



非晶物理框架下开展聚合物玻璃化转变教学的思考与探索

左 彪*

(浙江理工大学化学系, 浙江省高分子材料表界面科学重点实验室, 杭州 310018)

摘要:玻璃化转变是高分子物理教学中的重要内容。一些高分子物理教科书将聚合物玻璃化转变简单描述为玻璃到高弹态的力学转变,可能限制了学生对玻璃化转变重要科学问题认识的深度、广度和想象空间,甚至造成一些学生认为只有聚合物才存在玻璃化转变。笔者注意到了这一问题,考虑将聚合物玻璃化转变放在非晶物理框架下进行讲授;强调玻璃化转变是非晶物质的共性特征,突出对玻璃化转变是动力学减缓引起的过冷液态到固体玻璃态之间转变的现象本质的介绍。在此认识基础上,进而介绍聚合物玻璃化转变的特殊之处—玻璃到高弹态的力学转变,希望可以帮助学生形成对聚合物玻璃化转变全面而准确的认识。

关键词:玻璃化转变; 高分子物理教学; 非晶物理

玻璃化温度(T_g)是非晶态高分子的一个重要性质,具有重要的理论和实践价值。 T_g 既与材料使用性能密切相关,决定了橡胶和塑料的使用温度范围;也是材料分子运动能力的定量表现,通过研究 T_g 变化可以深入探究材料分子运动的机理和机制。几乎在所有的高分子科学教科书中,编著者都给予了极大的关注和很大的篇幅^[1~4]。玻璃化转变是高分子物理教学中的重要内容和知识点。引导学生正确理解聚合物玻璃化转变现象、成因、影响因素和分子机制是开展聚合物玻璃化转变教学的目的。

目前,大多数教科书都是从聚合物力学性能的温度依赖性入手介绍玻璃化转变,将玻璃化转变描述为聚合物从玻璃态到橡胶态的转变^[2,3,5,6]。例如,何曼君老师等编著的《高分子物理》第三版中这样描述玻璃化转变:“玻璃态与高弹态之间的转变称为玻璃化转变,对应的转变温度即为玻璃化温度”;“在只有几度范围内的转变温度区间前后,模量改变 3~4 个数量级,使材料从坚硬固体变成柔软的弹性体”^[3]。诚然,从力学性能突变来引入聚合物玻璃化转变的概念比较直观、易懂,有利于促进学生对玻璃化转变这一抽象概念的理解。但是,把引人入胜的玻璃化转变简单地描述为“玻璃-高弹态”力学性能转变,局限了学生对该现象认识的广度和深度以及对非晶态高分子动力学探索的兴趣,甚至造成概念误解。由于只有聚合物才存在高弹态,这极可能造成学生误以为只有聚合物才存在玻璃化转变。笔者与许多本科为高分子材料科学与工程专业的研究生进行了交流,认为只有聚合物才存在玻璃化转变的学生不在少数。这样的认识显然是不全面,甚至错误的。玻璃化转变是普适现象,所有非晶材料都具有玻璃化转变^[4,7]。关于这一问题,南京大学胡文兵教授著《高分子物理导论》一书从凝聚态物质的广度来介绍玻璃化转变,通过高分子结构特殊性来引入聚合物玻璃化转变^[4]。同时,笔者也在思考不同的方法讲授聚合物玻璃化转变,引导学生更准确地认识玻璃化转变现象。

事实上,聚合物只是非晶态材料的一个特例。聚合物的玻璃化转变与小分子玻璃,例如琥珀、沥青、氧化硅玻璃等没有本质差异。非晶物理框架内,将玻璃化转变描述为过冷液态和固体玻璃态之间的转变,强调分子/链段运动能力的快速变化^[7]。尽管玻璃化转变的现象明确,然其物理本质仍未澄清。玻璃化转变被认为是非晶材料领域最重要的科学问题,也是自然界悬而未决的疑难,《Science》期刊将其列入本世纪最重要的 125 个科学问题之一^[8]。对这一问题的深入理解将极大推动包括聚合物在内的非晶材

10.14028/j.cnki.1003-3726.2022.03.009

收稿:2020-12-23;修回:2021-05-04;

基金项目:浙江理工大学《高分子物理》优质课程建设项目;

* 通讯联系人:左彪(1986-),教授,从事高分子表界面物理化学研究。E-mail: chemizuo@zstu.edu.cn.

料的发展。因此,笔者认为在进行聚合物玻璃化转变教学中,应突破聚合物的限制,引导学生从更广的非晶物理角度认识玻璃化转变。让学生认识到玻璃化转变是非晶态材料的共性,是材料领域的核心科学问题,其本质特征在于分子运动能力的快速变化。在形成这种大框架的认识后,再介绍聚合物的玻璃化转变及其独特之处:由于聚合物存在高弹态,所以聚合物玻璃化转变表现出模量快速降低,从硬而脆的塑料转变为软而韧的橡胶的力学性能突变。从而更有利于帮助学生形成对玻璃化转变准确的认识,并将学生的视野扩展到非晶材料;建立玻璃化转变是物质领域的重要科学问题的认识,将激发学生深入探索材料玻璃化转变本质的求知欲。同时,由于也介绍了聚合物的特殊之处,加深了学生对聚合物玻璃化转变及相关力学性能变化的认识深度。

