

注意事项

1. 进入化学实验室，必须身着实验服，并在接触强酸、强碱、强氧化剂、强还原剂、有毒物质、高温物质、高压气体等时注意安全；
2. 在做实验之前必须进行必要的需要，并完成预习报告，否则实验指导教师有权拒绝该同学进入实验室进行实验；
3. 除非受到实验装备的制约，否则所有实验均为 2 人/组；
4. 在获得实验指导教师的签名之后，才可离开实验室；
5. 实验报告应由班长或学习委员在实验结束后的一周内按照学号排序好交给相应的实验指导教师。

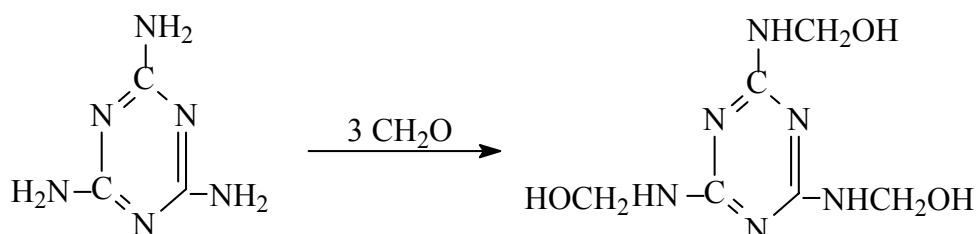
实验一 三聚氰胺-甲醛树脂的合成及层压板制备

一、实验目的:

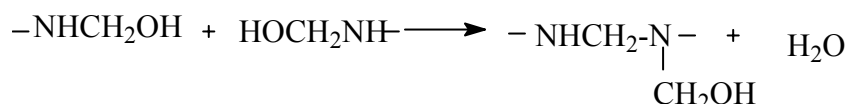
1. 了解三聚氰胺-甲醛树脂的合成方法及层压板制备。
2. 了解溶液聚合和缩合聚合的特点。

二、实验原理:

三聚氰胺 (M) - 甲醛树脂 (F) 以及脲醛树脂通常称为氨基树脂。三聚氰胺-甲醛树脂是由三聚氰胺和甲醛缩合而成。层压用树脂的 M/F 摩尔投料比为 1:2-3。缩合反应是在碱性介质中进行, 先生成可溶性预缩合物:



这些缩合物是以三聚氰胺的三羟甲基化合物为主, 在 PH 值为 8--9 时, 特别稳定。进一步缩合 (如: N-羟甲基和 NH-基团的失水) 成为微溶并最后变成不溶的交联产物。如:



三聚氰胺-甲醛树脂吸水性较低, 耐热性高, 在潮湿情况下, 仍有良好的电气性能, 常用于制造一些质量要求较高的日用品和电气绝缘元件。

三. 主要试剂和仪器

三聚氰胺 (C.P)、乌洛托品 (C.P)、甲醛水溶液 (37%) (A.R)、三乙醇胺 (C.P). 6x30cm 滤纸 2 张。

油压机、铝合金板、四口烧瓶、搅拌器、回流冷凝管、玻璃棒、夹子等。

四、实验步骤:

1. 合成树脂:

在装有搅拌器、温度计、回流冷凝管的 250ml 四口烧瓶中, 分别加入 51g 甲醛水溶液 (37%) 和 0.125g 乌洛托品 (分析天平称取)。开动搅拌使其溶解。在搅拌

下，再加入 31.5g 三聚氰胺，慢慢升温至 80℃，使其溶解。待完全溶解后，开始测定其沉淀比，每隔 4~5min，测定一次，直至沉淀比达到 2:2，即可加入 3--5 滴三乙醇胺（约 0.15g），使 PH 值为 8--9。搅拌均匀后停止反应。

沉淀比的测量：

向盛有 2ml 蒸馏水的量筒中，慢慢滴入 2ml 样品，振荡使其混合均匀，若混合物呈微混浊，即沉淀比达 2:2，停止反应。

2. 滤纸浸渍

将所得溶液倾于培养皿内，将宽 6X30 的滤纸（共 2 张），浸渍于树脂内，并用玻棒挤树脂，以保证每张滤纸浸渍足够树脂，然后取出，使过剩的树脂滴掉。把浸渍的滤纸用夹子固定在架子上，干燥过夜。

3. 层压：

将浸好的干燥的纸张层叠整齐（剪成模框大小，6--8 层），置于光滑的铝合金板上，在油压机上于 135℃，4-400 大气压下，加热 15 分钟，打开压机后，把样品趁热取出，即可制得层压塑料板。

五、注意事项：

缩聚反应温度不能太高，时间不能太长，否则易交联成不溶不熔物。

六、思考题：

1. 层压用三聚氰胺-甲醛树脂结构特点，说明合成条件的选择依据是什么？
2. 影响三聚氰胺-甲醛树脂合成反应的因素有哪些？

七、参考文献：

1. E. L 麦卡费里，蒋硕建等译，《高分子化学实验制备》P148-156；
2. 复旦大学化学系高分子教研组编，《高分子实验技术》，P279-281；
3. 张留城、李佑邦等合编，《缩合聚合》，P374-386；
4. 上海化工学院玻璃钢教研室，《合成树脂》，P270-274。

实验二 膨胀计测定苯乙烯自由基聚合动力学

一、实验目的

- (1) 学会使用膨胀计进行自由基聚合动力学的简单研究；
- (2) 学会通过对实验条件的改变和控制来测定相关动力学常数；
- (3) 验证聚合反应速率与单体浓度的动力学关系；
- (4) 通过测定不同温度下的链增长动力学常数，求得增长活化能。

二、实验原理

(1) 聚合反应速率常数的测定

对引发剂引发的自由基聚合反应，其增长反应速率具有以下动力学关系：

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p \left(\frac{fk_d}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}} [I]^{\frac{1}{2}} [M] \quad (1)$$

其中 R_p 为链增长反应速率， $[M]$ 为单体浓度， $[I]$ 为引发剂浓度， k_p 、 k_d 、 k_t 分别是链增长、链引发和链终止反应速率常数。

由式 (1) 可知：聚合反应速率与引发剂浓度的平方根成正比，与单体浓度的一次方成正比；在低转化率阶段，自由基浓度可视为恒定，所以式 (1) 可简化为：

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = K[M] \quad (2)$$

其中 $K = k_p \left(\frac{fk_d}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}} [I]^{\frac{1}{2}}$ 对于某个具体的反应体系来说，在反应初期，转化率不超过 10% 的范围内，可以认为是常数，它的大小反映了聚合过程的快慢，也就聚合速率常数。

对式 (2) 积分，可得：

$$\ln \left(\frac{[M]_0}{[M]_t} \right) = Kt \quad (3)$$

其中： $[M]_0$ 为起始单体浓度； $[M]_t$ 为 t 时刻的单体浓度。由式 (3) 可知，

如果能够测得不同时刻的单体浓度，以 $\ln \left(\frac{[M]_0}{[M]_t} \right)$ 对 t 作图，假设以上动力学关系式

成立，则应得到一条直线。因此可以验证出聚合速率与单体浓度之间的关系。但是单体浓度如何实时地测定呢？

通过高分子化学的学习，我们知道，绝大多数单体的密度都小于其形成的聚合物在相同物理条件，如温度，的密度。随着聚合体系来说，随着聚合反应的进行，体积发生收缩，而这种收缩是与单体的转化率成正比的。

一般地，聚合体系的体积收缩量不大的情况下，难以精确地观测到，但是借助膨胀计，我们可以把这种体积的微小变化反映到一根直径相当小的毛细管中显示出来，观察的灵敏度就会大大提高。这就是膨胀计测定聚合反应速率动力学的基本原理。

若用 p 表示单体转化率， $\Delta\bar{V}$ 表示收缩的体积， $\Delta\bar{V}_{\max}$ 表示转化率达到 100% 时的最大体积收缩，因此：

$$p = \frac{\Delta\bar{V}}{\Delta\bar{V}_{\max}} \quad (4)$$

而在某个具体 t 时刻，反应掉的单体为：

$$p[M]_0 = \frac{\Delta\bar{V}}{\Delta\bar{V}_{\max}} [M]_0 \quad (5)$$

剩余单体浓度为：

$$[M] = [M]_0(1 - p) = [M]_0 \left(1 - \frac{\Delta\bar{V}}{\Delta\bar{V}_{\max}} \right) \quad (6)$$

由于对一定量的单体 $[M]_0$ 是一个定值，因此用膨胀计测出不同时间的体积收缩值，即可得到动力学关系曲线，从而得到某个特定温度下的 K 值。

(2) 聚合反应速率活化能的测定

对于不同温度下的聚合反应，其反应速率常数符合 Arrhenius 方程，即：

$$K = Ae^{-\frac{\Delta E}{RT}} \quad (7)$$

其中 A 为前置因子，是个常数； ΔE 为聚合反应活化能， R 为热力学常数， T 为反应温度。同样地，根据式 (2)，可得，

$$\Delta E = \Delta E_p + \frac{1}{2} \Delta E_d - \frac{1}{2} \Delta E_t \quad (8)$$

其中 ΔE_p 、 ΔE_p 和 ΔE_t 分别为链增长、链引发和链终止三个基元反应的活化能。
也即：对式（8）取自然对数，可得：

$$\ln K = \ln A - \frac{\Delta E}{RT} \quad (9)$$

由此可见，改变反应温度，可以得到不同温度下的 K 值，然后以 $\ln K$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图，可以得到一条直线，其截距为 $\ln A$ ，而斜率为 $-\frac{\Delta E}{R}$ 。即可得到该聚合体系在此温度范围内的聚合反应活化能。

三、实验仪器与试剂

膨胀计、精密恒温水浴、碘瓶、秒表、苯乙烯（精制）、偶氮二异丁腈（重结晶）。

四、实验步骤

- 1, 调节精密恒温水浴的温度，使其保持在预定温度，上下偏差不超过 0.1℃；
- 2, 在分析天平上精确称取 50mg 偶氮二异丁腈，加入到 100ml 碘瓶中，再于碘瓶中加入 20g 苯乙烯。轻轻摇晃使引发剂全部溶解于单体中，取此溶液装满膨胀计的下部容器，再装好上部的毛细管，液柱开始沿毛细管上升，用橡皮筋将两个部分固定住，用滤纸擦去溢出部分单体。
- 3, 膨胀计用夹具固定住，下部容器浸入水浴中。由于热膨胀，毛细管中液柱迅速上升，当液柱稳定时即达到平衡，记录此时刻的液面高度 h_0 ，随后液面开始下降，表示聚合已经开始，开始计时，以后每 5 分钟读一次液柱高度 h_i ，反应 1 小时后，结束读数。
- 4, 从恒温水浴中取出膨胀计，把膨胀计内的溶液倒入回收瓶中，用少量甲苯洗涤，洗涤液也倒入回收瓶中；洗涤三次。毛细管同样也洗涤三次，洗涤也倒入回收瓶，将毛细管倒置于实验架上，晾干以备下次使用。

五、实验数据处理

(1) 苯乙烯与聚苯乙烯的密度

利用膨胀计法，可以测得，在 50℃~70℃的范围内，一定量的苯乙烯单体，其体积对温度近似具有以下线性关系：

$$\frac{\left(\frac{\Delta V}{m}\right)}{\Delta T} = \frac{\left(\frac{V_2 - V_1}{m}\right)}{T_2 - T_1} = \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} = 1.0887 \times 10^{-3} \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (10)$$

另外，已知 60°C 时苯乙烯的密度为 0.869g/ml，由此可以求得在此温度范围内苯乙烯单体的密度。

对于聚苯乙烯，在 50°C~70°C 温度范围内，其密度变化很小，约为 1.0563g/cm³。

(2) 聚合反应速率常数的测定

已知： $\rho_{M,T}$ 为苯乙烯单体在温度 T 时的密度；

聚苯乙烯在该温度下的密度 $\rho_{P,T} = \rho_P = 1.0563 \text{ g/cm}^3$ ；

h_0 = 膨胀计毛细管中液柱的高度；

A = 毛细管单体长度的体积毫升数；

V_{50} = 膨胀计的总体积毫升数

因为毛细管的最高刻度为 50，所以单体总体积为：

$$V_0 = V_{50} - (50 - h_0) \times A \quad (11)$$

如果实现 100% 转化，则最终所得聚合物体积为：

$$V_p = V_0 \times \frac{\rho_{M,T}}{\rho_P} \quad (12)$$

此时的体积收缩为：

$$\Delta \bar{V}_{\max} = V_0 - V_p = V_0 \times \left(1 - \frac{\rho_{M,T}}{\rho_P}\right) \quad (13)$$

而在反应进程中，在时刻 t 的体积收缩为：

$$\Delta \bar{V} = (h_0 - h_t) \times A \quad (14)$$

所以对于此组实验，有如下数据：

时刻 t	液柱高度 h_i	体积收缩 $\Delta\bar{V}$	转化率 $\frac{\Delta\bar{V}}{\Delta\bar{V}_{\max}}$	$\ln \left(\frac{1}{1 - \frac{\Delta\bar{V}}{\Delta\bar{V}_{\max}}} \right)$

利用最小二乘法求出此温度下的 K 。

(3) 聚合反应活化能的测定

在 $50^{\circ}\text{C} \sim 70^{\circ}\text{C}$ 范围选择 4 个不同的温度点，并测定不同温度下的 K 值，可以得到一下数据：

温度 $T(K)$	$\frac{1}{T} (K^{-1})$	反应速率常数 K	$\ln K$

同样地，利用最小二乘法求出此体系聚合反应的活化能。

六、注意事项

- (1) 安装膨胀计时，单体要充分填满膨胀计，并且不能有气泡；
- (2) 收缩起点，即 h_0 ，的读取非常重要。

七、思考题

- (1) 本次实验的原理是什么？
- (2) 分别分析求 K 和 ΔE 时出现偏差可能的原因。
- (3) 求 ΔE 时所得的截距数值的物理意义是什么？根据 Arrhenius 方程的假设，反应活化能 ΔE 是个常数。结合物理化学中反应动力学的知识，分析此假设的局限性。

八、参考文献

- (1) 天津大学物理化学教研室主编,《物理化学》,第四版,2001年,高等教育出版社,北京
- (2) 潘祖仁主编,《高分子化学》,第二版,2000年,化学工业出版社,北京
- (3) 张兴英,李齐方,《高分子科学实验》,2004,化学工业出版社,北京

附录：本次实验所用膨胀计的编号，及其特征常数：

编号	A	V ₅₀	编号	A	V ₅₀
1	0.01198	18.1036	26	0.01019	19.4279
2	0.01116	18.9420	27	0.01334	
3	0.01388	18.2393	28	0.01214	15.5535
4	0.01304	16.9570	29	0.01264	17.8269
5	0.01239	17.7520	30	0.01349	17.4878
6	0.01256	20.2443	31	0.01448	
7	0.01391	17.7559	32	0.01319	17.1652
8	0.01208	18.7286	33	0.01309	18.1871
9	0.01284	19.2580	34	0.01407	17.3350
10	0.01658	18.9280	35	0.01255	17.2817
11	0.01184	18.7642	36	0.01064	19.1913
12	0.01214	19.3023	37	0.01611	19.3272
13	0.01096	18.7077	38	0.01293	18.7971
14	0.01271	17.4266	39	0.01087	18.3463
15	0.01096	16.0663	40	0.01371	18.1781
16	0.01065	19.2167	48	0.01109	19.0839
17	0.01355	18.5615	52	0.01080	18.3230
18	0.01377	17.8601	56	0.01122	18.3131
19	0.01248	16.3699	59	0.01070	18.5793
20	0.01272	16.6625	61	0.01346	18.1312
21	0.01189	19.5048	62	0.01099	
22	0.01163	17.7738	64	0.01030	18.0987
23	0.01188	19.0595	66	0.01050	17.9923
24	0.01184	19.6672	70	0.01026	18.6555
25	0.01259	18.0748			

实验三 醋酸乙烯酯的乳液聚合

一、实验目的:

1. 了解乳液聚合的基本原理、基本配方以及乳化剂的作用。
2. 掌握乳液聚合的实验技术。

二、实验原理:

乳液聚合最简单的配方由单体、水、水溶性引发剂、乳化剂四部分组成。乳液聚合是单体在含有乳化剂和引发剂的水介质中,在搅拌和乳化剂作用下,分散成乳液状进行的聚合反应。所用的乳化剂通常为阴离子型的表面活性剂,也可采用非离子型表面活性剂或两种同时使用。表面活性剂分子的一端为极性的亲水基团,另一端为非极性的亲油基团,当它在水相中的浓度大于临界胶束浓度时,既形成聚集体—胶束。这时胶束成为聚合的场所,链的增长、终止都在胶束中进行。所以乳液聚合具有独特的机理并有许多显著的优点。聚合速率快,低温转化率高,产物分子量大,分子量分布窄,而且有效地排除反应热。乳液聚合产物可直接用作涂料或粘合剂。乳液聚合是制备高聚物的一种重要方法。对于乳胶漆、粘合剂、纸张及皮革处理等,可直接采用乳液。本实验所得的产物又称为“乳白胶”,可直接作为粘合剂使用,用来粘结木材、纸张和织物。

三、实验仪器及试剂:

电动搅拌马达、调压变压器、封闭式电炉、水浴锅、小天平(100g)、四口烧瓶(250ml)、球形冷凝管、温度计(100℃)、恒压滴液漏斗、氮气导管、N₂气袋、量筒、烧瓶等。醋酸乙烯酯(C.P.)、聚乙烯醇(C.P.)、OP—10(C.P.)、十二烷基硫酸钠(10%)、过硫酸钾(C.P.)、乙酸钠(C.P.)、碳酸氢钠(C.P.)、邻苯二甲酸二丁酯(C.P.)。

四、实验步骤:

1. 在装有搅拌器、温度计、回流冷凝管、恒压滴液漏斗和氮气导管的 250ml 的四口烧瓶中,加入浓度为 5%聚乙烯醇 50g,再加入 OP-10: 1g, 10%十二烷基硫酸钠溶液 5g,搅拌并升温。
2. 当温度升至 72℃时,加入过硫酸钾 0.25g,乙酸钠 0.20g,并开始滴加 13g(约 14ml)醋酸乙烯酯,滴加时,水浴温度维持在 80℃左右,滴加时间 30 分钟。
3. 滴加完后毕,在回流温度下反应,当反应液温度升至 75℃,且无回流时,滴加

37g (约 40g) 醋酸乙烯酯, 滴加速度以使反应温度保持在 $80 \pm 2^\circ\text{C}$ 之间, 有适度回流为宜, 滴加时间为 60 分钟左右。

4. 滴加完后毕, 再此温度下继续反应约 30 分钟, 至基本无回流为止 (如回流量较大, 可外加 0.05g 过硫酸钾溶于 2ml 的蒸馏水溶液)。然后在 85°C 反应半小时, 然后停止加热, 除去水浴, 边搅拌边冷却。
5. 当反应温度冷至 50°C 时, 测 pH 值, 用 10% 碳酸氢钠若干滴, 调节反应物的 pH 在 5~6 之间, 加入邻苯二甲酸二丁酯 5g, 搅拌均匀, 冷至室温, 既得粘稠的聚醋酸乙烯酯乳液。

五、注意事项:

1. 在滴加第一部分单体时, 反应液温度应该控制在 72°C 左右, 缓慢滴加, 不宜太快。
2. 第二部分单体的滴加速度应加以控制, 也不宜太快, 否则易喷料。

六、思考题

1. 乳液聚合的基本配方有哪几个部分构成? 本实验所采用的原料有哪些? 各有什么作用?
2. 乳液聚合的优缺点有哪些? 常用的乳化剂有哪些?

七、参考资料

1. 吴承佩、周彩华、贾方星, 《高分子化学实验》, 安徽科技出版社, 合肥;
2. 复旦大学化学系高分子组编, 《高分子实验技术》, 复旦大学出版社, 上海。

实验四 苯乙烯-顺丁烯二酸酐的共聚及共聚组成测定

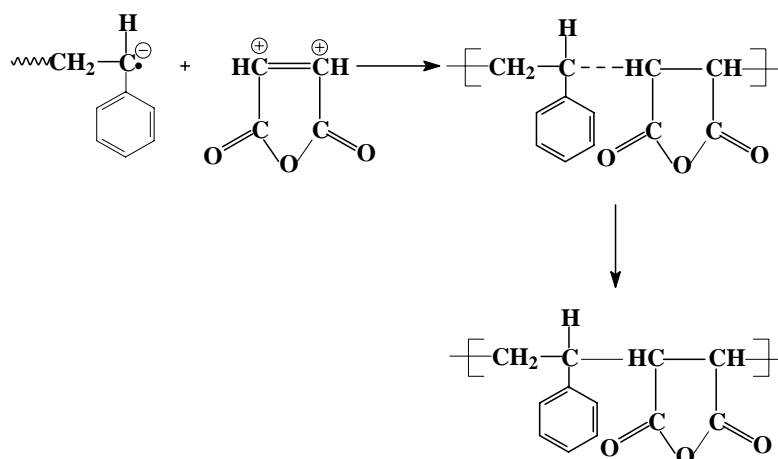
一、实验目的

- 1、了解共聚反应的基本原理和实验方法。
- 2、了解高分子化学反应的特点。
- 3、测定苯乙烯-顺丁烯二酸酐共聚物的组成。

二、实验原理

苯乙烯-顺丁烯二酸酐的共聚：

- 1、苯乙烯-顺丁烯二酸酐的共聚反应是以苯为溶剂，偶氮二异丁腈为引发剂进行的溶液聚合，由于生成的聚合物不溶于溶剂而沉淀析出，因而又称沉淀聚合。
- 2、顺丁烯二酸酐由于结构对称，极化度低，一般不能自聚。但是它能与苯乙烯很好地共聚，这是因为顺丁烯二酸酐上有强吸电子基，使双键上电子云密度降低，因而具有正电性。而苯乙烯具有共轭体系的结构，电子的流动性相当大，电子云容易漂移。它们之间会产生如下作用：



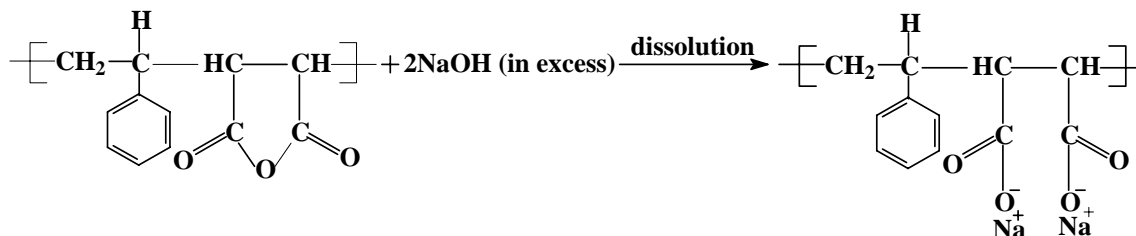
共聚组成方程为：

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2}$$

当 $r_1 \rightarrow 0$ ， $r_2 \rightarrow 0$ 时，这两种单体的均聚倾向都极小，而互相共聚的倾向则很大，最后形成一种交替排列的共聚物，共聚物组成为 $F_1=1/2$ 。苯乙烯 (M1) -顺丁烯二酸酐 (M2) 共聚的竞聚率 $r_1=0.04$ ， $r_2=0.015$ ， $r_1 \cdot r_2=0.006$ 。若两者以 1:1 (mol) 投料，则得到的是接近交替共聚的产物。

2、共聚物组成的测定:

苯乙烯-顺丁烯二酸酐共聚物的测定, 是根据共聚物中酸酐的反应。首先, 共聚物用过量的氢氧化钠溶解:



剩余的 NaOH 用 HCl 滴定, 这样就可求得共聚物的组成。

由于共聚物与氢氧化钠的反应是高分子化学反应, 它有其自己的特点。如: 反应速度较慢, 反应不易完全等。因此, 共聚物与 NaOH 能否完全反应, 溶解是该实验成败关键之一。

