

高等学校“十三五”规划教材

国家级实验教学示范中心基础实验系列教材

高分子科学 综合实验教程

GAOFENZI KEXUE
ZONGHE SHIYAN JIAOCHENG

田月兰 主 编
顾 芳 秦江雷 副主编



化学工业出版社

赠

实验报告
电子版

高等学校“十三五”规划教材

国家级实验教学示范中心基础实验系列教材

高分子科学

综合实验教程

田月兰 主 编
秦江雷 副主编
顾 芳

贵州师范学院内部使用



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书共分四个单元：第一单元为聚苯乙烯的合成及其性能表征，包括聚苯乙烯的乳液聚合等 9 个实验；第二单元为聚甲基丙烯酸甲酯的合成及其性能表征，包括甲基丙烯酸甲酯本体聚合制备有机玻璃板等 10 个实验；第三单元为玻璃钢的制备及其性能表征，包括不饱和聚酯的合成及其与玻璃布的层压复合等 7 个实验；第四单元为计算机模拟实验，包括链状高分子构象演化的分子模拟等 4 个实验。

本书可作为高分子材料专业本科生的实验教材，也可供从事高分子科学研究、开发和应用的研究生与工程技术人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

高分子科学综合实验教程/田月兰主编. —北京：化学工业出版社，2019.7

ISBN 978-7-122-34327-7

I. ①高… II. ①田… III. ①高分子化学-化学实验-教材 IV. ①O63-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2019) 第 071261 号

责任编辑：提 岩 姜 磊

文字编辑：李 玥

责任校对：宋 夏

装帧设计：王晓宇

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 7 $\frac{3}{4}$ 字数 180 千字 2019 年 8 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：26.00 元

版权所有 违者必究

国家级实验教学示范中心基础实验系列教材

编审委员会名单

主 任 巴信武

副主任 王海军 邓奎林 高保祥 武永刚

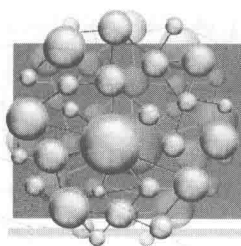
闰明涛 赵洪池 白利斌

委 员 (按姓名汉语拼音排序)

陈卫平 房丽萍 顾 芳 秦江雷

宋洪赞 田月兰 王素娟 温 昕

张海磊



前言

Foreword

河北大学是教育部与河北省人民政府“部省共建”的综合性院校，其中化学学科是河北大学的强势特色学科。2013年化学学科获批为河北省国家重点学科培育项目，2016年列入河北省“世界一流学科”建设项目。化学与环境科学学院于2000年整合各专业实验室成立化学实验教学中心，2005年被授予河北省首批高等学校实验教学示范中心，2007年10月被批准为国家级实验教学示范中心建设单位，2012年12月通过教育部、财政部验收，正式挂牌成为国家级实验教学示范中心。高分子化学与物理实验室隶属于化学实验教学中心，承担着材料化学、高分子材料与工程专业本科生实验技能的培训工作，同时也服务于河北省重点学科高分子化学与物理的建设。

高分子科学是内容广泛，与多学科交叉渗透、相互关联的综合性学科。近年来，高分子科学从高分子化学合成实验方法到高分子结构和性能表征测试技术，都有较大幅度的提高，这对高分子科学方面人才提出了新的要求。高分子科学的人才培养不仅需要具备高分子化学、高分子物理、高分子材料成型加工等方面专业知识的专业人才，更需要培养熟悉高分子各个领域，甚至高分子科学发展前沿的具有综合素质和能力的高水平人才。

在此前提下，作者结合经典高分子材料的发展现状，将近年教学成果和科研成果及时融入实验教学中，系统综合了高分子合成、性能、加工及模拟等相关知识和原理，使学生深入理解和掌握特定高分子材料从合成方法的选择、结构表征和性能测试、到材料加工及计算机模拟等相关知识的综合运用。加深了学生对高分子科学基础知识的理解，增加了学生对高分子前沿科学研究的兴趣，提高了学生的高分子综合实验能力，以期实现本科生与研究生、本科教学与科学研究的无缝对接。

为了达到上述目的，本实验教材作了如下安排。

第一单元选取通用塑料中的聚苯乙烯为研究对象，结合其发展现状，针对聚苯乙烯微球开展实验。以乳液聚合制备聚苯乙烯微球为实验起点，对聚苯乙烯微球的溶液黏度、玻璃化转变温度等性能参数进行测定。此外，利用河北大学现有的仪器设备，例如红外光谱仪、凝胶渗透色谱仪和扫描电子显微镜等，对聚苯乙烯微球的结构和分子参数进行测试表征，从而循序渐进、全方位地培养学生的综合实验能力。

