

· 综述 ·

## 结晶高分子非晶区的结构及其动力学行为研究进展\*

张耀<sup>1</sup> 李宏飞<sup>2\*\*</sup> 安立佳<sup>2</sup> 蒋世春<sup>1\*\*</sup>

(<sup>1</sup>天津大学材料学院 天津 300072)

(<sup>2</sup>中国科学院长春应用化学研究所 高分子物理与化学国家重点实验室 长春 130022)

**摘要** 非晶结构对结晶高分子材料结构和最终使用性能有非常重要的影响,但目前对半晶高分子中非晶结构的认识还不太清晰并且有待进一步完善.随着研究手段的发展,结晶高分子中非晶区结构及其动力学行为的研究受到越来越多的关注.本文简要概述了目前对结晶高分子中非晶相的研究进展,主要从结晶高分子中非晶区的结构、结晶高分子中非晶区的松弛行为、非晶相对结晶高分子性能的影响以及等温结晶过程中非晶相的结构演化这四个方面进行介绍,并对它们的研究现状进行了概述,同时指出了目前在这方面研究中存在的争议和问题.

**关键词** 结晶高分子, 柔性非晶相, 刚性非晶相, 松弛动力学

对结晶高分子材料结构及结构与性能关系的研究既有实际应用价值又有理论意义.结晶高分子的结晶度不像无机或金属材料那么高,长链高分子在堆砌形成结晶时链端、缠结点等被排斥在晶区之外形成非晶缺陷,使得结晶高分子难以形成完美结晶,即在结晶高分子中存在非晶区.结晶高分子中结晶相与非晶相的共存既相互影响各自的结构和行为也影响材料的宏观性能.一直以来,关于结晶高分子材料的多数研究主要集中在结晶结构及其转变和形成机理等方面,而对非晶结构及其行为的研究相对较少.随着科技进步和研究手段的发展,特别是20世纪80年代以来探测器技术取得的成果对同步辐射技术的发展起到的促进作用,使得对凝聚态物理的研究取得了长足的进展,人们对物质结构的认识也越来越深入.许多工作在研究高分子结晶结构和结晶行为的同时也报道一些相关的非晶结构及其行为,但是目前对结晶高分子非晶结构的认识还缺乏系统性和全面性.同时,系统、深入地了解及认识结晶高分子材料中非晶区的结构与动力学行为对于全面了解结晶高分子材料的结构与性能之间的关系是非常重要的.最近的研究结果表明,结晶高分子中非晶区的结构对结晶区的结构以至材料的宏观性能有重

要影响.如中子散射技术观测拉伸聚乙烯相同伸长、不同松弛时间的结构变化,发现应力松弛过程中以非晶区松弛为主而结晶结构基本维持不变<sup>[1]</sup>;经退火处理后聚丙烯的力学性能改善主要源于非晶区结构的变化<sup>[2]</sup>.我们课题组最近对聚丙烯拉伸过程的结构变化和力学性能之间的关系的研究表明,高分子材料在屈服点之前应变主要发生在非晶区,片晶的取向度在屈服点达到最大值,晶型转变发生在屈服以后的晶区形变<sup>[3]</sup>.本文主要对结晶高分子中非晶区的结构、非晶区的松弛行为、非晶相对结晶高分子性能的影响以及等温结晶过程中非晶相的结构演化进行介绍,并阐述它们的研究现状.

### 1 结晶高分子材料的非晶相结构

Flory提出的“无规线团”模型认为凝聚态非晶高分子是均相体系并得到小角中子散射(SANS)实验结果的证实,但是SANS实验结果不能证明无规线团内部是否局部有序.由于结晶高分子中结晶区的隔离作用,使其非晶结构和动力学行为与真正非晶高分子的结构及其动力学行为有所不同.Uehara等<sup>[4]</sup>研究表明超高分子量的聚乙烯(重均分子量大于 $10^6$ )由于具有较长的分子

\* 2012-11-13 收稿,2012-12-19 修稿;国家自然科学基金(基金号 20974077,51073157,51173130 和 21274149)和国家重点基础研究发展规划项目(973计划,项目号 2010CB631102)资助.

\*\* 通讯联系人, E-mail: hfli@ciac.jl.cn; scjiang@tju.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.12362

链,结晶时形成模糊的球晶,其片晶厚度约为 30 nm 并且和熔融结晶的条件无关.片晶厚度和具有临界缠结分子量的聚乙烯熔体的垂直链段的长度相同<sup>[5]</sup>,说明在熔体中分子链缠结部分被限制在片晶表面,即位于非晶区.Rastogi 等<sup>[6,7]</sup>的研究结果表明超高分子量聚乙烯缠结部分在结晶过程中来不及解缠结而进入非晶区,即在结晶高分子的非晶区存在大量的缠结点.同时高分子的一些拓扑结构(如松散线环(loose loops)、打结分子(tie molecules)以及共聚单元(co-unit)等由于不能排入晶胞而作为缺陷存在于非晶区.

迄今为止人们还不能对结晶高分子的结构进行彻底地认识、理解.传统的两相模型并不适用于一些结晶高分子的结构,因此人们提出包含结晶相、柔性非晶相和刚性非晶相的三相模型来描述其结构<sup>[8,9]</sup>.对结晶高分子中非晶分子链段松弛行为的研究表明结晶高分子可能存在两相和三相结构,两相模型认为非晶区的松弛被冻结在结晶表面,而三相模型认为结晶高分子的非晶松弛存在松弛速率较高和松弛速率较低的两个松弛部分,因此其非晶相分为柔性非晶相和刚性非晶相.刚性非晶相不具备晶体的有序结构特征,但是在柔性非晶相的玻璃化转变温度以上表现为受限运动,刚性非晶相的存在对结晶高分子的宏观力学性能有很大影响.

介电谱技术可以用来研究结晶高分子非晶区的结构及其动力学松弛行为.通过跟踪结晶过程中介电松弛的 $\alpha$ 松弛过程,在一些结晶高分子中发现了两种非晶相,即刚性非晶相和柔性非晶相.目前研究表明存在着刚性非晶相的结晶高分子主要是主链中含有芳香基团的高分子,比如聚苯硫醚(poly(phenylene sulfide))(PPS)<sup>[10-13]</sup>、聚对苯二甲酸乙二酯(poly(ethylene terephthalate))(PET)<sup>[9,14-16]</sup>、聚醚醚酮(poly(ether-ether ketone))(PEEK)<sup>[8,17,18]</sup>、聚 2,6-二甲基-1,4-苯醚(poly(oxy-2,6-dimethyl-1,4-phenylene))(PPO)<sup>[19,20]</sup>、等规聚苯乙烯(isotactic polystyrene)(iPS)<sup>[21-24]</sup>、聚对苯二甲酸丁二酯(poly(butylene terephthalate))(PBT)<sup>[25,26]</sup>、聚间苯二甲酸丁二酯(poly(butylene isophthalate))(PBI)<sup>[27]</sup>和聚对苯二甲酸丙二酯(poly(trimethylene terephthalate))(PTT)<sup>[28-30]</sup>等,也有报道脂肪族聚酯如聚乳酸(poly(L-lactic acid))(PLLA)中存在着刚性非晶相<sup>[31-34]</sup>.

