

## 高分子物理课程中高分子表面与界面教学的思考与设计

阳禹辉<sup>1,2</sup>, 罗锦添<sup>1,2</sup>, 左彪<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup>浙江理工大学化学与化工学院, 杭州 310018

<sup>2</sup>浙江省高分子材料表面科学重点实验室, 杭州 310018

**摘要:** 高分子表面与界面物理化学是高分子科学重要分支, 是支撑高性能高分子材料设计和制备的科学基础。考虑到高分子表面与界面在材料设计与应用中的重要性, 我们探索将其纳入高分子物理课程教学中, 创新课程内容。我们对高分子表面与界面知识体系进行了梳理和总结, 构建了界面高分子热力学及分子运动性质, 界面物理现象和界面改性技术三个知识模块, 建立了三个维度逐级递进的知识构架, 帮助学生形成对高分子表面与界面结构、界面分子运动与物理性能的全面理解, 完善和丰富高分子物理课程体系。

**关键词:** 课程教学; 高分子物理; 表面与界面; 知识体系

**中图分类号:** G64; O6

## A Teaching Approach to Polymer Surface and Interface in Undergraduate Polymer Physics Courses

Yuhui Yang<sup>1,2</sup>, Jintian Luo<sup>1,2</sup>, Biao Zuo<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup> School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China.

<sup>2</sup> Key Laboratory of Surface & Interface Science of Polymer Materials of Zhejiang Province, Hangzhou 310018, China.

**Abstract:** The physical chemistry of polymer surfaces and interfaces is an important branch of polymer science, forming the scientific foundation for the design and preparation of high-performance polymer materials. Given the importance of polymer surfaces and interfaces in material design and applications, we explore integrating this knowledge into the undergraduate polymer physics course. We have reviewed and organized the knowledge system of polymer surface and interface science into three main modules: interface thermodynamics and molecular motion, physical phenomena at interfaces, and interface modification techniques. This structured framework provides a progressive, multidimensional approach to help students develop a comprehensive understanding of the structure, molecular dynamics, and physical properties of polymers at surfaces and interfaces, thus enriching and enhancing the polymer physics curriculum.

**Key Words:** Course teaching; Polymer physics; Surface and interface; Knowledge system

高分子物理学是研究高分子微观结构、运动规律及其与高分子材料物理性质之间关系的科学。高分子物理课程是高分子科学与工程、材料科学与工程、材料化学等本科专业的重要基础课, 旨在帮助学生形成对高分子结构与动力学基本规律的理解和认识。高分子物理课程包含高分子链结构、高分子溶液、结晶高分子、非晶态高分子、高分子力学性能、流变等主要内容, 奠定了高分子材料

收稿: 2024-08-11; 录用: 2024-10-08; 网络发表: 2025-03-13

\*通讯作者, E-mail: chemizuo@zstu.edu.cn

基金资助: 浙江理工大学一流本科课程建设项目—《高分子物理》; 浙江省普通本科高校“十四五”教学改革项目(jg20220183)

加工成型和在多种场景下应用的理论基础<sup>[1,2]</sup>。

## 1 开展高分子表面与界面教学的重要意义

高分子物理知识体系的建立始于二十世纪30年代Kuhn<sup>[3]</sup>提出长链高分子统计方法, 40年代Flory<sup>[4,5]</sup>提出高分子溶液统计热力学, 随后Keller<sup>[6]</sup>提出折叠链片晶体模型, Edwards<sup>[7]</sup>和de Gennes<sup>[8]</sup>等发展描述高分子熔体和溶液动力学的理论。进入二十一世纪, 纳米科学和纳米表征技术的进步有力推动了高分子物理的发展。一方面, 高分子的应用从塑料、橡胶、纤维、涂料等传统领域拓展到光刻芯片、电子显示、太阳能电池、集成电路封装、锂电池隔膜等前沿电子、信息和能源等领域, 高分子物理研究领域不断拓宽。另一方面, 原子力和电子显微镜、分子光谱、力谱、X射线和中子散射等表征技术的发展推动高分子研究往纳米尺度和分子水平深入, 高分子物理的研究内涵不断丰富。近三十年, 高分子物理研究的一个重要进展是对固体高分子表界面分子行为的深入理解和描述, 进而形成了较为完善的高分子表界面物理化学知识体系。表界面高分子的物理化学行为决定了材料摩擦、润滑、粘接、润湿等界面性能; 同时由于表面与界面区域在纳米材料中所占体积分数很大, 表界面高分子行为对于微纳米高分子材料与器件设计、制备和应用至关重要。

