

## 采用过程再现教学方法讲解聚合物共混物分相机理 ——针对“高聚物结构与性能”理论教学难点的教学设计

姚东东, 顾军渭, 闫毅, 张军亮, 郑亚萍\*

西北工业大学化学与化工学院, 西安 710129

**摘要:** “高聚物结构与性能”课程中的共混物分相是聚合物改性的一种重要方法, 不同的分相机理得到不同的相分离结构, 进而得到聚合物材料不同的性能。掌握和理解聚合物共混物的分相机理至关重要, 共混物的分相机理十分抽象, 也是本课程理论教学的难点和重点。针对此问题, 根据多年的教学经验, 融入科研成果, 设计了过程再现教学方案, 即将如何得到共混物相图的科研过程再现出来。讲解共混物的分相机理的思路为: 从最简单的二元混合物热力学讲起, 进而讲解二元吸热、放热体系分别在低温和高温情况下的热力学行为, 最后到复杂情况下的二元共混物的热力学行为及如何得到该相图, 从相图上对应讲解不同组分和不同温度时聚合物共混物的两种分相机理。通过上述讲解可以使学生理解分相机理, 部分同学还能够将分相机理运用于离子液体凝胶的增强改性, 取得了很好的改性效果。

**关键词:** 高聚物结构与性能; 共混物分相机理; 过程再现教学方法

**中图分类号:** G64; O6

## Teaching Phase Separation Mechanism in Polymer Blends Using Process Representation Teaching Method: A Teaching Design for Challenging Theoretical Concepts in “Polymer Structure and Properties” Course

Dongdong Yao, Junwei Gu, Yi Yan, Junliang Zhang, Yaping Zheng \*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710029, China.

**Abstract:** Phase separation in polymer blends is a crucial method for polymer modification, which is covered in the course “Polymer Structure and Properties”. Different phase separation mechanisms result in distinct phase-separated structures, ultimately leading to various material properties. Understanding these mechanisms is essential yet challenging for students due to their abstract nature, making it a key focus in theoretical teaching. Based on years of teaching experience and research findings, we developed a process reproduction teaching method that demonstrates how phase diagrams of polymer blends are obtained. The teaching approach begins with basic binary mixture thermodynamics, then progresses to explaining thermodynamic behaviors of endothermic and exothermic binary systems at both low and high temperatures. Finally, it addresses complex binary blend thermodynamics and phase diagram construction. Using these phase diagrams, we explain two types of phase separation mechanisms under different compositions and temperatures. This teaching method has effectively helped students understand phase separation mechanisms, with some students successfully applying this knowledge to enhance ionic liquid gels.

收稿: 2024-08-30; 录用: 2025-01-27; 网络发表: 2025-03-13

\*通讯作者, E-mail: zhengyp@nwpu.edu.cn

基金资助: 2022年研究生“课程思政”示范课程; 2022年西北工业大学基础前沿课程建设项目; 2024年度西北工业大学教育教学改革研究项目(24GZ11359); 西北工业大学教育教学改革研究项目(2024JGWZ07, 2023JGZ20); 教育部产学合作协同育人项目; 研究生教育研究基金项目(2023YMs018); 研究生教育综合改革创新发展创新项目(KCJG202408)

**Key Words:** Structure and properties of polymer; Phase separation mechanism of polymer blends; Process representation teaching method

“高聚物结构与性能”是西北工业大学化学与化工学院开设的一门硕士研究生专业课程，是在“高分子物理”基础上的进一步深化，旨在使学生了解高聚物基本结构及共混物的共混原理，掌握高聚物及共混物的合成与结构、性能、应用之间的关系，培养学生对高聚物的设计能力和创新能力，以期对高聚物材料的合成、加工、测试、选材、使用和开发提供理论依据。“高聚物结构与性能”课程的综合性、理论性和系统性强，需要扎实、广泛的基础知识。传统的“满堂灌”“填鸭式”授课方式教学效果差。因此，如何在有限的学时内将教学内容讲透，激发学生对高聚物结构与性能的学习兴趣，用所学理论解决实际问题是本课程教学改革中亟待思考和解决的问题<sup>[1,2]</sup>

