

## 高分子物理课程中的哲学思考——逆向思维

何平笙<sup>1</sup>, 杨海洋<sup>1</sup>, 朱平平<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup> 中国科学技术大学化学与材料科学学院, 合肥 230026

<sup>2</sup> 化学国家级实验教学示范中心(中国科学技术大学), 合肥 230026

**摘要:** 高分子物理课程中的哲学内容非常丰富, 本文着重介绍课程中有关逆向思维的问题。例如, 将高分子链的凝聚过程看成为溶解过程的反过程; 为了制备出高聚物的宏观单晶体, 先让单体结晶再引发单体聚合, 而不是直接由高聚物来结晶; 从黏度出发转向从自由体积出发来理解高聚物的玻璃化转变等三个实例。本文分享作者在教学中, 助力学生运用逆向思维深刻理解高分子凝聚态和分子运动的几个基本问题。

**关键词:** 逆向思维; 哲学思考; 高分子物理; 课程思政

**中图分类号:** G64; O6

## Philosophical Reflections in Polymer Physics Course: Emphasizing Reverse Thinking

Pingsheng He<sup>1</sup>, Haiyang Yang<sup>1</sup>, Pingping Zhu<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup> School of Chemistry and Materials Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China.

<sup>2</sup> National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education (University of Science and Technology of China), Hefei 230026, China.

**Abstract:** The course of polymer physics is rich in philosophical content, and this paper highlights the use of reverse thinking to tackle complex issues. For example, viewing the aggregation process of polymer chains as the reverse of dissolution, preparing macroscopic polymer single crystal by crystallizing monomers before initiating polymerization, rather than crystallizing polymers directly, and shifting from free volume approaches to understand the glass transition in polymers are discussed. This article shares insights from teaching experiences that help students deeply understand the fundamentals of polymer condensed states and molecular motions through reverse thinking.

**Key Words:** Reverse thinking; Philosophical thinking; Polymer physics; Course ideological and political education

### 1 引言

“高分子物理”是一门包含以高分子全部物理内容为研究对象的学科。事实上, “高分子物理”课程主要是讲授高聚物的微观结构与宏观性能, 以及它们之间的相互关系。因此, 我校本课程的教材一直沿用“高聚物的结构与性能”这个名称<sup>[1]</sup>。

“高分子物理”课程中的哲学内容丰富, 实例很多(图1), 我们特别注重在教学中引入哲学思考, 如高分子中的整体与局部<sup>[2]</sup>、量变引起质变<sup>[3]</sup>、逆向思维以及吐故纳新等, 以哲学思想拓展本课程的广度和深度。

收稿: 2024-03-11; 录用: 2024-04-09; 网络发表: 2024-04-18

\*通讯作者, Email: zhupp@ustc.edu.cn

基金资助: 安徽省质量工程项目(2021kcszsfkc469); 2023年度中国科学技术大学校级本科质量工程项目

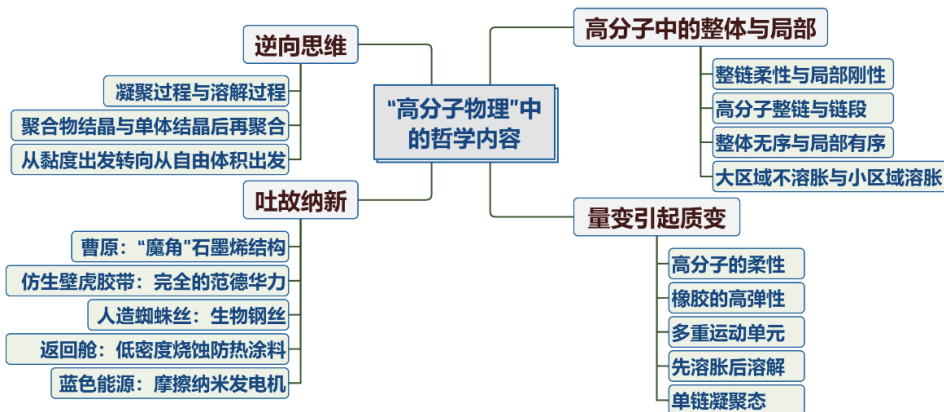


图1 “高分子物理”课程中丰富的哲学内容(举例)