结晶高分子中柔性非晶相和刚性非晶相的比例可以根据示差扫描量热(DSC)结果进行估算<sup>[35,36]</sup>.Sanz 等<sup>[27]</sup>通过介电谱结合同步辐射 SAXS/WAXS 技术研究了 PBI 结构形成过程,他们认为 PBI 中的柔顺非晶相主要位于片晶内的非晶区,而刚性非晶相主要位于片晶间的非晶区.对于 PBI 这类聚合物的三相结构可以用图 1 表示.由图 1 可以看出,高分子结晶一般先形成片晶,然后初始片晶内的非晶区发生次级结晶形成次级区域晶体(second regime crystal)又称次级片晶,次级片晶一般较初始片晶薄.初始片晶内的非晶相具有较高的移动性,又称柔顺的非晶相(mobile amorphous phase);而初始片晶层间的非晶相由于受限使得其移动性较差,一般被称为刚性非晶相(rigid amorphous phase).目前对于刚性非晶相的发现主要集中在芳香族聚酯类高分子中,但是对于刚性非晶相的存在是否依赖于在结晶过程诱导产生的纳米相结构以及结晶高分子中的刚性非晶相是否普遍存在仍不得而知.

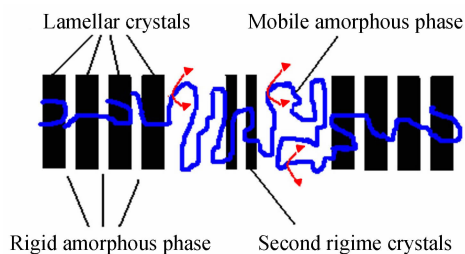


Fig. 1 The different fractions present in some semicrystalline polymers

The curves arrows represent the segmental motion.

## 2 结晶高分子中非晶区的松弛行为

非晶高分子的主要转变是与链段松弛相关的玻璃化转变,但是结晶高分子中非晶区的松弛行为相对比较复杂.结晶度较高的高分子的玻璃化转变峰峰强减弱、转变温度增宽,以致较难确定.有些结晶度高的高分子不但玻璃化转变温度变宽,而且出现多个明显的玻璃化转变区间<sup>[37]</sup>.所以对结晶高分子中非晶区松弛行为的研究,对于理解高分子玻璃化转变现象具有重要意义.介电谱测试对结晶高分子中非晶区的松弛行为比较敏感,结晶高分子中非晶区链段的松弛行为,即 $\alpha$ 松弛可以用介电谱仪测定.

结晶高分子非晶区的 $\alpha$ 松弛通常在高于玻璃化转变温度的一定范围内表现出耦合行为,即

不但有链段的松弛运动也有一些比链段更小的结构单元与链段一起发生协同运动. 高分子的链段运动通常被限制在一定的尺寸  $\xi_a$  范围之内. 根据 Adams 和 Gibbs 观点<sup>[38,39]</sup>,  $\xi_a$  随着温度的降低而增大; 当柔性非晶区的尺寸达到  $2\xi_a$  时, 晶区的存在对非晶区松弛的限制达到最有效的阻碍作用. 由于在玻璃化转变温度附近, 随着温度的降低大部分结晶高分子非晶区的链段松弛尺寸增大, 使得链段协作重排运动尺寸小于非晶区的厚度, 所以非晶区的链段松弛表现为受限行为, 使得一些高分子的玻璃化转变现象不明显. 随着温度的升高  $\xi_a$  减小, 小尺寸范围内的运动得以活化, 从而可以由介电谱检测到其非晶区的松弛运动. 一些结晶聚酯类高分子在玻璃化转变温度以上的  $\alpha$  松弛的松弛峰逐渐和  $\beta$  松弛的松弛峰重合, 耦合为一个松弛峰. 由于目前对高分子的玻璃化转变现象还存在争议, 所以对  $\alpha$ - $\beta$  耦合松弛峰是一个单一的过程还是两个不同松弛峰的重合过程还存在着争议<sup>[40]</sup>.

目前对于结晶高分子非晶区松弛行为的研究主要集中在以下几个方面: (1) 结晶高分子的结晶形态对其非晶松弛行为的影响; (2) 分子量、结晶度以及分子结构对其非晶松弛行为的影响; (3) 在受限条件下和超薄膜中结晶高分子非晶区松弛行为; (4) 外力作用对结晶高分子非晶区松弛行为的影响.

## 2.1 结晶高分子的结晶形态对其非晶松弛行为的影响

目前对结晶高分子的结晶形态研究比较多, 研究也比较成熟, 但是关于结晶形态对非晶区结构及动力学行为的影响还缺乏系统、深入的研究和认识. 结晶高分子的玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 反映了其非晶区链段活化温度, 也是表征其非晶区松弛动力学的一个主要参数. 结晶高分子的不同结晶温度 ( $T_c$ ) 可导致不同的结晶形态. 对于含有刚性非晶相的高分子来说,  $T_g$  随  $T_c$  的变化通常认为是由于刚性非晶相的含量随结晶温度的变化引起的. 一般情况下,  $T_g$  随刚性非晶相含量增加而升高. 例如对 PPS<sup>[10-13]</sup>, PEEK<sup>[8,17,18]</sup> 和 PLLA<sup>[31]</sup> 来说,  $T_g$  和刚性非晶相的含量均随着结晶温度的升高而降低和减小; 然而对 PTT<sup>[28]</sup> 来说则完全相反. 聚醚酮酮 (poly (aryl ether ketone ketone)) (PEKK)<sup>[41]</sup> 也是例外, 其  $T_g$  随着  $T_c$  的升高而减小, 而刚性非晶相的含量与  $T_c$  无关. 由此可以看

出, 结晶高分子的结构形态对非晶区结构与动力学行为影响的真实本质还远未被完全理解.

## 2.2 分子量和结晶度及分子结构对其非晶松弛行为的影响

结晶高分子的  $T_g$  具有分子量依赖性<sup>[42-44]</sup>. 对聚氧化乙烯 (PEO) 非晶松弛行为与分子量依赖性研究表明<sup>[45]</sup> 高分子量 PEO (大于  $2.8 \times 10^6$ ) 表现出独立的  $\alpha$ ,  $\beta$  和  $\gamma$  松弛, 中分子量和低分子量 PEO 的  $\alpha$  松弛和  $\beta$  松弛重合. Grimau 等<sup>[46]</sup> 用介电谱研究了分子量对聚己内酯 (PCL) 的介电松弛动力学的影响, 结果如图 2 所示. 图中结果表明分子量对 PCL 的  $\alpha$ ,  $\beta$  和  $\gamma$  模式松弛峰的位置和松弛峰形状几乎没有影响, 同时分子量对 PCL 非晶区链段动力学几乎没有影响.

