



与地方特色产业结合的高分子材料与 工程实验设计改革

刁 岫, 王慧敏, 刘洪亮, 段宝荣, 郑耀臣, 古雅楠

(烟台大学 化学化工学院, 烟台 264005)

摘要: 服务社会是高等教育的三大职能之一, 而服务地方经济是省属地方性高校内涵式发展的必然趋势与使命。本文以烟台大学高分子材料与工程实验课程为载体, 结合烟台地区的特色产业聚氨酯材料, 设计了水性聚氨酯乳液制备与性能研究的综合性实验。结合聚氨酯乳液的科研发展及聚氨酯企业的生产实际, 在教学内容和教学形式上都进行了设计改革, 在提高学生分析具体问题能力和实践动手能力的同时实现“按需施教”, 为烟台聚氨酯产业培养人才, 提升学生区域内就业竞争力。

关键词: 高等教育; 地方特色产业; 高分子材料与工程; 水性聚氨酯乳液

中图分类号: TQ317-4; G-642.423

文献标志码: A

DOI: 10.12179/1672-4550.20230561

Design Reform of Polymer Material and Engineering Experiment Combined with Local Characteristic Industry

DIAO Shen, WANG Huimin, LIU Hongliang, DUAN Baorong, ZHENG Yaochen, GU Yanan

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Yantai University, Yantai 264005, China)

Abstract: Serving the society is one of the three functions of high education, and serving the local economy is the inevitable trend and mission of the connotative development of provincial university. In this paper, based on the polymer material and engineering experiment course of Yantai University and the characteristic industry of polyurethane materials in Yantai, a comprehensive experiment on the preparation and properties of waterborne polyurethane emulsion is designed. Combined with the research development of polyurethane emulsion and polyurethane enterprise's production practice, the design reform in both the teaching content and the teaching form are carried out, which not only improves the analytical ability and the practical ability of the students but also achieves “teaching according to the need” to cultivate talents for the polyurethane industry in Yantai and improves the employment competitiveness in the special area of the students.

Key words: high education; local characteristic industry; polymer materials and engineering; waterborne polyurethane emulsion

高等教育的 3 个主要职能是人才培养、科学研究和服务社会, 而人才培养和科学研究的最终目的也是服务社会, 因此服务社会成为高等教育的本质。党的二十大报告明确提出: 加快建设高质量教育体系。只有实现高等教育内涵式发展才可能建设好高质量的高等教学体系。高等教育的内涵式发展就要求大学更好地发挥人才培养、科

学研究及服务社会的职能^[1-3]。教育部公布的数据显示我国本科层次的高校中地方高校占 90% 以上, 地方高校构成了我国高等教育的主体, 而在高等教育服务社会的发展过程中, 地方高校对地方区域经济发展的作用也越发突出, 服务区域经济的职能也越发显著。

烟台大学作为山东省属地方性大学, 学校建

收稿日期: 2023-11-23

基金项目: 烟台大学 2023 年教学改革项目(JYXM2023052); 山东省自然科学基金(R2023MB161); 山东省先进有机硅材料与技术重点实验室开放课题。

作者简介: 刁岫, 博士, 副教授, 主要从事有机硅高分子材料、水性聚氨酯乳液方面的研究。E-mail: diaoshen315@ytu.edu.cn

2.2 实验原理

2.2.1 概述

聚氨酯, 全称聚氨基甲酸酯(简称 PU), 是一种主链上含有氨基甲酸酯(-NHCOO-)特征基团的嵌段共聚物, 通常由异氰酸酯(-NCO)与含有羟基的化合物(-OH)反应制备。在实际生产中通常以多异氰酸酯(刚性硬段)和低聚物多元醇(柔性软段)为主体反应制备, 由于聚氨酯这种特殊的软硬段交替结构, 使其具有优异的机械性能、耐磨性、粘接性和低温柔顺性, 使得聚氨酯材料在化工、电子、医疗、建筑、汽车以及航空等领域得到广泛的应用。最初常用的聚氨酯材料都是溶剂型的聚氨酯, 生产过程中需要使用大量的有机溶剂, 存在易爆炸、污染、对人体健康有危害等不足。随着人们的环保意识与日俱增, 水性聚氨酯(WPU)应运而生, 并且在 20 世纪 60 年代实现了工业化, 进入 21 世纪后有机溶剂的限制使得 WPU 得到了极大的重视。WPU 以水作分散介质的分散体系具有安全无毒、环保等优点, 成为目前聚氨酯材料的主流产品^[10]。

