

实验一 高分子材料热过程 DSC 演示实验

一、目的要求：

- 1、熟悉热分析仪的基本原理。
- 2、了解热分析仪的构造原理及性能。
- 3、学习热分析仪的操作方法。

二、基本原理：

差示扫描量热法（DSC）是指在加热的过程中，测量被测物质与参比物之间的能量差与温度之间的关系的一种方法技术。图 1-1 为功率补偿式 DSC 仪器示意图：

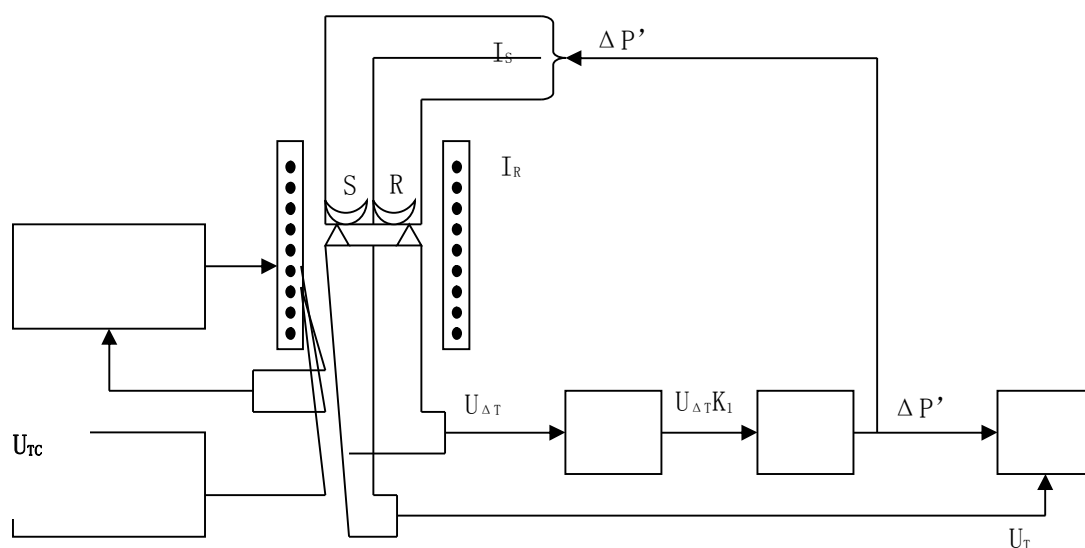


图 1-1 功率补偿式 DSC 示意图

1. 温度程序控制器；2. 气氛控制；3. 差热放大器；4. 功率补偿放大器；5. 记录仪

当试样发生热效应时，譬如放热，试样温度高于参比物温度，放置在它们下面的一组差示热电偶产生温差电势 $U_{\Delta T}$ ，经差热放大器放大后送入功率补偿放大器，功率补偿放大器自动调节补偿加热丝的电流，使试样下面的电流 I_S 减小，参比物下面的电流 I_R 增大，而 $I_S + I_R$ 保持恒定。降低试样的温度，增高参比物的温度，使试样和参比物之间的温差 ΔT 趋于零。上述热量补偿能及时，迅速完成，使试样和参比物的温度始终维持相同。

设两边的补偿加热丝的电阻值相同，即 $R_S=R_R=R$ ，补偿电热丝上的电功率为 $P_S=I_S^2 R$ 和 $P_R=I_R^2 R$ 。当样品没有热效应时， $P_S=P_R$ ；当样品存在热效应时， P_S 和 P_R 的差 ΔP 能反映样品放（吸）热的功率：

$$\begin{aligned}\Delta P &= P_S - P_R = I_S^2 R - I_R^2 R = (I_S + I_R)(I_S - I_R) R \\ &= (I_S + I_R) \Delta V = I \Delta V\end{aligned}\quad (1)$$