三、仪器与试剂

搅拌器、调压变压器、封闭式电炉、水浴锅、四口烧瓶 (250mL)、球形冷凝管、温度计 (100℃)、氮气导管、烧杯、锥形瓶 (250mL)、培养皿、氮气袋、酸式滴定管、量筒 (100mL)、移液管 (20mL)。

苯乙烯 (C.P)、顺丁烯二酸酐 (C.P)、偶氮二异丁腈 (A.R)、苯 (C.P)、NaOH 溶液 (0.5mol/L)、HCl 溶液 (0.5mol/L)、酚酞指示剂。

四、实验步骤

1、共聚物的合成:

- 在 250mL 四口瓶上装上温度计、搅拌器、球形冷凝管及氮气导管。
- 将 100mL 苯、5.9g 顺丁烯二酸酐加入四口瓶中, 加热并搅拌。升温至 50℃ 后, 顺酐全部溶解, 冷却至室温。
- 加入苯乙烯 6.2g 和偶氮二异丁腈 0.020~0.025g (精确称取), 通 N₂ 10 分钟, 然后加热至反应温度 75~77℃。
- 反应过程中, 注意观察现象, 在反应物渐渐变稠, 搅拌困难时, 停止反应 (约一小时), 冷却后将产物倒出, 用布氏漏斗过滤, 滤液倒入回收瓶中。
- 将滤瓶置于 1000ml 大烧杯内, 用水洗至 pH=7, 最后一次用 60℃ 蒸馏水洗, 用布氏漏斗过滤抽干。将产品置于培养皿中, 在真空烘箱中 60℃ 烘干, 称量计算产率。

2、共聚物组成的测定:

- a、在两只 250mL 锥形瓶中，分别称入经研细的共聚产物 0.5g（精确至小数点后三位），用移液管各加入 20mL 0.5mol/L 的 NaOH 溶液。
- b、在锥形瓶上装上回流冷凝管，在沸水浴上加热反应，待物料完全反应成无色透明后，用少量蒸馏水洗冷凝管后，取下锥形瓶。
- c、样品冷至室温后，加三滴酚酞指示剂，用标准盐酸滴定至无色即为终点。
- d、平行滴定两个样品，按下式计算共聚物中顺酐的重量百分数，取其平均值。

$$W_{MAH} \% = \frac{98.06 \times (N_{NaOH} \times V_{NaOH} - N_{HCl} \times V_{HCl})}{2 \times W_{total} \times 1000} \times 100\%$$

五、注意事项

- 1、共聚时，反应瓶应干燥，不能有水。否则，实验易失败。
- 2、沉淀聚合凝胶效应使反应自动加速加剧，在反应过程中，要控制好温度，避免由于反应放热而引起冲料。
- 3、为提高产率，可在反应后期，将反应温度升至 80℃ 反应。

六、思考题

- 1、合成苯乙烯-顺丁烯二酸酐共聚物，及测定该共聚物组成的基本原理是什么？
- 2、对所得共聚物的产率及共聚物组成的实验值与计算值进行比较，并请分析原因。
- 3、苯乙烯-顺丁烯二酸酐共聚物与氢氧化钠溶液的反应是高分子化学反应，试比较高分子化学反应与低分子化学反应的异同点。

七、参考文献

1. 南京大学化学系高分子教研室《高分子化学实验》；
2. 吴承佩、周彩华《高分子化学实验》，安徽科技出版社。

实验五 苯乙烯与二乙烯苯的悬浮共聚

一、实验目的

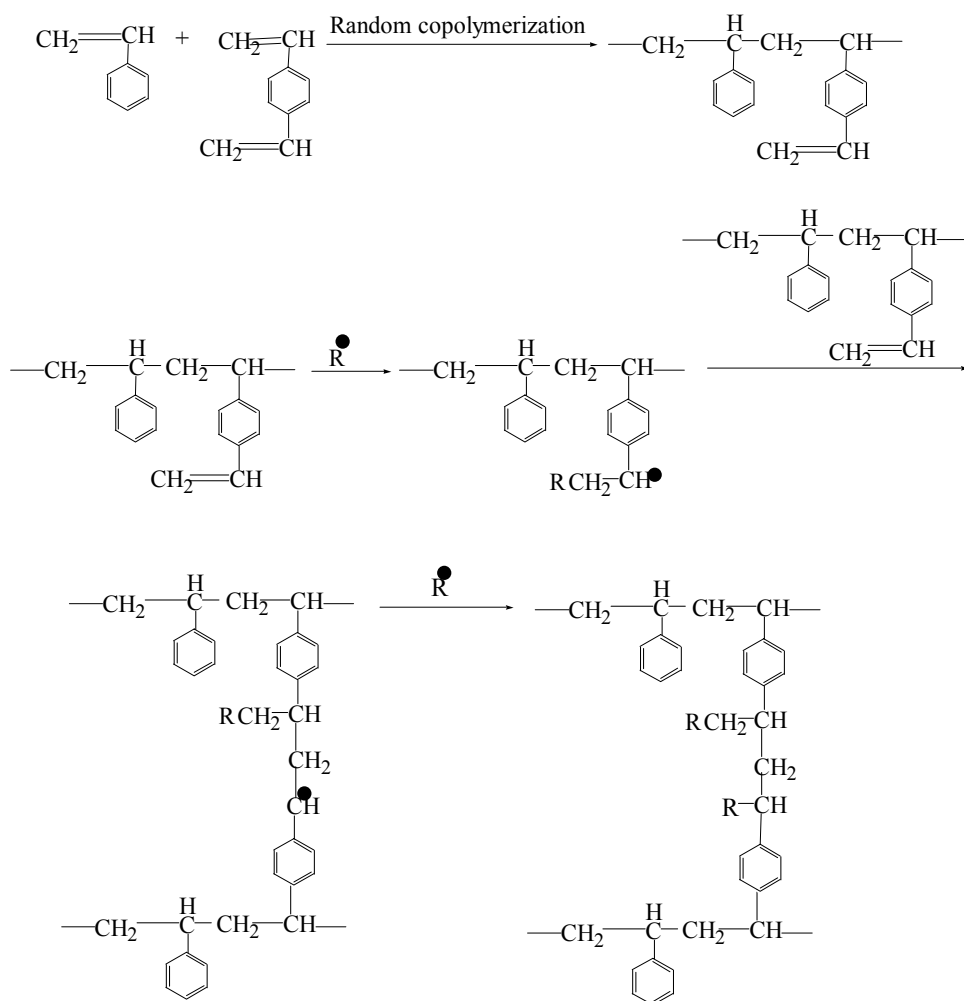
1. 了解和掌握有关悬浮聚合的配方，工艺过程和操作方法。
2. 学会如何通过悬浮聚合制备颗粒均匀的悬浮共聚物。
3. 了解悬浮聚合的优劣。

二、实验原理

悬浮聚合是制备高分子合成树脂的重要方法之一，在悬浮聚合中，单体受到强烈的搅拌分散作用以小液滴的形式悬浮在聚合介质中聚合。每一个悬浮的单体小液滴实际上相当于本体聚合的小单元。这个小液滴在聚合介质的直接包围之中，所以聚合热可以及时而有效地排出，同时聚合速率较快，分子量也较高。

悬浮聚合的分散体系是一种不稳定体系，在液体界面张力作用下，单体液滴之间有相互凝聚的倾向，同时当转化率达 20%~30%以后，在单体液滴内部已溶胀一部分高聚物，从而使液滴变粘，这时液滴之间的碰撞会造成粘结现象(粘块、粘条)，使聚合失败。所以为了保证悬浮聚合的成功，必须向体系中加入明胶，聚乙烯醇、羟甲基纤维素等一些有机高分子作为分散剂。这时，分散剂可以降低液体的界面张力，使单体液滴的分散程度更高；也可以增加聚合介质的粘度，从而阻碍单体液滴之间的碰撞粘结；同时它们还可以在单体的液滴表面形成保护膜防止液滴的凝聚。有些悬浮聚合为了达到更好的防止粘结的效果，还要加入 Ca、Mg 的碳酸盐、磷酸盐，这些物质是不溶于水的极细小的无机粉末，它们可以吸附在单体液滴表面起机械阻隔作用，对防止粘结有特殊的结果。

本实验采用悬浮聚合法制取苯乙烯和二乙烯苯的交联聚合物，该交联共聚物小球，经磺化或氯甲基化等高分子基因反应，可以制得离子交换树脂，共聚小球颗粒大小受各种反应条件的影响，尤以搅拌强度和分散剂种类、用量的影响最大，分散剂用量大，搅拌强度高都会使颗粒变小。



三、实验仪器与试剂

电动搅拌器、水浴锅、电炉、调压变压器、四口烧瓶(250mL)、球形冷凝管、温度计(100℃)氮气导管、量筒、烧杯、氮气袋等。

苯乙烯(精制)、过氧化苯甲酰(C.P)、聚苯乙烯—*alt*—顺丁烯二酸钠盐溶液(2%)、二乙烯基苯(精制)等。

四、实验步骤:

1. 装好实验装置，应注意搅拌与装置的配合，搅拌不得摩擦瓶口，碰击瓶壁，也不能太低。搅拌的好坏是实验成败的关键之一。
2. 将浓度为 2% 的聚苯乙烯—*alt*—顺丁烯二酸钠盐溶液 7g(约 7mL)，水 110mL 加入四口烧瓶中，搅拌并加热，当温度达 70℃ 时，停止加热，通 N₂ 5 分钟，再将溶有 0.35-0.40g 过氧化苯甲酰(分析天平称取)的苯乙烯 35g 及二乙烯基苯 7mL 缓缓加入烧瓶中，调节搅拌速度，继续通 N₂ 5 分钟后，加热至 90℃。在 90℃ 温度下，反

应 2 小时后，用吸管取样观察粒子的形状、硬度，每隔 20 分钟取样一次，若粒子已经变硬，则继续升温至 95℃强化反应半小时，停止加热，除去水浴，在搅拌下，冷却至 50℃停止搅拌。

4. 将悬浮液从反应瓶中倒入 1000mL 烧杯中，倾去上层液，用自来水和蒸馏水反复洗涤数次，用布氏漏斗过滤，滤饼移入培养皿中，在 50℃真空烘箱中，干燥 3 小时，称重，计算产率。

五、实验注意事项：

1. 搅拌速度要适当，太快粒子太细，太慢容易粘结，更不能中途停止。
2. 升温速度尽可能快，但反应温度不宜超过 95℃，否则粒子会软化。
3. 用吸管取样时，应紧贴瓶壁，不要碰到搅拌棒，把吸入的浆液放入盛有清洁水的烧杯中，观察粒子的沉浮，若能沉到水底，取出用指甲压之以看其软硬程度。
4. 聚苯乙烯-alt-顺丁烯二酸钠盐溶液的制备。

在 1000mL 三口烧瓶内加入聚苯乙烯—alt—顺丁烯二酸酐共聚物 10.1g，固体氢氧化钠 2.7g，加蒸馏水 582ml，加热搅拌，在 80℃约 2 小时，待它形成完全无色透明液体即可。

六、思考题：

1. 悬浮聚合的操作关键在哪里？
2. 悬浮聚合常用的分散剂有哪些？
3. 要制得合格率高的共聚白球，实验中应注意哪些问题？

七、参考文献：

1. L. D. F. 麦卡费里、蒋硕建等译《高分子化学实验室制备》
2. 南京大学化学系高分子教研室《高分子化学实验》
3. 吴承佩、周彩华《高分子化学实验》，安徽科技出版社。

实验六 聚丙烯的结晶形态与性能

聚丙烯（PP）是性能优良、应用广泛的通用塑料，具有机械性能好、无毒、密度低、耐热、耐化学品、易于加工成型等优点。但是在聚丙烯的一些实际应用中，经常遇到改善聚丙烯的光学透明性、提高制品的力学性能（刚性和韧性）和耐热性能、缩短加工成型周期等要求。这些问题涉及到聚合物的结晶速度、结晶形态、以及聚合物结晶结构与力学性能、光学性能、耐热性能之间的关系等高分子物理的基本理论和知识。本实验采取在聚丙烯中加入成核剂的方法，通过成核剂的异相成核作用，加快聚丙烯的结晶速度，改善结晶形态，进而提高聚丙烯的力学性能、光学性能和耐热性能。通过该实验，进一步理解聚合物的结晶形态与聚合物宏观物理性能的关系。

一、实验目的

1. 综合运用高分子物理的基本知识分析和理解成核剂与结晶速度和结晶形态的关系，结晶形态与力学性能、热性能、光学性能之间的关系；
2. 熟悉并掌握聚合物结晶形态观察、结晶速度测定、力学性能测定、耐热性能的测定方法；
3. 掌握常用高分子科学手册的查阅，正确、规范地书写高分子物理实验报告。

二、实验原理

聚丙烯的聚集态结构由晶区和非晶区两部分组成，而晶区则往往是由称为球晶的多晶聚集体所组成，球晶的尺寸一般在 $0.5\sim 100\mu\text{m}$ 之间。由于晶区和非晶区的密度和折光率不同，而且晶区的尺寸通常大于可见光的波长（ $400\sim 780\text{nm}$ ），所以光线通过聚丙烯时在两相的界面上发生折射和反射，导致聚丙烯制品呈现半透明性。另外，由于结晶部分的存在，结晶聚合物较相应结构的非晶聚合物有更好的机械强度和耐热性。近年来，聚丙烯透明化成为新产品开发的一个亮点，聚丙烯透明化产品在包装容器、注射器、家庭用品等领域的用量急剧增加。加入结晶成核剂是聚丙烯透明化的主要改性技术。

使用成核剂改进聚丙烯透明性的关键是减少球晶或晶片的尺寸，让它小于可见光的波长。在结晶聚合物中添加结晶成核剂，通过其异相成核作用，一方面可以提高结晶速度，缩短成型周期；另一方面可以增加聚合物的结晶度，从而提高聚丙烯的刚性和耐热性；最重要的是，加入成核剂大大增加了晶核密度，导致球晶尺寸明

显降低，聚合物的透明性得到改善。

聚丙烯成核剂一般具有以下要求：

- 1) 自身的熔点高于聚合物的熔点且不分解；
- 2) 能减少晶核的界面自由能，能吸附大分子于其表面，且很好地被聚合物浸润；
- 3) 能均匀、微细地分散于聚合物之中；
- 4) 最好有与聚合物类似的结晶结构；

表 1 添加成核剂对聚合物性能的影响

	优 点	缺 点
成型加工性能	成型周期缩短；成型窗口扩大；	收缩率增大
物理机械性能	刚性增大；热变形温度增高； 透明度增加；表面光泽改进	韧性下降

三、实验材料和仪器

本实验使用的原材料为聚丙烯树脂和含有山梨醇苄类成核剂的聚丙烯母粒。主要仪器设备包括：

偏光显微镜

示差扫描量热计（DSC）

热变形温度试验仪

简支梁塑料冲击试验机

拉力试验机

塑料注塑机

四、实验内容

1. 聚丙烯与成核剂的混合以及试样的制备

将聚丙烯树脂与成核剂母料按照一定配比均匀混合，在塑料注塑机上制成供测试和表征用的样品。简支梁冲击试验的试样尺寸为：120mm×15mm×10mm，缺口为试样厚度的 1/3，缺口宽度为 2mm；拉伸试验的试样为哑铃状，工作部分尺寸为：100mm×15mm×4mm，热变形温度测定试验的试样长度为 120mm，高度为 15mm，宽度为 10mm，厚度为 3.0~4.2mm。

2. 聚丙烯结晶形态的分析表征

使用偏光显微镜观察并表征加入成核剂前后聚丙烯结晶形态的变化。研究聚合物结晶形态的主要方法有电子显微镜法、偏光显微镜法、小角光散射法等，偏光显微镜法是目前实验室中较为简便而实用的方法。球晶中聚合物分子链的取向排列引起了光学的各向异性，在分子链轴平行于起偏器或检偏器的偏振面的位置将发生消光现象。在球晶生长过程中晶片以径向发射状生长，导致分子链轴方向总是与径向垂直，因此在显微镜的视场中有四个区域分子链轴的方向与起偏器或检偏器的偏振面平行，形成十字形消光图象。所以在正交偏光显微镜下，球晶呈现特有的黑十字消光图案，有时在球晶的偏光显微镜照片上，还可以清晰地看到在黑十字消光图像上重叠有一系列明暗相间的同心圆环，那是由于球晶中径向发射堆砌的条状晶片按一定周期规则地扭转的结果。因此利用偏光显微镜可以观察出球晶的形态、大小等。

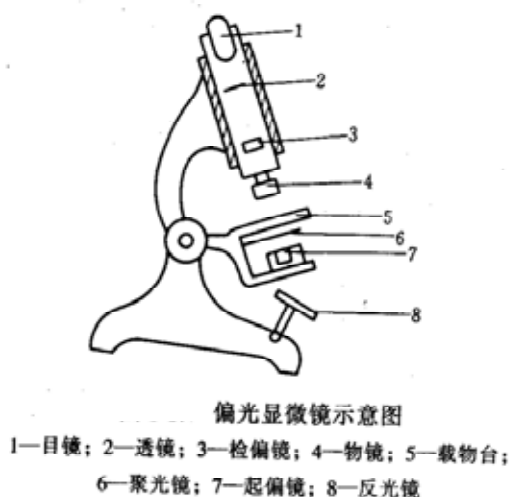


图 1 偏光显微镜示意图

- (1) 制备样品——使用盖玻片和载玻片分别将加入成核剂前后的聚丙烯树脂在 230℃ 下熔融，压制成薄膜；然后在 120℃ 的热台上等温结晶 30 分钟，即可制得观察聚丙烯球晶的样品。
- (2) 将制备好的试样放在偏光显微镜的载物台上，选择适当的放大倍数，观察并比较加入成核剂前后聚丙烯试样的球晶形态和球晶尺寸。

3. 聚丙烯结晶度、结晶熔点和结晶速度的测定

聚合物的结晶和熔融都有热效应。结晶放热，而结晶熔融则吸收热量。热效应

大小与结晶程度呈正比，结晶度越高，吸收（或者放出）的热量也就越多。因此可以使用示差扫描量热方法（DSC）测定聚合物的结晶度、结晶熔点和结晶速度。

示差扫描量热分析的原理如图所示：

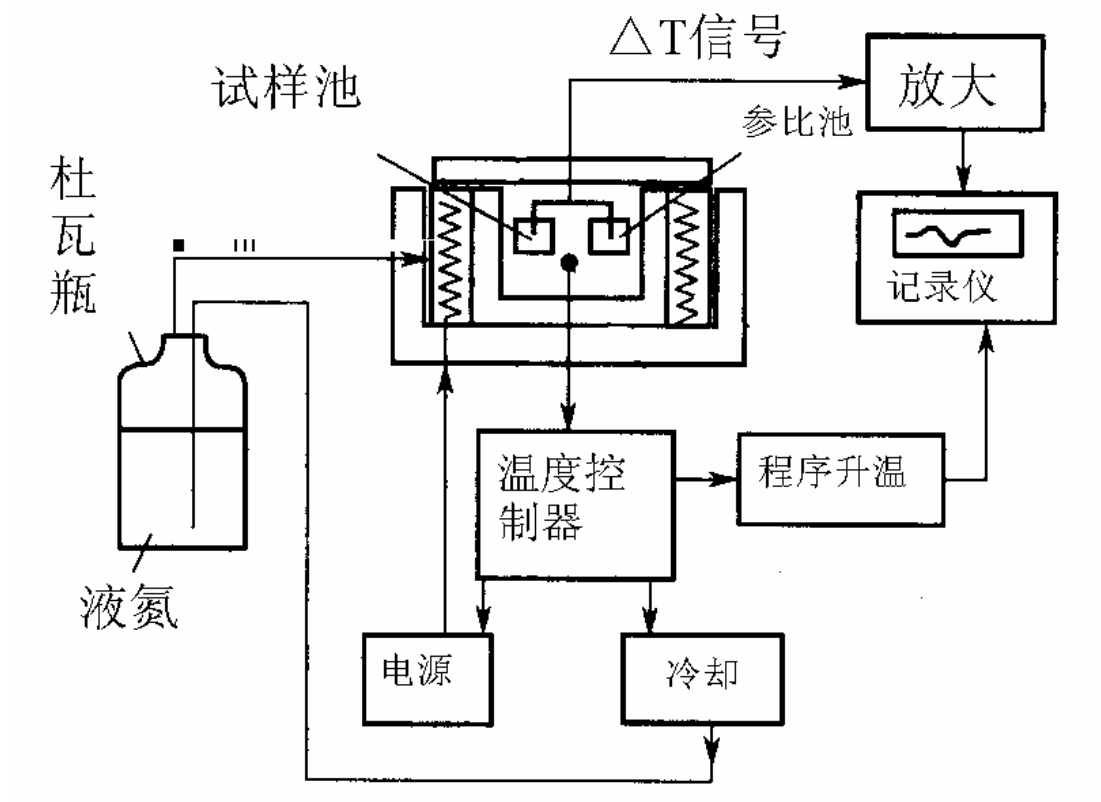


图 2 DSC 工作示意图

将试样和一惰性参比物分别放入样品室，样品室位于加热炉的中部。实验时按一定的速率升温或降温，控制电路严格地分别提供给样品与参比物相同的热量。在变温过程中，如果试样发生了热效应（放出或吸收热量），而参比物不会发生热效应，因此样品的温度 T_s 与参比物的温度 T_r 将会不相等。为了使试样的温度始终与参比物一致，仪器要以相应的热功率进行反馈或补偿。因此DSC测量的实际上是为了保证样品与参比物在相同的温度下二者所需的热量差或者放出的热量差。以该热量差对相应的程序温度 T 或者时间 t 作图，即可得到DSC曲线，曲线的纵坐标是热流（mW）。

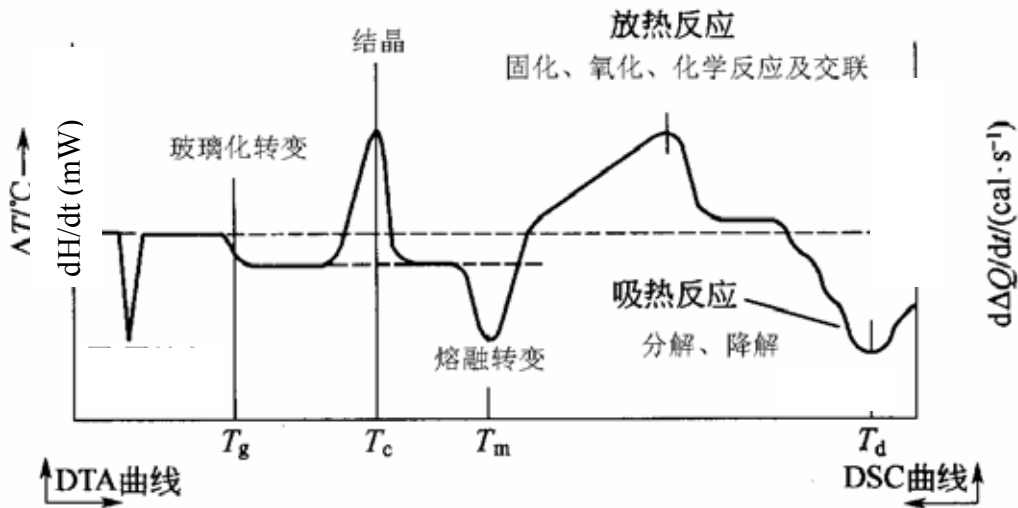


图3 DSC 曲线

目前 DSC 是研究聚合物结晶热力学和动力学非常有用的方法。

- (1) 将聚合物样品在铝坩锅中精确称重后放入DSC样品池中，以10°C/min进行等速升温扫描至200°C，恒温5min以消除热历史；
- (2) 以10°C/min对样品进行等速降温冷却，从200°C冷却至50°C，在冷却过程中聚丙烯样品发生非等温结晶，由DSC记录聚合物非等温结晶曲线。
- (3) 再以10°C/min对样品进行等速升温，从50°C加热至200°C，到达聚丙烯结晶熔点时样品会发生熔融，由DSC记录聚合物结晶熔融曲线。

