

聚丙烯等温结晶实验教学设计

——使学生更全面深入地理解聚合物的结晶过程

刘 杰*, 施德安, 王国成, 雷巍巍

(湖北大学材料科学与工程学院 功能材料绿色制备与应用教育部重点实验室, 武汉 430062)

摘要:聚丙烯等温结晶实验是《高分子物理实验》教学中的一个重要项目。针对本科生在学习“偏光显微镜法观察聚丙烯球晶生长过程”中对实验结果可能存在的认识误区, 笔者通过引导学生将差示扫描量热法所得到的聚丙烯等温结晶全过程与偏光显微镜实验结果进行比较, 进一步帮助学生充分理解球晶生长不同阶段结晶速率差异及内在原因, 使学生对聚合物结晶过程有更加全面深刻的认识, 做到理论和实验的有机结合。

关键词: 聚合物结晶; 实验教学; 偏光显微镜; 差示扫描量热法

“偏光显微镜法观察聚丙烯球晶生长过程”实验是《高分子物理实验》教学中的一个重要项目, 该实验通常将熔融状态的聚丙烯淬冷至设定温度, 利用热台偏光显微镜在等温条件下直接观察聚丙烯球晶的形成及生长过程, 并测量球晶半径随时间的变化规律曲线, 目的在于使学生直观地观察聚丙烯球晶形态, 帮助学生理解球晶结构及温度对结晶速率的影响^[1~4]。此实验可以用来对比不同结晶温度、不同结晶时间条件下的聚合物球晶形态, 增强学生对结晶过程的感性认识。然而, 热台偏光法仅能观察到球晶生长的初期阶段, 即从光学可见的独立小球晶沿着径向方向逐渐长大至与其他球晶相遇的过程。当球晶长大到一定程度时, 彼此之间会发生接触或重叠, 充满我们可观察到的整个区域。这时, 随着观察时间的增加, 偏光显微镜视场基本不会发生变化, 难以进一步观察更高结晶程度的球晶生长。

笔者在讲授这项实验的过程中, 发现本科生在利用热台偏光法探索聚合物球晶生长时, 往往会误认为“当球晶彼此之间发生接触或重叠, 偏光显微镜视场不再发生变化, 即代表聚合物结晶过程已完成”, 进而以为偏光显微镜所观察的球晶生长初期阶段即为球晶生长全过程。这一误区会使学生对聚合物结晶所需时间的认识严重偏离真实情况, 并以为球晶生长初期的生长速率即为聚合物结晶全过程的结晶速率, 影响学生对聚合物结晶过程的理解。实际上, 热台偏光法观察到的球晶生长形态变化仅对应于球晶生长的初期阶段。即使偏光显微镜视场显示的球晶形态无任何变化, 结晶过程依然在进行。由于聚合物结晶的影响因素很多, 结晶过程相比小分子结晶更复杂、缓慢。如果能够在现有热台偏光法的教学基础上引入聚合物等温结晶全过程的结晶时间、结晶速率、结晶程度等信息, 能够避免学生步入上述误区, 使学生对聚合物的结晶过程有更加全面深入的认识。

理论上, 差示扫描量热法(DSC)能够用来研究聚合物等温结晶全过程, 通过观察等温结晶过程中样品热焓的变化, 获得聚合物等温结晶全过程的结晶时间、结晶速率、结晶程度等信息。然而, 由于其不如偏光显微镜观察直观, 而且耗时很长, 一般高校在《高分子物理实验》中都没有开设 DSC 等温结晶实验, 而只是开设了升温-降温-升温这种常规的变温结晶 DSC 实验(变温速率通常 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$)。这种变温结晶 DSC 实验教学的重点在于让学生了解“如何利用 DSC 的热效应观察聚合物结晶, 进而计算聚合物的最终结晶度”这一知识点, 理解熔融焓和结晶放热焓与结晶度的直接关系, 难以让学生感受到聚合物结晶与小分子结晶在结晶过程方面的巨大差异, 对学生深入理解“球晶生长不同阶段的生长速率差异及内在原因”帮助不大。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2022.09.009

收稿: 2021-09-28; 修回: 2022-03-15;

基金项目: 国家级一流本科课程建设项目, 国家级课程思政示范项目, 国家自然科学基金(基金号 52003077 和 51803051);

* 通讯联系人: 刘杰(1986-), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为高分子材料、橡胶弹性体材料。E-mail: liujie@hubu.edu.cn.

