

创新型实验在高分子材料专业中的教学探索与实践

杨继年^{1*}, 聂士斌²

(1.安徽理工大学,材料科学与工程学院,淮南 232001; 2.安徽理工大学,能源与安全学院,淮南 232001)

摘要:论述了实验教学在高分子材料专业培养中的重要性,设计了一组创新型实验“原位熔融聚合制备聚乳酸/硫酸钙晶须(PLA/CSW)复合材料及其结构与性能表征”。在学生查阅文献、了解实验原理和设计实验路线的基础上,成功地制备了晶须均匀分散且界面结合良好的 PLA/CSW 复合材料,对其分子量、界面形貌以及结晶性能进行测试,并正确撰写实验报告。该创新型实验综合了有机化学、高分子化学、高分子物理、复合材料学、材料表面与界面及现代材料测试与分析技术等多门基础课和专业课的知识点,涉及到文献查询、资料分析、相互协作、集体讨论以及撰写实验报告等一系列环节,能够极大地提高了学生的综合能力并激发其科研兴趣,为今后进一步学习奠定基础。

关键词:创新型实验; 实验教学改革; 聚乳酸; 硫酸钙晶须; 原位聚合

引言

高分子材料与工程专业是一门涉及了高分子材料的设计、合成和改性,以及研究其组成、结构、性能和加工应用等相互关系的学科,具有很强的系统性、专业性和实验性^[1]。培养一名合格的高分子材料专业的学生,不但要求其掌握全面扎实的理论基础知识,更要具备良好的探索能力和实践能力。当然,前者可以通过足够的理论教学来获取,而后者必须经由丰富的实践课程来实现,包括基础实验、专业实验、工厂实习、综合实验以及毕业设计(论文)等。现有的基础实验课多是验证性操作,专业实验课则与相应课程密切相连,存在知识点的割裂,而工厂实习由于受到多方面的约束多沦为了参观实习,这些对锻炼学生的实践探索能力非常有限。因此,越来越多的高校开始设置综合实验课程,并因此提出了综合实验周理念^[2],目的是在特定时间段内完成材料的设计、制备、表征及实验报告的撰写等过程,训练学生的综合实验技能,达到沟通基础知识、串联零散实验技能、验证工厂实践经验并为后续的毕业环节奠定良好的基础^[3~5]。

相比基础性验证实验,综合型实验课程的设置不但能够打破传统的高分子化学实验、高分子物理实验以及高分子成型加工实验等课程在知识点上的桎梏,更能训练学生的思维能力、动手能力、数据分析能力以及实验报告的撰写水平,因此颇受各高校的重视,并已在绝大多数工科院校中开设。然而,受实验时间、场地、经费、实验教师重视程度和学生参与度等因素的限制,现有的综合实验课程往往缺乏创新性,多采用一系列基础性实验进行叠加,很难做到有机融合,且片面追求实验内容的广度,难以进行深度的挖掘,导致学生的主观学习能力难以被充分激发,使综合实验的效果在总体上大打折扣。因此,在综合试验中引入创新型实验就显得尤为必要和重要。

创新型实验是一类具有实验结果的不确定性和探索性、实验设计程序的自主性和开放性,以及实验过程的可行性和可操作性等特征的新型实验^[6],此三点原则必然会对实验内容的设计和实验人员的综合素质都提出了更高的要求,其中实验内容不但要满足可操作性,更要注重其较强的创新性。为此,本文尝试设计了一个集有机化学、高分子化学、高分子物理、材料表面与界面、复合材料原理以及现代测试与分析技术等诸多课程为一体的创新型实验,通过实践教学后,取得了较好的效果。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.03.009

收稿:2018-01-28;修回:2018-05-30;

基金项目:国家自然科学基金(51775001),安徽省博士后研究人员科研项目(2014B006);

* 通讯联系人,杨继年,男,副教授,研究方向为高性能聚合物复合材料/纳米材料。E-mail: yangjinian@163.com.

