

高分子科学 的近代论题

江 明 府寿宽 编

复旦大学出版社

高分子科学的近代论题

江 明 府寿宽 编

复旦大学出版社

责任编辑 秦金妹

责任校对 张利勇

高分子科学的近代论题

江 明 府寿宽 编

出 版 复旦大学出版社

(上海国权路 579 号 邮政编码 200433)

发 行 新华书店上海发行所

印 刷 复旦大学印刷厂

开 本 787×1092 1/16 插页 8

印 张 18.25

字 数 456 000

版 次 1998 年 9 月第 1 版 1998 年 9 月第 1 次印刷

印 数 1—2 000

书 号 ISBN7-309-02026-X/O · 181

定 价 40.00 元

本版图书如有印订质量问题,请向出版社调换。

内 容 提 要

本书汇集了我国部分中青年科学家在分子科学和技术的若干前沿领域的最新系统研究成果。内容包括分子近代结构分析；分子的非晶态、液晶态和晶态；多组分聚合物体系的相互作用，相行为和图样形成；生物大分子以及导电分子、非线性光学分子等功能分子和材料等。

前 言

钱人元先生和于同隐先生是我国高分子学术界的两位老前辈,他们对我国的高分子科学和工业的建立与发展作出了重要的贡献。时值两位前辈的八十大寿,由复旦大学的江明和府寿宽两位教授编辑了这本文集,以表我们大家对两位先生的崇敬之意。文集中汇集了国内高分子界的一些中青年科学家所撰写的专题文章,内容大多是这些作者们自己的研究结果,涉及了高分子科学与技术的若干现代论题。

科学史家 T. S. Kuhn 认为科学发展动力学过程中的范式(paradigm)十分重要。他认为,一门学科在范式建立之前是不成熟的,它缺乏系统的理论体系。一旦范式建立之后,学科相对地稳定发展。一直到反常事例的一再出现,冲破了原有的旧的范式,学科发展出现新的革命,直至新的范式的建立。

就高分子科学而言,自从本世纪 20 年代德国科学家 H. Staudinger 提出高分子这个概念以后的 70 多年来,高分子科学经历了一系列的重大发展。在分子合成方面的突出成就是 W. H. Carothers 的缩合聚合,以及 K. Ziegler 和 G. Natta 的定向聚合。在分子物理方面,P. J. Flory 的工作奠定了分子物理的许多基础,P. G. de Gennes 则把现代凝聚态物理学的新概念、新理论和新的实验方法嫁接到分子科学的研究中来。显然,P. G. de Gennes 的先驱性工作使得高分子科学跟上了凝聚态物理的发展步伐,也使得一些现代凝聚态物理学的概念,如软物质、复杂流体、普适性、标度律、分形、魔梯、图样动力学和临界动力学等,已经开始为分子物理学家所熟悉并加以运用。然而,分子科学的理论体系还欠系统。因此,分子学科的新的范式似尚在形成之中,读者从本文集的文章中不难体会到这一点。

从历史来看,各门学科在范式的形成过程中是最为活跃的。因此,当前的高分子科学充满了机会和挑战。世界上一些优秀的物理学家和其他学科的科学家用纷纷涉足分子科学。或许这也是这样一种征兆:分子科学正面临着新的飞跃和新的范式的形成。

我们正处在分子学科的新的起跑线上,这对于所有正在从事分子科学的研究工作者来说是一种幸运,一种机遇,固然也是一种挑战。

杨玉良

1997 年 9 月

钱人元教授

钱人元先生 1917 年 9 月 19 日生于常熟西乡汤家桥(现属张家港)。1939 年毕业于浙江大学化学系,1944—1947 年在美国威斯康辛大学化学系进修。1948 年回国后历任厦门大学、浙江大学副教授,中国科学院物理化学研究所(上海)、应用化学研究所(长春)、有机化学研究所(上海)研究员。1956 年迄今任中国科学院化学研究所(北京)研究员,其间于 1977—1981 年任副所长,1981—1985 年任所长。1980 年被选为中国科学院学部委员(现称院士)。曾任中国化学会理事长(1982—1986),中国化学会高分子学科委员会主任(1986—1994),国际纯粹及应用化学协会(IUPAC)高分子学部第二委员会会员(1985—1997),第二委员会 IV. 2.1 工作组东亚研究会议主席(1993—1995)。太平洋高分子协会(PPF)理事(1990—1994)。并历任第三届全国人民代表大会代表,第五、六、七、八届全国政协委员。

