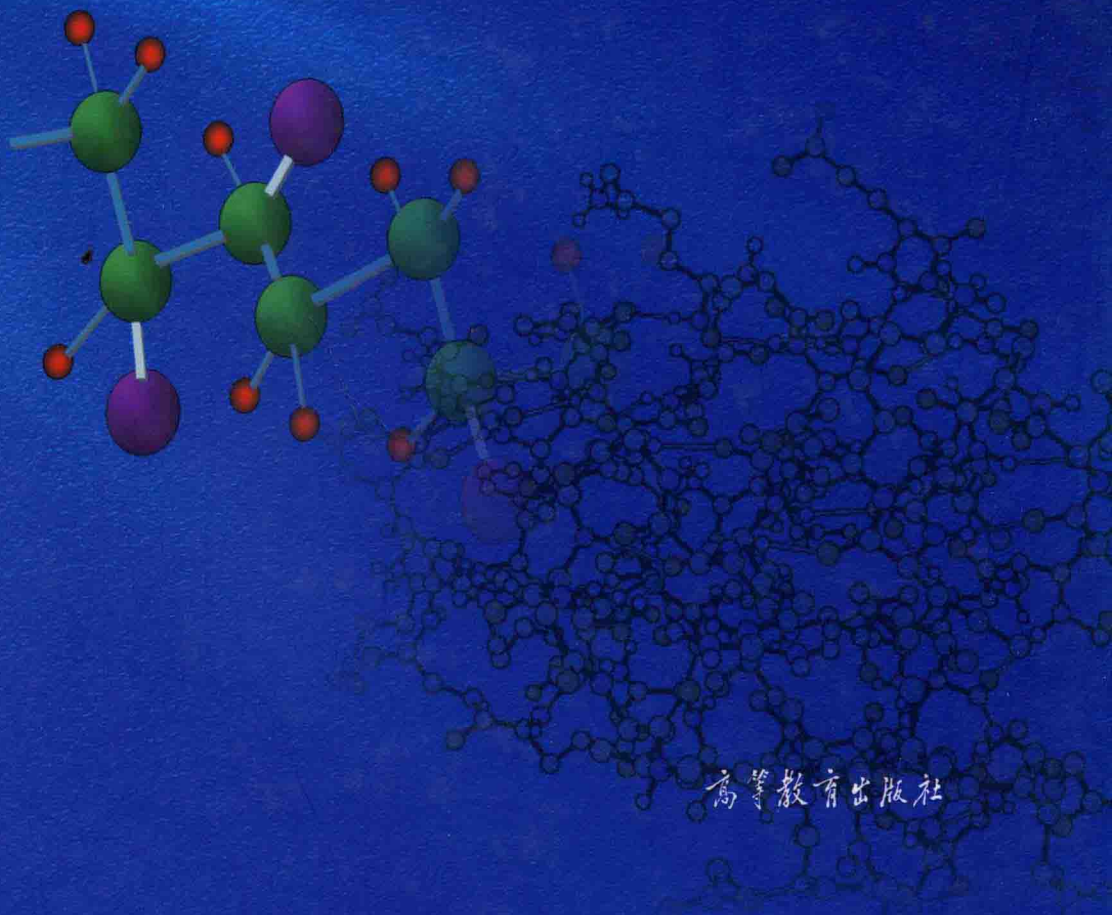


吴其晔 著

高分子凝聚过程 与相态转变

——高分子凝聚态物理基本问题

Polymer
Condensation Process
and Phase Transition



高等教育出版社

高分子凝聚过程 与相态转变

——高分子凝聚态物理基本问题

Polymer
Condensation Process
and Phase Transition

内容提要

本书围绕高分子凝聚过程和高分子相变两大主题介绍当代高分子凝聚态物理学的核心内容。论述分子链溶致凝聚过程中链的构象、关联作用及热力学性质的演变,讨论高分子相变的复杂性和特殊规律,介绍学科的基本概念、理论、模型和研究方法。

本书读者对象为高分子科学研究方向的中青年学者及博士、硕士研究生,也可供相关专业科学工作者参考。

图书在版编目(CIP)数据

高分子凝聚过程与相态转变 / 吴其晔著. --北京:
高等教育出版社, 2016. 5

ISBN 978-7-04-044687-6

I. ①高… II. ①吴… III. ①凝聚态-研究 IV.
①O469

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 015040 号

策划编辑 付春江	责任编辑 鲍浩波	封面设计 于文燕	版式设计 王艳红
插图绘制 尹文军	责任校对 李大鹏	责任印制 韩刚	

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市西城区德外大街 4 号
邮政编码 100120
印 刷 北京汇林印务有限公司

开 本 787mm×1092mm 1/16
印 张 17
字 数 420 千字
购书热线 010-58581118

咨询电话 400-810-0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.hepmall.com.cn>
<http://www.hepmall.com>
<http://www.hepmall.cn>
版 次 2016 年 5 月第 1 版
印 次 2016 年 5 月第 1 次印刷
定 价 45.00 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换
版权所有 侵权必究
物料号 44687-00

前 言

为何选“高分子凝聚过程与相态转变”作为书名专题著述,原因是多方面的。首先作者认为,微观粒子如何凝聚成大千世界的不同材料,以及材料不同相态间如何转变是凝聚态物理学两个最基本的问题。从源头讲清楚这些问题,对加深认识各类材料的结构本质,理解、掌握、运用和控制材料的本征特性十分必要。其二,对于高分子材料而言,此两方面内容更是既具基础性、经典性,又涵盖和联系着近年来高分子科学发展所产生的大量新概念、新思想、新理论,呈现新颖性、前瞻性特点,本身就是当代高分子科学前沿之一。其三,虽然作者此前发表和出版过关于高分子凝聚态物理学研究的文章和书籍,但是遴选出该门学科的精髓,并以系统的编排、严密的逻辑和适合国人思维的语言讲清楚其中核心的内容,仍是许多读者尤其是青年读者的需求。曾有多方朋友向作者表达过类似的想法。

