

高分子材料设计与实践-实验目录

1. 高分子发光材料的合成及表征-张其胜
2. 稀土催化剂催化丙交酯开环聚合及性质测试-凌君, 倪旭峰
3. α -烯烃与极性单体的共聚及其结构表征-傅智盛.
4. 双金属催化剂催化二氧化碳/环氧化物共聚实验-张兴宏
5. 丙烯酸正丁酯 - 苯乙烯无规共聚物的制备及其玻璃化转变研究
-杜滨阳
6. 嵌段聚合物胶束的制备及作为药物载体的应用-金桥
7. 浸没相转化法制备聚合物超微滤膜及膜结构与性能表征-朱利平
8. 层层自组装法制备聚电解质-纳米粒子复合薄膜-仝维鋈
9. 高分子 PTC 材料的制备与性能测试-沈烈
10. 聚合物共混复合材料：熔融制备、力学性能测试和形态观察-杜淼
11. 聚丙烯材料的透明改性-左敏
12. 高分子水凝胶的制备及其性能测试-吴子良
13. 凝胶介质中的单晶生长与单晶复合结构的表征-李寒莹
14. 快速指数增长层状组装薄膜及其载药应用-任科峰
15. 导电高分子气敏材料的制备及其响应特性测试-李扬
16. 高分子凝胶电泳表征和分离生物大分子-刘建钊
17. 脂肪族聚酯的缩聚合成及表征-朱蔚璞
18. 离子扩散诱导组装高分子/石墨烯功能涂层-高微微

实验一 高分子发光材料的合成及表征

指导教师：张其胜

一、预备知识

1. 高分子材料：光电功能高分子，有机电致发光；
2. 高分子化学：共轭聚合物的合成；
3. 高分子物理：分子量、玻璃化转变温度、紫外-可见吸收。

二、实验目的

1. 了解高分子发光材料的基本概念和应用领域，掌握制备共轭高分子的方法。
2. 通过文献阅读和实验了解光致发光及电致发光的基本原理及表征手段。
3. 可以根据需要设计具有特定性能的高分子发光材料及电致发光器件。

三、实验背景及原理

光致发光是指物质吸收光子跃迁到激发态后再返回基态，同时发出光子的过程。具有光致发光特性的共轭高分子是类重要的功能材料，具有种类繁多、设计灵活、色彩丰富、可调性好、量子产率高等优点，在转光农膜、荧光油墨、化学传感器、生物荧光探针、有机电致发光等方面有着广泛的用途。

电致发光是生成激发态分子并辐射跃迁的另一途径，是电能转化为光能的过程。电致发光器件的基本原理可以解释成空穴和电子分别从正负电极注入，同时被发光分子捕获后形成激子，激子辐射衰减发光。不同于无机发光器件（LED），单个有机电致发光器件（OLED）可以做得极小，整机又可具有超薄、柔性、超大尺寸等优点，因此被认为是完美的显示与照明技术。目前小尺寸 OLED 屏幕已在高端电子产品上得到应用，OLED 电视也已上市。今后，在解决高效蓝光 OLED 的稳定性问题后，OLED 甚至可以用于照明。

基于溶液加工工艺的高分子电致发光器件是有机电致发光器件中的重要一类，是 OLED 未来的发展方向。本实验将合成经典蓝光高分子材料——聚芴，进而了解光致发光与电致发光的基本原理及表征手段。

四、主要环节

（一）实验方案的制定

1. 确定聚芴及其共聚物的合成方法、所需玻璃仪器和其他设备；
2. 自学紫外-可见分光光度计、荧光光谱仪、绝对量子产率测试系统的基本原理，现场学习以上仪器的操作方法。
3. 现场学习并记录 OLED 器件的制备及表征的详细步骤，制定实验方案。

(二) 实验的实施 (实验步骤)

1. 聚芴均聚物的合成与提纯

- (1) 1.0 g 单体溶于 10 mL 甲苯中, 加入 6 mL 2 mol/L 碳酸钠水溶液, 鼓氮气 5 分钟。加入四(三苯基膦)钯的甲苯溶液 (0.012 mmol/mL) 0.6 mL 和两滴 Aliquat 336, 在 95°C 下反应 24 h 后冷却至室温。在 300 mL 甲醇中沉淀出粗产物, 真空干燥后计算产率。
- (2) 填充硅胶色谱柱, 用二氯甲烷为淋洗剂, 分离提纯聚芴。
- (3) 所得产物在 50°C 真空烘箱中烘干 24 小时, 称重并计算产率。测试并分析产物的核磁谱。用 GPC 和 DSC 表征产物分子量及玻璃化转变温度。

2. 聚芴的光物理表征

- (1) 按 200mg/ml 浓度将聚芴溶于二氯甲烷中, 用匀胶机在干净的石英片上旋涂一层聚芴。
- (2) 用紫外-可见分光光度计测试聚芴溶液的吸收光谱。
- (3) 用荧光光谱仪测试聚芴溶液及薄膜的发射光谱。
- (4) 用绝对量子产率测试系统测试聚芴溶液及薄膜的光致发光效率。

3. 聚芴的电致发光器件的制备及表征

- (1) 清洗 ITO 导电玻璃, 在 ITO 玻璃表面用旋涂法沉积一层 50 nm 厚的聚(3,4-乙烯二氧噻吩) (PEDOT), 200°C 热交联 10 分钟。继续用旋涂法沉积一层 100 nm 厚的聚芴, 转移到真空镀膜机中沉积金属电极。
- (2) 从把器件从真空镀膜机转移到手套箱中, 封装后取出, 测试器件的电压-电流-亮度曲线、光谱及寿命。

(三) 自由设计的探索性实验——提高器件性能的尝试

自由发挥, 从材料设计及器件优化两个角度提出可能提高聚芴器件效率或寿命的方法。制定实验方案, 备齐原材料, 预约设备, 最后按计划开展探索性实验, 采集实验数据。

(四) 撰写实验总结

1. 记录实验过程及观察到的现象、具体数据。
2. 对实验现象和数据进行分析, 讨论可能影响材料及器件性能的诸多因素。
3. 比较改进前与改进后的聚芴器件性能, 对结果进行合理解释。

五、研讨问题

1. 机电致发光技术有哪些潜在用途? 溶液加工技术的优点及难点有哪些?
2. 描述高分子发光材料光物理性能的参数有哪些? 这些参数的影响因素有哪些?
3. 提高高分子电致发光器件的效率和寿命的途径有哪些?

六、课内外课时数和考核方式

课外文献阅读、方案设计 & 报告撰写：12 学时

课内实验操作：20 学时

考核方式：预备知识提问 10%；
实验方案设计 20%；
实验操作表现 20%；
实验报告 50%。

七、学生容量：10人

参考文献

- [1] 樊美公、王利祥、景遐斌、王佛松等著，光化学基本原理与光子学材料科学，科学出版社，2001 年。
- [2] 陈金鑫、黄孝文著，OLED 梦幻显示器——材料与器件，人民邮电出版社，2011 年。
- [3] C. W. Tang, S. A. Vanslyke, Organic electroluminescent diodes, *Appl. Phys. Lett.*, **1987**, *51*, 913–915.
- [4] A. C. Grimsdale, K. Leok Chan, R. E. Martin, P. G. Jokisz, A. B. Holmes, Synthesis of Light-Emitting Conjugated Polymers for Applications in Electroluminescent Devices, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 897–1091.

实验二 稀土催化剂催化丙交酯开环聚合及性质测试

指导教师：倪旭峰、凌君

一、预备知识

高分子化学；聚合物结构与性质的表征方法；旋光高分子与分子手性

二、实验目的

学习无水无氧操作技术，用稀土催化剂催化L-丙交酯(LLA)与D-丙交酯(DLA)开环聚合，合成具有旋光性的聚-L-乳酸(PLLA)和聚-D-乳酸(PDLA)，表征其结构与性能。

深入理解配位聚合、聚合物表征、旋光高分子、分子手性、立构复合物性质、聚合物降解等一系列理论知识，提高学生高分子化学、有机化学和分析化学实验操作的能力。

三、基本要求

1. 了解稀土催化剂和LA单体的合成与提纯方法
2. 掌握无水无氧实验操作和开环聚合实验方法
3. 了解聚合物结构表征方法和热性能等测定方法

四、实验原理

聚乳酸(PLA, Polylactide, Poly(lactic acid))是一种具有良好生物相容性、生物可降解性的环境友好材料，也是最早经FDA批准用于临床的生物医用高分子材料之一。合成聚乳酸有两种方法：乳酸的直接缩聚和丙交酯的开环聚合。乳酸直接缩聚方法虽然简单，但一般只能得到较宽分子量分布的低聚物(数均分子量小于 10^4 ，分子量分布约等于2)，不能满足一般高分子材料制品机械性能等方面的要求。高分子量(大于 10^4)的聚乳酸主要通过丙交酯的开环聚合制得。

丙交酯(Lactide)是乳酸的环状二聚体，其结构与聚合过程如图1所示。乳酸分子中含有一个手性碳原子，因此有两个光学异构体：L-乳酸和D-乳酸。自然界中由生物发酵方法制备的都是L-乳酸。丙交酯中含有两个手性碳原子，通过丙交酯开环聚合得到的聚乳酸也存在L型、D型、DL型以及无规、嵌段等多种立体构型选择性的聚合物。应用L-乳酸和D-乳酸为原料可以分别制备LLA和DLA，选择合适的催化剂催

化聚合可以合成光学纯净的PLLA和PDLA，控制聚合方法可以合成立构选择性的聚合物。

我国具有丰富的稀土资源，稀土催化剂是烯烃、双烯烃、炔类单体配位聚合的优良催化剂，也能够高效地催化环酯类单体开环聚合。稀土催化剂具有种类多、适用面宽、活性高、毒性低、反应条件温和、后处理简便、催化剂残留少等优点。

本实验采用稀土催化剂催化丙交酯开环聚合，制备具有光学活性的高分子量的PLLA和PDLA，并制备其立构复合物，表征它们的热性能和结晶性，从而深入理解手性高分子的概念。

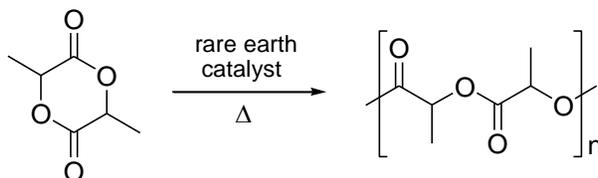


图1 丙交酯开环聚合制备聚乳酸

五、主要环节

(一) 实验方案的制定

查阅文献资料，设计拟采用的稀土催化体系，制定具体的稀土催化剂(包括必须的助催化剂和第三组分)和 LA 单体的合成路线及表征方法，确定合理的单体提纯方法、开环聚合条件(包括选择聚合溶剂、单体和催化剂浓度、聚合温度、聚合时间、加料顺序、终止剂、沉淀剂等)和聚合物提纯和表征方法，设计聚合物降解实验操作步骤与表征方法。

(二) 实验的实施 (实验步骤)

1. 学习无水无氧实验操作方法，提纯和干燥必须的单体、试剂和原料；
2. 按照设计的实验方案，合成并提纯稀土催化剂和 LA 单体，表征纯度；
3. 按照设计的聚合条件，实现 LLA 与 DLA 聚合，收集聚合产物，测定其结构；
4. 制备 PLA 立构复合物；
5. 整理聚合数据，分析不同聚合条件对聚合产物产率、结构、分子量和分子量分布的影响；
6. 测定各聚合物的热性能 (或结晶性)；
7. PLA 聚合产物的降解行为测定。(选做)

(三) 撰写实验总结

1. 记录并计算 LA 单体收率与纯度。
2. 整理聚合物收率、分子量及分子量分布，分析讨论不同聚合催化剂与条件对聚合的影响机理。
3. 整理 PLA 聚合物的热性能和结晶性数据，分析聚合物立构规整性对热性能和结晶性的影响。
4. 绘制 PLA 降解的失重(分子量)—时间曲线，探讨降解机理。(选做)

六、研讨问题

1. 稀土催化剂有哪些重要的应用范围，具有何种特点？
2. 为什么手性单体在某些聚合过程中会发生外消旋化？按不同的分子结构来说，丙交酯及聚丙交酯具有哪些种类，其物理和机械性能具有怎样的差别？
3. 什么是立构复合物，分子手性是如何影响聚合物的结构与性质的？
4. 试以 PLLA 为例分析环境友好聚合物的生产—应用—循环过程。

七、必须的条件和试剂：

1. 无水无氧操作所必须的真空泵/氩气双排管系统；各种磨口玻璃反应装置等；
2. 稀土氧化物等稀土试剂原料、光学纯的乳酸（或丙交酯粗品）、其他常规试剂（如甲苯、THF、乙酸乙酯、二氯甲烷、乙醇等）；
3. GPC、NMR、DSC、TGA、XRD、旋光仪等分析测试仪器；恒温振荡箱、熔点仪、电子天平等常规设备。

八、学生容量：6人

参考文献

1. 沈之荃. *高分子通报* **2005**, 4, 1.
2. 于翠萍, 李希, 沈之荃. *化学进展* **2007**, 19, 136.
3. SM Guillaume, L Maron, PW Roesky, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, **2014**, 44, 1-86.
4. SJ McLain, TM Ford, NE Drysdale. *Polym Prepr* **1992**, 33, 463.

5. WM Stevels, MJK Ankone, PL Dijkstra, J Feijen. *Macromol Chem Phys* **1995**, 194, 1153.
6. WM Stevels, MJK Ankone, PL Dijkstra, J Feijen. *Macromolecules* **1996**, 29, 3332.
7. WM Stevels, MJK Ankone, PL Dijkstra, J Feijen. *Macromolecules* **1996**, 29, 6132.
8. LF Zhang, ZQ Shen, CP Yu, L Fan. *J Mol Catal A-Chem* **2004**, 214, 199.
9. DA Medina, JM Contreras, FJ Lopez-Carrasquero, EJ Cardozo, RR Contreras. *Polym Bull* **2018**, 75, 1253.
10. A Amgoune, CM Thomas, JF Carpentier. *Pure Appl Chem* **2007**, 79, 2013.

实验三 α -烯烃与极性单体的共聚及其结构表征

指导教师：傅智盛

一、预备知识

实验室安全知识；有机化学：酮、胺化合物，Shiff 碱的合成反应，无水无氧操作；金属有机化学：过渡金属的金属有机化学；高分子合成化学：配位聚合；聚合物链结构表征方法：凝胶渗透色谱（GPC）、核磁共振。

【延伸知识】聚烯烃功能化的综述文献。

二、实验目的

- 1) 掌握无水无氧操作的实验技能。
- 2) 了解 (α -二亚胺) 钪催化剂的聚合机理。
- 3) 了解聚合物的分子量、组成和拓扑结构的表征方法。
- 4) 了解核磁共振仪 (NMR) 和凝胶渗透色谱(GPC)的基本工作原理，并学会基本的操作方法。

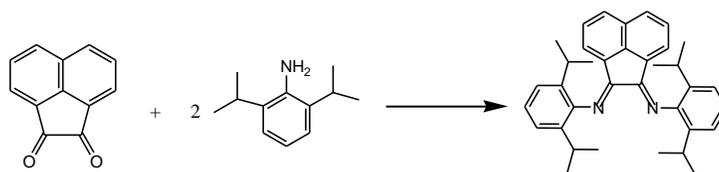
三、基本要求

1. 掌握预备知识，培养独立从事科研工作的能力；
2. 态度积极，多想多做，多和任课教师讨论遇到的问题；
3. 自觉遵守实验室的安全管理条例。

四、实验原理

在传统的聚烯烃中引入极性的功能基团是一项非常引人注目的课题。因为它可以提高廉价、易得的聚烯烃的附加值。自由基聚合自然是制备这类共聚物的方法之一。然而，与配位聚合相比，通过自由基聚合来控制共聚物的组成和微结构通常是一件困难的事。因为在配位聚合中，可以通过改变配体的结构来调控单体的插入反应。而且，这种方法能在温和的条件下实施并很好地控制聚合物的微结构。1995年，Brookhart报道的含有 α -二亚胺配体的阳离子型的钪化合物是第一个实现乙烯/丙烯酸甲酯共聚的钪基催化剂^[1,2]。这类催化剂的制备方法简单，主要是两步反应：第一步是二酮化合物与苯胺化合物的缩合反应，得到 α -二亚胺配体；第二步是 α -二亚胺配体与 (1, 5-环辛二烯) 甲基氯化钪的络合反应，制得所需的催化剂。图 1 为这类催化剂的典型制备方法。该催化剂制备的聚合产物是高度支化的聚合物，每 1000 个碳中大约含有 100 条支链，酯基只是无规地分布在支链的末端，其聚合机理如图 2 所示。由于过渡态 **5** 具有更高的稳定性，丙烯酸甲酯经过 2, 1-插入后^[2,3]，再经过链行走形成了过渡态 **5**。乙烯经过配位反应和插入反应就形成了高度支化的聚合物，此后丙烯酸甲酯不能进一步插入。

第一步:



第二步:

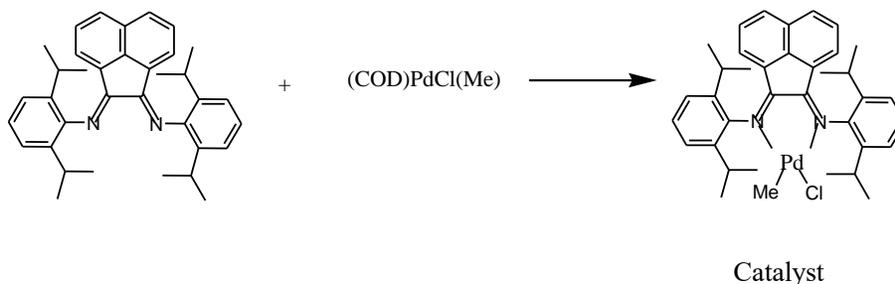


图1 (α -二亚胺) 钯催化剂的典型制备方法

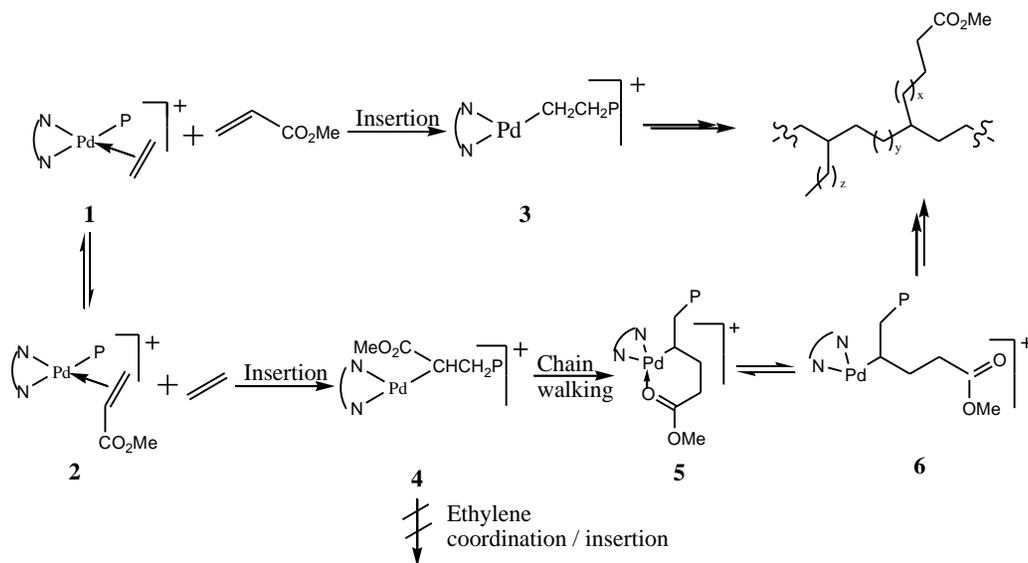


图2 (α -二亚胺) 钯催化剂制备的乙烯/丙烯酸甲酯共聚物的拓扑结构及其成因

目前, (α -二亚胺) 钯催化剂用于烯烃与极性单体的共聚中主要还存在如何进一步提高共聚物的分子量、如何进一步提高极性单体的插入量和如何有效地调控共聚物的拓扑结构等主要问题, 这些问题的解决有待于新型结构的催化剂的设计与开发。

五、综合实验环节

实验方案由学生提出和老师商定后制定, 主体内容基本如下所述。

1) 主要实验原料、反应装置和聚合物结构测试仪器

萘醌、2,6-二异丙基苯胺、(环辛二烯) 氯化钯、四甲基锡、四(五氟苯基) 硼化锂乙醚化合物、二氯甲烷、乙醚、乙腈、乙酸、1-己烯、丙烯酸甲酯和高

纯氮。

双排管、Schlenk 瓶和手套箱（实验室提供）。核磁共振仪和凝胶渗透色谱(系实验平台提供)。

2) 实验步骤

a, 分子筛的再生

将 4Å 分子筛盛在托盘里放到马弗炉中，将马弗炉的温度升高到 450 °C。分子筛在 450 °C 下烘烤 4 小时后，关闭马弗炉的加热装置，打开炉门，待炉子的温度降到 120 °C 左右时，将托盘中的分子筛转移到 Schlenk 瓶中。Schlenk 瓶连接到双排管上，分子筛在氮气的保护下冷却到室温后，保存在干燥器中待用。

b, 溶剂的干燥

将实验中需要用到的溶剂（二氯甲烷和乙醚）装到 Schlenk 瓶中，Schlenk 瓶连接到双排管上，往 Schlenk 瓶中通入氮气。将装有再生好的分子筛的 Schlenk 瓶连接到双排管上，通入氮气，在氮气的保护下将适量的分子筛转移到装有溶剂的 Schlenk 瓶中。溶剂经分子筛浸泡过夜，待用。

c, 单体的干燥

将实验中需要用到的单体（1-己烯和丙烯酸甲酯）装到 Schlenk 瓶中，Schlenk 瓶连接到双排管上，往 Schlenk 瓶中通入氮气。将装有再生好的分子筛的 Schlenk 瓶连接到双排管上，通入氮气，在氮气的保护下将适量的分子筛转移到装有单体的 Schlenk 瓶中。单体经分子筛浸泡过夜，待用。

d, 丙烯酸甲酯的纯化

将干燥好的丙烯酸甲酯通过真空转移(vacuum transfer)进一步纯化，以除去其中的阻聚剂。

e, α -二亚胺配体的制备^[4]

1.35 克（7.4 毫摩尔）萘醌加入到 65 毫升乙腈中，混合物在 80 °C 下回流 30 分钟。加入 12 毫升乙酸后继续加热直到萘醌完全溶解。往这个热溶液中加入 3 毫升（16 毫摩尔）2, 6-二异丙基苯胺，溶液继续加热回流 1.5 小时。之后反应产物冷却到室温。溶液中沉淀出来的固体经过过滤后得到黄色的产物，产物用己烷洗涤后在真空中干燥。产率 3.15 克（85%）。¹H-NMR(CDCl₃, 300MNz, 24 °C): σ = 0.97 (d, 15-H), 1.23(d, 16-H), 3.03(sept, 14-H), 6.63(d, 3-H), 7.26(s, 12-H, 11-H,10-H), 7.36(pst, 4-H), 7.88(d, 5-H)。

f, (1, 5-环辛二烯) 甲基氯化钨的制备^[5]

在一个 100 毫升的 Schlenk 瓶中，2.0 克（7.0 毫摩尔）的（1, 5-环辛二烯）二氯化钨溶解于 50 毫升的二氯甲烷。之后加入 1.16 毫升（1.2 当量）四甲基锡。在室温下搅拌直到前驱体的亮黄色消失，这通常需要 1 天时间。灰白色的溶液经 Celite(硅藻土)过滤，滤液中的溶剂通过抽真空除去。剩下的白色粉末用少量的乙醚洗涤以除去反应中生成的三甲基氯化锡。产率：1.7 克（92%）。该产物需要保存在手套箱的冰箱中。

g, (α -二亚胺) 钨催化剂的制备^[6]

在一个 50 毫升的 Schlenk 瓶中，0.30 克（1.13 毫摩尔）（1, 5-环辛二烯）甲基氯化钨溶解于 20 毫升二氯甲烷中，0.61 克（1.22 毫摩尔）上述 α -二亚胺配体加入到该溶液中，继续在室温下搅拌过夜。溶液经 Celite(硅藻土)过滤，残留固体再用 2×5

毫升二氯甲烷洗涤。滤液通过抽真空除去溶剂。产物用 3×10 毫升乙醚洗涤，之后抽真空干燥。催化剂保存在手套箱中待用。

h, 1-己烯和丙烯酸甲酯的共聚合反应

在手套箱中，将 6.6 毫克 (0.01 毫摩尔) 上述催化剂，9.2 毫克 (0.01 毫摩尔) 四(五氟苯基)硼化锂-乙醚化合物 $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_{2.8}\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 加入一个 25 毫升的 Schlenk 瓶中。从手套箱中将该 Schlenk 瓶取出，连接到双排管上，在氮气的保护下加入 1 毫升二氯甲烷。溶液用磁子搅拌。在另一个 25 毫升的 Schlenk 瓶中加入 250 毫克 (3 毫摩尔) 1-己烯、258 毫克 (3 毫摩尔) 丙烯酸甲酯和 9 毫升二氯甲烷。用不锈钢导管将单体的溶液转移到装催化剂的 Schlenk 瓶中。记录聚合开始时间。聚合进行 20 小时之后，聚合产物用硅胶过滤除去产物中的催化剂，滤液抽真空干燥后用丙酮洗去未反应的丙烯酸甲酯单体和均聚丙烯酸甲酯。洗涤后的聚合产物抽真空干燥、称重。

3) 产物结构性能表征

a, 分子量表征

凝胶渗透色谱 (GPC): 将共聚物样品溶解于四氢呋喃中，配成 0.1~0.3 wt.% 的溶液，过滤待测。测试条件: 35 °C, 流动相为四氢呋喃，标准样为单分散聚苯乙烯。

b, 聚合产物的组成和链结构表征

将适量的聚合产物溶解于 0.5 毫升氘代氯仿中，通过 $^1\text{H-NMR}$ 确定共聚产物中丙烯酸甲酯结构单元的含量和支链的数目。

4) 数据处理、分析和总结

a, $^1\text{H-NMR}$ 谱图中各峰的归属

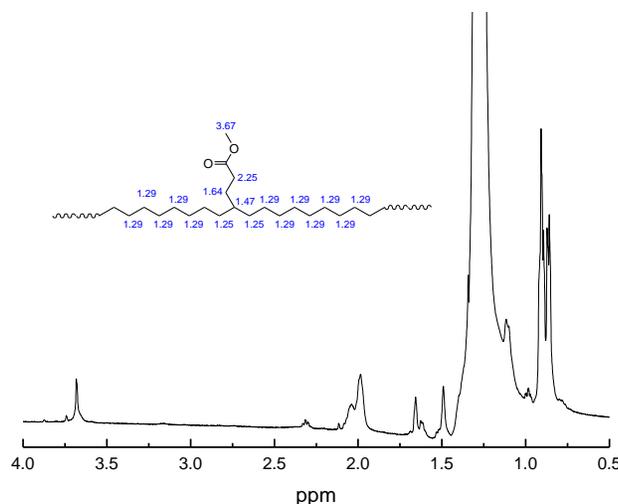


图 3 典型的 1-己烯/丙烯酸甲酯共聚物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

图 3 为典型的 1-己烯/丙烯酸甲酯共聚物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图，谱图中 3.7、2.3 和 1.6 ppm 处的峰分别是丙烯酸甲酯结构单元中酯甲基、与羰基相邻的亚甲基和远离羰基的亚甲基的特征峰。1-己烯结构单元的特征峰在 0.8~1.5 ppm 范围内。其中 0.8~0.95 ppm 处的峰为 1-己烯结构单元中甲基的特征峰，1~1.5 ppm 之间的

峰为 1-己烯结构单元中亚甲基和次甲基的特征峰，它们重叠在了一起。

b, 共聚物中丙烯酸甲酯结构单元含量的计算

$$\text{丙烯酸甲酯结构单元的含量(mol\%)} = \frac{A_1/3}{A_1/3 + A_2/12} \times 100$$

其中 A_1 为 3.7ppm 处峰的积分面积， A_2 为 0.8~1.5ppm 处峰的积分面积，12 为 1-己烯中氢原子的数目。

c, 共聚物中支链数目的计算

$$\text{共聚物中支链数目 (1000个碳)} = \frac{A_3/3}{(A_3/3) \times 2 + (A_4 - A_3/3)/2} \times 1000$$

其中 A_3 为 0.8~0.95ppm 处峰的积分面积， A_4 为 0.95~1.5ppm 处峰的积分面积。

d, 共聚物中甲基支链数目的计算

$$\text{甲基支链的数目 (1000个碳)} = A_5/A_3 \times \text{共聚物中支链数目}$$

其中 A_5 为 0.8~0.88ppm 处峰的积分面积。

e, 催化剂活性的计算

单位（每克或每摩尔）催化剂生成共聚物的质量；

1-己烯的转化率；

丙烯酸甲酯的转化率。

f, GPC 测试结果的分析

重均分子量、数均分子量和分子量分布指数。

六、研讨问题

- 1) 通过后过渡金属催化剂来制备 α -烯烃与极性单体的共聚物，从而达到聚烯烃功能化的目的，这种方法有什么优点和局限？
- 2) 用后过渡金属催化剂催化 α -烯烃与极性单体共聚，得到的共聚物通常含有碳数不同的支链的原因？如何控制共聚物链的拓扑结构？
- 3) α -烯烃与极性单体共聚物中，极性单体的插入量与那些因素有关？共聚物的分子量与那些因素有关？

七、课外课时数和考核方式

课外文献阅读、方案设计及报告撰写：12 学时

课内实验操作：20 学时

考核方式：预备知识提问 10%；
实验方案设计 20%；
实验操作表现 20%；
实验报告 50%。

八、参考文献

- [1] L. K. Johnson, S. Mecking, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118** (1), 267;
- [2] H. von Schenck, S. Stromberg, K. Zetterberg, et al., *Organometallics*, 2001, **20**(13),

2813;

[3] M. J. Szabo, R. F. Jordan, A. Michalak, et al., *Organometallics*, 2004, **23(23)**, 5565;

[4] A. Paulovicova, U. El-Ayaan, K. Shibayama, T. Morita, Y. Fukuda, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2001, 2601;

[5] R. E. Rülke, J. M. Ernsting, A. L. Spek, C. J. Elsevier, P. W. van Leeuwen, K. Vrieze, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 5769;

[6] R. van Asselt, E. Gielens, R. E. Rülke, K. Vrieze, C. J. Elsevier, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 977.

实验四 双金属催化剂催化二氧化碳/环氧化物共聚实验

指导教师：张兴宏

一、预备知识

高分子合成化学；加聚反应、配位聚合理论；有机化合物和聚合物表征方法：凝胶渗透色谱仪（GPC）、核磁共振谱（NMR）、红外光谱（FTIR）；聚合物热性能表征方法：差热分析（DSC）、热重（TG）和动态力学分析仪（DMA）；CO₂ 化学固定为聚碳酸酯的综述文献；实验室安全知识尤其高压聚合的相关注意事项。

本实验需要掌握的术语：

评价催化剂的共聚反应活性（催化效率），主要有以下指标。

1) 转化数（Turnover Number, TON）及计算方法：每摩尔催化剂（或每摩尔中心金属）转化的 CHO 数目。无单位。

2) 转化频率（Turnover Frequency, TOF）及计算方法：单位时间（小时）每摩尔催化剂（或每摩尔中心金属）转化的 CHO 数目，单位为 h⁻¹。

3) 表观催化效率（Apparent Yield）：即产物总产率=【总产物量（包括聚合物和环状碳酸酯，g）/催化剂质量】*100%，也称之为“表观催化效率”。

聚合物选择性：CO₂ 共聚过程中，由 CO₂ 与环氧化物发生偶合反应生成环状碳酸酯、及环氧化物自聚生成聚醚链段在热力学上是有利的，因而容易产生环状碳酸酯和聚醚链段。即存在聚碳酸酯的选择性问题。一般有：

1) 聚合物选择性：即(反应生成的聚合物/产物总质量)*100%。注意生成的聚合物中可能含有聚醚链段，因为聚醚链段与聚碳酸酯不能分离；直接称重法和核磁共振氢谱法可以确定。

2) 聚碳酸酯选择性：即聚合产物中碳酸酯单元的数量与产物总链节的速率之比，采用核磁共振氢谱测定。

双金属氰化络合物催化 CHO/CO₂ 共聚的产物的典型的核磁氢谱如图 2 所示。具体计算方法请学生查阅相关文献。

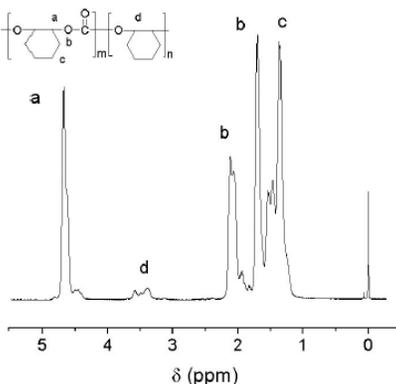


图 2：典型 CHO/CO₂ 共聚物的核磁氢谱及相应归属。

二、实验目的

- 1) 掌握高压共聚方法和具体实施技术；
- 2) 学会分析和理解 CO₂/环氧化物共聚动力学因素和产物链结构性能的关系；
- 3) 针对教师提出的某一种链结构和期望的性能指标（或学生提出并与教师商定），由学生自行设计 CO₂/环氧化物共聚（或第三单体参与的共聚）实验，并对比分析实验结果；
- 4) 针对本实验过程中的任何环节，鼓励学生以批判态度主动提出改进建议。
- 5) 掌握聚合物结构和性能表征方法。

三、基本要求

1. 掌握预备知识，特别是实验室基本安全知识和配位聚合原理；
2. 熟悉高压反应釜的气路、液路、真空和出料等管路连接，熟悉操作流程；
3. 聚合物结构和性能表征和分析；
4. 基本实验态度：主动思考、积极批判和多角度分析。

四、实验原理

将化学惰性的 CO₂ 作为聚合单体合成可降解聚碳酸酯是利用“废弃”碳源制备高分子材料的一个典型范例，也是当前高分子合成研究领域的热点和难点问题。实现 CO₂ 转化为聚碳酸酯的关键在于高活性高选择性的催化剂。

本实验基本方案是以本实验室自制的双金属氰化络合物（Zn-Co^{III} DMCC）催化氧化环己烯（CHO）与 CO₂ 共聚，制备聚碳酸酯，反应式如图 1 所示。

