

高分子凝聚态的几个基本物理问题

钱人元

(化学研究所 北京 100080)

摘要 评述 10 余年来中国科学院在分子凝聚态研究领域的进展, 这些领域包括: 高分子溶液浓度区的分界、高分子链的凝聚缠结、非晶态高聚物的玻璃化转变温度、非晶态高聚物的 GOLR 态、主链向列液晶态的条带织物、高聚物结晶过程、链段浓度与链端浓度和高分子单链凝聚态研究。

关键词 高分子凝聚态, 研究进展

高分子凝聚态包括合成的和天然存在的长链高分子的晶态和非晶态, 后者可以是高聚物流动态、具有橡胶弹性的半固态和刚性的玻璃态。80 年代初期化学研究所开始对合成高聚物的几个基本物理问题进行研究, 如玻璃化转变及在此转变温度以下热处理的影响、长链分子的分子凝聚过程、非晶态分子链的取向、高分子液晶态等, 这些研究得到了中国科学院其它研究所和一些大学的积极参与和合作, 如长春应用化学研究所、广州化学研究所、南京大学、复旦大学等。中国科学院和国家自然科学基金委员会对这些研究工作给予了大力的支持, 国家科委于 1992 年将其列入攀登计划项目。这些工作中的一个基本点是重视高分子链段间的相互吸引在分子凝聚态的形成及性能中所起的重要作用, 而这些作用以往经常被认为是可以忽略的。当我们深入到这些领域时, 愈来愈感觉到高分子凝聚态的许多基本问题仍然缺乏在分子水平上的理解, 虽然 60 多年来高分子物理学已成长为一门内容丰富和较为成熟的学科。以下对 10 多年来中国科学院的研究人员在分子凝聚态的合作研究中取得的一些进展做一简要的叙述。

1 高分子溶液浓度区的分界

由于高分子的凝聚过程只能从高分子的稀溶液到浓溶液最终成为固体高聚物的过程中得到信息, 一个重要问题是高分子溶液浓度区的分界。我们提出了一个动态接触浓度 C_s , 它是极稀溶液与稀溶液的分界浓度, 最先从含有芳环的高分子溶液的激基缔合物荧光得出 C_s 的实验测定, 这一结果后来在其它实验室用体积排除色谱和动态光散射的扩散实验得到证实。当溶液浓度 $C < C_s$ 时, 溶液性质不依赖于浓度; 当 $C > C_s$ 时, 由于溶液中相邻高分子线团的链段间相互作用, 溶液性质开始随浓度的增加而改变。de Gennes 的接触浓度 C^* 目前还无法由实

验测定。另一个重要的分界浓度是 C_e , 当 $C > C_e$ 时, 溶液中的高分子链形成缠结网络, 这也已由实验测定。

2 高分子链的凝聚缠结

高分子链的缠结概念对非晶态高聚物流动态行为的理解有很重要的作用。当分子量 $M \gg M_c$ 时, 高聚物流动态的粘度从 $\eta \propto M$ 转变为 $\eta \propto M^{3.4}$, 此时熔体的动态粘弹性表现为一种网络的行为, M_c 称为链缠结的临界分子量。这种缠结一般被看作是一种拓扑缠结。在玻璃态时我们提出除拓扑缠结外还存在另一种链缠结, 这种链缠结是由于链段的局部向列相互作用使相邻的 2—3 根链的局部链段相互平行排列而形成的局部凝聚态, 它具有一定的凝聚能, 这些凝聚缠结点使高分子链成为一种范德华力网络。一个非晶态高聚物试样, 经 T_g 温度以下长时间退火热处理后, 在示差扫描量热分析(DSC)的升温曲线上出现一个吸热峰, 这就是打开凝聚缠结所吸收的热量。因为在玻璃态时凝聚缠结的形成是一个很慢的过程, 所以在高弹态淬火快冷过程中不会形成。在高弹态拉伸时如果分子量很大, 在室温拉伸时会出现屈服应力峰。而拉伸经劣溶剂溶胀后的顺丁橡胶时就不出现屈服应力峰, 这说明非晶态拉伸时的屈服应力峰也来源于凝聚缠结。由实验证实玻璃态高聚物拉伸时出现的屈服应力峰与 DSC 曲线上的吸热峰有同一来源, 即凝聚缠结的打开。

3 非晶态高聚物的玻璃化转变温度

经研究我们得到了非晶态高聚物的玻璃化转变温度 T_g 的理论式, 对烯类高聚物适用的近似式是:

$$T_g = 70\sigma^2(T_g)$$

式中 $\sigma^2 = \langle h_0^2(T) \rangle / \langle h^2(\text{自由内旋转}) \rangle$, $\langle h^2 \rangle$ 是链的均方末端距。由此式可知 T_g 直接与 T_g 温度下分子链的刚性有关, 此式计算的烯类高聚物的 T_g 值与实验十分相符。令人颇感兴趣的是, 此式说明 T_g 主要决定于 σ 值, 而后者是单链的性质, 在凝聚态时分子链间的相互作用对 T_g 并不重要。一般认为玻璃化转变发生在此温度以上, 主链化学键的内旋转相关热激发已达到一定的内旋转相关长度, 而使外力作用下的高弹形变成为可能, 所以 T_g 应由 σ 所决定。同时也说明在 $T \gg T_g$ 时链间内旋转相关已不重要。

