评　述

高分子固体的多重转变

钱　保　功

（中国科学院吉林应用化学研究所）

近十几年来，随着高分子工业与高分子科学的蓬勃发展，在高分子固体（指非稀释的本体高聚物）结构与性能方面的研究工作有很大进展，开始与分子运动联系起来，构成“结构～分子运动～性能”的三维座标，探求彼此间的相互关系，以求为特定用途的材料选择及为指定用途的分子设计这双重目的，提供足够的科学根据.

高分子固体的转变，是指本体高聚物在某一温度从一种状态到另一种状态的转变，是某一结构单元——如高分子链的基团、链节、链段、整链、链团等在该温度时的分子运动的直接表现，伴有能量吸收. 相应的转变温度是该高聚物的表征温度，如结晶熔化温度 T_m、玻璃转变/松弛温度 T_g 及化学分解温度 T_d 等.

人们对于转变的认识，来源于高分子材料的生产实践，如天然橡胶在低温时即变硬甚至变脆，失去其高弹性. 在 30 年代，正当建立起高分子是由共价键连结起来的长链分子这一概念的时候，才认识到上述变硬变脆的现象属于玻璃化（T_g）转变. 此后，陆续发现所有非晶态高分子固体都有这种转变，还有某些结晶性高聚物除 T_g 转变外还有结晶熔化（T_m）转变. 到 60 年代，随着立构规整高分子的出现，使得具有 T_g 与 T_m 两种转变的高分子聚合物增加到几十个品种. 同时还发现若干高聚物除 T_g 与 T_m 转变之外还有其他转变，常称作 α、β、γ、δ 等转变或松弛，从而提出了“多重转变”的概念. 再则，随着聚芳杂环等耐热高分子的发展，使得「在位」的固态化学反应（如 T_d 转变）也能以多重转变的方式表现出来，但此时的高分子运动已从

表 1　高聚物转变的测试/表征方法

方　　法	有效频率，周/秒	灵　敏　度	对基团的特定性	分　辨　率
热分析法				
比容，线膨胀	极低	优	无	优
比　热	极低	良	无	良
热·力分析法				
蠕　变 应力松弛	低，<0.1	极优	无（除化学松弛外）	良
动态力学内耗	低，～1	极优	良	优
（$\tan\delta$，Δ）	高，$<10^4$	优	良	良
热·电分析法				
介电损耗	低	优	对极性基团极优	极佳如无电解质
（ϵ''）	高，$<10^9$	优		良
核磁共振				
（峰宽）^{2}	高，10^5～10^8	极优	对 H、F 极优	从极好到优良

物理运动转为化学运动了．我们对转变的认识永远不会停止在一个水平上．

上面已经提到，在高分子固体进行转变时伴有能量吸收，因此采用热学、力学、电学、核磁等方法(表 1)，在一定的温度程序下，对高聚物的晶相与非晶相皆可测得多个内耗峰，各有其活化能 ΔE，在温度座标上散布成为转变/松弛谱，其综合示意图谱见图 1．以下即按照晶相中的和非晶相中的转变以及化学转变分别进行介绍．

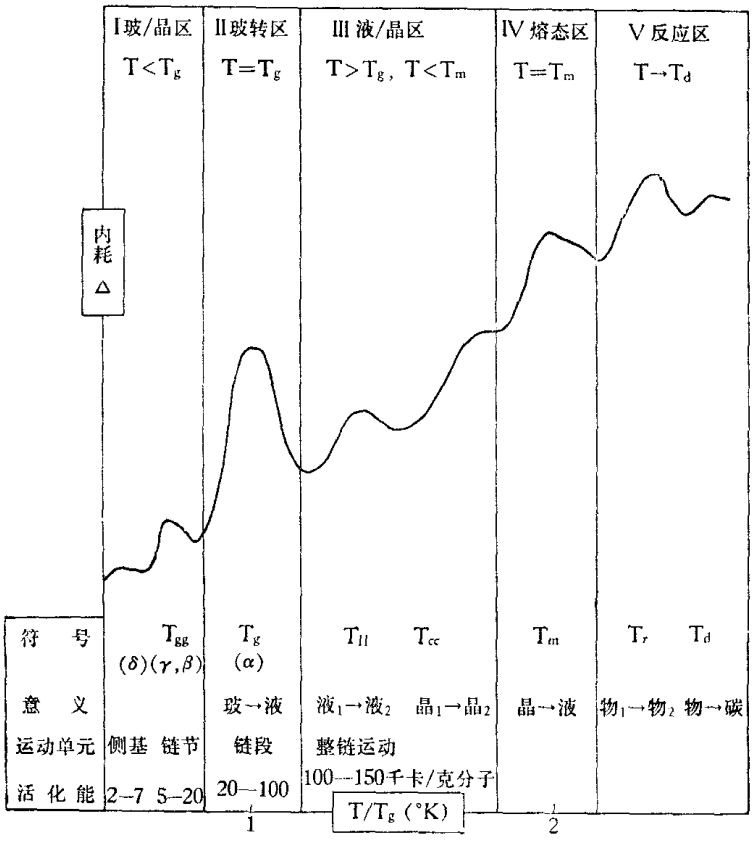


图 1　高分子固体的多重转变/松弛谱(示意图)

晶相中的转变

按照高分子的结晶性能，可将高分子固体区分为结晶性的与非晶性的两大类；介于其间的则是半晶性的，包括晶相和非晶相两部分．这两相都分别能发生转变，晶相中的主转变是结晶熔化即 T_m 转变，非晶相中的主转变是玻璃化转变即 T_g 转变．这两种主转变依赖于同样的结构因素，但在热力学上完全不同，T_m 转变属一级转变，有相变；T_g 转变属二级转变，无相变．

高分子结晶的结构已证明是折叠链结构，片状的单晶由折叠链并列排成，由片晶再重叠成球晶，在晶片间由一些链索联系着．结晶中往往存在缺陷，如不在晶格中的链尾、晶片间的链索，以及由退火、形变所造成的缺陷．根据这种结构，可知晶相中的转变除 T_m 这一主转变外，还有其它次转变，如由单晶链节、晶体缺陷等的运动所引起的(具体例子见下述聚乙烯结晶的转变)．此外，还有由一种晶型转变为另一种晶型的转变，也是一种次转变．这些次转变，其接近 T_m 转变者也可称为预熔现象．

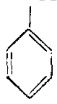
结晶熔化，T_m 转变　在结晶熔化时有相变发生，即从晶态转变为液态，

$$\text{晶态，}C \xrightarrow{T_m} \text{液态，}l$$

此时比容突然增大，并吸收一定的热量，即在热力学上属一级相变.