由于总电流 $I_S + I_R$ 为恒定，所以样品的放（吸）热的功率 ΔP 只和 ΔV 成正比，记录 ΔP 随温度 T 或者时间 t 的变化就是试样放热速度（或者吸热速度）随 T （或 t ）的变化，这就是 DSC 曲线，在 DSC 中，峰的面积是维持试样与参比物温度相等所需要输入的电能的真量度，它与仪器的热学常数或试样热性能的各种变化无关，可进行定量分析。

DSC 曲线的纵坐标代表试样放热或吸热的速度，即热流速度，单位是 mJ/s ，试样放热或吸热的热量为：

$$\Delta Q = \int_{t_2}^{t_1} \Delta P' dt \quad (2)$$

式（2）右边的积分就是峰的面积，峰面积 A 是热量的直接度量，也就是 DSC 直接测量热效应的热量，但是试样和参比物与补偿加热丝之间总是存在热阻，补偿的热量有些失漏，因此热效应的热量应该是 $\Delta Q = KA$ ， K 为仪器常数，可由标准物质实验确定，这里的 K 不随温度、操作条件而变，这就是 DSC 与 DTA 定量性能好的原因；同时试样和参比物与热电偶之间的热阻可作得尽可能的小，这就使 DSC 对热效应的响应快、灵敏、峰的分辨率好。

图 1-2 是试样的 DTA 曲线或 DSC 曲线的模式图（我们以典型的聚合物 DSC 曲线为例），当温度达到玻璃化转变温度 T_g 时，试样的热容增大就需要吸收更多的热量，使基线发生位移。假如试样是能够结晶的，并且处于过冷的非晶状态，那么在 T_g 以上可以进行结晶，同时放出大量的结晶热而产生一个放热峰。进一步升温，结晶熔融吸热，出现吸热峰。再进一步升温试样可能发生氧化、交联反应而放热，出现放热峰，最后试样则发生分解吸热，出现吸热峰。当然，并不是所有的试样都同时存在上述全部的物理和化学变化的。

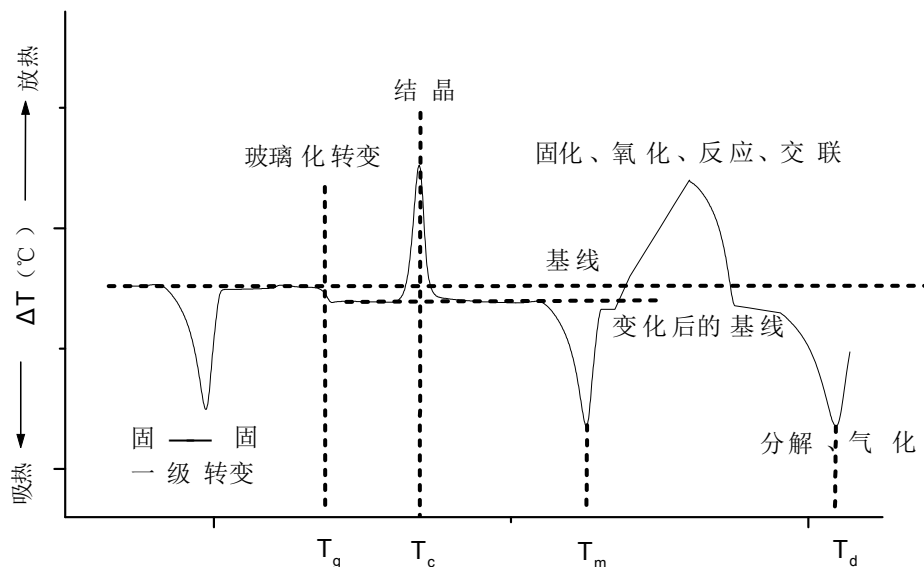


图 1-2 试样的 DTA 曲线或 DSC 曲线的模式图

确定 T_g 的方法是由玻璃化转变前后的直线部分取切线，再在实验曲线上取一点，如图 1-3 (a)，使其平分两切线之间的距离 Δ ，这一点所对应的温度即为 T_g 。 T_m 的确定，对于低分子的纯物质来说，象苯甲酸，如图 1-3 (b) 所示，由峰的前部斜率最大处作切线和基线延长线相交，此点所对应的温度取作为 T_m 。对于聚合物来说，如图 1-3 (c) 所示，由峰的两边斜率最大处引切线，相交点所对应的温度为 T_m ，或者取峰顶温度为 T_m 。结晶温度 T_c 通常也是取峰顶温度，峰面积的取法如图 1-3 (d) 和 (e) 所示。可以用积分的方法求出。