一般认为, 表面是指凝聚相和气体或者真空之间的分界面, 而界面则是两个凝聚相的分界面<sup>[9-11]</sup>。由于不对称力场作用、边界效应等原因, 高分子材料表/界面微结构和分子动力学与内部分子有显著差异, 造成非晶高分子材料表面的玻璃化温度和黏度降低, 屈服应力减小等现象<sup>[12-15]</sup>。此外, 表界面高分子不仅有其独特运动规律和物理原理, 也与前沿材料研究结合紧密。例如, 在有机场效应晶体管、有机发光二极管、有机太阳能电池以及有机光电探测器等界面器件中, 高分子纳米薄膜是重要的组成部分之一, 其表面能、表面链构象以及黏弹性等表界面特性显著影响器件的电荷传输、分离以及复合等性能<sup>[16-22]</sup>。在 高分子物理课程中增加高分子表界面内容, 可以拓展学生的知识面, 帮助学生形成更完善的高分子物理知识框架, 为学生从事高分子科学研究和工程应用打下更扎实的基础。

## 2 高分子表面与界面教学的设计

我们选用吴人洁等编著的《高聚物的表面与界面》<sup>[10]</sup>以及吴守恒编著的《高聚物的界面与粘合》<sup>[23]</sup>作为主要教材, 对高分子表界面知识进行了系统梳理, 整理出核心内容, 构建了相对完整的高分子表界面知识体系, 将其融入到高分子物理教学之中, 作为高分子物理教学的最后一章。如表1所示, 我们将高分子表/界面的知识分为三模块, 分别为表界面热力学和分子运动, 表界面现象与性质以及界面改性技术, 建立了基础物理化学理论、典型界面现象和界面处理技术三个维度逐级递进的知识构架。表界面热力学主要解决分子间相互作用与界面热力学性质之间的关系; 表界面分子运动主要解决表界面高分子运动的规律与特点的问题, 重点强调其与本体分子之间的异同之处; 进一步通过介绍摩擦和粘接两个典型的界面现象, 加深对界面现象与界面分子行为之间关系的理解; 最后, 通过界面改性技术将界面理论、现象和界面工程有机结合, 通过调控界面分子行为实现材料界面性质的优化。

在教学设计上, 强调界面分子基本行为与界面性质的有机关联, 进而指导界面改性和材料设计的科学逻辑。笔者在向浙江理工大学材料化学专业学生讲授高分子物理课程(共48学时)中做了如下教学设计: (1) 通过高分子粘接与焊接、表面磨损等界面现象引入课程, 介绍高分子表界面的定义; (2) 介绍界面相互作用与界面热力学, 从统计力学角度讨论分子间相互作用与界面能、界面张力、内聚能与粘结功等的关系, 介绍高分子表面润湿与铺展行为, 突出有机高分子材料弱界面相互作用、低表面能、难黏附和弱吸附等特性, 以区别其他无机、金属材料的界面; (3) 介绍高分子表面玻璃化转变、松弛以及黏弹性等动力学性质与本体异同之处, 突出表面对高分子运动的影响; 讨论高分子在固体界面吸附及其对高分子运动的影响, 介绍高分子与高分子两相界面的扩散行为; (4) 在对界