笔者针对在教学过程中发现的学生对偏光显微镜测量结果认识的误区,利用 DSC 研究了聚丙烯等温结晶全过程,并将其与偏光显微镜结果相结合,引导学生将偏光显微镜晶体形态照片与 DSC 曲线一一对应,帮助学生认识“热台偏光法观察到的球晶生长形态变化仅对应于球晶生长的初期阶段”、“球晶生长后期偏光显微镜视场中球晶形态无任何变化,但结晶过程依然在进行”等要点,并进一步理解球晶生长初期、中期及后期生长速率差异及内在原因,使学生对聚合物结晶过程有更加全面深刻的认识。

1 实验原理

聚合物按其能否结晶可以分为两大类:结晶型聚合物和非结晶型聚合物。后者是在任何条件下都不能结晶的聚合物,而前者是在一定条件下能结晶的聚合物,即结晶型聚合物既可以处于晶态,也可以处于非晶态。结晶型聚合物因分子结构和结晶条件不同,其结晶速率和结晶程度会有很大差别,而结晶速率大小又对材料的结晶程度和结晶状态影响显著。

球晶是聚合物最为常见的一种结晶形态。当结晶型聚合物从浓溶液中析出或者从熔体冷却结晶时,在不存在应力或流动的情况下,都倾向于生成球晶这种结晶形态^[5]。聚合物结晶过程包含成核和晶体生长两部分,而成核过程是影响高分子结晶速率的决定步骤^[6~8]。在高温结晶区,成核速率主要由临界成核自由能位垒所控制,温度越高,成核速率越小;在低温结晶区,成核速率主要由分子短程扩散活化能位垒所控制,温度越低,成核速率越小。因此,聚合物结晶总速率随温度变化关系曲线是临界核生成自由能位垒与结晶单元短程扩散活化能位垒对温度依赖性的综合结果,最终导致总的成核速率随温度变化曲线表现为悬钟型,进而使聚合物结晶速率也表现出与成核速率一样的温度依赖性(如图 1)。其中,最大结晶速率 $T_{\max}$ 可以利用经验公式 $T_{\max} = (0.80 \sim 0.85) T_m$ 来估算,其中 T_m 为聚合物熔点。该公式中温度单位为 K。

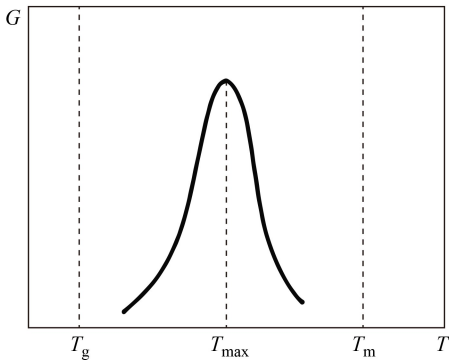


图 1 结晶总速率随温度变化关系曲线

Figure 1 The curve of total crystallization rate versus temperature

2 实验过程与设计

2.1 材料与仪器

聚丙烯,SP179,中石化燕山石化,熔点 164~170℃;差示扫描量热仪,Q2000,美国 TA 仪器;透反射偏光显微镜(配热台),BA310POL+EPI,麦克奥迪。

2.2 测试方法和条件

DSC 法观察聚丙烯在不同温度下的等温结晶过程:将适量聚丙烯置于差示扫描量热仪,以 10℃/min 升温速率加热至 210℃,等温 5min 以消除热历史,防止残留晶核干扰后续等温实验。之后,快速降温至设定温度(131、133、135、137℃),保温 180min,记录聚丙烯等温结晶过程中热流的变化。

热台偏光法观察聚丙烯在不同温度的等温结晶过程:聚丙烯粒料切成片状后,放在两层盖玻片之间,

置于 210℃ 热台上充分熔融 5min 以消除热历史,防止残留晶核干扰后续等温实验。之后,加压成膜,将熔融聚丙烯淬冷至设定温度(131、133、135、137℃),保温 40min,利用偏光显微镜的拍照系统分别记录该四种不同温度下聚丙烯结晶过程的球晶生长及形态变化。

