

• 教学 •

关于高分子物理教学的思考：系带分子 ——结晶聚合物结构与性能的纽带

谢康元, 徐君庭*, 李寒莹*

(高分子合成与功能构造教育部重点实验室, 浙江大学高分子新物质创制国际研究中心,
山西浙大新材料与化工研究院, 浙江大学高分子科学与工程学系, 杭州 310027)

摘要: 结晶聚合物涉及大量复杂的概念和理论知识, 是高分子物理教学的重难点内容之一。其中“系带分子”作为结晶聚合物中的重要组成部分, 不仅仅是联结晶体与晶体的系带, 也是理解结晶聚合物结构与性能的“系带”。本文提出以结晶聚合物中的“系带分子”为线索, 对结晶聚合物涉及的相关知识进行串连和梳理, 阐述聚合物的晶体结构模型以及结晶聚合物结构与性能的关系, 帮助学生理解和记忆结晶聚合物相关知识的同时, 建立对结晶高分子结构与性能对应关系的理解, 进而形成在学习高分子相关知识时从结构到性能的思维逻辑。同时也通过鼓励学生自主查阅文献, 学习和总结学术上关于结晶聚合物研究的历史沿革和最新进展的形式, 进一步加深学生对课堂知识的掌握, 锻炼学生们独立思考的能力。

关键词: 高分子物理; 结晶聚合物; 系带分子

Thinking about the Teaching of Polymer Physics: Tie Molecules, the Link between Structure and Property of Crystalline Polymers

XIE Kang-yuan, XU Jun-ting*, LI Han-ying*

(MOE Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization, International Research Center for
X Polymers, Shanxi-Zheda Institute of Advanced Materials and Chemical Engineering, Department of Polymer
Science and Engineering, Hangzhou 310027, China)

Abstract: The teaching of crystalline polymers is one of the most important parts in the syllabus of polymer physics, including massive concepts and theories of polymer crystallization. Tie molecules, as the essential part of crystalline polymers, are not only the link of polymer crystallites, but also the key which helps to understand the structure and property of crystalline polymers. In this work, the crystal models of polymers and the structure-property relationship of crystalline polymers are elaborated, focusing on the effects associated with the tie molecules. In this way, it is much easier for students to understand the structures as well as the corresponding properties of crystalline polymers. Reading literature and recapitulating the recent advances in the field of crystalline polymers are also encouraged to improve the students' ability of independent thinking.

Keywords: Polymer physics; Crystalline polymers; Tie molecules

收稿: 2022-09-20; 修回: 2022-11-14

基金项目: 浙江大学高等教育“十三五”第二批教学改革研究项目, 国家自然科学基金项目(51873182), 山西浙大新材料与化工研究院研发项目(2021SZ-FR003)资助

* 通讯联系人: 徐君庭, 浙江大学高分子科学与工程学系教授。E-mail: xujt@zju.edu.cn; 李寒莹, 浙江大学高分子科学与工程学系教授。E-mail: hanying_li@zju.edu.cn

doi:10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.06.010

《高分子物理》是高分子相关专业学生的必修课程。该课程的目标不仅仅是传授高分子相关的基础知识和对高分子材料的研究方法,其中,高分子结构与性能的关系也是《高分子物理》教学中的重点内容^[1]。

在《高分子物理》课程中,对于结晶性高分子相关知识的教学是授课过程中的一个重点。结晶性高分子的教学主要包括两个方面,一是高分子结晶的基础知识介绍,包括高分子结晶过程、结晶理论以及晶体的结构模型等;另一部分则是结晶态高分子的性能,主要是高分子材料的力学性能。然而在目前的教学中,一方面由于高分子的结晶行为涉及到大量抽象的概念和复杂的模型,另一方面又受到课时的限制,导致学生在学习过程中很难将高分子抽象的微观结构模型和高分子材料的宏观力学性能联系起来,而这种学习过程中的割裂感势必会影响学生在学习高分子物理过程中对于高分子结构与性能之间关系的认识。

