目　录

1　高分子的凝聚过程……（1）

1.1　从糖水、糖浆到糖块的变化说起
……（1）

1.2　穿了套子的珠链 ……（5）

1.3　从孤立走向密集 ……（10）

1.4　单链与多链的分界 ……（12）

1.5　高分子的链内凝聚 ……（14）

1.6　高分子的链间凝聚 ……（17）

2　通往高性能有机材料的捷径——高分子液晶态……（19）

2.1　高分子液晶发展简史 ……（19）

2.2　高分子液晶态是一种分子凝聚态
……（21）

2.3　有序微区结构是液晶态的基本结构单元和运动单元 ……（25）

2.4 溶致性和热致性高分子液晶态……（26）
2.5 天工之巧作——高分子液晶态的条带织构……（30）
2.6 被扰动了的列队——高分子液晶向列相的向错……（37）
2.7 结束语……（47）
3 步入变化多端的无序世界——高聚物的非晶态……（48）
3.1 一团乱线——高聚物非晶态结构的写照……（48）
3.2 是橡胶还是塑料，竟然由温度来主宰——非晶态高聚物的力学态……（51）
3.3 非晶态高聚物的网络结构——高分子链的缠结……（62）
3.4 无序中的有序——非晶态高聚物的取向……（72）
3.5 结束语……（76）
4 高分子晶态……（77）
4.1 高分子结晶……（78）
4.2 高分子结晶形态……（88）
4.3 高分子晶体结构……（103）
5 高分子单链凝聚态……（110）
5.1 一个单分子链也有分子凝聚态吗？……（110）
5.2 怎样可以得到单链高分子颗粒？……（111）

5.3 玻璃态单分子链微球 …… (114)
5.4 单分子链单晶 …… (115)
6 从一堆乱麻中寻找规律性 …… (118)
6.1 高分子线团的统计规律 …… (118)
6.2 高分子的分子模拟 …… (125)
6.3 高分子体系热力学量的模拟方法 …… (130)
6.4 高分子复杂流体的计算机模拟 …… (135)
7 高聚物共混体系 …… (143)
7.1 高聚物共混体系的出现及其特点 …… (144)
7.2 高聚物共混体系的形态结构及对其影响的因素 …… (149)
7.3 共混高聚物的主要性能 …… (153)
7.4 共混高聚物的制备 …… (155)
7.5 共混高聚物材料的新发展 …… (158)

1 高分子的凝聚过程

1.1 从糖水、糖浆到糖块的变化说起

在日常生活中，经常会看到物质的物理状态发生变化的现象。最常见的是水的变化，水烧开了变成蒸汽，冷下来蒸汽又变成水，更冷些水还要冻结成冰。在夏天下雨时偶而会遇见下冰雹。冬天飘落的雪花，用放大镜观察，每粒雪花都各具有互不相同的六角形的美丽图案。然而，蒸汽、水、冰、冰雹、雪等都是由一个氧原子和两个氢原子化合而成的水分子H_2O组成的。这个例子说明许多物质能够以不止一种物理状态呈现在人们面前，我们称之为物态(State)。常见的物态有气态、液态和固态三种。物质呈现哪种物态取决于温度和压力，在一特定的温度和压力下，物态可以产生改变，水的物态变化就是一个鲜明的例子。

物态的变化与温度和压力的关系可以用图1－1

所示的相图来表示。物相(Phase)的意义与物态的意义有一些不同,它是指同一体系中在物理形式上有区别的部分,在同一物态中可以存在不同的物相。在以温度和压力分别为横坐标和纵坐标的相图上,三条曲线 TA、TC 和 TB 将相图划分成三个区域,在不同的温度和压力下物质分别呈现为气态、液态和固态。温度较高时物质呈现为气态,降低温度可以改变成为液态或固态,例如,在压力 P_1 下温度降低到 TB 曲线上的 N 点以下,气态变成液态,在 N 点处气态和液态两相共存,再降低温度通过曲线 TC 液态又变成固态,在曲线 TC 上液态和固态共存。在较低的压力 P_2 下,降低温度气态直接转化为固态。三条曲线的交汇点 T 称为三相点,那时气态、液态和固态三相共存。

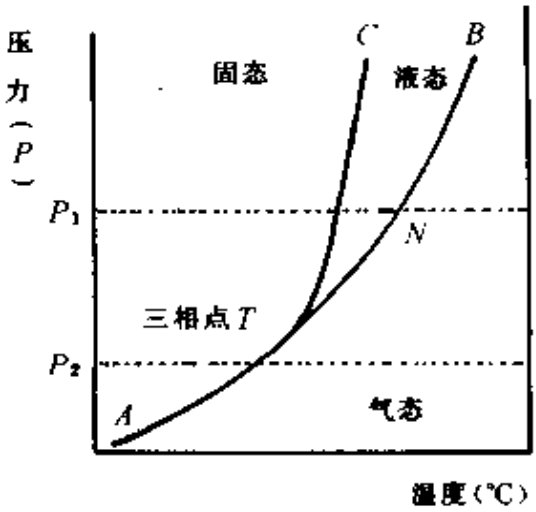


图 1-1 物态变化的相图

物质从气态转化成液态和固态的过程称为分子凝聚过程,液态和固态常统称为分子凝聚态或简称凝聚态。在气态下,组成物质的原子或分子相互隔离,在空间中作无规的热运动。当气体冷却时,自由运动的气体原子或分子将失去能量。如果能量的损失足够大,它们将不能相互无关地独立运动,当分子间的吸引力大于维持它们运动的动能时,气体将凝聚成液体。液体中的分子也要作热运动,只是互相靠得较近,运动受到一定的限制。但是,由于热运动的结果,液体中分子在空间中的位置是无规的,以较微弱的分子间吸引力联系在一起,没有有序的排列。液体的分子间吸引力弱,所以它

能流动，充满在盛它的容器中。将液体再冷却下来，能量的进一步损失将使分子的热运动冻结，分子在空间做有序的排列，形成晶体，它是固态物质的一种基本形式。物态的变化必定伴随着能量的吸收或放出，图 1－2 画出了它们之间的关系。加热固态物质要吸收能量，达到一定的温度－熔融点时，固态将转化为液态。



图 1－2 物态的改变与能量

固态物质具有固定的形状和体积，不能流动，这是因为分子间有较强的吸引力的缘故。分子排列有序的完整晶体具有很高的强度。但是并不是所有的固体都是晶体。例如，玻璃是一种非晶的无定形固体，可以看成是一种过冷的液体。在常温下它也能流动，不过速度很慢，古建筑上的玻璃上面薄下面厚就是因为在重力作用下玻璃流动的结果。所以，结构上的有序性和物性中的流动性是从结构的观点和力学的观点区分和表征物态的两个重要标志。我们常称非晶的固态物质处于玻璃态。另一方面，能流动的液体如果分子排列有一定的有序性，那就是液晶态。

升高温度时，并不是一切物质的物态变化都能经历从固态、液态到气态的变化过程。这是因为有些物质在高温下要分解，无法以气态存在。人类的食物离不开糖和淀粉。一般的食糖是蔗糖，它是由两个葡萄糖分子通过化学链接在一起而成的，其化学结构

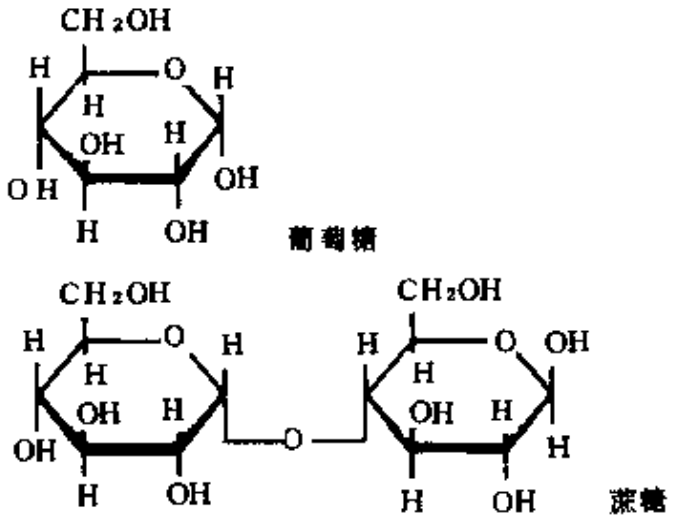


图 1－3　葡萄糖和蔗糖的化学结构

如图 1－3 所示。许多葡萄糖分子链接在一起就形成了淀粉，其化学结构如图 1－4 所示。糖和淀粉不能汽化，温度一高，它们都要焦化分解。人们食用的白糖是从蔗汁经浓缩结晶而得到的。蔗糖分子在糖水溶液中先以单个分子的状态分散溶解在水中，浓缩后变成糖浆，再结晶出来就成为固态的食糖。由于结晶方式和条件的不同，最后得到的糖粒又有绵糖、砂糖、冰糖等等的区别，这是一种比较特殊的凝聚过程。与从许多分散的气体分子凝聚成液体和固体不同，它是从分散在溶液中的单个分子凝聚成固态的。显然，在这一过程中，溶剂分子也在发挥作用。

葡萄糖和蔗糖都是结构明确、相对分子质量不大的有机化合物。而淀粉则是一种典型的天然高分子，它的凝聚就显现了高分子的一些特点。人们在生活中用大米煮稀饭时，从锅边溢出的米汤干后会成为香脆的薄膜；从淀粉又可以制得人们喜食的粉皮和粉丝。这些事例说明了高分子的成膜性和可纺丝性可以通过溶液

中高分子的凝聚来实现。

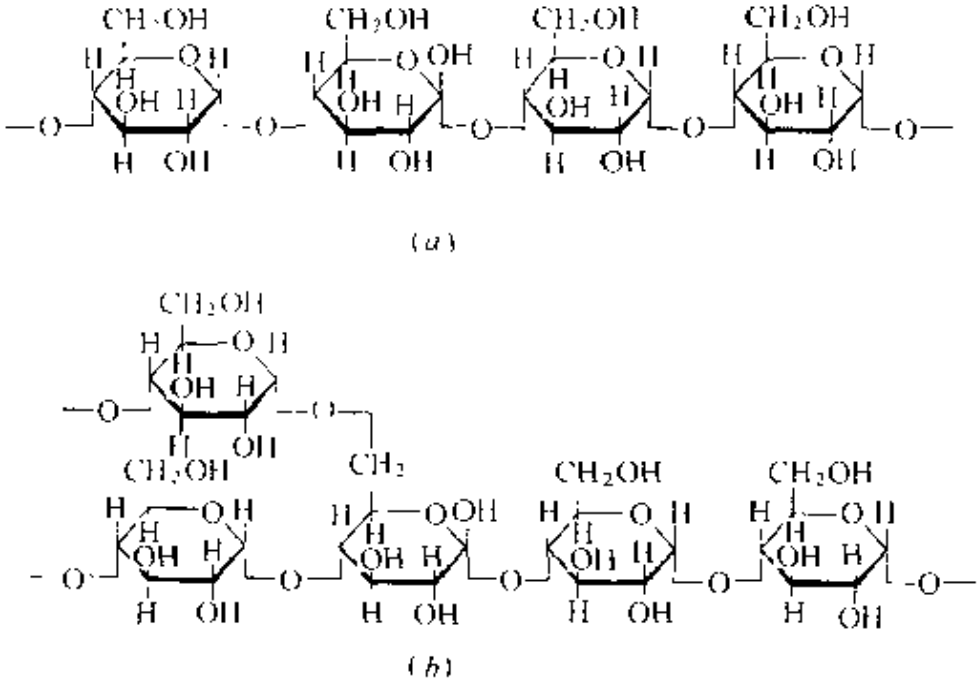


图 1－4　淀粉的化学结构

(a) 线形淀粉　　(b) 支化淀粉

1.2　穿了套子的珠链

1.2.1　高分子的结构图像

设法弄清楚每一样物质的化学结构，画出像图 1－3 所示糖的分子式那样的化学结构式是化学家的基本任务之一。但是对高分子来说，要画出完全正确的、一点也不走样的分子结构式的任务可不轻松。首先，高分子是由一种或多种结构重复单元以化学键连

接起来的链状分子，结构重复单元的数目很大，少至几十个，多至成千上万个，更何况每个链分子的结构重复单元数又不一样。其次，链端的化学结构（端基）可以有多种变化，常常不很明确。另外，在链上的某些结构单元上，还可以连接一些支链。像图 1－4 所示的线形淀粉和支化淀粉的化学结构只是一个片段，而且把端基也略去了。如果结构重复单元的种类不止一种称为共聚物，还有连接的次序问题，那就更加复杂了。

物质的各种性质取决于它们的化学结构。高分子的化学结构虽然还不能像小分子化合物那样非常明确地画出来，但是，高分子的许多有别于小分子的特性都来源于它的结构特点，即高分子是由许多小分子连接在一起而成的长链分子。为了理解和解释高分子所具有的特性，高分子科学家常常在纸上画一条线来表示单独高分子的结构特点一条长链。又用线条在平面上的弯曲行走表示单独高分子在三维空间中链的走向变化，如图 1－5 所示的例子那样。一条如（a）的直线，代表像筷子那样僵硬的高分子链，称为棒状刚性高分子；像弯曲的铁丝那样的曲线（b）代表蠕虫状半刚性高分子；如果铁丝围绕一根轴作周期性的弯曲，就会形成像弹簧那样的螺旋。链（a）（b）代表比较僵硬的一类高分子链，它们常常是主链上相邻化学键间的内旋转受到较大的阻碍和键角较大导致的结果。链（c）主要由于链单元间有较强相互吸引力的作用，或链的侧基有大的空间阻碍而形成，使分子链呈现一定程度的刚性，不易弯曲。更常见的是另一类称为柔性链的高分子，它主链上的相邻化学键间有较大的内旋转自由度，从而使得整个长链高分子在三维空间中的模样像一团疏松的毛线团，画在纸上如同图 1－5（d），称作线团。如果疏松线团在链上结构单元间表现出强的相

互吸引作用的环境下，例如在不良溶剂中或降低温度使分子运动减弱，线团将缩小成为一个尺寸收缩的线团，如同图 1－5(*e*)的样子。在分子链上的结构单元间有更强的凝聚力下，线团的体积将进一步缩小，局部链段将平行地紧缩排列，成为紧缩的球粒，如同图 1－5(*f*)所画的那样。图 1－5(*d*)到(*f*)的过程常称为线团的塌缩。

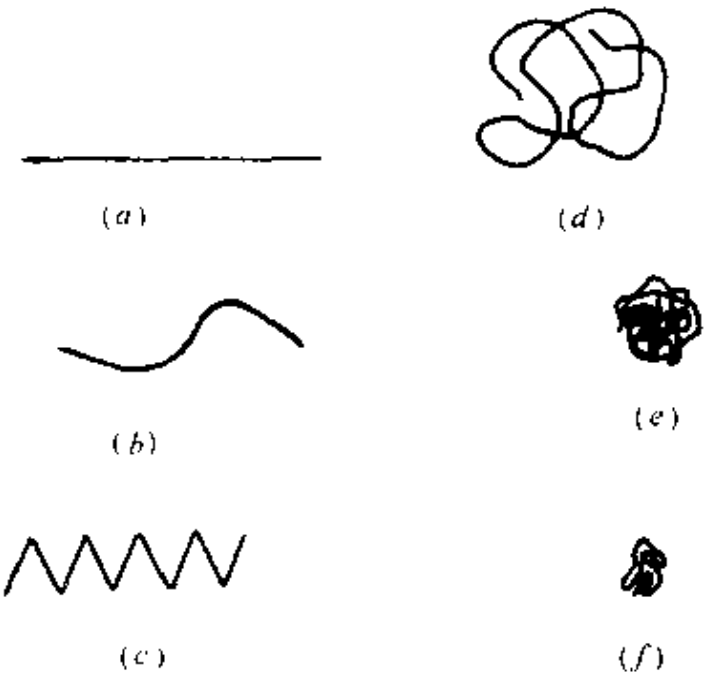


图 1－5　高分子链的结构图像

(*a*) 棒状刚性链　(*b*) 蠕虫状半刚性链　(*c*) 螺旋链

(*d*) 溶胀无规线团　(*e*) 尺寸收缩的无规线团　(*f*) 紧缩球粒

图 1－5 所示的各种样式的线条，虽然忽略了高分子链化学结构的细节，但这一结构图像可以表示孤立的单个高分子链的很多重要特征。首先，与单个小分子不同，单个高分子链是由成千上万

个可以内旋转的化学键所组成，在三维空间中可以采取天文数字的不同的内旋转构象导致不同的分子链形态。所以高分子链的这些不同形态常称之为高分子链的不同的构象。一个孤立的高分子链采取哪种构象存在，一方面取决于链结构单元的化学结构细节和连接结构单元的化学键的性质，另一方面非常敏感地受周围环境和外力作用的影响，如温度、压力、施加的外场、与链段周围溶剂分子的相互作用等。

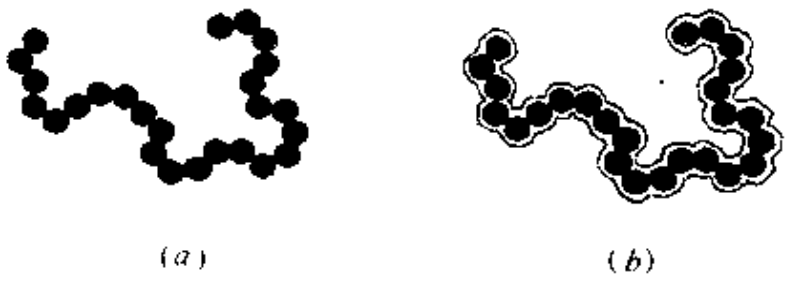
其次，不同的构象之间可以在某些条件下互相转化。譬如，将图 1－5(d)线团状的高分子链的两端捏住并以相反的方向往外拉，它将转变成图 1－5(a)那样的构象，拉伸方向的长度要比线团的直径大几十倍。完全拉直的分子链只有一种构象，而一个无规线团形态的分子链有天文数字的可能构象数目，所以当外加拉力去除后伸直链将自发回复到线团构象。这就是许多高分子材料具有可回复弹性的根本原因。还有，柔性高分子链常以孤立线团的构象存在在稀溶液中，温度的改变常使高分子链的构象发生线团(d)与球体(e)之间的转变，反映在溶液性质的变化上。这种变化与弹性相似，常常是快速而且是可逆的。又例如，一些聚肽和蛋白质等生物高分子，由于链本身化学结构的特点和链内的氢键作用，在溶液中可以采取如图 1－5 中的螺旋构象(c)而存在，改变介质的酸度(pH)等，又会产生螺旋(c)与线团(d)之间的转变现象。

另外，组成一个高分子链的各个原子在空间中的位置，在有些构象状态下例如图 1－5(d)和(e)中是无序的。而在另外一些构象状态如(c)和(f)下则是有序的或者部分有序的。在一定的条件下无序构象可以转化为有序构象，反之亦然。这种无序与有序之间的转变，与小分子的液体转化成晶体，水变成冰的现象十分相

似。所不同的是，这里是一个高分子链的链单元间的凝聚和有序化而已。

1.2.2 溶液中的孤立高分子链

图 1－5 所示的单个高分子链的结构图像，虽然可以描写高分子链段在空间中所占位置的排布情况，但仍然忽略了结构上的另一些特点。例如，结构单元本身所占体积的大小是无法用线段来描写的。用一条如图 1－6 所示的珠链来代表高分子链可能要好些，但画起来麻烦多了。



(a)　　(b)

图 1－6　高分子的珠链模型

(a) 孤立高分子的珠链模型　(b) 包裹了溶剂化溶剂层的珠链模型

在通常情况下，孤立的高分子只能在很稀的溶液中存在，链的周围是溶剂。高分子链在溶液中的构象和单链高分子颗粒的形态既有相似之处，又不完全等同。这是因为高分子单链颗粒要通过较特殊的方法来制备，颗粒的周围和链旁的空隙是空气，两者周围的环境有很大的差别。

高分子材料之所以能溶解，是由于高分子链单元与溶剂分子之间的吸引力大于高分子链内和链间的链段－链段吸引力。高分

子链在溶液中必然要产生溶剂化作用。对充分溶剂化的高分子链来说，每个链单元的四周有一定数目的溶剂分子依靠分子间的吸引力，如范德华力、氢键力等与高分子链抱在一起。高分子的定量体积排除色谱研究结果表明，溶剂化溶剂分子与高分子链结合在一起一道运动，在色谱过程中与周围的自由溶剂分子相互分离。这告诉了我们有关高分子溶液的一件重要事实：在溶液中的高分子链，其四周包裹了一层溶剂化溶剂分子层，它与高分子链密不可分。溶剂化溶剂层是溶液中高分子链的实际组成部分。我们观察到的高分子溶液的一切性质都是溶剂化高分子链的性质，而不是裸露的高分子链的溶液性质。裸露的高分子链相当于高分子单链颗粒。

有了这个认识以后，我们需要对溶液中孤立高分子链的结构图像作一些修正。溶剂化溶剂层好比人们身上穿戴的衣帽。图1－6上画的穿了一个套子的珠链可以当成溶液中孤立的溶剂化高分子链的一个写照。当然，在一定的条件下溶剂化溶剂分子可以全部或者部分的脱除。去溶剂化作用理应在高分子的凝聚过程中扮演重要角色。

1.3 从孤立走向密集

一个气相的小分子分子间距比分子的尺寸大很多，可以看作一个孤立的分子。一个高分子链由于相对分子质量大、热稳定性又不高，所以当加温到汽化温度以前就已经分解了，因此不存在气相高分子。一块高聚物当然是很多高分子链的凝聚相，要研究高分子的凝聚过程，只能从高分子的极稀溶液（孤立的高分子线团）

经过溶剂挥发，溶液逐渐浓缩最终变成固体高聚物这一过程来得到理解。前面已经谈到一个孤立高分子链的形态，对其环境极为敏感。要使一块固体高聚物溶成溶液，必须用一种溶剂，这种溶剂分子与高分子链单元间的相互作用是拆开链单元间的凝聚（良溶剂），所以溶剂分子的作用表现为链单元间的相斥力，这种斥力对两根链的链单元之间或是同一根链内的链单元之间的作用是等同的。因此，在良溶剂极稀溶液中的高分子链构象采取扩张子的形态（线团比较大）。改变溶剂的性质向不良溶剂方向改变时，使链单元间表现的斥力减小，到一定程度这种溶剂分子对链单元间表现的斥力刚刚抵消链单元间没有溶剂存在时的吸引力（凝聚力）时，溶液中孤立高分子链的链的单元间表现为既不相互吸引也不相互排斥，这种溶剂称为 θ－溶剂，这时高分子链的形态称为 θ－状态。

将高分子溶液（良溶剂）中的溶剂逐渐挥发除去，溶液的浓度将愈来愈浓，从孤立的高分子线团变成相互接触到相互交叠、相互穿透，分子链愈来愈密集，直至溶剂除净，高分子形成整体薄膜为止。这种溶液浇铸成膜的方式是最常见的高分子凝聚过程。在非晶态固体高聚物中由于高分子链相互穿透，链内的链单元间凝聚力被链间单元之间的凝聚力相互抵消，使固体中高分子链形态与 θ－溶液中高分子链形态相同，这已由中子散射的实验所证实。从这一事实就可以推算在固体中一个高分子链所占的空间，有几十个另外的高分子链的质量中心落在这空间内，这是一个很重要的关于非晶态高分子凝聚态分子链密集程度的物理图像。

1.4 单链与多链的分界

孤立的高分子链存在于稀溶液里是一个无可争议的事实。可是，溶液究竟需要稀释到什么程度才能避免高分子链相互间的干扰，长期以来一直没有在理论上得到肯定的答案。可以想象，高分子溶液应该具有一个特征浓度作为溶液性质具有单链与多链行为的分界。

20 世纪 70 年代中，诺贝尔奖金获得者法国科学家 deGenne 提出了接触浓度(Overlap concentration) C^* 的概念。每个孤立的高分子在溶液中都要占据一定的体积。溶液中所有高分子应占体积的加和刚好等于溶液的总体积时的浓度就是 C^*。此时，溶液中的每一个高分子链正好与其周围的各个高分子链相互接触。所以，这一特征浓度称为接触浓度。由于这一概念忽略了分子热运动的影响，称为静态接触浓度更为恰当。长期以来，人们把 C^* 作为稀溶液与亚浓溶液的分界浓度，认为在浓度小于 C^* 的溶液中高分子都将以孤立链的面貌出现。

20 世纪 80 年代初，钱人元等提出了动态接触浓度 C_s 的概念，以区别于静态接触浓度 C^*。他们测量了高分子溶液激基荧光光谱的浓度依赖性，发现在浓度小于 C_s 的溶液中，只产生同一高分子链上的生色基团相互层叠而产生的激基荧光。这就是说，此时只发生孤立高分子链内部的链段间相互作用。而 C_s 要比 C^* 低好几个数量级。根据这一事实，提出当浓度大于 C_s 时，溶液中各孤立高分子链相互靠近，链段间的相互排斥作用将导致高分子线团尺寸的收缩。从而 C_s 又可以称为线团收缩浓度。

线团的收缩应该还会反映在一些溶液性质的浓度依赖性上。譬如，线团的缩小应导致高分子在体积排除色谱中的保留体积和在溶液中的扩散系数增大。过去已知的实验结果与这个判断是一致的，保留体积和扩散系数均随高分子溶液浓度的增高而增大。按照 C_s 的新概念，当浓度小于 C_s 时，溶液中的高分子呈现孤立链的性质，保留体积和扩散系数都是常数，它们的增大应发生在大于 C_s 的浓度区间里。换句话说，在溶液性质的浓度依赖性上，在浓度等于 C_s 处应该有一个转折点作为分界。体积排除色谱和动态光散射的研究完全证实了这一推断。过去的实验研究忽略了这个事实，是因为 C_s 处在极稀的浓度区域，实验在这一浓度附近没有足够的数据，而且在这一浓度区域，需要特别注意实验的精确度。

到这里已经确证了动态接触浓度的存在，可以断言，浓度小于 C_s 的溶液，其性质将表现孤立高分子的行为，可以称作极稀溶液，当浓度大于 C_s 时，链间相互作用就会反映在这种稀溶液的性质上。可是，我们还要问，既然 C_s 是一种动态的概念，当溶液的浓度大于 C_s 时，高分子链与高分子链相互间的碰撞，会不会产生某种反应呢？

为回答这一问题，设计了一个实验来测量高分子溶液冰冻时产生物理凝胶化现象的浓度依赖性。研究结果说明，当溶液的浓度大于 C_s 时，用眼睛可以看到物理凝胶的出现，而浓度小于 C_s 时，只发生链内的凝聚反应，肉眼看不出溶液在外观上有任何变化。凝胶的出现，意味着溶液中的一些高分子链已经通过物理交联连结在一起。这一事实指示，当浓度增大到 C_s 时，溶液中的高分子链将由于两个相邻分子链的链单元间经碰撞而开始发生缔合反应，即开始形成团簇。

用团簇形成的机制，对高分子溶液粘度的浓度依赖性问题作了更新的理论处理。理论分析的结果说明，可以从溶液粘度的浓度依赖性数据来估算高分子溶液的动态接触浓度 C_s。从粘度数据理论计算的 C_s 与用其他实验方法直接测量的结果完全相符。

从研究中得到了一个重要结论：从高分子溶液制备单链高分子颗粒的必要条件是溶液的浓度必须小于动态接触浓度 C_s，这个溶液浓度值在 $10^{-4}\sim10^{-5}$ 的量级。

当溶液浓度大于线团接触浓度 C^* 时，两邻的高分子链开始相互穿透，浓度继续增加使一根链所占空间有 10 根链以上的质心落在其中时，就成为相互穿透的多链体系，可惜这一分界浓度目前还难于测定，估计在 1% ～10% 的量级。

1.5 高分子的链内凝聚

前已提到极稀溶液中单链高分子的形态对其周围环境极为敏感，当这溶液的温度降低时，减少链单元的动能，促使链内的链单元间发生凝聚，这样会导致形态的改变。在以往的文献中，有一些高分子科学家根据溶液粘度和体积排除色谱的测量结果，断言高分子溶液经过冰冻处理后，由于溶剂冰冻结晶时产生的力，将会使高分子链断裂。这一冰冻降解的学说已经流行了多年。在聚乙烯醇水溶液的冰冻凝胶化现象的研究中，我们发现，浓度小于 C_s 的极稀溶液，经过反复的冰冻－融化处理，虽然肉眼看不出溶液状态的变化，它的粘度的确要逐次降低。可是，将经过冰冻处理的溶液再加热一段时间，粘度又会复原。粘度的可逆变化说明，溶液中的孤立高分子链的物理状态冰冻后发生了变化，但绝不是链的断裂。

粘度的降低应是高分子链在溶液中所占体积缩小了的结果，这意味着一个高分子链的链内凝聚作用使分子链的形态改变而所占体积缩小。这种链内凝聚结构具有一定的稳定性，即使温度升高到常温还能保持不变。这一实验事实迫使我们进一步去验证所谓"冻冻降解"的说法应该是不正确的。

鉴于冰冻凝胶化实验用的是水溶液，链内凝聚依靠的是氢键作用，对于高分子链段间只有范德华作用力的非水溶剂体系，情况是否有差别需要再作研究。所以又选择无规立构聚苯乙烯试样的苯溶液作反复的深度冰冻－融化处理，用体积排除色谱测量冰冻前后从保留体积计算的表观相对分子质量和用光散射测量的绝对相对分子质量的变化，进一步证明对高分子非水稀溶液的深度冰冻处理，其结果和水溶液一样，只是使分子链的体积变小，相对分子质量没有变化。这就在根本上否定了冰冻降解的说法。

一个更令人费解的实验结果是对一个无规立构聚苯乙烯试样的极稀溶液经深度冷冻处理溶剂经过冷冻升华除去后得到了单链颗粒，经在透射电子显微镜下观测，所得电镜照片如图 1－7 所示。令人惊奇的是，这些颗粒的形态与等规立构聚苯乙烯单链单晶的形态十分相似，而且还显现出有电子衍射斑点，说明颗粒内部原子排列有一定的有序性。这些单链颗粒的团聚体在 DSC 图上出现一个位于 60℃～70℃ 温度区间的一级转变吸热峰。这些都说明所得到的经链内凝聚的单链颗粒具有一般结晶的特点。

一个极稀的高分子溶液在深冷处理，再用冷冻升华的方法除去溶剂的过程中，溶剂分子扮演了什么角色是一个饶有兴趣的问题。对这一问题的理解，定量体积排除色谱的研究起了重要作用。体积排除色谱示差折光检测器的响应灵敏度取决于试样溶液的折

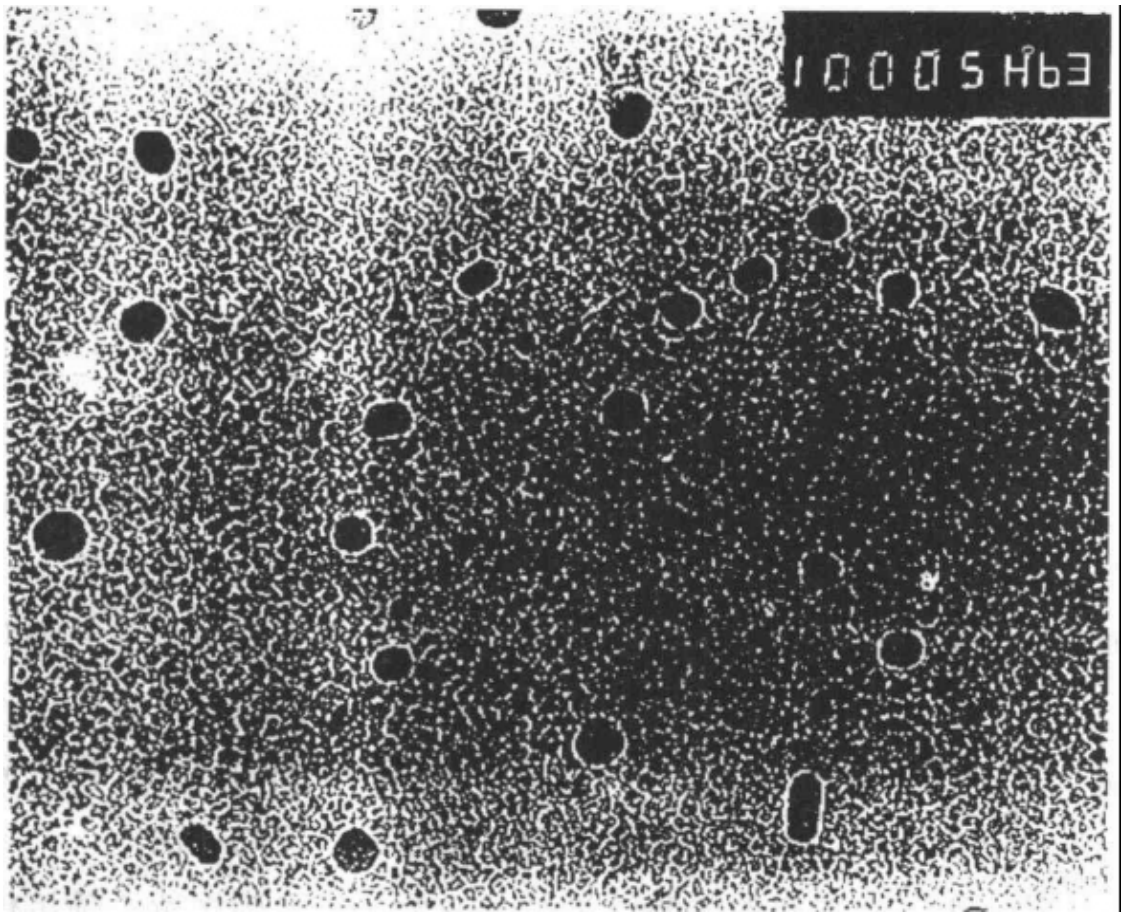


图 1－7　极稀聚苯乙烯溶液经深冷处理后所得单链颗粒的透射电镜照片

光指数增量，而后者又依赖于高分子链与溶剂化溶剂分子的相对比例。溶液中孤立高分子链上，每形成一个链内两个链单元间的凝聚点时，就要失去至少两个溶剂化溶剂分子，从而反映在折光指数增量和检测响应上。根据这个原理，可以定出三硝基纤维素的四氢呋喃溶液中，每个结构单元上可以接上 14 个四氢呋喃溶剂分子。将溶液加热，高分子链趋于充分溶剂化，将溶液作反复的深度冰冻处理，溶剂化溶剂分子将失去很大部分。

1.6 高分子的链间凝聚

前面我们主要讨论了高分子在极稀溶液中处于孤立链状态时遇到的问题，但也已谈到当溶液的浓度升高到动态接触浓度 C_s 时，溶液中的孤立高分子链将由于自缔合作用而开始形成高分子团簇。根据这一物理现象而创立的高分子溶液粘度的浓度依赖性的简单理论，可以描写并解释以往理论所不能很好解释的各种实验事实，相信这是正确的方向。

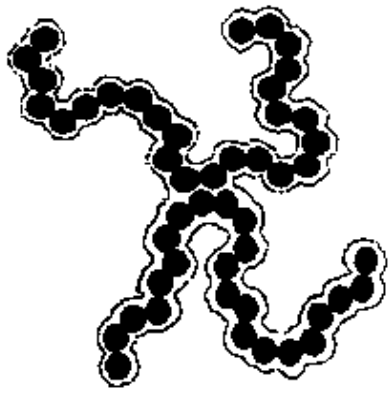


图 1-8 溶液中高分子二链团簇的结构图像

在高分子溶液的浓缩凝聚过程中，溶液的粘度随浓度的升高而增大是一个最明显的表观现象。粘度的增大应是高分子团簇增多、变大和密实的结果。团簇的形成应是高分子链间凝聚的结果。根据研究链内凝聚得到的知识，高分子的链间凝聚亦应和去溶剂化作用有关。可以设想，高分子的二链团簇在溶液中将有如同图 1-8 所示的结构。这是在溶液浓度大于 C_s 的稀溶液到亚浓溶液中高分子链的情况。当溶液浓度更大时相邻分子链间发生相互穿透，还可能发生链间的缠结。如果从一个高分子溶液的空间中高分子链单元的密度分布来看，在 C_s 浓度以下链单元的密度分布是不连续的，只在分子链的质量中心附近的区域内有链单元密度分布，其他区域的链单元密度为零（孤立的高分子链）。在 C_s 浓度以上链单元密度分布在整个溶液空间开始成为连续的，

但是不均匀，各处有很大起伏。随着溶液浓度的继续增大，链单元密度分布将愈来愈大。这可以说是浓溶液的浓度区间，在实际应用上是增塑的高聚物

[程镕时]

2 通往高性能有机材料的捷径——高分子液晶态

2.1 高分子液晶发展简史

液晶的发现历史可以追溯到1888年奥地利植物学家赖尼策尔(F.Reinitzer),他在把合成的胆甾醇苯甲酸酯的结晶体加热熔化时发现一奇特的现象,在晶体加热到其熔点145.5℃时熔化成浑浊的液体,继续加热到178.5℃时浑浊的液体会突然变成清亮,而这种由浑浊到清亮的过程是可逆的。这个由浑浊液体变成清亮液体的温度称为清亮点。在晶体熔点与变成清亮点的温度范围内所形成的浑浊液体是一种不同于各向同性液体的中介相。翌年,德国物理学家雷曼(O.Lehmann)经过系统研究,证实了这种具有晶体特征的双折射现象的浑浊液体是一种不同于各向同性液体的一种新的物质状态,他给这种物质状态取名为液晶。到20世纪20年代弗里代耳(G.Friedel)对液晶的结构进行系统化的分类

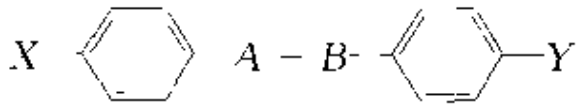
之后，液晶的研究曾一度停滞不前。到了20世纪60年代液晶作为显示器件得到广泛应用之后，液晶科学进入了新的发展时期，不但在技术方面取得了突破，还在基础理论方面也有了长足的进展，成为凝聚态物理学的一个新分支。

低分子液晶的研究发展至今已有100多年的历史，而高分子液晶的大规模研究工作起步较晚，直至20世纪50年代初，A. 埃利奥特(A.Elliott)等发现了聚－L－谷氨酸－γ－苄酯的氯仿溶液具有双折射现象，从而开创了高分子液晶领域的科学研究。到60年代美国杜邦公司以刚性链芳香聚酰胺为基础的液晶纺丝制得高强度和高模量商品化的有机合成纤维——Kevlar纤维，从而使高分子液晶态的研究得到迅速的发展。接着Eastman柯达公司合成了可以热塑成型的热致性芳香共聚酯。1978年又发现了纤维素及其衍生物的液晶性，使这类老品种焕发青春。20世纪80年代相继合成了侧链型高分子液晶和主链－侧链混合型的高分子液晶以及盘状高分子液晶等。目前高分子液晶已经发展成为液晶科学中令人瞩目的领域。液晶高分子是在一定条件下能以液晶相态存在的高分子，与其他高分子相比，它有液晶相所特有的分子自组织性；与其他液晶化合物相比，它又具有高聚物的特性。由于高的相对分子质量和液晶相序的有机结合赋予了液晶高分子鲜明的个性和特征。它可具有超过其他结构材料的力学性能，或可提供其他材料所不能比拟的物理性能。作为一类崭新的高性能材料，液晶高分子在现代高科技领域中受到人们的青睐。

2.2 高分子液晶态是一种分子凝聚态

众所周知，物质有三种状态，即固态、液态和气态。其中液态和固态的密度要比气态大得多，说明液态和固态的分子堆砌排列比较紧密有序；因此，液态和固态是凝聚态。有时液态和固态很难划分，而且它们之间又可能有许多中间态；液晶态就是介于各向同性液态和晶态之间的一种中间状态。液晶是一种有序的流体，它既具有液体的流动性质，又具有某些晶体的性质。所以，液晶态也是一种分子凝聚态。

大多数能形成液晶的化合物都是由含有苯环结构的有机分子组成，它们的化学结构式可概括写成：



其中由两个或更多芳香环组成“核心”，最常见的是苯环；$A-B$ 为连结苯环结构的桥键，构成刚性的液晶基元。X 和 Y 为链端基团。可以把这些刚性的液晶基元看作为构成液晶的“砖块”，化学家用“分子构筑术”将这些“砖块”堆砌成了各种各样不同类型的液晶高分子。由于这类分子的几何形状的特征，使得这些分子具有形状的各向异性和分子间相互作用的各向异性，而可看作刚性的棒状分子。

按照液晶的对称性和有序性，液晶结构可分为三类不同的中介相：

2.2.1 向列相

棒状分子的长轴方向倾向近似平行于一个特定的方向 n(指向矢)排列起来,存在长程方向序,但分子的质心是随机分布的,不存在长程位置序(图 2－1)。在偏光显微镜正交偏振片下向列相呈现出细丝状或纹影状织构图像(图 2－2)。芳香族聚酰胺为溶致性向列相液晶,而芳香族共聚酯为热致性向列相液晶。

