

高分子凝聚态的若干基本物理问题研究^{*}

沈德言

(中国科学院化学研究所高分子物理与化学国家重点实验室, 北京 100080)

摘要:本项目在 高分子凝聚态的研究中取得了许多重要成果, 并提出了若干新概念。主要创新点有 高分子单链凝聚态(单链玻璃态和单链单晶)、高分子链的凝聚缠结、分子链大尺度高度取向而小尺度无规取向的非晶态、动态接触浓度 C_s 、固化诱发条带织构等。

关键词:单链玻璃态; 单链单晶; 凝聚缠结; 动态接触浓度; 固化诱发条带织构

引言

高分子材料(诸如我们所熟知的合成纤维、橡胶、塑料、树脂等)在国民经济中的重要性, 无论从其产量(世界年产量超过一亿吨)、应用面之广(衣食住行到各高技术领域)、从事人员之多(约占从事研究和生产化学工作者的半数)都是人所共知的。高分子材料是由众多的高分子链凝聚而成, 高分子凝聚态具有多层次结构、多重分子运动方式和非平衡态等特点, 它为高分子科学的理论和实验研究提供了一个广阔和有待深入探索的领域。但在以往的研究中大多仅从单一分子链的几何因素考虑, 没有触及到问题的本质。因而许多重要问题的基本概念至今还缺乏全面的理解或可能有错误, 影响了高分子科学的进一步发展。无论从高分子科学的创新, 还是高分子材料的开发应用都迫切需要对高分子凝聚态的一些基本物理问题进行深入的研究。

高分子凝聚态的基本物理问题是高分子科学发展了数十年后仍然存在的一些有待深入到分子水平上寻求理解的问题, 也是国际上高分子学科的前沿和难题, 必需从基础角度和独特的出发点去深入考察和研究。在钱人元院士主持下, 由中国科学院化学研究所、长春应用化学研究所、复旦大学、南京大学等全国 10 余所科研单位组成的项目组, “七·五”期间在中国科学院和国家自然科学基金委重大基础研究项目和“八·五”期间在国家科委攀登计划项目支持下, 以高分子链单元的相互作用特别是链单元间的相互吸引在凝聚态形成过程中的作用这一国际上独创的观点出发, 并将现代凝聚态物理学的新概念、新理论和新实验方法引入高分子学科, 通过学科交叉, 运用新的理论物理方法和实验手段, 对纵贯高分子的全部相态——高分子溶液、非晶态、晶态和液晶态中存在的问题, 开展了深入系统的研究工作。经过十余年不懈的探索, 本项目取得了若干国际前沿性的研究成果^[1,2]。本文简要介绍部分主要研究成果。

1 高分子单链凝聚态

由于高聚物的分子量很大, 所以即使一个单分子链也可以形成纳米尺度的分子凝聚态。在单链凝聚态中不存在分子链间的缠结, 只可能有分子内缠结, 其凝聚态的形成必然显示出链段间的相互吸引作用, 且单链玻璃态分子链的形态不是高斯线团, 与普通具有相互穿透的多分子链高聚物固体属于不同的凝聚态, 故该方面的研究有助于深入了解高分子各种体系的凝聚本质。我们在国际上首先开辟了高分子单链凝聚态研究的新领域, 其中包括单链玻璃态和单链单晶两方面内容^[3]。

1.1 单链玻璃态:

单链玻璃体的制备有两种途径, 一是在每个乳液颗粒中仅有一个或数个单体分子被引发, 进行自由

基微乳液聚合可获得较多单链或寡链高分子试样;二是从高分子链相互孤立存在的极稀溶液通过喷雾干燥,或冷冻干燥方法制备。

在用微乳液法制得了单链聚苯乙烯(SCPS)纳米小球研究中^[4],红外光谱测量表明其具有较高能量的非平衡态构象,将原始试样进行 DSC 第一次升温扫描时在玻璃化转变区出现放热峰,而经在 130℃ 恒温 3min,空气中淬火后,第二次升温扫描中不再出现该放热峰。此放热峰的出现被解释为 SCPS 颗粒中,由于局部链段间形成凝聚缠结,限制了链段的运动,使其堆砌密度较小。此放热峰的总焓变约 $1 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。对无热体系下受限在一定体积内的 SCPS 分子链形态以 Monte Carlo 方法(内旋转异构态)模拟,表明在 SCPS 颗粒中 PS 链的高能态构象较多,构象能比自由 PS 单链高 $0.93 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$,说明 SCPS 颗粒在玻璃化转变时构象弛豫对 DSC 放热峰有重要贡献^[5]。