他是我国高分子物理化学与高分子物理学研究教学的创建人之一,40 年来在高聚物分子量测定、高分子溶液性质、高聚物表征和剖析、高聚物加工-结构-性质相互关系等方面的研究作出了许多重要贡献。1956 年获中国科学院科学奖金三等奖,1977 年被评为中国科学院先进工作者,1978 年获全国科学大会奖,1980 年获国家发明三等奖,1987 年获中国石油化工总公司科学技术进步奖一等奖,1989 年获中国科学院自然科学奖一等奖,1991 年被评为中国科学院“七·五”重大科研任务先进工作者,1992 年获中国科学院自然科学奖二等奖,1994 年被评为中国科学院优秀教师。他领导研究的聚丙烯纺丝降温母粒技术于 1986 年获日内瓦第 14 届创造发明和新技术国际博览会银质奖(1986)和布鲁塞尔第 35 届国际发明博览会麦斯塔特副首相大奖及金牌奖。

70 年代以来在我国创建有机固体电导的研究,对电荷转移复合物晶体和导电高聚物进行了广泛的研究,特别在有机固体中的载流子迁移性质、聚吡咯的聚合机理、分子链结构与质子化问题等方面作出了重要贡献。1988 年和 1995 年分别获国家自然科学奖二等奖,1989 年和 1993 年分别获中国科学院自然科学奖一等奖。

80 年代以来高分子凝聚态基本物理问题的研究,得到中国科学院与国家自然科学基金委员会的重大项目支持,1992 年列入国家攀登计划项目。他作为项目首席科学家,带领国内优秀高分子物理学家,对高分子凝聚态的一些基本物理问题在分子水平上进行富有创新意义的探讨。

70 年代以来他在高分子和有机固体两个研究领域与国际学术界有非常活跃的学术交

流活动,担任过多次国际学术会议的国际顾问委员会成员,应邀做过多次国际学术会议的邀请演讲和多次出国学术访问和讲学,先后作学术演讲共百余次。组织过中-美、中-日、中-德、中-意、中-英和中-韩高分子双边学术讨论会,以及中-日有机固体电导及有关现象双边学术讨论会。

基于他在科研工作中对国家的重大贡献,于1994年获求是杰出科学家奖。由于他在中日高分子学术交流与合作中所起的重要作用,日本高分子学会于1995年授予他第一届国际奖。

1940年以来他在国内外学术期刊发表研究论文二百五十多篇、综述和书籍专章四十多篇、专著两部 and 专利两则。

于同隐教授

于同隐先生是中国高分子科学的开拓者之一,是一位杰出的科学家和教育家。他的工作涉及高分子的合成与表征、高聚物的共混、生物大分子、高分子形态学以及加工工艺等领域。

于同隐先生1917年出生于江苏无锡,1938年毕业于浙江大学化学系,1946年公费去美国留学,1949年在密歇根大学获博士学位。1951年他克服重重困难毅然回国担任浙江大学教授,1952年院系调整,来到上海复旦大学化学系任有机化学教研室主任。1958年他负责高分子研究所和复旦大学化学系高分子教研室的筹备工作并任副所长和教研室主任,1982年任复旦大学材料研究所的第一任所长,后任复旦大学高分子科学研究所的名誉所长。

于同隐先生知识渊博、学术思想活跃。他和他的学生们的研究工作涉及高分子合成反应理论、高分子光化学、高分子粘弹性、高分子结晶、高分子合金、生物大分子等诸多领域,且都获得了重要成果。特别是不等活性线性缩聚反应动力学的研究和高分子体系的相容性研究分别获1987年和1988年国家教委科技进步二等奖。于先生还开拓了聚丙烯硬弹性的研究,成功地完成了微孔聚丙烯中空纤维人工肺的研制,临床应用达到国际先进水平,已正式生产,并获国家教委优秀科技成果奖。80年代末期,于同隐先生又带领学生向生物大分子领域开拓,取得了一系列创新性的成果。

