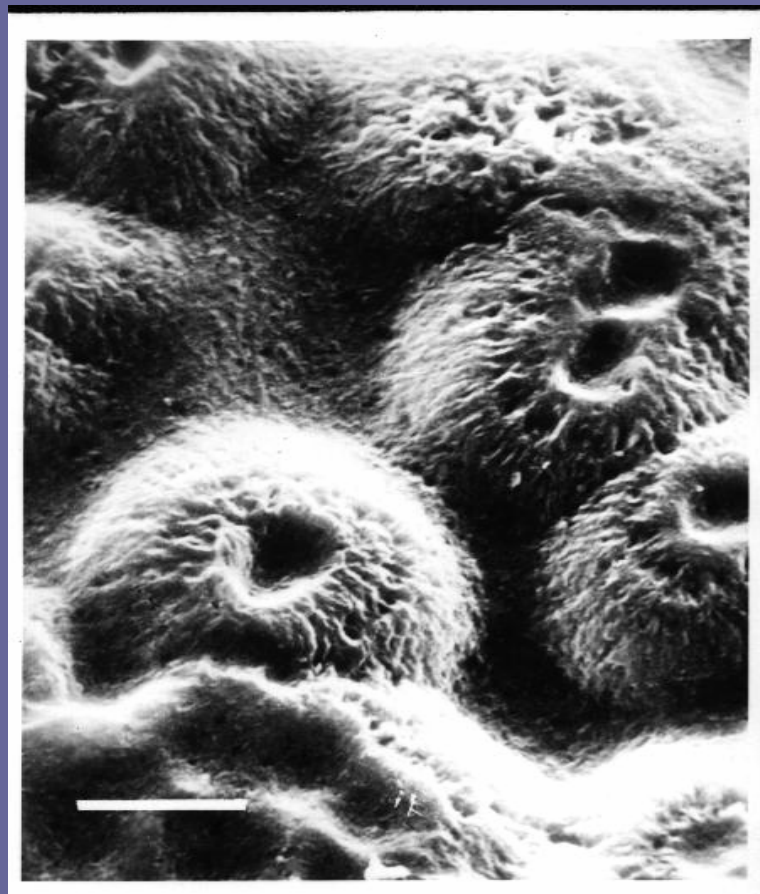
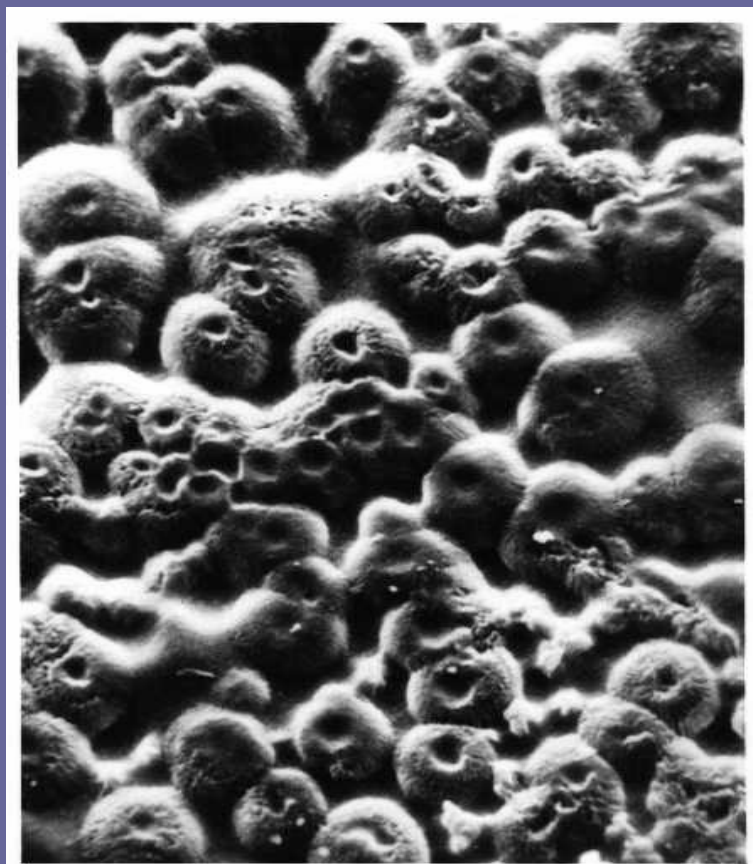
**球晶：** 由晶核开始，片晶辐射状生长而成的球状多晶聚集体。



