

高分子化学与物理实验讲义

刘若望 彭旭镔 刘建平

材料科学与工程实验室

温州大学化学与材料工程学院

悬浮聚合——甲基丙烯酸甲酯的悬浮聚合

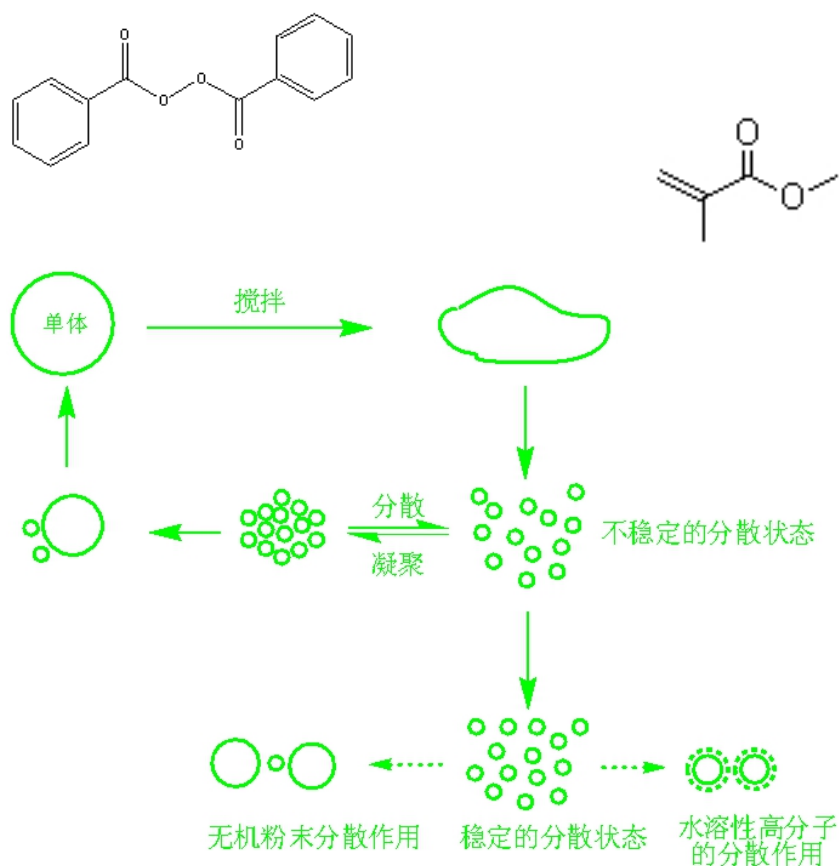
1. 实验目的

了解悬浮聚合的配方及各组份的作用，了解不同类型悬浮剂的分散机理、搅拌速度、搅拌器形状对悬浮聚合物粒径等的影响，并观察单体在聚合过程中之演变。

2. 实验原理

悬浮聚合是将单体以微珠形式分散于介质中进行的聚合。

从动力学的观点看，悬浮聚合与本体聚合完全一样，每一个微珠相当于一个小的本体。悬浮聚合克服了本体聚合中散热困难的问题，但因珠粒表面附有分散剂，使纯度降低。当微珠聚合到一定程度，珠子内粒度迅速增大，珠与珠之间很容易碰撞粘结，不易成珠子，甚至粘成一团，为此必须加入适量分散剂，选择适当的搅拌器与搅拌速度。由于分散剂的作用机理不同，在选择分散剂各类和确定分散剂用量时，要随聚合物种类和颗粒要求而定，如颗粒大小、形状、树脂的透明性和成膜性能等。同时也要注意合适的搅拌强度和转速，水与单体比等。



本实验以氯化镁与氢氧化钠为分散剂进行甲基丙烯酸甲酯的悬浮聚合。

3. 仪器和药品

1) 仪器:

三口瓶	250	1 支
球形冷凝管		1 支
平板搅拌器		1 副
烧杯	1000ml, 200ml, 25ml	各 1 只
量筒	10ml, 25ml, 100ml	各 1 只
温度计	0~100 °C	1 支
水浴锅	1Kw	1 台
玻璃棒		1 根
玻璃漏斗		1 只
吸滤纸、布氏漏斗公用		3

2)药品:

甲基丙烯酸甲酯 (MMA)	除阻聚剂新鲜蒸馏	24ml
过氧化二苯甲酰 (BPO)	重结晶	0.2~0.24g
氯化镁 (MgCl ₂)	CP 级	1M
氢氧化钠(NaOH)	CP 级	1M
蒸馏水		60ml

4. 实验步骤

安装时搅拌器装在支管正中, 不要与壁碰撞, 搅拌时要平稳, 支管下装有加热水浴, (冷凝管可待料加入支管后再安上), 其装置见图所示。



1、将大部分蒸馏水先加于支管中，开动搅拌器，加入预先配方的 1M 氯化镁和 1M 氢氧化钠各 8~10ml。加热水浴至 60℃，反应 5 分钟。

2、同时取除阻聚剂新蒸馏的单体 24ml 于小烧杯中使其先与过氧化二苯甲酰混溶，待全部溶解后，用玻璃漏斗加至支管中，剩余的蒸馏水即为冲洗小烧杯用。洗液一并加入支管中。

此时应注意调整搅拌器转速，为使单体在水中分散成为大小均匀的珠粒，使反应温度保持在 78~80℃。

3、注意观察悬浮粒子的情况，由于聚合物比重增大，球形的聚合物逐渐沉降于支管底部，并且从支管嗅出单体气体很稀，即可升温至 85℃ 熟化半小时左右，通常进行 1.5~2 小时。

4、反应结束后，移去热水浴，用水冷却后将产物倾入 200ml 烧杯，用温蒸馏水清洗数次，再过滤，放在 60℃ 烘箱中烘至恒重。计算产率。

5. 思考题

水性聚氨酯的制备

一、实验目的

- 1、了解水性聚氨酯的特点和制备原理；
- 2、掌握水性聚氨酯的制备方法；
- 3、初步掌握(AB)_n型多嵌段聚合物的结构特点和性能调节方法。

二、实验原理

聚氨酯是指主链含氨基甲酸酯基团(NHCOO)的聚合物，一般是由有机多异氰酸酯、聚合物二元醇、小分子扩链剂(二元醇、二元胺)反应制备(图1)。

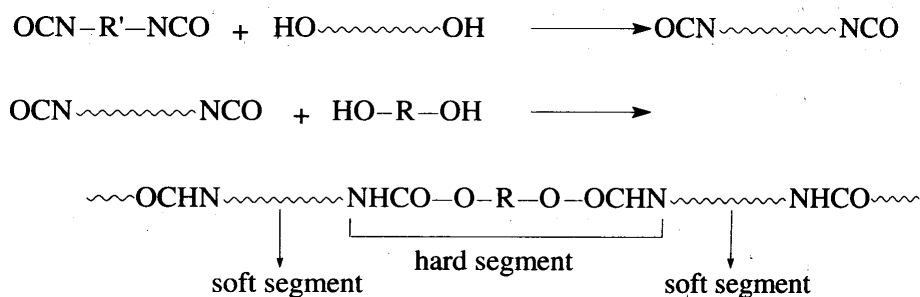


图1 聚氨酯的合成示意图

水性聚氨酯(Waterborne polyurethane, 简称WPU)是以水代替有机溶剂作为分散介质的聚氨酯体系，具有低VOC、无毒、无有机溶剂等优点。与溶剂型聚氨酯相比，水性聚氨酯具有相似的高耐磨性、高强度、高弹性等特性，广泛应用于纺织、涂料、胶黏剂、印刷、制革、建筑和医药等领域。

水性聚氨酯的合成方法大致可分为外乳化法和内乳化法。通过外加乳化剂使聚氨酯分散于水中的方法叫做外乳化法，外乳化法制得的WPU乳液粒径较大，稳定性较差，乳化剂用量大，且残留乳化剂固化后影响成膜性能，难以实现大批量生产。内乳化法则是在制备WPU乳液的过程中引入亲水性成分(亲水基团)，该方法无需添加乳化剂，制备的水性聚氨酯性能均比外乳化法较好，是目前合成水性聚氨酯的主要方法，其制备过程和反应原理如图2所示。

