

分类号 _____

密级 _____

U D C _____

编号 _____

中国科学院感光化学研究所
博士后出站报告

非晶态高聚物凝聚缠结的深入研究

博士后 宋 锐

导 师 俞稼镛

范庆荣

工作完成日期 2000 年 3 月

报告提交日期 2000 年 4 月

中国科学院感光化学研究所， 北京

2000 年 4 月

分类号 _____

密级 _____

U D C _____

编号 _____

中国科学院感光化学研究所
博士后出站报告

非晶态高聚物凝聚缠结的深入研究

博士后 宋 锐

导 师 俞稼镛

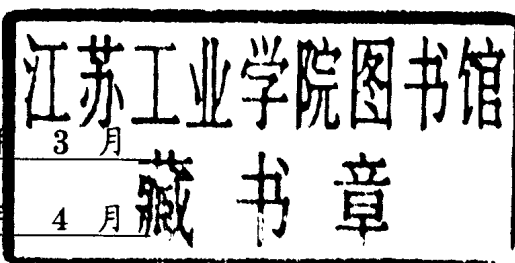
范庆荣

工作完成日期

2000 年 3 月

报告提交日期

2000 年 4 月



中国科学院感光化学研究所， 北京

2000 年 4 月

128111

中文题名 非晶态高聚物凝聚缠结的深入研究

英文题名 The Study of Cohesional Entanglement of Amorphous
Polymers

博士后姓名	宋 锐
流动站（一级学科）名称	化 学
专业（二级学科）名称	高 分 子 物 理
研究工作起始时间	1998 年 7 月
研究工作期满时间	2000 年 3 月

单位名称	中国科学院感光化学研究所
报告提交日期	2000 年 3 月

摘 要

本文研究了有关非晶高聚物的物理老化行为, 以及由于物理老化而形成的“有序结构”的物理本质、及其在外界条件作用下的发展变化情况。进而研究了半晶高聚物物理老化的初步规律, 并用高分子链凝聚缠结的观点对上述实验事实给予了合理的解释。用透射电镜 (*TEM*) 和原子力显微镜 (*AFM*) 研究了嵌段共聚物在不同溶剂中的分相情况。用 *AFM* 和示差扫描量热计 (*DSC*) 研究了聚对苯二甲酸乙二酯 (*PET*) 的溶剂诱导结晶行为。

- (1) 利用示差扫描量热计, 室温拉伸和溶剂扩散的方法, 研究了经物理老化后的无规聚苯乙烯 (α -*PS*) 的行为。实验结果表明, 物理老化过程中形成的凝聚缠结本质上属于一种弱的相互作用。凝聚缠结可在室温拉伸过屈服点之后、*DSC* 升温至 T_g 温度以上、或通过溶剂分子的适度扩散被完全打开。
- (2) 采用 *AFM* 与 *TEM* 相结合的方法, 分别研究了在相同浇铸条件下不同溶剂浇铸成膜的聚苯乙烯-聚乙烯/聚丁烯-聚苯乙烯三嵌段共聚物 (*SEBS*) 微观相分离形态, 进而以 *TEM* 的表征结果为依据, 通过对比具有一致性的 *TEM* 与 *AFM* 图象, 确定了 *AFM* 微相分离图象中两相的归属。
- (3) 用 *DSC* 研究了半晶 *PET* 体系物理老化后所形成的两类凝聚缠结的发展规律。研究了结晶度和结晶形态对这一现象的影响。两类凝聚缠结的发展规律具有不同的稳定性。
- (4) 用 *AFM* 和 *DSC* 研究了 *PET* 的溶剂诱导结晶行为。观察到热结晶与溶剂诱导结晶、以及不同溶剂所诱发的结晶形态的差异, 并对这些现象给予初步解释。

A b s t r a c t

In this report, the physical aging behavior, the physical nature and its evolvement, of the 'ordered structure' which generated by aging at temperature below it T_g , were investigated, and the concerning results were interpreted in the view of cohesional entanglement for polymer chain. Further and contrastively, the physical aging behavior of semi-crystalline polyethylene terephthalate (*c-PET*) was studied by d.s.c and some complementary conclusions have been obtained. Finally, The morphologies of poly(styrene-ethylene/butylene-styrene) (*SEBS*) triblock copolymer cast from heptane and toluene were studied by combining atomic force microscopy (*AFM*) with transmission electronics microscopy (*TEM*).