第二单元以板状的有机玻璃为对象，结合其广泛的工业应用背景，采用本体聚合制备有机玻璃板，并对其玻璃化转变温度、硬度、耐热性、电性能及流变性能进行测试，使学生对聚甲基丙烯酸甲酯从制备到测试表征有全面、深入的理解。

第三单元介绍了以高分子为基体进行优化和组合的多相、多组分的高分子复合材料。以玻璃钢为例，通过从不饱和聚酯的合成及GFRP玻璃钢的制备，到玻璃钢性能测试等一系列实验，使学生掌握聚合物基复合材料的制备及性能测试方法，对复合材料结构-形态-加工-性能之间的关系有初步了解，为以后从事相关领域的工作打下坚实基础。

第四单元介绍了与传统的实验相比，高分子的计算机模拟实验可以直观给出链状高分子

的形态和构象演化过程。利用 Monte Carlo 方法模拟了链状及支化高分子链的特征和性质，使学生对链平均尺寸、均方末端距及末端距向量的自相关函数等高分子链特征有形象、直观的理解。

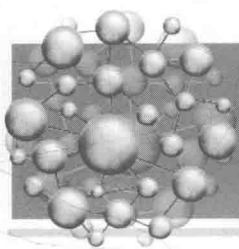
最后为了帮助学生加深对实验内容及相关知识点的理解和掌握，在实验内容后提出了相应的思考题。为了使实验数据记录更为规范、数据处理更为严谨，还制定了统一的实验报告（发邮件到 cipedu@163.com 可免费索取实验报告电子版）。

本书第一单元和第二单元由田月兰编写，第三单元由秦江雷编写，第四单元由顾芳编写。全书由田月兰统稿，白利斌、宋洪赞参与了部分编写工作。此外，白利斌在本书编写过程中还提出了许多宝贵意见，在此谨表谢忱。

由于编者水平所限，书中不足之处在所难免，欢迎广大读者批评指正！

编者

2019 年 5 月



目录 CONTENTS

第一单元 聚苯乙烯的合成及其性能表征

- 实验一 苯乙烯的乳液聚合 / 003
- 实验二 聚苯乙烯微球的结构表征——红外光谱法 / 006
- 实验三 聚苯乙烯微球分子量及其分布的测定——凝胶渗透色谱法 / 009
- 实验四 聚苯乙烯微球的性能参数测定——溶度参数 / 012
- 实验五 聚苯乙烯微球的性能参数测定——特性黏度 / 015
- 实验六 聚苯乙烯微球的性能参数测定——表观黏度 / 019
- 实验七 聚苯乙烯微球的性能参数测定——示差扫描量热测定玻璃化转变温度 / 023
- 实验八 聚苯乙烯微球的性能参数测定——膨胀系数 / 027
- 实验九 聚苯乙烯微球的结构表征——扫描电子显微镜 / 029

第二单元 聚甲基丙烯酸甲酯的合成及其性能表征

- 实验一 甲基丙烯酸甲酯本体聚合制备有机玻璃板 / 035
- 实验二 PMMA 温度-形变曲线的测定 / 038
- 实验三 PMMA 蠕变曲线的测定 / 041
- 实验四 PMMA 维卡软化点的测定 / 044
- 实验五 PMMA 热变形温度的测定 / 047
- 实验六 PMMA 硬度测定 / 051
- 实验七 Q 表测定 PMMA 的介电性能 / 054
- 实验八 PMMA 电阻系数的测定 / 057
- 实验九 平板流变仪测定 PMMA 的流变性能 / 060
- 实验十 聚甲基丙烯酸甲酯的沉淀分级 / 065

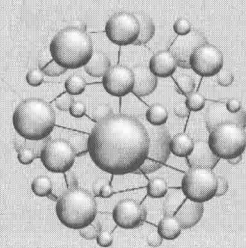
第三单元 玻璃钢的制备及其性能表征

- 实验一 不饱和聚酯的合成及其与玻璃布的层压复合 / 070
- 实验二 玻璃钢的拉伸性能测试 / 073
- 实验三 玻璃钢的压缩性能测试 / 076
- 实验四 玻璃钢的弯曲性能测试 / 081
- 实验五 玻璃钢的冲击性能测试 / 085
- 实验六 玻璃钢的成分测定——热重分析 / 089

