

以聚丙烯发泡材料综合实验教学设计串联高分子物理知识点

刘 伟,周登凤,陈小澄,苏向东*

(贵州理工学院材料与能源工程学院,贵阳 550003)

摘要:《高分子物理》课程是高分子材料科学与工程专业的核心课程和理论基础,但是其知识点难度大,教学中容易形成松散、割裂的教学体系,学生难以全面系统地掌握整门课程的主要逻辑关系和知识。而实验是通过实践方式理解知识点的手段之一。本文旨在设计一种综合实验教学方法,通过该实验串联起整个《高分子物理》课程内容,让学生更加深入地理解和掌握高分子物理的课程主线以及核心知识点,提高专业素养和实验动手能力,为应用《高分子物理》知识分析实际问题提供有益的实践经验和借鉴。

关键词:综合实验; 高分子物理; 聚丙烯; 发泡; 实验教学设计

引言

为了更好地实践新科技革命和产业变革,以及满足创新驱动发展的要求,材料科学与工程专业积极培养符合新工科要求和新型产业需要的人才。在课程延伸的实验教学方向开展多方面改革和建设,让学生掌握材料工业发展特点、夯实专业基础、提高动手能力和创新能力。《高分子物理》是该专业的一门核心理论课程。其经典课程理论建立在自由连接链、自由旋转链和高斯链等理想链模型^[1]、格子模型及珠簧链动力学模型^[2,3]等基础上。近年来,随着计算机统计技术和材料表征技术的发展,课程增加了流变学、凝聚态和分子链运动等知识点,课程教学逐渐由简单走向复杂;且课程章节之间知识点联系微弱,教师授课容易造成知识点相对独立分割,形成松散、割裂的教学体系。追根溯源是知识点界限大,难以由教材编排或逻辑设计进行协调。在课程教学改革尝试上,有的老师利用熵弹性^[4]或玻璃化转变温度^[5]为逻辑主线授课,这对于有多年教学经验的教师具有较好的效果。

实验教学是解决课程知识点难度大、提高认识能力有效的辅助手段。经典认知建构理念和方法认为,实践能促进学习者在先有知识经验上,通过自己的主动探索及构建而实现更深刻的知识获取^[6]。《高分子物理》有许多知识点具有“看不见、摸不着”的特点,例如,单链的径向尺寸在 1nm 以下,无法直接观察;在群链层面,更有数以千万计的单链相互缠结,从宏观世界几乎找不到对映物进行类比,只能依赖学生想象力,导致无法深入理解和掌握知识点。因此,可通过延续开设实验课程,通过现象观察加深课程知识点的理解和应用。但是,目前《高分子物理》实验多采用知识点割裂的数个实验进行教学,很难进行融会贯通整门课程。单个实验也缺乏系统设计,不利于培养学生发现和解决实际问题的能力。此外,专业实验课多存在实验课时不足、实验仪器不足等痛点,很难通过“零散”的实验实现教学价值。

总结而言,在课程实验环节上,亟待一个能够利用常见的原料和实验室设备,串联课程知识点的综合性设计实验。聚丙烯(PP)发泡材料是一种以《高分子物理》课程中常见聚烯烃为基体,通过发泡成型制得的多孔结构材料,具有质轻、隔热、缓冲、吸声等优点,在日用、包装、工业、农业、汽车和航天工业中有广泛应用。PP 树脂具有碳链高分子结构特征、可控的黏弹性和结晶性能,以及典型的极限力学行为^[7]。利用该材料的特性,设计一种发泡成型和性能表征的综合实验,贯穿整个课程的章节和主要知识点,加深对

10.14028/j.cnki.1003-3726.2022.06.012

收稿:2021-04-01;修回:2021-08-26;

基金项目:贵州省高等学校教学内容和课程体系改革项目(2020131)资助;

* 通讯联系人:苏向东(1966-),男,博士,二级教授,贵州理工学院校长,从事材料的改性制备和表征研究。E-mail: 20140545@git.edu.cn.

