

青岛纺织工程与管理

Qingdao Textile Engineering and Administration

2013 年第十一期 (总第 59 期)

青岛市纺织工程学会 主办

锦桥纺织网 协办

qtlei@sina.com

本期目录

高性能运动服装发展现状与趋势	1	
高分子链的三级结构	8	
<table border="1"><tr><td>小知识</td></tr></table>	小知识	35
小知识		

高性能运动服装发展现状与趋势

张鑫哲 陈丽华

运动服是能给人们的运动带来方便且具备吸湿、透气、弹力、贴身等功能的一类服装，它分为专业运动服和非专业运动服两大类。专业运动服即运动员比赛服和训练服及一些专业户外人士所用服装，例如登山服，潜水服等，他们能够为运动员提供最佳的身体外部环境创造优异的体育成绩。非专业运动服也可称为休闲运动服，多用于一些基于健身、爱好由于交际的需要而经常进行体育运动的人士，它们也需要能够为穿着者提供优异的舒适性。

由于新型纺织材料的开发及纺织技术的发展，以及近年来各个国家对体育运动越来越重视，在运动服装方面的科技投入也越来越大，出现了许多具有各种功能的高性能运动服。例如具有吸湿性控制、温度调节、抗拉伸性、防风防雨性以及抗摩擦性等功能又兼具针对不同体育项目要求所具有的专业功能的运动服装。

1 高性能运动服装的发展现状

经过 20 多年的发展，国外对高性能运动服的研究和开发集中体现在对纤维、纱线的研究，面料的设计及服装结构研究。通过改变纤维的强度、伸长、模量、弹性等性能，选择合理的组织结构和功能后整理使面料具有透湿防水、低阻力、保温舒适、易恢复疲劳、抵御紫外线、抗菌、防臭等功能，再对不同的运动进行分析利用人体工程学原理，设计出既舒适又可提高运动成绩的高性能运动服。

1.1 性能的功能化

目前运动服趋向于更加轻薄、柔软、耐穿且易洗快干。能在最大程度上发挥运动员的潜能，又能提高穿着的舒适性。

1.1.1 温湿度调节性能

在温度控制织物领域最重要的发展是相变材料（PCM）的应用。相变材料可以根据温度的变化从固态转化成液态，而且在不同状态之间转变的同时，材料可以储存、释放或吸收热量。穿着具有温度调节的运动服，当运动员运动时，材料与人体相互作用，可以防止由于剧烈运动导致的温度升高所形成的“热量尖峰”。

由于湿度会直接影响到穿着舒适性，所以对湿度控制的创新无疑会提高服装舒适性。在这方面最早最突出的贡献就是英威达公司的 CoolMax®纤维，可以快速吸收皮肤的潮气并散发到外界环境中。此外，近几年 Nike 公司生产的 Dri FIT 面料和 swift 面料也具有排汗快速的特点，可提供优良的排汗功能及舒爽感。

1.1.2 防水透汽性能

由于许多运动项目不可避免接触水，做到既防水又不阻碍运动产生的湿气的散发是保证服装舒适性的前提。目前市场中该类面料大多一是由高支高密纱线织成，其一方面可以阻止水分子从外界进入，另一方面又允许体内的水气散发到外界；二是采用泡沫聚四氟乙烯薄膜，水汽可以通过薄膜散失，而液态水则无法穿过。并具有拒油特性，可以防止因人体油脂污染而导致的薄膜透湿性的降低。

1.1.3 防水拒油性能

由于荷叶表面有大量的微细凹凸结构，可以使水滴聚成球形而不至于润湿荷叶，因此人们模拟荷叶的结构和功能，开发了防水拒油织物。它不仅可以防

水拒油，而且还具有透湿性，可以广泛应用于室外运动服、滑雪服和普通服装。

1.1.4 伸缩性能

大多数运动项目都是竞技性对抗性很强的项目，队员的动作幅度很大，若运动服的伸缩性不好，就会使关节、肌肉活动的范围和活性受限，影响人体的运动。所以运动服拥有良好的伸缩性可以更好地增加服装的舒适性。此外，弹力服装对提高运动员的速度、耐力和力量等运动性能起到重要帮助作用。

1.2 功能的多样化

由于环境的多变要求服装也必须能满足多种环境下的穿着舒适，所以高性能运动服必须同时具备多种功能。例如，登山运动员在登山过程中可能会遇到大风，大雨、严寒等不确定的恶劣天气，这就要求他们所穿的登山服既能防雨、防风，还能保暖透气。

目前许多运动服装公司都在生产适用于多种运动项目的多功能运动服，如运动服既可以跑步时穿着，也可以在骑车或做有氧健身时穿着，以此来吸引那些喜欢参加多种运动的消费者。

1.3 设计的细节化

随着人体运动工程学研究的加深，由于人体不同部位在运动过程中的作用不同，需要运动服提供的性能也不同，所以高性能运动服的设计必然要细化到每个部位。例如耐克的快衣系列运动服，根据人体运动时不同肌肉群的温度变化及风力的影响，手部用低摩擦力纤维，背部用一种大网眼材料，全身按体形分成 29 个部位，采用特别的热接合的无缝设计，以达到理想的降温增速的效果。

1.4 用途的专业化

根据各种运动项目的特点，为了更有效的提高运动成绩，高性能运动服的

设计开发应该专业化。

1.4.1 短跑运动服

对于短跑来说，百分之一秒对提高成绩都是至关重要的，如果运动服能提升运动员的起跑和冲刺能力，无疑对运动员获得好成绩起到巨大作用。例如，Nike Swift 运动衣的设计充分考虑了这些因素，采用紧身无袖运动衫和短裤，再配上专门的运动长袜和长袖，大幅度减少了空气的阻力。袜子和长衣袖的制作材料上布满凹陷的小坑，就像高尔夫球一样，这样能够减少风的阻力，与裸露的皮肤相比，长衣袖能减少 19%的阻力，而短袜可以减少 12.5%的阻力。此外，该运动衣的面料比皮肤更容易减少阻力，因此提升了领口位置，切开袖扣以增加胸部的覆盖面积，并将接缝转移到运动服的后背以减少阻力。此外，swift 采用弹力纤维及紧身设计，能够保持肌肉协调，防止了运动员在高速奔跑过程中手臂和腿部肌肉因震动导致肌肉疲劳，提高了运动员的爆发力和持久性。

1.4.2 长跑运动服

对于长跑来说，大量的汗液和热量会使运动员感觉不舒服，影响体育成绩。所以运动服必须要能快速排汗快干和降低温度。Nike 设计师埃迪·哈勃和里克·唐纳德设计的 nike sphere 长跑背心，衣料内面有一个个的突起使衣服材料与皮肤脱离，即使是汗流浹背也不会粘在身上。而且这种面料的降温效果比一丝不挂还要好。有实验证明，负离子纺织品对于体力的大量损失起到缓解的作用。利用人体的热能和人体运动与皮肤的摩擦加速负离子的发射，从而使细胞活化，促进新陈代谢，净化血液、清除体内废物。这一功能可以有效地减除体内乳酸的堆积，加快机体的恢复。

1.4.3 游泳运动服

科学研究表明，水的阻力大约是空气阻力的 800 倍，因此水中运动无疑会更加消耗体能。有效减少水的阻力将大大减少运动的不必要能量损失，提高运动成绩。

Speed 公司推出了第 4 代鲨鱼皮系列泳衣，名称为“LZR Racer”。由美国航天局研制的“LZR Pulse”面料制成，具有极轻、低阻、防水和快干性能。泳衣的制作采用无缝设计，并在泳衣的胸部、腹部和大腿外侧加上了特别的镶条，令水流更舒畅地通过泳衣表面。此外，泳衣中覆盖在人体主要肌肉群上的部分使用了高弹力的特殊材质，强有力地压缩运动员的躯干与身体其他部位，降低肌肉与皮肤震动，帮助运动员节省能量、提高成绩。

1.4.4 冰雪运动服

如果户外运动员遇到冰雪天气，穿着防寒防雨的高性能运动服无疑大大增加了野外的存活几率。日本运动衣公司 Desscente 制造的 SolarA 防寒服，采用含有碳化锆粒子的面料制成，能吸收太阳能再转换成热能，而且还可以根据湿度的变化来改变织物的空隙，大大提高实用性。

大运动量的滑雪、登山等运动人体常常产生过量的代谢热，在许多环境下热量不能尽快散失，如果汗液在服装中积累，对流性降温逐渐增加。美国 Gentec 公司开发了一种层压织物，织物中有一层不透水的防水材料，既可阻挡任何湿气从外面潜入，又可以将汗水传送到外面，使穿着者保持干燥和舒适。在理想条件下，内衣应该由疏水性纤维制成，不具有吸水性或者吸水性很小。

1.4.5 球类运动服

球类运动具有耗能大、强度大、流汗多、时间长、技术性复杂、肢体运动幅度大等特点，所以球类运动服的设计要充分考虑人体运动的机能性和穿着舒

适性。如排球运动服为长袖运动衣，虽然看上去不如短袖运动衣那样便于运动，但长袖运动衣有助于运动员在比赛的避免出现“连击”的现象。Nike 公司为沙排设计的 Airborne 服装使用了无缝拼接技术，并借鉴了田径比赛用服的创新设计，尽可能地减少后背和肩部的材料，使活动更自如，还加强了衣服前部的支撑力，后背部采用了网层面料增强透气性，保持背部干爽。

1.5 服装的智能化

运动装是智能型服装最有发展潜力的领域之一。具有随身体动作和环境条件的改变，性能也发生变化的服装尤其受到消费者的青睐。拥有最佳设计的智能运动服可以提高运动的舒适性，从而提高运动员的训练效果和比赛成绩。

1.5.1 智能纺织材料的应用

新型智能纺织材料可以感知周围的环境条件并对其变化或刺激产生反应，如机械作用、热作用、化学作用、电、磁或其他外界作用等。目前已经用于运动服装的智能材料有：相变材料、形状记忆材料、变色材料、全息纤维(Holofibre)、吸入性材料(Stomatex)和耐撞击材料等。例如：全息纤维可以储存人体通常所不用的能量来提高重要的生理机能，因此它可以提高人体器官的含氧水平，加快运动员新陈代谢，有利于运动员体力透支后的恢复。

1.5.2 可穿戴电子技术的应用

在高端运动服中已经出现了可穿戴电子技术，可以将各种功能结合在一起，例如生理监测（运动员的心率、呼吸、体温等）、娱乐（音乐、游戏）、全球卫星定位（GPS）、运动监控或肌肉调节、通信等。

1.6 市场商业化

随着人们生活水平的提高，人们更加追求健康的生活方式，希望通过强身

健体来抵御疾病，延年益寿，更好地享受生活；而且人们对于自身健美的追求也越来越高，生活更讲究质量和舒适。因此，越来越多的人参与到健身和体育运动中来，穿戴高科技功能性运动服也不仅仅是少数运动员的专利。拥有吸湿性控制、温度调节、抗拉伸性、防风防雨性以及抗摩擦性等专业功能要求的功能性运动服装，开始出现在普通百姓的衣柜里，以满足不同人群的个性化需求。

