

“十二五”普通高等教育本科规划教材

高分子材料与 工程实验教程

肖汉文 王国成 刘少波 编著

第二版



化学工业出版社

“十二五”普通高等教育本科规划教材

高分子材料与工程实验教程

第二版

肖汉文 王国成 刘少波 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书分为四章,第一章是高分子材料成型加工中的一些基本知识,主要包括高聚物材料的特征、试样的制备、实验数据的处理以及影响实验结果的因素;第二章是高分子材料与工程实验性能测试,主要包括高聚物的吸水性、密度、流变性能以及橡胶硫化特性;第三章是高分子材料的性能测试,主要包括材料的力学性能、热性能、电性能、燃烧性能、光性能以及渗透性能;第四章是高分子材料的成型加工性能,主要包括模压成型、挤出成型、注射成型、二次成型和其他成型。本书最后设有附录,给出了本书实验中部分聚合物常用的一些基本数据。

本书为高分子材料专业本科生用实验教材,也可供从事高分子材料研究、开发和应用的研究生和工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

高分子材料与工程实验教程/肖汉文,王国成,刘少波编著.—2版.—北京:化学工业出版社,2015.3
“十二五”普通高等教育本科规划教材
ISBN 978-7-122-22635-8

I. ①高… II. ①肖…②王…③刘… III. ①高分子材料-实验-高等学校-教材 IV. ①TB324.02

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第301673号

责任编辑:杨 菁

文字编辑:徐雪华

责任校对:王素芹

装帧设计:史利平

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 装:三河市延风印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张8 $\frac{3}{4}$ 字数212千字 2016年5月北京第2版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:24.00元

版权所有 违者必究

前 言

《高分子材料与工程实验教程》自2008年1月第一版出版以来,受到各校师生的欢迎,并多次重印。在教学实验过程中,发现教材中的一些问题,听取了全国相关学校教师和学生等各方面的意见和建议,编者决定对教材进行修订。一方面对原书中存在的不妥之处进行更正,另一方面通过对相关章节的修编,跟进测试仪器的变化,适量增加了主要的高分子材料成型加工方法的实验内容,高分子材料成型加工实验的编排更加有利于区分不同的成型加工方法。

在编写过程中,秉承了前一版的编写初衷,保持其系统性、科学性、实用性。教材以高分子材料性能测试和成型加工为主题,注重理论与实际的结合。在“高分子材料性能测试”章节中,对材料的拉伸强度、压缩强度和弯曲强度进行了较大的修改,以满足测试仪器变化的要求。在“高分子材料成型加工实验”章节中,对章节的实验内容进行了重新编排,实验内容与高分子材料成型加工方法的对应关系更加清晰。

本书第一章,第二章(实验一~三)、第三章(实验十二~十五)及附录由王国成编写;第二章(实验四~八)、第三章(除实验十二~十五)、第四章(第一节~第二节)由肖汉文编写;第四章(第三节~第五节)由刘少波编写;全书由肖汉文统筹、定稿。

由于高分子材料成型加工技术发展很快,加之高分子材料成型加工涉及面广,故本书虽经修订,受编者实际经验和水平所限,书中不妥之处,敬请读者批评指正。

编者

2014年12月

第一版前言

本书以高分子材料成型加工和性能测试为主题,突出实验原理、实验仪器设备、实验过程及试样制备等,注重实验结果的数据处理与讨论。

本书共分为四章。第一章为高分子材料与工程实验的基础知识,这一部分主要是试样的制备和实验数据处理;第二章为高分子材料成型工艺性能测试,这一部分主要是介绍材料的吸水性、密度、流变性能测试以及橡胶硫化特性;第三章为高分子材料的性能测试,这一部分主要是高分子材料的力学性能、热性能、电性能、燃烧性能、光学性能及渗透性能测试等;第四章为高分子材料的成型加工性能,这一部分主要是介绍模压成型、注射成型、中空吹塑成型、热成型及发泡成型等。附录部分提供了与本书内容有关的一些聚合物数据。本书注重理论与实践的结合,但在编写过程中避免了繁琐的理论,主要侧重与实验有关的原理叙述。另外,在成型加工实验中,成型加工设备图占了较大的篇幅,目的是加深学生对成型加工设备的了解,因为成型加工设备对高分子材料成型加工是很重要的,但这一点在以前的同类实验教材中往往被忽视。

本书第二章(实验四~八)、第三章(除实验十二~十五)由肖汉文编写;第一章,第二章(实验一~三)、第三章(实验十二~十五)及附录由王国成编写;第四章由刘少波编写;全书由肖汉文统稿。