“聚合物的分相机理”是本课程的重点和难点。从工程实践的角度看，掌握聚合物的分相机理，即可按照需要对聚合物进行共混和改性，在航空航天等领域应用广泛。比如，针对热固性树脂可以采用热塑性树脂进行增韧改性，其改性的原理就是通过工艺和比例控制热塑性与热固性树脂的分相结构，从而达到增韧改性的目的<sup>[3,4]</sup>。目前我国先进复合材料存在着韧性不足，无法在发动机叶片上使用，属于“卡脖子”技术，掌握分相机理，控制热塑性树脂和热固性树脂的分相结构是获得高韧性环氧树脂复合材料的关键所在。本文作者在科研中采用热塑性树脂对高性能环氧树脂进行改性，通过控制分相机理，使热塑性树脂分散于环氧树脂基体中，所制备的碳纤维T800/环氧树脂复合材料，其冲击后压缩强度(Compression After Impact, CAI)值从230 MPa增加到350 MPa，达到了国外同类产品的性能，有望全面替代国外产品，实现高性能复合材料在航空航天结构件上的国产化。

在课程学习过程中由于学生的物理化学知识不够扎实，对分相机理涉及的热力学难以理解，很多学生在学习这部分内容时一知半解，知其然，不知其所以然，严重影响了学生在科研中运用分相机理。针对这个问题，为了使学生学懂、学透聚合物分相机理中的知识点，培养其学习积极性和主动性，提高该课程的教学质量，众多一线教师对“聚合物结构与性能”教学进行了积极探索<sup>[5-7]</sup>。根据本文作者多年的教学实践，体会到不能孤立地讲授分相机理，应注重把知识点间的关联，尤其是所涉及到的物理化学和聚合物结构与性能中的理论的有效衔接，将共混物分相的热力学形成过程让学生了解清楚，即“过程再现”教学法。这种教学设计不仅使学生能更加容易理解和掌握分相机理，而且能够学以致用。本文就如何采用过程再现教学方法，讲透聚合物分相机理提出自己的教学设计(图1)和体会。

