

专 论

高分子单链凝聚态与线团相互穿透的多链凝聚态

钱人元

(中国科学院化学研究所, 北京 100080)

摘要: 高分子单链凝聚态由于链内链结构单元间存在范德华吸引作用, 高分子链呈打圈链构象, 而多链凝聚态由于链内链单元间的吸引作用被与相互穿透的近邻链的单元间吸引作用所屏蔽, 高分子链呈高斯链构象。本文简要介绍单链凝聚态试样的制备方法, 单链单晶体、单链玻璃体、溶胀的单链高弹态拉伸等的实验观察, 并提出从单链凝聚态到多链凝聚态的转变过程问题, 即高分子线团的相互穿透过程, 目前还缺少基础了解。

关键词: 单链凝聚态; 多链凝聚态; 打圈链; 高斯链; 链的相互穿透

引 言

一般的高分子非晶态是线团相互穿透的多链凝聚态, 是分子固体中非常独特的一种分子凝聚态。高聚物熔体粘度从 $\eta \propto M$ 到 $\eta \propto M^{3.4}$ 的临界分子量 M_c 时约有 10 根链相互穿透^[1], 与分子链的化学结构无关, 分子量增大时相互穿透的分子链数 $\psi \propto M^{1/2}$, 一般有几十根链相互穿透。因此一根链上相隔较远的链单元间相互作用被相邻链的单元间相互作用所屏蔽, 使每一根链呈高斯链无规线团形态, 链内的链单元间无远程相互吸引或推拒的作用。Flory 在 50 年代初就推断高分子链在凝聚态时是高斯链^[2], 20 年后经中子小角散射实验所证实, 不但线团的均方半径 $\langle R_g^2 \rangle < \infty M$, 且与 θ 溶液中的值相同, 其散射函数也与 Debye 的高斯链理论式相符^[3]。

分子链相互穿透的高分子非晶态中一根链的空间有 ψ 根链相互穿透, ψ 与分子量 M 的关系很容易计算, 取非晶态时一根高斯链所占空间为 $\frac{4\pi}{3} R_g^3(M)$,

式中 R_g^2 是高斯链的均方半径, 如果没有相互穿透的其它链存在, 则这虚拟的非晶态密度 ρ 与实测的非晶态高聚物密度 ρ_a 的比例就应该是相互穿透的链数, 即

$$\psi(M) = \frac{\rho_a}{\rho} = \rho_a / \left(\frac{3M}{4\pi} R_g^3 N_A \right) = \rho_a \left(\frac{4\pi}{3} \right) N_A R_g^3 / M$$

式中 N_A 是 Arogadro 数。此式在 60 年代已由 Berry 等^[4]得到。由于 $R_g^2 \propto M$, 所以

$$\psi(M) \propto M^{1/2}$$

从 Flory 的特性粘数理论^[2]

$$[\eta]_\theta = K \psi M^{1/2} = 6^{3/2} \Phi \frac{R_g^3}{M}$$

式中 K_θ 是一不依赖于 M 的常数, $\Phi = 2.6 \times 10^{23}$ ($[\eta]_\theta$ 单位 cm^3/g), 所以

$$\psi(M) = \rho_a \left(\frac{4\pi}{3} \right) (N_A / 6^{3/2} \Phi) K \psi M^{1/2}$$

基金项目: 科学技术部攀登计划项目;

作者简介: 钱人元 (1917—), 男, 我国高分子物理和有机固体两大领域的奠基人之一, 中国科学院院士, 中国科学院化学研究所研究员。

当 $M = M_c$ 时, 按 van Krevelen 的经验关系 $K \Phi M_c^{1/2} = 13 \text{ cm}^3/\text{g}$ ^[6], 我们得到

$$\Psi(M = M_c) = \rho_a (4\pi/3) (N_A/6^{3/2} \Phi) \times 13 = 8.6 \rho$$

一般的非晶态高聚物熔体不会离 $\rho \sim 1 \text{ g/cm}^3$ 太多, 所以近似地 $\Psi(M = M_c) \sim 10$ 。

高分子单链凝聚态是近十年来在我国发展起来的新领域^[6], 卜海山等^[7]首先得到了聚氧乙烯的单链单晶, 钱人元等^[8,9]研究了聚苯乙烯单链玻璃态。高分子以单链存在(无溶剂下)时, 由于链单元间有范德华吸引力, 分子链的形态不是高斯链。从一根 PE 全反式伸直链在室温下弛豫的分子动力学模拟(MD)看到单链以打圈形态存在, 最终塌缩成 R_g 很小的紧缩球粒(globule)^[10]。分子链要打圈, 必须使链上部分构象从 t 转变为 $g^\pm$, MD 模拟也说明链单元间存在吸引的相互作用时, 链构象 $g^\pm/t$ 构象数比值显著增大^[11]。这是单链凝聚态与多链凝聚态最基本的差异, 如图 1 所示。对打圈链是否真实存在? $\langle R_g^2 \rangle$ 与分子量的关系如何? 尚待深入研究, 这方面采用同步辐射软 X 射线做散射实验将是极有意义的试探。