就作者私人而言,一个更重要的原因是人的知识是在不断地学习、实践、认识、再学习、再实践、再认识过程中循序渐进、逐步臻善的,尤其在一门“新”的学科领域。作者涉猎高分子凝聚态物理学领域凡三十年,自小学生做起,常年研读资料、科研实践、求索归纳、著述讲座,认知水平渐次提升。对高分子凝聚态物理学中许多概念、思想、理论的认识理解是在反复探究、质疑求真、躬身科研和教学实践中日渐领悟和加深的。可以坦诚地讲这样一个学习过程迄今未尝停顿,对该领域的思索和探求始终未敢言终。举例而言,诸如对分子链凝聚过程的思考;对高分子溶液从稀到亚浓、到浓溶液乃至极浓溶液变化过程中分子链构象、相互作用及热力学性质演变的系统归纳;对分子链自相似性、分形性、标度性和标度理论深刻内涵的认识;对排除体积作用特点的总结;对布朗热运动在分子物理学中的地位认知及对基本物理量 kT 的意义讨论;对软、硬物质性质异同的小结;对极浓体系中串滴链尺寸的确切原则;对熵变在分子链凝聚及结晶过程中重要作用的阐述等,都是在长年求索中由浅入深,逐步感悟,融会贯通的。另外作者根据自身研究提出的一些概念如“溶致凝聚过程”“全高斯链浓度”“广义缠结”“高分子凝聚态物理的范式”等,也是字斟句酌,反复推敲,希望给出尽可能确切的理解和说明。作者不愿以自身的愚钝贻误后人,而希冀将最新的学习体验和认知以准确和深入浅出的表述奉献给读者,尤其是青年读者,并弥补过往的遗失。读者发现凡与作者以往表述相悖者,请以本书为准。作者热忱期望与高分子界朋友、同仁及各位读者相互交流,咨议切磋,共同促进我国高分子科学的发展。

作者在高校工作 42 个春秋。古人云:“大学之道,在明明德,在亲民,在止于至善。知止而后有定,定而后能静,静而后能安,安而后能虑,虑而后能得。物有本末,事有终始,知所先后,则近道矣。”作者虽不敢言“得”称“道”,但“明明德、亲民、止于至善”的古训则是一生的追求,也是作者在“从心所欲而不逾矩”之年愿意将个人“微得”尽可能“至善”地奉献给读者的本意。鉴于作者水平所限,书中不当之处在所难免,敬请各位师长学友不吝斧正。书中摘选了部分国内外学者专著及论文中的数据图表,未曾一一面允,敬请海涵。成书过程中得到国内高分

子科学界前辈和同行的支持,得到国家自然科学基金委员会、高等教育出版社、科学出版社和青岛科技大学科技处、研究生处、教务处、高分子科学与工程学院的关心和帮助,作者谨此一并表示由衷谢意。