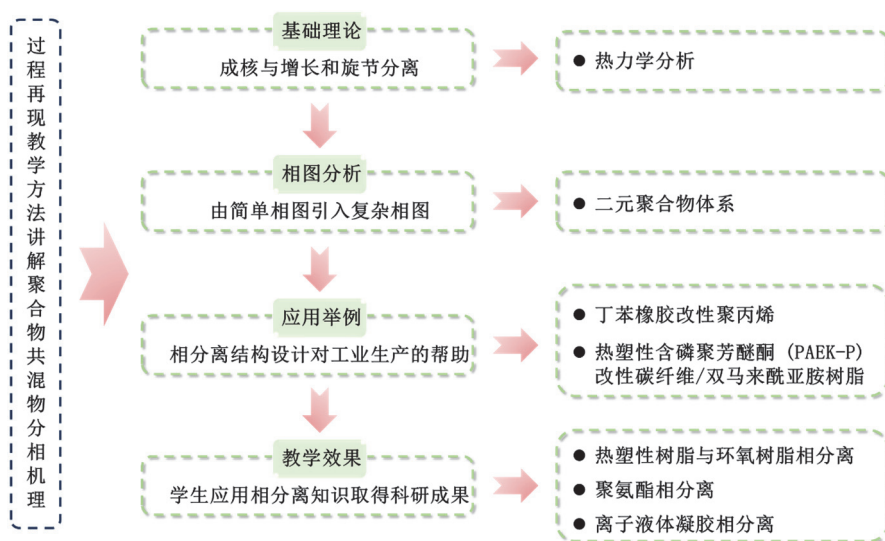


图1 过程再现教学方法讲解聚合物共混物分相机理的教学过程

## 1 聚合物共混物相图的热力学基础理论

聚合物共混体系相分离机理包括成核与增长(Nucleation and Growth mechanism, NG)和旋节分离(Spinodal Decomposition, SD)两种机理。一般教材主要以图2的方式来解释相分离机理,该解释方法对于学生来说很难理解相分离过程。为了讲清楚相分离机理,从该图的来源讲起,先介绍热力学的两个混合体系在不同温度和浓度下的分相机理<sup>[8,9]</sup>。

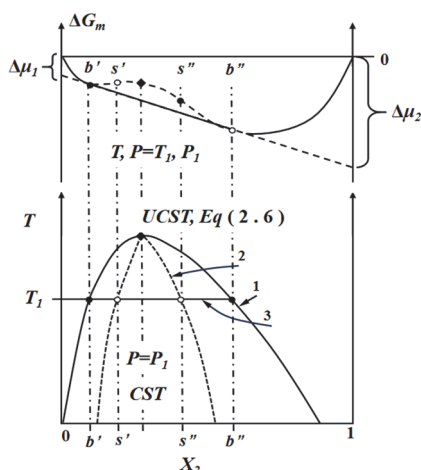


图2 上部分图: 恒温、恒压下二元聚合物体系混合自由焓 $\Delta G_m$ 与组成的关系( $S'$ 和 $S''$ 为旋节点);  
下部分图: 该二元聚合物体系的恒压相图1-双节线, 2-旋节线, 3-连线, UCST-最高临界相容温度

溶液热力学中, 设有 $X_1$ 摩尔的纯组分1 (自由焓为 $\Delta U_1$ )和 $X_2$ 摩尔的纯组分2 (自由焓为 $\Delta U_2$ ), 两者混合后正好形成一摩尔的溶液。混合自由焓为:  $\Delta G_m = X_1\Delta U_1 + X_2\Delta U_2$ 由溶液热力学可知, 当 $\Delta G_m \leq 0$ 时, 两组分相容可自发进行, 其自由焓与组分间的关系如图3所示。该情况是两个组分完全相容出现的情况, 是一种最简单的热力学相图。

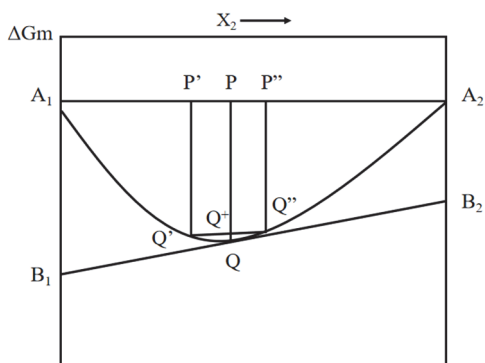


图3 组分之间完全相容的二元体系混合自由焓 $\Delta G_m$ 与组成的关系  
 $PQ = \Delta G_m, A_1B_1 = \Delta u_1, A_2B_2 = \Delta u_2$

## 2 由简单相图引入2组分复杂情况下的相图

两个混合体系在不同的温度下混合, 存在吸热和放热两种情况, 这样混合后的情况就复杂了(图4)。两种原子混合后键能小于两种原子断开键能, 即放热反应( $\Omega < 0$ )。那么, 在高温和低温下的混合焓分别如图4(a)和(b)所示。两种原子混合后键能大于两种原子断开键能, 即吸热反应( $\Omega > 0$ )。在高温下和低温下的混合焓如图4(c)和(d)所示。

