

· 综述 ·

高分子链的去拥挤转变及低温流动*

滕超薛奇**

(南京大学化学化工学院高分子科学与工程系 南京微结构国家实验室(筹) 南京 210093)

摘要 简述了拥挤理论的基本原理,运用拥挤理论来说明高分子链间弱相互作用对高分子链所处的状态的影响,特别是对高分子玻璃化转变的影响.在实验中,采用固体核磁共振方法探测高分子的链间邻近度,并比较了不同链间邻近度的高分子样品在玻璃化转变温度以下的压力诱导流行为,发现即使测试温度比高分子玻璃化转变温度低 132℃,高分子链在压力下依然可以进行局部流动,即高分子链的低温流动行为.拥挤理论为高分子链的低温流动行为提供了依据,并为玻璃化转变的机理提供了新的解释.与此同时,高分子链的低温流动也为高分子加工提供了新的思路和方法.

关键词 高分子链低温流动,去拥挤转变,高分子加工,玻璃化转变

玻璃态高分子被加热到一定温度时,将发生软化并开始流动.这种从弹性固态向流动液态的转变是高分子典型的性质即玻璃化转变,也是被最广泛研究的但是悬而未决的相转变行为之一.在高聚物发生玻璃化转变时,许多物理性能发生了急剧的变化,特别是力学性能.玻璃化转变并不是高聚物特有的现象.无机盐类、金属、有机化合物甚至于水都存在玻璃化转变现象.因此,研究玻璃化转变现象,有着重要的理论和实际意义.橡胶态高分子和玻璃态高分子之间的显著差异之一就是运动的特征弛豫时间和尺度.从高温到低温,经过玻璃化转变滞后,链运动的特征弛豫时间将要变慢几个数量级.近年来,人们发现不仅仅对于分子玻璃体系,而对于更为广泛的无规系统,都有着类似的固液转变,这些系统有着明显区别于普通固体系统的独特行为,而被称为“拥挤”体系.

1 拥挤(jamming)理论介绍

拥挤理论支配着无规体系的固液转变行为,这一理论起始于人们对颗粒物质^[1~3](例如,一桶沙粒)的研究.通常,沙子在桶中是类似固体状态,不能流动且能承受一定的应力,比如人可以很容易的站在沙地上,它可以承担人的体重.然而只要改变颗粒体系的一些参数,它们也可以很容易地进入到流动状态.例如,当倾斜桶的时候,沙子

开始流动,表现出流体行为.在这里,重力作用提供了沙子从固体向流体转变的剪切应力.为了将颗粒状的沙子和玻璃态分子进行类比,我们需要另外一个途径来将沙子流体化,那就是提高温度.这一过程可以通过轻轻的摇动沙子来实现;或者通过缓缓的向沙堆中间吹气,来将沙粒微微的分散悬浮在空气的流体中.在这种情况下,粒子在快速的运动,但是被周围的其他沙粒所困住.这种沙粒的快速无规的运动就类似于提高了玻璃态分子的有效温度.我们需要第三种使固体流体化的方法来使“拥挤”的图像变得完整.那就是降低体积分数.在沙粒悬浮于空气的体系中,这一点恐怕难以理解.所以大家可以想象成将沙子沉浸在一种液体中而产生浮力.接下来,如果你减少单位体积中的沙粒的数量,就会最终得到少量的不再自支撑的沙粒.这样固体就被流体化了.上述的3种途径中任意一种都可以将坚实的沙粒系统向流体转变,即去拥挤转变.

近年来,拥挤理论作为凝聚态物理中新兴的理论已经被大量的实验和模拟所支持,无论是胶体系统、泡沫或者颗粒物质,都可以用拥挤理论来解释体系的行为.拥挤相图^[4~7]的提出更是为此理论提供了基本框架.如图1所示,在拥挤相图中,影响体系的3个因素为温度、施加的应力及体系堆积密度,去拥挤状态即流动状态出现在高温、

* 庆祝沈家骢院士 80 华诞专稿; 2011-04-19 收稿, 2011-05-16 修稿; 国家自然科学基金(基金号 20774041, 20973092)资助项目;