面热力学和分子运动理解的基础上, 介绍摩擦和粘接两个界面现象, 讨论高分子摩擦、磨损和粘合、粘接的现象及其分子起源, 结合最新的研究成果介绍如何实现强界面粘结高分子材料的设计; (6) 最后介绍几种常用高分子表面处理技术, 使学生初步了解高分子表面改性的手段和方法。

表1 高分子表面与界面课程目录与学时安排

章节	主要内容	学时安排
第一节 高分子表面与界面概述	1. 高分子表面与界面的定义 2. 高分子材料表面与界面的重要性	0.5学时
第二节 界面相互作用与界面热力学	1. 分子间相互作用 2. 界面能与界面张力 3. 粘结功与内聚能 4. 高分子表面润湿与铺展	2.0学时
第三节 高分子表界面分子运动	1. 高分子表面玻璃化转变 2. 高分子在固体界面吸附与解吸附 3. 固体界面高分子的运动行为 4. 高分子/高分子界面的扩散	2.0学时
第四节 高分子材料摩擦与界面粘接	1. 高分子材料摩擦及测量 2. 高分子材料界面粘接及影响因素 3. 高分子摩擦与粘接与分子运动关系 4. 高粘结强度高分子材料的设计	1.5学时
第五节 高分子表面处理技术	1. 化学改性 2. 等离子体处理 3. 光化学改性 4. 辐照改性	1.0学时

以界面相互作用与粘结功为例, 介绍界面粘结功的热力学定义后, 利用统计力学从分子相互作用出发推导界面粘结功的表达式, 帮助学生建立微观分子相互作用与界面性质的关联, 了解界面粘结的本质。界面粘结功( $W_a$ )是衡量两相界面粘合强度的物理量, 定义为把单位面积的两相界面分离至无穷远处所需做的可逆功<sup>[23]</sup>, 其表达式为:

$$w_a = \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{1,2} \quad (1)$$

$\sigma_{1,2}$ 为两相的界面张力,  $\sigma_1$ 和 $\sigma_2$ 为两相剥离成两个表面的表面张力。微观层面, 界面粘结实质为界面分子相互作用形成界面力的过程。因此, 界面粘结功为克服分子间作用力所作的功。根据Lennard-Jones相互作用势能理论, 两个分子间的相互作用力可表示为:

$$F = \frac{2\pi A_{12}}{6r^7} \left[ 1 - \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \right] \quad (2)$$

其中,  $A$ 为Hamaker引力常数,  $r$ 为分子间距,  $r_0$ 为平衡态下的分子间距。由于界面1和2分子相互作用的总和与分子数量有关, 可表示为:

$$f_{1,2}(r) = \frac{2\pi \times q_1 q_2 A_{12}}{6r^3} \left[ 1 - \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \right] \quad (3)$$

其中,  $q_1$ 、 $q_2$ 为单位面积分子数。根据定义, 粘结功是将两块板由平衡位置 $r_0$ 推至无穷远所做的可逆功, 因此, 可以得到粘结功 $W_a$ 量子力学角度的表达式为:

$$W_a = \int_{r_0}^{\infty} f_{1,2}(r) dr = \frac{\pi \times q_1 q_2 A_{12}}{8r_0^2} \quad (4)$$

