

非晶态高聚物的有序过程与结晶机理

В. А. Каргин

今天同大家談談高分子化学領域中最朦朧最不清楚的結構問題。

首先介紹一下什么是結構和結構單元。以土壤為例，用X-射綫結構分析的方法可以找到其中Al, O, Si等原子分布的位置和各原子間的相互作用關係，即硅酸鹽晶胞內的詳細結構。不過知道了土壤中鋁、氧、硅的結構並不能因此而告訴我們磚的結構，兩者同為硅酸鹽，但具有截然不同的性質。這是因為X-射綫結構分析的方法只能告訴我們小尺寸內的微觀結構，而不能告訴我們宏觀尺寸的結構。另一方面，宏觀一些的研究可以用膠體化學的觀點把土壤當作膠體來看。更宏觀一些，當我們考查一座硅酸鹽建築物的結構時，那末它的結構單元就更大了——是一塊磚。高聚物的結構也有許多類似的地方。

高聚物由許多分子聚集在一起而成。X-射綫結構分析的方法所及區域只有幾十、幾百個原子，而高分子有幾千幾萬個原子，一般可達到一個膠體質點那麼大小。因此研究高聚物結構有兩個任務：一為研究原子在高分子鏈上的排列，研究的方法與研究硅酸鹽等無機物的方法是類似的。二為研究大分子間相互的排列，這已不能用一般研究結構的方法去研究了，主要是許多高分子聚集体不能用X-射綫結構分析的方法來研究，就象不能用X-射綫研究土壤的方法去研究磚塊或建築物一樣。用電子顯微鏡研究高聚物的形狀、結構還是不久前才開始發展，而X-射綫結構分析已有幾十年的經驗了。用X-射綫法可以研究高分子本身的結構，而電子顯微鏡可以觀察高分子的形狀和分子間的相互關係。用不適當的研究方法常常會得出不正確的結論，所以這是一個朦朧的角落。應該用新的方法去研究結構，用許多方法去研究。如研究建築物可以用X-射綫研究其晶體結構，用超顯微鏡研究膠體的大小、形狀，然後用尺去測量磚塊的大小那樣。高聚物結構的研究可以用X-射綫研究其晶相結構，用電子顯微鏡研究較大的結構，再配合其他方法，如光學方法，研究更大的結構，綜合起來獲得全面的結構知識。

用X-射綫研究高分子鏈的結構，已經得到很多結果，大家都很熟悉，故略去不談。

研究高分子間相互的作用首先碰到的是高分子的形狀問題。高分子的形狀可以用電子顯微鏡來觀察。直到目前單個高分子鏈的形狀尚無法直接看到，只有將稀溶液傾倒在一金屬面上進行蒸發，使分子間距離很大，才能看到單個分子。當溶液濃度增加時，大分子逐漸聯接起來，所以用電子顯微鏡可以了解高分子聚集體的聯結過程，我們曾做過這樣的工作。另外一個方法是在高分子鏈中引入重元素。這樣容易觀察得清楚，雖然合成有困難，但並不是不可能的事情。這可能是今後研究單個高分子結構的途徑和發展方向。例如聚乙稀薄膜用電子顯微鏡看不清楚，但做成聚四碘乙稀再混入少量聚乙烯即可看得清了。

極稀的高分子溶液濃縮時大分子可以形成球狀或形成鏈束。單個大分子鏈是不穩定的，猶如表面相，大分子鏈也希望相互靠攏，形成表面最小的結構。如高分子鏈的柔性大易於卷曲則成球狀，好比液滴；較為剛性的高分子鏈不易卷曲，則相互排列靠緊成為鏈束。所以高分子的基本結構單元有兩類，一類為球狀，另一類為束狀，可以從熱力學來理解。這兩種基本結構單

