

• 教学 •

教学的思考激发出科研的灵感：分子量多分散性 导致的球晶新型织构

李寒莹*, 陈敏, 胡大鹏

(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: 教学与科研的联动融合是教学改革的发展方向。本文展示了一个教学促进科研的案例, 通过对教学内容的思考与系统梳理, 凝结出了创新的研究思路。高分子结晶, 是《高分子物理》课程的核心内容之一。其中, 分子量对高分子结晶过程及聚集态结构的影响被广泛提及, 高分子按分子量在结晶过程中发生分级, 不同分子量会导致不同的聚集态结构。基于这两点, 提出了高分子中会存在由于分子量多分散性导致的聚集态结构规律分布的猜想。验证这一猜想促进了一种新型嵌套球晶织构的发现, 并为其形成机理的研究提供了关键指导。本文体现了教学促进科研模式的可行性与优越性, 以为科教融合提供有益的启迪。

关键词: 高分子物理; 高分子结晶; 科教融合

Scientific Idea Inspired from Thinking of Teaching: Novel Spherulite Texture Induced by Molecular Weight Dispersity

LI Han-ying*, CHEN Min, HU Da-peng

(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, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract: The integration of teaching and scientific research is the development direction of teaching reform. Here, a case of teaching promoting scientific research is presented. An innovative idea has been extracted from thinking and systematic digest of teaching contents. Polymer crystallization is one of the core contents of the “Polymer Physics” course. Therein, it is widely considered that molecular weight shows a great influence on polymer crystallization process and aggregated structure. First, fractional segregation is observed during crystallization based on molecular weight. Second, different molecular weights lead to different aggregation structures. Hence, it is speculated that there would be a distribution of aggregation structure in polymers due to the polydispersity of molecular weight. The speculation promotes the discovery of a novel nested spherulite texture and provides key guidance for the study of its formation mechanism. By showing the feasibility and superiority of the teaching promoting scientific research, this paper provides an example of the integration of teaching and scientific research.

Keywords: Polymer physics; Polymer crystallization; Integration of teaching and scientific research

收稿: 2022-04-12; 修回: 2022-06-01

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: 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.1003-3726.2023.02.012

教学与科研是多数大学教师的工作职责,且同等重要。两者的联动融合,“整合教育资源与科研资源,协同教育与科研过程”^[1],产生教学促进科研、科研反哺教学的发展模式变革。一方面,教师将高水平的前沿科研成果转化为课堂教学内容,以提升教学质量。另一方面,教师在对教学的深度思考中往往能够系统地整理、提升、融通基础知识,从而促进科研思索的广度和深度,产生新的猜想、选题和方向^[2]。前者已经是广泛认同且采用的教学方法;而后者对教师而言可能更加有趣,但也更少受到关注,本文就展示了这样一个典型案例,体现出对教学的思考是获得科研灵感的源泉。在对《高分子物理》本科课程的教学思考中,系统整理了主要教科书^[3~8]中的相关知识,关联了书中不同章节的知识点,从而产生了创新的研究思路。

高分子结晶是高分子物理课程的核心内容之一。一方面,三分之二以上的商用合成高分子材料具有结晶性^[3],其结晶度决定着材料在力学、光学、热学、电学等方面的表现。因此,高分子结晶对其材料应用具有重大意义;另一方面,高分子本身链状的结构特征决定了它显著区别于小分子的结晶规律^[3],对于高分子结晶过程的深刻理解不仅能丰富结晶学的物理化学理论,也能为高分子材料的成型加工提供有效的指导。

高分子结晶显著受到分子量的影响。本质上,分子量既影响结晶热力学也影响动力学。例如,以下列举的影响规律就是教科书^[3~8]中多次出现的知识点。热力学上,分子量影响熔点。依据 Flory 等建立的高分子晶体的熔融热力学,分子量对熔点的影响规律和程度可以通过把端基当作杂质处理来理解和计算^[5~7]。动力学上,分子量既影响晶体成核也影响其生长。从成核角度,高分子晶体成核所需的过冷度随着分子量的增加而增大^[8]。并且,分子量影响次级成核的动力学过程进而导致高分子结晶中的分子分凝现象^[3]。从晶体生长的角度,对于同一种高分子,分子量的增加导致结晶速度的降低^[6,8]。