实验样品为纯聚丙烯树脂和加入成核剂的聚丙烯树脂。实验过程中，样品一直处于氮气保护下。实验完成后，取出样品坩锅。

数据处理：

- (1) 从聚合物结晶熔融曲线的熔融峰，读出聚丙烯样品的结晶熔点 T_m ；对熔融峰面积进行积分，得到聚丙烯样品的结晶熔融热 ΔH ，根据下式计算聚丙烯样品的结晶度：

$$f_c = \Delta H / \Delta H_c$$

ΔH_c 是完全结晶聚丙烯的结晶熔融热，可从聚合物手册中查出或根据晶胞参数计算。

- (2) 从聚合物非等温结晶曲线的结晶峰，读出聚丙烯样品的结晶温度 T_c 。该结晶温度与结晶熔点之差 ΔT 称为过冷度，它可以表征结晶速率的快慢，过冷度越

小，聚合物结晶倾向越大，结晶速度越快。

通过对比加入成核剂前后聚丙烯样品这些结晶参数的变化，可以比较出成核剂对聚丙烯结晶熔点、结晶度和结晶速度的影响。

4. 聚丙烯力学性能的测定

所测定的力学性能包括冲击强度、拉伸强度和弯曲强度。该部分实验内容见本教材实验十。

分别测定加入成核剂前后聚丙烯的冲击强度、拉伸强度和弯曲强度，以此对比加入成核剂前后聚丙烯样品力学性能的变化，并结合结晶形态和结晶参数的变化分析成核剂对材料力学性能的影响。

5. 聚丙烯热变形温度测试

热变形温度是衡量高分子材料耐热性的主要指标之一。将试样浸在等速升温的导热油介质中，在简支梁式的静弯曲负荷作用下，试样弯曲变形达到规定值时的温度称之为该试样的热变形温度。它适用于控制质量和作为鉴定新品种塑料热性能的一个指标，并不代表其使用温度。

装样——测量试样尺寸，计算应加砝码质量，使试样受载后最大弯曲正应力为 1.82MPa或0.455MPa，应加砝码质量由下式计算：

$$m = \frac{2\sigma b h^2}{29.4l} - R - \frac{T}{9.8}$$

式中 m ——砝码质量，kg； σ ——试样最大弯曲正应力，Mpa；
 b ——试样宽度，mm； h ——试样厚度，mm；
 l ——两支座中心距，mm； R ——负载杆及压头质量，kg；
 T ——变形测量装置附加力，N。

把试样对称放在试样支座上，将装好试样的支架放入保温浴槽内，试样应位于液面 35mm 以下，加上砝码。

- (1) 参数设定：设定升温速率为120℃/h，变形量为0.21mm；
- (2) 调零：调节变形量测量装置使变形量为零；
- (3) 测试：启动机器，开始加热升温，记录试样中点弯曲变形量达到0.21mm时的温度即为热变形温度。

对比加入成核剂前后聚丙烯样品热变形温度的变化，并结合结晶形态和结晶参数的变化分析成核剂对材料耐热性的影响。

五、实验结果与讨论

列出各项实验结果，并将加有和未加成核剂试样的实验结果作对比。根据实验所测定的加入成核剂前后聚丙烯的结晶形态、结晶行为、力学性能和耐热性能的变化，讨论成核剂对结晶速率、结晶形态和结晶度影响，以及结晶形态对聚丙烯力学性能的影响，更好地掌握聚合物的结构形态和性能的关系。

实验七 聚合物熔体流动速率及流动活化能的测定

一、实验目的

1. 掌握使用熔体流动速率测试仪测定聚合物熔体流动速率的方法；
2. 测定低剪切速率下聚合物的流动活化能，并了解链结构对聚合物熔体粘度对温度依赖性的影响。

二、实验原理

塑料的挤出、压延、注射等成型过程以及合成纤维的熔融纺丝都必须在聚合物的熔融状态下进行，聚合物熔体流动性能的好坏对选择聚合物的成型加工方法以及确定加工工艺参数具有十分重要的意义。聚合物熔体的流动性能可以用不同方法来表征，但是在实际工业生产中，熔体流动速率（熔融指数）是表征聚合物熔体流动性能最常用的参数。

熔体流动速率（Melt Flow Rate, MFR）被定义为：在一定的温度和压力下，聚合物熔体在十分钟内流过一个规定直径和长度的标准毛细管的重量克数。单位为g/10min。所以，熔体流动速率的大小直接代表了聚合物熔体流动性能的高低，熔体流动速率越大，加工流动性越好。另一方面，熔体流动速率还具有表征聚合物分子量的功能。对于同一种聚合物来说，分子量越高，分子链之间的作用力就越大，链缠结也越严重，这会导致聚合物熔体的流动阻力增大，熔体流动速率下降。因此，根据同一类聚合物熔体流动速率的大小可以比较其分子量的高低。

聚合物的熔体流动速率对温度有依赖性。刚性链聚合物的流动活化能比较大，温度对熔体流动速率的影响比较明显。随温度升高，熔体流动速率大幅度增加。可称之为“温敏性聚合物”。对柔性链聚合物，由于流动活化能比较低，所以温度对聚合物熔体流动速率的影响比较小。

根据聚合物熔体粘度与温度的关系式（Arrhenius 公式）：

$$\eta = A_0 e^{\Delta E_\eta / RT} \quad (1)$$

式中， ΔE_η 是流动活化能； A_0 是与聚合物结构有关的常数。同时，根据聚合物熔体在毛细管中流动的粘度与毛细管两端压差的关系式（Poiseuille公式）：

$$\eta = \frac{\pi R^4 \Delta P}{8 Q l} \quad (2)$$

式中， R 和 l 是毛细管的半径和长度； ΔP 是毛细管两端的压差； Q 为熔体的体

积流动速率。由熔体流动速率与熔体密度 ρ 的关系，熔体的体积流动速率可以表示为：

$$Q = MFR / 600\rho \quad (3)$$

结合 (1)、(2)、(3) 式，可以得到：

$$MFR \times e^{\Delta E_{\eta}/RT} = \frac{75\pi R^4 \Delta P \rho}{A_0 l} \quad (4)$$

将 (4) 式两边取自然对数：

$$\ln MFR = \ln B - \frac{\Delta E_{\eta}}{RT} \quad (5)$$

式中， $B = 75\pi R^4 \Delta P \rho / A_0 l$ 。由 (5) 式可见，测定聚合物在不同温度下的熔体流动速率 MFR，以 $\ln(MFR)$ 对 $1/T$ 作图可得到一条直线，由直线的斜率可求得聚合物的流动活化能 ΔE_{η} 。

三、实验条件和要求

熔体流动速率测试仪 1 台；精度为毫克的电子天平 1 台；秒表 1 块；摄子 1 把；表面皿 1 个。低密度聚乙烯 (LDPE) 50 克；聚苯乙烯 (PS) 50 克。

要求根据以上实验条件：

- (1) 查阅有关手册，确定测定低密度聚乙烯和聚苯乙烯熔体流动速率的实验条件，设计实验步骤并加以实现；
- (2) 设计出利用熔体流动速率仪测定以上两种聚合物流动活化能的实验方案；
- (3) 通过测定低密度聚乙烯和聚苯乙烯的流动活化能，比较刚性链聚合物和柔性链聚合物的熔体流动性对温度的依赖性；

四、参考文献

1. 上海市模具技术协会编，《塑料技术标准大全》. 浙江科学技术出版社, 1990
2. 何曼君等编，《高分子物理》. 复旦大学出版社, 1990

实验八 交联对聚合物温度—形变曲线的影响

聚合物的温度—形变曲线反映了聚合物在不同温度范围的力学状态以及相应的热转变，该曲线可提供涉及聚合物结构和分子运动方面的重要信息，例如非晶聚合物的玻璃化转变温度 T_g 、粘流温度 T_f 以及结晶聚合物的熔点 T_m 。此外，根据聚合物温度—形变曲线的形状以及各种力学状态所处的温度区间，可以评价该聚合物的使用性能和使用温度范围。因此聚合物的温度—形变曲线是研究聚合物结构、分子运动和性能的重要手段。

另一方面，通过化学交联的方法可以将聚合物大分子链相互之间用共价键连接成交联网状结构。分子链之间的交联改变了聚合物的结构和分子运动的方式，从而影响到聚合物的力学状态及其热转变，导致聚合物的一系列物理机械性能发生改变，其中包括尺寸稳定性、耐老化和耐溶剂性能改善，耐热性和机械强度提高。化学交联已为提高聚合物性能的有效手段。

一、实验目的

1. 学习和掌握使用平衡溶胀法表征聚合物交联程度的方法；
2. 掌握测量聚合物温度—形变曲线的基本原理和实验方法；
3. 通过测定不同交联程度聚苯乙烯的温度—形变曲线，了解交联对聚合物转变和力学状态的影响。

二、实验原理

对聚合物试样施加一个负荷，同时以等速升温的方法对试样进行加热，随着温度升高，聚合物试样的形变会发生相应变化，将试样的温度与形变之间的对应关系记录下来所得到的曲线即为温度—形变曲线。图 1 是典型的非晶聚合物温度—形变曲线。当温度较低时，由于分子热运动的能量较低，链段的运动不能发生，因此聚合物试样的形变量很小，材料表现出坚硬的刚性固体材料的性质，该状态称之为“玻璃态”；当温度升高到一定程度后，链段可以克服内旋转的位垒发生运动，此时聚合物试样可以发生较大形变，而且当外力去除后，形变可以通过链段运动而恢复。这种状态称之为“高弹态”（或“橡胶态”）；进一步升高温度，大分子链的整体运动也可以发生，在外力作用下，大分子链之间可以产生相对滑移，导致粘性流动的发生，这种状态即为“粘流态”。玻璃态与高弹态之间的转变温度称为玻璃化转变温度 T_g ，而高弹态与粘流态之间的转变温度称之为粘流转变温度 T_f 。

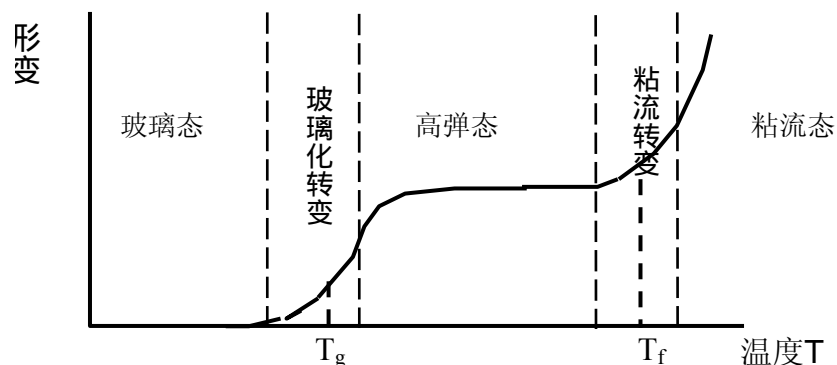


图1、线型非晶态聚合物的温度—形变曲线

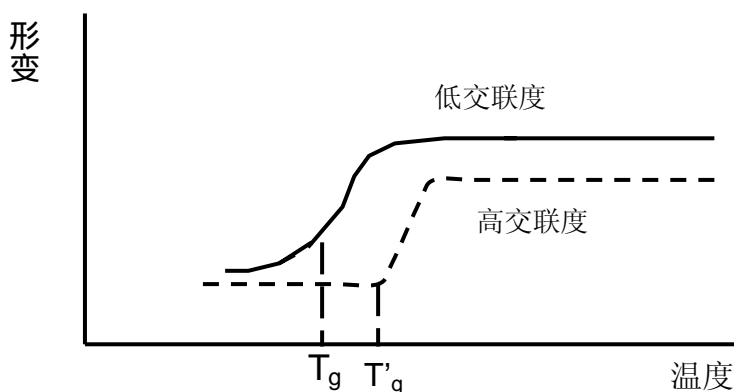


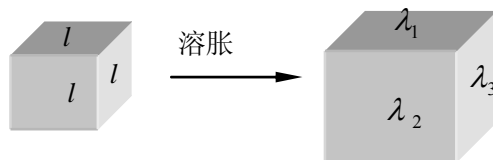
图2、交联聚合物的温度—形变曲线

交联聚合物的温度—形变曲线明显不同于线型聚合物。聚合物交联后，链段的运动能力下降，导致发生玻璃化转变的温度（ T_g ）升高；另一方面由于分子链之间已经形成了化学键结合，即使在受到外力作用后分子链之间的相对滑移也不可能发生，所以对于交联聚合物来说，不存在粘流转变和粘流态。此外，交联聚合物在高弹态下的形变能力也会受到交联的影响，交联度越高，形变能力越小，在温度-形变曲线上表现为高弹区的平台高度下降。图 2 即为交联聚合物的典型温度-形变曲线。

交联聚合物的交联程度一般可以用交联点之间的平均分子量（有效链平均分子量） $\overline{M_c}$ 来表征。而平衡溶胀法则是测定 $\overline{M_c}$ 的简易可行、广泛采用的方法。

当交联聚合物与溶剂接触后，溶剂分子会进入交联网络，并使其体积增大—溶胀。交联聚合物的溶胀过程存在两个相反方向的作用：（1）溶剂通过化学位渗透、扩散进入交联网络使体积膨胀；（2）交联网络体积膨胀后导致网链向三维空间伸展，使网链受到应力而产生弹性收缩。当这两个方向的作用相互抵消时，就达到了溶胀平衡。所以溶胀平衡实际上是溶剂扩散进入交联网络的力和交联网络的弹性收缩力

之间的一种动态平衡状态。交联聚合物在达到溶胀平衡时的体积与溶胀前体积之比称为平衡溶胀比 Q ，它与交联程度、溶剂、温度、压力有关。通过对溶胀过程进行热力学处理可以推导出平衡溶胀比与交联程度和温度的关系。



交联聚合物溶胀过程的自由能变化由两部分组成：

$$\Delta G = \Delta G_m \text{ (溶剂与链段混合自由能)} + \Delta G_{el} \text{ (交联网络弹性自由能)}$$

溶剂与交联链段的混合自由能 ΔG_m 已由 Flory-Huggins 高分子溶液晶格模型推导出来：

$$\Delta G_m = RT(n_1 \ln \Phi_1 + n_2 \ln \Phi_2 + \chi_1 n_1 \Phi_2)$$

交联橡胶的弹性自由能 ΔG_{el} 也已由橡胶弹性统计理论推导出来：

$$\Delta G_{el} = \frac{1}{2} NKT(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3)$$

式中， N 是单位体积交联聚合物的网链数； λ 则是溶胀前后交联橡胶立方体各边长之比。由于交联高分子的各向同性：

$$\lambda = \lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3,$$

$$\lambda^3 = 1 + n_1 \tilde{V}_1$$

式中， n_1 为溶胀体内溶剂的摩尔数， V_1 为溶剂的摩尔体积。聚合物在溶胀体内的体积分数为：

$$\Phi_2 = \frac{1}{1 + n_1 \tilde{V}_1}$$

平衡溶胀比

$$Q = 1 + n_1 \tilde{V}_1 = 1/\Phi_2$$

$$\lambda = (1/\Phi_2)^{1/3}$$

由此，交联网络弹性自由能 ΔG_{el} 变为

$$\Delta G_{el} = \frac{1}{2} NKT(3\lambda^2 - 3) = \frac{3}{2} NKT\left[\left(\frac{1}{\Phi_2}\right)^{2/3} - 1\right]$$

单位体积内交联聚合物的网链数 $N = N_0 \rho_2 / M_c$ ； M_c 是交联点之间平均分子量， N_0 是阿佛加德罗常数。则上式变为：

$$\Delta G_{el} = \frac{3KT N_o \rho_2}{2M_c} (\Phi_2^{-2/3} - 1) = \frac{3RT \rho_2}{2M_c} (\Phi_2^{-2/3} - 1)$$

达到溶胀平衡时，两边的化学位相等： $\Delta\mu = 0$ ，因此

$$\Delta\mu = \left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial n_1} \right]_{T,P,n_2} = \frac{\partial(\Delta G_m)}{\partial n_1} + \frac{\partial(\Delta G_{el})}{\partial n_1} = 0$$

同时，根据交联聚合物的聚合度 $X_n \rightarrow \infty$ ，则可以得到溶胀平衡方程式：

$$\ln(1-\phi_2) + \phi_2 + \chi_1 \phi_2^2 + \frac{\rho_2 \tilde{v}_1 \phi_2^{1/3}}{M_c} = 0$$

上式比较复杂。对于交联度不太高的聚合物，有效链平均分子量比较大，在良溶剂中的溶胀情况也很好，平衡溶胀比远大于 10，因此 Φ_2 很小。将 $\ln(1-\Phi_2)$ 展开并略去高次项后可以得到简化式：

显然，如果已知溶胀体系的 Flory-Huggins 参数 χ_1 ，并且通过溶胀实验测

$$\frac{\overline{M}_c}{\rho_2 \tilde{v}_1} \left(\frac{1}{2} - \chi_1 \right) = Q^{5/3}$$

得平衡溶胀比，就可以由上式计算出交联点之间的平均分子量 \overline{M}_c 。

三、实验仪器与试样

XWJ—500B 热机分析仪一台、未交联聚苯乙烯片状试样、不同交联程度的聚苯乙烯片状试样 2 至 3 个、甲苯 (AR)、恒温水浴、溶胀瓶、称量瓶、电子天平、丝线。

XWJ—500B 热机分析仪由主机、加热单元、控制单元和计算机四部分组成。其中主机部分包括主机架、试样装置、试样支架升降架、差动变压器、螺旋测微仪、压杆、砝码等部件。将试样放于试样装置并施加一定重量砝码后，通过加热单元（加热炉和等速升温控制单元）对试样进行加热。试样发生的形变通过压杆带动差动变压器的铁芯产生相应的位移，差动变压器将此微小位移转变为形变电信号。该信号通过控制单元放大后输入计算机。另外由一个与试样装置相连的热电阻可以得到试样的温度电信号，经放大后也输入计算机。由此，计算机自动地绘出试样的温度—形变曲线。

四、实验步骤

1. 交联聚苯乙烯片状试样的制备

将苯乙烯与二乙烯基苯按照一定配比均匀混合后加入 0.2 %的 BPO，使其充分溶解。然后将混合单体加入平板模具中，先在 80℃恒温水浴中反应 3~4 小时，再在 100℃恒温水浴中进一步反应 2 小时。冷却脱模后即可得到厚度为 2~3mm 左右的片材。

2. 交联聚苯乙烯交联程度的表征

通过平衡溶胀法测定交联聚苯乙烯的有效链平均分子量来表征其交联程度。

- (1) 在分析天平上将 3 个洁净的空称量瓶称重后，分别加入 0.2~0.3 克左右的交联聚苯乙烯试样（不同交联度），再称重一次，求得各试样的重量。
- (2) 将称量好的试样用丝线捆好后，分别悬挂于 3 个溶胀管中，在每个溶胀管中加入甲苯 20—30ml，盖紧管塞。放入 25±0.1℃恒温水浴中让其等温溶胀。
- (3) 将溶胀样品从溶胀管取出，迅速用滤纸吸干表面附着的多余溶剂，立即放入称量瓶中，盖严磨口后称重，记录样品重量后将样品放回原溶胀管中使之继续溶胀。
- (4) 每隔 3 小时用同样方法称重溶胀样品的重量，若连续两次称重结果之差不超过 0.005 克，可以认为已达到溶胀平衡。
- (5) 从有关手册上查出聚苯乙烯的密度和甲苯的密度，根据下式计算试样的平衡溶胀比：

$$Q = \frac{W_1 / \rho_1 + W_2 / \rho_2}{W_2 / \rho_2}$$

式中，W1 和 W2 分别是溶胀平衡时溶胀体内溶剂和聚苯乙烯的重量， ρ_1 和 ρ_2 分别是溶剂和聚苯乙烯的密度。

- (6) 从有关手册查出聚苯乙烯与甲苯的相互作用参数 x_1 ，计算出交联聚苯乙烯样品的有效链平均分子量。

3. 测定交联聚苯乙烯样品的温度—形变曲线

- (1) 试样制成直径为 4.5mm、厚度为 2~3mm 的圆形试片。从主机架上放下吊筒，将压缩试验支架放入吊筒内，并依次放入试片、压头。将压杆和测温探头对正插入试验支架，并将吊筒紧固在主机架上。保证吊筒对准加热炉体的中心孔，摇动升降手柄将吊筒放入加热炉中。
- (2) 松开压杆固定装置，使压杆自由地落在压头上。将位移传感器托片对准传感器压头，使传感器压头随测量压杆移动，在压杆上放上所需质量的砝码。

- (3) 打开计算机，用左键双击 XWJ—500B 图标，进入系统“管理界面”。根据提示，在“试验方法”窗口中选择试验种类为“压缩”；在“试验尺寸”窗口中输入本次试验的试片尺寸；在“载荷选配表”窗口中选择本次试验的砝码质量。随后依次选择“升温速率”、“升温的上限温度”、“试样最大变形量”等参数。
- (4) 位移传感器调零：用螺旋测微仪调整试验支架上的位移传感器压头位置，使其位移在零点附近。（在压缩试验中建议将位移传感器的位移调至负值）。
- (5) 完成上述设定工作后，单击“开始试验”按钮，仪器即开始工作。此时计算机显示两个界面：其一是温度—形变曲线的实时界面，其二是时间—温度曲线实时界面。
- (6) 试验完成后，蜂鸣器将报警。在“试验”菜单下选择消音按钮解除报警。同时关闭仪器，使用升降手柄将吊筒从加热炉中取出，待吊筒冷却后，取出试片。

五、数据处理和实验结果

在“试验”菜单下选择“打印”按钮，计算机将弹出打印试验报告报表。根据报告提示输入要求的内容，选择“确定”按钮，即可打印出报告和温度—形变曲线。

六、思考题

1. 与热机械曲线上不同力学状态所对应的分子运动机理是什么？解释非晶、结晶、交联聚合物热机械曲线形状的差别。
2. 对于交联聚合物，在高弹态下其弹性模量随温度升高而增大，在温度—形变曲线上应表现为高弹区的曲线随温度升高向下倾斜。但是我们在测定交联聚苯乙烯温度—形变曲线时发现，高弹区的曲线随温度升高反而有所上升（即弹性模量减小）。请讨论该实验现象产生的原因。

实验九 塑料耐热性能的测定

塑料的耐热性通常是指在温度升高时塑料保持其物理机械性能的能力。测定塑料耐热性能的实验都是使塑料在一定的外力作用下及一定的升温速率下，其形变达到某一规定值时的温度，因此这一测定值并无明确的物理意义，常用的测定方法有三种：马丁耐热，热变形和维卡耐热。

一、实验目的

1. 掌握维卡耐热温度和热变形温度的测定方法；
2. 测定聚甲基丙烯酸甲酯的维卡耐热温度和热变形温度。

二、实验原理

各类塑料，即使是一些性能优良的工程塑料，当温度升高时，其在负荷作用下的形变量均会增加，但增加的幅度不尽相同。测出变形能力的大小对于确定材料的使用范围、使用条件是非常重要的。由于塑料的变形与温度及受力状态有关，故每种实验方法都明确规定了受力状态。马丁耐热实验，维卡耐热试验及热变形温度试验具体条件如下：

实验名称	马丁耐热试验	维卡耐热试验	热变形温度试验
所用设备	马丁耐热试验箱	热变形试验仪	热变形试验仪
加荷方式及应力大小	悬梁式弯曲力矩，弯曲应力 $50\text{kg}/\text{cm}^2$	截面积 1mm^2 圆形针加压，压力 1kg 或 5kg	支点跨距为 10 mm，中点加荷，弯曲应力为 $4.6\text{kg}/\text{cm}^2$ 或 $18.6\text{kg}/\text{cm}^2$
形变起止点	横杆顶端指示器下降 6mm	圆针压入试样 1mm	试样中点弯曲 0.21mm
试样尺寸长×宽×高	$120 \times 15 \times 10\text{mm}$	$10 \times 10 \times 3\text{mm}$	$120 \times 15 \times (3-10)\text{mm}$
升温速率	$50^\circ\text{C}/\text{小时}$	$50^\circ\text{C}/\text{小时}$ $120^\circ\text{C}/\text{小时}$	$120^\circ\text{C}/\text{小时}$
适用范围	热固性塑料；耐热性高于 60°C 的热塑性塑料	热塑性塑料	硬质模塑料或板材