于同隐先生从事教育、科研工作60年,编写了《有机化学》、《有机结构理论》、《高聚物的粘弹性》等教材,还主持翻译了《有机化学》(R. T. Morrison & R. N. Boyd)、《有机化学教程习题》、《大分子》(H. G. Elias)等书籍,在国内外核心期刊发表论文200余篇、2个专利获得公开。复旦大学高分子科学系和高分子科学研究所被批准为“国家教委聚合物分子工程开放实验室”和“上海市教委重点学科点”。于先生曾任中国化学会理事、中国化学会高分子专业委员会成员,Progress of Polymer Science、《高等学校化学学报》、《高分子材料科学与工程》等杂志的编委,现继续担任《化学学报》、《高分子学报》等杂志的编委,《高等学校化学学报》的顾问编委和《化学世界》主编等职,为促进我国的科技学术交流和发 展作出了众所周知的贡献。

1981年以来,于同隐先生作为国家首批高分子化学和物理专业的博士生导师,指导培养了30余名理学硕士、23名理学博士和3名博士后。在50年代到80年代他还指导了有机化学和高分子科学的众多研究生。在培养研究生和中青年教师方面,他高瞻远瞩,倾注了大量心血,倡导了每周一次的教研室学术活动制度,每个教师轮流作专题报告,介绍高分子学

科的新发展,开展讨论。为尽快赶上国际先进水平,他还利用与国际学术界的联系,有计划地派出众多人员去美、英、德等国各著名高分子研究单位进修和合作研究,频频邀请各国著名高分子科学家来校讲学,建立起了广泛的国际交流关系。他在学术上的民主作风是有口皆碑的。于先生所培养和指导的学生中不少人已成为各科技单位的中坚力量,有的已成为著名的教授和学者。

如今,80 高龄的于先生仍十分关心高分子学科的发展以及年轻科研人员的培养。他那严谨细致的科研精神、扶掖后人的诚恳态度、民主求实的学术作风影响了一批又一批的科学工作者,并成为复旦大学高分子科学系的优良传统。

目 录

高聚物物理老化的机理研究	沈德言	(1)
1. 高聚物在物理老化过程中的结构变化		(2)
2. T_g 转变的 DSC 研究		(3)
3. 在单轴拉伸过程应力的屈服峰		(7)
4. PET 膜拉伸过程在应力屈服峰附近的构象变化		(9)
5. 结束语		(10)
参考文献		(10)
聚合物的高分辨电子显微学	周恩乐 阎东航	(13)
1. 高分辨电子显微像的实验方法		(14)
2. 聚芳醚酮(PEK)晶体的高分辨像		(17)
参考文献		(24)
高分子液晶态条带织构的研究	陈寿义	(26)
1. 主链型高分子液晶态的条带织构		(26)
2. 侧链型高分子液晶态的条带织构		(33)
3. 条带织构装饰高分子液晶向列相的向错结构		(35)
参考文献		(40)
聚合物共混体系中的环带球晶	马德柱	(42)
1. 共混体系中分子间相互作用对环带球晶形成的影响		(43)
2. 共混体系中组分间混容性对环带球晶形成的影响		(46)
3. 聚 ϵ -己内酯共混体系中的第二组分的非晶性		(48)
4. 共混体系中聚 ϵ -己内酯环带球晶带宽的温度依赖性		(50)
5. 共混体系中聚 ϵ -己内酯环带球晶带宽的组成依赖性		(50)
6. 不同分子量聚乙烯共混体系中的环带球晶生长		(53)
参考文献		(55)
多组分高分子体系中的图样形成、演化与选择	杨玉良	(57)
1. 引言		(57)
2. 高分子共混体系的图样生成		(58)
3. 嵌段共聚高分子的形态生成与选择		(69)
4. 含液晶体系的图样生成及其动力学		(72)
5. 结束语		(77)
参考文献		(77)
蚕丝蛋白的结构和功能	刘永成 孙玉宇 邵正中	(80)
1. 引言		(80)
2. 蚕丝的组成		(80)

