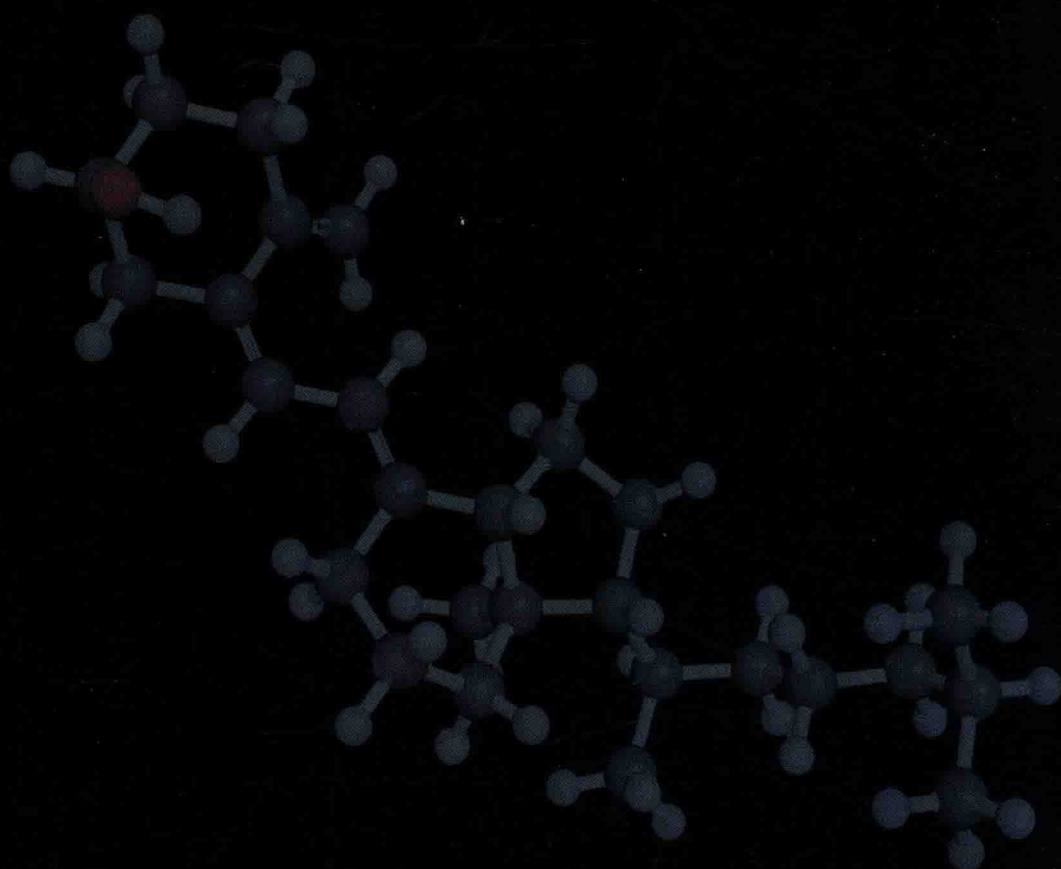


Polymer Physical Chemistry I

高分子物理化学 I

沈 青 著



科学出版社

高分子物理化学 I

沈 青 著



科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书主要介绍高分子中的氢键, 高分子的溶解、扩散、转移、相转变、拉伸、松弛、凝胶、共混及其溶液的 Hofmeister 现象, 高分子的自组装及智能高分子物理化学等内容。其中, 不仅描述和评论了许多理论模型, 而且也介绍了许多相应实用的测试与表征方法。希望通过系列介绍高分子物理化学的基础与研究进展, 对我国的高分子研究有所帮助和促进。

本书适合化学、材料等领域的相关人员阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

高分子物理化学 I / 沈青著. —北京: 科学出版社, 2016. 3

ISBN 978-7-03-047457-5

I. ①高… II. ①沈… III. ①高分子化学—研究 ②高聚物物理学—研究
IV. ①O63

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 043216 号

责任编辑: 霍志国 / 责任校对: 韩 杨

责任印制: 肖 兴 / 封面设计: 东方人华

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

新科印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2016 年 3 月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

