

综 述

高聚物非晶态结构研究的进展

莫志深

(中国科学院长春应用化学研究所)

高聚物非晶态的结构研究,包括玻璃态、橡胶态、粘流态、结晶高聚物中的非晶部分以及结晶熔融态的结构研究。

有关高聚物非晶态的结构,有两种不同的学术观点。Flory^[1,2](1949)用统计热力学推导出“无规线团模型”(Random coil model,图1(a)),即非晶高聚物中的高分子链无论在 θ 溶剂中或在本体中均具有相同迴转半径的无规线团构象(服从高斯分布)。而 Kargin^[3-5](1958)根据宽角X射线衍射(WAXD)及电子衍射(ED)的实验结果,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”(Chain-packet (bundle) model)。之后, Hosemann^[6](1967)用X射线小角散射(SAXS)研究了熔融聚乙烯及聚氧化乙烯,对高聚物非晶部分的结构提出了“准晶模型”(Paracrystalline model)。Yeh和 Geil^[7](1967)基于电子显微镜(EM)的观察,发现了在非晶高聚物中存有数十Å的球粒(nodule)结构。他们对Flory所认为的非晶高聚物是完全无序的结构,提出了异议。然后Yeh^[8](1972)一方面根据他们大量的研究工作,另一方面吸取了Kargin的链束模型及Hosemann的准晶模型,认为在非晶高聚物内具有局部有序性,提出了“折迭链缨状胶束粒子模型”(Folded-chain fringed micellar grain model)——简称两相球粒模型*(图1(b))。另外,Vollmart等^[9](1968—1974)还提出了非晶链束互不贯穿,每个都成为圆的“塌球模型”(Collapsed ball model)(图1(c))。Pechhold等^[10](1970)则提出了另一模型,认为非晶链束可以整体曲折,形成“曲棍状模型”(Meander-shape model)(图1(d)),他根据热力学的计算得出曲棍的半径约为50Å。

近年来,由于中子小角散射(SANS)^[11,60]的发展,及其在高聚物非晶态的结构研究中所取得的结果,又有力地支持了Flory模型。最近,Flory^[60]从理论及实验上一再指出无规线团模型是正确的。

综上所述,目前对高聚物非晶态的结构争论的焦点主要是完全无序还是存在着局部有序性。为此召开过专门的国际学术会议^[12,39],研究报道及评论^[13]也甚为活跃。下面拟就国际上争论的焦点,以及各方面论据、进展作一综述。

一、无规线团模型

Flory^[1,2]首先用统计热力学理论进行推导,并在柔顺性高分子溶液体系中比较了高分子链的均方末端距的实验值及计算值,进一步研究了该距与温度的关系,得出非晶高聚物

* 文献一般称为“两相模型”。这里加“球粒”一词,一可区别经典的结晶两相模型,二可更确切反映该模型。

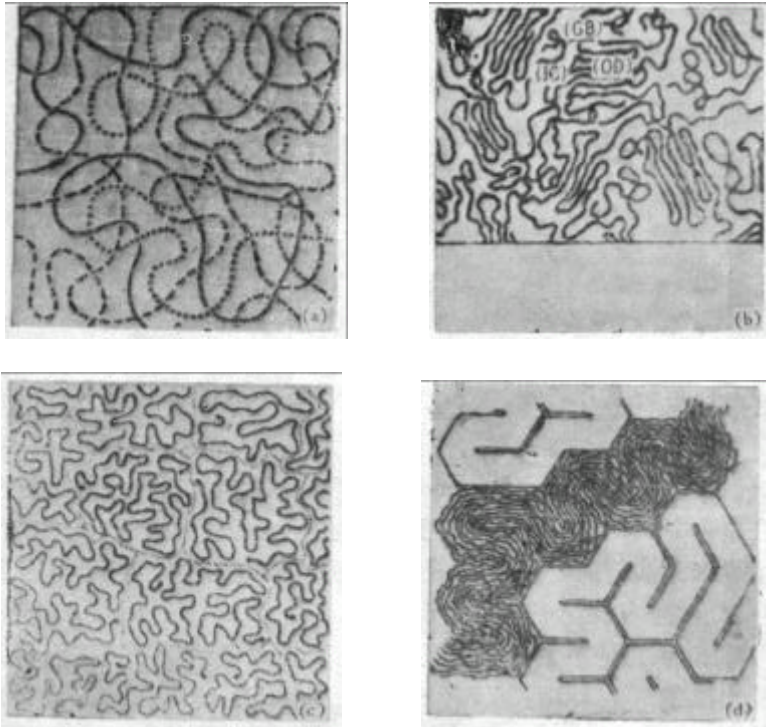


图 1 高聚物非晶态结构模型

- (a) 无规线团模型 (Flory) (b) 折迭链束状胶束粒子模型 (Yeh)
 (c) 场球模型 (Vollmert) (d) 曲棍状模型 (Pechhold)

无论是在溶液中或在本体中,高分子都采取无规构象(无规线团),服从高斯分布。线团分子之间是无规缠结的,具有过剩的自由体积,在分子物理排列上最好的描述是一相无规线团模型(图 1(a))。也就是说,无规线团模型假定高聚物在聚集态结构上是均相的,且无论是在熔体或玻璃态,单个分子链的构象统计,如同在溶液中一样具有无扰尺寸。

应该指出,橡胶弹性的分子理论完全是建立在无规线团模型的基础之上的^[14]。

二、支持无规线团模型的证据

1. 中子小角散射 (SANS)^[11,15,60]

