

教 学

高分子物理实验课初探

何平笙, 李春娥

(中国科学技术大学 高分子科学与工程系, 合肥 230026)

摘要: 高分子物理课的选取应充分考虑揭示聚合物与小分子化合物在结构与性能上的显著差别, 并尽量反映高分子物理的科研成果。自己动手组建装置, 并尽量把计算机技术引入到高分子物理实验教学中。

关键词: 高分子物理; 实验课; 计算机技术

高分子物理实验课是高分子化学和物理专门化本科生的必修课, 是为高分子合成、高聚物的结构与性能、高分子加工等课程开设的一门配套实验技术课。由于高分子物理是包括聚合物为对象的全部物理内容的课程, 该实验课涉及的领域十分广泛, 包括高分子化学、高分子物理、物理化学、结构化学等多门学科, 因此高分子物理实验课是培养学生综合运用各种实验技术能力的重要一环。已有的高分子物理实验教科书^[1~3]列举的实验较多, 各校在参考应用时往往受学时和实验条件的限制任意取舍。根据作者多年的教学实践, 选取的原则如下。

1 高分子物理实验教学应该充分揭示聚合物和小分子化合物在结构与性能上的显著差别

1.1 粘度法测定聚合物的分子量

聚合物的最大特点是它的分子大、分子量高。测定聚合物的分子量是高分子物理最基本的实验技术。聚合物分子量的测定方法很多, 有冰点降低、沸点升高、端基滴定、渗透压、光散射、GPC 等, 其中以毛细管粘度计为工具的粘度法最为简单和实用。通过测定粘度, 可以使学生理解聚合物分子量的统计平均意义。

1.2 分级

聚合物的分子量多分散性是聚合物的另一特点。因此测定分子量分布应作为高分子物理的基本实验之一。尽管现在有了 GPC 这样自动化仪器, 但根据聚合物分子量溶解度依赖性的溶解分级法仍不失为经典的实验方法。对学生高分子溶液方面动手能力的训练帮助尤大, 并且也是制备宏观量单分散试样的必要手段。

1.3 溶胀

高弹性是聚合物特有的性能, 橡胶又是一种非常特殊的高分子材料, 在分子科学的建立方面有特殊的作用。作为交联高分子的橡胶在溶剂中不会溶解, 只能溶胀, 又是高分子的特点之一。用容量法开设溶胀实验, 装置简单, 又能联系高分子溶液理论和高弹性理论。

1.4 玻璃化转变

玻璃化转变尽管不是聚合物特有的, 但在通常的实验条件(室温上下几十度和一般应变速率下)聚合物却表现出明显的玻璃化转变现象。测定玻璃化转变温度最经典的实验是体膨胀计法测定

的比容-温度曲线,由曲线两端的直线部分外推其交点即为玻璃化温度 T_g 。比容温度-曲线最容易用自由体积理论来解释,因此是最基本的高分子物理实验。由于不同升温(或降温)速率(这一点在实验上是很容易做到的)所得的 T_g 也不同,对理解存在于聚合物中的松弛现象很有帮助。体膨胀计实验简单,是不能放弃的有用实验。形变-温度曲线也是最普通的高分子实验,它不但可以反映聚合物的三种力学状态,确定非晶态聚合物的 T_g 、粘流温度 T_f 以及结晶高聚物的熔融温度 T_m ,从而估计被测试样的使用温度,由它也可以理解玻璃化转变温度的动力学本质。

1.5 银纹

银纹是聚合物断裂中的特殊现象,与裂纹不同,银纹并不是全空的,其中还有 50% 以上的聚合物。因此银纹实验(包括溶剂致裂)既可以了解聚合物的屈服、断裂,也可以理解聚合物断裂的环境稳定性。银纹实验装置也很简单,完全可以自己制作。

1.6 球晶的观察

球晶是聚合物结晶的特殊形式。由于大分子的极端不对称性,聚合物的晶态比小分子的晶态有序性差,而非晶态的有序性又比小分子的好。通过聚合物球晶的观察,不但能对聚合物的这个特点有所了解,并且可以学会用光学显微镜或小角激光光散射装置观察聚合物结晶形态的实用方法。

