

亚稳态的相尺寸对部分结晶聚合物结构与形态的影响

Stephen Z·D Cheng, Lei Zhu, Christopher Y·Li

(Akron 大学, Maurice Morton 高分子研究所和高分子科学系)

提要 在经典概念中,亚稳态相应于一个局部的自由能极小值,它最终会通过一个活化过程弛豫到稳定的平衡态,一个整体上的自由能极小值。这一过程不同于非稳态的无位垒弛豫,后者是自发进行的。作为一个亚稳态,它的寿命应长于测量的时间尺度。这在实际上取决于实验设备和测量者的耐性。在亚稳态的经典概念中假设体系都是足够大的,因此不须考虑相尺寸或其它动力学效应对体系的影响。一般来说,与小分子相比,高分子进入亚稳态要容易得多。具有多重微结构层次的聚合物体系可因小的相尺寸、组成、外场或其它因素而呈现亚稳态。本文将着重于亚稳态的概念和具有两个有序结构时聚合物相转变过程中亚稳态观测,这些结构间的相稳定性关系是通过相尺寸,也就是片晶厚度来讨论的。有关亚稳态和亚稳性的概念不只对科学地理解高分子凝聚态物理是重要的,在材料的发展和应用中也是十分有用的。

引言:经典的亚稳态的概念

在有关相和相转变的讨论中,有两个重要的而又不同的概念:平衡和稳定。图 1 给出的是在经典力学中展示这两概念差别的图例。在经典力学中,简略地说,当一个体系所受外力之和为零时,该体系就达到了一个平衡态。而体系的稳定性则说明该体系对外界扰动会有怎样的响应。若体系能抑制,从而消除所受的扰动,它就是稳定的。反之,若体系会助长和增大外界所施加的扰动,它就是非稳的。因而,图 1(a) 是一个非稳的平衡态,图 1(b) 是一个稳定的平衡态,而图 1(c) 则是一个随意的平衡态。

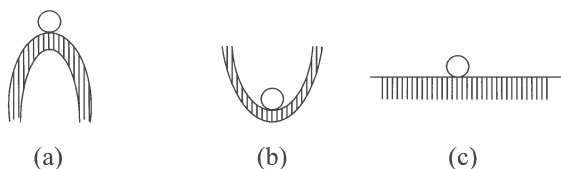


图 1 经典力学中平衡和稳定的示意图

a 非稳的平衡; b 稳定的平衡; c 随意的平衡^[8]

为了把上面的概念转换到热力学中去,我们以体系的自由能(F)对它的序参量(ϕ)作图,它们分别相应于图 1 中体系的高度和位置。一个热力学平衡的相态应满足条件 $dF/d\phi=0$, 而一个稳定的平衡相则还应满足 $d^2F/d\phi^2>0$ 。 $d^2F/d\phi^2=0$ 是热力学稳定性的极限,这时上述的稳定性准则不适用了。为了在这极限情况保持稳定性,体系还必须满足 $d^3F/d\phi^3=0$ 和 $d^4F/d\phi^4>0$ 。因此,广义来说,一个相的稳定性判据可表述为:体系的非零最低偶数阶导数应取正值和其它与之相比更低阶导数均为零^[1,2]。

亚稳态是一个具有科学意义和实用性的重要概念。对一个单一组分体系而言,亚稳态是一种可以存在的状态,虽然与最终的平衡态相比它在热力学上是较不稳定的。亚稳态是对无限小的涨落稳定的状态,但它不像一般的平衡态那样处于大尺度上的 F 极小值^[2,3]。值得一提的是上世纪末 Ostward 在他建立的“阶段法则”(stage rule)^[4]中清楚地反映了这种思想。根据这一法则,由一个稳定态到另一个稳定态的转变是通过一些亚稳态来进行的。不论它们何时出现,总是朝向更加稳定的阶段演化。但这一法则并不能说明为什么要发生这种趋向。

