

实验 1 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 ~ 100 μm 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 ~ 780nm)，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

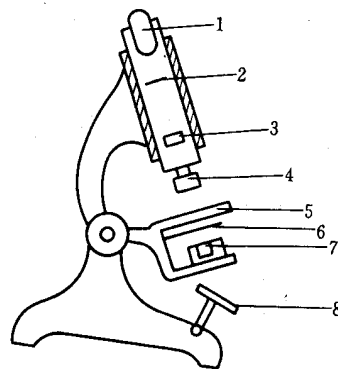
1. 聚丙烯与成核剂的混合以及试样的制备

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象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到球晶的形态、大小等。



偏光显微镜示意图

1—目镜；2—透镜；3—检偏镜；4—物镜；5—载物台；
6—聚光镜；7—起偏镜；8—反光镜

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°C 下熔融，压制成薄膜；然后在 120°C 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：

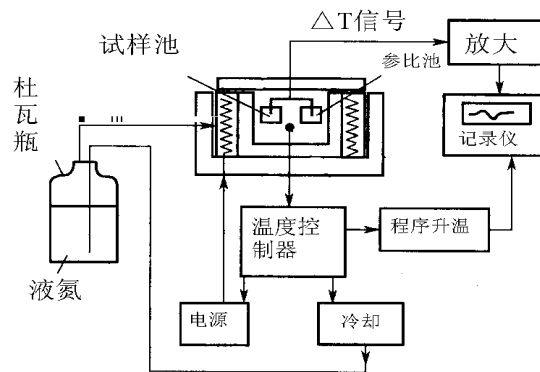


图2 DSC工作示意图

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）。

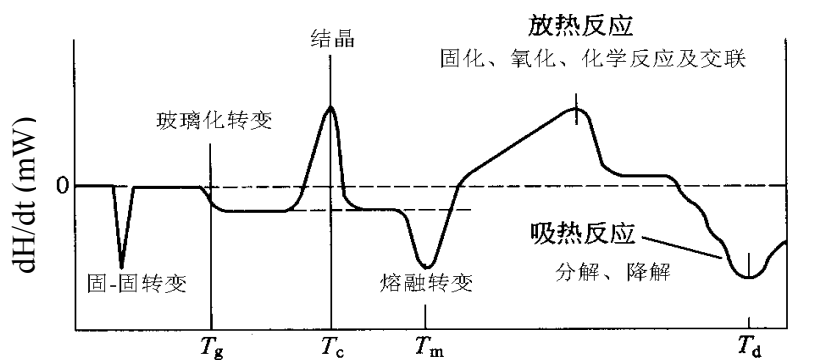


图3 DSC 曲线

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。进行数据处理:

(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 5。

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。

(1) 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

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

为 1.82MPa 或 0.455MPa，应加砝码质量由下式计算：

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。

(2) 参数设定：设定升温速率为120°C/h，变形量为0.21mm；

(3) 调零：调节变形量测量装置使变形量为零；

(4) 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 2 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；镊子 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 3 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 。

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。

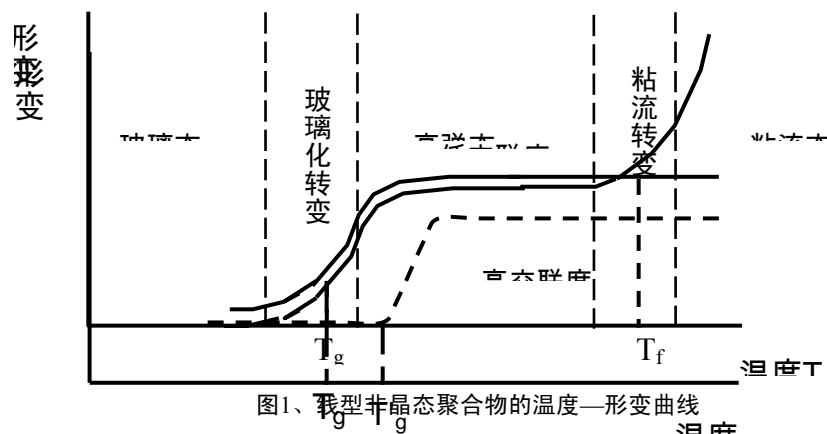


图1、典型非晶态聚合物的温度—形变曲线

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：

$$\Delta G_{el} = \frac{3KT N_0 \rho_2}{2M_c} (\Phi_2^{-2/3} - 1) = \frac{3RT \rho_2}{2M_c} (\Phi_2^{-2/3} - 1)$$