分子量对于结晶热力学和动力学的影响,进一步导致了结晶之后的两方面结果(图 1)。其一,结晶过程中,分子量发生分级。不同分子量级分的同品种高分子混合物结晶时,会发生分子量高的组分优先结晶的分子分凝现象,导致高分子量

的分子与低分子量的分子发生分离,即分子量分级^[3~8]。其背后的物理机制包括了热力学分子分凝、动力学分子分凝和速率竞争分子分凝^[3]。如果考虑高分子从溶液中结晶的情况,那么,还可能存在着另一种分级机制,也就是因分子量不同引起溶解度差异进而导致不同分子量级分先后沉淀析出的分子量分级现象^[3~8]。其二,在特定的结晶条件下,分子量与结晶之后的聚集态结构存在关联。例如,分子量大于某一数值以上的样品,结晶度随分子量增加单调下降并趋于某一极限值,同时,球晶的形成也更加困难,球晶形态逐渐消失^[6,8]。又如,分子量会影响非整数折叠链(NIF)到整数折叠链(IF)的转变。高分子量有利于 NIF 结晶的形成^[4]。再如,分子量的大小,会影响片晶的厚度。分子量增大,片晶厚度随之增大^[3,9]。

根据以上对高分子结晶知识点的整理和分析,可以总结出图 1 所示的两点规律:(1)结晶过程中,高分子按分子量分级,即高、低分子量组分分离(图 1a 和 1b);(2)分子量与聚集态结构存在关联,即高、低分子量很可能产生不同的聚集态结构(图 1c)。进一步,依据以上两点规律可以推论:高分子的分子量多分散性很可能导致结晶过程中出现不同聚集态结构规律分布所产生的新型结构(图 1d)。

这一来源于教学思考的灵感,为科学研究开拓了思路,推动了一种新型球晶结构的发现和发表^[10],并为其形成机理的研究提供了指导。

左旋聚乳酸(poly(L-lactic acid), PLLA)是一种常见的半结晶高分子。一方面,因为优异的生物相容性和生物可降解性,PLLA 被广泛应用于生物医药领域。它的机械性能、热稳定性、降解性能等显著受到其聚集态结构的影响。例如:稳定的 α 晶型有着更高的杨氏模量^[11]。研究其结晶行为可以促进 PLLA 的产品应用。另一方面,PLLA 具有复杂的结晶行为和结晶结构。目前,已有至少 4 种晶型在 PLLA 中被发现^[12]。理解其结晶中的物理过程有利于丰富高分子结晶领域的理论。因此分子量大小适中且分布较宽的 PLLA 被选择作为研究高分子分子量多分散性对聚集态结构分布规律影响的对象^[10]。