理论上说,在 $F-\phi$ 作图中,亚稳态时有 $dF/d\phi=0$ 和 $d^2F/d\phi^2>0$ 。在这一点上亚稳态和最终的平衡态是一样的。不难推测在运用热力学准则去判断一个体系的稳定性和亚稳性以及描述它的相行为和相转变时, $F(\phi)$ 是我们需要的最关键的函数。为了得到一个 $F(\phi)$ 的解析表达式,需要应用平均场理论,场论和重整化群等理论。这样的工作只在特定的假设和极为简化的条件下才是可行的。

虽然亚稳态将最终弛豫到稳定的平衡态,但这一弛豫过程将多长是一个动力学问题。为了能在实验中观察到

一个亚稳态,它的寿命 τ (lifetime) 必须长于观察的时间尺度 τ_{obs} ,与此同时,一个特定的可测量性能的分子弛豫时间 τ_{rel} 也应小于观察的时间尺度,即 $\tau > \tau_{\text{obs}} > \tau_{\text{rel}}$ 。亚稳态的弛豫可通过两类过程来进行,即成核和失稳分相 (spinodal decomposition)。按定义,亚稳态向稳定平衡态的弛豫要求亚稳态克服一个 F 位垒。经典的成核理论认为这一位垒是不会消失的,因此不能存在非稳态。这一活化位垒的高度依赖于体系落入亚稳态的深度 (过冷度, ΔT)。克服这一位垒的过程叫做成核。形成达到临界尺寸的核的动力学速率则完全依赖于 F 位垒的高度和原子或分子热涨落的大小。在成核过程中涨落是局域化的,但有很大的振幅。和经典的成核理论相反,由非稳态向平衡态的弛豫 (失稳分相) 是自发的,不存在能量位垒。这时平衡相的生长特点是大尺度范围内的涨落,而涨落幅度很小^[2,3]。

亚稳态的一个例子是在相图上稳定单相极限线 (binodal line) 和亚稳单相极限线 (spinodal line) 之间的气相凝聚或液相的气化。在这个区域内,可以是一个过热的亚稳液相或是一个过冷的亚稳气相。图 2 是在临界点附近压力 (P) 和体积 (V) 间关系的示意图。在临界温度和压力以下稳定单相极限线代表的是一级相转变,这时两相共存 ($dF/d\phi = 0$),而在亚稳单相极限线处则满足热力学稳定性极限的条件 ($d^2F/d\phi^2 = 0$),这样就要看不等式 $d^2F/d\phi^2 > 0$ 的情况,这一条件只有在临界点时得到满足,而亚稳单相极限线的其它各点上都不成立。因此临界点是稳定性的稳定极限,而亚稳单相极限线上其它点处均是稳定性的非稳定极限。这两个亚稳态 (过热液体和过冷气体) 都在亚稳单相极限线处终止,这表明亚稳单相极限线是亚稳性的极限。

另一个亚稳态的例子发生在晶体-液体间一级相转变温度附近。这时可以有一个处于转变温度以上的过热的亚稳晶相或一个处于转变温度以下的过冷的亚稳液相。这可以用在一级相转变温度附近的

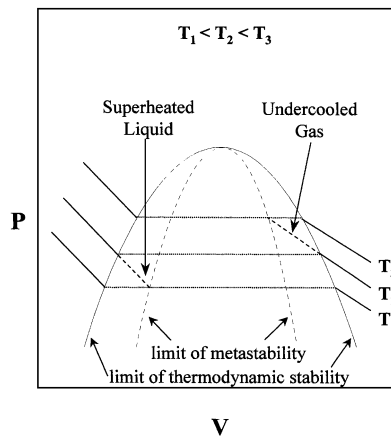


图 2 临界点附近的压力和体积的关系图^[7,8]

F 对温度 (T) 作图来表示。这实际上是一个三维 F - T - P 相图在恒压时的截面图 (图 3a), 图 3b 给出的则是恒温时的截面图, 即 F - P 示图。平衡转变温度就是相界线的一个交点。在晶-液转变的相图上不存在临界点, 因此转变时有一个对称性的突变。

