

专·论·与·综·述

高聚物的物理老化和链的凝聚缠结

沈德言 钱人元

(中国科学院化学研究所, 北京, 100080)

提要 本文基于高聚物在物理老化和拉伸变形过程中构象弛豫行为的实验结果, 进一步阐明了高分子链局部凝聚缠结的观点。

关键词 链缠结, 物理老化, 构象弛豫, 应力屈服, 红外光谱

在70年代初期, 人们发现很多种玻璃态高分子材料在存放过程中其冲击强度和断裂伸长大幅度降低, 材料由延性转变为脆性, 而在此过程中材料的化学结构、成份及结晶度等都没有发生变化。这种现象引起科学家的广泛兴趣和重视, “物理老化”一词的流行及其后的研究即源于此^[1~6]。大量的研究表明, 玻璃态高分子材料多数处于热力学的非平衡态, 其凝聚态结构是不稳定的, 在其玻璃化转变温度(T_g)以下存放过程中会逐渐向稳定平衡态转化, 导致样品的密度、焓和熵的变化^[7~10], 并使高分子材料的物理性能发生变化。物理老化是玻璃态高聚物通过链段的微布朗运动使其凝聚态结构从非平衡态向平衡态过渡的弛豫过程, 因此与存放的温度有关。在可观察的时标内, 它发生在高聚物的玻璃化转变温度(T_g)和次级转变温度(T_β)之间, 所以在研究工作中又常称为 T_g 以下热处理(sub- T_g annealing)。

用示差扫描量热(DSC)升温测量表明, 很多种高聚物从熔融态或高弹态淬火到玻璃态后, 其热焓在 T_g 附近有阶跃式的突变。但如果将淬火的玻璃态样品在低于 T_g 温度进行热处理后, 则在 T_g 附近出现一个热焓吸收峰。热处理时间愈长, 温度愈高, 则热焓吸收峰愈强, 并移向高温^[11~13]。文献上大多从自由体积弛豫的角度加以解释。如何从分子水平上来理解这种现象的本质, 目前还不很清楚。

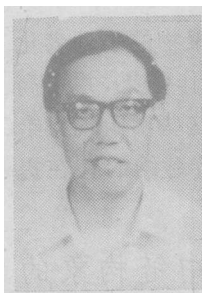
高分子链的缠结是高聚物凝聚态的重要特

征之一。通常文献上所涉及的链缠结概念是指高分子链相互缠绕或打结, 链相互之间不能横穿移动, 运动受到限制, 实质上是一种拓扑缠结。这种缠结对高聚物熔体的流变行为^[14]、固体的力学性能^[15]和粘合性质^[16]等均有重要的影响。产生这一概念的基础是出于高聚物如下的两个特性。首先, 高分子材料力学性能的一个重要特征是粘弹性, 在应力弛豫实验中出现应力平台, 可以看作是高分子链缠结形成瞬间网络的一种表现。另外高聚物熔化在零切变速率下粘度 η_0 对聚合度有明显的依赖性。即

$$\eta_0 \propto N \quad (N < N_c)$$

$$\eta_0 \propto N^{3.4} \quad (N > N_c)$$

这里 N_c 称为缠结的临界聚合度。这种拓扑缠结的线性密度是很低的, 除在较高的温度外与温度无关。其平均间隔 N_l 大约在100至300个单体单元之间。因此, 拓扑缠结对高聚物在 T_g 温



沈德言 中国科学院化学研究所研究员。北京人, 1939年12月生, 1963年毕业于中国科学技术大学技术物理系, 同年到化学所工作至今。主要从事高分子振动光谱和结构研究。代表性著作有《红外光谱法在分子研究中的应用》。1980年至1982年曾到美国麻省州立大学高分子科学和工程系作访问研究。1986年起参加重大基础研究项目“高分子凝聚态的基本物理问题研究”工作, 现为该项目专家组成员。