在单链高分子的溶液性质研究中,用激光光散射和体积排除色谱测量,发现高分子的极稀溶液(如聚乙烯醇-水溶液和聚苯乙烯-苯溶液)经冰冻后,由于链内的凝聚缠结导致线团缩小,甚至线团塌缩成紧缩球粒,溶液粘度 $[\eta]$ 降低。但是升温到玻璃化转变温度以上后,线团尺寸和 $[\eta]$ 又恢复到冰冻前的值,说明分子线团的凝聚缠结又再解开,从而否定了文献中已有 20 年历史的所谓高分子冰冻降解的学说^[6]。

1.2 单链单晶

高分子的经典结晶理论是从宏观热力学的角度来描写的,不涉及结晶过程的细节,缺乏分子水平的理解。一个高分子单链是高分子最简单的体系,没有分子间的缠结,所形成的晶体是纳米级尺寸的小晶体。因而可以期望在分子的结晶、形态、结构方面会有新的发现。同时,单链单晶的研究也涉及高分子结晶理论中的一些基本概念,单链高分子在结晶前分子链已经无序折叠,随后分子成核及结晶过程可能有大尺度分子运动。

制备高分子单链单晶首先要配置高分子的极稀溶液,使高分子链能以孤立的线团存在于溶液中,用适当的实验方法,将溶剂去除,并保持线团的分离状态,就会得到单链粒子。经过等温结晶后在室温下进行电镜观察^[7,8]。本项目组在国际上首次用 LB 膜方法由聚氧乙烯(PEO)^[9]和等规聚丙烯(*i*-PS)^[10]的极稀溶液获得了两者的单链单晶。其后又用极稀溶液喷雾方法制备了顺式 1,4-聚丁二烯(PBD)^[11]、反式 1,4-聚异戊二烯(GP)^[12]、聚偏氟乙稀(PVF₂)的单链单晶。观察到了单晶的电子衍射图形,并发现了许多不同于多链片晶的新形态及新孪晶模式。如图 1 为在 *i*-PS 单链单晶中观测到的四类典型形态,图中左列所示接近于 *i*-PS 多链晶体沿 *c*-轴看到的通常的六角形态,其它三列都是新观察到的形态,不过所有晶体都有 120°特征角^[13]。此外电镜还观察到所有上述单链单晶的分子链均竖立于基底膜(碳膜)表面,说明它们是均相成核。并用分子动力学模拟了链段竖立有序化过程,说明链段的横向凝聚在结晶过程中起了重要作用^[14]。

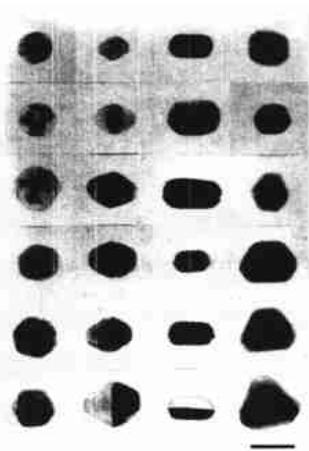


图 1 *i*-PS 单链单晶的典型结晶形态
(标尺代表 20nm)

Figure 1 Typical morphology of *i*-PS single-chain single crystals
(The magnification bar indicates 20nm)

2 高分子链凝聚缠结

钱人元在大量实验的基础上,提出了高分子链凝聚缠结的概念以别于通常所说的分子链拓扑缠结^[4,15,16]。凝聚缠结是由于局部相邻分子链间的相互作用,使局部链段接近平行堆砌,形成物理交联点,其示意图见图 2。

