

实验与实践教学

浅谈聚合物溶液加工成型实验教学

——以聚乙烯醇溶液成膜实验为例

姜猛进

(四川大学 高分子科学与工程学院, 四川 成都 610065)

[摘要]随着聚合物材料向高性能化和功能化的方向发展,聚合物溶液加工实验在高分子材料与工程专业实验教学中的重要性日益凸显。然而,目前高校较少开设聚合物溶液加工实验。为此,文章以聚乙烯醇溶液加工为例,介绍一种简单且易推广的聚乙烯醇溶液成膜实验。该实验涵盖了聚合物溶液加工的各个典型步骤,适合围绕聚合物溶液加工过程中涉及的科学原理及技术关键进行教学设计,有利于学生对聚合物溶液加工过程的学习和掌握。

[关键词]聚合物溶液加工;聚乙烯醇;成膜;实验教学

Experimental Teaching of Polymer Solution Processing ——Take Polyvinyl Alcohol Film Processing as an Example

Jiang Mengjin

(College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu, Sichuan 610065)

Abstract: In the experimental teaching for the polymer major students, the polymer solution processing experiment is becoming increasingly important with the development of polymer materials towards high performance and functionalization. However, seldom polymer solution processing experiments are suitable for colleges now. In this paper, a film-forming experiment of polyvinyl alcohol solution is designed. This experiment reflects the typical steps of polymer solution processing, which is suitable for teaching design of the scientific principles and key technologies involved in polymer solution processing and is conducive to students' intuitive learning and mastery of the process of polymer solution processing.

Key words: Polymer solution processing; Polyvinyl alcohol; Film-forming; Experimental teaching

在材料科学领域,聚合物(高分子)材料学科因高分子独有的多种优异特性而发展迅速。20世纪90年代中期,我国高校开始进行专业改革,

将原塑料、纤维、橡胶专业取消后合并设立高分子材料与工程专业。至今,全国已有数百所高校设立该专业,每年为国家培养数万名专业人才^[1-2]。

[作者简介] 姜猛进(1978-),男,副教授,博士。

[通信作者] 姜猛进, E-mail: memoggy@126.com。

高分子材料与工程专业的教学内容主要包括高分子合成改性和高分子加工成型两部分,相应的实验教学也围绕这两部分展开。由于高分子合成改性实验教学在分子物理与化学专业中也涉及^[3-4],因此本文主要讨论高分子材料与工程专业特有的高分子材料加工成型实验教学。目前,各高校的高分子加工成型实验主要沿袭各自原有的塑料、纤维、橡胶等材料的加工成型实验,而且多侧重于聚合物的熔融加工领域,如挤出、注塑、吹塑、熔融纺丝、开炼、密炼、压延、压出等^[5-6]。开设聚合物溶液类型加工实验的高校相对较少,只有部分高校开设了聚合物溶液湿法纺丝实验^[7]。随着聚合物材料向着高性能化和功能化的方向发展,传统的熔融加工方式越来越难以适应聚合物材料加工的要求。与此同时,聚合物溶液加工在特种功能材料的成型加工方面显示出极大的优势。因此,高分子材料与工程专业开设高分子溶液加工实验课程是十分必要的。

一、聚合物溶液加工的特点与优势

聚合物溶液加工是将聚合物溶于特定溶剂制成溶液后,再通过挤出、流延、喷雾等制成聚合物的纤维、薄膜、涂层等小尺度材料的过程。虽然聚合物溶液加工不适用于体型构件的成型,但其加工条件温和可控,成型方式多变灵活,适用于无法熔融加工的特种高性能聚合物材料成型。相比熔融加工,聚合物的溶液加工具有以下几方面的优势:1. 加工温度较低(大部分聚合物溶液加工温度低于 150°C),利于热稳定性较差或易热失活的材料的加工;2. 加工黏度较低,聚合物溶液表观黏度一般介于 $10\text{Pa}\cdot\text{S}\sim 1\,000\text{Pa}\cdot\text{S}$ 之间,聚合物溶液在加工过程中需要的剪切力较小,加工应力场较弱,易于填料的混合分散;3. 成型机理种类多,聚合物溶液可通过溶剂凝固剂双扩散、相分离、冻胶、溶剂蒸发等多种机理成型,且通过合理的成型机理控制可以有效调节聚合物链缠结和取向,因此适合高性能材料的成型加工;4. 适用于小尺度一维或二维材料的制备,聚合物溶液在失去溶剂过程中尺寸发生剧烈收缩,制备得到的纤维或者薄膜材料维度较小;5. 适用于耐高温无熔