逆向思维也叫求异思维，是对按常规思维似乎已成定论的事物或观点反过来思考的一种思维方式。逆向思维模式是对常规或常见事物或观点进行反向思考和探索，从而提出新的想法和解决方案。

在本课程教学中，通过引入逆向思维模式，助力学生深刻理解高分子凝聚态和分子运动的几个基本问题。举例如下。

## 2 一个个高分子链是如何凝聚起来的？

所谓高分子链的凝聚过程就是一个个高分子链依靠高分子链间的相互作用力堆砌在一起而形成凝聚态的过程，对于小分子物质，凝聚态通常是由气态转化而来的，如，液态水、固态冰可由气态水转化而来，分子凝聚过程也就是气态遇冷转化为液态和固态的过程。然而，高分子链的凝聚态并不能认为是由气态转化来的，因为高聚物在高温下分解，不能气化为一个个孤立的高分子链，即，实际并不存在气态。

对于高聚物，一个个孤立的高分子链只能存在于稀溶液中，因此高分子链的凝聚过程只有通过高分子极稀溶液由于溶剂挥发逐渐变浓到变成固体的过程的研究中得到了解，或者在极稀溶液中加入非溶剂、使高分子链单元间净相互作用力从相斥力变成吸引力直至沉淀出固体的过程的研究中得到了解。

因此，可以运用逆向思维，把高分子链的凝聚过程理解为高聚物溶解过程的反过程，并对相关教学内容进行重构和创新(图2)。

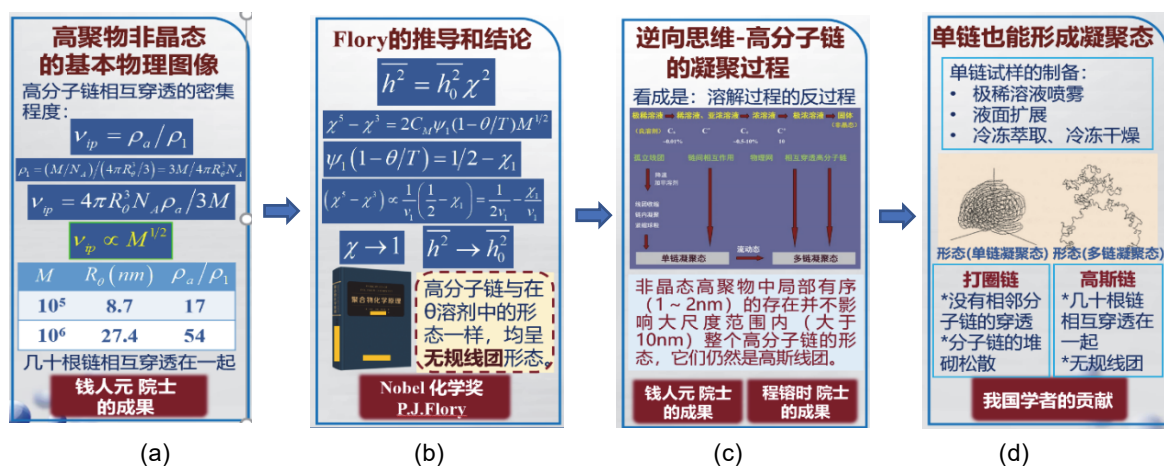


图2 基于逆向思维看高分子链的凝聚过程

(A) 钱人元院士认为，非晶态高聚物中，高分子链是相互穿透在一起的。

(B) 诺贝尔化学奖得主P. J. Flory从理论上推断，相互穿透的高分子链呈无规线团状。

(C) 然而，我们不能像理解水从气态-液态水再到冰的凝聚过程来理解高分子链的凝聚过程，因为高聚物没有气态。于是，我们运用逆向思维，把凝聚过程看成为溶解过程的反过程。此处，还引入“整体与局部”的哲学思考。