4 非晶态高聚物的 GOLR 态

非晶态高聚物在高于 $T_g 20^\circ\text{C} - 30^\circ\text{C}$ 时, 单轴拉伸可以实现分子链整体高度取向, 而分子链的局部链段接近无规取向的非晶 GOLR 态。在 T_g 以上由于链段的弛豫速率比整体链的弛豫速率要快几个量级, 在此温度拉伸后的一段时间内链段的取向可能已全部弛豫, 而整个链的弛豫还没有开始, 在此状态把拉伸试样淬火到 T_g 以下, 使链的一定长度相关内旋转冻结, 做成为 GOLR 态。实验论证了 PET 聚酯 GOLR 态有些物理性质是各向异性的, 如拉伸应力-应变行为、热导率和微波介电性质。而另一些物理性质是接近各向同性的, 如广角 X-线衍射(WAXD)、光学双折射、红外二向色性、声速和超声速等。

5 主链向列液晶态的条带织物

主链向列液晶态的一个独特的性质是, 在外加很小的切力下可以形成条带织构, 在偏光显微镜(POM)下呈现暗亮相间的条带, 条带的长轴方向垂直于切力, 条带的宽度 0.5—10cm。这些条带经 WAXD 扫描电镜照相证实是液晶态高分子链平行凝聚成的曲折锯齿形排列的微纤

光学效应, 平行分子链交替地与切力方向成 $\pm\Phi$ 的夹角, Φ 可由几度到 45° , 视液晶高分子而异。条带织构并非在切力下形成, 而是在切力下的单微区向列液晶态向多微区向列液晶态转变的弛豫过程中形成的。向列液晶高分子的单微区凝聚态和多微区凝聚态具有显著不同的流变行为。除上述锯齿形具有尖锐折角的平行链微纤外, 氰乙基纤维素在二甲基甲酰胺溶液的液晶态经剪切后, 还观察到接近于正弦波形具有园折角的平行微纤的条带织构。当热致向列液晶态含有柔性间隔基的聚芳酯熔体薄层在向列液晶态升温, 使向列微区尺寸长到尺度够大时便淬火固化成固体膜, 此时在一张 POM 相片上同时看到向错和各个向列微区具有不同取向方向的条带织构。这种在液晶态固化过程中形成的条带织构取名为固化诱发的条带, 以别于剪切诱发的条件。由于分子链是垂直于条带的长轴方向, 固化诱发条带已被用来从 POM 画向错附近区域取向矢的取向场图形。

向错是指介晶基元指向矢在取向场空间的不连续性, 一个向错的拓扑强度 S 的定义是在用 POM 观察液晶高分子薄层时看到的 Schlieren 织构中消光黑刷子数目除以 4 的数值。当旋转正交的偏振片时, 黑刷子的旋转可以与正交偏振片的旋转同向(+ 向错) 或反向(- 向错)。对小分子液晶来说拓扑强度大于 $S = \pm 1$ 的向错是不易看到的。高分子向列液晶态有长得多的弛豫时间, 已经看到了高至 $S = \pm 3$ 的高拓扑强度向错, 而且这种向错相当稳定。在胆甾液晶态的乙基- 氰乙基纤维素中, 溶液薄层可以看到 $\lambda^\pm$, $\tau^\pm$ 和 $\times$ 各种向错。

6 高聚物结晶过程

分子链是否有规折叠是高聚物的结晶过程在分子水平上的一个有争议的问题。杜仲胶(天然的反式聚异戊二烯)经化学交联到各种交联度后观察其结晶, 可以找到一个临界交联点间的分子量, 小于临界分子量值时结晶被抑制。这临界分子量约为 180 个主链 C-C 键。一个交联的橡胶仍能结晶, 说明结晶时不可能是一根链从非晶态相互穿透的线团中经蛇行来到晶面生长的前沿, 而且 180 个主链键以上就能结晶, 这链长不足以进行链的折叠来使片晶增长。因此高弹态结晶不可能通过链的折叠来实现, 而是通过链段横向凝聚形成片晶而结晶。

7 链段浓度与链端浓度

在对高聚物 1 和高聚物 2 的共混体系的热力学处理中, 使我们看到了考虑两种浓度的重要性, 即链段浓度 Φ_1 和 Φ_2 , 以及链端(或链的质心)浓度 C_1 和 C_2 。其间 $C_1 N_1 = \Phi_1$, $C_2 N_2 = \Phi_2$, 式中 N_1, N_2 分别是高分子链 1 和链 2 的重复单元数(即聚合度)。此体系的单位体积自由能 $F(\Phi_1, \Phi_2, C_1, C_2)$ 的 Flory-Huggins 式是

