

第二章 非晶态聚合物

第一节 分子间的相互作用

1. 了解聚合物分子间相互作用的类型和本质
2. 掌握内聚能和内聚能密度的概念
3. 了解内聚能密度大小与聚合物性能间的关系

► 一、概述

► **凝聚态结构**是指平衡态时分子与分子之间的几何排列

► 物质内部质点(分子、原子、离子)在空间的排列情况可分为:

► **近程有序**——围绕某一质点的最近邻质点的配置有一定的秩序[邻近质点的数目(配位数)一定;邻近质点的距离一定;邻近质点在空间排列的方式一定]

► **远程有序**——质点在一定方向上,每隔一定的距离周期性重复出现的规律

凝聚态与相态

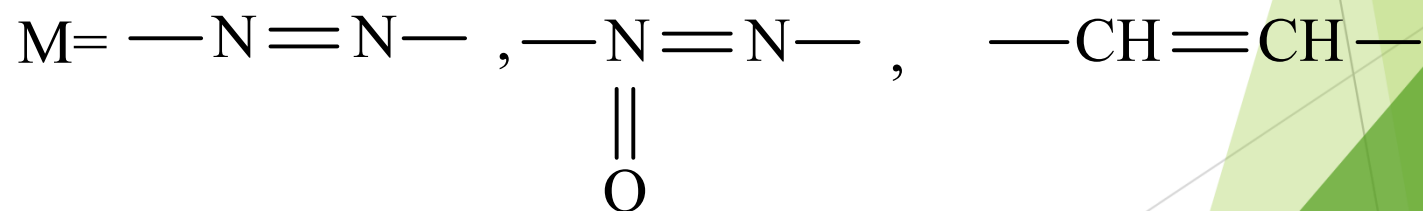
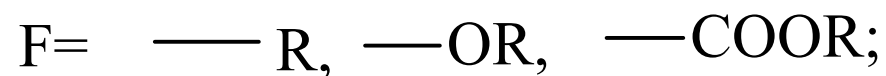
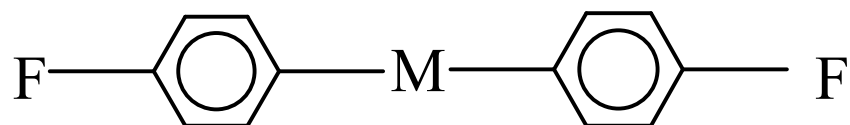
- ▶ **凝聚态**：物质的物理状态，是根据物质的分子运动在宏观力学性能上的表现来区分的，通常包括固、液、气体（态），称为物质三态
- ▶ **相态**：物质的热力学状态，是根据物质的结构特征和热力学性质来区分的，包括晶相、液相和气相（或态）
- ▶ 一般而言，气体为气相，液体为液相，但固体并不都是晶相。

- ▶ 小分子的三个基本物理状态对应三个热力学状态：
- ▶ 固体——晶态，内部的质点既近程有序，又远程有序(三维)。
- ▶ 液体——液态，物质质点只是近程有序，而远程无序。
- ▶ 气体——气态，分子间的几何排列既近程无序，又远程无序。

