

·研究简报·

真空浇铸聚苯乙烯薄膜的拉伸力学行为*

沈静姝 王 铀** 钱人元

(中国科学院化学研究所分子科学中心高分子物理开放实验室 北京 100080)

关键词 力学行为, 真空浇铸聚苯乙烯薄膜, 缠结临界浓度

高分子溶液的浓度从极稀到极浓的转变过程是高分子链从单链体系转变成相互穿透的多链体系的分子凝聚过程. 在极稀溶液中高分子链以无规线团状态孤立地存在于溶剂介质中; 在良溶剂中是溶胀的无规线团, 可以设想溶液浓度逐渐增大时, 有一高分子线团开始相互接触的所谓接触浓度; 随着浓度进一步增加高分子线团之间就发生交叠而相互穿透, 这时溶液就转变成物理交联结构的浓溶液. 分子链的互穿程度会随浓度的继续增加而增加. 如果能用一些特殊的实验方法将高分子在不同浓度的溶液中的凝聚状态尽量全部或部分的保留到高分子固体中, 则所得到的具有不同凝聚结构的高分子固体的性能就应当有所反映, 也就是说与其初始的溶液浓度存在明显的依赖性. 近年来, 有些学者利用某些条件, 例如冷冻干燥^[1-4]、加热^[5,6]等快速实现聚合物从溶液状态到固体状态的转变, 测定了这些固体聚合物的性能上的突变, 企图推断出溶液中高分子从孤立线团到相互接触的临界浓度.

我们实验室以非晶态聚苯乙烯为研究对象, 选用低沸点良溶剂, 配制成不同浓度的溶液. 在真

空条件下快速挥发溶剂而浇铸得到一系列薄膜, 以使这一系列膜的凝聚结构能尽量保留住不同浓度溶液中分子链互穿程度的差别. 我们已经研究了它们的 DSC^[7] 和 SERS (表面增强激光拉曼光谱)^[8]. 发现由不同浓度的溶液在真空条件下浇铸的薄膜的凝聚结构存在明显差别. 本文报道这一系列薄膜试样的拉伸力学性能研究结果.

1 真空浇铸薄膜的制备

本实验所用的聚苯乙烯试样, 其粘均分子量 $M_v = 1.7 \times 10^5$. 低沸点溶剂选用二氯甲烷, 系北京化工试剂厂生产的分析纯等级, 使用前经蒸馏处理, 收取沸点为 38.9℃ 的馏分. 配制浓度分别为 0.001 ~ 0.10 g/mL 的一系列不同浓度的聚苯乙烯-二氯甲烷溶液. 每一浓度的溶液所取体积中含有质量相同的聚苯乙烯, 因此浇铸膜的厚度均在 10 μm 左右, 溶液倒入培养皿后, 迅速放入真空烘箱内在室温下快速挥发溶剂而成浇铸膜. 真空烘箱的极限真空度为 6×10^{-2} Pa, 其体积为 8.4 L, 抽气速率为 2 L/s. 不同浓度溶液的成膜时间见表 1.

Table 1 The film forming time for solutions of different concentrations

c (g/mL)	0.001	0.002	0.005	0.010	0.020	0.050	0.100
t (min)	< 50	< 20	< 4.5	< 2	< 1	< 0.5	< 0.5

从表中可以看出浓度大于 0.010 g/mL 的溶液, 其成膜时间不超过 2 min. 如果考虑到随溶液浓度增加而急剧增大的粘度早在成膜之前就会锁定分子链的互穿程度, 则分子间进行互穿的时间应该更少. 对于浓度为 0.001 g/mL 的溶液, 尽管溶

液成膜时间较长, 但绝大部分时间是用于溶液浓度从 0.001 g/mL 增加到 0.010 g/mL 的溶剂挥发过程. 该浓度区间尚属于稀溶液区, 即分子链在溶液中还处于相互分离状态 (见第 3 节), 因此这部分时间对高分子链的互穿没有贡献. 扣除这部分时

