



普通高等教育“十一五”国家级规划教材(本科)

高分子材料与工程专业 实验教程

■ 沈新元 主编

李青山 杨庆 刘喜军 刘晓洪 方庆红 副主编

 中国纺织出版社



普通高等教育“十一五”国家级规划教材(本科)

高分子材料与工程专业实验教程

沈新元 主 编

李青山 杨 庆 刘喜军 刘晓洪 方庆红 副主编



中国纺织出版社

内 容 提 要

本书是普通高等教育“十一五”国家级规划教材。全书共五篇:第一篇“高分子化学实验”包括 27 个实验,第二篇“高分子物理实验”包括 27 个实验,第三篇“高分子材料加工实验”包括 14 个实验,第四篇“高分子材料综合实验”包括 14 个实验,第五篇“高分子材料设计实验”包括 5 个实验。

本书可作为高等院校高分子材料与工程专业学生的教材,也可供从事高分子材料科学研究工作、生产技术工作和管理工作的相关人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

高分子材料与工程专业实验教程/沈新元主编. —北京:中国纺织出版社,2010.5

普通高等教育“十一五”国家级规划教材. 本科

ISBN 978-7-5064-6299-0

I. ①高… II. ①沈… 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(2010)第 035193 号

策划编辑:朱萍萍 责任编辑:赵东瑾 责任校对:俞坚沁

责任设计:李 歆 责任印制:何 艳

中国纺织出版社出版发行

地址:北京东直门南大街 6 号 邮政编码:100027

邮购电话:010-64168110 传真:010-64168231

<http://www.c-textilep.com>

E-mail: faxing@c-textilep.com

中国纺织出版社印刷厂印刷 三河市永成装订厂装订

各地新华书店经销

2010 年 5 月第 1 版第 1 次印刷

开本:787×1092 1/16 印张:16.5

字数:343 千字 定价:39.80 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社图书营销中心调换

本教材编委会

主 编 沈新元

副主编 李青山 杨 庆 刘喜军 刘晓洪 方庆红

编 委 李青山 沈新元 杨 庆 刘喜军 刘晓洪 方庆红 张清华

张振琳 刘大晨 张海全 张小舟 彭桂荣 张晓舟 李青松

张成波 于金库

全面推进素质教育,着力培养基础扎实、知识面宽、能力强、素质高的人才,已成为当今本科教育的主题。教材建设作为教学的重要组成部分,如何适应新形势下我国教学改革要求,与时俱进,编写出高质量的教材,在人才培养中发挥作用,成为院校和出版人共同努力的目标。2005年1月,教育部颁发了教高[2005]1号文件“教育部关于印发《关于进一步加强高等学校本科教学工作的若干意见》”(以下简称《意见》),明确指出我国本科教学工作要着眼于国家现代化建设和人的全面发展需要,着力提高大学生的学习能力、实践能力和创新能力。《意见》提出要推进课程改革,不断优化学科专业结构,加强新设置专业建设和管理,把拓宽专业口径与灵活设置专业方向有机结合。要继续推进课程体系、教学内容、教学方法和手段的改革,构建新的课程结构,加大选修课程开设比例,积极推进弹性学习制度建设。要切实改变课堂讲授所占学时过多的状况,为学生提供更多的自主学习的时间和空间。大力加强实践教学,切实提高大学生的实践能力。区别不同学科对实践教学的要求,合理制定实践教学方案,完善实践教学体系。《意见》强调要加强教材建设,大力锤炼精品教材,并把精品教材作为教材选用的主要目标。对发展迅速和应用性强的课程,要不断更新教材内容,积极开发新教材,并使高质量的新版教材成为教材选用的主体。

随着《意见》出台,教育部组织制定了普通高等教育“十一五”国家级教材规划,并于2006年8月10日正式下发了教材规划,确定了9716种“十一五”国家级教材规划选题,我社共有103种教材被纳入国家级教材规划,其中本科教材56种,高职教材47种。56种本科教材包括了纺织工程教材13种、轻化工程教材16种、服装设计与工程教材24种、美术教材2种,其他1种。为在“十一五”期间切实做好教材出版工作,我社主动进行了教材创新型模式的深入策划,力求使教材出版与教学改革和课程建设发展相适应,充分体现教材的适用性、科学性、系统性和新颖性,使教材内容具有以下三个特点:

(1)围绕一个核心——育人目标。根据教育规律和课程设置特点,从提高学生分析问题、解决问题的能力入手,教材附有课程设置指导,并于章后附有复习指导及形式多样的习题等,提高教材的可读性,增加学生学习兴趣和自学能力,提升学生科技素养和人文素养。

(2)突出一个环节——实践环节。教材出版突出应用性学科的特点,注重理论与生产实践的结合,有针对性地设置教材内容,增加实践、实验内容。

(3)实现一个立体——多媒体教材资源包。充分利用现代教育技术手段,将授课知识点制作成教学课件,以直观的形式、丰富的表达充分展现教学内容。

教材出版是教育发展中的重要组成部分,为出版高质量的教材,出版社严格甄选作者,组织专家评审,并对出版全过程进行过程跟踪,及时了解教材编写进度、编写质量,力求做到作者权威,编辑专业,审读严格,精品出版。我们愿与院校一起,共同探讨、完善教材出版,不断推出精品教材,以适应我国高等教育的发展要求。

中国纺织出版社
教材出版中心

从20世纪20年代高分子学科产生以来,高分子科学与技术的发展极为迅速,并导致了材料领域的重大变革,形成了金属材料、无机非金属材料、高分子材料和复合材料多学科共存的局面,并广泛应用于人类的衣食住行和各产业领域。人们已经认识到高分子材料越来越成为不可缺少的重要材料,它的广泛应用和不断创新是材料科学现代化的一个重要标志。

高分子材料的主要种类有塑料、化学纤维、橡胶、涂料和胶黏剂,它们各自形成了庞大的工业体系,对于实践能力和科研能力强的专业人才的需求十分迫切。实验实习法是世界各国普遍采用的教学方法之一,特别是实验教学法,被证实能有效培养实践能力和科研能力强的专业人才,因此已被引入各门学科的教学过程。

目前,我国开设“高分子材料与工程”专业的高校已增加到近150所,因此需要更多内容覆盖面广、有利于培养实践能力和科研能力的实验教材。有鉴于此,在东华大学、燕山大学、齐齐哈尔大学、武汉纺织大学和沈阳化工大学多年专业实验教学实践的基础上,参考国内外高分子材料实验的教材,编写了本书。

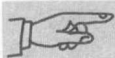
为适应21世纪高分子材料与工程专业人才培养的需要,本书根据高分子材料科学与工程科学的内涵,结合专业实验的特点,设置了5部分实验。第一篇“高分子化学实验”包括27个实验,涉及缩合聚合反应、自由基加聚反应、离子型聚合与配位聚合反应、共聚合反应和高分子化学反应;第二篇“高分子物理实验”包括27个实验,涉及聚合物相对分子质量及其分布、结晶性能、热性能,交联聚合物的交联度,共混物的形态,聚合物浓溶液的流变性和各种高分子材料的性能的测定;第三篇“高分子材料加工实验”包括14个实验,涉及塑料、化学纤维、橡胶、涂料、黏合剂等高分子材料的成型加工;第四篇“高分子材料综合实验”包括14个实验,涉及塑料、化学纤维、橡胶、涂料等高分子材料产品从原料制备、成型加工到产品性能的测定;第五篇“高分子材料设计实验”包括5个实验,涉及超高分子量聚丙烯腈、热敏高分子、有机-无机杂化材料等高分子材料制备与表征的设计。

本书由东华大学沈新元担任主编,燕山大学李青山、东华大学杨庆、齐齐哈尔大学刘喜军、武汉纺织大学刘晓洪和沈阳化工大学方庆红担任副主编,这五所学校的许多教师都参加了编写工作。

本书获得纤维材料改性国家重点实验室的资助,在编写过程中得到了东华大学硕士研究生丁哲音的协助,在此表示诚挚感谢。

由于高分子及其材料的品种繁多,表征技术与设备发展很快,加之作者学识有限,因此书中疏漏之处在所难免,恳请广大读者批评指正。

编 者
2010年2月



课程设置指导

课程名称: 高分子材料与工程专业实验

适用专业: 高分子材料与工程专业

总学时: 60~120

课程性质: 本课程是专业课,是高分子化学、高分子物理、高分子材料成型加工原理课程的重要组成部分。

课程目的:

1. 能运用所学的专业理论知识,通过实验使学生初步掌握聚合物合成与表征科学、高分子材料成型加工及性能测定的专业实验技能。
2. 掌握实验中样品制备的方法。
3. 了解高分子的原料、半成品、成品的国家质量标准,掌握常用的测试评定方法。
4. 了解常用的实验设备和测试仪器的结构性能,并能独立使用。
5. 使学生通过系列的相关实验,达到理论与实践的紧密结合,培养学生的动手能力和专业实验技能,提高高分子科学与工程的实践能力和科研能力。

课程教学的基本要求

教学环节包括实验教学、作业和考试。通过各教学环节,加深学生对理论知识的认识,提高实验技能,提高学生分析问题、解决问题的能力。

1. 实验教学

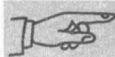
高分子化学实验、高分子物理实验和高分子材料加工实验共 18 个,合计 60 学时,高分子材料综合实验共 2 周,可将高分子材料设计实验设为选修课或结合科研创新训练一并进行。

2. 作业

每次实验后写出实验报告,要求写出实验材料、仪器、药品、实验原理和方法、画出实验流程图,根据所学理论知识对所得实验数据进行详细分析,对结果有较为全面的讨论。

3. 考试

采用笔试、口试及操作相结合的方式。



教学环节学时分配表

篇数	讲授内容	学时分配
第一篇	高分子化学实验	选做6个实验共18学时
第二篇	高分子物理实验	选做6个实验共18学时
第三篇	高分子材料加工实验	选做6个实验共24学时
第四篇	高分子材料综合实验	根据学校特色选做5~6个实验共2周
第五篇	高分子材料设计实验	根据实际情况选修或结合科研创新训练一并进行
	考查	2学时(不包括高分子材料综合实验)
	合计	60~120学时

第一篇 高分子化学实验	1
实验 1 甲基丙烯酸甲酯的 本体聚合	1
实验 2 乙酸乙烯酯的 溶液聚合	2
实验 3 丙烯腈的 光引发聚合	4
实验 4 苯乙烯的 悬浮聚合	6
实验 5 膨胀计法测定苯乙烯加聚 反应速率	7
实验 6 苯乙烯的 乳液聚合	10
实验 7 乙酸乙烯酯的 乳液聚合	12
实验 8 格氏试剂引发的甲基丙烯酸甲酯的 阴离子聚合	14
实验 9 萘钠催化的相对分子质量窄分布聚苯乙烯的 制备	17
实验 10 异丁烯的 阳离子聚合	20
实验 11 端羟基聚己二酸乙二醇酯的 制备	23
实验 12 尼龙 66 的 制备	26
实验 13 线型酚醛树脂的 制备	28
实验 14 不饱和聚酯树脂的 制备	30
实验 15 己内酰胺的 开环聚合	32
实验 16 三聚甲醛的 开环聚合	35
实验 17 丙烯腈共聚物的 制备	36
实验 18 丙烯酸丁酯—丙烯酸甲酯的 乳液共聚合	39
实验 19 苯乙烯—顺丁烯二酸酐的 交替共聚合	40
实验 20 聚酯的丙烯酸接枝 共聚	42
实验 21 氯丁胶的 接枝改性	44
实验 22 聚醋酸乙烯酯的 醇解	46
实验 23 聚乙烯醇缩丁醛的 制备	48
实验 24 线型聚苯乙烯的 磺化	50
实验 25 醋酸纤维素的 制备	52
实验 26 多胺交联纤维素树脂的 制备	54
实验 27 导电聚苯胺的 化学氧化聚合	56