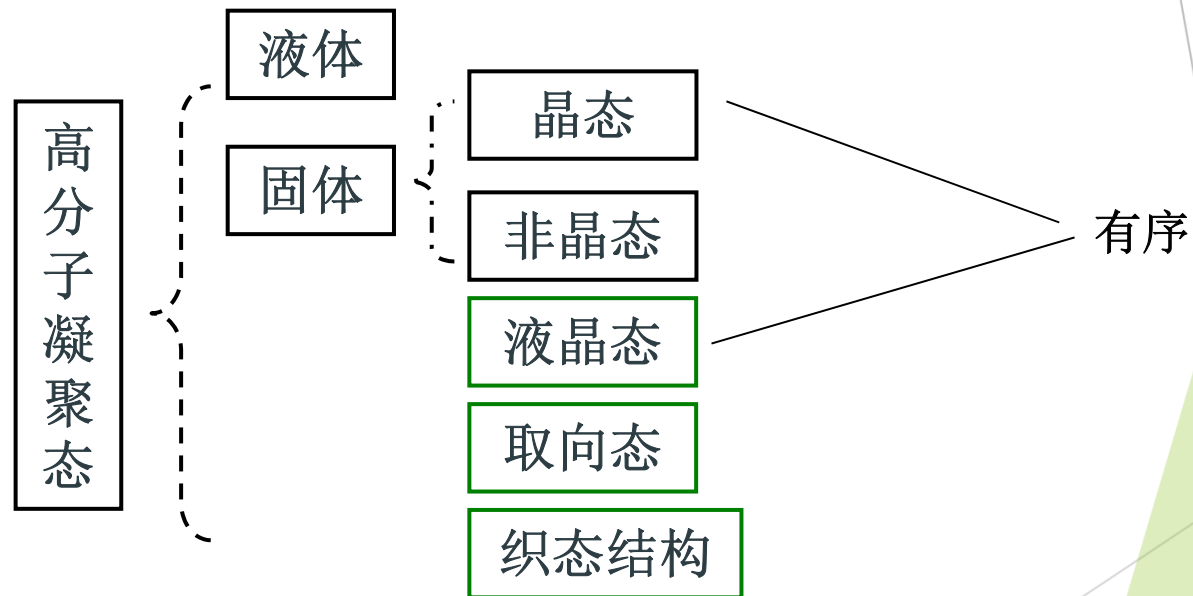
此外，小分子的两个过渡态：

玻璃态——非晶态，是过冷的液体，有一定形状和体积，凝聚态是固体，但相态是液相，不是远程有序的，因为温度低，分子运动被冻结。分子在某一位置上定居的时间远远大于我们的观察时间。因而觉察不到分子的运动。如硅酸盐玻璃。

► **液晶**——是一种排列相当有序的液态。是从各向异性的晶态过渡到各向同性的液体之间的过渡态，它一般由较长的刚性分子形成。



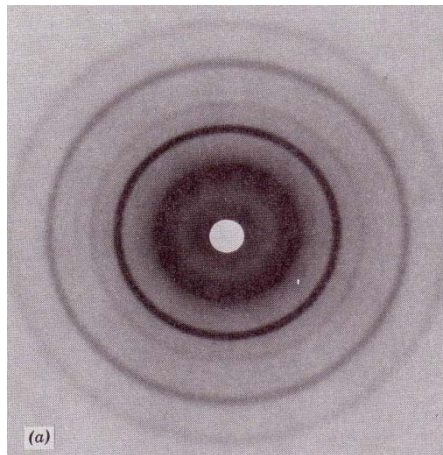
- 高聚物的凝聚态结构是指高分子链段之间的几何排列和堆砌结构。除了没有气态，几乎小分子所有的物态它都存在，只不过要复杂得多。



