

对高分子物理课程中链缠结教学的思考

刘晶如*

(常州大学材料科学与工程学院,常州 213164)

摘要:缠结是高分子链所独有的,造成了高分子独特的结晶结构和运动方式,导致了高分子熔体较高的黏度,同时赋予了高分子材料较好的强度。通过对缠结涉及的相关知识点进行梳理与整合,在分子物理授课过程中详细介绍并总结了缠结与结晶、橡胶平台、力学以及黏度之间的关系,有利于学生更好地掌握适合于分子体系的思维逻辑,融会贯通分子物理的重要知识点,强化了理解和记忆,加深了对高分子的结构特点、运动方式以及结构与性能之间关系的理解。

关键词:高分子物理;教学;缠结

高分子物理知识体系形成于二十世纪五十年代,它与高分子化学及高分子工程组成了高分子材料与工程的三个基础性分支学科。高分子物理是面向我校高分子材料与工程专业和材料化学专业开设的一门专业基础课,该课程的教学任务是向学生传授聚合物结构与性能的基础理论知识,介绍聚合物的研究方法,承担着为后续专业课程的学习奠定专业基础的任务。

目前高校有关高分子物理课程教学普遍存在两方面的问题:一方面,高分子物理课程经历了几次较大规模的学时调整,学时数由最初的 84 学时减至 56 学时,有限的课时导致了无法对课程内容进行全部详细讲解;另一方面,该课程的信息量大,涵盖了物理学、统计学、物理化学及仪器分析等学科的交叉内容,概念及原理非常多,且内容较为抽象,学生在初学时会感觉教学内容缺乏连贯性,学习难度较大。如何在有限的教学课时中让学生理解并掌握高分子物理的重要知识点是广大授课教师面临的主要难题。

笔者结合多年来在分子物理教学方面的经验,认为在教学中讲透分子的特点并以此为主线串联多个重要知识点,对于学生更好地理解 and 掌握分子的结构特点、运动方式以及结构与性能之间的关系大有裨益。笔者以链缠结的相关教学为例,就如何在分子物理教学中讲清楚这一分子独有的特征,以提高分子物理课程的教学效果和质量方面,提出一些见解。

1 链缠结的概念

合成高分子是由小分子单体聚合而成的。学生在分子物理课上初次接触到链缠结这个概念时会感觉较难理解,因为在前期的分子化学课程中,老师仅强调了分子的分子量大这一特征。事实上,我们在分子物理课程中提到的分子是指由原子或原子团(结构单元)以共价键的形式连接而形成的大分子量同系混合物,重点强调分子是以聚集态结构存在的。长链结构是分子区别于小分子最显著的特点,也是导致分子的各种性能有别于小分子的根本原因。当大分子链长至一定程度,链与链之间会发生缠结。这就像无数根细而长的绳子,在无外力作用的情况下,绳子之间会缠在一起。较高的分子量和长链结构是造成链缠结的主要原因^[1]。链缠结示意图如图 1 所示。

2 缠结与结晶

在讲授“分子的聚集态结构”这一章时,会重点介绍分子结晶理论。那分子结晶与小分子结晶

10.14028/j.cnki.1003-3726.2021.12.011

收稿:2020-12-08;修回:2021-05-09;

基金项目:常州大学校级教育教学研究课题(GJY2020081);

* 通讯联系人:刘晶如(1980-),女,江苏常州,博士,讲师,主要从事分子材料结构与性能的研究。E-mail:ruruli1028@163.com, Tel:13813669351.

