

高分子中的整体与局部

朱平平 何平笙 杨海洋

(中国科学技术大学高分子科学与工程系 合肥 230026)

摘 要 高分子中的整体与局部之间差别很大同时又相互关联, 由此导致高分子在形态、分子运动、凝聚态结构和物理性能等方面明显地有别于小分子。本文从高分子中的整体柔性、局部刚性、高分子整链和链段、整体无序而局部有序以及大区域不溶胀而小区域溶胀四个方面对高分子中的整体性质与局部性质展开了较为详细的讨论。

关键词 高分子链 链段 柔性 无规线团 凝聚缠结

The Global and Local Properties of Polymers

Zhu Pingping, He Pingsheng, Yang Haiyang

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

Abstract The global and local properties of polymers are not only fundamentally different but also strongly related. As a result, the morphology, molecular movements, condensed state and physical properties of polymers are quite different from those of small molecules. In this article, the global flexibility and local rigidity, polymer chains and segments, global random and local order, global independent blobs and local correlations of a Flory chains are presented to discuss the global and local properties of polymers.

Key words Polymer chains, Segments, Flexibility, Random chains, Cohesive entanglement

正确理解整体与局部的关系对于认识高聚物的结构与性能具有重要的指导意义。与小分子相比, 高分子最大的特点就是“大”, 因此高分子中整体与局部的差别显得尤为突出, 并体现在不同的方面。如高分子有大区域结构和小区域结构, 在有序性上可能不一样, 高分子有大尺寸运动单元和小尺寸运动单元, 它们的弛豫时间差别很大, 取向状态也有可能不同, 高分子链的形态还有分成大区域和小区域的假定等^[1], 同时这些大区域与小区域之间、大尺寸与小尺寸之间又是相互关联的。下面就从四个方面对高分子中的整体与局部性质展开讨论。

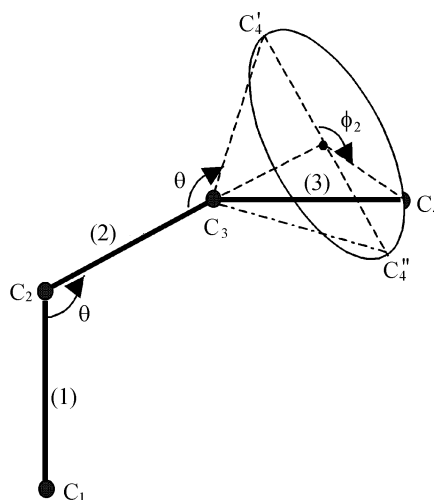


图1 碳链中 C-C 键的内旋转

Fig.1 Spatial representation of a simple single bonded carbon chain

1 整体柔性而局部刚性^[2,3]

足够长的线形高分子链总是自发地呈蜷曲状,表现出柔性,但在分子链的局部,键与键之间的相对位置严格地受到各种约束,表现出刚性。

图 1 所示是一条聚乙烯链^[2],其中的 C—C 键键角用 q 表示,单键 1 和单键 2 或碳原子 1、2 和 3(C_1 、 C_2 、 C_3)决定一个平面后,单键 3 绕单键 2 只能在键角限制的范围旋转,单键 3 旋转轨迹是一个圆锥面, C_4 则出现在这个圆锥体底面圆周上的任意位置,当然由于内旋转时还需克服位垒,使得 C_4 在圆周上不同位置出现的几率各不相同,这样键 3 的方向和 C_4 的位置可由内旋转角 f_2 决定,当 $f_2=0$ 和 $f_2=\pi$ 时 C_4 恰好位于由 C_1 、 C_2 、 C_3 决定的平面内,如图分别位于 C_4' 和 C_4'' ,其中 C_4' 与 C_1 、 C_2 、 C_3 组成锯齿形链,对应于完全伸直链的构象。同样,键 4 可绕键 3 旋转(没有表示),键 4 的方向和 C_5 的位置就由内旋转角 f_3 所决定。而键 3 围绕键 2 旋转时,键 3 的方向和 C_4 的位置任意性已较大,之后键 4 再围绕键 3 旋转,键 4 的方向和 C_5 的位置的任意性将更要大,实际上要由 f_2 和 f_3 共同来决定。依此类推,对于一个主链上含有 n 个单键的大分子,其构象将由 $(n-2)$ 个内旋转角决定。很容易想象,当 n 足够大时,高分子链的形态可以有无穷个,高分子的构象数将是无穷大。如果高分子重复单元中含有其它类型的单键或双键、环,对构象的分析将要复杂得多,但是只要主链上有足够多的单键,形态仍然可以有很多个,高分子链的构象数仍是非常大的。由于高分子主链上单键的内旋转,高分子在每瞬间的构象与另一瞬间不同,因此需要对高分子链的构象、形态、尺寸作统计的描述。由统计规律可知,分子链呈伸直构象的几率是最小的,而呈蜷曲构象的几率最大。高分子链是柔性的,如图 2 所示。