3 实验结果与讨论

3.1 DSC 法与偏光显微镜法结果对比

图 2(a)为聚丙烯在 131℃ 等温结晶 DSC 曲线与偏光显微镜结果对照图。从 DSC 曲线可以看出,聚丙烯在 131℃ 自结晶开始至基本完成全过程需要 3000s 左右。对照图 2(a)中偏光显微镜照片发现,当等温时间 $t < 30\text{s}$ 时,虽然 DSC 曲线已明显偏离基线,结晶已开始进行,但热台偏光法视野未出现明显晶体。结晶 70s,偏光显微镜视场中开始出现少量完整、独立的球晶,同时 DSC 热焓变化较大。随结晶时间增加,链段和分子链通过热运动不断调整构象排入晶格,球晶不断增多,并向空间各个方向放射生长,在结晶时间 $70\text{s} < t < 200\text{s}$ 过程中,球晶由光学可见的独立小球晶沿着径向方向逐渐长大至与其他球晶相遇, DSC 热焓变化增大。当球晶直径进一步增加,周围各方向球晶都与其他球晶相遇,结晶 400s 时球晶已充满偏光显微镜视场。因此,在开始结晶至结晶 400s 这一阶段,学生可以利用偏光显微镜直观地观察晶体形态的变化,通过测量球晶生长初期阶段直径随时间的变化,计算球晶在这一阶段的生长速率。

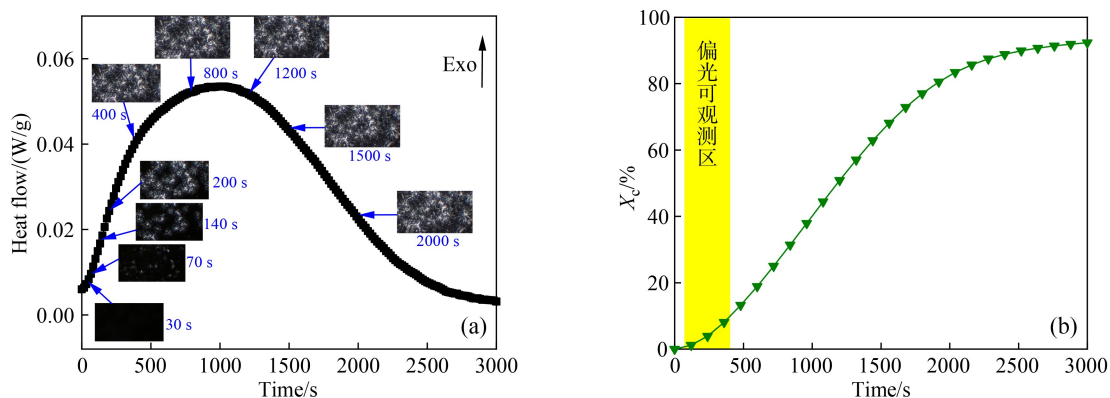


图 2 (a) 聚丙烯 131℃ 等温结晶 DSC 曲线与偏光显微镜结果对照图;(b) 131℃ 结晶全过程相对结晶度 X_c 与结晶时间关系曲线(其中,偏光法可观测黄色底纹区域球晶的变化)

Figure 2 (a) Comparison of DSC and polarized light microscopy results of polypropylene isothermal crystallization at 131℃. (b) The curve of X_c versus crystallization time in the whole crystallization process at 131℃ (The changes of spherulites in yellow shading region can be observed by polarizing method.)

当结晶时间 $t > 400\text{s}$,由于晶体交叠,偏光显微镜难以观测到明显的结晶生长过程。随着结晶时间的进一步增加,例如结晶时间增大至 2000s,偏光显微镜结果相比 400s 几乎无差异。然而,此过程 DSC 却呈现出明显放热峰,且结晶放热过程一直持续至结晶 3000s,证明 131℃ 等温 400~3000s 之间,结晶过程一直在持续。

将图 2(a)中 DSC 曲线进行处理,通过选用不同的结晶时间 t ,计算结晶曲线中 $0 \sim t$ 时间对应的 DSC 曲线所包含的面积与结晶全过程的总曲线面积比值,可得到结晶 t 时刻的相对结晶度。具体数据处理方法为^[9,10]:

$$X_t = \frac{x(t)}{x(t=\infty)} = \frac{\int_0^t \frac{dH}{dt} dt}{\int_0^\infty \frac{dH}{dt} dt} = \frac{A_t}{A_\infty} \quad (1)$$