点聚合物的加工,聚酰亚胺、芳香族聚酰胺、聚丙烯腈等聚合物只能采用溶液加工方式成型。

二、聚合物溶液加工的适用范围

聚合物溶液加工由于以上特点而被广泛应用于特种功能聚合物材料的成型加工,这使其在聚合物加工成型领域的重要性日渐突出。聚合物溶液加工目前主要应用于以下几个方面:1. 高性能纤维的加工成型,高强高模聚乙烯纤维、高强高模聚乙烯醇纤维、芳香族聚酰胺纤维、碳纤维原丝、聚酰亚胺纤维、高强度纤维素纤维等均采用溶液纺丝法制得,溶液成型结合聚合物的高度取向,可以实现聚合物纤维的高性能化。2. 特种薄膜的加工成型,耐高温聚酰亚胺薄膜、聚乙烯醇薄膜(偏光膜原膜)、水溶膜等均采用聚合物溶液流延成型。3. 特种涂层加工成型,涂布体系往往由聚合物溶液与大量填料构成,涂布液通过刮涂、滚涂、喷雾等形式被均匀地附着在金属基底的表面,最终干燥固化获得涂层,如各类涂料、涂层的施工及锂电池电极的制备等。4. 纳米纤维或特种薄膜的制备,如静电纺丝、溶液喷射纺丝、离心纺丝、光刻胶旋涂等。

三、聚乙烯醇溶液流延成膜实验教学

高分子溶液加工成型在高性能和功能材料的加工成型中具有无可比拟的优势,但目前高分子材料与工程专业对聚合物溶液加工实验教学普遍不够重视,因此加强聚合物溶液加工成型实验教学的系统设计和实施具有必要性和紧迫性。我们在分析了各种聚合物溶液的加工成型过程后,认为聚乙烯醇(PVA)的水溶液非常适合作为聚合物溶液加工实验的研究对象。这是因为:首先,PVA溶液采用水溶剂体系,无毒无味,安全环保,适合学生操作;其次,PVA溶液可以通过湿法纺丝或流延干燥制备PVA的纤维和薄膜,其溶液成型过程十分典型,有利于学生理解成型过程中涉及的物理和化学问题;再次,随加工条件的不同,PVA纤维和薄膜制品性能多样,用途广泛,可增强学生对材料成型工艺、制品结构、制品性能三者之间关系的理解。

湿法纺丝实验需要的实验设备操作较为复

杂,且占地较大,因此不适合用于大规模的学生基础加工实验教学。而聚合物溶液成型制备薄膜通过简易的实验室涂布机即可完成,且基于不同固化机理的固化方式所形成的聚合物薄膜的微观结

构存在显著差异,适合用于实验教学。鉴于此,本文将对 PVA 溶液成膜加工成型的基本实验过程(见图 1)进行介绍,并说明实验过程中需要学生掌握的知识要点。

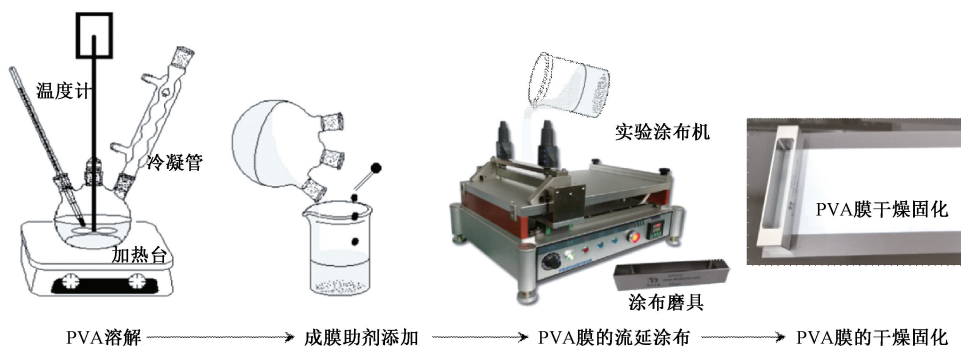


图1 PVA 溶液成膜实验示意图

(一)聚合物的溶解

在装有温度计和冷凝管的三颈瓶中加入不同醇解度的 PVA,在加热条件下进行搅拌,使其溶解在水中,制成浓度为 12 wt% 的 PVA 水溶液。教师让学生通过观察溶解过程中 PVA 状态的变化,理解聚合物在水中的溶胀-溶解过程;同时让学生对比醇解度不同的 PVA 水溶液在冷却过程中发生的变化(高醇解度的 PVA1799 水溶液会在冷却过程中发生表面结皮、凝胶化,而低醇解度的 PVA1788 水溶液则无此现象),从而理解 PVA 醇解度差异造成的 PVA 溶液性质变化。

(二)聚合物溶液的涂布前处理

聚合物溶液在加工成型前需要经过一系列的前处理,以避免其在加工过程中出现缺陷。前处理工作主要是加入一系列的助剂,包括消泡剂、流平剂、润湿剂等。在实验开始前,教师可以演示消泡剂和流平剂对聚合物溶液及成膜性能的影响。该环节的实验操作过程如下:在 PVA 水溶液中加入 0.1 wt% 的磷酸三丁酯作为消泡剂,观察加入消泡剂后溶液中气泡的消除情况;继而在 PVA 水溶液中加入水性流平剂,以改善聚合物薄膜涂布后的平整性。该环节的教学可以让学生理解聚合物溶液加工过程中表面张力对成型过程的显著影响。

