

高分子链结构的系统介绍

胡文兵*

南京大学化学化工学院, 南京 210023

摘要: 高分子链结构是衔接高分子化学和高分子物理的关键基础知识点。本文探讨了一种系统讲解高分子链结构的教学思路, 从局部到整体依次介绍重复单元结构、键接序列结构、分子量及其分布、链拓扑构筑。这样的系统讲解将有助于学生把握高分子链结构的基本要素及其相应物理意义, 从而更好地理解高分子化学结构与其物理性能之间的内在关系。

关键词: 链结构; 高分子; 教学

中图分类号: O6; G64

Systematic Introduction of Polymer Chain Structures

Wen-Bing Hu *

School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China.

Abstract: Polymer chain structures form a crucial fundamental concept bridging polymer chemistry and polymer physics. This paper presents a systematic pedagogical approach to teaching polymer chain structures, hierarchically covering the structures of repeating units, bonding sequences, molecular weights and their distributions, and the topological architectures of chains. Such systematic introduction aims to enable students to grasp the fundamental structural elements of polymer chains and their corresponding physical significance. Consequently, it lays a solid foundation for students to better understand the intricate relationship between the chemical structures and the physical properties of polymers.

Key Words: Chain structure; Polymer; Teaching

1 引言

高分子科学的开创者Staudinger在其诺贝尔化学奖演讲辞中给高分子所下的定义是: 大分子拥有超过一万道尔顿的相对分子质量, 或者由超过一千个原子所组成^[1]。国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)从化学的角度进一步为高分子推荐了一个定义: 大分子, 聚合物(Macromolecule, polymer molecule): 一种相对较高分子质量的分子, 其结构主要由相对较低分子质量的分子实际上或概念上所衍生出来的结构单元多次复制而成^[2]。按照这些简单的定义, 许多从小分子单体通过共价键或其他有方向的较强特殊相互作用聚合在一起达到较高分子量的分子, 都可以算是大分子或高分子。然而实际上, 我们通常关注的高分子具有特殊的物理性质及其广泛应用, 其主要来自于链状分子的基本化学结构特征。天然及生命大分子如DNA、长链多糖和蛋白质等是生命体信息遗传、能量转化和结构构筑的基础物质, 合成高分子如聚烯烃、聚酯和聚酰胺等已经与金属材料和陶瓷材料并列成为

现代社会经济发展的三大支撑材料，链状分子的无定形态和结晶态及其多相组分自组装结构和本体织态结构，为高分子带来了极其丰富多样的软物质物理特性和特殊灵敏的环境响应功能。因此，高分子链结构的概念是我们把握高分子化学结构与其物理性质之间关系的重要基础知识点。

高分子特殊的物理化学性质主要来自于其较长的分子链。1920年代Staudinger提出了大分子聚合概念^[3]，突破了有机化学关于分子是反映其化学性质特点的最小结构单元的传统定义。1930年代Kuhn^[4]、Guth和Mark^[5]等人进一步考虑固定键角条件下沿着主链共价键的自由内旋转，如图1左侧所示，发展了长链构象无规线团的高斯链统计力学模型，为理解橡胶熵弹性奠定了理论基础。1940年代Flory等人进一步发展了高分子溶液统计热力学理论来解释众多高分子物理化学性质，Flory因此获得1974年的诺贝尔化学奖^[6]。基于高斯链模型，1950年代Rouse提出了高分子链动力学的Rouse模型^[7]，高分子链单元的随机布朗运动受到长链结构的约束，使得其高黏度与链长相关。此外，高分子链之间的流体力学相互作用也对本体高黏度有独特的贡献机制^[8]。1970年代de Gennes根据管子模型描述较长的高分子链如何受到分子链间缠结效应的影响，使得本体高黏度对分子链长变得更为敏感^[9]。这种缠结效应有可能来自于一种动态物理交联网络，具有由较长的链、较低的温度或较高的应力所触发的非线性黏弹性分子间协同作用机制^[10]。