吴其晔

2015年7月于青岛市石老人国家旅游度假区科大花园

E-mail: wuqiye@qust.edu.cn

<http://polymer.qust.edu.cn>

目 录

第 1 章 高分子凝聚态物理学的

基本问题 1

- 1.1 凝聚态物理学的两个基本问题 1
- 1.2 分子链的溶致凝聚与高分子相变 3
- 1.3 高分子凝聚的多体问题与
复杂关联效应 5

第 2 章 孤立分子链的构象与运动学 9

2.1 分子链的构造与构型 9

2.1.1 分子链的化学组成与 键接方式 9

2.1.2 分子链的构型及立体 异构体 10

2.1.3 分子链拓扑异构体 12

2.2 理想分子链的构象 13

2.2.1 分子链的内旋转构象与 柔顺性 14

2.2.2 等效自由连接链模型与 Kuhn 链段 17

2.2.3 粗粒化模型、Gauss 链段、 分子链构象的自相似性 20

2.2.4 分子链构象的分形维数 21

2.2.5 分子链构象的标度性 25

2.2.6 理想链的自由能和弹性力 27

2.2.7 理想链的对偶关联函数 31

2.2.8 理想链性质小结 32

2.3 排除体积作用及对分子链构象 的影响 33

2.3.1 分子链的占有体积与 扩张体积 33

2.3.2 Mayer f -函数与排除体积 相互作用 34

2.3.3 排除体积作用对分子链

构象的影响 37

2.3.4 聚合物稀溶液理论 39

2.3.5 温度对排除体积作用的影响 44

2.3.6 膨胀链的对偶关联函数 44

2.3.7 稀溶液中分子链性质小结 44

2.4 单分子链凝聚态 45

2.4.1 高分子稀溶液和极稀溶液 45

2.4.2 单链凝聚态 47

2.4.3 单分子链单晶 50

2.4.4 单链玻璃态与单链高弹 拉伸行为 56

2.5 单分子链运动学 59

2.5.1 涨落-耗散定理 60

2.5.2 Debye 模型讨论聚合物稀溶液 的黏性流动 62

2.5.3 Rouse-Zimm 模型讨论聚合物 稀溶液的黏弹性流动 64

2.5.4 Rouse-Zimm 模型的显式 本构方程 67

2.5.5 流体动力学相互作用、 Zimm 修正 69

第 3 章 分子链凝聚过程及多链聚集体

的凝聚态性质 71

3.1 分子链的溶致凝聚过程 71

3.2 亚浓溶液性质 72

3.2.1 亚浓溶液的渗透压 73

3.2.2 分子链长程关联效应 78

3.2.3 亚浓溶液中分子链的构象 81

3.2.4 串滴链模型 83

3.2.5 亚浓溶液的对偶关联函数 85

3.2.6 亚浓溶液中的屏蔽效应 86

3.3 浓厚体系中缠结网链的构象	87	流变性	137
3.3.1 浓厚体系中的分界浓度	87	3.7.2 管模型与蛇行蠕动模型	140
3.3.2 浓厚体系中分子链的 穿透交叠	89	3.7.3 浓厚高分子液体中分子链 的蠕动	143
3.3.3 全高斯链浓度 c^* 的意义	90		
3.3.4 浓厚体系中的屏蔽效应	92		
3.3.5 浓厚体系中几个关键尺度 的关系	93		
3.3.6 溶致凝聚过程中体系熵值的 变化及其热力学意义	94		
3.4 非晶聚合物的玻璃化转变与 分子链缠结图像	97	第4章 物质状态的描述与 相变的定义	145
3.4.1 非晶聚合物的力学状态 与热力学相态特征	97	4.1 物质状态的描述	145
3.4.2 关于玻璃化转变的讨论	99	4.1.1 物质状态的微观描述与 宏观描述	145
3.4.3 无规线团模型与分子链缠结 的经典图像	103	4.1.2 微观描述与宏观描述的联系	148
3.4.4 串滴链长程缠结图像	105	4.1.3 对称性及对称操作	149
3.4.5 非晶高弹态与黏流态的 分子链缠结网特征	107	4.1.4 对称群	151
3.5 结晶聚合物及其熔融	109	4.1.5 物质结构函数及其 Fourier 变换	152
3.5.1 高分子结晶的复杂性	109	4.2 相变的定义	153
3.5.2 复杂的分子链排列构象 与晶体形态	112	4.2.1 相变的热力学分类	154
3.5.3 结晶度测量与计算	115	4.2.2 对称破缺与序参量	156
3.5.4 高分子结晶的动力学特征	117	4.2.3 二级相变理论	159
3.5.5 结晶聚合物熔融及其 动力学特征	120	4.3 分子间相互作用	162
3.6 交联聚合物网络及其溶胀	125	4.3.1 分子间相互作用的重要性	162
3.6.1 两种不同类型的交联网络	125	4.3.2 静电相互作用	163
3.6.2 理想橡胶等温拉伸的 热力学方程	127	4.3.3 弱化学键作用	166
3.6.3 交联网络高弹形变的 分子论解析	128	4.3.4 亲水-疏水相互作用	168
3.6.4 Mooney-Rivlin 唯象理论	132	4.3.5 内聚能密度与溶解度参数	169
3.6.5 交联聚合物网络的 平衡溶胀	134	第5章 高分子材料的相变 及其复杂性	173
3.7 缠结分子链的蛇行蠕动模型	137	5.1 高分子材料相变的复杂性	173
3.7.1 浓厚高分子液体的奇异		5.2 软物质的熵致相变	175
		5.2.1 软物质概念	175
		5.2.2 软物质与硬物质的差别	177
		5.2.3 熵致相变	179
		5.3 相变的动力学控制	184
		5.3.1 相变的亚稳定态与亚稳定性	184
		5.3.2 高分子相变亚稳定态的 重要性	185
		5.3.3 晶体生长的动力学控制	187

5.4 液晶的凝聚态特征及高分子液晶 …	191	5.7.2 凝胶化转变的平均场模型 ……	236
5.4.1 液晶的分类 ……………	192	5.7.3 凝胶化转变的临界区	
5.4.2 液晶的凝聚态特征 ……………	195	逾渗转变模型 ……………	241
5.4.3 高分子液晶的结构及 性能特点 ……………	198		
5.5 导电高分子的激发态 ……………	206	第 6 章 高分子凝聚态物理学	
5.5.1 导电高分子的基态 ……………	206	范式的讨论 ……………	243
5.5.2 聚乙炔的 Peierls 相变 ……………	208	6.1 范式的重要性 ……………	243
5.5.3 一维固体的元激发 ——孤子态 ……………	210	6.1.1 范式的意义和作用 ……………	243
5.5.4 导电高分子的极化子态 ……………	212	6.1.2 探索高分子凝聚态物理学范式的 重要性和迫切性 ……………	244
5.6 高分子非均质态的逾渗转变 ……………	216	6.2 关于高分子凝聚态物理学 范式的思考 ……………	245
5.6.1 材料的非均质结构及 微结构特征描述 ……………	216		
5.6.2 逾渗模型的基本物理量 ……………	221	参考文献 ……………	248
5.6.3 临界区的性质 ……………	227		
5.6.4 拓扑无序结构上的逾渗过程 …	230	附录 ……………	254
5.7 高分子溶胶-凝胶转变 ……………	233	物理量符号一览表 ……………	254
5.7.1 溶胶-凝胶转变 ……………	233	主题词索引 ……………	258
		重要物理常数 ……………	263

第1章 高分子凝聚态物理学的基本问题

1.1 凝聚态物理学的两个基本问题

凝聚态物理学无疑是当代科学研究最活跃的领域之一。凝聚态物理学的内容纷繁复杂,研究成果丰富多彩。它不仅已成为物理学最重要的学科分支,而且也延伸到其他学科,与化学、材料科学、生物与遗传科学、电子信息科学、工程技术科学等相互交叉渗透,形成了一批新的边缘学科,产生了一批具有重要科学意义和实际应用价值的研究热点。高分子凝聚态物理学就是凝聚态物理学与高分子物理学相结合的产物。高分子凝聚态物理学以现代凝聚态物理学中的新概念、新思想、新理论、新实验方法与高分子科学和高分子材料的特点相结合,用以说明和理解高分子材料复杂的结构、形态、分子运动、特殊的聚集状态及相态转变,以及这些结构特征与高分子材料作为材料使用所体现的特殊性能、功能间的关系。