2016 年 3 月第一次印刷 印张: 20

字数: 470 000

定价: 98.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

随着高分子科学的发展，人们发现无论是一些理论和方法的发展还是高分子材料的发展都似乎很难按经典方法将它们划分为高分子物理或高分子化学范畴，这意味着有必要对高分子科学的一些分支给予细化。基于这些考虑，《高分子表面化学》已经独立成书了。由于涉及高分子物理化学范畴的研究非常广泛，为此《高分子物理化学》将分成若干分册进行撰写和出版。本书为该系列的第一部，主要通过 12 章分别介绍高分子中的氢键，高分子的溶解、扩散、转移、相转变、拉伸、松弛、凝胶、共混，高分子溶液的 Hofmeister 现象、高分子的自组装及智能高分子物理化学。

本书适合相关专业的大中专学生和研究生，以及教师或企事业单位的相关人员阅读参考。

本书由东华大学纤维材料改性国家重点实验室资助出版。

作 者

2016 年 1 月

目 录

前言	
第1章 高分子中的氢键	1
1.1 引言	1
1.1.1 氢键的基本特征	1
1.1.2 氢键的分类	2
1.1.3 氢键的表征	2
1.2 影响高分子中氢键的因素	4
1.2.1 质子提供体的酸性	4
1.2.2 质子接受体的碱性	6
1.2.3 大取代基团	6
1.2.4 立构规整度	7
1.2.5 高分子链的柔顺性	8
1.2.6 温度的影响	8
1.3 氢键对高分子共混物的影响	9
1.3.1 合成高分子与合成高分子共混	9
1.3.2 合成高分子与天然高分子共混	14
1.3.3 合成高分子与其他物质共混	17
1.4 高分子中引入氢键的方法	17
1.4.1 引入终端官能团作为质子提供体或接受体	17
1.4.2 通过共聚作用向组分的主链上引入含有氢键的单体	17
1.4.3 向不可混合的混合物中加入含有氢键的另外一种高分子	18
1.4.4 在主链上引入惰性稀释剂	19
1.5 小结	20
参考文献	20
第2章 高分子的溶解	24
2.1 引言	24
2.2 高分子的溶解行为及影响因素	24
2.2.1 表面层的形成及对溶解的影响	25
2.2.2 分子量及分布对溶解的影响	26
2.2.3 结构、组成和构象对溶解的影响	26
2.2.4 溶剂对溶解的影响	27
2.2.5 环境因素和加工条件对溶解的影响	28

2.3 高分子的溶解度和溶度参数	29
2.3.1 高分子溶解热力学	29
2.3.2 溶度参数的估算	31
2.3.3 用基团贡献法计算溶度参数	32
2.3.4 χ 参数和相关的 Hansen 参数	35
2.3.5 确定 Hansen 溶度参数的方法	35
2.3.6 高分子溶解度的估算	36
2.4 高分子的溶解模型	39
2.4.1 唯象模型	40
2.4.2 表面质量传递模型	50
2.4.3 应力松弛分子模型	51
2.4.4 反常传递模型和标度理论	52
2.4.5 连续模型	54
2.5 高分子溶解的研究方法	57
2.5.1 折射率方法	57
2.5.2 光学显微镜方法	57
2.5.3 干涉测量方法	57
2.5.4 椭圆偏光方法	58
2.5.5 静态荧光光谱方法	58
2.5.6 重力测量方法	58
2.5.7 核磁共振方法	59
2.5.8 红外光谱成像方法	59
2.5.9 动态电导方法	60
2.6 小结	66
参考文献	67
第3章 高分子的扩散	71
3.1 引言	71
3.1.1 Fickian 扩散	71
3.1.2 非 Fickian 扩散	72
3.1.3 自扩散和互扩散系数	72
3.1.4 高分子扩散的研究内容	73
3.2 基于阻碍作用的高分子扩散模型	73
3.2.1 Maxwell-Fickian 模型	73
3.2.2 Mackie-Meares 模型	74
3.2.3 Ogston 模型	74
3.2.4 Johansson 模型	75
3.2.5 讨论	75