这种链缠结的局部尺度很小,可能仅限于两、三条相邻分子链上的几个单体单元组成的局部链段的链间平行堆砌,而这种凝聚缠结点在分子链上的密度要比拓扑缠结点的密度大得多(两个缠结点间估计约有几十个单体单元)。凝聚缠结的生成是由于链段间的范德华力的各向异性,包括链上双键和芳环电子云的相互作用。其缠结的相互作用能是很小的,很容易形成和解开,因此这种缠结点的密度有很大的温度依赖性,其强度和数目与试样的热历史有密切的关系。这种不同尺度、不同强度的凝聚缠结点形成物理交联网络,从而对高聚物在 T_g 和 T_g 温度以下的多种物理性能产生重要的影响。

这个概念已得到了许多实验的支持^[17~21]。用凝聚缠结的观点可以很好地解释非晶态高聚物的物理老化现象以及在 DSC 曲线上玻璃化转变温度(T_g)附近的吸热峰、非晶态高聚物在 T_g 温度以下单轴拉伸时出现的应力峰。许多实验证据表明,两者的出现均与高分子链间的凝聚缠结点的形成有关^[22~27]。从而把这两个重要物理现象的本质从分子水平有机地联系起来。这也是本项目以高分子链单元的相互作用为出发点研究问题的成功例证。

3 非晶态高聚物的分子链高度取向局部链段无规取向态

当非晶态高聚物在 T_g 温度以上 20~30℃ 的高弹态以较低的速率单轴拉伸几倍以上时,其分子链整体和链段都会沿拉伸方向取向。但是由于整个分子链的弛豫要比局部链段慢得多,弛豫时间相差几个数量级,因此在拉伸期间局部链段的取向有可能完全弛豫掉,而分子链的取向仍然保持。当这种状态的试样被快速淬火到 T_g 温度以下时,由于分子链地运动被冻结,就可以得到分子链高度取向而局部链段几乎完全无规的取向态的非晶高聚物,简称 GOLR 态^[28]。这个概念是在 40 年前由 Slonimsky^[29, 30] 首先提出的,但是 GOLR 态的实验证实和对其物理性质地研究则是在 20 年后由钱人元等^[31] 完成的。到目前为止,已先后得到了 PET^[31~35]、 α -PS^[36]、 α -PMMA^[37] 和 PC^[38] 等多种 GOLR 态试样,并对其特性进行了系统地研究。

对于非晶态高聚物要想实现 GOLR 态必需满足如下的实验条件:首先,拉伸温度必须选择在高聚物的玻璃化转变温度之上 20~30℃ 范围内。其次,需要选择合适的拉伸速率、拉伸比以及其后的淬火速率。GOLR 态的生成是三种速率过程的平衡,即由拉伸速率支配的取向速率,由温度支配的弛豫速率以及对温度有很大依赖性的结晶速率。在拉伸的温度下,局部链段的弛豫速率可能在秒的数量级或更短,取决于在分子运动中所涉及的局部链段的长度;而整个分子链的弛豫时间大约在分的数量级或更长。因此,只要选择适当的拉伸条件,实现 GOLR 态并不是很困难的。

通过对 PET、PS、PMMA 的实验研究,了解到处于 GOLR 态的高聚物由于其分子链取向的特殊性,与此相关也表现出很多特有的性质,可以从两方面进行考虑。首先,与分子链小尺度取向有关的性质表现为各向同性,如极小的双折射和红外二向色性,声速和广角 X 射线衍射也接近各向同性。另一方面,与分子链大尺度取向有关的性质表现为各向异性。最明显的特征是当把处于 GOLR 态的试样加热到 T_g 温度以上时,其热膨胀行为表现出明显的各向异性。在拉伸方向热膨胀为负值,且数值很大。而在垂直方向为正值,且数值很小。加热至 T_g 温度以上后,GOLR 态试样在拉伸方向发生大的收缩是说明其分子链高度取向的最直接的证据。应力-应变行为也具有明显的各向异性,图 3 为 PET 的 GOLR 态试样在 30℃ 以 50%/min 的速率沿两个不同方向拉伸时的应力-应变曲线^[31]。在垂直于取向方向拉伸时,于应力诱导结晶发生之前在较低拉伸应力(33N/mm²) 下,有较高的伸长率(450%)。而在平行于取向方向拉伸时,需要较高的拉伸应力(38N/mm²),但伸长率较小(220%)。此外,GOLR 态试样的热导率和介电性质也表现为各向异性。