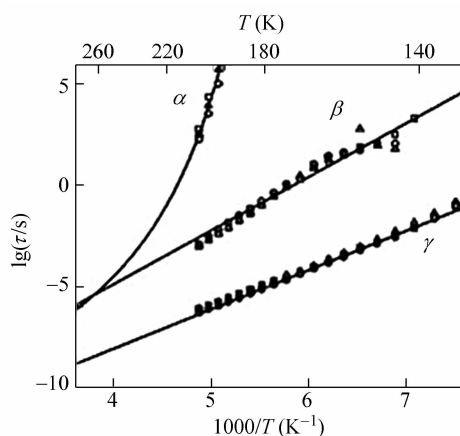


Fig. 2 Relaxation plot for poly ( $\epsilon$ -caprolactone) with different molecular weights: ( $\circ$ ) PCL17000, ( $\square$ ) PCL57000 and ( $\triangle$ ) PCL100000 (Adapted with permission from Ref. [46]; Copyright American Physical Society)

一般情况下柔性结晶高分子非晶区链段松弛耗能峰随着结晶度的增大而增宽、松弛峰移向低频, 即非晶区链段松弛时间分布增宽动力学异相性增大, 同时松弛速率下降. 结晶高分子的非晶区松弛单元数目随着结晶度的增加而减少, 所以结晶高分子介电谱中  $\alpha$  松弛的松弛强度随结晶度的增大而减小. 但是结晶度对不同结晶高分子松弛动力学的影响也有差别, Jovan 等<sup>[47]</sup> 用宽带介电谱研究了在较宽的频率范围内聚乳酸 (PLA) 熔融和冷结晶过程中非晶区的链段松弛动力学, 研究表明随着结晶度的增大,  $\alpha$  松弛的松弛强度降低, 但是平均松弛时间 ( $\tau = 1/2\pi f_{\max}$ ) 不变.  $\alpha$  松弛的松弛强度与非晶区链段松弛的松弛单元数目有关, 松弛时间与非晶区的链段松弛转变速率有关, 表明结晶度的增大对非晶区的链段松弛动力

学没有影响.他们认为 PLA 的链段协同重排运动区域的尺寸小于片晶间非晶层的厚度.而 Bras 等<sup>[34]</sup>对 PLLA 的研究结果表明当 PLLA 在结晶温度高于 95 °C 进行等温结晶时,结晶区对其非晶区的次级  $\beta$  松弛有较大的影响,并且刚性非晶相随着温度的升高而得以活化.在适量结晶度的聚乳酸中可以看到 2 个  $T_g$  的动力学行为.较高  $T_g$  是由在片状叠层间的非晶相松弛运动受到阻碍引起的<sup>[48]</sup>.

结晶高分子非晶区的松弛不仅受结晶相的影响,而且受近邻刚性非晶相的影响. PLLA 在不同温度下的结晶可以形成不同结晶结构<sup>[49]</sup>, SAXS 结果证明 PLLA 在冷结晶和熔融结晶过程中的长周期随着结晶温度的升高而增大<sup>[33]</sup>. 结晶 PLLA 主要由三相构成,即结晶相、柔性非晶相和刚性非晶相,刚性非晶相的厚度随结晶温度的升高而增大,柔性非晶相的厚度变化则相反<sup>[50]</sup>. DSC 和 DMA 实验结果表明 PLLA 的  $T_g$  随着结晶温度的升高而降低,说明刚性非晶相可以通过影响邻近分子链的平动和转动自由度而影响柔性非晶相的松弛动力学<sup>[33,51]</sup>.

非晶区的松弛行为与局部构象和构型有关, Cervený 等<sup>[52]</sup>用介电泳技术研究了反式聚异戊二烯 (*trans*-PI) 结晶过程中的非晶相松弛行为,研究表明与之前的研究结果<sup>[53,54]</sup>不同的是 *trans*-PI 在结晶过程中非晶相的  $\alpha$  松弛时间随着结晶度的增大而增加,同时 *trans*-PI 的链段和局部松弛与相同条件下处理的 *cis*-PI 相比有明显不同.进一步对比研究表明,总的分子链松弛模式的松弛时间和分子链的构型无关,但是 *trans*-PI 的松弛强度比 *cis*-PI 大约小 1 个数量级,这可能是由于 PI 中偶极矩的排列与构型有关.

### 2.3 在受限条件下和超薄膜中结晶高分子非晶区松弛行为

目前对于结晶高分子在受限条件下的链段松弛行为了解的仍然很少,在受限条件下,比如交联或者结晶度增大影响结晶高分子非晶区的链段松弛行为.热固性高分子的  $T_g$  随着交联点密度增加而升高是链段松弛受到的阻碍增大引起的.

高分子的  $T_g$  一般与高分子链链段的协同重排运动有关.协同链段长度 ( $\xi$ ) 与高分子的种类有关<sup>[55]</sup>,在  $T_g$  附近大约是 1 ~ 3 nm. 文献中对于非晶区链的移动性在受限条件下是降低还是增加存在着争议.有研究表明  $T_g$  在交联、结晶以及纤

维增强的体系中升高是由于高分子链在受限环境下的受限所致,但是有些高分子的  $T_g$  在受限条件下会降低<sup>[20,56]</sup>. 这些结果倾向于支持当空间限制尺寸 ( $d$ ) 小于协同链段长度 ( $\xi$ ) 时链运动的协同性受到破坏的观点.

迄今为止受限条件下的高分子链段动力学行为还没有定论,因此研究结晶高分子非晶区分子链在不同温度下松弛动力学具有重要意义.人们对像 PET、聚丙烯 (polypropylene) 和聚二甲基硅烷 (poly (dimethylsiloxane)) 等结晶高分子的研究结果表明<sup>[57]</sup>,链段松弛时间随  $T_g$  归一化温度 ( $T/T_g$ ) 的变化不受结晶度的影响.而 PEEK<sup>[17]</sup> 和 PPS<sup>[58]</sup> 等一些熔点较高的结晶高分子中结晶的出现使得非晶区分子链的松弛动力学变慢. PVDF 及其共混体系的柔性结晶高分子中非晶区的链段松弛动力学基本不受结晶的影响,甚至还出现松弛动力学加快现象<sup>[59,60]</sup>. 当 PEO 的受限尺寸从微米尺度降低到纳米尺度时,PEO 由三维球晶变为二维平面圆形以及平面片状叠层<sup>[61]</sup>. 当受限尺寸达到 PEO 正常的片晶厚度 (25 nm) 时,PEO 形成具有较大横截比的单晶<sup>[62]</sup>. Lai 等<sup>[63]</sup>对 PEO 在受限条件下的链段松弛动力学研究表明,受限条件下的结晶 PEO 中非晶区的链段松弛动力学并不受受限的影响. Schönhalz 等<sup>[64]</sup>研究 PDMS 和 PMPS 在纳米受限条件下的松弛动力学表明,其松弛动力学在纳米受限条件下比本体松弛动力学行为快. Nguyen 等<sup>[65]</sup>研究发现 PVAc 超薄膜具有比本体更快的动力学行为.