(D) 此外，一个高分子也能形成凝聚态，而一个水分子谈不上凝聚态。

### 3 从先聚合、后结晶到先结晶、后聚合——高聚物的宏观单晶体

由于单晶体结构清晰，易精确测定，是研究材料结构与性能的理想对象。然而高聚物往往都是非晶态或半结晶的。

上世纪50年代，在比高聚物结晶熔点稍高的温度，以极稀溶液(浓度小于0.01%)，极慢结晶速率，Keller培养出了微米量级的聚乙烯薄片。随后几乎所有能结晶的高聚物都只能得到这种薄片。它们是长度约为10 nm的折叠链，折叠链垂直于这薄晶片的平面(图3(a))。一根长链多次就近折叠，难免会破坏晶体的三维有序排列，链的折叠部分是排列无序的，整个晶体结构不可能完整。加上微米的尺度，这样的薄片仍然不是理想中的高聚物宏观单晶体。甚至由于能结晶的高聚物的折叠链结构是如此的普遍，以至于在一段时期里竟认为不存在完整的高聚物宏观单晶体。

为什么高聚物得不到宏观单晶体？这是因为对于高聚物结晶前，很长的高分子链不易规整排列，且高度贯穿在一起，从而得不到完整的单晶体。既然已经聚合成了的高分子链不易排列整齐，那么是否可以按照逆向思维模式，先令小分子的单体排列整齐，成为单体单晶，然后再把排列整齐的单体单晶聚合起来成为高聚物单晶体，这正是先结晶后聚合的固态晶相聚合(图3(b))。

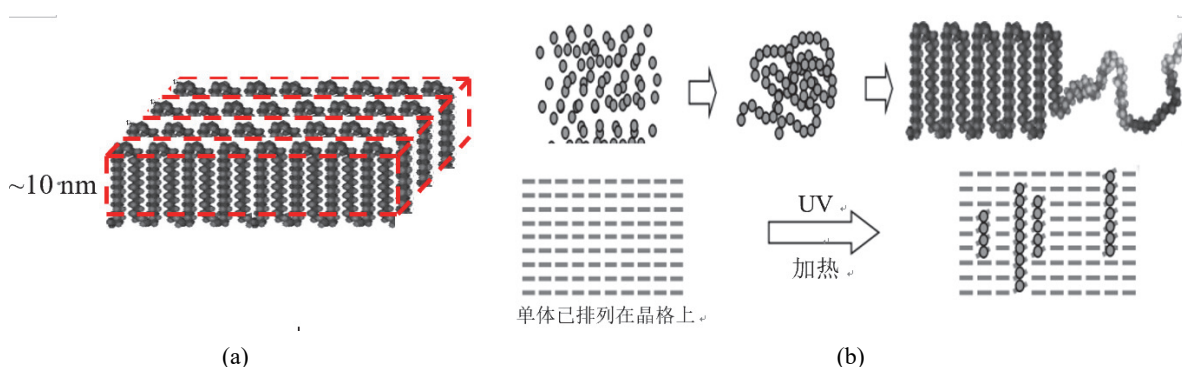


图3 (a) 高聚物晶片的示意图，晶片厚度约为10 nm；(b) “先聚合后结晶”和“先结晶后聚合”示意图

一般聚合反应大多在气相或液相(溶液或乳液)中进行的。要在固态晶相中实现聚合，就必须找到在固态晶相中有反应性的单体。如具有共轭三键的双炔类化合物在固态下具有反应性，典型的例子是双(对甲苯磺酸)-2,4-己二炔-1,6-二醇酯(bis-(*p*-toluene sulfonate) of 2,4 hexadiyne-1,6-diol, 简称TS)，容易培养成大单晶。把TS先培养成单晶体，然后令它们直接聚合成高聚物的单晶体(图4(a))。其高聚物单晶体具有厘米量级的尺寸；完全伸直链的结构、纯而立体规整的主链(图4(b))；几乎无缺陷的完整性(图4(c))等特点，是研究高聚物结构与性能关系的理想一维晶体模型化合物<sup>[4]</sup>。

