

专 載

鏈柔性與相互作用對高分子溶液的介電性質和熱力學性質的影響*

L. de Brouckère

(比利時布魯塞爾大學教授)

溶液中高分子的行為在很大程度上受着下列三種相互作用的影響，即近程相互作用、遠程相互作用、高分子與溶劑分子間的相互作用。

近程相互作用是高分子鏈上相隔二、三個鍵的原子或基團間的相互作用；遠程相互作用是相隔許多鍵的兩個原子或基團間的 van der Waals 或偶極間相互作用，其本質與不同分子間的相互作用相同，由於鏈是彎曲的，這兩個原子或基團間的距離可以是很近的。所有這些相互作用都與鏈的柔性有關。

今天上午我們討論這些相互作用對稀溶液中高分子的介電性質的影響，下午將討論這些相互作用對溶液中高分子的均方末端距、流體力學性質及表面層二維狀態方程的關係。

I. 溶液中高分子的介電性質

我們知道介電常數 ϵ 是複數的量，它包括兩部分， ϵ' 與極化值有關，極化值 P 包括取向極化與變形極化兩部分：

$$\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$$

$$P = P_o + P_d$$

極化值 P 與介電常數 ϵ ， ϵ' ， ϵ'' 均為宏觀量，宏觀的極化與分子內部微觀結構和分子運動有關，介質的極化值是介質中各個分子的極化的總和。

圖 1 是 ϵ - f (頻率) 關係的典型曲線， ϵ 是階梯曲線，而 ϵ'' 有一高峯。這些曲線的特性由下列參數來表征： ϵ_s ——靜態介電常數； ϵ_∞ ——高頻介電常數極限值； ϵ'_m ——轉變介電常數； ϵ''_m ——介電損耗峯值； f_c ——臨界頻率； α ——與鬆弛時間分布寬度有關的參數。

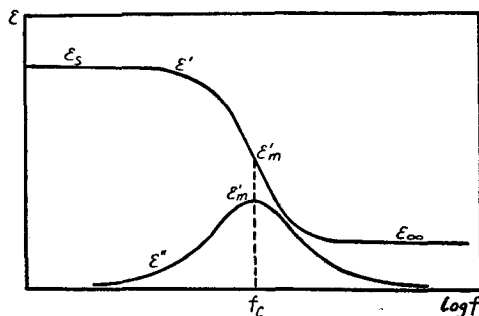


圖 1 ϵ - f 關係的典型曲線

* 本文為 1964 年 4 月比利時布魯塞爾大學 L. de Brouckère 教授在訪問我國期間所作學術報告之一。本文系記錄稿，未經報告人審閱，文責由記錄整理人及校閱人負。

从极性高聚物在非极性溶剂中的溶液静态介电常数 ϵ_s 可得高分子的偶极矩, 若在极性溶剂中测定 ϵ_s , 我们尚难以得到高分子-溶剂间相互作用的资料。临界频率和松弛时间分布宽度及其温度依赖性的研究给予我们关于取向运动单元的大小、运动所需活化能以及运动单元与周围单元相互作用的资料。

现在谈谈我们实验室从 1955 年到 1964 年间得到的一些结果。

研究的对象是聚乙酸乙烯酯、聚甲基丙烯酸甲酯(无规立构、间同立构、全同立构)、聚甲基丙烯酸乙酯和聚甲基丙烯酸丁酯*, 它们都能溶于多种溶剂。大部分的实验是用聚合度 = 140—18000, 分子量分布相当窄的分级试样做的, 溶剂是苯、四氯化碳、二氧六环(非极性)、甲苯(非常弱的极性)、氯仿、氯代苯、1, 2-二氯乙烷(极性)。用尽可能稀的溶液, 但由于仪器灵敏度的限制, 溶液浓度不能小于 2 克/100 毫升。频率为 500 周到 30 兆周, 由于使用频率在 30 兆周以下, 为了得到 f_c , 必须降低测定温度, 我们一般用的是 -30°C—50°C 之间。低频部分 500 周— 5×10^5 周是用 Schering 电桥测定的, 这没有什么困难; 高频部分是用双 T 电桥测定的。当 $f > 1$ 兆周时必须加许多必要的改正, 由于这些改正视实验设备而异, 这里不拟讨论。当忽视改正时, 单用溶剂测 ϵ'' - f 关系, 在 $\epsilon'' = 0$ 的频率范围内, 也可能出现表现的介电损耗。例如图 2 是 1, 2-二氯乙烷和三氯甲烷测定的结果,

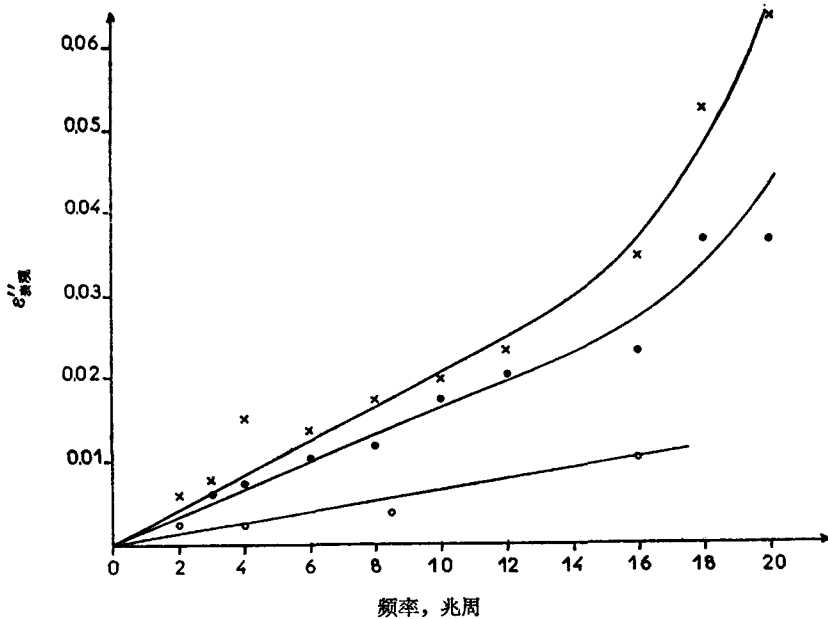


图 2 纯溶剂的表现介电损耗

×——1, 2-二氯乙烷, -30.0°C; ●——1, 2-二氯乙烷, +20.0°C;
○——三氯甲烷, -8.5°C.

* 参考: L. de Brouckère, D. Buess, L. K. H. Van Beek, J. Polymer Sci. **23**, 233 (1956).
L. de Brouckère, M. Mandel, Adv. Chem. Phys. **1**, 77 (1958).
L. de Brouckère, A. Lecocq-Robert, Bull. Soc. Chim. belg. **70**, 549 (1961).
C. Depommier, Ph. D. Thesis, Brussels, 1961.
A. Alloing, 毕业论文 (Mémoire de licence), Brussels, 1963.

ϵ'' 為表觀值未經改正，曲線向上翹起。由於介電色散區位於更高的頻率區域， ϵ' 值並不出現轉折，所以 $\epsilon''_{表觀}$ 並非真正的介電損耗，否則 ϵ' 應當下降。由此曲線可計算應當如何改正。為了考驗我們使用的儀器和計算方法及改正的正確性，我們比較了幾種液體和溶液在兩種頻率範圍所測得的 ϵ' 值，如表 1，而我們知道對這些液體在測定的頻率範圍內是會出現色散區的。從表上看到不同溶劑的實驗結果，改正後相當接近。在 Schering 電橋上測定 ϵ' 值可重複至 0.005，用雙 T 電橋時可在 0.5% 以內。 ϵ'' 值只能估計到 10% 以內。對各種溶劑測得的 ϵ' 值與文獻中最佳數據符合到 1% 以內。

表 1 用 Schering 電橋 (ϵ'_1) 和用雙 T 電橋 (ϵ'_2) 測得的 ϵ' 值的比較

液 體	$T, ^\circ\text{C}$	Schering 電橋		雙 T 電橋		偏 差 $\frac{\epsilon'_2 - \epsilon'_1}{\epsilon'_1} \cdot 100$
		頻率, 兆周	ϵ'_1	頻率, 兆周	ϵ'_2	
乙酸乙酯	-28	0.06—0.4	6.982	2—20	6.97	-0.17
四氫呋喃	-7	0.1—0.5	8.858	0.5—20	8.81	-0.54
二氯甲烷	20	0.1	8.964	0.5—20	8.80	-1.82
1,2-二氯乙烷	20	0.1	10.55	0.5—20	10.42	-1.24
4% 聚甲基丙烯酸丁酯的 四氫呋喃溶液	-6.5	0.5	8.775	0.5	8.73	-0.54

再看兩個典型的實驗結果：圖 3 是聚甲基丙烯酸甲酯的甲苯溶液， $M = 1.25 \times 10^6$ ， $C = 5.14$ 克/100 毫升， $T = -29^\circ\text{C}$ 的實驗結果，並給出各點的實驗誤差， ϵ' 和 ϵ'' 均出現色散區，臨界頻率相當於損耗峰的頻率或 ϵ' 曲線的拐點。色散區在頻率軸上超過兩個對數單位，因此根據單一弛豫時間的簡單 Debye 方程不能應用。圖 4 是聚乙酸乙烯酯 ($M = 2.0 \times 10^6$) 的甲苯溶液，兩個不同濃度在不同溫度下測定的介電色散曲線。將這些圖與

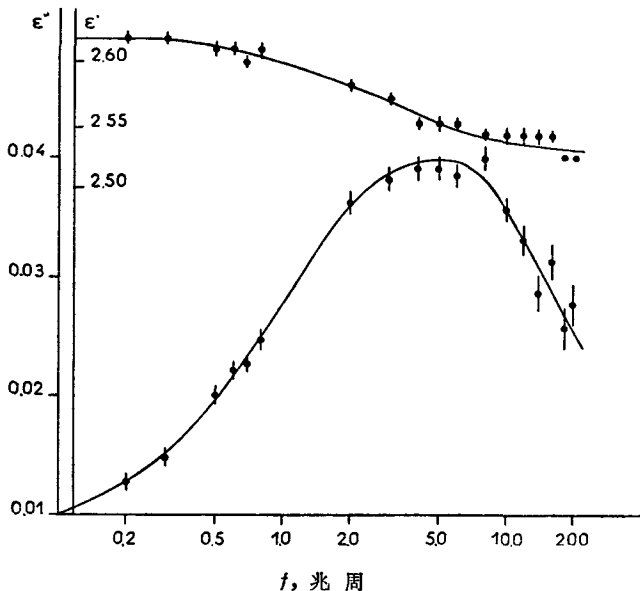


圖 3 聚甲基丙烯酸甲酯的甲苯溶液的介電色散曲線
分子量：1,250,000；濃度：5.14% (重量)；溫度： -29°C 。

固体高聚物的結果作比較,可知临界頻率向高頻移动很多,由于高分子溶液的介电色散区頻率高,很容易測定 ϵ_s .