* 2001-06-05 收稿, 2001-07-11 修稿; 国家重点基础研究专项经费资助项目 (95-预-12 和 G1999064800);

** 通讯联系人, 现在哈尔滨工业大学应用化学系

间后,真正用于分子链互穿的时间不应超过 2 min.所以我们有理由认为,真空条件下用不同浓度的溶液浇铸的膜样品属于一种快速成膜过程,溶液中分子链互穿程度差异的特性完全有可能在一定程度上保留在最终所得的膜中.

成膜以后的样品继续在真空中保持 5 h,然后脱膜.脱膜后的试样再置于真空烘箱中室温下处理一周,以进一步除去残留的溶剂分子.这样得到的膜用于力学性能测量.

2 拉伸力学性能

将浇铸膜裁成 $4.0\text{ cm} \times 0.5\text{ cm}$ 的长形试条,用长春第二试验机厂生产的 WD-5 型电子万能试验机在室温下进行拉伸实验.夹具间距离为 2 cm,拉伸速率为 0.5 mm/min .由于膜很薄,需要将其粘在合适的纸框内(其内框尺寸为长 2 cm,宽 1 cm)进行操作.每个浓度浇铸的薄膜试样制作 30~35 个试件为一组,测试前逐个仔细检查,剔除边缘不光滑或试样内有微小缺陷的试件.从中至少挑选出 25 个试件进行拉伸实验,计算抗拉强度的平均值及统计平均误差(剔除断裂发生在夹具根部的试件的拉伸数据).图 1 是抗拉强度与成膜前溶液浓度的依赖关系.每组试样的抗拉强度统计平均误差也同时标出.从图上可以看出当溶液浓度小于 0.02 g/mL 时浇铸所得到的膜,抗拉强度小于 20 MPa.浓度大于 0.02 g/mL ,则随浇铸浓度增大,膜的抗拉强度明显升高.按图上的曲线外推至聚苯乙烯浓度为百分之百,其抗拉强度为

50~60 MPa,与本体聚苯乙烯的值一致^[9].从图 1 的实验事实表明,聚苯乙烯-二氯甲烷溶液在浓度为 $0.01\sim 0.02\text{ g/mL}$ 附近的区间内存在一个临界浓度 c_c .这与我们以前从 DSC 和 SERS 所得到的结果一致.

3 关于临界浓度 c_c 的归属

de Gennes 在其标度理论中,在稀溶液和浓溶液之间的浓度区域引入了两个界限浓度 c^* 和 $c^{+ [10]}$. c^* 是溶液中的聚合物线团开始相互接触的浓度,它是稀溶液和半稀溶液的界限浓度. c^+ 是在浓溶液内聚合物链的链段密度各处都达到均一时的浓度.尽管从理论上讲 c^* 有明确的物理含义,但几乎无法对其实验测定,因为实际上在该浓度附近溶液性质是连续变化的.钱人元提出^[11]当溶液浓度从稀溶液逐渐增大时,线团接触浓度 c^* 实验上很难直接测定,而稀溶液与浓溶液的分界,应是实验中可以明确测定的溶液形成物理交联网络结构的缠结浓度 c_c .而 c^* 则是浓溶液与极浓溶液的界限浓度. c_c 和 c^* 之间是有差别的.溶液中的高分子分子量越大,则 c_c 和 c^* 之间的浓度区域越宽.然而很多研究者对 c^* 和 c_c 没有作出区分.