### 4 从黏度出发转向从自由体积出发——自由体积理论

随温度降低，高聚物可以从高弹态转变为玻璃态。这个转变过程可以理解为高聚物本体黏度( $\eta$ )的增大导致链段运动受阻，转变温度——玻璃化温度 $T_g$ 是高聚物的黏度增加到链段运动不能发生的温度。依照玻璃化转变的等黏态理论<sup>[1,5,6]</sup>，玻璃化温度时黏度 $\eta(T_g)$ 达到 $10^{12}$  Pa·s。

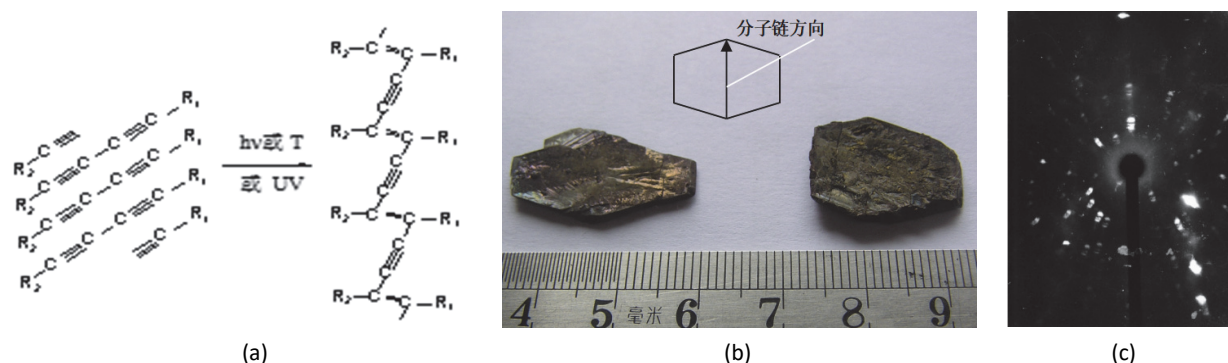


图4 (a) 固态晶相聚合；(b) 聚双(对甲苯磺酸)-2,4-己二炔-1,6-二醇酯(PTS)宏观单晶体。尺寸达厘米量级，呈紫黑色和有金属光泽；(c) PTS单晶体的X射线衍射照片

对高聚物， $T_g$ 与含50–100个主链碳原子的链段运动有关。因此，当把高聚物熔体冷却时，其之所以来不及形成晶核便迅速地通过其结晶温度区，而被固化成玻璃态，一方面是高聚物分子的对称性低(长链分子的对称性当然很低)，在 $T \leq T_m$ 时从熔体到晶态的旋转异构化作用极慢。另一方面，也是最普遍的原因在于它们的熔体黏度 $\eta$ 很高。在玻璃化转变温度区域里，温度降低几度熔体黏度会增加好几个量级。因此玻璃化转变的“等黏态”假设认为玻璃化温度是这样一个温度，在这个温度熔体达到了 $10^{12}$  Pa·s这样高的黏度，以至于链段运动已变得不再可能。玻璃化温度是代表着黏度为 $10^{12}$  Pa·s的等黏度状态。

对一些低聚物，“等黏态”理论是对的(当然，对无机玻璃肯定是对的)。但对于分子量较高的高聚物来说，理论出问题了。因为高聚物的本体黏度( $\eta$ )有很大的分子量( $M$ )依赖性，分子量低时， $\eta$ 与 $M$ 之间有线性的关系，但在超过一个临界分子量后， $\eta$ 与 $M$ 之间呈约3.4次方的关系。而高聚物的玻璃化温度在分子量达到某个值后，几乎与分子量无关。

从黏度出发来考察高聚物的玻璃化转变遇到了困难。我们可以转换思路：从动力学角度来看，黏度是物体运动的阻力，但从另一个角度来看，黏度可以看作是分子运动时它们活动空间大小的度量。如果分子之间有较大的活动空间，运动的阻力就小， $\eta$ 当然也小，即 $\eta$ 与活动空间成反比关系，即 $\frac{1}{\eta} \propto (V - V_0)$ ，式中， $V$ 是液体总的宏观体积， $V_0$ 是外推至0 K而不发生相变液体分子实际占有的体积，则 $V_f = V - V_0$ ，式中， $V_f$ 表示液体中空穴的部分，称为自由体积(free volume)，从而提出了玻璃化转变的自由体积理论<sup>[1]</sup>。从宏观的运动黏度关联到微观的自由体积，就把对玻璃化转变本质的理解向前推进了一大步。