3.3 基于流体动力学的高分子扩散模型	76
3.3.1 Cukier 模型	76
3.3.2 Altenberger 模型	77
3.3.3 Phillies 模型	78
3.3.4 de Gennes 模型	79
3.3.5 Gao-Fagerness 模型	81
3.3.6 讨论	83
3.4 基于自由体积理论的高分子扩散模型	83
3.4.1 Fujita 模型	83
3.4.2 Yasuda 模型	84
3.4.3 Vrentas-Duda 模型	85
3.4.4 Peppas-Reinhart 模型	86
3.4.5 讨论	87
3.5 基于热力学的高分子扩散模型	87
3.5.1 Arrhenius 模型	87
3.5.2 Enskog 模型	88
3.5.3 Petit 模型	89
3.5.4 Amsden 模型	90
3.5.5 Thomas-Windle 模型	91
3.5.6 During 模型	91
3.5.7 Peppas 模型	92
3.5.8 Jou 模型	92
3.5.9 其他模型	93
3.6 基于多元体系的高分子扩散模型	93
3.6.1 Weisenberger-Koenig 模型	93
3.6.2 Peppas 模型	94
3.6.3 Hu-Chou 模型	94
3.6.4 Li-Zimmerman-Wiedmann 模型	95
3.6.5 Petit 模型	95
3.6.6 Amsden 模型	96
3.7 关于不同扩散模型的讨论	96
3.8 高分子扩散的研究方法	96
3.8.1 核磁共振方法	96
3.8.2 反相气相色谱方法	98
3.8.3 红外光谱方法	99
3.8.4 电化学方法	103
3.8.5 标记分子方法	105

3.9 小结	106
参考文献	106
第4章 高分子的转移	113
4.1 引言	113
4.2 高分子体系的转移现象	113
4.2.1 橡胶态高分子体系的转移现象	113
4.2.2 玻璃态高分子体系的转移现象	114
4.2.3 高分子共混体系的转移现象	114
4.3 高分子体系转移过程的模型	115
4.3.1 基于液体的高分子体系转移模型	115
4.3.2 基于气态的高分子体系转移模型	116
4.4 影响高分子转移的因素	117
4.4.1 高分子体系的性质	117
4.4.2 交联剂的性质	118
4.4.3 增塑剂的影响	118
4.4.4 渗透剂的性质	119
4.5 小结	119
参考文献	119
第5章 高分子的相转变	121
5.1 引言	121
5.2 高分子溶液的相转变	122
5.3 高分子由螺旋状向无规线团的相转变	125
5.3.1 相转变理论	125
5.3.2 研究方法	127
5.3.3 螺旋-无规线团相转变的应用	127
5.4 高分子的吸附及相转变	127
5.4.1 相转变理论	127
5.4.2 研究方法	128
5.4.3 吸附相转变的应用	128
5.5 高分子聚合平衡向单向结晶的相转变	129
5.6 高分子溶解过程塌缩导致的相转变	130
5.7 关于上述几种高分子相转变的讨论	131
5.8 高分子液晶与塑晶的相转变	131
5.8.1 相转变理论与研究方法	131
5.8.2 相转变理论的应用	133
5.9 高分子的玻璃化温度转变及溶胶-凝胶过程相转变	134
5.9.1 相转变理论与研究方法	134

5.9.2 相转变理论的应用	135
5.10 高分子结晶过程的相转变	135
5.10.1 相转变理论及研究方法	135
5.10.2 影响高分子结晶过程相转变的因素	136
5.11 高分子混合物的相转变	136
5.12 嵌段高分子的相转变	137
5.13 液态相中的高分子相转变	138
5.14 其他的高分子相转变	138
5.15 上述不同高分子相转变之间的关联	138
5.15.1 两种或三种相转变之间的关联	138
5.15.2 普通情况下的相转变耦合	140
5.15.3 动力学模型涉及的相转变及耦合范围	140
5.16 相转变对高分子尺寸和形状的影响	142
5.17 高分子自组装与相转变之间的关系	143
5.17.1 生物高分子的自组装与应用	143
5.17.2 纳米技术与高分子自组装	149
5.18 小结	150
参考文献	151
第6章 高分子的拉伸	159
6.1 引言	159
6.2 高分子的拉伸方法	159
6.3 影响高分子拉伸的因素	160
6.3.1 变形速率	160
6.3.2 应变硬化	164
6.3.3 串珠结构	166
6.3.4 相分离	168
6.3.5 静电纺丝	169
6.4 高分子的拉伸物理	172
6.5 小结	173
参考文献	174
第7章 高分子的松弛	180
7.1 引言	180
7.1.1 相转变导致的松弛	180
7.1.2 热黏弹导致的松弛	181
7.2 高分子松弛的本构模型	183
7.2.1 高分子松弛的本构模型动力学	183
7.2.2 高分子松弛的本构关系	184