** 通讯联系人, E-mail: xuegi@nju.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2011.11123

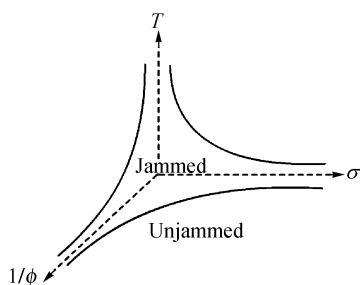


Fig. 1 Jamming phase diagram for attractive colloidal particles. The unjamming transition occurs at high temperature, low packing density and large stress^[5]. (Copyright Nature Publishing Group)

低堆积密度和大剪切应力条件下. 然而这一理论是从胶体和颗粒物质中发展而来, 很多工作在颗粒物质、胶体系统、泡沫等体系普适性方面做出了大量的研究, 而在玻璃态分子的“拥挤”概念方面却鲜见探索尝试. 对于分子玻璃体系特别是高分子这样复杂的系统, 如果能够通过施加应力和改变体系堆积密度, 从而等效的使玻璃态高分子“熔化”而发生流动, 这将是一个重要的尝试.

2 高分子链的流动

典型的高分子加工通常要在 200℃ 以上进行, 这一过程需要消耗大量的能源, 并且有可能导致聚合物降解, 从而产生环境污染. 降解还将导致高分子制品性能下降且无法重复利用. 为了降低高分子的加工温度, 工业上广泛使用增塑剂增加高分子链的流动性, 降低体系的玻璃化转变温度. 以聚氯乙烯(PVC)为例, 聚氯乙烯的加工需要加热到 200℃ 以上, 而聚氯乙烯在 120℃ 时便开始降解. 为此, 在加工 PVC 时需要加入抗氧化剂防止降解, 并且需要大量的增塑剂(如 DOP). 而增塑

剂的加入也导致了一系列其他问题, 比如 DOP 本身就有一定的毒性需要限制加入的量, 增塑剂也会降低高分子制品的力学性能. 因此, 寻找一种无需添加剂就可以降低高分子的加工温度的方法有着极重要的现实意义.

2003 年 Mayes 课题组报道了一种压制成型塑料“baroplastics”可以在低温下使用压力加工成型^[8]. 他们通过聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸正丁酯形成的两嵌段, 此时 DSC 结果表明体系有 2 个 T_g , 分别为 -36℃ 和 55℃, 在室温下仍然表现为玻璃态; 此时将样品粉末装入模具中施加压力, 会得到透明度高、和模具形状一致的样片, 说明高分子链在压力下发生了流动, 由于其发生在玻璃化转变温度以下, 故称为低温流动. 体系中运动性强的部分流动, 拉动 T_g 较高的部分流动, 进而被加工成型, 实现了无需外加热能的绿色加工. 这种方法设计巧妙, 但是并不具备普适性.

3 拥挤理论与高分子体系

2009 年, Lee 等^[9]新设计的实验通过固定在双向拉伸仪上的高分子来研究其中探针分子的行为. 样品被它的两端拉开. 最初, 当应变很小时, 结构弛豫速度增加很少. 这一点可以运用 Eyring 模型来解释. 该理论将诱导应变能量效应合并起来, 认为由于探针分子的剪切诱导的旋转, 降低了自身的弛豫活化能垒. 衰减的形状保持了特征伸长指数的形式. 然而, 随着应变和应变速度的同时增加, 探针分子的弛豫速度增加了几个数量级, 并且弛豫的形状也变得几乎指数级的. Lee 等认为在这一点, 样品开始塑性流动. 在分子尺寸上, 玻璃态分子在诱导应变下“熔化”了.

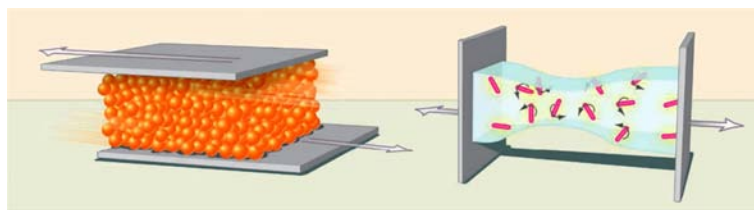


Fig. 2 Shear flow. Schematics comparing shear-induced flow in a granular material (left) and a glassy polymer (right)^[10] (Copyright the American Association for the Advancement of Science)

Weitz^[10]认为 Lee 等的实验的重要性在于他们建立了一种剪切诱导玻璃态分子熔化的概念如图 2 所示. 伴随的结果是流动的材料就有了流体

的特征, 探针分子弛豫的结果直观地证明了这一点. 这一剪切诱导的熔化就是人们期望在拥挤相图中出现的, 应力也可以使得玻璃态高分子流动.

