

教 学

通过词义辨析讲透“高分子物理”课程中的基本概念

朱平平 何平笙 杨海洋

(中国科学技术大学高分子科学与工程系, 合肥 230026)

摘要: 在“高分子物理”课程教学中, 采用对词义相近的名词、基本概念进行辨别分析的方法, 讲透基本概念。

关键词: 高聚物的结构与性能; 高分子物理; 辨析

“高分子物理”课涉及以高分子和高聚物为对象的全部物理内容^[1~3], 主要讨论高分子的结构、高聚物的性能以及它们之间的关系, 内容多, 概念抽象。为了把基本概念讲清讲透, 作者主要采用了对相近词义进行辨别分析的方法^[2]。举例如下。

构型(configuration)与构象(conformation)就是两个不同的概念。构型是指分子中由化学键所固定的原子在空间的几何排列, 这种排列是稳定的, 要改变构型必须经过化学键的断裂和重组^[4], 如顺式-聚异戊二烯与反式-聚异戊二烯就是两种具有不同构型的聚合物, 它们的性能也有很多不同。而构象是分子由于单键内旋转而产生的在空间的不同形态, 高分子的构象可以时刻改变。这是因为通常的高分子主链上有很多个单键, 单键内旋转使得一根高分子链就有很多个可能的构象, 而且室温下相邻键取什么构象的概率差别不大, 热运动使得构象经常地转换, 因此分子链看起来千姿百态, 像一团无规线团。

高分子链的柔性(flexibility)实际上就是指高分子链由于内旋转能够不断改变其构象的性质。与柔性相对的概念是刚性(rigidity), 刚性高分子包括主链不能内旋转的高分子以及链单元间有强烈相互作用的高分子。如聚乙炔分子因共轭结构而不能内旋转致使分子链显得刚硬, 全梯形高分子中环间已没有单键也是刚硬的; 如果由于链单元间有强烈的相互吸引或相互排斥(位阻效应), 使某一种构象有更低的能量, 有较大的概率出现, 分子链因此不易无规弯曲或呈螺旋状, 这样的高分子也是刚性的, 如纤维素等。这里需要给学生强调几点:

(1) 柔性与刚性是相对而言的, 有的高分子偏于柔性, 有的则偏于刚性, 这主要取决于链结构;

(2) 链结构包括主链结构、侧基(极性、体积)以及链长等因素, 不同因素对链柔性产生的影响是不同的, 链柔性是各种因素综合影响的结果;

(3) 有的高分子中, 既有柔性结构部分(如 C-O 键)又有刚性结构部分(如芳杂环), 这样的高分子是刚柔适中的, 如聚苯醚, 但是严格来说, 聚苯醚分子的刚性要超过其柔性。

链的柔性可以从静态和动态两个方面来理解^[4,5]。静态柔性(static flexibility)和动态柔性(dynamic flexibility)是两个概念。静态柔性取决于反式构象与旁式构象之间相互跃迁的位垒(ΔE)之差 $\Delta\epsilon$, 当 $\Delta\epsilon/kT < 1$ 时, 相间的单键取反式和旁式的概率差不多, 链是柔顺的, 如果 $\Delta\epsilon/kT$ 值增大, 相间的单键取反式构象的概率增大, 链的局部变成刚性。动态柔性则取决于反式构象与旁式构象相互转换的时间 τ_p , 而 τ_p 与位垒 ΔE 相关, 假如 $\Delta E \ll kT$, 反式与旁式之间的转变可在 10^{-11} s 的时间内完成, 我们可以说这个链的

基金项目: 2005 年国家级精品课程建设费资助, 2007 年安徽省教学研究项目资助;

作者简介: 朱平平, 女, 安徽无为, 中国科学技术大学高分子科学与工程系教授, 主要从事高分子溶液、高分子凝聚态结构、共混高聚物性能等方面的研究, 近年来同时开展了高分子物理的教学研究工作。E-mail: zhupp@ustc.edu.cn.