物质的凝聚态(condensed state)是人们熟悉的概念,其更广义的名称为相态(phase或state)。所谓物质的相态,指由大量原子或分子以某种方式(强或弱结合力)聚集在一起,能够在自然界相对稳定存在的物质形态,如常见的固、液、气三态及等离子态、中子态等。而凝聚态物质,主要指液态和固态物质,它们是由大量原子、分子、离子通过强内聚力凝聚在一起,具有确定的密度、微观结构、微观运动状态和宏观物理性质的物质体系。实际上,当代凝聚态物理学涉及的物质范畴远比人们的常识要复杂和深刻得多。除常规的小分子固体(晶体)和常态液体外,还有大量介于固体和液体之间的物质形态,如非晶固体(玻璃体、有机高分子材料等)、复杂氧化物(陶瓷等)、稠密气体、液晶、准晶、掺杂体、组装体、胶体、生物和遗传物质等。涉及的凝聚状态还包含物质在低温下的超流态、超导态、玻色-爱因斯坦凝聚态,磁介质中的铁磁态、反铁磁态、关联电子态等。

高分子材料一般以凝聚态的形式存在,因为高分子材料只有液态和固态,没有气态。分子量^①巨大的分子链非常难以汽化,高温下分子链未及逸出,早已裂解成片段。虽然高分子材料只有液态和固态,但其具体凝聚态形式丰富复杂。高分子液态包括不同浓度的溶液(稀溶液、亚浓溶液、浓溶液)及非晶玻璃态、非晶黏弹态、非晶高弹态、非晶黏流态。其中非晶玻璃态呈硬而脆的玻璃状,非晶黏弹态具有显著的常温力学松弛行为,非晶高弹态是高分子材料特有的具有宝贵高弹性的物质形态。三者都属于非晶固体,或称固化的液态,又称无定形态(amorphous state)。非晶黏流态是可流动的高温熔融液体,高分子材料多数在黏流态下加工成型。高分子固态指不同类型的高分子晶体(polymer crystals),其中最典型的是折叠链晶体和伸直链晶体。高分子结晶时晶体缺陷较多,往往晶态与非晶态并存,形成半晶材料(semi-crystals)。此外还有高分子液晶态

^① 现“分子量”一词的标准化名称为“相对分子质量”,本书按专业习惯和行文一致性仍使用“分子量”。在公式计算时,分子量 M 指摩尔质量,单位为 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

(liquid crystals of polymer)、分子链交联网络状态 (crosslinked network)、复杂高分子体系的织态 (texture) 或非均质态 (non-homogeneity), 包括共聚合高分子、共混高分子、填充高分子及高分子并用和复合材料等, 以及外场作用下 (光、电、磁、热场等) 的多种激发态 (excited state)。高分子凝聚态的复杂性还表现在一种材料中常常几种状态并存, 如晶态和非晶态并存、热力学稳定态和亚稳定态并存、基态和激发态并存, 且并存寿命长, 使高分子材料凝聚态形式更加丰富多彩 (图 1-1)。

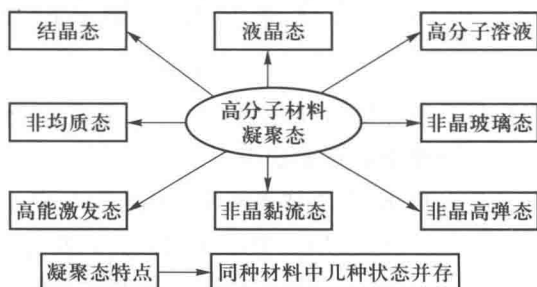


图 1-1 高分子材料主要凝聚态形式

在讨论凝聚态物质性质时, 有两个问题萦绕于人们脑海挥之不去。一是大量分子、原子 ($\sim 10^{23}$ 数量级) 是如何聚集在一起, 形成大千世界形形色色凝聚态物质的? 二是凝聚态物质不同状态之间的转变, 即相变 (phase transition) 是如何发生的? 很显然, 在人们接触和研究凝聚态物质和材料时, 这是首先遇到的两个基本问题, 也是本书讨论的重点。

从分子运动论角度看, 普通小分子物质的凝聚相对简单, 大致是通过降温、增压实现的。处于气态的物质分子如同刚性小球相距较远, 作无规则热运动, 相互碰撞, 内能^①高。在降温或 (和) 增压过程中分子动能减弱, 间距 r 缩小, 相互接近。当近到分子或原子引力起作用的范围 (图 1-2), 分子或原子通过化学键或范德华力结合, 遂凝聚为液体或固体。此时分子的平动被约束, 只能在平衡位置附近振动或转动, 体系具有确定体积。液态与固态的差别在于固态晶体具有三维长程有序结构, 而液态的内能较高, 可自由流动, 具短程有序特点。液体的有序性低而对称性高, 固体的有序性高而对称性低, 结构有序性和对称性的突变是液-固相变的主要判据。但液体与固体一样有确定体积, 分子间平均距离与固体比仅改变 3% 左右, 热运动形式和相互作用力的量级与固体相仿。由此可见小分子物质凝聚过程中体系释放大量的潜热, 焓降低, 内能变化起决定性作用。这种凝聚可称为“冷致凝聚” (cooling condensation)。

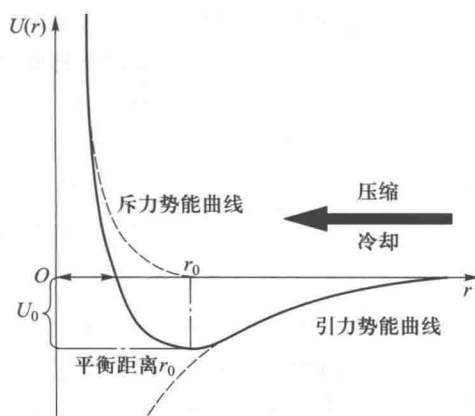


图 1-2 分子势能曲线

同样, 小分子物质发生相变时也是内能变化起决定性作用。从热力学角度看, 体系的 Helmholtz 自由能 F 由内能 U 和熵 S 两项组成。发生相变时, 自由能变化 ΔF 由两项 ΔU 、 ΔS 的竞争与