- (1) The stress-yielding mechanism of aged atactic polystyrene (*a-PS*) was studied by differential scanning calorimetry (*DSC*) and solvent-swelling measurements and the viewpoint of cohesional entanglement (*CE*) was applied to interpret the concerning observations. The results indicated that the yielding, as well as the solvent-swelling of aged *a-PS*, were in essence the processes to break the *CE* points, generated by the aging at temperatures below *a-PS*'s T_g . In these cases, the break up of *CE* was manifested by the decreasing or disappearing of stress-induced yielding peak in stress-strain curve (σ - ϵ curve) and that of the endothermic peak near the T_g temperature range of *DSC* scanning.
- (2) The morphology of poly(styrene-ethylene/butylene-styrene) (*SEBS*) tri-block copolymer cast from different solvents was studied by combining atomic force microscopy (*AFM*) with transmission electronics microscopy (*TEM*). The quantitative agreement of the results of *AFM* and *TEM* plays a key role in determining the phase attribution for the *AFM* images. It is confirmed that the hills in *AFM* images correspond to polystyrene and the valleys to the rubbery phase. Besides, it was found that the annealing of the samples has a great influence on the morphology of *SEBS*. It can transform polystyrene phase from a discrete domain to a continuous one.

- (3) The physical aging of semi-crystalline poly (ethylene terephthalate) (*c-PET*) was investigated by differential scanning calorimetry, d.s.c. and density measurement. As found in experimental results, two kinds of ordered structures were introduced by the aging at temperature (68°C) below their T_g , and their respective quantities and developments were directly related with the degree of crystallization, i.e. with the annealing condition which generate the partial crystalline regions. The viewpoint of cohesional entanglement (*CE*) was used to explain the observations. Besides this we also found that, whether two endothermic peaks which corresponding to *CEs* persisted in different kinds of amorphous regions in the *c-PET* appear, depended on the *c-PET*'s crystallinity, X_c .
- (4) Atomic force microscopy (*AFM*), differential scanning calorimetry (*DSC*) and density method were used to obtain the surface morphology and inner bulk crystallization information of partially-crystallized polyethylene terephthalate (*PET*) which were induced respectively by different organic solvents, i.e., allylamine, *DMF*, CH_2Cl_2 , CH_3NO_2 , toluene and benzene, at room temperature. Meanwhile, the *AFM* results of these samples, and result of the thermally crystallized sample were further compared.

目 录

中 文 摘 要

英 文 摘 要

1. 序 论	1
1.1 引 言	1
1.2 非晶聚合物物理老化的研究历史和进展	1
1.3 有关聚合物物理老化的主要理论、模型	3
1.4 聚合物物理老化的主要手段	5
1.5 聚合物物理老化研究的展望	8
1.6 热处理对 PET 结晶行为的影响	8
1. 非晶聚合物凝聚缠结的深入研究	14
2.1 引 言	14
2.2 实验部分	14
2.3 结果与讨论	15
2.4 结 论	17
2.5 参考文献	18
3. 聚苯乙烯-聚乙烯/聚丁烯-聚苯乙烯三嵌段共聚物形态研究	26
3.1 引 言	26
3.2 实验部分	27
3.3 结果与讨论	28
3.4 结 论	30
3.5 参考文献	31

4. 半晶 PET 的物理老化行为	37
4.1 引言	37
4.2 实验部分	37
4.3 结果与讨论	38
4.4 结论	40
4.5 参考文献	41
5. 原子力显微镜对 PET 溶剂诱导结晶行为的研究	47
5.1 引言	47
5.2 实验部分	48
5.3 结果与讨论	49
5.4 结论	51
5.5 参考文献	52
致谢	57
主要工作	58

Chap. 1

序 论

1.1 引言

高分子的凝聚态问题是一个及其重要、十分活跃的研究领域, 日益受到众多的物理学家和化学家的重视. 高分子的凝聚态可分为晶态、液晶态和非晶态三种形式. 微观结构的差异决定了这三种形态的高分子材料的性质和对它们的研究方法存在很多不同. 在晶态和液晶态, 原子是有规则地排列的, 因此可借助许多实验方法和周期性的数学定量 (如, 布里渊区, 布洛赫态, 群论选择定则等) 以达到对它们的认识. 但是在非晶态高分子中, 原子的排列无长程有序性, 因而不能基于周期性的概念来理解它们. 近年来人们发展了一些新的理论方法, 如定域理论, 逾渗等, 这些理论极大地推动了人们对非晶态高分子材料的认识, 它们构成了现代高分子物理学中最为活跃的一个分支.

