

第5节 硅酸盐结构Silicate structure

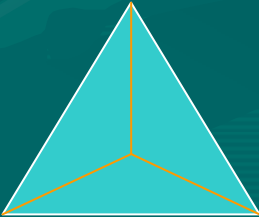
1. 结构类型

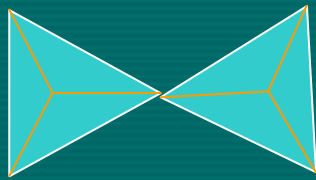
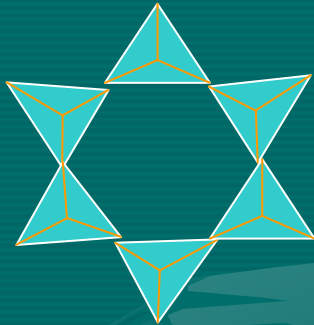
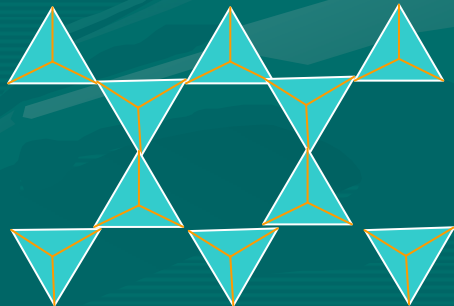
1.1 写法

钾长石

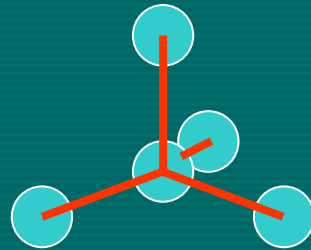


1.2分类(亚类):岛、群、链、层、架

[SiO ₄] 的连接方式	Si:O	络阴离子 结构式	络阴离子 结构形状	亚类 名称
没有连接	1:4	[SiO ₄] ⁴⁻		岛

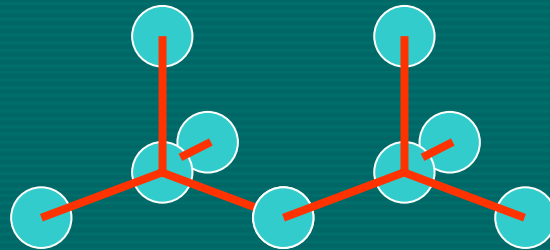
共用1个顶角	1:3.5	$[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$		环
共用2个顶角	1:3	$[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ $[\text{Si}_6\text{O}_{10}]^{12-}$		
平均共用2.5个顶角	1:2.75	$1 [\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-\infty}$		链
		$1 [\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-\infty}$		
共用3个顶角	1:2.5	$2 [\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-\infty}$	二维方向 无限延伸	层
共用四个顶角	1:2	$3 [\text{SiO}_2]$ $[\text{Al}_x\text{Si}_{4-x}\text{O}_8]^{x-\infty}$	三维方向 无限延伸	架