**schemantic diamantic of spherulite**

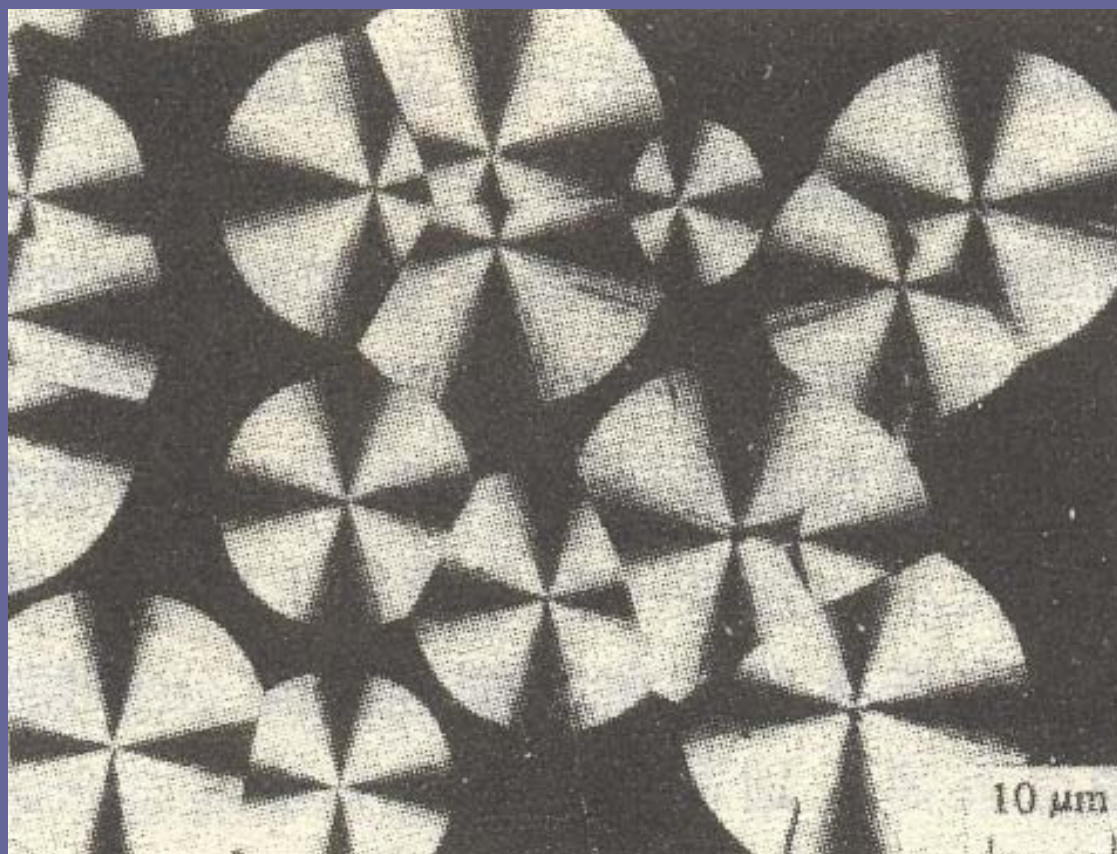
**高分子链通常是沿着垂直于球晶半径方向排列的**

