

教 学

浅谈“高分子物理实验”课程实验报告的规范化

朱平平^{1,2}, 何平笙², 杨海洋^{1,2}

(1. 中国科学技术大学化学实验教学中心;

2. 中国科学技术大学高分子科学与工程系, 合肥 230026)

摘要:介绍作者在“高分子物理实验”课程教学中, 制定“数据记录及实验报告”的一些体会。**关键词:** 高分子物理实验; 实验报告; 网络教学

中国科学技术大学“高分子物理实验”课程是高分子科学与工程系本科生的必修课^[1~5], 72 学时。在实验教学中, 为了帮助学生加深对实验内容及相关知识点的理解和掌握, 也为了实验数据记录更为规范, 数据处理更为严格, 作者对每个实验都制定了实验报告样本(数据记录及实验报告), 供教学使用, 这部分内容也写入了《高分子物理实验》(第 2 版)教材^[6~8]。在制定每个实验项目的“数据记录及实验报告”时, 作者有不少体会, 提出与大家交流和讨论。

“数据记录及实验报告”通常包含实验数据、数据处理和思考题 3 个部分, 学生记录的实验数据或实验现象, 必须有教师现场确认并签名。

如针对实验一“用‘分子模拟’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”^[9,10], 作者制定的“实验数据”部分包括:

1. 构建全同立构聚丙烯(主链含 100 个 C 原子)
 - (1) 是否形成螺旋形构象: _____;
 - (2) 在螺旋形构象的一个等同周期中, 含有 _____ 个重复单元, 转了 _____ 圈。
 - (3) 末端距 C_1-C_{100} : _____ ? ;
 - (4) 键角 $C-C-C$: _____。
2. 构建无规立构聚丙烯(主链含 100 个 C 原子)
 - (1) 伸直链(主链呈平面锯齿形)
末端距 C_1-C_{100} : _____ ? ;
 - (2) 改变链的构象, 使链弯曲
末端距 C_1-C_{100} : _____ ? ;
3. 构建聚乙烯(主链含 150 个 C 原子)
 - (1) 伸直链(主链呈平面锯齿形)
末端距 C_1-C_{150} : _____ ? ;
 - (2) 改变链的构象, 使链弯曲, 要求末端距达到 20? 以下
末端距 C_1-C_{150} : _____ ? 。

首先, 学生需要认识到聚丙烯分子存在立体构型问题, 可以是全同、间同和无规立构。在构建聚丙烯分子时, 从主菜单窗口中选择[Build], 出现构造[Build]菜单窗口, 再选择[Add]便出现有各分子基团的窗口, 从中选取乙基片段, 用鼠标器标亮其中的一个氢原子, 从[Add]菜单窗口中选取甲基片段, 至此完

基金项目: 国家级实验教学示范中心建设项目, 2006 年安徽省精品课程建设项目, 2008 年安徽省教学研究项目(2008jyxm183);

作者简介: 朱平平, 中国科学技术大学教授, E-mail: zhupp@ustc.edu.cn.

成了丙烷分子的构建。重复以下的操作:用鼠标器标亮其中的一个氢原子,从[Add]菜单中选择甲基和乙基片段,即可完成聚丙烯分子的构建。这里重要的是要选对合适的氢原子,不然就不能得到全同立构聚丙烯分子,而是无规立构的聚丙烯分子。

对于全同立构聚丙烯,还要考虑到甲基引起的空间位阻问题,全反式构象的能量一般并不最低,因而采取一种稍稍偏离全反式的构象,对于全同立构聚丙烯分子,反式旁氏交替出现的 H^{31} 螺旋形构象能量更低,这样,学生还要从主菜单窗口中选择[Build],再选择[Change],用鼠标器标亮扭转角的四个原子,将 Torsion 角调整为 180° 、 60° 、 180° 、 60° ……即 TGTG……的构象,才可以得到螺旋形构象,如图 1 所示。

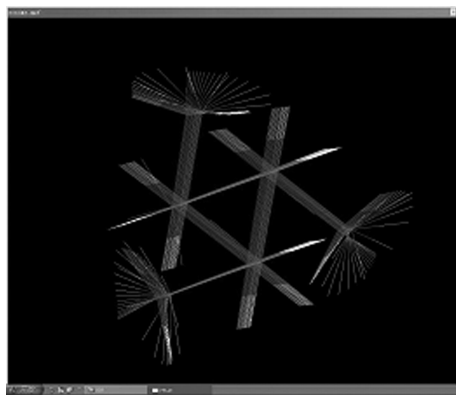


图 1 全同立构聚丙烯分子的 H^{31} 螺旋形构象

Figure 1 Helical chain conformation of isotactic polypropylene

学生分别构建主链含 100 个碳原子的全同立构和无规立构聚丙烯分子,标亮第一和最后一个碳原子,选择[Analyse],再选择[Measure],这时得到的数据即是该聚丙烯分子片段的末端距离。通过多次内旋转,再测量它的末端距离,学生从中可理解内旋转对高分子链末端距的极大影响。既有屏幕上的直观形象,又有真实测量值。