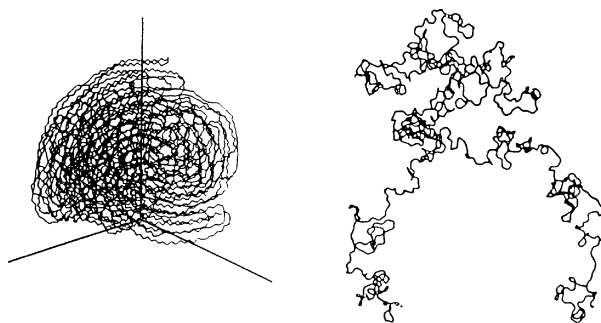
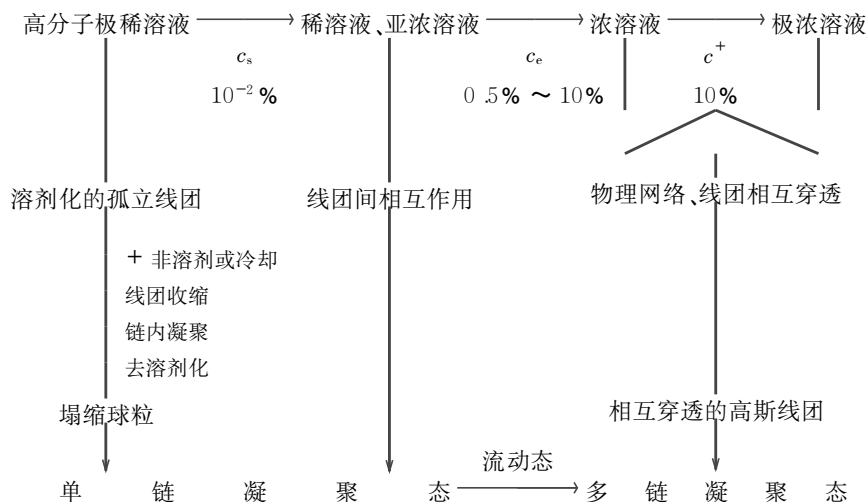


图 1 (左) 打圈链(PE4000 个 CH_2 , 分子动力学模拟从完全伸直链在 300K 弛豫后的线团)
(右) 高斯链(PE 1000 个 CH_2 , Monte Carlo 模拟)

1 单链高分子试样的制备

高分子单链试样制备的一个重要实验手段是采用高分子溶液, 溶液浓度从极稀到极浓的过程是分子链从单链体系转变成多链体系的分子链凝聚过程:



要制备一个个孤立的单链试样,一般采用 $<10^{-2}\%$ 的极稀溶液喷雾、液面扩展、冷冻干燥等方法^[6],当深度冷冻时分子链会成为紧缩球粒。在稀溶液(良溶剂)中分子链以单链溶胀线团存在,线团间不会相互穿透^[12],溶剂能力差时(如 θ 溶剂)可能有分子链的簇聚。在亚浓溶液中线团间开始不相互穿透,到溶液浓度 $c \geq c_e$ 时线团已相互穿透而形成范德华网络或称链的拓扑缠结。

高分子稀溶液与亚浓溶液的分界浓度 C^* ,一般无法从实验直接测定;亚浓溶液与浓溶液的分界浓度 c_e 可从溶液扩散系数的浓度依赖性 $D(c)$ 或溶液沉降系数的浓度依赖性 $S(c)$ 获得,虽然不可能很精确,在 $c < c_e$, $D(c)$ 和 $S(c)$ 都有分子量依赖性,而在 $c \geq c_e$ 时不同分子量试样的曲线都落到同一条曲线上。从网络概念很好理解,因为溶液形成网络后,分子量就失去其意义。按蛇行理论 $D(c) \propto c^{\nu(3\nu-1)}$ ^[13], $S(c) \propto c^{-(1-\nu/(3\nu-1))}$ ^[14],式中 ν 由线团根均方半径 $R \propto M^\nu$ 式定义。在良溶剂中取 $\nu = 0.6$,则 $D(c) \propto c^{0.75}$, $S(c) \propto c^{-0.5}$;在 θ 溶液中 $\nu = 0.5$,则 $D(c) \propto c$; $S(c) \propto c^{-1}$ 。 $D(c)$, $S(c)$ 实验关系对 θ 溶液与蛇行理论值有很好符合,而对良溶剂的溶液实验与蛇行理论可有相当偏差。 c_e 的数值有相当大的分子量依赖性和溶剂依赖性,聚苯乙烯的实验数据($M = 10^4 \sim 10^6$)说明在良溶剂中 $c_e = (0.5 \sim 5) \text{ g/dL}$,在 θ 溶液中 $c_e = (1 \sim 10) \text{ g/dL}$,分子量愈大 c_e 值愈小。 c_e 是溶液中分子链的缠结浓度。溶液浓度达 c^+ 时线团充分相互穿透成为高斯线团。如果用极快挥发的溶剂制成浓度 $c < c_e$ 的高分子溶液,在平板上浇注成膜,有可能得到单链凝聚态的高分子膜。这方面的研究还刚刚开始,有待进一步证实。