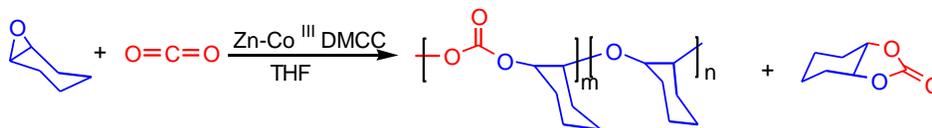


图 1: Zn-Co^{III} 双金属氰化络合物催化氧化环己烯与 CO₂ 共聚。

研究认为双金属氰化络合物的 Zn 为催化活性中心，单体或 CO₂ 可被催化活性中心活化，如 CHO 可被催化中心活化而开环，惰性的 CO₂ 与催化活性中心作用而产生极化或形变而活化。由此两单体发生共聚反应。然而具体的催化机制并不清楚，目前还存在较多争论。

五、综合实验环节

实验方案由学生提出和老师商定后制定，主体内容基本如下所述。

（一）实验方案的确定

主要实验原料，反应装置和聚合物结构与性能测试仪器：氧化环己烯、环氧丙烷、CO₂ (>99.99%)、四氢呋喃、双金属催化剂（实验室自制）；根据需要可引入第三单体如马来酸酐。



图 3: CO₂ 聚合用高压反应釜 (10MPa)。

高压反应釜 (瑞士比棋优, Ecoclave), 如图 3, 实验室提供。聚合物结构与性能测试仪器: 傅里叶红外 (FT-IR)、核磁共振仪 (¹H NMR 和 ¹³C NMR)、差热分析仪 (DSC) 和热重分析仪 (TGA), 系实验平台提供。

(二) 实验步骤

1. 催化剂的制备

根据实验室提供的方法制备 (本部分不做要求); 关于催化剂结构的研究内容科参照相关附后的文献。

2. 单体纯化

主要是氧化环己烯, 要求同学查阅文献了解单体中的主要杂质是什么, 预测这些杂质是否对聚合体系有影响, 进而根据文献报道确定环氧单体的纯化方法, 与老师讨论后实施; 如在合成过程中引入第三单体马来酸酐合成聚 (酯-碳酸酯), 也需要纯化马来酸酐, 了解马来酸酐中的主要杂质是什么, 如何去除? (在实际合成工作中, 经常发生由单体纯度问题而导致聚合失败的例子。本步骤要求学生学会确定单体中的杂质的方法及相应纯化方法, 让学生了解即使微量杂质也可能导致链增长不能持续、或催化剂中毒。)

3. 高压釜预处理

高压釜的洗涤、干燥及洗涤干燥过程中的注意事项, 按照实验室规定流程进行。一般根据釜内残留物质确定洗涤用的溶剂, 洗涤时的温度和搅拌速度、洗涤时间和次数等; 洗涤后的干燥过程一般为真空-氮气置换干燥过程, 按照实验室流程在老师指导下由学生亲自操作。在此步骤中, 了解各种阀门如针型阀、球阀的型号和功能; 了解反应釜的温度传感器、压力传感器、加料口、取样器、加热冷却方式和气路连接等。

4. 加料

通过固体加料口 (氮气或 CO₂ 保护下) 将称量好的催化剂、起始剂 (如有需要) 加入至反应釜中, 在一定温度下通过真空-氮气置换干燥反应体系, 然后在氮气或 CO₂ 环境下通过注射器或计量泵加入环氧单体或溶剂, 并不断搅拌, 保证催化剂在单体中分散均匀。然后压入 CO₂, 调节至设定压力, 此时应注意温度对压力的影响。比如设定压力 40bar, 一般先压入 20bar 的 CO₂, 待体系温度平衡后 (估计升至 30bar 以上)。再微调至 40bar, 然后反应一定时间即可。

5. 带压取样操作

在高压聚合条件下跟踪聚合转化率、分子量、链结构随聚合时间的变化关系，需在反应过程中间歇取样。要求学生了解高压取样器的原理和操作方法，要求学生掌握带压取样方法。

6. 聚合反应产物的纯化与处理

反应后，反应物料通过 N₂ 由底阀压出（测定单体转化率、和聚合物选择性，可取 20mg 左右粗产物直接进行 ¹H NMR 测试），反应釜再由二氯甲烷或四氢呋喃洗涤，将洗涤液与先前放出的物料混合，过滤除去催化剂；然后直接在甲醇沉淀洗涤，得到白色或浅黄色（如马来酸酐参加反应）聚合物，真空干燥后得到产物。（掌握聚碳酸酯或聚酯-碳酸酯纯化方法。）

7. 产物结构性能表征

a, 分子量表征

凝胶渗透色谱（GPC），将干燥好的聚合物样品溶解于四氢呋喃中，配置为 0.1~0.3wt.% 的溶液，35°C，流动相为四氢呋喃，标准样为单分散聚苯乙烯。

b, 傅立叶红外测试

采用压片法和涂膜法测定聚合物官能团信息。

c, 核磁共振测试

采用氘代氯仿为溶剂，将聚合物（或粗产物）溶解，进行核磁共振测试，包括氢谱和碳谱测试，聚合物主链基团和主链碳骨架的确定。NUTs 软件的基本使用方法。

d, 示差量热法测定聚合产物的玻璃化转变温度（T_g）

取干燥后的产物约 5~10mg，置于样品池中，标样为 In，在氮气条件下以 10°C/min 的升温或降温速率测产物的玻璃化转变温度；取第二次升温曲线上的热转变温度或者降温过程的热转变温度为 T_g。量热法测定 T_g 的原理、热转变曲线的分析和 T_g 的计算方法，相应软件的使用方法。

e, 热重法测定聚合产物的初始热分解温度

取干燥后的产物约 2~5 mg，置于样品池中，在氮气条件下以 10°C/min 的升温速率测产物的初始热分解温度（T_{d,5wt.%}，定义为以 5wt.% 热失重时的温度）；热失重曲线和微分热失重曲线的分析。

4) 数据处理、分析和总结

a, 催化剂的活性（催化效率）的分析和计算

聚合转化数的计算；

聚合转化频率的计算；

表观催化效率的计算；

b, 聚合物选择性

聚合物选择性：直接称重法和核磁氢谱法确定。

聚碳酸酯选择性：核磁共振氢谱测定的测定和解析。

c, 玻璃化转变温度的测定和分析

d, 初始热分解温度的测定和分析

e, CHO 转化率、分子量和聚合时间的关系曲线。

六、研讨问题

- 1) 本实验室中的环状碳酸酯很难用核磁氢谱法判断, 是否采用其它方法准确判断环状副产物的生成及量的多少?
- 2) 聚合温度、聚合压力对共聚物的链结构及其性能有何影响?
- 3) 如果 CHO、马来酸酐和 CO₂ 三种单体共聚, 通过上述实验后, 分析该体系中可能存在几种链增长中心? 当酸酐与 CHO 摩尔比较小时, 是否可能生成嵌段共聚物, 如果能生成嵌段共聚物, 从动力学角度考虑, 应满足什么条件?

七、课内外课时数和考核方式

课外文献阅读、方案设计 & 报告撰写: 12 学时

课内实验操作: 20 学时

考核方式: 预备知识提问	10%;
实验方案设计	20%;
实验操作表现	20%;
实验报告	50%。

参考文献

- [1] B. Ochiai and T. Endo, *Prog. Polym. Sci.*, 2005, **30**, 183;
- [2] G. W. Coates and D. R. Moore, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, **43**, 6618;
- [3] H. Sugimoto and S. Inoue, *J. Polym. Sci., Part A*, 2004, **42**, 5561;
- [4] D. J. Darensbourg, R. M. Mackiewicz, A. L. Phelps and D. R. Billodeaux, *Acc. Chem. Res.*, 2004, **37**, 836;
- [5] G. A. Luinstra, *Polym. Rev.*, 2008, **48**, 192.
- [6] S. Chen, G. R. Qi, Z. J. Hua and H. Q. Yan, *J. Polym. Sci. Part. A: Polym. Chem.*, 2004, **42**, 5284;
- [7] S. Chen, Z. J. Hua, Z. Fang and G. R. Qi, *Polymer*, 2004, **45**, 6519;
- [8] X. K. Sun, X. H. Zhang, F. Liu, S. Chen, B. Y. Du, Q. Wang, Z. Q. Fan and G. R. Qi, *J. Polym. Sci. Part. A: Polym. Chem.*, 2008, **46**, 3128;
- [9] X. H. Zhang, Z. J. Hua, S. Chen, F. Liu, X. K. Sun and G. R. Qi, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2007, **325**, 91;
- [10] X. H. Zhang, F. Liu, X. K. Sun, S. Chen, B. Y. Du, G. R. Qi, and K. M. Wan, *Macromolecules* 2008, **41**, 1587.

实验五 丙烯酸正丁酯—苯乙烯无规共聚物的制备 及其玻璃化转变研究

指导老师：杜滨阳

一 预备知识

已经完成高分子化学、高分子物理、高分子化学实验、高分子物理实验四门基础课程的学习

二 实验目的

- 1、熟悉和掌握自由基聚合法制备烯类无规共聚物
- 2、熟悉和掌握聚合物玻璃化转变温度的测量方法
- 3、了解无规共聚物的玻璃化转变温度与其组成间的关系

三 实验原理

玻璃化转变是非晶态高分子材料的一个重要物理性质，是高分子运动形式转变的宏观体现，它直接影响到非晶态高分子材料的物理性能和应用范围，是高分子物理研究的重要内容。在玻璃化转变温度以下，非晶态聚合物处于玻璃态，分子链和链段都不能运动，只有构成分子的原子(或基团)在其平衡位置附近作振动和转动；在玻璃化转变温度时，高分子链段开始运动，其整体分子链还不能移动，表现出高弹性；继续升高温度，整个高分子链开始运动从而表现出粘流性质。玻璃化转变温度(T_g)是非晶态塑料的最高使用温度，也是橡胶的最低使用温度，决定着塑料和橡胶材料的使用领域范围。

通过共聚可以改变高分子材料的玻璃化转变温度。自由基共聚法通过引入共单体，可以得到不同单体组成的共聚物，其玻璃化转变温度将强烈地依赖于共聚物的组成。例如聚苯乙烯无规共聚物的玻璃化转变温度约 100°C ，聚苯乙烯具有很好的成型加工性能，是广泛应用的一种塑料产品。聚丙烯酸正丁酯的均聚物的玻璃化温度 -55°C ，常温下是十分柔软，发黏严重的无色透明橡胶态物质，是一种典型的橡胶。如果将丙烯酸正丁酯与苯乙烯两种单体进行共聚得到不同单体组成的共聚物，可以得到具有不同物理性能的新聚合物材料，共聚物的玻璃化转变温度将可能在 $-55^{\circ}\text{C} - 100^{\circ}\text{C}$ 间进行调节。

差示扫描量热法(DSC)，是一种常用的聚合物表征手段。它是一种在程序控温的条件下，测量输入到样品和参比物的能量差与温度关系的一种技术。当聚合物发生各种转变时，在DSC

曲线上会出现基线上升或下降,峰等现象,由此可以获得聚合物的转变温度如玻璃化转变温度、粘流转变温度和结晶聚合物的结晶度等。当温度逐渐升高,通过高分子聚合物的玻璃化转变温度时,DSC 曲线上的基线向吸热方向移动,开始偏离基线,将其转变前后的基线延长,两线之间的垂直距离为热流差,在 1/2 热流差处作切线与前基线相交于一点,其所对应的温度值即为玻璃化转变温度 T_g 。

四 实验过程

(一) 仪器和药品

苯乙烯		新蒸
丙烯酸正丁酯		新蒸
AIBN		重结晶
氯仿		
石油醚		
N_2		
超级恒温槽		
聚合封管	>50 ml	6 支
量筒	25 ml	
抽滤瓶	附 2# 砂芯漏斗	
不锈钢网或铜丝网		
移液管		1 ml
长针头		
差动热分析仪 (DSC)		
电子天平		

(二). 实验步骤

1、苯乙烯和丙烯酸正丁酯共聚合反应

(1) 在各试管中按下表配方,放入单体和引发剂,盖好橡皮塞并振摇溶解。

(2) 5~10 分钟后,逐一插入一根连有 N_2 钢瓶(或 N_2 气球)的长针头于聚合管中,鼓氮气 1~2 分钟。

(3) 然后将四根聚合管置于已恒温至 $60^\circ C$ 的恒温槽中进行聚合。

配方:

编号	苯乙烯 (St) (g)	丙烯酸正丁 酯 (nBA) (g)	引发剂 AIBN (mg)	产率
1	1	4	20	
2	2	3	20	

3	3	2	20	
4	4	1	20	

- (4) 聚合 6 小时后从水槽中取出，用自来水冷却。
- (5) 将混合物慢慢倒入搅拌着的盛有 200 ml 石油醚的烧杯中，使共聚物析出并沉淀。
- (6) 用 10 ml 氯仿洗涤聚合管，一并倒入烧杯中析出沉淀，用布氏漏斗吸滤过滤。
- (7) 将滤干的聚合物溶于尽量少的氯仿中，然后将此溶液倒入 200 ml 石油醚中，吸滤；最后置于真空烘箱中，于温度为 50℃ 下干燥至恒重，称重计算产率及转化率。
- (8) 在干燥器中保存好得到的共聚物。

2. 玻璃化转变温度 T_g 的测定

- (1) 开机预热 30min。转动手柄将电炉的炉体升到顶部，然后将炉体向前方转出。
- (2) 准确称量 5~6mg 共聚物样品于坩埚中，放在样品支架的左侧托盘上， α -Al₂O₃ 参比坩埚放在右侧的托盘上。小心地合上炉体，转动手柄将电炉的炉体降回到底部。
- (3) 将“差动/差热”开关置于“差动”的位置，量程开关置于 $\pm 100\mu\text{V}$ 的位置。设定升温范围为-50~150℃，升温速率为 20℃/分钟，并在软件中设定相关参数。
- (4) 打开加热开关，开始升温，同时软件开始采集曲线。
- (5) 测量结束后，停止采集，保存曲线。
- (6) 停止升温，关闭加热开关。
- (7) 依次测定 4 个共聚物样品的玻璃化转变温度。

(三) 数据处理与实验总结

测试分析记录及计算：

编号	聚苯乙烯-co-丙烯酸正丁酯共聚物		
	St%	nBA%	T _g (°C)
1			
2			
3			
4			

五 研讨问题

- 1、共聚物的玻璃化转变温度与组成间的关系

2、共聚合对高分子材料物理性能调节的意义？

六、课内外课时数和考核方式

课外文献阅读、方案设计及报告撰写：12 学时

课内实验操作：20 学时

考核方式：预备知识提问 10%；

实验方案设计 20%；

实验操作表现 20%；

实验报告 50%。

七、学生容量：6人

八、参考文献

1. 潘祖仁主编.高分子化学 化学工业出版社 1996。
2. 李允明；高分子物理实验，浙江大学出版社，1996.3
3. 何曼君等；高分子物理，复旦大学出版社，2000.1

实验六 嵌段聚合物胶束的制备及作为药物载体的应用

指导教师：金桥

一 预备知识

已完成高分子化学、高分子物理、高分子化学实验、高分子物理实验四门基础课程的学习。

二 实验目的

1. 熟悉和掌握通过原子转移自由基聚合(ATRP)合成嵌段聚合物的方法。
2. 熟悉和掌握聚合物胶束的制备方法。
3. 了解聚合物胶束作为药物载体装载疏水性药物的原理及方法。
4. 学会核磁、紫外、荧光等数据的分析。

三 基本要求

1. 理解原子转移自由基聚合(ATRP)的基本原理,并掌握通过 ATRP 制备嵌段聚合物的方法。
2. 理解胶束形成的基本原理,并学会胶束的制备方法。
3. 熟悉胶束作为药物载体装载疏水性药物的基本原理,并学会载药胶束的制备。

2. 实验原理

活性聚合具有无终止、无转移、引发速率远大于增长速率等特点,是实现分子设计,合成具有特定结构和性能聚合物的重要手段。受有机合成中利用过渡金属催化原子转移自由基加成合成新的 C—C 键方法的启发,1995 年,卡内基-梅隆大学的 Matyjaszewski 首次提出了原子转移自由基聚合(ATRP)的概念,并成功地将其应用于合成结构可控的聚合物,从而实现了活性自由基聚合领域的历史性突破。ATRP 的基本原理是通过一个“活化-去活”的可逆过程,使得体系中的游离基浓度极低,迫使不可逆终止反应被降到最低程度,从而实现活性/可控聚合(如图 1)。

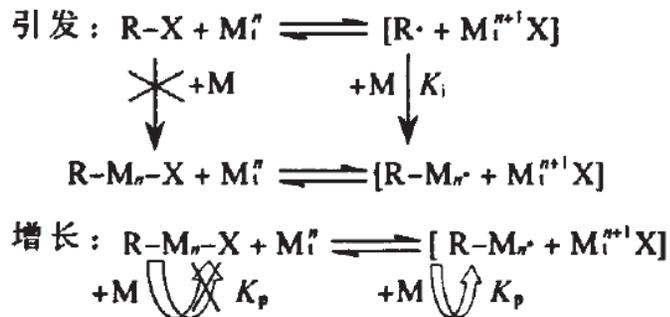


图 1、ATRP 反应原理

图1中, R—X 为卤代烷, M_t^n 、 M_t^{n+1} 分别为还原态和氧化态的过渡金属化合物, R—M—X 为聚合物卤化物, R—M·为其失去卤原子所对应的自由基, K_p 为增长反应速率常数。R—M—X 可与 M_t^n 进行原子转移反应, 生成有引发活性的自由基 R—M·, R—M·进行链增长反应, 生成新的自由基 R—M $^{n+1}$ ·, 可以和 M_t^{n+1} 反应生成相应的卤化物, 而卤化物则不能和单体发生反应。ATRP 就是这样以过渡金属络合物为卤原子载体, 通过氧化还原反应, 在活性种与休眠种之间建立可逆动态平衡, 实现对聚合反应的控制。