相界线无限伸展或与其它相相遇, 这一行为和上面提到的液-气相转变不同, 因为气液两相有相同的对称性。图 3a 和 3b 的主要不确定性就是代表亚稳态的曲线应在哪里终止? 哪里是亚稳性的极限。和液-气相转变不一样, 这里没有亚稳单相极限线。这意味着这个体系不存在非稳态, 结晶成核的位垒永不为零。因为没有自发弛豫, 我们对晶-液转变时亚稳性极限的独特性质知道很少。对不同晶相之间的转变情况是类似的。这时应该意识到, 除非是在 F 曲线的交点处, 否则, 除了一个晶相外其它可能的晶相都是亚稳的。

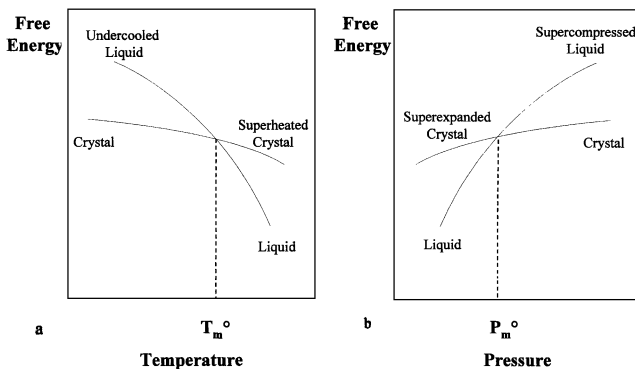


图 3 一级相变附近的 (a) 等压下的自由能-温度图和 (b) 等温下的自由能-压力图^[7,8]

亚稳性的绝对极限是由热力学决定的, 然而在许多相转变中, 动力学是亚稳性极限实际上的决定性因素。Ostwald 的阶段法则说不清亚稳态存在的微观本质。人们会问为什么原子 (或分子) 会落入一个局部的 F 极小坑中去。一般的解释是, 由于有限的涨落振幅, 原子或分子会有较大的几率去选择一条只有较低 F 位垒的小路, 而不考虑跃过这一位垒后它们所处的状态有多大的稳定性。换句话说, 这些原子或分子是“瞎子”, 他们没法预见 F 位垒背后的热力学结局。这样, 一个宏观的亚稳态就形成了。当足够多的原子或分子处于这种局部的 F 极小中的状态能在适合实验测量的时间和尺寸范围内存在时, 这个亚稳态就可以被检测到。这样, 可以唯象地说, 亚稳态虽在热力学上不如最终的平衡态稳定, 但由于它的快捷的动力学通道 (较低的 F 位垒), 亚稳态在相转变过程中是可以存在的。

1 聚合物亚稳态的尺寸效应

经典概念认为热力学相态是有无限尺寸的。但在聚合物和其它物质中也有一大类亚稳态,它们的亚稳性是由它们的微小相尺寸决定的。这当然需要规定在三维空间中一个亚稳相的尺寸量级。因此,区别一个相区是三维小,二维小还是一维小的相区是重要的。有限的相尺寸可由许多不同的原因引起。这些原因可以是物质量有限,几何限制,分子的活动性和相生成动力学等等。这些亚稳态的热力学特性和经典亚稳态的是一样的。它们也是处于局部的 F 极小处,并且有随时间而变化的趋势。变化可以是相转变或是弛豫过程,或快或慢,依赖于可以利用的热力学和动力学通道的情况。

在聚合物相转变的实验观察中复杂的相行为是经常遇到的。这是因为在许多情况下两种亚稳态可以相互联接的。一个很重要的但还未被充分认识到的例子是聚合物溶液或共混物中的液-液相分离。这些体系往往不能象油和水的分相共混物那样,达到一个最终的稳定的平衡态,而是给出许多形式的相态,它们是通过成核过程或失稳分相而得到的。假若相分离的聚合物的共混物总是很快地达到它们的稳定的平衡态。则亚稳态的相形态就不会出现,这一研究领域也就不会象今天这样引人关注。若共混物中的一组分在分相后是可结晶的,则在最初的液相分离时形成的形态中还会有附加的结晶形态。为了保持液-液相分离形成的形态,通过玻璃化过程来冻结形态是必要的。这样,在玻璃化以后的结晶都是在一个几何上受限的空间进行的。这将形成一类结晶和相形态,具有相应的亚稳性。