显然,相邻以及靠得较近的 C 原子之间是相互约束相互关联的,但是,从 C_1 顺着分子链看,离 C_1 越远的碳原子对 C_1 的依赖性将越小,所取位置任意性将越大,只要分子链足够长,总可以找到某个碳原子 C_m ,从 C_m 开始,后面的链节不再受前面由 $(m-1)$ 个碳原子组成的单元的影响,高分子链就可以被等效地看成是由许多个这样的单元连接而成,在每个单元内,键与键之间相互约束,显出刚性,而单元之间的相对运动是自由的,这样整链就显出柔性。

实际上整链是柔性的而局部是刚性的是因为在不同的尺度下看高分子链。当选用较大的放大倍数,可涉及到分子链的局部细节(尺度约为 0.1nm),这时的链必显出刚性,而选用较小的放大倍数,只能涉及到尺度为几个到几十纳米的结构,局部细节不可见,整链必然是柔性的。当然不同化学结构的高分子在柔性上存在很大的差异,相应地,刚性单元的大小也就不同。只有当单元的长度远小于链长时,才可以说高分子整链是柔性的,而局部是刚性的;如果单元大到与整链的长度同数量级时,高分子链就像一个刚性的棒子,整体和局部都是刚性的,不存在柔性。

2 高分子整链和链段^[4~7]

2.1 高分子整链与链段之间的区别



图 2 柔性高分子链

Fig.2 A flexible chain

高分子整链和链段之间有着多方面的区别, 它们是高分子中两种完全不同的单元, 尺寸不同, 运动服从的规律不同, 对高聚物性质的影响也完全不同。

2.1.1 链段是整链中能够独立运动的小尺寸单元 高分子链作为一个整体可能呈现质心的移动, 高聚物熔体的流动以及高聚物材料的永久形变就是整链移动的宏观表现。而链段是高分子链中能够独立运动的最小统计单元, 高聚物特有的高弹性就是由于链段的运动。

假如有这样一种理想化的高分子链, 它是由足够多的不占体积的化学键自由联结而成, 内旋转时没有键角限制和位垒障碍, 每个键在任何方向取向的几率相等, 每个键就是一个独立的运动单元, 这种链可以用“无规行走”来描述, 常被称为自由联结链。而实际高分子链占有体积, 主链上单键旋转时互相牵制, 有键角限制和位垒障碍, 一个键转动, 必然要带动附近一段链一起运动, 这样, 每个键不可能是一个独立的运动单元, 但是只要分子链足够长, 总可以把由若干个键组成的一段链算作一个独立的统计单元, 这就是上面在讨论链的柔性时所提到的刚性单元, 又称为链段, 这样的高分子链仍可用“无规行走”来描述, 但是以链段作为统计单元的。

2.1.2 整链和链段可能会处于不同的运动状态 整链和链段的运动都是缓慢的, 并且整链的弛豫时间比链段的弛豫时间长得多。在高聚物中, 这两种单元可能会处于不同的运动状态, 如: 在整链质心不变的情况下, 链段之间通过主链上单键的内旋转作相对运动, 使分子链的构象发生不断的变化。高聚物由玻璃态到高弹态的转变——玻璃化转变就与链段运动有关, 它正是链段运动被激发的过程。随着温度升高, 大小单元运动加快, 当链段运动的弛豫时间缩短到与实验观察时间同一数量级时, 链段的运动就表现出来了, 而此时整链运动的弛豫时间仍然要比实验观察时间长得多, 所以整链的运动不可能被观察到。处于高弹态的高聚物受到拉伸力作用时之所以能够产生很大的形变量, 是因为在整链不能运动时, 链段之间作相对运动来改变整链的构象, 使分子链由蜷曲状态逐步伸展开, 外力除去, 伸展的分子链自发地通过链段的运动逐步蜷曲起来。在高弹形变的发生和回复过程中整链的质心并没有发生相对位移。