4 动态接触浓度

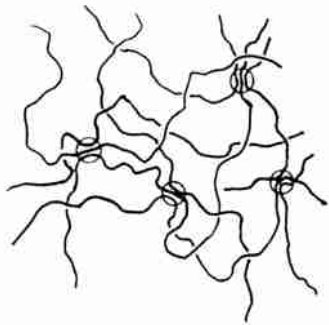


图 2 高分子链的凝聚缠结示意图
Figure 2 Schematic showing cohesional entanglement in polymers

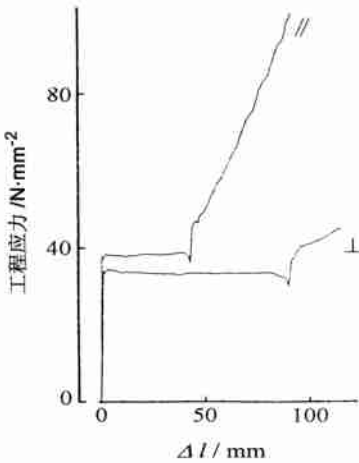


图 3 GOLR 态 PET 膜在拉伸应力-应变的各向异性行为
Figure 3 Anisotropy in the elongational stress-strain behavior of PET in GOLR state

间没有相互作用)和稀溶液(线团之间开始出现相互作用)的分界浓度动态接触浓度 C_s 的新概念^[39~41]。这一浓度要比过去普遍认为的分子线团间开始有相互作用的线团接触浓度 C^* 低几个数量级。在用激基缔合物荧光光谱测量聚苯乙烯溶液的浓度依赖性时,发现在浓度小于 C_s 的溶液中,只产生同一高分子链上的生色基团相互层叠而发生的激基荧光。而当浓度大于 C_s 时,溶液中各孤立高分子链相互靠近,链段间的相互排斥作用将导致高分子线团尺寸的收缩。故 C_s 也可称为线团收缩浓度。

线团的收缩也会反映在一些溶液性质的浓度依赖性上。譬如,线团的缩小应导致高分子在体积排除色谱中的保留体积和在溶液中的扩散系数增大。按照 C_s 的新概念,当浓度小于 C_s 时,溶液中的高分子呈现孤立链的性质,保留体积和扩散系数都是常数,它们的增大应发生在大于 C_s 的浓度区间内。体积排除色谱^[42]和动态光散射^[43]的研究完全证实了这一推断。

溶液浓度逐渐增大时,除了线团的收缩外,随后必然要产生高分子链间的相互接触和线团的交叠。这一过程与分界浓度的关系,从有氢键作用的聚乙烯醇水溶液冰冻凝胶化(物理凝胶)现象的浓度依赖性研究中得到进一步的阐明^[44]。溶液的凝胶化存在两个明确的浓度分界 C_{gel} 和 C_{gel}^* 。当 $C < C_{gel}$ 冰冻时不产生凝胶。当 $C > C_{gel}^*$ 冰冻时溶液整体成为凝胶。当 $C_{gel} < C < C_{gel}^*$ 时溶胶、凝胶共存。 C_{gel} 与动态接触浓度 C_s 相当。在溶胶、凝胶共存区,凝胶转化率 G 与溶胀比 Q 的乘积 GQ 对浓度 C 的曲线上出现一拐点,此浓度相当于 de Gennes 的线团交叠浓度 C^* ,过去无法实验测定,冻胶法提供了实验测定方法(见图 4)。稀溶液凝胶化现象的产生指示高分子溶液在 $C \geq C_s$ 时除线团的收缩外,溶液中还有高分子缔合或团簇(Cluster)的存在。