通过旋涂 PLLA 溶液得到的无定形薄膜,经过熔融消除热历史之后,等温结晶形成了 PLLA 半结晶薄膜。在偏光显微镜下可以观察到,薄膜

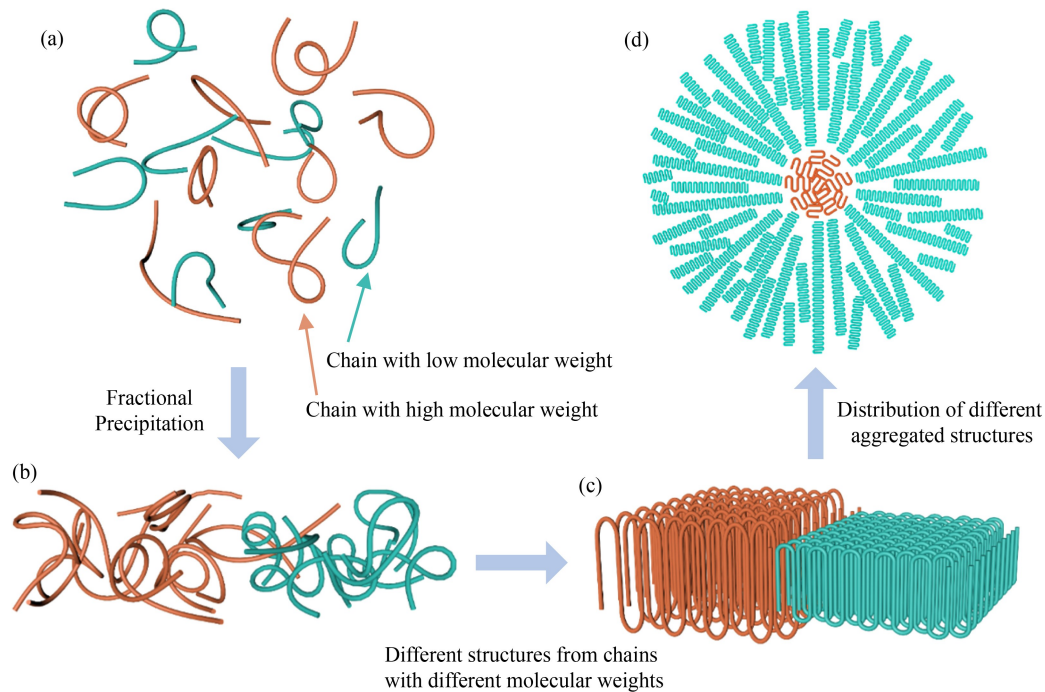


图 1 高分子的分子量多分散性导致结晶过程中出现不同聚集态结构规律分布示意图：(a)高分子量和低分子量聚合物的混合物；(b)分级分凝；(c)不同分子量的聚合物链形成不同聚集结构；(d)不同聚集结构分布

Figure 1 Diagram illustration of different aggregated structures distribution induced by molecular weight dispersity: (a) mixture of polymer chains with high and low molecular weights; (b) fractional precipitation; (c) different aggregated structures from chains with different molecular weights; (d) distribution of different aggregated structures.

中出现黑十字消光现象,这表明 PLLA 在薄膜中以球晶的织构存在(图 2a)。在较低放大倍数(50 倍)下观察时,单个球晶内部或球晶之间,偏光亮度无明显差异,与通常的球晶结构类似。有趣的是,在 200 倍下,部分球晶中心存在着偏光亮度更高的区域(图 2b);在 500 倍下,更亮的区域对应着一颗尺寸约 10 μm 的小球晶,并且有着高分子球晶典型的黑十字消光(图 2b 嵌入图)。中心的小

球晶和外部的球晶在偏光下存在着明显的边界,且小球晶的亮度比大球晶更高。反复的验证和统计发现,95%的大球晶中存在着小球晶。这种嵌套球晶织构的发现,说明上述 PLLA 半结晶薄膜中,的确存在聚集态结构的分布,验证了图 1 所呈现的猜想。继而,这种新型织构的精细结构及其形成机制被进一步剖析。

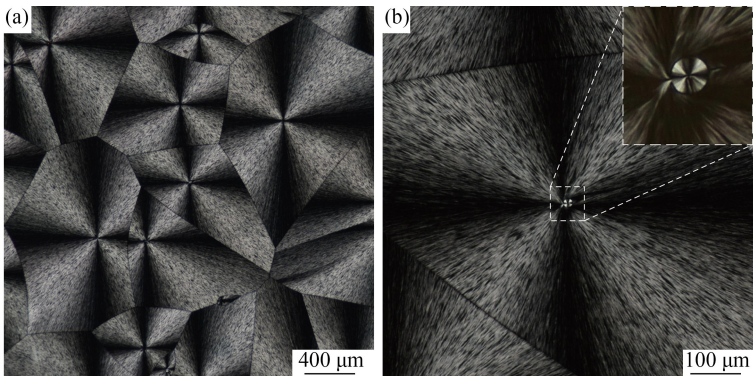


图 2 PLLA 球晶的偏光显微镜图片：(a) 50 倍下；(b) 200 倍下，插图：500 倍下

Figure 2 Polarizing optical microscopy (POM) images of PLLA spherulites: (a) under 50 $\times$ magnification; (b) under 200 $\times$ magnification, insert: under 500 $\times$ magnification.

