

第4章

非晶态与半晶态

物体可分为

固态

液态

气态

从结构看可分为

晶态

非晶态

气态

原子的迁移性接近

刚性固体

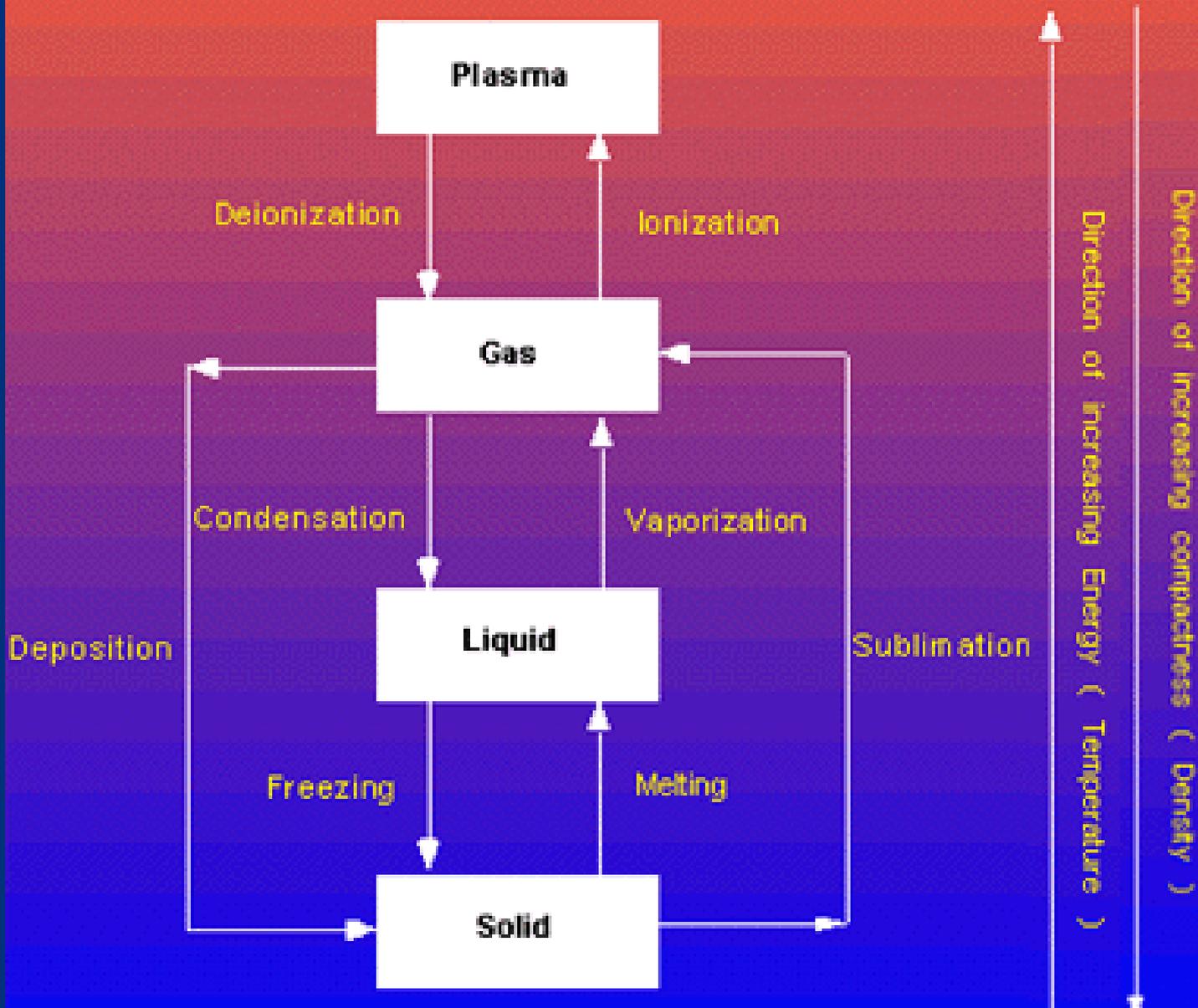
周期性长程有序

缺少长程有序

具有短程序

原子的迁移性接近

Physical Processes that Transform the States of Matter



物质的第四态

非晶态材料

- 大多数热固性塑料
- 氧化物及非氧化物（硫属化合物及氟化物）玻璃态
- 非晶态聚合物、干凝胶
- 非晶态半导体
- 非晶态金属或合金
- 非晶态电介质
- 非晶态离子导体
- 非晶态超导体

非晶态材料具有其他状态物质所没有的特性和优异性能。

在很多新材料应用领域如：光通信材料、激光材料、光集成电路、新型太阳能电池、高效磁性材料、软输电和输能材料等其都是研究和开发的热点。

聚合物

- 聚合物是一类由长分子组成的有机材料，通常由碳骨架与其他元素或结构单位连接作为侧基构成。
- 聚合物不容易晶化。即使在缓慢冷却条件下，聚合物通常只是部分结晶或完全不结晶，而形成半晶态或非晶态。
- 在20世纪已经能够人工合成聚合物，并且可通过人工调整分子的结构获得所希望的性能，这使得聚合物成为一大类重要的材料，在建筑、汽车、通信甚至航空工业等领域都获得重要的应用。

本章主要讨论非晶态和半晶态的结构、它们的基本特征和一些简单材料。

4.1 非晶态

晶态的原子—在其点阵位置附近运动，它不破坏晶体的周期长程有序，是**定域化**的。

$(\overline{u^2})^{1/2}/a = \delta$ 超过某一定值时，原子不能维持晶体的长程有序，原子运动是非定域化的，晶态消失，变成液态。

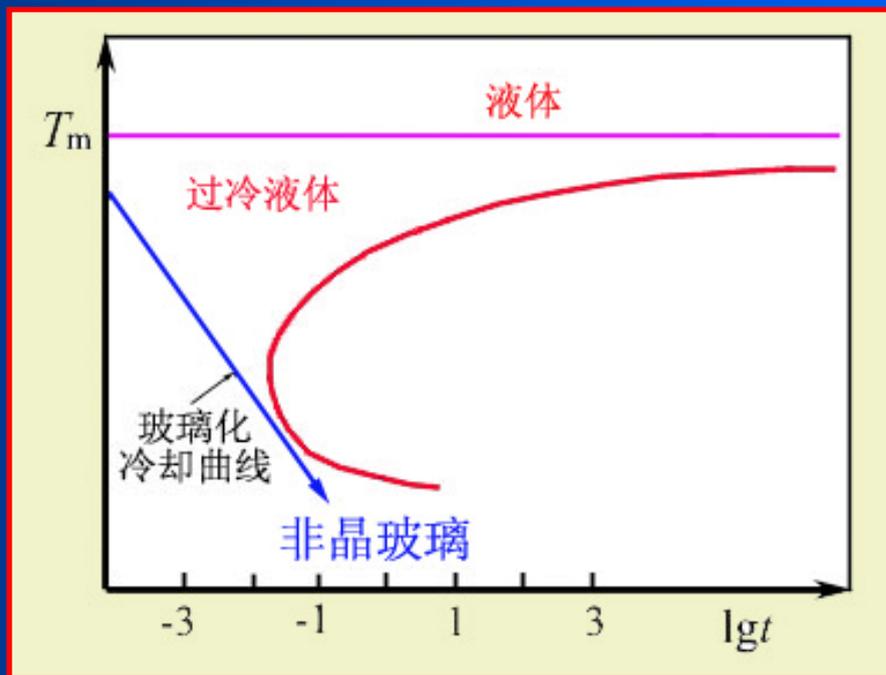
相对熔点的 δ 数值对不同材料是不同：一般的bcc金属，大约为0.11，一般的fcc金属，大约为0.07。

非晶态是一种过冷液态

不具有长程有序，但因为它相对于液体熔点有很大的过冷，所以原子是定域化的。

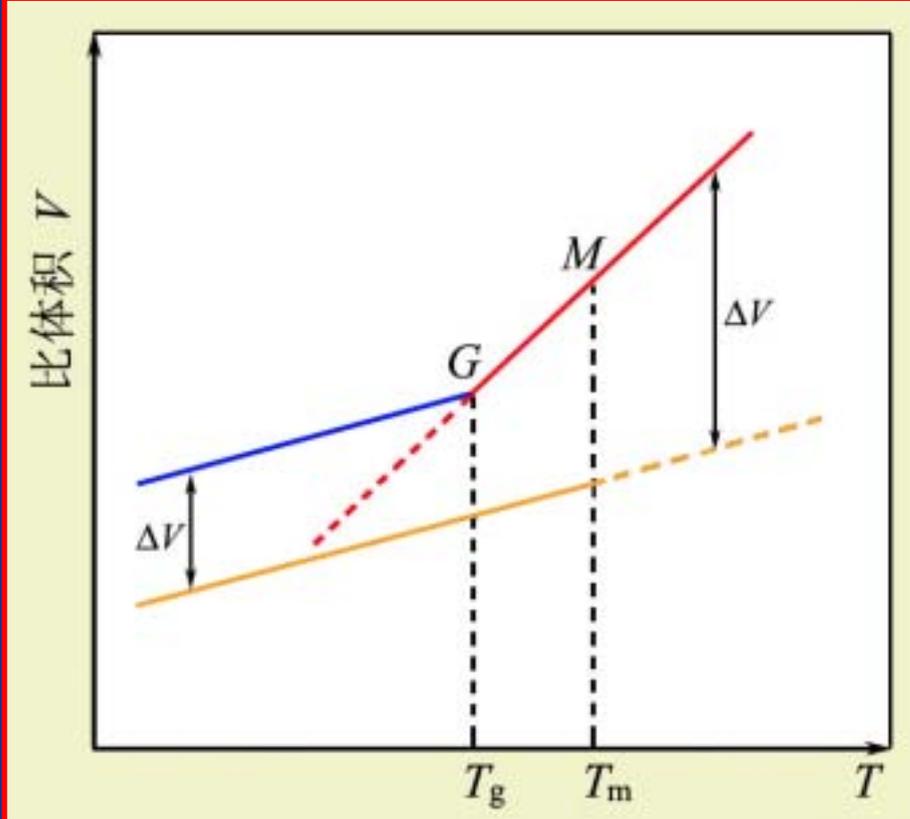
4.1.1 玻璃化温度

冷却过程中没有足够的时间形成晶态，使液态过冷到低温而形成非晶玻璃态。



传统使用的氧化物（主要成分为 SiO_2 ）玻璃态，在一般的冷却速率下（ $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ K/s}$ ）就可以形成玻璃态。

一般金属要在极大的冷却速率（ $\sim 10^6 \text{ K/s}$ ）才可能形成玻璃态。



ΔV 是某种状态与晶态的相对体积差，称**自由体积**， (dV/VdT) 是体积膨胀系数 α ， T_g 是玻璃化转化温度。

液体结晶过程既是从结构无序转变为结构有序，又是原子从非定域化转变为定域化二者耦合同时实现。

玻璃态转变实现了原子从非定域性到定域性的转变（固化），而原子被冻结在无序结构之中，保留了液体的无序，这就是玻璃态转变的实质。

一些典型玻璃态材料的结合键类型和玻璃态化转变温度

玻璃态	结合键型	T_g / K
SiO_2	共价键	1430
As_2Se_3	共价键	470
Si	共价键	约800
$\text{Pd}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{P}_{0.2}$	金属键	580
$\text{FeO}_{0.82}\text{B}_{0.18}$	金属键	410
$\text{Au}_{0.8}\text{Si}_{0.2}$	金属键	290
BeF_2	离子键	520
聚苯乙烯	共价键，范德华键	370
Se	共价键，范德华键	310
异戊烷	共价键，范德华键	65
H_2O	共价键，氢键	140
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	共价键，氢键	90

4.1.2 玻璃态的形成

- **快速冷却**，只要液态冷却时能避开晶化，任何材料（包括金属键、离子键和共价键材料）都可以形成玻璃
- **气相沉积法**，用化学或物理方法使欲制成非晶态固体的物质气化，然后沉积到冷的基底上，在原子能迁移形成低能晶态之前基底就已吸收了它们的热能，从而冻结为非晶态
- **晶态固体泵入能量**，例如使用高能射线辐射、离子注入等方法，使晶态直接变成非晶态
- **溶胶—凝胶法**。这种方法以金属醇盐或有机、无机盐为原料配制成溶液，经水解形成溶胶，再聚缩成湿凝胶，通过适当的干燥、烧结制成非晶玻璃态

一些可形成玻璃的系统

元素	S、Se、P
氧化物	B ₂ O ₃ 、SiO ₂ 、GeO ₂ 、P ₂ O ₅ 、As ₂ O ₅ 、Sb ₂ O ₃ 、In ₂ O ₃ 、SnO ₂ 、PbO ₃ 及SeO ₂
卤化物	BeF ₂ 、AlF ₃ 、ZnCl ₂ 、Ag(Cl, Br, I)、Pb(Cl ₂ , Br ₂ , I ₂)及多元混合物
硫属化合物	As ₂ S ₃ 、Sb ₂ S ₃ 、CS ₂ 及B、Ca、In、Te、Ge、Sn、N、P和Bi的多种化合物
硒醚(硒化物)	Tl、Sn、Pb、As、Sb、Bi、Si及P的多种化合物
碲化物	Tl、Sn、Pb、As、Sb、Bi及Ge的多种化合物
氮化物	KNO ₃ -Ca(NO ₃) ₂ 及很多含碱及碱土硝酸盐的二元混合物
硫酸盐	KHSO ₄ 和其他二元及三元混合物
碳酸盐	K ₂ CO ₃ -MgCO ₃
聚合物	聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯、聚乙烯、对酞酸盐及尼龙等
金属合金	Au ₄ Si、Pd ₄ Si、(Fe-Si-B)、Zr-Al-Ni-Cu、Zr-Al-Ni-Cu-Ti、Zr-Al-Ni-Cu-Be和Pd-Cu-Ni-P、Fe-(Zr,Hf,Nb)-B、Ti-Ni-Cu-Sn、Co-(Zr,Hf,Nb)-B、Ni-(Zr,Hf,Nb)-B、Nd-Fe-Al等

4.1.3 非晶态结构的描述

液体和晶体一样也近似是不可压缩的，原子（分子）十分紧密地堆积。每个原子（分子）同时和多个原子（分子）接触，但两个原子（分子）不能同时占据相同的空间区域，这个空间区域称为排斥体积。

对于缺乏长程有序的结构，一般用统计的方法描述。采用硬球模型，引入原子（分子）径向分布函数 $g(r)$ （RDF）来描述。

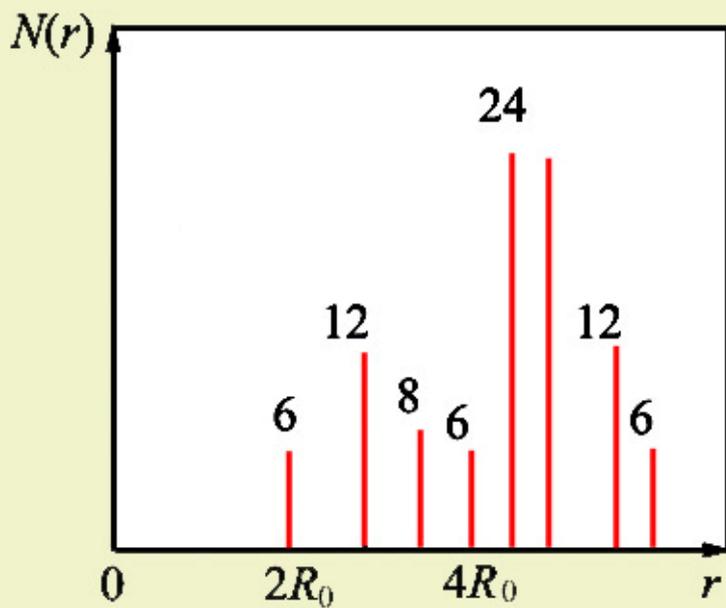
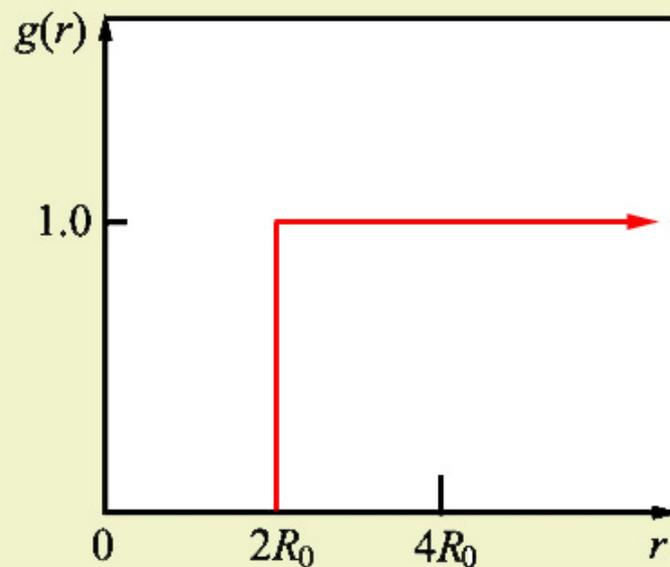
径向分布函数的意义是：以某个选定的原子为中心引出矢量 r ，端点处微小区域的单位体积内出现原子或分子的概率。它是量纲为1的函数，可表达为

$$g(r) = \frac{1}{\langle \rho \rangle} \frac{dn(r, r+dr)}{dV(r, r+dr)}$$

$dV=4\pi r^2 dr$ ； dn 是在 dV 球壳内的原子（分子）数目； $\langle \rho \rangle$ 是相对时间和空间的原子（分子）平均数量密度。

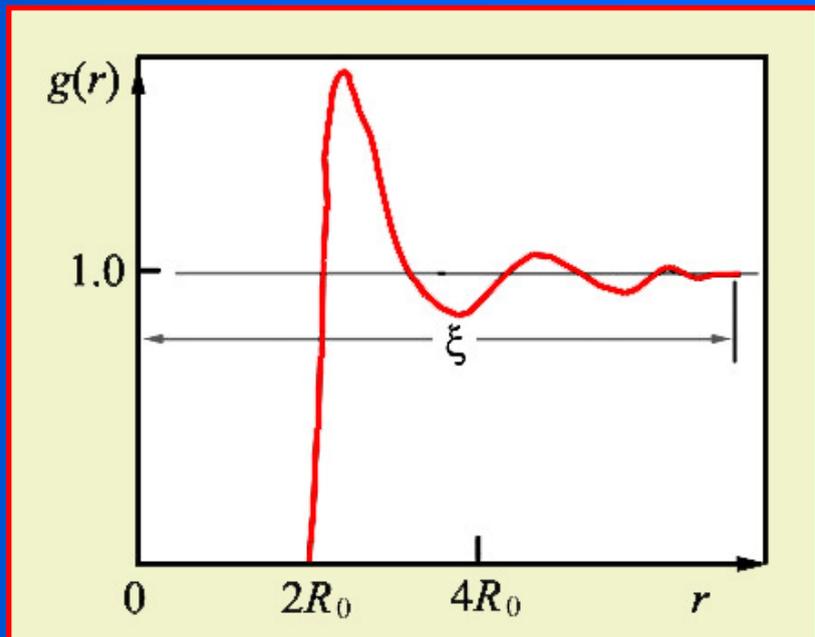
原子（分子）的半径为 R_0 ， $r < 2R_0$ 的空间体积是排斥体积， $g(r)=0$ 。当 $r > 2R_0$ 后 $g(r)$ 才有不为零的值。

气体，在 $2R_0$ 后 $g(r)=1$



简单立方晶体，第一个峰出现在 $2R_0$ 处，峰高为6（简单立方的配位数）；第二个峰出现在 $2\sqrt{2}R_0$ 处，峰高为12。线不是锋锐的，而是一个很窄的峰。

液体或玻璃态， $g(r)$ 从 $2R_0$ 开始上升，经第一个峰值处又重新下降，峰端对应的径向距离略比 $2R_0$ 大。第二峰比较宽展，峰高也大幅度降低，逐渐和其他峰合并。到 $r \rightarrow \infty$ 时， $g(r)=1$ 。



从原点直至 $g(r)$ 接近 1 的距离 ξ 是衡量短程序空间范围的大小，称**相关距离**。第一个峰对应中心原子周围的第一个配位层，第一个峰下的面积乘以 $\langle \rho \rangle$ 等于此结构的**平均最近邻数 $\langle NN \rangle$ (配位数)**。由于结构存在无序，这个配位数就不一定是整数。 $\langle NN \rangle$ 表达为

$$\langle NN \rangle = \langle \rho \rangle \int_{\text{第一峰}} g(r) 4\pi r^2 dr$$

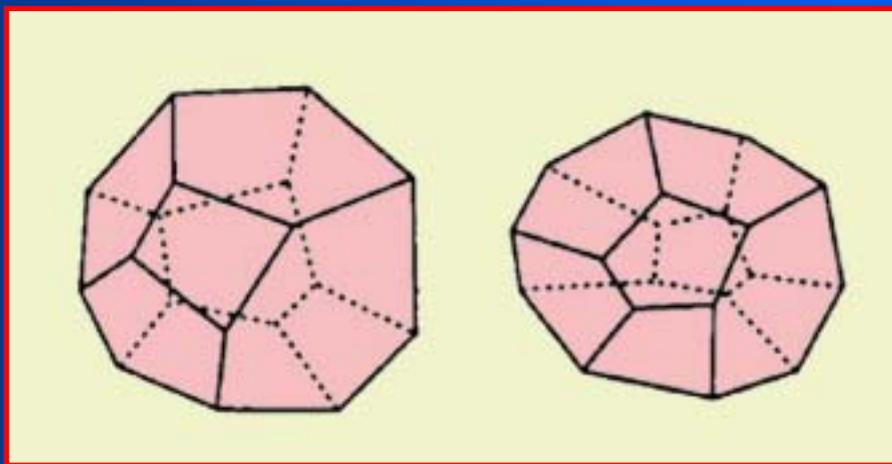
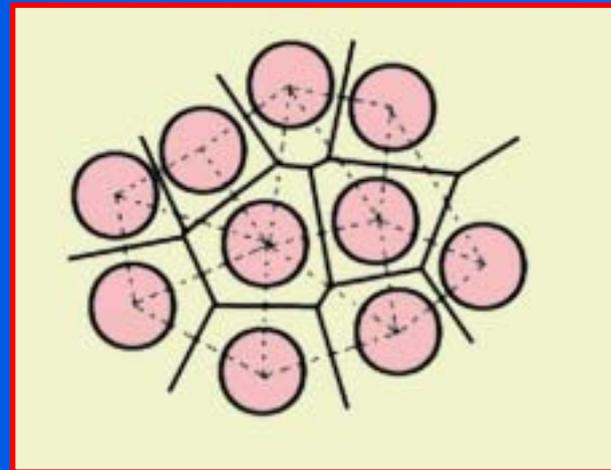
径向分布函数揭示的信息:液体和玻璃态的结构。

不足:它是统计平均的结果，不能给出非晶态原子（分子）分布的全貌，在统计过程中还抹去了不少结构信息。

4.1.4 非晶态结构的硬球模型

• 伏龙诺伊 (Voronoi) 多面体

二维的伏龙诺伊多边形：虚线是原子球中心的连线，实线是虚线的二等分线，它们构成伏龙诺伊胞的网络。

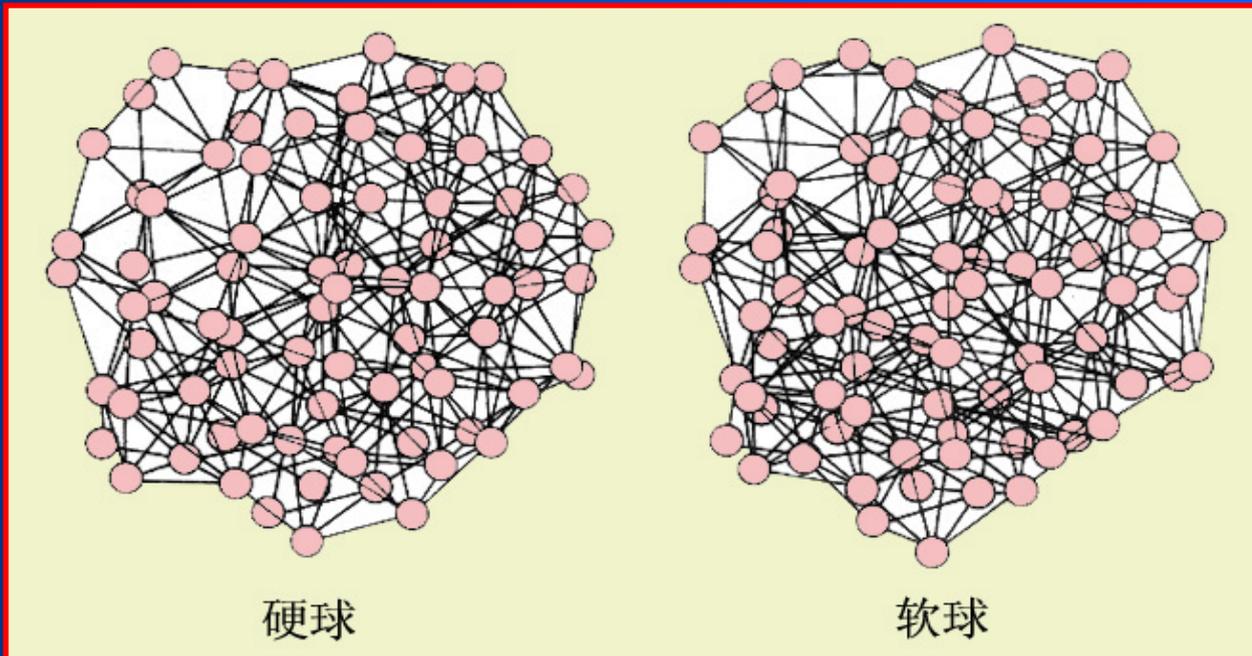


三维伏龙诺伊多面体的例子。多面体的面数相当于原子的配位数。在位置无序的原子系统中，每个原子的配位数是不同的，其平均值是描述结构的一个很有意义的参数。

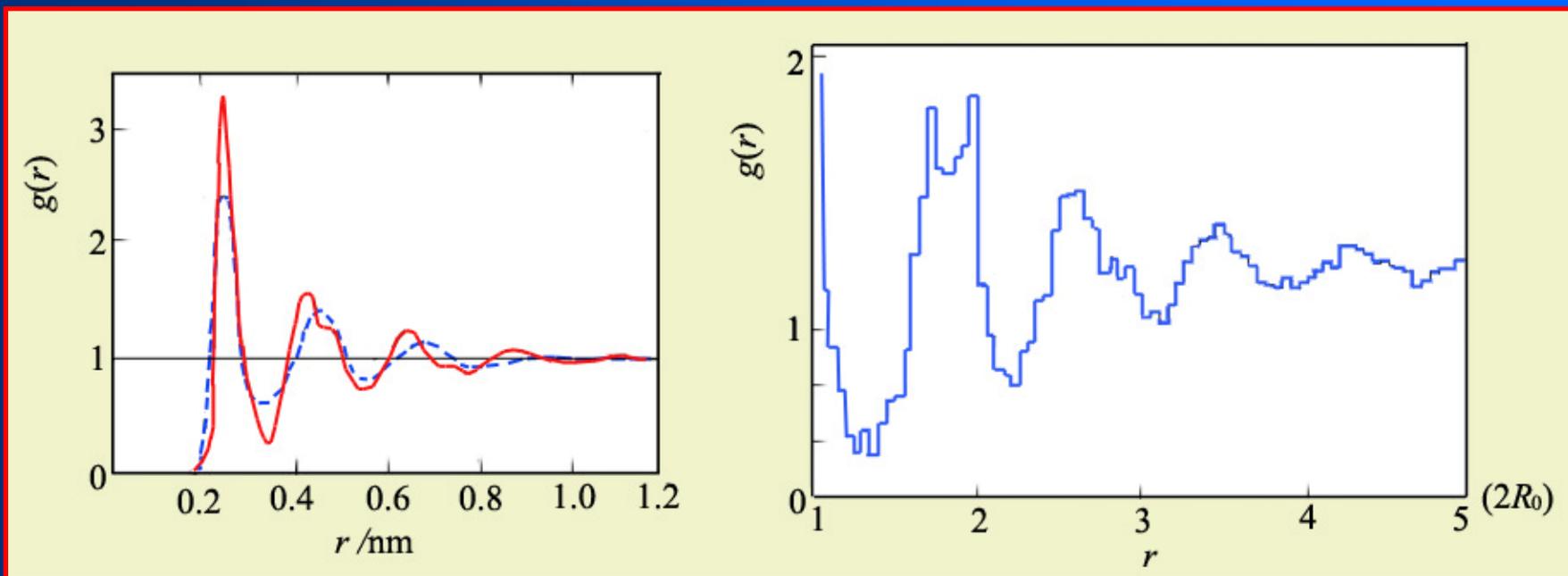


• 贝纳耳无规密堆模型

模型的思想是：“假设液体是均匀、相干的，基本上是分子的无规集合；它不含晶态区域，并且在低温下不存在大到足以容纳其他分子的空洞”。用79994个滚珠，将所有空间坐标一一标出，再由计算机算出伏龙诺伊多面体，从构造的模型得出统计数据：堆垛**致密度平均值**为 $(63.66 \pm 0.004)\%$ ，显然比最密排堆垛的对应值74.05%低；**平均面数**是14.251，多面体每个面的**平均边数**是5.158。



