

教 学

在“高聚物的结构与性能”课程中应该引入的几个新概念

朱平平, 杨海洋, 何平笙

(中国科学技术大学高分子科学与工程系, 合肥 230026)

摘要:在“高聚物的结构与性能”课程教学中, 很有必要向学生介绍高分子科学近十几年来的发展, 尤其是在高分子凝聚态基本物理问题上的研究成果以及相关的新概念、新知识, 特别是我国学者的贡献。本文较为详细地讨论了近年来作者在教学中介绍的几个新概念, 如: 动态接触浓度、单链凝聚态、凝聚缠结等。

关键词:动态接触浓度; 单链凝聚态; 凝聚缠结; 极稀溶液。

近十几年来高分子科学发展迅速, 特别在对高分子凝聚态基本物理问题的研究领域中取得了显著的研究成果^[1], 提出了一些新的看法、新的概念, 应该在“高聚物的结构与性能”课程教学中及时向学生介绍, 特别是我国学者的贡献。对一些新概念作详细的分析和解释, 能使学生对高分子科学中的基本物理问题。另一方面, 高分子学科本身是一门年轻的学科, 许多基本问题的本质还在逐步探讨和清晰中, 因此即使是每一阶段的有限研究进展也有必要在教学中介绍给学生。本文就是作者近年来在“高聚物的结构与性能”课程教学中介绍的几个新概念。

1 极稀溶液和动态接触浓度

所谓高分子凝聚是指从孤立的高分子线团成为一块多链的高分子物质的过程, 而高分子溶液在对高分子凝聚态基本物理问题的研究中占有极其重要的位置, 这是因为高分子的凝聚过程只有通过很稀的溶液从溶剂挥发逐渐增浓到变成固体过程的研究中得到了解, 或者在很稀的溶液中加入非溶剂使分子链单元间从相斥变到吸引, 使链内和链间发生凝聚而沉淀出固体过程的研究中得到了解^[1~3]。

现有的教科书通常是根据 de Gennes 的观点把高分子溶液分为稀溶液、亚浓溶液和浓溶液, 从稀溶液到亚浓溶液的分界浓度是接触浓度 C^* , 从亚浓溶液到浓溶液的分界浓度是 C^+ 。在稀溶液中高分子线团之间分离得很远, 随着浓度的增加, 线团间逐步靠近, 但线团间的相互作用仍不被考虑, 此时的高分子线团被认为是孤立的, 当浓度达到 C^* 时, 线团开始接触, 浓度再大, 线团就要相互穿透, 当浓度达到 C^+ 时, 链单元的空间密度开始均一, 在 C^+ 以上, 溶液各处的链单元密度值将与浓度成比例, 逐渐增加。

但是事实上, 稀溶液中, 在浓度还没有达到接触浓度 C^* 前, 线团已不再孤立, 线团已经可以感

作者简介:朱平平(1964—), 女, 中国科学技术大学高分子科学与工程系副教授, 主要从事高分子溶液和共混高聚物性能等方面的研究, 近年来同时开展了高分子物理的教学研究工作。

受到邻近线团的排斥力而开始收缩,钱人元把线团开始收缩的浓度定义为动态接触浓度 C_s ($C_s < C^*$),并用激基缔合物荧光实验证实了 C_s 的存在^[4],而把浓度低于 C_s 的溶液定义为极稀溶液, C_s 就是极稀溶液与稀溶液的分界浓度。只有在极稀溶液中,由于不同线团间离得很远,相互作用力才可以不考虑,线团是孤立的,良溶剂中孤立的高分子线团呈扩张形态,线团的扩张是由于溶剂分子与链单元间的相互作用力表现为链单元间的排斥力(是同一线团上的链单元间的排斥力),因此极稀溶液性质将表现孤立高分子的行为。但是随着浓度的增加,高分子线团逐渐靠拢,当浓度达到 C_s 时,线团相距相当近了,高分子线团开始受邻近线团的影响,原来没有受到其它线团的作用,只有同一线团上链单元间的排斥力,而现在又同时受到相邻线团的排斥力,其结果必然是线团里链单元间的净排斥力减小了,线团收缩,浓度继续增加,到达 C^* 时,线团开始接触。 C_s 与 C^* 的本质区别在于, C_s 是溶液中线团间由于瞬间的动态接触而导致线团收缩的浓度,而 C^* 是线团间发生稳态接触的浓度,事实上,由于浓度大于 C_s 后,线团在不断收缩, C^* 是一个既不能用理论也不能由实验精确确定的量,而 C_s 可以用激基缔合物荧光^[4]、体积排除色谱^[5] 和动态光散射^[6] 研究来准确确定。

2 链内凝聚和链间凝聚

通常凝聚是指许多分子由于分子间吸引力而聚集到一起的过程,对于高分子,相互之间作用的基本单元是链单元,因此高分子的凝聚是链单元间吸引作用的结果,显然凝聚既可以发生在同一高分子链的链单元之间——链内凝聚,也可以发生在不同高分子链的链单元之间——链间凝聚。