这个实验提供了重要的证据支持了从颗粒系统模拟中得到的拥挤概念也可以为分子玻璃在应力下的行为提供了不同于以往的全新的理论.

4 高分子链间弱相互作用

高分子动力学中的一个关键问题就是链段的弱相互作用. 链段之间产生耦合作用, 使得链的运动受到制约. Ngai^[11] 等指出这种高分子链段间的多体耦合问题极具挑战性, 对该问题的理解在考虑局部链运动和链弛豫以及精细控制材料力学性能方面有着重要作用. 弱相互作用主要类型有氢键、范德华相互作用和卤键等等、在大多数玻璃态高分子的体系中, 链段中弱相互作用主要表现为范德华作用力^[12]. 在玻璃化转变温度以下, 当链段距离靠近到一定程度时, 范德华力限制了链段的局部运动性, 从而影响分子链运动和结构弛豫等动力学行为.

范德华力是短程相互作用, 并且对于距离非常敏感, 其作用距离主要在 0.5 ~ 1.0 nm 范围内, 距离超过 1 nm 后作用力几乎衰减为零^[12, 13]. 因此只要探测到高分子体系的链间邻近度就可以了解到链段间相互作用的强弱. 本课题组多年来致力于高分子链间邻近度的表征, 通过固体核磁共振 (SSNMR), 非辐射能量转移 (nonradiative energy transfer, NET) 以及 DSC 等方法^[13-18], 已取得很大的进展. 尤其是将固体核磁共振技术运用于探测玻璃态高分子链间邻近度, 为我们探测链间弱相互作用提供了最重要的信息.

固体核磁共振是表征高分子本体的结构和动力学行为的强有力的工具, 特别是基于偶极-偶极相互作用的 SSNMR 实验可以反映出高分子链在 0.5 ~ 1.0 nm 尺度上的相互作用信息, 其灵敏尺度与范德华力作用范围一致. 因此 SSNMR 是从分子尺度上表征分子链间邻近度的理想方法.

最近本实验室发展了一套表征普通聚苯乙烯 (PS-H) 和氘代聚苯乙烯 (PS-D) 的 50/50 共混物链互穿程度的新方法. 这个方法包含了 3 个步骤. 首先, 用氘代聚苯乙烯跟普通聚苯乙烯以一定比例共混, 一般质量比为 50:50. 在玻璃态高分子链中通常存在着强¹H-¹H 偶极相互作用, 这导致¹H 谱线有 30 ~ 50 kHz 的展宽^[19]. 当氘代高分子链通过互穿与氢链接近到 0.5 nm 时, 在互穿区域的¹H-¹H 偶极相互作用将被大大地削弱, 可将谱线展宽减少到 20 kHz 以下, 这种效应被

称为 2H 诱导的“¹H 偶极稀释”效应. 接着, 用高速 MAS (25 kHz) 进一步平均掉互穿区域残余的¹H-¹H 偶极相互作用. 从理论上讲, 当魔角转速大于自旋间的最大偶合时, MAS 可以平均掉所有能用二级张量表示的各项异性相互作用. 不过实际上, 当魔角转速大于 40 kHz 时, 互穿区与非互穿区不同的¹H-¹H 偶极相互作用的差异将被屏蔽掉, 所以更高速的魔角旋转在这里并不适用. 第三, 引进由 Schmidt-Rohr 等^[20, 21] 发明的偶极滤波脉冲序列, 压制与氘链相距较远的有强¹H-¹H 偶极相互作用的质子信号. 通过以上 3 个步骤, 我们得到了具有高分辨率的¹H-SSNMR 谱图 (见图 3(a)), 并将那些与氘链足够接近的质子的信号分离了出来. 这一技术可以在分子尺度上研究高分子链间弱相互作用等问题.

