

高分子结构与性能关系原理-结构层次的意义

王德海

(浙江工业大学材料科学与工程学院, 杭州 310014)

摘要: 高分子结构是高分子性能的重要物质基础, 对其结构进行合理的划分, 有助于准确把握高分子物理知识体系的内在脉络。高分子结构层次的划分不仅要思考静态时特定质点在空间的堆砌特征, 而且也要考虑结构出现运动或是变化的基本单元。按照质点尺度的不同, 高聚物的结构可以分为单一高分子结构(链结构)、多个高分子结构(凝聚结构)和多种高分子结构(织态结构)三个主要层次。其中, 化学因素所确定的链结构层次包括相对分子质量以及构造、构型等同分异构体形式; 物理因素所确定的结构层次为高分子局部质点集合在空间的堆砌和排列; 链段是容易被忽视、但又是最为重要的运动(变化)单元。

关键词: 高聚物; 结构; 教学

提起材料的话题, 人们自然会联想到结构与性能之间的关系问题。高分子物理课程的主要内容也都是围绕高分子的结构与其性能关系展开的。它重点研究了聚合物结构与性能之间的关系, 为高分子的分子设计、高分子材料的成型加工、高分子材料的改性以及高分子材料的选择应用等领域提供理论支撑。因此, 对于高分子物理这门课程, 在完成教学活动之后, 要求学生能够熟悉高分子材料多层次、多级结构体系, 深刻理解高分子材料结构对其宏观性能的重要意义, 掌握正确划分、描述高分子结构层次及特点的方法, 为熟练运用“结构-性能”关系原理, 认识、解析高聚物特性打下牢固基础。

1 结构的重要性

根据结构-性能关系的逻辑, 所有的材料性能特征都具有特定结构这个物质基础与之相匹配。因此, 关于结构的划分或描述, 就要求“尽可能准确和完善”。材料结构体系的构建应该能够具备说明所有性能(包括已知的或未知的)的能力, 当然, 也希望关于高分子结构的划分理论体系必须能够“指导设计”新材料的新性质。

这里所谓的“性质”, 是指材料对外界刺激所作出的响应。比如对材料施加热、光、力等不同刺激, 材料会做出热学、光学和力学的不同响应, 表现出导热、折光和抗拉等性质(性能)。人们发现, 材料响应的快慢和响应程度最终是由材料的“结构”特点所决定的。

“结构”是组成材料的特定质点在空间的排列形式, 其内涵包括质点的特征和质点间排列的规律性两个层面。例如, 水和甲醇相比, 二者性质不同, 虽然常温下二者都是无色透明液体, 但前者可以安全饮用, 而后者则具有毒性, 不能作为饮料使用。原因就在于二者的结构(化学结构)不同, 从而导致生物反应活性的差异; 再如, 同样是水, 液态的水几乎无法展现力学强度, 但结了冰的河面却可以跑汽车。这是由于水在不同的温度下形成了不同的物理结构。

结构与性能之间的关系是材料研发领域的永恒主题, 对于从事高分子材料的研究、开发、加工和使用的相关人员而言, 需要具备高分子材料与性能关系的知识, 并且能够在实践中对相关的原理加以应用。

2 结构层次及其内涵

目前, 人们发现的构成物质世界的元素仅有一百多种, 但是这些为数不多的元素种类经过适当的堆

10.14028/j.cnki.1003-3726.2020.02.010

收稿: 2018-11-13; 修回: 2019-03-31;

基金项目: 浙江工业大学教改项目(JPZX1615, JG201605, PX-48171191), 校重点教材建设(192423);

作者简介: 王德海(1963-), 男, 教授, 主要从事高分子材料的教学和科研工作。E-mail: wdh@zjut.edu.cn.

砌(结构构建)却造就了无奇不有的大千世界,这深刻地揭示了结构及其变化的复杂性和巨大威力。

为了清楚地认识、理解复杂材料的结构问题,有必要对材料的结构进行适当的解剖和分析。比较合理的方法是对结构进行层次划分,把具有类似特征的“质点要素”进行归类。

基于化学反应过程制备的材料,其参与结构堆砌的最小“质点”就是原子,所以材料结构的最基本构成要素应该从原子种类、原子间排列等等算起。由于高分子的相对分子质量巨大且常呈链状,具有极其特殊的不对称性,所以作为分子,其往往呈现出较一般小分子更为特殊的亚分子结构(分子远程局部)层次,也就是说,高分子能够表现出比小分子材料复杂得多的结构。这种复杂性会随着分子尺度(相对分子质量)的增加而更趋复杂,因此,对高分子进行必要的更加精细的结构层次解构,是认识这类物质结构的一个重要且必要的措施。

通常,教科书中将高分子的结构分为链结构和凝聚态结构两大主要层次,由小及大,包括原子(涉及化学键属性)、基团、分子以及分子之间的堆砌效果等等^[1~3],一般对原子组成、键接方式、链形态(链构象)以及结晶等比较关注。

一般而言,这样的结构划分逻辑,可以应对那些静态(即材料所处的外界环境和条件保持不变)时材料结构表征问题,但在关联材料性能与结构转变关系或是解释材料动态特性的时候,可能会遇到“理屈词穷”的尴尬:高分子的粘流活化能“性质(指标)”,其大小是由上述的哪个结构层次影响决定的?为什么与相对分子质量的大小没有关系?为什么结构相同的同一个样品,在不同的冷却速率下测得的性质(玻璃化转变温度)不相同?