### 2.4 外力作用对结晶高分子非晶区松弛行为的影响

高分子的  $T_g$  反映了高分子非晶相部分的协同松弛行为.  $T_g$  不仅与结晶条件有关,而且在外力 (如拉伸) 作用下也会发生改变. 由于结晶和拉伸二者都能改变结晶高分子中非晶区链的移动性,从而影响体系的  $T_g$ . Khan 等<sup>[66]</sup>研究了冷结晶和拉伸对 PTN (poly (trimethylene 2,6-naphthalate)) 的玻璃化转变行为的影响,发现  $\tan\delta$  曲线峰随着结晶度的增大而增宽,即其松弛速率分布增宽. 结晶 PTN 的  $\tan\delta$  曲线稍微向高温侧弯曲是由刚性非晶相引起的. 结晶导致  $T_g$  升高可能是由于结晶对非晶相分子链移动性的几何限制. 对非晶 PTN 拉伸可使其  $T_g$  由 99 °C 降低到 92 °C,对结晶 PTN 拉伸可使其  $T_g$  由 123 °C 降低到 105 °C. 拉伸使得高分子非晶区的  $T_g$  降低是由于拉伸使得其自由

体积增大引起的<sup>[67-69]</sup>.

### 3 非晶区对结晶高分子性能的影响

#### 3.1 非晶区对结晶高分子力学性能的影响

材料的性能取决于结构,结晶高分子中的非晶区对材料的性能有重要影响.在结晶高分子的应力-应变曲线的屈服点之前主要发生的是近似弹性形变,而弹性形变主要是受结晶高分子的非晶区控制的<sup>[70-72]</sup>,在随后阶段才会发生片晶剪切、滑裂,由此可知晶区和非晶区间的力学耦合非常重要.结晶高分子非晶区的一些拓扑结构(如图3所示)比如松散线环(loose loops)、打结分子(tie molecules)、共聚单元(co-unit)以及缠绕点(entanglement)等对拉伸性能有很大的影响.晶区和非晶区间的力学耦合又称应力传递.而非晶区和非晶区间的力学耦合通常是由非晶区间的打结分子和缠绕点来传递的<sup>[73]</sup>.

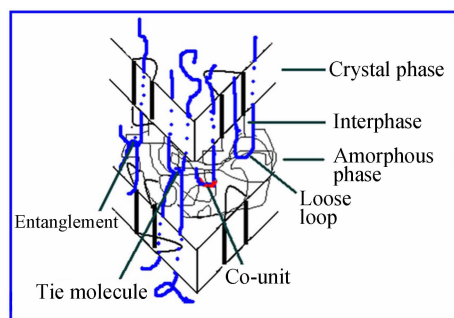


Fig. 3 Scheme of the crystalline and amorphous lamellae with their stress transmitters

目前人们对非晶区拓扑结构与结晶高分子力学性能之间的关系仍不能完全认识甚至存在争议. Tarin 和 Tmas<sup>[74]</sup>认为结晶高分子非晶区的链松散线环和打结分子在分子拉伸过程中可以阻止晶体劈裂、减小链伸展,从而影响拉伸性能.如缓慢结晶形成的 HDPE 结晶比较完善,非晶区的打结分子密度比较小从而伸长率增加. Strobl 等<sup>[75]</sup>研究发现高分子结晶对非晶区分子网络链缠绕的影响可以抵抗拉伸时的塑性变形并决定伸长率. Séguéla 等<sup>[76]</sup>指出,结晶高分子非晶区的链缠绕在整个拉伸过程不改变拓扑结构,从而决定了最大伸长率.非晶区共聚单元和缠绕点密度也会影响结晶高分子塑性行为<sup>[77-79]</sup>.

结晶高分子拉伸过程中在屈服前有时会出现空洞化现象<sup>[73,80-89]</sup>.空洞化现象主要发生在非晶区、靠近结晶相或者结晶相/非晶相界面.经过退

火处理的聚乙烯或者具有较薄片晶的材料在拉伸过程中并不发生空洞化现象<sup>[80,81,90]</sup>.分子量较低的结晶高分子由于非晶区的缠绕点数目较少,拉伸过程中更容易形成空洞. Castagnet 等<sup>[91]</sup>指出非晶区的打结分子和缠绕点由于影响非晶区的移动性而影响空洞的形成.

结晶高分子的非晶区结构对性能的影响也可以通过主要引起非晶区的结构变化的退火对高分子性能的影响中看出.对聚丙烯进行退火改善断裂韧度等性能主要是非晶相的结构变化引起的<sup>[92-100]</sup>. Bai 等<sup>[2]</sup>通过退火对  $\beta$ -PP 性能与结构关系的研究发现:经退火处理后的  $\beta$ -PP 的长周期和非晶层厚度均增大,片晶厚度略微减小.他们认为退火使得柔顺非晶相的一些链段重排进入中间相形成更加有序的刚性非晶相而导致非晶相的移动性下降,同时非晶相的厚度增大导致柔性非晶相变得松散而提高了移动性.通过退火可以提高刚性非晶相的含量和降低柔性非晶相的密度从而更容易发生塑性变形.通过分析结构与性能的关系以及在晶相和非晶相间的应力传递表明,柔性非晶相和刚性非晶相对  $\beta$ -PP 都起增韧作用,二者通过降低应力传递提高微孔的产生从而诱发大范围的塑性变形.

Rastogi 等<sup>[15]</sup>研究了 PET 的力学性能与其纳米微结构的关系,认为要解释 PET 力学性能与结构的关系,必须把刚性非晶相考虑在内,因为刚性非晶相含量对单向压缩屈服应力起重要作用.

#### 3.2 非晶区对结晶高分子熔融过程的影响

传统的观点认为结晶高分子的熔融过程主要与晶区的结构有关,最近一些研究表明非晶区的结构对结晶高分子的熔点也有很大的影响. Ivanov 等<sup>[30]</sup>用同步辐射 SAXS/WAXS 和原子力显微镜研究 PTT 等温结晶过程和熔融过程,结果表明 PTT 的熔点不仅与片晶厚度有关,而且受邻近非晶相的影响.他们认为邻近非晶区给晶体施加负压,在熔融过程对晶体的约束逐渐减小使得剩余晶体的熔点升高. Pak 等<sup>[20]</sup>对 PPO (poly-(oxy-2,6-dimethyl-1,4-phenylene)) 结晶的研究发现:几乎所有的非晶相都包含有刚性非晶相,并且刚性非晶相的  $T_g$  高于结晶相的熔点.因此只有刚性非晶相具有足够的柔性时结晶相才能充分熔融. PPO 在熔融结晶过程中由于刚性非晶相的  $T_g$  高于结晶相的熔点,晶体尺寸达到几个 nm 时就停止生长了,因此 PPO 的结晶度比较低. Schick

利用高速加热(30000 K/min)技术研究了 *i*PS 和 PET 等结晶高分子在加热过程中的结晶结构重组,结果表明随着温度的升高,  $T_g$  以上的刚性非晶相的松弛过程伴随着结晶相的熔融过程<sup>[20,101-104]</sup>.