活性氧

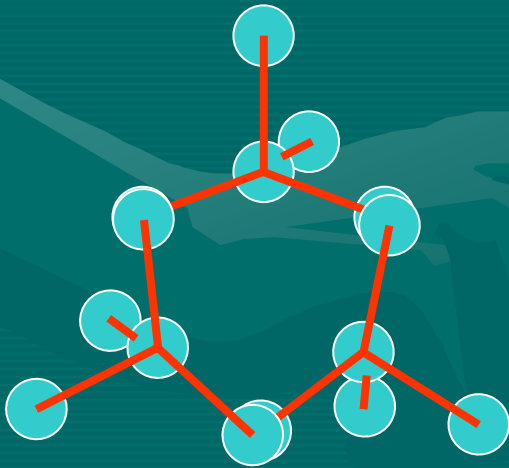


四面体群体中部分
电价未饱和的氧

非活性氧 桥氧



四面体群体中部分
电价被饱和的氧



$$Z^{-2} = \sum_i \frac{Z^{+}}{CN_i} = 2 \times \frac{4}{4} = 2$$

Si:O 对1个四面体 Si:O= 1:4

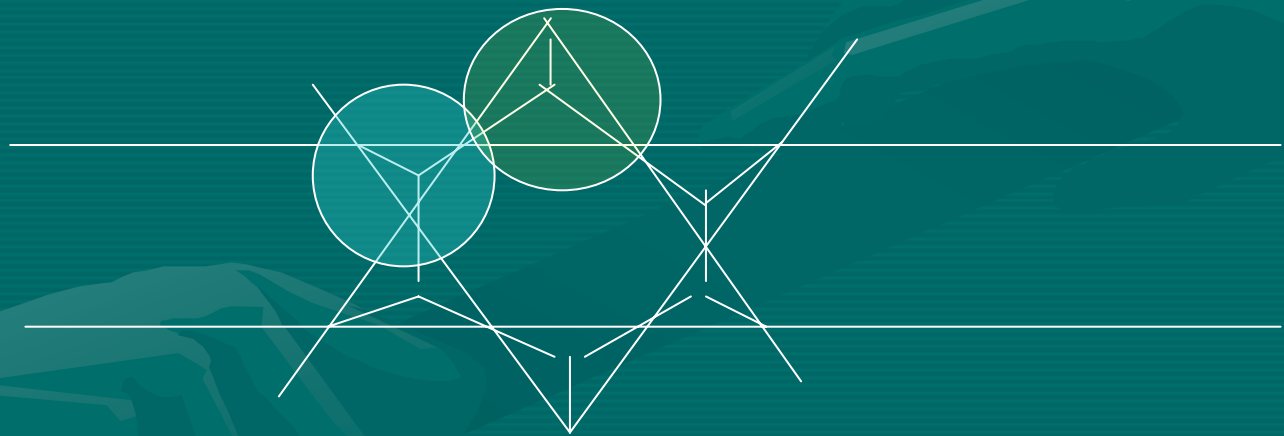
有1个共用顶角 $1:(4 - 1/2) = 1:3.5$

有2个共用顶角 $1:(4 - 2/2) = 1:3$

有2.5个共用顶角 $1:(4 - 2.5/2) = 1:2.75$

有3个共用顶角 $1:(4 - 3/2) = 1:2.5$

有4个共用顶角 $1:(4 - 4/2) = 1:2$



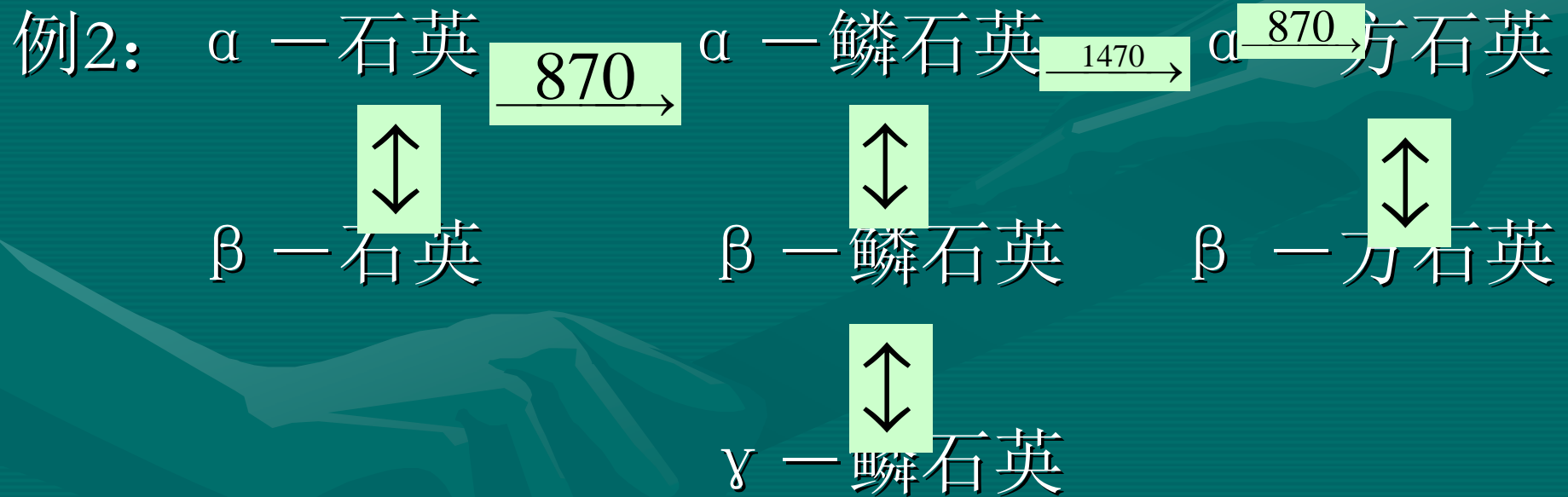
XSi^{4+} 被 XAl^{3+} 置换, 为满足点中性, 填充碱金属离子如钠长石 $Na[AlSi_3O_8]$, 称为**同晶置换**