动态柔性好。同一种链的静态柔性和动态柔性有时一致,有时并不一致,如有一定程度静态柔性的链(因 $\Delta\epsilon$ 值较小)可能由于链的动态柔性差(因 ΔE 值较大)而冻结在某种构象。

我们还要讨论近程相互作用(short range interaction)和远程相互作用(long range interaction)对链的柔性的影响。近程相互作用是指高分子链上近邻非键合原子或基团上电子云之间的相互作用,取决于近程结构,如只考虑近程相互作用对链柔性的影响,则一个聚合度为 N 、分子量为 M 的柔性高分子链的均方末端距为 $\overline{h^2} = N \cdot G_0(l, \theta, \cos \varphi, \sin \varphi) \propto M$, 其中 G_0 就是一个由近程结构所决定的几何因子,只受近程相互作用影响的高分子链仍具有高斯链形态特征。而远程相互作用是指沿柔性链上相距较远的原子或基团由于主链单键的内旋转而接近到小于范德华半径距离时所产生的相斥作用,如图 1 中的 m 与 n 两个单元虽然沿着主链相距较远,但在空间已很靠近,因而相互排斥。远程相互作用的结果使得链的形态扩张,尺寸增大,高分子链不再具有高斯链形态特征,即 $\overline{h^2} \propto M^{1+\epsilon}$ ($\epsilon > 0$)。此外,高分子形态的研究都是在溶液中进行,高分子链单元与溶剂分子间的相互作用也对形态有重要的影响,良溶剂中高分子链是扩张的,末端距增大,也就是良溶剂对高分子链形态的作用表现为链单元间相斥力(排斥体积效应),这也就是远程相互作用,与上面所讨论的有着完全相同的本质。由于溶液中链单元与溶剂分子间的相互作用依赖于溶剂和温度,因此可以在一定条件下(θ 溶剂和 θ 温度)消除排斥体积效应,与链单元间没有远程相互作用时的情况相同,此时可以认为高分子链单元间由于溶剂分子作用所表现的排斥力与链单元间的范德华吸引力相抵消。这里可以结合高分子溶液相关知识讨论和引申。

上面提到的近程结构(short range structure)要与远程结构(long range structure)区别开,它们都属于高分子链的结构,但又是完全不同的两种结构,研究手段也完全不同,近程结构要用经典的物理化学方法,而对高分子的远程结构要作统计的描述。

在对高分子链的构象进行统计计算时,常常提到自由联结链(freely jointed chain)和等效自由联结链(equivalent freely jointed chain)。自由联结链是假设的一种极端柔顺的高分子链,即它是由足够多的不占体积的化学键自由结合而成,内旋转时没有键角限制和位垒障碍,每个键在各个方向取向的几率相等。然而这种链实际是不存在的,但是只要高分子链具有一定的柔性,仍可以把它当作自由联结链进行统计处理,其中最小统计单元是链段,即链段之间自由联结。如果链段长度相当于一个键的长度,这种链就是自由联结链了。等效自由联结链又称为高斯链。

在描述链的形态时,还要用到两种模型,即无规行走(random walk)模型和自回避行走(self avoiding walk)模型^[6,7],两者的区别是后者考虑了排斥体积效应,可与上面的远程相互作用放在一起讨论,加深学生的理解。无规行走模型适用于描述高斯链、非晶态高聚物中相互穿透的高分子链、 θ 溶液中的高分子链以及浓溶液中的高分子链的形态,而自回避行走模型适用于描述良溶剂稀溶液中高分子链的形态。

此外,在“高分子链结构”章节中,还会涉及到全同立构构型(isotactic configuration)与间同立构构型(syndiotactic configuration)、均方末端距(mean-square end-to-end distance)与均方旋转半径(mean-square radius of gyration)等,这些容易区分,就不在此一一叙述了。

关于高分子凝聚态结构,我们首先给学生介绍单链凝聚态(single-chain condensed state)与多链凝聚态(multi-chain condensed state)的区别^[8,9],使学生充分了解高分子凝聚态结构的特点^[10]。凝聚态是许多分子由于分子间的范德华相互作用力凝聚在一起而形成的。对于小分子,一个孤立的分子谈不上什么分子间的相互作用,但对于一个高分子链,由于它包含有成千上万个单体单元,每个单体单元相当于一个小分子,所以即使是一个孤立的高分子链仍然存在链单元间的相互作用,一个高分子也能形成凝聚态,即单链凝聚态。而所谓的多链凝聚态则是线团相互穿透的一种凝聚态,是分子固体中非常独特的一种分子凝聚态。这里需要阐明链内凝聚(intrachain condensation)与链间凝聚(interchain condensation)的区别。一些新概念也被及时引入教学中^[8],如凝聚缠结(cohesive entanglement),它是由于局部相邻分子链间的向列相互作用