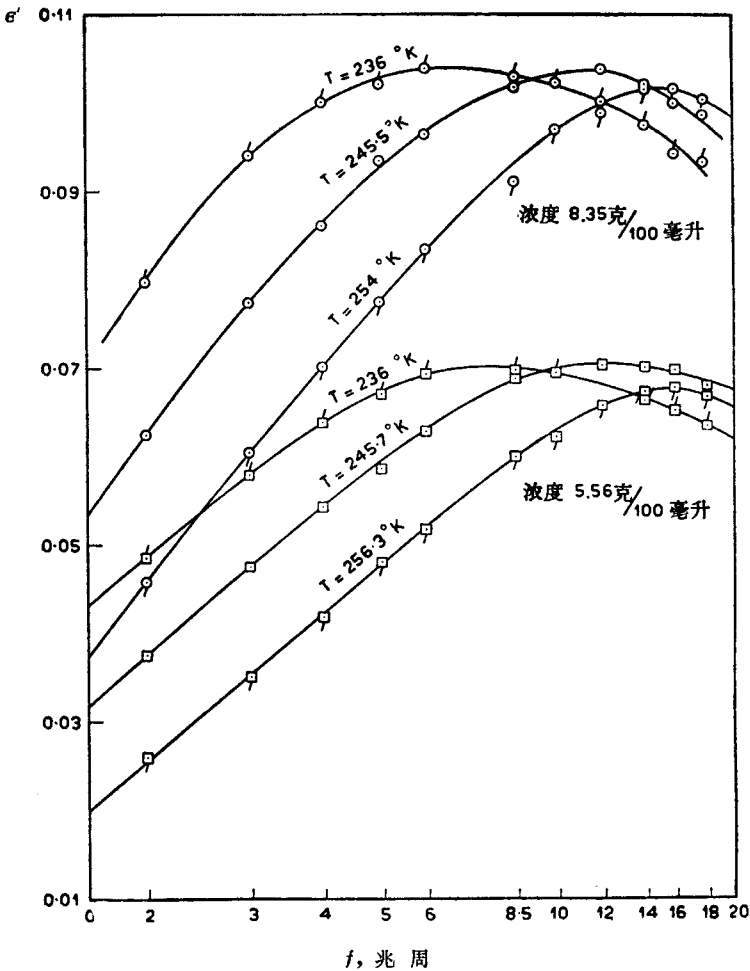


图 4 两个不同浓度的聚乙酸乙烯酯的甲苯溶液在不同溫度时的介电损耗曲线

有許多公式可計算偶极矩值 μ , 但无一完全正确, 我們用的是 Onsager 公式:

$$\epsilon_s - 1 = \frac{3\epsilon_s}{2\epsilon_s + \epsilon_0} (\epsilon_0 - 1) + \frac{3\epsilon_s}{2\epsilon_s + 1} \frac{4\pi\mu^2 N_0 C}{MkT} \left(\frac{2\epsilon_s + 1}{2\epsilon_s + n^2} \frac{n^2 + 2}{3} \right)^2$$

式中: ϵ_0 ——純溶剂的介电常数; n ——溶液的折光指数; C ——溶液的浓度, 克/毫升; N_0 ——Avogadro 数; M ——分子量。重要的是此式忽略近程取向效应及 van der Waals 引力作用, 但并未忽略远程电场相互作用。

假定在非极性溶剂中測定的数据用 Onsager 公式計算, 所有研究的体系都得出

$$\mu \propto \sqrt{M}$$

的結論, 表 2 列出一个例, μ/\sqrt{M} 为一恆定值。用极性溶剂时 Onsager 公式是不适用的。

一个高分子鏈有許多极性基团, 每一个偶极单元与鏈成一定的角度, 此角度一般既非零也非直角。显然, 測定的是許多偶极单元的矢量和即总的偶极矩, 各个高分子的总的偶

表 2 偶極矩實驗值與聚合度的關係
聚甲基丙烯酸甲酯的苯溶液, 25.0°C

聚 合 度	(D. P.) ^{1/2}	偶極矩 μ , 實驗值, D.	$\frac{\mu}{(D. P.)^{1/2}}$
140	11.8	18.4	1.55
1120	33.4	48.1	1.44
2090	45.7	65.4	1.43
5000	70.7	102.0	1.45
9170	95.8	138.7	1.45
12500	111.8	160.0	1.43

極短並不相同, 因為每個高分子在溶劑中的構象不盡相同。在 Onsager 公式中出現的是 μ^2 而非 μ , 所以實際測量得到的是 $\langle \mu^2 \rangle^{1/2}$ 。當鏈上有 N 個偶極單元時,

$$\mu = \sum_{j=1}^N \mu_j$$

$$\langle \mu^2 \rangle = \sum_{j=1}^N \mu_j \sum_{k=1}^N \mu_k$$

假定每一單元單元都有一個相同的偶極單元, 其偶極矩值為 μ_0 , 則對 j, k 加和後可得

$$\langle \mu^2 \rangle = \mu_0^2 \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \langle \cos \gamma_{j,k} \rangle$$

$\gamma_{j,k}$ ——偶極單元 j 與單元 k 間的夾角。我不準備在這裡推導此式, 只寫出其結果為:

$$\langle \mu^2 \rangle = N\mu_0^2 [1 + 2\langle \cos \gamma_{12} \rangle + \dots + 2\langle \cos \gamma_{1N} \rangle]$$

$$= N\delta\mu_0^2 = N\mu_{\text{eff}}^2$$

其中 μ_{eff} 為等效偶極矩, 其意義是一個假想的高分子鏈上每一偶極單元的偶極矩值, 此分子鏈在取向時, 各單元之間沒有取向相關, 而與實際的分子鏈具有相等的總的偶極矩值。由此, $\mu_{\text{eff}} = \sqrt{\langle \mu^2 \rangle / N}$, 對每一種高分子-溶劑體系來說 μ_{eff} 為一常數。

從表 3 的實驗結果可知每種高分子在非極性或弱極性溶劑中的 μ_{eff} 值是相近的, 即與溶劑的本質無關, 但須指出, 其中二氧六環的結果不一定可靠, 因為此溶劑純化困難。

表 3 聚甲基丙烯酸酯類在非極性溶劑中的偶極矩, 20°C

高 聚 物	μ_p / \sqrt{P}^* , Debye 單位			
	四 氯 化 碳	苯	二 氧 六 環	甲 苯
聚甲基丙烯酸甲酯	—	1.47	1.39	1.49
聚甲基丙烯酸乙酯	1.52	1.53	1.48	1.44
聚甲基丙烯酸丁酯	1.54	1.53	1.54	1.54

* μ_p ——高聚物的偶極矩, P ——聚合度。

同時說明高分子-溶劑分子相互作用對近程結構的效應很弱, 所以用 Onsager 公式是可以的。如果比較同一溶劑中各種聚甲基丙烯酸酯的 μ_{eff} 值, 也相差不多, 但比單體的 μ 值 (約 1.80) 為小, 這表明我們的取向單元中不止一個偶極單元, 由於構象有左式右式和反

式,在某些构象时偶极矩可以部分地相互抵消。

表 4 在非极性溶剂中聚甲基丙烯酸酯类高分子链上单元偶极的相消作用

温 度 °K	甲酯, $\mu_m^* = 1.69D$		乙酯, $\mu_m = 1.77D$		丁酯, $\mu_m = 1.81D$	
	$\frac{\mu P}{\sqrt{P}}$	$\frac{\mu P}{\sqrt{P \cdot \mu_m}}$	$\frac{\mu P}{\sqrt{P}}$	$\frac{\mu P}{\sqrt{P \cdot \mu_m}}$	$\frac{\mu P}{\sqrt{P}}$	$\frac{\mu P}{\sqrt{P \cdot \mu_m}}$
243	1.17	0.69	1.22	0.69	1.23	0.68
263	1.21	0.75	1.30	0.73	1.31	0.72
283	1.32	0.78	1.37	0.77	1.38	0.76
303	1.39	0.82	1.45	0.82	1.54	0.88

* μ_m = 丙酸酯 (CH_3-CH_2-COOR) 的偶极矩。

表 4 是聚甲基丙烯酸酯类在四氯化碳中不同温度下的测定结果, μ_{eff} 值均随温度增加而增加, 因为温度增加, 反式构象减少。

用偶极矩值来鉴别几何异构, 例如顺反二氯代乙烯, 是熟知的。d, l-异构体的内消旋体和外消旋混合物的偶极矩值是不同的, 如表 5, 因此引起了用偶极矩测定来鉴别全同立构、间同立构聚合物的兴趣。

表 5 旋光异构体的偶极矩比较

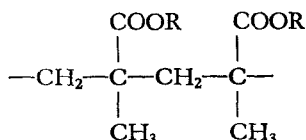
化 合 物	偶极矩, Debye 单位		文 献
	外消旋混合物 (d + l)	内消旋体	
$C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot C_6H_5$	2.75	1.27	[1]
$C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_5$	2.81	0.4—0.9	[2]
$CH_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_3 \cdot CH_3$	1.90	1.67	[3]
$CH_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_3$	1.62	1.75	[3]
$CH_3 \cdot CH \cdot CH \cdot CH_3$ COCH ₃ COCH ₃	1.95	2.35	[3]

文献: [1] A. Weissberger, J. Org. Chem. 2, 245 (1937).