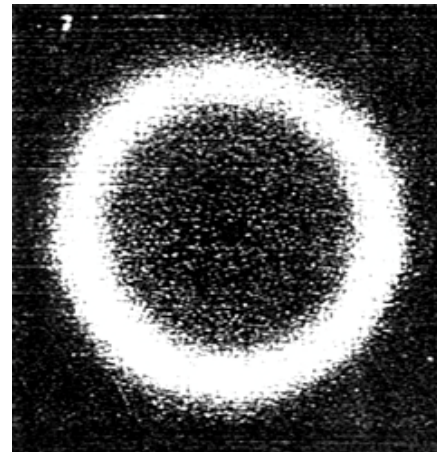
高聚物凝聚态结构的研究：

起初认为是缠结的乱线团，无规整结构；不均一的长而柔的链分子形成规整晶体结构难以想象。

X射线衍射研究发现：虽然宏观不规整，但包含具有三维远程有序结构的微小晶粒。



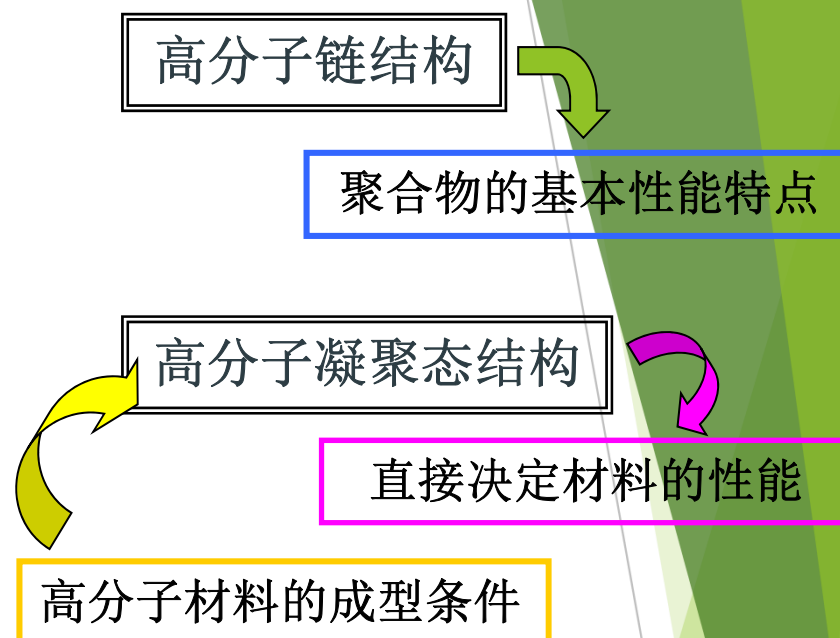
结晶聚合物



无定形物质

- ▶ 高聚物结构的不均匀性使得同一高聚物材料内有晶区，晶体结构(crystalline structure)，也有非晶区，非晶态结构(non-crystalline structure)。
- ▶ 高分子有突出的几何不对称性，取向很重要。取向结构(oriented structure)。
- ▶ 取向和非取向结构的相互排列问题，如果再加上添加剂，就有高聚物与添加剂的相互排列问题——织态结构(texture structure)。

高分子链结构决定的聚合物的基本性能特点，而高分子凝聚态结构直接影响的材料性能。经验证明：即使有同样链结构的同一种高聚物，由于加工成型条件不同，制品性能也有很大差别。



例如：缓慢冷却的PET（涤纶片）是脆性的；

迅速冷却，双轴拉伸的PET（涤纶薄膜）是韧性很好的材料。

在研究影响材料性能的各种因素时，不能忽视的是：尽管一种材料的基本性质取决于它的分子结构，但其本体性质则是由分子的排列状态所控制的。



► 二、高分子间的相互作用力

► 1. 范德华力

► (1) 静电力

► 极性分子之间的永久偶极之间的相互吸引力。

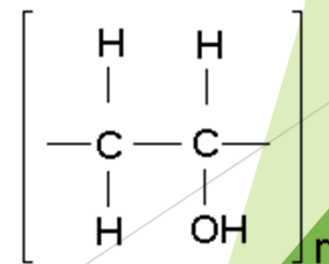
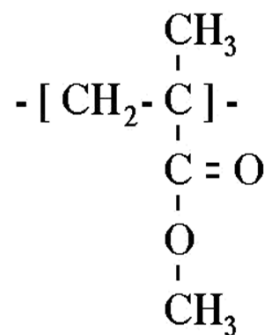
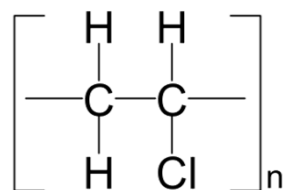
► 静电力的作用能一般在13-20 kJ/mol(3-5kcal/mol)之间。静电力与温度有关，温度上升，作用力减小。