显然,高分子性能(性质)的形成原因,无法简单地只归结于静态结构,还应该考虑到结构的变化(高分子运动)能力和程度等问题。我们认为,高分子的性质或性能不仅跟高分子的静态结构有关,而且还跟高分子结构的运动或变化有关,而高分子结构的变化或分子运动需要一定的物质基础,存在不同的运动单元或集合。这些运动单元或结构变化过程中所涉及到的质点集合,应该也是结构的一种表现形式,在结构层次划分的时候要加以考虑。只有这样,才能构建较为完善的知识体系,从静态、动态等多角度实现对“结构-性能关系原理”的支撑。其中,链段是一个非常重要的结构层次,它几乎涉及到了所有高分子材料性能话题,如玻璃化转变、高弹、粘流、粘弹、高分子材料的力学性能等等。但目前高分子物理教科书里一般不把链段做为一个结构层次来看待。

晶粒、表(界)面等等局部凝聚特征是材料结构的另外一个重要而又不太受到重视的话题。这些区域的特征对材料性能具有重要的影响。对于多组分、多相材料,不同区域之间的差异是材料结构的重要表现形式,也是新材料开发过程中结构设计的重要思路,在讨论高分子材料性能或解释与高分子性能相关的一些现象时,必须注意到包括表面区域与本体区域的差异、不同相之间的差异等情况。在结构划分的时候,关注这一点,对形成完整的高分子材料结构概念具有重要意义。

同时也应注意,结构层次划分体系并非是封闭的。尽管现在对诸如织态、表面、界面等区域结构特性的认识、理解还有待深入,但随着人们对材料新性能的发现、对结构研究的深入,还是有可能发现新的结构层次或型态。因此,对这些类型的结构层次问题应该保持开放的态度,只有这样,我们对结构层次的理解才能经得起检验,才能保持对高分子材料结构知识体系的科学性。

3 结构层次划分

综上所述,对于高分子材料而言,在分子的尺度上,最为基本的结构要素是原子以及原子之间的堆砌排列。这种堆砌排列的形式既取决于原子之间的化学作用(化学键),又与化学键的物理变化(σ 键分子内旋转)密切相关。按照这种化学和物理作用的强弱和影响范围,可以把分子质点在空间的排列状况(结构)划分成不同的层次。

高分子的结构层次,由小到大,至少应该包括原子(种类及数目)、原子之间的键接(化学键的种类)特

性以及由此所确定的空间位置(键的长短、角度等)、基团、链节、链段(大小及数目)、分子链(形态)、分子链远程作用组合(取向区域或晶粒区域)、分子间堆砌、不同分子之间的堆砌(织态)、不同区域的堆砌(界面),等等。

由于分子运动对高分子性质的巨大影响,而运动的本质是高分子的结构在运动(变化),因此,高分子运动的单元也应该纳入高分子结构层次划分的范畴,即除了上述的高分子质点的空间排列主体(静态)之外,高分子的结构还应该包括其排列形式出现变化时的运动主体(动态)。

高分子材料结构层次及其内涵类型概括如表 1 所示。

表 1 高分子结构层次的划分
Table 1 The classification of polymer structures

结构层次	结构具象要素(静态)	结构运动单元(动态)
	构成(composition):元素种类及含量-分子种类、相对分子质量大小及分布,等	
链结构 (单一分子)	构造(constitution):化学同分异构-单体链接序列,等 构型(configuration):化学同分异构-旋光异构、几何异构,等 构象(conformation):物理同分异构-分子链形态,等	原子、键、链节、链段、全高分子链
凝聚态结构 (多个分子)	链结构要素集成及空间有序程度-结晶;取向;无定形	链运动单元(重点是链段); 相界面(表面)区域
织态结构 (多种分子)	凝聚态结构要素集成及空间有序程度-结晶;取向;无定形	链运动单元(重点是链段); 相界面(表面)区域

高分子结构层次的划分,不仅是高分子材料表征工作的基本要求,更关乎高分子材料性能的研究和性能调控策略。对高分子结构层次认知的准确与否,关系到高分子物理课程教学内容的统一性,关系到能否构建科学的“高分子结构-性能关系”的知识体系,值得仔细推敲。

参考文献:

[1] Sperling L. H. Introduction to Physical Polymer Science. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc. , 2006.
[2] 何曼君,张红东,陈维孝,等. 高分子物理. 第三版. 上海:复旦大学出版社,2008.
[3] 金日光,华幼卿. 高分子物理. 第三版. 北京:化学工业出版社,2007.

The Relationship between Polymer Structure and Properties-key
Points to the Structure

WANG De-hai

(College of Material Science and Technology, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: Polymer structure is an important material basis for its properties. A reasonable division of the structure of polymer materials is helpful to understand the relationship between structure and properties of polymer in polymer physics course. The classification of polymer structure should not only consider the spatial stacking characteristics of specific particles in static state, but also consider the basic units of structural movement or change of polymer. According to the particle size,the structure of polymers can be divided into single polymer structure (chain structure), aggregated state of homopolymers (condensation structure) and aggregated state of multiple polymers (texture structure). Among them, the structural form determined by the chemical bond factor includes the relative molecular mass and equivalent isomers such as constitution and configuration. The structure levels determined by physical factors are the stacking and arrangement of local particles in space, and the chain segments are the most important moving (changing) units, although they are often ignored.

Key words: Polymer; Structure; Teaching