对均聚物的晶态来说,一个具有伸直链晶体的完全结晶体系是它的稳定平衡态。但这个状态从未达到过。在现实中结晶聚合物在本质上都是部分结晶的。它们的结晶度永远小于 100%。这是由许多因素造成的,反映了大分子的长链本质和多层次弛豫特性。需要指出的是这些部分结晶的聚合物的非晶部分包含了由局部的完全的无定形微区到晶体的表面区的许多不同的情形,包括可称为应变无定形和硬无定形等中间状态。

2 部分结晶聚合物结构和形态的尺寸效应

由于聚合物中亚稳态区在尺寸上的不同等级很难提出一个定量的式子来描述它们。但是一个确定的结构特性,折叠链片晶,可用来精确地显示亚稳态尺寸依赖性的概念。这不只对结晶高分子是重要的,也有助于认识物质相行为的普遍性以给出亚稳性的尺寸效应的一般规律。形态亚稳态的概念基于这样的事实,即柔性链聚合物中的基本晶体习性是折叠链片晶。片晶的厚度(l)一般在(10~50) nm 范围。它们的热力学稳定性用晶体的熔点表示。这可近似地用 Gibbs-Thomson 关系式^[5]来表示。在用于高分子晶体时,采用其 Hoffman-Weeks^[6]形式,表示为:

$$T_m = T_m^0 (1 - 2\sigma/l\Delta H) \quad (1)$$

式中 T_m 是厚度 l 的晶体的熔点, T_m^0 是晶体的平衡熔点(相应于 $l \rightarrow \infty$), ΔH 是晶体的熔融热焓, σ 是片晶的折叠面自由能,这里假定了片晶侧向表面对晶体稳定性的影响是可以忽略的。几乎所有的具有片晶习性的部分结晶聚合物都很好地遵循式(1)。其形式如图 4 所示。在考虑侧向表面能的条件下也可以导出类似的公式。

式(1)给出的片晶厚度和 ΔT 之间的一一对应关系是动力学考虑的结果。经典的成核理论认为在一个特定的 ΔT 下只有一个与核的尺寸相应的成核位垒。这可形象地表示为将体系放在 F 的双曲抛物面的底部。这曲面给出了决定晶体生长的最低的 F 位垒,它对应于一定的晶体厚度。由于这个原因,在初始成核后聚合物片晶在厚度方向几乎是不再增长的。因此晶体的厚度可看作是一种独特的亚稳结构,相应于形态学的多晶型物;

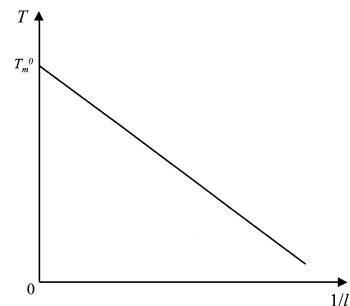


图 4 由式(1)所给出的 T_m 和片晶厚度倒数之间的关系图,将直线外推到片晶厚度倒数为零时,可得到 T_m^0 值

这样,由片晶厚度引起的形态学亚稳性可认为是亚稳性等级中的第二层次,而经典的多晶型则是其第一层次。

3 经典的和形态学的亚稳性之间的关系

在聚合物的实际研究中,我们知道具有较高结构对称性的线型柔性高分子[例如聚乙烯(PE),聚甲醛,全同和

间同聚苯乙烯等]通常可由熔体和溶液中生成片晶。许多聚合物显示多晶型性,有多个晶型。这些多晶相属于经典的亚稳态,或属于亚稳性等级中的第一层次。它们可用具有不同对称性的晶格来描述。如前所述,多晶相中除一个以外都各自对应于一个在一定 T 、 P 条件下的亚稳态。每一种多晶相,由于它的生长动力学的影响,又可随 ΔT 的变化显示出不同片晶厚度。这样,我们现在就可用两类亚稳态,一类是与晶格相联系的(经典的亚稳态),另一类则是与有限的晶体厚度相关连的(形态学亚稳态),它们两者之间又是相互有联系的^[7,8]。