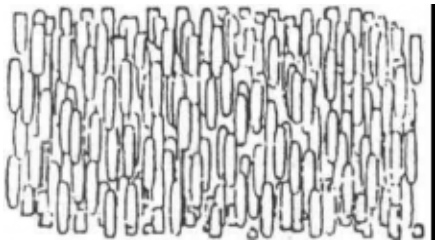
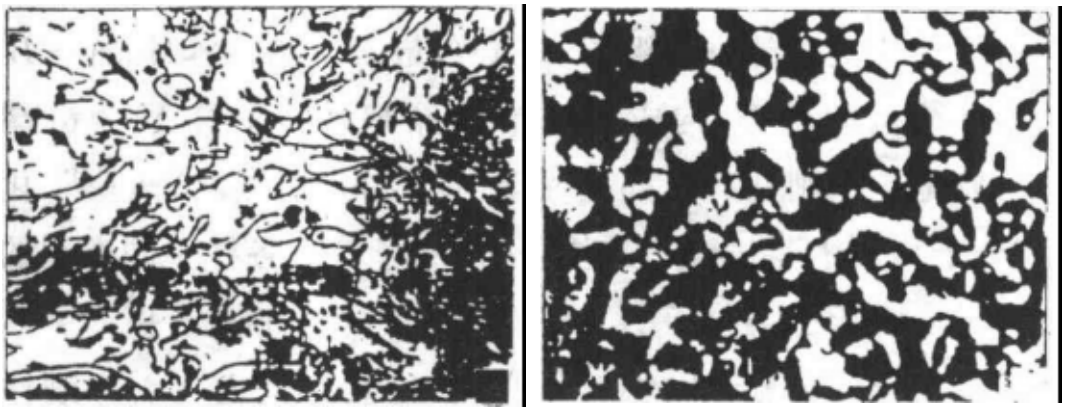


图 2－1　向列相棒状分子取向排列示意图



(a)　　(b)

图 2－2　聚芳酯液晶向列相的细丝织构

(a) 和纹影织构　(b) 偏光显微照相

2.2.2 胆甾相

这类液晶首先是在胆甾醇衍生物中发现，故称为胆甾相。在胆甾相中棒状分子的指向矢在同一层内方向一致，和向列相相似。但相邻两层中分子的取向方向旋转一定角度，因此，多层分子的取向方向逐层旋转而形成了螺旋状结构（图2-3）。当分子层的取向方向旋转了360°时，沿光轴方向指向矢所经过的距离称为螺距，它是表征胆甾型中介相的一个重要的织构参数。螺距的大小不是常数，而是随着体系本身或外界环境条件而发生变化。通常是随溶液浓度的增加而减小，而随着体系温度的升高而增大；当螺距增大到无限大时胆甾相就转变为向列相。因此，胆甾相可以看成一种畸变的向列相。当螺距的值与光波相近时，由于光的衍射，胆甾相色彩缤纷。即使在几度温度范围内，胆甾相的颜色会发生显著的变化，这可以有许多实际用途。在偏光显微镜正交偏振片下胆甾相呈现出指纹织构图像（图2-4）。多肽类聚合物和纤维素的衍生物为溶致性胆甾相液晶。

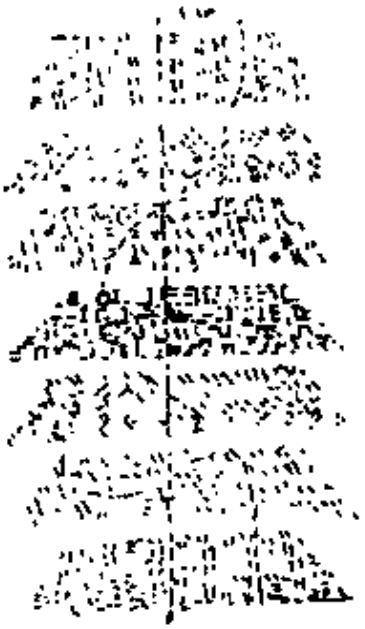


图2-3 胆甾相棒状分子取向排列示意图

2.2.3 近晶相

棒状分子排列呈明显的层状结构，在层内分子长轴方向互相平行取向排列，且分子质心没有长程有序，层的厚度大约与棒状分



图 2－4　聚　β－谷氨酸－γ－苄酯液晶胆甾相的指纹织构的偏光显微照相

子的长度相当(图 2－5)。在一般情况下，棒状分子只能在层内运动，也可以围绕其长轴转动，但不能在层与层之间移动。近晶相有许多不同的变态如近晶 A、近晶 B、近晶 C……近晶 I 等十多种，但在高分子液晶态的情况下，目前尚只发现 S_A、S_B 和 S_C 等三种；它们的共同特征是层状结构，主要差别在于层中分子的排列方式的明显不同。近晶 A 相分子的取向与层面垂直；近晶 C 相分子取向与层面倾斜；近晶 B 相有序性更高，它的分子质心具有位置序，接近于普通晶体。这三种近晶相的织态结构也有所不同，在偏光显微镜正交偏振片下近晶 A 相呈现出焦锥状或扇形织构图像[图 2－6(*a*)]；近晶 B 相呈现出镶嵌织构[图 2－6(*b*)]；近晶 C 相呈现出与近晶 A 相相似的带有等间隔条纹的焦锥状织构[图 2－6(*c*)]。多数能形成液晶的侧链型液晶高分子如带有液晶基元侧

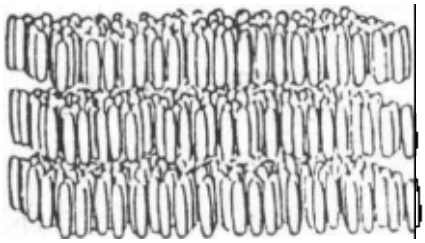


图 2－5　近晶相棒状分子取向排列示意图

链的聚丙烯酸酯和聚硅氧烷类聚合物为热致性近晶相液晶



图 2－6　侧链高分子液晶

(a) 近晶 A 相的焦锥织构

(b) 近晶 B 相的镶嵌织构

(c) 近晶 C 相的带条纹焦锥织构

2.3　有序微区结构是液晶态的基本结构单元和运动单元

高分子体系形成液晶态时，在一个很小的局部区域内棒状分子链段均趋向于沿一个方向取向排列，更形象的说像棒状分子链的列队。这个分子排列有序的区域称为有序微区结构(domain)。而在较大范围内各相邻有序微区结构中分子的取向方向是不同的，因而，在整个液晶态中各个有序微区结构之间分子指向矢是无规取向排列(图 2－7)。但对液晶态而言，形成有序微区结构是很重要的事实，有序微区结构是高分子液晶凝聚态的一种基本结构单元，也是液晶态分子运动、取向和弛豫的基本结构单元。

实际上，在一个有序微区结构内分子只是大致沿某一从优方向

排列，这个方向是指向矢 $\vec{n}$。但从整体来看，分子多大程度上沿指向矢取向呢？因为分子并不固定在同一位置上，而且它们的取向不断在改变，它们只是有较长时间靠近沿指向矢方向取向；即在某一时刻有较多的分子沿指向矢方向取向排列。因此，需要采用某种平均量来表示取向有序的程度。这个平均量就是序参数 S，见方程式(2－1)。



图 2－7　高分子液晶态中有序微区结构之间取向排列示意图

$$S=(3\cos^2\theta-1)/2 \quad (2-1)$$

其中 θ 为分子长轴与指向矢 $\vec{n}$ 之间的交角，即取向角。当分子长轴全部平行于纤维轴取向时 $S=1$；当分子完全无序排列时 $S=0$。

2.4　溶致性和热致性高分子液晶态

2.4.1　溶致性高分子液晶态

在低分子液晶中溶致性液晶与热致性液晶是两类完全不同的液晶化合物，而在高分子液晶中两者的区分不很严格，主要是取决于分子链的刚性程度，即轴比，见方程式(2－3)。一般液晶性高分子的骨架都含有环状结构，轴比较大，聚合物的熔化温度较高，甚至超过本身的分解温度。因而，这类液晶高分子不可能呈现热致性高分子液晶态。但在有合适溶剂的情况下可以形成溶致性高分子液晶态。溶致性高分子液晶溶液均有一个临界浓度，溶液浓度

超过临界浓度时才可以出现液晶相。打个形象的比喻，如向一盆水面投放火柴棒，当火柴棒的数目较少时，尚有足够的空间允许火柴棒自由无规的排列；而当火柴棒数目达到一定数目时，已没有足够的空间允许自由无规排列，而一部分火柴棒必须聚集一起平行排列，形成相对有序的区域；这时所含火柴棒的数目即为临界值，对溶致液晶体系称为临界浓度。这个临界浓度只依赖于分子的轴比；其轴比越大，临界浓度越低。因此，对轴比为 x 的溶液体系来说，其溶液从各向同性相转变为各向异性相时的临界体积分数近似为方程式(2-2)：

$$v_2 = 8/x(1 - 2/x) \qquad (2-2)$$

这是弗洛利(P.Flory)从几何因素出发而得出的上述近似关系式，后来许多关于高分子液晶态的实验结果证实了弗洛利的预言。但也发现，形成溶致性液晶态的临界浓度不仅与分子的轴比有关，而且有温度的依赖性，即与分子间的相互作用的各向异性有关。

对低分子液晶化合物来说，轴比是表征分子刚性的量度。但对聚合物来说，由于分子链又细又长，不可能是整个分子链形成棒状，而只能是相当长度的链段形成棒状。这种相邻原子之间有相互作用的棒状链段的有效长度称为相关长度 q。相关长度值越大，说明分子链越刚性。所以，相关长度值是表征液晶高分子刚性的一个重要参数。轴比与相关长度之间有如下近似关系，见方程式(2-3)：

$$x = q/D \qquad (2-3)$$

其中 D 为分子链的直径；因此，知道高聚物的相关长度和分子链的近似直径，就可以估计分子链的轴比，从而计算其形成液晶态的临界浓度。已经知道的溶致性液晶高分子有多肽类聚合物、芳香

聚酰胺和纤维素及其衍生物等。

溶致性液晶高分子的溶液都存在一个临界浓度，其值的大小取决于分子链的轴比和聚合物的相对分子质量，轴比和相对分子质量越大，临界浓度值越低。当溶液浓度低于临界浓度值时，溶液的粘度随溶液浓度的增加而升高；当溶液浓度达到临界浓度值时，溶液粘度出现极大值。超过临界浓度值时溶液开始转变为液晶态，这时溶液粘度反而开始下降；并随着浓度增加而逐渐降低(图 2－8)。这种粘度的反常现象是高分子液晶向列相的特点，这是由于溶液浓度超过临界值时，形成了分子链规则排列的有序微区结构之缘故。这时高分子液晶态的流动单元已不是分子链或链段，而是整个有序微区结构。人们利用高分子液晶态形成有序微区结构在低剪切应力下容易产生取向和弛豫时间较长的特性，开发了液晶纺丝技术，可以制得高强度、高模量的有机合成纤维如 Kevlar 纤维。

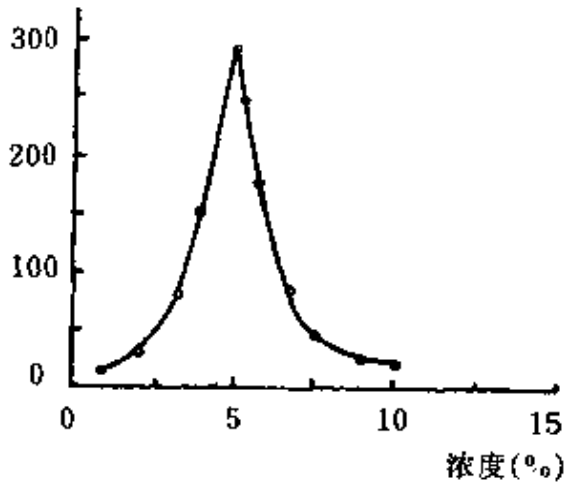


图 2－8　聚对苯甲酰胺／二甲基乙酰胺氯化锂溶液的粘度与浓度的关系

2.4.2　热致性高分子液晶态

这类高分子液晶态发现相对较晚，它是由于体系温度变化而形成的液晶态。如前所述，溶致性液晶高分子，由于大量溶剂的存在给加工成型带来麻烦，因而促使人们开发新的一类热致性液晶

高分子，为了降低材料的转变温度，以得到较低转变温度稳定的液晶态　通常采用的方法有：

2.4.2.1　主链上引入柔性间隔链段

在主链液晶基元间引入柔性间隔链段是改善高分子液晶态低温稳定性的一个重要途径　一般说来，引入柔性间隔链段可以增加主链的柔软性，降低液晶高分子的相转变温度。柔性间隔链段的长度对液晶态热稳定性和中介相的性质有显著的影响。较长的柔性间隔链段为液晶基元的有效排列提供了较大的活动性，可以形成有序程度较高的中介相。但如果柔性间隔链段太长的话，则由于液晶基元的"浓度"太低，以致不能形成稳定的液晶态。

2.4.2.2　引入取代基团

在液晶基元上引入不同的取代基团可以改变空间阻碍和分子间的相互作用，一方面分子的长径比有所降低；另一方面分子间距增大，有碍分子间的密堆砌，从而降低液晶高分子的相转变温度。

2.4.2.3　共聚合

共聚合也是降低液晶高分子相转变温度的一种有效途径　共聚合可以破坏分子链的规整性，降低分子的刚性，从而达到降低其熔点和清亮点的目的；例如，聚对羟基苯甲酸酯均聚物的熔点为610℃，而含70%mol的对羟基苯甲酸重复单元和30%mol对二甲苯萘　2,6－二羟基的共聚酯，其熔点则降至325℃。

2.5 天工之巧作——高分子液晶态的条带织构

2.5.1 剪切诱发条带织构

高分子液晶态存在有序微区结构是一个很重要的事实。有序微区结构是液晶高分子凝聚态的一种基本结构单元，也是高分子液晶态分子产生运动、取向和弛豫的基本结构单元。许多实验事实证明了，高分子液晶态有序微区结构在很小的外力作用下就可产生取向，这是液晶高分子不同于普通柔性链高分子之处。高分子液晶态在外应力作用下可以得到一种高取向的条带织构；这种条带织构通常是在剪切应力作用下形成的，因而称为剪切诱发条带织构。由于它的形态很像草编的席子，因此也称为草席织构。

剪切诱发条带织构最初是在溶致性高分子液晶溶液的剪切膜中观察到，继后又在热致性高分子液晶熔体的剪切膜中也观察到同样的条带织构。大量实验证实了，无论是溶致性或是热致性高分子液晶态在剪切应力作用下均可以形成条带织构(图 2－9)，能形成剪切诱导条带织构是高分子液晶态不同于低分子液晶态的特征之一。经衍射数据证实，这种条带织构中分子链具有较高的取向，同时可以确定其分子链的平均取向方向是平行于剪切力的方向。但在偏光显微镜下观察时，可以看到相邻两条条带的消光程度有很明显的差别。当转动样品时，相邻两条条带的明暗程度会产生交替变化。这种光学现象表明，其相邻两条条带中分子链的取向方向有显著不同，并与剪切方向成一夹角 θ(图 2－10)，条带的宽度为 1～12μm。条带和夹角的大小依赖于聚合物的性质和

剪切速率，以及溶液浓度和体系温度。

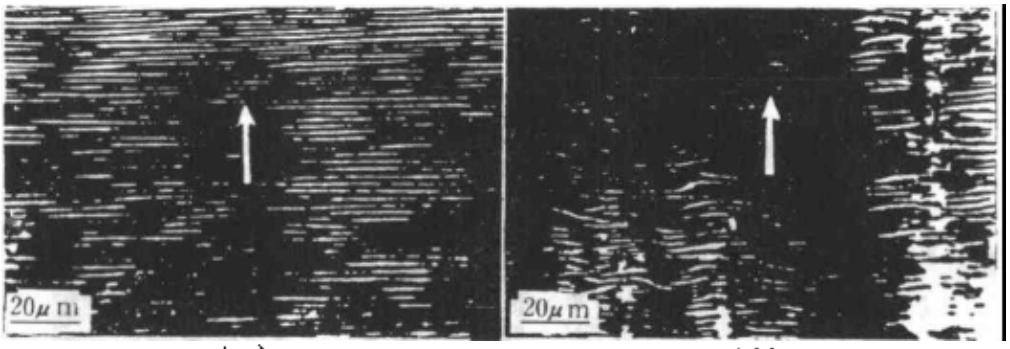


图 2－9　液晶态剪切诱发条带织构的偏光显微照相

(a) 溶致性 PPTA　(b) 热致性聚芳酯

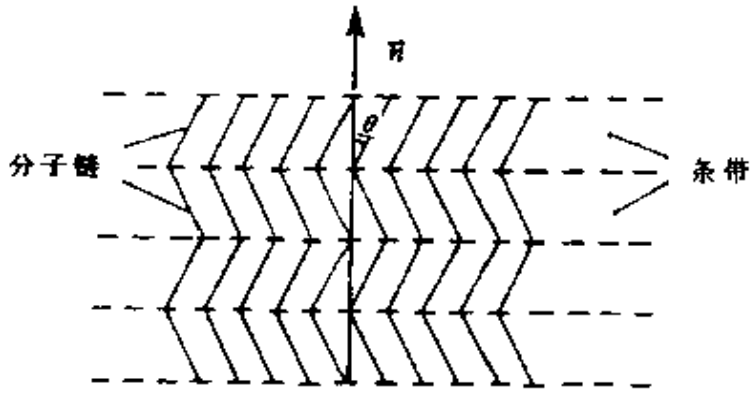


图 2－10　条带织构中条带与分子链平均取向方向之间的关系

具有这种高度取向排列的条带织构的试样经蚀刻处理后表面的扫描电镜观察证明了，这种在偏光显微镜下呈现出的条带织构，实际上是由许多沿剪切应力方向规则取向排列，并周期性地弯曲成锯齿状的微纤结构所组成。微纤直径为 0.1～0.3μm(图 2－11)。因此可以认为，这种在正交偏振片下呈现明暗相间的条带织

构只不过是这种锯齿状微纤结构规则弯曲所形成周期性结构的一种光学效应。微纤弯曲周期为 1～12μm，与偏光显微镜下所观察的条带宽度相一致。

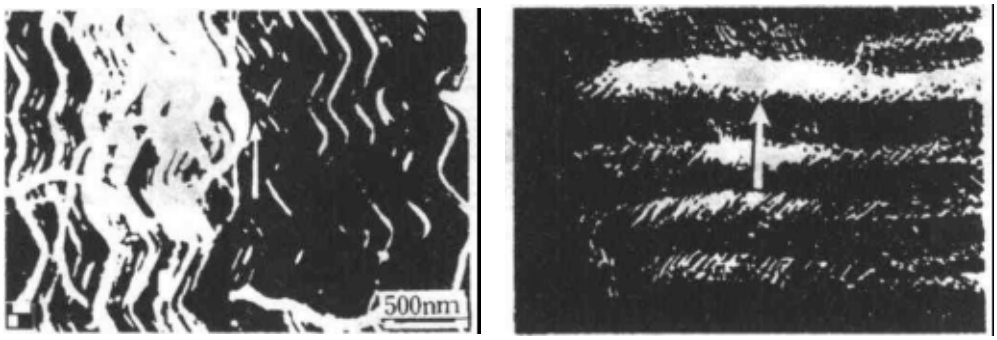


图 2　11　图 2－9 中剪切诱发条带织构的扫描电镜照相

(a) PPTA　(b) 聚芳酯

这种剪切诱导条带织构到底是如何形成的，是在剪切过程中或是在剪切停止后的弛豫过程中形成的？实验发现，高分子液晶态受到剪切力时并不能观察到条带织构，即使剪切停止后也不会立即出现条带织构，而必须经过一定的诱导时间 t_h 后才能逐渐出现。当时间小于 t_h 时观察不到条带织构，只是一种有取向无织构的图像；当时间到达 t_h 时，则开始出现不很清晰的条带织构，随后条带织构则越来越清晰。诱导时间 t_h 的大小不但与剪切速率有关，而且与溶液浓度有关。实验证明了，高分子液晶态受剪切作用时，条带织构不是在受剪过程中产生的，而是在剪切停止后的弛豫过程中形成的。但对于热致性高分子液晶态来说，通常剪切是在高温下进行的，由于高温下取向的微区结构弛豫时间很短，很难观察到条带织构形成的诱导时间 t_h。所以，热致性高分子液晶态在

剪切停止后将立即出现条带织构，但这并不是说，其条带织构是在剪切过程中形成的。因此，我们提出了如图 2－12 的模型来解释高分子液晶态受剪后条带织构形成的过程。在受剪前高分子液晶态是由许多无规取向的有序微区结构所组成[图 2－12(*a*)]，在每个微区结构中分子链是有序取向排列的，因而在偏光显微镜下可观察到有双折射的图像。当液晶态受剪时，无规取向的微区结构朝着与剪切应力平行的方向取向排列而形成无条带织构的高取向结构[图 2－12(*b*)]；剪切停止后，在应力弛豫的过程中高取向结构受到液晶态固有弹性能的作用，有回复到无规取向有序微区结构的倾向，最后形成锯齿状的微纤结构[图 2－12(*c*)]。

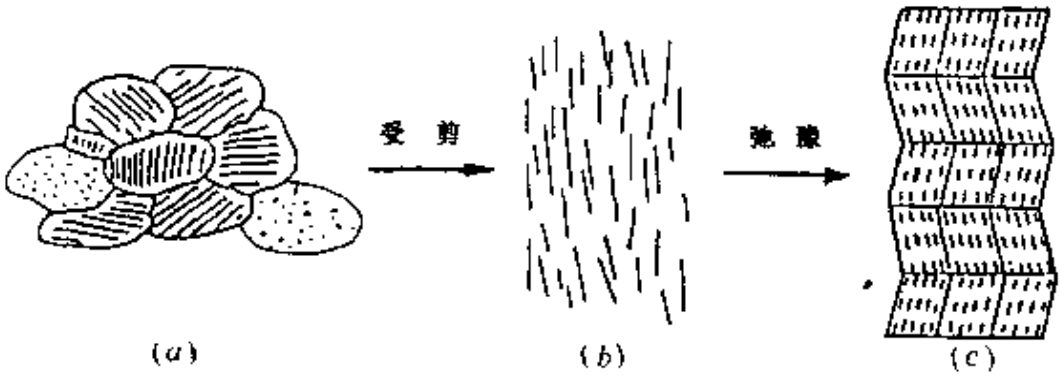


图 2－12　高分子液晶态受剪后条带织构形成过程的示意图

(*a*) 受剪前　(*b*) 受剪时　(*c*) 受剪后

2.5.2　固化诱发条带织构

主链型高分子液晶态除了在外应力作用下形成剪切诱发条带织构之外，对热致性高分子液晶态还可以形成固化诱发条带织构，顾明思义，它是在液晶态冷却固化的过程中形成的。因此，固化诱发条带织构只产生于热致性主链型液晶高分子的固态(结晶态或冻结液晶态)中，而不存在于高分子的熔融液晶态中。高分子液晶

态在没有外应力作用时，在偏光显微镜下通常呈现纹影状或微丝状织构。这种光学织构是高分子液晶态中所存在不同取向的有序微区结构，即向列相向错的一种光学效应。高分子液晶态比小分子液晶态具有较大的本体粘度，有序微区结构达到平衡态需要一定的时间和温度。因此，在不同退火温度或时间下有序微区结构将逐渐生长增大。这个生长增大的过程与高分子球晶相似可以用小角激光散射(SALS)技术检测，出现四叶瓣散射花样，散射花样大小的变化相应子有序微区尺寸的变化。图 2－13 为一组在不同温度下退火 10min 淬火到室温的聚芳酯冻结液晶态试样的偏光显微镜照相和其相应的小角激光散射图样，从图中可以看出，在较低的退火温度下高分子液晶态的有序微区结构的尺寸较小；随着液晶态退火温度的增高，有序微区结构的尺寸逐渐增大，其相应的小角激光散射图样逐渐变小。当有序微区结构的尺寸生长到一定大小时，将试样冷却固化即可观察到具有规则取向排列的固化诱发条带织构[图 2－12(c)]。从图中可以看到，这些固化诱发条带织构是围绕某些奇异点为“核心”取向排列，在偏光显微镜下呈现五颜六色的图案，有如许多盛开的花朵。这种固化诱发条带织构的宽度较小均为 1μm 左右，与退火温度、时间和固化速度无关。固化诱发条带织构的扫描电镜观察证明了，与剪切诱导条带织构一样，在相邻两条带中分子链取向方向相互偏离一定角度，而形成锯齿状微纤结构。

固化诱发条带织构形成过程与有序微区结构的大小有直接关系，而有序微区结构的生长是一个动力学过程，即依赖于温度和时间两个因素。退火温度越低，所需的退火时间越长。在同一退火温 度下，分子链的刚性愈大，所需的退火时间愈短。实验证实，固

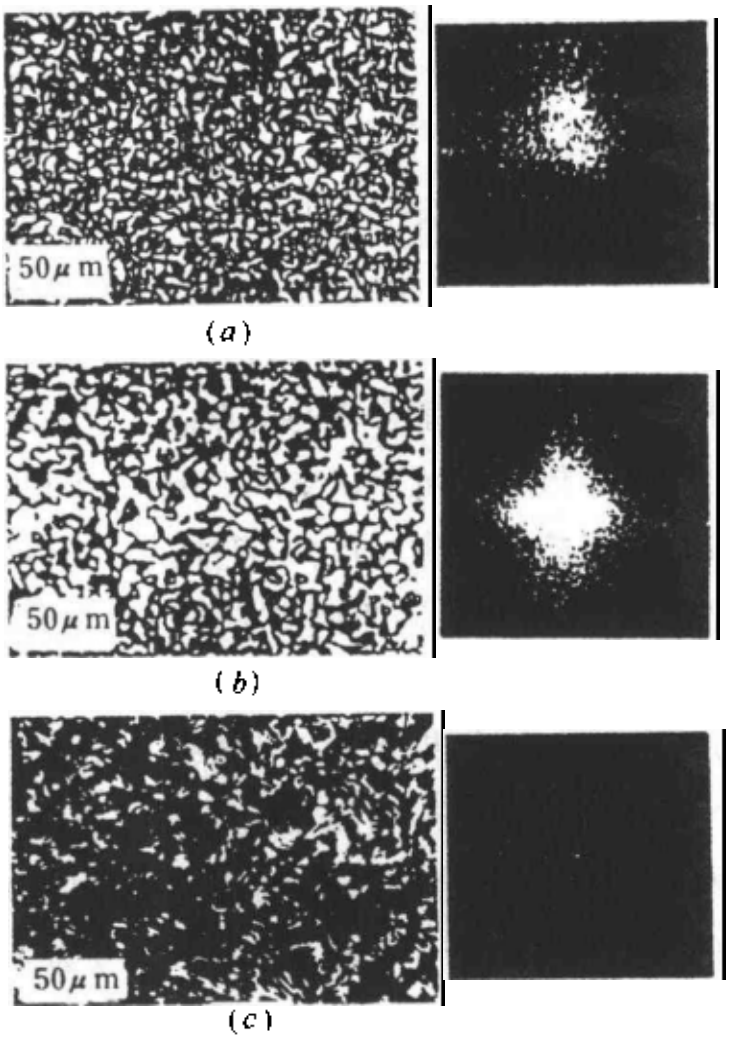


图 2－13　热致性聚芳酯在不同温度下退火 10min 后淬火到室温试样的偏光显微镜照相和其相应的小角激光散射图像

(a) 180℃　(b) 200℃　(c) 260℃

化诱发条带织构的形成与试样能否结晶无关，即能结晶的和不能结晶的热致性液晶高分子在合适的条件下都可以形成固化诱发条带织构　高分子液晶态一般是多微区结构，在每个微区结构中条

带之间是相互平行取向排列的；而微区结构之间存在有缺陷点。在退火过程中，随着向错之间相互合并，缺陷点密度不断减少，有序微区结构将不断长大。当缺陷点全部消失时，即成为单有序微区结构。这时固化就形成了与剪切诱发条带织构相似的单一连续取向的固化诱发条带织构。由此可见，外应力作用是消除高分子液晶态缺陷结构的一种有效方法。固化诱发条带织构与剪切诱发条带织构不同，当被加热到聚合物的熔点以上进入熔融液晶态时，条带逐渐消失；再冷却时又可重新出现。因此，固化诱发条带织构是一个可逆过程，可反复进行；但它不可能存在于熔融液晶态中。

热致性高分子液晶态的固化诱发条带织构与剪切诱导条带织构之间存在着一定的关系。当具有不同宽度条带织构的试样在高于其剪切温度下退火时，如果退火时间较长，原有的剪切条带弛豫；冷却时全形成宽度为1μm的固化诱发条带织构。如果退火的时间较短，原有的剪切诱发条带尚未弛豫，冷却固化时则可得到既有原有较宽的剪切诱发条带，又有新出现的宽度为1μm的固化诱发条带同时存在于一个试样中(图2－14)。从图2－14(*b*)、(*c*)可

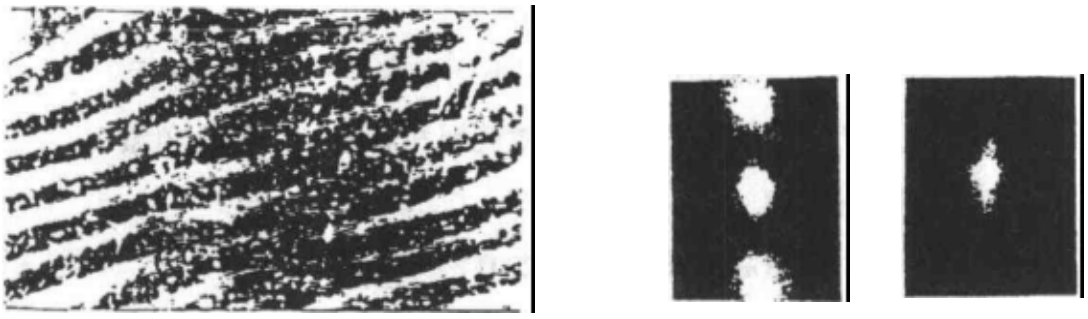


图2－14　热致性聚芳酯剪切诱发条带和固化诱发条带共存的偏光显微照相及其相应的小角激光散射图像

以看到，其相应的小角激光散射图像也存在有二种周期结构的散射。其中小角区域的散射图 2－14(c)为剪切诱发条带的周期；大角区域的散射图 2－12 为固化诱发条带的周期。

2.6 被扰动了的列队——高分子液晶向列相的向错

2.6.1 向错是什么?

前面已经谈到，高分子液晶向列相的有序微区结构为棒状分子链成单轴平行排列，并存在三种液晶畸变，即展曲、扭曲和弯曲弹性畸变，其相对应的弗兰克弹性常数为 k_{11}、k_{22}和 k_{33}；k 是宏观理论常数，其量纲为[能量]/[长度]，其中惟一的能量是分子间的相互作用能，估计的量级为 0.01eV，特征长度为分子间距 1nm，所以 k 的量级约为 10^{-7}达因。因此，我们知道作为宏观弹性常数 k 的数值是非常小的，说明液晶对外界的影响十分敏感，非常容易产生畸变。液晶体系中奇异点的存在，使其周围分子指向矢取向产生的变化，称为向错。

2.6.2 黑刷子与向错强度

高分子液晶向列相薄层在偏光显微镜正交偏振片下呈现出不同数目黑刷子相交于一点的纹影织构[图 2－2(b)]，黑刷子条纹说明，在这些区域分子的光轴(指向矢)正好与交叉偏振片之一相平行或垂直，因而光不能通过另一偏振片。因此，纹影织构实质上是向错分子取向排列方式的一种光学效应。一个奇异点(或称为核心)周围有时出现两条黑刷子，有时出现四条黑刷子。如果转动交叉偏

振片，可以看到核心位置不变，而黑刷子却随着交叉偏振片的转动而旋转。正向错对应的条纹作相同方向转动，而负向错对应的纹影随样品作相反方向转动。向错强度定义为公式(2－4)。

$$\text{向错强度 } s = \text{黑刷子的数目}/4 \tag{2-4}$$

在二维向列相液晶薄层中，只有展曲弹性常数 k_{11} 和弯曲弹性常数 k_{33} 两种起作用。当 $k_{11}=k_{33}=k$ 时，其弹性畸变自由能量小的条件归结为一个简单的方程式，其解的形式如方程式(2－5)。

$$\phi(\theta) = s\theta + c \tag{2-5}$$

式中各参数之间的关系如图 2－15 中所示，其中 θ 角是从向错核心 O 到指向矢 $\vec{n}$ 上任意一点的联线与横坐标 X 之间的夹角，而 ϕ 角为该点指向矢与横轴 X 间的方位角。从图 2－15 可知，当沿极线与 X 轴成 θ 角的各点与其偏振片的方向平行或垂直，因而光不能通过检偏振片，即在 θ 角处产生一黑色消光刷子，并每当 ϕ 角变化 $\pi/2$ 时发生同样的黑色消光刷子。因此，二条相邻黑刷子之间的角度为 $\Delta\theta = \Delta\phi/s = \pi/2\ s$。这样，在正交偏振片下观察向错时，则出现 $2\pi/\Delta\theta = 4s$ 条黑刷子。

方程式(2－5)中 s 是向错强度，c 是常数。对于 $s \neq 1$ 的向错，其形式不依赖于常数 c，当 c 改变 Δc 时，其向错图像不变，只

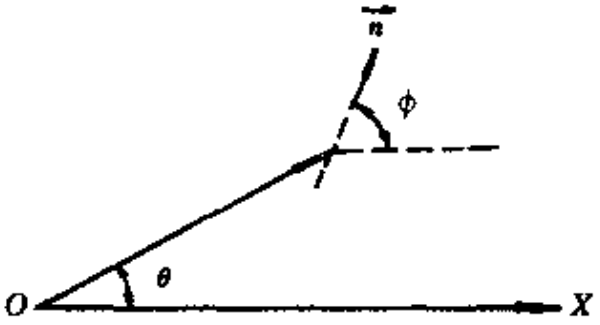


图 2－15　沿 θ 角极线上指向矢的取向排列

是绕核心转动了 $\Delta\varphi/(1-s)$的角度，而对于 $s=1$ 的向错形态则随着 c 值($c=\varphi-\theta$)的不同而变化，因而有 $c=0$、$c=\pi/4$ 和 $c=\pi/2$ 等不同指向矢排列形式的向错图像。即 $c=0$ 时，其分子指向矢呈辐射状取向排列；$c=\pi/2$ 时，其分子指向矢取向排列成一组同心圆环，当 $0<c<\pi/2$ 时，其分子指向矢的排列为由一组对数螺旋线组成的图像。图 2-16 绘出了高分子液晶向列相中奇异点周围 $s=\pm1/2$ 和 $s=\pm1$ 等几种向错的指向矢取向排列图像。

在液晶态中单个孤立存在的向错其弹性畸变能趋于无穷大，因此，任何一个向错总是与其周围其他形式的向错相互作用而存在，而且通常是相邻两个核心具有不同符号的同类型向错或不同类型向错之间的相互作用，两个不同符号的向错互相吸引而合并、消失或形成一个强度等于原来向错强度代数和的新向错。但是对整体样品而言，其所有向错强度的总代数和应等于零。

2.6.3 高分子液晶态高强度的向错

液晶向列相向错的畸变自由能与其强度 S 的平方成正比，因而高强度向错一般是不稳定的，在高温下尤其，往往会分裂成几个低强度的向错。所以，通常很难观察到它们的存在。高分子液晶态由于分子链很长，弛豫时间长，很容易被冻结成液晶玻璃态，使原有的织构保持下来便于进行观察。首先在含偶氮双(1,4—苯撑)介晶基元得到加聚产物液晶态接近于各向同性化温度下观察到具有 8 条黑刷子的纹影织构，它相当于强度 $S=\pm2$ 的向错。最近，在一类具有 T- 型介晶基元的热致性聚芳酯液晶态中观察到了具有 6 条、8 条和 10 条黑刷子的纹影织构(图 2-17)，它们分别对应于 $S=\pm3/2$[图 2-17(a)]、$S=\pm2$[图 2-17(b)]和 $S=$

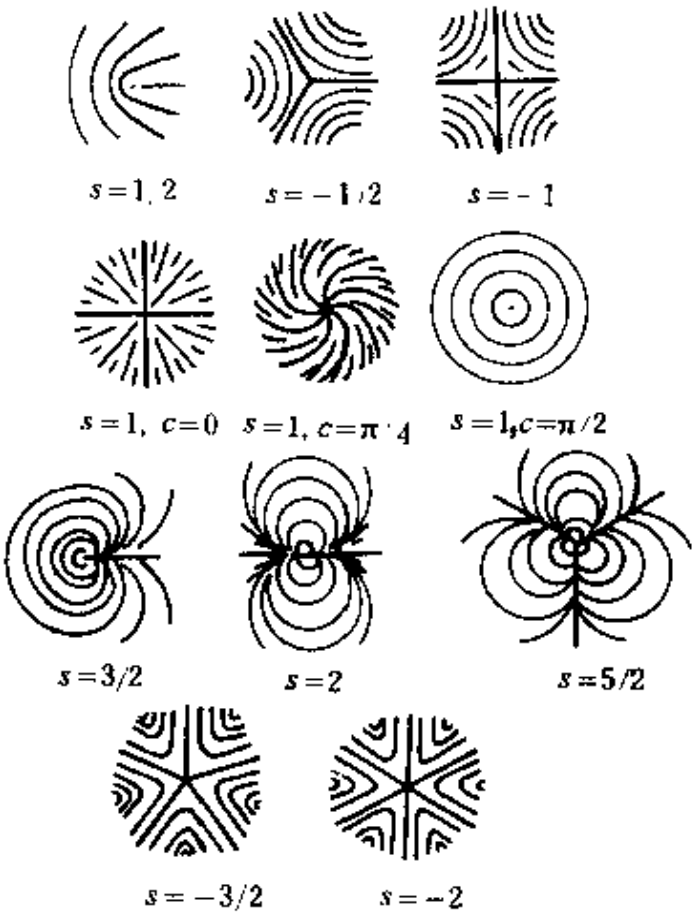


图 2－16　液晶向列相各类型向错周围
分子指向矢取向排列图像

±5/2[图 2－17(c)]等不同强度的高价向错。在这些高强度向错中，多数是与邻近低强度向错相联结，而只有少数是高价向错之间相互联结组成向错对。由此可见，在高分子液晶态中能够比较稳定存在高强度向错。另外，高强度向错也比较容易在高分子液晶的共混体系中观察到，如在一种 2,5—双取代聚亚苯的共聚物和聚乙二醇的共混体系液晶态中观察到具有 8 条和 12 条黑刷子的纹影织构，它们分别相当于 $S=+2$ 和 $S=-3$ 的高价向错。

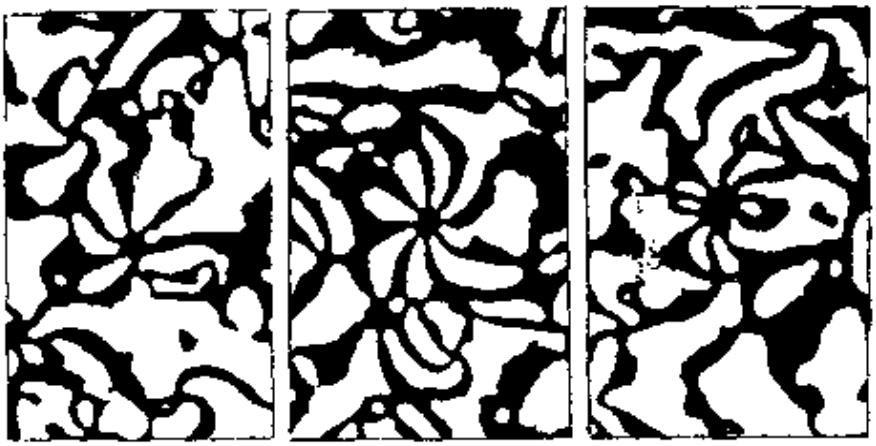


图 2－17　聚芳酯液晶向列相的高强度向错结构

(a) $S=\pm 3/2$　(b) $S=\pm 2$　(c) $S=\pm 5/2$

2.6.4　高分子液晶向列相向错的实验观察

通常在偏光显微镜正交偏振片下所看到的纹影结构只是向列相向错的一种光学效应，不是向错的真实形态。至目前为止还没有一种手段可以直接分辨分子链尺寸，而观察到分子的排列形态。因此，人们只能借助于间接的方法，即装饰技术来表现向错的形态。人们根据高分子液晶态的特点，发展了片晶装饰、条带织构装饰和表面裂纹装饰技术等三种如下：

2.6.4.1　片晶装饰技术

液晶高分子可以从液晶态被淬火冻结成玻璃态而保留原液晶态的结构，并在液晶态转变温度以下退火再结晶时，其分子链段只能原位运动重排结晶、生成片晶结构而展现出原有向错的形态特征，即所谓的片晶装饰技术。向列相中指向失的取向在冻结成玻

璃态以及结晶过程中不会发生任何变化是片晶装饰的先决条件.由于高分子片晶的厚度只有10nm,因而只能应用高分辨电子显微镜来观察。但透射电镜观察要求试样很薄,在观察过程中会产生辐照损伤,有时晶片间非晶区的局部损伤反而会增加晶片的成像衬度,有时也可用电子染色法以增加成像衬度。电子衍射证明,片晶中分子链是垂直晶片面取向排列,据此可以绘出其相应的分子指向矢图像。图2－18显示一种热致性聚芳酯冻结液晶态中经片