两亲嵌段共聚物是由两个或两个以上互不相容的嵌段组成, 其中一个嵌段是疏水的, 另一个嵌段是亲水的, 这种不同嵌段的溶解性差异会导致聚合物的胶束化, 即组装成纳米尺度的超分子结构——胶束(图 2), 其疏水嵌段构成胶束的内核, 而围绕内核的亲水嵌段构成水溶性外壳。两亲性嵌段聚合物的胶束化归因于两种力的相互作用。一种是引力, 如疏水性相互作用或静电力, 导致分子的缔合; 另一种是斥力, 阻止胶束无限制地增长。当溶液中聚合物的浓度达到某一个阈值, 即临界胶束浓度(CMC)时, 就会发生缔合形成胶束。胶束疏水嵌段组成的核可以作为药物微载体。由于大多数药物是疏水性的, 它们可以通过疏水相互作用物理包埋到胶束的核内实现药物的增溶, 解决药物水溶性差的问题。

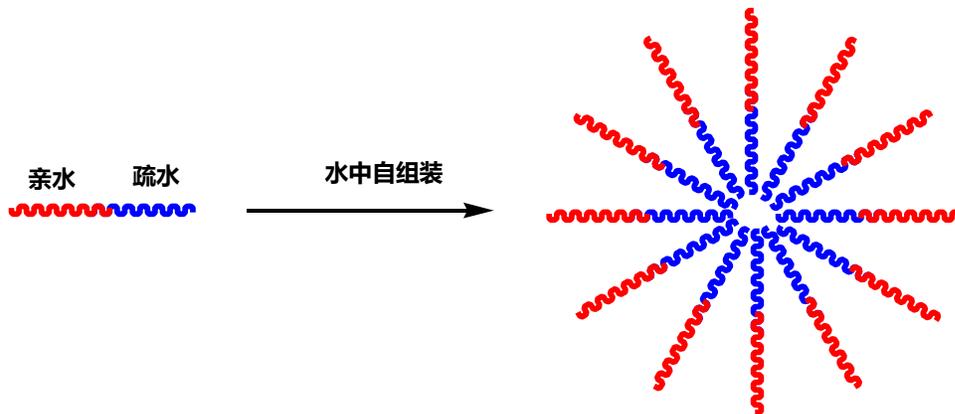


图 2、胶束形成示意图

3. 主要环节

(一) 实验方案的制定

根据文献资料, 自行设计嵌段聚合物的比例, 确定单体、引发剂和催化剂的投料比, 获得目标聚合物。

(二) 实验步骤

1、ATRP 合成嵌段共聚物 PEO-b-PS。

(1) 在聚合管中加入苯甲醚、苯乙烯、PEO-Br 和 PMDETA，除氧，然后将聚合管置于已恒温至 60℃ 的恒温槽中进行聚合。

(2) 聚合 12 小时后从水槽中取出，沉析除去未反应的单体，再用布氏漏斗吸滤过滤，得固体。

(3) 将固体用 15ml THF 溶解。再过中性氧化铝柱子出去催化剂。抽掉 THF，再用石油醚沉析。

(8) 过滤后，将滤干的聚合物置于真空烘箱中，于温度为 50℃ 下干燥至恒重，称重计算产率，用 ¹H NMR 计算苯乙烯嵌段的聚合度，用 GPC 测定聚合物的分子量和分子量分布。

(11) 在干燥器中保存好得到的聚合物。

2、聚合物胶束的制备和表征。

(1) 在小烧瓶中，加入 THF，再加入嵌段聚合物聚合物，溶解后用滴管逐滴加入水，搅拌 15min。

(2) 将溶液加入到透析袋中，用水透析，每 6 小时换一次水。

(3) 将透析后的溶液取出，用粒径分布仪测定制备得到的胶束的粒径和分散指数 PDI。

3、聚合物胶束作为药物载体实现抗癌药物阿霉素的装载。

(1) 在小烧瓶中，加入 THF，再加入聚合物和喜树碱，溶解后用滴管逐滴加入水，搅拌 15min。

(2) 将溶液加入到透析袋中，用水透析，每 6 小时换一次水。

(3) 将透析后的溶液取出，用 0.45μm 的微孔滤膜过滤得滤液，用粒径分布仪测定载药胶束的粒径和分散指数 PDI。

(4) 用紫外可见光谱测定阿霉素的特征吸收峰，通过阿霉素的标准曲线计算聚合物胶束的载药量。

(三) 数据处理和结果分析

学会自己分析所得的数据，最终得到以下数据：

PS 嵌段的聚合度

核磁计算嵌段聚合物的分子量

GPC 测定嵌段聚合物的分子量和分子量分布

聚合物胶束的粒径和 PDI

载药胶束的粒径和 PDI

聚合物胶束的载药量

4. 研讨问题

1. 除了 ATRP，还有哪些制备嵌段聚合物的方法？
2. 怎样测定两亲聚合物的临界角束浓度(CMC)？

七、课内外课时数和考核方式

课外文献阅读、方案设计及报告撰写：12 学时

课内实验操作：20 学时

考核方式：预备知识提问 10%；
实验方案设计 20%；
实验操作表现 10%；
实验报告 60%。

八、学生容量：6 人

参考文献

1. 苏永锋，原子转移自由基聚合进展及其在新型聚合物制备中的应用，*化学推进剂与高分子材料*,8(2)，38-41(2010)
2. 王槐山，王亚宁，寇晓康，*高分子化学教程*，科学出版社，2011.6
3. 金桥，光调控全亲水性聚合物构建智能纳米微载体的研究，*浙江大学博士学位论文*，2010.9
4. 李芬，pH 敏感两亲嵌段聚合物的合成及作为药物载体的初步研究，*中山大学硕士学位论文*，2008
5. 郭圣荣，*药用高分子材料*，人民卫生出版社，2009.7
6. 孙建平，聚合物自组装构筑超分子微纳结构的研究，*中科院博士学位论文*，2010

实验七 浸没相转化法制备聚合物超/微滤膜及膜结构与性能表征

指导老师：朱利平

一、预备知识

高分子物理：高分子溶液理论（良溶剂、不良溶剂）

膜技术基本原理：膜技术基本概念、相转化法成膜机理、膜性能表征

高分子膜材料：聚偏氟乙烯、聚砜类、聚氯乙烯膜

高聚物表征技术：扫描电子显微镜、机械性能、表面亲疏水性等的表征技术

二、实验目的

1. 了解聚合物膜材料种类、制备方法和性能评价的基本知识
2. 掌握相转化法对成膜聚合物、溶剂/非溶剂、成膜条件等基本要求
3. 掌握相转化制备聚合物多孔膜的基本流程和制备方法，了解膜结构调控的基本规律
4. 掌握聚合物多孔膜结构与性能的常用表征方法。

三、基本要求

1. 理解相转化法制备高分子超/微滤膜的基本原理，并学会其制备方法；
2. 在老师的指导下，自行设计制膜配方与工艺，成功制备出聚合物多孔膜
3. 掌握膜结构和性能的基本表征方法，学会操作相关仪器，如过滤装置、接触角测量仪、电子拉力机、扫描电镜等；

四、实验原理

相转化制膜法包括非溶剂致相分离法（NIPS）、热致相分离法（TIPS）、蒸汽诱导致相分离法等。在 NIPS 法制膜过程中，成膜体系至少包含 3 个组分，即聚合物、溶剂和非溶剂，其中溶剂和非溶剂必须完全互溶。NIPS 法制备平板微孔膜的过程如图 1 所示，首先将聚合物溶解在溶剂中，配制成均一稳定的铸膜液，然后将铸膜液均匀刮涂在适当的支撑体上（玻璃板、无纺布、钢板等），然后连同支撑体浸入由非溶剂组成的凝固浴中，溶剂和非溶剂通过薄膜/凝胶浴界面进行相互扩散，当溶剂/非溶剂之间的交换达到一定程度，聚合物溶液变得热力学不稳定，从而发生分相。铸膜液体体系分相后，随着溶剂/非溶剂的进一步交换，体系发生膜孔的凝聚、相间流动以及富聚合物相的固化等过程，最终形成具有不对称结构的固体聚合物多孔膜。

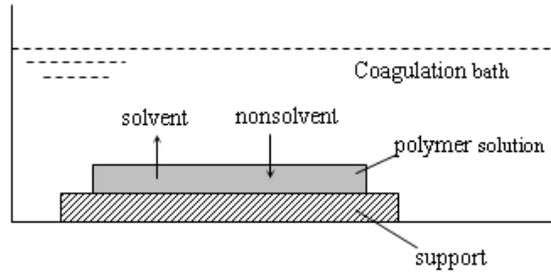


图 1 NIPS 法制备平板聚合物超/微滤膜过程示意图。

聚合物溶液的液-液分相是 NIPS 法制膜的基础。在浸没沉淀过程中，铸膜液体系由于非溶剂的侵入，原有的热力学平衡将被打破，自发地分成两相以降低 Gibbs 自由能，液-液相分离发生，形成贫聚合物相（贫相）和富聚合物相（富相）。三组分成膜体系的相分离过程如图 2，成膜过程中体系的组成变化路径决定聚合物膜的最终结构。（1）如果成膜体系的凝胶化在因溶剂/非溶剂的相互交换导致的相分离发生之前，即如图 2 中路径（a）所示，最终将形成致密的无孔膜；（2）如果由于溶剂/非溶剂的交换，体系组成从临界点上方进入双节线和旋节线之间的亚稳分相区，如图 2（b）所示，体系发生分相形成贫聚合物的微核相和富聚合物的连续相。随着溶剂/非溶剂的不断交换，微核在浓度梯度的推动下不断长大，直到周围的连续相因凝胶化或玻璃化而固化为止，即所谓的成核-生长机理。在富聚合物相固化前，微核相发生一定程度的聚结，形成通孔多孔结构。（3）如果体系组成从临界点的下方进入亚稳区，也将发生成核-生长机理的相分离，如图 2（d）所示。此时的分散相是富聚合物的微核，连续相是贫聚合物相，最终形成一种机械强度很低的乳胶类结构，不能成膜。（4）如果体系组成从均相区通过临界点附近直接旋节线右侧的不稳分相区，将发生旋节相分离，由于不需克服能垒，体系迅速形成相互贯穿的富聚合物相和贫聚合物相，最终形成相互贯穿的双连续结构（Bicontinuous structure），如图 2（c）所示。

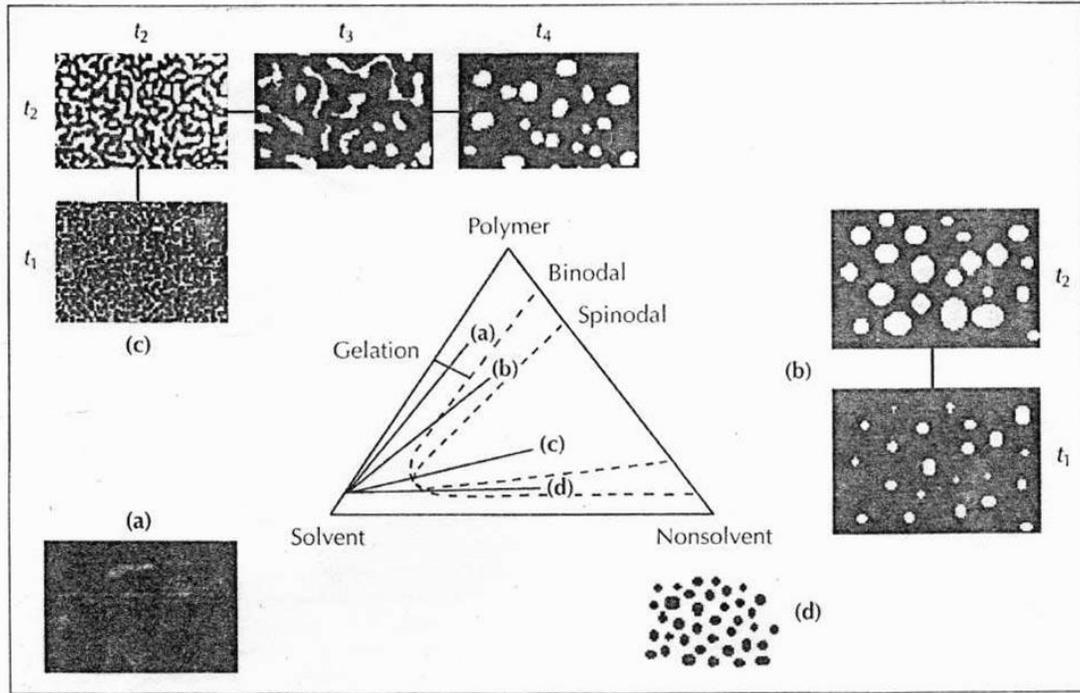


图2 三元成膜体系的相图与相分离机理

五、主要环节

(一) 实验方案制定

查阅相关文献资料，从聚偏氟乙烯、聚醚砜和聚氯乙烯三种聚合物中自主选择一种聚合物作为成膜材料，设计成膜体系和配方，包括溶剂、添加剂、非溶剂的选择，铸膜液、凝固浴配方等，配制铸膜液并进行过滤和脱泡处理，采用浸没沉淀相转化法制备平板多孔膜或采用干-湿纺丝法制备中空纤维膜，并对膜进行后处理，最后对膜结构和性能进行表征，其方案见下图3：

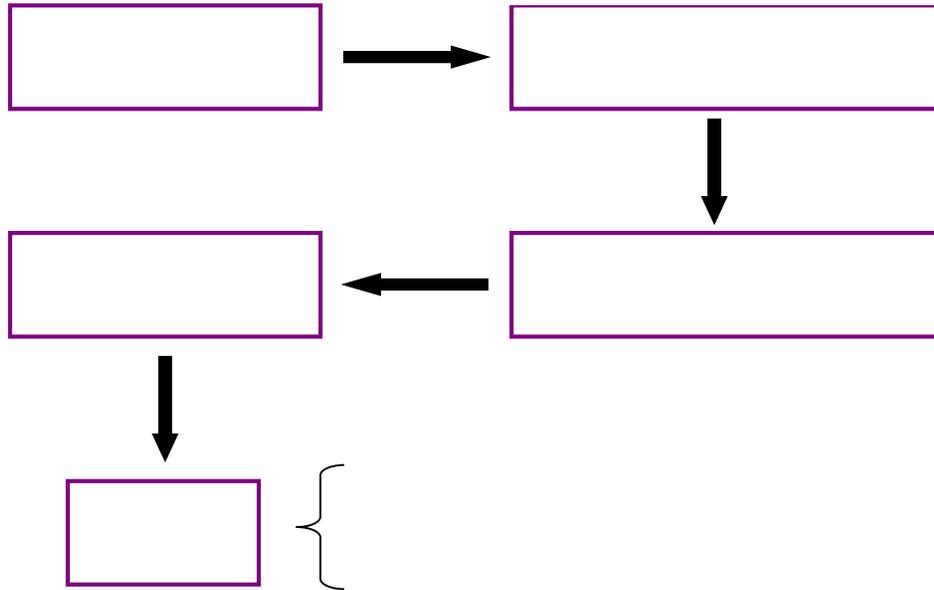


图3 实验方案

(二) 实验的实施

1. 成膜配方设计与铸膜液配制：从聚偏氟乙烯（PVDF）、聚氯乙烯（PVC）、聚醚砜（PES）等聚合物中选择其中一种作为主成膜材料，从 N,N-二甲基甲酰胺（DMF）、N,N-二甲基甲酰胺（DMAc）、二甲基亚砜（DMSO）、N-甲基吡咯烷酮（NMP）中选择一种作为制膜溶剂，根据文献资料自主选择致孔剂和改性剂，配制铸膜液并进行过滤、脱泡处理；
 2. 膜制备及后处理：根据文献资料自主选择适当的非溶剂和凝固浴组成，将铸膜液均匀刮涂在玻璃板或无纺布支撑体上，采用浸没沉淀相转化法制备平板多孔膜，或采用干-湿纺丝法，在中空纤维纺丝机上制备中空纤维膜，再将膜进行浸泡、清洗、干燥等后处理；
 3. 膜表征：根据表征需要，制备适当形状和大小的膜样品，采用过滤装置、电子拉力机、X-光电子能谱（XPS）、表面衰减全反射红外光谱（ATR-FTIR）、接触角测量仪、Zeta 电位仪、扫描电子显微镜（SEM）、原子力显微镜（AFM）、压汞仪等对膜结构和性能进行表征。
- 典型平板超滤膜和中空纤维超滤膜的截面SEM照片见图4。