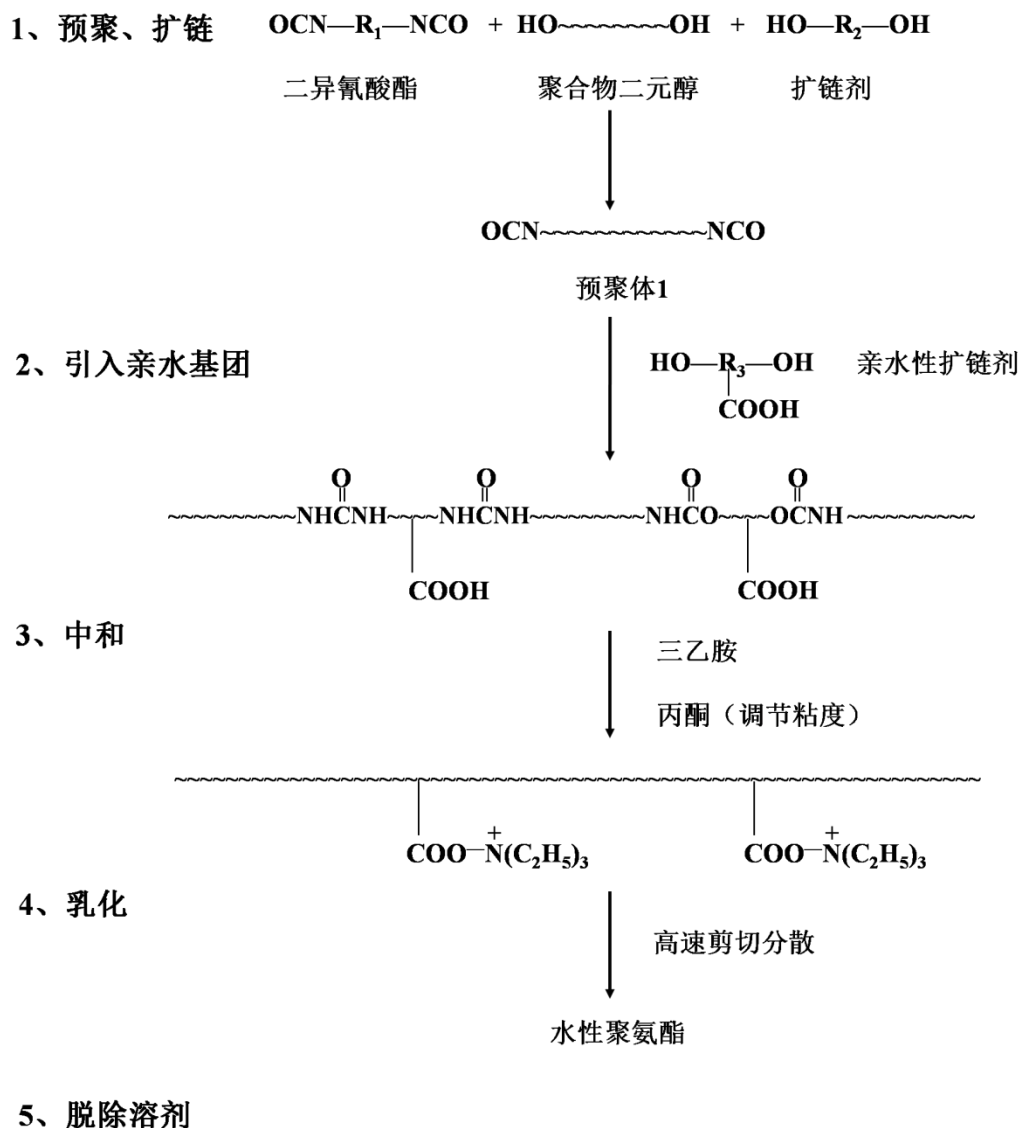


图2 水性聚氨酯的制备示意图

三、主要实验原料与仪器

1、主要实验原料

聚四氢呋喃(PTMG2000)、1,4-丁二醇(BDO)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、二羟甲基丙酸(DMPA)、三乙胺(TEA)、丙酮、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、二月桂酸二丁基锡、去离子水；

2、主要实验器材和仪器

500ml三口瓶、搅拌器、油浴锅、减压蒸馏系统

3、实验配方

原料	质量 (g)	设计指标	
IPDI	21.5	R值	1.34
PTMG2000	50	硬段含量	35%
BDO	1.9	固含量	33%
DMPA	3.5	DMPA含量	4.5%
TEA	2.6		
二月桂酸二丁基锡	2滴		
丙酮	根据粘度		
去离子水	156		

四、实验步骤

- 1、将 PTMG2000、BDO 加入反应釜中，110℃~120℃脱水 1h；
- 2、降温至 50℃，加入 IPDI，然后加入 2 滴催化剂（升温明显），于 85℃左右反应 2.5 h；
- 3、加入 DMPA（可事先用 10g DMF 溶解），于 85℃左右反应 2 h；
- 4、降温至 60℃以下，加入丙酮（视粘度，尽量少加），降温至 40℃；
- 5、加入三乙胺（TEA），中和 2min；
- 6、加水乳化（搅拌机速度最大）；
- 7、低速搅拌 10min；
- 8、脱丙酮；
- 9、成膜：将水性聚氨酯倒入成膜板中（约1~2mm厚），室温放置24h，然后再80℃下彻底烘干。

五、思考题

- 1、在水性聚氨酯的制备过程中，DMPA的作用是什么，它可以用什么原料代替？
- 2、加入丙酮起什么作用？
- 3、为提高水性聚氨酯膜的拉伸强度，可在配方上做什么改变？

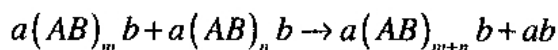
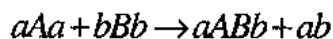
聚己二酸乙二醇酯的合成

一、实验目的

- 1、通过聚己二酸乙二醇酯的制备，了解平衡常数较小的单体聚合的实施方法；
- 2、通过测定酸值和出水量，了解缩聚反应过程中反应程度和平均聚合度的变化，加深对缩聚反应特点的理解；
- 3、掌握缩聚物相对分子质量的影响因素及提高相对分子质量的方法。

二、实验原理

线形缩聚反应的特点是单体的双官能团间相互反应，同时析出副产物，在反应初期，由于参加反应的官能团数目较多，反应速度较快，转化率较高，单体间相互形成二聚体、三聚体、最终生成高聚物。

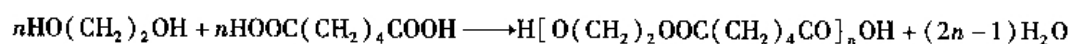


整个线形缩聚是可逆平衡反应，缩聚物的分子量必然受到平衡常数的影响。利用官能团等活性的假设，可近似的用同一个平衡常数来表示其反应平衡特征。聚酯反应的平衡常数一般较小， K 值大约在 4~10 之间。当反应条件改变时，例如副产物 ab 从反应体系中蒸除出去，平衡即被破坏。除了单体结构和端基活性的影响外，影响聚酯反应的主要因素有：配料比，反应温度，催化剂，反应程度、反应时间、去除水的程度等。

配料比对反应程度和聚酯的分子量大小的影响很大，体系中任何一种单体过量，都会降低聚合程度；采用催化剂可大大加快反应速度；提高反应温度一般也能加快反应速度，提高反应程度，同时促使反应生成的低分子产物尽快离开反应体系，但反应温度的选择是与单体的沸点、热稳定性有关。反应中低分子副产物将使逆反应进行，阻碍高分子产物的形成，因此去除副产物越彻底，反应进行的程度越大。为了去除水分，可采取提高反应温度，降低系统压力，提高搅拌速度

和通入惰性气体等方法。此外，在反应没有达到平衡，链两端未被封锁的情况下，反应时间的增加也可提高反应程度和分子量。

聚酯反应体系中由于单体己二酸上有羧基官能团存在，因而在聚合反应中有小分子水排出。



通过测定反应过程中的酸值变化或出水量来求得反应程度，反应程度 p 计算公式如下：

$$p = \frac{t \text{ 时刻出水量}}{\text{理论出水量}} \text{ 或 } p = \frac{\text{初始酸值} - t \text{ 时刻酸值}}{\text{初始酸值}}$$