建立这两类亚稳态之间的关系会有重要的结果,由式(1)可知,若由参量的 α 和 ΔH 的数值不同而各多晶型物有不同的尺寸依赖性,则每一个多晶型物将有自己的 T_m - $1/l$ 线性关系,它的截距是 T_m^0 ,而斜率是 $T_m^0(\alpha/\Delta H)$ 。假定有两个多晶相,在无限尺寸时一个是稳定的,另一个是亚稳的, $(T_m^0)_{st} > (T_m^0)_{meta}$ 和 $(\alpha/\Delta H)_{meta} < (\alpha/\Delta H)_{st}$ 成立,那么这两条线可以相交。当晶体尺寸变小时,有一个临界尺寸,小于它时,将有 $(T_m)_{meta} > (T_m)_{st}$ 。这样就可以实现一个稳定性随尺寸的反转,如图5所示。这在概念上是重要的。因为它表明了当一个亚稳态具有的尺寸足够小时,它会成为稳定态,而与之相反,一个通常的稳定态,当它的尺寸足够小时,会反转成为亚稳态。这种由相尺寸引起稳定性反转的可能性也将对聚合物的结晶带来重要影响^[9~11]。

进一步考虑这些多晶相的生长动力学。显然临界核给出的是实现晶体(或相)生长的最小尺寸,而这一最小尺寸相应的较低 F 位垒又意味着更快的生长速率。若相的稳定性随尺寸发生反转,则亚稳相(按无限尺寸时行为而论,它在足够小的临界核尺寸时是更稳定的相)可以生长很快。于是,因为亚稳相在它小尺寸的时候反转成稳定的相,这个亚稳相可以优先生长而成为相形成过程中动力学的决定因素。进一步的讨论将涉及:这样的—个晶相在它的尺寸持续增大的整个过程中是否还保持原有的晶体结构。这完全依赖于亚稳相中分子的可运动性。若分子的运动是非常受限制的。该相将一直保持它的亚稳结构。然而,若分子的可运动性足够高,则该相就可转变到它的最终的稳定态,显示出另一种结晶结构,并消除掉一切短暂的初始相的痕迹。

许多著名的多晶型高分子例子之一是聚乙烯,它可以形成正交晶系(orth.)和六方晶系(hex.)的结晶结构(在以下的讨论中我们略去了它在力学作用下可能的三斜晶系结构)。orth.相出现在 T 和 P 较低的情况,而 hex.相则在高 P 的实验中被发现^[12]。图6^[12]给出了 PE 的 T - P 相图。结构分析表明这两个晶型不只在对称性和原子位置上有所差别,它们在分子可运动性上也是不同的。在 orth. 结构中分子链处于一种晶体格局中(稳定态),而 hex. 结构是一个亚稳相,在分子链方向上分子有很高的可运动性(亚稳态)。在前一种情况时,晶体在保持由 ΔT 决定的固定厚度的条件下只向侧向生长,而在后一种情况时,亚稳相在厚度方向也能生长。这种“增厚生”只在受到其它结构的阻截或物质耗尽时才会终止^[15]。

这使得 hex. 相非常令人感兴趣,因为在很高的压力下结晶时可以得到伸直链结晶的特征形态^[13,14]。随后也发现 hex. 相也可以在图6所示的三相点(T_Q)以下开始生长^[15,16]。这里是 orth. 相的区域,得到的 hex. 相是亚稳的。

高压下的广角 X 射线衍射(WAXD)实验^[17]表明在稍低于三相点的条件下结晶时,经常会形成亚稳的 hex. 相。它同时在侧向和厚度方向生长,直到发生 hex. $\rightarrow$ orth. 的转变。这是一个导致最终的稳定相的固相转变(图6)。在高压下转变时的偏光显微镜观察发现,当晶体的侧向生长明显减慢时,晶体在厚度方向的增长停止了^[15]。这些结果表