度以上,与长程分子链构象变化有关的性能产生重要的影响。

近来,钱人元等在大量实验的基础上,又提出另一种新的链缠结点观点^[17,18]。认为除了上述的拓扑缠结外,还存在另外一种由于局部分子链间的凝聚作用引起的链缠结,即高分子链的局部凝聚缠结。其主要观点为:在非晶态高聚物中,由于分子链间范德华吸引力的各向异性,有趋向使两条链的链段间局部平行排行,形成缠结点。在国外文献中称为分子链局部的取向相关或向列相互作用^[19,20]。这种链缠结的局部尺度可能很小(几个纳米),不一定是两条链,也可能是几条链平行排列形成一个缠结点。而其在分子链上的密度要比拓扑缠结点的密度大得多。由于是弱的相互作用,这种缠结点的密度将依赖于温度,因而其强度和数目与试样的热历史有着密切的关系。这种不同尺度、不同强度的链缠结点形成物理交联网,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。钱人元等在非晶态 PET 中观察到其激基缔合态的荧光发射,即使在液氮温度链段运动冻结的情况下也如此,说明有分子链的苯环之间平行排列,而且距离小于 0.35 nm ^[21]。Cervinka 和姜炳政等在非晶态的双酚 A 型聚碳酸酯的低波矢广角中子散射研究中,证明有 3 条相互平行的链段存在,而每条链段由 2 个单体单元组成^[22]。这些实验结果都可认为是在非晶态高聚物中存在分子链局部平行排列形成凝聚缠结的直接实验证据。

本文将重点介绍作者在高聚物的物理老化和拉伸变形方面的一些研究工作结果,并用高分子链局部凝聚缠结的观点对这些实验现象给予合理的解释,同时也为这种链缠结的存在提供了有力的论证。

1 高聚物在升温过程中链构象的变化

作者使用升温原位 FTIR(付里叶变换红外光谱测量,观察了聚对苯二甲酸乙二酯

(PET)^[23]、聚氯乙烯(PVC)^[24]、聚苯乙烯(PS)^[25]和聚 2,6-萘二甲酸乙二酯(PEN)^[26]从高弹态或熔融态淬火以及其后经物理老化的试样在升温过程中的构象变化。为了了解在小温度区间的构象变化情况,使用差示光谱技术,即相邻温度间隔测量的光谱进行相减。图 1(a)和(b)分别为从高弹态(92°C)淬火到冰水以及其后经 67°C 热处理 48 h 的 PET 膜的升温差示光谱。由图可知,随着温度升高,与反式构象有

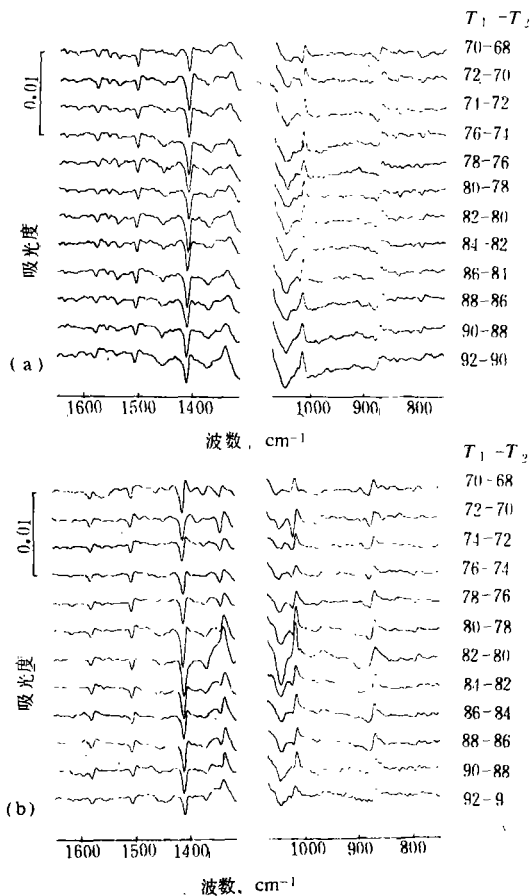


图 1 PET 膜的升温差示红外光谱(2°C 间隔)

(a) 从高弹态淬火; (b) 67°C 热处理 48 h

关的 1340 cm^{-1} 谱带强度增加,而与左右式构象有关的 1042 cm^{-1} 谱带强度减弱,表明样品随温度升高逐渐向高能态的反式构象转变。对于淬火试样,这种转变是连续的,只是在 T_g 温度以上转变速率稍许加快。而经物理老化的试样,则在与 DSC 热焓吸收峰相对应的温度区间($80\sim$