SANS 在分子方面应用,主要是根据 H 和 D (重氢) 散射振幅差别较大(表 1)。将 D 代替 H 后, H-和 D-高聚物(氘化高聚物)的热力学性质非常相似,除在特别的情况外,两种高分子链的形态几乎没有差别^[16,17]。但在散射振幅上呈现区别,因此根据此法,可以得到用普通散射方法得不到的宝贵资料。

如所周知,光散射、SAXS、SANS 方法系测定高分子在溶液中链构象的优良方法,但局限于稀溶液。对于非晶固体及浓溶液,由于高分子链密集堆积而产生的相互干涉散射,因此如试图仅仅求出单个高分子链的散射强度是困难的,即将体系中某个分子链和周围分子分离是困难的。鉴于 H-和 D-高聚物对中子散射振幅差别很大(表 1)。如在 H-高聚物中混入少量 D-高聚物以作为标记高聚物,那么有标记的高分子也就是在无标记高分子中的“稀溶液”。实验时,制备混入极少量 D-高聚物的 H-高聚物,同时制备仅含有 H-

高聚合物的试样。从这些试样散射强度的差别,可知过剩散射强度是由 D-高聚合物贡献的,这个散射相当于 D-高聚合物的稀薄体系。通过一般稀溶液的方法,解释过剩的散射强度,可以得到 D-高聚合物分子链形态的信息。若在实验时,测定几个不同浓度的 D-高聚合物,应用 Zimm 作图法,可求得这个体系的高分子链的迴转半径及第二维利系数 (A_2)^[19-26,60]。用 Kratky^[61]作图法外推 D-高聚合物浓度至零时,还可求得相关长度,进而从整个散射曲线的形状,可推断分子链的形态。为了克服 H-高聚合物中 H 非常大的非相干散射(背景散射),用 D 代替 H 后可减少,故在实验时也常用 D-高聚合物作为基体,少量 H-高聚合物作为标记。

表 1 高聚合物中重要原子对中子及 X 射线散射振幅(单位: 10^{-12} 厘米)^[11]

	H	D	C	N	O	P	S
中子	-0.38	0.65	0.66	0.94	0.58	0.53	0.31
X 射线	0.28	0.28	1.70	1.98	2.26	4.24	4.52

SANS 对非晶态高聚合物的研究结果(包括非常小角度及稍大的小角度两类实验结果),都证明高分子链形态为无规线团^[60]。对标记结晶性聚合物熔体、浓溶液的研究^[11-13],同样指出具有无规线团的构象。

迄今, SANS 研究高聚合物非晶态的结果,如表 2 及图 2(d) 所示。

表 2 SANS 对高聚合物非晶结构的研究结果

聚合物	在本体和在 θ 溶剂中的结果*	参考文献
1. 聚甲基丙烯酸甲脂 H-PMMA + D-PMMA	$\langle R_g^2 \rangle^{1/2} \propto \langle S^2 \rangle^{1/2} \propto M^{1/2}$, 误差均在 $\pm 5\%$ 范围内	[19, 21]
2. 聚苯乙烯 H-PS + D-PS	同上	[23-26]
3. 聚乙烯 H-PE + D-PE	同上	[16]
4. 聚二甲基硅氧烷 H-PDMS + D-PDMS	同上	[58]
5. 聚氧化乙烯 H-PEO + D-PEO	同上	[59]

* $\langle R_g^2 \rangle$ 均方迴转半径, $\langle S^2 \rangle$ 均方末端距, M 分子量。

2. 密度起伏

如果 Yeh 的两相球粒模型(图 1(b))是正确的话,那么在试样中的 G 相(OD 区)和 IG 相的密度应有差异, SAXS 方法应该能够测定,因为 SAXS 的强度与密度差的平方成正比。Harget 和 Siegmann^[27]测定了非晶聚酯(PET)的 SAXS 强度,用 Guinier 方法作图,得出了直径为 30—45 Å 的高密度区的结论,但是 Guinier 作图法是对严格的稀溶液体系才成立。因此 Lin 和 Kramer^[28]用聚碳酸酯(PC)进行实验时,使用了适合于浓溶液的 Porod 方法进行解析,指出存在着直径为 130 Å, 1.6% 的高密度区。但是 Fischer 等^[29]对这些结果提出了疑问,所测得的 SAXS 强度是否真正代表非晶结构。引起 SAXS 的原因,除了真正的非晶结构外,还可能由于微孔、杂质(催化剂、稳定剂、增塑剂等)所引起的。

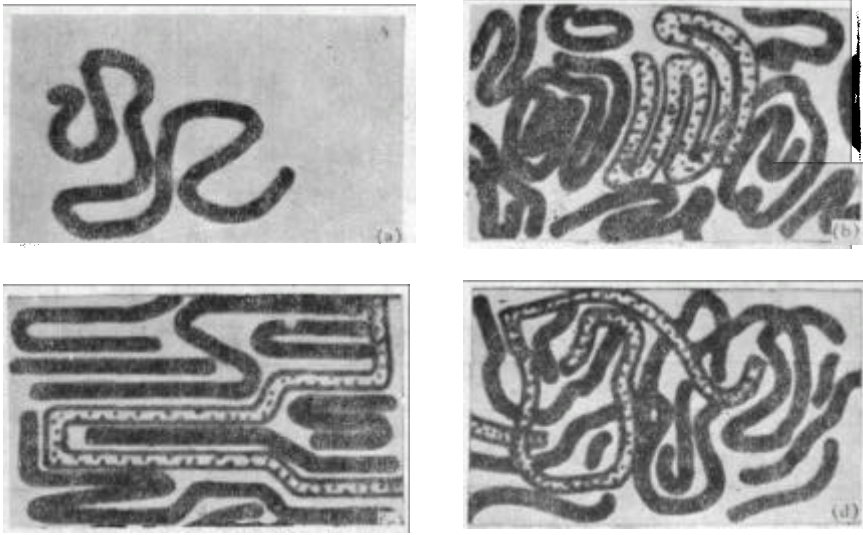


图2 非晶高聚合物中高分子链的形态^[11,13]