三、实验器材

热变形试验机一台，游标卡尺一把，秒表一块。热变形试验仪原理如图1所示。该仪器在油浴中加入与塑料不产生反应的硅油，浴内还加有加热器、搅拌器及通冷却水的蛇行管，此管是为了快速冷却油浴，以便进行下一次试验而设置的。样品架有三个作用，一是支持样品，二是施加载荷，三是测量形变即砝码下降的距离。

四、实验步骤

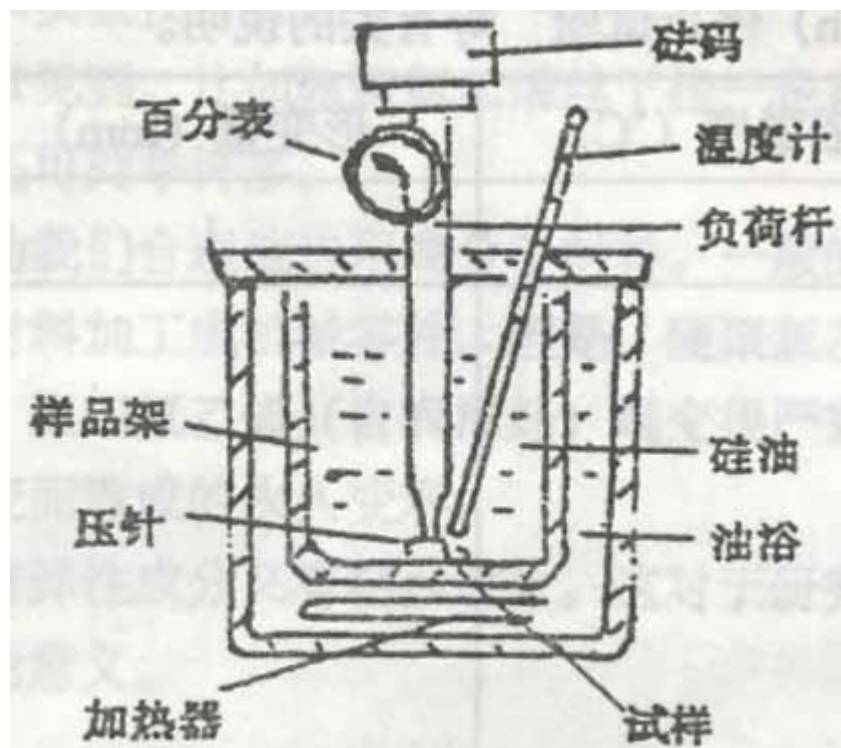


图1 热变形试验仪示意图

聚甲基丙烯酸酯维卡耐热温度的测定

1. 试样制备：将有机玻璃板锯成大于 $10 \times 10\text{mm}$ 的小块，厚度为 $3 \sim 6\text{mm}$ ，如厚度大于 6mm 应将一面加工成厚度 $3 \sim 4\text{mm}$ 。如厚度在 1mm 以上，可以由 $2 \sim 3$ 块叠合成厚度大于 3mm 才可以进行测定，如厚度小于 1mm ，按国家标准规定，不能进行耐热性能的测定。
2. 负荷选择：按下式计算应加负荷的重量 W （克）。

$$W=1000(\text{或}5000)-R-T$$

R 为压针及负荷杆的总量。 T 为百分表的弹力。当百分表装在砝码上端面测量砝码下降距离时，式中 T 为正。 R 及 T 的数值会因仪器型号而有变化。RW-2型热变形

维卡试验的R=210克，T=70克。

3. 安放试样，加负荷，调整百分表：将样品架从油浴中取出，抬起负荷杆试样放在压针下面，压针应放在试样的中心。在负荷杆顶端加上选好的负荷，调整百分表使指针指在1mm处，将温度计插在样品架的斜孔中，使温度计水银球接近但不接触样品。将样品架小心地放入油浴中。
4. 升温：打开仪器总电源，开搅拌器电源，搅拌3分钟，观测百分表是否偏离1mm处，如偏离则重新调至1mm处，将温度设定盘上的指针拨至200℃，升温速度旋到120℃/小时，按下升温启动按钮，油浴即按120℃/小时的速度升温。
5. 测定变形：由等速升温时刻开始计时，并隔一定时间记录百分表读数、温度及时间。直到百分表读数为2mm为止，开始记录时间间隔可在15分钟左右，当形变剧烈时每0.5~1分钟记录一次。
6. 试验的停止：当形变量达到2mm时（此时的油浴温度即为所测试样的维卡耐热温度），即可结束实验。但为了画一个较完整的温度形变曲线，并对所测维卡耐热温度进行检验，建议形变达到2.5mm，再结束实验。结束试验时，先关闭加热电源，再关闭搅拌器电源，最后关闭总电源。将砝码取下放回砝码盒。取下温度计擦干净放回原处。将样品架由油浴中提起，取下试样再放回油浴中。

在下表中填写试验数据，并在备注栏相应的时间处注明“开始升温”，“开始形变”，“形变 1mm”（百分表读数为 2mm）；“停止试验”等有关说明。

试验时间（分）	油浴温度（℃）	形变量（mm）	备注
0		1	开始升温

按照上表的数据在直角坐标系绘制温度~形变曲线及温度~时间曲线，温度~形变图上与形变 1mm 处所对应的温度即为维卡耐热温度。由温度~时间曲线可判断该试验是否等速升温，速度是否为 120℃/小时。

聚甲基丙烯酸酯热变形温度的测定

1. 试样制备：将有机玻璃板加工成 100×10mm 的小块，厚度为 3~6mm；也可采用无缺口简支梁冲击试样，其尺寸为 120mm×15mm×10mm。
2. 装样——测量试样尺寸，计算应加砝码质量，使试样受载后最大弯曲正应力为 1.82MPa 或 0.455MPa，应加砝码质量由下式计算：

$$m = \frac{2\sigma b h^2}{29.4} - R - \frac{T}{9.8}$$

式中 m ——砝码质量，kg； σ ——试样最大弯曲正应力，Mpa；
 b ——试样宽度，mm； h ——试样厚度，mm；
 l ——两支座中心距，mm； R ——负载杆及压头质量，kg；
 T ——变形测量装置附加力，N。

把试样对称放在试样支座上，将装好试样的支架放入保温浴槽内，试样应位于液面 35mm 以下，加上砝码。

3. 条件设定：设定升温速率为 120℃/h，变形量为 0.21mm。
4. 调零：调节变形量测量装置使变形量为零。
5. 测试：启动机器，开始加热升温，记录试样中点弯曲变形量达到 0.21mm 时的温度即为热变形温度。

五、思考题

1. 试验开始时为什么百分表要调整到 1mm，调整到零点有什么不好？为什么试验开始时会发生负变形。
2. 提高升温速率对测定温度有何影响？
3. 试说明本试验测定的温度形变曲线与热机械曲线有何异同。

六、参考资料

周维祥主编，《塑料测试技术》，化学工业出版社。

实验十 塑料常规力学性能的测试

本实验介绍塑料拉伸、冲击、弯曲性能的通用测试方法，它们应用广泛，操作简便，迅速。力学性能的测试技术条件有严格的统一规定，其结果可作为不同材料的质量比较，产品质量的控制和验受的依据。

影响塑料力学性能的因素很多，有聚合物结构的影响（如：聚合物种类，分子量及其分布，是否结晶等），有成型加工的影响（如：成型加工的方式及加工条件导致结晶度、取向度的变化，试样的缺陷等）；有测试条件的影响（如：测试温度，湿度，速度等），它们会导致实验重复性差等缺陷，所以力学性能的测试有严格的测试标准，如 GB1042-92 规定：环境温度为 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ ，相对湿度为 $65 \pm 5\%$ ，样品的尺寸、形状均有统一规定，实验结果往往为五次以上平均。

（一） 拉伸实验

一、实验目的

掌握塑料拉伸强度的测试原理及测试方法，并能分析影响因素；加深对应力——应变曲线的理解，并从中求出有用的多种机械性能数据；观察拉伸时出现的屈服，裂纹，发白等现象。

二、实验原理

拉伸试验是对试样沿纵轴向施加静态拉伸负荷，使其破坏。通过测定试样的屈服力，破坏力，和试样标距间的伸长来求得试样的屈服强度，拉伸强度和伸长率。

1. 定义

拉伸应力——试样在计量标距范围内，单位初始横截面上承受的拉伸负荷。

$$\lim_{\Delta s \rightarrow 0} \frac{\Delta p}{\Delta s} = \sigma_t$$

拉伸强度——在拉伸试验中试样直到断裂为止，所承受的最大拉伸应力。

$$T_S = P_{\max} / bd \quad (\text{Mpa})$$

式中， P_{\max} ——试样拉伸最大载荷，N； b ——试样宽度，m； d ——试样厚度，m。

拉伸屈服应力——在拉伸应力-应变曲线上，屈服点处的应力。

断裂伸长率——在拉力作用下，试样断裂时，标线间距离的增加量与初始标距之比，以百分率表示。

$$\varepsilon_{\text{断}} = (L - L_0) / L_0 \times 100\%$$

式中： L_0 ——试样标线间距离，mm； L ——试样断裂时标线间距离，mm。

弹性模量——在比例极限内，材料所受应力与产生响应的应变之比。

2. 应力-应变曲线

由应力-应变的相应值彼此对应的绘成曲线，通常以应力值作为纵坐标，应变值作为横坐标。应力-应变曲线一般分为两个部分：弹性变形区和塑性变形区，在弹性变形区，材料发生可完全恢复的弹性变形，应力和应变呈正比例关系。曲线中直线部分的斜率即是拉伸弹性模量值，它代表材料的刚性。弹性模量越大，刚性越好。在塑性变形区，应力和应变增加不再呈正比关系，最后出现断裂。

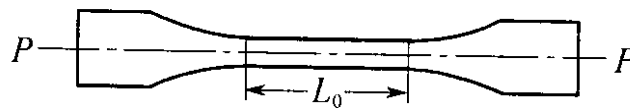


图1 拉伸试样形状

P —拉力； L_0 —拉伸长度

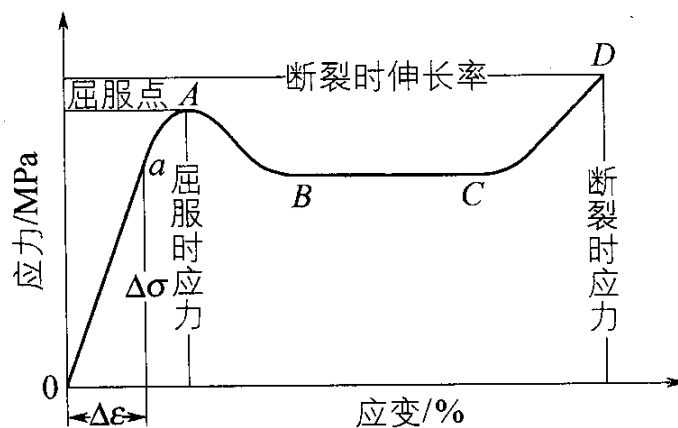


图2 高聚物的应力—应变曲线

3. 试验方法

拉伸试验是对试样沿纵向施加静态拉伸负荷，使其破坏。通过测定试样的屈服力，破坏力和试样间标距间的伸长来求的试样的屈服强度，拉伸强度和伸长率。

4. 操作要点

- ① 在试样中间部分作标线，此标线应对测试结果没有影响。

- ② 测量试样中间平行部分的宽度和厚度,每个试样测量三点,取算术平均值。
- ③ 拉伸速度一般根据材料及试样类型进行选择。
- ④ 夹具夹持试样时,试样纵轴与上,下夹具中心线重合,并防止试样滑脱,或断在夹具内。
- ⑤ 试样断裂在中间平行部分之外时,应另取试样补做。

三、仪器和试样

拉力试验机一台,冲片机一台;塑料片材一块,或用注塑机制得标准试样五根以上。

四、实验步骤和数据处理

① 试样制备

用哑铃形标准裁刀在冲片机上冲取塑料薄片试样,沿纵向和横向各取五条,精确测量试样细颈处的宽度和厚度,并在细颈部分划出长度标记。也可用注塑机模塑出标准测试样条。

- ② 选择试验机载荷,以断裂时载荷处于刻度盘得 $1/3 \sim 4/5$ 范围之内最合适。
- ③ 选择并调整试验机的下夹具的下降速度。对于软质热塑性塑料,拉伸速度可取 50mm/min, 100mm/min, 200mm/min, 500mm/min。
- ④ 将试样装在夹具上,在使用夹具时应先用固定器将上夹具固定,防止仪器刀口损坏,试样夹好后松开固定器。
- ⑤ 按下启动按钮,电机开始运转,下夹具开始下降,指针开始指示。在此过程中,用手控制标尺上的两根划尺,使△形指针随试样细颈上的两标记而动,直至试样断裂。记录指示盘读数和两划尺之间的距离。
- ⑥ 按回行开关,将下夹具回复到原来位置,并把指示盘指针拨回零位,开始第二次试验。

五、数据的记录与处理

编号	1	2	3	4	5	平均
L_0 (m)						
b (m)						
d (m)						
L (m)						
P (N)						
T_s (MPa)						
E_b (100%)						

(二) 冲击试验

一、实验目的

了解塑料冲击强度的测试原理和影响因素，掌握简支梁（或悬臂梁法）测定冲击强度的方法。

二、实验原理

冲击试验是用来度量材料在高速冲击状态下的韧性或对断裂的抵抗能力，它对研究塑料在经受冲击载荷时的力学行为有一定的实际意义。

一般冲击实验采用三种方法：（1）摆锤式：试验安放形式有简支梁式（charpy）——支撑试样两端而冲击中部；悬臂梁式（Izod）——试样一端固定而冲击自由端。

（2）落球式。（3）高速拉伸法。（3）法虽较理想，可直接转换成应力—应变曲线，计算曲线下的面积，便可得冲击强度，还可定性判断是脆性断裂还是韧性断裂，但对拉力机要求较高。

简支梁冲击实验机的基本原理

试验机的基本构造有三部分（图3）：机架部分，摆锤部分和指示部分。试验的基本原理是：摆锤高置于机架的扬臂上，扬角为 α ，当摆锤自由落下，位能转化为动能将试样冲断，冲击后摆锤以其剩余能量升到某一高度，升角为 β ，

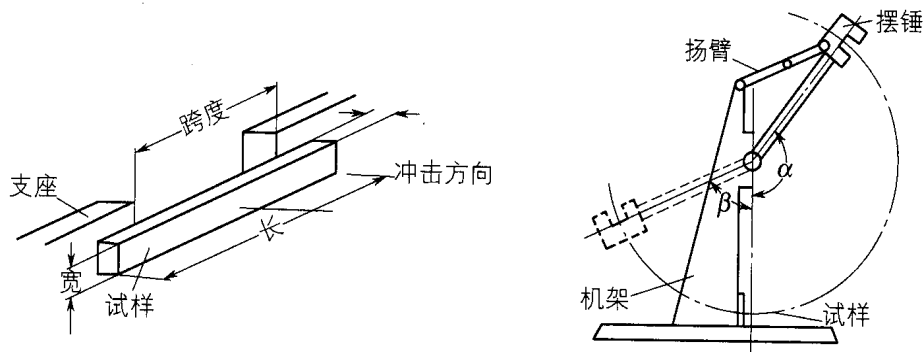


图3 摆锤式冲击试验机工作原理

根据冲击过程的能量守恒：

$$\omega L (1 - \cos \alpha) = (1 - \cos \beta) + A_a + A_b + 1/2mv^2$$

式中： ω ——冲击锤重量； L ——冲击锤摆长； A ——冲断试样所消耗的功；

A_a 和 A_b ——分别为摆锤在克服空气阻力所消耗的功；

$1/2mv^2$ ——试样断裂时飞出部分所具有的能量。

通常上式右后边三项部分都可忽略，所以：

$$A = \omega L (\cos \beta - \cos \alpha)$$

根据 ω 、 L 、 α 和设定 A 值，可由上式算出 β 值而绘出读数盘，实测时根据读数盘（即 β 值）读出 A 值。

注意：试样厚度，缺口大小，形状，测试时试样的跨度都影响测试结果。

三、简支梁冲击试验

仪器：XJ-40 型冲击试验机

试样：标准大试样 长 × 宽 × 厚 = $(120 \pm 1) \times (15 \pm 0.2) \times (10 \pm 0.2) \text{mm}^3$ ，一种为不带缺口，另一种为带缺口，缺口深度为厚度的 1/3，缺口宽为 $2 \pm 0.2 \text{mm}$ 。

实验步骤

1. 试样的处理：试样表面应平整，无气泡裂纹，无分层和机械加工损伤。将试样在测定条件下（温度： $25 \pm 5^\circ\text{C}$ ；湿度 $65 \pm 5\%$ ）放置不少于 16 小时。
2. 选择摆锤：0—4kgf.cm, 0—10kgf.cm, 0—20kgf.cm, 打断试样所消耗的功应选择在刻度盘的 1/3—4/5 之间。
3. 空击试验：当摆锤悬挂时指针指在 0℃ 处，摆锤空打时应指 0kgf.cm，误差不

超过 1/5 格。

4. 测试：测量试样中部的厚度和宽度，缺口试样量的剩余厚度，准确至 0.05mm，缺口试样背向摆锤，宽面紧贴在支坐上，缺口位置与摆锤对准，悬挂摆锤固定，松开固定器，则摆锤落下冲击试样，记录指针读数。

5. 每组试样不少于五个，如试样未被冲断或未断在三等分中间部分或缺口处，该试样作废。另补试样实验。

6. 数据处理

无缺口冲击强度：

$$\sigma_i = \frac{A}{b \times d} \times 10^3$$

缺口冲击强度：

$$\sigma_{in} = \frac{A}{b \times d_1} \times 10^3$$

式中： σ ——冲击强度 KJ/m^2 ； A ——试样吸收的冲击能， J ； b ——试样宽度， mm ； d, d_1 ——分别为无、有缺口试样的厚度 mm 。

试验结果可用算术平均值表示，同时可用标准偏差估算数据的分散性。

四、思考题

定性分析影响聚合物力学性能的因素。

参考文献

《高分子物理实验》北京大学高分子化学教研组编。

《塑料测试技术》化学工业出版社 周维祥主编。

(三) 弯曲实验

一、实验目的

弯曲试验主要用来检验材料在经受弯曲负荷作用时的性能，生产中常用弯曲试验来评定材料的弯曲强度和塑性变形的大小，是质量控制和应用设计的重要参考指标。

二、实验原理

1. 基本定义：

挠度——弯曲试验过程中，试样跨度中心的定面或底面偏离原始位置的距离。

弯曲应力——试样弯曲过程中任意时刻中部截面上外层纤维的最大正应力。

弯曲强度——到达规定挠度值时或之前，负荷达到最大值时的弯曲应力。

定挠弯曲应力——挠度等于试样厚度 1.5 倍时的弯曲应力。

弯曲屈服强度——在负荷—挠度曲线上，负荷不增加而挠度骤增点的应力。

2. 方法原理

试验时将一规定形状和尺寸的试样置于两支坐上，并在两支坐的中点施加一集中负荷，使试样产生弯曲应力和变形。这种方法称静态三点式弯曲试验（图 3）。（另一加载方法为四点式，这里不介绍。）

三、测试条件

1. 试样

可采用注塑、模塑、或板材经机械加工制成矩形截面试样。试样尺寸为：

标准试样	长 (L, mm)	宽 (b, mm)	厚 (d, mm)
模塑大试样	120±2	15± 0.2	10± 0.2
模塑小试样	55 ±1	6± 0.2	4± 0.2
板材试样	10d ±20	15± 0.2	d

板材试样厚度为 1~10mm；每组试样不少于 5 个。

2. 试验条件

试验跨度：10d± 0.5

试验速度：2.0± 0.4mm/min(标准试样)

规定挠度：8.0mm（标准大试样）， 3.2mm（标准小试样）

3. 试验装置

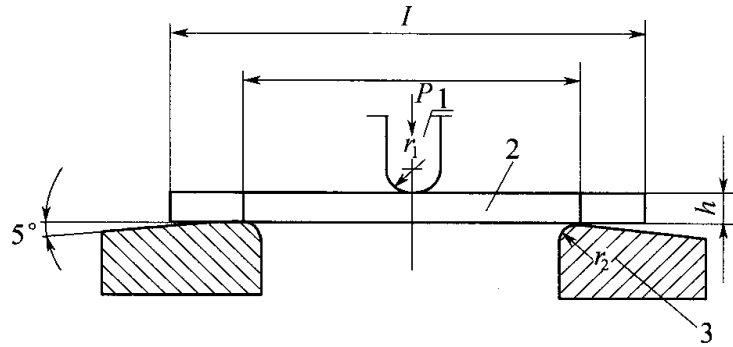


图3 弯曲压头条件

1—加荷压头 ($r_1=10\text{ mm}$ 或 5 mm); 2—试样;
 3—试样支座 ($r_2=2\text{ mm}$); h —试样厚度;
 p —弯曲负荷; l —试样长度

四、实验结果的处理

弯曲应力或弯曲强度按下式计算:

$$\sigma_t = \frac{3pL}{2bd^2}$$

式中: σ_t ——弯曲应力或弯曲强度, Mpa; P ——试样承受的弯曲负荷, N;
 L ——试样跨度, 米; b ——试样宽度, 米; d ——试样厚度, 米。

计算一组数据的平均值, 取三位有效数字。若要求计算标准偏差, 可按下式计算:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$$

式中: X_i : 单个测定值;

\bar{X} : 一组测定值的算术平均值; n : 测定值个数。

实验十一 低剪切速率下聚合物流动曲线的测定

聚合物流体在低剪切速率（或低应力）范围流动时表现为牛顿型流动，这一流动区域称为第一牛顿区。某些聚合物的加工过程如流延成型、塑料糊和胶乳的刮涂和浸渍以及涂料的涂刷等都是在这一剪切速率范围内进行的。在低剪切速率或低应力时，聚合物流体的结构并未因流动而发生明显改变，流动过程中大分子的构象分布，以及大分子束的尺寸均与物料在静态时相同，长链分子的缠结和分子间的范德华力使大分子间形成了相当稳定的结合，因此粘度保持常数。通常将聚合物流体在第一牛顿区所对应的粘度称为零剪切粘度。不同聚合物出现第一牛顿区的剪切范围不同，零剪切粘度也不同。对一定的聚合物来说，零剪切粘度还与分子量、温度和压力有关。

一、实验目的

了解旋转流变仪的基本结构及其适用范围。熟悉平行平板式流变仪的测量原理及使用方法，掌握测试不同温度下聚合物熔体的流动曲线，计算零剪切粘度和流动活化能。

二、基本原理

测定流体流变行为的仪器称为流变仪。旋转式流变仪主要有同轴圆筒式、锥板式、平行板式和环板式等。其中同轴圆筒式、锥板式和平板式较常见，它们易于清洗，加热快，可用于在较低切变速率下聚合物浓溶液、悬浮液、胶乳或熔体的流变性能测定。特别是可以用来测定流体的法向应力差。

平行平板测量系统中下平板固定，上平板旋转，扭转流动发生在两个平行的圆盘之间（图 6.1），当物料在平行平板间剪切流动时，物料对转子施加反作用力，这个力由测力传感器测量。其转矩值反应了物料粘度的变化。通过电机控制转子的转速，可以得到不同剪切速率下的剪切应力和粘度，作图得到流变曲线。