此外，作为休闲穿着的运动服装也越来越受到人们的欢迎，在工作场合穿休闲服装被称作“星期五工作便装”。运动服装生产销售商也当然不会放弃如此巨大的消费市场，著名品牌 Nike 和 Salomon 等都利用这一趋势，生产这种“交叉型服装”来赢取更多市场。

2 高性能运动服装的发展趋势

2.1 生态化

任何科技的发展都不可回避对环境带来的影响，如何能将污染降到最低，这个问题贯穿从纤维生产到服装使用完毕后处理的整个过程。高性能运动服具有许多功能，其中也包含一些对环境和人体造成污染的功能性后处理，例如防紫外线处理、电子纺织品可能产生电磁波辐射等。随着人们生态意识的提高，运动服向着生态环保的方向发展是高性能运动服发展的必然。

2.2 智能化

随着人们对运动的热爱和运动员之间竞争的激烈，当前的智能运动服已经不能满足消费者的需求，人们需要具有多种功能、适于剧烈运动、时尚和环保的智能运动服。在不久的将来，运动服的智能化必将更受运动员和体育爱好者的青睐，高智能化的运动服将成为未来运动服竞争的焦点之一。

2.3 时尚化

运动中的时尚、动感中的快乐、健康与美的结合是现代生活所追求的。随着各大体育盛事的举行，运动风将持续高涨，运动服设计的个性化、时尚化也将成为必然。人们要求运动服不仅具有运动的功能性，而且还更注重通过运动服彰显自己的个性和品位。例如当今许多时尚年轻人打球时穿着的运动牛仔裤。运动服的设计越来越多地结合时尚流行元素，在款式、颜色和细节等方面给人以审美享受。

3 结语

高性能运动服是集众多纺织新技术、新材料于一身的多功能高科技服装，可以保护运动员不受伤害，帮助运动员取得更优异成绩。当前高性能运动服和休闲服之间的界限已经变得模糊。高性能运动服是运动服的发展方向，其功能应更加多样化和智能化，设计应更加专业化和时尚化，并且产品应更加环保。因此，高性能运动服必然会有广阔的发展空间。

高分子链的三级结构

青岛市纺织工程学会戴受柏 辑自网络

如果说聚合物的基本性质主要取决于链结构（即一、二级结构），对于实际应用中的高分子材料，其使用性能很大程度上还取决于加工成形过程中形成的聚集态结构（即三级结构）。例如同样的聚对苯二甲酸乙二醇酯，如果从熔融状态下迅速淬火，冷却后得到的制品是透明的，如果缓慢冷却则由于结晶得到不透明体。

1 结晶结构

三维空间长程有序是低分子晶体的基本结构。对于长径比大、分子长短不一、链

柔软且易于缠结的高分子是否能形成长程有序的晶体的认识，曾长期不能统一。然而大量实验证明，高聚物晶体确实存在。它们有清楚的衍射图、明确的晶胞参数和显著的相转变点。它们的形态可以通过偏光显微镜或电子显微镜直接观察到。与低分子晶体不同的是，它们的晶胞没有最高级的晶型——立方晶系，在其余的 6 个晶系中正交和单斜约各占 30%。而且由于结晶条件不同，分子链构象或链堆砌方式发生变化，同一种高聚物可以形成几种不同的晶型，如聚丙烯就有 α 型（单斜晶系）、 β 型（六方晶系）和 γ 型（三方晶系）不同的晶型，这种现象称为同质多晶现象，这也是高聚物结晶所特有的。同一种高聚物的结晶形态也具有多样性，而且晶体中结晶很不完善，结晶与非晶共存。总之高分子结晶是复杂的。

1.1 缨状微束模型

早在上世纪 40 年代就提出了如图 1 所示被称为缨状微束的高分子结晶模型。它认为在结晶高分子中存在许多胶束和胶束间区，胶束是结晶区，胶束间区是非晶区。胶束是由许多高分子链段整齐排列而成，其长度远小于高分子链的总长度，所以一根高分子链可以穿过多个胶束区和胶束间区。这种结构很象一团乱毛线被随机扎成若干束的情形（图 6-8）。

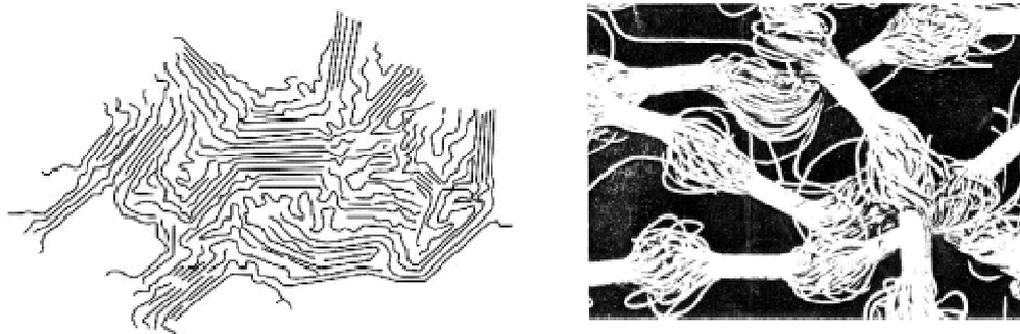


图 1 缨状微束的高分子结晶模型

这个结晶模型主要得到了以下两个实验事实的证明。一是在高聚物的 X 射线衍射图 2，同时存在结晶的锐利衍射峰和非晶的弥散峰，两者叠加在一起，说明晶区和

非晶区共存。二是用 X 光衍射测得的晶区尺寸远小于分子链的伸直长度，说明一根高分子链可以穿几个晶区和非晶区。

这一模型虽然后来被折叠链模型部分代替了，但现在仍用于解释快速结晶过程(例如从熔体冷却)所形成的结晶结构。

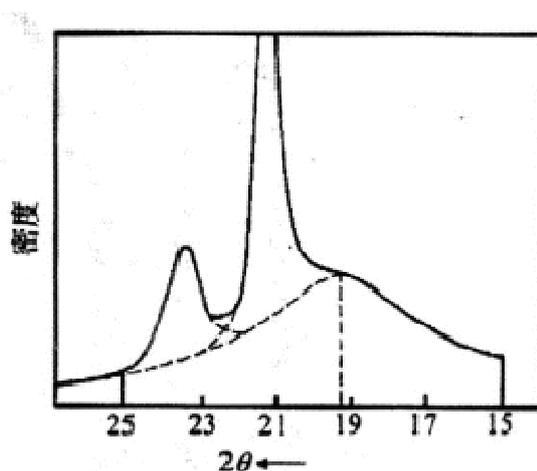


图 2 聚乙烯的 x-衍射图

1.2 高分子单晶及折叠链模型

1957 年英国的 Keller 将聚乙烯的二甲苯稀溶液 (0.01~0.03%) 于 80°C 左右下静置，数天后得到浑浊液体，利用透射式电子显微镜(TEM)观察到边长为数微米，厚度为 10nm 左右的菱形薄片状晶体 (图 3)。电子衍射图说明它是单晶，分子链轴 (晶胞 c 轴) 垂直于单晶薄片的表面 (图 4)。

分子量为 70 000 的聚乙烯完全伸展时，长度可达 600nm，也就是说比单晶薄片的厚度大得多。因此 Keller 认为分子链采取了规则折叠的方式。这种结晶模型被称为折叠链模型。

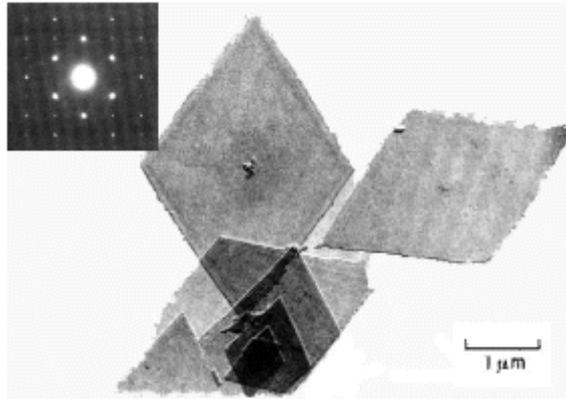


图 3 聚乙烯单晶的透射电镜照片

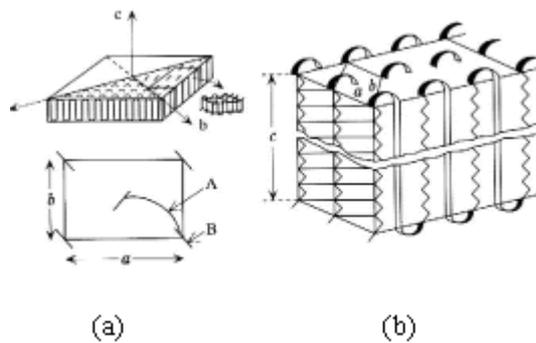


图 4 聚乙烯单晶中的分子排列示意图

后来还从稀溶液中制备了其他聚合物的单晶，如尼龙 6（菱形）；聚乙烯醇、聚丙烯睛、PET（平面四边形）；聚丙烯（长方形）；聚甲醛、聚 α -甲基苯乙烯（正六边形）和聚-4-甲基-1-戊烯（正方形）等。

1.3 高分子的晶胞结构

高分子链在结晶中主要采取两种不同的构象，即锯齿形构象和螺旋型构象。

为了使分子链位能最低，并有利于在晶体中作紧密而规则的堆砌，没有取代基或取代基较小的碳链常取全反式构象，又称锯齿形构象。例如聚乙烯分子在结晶中取完全伸展的平面锯齿形构象如图 5 所示。

通过单位晶胞体积（ 0.0918nm^3 ）和参加到晶胞中的链节的质量可以计算出完全结晶的聚乙烯的密度为 1.01g/cm^3 ，而实测值为 $0.92\sim 0.96$ ，这是因为实际结晶中包含

有非晶（密度为 0.85）。

$$\rho_c = \frac{2 \times 28 \text{ g}}{6.023 \times 10^{23} \times 0.0918 \times 10^{-21} (\text{cm}^3)} = 1.01 \text{ g/cm}^3$$

