

• 教学 •

# 高分子物理课程中的哲学思考

## ——量变引起质变

何平笙<sup>1</sup>, 朱平平<sup>1\*</sup>, 杨海洋<sup>1</sup>, 薛长国<sup>2</sup>

(1. 中国科学技术大学高分子科学与工程系 合肥 230026; 2. 安徽理工大学材料科学与工程学院 淮南 232001)

**摘要:** 哲学与科学密不可分、相辅相成, 在 高分子科学中也是这样。在数十年的本科生和研究生教学中深切体会到, 高分子物理课程中的哲学内容非常丰富, 实例很多。本文着重探讨该课程中的“量变引起质变”的哲学思想, 期望学生能在高分子物理学科发展中体会到学习哲学的重要性。

**关键词:** 高分子物理; 量变到质变; 柔性; 结晶度分布

## Philosophical Thinking in the Course of Polymer Physics

### —Quantitative Change to Qualitative Change

HE Ping-sheng<sup>1</sup>, ZHU Ping-ping<sup>1\*</sup>, YANG Hai-yang<sup>1</sup>, XUE Chang-guo<sup>2</sup>

(1. *Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*; 2. *School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China*)

**Abstract:** Philosophy and science are inseparable and complement each other, which is also true in polymer science. In decades of polymer physics teaching, we deeply realize that the philosophical thoughts are profuse with many examples. The “quantitative change to qualitative change” is mainly dealt in the manufacture about teaching research in order to make the students realize the importance of studying philosophy in the developing of polymer physics.

**Keywords:** Polymer physics; Quantitative change to qualitative change; Flexibility; Distribution of degree of crystallinity

哲学与科学在人类发展进程中有密切的关系, 哲学孕育了科学, 科学推动了哲学的发展, 两者相辅相成。哲学并不是建立在对世界的直接观察基础之上, 而是建立在具体科学的研究成果之上。因此, 具体科学是哲学的基础。哲学为具体科学提供世界观和方法论的指导。科学家进行具体科学的研究都是在某种世界观和方法论的指导下进行的, 有了正确的世界观和方法论的指导, 科学研究就有正确的方向。科学影响着哲学的发展, 当然, 科学的发展也会带来更多的哲学问题<sup>[1]</sup>。

## 1 量变引起质变是哲学中的一个著名论点

高聚物要比小分子化合物大几千甚至几万倍。可惜的是, 就像(1)从小分子到大分子: 两个单体聚合成二聚体, 进而三聚体……, 多少“聚体”才会呈现出大分子的特性? (2) 单个分子和凝聚态: 单个分子反映出来的性质应与“凝聚态”反映出来的不一样。到底多少个分子聚集在一起才能算一个“相”, 才能体现“相”的特征? 由于实验上

收稿: 2023-01-19; 修回: 2023-05-07

\* 通讯联系人: 朱平平, E-mail: zhupp@ustc.edu.cn

doi:10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.12.014

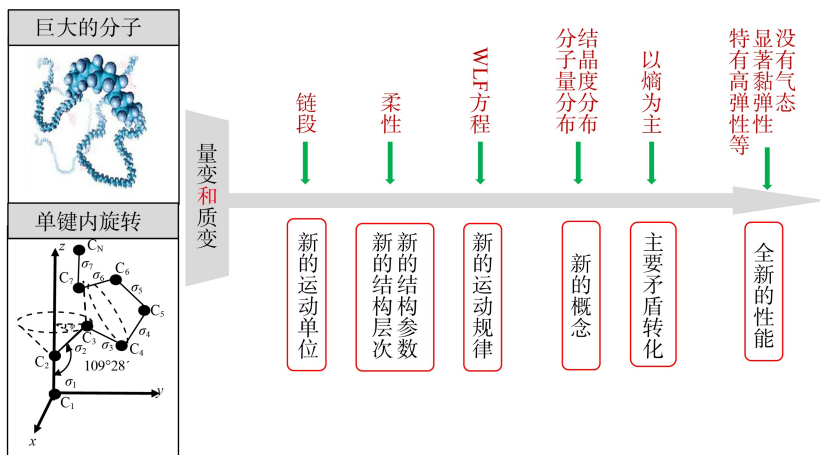


图 1 由于分子的巨大以及 C—C 单键的内旋转,高聚物的结构与性能关系中处处呈现出量变到转变的规律。很高的分子量造就了高聚物特有的结构层次和特有的性能,乃至特有的分子运动规律等。

**Figure 1** Due to the giant molecule of polymer and internal rotation of C—C single bond, the relationship between the structure and properties of polymers shows the rule of quantitative change to transformation everywhere. The high molecular weight creates the unique layers of structure and characteristic properties of polymers, and even the unique laws of molecular motion, etc.