7.3 讨论	188
7.3.1 关于参数的确定	188
7.3.2 关于模型的验证	188
7.4 小结	189
参考文献	189
第8章 高分子的凝胶	191
8.1 引言	191
8.2 Carothers 理论	191
8.2.1 两官能团等当量	191
8.2.2 两官能团不等当量	192
8.3 Flory 理论	192
8.4 Kahn 理论	194
8.5 Stockmayer 理论	194
8.6 唐敖庆理论	194
8.7 Macosko-Miller 理论	195
8.8 Stepto 理论	196
8.8.1 A-S 理论	197
8.8.2 A-R-S 理论	197
8.9 小结	197
参考文献	197
第9章 高分子的共混	199
9.1 引言	199
9.2 高分子相容性基础	200
9.3 自由能理论	202
9.3.1 基本模型	202
9.3.2 基本观点	203
9.3.3 自由能模型	204
9.3.4 $\Phi(L)$ 的估计	205
9.3.5 实验验证	205
9.4 小结	205
参考文献	206
第10章 高分子溶液的 Hofmeister 现象	207
10.1 引言	207
10.2 Hofmeister 理论	207
10.2.1 Hofmeister 效应的影响因素	208
10.2.2 Hofmeister 效应理论计算	208
10.2.3 Maker/Breaker 型离子及其水合作用	209

10.3 不同高分子体系中的 Hofmeister 效应	210
10.3.1 对胶体稳定性的影响	210
10.3.2 对蛋白质溶解与沉淀的影响	210
10.3.3 离子对与带电荷头基的特殊相互作用	212
10.3.4 对酶活性的影响	213
10.4 小结	214
参考文献	214
第 11 章 高分子的自组装	216
11.1 引言	216
11.2 控制高分子自组装过程的力	216
11.2.1 van der Waals 力	216
11.2.2 氢键作用	218
11.2.3 金属配位反应	221
11.3 高分子的层层自组装方法	222
11.3.1 基于静电的层层自组装机理	223
11.3.2 计算机模拟的层层自组装	230
11.3.3 基于疏水作用的层层自组装	230
11.3.4 基于氢键的层层自组装	232
11.3.5 基于卤键的层层自组装	234
11.3.6 基于电荷转移相互作用的层层自组装	235
11.3.7 基于主客体相互作用的层层自组装	237
11.3.8 基于生物特异性相互作用的层层自组装	239
11.4 小结	240
参考文献	240
第 12 章 智能高分子物理化学	260
12.1 引言	260
12.2 SMP 的结构和原理	263
12.3 SMP 的分类	267
12.4 SMP 的功能	269
12.4.1 渗透率	270
12.4.2 透明度	270
12.4.3 弹性	270
12.4.4 颜色	272
12.4.5 介电性能	272
12.4.6 热焴	273
12.4.7 磁场敏感性	273
12.4.8 无线射频灵敏性	274

12.4.9 红外敏感性	275
12.4.10 无线电不透过率	275
12.4.11 电导率	276
12.4.12 开关性	277
12.4.13 方向性	281
12.5 SMP 的制备方法	286
12.5.1 交联法	286
12.5.2 共混法	287
12.5.3 静电纺丝法	290
12.5.4 混合/交联聚合法	290
12.5.5 自组装法	290
12.5.6 溶胶-凝胶法	291
12.5.7 纺丝法	292
12.6 SMP 的模型	292
12.6.1 热敏性 SMP 的模型	292
12.6.2 光敏性 SMP 的模型	293
12.7 SMP 的应用	293
12.8 SMP 的研究进展与发展方向	298
12.8.1 新结构多功能	298
12.8.2 具有多响应性	298
12.8.3 低温和常温响应	298
12.8.4 进一步拓展领域	298
12.8.5 新合成方法	298
12.9 小结	298
参考文献	298

第1章 高分子中的氢键

1.1 引言

氢键是一种广泛存在的分子级别的弱作用力^[1-5]，除了广泛存在于碳水化合物、氨基酸、蛋白质等天然高分子中，也在一些合成高分子中存在，并对其结构和性能产生重大影响^[1-3]。

研究氢键对高分子及高分子材料的制备具有重要意义^[1-3]。高分子共混是一种简单而有效的制备高分子新材料的方法，可以产生比单一组分材料更优越的性能。而通过混合各种高分子材料或改变其共混物组分也可以改变原有单一成分高分子的性能。由于易混合的高分子材料只占少数，而大多数高分子材料形成的混合物都是不相容的且存在明显的界面，所以各组分间的黏合力很弱。对这类高分子混合物，提高其增容性是一种主要的方法。而通过形成分子间氢键可以加强不混溶共聚物的相容性，从而改善这类高分子共混物的性能^[5,6]。