2.2.2 聚氨酯合成原料

溶剂型聚氨酯的合成原料主要包括多异氰酸酯、低聚物多元醇、扩链剂、催化剂、溶剂等。水性聚氨酯的合成除了溶剂型聚氨酯合成需要的原料, 还要加入亲水扩链剂、中和剂、水等。其中, 多异氰酸酯主要包括芳香族的多异氰酸酯和脂肪族的多异氰酸酯, 如甲苯二异氰酸酯(TDI)、二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、异氟尔酮二异氰酸酯(IPDI)等。低聚物多元醇(分子量通常在 500~3000 之间)主要分为聚酯多元醇和聚醚多元醇, 如聚乙二醇二醇、聚乙二醇-1,4-丁二醇二醇、聚己二酸己二醇二醇、聚乙二醇、聚丙二醇、聚四氢呋喃二醇等。扩链剂主要是多官能度的醇类、胺类, 如 1,4-丁二醇(BDO)、1,6-己二醇(HDO)、二乙胺(EDA)等。水性聚氨酯的合成中会引入亲水扩链剂, 主要分为阴离子型、阳离子型和非离子型, 而其中应用最多的是阴离子型的亲水扩链剂, 如羧酸型的二羟甲基丙酸(DMPA)、二羟甲基丁酸(DMBA)、磺酸型的乙二胺基乙磺酸钠(AAS, 50% 水溶液称为 A-95)等。催化剂主要是有机锡类化合物和叔胺类化合物, 如二月桂

酸二丁基锡(DBTDL)、辛酸亚锡等。溶剂常用的是丙酮^[10]。

另外还可以根据配方的需要加入其它助剂, 如中和剂、外乳化剂、增稠剂、成膜助剂、消泡剂等^[10]。

2.2.3 水性聚氨酯乳液的合成

水性聚氨酯乳液的合成过程可以分为两步: 第一步是预聚物的合成, 主要是由低聚物二醇、扩链剂、亲水扩链剂、二异氰酸酯通过溶液(或本体)聚合生成水性聚氨酯预聚物; 第二步是预聚体的乳化, 即预聚物在水中分散扩链的过程。一般制备过程如图 1 所示^[11-12]。

在实验原理的介绍中我们强调科研反哺教学, 本实验原理结合笔者团队的最新研究工作^[11-12], 重点让学生理解分子结构对材料性能的影响。一方面为学生提供不同结晶度的软段聚酯多元醇、聚醚多元醇, 让学生理解结晶度变化对聚氨酯材料力学性能的影响; 另一方面提供不同类型的亲水单体(羧酸型、磺酸型), 让学生理解亲水单体结构变化对聚氨酯乳液粒径、稳定性及固含量的影响。

2.3 实验设备和原料

2.3.1 原料

IPDI(反应活性低反应过程容易控制, 适合本科教学实验)、多元醇(聚酯多元醇和聚醚多元醇)、1,4-丁二醇、DMPA、AAS 或 A-95、二月桂酸二丁基锡、乙二胺、三乙胺(TEA)、丙酮、去离子水。

2.3.2 仪器设备

玻璃仪器: 四口瓶、球形冷凝管、温度计等。

设备: 恒温加热磁力搅拌器、电子天平、高速分散机、旋转蒸发仪、旋转黏度计、粒度仪、差示扫描量热仪(DSC)、万能试验机等。

2.4 实验过程

2.4.1 预聚体的合成

氮气保护下将多元醇按设计配方加入四口瓶中, 85 °C 油浴加热真空脱水 20~30 min, 降至 60 °C, 加入多异氰酸酯、催化剂后反应 1 h; 加入扩链剂 1,4-丁二醇、DMPA 反应 0.5 h; 降温至 45 °C, 加入丙酮搅拌 5~10 min, 加入中和剂, 搅拌 10~15 min; 加入 AAS 或 A-95 反应 10 min 得到预聚体。

