

·教学·

理论联系实际的教学实践 ——以乙烯和丙烯聚合物为例

姚金水* 杨文轲 乔从德 李仲伟

(齐鲁工业大学(山东省科学院)材料科学与工程学院, 济南 250353)

摘要: 将抽象的教学内容与高分子材料实际生产和应用中的典型实例结合, 其教学效果肯定是事半功倍的。本文以高分子材料中常见的乙烯、丙烯的均聚物及其共聚物为教学实例, 选择其结构(构型)和结晶性能两个教学内容, 来引导学生形象地去理解高分子物理中结构、构型以及结晶性的关系, 并进而了解其应用性能, 从而将书本上的理论知识与高分子实际生产和应用相结合, 收到了很好的教学效果。

关键词: 结构; 构型; 结晶性; 共聚物; 均聚物; 聚乙烯; 聚丙烯

Teaching Practice of Linking Theory with Practice —Taking Ethylene and Propylene Polymers as an Example

YAO Jin-shui*, YANG Wen-ke, QIAO Cong-de, LI Zhong-wei

(College of Materials Science and Engineering, Qilu University of Technology
(Shandong Academy of Sciences), Jinan 250353, China)

Abstract: The teaching effect is certainly twice the result with half the effort if the abstract teaching contents could be combined with the typical examples in the actual production and application of polymer materials. The species of homopolymers and copolymers of ethylene and propylene were introduced in this paper, as well as their structure, configurations and crystallinity properties. These knowledges were used as teaching cases in the polymer physics. The students could understand the connections between the constructions and configurations, crystallinity properties and their applications. The teaching effect was very good to the students.

Keywords: Structure; Configuration; Crystalline; Copolymer; Homopolymer; Polyethylene; Polypropylene

引用: 姚金水, 杨文轲, 乔从德, 李仲伟. 理论联系实际的教学实践: 以乙烯和丙烯聚合物为例. 高分子通报, 2025, 38(1), 157–162.

Citation: Yao, J. S.; Yang, W. K.; Qiao, C. D.; Li, Z. W. Teaching practice of linking theory with practice—taking ethylene and propylene polymers as an example. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2025, 38(1), 157–162.

高分子物理是高分子材料与工程专业的专业基础课程, 很多化学化工类的本科专业也开设了高分子化学与物理课程, 讲授高分子物理和高分子化学两方面的内容^[1-3], 高分子物理课程是联系

高分子化学和高分子材料加工的桥梁, 也被很多人称为既难学又难教的课程, 因为高分子物理中有很多抽象的概念和理论, 但是它又与高分子材料的生产实际密切相关^[4,5], 因此, 在教学过程中

2024-06-28 收稿, 2024-09-04 录用, 2024-10-12 网络出版

基金项目: 山东省教学改革研究项目(项目号 C2016M003), 齐鲁工业大学 2021 年度重点教研项目和教学团队项目(编号 2022jxtd004, 2024cxjxtd05)资助。

* 通讯联系人: 姚金水, E-mail: yaojsh@qlu.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2024.24.191

如果能将抽象的教学内容与高分子材料实际生产和应用中的典型实例结合,其教学效果肯定是事半功倍的。

本文以高分子材料中最常见的乙烯、丙烯的均聚物及其共聚物为教学案例,在分子物理课程(或者分子化学与物理课程)中高分子链结构——结构和构型一节和高分子的凝聚态结构——结晶性一节教学内容中交叉引用,来引导学生形象地去理解分子物理中结构和构型的关系以及对其凝聚态结构——结晶性能的影响,并进一步了解到与这些性能相对应,不同的高分子材料具有不同的用途,这种理论联系实际的教学模式收到了很好的教学效果。

1 高分子结构和构型以及结晶性能教学

我们知道支化、共聚等都是高分子链结构的内容,而共聚分为无规、交替、接枝和嵌段共聚四种类型;而按照聚合物空间构型,聚合物分为无规立构、全同立构和间同立构,后两者又被统称为等规立构,这属于高聚物构型的讲授内容,两部分内容中都出现了“无规”二字,但是其是完全不同的两个概念,在结构部分的无规共聚指的是两种或者两种以上的共聚单元随机分布于共聚物中,而构型部分的无规立构指的是手性中心的两种构型(R,S)的单元随机分布^[6,7]。

