

专 载

## 非晶态与晶态高聚物的分子形态\*

P. J. Flory

(美国 Stanford 大学教授)

今天来讨论一个有争论的问题——关于非晶态与晶态高聚物的分子形态。有人认为，非晶态高聚物的分子形态可以用无规线团模型来描述，而另一些人则认为非晶态的分子堆砌得如此紧密，必然存在着局部有序性，例如分子链互相平行成为链束等等；晶态高聚物中的分子形态，人们熟知的是折迭链模型。下面将从最近的理论及实验证据说明非晶态高聚物的局部有序模型及晶态高聚物的折迭链模型都是不正确的。

### 链构象统计理论

高分子链的构象可用晶格模型来进行计算，若晶格中已无规地放入  $i$  个链单元，则放入第  $j+1$  个链单元时的几率为：

$$v_{j+1} = (n_0 - x_j) \left[ \frac{n_0 - x_j}{n_0} \right]^{x-1} \quad (1)$$

式中  $n_0$  为晶格点总数， $x$  为放入  $i$  个分子后余下的晶格点数。 $v_{j+1}$  与原来的分子形态无关而只与浓度有关。

根据统计理论可知，分子间与分子内的配分函数应分别为：

$$Z_{\text{分子间}} = \left( \prod_1^{n_1} v_j \right) / n_1! \quad (2)$$

$$Z_{\text{分子内}} = z_c^{x n_1} \quad (3)$$

式中  $x$  为每个分子的链段数， $n_1$  为分子数， $z_c$  则为每个链段的有效构象数目。那么，总配分函数应为：

$$Z_{\Sigma} = Z_{\text{分子间}} \cdot Z_{\text{分子内}} \quad (4)$$

对于无稀释剂的高聚物而言，

$$Z_{\Sigma} \approx \left( \frac{1}{c} \right)^{x n_1} \cdot Z_c^{x n_1} = (Z_c/c)^{x n_1} \quad (5)$$

由于(5)式中第一项  $\ll 1$ ，第二项  $\gg 1$ ，则其乘积可有两种情况：

(1)  $z_{\Sigma} \ll 1$ ，这相当于刚性链高分子的情况，当然不可能想像分子链在聚集态中呈无规线团状的形态。

(2)  $z_{\Sigma} \gg 1$ ，这就是通常的柔性链高分子的情况，分子链应该呈无规线团状。本文只讨论这类高聚物的分子形态。

\* 本文是 Flory 教授应邀于 1978 年 9 月 27 日在中国科学院化学研究所作的学术报告的整理稿。未经本人审阅，文责由整理人负。

## 非晶态高聚物的分子形态

支持非晶态高聚物的分子形态是完全无规的有关实验论据很多, 主要可归纳为下列五个方面。

1. 橡皮的弹性理论, 例如应力-应变关系的理论就是以分子链是完全无规为基础的。并且, 加入稀释剂对橡皮弹性模量的变化无反常效应也说明原来的非晶态分子链并不存在可被进一步溶解、拆散的局部有序结构。

2. 加入稀释剂并不改变橡皮形变的应力-温度系数, 这些实验也证明处于非晶态的分子链是完全无规的。

3. 开链, 成环平衡不受稀释剂的影响, 以聚二甲基硅氧烷为例, 当分子链非常长时, 环化平衡常数与环的浓度相等。实验证明, 不论稀释剂存在与否, 环状低聚物(环的重复单元数  $x$  从 4 到 16) 的浓度基本无差别; 当  $x$  由 16 增加到 200 时, 其环化平衡常数也与稀释剂存在与否无关(图 1)。无论是聚二甲基硅氧烷的良溶剂(甲苯),  $\theta$  溶剂(二乙二醇二甲醚, Diglyme), 还是无溶剂时, 实验结果均与理论值符合得较好。只有甲苯因良溶剂的排除体积效应而稍有偏离。上述结果令人信服地说明非晶态高聚物本体中分子链的形态与其在  $\theta$  溶液中的形态相同, 都是无规线团。

