

·教学·

以热点问题为导向的高分子物理综合实验设计 ——以“透明耐热聚乳酸膜材料的制备及表征”为例

徐鹏武 杨伟军 王玮 杜明亮 白绘宇 张胜文 刘天西 马丕明*

(江南大学化学与材料工程学院, 无锡 214122)

摘要: 传统高分子物理实验教学存在知识陈旧、知识点分散、实验之间彼此独立等问题。本文以聚合物透明性和耐热性难兼顾这一问题为导向, 以热点材料生物基可降解聚乳酸为研究对象, 通过综合实验设计将高分子加工、结晶行为、宏观物理性能及表征方法串联起来。本文设计的实验课程可以促进学生对多学科相关知识的融会贯通, 同时培养学生独立自主解决问题的能力, 非常适用于高分子专业的实验教学。
关键词: 高分子物理; 综合实验; 热点问题; 聚乳酸; 教学改革

Comprehensive Experimental Design of Polymer Physics Oriented to Hot Issues —Preparation and Characterization of Transparent and Heat-resistant Poly(lactic acid) Film Materials as an Example

XU Peng-wu, YANG Wei-jun, WANG Wei, DU Ming-liang, BAI Hui-yu, ZHANG Sheng-wen,
LIU Tian-xi, MA Pi-ming*

(School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: There are some problems in traditional polymer physics experiment teaching, such as outdated knowledge, scattered knowledge points and independent experiments. The experiments are oriented to the problem that transparency and heat resistance of polymer are difficult to be combined, and the hot material biodegradable poly(lactic acid) is used as a research object to link polymer processing, crystallization behavior, physical properties and characterization methods through experimental design. This experimental course can promote students' integration of multidisciplinary related knowledge, and at the same time cultivate their independent and independent problem-solving ability, which is very suitable for the experimental teaching of polymer majors.

Keywords: Polymer physics; Comprehensive experiment; Hot issues; Poly(lactic acid); Teaching reform

引用: 徐鹏武, 杨伟军, 王玮, 杜明亮, 白绘宇, 张胜文, 刘天西, 马丕明. 以热点问题为导向的高分子物理综合实验设计——以“透明耐热聚乳酸膜材料的制备及表征”为例. 高分子通报, 2024, 37(1), 127–132

Citation: Xu, P. W.; Yang, W. J.; Wang, W.; Du, M. L.; Bai, H. Y.; Zhang, S. W.; Liu, T. X.; Ma, P. M. Comprehensive experimental design of polymer physics oriented to hot issues—preparation and characterization of transparent and heat-resistant poly(lactic acid) film materials as an example. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2024, 37(1), 127–132

2023-04-12 收稿, 2023-06-03 录用, 2023-12-05 网络出版

基金项目: 江南大学课程思政示范课程 (高等高分子化学, 项目号: YJSKCSZSFKC23_003), 产教融合型一流课程 (高分子材料成型加工) 和江南大学课程思政示范课程 (高聚物结构与性能, 项目号: YJSKCSZSFKC22-005)

* 通信联系人: 马丕明, E-mail: p.ma@jiangnan.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2024.23.133

高分子材料与工程是一门应用性较强的基础学科,高分子相关实验可以锻炼大学生理论联系实践及在实践中创新的能力^[1,2]。在1997年江南大学建立了高分子专业,2016年以该专业为主要支撑的材料科学进入全球基本科学指标数据库(ESI)前1%,2020年入选国家级一流专业。其中,高分子物理综合实验是该一流专业的重要组成部分,对学生的成长成才有非常重要的意义。

目前,传统的实验教学主要是在完成理论学习之后,3~5人组成一个小组,在老师的指导下完成规定的实验操作。传统实验教学方法存在知识陈旧、知识点分散、实验之间彼此独立等问题,易随着时间的流逝而遗忘^[3,4]。所有学生的实验结果基本相同,易发生抄袭现象,难以发挥学生的创造力。因此,以热点为契机,可以引起学生的兴趣^[5];以问题为导向,可以使學生建立知识点之间的联系,同时培养学生独立自主解决问题的能力,全流程以学生为主导,可以充分发挥学生的主观能动性。因此,本方法理论上具有很好的教学效果。