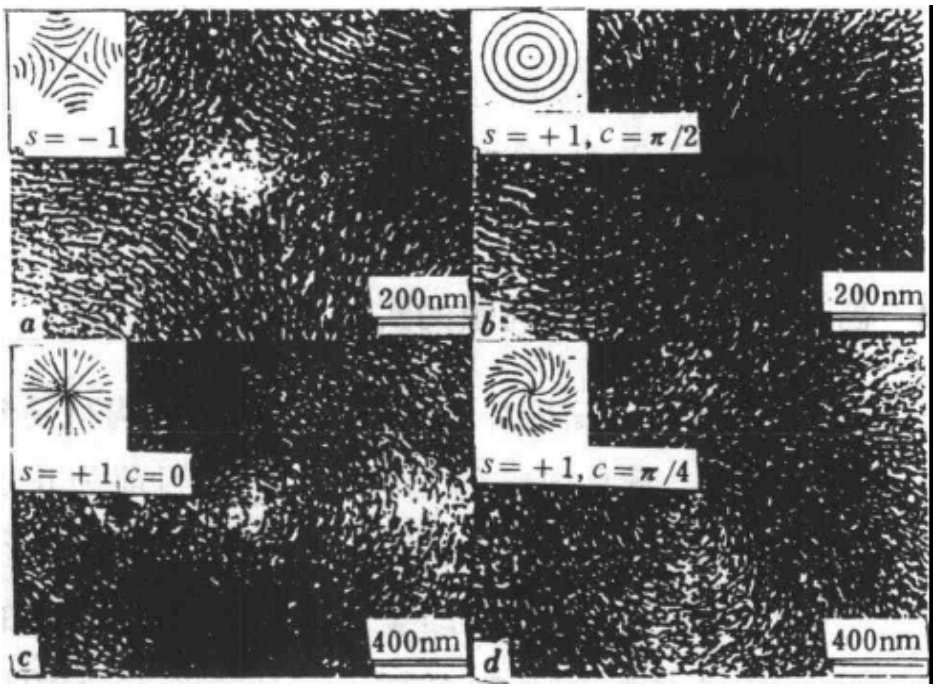


图 2－18　片晶装饰的聚芳酯液晶态向错的电镜照相

(a) $s=-1$　(b) $s=+1, c=\pi/2$　(c) $s=+1, c=0$　(d) $s=+1, c=\pi/4$

晶装饰的 $s=\pm1$ 向错形态的电镜照相,图中左上角绘出其相应的分子指向矢取向排列图像。

2.6.4.2　条带织构装饰技术

高分子液晶态只需受到很小的剪切力作用后指向矢就呈大致均一的取向，剪切弛豫过程中在偏光显微镜下可观察到与剪切方向垂直的明暗交替的条带，它是向列相高分子液晶态取向有序微区结构呈周期性锯齿状弯曲的一种光学效应。后来又发现，当向

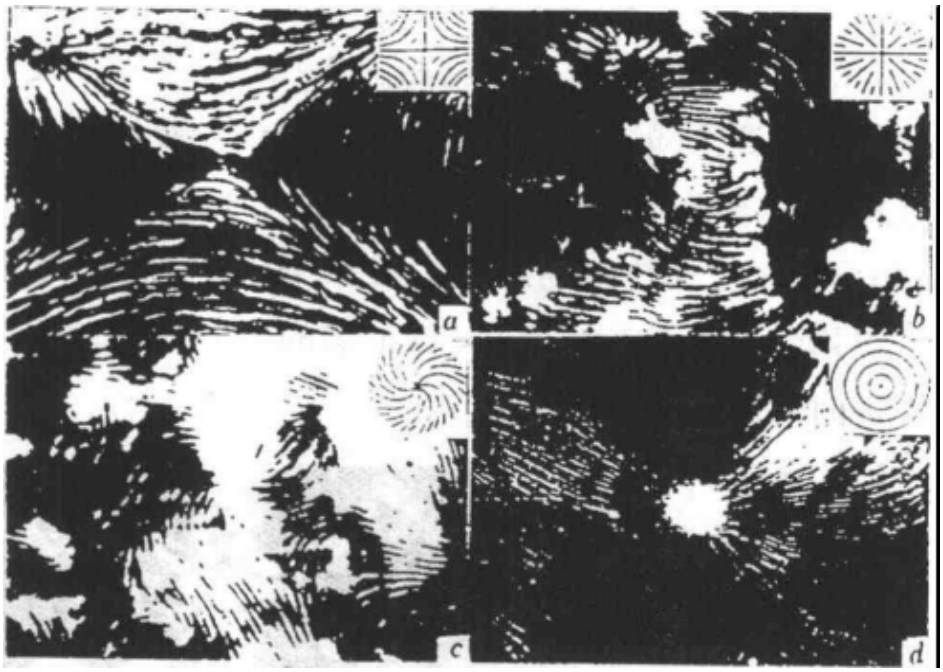


图 2－19　条带装饰的聚芳酯液晶态中 $s=\pm1$ 向错形态的偏光显微照相

(a) $s=-1$　(b) $s=+1, c=0$　(c) $s=+1, c=\pi/4$　(d) $s=+1, c=\pi/2$

错密度足够小时，即当所谓的有序微区结构发展到足够大时，即使没有受剪切取向的试样，在冷却固化过程中也能形成条带织构。这种固化诱发的条带是围绕向错核心规则排列，而显现出各种向错的形态，即所谓的条带织构装饰法。由于条带的尺寸较大，为微米量级，因而应用条带织构装饰的向错形态可以在偏光显微镜下进行观察。应用条带织构装饰技术首先必须确定条带织构中条带

的长轴方向与分子指向矢取向方向之间的对应关系。根据前述对剪切诱发条带织构的研究表明，在相邻条带中分子链取向排列分别偏离剪切方向成一定角度，但是分子链平均取向方向是垂直于条带的长轴方向；对主链型液晶高分子来说，分子链的方向与介晶基元的指向矢方向是一致的。因此，固化诱发条带织构中条带与分子链平均取向方向之间的关系也如图 2－10 中所示。我们首先在主链型热致性聚芳酯液晶向列相应用条带织构装饰技术观察到了各种形式的向错结构，包括 $s=\pm1/2$，$s=\pm1$ 和 $s=-3/2$ 等多种向错的形态，以及反转壁的结构。图 2－19 为一组聚芳酯液晶态经条带织构装饰了的 $s=\pm1$ 向错形态的偏光显微照相及其相应的分子指向矢取向排列图像。

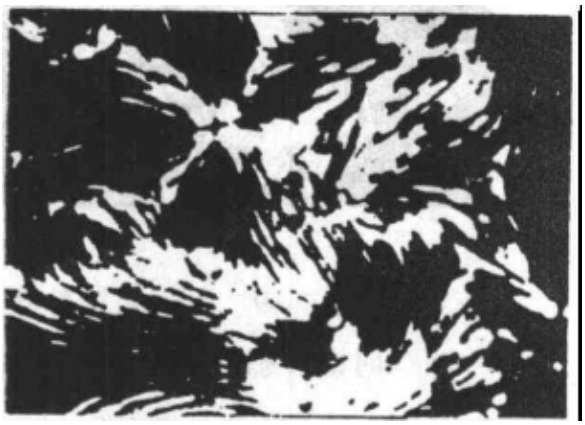


图 2－20　高分子液晶态纹影织构和向错结构之间有关系的偏光显微照相

条带织构装饰的向错尺寸较大，向错间距增加了 3～4 个数量级。这是由于条带织构装饰的样品是在较接近清亮点温度下退火处理的，在这个过程中符号相反的向错相互吸引合并成向错强度等于原来两个向错强度代数和的大向错，向错密度减小，向错间距增大。条带织构装饰技术与片晶装饰技术相比具有许多优点，可以在普通偏光显微镜下进行研究，避免了电镜观察的复杂制样过程和试样免受电子辐照损伤危害。同时条带织构装饰技术与所装饰材料能否结晶无关，并特别适用于研究不能结晶或结晶性不好液晶

高分子液晶态的向错结构。如果样品的厚度适中，可以在产生固化诱发条带织构的同时还保留有纹影织构(图 2－20)。这是条带织构装饰技术最大的优点，可以非常生动形象直观地理解纹影织构和向错结构之间的关系，同时可以解释向错结构在偏光显微镜下产生纹影织构的原理，即纹影织构只是向错点周围分子指向矢排列取向的一种光学效应。

2.6.4.3　表面裂纹装饰技术

高分子液晶态中刚性分子链的热膨胀和收缩具有各向异性，因而有沿分子链方向劈裂的趋向。在从液晶态熔体淬火或溶剂蒸发成固态膜时，就会产生平行分子链方向的表面裂纹；这种技术比较适用于观察分子链刚性大的高分子液晶态的向错结构。由于表面裂纹是沿着平行于分子链的取向方向进行，所以，表面裂纹所展现的向错形态与分子指向矢的方向相一致。表面裂纹装饰向错的尺寸也比较大，可以在偏光显微镜下进行观察。图 2－21 显示应用表面裂纹装饰的溶致性聚噻唑环己烷液晶态中向错形态的显微

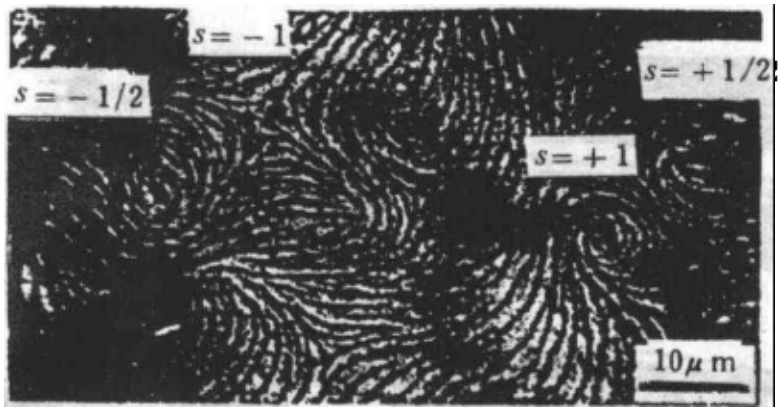
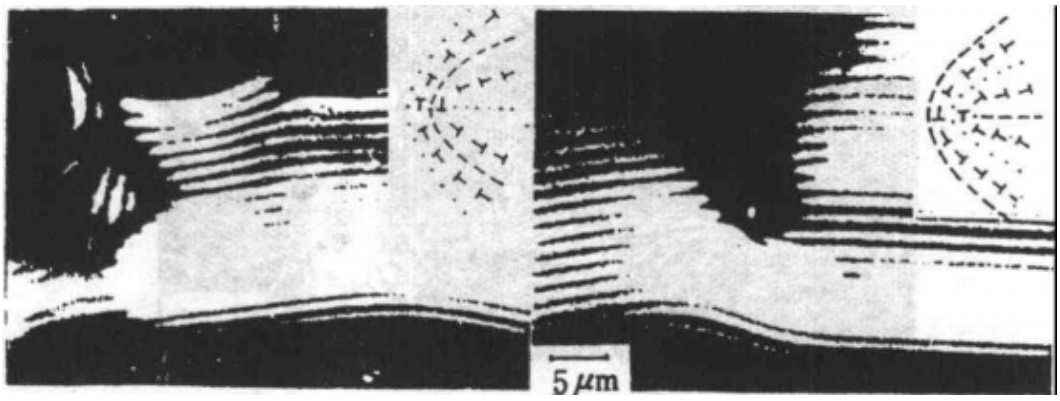


图 2－21　表面裂纹装饰的聚噻唑环己烷液晶态向错形态的偏光显微照相

照相，图中除了展示 $s=\pm1/2$ 和 $s=\pm1$ 的向错形态外，还展现出 $s=\pm3/2$ 一类的高价向错形态。

2.6.5 高分子液晶胆甾相向错的观察

在偏光显微镜正交偏振片下胆甾相液晶呈现“指纹”式的层状消光图像，这是由于相邻层内分子指向矢的取向成螺旋形式连续变化的一种光学效应。与向列相相类似，胆甾相的向错也是由分子指向矢取向的奇异性(不连续性)和螺旋轴的奇异性(不连续性)所引起的。胆甾相液晶中轴向的转动轴 Ω 与螺旋轴平行产生的向错为 $\chi^{(m)}$ 型，转动轴 Ω 与螺旋轴垂直的轴向向错又可以分为转动轴与指向矢平行的 $\lambda^{(m)}$ 型向错和转动轴 Ω 与指向矢垂直的 $\tau^{(m)}$ 型向错。在高分子液晶胆甾相中通常可以观察到 λ 向错和 τ 向错，图 2－22 显示乙基—氰乙基/二氯乙酸液晶溶液中观察到的 λ(1/2)和 τ(1/2)向错的偏光显微照相，除外还观察到 λ 或 τ 向错对的 $x(\lambda^{-}+\lambda^{+})$ 和 $x(\tau^{-}+\tau^{+})$ 向错。



(a) λ(1/2)　　(b) τ(1/2)

图 2－22　乙基－氰乙基/二氯乙酸液晶中的向错的偏光显微照相

2.7 结束语

从以上介绍可以知道，高分子液晶态是一个五彩缤纷的世界，它既美丽又神秘。同时也看到，高分子液晶态是一个很复杂的物质状态，还有很多未知的现象，有待科学家们继续去探讨和发现。

[陈寿羲]

3 步入变化多端的无序世界——高聚物的非晶态

3.1 一团乱线——高聚物非晶态结构的写照

一般认为，非晶形态的物质是长程无序的，其中原子的无规排列情况类似于液体。那么非晶态固体与真正的液体之间的差别在于何处呢？

固体和液体可以通过其内部的微观运动方式以及对力学变形的响应来区别。在液体中原子间的运动更为自由，而在固体内原子的运动能力大大降低。在固体内单个原子的运动被周围的其他原子所束缚。它可以振动，但不能像液体中的原子那样可以自由移动。从固体和液体的微观性质出发，就会得到其宏观特性的差异：液体不能支撑剪切应力；而固体在小的应力下，即使是较长时间的作用，也完全只有弹性响应，而不留下除去力后不可回复的形变。非晶态固体是不存在内部长程有序或周期性的固体。这种性质在散射实验中可以清楚地表现出来。

例如，其 X 射线衍射图像呈现出弥散的环，而不像晶体那样会产生清晰的衍射斑或环。所以弥散环的存在是判定固体为非晶形态的先决条件。

与小分子物体相比，高聚物在非晶态时除了可以呈现为液态或玻璃态外，由于其主链能够通过 C—C 键的内旋转运动，在一定温度下还可呈现为高弹态。此外，结晶高聚物中的非晶部分以及结晶的熔融态也属非晶态。它们的共同特征是在较大区域内不显示长程有序。例如当 X 衍射只呈现弥散环时，即称为非晶态结构。显然，这个定义并未考虑到短链节在空间的相互排列以及高聚物分子本身的有序性。

20 世纪 70 年代以来，人们对高聚物的非晶态结构争论得很多。争论的焦点主要是完全无序还是存在局部有序性。Flory 早在 1949 年用统计热力学的观点推导出“无规线团模型”（图 3－1）。认为在非晶态高聚物的本体中，分子链的构象与在溶液中一样，呈无规线团状，线团分子之间是任意贯穿的，其尺寸相当于在 θ 溶剂中的高分子尺寸，因而非晶态高聚物在凝聚态结构上是均相的。但当时无法用实验证明，没有直接的实验证据。

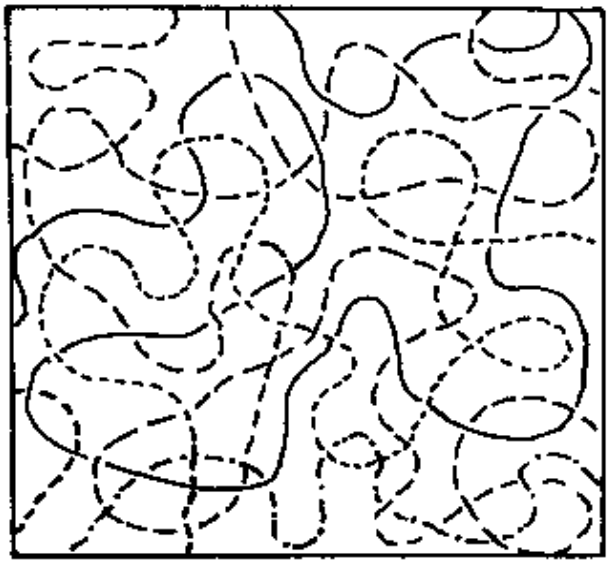


图 3－1　无规线团模型

随着中子散射技术的发展，其在高分子研究方面也取得了许

多重要的成果。对于高分子形态研究来说，用弹性相干中子散射测定本体或溶液中高分子链的均方半径尤为重要。由于散射角实际很小，故称为小角中子散射(SANS)。利用SANS法测量本体高分子链均方半径的原理是，以氘化的高聚物为标记分子，把其分散在相应的非氘化的高聚物本体中(反之也可)。由于两者的化学性质一样，但氘和氢原子对中子射线的散射本领相差很大，所以可直接测量标记分子在高聚物本体中的形态。结果表明，高分子链在本体中的均方半径与在 θ 溶剂中测量的均方半径相同，说明无论在固体中和在溶液中，分子链均呈无规线团状存在，这是支持Flory模型的最强有力的证据。

当然，支持无规线团模型的实验证据还有许多。例如橡皮弹性理论就是在无规线团模型的基础上得出了应力—应变关系式。当形变比较小时，理论和实验结果符合很好。而且实验证明，橡皮的弹性模量和应力—温度系数关系并不随稀释剂的加入而有反常变化。说明非晶态的分子链是完全无规的，不存在可被进一步溶解或拆散的局部有序结构。

值得强调的是，在熔体中或在非晶态高聚物固体中，高分子链的形态是相互穿透的无规线团，而且相互穿透的密集程度非常大。这就是高聚物非晶态固体中高分子链形态的基本物理图像，几十个无规线团相互贯穿在一起。

基本上，应该说Flory对高聚物非晶态的看法是正确的。但是小角中子散射的实验结果并不排除在无规线团内部的小的区域内，例如1～2nm范围存在着几个链单元的局部平行排列。一般讲，非晶态高分子的近程有序同小分子的近程有序没有什么差别，所以局部区域链的平行排列还是可能的。

3.2 是橡胶还是塑料，竟然由温度来主宰——非晶态高聚物的力学态

3.2.1 高聚物分子运动的特点

由于高分子的链很长，结构要比小分子化合物复杂得多，因此其分子运动也更为复杂和多样化。首先，高分子运动单元具有多重性，它可以是侧基、支链、链段和整个分子等。高分子链作为一个整体可以呈现质量中心的移动，高聚物熔体的流动即是高分子链质量中心移动的宏观表现。但与小分子不同的是高分子链整体的移动是通过 20～30 个 C—C 键长度的链段的分段运动来实现的。而链段的运动是通过绕柔性高分子主链中 C—C 单键的内旋转协同运动实现的。高分子链的链段运动是极其重要的，它对应于宏观上从玻璃态到高弹态的转变，需要 50～100 个 C—C 键内旋转的协同运动。高分子链侧基的运动也是多种多样的，例如与主链直接连接的甲基的转动、柔性侧链本身的内旋转等。

与小分子相比，高聚物的分子运动大致可分为大尺度和小尺度两种运动单元。前者是指整个大分子链和对应于出现高弹态或流动的运动单元，后者是指链段以下的小运动单元。它们对高聚物的结构和性能的变化有着不同的影响。

高聚物分子运动的另一个特点是时间的依赖性，这种性质称为弛豫特性。在外场作用下，物体从一种平衡态通过分子运动而过渡到与外界条件相适应的新的平衡态是需要时间的，这个时间通常称为弛豫时间。由于小分子物质的弛豫时间很短，如在室温下小分子液体对外力作用的最短弛豫时间只有 10^{-8}～10^{-10}s，几

乎是瞬时的，因此在通常情况下对小分子物质可以不考虑弛豫过程的时间。但对于高聚物链的大尺度分子运动，弛豫是通过链段内C—C键的内旋转协同运动来实现，所以弛豫时间很长，而且有一弛豫时间分布。因此高聚物在外场作用下从一种平衡态到另一种新的平衡态的过渡是一种较为缓慢的弛豫过程。

在研究高聚物的分子运动时，通常是从外界对高聚物施以某种“刺激”，并观测高聚物对外界“刺激”的内在“响应”。例如当“刺激”是应力时，“响应”则是应变。

设 X_∞ 为达到平衡态时的响应值，X_t 为刺激时间为 t 时的响应值，则弛豫特性可用式(3－1)表示：

$$X_\infty - X_t = \Delta X_t = X_\infty e^{-t/\tau} \qquad (3-1)$$

式中 τ 是一个具有时间量纲的参数，称为弛豫时间。当 $t=\tau$ 时，则 $\Delta X_t = X_\infty/e$，则弛豫时间为 ΔX_t 达到平衡响应值的 $1/e$ 时所需的时间。

从式(3－1)可知，对于某一观测时间 t，若过程的弛豫时间 τ 较小，则 ΔX_t 较小，即系统距离平衡态值较接近。反之，若弛豫时间 τ 很大，则 ΔX_t 较大，说明系统远未达到最终的平衡态。因此，对于某一种材料，在一定的外场和温度下，从一种平衡态过渡到另一种平衡态的快慢取决于弛豫时间 τ。

实际上，所有高聚物的弛豫时间都不是一个单一的数值，由于其含有大小不同的运动单元，各种运动单元的弛豫时间的长短各不相同，相差很大。可从与小分子相似的弛豫时间起一直到几个月、几年。对于大尺度链段分子运动的弛豫时间可以认为是连续分布的，因此有“弛豫时间谱”的概念。

温度对高聚物的分子运动有着重要的影响。一方面可以提高

各运动单元的热运动能；另一方面由于热膨胀，分子间的距离增加，即高聚物内的空隙体积(称为自由体积)增加，这就提供了各种运动单元活动的空间，因而有利于分子运动。

对于高聚物中的许多种弛豫过程，特别是那些由于侧基运动或主链局部运动直至产生流动所需要的链段运动所引起的弛豫过程，弛豫时间与温度符合如下关系式：

$$\tau = \tau_0 e^{\Delta E/RT} \tag{3-2}$$

式中 τ_0 是一个常数，R 是气体常数，T 是绝对温度，ΔE 是运动单元进行某种方式运动所需的活化能。当温度升高时，τ 减小，弛豫过程加快，即可以在较短的时间内观察到弛豫过程；反之，当温度下降时，τ 增加，则需要较长的时间才能观察到弛豫过程。产生高弹性的大尺度链段运动的弛豫特性是不精确地符合上式的关系，活化能不是常数而随温度改变，而且必须考虑弛豫时间分布。

3.2.2 非晶态高聚物的三种力学状态和两个转变温度

对一定尺寸非晶态高聚物试样施以恒定的力，在等速升温过程中测量试样的形变随温度的变化，就可以得到图 3－2 所示的曲线，称为温度－形变曲线。该曲线表明，随着温度变化，高聚物的力学性质发生明显的改变，呈现为三种状态。当温度较低时，试样呈刚性固体，在外力作用下只发生很小的形变，这种力学状态称为玻璃态。当温度升高到某一定区域后，试样的形变明显地增加，并在随后的温度区间温度增加时形变的变化很小，呈现为平台区。这是高聚物特有的一种力学状态，受到较小的力就可以发生很大的形变(100% ~ 1000%)，而且当去掉外力后，形变可以恢复为零，故称为高弹态。玻璃态与高弹态之间的转变，称为玻璃化转变，所

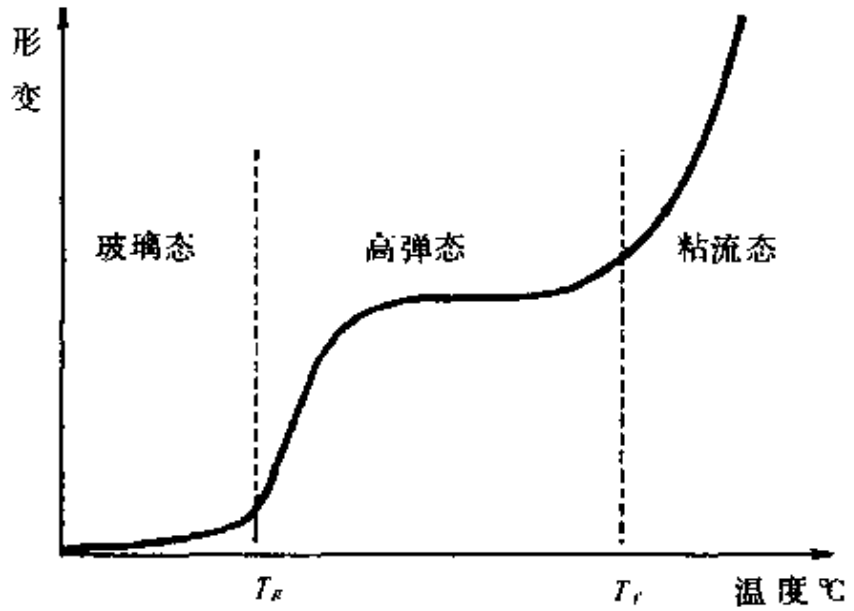


图 3－2　非晶态高聚物的温度－形变曲线

对应转变温度则称为玻璃化转变温度，通常用 T_g 表示。温度再进一步升高，则形变又急剧增大。这时链段的运动使整个分子链的重心发生位移，产生不可逆形变，高聚物呈现为粘性液体状，故称为粘流态。高弹态与粘流态之间的转变温度程为流动温度，用 T_f 表示。

需要指出的是，从相态角度来看，玻璃态、高弹态和粘流态均属液相，即分子间的相互排列均是无序的。它们之间的差别主要是变形能力的不同，即模量不同，因此称为力学状态。从分子运动角度来看，三种状态只不过是分子(链段)运动能力的不同。因此，玻璃态与高弹态或高弹态与粘流态之间的转变均不是热力学的相变，当然 T_g 和 T_f 也不是相转变温度。

3.2.3 玻璃化转变和玻璃化转变温度

如上所述，非晶态高聚物的玻璃化转变是指玻璃态和高弹态之间的转变。对于晶态高聚物来说，由于不可能形成100%的结晶，故其非晶区中也同样存在这种转变。在晶态高聚物中，由于晶区的存在对其中非晶部分的分子运动有明显的影响，情况比较复杂。这里我们主要介绍非晶态高聚物的玻璃化转变。

对于具有足够大相对分子质量的高聚物，在温度高于其玻璃化转变温度 T_g 时是橡胶，具有高弹性，而在低于 T_g 时则变成了坚硬的固体——塑料。平时我们所说的所谓塑料和橡胶就是按它们的玻璃化转变温度是在室温以上还是在室温以下而言的。T_g 在室温以下的是橡胶，T_g 在室温以上的是塑料。因此从工艺角度来看，玻璃化转变温度 T_g 是非晶态热塑性塑料（如聚苯乙烯、有机玻璃等）使用温度的上限，是橡胶（如天然橡胶、丁苯橡胶等）使用温度的下限。T_g 是高聚物的特征温度之一，可以作为表征高聚物使用性能的指标。

在只有几度范围的转变温度区间前后，模量将改变3~4个数量级，使材料从坚硬的固体，突然变成柔软的弹性体。高聚物的许多物理性质，如体积（比容）、热力学性质（比热、焓等）和电磁性质（介电系数和介电损耗、核磁共振谱线宽度等）都发生明显的变化。考察这些性质在玻璃化转变区域的变化有助于我们对玻璃化转变本质的了解，也为我们提供了高聚物玻璃化转变温度的各种测量方法。

玻璃化转变温度虽然是高聚物的应用上和理论上的一个重要参数，它应该只取决于高聚物的化学结构，但实际上随着高聚物的

物理状态(如结晶、取向、热处理等)、环境变化、共混以及测量方法等不同而改变。不像小分子的相态转变(如沸点和熔点),在一定的条件下是固定的数值。这种现象可以从高聚物分子运动的特点和高聚物结构的复杂性角度来理解。

从分子运动的角度看,在 T_g 以上的温度,允许链上有 20～50 个相邻键内旋转的协同运动;而在 T_g 以下,这种协同运动被冻结,即其弛豫时间要比实验观察的时间尺度大很多,这时高聚物就进入玻璃态。在 T_g 以上的这种链段的协同运动也是较为缓慢的,是实验观察的时间尺度量级。一般说来,高聚物的玻璃态不是处于平衡态。当把高聚物从高弹态冷却到玻璃态时,尽管冷却的速度非常慢,分子链不可能很快地排列到最低的平衡态。特别是温度低了,分子运动减少,要达到真正的平衡态需要很长的时间,甚至永远达不到。这种现象在用膨胀计法测量高聚物的 T_g 时最为明显(图 3－3)。用不同的降温速率,得出不同的 T_g 值,即使降温更慢,仍然达不到理想的平衡线,它继续

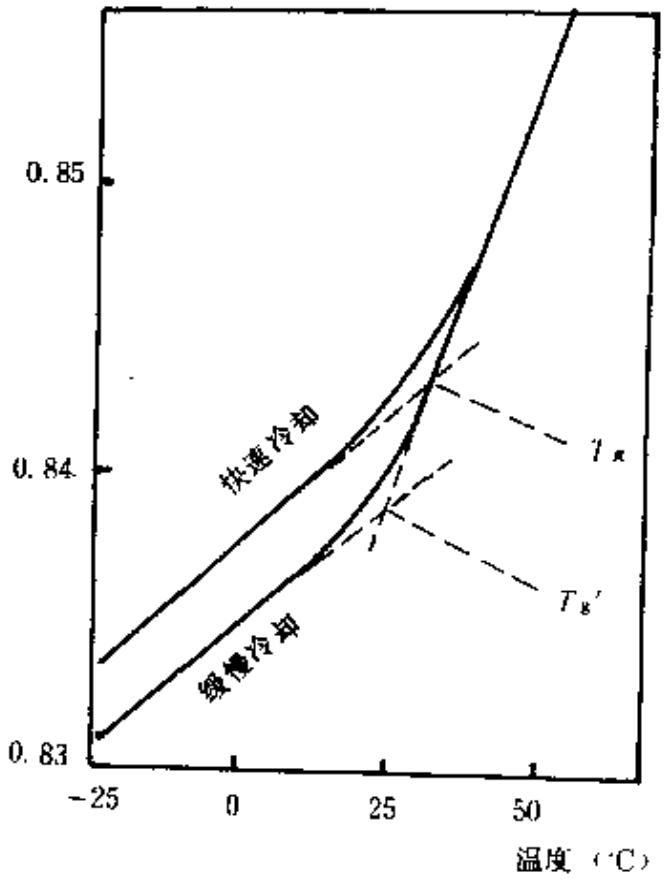


图 3－3　聚醋酸乙烯酯的比容随温度的变化

随时间而变化。所以在通常的测试条件下，必然要受到高聚物本身的状态以及升温或降温速率的影响，使得 T_g 不是一个固定的数值。

另一方面，还需要考虑到高聚物结构的复杂性。在一条分子链中，链单元未必完全相同，可能有不同的结构、构型和构象。链单元与链单元之间的范德华力相互作用，还包括偶极、氢键的作用等，另外还存在不同形式的缠结。因此，可以认为高聚物是一个复杂的、具有多种实际结构形式的整体。由此不难理解，一个并非达到平衡态的高聚物试样，由于不同来源、不同环境、不同历史会有不同的内在结构，因而也会有不同的玻璃化转变行为。

3.2.4 玻璃态

我们日常应用的许多硬质塑料产品，在使用条件下大都处于玻璃态。一般认为在玻璃态下，由于温度较低，分子运动的能量很低，不足以克服主链上 20～50 个 C—C 键的协同内旋转位垒，因此链段处于被冻结状态。只有那些较小的运动单元，如侧基、支链和很短的链段能够运动。因此处于玻璃态的高聚物的弹性模量很高，在受力下形变很小。形变与外加力的大小成正比，当外力除去后形变能立即恢复，即具有虎克弹性行为。材料的宏观力学行为表现为质硬而脆，类似于玻璃，故称为玻璃态。

处于玻璃态的高聚物，虽然整条分子链和链段的运动被冻结，但是许多小尺寸的运动单元仍然在进行热运动。由于激发这些运动所需的活化能较低，可以在较低的温度下被激发。当然，在更低的温度下它们的运动也会被冻结，随着温度的升降也将经历从冻结到激发或相反的过程，引起高聚物某些性能的变化。在精心制

作的比容—温度曲线上可以观察到膨胀系数有几个微小的不连续转变。在力学性质的温度谱和介电性质的温度谱上可以出现多个比较明显的内耗吸收峰。图 3－4 为典型的高聚物力学性质温度谱。

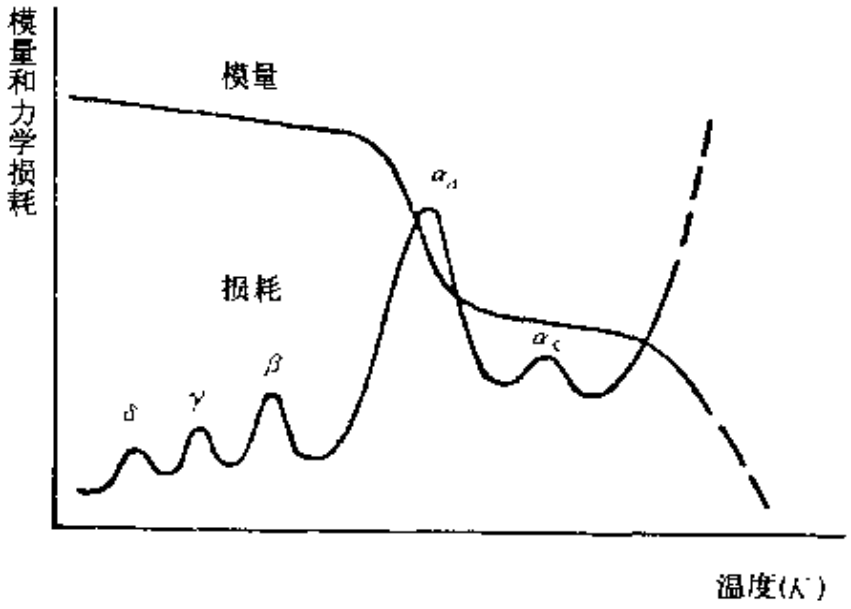


图 3－4　高聚物的典型力学性质温度谱

为了方便起见，习惯上把包括玻璃化转变在内的多个内耗峰用符号来标记。通常把在最高温度下出现的内耗峰(即玻璃化转变)记作 α 弛豫，其后出现的内耗峰按温度由高到低依次记作 β，γ，δ 弛豫。低于玻璃化转变的弛豫通称为次级弛豫。不同高聚物的次级弛豫过程的数目和发生这些次级弛豫的温度范围各不相同，与高分子链的结构有关。如果高聚物是部分结晶的，在高于玻璃化转变温度处还可以出现结晶高聚物的非晶区分子链的 α_c 弛豫(图 3－4)。

3.2.5 高弹态

高弹态是高聚物特有的基于链段运动的一种力学状态，高聚物在高弹态表现出高弹性是高聚物区别于其他材料的一个突出的力学特性。高弹性是高聚物材料中一种十分可贵的性能，有着重要的使用价值。典型的代表是各种橡胶，因为其 T_g 一般在 $-60℃$ ~ $-120℃$ 之间，所以在通常使用的条件下均呈高弹态。由于实际使用的橡胶材料是经过硫化形成轻微的化学交联网络，形变时不发生分子间的滑移，故具有典型的橡皮特性。高弹性具有如下特征：

(1) 可以发生很大的弹性形变，在拉力作用下最高可达1000%，即拉长10倍之多。当除去外力后，形变可以恢复。而一般金属材料的弹性形变不超过1%。

(2) 弹性模量小，高弹模量约为 $10^5 N/m^2$，而一般金属的弹性模量可达 10^{10} ~ $10^{12} N/m^2$。

(3) 高聚物发生高弹形变时，弹性模量与温度成正比，即温度升高，弹性恢复力增高。而金属等普通固体材料的弹性模量随温度升高而下降。

(4) 在快速拉伸时，橡胶自身的温度上升(放热)；反之，压缩时橡胶自身的温度降低(吸热)。而金属材料则相反，而且热效应极小。

(5) 高弹形变有弛豫特性，即在恒定外力下高弹形变的发展需要一定的时间，除去外力时形变的回复亦然。如果是未交联的线性高聚物，在高弹形变时还常常伴随不可逆流动，作用力持续时间越长，不可逆形变越显著。

高聚物的高弹形变主要是由于单键的协同内旋转导致的链段运动所产生的构象变化。分子链越卷曲，说明可采取的构象数目越多，体系的熵越大；反之，链越伸直，可采取的构象数目越少，体系的熵也小。在外力作用下，高聚物的分子链由原来的卷曲状态变为伸展状态，熵值由大变小，因此形变后的状态是不稳定的，当外力除去后就会自动地回复到原来的状态，表现出高弹性，所以高聚物的高弹性实质上是一种熵弹性，它不同于金属材料由于内能变化而引起的能量弹性——普弹性。

3.2.6 粘流态

当温度超过流动温度 T_f 时，线性高聚物就产生显著的粘性流动，形变随时间发展，而且不可逆，高聚物由高弹态转变为粘流态。高聚物的流动行为是高聚物分子运动的表现，反映了高聚物的组成、结构、相对分子质量及其分布等结构特点。线性高聚物在一定温度条件下具有流动性，正是高聚物加工成型的依据。高聚物的加工成型，除了有机玻璃板材的真空成型在玻璃态进行外，几乎都是在粘流态进行，特别是热塑性塑料加工，如滚压、挤出、吹塑、注射、浇注以及合成纤维材料的纺丝等加工成型过程。粘流态是高聚物的一个重要的，也是一个方便的成型状态。

流动是整个分子链质量中心的移动。对于小分子液体来说，流动是通过整个分子相互间的移动或"跳跃"来完成的。那么高分子链以什么方式移动呢？早在 20 世纪 40 年代，从直链烷烃的熔体流动就已知道，随着相对分子质量的增大，起初活化能增加，当相对分子质量大到一定程度以后，流动活化能就不再依赖于相对分子质量了。如果流动是整个分子链的运动，那么相对分子质量

越大，活化能也将越大。以上事实说明高聚物的熔体流动是高分子链分段进行的，也可以说是链段运动的结果，这样的移动就好像蛇的爬行一样，所以也称为蛇行。

高聚物熔体在流动时所表现出来的力学行为也与小分子液体的不同。小分子液体流动时，流速越大，受到的阻力也越大，剪切应力 σ 与剪切速率 $d\gamma/dt=\gamma$ 成正比。

$$\sigma=\eta(d\gamma/dt)=\eta\gamma \qquad (3-3)$$

式(3-3)称为牛顿流体公式，比例常数称为粘度。粘度不随剪切应力和剪切速率的大小而改变，始终保持常数的流体，通称为牛顿流体，小分子液体属于这一类。

但包括高聚物熔体以及高聚物浓溶液、分散体系在内的许多液体并不完全服从牛顿流动定率。这类液体通称为非牛顿流体，其中流变行为与时间无关的有塑性流体、假塑性流体和胀塑性流体，它们的流动曲线如图 3-5

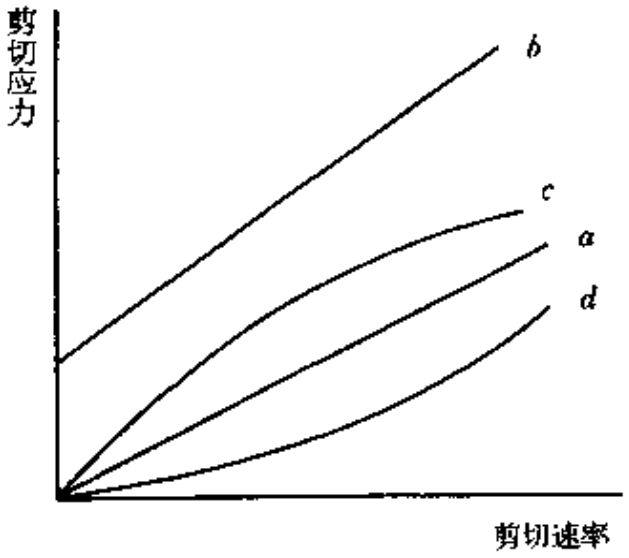


图 3-5 各种类型流体的流动曲线
a 为牛顿流体 b 为塑性流体宾汉流体
c 为假塑性流体 d 为胀塑性流体

大多数高聚物熔体和浓溶液属假塑性流体，其粘度随剪切速率的增加而减小，即所谓剪切变稀。这是由于当切变速率较大时，在切应力作用下大分子构象发生变化，长链分子偏离平衡构象而沿流动方向取向，也可能使高聚物解缠而分子链彼此分离。结果使大分子间的

相对运动更加容易，因此表观切粘度随切变速率的增加而下降。

高聚物熔体在切应力的作用下不但表现出粘性流动，产生不可逆形变，而且表现出一定的弹性行为，即高聚物在流动过程中所发生的形变中有一部分是可恢复的。这是由于高聚物的流动是各链段分段运动的总结果，在外力作用下，高分子链不可避免地要沿外力的方向有所伸展，在外力消失后，高分子链又会卷曲起来，因而整体形变要恢复一部分。这种高弹形变的恢复过程也是一个弛豫过程，恢复的快慢既与高分子链本身的柔顺性有关，也与高聚物所处的温度有关。在加工成型过程中的弹性形变及其随后的弛豫对制品的外观、尺寸的稳定性以及冻结的"内应力"等有密切的关系。

3.3 非晶态高聚物的网络结构——高分子链的缠结

3.3.1 拓扑缠结

缠结是指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与限制，因而对高聚物的性能产生重要的影响。根据缠结点的结构，可分为拓扑缠结和凝聚缠结两种类型。

拓扑缠结是指高分子链相互穿越、勾缠，链之间不能横穿移动（图 3－6）。这种缠结点在分子链上的线性密度是很低的，其平均间隔在 100～300 个单体单元之间，而且缠结点密度的温度依赖性很小，对处于高弹态和粘流态温度下的高聚物性质有重要的影响。拓扑缠结效应对于任何长链高分子都存在，只有当相对分子质量