本书在编写过程中得到了湖北大学的资助,并得到化学工业出版社以及湖北大学材料科学与工程学院的支持,谨此一并致谢。

本书在编写中,参考了其他相关的文献资料。在此,向被参考文献的作者表示感谢!由于编者水平有限,书中难免有疏漏之处,敬请批评指正。

编者

2007年12月

目 录

第一章 高分子材料与工程实验

基础知识 1

第一节 原材料特征 1

一、塑料特性 1

二、橡胶特性 1

三、化学药品特性 1

第二节 试样制备 2

一、直接从塑料制品上截取试样 2

二、直接从树脂取样 2

三、间接从压制板材上切取试样 3

四、直接注塑成型标准试样 4

第三节 试验数据处理 5

一、近似数与有效数字 5

二、数据分析 6

第四节 影响实验结果的因素 8

一、原材料因素 8

二、制样因素 9

三、测试条件 9

第二章 高分子材料与工程工艺

性能测试 11

第一节 吸水性 11

实验一 塑料吸水性的测定 11

第二节 密度 14

实验二 塑料密度和相对密度的测定 14

实验三 粉粒料表观密度的测定 16

第三节 流变性能 17

实验四 转矩流变仪实验 18

实验五 毛细管流变仪测黏度 20

实验六 熔体流动速率的测定 26

第四节 橡胶硫化特性 29

实验七 门尼黏度实验 29

实验八 硫化仪实验 32

第三章 高分子材料性能测试 35

第一节 力学性能 35

实验九 拉伸性能测定 35

实验十 压缩强度测定 40

实验十一 弯曲强度测定 42

实验十二 简支梁冲击试验 (Charpy 方法) 44

实验十三 悬臂梁冲击实验 (Izod 方法) 47

实验十四 邵氏硬度测定 50

实验十五 洛氏硬度的测定 52

第二节 热性能 54

实验十六 热导率测定 54

实验十七 线膨胀系数测定 57

实验十八 维卡软化点测定 58

实验十九 热变形温度测定 60

第三节 电性能 61

实验二十 击穿电压、击穿强度和耐电压测定 62

实验二十一 介电常数、介电损耗角正切测定 65

实验二十二 体积电阻系数和表面电阻系数测定 67

第四节 燃烧性能 69

实验二十三 氧指数测定 70

实验二十四 水平燃烧和垂直燃烧实验 73

第五节 光学性能 78

实验二十五 透光率和雾度测定 78

实验二十六 色泽测定 80

第六节 渗透性能 83

实验二十七 透气性测定 84

实验二十八 水蒸气渗透率测定 86

第四章 高分子材料成型加工实验 89

第一节 模压成型 89

实验二十九 聚氯乙烯模压成型 89

实验三十 酚醛树脂模压成型 94

实验三十一 天然橡胶硫化模压成型 96

第二节 挤出成型 100

实验三十二 聚丙烯挤出造粒实验 101

实验三十三 聚乙烯塑料管材的挤出成型 103

第三节 注射成型	105	附表五 部分聚合物的热导率	127
实验三十四 聚丙烯注射成型	106	附表六 部分塑料的线膨胀系数	127
第四节 二次成型	109	附表七 部分塑料的热变形温度	128
实验三十五 高密度聚乙烯中空吹塑	110	附表八 部分塑料的介电强度 (E_b)	128
实验三十六 低密度聚乙烯吹塑薄膜	113	附表九 部分塑料的介电常数 (ϵ)	129
实验三十七 热成型实验	116	附表十 部分聚合物的极限氧指数	
第五节 其他成型	119	(LOI)	129
实验三十八 聚乙烯发泡成型	120	附录十一 部分聚合物的渗透系数	129
实验三十九 聚氨酯发泡成型	123	附表十二 塑料部分性能测试国家标准	
附录	125	(GB)	130
附表一 部分聚合物在溶剂中的溶解性	125	附表十三 塑料部分性能测试美国材料	
附表二 部分塑料的吸水性	126	试验协会标准 (ASTM)	131
附表三 部分聚合物的密度	126	参考文献	133
附表四 部分聚合物的缺口 Izod 冲击			
强度 (24℃)	127		

第一章 高分子材料与工程实验基础知识

第一节 原材料特征

高分子材料与工程实验所涉及的主要原料为塑料、橡胶及一些化学药品。化学药品包括塑料和橡胶添加剂,有机、无机溶剂和化学反应试剂。在进行实验之前,应尽可能多地了解所用原材料特性,以便正确拟定实验条件,避免操作错误,保证实验安全、顺利地完