(a) 在 θ 溶剂中和在本体中高分子链的形态 (b) 塌球模型 (c) 曲棍球模型
(d) 无规线团模型 (b)、(c)、(d) 中有点者为 D-标记分子

由于微孔所引起的 SAXS 散射,由下面两个实验可以否定. 一是将 PET 拉伸时,微孔也受拉伸, SAXS 的图形应发生变化,但图形不变化. 二是用溶剂浸入微孔, SAXS 散射强度应该减少,但用四氢萘浸润 PE 时, SAXS 没有变化. 其次是研究杂质的影响,将商品 PE 用盐酸进行精制,在部分精制后的 PE 中再加入少量杂质 (MgO), 将上述两种试料在熔融状态下进行 SAXS 测定,结果精制物的强度大大下降. 有 MgO 添加物的 PE 强度大大增加. 另外对 PET 的试验也得到同样的结果. 由此可见, SAXS 的强度大部分是由少量杂质贡献的,减去杂质的影响,所得试料的密度起伏为 0.3% 以下,较一相热的起伏值还小^[30],故密度起伏不同的两相不存在, Yeh 的模型被否定. 由迴转半径的测定及密度起伏值看, Pechhold 提出的曲棍模型也被否定. Uhlmann 等^[61]对 PC^[31]、PMMA^[32]、非晶 PET^[33]、PVC^[34]进行绝对强度的测量,所测得不均一部分的体积分数是极端少,故他们认为用 EM 观察到的所谓“nodule”结构,仅仅是试料表面效应,对 Yeh 的模型提出了强烈的批评.

3. 标记聚合物的 SAXS 方法

Krigbaum 等^[35](1965)首先用 SAXS 方法直接测定了聚合物本体分子尺寸的大小. 作者使用两个羧基终止的单分散性 PS, 将其 5% 分子的两端用银原子取代——生成二银盐取代羧基盐. 每个分子链两个银原子的存在可用荧光 X 射线证实. 使用分子量为 87,000 (\bar{M}_n , 渗透压法)的样品,用 SAXS 方法测定了银原子之间的均方末端距,在 T_g 附近的玻璃态时,其值为 269 Å. 同上样品在 θ 溶剂中,其值为 217 Å. 这两个值虽然不完全一致,但也大略相同. 表明高分子链无论在本体中或是在 θ 溶剂中均具有相同状态,有力地支持了 Flory 模型. Hayashi 等^[36]改进了 Krigbaum 的端基标记方法,合成了苯乙烯及对位碘代苯乙烯的无规共聚物,并采取了适当校正方法消除因碘原子引入分子链后,可能引起分子链构象的变化. 用 SAXS 方法测定了有标记和无标记的 PS 的迴转半径均为 119 Å. 这个数值与 PS 在甲苯中的迴转半径 119 Å 和 120 Å 值很好一致. 进一步支持了 Flory

模型。

三、高聚物非晶态局部有序性的证据——球粒结构的发现

在这个领域工作的先驱为 Kargin 学派^[3-5], 他们用 EM 在许多非晶弹性体中观察到条状结构, 并把这种结构归结为明显局部排列有序的长链束, 从而对 Flory 模型提出了异议。Robertson^[37](1965) 从圆筒状的链节联结成分子链模型的假定出发, 认为本体中的高分子链, 如果也象在 θ 溶剂中那样具有无规线团构象的话, 那末根据他的模型计算了非晶及结晶的密度比 $d_a/d_c < 0.652$ 。而对相同聚合物从实验求得的 $d_a/d_c \approx 0.85 \sim 0.96$ 。即理论值比实验值低得多(表 3)。由此断定在非晶态高聚物中存在着相当程度的有序。并认为这种有序是由于高分子链相互平行排列而引起的。作者估算了两个相邻分子之间的发散角, 玻璃态全同立构 PS 为 4.8° , 熔融 PE 为 15° , 因而导致计算的均方末端距比实验值大 15 倍的结果。故作者指出在非晶高聚物中可能存在着与折迭链片晶相类似的有序结构, 再次对 Flory 模型提出怀疑。从密度大小去探讨非晶高聚物的有序性, 引起广泛注意。Haward^[43] 指出某些典型非晶高聚物, 密度随冷却速度及热处理温度的不同而变化。慢冷却可使密度增加, 在接近 T_g 的温度下退火, 密度可增加。PMMA 在室温下放置 10^5 分钟, 密度可从 1.186 增至 1.189。这说明退火及放置都可以引起非晶高聚物局部有序性的变化。