公式(1)和(4)等效。通过上述推导,帮助学生建立对材料界面粘结微观本质的认识,形成对界面粘结分子起源的深入理解。

为了加深学生对本章知识点的理解与灵活运用,在课程最后引入一个工程实例。通过介绍聚丙烯(PP)塑料使用过程中面临的实际问题,引导学生结合本章知识点思考解决方法,培养学生熟练运用高分子物理基本原理解决实际问题的能力。PP是一种性能优良的工程塑料,具有价格低廉、易于加工成型、生物相容性良好等优点,被广泛应用于机械、电子、医药等领域。然而,由于其分子仅由非极性 $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_3$ 基团组成,表面惰性、表面自由能低、疏水性强,导致表面难粘结、涂覆性能差,制约了PP的应用。工程上通常会利用表面处理对PP塑料进行表面改性,提高其表面浸润性。在此,我们以PP表面亲水改性为题目,采用“问题启发,理论讲解,实验验证”的互动教学模式,通过提问“为什么PP塑料表面能低?与其分子结构有什么关系?”,让学生加深对表面结构与表面性能关系的理解;并引导学生结合第二节内容计算水在PP膜表面完全铺展时,PP应有的表面张力;要求学生通过合理的表面设计使PP表面能增高,亲水性增强;进一步结合第五节知识点,引导学生思考如何选择合适的表面处理方法;最后结合接触角测试和粘接演示实验,展示改性前后表面浸润性和粘结性能的变化。首先,将商业化PP膜表面用等离子体处理大约5 min,然后利用液滴形状分析仪(Krüssl公司)测量水在其表面的接触角,并与未经等离子体处理的PP薄膜对比(如图1所示)。可以发现,在未经等离子体处理的PP表面的水接触角大约为 $88^\circ$ ;相比之下,经过等离子体处理的PP膜表面水接触角约为 $67^\circ$ 。根据Young方程<sup>[24]</sup>,固体表面自由能 $\gamma_{sv}$ 与接触角 $\theta$ 的关系为:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos\theta \quad (5)$$

其中, $\gamma_{sl}$ 为固-液界面能, $\gamma_{lv}$ 为液-气界面能。由此可知,与未处理的PP表面相比,经过等离子体处理的PP膜表面自由能增加,因而其表面润湿性、表面粘结性等均有所提高。该工程实例将本章主要内容贯穿其中,结合演示实验,既加深学生对知识点理解,也让学生积极思考分子结构与界面性能的本质联系;引导学生将理论知识运用于解决实际问题,提高学生提出问题、解决问题的能力。

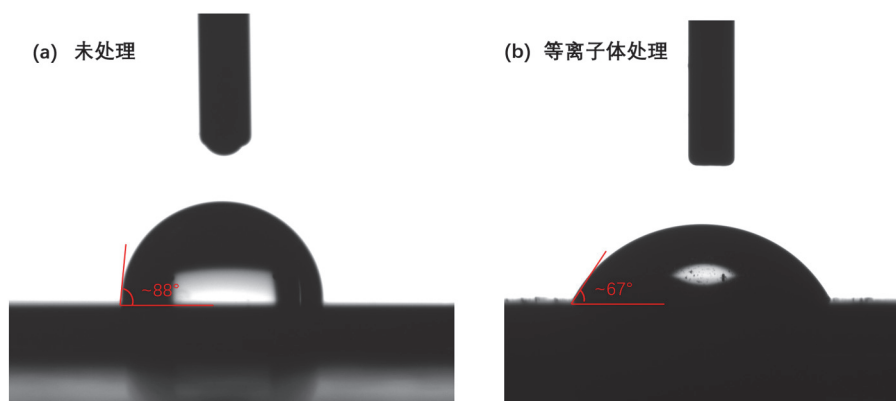


图1 等离子体处理前后PP表面水接触角

### 3 教学效果

我们对高分子表/界面课程的系统设计既完善了高分子物理课程内容,也拓展了学生的知识面,使学生对高分子物理有了更加全面的理解与认识;帮助学生建立从微观分子本质认识高分子界面现象的科学思维逻辑,学生科学思维与创新能力得到提升;通过工程实例问题的分析和互动,加深学生对所学知识的理解,激发了学习兴趣。我们对课程教学做了问卷调查,95%以上的学生对高分子表/界面的课程设计表示满意,认为课程逻辑清晰,内容简明,理论联系实际,课堂效果好;超过90%的学生认为学到了高分子物理新的知识,理解了高分子界面与体相之间物理性质的差异及其起源,建立了高分子表/界面结构与性能关系的新认识;约40%左右的学生认为该课程培养了由现象到本质