3. 丝素蛋白的结构	(81)
4. 丝素蛋白的性能	(82)
5. 蚕丝腺体内丝素蛋白的形态及蚕吐丝机理	(83)
6. 蚕丝的改性	(84)
7. 蚕丝的应用	(86)
8. 蚕丝的模拟合成	(88)
9. 展望	(89)
10. 后记	(90)
参考文献	(90)
单链单晶	卜海山 (95)
1. 前言	(95)
2. 单链单晶的制备	(97)
3. 单链单晶的表征	(97)
4. 单链单晶的形态	(101)
5. 单链单晶的结构	(106)
6. 单链单晶折叠表面	(112)
7. 单链单晶的统计力学分析	(112)
8. 致谢	(113)
参考文献	(113)
高分子中的分子间相互作用	郭鸣明 (116)
1. 分子间相互作用	(116)
2. 分子间相互作用的应用——超分子化学、分子组装、超分子组装及自组装 ..	(122)
3. 含有刚性主链及柔性支链高分子的构象及相转变的研究	(128)
4. 老体系,新兴趣——含萘高分子的研究	(134)
5. 老课题,新见解——聚酯共聚物、共混物中结晶性、相容性及酯交换	(136)
6. 结束语	(141)
参考文献	(141)
多组分聚合物体系中氢键导致的相容和络合	江 明 项茂良 (148)
1. 引 言	(148)
2. 高分子间的氢键相互作用和相容性	(149)
3. 高分子间络合的研究	(152)
4. 可控氢键作用与相容-络合转变	(154)
5. 结束语	(165)
6. 致谢	(165)
参考文献	(165)
固化环氧树脂物理老化中的两个热流转变	李善君 陈祥旭 崔 峻 沈劲松 陈 睿 (168)
1. 前言	(168)
2. Sub- T_g 热流转变是由相分离引起的吗?	(170)

3. Sub- T_g 热流转变是由动态力学弛豫引起的吗?	(173)
4. Sub- T_g 热流转变与热焓弛豫时间分布的关系	(173)
5. 内应力弛豫的分子链运动是产生 Sub- T_g 热流转变的原因	(174)
参考文献	(179)
全倒易空间 X 射线散射研究取向聚合物的进展	胡家璁 (182)
1. 前言	(182)
2. 理论基础	(184)
3. FRS-XRSA 的应用	(194)
参考文献	(200)
聚合物共混体系相行为的现代热力学理论研究——状态方程及其简化形式的应用	唐 萍 李光宪 (202)
1. 前言	(202)
2. Prigogine-Flory 的状态方程理论(EOS)	(203)
3. Prigogine-Flory EOS 理论的推广及应用	(204)
4. Patterson EOS 理论的简化形式应用于聚合物溶液	(208)
5. 小结	(210)
参考文献	(210)
导电高分子研究二十年——成功与希望	景遐斌 王献红 耿廷候 王佛松 (212)
1. 聚苯胺的发展简史	(214)
2. 聚苯胺的合成	(216)
3. 聚苯胺的结构和掺杂导电机制	(218)
4. 聚苯胺的溶液、热行为及加工	(221)
5. 导电高分子的应用	(224)
6. 导电高分子的未来展望	(225)
参考文献	(226)
高分子化 C_{60} 衍生物研究进展	汪长春 府寿宽 (231)
1. 链端“on-chain”高分子 C_{60} 衍生物的制备	(233)
2. “in-chain”高分子 C_{60} 衍生物的制备	(234)
3. C_{60} 键合到基质表面“matrix-bound”的高分子 C_{60} 衍生物的制备	(236)
4. 高分子 C_{60} 衍生物的潜在应用	(236)
5. 展望	(237)
参考文献	(238)
主链含过渡金属-多炔聚合物三阶非线性光学材料	杨慕杰 (240)
1. 金属双炔络合物的合成与表征	(242)
2. 主链含过渡金属-多炔聚合物的合成与表征	(243)
3. 金属-多炔聚合物的三阶非线性光学性能	(256)
4. 结论	(259)
5. 致谢	(260)
参考文献	(260)