表 3 非晶和晶相密度比 d_a/d_c 及有序度参数 θ^*

聚合物	d_a	d_c	d_a/d_c	θ^*
PE	0.855	1.00	0.855	15.0°
PP	0.854	0.937	0.911	8.4°
i-PS	1.054	1.111	0.947	4.8°
PVA	1.264	1.345	0.943	5.2°
PET	1.335	1.455	0.917	7.8°
PC	1.20	1.30	0.920	7.5°
Nylon-66	1.069	1.220	0.876	12.4°

然而反对 Flory 模型最强烈, 最直接的证据, 归于近年来 EM 发现非晶高聚物的“球粒结构” [nodular (granular) structure], 以及使用一系列 EM 技术证实局部有序性所做的大量工作^[38]。如 Schoon^[39] 指出, 许多聚合物在玻璃态和在橡胶态的情况下, 包含着接近球状非常小的结构单元, 其大小为 $30-60 \text{ \AA}$, 在分子量时与分子量无关。他还指出 PS 用超声降解时, 其微结构几乎不受影响。Yeh 和 Geil^[7] 获得了 PET 特别见效的复型, 其球粒大小在 100 \AA 左右(图 3)。Frank 等^[40] 对 PC 进行同样观察, 把 PC 在 T_g (150°C) 以下的 110°C 进行热处理, 后用氧离子蚀刻, 清楚地看到球粒结构, 其大小为数百 \AA , 这可能是超球粒结构。但在 T_g 以上热处理时粒子结构再次消失。Siegmann 和 Geil^[41] 将含有 0.6% PC 的二氯甲烷溶液浇铸在显微镜的载条上, 获得 $50-1,000 \text{ \AA}$ 薄膜层, 用 EM 观察到球粒结构, 球粒大小随退火温度及时间的增加而增加(图 4)。周恩乐等^[42] 用 EM 观察顺丁生胶聚集态结构的结果后指出, 室温时顺丁生胶具有一定的结构规整性, 其基本结构单元为 $20-30 \text{ \AA}$ 链结(球粒), 由链结组成 $100-1,000 \text{ \AA}$ 的超分子结构的链球, 再由链球组成更大



图 3 玻璃态 PET “球粒”结构的 EM 照片

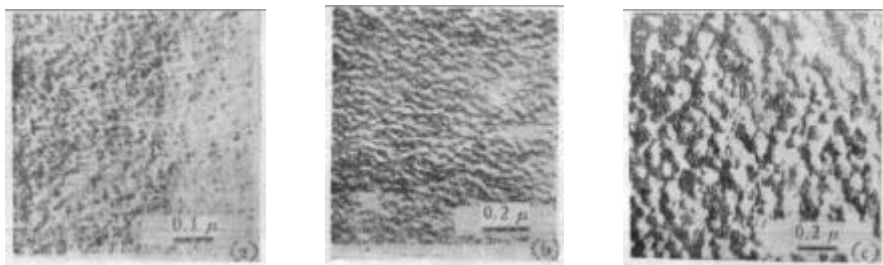


图 4 退火对 PC 球粒结构的影响溶液浇铸薄膜 EM 图, C-Pt 投影

(a) 浇铸薄膜 (b) 90°C 退火 6 日 (c) 110°C 退火 7 日

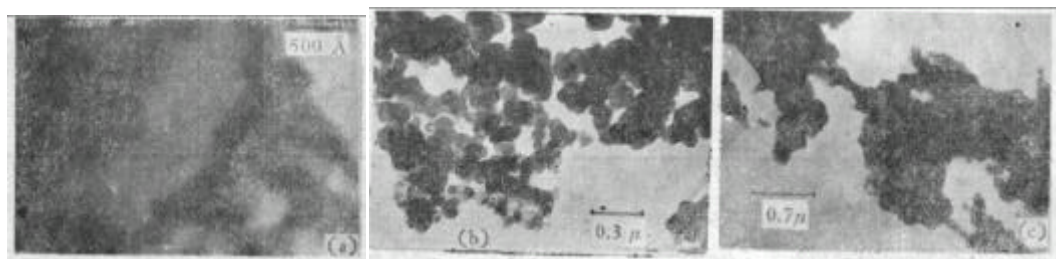


图 5 顺式-1,4 聚丁二烯的聚集态结构

(a) 链结 20—30 Å (b) 链球 100—1,000 Å (c) 胶团 1—10 μm

的聚集态结构单元胶团(凝胶) 1—10 μm (图 5)。

此外, Geil^[43]将含有增塑剂邻苯二甲酸二辛酯 (DOP) 的 PVC, 在液氮温度下折断, 用 EM 观察其复型结构, 球粒大小随 DOP 含量的增加而增加 (表 4)。再用 SAXS 对样品进行测试, 经背景及劳伦茨因子的校正后, 用 $I\epsilon^2$ 对 $\epsilon(2\theta)$ 作图, 如图 6 所示, 根据峰顶的布拉格角的位置可求得球粒的直径。虽然所得的结果与 EM 值不尽一致, 但是大致趋势是一致的。用 WAXD 发现随 DOP 含量的增加 (200), (010)、(210) 面衍射变宽, 并且强度降低。作者认为这可能是随着 DOP 含量的增加, DOP 进入颗粒内部, 破坏粒子的规整性, 从而引起球粒直径的增加。

表 4 PVC 中 DOP 含量不同“球粒”粒径的变化^[43]