因此,在结合多年在高分子物理教学的实际经验的基础上,本文提出以结晶聚合物中的系带分子(Tie molecules)这个常被忽略的部分为纽带,将结晶态高分子中抽象的结晶模型与高分子材料的性能联系起来,使学生对结晶聚合物有更加清晰认识的同时提高对高分子材料中结构与性能之间关系的理解。

由于高分子的长链结构,相较于小分子,高分子的结晶更为困难,很难形成结晶度为 100% 的结晶性材料。通常,在结晶高分子的内部,晶区与非晶区是同时存在的,这也是结晶性聚合物被称为半结晶聚合物的原因。如图 1 所示,根据聚合物晶体的经典结构模型^[2],在形成多层片晶时,一根分子链可以从一个片晶穿过非晶区进入到另一个片晶中,因此在结晶聚合物的非晶区中,存在大量这种穿插于两个或两个以上片晶之间的联结链,而这种联结链也被称作系带分子。

系带分子的存在最早被 Keith^[3] 观察到,他们通过将聚乙烯(polyethylene, PE)与短链烷烃共混,在两者形成共晶后,将共晶中的短链烷烃选择性地去,清晰地观察到了 PE 中片晶之间的大量伸直链束结构的系带分子。同时, Takayanagi^[4] 通过对取向结晶聚合物薄膜研究中观察到的粘弹性对温度依赖的各向异性现象,也证实了聚合物晶体之间系带分子的存在。通常认为,系带分子

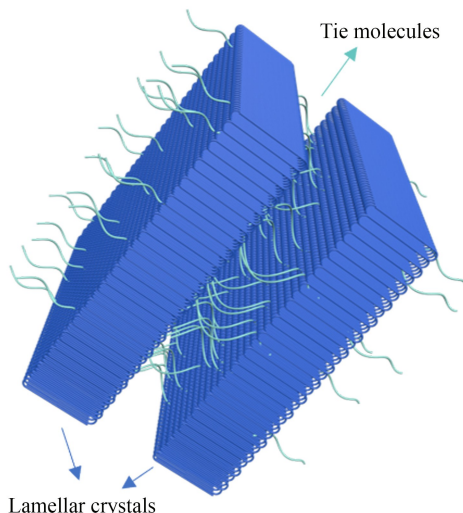


图 1 系带分子示意图。在本文中的示意图中,对于片晶体之间的分子,仅画出了系带分子,而忽略了其他分子。

Figure 1 Schematic illustration of tie molecules. For the illustrations in this paper, only the tie molecules are shown for clarity, while other molecules in or between the lamellar crystals are not.

的形成及其含量取决于聚合物分子在熔体中的无规线团尺寸(旋转半径)和聚合物晶体尺寸(两倍片晶厚度与非晶区厚度之和,即 $2L_c + L_a$)之间的对比关系^[5]。当聚合物分子量足够大时,聚合物分子无规线团的旋转半径要远远大于 $2L_c + L_a$, 此时在一个聚合物分子无规线团尺寸内会形成多个片晶,片晶与片晶之间则会存在大量穿插多个片晶的分子链,即系带分子。因而聚合物晶体中系带分子的含量受聚合物分子量和片晶厚度的影响,聚合物分子量越大,或者片晶厚度越小,则系带分子的含量越大^[6]。

如上文所述,系带分子是结晶聚合物中的重要组成部分,系带分子的形成过程实则反映了聚合物结晶的整体变化过程。然而,在通常的本科教学过程中,对于系带分子这个概念的讲解内容偏少,不利于学生理解其重要性。一方面,在实际的教学过程中,聚合物晶体中的折叠链结构往往是讲授的重点,而结晶聚合物的非晶区的结构则常常被忽略或简化,这就导致了学生对聚合物晶体的理解往往停留在折叠链的深刻影响中,而对聚合物晶体的整体结构知之不深。另一方面,更重要的是,对于系带分子这个概念的讲解通常仅仅停留在对其结构和产生原因的部分,对于该结构所对应的材料性能的讲解很少。因而笔者提出

在教学中,以系带分子对于力学性能的影响为线索,穿插在结晶态聚合物这一部分的教学,不仅可以帮助学生更好地理解聚合物晶体的结构模型,也更能帮助理解和记忆聚合物结晶的结构性能关系。