亲水膜的渗透蒸发性质的性质和结构的关系	平郑骅	(263)
1. 引言		(263)
2. 亲水膜的化学性质对膜的分离性质的影响		(264)
3. 膜的聚集态结构对膜的分离性质的影响		(266)
4. 水在亲水膜中的结合状态同膜的渗透蒸发性质的关系		(269)
5. 结束语		(274)
参考文献.....		(274)
嵌段共聚物及其共混物的相行为的几个问题	姜炳政 谢 瑞 刘立志	(276)
1. 嵌段共聚物及其与均聚物的共混物的有序态结构		(277)
2. SBS 三嵌段共聚物/聚苯乙烯共混物微相分离的组成依赖性		(281)
3. 嵌段共聚物微相界面的分维结构		(284)
4. 三嵌段共聚物与均聚物的共混物的相行为		(285)
5. 嵌段共聚物及其与均聚物的共混物的结晶行为		(288)
参考文献.....		(290)

高聚物物理老化的机理研究

沈德言

(中国科学院化学研究所 北京
100080)

摘要 本文用高分子链凝聚缠结的观点对高聚物的物理老化以及与此有关的 DSC 曲线在 T_g 附近的吸热峰和单轴拉伸时的应力屈服峰等现象的本质进行了探讨,并获得了凝聚缠结存在的若干实验证据。

很多种玻璃态高分子材料在长期存放过程中,其性能会发生很大变化,如冲击强度和断裂伸长大幅度降低,材料由延性转变为脆性等,而在此过程中材料的化学结构、成分及结晶度等都没有发生变化。而且这些性能的变化可以通过对材料的再处理而得到恢复,故是一种可逆过程。为了区别于引起化学结构和性质不可逆变化的化学和生物老化,故称为物理老化^[1~3]。

物理老化现象的根源是基于高聚物的热力学非平衡态性质。当高分子材料在加工过程中从熔融态或高弹态快速淬火到玻璃态时,其在高温态时的分子链结构和分子链间的凝聚态结构被冻结,因此体系处于热力学非平衡态,其凝聚态结构是不稳定的,在其玻璃化转变温度(T_g)以下存放过程中会逐渐向稳定的平衡态转变,导致体系的密度、焓和熵的变化^[4~6],并使高分子材料的物理性能发生变化。物理老化是玻璃态高聚物通过链段的微布朗运动使其凝聚态结构从非平衡态向平衡态过渡的弛豫过程,因此与温度有关。在可观察的时标内,它发生在高聚物的玻璃化转变温度(T_g)和次级转变温度(T_β)之间,所以在研究工作中又常称为低于 T_g 温度热处理(sub- T_g annealing)。

由于物理老化在高分子材料应用中的重要性,故受到广泛的重视,有大量的研究工作报道。常用的研究手段有冲击测试^[7~9]、张力测试^[7,8,10~12]、动态力学谱^[13~15]、介电弛豫^[16,17]、示差扫描量热^[18~20]、红外光谱^[21~23]、荧光光谱^[24~26]、电子自旋共振谱^[27~29]、小角 X 射线散射^[30~32]和正电子湮灭^[33~35]等。根据上述研究的结果,可把物理老化的机理归因为自由体积或分子构象等的变化。

近年来,钱人元先生提出了高分子链凝聚缠结的概念以别于通常所说的分子链拓扑缠结^[36~38]。拓扑缠结是指高分子链相互缠绕或打结,使链相互间不能横穿移动,运动受到限制。这种缠结点在链上的密度较小(两个缠结点间约有几百个单体单元),缠结点的温度依赖性也很小,对高聚物橡胶态和流动态温度下的性质有重要作用。凝聚缠结是局部相邻分子链间的向列相互作用,使局部链段

接近平行堆砌,形成物理交联网络。这种链缠结的局部尺度很小,可能仅限于两三条分子链上的几个单体单元链段间的平行堆砌,而其在分子链上的密度要比拓扑缠结的大得多(两个缠结点间约有几十个单体单元)。凝聚缠结的生成是由于链段间的范德华力的各向异性,包括链上双键和芳环电子云的相互作用。其缠结的相互作用能是很小的,很容易形成和解开,因此这种缠结点的密度有很大的温度依赖性,其强度和数目与试样的热历史有密切的关系。用凝聚缠结的概念可以解释非晶态高聚物的物理老化现象以及示差扫描量热(DSC)曲线上 T_g 转变的吸热峰、非晶态高聚物在 T_g 温度以下单轴拉伸时出现的应力峰以及微乳液聚合的单链聚苯乙烯颗粒的DSC曲线上的放热峰等。

