

结 晶 聚 合 物 的 中 间 层

莫志深 陈宜宜

(中国科学院长春应用化学研究所高分子物理开放实验室, 长春, 130022)

摘要 介绍了结晶聚合物中间层概念及各种实验技术所提供的中间层存在的证据。附25篇参考文献。

关键词 结晶聚合物, 结晶-非晶中间层, 小角X射线散射, 核磁共振, 激光拉曼光谱

引 言

结晶聚合物的中间层(interphase)*是指聚合物晶区与非晶区间的界面层(过渡区)。高分子界面(interface)是近10多年来受到人们广泛重视的高分子凝聚态物理的一个基本课题。从物理学角度出发, 高分子界面可分为: 结晶聚合物的晶相和非晶相间界面——中间层; 聚合物共混体系中不同聚合物相间的界面; 嵌段及接枝共聚物中微相分离界面; 聚合物和其它物质的界面等。尽管目前对聚合物界面的理论研究已取得相当可观的进展^[1~4], 已知聚合物界面对聚合物材料的物性有很大影响, 但由于实验表征困难, 不同界面需用不同方法研究, 还有许多理论及实验问题待解决。本文仅就结晶聚合物中间层研究的最近进展以及各种实验技术所提供的中间层存在的证据作一概述。

结晶聚合物的结构模型

过去很长时间内, 一直用缨状胶束模型(Fringed micelle model)或简称经典“两相模型”来描述结晶聚合物的结构, 即把结

晶聚合物看成由结晶及非晶两相组成, 晶区部分是由分子链相互平行排列的链段构成, 而非晶部分则是分子链相互缠结卷曲无规排列的结果(图1)。

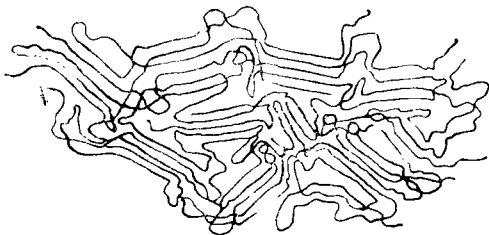


图1 结晶聚合物缨状胶束两相结构模型



莫志深 中国科学院长春应用化学研究所高分子物理开放实验室副研究员。1962年天津南开大学化学系高分子专业毕业, 同年到长春应化所工作, 主要从事聚合物结晶及X射线衍射方法的研究。1984~1986年间赴

美国加州大学圣巴巴腊及戴维斯分校物理系做聚合物结晶结构的研究。目前研究领域为多组份高分子材料结晶结构、聚集态结构及结晶过程的研究。已发表论文60多篇, 与别人合作著有“现代分析技术——在高聚物中的应用”、“非晶态物理学”等。

* “interphase”一词中文译法还未统一: “中间相”, “中间层”, “界面层”, “过渡层”均指相同意义。笔者认为“中间层”为宜。

如所周知,经典两相模型解释了高分子科学的许多早期实验结果,受到高分子科学工作者近30年(1930~1960)的青睐。但由于它过份简单还有许多实验无法用它解释,人们感到了此模型的不足^[5]。

50年代中期Keller、Till 和 Fisher^[6]同时独立地发现可从聚乙烯稀溶液中培养出菱形薄片单晶(图2)。这对经典两相模型给予了巨大冲击。近20多年来,经电子显微镜(EM)、电子衍射(ED)、小角X线散射(SAXS)、红外(IR)及拉曼光谱(Raman)等的观察研究,指出在单晶体中分子链几乎是垂直于片晶平面,片晶厚度约10nm,而聚合物分子链长可达数百纳米。分子链长是单晶片层厚度的数10倍,由此可见,分子链在单晶体中排列必定是折叠的,于是Keller等先后提出长链分子在片晶内呈邻位规则折叠的模型(adjacent re-entry model),或称R.F.(regularly fold),而夹在片晶层间的不规则链段为非晶区(图3a)。60年代初,Flory等提出“插线板模型”(switch-board model,简称S.F.),与Keller的近邻规则折叠模型(R.F.)相比,在分子链返回片晶的细节上具有迥然不同的观点。“插线板”模型认为从一个片晶出来的分子链,并不在其近邻处回折到同一片晶,而是在进入非晶区后,在非邻位以无规方式再回到同一片晶,也可能进入另一片晶,即呈非近邻无规折叠(图3b)。