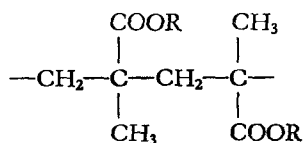
[2] A. Weissberger, J. Am. Chem. Soc. 57, 778 (1945).

[3] S. Winstein, R. E. Wood, J. Am. Chem. Soc. 62, 548 (1940).

全同立构相当于内消旋形式



间同立构相当于外消旋混合物



1960 年 R. Bacskai, H. A. Pohl [J. Polymer Sci. **42**, 151 (1960)] 發表了有規立構聚甲基丙烯酸甲酯在苯中測定的偶極矩值:

全同立構	$\mu/DP^{1/2} = 1.43D$
間同立構	1.26D
無規立構	1.29—1.35D

結果表明, 間同立構與無規立構的 $\mu/DP^{1/2}$ 值接近。

當然, 有規立構高分子不是簡單的內、外消旋化合物, 因為 C—C 鍵能夠內旋轉。H. A. Pohl, R. Bacskai, W. P. Purcell [J. Phys. Chem. **64**, 1701 (1960)] 用聚甲基丙烯酸甲酯鏈上每兩個相鄰單元的各種可能的構象, 並對各種可能的構象給以有一定任意性的統計權重來解釋他們得到的結果。假若這種解釋是正確的, 可以預期在足夠高的溫度, 全同立構與間同立構聚合物偶極矩值的差別應該消失。我們對此進行了一些研究, 雖然我們証實了聚甲基丙烯酸甲酯的苯溶液的介電常數受聚合物立構規整度的影響, 但是與預期的不符。全同立構與間同立構的苯溶液 $\epsilon-T$ 關係都是 ϵ 隨溫度上升而下降, 並且斜率相同, 如圖 5, 所以, 由此可以判斷 μ 值也應相同, 雖然並未作出 μ 值的具体計算(因為較複雜)。中國科學院化學研究所也做了這工作, 結果是全同立構與無規立構試樣的 μ 值

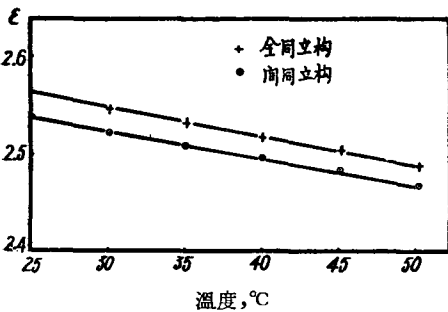


圖 5 聚甲基丙烯酸甲酯的苯溶液的介電常數的溫度依賴性(濃度約 10%)

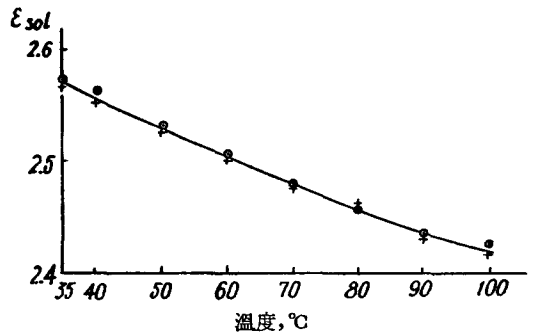


圖 6 聚甲基丙烯酸甲酯的甲苯溶液的介電常數的溫度依賴性(濃度約 8%)
+——全同立構; o——間同立構。

相同。圖 6 是全同立構與間同立構試樣甲苯溶液的 $\epsilon-T$ 關係, 可以看到二者是重合的。

以上結果(圖 5、圖 6)較難解釋, 我只能做一個權宜的解釋, 這原來是不想說的, 為了大家的興趣起見談一下。

圖 7 是全同立構、間同立構聚甲基丙烯酸甲酯兩個相鄰單元的四種構象模型, 其中全同立構的兩種構象中 (a) 的 μ 大些, 而間同立構中的 (b) 的 μ 大些 (圖中表

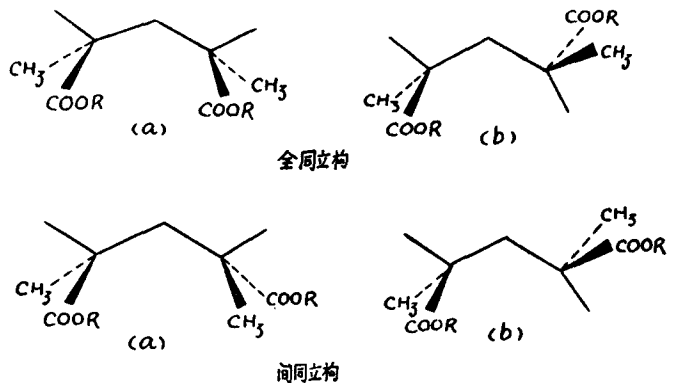


圖 7 聚甲基丙烯酸甲酯兩個相鄰單元的構象

示方法为：虛綫——平面后；实綫——平面上；粗綫——平面前）。因此，高分子鏈的伸长将对两种有規立构聚合物的偶极矩值有不同的影响。由于在苯中的均方末端距或均方半径較在甲苯中为大，可以出現下列情况：假如以 $\langle \mu^2 \rangle^{1/2}$ 对 $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ （鏈的有效长度）作图如图 8 所示，全同立构与間同立构聚合物可能不在一条曲綫上，在甲苯中的 $\langle \mu^2 \rangle^{1/2}$ 值比在苯中之 $\langle \mu^2 \rangle^{1/2}$ 值为小，且两种有規立构聚合物的 $\langle \mu^2 \rangle^{1/2}$ 值相等，但在苯中則全同立构的 $\langle \mu^2 \rangle^{1/2}$ 大于間同立构聚合物。但是必須說明，对这个結果我自己也不完全相信，仅提供大家討論。

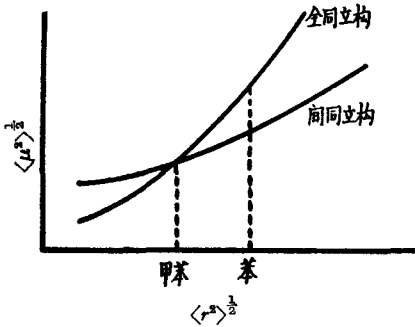


图 8 聚甲基丙烯酸甲酯在不同溶剂中 $\langle r^2 \rangle^{1/2} - \langle \mu^2 \rangle^{1/2}$ 关系的可能情况示意图

若将溶剂換成极性的，則 Onsager 公式不能用了，我們也曾嘗試了更严格的公式，但結果不滿意，不能得出偶极矩值和有关近程电場相互作用的資料，不想介紹了。

下面討論介电松弛現象方面的实验結果。

在图 1 中已經介紹經典的色散曲綫，这里的情况与固体中不同， ϵ_s 很容易得到，但色散区却比較难，因其頻率高，我們也只做了一段頻率；不过，損失极大值 ϵ''_m 还容易得到，因为在极大时曲綫相当平坦，誤差不会太大。

关于临界頻率 f_c 值我們用 Fuoss 和 Kirkwood 的内插方法，即 $\text{arc cosh} \frac{\epsilon''_m}{\epsilon_s - \epsilon_\infty}$ 对 $\log f$ 作

图为一直綫，在頻率軸上的截点即为 $\lg f_c$ 值，如图 9，图中实綫为高频測定中經改正后的結果，而虛綫是未經改正的，二者差別相当大，同时因橫軸的截点是临界頻率 f_c 的对数，不加改正的誤差可达 50%。

直綫的斜率就是分布参数

$$\alpha = 2\epsilon''_m / (\epsilon_s - \epsilon_\infty)$$

对簡單的 Debye 曲綫 $\alpha = 1$ ，当有松弛時間分布时 $\alpha < 1$ 。

改正后 ϵ'' 的精确度为 10%， f_c 在对数坐标上准确到 0.1 个单位， α 准确到 0.05，即 5—10%。

从 f_c 可計算取向极化的平均松弛時間 τ

$$\tau = 1/2\pi f_c$$

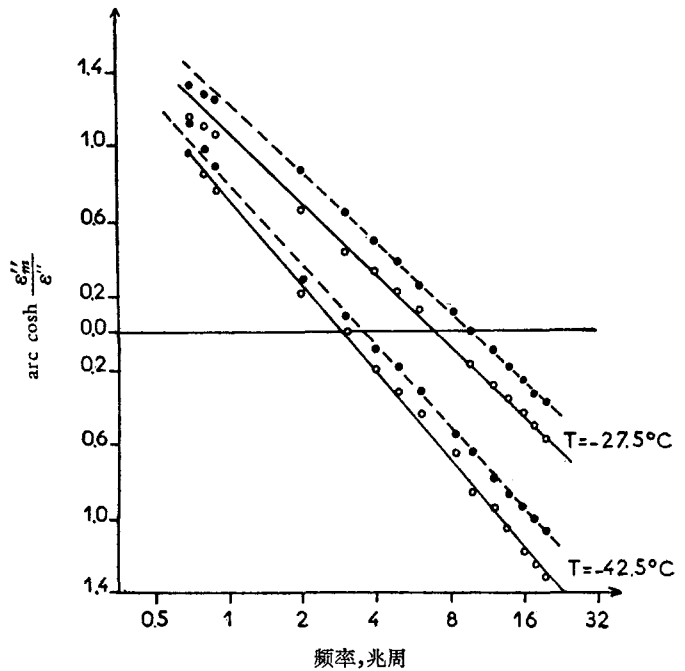


图 9 由于介电測定池金属的电阻所引起的改正对 Fuoss-Kirkwood 作图的影响

虛綫——表观值；

实綫——經改正后的損失值。

分子量：61,000；浓度：1.59%。

表 6 聚甲基丙烯酸甲酯和聚乙酸乙酯的介電弛豫數據, 溶劑: 甲苯; 濃度: 6 克/100 毫升

	D. P.	f_c , 兆周		$\tau \cdot 10^8$, 秒		ΔH^\ddagger , 千卡/克分子	
		-10°C	-30°C	-10°C	-30°C	-10°C	-30°C
聚甲基丙烯酸甲酯	17,500	8.5	3.5	1.87	4.54	6.01	5.94
	12,500	9.8	4.5	1.62	3.53	5.92	5.82
	9,170	9.9	4.5	1.61	3.53	5.93	5.82
	5,000	9.9	3.5	1.61	4.54	5.93	5.94
	2,090	8.5	3.6	1.87	4.42	6.01	5.93
	950	12.1	6.4	1.31	2.48	5.82	5.74
	140	13.2	5.6	1.21	2.84	5.78	5.71
聚乙酸乙酯	23,000	20.3	11.8	0.803	1.34	5.41	5.40
	11,500	18.9	12.3	0.863	1.29	5.49	5.49
	7,470	20.9	12.9	0.779	1.23	5.60	5.41
	2,530	27.3	23.9	0.597	0.666	5.57	5.42