本文将重点介绍在钱人元先生的指导下,我们在高聚物的物理老化和单轴拉伸应力屈服方面的一些研究工作结果,并用高分子链凝聚缠结的概念对这些现象的本质给予合理的解释,同时也为分子链凝聚缠结的存在提供了有力的证据。

1 高聚物在物理老化过程中的结构变化

非晶态高聚物在物理老化过程中的结构变化是物理老化研究的热点之一。Moore等^[22]用傅里叶变换红外光谱(FTIR)研究了物理老化对非晶态聚对苯二甲酸乙二酯(PET)结构的影响。发现从高弹态(85℃)淬火的非晶PET膜经低于 T_g 温度(50℃)热处理后,反式构象含量降低。这现象可解释为PET分子链反式构象的总体构象能高于左右式构象^[21],从高弹态淬火的PET试样中保留有较多的高能态反式构象结构,处于热力学的构象非平衡态,低于 T_g 温度热处理使其向构象平衡态转变。我们曾研究了物理老化对PET^[39]、聚氯乙烯(PVC)^[40]、无规聚苯乙烯(α -PS)^[41]和聚2,6-萘二甲酸乙二酯(PEN)^[42]等淬火试样结构的影响,均发现有构象由不稳定的高能态向稳定的低能态转变的现象。如在PVC的物理老化研究中,用FTIR研究了从高弹态缓冷、高弹态淬火以及其后在低于 T_g 温度热处理的三种不同热历史PVC膜的结构差异。将PVC膜加热至高弹态(120℃)保持20 min,把其中一组薄膜快速淬火到冰水中,得到淬火试样Q;另一组试样则缓慢冷却到室温,得到缓冷试样SC;把淬火试样在低于 T_g 温度(72℃)热处理48 h,得到物理老化试样AN。

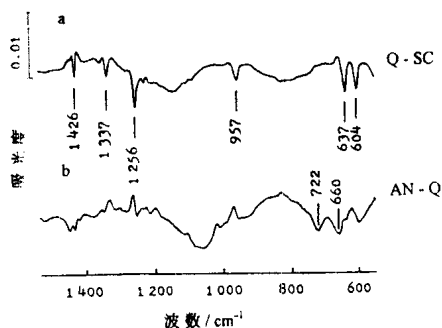


图1 三种不同热历史的聚氯乙烯膜
红外光谱相减的结果
a Q-SC b AN-Q

为了了解结构的微小差异,把测量的红外光谱彼此相减,结果如图1所示。图1a为Q-SC的差示光谱,可知与PVC结晶有关的604, 637, 957, 1256, 1337和1426 cm^{-1} 谱带为负峰,而与分子链缺陷高能态TTGG和GG(或TTGG)结构有关的660和722 cm^{-1} 谱带为正峰。说明缓冷的试样有较高的结晶度,而淬火的试样保持有较多的高能态不稳定结构,这些结构是由于从高弹态淬火而被冻结的,因而处于热力学非平衡态。图1b为AN-Q的差示光谱,其中660和722 cm^{-1} 谱带为负峰,表征非晶区低能态短的间同TT链段结构的615 cm^{-1} 谱带为正峰,而表征晶区中长的间同TTTT结构的604 cm^{-1} 谱带的强度没有变

化。这结果说明,通过低于 T_g 温度热处理使试样中处于非平衡态高能构象的结构减少,转变为较为稳定的 TT 结构,体系逐渐向平衡态转变,但没有新的结晶生成。

但我们更为感兴趣的问题是寻找非晶态高聚物在物理老化过程中形成凝聚缠结点的实验证据。为此通过恒温在位 FTIR 测量,比较了从高弹态(92℃)淬火和缓冷至 67℃(略低于 T_g 温度)的非晶态 PET 膜在 67℃物理老化过程中的构象变化行为^[43]。从高弹态淬火的 PET 膜处于热力学的构象非平衡态,含有较多的高能态反式构象结构。在 67℃热处理过程中,构象向平衡态转变,反式构象结构逐渐减少。如果在热处理过程中有凝聚缠结点生成,因为凝聚缠结是相邻分子链的有序链段平行排列,故反式构象应增加。因此热处理中的构象变化是上述两个相反过程的加合。从高弹态缓冷(冷却速率为