结晶高分子中存在晶区和非晶区,非晶区链段由于近邻或者非近邻的重排折叠约束以及空间拓扑约束导致分子链的运动和构象差别.因此,在结晶高分子的熔融过程中,非晶区的构象对结晶的熔融过程和熔点有一定的影响. Pandey 等<sup>[105]</sup>利用 DSC 和 TM-DSC 研究了非晶相超高分子量 PE 中分子量和分子链拓扑形态对初始缠结、初始解缠结和熔体结晶熔点的影响(如图 4 所示).结

果表明结晶成份的熔融不仅与片晶厚度有关,而且与非晶区的拓扑结构有关.认为 PE 中存在 3 种结构:在初始缠结的样品中一个分子链可以同时贯穿几个晶区和非晶区, NMR 实验证明了这种结构的存在;初始缠结的 PE 结晶主要由单分子链折叠形成,一个分子链只位于一个晶区,结晶中紧密折叠的分子链限制了非晶区分子链的移动性;PE 熔融结晶时,分子链可以同时进入几个紧密折叠的晶区和松散折叠的非晶区,使得晶区和非晶区的构象和熵有较大差异<sup>[106-108]</sup>.这 3 种 PE 的熔点不同,熔融行为也不遵从 Gibbs-Thomson 公式.

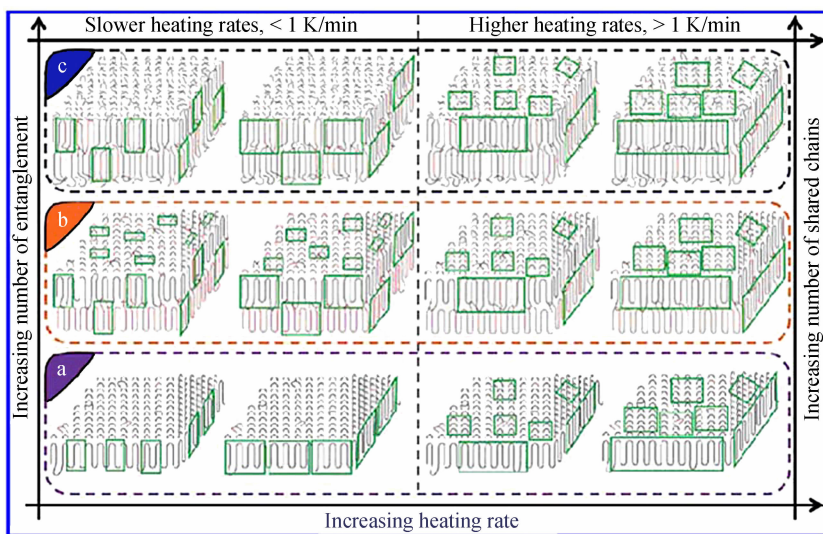


Fig. 4 Schematic representation of melting at different heating rates for (a) nascent "disentangled", (b) nascent entangled and (c) melt-crystallized morphology

The Figure also shows the variation of number of entanglement in the amorphous phase among the crystals and number of chains shared in formation of several crystallites which will affect the peak melting temperature and heating rate dependence<sup>[105]</sup> (Adapted with permission from Ref. [105]; Copyright (2011) American Chemical Society)

## 4 等温结晶过程中结晶高分子非晶相的结构演化

对高分子结晶过程非晶相的演变进行研究可以有助于深入地了解结晶高分子的结晶过程和结晶机理.随着研究手段的发展,同步辐射 SAXS/WAXS 和介电谱仪技术联用可以研究高分子结晶过程中结晶相的形成过程和非晶相的演变过程.目前虽然对高分子等温结晶过程非晶相的演变开展了大量工作,但是不同高分子在等温结晶过程的非晶相结构的演化表现出的不同特征甚至还存在争议.尤其是对等温结晶过程高分子非晶相松

弛动力学行为,不同的研究者对相同的高分子在相同条件下的研究甚至得出互相矛盾的结论.

Sanz 等<sup>[29]</sup>利用同步辐射 SAXS/WAXS 和介电谱技术研究了 PTT 冷结晶过程结构的演变,实验所得有关非晶松弛参数随 WAXS 测得的结晶度的变化如图 5 所示.介电松弛谱的松弛强度  $\Delta\epsilon$  与参与松弛过程的可移动偶极矩的分数有关,在结晶过程中熔体中的分子链进入晶体后就不能参与松弛过程.介电强度  $\Delta\epsilon$  随着结晶度的增加近似呈现线性下降,即柔性非晶相逐渐减少,并且柔性非晶相减少大于结晶度的增加,表明一部分柔性非晶相转变为刚性非晶相.这表明 PTT 在结晶

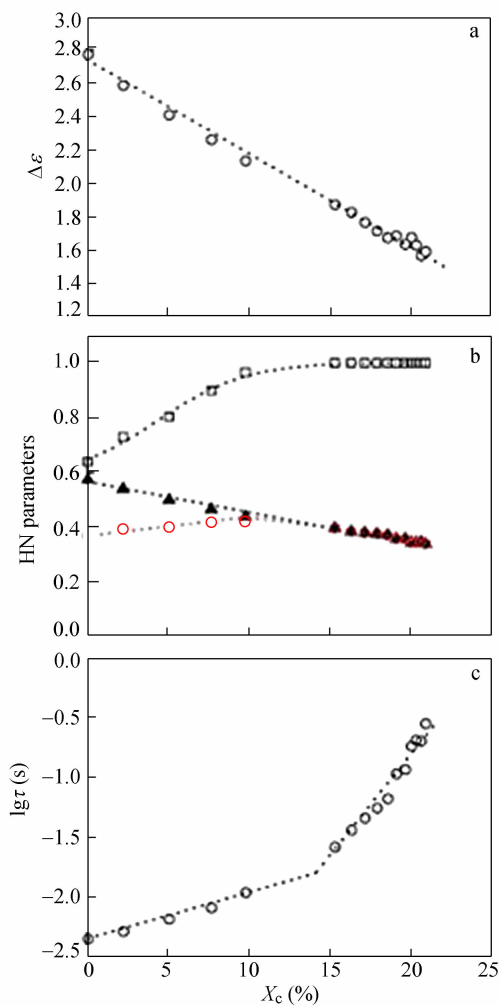


Fig. 5 Dependence of the dielectric parameters for the  $\alpha$  relaxation with the degree of crystallinity estimated as by WAXS measurements for isothermal cold crystallization at 52 °C: (a) dielectric strength, (b) broadening parameters  $b$  ( $\blacktriangle$ ) and  $c$  ( $\square$ ) and product  $bc$  ( $\circ$ ) and (c) Average relaxation time<sup>[29]</sup> (Adapted with permission from Ref. [29]; Copyright (2010) American Chemical Society)

$b$  and  $c$  are shape parameters relate to the symmetric and asymmetric broadening, respectively.  $bc$  is related to the small scale motions.

过程中形成均匀的片晶和刚性非晶相,进一步研究发现刚性非晶相主要位于结晶相和非晶相的界面,柔性非晶相位于连续片晶之间.当检测到结晶开始形成时,非晶区的 $\alpha$ 松弛形状和位置均发生改变.在等温结晶过程中可以看到非晶区的松弛时间逐渐增大,即松弛动力学逐渐变慢,当结晶度达到约15%即当结晶由初级结晶转向次级结晶时这种线性关系的斜率会发生改变.一般对链刚性较强的高分子来说,在等温结晶过程中分子链

松弛动力学的下降主要归于晶体的形成对片晶的受限作用引起的,次级结晶过程由于片晶增厚使得 PTT 的非晶区松弛动力学受限进一步增强,所以松弛动力学进一步变慢.