^① 现“内能”一词的标准化名称为“热力学能”, 本书按专业习惯和行文一致性仍使用“内能”。

贡献之和决定,见(1-1)式:

$$F = U - TS$$
$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad (1-1)$$

由于小分子物质相变时体系内能变化较大,体系与外界交换大量相变潜热,因此自由能的变化主要由内能变化提供。虽然小分子物质相变时体系熵值也有改变,但由于小分子结构简单,熵值小,因熵变引起的自由能变化远抵不上内能变化对自由能的贡献,因此小分子物质相变的决定因素是内能变化 ΔU 。这种相变称能致相变(energy induced phase transition)。

以小分子结晶为例。小分子形成三维长程有序点阵结构的驱动力主要为化学键或静电作用。比如原子晶体(如金刚石)以共价键结合形成晶体;离子晶体(如 NaCl)通过离子键结合形成晶体;金属晶体(包括金属单质及合金)由金属键结合形成晶体(金属键是浸设在公有化电子云中的正离子和负电子云间的库仑力相互作用形成的化学键)。这些键的键能较高,比如共价键键能约几百千焦每摩尔,属于强化学键,比范德华力等弱化学键键能(约几到几十千焦每摩尔)高 1~2 个数量级。因此小分子晶体一般熔点高,外界必须提供较多能量才能使其熔融(固-液相变)。也有一些外层电子已饱和的分子(如 I_2 、HCl、CO 等)或原子(如稀有气体)以范德华力等次价键结合形成晶体,这类晶体称分子晶体。某些晶体中几种化学键同时并存,比如石墨既有共价键,也有金属键,层间还有弱化学键,表现出复杂的晶体结构,见图 1-3(d)。

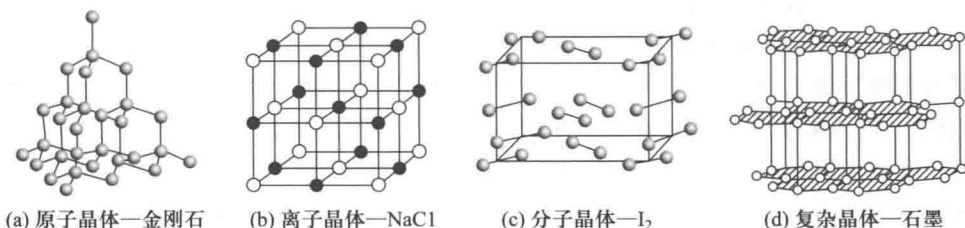


图 1-3 几种小分子结晶物质的点阵结构示意图

1.2 分子链的溶致凝聚与高分子相变

分子链的凝聚与小分子不同。分子量巨大的分子链结构复杂,构象千变万化,不可能像小分子一样作剧烈平动,因此高分子材料无气态,只有液态和固态。但同样的问题依然存在:原本孤立分散的单个分子链究竟是如何聚集和结合在一起,形成高分子材料复杂的凝聚状态的? 高分子材料不同凝聚态之间的转变(相变)是如何发生的? 与小分子材料相变有何差异?

由于无气态,因此高分子材料不存在从气态向液态、固态的冷致凝聚过程,这使得研究分子链凝聚从溶液考虑较为适宜。分子链可溶于恰当溶剂,配制成不同浓度的溶液。在极稀溶液中分子链相互分离,相距较远,以孤立单链线团的形式存在。随着浓度增大,溶液从稀溶液向亚浓溶液、浓溶液转变,溶液内部的分子链逐步从孤立单链状态向大量分子链相互接触、穿透、缠结和聚集转变,形成不同形态的多链聚集体。作者将这一过程称为“溶致凝聚过程”(lyotropic condensation),见图 1-4。它与溶致性液晶的形成有些相似。在凝聚过程中,分子链的构象、链间相互作

用和关联作用发生变化,分子链的聚集状态和溶液性质也发生变化。因此作者认为,沿着从稀溶液到亚浓溶液、到浓溶液乃至极浓溶液的溶致凝聚路线研究不同浓度高分子溶液的结构、性质差别和相互联系,应是研究分子链凝聚过程的恰当途径,对于了解高分子的凝聚和相变本质有益。

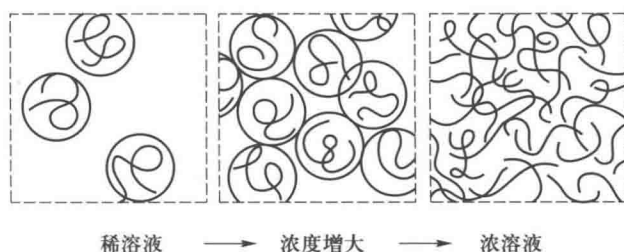


图 1-4 从孤立单链线团到多链聚集体的溶致凝聚示意图

从热力学考虑,分子链凝聚过程同样遵循最低自由能原理。但与小分子凝聚不同的是,分子链凝聚时除内能变化对体系自由能有影响外,熵变的影响不容忽视,有些情况下熵变的影响甚至起决定性作用。由于分子链凝聚时链间相互作用属于次价键力,键能低,因此内能变化对凝聚和相变的贡献较小。另一方面,由于分子链分子量巨大,结构独特,具有巨大长径比和不同柔顺性,构象熵值高。大量分子链聚集时,既有单链构象熵变化,又有大量分子链的混合熵变化,因此在凝聚态形成和变化过程中,熵变的贡献十分突出,常常超过内能的贡献,发生所谓“熵致相变”(entropy induced phase transition)。熵致相变是软凝聚态物质相变的主要特征之一,也是高分子材料相变的主要特征之一,因此掌握熵致相变的规律和特点,研究能致相变和熵致相变并存和相互竞争的机理,对理解分子链凝聚和高分子材料的相变本质具有十分重要的意义。