另一个制备单链凝聚态的方法是微乳液聚合,可以方便地制得大量试样^[4]。其要点是选择适当的微乳液聚合条件,单体要纯,单体的乳液滴尺寸要小($20 \text{ nm} \sim 40 \text{ nm}$ 直径),液滴中只有一个单体被引发,这样可以得到分子量很大($M > 10^6$)的单链微球。聚合时分子链的生长受限于液滴尺寸,可以设想分子链是存在范德华作用下的受限无规行走线团^[15],与极稀溶液喷雾所得的单链凝聚态有所不同。

2 单链凝聚态的一些实验结果

聚氧乙烯(PEO, $M = 2.2 \times 10^6$)从 $2 \times 10^{-4}\%$ 苯溶液在 80°C 水面上扩展成单链膜片,用电镜铜网上碳膜增强的火棉胶膜捞起,经 80°C 熔化,再在 52°C 长时间结晶^[7],全同立构聚苯乙烯(I-PS, $M = 1.7 \times 10^6$ 级分)从 $1 \times 10^{-3}\%$ 苯溶液在水面上扩展后用电镜网捞起,经 175°C 结晶^[16],顺丁橡胶(cPBD, $M = 2.3 \times 10^6$)和杜仲胶(GP, $M = 3.7 \times 10^6$)级分用极稀溶液喷雾到电镜铜网的经碳膜增强的Formvar膜上在 180K 以下用电镜观察,雾滴中的顺丁橡胶高分子在电镜试样台冷却到 143K 的过程中结晶^[17],杜仲胶高分子在溶液挥发过程中就已结晶^[18],这些情况下都在透射电镜和选区衍射看到单链单晶。在PEO和*i*-PS情况下单链颗粒的结晶慢,单链单晶的外形规整如图2,而在顺丁胶和杜仲胶的情况下,结晶很快,单

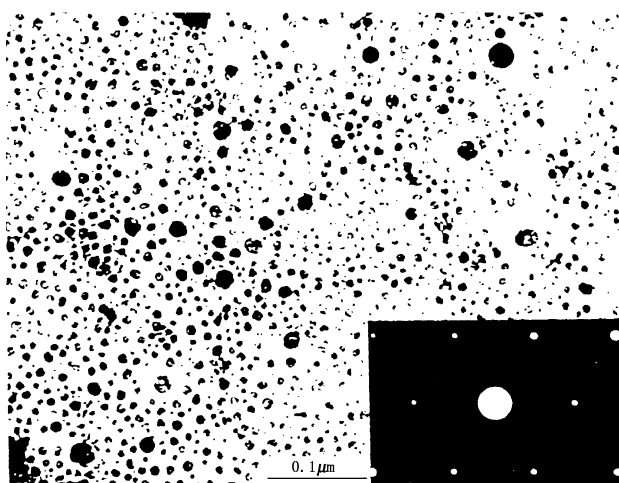


图2 PEO单链($M = 2.2 \times 10^6$)单晶

链单晶的外形不规则,厚度也不均一,存在极薄的区域,似乎颗粒中的空洞如图 3 结晶快的单链单晶形貌,更能反映单分子链在结晶初期的过程。所有以上所观察的单链单晶从选区电子衍射图说明分子链从基底膜上竖立起来形成单晶。杜仲胶单链单晶除低熔点晶型外还观察到一种六方晶型的单晶,是 GP 的一种新晶型^[19]。这种 GP δ 晶型只有在纳米尺寸的单链颗粒中形成,从一个 80nm 尺寸的 16 根分子链有规整六方外形的单晶(其电子衍射图与单链单晶相同)按其 a^* 轴倾斜不同角度得到的电子衍射图,结合分子模拟得到了 δ 晶形的晶体结构和分子链堆砌细节^[19]。对 δ 型单链单晶还观察到高分辨电子显微像,在分子水平上观察到并验证了这种晶型的晶体结构和分子链堆砌^[20]。分子动力学模拟一根打圈的聚乙烯链(聚合度 490)线团当在 300K 时接触非晶态碳膜表面后从一个各向同性的线团变成从碳膜表面竖立起来,形成许多平行取向链段的来回无规折叠的线团如图 4,可以说明单链单晶形成时从基片竖立的过程^[21]。