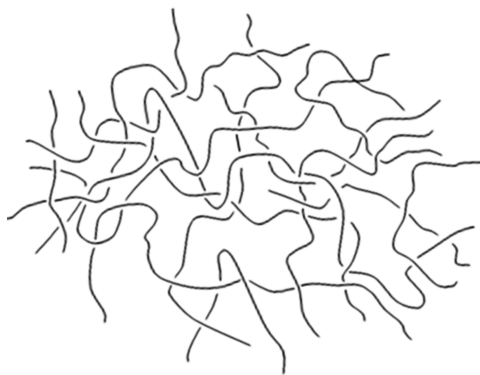


图 1 链缠结示意图

Figure 1 Diagrammatic drawing of chain entanglement

相比有何特点呢? 可以以链缠结作为切入点进行讲解。所谓“结晶”是指链化学单元作三维有序的周期性排列。由于巨大的分子量与复杂的链缠结, 大多数高分子的结晶与小分子相比要困难得多。只有结构规整且在合适的结晶温度下并给予足够的结晶时间才能保证高分子发生结晶^[2,3]。由于高分子独特的长链结构, 其结晶是不够完善的, 存在着较多缺陷, 这就导致了晶态聚合物的有序程度要低于小分子晶体。在结晶聚合物内部, 晶区和非晶区是共存的, 没有百分之百结晶的聚合物。

在这部分的教学我们还可以拓展下学生的知识面。链缠结是否会影响聚合物的结晶, 一直是科学家们争论的热点话题。Flory 提出了插线板模型^[4], 他认为聚合物结晶时分子链只可能在原有构象的基础上在某些局部作调整, 然后就近进入相邻的晶格形成晶区, 而缠结部分被挤入非晶区, 缠结不会影响聚合物的结晶; Hoffman 等^[5]也认为缠结对结晶不会构成能垒阻碍, 分子链有足够的时间解缠结, 进而发生结晶。然而, 朱平等^[6]却发现, 当缠结点密度较大、缠结点之间的链长小于链段长度时, 会影响链段的运动, 进而使大分子链的运动受到羁绊和限制, 即缠结对聚合物的结晶会造成不利影响。

事实上, 结晶可分为多种情况, 除了从熔体结晶、从玻璃体结晶、从溶液中缓慢结晶外, 还可以通过采用高分子稀溶液不同程度地减少高分子链间缠结而后结晶, 解缠结后高分子的运动不受或很少受到周围分子的限制, 其结晶能力是增强的^[7]; 而关于 Flory 的插线板模型对于熔体和玻璃体结晶的描述也是现实的, 在这种条件下结晶时大分子链来不及解缠结然后作规整折叠。我们鼓励学生课后积极查阅相关文献和资料, 目的在于让学生在分子科学研究前沿的诸多知识点中, 更好地掌握高分子物理相关知识点, 培养学生对知识点较深层的理解分析和融会贯通的能力; 同时也让学生明白, 学术无禁区, 学术争鸣的过程是相互激励、相互启发的过程, 激励双方去深入研究问题, 直至达到正确的理性认识。

3 缠结与橡胶平台

在分子物理课程的后半部分, 学生会接触到一系列重要的曲线, 如聚合物的模量-温度曲线(或形变-温度曲线)和应力松弛曲线(模量-时间曲线)。这些曲线分布在不同的章节, 应用传统的教学方法, 学生学完后普遍感觉这些知识点较为分散, 只是简单地记住了曲线的形状, 没有抓住曲线的本质, 学习效果较差。

典型的线形非晶态聚合物的模量-温度曲线(如图 2a 所示)呈现出三大力学状态和两个转变, 在玻璃化转变与黏流转变之间模量处于一个平台, 称之为橡胶平台。橡胶平台的出现是与链缠结密切相关的。由于缠结起到了物理交联的作用, 限制了整个大分子链的相对运动, 使发生整链运动所需要的温度大大延后, 因而会出现一个模量相对稳定的橡胶平台。聚合物分子量越大, 橡胶平台越长。需要注意的是, 聚合物发生缠结的必要条件是分子量大于临界分子量 M_c 。当分子量小于 M_c 时, 聚合物就不会发生链缠结, 也就不会表现出橡胶行为, 随着温度升高, 在链段启动的同时直接进入黏流态。