1 创新型实验的设计

聚乳酸(PLA)是一种以生物质为原料、人工合成的高分子材料,其具有完全的生物降解性和相容的特性使之一直颇受材料和医学领域的关注,但其耐热性较差且结晶性较慢,因此需要进行复合改性。本文提出并设计了以硫酸钙晶须(CSW)为增强体,通过原位熔融缩聚的方法制备 PLA/CSW 复合材料,并对其结构与性能进行表征的创新型实验——PLA/CSW 复合材料的原位熔融聚合及其结构与性能表征。通过让学生自主设计实验方案,合理优化实验流程,确定反应历程,并通过与熔融共混制备的 PLA/CSW 复合材料进行对比,预测原位聚合技术的优越性。

首先要求学生认真分析实验题目的关键信息,查阅相关参考文献,设计并提出实验的实施路线,掌握原位熔融聚合的基本原理,明确各部分的研究对象和分析方法,及其对后续实验环节的影响。在经过充分讨论和在教师的指导下,最终制定并完善具体的实验方案如图 1 所示,并由指导教师归纳、总结后,讲解熔融缩聚原位制备 PLA/CSW 复合材料的基本原理。为了更好地提高 PLA/CSW 复合材料的性能,改善有机-无机的界面相容性,本实验从乳酸(LA)小分子出发,先将其接枝到 CSW 的表面,而后通过高温减压蒸馏使 LA 聚合得到大分子,制备 PLA/CSW 复合材料,对所得产物进行结构和性能表征,确认实验产物。在总结实验结果,并认真分析相关反应机理的基础上,撰写实验报告。

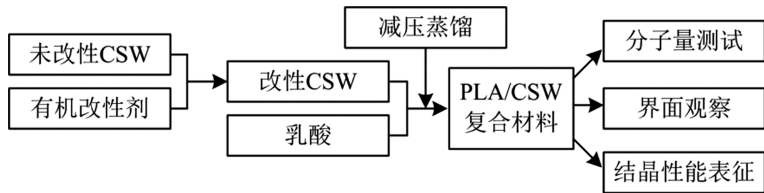


图 1 实验过程流程图

Figure 1 Schematic drawing of the experimental process

2 创新型实验的实施

2.1 CSW 的表面改性

考虑到 LA 的分子两端分别含有羟基和羧基,具有较强的活性,在一定条件下能够与羟基、氨基等官能团进行反应。实验中设计了三种 CSW 改性措施:(1)称取 1g 未改性 CSW(CSW-M0),量取 5mL 无水乙醇和 0.1g 硅烷偶联剂 KH-550 分别加入三口烧瓶中。搅拌均匀后,置于油浴锅中高速搅拌并加热至 70℃,冷凝回流 5h。反应结束后,用乙醇洗涤并离心 3~4 次,70℃干燥 48h,改性产物记为 CSW-M1^[7];(2)称取 1g CSW-M0,50g LA,量取 110mL 甲苯,分别加入 250mL 烧杯中,超声分散 15~20min。然后,将混合液体转移至 250mL 三口烧瓶中(加装分水器和冷凝管),在 1h 内升温至 160℃,反应 8h,N₂ 保护。反应结束后,用氯仿洗涤并离心 5~6 次,70℃干燥 48h,产物记为 CSW-M2^[8];(3)在上述方法(2)中,用 CSW-M2 代替 CSW-M0,得到改性产物 CSW-M3。

2.2 PLA/CSW 复合材料的原位聚合

将 LA(100g)和 CSW(2g)分别加入 200mL 三口烧瓶中,搅拌并超声分散 40min 后,置于油浴锅中,在 N₂ 保护下高速搅拌 25min,抽真空,并于 1h 内缓慢加热到 140℃,脱水 30~90min;待干燥塔底部未见水蒸气后,加入 0.1g SnCl₂·2H₂O,升温至 160℃,并在真空状态下反应 24h,冷却后得到质地通透、表面光滑且具有类似矿石光泽感的 PLA/CSW-M1、PLA/CSW-M2 以及 PLA/CSW-M3 复合材料,如图 2 所示。作为对比,用同样方法制备了 PLA/CSW-M0 试样。