程镭时巧妙地设计了一个实验,用来测量高分子溶液冷冻时产生物理凝胶化现象的浓度依赖性^[7],结果表明,当溶液的浓度大于 C_s 时,用眼睛可以看到物理凝胶的出现,这是不同高分子链经碰撞而开始缔合、凝聚在一起的结果,是链间凝聚,而浓度小于 C_s 时,肉眼看不出溶液在外观上有任何变化,但在对聚乙烯醇水溶液的冰冻凝胶化现象的研究中发现,浓度小于 C_s 的极稀溶液经过反复的冰冻—融化处理,虽然肉眼看不出溶液状态的变化,但是溶液的粘度要逐次降低,将这种溶液再加热一段时间,粘度又会恢复。粘度的可逆变化表明,冷冻导致的粘度降低不是链的断裂,而是高分子在溶液中所占体积缩小了的结果,这种形态的改变只可能是由于每一个孤立的高分子链发生了链内凝聚,即同一分子链内链单元相互吸引使分子链收缩。

3 单链凝聚态和多链凝聚态

一个孤立的小分子不可能形成凝聚态,然而一个孤立的高分子在一定条件下却能形成凝聚态,这是高聚物凝聚态的重要特征之一,也可以说是高分子间相互作用的一个特点^[8,9]。一个高分子链,由于它包含有成千上万个链单元,每个链单元相当于一个小分子,所以即便是一个孤立的高分子链仍然存在链单元间的相互作用,仍然能形成凝聚态,即单链凝聚态。高分子单链凝聚态是我国学者提出的新概念,他们在单链单晶、单链玻璃态和溶胀的单链高弹态等方面的研究取得了不少有意义的结果^[10~12]。

而通常所说的凝聚态则是许多分子凝聚在一起的状态——多链凝聚态。非晶态高聚物的基本物理图象是高分子线团相互穿透,在一根链的空间大约有几十根链的质心落在其中,因此一根链上的链单元受到的同一根链上相隔较远的链单元的作用力与受到的相邻链上链单元的作用力相互抵消,使每一根链呈无规线团形态,是高斯链。在单链凝聚态中,由于链单元间有范德华吸引力,线团

紧缩,分子链的形态不再是高斯链。这是单链凝聚态与多链凝聚态最根本的差异,由单链凝聚态到多链凝聚态的转变过程是高分子线团相互穿透的过程。

4 凝聚缠结和拓扑缠结

非晶态高聚物的基本物理图象是研究高聚物结构与性能的根本出发点,基于这一图象和高分子链单元间范德华力(包括含有苯环或双链 π 电子云的链)的各向异性,钱人元进一步提出了全新的“凝聚缠结”概念,这种凝聚缠结不同于通常所说的高分子链间相互勾缠的缠结(拓扑缠结),它是由于局部相邻分子链间的向列相互作用,如链上双键和芳环电子云的相互作用,使局部链单元接近平行堆砌而形成的一种物理交联点^[13]。

如果这些凝聚缠结点间的链节长度小于大约 100 个键长时,就会限制分子链的内旋转,必须等温度升到玻璃化温度 T_g 附近时,分子链的热运动能增加,把这些凝聚缠结点打开后,即在示差扫描量热计(DSC)作升温扫描时在 T_g 阶跃式突变处还要出现一个类似于熔融的吸热峰后,分子链的构象才能完全发生突变,实现从玻璃态到高弹态的转变,如:把从熔融态或高弹态淬火到玻璃态的高聚物在低于 T_g 以下的温度进行较长时间的热处理,体系在向平衡态转变的同时,一部分分子链间就可能形成新的凝聚缠结点(物理老化)。而从熔融态或高弹态淬火到玻璃态的高聚物,其分子链间凝聚状态冻结在 T_g 以上的状态,处于热力学非平衡点,而且在快速冷却中也来不及形成新的缠结点,这样在 DSC 升温测量中 T_g 处仅出现一条阶跃式的吸热曲线,没有出现吸热峰。

由于凝聚缠结只是在小区域($1\sim 2\text{nm}$)内无规线团上的几个链单元由于相互作用而作的平行排列,是一种局部有序,这种局部有序的存在并不影响大尺度范围内(大于 10nm)整个高分子链的形态,即整链形态仍然是无规线团,符合 Flory 的“无规行走”模型^[14,15]。另一方面只有从凝聚缠结的概念出发,才不难理解这样的事实,就是许多高聚物无论是从熔体结晶还是从玻璃体结晶,结晶速度都是相当快的。显然,把缠结点的平行段变长了就是晶元,再形成晶核、片晶和球晶,反之,如果由完全无规的没有凝聚缠结的线团骤然形成折叠链片晶是很难想象的。