的困难,这样的一些基本问题的答案还不是很清楚<sup>[2,3]</sup>。但高分子因很高的分子量造就了高聚物特有的结构运动单元,结构层次和特有的性能,乃至特有的分子运动规律等(图 1)确是事实。“高聚物的结构与性能”课程中,量变引起质变的内容非常丰富,分述如下。

## 2 新的运动单元(链段),新的结构层次(构象),以及相应的新结构参数(柔性)

1991 年诺贝尔奖得主德热纳提出了“软物质”的概念。软物质的特征是“大熵,小能”。如果外力不大,软物质内能的改变不大,在这样的弱力作用下,如果要发生比较大的变化,就要求熵的变化剧烈。也就是说,在软物质中体系的变化主要是由熵引起的,或者说熵占据了主导地位。聚合物正是软物质中最常见的一种,其大分子链内旋转导致的柔性正好体现了以熵为主的聚合物的各种特性。

作为量变引起质变最明显的事实是分子量比小分子化合物大千万倍的高聚物具有一个全新的结构运动单元——链段,新的结构层次——构象,以及相应的新结构参数——柔性。

### (1) 链段——新的结构运动单元

高聚物是由成千上万的结构单元通过化学键聚合而成的高分子化合物,其中最为普遍的键是

共价键,如 C—C 单键。共价键是原子的价电子自旋配对所形成的键,具有饱和性和方向性。在共价键中,电子云分布在键方向具有轴对称性的  $\sigma$  键能发生内旋转这样的运动。因为各内旋转异构体的化学性质都相同,并不影响小分子化合物的基本性能,通常的小分子化合物是一个时刻变换着的内旋转异构体的混合物。

但对高聚物,由于分子很大,C—C 单键的内旋转起着人们意想不到的作用。设想一下,高分子链有成千上万个 C—C 单键,每个 C—C 单键有不同程度的内旋转,高分子链内原子的空间排列在不断变化。以最简单的线形聚乙烯为例,如果聚乙烯高分子链有  $n$  个 C—C 单键(因为是高聚物, $n$  是一个很大的数),即使每个单键内旋转仅取有限的  $m$  个位置(如 3 个),其构象数也非常大。

高分子碳链片段 C—C 单键的内旋转如图 2(a)所示。在保持键角  $\theta$  ( $\theta = 109^\circ 28'$ ) 不变的情况下, $C_3$  可处于  $C_1-C_2$  旋转而成的圆锥底圆边上的任何位置(自由内旋转),同样  $C_4$  可处在  $C_2-C_3$  旋转而成的圆锥底圆边上的任何位置,以此类推。显然,第三个键相对于第一个键,其空间位置的任意性已经较大了。可以设想,若两键相隔越来越远,内旋转时所取空间位置的相互依赖越小,从第 3 个键,第 4 个键后,总可以找到一个键(第  $i$  个键),从第  $(i+1)$  键开始,原子在空间可取的位置已与第一个键完全无关,即一个实际高分子链可

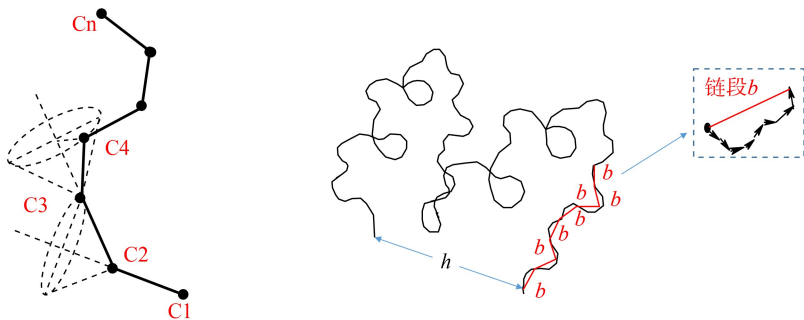


图 2 C—C 单键内旋转(a)以链段  $b$  组成的自由联结链(b)<sup>[3]</sup>

Figure 2 The internal rotation of C—C single bond (a), and free link chain composed of chain segment  $b$  (b)<sup>[3]</sup>