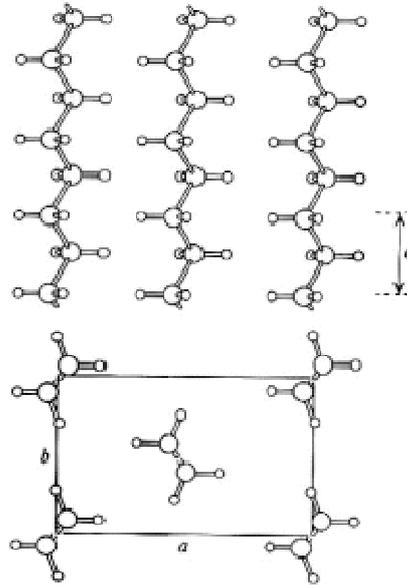


图 5 聚乙烯分子的结晶构象

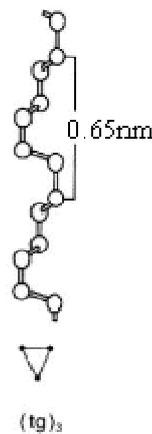


图 6 全同聚丙烯的结晶构象

另一方面，侧基较大的高分子，为了减少空间阻碍降低位能，则必须采取一些旁式构象。比如全同聚丙烯的侧甲基的范德华半径为 0.20nm，若取全反式构象，两个甲基之间的距离只有 0.25nm，比两个甲基半径之和 0.4nm 小得多，甲基会互相排斥。实际上，全同聚丙烯在结晶中采取 tgtgtg(或 tg' tg' tg') 的螺旋型构象，一个螺距（即等同周期）含有三个单体单元，计 0.65nm。（图 6）。

类似地另一些聚合物也采取螺旋型构象。如聚氯乙烯为 $tg\ tg'$ ，反式-1,4-聚异戊二烯为 $ttgtttg'$ 等等。

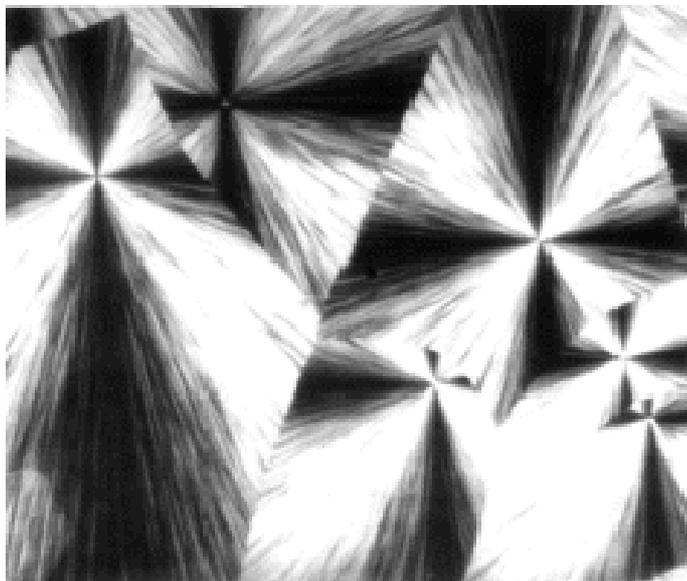


图 7 聚丙烯球晶的偏光显微照片

1.4 球晶

球晶是高聚物结晶的一种最常见的形态。当结晶性高聚物从浓溶液中析出或从熔体冷却时，都倾向于生成这种更为复杂的晶体结构。按折叠链模型的观点，球晶也是以折叠链的小晶片（又称片晶）为其基本结构单元。这些小晶片由于迅速冷却或受到其他条件的限制，来不及按最理想的方式形成单晶。为了减少表面能，则以某些晶核为中心，向四面八方堆砌生长成球形多晶聚集体。从中心切开的剖面图象个车轮，车轮的“辐”对不同聚合物可以是丝状，也可以是层状长条，称为微纤。

在正交偏光显微镜下，球晶呈现特有的黑十字（即马尔他十字，Maltese Cross）消光图像，如图 7 所示。黑十字消光图像是聚合物球晶的双折射性质和对称性的反映。粗浅地说由于分子链的排列方向一般是垂直于球晶半径方向的，因而在球晶黑十字的地方正好分子链平行于起偏方向或检偏方向，从而发生消光。而在 45° 方向上由于晶

片的双折射，经起偏后的偏振光波分解成两束相互垂直但折射率不同的偏振光（即寻常光与非寻常光），它们发生干涉作用，有一部分光通过检偏镜而使球晶的这一方向变亮。

杂质或分子链自身热运动出现的瞬间局部有序排列都可能作为球晶的晶核，前者为非均相核(原先已有的核，又称预定核)；后者为均相核(又称热成核)。从晶核出发，微纤首先堆砌成“稻草束”状，然后向四面八方生长而成为球形。球晶实际上是树枝状往外生长的，以填满整个空间。这一过程示意于图 8。微纤中晶片的细节见图 9。

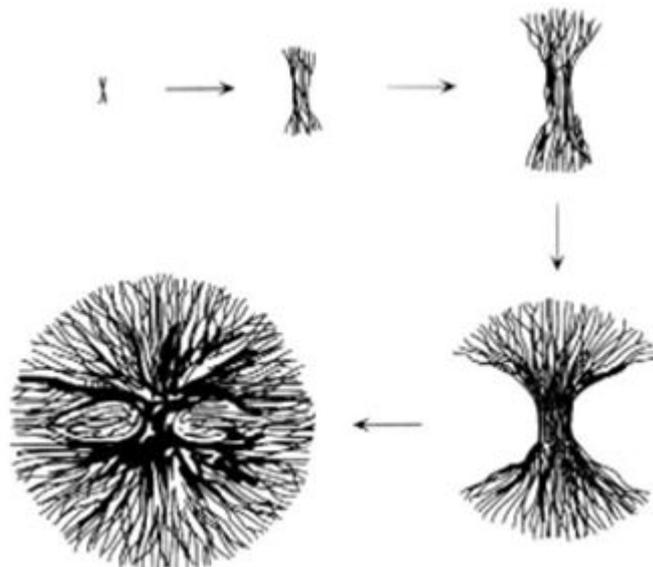


图 8 球晶的结构和生长过程示意图

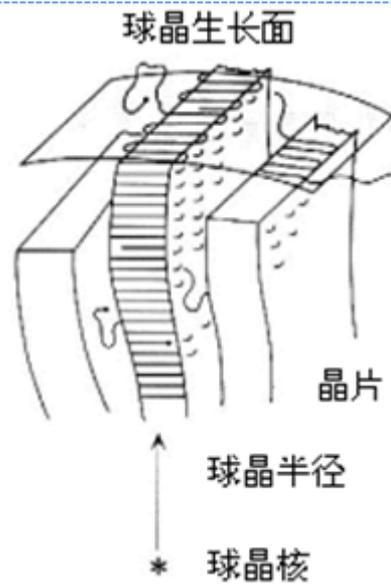


图 9 从熔体生长的球晶内晶片示意图

有时球晶呈现更复杂的图案，在黑十字消光图像上重叠着明暗相间的同心消光环，称为环带球晶（图 10 左）。环带球晶的形成是由于微纤（即晶片）发生了周期性的扭曲（图 11）。用比显微镜有更高放大倍数、分辨率和景深的扫描电子显微镜（SEM）能观察到这些扭曲的微纤更有立体感的细节（图 10 右）。

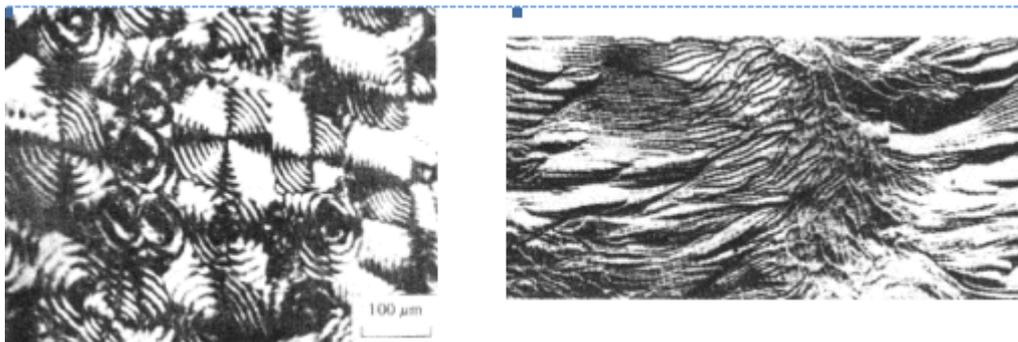


图 10 聚乙烯的环带球晶

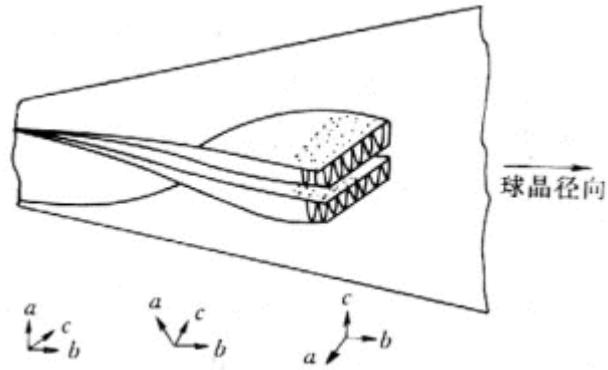


图 11 球晶内部扭曲的晶片示意图

球晶的生长在等温下通常是等速的。开始阶段晶核少，球晶较小，这时球晶显球形。后来晶核增多，球晶长大，会相碰撞截顶成为不规则的多面体（图 12）。如果是均相成核，截顶后的球晶边界是直线，边界线垂直等分两球晶的中心的连线（如图 12）。如果是非均相成核，球晶边界是双曲线（如图 15）。因而从球晶的形态可以判断成核类型。

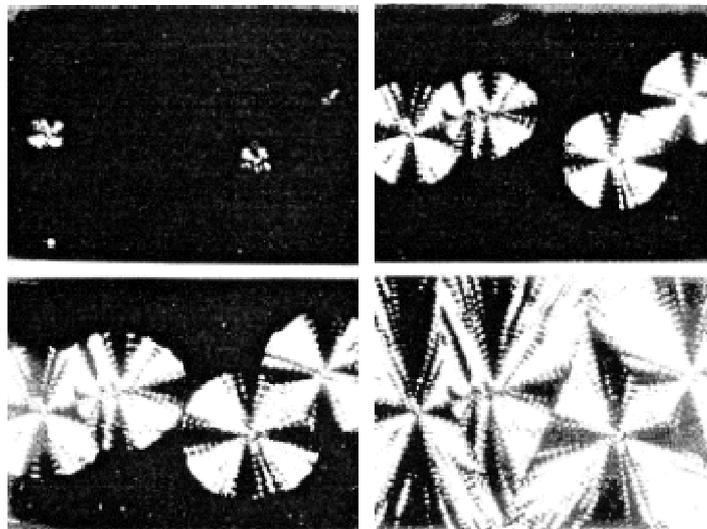


图 12 聚乙烯球晶的生长过程

球晶还可以用小角激光光散射法（SALS）进行研究。其原理如图 13 所示，由光源（波长为 632.8nm 的氦氖激光）发出的入射光经起偏器（起偏片）后成为垂直偏振光，照射在球晶样品上并被散射，散射光经水平偏振的检偏器（检偏片）后由照相底片记录。