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：

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

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得平衡溶胀比，

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

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，ρ1 和 ρ2 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 χ_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 4 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	悬梁式弯曲力矩，弯曲应	截面积 1mm^2 圆形针	支点跨距为 10 mm,

力大小	力 50kg/cm ²	加压,压力 1kg 或 5kg	中点加荷, 弯曲应力为 4.6kg/cm ² 或 18.6kg/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	120×15×10mm	10×10×3mm	120×15×(3-10)mm
升温速率	50°C/小时	50 °C/小时 120°C/ 小时	120°C/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

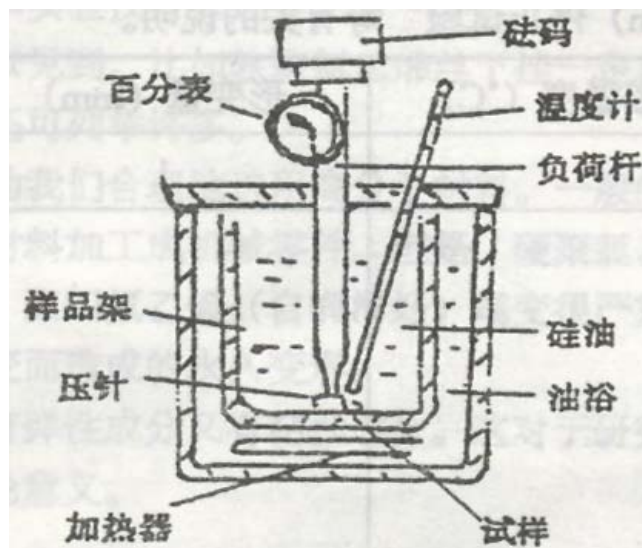


图1 热变形试验仪示意图

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 10×10 mm的小块，厚度为3~6mm，如厚度大于6mm应将一面加工成厚度3-4mm。如厚度在1mm以上，可以由2~3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型热变形维卡试验仪的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 (°C)	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

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

1.82MPa 或 0.455MPa，应加砝码质量由下式计算：

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°C/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 5 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收的依据。

