



中国科学技术大学

UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA

# 高聚物非晶态结构

主讲:朱平平

1. 哪些体系包含非晶态结构?
2. 非晶态中高分子链形态的基本物理图像
3. 高分子链的形态
4. 高分子链的凝聚缠结
5. 物理老化
6. 单链凝聚态
7. 部分结晶高聚物的非晶区

# 1. 高聚物的非晶态结构存在于：

- 完全不能结晶的高聚物本体
- 部分结晶高聚物的非晶区
- 熔体
- 过冷熔体（结晶高聚物熔体经骤冷而冻结的非晶态固体）
- 高弹态

## 2. 非晶态中高分子链形态的基本物理图像

- 线团相互穿透的多链凝聚态

- 相互穿透的密集程度  $v_{ip} = \frac{\rho_a}{\rho_1} \propto M^{1/2}$

- 一般是几十根链相互穿透

$$v_{ip} = \rho_a / \rho_1$$

$$\rho_1 = (M / N_A) / (4\pi R_\theta^3 / 3) = 3M / 4\pi R_\theta^3 N_A$$

$$v_{ip} = 4\pi R_\theta^3 N_A \rho_a / 3M$$

$$R_\theta \propto M^{1/2}$$

$$v_{ip} \propto M^{1/2}$$

## 密集程度

PS:  $\rho_a = 1.05 \text{ g/cm}^3$

$\rho_1$ : 虚拟的单链密度

$M$	$R_\theta \text{ (nm)}$	$\rho_a / \rho_1$
$10^5$	8.7	17
$10^6$	27.4	54

### 3. 高分子链的形态—无规线团

- Flory的推导和结论
- 中子小角散射实验的支持
- 极稀溶液→稀溶液→浓溶液→非晶态→固体
- 并未考虑短链节在空间的相互排列以及高分子本身的有序性
- 并不排除在小的区域（1~2nm）存在着几个链单元的局部平行排列

# Flory的推导和结论

$$\overline{h^2} = \overline{h_0^2} \alpha^2 \quad \alpha: \text{扩张因子}$$

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 2C_M \psi_1 (1 - \theta/T) M^{1/2}$$

式中:

$$C_M = \left( 27/2^{5/2} \pi^{3/2} \right) \left( \overline{v^2} / N v_1 \right) \left( \overline{h_0^2} / M \right)^{-3/2} \propto 1/v_1$$

$v_1$ : 溶剂的摩尔体积

$$\psi_1 (1 - \theta/T) = 1/2 - \chi_1$$



$$\left(\alpha^5 - \alpha^3\right) \propto \frac{1}{v_1} \left( \frac{1}{2} - \chi_1 \right) = \frac{1}{2v_1} - \frac{\chi_1}{v_1}$$

$$\chi_1 = \frac{B v_1}{k T}$$

$\chi_1$  : 高分子—溶剂分子相互作用参数

∴ 本体——高分子分散于同种其他高分子中

$$\chi_1 = 0 \quad v_1 \text{ 很大}$$

$$\therefore \left(\alpha^5 - \alpha^3\right) \rightarrow 0 \quad \alpha \rightarrow 1 \quad \overline{h^2} \rightarrow \overline{h_0^2}$$

- 非晶高聚物中的高分子链与在  $\theta$  溶剂中的形态一样, 均呈无规线团构象  
(服从高斯分布)
- 一根链上相隔较远的链单元间相互作用被相邻链的单元间相互作用所屏蔽, 使每根链呈无规线团形态, 链内的链单元间无远程相互吸引或推拒的作用。

# 小角中子散射实验的证实(20年后)

H-高聚物与D-高聚物对中子散射强度差别很大

极少量D-高聚物 + 大量H-高聚物

→ D-高聚物的稀溶液

极少量H-高聚物 + 大量D-高聚物

→ H-高聚物的稀溶液

极稀溶液 → 稀溶液、亚浓溶液 → 浓溶液 → 极浓溶液

(良溶剂)