82 ℃)变化特别大,即有构象突变发生。

由于 DSC 测量的热焓吸收峰的位置和强度与热处理的温度和时间有关,为此作者进一步把从熔融态淬火的 PET 膜在不同温度下热处理,并测量其升温原位 FTIR 光谱。得到温度差示光谱后,测量 1340 cm^{-1} 反式构象谱带在每个温度区间(2 ℃)吸光度的增加值 δA_{1340} ,用以表示反式构象增长的速率。图 2 中 A、B、C、D 分别表示熔融淬火的 PET 膜以及其后在 40 ℃热处理 192h、50 ℃热处理 96h 和 60 ℃热处理 48h 的 PET 膜其反式构象随温度的增长速率。可看到随热处理温度升高,构象突变发生在较高的温度区域,而且增加幅度也较大。曲线形状和 DSC 测量的结果相似。

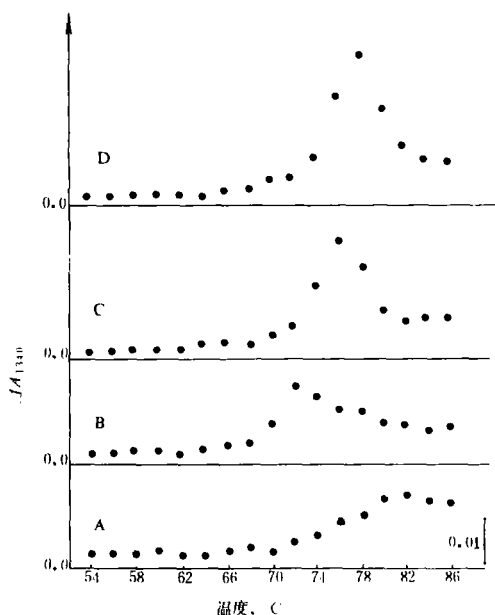


图 2 熔融淬火以及其后经不同温度物理老化的 PET 膜其反式构象随温度的增长速率(2 ℃间隔)

A—熔融淬火; B—40 ℃热处理 192h;

C—50 ℃热处理 96h; D—60 ℃热处理 48h

上述的结果为高分子链局部凝聚缠结的存在提供了有力的证据。可以认为,淬火的试样其分子链间凝聚缠结状态冻结在 T_g 以上的状态,因而是热力学非平衡态。在升温过程中不需要打开凝聚缠结就能实现高弹态,所以在 DSC 曲线中只是一个吸热阶跃曲线。当在 T_g 以下温度

进行热处理时,体系向平衡态转变,同时一部分分子链间形成更多、更强的凝聚缠结点。当试样的温度升高时,这些在物理老化过程中所形成的缠结点限制了分子链的热运动及构象向高能态转变。当温度升高到 T_g 温度附近时,由于分子链的热运动能增加,使这些凝聚缠结点打开,犹如熔融的一级相变,产生 DSC 曲线的吸热峰。同时分子链的构象发生突变,达到新的构象平衡态。凝聚缠结的强度和数量与试样热处理的温度有关,热处理温度愈高、时间愈长,形成的缠结点的强度和数量也就愈强愈多,因而使这些缠结点能解开所需的能量就愈大。在 DSC 测量中,所产生的热焓吸收峰则移向高温,并且强度增大。

2 PET 膜拉伸过程在应力屈服点附近的构象变化^[27]

把特制的小型拉伸机放在红外光谱仪的样品室内,这样就可以在对样品施加应力或拉伸过程中,连续地在位测量它的红外光谱,观察其结构或取向的变化,以及与试样所承受的应力和应变的关系,这种方法称为动态红外光谱测量^[28,29]。

作者把由溶液制备的非晶 PET 膜分别在 67 ℃(低于 T_g 温度)和 88 ℃(高于 T_g 温度)以 66% 的应变速率拉伸,同时进行动态 FTIR 测量。其应力-应变曲线以及反式构象含量的变化(A_{1340}/A_{795})如图 3(a)和(b)所示。由图 3(a)可知,在 67 ℃拉伸时,在应力-应变曲线的屈服点附近有反式构象弛豫发生。这现象可解释为由溶液制备的非晶 PET 膜是处于热力学非平衡态,含有较多的高能态反式构象。这种非平衡态是在成膜过程中形成并被冻结的。在拉伸过程的起始阶段,凝聚缠结点开始在外力作用下解开,发生局部分子链从非平衡态向平衡态转变的弛豫过程。当大量凝聚缠结点被外力所解开时,试样已进入高弹态,因而应力下降,在应力-应变曲线上形成应力高峰。在其后的拉伸阶段,与形变相对应的反式构象含量显著上升。图 3