在配料比严格控制在 1:1 时，产物的平均聚合度 \overline{X}_n 与反应程度 p 具有如下关系：

$$\overline{X}_n = \frac{1}{1-p}$$

据此可求得平均聚合度和产物相对分子质量。

在本实验中，外加对甲苯磺酸催化，属于外加酸催化缩聚， \overline{X}_n 与反应时间 t 具有如下关系：

$$\overline{X}_n = \frac{1}{1-p} = kc_0t + 1$$

式中： t 为反应时间（min）， c_0 为反应开始时每克混合物原料中羧基或羟基的浓度（mmol/g）， k 为该反应条件下的反应速度常数[g/(mmol·min)]。

根据上式，当反应程度达 80% 以上时，即可以 \overline{X}_n 用对 t 作图求出 k 。

本实验由于实验设备、反应条件和时间的限制，不能获得较高分子量产物，只能通过反应条件的改变，了解缩聚反应的特点以及影响反应的各种因素。

三. 主要药品和仪器

1、实验药品

己二酸，乙二醇，对甲苯磺酸，酚酞，乙醇-甲苯（1；1）混合溶剂，0.1mol/L KOH/乙醇标准溶液，丙酮。

2、实验仪器

250ml 三口瓶，机械搅拌器，分水器，300℃温度计，球形冷凝管，油浴，真空水泵，250mL 锥形瓶，碱式滴定管，25mL 量筒，培养皿，毛细管，烧杯。

四．实验步骤

- 1、实验仪器装置如图 1、2 所示。
- 2、向三口瓶中先后加入 36.5g 己二酸，15.5g 乙二醇和 60mg 对甲苯磺酸，充分搅拌后，取约 0.5g 样品（第 1 个样）测定酸值（酸值的测定见附录）。
- 3、用油浴开始加热，当物料熔融后在 15min 内升温至 $160^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 反应 60min。
在此段共取五个样测定酸值：在物料全部熔融时取第 2 个样，达到 160°C 时取第 3 个样，在此温度下反应 15min 后取第 4 个样，至 30min 时取第 5 个样，至第 45min 取第 6 个样。取第 6 个样后再反应 15min。
- 4、然后于 15min 内将体系温度升至 $200^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ，此时取第 7 个样，并在此温度下反应 30min 后取第 8 个样，继续再反应 30min。
- 5、将反应装置改成减压系统(如图 2)，继续保持 $200^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ，真空度为 100mmHg 反应 15min 后取第 9 个样，再反应 15min，至此结束反应。
- 6、在反应过程中从开始出水时，每析出 1mL 水，测定一次出水时间（前 5mL）；出水变慢后，每 15min 记录一次出水量，直至反应结束，应不少于 10 个水样。
- 7、反应停止后，趁热将产物倒入回收盒内，冷却后为蜡状物。用 20ml 丙酮洗瓶，洗瓶液倒入回收瓶中。

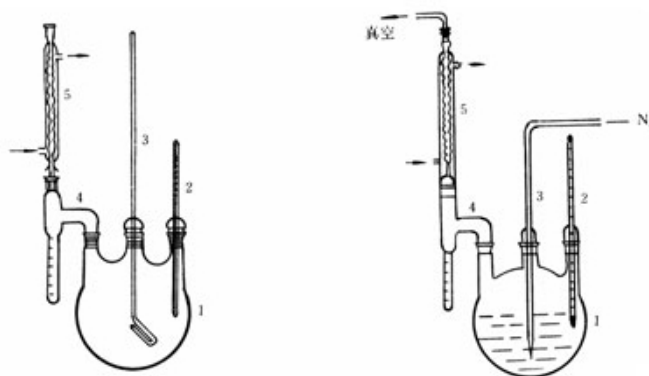


图 1 聚己二酸乙二醇酯制备装置 图 2 聚酯减压装置

1-250mL 三口烧瓶，2-温度计，3-搅拌器，4-分水器，5-球形冷凝管

五、数据分析

1、按下表记录酸值，计算反应程度和平均聚合度，绘出 $p \sim t$ 和 $\overline{X}_n \sim t$ 图。

反应时间 /min	样品质量 /g	消耗的 KOH 溶 液的体积/mL	酸值 /mgKOH/g 样品	反应程度	平均聚合度

2、按下表记录出水量，计算反应程度和平均聚合度，绘出 $p \sim t$ 和 $\overline{X}_n \sim t$ 图。

反应时间/min	出水量/mL	反应程度	平均聚合度

六、思考题

- 1、根据聚酯反应的特点，说明采取这种实验步骤和实验装置的原因？
- 2、根据 $p \sim t$ 和 $\overline{X}_n \sim t$ 图，计算反应速率常数 k ，讨论缩聚反应的特点？
- 3、与聚酯反应程度和分子量大小有关的因素是什么？在反应后期黏度增大后影响聚合的不利因素有哪些？怎样克服不利因素使反应顺利进行？
- 4、实验中保证等物质的量的投料配比有何意义？

七、附录

1、酸值的测定

用长滴管吸取0.5g左右的树脂滴入250mL的锥形瓶中，准确称取质量。然后加入15mL乙醇-甲苯混合溶剂，摇动锥形瓶使树脂完全溶解，再加入三滴酚酞指示液，用KOH/乙醇标准溶液滴定至淡红色不褪为终点。并作空白实验。酸值按下式计算：

$$A = \frac{c(V - V_0) \times 56.1}{m}$$

端基分析法测定聚酯的分子量

一、实验目的

- 1、掌握用端基分析法测定聚合物分子量的原理。
- 2、掌握用端基分析法测定聚酯样品的分子量。

二、实验原理

1、端基分析的原理

$$\overline{M} = \frac{m}{N} = \frac{m}{N_t / n} = \frac{nm}{N_t}$$

m —样品质量； N —样品物质的量； N_t —被分析的基团的物质的量； n —每条高分子链含有的基团数。

端基分析法必须知道聚合物的确切结构，分子链末端带有化学分析可确定的基团；由于滴定的误差，只适用于分子量较小的聚合物，上限为 3×10^4 。

以聚酯样品为例，由二元酸和二元醇缩聚而成，每条分子链的末端为羟基或羧基，基团数为2。因此：

$$\overline{M} = \frac{m}{(N_{\text{COOH}} + N_{\text{OH}}) / 2}$$

N_{COOH} 、 N_{OH} —羟基、羧基的物质的量。

2、羧基测定——酸值

酸值是指中和1g树脂所含羧基时所用的KOH的量（mg），单位为mgKOH/g。

$$A = \frac{c(V - V_0) \times 56.1}{m}$$

式中， c ——KOH标准溶液的浓度为（mol/L）， m ——样品量为 m （g）， V ——消耗了KOH标准溶液 V （mL）， V_0 ——空白（mL）。

3、羟基测定——羟值

测定1g树脂的羟基的含量所消耗的KOH的毫克数，单位mgKOH/g。测定时

采用返滴定法。利用羟基和酸酐（如乙酸酐、邻苯二甲酸酐等）的反应，如图1。
过量的酸酐加水水解，最后用KOH/乙醇溶液滴定。

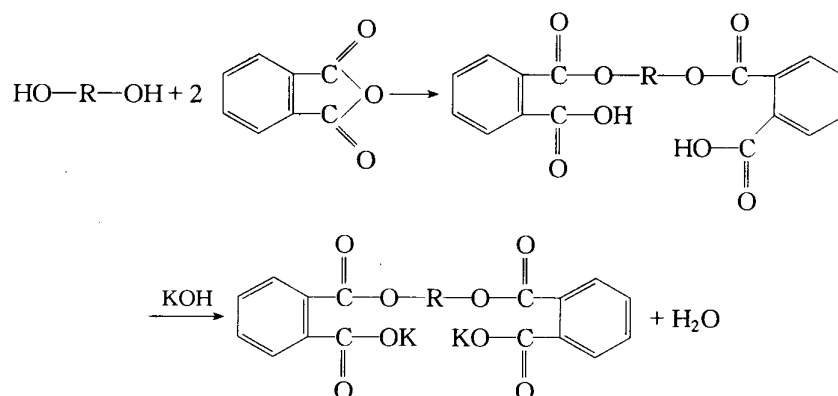


图1 羟基和酸酐的反应

$$Q = \frac{c(V_0 - V) \times 56.1}{m}$$

式中， c ——KOH标准溶液的浓度为（mol/L）， m ——样品量为 m （g）， V ——消耗了KOH标准溶液 V （mL）， V_0 ——空白（mL）。

4、聚酯分子量的计算

$$\begin{aligned} \overline{M} &= \frac{m}{(N_{\text{COOH}} + N_{\text{OH}}) / 2} \\ &= \frac{m}{(A / 56.1 + Q / 56.1) \times 10^{-3} / 2} \\ &= \frac{56.1 \times 1000 \times 2}{A + Q} \end{aligned}$$