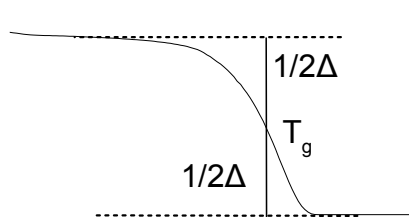


图 1-3 (a) T_g 的确定

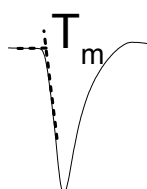
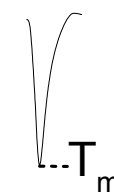


图 1-3 (b)



(c) T_m 的确定



图 1-3 (d)

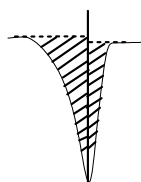


图 1-3 (e) 峰面积的确定

随着科学技术的进步，热分析仪也发生了很大的变化，特别是在控制技术和数据处理方面，先进的硬件和软件大大简化了我们的工作。现代热分析仪由计算机和相应的软件控制，

不但提高了仪器的精度，还可以自动处理数据，求出 T_g 、 T_m 和峰面积 A 等重要参数。

三、仪器：

DSC-8000 型热分析仪（美国 PE 公司）如图 1—4 所示主要由炉体，支架，天平，水浴系统，天平，计算机组成。



图 1—4 (a)

四、操作步骤

(一) 测量准备

测试样品为 PE-PA 复合薄膜，严禁测试易挥发、对 Al 坩埚有污染的样品，测试样品形状为粉末状、片状、块状，保证样品与测量坩埚底部接触良好且样品适量（如：在坩埚中放置 1/3 厚或 10mg）以便减小在测试中的样品温度梯度，确保测量精度。

开机后调整保护气体及吹扫气体的输出压力和流速。

参比使用空坩埚，参比物与样品使用相同的坩埚。

（二）样品测试程序

样品的称量：取一个坩埚，将坩埚盖和坩埚底一起放在天平上称量，记录坩埚的重量。将事先准备好的 PE-PA 复合薄膜放入坩埚，在天平上称量出复合薄膜质量。

打开测试软件，按要求填写相关数据，如样品编号、坩埚质量、样品质量等。设置吹扫气和保护气均为氮气，起始温度为 20 摄氏度，结束温度为 250 摄氏度，升温速率 15 摄氏度/分钟。

记录得到的谱图。

五、数据处理

仪器运行过程中已经自动把数据存入指定的文件，用分析软件打开文件，并且指定相应的坐标和单位，就能自动画出图谱，用软件提供的处理手段，我们可以得到想要的 DSC 数据和谱图。

实验二 高聚物熔融指数的测定

一、实验目的

- 1、了解熔融指数仪的构造及使用方法
- 2、了解热塑性高聚物的流变性能在理论研究和生产实践上的意义

二、实验原理

熔融指数(MI)是指热塑性塑料在一定温度,一定压力下,熔体在10分钟时间内通过标准毛细管的重量,用克/10分钟来表示。用来区别各种热塑性高聚物在熔融态时的流动性。同一种高聚物是以用熔融指数来比较高聚物分子量大小,用来指导合成工作,一般说,同一种类高聚物(结构一定),其熔融指数愈小,分子量就愈高。反之,熔融指数愈大,分子量愈小,加工时的流动性就好一些。但是从熔融指数仪中得到的流动性数据是在人低切变速率下获得的,而实际成型加工过程往往是在较高切变速率下进行的。因此,在实际加工工艺过程中,还要研究熔体粘度与温度切应力的依赖关系,对某一热塑性高聚物来讲,只有当熔融指数与加工条件、产品性能从经验上联系起来之后,才具有较多的实际意义。此外,由于结构不同的聚合物测定熔融指数时选择的温度、压力均不相同,粘度与分子量之间的关系户也不一样。因此,熔融指数只能表示同一结构聚合物在分子量或流动性能方面的区别,而不能在结构不同的聚合物之间进行比较。