球晶在一定的生长时期内呈现球形外观：

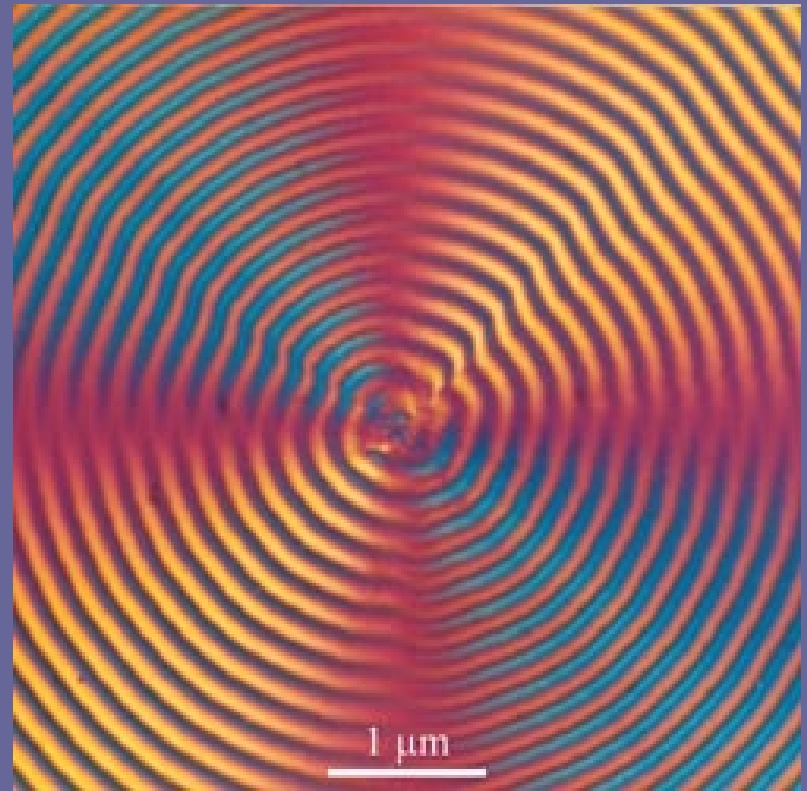
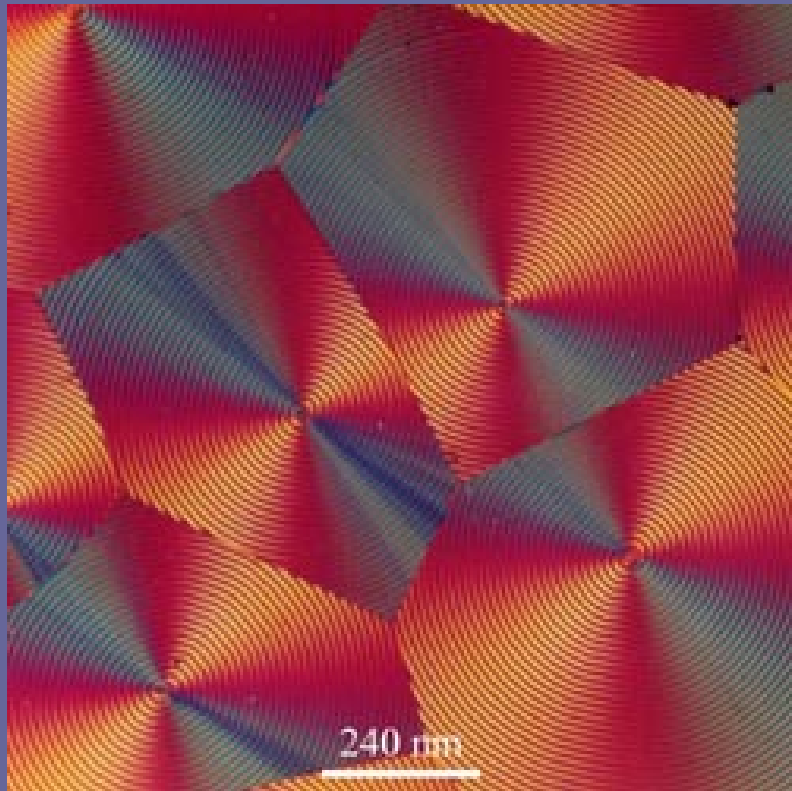