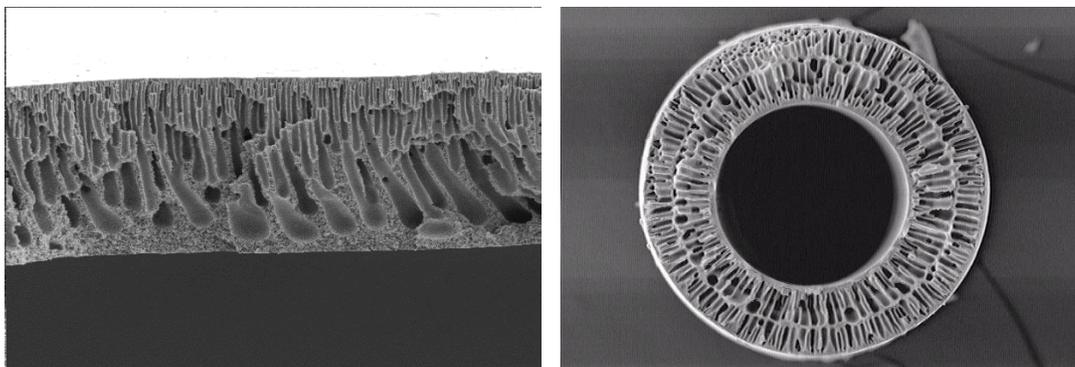


图4 典型平板超滤膜（左）和中空纤维超滤膜（右）的截面SEM图

（三）实验总结

整理实验数据，撰写实验报告，比较平板膜制备与中空纤维膜制备的异同，总结出制膜配方和工艺对膜结构和性能的影响规律，理解高分子超/微滤膜“制备—结构—性能”三者之间的相互关系。膜表面接触角测量图和拉伸应力—应变曲线如图5和图6所示。

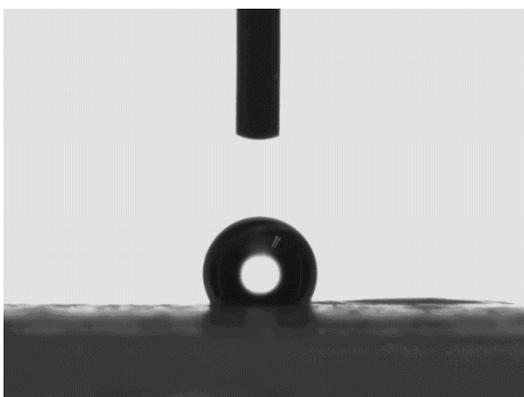


图5 膜表面接触角测量图

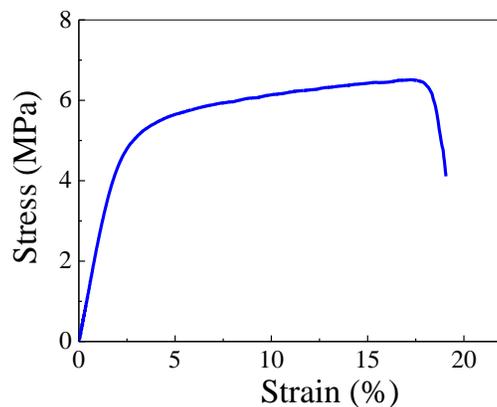


图6 超/微滤膜的拉伸应力—应变曲线

六、研讨问题

1. 溶液相转化法制膜对聚合物成膜材料、溶剂、非溶剂分别有什么要求？
2. 铸膜液配方和成膜工艺条件以及后处理对膜的最终结构有何影响？
3. 如何消除超/微滤膜截面结构中的大孔？
4. 如何提高膜的水透过性、截留率和抗污染能力？

七、课内外课时数和考核方式

课外文献阅读、方案设计及报告撰写：12 学时

课内实验操作：20 学时

考核方式：预备知识提问 10%；

实验方案设计 20%；

实验操作表现 20%；

实验报告 50%。

八、学生容量：6人

参考文献

- [1] Mulder M. 著，李琳译，膜技术基本原理，北京：清华大学出版社，1999.
- [2] 徐又一，徐志康 编著，高分子膜材料，北京：化学工业出版社，2005.
- [3] 时钧、袁权、高从堦 编著，膜技术手册，北京：化学工业出版社，2001.
- [4] 左丹英，溶液相转化法制备 PVDF 微孔膜过程中的结构控制及其性能研究，浙江大学 博士学位论文，2005 年 12 月.
- [5] 俞三传，高从堦，浸入沉淀相转化法制膜. 膜科学与技术，2000, 20(5): 36-41.
- [6] 李战胜，李怒广，汪成章，浸入凝胶法聚合物形成机理的研究现状. 膜科学与技术，2002, 22(2): 29-36.
- [7] 赵晓勇，曾一鸣，施艳莽，相转化法制备超滤和微滤膜的孔结构控制. 功能高分子学报，2002, 15(4): 487-495.
- [8] 陈立新，沈新元，相转化法的湿法成膜机理. 膜科学与技术，1997, 17(3): 1-6.

实验八 层层自组装法制备聚电解质/纳米粒子复合薄膜

指导教师：仝维鋆

一、预备知识

聚电解质性质；纳米效应与纳米材料性质；纳米材料表征方法；层层自组装的跟踪与表征；常用的薄膜表征手段

二、实验目的

通过绿色化学法制备得到金属纳米粒子，对其尺寸和表面性质进行调控，通过层层自组装技术制备金属纳米粒子与聚电解质的复合薄膜，跟踪其组装过程，并观察多层膜在不同条件下的自组装行为，研究不同条件下得到的复合薄膜的光学和表面性质。

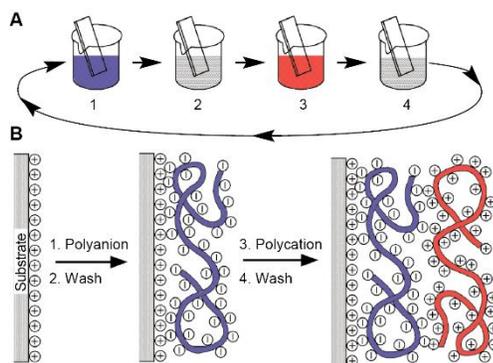
二、 基本要求

1. 了解聚电解质性质的基本性质和应用领域
2. 了解纳米效应与纳米材料性质及其主要表征手段
3. 了解层层自组装的主要原理和组装过程
4. 了解薄膜材料的光学和表面性质的基本表征手段

四、实验原理

层层（Layer-by-Layer, LbL）自组装技术是在基底表面构筑功能性薄膜的通用方法之一。其基本原理是基于聚阳离子和聚阴离子在基底上的交替吸附。LbL技术的优势在于可利用多种化学基团来制备功能可调控的聚合物薄膜。图1给出了在平面基底上进行LbL自组装的示意图。聚电解质多层膜（Polyelectrolyte multilayers, PEM）的结构取决于溶液中聚阳离子和聚阴离子的静电相互作用以及界面上的电荷反转，常常可以通过组装材料的选择和组装时的溶液性质（例如：离子强度、pH值和温度等）来调控。在组装过程中，聚电解质的吸附引起表面电荷反转，从而使得下一层具有相反电荷的聚电解质的吸附得以进行。重复聚阳离子和聚阴离子的交

替沉积过程即可得到所需不同层数的聚电解质多层膜。



随着LbL自组装技术的发展，各种功能性的构筑单元都可以被组装到薄膜中，例如纳米粒子、蛋白质、多价离子和小分子染料等，可以获得各类不同性质和功能的多层膜。目前，以纳米粒子为组装基元获得特定光学性质的多层膜的研究广受关注。在两种典型的金或者银图1平

面上层层自组装的示意图

纳米粒子中，以金纳米粒子为例，具有合适尺寸的金纳米粒子，由于其表面电子云的共振和入射光的相互作用，呈现表面等离子体共振（SPR）效应，从而在520nm 可见光附近产生吸收，但是当金纳米粒子的直径小于3nm 时，随着粒径的减小，吸收峰强度显著减小，当金纳米粒子的粒径小于2nm时， 表面等离子体共振现象消失。进一步的研究表明，表面等离子体共振的最大吸收宽度和粒子的形状、介质的介电常数和温度等因素有关。

本实验就是利用LbL自组装原理，结合金属纳米粒子的表面等离子体效应，通过LbL技术进行自组装薄膜构建，获得具有光学活性的有机无机复合的多层膜。通过改变实验条件，进一步调控薄膜的光学和表面性质。

五、主要环节

（一）实验方案制定

1. 了解金属纳米材料性质与纳米效应；
2. 确定两种金属纳米粒子的种类和表面性质调控可行的制备方法；
3. 确定组装用纳米材料的尺寸、组装用聚电解质的种类；
4. 确定组装条件（纳米材料和聚电解质浓度、组装时间、盐浓度、洗涤过程）；
5. 组装过程的表征仪器、原理与基本操作，确定多层膜组装过程跟踪的方法。
6. 复合薄膜的光学和表面性质表征仪器的基本原理与操作方法。

（二）实验的实施

1. 制备金或者银纳米粒子，对其尺寸和表面性质进行表征；
2. 配制纳米粒子和聚电解质的溶液，制备不同pH值或离子强度的聚电解质溶液；
3. 对基底材料进行表面修饰，获得电荷化表面；
4. 在基底上进行层层组装，并对组装过程进行实时跟踪。

（三）数据处理及实验总结

撰写实验总结，对实验结果进行分析和讨论。

六、研讨问题

1. 金属纳米粒子吸收峰与金属纳米粒子材料的种类、尺寸、表面性质有何种关系？
2. 影响层层自组装薄膜结构与性能的主要因素有那些？

七、课内外课时数和考核方式

课外文献阅读、方案设计及报告撰写：12 学时

课内实验操作：20 学时

考核方式：预备知识提问 10%；

实验方案设计 20%；

实验操作表现 10%；

实验报告 60%。

八、学生容量：6 人

参考文献

- 1, Qiao Jin, Jian-Ping Xu, Jian Ji and Jia-Cong Shen, Zwitterionic phosphorylcholine as a better ligand for stabilizing large biocompatible gold nanoparticles Chem. Commun., 2008, 3058–3060
- 2, 金桥, 刘湘圣, 徐建平, 计剑, 沈家骢, 中国科学 B 辑:化学, 磷酸胆碱两性离子修饰的水溶性纳米银, 2008 年 第38 卷 第9 期: 782 ~ 786
- 3, G Decher, Fuzzy nanoassemblies: Toward layered polymeric multicomposites, Science, 1997,277,1232-1237.
- 4, Yu Fu, Hong Xu, Shilong Bai, Dengli Qiu, Junqi Sun, Zhiqiang Wang, Xi Zhang, Fabrication of a Stable Polyelectrolyte/Au Nanoparticles Multilayer Film, Macromol. Rapid Commun. 2002, 23, 256-259.

实验九 高分子 PTC 材料的制备与性能测试

指导教师：沈烈

一、 预备知识

聚合物加工成型原理，高分子物理，高分子材料

二、 实验目的

掌握导电高分子复合材料的制备方法，了解高分子正温度系数（PTC）材料的基本原理，通过阅读相关文献，自行设计高分子 PTC 的基本配方。

三、 基本要求

1. 理解转矩流变仪的基本工作原理，并学会其操作方法。
2. 熟悉压力成型机的操作。
3. 了解高分子共混物的制备过程。
4. 了解高分子 PTC 材料的阻温性能测试。

四、 实验原理

某些高分子导电复合材料的电阻率具有正温度系数(Positive Temperature Coefficient, PTC)效应和负温度系数(Negative Temperature Coefficient, NTC)效应，其电阻率—温度特性曲线如图 1 所示，复合材料的电阻率随着温度的升高而增加，当温度升高到聚合物树脂的熔点附近时，

电阻率急剧增大，呈现出明显的 PTC 效应；电阻率达到峰值后，随着温度的进一步升高又开始急剧地下降，呈现出 NTC 效应。通常用 PTC 强度来定量描述材料的 PTC 效应的强弱程度。图 1 中 A 点为试样 25℃时(室温)的电阻率，B 点是阻温曲线的平均斜率，C 点是峰值电阻率。25℃时电阻率的水平线与阻温曲线中电阻率急剧上升部分的切线的交点所对应的温度 T_t 称为 PTC 材料的转变温度。PTC 强度定义为峰值电阻率与 25℃时电阻率的比值。

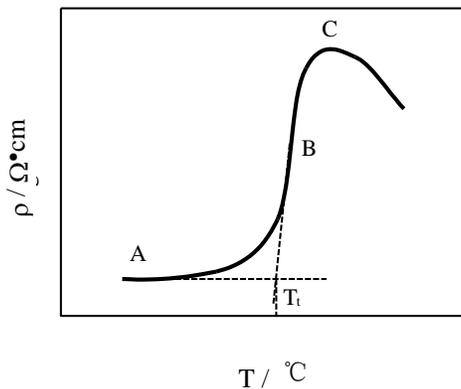


图 1 导电复合材料的阻温特性曲线示意图

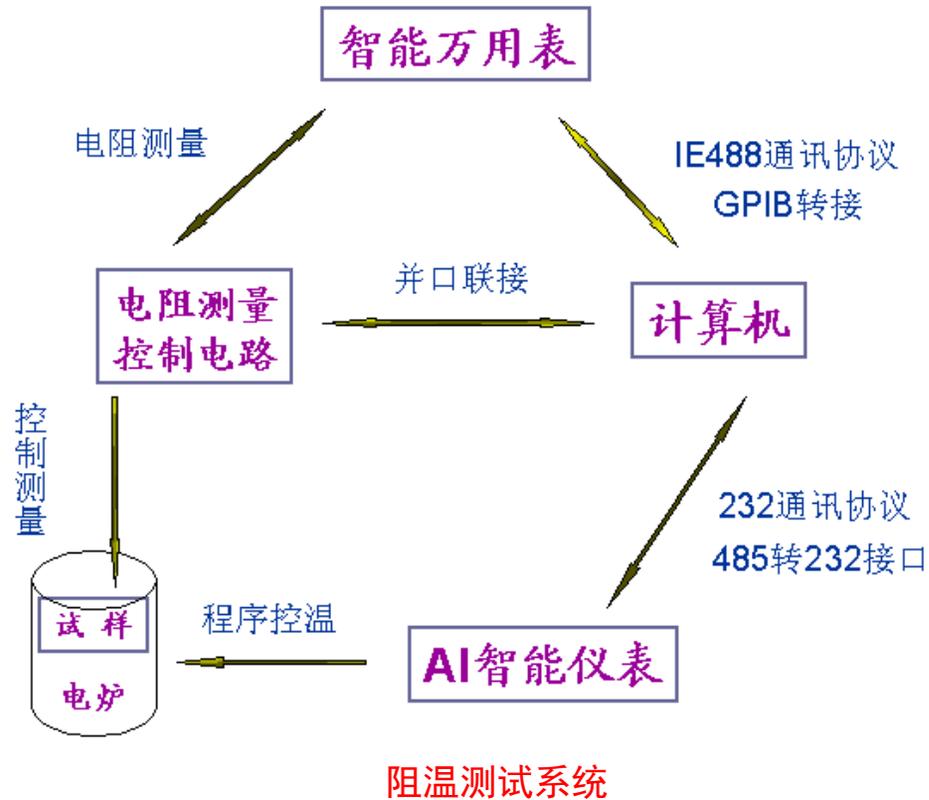
关于 PTC 效应的形成机理，目前观点各异。一般认为，PTC 效应产生是由于导电填料和聚

合物基体热膨胀系数不同造成的。分布于基体中的导电粒子，最初以导电网络的形式存在，当温度升高时，由于聚合物基体的热膨胀系数大于导电粒子的热膨胀系数，使导电粒子聚集体间的距离增大，导电网络遭到破坏，从而材料的电阻率升高。温度升至接近聚合物晶体熔融温度时，由于聚合物基体体积的急剧增大，引起电阻率的急剧升高，产生强烈的 PTC 效应。

五、 主要环节

(一) 实验方案的制定

根据文献资料，自行设计高分子 PTC 的基本配方，确定三个高密度聚乙烯和炭黑的重量比例，混炼热压后，由阻温测试系统测定复合材料的 PTC 特性，见下图。



(二) 实验步骤

1. 混炼：高密度聚乙烯和炭黑按设计重量比例分别加入转矩流变仪混炼，混炼温度 160℃，混炼时间 20 分钟，转速 50 转/分钟。
2. 制样：将混炼好的材料在平板硫化机上热压成片，模压温度 160℃，压力 30MPa，时间 20

分钟。模压成片时，趁热把金属网电极热压在片状 PTC 材料的两面，材料在模具中冷却至室温时脱模，切割成测试样品并焊上电极引线，放置过夜后测试电性能。

3. 阻温曲线测试：将待测试样放入加热炉内，打开阻温测试系统，见图 2。
 - a) 设定待测试样电阻个数（1~4）；
 - b) 设定测试时间间隔（>10 秒）；
 - c) 设定升温程序（AI 智能仪表）；
 - d) 开始升温，同时开始测试。
 - e) 数据文件 temp.txt 存于 C 盘的根目录下，测试完毕后，将 temp.txt 另存。