► 极性高聚物：PVC、PMMA、PVA等分子间的作用力主要是静电力。

$$E_K = -\frac{2}{3} \frac{\mu_1^2 \cdot \mu_2^2}{R^6 kT}$$

偶极矩


分子间距离



- ▶ (2) 诱导力
- ▶ 永久偶极-诱导偶极之间的相互作用
- ▶ 是极性分子的永久偶极与它在其它分子上引起的诱导偶极之间的相互作用力。它不仅存在极性分子与非极性分子之间，也存在于极性分子与极性分子之间。诱导力的作用能一般在6-13 kJ/mol (1.5~3kcal/mol)。
- ▶ 诱导力与温度无关。

$$E_D = -\frac{\alpha_1 \mu_2^2 + \alpha_2 \mu_1^2}{R^6}$$

极化率


$$E_L = -\frac{3}{2} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{R^6}$$

电离能

- ▶ (3) 色散力
- ▶ 瞬时偶极-瞬时偶极之间的相互作用
- ▶ 是分子瞬时偶极之间的相互作用力。色散力的作用能一般在0.8-8 kJ/mol (0.2-2 kcal/mol)。色散力存在于一切极性和非极性分子之间。
- ▶ 色散力不受温度影响
- ▶ 以上三种力统称为范德华力，是永久存在于一切分子之间的一种吸引力。这种力没有方向性和饱和性。三者中静电力的作用能最大。

► 2. 氢键 (*hydrogen bond*)

- 是极性很强的X-H键上的氢原子，与另外一个键上电负性很大的原子Y上的孤对电子相互吸引而形成的一种键 (X-H...Y)。作用能21~42 kJ/mol，**大于静电作用能。**
- 氢键具有**方向性和饱和性**。既可在分子间形成，也可在分子内形成。
- 在极性的高聚物，如聚酰胺、纤维素、蛋白质等中，都有分子间氢键。在纤维素中还存在分子内氢键。

► 三、内聚能密度 (cohesive energy density, CED)

聚合物分子间作用力的大小，是各种吸引力和排斥力所作贡献的综合反映，而高分子分子量又很大，且存在多分散性，因此，不能简单的用某一种作用力来表示，只能用宏观的量来表征高分子链间作用力的大小。

► 1. 内聚能：

- 克服分子间的作用力，把一摩尔液体或固体移到其分子间的引力范围之外所需要的能量。

$$\Delta E = \Delta H_v - RT \quad (liquid) \quad \text{或} \quad \Delta E = \Delta H_s - RT \quad (solid)$$

摩尔蒸发热

摩尔升华热

转化为气体时
所做的膨胀功

$$\Delta W = P \cdot \Delta V \approx PV = nRT = RT$$

▶ 2. 内聚能密度

▶ 单位体积内的内聚能。 $CED = \frac{\Delta E}{v}$



▶ (v 为摩尔体积)

▶ 由于高聚物之间的分子间力超过了组成它的化学键的键能，因此，高聚物不能气化，不能直接测定它的内聚能和内聚能密度，根据聚合物在不同溶剂中的溶解能力来间接估计。

▶ 3. 高聚物的内聚能密度与其物理性能之间的关系

▶ (A) $CED < 290$ 兆焦/米³ (70卡/厘米³)

▶ 一般都是非极性高聚物，分子间力主要是色散力，分子间相互作用弱，加上分子链的柔顺性较好，使这些高聚物易于变形，富有弹性，可用做橡胶。

▶ (B) $CED > 420$ 兆焦/米³ (100卡/厘米³)

▶ 分子链上有强极性基团，或者能形成氢键，分子间作用力大，因而有较好的机械强度和耐热性，再加上分子链结构比较规整，易于结晶、取向，成为优良的纤维材料。

▶ (C) $290 < CED < 420$ 兆焦/米³ (70-100卡/厘米³)

▶ 这类分子间力居中，适合于做塑料使用。

► 线型高聚物的内聚能密度

Polymer	Name	CED (J/m ³)	
PE	Polyethylene	259	
PiB	Polyisobutylene	272	
NR	Natural rubber	280	Rubber
BR	Butadiene rubber	276	
SBR	Styrene-butadiene rubber	276	
PS	Polystyrene	305	
PMMA	Poly(methyl methacrylate)	347	Plastics
PVAc	Poly(vinyl acetate)	368	
PVC	Poly(vinyl chloride)	381	
PET	Poly(ethylene terephthalate)	477	Fiber
Nylon66	Polyamide 66	774	
PAN	Polyacrylonitrile	992	

