



“高分子物理学”中的基础理论介绍

刘海英, 刘 旸, 张大伟, 邸明伟

(东北林业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150040)

摘要:“高分子物理学”是高分子科学中重要的组成部分, 为高分子的合成工艺提供理论基础, 其中包含的基础理论部分内容抽象。本文从高分子长链结构出发, 依次介绍橡胶弹性理论、高分子溶液理论、玻璃化转变理论、聚合物黏弹性理论和聚合物材料的断裂理论五方面的主要观点; 同时分析理解高分子溶液、玻璃-橡胶转变、黏弹特性及聚合物材料断裂的相关内容, 目的是使学生掌握“高分子物理学”中关键基础理论的指导思想内涵, 系统化学习这门课程。

关键词: 高分子物理学; 基础理论; 高分子

“高分子物理学”是伴随高分子科学发展起来的学科, 研究的主要内容是高分子材料结构和性能的关系。高分子物理学为高分子的合成及工艺、性能和应用提供理论基础, 其中包含的基础理论内容抽象, 学生在初学时感觉困难。高分子材料性能的特殊性在于高分子长链结构的特殊性, 学习过程中可以高分子长链结构为逻辑起点, 分析理解高分子链的结构、高分子溶液的相关知识; 深入研究高分子在外界条件(温度、应力等)变化的情况下发生的玻璃化转变、黏弹特性及聚合物的断裂的有关内容; 在 Flory 建立的统计理论和平均场理论的基础上, 以德热纳标度律的“方法论”为突破, 认识高分子物理学中的基础理论, 对深入理解高分子物理学的基本概念、结构和运动的本质是不无裨益的。本文从橡胶弹性理论、高分子溶液理论、玻璃化转变理论、聚合物黏弹性理论和聚合物材料的断裂理论五方面介绍高分子物理学中基础理论的主要观点。

1 橡胶弹性理论

橡胶弹性理论从热力学和分子结构方面分析了橡胶熵弹特性的本质, 推导出储能函数的表达式, 由储能函数进一步得出理想橡胶材料的应力-应变关系, 通过实验验证橡胶统计力学理论。上述经典的弹性分子理论是从高斯链网和仿射变形等假设出发, 推导出橡胶弹性自由能的表达式, 在解释橡胶小形变行为时能够较好的符合实验事实; 在中等形变时, 理论值高于实验值; 在大形变时, 理论值则低于实验值, 由此提出各种方法进行修正。这种橡胶弹性分子理论应用于炭黑填充橡胶、天然橡胶、聚氨酯弹性体、互穿网络聚合物等体系时, 将有关参数和网络模型进行修正。弹性分子理论在研究弹性体极限力学性能、应力松弛和老化性能时, 取得较好的结果^[1]。

橡胶弹性分子理论的结果适用于小形变, 仅包含一个储能函数的简单结果, 但进一步引入结构参数在理论上是困难的。目前, 唯象理论可通过修改储能函数的形式说明实验结果, 属于宏观现象的描述。典型的唯象理论形式如 Mooney-Rivlin 理论和 Ogden 理论。唯象理论基于橡胶弹性本源是高分子链的熵弹性, 根据橡胶材料的不可压缩性和交联橡胶在形变前各向同性的性质, 得出储能函数的数学表达式 σ

10.14028/j.cnki.1003-3726.2016.08.012

收稿: 2015-10-27; 修回: 2016-04-13;

基金项目: 黑龙江省高教学会 2014 年高等教育科学研究课题(14Q022); 东北林业大学 2015 年度重点课程建设项目;

作者简介: 刘海英(1975—), 女, 副教授, 博士, 主要从事高分子科学方面的教学和研究工作, 研究方向为聚合物乳液及应用。E-mail: haiyinglucky@sina.com.