低到几万以下时，这种链间缠结不能发生。因此，这种缠结是长链高分子间特有的拓扑本质的相互作用。

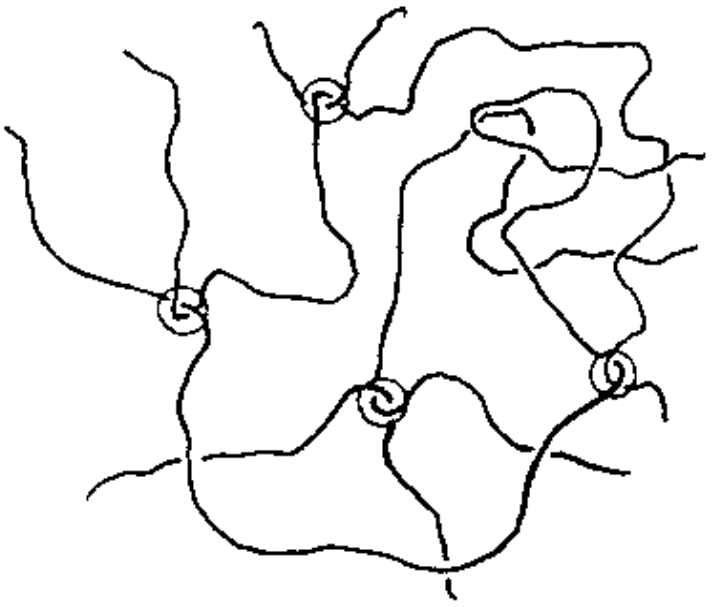


图 3－6　高分子链的拓扑缠结示意图

目前尚没有关于分子链拓扑缠结的直接微观结构观察，但其对高聚物熔体的流变行为和力学性质的影响却十分显著，可以归纳如下：

（1）硫化橡胶的模量大于化学交联点的贡献，说明还有缠结网络的贡献。

（2）熔体在零切变速率下的粘度对相对分子质量有明显的依赖性。早在 20 世纪 40 年代就已经知道这样的实验事实，即相对分子质量小的时候粘度正比于相对分子质量的一次方，而在通常感兴趣的相对分子质量范围内（几万以上）粘度与相对分子质量的 3.4 次方成正比，即

$$\begin{aligned} \eta_0 &\propto M \qquad (M < M_c) \\ \eta_0 &\propto M^{3.4} \quad (M \geqslant M_c) \end{aligned} \tag{3-4}$$

式中 M_c 称为临界缠结相对分子质量。即当 M 小于 M_c 时，可以认为这时分子链之间没有缠结。当有了缠结以后，相互穿透的无规线团已经形成交联网络，这时粘度 η_0 与相对分子质量的 3.4 次方成正比。一般缠结点间的相对分子质量约为一两万。

（3）高聚物熔体在较高的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，使缠结点密度降低。

上述实验事实客观上证明了拓扑缠结的存在，但对高分子拓扑缠结的微观图像的观察和分子动力学模拟仍需有新的突破。

3.3.2 凝聚缠结

如前所述，在非晶态高聚物中不存在较大尺度的结构有序，但并不排除在很小尺度范围内(1～2nm)存在局部链单元间的平行排列。近年来，钱人元在大量实验的基础上，提出了高分子链凝聚缠结的概念以别于通常所说的分子链拓扑缠结。

凝聚缠结是局部相邻分子链间的向列相互作用，使局部链段接近平行堆砌，形成物理交联点(图 3－7)。这种链缠结的局部尺度很小，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，而这种凝聚缠结点在分子链上的密度要比拓扑缠结点的密度大得多(两个缠结点间估计约有几十个单体单元)。凝聚缠结的生成是由于链段间的范德华力的各向异性，包括链上双键和芳环电子云的相互作用。其缠结的相互作用能是很小的，很容易形成和解开，因此这种缠结点的密度有很大的温度依赖性，其强度和数目与试样的热历史有密切的关系。这种不同尺度、不同强度的凝



图 3－7 高分子链凝聚缠结示意图

聚缠结点形成物理交联网络，从而对高聚物在 T_g 和 T_g 温度以下的多种物理性能产生重要的影响

用凝聚缠结的概念可以解释非晶态高聚物的物理老化现象以及 T_g 转变的 DSC 曲线上的吸热峰、非晶态高聚物在 T_g 温度以下单轴拉伸时出现的应力峰等

3.3.3 物理老化

在 20 世纪 70 年代初期，人们发现很多种玻璃态高分子材料在长期存放过程中，其性能会发生很大变化，如冲击强度和断裂伸长大幅度降低，材料由延性转变为脆性等，而在此过程中材料的化学结构、成分及结晶度等都没有发生变化。而且这些性能的变化可以通过对材料的再处理而得到恢复，故是一种可逆过程。为了区别于引起化学结构和性质不可逆变化的化学和生物老化，故称为物理老化

物理老化现象的根源是高聚物处于热力学非平衡态的表现。当高分子材料从熔融态或高弹态淬火到玻璃态时，其在高温态时的分子链结构和分子链间的凝聚态结构被冻结，因此体系处于热力学非平衡态，在其玻璃化转变温度（T_g）以下存放过程中会逐渐向稳定的平衡态转变，导致体系的密度、焓和熵的变化，并使高分子材料的物理性能发生变化。物理老化是玻璃态高聚物通过链段的微布郎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，因此与温度有关。在可观察的时标内，它发生在高聚物的玻璃化转变温度（T_g）和次级转变温度（T_β）之间，所以在研究工作中又常称为低于 T_g 温度热处理（sub－T_g anncaling）。

示差扫描量热（DSC）升温测量表明，当高聚物从熔融态或高

弹态淬火到玻璃态后，其热焓在 T_g 附近有阶跃式的突变　但如果将淬火的玻璃态试样在低于 T_g 温度进行热处理后，则在 T_g 附近出现一个吸热峰　热处理的时间越长，温度越高，则吸热峰越强，并移向高温　图 3－8 为熔融淬火的聚对苯二甲酸乙二酯(PET)膜(MQ)以及其后分别在 40℃ 热处理 192h(AN40)，50℃ 热处理96h(AN50)和60℃ 热处理48h(AN60)的试样的升温DSC曲

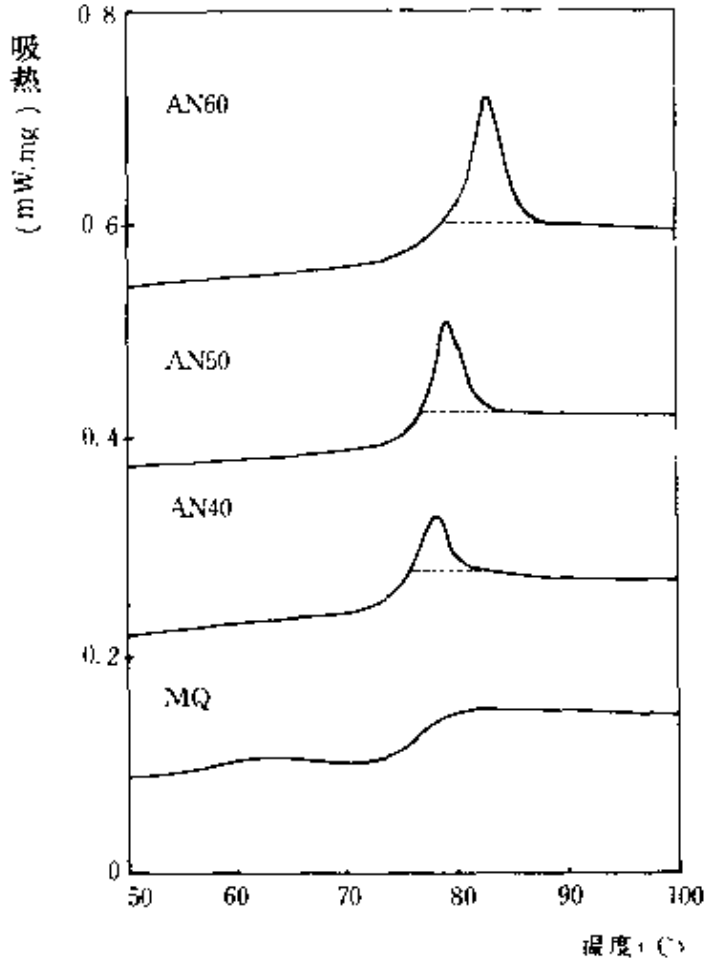


图 3－8　熔融淬火以及其后经不同温度热处理 PET 膜的升温 DSC 曲线

线。这DSC曲线实际上包含两种吸热过程，一种是阶跃式的吸热曲线，其对温度扫描是可逆的；另一种是表现为吸热峰的钟形曲线，类似于一级相变，在温度扫描速率下是不可逆的。这种现象已被近来发展起来的调制DSC仪器测量所证实。

一个感兴趣的问题是物理老化试样在产生吸热峰的温度区间，其结构是否也发生了变化。图3－9为用升温红外光谱法测量的上述不同热处理PET试样的反式构象含量和增长速率随温度的变化。由图可知，随着温度升高，PET的高能态反式构象的含量逐渐增加。但是对于淬火的试样这种变化是渐进的，而对于经热处理的试样则在与DSC吸热峰相对应的温度区间反式构象突然增加许多，即有构象突变发生。而且随着热处理的温度升高，构象突变发生在较高的温度区域，增加的幅度也较大，反式构象增长速率曲线形状和DSC曲线相似。

早先，Hagege在研究PET预取向丝的物理老化时，曾把其在DSC曲线上出现的吸热峰解释为液晶态有序(mesomorphic order)结构的熔融。实际上，他所指的液晶态有序，正是我们前面所说的凝聚缠结。当高聚物从熔融态或高弹态淬火到玻璃态时，其分子链间凝聚状态冻结在 T_g 以上的大部分凝聚缠结已被打开的状态，因而是热力学非平衡态，在升温时不需要打开凝聚缠结就能实现高弹态，所以在DSC测量中仅表现为一条阶跃式的吸热曲线。当在 T_g 温度以下进行热处理时，体系在向平衡态转变的同时，一部分分子链间形成新的凝聚缠结点。如果这些凝聚缠结点间的链段长度小于出现高弹形变所需的大约100个键长时，只有当温度升到 T_g 附近分子链的热运动使这些凝聚缠结点打开后，向高弹态转变的分子链协同内旋转才能实现。这种凝聚缠结的解开犹如

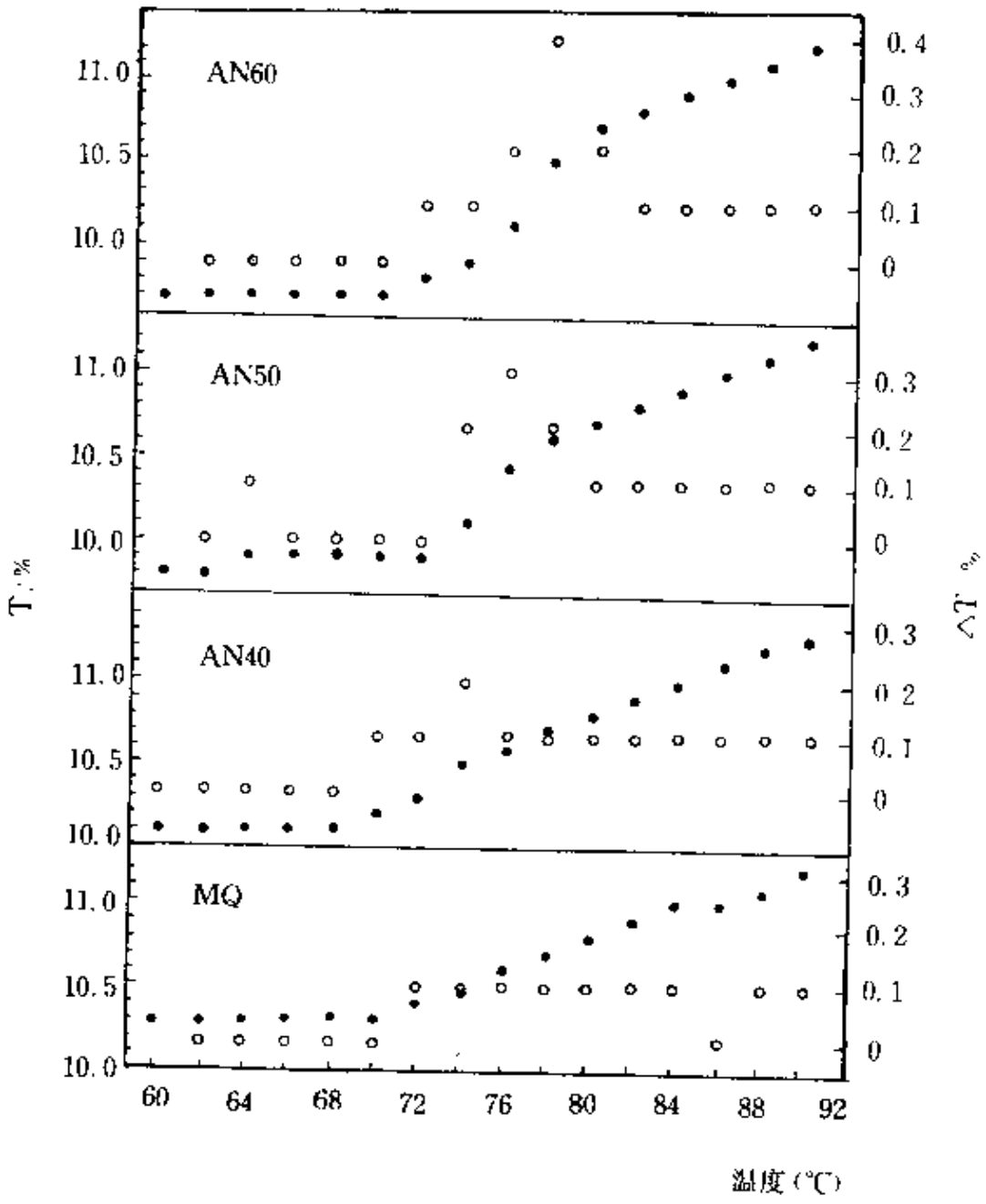


图 3－9　不同热历史 PET 膜的反式构象含量和增长速率随温度的变化(2℃间隔)　●为反式构象含量;○为反式构象增长速率

熔融的一级相变，产生 DSC 的吸热峰。同时分子链的构象发生突变，达到新的构象平衡态。凝聚缠结点的数目和强度与热处理的温度和时间有关。热处理的温度越高，时间越长，形成凝聚缠结点的强度就越强，数目也越多，因而使这些凝聚缠结点解开所需要的能量就越大。在 DSC 测量中，所产生的吸热峰则移向高温，并且强度增大。

3.3.4 玻璃态高聚物单轴拉伸过程中的屈服应力峰

很多种非晶态高聚物在玻璃态单轴拉伸过程中，在测量的工程应力—应变曲线上会出现屈服应力峰。实验表明，低于 T_g 温度热处理会使屈服应力峰增强，而且随着热处理的温度升高或时间增长，应力屈服峰变得高而尖锐。这个现象可以解释为，处于高弹态或玻璃态的高聚物在单轴拉伸时出现的屈服应力峰是来源于在变形过程中凝聚缠结点的解开，导致应力软化。对于玻璃态高聚物，凝聚缠结的存在将会使其不可能实现高弹形变。当在应力屈服时，使凝聚缠结点解开后，才会发生高弹态形变。文献上称其为强迫高弹态(forced rubbery state)。当高聚物从高弹态淬火到玻璃态时，其分子间的凝聚缠结状态冻结在 T_g 以上的状态，在快速冷却过程中来不及形成新的缠结点。随着物理老化的进行，分子链间生成更多更强的凝聚缠结点，使这些缠结点解开所需要的能量也就越大，因而老化后，材料的屈服应力值升高。

下面的实验进一步证实了上述观点。图 3－10 显示了经 65℃热处理 40h 的非晶 PET 膜拉伸屈服后，再经不同物理老化处理后的应力－应变行为。试样第一次拉伸的应力－应变曲线出现明显的应力高峰，屈服后的试样未经热处理再次拉伸时，其应力－

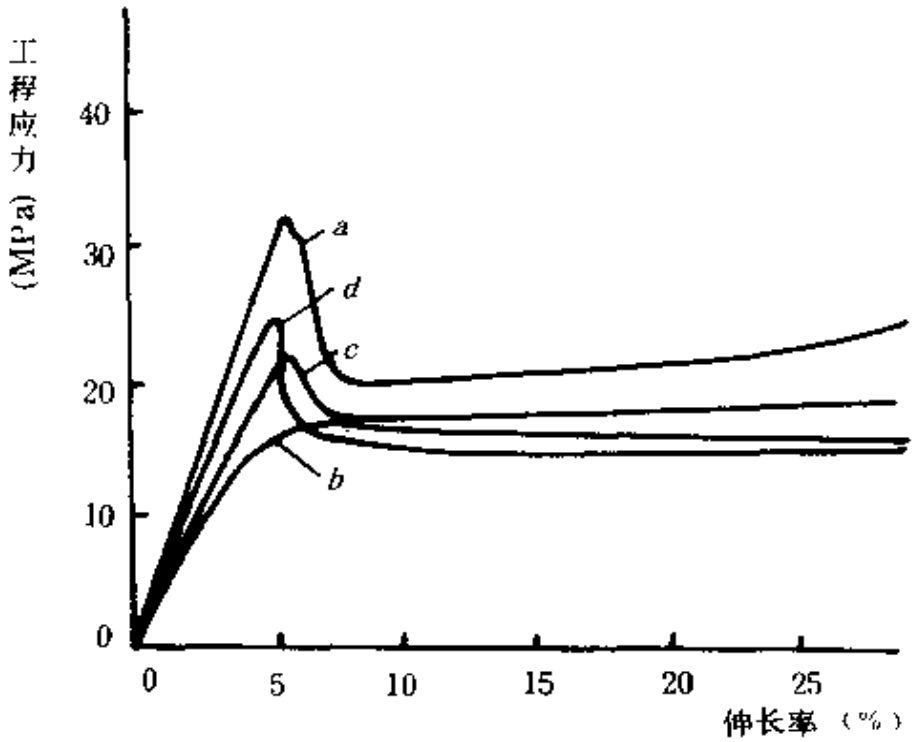


图 3－10　具有不同热和拉伸历史的
非晶 PET 膜的应力－应变行为

a 在 65℃ 热处理 40h；　*b* 拉伸过屈服点后；
c 屈服后再经 65℃ 热处理 8h；　*d* 屈服后再经 65℃ 热处理 24h

应变曲线上已无明显的应力屈服峰，呈现应力平台。如将屈服后的试样在第二次拉伸前经不同的物理老化处理，则应力－应变曲线上又重新出现了应力高峰，随老化的时间增加，应力屈服峰和屈服应力值增大，相应的 DSC 结果见图 3－11。与应力－应变曲线相对应，试样在第一次拉伸前 DSC 曲线有一个明显的吸热峰，拉伸屈服后吸热峰消失，屈服后的试样再经物理老化处理后，吸热峰又再现，且随着热处理时间的增长而增大。DSC 曲线的变化反映

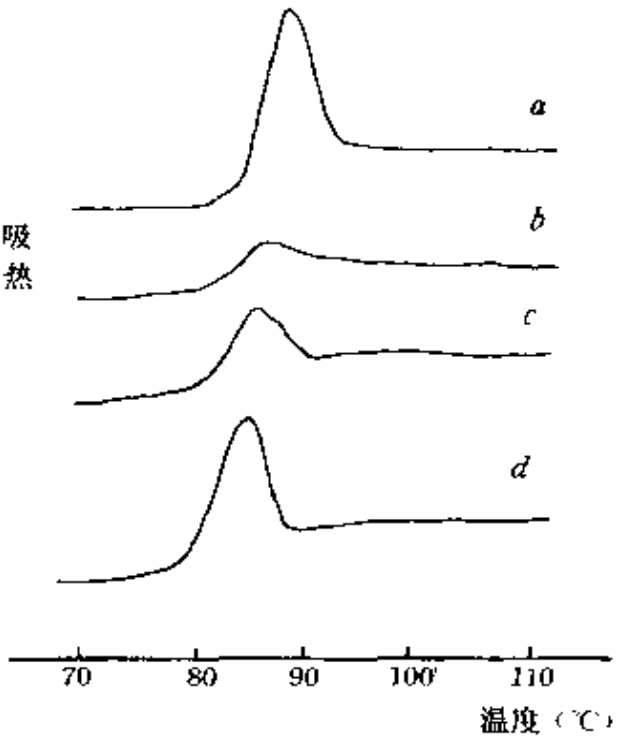


图 3－11　具有不同热和拉伸历史的非晶 PET 膜的升温 DSC 曲线

a、*b*、*c*、*d* 说明与图 3－10 相同

子体系屈服过程中分子链间凝聚缠结点形成和解开的信息．屈服的试样，由于凝聚缠结点已经解开，故 DSC 曲线上只呈现一条升温阶跃式曲线，再次拉伸时已无明显的应力屈服峰．在低于 T_g 温度下热处理后，分子链间又形成了新的凝聚缠结点，故 DSC 曲线上又出现吸热峰，而且在第二次拉伸时又重新出现屈服应力峰．

高相对分子质量的橡胶在室温下（远高于其 T_g 温度）单轴拉伸也会产生屈服应力峰．近来研究表明，当把 M_η $=6.6\times10^5$（$T_g=160$K）的顺—1,4—聚丁二烯生胶于室温下在不良溶剂（HCl_3：EtOH（体积比为 1∶1）中浸泡 1～1.5h 后，再在室温下单轴拉伸时，则屈服应力峰会完全消失，而且初始模量降低（图 3－12）．显然，这是由于溶剂溶涨使其凝聚缠结点解开的结果．

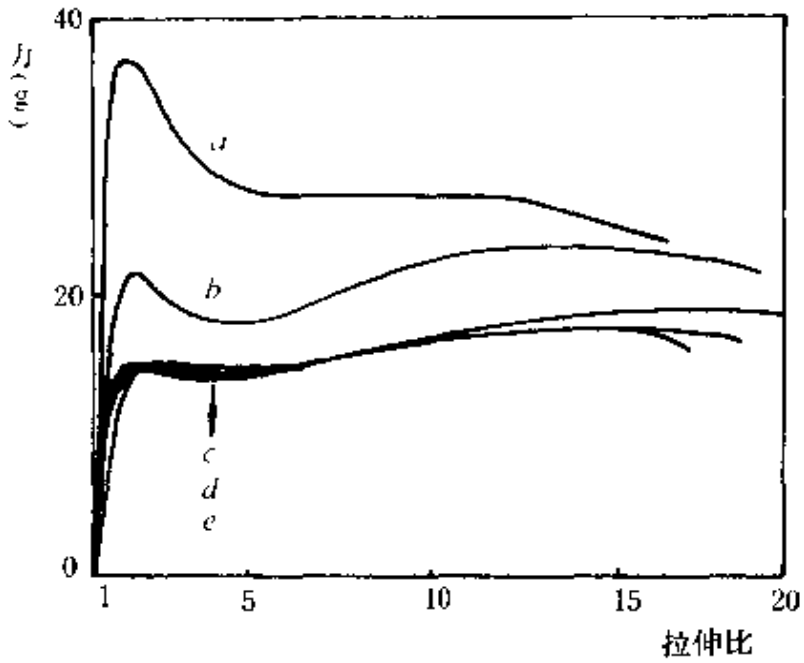


图 3－12　聚丁二烯生胶在 $CHCl_3$：EtOH(体积比 1：1)中溶涨不同时间后拉伸的负荷－伸长曲线

a、b、c、d、e 溶涨时间分别为 0h、0.5h、1h、1.5h、2h

3.4　无序中的有序——非晶态高聚物的取向

3.4.1　高聚物的取向现象和本质

高分子长链具有明显的几何不对称性，而且沿着分子链方向是由共价键结合的，但在垂直于分子链方向是键间范德华凝聚力，这是高聚物分子链具有各向异性的原因。在没有取向的材料中，所有分子链是任意无规则地排列着，因而呈现出各向同性。在外加力场作用下，分子链倾向于沿着力场方向排列，材料在力学、光学、声速传播以及导热性质等方面均呈现出各向异性，这种现象即

称为取向。由于取向的结果，使得高分子材料沿取向方向上的抗张强度和挠曲疲劳强度明显地提高，其他如冲击强度和断裂伸长率等也相应发生变化。拉伸取向是合成纤维和薄膜加工过程中的一个很重要环节。

由于高聚物分子运动的复杂性，非晶态高聚物的取向大体可分为整个分子链的取向和链段以下小运动单元的取向。后者链段的局部取向是通过绕链上单键的内旋转运动来完成，这种取向过程在 T_g 温度附近即可进行。整个分子链的取向需要高分子链各链段的分段运动才能实现，因此只有在较高温度下才能进行。

取向过程是链段运动的过程，必须克服高聚物内部的粘滞阻力，因而完成取向过程需要一定的时间。不同尺度运动单元的取向过程有很大的速度差别。在外力作用下，将首先发生局部链段的取向，然后才是链段和整个分子链的取向。

取向过程是一种分子的有序化过程，而热运动会使分子趋向紊乱无序，即所谓解取向过程。在热力学上，后一个过程是自发过程，而取向过程则必须依靠外力场的帮助才能实现。而且即使在外力作用时解取向过程也总是发生着。一般来说，取向过程快的，解取向速度也快，所以解取向过程中局部链段的解取向比整个分子链的解取向先发生。为了维持取向状态，获得取向材料，必须在拉伸之后把材料迅速淬火到玻璃化转变温度以下，将高分子链段的运动"冻结"起来。

3.4.2 非晶态高聚物的分子链高度取向局部链段无规取向态

当非晶态高聚物在 T_g 温度以上 20℃～30℃ 的高弹态以较低的速率单轴拉伸数倍以上时，其分子链整体和链段都会沿拉伸方

向取向。但是由于整个分子链的弛豫要比局部链段的慢得多，弛豫时间相差几个数量级，因此在拉伸期间局部链段的取向有可能完全弛豫掉，而分子链的取向仍然保持。当这种状态的试样被快速淬火到 T_g 温度以下时，由于分子链的运动被冻结，就可以得到分子链高度取向、局部链段几乎完全无规的取向态(GOLR)的非晶高聚物。

那么，非晶态高聚物在什么实验条件下才能实现 GOLR 态呢？首先，拉伸温度必须选择在高聚物的玻璃化转变温度之上 20℃～30℃ 范围内。如果这高聚物能结晶，拉伸温度不能过高，否则高聚物将在拉伸过程中发生结晶。其次，需要选择合适的拉伸速率、拉伸比以及其后的淬火速率。GOLR 态的生成是二种速率过程的平衡，即由拉伸速率支配的取向速率，由温度支配的弛豫速率以及对温度有很大依赖性的结晶速率。在拉伸的温度下，局部链段的弛豫速率可能在秒的数量级或更短，取决于在分子运动中所涉及的局部链段的长度；而整个分子链的弛豫时间大约在分的数量级或更长。因此，只要选择适当的拉伸条件，实现 GOLR 态并不是很困难的。

处于 GOLR 态的高聚物具有哪些特殊的性质呢？可以从两方面进行考虑。首先，与分子链的局部链段小尺度取向有关的性质表现为各向同性。例如，重均相对分子质量 $M_w = 1.3 \times 10^4$ 的非晶 PET 膜在 105℃（$T_g = 76$℃）以 400%～600%/min 拉伸至 3.5 倍，其后在空气中淬火，可以得到 GOLR 态的试样。这种试样的双折射值极小（$\Delta n = 1 \times 10^{-4}$），红外二向色性也很小，其广角 X 射线衍射图呈现为通常未取向试样所特有的强度均匀的衍射环。其在声速和超声速测量中，也表现出几乎各向同性的传播速度。

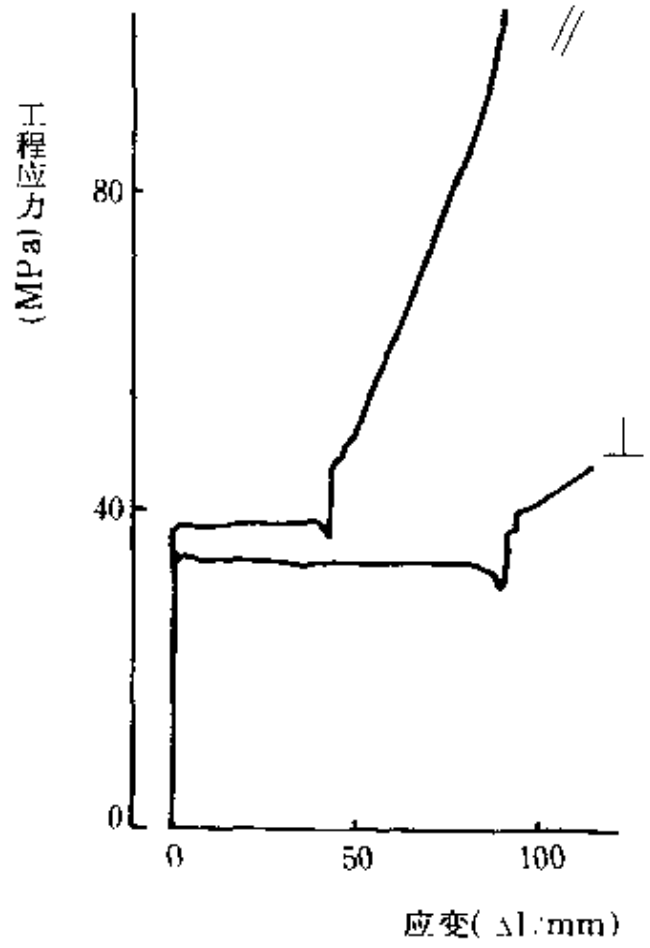


图 3－13 GOLR 态 PET 膜沿取向方向和垂直于取向方向拉伸的应力－应变曲线

另一方面，与分子链大尺度取向有关的性质表现为各向异性。最明显的特征是当把处于 GOLR 态的试样加热到 T_g 温度以上时，试样发生大的弹性恢复，如上述 PET 试样在其 T_g 以上大约 20℃ 的温度下热处理，弹性恢复可达 75%。GOLR 态试样在应力应变行为上也表现为各向异性。图 3－13 为上述 PET 试样在 30℃ 以 50%/min 的速率沿两个不同方向拉伸时的应力－应变曲线。与沿取向方向拉伸相比，在垂直于取向方向拉伸时表现出较

高的成颈拉伸比和较低的拉伸强度。此外，GOLR 态试样在热导和微波介电性质上也表现为各向异性。

3.5 结束语

高聚物的非晶态向我们展示了一个丰富多彩的无序世界。大分子链通过其特有的运动方式和链间的相互作用，使得非晶态高聚物显示出诸多的宝贵特性。在这个奥秘的世界中不懈地探索，必将开出更加瑰丽的奇葩。

[沈德言]

4 高分子晶态

结晶性高分子处于固态时，可表现出不同尺度上的有序性：从 10^{-10}m 量级的晶格中相邻分子链间距，纳米(nm)、微米(μm)量级的单晶，直到毫米(mm)量级的多晶聚集体。高聚物的许多重要物性都和它的微观结构密切相关，对微观结构的充分认识是理解宏观性质的前提，因此高分子的结晶、结构和形态一直是高分子科学实验研究和理论研究的重要领域。这一领域的研究往往需要多种实验方法的配合。X 射线衍射能给出晶格中分子链堆砌的详细信息，但不能查明微晶在高分子本体中的空间排布。电子显微技术可用来观察晶体的形态及微晶堆砌，但不能测量出诸如结晶度、片晶厚度等参量。这些参量的测量有赖于衍射或热分析技术，它们能直接给出上述参量的遍及整个本体的统计平均值。历史上，高分子结晶、结构和形态领域的许多重要进展都和新的实验方法的应用有关。

高分子结晶、结构和形态领域的研究进展无疑

是高分子科学最辉煌的成就之一。不断积累的知识已经形成高分子结晶学、形态学，高分子的晶体结构和熔融行为也有了系统的论述，但是在一些基本问题上仍然存在重大分歧。例如结晶过程，一种观点认为结晶过程中发生链折叠，片晶生成源于链折叠；另一种观点认为熔体中的高分子链相互缠结，结晶时难以解缠结而发生折叠，结晶过程是一个"凝固"过程。近年来，钱人元提出，结晶之前链折叠已经存在，结晶时仅是链段的横向排列。与此有关的问题是链折叠特征，一种观点认为由溶液结晶时为近邻规则折叠、由熔体结晶时近邻紧凑折叠也占重要部分。另一种观点认为折叠是无规的，既非近邻、更非规则。成核是表面能垒引起还是熵能垒引起，甚至是否需要次级成核也有不同看法。球晶的生成机制也存在争论。这些问题的澄清显然极其困难，需要从独特的角度、巧妙构思研究方法，同时也有赖于研究工具的进步。近年来钱人元等中国学者对高分子单链凝聚态进行了研究，并希望从单链到寡链再到多链和本体的结晶、结构和形态研究能得到有意义的结果。

4.1 高分子结晶

高分子结晶过程的描述借鉴了小分子结晶的一些概念和理论。但由于高分子的长链结构特征，它的结晶与小分子是大不相同的，要复杂得多。而这里只能介绍高分子结晶理论中的一些主要概念。

4.1.1 成核

高分子晶体生长之前有一个成核过程，生成的核引发晶体生

长　图 4－1 表示聚乙烯熔体结晶的偏光显微镜照片，由图可见，结晶并非均匀的固化过程，而是生成一个个球晶，每个球晶由中心向外生长，球晶的中心就是核。

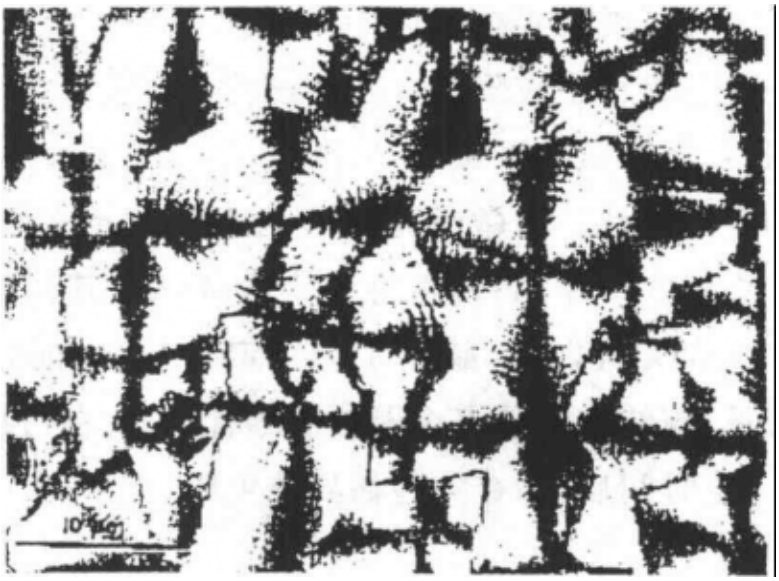


图 4－1　聚乙烯球晶

成核的需要是为了克服表面自由能垒。在晶体内部，原子周围都有相邻原子，并与之发生相互作用，而晶体表面上的原子只在一半空间内有相邻原子和原子间相互作用。因此对晶体表面上的原子来说，结晶时焓的降低(ΔH)不足以补偿熵的损失(ΔS)，晶体表面也就有较高的自由能，称之为表面自由能。考虑表面自由能对结晶的影响，结晶自由能的变化可写成：$\Delta G = \Delta G_c + \sum \gamma A$。其中 $\Delta G_c = \Delta H - T\Delta S$，是不考虑晶体表面效应的自由能变化；$\gamma$ 为晶体表面的比表面自由能(erg/cm^2)，它总是为正值；A 为对应于 γ 的晶体表面积　假设温度 T 低于熔点(T_m)，ΔG_c 为负值，而

$\Sigma\gamma A$ 为正值。如将 ΔG 表示为晶体体积 V 的函数，ΔG 随 V 的变化可直观地表示(图 4-2)。由图可见，式中的表面自由能项对结晶产生了一个正的自由能垒。晶体在长到临界核尺寸之前，自由能是增加的，只当达到临界核尺寸之后，晶体进一步长大时，自由能才降低。也就是说临界核才能引发晶体生长，每一个晶体的生长都需要经过临界核生成阶段。临界核的生成只能靠分子运动引起的密度涨落，即在某些区域，相邻链段由于分子运动随机地产生一个微小的有序区域。这微小晶体可能达到临界核尺寸，更多的情况下小于临界核尺寸，必须等待下一次涨落让其他链段加入进去。在 ΔG 变为负值之后，晶体才会稳定，在此之前核都可能解体。由此可见，核的生成是多么困难。尽管如此，在可结晶的温度范围，等待一定时间后，总有一些临界核生成。

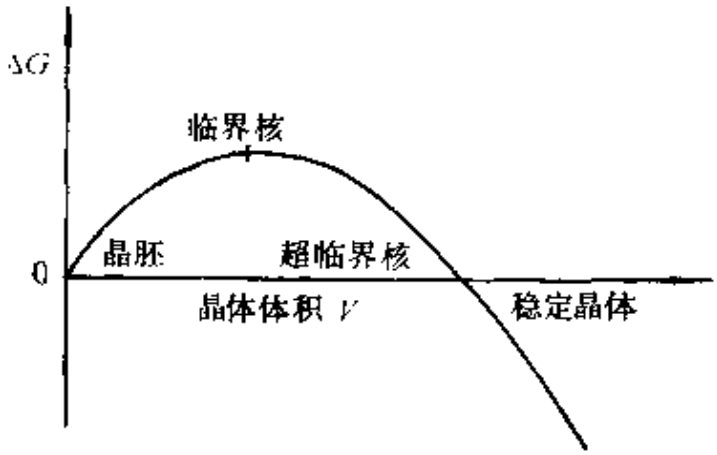


图 4-2　晶体自由能随晶体体积的变化

高分子成核可分为几种类型。高分子结晶的第一步是初级成核，有了初级核，晶体才能得以生长。图 4-3(a)是初级核的示意图，核的尺寸以 a、b、l 表示，l 为链方向。核的规则形状代表了最

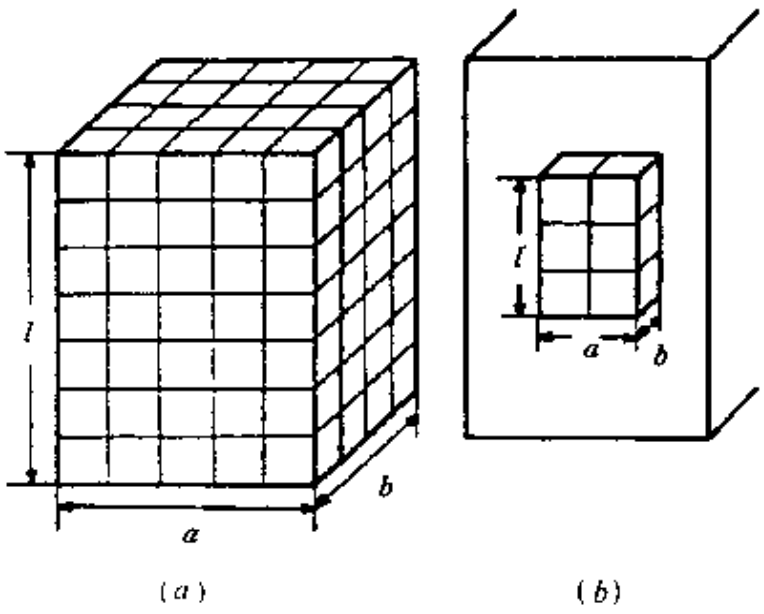


图 4－3　初级核和次级核的示意图

(a) 初级核　(b) 次级核

小自由能的平衡形状，当然实际形成的核未必是规则形状。初级核的形成还可分为均相成核和异相成核等不同的情况。均相成核是由纯净的高分子熔体或溶液中成核，而异相成核是在高分子熔体或溶液中已经存在的固体粒子表面上成核。

先于结晶发生之前，在高分子熔体或溶液中已经存在固体物质，这种固体物质不同于待结晶高分子的晶体，它可以是杂质或是人为加入的成核剂，在这种固体物质表面上的异相成核降低了核的表面自由能，从而提高初级成核的速度。有一些聚合物结晶速度较慢，由于实际应用的需要，常常要加入成核剂来提高初级成核速度，一般只要加入很少量的成核剂(<1%)就能大大提高结晶速度。对一个具体的高分子来说，如何选择成核剂目前还没有成熟的理论来指导，只能通过试验来寻找。F.L.Binsbergen 认为，异相

成核时核的表面自由能降低只是考虑了化学结构的差别引起的原子、分子间相互作用的差别，还应考虑几何结构因素的影响，晶格参数匹配可能进一步降低核的表面自由能。但事实上一个高分子可以有多个有效的成核剂，同一个成核剂也可对不同的高分子都有效，可见晶格参数匹配不是重要因素。

初级成核还有一种成核方式叫自成核。先将聚合物在高过冷度下结晶，得到不完善的晶体；然后缓慢升温，熔融或溶解高分子晶体，当温度不超过平衡熔点或平衡晶体的溶解温度时，便有很少的、非常稳定的小晶体留下来。冷却时，这些小晶体就成为初级核，从而引发结晶，这就叫做自成核。人们将自成核称作非热成核，而将其他初级成核过程称作热成核。在非热成核情况下，晶体在同一时刻开始生长，最后得到的晶体也几乎同一尺寸。留下的小晶体的数量和熔融温度或溶解温度有关，因此高分子的结晶速度也就取决于熔融温度或溶解温度。人们已经用自成核方法对高分子溶液结晶和熔体结晶进行了许多研究。自成核特别适合于低过冷度的结晶研究，避免了困难的初级成核过程，并能得到规则的晶体。

高分子由取向态结晶时，其成核过程通常叫取向自成核。高分子链在结晶之前从无规线团构象变为比较伸直的构象，熵已经大大降低了。因此结晶时，熵变减小，而焓变基本相同，使自由能的降低增大。取向后的高分子链构象已接近于晶体中的构象，从动力学角度考虑也有利于成核速度的增加。