一、塑料特性

由于塑料的组成和结构的特点,使塑料具有许多优异的性能。一般来说,与金属和无机材料比较,塑料具有高的比强度,优异的电绝缘性能,化学稳定性好,优良的减摩、耐磨性能和方便灵活的可加工性。当然,塑料材料也有一些严重的缺点。它容易燃烧;它的耐热性能远不如金属,一般的塑料仅能在 100°C 以下工作;它的热膨胀系数要比金属大 $3\sim 10$ 倍,容易受温度变化而影响尺寸的稳定;在受力状态下工作,蠕变现象严重,以及在日光、气雾、长期应力作用下会发生老化现象,使其性能变坏。

二、橡胶特性

橡胶是室温下具有黏弹性的高分子化合物,是在适当配合剂存在下,在一定温度和压力下硫化而制得的弹性体材料。橡胶和塑料的差别主要是它们的玻璃化温度(T_g),前者的玻璃化温度低于室温,在室温下通常处于高弹态,呈现弹性;后者的玻璃化温度高于室温,在室温下处于玻璃态,呈现塑性。

三、化学药品特性

化学药品可分为普通化学药品和危险化学药品。普通化学药品无毒、无腐蚀性、对热、光及氧稳定,对环境污染小。常见的普通化学药品有邻苯二甲酸酯系列增塑剂,聚烯烃蜡类润滑剂,氧化锌、二氧化钛、碳酸钙等无机填料。危险化学药品根据国家标准 GB 13690—92,按其

(1) 爆炸品 系指在外界作用下(如受热、受压、撞击等),能发生剧烈的化学反应,瞬时产生大量的气体和热量,使周围压力急剧上升,发生爆炸,对周围环境造成破坏的物品,也包括无整体爆炸危险,但具有燃烧、抛射及较小爆炸危险的物品。

(2) 压缩气体和液化气体。

(3) 易燃液体 系指易燃的液体、液体混合物或含有固体物质的液体,但不包括由于其危险特性列入其他类别的液体。其闭杯实验闪点等于或低于 61°C 。

(4) 易燃固体、自燃物品和遇湿易燃物品 易燃固体是指燃点低,对热、撞击、摩擦敏感,易被外部火源点燃,燃烧迅速,并可能散发出有毒烟雾或有毒气体的固体,但不包括已列入爆炸品的物品。

自燃物品系指自燃点低，在空气中易发生氧化反应，放出热量，而自行燃烧的物品。

遇湿易燃物品系指遇水或受潮时，发生剧烈化学反应，放出大量的易燃气体和热量的物品。有时不需明火，即能燃烧或爆炸。

(5) 氧化剂 氧化剂系指处于高氧化态，具有强氧化性，易分解并放出氧和热量的物质。包括含有过氧基的无机物，其本身不一定燃烧，但能导致可燃物的燃烧，与松软的粉末状可燃物能组成爆炸性混合物，对热震动或摩擦较敏感。

(6) 有毒品 系指进入肌体后，累积达一定的量，能与体液和器官组织发生生物化学作用或生物物理学作用，扰乱或破坏肌体的正常生理功能，引起某些器官和系统暂时性或持久性的病理改变，甚至危及生命的物品。经口摄取半数致死量：固体 $LD_{50} \leq 500\text{mg/kg}$ ，液体 $LD_{50} \leq 2000\text{mg/kg}$ ；经皮肤接触 24h，半数致死量 $LD_{50} \leq 1000\text{mg/kg}$ ；粉尘飞烟雾及蒸气吸入半数致死量 $LD_{50} \leq 10\text{mg/L}$ 的固体或液体。

(7) 放射性物品 系指放射性比活度大于 $7.4 \times 10^4 \text{Bq/kg}$ 的物品。

(8) 腐蚀品 系指能灼伤人体组织并对金属等物品造成损坏的固体或液体，与皮肤接触在 4h 内出现可见坏死现象，或温度在 55°C 时，对 20 钢的表面平均年腐蚀率超过 6.25mm/L 的固体或液体。

每种常用危险化学品都易发生某些具有基本危险特性的反应。例如含硫着色剂锌钡白遇酸液分解释放出硫化氢，长期日晒会变色；二亚硝基对苯二甲酸酰胺发泡剂为爆炸物，对冲击和摩擦敏感；胺类尤其多胺固化剂有毒性；玻璃纤维、石棉等增强物的粉末吸入人体肺中会导致硅沉着病（矽肺病），直接接触人体皮肤会引起瘙痒、红斑等症状。

第二节 试样制备

试样制备主要有四个途径：直接从塑料制品上截取试样、直接从树脂取样、间接从压制板材上切取试样、直接注塑成型标准试样。

一、直接从塑料制品上截取试样

直接从塑料制品上截取试样应根据制品相应的标准规定或按制品提供者的要求进行。

二、直接从树脂取样

若取样目的是要求得到产品总体质量平均值，可由各包装件中取出的样品进行混合实验。取出的样品总量至少应为做实验的需要用量的两倍。在每个选中的抽样单位中取出大体等量的样品混合均匀，一分为二，一份送交实验，另一份密封保存。每份样品都得注明产品名称、销售批号、生产日期及取样时间等。