$= 2\left(C_1 + \frac{C_2}{\lambda}\right)(\lambda - \lambda^{-2})$, 即 Mooney 方程。当 C_2 为零时, 适合单轴拉伸。R. S. Rivlin 从数学角度出发, 讨论应变储能函数可采取的最一般的形式, 适用于单轴和双轴拉伸。何平笙等详细介绍并推导了橡胶弹性大形变时的唯象理论, 在橡胶大形变时, 唯象理论的门尼函数比统计理论更能反映客观实际^[2]。

研究橡胶弹性理论的目的在于了解聚合物的各项宏观性能与微观网络结构之间的关系, 对预测和定量计算聚合物材料的性质、选材和分子设计, 具有重要的理论价值和实际意义。Flory 提出的非晶高聚物无规线团模型的重要依据是橡胶高弹性的统计理论^[3]。

2 高分子溶液热力学性质理论

高分子稀溶液理论主要包括平均场理论和稀溶液理论。针对高分子溶液的混合熵偏离理想溶液的事实, 弗洛里-哈金斯(Flory-Huggins)首先从似晶格模型出发, 用统计热力学理论推导了高分子溶液的混合熵、混合热和混合自由能的表达式, 建立“平均场理论”。“平均场理论”的不足之处在于未考虑高分子链段之间、溶剂之间以及链段与溶剂之间的相互作用不同会破坏混合过程中链构象的随机性, 导致溶液熵值减小, 使计算结果偏高; 高分子在解取向中, 分子之间相互牵连, 许多构象不能实现, 使计算结果偏低。另外, 高分子链段均匀分布只是在浓溶液中比较合理, 在稀溶液中的分布是不均匀的, 存在“排斥体积”。后来, Flory-Krigbaum 在 1945 年提出“排斥体积理论”, 即 Flory-Krigbaum 稀溶液理论。在良溶剂中, 高分子链扩张, 高分子链的许多构象不能实现。除了由于相互作用不等引起的溶液性质的非理想部分外, 还有构象数减少引起的溶液性质的非理想部分, 所以溶液的超额化学位由热和熵引起, 由此引入热参数和熵参数。混合热和混合熵的比值具有温度的量纲, 称为 Flory 温度, 即 θ 温度, 此时溶液处于 θ 状态, θ 状态下分子链的净排除体积 $u=0$, 分子链自由伸展。真实分子链在 θ 溶液中处于蜷缩状态, θ 溶剂归属于不良溶剂^[4]。

Flory-Huggins 平均场理论和 Flory-Krigbaum 稀溶液理论都有缺点, 两者未考虑高聚物与溶剂混合时体积变化, 实际混合过程体积变化是负值; 但 Flory-Huggins 模型由于其形式简单而被广泛采用^[5]。后来, Prigogine-Flory 和 Eichinger 利用液体的状态方程推导出混合时体积的变化、混合热和相互作用参数与浓度的关系。另外, P. G. de Gennes 等将统计物理中的“标度概念”引入高分子溶液中, 用自洽场和重整化群等近代数学方法和数学工具处理高分子溶液理论, 该理论适用于从稀溶液到浓溶液的整个范围, 是高分子物理学理论上的重大突破。

近年来, 对于高分子溶液在高分子的稀溶液、 θ 溶液、亚浓溶液等方面做一些工作, 例如: 在稀溶液中讨论高分子溶液性质偏离理想溶液的原因、 θ 状态的产生来源、正确理解相互作用参数、热参数和熵参数之间的关系、有关高分子链的实际尺寸、稀溶液理论中微体积元内的溶剂化学位; 利用一种新的实验数据处理方法, 计算高分子溶液体系混合自由能^[6~8]。

3 玻璃化转变理论

玻璃化转变理论, 1945 年 Boyer 和 Spencer 提出第一个转变理论——等黏理论, 这一理论适用于小分子玻璃, 在大分子中不适用, 广泛为人接受的是 1950~1955 年成形的自由体积理论。两种理论具有相通之处, 可由 Doolitt 公式相联系: $\eta = A \exp\left(\frac{B}{f}\right)$, 等黏理论无法解释分子量不同的同系物而 T_g 相同的现象, 而自由体积理论认为 T_g 处是等自由体积分数状态, 弥补等黏理论的缺陷。自由体积理论的不足之处在于忽略了分子链刚性对自由体积的不同要求, 实际高分子在 T_g 处的自由体积分数不一定是 0.025。

