

高等学校材料类规划教材

实用材料科学 与工程实验教程

SHIYONG CAILIAO KEXUE
YU GONGCHENG SHIYAN JIAOCHENG

王兆波 王宝祥 郭志岩 等编著



化学工业出版社

高等学校材料类规划教材

实用材料科学 与工程实验教程

王兆波 王宝祥 郭志岩 等编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书是结合材料科学与工程专业的全面发展以及学科、行业发展对人才的需求编写而成的。本书在实验内容的设计方面,还增加大量前瞻性实验项目,更加注重培养读者的分析综合能力和知识应用能力,为培养出有探索精神的创新型、科研型人才打下坚实的基础。

本书主要分为五个部分:第一部分主要是材料合成与制备实验;第二部分主要是材料成型与加工实验;第三部分主要是材料结构表征实验;第四部分主要是材料性能测试实验;第五部分主要是综合性实验。全书内容涉及无机非金属材料实验、金属材料实验、高分子材料实验、材料加工改性实验以及新材料实验等方面内容,涉及面广、内容精选、简明适用、实用性强。

本书可供与材料科学与工程及相关专业的教学使用,还可供从事材料、新材料研究、开发和应用的科研人员及工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

实用材料科学与工程实验教程/王兆波等编著. —北京:

化学工业出版社, 2018. 8

高等学校材料类规划教材

ISBN 978-7-122-32431-3

I. ①实… II. ①王… III. ①材料科学-实验-高等学校-教学参考资料 IV. ①TB3=33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 135256 号

责任编辑: 朱 彤

装帧设计: 刘丽华

责任校对: 王 静

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: 河北鹏润印刷有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 9 $\frac{3}{4}$ 字数 220 千字 2019 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 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: 36.00 元

版权所有 违者必究

前言



FOREWORD

实验教学是创新人才培养体系的重要组成部分，高等学校的实验教学也是实践教育环节的重要组成部分，对于提高学生的综合素质、培养学生的创新意识、创新精神以及实践能力，有着不可替代的作用。实验教学不仅能够巩固课堂教学的理论内容，增加感性认识，而且能够培养学生实事求是的精神及理论联系实际学风、严谨治学的态度。总之，实验教学与理论教学是相辅相成的，也是统筹协调的。

本书是编著者多年来从事材料科学与工程专业实验和实践的总结。作者所在单位根据教学和科研工作的需要，开设了不同类型的实验课，并且随着材料科学的发展和实验条件的改善，增补了大量新技术和新内容。需要指出的是：本书有些实验属于作者自己的科研成果，也都经过高年级学生的实践证明过的，是符合学习要求的。此外，由于这些实验是随着我国材料工业和分析仪器工业的发展而逐渐扩充的，所以书中所涉及的大部分实验材料在国内均可找到相关供货厂商，大部分实验设备我国已经能够生产，这对读者使用本实验教材也是有利的条件。

为了适应教学改革的需要，培养“重基础、强能力、有特色”的专业技术人才，本书在编写时，力求做到内容比较全面；根据材料科学与工程学科的四个基本要素，编入了材料合成与制备、材料成型与加工、材料结构表征、材料性能测试及综合性实验等内容。在实验水平上，既介绍一般的常用方法，也引入了一些新的技术。在教育实践中，教学与科研是密不可分的，将科研成果引入实验教材中，能提高教学质量，有利于科研发展。基于上述原则，本书在编写时强调通过对材料实验课程的学习，重视实验技能、动手能力的培养和训练。通过本书，能帮助学生更加深刻地掌握本专业学习的各门专业课基础知识，从而为培养出有探索精神的创新型、科研型人才打下坚实的基础。全书力求覆盖面宽、内容精选、简明适用，既可以作为材料科学与工程相关专业师生的教学参考书或教材，也可供一般从事材料科学的技术人员和科研人员参考。

本书由王兆波、王宝祥、郭志岩等编著。此外，于立岩、王桂雪、彭红瑞、李斌、叶林忠、孙瑞雪、于薛刚、刘鲁梅、单妍、于庆先、蔺玉胜、马莉莉、肖海连、于寿山、张乾、刘欣等老师也参与了本书的编写工作。全书由姜迎静老师负责进行校对。本书的出版得到了青岛科技大学材料科学与工程学院有关老师的热情支持和帮助，在此谨表谢意！