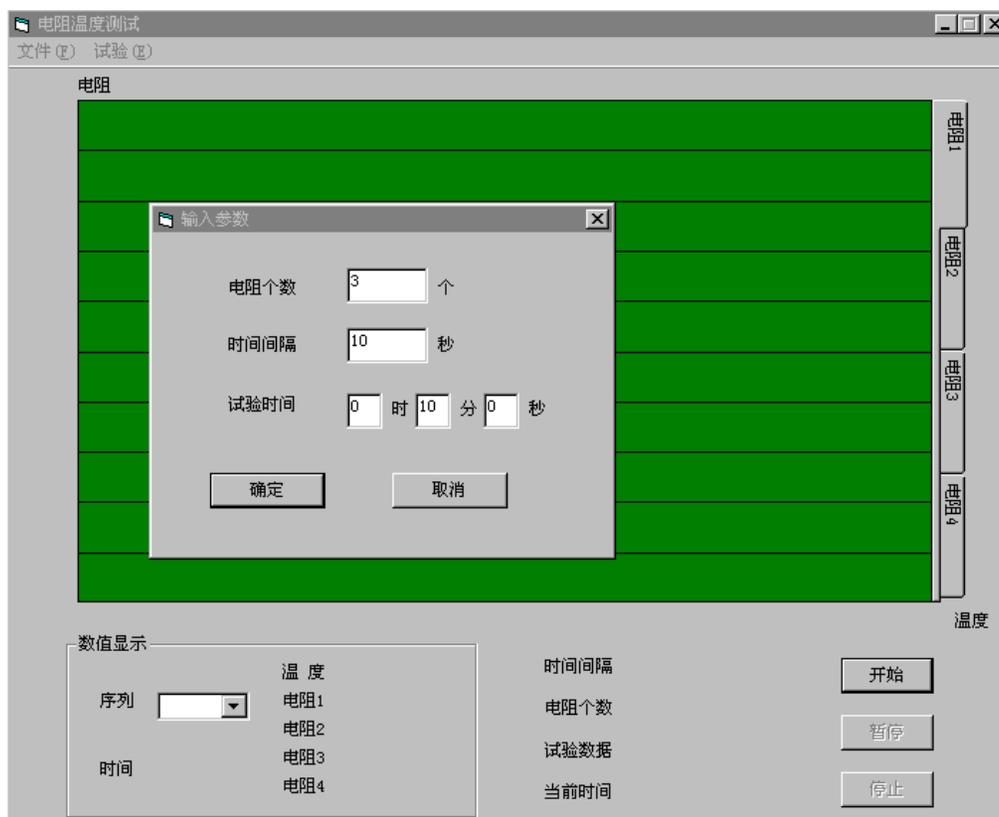


图 2 阻温测试系统界面

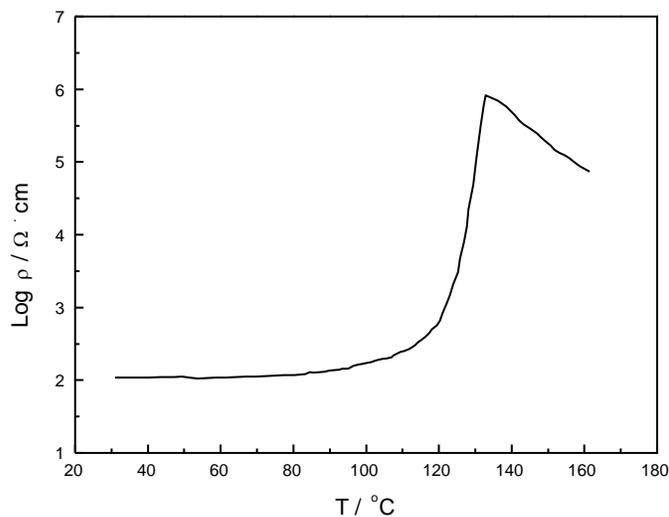


图3 阻温曲线

(三) 数据处理与实验总结

1. PTC 材料阻温曲线绘制

从数据文件读取温度 T 和电阻值 R ，并将电阻值换算成电阻率 ρ

$$\rho = R \times \frac{t}{A}$$

其中 t 为试样的厚度， A 为试样的面积。

用 origin 绘制阻温曲线，如图 3 所示。

2. PTC 强度计算

$$I_{\text{PTC}} = \frac{\text{Log } \rho_{\text{max}}}{\text{Log } \rho_{25}}$$

其中 ρ_{max} 为峰值电阻率， ρ_{25} 则是 25°C 时的电阻率。

3. PTC 转变温度确定

在如图 3 中的阻温曲线上作 25°C 时电阻率的水平线及阻温曲线中电阻率急剧上升部分的切线，两条直线的交点所对应的温度 T_t 即为 PTC 材料的转变温度。

六、 研讨问题

1. 炭黑含量对复合材料 PTC 特性有什么影响?
2. 混炼温度和混炼时间对复合材料的 PTC 特性有什么影响?
3. 测试阻温曲线时, 升温速率对复合材料的 PTC 特性有什么影响?

七、 课内外课时数和考核方式

课外文献阅读、方案设计及报告撰写: 12 学时

课内实验操作: 20 学时

考核方式: 预备知识提问 10%;
实验方案设计 20%;
实验操作表现 10%;
实验报告 60%。

八、 学生容量: 8人

参考文献

1. Lie Shen, Fangquan Wang, Hui Yang, Qingrong Meng, The combined effects of carbon black and carbon fiber on the electrical properties of composites based on polyethylene or polyethylene/polypropylene blend. *Polymer Testing*, **30**,442-448(2011)
2. 沈烈, 钱玉剑, 楼浙栋, 炭黑改性对炭黑/高密度聚乙烯体系电性能稳定性的影响, *复合材料学报*,**25**(4),13-17(2008)
3. Lie Shen, ZeDong Lou and YuJian Qian, The effects of thermal volume expansion on positive temperature coefficient effect for carbon black filled polymer composites, *J. of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **45**, 3078-3083(2007)
4. 沈烈, 徐建文, 益小苏, 体积膨胀的稀释作用对聚合物基导电复合材料 PTC 效应的影响, *复合材料学报*, **18**(3), 34(2001)

实验十 聚合物共混复合材料：熔融制备、力学性能测试 和形态观察

指导教师：杜淼

一 预备知识

聚合物共混材料的结构形态基础知识；塑料挤出成型；塑料注射成型；塑料压制成型；高分子材料力学性能测试；SEM 表征。

二 实验目的

通过实验，初步掌握聚合物复合材料及其制备方法及聚合物复合材料性能、形态结构及其表征手段和方法。了解塑料一次成型加工的主要方法及其设备和工艺，了解聚合物复合材料结构性能影响因素。通过文献阅读，可以自行设计配方和工艺，制备性能的共混复合材料。

三 基本要求

1. 理解转矩流变仪、双螺杆挤出机、塑料注塑成型机、压力成型机的基本工作原理，并学会其操作方法。
2. 了解聚合物共混复合材料的制备方法
3. 了解力学性能测试样品制备方法
4. 了解力学性能测试方法及相关测试标准
5. 了解 SEM 观察材料形态结构的机理，掌握实验方法
6. 了解聚合物共混复合材料结构、形态及性能的影响因素

四 实验原理

聚合物共混是获得聚合物新材料的一种有效而便捷的方法。将两种或两种以上的聚合物通过剪切作用，在熔融状态复合，经冷却即可得到聚合物共混复合材料。

聚合物共混复合材料可按照组成共混材料的聚合物种类多少，分为二元、三元和多元共混复合材料；也可以按照复合后的功能分类，如阻燃功能复合材料、耐高温复合材料；还可以按照组成共混材料的聚合物种类分类，如，聚烯烃共混材料、PA 共混材料。

1、聚合物共混复合材料的制备方法

聚合物共混复合材料的制备，可以采用物理方法，如干粉共混法、熔融共混法、溶液共混法、

乳液共混法；也可以采用化学方法，如共聚-共混法。其中以熔融共混法最为便捷，使用也最为广泛。

熔融共混法制备聚合物共混复合材料，可以通过多种工艺路线实现。

2、聚合物共混复合材料的形态和结构

聚合物共混复合材料的形态结构非常复杂，跟组分聚合物的性质、品种、组成、配比以及制备方法和制备工艺有关。仅就两种聚合物组成的二元共混复合材料而言，按照相的连续性，就有三种基本类型的形态结构：单相连续结构（图 1a）、两相互锁或交错结构（两相共连续）（图 1b）、互穿网络结构（IPNS）（图 1c）。

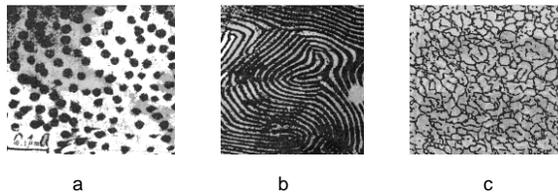


图 1 聚合物共混形态 (a) 单相连续结构；(b) 两相共连续结构；(c) 互穿网络结构

3、材料力学性能测试

材料力学性能一般包括抗拉伸性能，如拉伸模量、拉伸强度、断裂伸长率，抗弯曲性能，如弯曲模量、弯曲强度，抗冲击性能，如简支梁冲击强度（缺口或无缺口）、悬臂梁冲击强度（缺口或无缺口）等。

(1) 实验样品制备方法

实验样品的制备可以采用以下方法：注塑成型直接得到实验样条；用热压机压制成样条；热压机压制成片材，再用万能制样机切割得到实验样条。

(2) 力学性能测试方法

拉伸和弯曲性能测试可采用相应标准规定的方法，在电子拉力机上选择适宜的实验条件，如温度、湿度、速度等进行；冲击性能用冲击试验机测试。

(3) 力学性能相关测试标准

力学性能测试一般参照相应的测试标准进行，采用较多的有中国国家标准、美国 ASTM 标准、国际 ISO 标准等。目前国家标准很多可以等效于相应的 ISO 标准。

4、形态结构观察实验

复合材料形态结构观察实验采用扫描电子显微镜（SEM）进行。

五 主要环节

（一）实验方案的制定

1. 根据需要选择不同的共混材料组分和并设计配方；
2. 选择聚合物复合材料的制备方法和工艺；
3. 确定聚合物共混复合材料力学性能测试样品的制备方法和工艺；
4. 确定需要测试的复合材料力学性能指标及测试方法；
5. 确定观察复合材料形态观察的手段和方法。

（二）实验的实施（实验步骤）

1. 复合材料的制备

（1）配方：配方设计原则在于考虑共混组分的组成、配比及相容性。

- 1) 将所需的实验原材料在真空烘箱中干燥，烘箱温度 80℃，时间 4-8h；
- 2) 按照表 1 所示配方，准确称量原辅材料；

表 1 共混复合材料配方

单位：克

配方号	PP	尼龙 66	抗氧剂	相容剂
1#	800	200	10	0
2#	750	200	10	50

- 3) 将称取好的原辅材料，在容器中搅拌，混合均匀。

（2）材料制备

可以选择不同的工艺路线制备共混复合材料，工艺路线的设计原则在于考虑对共混组分优良的剪切作用，使复合材料组分能充分混合。根据选定的工艺路线，确定工艺条件。实验采用双螺杆挤出法制备复合材料，实验步骤如下：

- 1) 确定挤出机各段温度，开启挤出机加热系统并设定温度；

- 2) 待温度到达设定温度后，恒温半个小时；
- 3) 按照安全操作规程开启挤出机及其辅机；
- 4) 用干净的物料冲洗挤出机料筒至挤出物料无明显杂质；
- 5) 将配方好的物料加入加料斗中，先制备 1#配方物料，调整加料速度、挤出机螺杆转速、切粒机速度，以及冷却水温度及流动速度，使所得到的材料颗粒具有适宜的尺寸及干燥度；注意观察机头压力、主机电流、扭矩等参数，使其不超过安全值；待 1#配方物料挤出完毕至机头只有很少的物料挤出时，可以将 2#配方物料加入料斗中，按上述步骤 5) 继续制备复合材料；
- 6) 制备完毕，用干净的 PE 料清洗机筒，停止加料，关闭切粒机、冷却水、慢慢降低螺杆转速至停机，关闭加热系统，关闭挤出机总电源；
- 7) 打扫仪器及实验室卫生。

2. 力学性能测试样品的制备

可以选择不同的方法制备力学性能测试样品，并按照选定的方法确定工艺条件。

- i. 选择力学性能测试标准，设定注塑成型工艺；
- ii. 将制备好物料充分干燥；
- iii. 按照测试标准的规定，选择样条模具并安装在注塑机模板上；
- iv. 按照安全操作规程准备注塑机，设定需要的温度；
- v. 温度到达后，设定注塑工艺条件；
- vi. 开启注塑机，试模；
- vii. 成型足够量的样条。

3. 力学性能测试

(1) 按照测试标准规定拟定拉伸、弯曲实验条件，按照拉力机操作规程测试材料的拉伸模量、拉伸强度、断裂伸长率、弯曲模量和弯曲强度；

(2) 按照测试标准规定拟定冲击实验条件，按照冲击试验机操作规程测试材料的冲击强度。

4. 用SEM观察材料形态结构

将复合材料力学性能测试后冲击或拉伸实验样品的断面喷金，作为试验样品；

按照实验仪器要求和操作规程用扫描电子显微镜观察材料的形态结构。

5. 实验总结：撰写实验总结报告，给出力学性能测试结果和共混物形态观察照片，分析复合材料结构形态及性能的关系。

六 研讨问题

5. 聚合物共混体系一般具有何种形态结构？有哪些影响因素？所拟定的配方和工艺会得到什么形态的共混复合材料？
6. 为什么要在配方中添加增溶剂？
7. 选择双螺杆挤出法制备共混复合材料有什么优点？还可以采用什么方法制备？
8. 共混复合材料熔融制备所需温度应该如何设定？本实验制备PP/尼龙66共混复合材料，挤出机温度应如何设定？各段温度多少？
9. 为什么先制备1#配方？
10. 聚合物共混复合材料的力学性能跟哪些因素有关？如何提高其力学性能？
11. 共混复合材料还有哪些制备方法？
12. 力学性能测试样品的制备还有哪些方法？
13. 注塑成型工艺条件包括哪些？如何试模？

参考文献

1. 《高分子材料成型加工原理》 王贵恒主编 化学工业出版社
2. 《塑料成型工艺学》 黄 锐 主编 中国轻工业出版社
3. 国家标准：GB/T 1040, GB/T 1043, GB 9341。

实验十一 聚丙烯材料的透明改性

指导教师：左敏

一 预备知识

聚合物加工成型原理，高分子物理，高分子材料

二 实验目的和意义

聚丙烯作为世界五大合成树脂中增长速度最快的产品之一，其结晶性所导致的制品光泽和透明性差限制了其在食品、医疗、包装等领域的应用。聚丙烯材料经过透明改性后，不仅可保持其质轻、价廉、耐高温、易加工成型等优点，且透明性和表面光泽度可与其他一些透明树脂相媲美，且具有更高的性价比。希望学生通过该实验项目，了解聚丙烯材料透明改性的几类方法，掌握聚丙烯透明改性的基本原理。要求学生通过阅读相关文献，结合教学实验室的现有条件，能自行设计采用 2 种仅通过改变加工工艺条件或配方的方法实现聚丙烯材料的透明改性，并比较改性效果。

三 基本要求

1. 了解聚丙烯结晶的成核机理；
2. 理解双螺杆挤出机和注塑机的基本工作原理，并掌握其操作方法。
3. 了解高分子共混改性的制备过程。
4. 了解加工工艺条件对聚合物材料结构性能的影响。

四 实验原理

聚丙烯作为一种结晶性高聚物，其晶核的生成既可以均相成核，也可以异相成核。均相成核是高分子链本身聚集体的取向，通过熔体的热涨落导致高分子链段的局部有序不断形成与消失，当有序区尺寸超过临界尺寸时才能形成晶核，而这类晶核在较高温度下易被分子链的热运动所破坏，故只有在较低温度下才能保持。异相成核是分子链依附于体系内的不纯物进行有序排列，可在较高的温度下成核结晶。无论是均相成核还是异相成核，在熔体状态时，聚丙烯的结晶速度较慢，易形成大球晶。这些球晶具备光散射的两个条件：尺寸大于光的波长，与非景区的折光指数差异较大。要提高聚丙烯的透明性需降低光散射，即提高聚丙烯晶型的均匀性并缩小球晶的尺寸。根据聚丙烯结晶的成核机理，可以采用以下几类方法来控制聚丙烯的形态结构，达到降低结晶度、控制结晶质量、降低光散射作用等目的，以实现聚丙烯的透明改性。

1. 加工工艺控制改性
2. 直接聚合（目前教学实验室不具备该条件，无法选择）
3. 共混透明改性
4. 添加透明成核剂

五 主要内容

1. 查阅文献，制定两种聚丙烯透明改性方案（一种为控制加工工艺，另一种为改变配方）；
2. 改变加工温度和冷却条件，采用双螺杆挤出机制备聚丙烯粒料，并通过模压成型，测试材料的透光性能、拉伸性能和冲击性能，以考察加工条件对聚丙烯材料透明性及力学性能的影响，建立工艺参数和材料结构性能的关联，寻找最佳工艺参数；
3. 设计配方，选择合适的聚合物共混或添加合适的透明成核剂，参考步骤 2 中的工艺参数，制备透明改性的聚丙烯材料，并对其透明性、力学性能进行表征。

六 研讨问题

1. 结晶对聚丙烯材料的性能有什么影响？
2. 加工温度和冷却条件对聚丙烯材料的透明性和力学性能有什么影响？
3. 添加透明成核剂为什么能实现聚丙烯材料的透明改性？

七 课内外时数和实验效果考核

课内 16 个学时（2 和 3 各需要 8 学时）；课外 8 学时（1 利用课余时间）

通过不同的实验方案改性聚丙烯，学生可制备具备不同透明性和力学性能的聚丙烯材料，明确加工工艺对聚合物材料结构与性能的影响；经比较，更直观地了解不同聚丙烯透明改性方案的利弊。根据实验过程中学生的预习情况、实验方案设计情况、实验操作情况以及最后改性效果来对学生进行考核，具体如下：