全球塑料产量已超过4亿吨/年,大力发展生物可降解低碳材料是解决“白色污染”、服务“绿水青山”和“低碳减排”等国家战略的重要举措^[6]。国家发改委2020年《关于进一步加强塑料污染治理的意见》与2022年《“十四五”生物经济发展规划》皆倡导生物可降解材料与低碳产业发展。聚乳酸(PLA)是一种商业化最成功的环境友好型高分子,在农用地膜、绿色包装等领域具有广泛的应用前景^[7,8]。然而PLA存在成核速率慢、晶体尺寸大和耐热性差等问题,限制了其广泛应用^[9,10]。如何提高PLA耐热性的同时保持其透明性,是目前的热点问题。本文以该问题作为导向,将可持续发展战略及热点问题成功引入到实验教学中,从而激发学生的学习兴趣,开拓学生的视野。本实验难度适中,条件温和,且实验过程中使用到的加

工和表征设备都为高分子领域的常用仪器。因此,本实验非常适合作为高分子专业教学综合实验。

1 实验设计

1.1 实验目的

(1)理解聚合物结晶行为(成核速率、晶体尺寸等)与性能(耐热性、透明性等)之间的关系,掌握调控聚合物性能的基本方法和原理。

(2)掌握聚合物领域常用加工和表征设备的使用方法。

1.2 实验原理

成核剂可以提高聚合物的异相成核能力,减小球晶尺寸,增加结晶度。减小球晶尺寸有利于提高聚合物透明性和韧性;增加结晶度有利于提高其耐热性。

1.3 实验内容

本实验内容主要分为4部分:(1)使用转矩流变仪熔融制备聚合物共混物;(2)使用平板硫化机制备聚合物片材;(3)研究聚合物的结晶行为;(4)表征聚合物的耐热性和透明性。实验共分为14个学时,具体学时分配如表1所示。

2 实验过程

2.1 熔融法制备聚合物/成核剂共混物

学会使用转矩流变仪,并利用转矩流变仪制备聚合物/成核剂共混物。以生物聚酯PLA为原料,以酰肼类有机小分子(TMP)作为成核剂,TMP化学结构如图1所示。

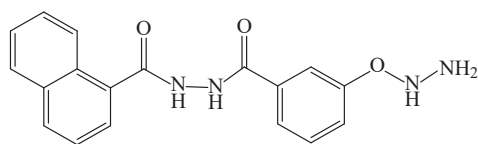


图1 TMP 化学结构

Figure 1 Chemical structure of TMP

表1 主要实验内容

Table 1 Main experimental contents

实验内容	实验设备	知识要点	学时分配
熔融法制备聚合物共混物	转矩流变仪	熔融温度和时间选择原则; 熔融过程扭矩曲线变化过程	3
模压法制备聚合物片材	平板硫化机	模压温度和时间选择原则; 预压、热压、冷压、放气操作	2
研究聚合物的结晶过程	差示扫描量热仪(DSC), 热态偏光显微镜(POM), X射线衍射仪(XRD)	非等温结晶、等温结晶、玻璃化转变温度、冷结晶、熔融结晶及熔限、球晶、黑十字消光、结晶度、晶型	5
表征聚合物的耐热性和透明性	动态热机械分析仪(DMA), 紫外-可见分光光度计	储能模量-温度曲线、玻璃化转变温度、冷结晶、储能模量、透光率	4

通过查阅资料,了解PLA的物理参数,加工温度与熔点的关系,掌握加工条件(转子的转速、共混时间)对共混效果的影响。观察熔融共混过程中扭矩随时间的变化曲线并判断其混合效果。学生可以通过调节转速、温度和时间的方法来探究工艺对混合效果的影响。

2.2 模压法制备聚合物片材

模压法是制备聚合物片材的常用方法,模压温度通常要大于或等于熔融加工温度。模压时间、预热时间和热压时间与材料本身性质、片材厚度等密切相关。要求学生掌握模压条件对片材的影响规律。学生可以研究模压温度、预热、热压等条件对薄膜均一程度、厚度、气泡情况等的影响。通过本实验使学生掌握塑料的模压成型方法。

2.3 研究聚合物的结晶过程

(1)学会使用DSC观察聚合物的结晶过程,并比较不同样品结晶速率的快慢。首先将样品升温至熔点以上以消除热历史,然后以固定降温速率将样品降温至玻璃化转变温度以下,最后再将样品升温至熔点以上。掌握利用DSC获得聚合物的玻璃化转变温度、冷结晶温度、结晶温度、熔限、熔融焓、结晶焓、结晶度等参数的方法。学会通过比较结晶峰及结晶焓的大小来判断结晶能力。