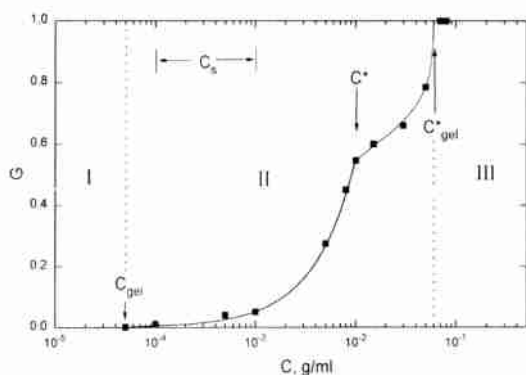


图 4 PVA 水溶液的凝胶化区。

I : 溶胶区; II : 溶胶-凝胶共存区; III : 凝胶区

Figure 4 The regions of gelation for PVA aqueous solution

I : sol region; II : sol-gel coexistence region; and III : gel region

5 高分子液晶态的条带织构

高分子液晶态经外力取向(拉伸或剪切)作用后,可以诱发产生一种高取向的条带织构^[45, 46]。经衍射数据证实,这种条带织构中分子链具有较高的取向,同时可以确定其分子链的平均取向方向是平行于剪切力方向。我们应用电子显微术揭示了液晶态条带织构的真实形态,是由许多沿剪切应力方向规则取向排列,并周期性地弯曲成锯齿状的微纤结构所组成,而条带织构只是这种周期性结构的光学效应。微纤弯曲周期约为 1~12 μm ,与偏光显微镜下所观察的条带宽度相一致^[47, 48]。

主链向列液晶态高聚物除上述的剪切诱发生成条带织构外,还首次发现了从热致性液晶态冷却过程中出现由固化诱发生成的条带织构,条带周期约 1 μm 。高分子液晶一般是多微区结构,在每个微区结构中条带之间是相互平行取向排列的;而微区结构之间存在缺陷点。在退火过程中,随着向错之间相互合并,缺陷点密度不断减少,有序微区结构将不断长大。当有序微区结构的尺寸生长到一定大小时,将试样冷却固化即可观察到具有局部取向排列的固化诱发条带织构(见图 5),利用这种现象发展出了一种条带

织构装饰技术,成功地用光学显微镜观察到了向列液晶态理论所预言的几乎所有各种向错,向错对等指向失场的取向排列^[49,50]。

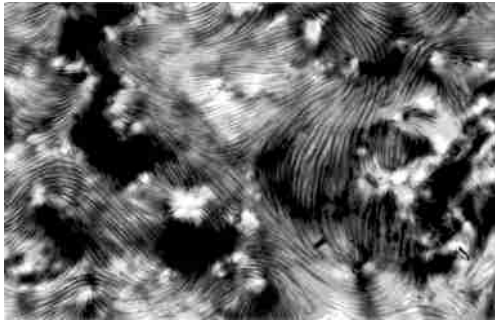


图 5 用固化诱导条带织构装饰热致性芳香共聚酯向列相向错的偏光显微照相
Figure 5 POM micrograph of disclinations in nematic state of thermotropic aromatic copolyester decorated by solidification induced banded texture

6 高聚物凝聚态的理论和模拟

高聚物玻璃化转变过程的处理主要有两种理论,自由体积理论和热力学二级转变理论。前者只能半定量地描述 T_g 和分子参数之间的关系;后者虽然能得到定量的关系式,但含有实验上不能独立测量的调节参数。因此,目前用来表达 T_g 和分子参数之间定量关系的仍是不同作者分析实验数据而归纳出的经验公式,或是根据一定理论提出的半经验公式。姜炳政等在 Flory-Huggins 晶格模型的基础上,推导出一个能合理描述 T_g 与分子链刚性程度 $\sigma^2(T_g)$ 之间定量关系的理论公式^[51]。在此基础上,详细讨论高分子链刚性对 T_g 的影响,及现有经验公式的局限性。理论预测和数十种高聚物的实验数据能很好吻合,如图 6 所示。