对扭转流动采用柱面坐标进行分析。非零剪切应力分量为 $\sigma_{z\theta}$ ，作用在 z 面上，方向为 θ 方向，即切线方向。在扭转流动中，只有 θ 方向的流动，平板转子边缘的剪切速率为

$$\frac{d\gamma}{dh} = \frac{R\omega}{H} \quad (6-1)$$

剪切应力为

$$\sigma = \frac{2M}{\pi R^3} \quad (6-2)$$

式中，R 为平板转子的半径，H 为两平板之间的距离， ω 为平板角速度，M 为施加的扭矩。

得到测定粘度的基本公式为

$$\eta = \frac{\sigma}{(d\gamma/dh)} = \frac{2MH}{\pi R^4 \omega} \quad (6-3)$$

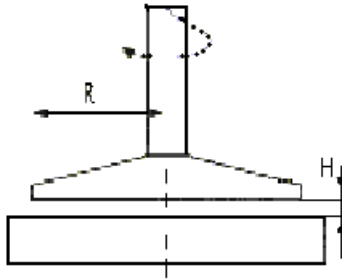


图 6.1 平行板测量系统

三、仪器与试样

1. 仪器

Physica MCR 301 旋转流变仪见图 6.2。其工作原理如图 6.3 所示，由以下几部分组成。

- (1) 主机：电机、空气轴承、转矩传感器、位移传感器。
- (2) 测量系统：平行平板测量系统、同轴圆筒、固体 DMTA 测试夹。
- (3) 控温装置：对流加热炉、帕尔帖 (Peltier) 加热系统、控温仪 CTD600。
- (4) 性能指标：扭矩范围 $0.02 \mu\text{Nm} \sim 200\text{mNm}$ ；转速范围 $10^{-7} \text{rpm} \sim 3 \times 10^3 \text{rpm}$ ；频率范围 $10^{-5} \text{Hz} \sim 10^2 \text{Hz}$ ；法向应力范围 $0.01\text{N} \sim 50\text{N}$ ；温度范围 $-150^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ 。

Physica MCR 301 流变仪控制方式有两种，既可以控制速率也可以控制应力。当进行低剪切速率下的流动曲线试验时，计算机将设定的应力信号输给电机，电机和平板转子之间有空气轴承传动以保证平行平板位置的恒定和传动摩擦力趋向零。电机使平板转子旋转，使试样的剪切应力等于设定值，并将试样的应变值传给计算机。

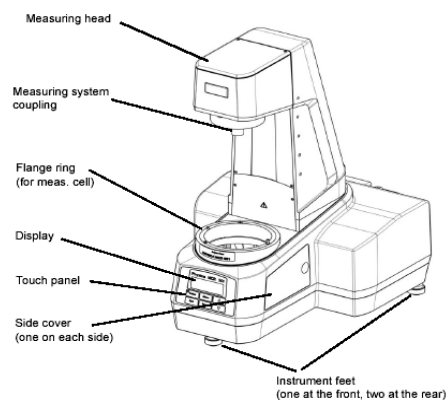


图 6.2 Physica MCR 301 旋转流变仪主机

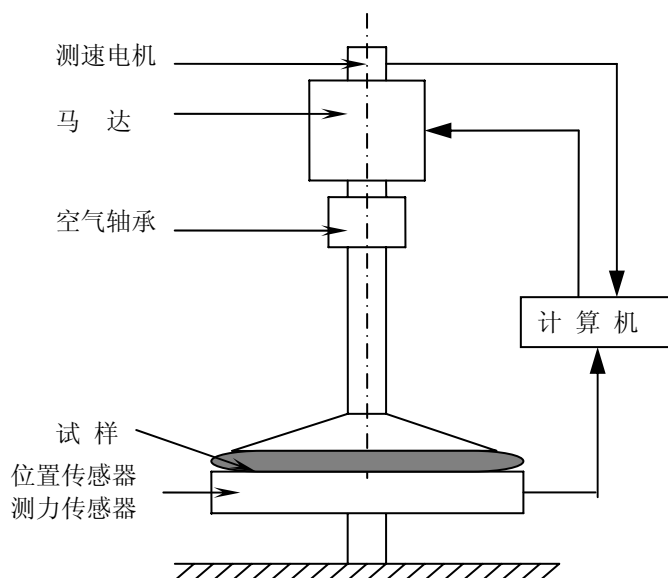


图 6.3 流变仪测量原理示意图

2. 试样

PE、PP 等粒料，原料应干燥，不含强腐蚀、强磨损性组分，材质、粒度均匀。

四、实验步骤

1. 仪器的启动和校准。打开压缩空气，开启流变仪主机、计算机和各部件电源，等待主机启动直到主机面板显示盘显示“status: OK”，预热 10min，接通循环冷却水。打开流变仪软件 Rheoplus，在“Control”界面，点击“Initialize”，使流变仪主机和计算机建立通讯联系，将平行平板转子固定在测量头上，进行位移校准和法向力校准，输入试验温度，开始加热。
2. 加样。根据试样粘度的大小输入平行平板测量间隙，一般聚合物为 1mm。将平行平板转子移到“Lift Position”。取一小勺试样于下平板中间，等试样熔融后，

将平行平板转子移到“Measurement Position”，多余的料被挤出平板间，清除平行平板周围多余的试样。

3. 设定实验参数。打开“File/New”，创建一个新的工作簿，选择“Flow curve CSR”作为模板。在“Measurement Window”中选剪切速率、温度和时间等实验参数。
4. 等温度达到设定的测试温度后，在测量窗口点击右上角“Start”，输入文件名，选择保存文件的路径，确定后仪器将根据模板设定的参数自动进行测试，并在计算机屏幕上显示试验结果。
5. 实验结束后，自动温度控制器停止工作，取下平行平板转子，清除试样。
6. 重新设定测试温度，进行下一个温度条件下流变曲线的测试。
7. 数据处理。实验结束后打开“Analysis Window”，运行分析程序，从流动曲线得到各温度下的零剪切粘度，进行数据处理计算出流动活化能。

五、思考题

1. 分子量对熔体零剪切粘度的影响规律如何？
2. 测定表观流动活化能有什么实际意义？

六、参考文献

1. Thomas G. Mezger. The Rheology Handbook. Hannoprint, Hannover, Germany, 2002
2. 冯开才等编著. 高分子物理实验. 北京: 化学工业出版社, 2004
3. 顾国芳等编著. 聚物流变学基础. 上海: 同济大学出版社, 2000
4. 张兴英等编著. 高分子科学实验. 北京: 化学工业出版社, 2004

实验十二 聚合物动态力学性能的测定

聚合物材料，如塑料、橡胶、纤维及其复合材料等都具有粘弹性，用动态力学的方法研究聚合物材料的粘弹性，已证明是一种非常有效的方法。材料的动态力学行为是指材料在振动条件下，即在交变应力（或交变应变）作用下作出的力学响应。测定材料在一定温度范围内的动态力学性能的变化即为动态力学分析（dynamic mechanical thermal analysis, DMTA）

一、实验目的

了解动态力学分析的测量原理及仪器结构。了解影响动态力学分析实验结果的因素，正确选择实验条件。掌握动态力学分析的试样制备及测试步骤。掌握动态力学分析在聚合物分析中的应用。

二、实验原理

聚合物的粘弹性是指聚合物既有粘性又有弹性的性质，实质是聚合物的力学松弛行为。研究聚合物的粘弹性常采用正弦的交变应力，使试样产生的应变也以正弦方式随时间变化。这种周期性的外力引起试样周期性的形变，其中一部分所做功以位能形式贮存在试样中，没有损耗，而另一部分所做功，在形变时以热的形式消耗掉。应变始终落后应力一个相位，以拉伸为例，当试样受到交变的拉伸应力作用时，其交变应力和应变随时间的变化关系如下：

$$\text{应力} \quad \sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (0 < \delta < 90^\circ) \quad (1)$$

$$\text{应变} \quad \varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t \quad (2)$$

式中 σ_0 和 ε_0 为应力和形变的振幅； ω 是角频率； δ 是应变相位角。

式（1）和式（2）说明应力变化要比应变领先一个相位差 δ ，见图 1。

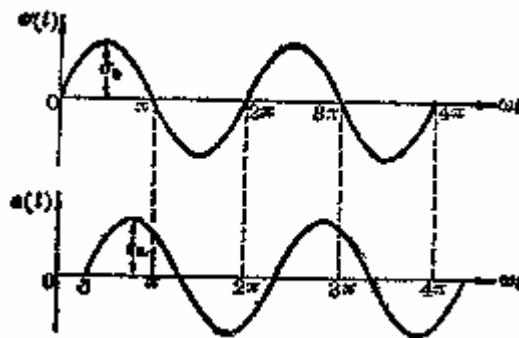


图 1 应力应变和时间的关系

将式 (1) 展开为:

$$\sigma = \sigma_0 \sin \omega t \cos \delta + \sigma_0 \cos \omega t \sin \delta \quad (3)$$

即认为应力由两部分组成, 一部分 ($\sigma \sin \omega t \cos \delta$) 与应变同相位, 另一部分 ($\sigma_0 \cos \omega t \sin \delta$) 与应变相差 $\pi/2$ 。根据模量的定义可以得到两种不同意义的模量, 定义 E' 为同相位的应力和应变的比值, 而 E'' 为相位差 $\pi/2$ 的应力和应变的振幅的比值, 即

$$\sigma = \varepsilon_0 E' \sin \omega t + \varepsilon_0 E'' \cos \omega t \quad (4)$$

此时模量是一个复数, 叫复数模量 E^* 。

$$E^* = E' + iE'' \quad (5)$$

E' 为实数模量又称储能模量, 表示材料在形变过程中由于弹性形变而储存的能量; E'' 为虚数模量也称损耗模量, 表示在形变过程中以热的方式损耗的能量。

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (6)$$

式 (7-6) 中, $\tan \delta$ 为损耗角正切或称损耗因子。

研究材料的动态力学性能就是要精确测量各种因素 (包括材料本身的结构参数及外界条件) 对动态模量及损耗因子的影响。

聚合物的性质与温度有关, 与施加于材料上外力作用的时间有关, 还与外力作用的频率有关。当聚合物作为结构材料使用时, 主要利用它的弹性、强度, 要求在使用温度范围内有较大的贮能模量。聚合物作为减震或隔音材料使用时, 则主要利用它们的粘性, 要求在一定的频率范围内有较高的阻尼。当作为轮胎使用时, 除应有弹性外, 同时内耗不能过高, 以防止生热脱层爆破, 但是也需要一定的内耗, 以增加轮胎与地面的摩擦力。为了了解聚合物的动态力学性能, 有必要在宽广的温度范围对聚合物进行性能测定, 简称温度谱。在宽广的频率范围内对聚合物进行测定, 简称频率谱。在宽广的时间范围内对聚合物进行测定, 简称时间谱。

温度谱, 采用的是温度扫描模式, 是指在固定频率下测定动态模量及损耗随温度的变化, 用以评价材料的力学性能的温度依赖性。通过 DMTA 温度谱可得聚合物的一系列特征温度, 这些特征温度除了在研究高分子结构与性能的关系中具有理论意义外, 还具有重要的实用价值。图 7.2 是非晶态聚合物的典型动态力学温度谱。

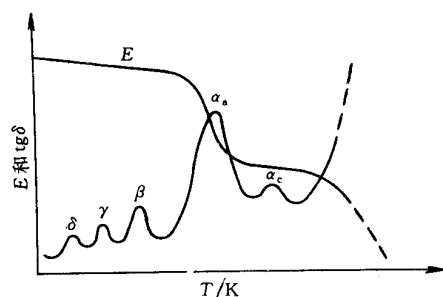


图 2 非晶态聚合物的典型动态力学温度谱

频率谱采用的是频率扫描模式，是指在恒温、恒应力下，测量动态力学参数随频率的变化，用于研究材料力学性能的频率依赖性。从频率谱可获得各级转变的特征频率，各特征频率取倒数，即得到各转变的特征松弛时间。利用时温等效原理还可以将不同温度下有限频率范围的频率谱组合成跨越几个甚至十几个数量级的频率主曲线，从而评价材料的超瞬间或超长时间的使用性能。

时间谱，采用的是时间扫描模式，是指在恒温、恒频率下测定材料的动态力学参数随时间的变化，主要用于研究动态力学性能的时间依赖性。例如用来研究树脂-固化剂体系的等温固化反应动力学，可得到固化反应动力学参数凝胶时间、固化反应活化能等。

三、仪器与试样

仪器

型号： Physica MCR 301 型旋转流变仪（带固体DMTA测试夹）。结构如图 7.3 所示。

性能指标： 轴承为空气轴承； 扭矩范围 $0.02 \mu\text{Nm} \sim 200\text{mNm}$ ； 转速范围 $10^{-7} \text{rpm} \sim 3 \times 10^3 \text{rpm}$ ； 频率范围 $10^{-5} \text{Hz} \sim 10^2 \text{Hz}$ ； 法向应力范围 $0.01\text{N} \sim 50\text{N}$ ； 温度范围 $-150^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ 。

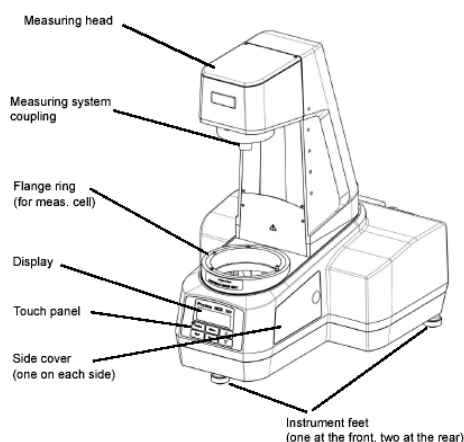


图 3 Physica MCR 301 旋转流变仪主机

试样

要求试样为薄片状，长 50mm 左右，宽 10mm 左右，厚度 1mm~4mm。试样表面光滑平整，无气泡。湿度大或有滞留溶剂的试样，必须预先进行干燥。

四、实验步骤

1. 仪器的启动和校准。打开压缩空气，开启流变仪主机、计算机和各部件电源，等待主机启动直到主机面板显示盘显示“status: OK”，预热 10min，接通循环冷却水。打开流变仪软件 Rheoplus，在“Control”界面，点击“Initialize”，使流变仪主机和计算机建立通讯联系，将固体 DMTA 转子固定在主机机头上，进行法向力校准，输入试验温度，温度控制仪开始工作，如需低温，打开液氮瓶阀门。
2. 装载试样。用游标卡尺测量试样的尺寸，从流变仪主机机头取下固体 DMTA 转子，将试样的一端固定在转子的夹具上，重新将转子固定在主机机头上。进行法向力校准。在“Control”界面上输入试样的尺寸，点击 Measurement Position”，将试样的另一端固定的主机底座的夹具上，合上炉盖。
3. 设定实验参数。打开“File/New”，创建一个新的工作簿，选择“Temperature Test, Oscillation”作为模板。在“Measurement Window”中选振动频率、振幅、温度、升温速率、法向力和时间等实验参数。
4. 等温度达到设定的测试温度后，在测量窗口点击右上角“Start”，输入文件名，选择保存文件的路径，确定后仪器将根据模板设定的参数自动进行测试，并在计算机屏幕上显示试验结果。
5. 实验结束后，自动温度控制器停止工作，松开试样，取下转子。
6. 重新设定测试条件，进行下一个试样的测试。
7. 数据处理。实验结束后打开“Analysis Window”，运行分析程序，求出各特征温度和模量、内耗。

五、思考题

1. 什么叫聚合物的内耗？聚合物内耗产生的原因是什么？研究它有何重要意义？
2. 讨论聚合物动态力学性质与温度、频率和时间的关系。

六、参考书

1. Thomas G. Mezger. The Rheology Handbook. Hannoprint, Hannover, Germany, 2002
2. 冯开才等编著. 高分子物理实验. 北京: 化学工业出版社, 2004
3. 刘建平, 郑玉斌主编. 高分子科学与材料工程实验. 北京: 化学工业出版社, 2005

实验十三 黏度法测定聚苯乙烯的分子量

分子量是表征聚合物结构的重要参数，分子量大小和分布一方面可以为研究聚合反应机理和动力学提供必要的信息，另一方面可以了解聚合物材料的力学性能、流动性能，从而为聚合物的成型加工和应用提供基础数据。目前已有许多测量聚合物分子量的方法，在各种分子量测定方法中，黏度法测定聚合物分子量以其仪器和方法简单、操作方便、分子量适用范围广以及较好的实验精度受到欢迎，成为目前最常用的分子量测定技术。

一、实验目的

- 1) 掌握黏度法测定聚合物分子量的基本原理和实验技术；
- 2) 测定不同分子量聚苯乙烯样品的黏均分子量；
- 3) 建立苯乙烯自由基聚合过程中引发剂用量、链转移剂用量与聚苯乙烯分子量之间的关系。

二、实验原理

1. 黏度法测定分子量原理

聚合物分子量与其溶液黏度的关系由 Mark-Houwink 方程给出：

$$[\eta] = kM^\alpha \quad (1)$$

式中， $[\eta]$ 是聚合物溶液的特性黏度， k 、 α 是与聚合物种类、温度、溶剂以及分子量范围有关的常数。当 k 、 α 已知后，从聚合物溶液的特性黏度 $[\eta]$ 就可以计算出聚合物的分子量。而求取聚合物溶液的特性黏度则需要借助于 Huggins 方程和 Kraemer 方程：

$$\text{Huggins 方程} \quad \eta_{sp}/c = [\eta] + k[\eta]^2 c \quad (2)$$

$$\text{Kraemer 方程} \quad \ln \eta_r / c = [\eta] - \beta[\eta]^2 c \quad (3)$$

式中： $\eta_r = \eta / \eta_0$ 为聚合物溶液的相对黏度， $\eta_{sp} = \eta_r - 1$ 为聚合物溶液的增比黏度， c 为溶液浓度。 η 是聚合物溶液的黏度， η_0 是纯溶剂的黏度。以 η_{sp}/c 或 $\ln \eta_r / c$ 分别对 c 作图可得两条直线，将直线外推至 $c \rightarrow 0$ ，两条直线将交于纵坐标上一点，其截距即为 $[\eta]$

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{sp} / c \quad (4)$$

2. 黏度测定原理

聚合物溶液在毛细管黏度计中因重力作用而流动时其黏度表示为：

$$\eta = \pi h g R^4 \rho / 8 l v - m \rho v / 8 \pi L t \quad (5)$$

式中：h 为平均液柱高， ρ 是溶液密度，g 为重力加速度，t 是一定体积的溶液流过毛细管粘度计的时间，m 是与毛细管两端液体流动有关的常数，R 是毛细管的半径，L 是毛细管的长度。上式中右边第一项是指重力消耗于克服液体的粘滞阻力，第二项是指重力能的一部分转换为液体流动时获得的动能。即“动能修正项”。

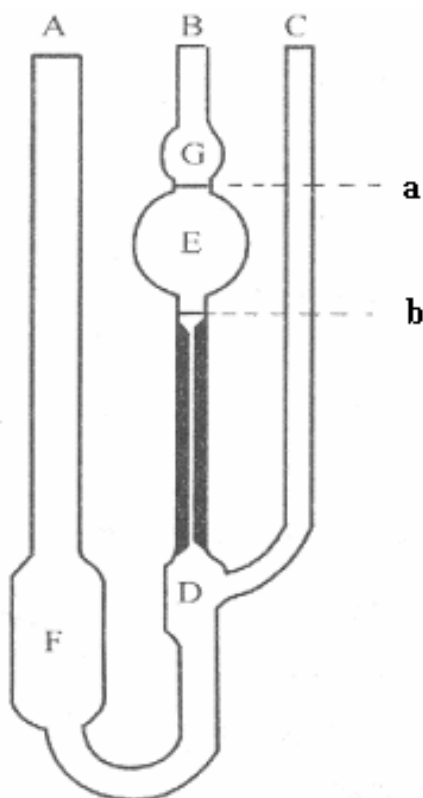
令 $A = \pi h g R^4 / 8 l v$ $B = m v / 8 \pi l$

A 和 B 均为仪器常数，(5) 式中可简化为

$$\eta / \rho = A \rho - B / t \quad (6)$$

如果溶液从毛细管中流出的时间大于 100s，溶剂的比密黏度 η / ρ 不太大，”动能修正项“可忽略不计。

$$\eta_r = \rho A t / \rho_0 A t_0 \quad (7)$$



乌氏黏度计

ρ_0 为纯溶剂密度。由于通常测定的聚合物溶液浓度非常稀，浓度小于 0.01

g/ml, 则 $\rho \approx \rho_0$, (7) 式可简化为:

$$\eta_r = t/t_0$$

$$\eta_{sp} = (t-t_0)/t_0$$

因此, 通过测量纯溶剂和聚合物溶液流过毛细管的时间, 即可得到相对黏度和增比黏度, 进而得到聚合物溶液的特性黏度。

3. 自由基聚合过程中影响分子量的因素

自由基聚合是目前最常用的聚合方法, 绝对多数的聚合物都是通过自由基聚合得到的。为了得到合适用途的聚合物, 在聚合过程中需要对聚合产物的分子量进行控制。自由基聚合反应影响分子量的因素很多, 包括引发剂用量、链转移剂种类和用量、反应温度。因此, 了解这些影响因素与聚合物分子量之间的定量关系十分重要。

三、主要试剂与仪器

聚苯乙烯、甲苯、苯、四氢呋喃、丁酮、三氯甲烷、环己烷。精密恒温水浴; 乌氏黏度计; 精密温度计; 秒表; 吸耳球; 容量瓶 50ml; 25ml 容量瓶; 5ml、10ml 移液管各一支。

四、实验步骤

1. 聚苯乙烯样品的制备

使用悬浮聚合方法制备聚苯乙烯, 具体实验装置和步骤见本教材高分子化学实验部分。选择下列制备条件之一, 制备三种不同分子量的聚苯乙烯样品。

(1) 引发剂用量

	St/g	BPO/g	St-MAH 钠盐水溶液 (2%) /g	去离子水 /g	十二烷基硫酸醇
1#	100	0.4	20	314	0
2#	100	0.6	20	314	0
3#	100	0.8	20	314	0

(2) 链转移剂用量

	St/g	BPO/g	St-MAH 钠盐水溶液 (2%) /g	去离子水 /g	十二烷基硫酸醇 /g

4#	100	0.6	20	314	0.2
5#	100	0.6	20	314	0.4
6#	100	0.6	20	314	0.6

2. 玻璃仪器的洗涤

使用砂芯漏斗滤过的水洗涤黏度计，把黏度计毛细管上端小球中存在的砂粒等杂质冲掉。抽气下将黏度计吹干后再用新鲜温热的铬酸洗液滤入黏度计中，用小烧杯盖好，防止尘粒落入。泡2小时后倒出，用自来水洗净，经蒸馏水冲洗数次，倒挂干燥后待用。使用相同程序清洗容量瓶和移液管。

3. 聚苯乙烯的溶解及溶液的配置

称取0.2—0.3g（准确至0.1mg）聚苯乙烯样品，小心倒入25ml容量瓶中，然后加入约20ml溶剂，使样品全部溶解，溶解后将容量瓶置于恒温水浴恒温，用该温度下的溶剂稀释至刻度。再经砂芯漏斗滤入另一只25ml无尘洁净的容量瓶中，将其与纯溶剂容量瓶（100ml）同时放入恒温水浴中待用。

4. 恒温水浴温度的调节

根据所选的溶剂，确定测定温度为25℃时相应的参数 k 、 α 的值。将温度调节器温度设定在25℃，开启电源升温同时打开搅拌，到达设定温度后恒温，使精密温度计的温度波动在 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 。

5. 溶液从毛细管流出时间的测定

用移液管吸取10ml溶液从A管注入黏度计的F球，用铁夹固定好黏度计放入恒温水浴，使得毛细管垂直于水面，水面淹没a线上方的球G。恒温5min后夹紧C管上的乳胶管，用吸耳球从B管口将溶液吸至G球的一半，取下吸耳球，打开C管上的乳胶管，用秒表记下溶液流经a、b刻度线之间的时间 t ，重复测定三次，每次测得的数据误差小于0.2s，取这三次时间的平均值作为该溶液的流出时间 t_1 。

从恒温水浴中纯溶剂容量瓶中吸入5ml纯溶剂，从A管注入黏度计的F球，此时黏度计内溶液浓度是原来浓度的2/3，用吸耳球从A管吹入空气使溶液混合均匀，并把溶液吸至a线上方的球一半，吸上两次后再用同样的方法测定流出时间 t_2 。