(2)学会使用POM观察聚合物的结晶形貌与生长速率。将样品升温至熔点以上使晶体完全融化,然后将样品以恒定速率降至室温,观察降温过程中球晶的生长过程。重点观察球晶尺寸、球晶密度及黑十字消光现象。

(3)通过查阅课本及文献,掌握利用XRD计算聚合物结晶度的方法,学会使用XRD研究聚合物的结晶过程。结晶聚合物曲线中会出现尖锐的峰形,无定形部分会出现宽度较大,强度较小的宽峰。查阅文献可知峰位置所对应的晶面。

通过本实验使学生熟练掌握DSC、POM和XRD法研究聚合物结晶的基本方法和原理。此外,巩固密度法计算聚合物结晶度的原理和方法。

2.4 表征聚合物的耐热性和透明性

(1)掌握DMA的使用方法以及通过聚合物储能模量与温度的变化曲线来表征聚合物的耐热性。

(2)掌握紫外-可见分光光度计的使用方法以及薄膜透明性的测试方法。

3 实验要求和考核方式

每4人一组,分组考核。实验前要求查阅文献等材料,收集PLA的熔点、密度、热分解温度、烘干条件、加工温度等参数;了解熔融共混和模压法制备聚合物共混物片材的原理和方法,在预习报告中可以适当拓展,例如单/双螺杆挤出机等加工设备的原理和使用方法,在考核时教师可以适当加分;理解聚合物的结晶过程、聚合物结晶速率的影响因素以及结晶行为对材料耐热性和透明性的影响规律,在此基础上撰写实验预习报告。在实验开始前,老师对预习报告进行检查,指出报告中存在的问题,结合实验过程改正学生的错误。学生采取分工合作的方式全程参与实验的各个环节,但是在提交的实验报告中每个人需要标明自己的贡献。实验成绩主要分为4部分,预习报告(25%),实际实验操作情况(30%),实验结果准确性(25%),实验总结与反思(20%)。在实际操作过程中教师会对表现突出的同学进行额外加分。

4 实验结果讨论

4.1 DSC法研究聚合物的结晶过程

PLA和PLA/TMP样品的DSC降温和第二次升温曲线如图2所示。纯PLA在降温过程中几乎不结晶,且二次升温过程中出现了明显的冷结晶峰,表明PLA结晶能力较弱。加入TMP成核剂之后,样品在降温过程中出现了尖锐的结晶峰(结晶焓为36.5 J/g,结晶度为39.0%,结晶度=结晶焓/100%结晶度时的理论熔融焓(93.6 J/g)),同时第二次升温过程中冷结晶峰消失,说明在降温过程中PLA已经基本完成了结晶过程。这些现象说明TMP的添加确实提高了PLA的结晶速率。

4.2 POM法研究聚合物的结晶过程

通过POM研究了TMP的加入对PLA晶核密度和晶体尺寸的影响规律。首先将样品加热至熔点以上以消除热历史,然后快速降温至目标温度观察样品的等温结晶过程,结果如图3所示。纯PLA结晶速率缓慢,在2 min时视野中才出现了零星的晶核,随着观察时间的延长,晶核慢慢长大,且生长过程中没有出现新的晶核,当观察时间提高至30 min时,晶体依然没有长满整个视野,球晶尺寸约为100 μm 。该现象说明PLA成核能力弱,晶体尺寸大。加入TMP之后,仅仅10 s,晶核就