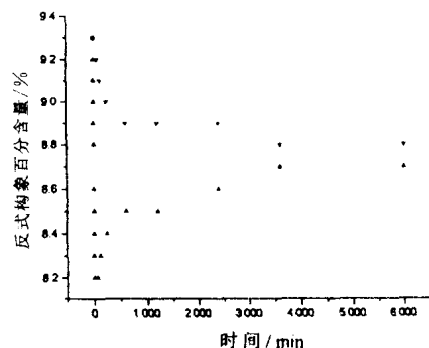


图2 不同热历史的 PET 膜在 67℃ 热处理过程中,反式构象含量随时间的变化
a ▼ 淬火试样 b ▲ 缓冷试样

0.25℃ min⁻¹)的试样,接近热力学构象平衡态,在热处理过程中基本上没有向构象平衡态转变的过程,故如有凝聚缠结点生成,应使试样的反式构象含量增加。图 2 a 和 b 分别表示上述从高弹态淬火和从高弹态缓冷试样的反式构象含量随热处理时间的变化。对于从高弹态淬火试样,随热处理时间增长,构象向平衡态转变,反式构象含量逐渐减少。但和近似于构象平衡态的缓冷试样的初始态相比,反式构象含量仍较高。而缓冷试样的反式构象含量在热处理过程中逐渐增加,当时间足够长时,两者趋于一致。缓冷试样在热处理过程中反式构象的增加,可认为是有序结构的生成。由于 PET 的结晶温度在 92℃ 以上,在 T_g 温度以下热处理不会生成结晶,故这种有序结构就是凝聚缠结点。当经热处理的缓冷试样重新升温至高弹态(92℃)再缓冷至 67℃后,反式构象含量又恢复到热处理以前的状态,即有序结构消失,也说明在热处理过程中生成的这种有序结构不是结晶,而是凝聚缠结点。

2 T_g 转变的 DSC 研究

DSC 升温测量表明,当高聚物从熔融态或高弹态淬火到玻璃态后,其热焓在 T_g 附近有阶跃式的突变。但如果将淬火的玻璃态试样在低于 T_g 温度进行热处理后,则在 T_g 附近出现一个吸热峰。热处理的时间越长,温度越高,则吸热峰越强,并移向高温^[44~46]。图 3 为从熔融态淬火到液氮的 PET 试样经低于 T_g 温度热处理后测量的 DSC 曲线^[47]。其中 a 为分别在 25, 35, 45, 50, 52, 55, 65, 70 和 75℃热处理 2 h 的试样, b 为在 25℃分别热处理 2, 22, 48, 96 和 261 h 的试样。由图可知,在相同的热处理时间,其 DSC 曲线的吸热峰随热处理温度升高而移向高温。当热处理温度很低时(25℃)吸热峰较宽,并随热处理时间增加而稍稍移向高温。这 DSC 曲线实际上包含两种吸热过程:一种是阶跃式的吸热曲线,其对温度扫描是可逆的;另一种是表现为吸热峰的铃形曲线,类似于一级相变,其对温度扫描是不可逆的。这种现象已被近来发展起来的调制 DSC 仪器测量所证实^[48]。