限于编著者的水平和经验，书中一定有很多不完善和不妥之处，望读者不吝指正。

编著者

2018年6月

目录



CONTENTS

第一章 材料合成与制备实验	001
实验 1 常温制备表面修饰的 ZnS 半导体纳米晶材料	001
实验 2 氢电弧等离子体法制备纳米粉体	003
实验 3 惰性气体蒸发法制备纳米粉体	004
实验 4 介孔状二氧化铈的溶剂热合成	005
实验 5 微波水热制备氧化铈纳米粉体	007
实验 6 本体聚合制备有机玻璃棒	009
实验 7 乳液聚合制备聚醋酸乙烯酯乳液	011
实验 8 苯乙烯自由基悬浮聚合	013
实验 9 界面缩聚制备聚对苯二甲酰己二胺 (尼龙 6T)	015
实验 10 直流等离子体法类金刚石薄膜 (DLC) 的制备	016
实验 11 溶胶-凝胶法制备纳米二氧化钛薄膜	018
第二章 材料成型与加工实验	021
实验 12 金相显微试样的制备	021
实验 13 钢的热处理实验	023
实验 14 金属材料的电阻点焊实验	024
实验 15 金属粉末冷等静压成型实验	027
实验 16 高速捏合工艺	029
实验 17 橡胶配合与开炼机混炼工艺	030
实验 18 橡胶的硫化工艺	035
实验 19 热塑性塑料挤出工艺	037
实验 20 热塑性塑料注射成型	039
第三章 材料结构表征实验	041
实验 21 X 射线衍射物相分析	041
实验 22 透射电子显微镜分析	044
实验 23 扫描电子显微镜分析	047

实验 24	综合热分析仪实验	051
实验 25	有机化合物的紫外吸收光谱研究	052
实验 26	气相质谱仪系统实验	055
实验 27	偏光显微镜观察高分子的球晶	058
实验 28	相差显微镜观察聚合物共混形态	061
实验 29	金相光学显微镜的构造及使用方法	064
实验 30	铁碳合金平衡组织观察	067
实验 31	金属塑性变形与再结晶观察	069
实验 32	单晶 X 射线衍射分析实验	070
实验 33	能谱仪原理及成分分析实验	073
实验 34	激光粒度仪测定粉体粒度分布	075
第四章	材料性能测试实验	078
实验 35	粉体样品相对密度测定——比重瓶法	078
实验 36	粉体样品的白度测定	079
实验 37	碱滴定法测定气相白炭黑比表面积	081
实验 38	粉末接触角的测定	083
实验 39	陶瓷坯体密度测定实验	085
实验 40	金属的洛氏硬度及布氏硬度测试	086
实验 41	金属的腐蚀实验	089
实验 42	Dataphysics 动态接触角与表面张力仪的使用	091
实验 43	高分子材料的邵氏硬度测试实验	093
实验 44	聚合物的电性能测试	096
实验 45	膨胀计法测定高分子的玻璃化转变温度	102
实验 46	黏度法测定高分子的黏均分子量	105
实验 47	膨胀计法测定自由基聚合反应速率	108
实验 48	橡胶拉伸强度的测试	111
实验 49	四端子法和四探针法测量半导体的电阻率	115
实验 50	卡尔费休法测试材料中微量水分含量	121
第五章	综合性实验	125
实验 51	金属材料的拉伸、压缩、弯曲性能、冲击韧性实验	125
实验 51-1	拉伸实验	125
实验 51-2	压缩实验	127
实验 51-3	弯曲实验	128
实验 51-4	冲击韧性实验	129
实验 52	快速混合法和界面聚合法制备聚苯胺纳米纤维研究及应用	131

实验 52-1	采用快速混合法和界面聚合法制备聚苯胺纳米纤维	131
实验 52-2	应用 X 射线衍射仪分析 (XRD)	133
实验 52-3	应用透射电子显微镜分析	134
实验 52-4	应用场发射扫描电子显微镜分析 (FESEM)	136
实验 52-5	应用综合热分析仪实验	137
实验 52-6	应用紫外吸收光谱研究	138
实验 52-7	应用红外光谱分析	140
实验 53	新能源材料应用	141
实验 54	电流变的测试	143
全书参考文献		148
附录 实验室安全守则		149