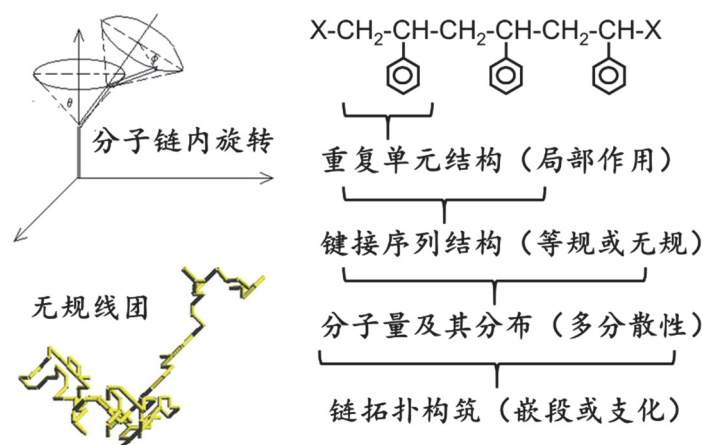


图1 (左侧)高分子链沿着主链共价键保持键角不变发生自由内旋转所产生的无规线团构象示意图。

(右侧)以聚苯乙烯为例说明高分子链结构从小到大四个层次的结构要素。

链两端的X表示与其他高分子链接枝或交联

Flory获诺贝尔奖的一个重要发现是高分子单链发生溶液相分离的临界Theta点，特别是高分子在熔体中是其自身的Theta溶剂^[11]。这是由于无定形高分子线团之间发生相互穿插，随着链长增大，链单元之间的长程体积排斥相互作用会逐渐被屏蔽^[12]，使得高分子线团在熔体中塌缩成如同处于Theta溶剂中的无扰线团构象。临界相分离现象将出现长程的热涨落，其相关性主要沿着由较强共价键构成的高分子链传递，并截止于链的两侧端点，所以高分子许多物理化学性质表现出显著的链长依赖性^[13]。结合1970年代凝聚态相变临界现象标度性质的研究进展，de Gennes发展了高分子物理化学标度分析的概念^[14,15]，作为其中的一半贡献(另一半是液晶物理学)获得了1991年的诺贝尔物理学奖^[16]。

我们对高分子链结构的理解就是基于以上高分子独特物理化学性质的理论研究进展，考察高分子链化学结构对其基本物理性质的影响。高分子物理的课堂教学通常以高分子链结构的介绍作为开头篇章。然而，国内外现有教材里相关章节内容的介绍显得较为松散，高分子链结构的内在逻辑性和系统性需要进一步强调。另一方面，随着数字化时代的到来，大数据计算和人工智能技术获得了

越来越广泛的应用,也对如何合理而系统地构建高分子数字化模型提出了挑战。因此,对高分子链结构中那些影响高分子物理化学性质的关键结构元素进行信息抽提和系统梳理,将有助于我们为高分子的数字化建模奠定良好的基础,也是顺应时代发展需要的当务之急。笔者根据近三十年的课堂教学和基础研究经验^[17,18],在此探讨一个系统介绍高分子链结构的思路。具体的教学思路是将高分子链结构从小到大分解为四个层次的关键结构元素来分别加以介绍,即重复单元结构、键接序列结构、分子量及其分布、链拓扑构筑,如图1右侧以聚苯乙烯链结构为例,希望能给同行带来启发。

2 重复单元结构

高分子链结构最基本的结构元素是决定其化学品种性质的高分子链重复单元化学结构,例如聚乙烯的 CH_2 、聚丙烯的 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$ 和聚苯乙烯的 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ 。虽然IUPAC根据高分子链重复单元化学结构的化学名称建议了高分子化合物的系统命名方法,实际上在日常科研和生产中的使用并不严格。人们还是喜欢根据高分子特殊物理化学性质所决定的应用背景来分类识别和简称高分子化合物,例如塑料、橡胶、纤维、胶粘剂、涂料、热塑性弹性体、液晶高分子和聚电解质等。重复单元化学结构所反映的各种局部相互作用特点也对高分子的特殊物理化学性质起着决定性作用。