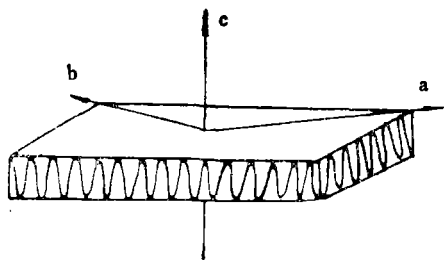


图2 聚乙烯折叠链单晶结构示意图

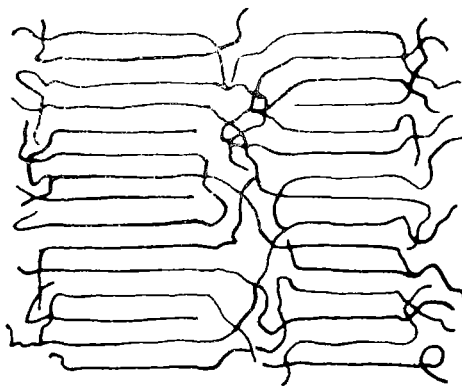
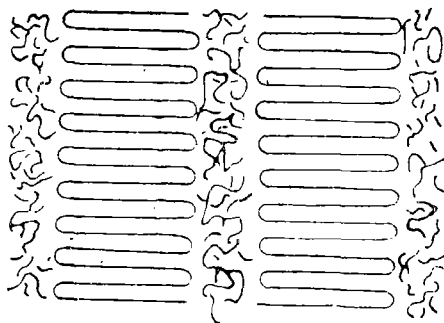


图3 结晶聚合物分子链折叠模型

(上) 邻位规则折叠(R.F.);
(下) 非邻位无规折叠(插线板S.F.)

在聚合物晶区中,分子链如何折叠?这是近10年来争论的热点,为此专门召开过国际会议,研究报道及评论也甚为活跃^[6,7]。尽管迄今为止,上述两种以折叠方式不同为代表的观点仍在争论之中,但“大多数结晶聚合物具有以折叠链片晶为基础的结构”这一点,已得到大量实验证实,并已为人们普遍接受。

目前是否可以将“经典两相模型”完全抛弃呢?所有聚合物结晶结构均可用折叠链模型来描绘吗?聚合物结晶的具体条件不同,很难用一个统一模型来描述。聚合物结晶可能同时具有折叠链片晶和缨状胶束两种结构,或只具其中之一。可以认为,一些从稀溶液或熔体缓慢冷却结晶的高结晶度聚合

物,很可能折叠链占优势;对于结晶度较低的聚合物,如拉伸才能结晶的橡胶、聚氨酯类、粘胶人造丝等可能用缨状胶束结构来说明更适合;也可能原先具有折叠链结构,经拉伸后部分转变为缨状微束结构,反之,经热处理后,缨状胶束可能转变为折叠链片晶结构。总之,可以认为,正是由折叠链片晶及缨状胶束为基础的结构单元,在不同结晶条件下,生成了多层次复杂的高次结晶形态:如球晶、串晶、伸直链晶体、树枝晶、柱晶等。至于聚合物非晶区,除上述外,晶区内的缺陷、位错、链末端等也可看作是是非晶部分。

综上所述,无论经典的还是折叠链模型,均把结晶聚合物看作是由晶相和非晶相“两相”组成。当然,这里的“两相”不同于热力学相,也决非经典“两相”,此处所指聚合物结晶的“两相结构模型”是具有上述更广泛内容的“两相”^[24]。