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。

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

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。

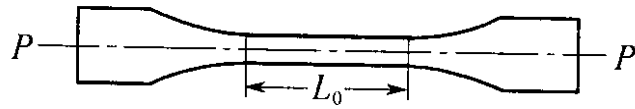


图1 拉伸试样形状
 P —拉力; L_0 —拉伸长度

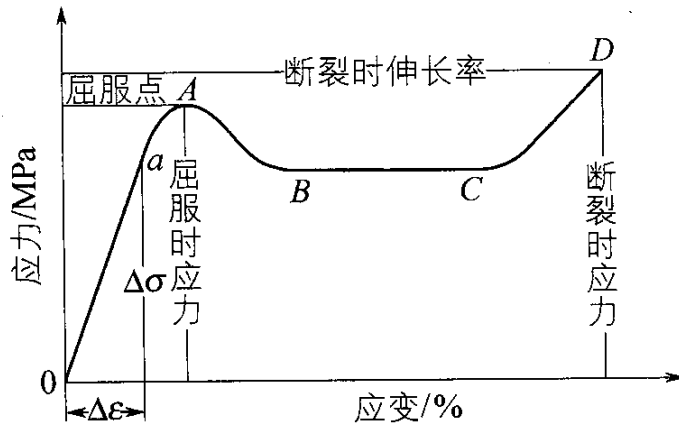


图2 高聚物的应力—应变曲线

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 ，

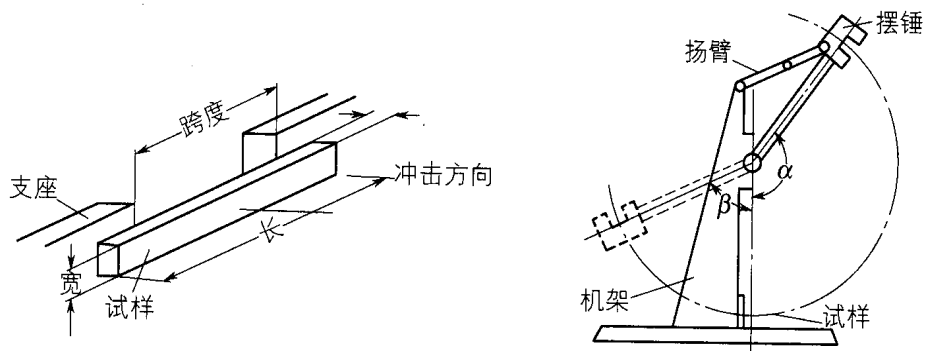


图3 摆锤式冲击试验机工作原理

根据冲击过程的能量守恒：

$$\omega L (1 - \cos \alpha) = (1 - \cos \beta) \omega L + A_{\alpha} + A_{\beta} + 1/2 m v^2$$

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_{α} 和 A_{β} ——分别为摆锤在克服空气阻力所消耗的功；

$1/2 m v^2$ ——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 x 宽 x 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±5℃；湿度 65±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/m²；A——试样吸收的冲击能，J；b——试样宽度，mm；d, d₁——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

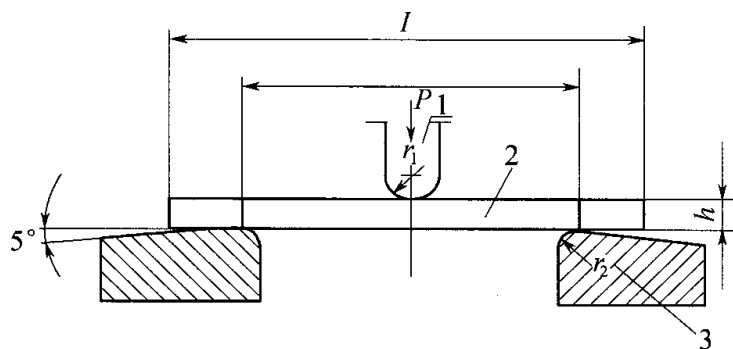


图3 弯曲压头条件

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 6 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

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

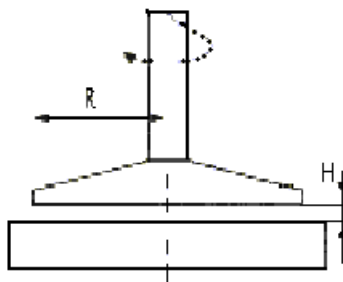


图 6.1 平行板测量系统

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。

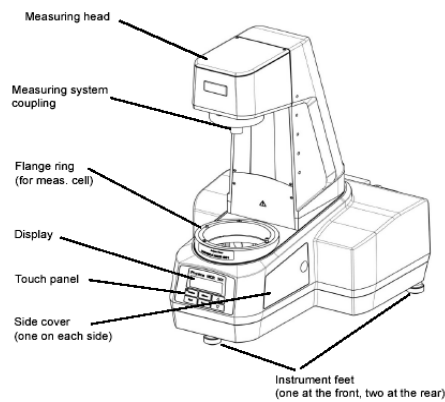


图 6.2 Physica MCR 301 旋转流变仪主机

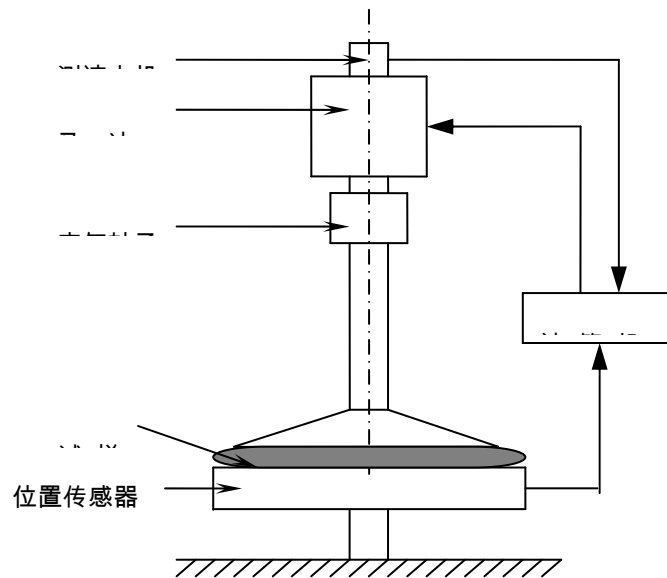


图 6.3 流变仪测量原理示意图

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. 聚合物流变学基础. 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 7 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：

$$\text{应力} \quad \sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (0 < \delta < 90^\circ) \quad (7-1)$$

$$\text{应变} \quad \varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t \quad (7-2)$$