高聚物的熔点 T_m 依赖于化学结构的因素可归结为三点：1. 高分子链间的束缚力，可用单位体积束缚能(即内聚能密度，CED)来度量；2. 高分子链的僵硬性，可用链的构象能差 ϵ 表示；3. 几何立构因素. 当分子间力与链的僵硬性增大时，熔点即增高（见表 2）. 其中，聚苯乙烯的分子间力与聚四氟乙烯的链僵硬性皆较高，故两者的 T_m 亦较高.

表 2　高聚物的 T_m 示例

		T_m, ℃	链僵硬性 ϵ, 卡/克分子	分子间力 $(CED)^{1/2}$
聚二甲基硅氧	$-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}-O$	−80	0	7.3
聚乙烯	$-CH_2-CH_2-$	135	500～800	7.9
聚苯乙烯	$-CH_2-CH-$ 	235	0	8.6
聚四氟乙烯	$-CF_2-CF_2-$	327	4300	6.2

高聚物的熔点 T_m 与玻璃转变温度 T_g 虽属两个相中不同的转变温度，但两种转变所依赖的化学结构因素则是相同的，即上述的三点. 因而在 T_m 值与 T_g 值之间存在着一定的关系. 当两者以绝对温度（°K）表示时，绝大多数高聚物的 T_m/T_g 比值处于 2～3/2 的范围内，这两个数值分别代表对称高分子与不对称高分子的比值(见图 2 及表 3).

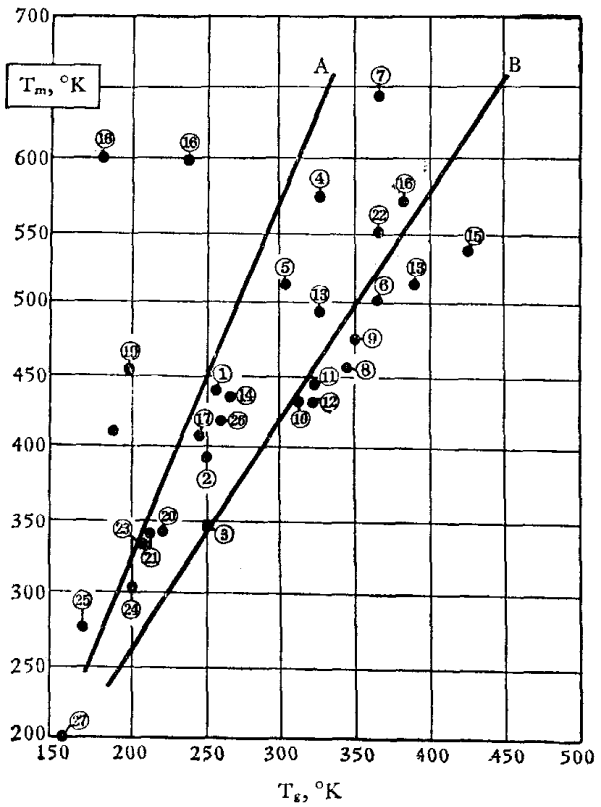


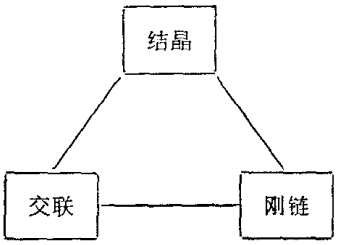
图 2　高分子固体的熔点 T_m 与玻璃化温度 T_g 的关系（Boyer, 1963）

$$\begin{cases} A, \text{对称} & T_m(°K)/T_g(°K) = 2 \\ B, \text{不对称} & 1.5 \end{cases}$$

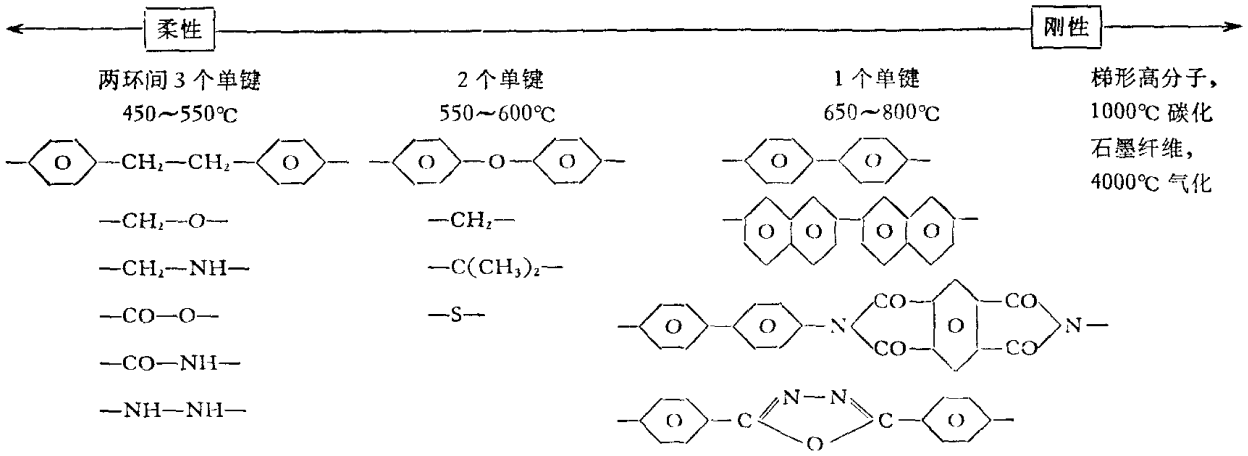
① 聚丙烯，
② 聚丁烯-1，
③ 聚戊烯-1，
④ 聚-3-甲基-1-丁烯，
⑤ 聚-4-甲基-1-戊烯，
⑥ 聚苯乙烯，
⑦ 聚乙烯基环己烷，
⑧ 聚丙烯基苯，
⑨ 聚丙烯基环己烷，
⑩ 聚-4-苯基-1-丁烯，
⑪ 聚-4-环己基-1-丁烯，
⑫ 等规聚丙烯酸甲酯，
⑬ 聚甲基-异丙烯基酮，
⑭ 等规聚丙烯酸异丙酯，
⑮ 聚双酚 A 碳酸酯，
⑯ 聚四氟乙烯，
⑰ 线型聚乙烯，
⑱ 聚一氯三氟乙烯，
⑲ 聚甲醛，
⑳ 聚氧化乙烯，
㉑ 聚氧化丙烯，
㉒ 纤维素三醋酸酯，
㉓ 反-1,4-聚异戊二烯，
㉔ 顺-1,4-聚异戊二烯，
㉕ 顺-1,4-聚丁二烯，
㉖ 反-1,4-聚丁二烯，
㉗ 聚二甲基硅氧