随着人们对聚合物结晶结构研究的不断深入,“两相结构”已不能满意解释聚合物的结晶结构,例如在过去20年间已有好几位学者^[8~13]用不同实验技术,证明了在PE结晶的晶区与非晶区间存在一个过渡区(transition zone)或称中间层(interphase),它既不同于三维有序晶区,也不同于无序非晶区。中间层的尺寸大小不可忽视,对聚合物的物理性质有相当的影响。由此推测,聚合物结晶结构的正确模型,可能是“三相结构模型”,而不是传统的“两相”概念。

中间层的理论证明

不久前 Flory 等^[3]从统计力学出发,将晶格理论应用到聚合物界面,指出半结晶聚合物片层间存在一个结晶-非晶中间层(Crystal-Amorphous Interphase)(图4)。中间层的性质既不同于晶相,也不同于真正非晶相(无定形相),即聚合物结晶形态由3个区域组成:片层状三维有序区、非晶区、中

间层(界面区)。

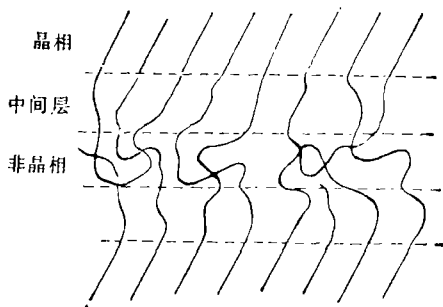


图4 结晶聚合物的结晶-非晶中间层示意图

图5是Flory晶格模型的二维图示,图中晶格点连线表示高分子链,0线以下为高分子结晶部分,R是结晶表面邻位规则折叠(R. F.),S是非邻位无规折叠(S. F.),T是从晶区向非晶区延伸的分子链,此分子链连接到别的晶区时称连接链(tie molecule),A是不能进入晶区的残存非晶链(Amorphous Chain),图中1~4为界面部分。为定量计算,应求出有序度参数 s_i 从晶相 $s_i=1$ 逐步过渡到非晶区 $s_i=0$ 的变化情况^[3]。假定是立方格子,分子链为柔性($\sigma=0.6$),则分子链折向邻位的几率 η 改变时的 s_i 如图6所示。由图可见, s_i 对 η 的依赖性不大。从表面第三层起是从结晶区向非晶区过渡的中间层(中间相),其对应厚度约1~1.2nm,与通常PE片层厚10~50nm相比,是不可忽

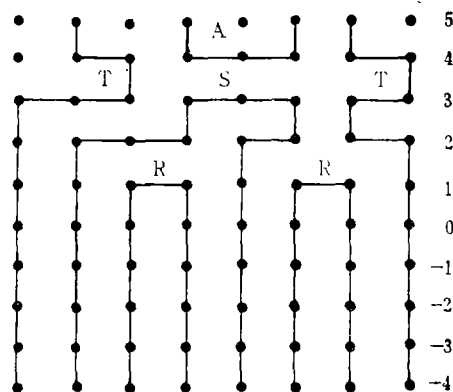


图5 结晶聚合物二维晶格模型^[3]

略的，它对聚合物的物理性质会产生重要的影响。

为了证明“中间相”的存在，迄今已有不少学者先于或随 Flory 理论之后，用了许多新的实验技术^[12,14,16,19,21]，并已取得初步结果。

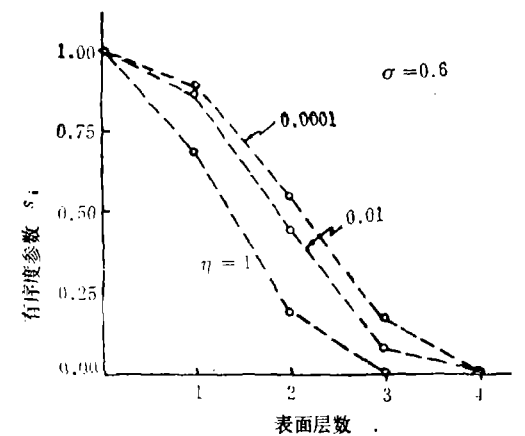


图6 界面附近有序度参数 s_i 的变化^[3]

