

链缠结对高聚物热转变行为的影响*

陈 民 顾方明 卜海山**

(复旦大学材料科学系 上海 200433)

摘 要 用冷冻升华方法,由等规聚苯乙烯、聚环氧乙烷的稀溶液制备单链、寡链附聚粒子。附聚粒子的热分析表明,冷结晶温度降低、结晶速度加快、晶体增厚明显。这些结果是因为附聚粒子没有或有很少链间缠结。附聚粒子形成较小尺寸的晶体,因而熔点较低,相应的热结晶温度移向低温。在平衡熔点以上放置短时间,链相互贯穿、缠结,又回复到本体的熔融、结晶行为。

关键词 聚苯乙烯,聚环氧乙烷,缠结,结晶,熔融

关于高分子的晶体形态及结晶过程,提出了不同的模型和理论。近邻规则折叠模型^[1]认为分子链离开片晶后,又从邻近位置进入晶格。而插线板模型^[2]认为高分子结晶时链段只发生局部的调整,分子链是完全无规进入晶格的。我们认为引起这两种模型差异的关键在于结晶时分子链是否解缠结和解缠结速度是否与结晶速度相匹配。

在经典结晶学理论中,高分子链间缠结对结晶的影响没有涉及^[3]。后来, Hoffman 将标度概念引入表面成核理论,结晶时分子链好比从管道中抽出,结晶到晶体表面。他认为解缠结是很快的,跟得上结晶速度。因而结晶时发生近邻折叠是可能的。另一方面, Flory^[4]认为分子链解缠结的速度远远小于晶体生长前沿扫过这些分子链的速度。链段局部调整进入晶格时,缠结部分被排除在晶体端表面上,形成无规折叠。

本文用冷冻升华方法,由稀溶液制备了等规聚苯乙烯(*i*-PS)和聚环氧乙烷(PEO)的单链、寡链附聚粒子,研究了它们的结晶行为,也研究了单链、寡链晶体的熔融和等温增厚等,得到了一些较新的结果。部分结果已经报道^[5,6]。

1 实验部分

1.1 原料

i-PS(等规度>90%)购自 Scientific Polymer Products Inc., 分子量为 5.8×10^5 。PEO 购自 Polymer Laboratories Inc., 分子量为 1.39×10^6 及 5.0×10^6 。

1.2 制样

配制浓度为 1×10^{-3} 、 1×10^{-4} 、 1×10^{-5} g/mL 的 *i*-PS 和 PEO 苯溶液。将聚合物溶液装入烧瓶中,转动烧瓶并迅速浸入液氮中,使聚合物溶液迅速凝固。用机械泵把凝固的苯从烧瓶中抽干后,再用扩散泵继续抽真空 5h,以得到干燥的单链、寡链附聚粒子。

* 1998-09-01 收稿,1998-12-08 修稿;** 通讯联系人

1.3 DSC 测试

仪器为 Du Pont 910 差示扫描量热仪(DSC).升温、降温速度均为 $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$.等温结晶时,将试样直接放入预先恒温的 DSC 池中结晶,由等温结晶曲线计算半结晶时间($t_{1/2}$).用高纯铜进行温度和能量校正.

2 结果与讨论

2.1 链缠结对结晶的影响

图 1 是 *i*-PS 本体试样及由不同浓度溶液冷冻升华所得样品的 DSC 曲线.本体样品首先在 246°C 熔融 3min,淬冷得到非晶态,然后进行 DSC 升温扫描(曲线 a).冷冻升华粒子的 DSC 曲线 b~d 表明,随着溶液浓度降低,冷结晶峰(T_{ch})大大降低.当浓度为 $1 \times 10^{-5} \text{g/mL}$,冷结晶峰已比本体下降约 40°C ,这说明冷冻升华粒子结晶十分容易和迅速.由等温结晶测得了半结晶时间($t_{1/2}$),图 2 表示 $t_{1/2}$ 和结晶温度 T_c 的关系.该图清楚地表明,无论是在高过冷度还是在低过冷度,冷冻升华粒子的结晶速度比本体快得多.