表 3　高聚物的 T_m/T_g 比值示例

	T_m, °K	T_g, °K	T_m/T_g
线性聚乙烯 —CH_2—CH_2—	410	195	2.0
间规聚苯乙烯 —CH_2—CH(C$_6$H$_5$)—	508	363	1.4
顺-1.4-聚丁二烯 —CH_2—CH=CH—CH_2—	269	174	1.5



根据上述 T_m 及 T_g 依赖于化学结构的关系，如欲提高高聚物的熔点或耐热性，则可借提高分子间力、链的刚性和/或链的立构规整性而达到，也可通过结晶、交联和/或刚性链这三条具体途径而达到——这就是马克（H. Mark）提出的“三角”关系，是近代耐热高分子的分子设计与化学合成的科学依据．在这个三角关系中，提高链的刚性是主要的，例如聚芳杂环的耐热性取决于两环之间的单键数：



晶型转变，T_{cc}（$< T_m$）　从一种晶型转变为另一种晶型，亦属一级相变，相应的转变温度可用 T_{cc} 表示，

$$\text{晶型 } C_1 \xrightarrow{T_{cc}} \text{晶型 } C_2$$

例如在聚四氟乙烯的松弛谱（图 3）上，在 T_g 与 T_{gg} 转变的中间，于 30℃ 及 50℃ 处各有一峰及一肩，这可认为相当于 X 衍射所证明的晶型转变，

$$(CF_2)_6 \text{ 三斜晶} \xrightarrow{19℃} \text{六角晶} \xrightarrow{30℃} \text{消失}$$

这一在室温时的转变，是聚四氟乙烯的一个严重缺点．消除的办法是用共聚的方法去破坏六个 CF_2 链节所形成的晶胞．例如，在四氟乙烯与六氟丙烯的共聚物中，当后者的含量占 ～1/6 时，这一 T_{cc} 晶型转变即受到明显抑制，如图 3 所示．从而还可反过来证明该转变是在晶相中发生而不是在非晶相中发生的，因 T_g 及 T_{gg} 两种转变所受到的影响仅在内耗峰的温度位置上而不在峰的强度方面．

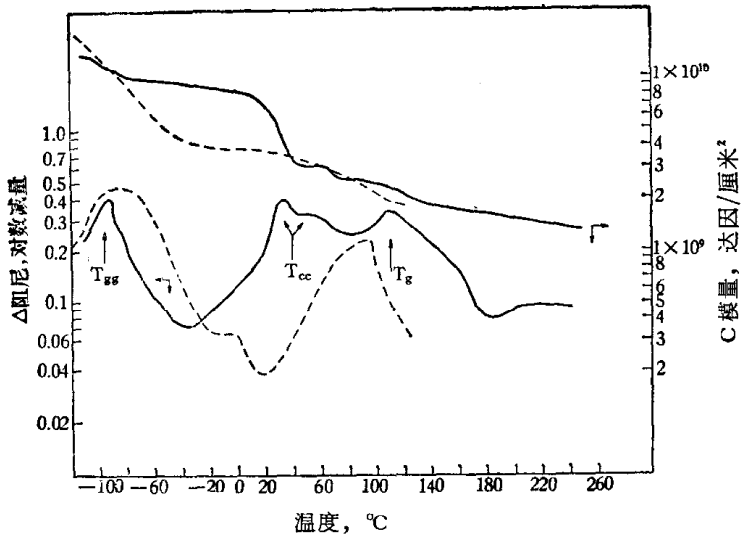


图 3　聚四氟乙烯的动态力学曲线(本实验室，1973)

——聚四氟乙烯　……四氟乙烯/六氟丙烯共聚物

非晶相中的转变

非晶态碳链高分子固体中与转变有关的分子运动有多种，如侧基运动，端基运动(仅在低聚物中)，主链的 C—C 链节或链段以主链为轴的转动，链内特殊链节的运动，整个高分子链的运动，不共混的添加物（如水、油、橡胶）所引起的运动，等等．其中，由链段（$\sim C_{50-100}$）运动引起的玻璃化转变即 T_g 转变为主转变，在 $T < T_g$ 时的次转变——如在玻璃态中由短链节（$\sim C_8$）运动引起的 T_{gg} 转变可能是 T_g 转变的先导，而在 $T > T_g$ 时的次转变则转为在液态中由整个链（$\sim C_\infty$）运动引起的 T_{ll} 转变．这三种转变的图谱已示意于图 1 中，有关的转变温度见表 4．

表 4　非晶相中三种转变温度示例

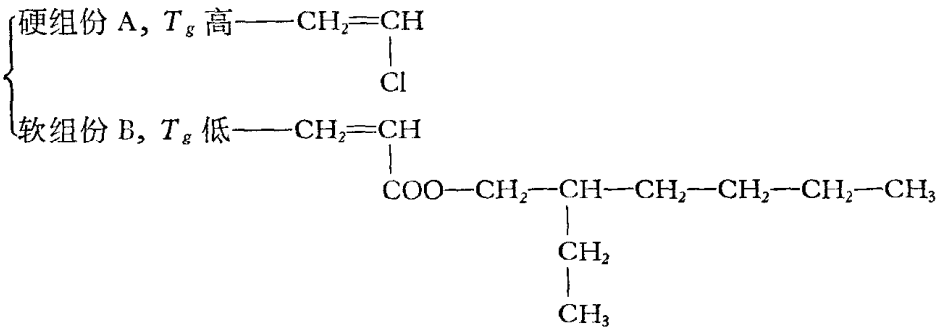
		T_{gg}，℃	T_g，℃	T_{ll}，℃
聚乙烯	$-CH_2-CH_2-$	−125	−80	
聚四氟乙烯	$-CF_2-CF_2-$	−97	−50	127
聚丙烯	$-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-$	—	−15	25—70
聚氯乙烯	$-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{\vert}{CH}}-$	−25	75,85	165
聚苯乙烯	$-CH_2-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{\vert}{CH}}-$	−140	100	160
聚丙烯腈	$-CH_2-\underset{\displaystyle CN}{\underset{\vert}{CH}}-$	—	87,105	140
聚甲基丙烯酸甲酯	$-CH_2-\underset{\displaystyle COOCH_3}{\underset{\vert}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{\vert}{C}}}}-$	51	111	215

玻璃化，T_g 转变：链段运动　高分子固体的玻璃态，在 X-衍射图上不显示长程有序，当转变为液态或橡胶态时其温度与压力的值依赖于测试的时标．因此 T_g 值的测定极大地依赖于频率与冷却速率，常不是一点而是一个温度范围．这就是与高分子结晶根本不同的地方，结晶显示长程有序，有一定的熔点，不依赖于测试时标．