元也可能相互轉變。這種轉變在生物高分子中極為重要，在加工過程中亦很重要。由球狀結構轉變成束狀結構的工作做得還不多。例如，明膠在 30°C — 40°C 以上為液體，溫度降低時成為膠凍。明膠在稀溶液中分子形成球狀結構，以極稀的明膠溶液先加熱至凝膠點以上然後慢慢冷卻，得到球狀結構。每一個分子形成膠凍。由於大分子易於卷曲，故既可由大分子鏈之間相互作用（分子間 van der Waals 交聯）使許多鏈相互靠緊而成的束狀結構，也可以分子鏈自身卷曲起來，由一個大分子鏈的各鏈段間的相互作用（分子內 van der Waals 交聯）而成為各個獨立的球狀結構。每個球只由一個大分子卷曲而成。

由於球狀和束狀結構的不同，這兩種明膠的性質也截然不同。例如，具有球狀結構的明膠可溶於冷水，溶液粘度比普通的明膠約小十倍，並服從 Einstein 球狀分子的粘度公式。產生這些性質原因不難理解，因為普通凝膠分子鏈之間有許多 van der Waals 交聯點，連成一片，不易拆開；而球狀結構的明膠分子之間沒有交聯點，故易於分散。若把球狀結構的明膠在低於凝膠點的溫度加熱，則熱運動可使球狀結構的分子鏈間相互作用，轉變成普通的凝膠。再升高溫度又可得溶膠。這是說明球狀結構與束狀結構性質差別的一個例子。

又例如，酪素只能溶於鹼性水溶液，如 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液。於 1—2% 的酪素- $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液中滴入當量的 H_2SO_4 ，中和 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ，即得酪素的水溶液，此時酪素成球狀結構。在濃溶液中析出則是束狀的膠凍。球狀的酪素可溶於水中，溶液粘度不大。由於酪素分子的分子內相互作用較大，故加熱也不易使之分開仍能保持其球狀結構。但加鹼即析出沉淀。再加大量的鹼，它又能溶於鹼中。由球狀結構酪素及束狀結構者制得的薄膜其力學性質差別很大。前者很松沒有強度，如泥土，而後者強度很大。

生物高分子中，能吃的蛋白質具有球狀結構而作為機體結構的如肌肉則是束狀結構。問題是要研究它們怎樣相互轉變？很多高分子可以製成球狀結構的，其濃溶液有實際應用。

研究高分子結構最好的對象是聚電解質，因為改變電荷很容易改變分子鏈的形狀。例如，聚甲基丙烯酸在水溶液中分子鏈是球狀結構，在鹼性溶液中成為鹽，能解離成離子，由於電離基團所帶電荷間的相斥作用使分子鏈伸展成為束狀結構。用電子顯微鏡可以看到球狀結構的球與球之間沒有重迭的。球與球之間的作用力不很大時能成為結晶態。要從球狀結構單元形成晶體必須每個球的大小均一。某些天然高分子的球狀結構單元大小一致，故能夠生成立方密堆積或六方密堆積的晶體。這種晶體在電子顯微鏡下看來與教學生用的密堆積模型一樣。晶粒的尺寸可達到 $300\text{—}500\mu$ 。這種可以直接看見的球狀體晶體對物理學家很有興趣。因為它是一個可以直接研究位錯理論等問題的好對象。

人工合成的高聚物很難生成這樣的晶粒，由於分子量不均一，許多不同大小的球，很難組成結構規則的結晶。假使能夠合成單分散的高分子，則也有可能得到象天然高分子一樣以球狀結構單元所堆砌成的結晶。

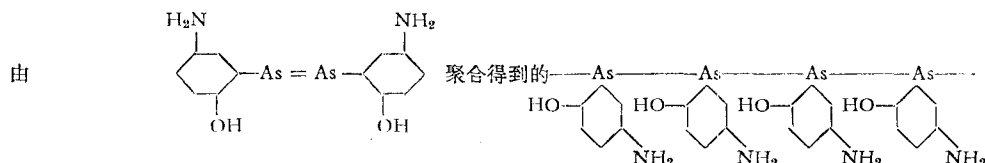
在球狀結構單元的結晶中球與球之間的排列具有很好的點陣結構，這種結構的規則性可用普通的光學方法加以證明。但是在球狀結構單元的內部，分子鏈的排列是無序的，所以不能對 X-射線產生很好的衍射圖。