2. 同质多晶

同种化学成分，在不同热力学条件下，
结晶成不同晶体结构的现象

例1: 金刚石

石墨



3.多晶转换的类型.

3.1位移性转变

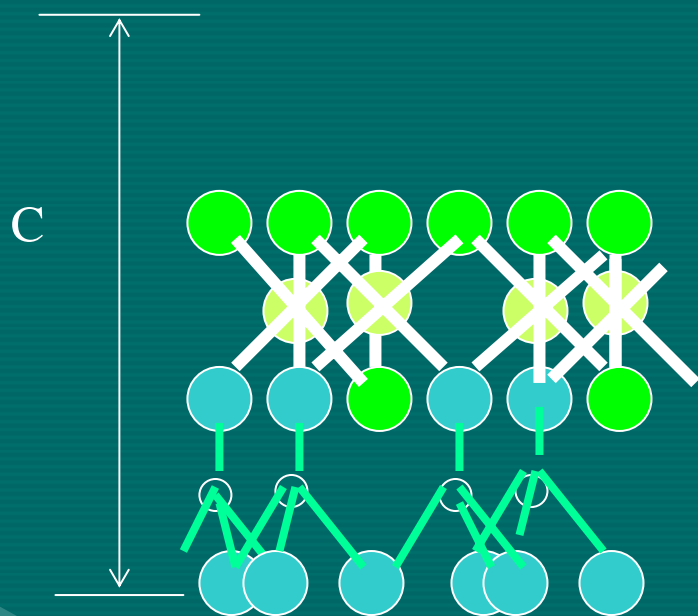
- 结构畸变;
- 无化学键的打开和生成;
- 不改变最近邻配位数;
- 转变速度快.

3.2重建性转变

- 结构改变;
- 有化学键的断裂和新键生成;
- 配位数变化
- 转变速度慢

4.高岭石的结构 The structure of kaolinite

1:1层结构(单网层)