引进了相互作用势的软球模型，结构产生弛豫期间形状也作了调整，主要是四面体和八面体两种间隙。



液态Ni(红线)和玻璃态Ni (蓝线) 的实验径向分布函数

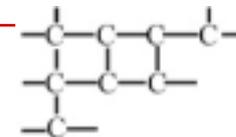
无规密堆模型的径向分布函数

无规密堆模型曲线接近玻璃态。 玻璃态出现的第二个峰分裂在无规密堆模型曲线中大体有相应的反映。

Inoue提出形成金属玻璃的3条经验规律：
系统有3个以上组元；
组元之间的原子尺寸有较大的差别，大于12%；
组元之间有负的混合焓。

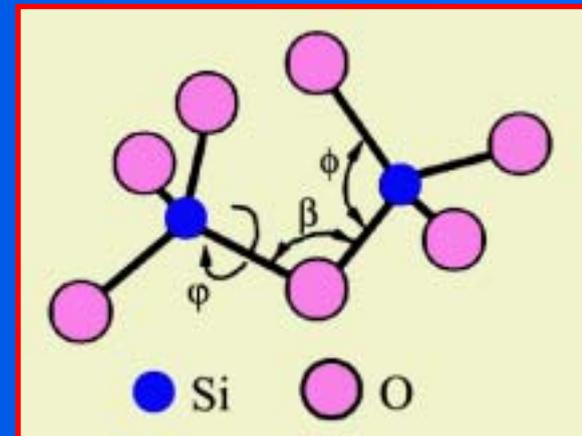
无规网络模型

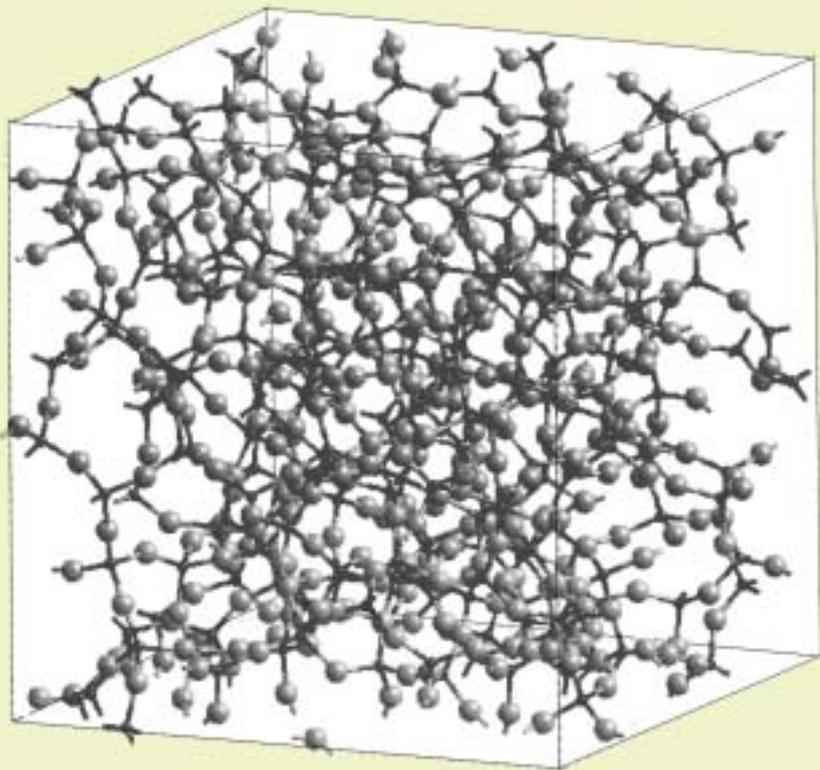
共价键材料，由于键的饱和性和方向性要求近邻原子间有相应的键长和键角以及确定的近邻数，故无规网络模型必须满足近程化学键的要求。

官能度	结构
单官能度	A—A
双官能度	—B—B—B—B—B
三官能度	

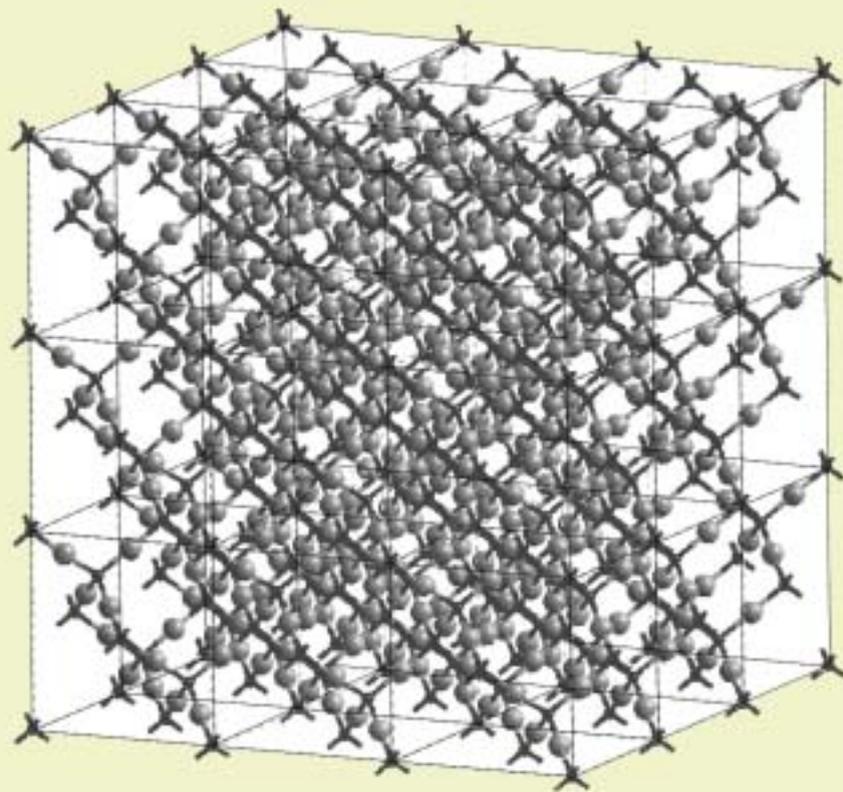
查卡里阿森（Zachariasen）在研究 SiO_2 玻璃结构时提出了**无规网络模型**：

结构基元是硅氧四面体的 $(\text{SiO}_4)^{4-}$ ， ϕ 角固定近似为 $109^\circ 28'$ ，四面体的每个顶点都与相邻的四面体共顶点，形成无限的网络结构。





SiO 玻璃态结构三维无规网络



晶态结构

SiO₂玻璃态结构的三维无规网络及晶态结构示意图

氧化物玻璃的模型接近于无规网络模型，它们都通过由氧离子（负离子）组成的多面体连接成无规网络，而正离子（金属离子）则处在这些多面体的中心（多面体的中心不一定都被正离子填满）。

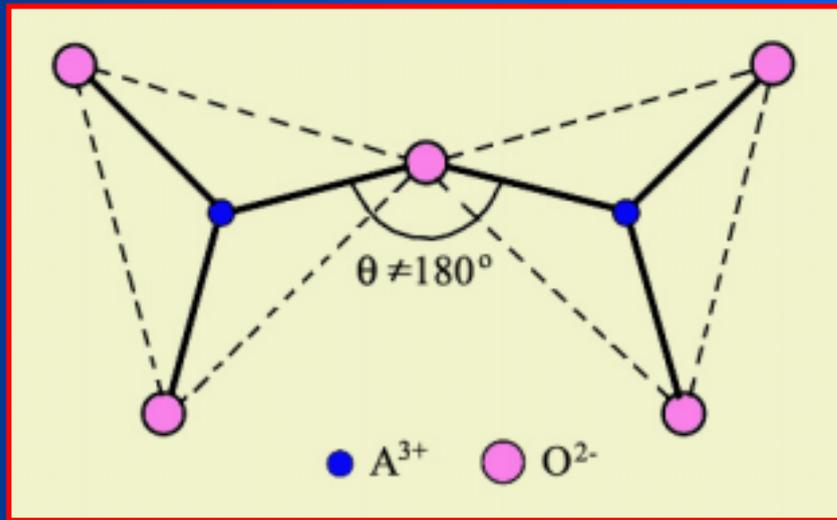
查卡里阿森（Zachariasen）指出，氧多面体的连接应受如下条件的限制：

- 每一个氧负离子连接不超过2个正离子
- 处在中心的正离子配位数必须少（一般是3或是4）
- 氧多面体是以顶点而不是以棱和面共享连接的
- 每一个多面体最低限度必须有3个顶点与其他多面体连接

除 SiO_2 外，满足查卡里阿森规则的常见氧化物玻璃还有 GeO_2 、 B_2O_3 、 P_2O_5 、 As_2O_5 等。



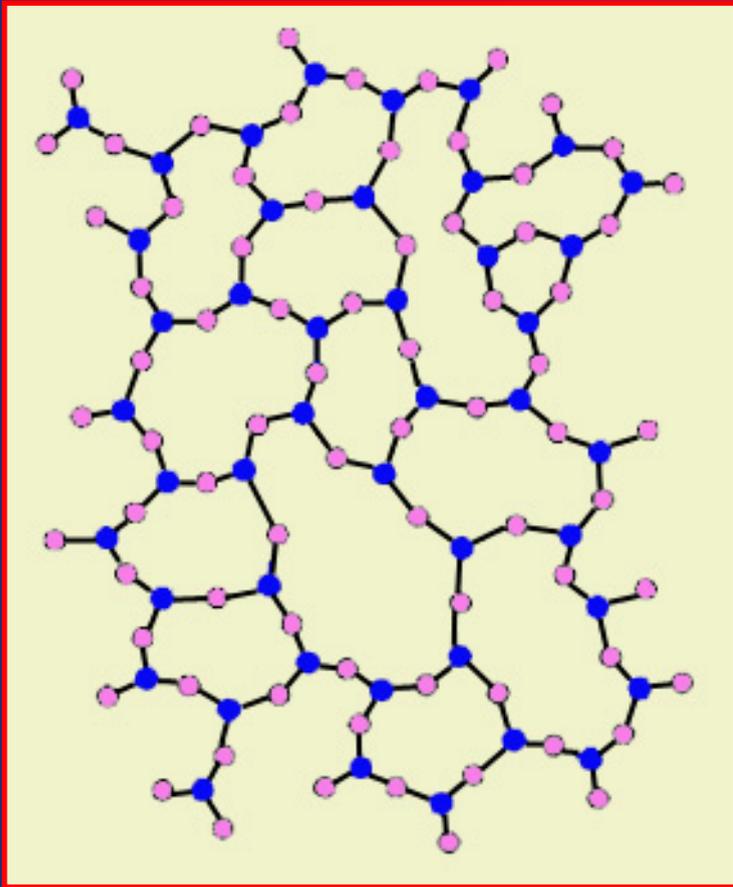
A_2O_3 (A代表正离子)型玻璃态结构, 满足查卡里阿森规则的多面体是氧离子构成三角形, 三角形的分子式是 $(AO_3)^{3-}$ 。



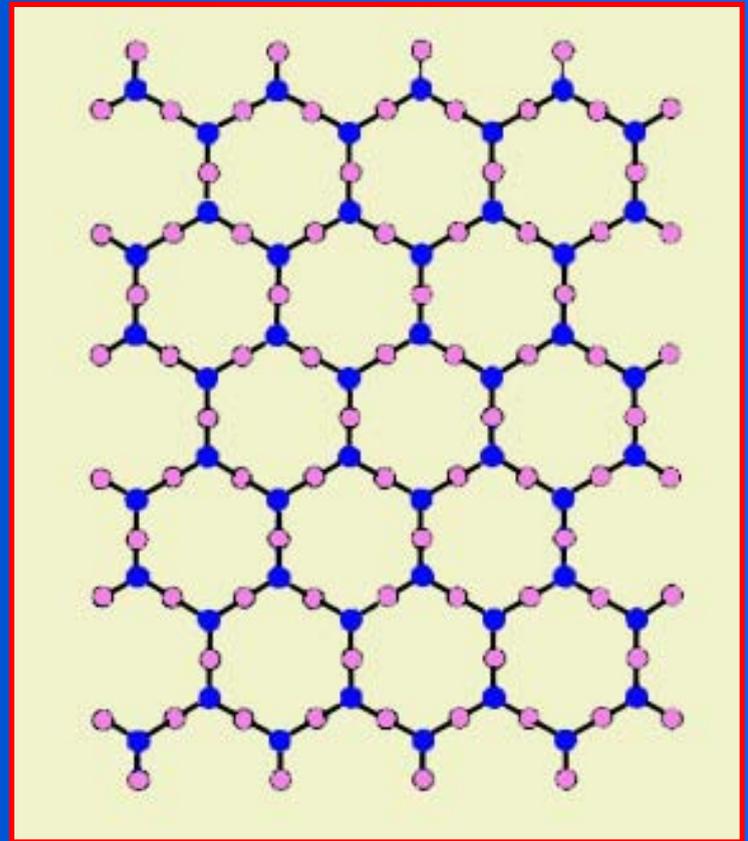
满足官能度的要求又同时满足了查卡里阿森的第四规则：**两个 $(AO_3)^{3-}$ 三角形共享一个顶点；**

满足查卡里阿森第三规则： **$(AO_3)^{3-}$ 三角形不会共享棱而只是共享顶点；**

A-O-A的键角 θ 一定偏离 180° (因为如果精确为 180° 则会导致规则排列的晶体), 但平均键角也约为 180° 。



A_2O_3 二维非晶玻璃网络结构的示意图

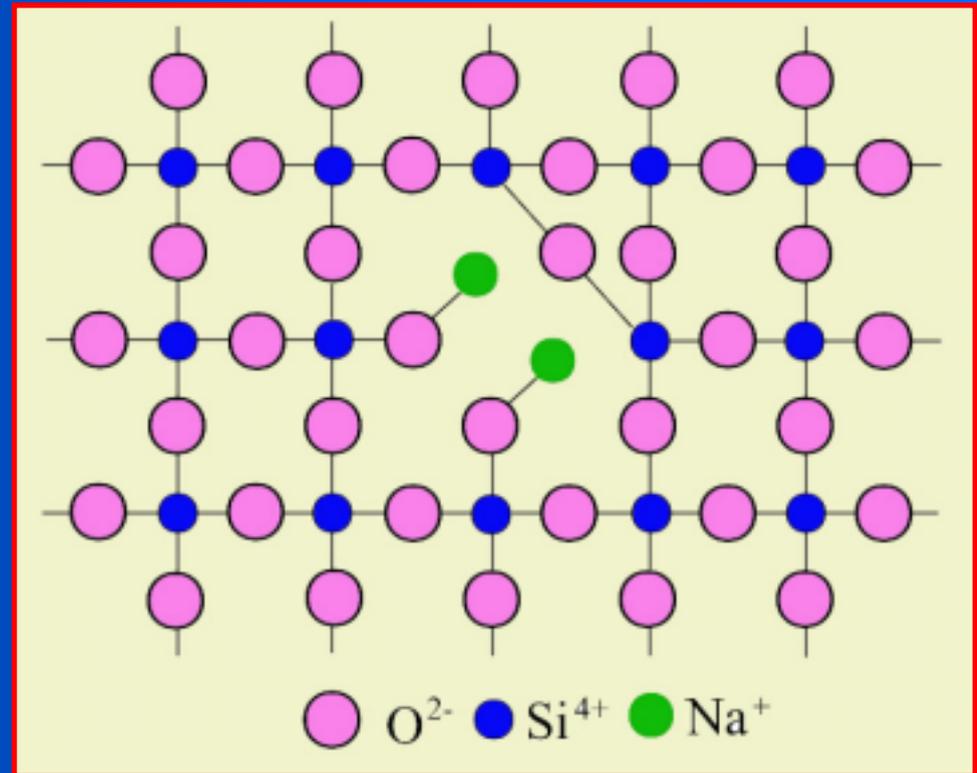


A_2O_3 型氧化物的二维晶体结构的示意图

满足查卡里阿森规则的氧化物能形成大面积的三维玻璃网络，这些氧化物如 SiO_2 、 GeO_2 、 Ba_2O_3 、 P_2O_3 和 As_2O_3 等称为**网络形成体**；在玻璃中不能形成网络的其他氧化物如 Li_2O 、 K_2O 、 Na_2O 、 Cs_2O 、 MgO 、 BaO 、 CaO 、 ZnO 和 PbO 等称为**网络修饰体**。

网络修饰体的意义在于：它的加入可以改变玻璃的键结构，降低网络一次键的密度从而降低玻璃化温度，也降低材料在较低温度下的刚性。

氧化硅玻璃中的 Na_2O
网络修饰体

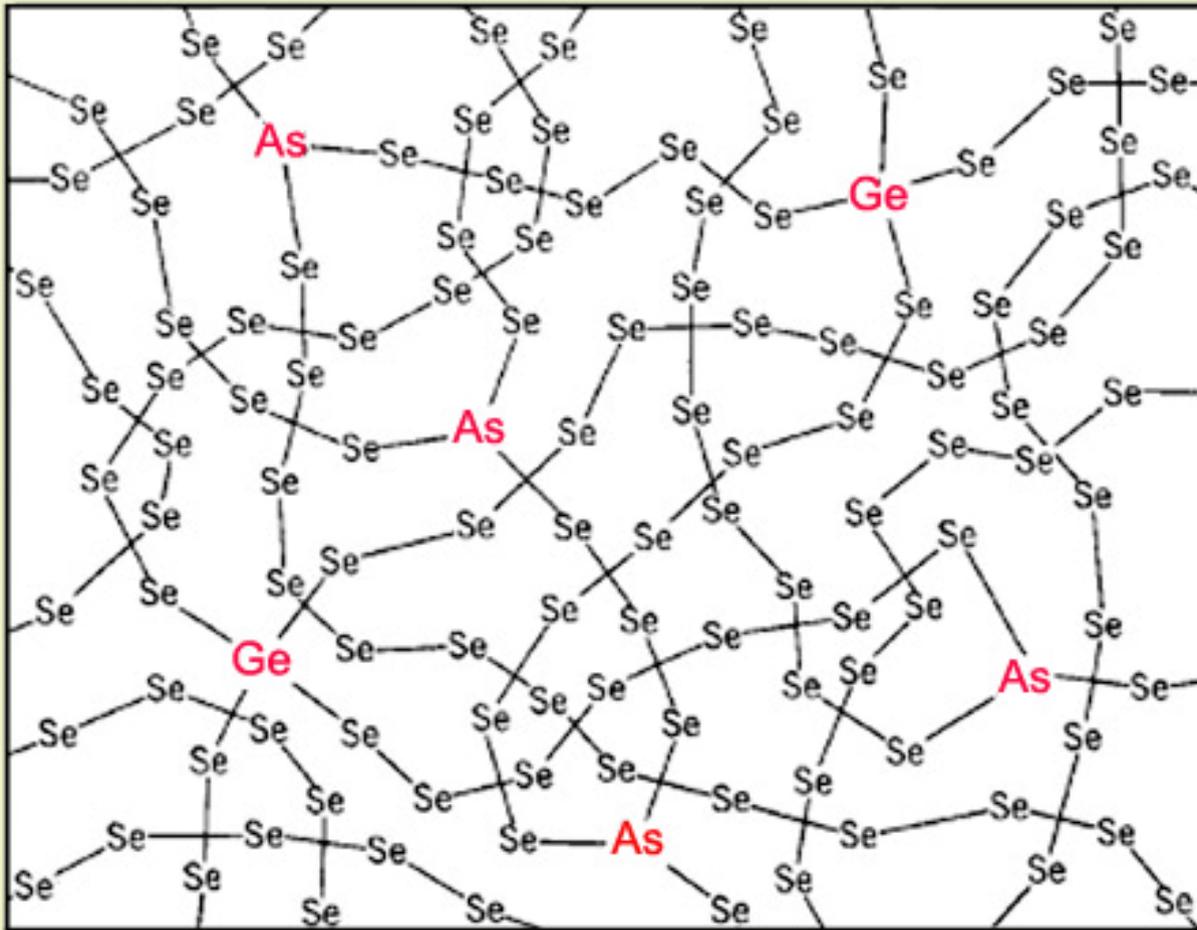


硫系玻璃

氧、硫、硒和碲等属于硫族元素，它们都是二价（2个官能度）的，除了氧形成双原子分子外，其他硫族元素都形成线型结构。

硫是由8个原子构成的分子环，这种不相互缠结的规则构型容易规则排列而形成晶体。

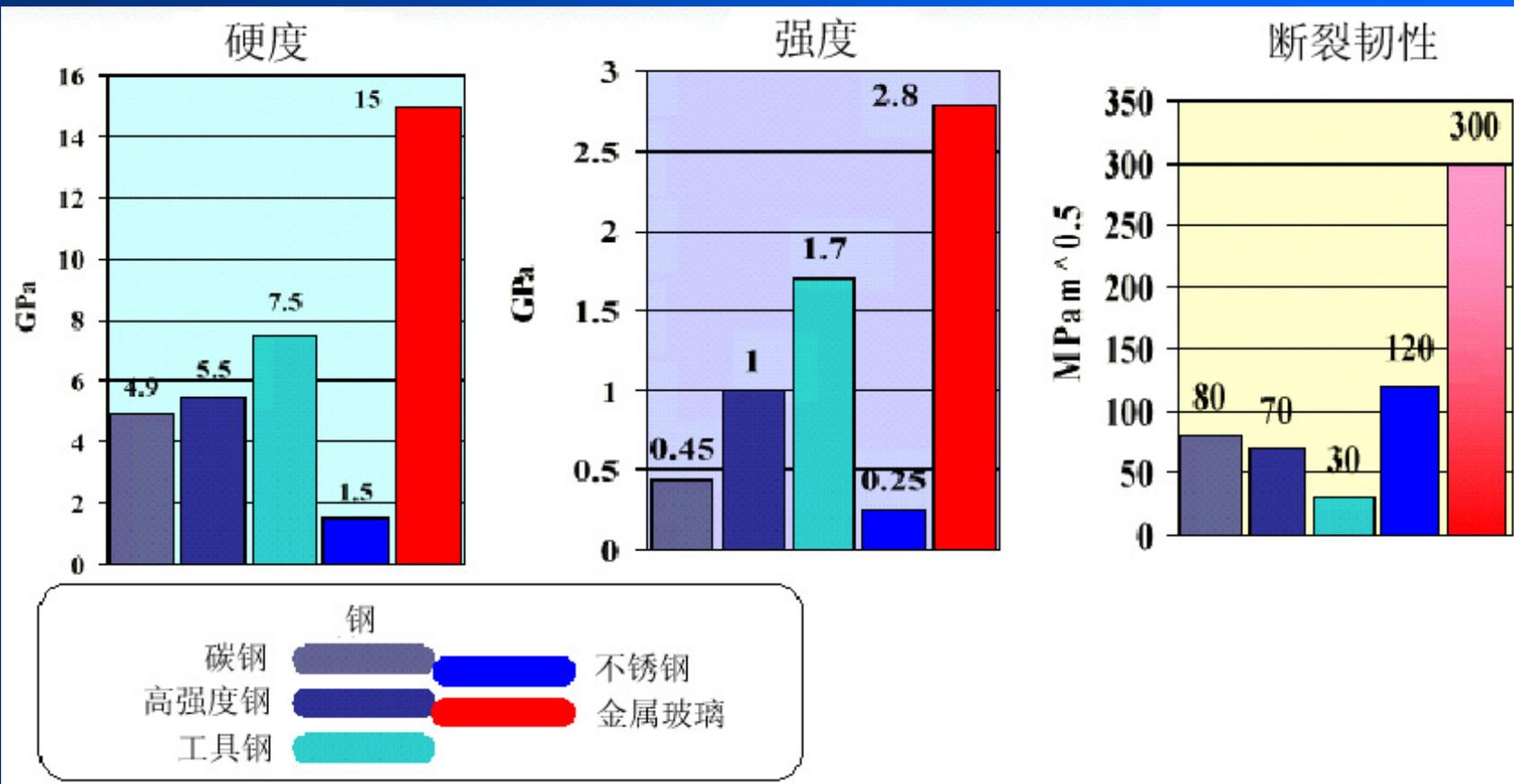
硒熔体和碲熔体由相互穿插和缠结的硒、碲原子长链构成，它的分子量很大并且粘度很高，熔体在稍大的冷却速率下就会形成玻璃。但在材料在 T_g 以上和 T_m 以下的温度下保温将会发生晶化。要使硫系玻璃成为稳定的玻璃，必须加入网络形成体元素。这些网络形成体元素应该是三价或三价以上的元素，例如：在硒中加入砷（三价）和锗（四价），砷连接3个硒、锗连接4个硒使得原来的长链形成无规网络，这样既提高了熔体的粘度又阻碍了玻璃的晶化而形成稳定的玻璃。



$\text{Se}_{1-x-y}\text{As}_x\text{Ge}_y$ 无规网络结构模型示意图
加入网络形成体元素促进玻璃形成.