聚乙烯球晶的电子扫描电镜照片。右图是局部放大的照片。

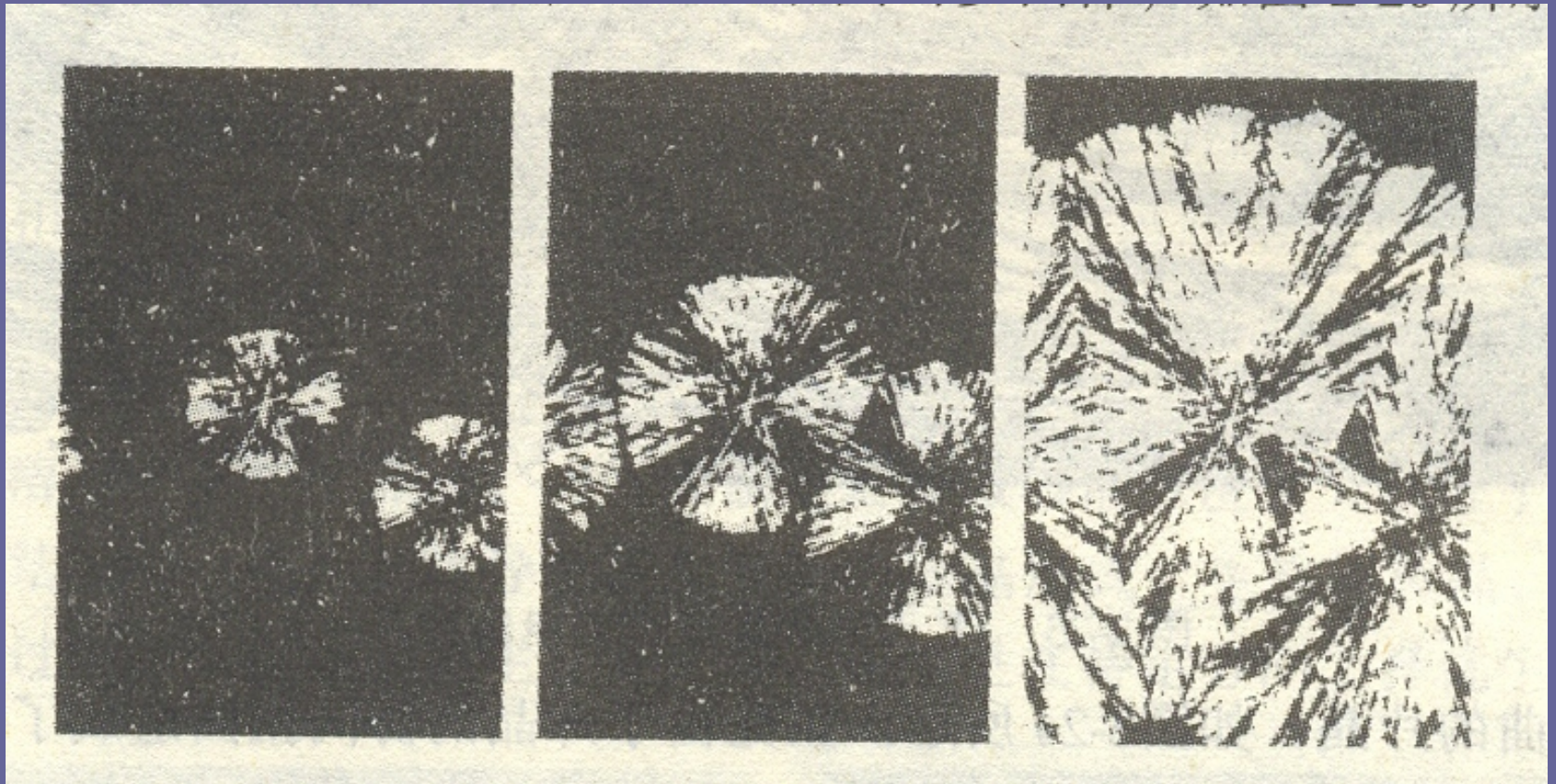
在偏光显微镜下球晶通常呈现Maltese 黑十字消光图样：



全同立构聚苯乙烯球晶的偏光显微镜照片



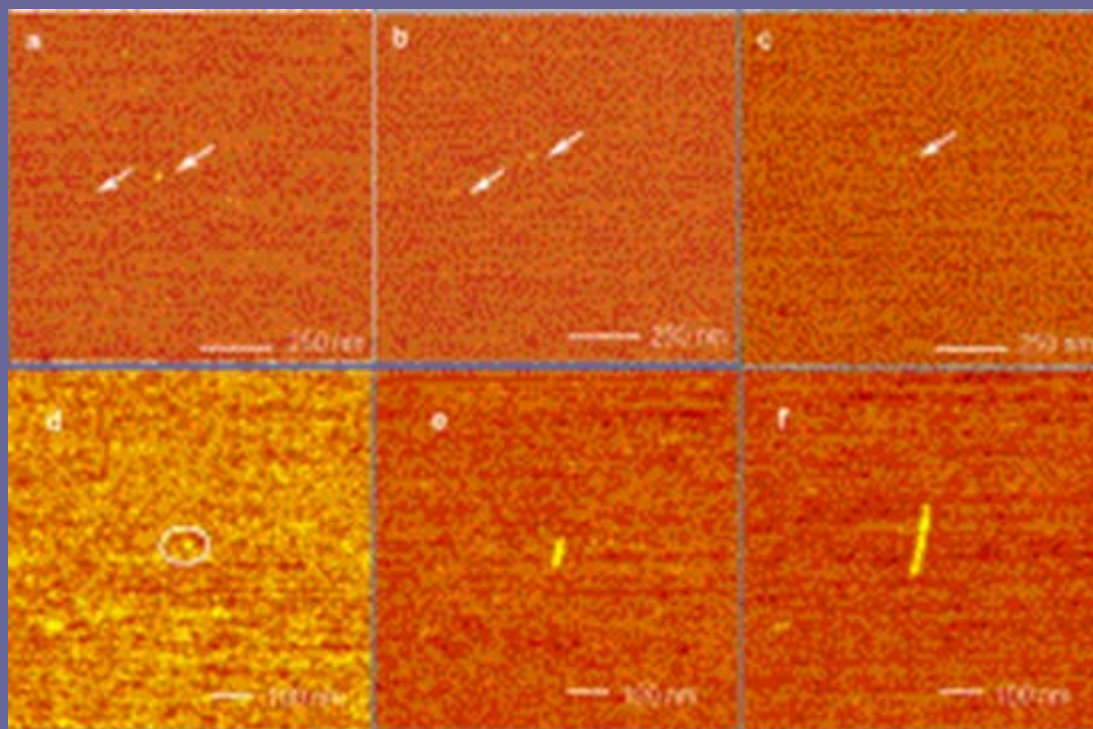
**Micrography of spherulites in Polyhydroxybutyrate (PHB)**