玻璃化转变并非热力学相变, 转变时体系始终处于非平衡态, 具有明显的动力学特征。动力学理论认为玻璃化转变是一松弛过程, 降温过程中构象重排的松弛时间适应不了降温速度时, 运动被冻结而呈现玻璃化转变。动力学理论的另一面是位垒理论, 认为大分子构象重排时涉及主链上单键的旋转, 键

在旋转时存在位垒,当温度在 T_g 以上时,分子运动有足够的能量去克服位垒,达到平衡,当温度降低时,分子热运动的能量不足以克服位垒,发生分子运动冻结。许多实验支持了动力学观点,可解释有关的事实。动力学理论和自由体积理论是一致的,后者是因,前者是果。正是由于自由体积的分数降到一个下限,使链段运动出现延迟^[9,2]。

沿着动力学理论的思路,如果降温无限慢或者观察时间无限长, T_g 有可能降到绝对零度。欲使体系达到热力学平衡,需要无限缓慢的变温速率和无限长的时间。1958 年 Gibbs 和 Dimarzio 提出玻璃化转变的热力学理论,承认观察时间越长 T_g 越低;当观察时间足够长时, T_g 到达一平衡温度 T_2 时,在此温度之下高分子的平衡构象熵变为零,分子链不可能改变构象。 T_2 是真正热力学相转变温度。尽管人们无法用实验证明 T_2 的存在,但是 T_2 和 T_g 是彼此相关的。热力学理论是对动力学理论的重要补充,即观察时间无限长时 T_g 应降到某个极限值而非绝对零度。

综上所述,在玻璃化转变的三个理论中,自由体积理论引入自由体积的概念,建立 T_g 上下膨胀系数间的关系,成功将分子的黏弹性运动与时间及温度变量关联起来,不能清楚定义真实的分子运动。动力学理论确定了时间尺度对 T_g 观察值的影响,但不能预言无穷长时间的 T_g 。热力学理论引入无穷长时间尺度上的平衡及真正二级转变的概念,但不能清楚定义热力学二级相转变温度^[11]。胡文兵^[12] 从聚合物在低温区存在真正意义的相转变、半柔顺高分子溶液格子理论、Gibbs-DiMarzio 统计热力学理论等方面,详细讨论玻璃化转变热力学理论。现在人们普遍接受玻璃化转变的本质是一个动力学过程的观点,但热力学理论把微观的分子能量参数与玻璃化转变温度联系了起来,为我们寻找彼此之间的半定量经验关系提供了理论指导。对于聚合物的玻璃化转变,目前有一些新认识,例如:100% 结晶的高聚物宏观单晶体不存在玻璃化转变、高分子单链在非晶态时有玻璃化转变、聚合物解缠结时玻璃化温度降低等^[10]。

4 聚合物材料黏弹性理论

作为黏弹性材料的聚合物,其力学性能受到力、形变、温度和时间 4 个因素的影响。通过对黏弹性的研究,为聚合物的加工和应用提供力学方面的理论依据,获得分子结构和分子运动的信息。聚合物材料黏弹性的分子理论是从高分子结构特点出发,研究聚合物的力学松弛过程,提出合理的分子模型,应用分子的微观物理量,通过统计力学方法,推导出聚合物的松弛时间分布、溶液和本体的复数粘度、模量、柔量等宏观粘弹性的表达式。其中主要有 RBZ 理论和正在发展中的“蛇形”理论。