$$\overline{M}_n = \frac{56.1 \times 1000 \times 2}{\text{羟值} + \text{酸值}}$$

三、实验仪器及试样

1、主要实验药品

待测样品聚酯，0.1mol/L KOH标准溶液，0.5mol/L KOH/乙醇标准溶液，酚

酞指示剂，酞化剂（醋酸酐/吡啶=12/88，质量比）、乙醇-甲苯（1：1）混合溶剂，吡啶，苯，去离子水。

2、主要实验器材和仪器

碱式滴管，磁力搅拌器（带加热），锥形瓶、磨口锥形瓶，回流冷凝管，分析天平，移液管。

四、实验步骤

1、酸值的测定

用长滴管吸取0.5~1g左右的树脂滴入250mL的锥形瓶中，加入20mL的乙醇-甲苯（1：1）混合溶剂，摇动锥形瓶使树脂完全溶解，然后加入三滴酚酞指示液，用0.1mol/L KOH/乙醇标准溶液滴定至淡红色不褪为终点。并作空白实验。

2、羟值的测定

取0.5~1g左右的树脂置于磨口锥形瓶中，以移液管加入10.00ml酞化剂，接上回流冷凝管，于100℃水浴（微沸）加热回流1h，冷却后加入10 ml苯，以10mL的蒸馏水冲洗冷凝管，冲洗液入瓶，加5滴1%酚酞指示剂，用0.5mol/L KOH/乙醇标准溶液滴定至桃红色出现、15min不褪色为终点。并做空白滴定。

五、注意事项

- 1、样品的称量必须准确；
- 2、酞化时在通风橱内进行。

六、思考题

- 1、根据计算出来的分子量，分析样品的聚合度和结构？
- 2、乙酰化试剂中，吡啶的作用是什么？

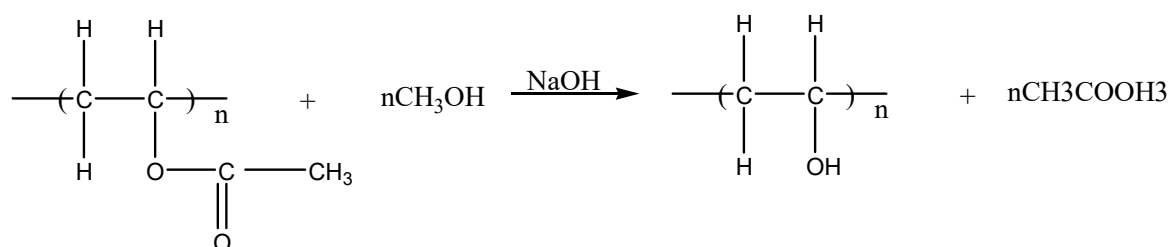
107胶粘剂的合成（聚乙烯醇缩甲醛的制备）

一、目的要求

- 1、加深对高分子化学反应的理解；
- 2、掌握107胶粘剂的制备。

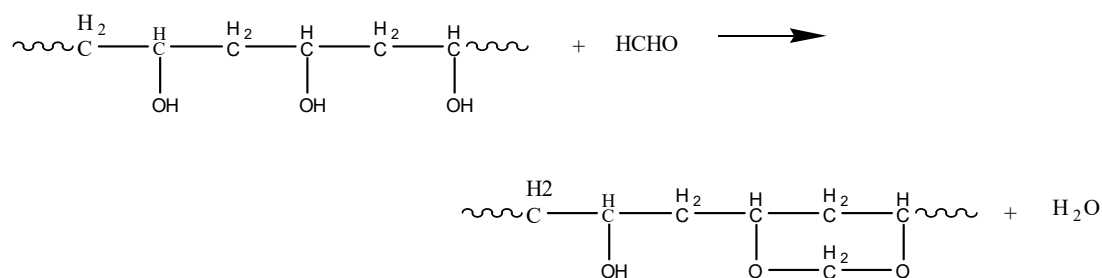
二、实验原理

胶粘剂是精细化工产品之一，有着广泛用途和大量品种。胶粘剂的主要成分可以由不同的物质来承担。聚乙烯醇 (PVA)是107黏合剂的主要成分，聚乙烯醇是白色粉末，可由聚醋酸乙烯酯通过醇解反应制得。



由于醇解反应不能进行到底，在 PVA 产品中，总有一小部分乙酸根不能被羟基所取代。进行醇解的程度叫做醇解度，常以摩尔分数表示。PVA 按其聚合度和醇解度的不同而有多种型号。PVA分子中含有的羟基是亲水基，所以 PVA 可溶于水，它的水溶液可作为粘合剂使用。既然PVA溶于水，那么直接用PVA做胶粘剂只能用于与水不接触的材料粘合。为了提高 PVA 的耐水性，可通过 PVA的改性来实现。107胶即为聚烯醇缩甲醛(PVF) 胶粘剂，是以聚乙烯醇与甲醛在盐酸条件下进行缩合，再经氢氧化钠调整 pH 而成的有机粘合剂，其用途相当广泛。例如用于图书工业、民用胶水、水泥改性材料、涂料用成膜物质等。

PVA 的缩醛化反应方程式如下：



上述反应的进行，是在 H^+ 催化，甲醛与聚乙烯醇的缩合反应来实现的。

三、仪器和试剂

1、仪器

水浴锅、三颈烧瓶（250mL）、回流冷凝管（40cm）、滴液漏斗（125 mL）、温度计（100℃）、量筒（10mL）、机械搅拌器。

2、试剂

盐酸、聚乙烯醇、甲醛、氢氧化钠。

四、实验步骤

1、107胶水的合成

在250mL三颈烧瓶中加入60mL蒸馏水，装上温度计、回流冷凝管和机械搅拌装置，然后将其放在水浴中加热。当三颈烧瓶中蒸馏水温度升至70℃，开动搅拌器，加入聚乙烯醇 5g，继续升温至90℃，在保温和搅拌下使聚乙烯醇全部溶解。向水浴中加入冷水，使反应液温度降至80℃。量取适量盐酸（约1.5 mL），在搅拌下用滴液漏斗慢慢滴加入反应瓶中，调节反应液 pH 约为2，继续搅拌15min，并保持水浴温度在80℃左右。然后慢慢滴加2mL甲醛，在搅拌下继续反应30min。降低反应液温度至40~50℃，用10%NaOH 溶液调节反应液 pH=7~8，冷却后即得107胶粘剂。为微黄色或无色透明胶状液体。

2、产品检验

将胶合板切割成 125mm×150mm，用梳齿刮刀将150g·m⁻² 试样均匀涂布于上面，然后将 125mm×150mm 的白棉布粘贴上去，并用刮刀一次压平。在(23±2)℃试验条件下放置7天后，切割成5个125mm×25mm 的试片。将切割试片一端剥离约 50mm，置于试验机夹具上，上夹口夹紧胶合板露出端，下夹口夹紧棉布端，以200mm·min⁻¹ 的拉伸速度，拉伸至粘贴部位剩余约10mm时记录其值。计算试验结果，以 N/25mm 表示。并与市售胶粘剂进行比较。