$C_s$

~0.01%

$C^*$

$C_e$

~0.5-10%

$C^+$

10

孤立线团

链间相互作用

物理网

相互穿透高斯链

降温

加非溶剂

线团收缩

链内凝聚

紧缩球粒

单链凝聚态

流动态

多链凝聚态

**极稀溶液(良溶剂):** 孤立的溶胀线团(同一高分子链上链单元间的相斥作用)

**稀溶液:**  $C_s$  (动态接触浓度), 高分子链开始感受到其它链的相斥作用, 但并没有接触, 溶胀线团开始收缩, 尺寸减小

**亚浓溶液:**  $C^*$  (接触浓度), 但是无法计算  $C^*$  ( $C^* \propto N/R^3$ )

**浓溶液:**  $C_e$  (分子链的缠结浓度), 链开始相互穿透, 形成物理网, 分子量的意义失去, 链单元空间分布仍不均匀。除了溶剂的溶胀作用外, 还要考虑线团在交叠穿透时发生的屏蔽作用。

**极浓溶液:**  $C^+$ , 高分子链充分相互穿透, 链内作用被链间作用完全屏蔽, 呈高斯链形态。链单元空间密度达到一致, 随着浓度的增加, 分子链相互穿透的程度逐渐增加。 **非晶态固体:** 高斯链

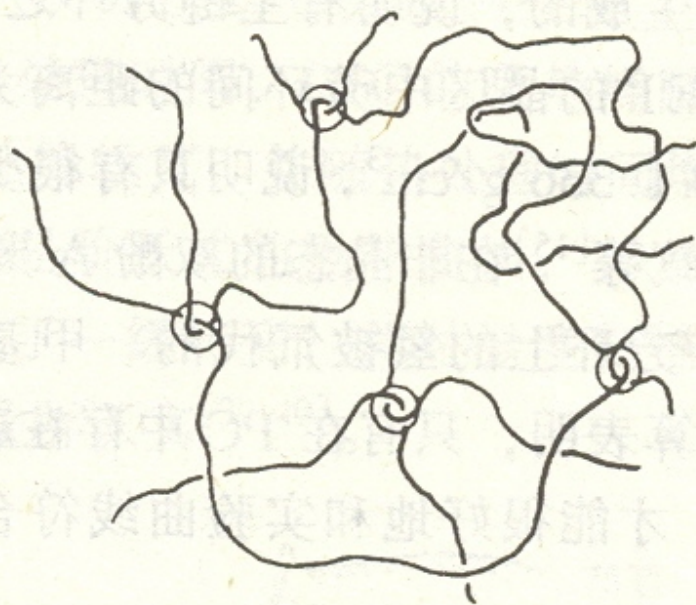
## 4. 高分子链的缠结

### ——高聚物凝聚态的重要特征之一

**缠结：** 高分子链之间形成物理交联点，构成网络结构，使分子链的运动受到周围分子的羁绊和限制，因而对高聚物的性能产生重要的影响。

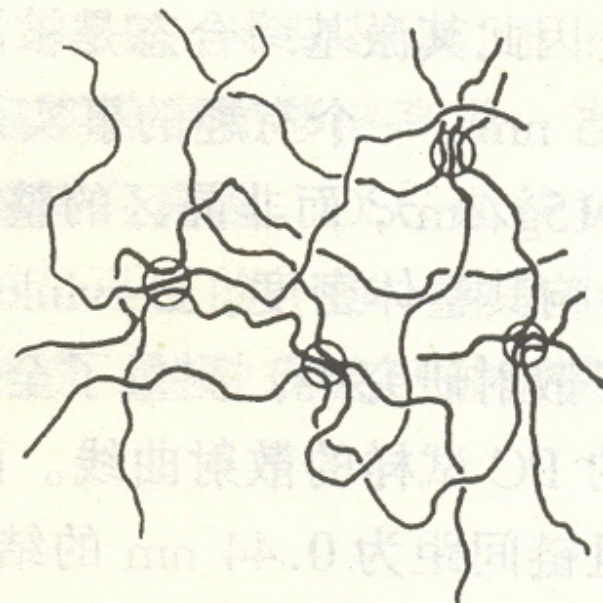
拓扑缠结

凝聚缠结



(a)

a. 拓扑缠结



(b)

b. 凝聚缠结

# 拓扑缠结

拓扑缠结：高分子链相互穿越、勾缠，链之间不能横穿移动

平均间隔：100~300个单体单元之间

作用：对高弹态和粘流态下的高聚物性质有着重要的影响



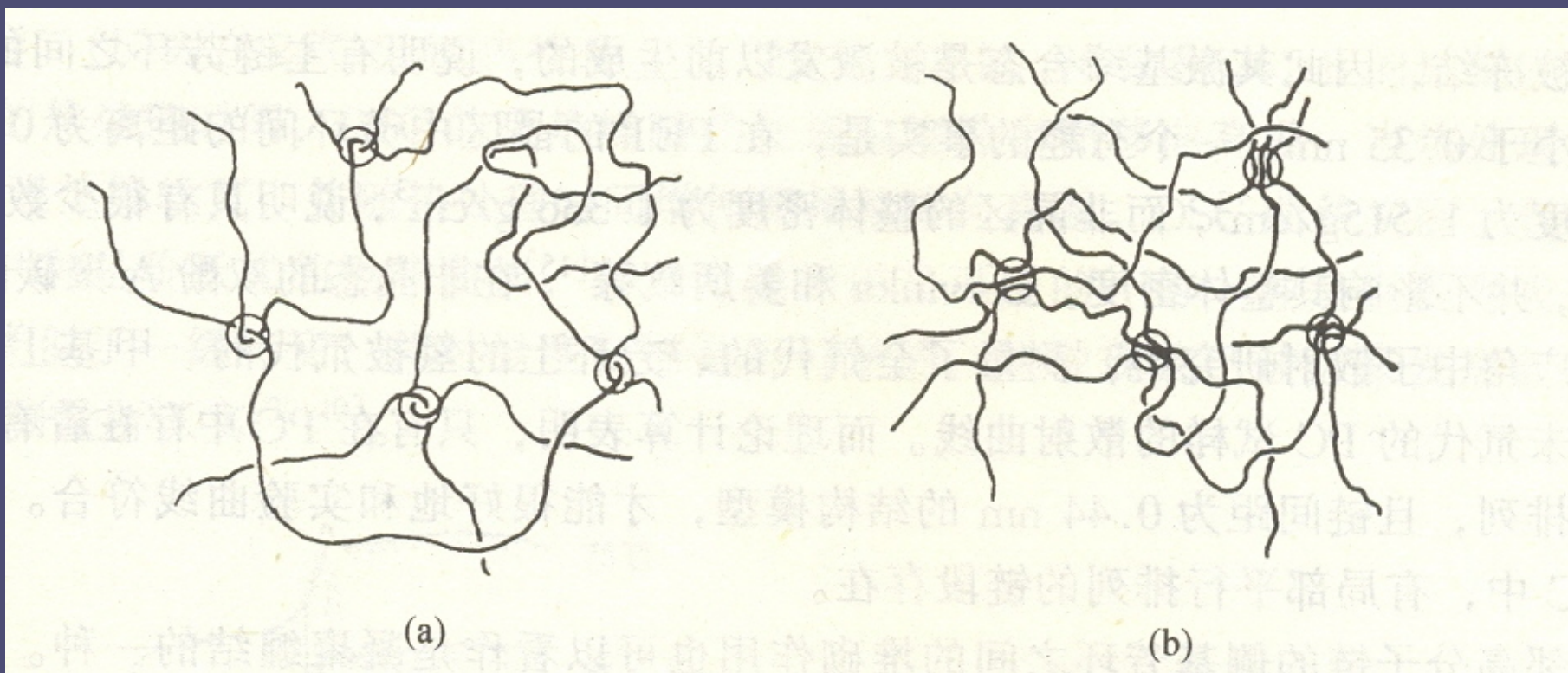
# 拓扑缠结的存在

- 聚合物熔体的粘度 ( $M_c$ : 临界缠结分子量)

$$\eta_0 \propto M \quad (M < M_c)$$

$$\eta_0 \propto M^{3.4} \quad (M \geq M_c)$$

- 在应力弛豫实验中出现应力平台，可以看作是高分子链缠结形成瞬间网络的一种表现
- 硫化橡胶的模量大于化学交联点的贡献，说明还有缠结点的贡献
- 高聚物熔体在较高剪切速率下粘度和弹性均变小，反映缠结网络在剪切时被解开，缠结点密度减小。