知识点关联性的理解,融会贯通所学知识;并在操作和验证该实验的基础上,使学生进一步熟悉材料成型设备和结构表征和性能测试仪器的具体操作,以此激发学生对《高分子物理》课程的兴趣。

1 实验设计

1.1 实验目的及要求

实验主要内容是 PP 发泡材料制备与分子链结构、结晶及流变性能以及力学性能的特征和测试。其目的是通过实验探索,掌握高分子材料加工成型和性能测试等相关设备的使用方法,理解分子链结构对加工性能产生的影响,及其对性能影响的机理。其要求是在实验教材或讲义中,总结设计思路、实验方案、挤出配方、测试表征等。学生每组 3~5 人,将实验数据和现象填入实验报告中,着重利用《高分子物理》知识分析问题,获得可靠的结论和分析。

1.2 实验原料和配方

原料:支化 PP,HMS1602,中国石油天然气股份有限公司;线性 PP,T36F,中国石油天然气股份有限公司;发泡剂:偶氮二甲酰胺(ADC);助发泡剂:氧化锌(ZnO),尺寸约为 100nm。实验配方如表 1 所示。

表 1 聚丙烯挤出发泡综合实验配方表
Table 1 The formula for the comprehensive experiment of polypropylene extrusion foaming

样品编号	T36F(wt%)	HMS1602(wt%)	ADC(wt%)	ZnO(wt%)
1#	97	0	2	1
2#	0	97	2	1

1.3 实验步骤

为了清晰、方便地展示,该实验的主要流程和所涉及的章节和核心知识点如图 1 所示,综合实验课时可在 14~32 课时之间灵活调配,具体的实验步骤设计在后续展开。

(1)结晶性能实验环节。视实验室设备条件,使用差示扫描量热仪,或 X 射线衍射仪,或密度测试仪(测试的密度为 ρ ,无定形 PP 密度 ρ_a 为 0.855g/cm^3 ,结晶 PP 密度 ρ_c 为 0.939g/cm^3 ,结晶度 φ_c 通过公式 1 计算)分别测试并记录支化和线性 PP 的结晶度。

$$\varphi_c = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \tag{1}$$

- (2)结晶形态实验环节。通过偏光显微镜观察两种 PP 的球晶尺寸、数量和球晶生长规律。
- (3)流变特性实验环节。利用旋转流变仪或动态力学分析仪测试两种 PP 树脂的黏弹性,记录储能模量(G')、损耗模量(G'')和损耗因子($\tan\delta$),或使用熔体流动速率仪测试出两种 PP 的 MFR 值,并计算不同 PP 树脂的松弛谱^[8]。
- (4)挤出发泡实验环节。按照 1# 和 2# 配方,将原料投入双螺杆挤出机中,挤出机的温度控制在 $150\sim 190^\circ\text{C}$,机头孔径以 $3\sim 5\text{mm}$ 为佳。挤出机转速可在 $60\sim 80\text{r/min}$ 之间,挤出后的发泡材料使用冷水浴冷却并固定泡孔结构。

(5)微观结构实验环节。化学挤出发泡制备的 PP 发泡材料的泡孔尺寸一般较大,泡孔形态可以通过切割截面并利用光学显微镜进行观察,也可使用扫描电子显微镜进行观察,记录泡孔数量、尺寸和形态。

(6)力学性能实验环节。取长度为 10cm 的挤出发泡样条数根,利用万能试验机测试其拉伸性能,拉伸速率在 $5\sim 10\text{mm/min}$ 之间,并记录弹性模量、屈服强度和断裂伸长率。

2 串联分子链结构、聚合物热力学章节知识

《高分子物理》课程开始于分子链的构成和形态,并在该章节介绍了高分子材料的熵弹性以及混合热



图 1 聚丙烯挤出发泡综合实验主要流程图

Figure 1 The flowchart of the comprehensive experimental teaching designing for polypropylene extrusion foaming

力学。学生在学习这部分知识时,容易产生一个问题,线性和支链分子链有什么作用? 尽管后面章节会介绍“蛇管模型”及 Doi-Edwards 公式,以及整链松弛时间参数。但是,如无具体应用实例或直接实验观察,学生很难理解这些晦涩的知识点。分子链的支化和线性构型不仅仅是分子链的形状不同,也是聚合物加工性能的关键。本实验所用两种原料正好是典型的线性和支化分子链。在稳态流动下,PP 的熔体黏度和松弛时间,都与支链长度和支化度成正比,如图 2 所示,相同分子量的线性和支化分子链,运动一个身位的时间并不相同,后者的时间更长^[9]。因此在应力作用下,支化分子链更容易发生受迫运动,短时间内无法使整链达到预定位置,只能依靠链伸展达到位置。链伸展将产生显著的熵弹性,这种现象有利于维持泡孔不破裂。观察两种 PP 泡孔结构的差异性容易发现这一趋势,也有利于理解研发支化聚合物对制备高性能发泡材料的意义。