五、思考题

- 1、如何加速聚乙烯醇的溶解速度？
- 2、两次调节反应液 pH 的目的分别是什么？
- 3、甲醛过量和不足对实验结果分别有什么样的影响？
- 4、本实验中影响 107 胶粘剂粘合性能的因素有哪些？

DSC 法测定聚苯乙烯的玻璃化转变温度

聚合物的玻璃化转变是指非晶态聚合物从玻璃态到高弹态的转变，是高分子链段开始自由运动的转变。在发生转变时，与高分子链段运动有关的物理量，如比热、比容、介电常数、折光率等都表示出急剧的变化，玻璃化转变温度 (T_g) 是表示玻璃化转变的非常重要的指标。由于高聚物在高于或低于 T_g 时，其物理力学性质有巨大差别，所以，测定高聚物的一具有重大的实用意义。现有许多测定聚合物玻璃化转变温度的方法，如膨胀计、扭摆、扭辫、振簧、声波传播、介电松弛、核磁共振、示差扫描量热法 (DSC) 等。本实验是利用 DSC 来测定聚合物的玻璃化转变温度 T_g 。

一、目的与要求

- 1、掌握 DSC 测定聚合物 T_g 的实验技术；
- 2、了解升温速度对玻璃化转变温度的影响；
- 3、测定聚苯乙烯的玻璃化转变温度。

二、实验原理

以玻璃化温度为界，高分子聚合物的物理性质随高分子链段运动自由度的变化而呈现显著的变化，在玻璃化转变时，虽然没有吸热和放热现象，但其比热容发生了突变，在 DSC 曲线上表现为基线向吸热方向偏移，产生了一个台阶。热容的变化使热分析方法成为测定高分子材料玻璃化温度的一种有效手段。当温度逐渐升高，通过高分子聚合物的玻璃化转变温度时，DSC 曲线上的基线向吸热方向移动（见图）。图中 A 点是开始偏离基线的点。将转变前后的基线延长，两线之间的垂直距离为阶差 ΔJ ，在 $\Delta J/2$ 处可以找到 C 点，从 C 点作切线与前基线相交于 B 点，B 点所对应的温度值即为玻璃化转变温度 T_g 。