大块非晶的独特性能

大块金属玻璃的力学性能



4.2 聚合物

聚合物一般是高分子化合物，由数量巨大的原子组成的大分子构成。大分子是由一种或多种小分子通过主价键逐个连接而成的**链状或网状分子**。

高分子与低分子的界线是不严格的，一般将相对分子质量在10000以上的分子称做高分子化合物，高分子化合物的**相对分子质量甚至可达几十万或几百万**。

高分子由许多相同的简单结构单元通过共价键重复连接而成，这些重复结构单元简称**重复单元**，又称**链节**，**形成结构单元**的分子称**单体**。高分子中重复单元的数目很大，在 10^4 — 10^7 之间。

若A表示高分子中的单体，则高分子的分子式可表示为：



X和Y终端单元（端基），A称**单体**。或者缩写成 $X \ (A)_n \ Y$ ，其中n是重复单元的数目，称**聚合度**。A相连得 $\text{—}[A]\text{—}$ （链节）重复单元。端基只占大分子的一小部分，往往可略去不计，所以上式通常可简写成： $\text{—}[A]_n\text{—}$

若长链中重复单元的结构和类型不完全相同，则会出现多种不同的变体，重复单元排列的方式也可以千变万化。

严格来说，高分子化合物和聚合物并不完全等同。

高聚物—重复单元数量很大

低聚物—重复单元数量不大

聚合物通常指高聚物。

4.2.1 聚合物的命名和类型

3组独立的名称：

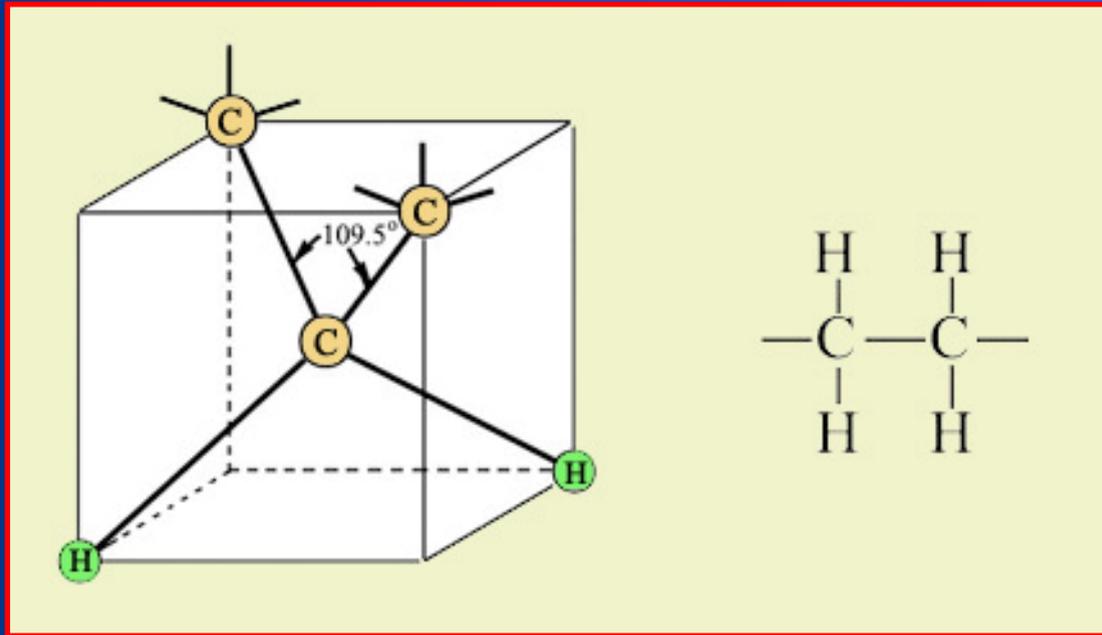
化学名称、商品名称、习惯名称。

化学名称是根据大分子主链中含有的原子特征团化学结构来确定的名称，实际上是以所含的单体或假想单体名称为基础，再在前面冠以“聚”字，就成为聚合物的名称。

大多数烯类单体的聚合物即以此命名。

乙烯基及相关聚合物

聚乙烯单体示形性式： C_2H_4 ；重复单元是 $-[CH_2-CH_2]-$ ；聚乙烯表示为 $-[CH_2-CH_2]_n-$ ， n 的数目很大（ $10^2 \sim 10^5$ ），如果 n 很小，聚乙烯成为石蜡或石蜡油。

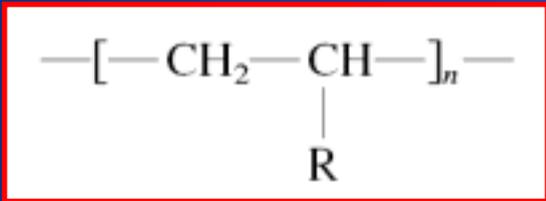


重复单元的结构

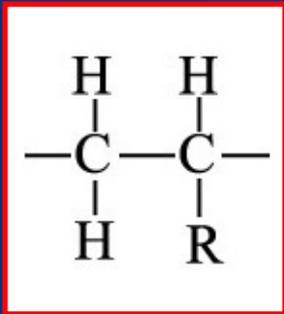
重复单元的结构式

$C-C-C$ 的键角为 109.5° ，所以聚合物链是非直线的； $H-C-H$ 的键角也是 109.5° ，它与 $C-C-C$ 键不在同一个平面上。聚乙烯的主干骨架只含碳，它是**碳键聚合物**。

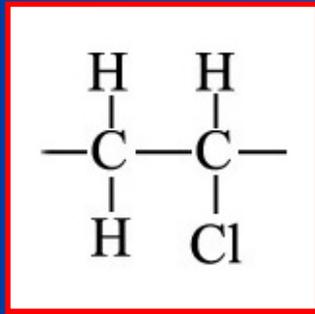
聚乙烯结构每一个重复单元中的1个H原子被不同原子或原子团R取代而组成**乙烯族**的聚合物。乙烯基聚合物的通式为：



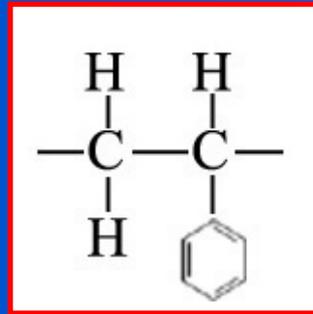
式中R是侧基，不同R对应着不同的聚合物。乙烯基单体的示形性式为C₂H₃R，重复单元有2个键可和另外2个重复单元键合。重复单元能与其他重复单元键合的数目称该单体的**官能度**，即乙烯基有两个官能度。



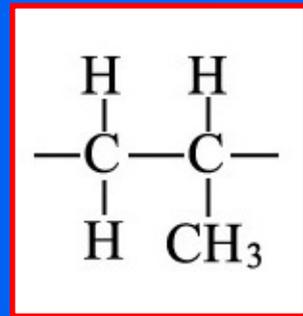
乙烯基



聚氯乙烯
(PVC)

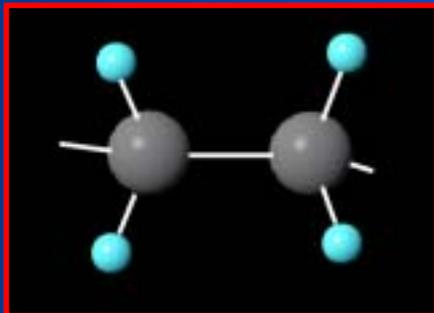
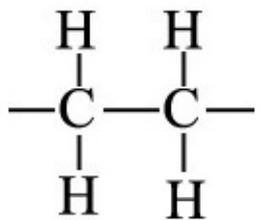


聚苯乙烯
(PS)

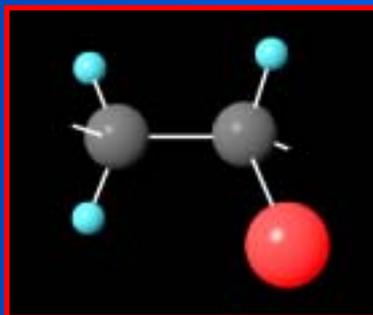
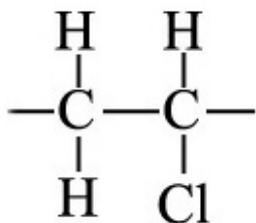


聚丙烯
(PP)

如果聚乙烯中的H换为F，就是**聚四氟乙烯**（ETFE**铁氟龙**），

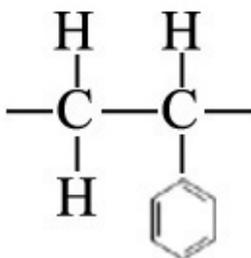


聚乙烯 PE

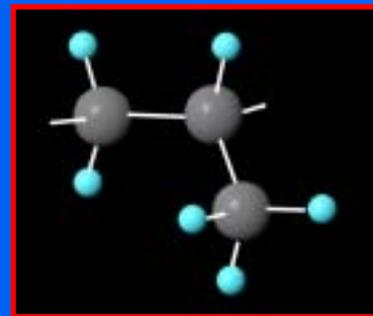
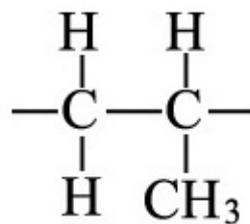


聚氯乙烯 PVC

聚苯乙烯 PS

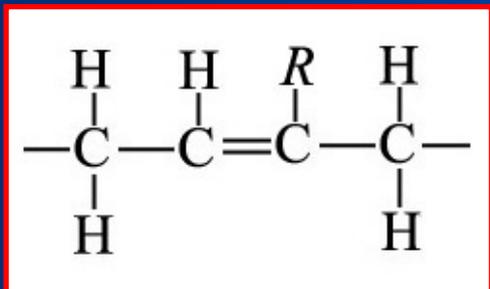


聚丙烯 PP

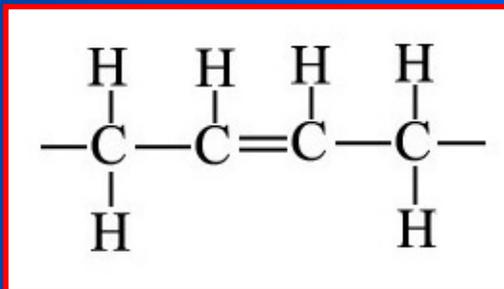


橡胶聚合物

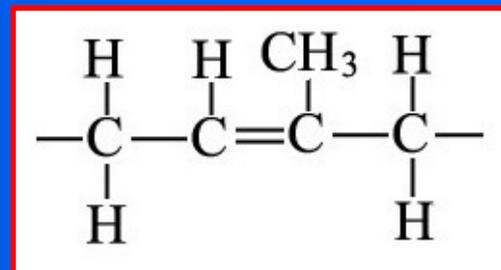
通式是 $[\text{CH}_2 - \text{CH}=\text{CR} - \text{CH}_2]_n$, $\text{CH}_2 - \text{CH}=\text{CR} - \text{CH}_2$ 是重复单元。符号“=”表示碳骨架上的共价双链， R 是侧基。



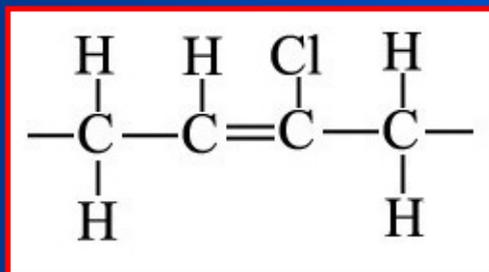
碳氢橡胶



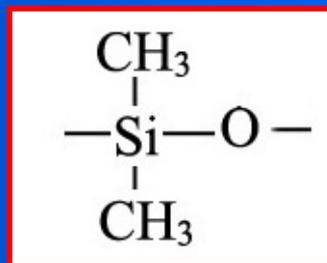
聚丁乙烯橡胶
(PB)



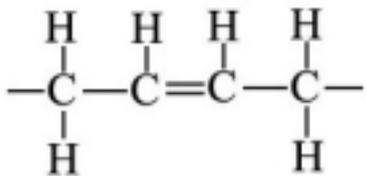
聚异戊二烯橡胶
(天然橡胶IR)



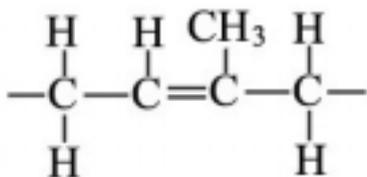
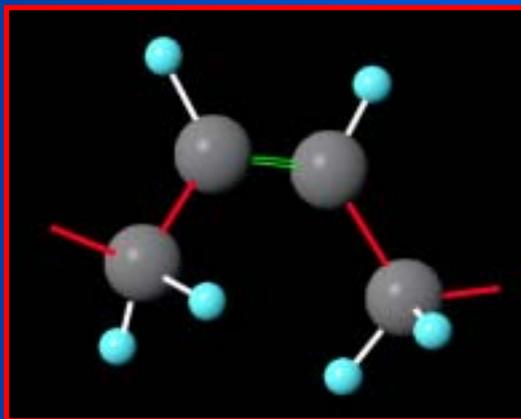
聚氯丁烯
(CR)



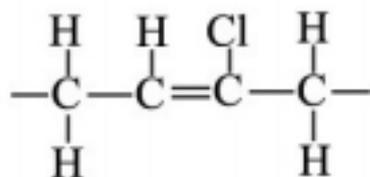
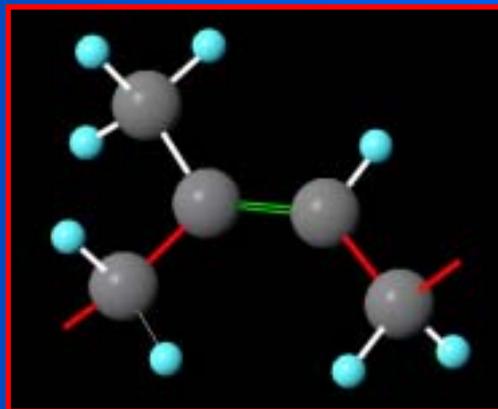
硅树脂橡胶
(聚甲基硅氧烷)



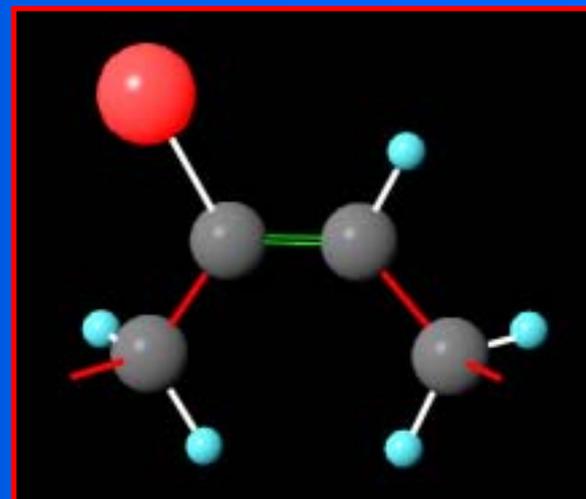
聚丁乙炔橡胶
(PB)



聚异戊二烯橡胶
(天然橡胶IR)



聚氯丁烯
(CR)

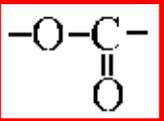


乙烯基聚合物以及碳氢橡胶聚合物，主干骨架中只含碳原子，这类聚合物称碳键聚合物。

若聚合物的主干骨架中除碳外，碳有多重键或其他原子如，氧、氮、硫、磷。氯、氟等原子，这类聚合物称杂键聚合物，常见的这类聚合物如聚酯、聚酰胺、聚醚、聚砜及环氧树脂等。

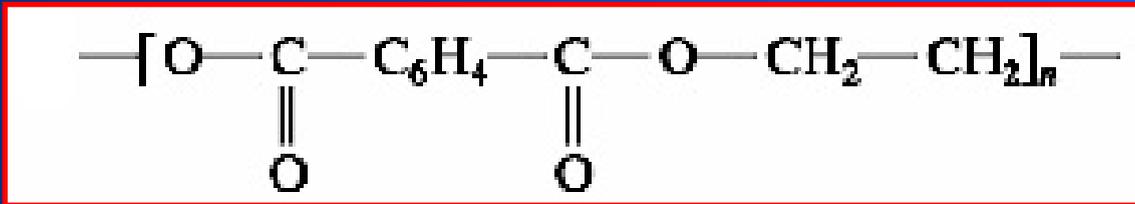
若聚合物的主干骨架中由无机元素硅、钛、铝、硼等原子和有机元素氧原子等组成，它的侧基一般为有机基团，这类聚合物称元素有机聚合物，常见的这类聚合物包括有机硅树脂和有机硅橡胶等。

聚酯

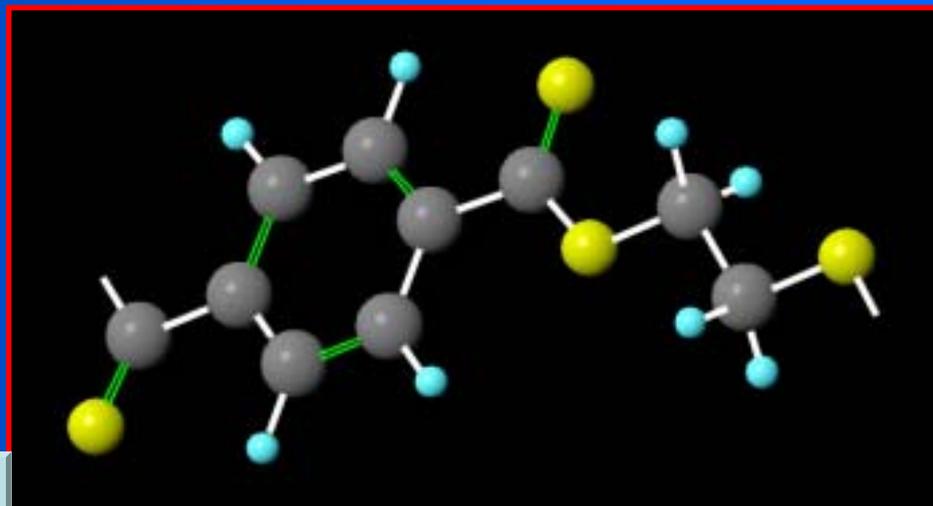
聚酯都含有酯键合 。聚酯由主干骨架中含酯键合而得名。

聚对苯二甲酸乙二酯（涤纶，PET）

重复单元是 $[O - CO - C_6H_4 - CO - O - (CH_2)_2]$ ，单体结构式是



Mylar（迈拉，一种聚脂薄膜）、Dacron（达可纶）、Fortrel（一种聚酯生态纤维）都是这类聚合物的一些常见商业名字。特别是PET，它大量做作薄膜和纤维。

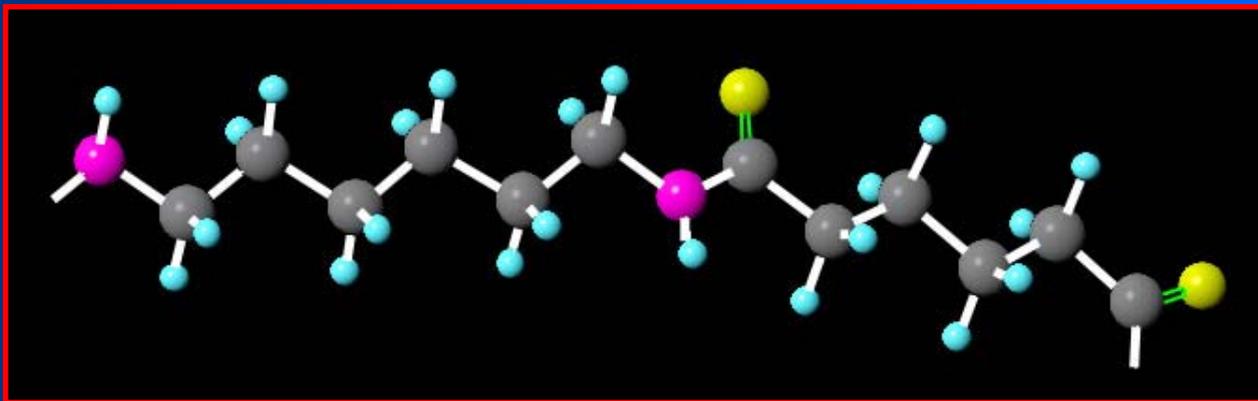
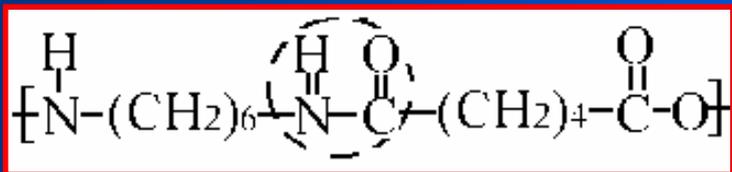


聚酰胺

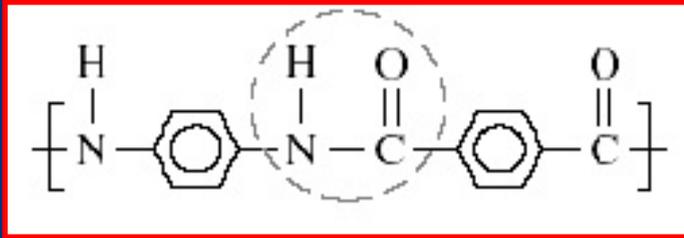
聚酰胺 (PA) 也称**尼龙**，都含酰胺键合 $\text{NH}-\text{CO}$ ，是结构式为 $\begin{array}{c} \text{-N-C-} \\ | \quad || \\ \text{H} \quad \text{O} \end{array}$ 的线型聚合物。尼龙是一种重要的工程材料，主要

应用在地毯纤维领域，还广泛用做绳、降落伞和绝缘帽等。尼龙66，前一个数字6表示己二胺的碳原子数，后一个数字6指己乙酸的碳原子数，重复单元是

$[\text{NH} (\text{CH}_2)_6 (\text{NHCO}) (\text{CH}_2)_4 \text{CO} \text{O}]$ ，单体的结构式是



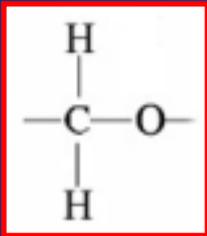
聚对苯二甲酰对苯二胺，(Kevlar) 也是一种聚酰胺，重复单元是 $[\text{NH} \text{ C}_6\text{H}_4 \text{ NHCO} \text{ C}_6\text{H}_4 \text{ CO}]$ ，重复单元的结构式是



是一种重要的工程材料，广泛用做纤维、防弹背心等。

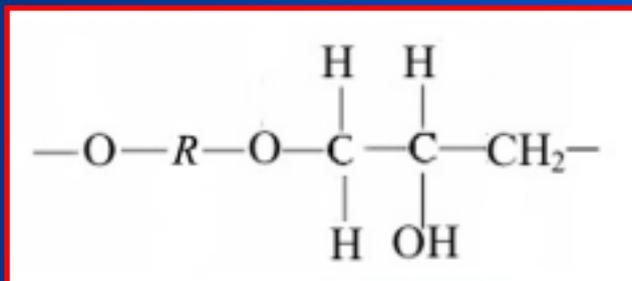
其它一些常见的聚合物

聚甲醛 (POM)，化学式是 HCHO ，重复单元是 $[\text{O} \text{ CH}_2]$ ，单体的结构式：



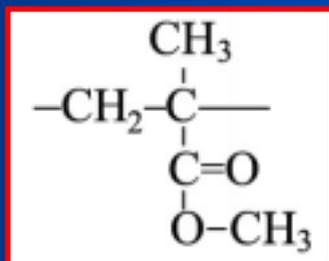
它广泛用做齿轮和精密部件。

环氧树脂 (EP) , 重复单元是 $[O - R - O - CH_2 - HCOH - CH_2 -]$, 其中R不同就形成不同类的环氧树脂 , 重复单元的结构式 :

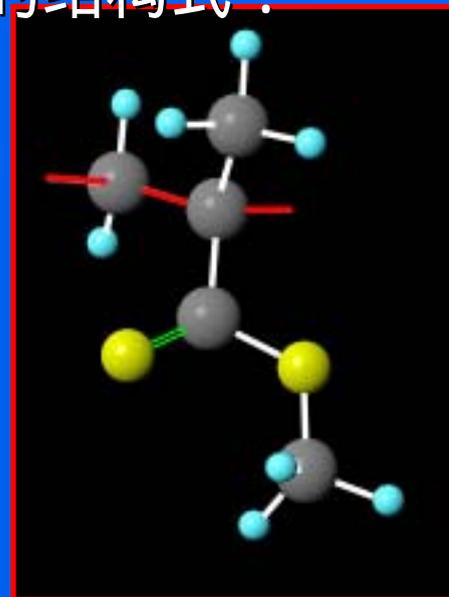


加入固化剂固化后的环氧树脂才有使用价值 , 主要用作胶粘剂、涂料、电绝缘材料和泡沫塑料等。

聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA 普列克斯玻璃) , 俗称有机玻璃 , 重复单元是 $- [CH_2 = C(CH_3) - COOCH_2/3] -$, 重复单元的结构式 :



它是一系列丙烯酸酯聚合物中最重要的一种 , 其透明性是现有高聚物中最好的 , 广泛用于航空、医疗、仪器等领域。



说明:聚合物的种类繁多,在这里只列出了一小部分,但已包括了不少常用的聚合物。在这里的目的并不是罗列所有聚合物,而是通过一些常用聚合物的例子来介绍认识聚合物的方法。