式中: X_t 为相对结晶度, $x(t)$ 、 $x(t=\infty)$ 分别为 t 时刻及无限大时间非晶态转变为晶态的分数, A_t 、 A_∞

为 $0 \sim t$ 时刻及 $0 \sim \infty$ 时间 DSC 曲线所包含的面积, 所得结果如图 2(b) 所示。从图 2(b) 可以看出, 130°C 相对结晶度~时间曲线呈 S 型。结晶初期 ($t < 200\text{s}$), 由于聚合物链段靠热运动形成有序排列的链束充当晶核, 这一过程需要一定的时间, 因此该阶段相对结晶度随时间延长增加较缓慢。随着晶核大量形成, 晶体迅速生长, 相对结晶度随结晶时间增加速度变快。当结晶时间 $t > 400\text{s}$, 体系中已存在大量晶核, 相对结晶度均迅速增加。由于晶体交叠 (如图 2(a) 偏光结果所示), 该过程还伴随着二次结晶。当结晶时间由 400s 增大至 2000s , 虽然偏光显微镜结果几乎毫无差异, 但 DSC 测得的相对结晶度由 10% 增加至 80% 。因此, DSC 法可观察结晶全过程中热焓的变化, 包括结晶诱导期、初级结晶和二次结晶等阶段。

笔者在教学过程中发现, 由于偏光显微镜仅能观察到 $70 \sim 400\text{s}$ 阶段晶体形态的变化 (如图 2(b) 黄色底纹所示), 无法观察到 400s 以后晶体形态的变化, 很容易使学生在 学习过程中产生误解, 认为结晶过程在 400s 之后已经完全结束。实际上, 偏光显微镜只能直观地观察到球晶生长的初期阶段。随着球晶进一步生长, 晶体交叠, 虽然偏光显微镜难以观测到明显的结晶生长过程, 但结晶过程依然在持续, 结晶度随结晶时间增加逐步升高 (如图 2(b) 所示), 且此过程伴随着晶体的完善过程 (晶体生长、缺陷的排出、小晶体的熔融重结晶和片晶增厚等)。因此, 教师在讲解“偏光显微镜法观察聚丙烯球晶生长过程”这一知识点时, 若能够将 DSC 等温结晶结果与偏光显微镜结果相结合, 引导学生将偏光显微镜晶体形态照片与 DSC 曲线一一对应, 可以非常有效地使学生理解“热台偏光法观察到的球晶生长形态变化仅对应于球晶生长的初期阶段”、“球晶生长后期偏光显微镜视场中球晶形态无任何变化, 但结晶过程依然在进行”等要点, 避免学生的认识步入误区。

3.2 温度对聚丙烯结晶过程的影响

为了帮助学生理解温度对聚丙烯结晶过程的影响, 图 3(a) 展示了不同温度下利用偏光显微镜观测的熔融聚丙烯结晶 300s 的结晶形态。从图中可以看出, 在结晶温度为 131°C 时, 晶体数量很多, 球晶结晶完全, 基本看不到完全独立的球晶。在 133°C 时, 在较稀疏的区域能看到单个球晶, 在较紧密的结晶区结晶较完全。 135°C 时, 晶体数量相比 133°C 少, 而 137°C 下结晶 300s 仅能形成少量单个球晶。