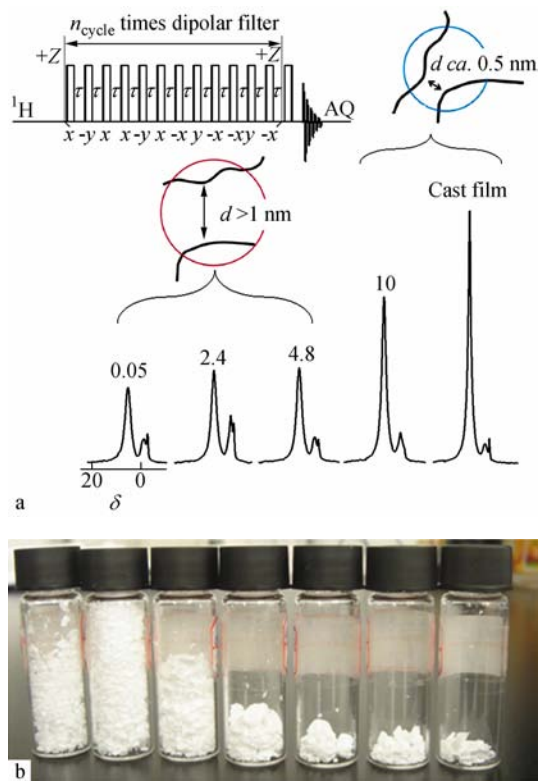


Fig. 3 (a) Solid state ¹H-NMR spectra of isotopic blends of PS recovered by freeze-drying PS/benzene solutions. The concentrations of the original solutions were indicated near each spectrum. Inset up left was the NMR pulse sequence.^[16] (Copyright the American Chemical Society); (b) Polystyrene samples freeze-dried from dilute (left) to concentrated (right) solutions. The weight is 0.1 g each. (PS 0.1 g)

为了制备链间邻近度可控的样品, 我们对比了从不同浓度的聚苯乙烯的苯溶液中冷冻抽干的

聚苯乙烯样品,发现其表观密度相差很大,如图 3(b)所示。 ^1H -SSNMR 的结果证实,从不同的溶剂和不同浓度的溶液中冷冻抽干或者萃取出来的样品具有不同的分子间邻近度.通过冷冻抽干,我们可以制备链间邻近度可控的高分子样品.从稀溶液中冷冻抽干的样品链间邻近度大,链段间耦合作用较弱,表观密度比常规高分子样品小很多^[22].

5 高分子链的低温流动

高分子链间邻近度的增大,使得分子链间的距离增大.根据拥挤理论,这些高分子链可以被看做是变蓬松了的“沙粒”,在该状态下沙粒更容易发生流动.那么对于控制了链间邻近度的玻璃态高分子,应力作用是否会使之更容易发生流动?

我们将从稀溶液中冷冻抽干的 PS 粉末置于圆柱形金属模具中,室温下在 200 MPa 的压力下保持 5 min,释放压力后得到一块均匀的透明薄片;而从浓溶液中冷冻抽干的样品,冷压后则呈现出不透明且形状不完整.我们用动态力学分析仪表征了透明样品的力学性能,发现其力学模量随着施加的压力增加而迅速增强,很快到达与热加工样品的模量一致的平台,如图 4(a)所示.通常情况下聚苯乙烯链在远高于 T_g 时才发生流动,这里冷压的样品的透明度和力学性能以及外形(图 4(b))与模具的一致性都是链间距较大的聚苯乙烯链在冷压过程中发生流动的证据.进一步的实验发现,这样的流动在 -27°C 时也可以发生,这个温度比其玻璃化转变温度低了 130 多度.但是通常链间距较小的样品即使在很大的压力下也无法发生低温流动.

拥挤相图为高分子链在低温下的流动提供了最直观解释.如图 5 所示,当高分子链间距离增大时,体系的堆积密度降低,对应与拥挤相图中低密度的初始状态 $r2$,当施加足够大的应力时,样品将进入相图中红色的去拥挤区域而发生流动,这一过程与加热至玻璃化转变温度以上使 PS 链发生流动相类似,最终得到样品的力学模量也与热加工的一致.而对于链间距较小的样品,包括从浓溶液中冷冻抽干的样品以及通常商业购买的原料,其初始状态则对应与图中的 $r1$,无论施加多大的应力都很难使之进入去拥挤状态而发生流动.