现在来仔细考察高聚物的比容-温度曲线(图5)。占有体积的热膨胀在整个温度区间内(无论是 $T_g$ 前，还是在 $T_g$ 后)是线性的，那么，在 $T_g$ 后曲线斜率的增大应归因于高聚物中自由体积的贡献。即自由体积的膨胀系数在 $T_g$ 前后是不一样的：在 $T_g$ 后的自由体积膨胀系数变大了。这样，在 $T_g$ 以前自由体积也是一个确定的值，它与占有体积有相同的膨胀系数。只有温度超过了 $T_g$ ，自由体积的膨胀系数才变得与占有体积的不一样了，它比占有体积有更大的膨胀系数。反过来看，如果温度是从高到低降温，自由体积随温度的降低逐渐缩小，但会比占有体积缩小得更快一些。也是到了 $T_g$ ，以后又与占有体积有相同的膨胀系数。也就是说，到了 $T_g$ ，自由体积就达到一个恒定值，不再随温度降低而进一步减小。由此推知，在 $T_g$ 以下的温度，自由体积的这个恒定值太小，不足以容纳50~100个主链碳原子链段的运动，在 $T_g$ 以上，自由体积增加了，此时链段的运动完全可以发生。那么， $T_g$ 就是这样一个温度，在这个温度，高聚物的自由体积达到能使高分子链段运动可以发生。这个自由体积分数对于所有高聚物来说是相同的，这就是“自由体积理论”<sup>[4]</sup>。

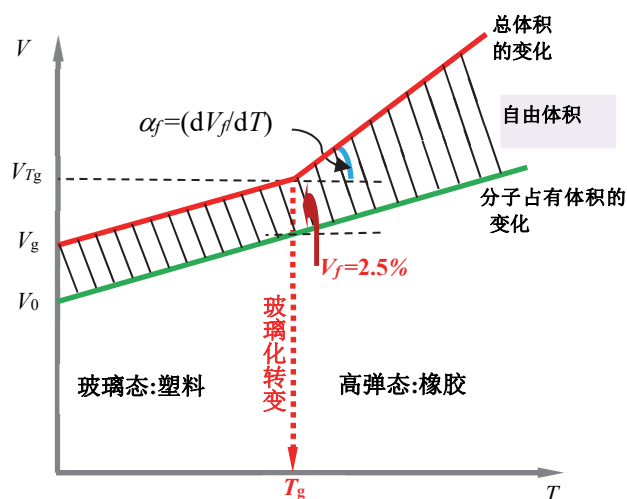


图5 高聚物的比容-温度曲线示意图

比较从实验得到的半经验方程——Williams-Landel-Ferry 方程（简称 WLF 方程） $\lg a_T = \frac{-17.44(T - T_g)}{51.6 + T - T_g}$  和由自由体积概念出发推导的 WLF 方程  $\lg a_T = -\frac{B}{2.303} \left[ \frac{T - T_g}{(f_g / \alpha_f) + T - T_g} \right]$ ，可求出对所有高聚物材料，它们在  $T_g$  时的自由体积分数  $f_g \approx 0.025$ ，也就是说凡自由体积占总体积 2.5% 时，该高聚物就发生玻璃化转变，或具有 2.5% 自由体积的温度即是玻璃化温度  $T_g$ 。

直观的自由体积理论具有物理上的合理性和数学上的简单性，理论上采用一个参量——自由体积  $V_f$  描述玻璃化转变过程中物性的变化，不但能对高聚物玻璃化转变的现象(增塑、共聚、与分子量的关系等方面)进行解释，并且还可应用在诸如高聚物的黏弹性、时温等效原理、屈服和断裂行为乃至高聚物的导电机理的解释上。特别是自由体积理论还可推导出著名的 WLF 方程，把对高聚物玻璃化转变的认识深化了一大步。

