

## 教 学

## 在“高聚物的结构与性能”课程中讲透高聚物的特点

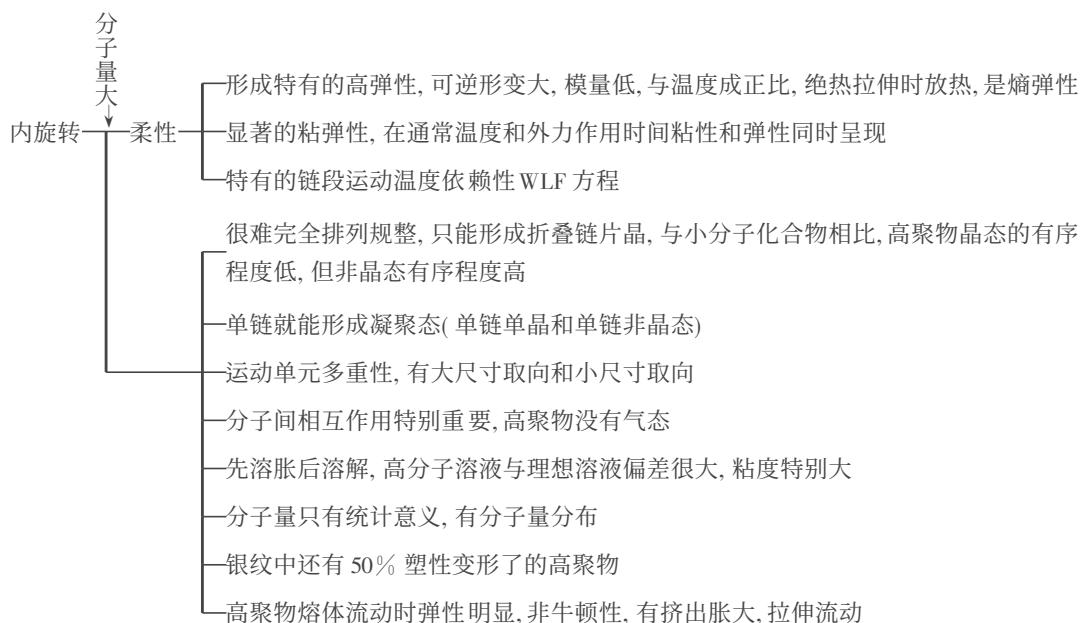
何平笙, 朱平平, 杨海洋

(中国科学技术大学高分子科学与工程系, 合肥 230026)

**摘要:** 通过对高分子链的柔性、聚合物独有的熵弹性、显著的粘弹性、特有的描述链段运动的 WLF 方程、可能实现的大尺寸取向和小尺寸解取向、银纹、单链凝聚态、折叠链片晶和伸直链晶体、分子量的多分散性、高分子溶液特性和高聚物熔体的弹性行为等的讨论, 希望能突出“高聚物的结构与性能”课程中高聚物的特点。

**关键词:** 高聚物; 结构与性能 柔性; 链段运动

从本质上说, “高聚物的结构与性能”是以高聚物为对象的“物理化学”, 是“物理化学”课在分子科学中的延伸, 有时也可以叫做“高分子物理化学”<sup>[1~4]</sup>。因此在课程教学中一定要把高分子化合物与小分子化合物的异同之处讲清楚, 特别是要把高聚物的特点讲透, 只有这样才能真正理解“高聚物的结构与性能”课的精髓。



基金项目: 中国科学技术大学教学改革基金资助( YL5196)。

作者简介: 何平笙, 男, 江苏苏州人, 中国科学技术大学高分子科学与工程系教授, 博士生导师, 主要从事单分子膜和 LB 膜的聚合, 热固性树脂固化, 软刻蚀等研究工作, 已发表论文 160 多篇。

与小分子化合物相比,高聚物的最大特点就是“大”,它由很大数目( $10^3 \sim 10^4$ )的结构单元以化学键相连而成的,而每一个结构单元又相当于一个小分子化合物。就是因为这个“大”,量变导致质变,引起高聚物在结构、分子运动和一系列物理性能上与小分子化合物有着本质的差别,形成了高聚物特有的结构与性能,如:高分子链的柔性、高聚物独有的熵弹性、显著的粘弹性、特有的描述链段运动的 WLF 方程、可能实现的大尺寸取向和小尺寸解取向、银纹、单链凝聚态、折叠链片晶和伸直链晶体、分子量的多分散性、高分子溶液特性和高聚物熔体的弹性行为等<sup>[5]</sup>(见上图)。分述如下。