以看作由许多包含  $i$  个键的链段  $b$  所组成。这些链段之间是自由联结的,它们各自具有相对运动的独立性(图 2b)。这样,一条实际高分子链,就变成了上述理想的柔性链,相当于实际高分子链中的  $i$  个键组成的这一段链,就叫做链段。因为高分子链足够长,就是以  $i$  个键组成的链段作为运动单元,仍然不失为一条具有高分子链本质的分子链。链段的运动是通过单键的内旋转来实现的,甚至高分子链的整链移动也是通过各链段的协同移动来实现的。

(2) 构象——新的结构层次

由 C—C 单键内旋转而形成的空间排布称之为构象(conformation)。显然,构象是高分子科学中特有的一个结构层次,它与一般小分子化合物中的构型(configuration,由化学键所固定的几何排列)是完全不同的概念。不同构象之间的转换通过 C—C 单键的内旋转就能完成,所需的能量不高,热运动已足够能实现构象的转换(构型的改变需要破坏化学键,所以是非常稳定的),因此构象并不是很稳定的。

(3) 柔性——新的结构参数

为描述高分子链的构象,通常是引入相应的新结构参数——柔性。柔性是高分子长链以不同程度卷曲的特性。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。高分子链的柔性 with 橡胶高弹性、高聚物的玻璃化转变温度,甚至高聚物的结晶都有很大的关系。

### 3 全新性能——高弹性,以及显著的黏弹性

#### 3.1 高弹性——全新的性能

新的结构层次一定会导致材料新性能的呈

现。柔性在高聚物性能方面的表现就是高聚物具有全新性能——高弹性。原则上,在玻璃化温度  $T_g$  以上的温度,任何一种高聚物都能由它们的玻璃态转变为橡胶态,呈现出特有的橡胶高弹性。橡胶高弹性与其他材料普弹性相比,有如下的几个特点<sup>[4]</sup>:

(1) 可逆弹性形变大,实际可达  $10^3\%$ ,即能拉伸 10 倍之多,而一般金属材料的可逆弹性形变不超过  $10^0\%$ 。

(2) 弹性模量(高弹模量)小,为  $10^{5\sim6}$  N/m<sup>2</sup>,比一般金属的弹性模量( $10^{10}$  N/m<sup>2</sup>)约小 4~5 个量级。

(3) 高弹模量随温度增加而增加,而金属材料的弹性模量随温度的增加而减小。

(4) 快速拉伸(绝热过程)时,橡胶会因放热而升温,金属材料则会因吸热而降温。

(5) 橡胶高弹性与橡胶的化学结构无关,也就是任何橡胶都具有相同的储能函数形式,从而有相同的应力-应变关系,差别仅限于它们的交联程度。

(6) 高弹性本质上是一种熵弹性,而一般材料的普弹性则是能量弹性。

用统计理论可求得高分子单链熵弹性的定量表达式。把末端距为  $h$  的高分子链固定在  $x$  轴方向,一端固定在原点,另一端受力  $f$  拉伸(图 3),则单个高斯链的构象熵  $\Omega$  为

$$\Omega(h, 0, 0) = \left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}}\right)^3 e^{-\beta^2 h^2} \quad (1)$$

单个高斯链的构象熵

$$S = k \ln \Omega = \text{常数} - k\beta^2 h^2 \quad (2)$$

以及

$$\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_{T,V} = -2k\beta^2 h \quad (3)$$

等温等容下的拉力  $f$

$$f = -T \left(\frac{\partial S}{\partial h}\right)_{T,V} = 2k\beta^2 h T = \frac{3kT}{zb^2} h \quad (4)$$

即使是高分子单链也具有熵弹性,当然实用的是它们的交联产物,即交联橡胶。

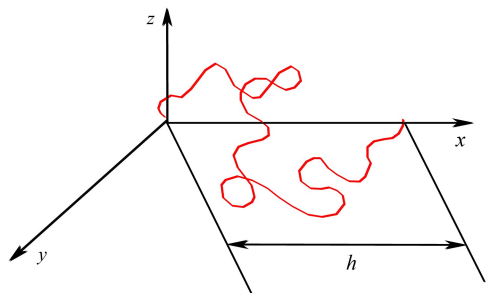


图3 在  $x$  轴上末端距为  $h$  的单根孤立高分子链

Figure 3 An individual chain with the end-to-end distance  $h$  stretched by a force. The chain is along  $x$  axis with one end fixed on the origin.