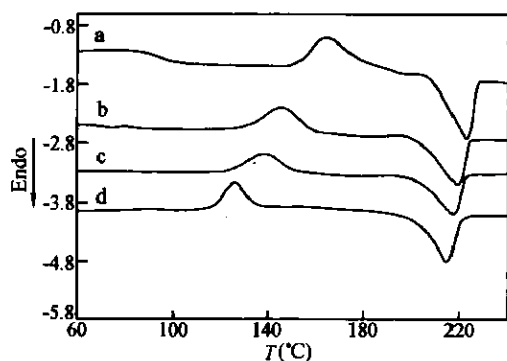


Fig. 1 DSC traces of collective particles of *i*-PS prepared from solutions of various concentrations

a) bulk; b) $1 \times 10^{-3} \text{g/mL}$; c) $1 \times 10^{-4} \text{g/mL}$; d) $1 \times 10^{-5} \text{g/mL}$

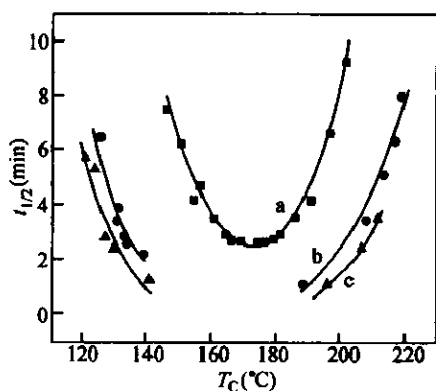


Fig. 2 Half-time of crystallization measured from bulk polymer and collective particles of *i*-PS prepared from solutions of various concentration

a) bulk; b) $1 \times 10^{-3} \text{g/mL}$; c) $1 \times 10^{-4} \text{g/mL}$

高分子溶液理论指出,有一重叠浓度 C^* ^[7].一般以为浓度小于 C^* ,高分子链以孤立的线团分散在溶液中;浓度 $\geq C^*$,高分子线团已相互接触和贯穿.近年来,钱人元等^[8]提出动态接触浓度 C_s ,溶液的浓度只当小于 C_s 时,高分子线团才真正单个地分散在溶液中.溶液浓度在 C^* 、 C_s 之间时,高分子线团由于平动运动,相互碰撞而形成暂时的粒子附集体.这种附集体应有一尺寸分布.当浓度趋近 C_s ,单链线团占主要部分;而当浓度趋于 C^* ,寡链线团占主要部分.对于分子量为 5.8×10^5 的 *i*-PS 的苯溶液,可以计算 $C^* \cong 2 \times 10^{-3} \text{g/mL}$ ^[6,9], $C_s \cong 6 \times 10^{-4} \text{g/mL}$ ^[6,10].所用浓度 $1 \times 10^{-3} \text{g/mL}$ 介于 C^* 和 C_s 之间,其余的浓度均低于 C_s .因此由这些溶液冷冻升华的粒子应是单链、寡链粒子,相互间没有或少有链间缠结,这是结晶速度加快的主要原因.如前言所述,Flory 和 Hoffman 实际上从两个不同的角度否定了缠结对结晶的影响,本文结果指出缠结对结晶有很大的阻滞

效应. PEO 在 -5°C 就能结晶^[11], 因此 PEO 的冷冻升华粒子由盐浴温度回到室温时已经结晶, 不能得到玻璃态粒子, 上述实验不能实现.

2.2 单链、寡链晶体的熔融和单链、寡链粒子的热结晶

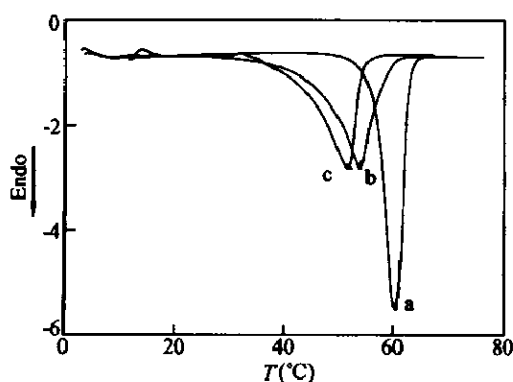


Fig. 3 DSC traces of collective particles of PEO prepared from solutions of various concentrations