## 1 柔性和链段

大多数高分子主链由  $\sigma$  电子云的 C—C 单键组成,由于它的轴对称性,第一个 C 可以相对于第二个 C 而绕轴旋转—内旋转,一个 C—C 单键中两个碳原子上的原子或基团呈反式、左旁式和右旁式三种构象时位能最低,构象最稳定,这三种构象的分子称为内旋转异构体。这样一个由 1000 个 C—C 单键所组成的高分子主链就可能有  $3^{1000} = 1.3 \times 10^{477}$  个不同的内旋转异构体,达天文数字之多,由于热运动,分子的构象在时刻改变着。因此高分子链的构象是统计性的。不受外力作用的孤立分子链呈伸直构象的几率极小,而呈蜷曲的构象的几率极大,使构象熵达极大。内旋转越自由,蜷曲的程度越大。这种高分子链以不同程度蜷曲的特性称为柔性,柔性是由量变到质变在高聚物结构上的重要表现,它是高聚物分子特有的,是高聚物许多特性的根本。当然,由于键角的限制和空间位阻,高分子链中的单键旋转时相互牵制,一个键转动,要带动附近一段链一起运动,内旋转不是完全自由的,这样即便在非常柔顺的高分子链中,每个键也不能成为一个独立的运动单元,但是只要高分子链足够长,由若干个键组成的一段链就会作用得像一个独立的运动单元,这种高分子链上能够独立运动的最小单元称为链段。由这样定义的链段之间是自由联结的,链段的运动是通过单键的内旋转来实现的,甚至高分子的整链移动也是通过各链段的协同移动来实现的。

## 2 独有的熵弹性

新的结构的产生一定伴随出现一些特异的性能,高分子链的柔性在力学性能上的突出反映就是高聚物独有的高弹性。橡胶在室温下就呈现了高弹性,在室温是塑料的高聚物在更高的温度时也会呈现出高弹性。橡胶是一种非常特殊的材料,它的物理力学性能极其特殊。它尺寸稳定,在小形变(剪切,形变量 $< 5\%$ )时,其弹性响应符合虎克定律,像个固体;它的热膨胀系数和等温压缩系数又与液体有相同的数量级。表明橡胶分子间的相互作用又与液体相似;另外,使橡胶发生形变的应力随温度的增加而增加,又与气体的压力随温度增加有相似性,从而兼有气体、液体和固体的性能。单就力学性质而言,高弹性具有以下几个特点:

- (1) 可逆弹性形变大。最高可达 1000%,而金属材料的弹性形变一般不超过 1%;
- (2) 弹性模量小,约为  $10^5 \text{ N m}^{-2}$ ,而一般金属的弹性模量可达  $10^{10} \text{ N m}^{-2}$ ;
- (3) 高弹模量随温度升高而正比地增加。相反,金属材料的弹性模量随温度增加而减小;
- (4) 在快速拉伸(绝热过程)时,高弹材料的温度升高,而金属材料则相反。

金属材料的普弹性是能(量)弹性,而高弹性本质上是一种熵弹性,它与能弹性的根本区别是它起因于高分子链构象熵的改变。在牵引力作用下,蜷曲的高分子链通过主链上单键的内旋转而改变自己的构象,分子链逐渐伸展开来,构象熵减小。除去外力,高分子链自发地重新蜷曲成无规线