若取样目的是要求得到整批产品内各抽样单位间质量分散性情况，取出的样品不可混合，要单独实验，这时从每个抽样单位中取出的样品量应为做实验必需用量的两倍，分别混合均匀后，一分为二，一份送交实验，另一份密封保存。同样每份样品都得注明产品名称、销售批号、生产日期及取样时间等。

对于用量极少的实验，应从确定的抽样单位中取出几倍、几十倍于实验用量的样品，用锥形四分法均匀缩样，直到取得合适用量。有些颗粒粒子较大，可在缩至一定程度后，用机械粉碎的方法，粉碎成小颗粒后再进行缩样。

三、间接从压制板材上切取试样

(1) 热塑性塑料压缩模塑试样制备 热塑性塑料压缩模塑试样制备参照国家标准 GB 9352—88 规定进行。压塑试样制备在模压机上进行，要求模压机加热时模温温差 $\leq \pm 2^{\circ}\text{C}$ ，冷却时模温温差 $\leq \pm 4^{\circ}\text{C}$ ，模压机合模力 $\geq 10\text{MPa}$ 。

模具结构形式有两种：溢料式和不溢料式，分别如图 1-1、图 1-2 所示。溢料式模具适用于制备试样与片料厚度相似或具有可比性的低内应力的试样，不溢料式模具适用于制备表面坚固平整、内部没有空隙的试样。

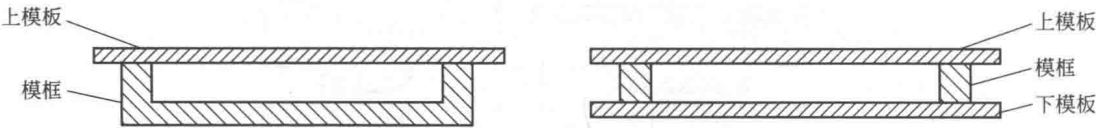


图 1-1 溢料式模具结构示意图

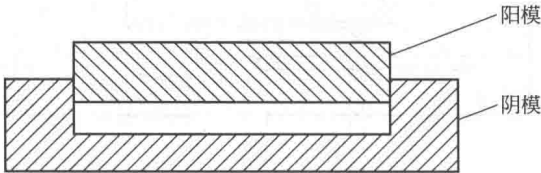


图 1-2 不溢料式模具结构示意图

具体操作步骤如下：

① 原料 可用粒料或片状料，根据原料有关标准或材料提供者说明选择是否干燥以及干燥条件。

② 预成型 通常，用物料直接模塑能得到平整均匀的片料，但是，如果物料需要均化时，可用双辊塑炼均化原料。为了不使聚合物降解，塑炼时物料在熔融状态停留的时间不要超过 5min，预成型片需要在干燥密封的容器内贮存。

③ 模塑 将压板或模具的温度调节到有关标准规定的模塑温度，当温度恒定时，将称量过的材料（粒料或片状料）放入模具中。使用粒料时，应将粒料铺平在模具型腔内，材料的量要足以熔融充满模腔。对溢料式模具允许有约 10% 的损失，对不溢料式模具允许 3% 的损失。将模具置于模压机的下压板上，闭合压板，在接触压力（压机刚好闭合时不致使材料流动的最高压力）下对材料预热 5min，然后施加全压（足够使材料成型并把多余材料挤出的压力）2min，随即冷却。在预热和热压期间，温度波动允许在 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 之内。对于厚度为 2mm 的试片，标准预热时间是 5min，对于较厚的模塑件预热时间应相应调整。

④ 冷却 对于某些热塑性塑料冷却速率影响其最终性能，本标准中规定了四种冷却方法，见表 1-1。冷却方法应根据材料的有关标准来选取，若无标准或约定，可使用方法 B。

表 1-1 冷却方法

冷却方法	平均冷却速率/ $(^{\circ}\text{C}/\text{min})$	冷却速率/ $(^{\circ}\text{C}/\text{min})$	备 注
A	10 ± 5	—	—
B	15 ± 5	—	—
C	60 ± 30	—	急冷
D	—	5 ± 0.5	缓冷

⑤ 截取试样 当热塑性塑料压塑片材成型冷却后，选取表面无缺陷的片材，应用专门的制样机械或冲压加工，从片材中心部分（离模片周边宽 20mm 的区域）制取试样。试样的几何形状按照测试的相应标准规定选取。试样的机械加工参照 ISO 2818—1980 标准进行。