a. 拓扑缠结

b. 凝聚缠结

# 凝聚缠结

**凝聚缠结：** 由于局部相邻高分子链间的相互作用，使局部链段接近平行堆砌，形成物理交联点

**局部尺度：** 很小，可能仅限于两三条相邻分子链上的几个单体单元组成的局部链段的链间平行堆砌

**平均间隔：** 几十个单体单元之间

**作用能：** 很小，易形成也易解开

**作用：** 对高聚物在 $T_g$ 和 $T_g$ 以下的各种物理性能产生重要的影响

# 存在凝聚缠结的实验证据

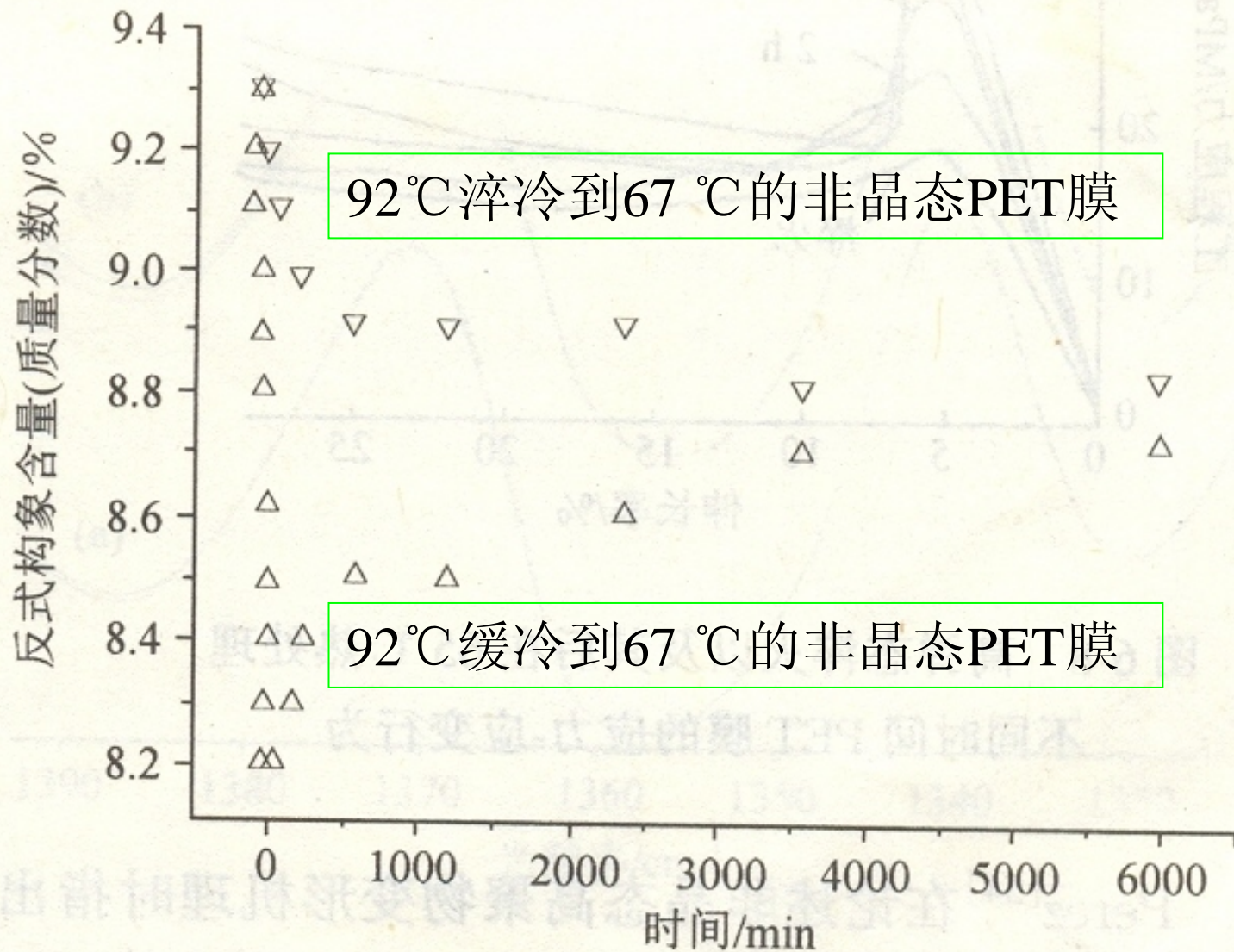
- PET 375nm处的激基缔合物的荧光发射，即使冷冻到77K仍然存在。说明有主链芳环间的平行堆砌。

( $T_g = 350K$ ，激基缔合物是在被激发以前生成的)

- 相邻高分子链的侧基芳环之间的堆砌  
PS的广角X射线衍射实验证明有芳环的堆砌存在

# 凝聚缠结

- 非晶态高聚物的物理老化现象
- DSC谱图上 $T_g$ 处的吸热峰
- 结晶



PET膜在67°C热处理过程中，反式构象含量随处理时间的变化

# 构象变化

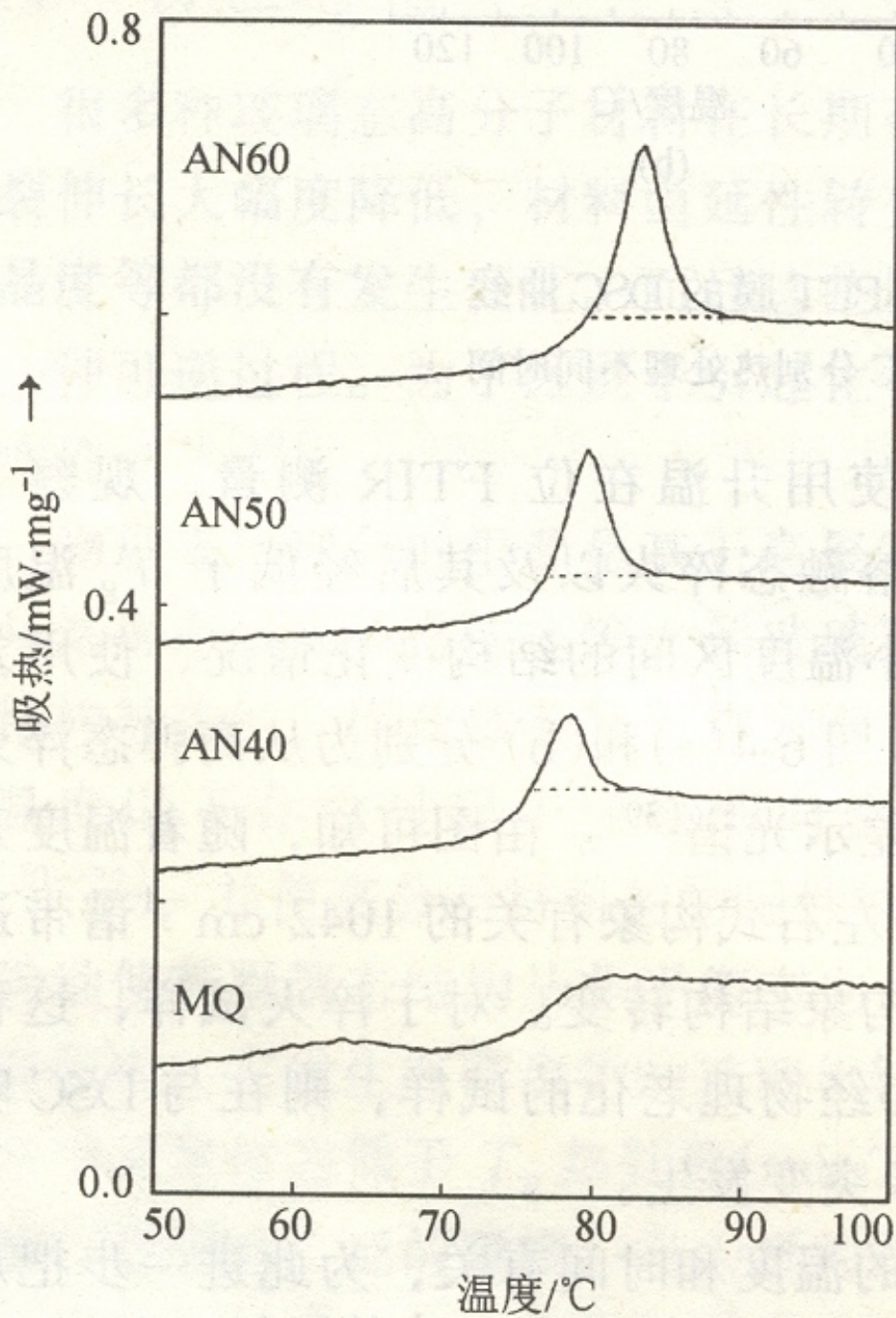
- 构象非平衡态→平衡态：反式构象含量减少
- 凝聚缠结点生成：局部链节有序排列，反式构象含量增加
- PET结晶温度高于95°C
- 热处理试样重新升温到92°C，再缓冷到67°C，反式构象含量又降到热处理前的状态
- 凝聚缠结不同于结晶