团,使构象熵重趋极大。这时键长和键角的改变,也就是能量的改变是不重要的,而后者正是引起能弹性的根本原因。

### 3 显著的粘弹性和力学行为的历史效应

任何物体均同时兼有弹性和粘性,依外界条件不同(外载时间和温度)物体或主要显示其弹性或主要显示其粘性。但弹性和粘性在高聚物材料上同时呈现得尤为显著,就是在室温上下几十度范围和通常加载时间内,高聚物也明显同时显示有弹性和粘性,即粘弹性。以温度和外力作用时间不同,一种高聚物可以具有三种不同的力学状态:玻璃态、橡胶态和粘流态,出现模量范围涵盖好几个数量级的转变区域。高聚物的粘弹性是依赖于外力作用时间的力学行为,而这种时间依赖关系不是由于材料性能的改变而引起的,而是由于这样一个事实,即分子对外力的响应达不到平衡,是一个速率过程。从分子运动观点看,由于高分子运动方式复杂,运动单元大小相差很大,不同大小的运动单元具有不同的弛豫时间,在通常条件下,要使高聚物的整个分子链从一个平衡状态完全达到新平衡状态可能需要若干年,因此,在有限时间内,总有一些弛豫时间较长的运动单元达不到新平衡状态,在事后相当长的一段时间内,它们会一直缓慢地运动下去以求达到平衡。显然,高聚物性能是与这先前的载荷历史有关。如果在某个高聚物材料上加以载荷,材料发生形变但达不到平衡,在一定时间后,再添加一新载荷,那么在这以后的形变将是这两个载荷共同作用的结果;或在已经载荷了的高聚物材料上拿掉这个载荷,高聚物将发生回复,这个回复过程极其缓慢,因此如果在有限时间内,在这个高聚物上再次加上载荷,则高聚物的形变将受这个加载载荷和先前载荷历史(回复)的共同作用所支配,这就是高聚物力学行为的历史效应。

### 4 链段的运动和玻璃化转变

玻璃化转变是高分子的链段由冻结到运动或由运动到冻结的一个转变温度。在玻璃态,由于温度很低,分子运动的能量很低,不足以克服主链内旋转的位垒,链段运动不能被激发,只有一些比链段更小的单元才能运动,受外力作用,其形变量很小,模量很高。随温度升高,分子热运动的能量逐渐升高,达一定温度(玻璃化温度  $T_g$ ),虽然整链运动仍不可能,但热运动能量已足以克服内旋转位阻,链段运动被激发,高分子链的构象可以通过链段的运动而发生转变,此时的高聚物若受外力作用,分子链可通过链段运动改变构象来适应外力作用,即从蜷曲状态逐渐伸展开来,在宏观上就是高弹形变,除去外力,又自发地从伸展状态回复到蜷曲状态,即构象熵最大的状态。在  $T_g$  高聚物由玻璃态转变为高弹态。因此,  $T_g$  是塑料使用温度的上限,橡胶使用温度的下限。具有重要的工艺意义。

### 5 WLF 方程

通常的分子运动,如高分子的整链运动和链节的运动,其温度依赖性均符合 Arrhenius 方程  $\tau = \tau_0 e^{\Delta H/RT}$ , 这里  $\tau$  是弛豫时间,  $R$  是气体常数,  $T$  是绝对温度,  $\Delta H$  是活化能,  $\tau_0$  是常数。已经说过,链段是高分子长链内旋转时特有的独立运动单元,其温度依赖性也有其特殊的规律,即它不符合最普遍的 Arrhenius 方程,而是符合特有的 WLF 方程:

$$\ln \left[ \frac{\tau}{\tau_s} \right] = - \frac{C_1 (T - T_s)}{C_2 + (T - T_s)}$$

式中  $\tau$  是温度  $T$  下的弛豫时间,  $\tau_s$  是某一参考温度  $T_s$  下的弛豫时间,  $C_1$  和  $C_2$  是常数。WLF 方程非常特殊, 它的分母是  $C_2 + (T - T_s)$ , 由于这里有一个减号, 只要  $T = T_s - C_2$ , 这个分母就为零, 整个分式为无穷大, 在物理上就是一个相变, 由此而引出了原是松弛运动的玻璃化转变被认为是热力学二级相变的可能。

## 6 大尺寸取向和小尺寸解取向

在分子的多重运动单元中, 最重要的是整链(大尺寸单元)和链段(小尺寸单元)的运动, 表现在受拉伸应力时可能产生所谓的大尺寸取向和小尺寸解取向。在合成纤维生产中, 为了制取高强度的纤维, 要对纤维牵伸, 提高它的取向度。但是为了避免纤维过度取向, 避免变脆, 一般还要求取向的纤维具有一定的弹性。为了制得具有适当弹性的高强度的纤维, 就要使纤维中大尺寸取向而小尺寸解取向。实际生产中就是利用大尺寸和小尺寸运动速度的差异。首先对聚合物进行缓慢的牵伸, 使整个分子链获得良好的取向, 使纤维获得高强度, 然后迅速地对纤维进行热处理, 使得链段解取向, 获得一定的弹性, 而整个分子链由于运动速度慢来不及解取向而使纤维保留了高强度。