第一章

材料合成与制备实验

实验 1 常温制备表面修饰的 ZnS 半导体纳米晶材料

一、实验目的

- (1) 了解表面修饰的 ZnS 半导体纳米晶质材料的制备工艺。
- (2) 掌握常温制备纳米材料的制备方法和工艺特征。
- (3) 了解纳米材料的表征手段，包括扫描电镜、透射电镜和粒度分析等。

二、实验原理

β -ZnS 又称闪锌矿，面心立方结构，晶胞参数 $a=0.5406\text{nm}$ ， $z=4$ ，在自然界中能够稳定存在。ZnS 是一种性能优良的半导体材料，禁带宽度为 3.54eV ，被广泛用于陶瓷材料、光催化材料、阴极射线显示、气敏材料、电致发光材料等，近年来 ZnS 型半导体发光器件、半导体量子阱器件也取得了重大成果。此外，它还被应用于传感器，对 X 射线进行探测，也可用于制作光电（太阳能电池中）敏感元件、涂料及特定波长控制的具有光电识别标志的激光涂层等。ZnS 还有一种优异的红外光学材料，在波段 $3\sim 5\mu\text{m}$ 和 $8\sim 12\mu\text{m}$ 范围内具有较高的红外透过率及优良的光学、力学、热学综合性能，是性能最佳的飞行器双波段红外观察窗口和头罩材料。此外，ZnS 还具有一定的气敏性，对低浓度、还原性较强的 H_2S 具有很高的灵敏度，对其他还原性相对较弱的气体灵敏度较低。因此，其抗干扰能力较强，有很好的开发应用前景。ZnS 具有对六种水溶性染料的光降解脱色作用。粒径约为 4nm 的 ZnS 纳米微粒通过表面活性剂二-十六烷基二硫代磷酸（DDP）修饰后，作为润滑油添加剂使用时能够明显提高基础油的抗磨能力。近年来，用水热法合成的 ZnS 粒子屡有报道。中国科技大学钱逸泰院士课题组利用水热法将 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 和 Na_2S 反应生成白色蓬松的悬浮液，在 150°C 条件下水热处理，成功制备的纳米级 ZnS 为立方型 ZnS 相（闪锌矿），平均粒径约为 6nm ；制备出的闪锌矿 ZnS 粉末粒子分布窄，在 $400\sim 500\text{cm}^{-1}$ 范围内具有良好的红外透射率。青岛科技大学胡正水教授利用咪唑型表

面活性剂作为表面修饰剂，在无水乙醇中以 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 和硫代乙酰胺（TAA）于 150°C 溶剂热反应 12h，得到粒径为 300~500 nm 的均分散 ZnS 空心球，具有良好的空心量子效应和光致发光效应。

随着材料化学的发展，制备 ZnS 半导体纳米材料的工业化应用越来越引起人们的广泛关注。然而对于上述制备 ZnS 纳米材料的方法，水热、溶剂热法的高温、高压不但会增加成本，而且操作比较复杂、危险，表面活性剂的引入经常会遭到破坏或难以被回收循环利用，对工业化生产非常不利。因此，开发一种简便、经济的合成工艺，大规模制备 ZnS 空心球还面临很大挑战。

本实验以 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 和硫代乙酰胺（TAA）分别为 Zn 源和 S 源，以三嵌段聚合物 PEO-PPO-PEO 或十六烷基三甲基溴化铵（CTAB）为表面活性剂在室温下于水中或无水乙醇中反应 24h 制备 ZnS 纳米晶。

三、实验用品

实验原料：乙酸锌 $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 、硫代乙酰胺（TAA）、无水乙醇、十六烷基-三甲基溴化铵（CTAB），均为分析纯，水为蒸馏水。

实验用品：100mL 烧杯、电子天平、离心机、离心试管、干燥箱。

四、实验步骤

在 100mL 烧杯中分别加入等摩尔比的 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 TAA，用 40mL 无水乙醇充分搅拌溶解后，再加入 0.24g 的表面活性剂 CTAB。该体系在室温（15~20 $^\circ\text{C}$ ）下放置 24h，得到白色沉淀。将沉淀仔细收集后，分别用蒸馏水和无水乙醇洗涤多次，粉末室温干燥 4h，采用 JEM-2000EX 型透射电镜（日本 JEOL 公司，加速电压为 160kV）表征其形貌，采用 Zeta-3000 HS 粒度分布仪（英国马尔文仪器公司）确定其粒径分布。

五、思考题

- （1）常温制备 ZnS 纳米材料有哪些优点？
- （2）TAA 是如何提供硫源的？

参 考 文 献

- [1] 黄风华. 硫脲表面修饰的 $\text{ZnS}:\text{Cd}$ 纳米晶的合成及表征. 分子科学学报（中、英文），2006，22（1）：63-66.
- [2] 郭应臣，卓立宏，乔占平. 表面修饰 CdS 和（CdS）ZnS 纳米晶的性能研究. 化学研究与应用，2007，19（1）：37-41.