高分子链本身由于 C—C 键的受阻内旋，形成各式构象的内旋异构体，在液态中按统计规律分布着．当高分子液体冷却到温度 $T \leqslant T_m$ 时，若内旋异构作用太慢以致于赶不上结晶所需的引发与生长的时间时，则该液相内旋异构体分布即保留在玻璃态中，故结构上无长程有序．在玻璃化时，高分子链间的自由体积 ϕ 突然缩小（$\phi_g = 2.5\%$），在宏观上表现为膨胀系数发生拐折，粘度 η 急剧增高（$\eta_g \approx 10^{13}$ 泊），使得高分子链的内旋运动几乎被冻结住，T_g 时的链节的跳跃频率变为约每 3 秒一次．从而使得动态力学性能上出现内耗峰，高分子玻璃的模量增至 10^{10} 达因/厘米^{2}量级．

T_g 在一定程度上依赖于分子量 M，即在一定的分子量限度内，T_g 随 M 的增加而增高，而当 M 到达一定数量时 T_g 即趋于一定值．这一定数量的分子量相当于 C_{50-100} 的链段，即 T_g 转变是高分子链段绕主链轴的转动，而不是整个高分子链在运动．例如，过氧化物交联的天然橡胶，当平均 C_{170} 有一个交联时，不影响链段运动及 T_g；而当 C_{60} 有一个交联时，即明显限制链段运动并使 T_g 提高．这种链段运动需要较高的活化能，$\Delta E_g = 20 \sim 100$ 千卡/克分子．例如，我们实验室对三种顺-1.4-聚丁二烯（顺丁橡胶）用动态法所测得的 $T_g = -95° \pm 1$℃，$\Delta E_g = 37 \pm 2$ 千卡/克分子（图 4）．

T_g 对于高聚物是特征性的．大家都知道，橡胶在高于 T_g 的温度以上时开始呈现高弹性．因此 T_g 可作为表征高聚物的特征指标之一．两种单体的共聚物的 T_g，介于两种均聚物之间，如图 4 中丁二烯～异戊二烯的共聚物的 T_g 内耗峰，即在两种均聚物之间，而共混物则仍保留其组份的 T_g 峰．因此，这就可用来区别共混物与共聚物．从而还可预期，如果共聚物的比例能包括各种比例即“变比”的，那末可具有极宽的内耗峰，事实上已用下述的变比共聚物达到：



这种共聚物可用作在宽广温度范围内能减音吸震的高分子材料，是借转变进行高分子设计的一个例子．

液态中的 T_{ll} 转变：整链运动　在 $T > T_g$ 时，有些高分子量的高聚物还能在液态或橡胶态中发生 T_{ll} 转变，从一种液态转变为另一种液态，表现为膨胀系数发生拐折，但无相变，这也是一种二级转变，

$$\text{玻璃态 } g \xleftarrow{T_g} \text{液态，} l_1 \xrightarrow{T_{ll}} \text{液态，} l_2$$

这两种液态都是高分子整链的运动，但液态 l_1 的整链运动受到周围高分子链的限制，而 l_2 的

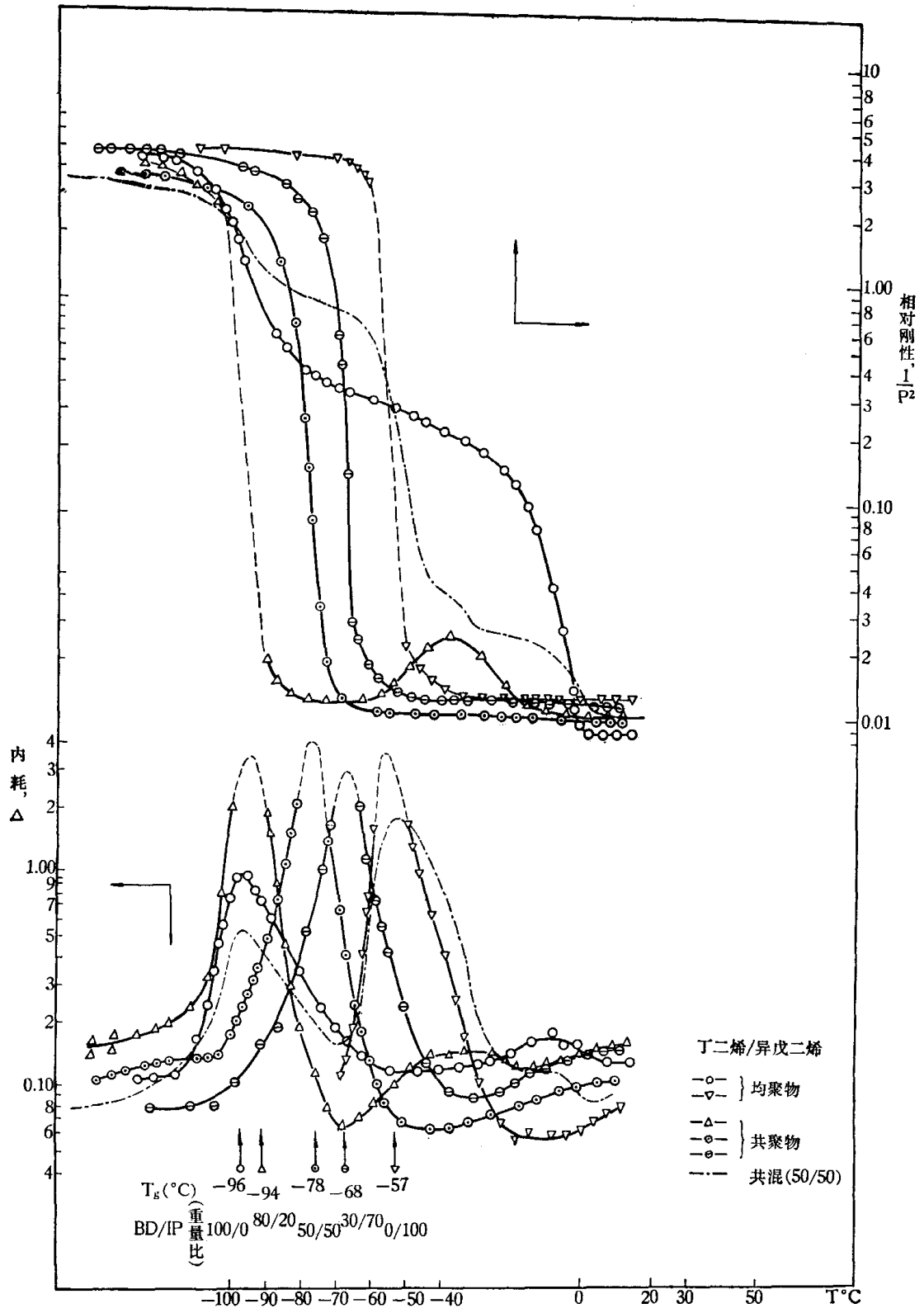


图 4　丁二烯（BD）/异戊二烯（IP）的均聚物、共聚物、共混物的动态力学曲线
（本实验室，1973）

则不受这种限制. 例如溶剂能消除 T_{ll} 转变,因溶剂能使链分开而消除周围链的影响.