由于熔融指数仪及其测试方法的简易性,国内生产的热塑性树脂常附有熔融指数的指标。熔融指数测定已在国内外广泛应用。

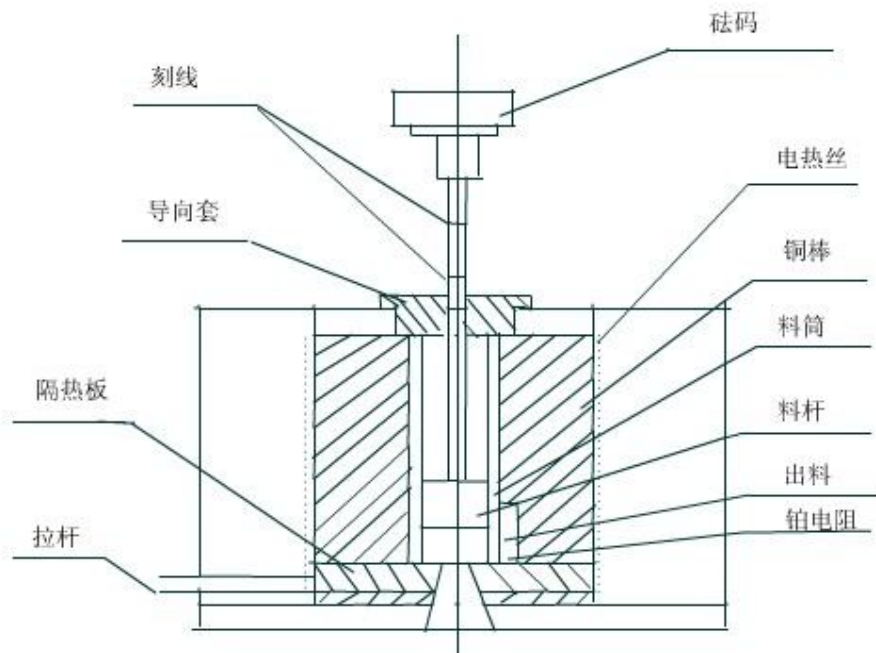


图2 仪器结构生产力简图

三、仪器构造

熔融指数仪是一种简单的毛细管式的低切变速率下工作的仪器，熔融指数由主体和加热控制两个部分组成。

主体结构见上图，其中主要部分说明如下：

- 1、砝码：砝码重量应包括压料杆在内以便计算方便。
- 2、料筒：由不锈钢组成，长度为 160mm，内径为 $9.55 \pm 2.02\text{mm}$ 。
- 3、压料杆（压料活塞）：由不锈钢制成，长度为 $210 \pm 0.1\text{mm}$ ，直径 9mm，杆上有相距 30mm 的刻线，为割取试样的起止线。
- 4、出料口：几钨钴合金制成，内径为 $2.095 \pm 0.005\text{mm}$ 。
- 5、炉体：用导热快、热容量大的金属材料黄铜制成，中间长孔是放料筒的，铜体四周绕以电阻丝进行通电加热。筒体另开对称两长孔，一是放置电阻做感温元件，提供控温讯号，另一长孔放置 EA—2 热电偶，与 XCZ—101 高温计连接，用来监视加热炉的温度。
- 6、控温系统由控温定值电桥、调制解调放大器、可控制及其触发电路组成。
- 7、温度数值由 XCE—101 高温计指示，也可利用测温插口外接电位差计或用温度计插入进行直接测温。后两种方法较精确。