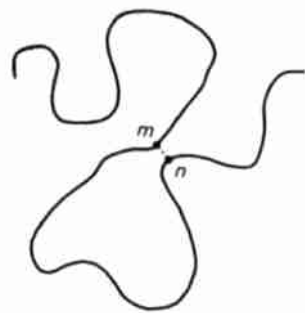


图 1 远程相互作用
Figure 1 Long-range interaction

用,如链上双键和芳环电子云的相互作用,局部链节接近平行堆砌而形成的一种物理交联点,不同于通常所说的高分子链间相互勾缠的缠结——拓扑缠结(topological entanglement)。

此外,还要从本质上区别主期结晶(primary crystallization)与次期结晶(secondary crystallization)、物理共混(physical blend)与化学共混(chemical blend)、主链液晶高分子(main chain liquid-crystal polymer)与侧链液晶高分子(side chain liquid-crystal polymer)、布朗运动(Brownian movement)与微布朗运动(micro-Brownian movement)、力学状态(mechanical state)与热力学状态(thermodynamic state)、内增塑(internal plasticize)与外增塑(external plasticize)、凝胶(chemical gel)与冻胶(physical gel)、良溶剂(good solvent)与劣溶剂(poor solvent)、稀溶液(dilute polymer solution)与极稀溶液(extremely dilute polymer solution)、高弹性(high elasticity)与普弹性(oedinary elasticity)、高弹形变(high elastic deformation)与强迫高弹形变(forced high elastic deformation)等概念。

由于本课程在我校是面向高分子系学生(80学时),需要涉及较多的术语,并进行较为深入的讲授。如果开设的是“高分子科学概论”类的课程,受学时限制,可以考虑把重点放在一些最能体现高分子特点的名词术语上,如近程结构与远程结构、构型与构象、柔性与刚性、力学状态与热力学状态、高弹性与普弹性、取向与解取向、溶胀与溶解等。

在教学中,我们要求学生能够完整地表述和解释名词术语,准确理解基本概念,并能灵活运用基本概念解释各种高分子物理现象。上面介绍的是作者在这方面所作的一些努力,供同行讨论和指正。关于本课程的教学方法,在“浅谈高分子物理课程的教学方法”一文^[11]中我们作了较为详细的介绍,其中也包括作者的一些教研心得体会,供同行参考。

参考文献:

- [1] 马德柱,何平笙,徐种德,周漪琴.高聚物的结构与性能,第二版,北京:科学出版社,1995.
- [2] 张祖德,朱平平,等.中国科学院·中国科学技术大学 硕士研究生入学考试化学类科目考试大纲,第二版,合肥:中国科学技术大学出版社,2002.
- [3] 董炎明,胡晓兰.高分子物理学习指导,北京:科学出版社,2005.
- [4] 何曼君,陈维孝,董西侠.高分子物理,修订版,上海:复旦大学出版社,1990.
- [5] P G de Gennes·Scaling Concepts in Polymer Physics, Ithaca, Cornell University Press, 1979.
- [6] 冯新德,唐敬庆,钱人元等.高分子化学与物理专论,广东:中山大学出版社,1984.
- [7] 杨海洋,易院平,朱平平,何平笙.高分子通报,2003,(5): 76~80.
- [8] 朱平平,杨海洋,何平笙.高分子通报,2003,(3): 80~82.
- [9] 朱平平,杨海洋,何平笙.高分子通报,2002,(5): 73~78.
- [10] 何平笙,朱平平,杨海洋.高分子通报,2001,(5): 74~79.
- [11] 朱平平,何平笙,杨海洋.高分子通报,2007,(8): 50~54.

Giving A Thorough Exposition to Basic Concepts in Course of “Polymer Physics” Through Discriminating Between Concepts With Similar Meaning

ZHU Ping-ping, HE Ping-sheng, YANG Hai-yang

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

Abstract: In order to give a thorough exposition to basic concepts in course of “Polymer Physics”, the method of discrimination between concepts with similar meaning was introduced.

Key words: The structure and properties of polymers; Polymer physics; Discrimination