

兰州理工大学材料科学与工程学院

高分子科学

实
验
指
导
书

实验一 同步热分析

1. 实验目的

- (1) 了解同步热分析仪的原理
- (2) 学会用同步热分析仪测定聚合物的熔融温度 T_m 、热分解温度 T_d 。

2. 实验原理

同步热分析是研究在程序控温过程中样品因化学反应和物理变化所引起的质量变化和热量变化。

3. 实验仪器和试样

德国 **NETZSCH STA449C** 同步热分析仪。干燥好的 PMMA 树脂。

4. 实验步骤

- (1) 开机过程无先后顺序。
- (2) 开机后，首先调整保护气及吹扫气体输出压力及流速并待其稳定。
- (3) 测试前必须保证样品温度达到室温及天平稳定，然后才能开始。
- (4) 打开炉体将装好样品的坩埚放置在样品支架上，放下炉体。
- (5) 编辑测试程序。
- (6) 开始测量。
- (7) 测试结束后，等温度降到 200°C 以下后打开炉体取出样品。
- (8) 利用数据处理软件对测试结果进行分析。

5. 注意事项

- (1) 保持样品坩埚的清洁，应使用镊子夹取，避免用手触摸。装完样品后，注意坩埚的底部及坩埚周围不要有样品粘在外面。
- (2) 应尽量避免在仪器极限温度（1500℃）附近进行长时间恒温操作。
- (3) 实验完成后，必须等炉温降到 200℃ 以下后才能打开炉体。
- (4) 在测量过程中，应尽量避免或不使用控制仪上的 power 键来控制炉子加热。
- (5) 仪器的最大升温速率为 50K/min，最小升温速率为 0.1K/min。
推荐使用的升温速率为 10K/min 到 30K/min。

6. 思考题

- (1) 由 DSC 和 TG 曲线可知，基线并非是一条平行于横坐标的直线，试分析其原因。
- (2) 从 DSC 和 TG 曲线上可以得到哪些信息？

实验二 聚合物温度-形变曲线的测定

施加一定荷重于聚合物试样上，并在一定范围内改变温度，观察试样形变随温度的变化，以形变或相对形变对温度作图，所得的曲线，通常称为温度—形变曲线。

测定温度—形变曲线，是研究聚合物力学性质的一种重要的方法。从测量得到的曲线上，可以标定出试样的玻璃化温度 T_g 、流动温度 T_f 和熔点 T_m ，这些数据反映材料的热机械特性，对于评价被测试样的使用性能、确定适应温度范围和选择加工条件是很有实用意义的。另一方面，聚合物的许多结构因素（包括化学结构、分子量、结晶、交联、增塑和老化等）的改变，都会在其温度—形变曲线上有明显的反映，因而测定温度—形变曲线，也可以提供许多关于试样内部结构的信息，成为配合其他方法进行聚合物结构研究的有力手段。

1. 实验目的

- (1) 了解温度—形变曲线仪的结构和使用方法
- (2) 掌握测定聚合物温度-形变曲线的方法；验证线型非晶聚合物的三种力学状态理论。
- (3) 测定聚甲基丙烯酸甲酯的玻璃化温度 T_g 和流动温度 T_f 。

2. 实验原理

由于高分子运动单元的多重性，而它们的运动又具有温度依赖性，当作用的外力一定时，聚合物在不同的温度范围内，可以呈现完全不同的力学特性。

线性非晶聚合物有三种不同的力学状态。在温度足够低时，由于

高分子链和链段的运动均被“冻结”，外力的作用只能引起高分子链长和键角的改变，因此聚合物的弹性模量大，形变量小，表现出硬而脆的物理机械性质，这时聚合物处于玻璃态，在相当宽的玻璃态温度区间内，聚合物的这种力学性质变化不大，因而温度—形变曲线上玻璃区是接近横坐标的、斜率很小的一段直线，随着温度的升高，分子热运动能量的逐渐增加，到达一定值后，链段运动首先“解冻”，开始运动而参加到形变机制中去，使聚合物的弹性模量骤降，而形变量大增，表现为柔软而富于弹性的高弹体，聚合物进入高弹态，温度—形变曲线起先急剧向上弯曲，随后基本维持在某一形变水平上，出现一段“平台”；温度进一步升高，直至整个高分子链能够移动，聚合物进入粘流状态，成为可以流动的粘液，形变又急剧增加，使曲线向上弯曲。玻璃态与高弹态之间的转变温度就是玻璃化温度 T_g ，高弹态与粘流态之间的转变温度就是流动温度 T_f ，它们是聚合物试样的重要指标，对于线性非晶聚合物来说，前者是塑料的使用温度上限，橡胶类材料的使用温度下限，后者是成型加工温度下限。试样的这两个温度值都可以由温度—形变曲线按直线外推法给出。