RBZ 理论采用的高分子模型为无规线团状的珠-簧模型(Rouse-Zimm 模型),该模型中,每个弹簧单元运动时受到的粘滞力集中在刚性小球上,该模型适用于稀溶液和半稀溶液,用于推导其流变学本构方程和预测高分子稀溶液动力学性质和热力学性质。如果把一个高分子链周围的其他高分子链看作为连续质,该理论可直接推广到本体聚合物,导出公式能描述橡胶态到黏流态的转变,给出微观松弛时间的具体物理意义^[11]。珠-簧模型虽然能较好地说明高分子稀溶液在低剪切速率下的流变性和线性粘弹性行为,建立松弛时间与结构之间的关联,但对于溶液的非线性黏弹性,却不能加以说明。

后来 De Gennes、Edwards 等发展了另一种分子模型理论——蛇形理论,当松弛发生时,分子链必定象蛇的运动通过蛇管,蛇尾已经滑过的地方,蛇管自然消失。蛇形理论可计算出如下松弛时间:脉动松弛时间、Rouse 松弛时间、爬行松弛时间等。按照爬行模型的物理图像建立起的流变本构关系可以很好的说明高分子浓厚体系,特别是高分子熔体的非线性流变性。“蛇形理论”计算复杂,De Gennes 发展了一个将宏观物性与微观分子性质联系起来的“标度定律”,得出松弛时间及其他参数与实际情况更为接近。而蛇形理论提出三个关键概念:缠结线型高分子的蛇行;由于邻近链的运动引起限制点的释放;缠结支化高分子支臂的回缩,对高分子动力学产生了深远的影响^[12]。

5 聚合物材料的断裂理论

当材料所受到的外力超过其承受能力时,材料破坏,发生断裂。聚合物材料的破坏是高分子主链和

化学键断裂或是高分子链间相互作用力的破坏。聚合物材料的断裂理论主要有格里菲思 Griffith 线弹性断裂理论、非线性断裂理论和分子理论。

Griffith 从能量平衡的观点研究了断裂过程,Griffith 线弹性断裂理论认为:断裂产生新的表面所需的表面能是由材料内部弹性储能的减少来补偿。裂缝附近集中了大量弹性储能,致使材料在裂缝处先行断裂,导出能量判据方程,广泛为脆性聚合物的实验所证实。

对于弹性体的撕裂为非线性断裂过程,可采用广义的格里菲思判据,主要工作是:1974 年,Andrews 引入表面功参数物理量,描述聚合物断裂期间产生单位表面积所需的能量。在非线性断裂理论中,包含塑性变形和黏弹变形,为聚合物的断裂理论奠定基础。Andrews 将普适断裂力学理论应用于丁苯橡胶、乙丙橡胶、增塑聚氯乙烯和低密度聚乙烯四种聚合物中,理论和实验值接近。该理论引入与化学键断裂相关的参数,可估算断裂原子间结合能,特别是应用于黏接时,可估算黏接界面中原子间结合情况^[13]。

Griffith 理论本质是一个热力学理论,只考虑了为断裂形成新表面所需要的能量与材料内部弹性储能之间的关系,未考虑聚合物材料断裂的时间因素。茹柯夫 Жирков 的断裂分子理论考虑了结构因素,认为材料的断裂也是一个松弛过程,宏观断裂是微观化学键断裂的热活化过程,即当原子的热运动的无规热涨落能量超过束缚原子间的势垒时,会使化学键离解,从而发生断裂。1966 年 Zhurkov 等以断裂过程的时间和温度的依赖性为出发点,研究在不同温度下测量聚合物的承载寿命随拉伸应力的变化,指出承载寿命和拉伸应力和绝对温度的关系可用 Eyring 型方程表示,正确性已为实验所证实^[14]。