# 不同热历史的PET膜的构象突变能 和DSC吸热峰能量

试样	构象突变		DSC吸收峰的能量 / J·g <sup>-1</sup>
	反式构象增加量（质量 分数） / %	吸收能量 / J·g <sup>-1</sup>	
AN40	0.4	0.11	0.67
AN50	0.8	0.23	1.26
AN60	1.0	0.29	2.18

构象突变所需的能量 / DSC吸热峰的能量： <20%





经不同温度热处理的PET膜的升温DSC曲线

# DSC谱图上的玻璃化转变

- 淬火样品  
（熔融态或高弹态  $\rightarrow$  玻璃态）：  
在 $T_g$ 附近有阶跃式突变  
对温度扫描可逆
- 淬火样品低于 $T_g$ 热处理后  
 $T_g$ 处还出现一个小吸热峰，类似于一级转变  
对温度扫描不可逆

# P.Ehrenfest对平衡相转变的定义

$$F_1 = F_2 \quad dF_1 = dF_2$$

$$dF = -SdT + VdP$$

一级转变:

$$S_1 \neq S_2 \quad V_1 \neq V_2$$

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_p \quad V = \left( \frac{\partial F}{\partial p} \right)_T$$

# 玻璃化转变

二级转变:

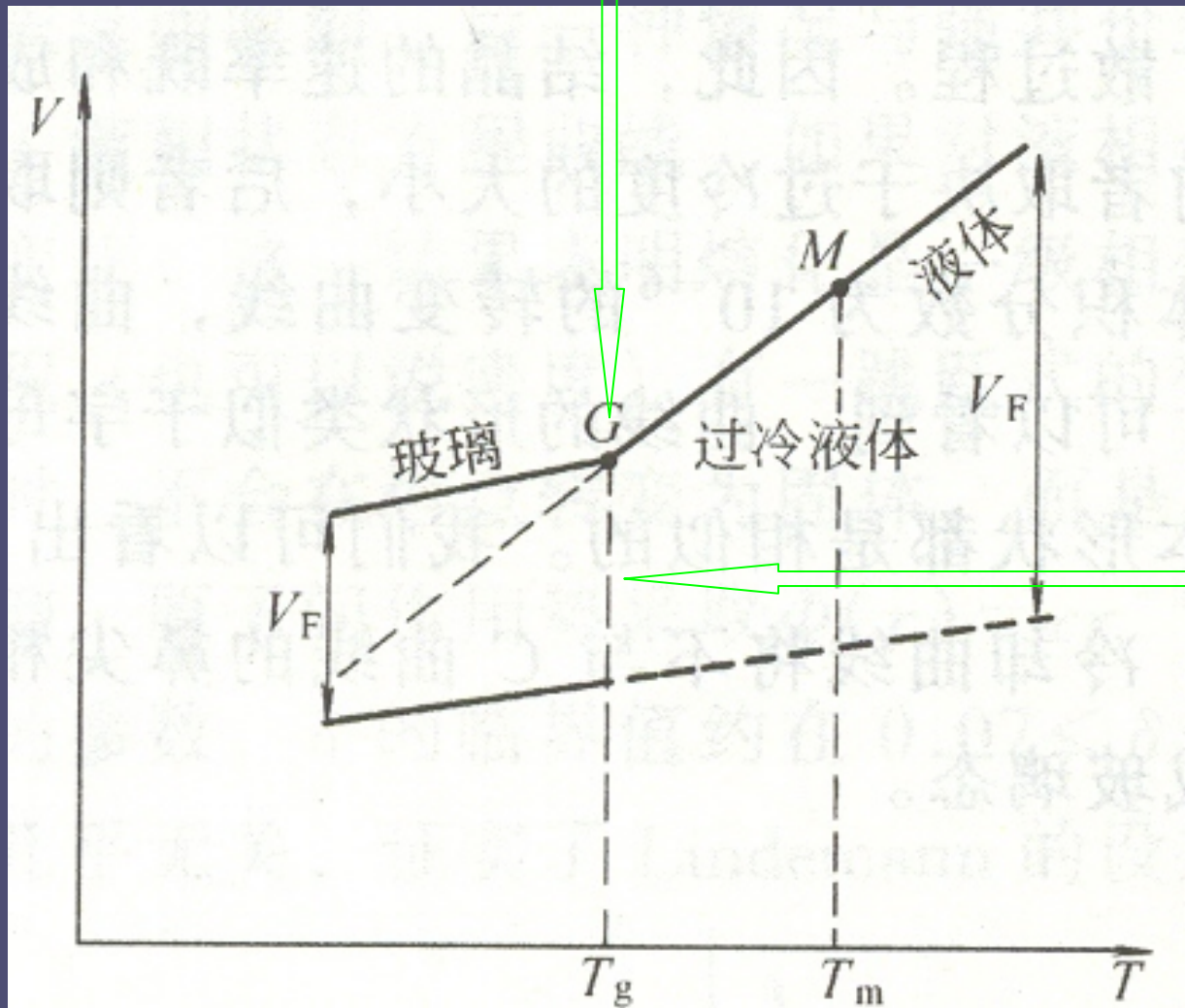
$$\left(\frac{\partial^2 F_1}{\partial T^2}\right)_p \neq \left(\frac{\partial^2 F_2}{\partial T^2}\right)_p \quad \left(\frac{\partial^2 F_1}{\partial p^2}\right)_T \neq \left(\frac{\partial^2 F_2}{\partial p^2}\right)_T$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial F_1}{\partial p}\right)_T\right]_p \neq \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial F_2}{\partial p}\right)_T\right]_p$$