这种记录方式又叫 Hv 散射（即检偏器水平而起偏器垂直），球晶的典型 Hv 散射图形为四叶瓣形（图 14）。通过如下公式可计算球晶平均半径 \bar{R} ：

$$\bar{R} = \frac{0.206}{\sin(\theta_m/2)} \quad (\mu\text{m})$$

式中： θ_m 为光强最大值处的散射角 θ ， θ 的定义见图 13。

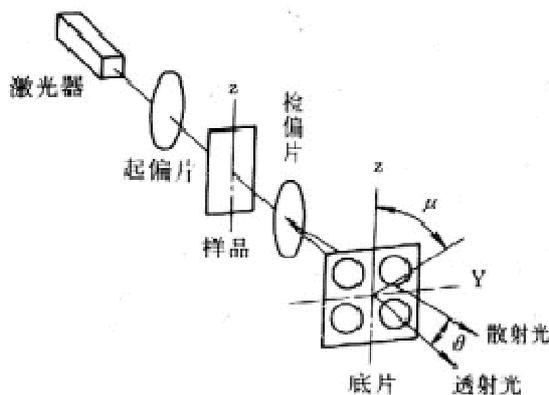


图 13SALS 法原理图

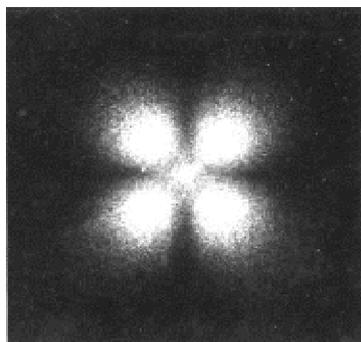
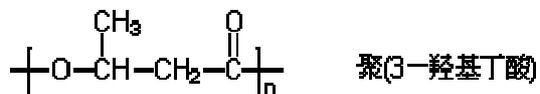


图 14 典型球晶 SALS 的 Hv 散射图

小知识 微生物聚酯的环带球晶

1925 年法国的 Lemoigne 发现 *Bacillus megaterium* 等细菌体内以细颗粒存在的一种称为 P(3HB)的聚酯。现已发现许多微生物可以生物合成这种聚酯作为碳和能源的储备物质。P(3HB)的含量可高达细胞干重的 80%。其结构式如下：



P(3HB)是热塑性高分子，由于它能被酶所降解，所以已广泛用作生物降解型的农用薄膜、渔网、包装膜、瓶和容器等。

P(3HB)具有高结晶度。由于这种独一无二的生物合成路线，P(3HB)有很高的纯度，所以它所形成的环带球晶的规整性超过任何化学合成的高分子（图 15）。

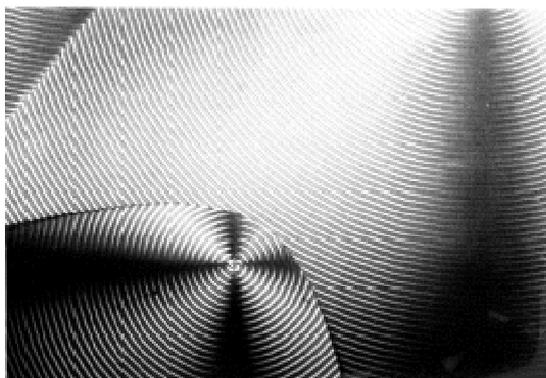


图 15 微生物聚酯的环带球晶

1.5 串晶和伸直链晶体

除了上述球晶和折叠链单晶外，高聚物还有纤维状晶、串晶、树枝状晶和伸直链晶体等多种多样的结晶形态。串晶和伸直链晶体都是在外力下形成的。当高聚物在高压下（0.3GPa 以上）结晶，能得到完全伸直链的晶体，例如聚乙烯在 0.5GPa 下，25℃ 等温结晶 2 小时。得到的晶体长度约 $1\mu\text{m}$ ，与伸直分子链的长度相当（图 16）。这是一种热力学上最稳定的高分子晶体，其熔点 140°C ，接近于聚乙烯的热力学平衡熔点 144°C ，结晶度 97%（其余为结晶缺陷）。

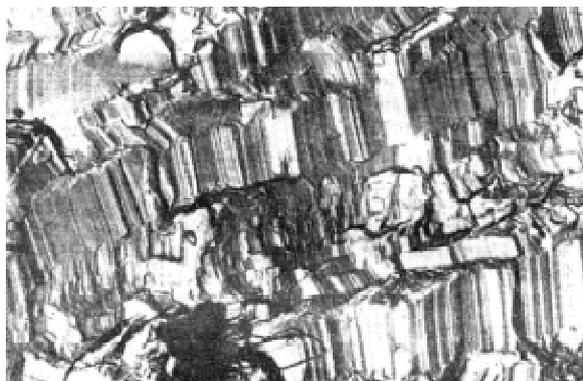


图 16 聚乙烯的伸直链晶体

高分子溶液受搅拌剪切，以及纺丝或塑料成形时受挤出应力时高分子所受的应力还不足以形成伸直链晶体，但能形成纤维状晶或串晶。纤维状晶是完全伸直的分子链组成，晶体总长度可大大超过分子链的平均长度，分子平行但交错排列。串晶是以纤维状晶为脊纤维，上面附加许多片晶而成。这是由于溶液在搅拌应力作用下，一部分高分子链伸直取向聚集成分子束。当停止搅拌后，这些取向了的分子束成为结晶中心继续外延生成折叠链晶片（图 17）。例如，将聚乙烯溶在热二甲苯中配成 0.1% 溶液，搅拌后冷却，就得到串晶（图 18a）。用甲苯/苯蒸汽可以溶解掉晶片，留下的纤维状晶（图 18b）的熔点与伸直链晶体相同。



图 17 串晶的结构模型

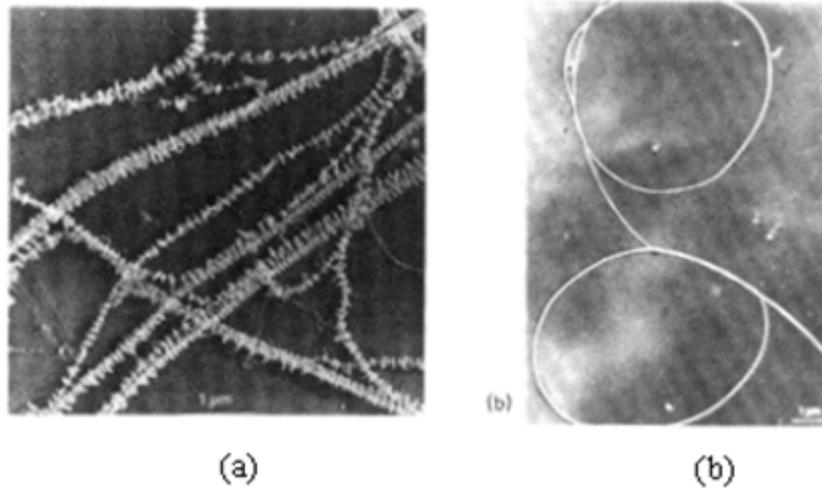


图 18 串晶的结构

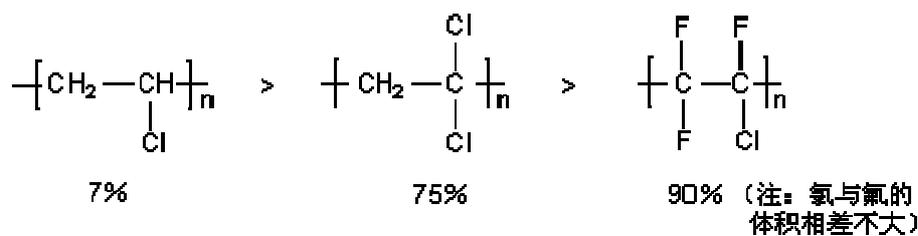
1.6 结晶能力和结晶度

高分子形成结晶的能力要比大分子弱得多。相当大的一部分高分子是不结晶或很难结晶的。能结晶的称为结晶性高分子，不能结晶的称为非结晶性高分子。要注意结晶性高分子与结晶高分子的区别，例如聚对苯二甲酸乙二醇酯是结晶性高分子，但如果没有适当的结晶条件例如从熔体骤冷，得到的是非晶态，此时不能称为结晶高分子。也就是说结晶能力除了高分子的结构因素外还有温度等外界因素，但以下只能讨论结构因素。

(1) 规整性

总的来说，聚合物必须具有化学结构和几何结构的对称性和/或规整性才能结晶。

比较以下聚合物的结构及其最大结晶度就能说明这个问题。



通过对称性也能说明为什么聚乙烯能结晶，而聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯是典型的非晶性聚合物。

对于二烯类聚合物，反式的对称性比顺式好，所以反式更易结晶。

全同立构的聚丙烯比间同立构的聚丙烯更易结晶，而无规聚丙烯不能结晶，实际上无规聚丙烯没有强度，根本不能作为塑料使用。

共聚破坏了链的规整性，所以无规共聚物通常不能结晶。例如聚乙烯和聚丙烯都是塑料，但乙烯和丙烯的无规共聚物（丙烯 25% 以上）却是橡胶。

(2) 柔顺性

柔顺性是结晶生长时链段向结晶表面扩散并排列所必需的。柔性很好的聚乙烯即使从熔融态直接投入到液氮中也仍能结晶，相反柔性差的聚碳酸酯在通常情况下不结晶。柔性中等的聚对苯二甲酸乙二醇酯只有缓慢冷却时才结晶，冷却稍快就不结晶。

结晶度定义为试样中结晶部分所占的质量分数或体积分数。

$$X_c^m = \frac{m_c}{m_c + m_a} \times 100\% \quad X_c^v = \frac{V_c}{V_c + V_a} \times 100\%$$

式中：X 表示结晶度，下标 c 和 a 分别代表结晶部分（crystal）和非晶部分（amorphous）。

密度法是常用于测定结晶度的方法之一，计算公式如下：

$$X_c^m = \frac{\rho_c(\rho - \rho_a)}{\rho(\rho_c - \rho_a)} \quad X_c^v = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a}$$

式中 ρ 、 ρ_c 、 ρ_a 分别为待测试样，完全结晶试样和完全非晶试样的密度。一些高聚物的 ρ_c 和 ρ_a 数据列于表 1。

表 1 高分子结晶和非晶的密度

聚合物	$\rho_c / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\rho_a / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
聚 1-丁烯	0.951	0.87, 0.86
聚乙烯	1.008	0.852, 0.855

聚丙烯	0.951, 0.940	0.85
聚乙烯醇	1.345, 1.350	1.269
聚苯乙烯	1.113, 1.127	1.04, 1.05
尼龙	1.221, 1.235	1.10, 1.11
聚对苯二甲酸乙二醇酯	1.457~1.447	1.335~1.337
聚乙二醇	1.220~1.230	1.123~1.130
聚甲醛	1.50~1.53	1.25, 1.32