讨论分子链凝聚过程必须考虑其链式分子结构特点和软物质特性。在溶致凝聚中,长链分子的柔顺性(flexibility)是分子链能够相互穿透、缠结、聚集的结构保证,而柔顺性与单键内旋转及结构单元的相互作用有关。柔顺性不同、结构规整性不同、链间相互作用不同的分子链会聚集成不同类型的凝聚状态。大致有两种情形:一是分子链“无规凝聚”形成非晶的无定形聚合物;二是分子链“有规凝聚”(有规排列)形成结晶(或半晶)聚合物。理论上,柔顺性好的分子链穿透和缠结能力强,聚集的无规程度高,容易形成非晶无定形聚集态;而刚性大、规整性高的分子链,更倾向于规则排列形成高分子晶体。然而实际情况远比此复杂得多,聚集形态尚与分子链结构的复杂性、对称性、链间相互作用强弱等多种因素有关。

无定形态是高分子材料特有的凝聚态,存在于几乎所有高分子材料中。根据运动单元和力学性能的差别包括非晶玻璃态、非晶黏弹态、非晶高弹态、黏流态及结晶聚合物中的非晶区等。在浓度增大或(和)温度下降的凝聚过程中,大量长链分子以无规线团状凝聚在一起,高度穿透、缠结,自由状态下取无规线团的 Gauss(高斯)链构象。对无定形聚合物作广角 X 射线衍射实验,得到的衍射图样仅有单个弥散环,说明其中无三维长程有序结构,堆砌方式类似液体。分子链聚集成无定形态时,内能(链间相互作用能)变化不大,体系自由能的改变主要因混合熵增大所致。

除无规线团状凝聚外,溶致凝聚过程中常有分子整链或局部链规整排列,形成三维长程有序的点阵结构,生成结晶高分子。高分子结晶属一级热力学相变。从热力学角度看,无规线团的热运动能量较大,只有降低温度(过冷度),放出相变潜热,减少内能,才能使分子链或链段规则排列,有序性增大,对称性降低。与此同时分子链构象熵和混合熵也发生变化,熵值减少不利于

规则排列和结晶。内能变化(ΔU)和熵变(ΔS)相互竞争使高分子结晶过程复杂,不仅有晶区和非晶区并存,也有多种晶型(折叠链片晶、球晶、伸直链晶体、串晶)并存。但一般而言,结晶过程中以内能变化占主导位置,因此高分子结晶是一种冷致凝聚过程,或称能致相变。纯粹高分子晶体不属于软物质。

高分子结晶与小分子结晶的显著差别是:一、高分子结晶时,长链分子规则排列的驱动力主要为范德华力等次价键力,因此高分子晶体属于分子晶体。二、高分子晶胞中沿不同晶轴的键力不同,其中平行于主链的晶轴为主价键力,通常规定该晶轴为 c 轴;而沿 a 、 b 两轴为次价键力,因此高分子晶体本征地呈现各向异性,见图 1-5。三、由于内能和熵都对分子链凝聚和相变产生影响,竞争激烈,因此高分子结晶过程复杂,晶体结构不完善,多为半晶聚合物。四、高分子结晶过程缓慢,结晶过程更多地受动力学因素控制。

另一类重要的分子链溶致凝聚过程为凝胶化过程,属于一种特殊的有化学反应参与的连接性转变(connectivity transition)。它是指由分子量有限的分子组成的可自由流动的液体溶胶,通过分子间逐步反应,凝聚成分子量“无限大”的网络和固体凝胶的过程,又称溶胶-凝胶转变(sol-gel transition),是一种广义的液-固相变。典型例子有多官能度单体的缩聚合和无定形橡胶的硫化。缩聚合属于小分子的凝胶化转变,可视为零维粒子连接成三维网状结构的转变。橡胶硫化是大分子的凝胶化转变,是由一维线形长链分子反应生成支化聚合物,然后由支化发展到超支化,而后形成三维分子链网络的过程。

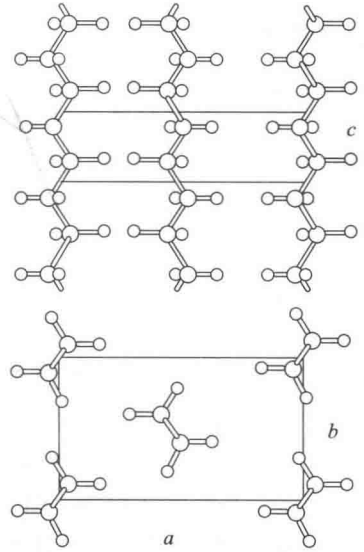


图 1-5 聚乙烯(PE)晶体的点阵结构示意图

(晶胞类型:体心正交;

$$a = 0.736 \text{ nm}, b = 0.492 \text{ nm}, c = 0.253 \text{ nm},$$

$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; 上图为侧视图, 下图为俯视图)

1.3 高分子凝聚的多体问题与复杂关联效应

物质的凝聚和相变是大量分子参与的与多方面因素相联系的复杂合作现象(cooperative phenomenon),涉及的根本物理问题有多体问题(many-body effects)和关联效应(correlation)。

多体是相对于单体而言的。单体问题研究单个分子、原子、电子所遵循的运动规律。在经典力学和量子力学中这些规律非常成功。固体物理学建立在单电子近似的能带理论,以及具有弱相互作用(弱关联)电子体系的低能激发理论基础上。该理论对于区分绝缘体、半导体、金属,以及理解它们物理性质的差别也是成功的,但在遇到包含大量电子和原子核的固体体系时必须作大量简化,比如把体系简化为单电子在周期势场中的运动再进行处理。因此这种理论只能描述一些相对简单体系(如晶体),而对具有复杂结构的多粒子体系无能为力。

多体问题不研究单个粒子的性质,而研究它们作为一个集合整体展现的新现象和新规律。其中最受关注的是大量粒子集合时出现的各种合作现象、强关联、竞争序(competition order)及自

发对称破缺 (spontaneous symmetry breaking) 等。这些相互作用不再是微弱的修正,而是决定各种有序相出现的重要原因。这些现象不能通过单粒子物理规律的简单叠加,或作类似固体物理中的简化处理能够解决,而必须考虑多粒子体系的复杂性。复杂性 (complexity) 是一个重要概念。复杂性不仅表现在物质体系的千差万别,还表现在由于外界参量或某种相互作用的微小变化会导致体系性质的巨大差异,出现完全不能预期的合作现象和竞争序。很显然采用常规力学方法处理具有复杂关联效应和合作现象的多体问题是十分困难和几乎不可能的,因此在研究多体问题时,平均场近似方法成为人们首选的方案。