束狀結構單元的聚集中，高分子鏈相互靠緊排列起來成為鏈束，其長度可以大大超過單個高分子的長度。在球狀結構中球的大小決定於它的分子量，而束狀結構的大小與分子量是無關的。因此具有束狀結構的高聚物其機械性能與分子量關係不大。分子量對機械性能的影響可能是在於影響束狀結構形成的過程。因為分子量大，分子的移動性就小。

在高聚物中，這兩種基本的結構單元可以同時並存。但是沒有介乎兩者之間的結構狀態。束狀結構的排列不整齊不容易生成大的結晶，但在鏈束內部分子鏈可能是有序的結構，因此在

非晶态的束状结构高聚物中也可以找到有序分子排列。与此相反地,球状结构高分子虽结构单元间有序排列,但球的内部是无序的。

为了研究高聚物的束状结构,在我们的实验室里合成了一系列的高分子单体和聚合了一系列的聚合物,现将实验结果介绍于下。



在电子显微镜下可以清楚地看到具有束状结构。链束本身亦象结晶一样排列规则,但是用 X-射线研究却证明是完全无序的结构。许多共聚物也可以形成有规则结构,但每一段的长度和它们曲折的角度不完全相同,这种现象与结晶过程时产生位错相类似。以聚丙烯酰胺为例,可以观察到束状结构。它能生成结晶,这种束状结构的发展变化能够启示我们得到有关高聚物结晶过程的规律性。

共聚物也能形成这类束状结构。例如甲基丙烯酸和甲基丙烯酸甲酯的共聚物可形成五角形束状结构。按照一般的想法,共聚物的分子链结构是不规则的,但在电子显微镜下看到的却规则性很强。乙烯磺酸和丙烯酸的共聚物亦有类似的结构,但它们的单聚物却没有这种结构。

两种共聚物放在一起亦会形成规则结构。高聚物弱酸和弱碱如聚丙烯酸和聚乙烯吡咯放在一起也能生成规则的结构。但强酸(聚乙烯磺酸)和强碱(季铵型聚合物)放在一起得不到规则的结构。

如何把合成高聚物制成有规则的束状结构是很有意义的问题。因为实际上生成规则结构就是生物合成的最初模型。制取的原则首先是高分子链的柔性不能太大,柔性链易于生成球状结构。其次是对周围的环境如 pH 等要灵敏,例如聚电解质。第三要求分子间移动性较大。高分子强酸、强碱在分子链的许多点上有很强的相互作用故不能生成束状结构。

现在高聚物结构的研究已处于生物高分子结构研究的初步阶段。了解生物体如何合成有规则结构亦是化学家的一个重要任务。生物体系中复杂性很大。不仅能合成规则结构,而且这些结构间的相互作用亦是很复杂的。

形成这些规则结构的物理基础是什么?可以从高聚物的相态来说明。

非晶态结构的一个重要特点是各向同性。从液相变成晶相的相转变是由各向同性转变到各向异性。在非晶态看到各向异性似乎是很奇怪的。但是相的转变不单是几何形状的改变,而亦是热力学的过程。热力学不管转变过程的机理如何,只和转变前后的状态有关。各向异性还是各向同性是宏观的意义,就是说有统计性。某一体系能够使用统计方法时,其中一定要有大量质点才能应用统计规律。在分子情况下,一个体系对高分子结构单元的总数来说已很大,但其中可能只有几个分子。电子显微镜所观察的区域已是足够大了,应该可以应用统计规律。可是高分子本身也相当大,在电子显微镜里观察的也只有几个或几十个高分子。这种情况下也不能用统计方法,也不符合热力学第二定律,这是高分子物理很有意思的问题。

在液相中分子的排列也具有一定的有序性,不过这种有序性与晶相中分子的有序排列相比有很大的距离。而且这种结构还时时刻刻在破坏和形成的过程中,所以具有更多的统计性。液体所表现各向同性由于观察的统计性是空间的平均和时间的平均结果。液体中分子成聚集体存在,可能有类似晶相的有序排列,当这些聚集体浓度大的时候,液体可能成为半透明但这种有序排列与晶相的有序排列有很大的不同,它并不稳定存在。这种分子聚集体的大小