DOP (重量%)	SAXS (Å)	EM 观察
10	—	120
20	88	130
30	115	170
40	152	180

高柳素夫等^[44]研究了全同立构聚 α -烯烃系列的化学结构与粘弹性能之间关系, 找出了无分支侧链的碳原子数目与 T_m 、 α 、 β 的力学转变温度关系, 发现它们之间的关系甚为密切。另外, 同一种高聚物的 $T_g(^{\circ}\text{K})/T_m(^{\circ}\text{K})$ 比值为 2/3, 已被许多高聚物所验证, 这就可能使人联想到, 支配玻璃态的结构因子以及控制 T_m 的结构因子几乎是相同的。因此作者提出, 在高聚物的非晶区及结晶熔融物中也存在着类似于结晶结构中的分子链构象。从结晶熔融物的 X 射线衍射的结果支持了这个观点。

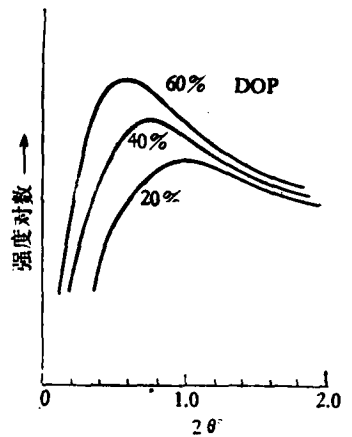
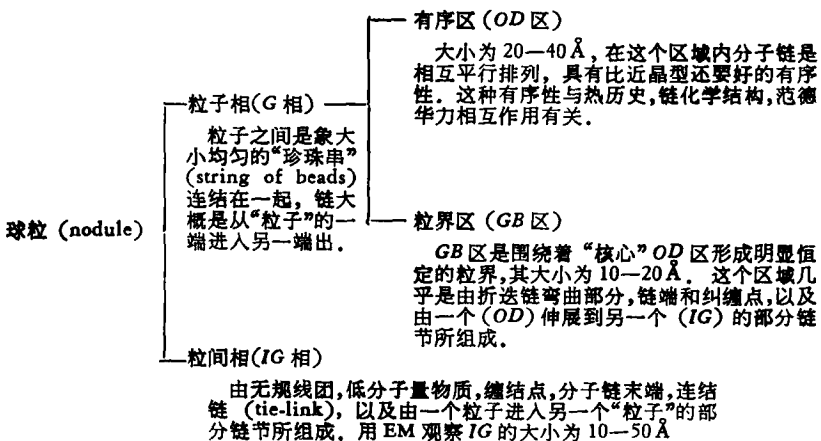


图 6 DOP 含量不同的 PVC 的 SAXS 散射曲线

四、折迭链缨状胶束粒子模型 (两相球粒模型)

Yeh 等^[5]根据他们用 EM 在许多非晶聚合物中观察到球粒结构, 其大小在 30—100 Å 左右, 其中包括可结晶的 PET^[7]、PC^[46]、i-PS、NR^[47]及不能结晶的 a-PS 及 PMMA^[48]等, 从而提出了“折迭链缨状胶束粒子模型”(两相球粒模型)(图 1(b))。这个模型的球粒 (nodule), 由两个主要单元组成: 粒子相(Grain 相——简称 G 相)和粒间相 (Intergrain region——简称 IG 相或 IG 区)。而 G 相又分为有序区 (Ordered domain——简称 OD 区)和粒界区 (Grain boundary——简称

表 5 Yeh 两相球粒模型(图 1(b))的说明^[5]



GB 区)。这个模型的详细组成如表 5 所示。

Yeh 的两相球粒模型与 Kargin 的链束模型和 Hosemann 的准晶模型, 虽有共同的特征——局部有序性, 但是 Yeh 的模型进一步说明了有序区 (OD 区) 的类型及大小, 以及无序区 (IG 区) 的类型及大小, 并指出了有序/无序中间区——粒界区 (GB 区) 的存在。Yeh 模型的重要特征是存在一个 IG 区, 这个无序区可以解释橡胶回缩力的本质^[9], 首先 IG 区为回缩力提供所需的熵。Yeh 还指出这个模型在 IG 区集中存在着过剩的自由体积, 由此可以很好解释非晶高聚物的延性, 塑性形变及冷流。为了说明这些问题, Yeh 计算了一些典型非晶态聚合物在玻璃态时的两相比容比 (表 6)。由于在 G 相及 IG 相内链堆积情况有差别, 必然导致两相密度差。设任一非晶态高聚物的比容 V_A 可用下式表示,

$$V_A = V_G \phi_G + V_{IG} \phi_{IG} \quad (1)$$

式中: V_G ——G 相(包括 GB 相)的比容; ϕ_G ——相当于 G 相的体积分数; V_{IG} ——IG 相比容; ϕ_{IG} ——相当于 IG 相的体积分数。

将(1)式改写成

$$\frac{V_{IG}}{V_G} = \left[\frac{V_A}{V_G} - 1 + \phi_{IG} \right] / \phi_{IG} \quad (2)$$

$$\phi_{IG} + \phi_G = 1$$

在方程(2)中仅仅知道 V_A , 因 V_A 可以从实验测得。又因在 G 相内部链的堆积, 近似地等于晶相的堆积, 故可大胆假定 $V_G = V_C$, 即 V_G 可近似地看作三维有序晶体的比容。根据 EM 观察到球粒是近似地等于球形, 并考察了在许多聚合物中为大小均一的密堆积球。根据球密堆积理论面心立方空间最大利用率为 74.1%, 故可取 $\phi_G = 0.741$ 为上限值。而简单立方堆积空间利用率为 52%, 故取 $\phi_G = 0.60$ 为下限值。如此则 ϕ_{IG} 值分别为 0.259 和 0.40。由 V_A 、 V_G 、 ϕ_{IG} 所计算的两相比容比列于表 6 中。