Flory毕生致力于对高分子链重复单元化学结构的局部相互作用特点进行建模及参数化,发展相应的溶液高分子链构象统计热力学理论,其中获得广泛应用的案例有高分子链重复单元与其他组分之间在溶液和共混物中的局部混合相互作用,反映为溶度参数和Flory-Huggins混合相互作用参数,决定了不同组分之间的相容性^[11];还有以聚烯烃为代表的高分子链内旋转异构态之间的势能差,反映为库恩链段长度(Kuhn length)和持续长度(persistence length)参数,决定了高分子链的热力学柔顺性^[19]。

高分子链重复单元结构所反映的其他方面局部相互作用特点也同样值得重视和研究,例如高分子链内旋转异构态之间的势能位垒,反映为高分子链动力学(kinetic)柔顺性,决定了相关高分子链动力学(dynamic)性质^[15];高分子链间局部平行排列相互作用,反映为高分子链的结晶驱动力,决定了高分子链的结晶能力^[20];混合相互作用参数和平行排列相互作用参数共同决定了多组分高分子体系的相分离与结晶的Interplay^[17,18]。对各种较强分子间相互作用如极性基团、氢键作用和库伦力作用等的建模及参数化也都是化学前沿的热门研究方向。各种局部相互作用参数的数据库建设,例如已经进入物理化学手册的溶度参数,对高分子材料的基础研究和工业开发,以及未来人工智能技术进行分子设计,都具有深远而重要的意义。

3 键接序列结构

重复单元之间沿着链的键接序列结构可发生变化。不同化学结构链单元的键接序列带来了各种不同化学特点的局部链间相互作用,并且彼此协同起来导致高分子链结构可形成分阶段多层次的织态结构,典型的案例为DNA不同的局部片段通过遗传中心法则所确定的二十多种氨基酸的蛋白质序列结构,为生命体制备丰富多彩的蛋白质结构及其生命功能奠定了物质基础。当前,作为材料基因组思想的原型,高分子材料链序列结构的调控研究已经成为连接传统高分子化学和生物学知识的重要桥梁^[21]。

1950年代Ziegler和Natta分别发现常温配位聚合的催化剂可获得序列规整性较高的聚乙烯和聚丙烯,其较高的结晶度提供了材料所需要的基本力学性能,使得这两种聚烯烃如今已经成为世界上产量最大的聚合物品种,他二人也因此同时获得了1963年的诺贝尔化学奖^[22,23]。像聚烯烃这类非极性高分子由于分子间相互作用较弱,其结晶往往还需要分子内构象能的协助。局部不规整的键接序列结构往往导致分子链之间无法实现平行密堆排列而参与结晶,导致结晶度降低。键接序列结构的不规整性除了短链支化和共聚缺陷等化学因素,即使同种化学结构的链单元,也可以采取不同构型(例如顺反异构)或者不同键接方式(例如头尾键接和立构键接)破坏链单元键接的序列规整性。无规立

构序列是常见的能彻底抑制结晶能力的链结构要素，例如典型的非晶高分子聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯用于各种塑料制品。线型低密度聚乙烯通过不同化学单元的共聚合形成统计型共聚物来调控其多相多组分结晶微畴，已经获得了广泛的应用^[24,25]。极性高分子如聚酯和聚酰胺等共聚物的结晶度也会被共聚缺陷所抑制，有时会因出现共结晶而具有不同的调控机制^[26]。

4 分子量及其分布

高分子链单元彼此相互链接起来只能达到有限的分子链长。有限分子量大小及其分布由具体的聚合反应模式及其动力学制备过程所决定，给高分子的物理性质带来至关重要的影响。分子量及其分布需要给出较为合理而高效的实验表征方法，工业界比较关心其所反映的流变性能，常用熔融指数来表征。实际加工中，分子量并不是越高越好，黏度的急剧增加会带来加工的困难和能耗的上升；分子量分布也不是越窄越好，适当含量的低分子量级份可以降低熔体强度，减少增塑剂的使用。