2.1.3 整链取向而链段解取向 高性能纤维中, 整链与局部链段的取向状态是完全不同的。由于整链(大尺寸单元)的弛豫时间要比链段(小尺寸单元)的弛豫时间长得多, 所以利用整链和链段在取向和解取向速度上的差异, 可制备出既有高强度又有适当弹性的高性能纤维。实际生产中, 首先对聚合物进行缓慢的牵伸, 使整个分子链获得良好的取向, 使纤维获得高强度, 然后迅速地对纤维进行热处理, 使得链段解取向, 使纤维获得一定的弹性, 而整链由于运动速度慢来不及解取向而使纤维保留了高强度。

2.1.4 整链和链段的运动服从不同的规律 温度升高, 整链和链段运动的弛豫时间都要缩短, 然而它们服从的规律却完全不同。整链运动对温度的依赖关系符合 Arrhenius 方程: $t = t_0 e^{\Delta H/RT}$, 这里 R 是气体常数, T 是绝对温度, ΔH 是弛豫过程所需的活化能, t_0 是一个常数。而链段运动却要用特殊的 WLF 方程来描述: $\log \frac{t}{t_s} = \frac{-C_1(T - T_s)}{C_2 + T - T_s}$, 式中 T_s 是参考温度, C_1 和 C_2 是经验常数, t 和 t_s 分别是 T 和 T_s 下的弛豫时间。

2.2 高分子整链与链段之间的相互联系

虽然整链和链段是两种不同性质的运动单元, 然而它们却又是相互依赖、相互关联的。

2.2.1 没有长链,就不会有链段 链段是高分子特有的,链段运动是高分子区别于小分子的特殊运动形式。当分子量小于某个临界值时,就不可能对分子的构象作统计描述,也就不存在作为独立运动单元的链段。

2.2.2 没有链段的运动,就不会有整链的移动 高分子要移动必须克服分子间的相互作用力,而高分子间的相互作用力很大^[6,7],高分子在移动时受到的阻力将很大。若按照低分子液体流动活化能变化规律推算,每增加一个 $-\text{CH}_2-$,流动活化能 ΔE_h (下标 h 表示 ΔE_h 值可以通过测定不同温度下液体的粘度来确定)大约要增加 $2.1 \times 10^3 \text{ J/mol}$,一个含有 1000 个 $-\text{CH}_2-$ 的高分子的 ΔE_h 大约是 $2.1 \times 10^6 \text{ J/mol}$,而 $\text{C}-\text{C}$ 键的键能只有 $3.4 \times 10^5 \text{ J/mol}$,依此推论高分子在运动前,主链早已断裂,这显然是不可能的。事实上,在聚合物分子量达几千以上后, ΔE_h 就趋于恒定,不再随分子量增加而增加,如聚苯乙烯、高密度聚乙烯的 ΔE_h 分别为 $1.05 \times 10^5 \text{ J/mol}$ 、 $2.5 \times 10^4 \text{ J/mol}$,可估算出相当于含 10 到 50 个 $-\text{CH}_2-$ 单元的流动活化能,与链段相当。这就说明整链的移动是通过链段的逐段位移实现的,很像蚯蚓的蠕动,所以没有链段的运动,就不会有整链的移动。