表 6 Yeh 的 G 相和 IG 相比容及比容比^[10]

聚合物	比 容		V_{IG}/V_G $\phi_{IG} = 0.40$	V_{IG}/V_G $\phi_{IG} = 0.259$
	V_A	$V_G(V_C)$		
Nylon-6	0.910	0.826—0.807	1.25—1.32	1.39—1.49
PC	0.833	0.761	1.24	1.36
PET	0.751	0.686	1.24	1.37
PPO	0.944	0.862	1.24	1.36
PVC	0.720	0.687—0.657	1.12—1.24	1.19—1.37
i-PS	0.953—0.926	0.907—0.888	1.07—1.18	1.11—1.28
i-PMMA	0.820	0.813	1.022	1.039

在表 6 中, Nylon-6、PC、PET 和聚苯醚 (PPO) 的 V_{IG}/V_G 比值都相当高, 这些聚合物在玻璃态时都具有很好的延性, 主要原因是在 IG 区中存有较多的过剩自由体积, 允许这些聚合物在玻璃态时以单个“粒子”进行自由运动。显然, 由于在 IG 相内过剩自由体积的增加, 可以预料粒子塑性流动也增加。Yeh 报道了在玻璃态时的 PET 中, 当靠近 T_g 退火时, 或在 T_g 以下形变, 观察到粒子的流动^[7]。Yeh^[8] 还指出随着分子量的增加, 拉伸橡胶的伸长度会增加, 这可用本模型来解释, 即由于较大结构(超分子结构)间的范德华

力相互作用,使各粒子之间会产生暂时联结 (temporary junction)。

然而,上述证据一般都是依靠 EM 的观察和解析。这个领域的工作者曾反复指出,EM 结果常常产生“假象”。Haward^[50]曾指出 PS 断裂表面上 200—500 Å 的球粒结构可能是开裂花纹的影响所造成。Beahan 等^[57]又指出在龟裂碎片中可以发现较小的球粒。Uhlmann 等^[61]用 EM 观察了多种高聚物非晶态结构,声称观察不到球粒结构,所谓球粒结构可能是材料表面特征反映。还应指出,在使用浇铸薄膜时要特别小心,当膜的厚度较分子链的末端最可几距离小时(最可几距离 100—1,000 Å),这就有可能使我们观察不到本体聚合物的最可几构象,相反引入一些不清楚的假象。此外,在使用投影方法时,投影金属的颗粒直径,与球粒直径很接近时也不易分辨。

为了克服上述种种缺点,EM 工作者将样品进行离子蚀刻,拉伸处理,表面喷金和退火等使其结构发生一些变化,从这些变化中,把真实结构和假象区分开来。图 7 系 PC 经过退火及蚀刻的 EM 照片^[53],没有蚀刻的样品显不出表面结构。图 8(a)系用金涂敷的 PET 的 EM 照片示意图^[33(a)],由于金粒子在试料表面均匀分散,在 T_g 附近拉伸 PET 时,露出了没有金粒子的内部结构[图 8(b)]。有金粒子及没有金粒子部分的大小均为 250—500 Å。图 8(b)还表现出试料歪扭变形,250—500 Å 系若干个球粒的集合体——超球粒结构 (supernodule)。在拉伸时,没有涂敷金粒子内部球粒结构没有变化,只是为了补充由于拉伸表面积增大,使球粒内部结构暴露到表面,粒子相对位置发生变化。图 9(a)(b)系 PET 拉伸热处理球粒结构的变化^[7]。