结晶聚合物的力学行为是教学中的另一大重点。典型的结晶聚合物单轴拉伸时的应力应变曲线可以分为几个阶段。随着聚合物应变的逐渐增大,应力先是随应变线性地增加,直到达到一个最大值后,应力陡然减小,此时被称为聚合物的“屈服”(Yielding),在屈服后,应力的大小随着应变的增加存在一个平台期,在平台期过后,应力又随着应变的增加而逐渐增大直至断裂,此时被称为聚合物拉伸过程中的“应变硬化”(Strain-hardening)^[7]。

结晶聚合物的力学行为是结晶聚合物中晶区和非晶区共同作用的结果,而系带分子作为晶体之间的联结部分,在结晶聚合物典型的力学行为中承担着非常关键的角色。大量研究表明,结晶聚合物中系带分子的含量极大地影响着结晶聚合物的力学性能^[8~10]。如 Nitta 等^[9]通过聚丙烯(polypropylene, PP)与不同含量的乙烯/ α -烯烃共聚物共混得到了含有不同系带分子含量的复合物,并探究了系带分子含量与 PP 复合材料的屈服强度的关系。研究表明,随着系带分子含量的增加,材料的屈服强度逐渐增大。Nitta 认为结晶聚合物的屈服行为实际上是聚合物晶体间的系带分子被拉伸为伸直状态后将外力传递给晶体,导致片晶或者片晶簇(Lamellar cluster)弯曲破碎的过程。因而 Nitta 推测系带分子对材料屈服强度的提高可能是由于系带分子的增加,减小了各个系带分子支撑晶体的跨度,有效减小了片晶弯曲的挠度,从而增加了片晶弯曲破碎所需的应力(图2)。除此之外,Shiono 等^[10]通过将不同分子量的 PE 共混后发现,PE 中高分子量部分的分子量越大,材料中片晶和片晶簇之间的系带分子含量越高,并且随着这些系带分子含量的增加,材料在拉伸过程中应变硬化阶段的模量和断裂应力均显著增大。Shiono 认为这是由于在结晶聚合物的应变硬化过程中,片晶/片晶簇之间的系带分子承担着传递外力的作用,而系带分子含量的增加分散了片晶簇受到的牵引力,使得材料能够承受更大的应力(图3)。

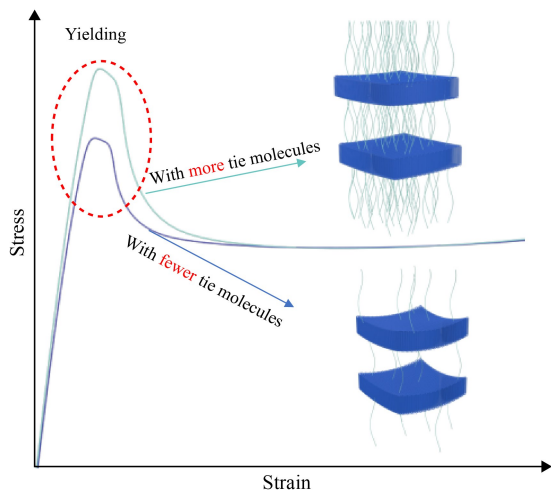


图2 系带分子提高结晶聚合物屈服强度的机理示意图

Figure 2 Schematic illustration of enhancing yielding strength of crystalline polymer with higher fraction of tie molecules

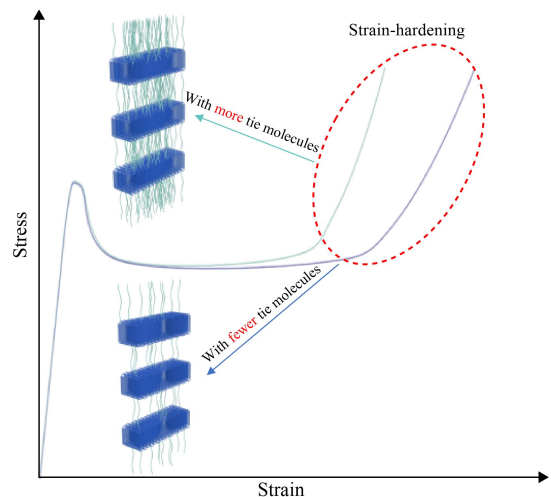


图3 系带分子提高结晶聚合物拉伸过程中应变硬化模量的机理示意图

Figure 3 Schematic illustration of enhancing modulus of crystalline polymers with higher fraction of tie molecules during strain-hardening process