在有关非晶态高分子的研究课题中, 非晶态高分子是否有周期性一直是倍受人们关注的研究领域. 由于非晶态高分子不具有长程有序性 (不大于 10nm), 最近的小角中子散射 (SANS) 的研究也结果表明, 非晶态聚合物无论处于玻璃态或者橡胶态, 在聚集态结构上均呈现均相结构. 真正意义上的非晶态高分子本体具有和其熔体某些相近的特征, 因而研究非晶态高分子的局部相互作用及其它相关问题, 无疑会有助于人们从分子层次, 加深对高分子本身一些基本问题的深入认识. 可惜限于目前的实验手段 (包括时间分辨光谱技术), 我们尚难得到十分确切可靠的数据.

1.2 有关非晶聚合物物理老化的研究历史、进展

近 30 多年来有关聚合物物理老化的研究非常活跃, 主要是因为许多高分子材料是在玻璃态条件下使用和放置的. 当高分子材料处于玻璃态时, 事实上它处于一种热力学非平衡态, 材料的许多性质 (体积, 焓, 熵以及各种机械或电学性质) 随材料在 T_g 温度以下使用 and 存放的时间而发生变化. 这一过程是玻璃态高聚物, 通过局部链段的微布朗运动, 使其凝聚态结构由非平衡态向平衡态转变的结构弛豫过程, 该过程通常又称为物理老化 (Physical aging 或 Sub- T_g annealing) [1]. 大量的研究表明, 高聚物性能的改变, 与玻璃态聚合物的分子运动和结构变化有关. 由于受检测手段的限制, 非晶态结构的研究一直是高分子凝聚态结构研究中的一个薄弱环节. 物理老化可以直接或间接地给出这方面的信息, 因而近年来对聚合物的物性影响和物理老化行为特征的研究一直较为活跃, 通过研究玻璃态分子链的转变与松弛, 有助于了解玻璃态聚合物的结构与性能之间的关系, 特别是对 a-PS 和 PET 等通用聚合物材料, 更具有较高的理论和实际意义.

总之, 玻璃态高聚物并非象通常所认为的那样简单, 其微观结构强烈地依赖于玻

璃态的形成条件。有些研究结果表明,在物理老化过程中玻璃态聚合物中会产生一些有序结构;相反也有结果证明物理老化不会影响玻璃态聚合物的均相(Homogeneous)结构。

1.2.1 聚合物物理老化研究的简单回顾

最初对物理老化的观察是通过测量材料的体积弛豫来实现的^[2]。作为研究物理老化的主要手段,许多研究者用 DSC 的方法,通过热焓弛豫来观察物理老化现象。如果高分子在低于 T_g 温度下处理(物理老化)一定时间, DSC 升温曲线在 T_g 附近会出现一热焓吸收峰。Petrie 认为这个吸收峰的能量与在热处理过程中分子弛豫过程中所损失的热焓是等价的^[3]。

Montserrat^[4]发现,随着老化时间的延长,热释电流(TSC)曲线在 T_g 附近的峰电流值(j_{max})减小。Wool^[5]等人把无规聚苯乙烯(α -PS)样品经 200℃ 以上短时间加热后,在水中淬火,并在低于 T_g 温度退火处理后,研究某些红外谱带在升温过程中的频率位移。实验结果表明,淬火样品在 T_g 温度以上处理后,谱带频率位移幅度较低于 T_g 以下退火处理的样品明显增加。后者甚至在 T_g 前后谱带位移幅度极小,这说明物理老化过程是一个向平衡态转变的过程。Chen^[6]和 Marshall^[7]分别研究了分子量和老化温度对 α -PS 老化行为的影响。但是两者的研究都存在着老化温度过低和老化时间过短的问题,因而得到的松弛曲线不完整。Agrawal^[8]用 DSC 研究了分子量(Mw)分别为 17,500, 206,000 和 1,260,000 的 α -PS 在不同温度下的物理老化行为,得出了热焓松弛(ΔH_R)同时是温度和分子量的函数这一结论。Brady 等^[9]研究的结果表明,物理老化使 α -PS 的屈服强度和弹性模量提高,同时,试样的密度也升高了 0.1%。Brady 等^[10]还研究了老化处理对冷拉 α -PS 薄膜热弛豫行为的影响。他们发现,当 $50^\circ\text{C} < \text{热处理温度 } T < T_g$, 处理时间 1-6 d 后,取向样品在 X-光衍射(WAXD)图上,由取向引起的衍射弧完全消失,样品的光学双折射也减少了 57%,但是只有 25% 的尺寸回复。作者提出,导致样品 WAXD 和光学双折射完全消失和部分减小的“取向”与尺寸回复所代表的“取向”的内涵是不一样的。物理老化引起结构和形态变化的同时^[11-12],必然对材料的粘弹性质产生影响。除了小应变及对应的线性粘弹行为外,非线性粘弹行为也会受到物理老化的影响。作为研究分子运动的常规手段,动态力学分析(Dynamic Mechanical Analysis, DMA)和介电分析(Dielectric Analysis, DEA)的研究虽然不少^[13-17],但显然还没有取得使人满意的结果。主要原因有二:一则 DMA 和 DEA 结果的解析需要对材料相当深入的了解。二则上述测试在作温度扫描时,样品的结构变化不仅取决于先前的处理条件,而且还受到升温方式和选择频率的影响。Petrie 等曾^[17]用扭摆(Torsion Pendulum)法研究了 α -PS 恒温条件下老化情况,老化温度为 92℃,试样的储能模量随老化时间而增加,即老化会使 α -PS 的脆性变大。