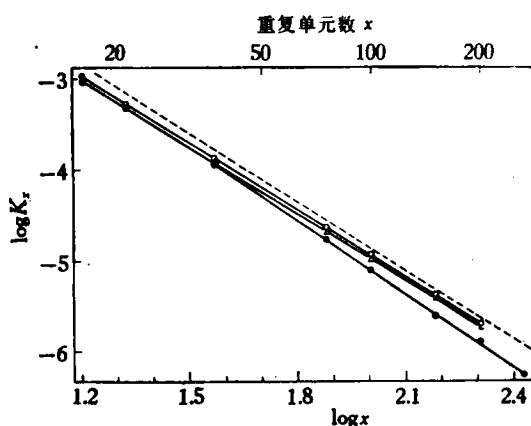


图 1 聚二甲基硅氧烷的大环平衡常数计算值与实验值的比较  
 ..... 理论计算值; ○ 未稀释的高聚物本体; △ 二乙二醇二甲醚溶液; ● 甲苯溶液;  
 [见 P. V. Wright, *J. polym. Sci.*, A-2, 11, 51 (1973).]

4. 中子小角散射 (SANS) 的结果(包括非常小的角度及稍大的小角度两类实验结果)都证明非晶态高分子的形态是无规线团。

把高聚物经氘化后做成标记分子, 并把它分散在相应的高聚物本体之中(反之亦可), 由于两者化学性质一样, 而氢和氘对中子射线的散射本领相差很大, 所以可用中子散射的技术直接测量标记分子在高聚物本体中的形态, 例如极小角度的中子散射可以测定高聚物分子的迴转半径等数据。

Kirste 等用中子小角散射法对有机玻璃 (PMMA) 进行了研究。以氘代的 PMMA 做

分散剂, 然后加入少量的普通 PMMA, 测定不同浓度和不同散射角的中子散射强度, 结果如图 2 所示。

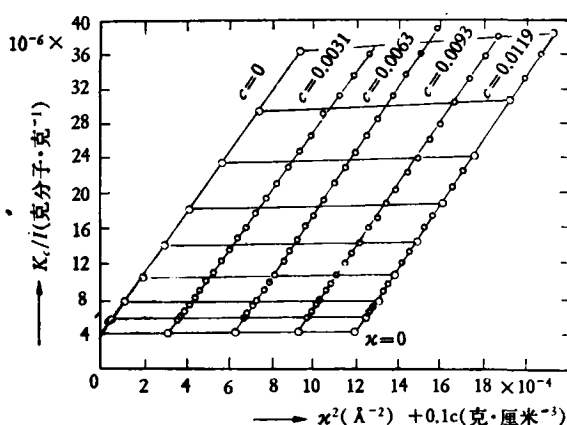


图 2 有机玻璃/氘代有机玻璃的中子散射结果的 Zimm 作图  
[见 R. G. Kirste et al., *Polym.*, **16**, 120 (1975).]

对散射角度外推,  $\kappa = 0$  时是一条水平线, 说明氘代 PMMA 是普通 PMMA 的  $\theta$  溶剂。对浓度外推到  $c = 0$  时的斜率可得 PMMA 分子的迴转半径。

Kirste 等进一步研究了不同溶剂和不同分子量的 PMMA 的中子散射情况 (图 3)。

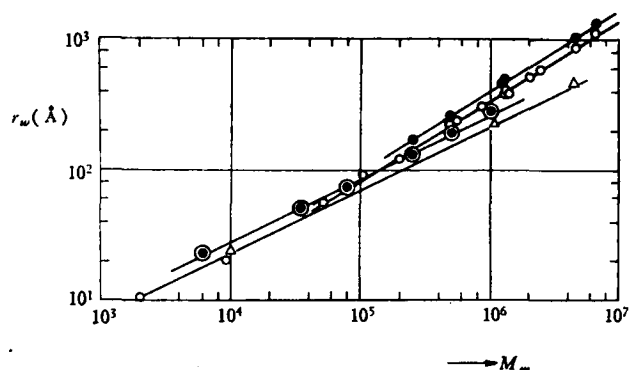


图 3 有机玻璃的分子迴转半径与分子量的关系 (各种测定结果比较)  
● 二氧六圆 (无散射); ○ 丙酮 (光散射, X 光散射); △ 氯代正丁烷 (X 光散射); ○ 有机玻璃本体 (中子散射)  
[见 R. G. Kirste et al., *Polym.*, **16**, 120 (1975).]