证明中间层存在的 各种实验方法

1. 小角X射线散射(SAXS)

Strobl等^[14]在总结前人工作的基础上，提出用一维电子密度相关函数分析结晶聚合物的 SAXS 数据，以直接计算出中间层厚度等许多结构参数。他们的工作加深了人们对结晶聚合物具有“三相”结构的认识。Strobl 假定：结晶聚合物是由各向同性、均匀分布的薄片晶稠密堆砌而成的，平行和垂直片晶方向的尺寸远大于片晶层间距离；片晶堆砌均匀性遵守相同内部统计规律（图7）。定义 $\langle \eta \rangle$ 为堆积片层平均电子密度，其值介于非晶区电子密度 η_a 及晶区电子密度 η_c 之间。用相关函数 $K(z)$ 描述聚合物体系电子密度涨落：

$$K(z) = [\eta(z') - \langle \eta \rangle] \times [\eta(z' + z) - \langle \eta \rangle] \quad (1)$$

$\eta(z')$ 及 $\eta(z' + z)$ 表示在 z' 及 $(z' + z)$ 处电子

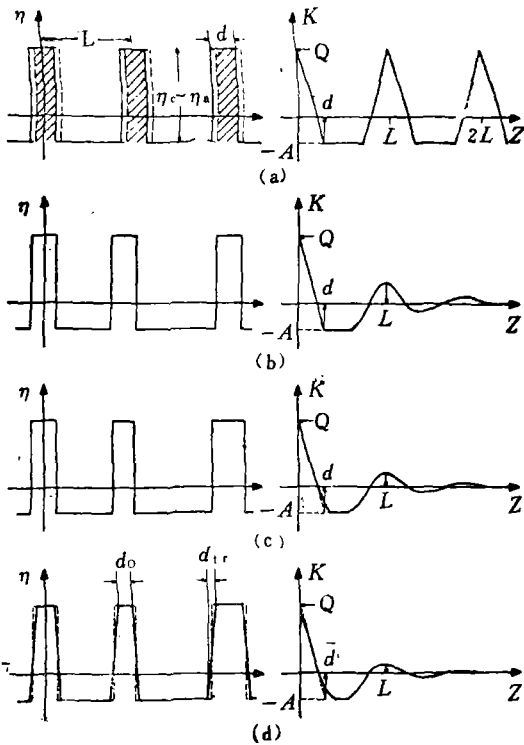


图7 结晶聚合物结构模型的电子密度
相关函数 $K(z)$
a.严格周期性两相体系；b.非晶层不等；c.结晶
与非晶层均不等；d.(b+c)+过渡层

密度分布函数。为减少误差，一般用 η_a 代替 $\langle \eta \rangle$ ，则（1）式化为

$$K_a(z) = [\eta(z') - \eta_a] \times [\eta(z' + z) - \eta_a] \quad (2)$$

（1）与（2）仅差一个常数项

$$K_a(z) = K(z) + \langle \eta \rangle - \eta_a \quad (3)$$

根据散射强度理论， $K(z)$ 与散射强度分布有关：

$$K(z) = \int_0^\infty 4\pi s^2 I(s) \cos 2\pi(s z) ds \quad (4)$$

其中， $s = 2 \frac{\sin \theta}{\lambda}$ ， θ 为Bragg角； λ 为X射线波长； $I(s)$ 为散射强度； z 为某点坐标。笔者等最近用此法研究了尼龙-1010的 SAXS 现象^[15]，由散射强度及散射角（式4）关

系得图8。由图8可求得尼龙-1010结晶与非晶区间中层厚度 $d_{ir}=0.9\text{nm}$ ，片层平均厚度 $\bar{d}=4.78\text{nm}$ ，结晶层厚度 $d_0=0.29\text{nm}$ ，长周期 $L=13.16\text{nm}$ ，积分不变量 $Q=8.12\times 10^{-3}(\text{mol}/\text{cm}^3)^2$ ，比内表面 $O_s=1.52\times 10^{-3}(\text{nm})^{-1}$ ，晶相和非晶相电子密度差 $\eta_c-\eta_a=0.073\text{mol}\cdot\text{e}/\text{cm}^3$ 。