第二节 聚合物的非晶态结构模型

非晶态结构是一个比晶态更为普遍存在的聚集形态，通常把高聚物分子链不具备三维有序排列的聚集状态称为非晶态，涉及到玻璃态、高弹态、粘流态以及结晶中的非晶部分：

- ▶ (1) 无定形高聚物从熔体冷却时，只能形成无定型态(玻璃态)。如无规立构聚合物，无规PS、无规PMMA。
- ▶ (2) 有些高聚物结晶速度非常缓慢，以致于通常冷却速度下结晶度非常低，通常以非晶态(玻璃态)存在。如PC等。

- ▶ (3) 低温下结晶较好，但常温下难结晶的高聚物，如天然橡胶和顺丁橡胶等玻璃化温度较低的高聚物，在常温下呈高弹态无定形结构。
- ▶ (4) 熔体(粘流态或熔融态)及过冷的熔体中仍为非晶状态。
- ▶ (5) 结晶高聚物除了晶区外，不可避免地含有非晶区部分。

对非晶态结构的研究比对晶态结构的研究困难得多，对非晶态结构的认识还较粗浅。

目前主要有两种理论模型，两相球粒（局部有序）模型和无规线团模型，两者尚存争议，无定论。

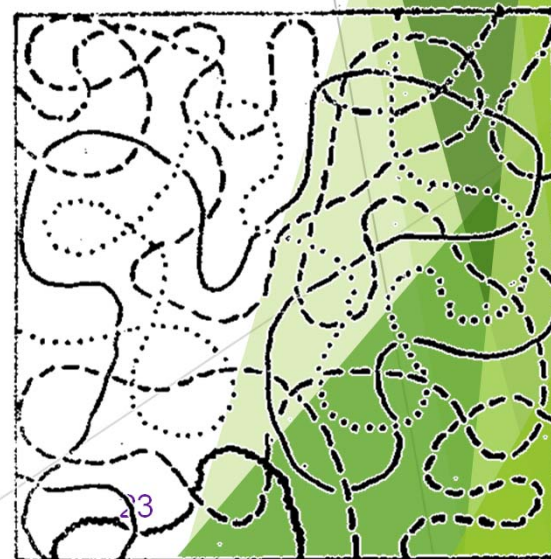
一、无规线团模型 (Flory, 1949)