### 3.2 黏弹性——特别显著的性能

黏弹性是兼有固体弹性和液体黏性的一种特殊力学行为。任何实际物体均同时存在弹性和黏性这两种性质,依外载时间和温度变化,或主要显示其弹性,或主要显示其黏性。但弹性和黏性在高聚物材料身上同时呈现得特别明显。就是在常温和一般加载时间,高聚物材料也往往同时显示有弹性和黏性,即高聚物的黏弹性非常显著<sup>[4]</sup>。

大家知道,水是一种具有黏性的液体,但当物体高速击打水面,水也能呈现出弹性。例如高台跳水,由于与水作用的时间特别短,水的弹性就会显现出来,一旦姿势不对,胸部或背部着水,就会被呈现弹性的水打青紫。至于水结成冰就变成了固体,更是常识。作为另一个极端,岩石公认是固体,但在上层地块作用下,只要时间足够长,如千万年时间里会呈现黏性流动,发生缓慢的地层错位而导致地震,当然在非常高的温度,岩石也会融化成岩浆而流动。

但对高聚物,在人类活动最常见的室温上下几十度温度范围里,和最日常的外力作用时间下,高聚物就显现出非常明显的黏弹性。在塑料和橡胶制品的使用过程中,其制品会因为其黏性的缘故而产生变形(蠕变)。例如,高架的塑料管道时间一长就会向下弯曲变形,挂在衣钩上的塑料雨衣,经过一个夏天,挂钩处产生变形,永久不能回复,都是塑料黏性在常温下的体现。原因就是高分子链太大,整链、链段,乃至更小的链节等结构单元都能产生运动,对外力作用时间的响应不同,它们的松弛时间会相差好几个数量级。

## 4 新的运动规律:特殊的链段运动温度依赖性——WLF 方程

量“大”引起的质变,在运动规律方面的表现是,高分子链段运动具有特殊的温度依赖关系——WLF 方程  $\ln \alpha_T = \ln \left( \frac{\tau}{\tau_0} \right) = - \frac{C_1(T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)}$  是高分子科学中一个非常具有特性的方程,它反映的是高分子链段运动特有的温度依赖关系<sup>[5]</sup>。因为几乎所有分子运动的温度依赖性规律都服从阿累尼乌斯方程。的确,高分子链的整链运动(流动)或者是高分子链中比链段小的运动单元(链节,基团等)与温度的关系都可用阿累尼乌斯方程来描述。唯有高分子链段运动的温度依赖关系不服从阿累尼乌斯方程,这是很特别的。

WLF 方程所适用的对象一定是链段的运动,而不能是其他运动单元的运动。具体则表现在 WLF 方程适用的温度范围上。事实上,如果温度低于  $T_g$ , WLF 方程就不适用了,此时链段运动已被冻结,高分子链中可能的运动单元是比链段更小的单元(链节、小侧基、曲柄运动等);另一方面,温度很高时, WLF 方程就归于一阿累尼乌斯方程(图4),高分子链已可以发生质量中心的整链运动,即发生流动。它们运动的单元和机理都与链段运动不同,服从更为普适的阿累尼乌斯方程。WLF 方程的适用范围只能是在  $T_g < T < T_g + 100$  °C。这是与它的物理含义是一致的。

由实验数据求得的和由自由体积理论推导出的 WLF 方程为

$$\ln \alpha_T = \frac{-17.4(T - T_g)}{51.6 + (T - T_g)} \quad (5)$$

值得注意的是, WLF 方程中分母中有一个减号,这意味着如果减号前后的数值相等,那么分母将为零,这个分式就为无穷大。在数学上就是一个奇点,其物理意义值得我们深入探讨,一个顺理成章的推论是高聚物的玻璃化转变可能具有热力学相变的本质,也就是说应该不是在  $T_g$ , 而是在  $T = T_g - 51.6$  的温度(即  $T_2 = T_g - 51.6$ ),高聚物的性能有一个质的飞跃。这个  $T_2$  有热力学二级转变温度之嫌,值得深入探究。