考核方式：预备知识提问 10%；
实验方案设计 25%；
实验操作表现 20%；
实验报告 45%。

八 参与学生及受益面：

建议学习过高分子物理和高分子成型加工课程的本科生

实验十二 高分子水凝胶的制备及其性能测试

指导教师：吴子良

一、 预备知识

高分子材料：智能高分子材料，水凝胶；
高分子化学：自由基聚合；
高分子物理：高分子相变，材料力学性能。

二、 实验目的

1. 了解水凝胶这类高分子软材料的基本特征和应用领域，掌握制备化学交联以及物理交联的高分子水凝胶的方法。
2. 通过文献阅读和实验了解高分子水凝胶响应性特征及其内在原因。
3. 可以根据需要设计具有特定响应性的水凝胶。

三、 实验背景及原理

水凝胶作为一类典型的软材料由三维交联网络结构以及充斥其间大量的水组成。水凝胶按照形成机理可分为“物理”凝胶和“化学”凝胶。物理凝胶是通过氢键、静电相互作用等非共价键作为物理交联点形成的凝胶；化学凝胶的网络结构是通过共价键交联形成。通常，物理水凝胶力学性能较差，容易发生溶胶-凝胶转变，可应用于食品增稠、细胞支架等领域，而化学凝胶力学性能和网络结构比较稳定，可应用于隐形眼镜、人造器官等领域。

高分子水凝胶能够对外界环境的变化，例如 pH、温度、光、电场、磁场、离子强度等物理化学变化，作出体积、硬度、颜色变化等智能响应，广泛应用于传感驱动、药物释放、组织工程等领域。根据需求，可以通过不同种类高分子的选择、网络结构的设计，采用特定的合成方法来制备不同响应性，特殊的力学、光学等性能的水凝胶。

本实验将通过自由基聚合合成温敏性聚 N-异丙基丙烯酰胺 (PNIPAm) 化学水凝胶、金属离子交联合成藻酸钙物理水凝胶、两步法合成藻酸钙/聚丙烯酰胺高强度双网络水凝胶，并测定所制备水凝胶的响应性和光学、力学性能。

四、 主要环节

(一) 实验方案的制定

1. 根据需要选择合成用单体、交联剂等组分浓度；
2. 确定水凝胶制备方法、所需反应器和其他设备；
3. 测定水凝胶的响应行为以及力学性能。

(二) 实验的实施 (实验步骤)

1. PNIPAm 化学水凝胶的制备

- (1) 制备反应模具：清洗 10cm x 10 cm x 2 mm 玻璃板两块，烘干；两块玻璃板间以 1mm 厚的硅胶片作垫圈，四周用夹子固定。
- (2) 配制溶液：选择合适的 NIPAm 单体、交联剂(N,N-二甲基双丙烯酰胺, MBAA)、引发剂(过硫酸钾, KPS)、助引发剂(N,N,N',N'-四甲基乙二胺, TMEDA)，配制一定浓度的水溶液。
- (3) 反应溶液配置后迅速注入反应模具中，常温下反应 24 小时制备 PNIPAm 水凝胶。
- (4) 打开模具取出水凝胶，浸入大量的纯水中，2 天后达到膨胀平衡。
- (5) 切取一定形状的 PNIPAm 水凝胶，测定其在不同温度水中的透明度及尺寸变化。

表 1 合成 PNIPAm 凝胶反应物组成

溶液总量：10 g

	NIPAm	MBAA	KPS	TMEDA
PNIPAm-1#	14 wt%	1 wt%	0.025 wt%	30 μ L
PNIPAm-2#	7 wt%	0.5 wt%	0.025 wt%	30 μ L

2. 藻酸钙物理水凝胶的制备

- (1) 制备反应模具：清洗 10cm x 10 cm x 2 mm 玻璃板两块，烘干；两块玻璃板间以 1mm 厚的硅胶片作垫圈（一端开口），四周用夹子固定。
- (2) 配制溶液：a) 配制 2wt% 藻酸钠水溶液，b) 配制 0.5 mol/L 的氯化钙水溶液，c) 配制 1 mol/L、4 mol/L 氯化钠水溶液。
- (3) 将藻酸钠溶液注入模具并用半透膜封住开口端，浸入氯化钙水溶液中，24 小时后打开模具取出水凝胶，浸入大量的纯水中，2 天后达到膨胀平衡。
- (4) 偏光显微镜下观察藻酸钙凝胶的各向异性结构。
- (5) 切取一定形状的藻酸钙水凝胶，浸入不同浓度的氯化钠溶液中，观察其溶胀或溶解过程。

3. 藻酸钙/聚丙烯酰胺双网络水凝胶的制备

- (1) 制备反应模具：清洗 10cm x 10 cm x 2 mm 玻璃板两块，烘干；两块玻璃板间以 1mm 厚的硅胶片作垫圈（一端开口），四周用夹子固定。
- (2) 配制反应溶液 20g，其中藻酸钠 10wt%，聚丙烯酰胺(AAm) 15wt%，MBAA 0.04g，KPS 0.05g，TMEDA 40 μ L。
- (3) 将溶液混合均匀后迅速注入模具中，24 小时后打开模具取出水凝胶，浸入 0.5mol/L 氯化钙水溶液中。
- (4) 24 小时后取出凝胶浸入大量的纯水中，2 天后达到膨胀平衡。
- (5) 用切样机将平板状水凝胶切成哑铃型拉伸测试样条，在拉力机上进行力学测试。通过数据处理计算水凝胶的剪切模量、拉伸断裂伸长率和断裂强度。

(三) 撰写实验总结

1. 记录实验过程及观察到的现象、具体数据。
2. 对实验现象和数据进行分析，明确体积相变、溶胶-凝胶转变的原理。
3. 分析应力-应变曲线，了解水凝胶力学强度和网络结构之间的关系。

五、研讨问题

1. 高分子水凝胶与橡胶等高分子弹性体有何相似及不同之处？
2. 高分子水凝胶在不同环境下体积膨胀、收缩的原因？影响高分子水凝胶响应幅度的因素有哪些？
3. 提高高分子水凝胶力学强度的途径有哪些？

六、课内外课时数和考核方式

课外文献阅读、方案设计及报告撰写：12 学时

课内实验操作：20 学时

考核方式：预备知识提问 10%；
实验方案设计 20%；
实验操作表现 20%；
实验报告 50%。

八、学生容量：5人

参考文献

- [1] Osada, Y.; Gong, J. P. Soft and wet materials: polymer gels, *Advanced Materials* **1998**, *10*, 827-837.
- [2] Calvert, P. Hydrogels for soft machines, *Advanced Materials* **2008**, *20*, 1-24.
- [3] Sun, J. Y.; Zhao, X., Illeperuma, W. R., Chaudhuri, O., Oh, K. H.; Mooney, D. J.; Vlassak, J. J.; Suo, Z. Highly stretchable and tough hydrogels, *Nature* **2012**, *489*,133-136.
- [4] Gong, J. P. Why are double network hydrogels so tough? *Soft Matter* **2010**, *6*, 2583-2590.
- [5] Wu, Z. L.; Kurokawa, T.; Sawada, D.; Hu, J.; Furukawa, H.; Gong, J. P. Anisotropic hydrogel from complexation-driven reorientation of semi-rigid polyanion at Ca^{2+} diffusion flux front, *Macromolecules* **2011**, *44*, 3535-3541.

实验十三 凝胶介质中的单晶生长与单晶复合结构的表征

指导教师：李寒莹

一、 预备知识

高分子材料：水凝胶；

二、 实验目的

1. 了解凝胶介质制备晶体的方法。
2. 通过文献阅读和实验了解凝胶与晶体相互作用机制。
3. 制备出凝胶网络-单晶复合物。

三、 实验背景及原理

人造凝胶网络-单晶复合物是一种近年来发现的新结构，它的发现改变了人们对于单晶材料的认识，也启发人们用复合的途径来改变单晶的结构和性能。同时，在结构上，该复合物同时具有长程有序以及三维互穿的高界面面积两个性质，这是其它材料难以具备的，也是许多功能材料（比如光电功能材料）所需要的。因此，对凝胶网络-单晶复合物的深入系统研究，特别是制成新材料及其功能化研究，无论是对材料科学的发展，还是对其潜在应用价值的开发，都有着重要的意义，无疑是材料学科的一个新的研究方向，并有可能成为一个新的学科生长点。

在过去近百年的历史中，凝胶网络中的晶体生长通常形成预期的较纯的化学组成；近年来，发现了凝胶网络与单晶的相互作用可以实现单晶与网络的复合，从而形成凝胶网络-单晶复合物。本实验将通过调节凝胶的强度和结晶的动力学等手段来调控凝胶网络与单晶的相互作用，制备凝胶网络-单晶复合物，并表征其复合结构。

四、 主要环节

（一） 实验方案的制定

1. 根据需要进行选择制备凝胶和晶体的原材料浓度；
2. 确定凝胶制备方法、结晶的条件、晶体的分离方法、复合结构的表征方法以及所需反应器和其他设备。

（二） 实验的实施（实验步骤）

1. 凝胶的制备：0.5%的琼脂凝胶是通过将 0.025g agarose 溶于 5mL 10 mM 水或者溶液中制得。将混合溶液在微波加热煮沸后通过 0.45 μm 的滤头注射到 10mL 培养皿中。凝胶约在 30min 后形成。其他浓度胶的制备方法类似，只需

相应调整 agarose 的量即可。配制溶液：CaCl₂ 溶液用于制备碳酸钙晶体；磷酸二氢钾（KDP）溶液用于制备 KDP 晶体。

2. 通过碳酸铵分解扩散 CO₂ 的方法制备碳酸钙晶体；通过非溶剂（甲醇或乙醇）扩散的方法制备 KDP 晶体。
3. 取出凝胶中的晶体，观察单晶的形貌并记录照片。然后经单晶浸入大量的溶剂（纯水中），腐蚀晶体，观察单晶的形貌并记录照片。晶体干燥后，用扫描电镜观察单晶的形貌并记录照片。

(三) 撰写实验总结

1. 记录实验过程及观察到的现象、具体数据。
2. 通过实验现象和数据分析晶体中的复合结构。

五、研讨问题

1. 复合结构的形成对于单晶的性质可能带来怎样的改变？
2. 有哪些方法可以表征得到的复合结构？

六、课内外课时数和考核方式

课外文献阅读、方案设计及报告撰写：12 学时

课内实验操作：20 学时

考核方式：预备知识提问 10%；
实验方案设计 20%；
实验操作表现 20%；
实验报告 50%。

八、学生容量：5人

参考文献

1. Liu YJ, Yuan WT, Shi Y, Chen XQ, Wang Y, Chen HZ, Li HY*, Functionalizing Single-Crystals: Nanoparticle Incorporation Inside Gel-Grown Calcite Crystals. *Angew. Chem. Int. Edn.* **2014**, 53,4127-4131
2. Li HY, Xin HL, Muller DA, Estroff LA*, Visualizing the 3-D Internal Structure of Calcite Single Crystals Grown in Agarose Hydrogels. *Science* **2009**, 326, 1244-1247.

实验十四 快速指数增长层状组装薄膜及其载药应用

指导老师：任科峰

一、预备知识

聚电解质，材料表面科学，常用薄膜表征方法

二、实验目的

1. 了解层层静电自组装技术的原理和应用；
2. 了解通过pH调节聚电解质组装的原理；
3. 熟悉和了解薄膜的药物负载和释放。

三、基本要求

1. 初步掌握基于静电的层层组装薄膜的制备；
2. 掌握指数增长层状组装薄膜在载药方面的方法和应用；
3. 学习和掌握常见薄膜表征技术；

四、实验原理

1. 层层自组装技术：

层层自组装 (layer-by-layer self-assembly, LBL) 是上世纪90年代发展起来的一种表面修饰技术，已成为制备微纳米尺度薄膜的重要方法之一。经典的LBL薄膜利用聚电解质的正负电荷吸引为驱动力，在基材表面进行聚阳离子和聚阴离子交替沉积形成薄膜。近年来，层层自组装技术的推动力已经不仅仅局限于静电作用力，还包括电荷转移作用力、氢键作用力、共价键和特异性识别等。层层自组装技术的突出优点有：1) 各种基元，包括合成和天然聚电解质等，均可以简单有效地进行层层组装；2) 层层组装的多层膜可以在各种材料的表面实现，且不受材料形貌的影响；3) 所制备的薄膜性能可以通过丰富的调节手段进行精确的调控。

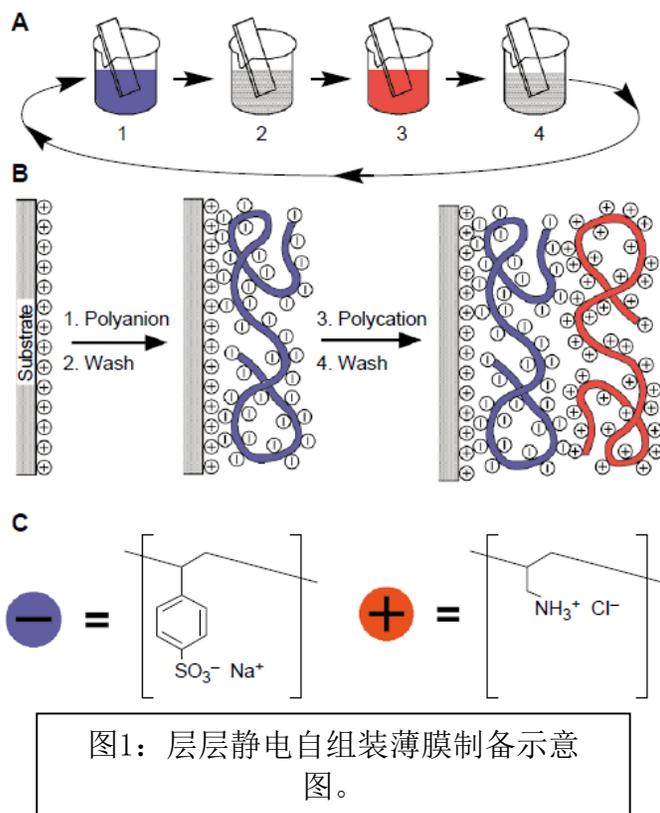


图1：层层静电自组装薄膜制备示意图。

2. 快速指数增长层状组装薄膜：

目前的研究发现聚电解质的层层自组装过程随层数增长，膜的质量和厚度的增长有两种方式：线性增长和指数增长。膜的线性增长主要考虑层与层之间的界面作用，且两个聚合物之间不发生相互扩散；而指数增长原理则是由于聚电解质扩散运动和膜的表面粗糙度增加。基于后者的原因，随着表面粗糙度的增加使得每层膜的表面积增大，每层吸附的聚电解质也相应地增加。

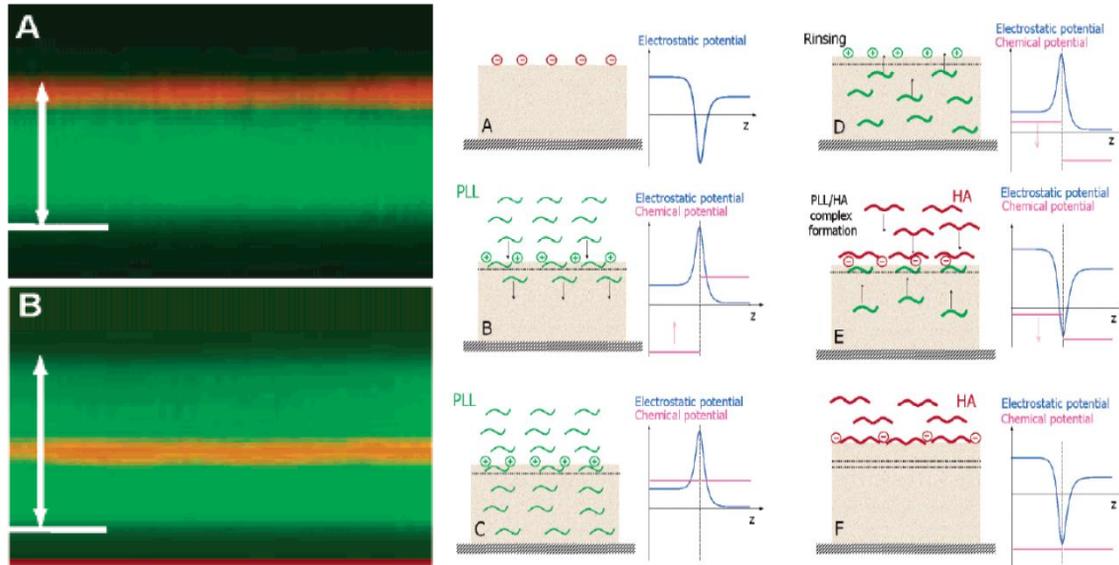


图2：薄膜内聚电解质扩散及其原理示意图。

3. 聚电解质薄膜载药：

层层自组装膜的一个重要用途是作为药物控释载体用于药物控释。许多医学装置如心脏支架等，需从其表面小范围释放生物活性成分，以获得相应的治疗效果。在这方面层层自组装技术具有许多独特的优势。

较厚的指数增长薄膜内部有着巨大的空间，因此可以实现药物分子的吸附和固定，在一些特殊的例子中，还能实现药物分子的富集。由于聚电解质薄膜内聚电解质链段可以自由运动，并且随着水溶液中pH值的变化，聚电解质的电荷密度相应变化，由此对一些带电荷的药物分子在薄膜内的吸附和固定带来了调控的理论依据。

五、主要环节

(一) 实验方案制定

6. 精读相关文献；
7. 确定聚电解质种类及其组装参数（浓度、溶液pH、组装时间等）；
8. 针对LBL组装薄膜，确定表征手段（组装过程跟踪，完成后的薄膜表征）；
9. 确定负载药物种类及相关表征方法

(二) 实验的实施

1. 配制聚电解质溶液，实施LBL组装，制备指数增长薄膜；
2. 对薄膜进行理化表征；
3. 对薄膜进行药物负载，并表征负载过程和负载量；
4. 观察和表征药物从膜中释放。

(三) 数据处理及实验总结

撰写实验总结，对实验结果进行分析和讨论。

六、研讨问题

1. 影响层层自组装薄膜结构与性能的主要因素有那些？
2. 为什么通过pH值的变化，能够实现对薄膜厚度和表面形貌的调控？
3. 影响药物在自组装薄膜中的负载和释放的因素有哪些？

七、课内外课时数和考核方式

课外文献阅读、方案设计及报告撰写：12 学时

课内实验操作：20 学时

考核方式：预备知识提问 10%；
实验方案设计 20%；
实验操作表现 10%；
实验报告 60%。

八、学生容量：4 人

参考文献

- 1, Decher G. Fuzzy nanoassemblies: Toward layered polymeric multicomposites. *Science* 1997,277,1232-1237.
- 2, 吴滔, 张希. 自组装超薄膜 从纳米层状构筑到功能组装. *高等学校化学学报* 2011, 22(6): 1057-1065.