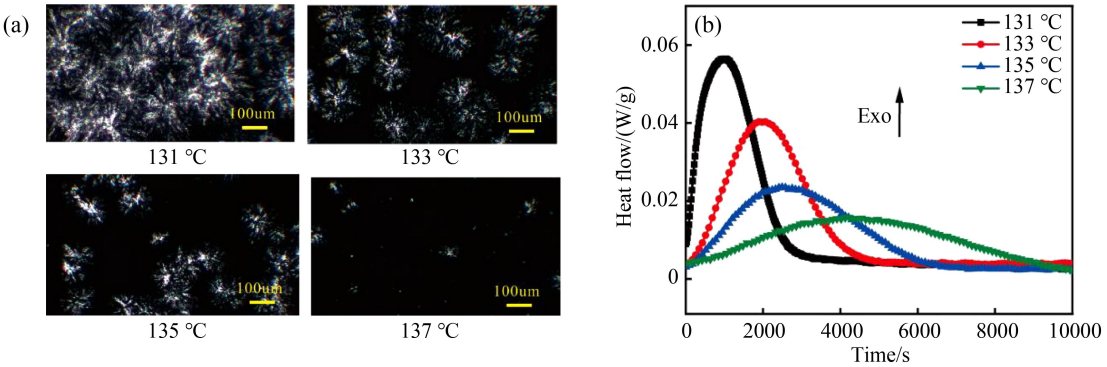


图 3 (a) 聚丙烯在不同温度下等温结晶 300s 的结晶形态;(b) 聚丙烯在不同温度下等温结晶的 DSC 曲线图
Figure 3 (a) Crystallization morphology of polypropylene during isothermal crystallization for 300s at different temperatures. (b) DSC curves of isothermal crystallization of polypropylene at different temperatures.

图 3(b) 为聚丙烯在不同结晶温度下 DSC 曲线图, 可以看出, 在不同结晶温度下等温结晶曲线均为单峰。温度为 131°C 时, 聚丙烯结晶速率相对较快, DSC 曲线从开始偏离基线至结晶完成仅需 3000s 左右 (如图 3(b) 所示)。随着结晶温度升高, 结晶峰峰型变宽同时向右 (或长时间方向) 移动, 结晶速率变缓。当等温结晶温度为 137°C 时, DSC 曲线变化相对较缓慢, 结晶全过程需 10^4s 。

用偏光显微镜观察所得的球晶半径对时间作图, 计算聚丙烯球晶生长初期阶段在不同温度下的结晶速率, 结果如图 4(a) 所示。由图可知, 在偏光显微镜所能观察的等温结晶阶段, 球晶半径与时间呈线性关系, 与文献结果一致^[11]。在 $131, 133, 135, 137^{\circ}\text{C}$ 的测试温度下, 温度越低, 球晶生长速率越快 (图中 k 为斜率)。

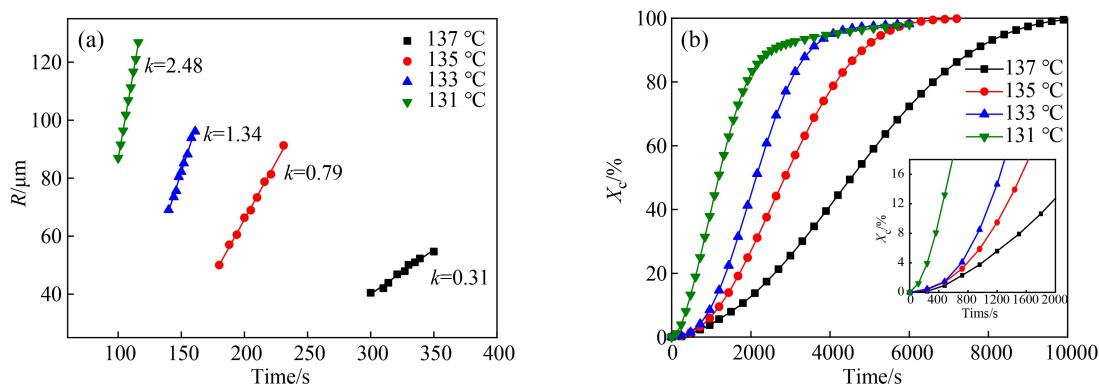


图 4 (a) 偏光显微镜测量聚丙烯晶体生长速率;(b) 结晶全过程相对结晶度 X_c 与结晶时间的关系曲线

Figure 4 (a) The growth rate of polypropylene crystal measured by polarized light microscopy;

(b) The curves of X_c versus crystallization time in the whole crystallization process.

将图 3(b)中各 DSC 曲线按照等式(1)进行处理,得到不同结晶温度下相对结晶度 X_c 与结晶时间的关系曲线,如图 4(b)所示。从该图可以看出,不同温度下的相对结晶度~时间曲线都呈 S 型。在晶核生成阶段,由于聚合物链段靠热运动形成有序排列的链束充当晶核,这一过程需要一定的时间,因此整体而言,结晶初期相对结晶度随时间延长增加较缓慢。在 137 °C 等温条件下,由于体系温度较高,晶核生成阶段需要的时间较长,相对结晶度随时间增长最缓慢;在温度较低的 131 °C 结晶条件下,晶核生成阶段需要的时间相对较短,相对结晶度随时间增长相对迅速(如图 4(b)放大图)。当晶核大量形成后晶体便迅速生长,相对结晶度均迅速增加。整体而言,在等温结晶全过程,温度越低,相对结晶度随结晶时间增加速度越快。

