

教 学

高分子间相互作用的特点及意义

朱平平, 杨海洋, 何平笙

(中国科学技术大学高分子科学与工程系, 合肥 230026)

摘要: 高分子间的相互作用与小分子间的相互作用有着显著的区别, 导致高分子物质在凝聚态结构和诸多性能上明显地有别于小分子物质。本文就如下七个方面: 特别强的高分子间相互作用、特殊的高聚物溶解过程、马克三角形原理、特征温度、特有的单链凝聚态、凝聚缠结和超分子体系来讨论高分子间相互作用的重要性及其对高聚物的结构和性能的影响。

关键词: 高分子间的相互作用; 单链凝聚态; 溶胀; 凝聚缠结; 超分子体系

高分子间相互作用与小分子之间的相互作用有明显的差别, 突出表现在高分子间的相互作用非常强, 导致高分子物质在凝聚态结构和诸多性能上明显地有别于小分子物质。因此在高分子物理课程的教学过程中, 介绍好高分子间的相互作用对理解高聚物的结构及结构与性能之间的关系都极为重要。本文从如下七个方面讨论高分子间相互作用的重要性及其对高聚物的结构和性能的影响。

1 高分子间的相互作用非常大^[1,2]

通常分子中共价键的键能约为 $100 \sim 900 \text{ kJ/mol}$, 而存在于分子间的范德华力(偶极力、诱导力和色散力)和氢键却明显地弱于化学键^[1]。偶极力是存在于极性分子间的作用力, 其作用能在 $13 \sim 21 \text{ kJ/mol}$, 诱导力是极性分子的永久偶极与其它分子上引起的诱导偶极之间的相互作用力, 作用能在 $6 \sim 13 \text{ kJ/mol}$, 存在于分子瞬时偶极之间的色散力的作用能在 $0.8 \sim 8 \text{ kJ/mol}$ 。以上三种力统称为范德华力, 它没有方向性和饱和性, 作用范围小于 1 nm , 作用能约比化学键小 $1 \sim 2$ 个数量级。氢键则是极性很强的 $X-H$ 键上的氢原子与另外一个键上电负性很大的原子 Y 上的孤对电子相互吸引而形成的一种键($X-H \cdots Y$), 它具有方向性和饱和性, 键能不超过 40 kJ/mol , 也比化学键小很多^[2]。但是存在于高分子之间的范德华力和氢键却明显地强于化学键。这是因为高分子化合物分子量大, 一般是在 $10^4 \sim 10^7$, 其中的链结构单元(以下简称链单元)数目大约有 $10^3 \sim 10^5$, 如果每个链单元相当于一个小分子, 每两个链单元之间的相互作用就相当于小分子之间的作用, 那么高分子之间的相互作用能应是链单元之间的作用能与链单元数目的乘积, 虽然链单元之间的作用很弱, 明显地弱于化学键, 但是链单元数目很大, 使得这个乘积远远超过组成高分子的化学键的键能, 并且取决于分子量, 分子量愈大, 相互作用则愈大。因此, 在高聚物中, 分子间作用力起着特殊的重要作用, 可以说, 离开了分子间的相互作用来解释高分子的凝聚状态、堆积方式以及各种物理性质是没有意义的。

作者简介: 朱平平(1964—), 女, 中国科学技术大学高分子科学与工程系副教授, 主要从事高分子溶液、共混聚合物性能等方面的研究, 近年来同时开展了高分子物理的教学研究工作。

高分子的凝聚态只有固态和液态,而没有气态,其原因是加热高聚物时,由于高分子间的相互作用力很大,当能量还不足以克服分子间的相互作用时,主链上的化学键已先被破坏,产生了热分解。同理,对橡胶塑炼可以使其分子量降低,分子量分布变宽。分子量对高聚物的力学性能也有很大影响,高聚物的分子量一定要达到某一数值后,才能显示出适用的机械强度,并且分子量愈大,机械强度愈大。分子间作用力的大小与高聚物的物理性质之间存在着明显的对应关系。如:内聚能密度小于 $290\text{MJ}/\text{m}^3$ 的聚合物,都是非极性高聚物,分子间力主要是色散力,较弱,加上分子链的柔顺性较好,因此可用作橡胶(只有聚乙烯是个例外,它易于结晶而失去弹性,只能作为塑料使用);内聚能密度大于 $420\text{MJ}/\text{m}^3$ 的高聚物,由于分子链上有强极性基团,或者分子链间能形成氢键,分子间作用力大,因而有较好的机械强度和耐热性,再加上分子链结构比较规整,易于结晶、取向,强度很高,成为优良的纤维材料;内聚能密度在 $290\sim 420\text{MJ}/\text{m}^3$ 之间的高聚物,分子间作用力居中,适合于作塑料使用。综上所述,分子间作用力的大小对于高聚物的凝聚态结构、强度和耐热性都有着很大的影响,因而也决定着高聚物的使用性能。