根据上述实验流程和方案,将学生分为 3 大组,12 人为一组,每组负责一种 CSW 改性方案及后续的 PLA/CSW 复合材料的原位制备实验,并观察、辅助其他组的实验。在实验过程中,将每大组又分为 3 个

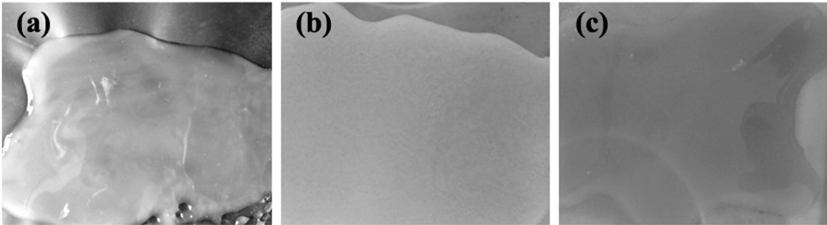


图 2 PLA/CSW 复合材料的宏观照片
(a) CSW-M1;(b) CSW-M2;(c) CSW-M3
Figure 2 Optical pictures of PLA/CSW composites
(a) CSW-M1; (b) CSW-M2; (c) CSW-M3

小组,每组 4 人,并对以上任务进行适当分解后布置给相应的小组,要求各小组内的学生相互协作,按要
求、高质量完成实验任务。为了保证实验结果的正确性,同时也为了尽可能锻炼每个学生的动手能力和
增加相互协作的科研氛围,要求每小组实验都要重复进行 3 次或以上,不同小组之间并进行交叉实验验
证,尽可能地避免实验过程中的误操作导致错误的结果。

3 实验结果与讨论

3.1 界面性能分析

为了分析 CSW 的表面预处理对原位聚合过程中 CSW 与 PLA 之间界面作用的影响,实验中利用氯
仿溶解复合材料,并对得到的晶须进行扫描电镜观察,如图 3 所示。可以看到,CSW-M0 的表面附着物最
少,显示其与 PLA 之间的界面结合很弱,晶须周围的树脂几乎全被氯仿溶解;相较而言,改性 CSW 的表
面附着物均有所增加,表明表面改性能够增强无机晶须与有机体之间的界面结合能力,其中尤以 CSW-
M3 的表面附着物最多,显示 KH550 表面包覆+LA 接枝的方法能够获得最佳的界面结合能力,在三种
改性措施中最佳。鉴于实验周期和经费等方面的考虑,后续的测试和分析对象均为 PLA/CSW-M3 复合
体系。

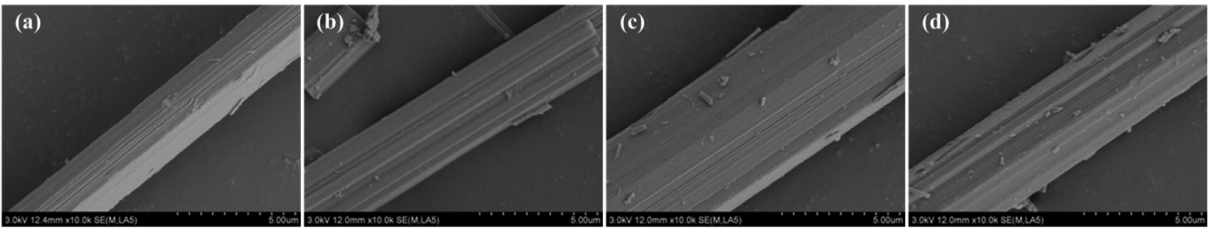


图 3 (a) CSW-M0, (b) CSW-M1, (c) CSW-M2 和 (d) CSW-M3 的表面形貌
Figure 3 Surface morphologies of (a) CSW-M0, (b) CSW-M1, (c) CSW-M2 and (d) CSW-M3