结晶影响了聚合物的性能，主要是力学性能和光学性能。结晶度越大，塑料越脆，（但对于橡胶，结晶相当于物理交联，增加了强度）。另一方面结晶度越大，高聚物越不透明，因为光线在晶区和非晶区界面发生光散射。

其实不仅结晶度，结晶尺寸也有很大影响。球晶越大，力学性能越差，因为球晶间含有更大的裂缝（由于球晶生长时不能结晶的物质被排斥到边界而引起的），它们是力学薄弱处。另一方面球晶越大越不透明，当球晶小到比波长还小时，不存在光的干涉，可以得到透明体。所以人们往往有意在加工时往塑料中加入成核剂，提供更多晶核使球晶变小。

1.7 结晶速度

影响结晶速度的最主要因素是温度（图 19），高于熔点和低于玻璃化温度 T_g 都不能结晶。实际上从熔体降温时开始能产生结晶的温度是熔点以下 $10\sim 30^\circ\text{C}$ ，这一现象叫“过冷”，因为很接近熔点时成核速率极小。结晶速率最大的温度即 T_{cmax} 对大多数高聚物为熔点 T_m 的 $0.80\sim 0.85$ 倍(以绝对温度计算)。

$$T_{cmax} \approx (0.80 \sim 0.85)T_m$$

由于结晶能力决定了聚合物的最大结晶度和最大结晶速度，因而后两者之间有着

必然的联系（图 20）。表 2 进一步列出了一些典型高聚物的结晶速率参数。

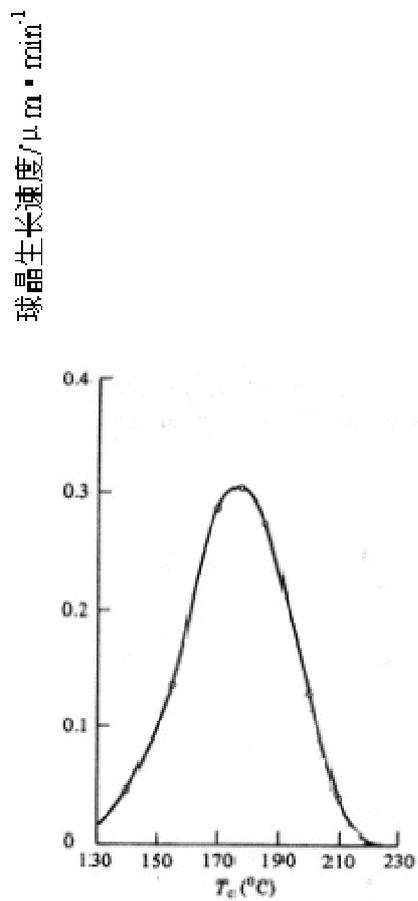
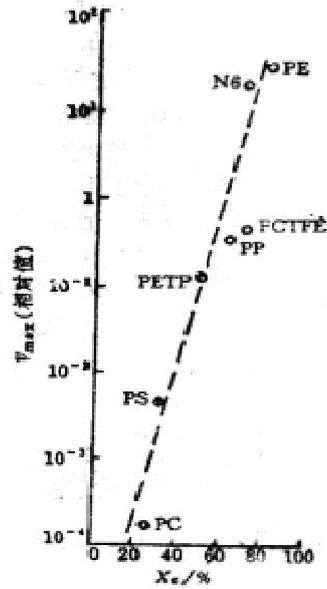


图 19 天然橡胶结晶速度与温度的关系

图 20 聚合物的最大结晶
线性关系



度与最大结晶速度的近似

T_{cmax} 和球晶最大生长速

表 2 一些典型高聚物的

率

高聚物	Tg(°C)	Tcmax(Tc/Tm)	Tm(°C)	Vmax(μ m/min)	t1/2(s)
高密度聚乙烯	-80	-	144	2000	-
尼龙 66	50	147(0.78)	267	1200	0.42
聚丙烯	5	90(0.82)	186	-	1.25
尼龙 6	50	141(0.82)	232	200	5.0
聚对苯二甲酸乙 二醇酯	69	186(0.85)	270	7	42
全同聚苯乙烯	105	170(0.86)	240	0.25	185
天然橡胶	-73	-24(0.82)	28	-	5000

注：1. T_m 这里为热力学平衡熔点，实测熔点比此值低。

2. V_{max} 为球晶的最大线生长速率。

3. $t_{1/2}$ 为等温下结晶达到一半程度时所需的时间，它的值越大，结晶速率越
小。

1.8 结晶的熔融

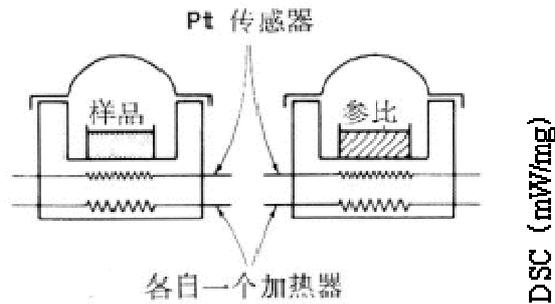


图 21 DSC 装置的示意图

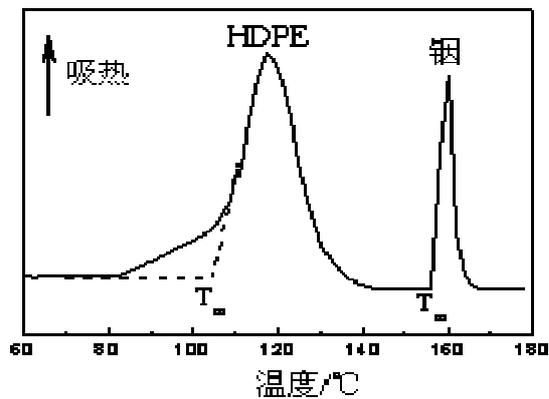


图 22 DSC 图上高分子与低分子的熔融峰比较

结晶的熔点 T_m 可以用偏光显微镜（观察双折射的消失）和 DSC 等方法测定。

DSC 称为差示量热扫描法，装置如图 21，试样和参比物各用一个独立的加热器和温度检测器。测定熔点的原理是，在等速升温过程中当试样发生吸热效应时，由加热器提供热量，使试样与参比物保持相同温度，将加热器补偿的功率记录下来，它精确地等于熔融吸热的热量值。因而在 DSC 谱图中，吸热峰的起始温度就是熔点，峰面积对应于熔融热。高聚物结晶的熔融与低分子结晶的熔融一样，是热力学的一级相变。不同的是，低分子结晶的熔融往往发生在一个很窄的温度范围内，但高聚物结晶的熔融则发生在几度甚至十几度的宽范围内，这个温度范围称为熔限（图 22）。这是因为高聚物结晶的形态和完善程度很不相同，升温时尺寸较小、不太完善的晶体首先熔融，尺寸较大、比较完善的晶体则在较高的温度下才能熔融。而且往往尺寸较小、不太完

善的晶体熔融（称为预熔）后在较高的温度下进一步结晶成更完善的晶体，然后在更高的温度下才熔融，这一过程称为熔融再结晶。

影响 T_m 的结构因素是分子间作用力和柔顺性。分子间作用力（包括氢键力和极性力等）越大的聚合物， T_m 越高；柔顺性越大的聚合物，则 T_m 越低。

例如尼龙的 T_m 高于聚乙烯，是由于酰胺基团能形成大量氢键，分子间作用力较大；而芳香尼龙的 T_m 高于一般尼龙是因为主链引入苯环，柔性减少。这两个因素有时要综合考虑，例如对于聚甲醛，碳氧键增加柔性的影响小于氧原子极性的影响，因而熔点很高（ 181°C ）；然而对于聚乙二醇，因为氧的比例减少，柔性的影响大于极性的影响，熔点很低（ 66°C ）。聚四氟乙烯情况比较特殊，氟原子电负性强，原子间排斥力很大，分子链呈刚性的伸直链构象。所以 T_m 高达 327°C 。

2 取向结构

线形高分子长链具有显著的几何不对称性，其长度一般为其宽度的几百倍伸直几百万倍。在外场作用下，分子链将沿着外场方向排列，这一过程称为取向。高聚物的取向现象，包括分子链、链段、晶片和微纤等沿外场方向的择优排列。取向结构与结晶结构不同，它是一维或二维有序结构。因而能够很好取向的聚合物不一定能结晶。很多聚合物产品如合成纤维、薄膜等都是在一定条件下经过不同形式的拉伸工艺制成的，研究取向有着重要的实际应用意义。总的来说，取向的结果使沿取向方向的力学强度增加，但与取向方向相垂直的方向上却有所降低。

高聚物的取向可分为单轴取向和双轴取向两类，可用简单的模型表示（图 23）。

1. 纤维的牵伸和热处理

牵伸工艺可大幅度地提高纤维的强度，如未牵伸的尼龙丝的抗张强度为 $700\sim 800\text{Kg/cm}^2$ ，牵伸后达 $4700\sim 5700\text{Kg/cm}^2$ 。但牵伸也同时使断裂伸长率降低很多，使纤

纤维缺乏弹性。为了使纤维既有适当强度又有适当弹性，利用分子取向慢而链段取向快的特点，首先用慢的取向过程（牵伸）使整个高分子链得到良好的取向，以达到高强度，然后用快的热处理过程（称为热定型）使链段解取向（链段取向快，解取向也快），使纤维获得弹性。这两步处理后纤维内分子的结构示于图 24。

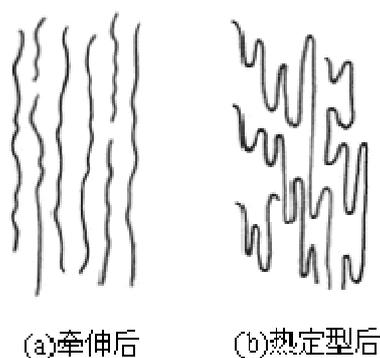


图 24 纤维内分子链和链段取向示意图

2. 薄膜的取向

薄膜即可单轴取向也可双轴取向，聚丙烯薄膜经单轴取向后获得六倍以上的强度，称为“撕裂薄膜”（因为垂向强度降低可以撕裂而得名），用作包装绳。双轴拉伸的聚丙烯薄膜用作包装材料。双轴拉伸的 PET 薄膜用作摄影胶片片基、录音录像磁带，提高了使用强度和耐折性。双轴拉伸的聚氯乙烯或聚烯烃薄膜作为热收缩膜，用于商品的贴体包装。