此外,学生构建主链含 150 个碳原子的聚乙烯分子,测定伸直链和弯曲链的末端距离,从中理解 C—C 键内旋转引起的分子蜷曲以及蜷曲的程度,体会高分子的柔性。

第二部分是“数据处理”,对实验一,学生需要完成的数据处理有:(1)计算伸直的聚乙烯链的末端距,并与实验测量值比较;(2)假如你所构建的聚乙烯链能够自由旋转,计算它的最可几末端距和根均方末端距。

通过完成这些工作,学生对于柔性高分子链的内旋转以及尺寸的统计处理及统计规律有了较为深刻的理解。即,对于柔性高分子链,由于主链上许多个单键的内旋转,使得能量相差不多的几种基本构象之间很容易实现转换,从而使高分子链看起来千姿百态,像一团无规线团,在构象发生变化时,链的尺寸也随之变化,因此对高分子链的构象、形态、尺寸都需要作统计的描述。并由统计规律了解到,分子链呈伸直构象的几率是最小的,而呈蜷曲构象的几率最大。

最后根据具体的实验内容和相关知识点,设置了 3 道思考题:

- (1) 构建全同立构聚丙烯分子时,为什么要将扭转角调整为 180° 、 60° 、 180° 、 60° 、...,即 TGTG...的构象?
- (2) 为什么在本实验情况下我们一再把第一个碳原子到最后一个碳原子的距离叫做末端距,而不称通常所说的根均方末端距?
- (3) 为什么有的时候通过调整二面角来改变聚乙烯的构象会失败?

再如稀溶液黏度法,由于所用仪器设备简单,操作便利,适用的分子量范围大,又有相当好的实验精确度,是一种目前广泛应用的测定聚合物分子量的方法,高校一般也都开设此实验项目。在“稀溶液黏度法测定聚合物的分子量”实验中,采用 Ubbelohde 式稀释黏度计可以直接在黏度计中逐步稀释高分子溶液,因此可以连续测定若干个浓度溶液的相对黏度,作者制定的“实验数据”部分主要有:

黏度计号:_____ 毛细管内径:_____ 温度:_____ 溶剂:_____

聚环氧乙烷重量:_____ (g) 原始溶液浓度 C_0 :_____ (g/mL)

溶剂流出时间:(1) _____ (s); (2) _____ (s); (3) _____ (s)

取平均值 t_0 :_____ (s)

加入溶剂的量 /mL	流出时间/s			
	第一次	第二次	第三次	平均值
0				$t_1 =$
5				$t_2 =$
5				$t_3 =$
10				$t_4 =$
10				$t_5 =$

在“数据处理”部分,为学生提供了 2 种数据处理方法。

方法一:为作图方便,建议以稀释后溶液(浓度为 C)对原始溶液(浓度为 C_0)的相对浓度 C' 作为 Huggins 作图(以 η_p/C' 对 C' 作图)、Kraemer 作图(以 $\ln \eta_r/C'$ 对 C' 作图)的横坐标,这样原始溶液的相对浓度 $C'=1$,依次加入 5、5、10 和 10 毫升溶剂的溶液的相对浓度分别为 2/3、1/2、1/3 和 1/4。

加入溶剂的量/mL	相对浓度/ C'	η_r	η_p	η_p/C'	$\ln \eta_r/C'$
0	1				
5	2/3				
5	1/2				
10	1/3				
10	1/4				

以 η_p/C' 和 $\ln \eta_r/C'$ 分别对 C' 作图,即

$$\frac{\eta_p}{C'} = [\eta]C_0 + k[\eta]^2 C_0^2 C' \quad (1)$$

$$\frac{\ln \eta_r}{C'} = [\eta]C_0 - \beta[\eta]^2 C_0^2 C' \quad (2)$$

作图时可以在横坐标上以坐标纸的 12 格作为相对浓度 $C'=1$,即代表原始溶液,则其它溶液就位于 8、6、4 和 3 格处,外推得到截距 A , $A=[\eta]C_0$ 。那么,

$$[\eta] = \frac{A}{C_0}$$

将得到的 $[\eta]$ 值代入 $[\eta] = KM^a$,即可算出聚合物的黏均分子量 $\overline{M}_\eta = ([\eta]/K)^{1/a}$ 。