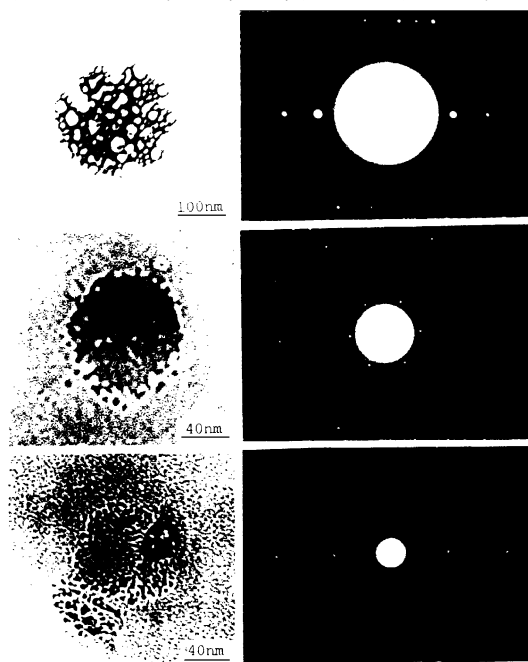


图 3 cPBO 单链($M = 2.3 \times 10^6$) 单晶

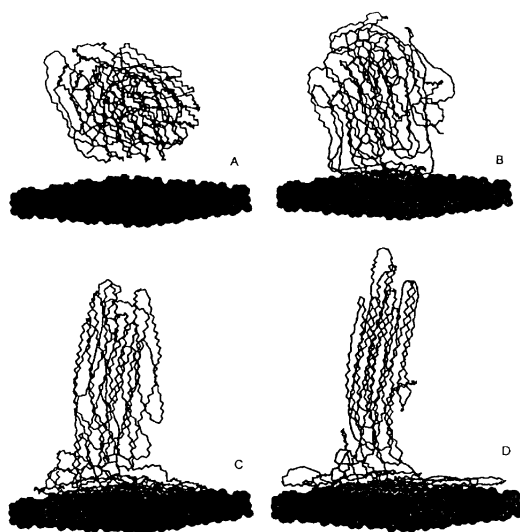


图 4 PE 链(980CH₂) 接近和接触碳膜表面 ($4 \times 4 \text{ nm}^2$) 的过程(分子动力学模拟)
A—0ps; B—10ps; C—100ps; D—600ps

单链单晶是纳米尺寸的单晶,但电子衍射点都很清晰,似乎衍射相干性特别好。*i*-PS 单链单晶观察到特别耐电子束辐照,其耐辐照性几万倍于多链 *i*-PS 单晶^[22,23]。*i*-PS 单链凝聚态的结晶速率比 *i*-PS 多链凝聚态的结晶速率快,无论在低于最快结晶速率的温度(约在 170°C)以下的高过冷度区结晶或是在高于最快结晶速率的温度以上的低过冷度区结晶都要快一个量级^[24]。

从极稀溶液喷雾到劈裂的云母片上单链聚苯乙烯(PS)玻璃态颗粒($M = 1.6 \times 10^5$),用针尖振动模式原子力显微镜观察^[9],说明单链 PS 颗粒具有一定的形貌,与颗粒的分子量无关,这种形貌对所用溶剂的性质极为敏感,只有使用不良溶剂时,单链颗粒接近球形如图 5。颗粒形貌在溶剂挥发过程中也不断改变,溶剂挥发后在室温长期储存中,虽然温度远低于 T_g ,颗粒形貌也有改变。云母片上的单链聚甲基丙烯酸甲酯颗粒经室温存放 6 个月以后,不论是从良溶剂、不良溶剂、 θ 溶剂的极稀溶液喷雾所得其形貌均变成接近于球形^[25]。

由 γ 辐照引发的微乳液聚合在适当条件下可制得平均直径为 26nm 的单链 PS 玻璃态纳米球

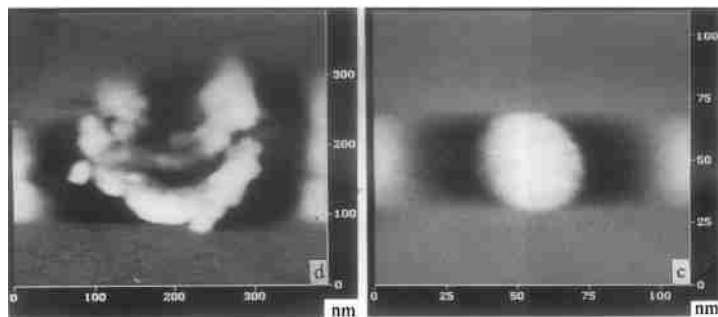


图5 (左) PS($M = 1.6 \times 10^5$) 从苯溶液喷雾到云母劈面 2h47min 后的 AFM 图象
(右) 从 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (3/1, 2v/v) 溶液喷雾到云母劈面 1h 后的 AFM 图象