Lund 等<sup>[53]</sup>用 SANS/WANS 和介电谱研究了高柔性结晶高分子 PDMS 冷结晶过程中的结构演变,其等温结晶过程介电谱如图 6 所示. WANS 和宽带介电谱结果表明,非晶相随着结晶相的形成、增加而减少;结晶初期当 WANS 还不能检测到有结晶的形成时介电谱已经检测到非晶相的变化,说明此时形成了一些类似点状晶体即晶核而导致介电谱的变化.这些点状晶核的存在虽然对最终结晶度影响不大,但是对非晶区链段动力学影响很大.随着结晶的进行,晶相对非晶相的影响也越来越明显,从而出现了一定数量的“受限非晶相”.在熔体中均匀分布的晶核对周围分子链松弛动力学有很大的影响,使得这些分子链的松弛动力学比熔体中的明显降低,体系表现出动力学异相性.这也解释了为什么出现 SANS 散射的变

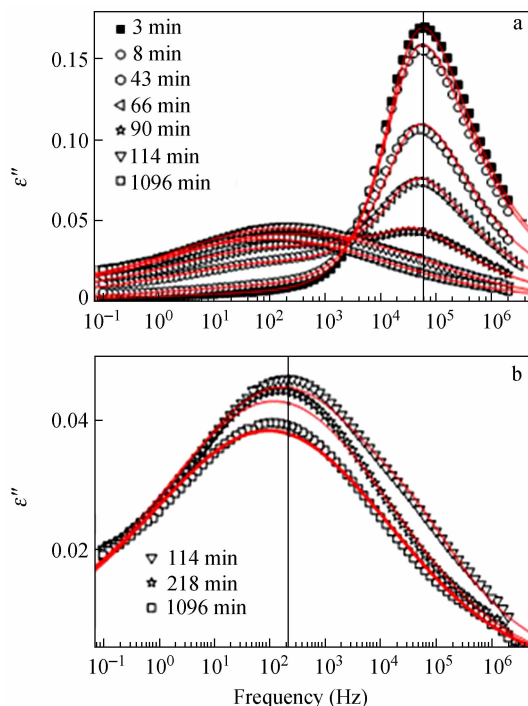


Fig. 6 (a) Time evolution of the dielectric loss permittivity,  $\epsilon''$ , as a function of frequency at 162 K. The solid lines correspond to the fit using a linear superposition of the response of the amorphous phase and the CAP (for details, see text); (b) Same data corresponding to the large times as in part a, where the most of the relaxation stems from the CAP<sup>[53]</sup>. (Adapted with permission from Ref. [53]; Copyright (2008) American Chemical Society)

化早于 WANS 测量结果的变化. 同时从图 6 可以看出,对 PDMS 来说,在整个过程中存在着非受限和受限的 2 种非晶相,相应的松弛动力学均在结晶过程中不发生变化. 当结晶开始时,松弛较慢的非晶相(即受限非晶相)的数量增加,熔体中松弛速率较快的非晶相数量逐渐减少并最终消失. 介电信号和 DSC 结果表明在结晶后期,结晶前沿的非晶相由于交联表现出更加明显的动力学受限.

Mijović 等<sup>[47]</sup>用介电谱研究了聚乳酸(PLA)在 80 °C 等温冷结晶过程非晶区松弛动力学的变化,研究表明等温结晶过程 PLA 的非晶相松弛动力学不随结晶度的增大而变化. 他们指出聚乳酸非晶相的链段松弛的协同重排尺寸小于其非晶层厚度,所以片晶层对非晶区的松弛动力学没有影响. Fitz 等<sup>[109]</sup>研究发现 PLA 在 80 °C 等温结晶过程,链段松弛峰的频率连续向低频移动,表明非晶区的松弛动力学受结晶的影响. 而 Dionísio 等<sup>[110]</sup>研究发现 PLA 在 80 °C 原位冷结晶过程  $T_g$  逐渐降低,并且非晶区的链段松弛峰频率向高频移动即非晶相的松弛动力学加快. 近来 Brás 等<sup>[34]</sup>研究发现 PLA 随着结晶温度的升高和结晶度的增大

非晶区的链段移动性提高,他们认为结晶温度对 PLA 的柔性非晶相的厚度影响不大,但是使刚性非晶相的厚度和片晶层厚度增大,刚性非晶相的厚度增大减小了结晶层对柔性非晶相的松弛的限制作用,所以柔性非晶相的厚度增大.

## 5 结语

近年来,随着科学技术的发展,对结晶高分子中非晶相部分的深入研究逐渐成为热点. 但目前对结晶高分子非晶相的研究仍然不够全面. 开展对结晶高分子中非晶相的深入研究,可以完善对结晶高分子的结构、性能以及结晶过程中结晶机理的认识和理解. 这篇综述介绍了结晶高分子中非晶相的结构;综述了结晶高分子的结晶形态、分子量和结晶度对非晶区松弛行为的影响以及在受限和超薄膜中结晶高分子非晶区的松弛行为;介绍了外力对结晶高分子中非晶相松弛行为的影响;非晶区对结晶高分子的力学性能和熔融行为的影响;描述了对等温结晶过程高分子非晶相演化过程的研究现状.

## REFERENCES

- 1 Men Y, Rieger J, Lindner P, Enderle H, Lilge D, Kristen M, Mihan S, Jiang S. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 16650 ~ 16657
- 2 Bai H, Luo F, Zhou T, Deng H, Wang K, Fu Q. *Polymer*, 2011, 52: 2351 ~ 2360
- 3 Cai Z W, Zhang Y, Li J Q, Xue F, Shang Y R, He X H, Feng J C, Wu, Z H, Jiang S C. *Polymer*, 2012, 53: 1593 ~ 1601
- 4 Uehara H, Yamanobe T, Komoto T. *Macromolecules*, 2000, 33: 4861 ~ 4870
- 5 Graessley W W. *Ad Polym Sc*, 1974, 16: 1 ~ 179
- 6 Rastogi S, Lippits D R, Peters G W M, Graf R, Yao Y, Spiess H W. *Nat Mater*, 2005, 4: 635 ~ 641
- 7 Lippits D R, Rastogi S, Hohne G W H, Mezari B, Magusin P C M. *Macromolecules*, 2007, 40: 1004 ~ 1010
- 8 Cheng S Z D, Cao M Y, Wunderlich B. *Macromolecules*, 1986, 19: 1868 ~ 1876
- 9 Dobbertin J, Hensel A, Schick C. *J Therm Anal*, 1996, 47: 1027 ~ 1040
- 10 Cheng S Z D, Wu Z, Wunderlich B. *Macromolecules*, 1987, 20: 2802 ~ 2810
- 11 Huo P, Cebe P. *Colloid Polym Sci*, 1992, 9: 840 ~ 852
- 12 Lu SX, Cebe P, Capel M. *Macromolecules*, 1997, 30: 6243 ~ 6250
- 13 Krishnaswamy R K, Geibel J F, Lewis B J. *Macromolecules*, 2003, 36: 2907 ~ 2914
- 14 Olson B G, Lin J, Nazarenko S, Jamieson A M. *Macromolecules*, 2003, 36: 7618 ~ 7623
- 15 Rastogi R, Vellinga W P, Rastogi S, Schick C, Meijer H E H. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2004, 42: 2092 ~ 2106
- 16 Alvarez C, Sics I, Nogales A, Denchev Z, Funari S S, Ezquerro T A. *Polymer*, 2004, 45: 3953 ~ 3959
- 17 Huo P, Cebe P. *Macromolecules*, 1992, 25: 902 ~ 909
- 18 Kalika D S, Krishnaswamy R K. *Macromolecules*, 1993, 26: 4252 ~ 4261
- 19 Cheng S Z D, Wunderlich B. *Macromolecules*, 1987, 20: 1630 ~ 1637
- 20 Pak J, Pyda M, Wunderlich B. *Macromolecules*, 2003, 36: 495 ~ 499
- 21 Natesan B, Xu H, Ince B S, Cebe P. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2004, 42: 777 ~ 789
- 22 Xu H, Cebe P. *Macromolecules*, 2004, 37: 2797 ~ 2806
- 23 Xu H, Cebe P. *Macromolecules*, 2005, 38: 770 ~ 779
- 24 Xu H, Cebe P. *Polymer*, 2005, 46: 8734 ~ 8744