1.1.1 氢键的基本特征

一般而言，氢键是缺电子的氢和具有高电子云密度的原子之间的一种直接吸引作用力，属于一种广泛存在的分子级别的弱作用力^[1-3]。通常，氢键是一种 $X-H\cdots Y$ 型，其中，X 和 Y 是电负性元素，可存在于同一种分子或不同分子中，而 Y 是一对或多对孤对电子；X 和 Y 是指 F、O 和 N 元素，其电负性很强、原子半径较小。氢键比共价键或其他极性键要弱，但比 van der Waals 力强。大量实验证实：在具备形成氢键条件的固体、液体甚至气体中，都可以形成大量氢键，这一规律也被称为形成最多氢键原理^[4,5]。

$X-H\cdots Y$ 类型氢键的特征如下：

- (1) $X-H$ 共价键的伸缩与氢键的强弱有关；
- (2) 少量电子云 ($0.01 \sim 0.03e$) 从质子接受体 (Y) 转移到质子提供体分子 ($X-H$)；
- (3) 由于氢键的形成，与 $X-H$ 伸缩有关的红外吸收带向低频率移动（红移）、变宽、强度增加，红移数值和氢键强度密切相关^[3,5]；
- (4) 氢键具有方向性和饱和性^[4]。

长期以来，还没有严格的氢键定义。但随着各种新型氢键的不断发现，应用简单而精确的方法判定氢键已经显得非常必要。Popelier 等^[7]利用 Bader^[8]提出的分子内原子 (AIM) 理论建议了一套判定氢键的严格标准。由于这一标准具有简单和精确的特点，目前已经在国际上被广泛采用。稍后 Lipkowski 等^[9]在 Popelier 的基础上将氢键判定标准进一步简化，他们的方法是利用 AIM 理论，认为在 $X-H\cdots Y$ 系统中，只要符合下面 3 条标准即可判定为氢键：①在 H 和 Y 之间存在键鞍点；②电子密度 $\rho(H\cdots Y)$ 值为 $0.002 \sim 0.035\text{au}$ ；③电子密度的 Laplacian^[2] $\rho(H\cdots Y)$ 值为 $0.024 \sim 0.139\text{au}$ 。根据这一简单的方

法可以非常精确地判定所存在的作用力是否属于氢键。

随着理论化学和实验技术的不断发展,研究人员对于氢键的认识也在不断深入,特别是反常蓝移氢键和双氢键的发现,已经引起了科研人员的极大兴趣^[9]。20 世纪初,Jeffrey^[10]发表了一部氢键方面的专著,他在该书中不仅说明了氢键的重要性,如它影响水的结构和性质(有较强的内聚力和表面张力),也说明了氢键是生物分子,如多聚糖、蛋白质和核酸等生物大分子的结构与功能的基本成分^[10]。

共混高分子各组分之间的分子间氢键的形成可有助于提高其兼容性和混合性,并影响共混物的性能^[11-15]。

1.1.2 氢键的分类

氢键一般按其键能大小进行分类,可将其分为弱氢键、中等氢键和强氢键。其中键能在 60 ~ 170 kJ/mol 的是强氢键,在 15 ~ 60 kJ/mol 的是中等氢键,而在 4 ~ 15 kJ/mol 的是弱氢键^[4]。

氢键也可以按其存在方式进行分类,如分为分子内氢键、分子间氢键、分叉的氢键、强极性基 X—H 和极化双键或芳香体系之间的氢键以及晶体内可重新取向的氢键等^[4]。

近年来发现了几种不同于常规氢键的新键型,如 X—H $\cdots\pi$ 键(π 键或离域 π 键作为质子受体),X—H $\cdots M$ 氢键(富电子的过渡金属原子 M 作为质子受体),离子氢键^[16](IHB)以及 X—H $\delta^- \cdots X$ —H δ^- 二氢键(X 的电负性低于 H, Y 的电负性高于 H)。从其结构和成因来看,前两者与常规氢键类似,容易理解;而二氢键则与常规氢键的差别较大,不仅结构新颖,而且具有不平常的反应性能^[9,16,17]。

1.1.3 氢键的表征

氢键可通过许多方法进行表征,如红外光谱(IR)、拉曼光谱、中子非弹性散射、核磁共振(NMR)、氘核四级偶合、氘核衍射、X 射线衍射等^[1]。在这些方法中,红外光谱和核磁共振是经常采用的方法。