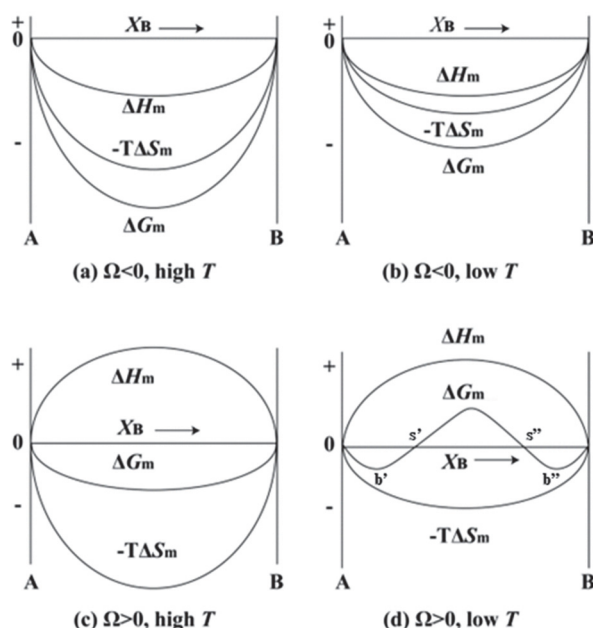


图4 二元混合物分别在放热、吸热时，高温(a,c)和低温(b,d)下的混合自由焓

图4(d)是典型的共混物的相行为。在不同温度下测试，得到不同的相图，不同温度下有不同的 $b'$ 、 $b''$ 、 $s'$ 、 $s''$ ，以二元共混物的组分2含量为横坐标，不同温度下的 $b'$ 、 $b''$ 连线，成为双节线；以二元共混物的组分2含量为横坐标，不同温度下的 $s'$ 、 $s''$ 连线，成为旋节线(图2)。当组分 $X_1$ 含量小于 $b'$ ，组分 $X_1$ 含量大于 $b''$ 时，混合体系相容是自发进行的。在 $s'$ 和 $s''$ 间 $\Delta G$ 曲线是向上凸，共混物两组分会自动分相。在曲线两边都有一个拐点 $s'$ 和 $s''$ ，在 $b'$ 和 $s'$ 间， $b''$ 和 $s''$ 间，共混物处于介稳状态。对于一个固定的组分含量在不同温度下的混合，就可以得到不同的 $\Delta G$ 曲线，它和横坐标有不同的两个交点 $b'$ 和 $b''$ ，每个曲线也都有不同的拐点 $s'$ 和 $s''$ 。图2中的实线和虚线，分别为旋节线和双节线，对应的不同 $s'$ 和 $s''$ 所形成的虚线下面的组分区域就会发生自动分相，其分相机理是成核-增长(SD)机理。不同 $b'$ 和 $b''$ 组成的实线和不同 $s'$ 和 $s''$ 所组成的虚线间就处于介稳状态，其分相不是自发进行的，属于旋节分离(NG)机理。

### 3 聚合物共混物分相的应用举例

控制分相就可以在在一定程度上设计聚合物的性能，为了让学生更深入地理解分相机理，通过举例说明讲解。一个例子是聚丙烯(PP)的增韧改性<sup>[8,9]</sup>。PP具有优异的性能，但最大的问题是脆性，为了增韧改性，最初采用橡胶来增韧，采用和PP相容性好的丁苯橡胶(SBR)来增韧，SBR用量10 wt.%–15 wt.%左右机械混合，冲击强度可以提高2倍以上，PP冲击强度为 $13.1 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ，采用上述机械共混法制备的高抗冲击聚苯乙烯(HIPS)，橡胶粒子粗大，增韧效果低。采用接枝共聚-共混方法，当SBR/PS (15/85)双辊混炼共混，共混物发生了相分离，可促进橡胶粒子在树脂基体中的充分分散，增韧效果显著提高，PS冲击强度提高至 $25 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ 。