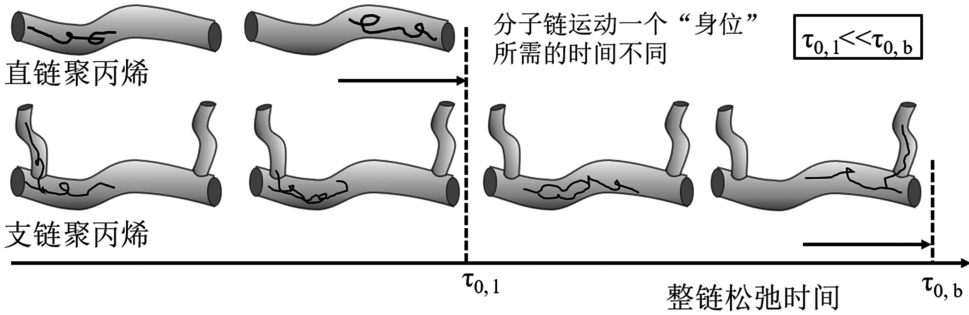


图 2 综合实验中线性和支化聚丙烯分子链的整链松弛时间

Figure 2 The terminal relaxation time of linear and branched polypropylene molecular chains in the comprehensive experiment

此处,利用实验还能理解特性黏度概念,特性黏度是单个分子对溶液黏度的贡献,可用于凝胶渗透色谱的普适校正,同样也能表征线性和支化分子链结构。其原理在于支化聚合物的特性黏度更低,实验中使用乌氏黏度计和公式 2 可以区别两种 PP 的分子链结构差异。

$$g' = \frac{[\eta]_{\text{变化}}}{[\eta]_{\text{线性}}} \tag{2}$$

通过实验能展示混合自由能和 Flory-Huggins 参数 χ 的巨大魅力。在混合热力学章节中,这部分知识是难点,但又具有实际应用价值。利用实验现象可以对这些知识点进行串联。泡孔结构本质上是高分子与气体分子两相物质的混合的结果。气体分子在 高分子基体中的 χ 值决定了混合自由能,也决定了气体溶解度,最终决定了泡孔形态。利用公式 3 计算相平衡过程^[10]:

$$\Delta F_m = kT(n_g \ln \varphi_g + n_p \ln \varphi_p + \chi n_g \varphi_g) \tag{3}$$

对于发泡过程,如公式 4 所示,气体和高分子之间的 χ 值通常等于 0.3,它也与气体分子摩尔体积 V_g ,温度 T 和两种物质的溶度参数差值有关。

$$\chi = 0.3 + \frac{V_g}{RT(\delta_p - \delta_g)^2} \tag{4}$$

通过实验对混合热力学公式的说明,学生容易理解 χ 值的意义,并通过选择合适的气体分子、加工温度、以及气体分子比例调控 χ 值,实现更大的溶解度,从而获得泡孔结构可控的 PP 发泡材料。

另外,本实验可以生动地诠释相分离和相平衡这一教学难点。如图 3 所示,通常来说,单个发泡气体分子的半径约 10^{-10} m,而单个泡孔的尺寸在 $10^{-5} \sim 10^{-4}$ m 之间。分子相对泡孔可谓沧海一粟。气体分子是如何在数秒内聚集形成泡孔,需要相分离机理知识来理解。均相体系内气体含量超过溶解度上限后,就产生相分离的动力。如果在亚稳态区域会产生成核分相,而在非稳态区域中则产生旋节分相。在挤出机中,气体和 PP 形成稳态区的均相体系,当它离开挤出机后,环境压力低于挤出机内部压力,压力降 ΔP 驱使稳态转变到非稳态或亚稳态。从 1.3 节的实验步骤(5)中,观察到泡孔呈现球形形貌,就是典型的海岛结构,是成核分相的结果。反之则是旋节分相的结果,故而通过控制相分离可以得到不同的泡孔形态。