(2) 热固性塑料压塑试样制备 热固性塑料压塑试样制备参照国家标准 GB 5471—85 进行。全压式单模腔模具结构示意图如图 1-3 所示，不同材料模塑条件如表 1-2 所示。

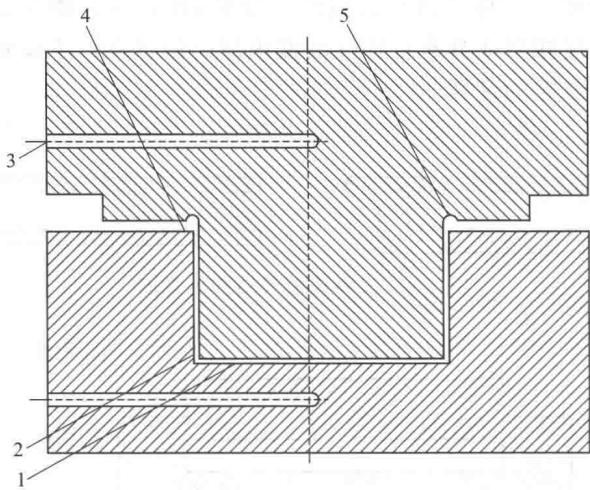


图 1-3 全压式单模腔模具结构示意图

1—模腔；2—凸缘斜度小于 3°；3—测温孔；4—间隙（不大于 0.1mm）；5—空腔

表 1-2 不同材料模塑条件

项目和条件	酚醛模塑料		氨基模塑料		
	细粒	粗粒	脲醛	三聚氰胺-甲醛	
				通用	食用
预处理	如试样进行电性能测试				
干燥	允许		允许	允许	允许
预压锭	可以,并能改进性能,缩短固化时间				
高频预热					
排气	允许		允许	允许	允许
模塑温度/℃	160±2		150±2	150±2	160±2
压力/MPa	25~40	40~60	20~40	20~40	20~40
固化时间/(min/mm)	1		0.5~1.0		

基本操作步骤包括：确定模塑条件、调节并恒定温度、按体积称取样品、预热、装料、加压、固化、脱模、检查样片、截取试样。

四、直接注塑成型标准试样

直接注射成型标准试样主要是用于热塑性塑料和热塑性聚合物基复合材料测试试样成型。由于注射成型工艺条件、模具结构、注塑机控制精度都影响熔体流动，从而对试样微观结构形态有重要影响，尤其是成型工艺条件和模具结构，因此必须使用统一规定的模具结构，并在实验报告中标明材料注射成型工艺条件，保证试样的微观结构和性能基本一致。

目前,注射成型标准测试试样的模具一般可分为两大类:单型腔模具和多型腔模具,分别如图 1-4、图 1-5 所示。多型腔模具 (a)、(c)、(d) 因一次成型的几个试样之间差异很小,性能一致,较为常用。

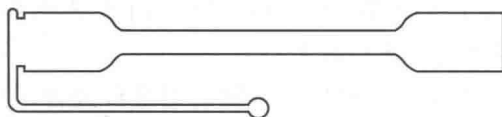
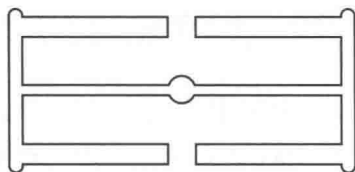
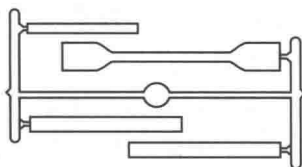


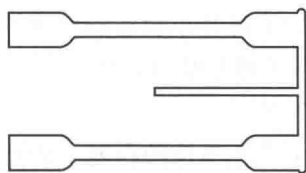
图 1-4 单型腔模具示意图



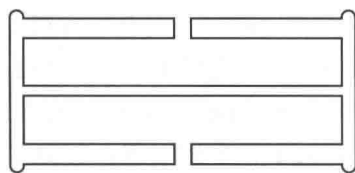
(a) 长条样多型腔模具



(b) 长条、哑铃形多型腔模具



(c) ISO A型注塑模具



(d) ISO B型注塑模具

图 1-5 多型腔模具示意图

注塑试样一般采用往复式螺杆注射机,注塑机的控制系统应满足一定的精度要求,如:注射压力 $\pm 3\%$,熔体温度 $\pm 3^\circ\text{C}$,注射时间 $\pm 0.1\text{s}$,注射保压力 $\pm 5\%$,模具温度 $\pm 3^\circ\text{C}$ ($\leq 80^\circ\text{C}$)或 $\pm 5^\circ\text{C}$ ($> 80^\circ\text{C}$),注射量 $\pm 1\%$ 。

