

教 学

从高分子运动的温度依赖关系看高分子运动特点

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: 高分子的运动是高分子科学中最为基本、最为重要的问题之一, 也是教学的重点之一, 它是联系高分子微观结构与高聚物宏观性能之间的桥梁, 本文就高分子运动的特点尤其是高分子运动的温度依赖关系进行了讨论, 进而从本质上理解高聚物结构与性能之间的关系。

关键词: 高分子运动; 温度; 力学状态; WLF 方程; Arrhenius 方程

一种高聚物, 是塑料还是橡胶, 常常可以由温度来决定^[1,2]。为什么温度对高聚物的性能能有如此重要的影响?

我们都知道, 室温下的聚甲基丙烯酸甲酯坚硬且透明, 又称有机玻璃, 但当温度加热到其玻璃化温度(105°C)以上, 开始出现类似橡胶的高弹性; 常温下的天然橡胶(玻璃化温度为 -73°C)是柔软而富有弹性的材料, 但是当温度降至约 -100°C 时, 却是像玻璃一样硬而脆的固体。对于非晶态高聚物, 仅仅通过改变温度, 在没有发生相态转变的情况下, 其物理性能就能发生很大的变化。还有, 飞机下降机场, 其轮胎在与跑道高速接触瞬间, 弹性就要差得多^[3]。这里改变的条件是外力作用速度, 但由于高聚物的玻璃化转变是一个弛豫过程, 外力作用速度的增加将引起玻璃化温度的升高, 即时间与温度具有等同的作用效果, 是可以相互转换的。可以说仅仅因温度不同或外力作用速度不同, 非晶态高聚物表现出了具有不同力学性能的三种状态, 即玻璃态、高弹态和粘流态, 它们之间的区别主要是变形能力的不同, 因此称为高聚物的三种力学状态。显然力学状态决不是热力学状态。当物质从一种相态转变为另一种相态时, 其热力学函数要发生突变, 那是热力学状态之间的转变。这里玻璃态与高弹态、高弹态与粘流态之间的转变并不是热力学上的相变, 因为三种力学状态都属于一种相态——液相, 它们之间的转变温度——玻璃化温度 T_g 和粘流温度 T_f 当然也就不是相变温度。

从分子运动角度来看, 非晶态高聚物随温度变化出现的三种力学状态与内部分子在不同温度下处于不同运动状态密切相关^[4]。这是高聚物的特点, 即一种高聚物, 结构不变, 只是由于分子运动的情况不同, 就可以表现出非常不同的性质。在玻璃态下, 由于温度较低, 分子运动的能量很低, 不足以克服主链内旋转的位垒, 因此链段的运动不能被激发, 链段处于被冻结的状态, 只有那些活化能较低的较小单元能运动, 此时高聚物的力学性质和小分子玻璃差不多, 比较坚硬, 受力后形变量很小。随着温度升高, 分子热运动能量逐渐增加, 当达到 T_g 时, 已足以克服内旋转的位垒, 几十个相邻单键内旋转的协同运动被激发, 链段开始可以运动来改变链的构象, 高聚物因此进入高弹态。如受力时高分子链可以通过主链上单键的内旋转从蜷曲状态逐渐伸展开(只需将部分旁式构象转变为反式构象), 产生大形变, 外力除去后又自发地回复到蜷曲状态, 温度继续升高, 整链的运动被激发, 在外力作用下, 链与链之间相互滑移, 高聚物进入粘流态, 受力时将产生不可逆形变。

基金项目: 2004 年中国科学技术大学教学研究项目和 2003 年校级重点课程建设项目

作者简介: 朱平平, 女, 安徽无为, 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、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。E-mail: zhupp@ustc.edu.cn