线形非晶态聚合物的应力松弛曲线(模量-时间曲线)(如图 2b 所示)中同样存在橡胶平台。该曲线中模量的第一次陡降是由于发生了链段运动,对应的时间记作 τ_s ,称为链段运动的松弛时间;而第二次陡降是由于发生了整链运动,对应的时间记作 τ_0 ,称为末端松弛时间。 τ_s 和 τ_0 均为微观松弛时间。微观松弛时间的物理意义是运动单元移动一个身位所需的时间,链段与大分子链这两种运动单元在尺寸上的差异造成了启动的先后顺序^[8],而由缠结而造成的整链运动方式导致了 τ_s 与 τ_0 之间存在较大的间隔, τ_s 与 τ_0 相差的时间尺度就是橡胶平台的长度。升高温度等同于缩短松弛时间,因此模量-温度曲线与模量-时间曲线可以相互印证。

对于这部分内容的讲授同样以链缠结为切入点,可以将这两条重要曲线进行整合串讲,重点阐明其曲线的本质,让学生更充分地认识了聚合物分子运动的特点,更好地掌握聚合物结构与性能之间的关系,加深理解和记忆。

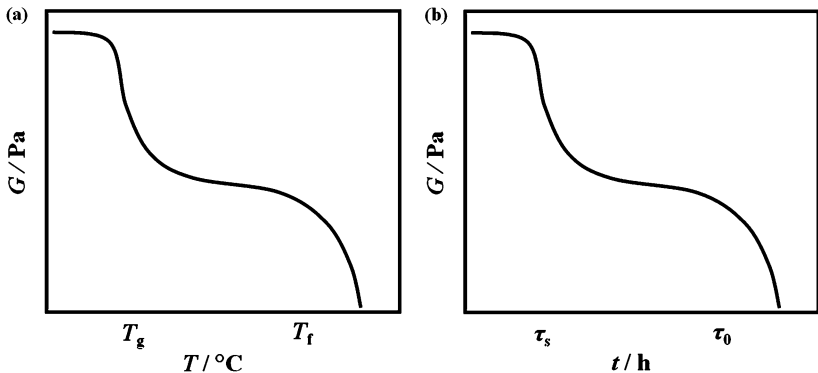


图 2 模量-温度曲线(a)和模量-时间曲线(b)

Figure 2 Modulus-temperature curve (a) and modulus-time curve (b)

4 缠结与力学及黏度

既然缠结是高分子链所独有的,那么缠结对聚合物的使用性能和加工性能又有何影响?我们在上课时向学生展示了石蜡和高密度聚乙烯两种材料。石蜡是碳原子数约为 18~30 的烷烃,而高密度聚乙烯的分子量范围在 4~30 万。将这两种材料掷于地上,石蜡立即裂开,而高密度聚乙烯没有变化,说明石蜡是一种脆性物质而高密度聚乙烯具有一定的强度和韧性。随后,向学生提出问题:同样都是烷烃,为何两者性能差别巨大呢?很明显,足够的链长度是高分子材料具有一定强度的必要条件。分子链长度达到一定水平后就会相互缠结,在材料中引入除化学键、范德华力之外的又一种作用力,没有这种缠结作用就不可能获得所需的强度。通过在课堂上进行实物展示,引发学生思考,从而更好地阐明了链缠结与聚合物材料力学性能之间的关系,便于学生理解。

对于聚合物的加工性能,通常用黏度来衡量。我们在课堂上向学生展示了硅油和硅橡胶两种材料,前者是无色透明的液体而后者是极高黏度的硅胶。两者均为聚二甲基硅氧烷,但为何黏度相差很大呢?这跟其分子量和链缠结密切相关。关于线形聚合物的分子量对熔体黏度的影响,当分子量较低时,其零剪切黏度大致与重均分子量的一次方成正比;当重均分子量大于临界分子量 M_c 时,分子量对黏度的影响显著提高,零剪切黏度与重均分子量的 3.4 次方成正比。当分子量增大至一定程度时,为何黏度会急剧上升?这仍然是由链缠结造成的。当聚合物分子量较低时($M_w < M_c$),分子链比较短,不发生缠结,随分子量增加,主要是分子间作用力增大导致零剪切黏度的增大;但是当 $M_w > M_c$ 后,大分子链长度的增加使得链与链之间发生了缠结,这种缠结类似于物理交联,造成流动阻力大大增大,因而零剪切黏度随分子量的增加迅速增大。