在讲解温度对结晶速率的影响时,教师可以引导学生对照原理部分,使学生理解温度对晶核生成和晶粒生长两个阶段的不同影响。在此实验中,聚丙烯熔点为 164~170 °C,由经验公式 $T_{\max} = (0.80 \sim 0.85) T_m$ 可知,其最大结晶速率所对应的温度 $T_{\max}$ 为 80~100 °C。由于此处选用的等温结晶温度(131~137 °C)均高于 $T_{\max}$,在此温度范围内,采用 DSC 法和偏光显微镜法能够观测的结晶过程对应的是高温段较高的结晶成核自由能位垒所控制的机理。在此过程中,分子热运动较激烈,链段运动能力较强,可以比较顺利地向晶体表面扩散和重排,使晶体生长速率变快。然而,此温度区间形成的晶核不稳定,易被分子热运动所破坏,成核速率较小。温度越低,晶核越稳定,晶体生长速率越快。

3.3 从等温结晶动力学角度探讨聚丙烯结晶过程的影响因素

聚合物在结晶不同阶段的结晶速率具有明显差异。在教学过程中,教师可以通过引导学生分析等温结晶 DSC 曲线不同阶段结晶速率差异及内在原因,加深学生对结晶过程的理解。例如,通过分析图 4(b)中 137 °C 等温结晶的相对结晶度与结晶时间关系曲线可以发现,在结晶前期,当等温结晶时间 $t < 300$ s 时,DSC 曲线由于结晶带来的热流变化相对不明显。这是因为在 137 °C 等温结晶条件下,由于体系温度较高,晶核形成过程需要的时间较长,结晶速率较低。随着结晶时间增加,当晶核大量形成后晶体便迅速生长,因此,在 $t > 2000$ s 之后,137 °C 等温结晶过程中,相对结晶度迅速增加。当结晶程度较高, $t > 8000$ s 时,由于聚合物相对结晶度已经较大、结晶已趋于完善,结晶度的改变主要是由部分结晶不完善或有缺陷的晶体完善程度逐渐增加所带来的,所以整体结晶度增速变缓。

结晶动力学的研究对理解聚合物结晶成核及生长过程至关重要。在该实验教学环节,教师可以结合《高分子物理》课程中讲到的结晶动力学知识,通过聚丙烯等温结晶动力学的计算与讲解,加深学生对聚合物结晶过程及其影响因素的认识。实际上,聚合物和小分子熔体的结晶过程相同,包含两个步骤:晶核的形成和晶粒的生长。等温结晶条件下,聚合物链段首先需要克服一定的位垒并通过分子热运动形成有序排列的链束作为晶核,然后以晶核为中心生长形成晶体。聚合物结晶过程可用 Avrami 方程来描述,

如等式(2):^[12,13]

$$1 - X_t = \exp(-Kt^n)$$

(2)

式中: X_t 为相对结晶度, K 为结晶速率常数, n 为 Avrami 指数,其与成核机理和晶体生长方式有关,等于成核过程的时间维数和生长的空间维数之和。将等式(2)两边取对数得:

$$\ln[-\ln(1 - X_t)] = \ln K + n \ln t$$

(3)

Avrami 方程可定量描述聚合物的主期结晶阶段,但在结晶后期(或称次期结晶阶段),由于生长中的球晶相遇或发生碰撞,聚合物结晶会偏离 Avrami 方程。因此,一般利用 $\ln[-\ln(1 - X_t)] \sim \ln t$ 曲线对相对结晶度为 10%~85% 的曲线范围内进行线性拟合。本实验中聚丙烯的拟合结果如图 5(a) 所示。从图中可以看出, $\ln[-\ln(1 - X_t)] \sim \ln t$ 曲线具有良好的线性关系,说明 Avrami 方程非常适合描述聚丙烯主期结晶阶段的等温结晶过程。拟合所得直线的斜率和截距如表 1 所示,表中 $t_{1/2}$ 为结晶完成 50% 的时间,直接从图 4(b) 得到。