3. 实验仪器和试样

上海天平仪器厂生产的 RJY—1P 热机械检测仪
干燥好的 PMMA 薄片试样。

4. 实验步骤

- (1) 接好冷凝水后，打开所有开关，开机无先后顺序。
- (2) 开机后预热 20 min，加样(装样前堵住开口)。

加压，12g（砝码），砝码托盘有黑点的向前。

(3) 托上炉体，看数据站接口单元。

a.选择量程：

测膨胀系数：量程 $\pm 100\ \mu\text{m}$ 或 $\pm 50\ \mu\text{m}$ ；

测熔融软化点：量程 $\pm 1000\ \mu\text{m}$ 或 $\pm 2500\ \mu\text{m}$

b.调节调零旋钮（在炉体上调节）：

观察数据站接口单元 TMA 值：测膨胀系数数值为负值，测
熔融软化点数值为正值（绝对值 $<4.8\text{DPM}$ ）。

逆时针方向，数值增大；顺时针方向，数值减小。

c. 输出电压不用管；

温控单元 SV STOP——0.0。如果没显示 STOP 摠 \triangleleft 就显示了。

(4) 软件程序操作：

a.在桌面上打开温控程序，在温度程序里设

初始温度为 0（始终为 0）；

终止温度根据需要设定

升温速率小于 $25^\circ\text{C}/\text{min}$

然后确认。

程序段：

初始温度为前段的终止温度

终止温度 0°C

时间-121

确定→完成→一系列确定→数据采集→最小化

b.在桌面上打开采样程序→采样→种类弯曲(根据要求而定) →

量程±1000，DTMA(5)（常用的×5或×10）。

起始温度（自己定）

结束温度（自己定）

样品名称

样品长度(测量高度，形状要求 Y 轴方向两面尽量平行)

测量熔融软化点等必须先输入一个大概值，必须输值不能空着。

(5) 启动电炉→点击 RUN 运行。

设置完成后→存盘返回

(6) 温控程序点 STOP，等待主机输出电压接近 0V，按电炉停止

卸掉载荷放下炉体→取出样品（温度降低样品会粘在碳棒上）。

5. 注意事项

(1) 开机后，预热 20min 再测试，使仪器达到一个稳定的状态。

(2) 测试完毕，放下炉体后，立即取出样品，以防温度降低样品粘在碳棒上。

实验三 凝胶渗透色谱法测聚合物的分子量分布

1.实验目的

- (3)了解 GPC 仪的工作原理
- (4)掌握凝胶渗透法测定分子量及分子量分布的原理
- (5)学会用 GPC 仪测定聚合物分子量分布的方法

2.实验原理

凝胶渗透色谱是以多孔树脂为固定相，用溶剂推动分子量大小不同的样品流过固定相产生大小分子顺序流出的分离，以流出级份的保留时间（洗脱体积）提供其分子量（尺寸）的信息，用检测器得到各流出组分的强度和流出时间，用已知分子量的标样标定出流出时间和分子量的关系，然后用标定好的时间和分子量的关系对未知样各流出级份的时间（分子量）和强度进行统计计算得到分子量分布的方法。

3.实验仪器和试样

PL 常温凝胶渗透色谱仪 GPC50，试剂瓶，注射器
聚苯乙烯，四氢呋喃。

4.实验步骤

- (1) 溶剂准备
- (2) 仪器开机
- (3) 仪器温度条件化；仪器 RI 检测器条件化。
- (4) 样品制备
- (5) 编辑样品测试程序

- (6) 样品测试
- (7) 数据处理
- (8) 仪器转入到低流速的恒温状态（此时 pump 的流速设定为 0.1ml/min）；仪器降温及关机：当 pump 的流速为 0.1ml/min 开始降温，当柱温低于 30℃时，可以使仪器进入 standby 状态，关闭仪器电源。

5. 注意事项

- (1) 为延长柱子使用寿命，在样品溶解后，可以将样品进行过滤，防止有不溶凝胶阻塞柱头。
- (2) 样品浓度不要太大，一般控制在 1%左右。
- (3) 样品注射后，等待 10 秒以后再拔针。

6. 思考题

- (1) GPC 测定分子量方法属什么方法？
- (2) 影响凝胶渗透色谱数据置信度的因素有哪些？