实验 2 氢电弧等离子体法制备纳米粉体

一、实验目的

- (1) 了解氢电弧等离子体法制备纳米粉体的实验原理。
- (2) 掌握氢电弧等离子体法制备纳米铁粒子的制备过程。
- (3) 了解实验中对实验结果影响的各因素，并对实验结果会进行表征分析。

二、实验原理

之所以被称为氢电弧等离子体法，主要是由于在制备工艺中使用氢气作为工作气体，可大幅度提高产量。其原因归结为氢原子化合为氢分子时放出大量的热，产生强制性蒸发，使产量大大提高，而且氢的存在可以降低熔化金属的表面张力而加速蒸发。合成机理为：含有氢气的等离子体与金属间产生电弧，使金属熔融，电离的 Ar 和 H_2 溶入熔融金属，然后释放出来，在气体中形成金属的超微粒子，用离心收集器、过滤式收集器使微粒与气体分离而获得纳米微粒。

三、实验用品

实验设备主要由 6 部分组成：真空室、真空泵、电焊机、冷却系统、铜电极、钨电极等。此外，其他辅助用品有：铁块、氩气、钨电极、氢气。

四、实验步骤

- (1) 检查实验设备的气密性，检查循环冷却系统是否畅通正常。
- (2) 打开机械泵，对真空室进行抽真空，达到较高的真空度，关闭真空计；关闭机械泵，并对机械泵放气。
- (3) 打开氢气和氩气管道阀，控制适当比例，往真空室中充入低压、纯净的氢气和氩气，然后关闭氢气和氩气管道阀，关闭气瓶减压阀及总阀。
- (4) 开通循环冷却系统。
- (5) 打开电源开关，引弧，调节电极的位置，调节工作电流，寻找最佳的生粉条件。
- (6) 制备过程中密切观察真空室压力表指针变化。若发现真空室内压力明显增加，要迅速查明原因，及时解决；同时，要注意观察电极与铁块间的距离，防止短路和断弧。
- (7) 制备结束后，关闭电源。待设备完全冷却后，关闭循环冷却系统。
- (8) 打开真空室，收集纳米粉。

五、思考题

- (1) 纳米粉体的粒度、粒径与气体的压力、各个气体的分压有何关系？

(2) 纳米粉体的产量、粒子大小与电流、电压有何关系?

参 考 文 献

- [1] 杨江海, 张振忠, 赵芳霞, 王超, 安少华. 直流电弧等离子体法制备铋纳米粉体. 中国有色金属学报, 2009, 19 (2): 334-338.
- [2] 高建卫, 张振忠, 张少明. 直流氢电弧等离子体蒸发法制备 Cu-Ni 纳米复合粉体. 铸造技术, 2005, 26 (4): 261-263.

(于立岩)

实验 3 惰性气体蒸发法制备纳米粉体

一、实验目的

- (1) 了解惰性气体蒸发法制备纳米粉体的实验原理。
- (2) 掌握惰性气体蒸发法制备纳米铜粒子的制备过程。
- (3) 了解实验中对实验结果影响的各种因素, 并对实验结果会进行表征分析。

二、实验原理

惰性气体蒸发法又称为气体冷凝法, 是在低压的氩、氮等惰性气体中对金属进行加热, 使其蒸发后形成超微粒 (1~1000nm) 或纳米微粒。整个制备过程是在超高真空室内进行。通过分子涡轮处理使真空室内达到 0.1Pa 以上的真空度, 然后充入低压 (约 2kPa) 的纯净惰性气体 (He 或 Ar, 纯度约为 99.9996%)。将金属片置于坩埚内, 通过电阻加热方式对坩埚内金属逐渐加热蒸发, 产生金属的原物质烟雾。由于室内惰性气体的对流, 烟雾向上移动。在蒸发过程中, 原物质发出的原子与惰性气体原子相互碰撞, 快速损失能量而冷却, 在原物质蒸气中造成很高的局域过饱和, 导致均匀的成核过程。在接近冷却棒的过程中, 金属原物质蒸气首先形成原子簇, 然后形成单个纳米微粒。在接近冷却棒表面的区域内, 单个纳米微粒聚合长大, 最后在器壁表面冷却积累, 最后收集后获得纳米粉。