高分子科学中的玻璃化转变通常发生在加热

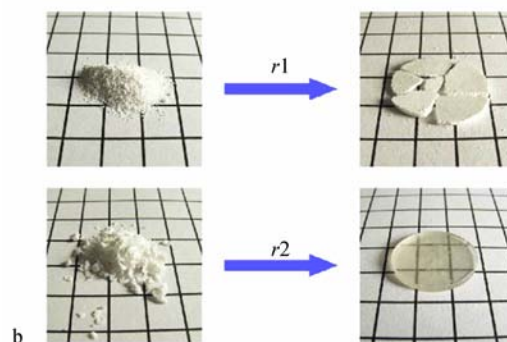
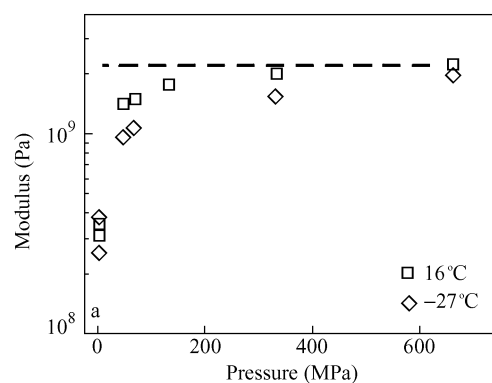


Fig. 4 (a) Mechanical modulus versus applied pressures for PS cold-pressed at 16°C (the rectangle points) and at -27°C (the diamond points), respectively. The red line represents the average modulus for hot-pressed samples at $T_g + 55^\circ\text{C}$; (b) Photos of PS powders and cold-pressed sheets. Sample $r1$ and $r2$ refer to PS freeze-dried from concentrated and dilute solutions.

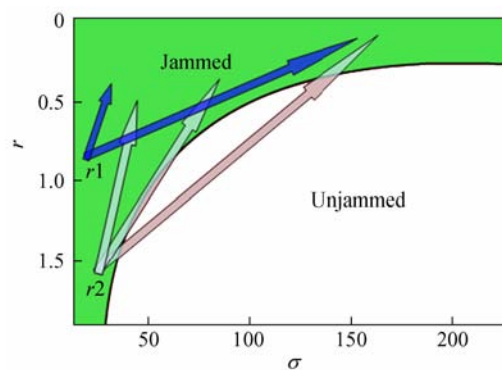


Fig. 5 Unjamming transition for PS samples of high and low densities. The blue and cyan lines are due to PS with large ($r2$) and close ($r1$) inter-segmental proximities, respectively

For $r1$, it didn't go through the unjammed region under both low and large stress, so it looks fragile; while for $r2$, if the stress is large enough, it would across the unjammed zone and behavior as been processed when melting. So the storage modulus increased

或者降温过程中,而通过改变高分子的链间邻近度(即体系密度)和施加的应力从而使得高分子链发生流动是否也属于玻璃化转变概念范畴呢;或者说玻璃化转变是否只是去拥挤转变的某一种表现形式,对应与拥挤相图中温度轴,这一问题到目前为止凝聚态物理学界还没有达成共识^[22~26],部分原因在于我们对于玻璃化转变的认识依然不够完善,而拥挤转变正是为玻璃化转变提供了另一种新颖的理论解释.我们的实验证实,拥挤理论也可以解释高分子体系的行为,并且发生去拥挤转变后的高分子体系与发生玻璃化转变的体系有着相似的性能,这一结果对于高分子加工有着重要的指导意义和新的启示.

6 结语与展望

研究了高分子链间弱相互作用对高分子链低温流动行为的影响,以及这一现象的理论解释.研究发现,当我们控制了高分子链的链间距时,经过冷压后,能够得到既有一定力学强度,又透明均一的薄片.固体核磁的结果表明,样品的这些特征都和他们本身的链间邻近度有关.高分子工业中的加工成型需要经过高温过程,这一过程不但耗费能源而且易于引起高分子的降解,不但污染环境,还限制了回收再利用.我们的研究将给这一难题提出新的解决方向.