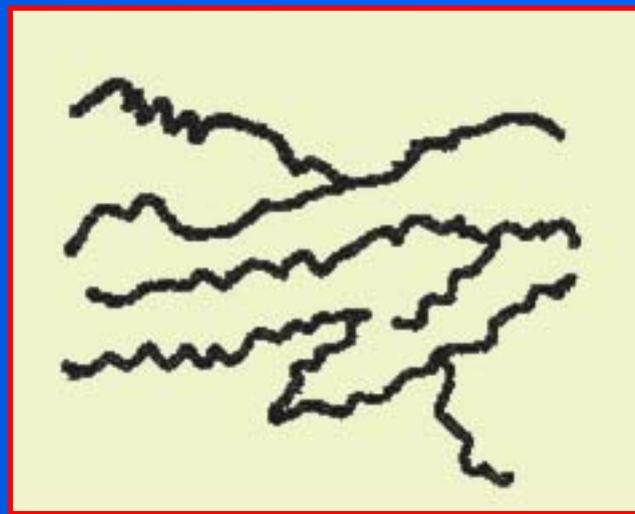
聚合物的分类

根据分子的几何结构，聚合物可分为**线型**、**支链型**和**体型**三种。

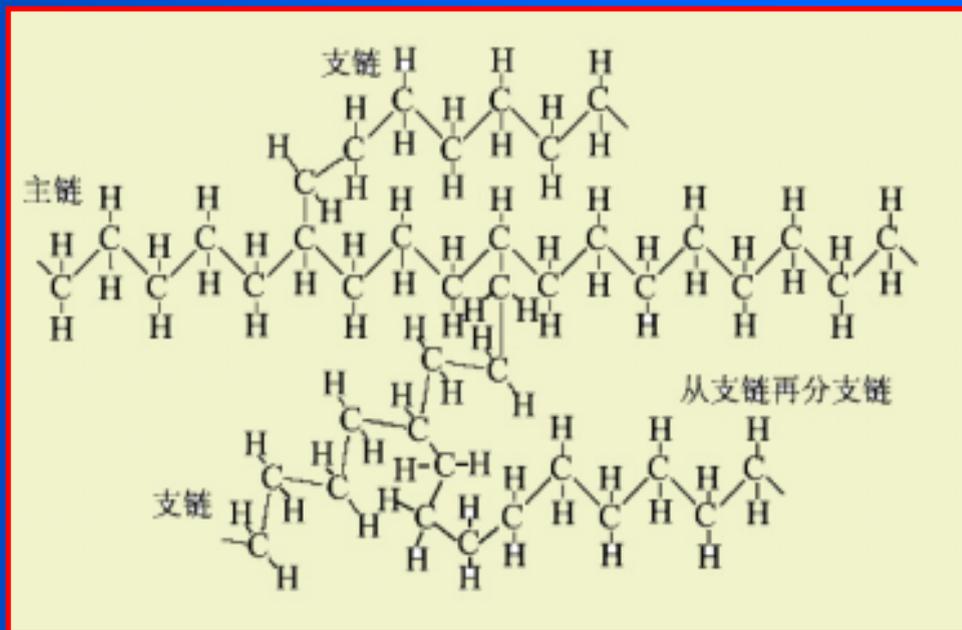
线型 分子很长，链的直径只有零点几纳米，长度则有几千纳米，其长径比可达 $10^3 \sim 10^5$ 。分子链往往卷曲成线团状。也可能是直线形、螺旋形或折叠形。



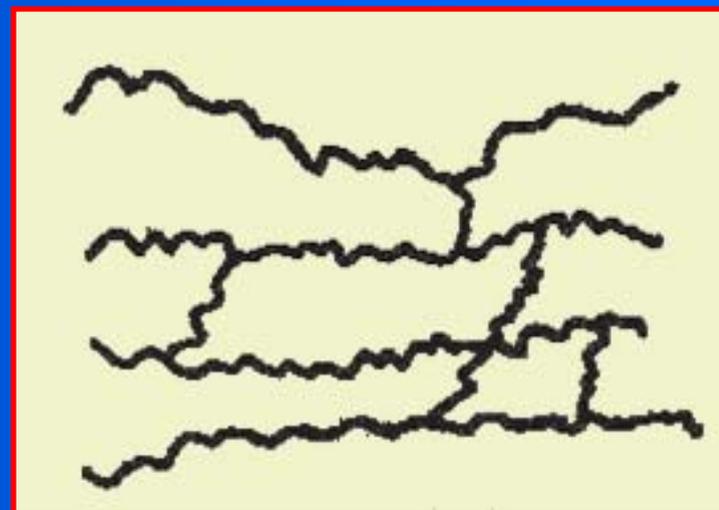
支链型 分子链有或长或短的侧支链。



低密度聚乙烯（LDPE）是支化的支链型聚合物的例子。支链密度为大约10个到50个重复单元含一个支链。没有支化的聚乙烯是线型聚合物，甚至有侧基的聚丙烯等都是线型聚合物。是高密度聚乙烯（HDPE）。



体型 分子链通常为网状，它是线型或支链型分子链通过化学交联构成。



根据聚合物的热行为，聚合物分为**热塑性聚合物 (TP)** 以及**热固性聚合物 (TS)** 两类

热塑性聚合物 (TP)

- **线型**或者至多是略有支链的。
- 若TP是**玻璃态**，即高分子长链无规缠结状态，为了克服其高粘度，则**变形时要加热到玻璃化温度 T_g 以上**。
- 若TP是**半晶态**，则**变形时要加热到熔点温度 T_m 以上**，使热能可打开其中周期性排列相邻链之间较强的二次键。
- 在 **T_g 或 T_m 温度以上**，聚合物熔体有较大的自由体积，在加力时使得分子链可以由原来的缠结状态通过链之间的相对滑动形成规定的形状，热成形后冷却到 T_g 或 T_m 温度以下以固定最终的形状。
- **热成形的部件有时会保留原来状态的部分记忆**，这是因为加工时分子链不可能完全相对滑开来适应新的三维缠结状态，结果它会部分或全部回复到原来缠结的松弛状态。这种温度诱生的形状变化。
- 聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚四氟乙烯(CF_2 , CF_2 , PTPE)、聚氯乙烯、聚甲醛、聚对苯二甲酰对苯二胺和尼龙等都是热塑性聚合物。常在**食物的薄膜紧缩密封包装中应用**。

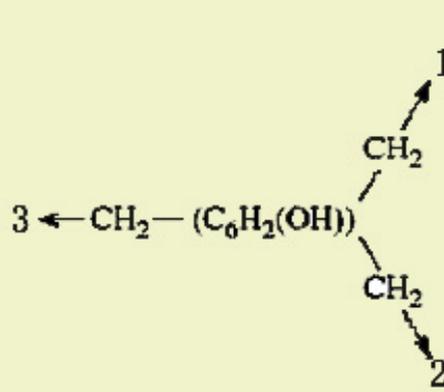
热固性聚合物

- 多为**体型**（三维分子网络结构）聚合物。
- 为了能形成三维网络结构，聚合物**单体应有未饱和的双键，或者单体的官能度等于或大于3**。聚合时，双键打开或三官能度的一个官能度提供与另一个分子链桥接共价交联形成网状。
- 聚合物实际上是一个**整体的分子量非常巨大的巨大分子**。
- 这样交联的聚合物**不溶解也不熔化，只在分解温度以上结构才能发生破坏**。
- 三维网络以**共价键结合，不能被溶剂所分解，不溶于任何溶剂，加热后不软化，也不能流动**。一旦成型后，在任何温度都不能再成型。它们在明显软化前就发生分解了。
- 有较高的硬度和刚度，有好的耐热性能，但有较大的脆性。

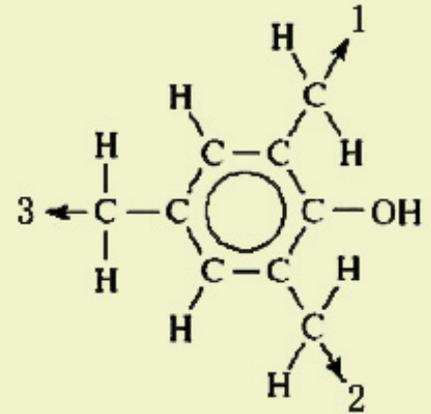
酚醛（即电木）是一种最古老的热固性聚合物。

它的单体有3个官能度，每一个单体连接另外三个单体而构成三维一次键网络。这样的结构不能变形，是典型的TS聚合物。

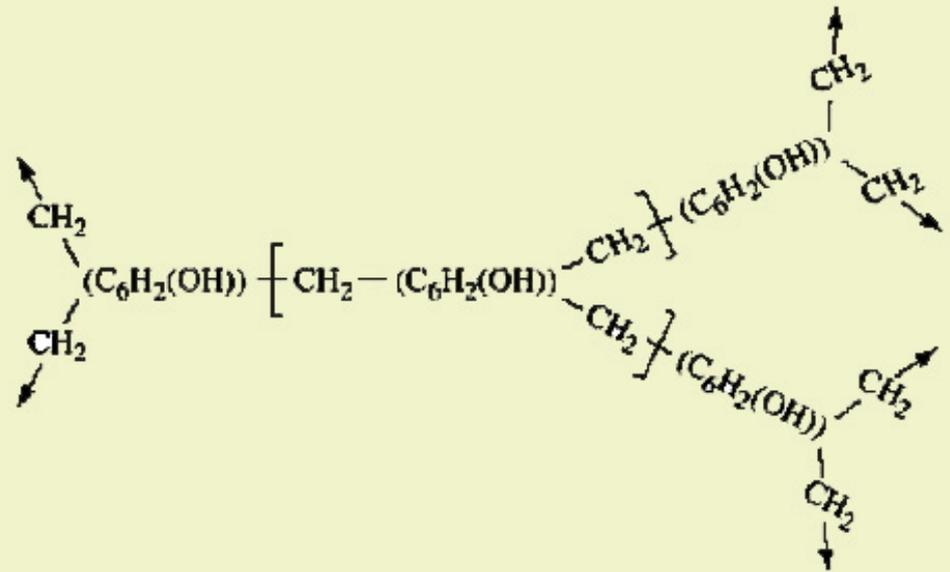
环氧树脂（EP）
聚氨酯（PUR）
硅树脂（SIR）
不饱和聚酯（UP）
酚醛树脂（PF）
尿素树脂（UF）
等都是热固性聚合物的例子。



(a) 重复单元的简化式



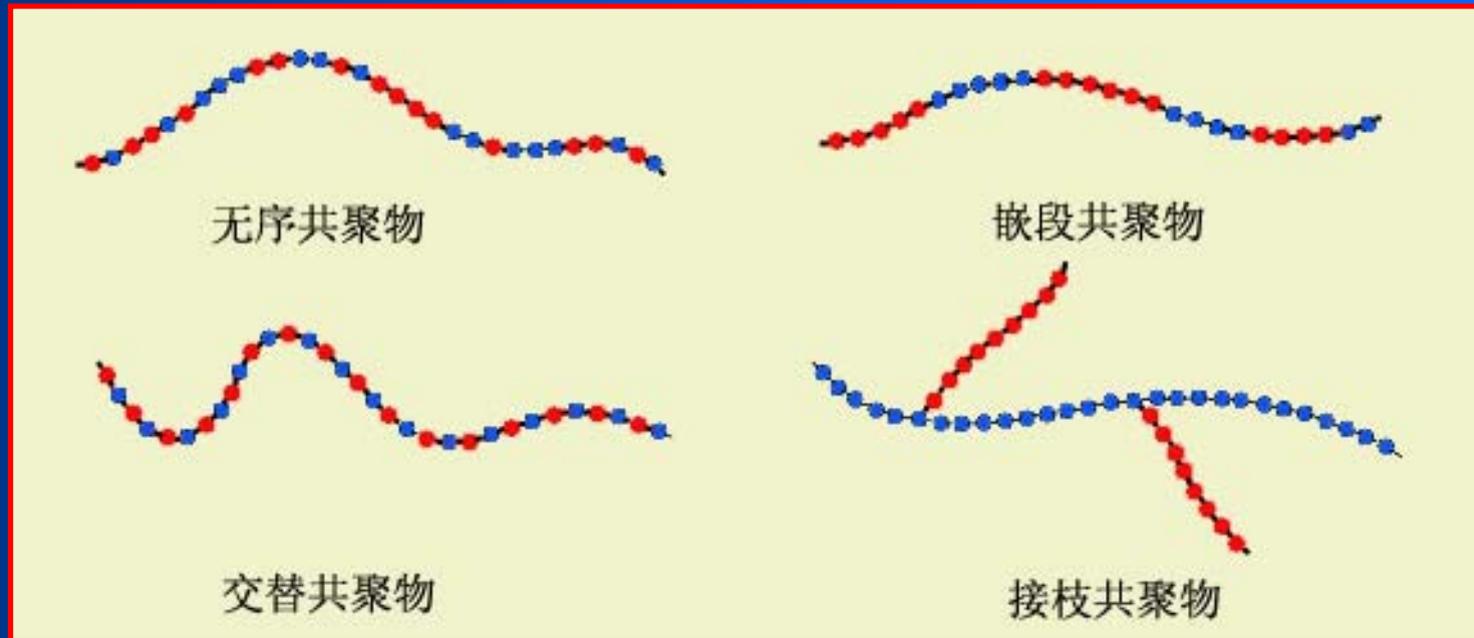
(b) 重复单元的结构式



(c) 在TC聚合物中三维一次键键合网络的二维示意图

两种（或两种以上）单体混合物聚合后，生成在主链上含有两种（或多种）单体单元的聚合物，称**共聚物**。若聚合物的分子链中含有两种或多种嵌段单体，这类聚合物称**嵌段共聚物**，而分子链中只含一种嵌段单体的聚合物称**均聚物**。

共聚物分类



在共聚物中，一组链段不论是晶体还是玻璃，只要在**使用温度下是刚性的**，就称之为**硬链段**；若链段在**使用温度下呈柔性或类似于流体**，就称之为**软链段**。

共聚物可以比均聚物有更好的性能，还可以根据性能的要求来合理选择成分和合成方法以获得各类共聚物。

4.2.2 聚合物的相对分子质量

热固性 (TS) 聚合物是一个大分子，分子的摩尔质量就等于宏观聚合物部件的质量。

热塑性 (TP) 聚合物，聚合度 n 乘以单体相对分子质量 m 就是大分子链的相对分子质量 M ：

$$M = n \times m$$

TP聚合物由很多分子链长度不同的大分子组成，故相对分子质量具有多分散性。所以，相对分子质量必须用平均值，同时还关心聚合物中相对分子质量的分布。

数均相对分子质量 \bar{M}_n

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i (N_i M_i)}{\sum_i N_i}$$

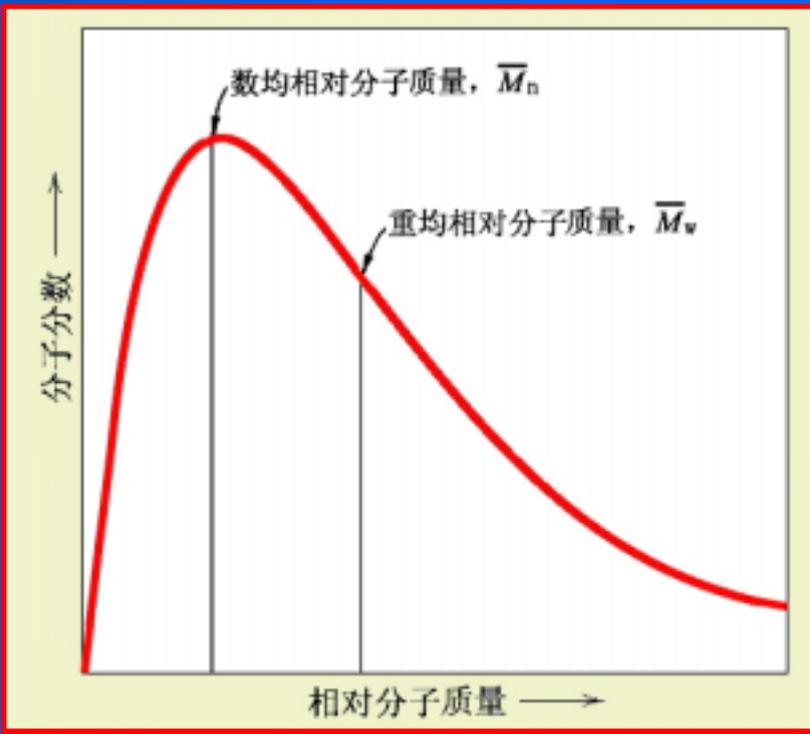
N_i 是相对分子质量为 M_i 的分子数。

重均相对分子质量 \bar{M}_w ，是二次矩，即二次幂平均：

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i (N_i M_i^2)}{\sum_i (N_i M_i)} = \frac{\sum_i (w_i M_i)}{\sum_i w_i}$$

式中， $w_i = N_i M_i$ 。重均相对分子质量比数均相对分子质量更依赖于较重分子数，涉及大形变的大多数性质（例如粘度和韧性）与重均相对分子质量有较大的相关性。

聚合物的典型相对分子质量分布曲线



重均相对分子质量与数均相对分子质量的比值称为**聚合度分散度**（PD），PD为

$$PD = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$$

聚合物聚合方法不同，PD可以有很大的差别。

4.2.3 聚合物的构型和构象

构型亦称分子的空间结构：

化学键决定的化学结构

几何异构（包括结构单元的连接方式、大分子链骨架的几何形状、共聚物序列结构等）

化学键决定的化学结构：

共价键具有方向性，使每个分子具有一定的几何构型。一个分子的三维形状可以用电子畴（ED）理论预测。

价电子与反旋电子配对称为电子畴。电子畴理论讨论的是某一个给定原子的最外围电子在几何的空间分布以及这些电子与其他参与键合原子的电子配对情况。

两类电子畴：

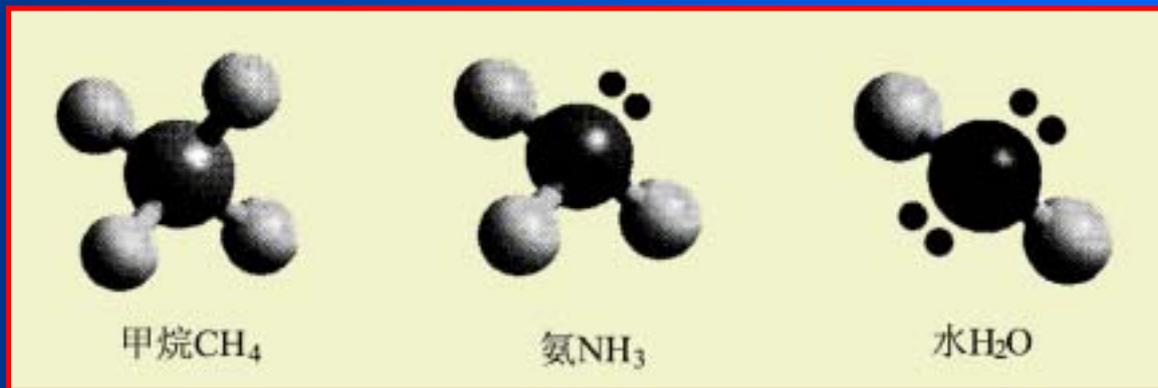
成键电子畴—配对电子是两个键合原子共享的电子畴

非成键电子畴—配对电子只属于一个特定原子的电子畴

一般非成键电子畴所占空间比成键电子畴大。

电子畴的排列原则是尽量靠近中心的原子并且要避开其他电子畴。故一组电子畴的形状有各种对称性。它的形状反映相邻键合原子间的不同键角（即 90° 、 $109^\circ28'$ 、 120° 和 180° 等），由此可以简单地预测由1个中心原子与几个外围原子组成的分子形状。

电子畴组的形状只由源于中心原子的电子畴数目确定。2个畴，电子畴以 180° 分开，3个畴是以 120° 分开，4个畴则以 $109^\circ28'$ 分开。如果分子含有多个连接的原子，由于有可以绕着转动的多个键，所以分子可能的形状非常多。



三氟化硼（ BF_3 ）在中心硼原子周围有3个成键电子畴，没有非成键电子畴，电子畴的排列是平面三角形。二氧化碳（ CO_2 ）有两个成键电子畴，没有非成键电子畴，电子畴的排列是线型。

电子分布与分子形状的关系

电子畴	成键ED	非成键ED	电子分布	分子形状
2(sp)	2	0	线型	线型
	1	1	线型	线型
3(sp ²)	3	0	平面三角形	平面三角形
	2	1	平面三角形	弯曲
	1	2	平面三角形	线型
4(sp ³)	4	0	四面体	四面体
	3	1	四面体	平面三角形
	2	2	四面体	弯曲
	1	3	四面体	线型

注意：电子分布包括成键电子畴和非成键电子畴整体形状。当二者的几何形状相同时，分子容易完美堆垛；当二者不不同时，则分子的堆垛就不是简单的。

几何异构：

描述聚合物中重复单元沿着分子链分布的立体化学。立体化学还取决于异构体（相同成分的不同结构状态）的构型。

最重要的异构体类型有：

结构异构体

体视（立体）异构体

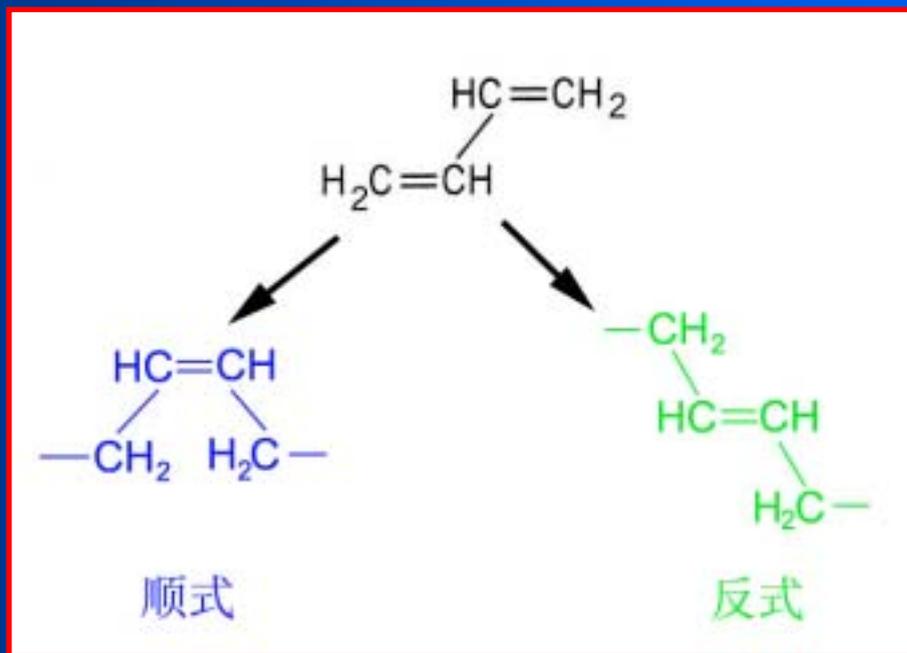
序列异构体

结构异构体

特点：异构体间不能旋转互换。

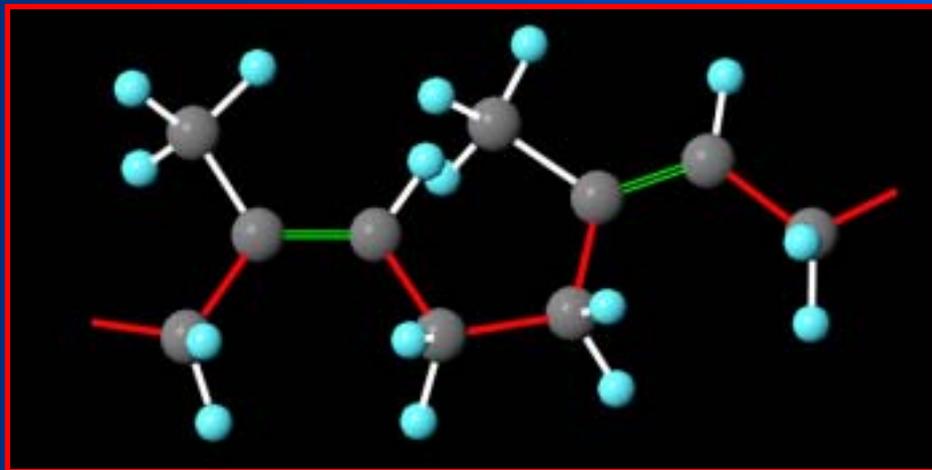
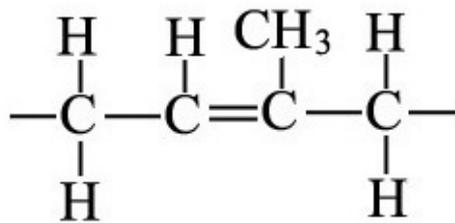
例：1、3-聚丁二烯($\text{H}_2\text{C}=\text{HC}-\text{HC}=\text{CH}_2$)，1和3是指聚丁二烯单体中出现双键的位置)聚合成($\text{CH}_2-\text{HC}=\text{CH}-\text{H}_2\text{C}-$)时，有两种可能的异构体。

两种异构体的不同点是： CH_2 和 H_2C —同在双键的一侧，称**顺式**； CH_2 和 H_2C —分别在双键的两侧，称**反式**。这两种结构不可能旋转互换。



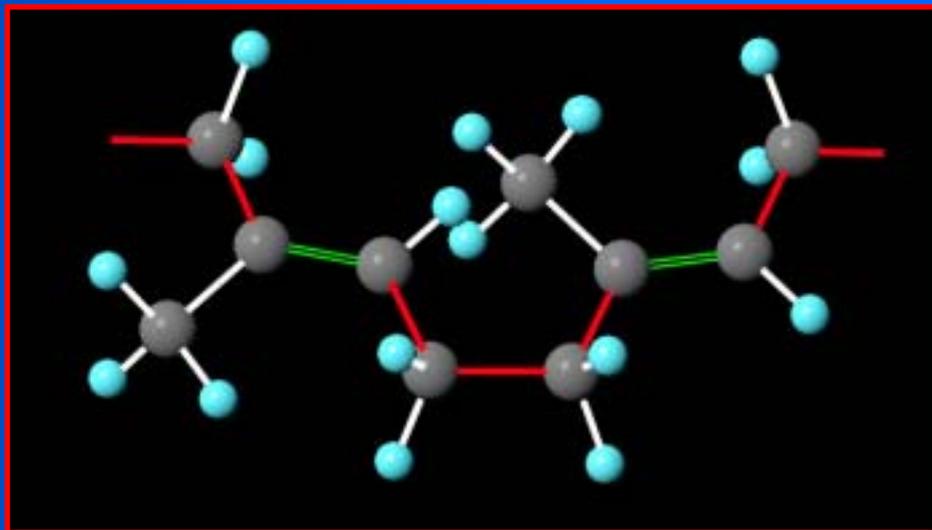
相同成分而结构状态不同会使物理性质有很大的差异，顺式聚丁二烯是软的非晶态橡胶材料，而反式聚丁二烯则是硬的半晶态材料。