以上是高分子链结构的内容,而在凝聚态结构中,结晶态是重要的凝聚态结构,其对高分子材料的性能有着显著的影响^[6,7],以上提到的教学案例也就是乙烯、丙烯的均聚物和共聚物由于链结构的不同,其结晶性也不同,因此我们在结晶态结构中再次引入该教学案例。

在合成高分子材料中,聚乙烯和聚丙烯的种类是比较多的,而且,随着科学的发展,这两种传统的高分子材料也在种类和用途上不断创新,由于合成方法和共聚物序列结构等的不同,以二者为主要单体的均聚物和共聚物种类有很多。我们在讲授支化高分子、共聚高分子结构及构型时,事先给学生布置了教学案例,让学生查阅常见的乙烯和丙烯均聚物和共聚物,对其结构和构型进行全面了解,并进一步对其结晶性能进行熟悉,以便在后续高分子凝聚态结构中再次引入该教学案例。

这些材料与我们的日常生活和生产实际密切

相关,也是同学们非常关心的身边材料,由于其结构和构型的不同,其结晶性能也明显不一样,从而决定它们最终有不同的用途,也就是说该教学案例正好反映了分子物理课程的主线——高分子材料的结构、性能和应用。

2 教学设计

2.1 乙烯为主要单体的聚合物

同学们通过查阅资料并在老师的指导下了解到常见的乙烯均聚物和共聚物如下:低密度聚乙烯(LDPE)、高密度聚乙烯(HDPE)和线型低密度聚乙烯(LLDPE)三种。LDPE由自由基聚合反应得到的乙烯均聚物;HDPE是用配位聚合反应得到的乙烯均聚物;而LLDPE是乙烯与少量的1-丁烯、1-己烯、1-辛烯等进行无规共聚得到的,聚合工艺与HDPE一样,是以乙烯为主要单体的共聚物。随着科学的发展,又出现了一种称为中密度聚乙烯(MDPE)的聚乙烯新品种,MDPE是在合成过程中通过乙烯与 α -烯烃共聚,控制密度而成。其生产合成工艺采用LLDPE的方法。 α -烯烃常用丙烯、1-丁烯等,其用量的多少影响着密度大小,一般 α -烯烃的质量用量为5%左右。MDPE分子主链中平均每1000个碳原子中引入20个甲基支链,或13个乙基支链,其性能变化由支链多少及长短不同而定。因此其构型和结构都类似于LLDPE,只是改变了共聚单体的种类,采用了丙烯。

还有一种聚乙烯均聚物就是超高分子量聚乙烯(UHMWPE),相对于普通聚乙烯十几万的分子量提高了一个数量级,它也是用配位聚合得到的线性聚乙烯^[8];此外还有一种交联的聚乙烯品种XPE,有的是通过加入硅烷交联剂实现交联^[9],有的是通过辐照实现后交联的^[10]。

2.2 丙烯为主要单体的聚合物

最常见的聚丙烯(PP)是通过配位聚合合成的等规立构聚丙烯(*i*PP),是一种性能优异的塑料,已经成为常见塑料的三大品种之一。在这种聚丙烯材料出现以前,人们已经用传统的自由基聚合得到了PP,但是这种PP常温下是蜡状固体,无法作为高分子材料使用,被称为无规立构聚丙烯(*a*PP)。实际上在采用配位聚合工业生产*i*PP时,也会有一部分副产物*a*PP出现。

PPR (polypropylene random)一般写为PP-R,

是聚丙烯无规共聚物的简称,它是由丙烯与1%~7%的乙烯进行无规共聚得到的,但是与普通的PP一样,其合成工艺是配位聚合。

2.3 乙丙共聚物

我们看到无论是在聚乙烯的品种中还是聚丙烯的品种中都有乙烯和丙烯的共聚物存在,如MDPE和PP-R,前者以乙烯为主要单体,后者以丙烯为主要单体。当二者以相近的配比进行共聚时就得到了另外一种重要的高分子材料——乙丙橡胶(EPR),它是采用配位聚合方法得到的乙烯-丙烯无规共聚物。