## 7 折叠链片晶和伸直链晶体

细长而蜷曲的高分子链要在三维空间中排列整齐形成晶体总是一件很难的事。因此高聚物晶态比小分子物质的晶态有序程度差得多。只有在非常特殊的条件下高聚物才能形成单晶体。由极稀溶液中缓慢结晶的是具有折叠链结构的片晶, 厚度只为 10nm, 大小为几十 nm 到几百 nm, 分子链就在垂直于晶片的方向平行排列。既然排列大分子链不易, 那么是否可以先把单体排列再令排列好的单体聚合, 这就是所谓的固相聚合。正好, 二炔类化合物在固态时具有反应性, 这样先把二炔类化合物培养成单晶体, 然后由单体单晶直接聚合成聚合物单晶。由固态聚合得到的是尺寸可达 20mm 的宏观单晶体, 并且这样的单晶体具有与晶面平行的伸直链, 结晶度为 100%<sup>[9]</sup>。

## 8 单链凝聚态

作为另一个极端, 一个高分子链就能形成凝聚态。这对小分子化合物是不能想象的。然而, 由于高分子包含有成千上万个单体单元, 每个单体单元相当于一个小分子, 因此即使是一个孤立的高分子链仍然存在链单元间的相互作用, 因此对单个高分子链来说, 就存在着凝聚态, 这是高分子的又一个特点。单链可以形成非晶态, 也可形成单晶体。当然, 单链存在(无溶剂下)的高分子, 由于链单元间有范德华吸引力, 分子链不是高斯无规线团, 这与通常的以高斯链无规线团形态存在的多链非晶凝聚态是不同的<sup>[7]</sup>。

## 9 高分子溶液

高分子溶液与小分子溶液一样都是处于热力学平衡状态的真溶液, 但是高聚物的溶解过程需经过溶胀阶段, 比小分子物质的缓慢得多, 并且高分子溶液的粘度比小分子溶液的粘度大很多, 由于高分子溶液的粘度是如此的大, 以至于好多实用的增塑塑料(如增塑聚氯乙烯)实际上只是浓度为 20%~30% 的高聚物浓溶液。高分子溶液的行为与小分子理想溶液的行为相比有很大的偏差, 尤其是高分子溶液的混合熵比理想溶液的混合熵大得多, 这些都是高分子溶液的性质特点。

## 10 平均分子量和分子量分布

高聚物的分子量具有两个特点:一是它具有比小分子远远大得多的分子量,一般在  $10^3 \sim 10^7$  之间;另一是除了有限的几种蛋白质大分子外,无论是天然的还是合成的高聚物,分子量都是不均一的,具有多分散性。因此高聚物的分子量只有统计的意义,用实验方法测定的分子量只是具有统计意义的平均值。若要确切地描述高聚物试样的分子量,除应给出分子量的统计平均值外,还应给出试样的分子量分布。分子量分布对高分子材料的加工和使用有着很大影响。对于合成纤维来说,如果分子量分布较宽,小分子组分含量高,对其纺丝性能和机械强度不利。对于塑料来说,分子量分布窄一些,将便于加工条件的控制和提高产品的使用性能。而对于橡胶来说,情况则不同,例如天然橡胶。平均分子量很大,加工很困难,因此加工常常要经过塑炼,使分子量降低,并且使分子量分布变宽,这样其中低分子量部分不仅本身粘度小,而且起着增塑剂的作用,便于对橡胶加工成型。