表 6 給出聚甲基丙烯酸甲酯和聚乙酸乙酯在 -10°C , -30°C 時的 f_c 與 τ 值, 這是用內插法得到的, 實際測量並不正好在這兩個溫度進行。結果表明:

a) τ 的數量級為 10^{-8} 秒, 這對整個高分子鏈的運動來說太短了, 而對一個偶極單元取向運動所需的弛豫時間(小分子在 10^{-10} 秒左右)來說又太長了, 這說明介電測定中取向單元可能是幾個偶極單元組成的。

b) 聚合度對 τ 值的影響不大(除 DP 最小的樣品測得之 τ 稍小一些外), 這亦說明取向單元並非整個分子鏈, 而是其中的一段。

c) f_c 值與高聚物的濃度無關, 隨溫度下降而減小, 即 τ 值增加。

d) 若比較不同高分子的弛豫時間, 則側基越長者 τ 越長, 雖然此影響並不太大, 但確實存在。這也說明取向單元包括側基。

假如說不同高分子對 τ 的影響不大的話, 溶劑對 τ 的影響却是很大的。表 7 列出聚甲基丙烯酸丁酯在不同溶劑中的弛豫時間, 數值很不相同, 但無規律可尋, 如在弱極性的甲苯中 $f_c = 8.5$ 兆周與極性的氯仿中 $f_c = 8.8$ 兆周十分接近, 但在極性與甲苯相近的四氯化碳中 f_c 卻只有 4 兆周(以上均為 -10°C 時的數據)。一個重要的實驗事實是: 溶劑的影響不單是粘度 η_0 的影響, 因為 $f_c \cdot \eta_0$ 不是常數。

表 7 溶劑對 f_c 和 $f_c \cdot \eta_0$ 的影響——聚甲基丙烯酸丁酯的數據, f_c 兆周

$T, ^\circ\text{C}$	四氯化碳		二氧六環		甲 苯		三 氯 甲 烷		1,2-二氯乙烷	
	f_c	$f_c \cdot \eta_0$	f_c	$f_c \cdot \eta_0$	f_c	$f_c \cdot \eta_0$	f_c	$f_c \cdot \eta_0$	f_c	$f_c \cdot \eta_0$
30	—	—	13.5	0.159	—	—	—	—	—	—
20	10.4	0.0900	8.3	0.144	—	—	—	—	—	—
10	7.7	0.0848	—	—	—	—	—	—	—	—
0	5.7	0.0716	—	—	17.4	0.133	—	—	8.9	0.1045
-10	4.0	0.0590	—	—	8.5	0.0746	8.8	0.0704	6.3	0.0800
-20	2.8	0.0486	—	—	3.9	0.0397	6.5	0.0582	4.4	0.0685
-30	—	—	—	—	—	—	4.6	0.0469	—	—

临界周相频率

$$\omega_c = 2\pi f_c = \frac{1}{\tau}$$

可以看作一个动力学常数,就是从一种位置跃迁到另一位置的频率,因此可以写成:

$$\omega_c = k' e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}}$$

式中 k' 是一个频率因子和活化熵因子的乘积,前者事实上可看作普适常数,因此 k' 的改变主要由于熵的效应. ΔH^\ddagger 则为跃迁的活化能. 假若将不同聚合度不同浓度的高分子溶液的 $\lg f_c$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图,对给定高分子溶剂体系,我们得到同一直线,如图 10, 虽然数据不太好,但必须指出 f_c 是很不容易测定的.

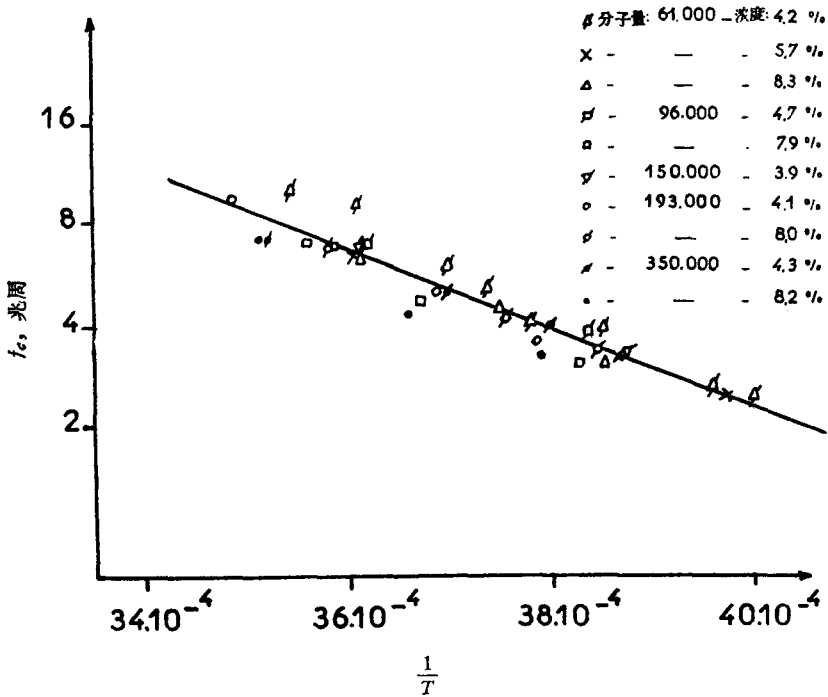


图 10 温度对聚甲基丙烯酸丁酯的四氯化碳溶液在各种分子量各种浓度时临界频率的影响

不同高分子的 ΔH^\ddagger 值相差不大,但各种溶剂对活化能的影响相当大,而且与溶剂本身的流动活化能并不相当.

α 值一般小于 0.9, 经常为 0.6—0.7, 这说明松弛时间有相当宽的分布. 聚甲基丙烯酸丁酯的松弛时间分布似乎比聚甲基丙烯酸甲酯的为宽. 很难找出溶剂或温度对 α 值影响的规律性.

目前还很难希望建立一个关于介电松弛现象全面而完善的理论,因为影响因素很多,这样的理论必须根据极化和各种相互作用的正确计算,即使我们考虑一个高分子链的运动与另一个高分子链无关,也与溶剂分子无关,要描述这一高分子链中偶极的运动还十分复杂. 必须考虑整个链、统计单元和各个偶极单元的运动,和溶剂分子对它们运动时的摩擦力,以及阻碍高分子链内旋转的位垒. 因此,包括许多位垒、角度、统计权重等,难于

進行準確的理論計算。文獻中有不少相當複雜的理論，但不準備詳談，理由如下。

表 8 中列舉了 Kuhn, Kirkwood, Hermans 及本人的理論，我認為我和 Mandel 在 Kuhn 的基礎上得出的理論較好，因為 Kirkwood 和 Hermans 等人的理論有共同的缺點，即認為：

1. f_c -DP 有一定的關係，如：

$$f_c \propto DP^{\frac{1}{2}}$$

或 $f_c \propto DP^{-\frac{1}{2}}$ 等等。

2. $f_c \cdot \eta_0 = \text{常數}$ 。

3. 活化能 = 溶劑的流動活化能。

這些均與實驗事實不符，所以下面只討論本人的理論。

表 8 稀溶液中極性高分子的介電鬆弛按各種理論的基本關係
Z——聚合度； η_0 ——溶劑粘度； ΔH_f^\ddagger ——溶劑的流動活化能

理論作者	ϵ_m'' 與 $\frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2}$ 間關係	ω_c 與 Z 間關係	ω_c 與 η_0 間關係	ΔH_f^\ddagger 與 ΔH_s^\ddagger 間關係
Kuhn ¹⁾	變化的	複雜	複雜	複雜
Kirkwood 等 ²⁾	$\epsilon_m'' = 0.572 \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2}$	$\omega_c Z = \text{常數}$	$\omega_c \eta_0 = \text{常數}$	$\Delta H_f^\ddagger = \Delta H_s^\ddagger$
	$\epsilon_m'' = 0.540 \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2}$	$\omega_c Z = \text{常數}$	同上	同上
	$\epsilon_m'' = 0.630 \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2}$	$\omega_c Z^{1/2} = \text{常數}$	同上	同上
	$\epsilon_m'' = 0.630 \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2}$	$\omega_c Z^p = \text{常數}$ ($0.5 < p < 1$)	同上	同上
Hermans 等 ³⁾	$\epsilon_{m_1}'' = 0.500 \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2}$	$\omega_{c_1} Z$ 不依賴於 Z	同上	同上
	$\epsilon_{m_1}'' = \frac{\epsilon_{s_1} - \epsilon_{\infty_1}}{2}$	$\omega_{c_2} Z^2 = \text{常數}$	同上	同上
	$\epsilon_{m_2}'' = 0.22 \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2}$	ω_c 不依賴於 Z	同上	同上
	$\epsilon_m'' = \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2}$			
de Brouckère 等 ⁴⁾	$\epsilon_m'' = \alpha \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2}$	當 Z 小時 ω_c 略依賴於 Z, Z 大時不變	複雜	複雜