无论是自由体积弛豫、热焓弛豫，还是其它一些对物理老化后试样的表征，都只是从物理老化的结果来考虑，均未能从分子水平上对物理老化过程作出明确的解释，这一工作尚须今后深入的研究。

1.3 与物理老化有关的理论模型

关于高聚物材料的物理老化问题，迄今已有不少的模型，如自由体积模型^[72-74]，缠结网络^[75,76]和分子构象^[77-80]等，在此基础上，又产生了一些相关的理论和处理方法。

1.3.1 自由体积理论 (*Free volume theory*)^[18,19]

该理论最早由 Flory 和 Fox 提出，在它的基础上派生出许多成功的经验方程，从 VTF 方程^[20-22]，Doolittle 方程^[23]，到 WLF 方程^[24]。这一理论起源于人们试图描述聚合物在玻璃化转变温度以上时，粘度随温度的变化情况，其最大的优点是形式十分简单，尽管关于“自由体积”的定义仍有不少争论。对于物理老化，Adam 和 Gibbs^[25]采用了 $\ln \eta = B + C / T \cdot S_c$ (其中 B, C 为常数， S_c 定义为构象熵，是温度 T 的函数) 这样的经验方程来描述，尽管这一方程的成立与否还有赖于更多的实验依据，但是正电子湮灭技术的发展，部分支持了老化后材料的自由体积较少这一假设。

1.3.2 Moynihan 模型

这一模型是由 Moynihan^[27]，Rekhson^[26]，Hodge 及其同事^[28-31]首先提出。为了研究高聚物物理老化的整个过程对高聚物化学结构的影响，他们借助于定义一些动力学参数，来描述高聚物物理老化过程中结构弛豫的典型特征，这一模型尤其在描述等温热焓松弛 (DSC 恒速升温的吸热谱图) 方面，获得了较大的成功。

1.3.3 KWW 方程 (*Kohlrausch-Williams-Watts equation*)^[32]

这一方程是由 Williams 和 Watts 于 1970 年根据 Kohlrausch 在 1866 年的一个构想来完成的。其基本形式是： $\Phi(t) = \exp[-(t_a / \tau_{WW})^{\beta_{WW}}]$ ， t_a 是老化处理时间， τ_{WW} 是 KWW 方程的松弛时间， β_{WW} 是与松弛时间分布宽度有关的参数 ($0 < \beta_{WW} < 1$ ，一般高分子和有机玻璃体的 β_{WW} 值为 0.3-0.6)，其值越小，表明松弛时间分布越宽，反之，其值越接近 1，说明松弛时间分布越窄。后来 Moynihan 等人在此基础上，归纳并提出了 Moynihan 模型。近来该方程受到较多的运用，Kovacs 曾利用该方程成功地分析了 a-PS 物理老化过程中的体积弛豫变化，参数 β 随老化时间的延长而增加 (80 °C 时， $\beta_{WW} = 0.5$)^[33]。

1.3.4 KAHR 模型 (*Kovacs-Aklonis-Hutchinson-Ramos theory*)^[34]

它与上述处理 (KWW 方程) 有着相同的理论基础，弛豫时间具有温度和结构依赖性。这一模型与 KWW 方程的最大区别在于它引入了离散的松弛时间分布，这也是

它获得部分成功的地方。应用它可以在老化的任何阶段来预计自由体积的分布,对高分子和有机物在玻璃化转变温度 T_g 以下 20°C 老化结果的解释有一定说服力。与其他研究者的出发点不同,KAHR 模型不追求其结果能与各种热处理条件下的 DSC 吸热峰相符,而是力图解释老化时间和升温速率对 DSC 谱中吸热峰值温度的影响,所以它又被称为“峰值移动法”(Peak-shift method) [131]。