平均场近似方法 (mean field approximation) 是量子力学中一种求解全同多粒子系的定态薛定谔 (Schrödinger) 方程的近似方法。用一个平均场代替其他粒子对某一粒子的相互作用,同时将平均场用单粒子波函数表示,从而将多粒子系的薛定谔方程简化成单粒子波函数所满足的非线性方程组来求解。凝聚过程和相变属于典型多粒子体系问题,历史上许多人采用平均场方法处理各种相变现象都取得成功,包括一级相变和二级相变。例如 1873 年 van der Waals 关于气-液相变的处理,1907 年 Weiss 关于顺磁-铁磁相变的处理,1943 年 Bragg 与 Williams 关于合金有序-无序相变的处理。Landau (朗道) 集各种相变理论之大成,提出唯象的二级相变理论,包含了所有这些平均场理论的要素,具有充分的普适性。在研究理想分子链构象及聚合物稀溶液性质时,Flory 的平均场理论也取得很大成功。

在平均场理论中,相变 (对称破缺) 微观上是由于体系内大量粒子的相互作用和关联效应引起的。当温度降低或压力增大时,不同种类的关联作用使体系自由能改变,通过对称破缺导致产生不同的有序相。图 1-6 中,处于对称破缺和有序态的体系 (有序相) 能量较低,而处于高对称的无序态的体系 (无序相) 能量较高。图中将完全有序态 (晶态) 视为基态,其有序度最高、对称性最低、能量最低;其他高对称、低有序度的相态能量高,视为激发态;完全无序态 (气态) 的能量最高。由基态向激发态的转变 (相变) 是通过各种元激发 (elementary excitation) 或拓扑型激发 (topological excitation) 实现的。元激发 (如声子、磁振子、准电子、激子、孤子、极化子等) 和拓扑缺陷 (如位错、磁畴壁、磁通列阵等) 有助于恢复破缺的对称性,从而对相变产生影响。

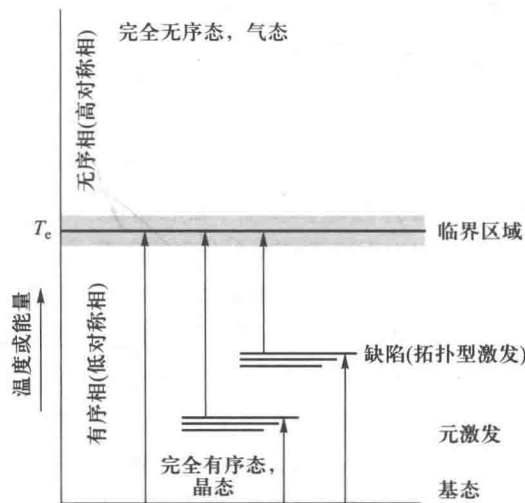


图 1-6 元激发和拓扑缺陷引发多粒子体系相变的能态示意图

虽然平均场方法的适用范围很广,但是在非常接近相变临界点的很小的临界区内,平均场理论的计算结果总是不够精确。如在对某些物质(主要是软凝聚态物质)的相变临界指数精确测量时发现, Landau 理论在相变临界点 T_c (即二级相变温度) 附近极小的临界区域内失效(图 1-6 中的阴影范围)。在该区域内 Flory 根据平均场理论计算的溶胶-凝胶转变的各项临界指数,以及橡胶硫化过程的各项临界指数都与实验结果有差别。平均场方法失效的原因在于该理论假定体系内浓度处处相等,忽略了浓度(或密度)的涨落。实际上软物质体系在相变临界区域内涨落的关联长度相当大,趋于宏观尺度,以至于微观相互作用的细节不产生影响,导致平均场理论失效。

在 高分子溶致凝聚过程中,在从稀溶液向浓溶液转变的分子链聚集过程中,结构单元以及分子整链之间发生复杂的关联效应,影响分子链构象和聚集形态的变化。这些关联包括因分子布朗热运动(能量在 kT 数量级)和排除体积相互作用间的竞争而产生的“热关联”(见第 2 章),和因远程屏蔽效应而产生的“长程关联”(见第 3 章)。这些关联效应的作用尺度相当长, de Gennes 将高分子亚浓体系视为具有长程关联的无序体系。由于这些关联,使分子链在不同浓度溶液和在不同尺度观察的构象状态不同。讨论这种变化,平均场方法失效,取而代之是引入若干新概念,如自相似性、分形、标度、重正化、热关联长度、长程关联长度、串滴链模型、临界逾渗理论^①等,和引入新方法——标度律方法。这些新概念和新方法的引入是凝聚态物理学的一大突破,使得人们对于比如液晶、高分子材料、生命物质等一大类软凝聚态物质的结构和运动规律有了全新的深刻认识,引导人们以简洁的方法去寻求一系列与化学结构无关的普适物理规律,包括在 高分子凝聚态物理学领域寻求这样的普适规律,从而突破了经典物理学的思维和方法,拓宽了科学家的视野,开拓和深化了物理学、材料科学和软物质科学的研究领域。新理论的出现和发展还带来科学和哲学意义上的进步。

本书第 2、第 3 章将按照高分子溶液浓度变化的路线,从极稀溶液→稀溶液→亚浓溶液→浓溶液→极浓溶液的路线,详细介绍分子链从孤立单链状态经溶致凝聚转变成多链聚集体过程中,分子链构象、链间相互作用、关联作用、分子运动、聚集状态、溶液性质的演变及高分子材料几种主要凝聚态的特点,探究分子链凝聚过程的本质。第 4、第 5 章将介绍关于物质相态、相变的定义,以及高分子材料作为软物质典型代表,其相变的复杂性及主要特点、规律。其中将穿插介绍近年来在 高分子凝聚态物理学中形成的一些新概念、新模型、新理论、新方法,也包括作者提出的溶致凝聚、全高斯链浓度、广义缠结、高分子凝聚态物理学的范式等概念,讨论其理论渊源和物理意义。