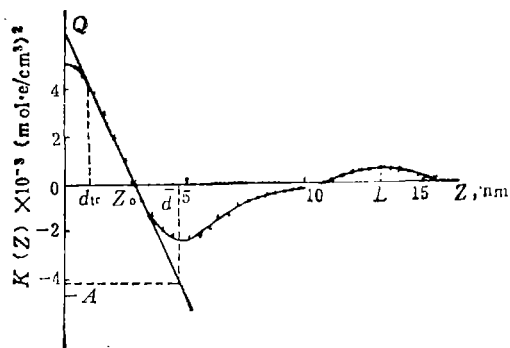


图8 实验测得的相关函数^[15]
样品 尼龙-1010; 结晶度 60.2%(室温)

最近Hahn等^[16]用 SAXS 及介电松弛方法研究了PVDF及PVDF/PMMA共混体系，不仅指出PVDF具有“三相结构”，后者结构形态也是由三部分组成的：一个结晶相；一个

由PVDF及PMMA贡献的主非晶相；一个纯PVDF贡献的中间层（crystal-Amorphous interphase）。由一维电子密度相关函数（式4）“去模糊”后为SAXS曲线求得中间层的厚度在2~2.5nm范围。Silvestre等^[25]用SAXS研究了PEO分别与SPMMA、IPMMA及APMMA共混体系结构，指出在3种情况下PMMA对体系中相厚度的影响有所不同（图9）。这说明多组份结晶聚合物也符合“三相结构模型”，有力地支持了Flory理论。

2. NMR^[2,17,18]

脉冲NMR及¹³C固体高分辨NMR是近年来发展起来的测定结晶聚合物界面的有效方法。脉冲NMR法需在专用的固体宽线NMR谱仪或带有此功能附件的常规高分辨NMR谱仪上实现，所得的谱线极宽，但包含着核与核之间的相互作用及核与周围环境相互作用的信息。由自旋-自旋弛豫时间 T_2 的测量可了解核周围的运动状态。通常，流动性大的组份 T_2 长，流动性小的组份 T_2 短。不同相中核自旋的运动状态不同，由此可区别各相的组成。如在结晶聚合物中， T_2 短的相当于晶相， T_2 长的相当于流动相（非晶相）， T_2 介于两者之间的为界面层（中间层）。在嵌段

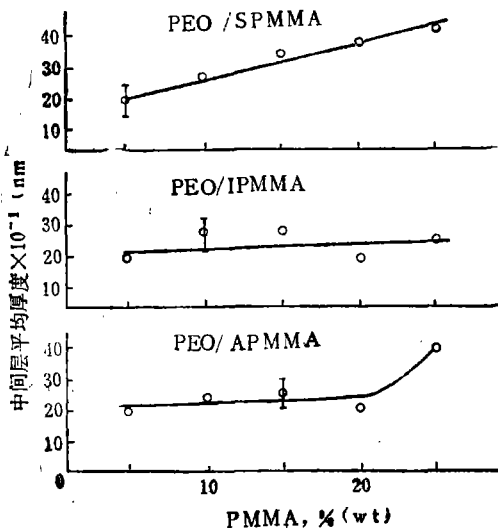


图9 PEO/PMMA共混体系中间层平均厚度与组成的关系^[25]