益小苏等人<sup>[10]</sup>为提高树脂传递模塑(Resin Transfer Moulding, RTM)复合材料的整体韧性，结合“离位”复合增韧技术和RTM制造技术，应用新型热塑性含磷聚芳醚酮(PAEK-P)对碳纤维/双马来酰亚胺树脂(CF/BMI)复合材料进行增韧改性，PAEK-P/BMI复合树脂在 $110 \text{ }^\circ\text{C}/300 \text{ min}$ 条件下未出现相分离，但在后期的高温固化过程形成了分相结构，并在CF/PAEK-P/BMI复合材料中保持了分相形貌(图5)；与CF/BMI复合材料相比，CF/PAEK-P/BMI复合材料的冲击后损伤投影面积降低了69%，冲击后压缩强度提高了16.6%，冲击凹坑深度减小了34.4%。

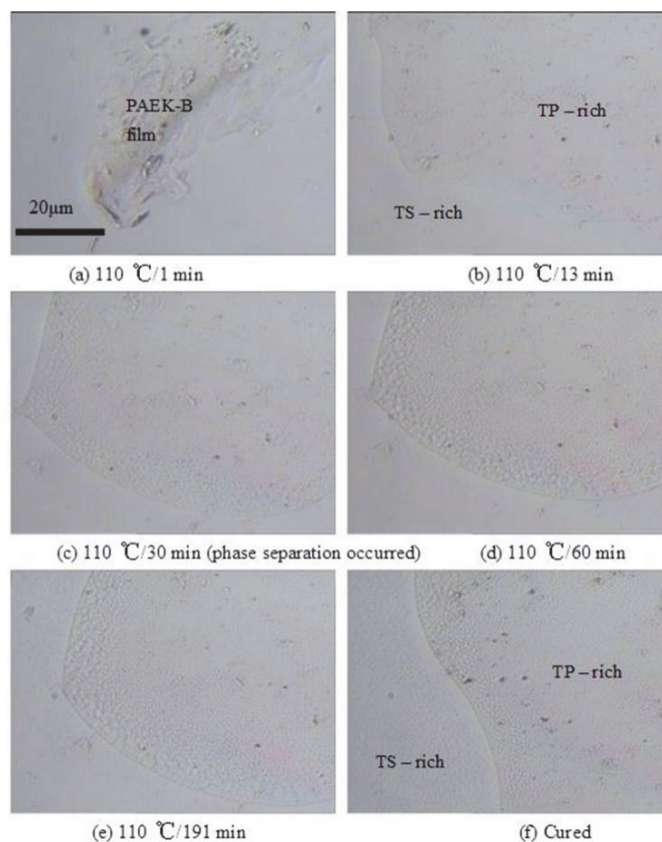


图5 PAEK-B/双马来酰亚胺(BMI)的在线监测光学显微镜图片<sup>[10]</sup>

从两个简单的相容体系的混合→自由焓-组成曲线→吸热和放热情况下高温和低温所形成的不同的自由焓-组成曲线→不同温度对应的交点和拐点作图得到的分相图，让学生理解这个图的来源，进而就很容易理解二元聚合物体系混合焓的曲线，也就能够理解不同情况下的分相机理了。经过这样的讲解，学生就很快掌握了聚合物共混物的分相机理，并能够在后续的实验中应用。

#### 4 教学应用效果

在学习了共混物分相机理内容之后，学生不仅能够深刻理解相关机理，更能在其科研中进行灵活运用。例如，2018级硕士研究生张智霖同学在针对环氧树脂胶黏剂的改性工作方面，运用分相原理，将热塑性树脂与环氧树脂混合，利用两种聚合物的分相，使热塑性树脂分散在热固性树脂中，使室温固化的胶黏剂拉剪强度提高，固化热显著降低，降低了热应力，达到了增韧改性的目的。研究结果《钢筋用室温固化双组份环氧树脂胶黏剂的研究》发表在期刊《中国胶黏剂》(2018, 27 (6), 334-339)<sup>[11]</sup>上。