可见, 高分子热运动具有明显的特殊性^[5~7]。高分子不仅具有多重的运动单元, 包括侧基、链段和整个高分子链等, 而且其热运动过程是一个速度过程, 具有显著的弛豫特性^[8], 而室温下小分子的弛豫时间只有 $10^{-9} \sim 10^{-10}$ s, 对外场作用的响应几乎是瞬时的, 因此在通常的时间尺度内, 觉察不出小分子(侧基)运动的弛豫过程。当然高分子中各种单元的弛豫时间长短还不一致。还有一重要的特点是高分子特有的运动单元——链段的运动对温度的依赖关系要用特殊的方程来描述^[6]。

通常, 温度升高, 分子运动加快, 弛豫时间缩短, 而且几乎所有分子运动对温度的依赖关系都服从 Arrhenius 方程:

$$\eta = \eta_0 e^{\Delta E/RT} \quad (1)$$

或

$$\tau = \tau_0 e^{\Delta E/RT} \quad (2)$$

这里 η 是体系的粘度, τ 是弛豫时间, η_0 和 τ_0 是常数, R 是气体常数, T 是绝对温度, ΔE 是单元运动所需活化能, 通过 $\ln \eta$ 对 $1/T$ 作图所得的直线斜率便可得到。

对于高聚物中的许多弛豫过程, 如那些由于侧基运动或整链运动引起的弛豫过程, 弛豫时间与温度的关系都符合 Arrhenius 方程, 然而由链段运动引起的玻璃化转变过程, 式(1)和式(2)将不再适用, $\ln \eta$ 对 $1/T$ 作图得不到直线, 活化能不再是一常数, 而随温度的降低而急剧增大, 这里半经验方程——Williams-Landel-Ferry 方程(简称 WLF 方程)则是一个好得多的方程:

$$\lg \left(\frac{\eta}{\eta_g} \right) = -\frac{17.44(T - T_g)}{51.6 + (T - T_g)} - \lg \left(\frac{T_g \rho_g}{T \rho} \right) \quad (3)$$

式中 η 和 η_g 是温度为 T 和高聚物的粘度, ρ 和 ρ_g 是温度为 T 和 T_g 时高聚物的密度, 在实验温度范围内 ($T_g \leq T \leq T_g + 100$), 高聚物密度的变化很小, 温度又是取开氏温标, 且温度增加密度减小, 因此 $(\rho T / \rho_g T_g)$ 可近似取 1, $\lg(\rho T / \rho_g T_g)$ 可近似为 0, 式(3)改写为:

$$\lg \left(\frac{\eta}{\eta_g} \right) = -\frac{17.44(T - T_g)}{51.6 + (T - T_g)} \quad (4)$$

也就是说, 侧基等小尺寸单元的运动 ($T < T_g$ 时) 以及整链运动 ($T > T_f$ 时) 都服从 Arrhenius 方程, 而高分子特有的运动单元——链段的运动则要用 WLF 方程来描述。事实上, 在 T_f 以上, 高分子整链的移动并不是简单的整个分子的迁移, 而是通过链段的相继跃迁来实现的, 类似于蚯蚓的蠕动, 这是高分子链运动的又一大特点。链段的协同跃迁, 取决于链段跃迁的能力和在跃迁链段周围是否有可以接纳它跃入的空位两个因素^[3]。在较高温度下, 高聚物内部的自由体积较大, 含有许多足以容纳下链段跃入的空位(然而不可能形成能容纳下整个大分子的空位)^[9], 后一条件是充分的, 实现整链位移的链段协同跃迁的速率就仅取决于前一条件, 这是一般的活化过程, 因此符合 Arrhenius 方程, 即随着温度的升高, 高聚物熔体中的自由体积增加, 链段的活动能力增加, 高聚物的流动性增大, 熔体粘度随温度以指数方式降低。而当温度降低时, 自由体积逐渐减小, 当温度降到 T_f 以下时, 第二个条件已变得不充分, 这时链段的运动不再是一般的活化过程, 还要取决于自由体积的大小, 由于自由体积依赖于温度, 因此 ΔE 不再是常数, Arrhenius 方程也就不再适用, 而要用 WLF 方程来描述。当温度降至 T_g 时, 自由体积减小到某一临界值, 已经没有足够的空间进行分子链构象的调整了, 链段运动被冻结, 自由体积也被冻结, WLF 方程也就不适用了。