參考：1) W. Kuhn, *Helv. Chim. Acta* **31**, 1092; 1259 (1948); **33**, 1057 (1950)。

2) J. G. Kirkwood, R. M. Fuoss, *J. Chem. Phys.* **9**, 329 (1941);

W. G. Hammerle, J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.* **23**, 1743 (1955)。

3) J. J. Hermans, L. K. H. van Beek, *J. Polymer Sci.* **23**, 211 (1957);

J. J. Hermans, A. B. Ruigkok, *J. Coll. Sci.* **13**, 488 (1958)。

4) L. de Brouckère, M. Mandel, "*Advances in Chemical Physics*" **1**, 77 (1958)。

先看看 Kuhn 理論的出發點，Kuhn 取鏈之中點為坐標原點，予以固定，當加外電場時，許多偶極單元都尽可能地與電場平行，若除去電場，分子的許多偶極單元又要解取向，這種解取向通過兩種運動：

a) 整個分子鏈的運動。

b) 各个鍵的内旋轉。

这与固体内的松弛一样,每个鍵的内旋轉都要克服一定的位垒。

有趣的是,对平衡态鏈段的分布來說,各个統計单元(鏈段)应是独立的不相关的,但是从动力学的观点來說,由于近程相互作用的影响,离原点远、近不同的鏈段运动所須克服的位垒大小应有所不同。

我与我的同工作者 Mandel 从这一点出发,认为介电松弛不是整个分子鏈的运动而是鏈段的运动。設第一个鏈段运动須克服之位垒为 v_0 ,第 i 个鏈段运动須克服之位垒为 v_i , v_i 一般小于 v_0 , 因为第 i 个鏈段的运动将因邻近鏈段运动的协同作用而变得容易些。在很远处,第 N 个鏈段运动須克服的位垒 $v_N = 0$ (或一常数),由于鏈段数目很大, v 可看作一連續函数,它由很大变到零。因此对第 i 个鏈段运动的位垒可写成

$$\Delta H_i^\ddagger = \Delta H_0^\ddagger + v_i$$

ΔH_0^\ddagger 是将鏈段孤立溶剂中时运动須克服的位垒,此值与其他鏈段无关。这样可应用 Fröhlich 对类似的情况所給出的方程来計算介电色散曲綫,即

$$\tau = \bar{k}'' e^{\Delta H^\ddagger/RT} = \bar{k}'' e^{(\Delta H_0^\ddagger + v_0)/RT}$$

$$\alpha = 2 \frac{RT}{v_0} (\text{tg}^{-1} e^{v_0/RT} - \text{tg}^{-1} e^{-v_0/RT})$$

由此,分布参数 α 是 v_0 的函数。重要的是: α 和 ΔH^\ddagger 值均可由实验測定,从上面二个方程就可分別計算 ΔH_0^\ddagger 和 v_0 的值。

ΔH^\ddagger 和 ΔH_0^\ddagger 的值均相当大,作为此二个大的差值 v_0 就不容易准确。但我们的結果是合理的,因位垒值 $v_0 \approx 2$ 千卡/克分子与小分子的内旋轉位垒值相近。

从表 9 中可看出 v_0 与溶剂无关而 ΔH^\ddagger 和 ΔH_0^\ddagger 受溶剂的影响較大,沒有明显的規律性,这也是合理的,因为内旋轉时必須在溶剂中空出一个位置来,而这样作所需之能量与溶剂分子之間、高分子与溶剂分子間的相互作用有关,因此也說明了它与純溶剂的流动活化能不相当。

表 9 介电松弛的活化能,千卡/克分子

高 聚 物	溶 剂	$\ln \bar{k}'$	ΔH^\ddagger	ΔH_0^\ddagger	v_0
聚甲基丙烯酸丁酯	四氯化碳	27.4	5.4	4.6	1.6
	二氧六环	26.5	5.0	4.3	1.4
	甲苯	27.9	5.4	4.45	1.9
	三氯甲烷	24.7	3.6	2.7	1.8
	1,2-二氯乙烷	25.6	4.2	(3.6)	(1.2)
聚甲基丙烯酸甲酯	甲苯	26.9	4.7	3.7	2.1
	三氯甲烷	24.2	3.1	2.35	1.5
	1,2-二氯乙烷	26.4	4.4	3.55	1.7

通过介电研究,可以了解高分子溶液的性质,这虽不是一个很好的方法,但可給其他方法以帮助,相信它将得到进一步的发展。

II. 溶液中高分子的尺寸

一个統計綫团的尺寸,可以用两端点間的距离来表达,如图 11 所示。我們称端点 A 、

B 間的矢量为 L_j , 下标 j 表示 B 端是第 j 个单元。因为 L_j 是矢量, 其時間的平均值或給定瞬間對許多分子的平均值應為零。所以, 就和處理偶極矩一樣, 我們應該計算 $\langle L^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$ 。

很容易證明, 在沒有高分子鏈的遠程相互作用, 即溶劑-高分子相互作用, 而僅有高分子鏈的近程相互作用時, 統計綫團的均方末端距

$$\langle L^2 \rangle = N\sigma l^2$$

式中: N ——鏈中鍵的總數; l ——鍵長; σ ——結構參數。這與偶極矩公式

$$\langle \mu^2 \rangle = N\delta\mu_0^2$$

很相似。這裡 σ 相當於 δ , 但它們有不同的值。 σ 決定於近程相互作用, 它隨鏈柔性的減小而增大, 一般 $\sigma \geq 1$; 而 δ 則小於 1。所以我們給予不同的符號。

高分子稀溶液性質實際上與分子鏈的均方半徑 $\langle S^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$ 直接聯繫, 而非 $\langle L^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$ 。在沒有遠程相互作用下的無規綫團,

$$\frac{\langle L^2 \rangle}{6} = \langle S^2 \rangle.$$

在內旋轉完全自由的情況下, 與 j 單元相鄰的 $j+1$ 單元可以繞連接點自由旋轉, 即 $j+1$ 單元在空間任何方位上出現的幾率相同, 此時 $\sigma = 1$ 。這實際上是不存在的, 因為 j 和 $j+1$ 都不是幾何點, 而有一定的體積; 當 j 占有空間某一位置時 $j+1$ 就不能進入該位置。

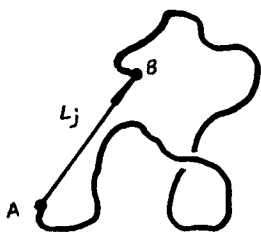


圖 11 高分子鏈的末端距示意圖

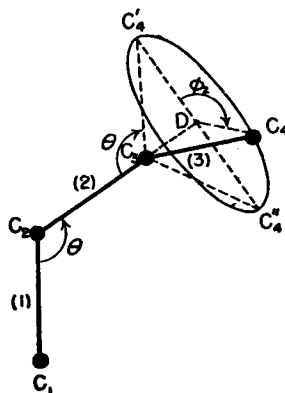


圖 12 碳碳鏈的內旋轉幾何關係示意圖

自由內旋轉的情形如圖 12 所示, 當鍵(1)、(2)固定後, C_3 的位置在圓錐體底圓的圓周上有完全相同的幾率, 即若固定鍵間角 θ , 則旋轉角 ϕ 在 $0-2\pi$ 有完全相同的幾率。此時,

$$\sigma_f = \frac{1 - \cos\theta}{1 + \cos\theta}$$

σ_f 表示自由內旋轉時的 σ 值。

這模型相當於上面所提到的 $v_0 = 0$, 即除鍵間角 θ 外沒有其他限制內旋轉的因素。由此, 測定無遠程相互作用時的 σ 與 σ_f , 計算其比值 σ/σ_f 可以給出阻礙內旋轉的位壘的大小。當 v 增大, 則 σ 也增大, 比值 σ/σ_f 隨之增大。

當內旋轉受一定阻礙時, C_3 的位置只能在一定弧度內轉動。設三個鍵在同一平面內

的位置为 ϕ 的零点,同时假设阻碍内旋转的位置是对称的,也就是 ϕ 在平面前后有同样的几率:

$$P(\phi) = P(2\pi - \phi)$$

则 $\langle \sin \phi \rangle = 0$, 而 $\langle \cos \phi \rangle \neq 0$.

再来看看高分子的远程相互作用。把高分子放在溶剂里, 出现高分子上任何两个链段相接近的几率决定于三种相互作用: 高分子-溶剂的相互作用、高分子-高分子的相互作用、溶剂-溶剂分子的相互作用。由此可见, 远程相互作用受溶剂性质的影响。

在计算 $\langle L^2 \rangle$ 时, 把每一个链段当作一个数学矢量。实际上链段当然不是数学矢量, 它占有一定的体积。从数学模型来看, 二个单元在同一体积内出现是可能的。但实际上并不存在这样的几率。因此, 高分子所能出现的实际构象数目, 比数学计算来得少。这说明了构象熵由于远程相互作用的存在而减少。另外, 链单元之间有吸引力, 它们可以相互接近。当它们接近后, 其内能、自由能均下降(当然太近了, 会产生很大的推拒力)。总之, 远程相互作用能影响内能、构象熵、自由能。所以, 必定存在这样一个温度, 在这温度下内能与构象熵的影响相互抵消。这温度决定于溶剂的本质, 它就是有名的 Flory 温度, 又叫 θ 温度。

可以看出, 所谓良溶剂, 是指其 θ 温度很低(低于室温); 所谓 θ 溶剂, 是指其 θ 温度与室温相当。

Flory 考虑了远程相互作用的影响, 引入扩张因子 α , 即:

$$\langle L^2 \rangle^{\frac{1}{2}} = \alpha \langle L_{\theta}^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$$

或

$$\langle S^2 \rangle^{\frac{1}{2}} = \alpha \langle S_{\theta}^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$$