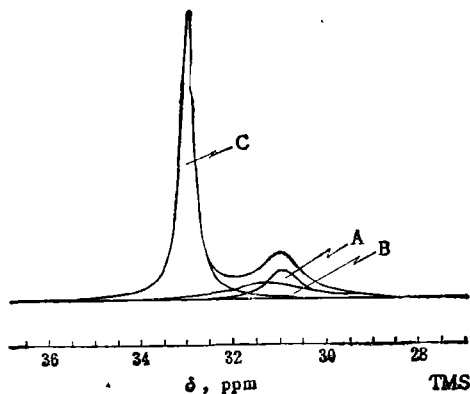


图10 融体结晶PE的¹³C NMR谱的分析^[18]
A.非晶相16%; B.中间层18%; C.结晶相66%

接枝共聚物中,固相、界面及流动相分别具有短的 T_2 、中间 T_2 和长的 T_2 值^[23]。至于 ^{13}C 固体高分辨NMR,需联合使用高功率质子去偶(DD)、魔角旋转(MAS)和交叉极化(CP)技术以窄化谱线,提高稀核的灵敏度,最终分辨出不同相的 ^{13}C 峰。在结晶聚合物中,可利用结晶相、流动相和界面(中间层)化学位移、弛豫时间 T_1 、 T_2 的不同,将它们区别开来。图10当Kitamaru等^[18]利用上法研究融体结晶PE的“三相”定量组成结果。

3. Raman光谱^[19]

激光拉曼光谱由于有激光单色性好、亮度强及方向性好等优点,自60年代问世后得到了迅速发展。高分子多是由力常数大致相同的结构单元组成,碳碳骨架是非极性的,特别适合拉曼光谱的研究。拉曼光谱的散射强度与高分子浓度成线性关系,这给拉曼光谱测定结晶高聚物中间层及各组份含量带来了极大的方便。Strobl^[20]和 Glotin^[12]先后根据关联比率及内模法用Raman光谱测定了聚乙烯的晶相、中间层及无定形相的含量;用 CH_2 弯曲振动谱带 1416cm^{-1} 代表正交晶系聚乙烯的晶相, CH_2 扭曲振动 1303cm^{-1} (或 1080cm^{-1})代表非晶(融熔)态,并利用扭曲振动带作内标计算两种结构形态含量,发现两者之和小于1,推断其余部分为中间层含量。计算公式如下:

$$\text{晶相 } a_c = \frac{I_{1416}}{I_t \times 0.46} \quad (5)$$

$$\left. \begin{aligned} \text{非晶相 } a_{aT} &= \frac{I_{1303}}{I_t} \\ \text{或 } a_{as} &= \frac{I_{1080}}{I_t \times 0.79} \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

$$\text{中间层 } a_b = 1 - a_c - a_{aT}$$

其中 a_c 、 a_{aT} (a_{as})、 a_b 分别代表晶相、非晶区及中间层含量; I_{1416} 为晶相强度; I_{1303} (或 I_{1080})代表非晶相强度; I_t 为总强度。

介电松弛谱^[16]、电子显微镜、小角中子散射(SANS)^[22,23]、偏光显微镜^[2]等在界面及中间层的研究中也取得了一些结果。可以预期,随着结晶聚合物界面、特别是中间层的深入研究,聚合物结晶“三相结构模型”将会逐步被人们接受,取代目前的“两相结构模型”,进一步推动高分子界面科学,乃至高分子凝聚态物理的发展。

参考文献

- [1] De Gennes, P. G., Adv. in Colloid and Interface Science 1986~1987, 26~27.
- [2] 西敏夫, 高分子, 1986, 35, 382;
西敏夫, 表面, 1982, 20, 316;
Helband, E., Polymer Compatibility and Incompatibility, Ed., Solc, K., Harwood Academic Press, New York, 1982, 143.
- [3] Flory, P. J., Yoon, D. Y., Dill, K. A., Macromolecules, 1984, 17, 862;
Yoon, D. Y., Flory, P. J., Macromolecules, 1984, 17, 868.
- [4] Fleer, G. J., Lyklema, J., Adsorption from Solution at the Solid/Liquid Interface, Ed., Parbitt, G. D., Ricgestor, C. H., Academic Press, New York, 1983, 153.
- [5] Wunderlich, B., "Macromolecular physics," Academic Press, New York, 1973, Vol. 1, Chap. 3, 4;
官板启象, 高分子, 1983, 32, 34;
Keller, A., Phil. Mag., 1957, 2, 1171;
Fischer, E. W., Naturforsch, 1957, 12a, 753;
Till, P. H., J. Polym. Sci., 1957, 17, 447.
- [6] 田所宏行, 高分子, 1983, 32, 202.
- [7] Faraday Discuss., 1979, 68.
- [8] Mandelkern, L., Faraday Discuss., 1979, 68, 310.
- [9] Bergmann, K., J. Polym. Sci., Polym. Physics, Ed., 1978, 16, 1611.
- [10] Bergmann, K. and Nawotki, K., Kolloid-z. z., Polymere, 1967, 219, 132.
- [11] Horii, F., Kitamaru, R., J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1978, 16, 265.
- [12] Glotin, M., Mandelkern, L., Colloid and Polymer Sci., 1982, 260, 182.
- [13] Wijnall, G. D., et al, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1982, 20, 245.
- [14] Strobl, G. R. and Schneider, M., J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1980, 18, 1343.
- [15] 莫志深等, 全国第四届X射线衍射会议论文集(武汉), 1988, 216.