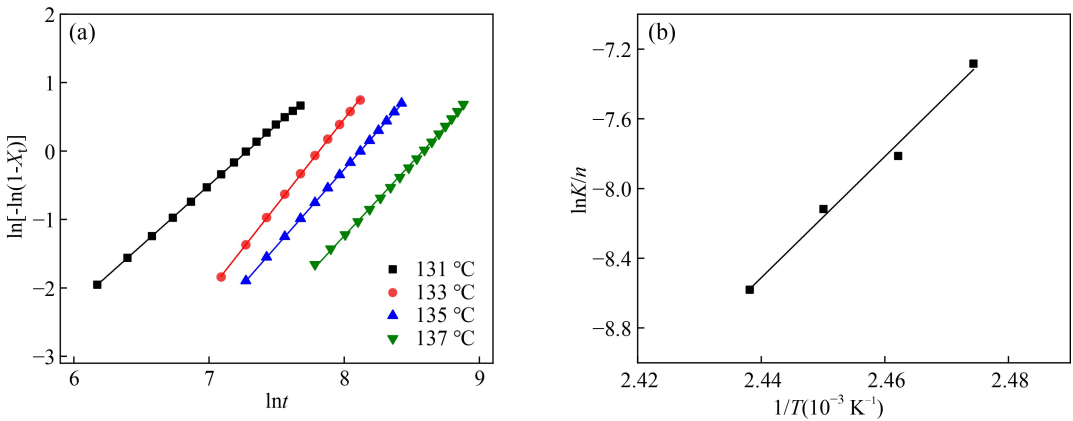


图 5 (a) 聚丙烯 $\ln[-\ln(1-X_t)]$ 与 $\ln t$ 的关系曲线;(b) $\ln K/n$ 与 $1/T$ 关系图

Figure 5 (a) The curve of $\ln[-\ln(1-X_t)]$ versus $\ln t$; (b) The curve of $\ln K/n$ versus $1/T$

表 1 聚丙烯的等温结晶动力学参数

Table 1 Isothermal crystallization kinetics parameters of polypropylene

Crystallization temperature (°C)	<i>n</i>	<i>K</i> (s ⁻¹)	<i>t</i> _{1/2} (s)
131	1.8	2.7×10 ⁻⁶	1183
133	2.5	2.7×10 ⁻⁹	2140
135	2.2	1.2×10 ⁻⁸	2850
137	2.1	1.1×10 ⁻⁸	4488

从表 1 可以看出,聚丙烯的 Avrami 指数 n 值介于 1.8~2.5,而 Avrami 指数 n 在理论上的取值应是整数,介于 1~4 之间。由于晶核生成分为均相成核和异相成核两类,其中均相成核以分子热运动形成的有序排列链束作为晶核,其对时间具有依赖性;异相成核主要以不完善的晶体、有缺陷的晶体、外来的杂质、固体小颗粒等作为晶核来生长,对时间没有依赖性。因此,此处聚合物体系中的异相成核和二次结晶导致了 Avrami 指数 n 不为整数。在 131~137℃ 温度范围内,由于晶体成核速率对总结晶速率起决定性作用,随温度升高,结晶速率下降, $t_{1/2}$ 逐渐增大。通过如上结晶动力学数据处理及讨论,本实验教学过程可以加强学生对聚合物结晶过程中均相成核、异相成核的认识。

等温结晶活化能是描述聚合物结晶难易的一个重要参数,聚合物结晶能力越强,结晶活化能绝对值越低。为了加深学生对聚合物结构与结晶能力之间关系的理解,本实验教学中可进一步根据 Arrhenius 方程计算聚丙烯活化能,具体方法为^[14,15]:

$$K^{1/n} = K_0 \exp[-\Delta E/RT] \quad (4)$$

等式(4)两边同时取对数得:

$$\frac{\ln K}{n} = \ln K_0 - \Delta E/RT \quad (5)$$

式中: K 为结晶速率常数, n 为 Avrami 指数, K_0 为与温度无关的常数, ΔE 为等温结晶活化能, R 为气体常数,其值为 $8.314\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$, T 为等温结晶温度,单位为 K。以 $\ln K/n$ 对 $1/T$ 作图可得到一条直线,通过线性拟合得到的直线斜率计算等温结晶活化能 ΔE ,如图 5(b)所示。本实验计算得到的聚丙烯等温结晶活化能为 $-289\text{kJ}/\text{mol}$ 。在本实验教学设计中,后续如果能够将聚丙烯与其它种类聚合物的结晶活化能进行对比,结合不同种类聚合物分子结构进行讨论,引导学生思考聚合物结构与其结晶能力的联系,将有助于学生理解分子结构对聚合物结晶能力的影响。