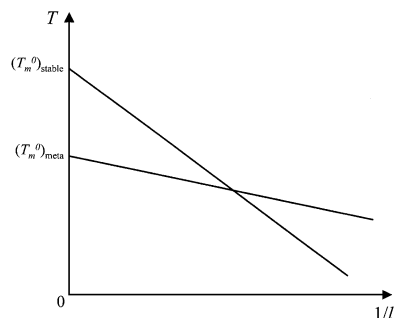


图5 两个相均遵守式(1)规律的一种示意图,在图示范围内,不等式 $(T_m^0)_{stable} > (T_m^0)_{meta}$ 和 $(\alpha/\Delta H)_{meta} < (\alpha/\Delta H)_{stable}$ 成立,两线相交。因此到晶体尺寸变小时,有一个临界尺寸,小于它时应有 $(T_m)_{meta} > (T_m)_{stable}$,这样就有一个随尺寸变化的稳定性反转^[7~11]

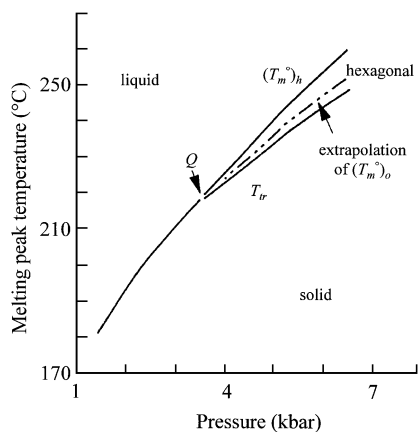


图6 表明 PE 相关系的压力-温度图,可看到一个高压下的 hex. 相^[12]

明, orth. 相在无限尺寸时是一个最终的稳定的相态, 与其相比, hex. 相在无限尺寸时是一个亚稳相, 但在初始的、相尺寸很小的情况下可比前者有更高的稳定性。它也以较高的速率生长, 这也导致了它在小尺寸时的较高的稳定性。这当然能说明 Ostwald 的阶段法则和重要的相稳定性反转效应。尤其是, 增厚生长成为一个稳定性的控制因素, 它决定了稳定性的反转并导致 hex. $\rightarrow$ orth. 的转变^[18,19]。这一过程被描绘在图 7 中。这一现象和预期的 hex. 相中分子链的高运动可能性是完全一致的。后者反过来会引起或促进片晶以分子链的重新折叠而增厚, 这种重新折叠被设想是通过滑移扩散而实现的^[18,19]。

在将式 (1) 用于两个多晶相时另一个可能的相反的相关性是亚稳相和稳定相在它们的全部尺寸范围内都不发生稳定性的反转。这种情况可用图 8 来表示。这时尺寸对相的亚稳性的影响仍可在一些实验例子中清楚地看到, 当用式 (1) 来讨论如图 8 所示的相关性时, 可在任何尺寸时, $(T_m^0)_{st} > (T_m^0)_{meta}$ 和 $(\Delta H)_{meta} \approx (\Delta H)_{st}$ 。相线或多或少是平行的, 不发生交叉, 也即不论晶体的尺寸大还是小, $(T_m)_{meta}$ 总是低于 $(T_m)_{st}$ 。

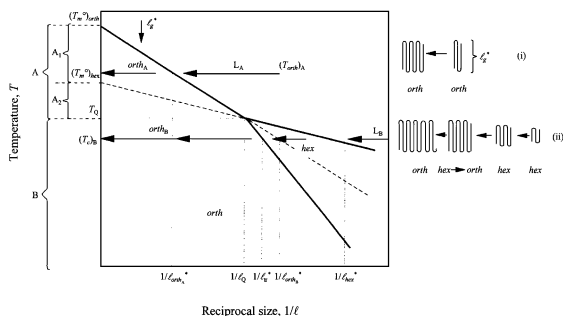


图 7 PE 片晶增厚过程中相稳定性反转的示意图, 当片晶很薄时 hex. 相比 orth. 相更稳定, 由于退火, 片晶厚度超过稳定性界限, 相稳定性就发生反转

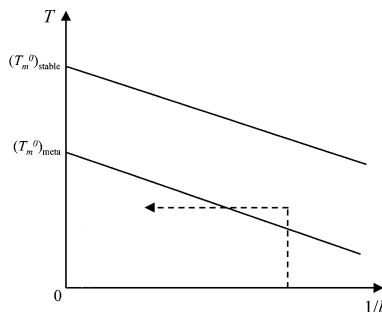


图 8 两个相均遵守式 (1) 的一种示意图, 在图示范围内 $(T_m^0)_{stable} > (T_m^0)_{meta}$ 和 $(\Delta H)_{meta} \approx (\Delta H)_{stable}$ 成立, 两线不相交, 也即不论晶体尺寸多大, 在整个尺寸范围内 $(T_m)_{meta} < (T_m)_{stable}$ 虚线指示的是文中所述的是实验路线^[9]