3 教学实践

在分子物理课程的教学过程中,始终有一条主线贯穿其中,那就是:结构—性能—用途。在该案例教学过程中,就很好地贯穿了这一主线。在案例式教学的实际运行过程中,同学们查阅了很多资料,对乙烯和丙烯均聚物和共聚物的种类、大致的结构、性能有了初步的了解,但是由于资料纷繁复杂,没有哪一篇文献能够全面地将这些聚合物结构—性能—用途这条主线清晰地展示出来,而聚合物的链结构又是同学们刚刚接触的高分子物理课程,他们的专业知识很有限,很难利用自己的专业知识厘清这条主线,因此,教师的

引导和总结作用在案例式教学中起着至关重要的作用。在分子链结构案例式教学过程中可以系统总结这些聚合物的化学结构和构型,尤其是共聚物结构、支化和立体构型的关系;最终在讲授高分子的凝聚态结构中的结晶结构中,将结构—性能—用途这一主线总结和讲授清楚,其教学案例的总体设计见表1。

3.1 乙烯为主的均聚物和共聚物

LDPE是通过自由基聚合制备的,由于自由基聚合容易发生链转移反应而得到支化度比较高的聚合物,因此,LDPE是高支化的PE,结晶度相对比较低,密度比较小,其结构上是支化高分子,其凝聚态是结晶度相对比较低的聚乙烯品种;HDPE的支链很少,结构上是线形的,构型上是等规立构的,结晶度比较高,密度大;LLDPE和MDPE的结构是线形无规共聚的,而构型上是等规立构的,结晶性介于LDPE和LLDPE之间。

形象地说,HDPE好像是砍了头的树干,LDPE是枝繁叶茂的大树,而LLDPE是砍去了枝叶的树杈。其示意图见图1。

HDPE由于线型结构和规整度高,其结晶度高,力学性能优异,常常应用于管材、棒材以及超市购物袋等的生产;而LDPE支化度高,结晶度低,比较软,常被应用于薄膜等软质材料的生产;

表1 常见乙烯、丙烯的均聚物及共聚物的结构和构型

Table 1 Structure and configuration of homopolymers and copolymers of ethylene and propylene

品类	聚合物	结构	构型	合成方法
以乙烯为主要单体的聚合物	LDPE	支化高分子	—	自由基聚合
	HDPE	线形高分子	—	配位聚合
	UHMWPE	线形高分子	—	配位聚合
	LLDPE	无规共聚	等规立构	配位聚合
	XPE	交联高分子		先聚合后交联
以丙烯为主要单体的聚合物	<i>a</i> PP	均聚物	无规立构	自由基聚合或者配位聚合副产
	PP	均聚物	等规立构	配位聚合
	PP-R	无规共聚物	等规立构	配位聚合
乙丙共聚物	EPR	无规共聚物	等规立构	配位聚合

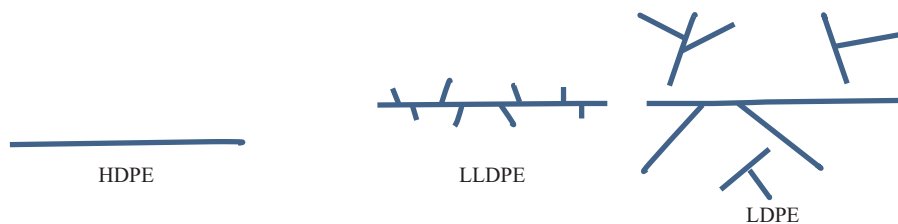


图1 HDPE、LLDPE 和 LDPE 结构示意图

Figure 1 Schematic diagram of HDPE, LDPE and LLDPE

LLDPE 性能介于二者之间,兼具二者的特点,所以其用途更加广泛^[11]。而且由于其结构上的短支链造成其熔融黏度很低,常被应用于在 LDPE 或者超高分子量聚乙烯(UHMWPE)的加工中,降低其加工黏度,从而提高二者的加工性能^[12],因为 LDPE 的长支链在熔融后相互缠绕,黏度很高,而 UHMWPE 分子量极大,熔融黏度也很大。