也正是由于链段运动对自由体积的依赖性 ($T_g < T < T_f$ 时), 我们才能从描述液体粘度与自由体积关系的 Doolittle 方程(也为半经验方程)推导出 WLF 方程^[6]。而在温度很高时 ($T > T_f$ 时), 高聚物内部的自由体积已很大, 链段运动也就不再取决于自由体积这一条件, 整链通过链段的逐段位移来实现移动, WLF 方程就归之于 Arrhenius 方程^[10]。相反在温度很低时 ($T < T_g$ 时), 自由体积减小到一最低值, 并被冻结, 链段不能再运动, 比链段更小的单元的运动对温度的依赖关系自然要用 Arrhenius 方程来描述。

下面再以 $\lg \eta$ 对 $(T - T_g)$ 作图来说明 WLF 方程和 Arrhenius 方程所描述情况的不同。按照 WLF 方程, $\lg \eta$ 对 $(T - T_g)$ 作图得一曲线, 如图 1, 而在同一坐标系下, Arrhenius 方程所描述的应接近于一条直线,

分析如下：

假如在这种坐标系下, Arrhenius 方程适用, 即: $\eta = \eta_0 e^{\Delta E/RT}$, $\eta_g = \eta_0 e^{\Delta E/RT_g}$, 改写为: $\ln \eta = \ln \eta_0 + \Delta E/RT$, $\ln \eta_g = \ln \eta_0 + \Delta E/RT_g$, 两式相减并令 $\Delta T = T - T_g$, 整理后得:

$$\ln \eta = \ln \eta_g - \frac{\Delta E}{R} \cdot \frac{\Delta T}{T_g(T_g + \Delta T)}$$

(5)

由于 T_g 取开氏温标, 与 T_g 相比 ΔT 相对较小, 因此以 $\ln \eta$ (或 $\lg \eta$) 对 ΔT (即, $T - T_g$) 的作图近似为一条直线, 如图 1 中的虚线。

进一步根据 $\Delta E = R d \ln \eta / d(1/T)$ 还可计算链段运动的表观活化能:

$$\Delta E = \frac{2.303 \times 17.44 \times 51.6 RT_g^2}{(51.6 + T - T_g)}$$

取 $R = 8.14 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}$, 得:

$$\Delta E = \frac{17.2 T_g^2}{(51.6 + T - T_g)^2} (\text{kJ/mol})$$

(6)

显然, ΔE 不仅与 $(T - T_g)$ 有关, 还是 T^2 的函数。表 1 列出了对应于不同的 T_g 和 $(T - T_g)$ 值时的 ΔE 值。当温度降低时, ΔE 值急剧增大, 尤其在温度接近 T_g 时, ΔE 变得非常大, 这与上面基于自由体积概念对高分子运动特点的分析是吻合的。

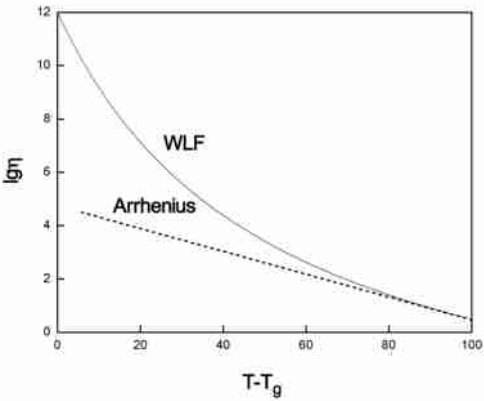


图 1 $\lg \eta$ 对 $(T - T_g)$ 的作图

Figure 1 Plot of $\lg \eta$ as a function of $(T - T_g)$

表 1 根据 WLF 方程估算的链段运动表观活化能 ΔE

Table 1 Apparent activation energy of segmental motion estimated from WLF equation