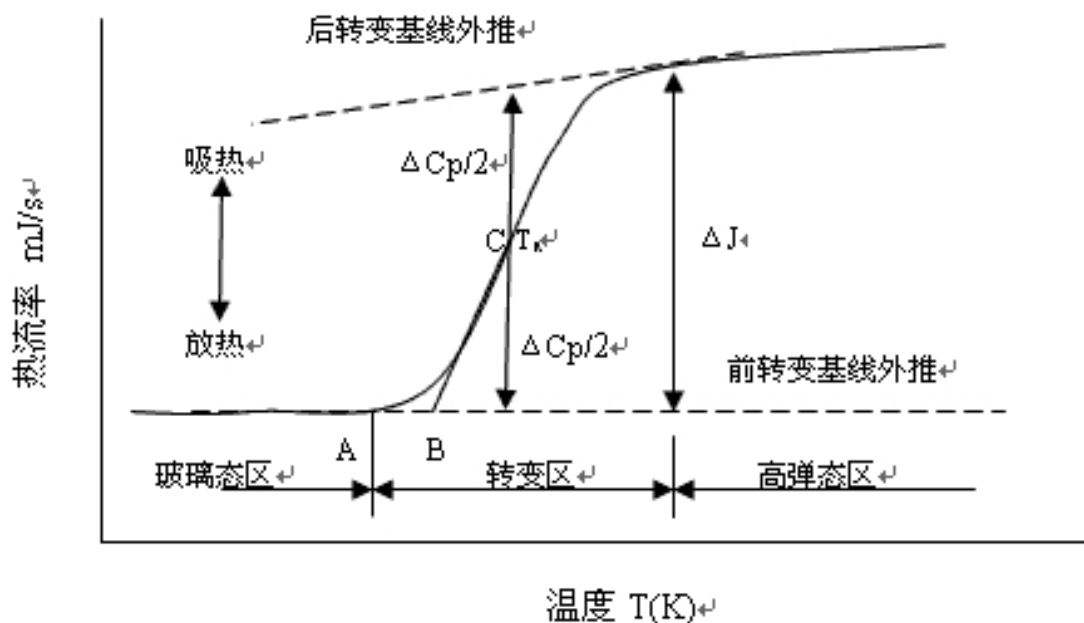
三、仪器与药品

1、仪器

DSC Q1000（美国 TA 公司）；Al 盘。

2、药品

聚苯乙烯（颗粒状）约 10mg，工业级。

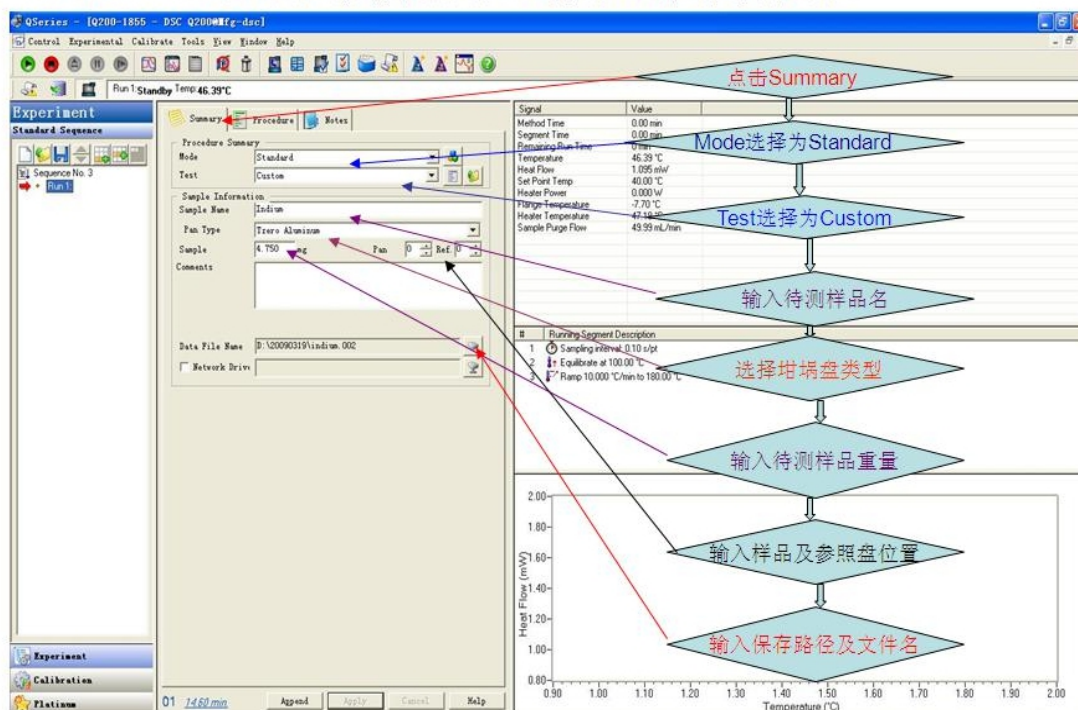


玻璃化转变时典型的 DSC 曲线

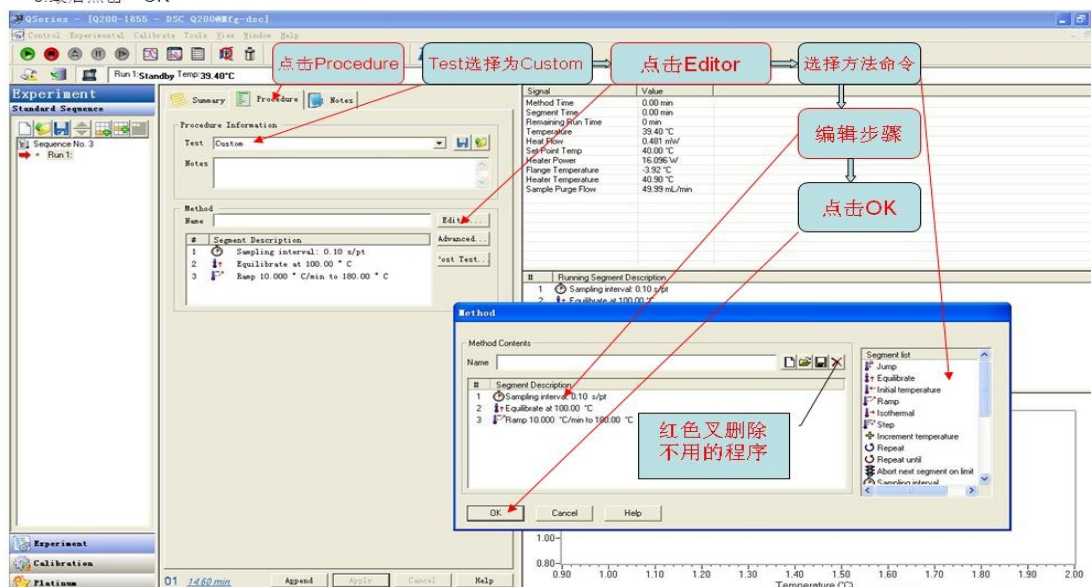
四、实验步骤

- 1、开计算机，开高纯氮气，出口压力小于 0.1MPa，开 DSC 电源，运行桌面 Instrument Explorer 然后双击 explorer 里面的 DSCQ1000 图标。
- 2、启动制冷 RCS，在 control---Event---On,可听到压缩机启动的声音，大约 7 分钟左右，RCS90 面板上右上角的制冷指示灯亮表示 RCS 开始给仪器制冷。
- 3、样品制备。取样并称好重量，选择铝盘，压好。高分子聚合物一般选择 10mg, 样品尽量薄尽量覆盖样品底部。
- 4、等炉内温度达到室温时，点击 lid open，把同类型的参比（空坩埚）放到远离测试者的加热炉上，密封试样的铝坩埚放在近测试者的加热炉上。点击 lid close，再检查一下以上操作有无问题。
- 5、设置软件如下：

1. 首先点击“Summary”
2. Mode选择“Standard”.
3. test选择“Custom”.
4. 在Sample Name后输入待测样品名。
5. 在Pan Type选择待样品盘类型。
6. 在Sample输入样品重量。在Pan后选择样品盘编号，Ref后选择对照盘编号
7. 点Date File Name后的图标，输入数据保存路径，注意文件名不能是中文及特殊字符。

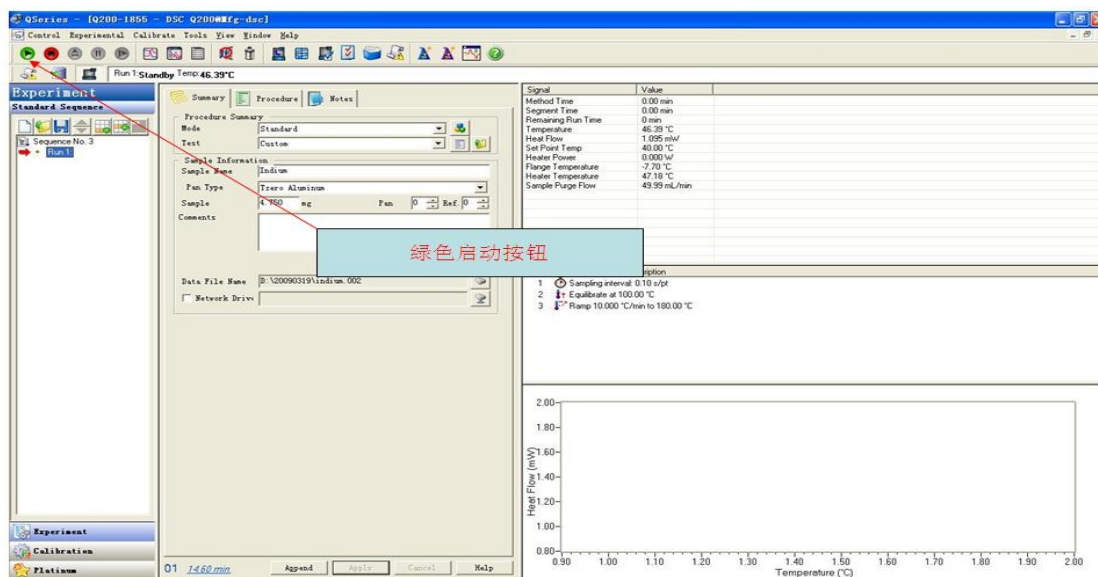


1. 点击“Procedure”。
2. Test中选择“Custom”。
3. 点击“Editor”，会出现方法编辑器。
4. 点击右边的方法命令，命令将出现在左边的程序栏中。
5. 编辑程序栏中的步骤，不用的步骤请用红色叉删除。
6. 最后点击“OK”。



温度速率为 20°C/min。

- 点击绿色启动按钮，程序开始运行。



利用软件 Universal Analysis 对所得图像进行分析，得到聚苯乙烯的玻璃化温度。

5、结束实验，关机

等炉温达到室温左右或 40℃，在计算机屏幕 Control 菜单里点击 Event Off。Control---Go to standby temperature,待机到 40 度。等 flange temperature 回到室温以上。关闭仪器。点击 Control---shutdown，等 DSCQ2000 前面板上触摸屏显示可以安全关机。关闭仪器后背的电源开关。关闭气体关闭电脑。

五、思考题

聚合物玻璃化转变温度受到哪些因素的影响？

凝胶色谱测定聚合物相对分子质量及其分布

实验目的：

了解 GPC 检测原理；

了解 GPC 仪器使用方法；

掌握 GPC 测量高分子聚合物分子量和分子量分布的方法

实验原理：

在凝胶色谱技术应用之前，许多经典方法都可以测定高聚物的相对分子质量，如端基测定法、渗透压法、粘度法等，但在测定时都有局限。在相对分子质量分布（多分散性指数）成为人们关注的热点后，经典方法却不能同时测定聚合物的相对分子质量分布。凝胶（渗透）色谱（GPC）的应用改善了测试条件，并提供了可以同时测定聚合物的相对分子质量及其分布的方法，使其成为测定高分子相对分子质量及其分布最常用、快速和有效的技术。而 GPC 与多检测器的连用技术使得现在的凝胶色谱方法能够提供更丰富的聚合物的结构信息。

凝胶色谱分离机理：GPC 也可称为体积排阻色谱（SEC），是一种用溶剂作流动相，多孔性填料或凝胶作为分离介质的柱色谱。接上不同的检测器，GPC 可以同时测定聚合物的各种相对分子质量及其分布。试样在色谱柱中按分子尺寸大小被分离后，经柱出口处的检测器检测分离后各组分的浓度，由此得到试样的色谱图。如果需要同时测定高聚物的相对分子质量及其分布，则需在色谱柱的出口处放置 2 个检测器，一个检测浓度，一个检测相对分子质量。2 个检测器的讯号同时输入记录仪可以得到反映相对分子质量分布的色谱图。浓度检测器最常用的是示差折光检测器，紫外吸收检测器和红外吸收检测器。相对分子质量检测器有激光光散射检测器和自动粘度计。在测定速度、可操作性、工作效率等诸多方面，凝胶色谱法都具有与经典方法无可比拟的优势，且其结果与经典方法测定的有良好的一致性。