第二篇 高分子物理实验	59
实验 28 黏度法测聚合物的相对分子质量	59
实验 29 GPC 测聚合物的相对分子质量分布	64
实验 30 铜乙二胺法测纤维素的聚合度	69
实验 31 热塑性聚合物熔体流动速率的测定	73
实验 32 光学解偏振法测聚合物的结晶速度	76
实验 33 偏光显微镜法观察聚合物的结晶特性	80
实验 34 密度梯度法测定聚合物的密度和结晶度	83
实验 35 溶胀平衡法测交联聚合物的交联度	88
实验 36 聚合物蠕变曲线的测定	92
实验 37 聚合物形变—温度曲线的测定	94
实验 38 膨胀计法测聚合物的玻璃化温度	96
实验 39 差示扫描量热法测聚合物的热性能	98
实验 40 TGA 法测聚合物的热稳定性	100
实验 41 旋转黏度计法测聚合物浓溶液的流变性	103
实验 42 平板流变仪法测定聚合物熔体的动态流动特性	106
实验 43 高分子材料冲击强度的测定	110
实验 44 高分子材料拉伸性能的测定	112
实验 45 高分子材料电阻率的测定	116
实验 46 高分子材料介电常数、介电损耗的测定	119
实验 47 塑料压缩性能的测定	122
实验 48 塑料静弯曲性能的测定	124
实验 49 塑料维卡软化点的测定	126
实验 50 声速法测定纤维的取向度和模量	127
实验 51 橡胶门尼黏度的测定	131
实验 52 橡胶可塑度的测定	134
实验 53 橡胶硫化特性的测定	137
实验 54 漆膜附着力的测定	140
第三篇 高分子材料加工实验	142
实验 55 聚烯烃管材挤出成型	142
实验 56 聚烯烃薄膜吹塑实验	144
实验 57 聚烯烃注射成型	149
实验 58 聚丙烯熔体纺丝	152
实验 59 聚丙烯腈湿法纺丝	155

实验 60	聚乙烯醇高压静电纺丝	157
实验 61	生胶的塑炼	161
实验 62	橡胶的混炼	165
实验 63	橡胶的硫化	169
实验 64	聚丙烯/乙丙橡胶的共混改性	172
实验 65	涂料、漆膜的制备	174
实验 66	黏合剂的制备	176
实验 67	玻璃钢的手糊成型	178
实验 68	微胶囊的制备	180
第四篇	高分子材料综合实验	183
实验 69	丙烯酰胺光引发聚合及产物表征	183
实验 70	三聚氰胺/甲醛树脂的合成及层压板的制备	186
实验 71	聚甲基丙烯酸甲酯的合成与光纤的制备及性能测定	188
实验 72	聚羟基乙酸戊酸酯/聚己内酯共混改性及性能测定	192
实验 73	聚乙烯薄膜的吹塑成型及性能测定	194
实验 74	聚丙烯注塑成型及性能测定	201
实验 75	聚酯熔融纺丝及纤维性能测定	204
实验 76	壳聚糖湿法纺丝及性能测定	208
实验 77	熔喷非织造布制备及性能测定	213
实验 78	阻燃橡胶的制备与性能测定	217
实验 79	耐油橡胶的制备与性能测定	224
实验 80	导电橡胶的制备与性能测定	229
实验 81	苯乙烯改性醇酸树脂的合成及涂料的制备	232
实验 82	高分子导电复合材料的制备及电学性能测定	235
第五篇	高分子材料设计实验	240
实验 83	超高分子量聚丙烯腈的合成	240
实验 84	热敏高分子的制备	242
实验 85	聚丙烯腈链结构的表征	243
实验 86	聚氯乙烯的共混改性	246
实验 87	屏蔽紫外光有机-无机杂化材料的制备	248

第一篇 高分子化学实验

实验 1 甲基丙烯酸甲酯的本体聚合

一、实验目的

1. 加深对本体聚合原理的理解,认识烯类单体本体聚合的特点。
2. 了解甲基丙烯酸甲酯本体聚合主要工艺参数对其产品质量的影响,加深对自由基链式聚合中自动加速效应的理解。
3. 掌握通过本体聚合工艺制备聚甲基丙烯酸甲酯的实验技术。

二、实验原理

甲基丙烯酸甲酯的聚合反应在偶氮二异丁腈引发剂存在下进行。反应开始前有一段诱导期,聚合速率为零,体系无黏度变化;在转化率超过 20% 之后,反应速率显著加快;而转化率达 80% 之后,反应速率显著减小,最后几乎停止聚合,需要升高温度才能使之完全聚合。

配方中引发剂的含量应视制备用到的模具厚度而定。由于甲基丙烯酸甲酯单体的密度只有 $0.94\text{g}/\text{cm}^3$,而其聚合物的密度为 $1.17\text{g}/\text{cm}^3$,故有较大的体积收缩,因而生产上一般先做成甲基丙烯酸甲酯的预聚体,然后再进行浇模。这样可以减少体积收缩,而且预聚体具有一定的黏度,在采用夹板式模具时不会产生漏液现象。