($M = 4 \times 10^6$)。从红外光谱推知此分子链有较高的构象温度, Monte Carlo 模拟也说明这种受限自避链有较高的构象能, 因为生长中的分子链达到球壁分子链折回时要取较高能量的构象^[8]。虽然这单链纳米球($2R = 26\text{nm}$) 内的分子链的尺寸远比相同分子量的高斯链($2R_g = 190\text{nm}$) 尺寸小得多, 但是这单链纳米球内分子链段的堆砌比通常的多链玻璃体要疏松些, 因为没有相邻分子链的穿透。对一个微乳液聚合的 PS 试样, 其纳米球内平均有 6 根链, 用压汞法实测的密度比通常的多链 PS 密度要小 9.5%^[26]。单链 PS 纳米球在第一次升温 DSC 曲线上在 T_g 附近出现一个放热峰, 升温到 130°C 停止, 用空气冷却到室温后再进行第二次升温 DSC 测定, 放热峰不再出现而只有 T_g 转变的吸热阶跃如图 6。这现象已解释为在第一次升温中形成凝聚缠结而放热^[8]。

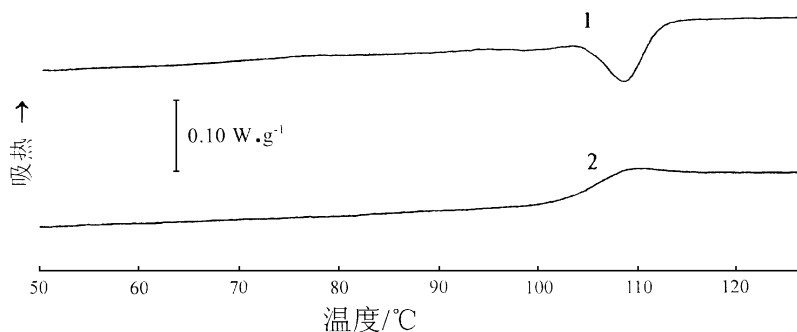


图6 PS 单链($M = 4 \times 10^6$) 纳米球的第一次升温 DSC 曲线(1),
到 130°C 后快冷至室温做第 2 次升温曲线(2), 升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$

单链高分子在高弹态的拉伸行为, 已由原子力扫描显微技术进行观察。右旋糖酐(dextran) 经化学修饰使在分子链上无规地接上几个分子 streptavidin(一种抗生物素蛋白), 同时使 dextran 链端经化学方法与金表面结合, 利用抗生物素蛋白与生物素的专一结合能, 可以用经生物素(biotin) 修饰的原子力扫描针尖接触抗生物素蛋白修饰的 dextran 时针尖上的生物素有机会碰到 dextran 链上的抗生物素蛋白而结合, 当提高针尖时可使金表面到与针尖结合处的一段 dextran 链拉直如示意图 7A 所示^[26]。由针尖悬臂的弯曲得知拉力, 直至抗生物素蛋白与生物素的结合脱开, 这样得到一段 dextran 链的拉力伸长曲线, 拉伸距离可达 10^3nm 以上, 由于每次针尖所结合处离金表面的一段 dextran 链的长度不一定相同, 因此拉伸到针尖与 dextran 链的结合拉开的最大拉伸距离不同, 但是每次的拉力伸长曲线如拉伸距离以最大拉伸距离归一, 则所有的拉力-伸长曲线可以落到

一条曲线上如图 7B、7C, 因此可以推断是单分子链的拉伸。在最大拉伸距离时, 这拉伸的一段 dextran 链已经全部拉直, 如果拉伸过程在针尖与 dextran 链脱开以前停止, 使针尖向反方向移动链长回缩时和回缩到接近起点再拉伸, 拉力伸长曲线可以重复, 说明拉力-伸长行为是完全可逆的一个弹性形变。这拉力-伸长曲线在最大伸长的 80% 处拉力出现一个台阶, 在小于 80% 伸长时为低拉力