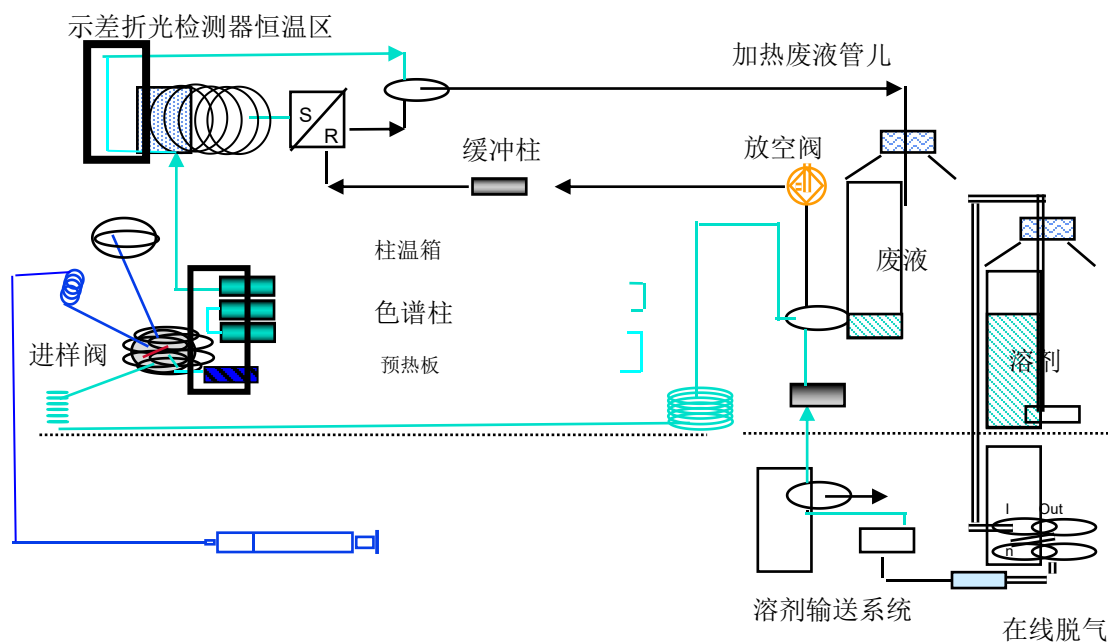
实验仪器 GPC：

特点：

- 实验所需时间可以预知
- 整个洗脱过程用恒定比例的淋洗液，不能用梯度洗脱
- 一般情况下试样能溶解就能测定，减少了用于摸索实验条件所需的时间

- 组分的保留时间提供其分子尺寸的信息
- 以时间顺序流出的级份进行分级收集就得到了目标分子量的样品可以进行进一步分析（GPC cleanup）

GPC 示意图：



操作步骤：

参考 PDF 文件

思考题：

1. 检测化学物质分子量的方法都有哪些？
2. 凝胶色谱操作时需注意什么？
3. 怎样制备样品？

热塑性塑料熔体流动速率的测定

一、目的要求

- 1、掌握熔体流动速率仪的使用方法；
- 2、了解熔体流动速率的意义及与塑料加工性能之间的关系。

二、实验原理

熔体流动速率（Melt Flow Rate，简称MFR，以前称熔融指数，即MI）系指热塑性塑料在一定温度和负荷下，熔体每10分钟通过标准口模的质量（g/10min），用于简单地评价热塑性塑料在熔融状态下的流动性能。

MFR采用标准化的熔体流动速率仪测定。试样的外形可以是颗粒、粉料、小块、薄片或其他形状。对于吸湿性试样，试验前必须按产品标准规定进行干燥处理。标准试验条件见表1，有关塑料试验条件按表2选用。共聚、共混和改性等类型的塑料可参照此分类试验条件选用。试样加入量与切取试样的时间间隔见表3。

表1 标准试验条件

序号	标准口模内径（mm）	试验温度（℃）	口模系数（g·mm ² ）	负荷（kg）
1	1.180	190	46.6	2.160
2	2.095	190	70	0.325
3	2.095	190	46	42.160
4	2.095	190	1073	5.000
5	2.095	190	2146	10.000
6	2.095	190	4635	21.600
7	2.095	190	1073	5.000
8	2.095	200	2146	10.000
9	2.095	200	2146	10.000
10	2.095	220	70	0.325
11	2.095	230	258	1.200
12	2.095	230	464	2.160
13	2.095	230	815	3.800

14	2.095	230	1073	5.000
15	2.095	275	70	0.325
16	2.095	300	258	1.200

表2 塑料试验条件选用表

塑料名称	条件序号	塑料名称	条件序号
聚乙烯	1、2、3、4、6	聚碳酸酯	16
聚甲醛	3	聚酰胺	10、15
聚苯乙烯	5、7、11、13	聚丙烯酸酯	8、11、13
ABS	7、9	纤维素酯	2、3
聚丙烯	12、14		

表3 试样加入量与切样时间间隔

流动速率 (g/10min)	试样加入量 (g)	切样时间间隔 (s)
0.1~0.5	3~4	120~140
>0.5~1.0	3~4	60~120
>1.0~3.5	4~5	30~60
>3.5~10	6~8	10~30
>10~25	6~8	5~10

对于同一种高聚物，在相同的条件下，MFR越大说明其流动性越好。但对不同的高聚物，由于测定时所规定的条件不同，因此不能用MFR的大小来比较它们的流动性。

以高密度聚乙烯为例，在190℃、2160g荷重条件下的熔体流动速率表示为MFR_{190/2160}。不同的加工条件对高聚物的MFR有不同的要求，一般地，注射成型要求树脂的MFR较高，即流动性较好；挤出成型用的树脂，其MFR较低为宜；吹塑成型用的树脂，其MFR介于以上二者之间。表4列出了不同MFR的高密度聚乙烯（密度0.94~0.96g/cm³）的应用范围。

表4 不同MFR的HDPE的加工应用范围

MFR	加工主要范围	MFR	加工主要范围
0.3~1.0	挤出电缆	2.5~9.0	吹塑薄膜及制板
<0.2	挤出管材	0.2~8.0	注射成型

0.2~2.0	吹塑制品	4~7	涂层
---------	------	-----	----

三、仪器与试样

1、仪器

仪器主要由试料挤出系统和加热控制系统两部分组成，其示意图见图1。

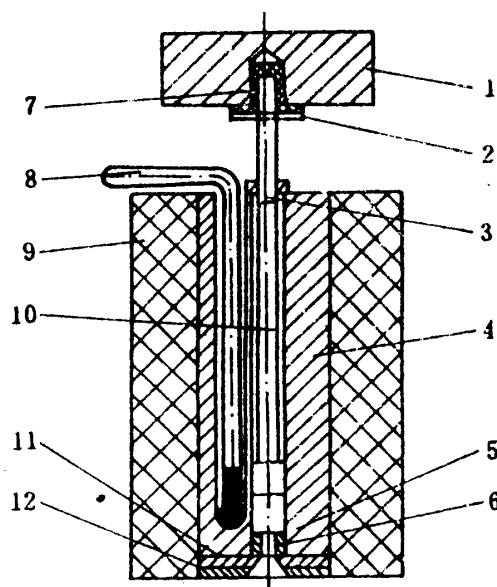


图 1 熔体流动速率仪示意图

- 1) 砝码, 2) 砝码托盘, 3) 活塞, 4) 炉体, 5) 控温, 6) 标准口模,
7) 隔热套, 8) 温度计, 9) 隔热层, 10) 料筒, 11) 托盘, 12) 隔热垫

1)、料筒

料筒为钢制的圆筒, 材质硬度应不小于300Hv, 并具有耐腐蚀性, 内径为 $9.550 \pm 0.025\text{mm}$, 长度在150~180mm之间, 轴线弯曲度不大于0.02/100, 圆筒内壁光洁度不低于 $\nabla 8$ 。

2)、活塞

钢制活塞材质硬度应略低于料筒材质硬度。活塞长度不小于料筒长度, 活塞杆直径为9mm, 轴线弯曲不大于0.02/100, 活塞头长度为 $6.35 \pm 0.10\text{mm}$, 其直径比料筒直径均匀的小 $0.075 \pm 0.015\text{mm}$, 表面光洁度不低于 $\nabla 8$, 活塞头下部边缘倒角的半径为0.4mm, 上部边缘需除去锐边。

在活塞上相距30mm处刻有两道环形标记, 当活塞插入料筒, 下环形标记与

料筒口相平时，活塞头底面至标准口模上端的距离为50mm。也可用其他标记指示此距离。

3)、标准口模

用碳化钨制成，与料筒成间隙配合，内径有 $2.095 \pm 0.005\text{mm}$ 和 $1.180 \pm 0.010\text{mm}$ 两种，内壁光洁度不低于 $\nabla 8$ ，高度皆为 $8.000 \pm 0.025\text{mm}$ 。