第一, 嵌套球晶结构中的大、小两种球晶分别对应着 PLLA 的 α 和 α' 晶型。通过拉曼光谱和 X 射线衍射(XRD), 小球晶与大球晶聚集态结构上的差异得到了进一步的揭露。其中, 中心小球晶对应的 1760 cm^{-1} 处的拉曼单重峰以及 16.5° 处

的 XRD 衍射峰, 证明了它由 α' 晶型构成。外部大球晶, 对应的 $1730\sim 1780\text{ cm}^{-1}$ 之间的拉曼三重羰基伸缩振动峰以及 16.7° 处的 XRD 衍射峰, 证明了它由更稳定的 α 晶型构成(图 3)。

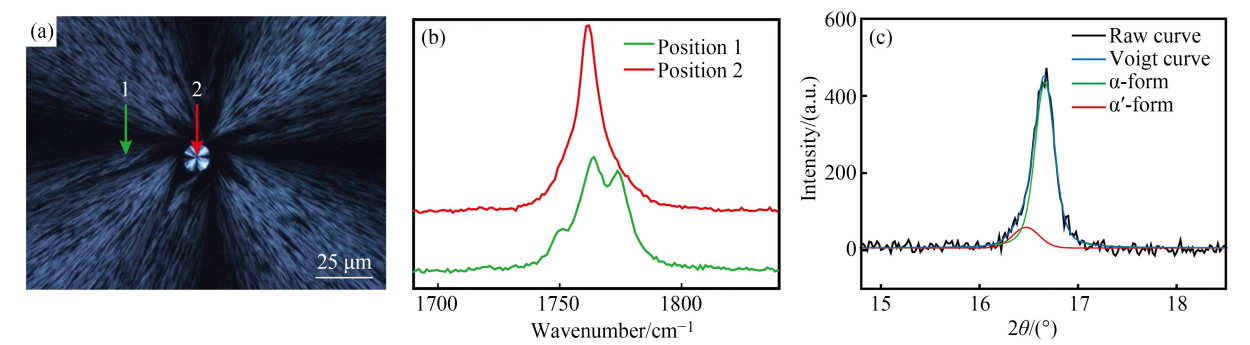


图 3 PLLA 嵌套球晶的结构表征: (a) 偏光显微镜图片; (b) 拉曼光谱: 红色曲线对应着中心球晶, 绿色曲线对应着外部球晶; (c) X 射线衍射: 红色曲线对应着中心球晶, 绿色曲线对应着外部球晶^[10]。(2020 Springer Nature 版权许可)

Figure 3 Characteristics of PLLA nested spherulite: (a) POM image of nested spherulite; (b) Raman spectra of centra spherulite (red curve) and external spherulite (green curve); (c) XRD patterns of centra spherulite (red curve) and external spherulite (green curve). (Adapted with permission from Ref. [10]; Copyright 2020 Springer Nature)

第二, 嵌套球晶结构中的大、小两种球晶对应着不同的分子量。由于中心小球晶的晶体结构相对大球晶更松散, 可以将其选择性溶解。相比于未处理的薄膜, 选择性去除了小球晶的薄膜, 在 GPC 数据中, 表现出更低的数均分子量和更低的多分散系数。这说明, 中心小球晶由体系中较高分子量级分组成。

第三, 基于以上两点发现, 新型球晶结构的形成机理被提出。考虑到嵌套球晶是通过等温结晶得到的, 中心小球晶与外部大球晶的聚集态结构差异并非外部因素导致。因此, 分子量差异是造成其结构差异的主导因素。根据 95% 的大球晶中都含有高分子量组分的中心小球晶这个结果, 可以推论, 在结晶开始之前, PLLA 薄膜中已经广泛存在着高分子量组分的局部聚集。对于分子量多分散高分子的溶液, 由于溶解度差异, 在溶剂挥发过程中, 存在按照分子量高低先后沉淀析出的分子量分级现象。因此, 在溶液法制备 PLLA 薄膜的过程中, 由分子量分级产生的高分子量组分局部聚集, 是嵌套球晶产生的根源。新型球晶结构的形成过程, 可以用三个阶段来描述(图 4): (1) 在旋涂 PLLA 溶液制备无定形薄膜的过程中, 分子量分级析出形成了高分子量组分的局部聚集; (2) 在等温结晶过程中, 聚集的高分子量组分首先成核。由于分子之间复杂的缠结以及较高的黏