上述一些成核过程均属初级成核。在自身晶体表面上成核称为次级成核[图 4－3(*b*)]。在一个晶体表面上一旦有新的晶体生长上去，就创造了新的表面，随之也产生表面自由能垒。为克服这

个表面自由能垒，就必须成核。因此次级成核是生长一层新晶体的第一步，也是最慢的一步。晶体生长过程中，反复发生次级成核，晶体也逐步长大。次级核的临界尺寸比初级核小，因此次级成核速度也快一些。

4.1.2 晶体生长

初级核形成后，结晶便开始了。对一个具体的晶体来说，对应于每一个生长面都有不同的线生长速度，最后形成的晶体的形态也就和各个生长面的线生长速度有关。显然球晶在各个方向的线生长速度都一样。初级核的生成速度以及晶体各生长面的线生长速度决定了总结晶速度。

选择晶体的一个生长面，测量垂直该生长面上晶体发展的速度就得到线生长速度。我们知道雪片有 2 000 多种不同的形状，这是由于各个方向有不同的线生长速度，但是目前既无法从理论上预言，也无法从实验上测量各方向上的线生长速度。现在认识比较清楚的是气相小分子结晶，气相小分子首先被吸附到晶体生长面上，该分子向核的边缘扩散，再沿着核的边缘扩散，最后进入晶格位置。根据这个模型，可将线生长速度区分为三种情况：

(1) 线生长速度受成核速度控制，即吸附在生长面上的分子如何形成一个核是最慢的一步。

(2) 动力学过程控制线生长速度，即分子在生长面上扩散运动的动力学过程较慢，而成核速度相对较快。

(3) 传输过程控制线生长速度，即分子向晶体生长面的输运或扩散相对较慢，或结晶热的转移相对较慢。高分子结晶尚无分子水平上的认识，但原则上也应存在这三种情况。

成核速度控制的线生长速度：次级成核速度较慢，一旦成核，晶体侧向（平行于生长面）生长速度很快，很快长满一层晶体。晶体的生长暂时停顿，等待新的次级核形成，一旦形成，很快又长满一层晶体。在低过冷度温区，生长面上只有一处发生成核，线生长速度（v）与成核速度（I^*）成正比。由于线生长速度受次级成核速度控制，因此在合适的温区，才有最快的线生长速度。图 4－4 表示等规聚苯乙烯以及它和无规聚苯乙烯混合物的球晶的线生长速度与结晶温度的关系，最快的线生长速度在 175℃附近。

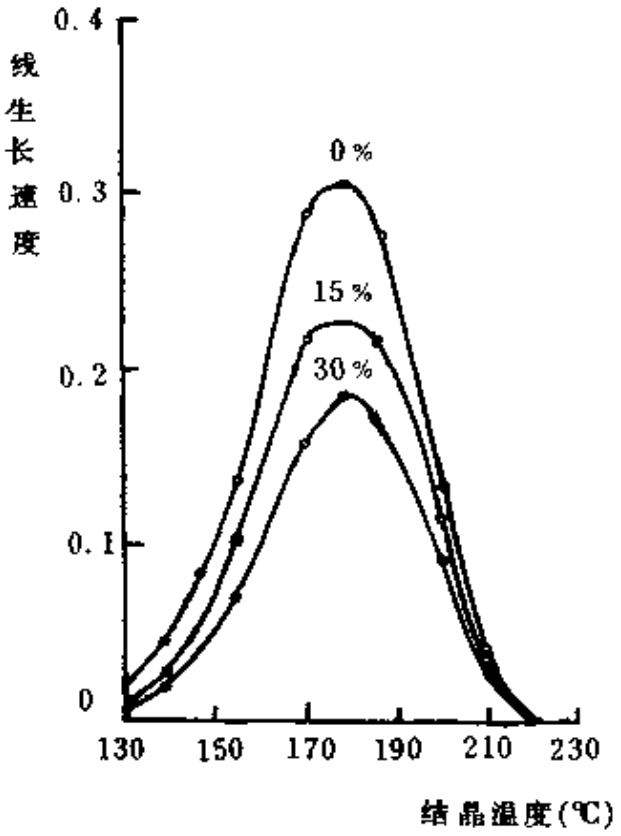


图 4－4　晶体线生长速度随结晶温度的变化

生长螺旋的线生长速度：生长螺旋的中心部位有一螺旋位错，它是一个永不消失的次级核。在这种晶体生长中，不需要次级成核，在 Burgers 矢量方向的晶体线生长速度由侧向生长的动力学过程控制。在侧向方向上每增加一圈，就在 Burgers 矢量的方向上增加一层晶体。一层晶体的厚度为 b_0，即 Burgers 矢量，对于聚合物晶体来说也就是片晶的厚度。

传输过程控制的线生长速度：图 4－5 表示聚乙烯从二甲苯的

稀溶液生长的晶体尺寸与时间的关系。(*a*)图的结晶温度为92.2℃,系在低过冷度结晶,晶体尺寸与时间成直线关系,表明线生长速度受成核速度控制。(*b*)图的结晶温度为80℃,系在高过冷度结晶,晶体的生长速度比前者大几个数量级,在部分高分子结晶以后,高分子向晶体的输送或扩散已成了控制晶体生长的主要原因,所以晶体的生长速度逐渐变慢。

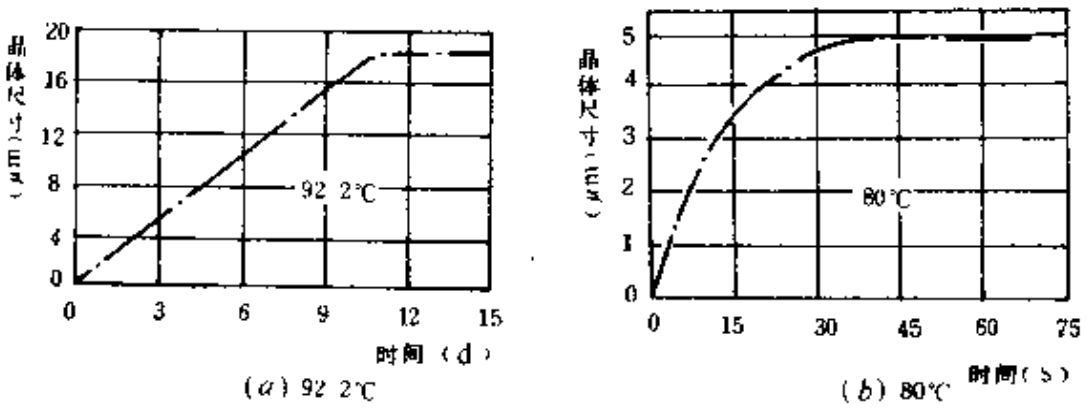


图 4-5 聚乙烯由稀溶液结晶时晶体尺寸与生长时间的关系

4.1.3 总结晶速度

总结晶速度由成核速度及线生长速度计算。图 4-6 所示的黑点是初级核,它们引发球晶的生长。圆圈表示每经过一确定时间后,晶体生长前沿所达到的地方,通常认为线生长速度为常数。对于自由生长情况,球晶不发生接触,体积分数结晶度 v 很容易计算。根据每个晶体的体积可计算体积分数结晶度 $v=\sum\nabla_i/\nabla$,式中 ∇_i 是第 i 个晶体在 t 时刻的体积,∇ 是熔体的总体积。自由生长近似适用于稀溶液中的球晶生长,此时的球晶彼此分开很远。

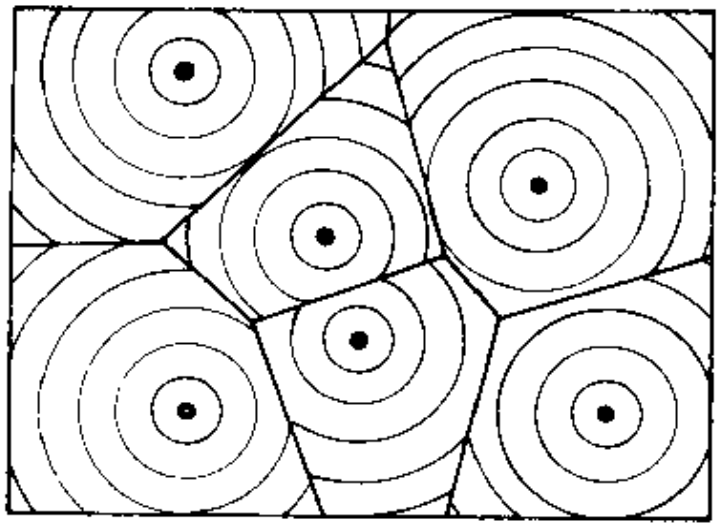


图 4－6　球晶生长示意图

当球晶生长到相互接触时，球晶已不是一个完整的球晶，自由生长近似已不适用。二维球晶的生长类似于 Poisson 雨滴问题，雨滴无规地落在水面上，每一个雨滴形成向外扩展的水波，水波相互接触、交叠。1940 年前后分别由 H.Avrami 等人从不同角度推导出体积分数结晶度随时间的变化，称为 Avrami 方程，它的一般通式(4－1)：

$$1-v=\exp(-kt^n)。\qquad(4\quad1)$$

将 $\log[\ln(1-v)]$ 对 $\log t$ 作图可得到直线，由直线的斜率和截距分别可得到 n 和 k。对于 n 和 k 的解释需要慎重，应研究成核是非热成核还是热成核；应研究晶体形态是否是二维生长；应研究线生长速度是否与 k 相符。对于一组 v 的实验数据，实际上是通过三个可变的参量(n，k，t_0)来拟合一条直线。当结晶发生的起始时刻 t_0 选择不正确时，会带来 n、k 值较大的变化。此外，在 Avrami 方程推导过程中作了许多近似，都与实际情况不符。结晶时体系的体积不是常数，体积要减小，线生长速度也不是常数。结

晶后期，线生长速度受输送过程控制。结晶过程中成核机制可能发生变化，当异相固体物质耗尽之时，由恒定的成核速度变为非热成核机制，核的数目不再变化。结晶时不一定是三维球晶生长，可能是二维片晶或一维纤维晶生长。结晶过程基本结束之后，还有二次结晶、晶体完善过程，将导致结晶度缓慢增加。

4.1.4 链折叠生长和非链折叠生长

J.D.Hoffman 等人创立的经典结晶理论认为，柔性高分子处于可运动的状态进行结晶时，结晶过程中发生链折叠。链折叠生长的波动理论如图 4－7 所示，在厚度 l_c 的晶体表面上以折叠方式生长一层晶体，每一步上去一个链段，链段的长度可以波动，或长或短。当 l_j 链段结晶到 l_i 链段时，l_i 长度一旦给定，结晶时的焓变也就给定，结晶上去的速度将受到表面自由能增加的控制。如果 $l_j \leqslant l_i$，在 b_0 方向没有创造新的表面；如果 $l_j > l_i$，在 b_0 方向产生新的表面，产生的新表面愈大，结晶上去的速度愈慢，这一新晶层力求自由能达到最小。另一方面，如果 $l_i > l_c$，在 a_0 方向有新表面产生；计算中也考虑了 $l_i < l_c$，则前一个晶面有部分表面未覆盖。新产生的或未覆盖的表面愈大，同样不利于 l_j 链段的结晶，生长中的整个晶体也力求达到自由能最小。总之，虽然折叠长度能够发生波动，但

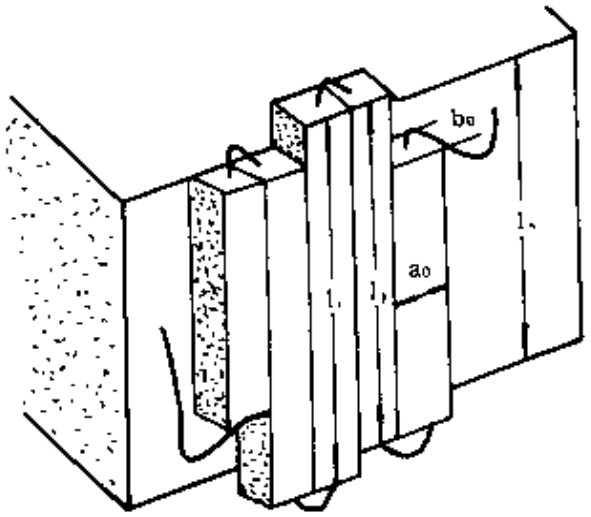


图 4－7 折叠链生长的波动理论模型

为使晶体自由能降低，不可能波动很大，因此高分子结晶时得到厚度较均一的片晶。

经典结晶理论也认为链折叠生长不是惟一方式，某些情况下可以是非链折叠生长，例如冷结晶，结晶时几乎不发生链段运动，仅是相邻链段发生较小的构象调整就进入晶格，这种情况叫做冷结晶，这时只能得到很小的、无序分布的微晶。结晶时有某种程度的链段运动，但不发生大尺度链段扩散运动，结晶后得到缨状微束晶体。在熔体中相邻的链段仍相邻，晶体的尺寸仍很小，晶体端表面有或长或短的自由链端及或长或短的折叠环，晶体之间有链段相联系。此外，高分子在形变时结晶得到纤维晶和串晶，某些高分子在高压下结晶得到伸展链晶。

但是，P.J.Flory 等人认为，高分子熔体中分子链相互缠结，结晶时是不可能解缠结而发生折叠的。它们计算了从熔体中抽出分子链的时间尺度，它远远超过晶体前沿扫过该分子链的时间尺度。E.W.Fischer 也认为高分子结晶时没有大尺度分子运动，结晶过程只是一个凝固过程。近年来钱人元提出，由于熔体中分子链是相互穿透的无规线团，链折叠在结晶之前已存在，结晶时仅是链段的横向凝聚和有序化排列而已。

4.2 高分子结晶形态

晶体的宏观形状和结构称之为形态。按照结晶始态和结晶条件的不同，高分子结晶时可得到不同的形态，典型的形态有片晶、树枝晶、球晶、纤维晶和串晶。

4.2.1 片晶

柔性高分子从溶液结晶时经常得到片晶。当溶液的浓度很稀、且结晶的过冷度很低时，可得到规则的单层片晶。片晶的折叠表面不能进一步生长，而片晶的侧表面不断生长，因此片晶的侧向尺寸要远大于垂直于片晶方向的尺寸。图 4－8 上部表示聚乙烯

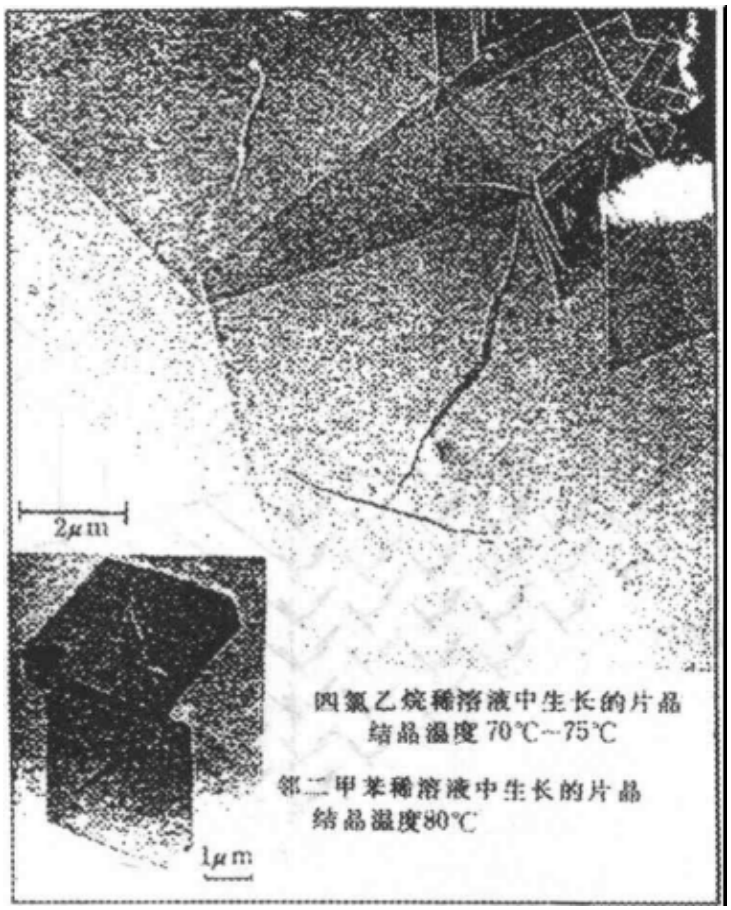


图 4－8　由溶液生长的聚乙烯片晶

由四氯乙烷的稀溶液结晶得到的片晶，结晶温度 70℃～75℃，片晶是菱形，与聚乙烯正交晶胞相对应，生长面是{110}。片晶的长

轴方向是 a 轴，短轴方向是 b 轴，c 轴（链方向）垂直于片晶　聚乙烯由邻二甲苯稀溶液在80℃结晶得到 a 轴截顶的菱形片晶图4－8下部，对应于截顶的晶面是{110}。图4－8的聚乙烯片晶的中部可看到折皱，这是因为片晶生长时并不是平的，而是帐篷状的或中空金字塔形的。当把这种片晶放在一个衬底上时，片晶发生坍塌，片晶中的分子链段也发生滑移。坍塌很慢时，通过链段滑移最终得到一个平的片晶；而坍塌很快时，便在片晶中部形成一个折

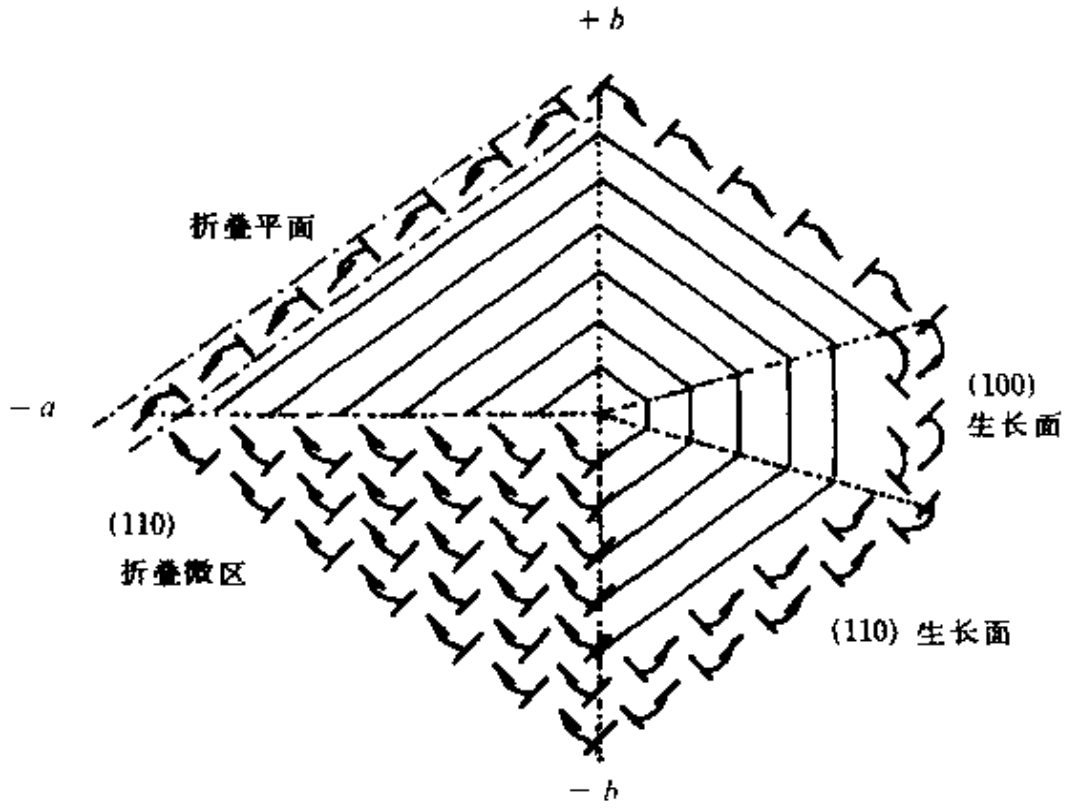


图4－9　聚乙烯片晶链折叠示意图

皱。形成中空金字塔形态的原因是由于链折叠。图4－9表示一个理想的晶体生长示意图，沿着生长面，高分子链来回折叠结晶到晶体上去，生长面也就是折叠面。对应于每一个生长面都有各自

特定的折叠方向，因此形成各自的折叠扇形区，也称为折叠微区。对应于(110)生长面的可称为(110)折叠微区。聚乙烯理想的晶胞结构是正交晶系，在任何一个{110}扇形区中，两个{110}面应是等价的。但实际情况并非如此，以(110)折叠微区为例，(110)是折叠面，而$(1\bar{1}0)$不是；由于折叠存在，(110)面间距稍大于$(1\bar{1}0)$面间

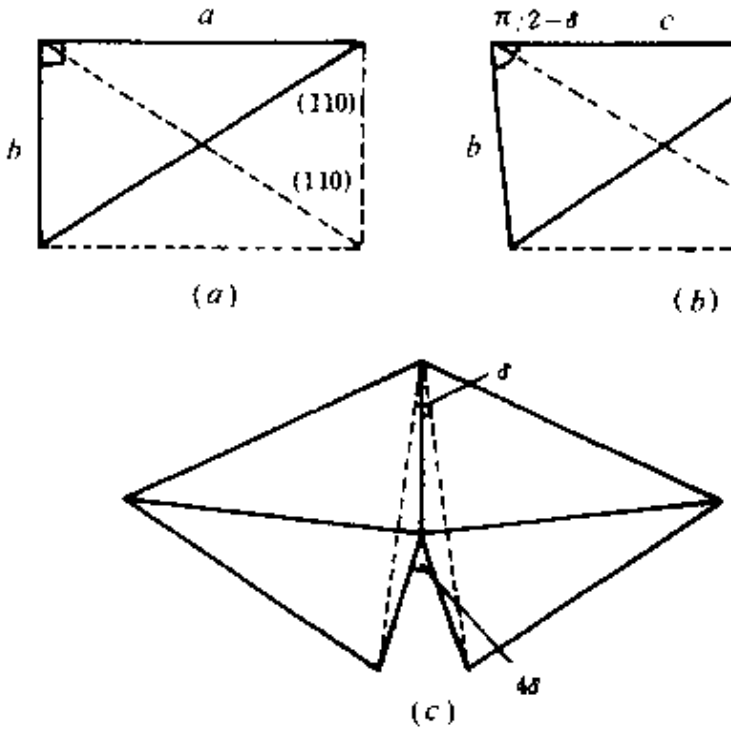


图 4－10　(a) 正交聚乙烯晶胞的(110)折叠面
(b) 适合于(110)扇形区的剪切晶胞的(110)折叠面
(c) 四个(110)扇形区(b)拼接

距。因此，聚乙烯的正交晶胞图 4－10(a)被稍微剪切成扇形区中的晶胞图 4－10(b)。在图 4－10(b)中，对应于(110)的角不是 90°，而是 90°－δ。如果将四个这样的扇形区组合在一起，那么在平面片晶中就留下一个 4δ 的缝隙[图 4－10(c)]。要缝隙消失，

将四个扇形区的每一条边相互连接就产生中空金字塔形片晶。除了上述晶格畸变的原因外，产生这一形态的另一个更重要的原因是为了使链折叠部分在折叠表面上占据更多的空间。为此对应于每一个折叠平面的折叠片层依次沿 C 轴向下滑移，这就导致折叠表面的斜度进一步增加。

高分子从熔体结晶也能观察到片晶，图 4－11 是聚乙烯由熔体结晶的片晶。结晶后的试样，采用表面复型技术可观察到片晶，

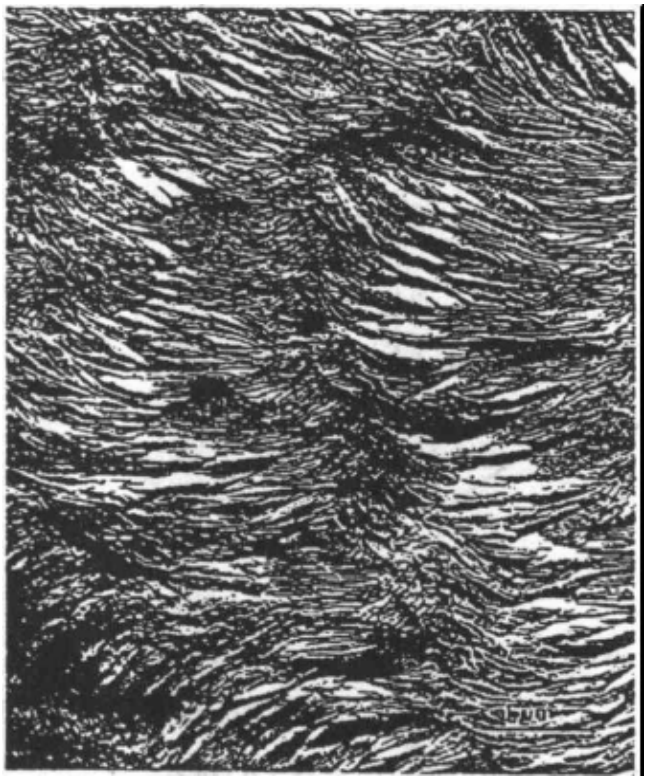


图 4－11　聚乙烯熔体结晶的片晶

从片晶的边缘看，片晶便成了许多线条。由图中还可看到片晶进一步堆砌成球形超结构，也就是后面要介绍的球晶。

图 4－12 是聚乙烯在 4.8×10^{8}Pa，220℃ 结晶得到的伸展链

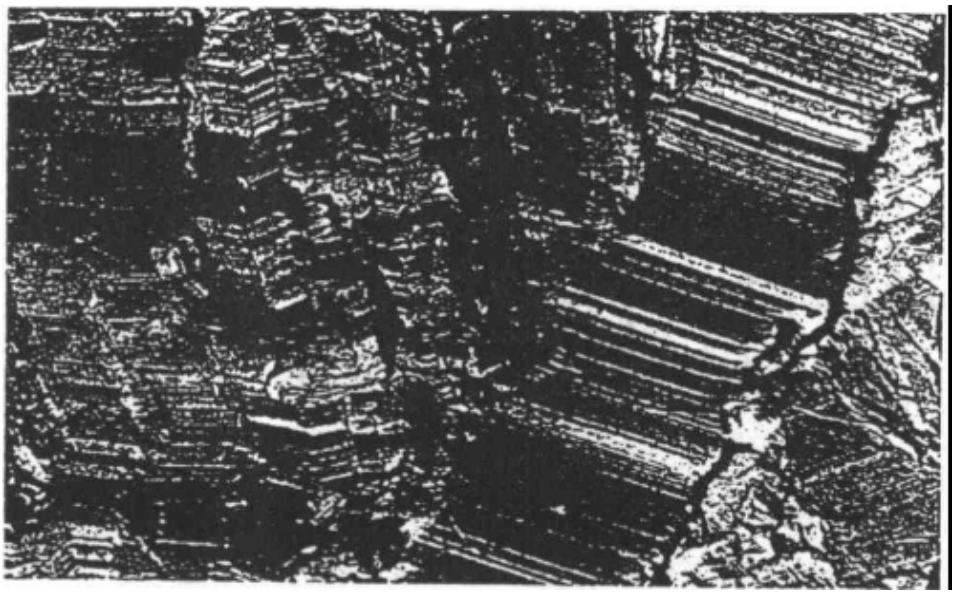


图 4－12　聚乙烯高压下生长的伸展链片晶

片晶。片晶的厚度可达 2 000nm，还有一些厚度较小的片晶，似乎片晶的厚度有一分布。而 PE 由溶液结晶或在常压下由熔体结晶得到的片晶的厚度相差不大。伸展链晶体中虽然还包含了少量折叠，但晶体端表面的折叠对晶体物性的影响已可忽略，伸展链晶体的物性已接近于平衡晶体的物性。

形态的实验观察仅能表明晶体是片状，链段必定平行排列，但并不能阐明片晶中相邻的链段是否属于一个分子链的相邻部分，甚至是否属于同一个分子链。对于溶液结晶的片晶，最初 A.Keller 提出了近邻、规则折叠模型[图 4－13(a)]，即认为分子链不但是近邻折入，且折叠部分在晶体学上是规则的。P.J.Flory 提出无规折叠模型图 4－13(b)，既不是近邻折入，更不是规则折叠。至于熔体结晶，Flory 提出了类似的无规折叠模型，只是片晶间增加了联系的非晶链段，表明一个分子链既参与一个片晶的结晶，又穿入另一个片晶参与结晶。但是也有人认为，近邻紧凑折叠

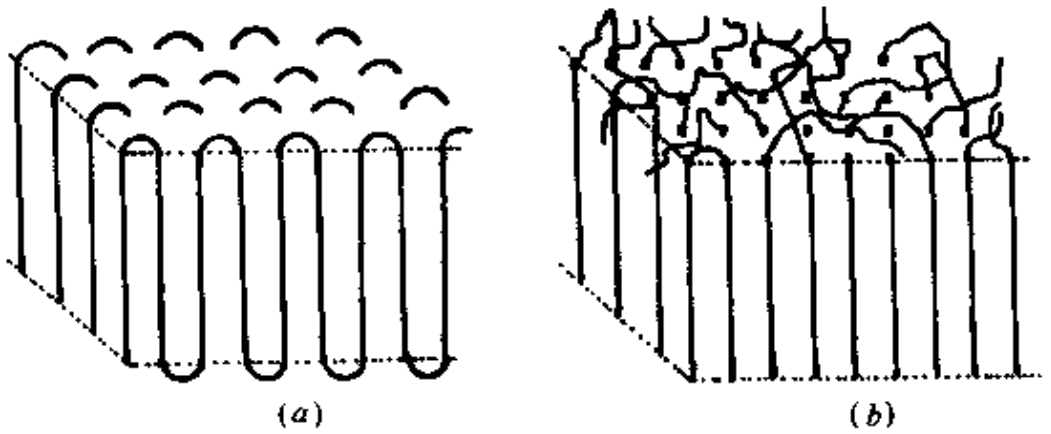


图 4－13　近邻规则折叠模型和无规折叠模型

（a）近邻规则折叠模型　（b）无规折叠模型

是重要的，就是说，即使熔体结晶，高分子链也是经常以近邻折入进入片晶，且折叠部分总是采取最短的长度。

4.2.2　树枝晶

树枝晶是骨骼化的晶体或分支的晶体。它不是某种高分子特有的现象，通常在过冷度较大，即结晶速度较快时，许多高分子都能生成树枝晶。在较大过冷度，晶体的生长前沿将产生浓度梯度和温度梯度，前者是结晶时吐出的溶剂和不能结晶的分子链引起，后者是结晶时释放出的结晶热引起。浓度梯度是树枝晶生长的主要因素。在晶体生长前沿，当达到稳定态时，吐出溶剂引起的溶剂浓度随时间的变化与扩散引起的溶剂浓度随时间的变化相等，于是建立起如图 4－14 所示的溶剂浓度梯度。S 表示溶剂的浓度，它随离开晶体表面的距离 n 而呈指数下降，当 n 足够大，溶剂的浓度几乎不再变化，达到 S_∞。正是因为有这样一个溶剂浓度梯度，便产生树枝晶。晶体的尖角处，由于伸入聚合物浓度较高的区

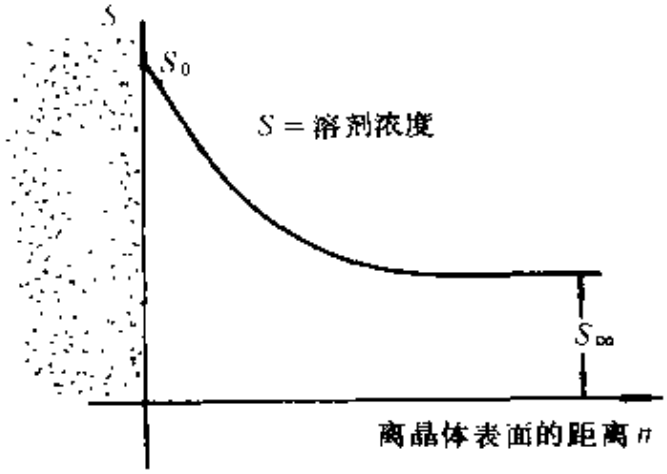


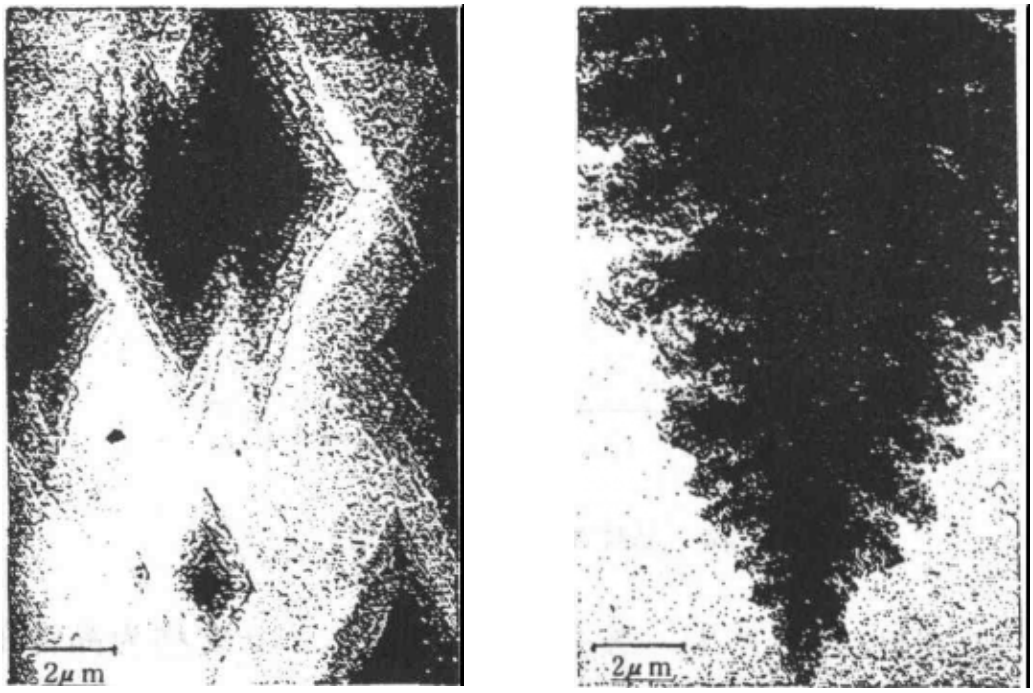
图 4　14　晶体生长前沿的溶剂浓度变化

域，生长速度较快，产生一级分支，晶体的一级分支称为晶体的骨骼化　如图 4－15(a)所示，聚乙烯在 70℃ 从 0.1% 的四氯乙烷溶液中生长出这种骨骼化晶体。一级分支的晶面上，有新的突出物，将产生二次分支，最终导致像图 4－15(b)所示的树枝晶。

4.2.3　球晶

高分子从熔体结晶经常生成球晶，有时从溶液结晶也能生成球晶，球晶在外形上是一个球体。从球晶的中心部分取一薄的截面，或从聚合物薄膜中形成一个二维球晶，将它们放在正交偏光显微镜下观察，可看到球晶的特征图像。图 4－16 是等规聚苯乙烯的球晶，球晶呈圆形，Maltese 黑十字横穿整个球晶，黑十字的臂与起偏镜和检偏镜的消光方向平行。几乎所有的高分子球晶都出现 Maltese 黑十字，部分高分子球晶会出现消光环。有些高分子的球晶图像中还可看到从中心向外辐射的“纤维”。

球晶是由等效的径向亚结构单元组成的超结构。亚结构单元由中心向外发散，并不断分支或不断增大，垂直于径向并且均匀地



(a)　　(b)

图 4－15　聚乙烯的骨骼化晶体和树枝晶

(a)骨骼化晶体　　(b)树枝晶

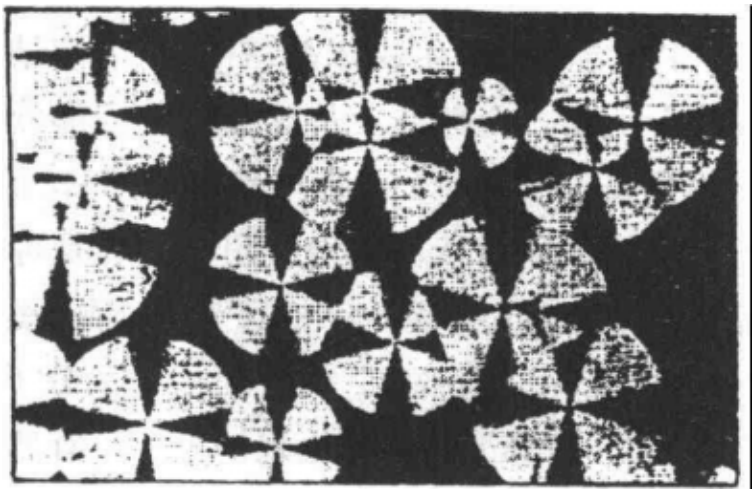
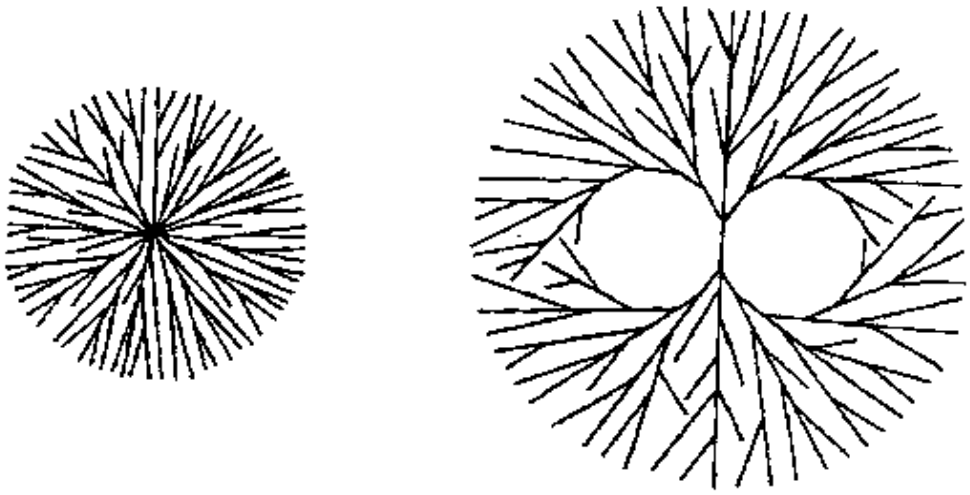


图 4－16　从溶液中生长的等规聚苯乙烯球晶

充满球晶不断增大的空间。亚结构单元发生小角度分支，使球晶有空间上的均匀性。图 4－17 表示球晶的两种生长机制。图 4－17(*a*)称为"Hedgehog－mechanism"，即刺猬状生长机制。球晶由异相成核引发亚结构单元生长，亚结构单元在生长过程中不断分支。图 4－17(*b*)称为"Popaff－mechanism"，是由 B.Popaff 于 1927 年提出的。球晶由均相成核引发一个单晶的生长，单晶的两端发生分支，生长出扇形状球晶初态，进一步生长和分支导致球晶形成。这种球晶中心的亚结构堆砌存在非均匀的、不致密的区域。作为图 4－17 中的亚结构单元，最合适的形态是纤维状晶体、链折叠条带晶，片晶也能作为球晶的亚结构单元。当片晶的侧向尺寸很大时，球晶的外形更像一个圆柱体。



(*a*) Hedgehog-mechanism　　(*b*) PoPaff-mechanism

图 4－17　球晶生长机制

球晶的亚结构分支有两种机制，一是树枝晶分支，一是固有分

支。树枝晶分支已在前节中叙述。固有分支方式是片晶自身在生长过程中发生的分支。当片晶生长到某些地方，同时生成了二个次级核，它们的折叠表面反向紧挨着，二个次级核各自引发一个片晶的生长，产生分支。伸展链片晶生长到某些地方发生破裂，这种破裂在垂直于链的方向上发生，破裂后的继续生长也导致分支。固有分支在低过冷度结晶时是主要分支方式，但在过冷度足够大时，同时也发生树枝晶分支。此外，刃型位错(Edge dislocation)的进一步发展可能也会导致分支。卜海山等发现，由球晶中心长出的片晶自身又形成生长螺旋，这也是一种分支方式。



图 4－18　硒的刺猬状球晶初态

上述球晶生长机制得到实验事实的印证。图 4－18 是刺猬状球晶的初态，中心是一个异相核，聚硒的纤维晶由中心向外辐射生长。链轴沿径向取向，这种链取向在球晶中是很少发生的。图 4－19是 Popoff 型尼龙 6 的球晶初态，折叠链的条带晶在球晶初态的中心紧密地堆砌在一起，由中心向外，条带晶张开并分支，发

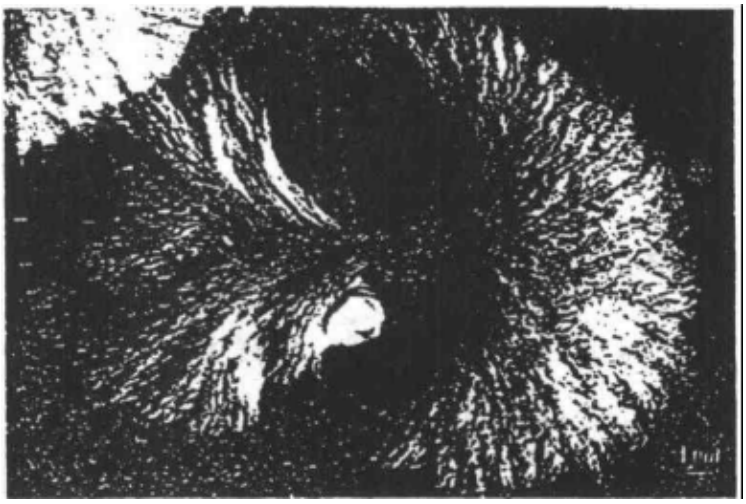


图 4－19　Popoff 型尼龙 6 球晶初态



图 4－20　聚乙烯的伸展链球晶

展成扇形，链轴沿垂直于径向的方向取向。通常在聚合物球晶中，链轴方向都是垂直径向的。高相对分子质量聚硒由熔体结晶时，链轴的取向也是如此。图 4－20 是聚乙烯的伸展链片晶组成的球晶，似乎也是由均相成核引发生长，这种球晶在高压下结晶得到，链轴垂直于径向。单个片晶的轨迹能清楚地被辨认，因此能对片