从统计热力学理论出发推导

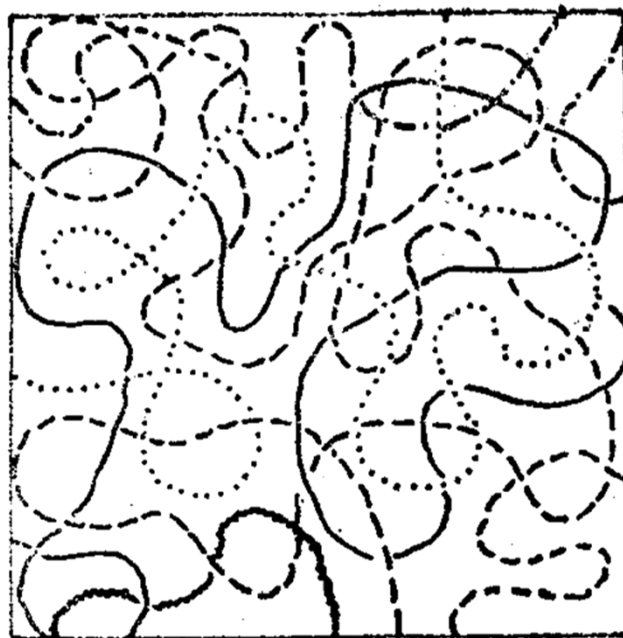
1. 主要观点——完全无序

非晶态中，分子链构象与溶液中一样，呈无规线团状，线团分子之间相互贯穿、相互缠结，不存在局部有序结构，聚集态结构上是均相的。

模型中，分子链间存在着额外的空隙，即所谓自由体积。自由体积越大，分子排列的越疏松，密度越小。



本体中，每一条高分子链都处在许多相同的高分子链的包围之中，分子内及分子间的相互作用是相同的，这样的高分子链应该是无干扰的，分子链应取无规构象，并符合高斯分布，本体中的均方末端距与 θ 溶剂中一样。



► 2.实验依据

► 橡胶的弹性理论和溶液的流体力学性能

- (1) 橡胶弹性理论完全建立在无规线团模型的基础上，弹性模量和应力-温度系数关系不随稀释剂的加入而有反常的改变。说明在非晶态下，分子链是完全无规的，不存在可被进一步溶解或拆散的有序结构。
- (2) 用辐射交联技术分别使非晶高聚物的本体和相应的溶液交联，发现两者的分子内交联倾向没有区别，辐射交联的几率相当。说明非晶分子链结构在本体中和在溶液中一样，不存在紧缩线团或折叠链等有序结构。

- ▶ (3) 用小角X-射线散射方法测定含银盐标记的聚苯乙烯在聚苯乙烯本体中的均方末端距，其结果同 θ 溶液中聚苯乙烯的均方末端距相近，表明聚苯乙烯在本体和溶液中有相同的构象。
- ▶ (4) 中子小角散射实验结果，非晶态高聚物在本体和溶液中的均方旋转半径相近，旋转半径与分子量的关系相同。

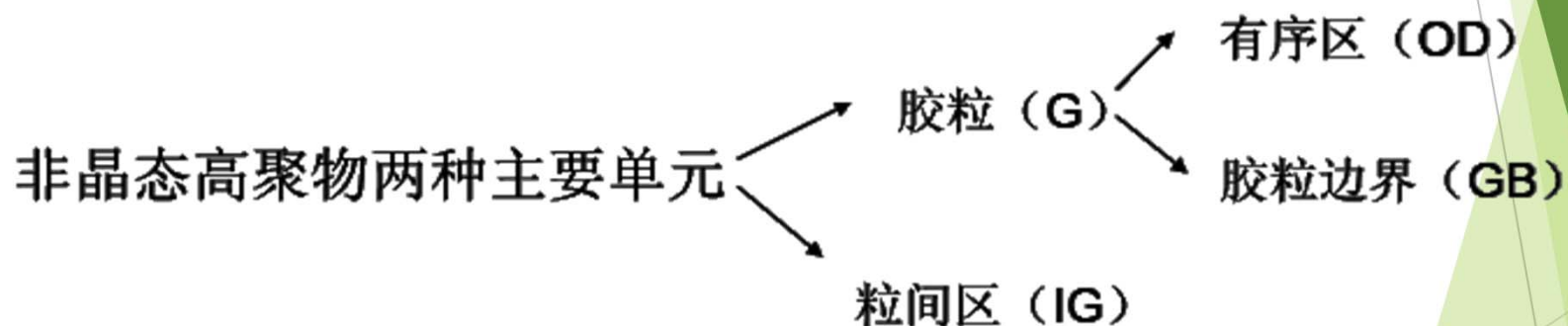
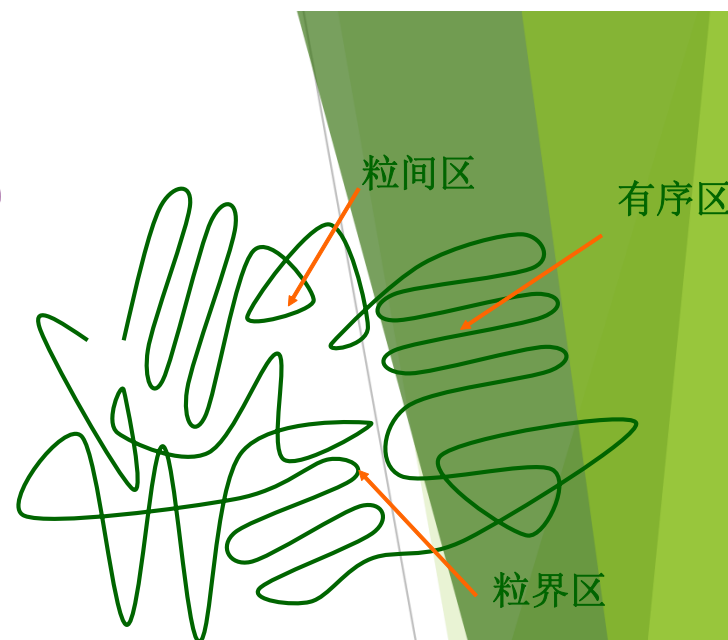
3.不能解释的实验现象