依次再加入5, 10, 10ml溶剂，按照相同操作分别测得 t_3 、 t_4 、 t_5 ，将测得的数据添入下表。

6. 纯溶剂流出时间测定

将黏度计内溶液倒入回收瓶，用纯溶剂洗涤 3—5 次后，将黏度计固定于恒温水浴中，加入纯溶剂，恒温 5min 后用同样方法测出纯溶剂的流出时间 t_0 。

五、数据处理

	流出时间				$\eta_r = t/t_0$	$\eta_{sp} = (t - t_0)/t_0$	η_{sp}/c	$\ln \eta_r/c$
	1	2	3	平均值				
t_0								
t_1								
t_2								
t_3								
t_4								
t_5								

由实验数据获得特性黏度的方法有两种：

(1) 直接用 η_{sp}/c 和 $\ln \eta_r/c$ 分别对溶液浓度 C 作图，得到两条直线，将直线外推得到共同截距 A ，该值即为特性黏度 $[\eta]$ 。

(2) 设溶液初始浓度为 C_0 ，其相对浓度 $C' = 1$ ，依次加入 5, 5, 10, 10ml 溶剂稀释后的相对浓度 $C' = 2/3, 1/2, 1/3, 1/4$ 。以 η_{sp}/c 和 $\ln \eta_r/c$ 分别对 C' 作图，外推得共同截距 E ，聚合物溶液的特性黏度 $[\eta] = \text{截距} E / \text{初始溶液浓度} C_0$ 。

由 $[\eta] = k \times M^\alpha$ 以及查阅的 k, α 的值，计算出聚合物黏均分子量 M_η 。

六、思考及讨论

1. 黏度法测定聚合物分子量用了哪些假定？根据实验体会，指出在实验过程中应特别注意哪些问题，采取什么措施？
2. 根据所测定的聚苯乙烯分子量分析引发剂用量、链转移剂用量对分子量的影响？
3. 若资料里查不到 k, α 的值，如何求出 k, α ？

实验十四 阳离子交换树脂的制备

前言

离子交换树脂是一种聚合物链上含有可电离侧基的高聚物，根据其从聚合物链电离出的离子的电荷，可分为阳离子交换树脂和阴离子交换树脂。阳离子交换树脂一般是由苯乙烯和二乙烯苯共聚而得到的交联聚合物，经侧基的苯环的磺化反应得到，一般呈体形网状结构，在溶剂中只能溶胀不能溶解，而高聚物上的可电离基团苯磺酸基能和溶液中的阳离子发生离子交换反应。

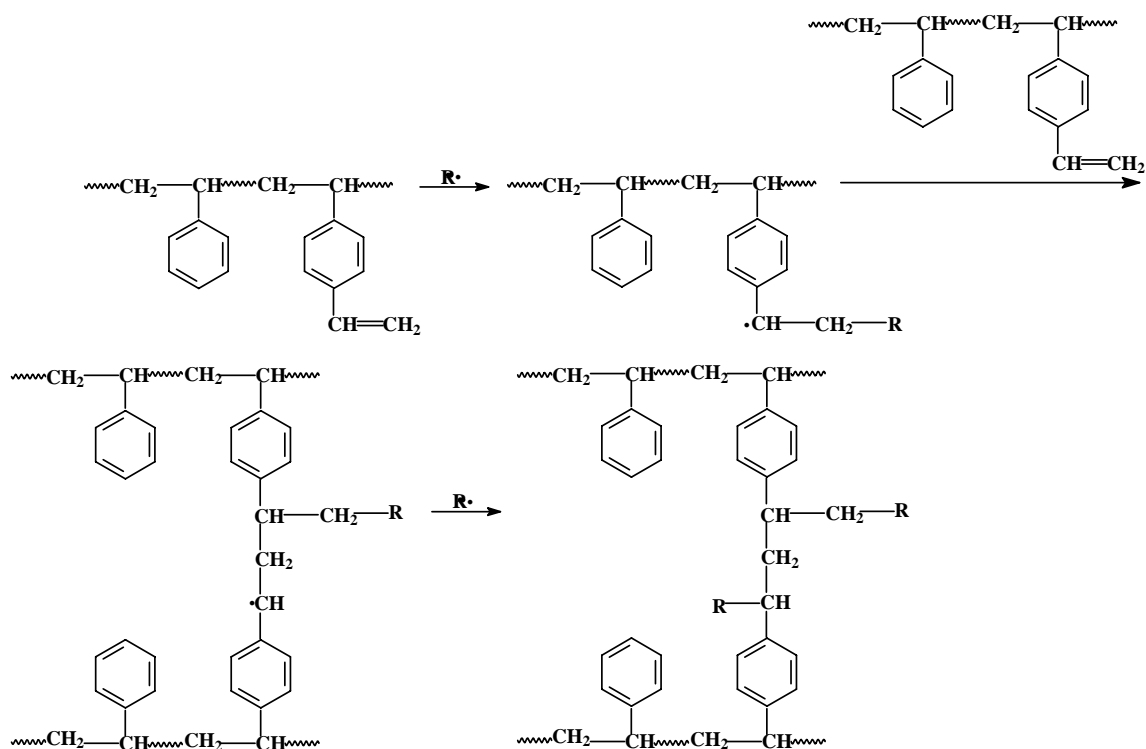
实验目的

利用大学三年级高分子化学基础实验课程中**苯乙烯悬浮聚合**所制备的聚苯乙烯粒子进行非均相磺化反应，得到聚乙烯基苯磺酸，也即阳离子交换树脂。掌握对芳香类聚合物进行非均相磺化反应的原理、方法与步骤；掌握阳离子交换树脂交换当量测定的原理、方法和步骤。

实验原理

本实验采用悬浮聚合法先制备苯乙烯和二乙烯苯的交联聚合物，后采用高分子基团反应，在苯环上引入磺酸基团，所得交联聚乙烯基苯磺酸即为阳离子交换树脂。利用傅立叶变换红外光谱仪测定其磺化前后的化学结构，并测定所得阳离子交换树脂的交换当量。

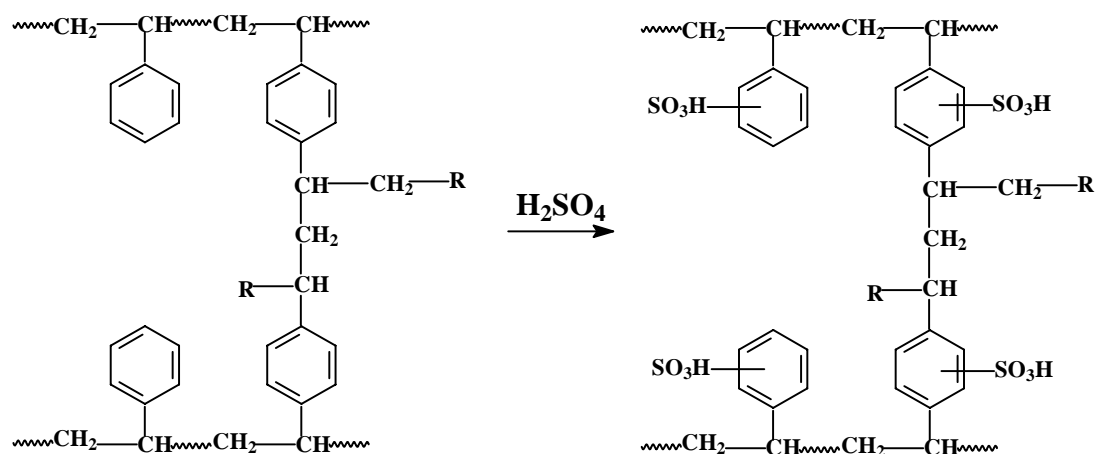
由两种或两种以上单体参与的聚合称为共聚合，得到的聚合物称为共聚物。苯乙烯和二乙烯苯通过自由基引发可以形成无规共聚物，而且由于二乙烯苯含有两个乙烯基团，能够形成两个活性中心，或接纳二个其它自由基活性中心而形成交联点，从而形成交联聚合物。如下图所示：



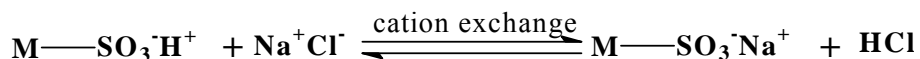
其中R为增长自由基。

所得聚合物为交联结构，在溶剂中不能溶解，只能溶胀。

由于形成的聚合物含有苯环。所以可以用磺化试剂制取芳香族磺酸，一般的磺化试剂有浓硫酸、发烟硫酸、液体三氧化硫和氯磺酸等，如下图所示：



所形成的芳香族磺酸有较强的酸性，可用作酸性催化剂，并能与溶液中的离子起交换反应：



其中 M 为树脂母体。

仪器与试剂

搅拌器、三口瓶、三角烧瓶、抽滤漏斗、砂芯漏斗等

苯乙烯、二乙烯苯、过氧化苯甲酰 (BPO)、浓硫酸、二氯乙烷、丙酮、硫酸银、聚乙烯醇水溶液、氯化钠。

实验步骤

1 苯乙烯与二乙烯苯悬浮共聚（白球制备）

往三口烧瓶中加入 120 毫升去离子水和 5ml 10%聚乙烯醇溶液，在三角烧瓶中加入 20ml 苯乙烯，4 ml 二乙烯苯和 0.3g BPO，摇动至 BPO 溶解后倒入三口瓶中，开动搅拌控制一定的搅拌速度使单体分散成一定大小的珠子，在 80℃左右反应 2h。洗涤、过滤、真空干燥备用。

2 白球磺化

在三口瓶中放在称量好的干燥白球约 5g，加入 30ml 二氯乙烷，在 60℃溶胀半小时，然后升温至 70℃，然后顺序加入 0.25g Ag₂SO₄、30 ml 98% 浓 H₂SO₄，并在 15min 分钟内加了完毕。然后升温至 80 °C，反应 2~3 小时。

降温至室温，缓慢加入 50 ml 25~30%稀硫酸到三口瓶中，并使体系温度降至室温后，加入 200 ml 蒸馏水，搅拌几分钟后，用抽滤漏斗；在加入 200ml 蒸馏水洗涤，搅拌 10 分钟，测定 pH 值；如果 pH 值小于 5 则继续 洗涤-干燥的过程，直到溶液 pH 值大于 5。所得产物经过最后干燥即得强酸性阳离子交换树脂。

3 红外光谱分析

分别取少量交联聚苯乙烯白球和强酸性阳离子交换树脂，加入到大约 0.1g 光谱级 KBr 晶体粉末中，在玛瑙研钵中研磨，直至 KBr 失去晶体光泽为止。在压片机上分别将样品压制成盐片。随后用 Nicolet Avatar 370 型傅立叶变换光谱仪记录此样品的分子振动光谱。

4 测定树脂交换当量

树脂交换当量表明了树脂离子交换能力的大小，有两种表示方法：一是每克干树脂能交换离子的毫克当量数，单位 mmol/g；另一种是指每毫升树脂能交换的毫克当量数，单位 mmol/g，一般用浸泡的方法测定交换的离子数量。

称取三份 1g 左右经过充分干燥的阳离子交换树脂（精确到 mg），分别放入 250 ml 的锥形瓶中，加入 1N NaCl 溶液 100ml 浸泡 1~1.5h，树脂转化为 Na 型，交换下来的 H⁺离子以 HCl 形式存在于溶液中，分别加入酚酞指示剂 3 滴，以 0.1N 的标准 NaOH 溶液滴定至微红色。记录所需溶液体积，并计算出交换当量。

结果与讨论

苯乙烯和二乙烯苯悬浮聚合所得的珠状共聚物的颗粒大小可以通过分散剂的用量和搅拌速度来控制，最好直径控制在 0.1~0.2 mm 左右。为了提高树脂交换当量，磺化反应必须深入白球内部，但在用二氯乙烷溶胀和磺化反应时，搅拌要均匀，以防珠子变形或者破碎。另外，磺化温度不宜过高，滴加浓硫酸速度要慢，因为浓硫酸有强氧化性，会使产物颜色变深。

洗涤磺化产物时，浓硫酸遇水会放出大量的热，要避免局部过热。而且高温下会产生出去磺酸基的可逆反应，降低了产物的离子交换当量。

思考题

- 1 如何提高产物的离子交换当量？
- 2 白球的大小对离子交换当量有何影响？

参考资料

- 1 D Braun 著，黄葆同等译 聚合物合成与表征技术，科学出版社，198
- 2 胡学贵主编，高分子化学及工艺学，化学工业出版社，1991
- 3 张兴英主编，高分子科学实验，化学工业出版社，2004
- 4 吴刚主编，材料结构表征及应用，化学工业出版社，2002

实验十五 非均相聚合体系中的粒径分布测定与控制

一、目的要求

1. 了解非均相聚合体系中聚合物颗粒的形成，粒径分布的影响因素及其调控方法。
2. 掌握粒径分布的测试及其统计方法
3. 掌握针对目标产物不同颗粒的粒径进行实验设计的基本原理
4. 进行不同搅拌桨型的选择与确定

二、基本原理

非均相聚合都伴有聚合物颗粒的生成。聚合物颗粒的大小，粒径分布，乃至形态对产品的性能都有很大影响，是此类聚合物生产重要的控制指标之一。

利用机械搅拌不互溶的液-液相系，使其中的一相（分散相）分散到另一相（连续相）中形成液-液分散体系是常见的化工操作。在乳液聚合，悬浮聚合、界面缩聚等液-液非均相低粘聚合体系中，搅拌器的搅拌强度以及相与相之间的传质速度等物理因素将会对非均相聚合过程，产品的质量，特别是聚合物的颗粒特性产生重要影响。在液-液反应中为了使两液相之间能密切接触而加速反应，在反应中应尽可能增加界面面积，这和液滴的大小有很大关系。液滴的大小不仅决定界面面积，还影响液滴内产物的生成环境和速度，并最终影响反应的转化率和选择性。从聚合产物角度讲，聚合物颗粒的大小，粒径分布乃至形态将直接影响到聚合物的加工性能。因此，搞清楚非均相聚合体系中聚合物颗粒的生成过程及影响聚合物颗粒大小的各种因素是很有意义的。因为搅拌釜中任何一个特定过程的结果，都可能与液滴的大小、颗粒的形成有关。

从一些简单的实验可以判断，在诸如悬浮聚合这样的非均相聚合体系中，搅拌釜中水相里的单体不是独立地存在着，而是反复进行着两个以上液滴合并成较大液滴（称为合并），继而一个液滴再分散成两个以上液滴（称为分散）这样一个动态平衡过程。单体液滴的分散，合并行为对聚合物的颗粒特性有重要影响，如图 1。

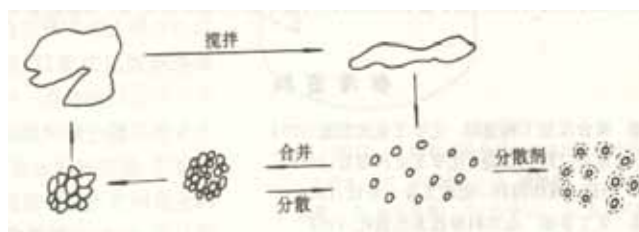


图 1 悬浮聚合颗粒形成过程示意图

所谓分散就是较大的液滴分裂成两个以上的液滴。引起分散的推动力是作用液滴的剪切应力，而抑制分散的阻力有界面引力和液滴内的粘性力。根据推动力的不同，分散过程的机理大致有粘性剪切分散、各向同性湍流分散，各向异性湍流分散。剪切分散时，使液滴分散的推动力是粘性剪切力。液滴在粘性剪切力的作用下，由于处在不同流速的流线上而被拉伸，直至变长分裂成小液滴。湍流分散也称涡流分散，搅拌釜内当流体处于湍流时就存在湍流分散。在釜壁附近存在各向异性湍流分散，在釜内的液滴分散主要是各向同性湍流分散，即小涡流的分散作用。其分散机理是由小涡流剪切速率的涨落，引起桨叶附近的液滴瞬间破裂为小液滴。分散液滴的合并现象按机理可分为布朗运动引起的合并；层流速度差引起的合并及湍流引起的合并。搅拌釜中一般认为以湍流引起合并为主，而布朗运动常可忽略。两个液滴发生合并需要经历三个过程：首先两个液滴相遇碰撞，继而两液滴间的连续相液体被排出，液滴直接接触，最终在液滴接触处的表面膜破坏、液滴融合在一起才完成合并。

分散与合并现象跟搅拌的逸散能 ϵ 有密切关系，在搅拌釜内的能量分布是极不均匀的。有人通过实验测定得出，在桨叶附近逸散能很大，而远离桨叶的地方逸散能很小。在搅拌釜内随着局部湍流强度的不同，桨叶附近区域主要是液滴分散过程，远离桨叶的区域则主要是液滴合并过程，釜内如有较大的循环速度，在逸散能较小的区域相碰液滴还来不及凝并就回到桨叶区又被打碎分离，也就抑制了合并。

分散和合并两个过程在搅拌釜内是同时并存的，分散相液滴大小无论在釜内的径向上或轴向上都在变化着，所以搅拌釜内的稳定分散体液滴大小分布及其平均粒径是与搅拌桨叶形式、操作条件（如桨叶直径、转速、循环速率、分散相体积分率等）、体系的物性有密切关系。当分散相体积分率很低时，分散远较合并重要，此时釜内操作可视为受分散支配，若分散相体积分率较大时，属合并支配，但是在提高桨叶转速，增大搅拌强度后，在桨叶附近就达到了分散和合并的动态平衡，整个

釜内的合并过程就不显著，这种情况亦为分散支配的操作，此时粒径分布变窄。在一般情况下，除提高搅拌强度外，增大釜内流体循环速率也可达到保证操作受分散作用控制。

此外，还有一些非工程因素也可促使搅拌釜操作受分散作用控制，如在悬浮聚合时常添加有分散剂（如明胶, PVA, 无机分散剂等），单体液滴表面包了一层液膜，有很大的界面粘度，对于短时间的扰动具有有效弹性，使液滴碰撞后难以合并。根据以上对非均相聚合过程聚合物颗粒形成过程分析，调节粒径及其分布，有以下一些方法可供使用。

(1) 调节搅拌强度，即保证达到一定的单位体积搅拌功率。

(2) 调节搅拌釜内流体的循环次数，即要通过选择合理桨型和调节转速保证搅拌釜内达到一定循环流动，不使釜中产生滞流区或死角。

(3) 改变聚合配方中的水 / 单体比及分散剂的品种和用量都会影响到聚合物颗粒的形态及粒径分布。

(4) 选择合理的反应器内部构件，在保证混合和传热的前提下合理的，尽量少的设置反应器的内部构件。

(5) 采用种子聚合，这是控制粒径及其分布的良好途径。

(6) 改变反应器的返混程度，乳液聚合时，改变反应器的返混程度会对粒径分布产生影响。

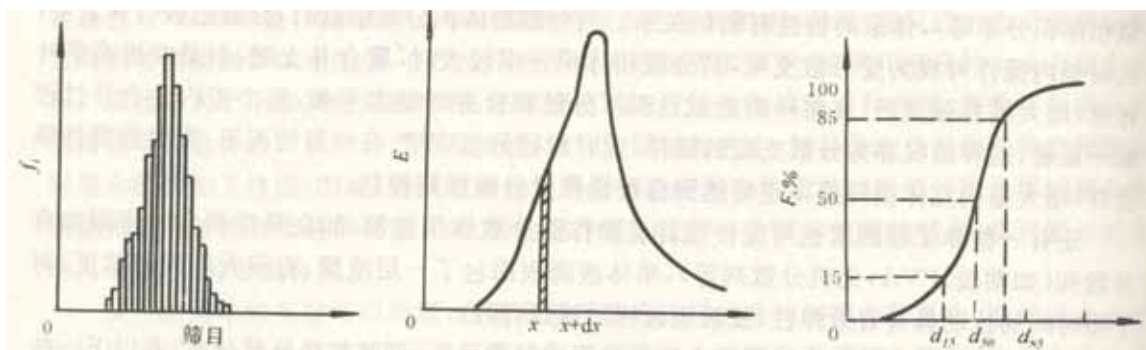
以上提出的调节聚合颗粒大小及分布的途径和措施，供实际应用和实验模拟时参考。鉴于聚合反应是一复杂的反应体系，不同的聚合体系又有因素特性，所以在处理具体问题时应弄清各因素间的关系，找出主要的控制因素，才能达到预期效果。

非均相聚合体系中聚合物颗粒特性的表示方法有：粒子大小平均直径表示，粒径分布线图表示，在定量处理时可用其特征值表示。

(1) 平均粒径表示法。平均粒径表示法有不同的平均方法，其中使用最广的是体积面积平均直径 d_{32} ，若某种粒子直径为 d_i ；其粒子数为 n_i ，粒子的质量分率为 f_i ，则

$$d_{32} = \sum n_i d_i^3 / \sum n_i d_i^2$$

(2) 粒径分布图。粒径分布图常用的有柱形图、分布密度图和累积分布图。分别如图 2



(a) 粒径柱分布图 (b) 粒径分布密度曲线 (c) 粒径累积分布曲线

图 2 常用粒径分布曲线

分布密度 E 定义为粒径为 x 到 $x+dx$ 的量占总量的分数 $E dx$, 而累积分布是分布密度的积分形式, F 表示粒径小于 x 值所占的分率。

(3) 粒径分布的特征值。特征值常用平均粒径和离散度来表示, 平均粒径表示方法已如前述。离散度表示粒径分布偏离平均值的程度, 一般用标准偏差 δ_s 表征, 也有用离散度 η 来表示

$$\delta_s = \left(\sum (d_i - d_{32})^2 f_i \right)^{0.5}$$

三、实验装置、仪器与配方

主要仪器设备: Winner 99 显微颗粒分析仪或 BT-1600 型图像颗粒仪, 玻璃搅拌釜, 不同类型搅拌器

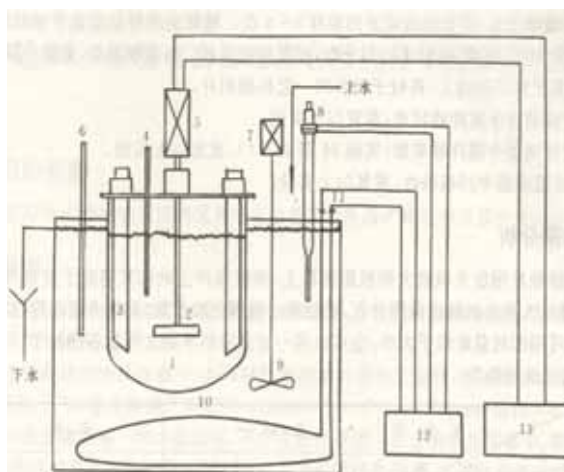
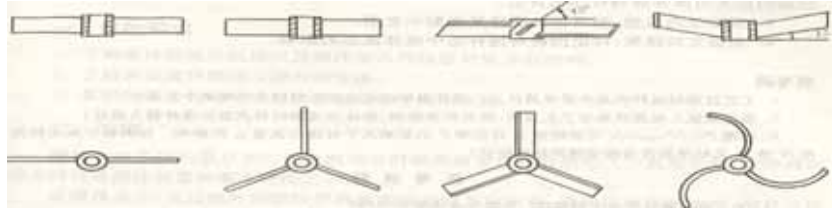


图 3 粒径分布的测定装置

1. 玻璃搅拌釜; 2. 搅拌器; 3. 可拆挡板; 4. 搅拌釜温度计; 5 直流电机; 6. 恒温槽温度计; 7. 恒温槽搅拌电机; 8. 接触温度计; 9. 搅拌器; 10. 恒温槽; 11. 继电器; 12. 调速器



a. 二叶平桨； b. 三叶平桨； c. 三叶斜桨； d. 三叶后掠式

图 4 实验用四种不同类型搅拌器

实验配方：

1. 水：1000ml
2. 石蜡：60g
3. 松香：6g
4. 羟乙基纤维素(HEC)：4g
5. 三羟基聚醚：少量

四、实验步骤与实验设计

目标产物：悬浮聚合颗粒的粒径一般在 $0.05 \sim 2\text{mm}$ ，设计目标产物颗粒的粒径为 $200 \mu\text{m} \sim 800 \mu\text{m}$ ，颗粒大小基本均匀的球形粒子。