- 25 Pyda M, Nowak-Pyda E, Heeg J, Huth H, Minakov A A, Di Lorenzo M L, Schick C, Wunderlich B. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2006, 44: 1364 ~ 1377
- 26 Nogales A, Sanz A, Ezquerro T A, Quintana R, Muñoz-Guerra S. *Polymer*, 2006, 47: 7078 ~ 7084
- 27 Sanz A, Nogales A, Ezquerro T A, Lotti N, Munari A, Funari S S. *Polymer*, 2006, 47: 1281 ~ 1290
- 28 Hong P D, Chuang W T, Yeh W J, Lin T L. *Polymer*, 2002, 43: 6879 ~ 6886
- 29 Sanz A, Nogales A, Ezquerro T A. *Macromolecules*, 2010, 43: 671 ~ 679
- 30 Ivanov D A, Bar G, Dosiere M, Koch M. H J. *Macromolecules*, 2008, 41: 9224 ~ 9233
- 31 Iannace S, Nicolais L. *J Appl Polym Sci*, 1997, 64: 911 ~ 919
- 32 Kanchanasopa M, Runt J. *Macromolecules*, 2004, 37: 863 ~ 871
- 33 Wang Y, Funari S S, Mano J F. *Macromol Chem Phys*, 2006, 207: 1262 ~ 1271
- 34 Bras R, Malik P, Dionisio M, Mano J F. *Macromolecules*, 2008, 41: 6419 ~ 6430
- 35 Suzukia H, Grebowicz J, Wunderlich B. *Makromol Chem*, 1985, 186: 1109 ~ 1119
- 36 Wunderlich B. *Prog Polym Sci*, 2003, 28: 383 ~ 450
- 37 Davis G T, Eby R K. *J Appl Phys*, 1973, 44: 4274 ~ 4281
- 38 Adam G, Gibbs J H. *J Chem Phys*, 1965, 43: 139 ~ 146
- 39 Schick C, Donth E. *Physica Scripta*, 1991, 43: 423 ~ 429
- 40 Lunkenheimer P, Pardo L C, Köhler M, Loidl A. *Phys Rev E*, 2008, 77(031506): 1 ~ 10
- 41 Krishnaswamy R K, Kalika D S. *Polymer*, 1996, 37: 1915 ~ 1923
- 42 Hou Y, Wu Q, Chen T, Sun P. *Chinese J Polym Sci*, 2012, 30(6): 900 ~ 915
- 43 Zhang L X, Xia A G, Xu J M, Zhao D L. *Chinese J Polym Sci*, 1999, 17(6): 543 ~ 549
- 44 Zhang L X, Zhao D L, Huang Y X. *Chinese J Polym Sci*, 2002, 20(1): 25 ~ 30
- 45 Connor T M, Read B E, Williams E. *J Appl Chem*, 1964, 14: 74 ~ 81
- 46 Grimau M, Laredo E, Pérez M C, Bello A. *J Chem Phys*, 2001, 114: 6417 ~ 6425
- 47 Mijovic J, Sy J W. *Macromolecules*, 2002, 35: 6370 ~ 6376
- 48 Wang Y, Gómez-Ribelles J L, Salmerón M, Mano J F. *Macromolecules*, 2005, 38: 4712 ~ 4718
- 49 Zhang J, Tashiro K, Tsuji H, Domb A J. *Macromolecules*, 2008, 41: 1352 ~ 1357
- 50 Wunderlich B. *Macromol Rapid Commun*, 2005, 26: 1521 ~ 1531
- 51 Picciochi R, Wang Y, Alves N M, Mano J F. *Colloid Polym Sci*, 2007, 285: 575 ~ 580
- 52 Cerveny S, Zinck P, Terrier M, Arrese-Igor S. *Macromolecules*, 2008, 41: 8669 ~ 8676
- 53 Lund R, Alegria A, Goitandia L, Colmenero J, Gonzalez M A, Lindner P. *Macromolecules*, 2008, 41: 1364 ~ 1376
- 54 Bras A R, Viciosa M T, Wang Y, Dionisio M, Mano J F. *Macromolecules*, 2006, 39: 6513 ~ 6520
- 55 Cangialosi D, Alegría A, Colmenero J. *Europhys Lett*, 2005, 70: 614 ~ 620
- 56 Manias E, Kuppa V, Yang D K, Zax D B. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, 2001, 187: 509 ~ 521
- 57 Ngai K L, Roland C M. *Macromolecules*, 1993, 26: 2688 ~ 2690
- 58 Huo P, Cebe P. *J Polym Sci Part B Polym Phys*, 1992, 30: 239 ~ 250
- 59 Mijovic J, Sy J W, Kwei T K. *Macromolecules*, 1997, 30: 3042 ~ 3050
- 60 Sy J W, Mijovic J. *Macromolecules*, 2000, 33: 933 ~ 946
- 61 Wang H, Keum J, Hiltner A, Baer E. *Macromolecules*, 2009, 42: 7055 ~ 7066
- 62 Wang H, Keum J, Hiltner A, Baer E, Freeman B, Rozanski A. *Science*, 2009, 323: 757 ~ 760
- 63 Lai C, Ayyer R, Hiltner A, Baer E. *Polymer*, 2010, 51: 1820 ~ 1829
- 64 Schönhals A, Goering H, Schick C, Frick B, Zorn R. *J Non-Cryst Solids*, 2005, 351: 2668 ~ 2677
- 65 Nguyen H K, Prevosto D, Labardi M, Capaccioli S, Lucchesi M, Rolla P. *Macromolecules*, 2011, 44: 6588 ~ 6593
- 66 Khan A N, Hong P, Chuang W, Shih K S. *Polymer*, 2009, 50: 6287 ~ 6296
- 67 Turnbull D, Cohen M H. *J Chem Phys*, 1961, 34: 120 ~ 125
- 68 Chow T S. *Polym Eng Sci*, 1984, 24: 915 ~ 920
- 69 Loo L, Cohen R, Gleason K. *Science*, 2000, 288: 116 ~ 119
- 70 Brooks NW, Ghazali M, Duckett R A, Unwin A P, Ward I M. *Polymer*, 1999, 40(4): 821 ~ 825
- 71 Brooks N W, Mukhtar M. *Polymer*, 2000, 41(4): 1475 ~ 1480
- 72 Oleinik E F. *Polymer Science Series C*, 2003, 45(1): 17 ~ 117
- 73 Humbert S, Lame O, Vigier G. *Polymer*, 2009, 50(15): 3755 ~ 3761
- 74 Tarin P M, Thomas E L. *Polym Eng Sci*, 1979, 19: 1017 ~ 1022
- 75 Men Y, Rieger J, Strobl G. *Phys Rev Lett*, 2003, 91(095502): 1 ~ 4