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T} \quad \left(\frac{\partial^2 F}{\partial p^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -KV$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial F}{\partial p}\right)_T\right]_p = \left[\frac{\partial V}{\partial T}\right]_p = \alpha V$$

体积连续变化，但在 $T_g$ 处斜率产生了明显的转折



体积跃变

# 理论上的二级转变

- 在玻璃化转变时，高聚物的恒压热容 $C_p$ 、体膨胀系数 $\alpha$ 、压缩系数 $K$ 恰好都发生不连续变化。
- 玻璃化转变——二级转变
- 玻璃化温度——二级转变点
- 上述分析仅适用于相平衡过程

## ● 淬火样品

- ✓ 分子间的凝聚状态冻结在 $T_g$ 以上的状态
- ✓ 升温扫描时，不需打开凝聚缠结点就能使得链段运动，进入高弹态

## ● 淬火样品低于 $T_g$ 热处理后

- ✓ 部分分子链间形成新的凝聚缠结点
- ✓ 缠结点间的链节长度小于约100个键长时，就会限制内旋转
- ✓ 需吸热，打开凝聚缠结点（ $T_g$ 处出现一个小吸热峰，类似于一级转变）
- ✓ 缠结点的数目和强度与热处理温度时间有关

# 有序结构

- Kargin: 微观有序性, 提出“链束模型”  
(Chain-packet model)  
WAXD、ED
- Hossmann: 熔融聚乙烯、聚氧化乙烯  
提出“准晶模型” SAXS  
(Paracrystalline model)
- Yeh & Geil: 几个nm的球粒结构  
(nodule) EM
- Hagege: 液晶态有序(mesomorphic order) DSC



# 讨论

- 凝聚缠结点：在小区域（ $1\sim 2\text{nm}$ ）内无规线团上的几个链单元由于相互作用而作的平行排列
- 凝聚缠结就是一种近程有序，与小分子的近程有序没有什么差别
- “链束”、“准晶”以及“球粒”实际上就是凝聚缠结点，就是局部有序
- 相互作用能很小，容易形成也容易解开。
- 整体无序而局部有序

# 局部有序

- 假如液体中的“局部有序”是众所公认的话，那么就不必怀疑这种有序性也存在于非晶态高聚物中。

# 整体无序而局部有序

- Flory模型绝对不能被否认
- SANS实验有力地支持了Flory模型
- 局部有序也有许多证据
- 高聚物非晶态的局部有序区一般在2~5nm
- SANS实验测定的回转半径值一般 $>10\text{nm}$ ，对于 $<10\text{nm}$ 的结构不敏感
- 非晶态高聚物中这种局部有序（1~2nm）的存在并不影响大尺度范围内（大于10nm）整个高分子链的形态，它们仍然是高斯线团

# 非晶态→晶态

- 从凝聚缠结的概念出发，理解高聚物的结晶：

许多高聚物无论是从熔体结晶还是从玻璃体结晶，结晶速度都是相当快的。显然，把缠结点的平行段变长了就变成晶元，再形成晶核、片晶和球晶。

反之，如果由完全无规的没有凝聚缠结的线团骤然形成折叠链片晶是很难想象的。

## 5. 物理老化

- 很多玻璃态高聚物在长期存放过程中，其性能会发生很大变化  
如，冲击强度和断裂伸长率大幅度降低  
材料由延性转变为脆性，等
- 材料的化学结构、成分以及结晶度都没有发生变化
- 通过再处理，材料性能的变化得到恢复
- 物理老化是可逆的

# 物理老化的根源

- 高聚物的热力学非平衡态性质
- 淬火：  
熔融态或高弹态 → 玻璃态  
较高温度时的结构被冻结，不稳定
- 长期存放中，逐渐向稳定的平衡态转变
- 物理性能发生变化

物理老化：

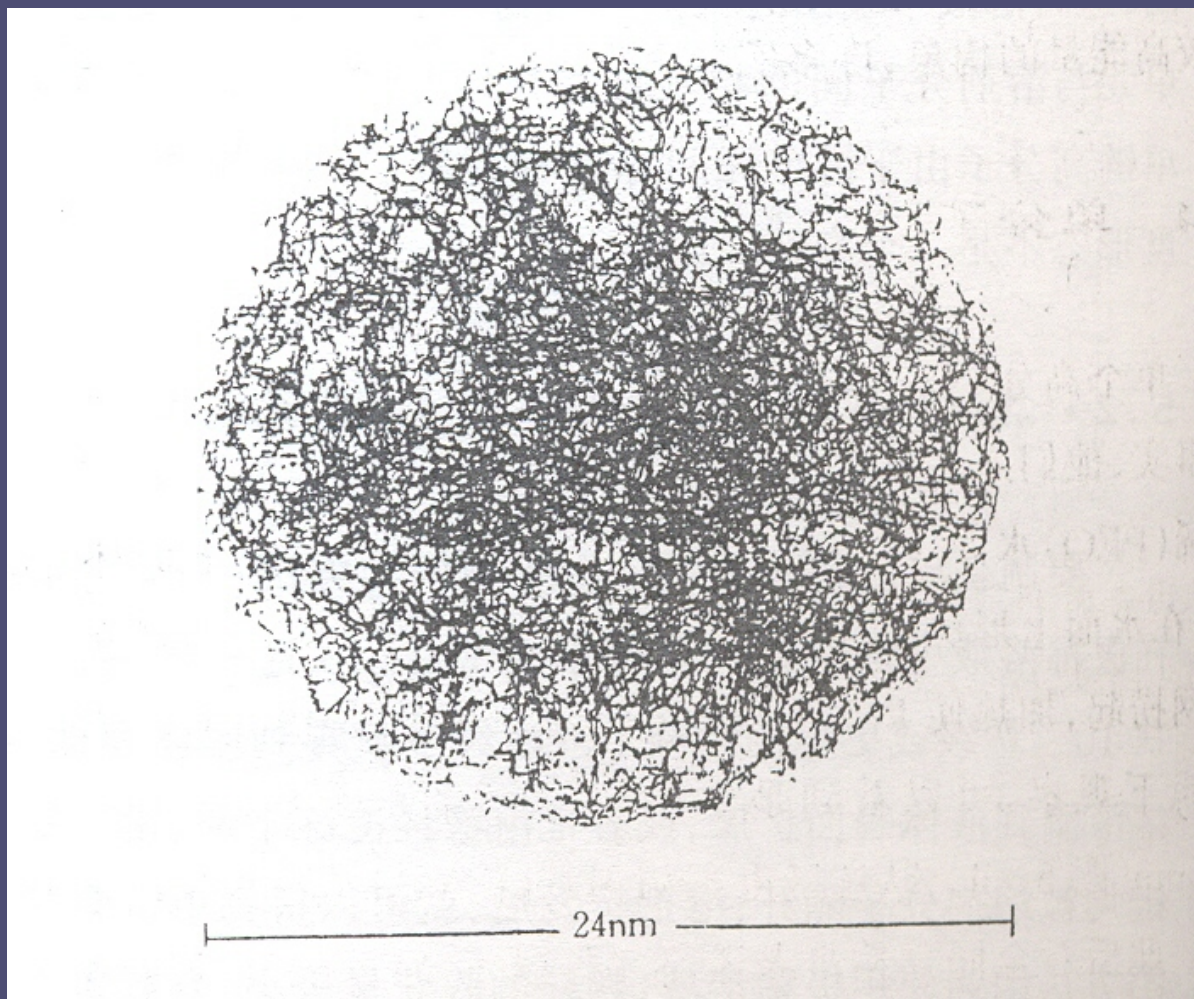
玻璃态高聚物通过链段的微布朗运动使其凝聚态结构从非平衡态向平衡态过渡的弛豫过程，与温度有关。