三、实验用品

惰性气体蒸发法纳米粉体制备设备主要由以下部分组成: 不锈钢真空反应室 (内层通有冷却水)、交流电源、真空泵机、连接在电极两端的高熔点钼 (Mo) 舟、可转动的加料槽; 辅助措施: 纯铜片。

四、实验步骤

- (1) 检查设备的气密性, 检查循环冷却系统各部位是否畅通。

(2) 打开机械泵, 对真空室抽气使其达到较高的真空度, 关闭真空计; 关闭机械泵, 并对机械泵放气。

(3) 打开氢气和氩气管道阀, 控制适当比例, 往真空室中充入低压、纯净的氢气和氩气; 然后关闭氢气和氩气管道阀, 关闭气瓶减压阀及总阀。

(4) 开通循环冷却系统。

(5) 打开总电源及蒸发开关, 调节接触调压器, 使工作电压由 0V 缓慢升至 100V, 并通过观察窗观察真空室内的现象; 钼舟逐渐变红, 呈赤红色并发亮, 钼舟中的铜片开始熔化, 接着有烟雾生成并上升。在实验过程中, 根据烟雾的大小, 不断调节电流, 保证电流不会过大, 蒸发温度过高, 造成产物的粒径过大或超出钼舟的承受能力甚至造成钼舟的熔断; 也要控制电流不能过小, 影响蒸发速率。

(6) 制备过程中密切观察真空室压力表变化。若发现压力有明显增加, 要查明原因, 及时解决。

(7) 当钼舟中的物料将要蒸发完毕时, 通过接触调压器降低工作电压到 50V, 然后启动加料装置, 往钼舟中加入少量物料; 再将工作电压升高到适当电压, 继续制备。

(8) 重复步骤 (7), 直至加料装置中的铜片制备完毕。

(9) 制备结束后, 关闭蒸发电源及总电源。待设备完全冷却后, 关闭循环冷却系统。打开真空室, 收集纳米粉。

五、思考题

(1) 惰性气体蒸发法的优点和缺点各是什么?

(2) 纳米颗粒有哪两种基本制备途径?

参 考 文 献

- [1] 高建卫, 张振忠, 张少明. 直流氢电弧等离子体蒸发法制备 Cu-Ni 纳米复合粉体. 铸造技术, 2005, 26 (4): 261-263.
- [2] 鲍久圣, 阴妍, 刘同冈, 杨志伊. 蒸发冷凝法制备纳米粉体的研究进展. 机械工程材料, 2008, 32 (2): 4-7.

(于立岩)

实验 4 介孔状二氧化铈的溶剂热合成

一、实验目的

- (1) 了解溶剂热法的工作原理与使用方法。
- (2) 掌握溶剂热法制备介孔状二氧化铈纳米粉体。

二、实验原理

溶剂热法又称热液法，属液相化学法的范畴，溶剂热法可简单地描述为使用高温、高压溶剂以使通常难溶或不溶的物质溶解和重结晶。溶剂热法依据反应类型的不同可分为：溶剂热氧化法、溶剂热还原法、溶剂热沉淀法、溶剂热合成法、溶剂热水解法、溶剂热结晶法等。其中溶剂热结晶法和溶剂热合成法用得最多。溶剂热结晶法是指以非晶态氧化物、氢氧化物或溶剂溶胶为前驱物，在溶剂热条件下结晶成新的氧化物晶粒。溶剂热合成法是指允许在很宽的范围内改变参数，使两种或者两种以上的化合物起反应，合成新的化合物。溶剂热法制备的材料具有高纯、超细、溶解性好、粒径分布窄、颗粒团聚程度轻、晶体生长较完整、工艺相对简单、粉体烧结活性高等特点。