第四单元 计算机模拟实验

- 实验一 链状高分子构象演化的分子模拟 / 100
- 实验二 受限空间中单链高分子通过纳米孔隙的 Monte Carlo 模拟 / 104
- 实验三 Ab_g 型超支化高分子聚合反应的 Monte Carlo 模拟 / 106
- 实验四 动态键型自修复凝胶的 Monte Carlo 模拟 / 108

参考文献



第一单元

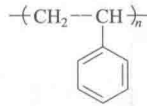


聚苯乙烯的合成及其性能表征

贵州师范学院内部使用

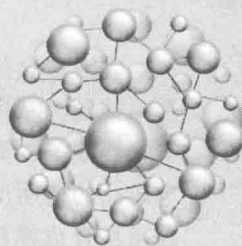
20 世纪 30 年代，基于现代化工业的发展基础，以及对不同性能的塑料、橡胶和纤维的需求，高分子化学和工业逐渐兴起。1933 年德国法本公司将本体聚合制备聚苯乙烯的方法成功地进行了工业化转化，1938 年美国也开发了苯乙烯釜式本体聚合。随后各种性能的聚苯乙烯陆续被商品化，并广泛应用于家电、建材、包装、餐饮等各种行业。同时对聚苯乙烯的合成及性能的研究，也有力地推动了高分子物理及高分子材料应用研究的发展。

聚苯乙烯，英文名为 polystyrene，缩写为 PS，是由苯乙烯单体经加聚反应合成的聚合物，其结构式为：



聚苯乙烯分子链上交替连接着侧苯基。由于侧苯基的体积较大，有较大的位阻效应，而使聚苯乙烯的分子链变得刚硬，且刚性脆性较大。聚苯乙烯无毒、无臭，密度在 $1.04 \sim 1.07 \text{g/cm}^3$ ，收缩率低，尺寸稳定性好，吸湿性低，透光率可达 90% 以上，电绝缘性能好，易着色，易印刷，加工流动性好，耐化学腐蚀性好等。

自美国科学家 Vanderhoff 和 Bradford 在 1955 年报道了窄粒径分布聚苯乙烯微球的制备方法以来，聚苯乙烯微球的制备与研究已成为高分子科学研究的新领域。聚苯乙烯微球不仅具有高分子微球的一般特点，比如凝集性好、球形度好、比表面积大、有表面反应能力、微球粒径大小均一旦可控，而且还具有一些独特的性能，例如刚性大、不被一般溶剂溶解、不易生物降解等，与亲和配位体、蛋白质、染料等物质结合力较强等诸多优点。同时聚苯乙烯微球的苯环比较活泼，可以进行一系列的功能化反应，赋予微球表面不同活性的官能团，使其具有新的功能，从而更好地利用聚苯乙烯的特性，制备出具有潜在应用特性的功能材料。因此，聚苯乙烯微球作为高分子功能材料在免疫医学、生物化学、标准计量、分析化学、胶体科学及色谱分离等领域具有十分广阔的应用前景。



实验一



苯乙烯的乳液聚合

聚苯乙烯微球的常用制备方法包括悬浮聚合、分散聚合、乳液聚合、无皂乳液聚合、种子溶胀聚合等。不同粒径的微球可以用不同的方法制备，分散聚合和种子聚合适用于制备大粒径的微球，且分散性较好；乳液聚合和无皂乳液聚合则常用于制备纳米级的微球，悬浮聚合虽然也可以制备大粒径的微球，但所得微球通常分散性较差。乳液聚合（emulsion polymerization）是从 Harkins 的定性描述和 Ewart 和 Smith 的定量分析开始发展的，它包括非水溶性单体、表面活性剂、乳化剂及水溶性引发剂等基本组分，相比种子溶胀聚合，乳液聚合制备所得聚合物微球粒径（50~800nm）更小。由于乳液聚合具有反应热易排除、获得聚合物分子量高、聚合速率快等优点，因此，乳液聚合技术一直受到广泛关注。

乳液聚合是制备聚苯乙烯微球最通用的方法，本实验采用苯乙烯乳液聚合方法制备聚苯乙烯微球。

一、实验目的

1. 了解乳液聚合原理及乳液聚合中各组分的作用。
2. 掌握乳液聚合相关操作。

二、实验原理

单体在水中分散成乳液状态的聚合，称为乳液聚合。传统的乳液聚合是以大量水为分散介质，在介质中添加水溶性乳化剂，使单体在乳化剂的作用下分散，并使用水溶性的引发剂引发单体聚合，生成的聚合物以微细粒子状悬浮在水中呈白色乳液。