UHMWPE 有规整的线型结构,性能优异,同时由于其分子量极高,结晶能力必然要降低,而后续的课程中我们会了解到,完全结晶的高分子和完全非晶的高分子都不可能作为纤维使用,所以除了 UHMWPE 以外,其他聚乙烯品种由于结晶度极高,不能作为纤维使用,而 UHPWPE 则广泛应用于高性能纤维和耐冲击管材的制造^[13,14],是一种高性能的工程塑料和高性能纤维材料。另外,在后续的课程中我们了解到,提高聚合物分子量的主要目的是提高其抗冲击性能,而不损失拉伸性能。

XPE 是在普通聚乙烯的品种如 LDPE、HDPE 的基础上通过加入交联剂或者后交联而得到的一种品种,由于交联,其结晶度降低。如果交联度过高,很可能造成聚合物完全不能结晶,如热固性的高分子酚醛树脂、氨基树脂、环氧树脂等固化后就因为交联度太高而完全无法结晶。

3.2 丙烯为主的均聚物和共聚物

真正工业化的 PP 材料是 Ziegler 和 Natta 利用配位聚合生产的,其初衷是想得到一种橡胶材料,可是实际得到的聚丙烯却是一种性能优异的塑料。由于这种聚丙烯的构型是等规立构的,容易结晶,所以,常温下是塑料,有时候被称为 iPP。这种高分子具有优异的综合性能,而且被认为是完全安全无毒的材料,耐热性好,可以广泛应用于食品药品包装材料,并可以作为微波炉专用塑料材料和耐蒸煮医疗器械使用。但是由于其结晶度高,耐冲击性能相对较差,为此经常采用加入成核剂的方法改善其冲击性能^[15]。同时 PP 构型规整,但是结构不对称,因此其结晶性适中,也可以作为纤维材料使用,即丙纶纤维。

实际上在这种聚丙烯材料出现以前,人们已经用传统的自由基聚合得到了 PP,但是这种 PP 常温下是蜡状固体,无法作为高分子材料使用。现在我们知道这种自由基聚合得到的是 aPP,结构不规整,也不对称,难于结晶,故其机械性能和耐热性较差。实际上在采用配位聚合工业生产 PP

时也副产一部分 aPP,这种原来毫无用途的废料已经具有了多种用途^[16~18]:(1)用于 aPP(塑性体)改性沥青以及改性沥青防水卷材生产,改变了制品在高温下抗流延性、低温下的龟裂,提高了沥青自身的曲挠性、韧性和内聚力;(2)用于 aPP 填充母料:无规聚丙烯中混入一定量的碳酸钙制成的 aPP 填充母料在聚丙烯、聚乙烯和聚氯乙烯的加工中都能起很好的作用,添加量一般可达 20% 左右,既提高了被填充塑料的塑性、韧性和弹性,又降低了生产成本;(3)用于生产热熔胶、改性涂料、橡塑、密封材料、纸张包装及电子绝缘材料等。

与普通的 PP 一样,PP-R 的合成工艺也是配位聚合,因此 PP-R 是等规立构的无规共聚聚丙烯,也就是说,其构型是等规立构,其结构是无规共聚,与 aPP 的构型是完全不同的。与 PP 均聚物相比,共聚会降低聚合物的结晶性,所以 PP-R 的结晶度降低,改善了光学性能和表面光洁度(增加了透明度并减少了浊雾),提高了抗冲击性能,也减少了对介质的输送阻力,增加了挠性,降低了熔化温度,从而也降低了热熔接温度;同时在化学稳定性、水蒸汽隔离性能和器官感觉性能(低气味和味道)方面与均聚物基本相同。这种材料由于其优异的性能,已经广泛应用于各种输水管材,而且其安全卫生,可以用于上水管,在我们的家庭和生活中可以大量见到^[19,20]。

3.3 EPR

EPR 结构上是无规共聚(乙烯和丙烯),构型上是等规立构。只不过 EPR 中乙烯-丙烯比例接近,其结晶能力被破坏,不像 MDPE、LLDPE 和 PP-R 那样容易结晶,因此 EPR 成为一种弹性很好的橡胶材料。正是由于 EPR 也是配位聚合得到的,故其仍然具有一定的结晶能力,这就赋予 EPR 具有橡胶弹性的同时,又具有一定的强度。