四、实验条件选择

1、温度、负荷的选择：测试温度选择的依据，首先要考虑热塑性高聚物的流动温度。所选择温度必须高于所测材料的流动温度，但不能过高，否则易使材料在受热泪盈眶过和中分解。负荷选择要考虑到熔体粘度的大小(即熔融指数的大小)，对粘度大的试样应取较大的负重，对小粘度小的试样应取较小的负重。

根据美国 ASTM(美国材料与试验协会标准)规定，对聚乙烯可用 190℃/2160 克或 125℃/325 克。聚丙烯可用 230℃/2160 克。

2、试样量选择：试样是可以放入圆筒中的热塑性粉料、粒料、条状、条状薄片或模压块料。取样量和熔融指数(MI)关系，见下表(供参考)

熔 融 指 数 MI (g/10min)	试样量 g	毛细管孔径 mm	切取试条的间隔时间 min
0.1~1.0	2.5~3	2.095	6.00
1.0~3.5	3~5	2.095	3.00
3.5~10	5~8	2.095	1.00
10~20	4~8	2.095	0.50

五、实验步骤

1、样品称取：(样品使用前要恒温干燥除水)聚乙烯 4 克选用 190℃ 荷重 2160 克，聚丙烯 4 克选用 230℃ 荷重 2160 克，分别进行测定。

2、调温和恒温：接通电源，旋转“控温定值”旋钮到所选取的温度值(每一数码相当于 50℃，每一小格相当于 0.5℃)，并注意温度校正。也可将水银温度计放入“测温孔”观察温度，调正旋钮到所需的温度值。

3、装出料口：将活底板向里推进，然后由炉口将出料口垂直放下，如有阻力可用清料杆轻轻推到底。

4、装料：温度稳定到定值后通过漏斗向料筒中装入称好试样，用活塞杆将料压实，开始用秒表计时。

5、取样：试样在料筒中经 5—6 分钟的熔融预热，装上导向套，在活塞顶部装上选定的负荷砝码，试样从出料口挤出。自柱塞第一道刻线与炉口平行时开始取样，到第二道刻线与炉口

平时取样截止。切取五个切割段：样品为聚乙烯，每隔 2 分钟切一段；样品为聚丙烯，每隔 3 分钟切一段。含有气泡的切割段弃去。

6、计算：取五个切割段，分别称其重量，并按下式计算熔融指数(MI)：

$$(MI) = \frac{W \times 600}{t} \text{ (克/10分)}$$

其中 W：五个切割段平均重量(g) t：

取样间隔时间(秒)

7、清洗：测定完毕，挤出余料，拉出活底板。用清料杆由上推出出料口，将出料口各压料清洗干净。把清料杆按上手柄缠上棉纱清理料筒。

六、结果和讨论

1、列出数据，并分别计算出聚乙烯、聚丙烯的 MI。

2、讨论影响 MI 的主要因素。

实验三 高分子材料拉伸演示试验

一、实验目的

掌握塑料拉伸试验方法，了解塑料拉伸试验机的基本结构和工作原理，并通过试样的拉伸应力—应变曲线和各试验数据来分析该材料的静态拉伸力学性能，对其拉伸强度、屈服强度、断裂伸长率和弹性模量作出评价。

二、实验原理

在规定的试验温度、湿度与拉伸速度下，通过对塑料试样的纵轴方向施加拉伸载荷，使试样产生形变直至材料破坏。记录下试样破坏时的最大负荷和对应的标线间距离的变化情况。(在带微机处理器的电子拉力机上，只要输入试样的规格尺寸等有关数据和要求，在拉伸过程中，传感器把力值传给电脑，电脑通过处理，自动记录下应力—应变全过程的数据，并把应力—应变曲线和各测试数据通过打印机打印出来)。

三、实验设备与拉伸试样

1. 试验设备

万能试验机 机械传动原理同机械式拉力机，但精密度高于普通机械式拉力机。当试样受载拉伸时，力值和材料的伸长率由传感器感量输入电脑，经电脑处理同时在屏幕上显示出来。每个试样试验结束，电脑自动记录全过程并存入硬盘，试验者需要哪一个试样的应力—应变曲线图，需要哪一个数据，随时可以从连接电脑的打印机上打印出来。