在 $T_g$ 和 $T_\beta$ 之间发生，又称为低于 $T_g$ 热处理  
(sub- $T_g$  annealing)

## 6. 单根高分子链

- 分子量为  $4 \times 10^6$  的PS单链：  
直径24nm的微球，受限于圆球内的三维无规行走
- 多链PS玻璃态固体内：  
直径53nm的高斯线团，自由的三维无规行走
- 直径53nm的高斯线团压缩在直径24nm的微球内  
→ 密度增加吗？



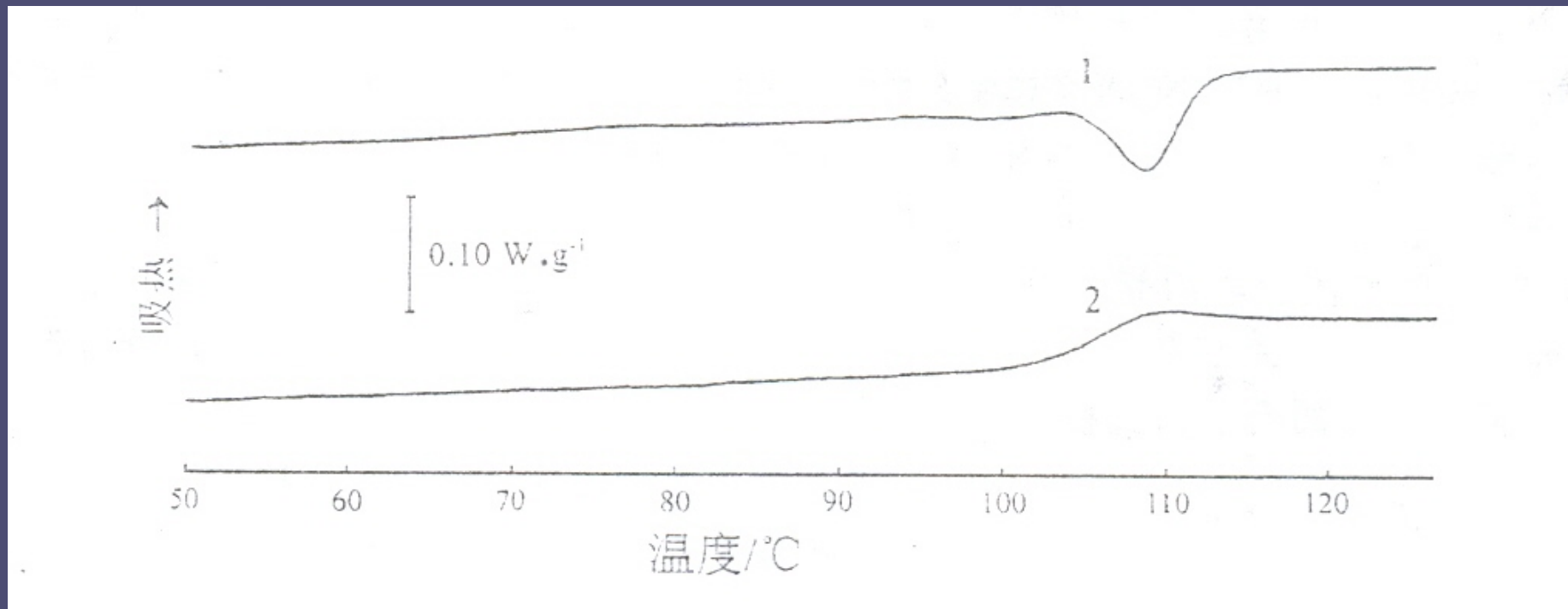


受限于直径24nm圆球内的一个PS单链构象的Monte Carlo模拟 ( $\overline{M} = 4 \times 10^6$ )

实际上，单链微球的密度要小10%

- 多链PS玻璃态固体内：  
直径53nm的空间，有约50根链的质心落在其中
- 单链微球中：只有1根链
- 单链微球中链单元的堆砌要比多链固体中为松散
- 单链微球中，凝聚缠结点较少，含有较高能量的构象