## 5 教学安排与课程思政建设

基于教学研究，作者总结出“三个及时融入”的理念开展课程建设(即，及时将科研成果、及时将教研成果、及时将新概念和新物理图像融入教学)，不断更新和完善教学内容。思政元素就蕴含在持续建设的教学内容中，以此达到润物无声的实效。本文以三个实例，介绍作者在高分子的凝聚态结构和高分子运动相关章节的教学中，引入逆向思维等思政元素，助力学生深刻理解高分子凝聚态和分子运动的几个基本问题。相关教学安排与课程思政建设参见表1，课程总学时是80学时。

## 6 结语

“高分子物理”课程教学中，我们引导学生运用哲学思想深刻理解高分子物理的基本问题，真正理解高分子物理的精髓。这也是作者开展课程思政建设的一点体会，与同行分享。本课程获批为省级课程思政示范课程和第二批国家级一流本科课程。

本课程秉持“基础宽厚实，专业精新活”的本校教学传统，注重对学生高阶思维、实践能力和创新意识的培养，为人才培养赋能。2001级本科生中国科学技术大学/合肥微尺度物质科学研究中心张国庆教授感慨：“时隔20年，我对高分子物理课依然记忆犹新，是因为这门课对我研究生开始的课题有着非常重要的影响，而且直到今天我们课题组的某些研究还要用到这门课中的知识点。我在研究生阶段发表的 *Macromolecules* 等两篇论文也是得益于这门课，如自由体积理论等。”

表1 相关教学内容与课程思政建设

章	节	思政元素
第四章 高分子链的 凝聚态结构 (14学时)	第1节 引言(高分子链的凝聚过程等)(1学时)	1. 我国学者的贡献(钱人元院士、程镕时院士、周其凤院士等)
	第2节 高聚物的非晶态结构(2学时)	2. 哲学思想之整体与局部(整体无序与局部有序)
	第3节 高聚物的晶态结构(4学时)	3. 哲学思想之逆向思维(把高分子的凝聚过程看成为高聚物溶解过程的反过程)
	第4节 高聚物的液晶态(2学时)	4. 哲学思想之逆向思维(从先聚合后结晶, 到先结晶后聚合)
	第5节 高聚物的取向态(2学时)	5. 文化自信(造纸术——人类最早对天然纤维的利用, 中国丝绸——人类最早对动物纤维的利用等)
	第6节 共混高聚物(1学时)	6. 社会热点
	第7节 习题/解析/小测验/小结(2学时)	
第五章 高聚物的分子 运动(10学时)	第1节 高聚物分子运动的特点(1学时)	1. 哲学思想之高分子中的整体与局部(整链与链段, 大尺寸运动单元与小尺寸运动单元)
	第2节 高聚物特有的链段运动——玻璃化转变(3.5学时)	2. 我国学者的贡献(光致固液转变高分子, 玻璃化温度的光照依赖性)
	第3节 比链段更小运动单元的运动——玻璃态高聚物的次级转变(0.5学时)	3. 哲学思想之量变引起质变(链段运动特有的温度依赖性)
	第4节 对高聚物玻璃化转变(现象)的几点新认识(1学时)	4. 哲学思想之逆向思维(从黏度出发转向从自由体积出发来理解高聚物的玻璃化转变)
	第5节 高聚物分子运动的研究方法(2学时)	5. Nobel奖成果(P. J. Flory)
	第6节 习题/解析/小测验/小结(2学时)	

## 参 考 文 献

- [1] 何平笙. 新编高聚物的结构与性能. 第2版. 北京: 科学出版社, 2021.
- [2] 何平笙, 朱平平, 杨海洋, 薛长国. 高分子通报, **2023**, *36* (12), 1735.
- [3] 朱平平, 何平笙, 杨海洋. 化学通报, **2003**, *66* (6), w047.
- [4] 何平笙, 朱平平, 杨海洋. 化学通报, **2003**, *66* (3), 210.
- [5] He, P. S. *Structure and Properties of Polymers*; Alpha Science Publishing Ltd.: London, UK, 2014.
- [6] 华幼卿, 金日光. 高分子物理. 第5版. 北京: 化学工业出版社, 2020.