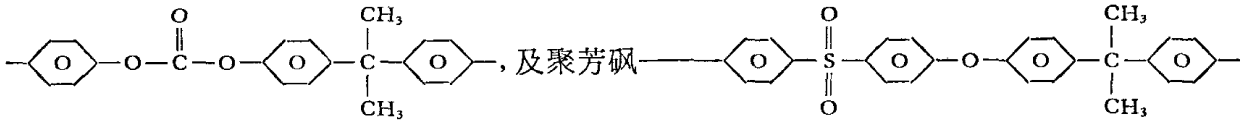
由于 T_{ll} 转变是整链运动而 T_g 转变是链段运动,故在分子量 M 较高的情况下两者能够分开,而在分子量较低时则合并为一,例如聚苯乙烯的 $M > 5000$ 时 T_{ll} 开始与 T_g 分开. 同样,交联能抑制 T_{ll},如丁苯橡胶用 3% 过氧化物交联时对 T_g 无大影响而对 T_{ll} 有显著影响. 再则,T_{ll} 转变既然是整链运动,所需的活化能就较高,$\Delta E_{ll} \approx 100 \sim 150$ 千卡/克分子,与 $\Delta E_g = 20 \sim 100$ 千卡/克分子有明显的区别.

玻璃态中的 T_{gg} 转变 当 $T < T_g$ 即高分子固体处于玻璃态时,能发生多种次转变,可统称为 T_{gg} 转变,再细分则可称为 β、γ、δ 等松弛(当以 T_g 转变称为 α-松弛时;这些标号在文献上无统一规定),一般都指链节、侧基的运动,例见表 5 聚苯乙烯的多重转变. 现只着重介绍对几个特殊问题的最近见解.

表 5 非晶态聚苯乙烯的多重转变

转变松弛	温度		可能的分子运动机构
T_{ll}	433°K,	160℃	整链运动
$T_g(\alpha)$	373	100	链段绕主链轴的转动
$T_{gg}:\beta$	325±4	50	链侧苯基转动
γ	130	−143	链节曲柄转动
δ	38~48	−235~−245	苯基摇摆或颤动

(1) β-松弛——引起 β-松弛的分子运动有几种. 例如,1. 在碳链高分子固体中是由主链旁较大侧基——如聚苯乙烯的苯基、聚甲基丙烯酸甲酯的酯甲基(不是 α-甲基)的内旋转而引起的. 2. 杂链高聚物主链中的杂链节,如聚碳酸酯——



,及聚芳砜——

中的 β-松弛可归于与次苯基相结合的 —O—CO—O— 基或 —SO_2— 基的运动的贡献.

这种 β-松弛,使得聚碳酸酯(及聚芳砜)在低于 T_g(+150℃)及高于 T_β[−120℃, T_β(°K) = $0.36T_g$(°K)] 之间具有优良的抗冲性能,如图 5 所示. 由于 β-峰的存在,且 T_β/T_g 的比值较小,使得 T_g 时的自由体积增大,即便于链节运动而更易吸收能量,使其低温性能不脆. 这也就打破了高聚物在低于 T_g 时即变脆的传统概念,为研究结构、转变、性能关系开辟了新的途径,亦为寻找低温抗冲工程塑料指出了方向.

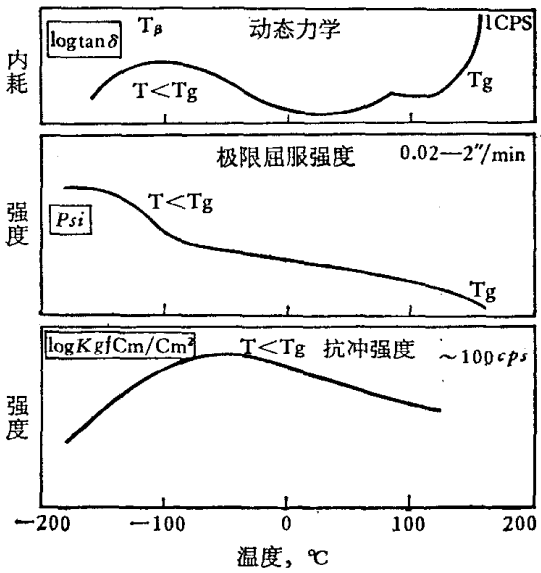


图 5 聚碳酸酯的 β-松弛对低温抗冲性能的贡献(Boyer, 1968)

(2) γ-松弛——大多数碳链高聚物的 T_γ(°K) $\approx 0.75T_g$(°K),其 $\Delta E_\gamma = 10 \sim 20$ 千卡/克分子. γ-松弛的分子运动机构,较普遍接受的是 Schatzki 的 $(CH_2)_4$ 曲柄转动模型(包括支点在内的链节共有 8 个碳原子,或称 C_8-链节),如图 6 所示. 由此估算所得的活化能为 13 千卡/克分子,与上

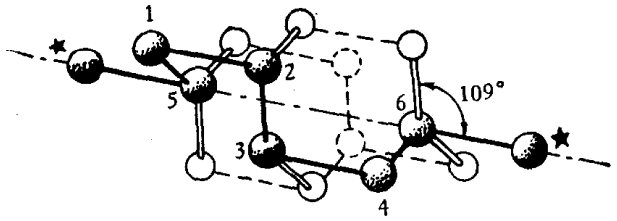


图 6　聚乙烯 C_8-链节曲柄运动的 Schatzki（1965）模型

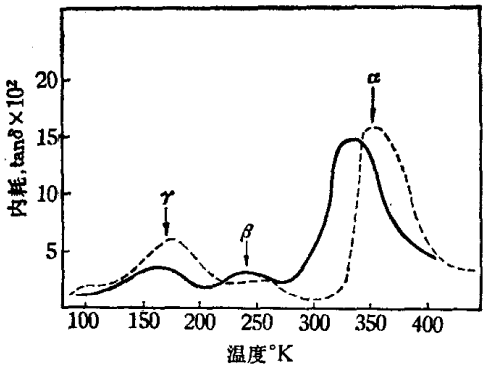


图 7　聚酰胺-6 的 α、β、γ 松弛受单体的影响（Sauer, 1971）
—— ~10% 单体　…… ~1% 单体

述 ΔE_γ 实验值相符.

