

教 学

一种系统介绍高分子物理研究对象的新方法

胡文兵

(复旦大学高分子科学系, 上海, 200433)

提要 从高分子的主要物理行为与分子结构之间已知的、内在的本质对应关系出发, 初步勾勒出一个简单的包含高分子物理基础教学中所要求介绍的大多数基本概念的逻辑框架, 即以两个共性特征和 3 个个性特征来描述高分子的基本结构, 以便理顺高分子结构与性质之间的对应关系, 在较短的时间内达到更好的教学效果。

关键词 高分子科学, 链结构, 结构与性质之间的对应关系

引言

在系统介绍高分子物理的课程内容之前, 首先必须明确高分子科学的研究对象, 特别是这一对象的基本分子结构特点, 从其出发, 应该可以解释所有被认为是高分子的物质所特有的宏观物理行为, 例如源于熵弹性的高弹态、源于分子间缠结效应的粘度对分子量的特殊标度律、源于分子间排斥体积屏蔽效应的本体无扰状态等。一般的教科书上都直截了当地把链结构作为这一基本特点的具体展开介绍, 但没有特别强调“链”这一概念本身, 因而高分子物理科学内在的概念逻辑框架就未被清楚地揭示出来。链结构这一章内容的组织一般也只按照近程结构和远程结构来简单地加以分类, 它们与后面所要介绍的物理行为之间在本质上没有很直接的对应关系。这样, 要在较短的课堂教学中, 例如两节课, 单纯依靠教材把这一问题介绍清楚就显得很困难。中国科技大学的何平笙教授对此作了很好的努力^[1], 他把整个高分子物理的基本概念归纳为结构、分子运动和性能 3 大块, 从而通过几条简单的线索就把“高聚物的结构与性能”课程的主要内容串接了起来。在这里, 要介绍的是另一条可能更简单的思路, 即单纯从“链”这一概念出发来串接整个高分子物

理课程的主要概念和内容。

1 方法要点

在课堂讲解时, 我们如果不拘泥于 IUPAC 命名高分子时所关注的重复化学结构单元, 而只考虑重复的体积结构单元, 就可以发现高分子都包含有那些由差别不大的体积单元通过共价键连接而成的链状结构, 当然, 单元数必须多到增减一个单元不会显著影响高分子的所有物理性质的程度, 这样高分子科学的研究对象就可以集中抽象为“链”。高分子化学主要关注于这种链状结构的制备, 高分子物理则更多地关注于由这种链状分子及其聚集态结构所导致的宏观物理行为。事实上, 高分子科学诞生的标志就是本世纪 20 年代由 H. Staudinger 提出的链



胡文兵 博士, 讲师。1989 年本科毕业于复旦大学材料科学系高分子材料与工程专业, 1995 年获高分子科学系高分子化学与物理专业博士学位, 导师于同隐教授。留校任教后主讲本科生专业基础课“高分子物理”和研究生学位课“高聚物的结晶与形态”。近期主要从事高聚物的结构表征和高分子凝聚态物理基本问题的理论与计算机模拟研究。

状大分子的概念为人们所普遍接受。由“链”这一元概念可进一步推演出高分子科学所特有的其他子概念如 Kuhn 链段、溶液链构象熵、熵弹性、链缠结等等。

若进一步来描述链这一实体概念,我们不妨借用对晶体这一实体概念的描述方法来比照说明。一类晶体的内在本质特征是其结构的周期性和对称性,所以其共性特征可用晶胞来描述,但是属于这类晶体的具体的某一块晶体还有其个性特征,例如大小和形状、共生孪晶以及内含的各种点缺陷等等。

从决定物理性质的角度对照来看链结构,某一种类链的内在本质特征也可相应通过两个特点来体现,二者缺一不可成为链。一个基本共性特征是链的柔顺性,其一般来源于主链上相邻键之间固定键角的内旋转,但又由于近程基团的体积排斥作用而受制于该内旋转,因而是决定整个分子链构象的主要内在因素,由此可引出链的构象统计和熵弹性等概念的介绍,链的静态柔顺性是高分子热力学转变行为的重要分子驱动力之一,链的动态柔顺性则是高分子链动力学性质即局部分子链运动能力的本质反映。因此,链的柔顺性是我们理解高分子的基本物理行为的重要出发点。

另一个基本共性特征是分子链的局部各向异性,其决定了链间相互作用的复杂性。如果单从各向同性的角度来看,沿链长程的链单元间体积排斥作用导致单链线团在良溶剂中膨胀,它们之间较强的相互吸引作用则会使溶剂不良而导致线团塌缩,在浓溶液中甚至导致相分离行为的发生。但是如果从各向异性的角度来看,在浓溶液中由于线团间相互穿插使得局部链间发生堆砌,某一链单元周围的局部链由于具有各向异性的形状,而使得其排列追求取向自由度最大的局面,导致链单元间的体积排斥作用产生屏蔽效应,在本体中甚至使链构象类似于一种“无扰状态”^[2]。局部链间各向异性的流体力学相互作用也可认为与高分子流体的剪切变稀现象有关^[3]。高分子体系的无序-有序转变则

更与局部分子间的各向异性相互作用有本质上的联系。溶致液晶行为可由局部链间的各向异性体积排斥导致的流体力学相互作用来解释,而热致液晶行为则可从局部各向异性相互吸引作用出发来解释^[4],至于高分子的结晶行为,作者认为在本质上与局部链间各向异性的排斥和吸引作用同时相关^[5]。由此可见,局部链的各向异性特征是我们理解高分子的基本物理行为的另一个重要出发点。