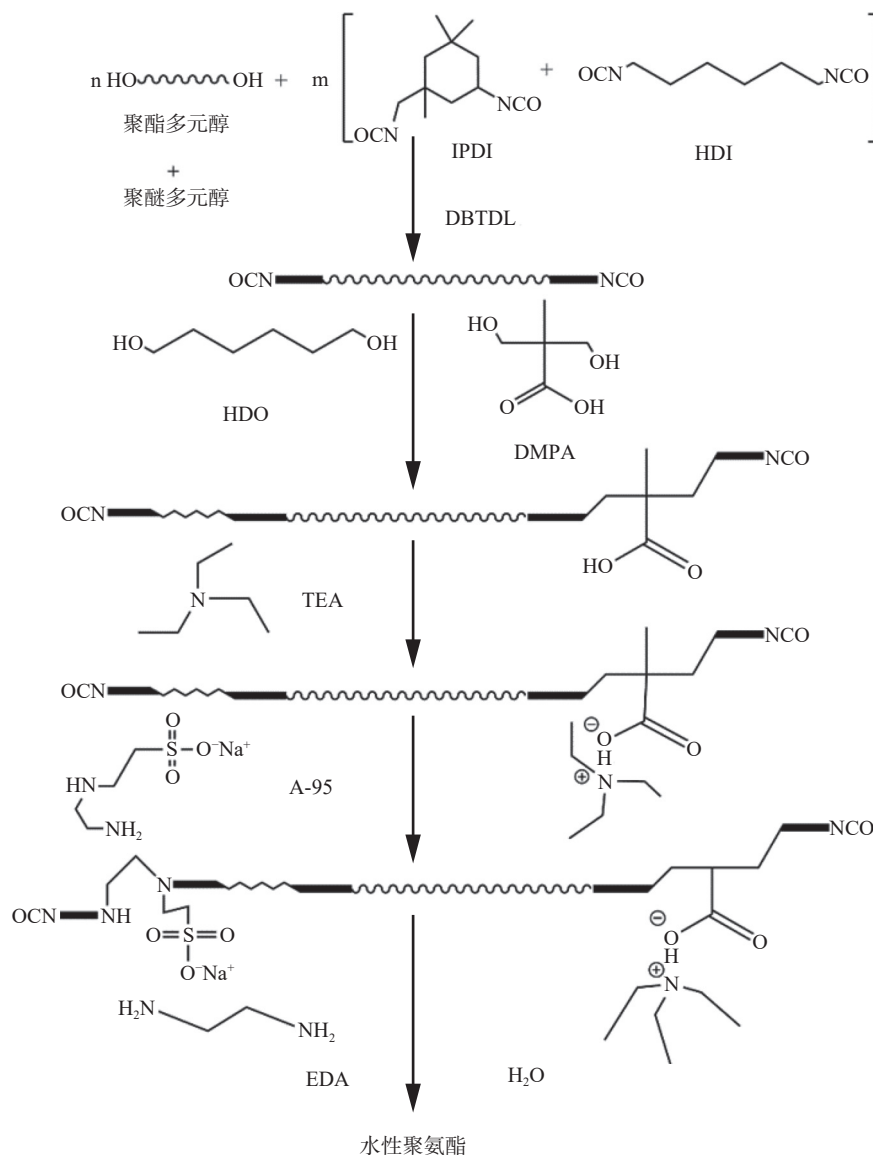


图1 水性聚氨酯乳液合成过程示意图

2.4.2 预聚体的乳化

将预聚体转移到乳化罐中, 调节分散机的搅拌速度至高速, 用加水高速乳化预聚体。将扩链剂乙二胺分散在 10 mL 水中加入乳化罐内反应 20~30 min, 获得乳白色液体; 脱除丙酮获得乳液。

2.4.3 乳液成膜

将制得的聚氨酯乳液, 倒入模具中成膜, 室温下成膜(通常 3~4 天)。

2.4.4 性能测试

1) 乳液性能测试

测定乳液的固含量、粒径、粘度。

2) 胶膜的性能测试

测定胶膜的力学性能、玻璃化转变温度等。

性能测试方法参考国家标准及相关仪器使用

要求。

本实验属于综合性实验, 实验将溶液聚合操作、高速分散机乳化操作、固含量测试、运动粘度测试、粒径测试、力学性能测试、DSC 测试等高分子行业中常用的合成、加工、分析测试等单元操作综合使用完成实验。