X-射线衍射和电子显微镜发现非晶聚合物中存在局部有序性。

► 二、两相球粒模型 (Yeh, 1972)

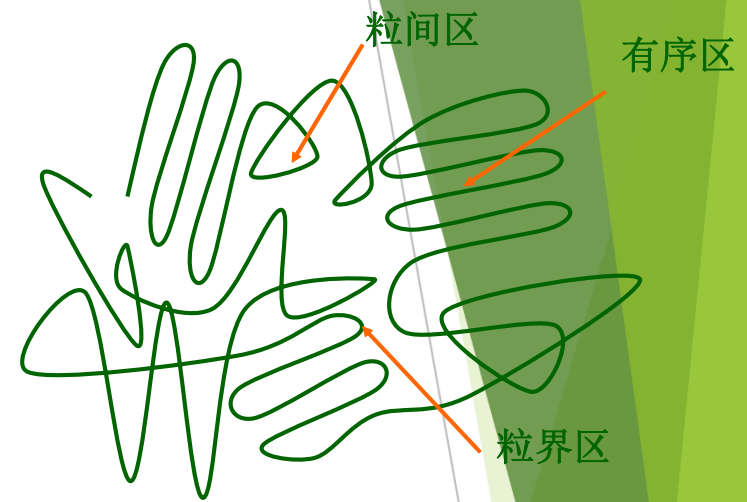
► (局部有序模型, 折叠链缨状胶束粒子模型)

► 1. 主要观点 存在局部有序



有序区 (OD) 约2~4nm。分子链大致平行排列, 链段间有一定距离

胶粒边界（粒界区GB）是围绕胶粒有序区（OD）形成的粒界，其尺寸为1~2nm，是由折叠弯曲部分、链端和由一个有序区（OD）伸展到一个粒间区（IG）的分子链部分链节所组成（缠结点、连接链）



粒间相（IG）由分子链无规线团、低分子量物质和链末端等组成，它们无规地缠绕在一起，该区的尺寸约1~5nm。一条高分子链可通过几个胶粒和粒间区。

► 2.可解释的实验事实

- (1) 橡胶弹性的回缩力—无序的粒间相为橡胶弹性变形的回缩力提供必要的构象熵。
- (2) 实验测得非晶区与晶区密度比： ρ_a (amorphous)/ ρ_c (crystalline)=0.85-0.96，比无规线团模型推算的密度比高（完全无规则为 $\rho_a/\rho_c < 0.65$ ）—说明存在一些有序区，使材料的真实密度较高。
- (3) 由于在熔体中已经有部分有序性，这就容易解释高聚物从熔体冷却快速结晶时，可形成较规则由折叠片晶组成球晶的事实。即：粒子相中链段的有序堆砌，为结晶的迅速发展准备了条件。

- ▶ 4) 非晶高聚物缓慢冷却或退火后密度增加—粒子相有序程度的增加和粒子相的扩大。

总之

聚合物的结晶体的有序性小于低分子晶体；
聚合物非晶态的结构有序性大于低分子非晶态。