并不是所有高分子的物理化学性质都由热涨落所决定。对那些无法进行标度分析的性质，链两侧的端基常常可被看作是高分子链结构的一种缺陷，从而有助于我们理解有限的链长对其他高分子物理性质的影响，例如高分子晶体熔点^[27]和玻璃化转变温度^[28]随链长的变化。

随着分子链由短变长，结晶成核会从链间成核模式转变为链内成核模式，发生折叠链并生成片晶，折叠链可伸展发生大形变，为半结晶高分子材料带来不同于金属和陶瓷的特殊延展韧性，典型的案例有蜘蛛丝^[29]。折叠链伸展过程中发生熔融重结晶，重结晶还会采用链间成核模式生成纤维晶^[30]。高度取向的纤维晶能累积分子间范德华相互作用，为高分子薄膜和纤维等取向材料带来更高的抗张强度，超高分子量聚乙烯可由此制得接近共价键抗张强度的超高强度合成纤维，广泛应用于高强度绳缆、防割手套、防弹衣及防弹头盔等^[31]。

5 链拓扑构筑

有限链长的高分子链结构还可以作为“砖块”进一步构筑成不同的复杂拓扑结构大分子，包括线型链、环型链、支化链、嵌段链和交联网络等。大分子的拓扑构筑为其中的高分子链带来了一种主要来自于其链端基的受限效应，使得所构筑的大分子呈现出更加丰富多彩的物理性质。这里统一使用“型”而非通常使用的“形”字，是为了强调高分子链化学构型的拓扑构筑，与高分子链物理构象的无定形概念区别开来。

支化链包括接枝(梳型或多级无规支化)高分子、星型高分子和树型高分子，其主链和支链既可以是相同组分，也可以是不同组分。高分子链如果接枝到平板或纳米粒子上达到较高的接枝密度，使得接枝的高分子链由于相互拥挤而发生链构象取向伸展，这种状态的高分子链就被称为高分子刷。值得注意的是常见梳型高分子及其共聚物的单取代侧链彼此因有足够的三维空间可以相互穿插缠绕，不会发生拥挤而取向伸展，并非如常用的二维示意图所展示的那样侧向伸展，要避免称其为高分子刷。

嵌段共聚物为不同组分嵌段之间的微相分离带来纳米尺度的空间约束，所形成的纳米自组装图案可应用于纳米材料的结构设计^[32]。热塑性弹性体甚至利用多嵌段中某一类嵌段的玻璃化转变或结晶产生物理交联固体微畴，为整体材料带来高弹性和高韧性。

高分子链两端约束在交联网络中而激发出可逆的橡胶熵弹性^[33]。交联网络也可以有不同组分的网络相互嵌套，其中一个作为可牺牲网络，能为通常比较脆弱的水凝胶材料带来超强超韧的优越力学性能^[34]。

6 结语

综上所述，高分子链结构可以由小到大分四个层次的结构要素来系统介绍：高分子链重复单元结构所反映的各种局部相互作用特点，通过对其分别建模及参数化可描述特定品种高分子各种物理

性质的热力学驱动力和动力学因素，呈现为各种物理性质内在的决定性因素；而链单元键接序列不规整、有限链长及其分布、链的立体拓扑构筑，则对各种物理性质带来了约束作用，呈现为外在的限制性因素。因此，合理而系统地介绍好高分子链结构这个基础知识点，将有助于我们更好地把握高分子化学结构与其物理性质之间的关系，是高分子物理教学的关键重要一环。