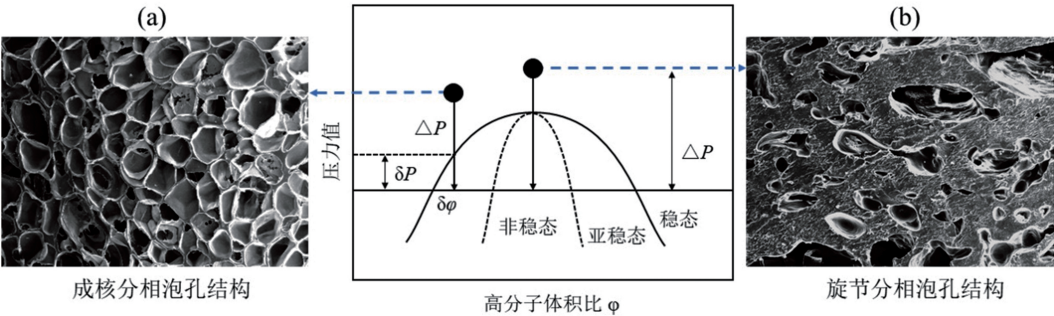


图 3 综合实验中相分离机制和泡孔形态关系图:(a)成核分相泡孔结构的 SEM 图;(b)旋节分相泡孔结构的 SEM 图
Figure 3 The relationship of phase separation mechanism and cellular morphologies in the comprehensive experiment.
(a) SEM images of cellular morphology induced by (a) nucleation growth mechanism and (b) spinodal decomposition mechanism

3 串联聚合物链运动学章节知识

高分子链具有独特的长链结构,在升温的过程中,具有结构单元从小到大依次运动的特点,因此产生玻璃态、橡胶态和黏流态。PP 发泡材料的加工成型与温度密切相关,本质上来说受到运动状态的影响。如图 4 所示,PP 从挤出机至机头,最后到空气中,依次经历了黏流态、橡胶态和玻璃态。挤出机中的 PP 始终处于黏流态。在该运动态下,学生易理解整链运动以及剪切变稀,结果是熔体黏度下降,PP 与气体分子能充分混合。随后,PP/气体均相体系挤出后,体系温度迅速下降,进入橡胶态和玻璃态,结构单元从大到小依次冻结。同时,泡孔开始在 PP 熔体内成核生长。如果运动状态转变慢,导致熔体黏度低,无法包裹气泡,泡孔破裂;反之,熔体黏度高,气泡生长阻力大,泡孔不易生长。

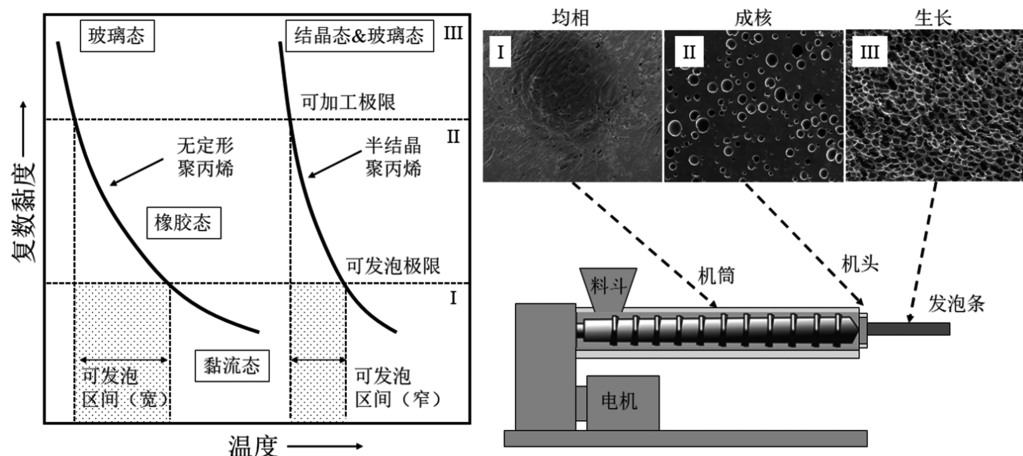


图4 综合实验中聚丙烯的运动态和泡孔结构关系图

Figure 4 The relationship of polymer motion state and cellular morphologies in the comprehensive experiment