- OH⁻
- Al³⁺
- Si⁴⁺
- O²⁻

6OH -6

4Al +12

4O+2OH -10

4Si +16

6O -12

-28 +28

铝氧八
面体层

硅氧四
面体层



clay mineral

第8节 高分子材料结构

Polymer

高聚物

概述

无机高分子：玻璃、云母、石墨

高分子化合物：由一种或多种简单低分子化合物聚合而成的相对分子量大于5千的化合物。

天然：天然纤维素

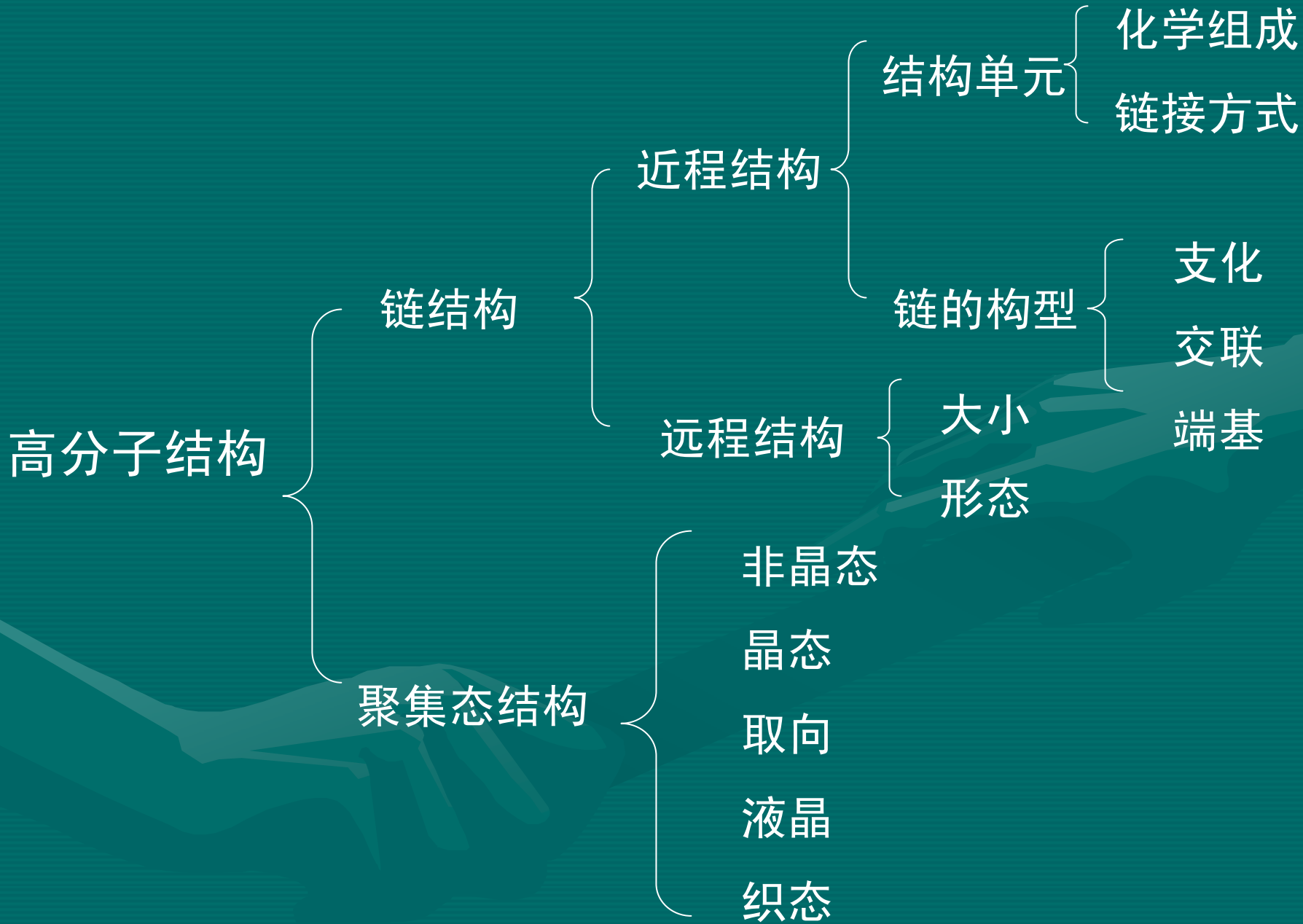
丝蛋白

天然橡胶

三大合成材料：塑料

橡胶

纤维



一、高分子链结构

1. 高分子链的近程结构

(1) 高分子链结构单元的化学组成

1) 碳链高分子(主链化学组成)