2. 拉伸试样

试样的形状和尺寸 标准方法规定使用四种型号的试样。

试样的选择

热固性模塑材料：用 I 型。

硬板材料：用 II 型(可大于 170mm)。

硬质、半硬质热塑性模塑材料：用 2 型，厚度 $d=(4\pm 0.2)\text{mm}$ 。

软板、片材：用 III 型，厚度 $d\leq 2\text{mm}$ 。

塑料薄膜：用 IV 型。

对试样的要求

①试样表面应平整、无气泡、裂纹、分层、无明显杂质和加工损伤等缺陷，有方向性差异的

试片应沿纵横方向分别取样。

②硬板厚度 $d < 10\text{mm}$ 时，以原厚作为试样的厚度；当厚度 $d > 10\text{mm}$ 时，应从一面机械加工成 10mm 。

③测试弹性模量，用厚 $4\sim 10\text{mm}$ 的 II 型试样或用长 200mm 、宽 15mm 的长条试样。

④每组试样不少于 5 个。

四、实验步骤

1. 实验条件

(1) 试验速度(空载) A: $(10 \pm 5)\text{mm} / \text{min}$, B: $(50 \pm 5)\text{mm} / \text{min}$, C: $(100 \pm 10)\text{mm} / \text{min}$ 或 $(250 \pm 50)\text{mm} / \text{min}$ 。

①热固性塑料、硬质热塑性塑料，用 A 速。

②伸长率较大的硬质、半硬质热塑性塑料(如 PP、PA 等)，用 B 速。

③软板、片和薄膜用 C 速。相对伸长率 $< 100\%$ 的用 $(100 \pm 10)\text{mm} / \text{min}$ 速度，相对伸长率 $> 100\%$ 的用 $(250 \pm 50)\text{mm} / \text{min}$ 速度。

(2) 测定模量时可用 $1\sim 5\text{mm} / \text{min}$ 的拉伸速度，其变形量应准确至 0.01mm 。

2. 具体实验步骤

按 GB1039—92 标准方法的规定调节试验环境处理试样

(1) 试验环境 温度：热塑性塑料 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ ，热固性塑料 $(25 \pm 5)^\circ\text{C}$ 。湿度：相对湿度 $(65 \pm 5)\%$ 。

(2) 试样预处理 将试样置于小的环境中，使其表面尽可能暴露在环境里。不同厚度 d 的试样处理时间如下： $d < 0.25\text{mm}$ 的试样不少于 4h； $0.25\text{mm} < d < 2\text{mm}$ 的试样不少于 8h； $d > 2\text{mm}$ 的试样不少于 16h。

(3) 测量试样的厚度和宽度 模塑试样和板材试样准确至 0.05mm ；片材试样厚度 0.01mm ；薄膜试样厚度 0.001mm ；每个试样在距标线距离内测量三点，取算术平均值。

(4) 测试伸长时 应在试样上被拉伸的平行部分作标线，此标线对测试结果不应有影响。

(5) 用夹具夹持试样时 要使试样纵轴方向中心与上、下夹具中心连线相重合，并且松紧适宜，不能使试样在受力时滑脱或夹持过紧在夹口处损坏试样。夹持薄膜试样要求在夹具内衬垫橡胶之类的弹性薄片。