晶的数目和片晶的厚度进行定量分析。随着球晶半径的增加，片晶增厚，但似乎达到一个极限，同时片晶的数目也增加，这是由于发生固有分支。

4.2.4 纤维晶和串晶

纤维晶是高分子晶体的另一个重要形态。高分子结晶时，应该是最适合于形成这种形态，因为链处于伸展状态，自由能最低。纤维晶的生成也有各种途径。

一边聚合一边结晶时常常生成纤维晶。三聚甲醛由气相聚合时直接得到链伸展的纤维晶。这时首先生成齐聚物，当齐聚物的长度大于临界核尺寸，且有足够大浓度时，初级核生成，然后在核的链端方向一边聚合，一边结晶，最终生成纤维晶。

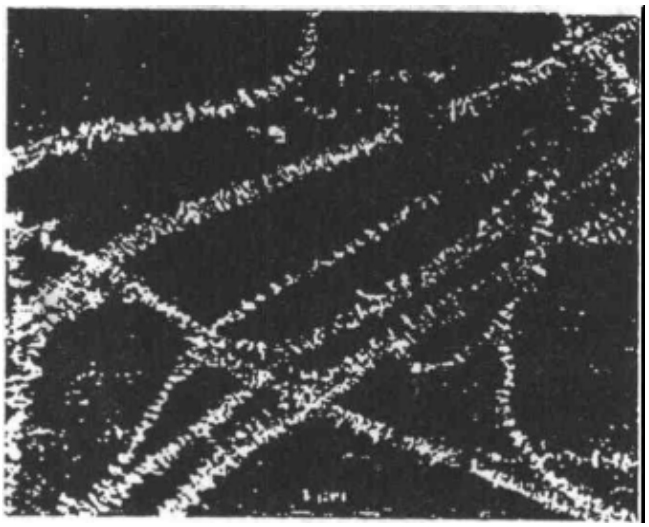


图 4－21　溶液搅拌时生长的聚乙烯串晶

聚乙烯稀溶液在搅拌情况下得到如图 4－21 所示的晶体形态。高相对分子质量的链沿流动方向伸展取向，链伸展构象降低

子结晶时的熵变，易于通过均相成核形成纤维状的核，然后沿链的方向和垂直于链的方向生长。在溶液冷却到室温的过程中，低相对分子质量的链在纤维晶的表面上外延生长，其片晶厚度与静态条件下生长的片晶一样。因此图 4－21 的形态是纤维晶和片晶的复合形态，中心部分为纤维晶，外围部分为片晶，这种形态又叫做串晶。

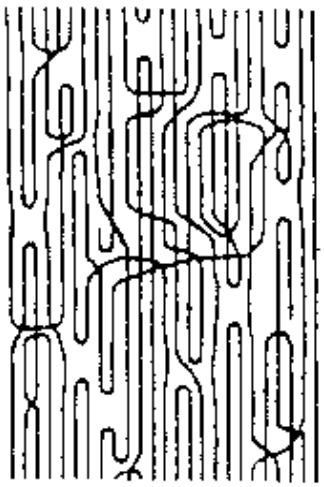


图 4－22 熔体纺丝初生态纤维结构示意图



图 4－23 热处理后的纤维结构示意图

由熔体纺丝得到的初生态纤维(图 4－22)，整个纤维可看作在结晶的基体中均匀地分散着许多缺陷：如链折叠、链端、联系链段。从 X 射线衍射和电镜观察均发现存在微纤。联系链段联系着微纤之内的不同晶区，也联系着不同的微纤。初生态纤维经过退火处理后，缺陷被排出晶区，折叠长度增加，晶区的侧向尺寸增加，非晶区链段取向弛豫，最后得到如图 4－23 所示的结构。

已经结晶的高分子晶体也可通过拉伸形变而成纤维。它的分

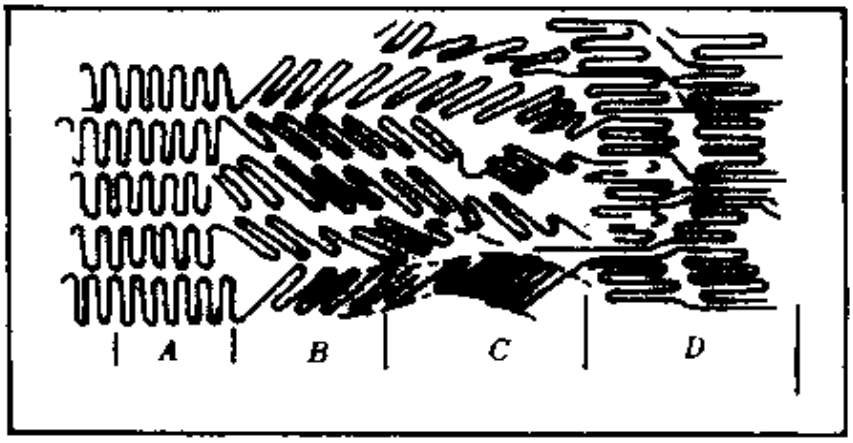


图 4－24　晶体形变时生成纤维晶的示意图

子过程可表示在图 4　24 中。左起，A 区中晶体尚未形变，但晶体发生相变或孪晶化，有利于晶体的形变。B 区中片晶倾斜、滑移和扭曲。C 区中链折叠小块滑移到沿拉伸方向排列或重新折叠而形成微纤。

4.3　高分子晶体结构

高分子结晶成单晶时，可以具有很规则的形态，规则形态是高分子晶体结构对称性的反映。那么高分子链如何排入晶格呢？首先高分子链在晶体中必须处于最低能态，其次链的堆砌也要使整个晶体处于最低能态。

4.3.1　高分子链在晶体中的构象

晶体中高分子的构象是由分子内和分子间相互作用决定的。当分子间相互作用较大时，如含分子间氢键的聚酰胺等，分子间相互作用会影响链在晶体中的链构象。但对大多数高分子来说，分

子间相互作用对链构象的影响可以忽略不计。孤立分子链所采取的构象应是等同规则的能量最小的构象，即这种构象必须满足排入晶格的要求，在这一前提下，优先选择位能最低的构象。聚乙烯三种低能态的构象(图 4-25)：全反式构象、左右式(+)和左右式(-)。聚乙烯的全反式构象是平面锯齿形、位能最低的构象[图 4-25(*a*)]。按照 C-C 键为 0.154nm 和键角为 109.5°计算，一个 C—C 键在链轴方向上的投影的 2 倍，即一个单体单元的长度为 0.252nm，这个距离就是链中两个相邻碳原子上的氢原子的距离，它比氢原子的范德华半径 0.12nm 的 2 倍要大，因而碳原子上的氢原子以错开的方式排布位能最低。如不以这种方式排布，氢原子相互排斥使位能升高。聚乙烯晶体中链轴方向等同周期的实测值是 0.2534nm，与 0.252nm 接近，可见聚乙烯分子链在晶体中正是采取这种构象。

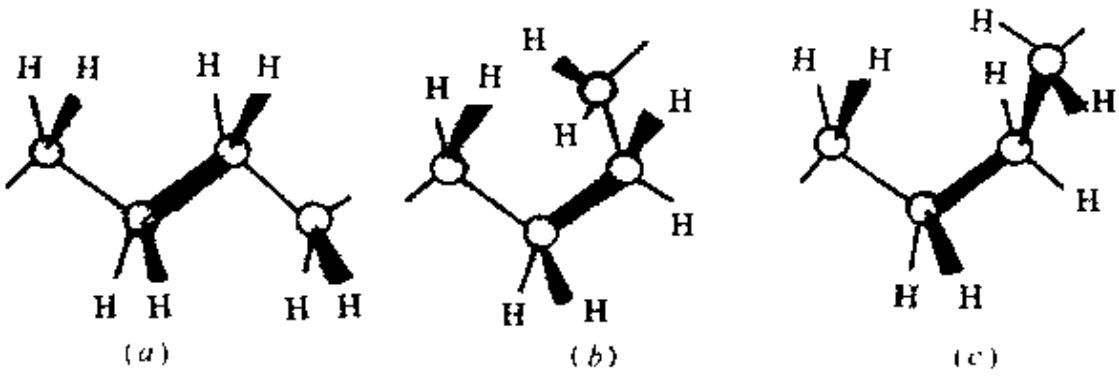


图 4-25 聚乙烯的三种低能态构象

(*a*) 全反式 (*b*) 左右式(+) (*c*) 左右式(-)

聚乙烯链上的氢原子全部以氟原子取代便成为聚四氟乙烯。氟原子的范德华半径为 0.147nm，它的 2 倍为 0.294nm，已超过平

面锯齿形(C—C构象的等同周期0.252nm,显然聚四氟乙烯采取全反式构象已不合适　以全反式构象的旋转角为0°,每个主链键相继旋转15°才是最低位能的构象,所有的键向同一方向旋转使链成为螺旋。

一般说,高分子链的最低能态的构象都是螺旋,螺旋构象可表示为:$A*u/t$,A表示螺旋的类别,以链中一个重复单元的主链原子数目来划分　例如聚四氟乙烯,链中的重复单元为—CF_2—,主链原子数是1,因此属于第一类螺旋　聚丙烯链中的重复单元为—CH_2—$CH(CH_3)$—,主链原子数是2,故属于第二类螺旋　u是一个等同周期中重复单元的数目,t是一个等同周期中沿螺旋轴(通常称Z轴)转动的圈数

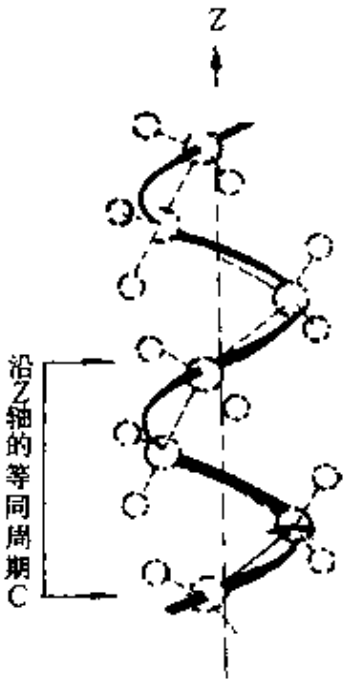


图4-26　1·3/1螺旋

图4-26是第一类螺旋的一个代表,称为1*3/1螺旋。螺旋线沿主链原子划出。一个等同周期中,链转了1圈,重复单元数为3。聚四氟乙烯形成1*13/6螺旋,即一个等同周期中,链转了6圈,重复单元数为13　聚乙烯的全反式平面锯齿形构象亦可看作1*2/1螺旋

聚氧乙烯和聚α-烯烃(聚丙烯、聚苯乙烯等)形成第二类螺旋。聚氧乙烯的链如图4-27,虽然氧原子的范德华半径较小,但氧原子的共价半径也小,同时还存在较强的C—O键偶极相互作用,所以聚氧乙烯形成2*9/5螺旋　全同聚丙烯的链(图4-28)由于较大的侧基—CH_3,它的链形成2*3/1螺旋(图4-29),螺旋

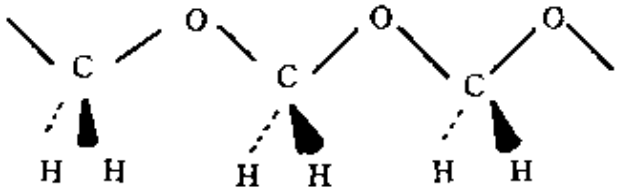


图 4 - 27　聚氧乙烯链

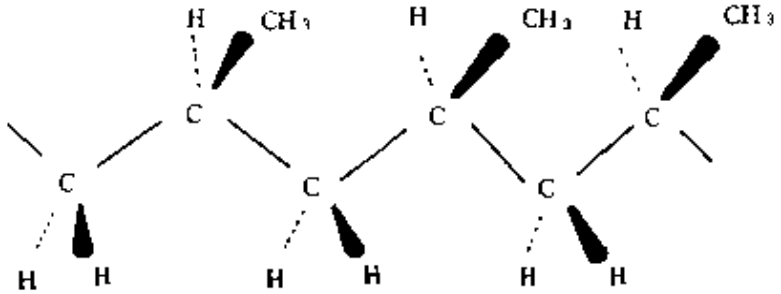


图 4 - 28　全同聚丙烯链

线沿着—CH_3 基团划出。这里还有左螺旋和右螺旋之分，图 4 - 29 所示的是右螺旋

多肽链形成第二类螺旋。例如聚 L - 丙酰胺的(—$CHCH_3$—(C)—NH—)$_n$ 链的重复单元中含 3 个主链原子，它的 α 构象是 3 - 18/5螺旋。它还存在另一个低能态构象，即 β 构象，链呈平面锯齿形构象，链平行排列，链间有氢键相连，形成一个折叠片结构。尼龙 6 和尼龙 66 等聚酰胺的链也是平面锯齿形构象，也形成折叠片结构

4.3.2　高分子晶体结构

高分子链无论是平面锯齿形构象，还是螺旋构象，都可看作一根棒。结晶时，它们作平行排列，紧密堆砌，相互靠近到链外原子

的范德华距离为度，使晶体的自由能最低。在晶体中主链的中心轴就是晶胞的主轴，通常约定为 c 方向。显然，在这个方向上，原子间存在化学键合，而在空间的其他两个方向只有分子间力，这就产生了各向异性。因而在合成高分子的晶体中，不出现立方晶格，其他六种晶格（六方、四方、三方、正交、单斜和三斜）则都存在。形成哪一种晶格，视链的结构和结晶条件而定。在通常情况下，聚乙烯的晶胞属正交晶系（图 4－30），图中只画出碳原子的排列，晶胞的三边长 $a=0.736\text{nm}$，$b=0.492\text{nm}$，$c=0.253\text{nm}$。全同聚丙烯的晶胞（α 型）属单斜晶系（图 4－31），$a=0.665\text{nm}$，$b=2.096\text{nm}$，$c=0.650\text{nm}$，$\beta=99°20'$。

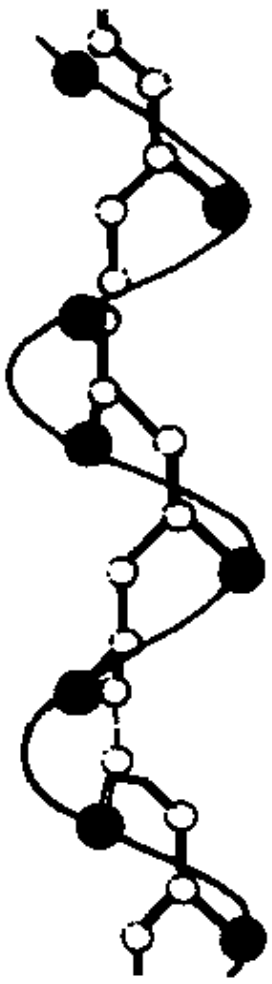
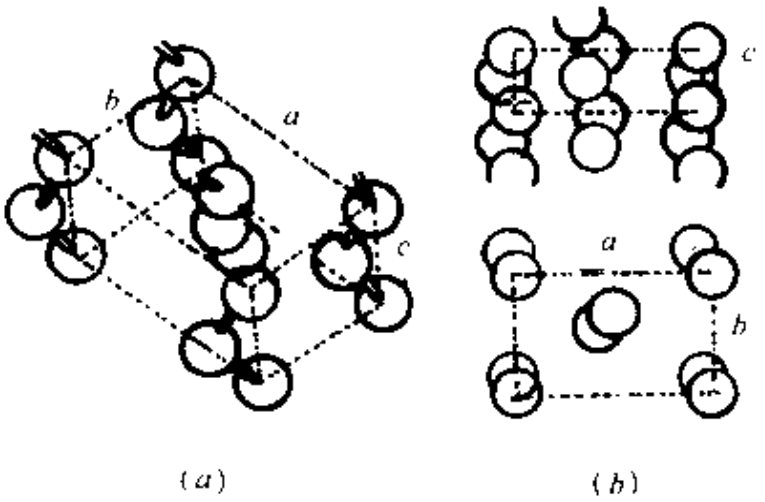


图 4－29　2＊3/1 螺旋

由于结晶条件的变化，会引起链构象改变或链堆砌方式改变，因而同一种高分子可以形成不同的晶型，这种现象称为同质多晶现象。高分子不同晶型之间自由能相差较小，容易产生同质多晶现象，而且在适当条件下，不同晶型之间可发生晶型转变。聚乙烯的稳定晶型是正交晶型，拉伸时则可形成三斜晶型（$a=0.384\text{nm}$，$b=0.424\text{nm}$，$c=0.2546\text{nm}$，$\alpha=90°$，$\beta=109°$，$\gamma=100°$）。图 4－32 是两种晶型的比较，图中的链是沿链方向看的投影。全同聚丙烯在不同温度结晶，也可形成三种不

同的晶型：α 型（单斜）、β 型（六方）和 γ 型（三方）。

综上所述，高分子结晶与小分子结晶有很多不同之处。高分子结晶的始态和终态都较复杂，由不同的始态结晶得到不同的结构和形态。高分子结晶时核的尺寸较大，所要求的过冷度也大。高分子结晶后一般是晶区和非晶区共存，非晶区甚至占有较大的比例；即使在晶区中也包含较多的缺陷，很不完善。高分子晶体的形态一般是片状和纤维状，通常球晶也是由片晶堆砌而成。高分子晶体通常存在同质异晶现象。同时高分子结晶过程尚没有分子水平的认识，在前言中也已提及某些基本问题上尚存在认识上的分歧，因此高分子结晶、结构和形态领域还有不少方面值得深入研究。



(a)　　(b)

图 4－30　聚乙烯正交晶胞

(a)碳原子排列　　(b)a、b、c 三边长

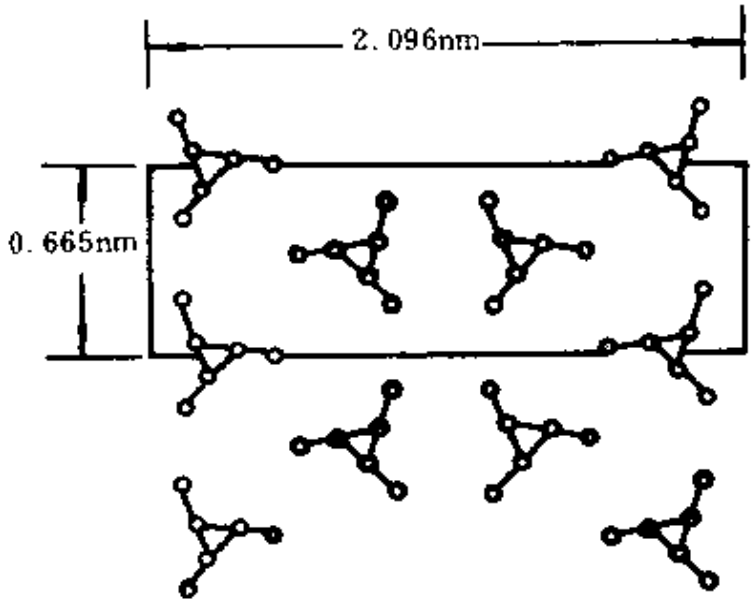


图 4－31　聚丙烯单斜晶胞

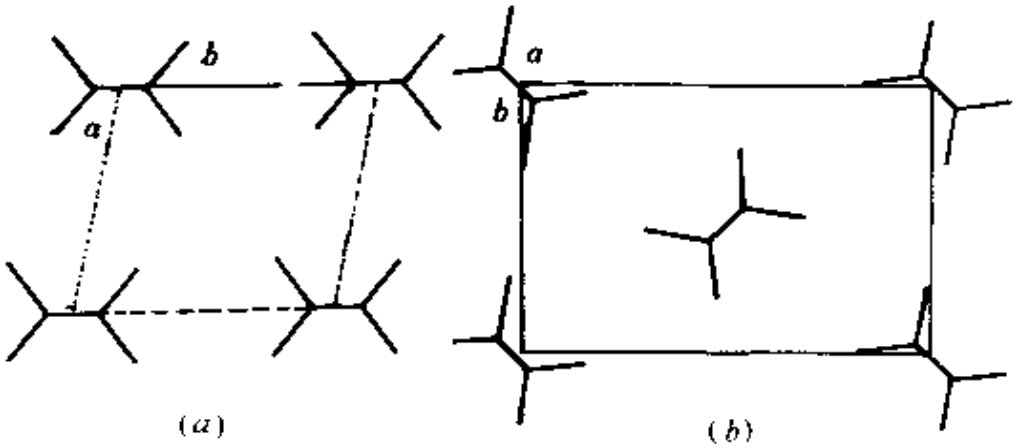


图 4－32　聚乙烯的两种晶型

(a)三斜晶胞　(b)正交晶胞

[卜海山]

5 高分子单链凝聚态

5.1 一个单分子链也有分子凝聚态吗?

一个孤立的小分子,当然没有分子凝聚态,即不能形成液态,也无所谓晶态、非晶态。但是一个高分子长链上有成千上万个相当于小分子结构的单体单元,这些单体单元之间可以形成凝聚态、液态、高弹态和晶态。单个高分子链以一种凝聚态存在是高聚物分子所特有的。如果单体单元的相对分子质量是100,那么一个相对分子质量是10^6的高分子链上含有10^4个单体单元,所以这个单链高分子就好比是10^4个单体分子体系的凝聚态。假定这单链高分子的密度是$1g/cm^3$,那么这个单链高分子以球形颗粒存在时的半径约为7.4nm,所以单链高分子是一种纳米尺度的高聚物颗粒。

分子凝聚态的形成就意味着链单元间相吸引的相互作用,链单元间的分子堆砌形态是相互吸引力

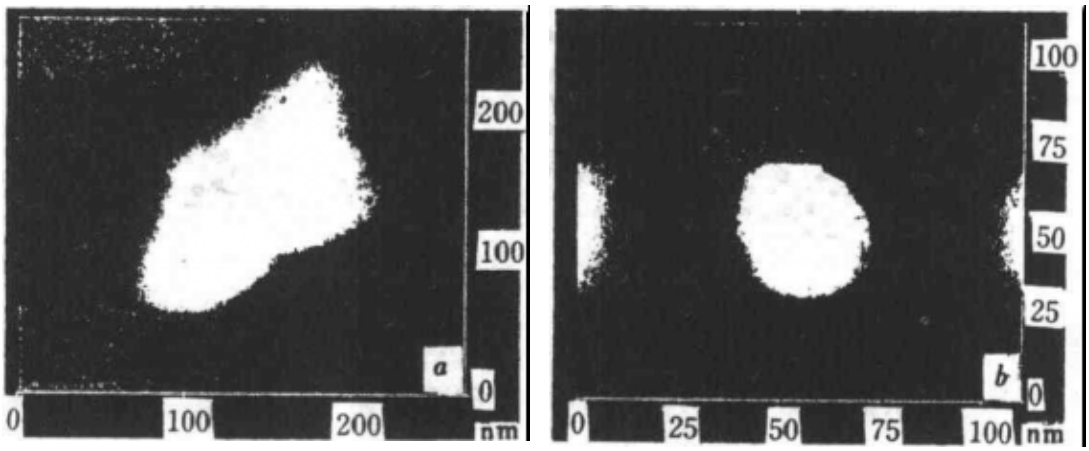
与更近距离时的相互排斥力的平衡。当一个孤立的分子链存在时，分子链的大尺度形态受链单元间的相互作用力特别敏感，在高分子稀溶液中两个高分子线团间的距离很大时可以看作孤立的线团，这时溶液中线团的大尺度形态例如均方半径受链单元间和链单元与溶剂分子间的相互作用影响很大，就是一个鲜明的反映。单链高分子由于链单元间存在相互吸引的凝聚作用，线团的大尺度形态不是一个高斯线团。

5.2 怎样可以得到单链高分子颗粒？

要制备单链高分子颗粒主要有两类方法：一类是根据高分子在极稀溶液中是以孤立的高分子线团存在这一事实，把溶液浓度在 10^{-5} 量级或更稀的高分子溶液经过喷雾到固体表面，或者把这溶液滴到液体表面扩展，或者把溶液经冷冻干燥，由于每个高分子链均被溶剂分子隔开，溶剂蒸发后，就可以得到单链颗粒。但是这类方法因为使用极稀溶液，颗粒的收获量极小，要制备克量级的试样，可要有很大的耐心。另一类方法是利用单体微乳液（液滴直径 $<100nm$），在适当条件下使乳液液滴中仅有一个单体分子被引发进行微乳液聚合，可以得到单链高分子的纳米尺寸微球。用这一方法可以制备足够量的试样做各种物理性质的研究。

用极稀的高分子溶液喷雾到固体基片表面是一个很方便的方法，使用不良溶剂，溶液浓度足够小（$\leqslant 10^{-5}$），溶剂蒸发快是得到单链颗粒不带有粒间团聚的重要条件，可以通过电子显微镜或扫描探针显微镜例如原子力显微镜进行观察。图 5－1 是聚苯乙烯（$M\approx 1.6\times 10^5$）极稀溶液经喷雾到云母劈面上的原子力显微成

像　用极稀的高分子溶液经冷冻干燥法，即溶剂冰冻升华后可以制得单链颗粒，但是应该注意到溶液中孤立的高分子线团在冷冻（特别是深冷）过程中由于链内单体单元间的凝聚，线团发生塌缩的形态变化



(a)　　(b)

图 5-1　聚苯乙烯（相对分子质量 1.6×10^5）的极稀溶液（6×10^{-5}）经喷雾到云母片上约 1h 后的原子力显微成像

（a）良溶剂二氯甲烷　（b）不良溶剂二氯甲烷/甲醇（3/1.2 体积比）

用表面膜技术例如将高分子的有机溶剂溶液（极稀溶液）滴到水面上，形成扩展膜，稍加表面压缩，溶剂蒸发后即得单链表面膜片，这种方法特别适合于做透射电镜观察。图 5-2 是聚苯乙烯（90% 全同立构，$M\approx2\times10^6$）的苯溶液（10^{-5}）滴到室温的水面上，溶剂挥发后用涂有蒸发碳膜增强火棉胶的电镜铜网从水面捞起后，在透射电子显微镜下观察到非晶态单链膜片像。

用微乳液聚合法如果相对分子质量足够大可以得到单链或寡链（微球内有几根高分子链）的纳米微球。这样的聚合过程实际上

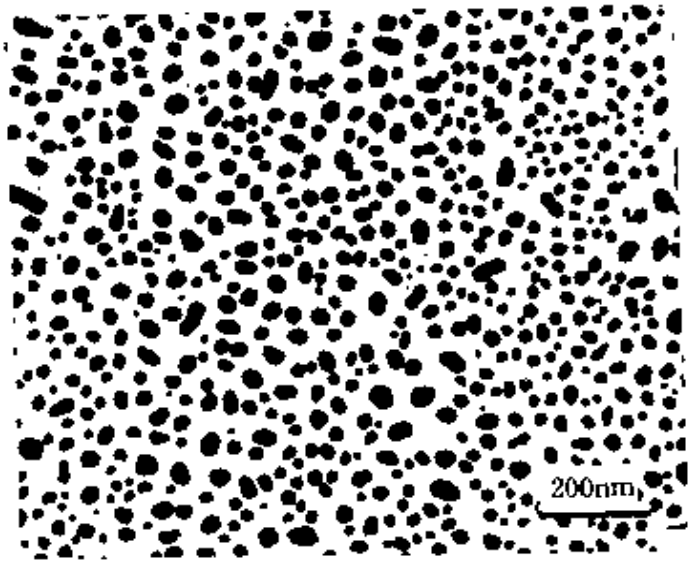


图 5－2　全同立构聚苯乙烯(相对分子质量 2×10^6)的极稀苯溶液(10^{-5})滴到室温的水面上形成的单链膜片的透射电子显微成像

是分子链在一个受限于单体液滴内生长的，假如单体分子一个一个连接起来成为一条分子链，看作是一步接一步的三维无规行走的轨迹，那么这高分子链形态是在受限于一个圆球内的无规行走。调节形成单体分子的微乳液时所用表面活性剂(乳化剂)与单体分子的比例，可以改变微乳液液滴的直径，从 100nm 到 20nm 或更小。微乳液是自发形成的，并不需要剧烈搅拌，一般认为是一个热力学稳定的体系。聚合时用油溶性或水溶性引发剂均可，也可采用光引发聚合或辐射聚合法。

5.3　玻璃态单分子链微球

单分子链的纳米微球，例如相对分子质量是 4×10^6 的聚苯乙

烯 24nm 直径的微球，分子链形态是受限于圆球内的三维无规行走，图 5－3 是用 Monte Carlo 模拟得到的这种聚苯乙烯链的形态。这直径比多链聚苯乙烯玻璃态固体内的高斯线团（自由的三维无

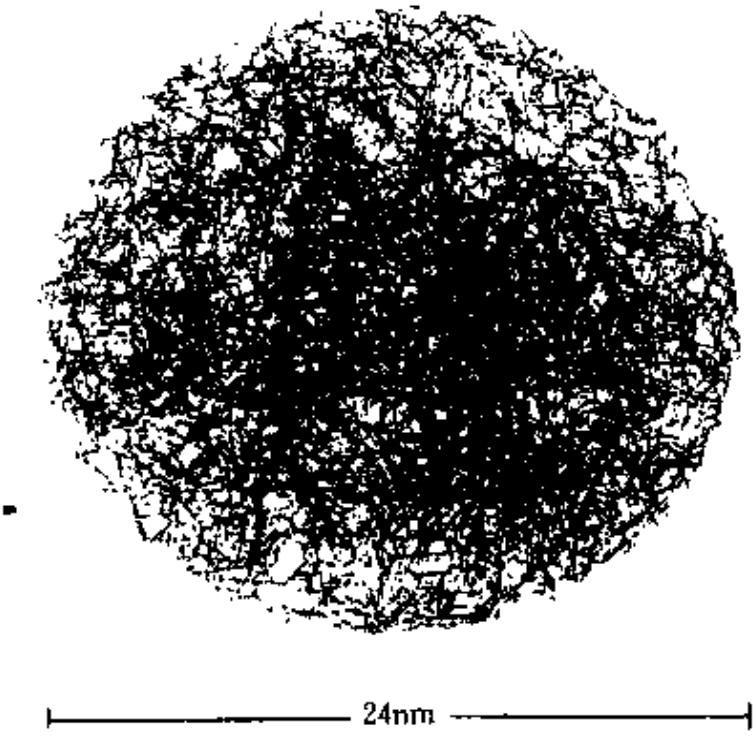


图 5－3　受限于 24nm 直径圆球内的一个单链聚苯乙烯（相对分子质量 4×10^6）分子链构象的 Monte Carlo 模拟

规行走）的直径 53nm 要小得多。粗看起来可能会认为把多链聚苯乙烯的 53nm 直径高斯线团压缩在 24nm 直径的圆球内，这聚苯乙烯微球的密度会比多链聚苯乙烯固体为大，实际上却却相反，单链聚苯乙烯微球的密度要比多链聚苯乙烯固体的密度要小约 10%，从微球体积和相对分子质量计算的和用实验测定的密度很好相符。这是什么原因呢？在多链聚苯乙烯固体中，分子链的直

径是53nm,但是在这个空间有约50根链的质量中心落在其中,而单链微球只有一根链,因此单链微球的密度反而较小,也就是说在单链微球内链单元的堆砌要比多链固体中为松散,链段间的凝聚缠结较少,由于单链微球内的分子链形态不是高斯线团,实际上含有较高能量的构象,许多实验事实说明了这些情况。

5.4 单分子链单晶

单个高分子链可以形成单晶是在我国复旦大学首先做到的实验事实,他们用相对分子质量是2.2×10^6,浓度是2×10^{-6}的聚氧乙烯(PEO)水溶液滴到80℃的热水表面上,由于PEO不溶于热水,在水面上形成单分子链的表面膜小片,用涂有蒸发碳的火棉胶铜网捞起,加热使PEO熔融,再在52℃下结晶10h,在透射电子显微镜下观察,可以看到是呈多边形的纳米尺寸晶粒,平均直径7.6nm(图5-4),从选区电子衍射花样清楚地说明这些晶体是单晶。此后对全同立构聚苯乙烯、顺1,4—聚丁二烯、反—1,4—聚异戊二烯等都观察到了单分子链单晶。后两者都是在长春应用化学研究所用极稀溶液喷雾到电镜铜网的碳膜上在143K下用透射电子显微镜观察的。顺1,4—聚丁二烯在室温时是橡胶态,在冷却到143K的过程中结晶,晶粒呈不规则形状而且由于结晶很快有许多空洞,但是电子衍射却说明是单晶(图5-5)。反—1,4—聚异戊二烯雾滴在溶剂挥发时就已结晶,如果控制溶剂挥发速率使结晶过程缓慢进行可以观察到外形规整的六边形单晶体,而且是一种迄今未知的新晶型。

单分子链单晶的电子衍射花样可以从已知晶体结构指标化,

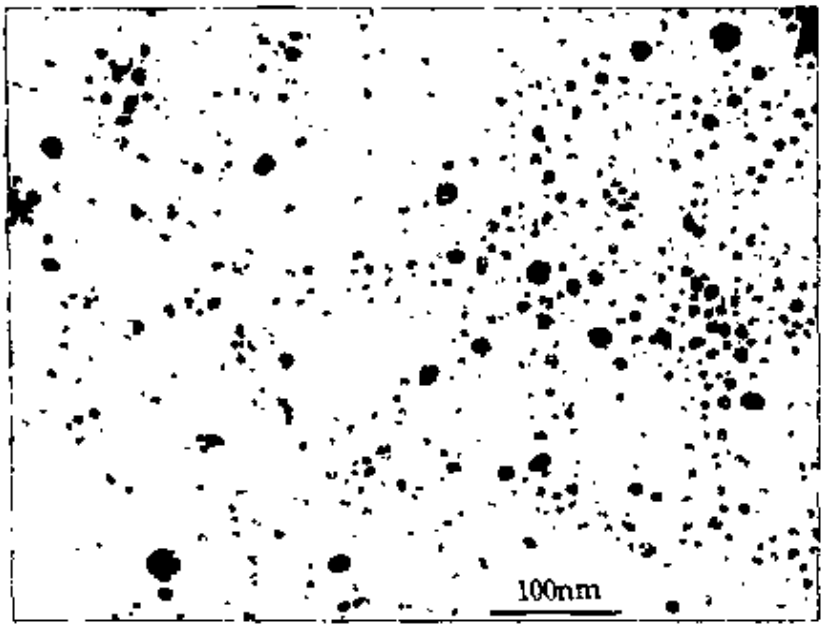
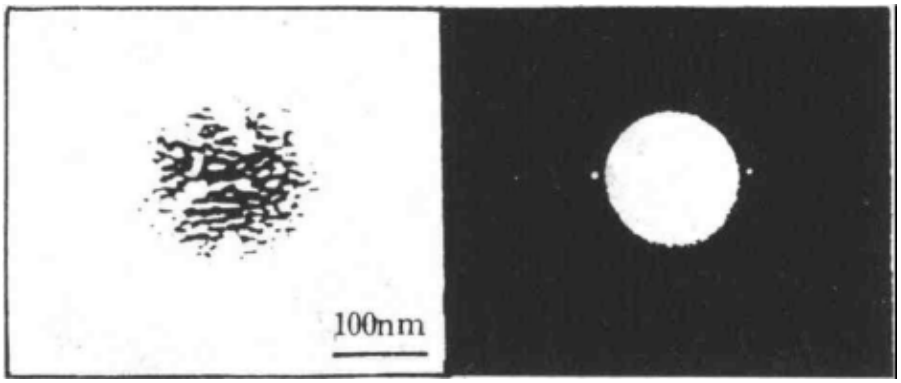


图 5－4　聚氧乙烯(相对分子质量 2.2×10^6)的极稀水溶液(2×10^{-6})滴到 80℃ 的水面上形成的单链膜片经在电镜铜网上熔融,在 52℃ 结晶 10h 后的透射电子显微成像

从而可以知道所有观察到的单分子链单晶中分子链是竖立于碳膜表面的,无一例外。橡胶态的单链高分子其分子链是平躺在碳膜上的,在结晶过程中的分子链从碳膜表面竖立起来,进行竖立链段间凝聚而成为单晶,如果有足够的时间使链段进行重排成适当的晶面,就会具有规整的晶粒形貌。这些事实说明单链高分子的结晶是均相成核的,而且链的折叠在结晶前已经存在,长链的结晶过程显示突出的自组织能力。用分子动力学模拟一个聚乙烯橡胶态(T_g－145K)无规线团落到一块非晶碳表面时链构象的发展过程,可以清楚地显示出分子链在 300K 时 100～600ps 时间内从碳面竖立起来,形成接近相互平行的链段这一结晶成核过程(见后一章)。

单链高分子的凝聚态的研究还刚刚开始,现在已有的实验技



(a)　　(b)

图 5　5　顺 1,4 聚丁二烯(相对分子质量 2.3×10^6)的极稀甲苯/乙醇(75/25 体积比)溶液(10^{-4})经喷雾到碳膜上,在冷却到 143K 的过程中结晶所得透射电子显微成像

(a) 电子显微成像　(b) 选区电子衍射图

术说明用原子力显微镜技术已有可能观察单个分子链的高弹态,正如 20 世纪 30 年代从理论上就预言单个单分子链具有橡胶弹性一样。总之,很多有关高分子凝聚态的理解,从单链凝聚态的研究可以得到启发,特别像高分子链单元间的相互作用细节还有待我们进一步去探索。

[钱人元]

6 从一堆乱麻中寻找规律性

6.1 高分子线团的统计规律

如前所述，高分子是由许多重复的结构单元连接而成的长链分子。许多高分子的主链都包含着C—C键，由于C—C键可以内旋转，所以这些链一般是柔性的，链单元的混乱热运动使得整个分子链会形成各种各样的、不断变化着的构象，卷曲为线团一样的形状，我们形象地把它们叫做无规线团。而高分子凝聚态是由许多个大分子线团组成的，每个线团就像是一团乱麻。许多个高分子线团凝聚在一起，它们互相穿透，互相缠结，简直好像是一大堆乱麻。高分子凝聚态统计力学的任务就是从这一大堆互相穿透和缠结的乱麻中寻找规律性的东西。

在一个由大量分子组成的体系中，虽然每个分子都在做混乱的无规热运动，但是体系的整体行为的确是存在着某些规律性的。我们可以用理想气体

作为例子。理想气体由大量分子组成，每个分子都在做自由运动，它们具有各自的速度和方向，同时这些分子还会互相碰撞，不断地改变自己的速度和方向。所以每个分子的速度和方向是无法研究的。但是，它们的平均速度、平均动量却总是具有一定的数值。事实上，理想气体统计力学的研究表明，它的温度是它的分子平均动能的一种量度，它的压力是分子平均动量的一种量度。理想气体总是有自己的温度、压力和体积的，温度 T、压力 P 和体积 V 不是独立的，而是要满足以下关系式：

$$PV = nRT \qquad (6-1)$$

其中 n 是气体的数量（用克分子表示），R 是一个常数，叫做气体常数。这个方程叫做气态方程，这就是一团做混乱运动的分子组成的理想气体所遵守的规律性。一般说来，对于一个由大量分子组成的、每个分子都在进行着完全无规热运动的体系来说，它所遵守的规律性就是体系的某些统计平均值之间的关系。这些统计平均值叫做热力学量，理想气体的压力和温度都是它的热力学量。

对于一堆乱麻似的高分子凝聚态，它们的热力学量之间也应该存在着一定的联系方程。和小分子物质不同的地方是：理想气体的分子是一个个的质点，而高分子体系的分子却是一个个的无规线团。由于线团链单元都在不停地进行着无规的热运动，导致线团的位置在空间中不断地发生变化，同时线团的形状也在不断地发生改变。因此，高分子的统计力学比小分子的统计力学复杂得多。

利用统计力学的研究方法，Flory 和 Huggins 提出了两种高分子混合时自由能变化公式：

$$\frac{F}{kT}=\frac{\Phi_1}{N_1}\log\Phi_1+\frac{\Phi_2}{N_2}\log\Phi_2+\chi\Phi_1\cdot\Phi_2 \qquad (6-2)$$

其中 k 是 Boltzmann 常数，T 是绝对温度，Φ_1 和 Φ_2 分别是两个组分占整个体系的体积分数，N_1 和 N_2 是两个组分的每个高分子链单元数目，χ 是 Flory－Huggins 相互作用常数。公式(6－2)在高分子科学的各个领域中都得到了广泛的应用，形成了高分子体系热力学的基础。Flory 由于他在高分子科学方面的杰出成就获得了 1974 年诺贝尔化学奖金。

对于高分子体系，还可以从另一个出发点进行研究。我们已经知道，一个很长的柔性高分子链会形成无规线团结构。但是如果我们从分子链上截取任何一部分线段，只要线段足够长，它仍然也会具有无规线团结构。这种部分和整体结构相似的物理现象叫做自相似。这里需要一个条件，那就是链需要足够长。对于很短的链段，就不能形成无规线团结构了。