由图可以看出, 迴转半径对重均分子量作图均为直线关系。溶剂为二氧六圆时 (良溶剂) 斜率最大, 丙酮 (中等溶剂) 次之, 氯代正丁烷 ( $\theta$  溶剂) 的斜率最小。有机玻璃本体与  $\theta$  溶剂的斜率基本相等 ( $\approx 1/2$ ), 二者此时的第二维利系数  $A_2$  均为 0, 分子链的迴转半径基本相等 (表 1)。两者间的差别为实验误差。上述结果说明在非晶态有机玻璃本体中, 分子的形态与它在  $\theta$  溶剂中时一样, 都是无规线团。

用氘代标记分子的中子散射技术还研究了聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯等试样, 结果都证明在非晶态时分子链的形态都相当于它们在  $\theta$  溶剂中的情况, 二者的迴转半径  $\langle r^2 \rangle^{1/2}$  相

表 1 有机玻璃的分子形态 ( $\bar{M}_w = 250,000$ )

| 溶 剂                           | $A_2 \times 10^4$ (厘米 <sup>3</sup> 克 <sup>-2</sup> ) | $\langle r^2 \rangle / l^2$ (Å) |
|-------------------------------|------------------------------------------------------|---------------------------------|
| 二氧六圆, (25°C)                  | 5                                                    | 170                             |
| 丙酮, (25°C)                    | 2.5                                                  | 140                             |
| 氯代正丁烷, (35°C)                 | 0                                                    | 110                             |
| 玢代有机玻璃, (25°C, 外推到 $c = 0$ 时) | 0—0.2                                                | 116                             |

等(在  $\pm 5\%$  的实验误差范围内), 而且  $\langle r^2 \rangle \propto M$ 。

较大角度的散射强度测定 ( $\mu$  约为  $0.03—0.3 \text{ \AA}^{-1}$ ) 可以观察到相关距离较小的区域。对于含有  $x+1$  个单元的无规分子链来说, 散射强度比  $p(\mu)$  为:

$$p(\mu) = \frac{I(\theta)}{I(0)} = (x+1)^{-2} \sum_{ij} \left\langle \frac{\sin(\mu r_{ij})}{\mu r_{ij}} \right\rangle \quad (6)$$

式中  $I(\theta)$  和  $I(0)$  分别为散射角为  $\theta$  和  $0$  时的散射强度。 $\mu$  为波矢量,

$$\mu = (4\pi/\lambda) \sin\left(\frac{\theta}{2}\right).$$

$\lambda$  为射线的波长。 $r_{ij}$  为第  $i$  个单元和第  $j$  个单元之间的距离。

散射函数  $F_x(\mu)$  定义为:

$$F_x(\mu) = (x+1)\mu^2 p(\mu) \propto \mu^2 I(\theta) \quad (7)$$

并可简化为:

$$F_x(\mu) = \mu^2 + 2\mu^2(x+1)^{-1} \sum_{i=1}^x (x+1-i) \left\langle \frac{\sin(\mu r_i)}{\mu r_i} \right\rangle \quad (8)$$

其中  $i = |i-j|$ 。此式可用矩数展开进行计算, 并可与  $\mu^2 I(\theta)$  的实验值进行比较, 若矩数展开式不完全收敛, 还可采用 Monte Carlo 法来进行计算。图 4 为聚乙烯无规链 ( $n=1000$ ) 的散射函数理论计算结果和中子散射实验值的比较, 可以看出, 彼此差别不大。虽然在较大角度时(例如  $\mu \geq 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ ) 的数值偏离较大, 但仍在实验误差范围之内, 说明在  $140^\circ\text{C}$  的聚乙烯熔体中, 标记分子链的形态为无规线团。

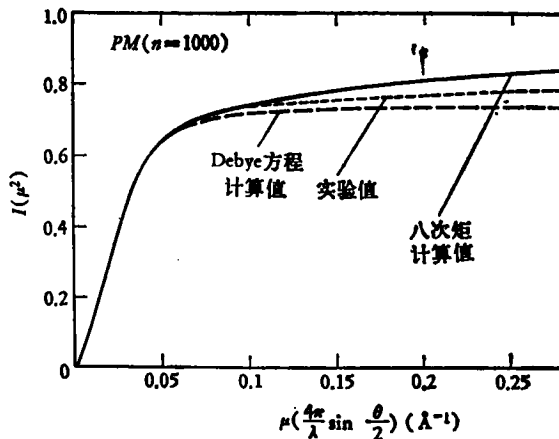


图 4 聚乙烯的散射函数计算值和实验值的比较

[见 D. Y. Yoon and P. J. Flory, *Macromol.*, 9, 294 (1976).]