3 实验教学的实施

目前理工科实验教学过程普遍存在以下两个问题。

1) 学生参与度低。笔者总结实验教学过程可以用“做实验、看现象、写报告”9个字概括, 学生参与度极低, 导致学生做实验走马观花, 无法激发学生的科研兴趣。

2) 实验教学与实际生产脱节。实验过程与企业产品研发小试过程都相去甚远,更不要提与产业化生产结合,导致学生无法将理论与实践结合,只能纸上谈兵。

针对以上问题,本实验将在教学实践过程中进行一些针对性的改革设计,具体实施方案如图 2 所示。

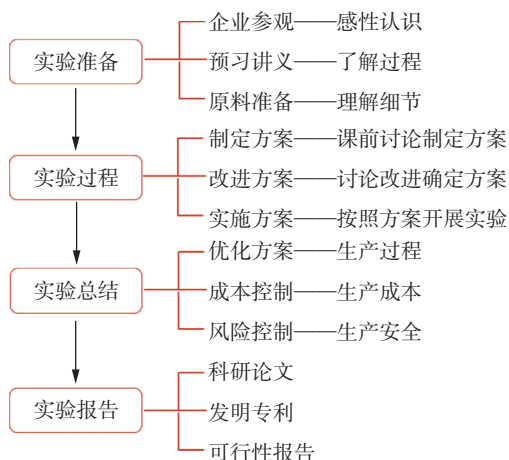


图 2 实验教学实施过程图

3.1 实验准备

传统的实验准备对于教师、学生是分开进行,二者互不影响。教师的实验准备环节是准备实验的原材料、检查实验仪器设备,保证学生能够顺利完成实验;学生的实验准备就是预习实验,撰写实验预习报告;实验准备阶段通常不占用实验课时。本实验设计中的实验准备包含以下 3 点。

1) 在本实验的先修课程认识实习和生产实习环节带领学生到聚氨酯生产企业(泰和新材、美瑞新材等,均为本专业合作实习基地)参观学习,了解聚氨酯材料的生产过程,让学生对聚氨酯生产有一个感性的认识。

2) 和传统实验课一样的实验讲义的预习,利用烟台大学网络教学平台让学生在上线上完成实验讲义的学习及实验安全培训,要求学生查阅文献了解实验的背景及基本流程,对实验过程有一个基本的了解。

3) 实验准备环节将占用 1 课时,教师、学生共同完成实验准备。要求学生开展小组讨论,教师作为主持人引导讨论进程,让学生设计实验方案及技术路线。教师协助学生准备实验材料,检查维护实验仪器设备。学生要换算实验成本,总

结实验操作及仪器设备使用注意事项。这样学生可以全程参与到实验准备过程,对企业产品研发准备及实验室管理维护有一个感性的认识。

3.2 实验过程

传统实验过程是“教师讲,学生做”的二段式灌输教学过程,这又是一个教师、学生分离的教学过程。针对这一问题本实验在实施过程也进行了以下改进。

1) 以模拟项目推介会的形式要求学生将自己小组的实验方案及技术路线进行路演,实验路演过程要求小组所有成员都要参与,教师对学生的实验方案进行质疑,学生进行反思,在此过程中归纳、总结实验的基本原理以及各个实验步骤的操作方法及注意事项。

2) 教师提出配方设计需要重点关注的问题,如异氰酸酯与羟基比例与乳液性能的关系、软段结构与胶膜性能的关系、亲水扩链剂与乳液粒径的关系、乳液粒径与乳液固含量及稳定性的关系等,让学生对实验方案进行改进,阐明自己设计的实验能够说明什么样的科学问题。

3) 教师作为主持人参与到小组的二次讨论,确定最终实验方案。

实验讨论过程中学生利用所学理论知识讨论设计实验配方及技术路线,另一方面实验操作过程以复习四大化学、高分子化学、高分子物理等实验课程的单元操作为主。

3.3 实验总结

本实验增加了一个实验总结过程,即实验结束后安排一次开放性的小组讨论会。讨论会由教师主持,学生展开讨论,主要讨论实验方案的优化(如如何提高产品稳定性、如何降低生产成本、工艺路线的优化等)和实验过程中存在的问题(如操作安全风险、溶剂的回收、环境风险等),让学生复盘水性聚氨酯乳液的制备过程,深刻了解材料的研发过程及此过程中需要注意的问题。