在自然界中存在着许多自相似现象。物理学家发现，在自相似体系中，许多物理量都具有幂律形式，这是一种普遍规律，它叫做标度定律。把自相似概念应用到由大量高分子组成的凝聚态体系，发现当链长足够长的时候，高分子体系也会出现标度定律。例如，对于单个的无规线团，虽然它的形状随时随地都在变化，但是分子线团的平均尺寸大小和链长却有确定的关系。描述高分子线团尺寸大小的最常见的量是链的两端距离平方的平均值，叫做均方末端矩$\overline{h^2}$，它和链单元数目(链长)N 之间具有以下幂律关系：

$$\overline{h^2}=\text{常数}\cdot N^{\alpha} \qquad (6-3)$$

其中 α 叫做标度指数，它的数值和线团的性质有关。如果线团的线非常细，好像它没有体积一样，那么 $\alpha=1$。这种不占据体积的

高分子无规线团模型叫做 Gauss 链，它在高分子物理中得到了许多应用。在一般情况下高分子每个链单元占据的体积是不可忽略的，我们就可以采用无规自避行走链（见后面），那么 $\alpha = 1.176$。总之，对于一种确定的线团模型，标度指数 α 具有特定的数值。从中我们看到，首先，虽然每个高分子链都形成了一个个形状在不断变化的线团，但是它们的均方末端矩和链长的关系是确定的；第二，这个规律是一种幂律关系，即标度定律。只要高分子链足够长，这一规律就能成立。

进一步的研究发现，对于由许多无规线团组成的高分子体系，也存在着标度定律。例如在高分子溶液中，如果高分子和溶剂之间没有相互作用（叫做无热溶液），那么溶液的渗透压 Π 和高分子浓度（用体积分数 Φ 表示）遵守以下的标度定律：

$$\Pi = \text{常数} \cdot \Phi^{2.25} \qquad (6-4)$$

其中标度指数 2.25 是理论上计算出来的数值，而且得到了实验证实。高分子物理中的标度概念是 20 世纪 70 年代由 de Gennes 引入的。它给高分子凝聚态统计力学研究带来了新的途径，使人们可以把当前物理学中的许多成果应用到高分子凝聚态物理中来，发现了高分子单链和多链体系的许多性质的标度定律。de Gennes 由于他的卓越成就获得了 1991 年的诺贝尔物理学奖金。

于是 Flory－Huggins 热力学和 de Gennes 的标度概念就成为了高分子统计力学的两大理论。但是 Flory－Huggins 热力学有一定的缺点，人们发现它与模拟计算不符合，也与实验不完全相符，因此这个理论需要改进。人们在这方面做了许多努力，同时，如何把 Flory 和 Huggins 用统计力学方法建立的热力学理论和 de Gennes 用自相似概念建立的标度理论有机地联系起来，也是当前

高分子凝聚态统计力学的任务。

实际上，高分子物质和小分子的区别，就在于高分子链可以卷曲成线团一样的结构。如果我们把一条高分子链的链头固定在一个空间位置上，那么，由于每个链单元的无规热运动，分子线团可能采取各种各样的形状。高分子链的这种能力，我们称它为具有一个热力学自由度，叫做构象自由度。这就是说，高分子链具有构象自由度，表明了高分子线团具有形成各种各样的构象形状的能力。它好像是一条很长很长的蛇，它的长链状的身体随时会卷曲成各种可能的形状。同时，由于高分子链的无规热运动，一个高分子链的链头还可以在空间中采取任意的位置。这种能力在热力学上叫做平动自由度。小分子物质也有平动自由度。用简单的话来说就是：在谈论高分子的统计力学状态的时候，必须知道两个信息：首先需要知道它的链头在空间中的位置分布情况；其次还要知道这些分子链采取了什么样的构象情况。这就是高分子体系具有两个热力学自由度的含义。而对于小分子，只要知道它们的空间位置分布就可以了。小分子物质没有构象自由度。构象自由度的存在是高分子体系在统计力学上区别于小分子物质的最主要特点。

既然高分子体系比小分子多一个热力学自由度，那么在理论上就需要多用一个热力学变量来描述这个新的自由度。但是目前高分子体系热力学中每一个高分子组分只有一个热力学变量，它就是表示浓度的变量。这个变量对于小分子物质来说也是存在的。所以必须再引入另外一个变量来描述新出现的构象自由度。为此高分子体系中应该存在着链段浓度和分子浓度两种浓度的概念。我们把单位体积中的链单元数目浓度叫做链单元浓度。为了

方便起见，一般把链单元体积作为单位体积，这时链单元浓度就等价于当前普遍采用的浓度变量，叫做体积分数，一般用 Φ 表示。另一方面，我们还需要新定义一个变量，把它叫做分子浓度。为了定义分子浓度，首先需要定义分子的位置。一个无规线团由许多个链单元组成，每个链单元在空间中都占有一个位置，所以一个线团在空间中占有了许多位置。我们可以选择其中的任何一个链单元来代表线团的位置。用线团重心来代表分子的位置是最容易理解的，但是把高分子链的链头（第一个链单元）定义为分子位置在模拟计算和理论分析中却是最方便的。于是可以把单位体积中的链重心数目（或链头数目）定义为分子浓度，用 C 来表示它。链单元浓度和分子浓度之间存在着一定的关系。平均链单元浓度和平均分子浓度之间的关系非常简单：

$$\Phi = NC \tag{6-5}$$

其中 N 是一条高分子上的链单元数目。但是每个空间局部位置上的链单元浓度和分子浓度之间的关系就要复杂得多。这样，链单元浓度和分子浓度两个变量正好可以充分描述高分子的平动自由度和构象自由度。

链单元浓度和分子浓度概念的重要性在于：在每一个物理现象中，或者在每一个热力学方程中，只能有一种确定的浓度变量在起作用，而不能是另外一个浓度。例如在散射实验中，由于每一个链单元都是散射中心，所以散射结构因子应该是链单元浓度的函数，而不会是分子浓度的函数。为了描述链单元的占有一定体积的效应，空间每一个体积元中只能存在一个链单元，而且也必须存在一个链单元，否则这个位置就成了真空了。但是这个位置上存在的链单元不一定是链头，而可以是链上的任何一个链单元。所

以体积条件应该表示为：任何空间位置上总的链单元浓度必须为1，而不是分子浓度必须为1。此外，高分子体系的混合熵是两种大分子的混合熵，不是两种拆散了的链单元的混合熵，所以混合熵应该表示为分子浓度而不是链单元浓度的函数。而混合热应该正比于两种链单元的接触几率，所以混合热应该正比于两种高分子组分的链单元浓度的乘积，等等。从这个概念我们立即看到 Flory－Huggins 混合热存在的基本问题：既然局部混合热可以合理地表示为两种高分子组分局部浓度的乘积 $\Delta H = \chi\Phi_1\Phi_2$，那么共混体系的总混合热应该是它对于整个体系的平均值 $\chi\overline{\Phi_1\Phi_2}$。但是高分子局部浓度不会是均匀的，因为高分子是以一个线团一个线团形式存在的，在线团中心和边缘处的链单元浓度不会是相同的，所以链单元浓度乘积的平均值不会等于平均值的乘积，即 $\overline{\Phi_1\Phi_2} \neq \overline{\Phi}_1 \cdot \overline{\Phi}_2$。只有在采用了平均场假设以后才会有 $\overline{\Phi_1\Phi_2} = \overline{\Phi}_1 \cdot \overline{\Phi}_2$，它就是(6－1)式中的混合热。这样我们看到，Flory－Huggins 混合热包含了平均场假设，这就是它经常受到批评的基本原因之一。

人们发现，平动自由度可以用小分子热力学方法来描述。而小分子热力学发展是十分成熟的，只要把它的结果直接搬到高分子科学中来，就可以获得许多结果。事实上，对于高分子共混体系而言，由于高分子链一般很长，所以它们的重心浓度(分子浓度)总是很低，于是我们可以把高分子的重心在空间中的分布看成是稀薄的理想气体。高分子共混体系对应于平动自由度的混合熵就是高分子重心组成的“理想气体”的混合熵，可以利用理想气体的混合熵公式来计算。而理想气体是人们研究得十分清楚的。这样，利用理想气体理论我们就可以直接获得 Flory－Huggins 公式中的混合熵部分。这种推导方法的优点是把一个复杂的统计力学问题

归结得非常简单，不再需要借用人为的格子模型了，也不再需要复杂的统计计算了。同时也说明了，Flory－Huggins 混合熵只讨论了在混合过程中位置熵（平动自由度对应的熵）的变化，而根本就没有考虑到混合中链构象熵（构象自由度对应的熵）的变化。但是实际上，当高分子处于良溶液或不良溶液中的时候，大分子线团会扩张或收缩，导致构象熵的改变，这些改变一般是不能忽略的。这样，Flory－Huggins 理论就有两个缺点：首先，它的混合热采用了平均场假设。第二，它的混合熵没有考虑到在混合过程中构象熵的变化。所以，为了克服平均场的框架，引入链单元浓度和分子浓度两个变量来充分考虑平动自由度和构象自由度是非常必要的。这样我们看到了：平均场假设的物理本质就是忽略了构象自由度对体系热力学性质的影响。

可以期待，在引入了链单元浓度和分子浓度以后，可以进一步推动高分子凝聚态统计力学的发展。

6.2 高分子的分子模拟

自从 20 世纪 60 年代以来，计算机技术发展很快，在高分子科学中也获得了越来越广泛的应用。高分子的模拟仿真可以大致分为三个方面：微观层次、亚微观层次和宏观层次，下面分别介绍它们。

高分子体系在微观层次上的模拟一般叫做分子模拟。这种方法把高分子看成是由各种原子按化学键连接起来的长链分子，图 6－1 表示了聚乙烯的链单元结构，它是由碳原子和氢原子组成的，其中 C 和 H 分别表示了碳原子和氢原子。图 6－2 表示了尼

龙66的链单元结构，它是由碳原子C、氢原子H、氧原子O和氮原子N组成的，它的结构比聚乙烯链单元要复杂得多。

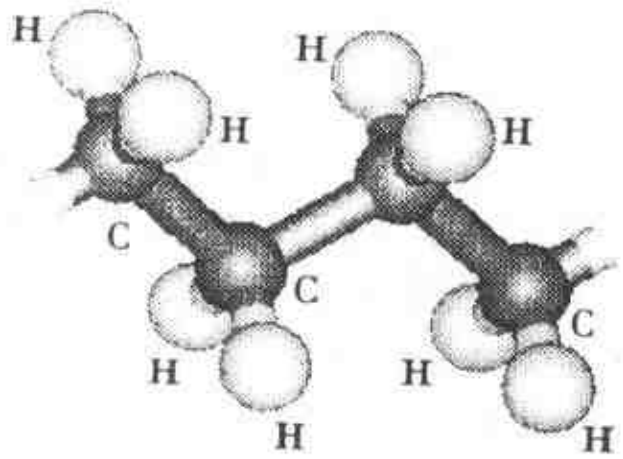


图6-1　聚乙烯分子的片断结构

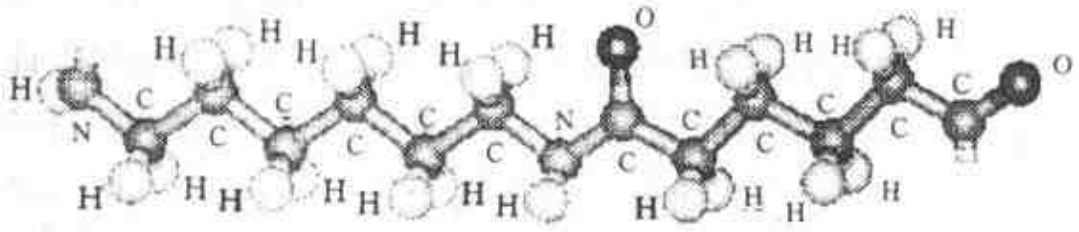


图6-2　尼龙66分子的片断结构

分子模拟方法的特点是考虑到了分子的具体结构。其分子中的各个化学键的键长、以及同一个原子上每两个化学键之间的夹角(叫做键角)都是采用实验上得到的数值。例如在聚乙烯中，C—C键长为1.54×10^{-10}m，C—H长为1.10×10^{-10}m，它们之间的键角为109°28′。所以这种模拟又叫做真实分子模拟。具体的模拟步骤是：我们先用计算机建立这样一个长链的大分子。然后

再让分子中的每个原子都运动起来，运动的原子就会具有动能，同时还具有其他的能量。这些能量包括每个化学键的伸缩振动能、各个键角的扭转运动能等，它们总称为键合能；此外还包括没有用化学键连接起来的原子之间的相互作用势能，这种相互作用和两个原子之间的距离有关。它们一般叫做范德华相互作用。键合能和范德华相互作用能量统称为分子力场。同时我们再认为大分子的各种运动都严格遵守有关的物理学定律。我们把有关的运动方程都列出来，然后用计算机求解运动方程，根据得到的结果来计算高分子体系的物理化学性质，以解决那些高分子物理中难以解决的理论问题，和实验结果进行比较。这就是分子模拟方法的基本原理。

在分子模拟中，分子力场是模拟计算中的关键因素，目前人们已经从仅能够描述一些简单的高分子体系（例如聚乙烯）发展到能够描述大多数高分子体系的分子力场。在国际上甚至出现了许多分子力场的商品软件，可以用于高分子体系许多性质的模拟计算。中国科学院化学研究所也开始着手发展自己的软件"MP 分子的性质"，它用 C++ 语言写成，软件结构清晰完整，易于修改和补充，图形显示分子的三维结构，非常逼真、生动，硬件 CPU 在 386 以上就可以使用。下面的例子可以说明分子模拟的效果：

高分子结晶和成核的研究已经有数十年的历史了。它具有和小分子结晶不同的显著特点：其一是由于高分子链都很长，它们一般不能全部结晶，而是存在着晶区和非晶区，一般晶区只占40%～80%；其二是高分子链的结晶不论是从熔体还是从溶液，都形成一种"片晶"结构，而且分子链的长轴方向垂直于片晶表面。但是在微观上结晶和成核过程的物理图像并不清楚，分子模拟方法给我

们提供了认识这个过程的机会

模拟的体系是一条980个CH_2基团组成的一条聚乙烯单链，以及一片大约$(40\times40\times5)\times10^{-10}$m的无定形碳。因为这种体系里的原子之间的相互作用目前已经研究得很清楚了，通过对原子之间的键合的和非键合的相互作用的描述，模拟的分子键长、键角都和实验结果相差无几。当距离大于9×10^{-10}m以上时范德华相互作用可以忽略不计，这样可以减少许多计算时间。在300K进行模拟的结果如图6-3。

在开始时，高分子链还是一个无规线团，其中距离碳表面最近的原子与该表面的距离大约7×10^{-10}m。在10ps以后，就可以发现一些链单元开始在碳表面上着陆。然后，一些链单元继续着陆，而大部分链单元竟然在垂直于碳表面的方向上展开，向上运动并且产生了链段相互平行的反式结构，如图6-3(c)在100ps时的情况。当模拟到600ps时，平行链段进一步横向凝聚，明显的有序结构已经形成，伸展的分子链的方向几乎垂直于碳表面。

尽管这是一个十分短暂的快速过程，该结果也是有点出乎预料。一般很容易想像到分子链应当趴在碳表面上排列，而不是站在表面上进行排列。计算机模拟的结果告诉我们，这样的想法是不全面的。因为高分子不像小分子，分子链单元的运动会受到链单元两端的连接点的强烈束缚，导致了这个过程是整个分子链构象的演变过程。同时链单元之间的相互作用凝聚力也是非常重要的，导致了链段之间的平行排列和聚集在一起。从这个例子可以看到，分子模拟可以把链构象的变化过程形象地表现出来，给人们一种直观的印象。因此，分子模拟方法对于认识高分子凝聚态中的各种物理现象和过程是非常有帮助的。

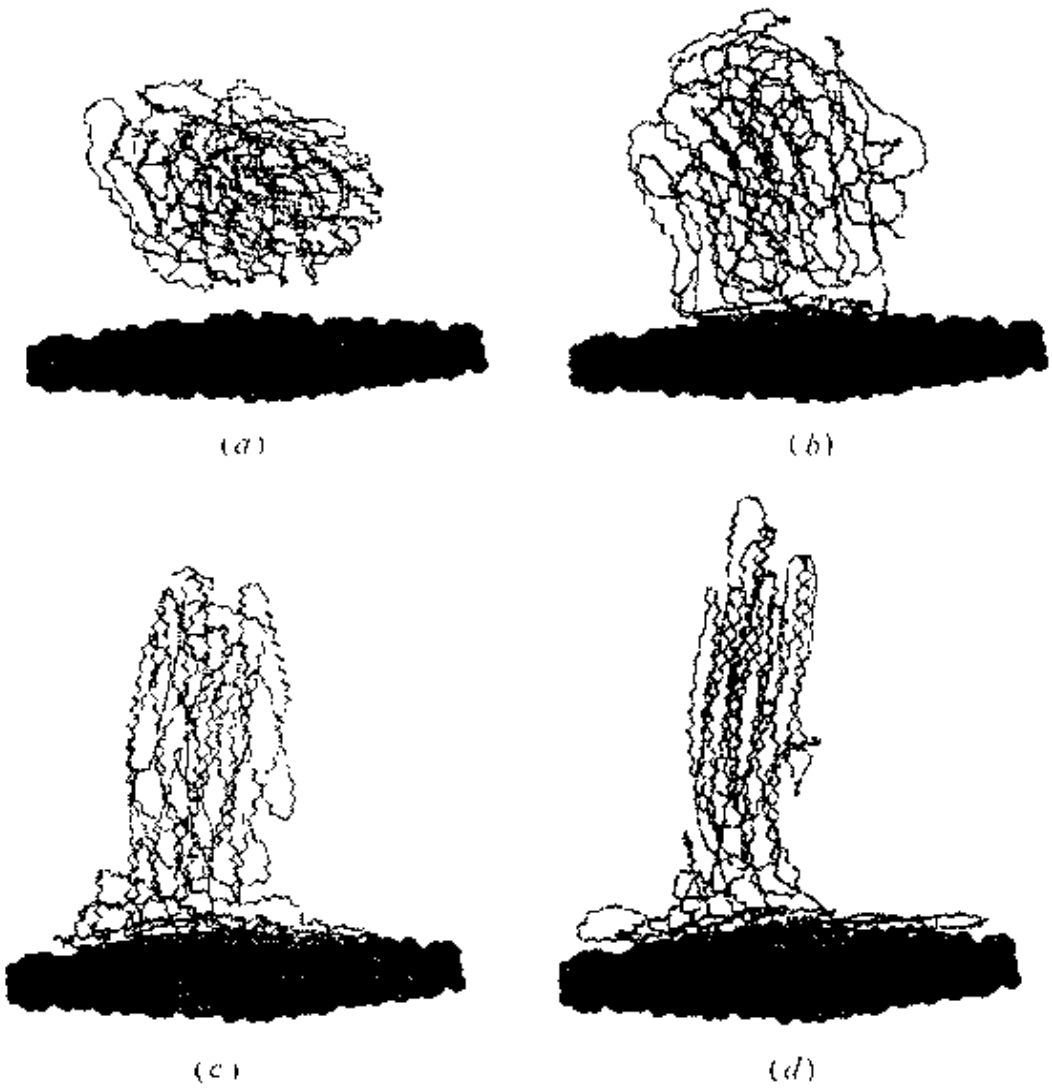


图 6.3 聚乙烯单链在无定形碳表面上从一个无规线团结晶成核的演变过程

(a) 0ps (b) 10ps (c) 100ps (d) 600ps

目前分子模拟方法主要用来模拟分子构象形态的细节、光谱特征，例如 X 光衍射图、核磁共振谱图、红外光谱和拉曼光谱等，进而研究分子体系的各种物理与化学性质和进行分子设计。目前分子模拟不仅可以计算分子的静态结构，而且还可以计算动态行

为，例如分子链的弯曲运动，分子间氢键的缔合与解缔合行为，分子的扩散和表面吸附等。进一步我们也可以假想出一种分子结构来，利用分子模拟方法，在未做实验之前就预报出它的物理化学性质来。如果这些物理化学性质还不合我们的意，我们就可以改进分子的结构，再重新计算，一直到我们满意为止。这就是分子设计。利用分子设计我们可以少做许多的化学合成、结构分析和物性检测等一系列实验工作，事先就可以知道这种材料的许多性质。这样我们只需要做一些非常必要的实验了，从而节约了大量的人力物力。因此，高分子的分子模拟方法得到了越来越广泛的应用，发展前景也十分广阔。

6.3 高分子体系热力学量的模拟方法

如果我们的目的是研究高分子体系的热力学性质，那么就可以采用在亚微观层次上的模拟方法。这种模拟一般把链单元看成最小结构单位，不去研究链段结构的各种细节，例如键长、键角等因素，甚至也不过问链单元是由哪些原子组成的，只研究链单元之间的连接性、体积排除效应和非连接链单元之间相互作用带来的影响。前面已经提到，柔性高分子长链的线团结构具有自相似的物理特征，自相似的研究方法也是不能顾及到链段结构细节的，只能讨论链单元连接性和相互作用带来的影响。所以，热力学量模拟的研究范围是和高分子凝聚态统计力学、标度理论相一致的。这种方法主要用来研究高分子体系在各种环境中的分子尺寸形态和热力学性质，计算结果可以对高分子体系热力学理论及标度理论的结论进行验证，以及和一些物理化学的实验结果进行互相对

照比较

在这个层次的模拟中，简单立方格子上的无规自避行走是最简单和最常用的模型。这种模型采用直角坐标系，在坐标为整数的点之间进行无规行走，把走过的每一点看成是一个链单元，把整个行走的轨迹看成是高分子链。例如我们从坐标系原点出发开始往前行走，和原点相邻的位置一共有6个，利用掷六面色子的方法（在学术上叫做随机方法）来决定行走到这6个相邻位置的某一个上去。这样一步接一步地往前行走，就走出一条轨迹来。行走了多少步用来代表高分子链的长度，这样的链叫做无规行走链，利用随机方法决定行走方向叫做蒙特卡洛（Monte Carlo）方法。特别是，如果给走过的空间位置标上记号，不能再走，这相当于在某个位置上存在着一个链单元以后，这部分空间就被占据，不能再存在第二个链单元，这样就模拟了链单元的体积效应。这种模型叫做无规自避行走。图6－4画出了这样的三条链，其中实心圆圈代表了链单元，链单元之间的连线代表了化学键。

利用Monte Carlo方法在简单立方格子上的无规自避行走来模拟高分子链具有很多优点。由于高分子体系中最主要的特征是链单元之间的连接性、排除体积效应和链单元之间的物理相互作用。利用行走链可以把高分子链单元之间的连接性模拟出来，利用自避特征可以把高分子链单元的体积效应模拟出来，利用无规行走的方法可以把高分子链的多构象特点模拟出来，最后，利用在相邻的链单元之间赋予一定能量的方法还可以把链单元之间的相互作用模拟出来。这种模型虽然不能描述链结构的细节，但是抓住了事物的主要矛盾，可以用来描述高分子体系最主要的特征。再加上这种方法非常简便，所以，无规自避行走链模型在高分子物

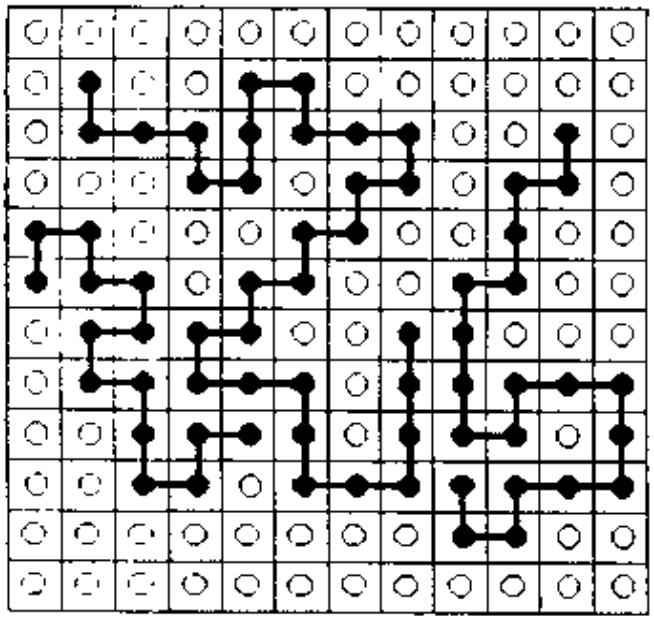


图 6－4　无规自避链的示意图

理研究中得到了广泛的应用，这是亚微观层次模拟高分子链的主要方法。

首先看到，利用这种方法很容易研究单个分子链均方末端矩和链长的关系。事实上，只要在每一次无规行走以后，直接度量一下行走出发点和结束点的距离，这个距离就是分子链的末端矩，把这些数据收集起来，这样的一次行走叫做一个样本。我们在获得了大量样本（一般是 1 万－100 万个）以后，就可以利用收集的各个样本的末端矩计算它们的均方末端矩。这种方法可以直接验证(6－3)式表示的均方末端矩标度定律，目前已经获得了很好的结果：得到的标度指数的数据和用自相似为基础的“重整化群”理论方法得到的结果完全一致。这样的方法还可以推广到计算高分子链的其他一些物理量的平均值上去，以及利用多链体系模型来研究高分子体系的一些性质。

前几年在这方面的研究中，大多数的工作还是计算链的尺寸数据，例如单链或在溶液中线型和支化链的均方末端矩、均方半径等，热力学量的模拟计算工作很少。这是因为当时缺乏一种模拟热力学量的普遍有效方法。其中构象熵的模拟计算是困难的核心，只要能模拟一个单链的构象熵，首先是非连接的链单元之间不存在相互作用链的构象熵，其他的热力学量，例如有热链和多链体系的熵和自由能，就都能够逐步计算出来了。

最近出现的统计计数法解决了这个问题。这个方法的原理是，如果非连接链单元之间不存在相互作用，单链的构象熵就可以表示为：

$$S = k\ln\Omega \tag{6-6}$$

式中 Ω 是构象数目。对于很短的单链，构象数目可以一个一个准确地数出来，这叫做直接计数方法，获得的是准确结果。但对于很长的高分子链，构象数目 Ω 将会是一个庞大的天文数字，从表6-1给出的数据可以看到，构象数目随链长增加很快，一个长度为20的链，构象数目已经超过了 1.057×10^{13} 个。链长更大的时候，构象数目会增加更快，计算机已经存不下这么大的数字，直接计数更是不可能的了。虽然如此，但是可以根据物理上的考虑把这个庞大的构象数目分解为许多数目因子的乘积，而每个数目因子都不大，都可以用直接计数方法计算出它的平均值来，然后再把这些数目因子连乘，这样就可以把庞大的构象数目计算出来。这个方法具有以下优点：其一，计算程序简单，在通常的计算均方末端矩的程序中只需要稍加改动，就可以用来计算链构象熵，所以非常节约计算机机时，效率很高。其二，计算得到的构象熵数据十分准确。从表6-1可以看到，在链长20的范围以内，统计计数法获得的熵

和直接计数法获得的准确结果符合非常好，和以自相似方法得到的结果也符合非常好。其三，很容易推广使用，还可以将这种方法应用到链单元直接具有相互作用的一般情形，以及分子模拟的层次中去。特别是推广到多链体系的情况用来模拟高分子溶液，都得到了一些有意义的结果。

表 6－1　　统计计数法计算熵和准确值的比较

链长	直接计数法		统计计数法	链长	直接计数法		统计计数法
	构象数目	熵	熵		构象数目	熵	熵
13	1.988×10^{8}	19.108	19.107	17	1.001×10^{11}	25.330	25.324
14	9.439×10^{8}	20.666	20.659	18	4.737×10^{11}	26.884	26.879
15	4.469×10^{9}	22.220	22.227	19	2.237×10^{12}	28.436	28.428
16	2.117×10^{10}	23.776	23.773	20	1.057×10^{13}	29.990	29.978

这样，模拟方法就不仅可以模拟单个高分子链的尺寸，而且还可以模拟计算由许多链组成的高分子体系的热力学量，进而研究体系的各种热力学性质了，从而大大扩展了模拟计算的用途。特别是，统计计数法的建立提供了用模拟计算验证高分子无热溶液标度定律(6－4)的可能性。

我们前面指出了，高分子体系应该存在着两种自由度：平动自由度和构象自由度。因此，也应该存在两种对应的熵：平动自由度对应的平动熵和构象自由度对应的构象熵。高分子体系的总熵应该是它们之和：

$$S = S_{平动} + S_{构象} \tag{6-7}$$

其中平动自由度对应的熵 $S_{平动}$ 是可以利用小分子热力学的方法推导出来，对于高分子二元共混体系，它就是 Flory－Huggins 混合

熵，另一部分是构象自由度对应的构象熵 $S_{构象}$，它可以利用统计计数法计算出来。对于高分子无热溶液，它对应的渗透压应该遵守 de Gennes 标度定律公式(6－4)。图 6－5 给出了高分子无热溶液中链长分别为 40 和 60 两种链无热溶液的渗透压(任意单位)对体积分数的双对数作图。可以看到数据组成了非常好的直线，说明渗透压很好地遵守标度定律，标度指数的模拟值也和 de Gennes 得到的理论值 2.25 十分接近，而且，两种链长的数据重叠成同一条直线，这说明了标度定律具有不依赖于链长的基本特征。

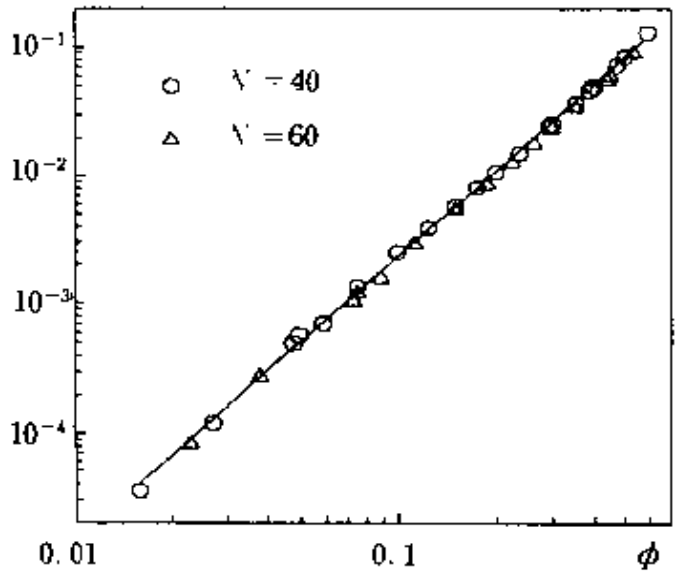


图 6－5　高分子无热溶液的渗透压对体积分数的双对数作图(图中的直线表示了标度定律)

这样，模拟工作证明了 Flory－Huggins 热力学描述的是高分子体系的平动自由度，而 de Gennes 的标度定律描述的是构象自由度，把这两大理论有机地联系了起来，就为高分子凝聚态统计力

学的进一步发展提供了一种新的思路和方向

6.4 高分子复杂流体的计算机模拟

在宏观层次上，一般把高分子体系看成是一种具有特别性质的连续介质，在这个层次上的模拟计算具有连续介质力学的特点

高分子熔体和溶液的流动行为本身就是十分复杂的，如果再加上特别的边界条件，或者在流动中伴随有其他物理行为发生(例如伴随着传热、凝固、相分离等)，问题就变得更加复杂。高分子材料的加工大多数是在熔体或溶液的流动态进行的。塑料制件的注塑成型和化学纤维纺丝需要研究高分子熔体在挤出机中的流动。三次采油需要研究高分子驱油溶液和原油混合物在多孔介质中的流动等等。因此，高分子流体在流场中动力学问题的定量计算具有重要的实际意义和学术价值，这方面问题的深入研究能够使人们从分子水平上认识和预报高分子流体的流动行为。这是一个跨越高分子物理学、连续介质力学和计算机科学的交叉学科。

高分子复杂流体的研究包括两个方面：首先是流变学问题，对于一种高分子流体，我们如何从理论上或实验上获得它的应力和应变之间的关系，就是本构方程，它表现了高分子流体本身的流动性质。另外一个是动力学问题。这是在已知高分子流体的性质(本构方程)以后，如何根据动力学方程和边界条件解决实际流动问题。在当前高分子流体的研究中，流变学内容相对较多，对于各种高分子材料的应力－应变速率关系、法向应力等流体力学性质已积累了大量的数据，利用这些数据和有关理论一般可以把高分

子流体的本构方程描述出来。但是，有关应用这些本构方程解决实际动力学问题的研究相对较少。虽然现代的计算机具有快速的计算能力，却缺乏很好的计算方法。

在流体力学中，为了解决流场的计算，当前普遍采用的计算方法是假想流场由一组差分网格组成。Euler方法采用了空间中固定的差分网格。这种固定的网格的坐标系叫做 Euler 坐标系绘出了最常用的二维四边形网格(图 6－6)。我们还可以采用三角形网格和任意多边形的网格，如图 6－7 和图 6－8。在这些网格中，计算的对象是交叉点上的流体体积元。我们把有关的动力学方程化为差分方程，这些差分方程把相邻体积元的动力学量联系了起来。为了形象化起见，我们把被差分方程联系起来的体积元用线段联系起来，它们构成了图 6－6、图 6－7 和图 6－8 中多边形和三角形的各条边。根据微分学的基本原理，差分越小，计算结果越准确。这就是说，我们要求图中的多边形所有各边的边长越小越好。但是这样就需要更长的计算时间。当然，网格的密度越大，各个边长就会随着减小，计算结果就越精确。在实际应用中，多边形的边长要根据精度的要求和所花费的计算时间折衷决定。

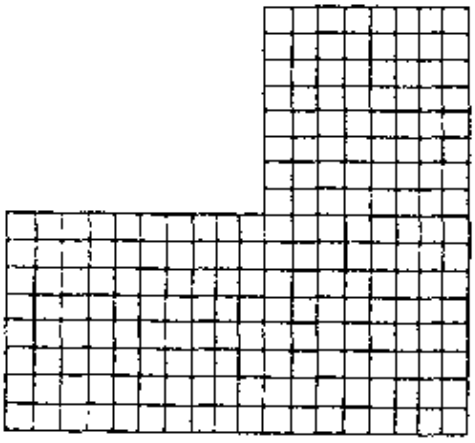


图 6－6　正方形差分网格

然而，这个方法应用到高分子复杂流体却遇到了困难。大家知道，粘弹性和弛豫现象是高分子流体的主要特征之一，它们不仅导致它的本构方程具有很强的非线性，而且还导致高分子流体的应力－应变关系不仅依赖于它当时的受力现状，还会依赖于流体

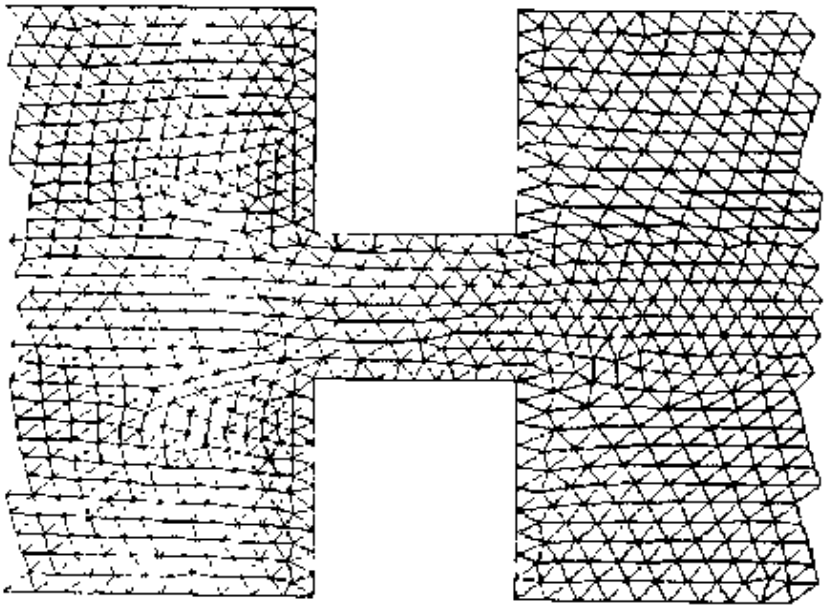


图 6－7　三角形网格

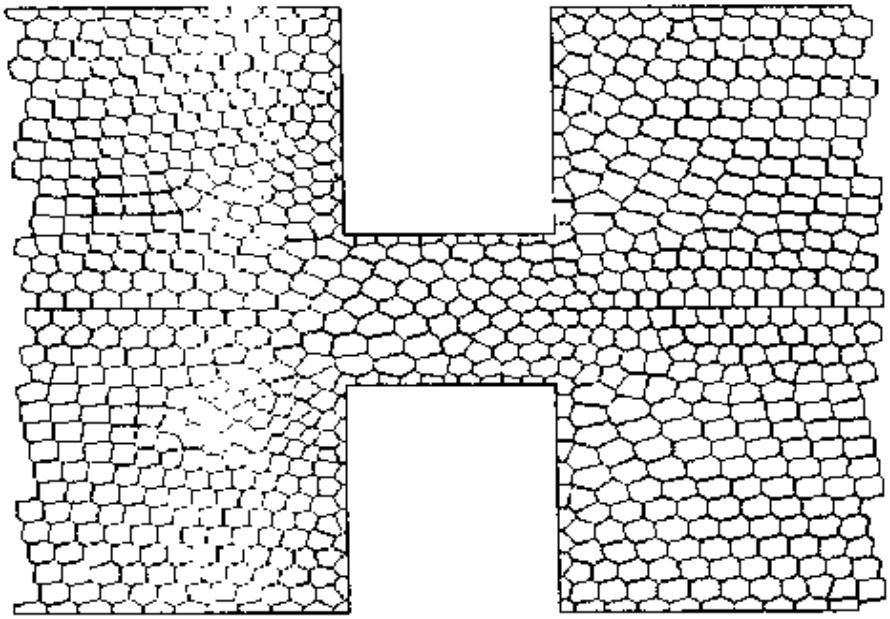


图 6－8　任意多边形网格

的历史，是其整个历史的衰减记忆函数，这是高分子流体最主要的特征之一。实际上，高分子线团在流场中会发生形变，分子链将沿着流线方向排列。当流场除去以后，线团只有通过一定时间以后才能恢复原状，而且，高分子流体（特别是熔体）的粘度一般很大，流速相对较小，动量相对较小，而从上游往下游传递的历史效应却相对较大。所以对于高分子流体来说，历史效应是不可忽略的。于是准确计算每一流体体积元的应变历史就成了十分重要的任务。这一点应该在计算方法中明确表现出来，但是 Euler 坐标系却难以实现这一点。因为在图 6－6 或图 6－7 所示的差分格子中，每个点的空间位置是固定的，不同时刻出现在空间某一点上的流体体积元是不同的：在下一时刻，这个位置上的原来的流体体积元已经流走，存在的是从其他位置新流到这里的流体体积元。于是，为了计算某个流体体积元的历史，需要先计算出流线（就是这个体积元的轨迹）以后，再根据流线来计算这个体积元的历史带来的影响。这就在逻辑上陷入了困境：我们的目的就是计算流场（流线），但是在计算过程中又需要预先知道流线才能利用本构方程计算出流体的历史效应。如果不解决这个矛盾，对于高分子流体来说，在 Euler 坐标系中的计算结果往往得不到具有物理意义的解。

因此，计算方法必须能够如实地反映出流体单元的应变历史效应从上游向下游传递的这样一个物理过程，这是 Euler 方法难以做到的。为了能够计算高分子流体形变和受力的历史，我们还可以采用随流体运动的网格。这就是 Lagrange 方法，对应的坐标系叫做 Lagrange 坐标系。在此方法中，差分网格上的每一个点都随着流体一起运动，流体体积元的历史就是这个差分网格上一个固定点的历史，这是可以计算出来的。所以这种方法非常适用

于计算高分子流体的历史效应。但是它也有一个根本性的缺点：由于在流场中存在着流动速度的不均匀性，随着流动时间的增加，两个原来邻近的流体体积元可以相距得越来越远，差分网格的某些边长会变得越来越大，这样就会导致计算收敛速度变慢，误差增加。更大的形变还会导致网格严重畸变，甚至使得相邻网格相交或重叠，导致计算过程无法进行下去。因此，普通的 Lagrange 方法只能用于计算形变较小的流场，描述高分子流体的动力学问题也是不适当的。

为了克服这两种方法的缺点，近年来出现了 Lagrange - Euler 方法。该方法的原理是：首先选择一些随流体流动的体积元作为跟踪的对象，把它们按照某种规则（一般采用所谓 Voronoi 规则）连接成一些多边形。连接规则的主要内容是只将距离最近的点互相连接成网格，不把距离很远的点连接起来。这样建立的每个多边形的边长都很短，不会有超长边长的多边形出现。这样的网格符合我们的需要，我们就把它们作为计算用的差分网格。然后我们继续跟踪这些流体体积元，在流动了一定时间以后，原来的多边形的某些边长会变得很大，已不适合于计算的需要（收敛变慢和计算误差增加）。我们就放弃这些已经畸变的多边形网格，而将原来这些流体体积元按照 Voronoi 规则重新连接一次，这样就形成了一组新的网格。根据连接规则，新网格的边长都是很短，符合计算的要求。我们再在新网格上继续进行计算，这样就避免了 Lagrange 方法的缺点。同时，由于我们跟踪的是一组确定的流体体积元，它们的历史效应是容易计算的，从而也保留了 Lagrange 方法的优点，避免了 Euler 方法的缺点。这样就保证了计算结果是在向物理解逼近，收敛速度也不会变慢。只要计算时间足够长，就

可以获得具有复杂本构方程的高分子流体流场问题的解。图6－9绘出了一个两相流体的计算结果，其中的网格是计算用的网格，黑色部分代表石油，白色部分代表驱油溶液，整个图代表了在流动中石油油滴的形状变化，把一系列这样的图联系起来，就可以看到油滴形状变化的过程，这对于直观理解驱油过程是十分有帮助的