## 5 新现象和新概念

### 5.1 高聚物没有气态

一般小分子化合物都会因温度的不同而呈现

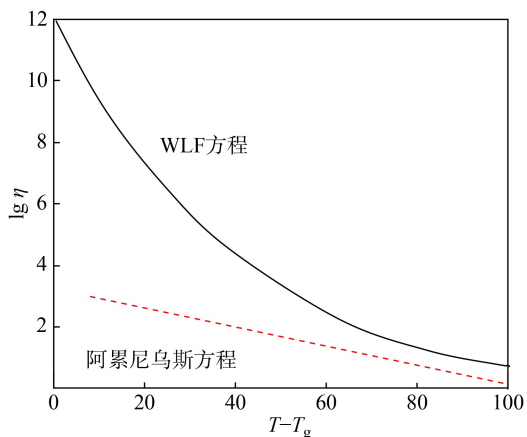


图4 温度很高时 WLF 方程就归一于阿累尼乌斯方程, 所以 WLF 方程的适用温度范围在  $T_g < T < T_g + 100\text{ }^\circ\text{C}$ 。<sup>[5]</sup>

Figure 4 When the temperature is high, the WLF equation is reduced to the Arrhenius equation, so the applicable temperature range of WLF equation is  $T_g < T < T_g + 100\text{ }^\circ\text{C}$ 。<sup>[5]</sup>

出气、液和固三种凝聚态。但高聚物却不存在气态, 只有固态和液态<sup>[6]</sup>。物质是靠范德华作用力凝聚在一起的, 范德华作用力并不大, 随温度增加, 分子运动的动能就会克服范德华作用力而使物体由固态转变为液态, 最终气化为气态。但在高聚物中, 由于分子量很大, 每个高分子链有非常多的结构单元, 每个结构单元就好比一个小分子, 加上范德华相互作用没有方向性, 也没有饱和性, 这样高分子链之间总的范德华相互作用就非常大, 以至在外力还没有拆开它们以前, 组成高分子链的化学键就先断裂了。所以高聚物不能从其凝聚态直接挥发成气态。以聚乙烯为例, 若其分子量在十几万以上, 就有上千个结构单元, 如果每个结构单元与其他结构单元间的相互作用能为  $4\text{ kJ/mol}$ , 则聚乙烯高分子链间的范德华力总和将在几千焦每摩尔以上, 这比任何一种主价键能都大得多。因此, 高分子链之间的范德华相互作用对高聚物的凝聚态结构, 特别是对其物理力学性能有重要影响。

## 5.2 分子量的统计意义和分子量分布

用通常聚合得到的高聚物分子不可能是均一的。合成高聚物材料的聚合反应是一个随机过程, 反应产物一定是长短不一的高分子链混合物。高聚物具有相同的化学组成, 是由聚合度不等的同系物混合物所组成, 用实验方法测定的高聚物

分子量只有统计的意义。若要确切描述高聚物分子量, 除了给出统计平均值外, 还应给出试样的分子量分布。也就是说高聚物中有大小不同的高分子链, 再加上高聚物的分子量比小分子化合物的要大几个数量级(约为  $10^3 \sim 10^7$ ), 因此, 高聚物的分子量就不是一个定数, 用不同统计方法得到的高聚物分子量不尽相同, 这就是一般所说的高聚物分子量的多分散性。若要确切描述高聚物分子量, 除了给出统计平均值外, 还应给出试样的分子量分布。这也是高聚物中量变引起质变导致的新概念, 因为对小分子化合物来说, 每一个有确定结构的小分子化合物的分子量是完全确定的。

同一个高聚物, 因分子量不同或分子量分布不同, 其物理力学性能会差异很大, 这是常见的现象, 例如, 聚乙烯可以合成出具有各异的分子量、不同的分子量分布, 乃至不同的支化和共聚结构, 它的牌号有数百种之多。如果合成时所用单体在两种以上, 则共聚反应的结果不仅存在分子链长短的分布, 而且每个链上的化学组成也有一个分布。

高聚物的分子量分布是高聚物链结构中一个重要的参数, 对高聚物的加工和使用性能有重要影响。高聚物的分子量分布对加工性能中的熔体黏度、流动温度、反应活泼性和固化速度有影响。高聚物的许多机械性能, 如拉伸强度、冲击强度、弹性模量、硬度、摩擦系数、抗应力开裂性能等都与分子量分布有关。