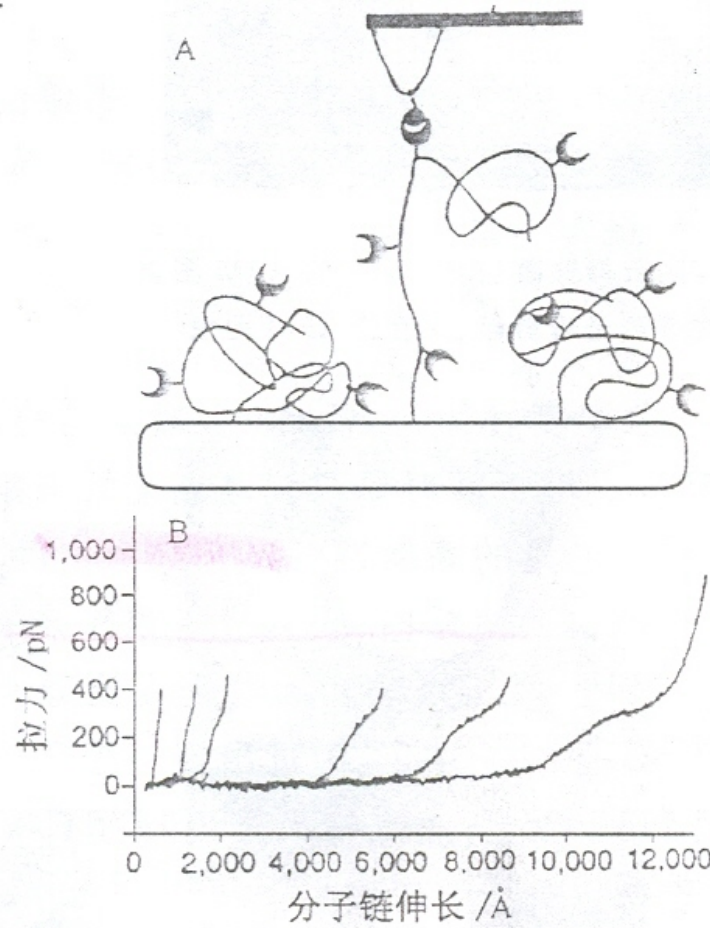
# 单根凝聚态→多链凝聚态：凝聚缠结放热



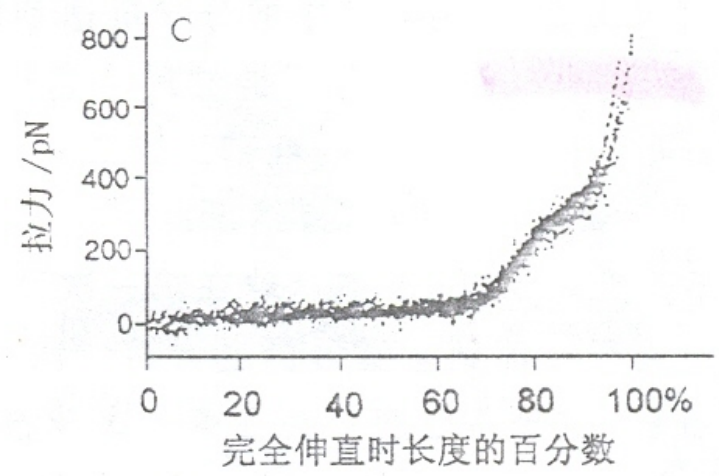
1. PS单链纳米球的第一次DSC升温曲线
  2. 温度升至130℃后冷至室温，再做第二次DSC升温扫描
- 升温速率：10 °C/min

# 单根高分子链的拉伸行为

- 右旋糖酐（dextran）上无规地接上几个 streptavidin（一种抗生物素蛋白）
- 原子力扫描针尖用生物素（biotin）修饰
- 用化学方法使Dextran链端与金表面结合
- 利用streptavidin与biotin的结合，拉起从金表面到针尖结合处这段链



◐ 表示 streptavidin  
• 表示 biotin



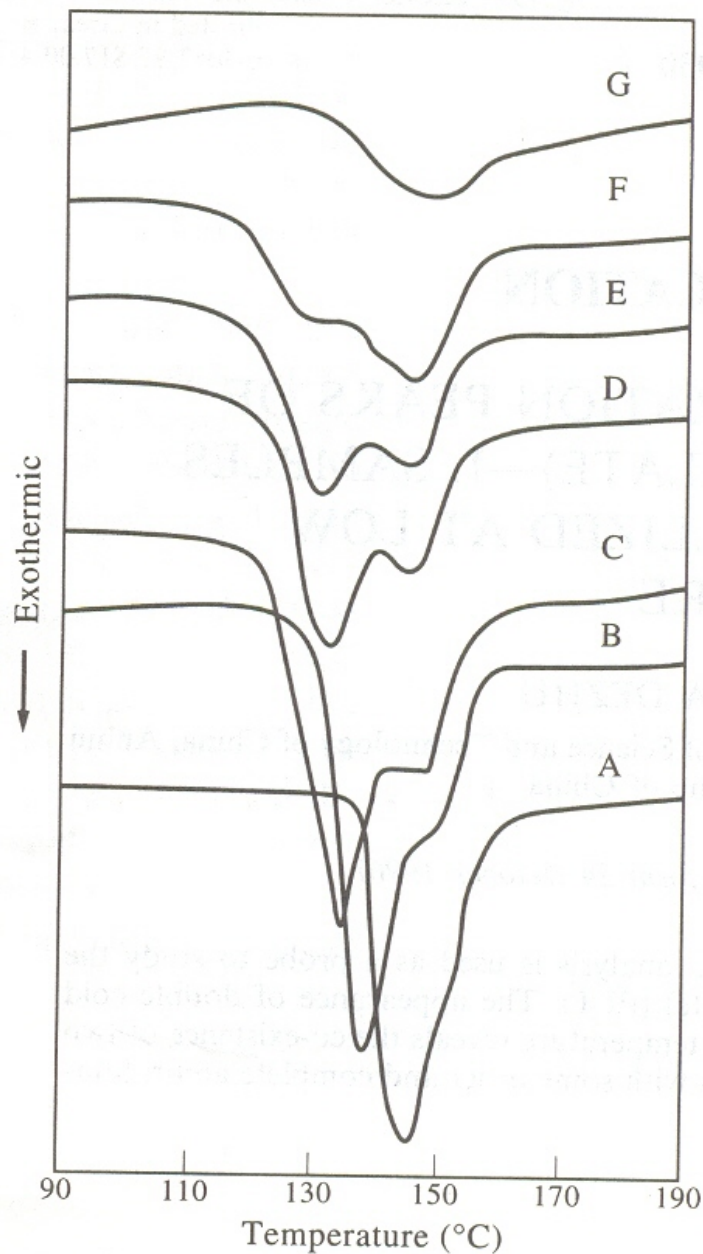
- Dextran单链拉伸示意图 ( $\overline{M} = 4 \times 10^6$ )
- 拉力~伸长作图
- 伸长归一化后的拉伸曲线

# 单根高分子链的拉伸行为

- 80%处：一个台阶
- <80%：低拉力区，符合橡胶链的熵弹性
  - <70%：拉力 $\sim 20\text{pN}$ ，拉力随伸长的增大而增加很小
  - 70 $\sim$ 80%：斜率 $\sim 670\text{pN/A}$
- >80%：斜率 $\sim 1700\text{pN/A}$

## 7. 部分结晶高聚物的非晶区

- 不同的热历史对PET冷结晶行为的影响
- 冷结晶行为——非晶区结构
- 两种非晶区：
  - 球晶间的非晶区
  - 片晶间的非晶区
- 在有序程度上存在差异
- 在DSC升温过程中，在不同温度结晶  
(冷结晶峰)



预先在 $105^{\circ}\text{C}$ 热处理不同时间的PET样品的DSC升温曲线 (冷结晶峰)