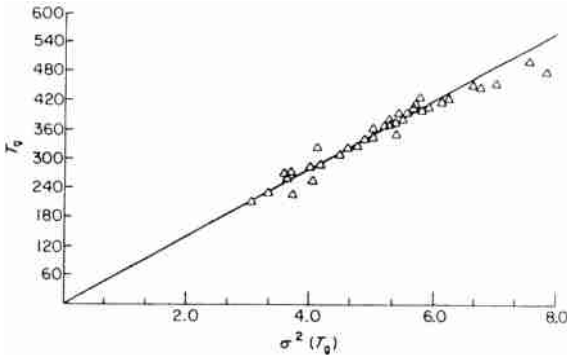


图 6 乙烯类高聚物的玻璃转变温度 T_g 和链的刚性因子 $\sigma^2(T_g)$ 的关系^[51]
Figure 6 Dependence of glass transition temperature T_g on stiffness factor $\sigma^2(T_g)$ for vinyl polymers^[51]

赵得禄等在计算高分子的热力学性质的研究中,提出了高分子体系具有两种热力学自由度,即平动自由度和链构象自由度的概念。从这个概念出发改进了 Flory-Huggins 公式的证明,指出了它的局限性,并从热力学上证明了 de Gennes 散射函数与 Flory-Huggins 自由能的关系^[52]。

7 成果的意义和影响

本项目的研究成果对国内、外高分子物理研究有着较为广泛的影响,如“Comprehensive Polymer Science (聚合物科学大全)”的主编邀请撰写有关“高分子单链凝聚态”的内容,作为其中一章。德国知名科学家 Eisenbach 等在“Acta Polymer”的“Macromolecular Chemistry and Physics 1994-A Review”中,详细地描述了该项目关于制备 *i*-PS 单链单晶的方法,并附了单晶的电子显微图。中国科学技术大学何平笙教授等多次在“高分子通报”的“教学”栏目发表文章,介绍有关本项目研究成果中提出的新术语、新概念,并建议引入

到“高聚物的结构与性能”课程中去。国内外有许多学者在发表的论文中引用我们的观点和实验结果。有些学者引用我们的观点作为他们实验结果的解释,也有一些学者根据我们的理论公式推导的结果来验证他们的实验数据。

本项目研究工作的开展也促进了和国际学术界的合作与交流。如与悉尼大学的 Napper 教授合作,首先开展了高分子单链玻璃态研究。研究结果在国际高分子科学的著名期刊 *Macromolecules* 上发表,受到广泛重视,被大量引用。

1996 年在北京首次举办了 IUPAC 国际高分子凝聚态物理学术会议,有来自美、德、英、日、意、韩等国的著名高分子科学家出席。会议上,本项目在凝聚态研究中的几个重要进展和学术观点获得了国际同行的认同。在总结发言中,德国著名的高分子物理学家 Fischer 谈到这次会议的学术水平很高,涉及了广泛的研究领域,对中国科学家的贡献留下了深刻的印象。英国的科学家 Windle 谈到这次会议反映中国有很强的高分子物理研究力量。

在国家科委“八·五”攀登计划验收会上,以著名科学家唐敖庆为首的专家组一致认为:本项目取得了丰硕的研究成果,在凝聚态物理领域提出了一些新概念,并得到了实验上有力的验证,也获得了国际上权威同行的认同。通过研究计划的执行,培养了一批优秀的青年研究人员。本项目的完成加速形成了具有我国特色的高分子物理学学派,在国际高分子界已获得了应有的地位。

致谢:由于报奖名额的限制,本项目研究还包含有众多学者的重要贡献,仅表谢意。

参考文献:

- [1] Qian R Y. "Perspectives on the Macromolecular Condensed State", World Scientific Publishing Co, Singapore, 2002.
- [2] 钱人元主编.“无规与有序——高分子凝聚态的基本物理问题研究”,湖南科学技术出版社,2000 年.
- [3] Qian R Y. "Single-chain condensed state of flexible-chain polymers", in "Comprehensive Polymer Science, Second Supplement", Sir Geoffrey Allen; Sundar L. Aggarwal, Saverio Russo, Eds, Elsevier Science Ltd., Oxford, 1996, 541-556.
- [4] Qian R Y, Wu L H, Shen D Y, Napper D H, Mann R A, Sangster D F. *Macromolecules*, 1993, 26; 2950.
- [5] Li X, Yang X Z, Zhao D L, Qian R Y. *Polymer*, 1996, 37; 3929.
- [6] Wang S, Yan X H, Ding J F, Liu M Z, Cheng R S, Wu C, Qian R Y. *J Macromol Sci - Phys*, 1997, 36; 187.
- [7] 卜海山.“单链单晶”,于江明,府寿宽编,“高分子科学的近代论题”,上海:复旦大学出版社,1998, 95~115.
- [8] Cao J, Gu F M, Liu Y J, Bu H S. *Macromol Symp*, 1997, 124; 89.
- [9] Bu H S, Pang Y W, Song D D, Yu T Y, Voll T M, Czornyj G, Wunderlich B. *J Polym Sci, Polym Phys Ed*, 1991, 29; 139.
- [10] Bu H S, Chen E K, Yao J, Xu S, Kuang Y. *Polym Eng Sci*, 1992, 32; 1209.
- [11] Liu L, Li H, Jiang Z, Zhou, E L. *Makromol Chem Rapid Commun*, 1993, 14; 747.
- [12] Liu L Z, Li H, Su F Y, Zhu H S, Li H, Zhou E L, Yan R F, Qian R Y. *J. Macromol Sci-Phys*, 1997, B36; 195.
- [13] Bu H S, Chen E, Yao J, Xu S, Wunderlich B. *J Polym Sci, Polym Phys Ed*, 1994, 32; 1351.
- [14] Chen Y, Yang X Z, Qian R Y. *Chinese J Polym Sci*, 1999, 17; 315.
- [15] Qian R Y. *Macromol Symp*, 1997, 124; 15.
- [16] 沈德言.“高聚物非晶态”,杨玉良,胡汉杰主编,“世纪之交的中国高分子科学——高分子物理分册”,北京:化学工业出版社,2000,第 6 章.
- [17] Qian, R Y. "Excimer studies of polymer solutions over the entire concentration range" in Lieng-Huang Lee, Ed., "New Trend in Physics and Physical Chemistry of Polymers", Plenum Press, New York, 1989, p239
- [18] Cervinka L, Fischer E W, Hahn K, Jiang B Z, Hellmann G P, Kuhn K J. *Polymer*, 1987, 28; 1287.
- [19] Mao S Z, Ni S R, Du Y R, Shen L F, *Polymer*, 1995, 36; 3409.
- [20] Wang Y, Shen D Y, Qian R Y, *J Polym Sci, Polym Phys Ed*, 1998, 36; 783.
- [21] 贾世军,陈柳生,倪明,周学东,金熹高,钱人元. *中国科学(B)*, 1999, 29; 72.
- [22] 沈德言.“高聚物物理老化的机理研究”,于江明,府寿宽编,“高分子科学的近代论题”,上海:复旦大学出版社,1998, 1~12.
- [23] Qian R Y, Shen D Y, Sun F G, Wu L H. *Macromol Chem Phys*, 1996, 197; 1485.
- [24] Shen D Y, Long F J, Wen Z Q, Qian R Y. *Makromol Chem*, 1991, 192; 301.
- [25] 王勇(李凤奎),沈德言,钱人元. *高分子学报*, 1996(4); 473.
- [26] Wang Y, Shen D Y. *Polym J*, 1997, 29; 860.
- [27] Wang Y, Shen D Y, Qian R Y. *Polym Preprints*, 1998, 39(2); 695.