a) bulk; b) $1 \times 10^{-3} \text{ g/mL}$; c) $1 \times 10^{-4} \text{ g/mL}$

i-PS 的冷冻升华的粒子经冷结晶后的熔融行为示于图 1. 图 3 表示 PEO(分子量为 1.39×10^6) 冷冻升华粒子结晶后的熔融行为. 从这两个图中可以看到, 随着溶液浓度的下降, 熔点也随之降低. 当聚合物溶液浓度愈低时, 冷冻升华粒子愈接近单链、寡链尺寸. 它们在结晶之前或在结晶过程中尚未相互贯穿, 结晶后得到单链、寡链晶体. 它们是纳米尺寸的晶体, 因而具有较低的熔点. 熔点 T_m 和晶体尺寸的关系如下^[12]:

$$T_m = T_m^0 [1 - (6/\Delta h_f)(\gamma^2 \gamma_e/V)^{1/3}] \quad (1)$$

式中 T_m^0 是平衡熔点, Δh_f 是熔融热, γ 和 γ_e 是侧表面和折叠表面的表面自由能, V 是晶体

体积. 以 *i*-PS 为例, 可从熔点 T_m 估计晶体尺寸. 由图 1 可见 $1 \times 10^{-5} \text{ g/mL}$ 溶液得到的单链、寡链晶体的 T_m 为 484.4 K . 根据报导 T_m^0 为 516.2 K ^[13], $\Delta h_f = 1.09 \times 10^4 \text{ J/cm}^3$, $\gamma^2 \gamma_e = 1.48 \times 10^4 \text{ erg}^3/\text{cm}^6$ (假定 $\gamma_e/\gamma = 5:1$)^[14], 由式 1 可估算出平衡晶体的平均尺寸, 直径为 15 nm , 厚度为 75 nm (链方向). 如果厚度采用实验观察值: 11.4 nm ^[15], 那么平均直径为 38 nm . 另一方面, 由 *i*-PS 的分子量、厚度 (11.4 nm) 和本体密度 (1.13 g/cm^3), 可直接估计单链晶体的平均直径为 23.5 nm , 可见由 T_m 估计的晶体平均直径比单链晶体的尺寸大. 虽然单链、寡链没有贯穿, 但一个分子链一旦结晶, 它将引发其它链在单链晶体的表面上结晶, 导致大于单链晶体的尺寸. 除非单链、寡链粒子相距较远, 分子链不能通过扩散到达晶体表面, 而得到单链、寡链晶体.

图 4 表示 *i*-PS 冷冻升华粒子的热结晶行为, 即在 DSC 加热扫描出现熔融峰后, 迅速降温结晶. 从图中可以看出随着制样浓度的降低, *i*-PS 热结晶峰也向低温方向移动. 对于热结晶峰的降低, 我们提出两种解释. 一是由于单链晶体的熔点 T_m 的降低, 导致同样的过冷度 ΔT 下, $T_c = T_m - \Delta T$ 随之降低. 另一种解释是由于链缠结的减少, 使得 *i*-PS 在熔融态时可以采取的构象比有缠结时多, 而高分子处于晶态时的构象熵不变, 因而使得结晶过程的熵变 ΔS 比有缠结时大, 根据 $T_c = \Delta H/\Delta S$, T_c 下降.

PEO 的热结晶峰要复杂得多. 在平衡熔点 (69°C), PEO 晶体中的晶核并没有完全被破坏, 仍有残余的晶核^[16], 使得热结晶峰处于高温区. 随着熔融温度的升高, 残留的晶核逐渐减少, 热结晶峰不断向低温方向移动. 直到约 100°C 时, 这种核才会被完全破坏, 峰位不再变化. 一般认为这种现象是由于某些 PEO 晶体和异相核有特殊的相互作用, 不易破坏. Cheng 与 Wunderlich^[17] 也认为需要在 100°C 熔融 15 min 才能彻底破坏残留的晶核. 但熔融温度过高时, 分子链又相互贯穿, 与本体无异. 事实也正是如此, 图 5 中曲线 a 是 PEO

(分子量为 5.0×10^6) 本体样品在 70°C 熔融 5min 后得到的热结晶峰, 曲线 b 是本体样品在 100°C 熔融 15min 后得到的热结晶峰, 曲线 c 和曲线 d 是 10^{-3}g/mL 浓度的样品分别在 70°C 熔融 5min 和在 100°C 熔融 15min 后得到的热结晶峰. 两者几乎相同. 因此, 对于 PEO 体系, 我们无法验证链缠结是否也使热结晶峰向高温方向移动.