2.2.3 先有链段与溶剂分子的混合,后有高分子整链与溶剂分子的混合^[6,7] 在非晶态高聚物与溶剂接触初期,由于高分子链很长,分子间作用力很大,且分子间相互缠结,不易移动,所以高分子不可能向溶剂中扩散,但是溶剂分子能扩散到高聚物中,使得高聚物体积胀大——溶胀。此时,高分子整链还不能摆脱分子间的作用力而向溶剂相扩散。不过,随着溶胀的继续进行,溶剂分子不断向高聚物内层扩散,必然就有愈来愈多的链段与溶剂分子混合,使得高分子链间的距离逐渐增大,分子间的相互作用力逐渐减小,致使愈来愈多的链段可以松动。当高分子链中的所有链段都摆脱了相邻分子间的作用力,整链才能松动,才可以发生缓慢向溶剂中的扩散运动,高分子与溶剂分子相混合,完成溶解过程,形成均一的高分子溶液。

非交联高聚物的溶解必须要经过溶胀阶段,这是高聚物的特点,溶胀是由于链段与溶剂分子的混合,而溶解则是整链与溶剂分子混合的结果。交联高聚物只能在溶剂中溶胀,最终建立溶胀平衡,不能溶解。

3 整体无序而局部有序^[8-12]

高聚物处于非晶态时,分子链是无规线团还是存有局部有序结构一直是人们感兴趣且争论较多的问题^[8-11]。Flory 早在上个世纪 50 年代初期就推断,非晶态高聚物固体中,高分子链是高斯链,符合无规行走模型,其尺寸与在 q 溶剂中的值相同^[2,8],中子小角散射实验结果有力地支持了 Flory 的推论。而 Kargin 报道了高聚物非晶态存在着微观有序性,并提出了“链束模型”,Hosemann 则提出“准晶模型”,Yeh 和 Geil 用电镜发现非晶高聚物中存有几个纳米的“球粒”结构,因此 Yeh 认为高聚物非晶态存有局部有序性^[9]。

我国科学家在非晶态结构研究领域作出了很大的贡献,建立了从稀溶液到浓溶液再到非晶态固体高分子形态变化以及非晶态固体中高分子链形态的基本物理图象^[1,10],即从良溶剂稀溶液中的溶胀线团到固体中的无规线团,高分子链的尺寸在逐渐收缩,非晶态固体中通常在一根链的空间有几十根无规线团相互穿透在一起,这一图象是研究高聚物结构与性能的根本出发点,从这样一个图象出发的理论才是正确的。正是考虑到非晶态固体中许多高斯链相互穿透的密集

度和高分子链链段间范德华力(通常是含有苯环或双键 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^[11,12],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,使局部几个链单元接近平行堆砌而形成的一种物理交联点。高聚物的物理老化以及与此有关的示差扫描量热(DSC)曲线在 T_g 附近出现吸热峰等现象正是高分子链间形成凝聚缠结点的强有力证明。当凝聚缠结点间的链段长度小于大约 100 个键长时,就会限制分子链的内旋转,必须等温度升到 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,即出现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^[11]。而这里的凝聚缠结点是在小区域(1~2nm)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,相互作用能很小,容易形成也容易解开。也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变成晶元,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^[1]。

事实上,Flory 也估计到高分子链间可能会发生缠结^[8]。钱人元^[11,12]提出的凝聚缠结即小区域(1~2nm)内无规线团上的几个链单元的局部平行排列显然是一种近程有序,与小分子的近程有序没有什么差别。“链束”、“准晶”以及“球粒”^[9]实际上就是凝聚缠结点,就是局部有序。而非晶态高聚物中这种局部有序(1~2nm)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,它们仍然是高斯线团,符合 Flory 的“无规行走”模型,因为在高度相互穿透的线团聚集体中同一链上单元间相互作用力被相邻链的单元间相互作用力所屏蔽^[2],使每一根链呈高斯链无规线团形态,即高聚物整体仍是无序的^[9]。

4 大区域不溶胀小区域溶胀^[1,3]

de Gennes 把从稀溶液到非晶态固体的整个过程中提出了两个分界,一个是从稀溶液到亚浓溶液,其分界浓度为 c^* ; 另一分界是从亚浓溶液到浓溶液,其分界浓度为 c^+ ,其中 c^* 为溶液中高分子线团开始接触的浓度,且 $c^* \propto N^{-4/5}$, 其中 N 为高分子链中所包含的链单元数。对浓溶液,de Gennes 建立了一个串滴模型,把高分子良溶剂浓溶液中 ($c \gg c^*$) 高分子链看成是由许多尺寸为 x 的“液滴”串联而成,液滴内的链段是溶胀的,而整链是高斯链,不溶胀。