1. 红外光谱方法

在大多数情况下,氢键的形成将带来能量,但键长和电子云密度的改变都比较小,比典型的化学变化至少小两个数量级。

红外光谱对氢键在液相和固相中的形成都十分敏感,尤其是对氢键的两个重要特征的响应^[9]:①从质子受体(Y)到质子提供体(X—H)出现的重要电子转移;②X—H 键削弱伸长及与之相伴的键长的增加和 X—H 伸缩振动频率的降低,如图 1-1 所示^[18]。一般把向低频率移动的称为红移,而相反的移动称为蓝移。由于红外光谱容易测定 X—H 伸缩振动的红移,从数十到数百波长不等,所以提供了氢键形成的明确信息。因此,红移被认为是氢键的一个重要特征。此外,由于 Y 中临近氢键的键也会因为氢键的形成而变弱,尽管该键的红移比起 X—H 伸缩振动的红移要小得多,但仍可以通过红外光谱测定,从而证明氢键的存在。

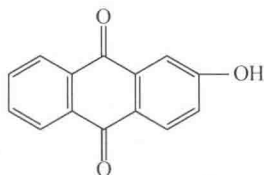
1989 年,Arnold 等^[19]首次在实验中证实了氢键的蓝移,而 Hobza 等^[20]则从实验和理论两方面系统地对比移氢键进行了研究。根据 Hobza 的研究,反常的蓝移氢键和传统的红

未形成分子内氢键

$\nu \text{C}=\text{O}$ (游离) 1676cm^{-1}

$\nu \text{C}=\text{O}$ (游离) 1673cm^{-1}

$\nu \text{C}-\text{H}$ (游离) $3615\sim 3606\text{cm}^{-1}$



形成分子内氢键

$\nu \text{C}=\text{O}$ (缔合) 1622cm^{-1}

$\nu \text{C}=\text{O}$ (缔合) 1675cm^{-1}

$\nu \text{C}-\text{H}$ (缔合) 2843cm^{-1}

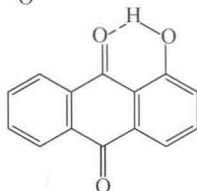


图 1-1 氢键 $\text{X}-\text{H}\cdots\text{Y}$ 的形成使键 $\text{X}-\text{H}$ 的特征频率减小^[18]

移氢键在本质上是完全不同的,原因是传统红移氢键是质子受体 Y 将电子转移进入质子供体 $\text{X}-\text{H}$ 反键轨道内导致的 $\text{X}-\text{H}$ 键伸长且伴随的振动频率;而反常的蓝移氢键是因为质子受体 Y 首先将大部分电子转移进入质子供体的其他部分,导致了供体内其他键的伸长,并接着导致供体发生二次结构重组,使得 $\text{X}-\text{H}$ 键收缩并伴随着振动频率的蓝移。

尽管很多专家对蓝移氢键的产生提出了不同的观点,但反常蓝移氢键的发现在实验和理论上都有着重要的意义^[9]。

2. 核磁共振方法

由于氢键形成时,键的变弱和键长的增加都能引起相关质子和原子核的局部化学、电子环境的改变。所以可以通过核磁共振观测到氢键形成过程中原子核的存在及化学位移或线形的改变,从而根据这些变化证明氢键的形成。在高分辨固体 ^{13}C 核磁共振谱图中,形成氢键的碳核共振峰会趋向于向低场移动。例如,大多数情况下,羰基碳的共振会向低场移动数个 ppm ^[21-24] (图 1-2)。图 1-2 给出了 4,4'-硫代联苯 (TDP) {4,4'-thiodiphenol} 含