2018级硕士研究生谢金良同学在掌握了分相机理后，针对聚氨酯应用于柔性电子材料时存在强度低、无法修复的问题，首先采用聚四氢呋喃(PTMEG)与异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)反应制备了预聚物，然后分别与三种带有不同端基的含二硫键的扩链剂反应，最终得到了三种自修复聚氨酯(SHPU) (分别是PUA、PUH、PUC)，提出了一种结合氢键和二硫键来赋予聚氨酯自修复能力，通过可逆相互作用和微相分离的协同作用，使聚氨酯同时具有高强度和优异的自修复能力的方案，成功制备出了具有高强度、透明、可回收的SHPU。利用原子力显微镜对分相结构进行了观察(图6)，发现PUA的微相分离程度最大，硬段形成的球状硬相直径约为1 μm，PUH和PUC的微相分离程度较弱，硬段形成不规则的聚集相，尺寸大约为100 nm。因此可以判断，PUA中存在着较高程度的微相分离

结构，从而提高了其拉伸性能。研究结果《Ultra-robust, self-healable and recyclable polyurethane elastomer via a combination of hydrogen bonds, dynamic chemistry, and microphase separation》发表在 *Materials Today Chemistry* (**2022**, *23*, 100708) [12] 上。

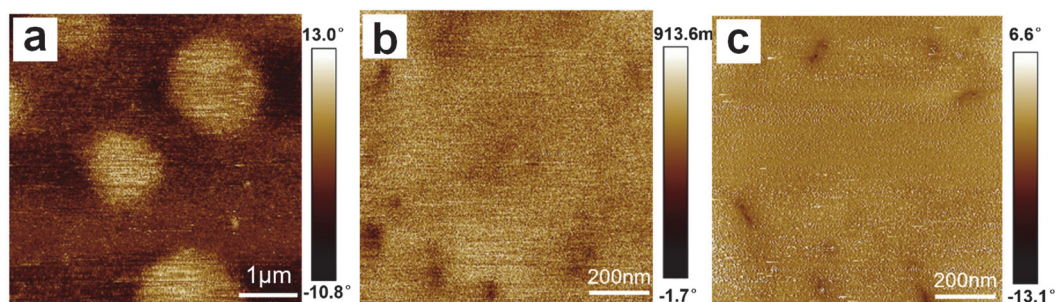


图6 三种自修复聚氨酯SHPUs的AFM相图[12]

(a) PUA, (b) PUH, (c) PUC

此外，谢金良同学运用分相机理增韧增强离子液体凝胶，效果显著。许多丙烯酰胺(PAM)基的聚合物水凝胶都具有热敏特性，在较低温度下，PAM链上的酰胺基团更容易与链内或链间的酰胺基团形成氢键，导致相分离。相反，在较高温度下氢键断裂，熵增效应导致PAM和离子液体自发混合，致使相分离消失，凝胶体系重新变为均相。对应图2中，较高温度时，整个体系是相容的，呈均相。因此，PAM<sub>x</sub>-IL ([EBIM]Br)咪唑基离子液体凝胶的相分离发生在从UCST以上降温至UCST以下的过程中。此外，在缓慢和快速冷却过程中观察到不同的现象，最终离子液体凝胶的性能也不同。分别采用两种不同的后处理过程“加热-缓慢冷却”和“加热-快速冷却”。在缓慢冷却过程中，凝胶逐渐变为不透明乳白色；在快速冷却过程中，离子液体凝胶在整个过程中保持透明状态。研究发现冷却速率可以控制相分离的程度，进而可以制备高韧性和高强度的离子液体凝胶。图7为谢金良同学根据观察的结果画出的离子液体凝胶的相图，深入理解了该体系中的相变，并从分相的角度解释了该凝胶性能提高的机理。研究结果《Preparation of tough and stiff ionogels via phase separation》发表在 *Materials Horizons* (**2023**, *11* (1), 238–250) [13] 上。