(下转第134页)

- 243-01, Japan.
- [36] Nakagawa, T., et al., Kinoseimaku Saisen-tangijutsu CMC, Tokyo, Japan, 1981.
- [37] 寺田一郎等, *Polym. Prepr. Japan*, 1984, 33, 1671.
- [38] 猪狩重雄等, 北九州工业高等专门学科研究报告(日), 1988, 21, 45.
- [39] Inagaki, N., Proc. 2nd Int. Conf. Plasma Chem. & Technol., Boenig, H. V., Ed., San Diego, CA, USA, 51, 1984.
- [40] Wasbo, B. D., Proc. 1st Int. Conf. Plasma Chem. & Technol., Boenig, H. V., Ed., San Diego, CA, USA, 1983.
- [41] Kammermaier, J., et al., ISPC-6, Montreal, July, 1983.

Recent Progress in Plasma Polymerization of Fluorocarbons

Zhou Maotang and Chen Jie

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

Summary The recent progress in plasma polymerization of fluorocarbons has been reviewed. The content includes; (1) plasma deposition mechanism of plasma fluorocarbons; (2) structure characterization of plasma-polymerized fluorocarbons mainly discussing the applying of XPS techniques; (3) the application fields of plasma-polymerized fluorocarbons.

Key words Plasma polymerization, Fluorocarbons, XPS

(上接第183页)

- [16] Hahn, B. R., Hermann-Schonher, O. and Wendorff, J. H., *Polymer*, 1987, 28, 210; Hahn, B.R., Wendorff, J. H., and Yoon, D. Y., *Macromolecules*, 1985, 18, 718.
- [17] Harris, R. K., "NMR Spectroscopy" Avon (Great Britain), Bath Press, 1986.
- [18] Kitamaru, R., Horii, F., Murayama, K., *Macromolecules*, 1986, 19, 636.
- [19] 王晋, 赵永年, 林德厚, 高分子通讯, 1989, 2, 32.
- [20] Strobl, G. R., and Hagedorn, W., *J. Polym. Sci., Polymer Phys. Ed.*, 1978, 16, 1181.
- [21] 张宏放, 薛小芙, 殷敬华, 莫志深, 高分子学报待发表.
- [22] Hashimoto, T. et al., *Macromolecules*, 1980, 13, 1237.
- [23] Tanaka, H., Nishi, T., *J. Chem. Phys.*, 1985, 82, 4326.
- [24] 黄少慧, 高分子材料科学与工程, 1988, 1, 89.
- [25] Silvestre, C., Cimmino, S., Martuscelli, E., et al., *Polymer*, 1987, 28, 1190.

A Crystal-Amorphous Interphase in Crystalline Polymers

Mo Zhishen and Chen Yiyi

(Laboratory of Polymer Physics, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun)

Summary This paper describes the concept of crystal-amorphous interphase and the technique such as SAXS, NMR, Laser Raman Spectroscopy which present the evidence for existence of the interphase in crystalline polymers. A review with 25 references on these field is given as well.

Key words Crystalline polymers, Crystal-Amorphous interphase, SAXS, NMR, Laser Raman Spectroscopy