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 (7-1) 和式 (7-2) 说明应力变化要比应变领先一个相位差 δ , 见图 7.1。

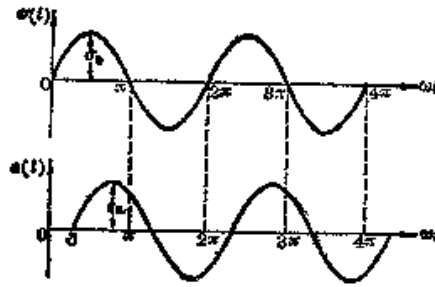


图 7.1 应力应变和时间的关系

将式 (7-1) 展开为 :

$$\sigma = \sigma_0 \sin \omega t \cos \delta + \sigma_0 \cos \omega t \sin \delta \quad (7-3)$$

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

$$\sigma = \varepsilon_0 E' \sin \omega t + \varepsilon_0 E'' \cos \omega t \quad (7-4)$$

此时模量是一个复数 , 叫复数模量 E^* 。

$$E^* = E' + iE'' \quad (7-5)$$

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。

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (7-6)$$

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储能模量。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。

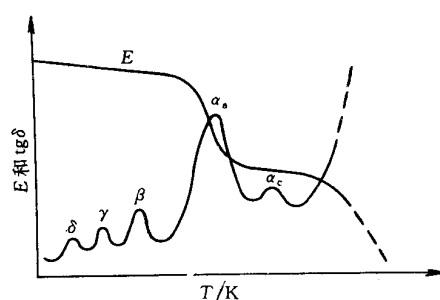


图 7.2 非晶态聚合物的典型动态力学温度谱

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 $-150^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ 。

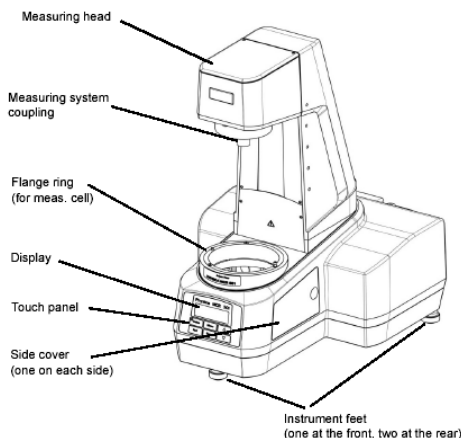


图 7.3 Physica MCR 301 旋转流变仪主机

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 8 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:

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

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

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：

$$\eta = \pi hgR^4 \rho / 8lv - m \rho v / 8\pi Lt \quad (5)$$

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黏度计的时间， 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
$$A = \pi hgR^4 / 8lv \quad B = mv / 8\pi l$$

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。

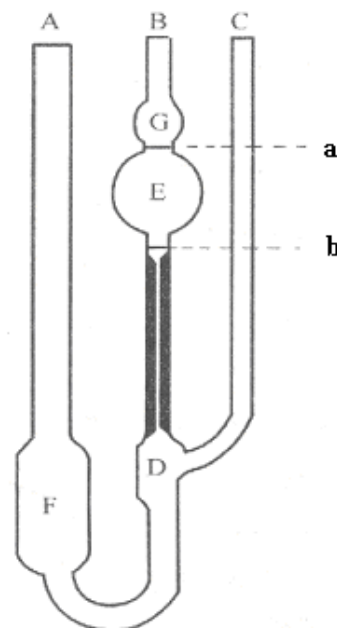
$$\eta_r = \rho At / \rho_0 At_0 \quad (7)$$

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。



乌氏黏度计

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	去离子水 /g	十二烷基硫酸醇
--	------	-------	-------------	------------	---------

			液 (2%) /g		
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 G 球。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 ?