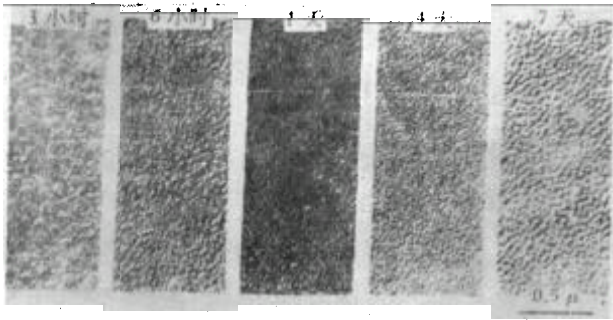


图 7 用 0.5% NaOH 水溶液蚀刻 5 小时于 145°C 进行不同时间退火,然后投影的 PC 厚样品的 EM 照片

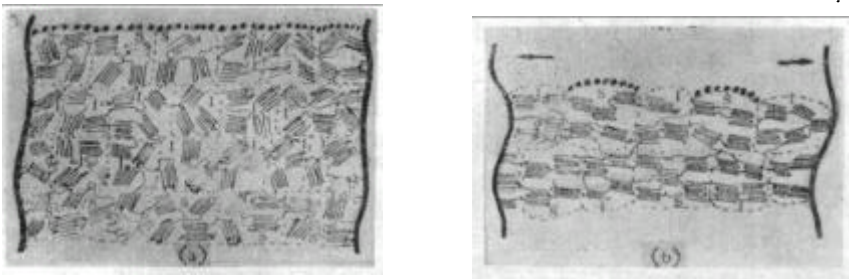


图 8(a) PET 的球粒结构(黑点为金粒子)示意

S 表面的超球粒结构 I 内部的超球粒结构

(b) 拉伸后结构变化 箭头表示拉伸方向

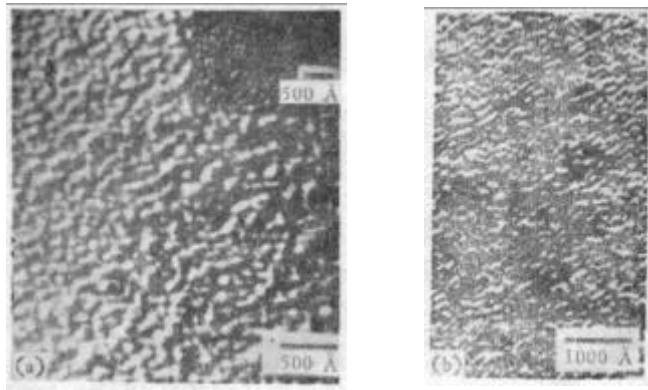


图9(a) PET薄膜(65°C)拉伸600%,箭头表示拉伸方向
(b) 图(a)样品于180°C热处理15分钟

五、其它技术的应用

在高聚物非晶态中是否存在着分子链相互取向排列的短程序问题,不少学者曾试图用不同技术进行论证。但从文献看,正反两方面的结果都有报道^[13(b)],还未有一致明确结论。高分辨NMR及脉冲NMR的研究结果存在着很大争议^[13(b)]。光散射^[54]的研究无明确结论。DSC^[55,56]支持了短程有序的假定。最近Yeh^[62]从分析熔融天然橡胶的WAXD的微分径向分布函数(DRDF)曲线,得出具30 Å侧向局部有序性。

综上所述,在过去几年里,有关高聚物非晶态的结构问题,出现了两种对立观点:以EM观察的结果为一方,提出了局部有序性,相应地提出了说明这种有序性的几种模型,其中有代表性为Yeh的两相球粒模型。而SANS的研究明确指出,在包含有少量重氢(D)的H-聚合物中(或包含有少量H-高聚物的D-高聚物中),无论是在玻璃态或橡胶态的情况下,链都显出无扰尺寸且第二维利系数等于零。即高聚物的非晶高分子链为无规线团结构。

哪种观点更符合客观事实,我们认为首先应该给“局部有序”一个严格定义。假若液体中的“近程有序”是众所公认的话,那么就不必怀疑这种有序性也存在于非晶高聚物之中。问题是这种“局部有序”的尺寸究竟多大。Robertson指出^[57]所谓局部有序(local order)区的尺寸 $< 50 \text{ \AA}$,远程有序(long-range order)区的尺寸 $> 100 \text{ \AA}$ 。如果我们也同意这个定义的话,那末SANS虽然有力地证实在本体中高分子链形态与 θ 溶剂中相同,支持了Flory模型,但是它测得的回转半径 $\langle R_g \rangle$ 值一般 $> 100 \text{ \AA}$ ^[60]。而对于小于 100 \AA 的结构SANS则不敏感。事实上,所谓高聚物非晶态的局部有序区,一般在20—50 Å左右。另外,一个很关键的问题是许多高聚物的结晶速率非常快,如由完全无规缠结的线团骤然形成为折迭链片晶是很难想象的。总之,目前有关非晶态高聚物的结构,局部有序性虽然已经有许多证据,但是Flory模型还是不能否定,这就是目前研究的现况。