下面提及的用计算机做的高分子链内旋转、柔性等也属于这种情况。

2 高分子物理实验应以自己动手搭配装置为原则

鉴于当前高校普遍存在的经费不足情况,高分子物理实验课应尽量节省诸如溶剂、材料等消耗和自己动手制作实验装置。譬如在粘度法测定聚合物分子量实验中,聚合物试样可以采用聚乙烯醇,从而溶剂就是最便宜的水。目前几乎没有专门为高分子物理教学生产的实验设备,要添置为供科研的设备用于教学实验是经费不允许的。因此有必要自己动手来制作教学实验的简易设备。象聚合物的形变-温度曲线仪,可以用差动变压器测定形变,调压变压器控制等速升温,广口杜瓦瓶作为保温外套制作专用形变-温度曲线测定装置,效果很好且经久耐用,不易损坏。又如银纹测定仪是用最简单的螺杆拉伸装置拉伸聚苯乙烯(PS)片条(利用磁带外盒裁得),用商品弹簧秤来测定应力。特别是自己动手制作的实验装置可以要求学生亲自来组合和接线,大大增强了学生做实验的积极性。

3 高分子物理实验教学应及时反映高分子物理的研究成果

我们研制的研究热固性树脂和树脂基复合材料的动态扭振法^[4]以树脂固化时力学量的变化来反映交联反应,监测树脂从液态到固态转变的全过程,逼真地模拟整个成型工艺,并反映树脂力学性能随温度变化的规律,得到一些固化反应表观动力学的参数。把树脂固化仪用来开学生教学实验,求取环氧树脂的凝胶化时间和固化表观活化能很有新意。

4 尽量把计算机技术引入到高分子物理实验教学中去

近年来,由计算机主宰的能够模拟真实发展体系的结构与行为的方法形成了一个全新的领域,这就是“分子模拟”。随着计算机技术的迅速发展,已有大量计算机软件用于高分子科学中的链结构、凝聚态结构、Monte Carlo 模拟以及聚合物材料设计等。但至今还没有用计算机开设高分子教学实验的报道。我们认为,与传统的动手实验相比,高分子教学中的计算机实验无疑将在直观

性和兴趣性方面有它独特之处。我们用中国科学院化学所开发的“分子的性质”(简称 MP) 软件^[5]开设了两个实验:即《用“分子的性质”软件构建全同立构聚丙烯分子,聚乙烯分子并计算它们末端的直线距离》和《用“分子的性质”软件计算聚丙烯酸甲酯的构象能量》^[6]。涉及定向聚合、高分子链的内旋转和内旋转能、柔性和末端距等知识点。MP 是用计算机以原子水平的分子模型来模拟分子的结构与行为,进而模拟分子体系的各种物理和化学性质。分子模拟法不但可以模拟分子的静态结构,也可以模拟分子的动态行为(如分子链的弯曲运动,分子间氢键的缔合作用与解缔行为,分子在表面的吸附行为以及分子的扩散等)。该法能使一般的实验化学家、实验物理学家方便地使用分子模拟方法在屏幕上看到分子的运动,象电影一样逼真。上述两个实验自 1996 年开设以来,学生反映良好。屏幕上大分子链和三维空间的旋转栩栩如生,有以前用实体分子模型达不到的效果;同时学生对做实验的兴趣大增,争着亲自在计算机上操作。并且由于此类实验一旦计算机和软件具备,平时几乎不需要维持费,对实验教学也是十分有利的。

当然,对那些目前社会上已不常使用的实验技术,要下决心从教学实验中删去。

参考文献:

- [1] 北京大学化学系高分子化学教研室编·高分子物理实验·北京:北京大学出版社,1983.
- [2] 复旦大学高分子科学系高分子科学研究所编·高分子实验技术(修订版)·上海:复旦大学出版社,1996.
- [3] 中国科学技术大学高分子物理教研室编·高分子物理实验讲义·合肥:中国科学技术大学,1999.
- [4] He Pingsheng, Li Chune. J Appl Polym Sci, 1991, 43:1101.
- [5] 杨小震,赵亚东,陆群·MP 分子的性质(分子模拟软件),1995.
- [6] 何平笙,杨小震·高分子通报,2000,(1):86.

Preliminary Discussion on Student Experiments in Polymer Physics

HE Ping-sheng, LI Chun-e

(Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: The student experiments in polymer physics should consider following aspects: speciality of polymer in both structure and properties, home-making the experimental apparatus, reflecting the results of researches on polymer physics, introducing computer technique into experiments.

Key words: Polymer physics; Student experiment; Teaching