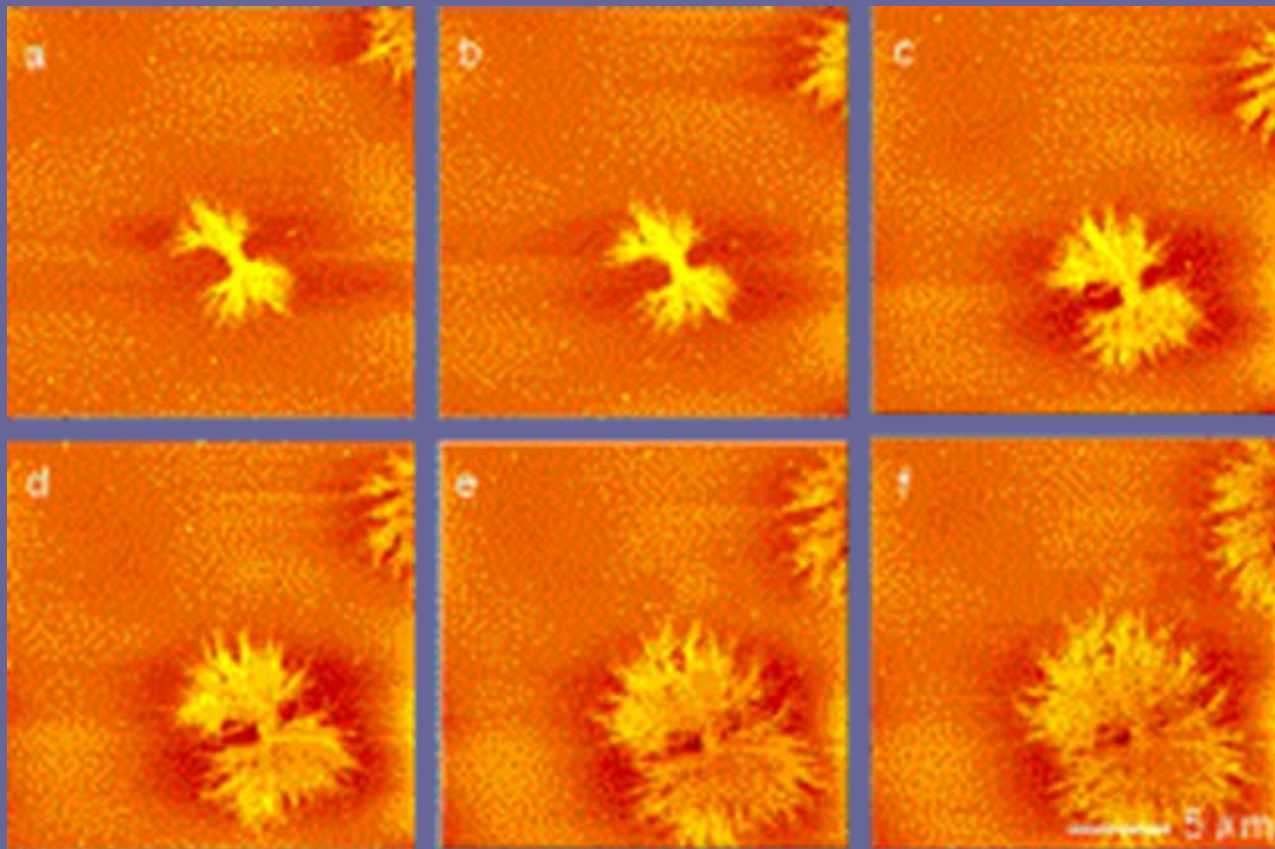
偏光显微镜观察的PEO球晶生长过程