为了从结构角度来理解这一现象的本质,我们使用升温在位 FTIR 测量,观察了

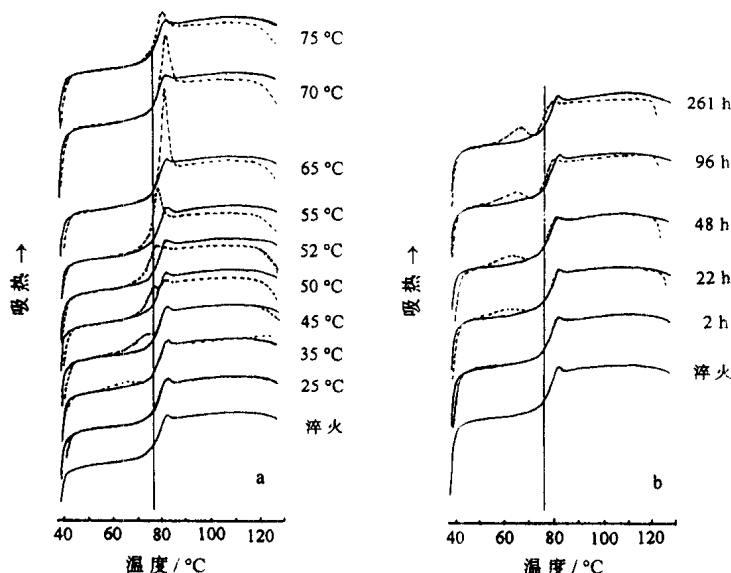


图3 具有不同热历史的从熔融态淬火 PET 膜的 DSC 曲线

a 分别在 25, 35, 45, 50, 52, 55, 65, 70 和 75 °C 热处理 2 h

b 在 25 °C 分别热处理 2, 22, 48, 96 和 261 h

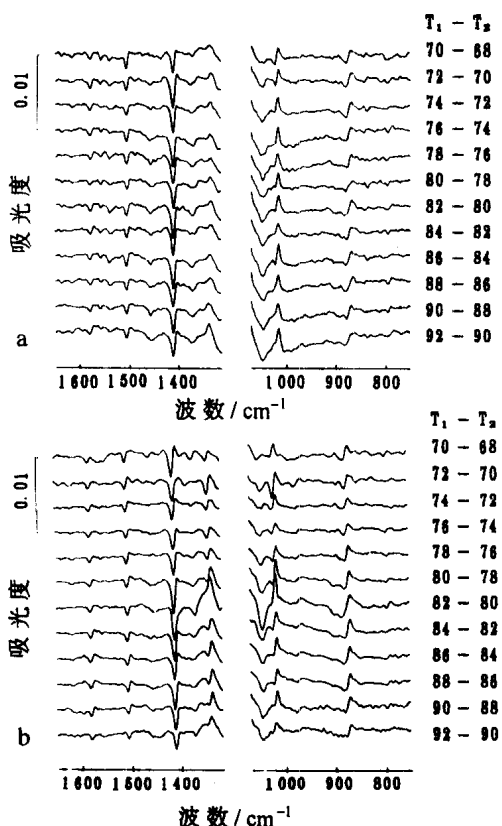


图4 PET 膜的升温差示红外光谱($T_1 - T_2$)

a 从高弹态淬火 b 67 °C 热处理 48 h

PET^[39], PVC^[40], PEN^[42] 等非晶态高聚物从高弹态或熔融态淬火以及其后经低于 T_g 温度热处理的试样在升温过程中的结构变化。为了了解在小温度区间的结构变化情况,使用差示光谱技术,即把相邻温度区间测量的光谱进行相减。图 4 a 和 b 分别为从高弹态淬火到冰水以及其后经 67 °C 热处理 48 h 的 PET 膜的升温差示光谱^[39]。由图可知,随着温度升高,与反式构象有关的 1340 cm^{-1} 谱带逐渐增强,而与左右式构象有关的 1042 cm^{-1} 谱带逐渐减弱,表明试样随着温度升高逐渐向高能态的反式构象结构转变。对于淬火试样,这种转变是连续的,只是在 T_g 温度以上转变速率稍许增加。而经物理老化的试样,则在与 DSC 吸热峰相应的温度区间(80 °C ~ 82 °C)变化特别大,即有构象突变发生。

由于 DSC 曲线上的吸热峰的温度和强度与热处理的温度和时间有关,为此我们进一步把从熔融态淬火的 PET 膜在不同温度下热处理,并观测其升温原位 FTIR 光谱^[47]。通过测量 1340 cm^{-1} 反式构象谱带和 1370 cm^{-1} 左右式构象谱带的吸光度,可计算出反式构象含量随