注塑条件参照材料的相关标准或与提供材料者协商确定。

第三节 试验数据处理

试验的过程,包括取样、制样、测量、计算等各个环节,对测试结果的精确程度都有影响。无论是直接的还是间接的测试,都是为了得到测定量的真实值,但是,测定量的真值是不可能得到的,而所得到的仅仅是被测量真值的近似值。

一、近似数与有效数字

在测试过程中,由于受种种不可控制的和不可避免的主观与客观因素的影响,尽管采用很精密的仪器、很完善的测试方法,由很细心很熟练的人员来进行测试,但每次测试的结果也不可能完全一致,总会有一定的误差。另外,在测试时,往往也要进行一些计算,在计算中经常会引入一些无穷小数形式的数。因此,要以测量误差为依据将所测试得到的或计算得到的数值截取成所需要的数位。对于那些小于测量误差的数字,数位取的再多也是没有意义的,而且会给计算带来很大的麻烦,但如果只是为了计算上的方便,而将近似数的数位取得过少,甚至少于测量所能达到的精确度,也是不合理的。

近似数的截取规则主要为：

- ① 若舍去部分的数值大于所保留的末位的 0.5，则末位加 1；
- ② 若舍去部分的数值小于所保留的末位的 0.5，则末位不变；
- ③ 若舍去部分的数值等于所保留的末位的 0.5，则末位凑成偶数。即当末位数已为偶数时，末位不变；当末位为奇数时，末位加 1；
- ④ 对负数进行截取时，先将其绝对值按上述规则进行进舍，然后在截好的数值前加上负号。

如果截得的近似数，其绝对误差是末位上的半个单位，那么这个近似数从第一个不是零的数字起，到这个数位为止，所有数字都称为有效数字。一个近似数有几个有效数字，叫这个近似数有几个有效数位。

在判断有效数字时，要特别注意“0”这个数字，它可以是有效数字，也可以不是有效数字。例如：0.00274 前面三个 0 都不是有效数字，而 180.00 后面的三个 0 都是有效数字，因为前者与测量的精确度无关，而后者却有很大关系。根据有效数字的定义，0.00274 表示其真值所在区间为 $0.002735 \sim 0.002745$ ，其绝对误差为 0.000005，而 180.00 表示其真值所在区间为 $179.995 \sim 180.005$ ，其绝对误差为 0.005。如果将其小数点后的两个 0 去掉，此时其绝对误差就由 0.005 变成了 0.5，也就是说大大降低了测量精度。因此，决不能在小数部分的右边随意添加 0 或减少 0，以免改变近似数的精确度。

如上所述，对于一个近似数，它的末位都是有小于半个单位的误差，即近似数的末位是一个估计值，那么在运算中如何确定运算之后得到的近似数呢？一般而言，近似数的运算可以按照如下规则来确定：

① 加减运算 在近似数相加（加数不超过 10 个）或相减时，小数位数较多的近似数只要求比小数位数最少的那个数多保留一位，其余按照“四舍五入”法均将它们截去，然后进行计算，在计算的结果里，应保留的小数位数和原来近似数的小数位数最少的那个数的位数相同。

② 乘除运算 当两个近似数相乘或相除时，有效数字较多的近似数只要比有效数字最少的那个多保留一位，其余均舍去。在计算结果中，从第一个不是零的数字起，应保留的数字的位数和原来近似数里有效数字最少的那个相同。

③ 乘方或开方运算 计算的结果从第一个不是零的数字起，应保留的数字和原来近似数的有效数字的位数相同。

在多步运算时，中间步骤计算的结果，所保留的数字要比上面的规定多取一位。对于在求算术平均值时，如果是四个以上的数进行平均，则平均值的有效位数可多取一位，因为平均值的误差要比其他任何一个数的误差小。在对测量结果和评定这个测量结果的精确度时，它们的末位应取得一致，如 3.74 ± 0.125 应写成 3.74 ± 0.12 。

二、数据分析

凡是由实验得到的数据，都存在一定的误差，甚至有的还相当大，然而，对这些具有较大误差的试验结果，如何断定它们是否符合试验需要，或者就是否相信可靠？通常采用数学方法，从中寻求它们的规律，以确定对它们的取舍。试验数据，是用有限的试样进行有限次数试验得到的，而这些有限的试样是从样品的总体中随机抽取出的。处理数据的责任就是通过用有限试样进行试验所得的结果来推断样品总体的性质。

总体是指研究对象的全体,个体是指总体中的一个基本单元。总体是由个体组成,总体的性质是通过个体表现出来。但是我们对个体性质的了解,只能通过有限个的个体,不可能也不可能把总体中的全部个体都拿来来进行试验,因为试验不可能进行无限次。为了推断总体的性质,从总体中随机地抽取出一部分个体来进行试验,这些被抽取出一部分个体,称为子样或样本,子样所包含的个体数目称为子样大小或样本容量。人们从大量实践中证明了:在试验过程中,所产生的随机误差,绝大多数都是遵循正态分布规律的。