本实验采用溶剂热法。首先利用六水硝酸铈的热分解来获得二氧化铈晶核，然后利用体系中乙二醇溶剂对二氧化铈晶核的溶剂化作用，得到介孔状二氧化铈粉体，其形貌如图 1-1 所示。

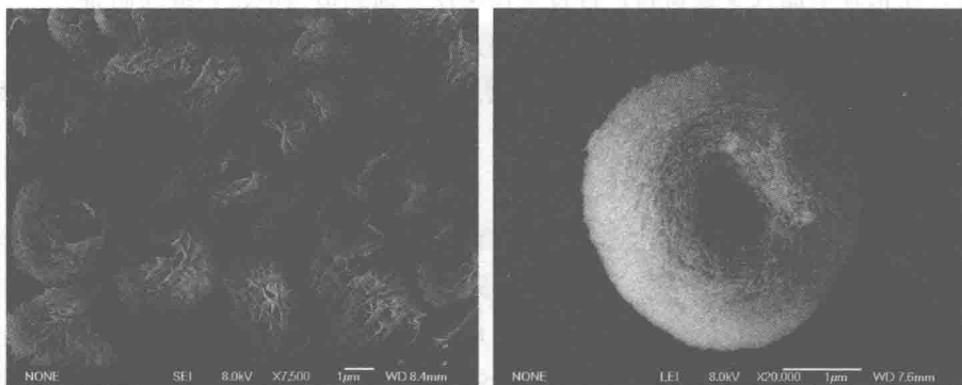


图 1-1 介孔状二氧化铈扫描电镜照片

三、实验用品

实验设备：溶剂热反应釜 6 个（体积 100mL），磁力搅拌器 3 台，鼓风加热箱 1 台。

实验用品：电子天平、烧杯、量筒、去离子水、硝酸铈、乙二醇。

四、实验步骤

- (1) 称量一定量硝酸铈，并用量筒量取一定量的乙二醇溶液。
- (2) 将称量的硝酸铈加入到乙二醇溶液中，进行磁力搅拌，形成混合溶液。
- (3) 用量筒量取一定量上述混合溶液，转移到反应釜中，密封好反应釜。
- (4) 将密封好的反应釜放入事先设置好温度的加热箱中，保温 24h。
- (5) 实验结束后，取出样品，洗涤、干燥。

实验注意事项：①保证反应釜各部分为干燥及干净状态，将反应釜放入加热箱中要保证每个反应釜密封完好，防止在加热过程中产生漏液现象；②不熟悉的有机样品称样量应严格

限制在 0.5g 以内；③溶液总体积应控制在 60~70mL 内。

五、思考题

介孔状二氧化铈纳米粉体形成的原理是什么？

参 考 文 献

- [1] 朱文庆, 瞿芳, 袁煜昆, 陈浩军, 李卓. 微乳辅助溶剂热法纳米二氧化铈的合成与表征. 纺织高校基础科学学报, 2013, (3): 406-409.
- [2] 赵海军, 候海涛, 曹洁明, 郑明波, 刘劲松. 溶剂热合成具有海绵状结构的介孔 SnO_2 . 物理化学学报, 2007, 23 (6): 959-963.

(郭志岩)

实验 5 微波水热制备氧化铈纳米粉体

一、实验目的

- (1) 了解微波水热法的工作原理与使用方法。
- (2) 掌握微波水热法制备氧化铈纳米粉体。

二、实验原理

微波与无线电波、红外线、可见光一样都是电磁波。微波是指波长在 1mm~1m 之间的电磁波, 即频率为 300MHz~300GHz 的电磁波。在微波水热法中, 反应釜中反应介质材料由极性分子和非极性分子构成, 在电磁场作用下, 反应釜中的极性分子从原来的随机取向分布状态转向依照电场的极性排列取向。而在高频电磁场作用下, 这些极性分子的取向按交变电磁场的频率不断变化, 这一过程造成分子的运动和相互摩擦从而产生热量。与此同时, 交变电场的场能转化为介质内的热能, 使反应釜中的介质材料温度不断升高, 这就是对微波加热水热法通俗的解释。微波水热法的优势和特点如下: 利用微波作为加热工具, 可实现分子水平上的搅拌, 加热速率快, 加热均匀, 无温度梯度, 无滞后效应; 克服传统水热容器加热不均匀的缺点, 缩短反应时间, 提高工作效率。