- [28] Fan Q R, Qian R Y. *Macromol Symp*, 1997, 124; 59.
- [29] Slonimsky G L. 高分子通讯, 1960(3); 113.
- [30] Kargin V A, Slonimsky G L. “Kratkyye Otscherki po Fiziko-Khimii Polimerov”, Moscow: Moscow University Press, 1960. 122.
- [31] Qian R Y, Shen J S, Zhu L L, *Makromol Chem · Rapid Commun*, 1981, 2; 499.
- [32] Qian R Y, He J S, Shen D Y, *Polym J*, 1987, 19; 461.
- [33] Qian R Y, Fan Q R, Guan J Y, Choy C L, Osaki S. *Chin J Polym Sci*, 1997, 15(3); 199.
- [34] 钱人元, 范庆荣, 关家玉, 蔡忠龙, 大崎茂芳. 高分子学报, 1997(3); 343.
- [35] Song R, Lin X, Gao J G, Fan Q R. *Polym Bull*, 1998, 40; 773.
- [36] 宋锐, 陈晶, 高金贵, 林辛, 范庆荣. 高分子学报, 1998(2); 144.
- [37] Song R, Chen J, Gao J G, Lin X, Fan Q R. *Chin J Polym Sci*, 1999, 17(3); 215.
- [38] Song R, Fan Q R. *Eur Polym J*, 2000, 36; 1463.
- [39] Qian R Y, in Benoit H, Rempp P Eds. “Macromolecules”, Oxford: Pergamon Press, 1982, p139
- [40] 钱人元, 曹锴, 陈尚贤, 白凤莲. 中国科学 (B 辑), 1983, 12; 1080.
- [41] Qian R Y, Cao T. *Polym Commun*, 1986, 27; 169.
- [42] Cheng R S, Yan X H. *J Appl Polym Sc, Appl Polym Symp*, 1991, 48; 123.
- [43] Wu C. *J Polym Sci, Polym Phys*, 1994, 32; 1503.
- [44] Liu M Z, Cheng R S, Qian R Y. *J Polym Sci, Polym Phys*, 1995, 33; 1731.
- [45] 陈寿羲. “高分子液晶态条带结构的研究”, 于江明, 府寿宽编, “高分子科学的近代论题”, 上海: 复旦大学出版社, 1998, 26~41.
- [46] 陈寿羲, 黄勇. “高分子液晶态条带的结构和缺陷”, 于杨玉良, 胡汉杰主编, “世纪之交的中国高分子科学—高分子物理分册”, 北京: 化学工业出版社, 2000, 第 4 章.
- [47] Chen S X, Jin Y Z, Qian R Y, Cai L Y. *Makromol Chem*, 1987, 188; 2713.
- [48] Chen S X, Jin Y J, Hu S R, Xu M. *Polym Commun*, 1987, 28; 208.
- [49] Chen S X, Du C M, Jin Y Z, Qian R Y, Zhou Q X. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1990, 188; 197.
- [50] Chen S X, Song W H, Jin Y Z, Qian R Y. *Liq Cryst*, 1993, 15; 247.
- [51] Lu X Y, Jiang B Z. *Polymer*, 1991, 32; 471.
- [52] 赵得禄, 黄昀. 高分子学报, 1995; 332.

The Study of Some Basic Physical Problems in the Macromolecular Condensed State

SHEN De-yan

(*State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Institute of Chemistry,
the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*)

Abstract: In this research project, many research achievements in macromolecular condensed state have been obtained and a number of new concepts in polymer physics were proposed. The main original points are as follows: single-chain macromolecular condensed state including single-chain glasses and single-chain single crystals; cohesive entanglement of polymer chains; the amorphous state of high global chain orientation but nearly random segmental orientation; dynamic contact concentration C_s ; solidification induced band texture and so on.

Key words: Single-chain glasses; Single-chain single crystals; Cohesive entanglement; Dynamic contact concentration; Solidification induced band texture