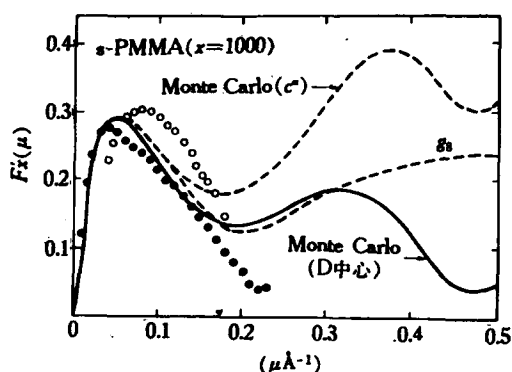


图5 间同立构有机玻璃的散射函数,计算值与实验值的比较  
[见 D. Y. Yoon and P. J. Flory, *Macromol.*, 9, 299 (1976).]

图5是间同立构有机玻璃的 Monte Carlo 计算曲线,八次矩计算曲线( $g_8$ )和中子散射实验值的比较。图中黑点为 PMMA 分散在氘代 PMMA 本体中(浓度为 1.19%)的中子散射测定值。圆圈为 PMMA 在氘代丙酮稀溶液中的测定值。由图可见,实验结果有一极大值,与理论计算曲线正好一致。氘代丙酮溶液的测定结果的极大值稍稍向右移动可能是由于排除体积效应所致。在较大  $\mu$  值时的理论计算曲线能与实验结果相符合这一点特别有意义,它意味着分子链段不太长时分子的形态就已经是无规的了。

综上所述,中子散射的实验结果(包括小角度和较大的小角度)告诉我们,无论是较大的区域还是较小的区域(50~100 个链单元),非晶态高聚物中的分子都呈无扰线团的形态。

### 5. 电子显微术的实验证据

尽管有过上百张电子显微镜照相的结果试图证明非晶态高聚物中存在着有序(团粒)结构。但是,最近 Uhlmann 等仔细地重复这些实验,未能观察到类似现象,他们所用的电

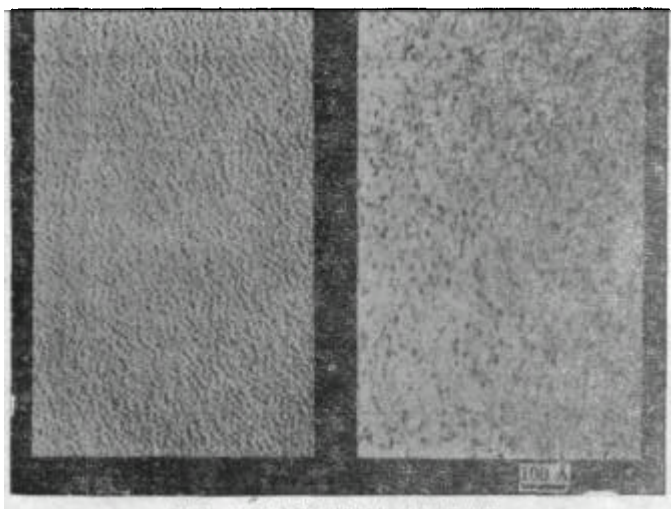


图6 聚碳酸酯薄膜的电子显微照片

[见 D. R. Uhlmann et al., *J. Macromol. Sci., phys. ed.*, B12, 168 (1976).]