例：聚异戊二烯 橡胶 RI



← 顺式

反式 →



立体异构体

特点：**重复单元中侧基沿着链长排列次序不同。**

对于通式为 $\text{CH}_2=\text{CXY}$ 的单体， X 和 Y 是不同的原子（通常其中一个是 H ），其中 X 和 Y 排列的**规整性**称分子链的**立构规整度**。

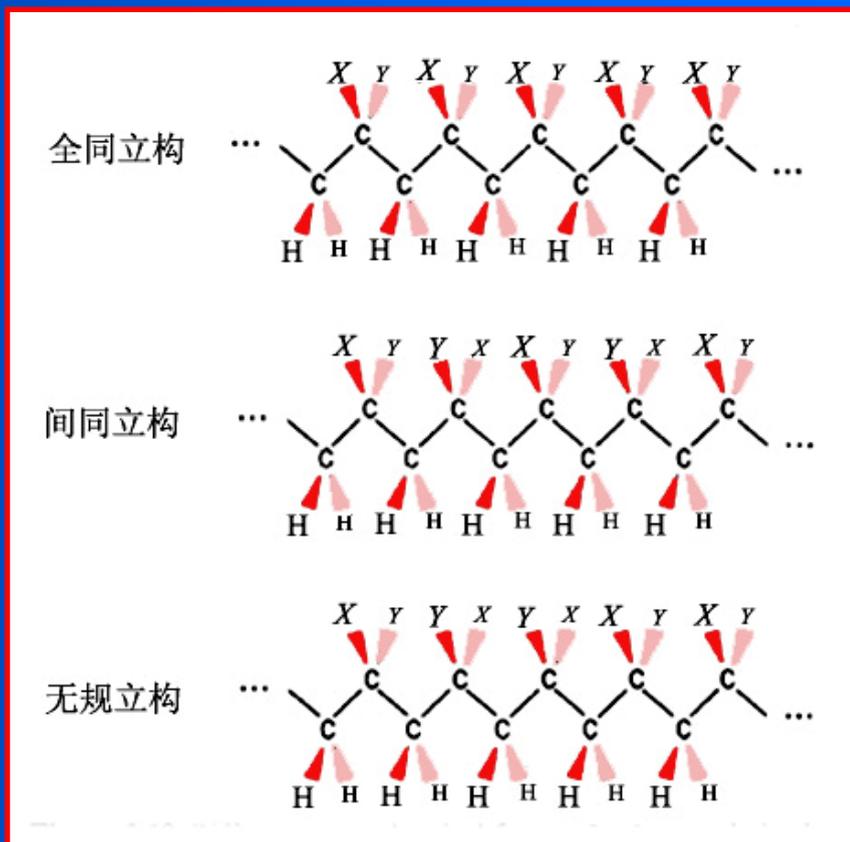
3种常见的立体异构体的构型是

无规立构

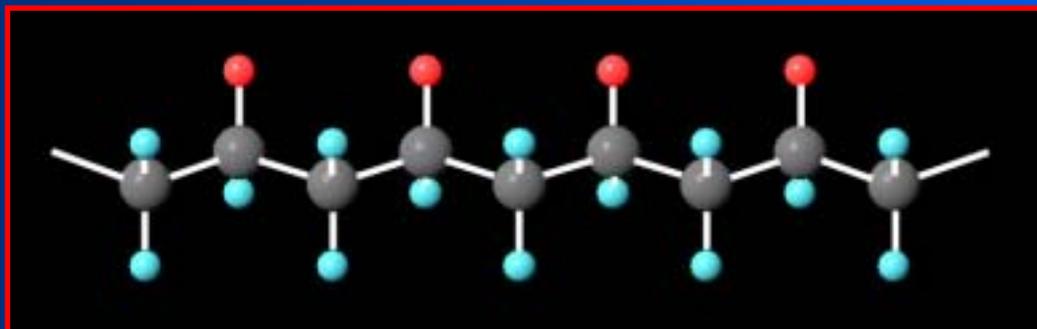
全同立构

间同立构

立构规整度是聚合物形成时所确定的，用触媒剂直接聚合生产有规则的立构聚合物（即全同立构或间同立构聚合物）的发明曾获得诺贝尔奖。

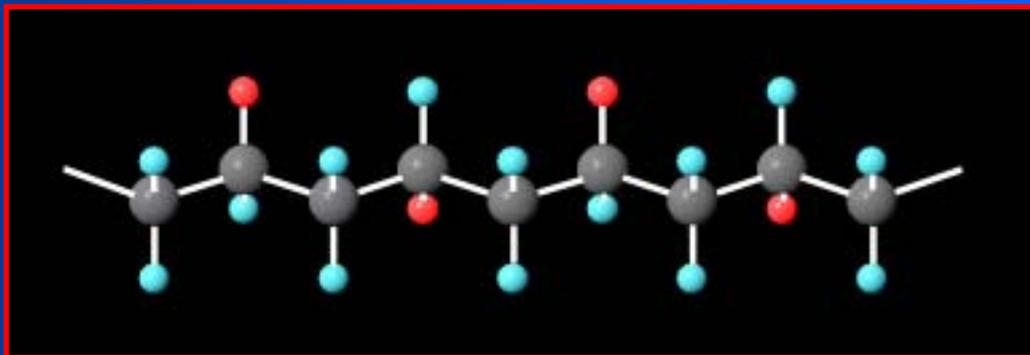


例：聚丙烯 PVC

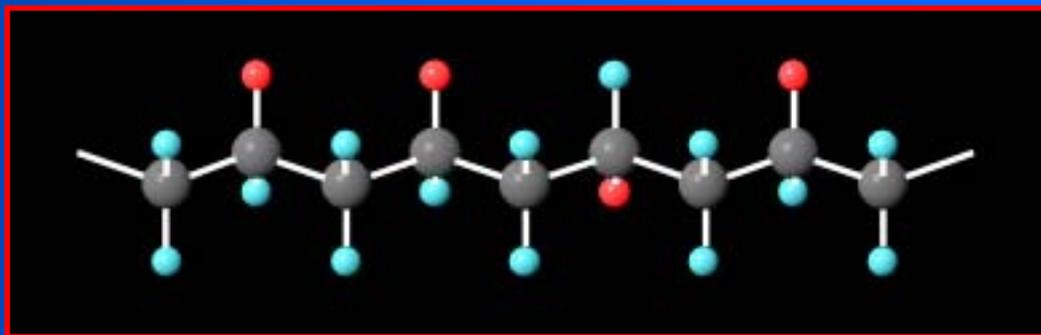


← 全同立构

间同立构



无规立构



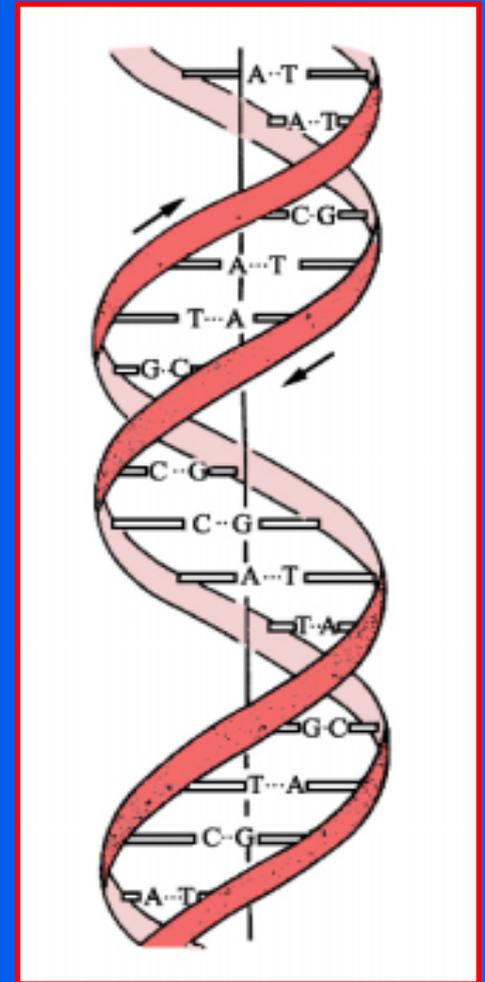
序列异构体

特点：在主链骨架中单体排列次序不同

例如：由相同数目A和B两种单体组成的聚合物，ABAB与AABB就是这个聚合物的两种序列异构体。

脱氧核糖核酸（DNA）分子的基本结构单位是脱氧核苷酸，它含有碱基、磷基和脱氧核糖，其中碱基有4种即腺嘌呤（A）、鸟嘌呤（G）、胞嘧啶（C）和胸腺嘧啶（T）。

DNA双螺旋结构主要由两条互补的多聚脱氧核苷酸链由氢键配对在一起。碱基的配对是固定的：A-T配对和G-C配对。DNA中A和T、G和C的数目是相同，而DNA中的碱基按不同次序排列而形成的异构体构成特定生物体的遗传密码，使生物体千差万别。



又如聚丙烯和其他许多含有侧基的聚合物中，单体的排列可能有头-头或头-尾的排列方式：

例如聚丙烯两个单体的连接可以是

头-尾结构排列： $-(\text{-CH}_2\text{-HCCH}_3\text{-})(\text{-CH}_2\text{-HCCH}_3\text{-})-$

头-头结构排列： $-(\text{-CH}_2\text{-HCCH}_3\text{-})(\text{-HCCH}_3\text{-CH}_2\text{-})-$

实验证明，一般情况下都为头-尾结构排列，这种结构最规整，使聚合物强度较高。

构象 是指分子链的各种空间排列形式，主要是分子绕着单键轴的旋转方式。有：

平面锯齿状构象

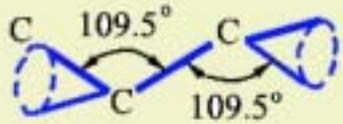
无规线团构象

伸展形构象

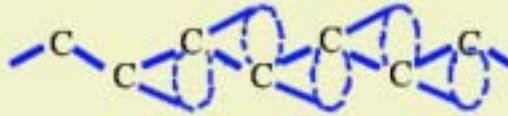
折叠形构象

螺旋形构象

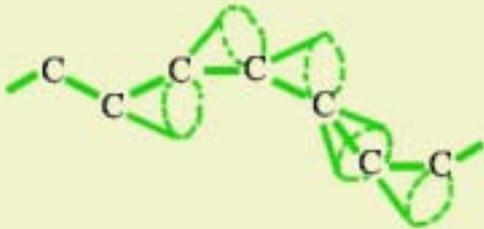
例如：在聚乙烯的主干骨架链中，碳原子的4个共价键以相等的四面体角（ 109.5° ）在空间分隔开，而C-C键在维持键角的情况下可以自由地绕一个单键旋转，即主链有一定的内旋转自由度。主干链碳原子处在同一平面内，则构成**平面锯齿状构象**；主干链中碳原子在维持键角的情况下在空间随机排列就构成**无规线团构象**。



邻近的碳键角大小保持一定，但可以处在以键角为顶角的圆锥上



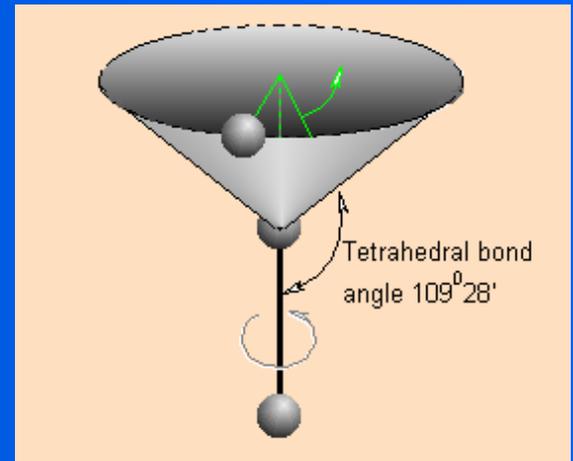
主干上所有碳原子处在同一平面，形成平面锯齿状构象



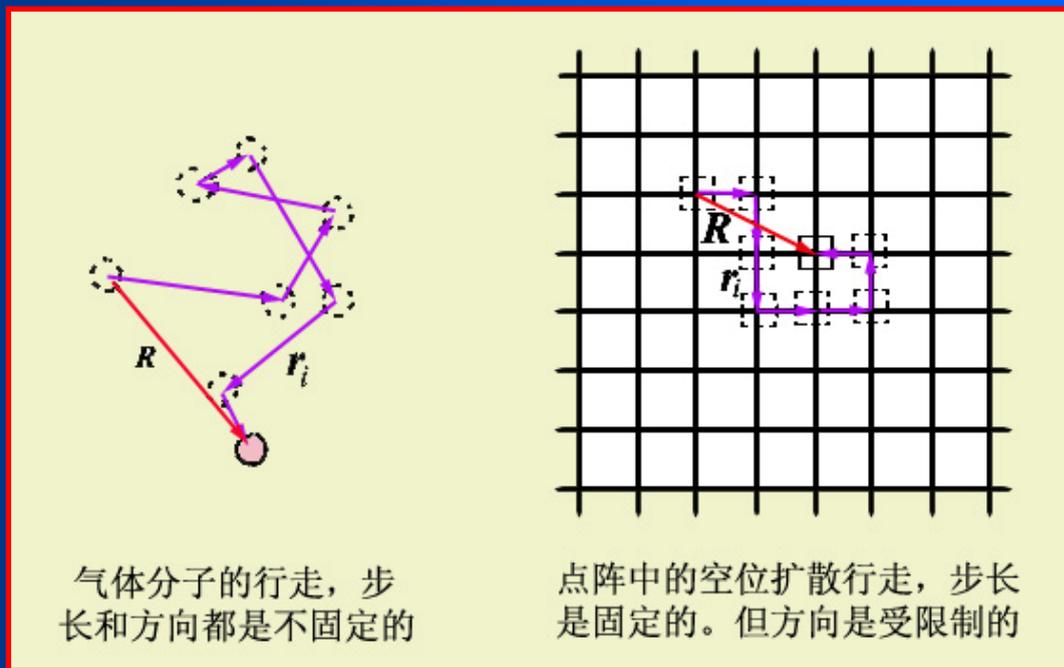
低能态—无规线团构象



聚合物一般无规线团形状的示意图



无规线团构象大分子柔性链两个端点之间的距离（简称末端距）一般用**无规行走模型**来估算：分子链走向的每一步都是无规的。气体分子的热运动，每个分子的每一步步长和方向（设第*i*步行走为 r_i ）都不可预测，从开始点到*n*步后的终点距离 $R_n = \sum_i^n r_i$ 。



对大量分子作统计平均，可预测从开始到终点的距离 R (R 的模).
P.T.Flory的无规行走线团模型,1949年在布朗运动粒子轨迹的启发下提出.



先讨论简单的情况：原子每次的步长相同，等于 r ，跳动方向是无规的。 n 步行走后，从开始点到终点的距离 $R_n = \sum_i^n r_i$ ， R_n 点乘 R_n

$$R_n^2 = \left(\sum_{i=1}^n r_i \right) \cdot \left(\sum_{i=1}^n r_i \right) = \sum_{i=1}^n r_i^2 + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=1}^{n-i} r_i \cdot r_{i+j}$$

$r_i \cdot r_{i+j} = r_i \cdot r_{i+j} \cos \theta_{i,i+j}$ ， $\theta_{i,i+j}$ 是 r_i 和 r_{i+j} 之间的夹角。因为假设原子每次跳动的距离相等，则上式为

$$R_n^2 = nr^2 \left(1 + \frac{2}{n} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=1}^{n-i} \cos \theta_{i,i+j} \right)$$

若考虑大量原子，其中每一个都经过 n 次跳动，每个原子的 R_n^2 并不相同，大量分子跳动距离平方的平均值 $\overline{R_n^2}$ 为

$$\overline{R_n^2} = nr^2 \left(1 + \frac{2}{n} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=1}^{n-i} \cos \theta_{i,i+j} \right)$$

因为原子跳动的各方向都是等几率的，故任一个 $\cos \theta_{i,i+j}$ 的正负、值出现的几率相等，所以，上式中余弦的平均值为零。最后得

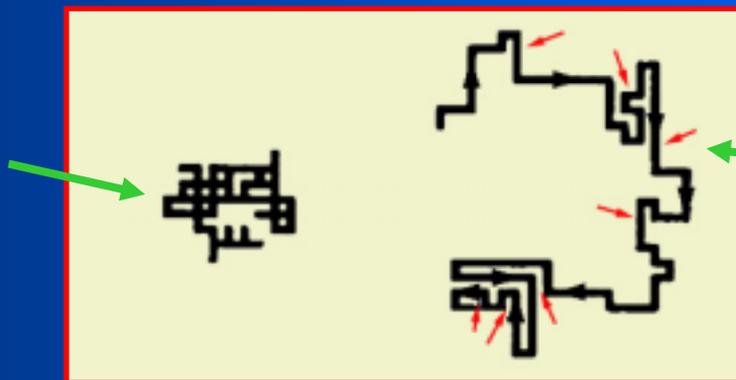
$$\sqrt{\overline{R_n^2}} = \sqrt{n} r$$

实际的大分子链因存在键角、内旋转以及结构单元占有一定空间体积的限制，故上式右端乘入适当的修正系数。例如考虑键角 θ 的影响时，上式修正为

$$\sqrt{R_n^2} = \sqrt{n} r \sqrt{\frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta}}$$

聚合物链中重复单元的无规连接**不能穿越自身的链**，即高分子链的不同部分要相互回避，这样的无规行走称**自回避行走** (SAW)。

理想的无规行走



自回避无规行走，箭头表示分子单体会出现互相排斥效应的地方。

回避无规行走的平均距离比理想无规行走大得多。三维无规行走自回避的约束远没有二维时那么强烈。一个三维无规缠结的线团要比二维松散得多。

自回避无规行走模型是一个复杂的数学问题，至今仍没有解析解。作为近似关系，只是把 n 的指数改为 ν ，用计算机模拟统计平均的结果得， ν 与行走维数 d 之间的关系是：

$$\nu = \frac{3}{d+2}$$

有学者用中子衍射测量氘化的长链无规线团尺寸，结果表明：聚合物的稀溶液，实验结果与上述自回避行走结果相符合；聚合物的浓溶液或熔体，实验结果与理想无规行走结果符合。

因为在浓度高的熔体中，长链分子不仅受自身其他部分单体的排斥，也受到其他长链分子中单体的排斥。这样，排斥力被抹平了，线团胀大并不使它在能量上有利，因而其构象与理想无规行走线团模型计算结果吻合。

聚合物中等浓度的亚浓溶液，情况就复杂得多。

对于聚合物链，无规线团构象是一种比较低能的状态。

分子最终的形态是由两个基本因素的竞争所确定：
分子链的熵值，构象数目越多分子链的熵值越大；
分子链的位能，简单形态的位能越低。

在不同的条件下，这两个因素的相对重要性不同，因此就产生各种不同的形态。

1) 大多数合成的线型聚合物在溶体、熔体及非晶态固体中分子链尽量作无规线团构象排列；

2) 全同立构的聚丙烯大分子链、蛋白质等大分子链是具有螺旋形构象的例子，分子采取这种形态是因为可以使相邻的非键合原子基团间距较大，相斥能较小或有利于形成分子内的氢键。

3) 伸展形、折叠形构象大都在晶态中出现：拉伸结晶的聚乙烯大分子是具有平面锯齿状（伸直型）构象的例子；

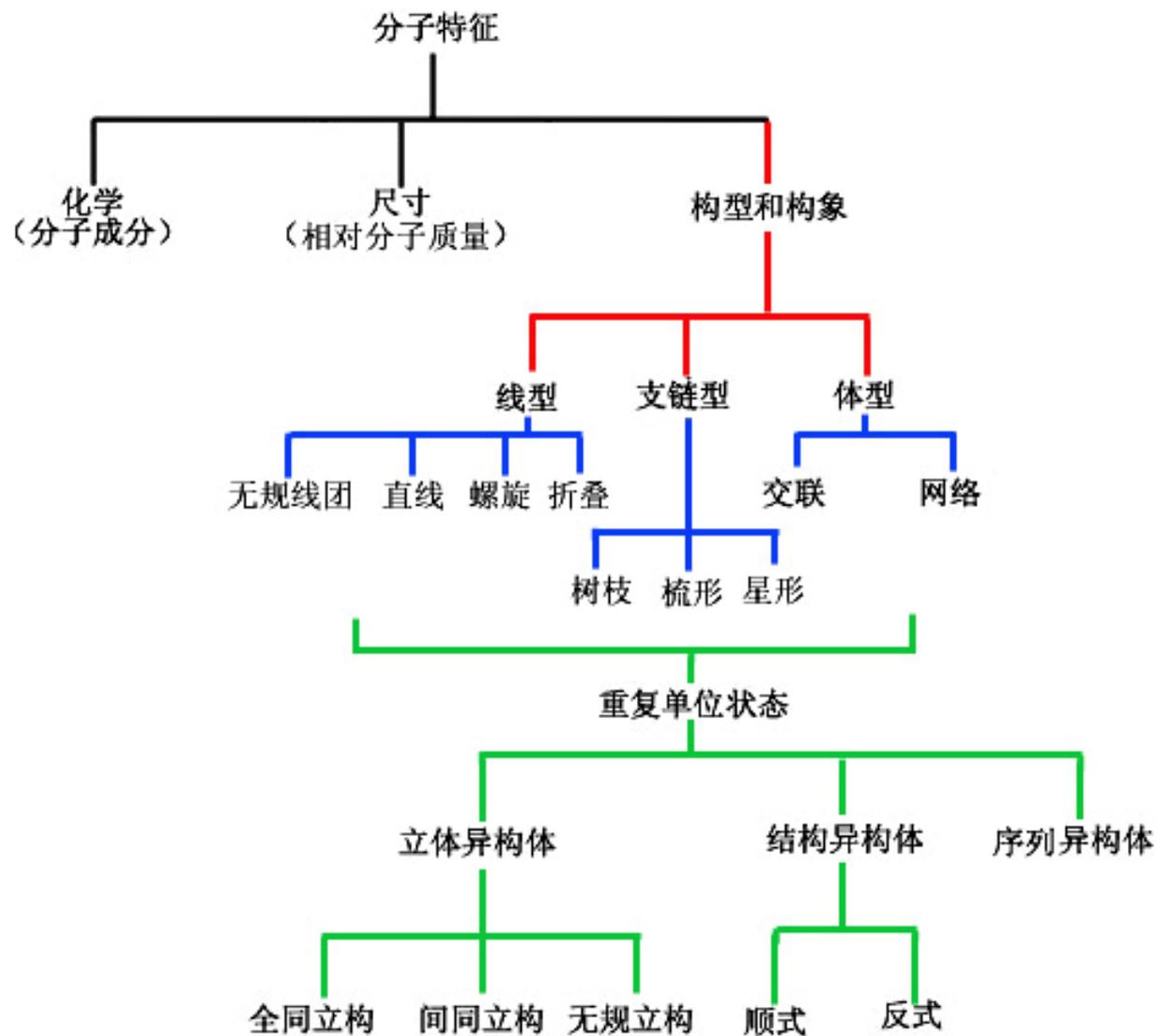
聚乙烯和聚甲醛晶体中的大分子是具有折叠形构象的例子。

4)支链型聚合物的分子链支链呈无规分布时，整个分子呈树枝状；

5)支链呈规则分布时，整个分子会呈梳形、星形等形貌。

6)有一些聚合物，其化学键不能作内旋转，或结构单元间有强烈的相互作用形成刚性键。它具有一定形状，分子链不具有柔性。因为它不可能弯曲，所以不能出现无规线团的构象。在刚性键聚合物的熔体中，分子链会自发地平行排列形成有取向的液晶相。

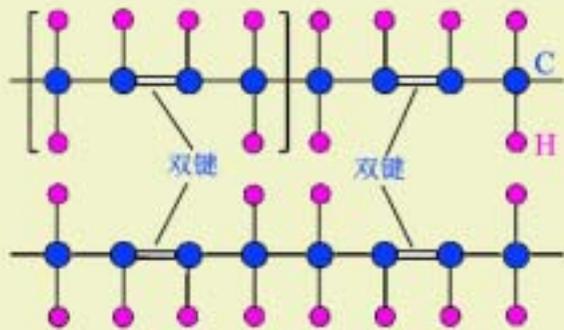
聚合物分子特征统一归纳表示于下图



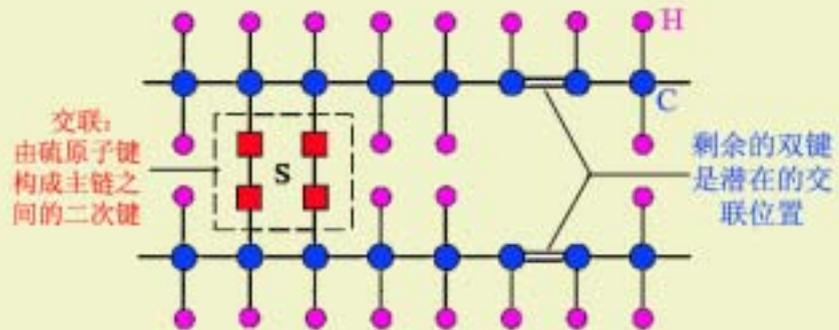
4.2.4 弹性体

热固性弹性体

碳氢聚合物的橡胶家族，在线型聚合物链中的骨架上有一个未饱和的双键，这个双键（通常存在氧和硫时）可以打开，在相邻链之间形成交联，就会固化成热固性（TS）聚合物。



聚丁二稀的结构



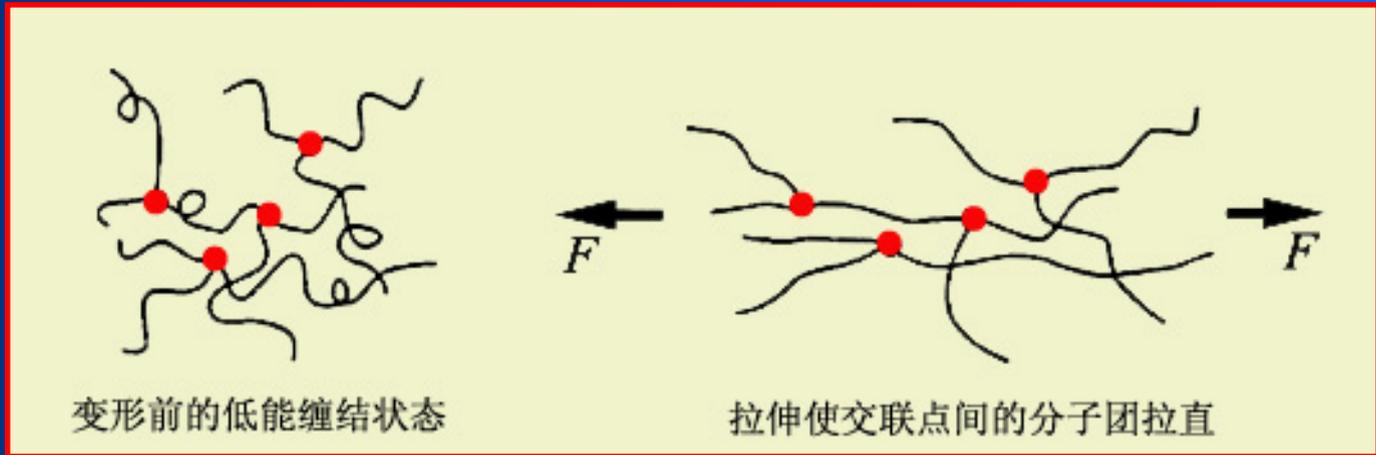
加入硫后的交联



分子链交联的示意图

如果1000个单体中有一个反应，交联是轻度的（加入0.5%~3%的硫），这就形成柔性橡胶(或橡胶带)；拉伸时链伸直，链之间的共价键对链提供一个记忆，允许结构在去掉应力后恢复到原来的缠绕构象。如果每10个单体发生一个交联，交联是强烈的，这就形成脆性材料。