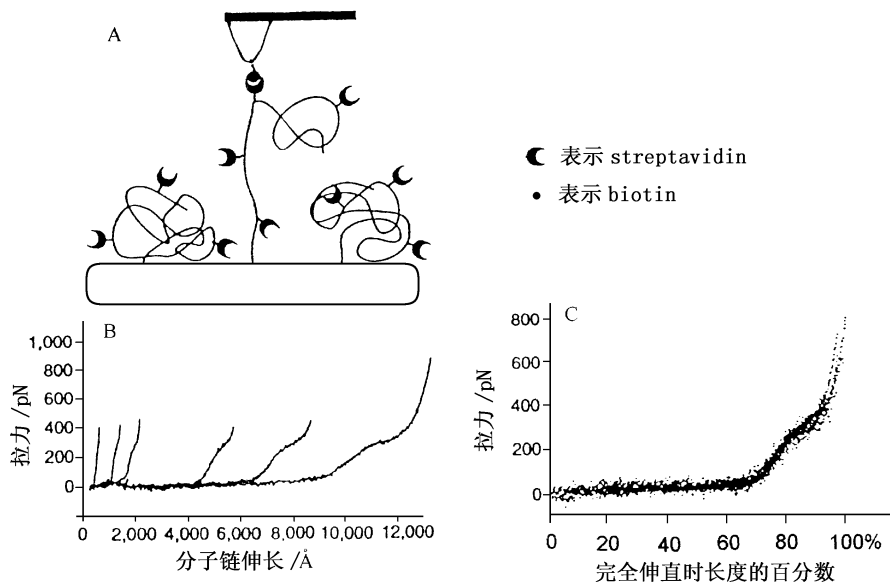


图 7 (A) Dextran ($M = 5 \times 10^5$) 单链拉伸示意图; (B) 许多次拉力伸长的实验曲线; (C) 拉伸长度经完全拉直长度归一后的所有实验数据;

区, 在小于 70% 伸长部分拉力很小在 20 pN 以下, 而且拉力随伸长的增大而增加很小, 在 70% ~ 80% 伸长区曲线斜率约为 670 pN/Å, 整个低拉力区的行为从粗略的计算符合橡胶链的熵弹性拉伸。在拉力-伸长曲线的台阶以上拉伸随伸长增大而很快升高, 其斜率可达 1700 pN/Å, 这拉伸机理

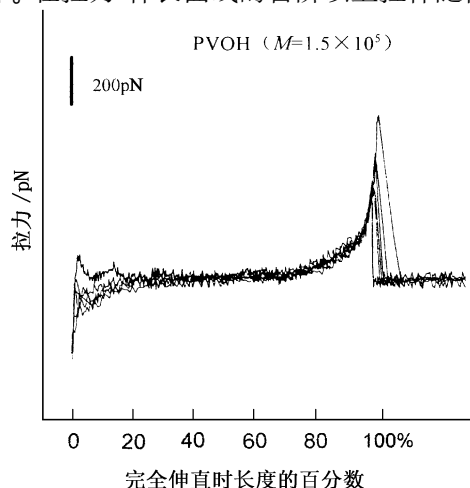


图 8 PVOH ($M = 2 \times 10^5$) 单链拉伸的拉力-伸长 (归一化) 实验曲线

不是熵弹性而可能是 dextran 链的两个六元环连接链的扭转角的转变而使分子链伸长。张希等^[27]对聚乙烯醇 (PVOH) 进行的相似实验, 不需借助分子链与针尖的化学修饰, 从针尖与聚乙烯醇的范德华吸附就可进行单分子链拉伸。用 PVOH 的 0.2 M NaCl 溶液 (θ 溶剂), 0.1 g/dL, 在玻璃表面成膜约 50 nm ~ 70 nm 厚, 经陈化后用 NaCl 溶液冲洗后即可进行 AFM 拉伸实验。得到与 dextran 链拉伸类似的结果, 单链拉力伸长曲线如图 8 所示。最大的拉伸距离也达 10^3 nm。

单链凝聚态的研究还在起步的阶段, 积累的实验事实还很零星, 有待今后的发展。单链凝聚态研究的重要性在于认识单链体系与相互穿透的多链体系在物理性质和线团弛豫时间、动态行为上的差异, 这将对我们深入理解高分子的凝聚态照亮前进的道路。

3 单链凝聚态到多链凝聚态的转变

单链凝聚态到多链凝聚态的转变过程, 是一根链单元间有相互吸引作用下的线团之间的聚集体, 线团间并没有相互穿透, 转变成分子链高度相互穿透的许多高斯线团总合体系, 一根分子链的链单元间没有相互吸引作用。无论是在 $c \geq c_e$ 的高分子溶液中溶胀线团的相互穿透, 还是在升温中单链凝聚态颗粒中线团在颗粒间相互穿透的过程, 目前还了解很少。一个重要的结论是只有在流动态时才会在实验观察的时间尺度内看到分子链的相互穿透, 在高弹态是不会观察到的(太慢), 这很容易理解, 因为发生分子链的相互穿透, 链的质心必需移动约 $2R_g$ 的距离。现有的实验事实是: 从 PE ($M \sim 4 \times 10^5$) 稀溶液制备的单层单晶在熔点以上用中子小角散射追踪分子链线团尺寸的变化, 从单晶中 $R_g < 10\text{nm}$ 在 145°C 时 4s 内就变成 $R_g \sim 31\text{nm}$ 的高斯线团^[28], 本文作者的看法是稀溶液结晶得到的是通过单个分子链的结晶而生长堆砌的是单链凝聚态, 到熔化后就成为分子链相互穿透的多链凝聚态。PE 在 145°C 时高于 T_g 约 250°C , 在实验情况下质心移动距离约为 20nm , 有趣的是在熔体中分子链的相互穿透过程如此之快, 在几秒内完成。从极稀溶液深度冷冻干燥的 *i*-PS ($M = 6 \times 10^5$) 单链颗粒 ($T_g = 100^\circ\text{C}$), 升温到 246°C 时 15min 内变成相互穿透的高斯线团^[24], 此情况下温度高于 T_g 146°C , 质心移动距离约为 20nm 。目前我们对高分子线团的相互穿透过程的本质还缺乏理解, 这过程的驱动力是什么也很不清楚, 过程进行的速率从线团扩散的速率或线团的弛豫时间的尺度来看是很快的, 如何理解? 都还值得进行深入的思考去进一步探索。