参 考 文 献

- [1] Staudinger, H. *Macromolecular Chemistry: Nobel Lecture*; The Royal Swedish Academy of Sciences: Stockholm, Sweden, 1953.
- [2] Jenkins, A. D.; Kratochvil, P.; Stepto, R. F. T.; Suter, U. W. *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 2287.
- [3] Staudinger, H. *Chem. Ber.* **1920**, *53*, 1073.
- [4] Kuhn, W. *Kolloid Z.* **1934**, *68*, 2.
- [5] Guth, E.; Mark, H. *Monatsh. Chem.* **1934**, *65* (1), 93.
- [6] Flory, P. J. Nobel Lecture: Spatial Configuration of Macromolecular Chains. In *Nobel Lectures, Chemistry 1971–1980*; World Scientific: Singapore, 1993; p. 156.
- [7] Rouse, P. E. A. *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 1273.
- [8] Wang, J.-P.; Yu, Y.-H.; Guo, Y.-Q.; Luo, W.; Hu, W.-B. *Chin. J. Polym. Sci.* **2021**, *39*, 906.
- [9] De Gennes, P. G. *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 572.
- [10] Wang, J.-P.; Hu, W.-B. *Chin. J. Polym. Sci.* **2021**, *39*, 1496.
- [11] Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*; Cornell University Press: Ithaca, NY, USA, 1953.
- [12] Edwards, S. F. *Proc. Phys. Soc. Lond.* **1966**, *88*, 265.
- [13] Rubinstein, M.; Colby, R. H. *Polymer Physics*; Oxford University Press: New York, NY, USA, 2003.
- [14] De Gennes, P. G. *Phys. Lett. A* **1972**, *38*, 339.
- [15] De Gennes, P. G. *Scaling Concept in Polymer Physics*; Cornell University Press: Ithaca, NY, USA, 1979.
- [16] De Gennes, P. G. *Rev. Mod. Phys.* **1992**, *64*, 645.
- [17] 胡文兵. 高分子物理导论. 现代化学基础丛书24卷, 北京: 科学出版社, 2011.
- [18] Hu, W. *Polymer Physics: A Molecular Approach*; Springer-Verlag: Wien, Austria, 2013.
- [19] Flory, P. J. *Statistical Mechanics of Chain Molecules*; Wiley Interscience: New York, NY, USA, 1969.
- [20] Hu, W. B.; Frenkel, D. *Adv. Polym. Sci.* **2005**, *191*, 15.
- [21] De Stefano, A. J.; Segalman, R. A.; Davidson, E. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143* (10), 1556.
- [22] Ziegler, K. Consequences and Development of an Invention. In *Nobel Lectures, Chemistry 1963–1970*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 1972.
- [23] Natta, G. From the Stereospecific Polymerization to the Asymmetric Autocatalytic Synthesis of Macromolecules. In *Nobel Lectures, Chemistry 1963–1970*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 1972.
- [24] Hu, W.-B.; Mathot, V. B. F.; Alamo, R. G.; Gao, H.-H.; Chen, X.-J. *Adv. Polym. Sci.* **2017**, *276*, 1.
- [25] 胡文兵. 中国科学: 化学, **2023**, *53* (4), 606.
- [26] Zheng, Y.; Pan, P. J. *Prog. Polym. Sci.* **2020**, *109*, 101291.
- [27] Flory, P. J.; Vrij, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3548.
- [28] Fox, T. G.; Flory, P. J. *J. Appl. Phys.* **1950**, *21*, 581.
- [29] Hu, W. *Phys. Repts.* **2018**, *747*, 1.
- [30] Hu, W.-B. *J. Phys. Chem. B* **2023**, *127* (4), 822.
- [31] Smith, P.; Lemstra, P. J.; Pijper, J. P. L.; Kiel, A. M. *Colloid Polym. Sci.* **1981**, *259*, 1070.
- [32] 周嘉嘉, 史安昌. 物理, **2023**, *52* (7), 493.
- [33] Treloar, L. R. G. *The Physics of Rubber Elasticity*, 3rd Ed.; Clarendon Press: Oxford, UK, 1975.
- [34] Gong, J. P. *Soft Matter* **2010**, *6* (12), 2583.