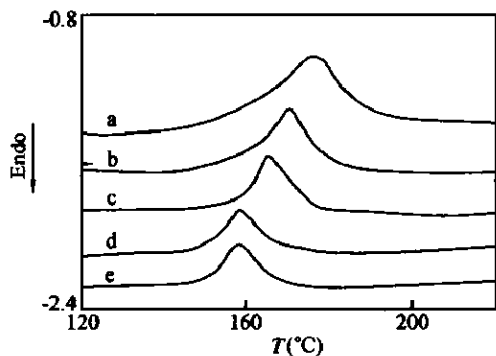


Fig. 4 Hot crystallization peaks of collective particles of i-PS prepared from solutions of various concentrations

a) bulk; b) $1 \times 10^{-3}\text{g/mL}$; c) $1 \times 10^{-4}\text{g/mL}$;
d) $2 \times 10^{-5}\text{g/mL}$; e) $1 \times 10^{-5}\text{g/mL}$

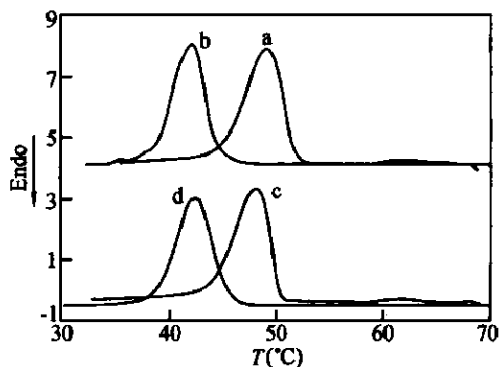


Fig. 5 Melt crystallization peaks of PEO

a) bulk sample after melted at 70°C for 5min; b) bulk sample after melted at 100°C for 15min; c) collective particles prepared from $1 \times 10^{-3}\text{g/mL}$ solution after melted at 75°C for 5min; d) collective particles prepared from $1 \times 10^{-3}\text{g/mL}$ solution after melted at 100°C for 15min

从表面上看, 图 4 和图 2 的结果似乎不一致. 冷冻升华试样由于 T_m 较低, 图 2 中高温侧冷冻升华试样的 $t_{1/2} \sim T_c$ 曲线应出现在本体试样的左面. 但在等温结晶时, 试样在到达预定温度前有一短暂的非等温过程, 即由室温上升到预定温度的过程, 其间经过了结晶速度最快的温区, 在此过程中已形成了初级核, 免除了困难的初级成核过程. 等温结晶时只是晶体的生长, 由于没有链间缠结, 晶体生长速度快, 所以冷冻升华试样的 $t_{1/2} \sim T_c$ 曲线移向高温方向.

2.3 晶体增厚

高分子的稳定晶体应是伸展链晶体, 由于动力学的原因结晶成折叠片晶. 将折叠片晶在接近熔点的温度热处理, 片晶自动增厚, 趋向平衡态. 由稀溶液冷冻升华得到的 PEO 粒子在回到室温时生成的晶体远离平衡态, 并且链间缠结随着溶液浓度降低而愈来愈少, 因此晶体增厚较易发生. 一个典型例子如图 6. 曲线 a 是本体样品 (分子量为 5.0×10^6) 在 60°C 退火 2h、室温淬冷后的熔融曲线. 曲线 b 是由 10^{-3}g/mL 溶液得到的样品在 60°C 退火 2h、淬冷后的熔融曲线. 曲线 B