2 特殊的高聚物溶解过程^[3,4]

上面谈到加热并不能克服高分子间的相互作用而使高聚物气化,但是溶剂却能把一个个高分子拆开来,变成稀溶液中一个个孤立的高分子。溶剂对高分子的作用克服了高分子之间的相互作用,但是由于高分子间的相互作用很大,所以即使是良溶剂也不能一次完全克服高分子间的相互作用,而是逐步克服链单元间的相互作用直至拆散凝聚在一起的高分子。实际过程是高聚物在溶剂中先溶胀后溶解,这又是高分子的特点。

在高聚物与溶剂接触初期,由于高分子链很长,高分子间相互缠结,作用力很大,不易移动,所以高分子不会向溶剂中扩散。但是高分子链具有柔性,链段由于热运动而产生空穴,这些空穴很快就被从溶剂中扩散而来的溶剂小分子所占据,高聚物体积胀大——溶胀。此时,整个高分子链还不能摆脱相互之间的作用而向溶剂分子中扩散。不过,随着溶胀的继续进行,溶剂分子不断向高聚物内层扩散,必然就有愈来愈多的链单元与溶剂分子混合,使得高分子链间的距离逐渐增大,链间的相互作用力逐渐减少,致使愈来愈多的链单元可以松动。当整个高分子链中的所有链单元都已摆脱相邻分子链间的作用,整链就松动了,就可以发生缓慢向溶剂中的扩散运动,高分子与溶剂分子相混合,最后完成溶解过程,形成均一的高分子溶液。

当溶剂钻入高分子线团里面,就好象高分子链单元作用着相斥的力^[3],这种斥力把一个个高分子链拆开来,实际上这种斥力是溶剂分子与高分子链单元间的相互作用以及溶剂分子与高分子链间的相互作用。显然,高聚物的溶解能力与它的分子量、分子间作用力和链的柔性都有关^[4]。分子量越大,分子间作用力越大,溶解度就越小。若链的柔性较大,则其溶解现象如同自某一表面剥取胶布,可以从某一端逐步撕离而不需要一次克服全部粘附力;若链的柔性小或链是刚性的,由于需同时拆散高分子链间的大部分或全部作用力,其溶解度必然很小甚至不溶解。例如:在纤维素和聚乙烯醇分子中,所含的碳和羟基数的比例相同,但由于链的柔性不同,纤维素分子刚硬,而聚乙烯醇分子较柔软,故纤维素不溶于水而聚乙烯醇则极易溶解于水。

3 马克三角形原理^[5]

充任结构材料的高聚物,性能方面的要求可以概括为三点,即更高的强度、更高的耐热性和更

高的对化学药品的抗蚀力,这些要求反映在分子结构上,就是要加强分子内的化学键合力和分子间的范德华力和氢键。一般认为借助于下面三个主要原则从结构上可改进高聚物材料的性能,这三个原则是结晶、交联和增加高分子链的刚性。

结晶是增加高分子链间相互作用的有效方法,像聚乙烯那样柔顺的分子链,由于易结晶使分子链排列整齐,所以聚乙烯是一种坚硬强韧、耐磨的材料。利用结晶原理已制得大量热塑性塑料,特别是纤维和薄膜,其中包括聚乙烯、聚丙烯、聚甲醛、聚乙烯醇缩甲醛及聚酰胺等。分子链的化学交联限制了链的运动,早已被用来提高高聚物的强度。在橡胶一类的高聚物中加入像硫这样的物质,使分子链间生成较强的化学键。由于分子链是用很强的而且无规排列的链连接起来的,所以硫化橡胶有足够好的强度和弹性。而交联本身就是热固性塑料的共同特点,热固性塑料一般要比热塑性塑料耐高温。应用交联原理,已制得硬质橡胶、热固性树脂、不饱和聚酯、聚氨基甲酸酯以及脲醛和酚醛等塑料。结晶和交联都是把柔顺易曲的分子链集中在一起,使分子链强化为坚固的集合,那么将本来就是刚性的分子链集合在一起,更可以提高材料的坚硬度。要提高分子链的刚性,可以通过在分子链上带上庞大的侧基,最有效的方法是环状结构引入高分子主链,甚至是形成梯形聚合物。根据分子链刚性原理得到的一类高聚物中有聚苯乙烯及其衍生物、线型聚酚氧、聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯、聚酯以及杂环高分子。