笔者在向浙江理工大学,材料化学专业学生讲授《高分子物理》课程时尝试使用了上述思路进行聚合物玻璃化转变教学。做了如下教学安排:(1)由于晶体性质在《材料化学》等先前课程中均有涉及,学生较易理解,因而在讲授非晶态聚合物之前先介绍了结晶高分子理论;(2)在完成对结晶高分子讲授后,通过引入材料的另一种凝聚态—非晶态,切入非晶聚合物玻璃化转变章节。并介绍非晶态材料的结构特点—长程无序;(3)随后,介绍常见非晶态材料的种类,引入聚合物非晶态;介绍非晶态聚合物结构模型;(4)在明确非晶态材料结构特点和常见种类后,开始讲授非晶态材料的玻璃化转变。主要从非晶物理视角介绍玻璃化转变,重点介绍了非晶态材料的“固-液”转变和玻璃化转变的动力学本质(分子松弛滞缓,黏度迅速增大),并突出对玻璃化转变是凝聚态物质领域核心科学问题的描述。进而介绍由于分子动力学变化而产生的一系列材料性质突变,例如材料密度、热容、折光率等物理性质变化;(5)接下来介绍聚合物玻璃化转变的两个特殊之处—“玻璃-高弹”力学性质突变和“链段”运动;(6)随后讲授聚合物结构对 T_g 的影响;(7)最后介绍三个有代表性的玻璃化转变理论—自由体积理论、热力学理论和动力学理论。由于热力学理论的提出和发展脉络清晰、相对有趣^[9],所以利用了较大篇幅介绍热力学理论,以增进学生对玻璃化转变问题和争议的认识。上述教学安排将聚合物玻璃化转变置于非晶物理的视角下进行讨论,有利于学生形成完善的知识体系。完成上述课程讲授大约需要9个学时。

笔者在课堂授课过程中发现,在非晶物理框架下可以比较全面地介绍玻璃化转变,有利于学生准确理解玻璃化转变现象。并且由于重视对玻璃化转变作为重要科学问题的讲述,激发了学生对物质世界的探索兴趣,引导其深入思考。利用该方式讲授玻璃化转变,学生普遍反响较好;认为既搞清楚了结晶和非晶概念、也明白了玻璃化转变现象的本质特征和材料玻璃化的根源及性能变化的原因。另一方面,我们也注意到上述方法教学的内容多、知识跨度大,对于本科生来说深度较深,理解难度较大。但是,现有的从力学性能转变定义聚合物玻璃化转变的教学思路可能并不合适。我们的教学思考提供了一种不同的方式讲授聚合物玻璃化转变,供同仁参考,请大家指正,并期待更多的探索和尝试。同时,一些前沿综述论文对玻璃化转变进行了较完整的介绍^[10,12],感兴趣的读者可以参考。

参考文献:

- [1] 何平笙,朱平平,杨海洋. 化学通报, 2006, 69: 154~157.
- [2] 马德柱,何平笙,徐种德,周滴琴. 高聚物的结构与性能(第二版),北京:科学出版社,1995.
- [3] 何曼君,张红东,陈维孝,董西侠. 高分子物理,上海:复旦大学出版社,2006.
- [4] 胡文兵. 高分子物理导论,北京:科学出版社,2011.
- [5] 华幼卿,金日光. 高分子物理(第四版),北京:化学工业出版社,2013.
- [6] 吴其晔,张萍,杨文君,林润雄. 高分子物理学,北京:高等教育出版社,2011.
- [7] 汪卫华. 物理学进展,2013, 33: 177~351.
- [8] Kennedy D, Norman C. Science, 2005, 309: 83.
- [9] 胡文兵. 高分子通报, 2008, 9: 65~68.
- [10] McKenna G B, Simon S L. Macromole, 2017, 50: 6333~6361.
- [11] Debenedetti P G, Stillinger F H. Nat, 2001, 410: 259~267.
- [12] Napolitano S, Glynos E, Tito N B. Rep Prog Phys, 2017, 80: 036602.

Exploration of Ways to Teach Polymer Glass Transition under the Framework of Glass Physics

ZUO Biao*

(Department of Chemistry, Key Laboratory of Surface & Interface Science of Polymer Materials of Zhejiang Province, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Glass transition is an important concept in the teaching of polymer physics. In some polymer physics textbook, the glass transition is described as the transition temperature in which the materials were transformed from glassy to the rubbery state. Such definition, mainly from the variation of mechanical property induced by temperature, is easily understandable, but however miss the key and essential points of the glass transition phenomenon, even leading the student having false impression that glass transition is a unique property of polymer. To this context, we tried to teach glass transition under the framework of glass physics; describe the glass transition as a general feature of amorphous materials and emphasizes the nature of glass transition — a transition from supercooled liquid to solid glass induced by the mobility freeze-in. Then, the glass transition of polymer and the remarkable changes in mechanical properties were introduced as a special attention. We hope that this disparate way of teaching polymer glass transition could help students to establish comprehensive and precise understandings on the phenomenon of glass transition and polymer glass transition.

Key words: Glass transition; Polymer physics; Glass physics