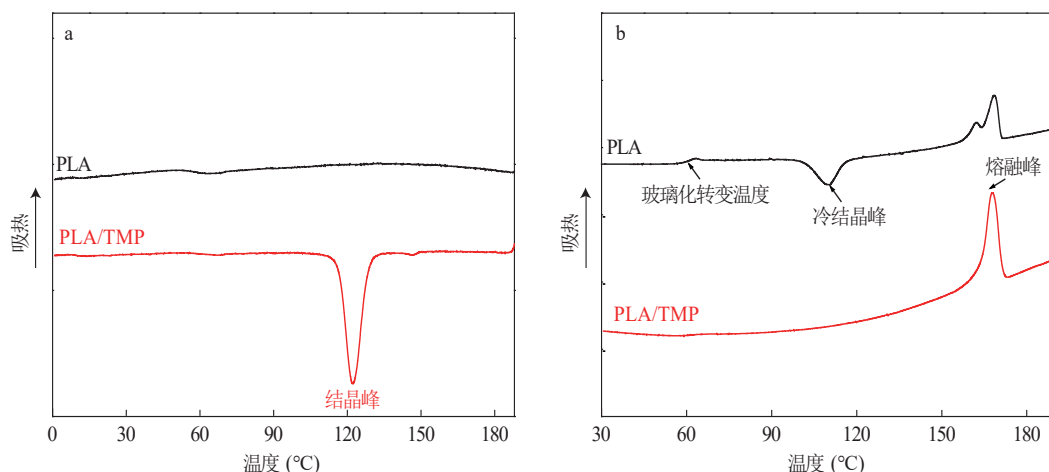


图2 PLA 和 PLA/TMP 的 (a) DSC 降温曲线和 (b) 二次升温曲线

Figure 2 (a) DSC cooling and (b) second heating curves of PLA and PLA/TMP

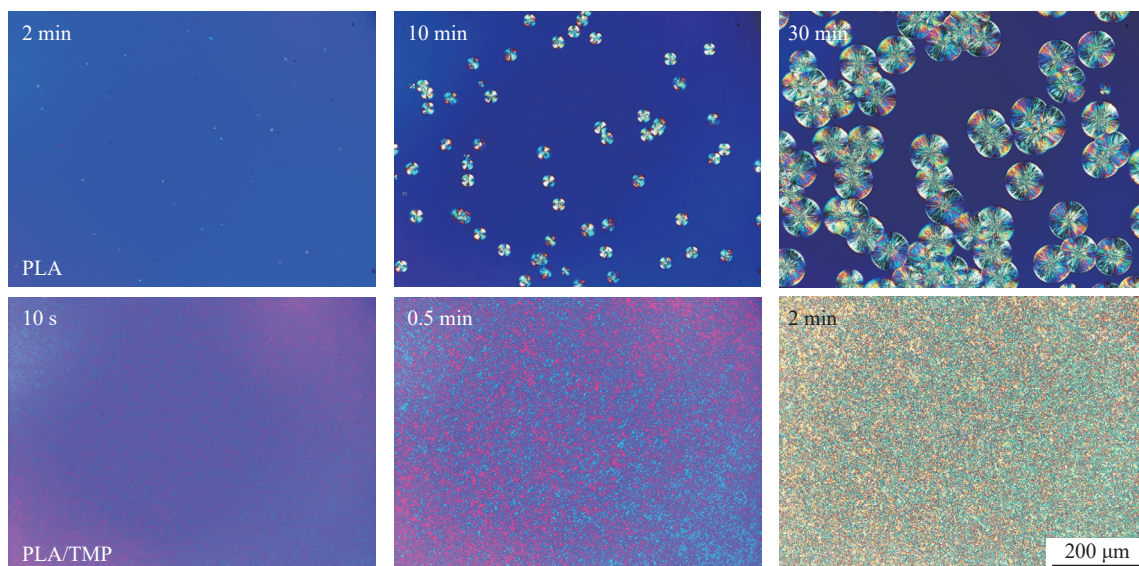


图3 PLA 和 PLA/TMP 在 135 °C 下等温结晶的 POM 照片

Figure 3 POM images of PLA and PLA/TMP with isothermal crystallization at 135 °C

长满了整个视野,当观察时间提高至2 min时,整个视野已经被密密麻麻的晶体所充满。该现象说明TMP的加入极大地提高了PLA的成核速率,减小了晶体尺寸,大幅度缩减了成型周期。

4.3 XRD 法研究聚合物的结晶过程

XRD 也是研究聚合物结晶的常用方法。PLA 和 PLA/TMP 样品的 XRD 曲线如图4所示。PLA 在 2θ 为 $5^\circ \sim 27^\circ$ 范围内出现一个馒头峰,表明 PLA 处于无定形态。加入 TMP 之后,PLA 在 15.0° 、 16.8° 、 19.2° 和 22.6° 处出现较强衍射峰,说明 TMP 促进了 PLA 的结晶。根据 XRD 曲线中结晶峰与非晶峰的面积的比例可以计算 PLA 的结晶度(使用 Jade 软件对 XRD 曲线进行拟合,从而求出