子显微镜的点分辨率为  $3.5 \text{ \AA}$ , 不论是聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯还是聚碳酸酯试样, 都看不到团粒结构(图 6)。小角度 X 光散射的测定结果也不支持非晶态存在局部有序结构的看法, 这和他们的电镜观察结果也是一致的。

大家知道, 要了解高聚物的性能, 就必须深入研究固体高聚物中的分子形态。通过上述一系列实验, 证明非晶态高聚物中的分子形态与其在溶液中,  $\theta$  条件下的分子形态相同。这个事实更加说明, 研究高分子的构型, 构象对表征高聚物是何等重要。

补充说明一点关于分子链团互相缠结的估计。以  $M = 10^5$  的聚乙烯为例, 分子链团的迴转半径  $a$  约为  $100 \text{ \AA}$ , 据此估算, 任何一个分子与其相邻的分子彼此接触时, 两者分子中心的间距为  $200 \text{ \AA}$ , 即中心分子与相邻分子接触时的圆球的容积约为  $V_{2a} \approx 3.4 \times 10^7 \text{ \AA}^3$ 。因为每个分子的体积  $V_{\text{mol}} \approx 1.7 \times 10^5 \text{ \AA}^3$ , 所以, 在  $V_{2a}$  的体积内, 中心的分子链团大约与 200 个近邻分子互相接触, 即每个分子可能与 200 个相邻的分子缠结。

## 晶态高聚物的分子形态

晶态高聚物通常含有 30~40% 的非晶区。图 7 为一种晶态高聚物的折迭模链型的示意图, 分子链在晶片内呈规则折迭状, 夹在晶片之间的不规则链段为非晶区。实际上,

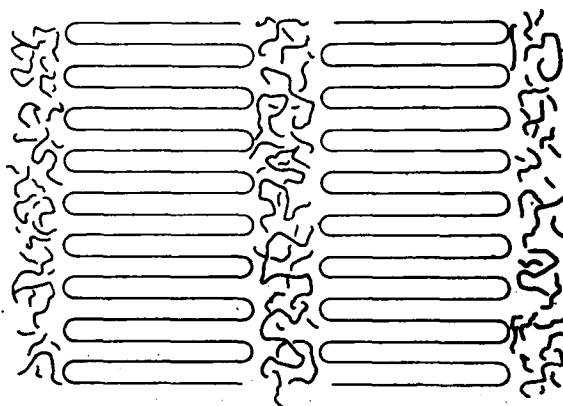


图 7 晶态高聚物的折迭链模型示意图

[见 P. J. Flory and D. Y. Yoon, *Nature*, **272** (5650), 226 (1978).]

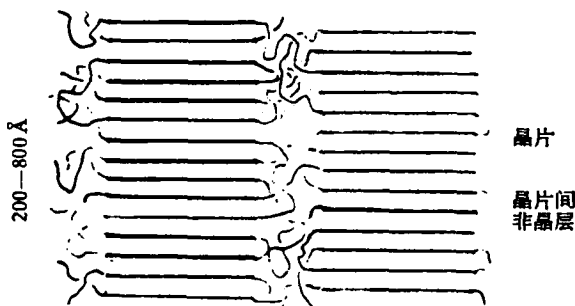


图 8 晶态高聚物的插线板模型示意图

[见 P. J. Flory and D. Y. Yoon, *Nature*, **272** (5650) 226, (1978).]

正确的晶态高聚物的分子链模型应如图 8 所示, 即分子链可以从一个晶片贯穿到另一个晶片, 夹在晶片之间的分子链段(彼此互相缠结)则为其非晶层。

应用氘代标记分子的中子小角散射技术亦可以研究结晶高聚物中的分子形态, 即可以验证晶片的折迭链假说是否有根据。我们就聚乙烯晶片的近邻折迭模型(图 9A)及不规则的非近邻折迭模型(图 9B)计算了聚乙烯的散射函数, 并与熔体冷却结晶的氘代聚乙烯试样的中子小角散射测定结果进行了比较。结果表明, 分子链近邻折迭模型(分子链折迭时穿过晶片的次数  $r$  各为 28、7、5、3 次)的散射函数计算值比实验值高得多(图 10)。