本实验是在同一支黏度计内测定一系列浓度成简单比例关系的溶液的流出时间后,再测溶剂的流出时间。这是因为考虑到高分子溶液流过毛细管后,常会有高分子吸附在毛细管管壁,所以相当于高分子溶液流过了较细的毛细管,为了得到高分子溶液真实的相对黏度,后测纯溶剂的流出时间,这样,纯溶剂流过的也是较细的毛细管,消除了高分子在毛细管上的吸附对结果的影响。反之如果在测定溶液之前测定纯溶剂的流出时间,此时毛细管并未被高分子吸附,纯溶剂将在较短的时间内流过毛细管,测定纯溶剂流过时间的毛细管状态就和之后测定溶液流过时间时的状态不一致,如果高分子在毛细管管壁的吸附严重时, η_p/C 对 C 的作图将是一条凹形的曲线。

方法二:

以一系列浓度成简单比例关系的溶液的流出时间对浓度作图,外推到浓度为零得到的外推值记为 t_0^* 。从测量的角度上看, t_0^* 可以被认为理想条件下溶剂在黏度计中的流出时间。以 t_0^* 代替方法一中纯溶剂的流出时间 t_0 来计算相对黏度,重新处理数据,并与方法一所得结果比较。

按照这种方法处理数据,不仅可以消除高分子在黏度计毛细管管壁上吸附对结果的影响,还能消除吸附后产生的界面性质变化对实验结果的影响。

最后根据本实验方法的特点以及作者对实验技术的改进思路,设置了5道思考题:

(1)从手册上查 K 、 α 值时要注意什么?

(2)能否先测纯溶剂的流出时间再测溶液的流出时间? 如果这样做,对实验结果有何影响?

(3)配制高分子溶液时,选择多大浓度较为适宜? 还要考虑哪些因素?

(4)以 t_0^* 作为溶剂的流出时间计算溶液的相对粘度,可以消除哪些可能影响相对粘度测定的因素?

(5)你对测定聚合物分子量的其它方法有多少了解?

本课程共开设二十多个实验项目,针对不同的实验内容和相关知识点,作者为每个实验项目都制定了实验报告,并已于2008年至2010年先后在3届学生中使用,由于更为严格地规范了实验数据记录及数据处理,教学质量得到了明显的提升。

参考文献:

- [1] 何平笙,朱平平,杨海洋. 新探索·新突破·新发展——第五届高等教育国家级教学成果奖获奖成果介绍及文件汇编·北京:科学出版社,2006,825~826.
- [2] 何平笙,李春娥. 高分子通报,2000,(2):94~96.
- [3] 朱平平,杨海洋,何平笙. 高分子通报,2007,(7):61~64.
- [4] 朱平平,何平笙,杨海洋. 改革“高分子物理实验”教学方法 提升实验教学质量,第四届大学化学化工课程报告论坛论文集2009,北京:高等教育出版社,2010,154~157.
- [5] 朱平平,何平笙,杨海洋. 高分子通报,2010,(6):106~109.
- [6] 杨海洋,朱平平,何平笙.《高分子物理实验》,第2版,合肥:中国科学技术大学出版社,2008.
- [7] 朱平平,杨海洋,何平笙. 高分子通报,2007,(12):67~69.
- [8] 何平笙,杨海洋,朱平平,等.《高分子物理实验》,合肥:中国科学技术大学出版社,2002.
- [9] 何平笙,杨小震. 高分子通报,2000,(1):86~89.
- [10] 朱平平,何平笙,杨海洋,梁好均. 大学化学,2010,(4):41~46.
- [11] 杨海洋,李浩,朱平平,朱清仁,范成高. 化学通报,2002,65(9):631~634.
- [12] 杨海洋,朱平平,任峰,李国锋,吴澎. 化学通报,1999,62(5):47~49.

Elementarily Discussing the Standardization of Experimental Reports in Courses “Experiments for Polymer Physics”

ZHU Ping-ping^{1,2}, HE Ping-sheng², YANG Hai-yang^{1,2}

(1. Chemistry Experiment Teaching Centre, 2. Department of Polymer Science and Engineering,
University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Some work and realization concerning the construction of data record and experimental report in courses “Experiments for Polymer Physics” was introduced in this paper.

Key words: Experiments for polymer physics; Experimental report; Network Education