最后提一个有趣的事实, 超高分子量聚乙烯的十氢萘溶液 ($1\% \sim 1.5\%$) 浇注膜有超拉伸性 ($110^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$), 可拉伸 50 倍以上^[29], 如经过熔化后就失去超拉伸性。在第二节中提到从溶液浓度 $c < c_e$ 制膜有可能得到单链凝聚态。上节中 AFM 拉伸实验可以把分子链完全拉直, 而且在 70% 完全拉直以前拉力随分子链伸长的改变很小, 与超高分子量聚乙烯的超拉伸很相似(如图 9), 因此可以设想超拉伸性很可能是单链凝聚态的表现, 熔化后转变成多链凝聚态, 失去超拉伸性, 还需要进一步论证。

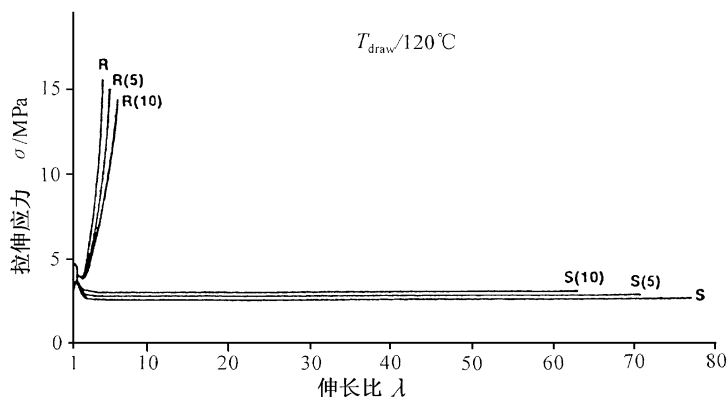


图 9 超高分子量 PE ($M = 4 \times 10^6$) 的超拉伸

S 表示从 1.5% 的溶液的浇注膜; R 表示 200°C 热压膜; S(5), R(10) 分别表示溶液浇注膜经辐射交联后的拉伸曲线;

R(5), R(10) 分别表示交联膜经 150°C 2 min 熔化后再结晶的膜

参考文献:

- [1] Qian R Y(钱人元)·J Macromol Sci Phys, 1999, B38:75.
- [2] Flory P J·Principles of Polymer Chemistry·Cornell Univ·Press, 1953, p.426;602.
- [3] Cotton J P, Decker P, Benoit H·et al·Macromolecules, 1974, 7:863.
- [4] Berry G C, Fox T G·Adv·Polym Sci, 1968, 5:305.
- [5] van Krevelen D W·Properties of Polymers·3rd·Ed·, Elsevier Scientific, Amsterdam, 1990, 464.
- [6] Qian R Y(钱人元)·in:Comprehensive Polymer Science, 2nd Supplement·Allen G, Aggarwal S L, Russo S·Eds, Pergamon, 1996, 541.
- [7] Bu H S(卜海山), Pang Y W(庞燕婉), Song D D(宋丹丹), Yu T Y(于同隐), Voll T M, Czornyj G, Wunderlich B·J Polym Sci B:Polym Phys, 1993, 29:139.
- [8] Qian R Y(钱人元), Wu L H(吴立衡), Shen D Y(沈德言), Napper D H, Mann R A, Sangster D F·Macromolecules, 1993, 26:2950.
- [9] Qian R Y(钱人元), Shen J S(沈静姝), Bei N J(贝念炯), Bai C L(白春礼), Zhu C F(朱传芬), Wang X W(汪新文)·Macromol Chem Phys, 1996, 197:2165.
- [10] Chen Y(陈彦), Yang X Z(杨小震), Qian R Y(钱人元), Chin J Polym Sci, 1999, 17:315.
- [11] Michel A, Kneitmeier S·Comput·Theor·Polym·Sci, 1997, 7:113.
- [12] de-Gennes P G, Scaling Concepts in Polymer Physics·Cornell Univ·Press, Ithaca, 1979, 78.
- [13] de-Gennes P G, Macromolecules, 1976, 9:594.
- [14] Pouyet G, Francois F, Dayantis J, Weill G, Macromolecules, 1980, 13:176.
- [15] Wu D C(吴大诚), Zhao D L(赵得禄), Qian R Y(钱人元)·Polymer, 1986, 27:1087.
- [16] Bu H S(卜海山), Chen E Q(陈尔强), Xu S Y(许胜勇), Guo K X(郭可信), Wunderlich B·J Polym·Sci Phys. 1994, 32:1351.
- [17] Liu L Z(刘立志), Li H(李虹), Jian Z L(蒋芝兰), Zhou E L(周恩乐), Qian R Y(钱人元)·Macromol Chem Rapid Commun, 1993, 14:747.
- [18] Liu L Z(刘立志), Su F Y(苏峰育), Zhu H S(朱虹双), Li H(李虹), Zhou E L(周恩乐), Qian R Y(钱人元)·J Macromol Sci B:Polym Phys, 1997, 36:195.
- [19] Su F Y(苏峰育), Yan D H(阎东航), Liu L Z(刘立志), Luo J(罗军), Zhou E L(周恩乐), Qian R Y(钱人元)·Polymer, 1998, 39:5379.
- [20] Su F Y(苏峰育), Liu L Z(刘立志), Zhou E L(周恩乐), Huang J Y(黄建宇), Qian R Y(钱人元)·Polymer, 1998, 39:5053.
- [21] Yang X Z(杨小震), Qiang R Y(钱人元)·Macromol Theory Simul, 1996, 5:75.
- [22] Bu H S(卜海山), Cao J(曹杰), Xu S Y(许胜勇), Zhang Z(张泽)·复旦大学(自然科学版), 1997, 36:387.
- [23] Bu H S(卜海山), Cao J(曹杰), Zhang Z S(张真胜), Zhang Z(张泽)·Festag B, Joy D C, Kwon Y K, Wunderlich B·J Polym Sci B:Polym Phys, 1998, 36:105.
- [24] Bu H S(卜海山), Gu F M(顾方明), Bao L R(包荔蓉), Chen M(陈民)·Macromolecules, 1998, 31:7108.
- [25] 陈柳生, 倪明, 贾世军, 金熹高, 戈守仁, 高原淳, 尾山千里·J Macromol Sci Phys, 1998, B37:339.
- [26] Rief M, Oesterhelt F, Heymann B, Gaub H E·Science, 1997, 275:1295.
- [27] Li H B(李宏斌), Zhang W K(张文科), Zhang X(张希), Shen J C(沈家骢), Liu B B(刘冰冰), Gao H X(高春晓), Zhou G T(邹个田)·Macromol Rapid Commun, 1998, 19:609.
- [28] Barham P J, Sadler D M·Polymer, 1991, 32:393.
- [29] Lemstra P J, van Aerle N A J M, Bastiaansen C W M·Polym J (Tokyo), 1987, 19:85.

Single-chain Condensed State and Interpenetrated Multi-chain Condensed State of Polymers

QIAN Ren-yuan

(*Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*)

Abstract: The macromolecular chain in single-chain condensed state is of looped chain conformation because of van der Waals attractive interaction between the intra-chain monomer units along the chain. As the attractive interaction between intra-chain monomer units in multi-chain condensed state is shielded by the attractive interaction between inter-chain monomer units of the neighboring chains in inter-penetration, the molecular chain in multi-chain condensed state is of Gauss conformation. The methods of preparing samples of single-chain condensed state, the experimental observations of single-chain single crystals, single-chain glasses and the stretching of solvent swollen single-chain rubbery state are briefly discussed. The process of transition from a single-chain condensed state to a multi-chain condensed state, that is the process of polymer coil inter-penetration, is a problem lacking basic understanding at the present time.

Key words: Single-chain condensed state; Multi-chain condensed state; Looped chain; Gauss chain; Chain inter-penetration

(上接第 78 页)

- [17] Park S J · J Eur Polym, 1990, 26, 131~139.
- [18] Liu N C, Xie H Q, Baker W E · Polymer, 1993, 34, 4680~4689.
- [19] Chen S H · Chang F C · J Appl Polym Sci, 1994, 51, 955~964.
- [20] Zhang X, Yin Z, Yin J · J Appl Polym Sci, 1997, 64, 1489~1498.
- [21] Yin Z H · J Appl Polym Sci, 1997, 63, 1857~1863.
- [22] Chen L F, Wong B, Baker W E · Polym Eng Sci, 1996, 36, 1594~1607.
- [23] 陈年欢, 谢续明, 李松 · 高分子学报, 1999, 4, 527~533.
- [24] 陈年欢, 谢续明, 李松 · 高等学校化学学报, 1999, 20, 1159~1161.

Research of Multi-monomers Melt-grafted PP and Its Blends

LI Ying, XIE Xu-ming, CHEN Nian-huan

(*Institute of Polymer Science and Engineering, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

Abstract: The research of multi-monomers melt-grafting onto PP and blending of grafted PP were reviewed. The researching on mechanism of the grafting reaction were summarized, then questions needing further imploring were proposed.

Key words: Polypropylene; Multi-monomers; Melt grafting; Mechanism; Comonomer; Q-e scheme