(6) 按所选择的速度 开动机器，进行拉伸试验。

(7) 试样断裂后 读取负荷及标距间伸长，或读取屈服时的负荷。若试样断裂在标距外的

部位，则此次试验作废，另取试样补做。

(8) 测定模量时应记录负荷及相应变形量，作出应力—应变曲线。

五、实验结果及数据处理

(1) 拉伸强度、拉伸断裂应力、拉伸屈服应力以 σ_t (MPa = 1N / mm²) 表示，按下式计算：

$$\sigma_t = F/b*d$$

式中 F —最大负荷、断裂负荷、屈服负荷，N

b —试样宽度，mm

d —试样厚度，mm

(2) 断裂伸长率 ε_t (%) 按下式计算：

$$\varepsilon_t = (G-G_0)/G_0 \times 100\%$$

式中 G_0 —试样原始标线间距离，mm

G —试样断裂时标线间距离，mm

(3) 弹性模量以 E_t (N / mm²) 表示。为了计算弹性模量，通常要作出应力—应变曲线，再从曲线的初始直线部分按下式计算弹性模量 E_t ：

$$E_t = \sigma / \varepsilon$$

式中 σ —应力，(N / mm²)

ε —应变，mm / mm

(4) 实验数据的处理。

① σ_t 取三位有效数字(薄膜取二位)， ε_t 、 E_t 取二位有效数字，以起码三个有效试验数据的算术平均值表示实验结果。

② 如果要求计算偏差值 S ，由下式进行计算：

$$S = \sqrt{\frac{\sum (X - \bar{X})^2}{n-1}}$$

式中 X —单个测定值

\bar{X} —一组测定值的算术平均值

n —测定个数

五、思考题

(1) 叙述塑料拉伸试验原理。

- (2) 为什么试验温度偏高，试样的拉伸强度偏低，而伸长率偏大？
- (3) 为什么试验速度越快，断裂伸长率越低？
- (4) 试样拉伸试验过程出现细颈，对结果有什么影响，为什么？
- (5) 注射成型模塑拉伸试样模具的设计和保养特别要注意些什么？

实验四 高分子稀溶液粘度测试演示实验

一、实验目的

- 1、掌握毛细管粘度计测定高聚物分子量的原理。
- 2、学会用粘度法测定特性粘度。

二、实验原理

粘度法是测定高聚物分子量的简便方法之一。该方法是根据线型高聚物溶液的粘度随分子量增加的原理来测定的。由于溶液中大分子链段间及溶剂分子与大分子间的相互作用，使分子链具有很复杂的构象，因此溶液粘度虽然与分子量有一定的关系，但它们之间的关系只能由某些经验方程式来确定。

通常，将纯溶剂的粘度记作 η_0 ，将高分子溶液的粘度记作 η ，溶液粘度与纯溶剂粘度之比 η/η_0 称为“相对粘度”，用 η_r 表示

$$\eta_r = \eta/\eta_0$$

而将溶液粘度增加的分率称为“增比粘度”，用“ η_{sp} ”表示

$$\eta_r = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_r - 1$$

对于一般低分子溶液，其增比粘度 η_{sp} 与浓度成正比关系，则 η_{sp}/C 为常数， η_{sp} 又称“比浓粘度”。对高分子溶液而言，由于大分子链的特殊性，比浓粘度表现出高粘度的特性，并且其增比粘度随溶液粘度的增加而增加，为了得到粘度与分子量之间的对应关系，往往用消除浓度对增比浓度的影响来求得，即取浓度趋于零时的比浓粘度（因为浓度趋于零时，大分子间作用力可忽略不计），用 $[\eta]$ 表示，称为特性粘度（或特征粘度）。（毫升/克）

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C} \quad \text{或} \quad [\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\ln \eta_r}{C}$$

高聚物的特性粘度与分子量的关系，还与大分子在溶液里的形态有关。一般大分子在溶液中卷得很紧，当流动时，大分子中的溶剂分子随大分子一起流动，则大分子的特性粘度与其分子量的平方根成正比；若大分子在溶液中呈完全伸展和松散状，当流动时，大分子中溶

剂分子是完全自由的，此时大分子的特性粘度与分子量成正比，而大分子的形态是大分子链段和大分子---溶剂分子之间相互作用力的反映。因此，特性粘度与分子量的关系随所用溶剂、测定温度不同而不同，目前常采用一个包含两个参数的经验式来表示

$$[\eta]=KM^{\alpha}$$

方程式中，K、 α 是与聚合物种类、溶剂体系、温度范围等有关的常数，也有的需要借助其他直接测定分子量方法来确定。

将上式化成对数形式：

$$\log[\eta]=\log K + \alpha \log M$$

只要将经过仔细分级的样品，测定各级分的 $[\eta]$ 和用光散射法、渗透压法、超速离心等直接方法测定相对应的分子量，就可以作出 $\log M$ 的线性关系图，此时直线的斜率为 α ，直线的截距为 $\log K$ ，从而求出K与 α 。