3.2 CSW 在基体中的分散

为了让学生更为直观地观察到 CSW 在 PLA 基体中的分散,实验中分别选用了偏光显微镜(POM)
和扫描电子显微镜(SEM)对复合材料进行分析。在图 4a 中,白色纤维状为 CSW-M3,黑色区域为 PLA
基体,可以看出,晶须能够在 PLA 基体中呈单丝状随机分散,没有明显的团聚现象;SEM 图片(图 4b)显
示,绝大部分晶须表面均覆盖着一层树脂,且两者间的界面模糊,表明 CSW-M3 与 PLA 之间具有非常好
的界面相容性。

3.3 分子量测试

为了表征原位聚合制备的复合材料中 PLA 相的分子量大小及分布,用凝胶色谱法(GPC)进行了测
试,结果如图 5 所示。可以看出,实验中所制备的 PLA 分子量呈正态分布,其重均分子量(M_w)为 $6.1 \times$

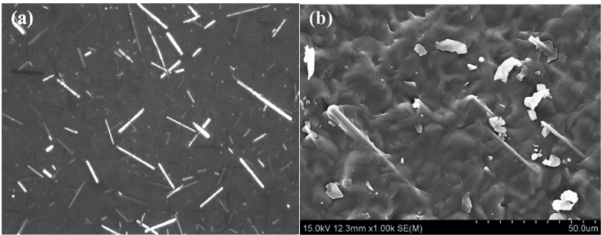


图 4 CSW-M3 在 PLA 基体中的分散及界面结合
(a) 偏光照片(250×);(b) 扫描电镜图片

Figure 4 The dispersion of CSW-M3 in PLA matrix as well as their interfacial adhesion
(a) POM pictures and (b) SEM pictures

10^4 g/mol, 数均分子量(M_n)为 3.7×10^4 g/mol, 多分散性指数 $PDI=1.63$ 。GPC 结果证实了所制备的材料具有高分子的特征, 但相比商用化的 PLA 材料, 其分子量仍然偏低。通过查阅文献分析后发现, 可能是由于实验过程中的真空度不够, 影响了 LA 的聚合进程。

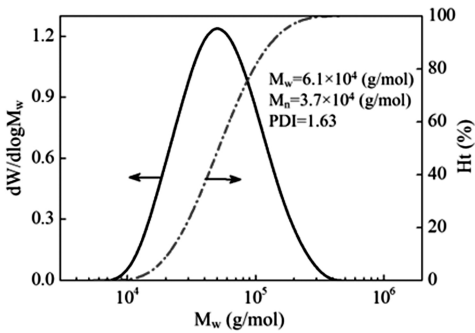


图 5 PLA 的分子量及分布

Figure 5 Molecular weight and its distribution of PLA

3.4 结晶特性

PLA/CSW-M3 复合材料的结晶过程通过 POM 进行观察, 如图 6 所示。在初始时刻, POM 视场较暗, 没有结晶现象; 当保温时间为 7min 后, 在部分区域(图中箭头所示)开始出现结晶现象, 且随着时间的延长, 结晶区逐渐变大, 至 19min 时, 已能充满绝大部分视野, 同时也发现 PLA 的结晶现象主要出现在晶须周围, 这表明实验中所制备的复合材料具有较强的结晶能力, 同时 CSW-M3 的存在也为其提供了较强的异质形核点, 能够促进结晶。在图 7 经结晶处理后的 PLA/CSW-M3 复合材料的 XRD 图谱中, 除了晶须的衍射峰外, 在 $2\theta = 16.7^\circ$ 、 19.2° 和 22.3° 出现了新的吸收峰, 是典型的 α 晶型 PLA 的特征衍射峰^[9~10], 这也证实了 POM 的观察结果。