## 11 高分子间的相互作用力特别重要

存在于高分子间的范德华力尽管与化学键相比要小得多,但是由于高聚物的分子量大,每一个高分子链与邻近链之间的次价力作用点的数目很大,作用力的总和远远超过高分子主链上每一个单键的强度。因此拉伸线型高分子试样或塑炼橡胶时,往往主链先断,而不是链与链之间先行滑脱。高聚物没有气态,也是由于链间的相互作用力很大,在加热高聚物的过程中,首先被破坏的将是主链上的化学键,而不是链间的相互作用力。也正是由于这种链间作用力使得高分子不易分开,使得高聚物具有机械强度,而低分子化合物则很易破碎,这也是高分子物质不同于低分子物质的一个主要点,也是高分子物质作为材料使用的依据。当然高分子主链上的化学键是结构的根本,含梯形结构和交联结构的高聚物有更大的刚性、拉伸强度和耐热性就是依靠主价键使高分子骨架连接所致。

## 12 银纹现象

高聚物在大拉伸时出现的银纹现象也是高聚物所特有的。通常出现在非晶态高聚物中,但在某些结晶高聚物中也有发现。在张应力作用下,于高聚物某些薄弱地方出现应力集中而发生局部塑性变形和局部取向,以至在垂直于应力方向的高聚物表面或内部出现  $100\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$  左右的微细凹槽或“裂纹”。银纹不像裂纹那样是空的,而是只含有约 50% 左右体积的空穴,在银纹的两个银纹面之间存在有所谓的银纹质,它是在张应力方向上高度取向联系两个银纹面的束状或片状高聚物。银纹仍然具有强度,其力学性能也有粘弹现象。银纹与裂纹不同的还有它的可逆性,在压力下或在  $T_g$  以上退火时,银纹回复直至完全消失。银纹的另一个特点是银纹平面垂直于导致银纹的张应力,在张应力作用下能产生银纹的局部区域内,高聚物呈塑性变形,高分子链沿张应力方向高度取向,并吸收能量。银纹形成时的塑性形变及同时产生的空化作用,不仅使其中的高聚物取向,也使其密度大大下降,银纹体强烈折光。银纹体就象一层很薄的折光指数很低的液体夹在两层折光指数很高的玻璃层之间。

## 13 弹性液体

高聚物稀溶液的粘度已相当大,可以想象高聚物熔体的粘度会是多么大。高聚物熔体不但表

现为高粘度, 并且高聚物熔体是一种典型的弹性液体。它有非常明显的非牛顿性, 不符合牛顿流动定律, 在粘性流动时会产生可回复的形变。由于高聚物熔体的弹性行为使得高聚物熔体在流动时有法向应力, 在流线收敛时, 在流动方向也有速度梯度, 因而还有拉伸应力。这些弹性行为对高聚物加工成型有重大的影响, 因为绝大多数情况下高聚物加工成型是在粘流态下进行的。高聚物挤塑制品的尺寸稳定性(挤出胀大)和鲨鱼皮的表观缺陷等都直接与熔体弹性有关。

### 参考文献:

- [ 1 ] 徐种德, 何平笙, 周滴琴, 等. 高聚物的结构和性能. 北京: 科学出版社. 1981、1983、1986、1987; 第二版马德柱, 何平笙, 徐种德, 等. 1995、1998、1999.
- [ 2 ] 何平笙. 高聚物的力学性能. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1997.
- [ 3 ] 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理. 上海: 复旦大学出版社, 1990.
- [ 4 ] 托马斯. 聚合物的结构与性能. 施良和, 沈静姝译. 北京: 科学出版社, 1999.
- [ 5 ] 何平笙. 高分子通报, 1997, ( 2 ): 122.
- [ 6 ] 何平笙. 高分子材料科学与工程, 1986, 2(1): 1.
- [ 7 ] 钱人元. 高分子通报, 2000, ( 2 ): 1.

## Laying Stress on the Characteristics of Polymers when Teaching Course of “The Structure and Properties of Polymers”

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

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

**Abstract:** When teaching course of “The Structure and properties of Polymers”, it is important to lay stress on the characteristics of polymers. The paper presents much discussion on characteristics of polymers, such as flexibility of macromolecular chain, unique entropy elasticity and notable viscoelasticity of polymer materials, peculiar WLF equation, possible orientation of large scale motion unit and dis-orientation of small scale motion unit, crazing, single-chain condensed state, folded lamellar crystals and macroscopic single polymer crystals with stretched chain, multi-distribution of molecular weight, properties of polymer solution and elasticity of polymer melts.

**Key words:** Polymer; The structure and properties; Flexibility; Chain segment motions.