約為幾十 $\text{\AA}$ ，存在的時間約為 10^{-6} , 10^{-7} 至 10^{-2} 秒。所以假若能在極短的時間和極小範圍內觀察液體會發現它具有各向異性。這種液體結構的理論最早由 Stewart 及 Данилов 所提出。

由於高分子的尺寸較小分子要大幾萬倍，因此各向異性的範圍不是幾十個 $\text{\AA}$ 而是幾十個微米。又由於高分子的移動性要小得多，弛豫時間不是 10^{-6} 秒而是幾小時、幾天甚至幾星期，所以雖然變化的物理本質相同，但時間的標尺要擴大。高聚物所表現的各向異性很可能不是結晶而是有序排列的問題。對於高分子來說，可以用電子顯微鏡來長時期地進行觀察。所以不是說高分子體系不服從統計的規律，而是我們通常用的時間和空間的標尺對高分子體系不適合而已。

Maxwell 曾經假想過一個鬼可以識別各個分子那末熱力學第二定律就不符合。假若把分子的尺寸擴大時，其情況就相同了。幾個或幾十個微米的尺寸是生物體系的概念，這種情況下分子的聚集過程不一定是結晶過程。所以用熱力學第二定律來考慮高聚物在小範圍內的情形時要特別小心。高分子各向異性的概念和小分子完全不同。

現在談談高分子的結晶過程。在一級轉變中，熱力學函數有突然的轉變。鏈束不一定有很規則的結構，是非晶態有序結構的一個上限。要獲得更高的結構有序性就必須要求高分子鏈的結構規整性。如果大分子鏈本身結構整齊，那末鏈束中的每一段可以一樣長，每段鏈束曲折時的交角也能相等。鏈束中各段排列整齊的程度可以接近於晶體。在這種情況下才和小分子一樣在一級轉變時有體積和熱焓的突躍。唯一的不同，是大分子相變的過程要比小分子的相變慢得多。

在這種結晶的過程中，必須先有一定的有序程度，亦即結晶只是有序化過程中的最後階段。結晶過程由高分子鏈形成鏈束再由鏈束成為片晶，由片晶堆砌成大的晶粒，聚乙烯的結晶過程中，已有精細的實驗證明有這三個階段。聚丙烯酰胺也類似，摺迭的鏈束結構在結晶時能成為厚度一致的帶子，組成得薄的片晶，大小可達幾個微米，一個跟我工作的中國研究生在莫斯科大學曾制得有幾毫米大小的聚乙烯單晶體。

以前我們很難想象大分子如何能形成這種很大尺寸的有序結構，因為分子很難運動。當然，一步就把大分子形成這樣的結晶是困難的。就象用土壤做成磚塊再蓋大樓一樣，結晶的每一步驟是在不同速度下和不同環境下進行的。首先要形成鏈束。如果聚乙烯以球狀結構存在，那麼它就不結晶了。從很稀溶液制得的聚乙烯球狀結構的電子衍射圖來看，完全是非晶態的。完全有可能從球狀結構轉變為鏈束結構，再排列成片晶，堆砌起來成為大晶體。過程中每一個步驟都很慢，因此可以停留在任何一步。停在第一步為鏈束結構時得橡膠或纖維狀態。從熔融體速冷可得排列不規則的片狀結構，生成球晶。慢慢降溫或從溶液結晶可得大晶體。

總結：高聚物分子能隨條件的不同而成為球狀結構或束結構。所以在高聚物的結構中有這樣兩種不同的基本結構單元。球狀結構單元若大小均一則可按密堆積而成為外形有規則的晶體。束狀結構單元的聚集，有兩種情況。假若分子鏈本身的結構不規則，就不能組成整齊的鏈束，只能在小範圍內得到有序的結構，與液體的結構類似就是高聚物非晶相的結構，沒有明確的相轉變。若分子鏈本身的結構很規則，就能夠生成整齊的鏈束。只有在這種情況下才能夠生成較為完整的結晶狀態，即片晶或球晶。