- 76 Séguéla R. *Macromol Mater Eng*, 2007, 292: 235 ~ 244
- 77 Kennedy M A, Peacock A J, Mandelkern L. *Macromolecules*, 1994, 27(19): 5297 ~ 5310
- 78 Popli R, Mandelkern L. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 1987, 25(3): 441 ~ 483
- 79 Seguela R. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2005, 43(14): 1729 ~ 1748
- 80 Schneider K, Trabelsi S, Zafeiropoulos N, Davies R, Riekel C, Stamm M. *Macromol Symp*, 2006, 236(1): 241 ~ 248
- 81 Pawlak A, Galeski A. *Macromolecules*, 2005, 38(23): 9688 ~ 9697
- 82 Pawlak A. *Polymer*, 2007, 48(5): 1397 ~ 1409
- 83 Butler M F, Donald A M, Ryan A J. *Polymer*, 1998, 39(1): 39 ~ 52
- 84 Humbert S, Lame O, Chenal J M, Rochas C, Vigier G. *Macromolecules*, 2010, 43: 7212 ~ 7221
- 85 Young R. *J Philos Mag*, 1974, 30: 85 ~ 94
- 86 Crist B, Fisher C J, Howard P R. *Macromolecules*, 1989, 22(4): 1709 ~ 1718
- 87 Kazmierczak T, Galeski A, Argon A S. *Polymer*, 2005, 46: 8926 ~ 8936
- 88 Seguela R. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2002, 40(6): 593 ~ 601
- 89 Nikolov S, Raabe D. *Polymer*, 2006, 47: 1643 ~ 1703
- 90 Butler M F, Donald A M, Ryan A J. *Polymer*, 1997, 38(22): 5521 ~ 5538
- 91 Castagnet S, Deburek Y. *Mater Sci Eng A*, 2007, 448(1-2): 56 ~ 66
- 92 Hedesiu C, Demco D E, Kleppinger R, Buda A A, Blumich B, Remerie K. *Polymer*, 2007, 48(3): 763 ~ 777
- 93 Hedesiu C, Demco D E, Kleppinger R, Vanden Poel G, Gijbsers W, Blumich B. *Macromolecules*, 2007, 40(11): 3977 ~ 3989
- 94 Frontini P M, Fave A. *J Mater Sci*, 1995, 30(9): 2446 ~ 2454
- 95 Ferrer - Balas D, MasPOCH M L, Martinez A B, Santana O O. *Polymer*, 2001, 42(4): 1697 ~ 1705
- 96 Drozdov A D, Christiansen J D. *Polymer*, 2002, 43(17): 4745 ~ 4761
- 97 Drozdov A D, Christiansen J D. *Eur Polym J*, 2003, 39(1): 21 ~ 31
- 98 Davies R J, Zafeiropoulos N E, Schneider K, Roth S V, Burghammer M, Riekel C. *Colloid Polym Sci*, 2004, 282(8): 854 ~ 866
- 99 Li Q G, Xie B H, Yang W, Li Z M, Zhang W Q, Yang M B. *J Appl Polym Sci*, 2007, 103(5): 3438 ~ 3446
- 100 Saengsuwan S. *e-Polymers*, 2008, 113: 1 ~ 19
- 101 Minakov A A, Mordvintsev D A, Tol R, Schick C. *Thermochim Acta*, 2006, 442: 25 ~ 30
- 102 Righetti M C, Lorenzo M L D, Tombari E, Angiuli M. *J Phys Chem B*, 2008, 112: 4233 ~ 4241
- 103 Di Lorenzo M L, Righetti M C, Cocca M, Wunderlich B. *Macromolecules*, 2010, 43: 7689 ~ 7694
- 104 Di Lorenzo M L. *Polymer*, 2009, 50: 578 ~ 584
- 105 Pandey A, Toda A, Rastogi S. *Macromolecules*, 2011, 44: 8042 ~ 8055
- 106 Rastogi S, Lippits D R, Hohne G W H, Mezari B, Magusin P C M M. *J Phys: Condens Mat*, 2007, 19(205122): 1 ~ 21
- 107 Yao Y F, Graf R, Spiess H, Lippits D, Rastogi S. *Phys Rev E*, 2007, 76: 1 ~ 4
- 108 Yao Y F, Graf R, Spiess H, Rastogi S. *Macromol Rapid Comm*, 2009, 30: 1123 ~ 1127
- 109 Fitz B D, Andjelic S. *Polymer*, 2003, 44: 3031 ~ 3036
- 110 Dionísio M, Viciosa M T, Wang Y, Mano J F. *Macromol Rapid Commun*, 2005, 26: 1423 ~ 1427

## PROGRESS IN STUDIES ON STRUCTURE AND RELAXATION BEHAVIOR OF THE AMORPHOUS PHASES IN CRYSTALLINE POLYMERS

Yao Zhang<sup>1</sup>, Hong-fei Li<sup>2</sup>, Li-jia An<sup>2</sup>, Shi-chun Jiang<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>*School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072*)

(<sup>2</sup>*State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry,  
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022*)

**Abstract** The investigations on the structure and relaxation behavior of the amorphous phase are crucial for understanding the structure and property of crystalline polymers. In this review, we introduce the structures of the amorphous phase in crystalline polymers at first. Then, the effect of the morphology, molecular weight and crystallinity of the crystalline polymers on the relaxation behaviors of the amorphous phase in the crystalline polymers is described. The relaxation behaviors of the amorphous phase in crystalline polymers under confinement and in ultra-thin films are reviewed. The influence of extra force such as drawing, on the relaxation behaviors of the amorphous phase in the crystalline polymers is also discussed. As the amorphous phase plays an important role in the crystalline polymers, the effect of the amorphous phase on the mechanical properties and melting process of the crystalline polymers is discussed in detail in this review. At last, the structure evolution of the amorphous phase during the isothermal crystallization process of crystalline polymers is summarized.

**Keywords** Crystalline polymers, Mobile amorphous phase, Rigid amorphous phase, Relaxation