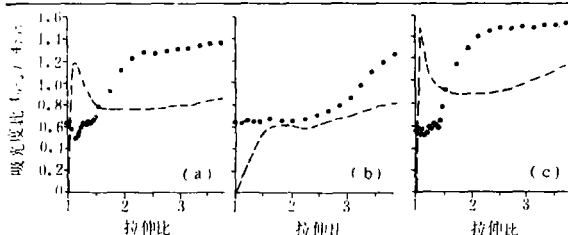


图 3 熔液制备的非晶 PET 膜在拉伸过程中的应力-应变曲线和反式构象含量的变化

(a) 在 67 °C 下拉伸; (b) 在 88 °C 下拉伸;

(c) 经物理老化后在 67 °C 下位伸

(b)表示在高于 T_g 温度(88 °C)拉伸的情况。由于在拉伸开始前这种局部凝聚缠结点已经解开,链构象已经到达平衡态,所以位伸时不再发生非平衡态链构象的弛豫过程,也不出现应力高峰。图 3(c)为熔液制备的非晶 PET 膜经 67 °C 热处理 24h 后在 67 °C 拉伸的结果。由于经过热处理后,体系已经趋近于构象平衡态,同时也形成了更多的缠结点,所以构象弛豫很少,但应力峰明显增加。

Perez 曾指出^[30],在低于 T_g 温度拉伸时,分子间的凝聚力是需要克服的最主要的能量壁垒;而在高于 T_g 温度拉伸时,则分子内的力将起主要作用。Lazurkin 也指出^[31],玻璃态高聚物由于分子间的相互作用力形成交联网,这种结构在拉伸时会被破坏,其后又会形成新的交联网。他们所指的分子间相互作用力,从作者的观点看,正是由于高分子链局部凝聚缠结所造成的。

总之,通过上述研究工作,加深了作者从分子水平上对高聚物的物理老化和应力屈服现象的理解,为高分子链局部凝聚缠结的存在提供了有力的实验论证。但对于进一步深入了解这种链缠结的本质以及其对高聚物各种性能的影响,尚需大量深入的研究工作。

3 参考文献

- Struik L S E. Physical Ageing of Amorphous Polymers and Other Materials, Elsevier, Amsterdam, 1978
- Adam G A, Crass A, Haward R N. J. Mat. Sci, 1975, 10: 1582
- Aref-Azar A, Hay J N, Polymer, 1982, 23: 1129

- Agarwal M K, Schultz J M. Polym. Eng. Sci, 1981, 21: 776
- Ania F, Martinez-Salazar J, Balta Calleja F J. J. Mat. Sci, 1989, 24: 2934
- Hill A J, Heater K J, Agrawal C M. J. Polym. Sci, Polym. Phys. Ed, 1990, 28: 387
- Kovacs A J. Adv. Polym. Sci, 1961, 3: 394
- Petrie S E B. J. Polym. Sci, Part A-2, 1972, 10: 1255
- Goldstein M. J. Chem. Phys, 1963, 39: 3369
- Matsuoka S. Polym. Eng. Sci, 1981, 21: 907
- Volkenstein M V, Sharonov Yu A. Vysokomol. Soed, 1961 3: 1739
- Bair H E. Polym. Eng. Sci, 1974, 14: 202
- Hodge I M, Berens A R. Macromolecules, 1981, 14: 1599
- Ferry J D. Viscoelastic Properties of Polymers, 3rd, ed. John Wiley and Sons, New York, 1980
- Kausch H H. Polymer Fracture, 2nd ed, Springer-Verlag, Berlin, 1987
- Wu S. Polymer Interface and Adhesion, Marcel Dekker, New York, 1982
- 钱元元. 高分子聚集态的几个基本问题于“高分子化学与物理专论”, 林尚安等著, 中山大学出版社, 1984 年, 139
- Qian R. China-UK Bilateral Conference on Polymer Science, Beijing, China, 1992, 2
- Jarry J-P, Monnerie L. Macromolecules, 1979, 12: 316
- Watanabe H, Kotaka T, Tirrell M. Macromolecules, 1991, 24: 20
- Qian R. in "Macromolecules", Benoit H, and Rempp P. Eds. Pergamon Press, Oxford, 1982, p. 139
- Cervinka L, Fischer E W, Hahn K, Jiang B Z, Hellmann G P, Kuhn K J. Polymer, 1987, 28: 1287
- Qian R, Shen D, Li H. Chin. J. Polym. Sci, 1989, 7: 150
- 金顺子, 沈德言, 高分子学报, 1991, 667
- Magonov S N, Shen D, Qian R. Makromol. Chem, 1989, 190: 2563
- 沈德言, 李惠鸣, 王圣. 全国第七届分子光谱学术报告论文集, 成都: 1992, 113
- Shen D, Long F, Wen Z, Qian R. Makromol. Chem, 1991, 192: 301
- Wool R P, Statton W O. J. Polym. Sci, Polym. Phys. Ed, 1974, 12: 1575
- 沈德言. 高分子通报, 1989, 3
- Perez J. in "Plastic Deformation of Amorphous and Semi-Crystalline Materials", Ed. by Escaig, B, G'Sell, G., Edition de Physique, Les Ulis, 1982, p. 225