式中 $\langle L_{\theta}^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$ 、 $\langle S_{\theta}^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$ 分别为没有远程相互作用时的均方末端矩和均方半径; α 就是扩张因子, 它是与分子量有关的参数。因此, $\langle L^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$ 或 $\langle S^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$ 不再正比于聚合度, 而是 $\langle S^2 \rangle = KM\alpha^2 = KM^{1+\beta}$, 因为 α 也与分子量有关。考虑分子量的影响, 在计算 σ 时曾用了高斯链模型, 但加上远程相互作用后, 便不能再用高斯链模型了。

在 θ 温度下, $\alpha_{\theta} = 1$ 。因此只要在某一溶剂中测出 $\langle S^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$, 又在 θ 溶剂中测出 $\langle S_{\theta}^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$, 就可以得到 α 。 α 给予远程相互作用的资料。将 $\langle S_{\theta}^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$ 与自由内旋转时的 $\langle S_f^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$ 比较, 还可借以了解近程相互作用。

我们可用光散射的方法来测定 $\langle S^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$ 。一个经典的方法是测定不同角度的散射光强度, 从散射光强的浓度和散射角依赖性, 可得分子量和 $\langle S^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$ 。

必须着重指出: 从光散射方法得到的 $\langle S^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$ 和 M 不是同一种统计平均值, 对于多分散试样, 不能直接比较, 必须进行多分散性改正。我们做了这一工作。

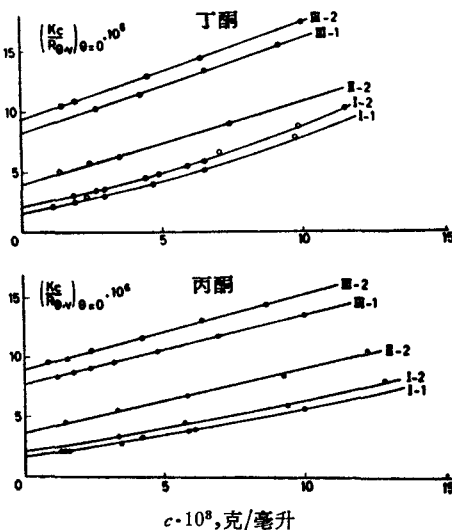


图 13 聚甲基丙烯酸丁酯在丁酮和丙酮中的光散射数据(外推至 $\theta = 0$), 25°C

以聚甲基丙烯酸丁酯為例。我們用五個經很好分級的級分，測定散射光強度，計算 \bar{M}_w (圖 13)。為了進行多分散性改正，同時用滲透壓法測定了 \bar{M}_n (圖 14)，結果列於表 10。在三種溶劑中所得到的 \bar{M}_w 值很好地相一致。從結果可以看出，級分的分子量分布很窄， \bar{M}_w 比 \bar{M}_n 大得不多。雖然如此，我們仍加了多分散性改正。

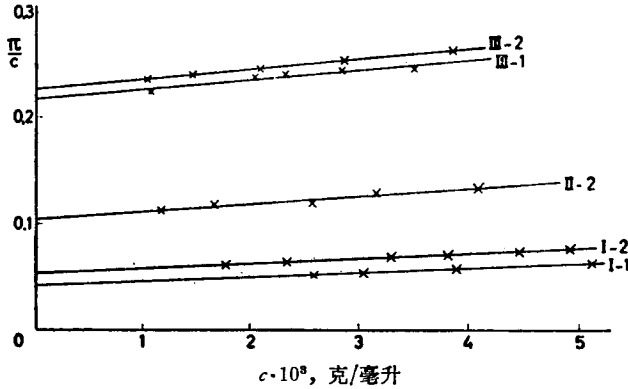


圖 14 聚甲基丙烯酸丁酯的丙酮溶液的滲透壓數據，25°C

表 10 聚甲基丙烯酸丁酯級分的分子量測定結果*

級 分	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$ (光 散 射)				$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$ (滲透壓) 丙 酮	<i>b</i> 多分散指數
	丁 酮	丙 酮	异 丙 醇	平 均 值		
I-1	666	613	652	643	582	10
I-2	527	501	501	509	467	11
II-2	261	277	259	268	233	7
III-1	134	138	132	135	113	5
III-2	117	116	108	114	108	18

*參考: R. Van Leemput, R. Stein, J. Polymer Sci. **A1**, 985 (1963); **A2**, 4039 (1964).

前面已經談到，必須在 θ 溶劑中測定 $\langle S_0^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$ 。文獻中常常選用混合溶劑體系，這變成很困難的情況。因為當我們企圖研究相互作用時，我們不能把二元溶劑看成具有平均性質的單一溶劑；溶劑組分間和高分子與兩種溶劑分子的相互作用也得予以分別考慮。所以我們不喜歡用混合溶劑。幸運的是，對聚甲基丙烯酸丁酯，有一個 θ 溶劑——異丙醇，這已由 Chinai 用過。用異丙醇為溶劑，測定不同溫度下的第二維利系數(用光散射方法，外推到散射角為零時求得)。當 $A_2 = 0$ 時，此即 θ 溫度。我們訂定聚甲基丙烯酸丁酯-異丙醇體系的 $T_\theta = 25^\circ\text{C}$ ，而 Chinai 訂定的是 23.5°C 。這個溫度在室溫附近，很方便。外推濃度到零，從散射光的角分布(角度依賴性)，可以決定 $\langle S_0^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$ ，結果如表 11，與自由內旋轉時的計算值比較得： $\frac{\langle S_0 \rangle^{\frac{1}{2}}}{\langle S_f \rangle^{\frac{1}{2}}} = \frac{\sigma}{\sigma_f} \approx 2.5$ ，這個值相當大。當溫度增加時， σ/σ_f 就減小。困難在於當溫度稍高時，異丙醇就不是 θ 溶劑了。

假定內旋轉位壘是內旋轉角 ϕ 的對稱函數，則

$$\frac{\sigma}{\sigma_f} = \frac{1 + \langle \cos \phi \rangle}{1 - \langle \cos \phi \rangle}$$

表 11 近程相互作用——聚甲基丙烯酸丁酯在异丙醇
(θ -溶剂 25°C) 中的 $\langle S_0^2 \rangle^{1/2}$ 与 $\langle S_f^2 \rangle^{1/2}$ 的比较

$\bar{M}_w \cdot 10^{-8}$	$\langle S_0^2 \rangle^{1/2} \cdot 10^8$ 厘米	$\langle S_f^2 \rangle^{1/2} \cdot 10^8$ 厘米	$\langle S_0^2 \rangle^{1/2} / \langle S_f^2 \rangle^{1/2}$	$\langle \cos \phi \rangle$
643	229	93	2.46	0.422
509	201	83	2.42	0.415
268	150	61	2.46	0.422
135	110	43	2.56	0.438
114	113	40	2.83	0.477

由 σ/σ_f 可以计算 $\langle \cos \phi \rangle$, 从此得到阻碍内旋转的位垒约为 2 千卡/克分子, 与从介电色散得到的 ν_0 值相当。

为了研究远程相互作用, 把在丙酮、丁酮中测定的 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ 与 $\langle S_0^2 \rangle^{1/2}$ 比较即得扩张因子 α , 如表 12. 结果表明 α 随分子量的增加而增加. 在两种溶剂中, α 值很相近. 可能因为

表 12 远程相互作用——聚甲基丙烯酸丁酯在丁酮和丙酮中的扩张因子, 25°C

$\bar{M}_w^{1/2}$	$\langle S^2 \rangle^{1/2} \cdot 10^8$ 厘米			α	
	异 丙 醇	丁 酮	丙 酮	丁 酮	丙 酮
808	229	285	278	1.24	1.21
701	205	246	251	1.20	1.23
512	150	167	167	1.13	1.13
359	110	119	120	1.08	1.09
327	(113)	103	110	—	—

丙酮和丁酮的结构相似. 当然还可以在苯、甲苯等溶剂中测 α . 很不幸, 聚甲基丙烯酸丁酯在苯、甲苯中的 dn/dc 很小, 不能用光散射方法来测定. 唯一的可能是从粘度法来得到 α . 这类工作在我的实验室与中国科学院化学研究所均有进行, 这里不多叙述了。

III. 高聚物的单分子层

现在离开这些经典的工作, 来谈谈高分子的单分子层, 这还没有引起人们的广泛注意。

考虑两个流体相 α, β , 由一个相间区域分隔, 如图 15. 设 α 相内的平面 AA' , 在 AA' 以上其组成与性质是恒定的. 同样在体相 β 内, 在平面 BB' 以下, 其组成与性质也是恒定的. AA' 面与 BB' 面之间叫界面相. 在界面相中, 组成与性质有连续的改变. 由于分子间的相互作用是近程的, 这界面相很薄, 只有几个分子厚。

界面相中任何一个平面 SS' 称为一个界面, 或表面相. 这是一个二维空间的相, 有长、宽, 没有高度. 界面可由下列参数来表征:

面积 A_σ

组成 $(n_i)_\sigma$

$(n_i)_\sigma$ 用表面相与体相的分子数或克分子数的差数来

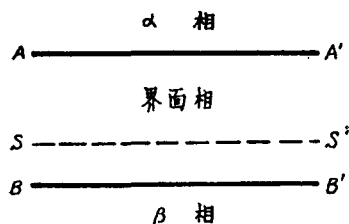


图 15 界面相示意图

表示，即假定體相延伸到該點所應有的分子數（或克分子數）和實際的分子數（或克分子數）之差。表面濃度用 $(n_i)_\sigma/A_\sigma$ 來表示（克分子/厘米²），或用重量濃度（克/厘米²）表示。

根據一個很老的工作（Rayleigh 和 Packels, 1890），一種微溶性物質能在空氣-液體表面或兩種不相混溶液體的界面上擴展，形成單分子層。由於它不溶於體相，表面濃度即為被擴展物質的重量除以面積。差不多五十年前，Langmuir 證明在空氣-水界面形成表面薄膜的物質，必須有一個極性的親水基團和疏水的長鏈（如烴鏈）。這樣，分子的一個基團被水相所吸引，其它部分則是疏水的，只有這樣，物質分子才能存在於兩相之間。