5 热力学平衡态和亚稳态

亚稳态并不是新概念,它是一种在热力学上不是最稳定的,但是受动力学因素控制,仍然可以存在的状态。然而认识亚稳态,了解亚稳定性在高聚物相及相转变过程中的作用,对准确理解高聚物凝聚态的基本物理问题及基本规律是非常重要的。这是由于高分子链的显著特点,即分子运动的弛豫时间长,链内和链间都可能缠结,因此一般来说高聚物很难达到热力学平衡态,而往往是处于被动力学因素所控制的非平衡态——亚稳态,这里建立时间标度的概念是特别重要的。

有很多典型的例子可以说明高聚物的亚稳定性。从高聚物熔体、玻璃体或溶液中生成的绝大多数高聚物晶体是呈以片晶作为基本单元的结晶形态,如:球晶、树枝晶等,很难形成伸直链晶体——热力学上最稳定的一种高聚物凝聚态结构。虽然晶态的位能比液态或非晶态低,但是高分子的结晶永远不可能百分之百地进行,而总是晶区与非晶区共存,并且晶区的完善程度可能很差,所以引入结晶度的概念来粗略地描述结晶的程度,一般从高聚物熔体结晶其结晶度在 60% 以下,即使从极稀溶液生长的单片单晶也有 10% 的非晶部分。物理老化现象的根本原因也是高聚物很难达到热力学平衡态,当把高聚物从熔体或高弹态淬火到玻璃态时,高分子链构象和凝聚态结构来不及发生改变就被冻结,体系处于热力学非平衡态,在之后的 T_g 以下温度长期存放过程中,链的构象

和凝聚态结构将由非平衡态向平衡态缓慢过渡,高聚物的物理性能也随之发生变化。大多数高聚物混合形成的非均相体系假如也是像水和油的混合因相分离而迅速地分为两相的话,这个研究领域就不会有今天的丰富多彩而富有意义,共混高聚物非均相体系在热力学上不是处于稳定状态,但是由于体系粘度很大,分子和链段的运动非常缓慢,热力学上不稳定的状态也能相对地稳定下来,正是亚稳态的存在使得高聚物材料具有重要的实用价值^[16]。

我国学者在分子凝聚态的基本物理问题研究方面已确定了自己的地位,及时介绍相关的新知识和新概念是我们教育工作者的责任,当然,最好的办法是再版我们的教材,我们将为此而努力。

参考文献:

- [1] 钱人元. 无规与有序—高分子凝聚态的基本物理问题研究. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1998.
- [2] 钱人元. 高分子化学与物理专论·冯新德, 唐敖庆, 钱人元, 等编. 广东: 中山大学出版社, 1984
- [3] 徐种德, 何平笙, 周漪琴, 马德柱, 等. 高聚物的结构与性能. 北京: 科学出版社, 1981, 1983, 1986, 1987; 马德柱, 何平笙, 徐种德, 周漪琴, 第二版, 1995, 1998, 1999.
- [4] 钱人元, 曹颀, 陈尚贤, 白凤莲. 中国科学 B, 1983, (12): 1080.
- [5] Cheng R S, Yan X H. J Appl Polym Sci, Appl Polym Sym, 1991, 48: 123.
- [6] Wu C. J Polym Sci, Polym Phys, 1994, 32: 1503.
- [7] Liu M Z, Cheng R S, Wu C, et al. J Polym Sci, Polym Phys, 1997, 35: 2421.
- [8] 朱平平, 杨海洋, 何平笙. 高分子通报, 2002, (5): 73.
- [9] 何平笙, 朱平平, 杨海洋. 高分子通报, 2001, (5): 74.
- [10] 钱人元. 高分子通报, 2000, (2): 1.
- [11] Bu H S, Chen E Q, Xu S Y, et al. J Polym Sci, Polym Phys. Ed, 1994, 32: 1351.
- [12] 卜海山. 高分子科学的近代论题. 江明, 府寿宽, 主编. 上海: 复旦大学出版社, 1998.
- [13] 沈德言. 《跨世纪的高分子科学》丛书—《高分子物理》分册. 杨玉良, 胡汉杰, 主编. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [14] Flory P J. 高分子通讯, 1979, (2): 120.
- [15] 莫志深. 高分子通讯, 1979, (5): 309.
- [16] 程正迪, 李福明. 海外高分子科学的新进展. 何天白, 胡汉杰主编. 北京: 化学工业出版社, 1997.

Introducing Some New Concepts in Teaching Course of “The Structure and Properties of Polymers”

ZHU Ping-ping, YANG Hai-yang, HE Ping-sheng

(Department of Polymer Science and Engineering University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: In teaching course of “The Structure and Properties of Polymers”, it is necessary to introduce the new concepts emerging from the study of some basic physical problems in macromolecular condensed state and pay special attention to the great contributions of scholars in our country. The paper presents much discussion on some new concepts introduced in our teaching course of late years, such as dynamic contact concentration, single-chain condensed state, cohesive entanglement et al.

Key words: Dynamic contact concentration; Single-chain macromolecular condensed state; Cohesive entanglement; Extremely dilute solution