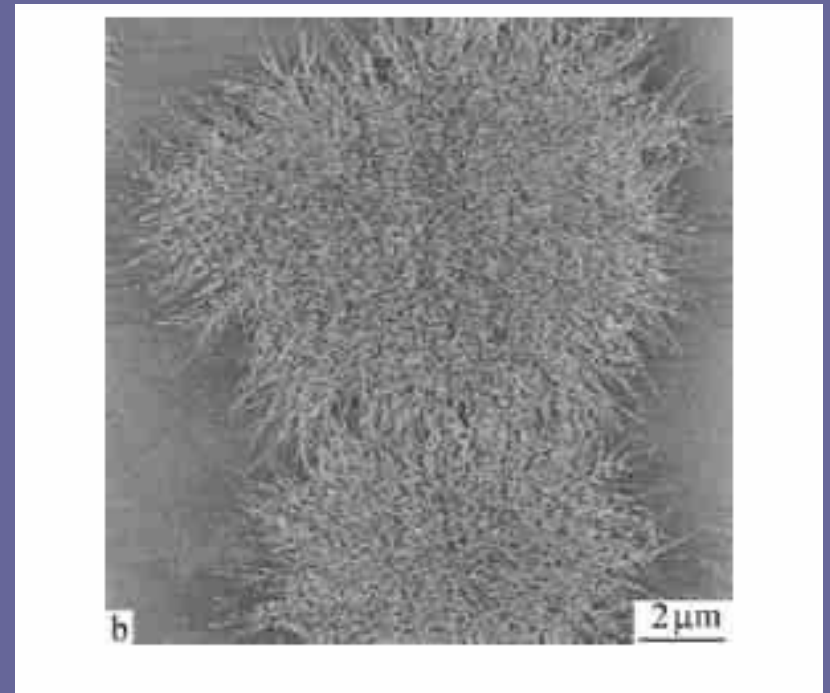
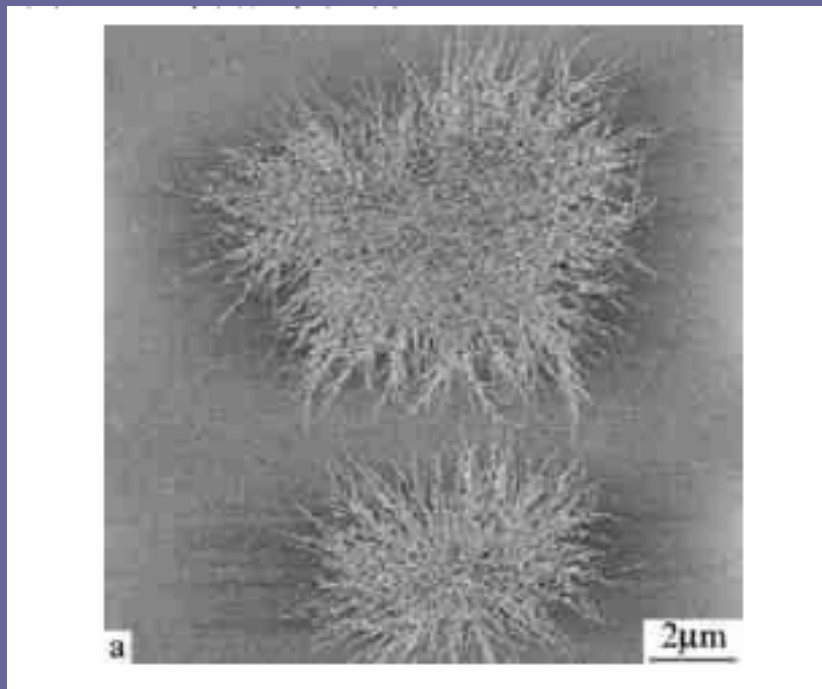
# AFM原位研究:



聚双酚A正辛烷基原始晶核和晶片的形成



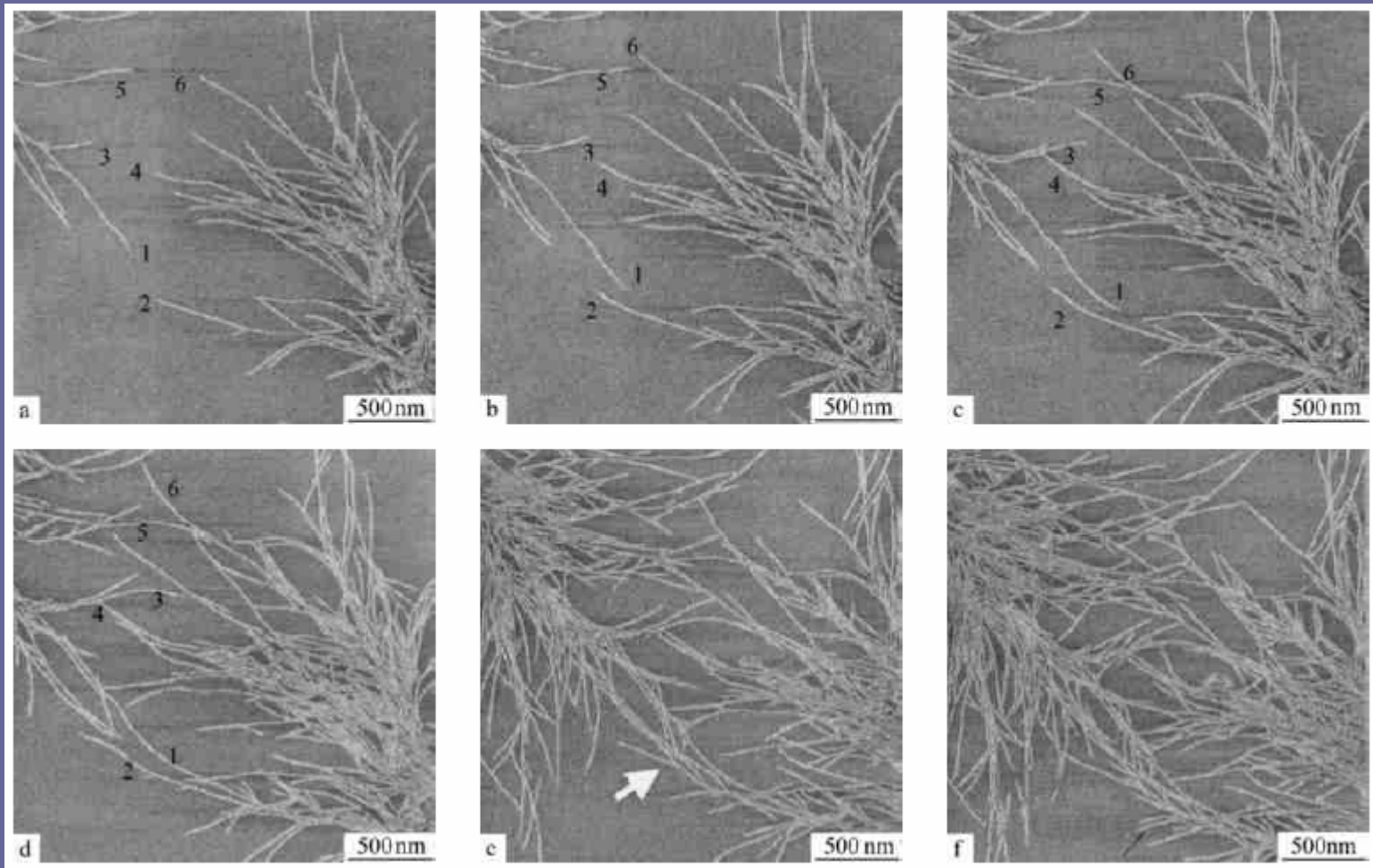
球晶的生长过程



AFM phase images of

( a ) two growing spherulites; ( b ) two approaching spherulites.

当两球晶相遇时,生长的片晶逐渐相交并相互终止,形成一个明显的界面。



AFM phase images showing the growth of lamellae at the interface between two spherulites in a consecutive time sequence. The time interval between two images is about 6 min.

随着结晶的完善,由于界面上的无定型区域的尺寸逐渐减小,当可结晶的区域只有几十纳米时,几何空间对结晶的限制作用变得不可忽视,因而片晶很难将球晶界面上的无定型区域完全填满。