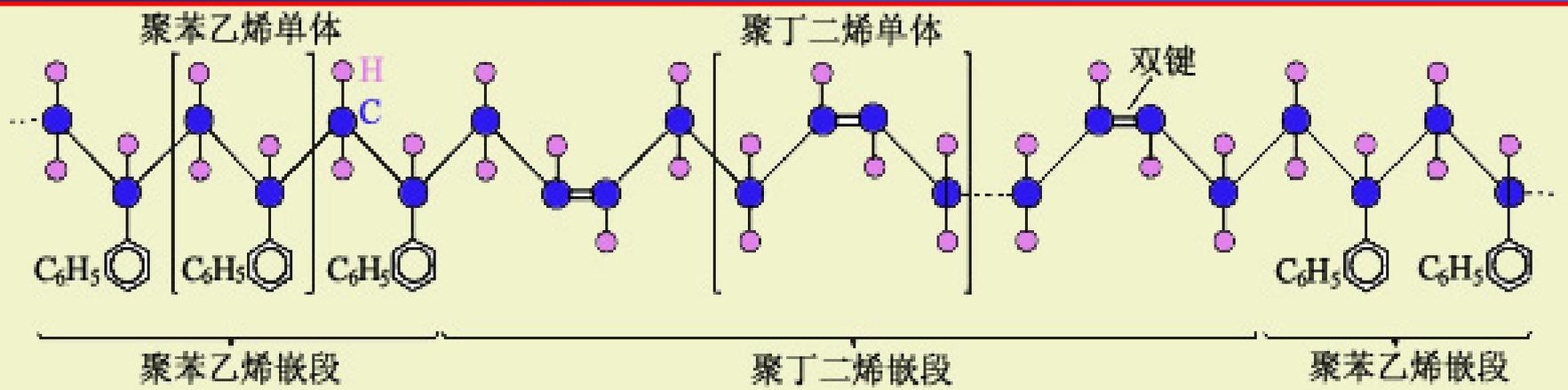
一般固体拉伸时原子间距增大，固体内能增大，从而使自由能增大。在对橡胶进行拉伸时，交联点间的分子团被拉直，导致分子线段的位形熵减小，从而使自由能增大。去掉外力后，通过重新恢复原来的松弛网络状态来增加位形熵，从而减小自由能。



随着交联密度增加，橡胶的结构逐渐由热塑性(TP)聚合物转变为热固性(TS)聚合物。

热塑性弹性体

热塑性弹性体可以反复熔化和固化。在热塑性弹性体聚合物中分子是不交联的，但是具有比较复杂的化学结构，一般是嵌段共聚物。下图所示为这种共聚物的示例，它是聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯（S-B-S）三嵌段共聚物。可以重复加热到硬链段和软链段都处于熔融状态，并可用热塑性聚合物的标准技术制作，所以具有商业用途。热塑性弹性体常用做垫圈、轮胎、胶粘剂等



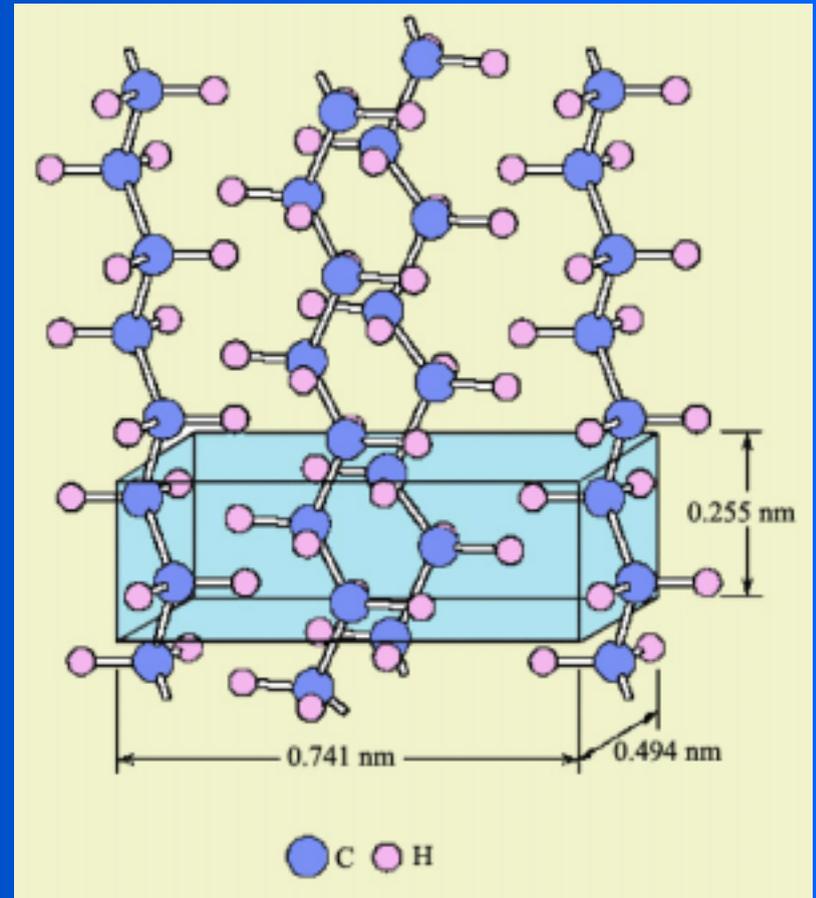
4.2.5 聚合物凝聚态结构

聚合物凝聚态结构有**晶态结构**和**非晶态结构**。100%结晶的情况很罕见，聚合物的晶态总包含一定量的非晶相。

聚合物晶体由**分子链的有序堆垛排列**构成，所以它的晶体结构一般都是复杂的。

聚乙烯分子链有序堆垛结构的示例。

聚乙烯的晶体结构属于正交晶系，图中画出了晶胞（浅蓝色），晶胞的尺寸比较大，所含的原子数也比较多。分子链之间通过范德华键结合。



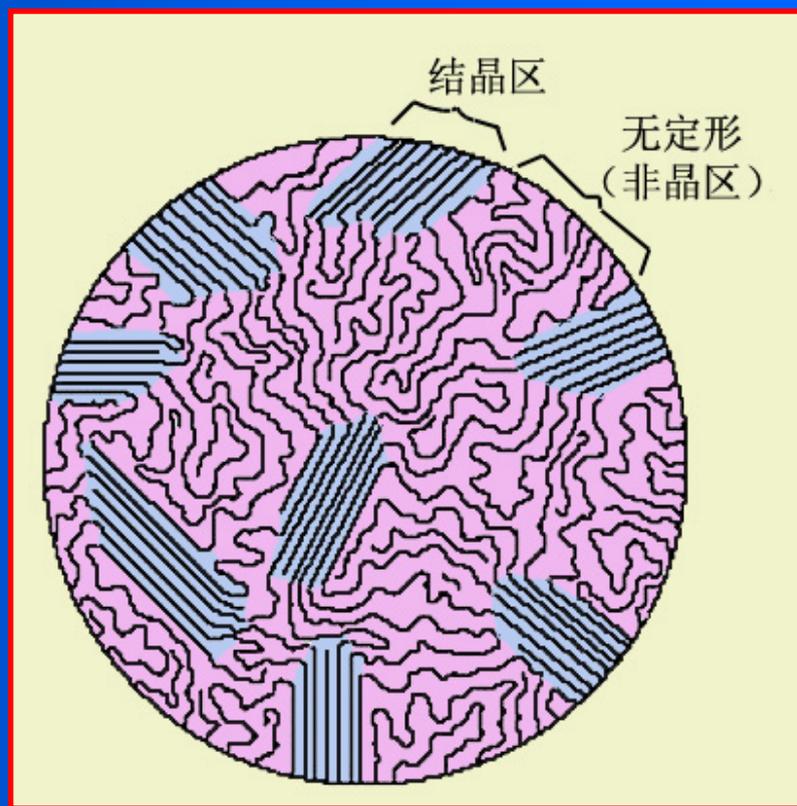
热固性聚合物不能排列成结晶态。

多数热塑性聚合物是长链大分子，但它们至少在一定程度上可以达到远程有序态（即结晶态），结晶区的**大小至少在几十纳米范围**。在晶态区以外还存在非晶态区，它属于半晶态物质。

(1) 缨状微晶胞模型(Bryant,1947年提出)

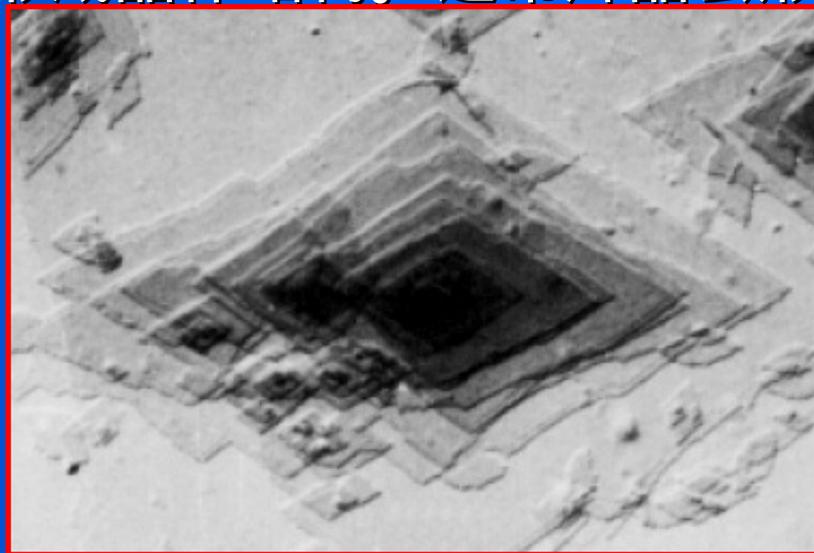
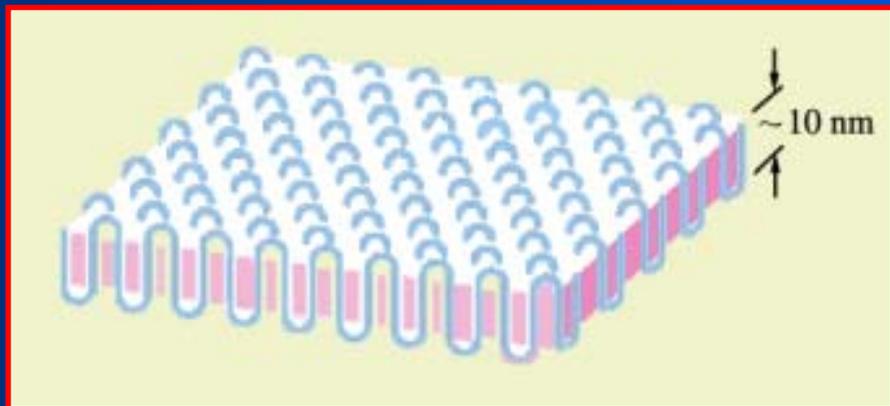
用以解释天然橡胶和角胱蛋白质的晶体结构。

该模型认为，一个长链大分子在晶态区中在空间严格规则排列成微小的晶体，它的大小在1~100 nm之间；在非晶态区中，分子链段是无规卷曲、相互缠结的。大分子链可以交替通过几个晶态区和非晶态区，**结晶态和非晶态的过渡状态称为缨状结构**。



(2) 折叠链模型(Keller,1957年提出)

厚度约为10 nm，长、宽达几微米的薄片晶，高分子链的方向垂直于片晶平面，因为高分子链的长度可达1000 nm以上，所以合理的解释是大分子链发生折叠，形成晶体结构。通常片晶会形成多层结构。



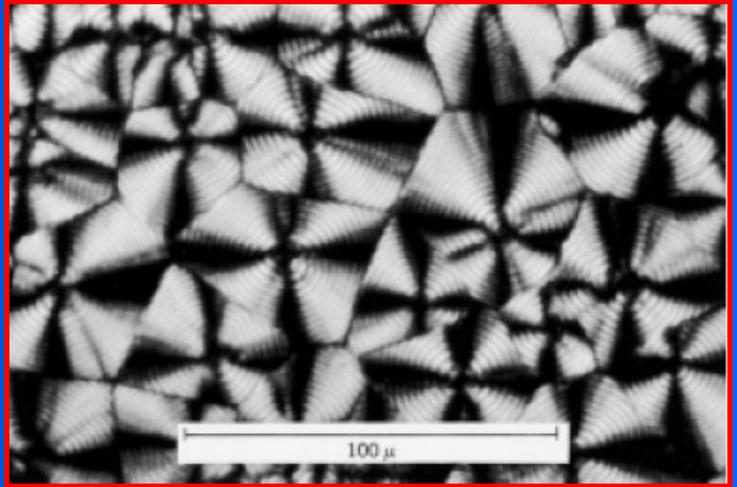
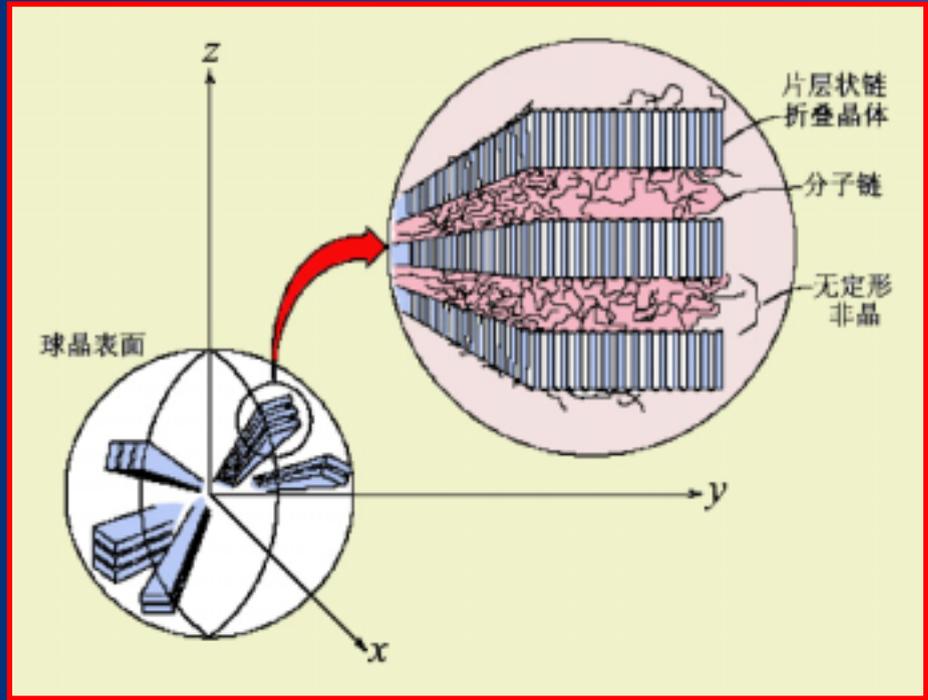
理想规则折叠链模型示意图

聚乙烯单晶的电镜照片的形貌

结晶的区域一般不会超过40%，非晶无序区常存在于单晶的表面。经常出现折叠长度不等的**疏松折叠**，或者出现**无规折叠**。分子链的排列类似于接线盘，接头部分很不规则，构成非晶区。一个分子链也可以从一个晶态区进入另一个晶态区成为纽带分子，这样也就接近**缨状微晶胞模型**了。

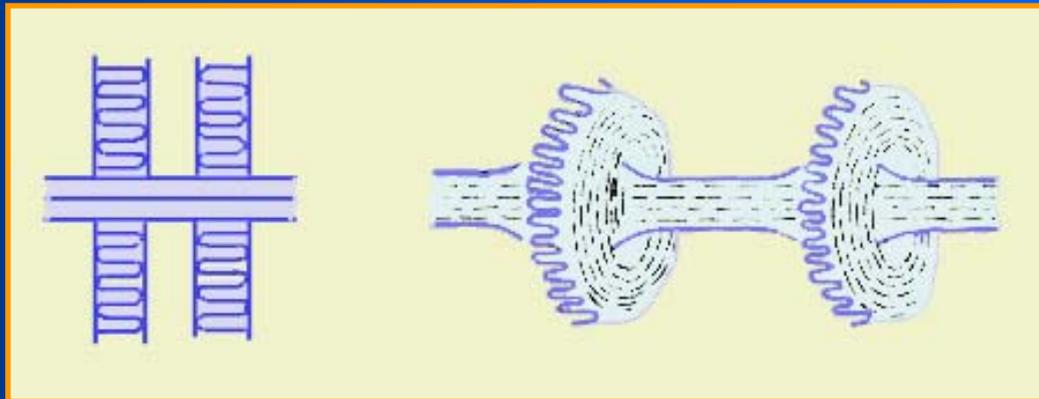
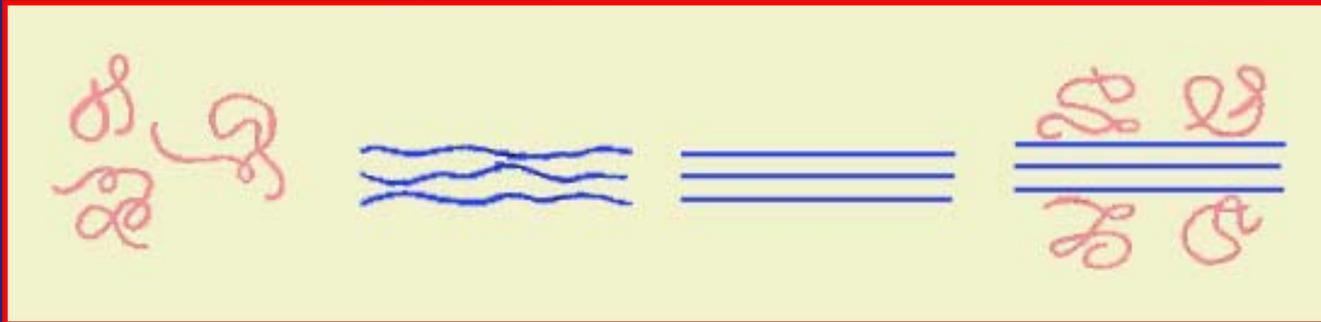
根据结晶条件的不同，聚合物可以生成单晶体、树枝状晶体、球晶以及其他形态的多晶体。多晶体基本上是片状晶体的聚合体。

球晶 球晶由厚度约为10 nm的片层状折叠链晶组成，由球心向外辐射排列。结晶接近完成时，各个球晶相遇，形成平直的球晶边界。一个球晶并非是一个单晶体，在一个球晶中包含很多的片层晶，同时也含无定形非晶材料。聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚四氟乙烯和尼龙等由熔体结晶时都会形成球晶结构。



聚乙烯球晶的偏光显微照片

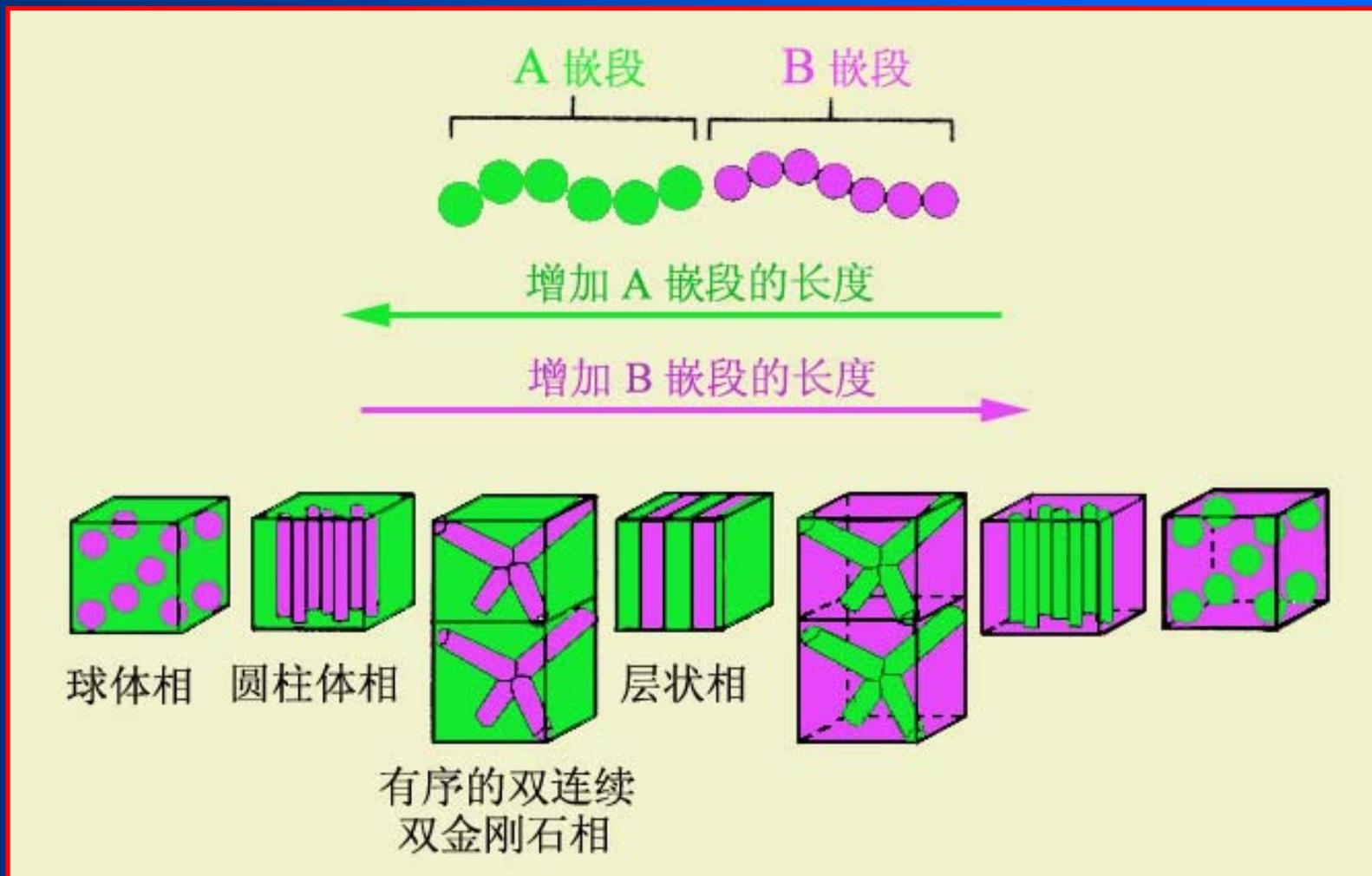
聚合物晶体由分子链段排列而成，在聚合物中**分子扩散很慢**，所以由分子移动变成适合于晶体形成的构象很慢。**用加力的方法可以人为地使无规的高分子团择优取向**（即按某种方式定向排列），沿着受力的长轴方向定向排列成一束束纤维并部分结晶，即所谓**串晶结构(也称Shish-Kabab结构)**。这样处理过的聚合物材料可以表现出优异的物理和力学性能。



串晶三维结构示意图



嵌段聚合物的晶体结构多种多样。只由A和B两段所构成的二嵌段共聚物的简单情况，由同类分子构成的链段形成了介观尺度上的有序结构。



设 ρ_s 、 ρ_c 和 ρ_a 分别是聚合物试样的总体密度及在聚合物晶态和非晶态下的密度， χ 是结晶部分所占的体积百分数（体积分数结晶度），则有如下关系

$$\rho_s = \chi\rho_c + (1 - \chi)\rho_a$$

聚合物的体积分数结晶度为

$$\chi = \frac{\rho_s - \rho_a}{\rho_c - \rho_a}$$

质量分数结晶度 w 是

$$w = \frac{\rho_c}{\rho_s} \chi = \frac{\rho_c(\rho_s - \rho_a)}{\rho_s(\rho_c - \rho_a)}$$

聚合物的结晶能力取决于分子是否容易移动以及是否容易有效地堆垛在一起形成长程有序结构。

影响聚合物链结晶度的因素：

- **侧基尺寸** 具有大尺寸和大体积侧基的聚合物不能有效地堆垛成有序结构，很难形成晶体。例如，聚丙烯 $[C_2H_3(CH_3)]_n$ 的侧基 CH_3 团的尺寸和体积比聚乙烯的H原子大，但比聚苯乙烯的侧基 C_6H_5 团小，所以聚丙烯比聚乙烯难于结晶，但却比聚苯乙烯易于结晶
- **链的分支** 把有大分支的链整齐叠成堆比只有小分支的链难得多，所以，有分支的链比无分支的链形成晶体要难得多。聚乙烯 $(C_2H_4)_n$ 形成晶体的程度强烈地受链分支密度影响，随着分支密度的降低，结晶度增加，PE的密度、强度和模量也相应地增加。例如，一个中等链分支浓度的PE试样有约40%~60%结晶度，其密度为约 0.94 g/cm^3 ，强度为 $4 \sim 16\text{ MPa}$ ，模量为 $100 \sim 260\text{ MPa}$ 。相反，HDPE试样分支密度低或没有分支，它的结晶度可以大于95%，密度约为 1.0 g/cm^3 ，强度为 $20 \sim 40\text{ MPa}$ ，模量为 $400 \sim 1200\text{ MPa}$ 。HDPE具有优越的力学性能，用做结构部件，而LDPE则更适合于如食物袋等方面的应用。

- **立构规整度** 因为无规立构聚合物排列的无规性，它不容易排列成长程有序的晶态。全同立构和间同立构聚合物建立LRO要容易的多，故这些聚合物很可能是半晶态。如链分支的情况一样，立构规整度对结晶度的影响最终也影响聚合物的宏观性质。例如，在室温的全同立构聚丙烯（约50%晶态）是硬度和刚度大的物质，而无规立构PP（约0%晶态）则是无用的粘性物质。
- **单体的复杂性** 单体长（像PET和很多尼龙那样）的聚合物，要求更大的链段移动才能建立长程有序，因此结晶速度很慢。这样的材料可用不太大的冷却速率就可以形成玻璃
- **链间的二次键** 如存在小的规则的空间极性侧基，这些侧基提供了与相邻链段对齐排列的驱动力，从而有助于聚合物晶体的形成。例如，全同立构 $(C_2H_3Cl)_n$ 会比全同立构 $(C_2H_3CH_3)_n$ 形成更大面积的晶态区域。