同时应用上述原理可以更有效地改进高聚物的性能,得到更好的结果。可以用一个三角形来形象表述上面三个原理,以三角形的每个角代表可使高聚物坚硬耐高温的三个基本原理中的一个原理,每边代表这些原理两两起作用时的情况,要设计这样一个结构,使三个原则都起作用,就一定是在这三三角形的中间,这就是著名的马克(Mark)三角形原理。

4 粘流温度和玻璃化温度^[1,2]

高分子之间相互作用的大小还会对高聚物的特征温度如粘流温度 T_f 和玻璃化温度 T_g 产生影响。 T_f 是整个高分子链开始运动的温度,若分子间相互作用愈大,分子受到的内摩擦力愈大,粘流温度就愈高。例如:聚氯乙烯的极性大,分子间作用大,则 T_f 就高,甚至高于分解温度;而聚苯乙烯,则由于分子间的作用较小, T_f 较低,易于加工成型。

T_g 则是高分子链段开始运动的温度,此时,高分子链并不能运动,高分子间的相互作用会阻碍主链的内旋转,使得 T_g 升高。例如:聚乙烯的 T_g 约为 -80°C ,引入 $-\text{Cl}$ 和 $-\text{OH}$ 后,聚氯乙烯和聚乙烯醇的 T_g 都升高到 80°C 以上,而引入强极性基团 $-\text{CN}$ 后,聚丙烯腈的 T_g 超过了 100°C 。聚己二酰己二胺比聚辛酸丁二酯的 T_g 高出 100°C 以上,这是由于聚酰胺分子间形成了氢键。

5 单链凝聚态和多链凝聚态^[6~11]

高分子链既可以通过分子链之间的相互作用形成多链凝聚态,在一定条件下一根分子链也会由于链单元间的相互作用而形成凝聚态——单链凝聚态,这是高聚物凝聚态的重要特征之一,也可以说是高分子间相互作用的一个特点。高分子单链凝聚态是近十年来在我国发展起来的新领域^[6],卜海山等首先得到了聚氧乙烯的单链单晶^[7],钱人元等研究了聚苯乙烯单链玻璃态^[8],现已取得了不少有意义的结果^[9~11]。

通常所说的凝聚态是许多分子凝聚在一起的状态。一般的高分子非晶态是高分子线团相互穿插的多链凝聚态,在一根链的空间大约有几十根链相互穿透,因此一根链上的链单元受到的同一根

链上相隔较远的链单元的作用与受到的相邻链上链单元的作用相互抵消,使每一根链呈无规线团形态,是高斯链。对于小分子,一个孤立的分子谈不上分子间相互作用,但是对于一个高分子链,由于它包含有成千上万个链单元,每个链单元相当于一个小分子,所以即便是一个孤立的高分子链仍然存在链单元间的相互作用,仍然能形成凝聚态^[3],这就是一种单链凝聚态,其中由于链单元间有范德华吸引力,线团紧缩,分子链的形态不再是高斯链。这是单链凝聚态与多链凝聚态最根本的差异。

6 高分子链的凝聚缠结^[3, 12~17]

高聚物非晶态结构一直是人们感兴趣且争论较多的问题^[12~14],我国科学家在这一领域作出了很大的贡献,建立了从稀溶液到浓溶液再到非晶态固体高分子形态变化以及非晶态固体中高分子链形态的基本物理图象^[3],即从良溶剂稀溶液中的溶胀线团到固体中的无规线团,高分子链的尺寸在逐渐收缩,非晶态固体中通常在—根链的空间有几十根无规线团相互穿透在一起,这一图象是研究高聚物结构与性能的根本出发点,从这样一个图象出发的理论才是正确的,基于这一图象和高分子链链段间范德华力(通常是含有苯环或双键 π 电子云的链)的各向异性进一步提出了全新的“凝聚缠结”概念^[8, 15],这种凝聚缠结不同于通常所说的高分子链间相互勾缠的缠结(拓扑缠结),它是由于局部相邻分子链间的向列相互作用,如链上双键和芳环电子云的相互作用,使局部链单元接近平行堆砌而形成的一种物理交联点。只有用高分子链凝聚缠结的观点才能从本质上解释高聚物的物理老化以及与此有关的示差扫描量热(DSC)曲线在 T_g 附近出现吸热峰等现象。

比较从高弹态(92℃)淬火和缓冷到 67℃(略低于 T_g)的非晶态聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜在 67℃下存放过程(物理老化过程)中的构象变化行为,便可获得凝聚缠结存在的实验证据。缓冷样品中的反式构象含量随存放时间增加而逐渐增加,这一结果有力证明了有凝聚缠结点的生成,因为凝集缠结是相邻分子链局部链段的有序排列,反式构象应增加。而淬火样品的反式构象含量却随存放时间增加而逐渐减少,这是因为在快速冷却过程中,高分子链的构象来不及调整,被冻结在 T_g 以上的状态,处于热力学非平衡态,因而含有较多的高能态反式构象结构,在存放过程中,构象逐渐由非平衡态向平衡态转变,反式构象结构逐渐减少,当存放时间足够长时,淬冷和缓冷样品中的反式含量趋于一致,虽然淬冷样品中的反式含量在逐渐减少,但是最终却比缓冷样品初始态中的反式含量要高,说明淬冷样品在存放过程中也有凝聚缠结点形成,总的构象变化是非平衡态向平衡态转变和凝聚缠结两个过程的加合,前者使反式含量减少,后者却使反式含量增加。