聚乙烯



聚丁二烯

2) 杂链高分子

高分子主链是由两种或两种以上的原子构成

有O → 柔性 ↑ 弹性 ↑

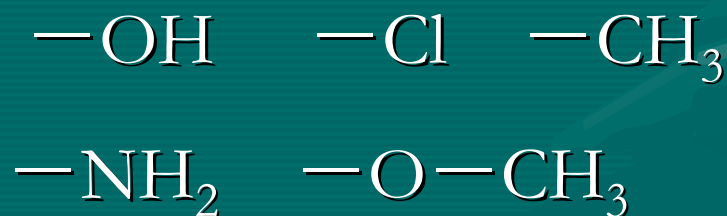
P, Cl → 耐火耐热 ↑

F → 稳定性 ↑

S → 不透气性 ↑

3) 元素有机高分子

高分子主链由无机元素硅、钛、铅、硼原子和有机元素氧组成，侧链是有机基团。
有机取代基



2. 结构单元的键接方式和构型

1. 键接方式

1) 均聚

头尾相连

头头相连

尾尾相连

2) 共聚

无规共聚

交替共聚

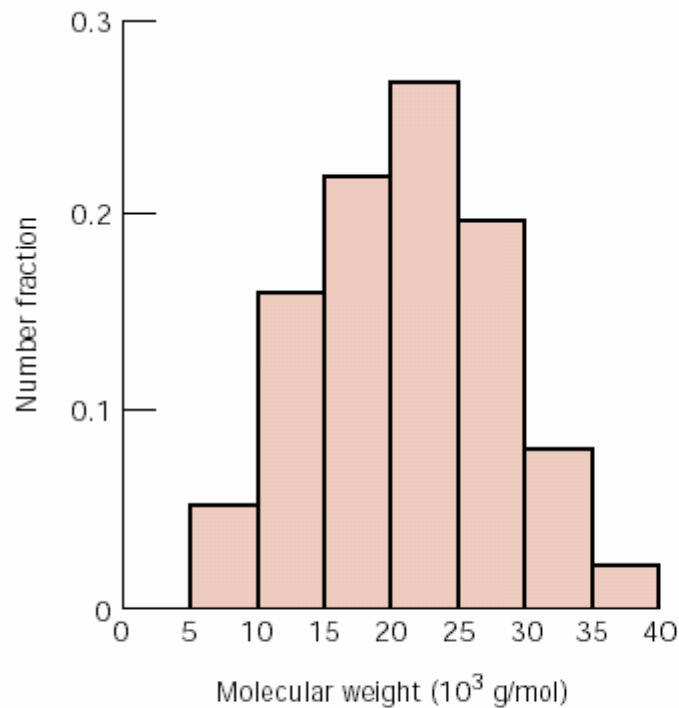
嵌段共聚

接枝共聚

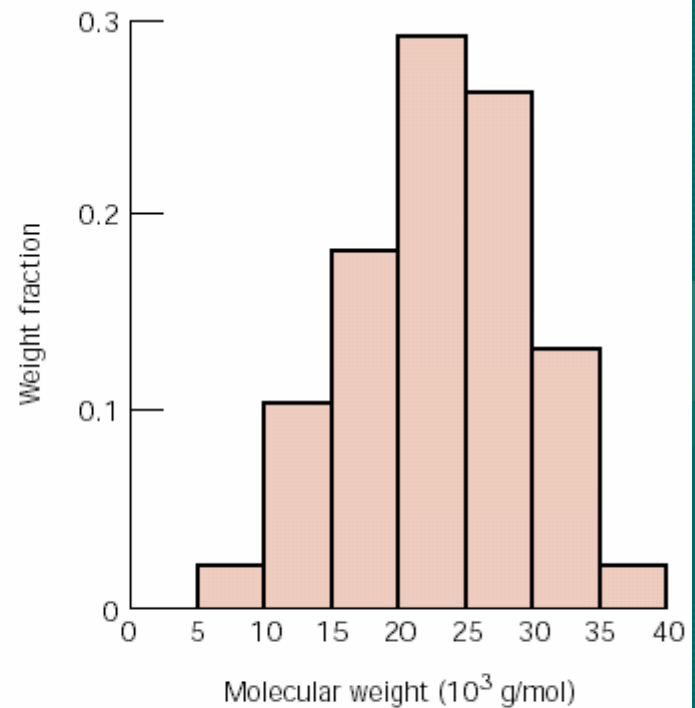
2.空间构型

高分子中结构单元由化学键所构成的空间排布称为分子链的构型

高分子组成相同,取代基所处位置不同,称为立体异构



(a)