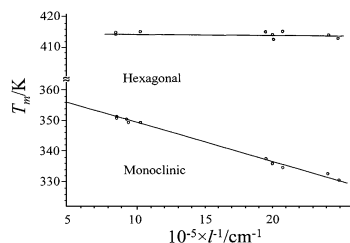


图 9 聚反式 1,4-丁二烯 mono. 相和 hex. 相的相稳定性图^[20]

这样的相间关系的一个例子是聚反式 1,4-丁二烯 (PTB), 见图 9^[20]。在低温下 PTB 有一个单斜晶相 (mono.), 它在 70℃ 附近熔融, 熔融温度依赖于晶体的尺寸 (片晶的厚度)。熔融后进入一个具有明显的构象无序的六方晶相 (hex.)。和 PE 时相似, 这一聚合物在 hex. 相时也表现出明显的增厚过程。按下述的一个仔细设计的实验方式可以得到 PTB 的结果就如图 8 中虚线表示的那样。用等温溶液结晶的方法得到具有确定厚度的 PTB 晶片, 并将它们沉淀后收集起来, 然后将试样加热到一个稍高

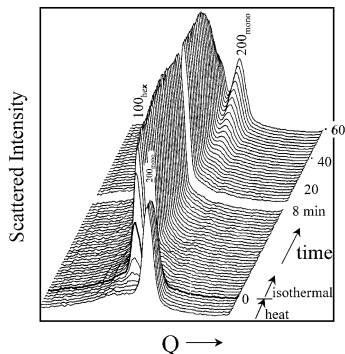


图 10 加热和退火过程中聚反式 1,4-丁二烯的实时同步辐射 WAXD 结果, 可以看到, 在加热时有一个 mono. $\rightarrow$ hex. 的相转变, 而在退火时, 有一个 hex. $\rightarrow$ mono. 的相转变^[21]

于 mono. $\rightarrow$ hex. 转变的温度, 并在该温度下退火。这时片晶开始增厚, 这一过程就是图 8 中向左延伸的水平线 (增加晶体尺寸)。一旦片晶厚度越过了 mono. $\rightarrow$ hex. 转变的稳定线, 就应该发生由 hex. 相向 mono. 相的转变。这一现象确实被同步辐射 WAXD 实验所检测到了 (图 10)^[21]。这些 WAXD 图跟踪了精确设计的加热和退火过程。mono. 相的 (200) 面给出了 $2\theta = 22.4^\circ$ 处的反射。当试样加热到 68.5℃ 时这个反射峰消失了, 而在 $2\theta = 20.7^\circ$ 出现了一个新反射峰。它对应于 hex. 相 (100) 面的反射, 表明生成了 hex. 相。在退火 20 min 后, $2\theta = 22.4^\circ$ 处的反射峰重新出现, 表明发生了由于片晶增厚引起的由 hex. 相返回 mono. 相的转变, 这清楚地表明随着片晶厚度 (晶体尺寸) 的

增大亚稳的 mono·相在 68.5℃ 转变成一个稳定相。

4 结 论

虽然我们可以谈论一些真实的亚稳相的存在,它们是不受到外加的制约的,具有无限(宏观)尺寸的,就如所有的通常的多晶型体。但正如在这里给出的,与一些体系具有亚稳性的固有特性相反,亚稳相还可借助于相尺寸引起的稳定性变化而出现。不承认这种可能性,就不可能来估量或即便是适当地讨论相行为和相变之间的关系。亚稳相,不管它们是什么起因和出现在相演变的什么阶段,它的作用和重要性在分子基础理论和材料的应用中是显而易见的。希望通过这些问题的提出使我们在认识由相尺寸引起的稳定性方向上前进了一步。