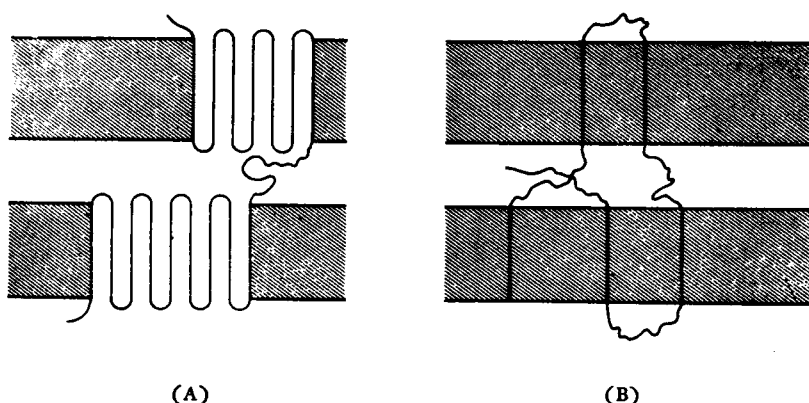


图 9 晶片中分子链折迭示意图  
(A) 分子链有规则地近邻折迭 (B) 分子链不规则地非近邻折迭

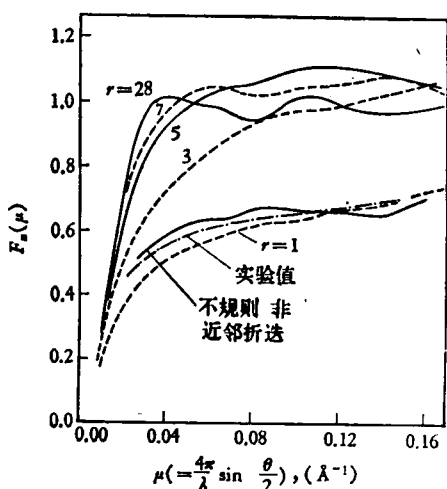


图 10 聚乙烯的散射函数计算值与中子散射实验值的比较  
[见 D. Y. Yoon and P. J. Flory, *Polym.*, **18**, 509(1977).]

只有  $r = 1$  时, 即没有任何相邻折迭时, 计算曲线才与实验结果稍接近。这充分说明, 图 7 的分子链在晶片内近邻折迭模型得不到中子小角散射实验结果的支持。而图 9B 的不规则、非近邻折迭模型(即图 8 的插线板模型)的计算值(假设分子链跑出片晶的几率为 0.3)与实验结果较为吻合。

Yoon 等最近还研究了溶液结晶所得的晶态高聚物试样,看来,即使在这样的试样中,最近邻的分子链折迭也是不大可能的。

令人惊奇的是, Schelten 等用中子小角散射法研究聚乙烯,发现试样结晶以后的迴转半径与熔体试样的迴转半径相同,与  $\theta$  条件时的迴转半径也相同,其  $\alpha = \langle r^2 \rangle_w^0 / M_w^0$  值也一样(表 2)。

表 2 聚乙烯的分子尺寸与分子量的关系

| 状 态          | 温度(°C) | $\langle r^2 \rangle_w^0 / M_w^0$ |
|--------------|--------|-----------------------------------|
| 熔体           | 150    | 0.45 (Lieser 等, 1975)             |
| 熔体           | 150    | $0.46 \pm 0.05$ (Schelten, 1976)  |
| 晶态高聚物        | 23     | $0.46 \pm 0.05$ (Schelten, 1976)  |
| $\theta$ -溶液 | 150    | $0.45 \pm 0.08$                   |

Ballard 等用中子小角散射法测定了一系列不同分子量的全同立构聚丙烯试样的迴转半径,也发现聚丙烯晶态试样的迴转半径与聚丙烯熔体的迴转半径相等,不随温度变化而正比于  $M_w^{1/2}$ (图 11)。两者都服从全同立构聚丙烯在  $\theta$  溶液中迴转半径与分子量的关系。再一次证明,在晶态聚丙烯中,分子链的尺寸与它在  $\theta$  溶液中及熔体中的分子尺寸一样。上述的结果也都与晶态高聚物的折迭链模型(图 7)不相容。

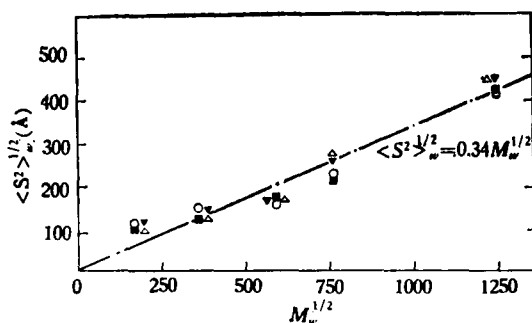


图 11 聚丙烯的分子迴转半径与分子量的关系  
[见 D. G. H. Ballard, et al Polym., 19, 382 (1978).]