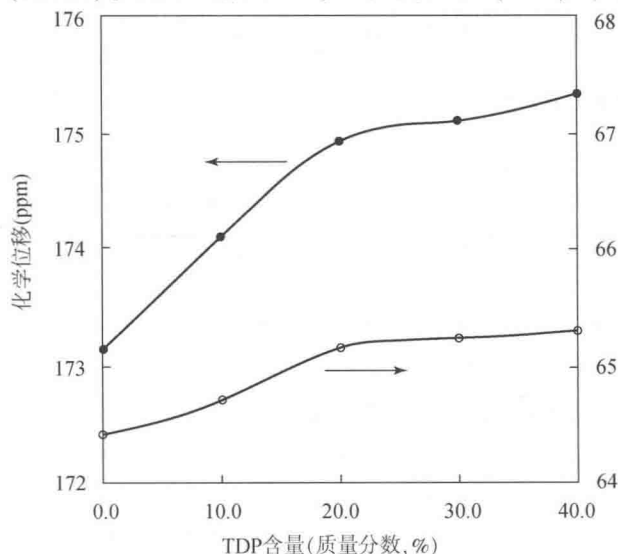


图 1-2 聚己内酯和不同含量 4,4'-硫代联苯 (TDP) 形成的共混高分子中,聚己内酯的羰基 (●) 和 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ (○) 的碳原子振动频率的 CP/MAS ^{13}C NMR 谱图^[23]

量不同的聚己内酯 (PCL) $\{\text{poly}(\epsilon\text{-caprolactone})\}$ /TDP 共混物中, 羰基碳和 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 碳的共振化学位移^[23]。从图 1-2 可观察到: 随着 TDP 含量的增加, 羰基碳和 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 碳的共振化学位移向低场移动的数值均有所增加, 当 TDP 的含量达到 40% 时, 羰基碳 (●) 和 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 碳共振化学位移分别向低场移动了约 2ppm 和 0.8ppm, 这都是由于 PCL 和 TDP 之间的氢键作用。

1.2 影响高分子中氢键的因素

高分子共混物中的氢键受很多因素的影响, 如质子提供体、质子接受体、取代基、立构规整度、高分子链的柔顺性以及温度等。受这些因素的影响, 高分子中的氢键或强或弱, 键能从 4kJ/mol 变化到 170kJ/mol。

除了键能, 平衡常数也是一个衡量氢键形成程度的参数。根据 Painter-Coleman 模型^[25-27], B 组分分别和 A、B 组分形成氢键可表述为



其中, B_n 表示 B 的 n 个基体; K_B 、 K_A 分别表示分子内 (B 组分间) 和分子间 (A、B 组分间) 平衡常数, 可以用体积分数 ϕ 来定义:

$$K_B = n\phi_{\text{B}_{n+1}} / [\phi_{\text{B}_n} \phi_{\text{B}_1} (n+1)] \quad (1-3a)$$

$$K_A = nr\phi_{\text{B}_n \text{A}_1} / [\phi_{\text{B}_n} \phi_{\text{A}_1} (n+r)] \quad (1-3b)$$

其中, ϕ_{A_1} 、 ϕ_{B_1} 分别表示未形成氢键的 A、B 组分的体积分数; r 表示组分 A 和 B 的摩尔体积之比。

由于特定温度 (如 25℃) 下的分子间平衡常数 K_A 表明了分子间形成氢键的趋势, 所以该参数可被用来衡量结构和其他因素对氢键形成的影响。

1.2.1 质子提供体的酸性

一般地, 氢键的强度随质子提供体酸度的减小而降低。这是由于当高分子的酸性降低时, 其提供质子的能力也随之降低, 从而不利于氢键的形成。

Kuo 和 Chang 研究了聚己内酯 (PCL) 二元共混物中, 质子提供聚合体的化学结构对氢键强度的影响^[28,29]。他们利用差示扫描量热法 (DSC) 和傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 研究了 PCL 分别与苯酚甲醛和苯酚共聚物 $\{\text{phenolic formaldehyde-phenol copolymer}\}$ 、聚 4-乙烯基苯酚 (PVPh) $\{\text{poly}(4\text{-vinyl phenol})\}$ 、苯氧基双酚 A 表氯醇共聚物 $\{\text{phenoxy bisphenol A-epichlorohydrin copolymer}\}$ 所形成的共混物中的氢键。图 1-3 反映了他们的实验结果, 各物质与聚己内酯形成氢键大小的顺序^[28]是: 苯酚甲醛和苯酚共聚物 (phenolic/PCL) > 聚 4-乙烯基苯酚共聚物 (PVPh/PCL) > 苯氧基双酚 A 表氯醇共聚物 (phenoxy/PCL)。依据 Painter-Coleman 模型可以进一步看出其中的分子间平衡常数 K_A 和相对率 K_A/K_B 的顺序也符合上述顺序, 所以他们得出氢键的强度是随质子提供体酸度的减小而降低的结论。