由于传统的乙丙橡胶(称为二元乙丙胶)基本上都是饱和键,用于橡胶制品时,难于硫化^[21],所以,现在一般要加入含有多个双键的第三组分进行共聚,被称为三元乙丙胶,是乙丙橡胶的最主要品种^[22]。

由于乙丙橡胶几乎没有双键存在,其耐老化性和耐腐蚀性都比较高,广泛应用于汽车部件、建筑用防水材料、电线电缆护套、耐热胶管、胶带、汽车密封件、润滑油添加剂及其他制品。

4 总结

在 高 分 子 物 理 或 者 高 分 子 化 学 与 物 理 课 程 中, 高 分 子 的 结 构 (构 造) 和 构 型 是 高 分 子 链 结 构 非 常 重 要 的 教 学 内 容; 而 结 晶 态 也 是 凝 聚 态 结 构

中 最 主 要 的 教 学 内 容, 这 两 方 面 的 内 容 共 同 决 定 了 高 分 子 材 料 的 性 能, 并 进 而 决 定 了 其 用 途。图 2 和 图 3 分 别 总 结 了 结 构 和 构 型 对 高 分 子 材 料 结 晶 性 能 的 影 响 规 律。

对于这两部分教学内容, 教材中只有抽象的

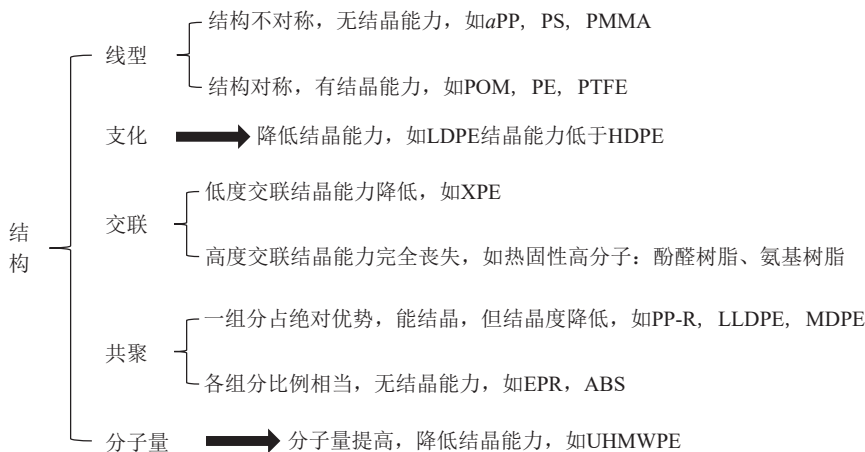


图 2 结构对聚合物结晶能力的影响

Figure 2 Effect of construction to crystallinities of polymers

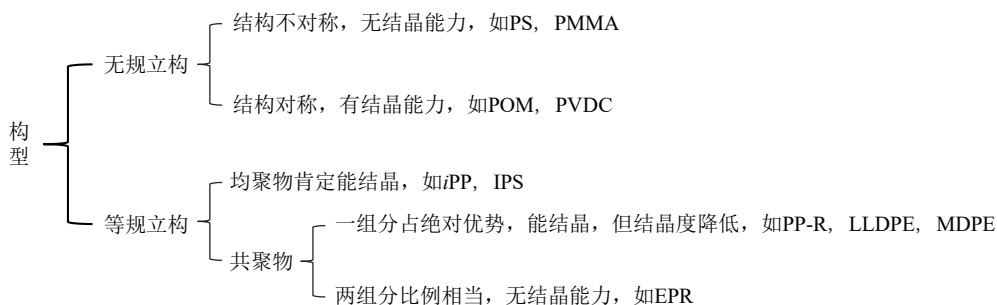


图 3 构型对聚合物结晶能力的影响

Figure 3 Effect of configuration to crystallinities of polymers

概念和总结, 没有实际的例子, 笔者在教学过程中将乙烯和丙烯的均聚物和共聚物作为典型案例融于该部分教学内容中, 而且两次用到这一案例, 使学生既加深了对于这两部分教学内容的形象的理解, 又对他们生活中经常会遇到的乙烯、丙烯聚合物品种有了一个全面的认识, 同时也使他们了解到高分子物理中的很多内容是相互联系的, 与高分子材料的实际应用和我们的日常生活密切相关。