$T - T_g$	$\Delta E / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$			
	$T_g = 200 \text{ K}$	$T_g = 250 \text{ K}$	$T_g = 300 \text{ K}$	$T_g = 350 \text{ K}$
0	258.4	404.6	582.8	793.3
2	244.8	381.2	547.3	743.5
5	226.3	349.8	500.4	678.2
10	200.4	307.1	436.4	588.7
20	162.8	245.2	344.3	460.2
30	136.8	202.9	282.0	374.0
50	104.6	150.2	204.6	267.4
80	78.2	108.4	143.9	184.1
100	67.4	92.0	120.1	151.9

高分子运动是联系高分子复杂的结构与高聚物丰富的物理行为和性能之间的桥梁, 在 高分子物理教学中把高分子运动特点尤其是高分子运动的温度依赖关系讲透, 对学生准确理解高分子与小分子的异同之处, 以及高分子结构与高聚物性能之间的内在联系和基本规律无疑是非常有帮助的。

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, 上海: 湖南科学技术出版社, 1998, 51~62.
[2] 何平笙. 高聚物的力学性能. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1997, 98~116.
[3] 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理, 修订版, 上海: 复旦大学出版社, 1990, 224~228.
[4] 马德柱, 何平笙, 徐种德, 周漪琴. 高聚物的结构与性能, 第二版, 北京: 科学出版社, 2000, 184~188.
[5] 夏炎. 高分子科学简明教程, 北京: 科学出版社, 2000, 298~300.
[6] 何平笙. 高分子通报, 2002, (2): 75~78.
[7] 何平笙, 朱平平, 杨海洋. 高分子通报, 2001, (5): 74~79.
[8] 何平笙, 杨海洋, 朱平平. 化学通报, 2004, 67(9): 705~706.
[9] 朱平平, 何平笙, 杨海洋. 化学通报, 2003, 66(2): w047.

[10] L·E·尼尔生·聚物流变学,北京:科学出版社,1983,22~26.

Analysis of Macromolecular Motion Characteristics from its Dependence on Temperature

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: Macromolecular motion is one of the most fundamental and important issues in polymer science, and it is also a principle point in teaching. The issue is a bridge to connect the microstructure with physical properties of polymers. This paper mainly discusses the characteristics of macromolecular motion, especially the temperature dependence of motion. Therefore the relationship between structure and physical properties of polymers is better understood.

Key words: Macromolecular motion; Temperature; Mechanical state; WLF equation; Arrhenius equation

(上接第 113 页)

Research Progress of Magnetic Field Effect on Macromolecular Conformation

LI Hong, HU Dao-dao, FANG Yu, WANG Ming-zhen, GAO Gai-ling

(¹ Key Laboratory for Macromolecular Science of Shanxi Province, School of Chemistry and Materials Science,
Shanxi Normal University, Xi'an 710062, China;

² Xi'an University of Engineering Science & Technology, Xi'an 710062, China)

Abstract: Research progresses of magnetic field effect on macromolecular conformation are reviewed in this paper.

Key words: Magnetic field; Macromolecule; Conformation

(上接第 141 页)

Design Thinking and Preparing Technology of Intelligent Fibers

SHEN Xin-yuan

(College of Material Science and Engineering, State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials,
Donghua University, Shanghai 200051, China)

Abstract: The intelligent fibers have an important position and special usefulness in the materials field. In this paper, the train of thought for designing intelligent fibers was reviewed, including bionics, molecular design and complex technology; the preparing technology of intelligent fibers was described, including the direct spinning of intelligent polymer-forming fiber, graft copolymerization, crosslinking, blending and addition, composite spinning and hybridization, chemical reaction of polymer as well as post-treatment and so on; it was suggested that the research and development of intelligent fiber should be paid more attention in China.

Key words: Intelligent; Fiber; Design; Preparing technology