(三)聚合物溶液的涂布

该环节以平板玻璃为基板,以框式四面涂布

器或可调式涂布器为涂布磨具。学生在实验涂布机上将 PVA 水溶液按 $50\mu\text{m}$ 、 $100\mu\text{m}$ 、 $150\mu\text{m}$ 、 $200\mu\text{m}$ 的厚度以不同涂布速度制成液膜,观察涂布厚度和涂布速度对液膜状态的影响,同时对比消泡剂和流平剂对液膜状态的影响。

(四)聚合物液膜的固化成型

将所得附着于平板玻璃上的聚合物液膜采用直接在恒温鼓风干燥和浸入硫酸钠水溶液后取出干燥两种方式进行脱溶剂固化成型,最终制得 PVA 薄膜。该环节的学习可以使学生理解聚合物溶液的不同固化成型机理(凝固浴致相分离、溶剂蒸发),同时对比分析 PVA 牌号、液膜厚度、硫酸钠浓度、干燥温度等工艺条件对聚合物液膜固化成型的影响规律。

(五)聚合物薄膜的结构表征和性能测试

学生通过光学显微镜观察对比凝固浴凝固和直接干燥凝固成型的 PVA 薄膜的表面微观形貌结构的差异,选择采用差式扫描量热法或 X 射线衍射法分析不同成型条件下所得薄膜的热性能和聚集态结构,并测试不同工艺条件下所得薄膜的厚度、断裂强度、断裂伸长率、初始模量等力学性能。学生通过对比分析,可以理解聚合物溶液成膜工艺、薄膜结构与性能三者之间的关系。

四、结语

高性能及功能化特种高分子材料发展迅

速,传统的聚合物熔融加工方法不再适用。与此相对,聚合物溶液加工因在特种聚合物加工中有着特殊优势,其在实验教学中的重要性日益凸显。传统高分子溶液加工实验教学(湿法纺丝)往往工艺流程长、设备占地较大、实验操作复杂,不适合在非专业类高校中普遍开展。因此,设计一种流程短、设备简单、易操作而又能充分体现聚合物溶液加工特点和相关知识点的实验十分必要。本文提出的 PVA 溶液成膜加工实验采用水溶液体系,不涉及可燃有机溶剂,安全环保。实验原料来源广泛,实验设备简单易操作,实验工艺流程较短,实验产品代表性强,有助于学生理解基础知识。该实验可作为聚合物熔融加工实验的有力补充,用于高分子材料与工程专业本科生的实验教学,使学生更为全面地理解聚合物加工成型的原理及工艺。

(文字编辑:李丽妍)

参考文献:

- [1] 王罗新,罗淑彬,易长海.纺织类高校高分子材料工程专业人才培养模式的思考[J].武汉科技学院学报,2009,22(6):87-89.
- [2] 陈福林.从塑料专业的发展谈高分子材料与工程专业学生的就业状况和教学计划[J].广东工业大学学报(社会科学版),2004(z1):108-109.
- [3] 黄浩,周欣然,唐波,等.高分子化学实验教学中的自主科研创新引导——以“水凝胶的制备与性能研究”为例[J].高分子通报,2018(4):100-105.
- [4] 于莹,陶磊,许华平.全新设计的现代高分子化学实验课程建设[J].大学化学,2015,30(3):9-13.
- [5] 施燕琴,马猛,陈思,等.多样化高分子专业大综合实验改革探索研究[J].高分子通报,2017(2):88-93.
- [6] 杨燕,刘春林,陈智栋,等.从高分子实验教学改革谈创新人才培养[J].高分子通报,2015(11):86-89.
- [7] 孙立国,姜宪凯,赵东宇,等.聚合物湿法纺丝的教学实践[J].实验室科学,2013,16(3):4-10.

(上接第 34 页)

- [2] 关毅,张凤宝.我国化工高等教育应对入世的策略[J].化工高等教育,2002,19(3):6-8.
- [3] 夏冰涵.移动互联网时代的教育——以当代大学生为例[J].科教导刊(电子版),2016(8):6-7.
- [4] 万其中,李文生.高校实验教学改革与创新人才培养[J].当代教育论坛,2007(7):103-105.
- [5] 辛忠,周玲.以学生为中心,构建一流的本科人才培养体系[J].化工高等教育,2016,33(3):1-4.
- [6] 蔡炳新,李文生,王玉枝,等.继续完善理工融合的基础化学教学新体系[J].化工高等教育,2002(1):34-36.
- [7] 梁志武,那艳清,李文生,等.单乙醇胺(MEA)捕获

- 二氧化碳过程解吸能耗的模拟[J].湖南大学学报(自然科学版),2009,36(11):57-61.
- [8] 辛忠,何佳雯,周玲,等.可持续发展背景下绿色工程教育的理念与实践探索[J].化工高等教育,2020(2):1-11.
- [9] Gao H X, Liu S, Liang Z W, and et al. Investigation of hydrodynamic performance and effective mass transfer area for Sulzer DX structured packing[J]. AIChE Journal,2018,64(10):3625-3637.
- [10] 梁志武,陈声宗.化工设计[M].北京:化学工业出版社,2015.