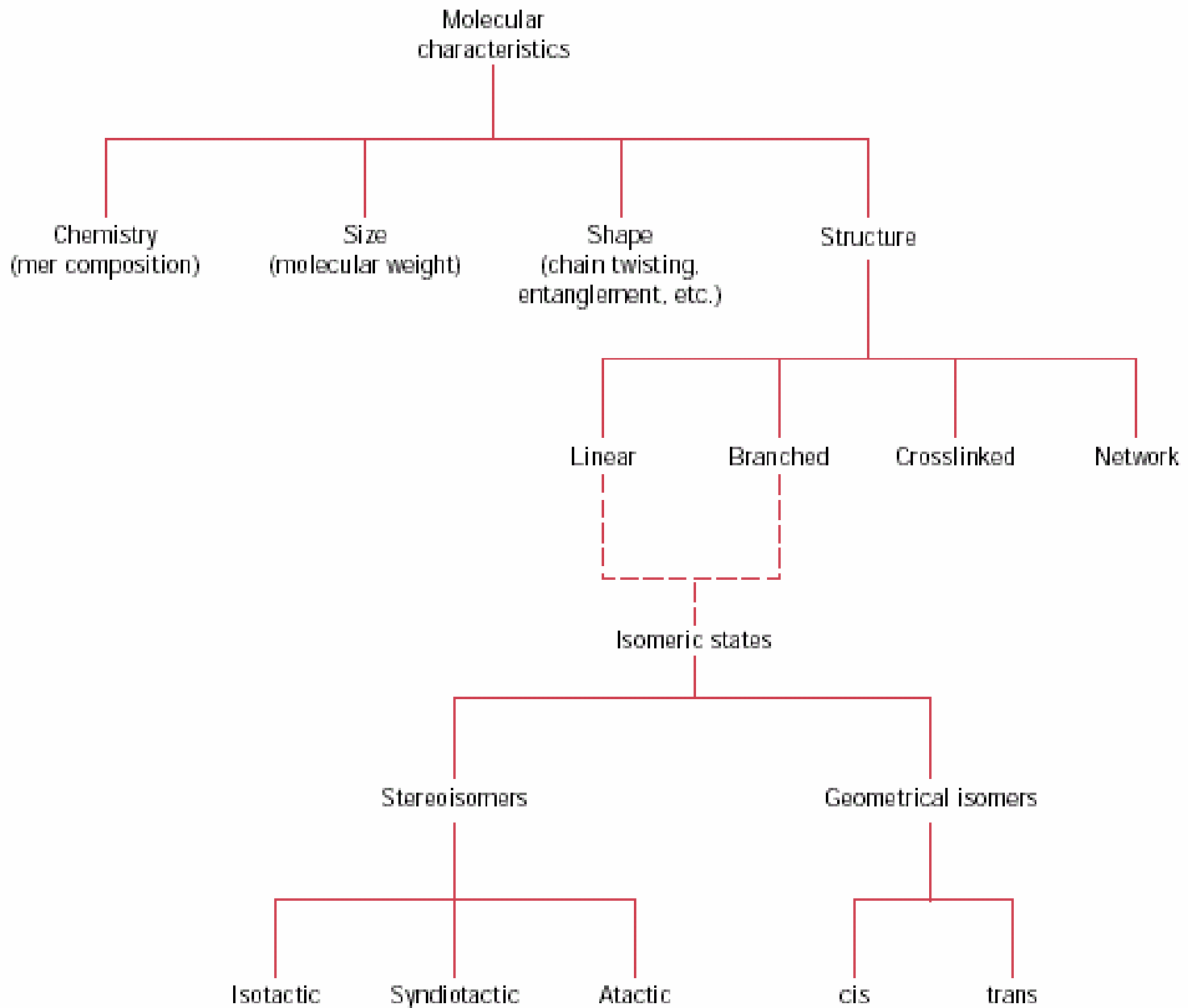


(b)

FIGURE 4.3 Hypothetical polymer molecule size distributions on the basis of (a) number and (b) weight fractions of molecules.

FIGURE 4.8

Classification scheme for the characteristics of polymer molecules.