## 5.3 结晶度分布——高分子科学中的新概念

高聚物结构参数中类似分子量分布那样的概念值得我们进一步深思, 例如高聚物的取向也有一个分布的问题。现在我们考虑一个较少人涉及的结晶度分布的问题<sup>[7,8]</sup>。

尽管许多高聚物能够结晶, 但事实是, 庞大的高分子链要完全规整排列毕竟是件困难的事。因此在晶态高聚物中就有了结晶度(高聚物中结晶区域所占的比例)的概念。高聚物的结晶度受到高聚物分子量的影响, 通常分子量越大, 分子链间的相互缠结会阻碍结晶的进行, 最终导致结晶度降低。前文说过, 合成高聚物的分子量不是一个常数, 而是存在一定的分布。那么, 在合成的高聚物材料之中, 结晶度是否也存在着一定的分布呢? 这个问题对高聚物材料而言也是十分重要的, 因为结晶度影响高聚物材料的性能, 那么结晶度的

分布也必然会影响到材料的性能,从而影响高聚物制品的性能。

高聚物的结晶行为受其分子量的影响,由于合成高聚物的分子量具有多分散性,不同分子量的高聚物将会有不同的结晶行为,而分子分凝(molecular segregation)现象指的就是不同分子量组分的同种高分子在结晶时,分子量高的组分优先结晶的现象。这是高聚物结晶过程中的分子分凝现象。分子量较高的组分优先结晶析出形成晶核,聚集在球晶中心;而分子量较低的组分则被排出在外,陆续结晶最终聚集在球晶的外围部分。由于结晶动力学的原因,分子量越高,结晶度越低,因此最终形成了球晶中心结晶度高而球晶外围结晶度低的空间分布结构。

这些高聚物结晶的知识,以及已经有的高聚物分子量的知识告诉我们,结晶度在高聚物中应该是不均匀的。最近浙江大学李寒莹教授用拉曼光谱方法在这方面做了很好的开创性工作。他们以旋涂的聚 $\epsilon$ -己内酯(PCL)薄膜作试样,直接注明PCL薄膜中的结晶度不是均匀的,在球晶中心两边 $\sim 40 \mu\text{m}$ 区域里结晶度 $f_c$ 呈现较低的值(图5)。

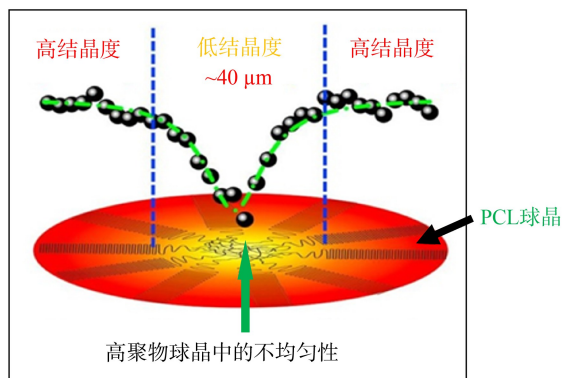


图5 沿PCL球晶直径方向结晶度的非均匀性,在 $\sim 40 \mu\text{m}$ 区域里 $f_c$ 呈现较低的值<sup>[8]</sup>

Figure 5 The non-uniform degree of crystallinity  $f_c$  along the radial direction of PCL spherulites with a lower  $f_c$  region of  $\sim 40 \text{mm}$ <sup>[8]</sup>

## 参考文献:

- [1] Reichenbach, H. 著,伯尼译.《科学哲学的兴起》.北京:商务印书馆,2020.
- [2] 何平笙.《新编高聚物的结构与性能》第2版.北京:科学出版社,2021.
- [3] He, P. S. *Structure and Properties of Polymers*, London: Alpha Science Publishing Ltd. 2014, p61, p40.
- [4] 何平笙.《高聚物的力学性能》第3版.合肥:中国科技大学出版社,2021.
- [5] 何平笙. WLF 方程——链段运动的特殊温度依赖关系. 高分子通报,2002,(2),75-78.
- [6] 华幼卿,金日光.《高分子物理》第4版.北京:化学工业出版社,2013.
- [7] Yang, Y. H.; Chen, M.; Li, H. B.; Li, H. Y. The degree of crystallinity exhibiting a spatial distribution in polymer films. *Eur. Polym. J.*, 2018, 107, 303-307.
- [8] He, P. S. The distribution of degree of crystallinity—new concept in polymer science. *Chin. Chem. Lett.*, 2018, 29(12), 1711-1712.