传统乳液聚合中乳化剂的作用是，降低表面张力，使单体乳化成小液滴并形成胶束，提供引发和聚合的场所。在乳液聚合体系中，乳化剂以四种形式存在：以单分子的形式存在于水中，形成真溶液；以胶束的形式存在于溶液中；被吸附在单体液滴表面上，使单体液滴稳定地悬浮在介质中；吸附在乳胶粒表面上维持聚合物乳液体系稳定。乳液聚合反应的聚合场所是乳胶粒，体系中的单体液滴通过乳化剂的作用逐渐扩散进入乳胶粒进行反应。

乳液聚合初期，单体和乳化剂分别处在水溶液、胶束、液滴三相。苯乙烯单体难溶于水，苯乙烯的经典乳液聚合以胶束成核为主。



乳液聚合的优点：聚合速率快、产物分子量高；由于使用水作为介质，易于散热、温度容易控制、费用低；由于聚合形成稳定的乳液体系黏度不大，故可直接用于涂料、黏合剂、织物浸渍等。乳液聚合的缺点是：聚合物中常带有未除净的乳化剂和电解质等杂质，从而影响成品的透明度、热稳定性、电性能等。尽管如此，乳液聚合仍是工业生产的重要方法，特别是在合成橡胶工业中应用得最多。

本实验以苯乙烯为单体，过硫酸钾为引发剂，十二烷基磺酸钠为乳化剂，以水为分散介质进行乳液聚合。

三、实验仪器与样品

实验仪器：三口瓶，回流冷凝管，电动搅拌器，恒温水浴，温度计，量筒，移液管，烧杯，布氏漏斗，抽滤瓶，循环水泵。

实验样品：苯乙烯（新蒸），过硫酸钾，十二烷基磺酸钠，乙醇，蒸馏水。

实验装置如图 1-1 所示。

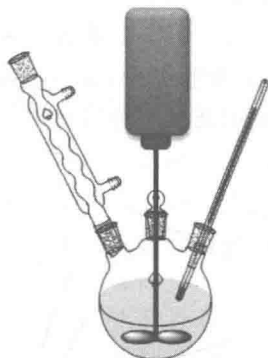


图 1-1 苯乙烯乳液聚合的实验装置

四、实验步骤

1. 在装有搅拌器、冷凝管和温度计的 150mL 三口瓶中加入 50mL 蒸馏水、0.6g 乳化剂十二烷基磺酸钠，搅拌并水浴加热至 50℃，使乳化剂充分溶解。

2. 将水浴温度升高至 80℃ 并恒温搅拌 5min 后，将溶有 0.3g 过硫酸钾的水溶液（10mL）及 10mL 苯乙烯单体依次加入三口瓶中，并升温至 88~90℃ 反应。仔细观察实验现象（反应体系呈白色的乳液状）。

3. 在 88~90℃ 条件下反应 1.5h 后，停止反应，并将乳液倒入 150mL 烧杯中，然后往乳液中加入 5g NaCl，并迅速搅拌以破乳，可以看到大量乳液凝聚，形成白色糊状。

4. 用布氏漏斗抽滤，并用适量热水洗涤产物两次，乙醇洗涤一次，最后把产物抽干，置于 50~60℃ 烘箱中干燥。

5. 称重并计算单体转化率。

五、实验数据记录与数据处理

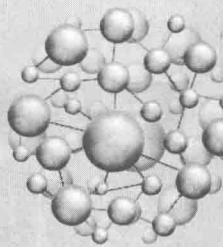
1. 严格按照实验过程记录各组分加入量、反应温度、反应时间等数据。
2. 记录反应时间与转化率数据，与其他聚合方法对比。

六、思考题

1. 乳液聚合方法有什么特点？
2. 根据乳液聚合特点，分析为什么乳液聚合在橡胶工业中应用最多？

七、注意事项

1. 注意观察乳化剂是否完全溶解，乳化剂完全溶解后再加入单体和引发剂，否则实验可能失败。
2. 破乳时，需要一边加氯化钠一边剧烈搅拌，否则氯化钠无法分散开，会影响破乳的效果。