$$F/kT = C_1 \ln(C_1 N_1) + C_2 \ln(C_2 N_2) + \chi < \Phi_1 \Phi_2 >$$

式中 χ 是相互作用参数。应用此式在忽略构象涨落下可由涨落热力学导出此两元体系的 de Gennes 散射函数。在有些情况下构象涨落可能是重要的。

8 高分子单链凝聚态研究

自 1991 年复旦大学卜海山教授成功地得到聚氧乙烯单链单晶以来, 高分子单链凝聚态便成为国内发展起来的新生研究领域。有两种途径制备高分子单链凝聚态试样: 其一用极稀溶液(其浓度 $C < C_s$), 经喷雾、液面扩展或冷冻干燥而制得, 这种方式只能得到少量的试样, 可用于电镜、电子衍射、扫描显微镜、红外光谱、DSC 等的研究; 其二是用单体的微乳液聚合法, 可以制得较大的单链纳米微球, 可用于物理性质的研究。

$M > 10^6$ 级分的用顺丁橡胶和杜仲胶极稀溶液喷雾到电镜铜网经碳膜增强的 Formvar 膜上, 在 180K 以下用电镜观察到了单链单晶, 雾滴中的顺丁橡胶高分子在电镜试样台冷却到 143K 的过程中结晶, 杜仲胶高分子在溶液挥发过程中就已结晶。电镜相片说明单链颗粒结晶后外形不规则, 厚度也不均一, 存在极薄的区域, 这些区域好似颗粒中的空洞。选区电子衍射图说明分子链是从基底膜上竖立起来而形成单晶。杜仲胶单链单晶除低熔点晶型外, 还观察到一种六方晶型的单晶。用分子动力学模拟一根打圈的聚乙烯链(聚合度 490)线团, 在 300K 时接触非晶态碳膜表面后, 该线团从各向同性变成从碳膜表面竖立起来形成许多平行取向链段的来回无规折叠的线团, 这说明了单链单晶形成时基片竖立的过程。

用极稀溶液喷雾到劈裂的云母片上单链聚苯乙烯(PS)颗粒($M = 1.6 \times 10^5$), 用针尖振动模式原子力显微镜观察, 可看到单链 PS 颗粒具有一定的形貌。这种形貌与颗粒的分子量无关, 对所用溶剂的性质极为敏感, 当使用不良溶剂时, 单链颗粒接近球形。颗粒形貌在溶剂挥发过程中不断改变, 溶剂挥发后在室温中长期储存, 虽然温度远低于 T_g , 但颗粒形貌仍有改变。当 PS 的苯溶液(良溶剂)经液氮冷冻-室温解冻循环 200 次后, 室温溶液经喷雾得到的单链颗粒外形尺寸要比冷冻前所得的约小 20%, 只有将此冷冻解-冻循环后的溶液升温到 100 °C 后再冷却至室温, 经喷雾得到的单链颗粒其外形尺寸和形貌才能回复到冷冻前的情况。此结果也说明以往的所谓深度冷冻降解的说法是错误的, 并非分子链的降解, 而是深度冷冻时高分子由于链内凝聚而使线团尺寸收缩, 这些深冷所形成的链内凝聚看来有较高的结合能, 这种链内凝聚要升到较高温度时才能解开。

由 γ - 辐照引发的微乳液聚合, 在适当条件下可以制得平均直径为 26nm、 $M = 4 \times 10^6$ 的 PS 纳米球, 球内平均有 1.3 根链。纳米球内的 PS 分子链形态可以看作是一根受限于 26nm 直径球内的无规自避行走链。从红外光谱推知, 此分子链有较高的构象温度, Monte Carlo 模拟也说明这种受限自避链有较高的构象能, 这是因为生长中的分子链达到球壁分子链折回时要取较高能量的构象。虽然这单链纳米球($2R = 26\text{nm}$)内的分子链尺寸远比相同分子量的高斯链($2R_g = 190\text{nm}$)尺寸为小, 但是这单链纳米球内分子链段的堆砌比通常的多链玻璃体要疏松些, 这是因为没有相邻分子链的穿透。一个微乳聚合的 PS 试样, 其纳米球内平均有 6 根链, 用压汞法实测的密度比通常的多链 PS 密度要小 9.5%。单链 PS 纳米球在第一次升温 DSC 曲线上的 T_g 附近出现一个放热峰, 升温到 130 °C 时停止, 用空气冷却到室温后再进行第二次升温 DSC 测定, 放热峰不再出现, 只有 T_g 转变的吸热阶跃。这现象被解释为在第一次升温中形成凝聚缠结而放热。

单链凝聚态研究的重要性在于认识单链与相互穿透的多链体系在物理性质和动力学行为上的差异, 它为我们研究高分子的凝聚态指明了前进的道路。

参考文献

- 1 R. Qian, A New Interpretation of M_c , the Critical Molar Mass for Chain Entanglement. J. Macromol. Sci.-Phys., 1999, B38 (1&2): 75—77.
- 2 R. Qian, The Concept of Cohesional Entanglement Macromol Symp., 1997, 124: 15—26.
- 3 R. Qian, Single-Chain Condensed State of Flexible-Chain Polymers In "Comprehensive Polymer Science", 2nd Supplement, Oxford: Elsevier Science Ltd., 1996, 541—556.