按我们实验所用的聚苯乙烯,可从 $c^* = 0.77/[\eta]$ 计算得出 $c^* = 0.014\text{ g/mL}^{[7]}$.它接近并略小于我们实验得到的临界浓度.如果成膜前高分子线团仅仅相互接触,将无法成膜或所成的膜完全没有强度.我们曾用环己烷作溶剂的接近 θ 条件的溶液,在同样的真空条件抽去溶剂后,则无法成膜.高分子在良溶剂中由于线团的溶胀,在线团的外围部分就比较容易地与相邻线团的外围部分相互穿透形成网络,从而所成的膜具有一定的强度.因此可以认为所观察到的临界浓度 c_c 应该是 c_c .溶液浓度从 c_c 到 c^* ,线团间的互穿程度增大,所得膜的强度逐渐增大.到 c^* 时线团间应已达到完全相互穿透的程度,溶液浓度再增大时只是互穿网络的链单元空间密度的增大而已.

当然,这方面的研究工作文献报道极少,我们的工作也是刚开始,还有很多问题有待深入探讨.

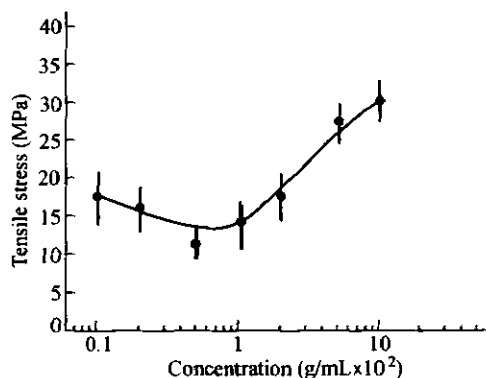


Fig.1 Tensile strength of films cast from solutions of different concentrations in vacuum

REFERENCES

- 1 Morawetz H. *Science*, 1988, 240: 172 ~ 176
- 2 Xue G, Wang Y, Liu S, Liao Y T. *Macromolecules*, 1995, 28: 4344 ~ 4346
- 3 Sasaki T, Tanaka M, Takahashi T. *Polymer*, 1997, 38: 4765 ~ 4768
- 4 Sasaki T, Tanaka M, Takahashi T. *Polymer*, 1998, 39: 3853 ~ 3857
- 5 Huang D H, Yang Y M, Zhuang G Q, Li B Y. *Macromolecules*, 2000, 32: 461 ~ 464
- 6 Huang D H, Yang Y M, Zhuang G Q, Li B Y. *Macromolecules*, 1999, 32: 6675 ~ 6678
- 7 Wang Y (王铀), He C N (何楚泞), Shen J S (沈静姝), Wu L H (吴立衡), Song Q (宋清). *Chemical Research in Chinese Universities (高等学校化学研究)*, 2000, 16: 363 ~ 368
- 8 Zhang D H, Qin J G, Shen J S, Wang Y, Liu W J. *Chinese J Polym Sci*, 2000, 18: 177 ~ 180
- 9 Vincent P I. *Physics of Plastics*, London: Iliffe Books Ltd, 1965. 174
- 10 Daoud M, Cotton J P, Farnoux B, Jannink G, Sarma G, Benoit H, Duplessix R, Picot C, de Gennes P G. *Macromolecules*, 1975, 8: 804 ~ 818
- 11 Qian R Y (钱人元). *Polymer Bulletin (高分子通报)*, 2000, (2): 1 ~ 9

TENSILE MECHANICAL BEHAVIOR OF VACUUM CAST ATACTIC POLYSTYRENE FILMS

SHEN Jingshu, WANG You, QIAN Renyuan

(*State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Center of Molecular Science,
Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*)

Abstract Atactic-polystyrene (α -PS) films cast from solutions of different concentrations in dichloromethane under vacuum conditions were prepared. Their tensile mechanical behavior has been studied. It was found that the tensile strength of films cast in vacuum increases significantly with the solution concentration when the solution concentration is above 0.02 g/mL. The existence of a critical concentration value in the region of 0.01 ~ 0.02 g/mL is in agreement with the results of previous experiments. The critical concentration has been identified as c_e for coil entanglement.

Key words Mechanical behaviour, Vacuum cast polystyrene film, Entagled critical concentration