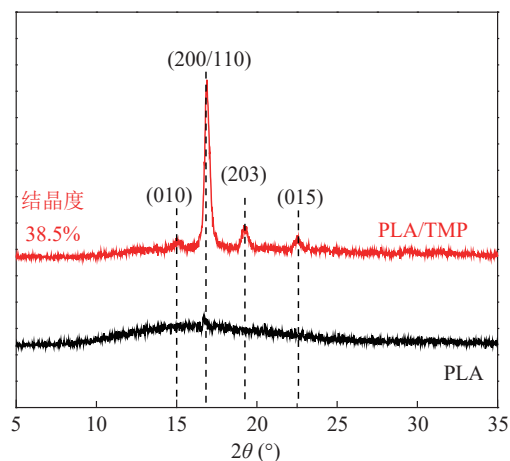


图4 PLA 和 PLA/TMP 的 XRD 谱图

Figure 4 XRD patterns of PLA and PLA/TMP

非晶峰与结晶峰的面积)。PLA/TMP样品的结晶度约为38.5%,该结果与DSC的结果(39.0%)是一致的。

4.4 聚合物的结晶对耐热性和透明性的影响

通过DMA研究了样品储能模量随温度的变化规律,结果如图5(a)所示。由图可知,所有样品的储能模量在升温的过程中都出现了先下降再上升的趋势。下降的原因是在该温度下PLA发生了玻璃化转变现象,上升的原因是在升温过程中PLA开始发生冷结晶。但是在整个过程中PLA/TMP的储能模量一直高于纯PLA,说明TMP的加入提高了PLA的耐热性能。

此外,我们通过退火的手段得到了结晶PLA作为对比,其透光率曲线如图5(b)所示。通常低结晶度的PLA的透明性较高(透光率>80%)。在不加成核剂的情况下,通过退火的手段可以大幅

度提高PLA的结晶度,退火过程中主要是球晶的变大。通过添加TMP成核剂的方法可以在提高结晶度的同时减小其球晶尺寸。因此,我们补充了退火处理的结晶PLA的透光率曲线作为大球晶尺寸PLA的代表,PLA/TMP样品作为小球晶的代表。由图5(b)可知,小球晶PLA/TMP样品的透光率>60%,而退火结晶PLA的透光率较低(<40%)。因此,成核剂的加入可以减小球晶尺寸,从而提高PLA的透明性。由以上结果可知,成核剂的加入可以在提高PLA的耐热性的同时使其保持较好的透明性,进而制备耐热透明PLA新材料。

学生利用高物中聚合物结晶相关知识以及小组内部探讨的方式对自己的实验结果进行具体分析,完成实验报告。实验结果和讨论具有一定程度的开放性,可以充分发挥学生的思维能力。通过实验操作以及实验报告的撰写,促进学生对相关知识的融会贯通,加深记忆。

5 实验教学效果

通过本文设计的高分子物理综合实验,使学生们熟练掌握了高分子领域常用加工设备(转矩流变仪、平板硫化机)和表征仪器(DSC、POM、XRD、DMA和紫外-可见分光光度计)的使用方法,掌握了聚合物熔融共混、模压成型等成型加工工艺。通过理论与实践相结合,更好地理解聚合物结晶行为的调控方法以及结晶度、成核密度对材料耐热性和透明性的影响规律。通过预习报告,学生对整个综合实验过程的各个环节以及实验目的较为清楚。在实验过程中,学生表现出了很大的热情,积极与老师和同学探讨实验中观察到的现象。最后教师通过批改实验报告发现学生对相关知识理解上存在的问题并针对性给与指导,从而帮助学生建立完整的知识体系。因此本综合实验取得了很好的教学效果。此外,本实验开设以来,选择高分子成型加工研究方向的本科生明显增多。

6 总结

围绕生物基可降解PLA耐热性和透明性难以兼顾的热点问题,本文设计了一个简单易行的高分子物理综合实验教学方案,该方案可以很好地建立聚合物加工、结晶行为与宏观性能三者之间的关系,使学生掌握高分子成型加工常用设备的