根据实验现象,容易理解发泡成型的关键技术是调控分子链的运动能力。依此实验过程也容易说明黏弹性概念。根据分子链运动的特点,分为弹性流动和黏性流动。前者是结构单元发生伸展,而后者是质心移动,区别在于去除应力能否回到原位置。泡孔在成核生长时,分子链将承受应力,应力往往发生在一瞬间,若弹黏性差,熔体易形变,导致泡孔破裂,发泡倍率下降。为了量化熔体弹性和熔体黏性,可提出和巩固 G' 和 G'' 概念。通过实验(3)数据和实验(4)现象,学生可以观察到熔体弹性和熔体黏性大小。支化 PP 比线性 PP 的熔体弹性高几个数量级,代表分子链在短时间内经历大应力,也能发生弹性伸展,这就保证泡孔不会破裂。另一方面,《高分子物理》中 G' 和 $\tan\delta$ 的概念也容易混淆,两者看似都与熔体弹性相关,区别在于前者代表弹性度量大小,而后者代表弹性响应所占比例大小。材料的 G' 值高,不一定代表材料具有较好的可发性,此时还需要结合 G'' 值才能判断发泡成型的难易程度。如果 G'' 值大于 G' 值,材料仍然是黏性响应为主,不利于发泡成型。只有当 G''/G' 值小于 1 时,材料才表现出弹性响应,而这个比值就是 $\tan\delta$ 。支化 PP 的储能模量高、损耗因子低。意味着它不仅是弹性大,而且有明显弹性响应的材料。实验结果能加深理解, G' 和 $\tan\delta$ 是两个不同的概念,同时改善两者才是提高发泡成型性能的关键。

运动过程伴随一个新的物理量,特征松弛时间 τ ,其定义是松弛过程完成了 63.2% 所对应的时间,用来描述松弛过程的快慢。分子链由不同结构单元构成,每个结构单元都有独特的特征松弛时间。线性和支化 PP 的单体化学组成一致,区别是整链的特征松弛时间 τ_0 ,线性 PP 的 τ_0 小于泡孔生长时间 ($\tau_{\text{foam}} > \tau_{0,\text{linear}}$),在发泡过程中容易达到新平衡态,即整链容易运动而无法包裹气体,导致泡孔破裂;反之,支化 PP 的 τ_0 大于泡孔生长时间 ($\tau_{0,\text{branch}} > \tau_{\text{foam}}$),能保证发泡时受应力泡孔不破裂。晦涩的物理量 τ 成为控制加工成型的关键控制因素,更加便于学生理解和掌握。

4 串联聚合物有序态章节知识

高分子材料一般是半结晶材料,因此产生了结晶结构、形态和动力学等核心知识。学生在学习该部分知识时,容易陷入结晶度越高,性能越好的单一思维,或忽略无定形的应用价值。通过本实验能使学生理解该部分知识的内涵。就实验原理而言,聚合物的有序态结构也是控制泡孔结构的关键因素。PP 的结晶速率和结晶度,对发泡过程产生复杂的影响。在本实验中,PP 首先在挤出机中由结晶态加热到熔融态,离开挤出机后熔体冷却再次回到结晶态,此时结晶可提高熔体黏度,利用该现象可以解释清楚结晶速率概念。在冷却结晶过程中,泡孔生长和分子链折叠几乎同时发生,且通常在数秒以内,PP 结晶速度根据分子链结构特点各异,支化分子链规整性差,结晶速率慢。如果结晶在泡孔生长之前完成,泡孔细小且

数量多;反之亦然。因此结晶速率是控制泡孔生长过程甚至最终泡体形态的关键因素。图 5 为 PP 的结晶与最终泡体形态的关系。结晶速率快,结晶度高使 PP 熔体黏度迅速提升,气泡生长阻力大,气体分子被封存在较小的泡孔之中;而结晶速率合适,PP 熔体黏度既能包裹气体又阻碍泡孔生长,能得到均匀、稳定的泡孔结构。通过这部分实验可以让学生了解合适的结晶速率是制备高倍率发泡材料的关键。