实验二



聚苯乙烯微球的结构表征——红外光谱法

随着对聚苯乙烯微球功能化研究的深入,用现代分析技术研究聚苯乙烯结构,确定结构和性能之间的关系,是制备具有独特功能和应用前景的聚苯乙烯微球不可缺少的重要保障。

红外光谱法是根据分子(官能团)有选择性地吸收红外线发生振动和转动能级的跃迁,通过测定这些能级跃迁的信息来研究分子结构的一种分析方法。傅里叶变换红外线谱仪通过傅里叶变换原理对干涉后的红外线信号进行处理,得到红外吸收光谱图,可以对样品进行定性和定量分析。傅里叶变换红外光谱仪具有扫描速率快、灵敏度和分辨率高等特点,已被广泛地应用于聚合物结构的表征。

红外线的波数可分为近红外区($10000\sim 4000\text{cm}^{-1}$)、中红外区($4000\sim 400\text{cm}^{-1}$)和远红外区($400\sim 10\text{cm}^{-1}$)。其中,中红外区常用于化合物结构表征,将聚合物吸收红外线的情况用仪器记录下来,就得到红外光谱图。

一、实验目的

1. 了解红外光谱分析法的基本原理。
2. 掌握红外光谱样品的制备和鉴别聚合物结构的方法。

二、实验原理

在分子中存在着许多不同类型的振动,这些振动可分为两大类:一类是原子沿键轴方向伸缩使键长发生变化的振动,称为伸缩振动;另一类是原子垂直于键轴方向振动,此类振动会引起分子内键角发生变化,称为弯曲振动。分子振动能与振动频率成正比。不同分子的振动频率是不同的,频率与原子间的键力常数成正比,与原子的折合质量成反比。

原子或分子中存在的每一种振动都对应一定的振动频率,但并不是每一种振动都会和红外线发生相互作用而产生红外吸收光谱,只有能引起分子偶极矩变化的振动(称为红外活性振动)才能产生红外吸收光谱。在正常情况下,这些具有红外活性的分子振动大多数处于基态,被红外辐射激发后,跃迁到第一激发态。这种跃迁所产生的红外吸收称为基频吸收。在红外吸收光谱中,大部分吸收都属于这一类型。除基频吸收外,还有倍频吸收和合频吸收,但这两种吸收都较弱。

多原子分子振动较为复杂，每个键的振动会受其余键振动的影响。实验发现同一种化学键或基团，在不同化合物的红外光谱中，往往出现大致相同的吸收峰位置，称为基团特征频率。例如 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ 中的 CH_3 基团具有一定的吸收峰，而且多数具有 CH_3 基团的化合物，都在同样的频率附近出现吸收峰，这可以认为是 CH_3 基团的特征频率。一般在红外谱图中，以 1300cm^{-1} 为界限。在 $4000\sim1300\text{cm}^{-1}$ ，基团和频率的对应关系比较明确，称为官能团区。在 1300cm^{-1} 以下，红外线不仅能测到它们的伸缩振动，还能测到它们的面内和面外的弯曲振动，谱图的数目很多，很难说明其明确的归属，犹如人的指纹，称为指纹区。表 1-1 给出了高聚物中常见官能团的特征峰位与频率的对应关系。

表 1-1 红外光谱中特征峰位与频率的对应关系

光谱区域/ cm^{-1}	对应的主要吸收基团
4000~3000	O—N 伸缩振动在 $3700\sim3100\text{cm}^{-1}$ ，N—H 伸缩振动在 $3500\sim3300\text{cm}^{-1}$
3300~2700	C—H 伸缩振动，饱和烃 C—H 伸缩振动在 3000cm^{-1} 以下，不饱和烃 C—H 伸缩振动（烯烃、炔烃和芳烃）在 3000cm^{-1} 以上
2500~1900	—C≡C—、—C≡N、—C=C=C—、—C=C=O 和 —N=C=O 伸缩振动
1900~1650	C=O 伸缩振动及芳烃中 C—H 弯曲振动的倍频和合频
1675~1500	芳环、C=C、C=N 伸缩振动，芳烃的 C=C 伸缩振动在 $1500\sim1400\text{cm}^{-1}$ 和 $1600\sim1590\text{cm}^{-1}$ 两个区域
1500~1300	C—H 面内弯曲振动
1300~1000	C—O、C—F、Si—O 伸缩振动和 C—C 骨架振动
1000~650	C—H 面外弯曲振动，C—Cl 伸缩振动