高分子材料与工程实验中,常用的数据分析表示法有以下几种。

(1) 平均值与标准偏差 如果从总体中随机抽取 n 个试样进行试验,从而得到 n 个试验数据 $x_1, x_2, \dots, x_n$, 则这 n 个数据的算术平均值就称为样本的平均值,用 $\bar{x}$ 表示。即

$$\bar{x} = \frac{1}{n} (x_1 + x_2 + \dots + x_n) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (1-1)$$

当由样本来推断总体的性质时,总体平均值总是用样本平均值来估计的,样本容量越大,即 n 越大,样本的平均值就越接近总体的平均值。

标准偏差是表征同一被测量值的 n 次测量所得结果的分散性的参数。标准偏差可用下式计算:

$$\sigma = \left(\frac{\sum d_i^2}{n} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1-2)$$

式中 n ——测量次数 (应充分大);

d_i ——测量值与被测量的量的真值之差。

实际上,被测量的量的真值是不可能得到的,在有限次测量的情况下,通常用偏差 V_i 来代替上式中的 d_i , 并用下式来计算标准偏差的估计值:

$$s = \left(\frac{\sum V_i^2}{n-1} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1-3)$$

式中 V_i ——测量值与平均值 $\bar{x}$ 之差。

通常称 σ 为标准误差,称 s 为标准偏差,当 n 趋近于无穷大时, $s = \sigma$; 当 n 为有限数时, s 为 σ 的估计值。在分析试验数据时,往往是采用样本标准偏差 s 作为评价测量结果分散性的指标。 s 越大,表示试验数据越分散。

(2) 异常值的检验 在一组试验数据中,有时会出现个别的异常值,就是从直观上看,这个数据要比其他数据小得多或大得多。在处理试验数据时,对这样个别异常值是否要剔除? 首先要从技术上找原因,或是试验过程中的过失误差,或是其他什么原因造成的。当不易找到原因时,可采用数理统计方法进行检验 [通常取置信度 α (或称置信概率) 为 95%], 从而判断这个异常值是否应该剔除。检验的方法很多,这里介绍两种常用方法。

① 格拉布斯 (Grubbs) 检验法 设随机样本 $x_1, x_2, \dots, x_n$ 来自正态总体, 即其服从正态分布。将 $x_i (i=1, 2, \dots, n)$ 按它们的大小, 从小到大排列, 设为 $x_1 \leq x_2 \leq \dots \leq x_n$, 如果怀疑 x_1 (或 x_n) 为异常值, 那么可以按下述方法进行判定。先求出它们的算术平均值 $\bar{x}$ 和标准偏差 s , 然后计算:

$$T = \frac{\bar{x} - x_1}{s} \quad \left(\text{或 } T = \frac{x_n - \bar{x}}{s} \right) \quad (1-4)$$

将计算得到的 T 值与表 1-3 查得的 $T_{\alpha, n}$ 值相比较, 如果 $T > T_{\alpha, n}$, 则剔除 x_i 或 x_n ,

反之则保留。

表 1-3 格拉布斯界限值

<i>n</i>	<i>T</i> _{<i>α,n</i>} (95%)	<i>n</i>	<i>T</i> _{<i>α,n</i>} (95%)
3	1.15	8	2.03
4	1.46	9	2.11
5	1.67	10	2.18
6	1.82	11	2.23
7	1.94	12	2.28

② *t* 分布检验法 在几次重复测试中，有个别较大偏差的测量值被怀疑是过失误差时，应先将此测量值剔除，按余下的 (*n*−1) 个测试值及其偏差 *V_i* 来计算标准偏差 *s*：

$$s = \left(\frac{\sum_{i=1}^{n-1} V_i^2}{n-2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

(1-5)

按置信概率 *P_α*=(1−*α*) 和 *t* 分布的自由度 *v*=*n*−2 查表 1-4 确定 *t_g* 值。

表 1-4 *t* 分布临界值

<i>v</i>	<i>t_g</i> (95%)	<i>v</i>	<i>t_g</i> (95%)
1	12.71	6	2.447
2	4.303	7	2.365
3	3.182	8	2.306
4	2.776	9	2.262
5	2.571	10	2.228

若被怀疑并被剔除的测试值确实属于含有过失误差，则其偏差应满足：

$$|V_g| \geq t_g s$$

(1-6)