REFERENCES

- 1 Cates M E, Wittmer J P, Bouchaud J P, Claudin P. *Phys Rev Lett*, 1998, 81(9): 1841 ~ 1844
- 2 Bouchaud J P, Cates M E, Claudin P. *J Phys I*, 1995, 5(6): 639 ~ 656
- 3 Wittmer J P, Cates M E, Claudin P. *J Phys I*, 1997, 7(1): 39 ~ 80
- 4 Liu A J, Nagel S R. *Nature*, 1998, 396(6706): 21 ~ 22
- 5 Trappe V, Prasad V, Cipelletti L, Segre P N, Weitz D A. *Nature*, 2001, 411(6839): 772 ~ 775
- 6 O'Hern C S, Silbert L E, Liu A J, Nagel S R. *Phys Rev E*, 2003, 68(1): 011306
- 7 Zhang Z X, Xu N, Chen D T N, Yunker P, Alsayed A M, Aptowicz K B, Habdas P, Liu A J, Nagel S R, Yodh A G. *Nature*, 2009, 459(7244): 230 ~ 233
- 8 Gonzalez-Leon J A, Acar M H, Ryu S W, Ruzette A V G, Mayes A M. *Nature*, 2003, 426(6965): 424 ~ 428
- 9 Lee H N, Paeng K, Swallen S F, Ediger M D. *Science*, 2009, 323(5911): 231 ~ 234
- 10 Weitz D A. *Science*, 2009, 323(5911): 214 ~ 215
- 11 Plazek D J, Ngai K L. *Macromolecules*, 1991, 24(5): 1222 ~ 1224
- 12 Chaikin P M, Lubensky T C. *Principles of Condensed Matter Physics*. Cambridge: Cambridge University Press, 1995. 18 ~ 25
- 13 Jiang W, Zuo C W, Hu J L, Gu Q, Chen W, Xue G. *Macromolecules*, 2008, 41(14): 5356 ~ 5360
- 14 Tao F F, Han J L, Gu Q, Teng C, Zou D W, Zhou D S, Xue G. *Macromolecules*, 2008, 41(24): 9890 ~ 9895
- 15 Gu Qiang(顾强), Wang Xiaoliang(王晓亮), Tao Fangfang(陶芳芳), Sun Pingchuan(孙平川), Xue Gi(薛奇). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2007, (10): 945 ~ 951
- 16 Wang X, Tao F, Sun P, Zhou D, Wang Z, Gu Q, Hu J, Xue G. *Macromolecules*, 2007, 40(14): 4736 ~ 4739
- 17 Jiang M, Qiu X P, Qin W, Fei L. *Macromolecules*, 1995, 28(3): 730 ~ 735
- 18 Gu Q A, Wang X L, Sun P C, Zhou D S, Xue G. *Soft Matter*, 2011, 7(2): 691 ~ 697
- 19 Li Xinjuan(李新娟), Dang Qinqin(党琴琴), Lin Hai(林海), Wang Yinong(王亦农), Sun Pingchuan(孙平川), Li Baohui(李宝会), Jin Qinghua(金庆华), Ding Datong(丁大同). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2006, (4): 636 ~ 639
- 20 Egger N, Schmidt-Rohr K, Blumich B, Domke W D, Stapp B. *J Appl Polym Sci*, 1992, 44(2): 289 ~ 295
- 21 Sun P C, Dang Q Q, Li B H, Chen T H, Wang Y N, Lin H, Jin Q H, Ding D T, Shi A C. *Macromolecules*, 2005, 38(13): 5654 ~ 5667
- 22 Berthier L, Witten T A. *Phys Rev E*, 2009, 80(2): 021502
- 23 Berthier L, Witten T A. *Epl*, 2009, 86(1): 10001
- 24 Mari R, Krzakala F, Kurchan J. *Phys Rev Lett*, 2009, 103(2): 025701
- 25 Parisi G, Zamponi F J. *Chem Phys*, 2005, 123(14): 144501
- 26 Liu A J, Nagel S R. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 2010, 1: 347 ~ 369

UNJAMMING TRANSITION AND COLD FLOW OF POLYMER CHAINS

TENG Chao, XUE Gi

(Department of Polymer Science and Engineering, Nanjing National Laboratory of Microstructure, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract Jamming occurs when a system develops a yield stress — behaves as a solid — in a disordered state, and it governs the transition behavior of foams, emulsions, colloidal suspensions, pastes, granular media and molecular glasses. For polymer glasses, when the interchain proximity was enlarged, the weak interaction between polymer chains was decreased, and these loosely packed chains can flow solely by applying pressure at temperature 132 degrees below their calorimetric glass transition temperature, T_g , which means T_g decreased to a great extent in this progress. This phenomenon is connected to the concept “jamming”, which suggests the generality of an idea that one can take polymer glasses through solid-to-liquid transition by thermalization, through temperature, or by a load. It is expected within the jamming picture that we could process polymers at lower temperature or even at room temperature.

Keywords Unjamming transition, Cold flow, Polymer processing, Glass transition