示差扫描量热(DSC)升温测量表明,对从熔融态或高弹态淬火到玻璃态的高聚物,其热焓在 T_g 附近有阶跃式的突变,而当淬火试样在低于 T_g 的温度下热处理后,在 T_g 阶跃式突变处还要出现一个吸热峰,并且峰的强度和位置与热处理温度和时间都有关。这种吸热峰正是凝聚缠结的“熔融”。因为当高聚物从熔融态或高弹态淬火到玻璃态时,其分子链间凝聚状态冻结在 T_g 以上的状态,处于热力学非平衡态,在 DSC 升温测量中不需要打开凝聚缠结就能实现从玻璃态到高弹态的转变,所以在 DSC 升温测量中仅出现一条阶跃式的吸热曲线。而当在 T_g 以下的温度进行热处理时,体系在向平衡态转变的同时,一部分分子链间形成了新的凝聚缠结点。结果这些凝聚缠结点间的链单元长度小于大约 100 个键长时,就会限制分子链的内旋转,必须等温度升到 T_g 附近时,分子链的热运动能增加,把这些凝聚缠结点打开后,即出现类似于熔融的吸热峰后,分子链的构象才能完全发生突变。

[1] ⑤「ア」(ビ) ⑤「ア」

- [2] ⊖ , , τ , | : ~ , 1990 .
- [3] ⊖ , ≡ * , (七) ⊖ || . : ~ , 1984 .
- [4] ⊖ 「 T . τ , 1959 , 3 ; 303 .
- [5] ⊖ ⊙ ⊙ . : = ~ , 1997 .
- [6] ⊖ Qian R Y . Comprehensive Polymer Science , 2nd Supplment , Allen G , Aggarwal S L , Russo S , Eds , 1996 , 541 .
- [7] ⊖ Bu H S , Pang Y W , Song D D , et al . J Polym Sci Polym Phys Ed , 1993 , 29 ; 139 .
- [8] ⊖ Qian R Y , Wu L H , Shen D Y , et al . Macromolecules , 1993 , 26 ; 2950 .
- [9] ⊖ ≡ * . τ , 2000 , (2) ; 1 .
- [10] ⊖ Bu H S , Chen E Q , Xu S Y , et al . J Polym Sci , Polym Phys Ed , 1994 , 32 ; 1351 .
- [11] ⊖ | . τ ≡ || ⊙ . , // [. | : ~ , 1998 , 95 .
- [12] ⊖ Flory P J . τ , 1979 , (2) ; 120 .
- [13] ⊖ ∞ . τ , 1979 , (5) ; 309 .
- [14] ⊖ . // ∞ τ ≡ ■ — τ , I , [. : > ~ , 2001 , 114 .
- [15] ⊖ Qian R Y . Macromol Symp , 1997 , 124 ; 15 .
- [16] ⊖ Kargin V A . Pure Appl Chem , 1966 , 12 ; 35 .
- [17] ⊖ Hosemann R . J Polym Sci , 1967 , C20 ; 1 .
- [18] ⊖ Yeh G S Y , Geil P H . J Macromol Sci , 1967 , B1 (2) ; 235 .
- [19] ⊖ Flory P J . Principle of Polymer Chemistry , Cornell Univeristy Press , New York , 1953 .
- [20] ⊖ . τ [. : ≡ ~ , 2000 .
- [21] ⊖ . τ ≡ || ⊙ , , // [, | : ~ , 1998 , 116 .

The Speciality and Meaning of Interactions between Macromolecules

ZHU Ping-ping, YANG Hai-yang, HE Ping-sheng

(Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract : The difference of interactions between macromolecules and small molecules is obvious. As a result, the condensed states and the properties of macromolecules are quite different from that of small molecules. In this paper, the importance of interactions between macromolecules and its influence upon both structure and properties has been discussed in following aspects: the strong interactions between macromolecules, the peculiar dissolving process of polymer in solvent, Mark triangle principle, characteristic temperatures, the unusual single-chain macromolecular condensed state, cohesive entanglement and supermolecular system.

Key words: Interactions between macromolecules; Single-chain macromolecular condensed state; Swelling; Cohesive entanglement; Supramolecular system