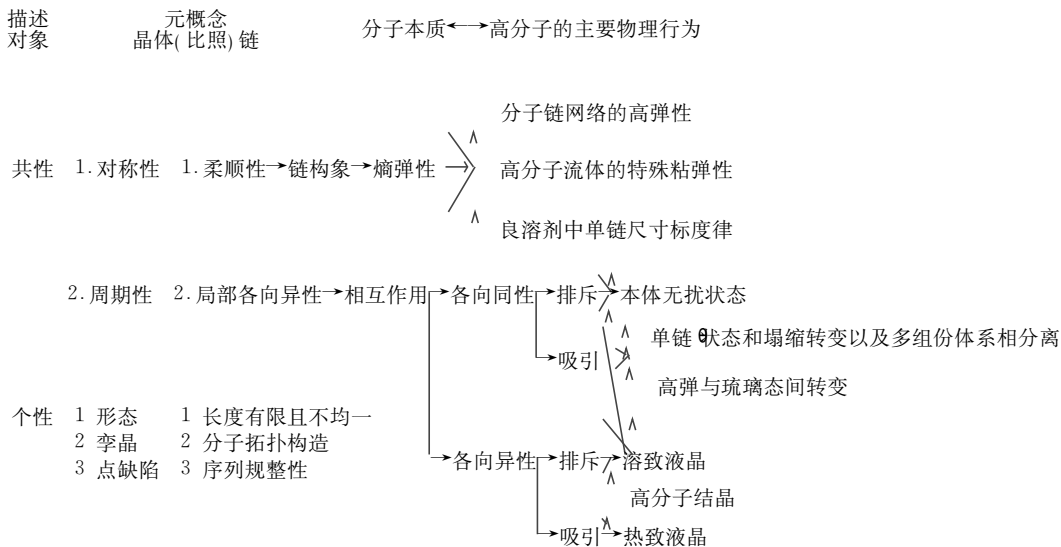
当然,这两个共性也是彼此相关的,链越不柔顺,局部链间的各向异性相互作用,特别是体积排斥作用就会越大,这表现在链的柔顺性对高分子的玻璃化转变行为和结晶行为的决定作用上。

实际上每一种类高分子材料都表现出更为丰富多彩的物理性质,这主要是由高分子的个性特征所决定的。从结构的角度看,可对照上述晶体的个性特征相应归纳出三类主要的个性特征,第一类是分子内链的长度有限且不均一,由此可引出高分子的分子量及其分布的概念,这类特征对高分子材料物理性质的影响可归纳为高分子的端点效应,如自由端点的引入可使高分子材料的熔点和玻璃化转变温度降低、而固定端点则可使后者升高等;第二类个性特征是除线型均聚链外,多数高分子以线型均聚链为单元还可以有进一步的空间拓扑构造,如环形、支化、嵌段、星形、树形、交联网络和互穿网络等,它们对高分子的物理性质有不可忽视的影响;第三类是链内的单元序列结构规整性,其影响局部链间的相互作用,特别是要满足分子链间密堆的需要,因而其决定了高分子的结晶能力,这类特征可进一步细分为三种可能存在的不规整性,包括化学不规整性,如无规共聚、短链支化等;几何不规整性,如单取代聚烯烃单元的头-头和尾-尾序列错接以及不饱和双键的顺反异构等;空间不规整性,也即立构不规整性,是由于主链上重复结构单元所包含的手性基团的旋光异构所致,因而使均聚物有等规和无规立构的区别,前者有利于结晶,而后者则常常保

持材料于无定形态。

相比较而言,链的共性特征对高分子的特殊物理行为的决定作用是第一位的,而个性特

征则往往是第二位的。下图总结了本教学方法的要点。



2 结语

现行高分子物理学教科书还较多地带有从化学的角度来介绍链结构,特别是链的一级结构的倾向,这是高分子学科本身历史发展特点的反映,原本无可厚非。作者认为,如果能够更系统地从结构与性质之间的对应关系角度来介绍链结构的内容,或者把这部分内容作为整个课程基本概念的一个大致总结,有利于学生较为准确地把握住高分子物理行为的分子本质,

从而在较短的课时中达到更好的教学效果。

致谢 本论文的部分内容得到钱人元、于同隐、江明、何平笙和胡家璁等教授们的指点和讨论,特此致谢!

3 参考文献

- 1 何平笙·高分子通报,1997(2):122
- 2 P·G·de Gennes,Scaling Concepts in Polymer Physics, Academic:New York,1979
- 3 许元泽等·高分子科学的今天与明天,施良和,胡汉杰主编·北京:科学出版社,1994
- 4 周其凤,王新久·液晶高分子·北京:科学出版社,1994
- 5 胡文兵·复旦大学博士论文,1995

A New Way to Illustrate the Target of Polymer Physics

HU Wenbing

(Department of Macromolecular Science, Fudan University, Shanghai 200433)

Summary One must illustrate the target of polymer science as the starting point of a series of polymer physics lectures. Usually, we pay attention to the chemical and spatial structures of the polymers, but not emphasize their general features that are corresponding to the physical properties. At present, we focus on the chain-like feature of polymers, and illustrate it through two generalities and three individualities of polymer structures, accompanying with the physical properties which are dominated by these structural features.

Key words Polymer Science, Chain-like Structure, Structure and Property Relationships