1.3.5 RSC 理论 (Robertson-Simha-Curro theory) [35]

这是一个纯粹从物理学和统计学出发得到的一个理论,目前这一理论还有赖于更多实验事实的支持。

1.3.6 耦合模型 (Coupling model) [36,37]

这一模型最早由 Ngai 提出,其特点是以动力学弛豫过程中各阶段的协同性 (co-operativity) 为处理对象,并引入了一个表示强度的参数 n ($0 \leq n \leq 1$)。事实上 $(1-n)$ 就等于 β_{WW} (β_{WW} 为 KWW 方程中的指数因子)。这一模型成功地应用于恒温老化过程中体积弛豫的描述。假定 n 为温度 T 和结构 δ 的函数,就可以与 Kovacs 的实验数据相当好地吻合 [38],这是其它理论或模型所无法做到的。另外这一理论还较合理地解释了 a-PS 的蠕变的发展 [39]。

1.3.7 热焓松弛理论 (Enthalpy Relaxation theory)

Petrie 在用 DSC 技术研究物理老化过程中,用该理论解释了 DSC 曲线上 T_g 附近出现的反常比热峰 [78]。她认为由熔体淬火的玻璃态聚合物是一个热力学非平衡态体系,若不经退火,从新以一定的升温速率 (r) 加热,体系的焓将沿图 1-1 中的 ade 变化,并在 $T_g(r)$ 发生偏折。若将试样在低于 T_g 的温度 T_A 退火,由于退火过程中链段的运动,体系的焓将向该温度的平衡值变化 (图 ab 线)。设 $H_0(T_A)$ 为退火前体系的焓, $H_t(T_A)$ 为退火 t 时间后的焓, $H_E(T_A)$ 为平衡态的焓,则:

$$\Delta H_t(T_A) = H_t(T_A) - H_E(T_A), \quad \dots\dots\dots(1-1)$$

称为 t 时刻的超焓

$$\Delta H_0(T_A) = H_0(T_A) - H_E(T_A) \quad \dots\dots\dots(1-2)$$

称为体系的起始超焓。

当退火时间 t 后从新以速度 r 升温时,体系的焓将沿图 $bcde$ 变化,并在 $T_g(r)$ 发生阶梯式突变 (cd 线),因此对应的 DSC 曲线将出现吸热峰,而吸热量 Q_t 是退火温度,退火时间和升温速度的函数。当升温速度不太大时,可以认为:

$$Q_t(T_A, r) = H_0(T_A) - H_t(T_A) \quad \dots\dots\dots(1-3)$$

若在该温度下充分退火，超焓将全部松弛，体系的焓将下降到该温度的平衡值 $H_E(T_A)$ ，然后若以同样速度升温，则在 T_g 时吸热量亦达到平衡值 $Q_E(T_A, r)$ ，即：

$$Q_E(T_A, r) = H_0(T_A) - H_E(T_A) = \Delta H_0(T_A) \dots\dots\dots (1-4)$$

(1-6) - (1-5)得：

$$Q_E(T_A, r) - Q_t(T_A, r) = H_i(T_A) - H_E(T_A) = \Delta H_i(T_A) \dots\dots\dots (1-5)$$

$$Q_t(T_A, r) = \Delta H_0(T_A) - \Delta H_i(T_A) \dots\dots\dots (1-6)$$

因在退火温度一定时， $\Delta H_0(T_A)$ 是常数，故(1-6)式说明，经过退火的玻璃态高聚物在 T_g 转变时的 DSC 曲线之所以会出现吸热峰，且吸热量 $Q_t(T_A, r)$ 随退火时间增加，是由于体系的超焓，即 $\Delta H_i(T_A)$ 的减小所致。因此用 DSC 定量测定 $Q_t(T_A, r)$ 的变化便可反映试样退火过程中超焓的松弛。

1.3.8 凝聚缠结模型 (Cohesional entanglement model)

这一模型是八十年代初由 Qian 提出的^[40]。凝聚缠结是指由于非晶态聚合物中链内或链间邻近链段之间的局部几个 nm 的向列型相互作用，有形成缠结点和物理交联网的趋势。其本质与拓扑缠结（或几何缠结）不同，它较后者更为稠密地分布在主链上，两类缠结的区别如示意图 2-1 所示。