而在球晶内部,虽然每个片晶的生长方向是向四周发散的,但片晶束还是有一定的取向。

一些半结晶聚合物在特定条件下结晶，可以出现一种更复杂的消光图案，即黑十字消光同时伴有同心消光环带，有这种复合消光图案的球晶被称为**环带球晶**。

**Keller:**带状片晶沿晶轴方向作周期性扭曲

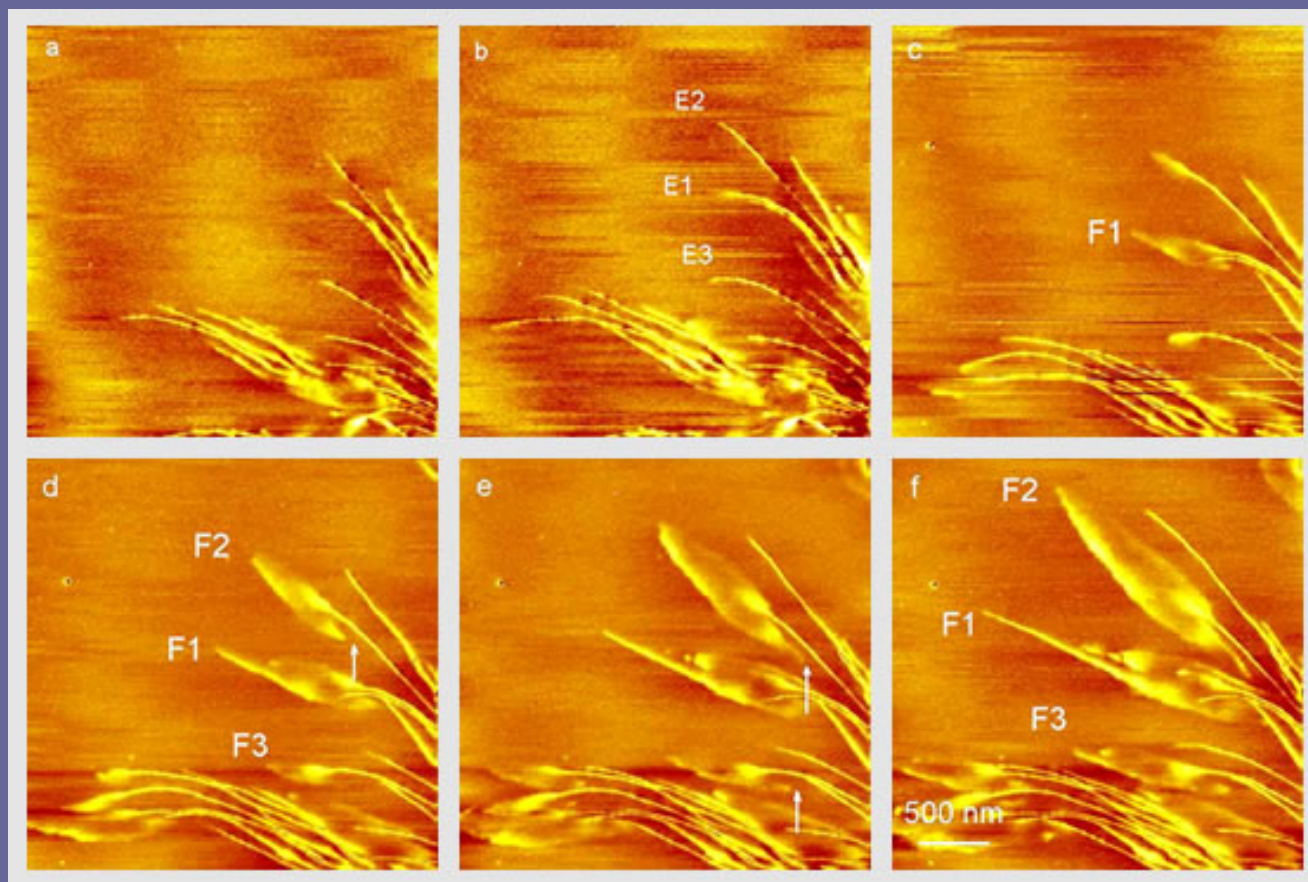
**Keith and Padden:**片晶在生长过程中，不规则折叠面的上下表面所积累的不对称应力所导致。

**Bassett:**导致片晶扭曲的主要原因是螺位错

**马德柱:**晶片扭曲的驱动力是相互作用能密度的不同

**未能实现在分辨片晶尺寸上的实时观测**

# AFM: 高分子环带球晶中片晶扭转的动态过程



# 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. 王曦, 刘朋生, 姜勇, 等. 原子力显微镜原位观察球晶界面上片晶的生长. 高分子学报, 2003, (5):761 - 764.
4. 罗艳红, 姜勇, 雷玉国, 等. 原子力显微镜研究高聚物结晶的最新进展. Chinese Science Bulletin (科学通报), 2002, 47(15): 1121 - 1125.
5. 徐军, 郭宝华, 张增民, 等. 聚羧基丁酸酯环带球晶的形貌研究. 高等学校化学学报, 2002, 23(6): 1216-1218
6. 范泽夫, 王霞瑜, 姜勇, 等. 原子力显微镜研究环带球晶的形貌和片晶结构. 中国科学B辑, 2003, 33(1): 40-46.