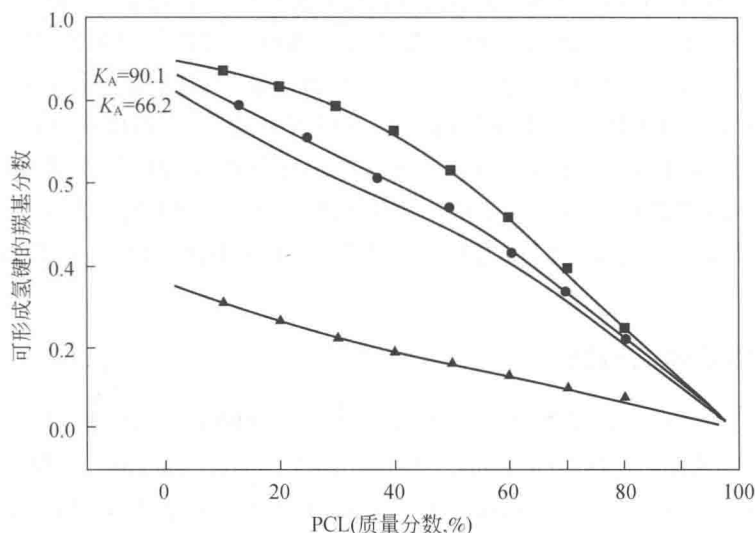


图 1-3 基于 Painter-Coleman 模型推测的各种聚己内酯共混物体系中能形成氢键的羰基分数^[28]

(■) 表示苯酚甲醛和苯酚共聚物; (●) 表示聚 4-乙烯基苯酚共聚物;
(▲) 表示苯氧基双酚 A 表氯醇共聚物 (75℃, 高于聚己内酯的熔点)

利用傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 和 X 射线电子能谱 (XPS), Goh 等^[30,31]研究了聚 4-甲基-5-乙烯基-1,3 硫氮杂茂 (PMVT) {poly (4-methyl-5-vinylthiazole)} 和聚 4-乙烯基苯酚 (PVPh)、聚丙烯酸 (PAA) {poly (acrylic acid)}、聚乙烯基磷酸 (PVPA) {poly (vinylphosphonic acid)} 之间的共聚反应, 以及聚 *N*-丙烯酰-*N'*-苯基哌嗪 (PAPP) {poly (*N*-acryloyl-*N'*-phenylpiperazine)} 和聚 4-乙烯基苯酚 (PVPh)、聚乙烯基苯磺酸 (PSSA) {poly (styrenesulfonic acid)}、聚乙烯基磷酸 (PVPA)、聚丙烯酸 (PAA) 的共聚反应。他们发现: 由于 PSSA、PVPA 的酸性很强, 它们与 PMVT、PAPP 中的一种或两种形成混合物时, 其中的离子氢键 (IHB) 可通过 XPS 测得。然而, PVPh、PAA 分别与 PMVT、PAPP 之间只形成中等强度的氢键和互溶混合物, 并在溶液中混合时不出现沉淀, 所以其苯基的电子屏蔽效应和叔胺上氮的弱碱性导致聚 *N*-丙烯酰-*N'*-苯基哌嗪 (PAPP) 与酸性高分子的反应不如与聚 *N*-丙烯酰-*N'*-甲基对二氮己环 (PAMP) 反应剧烈^[31]。

Li 和 Goh 用 FTIR 研究了三种脂肪族二元羧酸——丁二酸 (SCA)、辛二酸 (SBA)、十二烷二酸 (DDA) 和两种质子分别聚 2-乙烯基吡啶 (P₂VPy) {poly (2-vinylpyridine)} 和聚 *N*-乙烯基-2-吡啶 (PVP) {poly (*N*-vinyl-2-pyrrolidone)} 时发生的反应^[32]。他们发现 P₂VPy 不仅通过氢键与酸发生反应, 也与酸发生离子反应; 而聚 *N*-乙烯基-2-吡啶 (PVP) 只通过氢键与酸发生反应。由此他们给出反应的强弱顺序: SCA>SBA>DDA, 这与二元酸中两个羧基空间距离大小的顺序相反。

Kondo 等^[33-36]广泛研究了纤维素、聚乙烯醇 (PVA)、聚氧乙烯 (PEO) 之间的氢键作用。他们用 FTIR 证明了纤维素和聚乙烯醇 (PVA) 形成的混合物中分子间氢键主要由葡萄糖环醚氧和聚乙烯醇 (PVA) 的羟基形成, 也可以由葡萄糖环上 C₂ 或 C₃ 上的二