4 考核

创新型实验课程是一类融合了多门基础课和专业课的综合训练, 要求学生在分组完成实验工作和取得测试结果后, 再综合起来进行分析实验结果和作用机理, 涉及到文献查询、资料分析、相互协作、集体讨论以及撰写实验报告等一系列环节, 因此对学生的考核应灵活运用多种形式, 并结合过程管理和结果考核相并重。本实验主要采用以下三种方式: (1) 学生实验表现: 主要考察学生的实验操作技能、相互协作能力以及现场解决问题的方式和途径等, 此部分为主要考核内容, 占 50%; (2) 结果处理和讨论: 要求学生在获得测试结果后, 进行小组讨论, 主要考察学生对测试数据的再现能力、实验结果的分析能力以及作用机理的提炼和归纳等, 此部分内容占 30%; (3) 实验报告的撰写: 要求在单独查阅和整理资料的基础

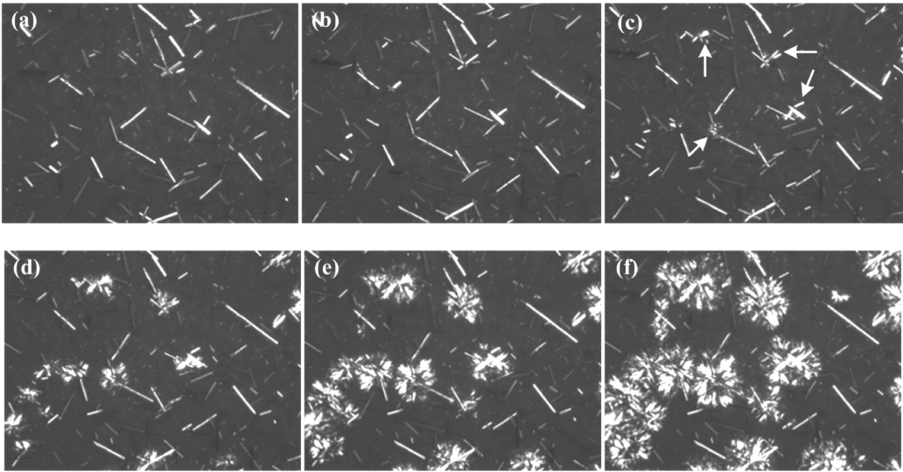


图 6 PLA/CSW-M3 复合材料的结晶过程 (250×)
(a) 0min, (b) 3min, (c) 7min, (d) 11min, (e)15min, (f)19min
Figure 6 Crystallization of PLA/CSW-M3 composites
(a) 0min, (b) 3min, (c) 7min, (d) 11min, (e)15min and (f)19min

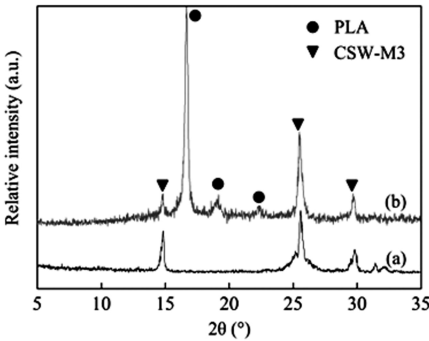


图 7 试样的 XRD 图谱
(a) CSW-M3, (b) PLA/CSW-M3 复合材料
Figure 7 XRD patterns of samples
(a) CSW-M3 and (b) PLA/CSW-M3 composites