以上是对橡胶弹性理论、高分子溶液理论、玻璃化转变理论、聚合物材料黏弹性理论和聚合物材料的断裂理论,从微观的分子水平通过建立模型解释过渡到宏观的性能,得出相应的结论。回顾高分子物理学科的发展史,它是一门年轻的学科,从上世纪 30 年代开始,高分子物理发展了高分子链的统计理论和统计物理理论,以物理化学家库恩(W. Kuhn)和弗洛里(P. J. Flory)的工作为代表。70 年代开始出现了固体物理理论,以理论物理学家德热纳(P. G. deGennes)和爱德华兹(S. F. Edwards)的工作为代表,在统计物理中发展起来的临界现象相变理论引入高分子物理,开拓了高分子溶液的标度理论和重整化群技术^[15]。高分子物理学中的基础理论部分,一是由 Flory 建立的占统治地位几十年的统计理论和平均场方法,二是物理学家 P. G. de Gennes 采用一种崭新的简单理论和方法深刻描述长链大分子所表现的普适性的统计规律和物理性质的标度理论,是现代物理学的一大进步。Flory 研究工作的特点是理论与实验高度的结合,利用丰富的想象力,得出清晰地物理图像和直观模型,导出完美简洁的数学公式,集中精力研究基础理论,选择高分子物理中关键问题加以突破,推动学科发展,被誉为富于想象的化学家、手法纯熟的数学家、深刻的思想家。德热纳特别推崇科学的艺术性,提倡灵活、实用、简洁的风格,能够把许多东西恰当地纳入不同文化范畴,被誉为“当代的牛顿”。相信高分子物理学的魅力会吸引更多学者的研究范畴,成为学生学习的有用工具和颇感兴趣的课程。鉴于对理论知识背景的理解需要一定的深度,作者只是在理论部分作基础介绍,望同行和先辈指正。

参考文献:

- [1] 沈一丁. 高分子材料科学与工程,1989(4):1~7.
- [2] 何平笙. 新编高聚物的结构和性能. 北京:科学出版社,2013:p231.
- [3] 何平笙,朱平平,杨海洋. 高分子通报,2009,12:68~71.
- [4] 吴其晔,张萍,杨文君,林润雄. 北京:高等教育出版社,2011:p289.
- [5] 吴雄武,时昀. 南京化工学院学报,1992,14(2):73~78.
- [6] 刘国栋. 高分子材料科学与工程,2010,26(8):172~174.
- [7] 邵自强, Yu M Lotmentsev. 高分子料科学与工程,2001,17(3):21~23.
- [8] 童真,宁平. 大学化学,2005,20(5):11~13.
- [9] 成都科技大学“高分子物理”编写组. 高分子物理. 成都:成都科技大学出版社,1990:p134.
- [10] 何平笙,朱平平,杨海洋. 化学通报,2006,2:154~157.

- [11] 华幼卿,金日光. 高分子物理学. 北京:化学工业出版社, 2013:p208.
- [12] P. G. 德热纳著,吴大诚,刘杰,朱普新等译. 高分子物理学的标度概念. 北京:高等教育出版社,2013:序言.
- [13] 朱平平,何平笙,杨海洋. 高分子物理重点难点释疑. 合肥:中国科学技术大学出版社,2011:P217.
- [14] 何曼君,张红东,陈维孝. 高分子物理. 上海:复旦大学出版社, 2007:223~230.
- [15] 黄昀. 功能高分子学报,1988,11:80~85.

The Fundamental Theory in *Polymer Physics*

LIU Hai-ying, LIU Yang, ZHANG Da-wei, DI Ming-wei

(Material Science and Engineering School, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

Abstract: “*Polymer physics*” is the important discipline in polymer science, which provides a theoretical basis for the synthesis of polymers. The basic theories in “*Polymer physics*” are abstract. In this paper, the main viewpoints of the rubber elasticity theory, polymer solution theory, glass transition theory, polymer viscoelastic theory and polymer fracture theory were introduced, respectively. In addition, to enable students to better understand the key basic theory of polymer physics, the polymer solution, glass-rubber transition, viscoelastic properties and ultimate mechanical behavior were systematically analyzed.

Key words: *Polymer physics*; Fundamental theory; Polymer