缠结对零剪切黏度的影响在支化聚合物中表现得更为明显。当支链分子量 M_b 小于临界分子量 M_c 时,支链不参与缠结,且短支链的存在使分子链间的距离加大,分子间作用力减小,因而其黏度要低于同等分子量的线形聚合物;当支链长度大于临界分子量的 2~4 倍以后,主链和支链都可以形成缠结结构,这就导致了黏度迅速升高,因而其黏度要高于同等分子量的线形聚合物。

5 教学体会

缠结是高分子聚集态的重要结构特征之一。链缠结的存在使单分子链的运动受周围分子链的束缚与羁绊,从而支配分子链的长程运动,进而影响聚合物的性能。在分子物理教学过程中,我们发现学生对缠结这一高分子链独有的特征的认识较为抽象和空泛,并且学完整门课程后未能将其与高分子物理中的某些重要知识点关联起来,学习效果较差。笔者在教学实践中体会到,只有在教学中讲透高分子的特点,才能将与链缠结相关的知识点阐述清楚。此外,我们的学生在知识记忆方面颇为擅长,但对知识点之间的融会贯通能力较为欠缺,这对于学生更好地理解 and 掌握高分子的结构特点、运动方式以及结构与性能之间的关系有很大制约。针对这个问题,我们对链缠结所涉及的相关知识点进行了梳理与整合,在授课过程中及时归纳和总结了缠结与结晶、橡胶平台、力学以及黏度之间的关系。经过近三届的教学实践,发现学生能较好地掌握适合于高分子体系的思维逻辑,融会贯通高分子物理的重要知识点,强化了理解和记忆,加深了对高分子的结构特点、运动方式以及结构与性能之间关系的理解,取得了较好的教学效果。

参考文献:

- [1] 徐杰,历伟,赵传壮,关超,陈忠仁. 高分子通报,2015, 7:43~50.
- [2] 温慧颖,蒙延峰,蒋世春,安立佳. 高分子学报,2008, 2:107~115.
- [3] 刘晶如,梁红伟,朱梦冰,俞强. 高分子通报,2018, 1:70~74.
- [4] Flory P J, Yoon D Y. Nature, 1978, 272(5650): 226~229.
- [5] Hoffman J D, Miller R L. Polym, 1997, 38(13): 3151~3212.
- [6] 刘远立,朱平平,杨海洋,吴福贵,何平笙. 高分子学报,2006, 3:154~157.
- [7] 解正平,张玲,林森,朱平平. 高分子通报,2009, 9:10~18.
- [8] 励杭泉,张晨,张帆. 高分子物理. 北京:中国轻工业出版社,2009: 1~174.

Thoughts on the Teaching of Chain Entanglement in Polymer Physics

LIU Jing-ru *

(School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: The entanglement is characteristic of polymer chains, resulting in particular crystal structure and motion mode of polymer, as well as high internal viscosity of polymer melt and favorable strength of polymer material. In the teaching course of polymer physics, the relevant knowledge points involved in entanglement were sorted out and integrated, and the relationship between entanglement and crystallization, rubber plateau, mechanical properties and viscosity was introduced and summarized in detail. This will help students better master the thinking logic of the polymer system and integrate the important knowledge points of polymer physics. Students strengthen their understanding and memory, and deepen the understanding of the structural characteristics, motion mode and the relationship between structure and performance of polymer.

Key words: Polymer physics; Teaching; Entanglement