杂链高聚物如聚酰胺—$NH(CH_2)_nCO$—的 γ-松弛，也可归于 CH_2 链节的运动，固当 $n=2$ 时不出现 γ-峰，等到 $n \geqslant 3$ 时开始出现；$n=6\sim12$ 时的 T_γ 在 150～170°K 之间. 这种 γ-峰对聚酰胺的物理性能有特殊的影响，例如在聚酰胺-6 中加水或/与单体时，能使 T_α 降低，即在室温以上时水或/与单体具有增塑作用；同时使 γ 峰的峰高降低并移向较低温度(图 7)，即在低温时使模量增高，发生“反增塑”作用. 登高山时所用尼龙绳索的发脆易断，可能与这一反增塑作用有关.

(3) δ-松弛——随着低温实验技术的采用，使得在液氮与液氦温度之间（4～77°K）能对高聚物的转变进行考察，例如聚苯乙烯在 38～48°K 之间即呈现 δ-松弛；$[-(CH_2)_m-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-]_n$ 中 $m=1$、2、3 时，T_δ 都在 ～50°K.

δ-松弛的特征是：不依赖于 —C—C— 主链上侧基间的距离，不依赖于结晶度或取向度，不依赖于分子量，活化能很低. 因之，δ-松弛与高分子主链本身无关，而是主链上所带侧基（甲基、苯基）立于主链上的扭转或摇摆有关，在晶相与非晶相中皆可发生.

这种 δ-松弛，有利于进行分子运动的定量研究. 例如，具有量子坠道效应的甲基扭转运动，势垒高度的计算值在 2.36～7.95 千卡之间，视甲基的位置而异，这与聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）的动态力学、核磁共振的实验结果很好相符，如图 8 所示. 最近，利用中子非弹性散射法（NIS）对 PMMA 中各种不同位置甲基所测得的势垒高度（表 6），说明 α-甲基的扭转是分子内的作用，而没有分子间的影响.

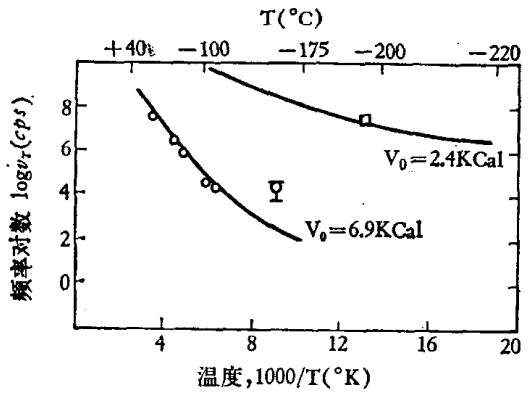


图 8　聚甲基丙烯酸甲酯{动态力学内耗峰○ / 核磁共振转折点□}的温度～频率位置；曲线为量子坠道效应的计算曲线（Eisenbery & Reich, 1969）

表 6　PMMA$[-CH_2-\overset{CH_3}{\underset{COOCH_3}{C}}-]_n$ 中甲基的扭转

势垒高，V_3 活化能，ΔE [千卡/克分子]	酯—CH_3 基	等　规 α—CH_3 基	间　规 α—CH_3 基
中子散射（NIS），V_3	1.2	3.8	8.2
坠道效应（计算），V_3		5.4	6.9
核磁共振（NMR），ΔE		3.7	5.6

半结晶高分子固体——聚乙烯的转变

聚乙烯的多重转变　聚乙烯分为支化的(高压法,低密度)与线型的(低压法,高密度)两种,由本体结晶时可得到半晶性的高分子固体,由溶液结晶时可得到高分子单晶.

聚乙烯的化学结构虽然简单,对其多重转变的研究也最多,但对转变的起因及对转变温度的标号却很混乱,特别是对 T_g,在过去发表的文献上有三种温度: 240°、195° 和 145°K 的,相差 50° 或 100° 之多. 最近,Boyer 认为半晶性高分子固体的 T_g 是双重的,如聚乙烯的 T_g 即有两个: 一高 [$T_g(U) = 240$°K, 有时称为 β-松弛]; 一低 [$T_g(L) = 195$°K, 即通常的 T_g], 前者强烈依赖于结晶度,当结晶度为 0 时两者即合成一个 T_g; 而 145°K 的已习惯称为 $T_\gamma = 0.74T_g(L)$, 不依赖于结晶度. 这些都示于图 9 中. 此外,聚乙烯的单晶或晶相还有其他次转变,现把已知的一并列于表 7. 有关这些转变的分子运动机构,还有若干争议的地方.

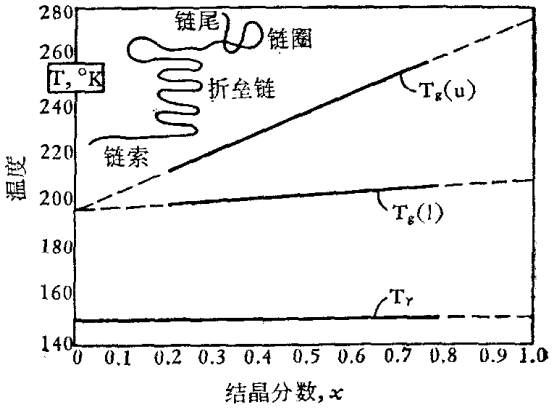


图 9　聚乙烯的结晶度对玻璃化温度 T_g 的影响 (Boyer, 1973)

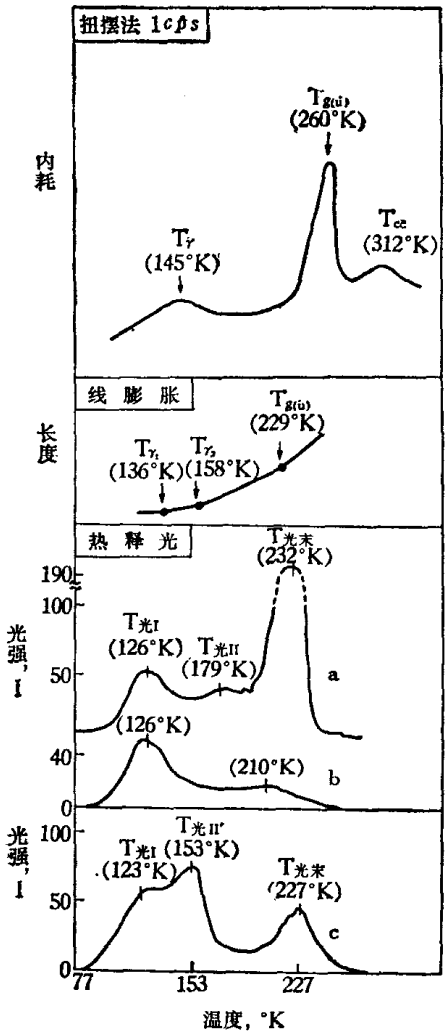
表 7　聚乙烯的多重转变

标号		温度		可能机构
晶相	非晶相	°K	℃	
T_m		完全线型,410	137	折叠链解体
		高密度(~90%结晶) 400~408	127~135	
		低密度(50~60%结晶) 388	115	
T_{cc}, [α_c, α]*		单晶,353	80	晶片中折叠链重排或链节运动
		半晶,330±20	60±20	
	$T_g(U)$, [α_a, β]*	半晶,240±20	−30±20	支链点,或链圈、链索的运动
	$T_g(L)$, [通常 T_g]	非晶,195±10	−75±10	链尾的运动
	T_γ, [β_a, γ]*	非晶,145±10	−128±10	非晶链节的曲柄运动; 结晶缺陷中链端的运动
		半晶,(153,138)	(−110, −153)	
	T_δ	线型 108	−165	缺陷运动
	T_e	线型 50	−223	侧基运动

* 文献中习用的标号.