三、实验仪器及材料

乌式粘度计一个；恒温水槽一套(包括：自动搅拌器、继电器、水银接触温度计、调压器、加热器、50℃温度计)；秒表一块；5mL、10mL 移液管各一支；25mL、50mL 容量瓶各一个；2#或3#熔砂漏斗两个；聚乙烯醇样品；蒸馏水。

四、实验步骤

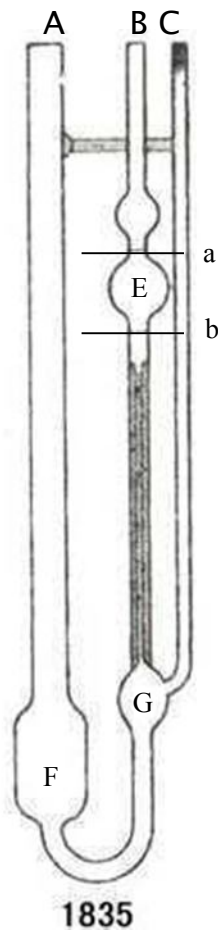
(1) 纯溶剂流出时 t_0 的测定：

将干净烘干的粘度计，用过滤的纯溶剂洗 2 到 3 次，再固定在恒温 $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 水槽中，使其保持垂直，并使 E 球全部浸泡在水中并过 a 线，然后将过滤好的纯溶剂从 A 管加入 10~50ml 左右，恒温 10~15 分钟，开始测定，闭紧 C 管上的乳胶管，用吸耳球从 B 管将纯溶剂吸入 G 球的一半，拿下吸耳球打开 C 管，记下纯溶剂流经 ab 刻度线之间的时间为--。重复三次测定，每次误差 <0.2 秒，取三次的平均值。

(2) 溶液流经时间 t 的测定：

取洁净干燥的聚乙烯醇试样，在分析天平下准确称取 $0.05 \pm 0.001-0.002\text{g}$ ，溶于 50ml 烧杯内（加纯溶剂 10ml 左右），微微加热，使其完全溶解，但温度不宜高于 60°C ，待溶质完全溶解后用 G2 砂蕊漏斗滤至 15ml 容量瓶内，(用纯溶剂将烧杯洗 2~3 次滤入容量瓶内)。恒温 15 分钟左右，用准备好的纯溶剂稀释到刻度，反复摇均匀，再加入粘度计内，(15ml

左右)。恒温 10~15 分钟即测定，测定方法同测定溶剂一样。



上海頊光电子科技有限公司

五、实验结果及数据处理

1、测得数据记入下表

次数	t_0	t	η_r	η_{sp}	$[\eta]$
1					
2					
3					
平均					

聚乙烯醇在水溶液中，30 摄氏度时， $K=42.8 \times 10^{-3}$ $\alpha=0.64$

根据： $\eta_r = \eta/\eta_0 \approx t/t_0$ ， $\eta_{sp} = \eta_r - 1 \approx t/t_0 - 1$ ，考察 $\ln \eta_r/C$ 及 η_{sp}/C 对 C 的规律（作图），两条直线在 y 轴上的交点即为该种聚合物在相应实验条件下测得的特性粘度。

根据： $[\eta] = KM^\alpha$ 可计算出聚合物的黏均分子量。

五、思考题

- 1.从手册上查 K 、 α 位时要注意什么?
- 2.能否先测纯溶剂的流出时间再测溶液的流出时间?
- 3.配制高分子溶液时，选择多大浓度较为适合?
- 4.你对测定聚合物分子量的其它方法有多少了解?