致谢 本文写作过程蒙钱保功、李斌才、冯之榴、陈东霖先生热情指教,以及高分子结构小组的同志给予许多有益的讨论,作者一并表示衷心感谢。

参 考 文 献

- [1] Flory, P. J., *J. Chem. Phys.*, **17**, 303 (1949); Flory, P. J., *Statistical mechanics of chain molecules* John Wiley, New York (1969) p. 35.
- [2] Flory, P. J., *Proc. Roy. Soc.*, **A234**, 60 (1956).
- [3] Kargin, V. A., *J. Polym. Sci.*, **30**, 247 (1958).
- [4] Kargin, V. A., *Pure Appl. Chem.*, **12**, 35 (1966).
- [5] Kargin, V. A., *ibid.*, **16**, 303 (1968).
- [6] Hosemann, R., *J. Polym. Sci.*, **C20**, 1 (1967).
- [7] Yeh, G. S. Y. and Geil, P. H., *J. Macromol. Sci.*, **B1(2)**, 235 (1967).
- [8] Yeh, G. S. Y., *ibid.*, **B6(3)**, 465 (1972).
- [9] Vollmart, B. and Stutz, H., *Angew. Makromol. Chem.*, **3**, 182 (1968); *ibid.*, **29**, 71 (1971); *ibid.*, **35**, 75 (1974).
- [10] Pechhold, W., et al., *Kolloid-Z & Z-Polymer*, **241**, 955 (1970); *ibid.*, **251**, 818 (1973).
- [11] 滨田文将, 林久夫, 高分子, **25**, 743 (1976).
- [12] Allen, G., et al., (a) *J. Macromol. Sci.*, **B12(1)** 1—152 (1976); (b) *ibid.*, **B12(2)**, 153—301 (1976).
- [13] (a) 栝山千里, 高分子, **22**, 254 (1973);
(b) 栝庆辅, 高分子, **25**, 477 (1976);
(c) Лебедев, В. П., *Ученые хымуи*, **47** (1) 127 (1978).
- [14] Treloar, L. R. G., "The Physics of Rubber Elasticity", Oxford Univ. Press, London, (1958).
- [15] Schmatz, W., et al., *J. Appl. Cryst.*, **7**, 96 (1974).
- [16] Schelten, J., et al., *Polymer*, **15**, 682 (1974); Lieser, G., et al., *J. Polym. Sci.*, **B13**, 39 (1975).
- [17] Strazielle, C. and Benoit, H., *Macromolecules*, **8**, 203 (1975).
- [18] Alexander, L. E., "X-ray diffraction methods in polymer science", John Wiley (1969).
- [19] Kirste, R. G., et al., *Makromol. Chem.*, **162**, 299 (1972).
- [20] Schelten, J., *Kolloid-Z & Z-Polymere*, **251**, 919 (1973).
- [21] Kirste, R. G., et al., *Polymer*, **16**, 120 (1975).
- [22] Flory, P. J., "Principles of Polymer Chemistry", Cornell Univ. Press, New York (1953) p. 602.
- [23] Ballard, D. G., et al., *Eur. Polym. J.*, **9**, 965 (1973).
- [24] Schelten, J., et al., *Kolloid-Z & Z-Polymer*, **252**, 749 (1974).
- [25] Wignall, G. D., et al., *J. Appl. Cryst.*, **7**, 190 (1974).
- [26] Wignall, G. D., et al., *Eur. Polym. J.*, **10**, 861 (1974). Cotton, J. P., et al., *Macromolecules*, **7**, 863 (1974).
- [27] Harget, P. J. and Siegmann, A., *J. Appl. Phys.*, **43**, 4357 (1972).
- [28] Lin, W. and Kramer, E. J., *ibid.*, **44**, 4288 (1973).
- [29] Wendorff, J. H., et al., *Kolloid-Z & Z-Polymere*, **251**, 844 (1973).
- [30] Wendorff, J. H., et al., *ibid.*, **251**, 876 (1973).
- [31] Renninger, A. L., et al., *J. Polymer Sci.*, **B13**, 1247 (1975).
- [32] Renninger, A. L., *ibid.*, **13**, 1481 (1975).
- [33] Renninger, A. L. and Uhlmann, D. R., *ibid.*, **14**, 415 (1976).
- [34] Straff, R. S. and Uhlmann, D. R., *ibid.*, **14**, 353 (1976).
- [35] Krigbaum, W. B., et al., *J. Chem. Phys.*, **43**, 4523 (1965).
- [36] Hayashi, H., et al., *Macromolecules*, **7**, 959 (1974).
- [37] Robertson, R. E., *J. Phys. Chem.*, **69**, 1575 (1965).
- [38] Geil, P. H., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **14**, 59 (1975).
- [39] Schoon, T. G. F., et al., *Brit. Polym. J.*, **2**, 86 (1970); *Koll. Zeit*, **197**, **45**, 51 (1964); *ibid.*, **211**, 53 (1961); *ibid.*, **197**, 55 (1964).
- [40] Frank, W., et al., *J. Polym. Sci.*, **B5**, 711 (1967).
- [41] Siegmann, A., Geil, P. H., *J. Macromol. Sci.*, **B4**, 239 (1970).
- [42] 中国科学院吉林应用化学研究所高分子物理室, 化学通报, **1977** (5), 12.
- [43] Gesovich, D. M., Geil, P. H., *Intern. J. Polymeric Mater.* **1**, 3 (1971).
- [44] 真锅征一, 高柳素夫, 工化, **73**, 1595 (1970).

- [45] Ledwith, A., et al., "Molecular Behaviour and the Development of Polymeric Materials", Chapman and Hall (London) Chap. 12, p. 441 (1975).
- [46] Carr, S. H., Master's thesis, Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio, 1966. Siegmann, A., Geil, P. H., *J. Macromol. Sci.*, B4, 557 (1970).
- [47] Luch, D., Strain-induced crystallization of natural rubber, Ph.D. Thesis, The University of Michigan, Ann Arbor, Michigan, (1971).
- [48] Lambertana, S. L., Yeh, G. S. Y., Morphology of amorphous polymers, Proc. Electron Microscopy soc. Am., 414 (1968).
- [49] Shen, M., *Macromolecules*, 3, 358 (1968).
- [50] Haward, R. N., *Polymer*, 10, 724 (1969).
- [51] Beahan, P., et al., *Phil. Mag.*, 24(192), 1267 (1971).
- [52] Zingsheim, H. P., *Kolloid-Z & Z-Polymere*, 245, 561 (1971).
- [53] Neki, K. and Geil, P. H., *J. Macromol. Sci.*, B8, 295 (1974).
- [54] Dettenmaier, M., et al., *Kolloid-Z & Z-Polymere*, 251, 922 (1973).
- [55] Neki, K. and Geil, P. H., Case western Reserve Univ. Technical Report, No. 245 (July 1972).
- [56] Hatakeyama, T. and Ogawa, S., *Kobunshi Kagaku*, 25, 262 (1968).
- [57] Robertson, R. E., *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 5, 73—97 (1975).
- [58] Kirste, R. G., et al., *Makromol. Chem.* 177, 1137 (1976).
- [59] 4th international conference on the physics of noncrystalline solids, 1976, claustral-zellerfeld. 1977, 680.
- [60] Flory, P. J., 高分子通讯, 1979 (2), 120.
- [61] Uhlmann, D. R., et al., *J. Macromol. Sci.*, B12(2), 168 (1976).
- [62] Wang, C. S., Yeh, G. S., *ibid.*, B15(1), 107 (1978).