参考文献

- 1 彭波, 郭文字, 黄海霞, 李松. 案例教学法在《高分子化学与物理》课程中的应用研究. 广州化工, 2022, 50 (20), 225–227.
- 2 刘丽娟, 朱森, 张宝莲, 王滨, 赵洪宾, 张守超. 应用反向课程矩阵进行《高分子化学与物理》的课程设计. 高分子通报, 2022, (10), 149–154.
- 3 黄丽婕, 黄崇杏, 刘杨, 赵辉, 段青山. 新工科背景下包装工程专业高分子化学与物理的课程改革. 包装工程, 2020, 41(S1), 70–72.
- 4 郭改萍, 于建香, 戴玉华. 浅谈高分子物理教学的形象化. 高分子通报, 2022, (9), 144–146.
- 5 吕瑞华, 金天翔, 陈碧波, 张梦萌. 工程教育背景下“高分子物理”课程教学内容的重构——知识架构与工程应用能力培养. 高分子通报, 2022, (7), 73–78.
- 6 华幼卿, 金日光. 高分子物理. 第五版. 北京: 化学工业出版社, 2019, 3–11.
- 7 姚金水. 高分子物理. 北京: 化学工业出版社, 2016, 16–17.
- 8 胡开达, 陈利群, 王建民. 超高分子量聚乙烯合成的研究. 化工技术与开发, 2013, 42(9), 33–36.

- 9 周建, 李楷纯, 郑焕铭, 邓伟杰, 杨滔, 戴彦雍, 周优, 姚洪清. 影响硅烷交联聚乙烯绝缘交联度工艺因素的研究. 广东化工, **2024**, 51(1), 5–7.
- 10 潘洋, 温得浩, 刁鑫林, 姜朋飞, 李建喜. 辐照剂量和交联敏化剂对 IXPE 性能的影响. 塑料工业, **2023**, 51(4), 46–51.
- 11 胡井强, 赵飞, 张鑫. 浅析线型低密度聚乙烯(LLDPE)树脂及工艺技术. 广州化工, **2021**, 49(2), 99–102.
- 12 杨伟鑫, 鄢瑞勤, 李瑞海. 不同融指LLDPE对UHMWPE流动性和力学性能的影响研究. 塑料科技, **2022**, 50(5), 19–22.
- 13 任意. 高端超高分子量聚乙烯纤维制备及防弹应用. 化纤与纺织技术, **2022**, 51(10), 10–12.
- 14 赵海峰, 赵耀鑫, 王梦尧. 大管径超高分子量聚乙烯复合管道的研制和应用实例. 云南化工, **2022**, 49(9), 80–82.
- 15 张跃飞, 贺哲, 毛静静. 成核剂癸二酸二苯基二酰肼的合成及对PP结晶熔融行为的影响. 工程塑料应用, **2019**, 47(12), 121–124.
- 16 刘伯华. 沥青改性用的APP及其生产工艺. 石油沥青, **1990**, (3), 11–13.
- 17 杨兴, 成沈鹏, 俞强. 无规立构聚丙烯对全同立构聚丙烯流延基膜取向片晶结构及拉伸成孔性的影响. 高分子材料科学与工程, **2015**, 31(6), 60–65.
- 18 阎家宾. 三元乙丙橡胶的一种新型配合剂——无规立构聚丙烯. 世界橡胶工业, **2001**, (3), 16–17.
- 19 张雅茹, 杨芝超, 宋文波, 杜亚锋, 张晓萌. 管材专用PPR的等温结晶动力学. 合成树脂及塑料, **2022**, 39(1), 65–69.
- 20 杜斌, 王帆, 王艳芳, 彭占录, 张凤波, 陈商涛. 管材专用PPR的分级与结构研究. 合成树脂及塑料, **2019**, 36(4), 54–57.
- 21 王永鹏, 杨雨富, 王刚, 刘振国, 杨博, 王博, 张海博. 二元乙丙橡胶固态聚集态结构对比. 合成橡胶工业, **2019**, 42(1), 37–40.
- 22 上官绪水, 王凡, 刘卫东, 李斌, 刘湘文. 配方因素对三元乙丙橡胶胶料硫化特性的影响. 橡胶工业, **2022**, 69(3), 198–203.