在对聚合物力学性能一章的实际教学中,会涉及一系列的不同类型聚合物材料的应力-应变曲线,如玻璃态聚合物的拉伸、结晶聚合物的拉伸、硬弹性材料的拉伸等,其中结晶聚合物的拉伸应力-应变曲线所涉及的概念和结构变化最为复杂,也最难理解。虽然结晶聚合物的拉伸和玻璃态聚合物的拉伸的外部条件和内部结构变化截然不同,但是两者的应力-应变曲线却非常相似,学生普

遍反映在理解和记忆这部分内容时容易将两者混淆。这是由于学生在学习这部分内容时只是简单记住了几种应力应变曲线的图像,并没有深入了解曲线背后聚合物结构的复杂变化,无法在大脑中建立起聚合物拉伸过程中结构变化与力学性能表现之间的联系。

虽然关于结晶聚合物拉伸形变的机理存在许多争议^[11~14],但我们仍可以从系带分子的角度来观察、分析、理解结晶聚合物拉伸时的力学行为,简单地理解结晶聚合物在拉伸时的结构变化并建立聚合物内部结构变化和力学表现之间的关系。

如图4所示,结晶聚合物的拉伸形变主要可以分为四个阶段,在最初的阶段,聚合物对外力的响应源于非晶区,在此过程中,晶体之间的系带分子逐渐被拉至紧绷,此时应力随着应变线性地增加^[5]。直至系带分子无法再拉伸时,片晶或者片晶簇将开始破裂,此时应力达到最大值,即为屈服应力,在聚合物屈服过程中,片晶或片晶簇逐渐破碎,伴随着破裂晶块之间的滑移和系带分子逐渐增长,此时应力陡然下降^[9]。在第三阶段,伴随着晶区的破裂,系带分子逐渐从破碎的晶体中稳定地抽出并逐渐沿拉伸方向排列,此时应力-应变曲线呈现出平台的形状^[15]。最后在第四阶段中系带分子沿拉伸方向的排列逐渐紧密,部分晶块破碎后重新结晶,拉伸所需的应力也逐渐上升,直至断裂^[10]。

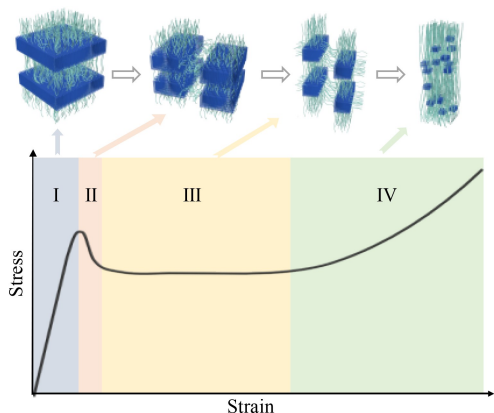


图4 结晶聚合物拉伸过程中聚合物晶区结构和系带分子变化的示意图

Figure 4 Schematic illustration of the evolution of crystallite structure and tie molecules during tensile deformation of crystalline polymers

以系带分子为线索来展示结晶聚合物的拉伸行为旨在帮助学生理解和记忆结晶聚合物力学行

为的特点,让学生了解系带分子在结晶高分子形变过程中结构演变和性能变化的重要作用,进一步帮助学生形成在学习高分子物理时从结构到性能的思维逻辑。结晶态聚合物的形变是一个非常复杂的过程,目前对结晶聚合物形变机理的解释也存在多种观点,仅对结晶态聚合物的屈服过程的解释而言,就存在多种不同的结构模型^[16~20]。因此,为了使學生更加全面地了解结晶聚合物结构模型的演变过程和最前沿的研究成果,我们鼓励学生在课后查阅相关文献资料,并以读书报告的形式分享交流。经过自主学习并且对学到的知识进行有逻辑地总结,学生们不仅对课堂讲授的知识有了更深的理解,他们的自主思考能力也得到了很好的锻炼。