由于是在浓溶液中,高分子链相互穿透,形成有缠结点的网络, x 就可以看成是缠结网络空隙的大小, x 的量纲应与链的半径 R 是一样的,因此 x 可写成: $x \propto R(c^*/c)^b$, b 是待定参数。已知 $R \propto N^{3/5}$, $c^* \propto N^{-4/5}$, 这样, $x \propto N^{(3/5-4/5b)} \cdot c^{-b}$ 。对于这样的浓溶液 ($c \gg c^*$), 高分子链间由于 Van der Waals 力已经形成相互穿透的网络,单个分子链已经失去意义, x 也就不再依赖于分子量,即与 N 无关,因此 $3/5 - 4/5b = 0$, $b = 3/4$, $x \propto c^{-3/4}$ 。在液滴这样的小区域内,链单元间存在局部关联,因此液滴内的这段链是扩张的,假如液滴内含有 g 个链单元,则液滴的尺寸 $x \propto g^{3/5}$, $g \propto x^{5/3} \propto c^{-5/4}$ 。而浓溶液中的整链是高斯链,可以取液滴作为独立的基本单元,液滴之间是不关联的,则高分子链含有 N/g 个独立的液滴,整链的均方半径

$R^2 \propto (N/g) \chi^2 \propto N \cdot (c^{-5/4})^{-1} \cdot (c^{-3/4})^2 \propto N \cdot c^{-1/4}$ 。这是用串滴模型推导得到的结果,与 Daoud 的实验结果相一致,即高分子链的尺寸不仅与分子量有关,而且与溶液的浓度有关,但是与有些实验结果有差别^[1]。

事实上有关高分子溶液的理论 and 模型都有一定的适用范围和局限性,要在实验中不断地得到检验和作相应的校正。而对于浓度很大的溶液,性质本身就很复杂,许多基本问题的本质还在逐步探讨和清晰中,因此 de Gennes 串滴模型的这一结果还有待于实验的进一步检验和证实。

综上所述,高分子中的整体性质与局部性质不仅在量上有差别,而且在质上也有很大的不同,作用更是不同,同时两者又相互依赖、相互关联,是统一的关系。更重要的是在整体与局部的关系中,充分体现了高分子在形态、分子运动和凝聚态结构以及高聚物在物理性能等方面的特点,而这些是小分子和小分子物质所不具备的。只有在高分子中,才有链段及其相对运动,因此,只有高分子链才具有柔性,只有高聚物才具有高弹性,在高聚物的非晶态固体或浓溶液中又长又柔顺的链极易缠结,而形成相互穿透的网络,导致非晶态固体中的整体无序而局部有序,而浓溶液中的高分子链就好像是一串独立液滴连接而成,每个液滴内维持着 Flory 链的局部关联。

参考文献

- [1] 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: 139~152.
- [2] P J Flory, Principle of Polymer Chemistry. New York: Cornell University Press, 1953: 399~400, 426, 602.
- [3] [法] P J de Gennes 著. 吴大诚, 刘 杰, 朱谱新 等 译. 高分子物理学中的标度理论. 北京: 化学工业出版社, 2002: 2~7.
- [4] 马德柱, 何平笙, 徐种德 等. 高聚物的结构与性能. 第二版. 北京: 科学出版社, 1995: 44~50, 184~191, 335~336.
- [5] 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: 15~29, 100~101, 226~227, 261~262.
- [6] 何平笙, 朱平平, 杨海洋. 高分子通报, 2001, (5): 74~79.
- [7] 朱平平, 杨海洋, 何平笙. 高分子通报, 2002, (5): 73~78.
- [8] P J Flory. 高分子通讯, 1979, (2): 120~128.
- [9] 莫志深. 高分子通讯, 1979, (5): 309~320.
- [10] 钱人元. 高分子通报, 2000, (2): 1~9.
- [11] 沈德言. 高分子科学的近代论题. 江 明, 府寿宽 编. 上海: 复旦大学出版社, 1998: 1~12.
- [12] R Y Qian, L H Wu, D Y Shen et al. Macromolecules, 1993, 26: 2950~2953.