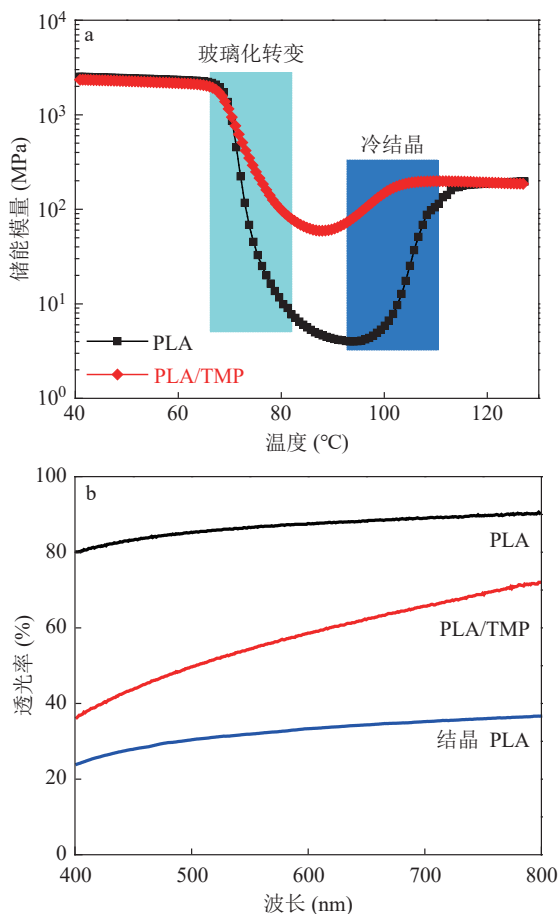


图5 (a) PLA和PLA/TMP的储能模量随温度变化曲线;
(b) PLA、PLA/TMP和结晶PLA的透光率曲线

Figure 5 (a) Storage modulus versus temperature for PLA and PLA/TMP; (b) Transmittance curves of PLA, PLA/TMP and crystalline PLA

使用方法及调控聚合物性能的基本原理。本实验以热点问题为导向,充分发挥学生的主观能动性,有助于学生建立完整的知识体系以及培养学生解决实际问题的能力。

参考文献

- 1 王继虎,甘文君,温绍国,刘宏波,陈月辉.《高分子物理实验》综合性、设计性实验教学改革. 高分子通报, **2012**, (5), 119–121.
- 2 曹新秀,樊慧,张啸辰,廖博,刘清泉.《高分子物理实验》教学中综合探究性实验的设计:以“偏光显微镜法观察聚合物的球晶形态并测定球晶的径向生长速率”为例. 高分子通报, **2023**, 36(3), 390–394.
- 3 何明宇,侯公伯,买买提江·依米提.《高分子物理实验》教学中耐候性材料老化综合性实验的设计与探究. 高分子通报, **2021**, (4), 65–69.
- 4 江献财,项南平,向晓彤,侯琳熙.高强度水凝胶制备与表征综合型实验的开设及教学效果分析. 高分子通报, **2019**, (6), 72–76.
- 5 孙璐璐,万雨卓,高明星,肖明月,李相元,冯岸超,张立群.面向可持续发展的高分子科学教学实验设计:含席夫碱型动态共价键的可修复热固性材料的制备与表征. 高分子通报, **2023**, 36(4), 521–528.
- 6 Stubbins, A.; Law, K. L.; Muñoz, S. E.; Bianchi, T. S.; Zhu, L. X. Plastics in the earth system. *Science*, **2021**, 373(6550), 51–55.
- 7 张尉,李鹏,朱红,孔米秋,黄亚江,李光宪.高熔体强度聚乳酸的研究进展. 高分子通报, **2020**, (2), 1–7.
- 8 董铁男,张永盛,刘奔,曹兆林,孙春雨,宗敬东,张春祥,杭祖圣.透明聚乳酸复合材料的研究进展. 高分子通报, **2021**, (9), 41–47.
- 9 Gao, X. R.; Li, Y.; Huang, H. D.; Xu, J. Z.; Xu, L.; Ji, X.; Zhong, G. J.; Li, Z. M. Extensional stress-induced orientation and crystallization can regulate the balance of toughness and stiffness of polylactide films: Interplay of oriented amorphous chains and crystallites. *Macromolecules*, **2019**, 52(14), 5278–5288.
- 10 Niu, D. Y.; Shen, T. F.; Xu, P. W.; Yu, M. M.; Liu, T. X.; Yang, W. J.; Wang, Z. Y.; Ma, P. M. Enhanced crystallization, heat resistance and transparency of poly(lactic acid) with self-assembling bis-amide nucleator. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2023**, 234, 123584.