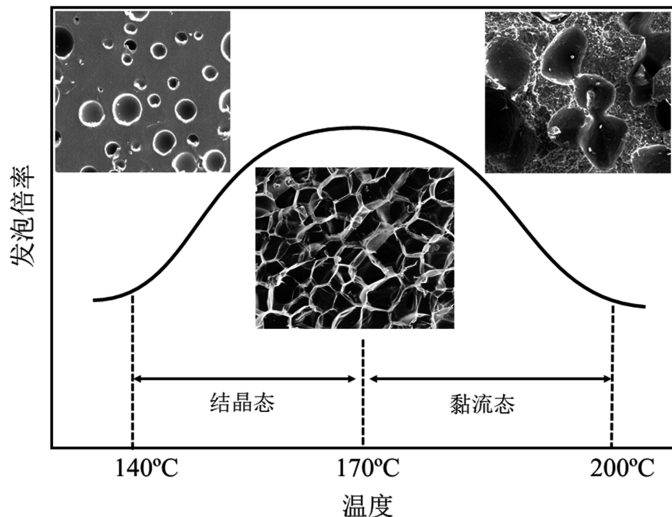


图 5 综合实验中聚丙烯的结晶形态和泡孔结构关系图

Figure 5 The relationship of crystalline structure and cellular morphologies in the comprehensive experiment

另外,利用实验可以理解结晶/无定形比例的应用价值。泡孔结构是气体分子在 PP 基体中溶解和扩散的结果。因为结晶区域的分子链排列紧密,气体分子不能穿过,溶解和扩散只发生在无定形区域,所以结晶区域具有阻碍气体分子溶解和扩散的作用。因此发泡过程与 PP 中无定形比例有关。结合实验数据(3)中两种不同 PP 的结晶度,发现结晶度越高,发泡越困难。通过实验,学生可以理解加工特性与结晶性能的辩证关系。

5 结论

PP 挤出发泡综合实验的设计能为学生提高高分子专业素质培养,也将《高分子物理》中多个概念有机融合起来,实现分子链结构、热力学、运动学、有序态和极限力学等章节的串联,使学生对《高分子物理》中支链和线性、相分离机理、Flory-Huggins 参数、熵弹性、聚合物运动状态、黏弹性、松弛、结晶性能、球晶、模量和增韧等核心概念有感性认识。通过本实验操作,学生能进一步锻炼查阅文献、动手能力、数据处理和数据分析能力。本实验设计有利于培养科研的思路和方法,培养科学研究的能力和素质,为学生未来的毕业论文实验操作及撰写工作奠定良好的基础。

参考文献:

- [1] Wang Z G. Macromolecules, 2017, 50(23): 9073~9114.
- [2] Flory P J. Principles Polym Chem. Ithaca: Cornell University Press, 1953, 495~539.
- [3] Rouse P E. J Chem Phys, 1953, 21(7): 1272~1280.
- [4] 励杭泉,张晨,吴丝竹. 高分子通报, 2008, 21(10): 60~64.
- [5] 李因文,徐守芳,马登学. 高分子通报, 2020, 32(9): 74~78.
- [6] 石岗. 实验科学与技术, 2013, 11(5): 90~92.
- [7] Wang L, Hikima Y, Ohshima M, Yusa A, Yamamoto S, Goto H. Ind Eng Chem Res, 2017, 56(46): 13734~13742.
- [8] 王进,梁瑞凤,郭少锋. 高分子学报, 1999, 30(4): 40~48.

[9] Zimm B H, Stockmayer W H. J Chem Phys, 1949, 17(12): 1301~1310.

[10] Naguib H E, Park C B, Reichelt N. J Appl Polym Sci, 2004, 91(4): 2661~2668.

Connecting the Knowledge in Polymer Physics through the Comprehensive Experimental Teaching Design of Polypropylene Foaming Materials

LIU Wei, ZHOU Deng-feng, CHEN Xiao-cheng, SU Xiang-dong*

(School of Materials and Energy Engineering, Guizhou Institute of Technology, Guiyang 550003, China)

Abstract: Polymer physics is the core course and theoretical basis for the students majoring in polymer materials science and engineering. but the knowledge of the course is difficult. It is easy to form a loose and fragmented teaching result in educational practices. Therefore, it is difficult for students to master the logic framework and the knowledge of the polymer physics course comprehensively and systematically. Experiment is a useful way to understand the course knowledge through practice method. The purpose of this paper is to design a comprehensive experimental teaching method to go through the polymer physics content; so that students can understand and master the logic framework and core knowledge of polymer physics deeper. And it also helps to improve students’ professional quality and experimental ability. Moreover, it will provide useful practical experience and reference mode for analyzing practical problems by using the knowledges of polymer physics.

Key words:Comprehensive experiment; Polymer physics; Polypropylene; Foam; Experimental teaching designing