没有结晶的区域冷却到 T_g 后形成玻璃。结构为分子的刚性三维缠结排列。但是，在 T_g 以上，分子可以蠕动，这一区域的结构可看做一堆相互缠结的蛇，每一条蛇（链）身体的各部分都能摆动。

不能形成大块晶态区域不一定是一个缺点，因为难以形成晶体的材料则有很强的玻璃形成能力，这种倒易关系通常在考虑材料使用时是有用的

由于聚合物结构与聚合物结晶能力有密切关系，而聚合物形成晶态能力与形成玻璃态能力有倒易关系，所以，玻璃形成能力与聚合物分子结构亦有密切关系。结构复杂的聚合物玻璃化温度较高，结构简单的聚合物玻璃化温度较低。例如很多由对称单体组成的聚合物（如 C_2H_4 、 C_2F_4 和 $C_2H_2Cl_2$ 等）其 $T_g/T_m = 1/2$ ；而对很多由非对称单体组成的聚合物（如 C_2H_3R 的乙烯基聚合物），其 $T_g/T_m = 2/3$ 。

一些聚合物的熔点 T_m 和玻璃转变温度 T_g

聚合物	$T_m /$	$T_g /$
高密度聚乙烯 HDPE	137	-120
聚氯乙烯 PVC	-	87
聚丙烯 PP	170	-16
聚苯乙烯 PS	240	110
聚丙烯腈 PC	320	107
聚四氟乙烯 PTFE	327	-
聚三氟氯乙烯 PCTFE	220	-
尼龙66	265	50
聚对苯二甲酸乙二酯 PET	255	90
聚丁二烯 PB	120	-90
聚氯丁烯 CR	80	-50
聚异戊二烯 IR	30	-73

4.3 液晶

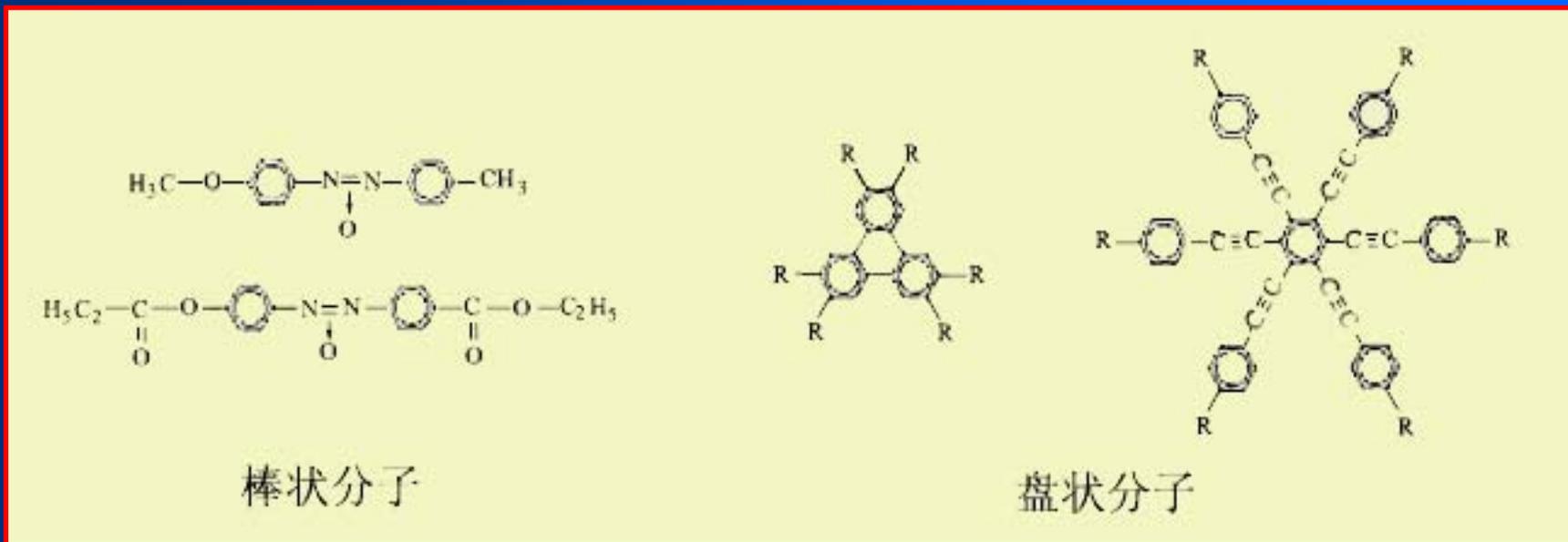
液晶材料是介乎各向同性液体与各向异性晶体之间的一种物质，无论在结构方面或是在稳定温度范围方面，液晶态都是介乎晶体和液体之间。

- 具有液体的易流动性
- 组成分子呈现各向异性排列。液晶分子具有长程一维或二维的取向序但没有长程的位置序，只可能具有短程位置序。因此液晶又可称为位置无序晶体或取向有序液体。
- 液晶的堆垛分数比正常的各向同性液体略高。
- 形成液晶的有机分子通常是具有刚性结构的分子，相对分子量一般在0.2~0.5 kg/mol之间。
- 液晶的各向异性结构使得它的一些物理性能也呈现各向异性。因为其分子取向分布易于通过所加的外场控制，所以液晶材料在光-电装置，特别是LCD技术中有很多应用。
- 此外，因为它的分子具有取向序，所以，可以由取向液晶聚合物获得高强度的纤维。

4.3.1 液晶的分类

按构成液晶态的结构单元可分4类

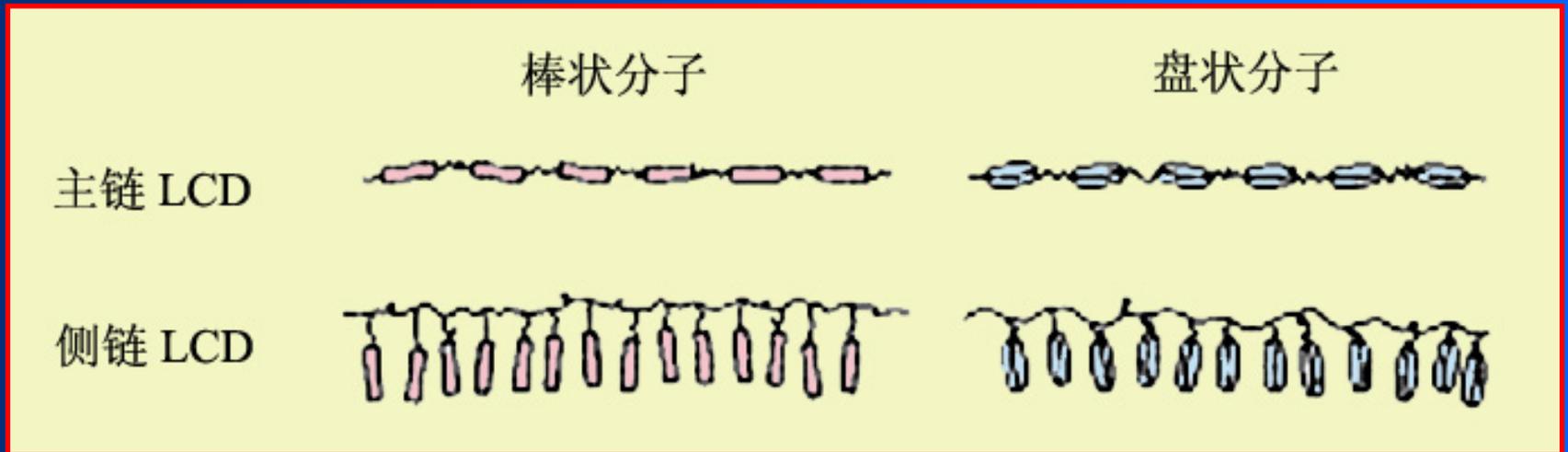
- 针状或棒状分子。
- 盘状分子
- 由棒状分子或盘状分子连接而成的柔性长链聚合物
- 由双亲分子自组装而成的膜



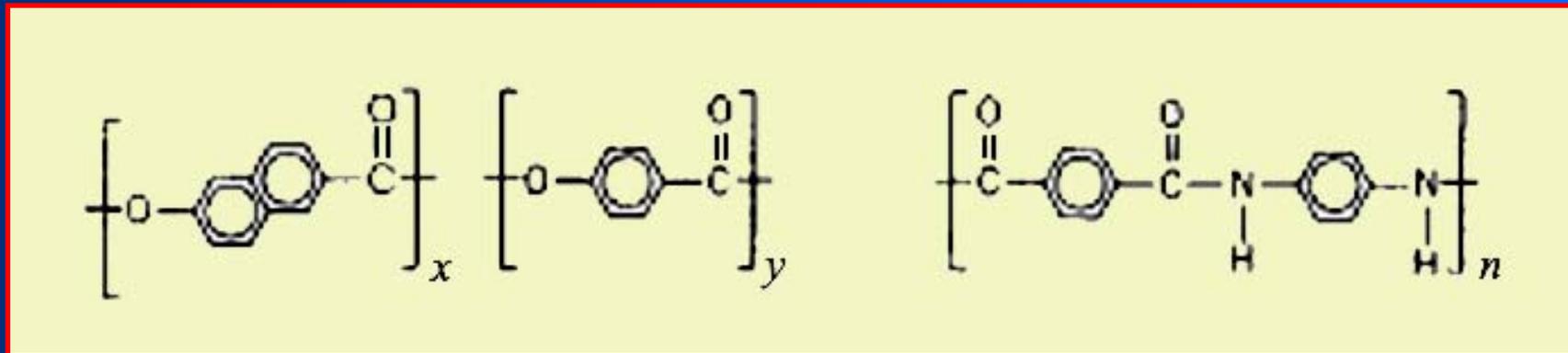
4, 4'-二甲氧基化偶氮苯
4, 4'-二丙烯氧基化偶氮苯

R是侧基

主链 和侧链聚合物结构单元共价连接



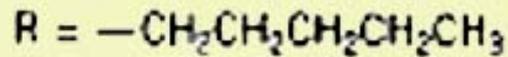
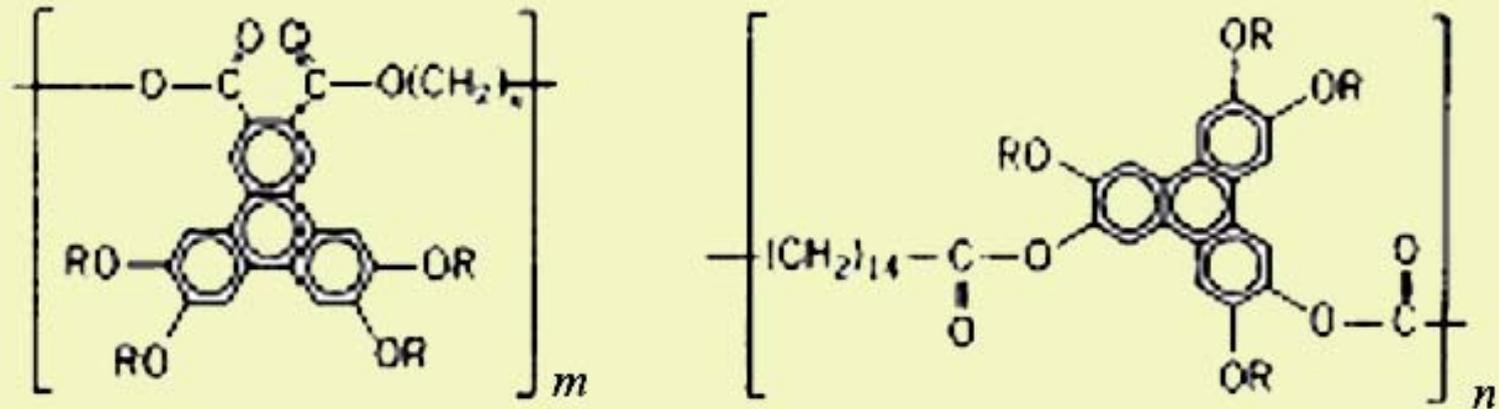
两种商用棒状结构单元主链聚合物的示例



萘酚与苯甲基酸的无序共聚物Vectra®，它是热致液晶

对苯二酸与苯二胺的交替共聚物Kevlar®，它是溶致液晶

两种盘状结构单元主链聚合物的示例



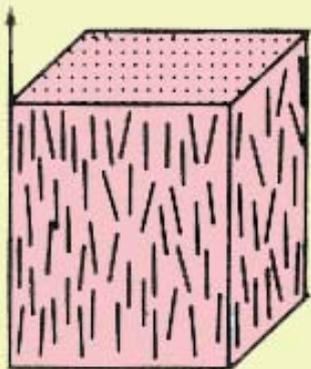
按液晶结构的对称性和有序性，液晶可分为：

向列型（又称丝状）液晶

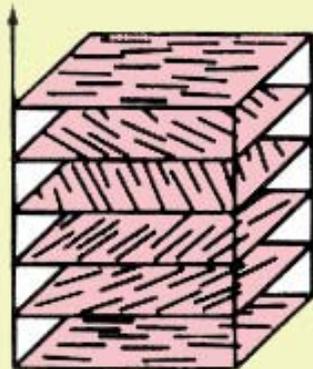
胆甾型（又称螺旋状）液晶

近晶型（又称层状）液晶

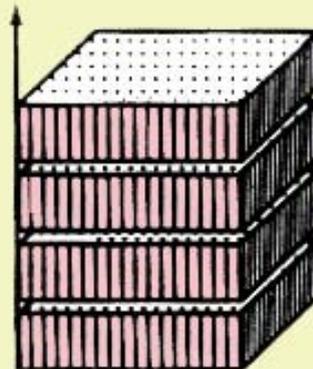
圆柱型液晶（碟状和盘状）液晶



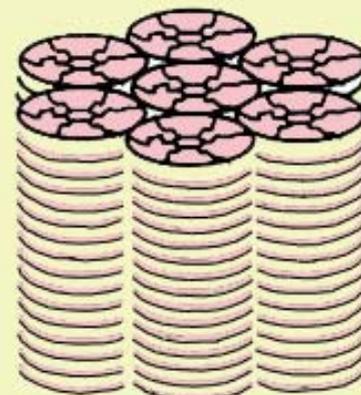
向列相



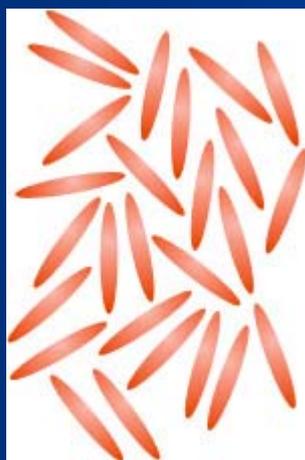
胆甾相



近晶相



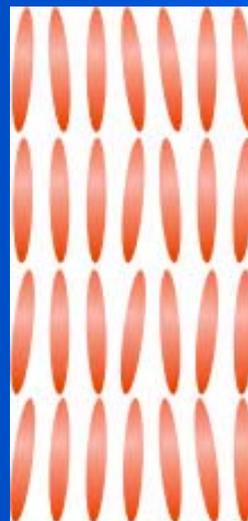
柱状相



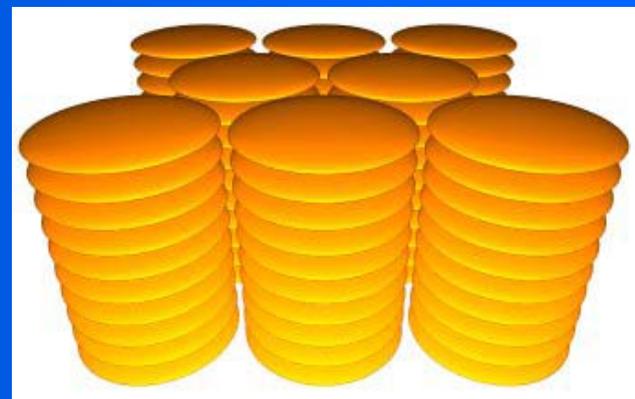
Isotropic



Nematic



Smectic



Discotic shaped
liquid crystals

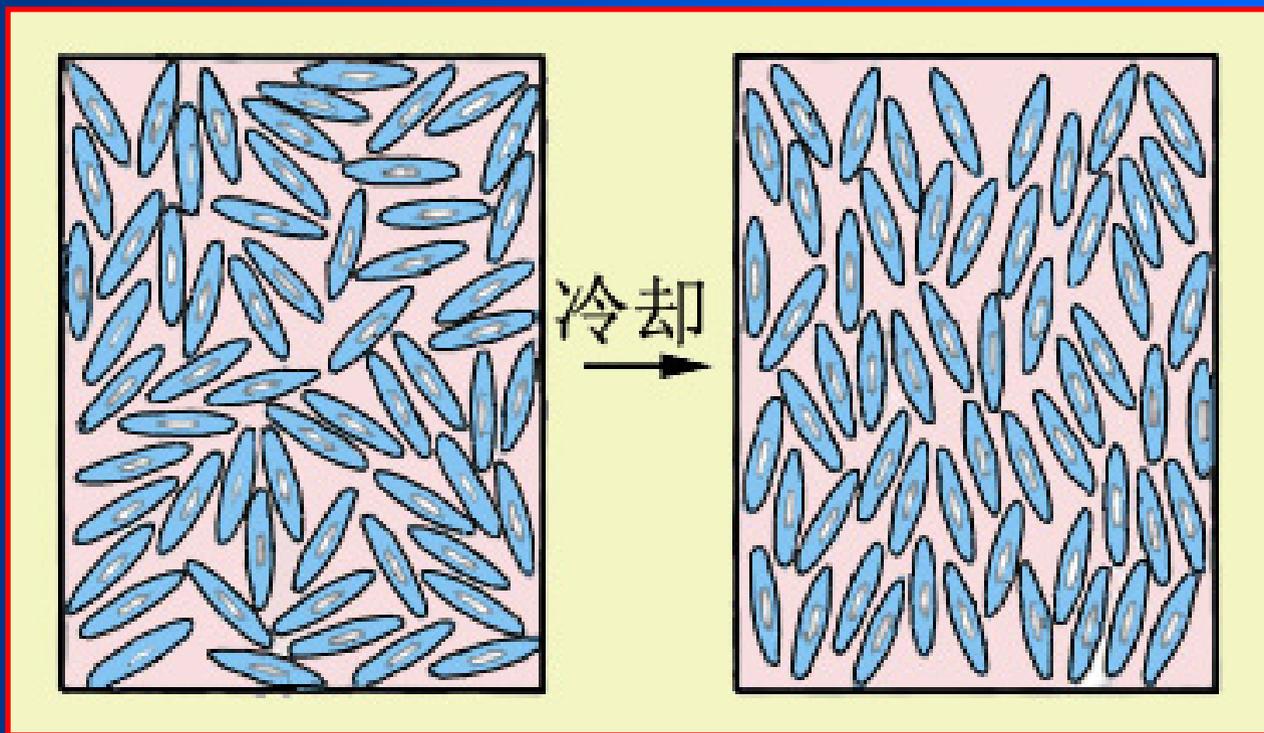
按从各向同性液体转变成各向异性液晶态的相变本质，液晶材料可分为

热致液晶

溶致液晶

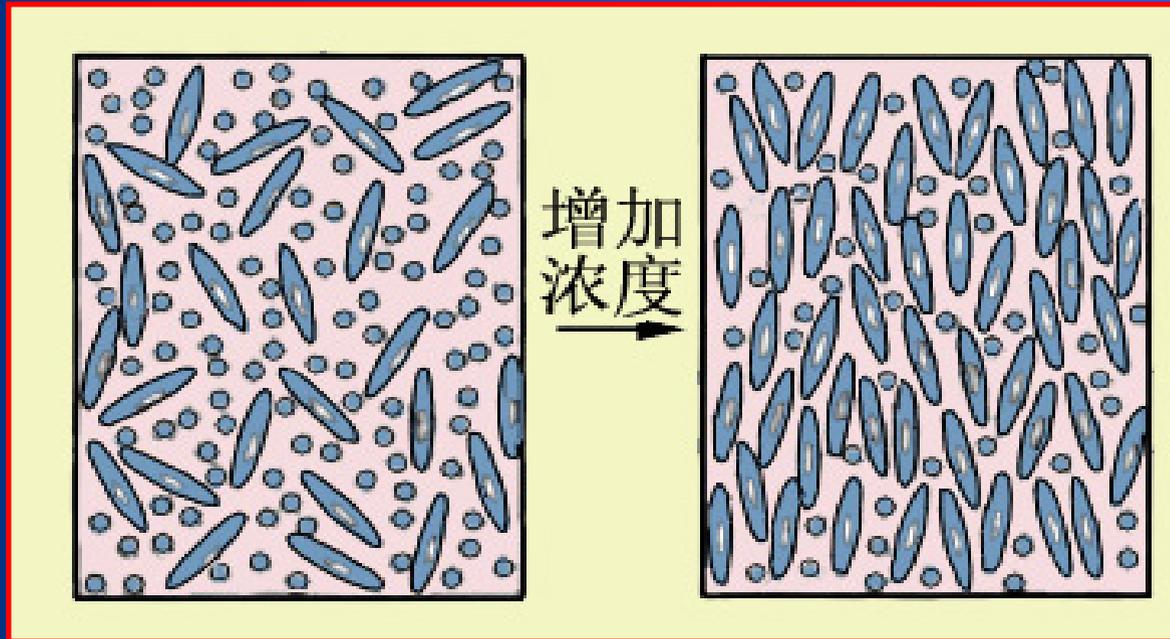
热致液晶相由单成分的纯化合物或均匀混合物在温度变化时出现的液晶相，它可以**在一个温度范围内存在**。典型的长棒状有机化合物热致液晶的相对分子质量一般在200~500g/mol左右，**分子轴比约在4~8之间**。

热致液晶相由单成分的纯化合物或均匀混合物在温度变化时出现的液晶相，它可以在一个温度范围内存在。典型的长棒状有机化合物热致液晶的相对分子质量一般在 $200\sim 500\text{g/mol}$ 左右，分子轴比约在 $4\sim 8$ 之间。



4、4'-二甲氧基化偶氮苯就是实验室最常用的热致液晶相

溶致液晶是两种或两种以上组分形成的液晶，其中一种是水或其他极性溶剂。在恒温下增加溶液中分子浓度形成，它可以在一个浓度范围内存在。长棒溶质分子一般比热致液晶的长棒分子大得多，分子的轴比约在15左右。



常见的溶致液晶有肥皂水、洗衣粉溶液、表面活性剂溶液等。引起长程有序主要是溶质与溶剂的交互作用，溶质间的交互作用是次要的。在生物系统中大量存在，生物膜就具有液晶特征。

两种类型的材料获得液晶态转变都是由分子取向关系所引起，分子取向改变是因为形状各向异性的刚性分子紧密堆垛对排斥空间的约束所致。

溶致液晶的形成，溶液中形状各向异性的分子在高浓度下被强制成行排列；

热致液晶的形成，随着温度降低，一方面热能减小，另一方面分子的刚性增加，使得热能不再能克服分子间的旋转能垒，分子越来越多地变成伸张的构型。与分子间交互作用相关的强度与热能之比也增加，导致分子的平行排列。这样的高堆垛密度几何组态是分子间交互作用的最优化组态。

由双亲分子自组装的液晶态，它的形成不是因为其分子的形状各向异性（将在下面讨论），它可以是热致或溶致液晶。

4.3.2 液晶的结构

向列相

有学者主张把向列相称为丝状相。

分子趋向于沿分子长轴方向互相平行排列，但分子的质心位置分布是杂乱无章的，不存在位置序。

描述向列相液晶（棒状）分子排列状态，在宏观上把液晶当做连续介质来处理，用一个平滑的矢量场 n 来描述分子的排列状态。把与 n 相切的曲线设想为液晶分子的排列图案，也近似地把 n 看做描述分子长轴的取向（严格地说，是描述各无限小范围大量分子平均长轴取向）。 n 是量纲为1的单位矢量，称指向矢

用简单的取向序参数 S 来描述。设分子取向与指向矢 n 的夹角为 θ ，极坐标下的方位角为 ϕ ， S 表示为

$$S = \frac{3\langle \cos^2 \theta \rangle - 1}{2}$$

式中 $\langle \rangle$ 符号表示平均值。设 $P(\theta, \phi)$ 为分子的取向分布函数，则 $\langle \cos^2 \theta \rangle$ 应是

设 $P(\theta, \phi)$ 为分子的取向分布函数，则 $\langle \cos^2 \theta \rangle$ 应是

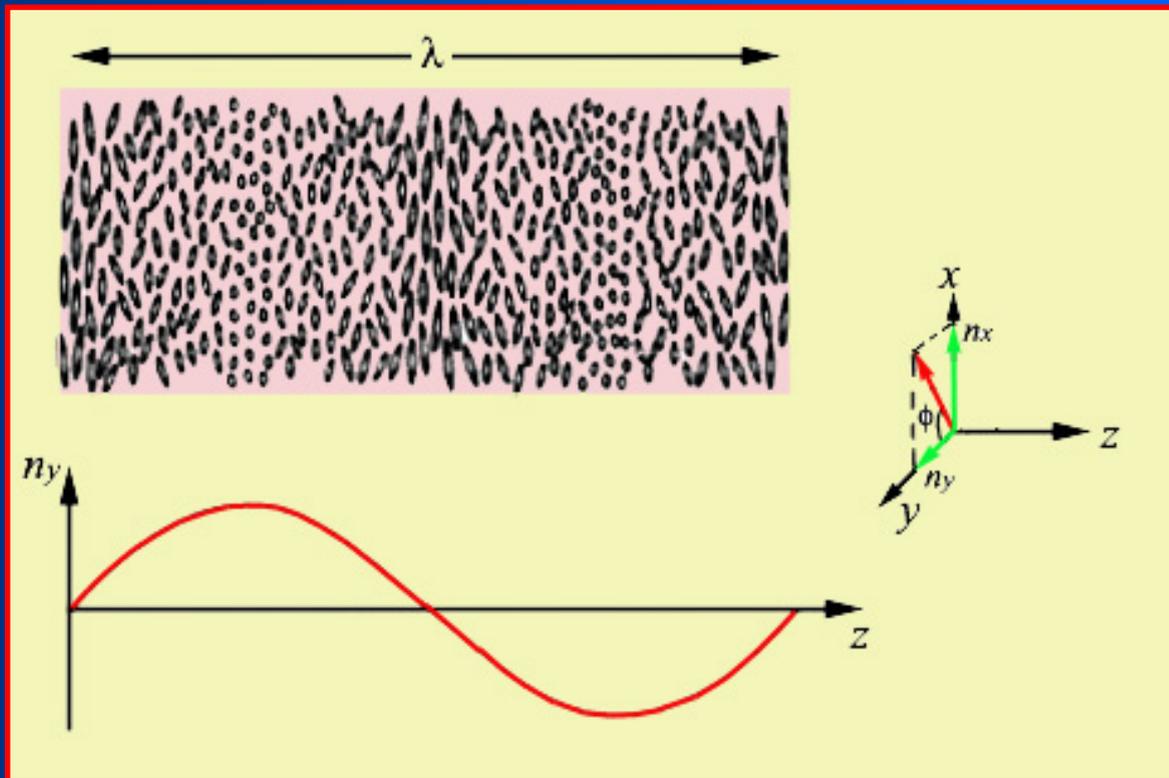
$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \cos^2 \theta P(\theta, \phi) \sin \theta d\phi d\theta}{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} P(\theta, \phi) \sin \theta d\phi d\theta}$$