3. 取向度及其测定

为了定量地比较材料的取向程度，定义取向函数 f 为

$$f = \frac{1}{2} \{ \overline{3\cos^2 \theta} - 1 \}$$

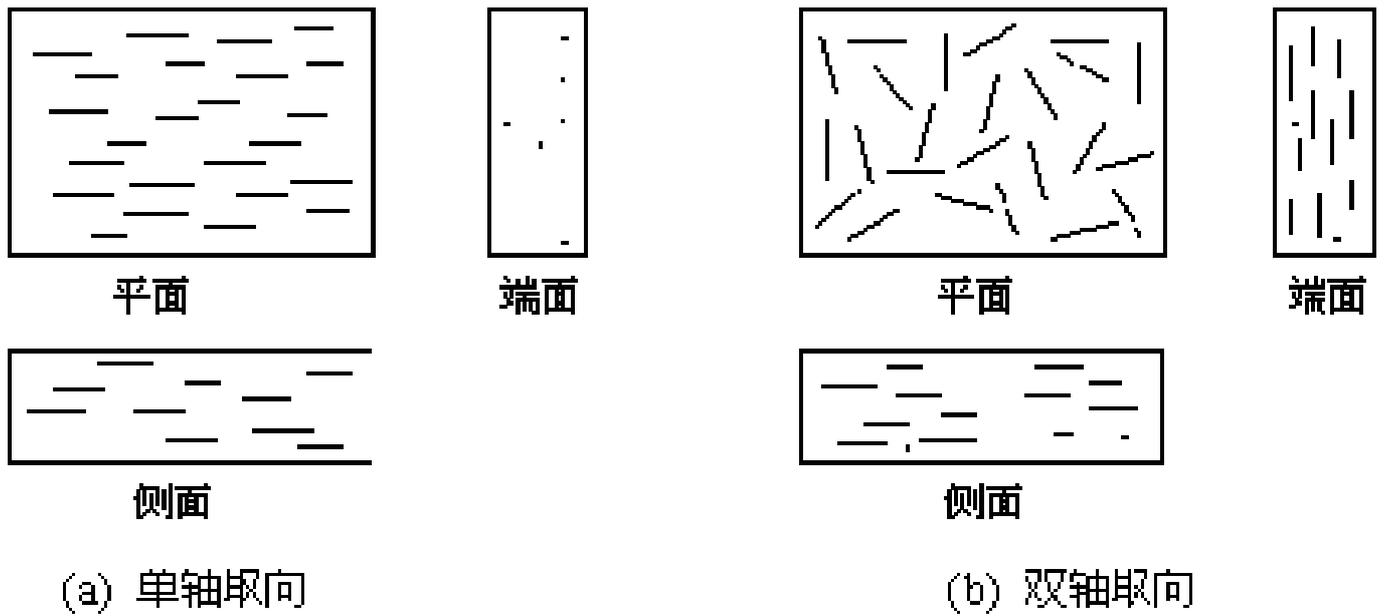


图 23 取向共聚物中分子排列示意图

式中： θ 为分子链主轴方向与取向方向之间的夹角。

对于理想的单轴取向， $\theta = 0$ ， $\overline{\cos^2 \theta} = 1$ ，所以 $f = 1$ ；对于无规取向，可以证明

$$\theta = 54.73^\circ, \overline{\cos^2 \theta} = \frac{1}{3}, \text{ 所以 } f = 0。 \text{ 一般情况 } 1 > f > 0。$$

测定取向的最重要方法是双折射法。双折射定义为平行于取向方向的折射率 $n_{//}$ 与垂直方向的折射率 n_{\perp} 之差。双折射 $\Delta n (=n_{//} - n_{\perp})$ 的大小反映取向的程度。由于实验中完全取向的样品不易得到，往往以实验结果的最大双折射值 Δn_{\max} 计算取向度。

$$\text{双折射取向度 } f = \frac{\Delta n}{\Delta n_{\max}}$$

测定取向度的方法很多，除上述光学方法外还有声速法、X 光衍射法、SALS、红外二向色性法等。由于高分子中有不同的取向单元，因而采用不同的测定方法，所得结果的意义和数值往往是不同的。

6.2.3 液晶态结构

物质主要有三种物理状态，即气态、液态和固态（晶态）。液态分子无序，能流动；与此相反，晶态分子有序，但不能流动。液晶态被称为物质的第四态或中介态，它介于液态和晶态之间，是自发有序但仍能流动的状态，又称为“有序流体”。

1888年，奥地利植物学家 Reinitzer 首先发现苯甲酸胆甾醇酯于 146.6℃ 熔融后先成为乳白色液体，到 180.6℃ 才突然变清亮。这种乳白色液体是因为液晶态存在光学各向异性引起的，是形成液晶态的一个重要证据。最早发现的高分子液晶是合成多肽聚 L-谷氨酸- γ -苄酯（简称 PBLG），它的氯仿溶液自发产生具有双折射性质的液晶相。

按生成方式，液晶分成热致性液晶和溶致性液晶。前者在一定的温度范围内形成液晶，在升温过程中相变过程为：结晶固体 $\xrightarrow{\text{熔点}}$ 液晶态 $\xrightarrow{\text{清亮点}}$ 各向同性熔体。后者则是

溶于溶剂并高于一定浓度和低于一定温度时形成液晶，在纯物质中不形成。形成溶致性液晶的最低浓度称为临界浓度。

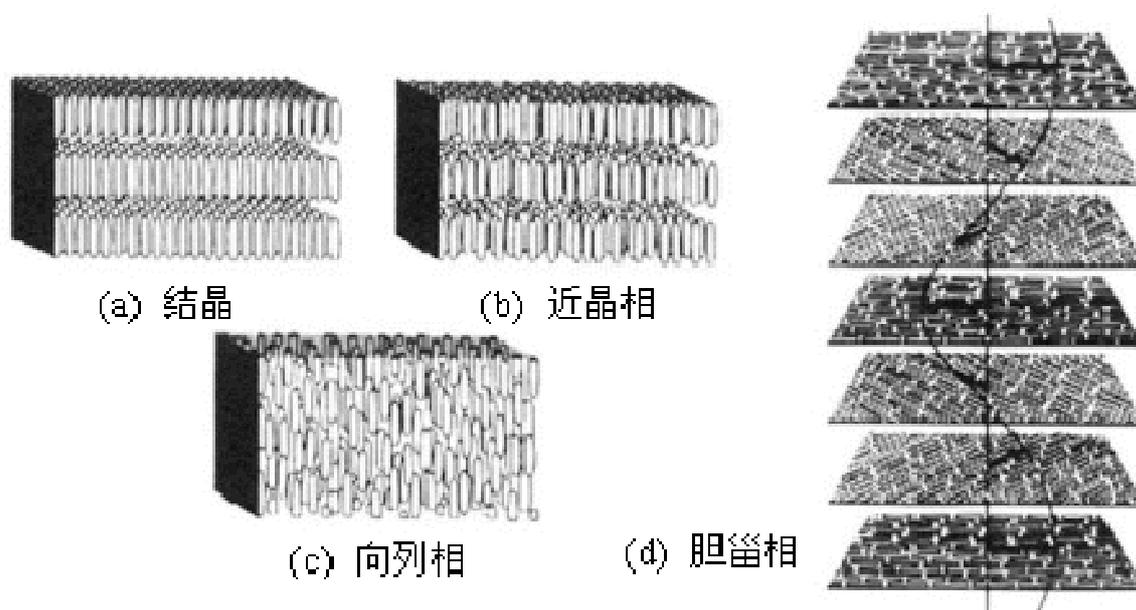


图 25 结晶和三类液晶中分子排列情况示意图

按液晶内部的有序状况，液晶分为三类：近晶型（smectic，简称 S 相）、向列型（nematic，简称 N 相）和胆甾型（cholesteric，简称 Ch 相）。图 25 表示了结晶和各

种液晶中分子排列情况。可见结晶中分子呈三维有序，而向列型液晶中分子为一维有序，分子在一个方向取向，而与之垂直方向则完全无序。胆甾型液晶是分子层重叠形成的，每一分子层内分子统一取向，而每一分子层内分子的取向又绕着与分子层垂直的轴逐次扭转一定的角度。扭转角为 360° 时的距离，称为螺距。当螺距无限大时胆甾型液晶成为向列型液晶。近晶型液晶从形成分子层这一点上与胆甾型液晶相似，但分子的长轴与分子层表面垂直，或者有一定的角度，面内分子的排列没有规则。胆甾型液晶和近晶型液晶均为二维有序。因而一般情况下，加热时有序程度减少。相变序为：结晶 → 近晶型 → 向列型 → 各向同性 → 液体，或结晶 → 近晶型 → 胆甾型 → 各向同性液体。

三类液晶在偏光显微镜下会出现特征的图案，称为织构。向列型液晶的典型织构是纹影织构(四黑刷或两黑刷)，近晶型液晶是扇形织构，胆甾型液晶是指纹状织构(图 26)。织构是由于分子的连续取向出现缺陷（称为向错）引起的。

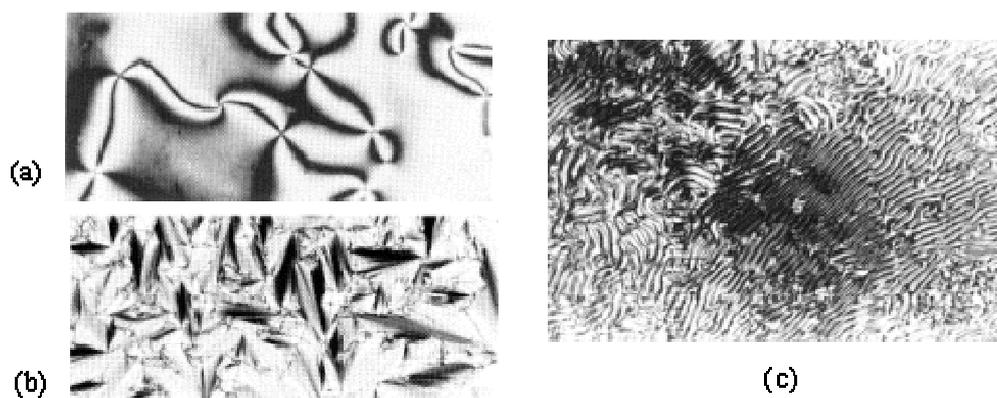
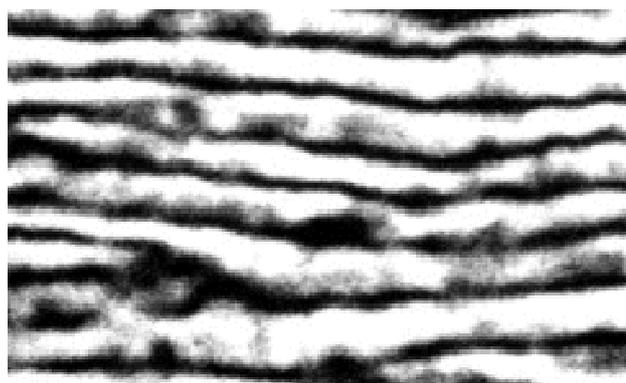