关于结晶以后,高聚物的分子链尺寸变化不大这一实验事实,我们可以从高聚物的结晶速率和结晶机理来考虑。例如,  $M \approx 10^5$  的聚乙烯,它的分子线团的迴转半径约为  $140 \text{ Å}$ 。实验测得它在  $120^\circ\text{C}$  结晶时,晶片增大的生长速率  $G \approx 1 \mu\text{m}/\text{秒}$ (图 12),这意味着在结晶生长时,结晶前沿在  $G$  方向推进一个分子线团的空间所需时间  $t_G \approx 10^{-2}$  秒。在晶片平面内的结晶生长速率  $g$  估计约为  $50 \sim 500 \mu\text{m}/\text{秒}$ ,则在此平面内结晶生长时结晶前沿推进一个分子线团尺寸所需的时间约为  $5 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-4}$  秒。而在熔体中整个分子链的松弛时间  $\tau \approx 1$  秒( $120^\circ\text{C}$ )。由于分子的松弛时间相当长,因此在如此快的结晶生长时,分子链根本来不及整个改变构象地重新进行规则排列,而只能局部链段进行重排。因而试样结晶后仍能大致上保持分子链原来在熔体时的尺寸。这样也就可以理解为什么聚乙烯、聚丙烯等试样结晶前后分子的迴转半径基本不变(在实验误差内)这一事实。

总之,上述种种论据都一再说明晶态高聚物的折迭链模型是不正确的。

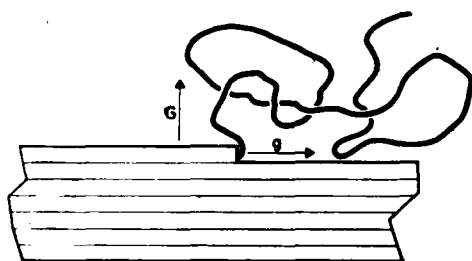


图 12 聚乙烯晶片的结晶生长速率示意图

[见 P. J. Flory and D. Y. Yoon, *Nature*, **272** (5650), 226 (1978).]

前面已经给出了许多关于否定近邻规则折迭的论证。人们不禁要问：有没有能证明晶态高聚物的分子形态是近邻规则折迭这一假说的证据呢？答曰：“没有”。因为在过去的书刊中曾被引用的两个主要论据都是有问题的。有人试图用氘代处理试样的红外光谱来验证这个问题，但是其实验有问题，即氘代试样的分散没有做到分子分散的程度。另一些人则试用发烟硝酸腐蚀处理高聚物单晶，企图使之在分子链折迭处因氧化而断裂来进行论证。但是，实际上并不能证明分子链究竟是在何处被切断的。总之，晶片的近邻有规折迭假说至今仍未有足以说明问题的论据。

弄清楚晶态高聚物中的分子形态，对于了解晶态高聚物的力学性能是非常重要的。前面已经谈到，在非晶态时，每个高分子线团的周围约有 200 个近邻分子与之缠结，当试样结晶时，其缠结部分必然浓集在非晶区，即在晶态高聚物中，非晶区比晶区的分子链缠结得更多一些。因此，结晶高聚物在产生塑性形变时首先破坏晶区——晶区熔化，否则因分子链之间的缠结是不可能产生形变的。由此可以看出，对于晶态高聚物的塑性流动的分子理论需要重新加以研究才行，现在的一些看法可能都是不正确的。

(徐端夫、胡世如整理)

## 参 考 文 献

- [1] Flory, P. J., *J. Macromol. Sci.*, Phys. ed. **B12** (1), 1 (1976).
- [2] Flory, P. J., and Yoon, D. Y., *Nature*, **272** (5650), 226 (1978).