凝聚缠结点的密度和强度依赖于温度，因而与高分子的热历史有关（凝聚缠结点的形成过程可参见图 1-2），它对聚合物在 T_g 以下及邻近温度处的物理性质起着重要作用。Cervinka 等^[99]在聚碳酸酯 (PC) 的低角波中子散射研究中，证明有两至三条相互平行的链段存在，每条链段由 2 个单体单元组成。除此之外，这一模型还获得一些有关聚合物本体（荧光^[1, 41]，红外^[42]，DSC^[43]，力学性能^[44]）以及单（寡）链实验^[45]的支持，但更直接的实验证据还有待于今后的研究。

1.4 聚合物物理老化研究的主要手段及部分结果

1.4.1 红外光谱 (IR)

红外光谱法侧重于观测聚合物的短程有序结构，它可以提供分子振动频率的信息。分子振动频率的变化与分子间及分子内相互作用的环境改变有密切关系。Joss 和 Wool^[81]将 PVC 和 PS 样品经高温处理后淬火，在 T_g 温度以下处理后，观测某些谱带在升温过程中的频率位移。发现老化样品在 T_g 附近的谱带位移幅度较淬火样品明显下降，甚至可忽略。这说明物理老化是一个向平衡态逐渐转变的过程。

Ito 等^[82]研究了经物理老化后的非晶 PET 膜，对 973cm^{-1} 处 C-O 伸缩振动反式构象的观察表明，随老化时间 (t_a) 的延长，该谱带的强度减弱，说明反式构象减少，

分子链的构象熵增加。同时还发现 PET 样品的比热容 (C_p) 随 t_a 延长而降低。假定 C_p 是由分子间和分子内相互作用力共同决定的, 那么红外光谱表征的分子间构象熵增加, 意味着 C_p 的降低是由分子内构象熵降低所引起。Ito 等的问题是, 分子内构象熵的降低是如何引起的。是在 PET 的非晶区形成了局部有序结构, 还是形成了更为统一的无序区? 但是他认为物理老化过程中形成的任何结构, 都会在 T_g 温度以上消失。

Moore 和 O'Loane 等^[83]用 FTIR 研究了非晶 PET 的老化, 发现与 $O-CH_2-CH_2-O$ 基团旁式构象有关的谱带强度随老化时间延长而增加, 表明链间结构趋于更加无序。Qian 等^[84,85]用室温在位 FTIR 进行了类似的研究, 发现温度升至 T_g 附近时, 反式含量明显增加而左右式构象显著减少, 对应的温度与 DSC 测得的热焓吸收峰的温度一致, 他认为热焓吸收峰与这种结构突变有直接联系。实验中还发现, 构象突变吸收的能量仅占热焓吸收能量的很少部分。Qian 认为另一部分能量用于克服限制分子链运动以实现低能态向高能态转变的链缠结。

1.4.2 正电子湮灭寿命谱 (*Positron annihilation lifetime spectroscopy, PALS*)

PALS 技术具有无损探测, 设备较简单, 原位探测, 实验干扰小及对原子尺度的自由体积 (0.1-1.5 nm) 测试敏感等特点。其原理简述如下: 正电子可束缚一个电子而形成一种短寿命的原子-正电子素 (*Positronium, Ps*), Ps 有 $o-Ps$ 和 $p-Ps$ 之分。一般情况下, 高分子非晶材料的正电子寿命谱按衰减形式分为 τ_1 (0.125 ns), τ_2 (0.4-0.8 ns), τ_3 (1-10 ns) 三寿命组分。其中 τ_3 组分的大小和强度 (τ_3, I_3) 与高分子材料中的自由体积的大小和浓度有关。这种技术早在 1967 年就有了在分子科学中的应用, 但是直到 90 年代以后, PALS 技术才受到高聚物物理老化研究者们愈加广泛的应用^[46-53], 其原因在于这一技术可直接测量自由体积及其分布。最近, Pethrick 等^[86]用 PALS 技术, 并结合动态粘弹谱和介电技术研究了聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 材料的物理老化行为。其实验结果表明, 物理老化并非分子水平上的简单的构象重排过程, 但却有与从玻璃态-橡胶态转变类似的表观活化能, 约为 84 ± 6 KJ/mol。但是 PALS 技术也面临着一些不利因素, 诸如果计时间过长, 一张谱图至少需要累计扫描 0.5 小时, 对于 10M 的参考计数则需要一天^[54]。因此, 从目前看, PALS 对物理老化的应用不仅有限, 而且数据的解释也需要十分小心。

1.4.3 光致变色探针和标识技术 (*Photochromic probes and labels*)^[55-58]