三、实验仪器与样品

实验仪器：本实验采用的 VARIAN-640IR 红外仪见图 1-2。

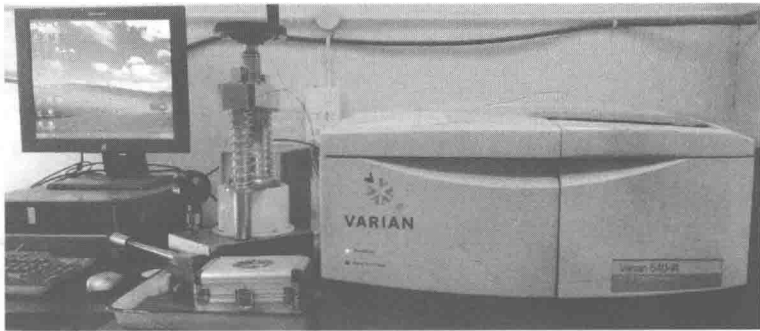


图 1-2 VARIAN-640IR 红外仪

实验样品：聚苯乙烯微球，光谱纯 KBr。

四、实验步骤

- 1. 样品制备：取 50mg 聚苯乙烯微球溶解于 20mL 四氢呋喃中，加入少许甲醇至聚合物



溶液出现明显浑浊。离心，将上层清液倾出，用少许丙酮冲洗三次，真空干燥得到聚苯乙烯粉末。

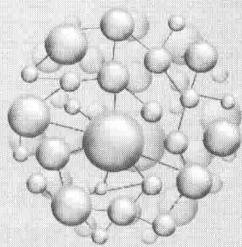
2. 取 2mg 左右的聚苯乙烯粉末和 100mg 左右的 KBr 晶体放在研钵中用力研磨，使得试样均匀分散在 KBr 晶体中。将研好后的粉末小心地转入模具中，用制样机压片。一个较好的样片应该尽可能薄、均匀，并具有一定的透明性。

3. 将制好的样片固定在支架上，按照仪器的操作步骤扫描背景并进行测试。

4. 将谱图与已知标准谱图对照，找出聚苯乙烯谱图中的吸收峰的对对应关系。

五、思考题

1. 影响频率位移和谱图质量的因素有哪些？
2. 有没有可能用红外光谱来检测聚合物中的不同构象？



实验三



聚苯乙烯微球分子量及其分布的测定—— 凝胶渗透色谱法

聚苯乙烯微球的物理性质、溶液性质及功能化聚苯乙烯衍生物的性能等都与聚苯乙烯分子量及分子量分布有关，因此测定聚苯乙烯微球的分子量及其分布具有重要意义。凝胶渗透色谱（gel permeation chromatography, GPC）是 20 世纪发展起来的一种液相色谱，可直接测定聚合物分子量及其分布，还可给出聚合物的支化度、共聚物及共混物的组成等信息。该方法具有快捷、简便、重现性好、进样量少和自动化程度高等优点，现已成为聚合物研究的重要手段。

一、实验目的

1. 熟悉 GPC 法测定高聚物分子量及分子量分布的原理。
2. 掌握 Waters-1500 型凝胶渗透色谱仪的操作技术。
3. 掌握 GPC 数据处理方法。

二、实验原理

凝胶渗透色谱分离原理为体积排除理论，使被测高聚物溶液通过一根装有不同孔径凝胶的色谱柱，柱中可供分子通行的路径有粒子间（较大）和粒子内通孔（较小）。如图 1-3（a）所示，当聚合物溶液流经色谱柱时，较大的分子被排除在粒子的小孔之外，只能从粒子间的间隙通过，速率较快；而较小的分子可以进入粒子中的小孔，通过的速率要慢得多。当聚合物分子进入凝胶渗透色谱柱后，由于不同分子量的分子链尺寸不同导致不同大小的分子向载体孔洞渗透的程度不同，大分子能渗透进去的孔洞数目比小分子少，因此随着溶剂流动，与小分子相比，大分子在柱中保留的时间较短（淋洗时间短），于是整个样品按分子尺寸由大到小的顺序依次流出。

在 GPC 方法中，需要用已知分子量的单分散标准聚合物预先做一条淋洗时间或淋洗体积和分子量对应关系曲线，该曲线称为校正曲线 [图 1-3（b）]。聚合物中几乎找不到单分散的标准样，一般用窄分布的试样代替。在相同的测试条件下，作一系列的 GPC 标准谱图，对应不同分子量样品的淋洗体积。以分子量的对数 $\lg M$ 对淋洗体积 V_e 作图，所得曲线即为