采用试管做模具,厚度较大,因而聚合时间过长。为了便于操作,在浇模前补加 0.03% 的过氧化二碳酸环己酯作为室温引发剂。

三、实验试剂和仪器

1. 主要实验试剂

甲基丙烯酸甲酯、过氧化二碳酸环己酯、偶氮二异丁腈

2. 主要实验仪器

试管、三口烧瓶、冷凝管、恒温水浴等

四、实验步骤

1. 准确称取 0.03g 偶氮二异丁腈、50g 甲基丙烯酸甲酯,混合均匀,投入到 100mL、配有冷凝管与通氮气管的磨口三口烧瓶中,开启冷却水,通氮气,采用水浴恒温。开动搅拌,升温至

75 ~ 80℃, 20 ~ 30min 后取样;若预聚物具有一定黏度(转化率 7% ~ 10%),则移去热源,冷却至 50℃左右,补加 0.03% (即 0.015g) 的过氧化二碳酸环己酯,搅拌均匀。

2. 取 1.5cm × 15cm 试管若干只,分别灌注预聚物,灌注高度一般为 5 ~ 7cm。然后静置片刻,或在 60℃ 的水浴中加热数分钟,直到试管内无气泡,即可取出,放进 30℃ 左右的烘箱或在室温中直至聚合物硬化;随后在沸水中将聚合物熟化 1h,使反应趋于完全。撤除试管,可得到透明度高、光洁的圆柱形产物——聚甲基丙烯酸甲酯(有机玻璃)。

如采用玻璃夹板做模具,预聚物(转化率约为 8% ~ 10%)中不用补加 DCPD(过氧化二碳酸环己酯)。在 55 ~ 60℃ 水浴中恒温 2h,硬化后升温至 95 ~ 100℃ 保持 1h,撤除夹板后,可得到透明光洁的产物——有机玻璃薄板。

注意事项:①为提高学生实验兴趣,试管或模具中可由学生放入工艺品,但不要放入动物、植物和有机化合物。②预聚时不要老是摇动瓶子,以减少氧气在单体中的溶解。③预聚物灌注过多,会造成管内压力太大,有可能使气泡不易逸出而留在聚合物内。④若无过氧化二碳酸环己酯,可补加 0.03g 偶氮二异丁腈。

五、实验结果分析与讨论

1. 为什么要进行预聚合?
2. 如何制备大尺寸的有机玻璃板? 如何制备长度为 1m、直径为 0.3m、厚度为 1cm 无缝有机玻璃圆筒?
3. 甲基丙烯酸甲酯聚合到刚刚不流动时的单体转化率大致是多少?
4. 除聚甲基丙烯酸甲酯外,工业上还有什么聚合物是用本体聚合的方法合成的?

参考文献

[1] 田丽娜,黄志明,包永忠,等. 甲基丙烯酸甲酯本体聚合体系导热系数的研究[J]. 化学反应与化学工艺,2006,22(4):339-343.

[2] 刘喜军,杨秀英,王慧敏. 高分子实验教程[M]. 哈尔滨:东北林业大学出版社,2000.

(李青山 张小舟)

实验 2 乙酸乙烯酯的溶液聚合

一、实验目的

1. 加深对溶液聚合原理的理解。
2. 了解影响乙酸乙烯酯溶液聚合的主要因素。

3. 掌握通过溶液聚合工艺制备聚乙酸乙烯酯的实验技术。

二、实验原理

溶液聚合是将引发剂、单体溶于溶剂中成为均相,然后在一定温度下进行的聚合反应。聚合时靠溶剂回流带走聚合热,使聚合温度保持平稳,不易产生局部过热。溶液聚合体系黏度较低,引发剂分散容易均匀,不易被聚合物包裹,引发效率较高。这是其优点。但由于乙酸乙烯酯的自由基活性较高,在溶液聚合和引入溶剂(如甲醇)时,大分子自由基与溶剂发生链转移反应,使聚合物的相对分子质量降低,而形成支链产物。