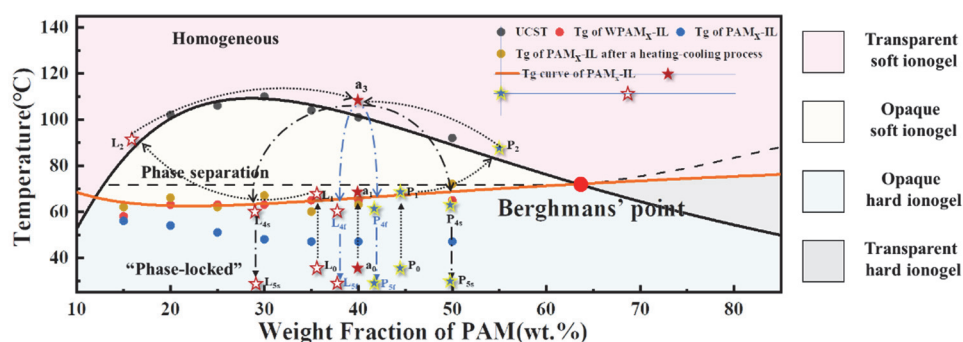


图7 PAM-[EBIM]Br二元体系的相图[13]

## 5 结语

针对共混物分相机理，采用过程再现教学法的讲授方法，即将如何得到共混物相图的科研过程再现出来，让学生跟着这个科研过程就更容易理解。从最简单的二元混合物热力学讲起，进而讲解二元放热、吸热体系分别在低温和高温情况下的热力学行为，最后到复杂情况下的二元共混物的热

力学行为, 测试相变临界点得到相图。从相图出发, 对应讲解不同组分和温度时聚合物共混物的两种分相机理, 并举例说明分相机理的应用, 使学生知其然, 知其所以然。该教学方法教学效果显著, 学生充分掌握了共混物的分相机理, 并能够举一反三应用于实际的科研工作中, 提高了学生的创新能力。利用热塑性树脂和热固性树脂的分相原理, 对热固性树脂增韧, 使室温固化的环氧树脂胶黏剂的拉剪强度提高, 固化放热量减少。采用分相方法来增韧增强离子液体凝胶, 可以使其强度显著提高。

#### 参 考 文 献

- [1] 朱平平, 何平笙, 杨海洋. 高分子通报, **2007**, No. 8, 55.
- [2] 何平笙, 朱平平, 杨海洋. 高分子通报, **2001**, No. 5, 74.
- [3] 熊善新, 汪晓芹. 山东化工, **2015**, *44* (21), 132.
- [4] 吕燕, 邱华, 郭永强, 闫毅, 顾军渭. 大学化学, **2024**, *39* (6), 83.
- [5] 闫毅, 颜静, 姚东东. 大学化学, **2021**, *36*, 2008023.
- [6] 颜静, 钟丰璘, 牛嘉平, 关昊, 孔杰, 张军平, 闫毅. 大学化学, **2020**, *35* (6), 103.
- [7] 鲁圣军, 何敏. 高分子通报, **2019**, No. 4, 78.
- [8] 吴培熙, 张留成. 北京: 中国轻工业出版社, 2009: 7-60.
- [9] 何平笙. 北京: 科学出版社, 2009: 483-526.
- [10] 胡晓兰, 刘文军, 余荣禄, 周川, 李伟东, 周玉敬, 刘刚, 益小苏. 复合材料学报, **2020**, *37* (9), 2117.
- [11] 张智霖. 中国胶粘剂, **2018**, *27* (6), 334.
- [12] Xie, J.; Fan, L.; Yao, D.; Su, F.; Mu, Z.; Zheng, Y. *Mater. Today Chem.* **2022**, *23*, 100708.
- [13] Xie, J.; Li, X.; He, Z.; Fan, L.; Yao, D.; Zheng, Y. *Mater. Horiz.* **2023**, *11* (1), 238.