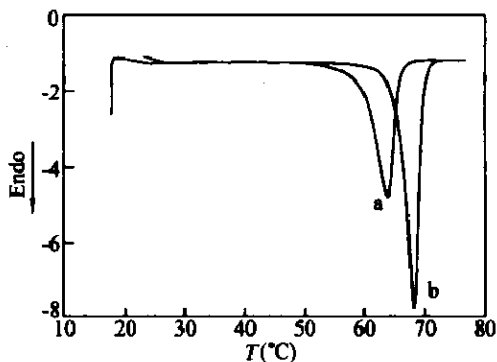


Fig. 6 DSC traces of PEO after annealed at 60°C for 2h
a) bulk; b) collective particles prepared from $1 \times 10^{-3}\text{g/mL}$ solution

的熔融峰明显向高温方向偏移,并且窄而尖锐.由图可以测得曲线 B 的峰值在 68°C ,几乎近于 PEO 的平衡熔点.熔点的升高就是因为冷冻升华样品形成的晶体更易增厚.在热处理过程中,除了晶体增厚,还有垂直于链方向的晶体增长、缺陷排除与晶体完善.*i*-PS 的冷冻升华试样在熔点以下热处理也应发生晶体增厚,但它的链不象 PEO 链那么柔顺,增厚相对困难,本实验中尚未研究 *i*-PS 冷冻升华试样的等温增厚.

2.4 分子链的贯穿

图 7 表示由 $1 \times 10^{-4} \text{ g/mL}$ 的溶液制得的 *i*-PS 冷冻升华试样的 DSC 曲线.曲线 a 代表试样的第一次扫描.当温度达到熔融峰末端的温度(227°C),将试样立即淬冷,进行第二次扫描(曲线 b).曲线 b 表明冷结晶峰 T_{ch} 移向高温方向,但仍低于本体试样的冷结晶温度.将试样扫描至 247°C (超过平衡熔点 242°C),淬冷,第三次扫描(曲线 c).曲线 c 指出 T_{ch} 进一步提高.当试样升温至 247°C 并保持 15min 后进行第四次扫描(曲线 d).曲线 d 指出试样已回复到本体的结晶、熔融行为.在熔融态,分子链的长程扩散运动容易发生,因而导致相互贯穿、缠结的网络.一旦链缠结、贯穿,结晶又变得不太容易.这一实验结果再次表明缠结对结晶的阻滞效应.

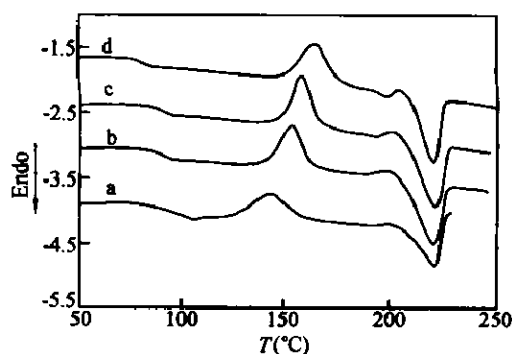


Fig. 7 DSC traces of collective particles of *i*-PS prepared from $1 \times 10^{-4} \text{ g/mL}$ solution

a) first scan of the virgin sample; b) second scan after heated to the end-point of melting peak and quenched; c) third scan after heated to 246°C and quenched; d) fourth scan after heated to 246°C for 15min and quenched

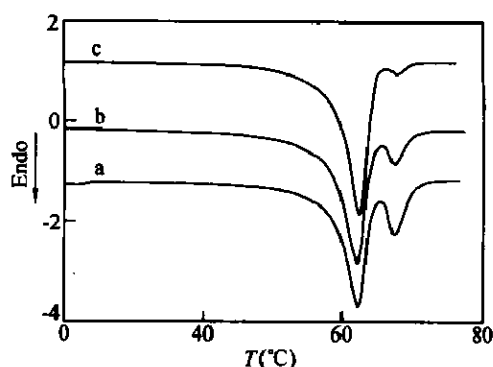


Fig. 8 DSC traces of collective particles of PEO prepared from $1 \times 10^{-3} \text{ g/mL}$ solution after annealed at 65°C