参考文献:

- [1] 何曼君, 张红东, 陈维孝. 高分子物理. 第3版. 上海: 复旦大学出版社, 2007.
- [2] Flory, P. J. On the morphology of the crystalline state in polymers. *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, 84 (15), 2857-2867.
- [3] Keith, H. D.; Padden, F. J.; Vadimsky, R. G. Intercrystalline links in polyethylene crystallized from the melt. *J. Polym. Sci. A-2 Polym. Phys.*, **1966**, 4(2), 267-281.
- [4] Takayanagi, M.; Imada, K.; Kajiyama, T. Mechanical properties and fine structure of drawn polymers. *J. Polym. Sci., C Polym. Symp.*, **2007**, 15(1), 263-281.
- [5] Seguela, R. Critical review of the molecular topology of semicrystalline polymers: the origin and assessment of intercrystalline tie molecules and chain entanglements. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **2005**, 43(14), 1729-1748.
- [6] Huang, Y. L.; Brown, N. Dependence of slow crack growth in polyethylene on butyl branch density: morphology and theory. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **1991**, 29(1), 129-137.
- [7] Porter, R. S.; Wang, L. H. Uniaxial extension and order development in flexible chain polymers. *J. Macromol. Sci. C Polym. Rev.*, **1995**, 35 (1), 63-115.
- [8] Fodor, J. S.; DesLauriers, P. J.; Lamborn, M. J.; Hamim, S. U. Further investigation of the relationship between polymer structure and HDPE post yield properties. *Polymer*, **2019**, 180, 121730.

- [9] Nitta, K. H. ; Takayanagi, M. Role of tie molecules in the yielding deformation of isotactic polypropylene. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **1999**, 37(4), 357-368.
- [10] Kida, T. ; Tanaka, R. ; Hiejima, Y. ; Nitta, K. H. ; Shiono, T. Improving the strength of polyethylene solids by simple controlling of the molecular weight distribution. *Polymer*, **2021**, 218, 123526.
- [11] Ingram, P. ; Peterlin, A. Electron diffraction and microscopy of deformed polyethylene spherulites. I. *J. Polym. Sci. B Polym. Lett.*, **1964**, 2(7), 739-745.
- [12] Bowden, P. B. ; Young, R. J. Deformation mechanisms in crystalline polymers. *J. Mater. Sci.*, **1974**, 9(12), 2034-2051.
- [13] Stein, R. S. ; Onogi, S. ; Sasaguri, K. ; Keedy, D. A. Dynamic birefringence of high polymers II. *J. Appl. Phys.*, **1963**, 34(1), 80-89.
- [14] Yu, Y. F. ; Ullman, R. Microscope investigations of extension and fracture in crystalline polymers. *J. Polym. Sci.*, **1962**, 60(169), 55-64.
- [15] Takayanagi, M. ; Nitta, K. H. Application of a tie molecule model to the postyielding deformation of crystalline polymers. *Macromol. Theory Simul.*, **1997**, 6(1), 181-195.
- [16] Glenz, W. ; Peterlin, A. Infrared studies of drawn polyethylene part I. Changes in orientation and conformation of highly drawn linear polyethylene. *J. Macromol. Sci. B*, **1970**, 4(3), 473-489.
- [17] Wu, W. ; Wignall, G. D. ; Mandelkern, L. A SANS study of the plastic deformation mechanism in polyethylene. *Polymer*, **1992**, 33(19), 4137-4140.
- [18] Saraf, R. F. ; Porter, R. S. Deformation of semicrystalline polymers *via* crystal-crystal phase transition. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **1988**, 26(5), 1049-1057.
- [19] Chuah, H. H. ; Lin, J. S. ; Porter, R. S. On deformation of polyethylene: the question of melting and recrystallization. *Macromolecules*, **1986**, 19(11), 2732-2736.
- [20] Wignall, G. D. ; Wu, W. SANS investigation into the role of melting and recrystallization during solid state deformation of polyethylene. *Polym. Commun.*, **1983**, 24(12), 354-359.