“探针”分子自由分散在聚合物基体中, 标识分子通过化学键结合在分子链上。这一技术是利用光化学激发生 (发) 色团的顺反异构化原理。一定范围的光波吸收, 可激发生 (发) 色团从顺式到反式的可逆变化。这两种结构对应有不同的吸收谱, 其变

化可通过紫外-可见光谱观察。采用不同尺寸的光致变色探针, Torkelson^[58]计算了一些玻璃态聚合物的自由体积分布。对无规聚苯乙烯计算得到的结果, 90%以上的自由体积存在于尺寸 $>120-130\text{\AA}$ 的区域内, 通常情况下, 具有较大自由体积的区域随物理老化的发展迅速减少。Yu等^[59]使用自由探针(F), 链端标识(E), 链边标识(S)和链中标识(C), 发现F占有最大的自由体积, E, S, C占有自由体积的比例顺序递减。

1.4.4 小角X光散射 (Small angle X-ray scattering, SANS)

X光散射的本质在于散射体和周围介质间电子密度的差异, 这种差异就是在倒易空间原点附近产生电子散射的根源。SAXS ($2\theta \leq 2-5^\circ$) 研究的是 $5-100\text{ nm}$ 尺寸的结构。根据SAXS的数据, 大部分研究结果认为, 单一高聚物的非晶态不存在超细结构 (Super-structure), 散射现象可能是由于热运动导致的密度起伏所引起的。Wendonff, Fisher^[60], Ruland^[61, 62]和 Renniger^[63]早期实验得到的结果, 否定了更早些时候由 Yeh 和 Geil^[64]在电子显微镜工作基础上提出的非晶态高聚物存在局部有序的节状 (nodular) 结构。Song 和 Roe^[65]对于经历物理老化 (包括不同温度和压力) 的 a-PS 进行了仔细的研究, 取得了令人意外的结果。首先他们发现聚合物熔体和玻璃态都不存在长程有序, 这一点与以前的结论一致; 但在短程序上 (0.5 nm 或更小), 熔体和玻璃态高聚物有所不同。其次对玻璃态 a-PS 的研究结果表明, 在 $0.25-0.40\text{ nm}$ 的尺度上, 物理老化会提高玻璃态的有序性, 而提高压力会降低体系的有序性。

1.4.5 荧光光谱 (Fluorescence spectroscopy)

第一次使用荧光性分子作为分子运动探针的是 Loutfy^[66]在研究自由基聚合时采用的。用荧光光谱技术来研究聚合物物理老化的实例相当有限, 但结果确是令人鼓舞的。Torkelson^[67]的研究结果表明, 与体积松弛、热焓松弛与时间的关系一样, 荧光强度(I)与老化时间的对数($\ln t$)大致成线性关系, 而且斜率在老化温度低于 T_g 某一值时达到一极大值。

1.4.6 电子自旋共振谱 (Electron spin resonance spectroscopy, ESR)

稳定的自由基分散在聚合物基体中, 并通过共价键连接在大分子上, 自由基的“转动” (Tumbling) 产生 ESR 的吸收谱, 并且用转动相关时间 τ_r 来表征。但是 T_{50G} (ESR 中的转变温度) 的改变对老化时间的依赖性并非很强, 而且 ESR 谱的许多细节无法解析。这些因素都限制了 ESR 技术的使用范围。Tsay 和 Gupta^[68]用 ESR 关于自由体积空穴的计算, 与 PALS 的结果具有可比性。总之, 利用 ESR 来研究高分子材料的物理老化还有待于 ESR 定量水平的提高。

1.4.7 调幅式示差扫描量热计 (MDSC, Modulated differential scanning calorimeter)

迄今为止, 研究高分子物理老化的主要手段仍然是示差扫描量热计 (DSC), 其特点是快速, 所需样品少, 实验结果容易解释且再现性较好. 但普通 DSC 在研究非晶态材料的老化行为时, 有它固有的缺陷, 即无法将 T_g 转变及其附近的热焓松弛分开, 因而得到的数据属表观性的成分居多. 针对这类问题, 美国 TA 公司和英国 ICI 涂料公司合作开发了一种新的热分析技术, 即调幅式 DSC (MDSC) [69,70]. MDSC 是在线性升温基础上, 另外叠加一个正弦波加热方式. 当仪器缓慢线性升温时 ($\leq 5^\circ\text{C}/\text{min}$), 可得到高的解析度, 而正弦波振荡方式的加热, 造成了瞬间的剧烈温度变化, 故又同时具有较好的灵敏度. 再配合傅立叶转换, 可将总热流分解为可逆成分和不可逆成分. 因为聚合物的玻璃化转变为可逆过程, 而热焓松弛现象为不可逆过程, 故可以将两者分离开来, 从而可得到清晰的 T_g , 并可对松弛热焓定量, 因而, MDSC 有希望成为研究高聚物物理老化的有力工具. Hourston 和 Song [71] 最近的研究结果表明, a-PS 存在一个特征的老化温度, 即此刻的松弛热焓 (ΔH_R) 有一极大值. 当在低于 65°C 的温度下处理时, 在 $54-64^\circ\text{C}$ 会出现另外一个松弛峰, 峰位随处理温度而变化, 从比热容 (C_p) 的热谱图中可以看到这一松弛峰类似 T_g 转变的一个肩峰, 作者将其归结为与苯环的松弛行为有关. 所有这些都是常规 DSC 所未观察到的.