单键内旋

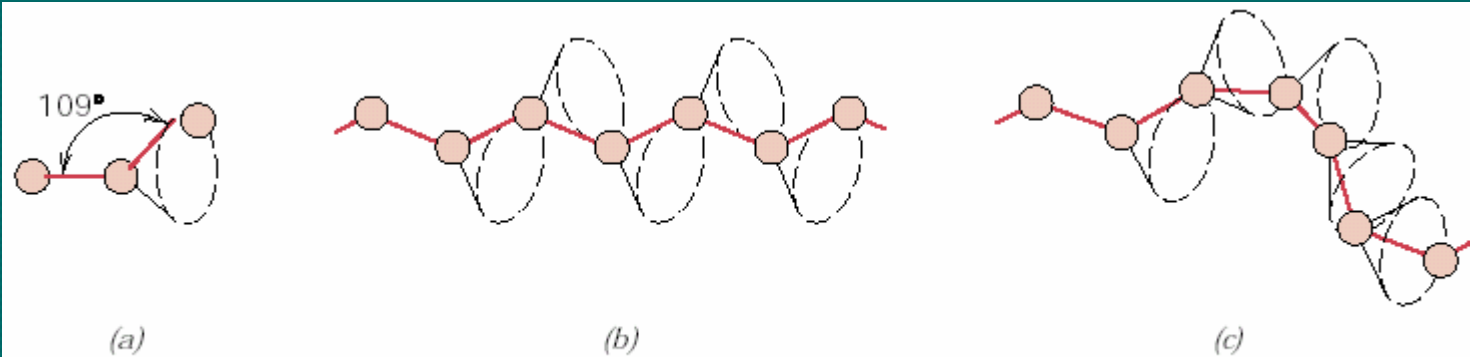
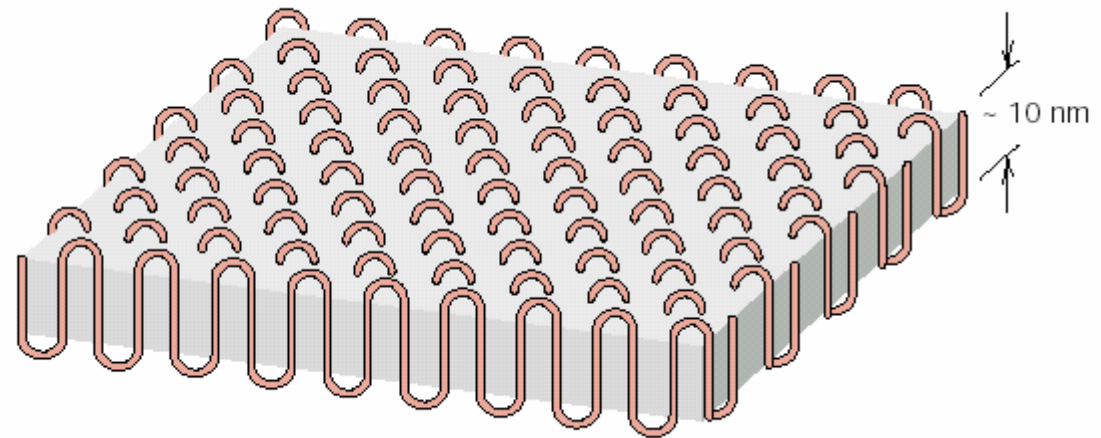


FIGURE 4.5 Schematic representations of how polymer chain shape is influenced by the positioning of backbone carbon atoms (solid circles). For (a), the rightmost atom may lie anywhere on the dashed circle and still subtend a 109° angle with the bond between the other two atoms. Straight and twisted chain segments are generated when the backbone atoms are situated as in (b) and (c), respectively. (From *Science and Engineering of Materials, 3rd edition*, by D. R. Askeland. © 1994. Reprinted with permission of Brooks/Cole, a division of Thomson Learning. Fax 800 730-2215.)

FIGURE 4.13
The chain-folded structure for a plate-shaped polymer crystallite.