提示：

- (一) 从工程因素考虑：釜中不同类型搅拌器，桨径达到要求设计的颗粒粒径
- (二) 改变玻璃釜中搅拌器转速达到要求设计的颗粒粒径
- (三) 从工艺配方考虑：改变悬浮聚合时分散剂种类及用量

实验步骤

1. 根据配方，称取一定量的固体石蜡和松香，置于烧杯中，在酒精灯上加热至石蜡溶化，松香全部溶解于石蜡之中。称取一定量的 HEC 置于洗净的烧杯中，加 800ml 水并加热，控制温度在 80 C.° 以下，搅拌，直至 HEC 全部溶解，停止加热，自然冷却溶胀 30-60 分钟。
2. 如图 3 设置实验装置，选取所需搅拌桨型，设置（或先不设置）挡板，在安装设备时，同时测取所有实验所需几何尺寸。
3. 往玻璃釜内加适量的去离子水，然后加入已溶胀的 HEC 溶液，加入熔有松香的石蜡，用针筒抽出少量三羟基聚醚，加入玻璃釜。开启玻璃釜搅拌器。
4. 往恒温槽中加水，略高于玻璃釜中的液位，调节接触温度计至 85 C.° ，电加热器开始加热开启恒温槽中搅拌器，使之慢速转动。

5. 在玻璃釜中温度升至 85°C 时，控温确定某个转速，稳定 10~15min。
6. 稳定时间一到，关闭恒温继电器电源，打开恒温槽进水口，加强恒温槽搅拌，恒温槽迅速降温，待玻璃釜内温度小于 45°C 时，停止进水，停止所有搅拌。
7. 打开玻璃釜盖，沿釜的直径方向取样 3-4 次。将取出的样品放在干净的表面皿中，并加少量稀的 HEC 溶液，将粒子均匀分布，相互间无重叠。以清晰为准，并将一块印有标尺的涤纶薄膜置于粒子的边上，在显微颗粒分析仪上分析。
8. 改变玻璃釜中搅拌器转速，重复以上实验。
9. 改变玻璃釜中搅拌器桨型（图 4），重复以上实验。

五、结果分析

1. 记录原始数据：

测试物料_____ 温度_____ 密度_____ 粘度_____

釜径 _____ 釜体长_____ 投料体积_____

桨型 _____ 叶径_____ 叶片宽 _____

改变转速，桨型，得到不同颗粒产品，在显微颗粒分析仪上分析

2. 分别作出粒径柱分布图，粒径分布密度曲线，累积粒径分布曲线。
3. 求出粒径分布的特征值，即：体积面积平均直径 d_{32}
4. 根据本实验的结果，从改变搅拌釜内搅拌器桨型，搅拌转速等几方面条件，讨论搅拌釜内流型的变化（循环流和剪切流）对形成粒子的粒径分布的影响。

六、思考题

1. 试述非均相聚合中聚合物颗粒形成过程，调节颗粒粒径一般可使用哪些手段？
2. 根据（聚氯乙烯、聚苯乙烯等）悬浮聚合特点，如果要得到粒径分布较窄的颗粒产品，在选定聚合釜内搅拌器桨型时，你认为选用哪种类型的搅拌桨（或组合）为最佳？

七、参考资料

- （1）史之瑾．聚合反应工程基础．化学工业出版社，1991
- （2）计其达，聚合过程及设备．化学工业出版社，1981
- （3）赵德仁．高聚物合成工艺学．化学工业出版社，1997
- （4）严福英，聚氯乙烯工艺学．化学工业出版社，1990

实验十六 高聚物的红外光谱结构研究

实验目的:

- (1) 掌握红外光谱法的基本原理;
- (2) 熟悉红外光谱仪的操作流程;
- (3) 学会利用红外光谱仪进行不同形态高聚物的结构分析

前言

(1) 电磁波

电磁波是一种不需要介质就能传播的波，其波长涵盖范围极大，通常人们将电磁波按照各自的波长范围划分为以下几个部分：

λ	10^{-8}	10^{-6}	10^{-4}	10^{-2}	10^0	10^2	cm
		10	400 800				nm
			0.8(12500)	1000(10)			$\mu\text{m} (\text{cm}^{-1})$
γ 射线	X 射线	UV-Vis	红外	微波		无线电波	

图 1: 电磁波的波长与范围划分

对于电磁波，英国物理学家 James Clerk Maxwell (1831~1879) 奠定了电磁波的主要理论，其中最基本的要点是在同种介质中，电磁波的波长与频率的乘积是个常数，也即： $c = \nu \times \lambda$ 。

在 19 世纪末期，人们又提出了电磁波的微粒说，德国科学家 Max Karl Ernst Ludwig Planck (1858~1947) 与 1900 年推导出了 $E = h \times \nu$ ，即光量子的能量与其频率成正比，比例常数，也称作 Planck 常数， $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J/s}$ ，从而也宣告了量子论的诞生。

从以上两个公式可以看出，不同波长的电磁波能量也不同。不同能量的电磁波都分别能引起分子中某一运动形式，因而在化学与材料科学中都有着一定的应用，比如：

- 无线电波：磁性核自旋状态的改变；核磁共振 (NMR)；
- 微波：单电子自旋状态的改变；电子自旋共振 (ESR)；
- 红外：分子振动与转动状态的改变；红外谱仪 (IR)；

- 可见光—紫外：价电子能级跃迁；UV-Vis 分光光度计；
- X 射线：激发出内层轨道电子；X 射线光电子能谱（XPS）；
- γ 射线：引起原子核裂变

(2) 红外光谱

红外光谱是波长介于 $0.8 \sim 1000 \mu\text{m}$ 的电磁波，而且其还可以更进一步细分为一下三部分：

- 远红外 ($25 \sim 1000 \mu\text{m}$ 或 $400 \sim 10\text{cm}^{-1}$)：分子的振动光谱、重原子成键、氢键、络合物和超分子化合物的非共价键的振动光谱；
- 中红外 ($2.5 \sim 25 \mu\text{m}$ 或 $4000 \sim 400\text{cm}^{-1}$)：有机化合物的振动跃迁基频；
- 近红外 ($0.8 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 或 $12500 \sim 4000\text{cm}^{-1}$)：氢原子成键，如 $O-H$ 、 $N-H$ 等的振动倍频和合频。

(3) 红外光谱仪与实验方法

- 色散型红外光谱：光源发出的红外光先照射试样，而后经过分光器，分解成单色光，再经过监测器检测其强度，从而得到光谱；
- 傅立叶变化红外光谱：光源发射出来的光经过 Michelson 干涉仪成为干涉光，在用干涉光照射样品，经过监测器的只是干涉图。再经过计算机对干涉图进行傅立叶变换才能得到光谱图。

这两种光谱仪的结构原理分别如下所示。

实验原理

本实验的原理：利用傅立叶变化红外光谱仪 (FTIR) 对具有未知结构的高聚物 (或其单体) 进行光谱扫描，然后根据特征吸收谱带的信息，并结合其它物理化学性质的信息，来判断所分析物质的化学结构。

仪器与试剂

Nicolet Avatar 370 傅立叶变化红外光谱仪 (FTIR)、油压制样机、制样模具，人造玛瑙研钵、人造玛瑙研棒、光谱级 KBr。

待分析的样品，包括聚合物与相应单体。

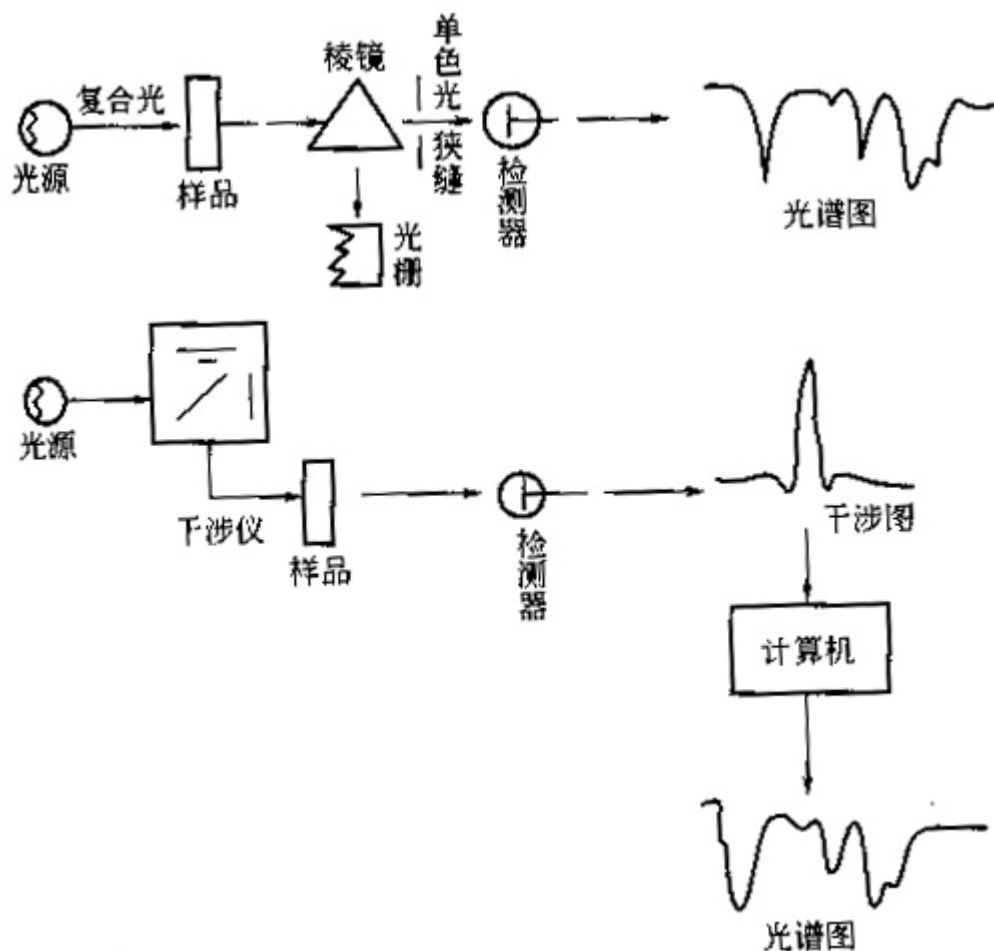


图 2：色散型红外光谱仪与傅立叶变化红外光谱仪的结构比较

红外的制样方法，通常有：红外光谱仪与实验方法

- 透过式：压片法、溶液法、热解法、浆糊法；
- 全衰减反射式

实验步骤

1. 打开红外光谱仪所用计算机、光谱仪电源、光源等，按照预定进行设备自检；
2. 取约 0.1~0.2g KBr 晶体颗粒，在研钵中研磨至失去晶体光泽的白色粉末，然后小心倒入模具中，摇晃均匀，使 KBr 粉末充分且尽量均一地覆盖住模具底部，装配好模具后，放入制样机中；
3. 加压约 1 分钟，解除压力，并从模具中取出压制成的白色透明或半透明 KBr 盐片，并转移到红外光谱仪的夹具中；
4. 调整夹具所在位置，使光路正好通过 KBr 盐片；
5. 扫描该盐片的光谱，并以之作为即将扫描样品的参比背景；

6. 取约 0.01g 高聚物样品和 0.1~0.2g KBr 晶体颗粒，在研钵中研磨至失去晶体，然后小心倒入模具中，摇晃均匀，使混合物粉末充分且尽量均一地覆盖住模具底部，装配好模具后，放入制样机中；
7. 加压约 1 分钟，解除压力，并从模具中取出压制成的白色透明或半透明含有样品的 KBr 盐片，并转移到红外光谱仪的夹具中；
8. 以步骤 4 中获得的空白盐片的红外光谱图作为背景，扫描该盐片的光谱；
9. 将该光谱打印、并结合有机化学教科书、参考书进行特征吸收峰的分析，从而判断出其化学结构。

思考题

1. 在制备样品与 KBr 混合物盐片时，样品的量过多或过少会有什么影响？
2. 分析 FTIR 进行定量分析的准确性如何。

参考资料

1. 赵瑶兴：有机分子结构的光谱鉴定，北京：科学出版社，2003；
2. 吴刚：材料结构表征及应用，北京：化学工业出版社，2002；
3. 朱诚身：聚合物结构分析，北京：科学出版社，2004；

实验十七 环氧树脂粘合剂

一. 实验目的

1. 了解环氧树脂结构特点和固化机理。
2. 掌握热固性树脂凝胶化时间的测定方法。

二. 基本原理

环氧树脂是分子中含有 2 个或 2 个以上环氧基团的齐聚物的总称。它可以是流动的液体，膏状物及固体。根据合成环氧树脂原料的种类，环氧树脂可以分成不同的类型。目前用得最多的是双酚 A 型环氧树脂，它是二酚基丙烷和环氧氯丙烷在碱性介质中缩聚而成，根据配比和反应条件的不同，可以制得分子量为 340-7000 的环氧树脂，表 1 为双酚 A 型环氧树脂的主要品格和规格。

表 1 双酚 A 型环氧树脂的主要品格及其规格

名称	原牌号	外观	软化度 (°C)	环氧值
E-55	616	浅黄色粘稠液体	—	0.55-0.56
E-51	618	浅黄色至琥珀色高粘度液体黄色	-	0.48-0.54
E-44	6101	至浅棕色高粘度液体	-	0.41-0.47
E-42	634	黄色至琥珀色高粘度液体	21-27	0.38-0.45
E-35	637	黄色至琥珀色高粘度液体	20-35	0.30-0.40
E-31	638	浅黄色粘稠液体	40-55	0.23-0.38
E-20	601	黄色至琥珀色透明液体	64-76	0.18-0.22
E-14	603	黄色至琥珀色透明液体	78-85	0.10-0.18
E-12	604	黄色至琥珀色透明液体	85-95	0.10-0.14
E-06	607	黄色至琥珀色透明液体	110-135	0.04-0.07
E-03	609	黄色至琥珀色透明液体	135-155	0.02-0.04

双酚 A 型环氧树脂分子结构中含有羧基和醚键，在固化过程中，伴随着和固化剂的化学反应，能进一步生成新的羧基和醚键，不具有很高的内聚力，而且和胶接材料表面可以产生很强的粘附力。因此可以用于对金属，陶瓷，玻璃，木材，水泥和塑料等多种材料的粘接。

双酚A型环氧树脂本身很稳定，即使加热到 200℃也不会发生变化，但它具有的活性基团能于酸性或固化剂发生固化反应。有的固化反应可以低温或室温下进行，有的则需在加热情况下才能进行。环氧树脂固化剂有酸酐类固化剂，低分子量聚酰胺类固化剂，咪唑类固化剂，三级胺类固化剂以及潜伏性固化剂。其中以胺类固化剂和酸酐类固化剂应用较多。

三. 实验步骤

1. 原材料与配方

E-44 环氧树脂(工业用品)	25.0 克
胺(己二胺等)	计算
溶剂(丙酮、甲苯等)	25.0 克

胺类固化剂理论用量计算公式如下：

$$W=M \times K/n$$

W:固化 100 克环氧树脂所需胺的重量(克)

M:胺类固化剂的分子量

K:环氧树脂的环氧值(0.44)

n:胺类固化剂分子中活泼氢原子数

2. 胶液配置

于 200ml 的烧杯中首先称取配方量的固化剂，加入适量溶剂使其完全溶解，再以玻棒加入配方量的环氧树脂，加入剩余溶剂，搅拌均匀后即成透明胶液。

3. 胶液凝胶化时间的测定

将一块 150×150mm 侧面插有温度计的钢板加热至 100℃±2℃，把 2 克树脂溶液倾倒到钢板上，并同时开动秒表计时，然后用小刀以 60 次/mm 的速度，将树脂溶液在 50×50mm 左右的范围内翻动。随着加热时间的进行。树脂溶液慢慢变稠，并能拉出细长的丝状物。当丝状物突然断裂（即不能抽拉成细丝）时，表明树脂已经凝胶，停止秒表记录时间，此时间即为树脂溶液在 100±2℃时的凝胶化时间，测三次取平均值作为实验结果。

4. 涂胶与粘合

首先将铝板以砂布仔细打磨除去表面的氧化膜，再以丙酮清洗晾干，充分晾干后涂胶。本实验采取双面涂胶法，即两块铝板分别涂胶，待胶液适当干燥后将

两块铝板的粘合面对正贴合。将贴合好的铝板平放于烘箱内加热固化，固化一定时间后取出检测其粘合强度。

四. 注意事项

1. 环氧树脂的称量：由于 E-44 是粘稠液体，称量好先称取加料用玻棒的重量，这样可以保证称量准确，可以做到不浪费环氧树脂。
2. 涂胶，贴合操作：注意涂胶用量不宜太多，涂胶后待胶液适度干燥后进行贴合。

五. 思考题

1. 如果希望胶层固化物具有较高的韧性或耐热性，可以在树脂种类及固化体系上作哪些调整？
2. 为什么涂胶后要待胶液适度干燥后进行贴合操作，过早或过迟进行贴合操作会带来哪些不良后果？

实验十八 水质稳定剂——低分子量聚丙烯酸（钠盐）的合成和分析

一、目的要求

- 1、掌握低分子量聚丙烯酸的合成。
- 2、用端基滴定法测定聚丙烯酸的量。

二、原理

聚丙烯酸是水质稳定剂的主要原料之一。高分子量的聚丙烯酸(分子量在几万或几十万以上)多用于皮革工业、造纸工业等方面。作为阻垢用的聚丙烯酸，分子量都在1万以下，聚丙烯酸分子量的大小对阻垢效果极大影响，从各项试验表明，低分子量的聚丙烯酸阻垢作用显著，而高分子量的聚丙烯酸丧失阻垢作用。

丙烯酸单体极易聚合，可以通过本体、溶液、乳液和悬浮等聚合方法得到聚丙烯酸。它符合于一般的游离基聚合反应规律，本实验用控制引发剂用量和应用调聚剂异丙醇，合成低分子量的聚丙烯酸，并用端基滴定法测定分子量。

三、主要试剂和仪器

丙烯酸 过硫酸铵 异丙醇 搅拌器 四颈瓶 滴液漏斗 pH计等

四、实验步骤

低分子量聚丙烯酸的合成:

在带有加回流冷凝管和两个滴液漏斗的250毫升四颈烧瓶中，放入120毫升蒸馏水和1克过硫酸铵。待过硫酸铵溶解后，加入5克丙烯酸单体和8克异丙醇。开动搅拌器，加热使瓶内温度达到65—70℃。在此温度下把40克丙烯酸单体和2.5克过硫酸铵在20毫升水中的溶液，别由漏斗渐渐滴入瓶内，由于聚合过程中放出热量，瓶内温度有所升高，反应液逐渐滴加，滴完丙烯酸和过硫酸铵溶液约需0.5h。其后在94℃继续回流1h，反应即可完成。聚丙烯酸分子量约在500—4000 之间。

如要得聚丙烯酸钠盐，在已制成的聚丙烯酸水溶液中，加入浓氢氧化钠溶液(浓度为30%)边搅拌边进行中和，使溶液的pH值达到10—12范围内，即停止，制得聚丙烯酸钠盐。

[附]端基法测定聚丙烯酸的分子量

丙烯酸聚合物的酸性较其对应单体要弱，其滴定曲线随中和程度的增加而上升

较慢，当聚丙烯酸只溶于时不易被精确测定。但是如果在滴定0.01—1mol/L的中性盐类溶液中进行，滴定终点是清楚的，滴定准确的。

准确称量0.2克样品放入100mL烧杯中，加入1mol/L氯化钠溶液50mL，用0.2mol/L氢氧化钠溶液滴定之，测定其pH值，用消耗的碱量（见图82—1）。

例：

耗碱量 (mL)	9	10	11	12	13	14	15
pH值	5.75	6.21	7.12	9.93	11.41	11.79	12.00
终点耗碱量 (mL)	11.7						

计算公式：

$$M=2/(1/72-V \times N/1000W)$$

式中，M为聚丙烯酸分子量；V为试样滴定所消耗的氢氧化钠标准溶液（mL）；N为氢氧化钠标准溶液的体积摩尔浓度；W为试样（g）；1/72为每1g样品中所含有的羧基摩尔质量的理论值；2为1个分子链两端各有一个内酯。

五、注意事项

- 1、聚丙烯酸样品需经薄膜蒸发器干燥处理或在石油醚中沉淀，沉淀物晾干后在50℃真空烘箱中烘干。
- 2、样品中加入盐溶液后的浓度，对滴定情况很有影响，如果样品浓度大，加入的中性盐溶液的浓度也相应增大，否则浓度大的样品其滴定曲线终点转折不明显（即不易确定终点），这是因为加入中性盐类，通过减少被电离了的羧基周围的电离电偶层的厚度并从而降低对其相邻羧基的电离效果，因而引起酸强度的增加。中性盐类对电离度的作用基本上取决于它们的浓度及阳离子不大，但几乎不受阴离子的特性的影响。

六、参考资料

[1]中国科学院有机化学研究所，聚丙烯酸钠防垢剂扩试报告，第4页，1976（内部资料）

实验十九 涂料用丙烯酸酯树脂的合成与应用

一、实验目的

了解涂料用热塑性丙烯酸酯树脂的合成方法及清漆配料过程。

二、实验原理

涂料用丙烯酸酯树脂的合成，可采用溶液聚合，乳胶聚合，本体聚合和悬浮聚合及非水分散聚合，其中以前两种方法最常用。

溶剂型丙烯酸酯树脂可分为热塑性和热固性两大类。热塑性丙烯酸酯树脂涂料的成膜主要是通过溶剂的挥发，分子链相互缠绕形成的。因此，漆膜的性能主要取决于单体的选择，分子量大小和分布及共聚物组成的均匀性。漆膜的性能如光泽，硬度，柔韧性，附着力，耐腐蚀性，耐候性和耐磨性等都与上述因素有关。漆用热塑性丙烯酸酯树脂的分子量一般在 30000-130000 之间，共聚物组成的均一性主要是通过分批逐步增量投入反应速度快的单体来实现的。漆膜的硬度，柔韧性等机械性能又与其玻璃化转变温度 (T_g) 有直接的关系，共聚物的 T_g 可由 Fox 公式近似计算。

对于溶剂型清漆的配方设计，溶剂的选择极为重要，良溶剂使体系的粘度降低，固含量增加，树脂及其涂料的成膜性能好，不良溶剂则相反。选择溶剂时主要取决于溶剂的成本，对树脂的溶解能力，挥发速度，可燃性和毒性等。成膜物质可以由一种或多种热塑性丙烯酸酯树脂组成，也可以与其他成膜物质合用来改进其性能，混溶性好而常用的有硝酸纤维素，醋酸丁酸纤维素，乙基纤维素，氯乙烯-醋酸乙烯树脂以及过氧乙烯树脂等，它们在配方中的比例，可根据产品技术要求选择。

热塑性丙烯酸酯清漆表现了丙烯酸酯树脂的特点，具有较好的色泽，耐大气，保光，保色等性能，在金属，建筑，塑料，电子和木材等的保护和装饰上起着越来越重要的作用。

三. 实验仪器和试剂

电动搅拌机，电动热套，四口烧瓶 (250ml)，球形冷凝管，温度计，涂-4 杯，铝片，秒表。

甲基丙烯酸甲酯 (C.P.)，甲基丙烯酸丁酯 (C.P.)，甲基丙烯酸 (C.P.)，丙烯酸丁酯 (C.P.)，苯乙烯 (C.P.)，过氧化二苯甲酰 (C.P.)，甲苯 (C.P.)，二甲