多重转变与辐化反应　高聚物的多重转变既然是不同模式的分子运动的反映,那么由分子运动所导致的物理-化学反应也就与多重转变有关. 我们在聚乙烯的辐照热释光的工作中,曾发现了这种关系.

聚乙烯在低温经高能射线辐照后,所产生的电子被俘获在不同能级的陷阱内. 在逐渐升温过程中,当某一温度的热能促使高分子链的某一运动单元发生局部运动时,亦能使处于相应能级的俘获电子自陷阱中跃出并落至基态空穴⊕内而发光,形成热释光峰. 支化聚乙烯的多重转变与辐照热释光的对应关系如图 10 所示,即热释光峰的出现与 γ-松弛及 T_g 转变有密切



	辐照环境	辐照剂量，拉特
a	真空	9×10^5
b	氮气	1.1×10^7
c	氧气	9×10^5

	γ-松弛	$T_g(U)$ 转变
动态内耗峰	$T_\gamma = 145°K$	$T_g(U) = 260°K$
静态线膨胀	$T_{\gamma_1} = 136$ $T_{\gamma_2} = 158$	$T_g(U) = 229$
辐照热释光	$T_{光I} = 126$ $T_{光II} = 179$ $\downarrow O_2$ 153	$T_{光末} = 232$

图 10　支化聚乙烯的多重转变与辐照热释光的关系（本实验室，1966）

关系：

（1）γ-松弛——动态力学（1 *cps*）的 γ-内耗峰很宽，最高温度 $T_\gamma = 145°K(-128℃)$. 起因有两种说法：一种是非晶相内链节的曲柄运动；另一种是聚乙烯单晶缺陷中的链端运动. 现用线膨胀法测定时，可将 γ-松弛分解为两个松弛过程 γ_1 及 γ_2，且热释光的峰 I 与峰 II 能分别与 γ_1 及 γ_2 相对应；而当辐照剂量增高时，$T_{光I}$ 的峰高不变，但 $T_{光II}$ 峰却消失. 现可这样解释，即增加辐照交联的密度影响不到链端运动，但能使曲柄运动受到抑制，因而，就可将释光峰 I 或 γ_1-松弛过程归因于结晶缺陷中的链端运动，释光峰 II 或 γ_2 松弛过程归因于非晶链节的曲柄运动.

（2）T_g 转变——内耗峰的 $T_g(U) = 260°K$，其实从 229°K(− 13℃，线膨胀法)即开始，一般认为是非晶相中带支链点的链段运动，或者是折叠链旁链索、链圈的运动. 热释光末峰的 $T_{光末}$ 与 $T_g(U)$ 相近，而当辐照剂量增高或在氧气中辐照时，使交联密度增加，从而使相应的分子运动受到抑制，使 $T_{光末}$ 的峰高降低.

由此可见，辐照热释光对转变或松弛过程颇为灵敏，可用作研究或表征高分子固体的转变及分子运动的工具之一.

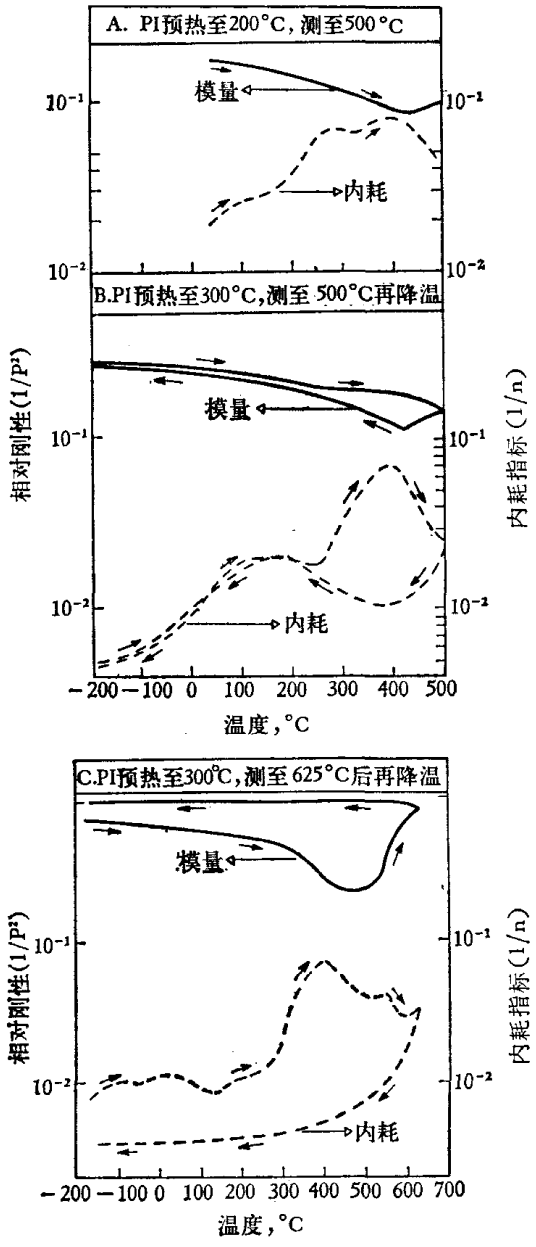
化 学 转 变

高聚物的多重转变，原仅是指物理上的转变或松弛，但自从在力学松弛谱的高温区域中出现表征化学反应的内耗峰后，也就可把多重转变的范围加以扩大，把高分子反应（T_r）与分解反应（T_d）也包括进去，而其中的 T_d 与 T_m 及 T_g 一样，也可成为表征高聚物的重要指标之一。