在本实验过程中, 首先利用六水硝酸铈的热分解来获得二氧化铈晶核, 通过在反应体系中加入不同表面活性剂对初期形貌的二氧化铈晶核进行表面修饰, 起到形貌结构调控的目的, 随着微波对反应体系的不断加热, 体系中的二氧化铈小晶核通过不断吸收能量而长大, 最终得到二氧化铈纳米材料。

三、实验用品

实验设备: 微波水热平行合成仪 (型号: XH-800S) 1 台。

实验用品：电子天平、烧杯、量筒、去离子水、平板磁力加热搅拌器、六水硝酸铈、聚乙烯吡咯烷酮（PVP）、十六烷基三甲基溴化铵（CTAB）

四、实验步骤

（1）配置一定浓度硝酸铈水溶液。

（2）在一定浓度的硝酸铈水溶液中加入适量表面活性剂，进行磁力搅拌，形成混合溶液。

（3）用量筒量取一定量上述混合溶液，转移到微波反应釜中，加入防爆垫，密封后放入转盘中，将传感器插入主罐并正对操作者。

（4）安装测压组件。此组件两头可互换，一头接腔体上压力传感器接头，一头接在主罐测压接头上（必须拧紧，但避免拧滑丝）。

（5）实验参数的设置。

（6）开始实验，观察实验过程及现象。

（7）实验结束后，取出样品，洗涤、干燥。

实验注意事项：①保证反应釜各部分（除反应釜内罐内壁）为干燥及干净的状态，以防罐体局部吸收微波后温度过高，损坏罐体；②实验前检查防爆膜是否安装且安装正确；③不熟悉的有机样品称样量应严格限制在 0.5g 以内；④溶液总体积应控制在 5~40mL 内；⑤对容易产生气体的物料，要事先在一个开口容器中进行预处理，等待 15min 反应后，让易氧化物质在微波加热前挥发出去；⑥微波加热碱性或者盐分过多的样品时，会通过这些溶液的结晶聚集于内壁上，这些样品吸收微波后造成罐子局部过热而损坏罐子；⑦禁止在微波水热合成釜中加入以下反应物质：炸药、推进剂、引火化学品、二元醇、航空燃料、高氯酸盐、乙炔化合物、醚、丙烯醛、酮、漆、烷烃、双组分混合物、动物脂肪等。

实验报告要求：明确实验目的及实验原理，制备氧化铈纳米粉体的过程。分析表面活性剂在合成氧化铈纳米粉体中的作用，反应参数设置对实验结果的影响。

五、思考题

（1）微波水热过程中反应功率的高低对纳米粉体有何影响？

（2）为什么金属容器盛放实验液体不能放入微波场中加热？

参 考 文 献

- [1] 袁春华，二氧化铈纳米粒子的制备方法评述．无机盐工业，2007，39（5）：10-11.
- [2] 潘湛昌，肖楚民，张环华，李秀珍，杨文霞．液相法制备纳米二氧化铈的方法比较．矿业研究与开发，2003，（s1）：178-180.

（郭志岩）

实验 6 本体聚合制备有机玻璃棒

一、实验目的

- (1) 了解通过过氧化苯甲酰引发下的甲基丙烯酸甲酯的聚合反应。
- (2) 了解本体聚合反应的基本原理和聚合特点。

二、实验原理

本体聚合是指单体本身在不加溶剂及其他分散介质的情况下,由微量引发剂或光、热、辐射能等引发进行的聚合反应,具有聚合产物的纯度高、聚合产物不必进行后处理等优点。本体聚合这种聚合方式经常被用于实验室研究,如聚合反应动力学的定量研究和共聚反应中竞聚率的测定等。在工业中,本体聚合多被用于制造板材和型材,聚合反应所采用的设备也相对比较简单。本体聚合的突出优点是产品纯净,特别是可以用来制得透明的高分子产品,但是其突出的缺点是聚合反应热的散热困难,而且在聚合中容易发生凝胶效应。为了解决这个问题,目前在工业上通常采用分段聚合的方式。

本体聚合的体系组成和反应设备是最简单的,但聚合反应却是最难控制的。这是由于本体聚合不加分散介质,聚合反应到一定阶段后,体系黏度大,易产生自动加速现象,聚合反应热难以导出,因而反应温度难控制,易局部过热,导致反应不均匀,使产物分子量分布变宽,这在一定程度上限制了本体聚合在工业上的应用。为克服以上缺点,常采用分段聚合法,即工业上常称的预聚合和后聚合。