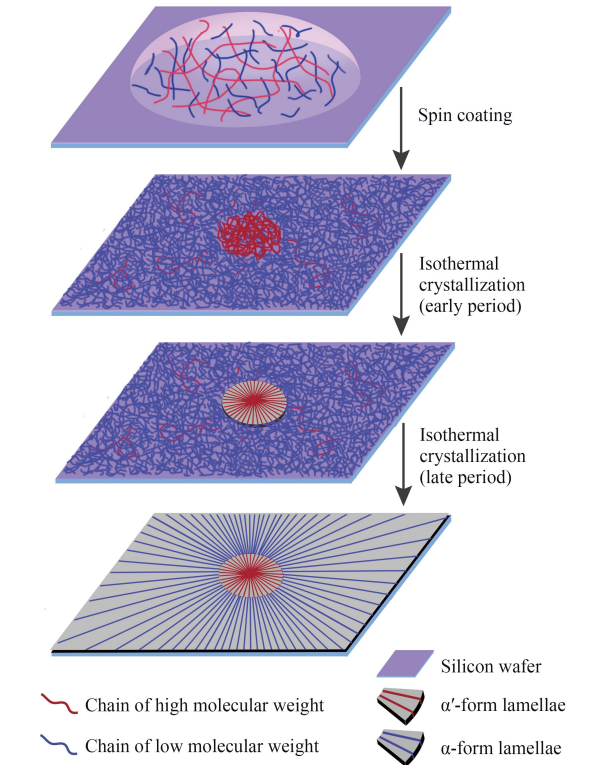


图 4 PLLA 嵌套球晶形成过程示意图。为了清楚起见, 多分散的聚合物分子被简化为高分子量链和低分子量链^[10] (2020 Springer Nature 版权许可)

Figure 4 Schematic illustration of the formation process for the PLLA nested spherulites. For clarity, polydisperse molecules were simplified as high- and low-molecular weight chains. (Adapted with permission from Ref. [10]; Copyright 2020 Springer Nature)

度,这些分子链在结晶过程中的结构调整和扩散困难。因此,形成了分子排列松散的 α' 晶型,即中心小球晶;(3)随着球晶的生长,高分子量组分被消耗。黏度更低的低分子量组分结晶形成更稳定、分子排列更紧密的 α 晶型,即外部大球晶。

除了 PLLA 以外,在另一种结晶高分子——聚己内酯中,也发现了球晶内部存在不同结构嵌套共存的新型织构^[4,13,14]。其中,球晶中心的结晶度更低,而外部的结晶度更高。

通过教学过程中对教学内容的总结,我们发现了一种新型球晶织构。这样一个描绘了链结构影响聚集态结构的具体图像的研究内容,同样可以实现科研反哺教学。将这部分研究成果添加到

教学内容中后,一方面,学生对分子量影响结晶行为的教学内容(如图 5 中,外部低分子量的大球晶相比于内部高分子量的小球晶,有着更高的结晶生长速率)的理解和认识得到了加深。另一方面,可以实现对学生的启发性教学,提出以下开放式问题。如:(1)有哪些方法可以表征微观尺度的聚集态结构(对应着聚合物的分析与研究的教学要点);(2)什么条件下会发生不同分子量级分的分级或分凝(如从溶液中,从熔体中等,分别对应着高分子的溶液性质,聚合物的非晶态与结晶态等教学要点);(3)结晶结构差异对聚合物物理性能的影响(对应着结构与性能关系的教学要点)等。