在制备聚乙酸乙烯酯(PVAc)时,控制相对分子质量是关键。因为单体纯度、引发剂和溶剂的种类以及聚合温度和转化率的高低,都对产物的相对分子质量有很大影响。

本实验以乙酸乙烯酯为单体、偶氮二异丁腈(或过氧化苯甲酰)为引发剂、甲醇为溶剂进行乙酸乙烯酯的溶液聚合,属于自由基聚合反应。

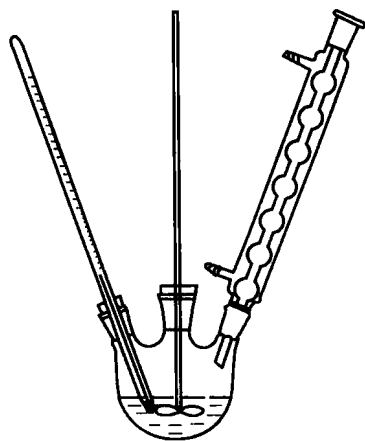
三、实验试剂和仪器

1. 主要实验试剂

乙酸乙烯酯、偶氮二异丁腈(或过氧化苯甲酰)、甲醇

2. 主要实验仪器

搅拌器、回流冷凝管、温度计、三口烧瓶、变压器、水浴、表面皿、烘箱,装置图如右图所示:



乙酸乙烯酯溶液聚合反应装置图

四、实验步骤

1. 在装有搅拌器、回流冷凝管和温度计的 250mL 三口烧瓶中,加入 21mL(20g)乙酸乙烯酯,然后将 0.1g 偶氮二异丁腈(或过氧化苯甲酰)溶于 20g 甲醇(可换算成体积加入)中,并将其倒入三口烧瓶中;水浴加热,使瓶内温度达到 60℃ 时,开始记录反应时间,用变压器控制水浴温度为 61 ~ 63℃;注意观察反应液的黏度变化和整个体系的封闭性,反应维持 3h。

2. 反应结束后,停止加热,冷却至室温。取 5g 反应液于已称重的表面皿上,放于 50℃ 烘箱中干燥(或将冷凝管拆除,将装置改成减压蒸馏装置,直至把溶剂及未聚合的单体蒸出)。最后,可得到无色玻璃状的聚合物,连表面皿一起称重。

如果将聚乙酸乙烯酯进一步醇解,就能制得聚乙烯醇。

注意事项:①实验前乙酸乙烯酯需重蒸,否则会因阻聚剂的存在而影响实验结果。②引发剂偶氮二异丁腈(AIBN)使用前需要重结晶;过氧化苯甲酰(BPO)活性较高,于 65 ~ 100℃ 内使用较好(在溶液聚合中,使用乙醇作溶剂时,可采用 BPO 作引发剂,反应温度可控制在 65 ~

70℃)。③溶液聚合时以甲醇作溶剂,三口烧瓶外水浴温度不能高于63℃,因为甲醇的沸点为64.5℃,若温度高于63℃,可能因局部过热,而使甲醇大量挥发,并使回流增大造成体系中的溶剂减少,令反应失败。用乙醇作溶剂时,三口烧瓶外温度不能高于乙醇沸点78℃,在70℃左右为宜。④在实验前应将三口烧瓶、烧杯等烘干除去水分,否则会破坏聚合反应。

五、实验结果分析与讨论

1. 将产物称重,计算单体的转化率。
2. 溶液聚合有哪些优缺点?
3. 溶液聚合中如何控制聚合产物的相对分子质量?
4. 制备维纶用PVAc为何通常采用溶液聚合?
5. 影响PVAc聚合速率及转化率的因素是什么?

参考文献

- [1]刘喜军,杨秀英,王慧敏. 高分子实验教程[M]. 哈尔滨:东北林业大学出版社,2000.
- [2]田炳寿,程正,贾向群. 乙酸乙烯酯聚合中分子量的控制[J]. 化学研究与应用,1997,9(2):200-202.
- [3]黄明德,徐兰,胡盛华. 乙酸乙烯酯的微波加热聚合[J]. 化学工程师,2005:9-10.
- [4]陈稀,黄象安. 化学纤维实验教程[M]. 北京:纺织工业出版社,1988.

(李青山 张小舟)

实验3 丙烯腈的光引发聚合

一、实验目的

1. 加深对光引发聚合原理的理解。
2. 熟悉紫外光源的操作。
3. 掌握通过直接光引发聚合工艺制备聚丙烯腈的实验技术。

二、实验原理

光是电磁波,每一个光子的能量与光的频率 ν 成正比,或与波长 λ 成反比:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

式中: h 为普朗克常数, $h = 6.624 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$; c 为光速, $c = 2.998 \times 10^{10} \text{cm/s}$ 。