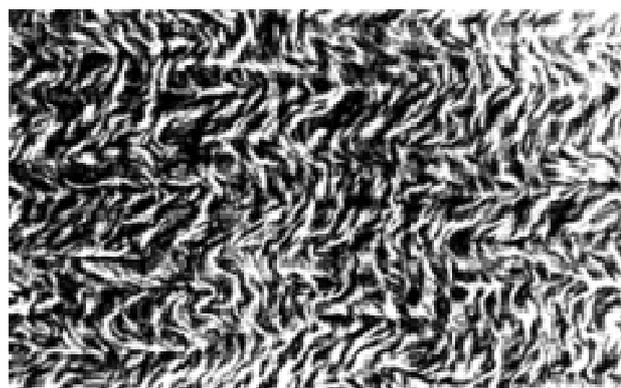
图 26 三类液晶的典型织构

另一方面，大多数液晶高分子（无论哪种类型）在受到剪切力作用时，会形成一种所谓“条带织构”的黑白相间的规则图案（图 27a），条带方向与剪切方向垂直。这是由于分子链被取向后再停止剪切时回缩形成的一种波浪形或锯齿形结构（图 27b），它们在偏光显微镜下发生规则的消光而引起的。因而出现条带织构也往往作为高分子

形成液晶的证据。



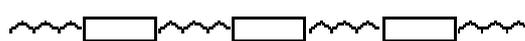
(a) 偏光显微镜照片



(b) 扫描电子显微镜照片 (样品经刻蚀, 可清楚看见分子束)

图 27 聚芳酯液晶的条带织构

主链型

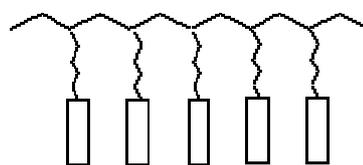


例如

聚对苯二甲酰对苯二胺 (PPTA)



侧链型



例如

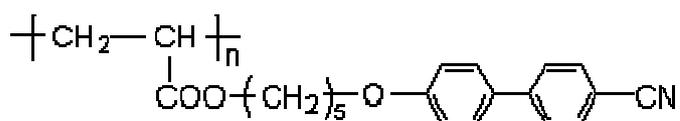


图 28 主链型和侧链液晶

从分子结构来说, 只有刚性或半刚性分子链才能形成液晶。刚性或半刚性分子链可以看成由棒状的基本结构单元 (即液晶基元) 单独或与柔性单元共同组成。因而按液晶基元在分子链中的位置, 高分子液晶又可分为主链型和侧链型两种 (图 28)。

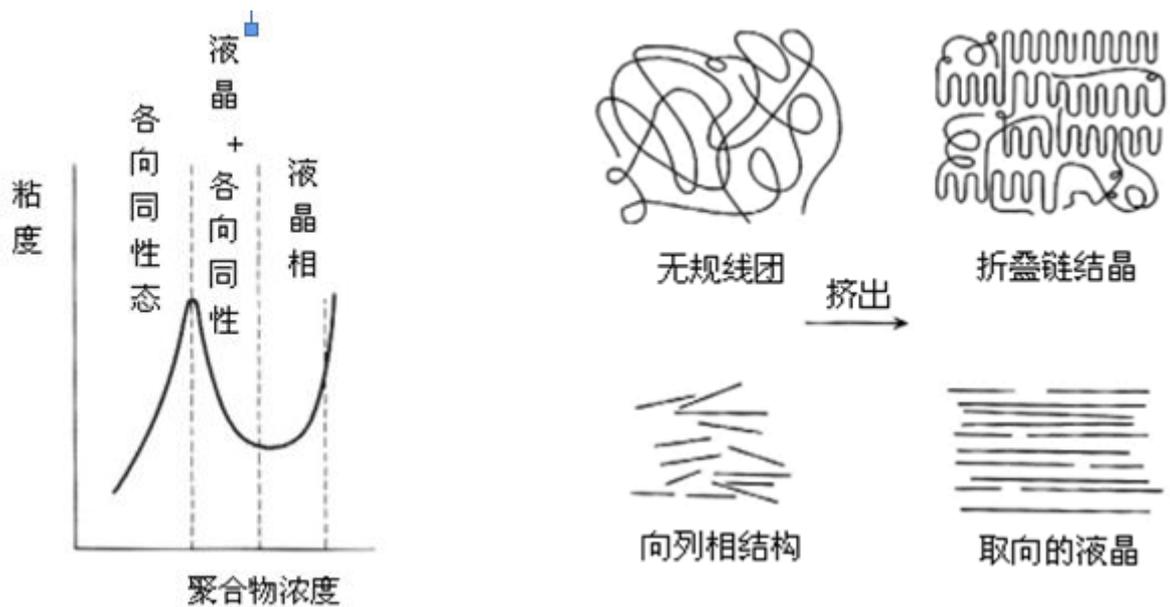


图 29 PPTA-H₂SO₄ 溶液体系的粘度行为
图 30 液晶高分子与普通高分子在纺丝中分子链机构变化的比较

溶致性液晶聚芳酰胺是最早实现工业化生产的液晶材料，它主要通过液晶纺丝制成纤维，与普通合成纤维的纺丝相比，液晶纺丝具有以下特点：

①液晶溶液在高浓度下仍有低粘度，从而可以在相当高的浓度下纺丝，纺丝效率大为提高。液晶溶液特殊的粘度性质示于图 29。

②纤维不必拉伸就具有高强度和高模量。由于在外力作用下液晶分子在流动时可进行自发有序排列，分子链间缠结少，纤维不必经牵伸就能高度取向，从而减少了牵伸对纤维的损伤。液晶高分子在纤维中几乎完全成为伸直链结构（图 30），使纤维具有高强度和高模量。以杜邦公司生产的 Kevlar 纤维（又称芳纶）为例，其强度是钢的 5 倍，铝的 10 倍，玻璃纤维的 3 倍。

热致性液晶聚酯主要用作“自增强塑料”。

侧链型高分子液晶主要用于显示和信息储存材料。1983 年 Shivaev 等最早报道了利用图 6-35 已示出结构式的那种侧链型液晶（清亮点 $T_c=105^{\circ}\text{C}$ ）的热-光效应实现光储存。如图 6-38 所示，在加热和外电场作用下令液晶盒中的液晶分子取向，然后从液

晶态快速冷却得到各向异性的玻璃态（即有序玻璃），（图 31a）。用激光笔书写，所书写之处受热而转变为各向同性态，（图 31b）。冷却后形成的液晶多微区结构反射可见光而留下书写的影像(图 31c)。这种热书写的影像可以通过加热擦除。

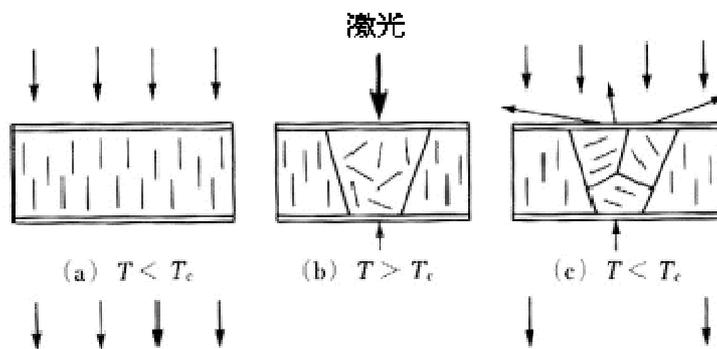


图 31 向列相侧链液晶高分子用于热书写的原理

多肽、核酸、纤维素和甲壳素等天然高分子大多数形成胆甾型溶致液晶。胆甾型液晶具有一些独特的光学性质，如旋光性、选择光反射、圆偏光二向色性等，其中选择光反射是一种有重要应用价值的光学性质。胆甾型液晶表面只能反射一定波长范围的光，粗略地看反射光的波长与螺距相当，因此当白光照射胆甾液晶相时，一部分波长的光通过，一部分被反射，这样就可以从反射光中看到彩色。由于波长随螺距而变，而螺距又极易受温度、压力、化学气氛、电磁场等改变而改变，因而可用于彩色显示、变色温度计、温度警戒显示、检查皮肤癌或集成电路中的疵点等异常发热，以及在环保领域用于检测痕量气体。

6.2.4 高分子共混物的形态结构

显然现在高分子品种越来越多，但大约近十种通用聚合物的产量就占了高分子总产量的 80% 以上。可见实际应用的聚合物品种是屈指可数的。高聚物的一种重要的改性方向就是将不同品种的聚合物用物理的或机械的办法混合在一起，这种混合物称为高分子共混物。共混物常具有某些性能方面的优越性。由于共混与合金有很多相似之处，因而人们也形象地称高分子共混物为高分子合金。如果两种高分子间相容性太差，

混合后会发生宏观的相分离，因而没有实用价值。相当一部分高分子间能有一定相容性，可以形成共混物。

但绝大多数高分子之间的混合物不能达到分子水平的混合，也就是说不是均相混合物，而是非均相混合物，俗称“两相结构”或“海岛结构”，也就是说在宏观上不发生相分离，但微观上观察到相分离结构。

图 32 是用 5% 顺丁橡胶的苯乙烯溶液在搅拌下聚合而成的高抗冲聚苯乙烯的海岛结构。其中颗粒状的“岛”是橡胶相，分散在连续的聚苯乙烯塑料相之“海”中。从较大的橡胶颗粒内部，还可能观察到包藏着许多聚苯乙烯。