3.4 实验报告

本实验是一个设计性的综合实验,因此对实验报告也进行了优化改革,不采用传统的实验报告形式而是给学生提供了以下 3 种形式进行选择。

1) 几个小组合作通过若干组实验发现科学问题,总结形成一篇科研论文。

2) 发现某个原料能够改善材料性能而完成一篇专利申请书。

3) 几个小组通过工艺路线的优化完成水性聚氨酯乳液生产的可行性报告书。

通过多种形式的实验报告, 模拟企业产品研发的报告总结形式, 锻炼学生科研总结能力。

3.5 实验学时安排及可行性分析

3.5.1 学时安排

本实验属于综合性实验, 预计需要安排两次实验, 共计 16 课时。第一次实验(8 课时)主要完成水性聚氨酯乳液的制备, 实验准备(1 课时)、实验方案讨论(1 课时)、实验(6 课时); 第二次实验(8 课时)主要完成乳液及胶膜性能测试, 实验讲解(1~2 课时)、实验(4~5 课时)、实验总结(2 课时)。课时安排合理紧凑, 保证实验过程学生全程参与。

3.5.2 可行性分析

本实验过程是已经实现的产业化生产过程, 实验工艺流程没有特殊要求, 不存在有安全隐患的操作过程; 实验所有药品都是普通化学试剂, 原料易得, 没有危险化学药品, 实验成本低; 笔者一直从事水性聚氨酯乳液合成的科研工作, 经验丰富, 能够为实验开展提供技术支持。因此, 从实验的内容、操作、安全性、时长、研究基础等多方面考虑, 本实验作为高分子材料加工的综合实验都非常的合适。

4 结束语

结合烟台大学服务地方的办学宗旨, 针对烟台地区独具特色的聚氨酯产业, 设计了“水性聚氨酯乳液的制备与性能研究”的综合性实验。实验将高分子化学、高分子物理、聚合物研究方法等高分子核心课程的理论知识与具有烟台特色的聚氨酯产业相结合。在课程改革上实现了高校与地方特色经济的结合, 让课程服务区域特色产业, 增加了实验课程的地方特色; 对于用人单位, 本文从地方特色产业出发, 根据企业需求因需施教, 更好地为企业培养人才, 服务地方产业; 对于一线教师, 将科研工作与教学工作的结

合, 实现了科教融合; 在提高学生课堂参与度的同时培养学生的动手能力和解决实际问题的能力, 在提升学生专业素养的同时可以有效地提升毕业生区域内的职场竞争力。

参考文献

- [1] 刘婷. 地方高校设计教育人才培养服务区域经济发展的有效途径探析[J]. *大学教育*, 2018(5): 169-171.
- [2] 王永鹏, 刘梦竹, 路大勇. 地方院校特色学科专业建设的策略及实践研究: 以吉林化工学院材料学院为例[J]. *高分子通报*, 2020(7): 72-76.
- [3] 张建耀, 钟世云. 基于实践的应用型本科院校“高分子材料成型加工实验”教学模式的探索研究[J]. *大学教育*, 2013(22): 91-92.
- [4] 刁岫, 郑耀臣, 崔孟忠, 等. 基于专业认证的高分子材料与工程实验的综合性设计实践[J]. *高分子通报*, 2022(2): 80-85.
- [5] 王素娟, 白利斌, 温昕, 等. 基于绿色化学理念的高分子化学实验教学改革的探讨[J]. *高分子通报*, 2020(10): 87-90.
- [6] 张云飞, 孙富昌, 郭明明, 等. 聚乙烯醇导电水凝胶制备的综合实验设计[J]. *高分子通报*, 2021(4): 58-64.
- [7] 宫贵贞, 陆洋. 科教融合视域下高分子材料专业综合实验教学探索与实践[J]. *高分子通报*, 2021(2): 91-96.
- [8] 田月兰, 白利斌, 秦江雷, 等. 新工科背景下“高分子综合实验”课程教学建设及探索[J]. *高分子通报*, 2021(10): 86-91.
- [9] 左丹英, 刘晓洪, 顾绍金, 等. 以“工程教育专业认证”为契机的高分子材料与工程专业综合改革及实践[J]. *高分子通报*, 2020(8): 92-96.
- [10] 许戈文. 水性聚氨酯材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [11] DIAO S, ZHANG Y, ZHAO C, et al. Preparation of waterborne polyurethane based on different polyols: The effect of structure and crystallinity[J]. *Journal of Polymer Research*, 2022, 29(3): 105.
- [12] DIAO S, ZHANG Y, Zhao C, WANG M, et al. Preparation of waterborne polyurethane with high solid content: the crystallinity control of soft segment and the organosilicon modification[J]. *Polymer Bulletin*, 2024, 81(1): 317-333.

编辑 王燕