也就是说，剔除该测试值是合理的，如果不满足上式，则说明该测试值不含有过失误差，应重新将其放入测试值的数列，并重新计算标准偏差 *s*。

(3) 试验曲线 当需要用实验数据绘图时，通常将实验数据描出的点作为节点，由节点连成线段。有时，为了使实验结果的变化趋势更加细微，往往要对所连的实验线段进行光滑处理，最后得到光滑的实验曲线。这些光滑处理的方法有回归法、滑动平均法和拟合法等。目前，随着计算机运用的广泛普及，出现了一些计算机软件专门用于处理实验数据，包括绘制实验曲线，例如 Origin7.0 等绘图软件，功能强大，使用也很方便。

第四节 影响实验结果的因素

影响高分子材料与工程实验结果的因素很多，大概可以概括为原材料、制样和测试条件等三个方面。

一、原材料因素

高分子材料通常由树脂和添加剂组成，高分子材料的基本性能随树脂和添加剂品种牌号

及其用量而异。树脂品种牌号代表了一定的树脂合成工艺路线、相对分子质量大小及分布、支化度、大分子链结构、共聚、添加剂品种和用量等信息,因此不同牌号的树脂,甚至不同厂家生产的同一牌号树脂,其性能可能有较大差异。另外,为了便于加工和改善材料的性价比,需加入各种添加剂,最终所得高分子材料的某些性能明显优于原树脂。添加剂的品种、生产工艺、包装储存等情况对添加剂在高分子材料中的功效有显著影响。因此,在高分子材料与工程的实验结果中,很有必要标注所用原材料牌号、品级、生产厂家、组成配比等原材料信息。

二、制样因素

在高分子材料与工程实验中所用的实验试样的几何形态有粉状、粒状、板、片、膜、丝和条棒状等,制备实验试样的方法、条件和设备均会通过试样的受热历史、受力历史、分散状态差异,影响实验试样的加工性、微观结构及宏观性能。因此,高分子材料与工程实验需按一定的实验约定或根据一定的测试标准所规定的方法和条件,制备标准测试试样,并注明制备试样所用的方法、条件、设备型号、器具等。

另外,试样的几何尺寸也会影响实验结果。试样几何尺寸的影响又称为尺寸效应,它是由试样内在微观缺陷和微观不同性而引起的。微观缺陷指试样在制备或加工过程中,受到热、力或其他因素作用而产生的显微缝隙(试样表面最容易损伤);微观不同性指结构上存在缺陷或不均匀性(即具有力学性质、取向结构、分子量等不相同的微区域)。从微观缺陷的观点出发,可以知道:在同一材料的试样中,存在大量的各种形式和程度不同的致命缺陷,最大的致命缺陷决定了试样的结果,就强度来说,它就是最致命缺陷的定量表征;试样体积愈大或表面愈大,存在致命缺陷的概率就愈大,因此从理论上讲大试样的测试结果要比小试样的结果低。在实际测试中,试样的大小对测试结果的影响有时会出现相互抵消的现象,还会经常遇到小试样结果比大试样结果低的现象,尺寸效应对材料力学性能的影响尤为显著,故在高分子材料与工程实验报告中,尤其是测定所列举的性能项目,需注明试样尺寸或测试标准。

由于试样在制备过程中总会产生一些内应力,为了避免这种残余应力对测试结果的影响,在实验之前可根据高分子材料性质,选择性地对试样进行退火处理。退火处理条件取决于高分子材料性质、组成、成型过程及结构,原则上退火温度比材料的玻璃化温度约高 $5\sim 10^{\circ}\text{C}$,退火过程中试样不能发生变形,退火效果很大程度上由退火时间决定。

三、测试条件

测试的环境条件包括测试温度、湿度、试样的状态和变形速率以及测试设备状况等。测试温度和湿度对测试结果的影响程度取决于所测试的性能项目和试样材料。一般而言,热塑性塑料比热固性塑料更敏感,耐热性低的比耐热性高的更敏感。例如聚氯乙烯在 10°C 测定的拉伸强度比在 30°C 下测定的拉伸强度要高 15% 左右。由此看来,测试温度、湿度标准化很有必要。

同理,试样的环境状态也应标准化。当试样制备之后,测试之前,均应进行状态调节,目前国内外各类标准对标准状态调节的条件规定都相同:在温度 23°C 、相对湿度 50% 、气压 $86\sim 106\text{kPa}$ 条件下,放置 24h 。

对于某些比较特殊的材料如聚酰胺、玻纤增强的热塑性塑料的力学性能受吸湿影响很

大，需进行特殊状态调节。

由于高分子材料属黏弹性材料，具有明显的形变滞后、应力松弛、蠕变等现象，因此试样的变形速率对测定高分子材料对外界响应性能结果有极大的影响。各类相关性能测试标准均已按材料类别、性能类别一一做了规定，实验操作时必须按规定条件进行，以保证实验数据结果的重复性和可比性。