二、高分子的聚集状态

只有固态和液态，没有气态，说明分子间力大于组成它的化学键的键能

聚集态结构: 分子链的排列和堆积结构

结晶态: 高分子三维有序方式聚集在一起。

非晶态: 分子链杂乱无序地排列在一起。

取向态: 高聚物在加工过程中，出现分子一维或二维有序排列的结构。

液晶: 高聚物在液态呈现有序排列

1.高分子间的作用力

内聚能：为克服分子间的作用力，把1mol液体或固体分子移至分子间引力范围之外所需能量。

内聚能密度：单位体积内聚能称为内聚能密度

$$E_c = \frac{\Delta E}{V}$$

2. 高聚物的结晶

- (1) 形态: 单晶球、串、片、纤维
- (2) 晶胞: 无立方晶系
- (3) 结晶速率, 形核生长
- (4) 结晶度

1) 表示

重量结晶度

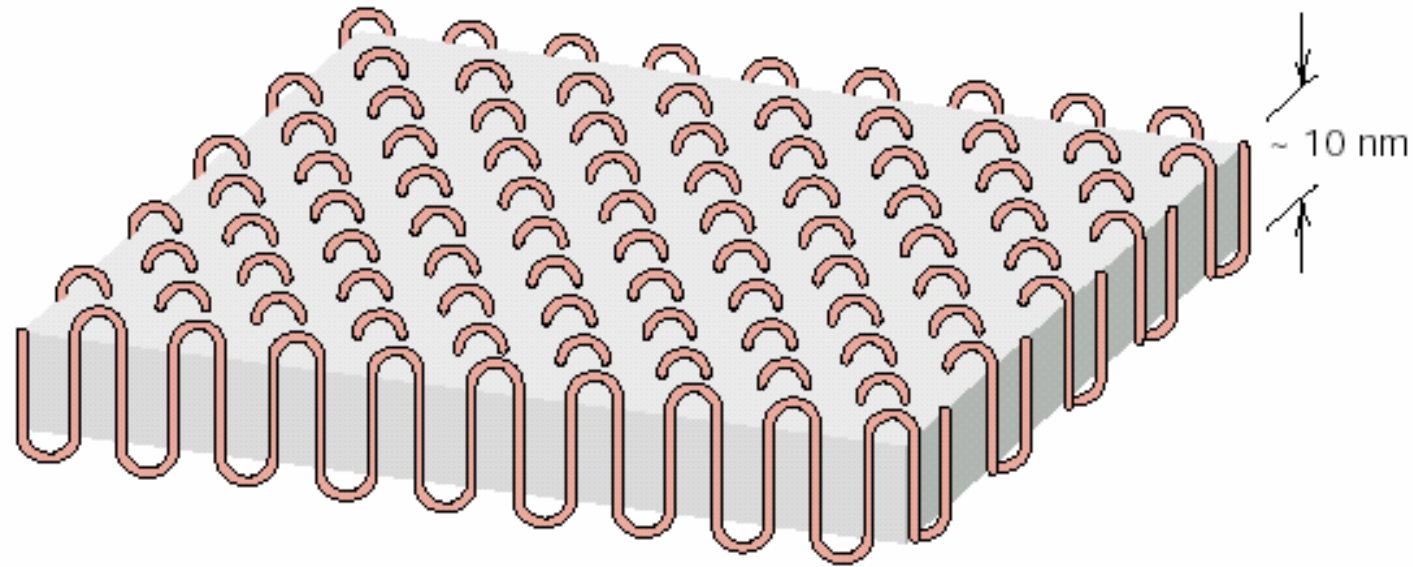
$$f_c^w = \frac{W_c}{W_c + W_a} \times 100 \%$$

体积结晶度

$$f_c^v = \frac{V_c}{V_c + V_a} \times 100 \%$$

FIGURE 4.13

The chain-folded structure for a plate-shaped polymer crystallite.



板状高聚物晶态的重迭链结构

2) 测定

密度梯度法

$$V = f_c^W V_c + (1 - f_c^W) V_a$$

$$\rho = f_c^W \rho_c + (1 - f_c^W) \rho_a$$

$$f_c^W = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a}$$

X射线衍射法

红外光谱法

核磁共振法

(5) 结晶高聚物的熔点

熔限

3. 高聚物的取向