a) 1min; b) 5min; c) 30min

对于 PEO(分子量为 5.0×10^6),我们把由 10^{-3} g/mL 浓度制得的样品在 70°C 熔融 3min 淬冷后,发现熔融峰与本体熔融峰的位置和形状相同,这说明分子链已经相互贯穿、缠结在一起.似乎也是由于 PEO 分子链较柔顺,这一过程更易发生.有意思的是当把由 10^{-3} g/mL 溶液制得的样品在 65°C 处理不同时间,淬冷后重新升温,发现有两个熔融峰.低温处的熔融峰位置与本体样品一致,高温处的熔融峰随处理的时间增加而减小,如图 8 所示.我们认为低温熔融峰对应了已经贯穿的分子链形成的晶体的熔融,而高温熔融峰对应了增厚的晶体的熔融.当试样升温至 65°C 的过程中,晶体迅速增厚.这种晶体熔点较高,但在 65°C 已发生熔融,不过熔融速度较慢.随着在 65°C 放置的时间延长,熔融的晶体增加,因而高温峰不断变小.在 65°C 下,熔融的链相互贯穿、缠结,并在淬冷时发生结晶.

此时尚存在折叠厚度较大的晶体或核,由它们引发结晶.所得到的晶体的熔点低于 65℃,但高于 60℃.同时由图 8 可见,高温峰减小,低温峰相应增大.

REFERENCES

- 1 Keller A. *Philos Mag*, 1957, 2:1171~1180
- 2 Flory P J. *J Am Chem Soc*, 1962, 84:2857~2867
- 3 Wunderlich B. Crystal nucleation, growth, annealing. In: *Macromolecular Physics Vol 2*. New York: Academic Press, 1976. 115~271
- 4 Flory P J, Yoon D Y. *Nature*, 1978, 272:226~229
- 5 Gu F, Bao L, Chen M. *Macromol Rapid Commun*, 1998, 19:367~369
- 6 Bu Haishan, Gu Fangming, Bao Lirong, Chen Min. *Macromolecules*, 1998, 31:7108~7110
- 7 de Gennes P G. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. New York: Cornell University Press, Ithaca, 1979. 76~88
- 8 Liu M, Cheng R, Qian R. *J Polym Sci Polym Phys Ed*, 1995, 33:1731~1735
- 9 Graessley W W. *Polymer*, 1980, 21:258~262
- 10 Qian Renyuan(钱人元), Cao Di(曹娣), Chen Shangxian(陈尚贤). *Chinese Science Ed B(中国科学 B 辑)*, 1983, 12: 1080~1087
- 11 Koutsky J A, Walton A G, Baer E. *J Appl Phys*, 1967, 38:1832~1842
- 12 Bu H, Pang Y, Song D. *J Polym Sci Polym Phys Ed*, 1991, 29:139~152
- 13 Wunderlich B. *Thermal Analysis*. Boston: Academic Press, 1990. 185~203
- 14 Overbergh N, Berghmans H, Reynaers H. *J Polym Sci Polym Phys Ed*, 1976, 14:1177~1186
- 15 Bu H, Chen E, Xu S. *J Polym Sci Polym Phys Ed*, 1994, 32:1351~1357
- 16 Vidotto G, Levy D, Kovacs A J. *Kolloid Z Z. Polymere*, 1969, 230:289~296
- 17 Cheng S Z D, Wunderlich B. *J Polym Sci Polym Phys Ed*, 1986, 24:577~594

THE EFFECT OF CHAIN ENTANGLEMENTS ON HEAT TRANSITION BEHAVIORS OF POLYMERS

CHEN Min, GU Fangming, BU Haishan

(*Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200433*)

Abstract Collective single- and few- chain particles of isotactic polystyrene and poly-(ethylene oxide) were obtained by a freeze-drying procedure from dilute solutions. Thermal analysis of the collective particles revealed that cold crystallization temperature depresses, crystallization rate increases and crystal thickening is more evident. These observations can be attributed to none or much fewer entanglements between and within particles. Collective particles crystallized to form small crystals, thus leading to a lower melting temperature. On heating collective particles above equilibrium melting point for a short period of time, interpenetration and entanglement occurred and the crystallization and melting behavior characterized by bulk polymer was recovered.

Key words *i*-PS, PEO, Chain entanglement, Crystallization, Melting