1.5 物理老化研究的展望

聚合物物理老化的研究虽然已有几十年的历史, 但似乎仍有许多问题有待于进一步的认识. 笔者认为, 有关这一领域至少在下面四个方面值得深入探讨.

1. 共混体系物理老化的研究, 包括物理老化对体系相容性及相容性的稳定性的研究 [87-98].
2. 受限体系物理老化行为的研究.
3. 单链和寡链体系的物理老化行为的研究.
4. 材料的加工过程对物理老化行为的影响.
5. 物理老化理论的研究.

1.6 热处理对 PET 结晶行为的影响

物理老化和热处理 (下面统称为热处理) 可在材料内部形成有序区这一观点已得到越来越多的实验依据, 虽然研究者们对这类有序区的认识不同 [123-130]. 物理老化一般会使材料的性能劣化, 这一点已得到肯定. 但是热处理对 PET 结晶行为的影响一直是一个颇有争议的问题, 热处理对 PET 结晶有促进, 阻碍和无甚影响的结论都有其

实验支持。之所以会有这些不同的结论，主要是因为这一问题受到多种因素的制约。

根据凝聚缠结的观点和实验事实，我们认为热处理对聚合物结晶行为的影响依处理温度可分为两种情况：在玻璃化转变温度以下的老化处理所生成的凝聚缠结，对其冷结晶行为不会有明显的影响，因为凝聚缠结会在结晶温度（多远远高于 T_g ）时被破坏掉；而在玻璃化转变温度以上的热处理，则以晶核的发展为主要作用，此时热处理表现为对结晶的促进作用。

本论文课题属高分子凝聚态物理研究范畴，主要针对高聚物普遍存在的、与取向，取向弛豫、物理老化等有关的问题作一些初步探讨，力图在结果和影响因素之间找到有机的联系，并尝试在分子水平上对这些问题的本质予以解释。

References

1. Hu, Y.; Jin, X.; Chen, L.; Qian, R. *Science of China, B*, 1996, 1, 229.
2. Kovacs, A. J.; *Fortaschr Hochpolym Forsch*, 1964, 3, 394.
3. Pertrie, L. C. E. *J Polym. Sci., Part A-2*, 1972, 10, 1255.
4. Montserrat, S.; Colomer, P.; Belana, J. *J. Mater. Chem.*, 1992, 2, 217.
5. Joss, B. L.; Bretzlaff, R. S.; Wool, R. P. *Polym. Eng. Sci.*, 1984, 24, 1130.
6. Chen, H. S.; Wang, T. T. *J. Appl. Phys.*, 1981, 52, 5898.
7. Marshall, A. S.; Petrie, S. E. B. *J. Appl. Phys.*, 1975, 46, 4223.
8. Agrawal, A. *J. Polym. Sci., B*, 1989, 27, 1449.
9. Brady, T. E.; Yeh, G. S. Y. *J. Macromol. Sci., -Phys* 1973, B7 (2), 243.
10. Brady, T. E.; Yeh, G. S. Y. *J. Appl. Phys.*, 1971, 42, 4622.
11. Gdden, J. H.; Hamanant, B. L. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1967, 11, 1571.
12. Legrand, D. G. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1969, 13, 2129.
13. Wyzgowski, M. G. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1980, 25, 1443.
14. Luengo, G.; Cavaille, J. Y.; Vassoille, R. *J. Chem. Phys.*, 1994, 100, 3258.
15. Petrie, S.E.B. 'Polymeric Materials: Relationships Between Structure and Mechanical Behaviour', pp.55-118. American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1990.
16. Petrie, S. E. B., 'Physical Stuuucture of the Amourphous State' (Eds. Allen G, and Petrie, S. E. B,), pp225-247. Marcel-Dekker, New York, 1977.