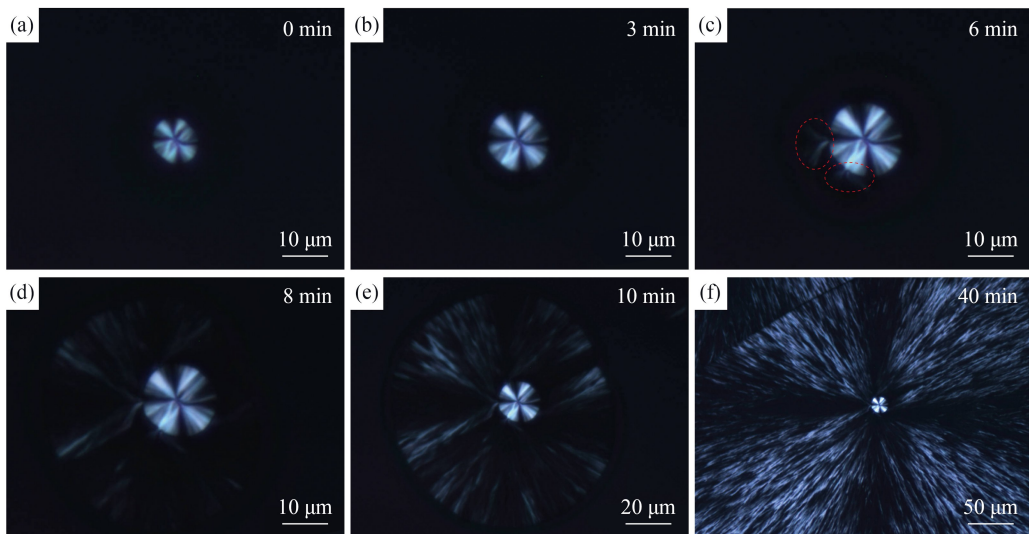


图 5 嵌套球晶中内外球晶生长速率的差异:(a~f)第 0,3,6,8,10,40 min,嵌套球晶的形貌(能观察到小球晶的时刻,被标记为第 0 min)^[10](2020 Springer Nature 版权许可)

Figure 5 Differences in growth rates of center and external spherulites in nested spherulites; (a-f) The morphology of nested spherulites at the moment of 0, 3, 6, 8, 10, and 40 min (The moment when the center spherulite could be observed was marked as 0 min). (Adapted with permission from Ref. [10]; Copyright 2020 Springer Nature)

本文所展示的案例,体现了教学促进科研模式的可行性与优越性,为科教融合的发展提供了可供借鉴的思路与方法。

参考文献:

[1] 吴朝晖. 扎根中国大地发展新时代卓越研究生教育. 光明日报, 2021-08-03(14).
[2] 严纯华. 浅谈教学与科研的关系. 光明日报, 2020-09-10(16).
[3] 胡文兵. 高分子结晶学原理. 北京: 化学工业出版社, 2013.
[4] 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.

[5] 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理. 修订版. 上海: 复旦大学出版社, 2000.
[6] 何曼君, 张红东, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理. 3 版. 上海: 复旦大学出版社, 2007.
[7] 方征平, 宋义虎, 沈烈. 高分子物理. 杭州: 浙江大学出版社, 2005.
[8] 程正迪. 《高分子相变: 亚稳态的重要性》. 沈志豪(译). 北京: 高等教育出版社, 2020.
[9] Kardos, J. L.; Li, H. M.; Huckshold, K. A. Fractionation of linear polyethylene during bulk crystallization under high pressure. *J. Polym. Sci. Part A-2 Polym. Phys.*, **1971**, 9(11), 2061-2080.

- [10] Hu, D. P. ; Chen, M. ; Yang, Y. H. ; Li, H. Y. Texture induced by molecular weight dispersity: polymorphism within poly (L-lactic acid) spherulites. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2020**, 38 (12), 1365-1373.
- [11] Cocca, M. ; Androsch, R. ; Righetti, M. C. ; Malinconico, M. ; Lorenzo, M. L. D. Conformationally disordered crystals and their influence on material properties: the cases of isotactic polypropylene, isotactic poly(1-butene), and poly(L-lactic acid). *J. Mol. Struct.*, **2014**, 1078, 114-132.
- [12] di Lorenzo, M. L. ; Androsch, R. Influence of α' -/ α -crystal polymorphism on properties of poly (L-lactic acid). *Polym. Int.*, **2018**, 68(3), 320-334.
- [13] Yang, Y. H. ; Chen, M. ; Li, H. B. ; Li, H. Y. The degree of crystallinity exhibiting a spatial distribution in polymer films. *Eur. Polym. J.*, **2018**, 107: 303-307.
- [14] He, P. S. The distribution of degree of crystallinity—new concept in polymer science. *Chin. Chem. Lett.*, **2018**, 29(12), 1711-1712.