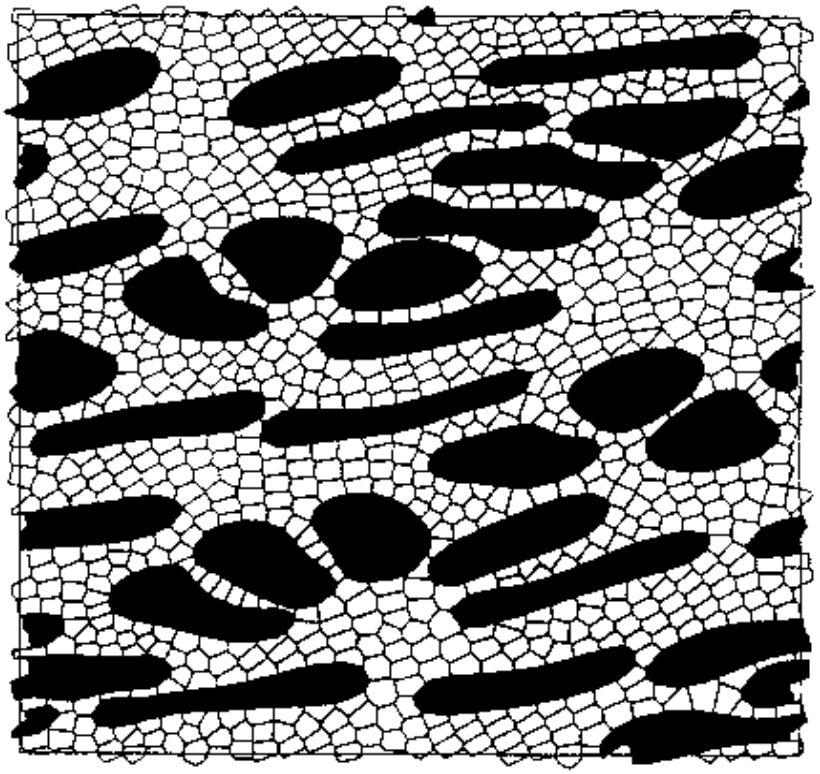


图6－9　在驱油流动中石油油滴形状变化过程的模拟计算结果

这种方法已经成功地应用到了高分子流体的许多问题，不仅对于高分子材料的加工具有实用意义，而且可以作为研究高分子单链或多链体系在流场中行为的一种手段，可以对链缠结的流体

力学效应作出解释，从分子水平上研究高分子体系的流动特性。这种新的计算方法正在迅速发展之中。

目前，由于计算机技术的迅速发展和普遍的使用，高分子凝聚态物理中模拟计算方法越来越受到重视，从微观、亚微观到宏观的各个层次上的模拟都取得了许多积极的成果，在微观层次上的分子动态模拟方法、在亚微观层次上的高分子体系热力学量的模拟计算方法和在宏观层次上的 Lagrange－Euler 方法，以及分相过程中的图案生成和演化等，都取得了很大的进展。但是总的说来，将模拟计算方法应用到解决高分子凝聚态物理的基本问题方面的成果还是初步的，有待于进一步开展。在建立了从微观到宏观的一整套模拟计算的基本方法以后，将各个层次上的模拟结合起来，互相对照、互相补充，同时和实验工作结合起来，必将不断加深人们对高分子凝聚态的结构与性能关系的认识。

[赵得禄]

7 高聚物共混体系

当前，高聚物已间接或直接地为人们所熟知，因为它既可是塑料、橡胶或纤维，也可是其他高性能或功能的合成材料，已遍及衣、食、住、行以至信息、能源、航空航天、国防以及高新技术等各个领域，其世界年产量已高达亿吨量级。可见高聚物材料在国家经济建设、工农业生产和人民生活中处于举足轻重的地位。

高聚物与一般金属和无机材料不同，它是由相对分子质量很大的主要为C—H长链分子所组成，而每一个分子链都是由以共价键联结而成的成百上千的小分子。由于大分子的组分不同及其组成方式不同，高聚物可分成均聚物、共聚物、互穿高聚物网络和共混高聚物四大类，其中共混高聚物占有十分重要的地位，而且其应用十分广泛。这一情况与合成新的高聚物所需用的新单体来源有限，合成路线繁多以及技术要求较为严格有关。但是，共混高聚物是以物理或机械方法，或机械—化学方法将两种

或两种以上不同的高聚物均匀地混合而成，两组分之间基本上无共价键存在，但其表观均一，此为其特点之一。共混高聚物的两组分可以都是均聚物，可以是均聚物和共聚物，也可以是共聚物和共聚物。更重要的是，通过共混可以集两个组分高聚物的优良性能于一身，亦可提高共混高聚物材料的物理力学性能，改善其加工性能，或改善其功能，也可赋以新的功能；这样可扩大高聚物材料的应用范围，降低成本。因而，共混是实现高聚物改性和生产多性能、高性能或功能化新材料的重要途径之一。同时，共混高聚物的制备方法较为简单，一般高聚物材料的加工设备大多数都可以应用或只需作一些小的改动，所制得的材料的性能和价格有利于综合平衡，有时甚至超过用其他方法所获得的效果。特别应当指出的是，通过对不同的共混方法和共混过程的控制，可以制得性能千变万化的、能满足不同应用要求的特殊高聚物材料。

7.1 高聚物共混体系的出现及其特点

共混高聚物出现较早，20 世纪 10 年代，英国 Matthews 在专利中指出，在聚苯乙烯(PS)中加入一些橡胶，能提高 PS 的韧性，提高程度与橡胶的加入量有关。这无疑引起了人们的兴趣和关注。遂后，研究方法和技术的不断增加、发展、提高和完善，对其形态结构和性能间关系的研究，逐步向纵深发展。1986 年举行了第一次专题讨论会，此后发展更为迅速。证明共混高聚物是一种既有理论意义，又有实用价值的很有发展前途的高聚物材料。

众所周知，由于热力学的原因，若两种高聚物分子间没有较强的相互作用，在一般情况下，它们的大分子链要达到分子水平的相

容几乎是不可能的。它们将会各自凝聚，两相分离，即所谓发生相分离而形成两相或多相形态结构。因此，数十年来，这类高聚物材料一直被认为是不相容的非均相高聚物，而广泛地被称为多相高聚物材料。图 7－1 和图 7－2 所示分别为组分为 A 和 B 的两相高聚物的形态结构随组成变化的简单示意图和透射电子显微镜(TEM)照片。

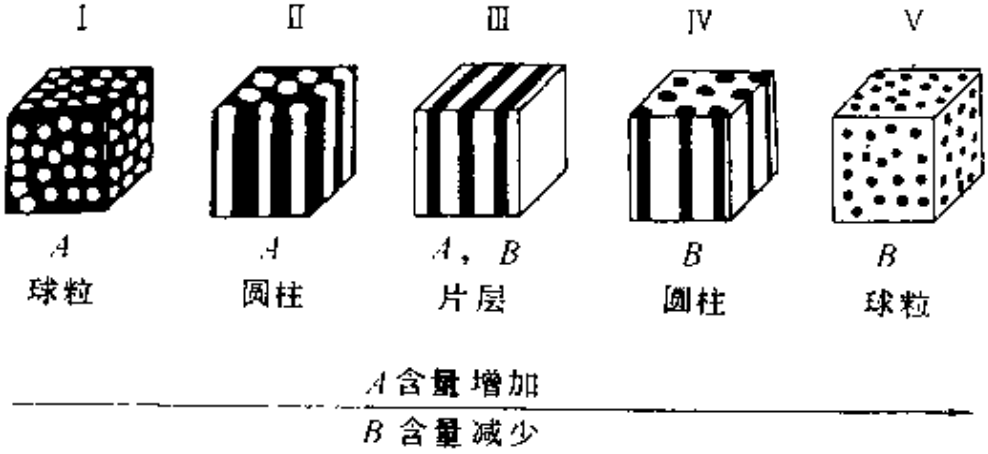


图 7－1 组分为 A 和 B 的两相高聚物的形态结构随组成变化的示意图

20 世纪 40 年代出现了完全相容的聚氯乙烯(PVC)和丁腈橡胶(NBR)的共混物，并实现了工业生产。特别是 60 年代末美国通用电气公司研制并生产了聚 2,6—二甲基苯醚(PPO)和聚苯乙烯(PS)完全相容的共混物，商品名为 Noryl，其性能优异。这种完全相容的高聚物共混材料的最大优点为适用范围广，因为如前所述，它的相容性不受其共混组成的影响，只要改变其组分的比例，就能制得一系列性能不同的新材料。此后出现的共混高聚物，按两组分的相容程度，共混高聚物又可分为非均相共混高聚物和均相共

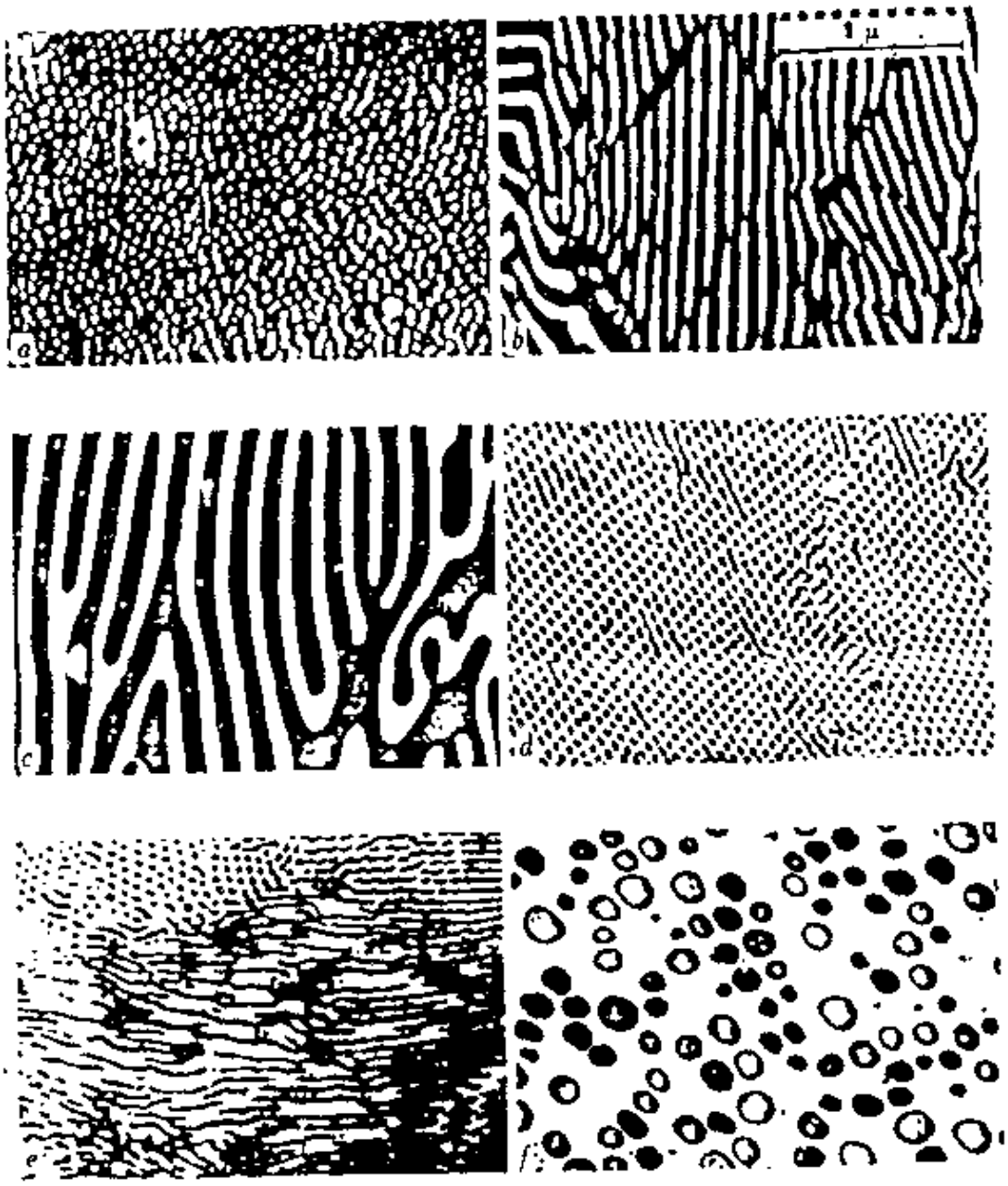


图 7－2　SI 嵌段共聚物的形态结构随聚苯乙烯含量(20% ~ 70%)变化的 TEM 照片

混高聚物两类。这种共混高聚物材料性能的优异和多样化引起了人们的广泛关注。此外，又陆续研制成多种完全相容、性能优良的共混高聚物材料。由此可见，当进行高聚物共混时，首先应考虑两组分高聚物之间的相容性。若两种高聚物是热力学完全相容的，则所得共混物是均相体系，其性能通常是原来两种高聚物性能的算术平均；若两种高聚物为部分相容的，即在某个组成比范围内是相容的，而在其他组成比是不相容的，则其性能随相容和不相容而截然不同；若两种高聚物是热力学上完全不相容的，则由于在共混过程中难以实现均匀而又精细分散，相区尺寸较大，相之间结合很弱，所得共混物很难具有预期的性能，甚至会不如共混前原来两高聚物的性能。应当指出，多数有实际意义的共混高聚物材料都是部分相容或不相容体系，但是在两相界面必须有较强的接合力，因而对后者常以加入第三组分，即增容剂，来提高两相间的结合能力，并使分散相实现精细分散并均匀混合，而且能长期稳定，不发生明显的宏观相分离现象，所得共混高聚物具有预期的性能

共混高聚物两组分相容性的判别，最常用的方法是玻璃化温度 T_g 的测定。若所测的共混高聚物体系显示两个 T_g 与两组分原来各自的 T_g 完全相同，则该体系为两相，且是不相容的；若所显示的两个 T_g，相对于原来的两个 T_g，有一定程度的内移，则为部分相容，相容程度随两个 T_g 的内移量的增加而增加；若只有一个 T_g 介于两个组分高聚物 T_g 之间，则该体系为均相，是安全相容的。由此可见，共混高聚物的玻璃化转变行为可以作为体系相容性的判据。但应当注意的是，当共混组分的 T_g 差值小于 20°时，或者其中一组分含量较小时，由于使用的检测仪器分辨率低，采用贯常的检测方法难于确定体系的 T_g 个数，就不能通过 T_g 的变化

来判断体系的相容性。另外，在两组分高聚物的折光指数是不同的情况下，共混高聚物薄膜的透明性亦可用来对其相容性作定性判断。若共混高聚物的薄膜是透明的，表明是均相结构，即两组分高聚物是相容的；若是混浊的，则是非均相结构，是部分相容或不相容；这是因为入射光在两相界面处被散射所致。必须看到，此法受到若干限制，第一，若两种高聚物的折光指数相差甚微（$\Delta n < 0.01$），则在普通光学显微镜下看到的是透明薄膜。但可用相差显微镜，能观察到相分离的情况；第二，若共混高聚物的相区尺寸远远小于光的波长，在两相界面处的散射光很弱时，也会显现光学透明。光波长为400～700nm，若相区尺寸小于100～200nm，光学显微镜就无法显示，若有条件，可以用电子显微镜来观察，当然后者的制样和观察时的操作要复杂得多。

除上述方法外，判断共混高聚物两组分相容性的方法尚有：共溶剂法、测定高聚物－高聚物相互作用参数法、扫描电镜法、红外光谱法和小角中子散射法等。

前面已经提到，多数有实际意义的共混高聚物都是不相容或部分相容体系，需要采取措施使两相界面有较强的粘接力。这是通过改善两组分高聚物间的相容性来达到的。常用的方法主要有两种：

7.1.1 使两种高分子间产生特殊相互作用

根据共混要达到的目的，可选择两种适当的高聚物，或改变两种高聚物的高分子链结构，或引入某种基团，使两种高分子间发生某种特殊相互作用，例如氢键、偶极—偶极、电荷转移和分子链间络合等等，这是改善两种高聚物的相容性的重要方法。

7.1.2 在共混聚合物体系中加入增容剂

增容剂一般有嵌段共聚物、接枝共聚物和无规共聚物三种；它们的两组分能分别与共混的两种聚合物 A 和 B 有相容性，从而在 A 和 B 中起到"桥梁"或"手拉手"的作用，将 A 和 B 连接起来，使之相容，使共混高聚物的性能得到改善或提高。增容剂与共混高聚物两组分的相容可来自特殊相互作用，可来自分子结构的相同，也可由于两种作用共存。除此之外，增容剂还有如下特点：择优分布在两相的界面处、降低界面张力、提高两相间的粘接力，提高相区分散程度并使混合均匀、减少相区尺寸以及保持共混高聚物体系相形态的稳定等。

综上所述，共混高聚物体系既可具有两相或多相结构，也可具有均相结构的特点。因此，按传统将共混高聚物归属"多相高聚物材料"似乎欠妥，而应称其为"多组分高聚物材料"更为恰当。

7.2 高聚物共混体系的形态结构及对其影响的因素

严格地从微观结构的角度来看，绝大多数高聚物在结构上都存在着多多少少的不均一性，不是纯粹的均相体系。但是，从高聚物分子组合方式的角度来看，均聚物、无规共聚物和交替共聚物都被认为是均相或单相体系。

共混高聚物是由两种或两种以上不同高分子链所组成。除某些相容的共混物外，共混高聚物的形态是在超分子尺寸规模上，两组分的高分子链分别各自凝聚，或要相互作用的情况下在空间排

列形成各式各样的两相结构，有时也有出现三相结构的可能性。还应当指出，共混高聚物的相容水平往往与用以观测的仪器的分辨率，即能测到的尺寸大小有关。所以共混高聚物具有从完全不相容到完全相容一系列相容水平不同的两相结构特点。两相结构一般可分成三种类型，即两相都是非连续相，亦即都是分散相，一相是非连续相，另一相是连续相，以及两相都是连续相，并随两组分含量的变化而变化。

7.2.1 形态结构

7.2.1.1 两相都是非连续相

片层结构的大多数属于这种相结构。嵌段共聚物在一定条件下形成这种结构，如SI(聚苯乙烯/聚异戊二烯)，SIS(聚苯乙烯/聚异戊二烯/聚苯乙烯)和SBS(聚苯乙烯/聚丁二烯/聚苯乙烯)等

7.2.1.2 一是连续相，另一是分散相

这是最早发现的一种两相结构；特别是经常出现于两组分的体积分数相差较大的共混聚合物、接枝共聚物和嵌段共聚物中。分散相在基体，即连续相中的分散方式的变化与其体积分数无关，而是取决于组分的性质以及制备和成型时的一些外来因素。

在一定条件下，连续相的体积分数可以只占总体积的极小一部分，而仍能包住体积分数比它大得多的分散相粒子。此时，连续相常形成一种极薄的三维网络，如PS(>90%)/PB(<10%)的共混物，在制备时不加搅拌所得共混物的两相结构如图7-3

7.2.1.3 两相都是连续相

在共混组成为50/50附近，将出现两相均为连续相的形态结构，此时共混物的性能多为最低值。



图 7-3　聚丁二烯(PB)含量仅为 6%的 PS/PB 共混聚合物的两相结构

PB 为连续相　　PS 为分散相

当两相高聚物材料中有结晶相时，结晶相往往是分散相。原则上，两个结晶相可以共存，但除聚丙烯/聚乙烯(PP/PE)共混体系外，尚少实例。此外，由于实验技术所限，很难将 PP/PE 共混体系的两相明确辨别，也不易看到清晰的界面。

7.2.2　影响因素

对影响共混高聚物形态结构的因素的认识是十分必要的，因为高聚物的性能在很大程度上是取决于其形态结构，现将有关因素分述于下：

7.2.2.1　相容性与增容

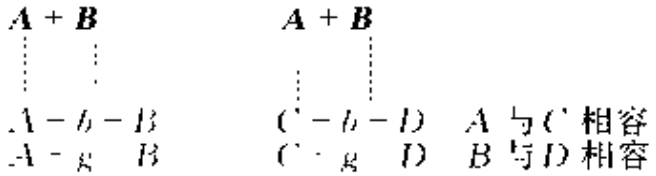
已知共混高聚物两组分的相容性在很大程度上影响材料的形态结构，而形态结构对材料的性能具有决定性作用。凡两组分的大分子

之间具有特殊相互作用会使相容性增加，甚至可使之完全相容。

两组分的高分子链结构的相似性亦能增加两组分间的相容程度。例如：乙丙橡胶(EPR)高分子链中含有长序列丙烯时与 PP 的相容性增加；长序列为乙烯时则与 PE 的相容性增加。

共混高聚物为均聚物/嵌段共聚物时，与相容性有关的因素有：嵌段共聚物的构造、与均聚物的相应段在嵌段共聚物中的位置、均聚物的相对分子质量以及两组分的相容性等。

增容的主要而又较简单的方法是在共混聚合物中加入第三组分(增容剂)，使之相容。共混高聚物体系的增容剂一般都采用嵌段共聚物或接枝共聚物，它们的两组分须与共混高聚物的两组分相同或相容，表示如下：



此外，在不相容共混高聚物的两组分的高分子链中分别引入具有特殊相互作用的基团。从热力学观点，特殊相互作用基团的引入将使混合热趋于负数，可使混合自由能大大降低。

7.2.2.2 共混高聚物材料的组成

共混高聚物的形态结构强烈地依赖于其两组分的比例，一般情况下，少者为分散相，多者为连续相。当形态结构随两组分的组成比变化时，在 40/60 至 60/40 间出现一个相倒转的过渡区；在过渡区，两相可均为分散相，也可均为连续相。

7.2.2.3 相对分子质量及熔体粘度

共混两组分的相对分子质量与相容性有关，从而对其形态结构也有一定的影响，主要影响分散相的尺寸。共混高聚物分散相

的颗粒或微区一般是随其相对分子质量的增大而增大，若分散相为棒形，则其直径增大，含有结晶组分的共混体系中结晶组分片层结构的晶片厚度是随相对分子质量的增大而加厚。若组分之一为结晶性高分子而其相对分子质量又高，则两组分间的界面比相对分子质量低的共混两组分间的界面要薄得多，这是根据广角X射线衍射实验的数据所得的结果。

熔体粘度对共混高聚物的两相结构具有很大影响，特别是在加工过程中，在流动场中共混高聚物的两相形态主要取决于两相粘度之比以及两相体积之比。在熔体加工过程中两相间界面的张力，以及是否有增容剂的存在，对两相结构都是很有影响的

7.2.2.4 共混高聚物两组分的种类

共混高聚物两组分的种类主要有三种，即两组分都是均聚物(均聚物/均聚物)，或是均聚物与共聚物(均聚物/共聚物)，或是共聚物与共聚物(共聚物/共聚物)。两组分的不同组合，其共混高聚物的形态结构将截然不同，可以是"海岛"结构，直至至十分不规则而又复杂的形态结构。

7.3 共混高聚物的主要性能

共混高聚物从其应用方面看，大体可分为两类，作为结构材料的通用共混高聚物材料和具有功能性的共混高聚物材料。它们的特性多种多样，不胜枚举，现仅介绍它们共同的基本特性。

7.3.1 高聚物的增韧

将高聚物A和高聚物B共混，所得共混物的性能往往并非A

和 B 性能的简单加和，而是获得了完全优于纯组分的性能，通常将这种现象叫做正协同效应。这正是共混高聚物具有生命力之所在。最典型的性能是高聚物抗冲击性能的提高，即高聚物的增韧。如高抗冲聚苯乙烯(HIPS)；聚苯乙烯与聚丁二烯的共混体系；聚丙烯/乙丙橡胶共混体系；聚碳酸酯/ABS 树脂共混体系；尼龙 6/乙丙橡胶接枝马来酸酐共混体系等。共混物的抗冲击强度与其组分相比被提高几倍、十几倍，甚至几十倍。

随着橡胶增韧塑料在工业上获得巨大成功，人们根据实验事实，围绕着试样断裂过程中的能量耗散途径和橡胶分散相的作用，对橡胶增韧塑料的机制提出了一些不同的理论，但都不完善。目前人们普遍接受的增韧机制是：橡胶粒子作为应力集中引起基体的三维应力集中，从而引发裂纹前沿周围基体银纹或剪切屈服，在裂纹扩展过程中耗散大量能量，使材料韧性提高。其中，三维应力集中可分解为正向静张应力和剪切应力两部分，静张应力引起橡胶空洞化，界面脱粘和基体银纹等体积膨胀，而剪切应力引起形状改变的基体剪切屈服。值得一提的是，吴守恒在研究尼龙 6/乙丙橡胶马来酸酐化体系时提出了临界基体层厚度 T_c 的概念，基体层厚度 T 是指分散相相邻粒子间的距离。他认为共混高聚物的韧性仅由 T 所控制：当 $T > T_c$ 时，共混高聚物韧性较低，处于脆性状态；当 $T \leqslant T_c$ 时，共混高聚物韧性显著提高，材料发生脆韧转变。

7.3.2 功能性

共混高聚物的功能性是指将具有功能性的少量组分承担特殊功能，而将含量多的组分作为基体，承担力学性能和热性能，从而

获得具有功能性的共混高聚物材料。如永久性抗静电共混高聚物材料，减振性树脂，阻燃性高分子合金，阻隔性材料等等。这些材料的基本形态结构是形成双连续相或层状结构。如在永久性抗静电材料中，可导电的组分，如聚苯胺，当其含量只占有0.5%时，在PMMA体系中便可形成连续相，从而形成导电网，实现抗静电作用。关于层次分散共混高聚物材料，先是用合适的增容剂形成微相分离的共混高聚物，然后调整共混物的流变特性并采用适当的成型条件，如用注射成型或吹塑成型方法制得具有层状结构的制品。典型实例如高密度聚乙烯/尼龙共混体系用于碳氢化合物的阻隔作用；ABS树脂/亲水性树脂体系用于永久性抗静电作用（亲水性树脂在制品表面形成细微分散层）。

7.4 共混高聚物的制备

共混高聚物的制备方法很多，如溶液共混、机械共混、乳液共混、就地聚合（in situ polymerization）及熔融共混。溶液共混主要用于实验室制备共混高聚物，而机械共混既可用于实验室规模，又可用于工业化生产。乳液共混和就地聚合针对性很强，具有较大的局限性。熔融共混是高聚物熔体在螺杆挤出机中的共混。

7.4.1 溶液共混方法

溶液共混是将要混合的高聚物组分溶解到一种溶剂或复合溶剂中，制成高分子溶液，溶液的浓度取决于溶解度，一般控制在1%～10%范围。除去溶剂后便得到共混高聚物。值得注意的是除去溶剂的方式，若采取蒸发溶剂的方式，高聚物组分将经历由稀

溶液到浓溶液、再到本体的凝聚过程，这一过程既要遵循三组分（高聚物1、高聚物2和溶剂）相图，又是高聚物组分取不同构象和链间堆砌的凝聚过程，同时还可能形成溶液梯度和温度梯度，使过程更加复杂化。若采取共沉淀方法，不论是将高聚物溶液倒入沉淀剂中还是反之，都将涉及到高相对分子质量部分和低相对分子质量部分将先后析出的过程，从而影响到混合的效果。此外，还有一种冷冻干燥方法。该方法是将高聚物溶液骤冷到液氮温度，使之冻结为固态。由于冻结过程很快，高聚物分子来不及发生凝聚过程而被冻结在所处溶液中的状态。然后在减压条件下使溶剂升华而获得共混高聚物。

7.4.2 机械共混方法

机械共混方法是实验室和实际生产中最常用的制备共混高聚物的方法。此种方法是将共混聚合物组分经初步混合，如简单的机械搅拌或使用"高搅机"，然后再送入到共混设备中去，如传统的高聚物加工设备：开炼机、密炼机、单螺杆或双螺杆挤出机。在高聚物流动温度范围内共混组分受到强烈的机械力作用，如剪切力和张力，加之温度高，分子热运动能力大而无规扩散，从而实现组分间的最佳混合，再经拉片或造粒获得共混高聚物，或者直接成型而获得共混高聚物制品。这种共混方法的优点是操作简单迅速，分散和混合效果较好。但是，由于操作温度偏高，并且在强烈的机械力作用下易引起高聚物降解，使其性能受到影响。近年来，华南理工大学瞿金平等人从换能方式入手，将电磁振动场引入高聚物塑化挤出的全过程，提出了高聚物动态塑化挤出、直接电磁换能、机电磁一体化等全新概念和原理，发明并研制出塑料电磁动态

塑化挤出设备。在这种设备中，塑料的塑化、挤压部分全部置于驱动电机转子的内腔中，让转子直接参与高聚物的塑化挤出过程，并利用转子的转动、谐波振动和强制振动，直接将电磁功率转化为热能、压力及动能，完成物料的输送、塑化挤出以至成型的全过程。因此，设备体积小、重量轻、成本低、能耗少、噪声低，对物料适应性好。这种设备将成为制备共混高聚物的有效手段。

7.4.3 乳液共混方法

由乳液共混方法制备共混高聚物是把乳液粒子大小控制在0.1到几个微米间，在高聚物不发生凝聚分离的条件下混合在一起，然后再经共凝聚而获得共混高聚物。采用这种方法有和溶液共混相同的许多优点，如可铸膜成试样，而且不需要高温，但是高聚物的乳液不易获得，故这种方法至今未得到广泛应用。

7.4.4 就地聚合方法

就地聚合方法是指一种高聚物溶解在另一种高聚物的单体中，随后单体发生聚合反应而得到后种高聚物，从而实现组分间的混合。然而，这种方法的最大特点是聚合过程中将发生相倒转和两组分间的接枝反应，接枝产物作为增容剂使两组分分散良好和加强两相间的界面结合。典型实例是高抗冲聚苯乙烯(HIPS)和ABS树脂等的制备。

7.5 共混高聚物材料的新发展

近十几年来，特别在我国，共混高聚物材料发展极其迅猛，已

经从一般的橡塑共混扩展到了非常广阔的领域，如特种工程塑料、高性能树脂，功能性高分子材料等，改性的研究正在发展。

7.5.1 高性能树脂共混材料

聚酰亚胺、聚醚酮、聚醚砜类是近些年来发展十分迅速的高性能树脂。它们具有强度高，耐高温、耐化学试剂，并随分子结构的变化具有特殊的性能或功能，多用于尖端技术和特种工程。但是，这些材料具体到某一品种上，其综合性能又往往满足不了实际需要。比如，有的熔体粘度大，流动性差，难于加工，甚至不能加工；有的脆性大，弯曲变形能力甚低；还有的在高温易于交联，无法进行二次加工等。为了克服这些缺点，自 20 世纪 80 年代后期，国内外学者与工业界开展了通过共混的方法对其进行改性。同时，在学术上探讨相容性与分子结构的关系以及相容机制，并且研究这些高性能树脂的高分子凝聚态结构与性能的关系。涉及到的体系众多，如聚酰亚胺类不同分子结构的热塑性/热塑性树脂和热固性/热塑性树脂共混体系；聚醚酮类，如 PEEK、PEK、PEK－C 间的共混体系；以及不同种类间的共混改性，如聚酰亚胺/聚苯并咪唑(PI/PBI)，聚酰亚胺/聚醚砜(PI/PES)。这类共混物的研究为当前研究的热点之一。其中聚酰亚胺类和聚醚酮类高性能树脂在我国的长春应用化学研究所和吉林大学已有小批量生产。

7.5.2 热致性液晶高聚物(TLCP)与高聚物的共混体系

这类材料共混的目的主要在于 TLCP 作为加工助剂以改进原高聚物的加工性能，或者作为增强材料的内在增强相(原位复合)。有关工作有以下两个方面：

(1) 相行为和热性能，如相容性以及液晶性和结晶性

(2) 流变学与加工　在热塑性聚合物中加入 TLCP，在加工过程中 TLCP 能沿着物料流动方向形成取向流动，从而润滑熔体而降低共混物的熔体粘度　即使是在各向异性的溶体中 TLCP 也有降低粘度和加工温度的作用。与此同时，TLCP 形成微晶，对共混物起到增强作用

近期中，我国学者何嘉松提出了原位混杂复合材料的概念，在一个由树脂、TLCP 和纤维组成的三元体系中形成了两个尺寸数量级的增强剂，即微米级的纤维与亚微米级的 TLCP 的增强结构。这一技术用 TLCP 降低整个体系的加工粘度，减少纤维的破裂，有利于纤维取向。同时，由纤维起主要增强作用，由 TLCP 阻断微裂纹的扩展以均衡混杂材料的力学性能。

7.5.3　分子复合材料

20 世纪 70 年代末高卿素夫(Takayanagi)和 Helminiak 几乎同时从宏观纤维与树脂的复合增强概念扩展到分子水平的微观复合而提出了分子复合这一设想。其基本思想是将刚性高分子链代替纤维与塑料共混，使之在接近分子水平上均匀地分散在柔性链的塑料基体中，以获得高模量、高强度的共混高聚物材料，满足高性能要求。若用适当的刚性链功能高分子进行复合，则有可能制备具有某种功能的复合材料。因而，对这种材料的研制，不论是在学术方面或在应用方面都很有价值，但进展十分缓慢。

7.5.4　共混高聚物的反应性加工

为提高共混高聚物的相容性，使分散相在基体中良好分散和

具有较强的界面结合，在共混高聚物制备过程中使组分间发生化学反应，生成嵌段或接枝共聚物，该共聚物作为组分间的增容剂而提高共混高聚物的性能。典型实例是尼龙6/乙丙橡胶马来酸酐化共混体系。其中接枝到乙丙橡胶上的马来酸酐基团与尼龙6的氨端基反应，生成尼龙-乙丙橡胶共聚物，从而改变乙丙橡胶在尼龙6中的分散和界面结合。

7.5.5 功能性共混高聚物

具有功能性的共混高聚物越来越被人们重视，研究的主要内容涉及到材料的制备方法和新功能的开发，如导电功能、光学功能、阻隔功能、粘接功能、生化功能以及如高吸水、形状记忆、抗振、低温膨胀等其他功能方面。

7.5.6 核-壳结构高聚物

核-壳结构高聚物是以一种高聚物的微粒为中心(即核)，在其周围再聚合另一种高聚物形成壳。核的大小、壳的厚薄均可通过合成方法进行控制，核-壳之间有极少量交联和接枝共聚物使之相连。将其作为共混组分之一与其他种高聚物共混，由于其结构已经明确，因此可实现对共混高聚物的形态结构控制，从而达到改性目的。

[冯之榴、董丽松]

具有较强的界面结合，在共混高聚物制备过程中使组分间发生化学反应，生成嵌段或接枝共聚物，该共聚物作为组分间的增容剂而提高共混高聚物的性能。典型实例是尼龙6/乙丙橡胶马来酸酐化共混体系。其中接枝到乙丙橡胶上的马来酸酐基团与尼龙6的氨端基反应，生成尼龙-乙丙橡胶共聚物，从而改变乙丙橡胶在尼龙6中的分散和界面结合。

7.5.5 功能性共混高聚物

具有功能性的共混高聚物越来越被人们重视，研究的主要内容涉及到材料的制备方法和新功能的开发，如导电功能、光学功能、阻隔功能、粘接功能、生化功能以及如高吸水、形状记忆、抗振、低温膨胀等其他功能方面。

7.5.6 核-壳结构高聚物

核-壳结构高聚物是以一种高聚物的微粒为中心(即核)，在其周围再聚合另一种高聚物形成壳。核的大小、壳的厚薄均可通过合成方法进行控制，核-壳之间有极少量交联和接枝共聚物使之相连。将其作为共混组分之一与其他种高聚物共混，由于其结构已经明确，因此可实现对共混高聚物的形态结构控制，从而达到改性目的。

[冯之榴、董丽松]

具有较强的界面结合，在共混高聚物制备过程中使组分间发生化学反应，生成嵌段或接枝共聚物，该共聚物作为组分间的增容剂而提高共混高聚物的性能。典型实例是尼龙6/乙丙橡胶马来酸酐化共混体系。其中接枝到乙丙橡胶上的马来酸酐基团与尼龙6的氨端基反应，生成尼龙-乙丙橡胶共聚物，从而改变乙丙橡胶在尼龙6中的分散和界面结合。

7.5.5 功能性共混高聚物

具有功能性的共混高聚物越来越被人们重视，研究的主要内容涉及到材料的制备方法和新功能的开发，如导电功能、光学功能、阻隔功能、粘接功能、生化功能以及如高吸水、形状记忆、抗振、低温膨胀等其他功能方面。

7.5.6 核-壳结构高聚物

核-壳结构高聚物是以一种高聚物的微粒为中心(即核)，在其周围再聚合另一种高聚物形成壳。核的大小、壳的厚薄均可通过合成方法进行控制，核-壳之间有极少量交联和接枝共聚物使之相连。将其作为共混组分之一与其他种高聚物共混，由于其结构已经明确，因此可实现对共混高聚物的形态结构控制，从而达到改性目的。

[冯之榴、董丽松]

具有较强的界面结合，在共混高聚物制备过程中使组分间发生化学反应，生成嵌段或接枝共聚物，该共聚物作为组分间的增容剂而提高共混高聚物的性能。典型实例是尼龙6/乙丙橡胶马来酸酐化共混体系。其中接枝到乙丙橡胶上的马来酸酐基团与尼龙6的氨端基反应，生成尼龙-乙丙橡胶共聚物，从而改变乙丙橡胶在尼龙6中的分散和界面结合。

7.5.5 功能性共混高聚物

具有功能性的共混高聚物越来越被人们重视，研究的主要内容涉及到材料的制备方法和新功能的开发，如导电功能、光学功能、阻隔功能、粘接功能、生化功能以及如高吸水、形状记忆、抗振、低温膨胀等其他功能方面。

7.5.6 核-壳结构高聚物

核-壳结构高聚物是以一种高聚物的微粒为中心(即核)，在其周围再聚合另一种高聚物形成壳。核的大小、壳的厚薄均可通过合成方法进行控制，核-壳之间有极少量交联和接枝共聚物使之相连。将其作为共混组分之一与其他种高聚物共混，由于其结构已经明确，因此可实现对共混高聚物的形态结构控制，从而达到改性目的。

[冯之榴、董丽松]

具有较强的界面结合，在共混高聚物制备过程中使组分间发生化学反应，生成嵌段或接枝共聚物，该共聚物作为组分间的增容剂而提高共混高聚物的性能。典型实例是尼龙6/乙丙橡胶马来酸酐化共混体系。其中接枝到乙丙橡胶上的马来酸酐基团与尼龙6的氨端基反应，生成尼龙-乙丙橡胶共聚物，从而改变乙丙橡胶在尼龙6中的分散和界面结合。

7.5.5 功能性共混高聚物

具有功能性的共混高聚物越来越被人们重视，研究的主要内容涉及到材料的制备方法和新功能的开发，如导电功能、光学功能、阻隔功能、粘接功能、生化功能以及如高吸水、形状记忆、抗振、低温膨胀等其他功能方面。

7.5.6 核-壳结构高聚物

核-壳结构高聚物是以一种高聚物的微粒为中心(即核)，在其周围再聚合另一种高聚物形成壳。核的大小、壳的厚薄均可通过合成方法进行控制，核-壳之间有极少量交联和接枝共聚物使之相连。将其作为共混组分之一与其他种高聚物共混，由于其结构已经明确，因此可实现对共混高聚物的形态结构控制，从而达到改性目的。

[冯之榴、董丽松]

具有较强的界面结合，在共混高聚物制备过程中使组分间发生化学反应，生成嵌段或接枝共聚物，该共聚物作为组分间的增容剂而提高共混高聚物的性能。典型实例是尼龙6/乙丙橡胶马来酸酐化共混体系。其中接枝到乙丙橡胶上的马来酸酐基团与尼龙6的氨端基反应，生成尼龙-乙丙橡胶共聚物，从而改变乙丙橡胶在尼龙6中的分散和界面结合。

7.5.5 功能性共混高聚物

具有功能性的共混高聚物越来越被人们重视，研究的主要内容涉及到材料的制备方法和新功能的开发，如导电功能、光学功能、阻隔功能、粘接功能、生化功能以及如高吸水、形状记忆、抗振、低温膨胀等其他功能方面。

7.5.6 核-壳结构高聚物

核-壳结构高聚物是以一种高聚物的微粒为中心(即核)，在其周围再聚合另一种高聚物形成壳。核的大小、壳的厚薄均可通过合成方法进行控制，核-壳之间有极少量交联和接枝共聚物使之相连。将其作为共混组分之一与其他种高聚物共混，由于其结构已经明确，因此可实现对共混高聚物的形态结构控制，从而达到改性目的。

[冯之榴、董丽松]

具有较强的界面结合，在共混高聚物制备过程中使组分间发生化学反应，生成嵌段或接枝共聚物，该共聚物作为组分间的增容剂而提高共混高聚物的性能。典型实例是尼龙6/乙丙橡胶马来酸酐化共混体系。其中接枝到乙丙橡胶上的马来酸酐基团与尼龙6的氨端基反应，生成尼龙-乙丙橡胶共聚物，从而改变乙丙橡胶在尼龙6中的分散和界面结合。

7.5.5 功能性共混高聚物

具有功能性的共混高聚物越来越被人们重视，研究的主要内容涉及到材料的制备方法和新功能的开发，如导电功能、光学功能、阻隔功能、粘接功能、生化功能以及如高吸水、形状记忆、抗振、低温膨胀等其他功能方面。

7.5.6 核-壳结构高聚物

核-壳结构高聚物是以一种高聚物的微粒为中心(即核)，在其周围再聚合另一种高聚物形成壳。核的大小、壳的厚薄均可通过合成方法进行控制，核-壳之间有极少量交联和接枝共聚物使之相连。将其作为共混组分之一与其他种高聚物共混，由于其结构已经明确，因此可实现对共混高聚物的形态结构控制，从而达到改性目的。

[冯之榴、董丽松]