5 参 考 文 献

1 Chaikin P M, Lubersky T C·Principles of Condensed Matter Physics, New York:Cambridge Univ·Press, 1995

2 Debenedetti P G·Metastable Liquids, Concepts and Principles, New Jersey:Princeton Univ·Press, 1996

3 Skripov V P·Metastable Liquids, New York:John Wiley & Sons, 1974

4 Ostwald W Z·Phys·Chem, 1897, 22, 286

5 Wunderlich B·Macromolecular Physics, Crystal Melting, Vol·Ⅲ, New York:Academic Press·1980

6 Hoffman J D, Weeks J J·J Res Natl Bur Stand, Part A 1962, 66, 13

7 Keller A, Cheng S Z D·Polymer, 1998, 39, 4461

8 Cheng, S Z D, Keller, A·Ann Rev·Mater·Sci, 1998, 28, 533

9 Keller A, Hikosaka M, Rastogi S, Toda A, Barham P J, Goldbeck-Wood G·J Mater Sci, 1994, 29, 2579

10 Keller A, Hikosaka M, Rastogi S·Physica Scripta, 1996, T66, 243

11 Keller A, Goldbeck-Wood G·in"Comprehensive Polymer Science, Supplemental Two", Aggawal, A·; Sir·Allen J·Eds·, Pergamon, Oxford, 1996, pp·241~305

12 Bassett D C, Turner B·Phil Mag, 1974, 29, 925

13 Wunderlich B, Melillo L·Makromol Chem, 1968, 118, 250

14 Bassett D C, Black S, Pierrmarini G·J Appl Phys, 1974, 45, 4146

15 Hikosaka M, Rastogi, S, Keller A, Kawabata H·J Macromol Sci Phys, 1992, B31, 87

16 Rastogi S, Hikosaka M, Kawabata H, Keller A·Macromolecules, 199124, 6384

17 Rastogi S·Unpublished results

18 Hikosaka M·Polymer, 1990, 31, 458

19 Hikosaka M, Okada H, Toda A, Rastogi S, Keller A·J Chem Soc, Faraday Discuss, 1995, 31, 2573

20 Finter J, Wegner G·Makromol Chem, 1981, 182, 1859

21 Ungar G, Rastogi S·Macromolecules, 1992, 25, 1445

Size Effect of Metastable States on Semicrystalline Polymer Structures and Morphologies

Stephen Z·D·Cheng, Lei Zhu, Christopher Y·Li

(Maurice Morton Institute and Department of Polymer Science, The University of Akron, Akron, Ohio 44325-3909 USA)

Summary A classical concept of a metastable state is a local free energy minimum that may ultimately relax to the stable equilibrium state of a global free energy minimum *via* an activation process· (下转第 46 页)

The Bottle-neck of Second Order Nonlinear Optical Polymers: Comprehensive Optimization of The Material's Properties

Ye Cheng, Zhu Peiwan, Wang Peng

(Center for Molecular Science, Organic Solids Lab., Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Summary The analyses of the status-in-art of the second order nonlinear optical poled polymers and requirements of practicality indicate that the orientation stability has been satisfied essentially. How to optimize comprehensively the properties of the materials has become the most important key problem for practical application of second order nonlinear optical poled polymers.

Key words Nonlinear optics, Poled polymer, Electro-optic modulation devices

(上接第 33 页)

This process is different from the barrier-free relaxation that spontaneously takes place when an unstable state relaxes. In order to be classified as metastable, the lifetime of a metastable state must be longer than the time scale of observation, which in turn is practically limited by experimental equipment and the patience of the observer. In the classical concept of metastable states there is an assumption that the systems are large enough so that there is no need for consideration of size or other kinetic effects on the system. In general, polymers are much more prone to access the metastable region than small molecules. Polymeric materials, with their various hierarchies of microstructure, may have metastable states present due to small phase size, composition, external fields and other causes. In this review, our focus will be on concepts and experimental observations of metastable states in polymer phase transformations where two ordered structures exist. The phase stability relationships of these structures will be discussed with respect to the phase size, namely, the lamellar thickness. The concepts involved in metastable states and metastability are not only important in the scientific understanding of condensed polymer physics, but are also useful for practical materials development and applications.

(徐懋 译)