A. 0min

B. 5min

C. 10min

D. 12min

E. 14min

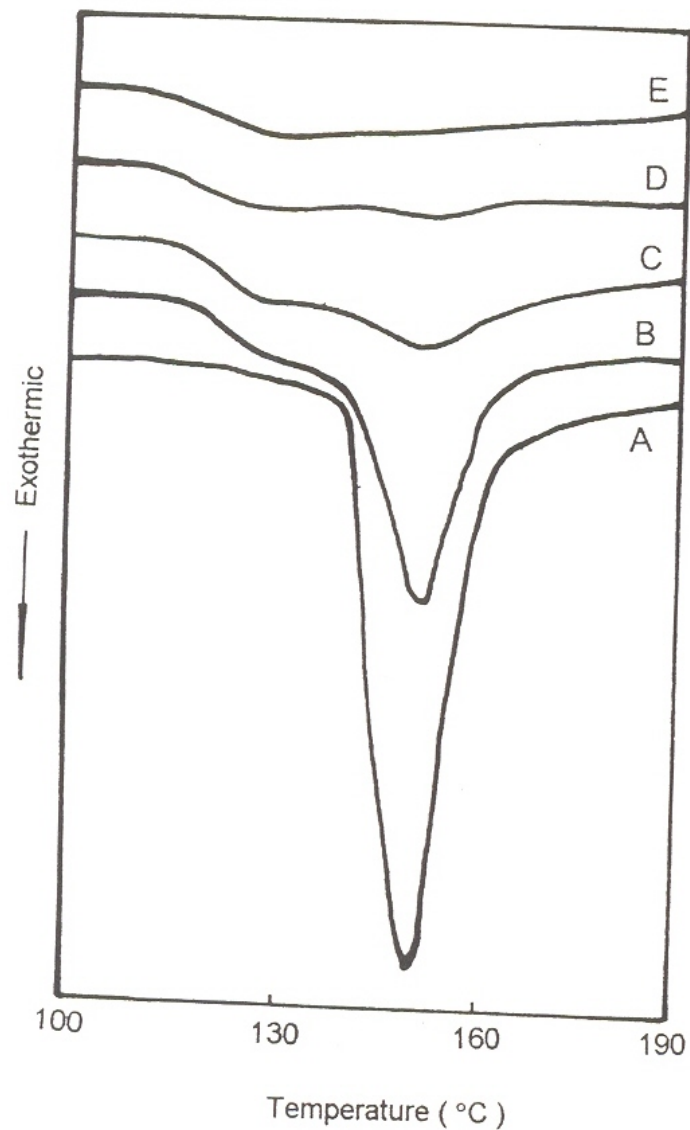
F. 15min

G. 25min

升温速率:  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$



- 未经热处理的PET：明显的窄结晶峰
- 在靠近 $T_g$ 的低温热处理一定的时间后，出现双结晶峰，峰形变宽
- 结晶峰移向低温，较高温度处出现肩峰
- 结晶峰移向低温——热处理后结晶容易进行了
- 非晶区的有序程度增加
- 球晶间的非晶区——“完全”非晶态
- 片晶间的非晶区——链端、链的弯曲部分、两晶片间的链段、低分子量部分



预先在 $230^{\circ}\text{C}$ 热处理不同时间的PET样品的DSC升温曲线 (冷结晶峰)

A. 0min

B. 7min

C. 10min

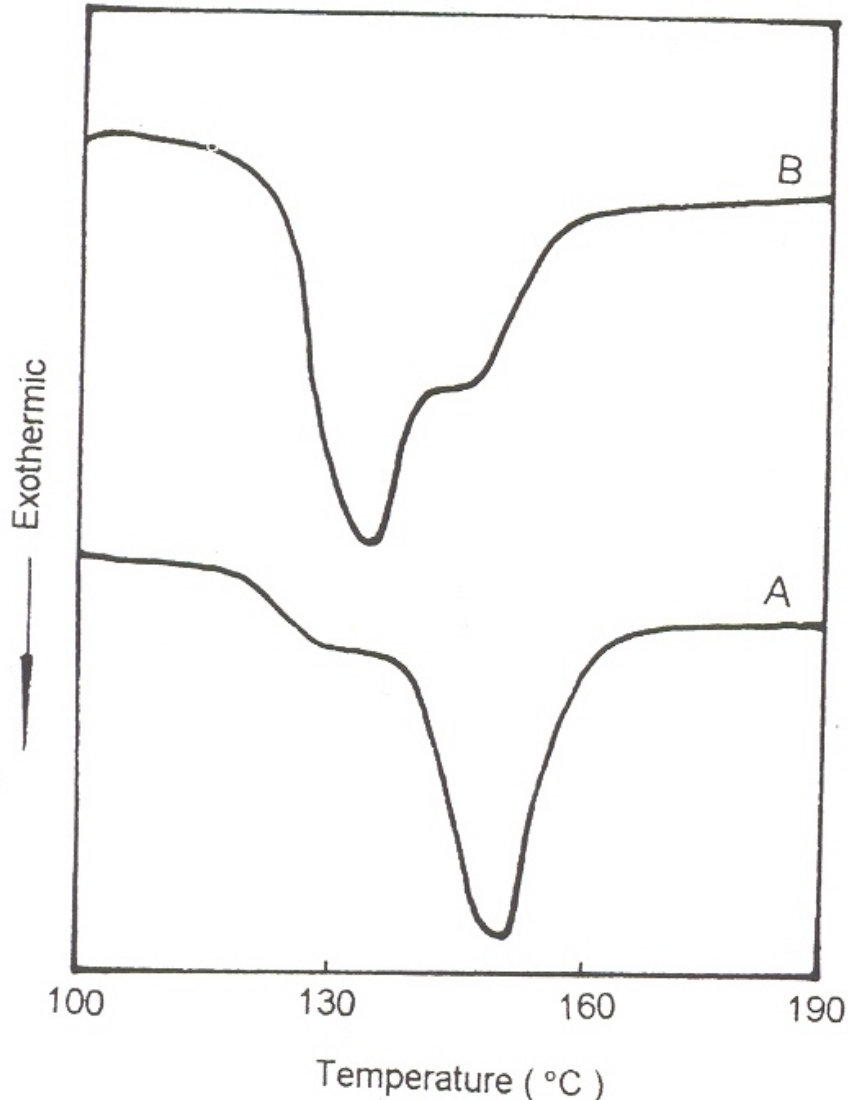
D. 15min

E. 20min

升温速率:  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$

- 未经高温热处理的PET：明显的窄结晶峰
- 在靠近 $T_m$ 的高温热处理一定的时间后，出现双结晶峰，峰形变宽
- 较低温度处出现肩峰
- 成核慢，晶粒少，保留较多的球晶间非晶区——  
高温峰较强

# 成核和晶粒生长的温度依赖性



相同结晶度 (3.6%) 的  
PET样品的DSC升温曲线

A. 230°C 热处理7min

B. 105°C 热处理10min

升温速率: 20 °C/min

# 参考文献

1. 朱平平, 杨海洋, 何平笙. 在“高聚物的结构与性能”课程中应该引入的几个新概念. 高分子通报, 2003, (3): 80~82.
2. P.J.Flory. 非晶态与晶态高聚物的分子形态, 高分子通讯, 1979, (2): 120~128.
3. 莫志深. 高聚物非晶态结构研究的进展, 高分子通讯, 1979, (5), 309~320.
4. 钱人元. 高分子单链凝聚态与线团相互穿透的多链凝聚态. 高分子通报, 2000, (2): 1~9.
5. 杨玉良, 胡汉杰主编. 《跨世纪的高分子科学》丛书——《高分子物理》分册, 北京: 化学工业出版社, 2001.