有机玻璃,其学名是聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA),是采用本体聚合的方法来制备的。PMMA的制品具有非常优良的光学性能,且密度小、机械性能、耐候性好,目前在航空、光学仪器、电器工业、日用品等众多领域有非常广泛的应用。MMA是含不饱和双键结构的不对称有机小分子,容易发生聚合反应,聚合反应热为 56.5 kJ/mol 。在MMA的本体聚合中,最突出的特点是存在着“凝胶效应”;也就是说,在聚合反应的过程中,当单体的转化率达到 $10\%\sim 20\%$ 的时候,整个反应体系的聚合速率会变得突然加快,反应体系物料的黏度会骤然上升,并导致出现局部过热的现象。出现这个现象的原因是由于随着聚合反应的持续进行,整个反应体系的黏度不断增大,活性增长链的移动越来越困难,致使它们之间相互碰撞而产生的双基链终止反应的速率常数发生显著下降;相反,单体小分子扩散作用则不受影响。如此一来,活性增长链与单体小分子的结合进行链增长的反应速率并不变。但是链终止的速度减慢,对于整个聚合体系而言,其总的结果是聚合总速率显著增加,以致发生爆发性的聚合反应。由于在本体聚合的反应体系中,没有任何溶剂、稀释剂的存在,这就使得整个反应体系的聚合反应热的排散相对比较困难,“凝胶效应”释放出的大量反应热,会使得最终产品中含有气泡并直接影响产物的光学性能。因此,无论在实验室还是工业生产中,必须通过严格控制聚合温度,以此来有效控制聚合反应速率,并确保最终产物有机玻璃产品的

质量。

对于采用 MMA 的本体聚合来制备有机玻璃，常常采用分段聚合的方式，即先在聚合釜内进行 MMA 的预聚合，之后再将预聚物浇注到制品型模内，然后再开始缓慢后聚合进行成型。实行预聚合的方式会存在几个益处：①可缩短聚合反应的诱导期，并使“凝胶效应”提前到来，以便在灌模成型之前可以移出较多的聚合反应热，以此保证产品的质量；②可以减少聚合时的体积收缩量，MMA 由单体变成聚合物时，其体积要缩小 20%~22%，通过预聚合的方法，可使收缩率小于 12%；③由于预聚物浆液的黏度大，可以减少灌模时候的渗透造成的损失。

三、实验用品

实验原料：甲基丙烯酸甲酯（MMA）；过氧化苯甲酰（BPO）；50mL 锥形瓶；水浴锅；250mL 烧杯。

实验用品：温度计、试管（10mL）、脱脂棉。

四、实验步骤

① 预聚合。在 50mL 锥形瓶中加入 30mL 甲基丙烯酸甲酯及约 30mg 过氧化苯甲酰（BPO），瓶口加脱脂棉，在 85~90℃ 的水浴中，进行预聚合反应，同时要密切注意观察反应体系黏度的变化。当体系黏度变大至甘油状的时候，取出放入冷水中冷却（250mL 烧杯+冷水），结束预聚合。

② 灌模。将以上预聚液小心灌入干燥的 10mL 试管中，注意防止锥形瓶外水珠滴入，垂直放置 10min，赶出气泡。

③ 后聚合。将灌好预聚液的试管放入 45~50℃ 的烘箱中反应约 20h（注意温度不要太高，否则产物内部易产生气泡）；然后升温至 100~105℃ 反应 2~3h，使单体转化完全。

④ 取出所得到的有机玻璃棒，观察其透明度，是否有气泡。

五、思考题

- （1）在本体聚合反应过程中，为什么必须严格控制不同阶段的反应温度？
- （2）凝胶效应进行完毕后，提高反应温度的目的何在？

参 考 文 献

- [1] 李海明，刘志军，魏冬青．高分子科学综合实验设计——甲基丙烯酸甲酯本体聚合及玻璃化转变温度和分子量的测定．实验室科学，2008，（5）：89-91.
- [2] 肖炳敦．MMA 室温本体聚合法制有机玻璃的配方研究．塑料工业，1988，（5）：27-29.
- [3] 郑林禄，张薇．本体聚合法制备有机玻璃的影响因素研究．化学工程与装备，2011（10）：53-55.

（刘鲁梅）