4)、负荷

负荷是砝码、托盘和活塞重量之和，精度为 $\pm 0.5\%$ 。若料筒内径在9.5—10.0mm之间，则负荷按下式计算：

$$P = KD^2 / d^4$$

式中： P ——负荷，g；

K ——口模系数（决定于标准口模内径和剪切速率范围）， $\text{g}\cdot\text{mm}$ ；

D ——活塞头直径，mm；

d ——标准口模内径，mm。

5)、温度控制装置

仪器有温度自动控制装置，保证温度波动在 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 以内，炉温在距标准口模上端10.0mm处测量。

6)、温度监测装置

水银精密温度计或其他测温装置，精度为 0.1°C 。

2、试样

聚乙烯、聚丙烯

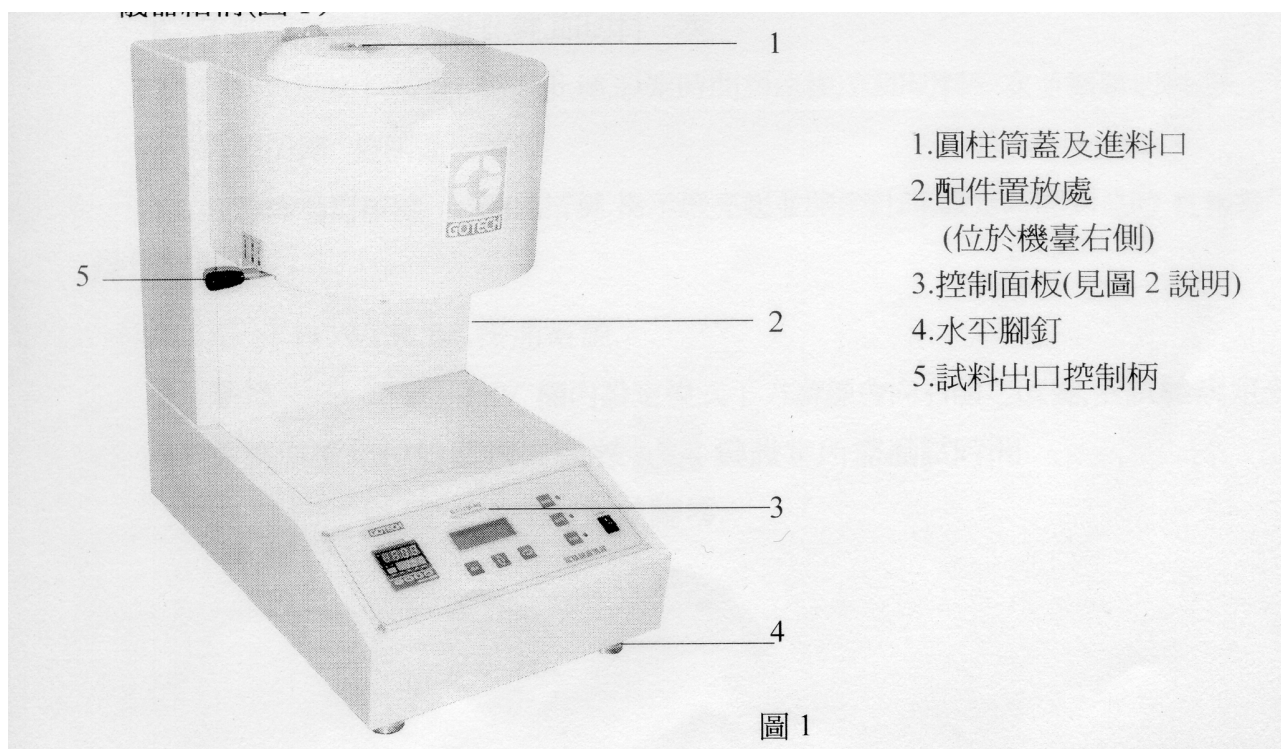


图1 GT-7100-MI熔融指数测定仪

四、操作步骤

0、仪器型号：塑胶熔融指数测定仪，高铁检测仪器（东莞）有限公司，GT-7100-MI（图1）；

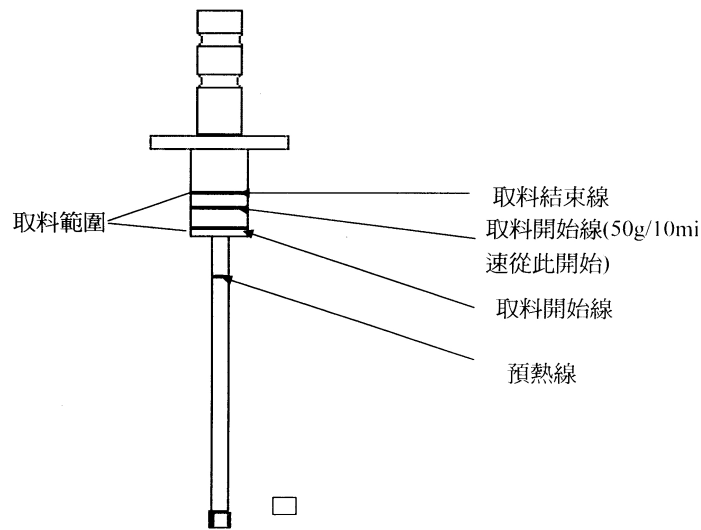
- 1、将试料出口控制柄打至档料位置，此时试料出口呈开启状；
- 2、用细孔模测定规串住细孔模，并将其放入试料出口处管内（或将细孔模从进料口放入，然后用棒将细孔模捣入试料出口处管内），将细孔模留置管内，可用观察镜察看安装是否妥当，并将试料控制柄打至档料位置；
- 3、按下POWER键，启动机器；
- 4、于温度控制器及计时器设定测试所需之温度及时间；
- 5、待达到设定温度后，将电木进料漏斗放置于圆柱筒上方，将试料从电木漏斗口小心放入（试样放入后并拿下电木料漏斗）；
- 6、用捣料棒插入圆柱筒内并上下移动，直到试料完全捣入圆柱筒内为止；
- 7、然后用加压砝码插入圆柱筒内；
- 8、依试验规定标准选用适当的砝码；
- 9、将选用砝码置于加压砝码棒上，数分钟后试料熔融，砝码随之缓慢下降；

10、开始测试：

10.1、此时熔融之试料会由细孔模之孔径流出细长形物；

10.2、设定切料方式：手动或自动

10.3、此时熔融之试料会由细孔模之孔径流出细长熔融物，为求测试结果的一致性，前段熔融所流出都不予采用，待加压砝码棒(图2)下降至预热线到圆柱筒进料口时，将试料出口控制柄打至档料位置，预热4~6min再将控制柄打至出料位置，让塑料开始流出，这一段仍不取用，直到取料开始线到达进料口时，



立刻将其切断，才开始计时取料，而超过取料结束线即不再取料

图2

加压砝码棒

10.4、开始切料（在设定的时间内机器会自动切料）；

10.5、将规定时间内切下的试料聚集一起，称出它的重量；

10.6、测试完毕，关闭电源，将试料出口控制柄打至拆模位置，取出细口模，并清洁所有附件，放回远处；

11、结果计算

$$\text{MFR (g/10min)} = \text{称出的重量 (g)} \times 600 \text{ (s)} / \text{设定的切料时间}$$

五、试验报告应包括下列各项

- 1、注明本标准号GB3682-83；
- 2、试样名称、物理形态、牌号、批号和生产厂；
- 3、试样干燥处理条件；
- 4、标准口模内径、温度和负荷；
- 5、试验结果；
- 6、试验过程中的异常情况；
- 7、试验人员和日期。

六、思考题

- 1、测试熔体流动速率有何意义？

- 2、讨论影响熔体流动速率的因素。
- 3、即使测试条件相同，对不同的聚合物其MFR的大小也不能预测实际加工过程中的流动性，为什么？假设对PE和PS在相同的测试条件下测得相同的MFR值，如在与测试时相同的温度下进行较高速率的注射加工，则其表观粘度哪个更高，为什么？
- 4、聚合物的分子量与其熔体流动速率有什么关系？为什么熔体流动速率不能在结构不同的聚合物之间进行比较？
- 5、为什么要切取5个切割段？是否可直接切取10min流出的重量为熔体流动速率？