的科学思维, 激发了学习和研究高分子的兴趣。此外, 高分子表/界面课程的设计与实践也为团队教师积累了宝贵的教学改革经验, 提高了教师的教学水平。

#### 4 结语

把高分子表界面知识融入到高分子物理课程中对于丰富和完善高分子物理课程体系具有积极意义, 有利于拓展学生的知识面, 赋予了高分子物理教学更丰富内涵。本文中, 我们从本科教学角度对高分子表界面知识点进行了梳理和总结, 提出了一种讲授高分子表界面知识体系的课程设计。未来我们将对高分子物理教学进行持续的改革和探索, 通过创新课程内容和授课方式, 帮助学生更好、更深入地理解高分子物理本质与内涵, 为培养优秀的高分子人才贡献力量。

#### 参 考 文 献

- [1] 何曼君, 张红东, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理. 上海: 复旦大学出版社, 2007.
- [2] 何平笙. 新编高聚物的结构与性能. 北京: 科学出版社, 2021.
- [3] Kuhn, W. *Colloid Polym. Sci.* **1934**, *68*, 2.
- [4] Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*; Cornell University Press: New York, NY, USA, 1953.
- [5] Flory, P. J. *Statistical Mechanics of Chain Molecules*; Wiley: New York, NY, USA, 1969.
- [6] Keller, A. *Philos. Mag.* **1957**, *2*, 1171.
- [7] Doi, M.; Edwards, S. F. *The Theory of Polymer Dynamics*; Clarendon Press: Oxford, UK, 1986.
- [8] De Gennes, P. G. *Scaling Concepts in Polymer Physics*; Cornell University Press: New York, NY, USA, 1979.
- [9] 傅献彩, 沈文霞, 姚天杨, 侯文华. 物理化学. 北京: 高等教育出版社, 2005.
- [10] 吴人洁. 高聚物的表面与界面. 北京: 科学出版社, 1998.
- [11] 赵亚溥. 表面与界面物理力学. 北京: 科学出版社, 2012.
- [12] Hao, Z.; Ghanekarade, A.; Zhu, N.; Randazzo, K.; Kawaguchi, D.; Tanaka, K.; Wang, X.; Simmons, D. S.; Priestley, R. D.; Zuo, B. *Nature* **2021**, *596*, 372.
- [13] Tian, H.; Xu, Q.; Zhang, H.; Priestley, R. D.; Zuo, B. *Appl. Phys. Rev.* **2022**, *9*, 011316.
- [14] Yang, Y.; Tian, H.; Napolitano, S.; Zuo, B. *Prog. Polym. Sci.* **2023**, *144*, 101725.
- [15] 阳禹辉, 沈华琦, 左彪. 化学通报, **2024**, No. 87, 258.
- [16] Fahlman, M.; Fabiano, S.; Gueskine, V.; Simon, D.; Berggren, M.; Crispin, X. *Nat. Rev. Mater.* **2019**, *4*, 627.
- [17] Wang, Y.; Huang, X.; Li, T.; Li, L.; Guo, X.; Jiang, P. *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 2212.
- [18] Chen, H.; Zhang, W.; Li, M.; He, G.; Guo, X. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 2879.
- [19] Yang, Y.; Hong, Y.; Wang, X. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 8682.
- [20] Yang, Y.; Shen, H.; Ge, S.; Yao, Z.; Zuo, B. *Adv. Mater. Interfaces* **2024**, *11*, 2400239.
- [21] Yang, Y.; Xing, Z.; Xie, Z.; Wang, X. *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125*, 17271.
- [22] Yang, Y.; Chen, H.; Li, H. *Polymer* **2018**, *137*, 255.
- [23] 吴守恒. 高聚物的界面与粘合. 北京: 纺织工业出版社, 1987.
- [24] Young, T. *Phil. Trans.* **1805**, *95*, 65.