为强调研究物质凝聚过程和相变的重要性,我们再介绍一个“层展现象”(emergent phenomena)的概念。以往科学家在探索自然界构架时,习惯于还原论(reductionism)的思维方法,即从大到小,一分再分,将复杂万物还原为简单、再简单的基元,如复杂生物体还原为简单的细胞、染色体、基因,宇宙万物分解为分子、原子、基本粒子等。然后在构建宇宙时,又简单地认为将各种基元集合在一起就可重建复杂宇宙。但实践证明从简单基元构筑复杂万物(凝聚)的方法和理论并不像还原论者设想的那样简单。当人们借助于牛顿力学、量子力学和相对论可以自由翱翔于基本粒子小宇宙和超银河系大宇宙时,却对眼前形形色色的材料和物质的微观、亚微观、介

^① 临界逾渗理论考虑了浓度的涨落,可精确描述临界区的相变,详见第 5 章。

观和宏观的结构与性能之间的联系知之不多。这个世界(姑且称之为“中宇宙”吧)实在太丰富太熟悉又太陌生了,简单的基元集合根本无法得到关于复杂材料世界的真实规律的描述。P.W.Anderson 曾对还原论方法提出质疑:“将万事万物还原成简单的基本规律的能力,并不蕴含着从这些规律重建宇宙的能力。当面对尺度与复杂性的双重困难时,重建论的假设就崩溃了。其结果是大量基本粒子的复杂聚集体的行为并不能依据少数粒子的性质作简单外推就能得到理解。取而代之的是在每一复杂性的发展层次中呈现了全新的性质,从而我认为要理解这些新行为所需作的研究,就其基础性而言,与其他相比毫不逊色。”

这种在不同聚集层次和聚集尺度上物质会展现全新性质和规律的现象称“层展现象”,这种性质称层展性。正因为如此,在研究不同层次物质凝聚过程时,决不能简单地采用外推、叠加或归纳方法。在不同的聚集层次,不仅物性和特征参数不同,研究方法和基本理论也不相同。对小分子物质是如此,对高分子物质同样是如此。这正是凝聚态物理学所要研究和解决的最基本问题之一。认识这一点非常重要,因为在当今材料科学(包括高分子材料科学)研究中,追求材料在宏观、介观、亚微观、微观间多尺度、多层次的关联、衔接和贯通十分热门,而对于层展性的认识不够。由于“层展性”,一个尺度上材料的性质不可能由另一个尺度上的性质简单地演绎或归纳出来,不同层次间物质结构与物性的关联还需要大量出色的基础性研究和积累才能得以理解。

第2章 孤立分子链的构象与运动学

2.1 分子链的构造与构型

为分清孤立分子链与多链聚集体的关系,首先区分和澄清几个基本概念:(1) 高分子化合物 (macromolecular compound) 或大分子 (macromolecule)。按照国际纯粹与应用化学联合会 (IUPAC) 推荐的定义,定义为:“由低分子量的分子按实际上或概念上衍生的单元多重重复组成的高分子量的分子”。(原文为:“A molecule of high relative molecular mass, the structure of which essentially comprises the multiple repetitions of units derived, actually or conceptually, from molecules of low relative molecular mass.”)。定义含两层意义:① 高分子化合物的分子量很高,常常达到 $10^4 \sim 10^7$ 。② 该化合物有重复结构单元,多重重复,排列规律性强。高分子化合物分两大类:有机高分子化合物和无机高分子化合物。本书仅涉及有机高分子化合物,其特点是结构单元以共价键连接,通常称聚合物 (polymer)。孤立分子链 (或称单分子链, single molecular chain) 是指单个链状高分子化合物或一个聚合物分子,按照上述定义,可将其表述为由大量原子或小分子彼此以共价键结合形成的分子量特别大、具有重复结构单元的链状有机化合物。(2) 多链聚集体 (aggregate of chains)。指由大量分子链在一定环境温度、压力下聚集而成的物质状态,称高分子聚集态或凝聚态 (condensed state of polymers),通常为固态或液态。(3) 高分子材料 (polymer materials),是以高分子化合物为基材的一大类材料的总称,也称聚合物 (polymer)。迄今人们使用的高分子材料均为多链聚集的凝聚态物质。

分子链的构造和构型属于分子链的化学结构,又称近程结构。构造 (structure) 指构成分子链的重复结构单元的化学组成和键接方式;构型 (configuration) 则指分子链中由化学键所确定的近邻原子相对空间位置的关系。未经化学反应,分子链化学结构不会发生变化。

2.1.1 分子链的化学组成与键接方式

高分子化合物一般是由单体 (monomer) 通过聚合反应形成的链状大分子。分子链结构单元的化学组成,由参与聚合的单体 (结构单元) 的化学组成和聚合方式决定,分以下几大类型:碳链高分子、杂链高分子和元素有机高分子。

碳链高分子 (carbon chain polymer) 主链全部由碳原子以共价键连接构成,主要由加聚反应制得。按主链化学键的饱和程度进而分为:饱和 (saturated) 碳链高分子,主链化学键全部为饱和的 σ 键,常见的如聚乙烯 (PE)、聚丙烯 (PP)、聚苯乙烯 (PS)、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 等;不饱和 (unsaturated) 碳链高分子,主链上除饱和 σ 键外,还有不饱和的 π 键,如聚异戊二烯 (PI)、聚丁二烯 (PB)、苯乙烯-丁二烯共聚物 (SB-copolymer) 等;共轭 (conjugated) 碳链高分子,主链含大量共轭 π 键或芳环,如聚乙炔 (polyacetylene, PA)、聚对苯 (polypara phenylene, PPP) 等。