上,独立撰写并提交实验报告,主要考察学生对国内外文献的收集和分析能力、逻辑分析能力以及文字组织能力,此部分内容占 20%。

综上所述,通过对本创新型实验的问题提出、方案设计、实施过程和结果考核等整个程序的完成,能够全面加强学生对无机材料的表面改性、高分子的原位聚合以及有机-无机材料的复合等知识的理解,了解并掌握聚合物材料合成和改性所需实验台的搭建,POM、SEM、GPC 以及 XRD 等多种科研测试仪器的基本原理、制样要求、测试过程以及结果分析,着重强化了有机化学、高分子化学、高分子物理、复合材料学、材料表面与界面以及现代材料测试与分析技术等课程理论知识的理解与运用。通过将理论知识与试样制备、性能表征以及结果分析等多个环节进行有机结合,并在实验报告的撰写过程中,通过相互讨论和查询国内外相关文献,进一步解释实验现象和实验结果,有效地提高了学生的动手能力、团队协作能力以及分析问题、解决问题的能力,很好地激发了学生的研究兴趣,系统且有效地培训了学生的科研能力,为后续的毕业设计环节奠定了良好的基础。

5 小结

随着社会的发展对人才提出的高要求,越来越多的工科专业意识到实践教学能力对于培养一名合格毕业生的重要性,因此对实践教学的改革从未停止并将持续进行。在实验课程中开展创新型实验不但要求学生具有丰富的理论知识和较强的动手能力,更能加强学生的专业认同感,激发学生的科研热情,培养学生的创新能力,为今后的进一步学习奠定良好的基础。

参考文献:

- [1] 杨明山. 化工高等教育, 2010, 27(1): 25~28.
- [2] 王章忠, 皮锦红, 巴志新. 南京工程学院学报(社会科学版), 2007, 7(1): 37~40.
- [3] 巴志新, 王章忠, 蔡璐. 中国冶金教育, 2009, 3: 34~36.
- [4] 章晓波, 巴志新, 王章忠. 中国电力教育, 2014, 14: 162~163.
- [5] 梁晨. 物流技术, 2012, 31(9): 428~430.
- [6] 王新平, 杨菊萍, 张丽, 张伟, 叶鹏. 高分子通报, 2010, 7: 97~102.
- [7] Cheng G, Tong B, Tang Z, Yu X, Wang H, Ding G. Appl Surf Sci, 2014, 313(18): 954~960.
- [8] Yan SF, Yin JB, Yang Y, Dai Z, Ma J, Chen X. Polymer, 2007, 48(6): 1688~1694.
- [9] Yasuniwa M, Tsubakihara S, Iura K, Ono Y, Dan Y, Takahashi K. Polymer, 2006, 47(21): 7554~7563.
- [10] Kaewprapan K, Phattananurdee S. J Nanosci Nanotechnol, 2012, 12(1): 781~786.

Teaching Exploration and Practice on the Innovation Experiment of Polymer Materials

YANG Ji-nian^{1*}, NIE Shi-bin²

(1. School of Material Science and Technology, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China;

2. School of Energy Resources and Safety, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China)

Abstract: The importance of experimental course in the major of polymer materials was discussed first, and then an innovation experiment was planned, which was named fabrication, structure and property of poly (lactic acid)/calcium sulfate whisker (PLA/CSW) composites via in-situ melt polycondensation. On the basis of students' consulting literatures, understanding the basic theories and designing the proper experimental routes, PLA/CSW composites characterized by uniform dispersed whisker and well-bonded interfaces were prepared successfully. The molecular weight, interfacial morphology and crystallization behavior of the composites were measured, and finally a copy of well-organized experimental report for every student was required. This innovation experiment was related to various knowledge points derived from organic chemistry, polymer chemistry, polymer physics, composite materials, surface and interface of materials and modern materials analysis and testing technology, etc. The whole process was consisted of literature consultation, data analysis, collaboration, group discussion and writing the experimental reports. It gave the positive contributions to the improved all-round abilities of students, as will lay the solid foundation for their developments in future.

Key words: Innovation experiment; Reform of experimental teaching; Poly(lactic acid); Calcium sulfate whisker; In-situ polymerization