(下转第 216 页)

- 1975, 16:659
- 2 Helminiak T E, et al. U. S. Pat. Appl. 902525(1978); U. S. Patent 4207407(1980)
- 3 Hwang W - F, Helminiak T E, et al. J. Macromol. Sci. Phys, 1983, B22, 231
- 4 Takayanagi M, et al. UK Pat. Appl. GB 2008598, (1977)
- 5 Takayanagi M. Pure Appl. Chem, 1983, 55(5): 819
- 6 Takayanagi M, K. Goto. J. Appl Polym Sci, 1984, 29: 2547
- 7 Krause S J, Hwang W - F, Mat. Res. Soc. Symp. Proc, 1990, Vol. 171, 131
- 8 Helminiak T E. Contemporary Topics in Polymer Science, 1989, Vol. 6 Multiphase Macromolecular Systems, by Culbertson B M, Plenum Press, 17
- 9 Krause S J, Helminiak T E, et al. J. Polymer Sci, Polym. Physics Ed, 1986, 24: 1991
- 10 Hwang W - F Helminiak T E, et al. Poly Eng. and Sci, 1983, 23: 784
- 11 Hwang W - F, Helminiak T E, et al. ACS Preprints, Org Coat and Plast Chem. 1983, 48: 922
- 12 Mickliffe S M, et al. J. Appl. Polym Sci, 1987, 34: 931
- 13 Nehme O, et al. J. Appl. Polym, Sci, 1985, 35: 1955
- 14 Krause S J. et al. Elect. Mic. Soc Am. Proc, 1988, 46: 748
- 15 Uy W C, et al. Mat. Res. Soc. Symp Proc. 1990, Vol 171, 153
- 16 Uy W C. U. S. Patent, 4810735 (7 March 1989)
- 17 Hwang W - F Helminiak T E, et al. U. S. Pat, 4631318 (23 December 1986)
- 18 Sanford W M, Prilutski G M. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1990, Vol. 171, 147

Research and Development of Molecular Composites

Han Zhewen, Lu Zhibao, Wu Pingping

(Department of Polymer Science and Engineering, East China University of Chemical Technology, Shanghai, 200237)

Summary As rigid rod aromatic heterocyclic polymers were synthesized, the concept of molecular composite was pioneered. This paper describes research and development of molecular composite which are dispersions of the rigid rod polymer molecules as a reinforcement in a matrix of flexible coil polymers, for the recent 10 years. The synthesis and properties of a several typical molecular composite systems, for instance, all aromatic, polyamide, and high temperature stable thermoplastic matrixes systems are introduced, The prognosis of the developed processes for commercial viability appears very good.

Key word Poly(*p* - phenylene benzobisthiazole) (PBZT), Rigid - Rod Polymer, Molecular Composite

(上接第196页)

31 Lazurkin, J. Polym. Sci, 1958, 30: 595

Physical Ageing and Cohesional Chain Entanglement of Polymers

Shen Deyan, Qian Renyuan

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing, 100080)

Summary A new chain entanglement viewpoint of polymer, that is the local inter-chain cohesion in the glassy state as a kind of cohesional chain entanglement, was used to explain the mechanism of the endothermic peak of aged polymers in DSC measurement and stress yielding in uniaxial stretching process.

Key words chain entanglement, physical ageing, conformational relaxation, stress yielding, infrared spectroscopy