兩個體相，一個界面相體系的自由能為

$$F = F_\alpha + F_\beta + F_\sigma$$

下標 α, β 分別表示兩個體相； σ 表示界面相。對兩個體相，我們從熱力學來定義內壓力：

$$p_i = - \left(\frac{\partial F_\alpha}{\partial V_\alpha} \right)_{T, \xi} \quad \text{單位：達因/厘米}^2$$

式中 p_i 是體相的內壓力， ξ 代表組成。對於界面相而言，因為它是二維相，可以同樣地定義界面壓力

$$\pi_\sigma = - \left(\frac{\partial F_\sigma}{\partial A_\sigma} \right)_{T, \xi} \quad \text{單位：達因/厘米}$$

這界面壓力與經典的表面張力有簡單的關係，即

$$\pi_\sigma = (\gamma - \gamma_0)$$

式中 γ 和 γ_0 分別是有表面膜和沒有表面膜時的表面張力。

我們所用的測量表面壓力的裝置是 Langmuir 型的表面壓力計，如圖 16 所示，此儀器可測到 10^{-4} — 10^{-2} 達因/厘米。

用很輕的云母方框放在水面上，方框的面積可以正確測定；這面積被一根絲質檔綫分成兩部分，同時用這檔綫來指示壓力。絲固定於方框的 a 處，在 b 處則有一小塊云母片，此云母片也浮在水面上，但不固定在方框上，而由一根松的綫聯到方框上。從扭絲 D 可以給檔綫一個已知量的轉動力矩。在方框的一半面積上擴展表面膜，檔綫的彎曲可以用適當的光學系統測定。表面膜是把高分子溶於揮發性溶劑後滴在水表面上而成的，形成的表面膜產生了表面壓力。因為云母不能變形，於是表面壓力把檔綫壓彎了。由絲的形變及所施的轉動力矩可以得到表面壓力。當然也可以用示零的方法，或者用示差的方法。

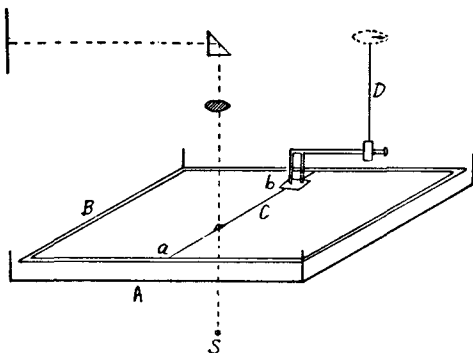


圖 16 單分子層表面壓力測定裝置示意圖

測定精確度在 0.1—1%。對於表面壓力較高的物質，可以直接利用測定表面張力的儀器。

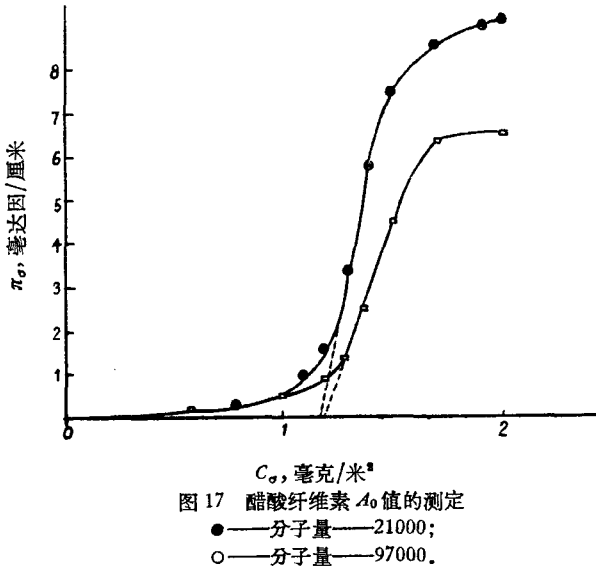
我們用水-空氣作為體相，研究了一系列高分子表面膜的表面壓力，如表 13 所列。對聚丙烯酸和聚甲基丙烯酸，都是在完全未電離的情況下測定的，水相的 $\text{pH} < 2$ 。

圖 17 表示表面壓力 π_σ 與表面濃度 C_σ （毫克/米²）的典型曲綫。曲綫呈 S 形，有三個

表 13 关于高分子表面膜研究过的体系

高 聚 物	界 面
聚乙酸乙烯酯	水-空气
醋酸纤维素	HCl 水溶液-空气
聚丙烯酸	HCl 水溶液-苯
聚甲基丙烯酸	HCl 水溶液-溴代苯
玉米胶蛋白	HCl 水溶液-环己烷
麦胶蛋白	HCl 水溶液-石蜡油
	HCl 水溶液-对二甲苯
	HCl 水溶液-甲苯
	HCl 水溶液-四氯化碳

参考: J. Jaffé, R. de Coene, J. Polymer Sci. **23**, 665 (1957).
 J. Masui, 毕业论文, Brussels, 1960.
 M. Randoux, 毕业论文, Brussels, 1962.



明显的区域: 曲线起始部分是相当于稀溶液的稀表面相, 得到了它们的热力学状态方程; 曲线斜率较大部分相当于紧密堆砌的单分子层。把这段曲线外推到压力为零, 便可以得到每个分子所占的面积, 也就是产生分子间不相挤叠时每单位表面积所需要的高分子毫克数。若已知高聚物的分子量, 便可由此计算每个分子所占的面积; 曲线的尾部相当于多分子表面层。因为挤得太紧, 破坏了单分子层结构。

表 14 给出二种高分子、二种分子量试样的每一单体单元的面积。也许会这样预期: 这面积应与均方半径成正比, 即正比于 $M^{1+\beta}$ 。对于聚乙酸乙烯酯, 此面积与分子量无关, 略大于单体单元的截面积 ($\sim 25 \text{ \AA}^2$); 对于醋酸纤维素, 不同的聚合度, 其面积值相差很大。而且在所有情况下, 都与体相本质有关。因为体相不同, 则相互作用也不同。面积的增加, 表示高分子链的柔性增加。对于空气-水界面来说, 面积值太小 (单体单元面积 50 \AA^2), 可能有某些链段浸入体相中。

表 14 醋酸纤维素和聚乙酸乙烯酯表面膜中每一单体单元所占的面积 A'_0

界 面 HCl, 0.01 M-X X	$A'_0 = A_0/x, \text{Å}^2$			
	醋 酸 纤 维 素		聚 乙 酸 乙 烯 酯	
	聚 合 度 $x=72$	336	314	1139
苯	131	81	46	34
溴代苯	107	71	24	23
环己烷	92	48	41	46
石蜡油	63	64	47	42
对二甲苯	57	55	40	34
甲苯	56	51	37	35
四氯化碳	55	61	19	16
空气	42	38	31	35

对我们更有意义的是曲线上相当于稀溶液的一部分。我们利用理想溶液公式:

$$\pi_\sigma = RTc_\sigma/M$$

这里与推导渗透压公式是相似的。由于高分子表面膜不能看作理想溶液，所以应该用维利展开形式来表示:

$$\pi_\sigma = RT \left(\frac{c_\sigma}{M} + B_2 c_\sigma^2 + B_3 c_\sigma^3 + \dots \right)$$

从实验很容易测定 B_2 和 B_3 ，这里不详细讨论。图 18 就是测定 B_2/B_1^2 的例子。

对于刚性高分子，例如蛋白质，只要知道分子的中心位置，就可以计算溶液的构形熵。正如理想气体的情况一样，可以得到二维相的状态方程

$$\left(\pi_\sigma + \frac{a}{A_\sigma} \right) (A_\sigma - b) = n_\sigma RT$$

式中 a 是相互作用参数， b 是共面积 (cosurface)。随着表面浓度的增加， b 项的影响出现得比 a 项来得早，因此在足够稀的浓度，可以只考虑 b 的改正，而忽略压力改正，即:

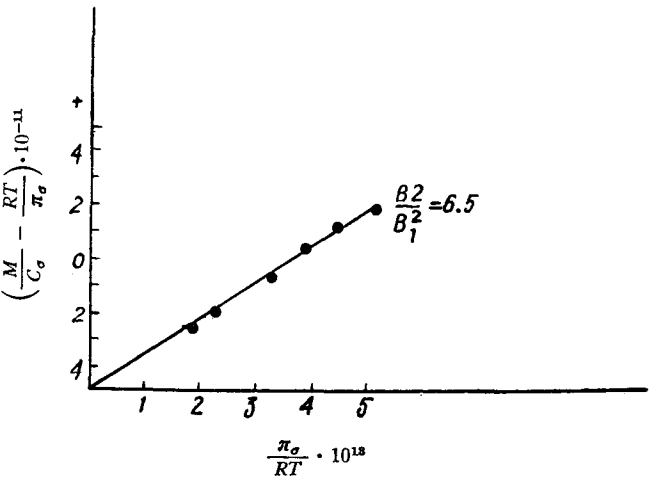


图 18 醋酸纤维素 B_2/B_1^2 值的实验测定
分子量: 21,000; 表面压力: $4.35 < \pi_\sigma < 12.5$ 毫达因/厘米。

$$\pi_\sigma (A_\sigma - b) = n_\sigma RT$$

经过代数运算, 可得

$$\frac{C_\sigma}{\pi_\sigma} = \frac{M}{RT} \left(1 - \frac{C_\sigma b}{M} \right)$$

很明显, C_σ/π_σ 对 C_σ 作图作为直线, 外推此直线到 $C_\sigma = 0$, 可得分子量; 而外推 C_σ/π_σ 到零, 可得 b 。

对蛋白质来说,实验点相当好地位于一一直线(如图 19),可以外推求得分子量及 b 值; 对于柔性链高分子,由于不能如此简单地计算溶液的构形熵,情况就复杂多了。

Singer 以及 Frisch, Simha 曾利用 Flory 模型(晶格理论)计算高分子在二维平面上的构形熵。Singer 考虑高分子都在表面相,而 Frisch, Simha 认为有一些高分子链段浸