4 结 论

(1)本实验教学设计引导学生将 DSC 等温结晶与偏光显微镜等温结晶实验结果相结合,通过引入聚合物等温结晶全过程的结晶时间、结晶速率、结晶程度等信息,帮助学生认识“热台偏光法观察到的球晶生长形态变化仅对应于球晶生长的初期阶段”、“球晶生长后期偏光显微镜视场中球晶形态无任何变化,但结晶过程依然在进行”等要点,可以有效避免学生步入“偏光显微镜所观察的球晶生长阶段即为球晶生长全过程”的误区。

(2)通过对比不同温度下等温结晶过程中偏光显微镜及 DSC 测试结果差异,可以使学生更深入地理解温度对晶核生成和晶粒生长两个阶段的不同影响。

(3)利用 Avrami 方程计算结晶动力学及结晶活化能,可以加强学生对均相成核、异相成核、聚合物结晶能力等方面知识的理解。后续若能够进一步与其它种类聚合物结晶活化能相比较,可以加深学生对聚合物结构与结晶能力的关系的理解,使学生对聚合物的结晶过程及影响因素有更加全面深入的认识。

参考文献:

- [1] 王国成,肖汉文. 北京:化学工业出版社,2017.
- [2] 张奇,蓝丽丹,郑卓,徐玲. 实验科学与技术,2020, 18(6): 118~123.
- [3] 高巧春. 山东化工,2019, 48(23): 180~183.
- [4] 路国红,赵景左,陈浩. 现代科学仪器,2012, 2: 125~127.
- [5] 何曼君,陈维孝,董西侠. 高分子物理. 上海:复旦大学出版社,1991.
- [6] 华幼卿,金日光. 高分子物理. 北京:化学工业出版社,2013.
- [7] 胡文兵. 高分子物理导论. 北京:科学出版社,2011.
- [8] 胡文兵. 高分子结晶学原理. 北京:化学工业出版社,2013.
- [9] Guo Y X, Hu G S, Wang Z Q, Li Y C, Yang Y F. J Wuhan Univ Technol, 2012, 27(4): 702~707.
- [10] Cai J, Liu M, Wang L, Yao K H, Li S, Xiong H G. Carbohydr Polym, 2011, 86(2): 941~947.
- [11] 曾伟,刘继纯,周俊峰,董金勇,闫寿科. 化学通报,2007, 52(19): 2246~2254.
- [12] Ge C H, Ding P, Shi L Y, Fu J F. J Polym Sci Pol Phys, 2009, 47(7): 655~668.
- [13] Run M T, Song H Z, Wang S J, Bai L B, Jia Y H. Polym Composite, 2009, 30(1): 87~94.
- [14] Liu M Y, Zhao Q X, Wang Y D, Zhang C G, Mo Z S, Cao S K. Polymer, 2003, 44(8): 2537~2545.
- [15] Schwaab M, Pinto J C. Chem Eng Sci, 2007, 62(10): 2750~2764.

Experimental Teaching Design of Isothermal Crystallization of Polypropylene ——To Make Students Understand the Crystallization Process of Polymers More Fully and Deeply

LIU Jie^{*}, SHI De-an, WANG Guo-cheng, LEI Wei-wei

(College of Materials Science & Engineering, Ministry of Education Key Laboratory for
Green Preparation and Application of Functional Materials, Hubei University, Wuhan 430062, China)

Abstract: The isothermal crystallization experiment of polypropylene is an important item in the teaching of *Polymer Physics Experiment*. In view of the students' misunderstanding of the experimental results in the course of “observing the growth process of polypropylene spherulites by polarized light microscopy method”, the authors further help students fully understand the differences of crystallization rate in different stages of spherulite growth and the underlying causes by guiding the students to compare the isothermal crystallization process of polypropylene obtained by differential scanning calorimetry with the results of polarized light microscopy experiments. The aim is to enable students to have a more comprehensive and profound understanding of the polymer crystallization process, and to achieve the organic combination of theory and experiment.

Key words: Polymer crystallization; Experimental teaching; Polarized light microscopy; Differential scanning calorimetry