苯 (C.P.), 醋酸丁酯 (C.P.), 丁醇 (C.P.), 丙酮 (C.P.)。

四. 实验步骤

1. 在装有搅拌器, 温度计, 冷凝管, 恒压滴液漏斗的 250ml 四口烧瓶中, 加入甲苯 70 克, 搅拌升温。
2. 当温度升至 100-110℃时, 缓慢滴加溶有过氧化二苯甲酰 0.4 克 (精确称取) 的混合单体, 混合单体是由甲基丙烯酸甲酯 16 克, 甲基丙烯酸丁酯 48 克, 苯乙烯 6 克, 丙烯酸丁酯 8 克, 甲基丙烯酸 2 克组成, 滴加时间约需 1-1.5 小时。滴加过程中, 温度允许由于反应放热而稍有升高, 但注意控制滴加速度勿使温度升得过快。
3. 滴加完毕后, 温度一般在 110-120℃之间。在此温度内保温 1-1.5 小时, 然后加入溶有过氧化二苯甲酰 0.05 克的甲苯 10 克, 继续保温 30 分钟后。边搅拌边冷却, 温度降至 40℃后出料。
4. 测定所合成的树脂溶液粘度 (GB1723-79); 测定酸值 (GB6743-86) 及固含量 (GB6751-86)。
5. 清漆配制: 在 250ml 四口烧瓶只按下述配方称取物料并搅拌均匀, 待混合液透明后即制得热塑性丙烯酸酯树脂清漆。

配方:

丙烯酸酯树脂 (50%)	30 克
丙酮	7 克
丁醇	6 克
醋酸丁酯	7 克
甲苯	20 克
二甲苯	10 克

6. 涂装: 将制得的清漆用玻璃棒刮涂于已处理好的铝片上, 在室温下测定其表干时间。24 小时后测定其硬度 (GB6739-86), 附着力 (GB1720-79) 等性能。

五、注意事项

1. 单体的滴加速度应加以控制, 不宜太快, 否则易喷料。
2. 控制反应温度, 使反应平稳进行, 否则会影响漆膜性能。
3. 为提高转化率, 可适当保温时间。

六、思考题

1. 影响聚丙烯酸酯树脂溶液粘度的因素有哪些？
2. 应用 Fox 公式计算所合成的共聚物的玻璃化温度。

七、参考文献

1. 哄啸吟《涂料化学》 科学出版社
2. 刘国杰《现代涂料工艺新技术》 中国轻工出版社

实验二十 漆膜性能表征

一、 实验目的

- 1、学会使用国家标准测定漆膜性能。
- 2、熟练掌握相关测试仪器及方法。

二、 实验仪器

铅笔硬度计；光泽计；附着力测定仪；冲击试验器；厚度测定仪。

三、 实验内容

涂料产品的取样按 GB 3186-82（88）；漆膜的一般制备方法按 GB/T 1727-92。

1、涂膜硬度铅笔测定法 [GB/T 6739-1996]:

- (1) 试验用铅笔的制备：削去木杆部分使铅芯呈圆柱状露出约 3cm，然后在 400# 水砂纸上垂直画圆圈至铅笔尖端磨成平面，边缘锐利为止。
- (2) 样板的涂膜面向上水平放置，手持铅笔约 45° 角，以速度约 1cm/s 向涂膜面上推 1cm，每划一道，要重新研磨笔芯，每一硬度的铅笔重复刮划 5 次。
- (3) 刮划评定：如有两道或两道以上认为未刮划到样板的底板，则换用前一硬度标号的铅笔进行同样试验。将未刮划到样板的底板，则换用前一硬度标号的铅笔进行同样试验。将未刮划到样板的底板，则换用前一硬度标号的铅笔进行同样试验。将未刮划到样板的底板，则换用前一硬度标号的铅笔进行同样试验。将未刮划到样板的底板，则换用前一硬度标号的铅笔进行同样试验。将未刮划到样板的底板，则换用前一硬度标号的铅笔进行同样试验。

2、漆膜附着力测定法 [GB 1720-79（89）]:

附着力测定仪如图 1:

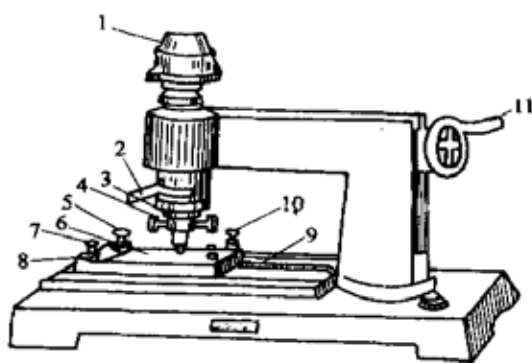


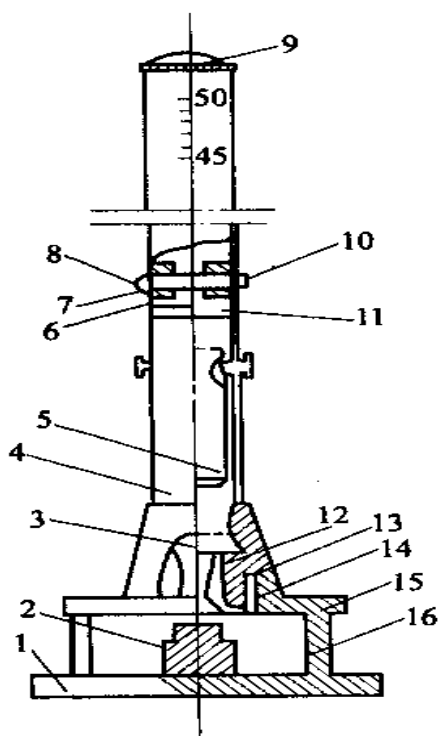
图 1

- 1—荷重盘；2—升降棒；3—卡针盘；4—回转半径调整螺栓；
5—固定样板调整螺栓；6—试验台；7—半截螺帽；
8—固定样板调整螺栓；9—试验台丝杠；
10—调整螺栓；11—摇柄

测定时，将样板正放在试验台（6）上，拧紧固定样板调整螺栓（5）、（8）和（10），向后移动升降棒（2），加适量砝码，使指针接触到漆膜，按顺时针方向均匀摇动摇柄（11），转速以 80-100 转/分为宜，圆滚线划痕标准图长为 $7.5 \pm 0.5\text{cm}$ 。向前移动升降棒（2），使卡针盘提起，松开固定样板的螺栓（5）、（8）、（10），取出样板，用漆刷除去划痕上的漆屑，以四倍放大镜检查划痕并评级。评级分 7 个等级，1 级为最好。

3、漆膜耐冲击测定法 [GB/T 1732-93];

将涂漆试板漆膜朝上平放在铁砧上，试板受冲击部分距边缘不少于 15mm，每个冲击点的边缘不少于 15mm。重锤借控制装置固定在滑筒的某一高度（其高度由产品标准规定或商定），按压控制钮，重锤即自由地落于冲头上，提起重锤，取出试板。纪录重锤落于试板的高度。同一试板重复三次。用 4 倍放大镜观察，判断漆膜有无裂纹、皱纹及剥落等现象。



冲击试验器

4、色漆和清漆 漆膜厚度的测定 [GB/T 13452.2-92];

5、漆膜光泽测定法 [GB 1743-79 (89)]。

四、 思考题

- 1、 影响漆膜耐冲击性能的因素？
- 2、 影响漆膜附着力的因素？
- 3、 影响漆膜硬度的因素？

实验二十一 聚丙烯酸类高吸水树脂的制备与其吸水倍数的测定

实验目的:

1. 了解反相悬浮聚合的实验原理;
2. 了解水性高分子的制备方法;
3. 掌握聚丙烯酸类高吸水树脂的结构特征与基本性质;
4. 掌握聚丙烯酸类高吸水树脂的制备方法;
5. 掌握高吸水树脂吸水倍数测定的方法

一、实验原理:

高吸水性树脂是一类轻度交联的高度亲水性高分子材料,其中 80%以上是部分中和的交联聚丙烯酸。由于羧基的亲水性、羧酸根之间的静电排斥力、树脂内部由于电离形成的渗透压,此类树脂能够吸收自身重量上千甚至更多倍的水,因此可以应用于年来广泛应用于农业、林业和园艺的土壤改良剂、医药卫生用品材料、工业用脱水剂、保鲜剂、防雾剂、水凝胶材料和日常生活用品等。

聚丙烯酸类高吸水树脂的常见制备方法有水溶液法和反相悬浮法,由于聚合后得到的产物会充分吸收水分,因此如果用溶液法则最后得到的是充满整个反应器的一大块凝胶,需要充分加热才能蒸发掉水分、得到最后的聚合物,后处理比较麻烦。另一方面,反相悬浮法是针对水溶性单体的一种非均相聚合方法,同正相悬浮聚合相反,反相悬浮法是以有机溶剂为连续相而以水溶液为分散相,常见引发剂为过硫酸盐或者由其构成的氧化还原引发体系,到反应后者利用有机溶剂与水的共沸将水分带出,到反应末期,得到干燥的交联聚丙烯酸颗粒,沉淀后简单干燥就得到产物。此法后处理简单,但缺点是产物表面可能附着乳化剂等杂质,而且反应时间比较长。

在聚合反应过程来说,所用单体除部分中和的丙烯酸之外,还有双官能度单体,如亚甲基双丙烯酰胺,某些情况下还加入其它单体以赋予产物其它性能。引发剂分解产生的自由基引发单体的共聚合,最终形成交联结构。

二、仪器与试剂

丙烯酸 (AAc)、氢氧化钠 (NaOH)、亚甲基双丙烯酰胺 (MBA)、过硫酸铵

(APS)、四甲基乙二胺 (TMEDA)、去离子水、环己烷、Span 60; 250-ml 三口瓶、电炉、搅拌器、分水器、冷凝管、水浴锅、50 ml 烧杯、玻璃棒。

三、实验步骤

聚丙烯酸类高吸水树脂的制备

- 1, 将 5g Span 60 与 150 ml 环己烷加入到三口瓶中, 开通搅拌和 40 °C 水浴, 使其充分溶解。
- 2, 量取 30 ml AAc 和 0.5 g MBA; 同时称量约 15g 固体 NaOH, 溶解于 20 ml 去离子水中, 完全溶解后借助冰浴和搅拌, 将 NaOH 水溶液缓慢倒入 AAc, 也即将 AAc 部分中和。
- 3, 继续用冰浴使 AAc 水溶液温度尽量地低, 称量 0.2g 的 APS 和 (不多于) 0.1 g 的 TMEDA, 加入后, 搅拌使其充分溶解。
- 4, 将 AAc 水溶液倒入三口瓶中, 提高搅拌速度, 使水相分散于环己烷中。升温到 40 °C, 并在此温度下反应 2 小时。
- 5, 开始升温, 约在半小时内从 40 °C 升高到 60 °C, 并在此温度下反应半小时。
- 6, 以 1 °C/5 min 的速度缓慢升温, 环己烷同水共沸, 并用分水器接受蒸出的水分。
- 7, 继续升温, 直到几乎没有水分蒸出才停止反应, 将反应体系降温到室温后, 停止搅拌, 此时聚丙烯酸颗粒从环己烷中沉淀出来, 将产物简单过滤之后干燥, 称重即得交联聚丙烯酸高吸水树脂。

聚丙烯酸树脂吸水倍数的测定

- 1, 分别精确称取 3 份约 0.5 g 的聚丙烯酸树脂, 各自倒入 1000 ml 具有不同 pH 值与离子强度的水溶液中, 用玻璃棒搅拌使其充分分散开之后, 静置 1 小时;
- 2, 用 200 目不锈钢筛过滤, 以上水溶液, 通过比较吸收前后水的体积变化, 计算该聚丙烯酸树脂的吸水倍数。

四、注意事项

- 1, 中和 AAc 时必须控制速度, 否则单体在此阶段就容易暴聚。
- 2, 聚丙烯酸树脂在做吸水实验之前需要破碎, 否则影响吸水倍数。

五、思考题

- 1, 为什么羧基需要部分中和才能用作高吸水树脂?
- 2, 除 MBA 之外, 还有哪些单体可以用作交联剂?
- 3, 本实验的引发机理是什么?
- 4, 为什么聚丙烯酸树脂吸水倍数在不同 pH 值与离子强度的水溶液中的吸水倍数会有显著差异?

实验二十二 聚氨酯泡沫塑料的制备

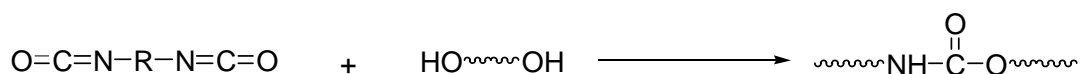
一、实验原理

聚氨酯是由异氰酸酯和羟基化合物通过逐步加聚反应得到的聚合物。它具有各方面的优良性能，因此得到广泛的应用。目前已有的聚氨酯产品有：聚氨酯橡胶、聚氨酯泡沫塑料、聚氨酯人造革、聚氨酯涂料及粘结剂。其中以聚氨酯泡沫塑料的产量最大，由于它具有消音、隔热、防震的特点，所以主要用于各种车辆的座垫、消音防震材料以及各种包装。

聚氨酯泡沫塑料按其柔韧性的大小可以分为：软泡沫和硬泡沫两大类，另外根据泡沫中气孔的形状又可以分为开孔型和闭孔型两类。软泡沫一般是由异氰酸酯与双官能团长链聚醚反应合成的，而硬泡沫则是由多官能团的异氰酸酯与多官能团的聚醚(聚酯)制备的。

在聚氨酯泡沫塑料的制备过程中，主要发生以下三个反应：

(1) 加成反应



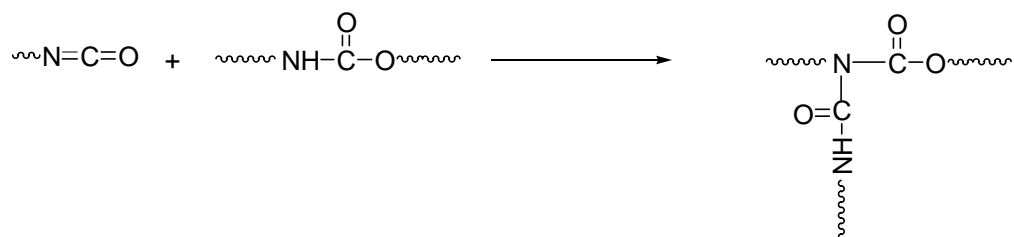
加成反应生成的线型聚氨酯，作为反应物的羟基化合物一般是低分子量的聚醚(聚酯)，分子量不超过 5000。

(2) 发泡反应



这个反应产生出大量的 CO_2 ，由于反应体系中粘度很大，不能逸出，从而在体系内部把反应物扩充成许多气泡的泡沫体，所以它是形成泡沫体的主要因素。

(3) 交联反应(凝胶反应)



这个反应导致支化、交联，产生凝胶化作用，从而有效把 CO_2 气体保留在泡沫体内部。

在以上的三步反应中，还需要加入几种催化剂，如：有机锡、叔胺等。它可以加速异氰酸酯、水、聚醚之间的反应，使泡沫体迅速的生成。

如果我们适当的调节催化剂，反应物料的用量以及控制反应条件，使这三步反应能够紧密的配合，在发泡反应进行的同时，聚合物迅速的生成，使体系的粒度强大，从而将发泡反应产生的CO₂在聚合体内扩充出许多气泡，最后产生凝胶化，使气泡固定下来，得到我们所需的泡沫塑料。聚氨酯泡沫塑料按其柔韧性可分为软泡沫和硬泡沫，主要取决于所用的聚醚或聚酯多元醇，使用较高分子量及相应较低羟值的线形聚醚或聚酯多元醇时，得到的产物交联度较低，为软质泡沫；若用短链或支链较多的聚醚或聚酯多元醇时，为硬质泡沫。根据气孔的形状聚氨酯泡沫可分为开孔型和闭孔型，可通过添加助剂来调节。乳化剂可使水在反应混合物中分散均匀，从而可保证发泡的均匀性；稳定剂可防止在反应初期泡孔结构的破坏。

工业上聚氨酯泡沫塑料的产生分为“一步法”和“两步法”两种工艺，所谓“一步法”就是将异氰酸酯、聚醚(聚酯)、水或者其它发泡剂、以及催化剂、泡沫稳定剂一起混合搅拌使聚合、发泡、交联三个反应同时进行。而“两步法”工艺是将异氰酸酯与聚醚进行聚合生成预聚体，然后再加发泡剂、催化剂、泡沫稳定剂进行混合发泡，两种工艺各有特点，但无论是“一步法”还是“两步法”。混合发泡的时间都是极短的，在几分钟内就可以结束。

本实验采用“一步法”工艺制备聚氨酯的软泡沫和硬泡沫。

二、仪器与原料

1. 仪器

烧杯、玻棒、台称、纸杯、烘箱。

2. 原料

原料	高密度泡沫	中密度泡沫	低密度泡沫
聚醚 330	100	100	100
甲苯二异氰酸酯	30~35	35~40	37~42
水	1.5~2.5	2.5~3	3~3.5
辛酸亚锡	0.1~0.2	0.2~0.3	0.2~0.3
三乙基二胺	0.2~0.3	0.1~0.2	0.1~0.2
硅油	1.0~2.0	1.0~2.0	1.5~2.5
二氯甲烷	0.5~1.5	0.5~1.5	1.5~2.5
防老剂	0.1~0.4	0.1~0.4	0.1~0.4

三、实验步骤

1. 将除甲苯二异氰酸酯外的组分按重量称取于一个纸杯中，然后加入一定重量的甲苯二异氰酸酯，迅速搅拌约 30 秒，观察发泡过程。
2. 室温静置 20 分钟后，将泡沫在 90~120℃烘箱中熟化 1 小时左右，移出烘箱冷至室温。
3. 按照高、中、低密度的三种配方各制备一次，若有失败，找出原因重做。
4. 将三种密度泡沫取样测试密度、抗张强度、撕裂强度、压缩强度和回弹性，测试所得各项性能列表对比。
5. 参考有关资料设计一个硬质聚氨酯泡沫的配方，根据设计的配方参照上面的实验步骤制备硬质聚氨酯泡沫。

四、思考题

1. 对比三种配方制备的软质聚氨酯泡沫的性能，分析影响密度的因素有哪些？
2. 聚氨酯泡沫塑料的软硬由哪些因素决定？
3. 如何保证均匀的泡孔结构？

五、参考文献

1. 梁晖等主编. 高分子化学实验. 北京: 化学工业出版社, 2004.

实验二十三、聚合物表面的接触角测定

实验目的:

- (1) 掌握材料接触角形成的的基本原理、以及研究方法;
- (2) 掌握利用接触角测定仪的操作方法;
- (3) 学会利用接触角进行不同材料的表面性质分析。

一、前言

在绝大多数情况下,我们是只与材料的表面发生接触,所谓表面往往是指基体最外层的不超过 100nm 厚度的那层小部分物质。这部分表面,直接影响到材料的许多性质与性能,比如手感、染色性抗静电性、生物相容性、粘结性、亲水,亲油性等等。研究材料表面性质的方法很多,比如: XPS、TOF-SIMS、SEM、BET、AFM 等等。接触角测定是一种最简单却有效的对材料表面性质研究方法。

对于固体材料的接触角来说,它是材料、液体与气体这三者之间界面张力的综合结果,如图所示。

水滴在清洁的玻璃表面上会铺展开来,水银在玻璃表面上凝聚成珠状小球,这就是浸润和不浸润现象。在固-液-气三相交界处,固-液界面与液-气界面在三相交点处的切线的夹角,称为接触角,用 θ 表示。它表示了液体对固体的浸润能力。 $\theta > 90^\circ$ 。则为不浸润, $\theta < 90^\circ$ 为浸润, $\theta = 0^\circ$ 和 $\theta = 180^\circ$ 。则分别为完全浸润和完全不浸润。

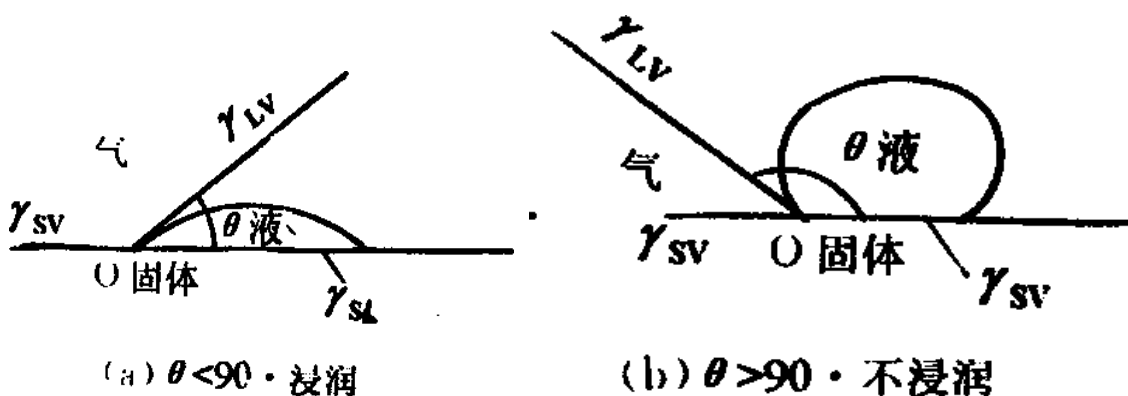


图 1 浸润与不浸润现象

接触角与表面张力的关系,可用著名的 Young 方程来表示:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta$$

其中： γ_{SV} ， γ_{LV} 各为固相和液相的表面张力； γ_{SL} 为固/液相的界面张力。

二、实验原理

本实验的原理：利用 Harke—CA 动态接触角测定仪，以普通的去离子水为液相，测定不同材料表面的接触角，并将接触角的大小同材料的化学性质相关联。

三、仪器与试剂

Harke—CA 动态接触角测定仪：

去离子水、微量注射器；

载玻片、聚乙烯片、尼龙薄片、PET 薄片、PTFE 薄膜等：

工业酒精。

四、实验步骤

- 1、打开接触角测定仪所用计算机、接触角测定仪电源等，并打开视频检测；
- 2、打开光源，将用工业酒精清洗过的样品薄膜放置在样品台上，并用微量注射器缓慢地将少量去离子水滴在薄膜上；
- 3、调整各部分位置，使光源中心、样品表面、液滴、目镜在一个水平面上，并保持直线；
- 4、调焦，真至计算机视频中出现清晰的图像；
- 5、利用计算机视频截取图像，读出该点的左右两个接触角 θ_r 和 θ_l 。
- 6、在该样品再选择两个不同点并重复以上操作。

五、数据处理

(一) 该样品的接触角

采样点	1		2		3	
接触角	θ_r	θ_l	θ_r	θ_l	θ_r	θ_l
采样点平均接触角						
材料平均接触角						

(二) 不同样品的接触角

测定的不同材料表面的接触角，将本次实验所涉及的材料表面按照亲水 / 亲油性排列，并结合其化学结构与性质分析其原因。

六、思考题

- 1、液滴的大小会对接触角有什么影响吗？
- 2、自由选择各种材料，结合化学结构示意图，举例说明如何改变其表面的亲水亲水 / 亲油性？

七、参考资料

- 1、沈钟、赵振国、王果庭：胶体与表面化学，北京：化学工业出版社，2004。
- 2、黄玉东：聚合物表面与界面技术，北京：化学工业出版社，2003。
- 3、朱士步瑶、赵振国：界面化学基础，北京：科学出版社，1996。

附、HARKE接触角测定软件的使用

1. 打开计算机电源。
2. 在桌面上可看到下列界面
3. 双击“快捷方式到 HARKESOFTT”将出现下列接触角测试界面
4. 插上 CCD 电源。插上主机电源。
5. 调节亮度旋钮使亮度达到柔和。
6. 在测试界面下点击开启视频项。
7. 调节主机上调焦手轮使图象清晰。
8. 设定拍摄时间间隔。
9. 在拍摄的图象中选择要测试的图象。点击方法 1 图标在水平任意一点作为基点延水平方向移动到液滴端点。点一下鼠标左键。以端点做液滴的切线接触角自动显示在被测位置上。
10. 也可以利用方法 2 测量液体的直径和高度得出接触角值。
11. 也可以随机抓拍任意时刻的图象进行测量。
12. 图象可保存，打开，打印输出。

本软件可通过测量液体图形的赤道半径和毛细管直径计算液体的表面张力。