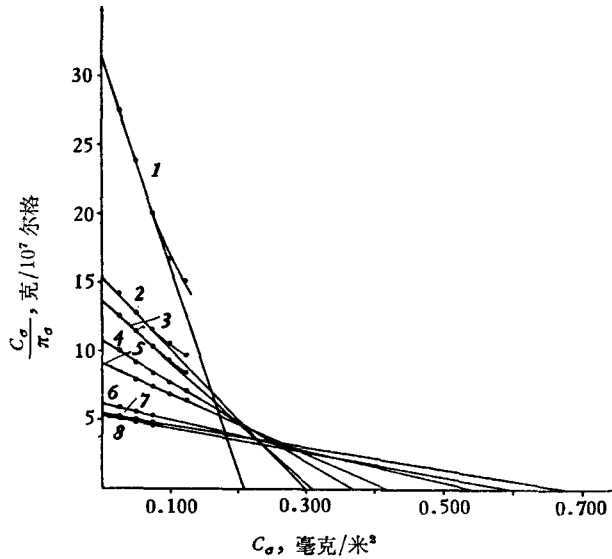


图 19 玉米胶蛋白表面膜的 $\frac{C_s}{\pi_0}$ 对 C_0 作图。1—8 表示不同级分。

入体相中。我想, Singer 的考虑是对的。因为后者需要高分子在体相有一定的溶解度。但是,这两种理论都给出维利系数 B_2 是晶格配位数 z 的函数:

$$B_2 = f(z)$$

其中 $2 \leq z \leq 4$ 。对于刚性链, $z = 2$; 即它仅有两种可能的位置。而 $z = 4$ 表示完全柔性链。由此,可以定义一个描述链柔性的因子:

$$w = z - \frac{2}{z}$$

表 15 是聚乙酸乙烯酯在不同溶剂与 0.01 M HCl 水溶液界面相的实验结果。可见高分子在不同溶剂中,其 w 值不同。这是很容易理解的。因为当链柔性越大,则它所占的面

表 15 聚乙酸乙烯酯分子链的柔性

界 面 HCl, 0.01M-X X	聚合度 $x = 314$		1139		平 均 值	
	z	$w, \%$	z	$w, \%$	z	$w, \%$
四氯化碳	2.06	2.75	2.04	2.0	2.05	2.33
溴代苯	2.08	3.8	2.05	2.5	2.06	3.2
空气	2.20	10.1	2.21	10.7	2.20	10.4
甲苯	2.18	9.0	2.21	10.7	2.14	9.8
对二甲苯	2.25	12.6	2.16	8.1	2.21	10.4
环己烷	2.32	16.3	2.32	16.0	2.32	16.2
苯	2.29	14.9	2.19	9.4	2.23	12.2
石蜡油	2.34	16.8	2.29	14.5	2.32	15.6

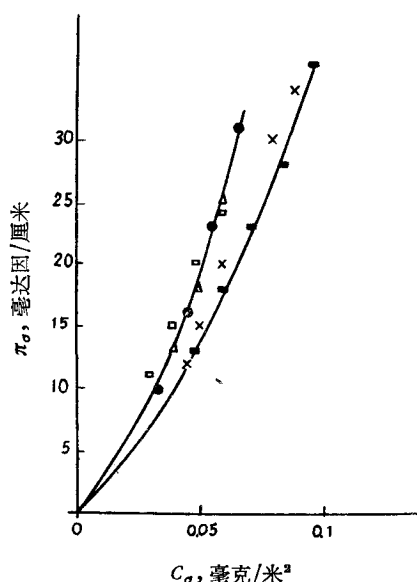


图 20 聚乙酸乙烯酯表面膜的 $\pi_{\sigma}-C_{\sigma}$ 图
 ●——聚乙酸乙烯酯级分 F_V 的实验结果
 □——按 Singer 理论计算, $z = 2.047$
 △——按 Frisch-Simha 理论计算, $z = 2.7$
 ■——聚乙酸乙烯酯级分 F_{II} 的实验结果
 ×——按 Singer 理论计算, $z = 2.045$

积就越大。表 15 的结果告诉我们： z 值和 w 值是平行地增加的。在较高表面压力下 (10^{-1} 达因/厘米以上) 和在低表面压力下 (10^{-1} 达因/厘米以下) 所得到的实验结果很好地符合。图 20 表示 $\pi_{\sigma}-C_{\sigma}$ 关系的实验值与理论值, 对聚乙酸乙烯酯来说是符合的。

[李 玄、金憲高记录整理; 钱元校阅]

报告會上的討論

問: 在高频区 ($>10^6$ 周), 测 $\epsilon''-f$ 曲线时数据的改正决定于那些因素?

答: 这改正很复杂, 随仪器而各不相同。这里不拟详细谈它。

一般应该考虑到阻抗。因为测量系统不仅有电容、电阻, 而且有电感。在低频时电感可以不計。但在高频区, 必须考虑它的贡献, 甚至连测定池也有电感 (其值与电容有关)。在我们所用的仪器中,

$$L = \left(0.0496 + \frac{0.714}{c_x}\right) 10^{-9} \text{ 亨利}$$

(L. de Brouckère, A. Lecocq-Robert, Bull. soc. chim. Belges **70**, 549 (1961))。此外, 测定池与仪器的连接线上也有电感。所以连接线应该越短越好, 在改正时这一部分也得考虑进去。

对双 T 电桥及我们所用的测定池, A. B. Ruigkok 博士有详细的工作 (博士论文, Leiden, 1957), 他用相似的方法处理, 并得到类似的结果。

問: τ_m 随溶剂性质而变。所谓在相同浓度下比较, 是指什么浓度单位? 怎样考虑这一问题?

答: 指的是重量浓度。

因为溶剂的克分子体积及分子量很相近。当浓度很稀时不能看出由于溶剂的克分子体积不同而对 τ 有什么影响。

应该指出, τ 与浓度无关 (稀溶液中), 只有 ϵ'' 才与浓度有关, 所以用什么浓度单位没什么关系。这里有几个数据可以说明这一点:

$$4^{\circ}\text{C 时, } c = 0.428 \text{ 克/100 毫升, } \tau = 1.69 \times 10^{-8}$$

$$c = 0.83 \text{ 克/100 毫升, } \tau = 2.09 \times 10^{-8}$$

即在不同浓度测得的 τ 为同一个数量级。

問: 前面已談到: 聚合度对 μ_{eff} 有影响, 是否可以认为高分子內的相互作用不只限于最邻近的偶极之間, 而是在一个較大范围之內(例如 100 个单元)起作用?

答: 我想, 可能当聚合度十分小时(例如 100 个单元), 統計单元数目太少, 会对 μ_{eff} 产生影响. Benoit 的工作証明: 不管在什么溶剂中, μ_{eff} 均不受远程相互作用的影响。

問: 甲基丙烯酸丁酯-丙酮体系的光散射图中(图 13), 直綫是弯曲的。教授是否考虑过用其他作图法?

答: 我們并未尝试用其他作图法。我們只是从曲綫的弯曲来求 A_2 、 A_3 , 这結果已經发表了。

問: 在測定散射光的角分布时, 发现 A_2 的角度依賴性不大, 如何来理解?

答: 我們沒有做这方面工作。实验数据按

$$\frac{K_c}{R_{\theta}} = \frac{1}{MP_{\theta}} + 2A_2C$$

作双重外推, 外推到 $\theta = 0, C = 0$, 此时 $P_{\theta} = 1$, 可由此求分子量; 外推到 $\theta = 0$ 时的浓度依賴斜率可得 A_2 ; 外推到 $C = 0$ 时的角度依賴斜率可得均方半径。但沒有計算 A_2 的角度依賴性。

測量散射光强的角分布很困难, 尤其当散射角較小时。我們一共測了 4—5 个角度, 最小到 30° 。

問: 高分子在表面层上的取向以及表面层結構和一般小分子表面活性剂物质有何不同? 是否只有含极性基团的聚电解质才能在水-空气界面上形成表面膜? 能否讲一下对水-空气体系, 表面张力的降低是多少?

答: 原則上, 小分子和高分子的表面膜没有什么不同。非电解质如醋酸纤维素在稀盐酸-空气表面上也能成表面膜。

找到成膜的条件十分困难。目前还没有很好的方法。例如对聚甲基丙烯酸酯类, 因为无法形成表面膜, 就不能进行研究。

另外一个困难是难于获得干净的水面。空气中有油污, 它已在水面上形成一层表面膜, 这样其表面压力比需要测定的值还大。在这里, 对水面的純淨度要求, 与原子核物理技术中的处理类似。

对于水-空气表面, 其表面张力的降低可以从下式計算:

$$\pi_s = (\gamma - \gamma_0) \ll 1 \text{ 达因/厘米}$$

水的表面张力是 80 达因/厘米, 所以降低极少, 不能用测表面张力的方法来找差值, 必須用直接的方法。对于(小分子)表面活性物质, 如脂肪酸类, 因为分子量小 (~ 100), 表面张力差就大, 可以用这方法。对高分子而言, 从下式

$$\pi_s \propto \frac{1}{M} + \dots$$

中就可以看出, M 很大时 π_s 极小, 所以不能用这一方法。

問: 从 π_s 法测定的分子量与一般渗透压法测定的分子量比較, 其結果是否一致?

答: 对刚性高分子, 如蛋白质, 两种测定的結果很好地相一致。前面提到的醋酸纤维素, 两种結果亦很好地符合。但对于聚乙烯酯, 則从来没有得到过一致的結果。即对于非常柔性鏈的高分子, 恐怕难于从 π_s 得到正确的分子量。

一个可能的原因是, 由于表面相以毫克/厘米²計算其浓度。若用三維相来計算, 則分子間距离在二維相里要比在三維相里(同浓度时)近得多。所以, 对于表面相而言, 浓度已經太大了, 以致外推十分困难。柔性鏈所占的空間比刚性鏈为大。所以外推更为困难。例如, 結果对聚甲基丙烯酸很好, 但对聚丙烯酸就不好, 其原因恐怕就在这里。

[金憲高、李 玄记录整理; 錢人元校閱]