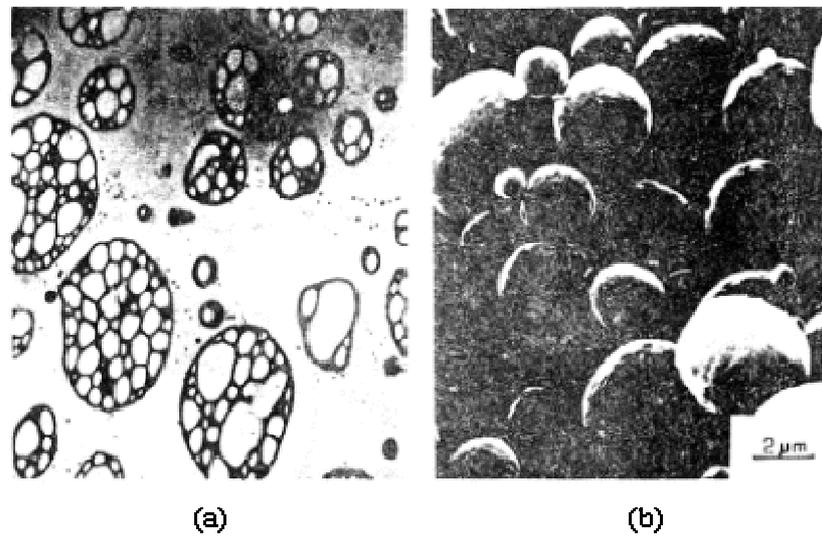


图 32 高抗冲聚苯乙烯的形态

(a) 透射电子显微镜照片 (b) 扫描电子显微镜照片

八大未来纺织技术



据国外媒体报道，伴随着科学技术发展，科学家提出一系列未来派新型纺织技术，将以低能消耗和环保性超越当前的纺织工艺，以下是八种未来派纺织技术：

1、树皮织物

纺织工业有一个坏名声，在水和能源方面损耗较大，同时，在发展中国家缺少廉价劳动力，BARKTEX 公司认为，从树木上获得纺织物将是一个很好的解决方案。

该公司生产了人类所知晓的最古老纺织品，传统的“树皮衣服”。它能较广泛地应用于衣服、家具和室内设计。从树上剥离树皮之后，新的树皮又重新生长

出来，BARKTEX 公司研制的树皮纺织物从人文角度来讲，具有低水量和低能量消耗的特征，并且环保和具有生态适宜性。



2、亚麻代替棉花

棉花是人们生活中最广泛使用的自然纤维，但是种植棉花的过程会对环境构成危害，有毒的杀虫剂、灌溉、在收割和加工棉花的过程中会使用高能量和释放温室气体。

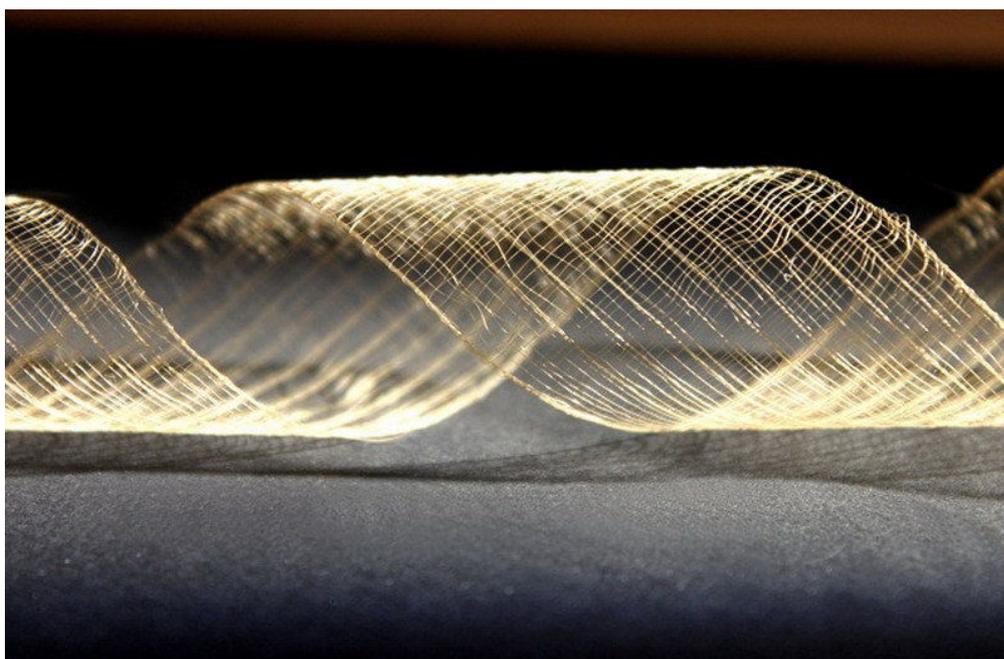
相比之下，亚麻作为另一种自然纤维，其生长过程中比棉花较少使用农药，水，排放物质和土地使用，但是不及棉花的成本高效益。基于最新化学制造工艺，CRAiLAR 公司研制出一种新的方法，能够形成一种新的亚麻材料，可与棉花的成本和性能相媲美，生产一公斤亚麻消耗的水仅是生产等量棉花的百分之一。



3、牛奶蛋白中提取的纤维

英国爱丁堡大学最新一项研究指出，英国每年浪费 36 万吨牛奶，生产这些牛奶所释放的温室气体相当于 2 万辆汽车的尾气排放。

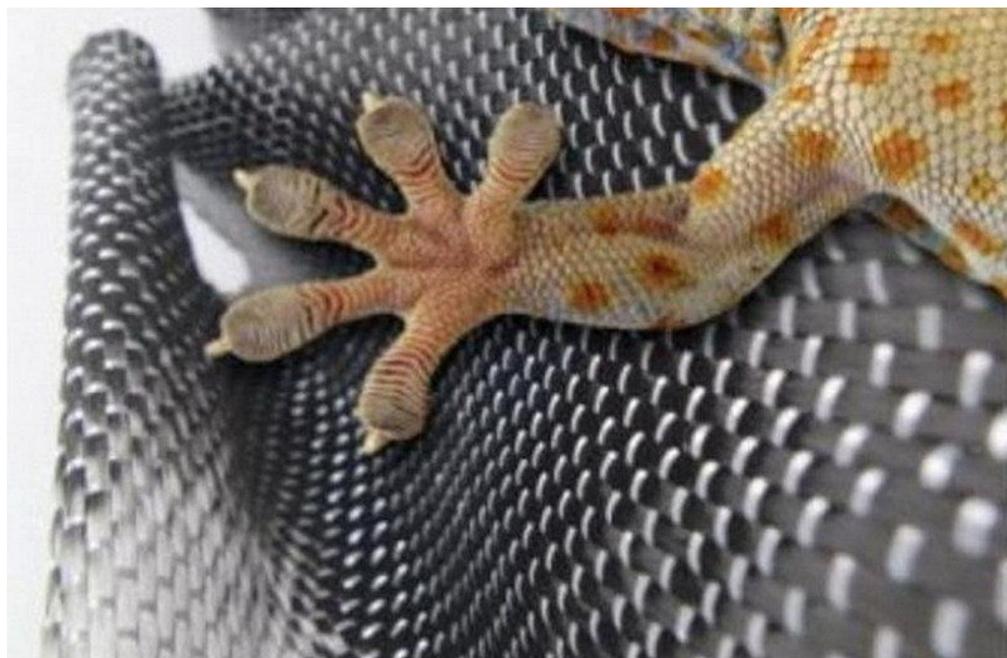
德国 Qmilk 提出了一种新的解决方案充分利用牛奶成分，该公司从叫做“酪蛋白”的牛奶蛋白质中加工制造一种抗菌、耐火、非过敏性纤维，该纤维百分之百生物可降解，可用于制造衣物和家用纺织品。



4、人造蜜蜂丝

许多人并不晓得蜜蜂会制造丝，不同于飞蛾、蠕虫和蜘蛛制造的片状丝分子结构，蜜蜂制造的丝包含着多重螺旋体的线圈，彼此盘绕在一起。这将形成坚硬、轻重量的丝，并且具有较高的柔韧性。

澳大利亚联邦科学与工业研究组织(CSIRO)对自然智能材料进行了广泛研究，发现蜜蜂丝可作为海绵、透明薄膜、仿生纤维和纳米纤维的理想材料，目前，CSIRO 理论研究科学家塔拉-萨瑟兰(Tara Sutherland)指出，我们现已识别蜜蜂丝基因，一些研究机构现能生产高质量和数量重组丝蛋白，有助研制人造蜜蜂丝来代替传统纺织材料。



5、“壁虎粘合剂”

“壁虎皮肤胶”是受益于壁虎足部特征而设计的一种纺织基胶，壁虎利用皮肤-腱-骨骼连接方式，使其具有超级粘附能力，可以粘在任何物体表面。最新研制的壁虎皮肤胶具备以上功能性，它是由尼龙和聚氨酯等商业材料构成，但不同于一次性粘合剂，壁虎皮肤胶可以重复使用，并且不残留任何粘性残余物。



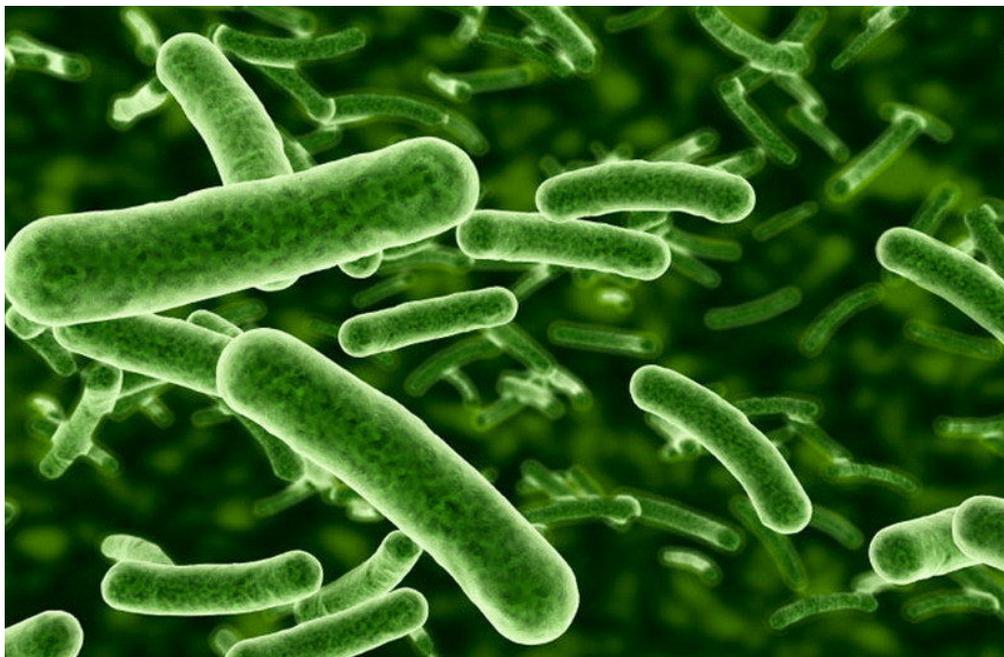
6、生物纤维

生物服装设计公司将活体生物和生物基础物质制造成时尚、运动装和奢侈品牌，这家伦敦公司希望使用细菌、真菌、海藻、纤维素等微生物来制造一系列生物降解家庭用品和时尚饰品。



7、蘑菇材料

科学家正在积极寻找替代危害生态环境的塑料泡沫包装材料，目前具有环保性能的蘑菇材料是理想材料之一。Ecovative 公司将菌丝结合农业副产品，可定制生产包装绝缘材料，具有可持续性、生物可降解性和低成本竞争力。



8、细菌使塑料分解为聚酯纤维

Ambercycle 公司提出一种新的可持续性物质回收利用方法，使用合成生物学将定制化细菌分解塑料成为其化学成分，细菌在生物反应器环境中生长，降解聚酯合成纤维(PET)塑料，可提纯精对苯二甲酸，与其它副产物相分离。

技术性整理工艺：技术性整理工艺的目的不仅在于用一般的处理工艺，如：软化处理、防皱处理和防缩处理等，来增强织物的性能；而且可用特殊的处理工艺，如：防霉处理，防腐处理和斥油处理等，来增强用于特殊目的的织物的性能，这些性能可达到很高的技术水平。例如：经过抗静处理的织物可以消除因摩擦而产生的静电而适用于实验室中使用；而经过阻燃处理的织物可用于体育活动或具有危险性的工作。