高分子固态化学反应，可简单表示为

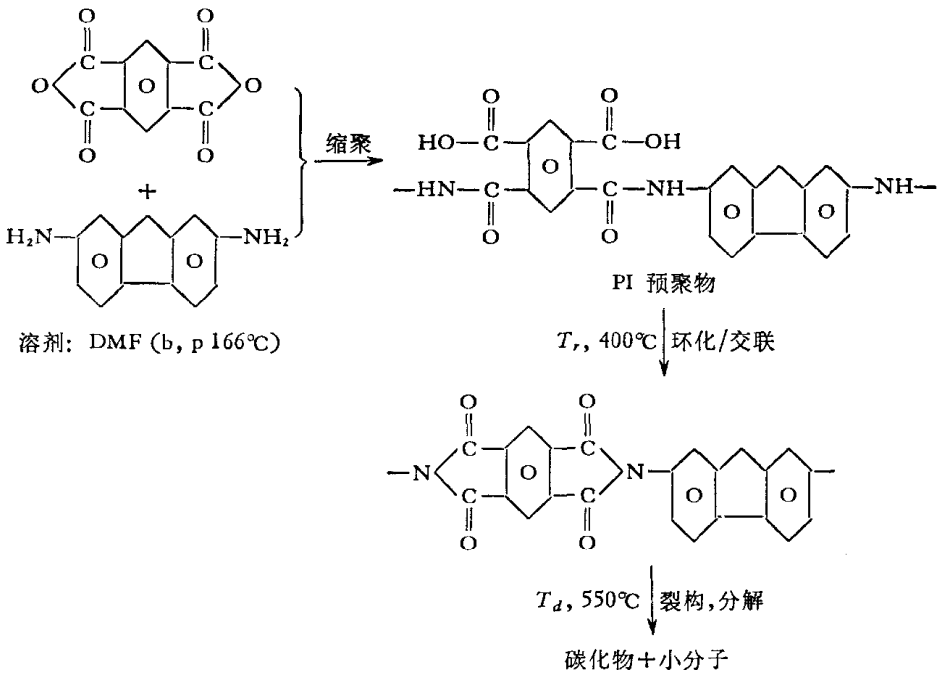
$$\text{高聚物}_1 \xrightarrow{T_r} \text{高聚物}_2 \xrightarrow{T_d} \begin{matrix}\text{低聚物}\\ \text{碳化物}\end{matrix} + \text{低分子},$$

现以聚亚胺（PI）为例说明之(图 11)：



	T_{gg}	T_r	T_d
A）预热至 200℃，测至 500℃	100℃	400℃ 内耗峰高 模量谷低	
B）预热至 300℃，测至 500℃ 后再降温测	150℃ 升、降温不变	400℃ 内耗峰高 模量谷低	
C）预热至 300℃，测至 625°K 后再降温测	−90℃ 50 200 预热至 300℃ 不消失	400℃ 内耗峰高 模量谷低	550℃ 出现内耗峰
	测至 625℃ 后再降温测，所有内耗峰皆消失，模量曲线平坦。		

图 11　聚亚胺（PI）的动态力学曲线（Gillham，1971）



在动态力学转变/松弛谱上的特征是：

（1）玻璃态中的 T_{gg} 转变（100～200℃）——如内耗峰在升温、降温周期中不变，表示聚亚胺在玻璃态中的短链节运动未受到化学反应（T_r）的影响，待发生高温分解（T_d）后方有影响.

（2）化学反应，T_r～400℃——内耗峰在升温过程中出现，在降温时消失，形成滞后圈，表示经过主链的环化与交联生成了刚性的高聚物，故模量在降温过程中增高.

（3）高温分解，T_d～550℃——出现内耗峰，但不高，与热失重曲线的剧烈失重相一致，同时模量增高，表示分解成小量的刚性产物. 如温度再增至 625℃后再降温时，上述所有的 T_{gg}、T_r、T_d 内耗峰皆告消失，模量曲线平坦；这表示所生成的碳化物的刚性相当高，在高温热处理后不发生任何内耗.

上述化学反应峰的发现，使研究“在位”的高分子固态化学反应推进了一步，现已普遍应用于耐高温高分子材料方面. 若与其它热分析方法（如热失重 TGA、差热分析 DTA、补偿差动量热法 DSC 等）以及各种谱仪（如光谱、波谱、色谱、质谱等）联合起来使用，便可深入研究固态化学反应的反应机构.

*　　*　　*

高分子固体的多重转变是一种普遍现象，各种转变反映了既不相同而又有联系的分子运动，是联系化学结构与物化性能的桥梁，目前正处于发展中. 本文仅能作一简短的介绍，详情可参阅有关的文献及总结.

对于多重转变的研究，今后有几个方面值得开展与深入：

（1）对各种高分子固体的具体品种，用多种频率测定其高低温的转变/松弛谱，作为对高分子固体的重要表征之一.

（2）提高测试的精确度与分辨率，将某些内耗峰分解成两个或更多个的松弛过程，确定其相应的分子运动，并与具体的物理-力学性能（如强度、冲击、开裂等）相联系.

(3) 利用多重转变研究高分子固态化学反应刚刚开始，可与其它热分析法与各种谱法联合使用，研究由热、力、光、辐射等引起的固态反应以及其反应机构问题.

这些研究的最终目的，可以为提高老品种与创造新品种提供科学根据或依据，有助于在高分子领域中不断地从必然王国向自由王国发展.

主 要 参 考 文 献

[1] Boyer, R. F.,
a. *Rubber Chem. Technol.*, **36** (1963), 5, 1303—1421;
b. *J. Polymer Sci., Polymer Symp.*, **C14** (1966), 3—14;
c. *Polymer Eng. Sci.*, **8** (1968), 3, 161—185;
d. *Polymer Preprints (A. C. S.)*, **13** (1972), 2, 1124—1128;
e. *Macromolecules*, **6** (1973), 2, 288;
f. *Plastics and Polymers*, **41** (1973), 151, 15—23; 152, 71—78.

[2] a. Gillham, J. K., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, **14** (1970), 76—90;
b. Gillham, J. K. & Roller, M. B., *Polymer Eng. and Sci.*, **11** (1970), 4, 295;
c. *Critical Review in Macromolecular Science*, **1** (1972), 1, 83—172.

[3] MacCrum, M. G., Read, B. E. & Williams, G., *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*, 1967, Wiley.

[4] a. Shen, M. C. & Eisenbery, A., *Rubber Chem. Technol.*, **43** (1970), 1, 95—155.
b. Eisenbery, A. & Shen, M. C., *Rubber Chem. Technol.*, **43** (1970), 1, 156—170.

[5] Takayanagi, M., *Pure and Applied Chemistry*, **23** (1970), 2—3, 151—181.

[6] a. Woodward, A. E. & Sauer, J. A., *Physics and Chemistry of the Organic Solid State* (Ed. by David Fox, Mortimer M. Labes & Arnold Weissberger), **2** (1965, Interscience), 634—723;
b. Woodward, A. E., *Pure & Applied Chem.*, **12** (1966), 341—357;
c. Sauer, J. A., *J. Macromol. Sci., Chem.*, **A3** (1969), 7, 1217—1255;
d. Sauer, J. A., *J. Polymer Sci., Polymer Symp.*, **C32** (1971), 109.