如果处于完全有序态， $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1$ ，即 $S=1$ ；如果处于完全无序态， $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$ ，则 $S=0$ 。

向列相液晶材料， S 的典型值是0.6~0.8。温度升高， S 下降。当温度上升至接近向列相液晶转变为各向同性液相的临界温度时， S 下降至约为0.4。

胆甾相

它的平衡结构与向列相类似，缺乏长程平移序，也使胆甾相具有流动性。从局部尺度看，胆甾相的有序性和向列相十分相似，但若从较大的尺度看，胆甾相的指向矢 n 在空间描画出一根蜷线。



n 是 z 轴的函数。分子方向随着 z 轴增加绕着 z 轴扭转。 n 在3个坐标轴的分量 n_x 、 n_y 和 n_z 随 z 轴变化的关系可表达为

$$n_x = n \cos\left(\frac{2\pi z}{\lambda} + \phi\right); \quad n_y = n \sin\left(\frac{2\pi z}{\lambda} + \phi\right); \quad n_z = 0$$

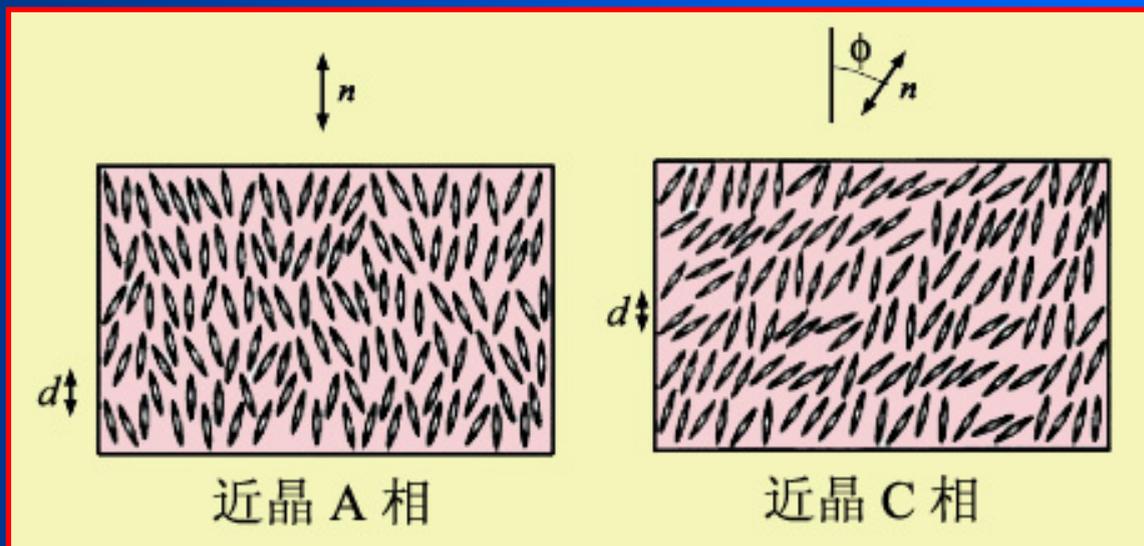
分子自身没有指向，即分子转过了 180° 后就复原了。即指向矢没有极性， $n=-n$ ，所以指向矢在空间的重复周期是 $\lambda/2$ 。

这种相又称**螺旋向列相**。很多胆甾相液晶并非是胆甾醇的衍生物。向列相也就是 $\lambda/2$ 趋于 ∞ 的胆甾相。**胆甾相具有手性**，可以是左旋或右旋。大多数胆甾相都是基于手性碳氢化合物（烃）分子组成的。



近晶相

近晶相具有层状结构，又称层状相。在垂直层的方向上具有平移序，但在层内分子质心位置排列是无序的，只保持有方向序。

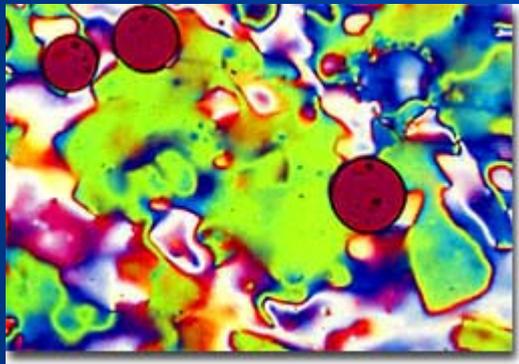
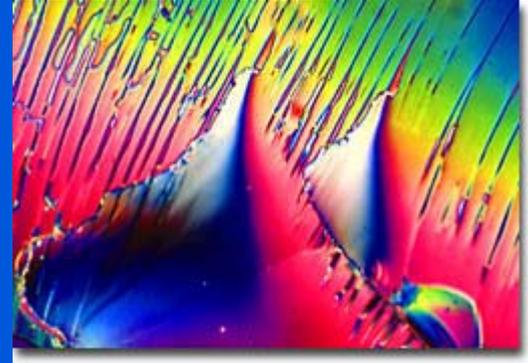


近晶A相分子的长轴平均取向垂直于层面；近晶C相分子的长轴平均取向与层面斜交，分子长轴与层面法线夹角记为 ϕ ；

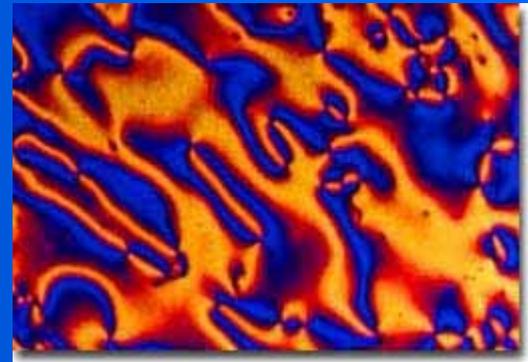
The Liquid Crystal Collection



Smectic Liquid Crystal on Graphite



Smectic Liquid Crystal



Nematic Liquid Crystal

总结

物质可分为—晶态、气态、液态和非晶态

玻璃态转变—从液态冷却时实现了原子从非定域性到定域性的转变（固化），原子被冻结在无序结构之中，保留了液体的无序。该转变温度称玻璃化转变温度。不同物质的玻璃化能力不同。

用统计的方法如径向分布函数来描述结构信息

用构造模型—伏龙诺伊多面体模型、贝纳耳无规密堆模型和无规网络模型来描述玻璃态的结构

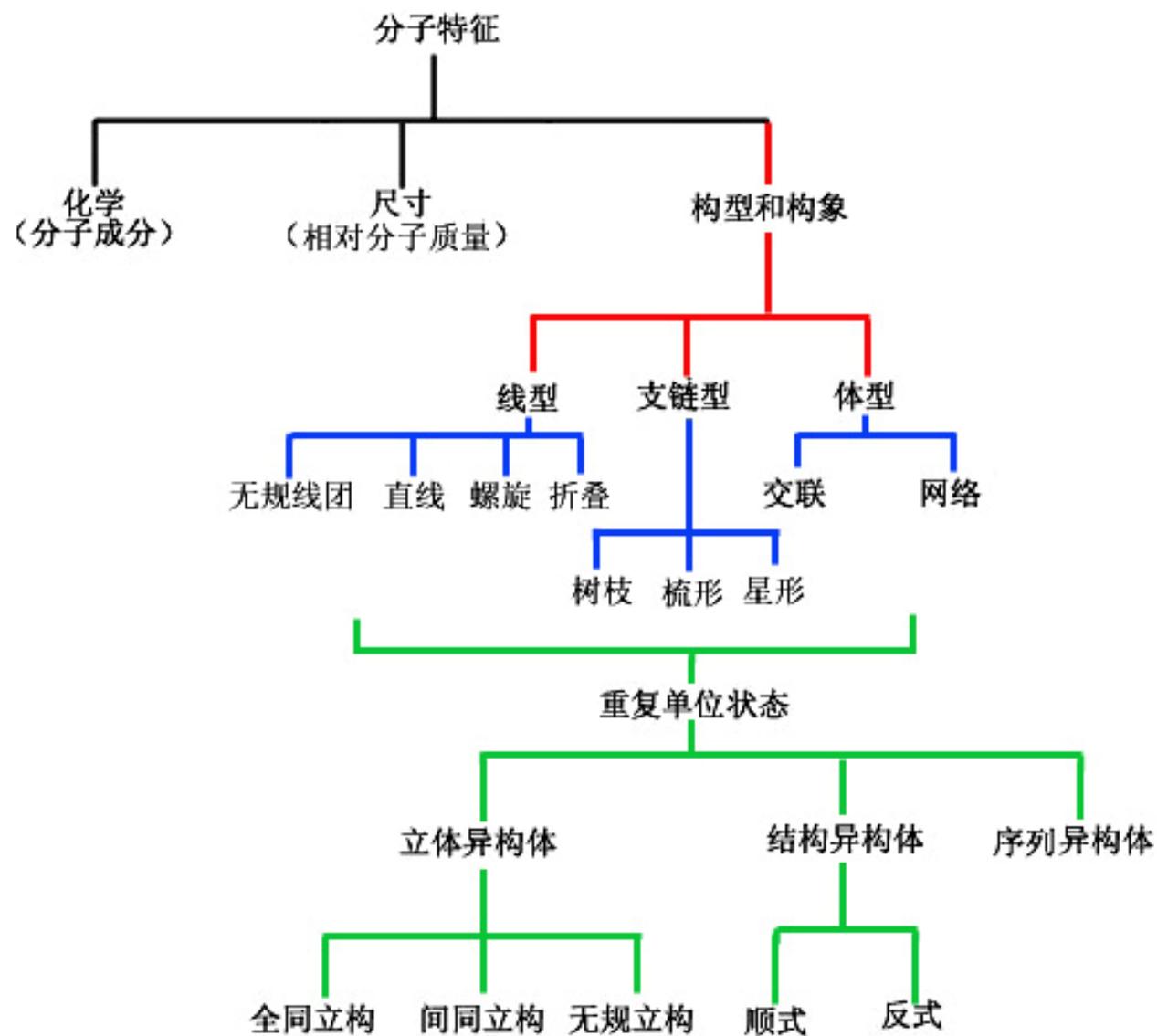
聚合物—是高分子化合物，由巨大量原子组成的大分子构成。

大分子是由结构单元通过主价键以共价键逐个连接形成。

聚合物的化学名称—以大分子主链中含有的单体或假想单体名称为基础，再在前面冠以“聚”字来命名。

聚合物材料的结构—主要包括两个微观层次（分子链结构）和凝聚态结构。

碳链聚合物、杂链聚合物和元素有机聚合物
均聚物，共聚物



聚合物一般难以全部结晶。

晶态结构的模型主要有**缨状微晶胞模型**和**折叠链模型**。

影响结晶度的因素包括：

单体的复杂性

链的分支

侧基尺寸

立构规整度

链间的二次键

聚合物主要分为：

热塑性聚合物、**热固性聚合物**和介乎这两者之间的**弹性体**
聚合物三类。

液晶材料是介乎各向同性液体与各向异性晶体之间的一种物质，液晶分子具有长程一维或二维取向序但没有长程位置序。

组成液晶的分子形状各向异性（针状、棒状或盘状）且呈刚性，长径比或径厚比较大。

按液晶结构的对称性和有序性，液晶可分为向列型、胆甾型、近晶型和圆柱型液晶。

按照从液体转变成液晶态的相变本质，液晶材料又可分为热致液晶和溶致液晶两类，前者可以在一个温度范围内存在，后者可以在一个浓度范围内存在。

因为液晶的基本特征是一个方向存在长程方向序，分子倾向于沿特定方向 n （指向矢）排列，故可以用统计分布函数及取向序参数 s 来描述其方向序。

由于液晶具有许多特异的性能，故其在光-电装置特别在液晶显示技术中有很多应用

Georgy Fedoseevich Voronoy

Born: 28 April 1868 in Zhuravka, Poltava guberniya, Russia (now Ukraine)

Died: 20 Nov 1908 in Warsaw, Poland

Georgy Voronoy's name is sometimes written as **Georgii Voronoi**. During his time at this Gymnasium he had already shown his mathematical brilliance, being particularly fond of algebra. He solved a problem posed by Professor Ermakov of Kiev University on factorising polynomials which had appeared in the *Journal of Elementary Mathematics*.

Although still a school pupil, this led to his first publication - in fact a quite substantial article.

He then entered the University of St Petersburg, joining the Faculty of Physics and Mathematics.



Voronoy lectured at Warsaw University, being appointed professor of pure mathematics there in 1894. He wrote his doctoral thesis on algorithms for continued fractions.

In fact both Voronoy's master's thesis and his doctoral thesis were of such high quality that they were awarded the Bunyakovsky prize by the St Petersburg Academy of Sciences. In considering tessellations, Voronoy introduced what are today called Voronoi diagrams or Voronoi tessellations. Today they have wide applications to the analysis of spatially distributed data, so have become important in topics such as geophysics and meteorology. Although known under different names, the notion occurs in condensed matter physics, and in the study of Lie groups.



1987 W.H. Zachariasen Award, Editorial Board, Journal of Non-Crystalline Solids ... École Polytech. Fédérale de Lausanne, Switzerland, 7-9/03. GWS

Zachariasen (1906-1979). Theoretical and experimental physicist (theory of glass, x-ray diffraction, and x-ray crystallography). Major affiliations include: Universitetet i Oslo, Oslo, Norway, 1928-1962; University of Chicago, Chicago, IL, USA, 1962-.

Theory of X-ray diffraction in crystals / [by] William H. Zachariasen.

(William Houlder), New York : Dover Publications, [1945].

经典文章

•BRAGG, W. L., and ZACHARIASEN, W. H.,

The crystalline structure of phenacite and willemite: *Zeits. Krist.*, 72, 518-528 (1930).

•Zachariasen, W. H.,

The crystal structure of sodium formate, NaHCO₂: *Jour. Am. Chem. Soc.*, 62, 1013 (1940).

ASXRED Presidents

1949	P. Debye
1948	A.L. Patterson
1947	C.S. Barrett
1946	D. Harker
1945	W.H. Zachariasen

确定了镤元素的晶体结构

The crystal structure of protactinium(Pa).

Space group: $I4/mmm$

(Space group number: 139)

Structure: tetragonal

Cell parameters:

a : 392.5 pm

b : 392.5 pm

c : 323.8 pm

: 90.000 °

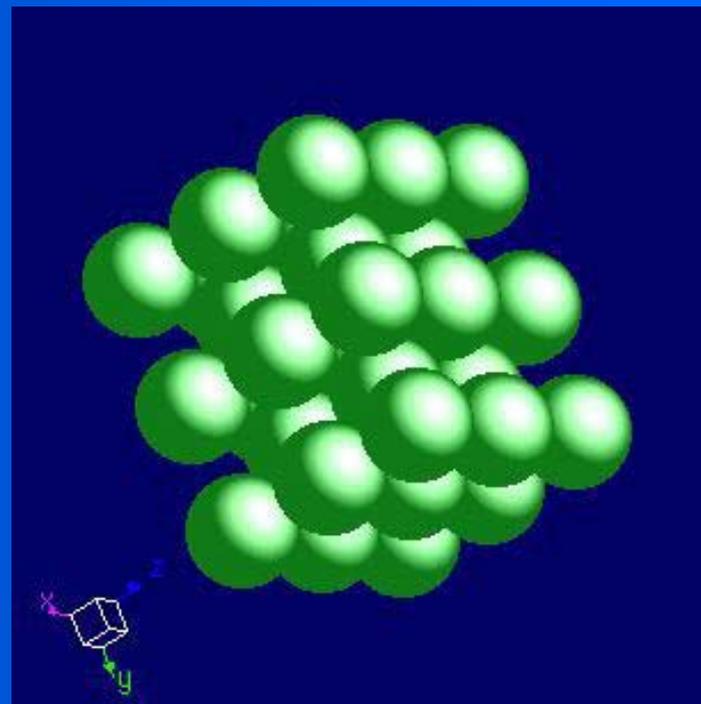
: 90.000 °

: 90.000 °

References

W. H. Zachariasen, *Acta Crystallogr.*,

1952, 5, 19



Mylar® is an extraordinarily strong polyester(多元脂) film that grew out of the development of Dacron® in the early 1950s. During the 1960s cellophane(一种玻璃纸的商标) gave way steadily to Mylar® with its superior strength, heat resistance, and excellent insulating properties. The unique qualities of Mylar® made new consumer markets in magnetic audio and video tape, capacitor dielectrics, packaging and batteries possible. By the 1970s, Mylar® had become DuPont's best-selling film, despite mounting competition. Mylar® is now a product of a joint venture, DuPont Teijin Films.



John Desmond Bernal (1901-1971)

Irish-born scientist and communist.

He was educated at Bedford School and Emmanuel College, Cambridge, where he studied both mathematics and science for a B. A. degree in 1922; which he followed by another year of natural sciences. He taught himself the theory of space groups, including the quaternion method; this became the mathematical basis of later work on crystal structure. After graduating he started research under Sir William Bragg at the Davy-Faraday Laboratory in London. In 1924 he determined the structure of graphite.

He joined the Communist Party in 1923, but left in 1933. In 1939, he published *The Social Function of Science*, probably the earliest text on the sociology of science. He was awarded the Lenin Peace Prize in 1953.





Isidore Fankuchen, **Dorothy Hodgkin**, J. D. Bernal and Dina Fankuchen in Sept, 1939.

The Marxist

Volume: 17, No. 01

January-March 2001

J.D.Bernal : A Centenary
Tribute

Arjun Patil



He is known also as joint inventor of the Mulberry Harbour. After helping orchestrate D-Day, he landed on Normandy the day after D-Day. He is also famous for having firstly proposed in 1929 the so-called Bernal sphere, a type of space habitat intended as a long-term home for permanent residents. *He gave the first model of the liquid state (called the Bernal hard sphere model)*

Science and Society in War and Peace

Andrew Brown. *J. D. Bernal: The Sage of Science*. New York: Oxford University Press, 2005. 562 pp. \$34.95

Cuisine Middle East

A **shish kabob** is a skewer with meat and vegetables and is usually grilled. It can contain lamb, beef, fish, or chicken, and vegetables like green peppers, onions and mushrooms.





Paul J. Flory : Stanford University
Stanford, CA, USA b. 1910; d. 1985

The Nobel Prize in Chemistry 1974

"for his fundamental achievements, both theoretical and experimental, in the physical chemistry of the macromolecules"

founder of the science of polymers

Paul Flory is widely recognized as the founder of the science of polymers. The Nobel Prize in chemistry he received in 1974 was awarded not for any single specific discovery, but, more generally, "for his fundamental achievements, both theoretical and experimental, in the physical chemistry of macromolecules." That statement accurately reflects the wide-ranging character of Flory's career.

Flory's doctoral advisor, Herrick L. Johnston, tried to convince him to stay on at Ohio State after graduation. Instead, however, he accepted a job at the chemical giant, Du Pont, as a research chemist. There he was assigned to a research team headed by Wallace H. Carothers, who was later to invent the process for making **nylon** and neoprene. Flory's opportunity to study polymers was ironic in that, prior to this job, he knew next to nothing about the subject. Having almost *any* job during the depths of the Great Depression was fortunate, and Flory was the **envy** of many classmates at Ohio State for having received the Du Pont offer.

In 1948, Flory was invited by Peter Debye, the chair of Cornell University's department of chemistry, to give the prestigious George Fisher Baker Lectures in Chemistry.

He was appointed Stanford's first J. G. Jackson-C. J. Wood Professor of Chemistry. When he retired from Stanford in 1975, he was named J. G. Jackson-C. J. Wood Professor Emeritus. In 1974, a year before his official retirement, Flory won three of the highest awards given for chemistry - the National Medal of Science, the American Chemical Society's Priestley Medal, and the Nobel Prize in chemistry. These awards capped a career in which, as Seltzer pointed out, Flory had "won almost every major award in science and chemistry."

His influence was also felt as a result of his two books, *Principles of Polymer Chemistry*, published in 1953, and *Statistical Mechanics of Chain Molecules*, published in 1969. Leo Mandelkern, a professor of chemistry at Florida State University, referring to the former work as "**the bible**" in its field,

Flory was also active in the political arena, especially after his retirement in 1975. He and his wife decided to use the prestige of the Nobel Prize to work in support of human rights, especially in the former Soviet Union and throughout Eastern Europe.

Random Walk Theory



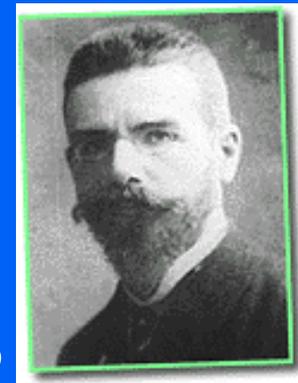
The theory that stock price changes have the same distribution and are independent of each other, so the past movement or trend of a stock price or market cannot be used to predict its future movement.



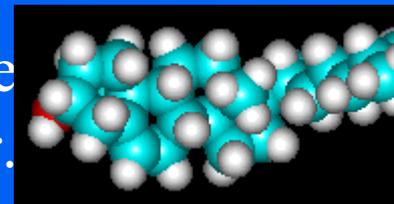
History and Properties of Liquid Crystals

An Entirely New Phase of Matter

In 1888, the Austrian chemist Friedrich Reinitzer, working in the Institute of Plant Physiology at the University of Prague, discovered a strange phenomenon. Reinitzer was conducting experiments on a cholesterol based substance trying to figure out the correct formula and molecular weight of cholesterol. When he tried to precisely determine the melting point, which is an important indicator of the purity of a substance, he was struck by the fact that this substance seemed to have two melting points. At 145.5°C the solid crystal melted into a cloudy liquid which existed until 178.5°C where the cloudiness suddenly disappeared, giving way to a clear transparent liquid. At first Reinitzer thought that this might be a sign of impurities in the material, but further purification did not bring any changes to this behavior.



model of the
cholesterol
molecule



Puzzled by his discovery, Reinitzer turned for help to the German physicist Otto Lehmann, who was an expert in crystal optics. Lehmann became convinced that the cloudy liquid had a unique kind of order. In contrast, the transparent liquid at higher temperature had the characteristic disordered state of all common liquids. Eventually he realized that the cloudy liquid was a new state of matter and coined the name "liquid crystal," illustrating that it was something between a liquid and a solid, sharing important properties of both. In a normal liquid the properties are isotropic, i.e. the same in all directions. In a liquid crystal they are not; they strongly depend on direction even if the substance itself is fluid.

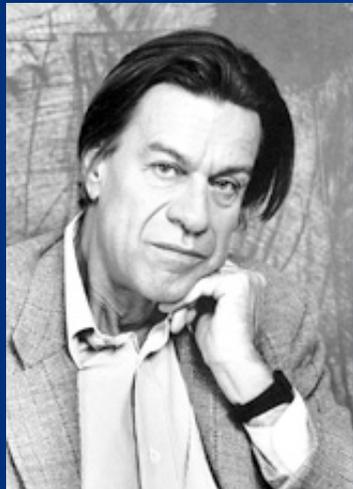


Otto Lehmann(1855 - 1922)

Otto Lehmann was born in 1855 in Germany, his father a science and math teacher. From the time he was very young, he was fascinated with microscopes and microscopy. He studied physics at Strassburg University, and worked under the chemist Adolf Baeyer and physicists A. Kundt and P. Groth. He received his doctorate working under Groth in 1876. To complement his research, Lehmann spent a large amount of time and energy throughout his professional life developing his invention, the heating stage microscope. The "Crystallization Microscope," as he called it, was primitive in its early versions, but became very sophisticated, gaining polarizers and other improvements, as Lehmann developed it. Such an instrument is still standard equipment in liquid crystal research laboratories today.



In the 1960s, a French theoretical physicist, Pierre-Gilles de Gennes, who had been working with magnetism and superconductivity, turned his interest to liquid crystals and soon found fascinating analogies between liquid crystals and superconductors as well as magnetic materials. His work was rewarded with the Nobel Prize in Physics 1991. The modern development of liquid crystal science has since been deeply influenced by the work of Pierre-Gilles de Gennes.



Collège de France b. 1932
Paris, France d. 2007

The Nobel Prize in Physics 1991





A digital fish finder, the display of which is made with the use of liquid crystal diodes.



How many different liquid crystalline compounds are there?

Years	Number of LCs synthesized
1890s	15
1930s	1100
1990s	>50,000



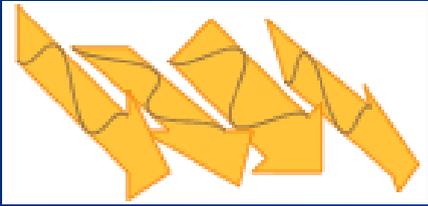
In 1970, James Fergason made the first operating LCDs. LCD technology, starting with quartz watches and calculators, has completely redefined many industries, such as computer displays, medical devices, industrial devices, and the vast array of consumer electronics.



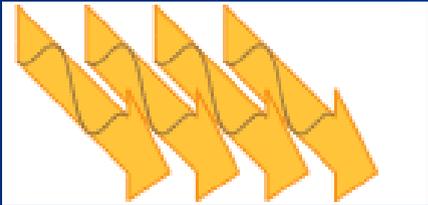
Inventor Bio

Fergason was born in Jan 12 1934 in Wakenda, Missouri and attended the University of Missouri. After graduating, he formed and led the first industrial research group in liquid crystal research while at Westinghouse Research Laboratories in Pennsylvania. There, he invented the first practical uses of liquid crystals. He joined the Liquid Crystal Institute at Kent State University in Ohio in the 1960s. While Associate Director, **Fergason discovered the twisted nematic field effect of liquid crystals which forms the scientific basis of modern LCDs.** Fergason, who holds over 100 U.S. patents, currently works as an independent inventor.

How Do Liquid Crystal Displays Work?



These four arrows represent unpolarized light rays. As you can see, the arrows are tilted in random directions



Four parallel arrows representing polarized light