- 3, Fu JH, Ji J, Shen LY, Kueller A, Rosenhahn A, Shen JC, Grunze M. pH-Amplified Exponential Growth Multilayers: A Facile Method to Develop Hierarchical Micro- and Nanostructured Surfaces. *Langmuir* 2009, 25(2): 672-675.
- 4, Yuan W. and Li CM. Exponentially growing layer-by-layer assembly to fabricate pH-responsive hierarchical nanoporous polymeric film and its superior controlled release performance. *Chemical Communications* 2010, 46(48): 9161-9163.

实验十五 导电高分子气敏材料的制备及其响应特性测试

指导教师：李扬

一、预备知识

高分子材料：导电高分子，高分子传感材料，

高分子化学：溶液氧化聚合

二、实验目的

1. 了解导电高分子的种类、制备方法和应用
2. 了解导电高分子气敏材料的响应机理和响应特性，以及如何通过调控材料的组成结构和形貌特性等提高其敏感特性

三、实验背景及原理

导电高分子具有单双键交替的共轭结构，体现出优异的光学、电学和电化学特性等，是一类具有广泛应用前景的先进功能材料，在电致发光器件、非线性光学器件、太阳能电池、锂离子电池、化学和生物传感器等领域有着广阔的应用前景。

气体传感器在现代工农业生产、航空、航天、环境监测、国防和反恐等领域具有重要的应用。导电高分子与气体分子作用，可以使其导电性发生明显变化，由此实现对于气体的检测。由于导电高分子材料具有制备简便，可以实现室温检测，易于通过调控其组成结构改变敏感特性等优点，成为气敏材料和气体传感器研究的重点。

本实验采用水溶性聚苯乙烯磺酸为模板，通过溶液氧化聚合制备水分散聚苯胺敏感材料，并构建气体传感器，测定对于氨气等的室温响应特性。

四、主要环节

（一）实验方案的制定

1. 确定溶液氧化聚合制备水分散聚苯胺的配方
2. 确定反应装置和传感器制备方法，测试传感器对于氨气的室温响应特性

（二）实验步骤

1. 水分散聚苯胺的制备
 - (1) 减压蒸馏苯胺单体，置冰箱避光保存。
 - (2) 选择适宜的单体与掺杂酸聚苯乙烯磺酸配比，配置苯胺和聚苯乙烯磺酸水溶液，冰水浴中冷却；

- (3) 配置一定浓度的过硫酸铵水溶液，滴加至（2）中得到的溶液中，滴加完毕继续在磁搅拌下在冰水浴中反应一定时间，之后将溶液置于冰箱冷藏反应过夜；
- (4) 反应物在丙酮中沉淀，抽滤，丙酮洗涤，真空干燥过夜。收集产物，计算产率。
- (5) 测试制备的聚苯胺的红外、紫外-可见光谱，并采用动态光散射进行粒径分析。

2. 传感器制备和敏感特性测试

- (1) 配置一定浓度的聚苯胺水溶液，采用浸涂和旋涂方法，将聚苯胺沉积于叉指电极表面，晾干后即得到聚苯胺气体传感器。
- (2) 将聚苯胺传感器装入测试夹具，置于测试腔中，交替通入干燥空气和一定浓度的氨气，测定传感器对于氨气等的室温电阻响应。

(三) 撰写实验总结

1. 记录实验过程及观察到的现象、具体数据。
2. 对实验现象和数据进行分析，了解导电高分子传感材料的响应机理，以及组成结构和敏感特性之间的关系。

五、研讨问题

1. 导电高分子气敏材料与无机半导体气敏材料的敏感机理有何差异？
2. 如何提高导电高分子气敏材料的敏感特性？

六、课内外课时数和考核方式

课外文献阅读、方案设计及报告撰写：12 学时

课内实验操作：20 学时

考核方式：预备知识提问 10%；
实验方案设计 20%；
实验操作表现 30%；
实验报告 40%。

七、学生容量：2-3人

参考文献

- [1] H. Bai; G. Q Shi, Gas sensors based on conducting polymers, Sensors 2007, 7, 267-307
- [2] B. Adhikari, S. Majumdar, Polymers in sensor applications, Prog. Polym. Sci. 2004,

29, 699–766.

- [3] U. Lange, N. V. Roznyatovskaya, V. M. Mirsky, Conducting polymers in chemical sensors and arrays, *Anal. Chim. Acta* 2008, 614, 1-26.
- [4] J. Jang, J. Ha, J. Cho, Fabrication of water-dispersible polyaniline- poly(4-styrenesulfonate) nanoparticles for inkjet-printed chemical sensor applications, *Adv. Mater.* 2007, 19, 1772-1775.
- [5] High sensitivity ammonia sensor using a hierarchical polyaniline/ poly(ethylene-co-glycidyl methacrylate) nanofibrous composite membrane, S. Chen, G. Sun, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2013, 5, 6473–6477.

实验十六 高分子凝胶电泳表征和分离生物大分子

指导教师：刘建钊

第一部分：聚丙烯酰胺凝胶电泳分离蛋白质分子；

第二部分：PCR 及琼脂糖凝胶电泳分离 DNA

第一部分：聚丙烯酰胺凝胶电泳分离蛋白质分子

一、 预备知识

1. 高分子化学：自由基聚合；
2. 高分子物理：高分子的链结构；
3. 高分子材料：聚合物水凝胶。

二、 实验目的

- (一) 掌握 SDS-聚丙烯酰胺凝胶电泳的原理；
- (二) 学习 SDS-聚丙烯酰胺凝胶电泳分离蛋白的方法。

三、 实验背景及原理

带电颗粒在电场的作用下,向着与其电性相反的电极移动,称为电泳(electrophoresis)。利用这一特性来分离、纯化、鉴定和分析带电粒子的技术称为电泳技术。早在 1808 年俄国物理学家 Riesy 就发现了电泳,但是将其作为一项科学研究的方法学,却是在 1937 年 Tiselius 改进了电泳设备并建立了移动界面电泳法(moving boundary electrophoresis)以后, Tiselius 因此获得 1948 年诺贝尔化学奖。此后,电泳技术的重心转向电泳仪的改进和寻找合适的电泳支持介质。滤纸、醋酸纤维薄膜、淀粉、琼脂糖及聚丙烯酰胺凝胶先后被用来作为支持物。聚丙烯酰胺凝胶电泳是 Raymond 和 Weintraub 于 1959 年建立的,后来在此基础上先后建立发展了不连续聚丙烯酰胺凝胶电泳、SDS-聚丙烯酰胺凝胶电泳、等电聚焦电泳、双向电泳和印迹转移电泳等技术,并于 20 世纪 80 年代建立了毛细管电泳技术。随着方法技术的不断创新,电泳技术的应用越来越广泛,不仅用于生物分子的分离鉴定,而且用于生物大分子(如蛋白质和核酸)结构和功能的研究。

电泳技术已成为生命科学不可缺少的研究手段之一。电泳方法按原理可分为四类:区带电泳、移界电泳、等速电泳和等电聚焦。根据电泳是在溶液中进行还是在固体支持物上进行, 又可以分为自由界面电泳和支持物电泳两大类。

(一) 电泳基本原理

某一质点, 如果由于其本身的解离作用或表面吸附作用而带上一定电荷, 在电场中便会向某一电极移动。如果一混合样品中各组分所带电荷性质、电荷数量、形状及相对分子质量不同, 在同一电场中泳动的方向和速度也各异, 最终移动方向和距离不同而相互分开。带电颗粒在电场中的泳动速度用迁移率来表示, 其含义是带电颗粒在单位电场强度下的泳动速度。

对于一球形带电质点, 在电场中受到的电场力 F 和阻力 F' 分别为:

$$F = QE$$

式中, Q =静电荷量, E =电场强度。

$$F' = 6\pi r\eta v$$

式中 r =粒子半径, η =介质黏度, v =泳动速度。

当电场力与阻力相等, 即粒子恒速运动时:

$$QE = 6\pi r\eta v$$

$$\text{即: } v = \frac{QE}{6\pi r\eta}$$

表明带电粒子在电场中的泳动速度与其净电荷量和电场强度成正比, 与介质的黏度和其半径成反比。为便于比较, 常用迁移率(或称泳动度, mobility)代替泳动速度来表示粒子的泳动情况。即:

$$m = \frac{v}{E} = \frac{d/t}{U/L} = \frac{dL}{Ut} = \frac{cm^2}{Us}$$

式中, d =粒子的泳动距离; t =通电时间; L =固相支持物的有效长度; U =支持物两端的实际电压。

因此, 通过 d 、 L 、 U 、 t 便可计算出颗粒的迁移率。粒子的迁移率除受粒子本身性质的影响外, 还和电场强度和介质溶液的黏度(η)有关。可见凡是能影响粒子解离度的因素, 如 pH 以及影响溶液黏度的因素, 如温度等都会对迁移率产生影响, 现将影响粒子有效迁移率的外界因素讨论如下:

(二) 影响电泳的主要因素

1. 样品的性质

迁移率与颗粒净电荷正相关，较高的净电荷有利于电泳分离。样品的形状会影响到其所受的摩擦力大小，半径越小，越接近球形，颗粒泳动速度越快。

2. 溶液的 pH

溶液的 pH 决定带电粒子解离的程度，进而决定其净电荷多少。对两性电解质而言，pH 离等电点越远，则粒子所带净电荷越多，迁移率越快。因此当分离某一蛋白质混合物时，应选择一个合适的 pH，使被分离的生物活性物质所带的电荷量有较大差异，利于彼此分离。

3. 电场强度

电场强度也称电位梯度或电势梯度，是指每 1 cm 的电位落差。电场强度愈高，则带电粒子泳动愈快，因此电场强度对有效迁移率起着决定性作用。根据电场强度的大小可分为常压(100-500 V)电泳和高压(2000-10000 V)电泳，前者电场强度一般为 2~10 V/cm，电泳所需时间较长，从数小时到数天。后者电场强度为 150-200 V/cm，所需电泳时间较短，有时仅需数分钟。常压电泳多用于分离蛋白质等大分子物质，高压电泳则多用来分离氨基酸多肽、核苷酸和糖类等小分子物质。电压增加后电流也相应增大，易产热过多使生物活性物质变性，因此高压电泳仪必须有冷却措施

4. 溶液的离子强度

离子强度影响粒子的电动电势，缓冲溶液的离子强度过大，溶液中的离子会分担大部分电流，而使被分离的离子迁移速度变慢。一般最适离子强度为 0.02-0.2 mol/L。溶液离子强度的计算式如下：

$$I = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^s cZ^2$$

式中，I=溶液的离子强度；c=离子的摩尔浓度(mol/L)；s=同种离子的个数；Z=离子的价数。

5. 电泳支持物影响

电泳载体对提高电泳分离的分辨率影响很大。良好的载体并不多见，一般选用比较惰性的材料作为载体。具体来说载体应满足以下几个条件：

①对样品吸附：载体对样品的滞留作用较大，会造成脱尾现象，因而样品移动后不能形成一条清晰的条带，降低分辨率。

②电渗：由于支持物吸附溶液中的某种离子使溶液带相反电荷，在电场作用下，溶液就相对于载体移动，称为电渗。由于电渗与电泳同时存在，就会影响颗粒移动。如果电泳方向和电渗方向相反，则带电颗粒泳动的距离等于电泳移动距离减去电渗距离；如果电泳方向和电渗方向一致，其蛋白质移动距离等于二者相加。为了校正这一误差，可用一中性物质如糊精(dextrin)、蔗糖或葡聚糖(dextran)等与样品平行作纸上电泳，然后将其移动距离对实验结果进行校正。聚丙烯酰胺凝胶由于酰胺侧链是碳，碳聚合物没有或很少带有离子，因而电渗现象显著小于纸、醋酸纤维薄膜等，是最佳的支持物。

③分子筛：载体本身为多孔立体网络状空间结构，具有一定的孔径大小。当两个颗粒运动速度相同但相对分子质量不同时，可以借助载体的分子筛效应将二者分离。颗粒越大，在载体中穿梭时受到的阻力越大，运动速度越慢；反之越快。而大多数载体的网孔大小是可以进行调解，以适应不同相对分子质量大小颗粒分离的需要。

6. 温度对电泳的影响

电泳过程中由于通电产热，使介质黏度下降，分子运动加剧，引起自由扩散变快，有效迁移率增加。据此，若温度每升高 1℃，则有效迁移率约增加 2.4%。为降低热效应对电泳的影响，可控制电压电流，也可在电泳系统中安装冷却装置。

聚丙烯酰胺凝胶电泳(polyacrylamide gel electrophoresis, PAGE)是以聚丙烯酰胺凝胶(PAG)作为支持物的一种电泳方法。PAG 是人工合成的非离子型高聚物，通过调节单体和交联剂的浓度及比例，可以制备不同孔径的凝胶。该凝胶机械强度高，有弹性且透明，化学性质稳定，对很多溶剂不溶，没有吸附和电渗作用。用 PAG 作电泳支持物，凝胶制备的重复性好，设备简单，所需样品少(1~100 μg)，分辨率较高。用此方法进行超微量分析时，可检出含量在 1×10^{-9} mol/L 左右的样品。PAG 应用范围很广，可用于蛋白质、酶、核酸等的定性、定量检测和少量制备，还适合于生物分子相对分子质量、等电点的测定及其特性研究等。

(三) 聚丙烯酰胺凝胶聚合原理

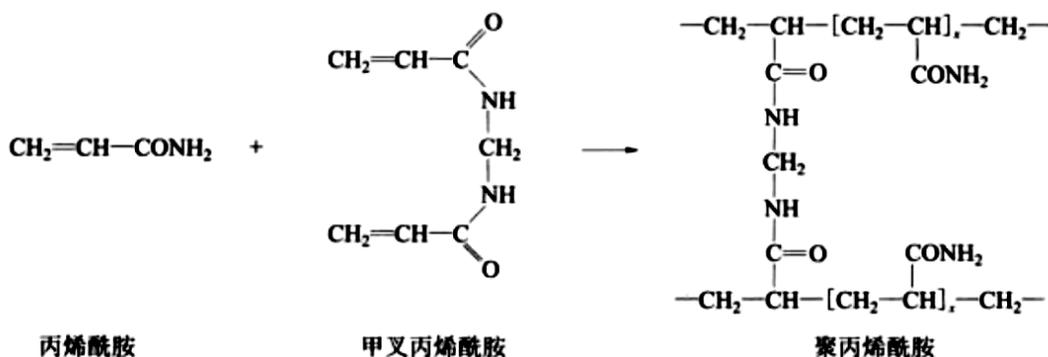
1. 聚合反应

(1)催化系统的选择。PAG 的制备有两种催化系统。第一种为化学聚合，催化剂常采用过硫酸铵(ammonium persulfate, AP)或过硫酸钾(KP)，还需要脂肪族叔胺(N,N,N',N'-四甲基乙二胺(TEMED)，三乙醇胺或二甲氨基丙腈(DMPN)作为加速剂。在叔胺的催化下，过硫酸铵形

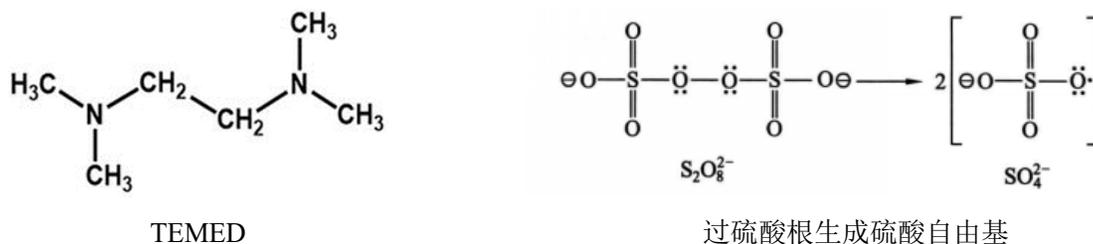
成氧自由基，攻击单体双键成自由基，从而引发聚合反应。某些因素如低 pH，氧气，部分金属，低温等可显著降低聚合速度。第二是光聚合，通常用核黄素为催化剂，用日光灯或普通钨丝灯泡作光源，核黄素经光解形成无色基团，后者被氧再氧化形成自由基，引发聚合作用。光聚合需要有痕量氧存在，但过量的氧会阻止链长的增加。TEMED 存在可加快聚合速度。

两种聚合方法各有优缺点。化学聚合的凝胶孔径比光聚合的小，而且重复性和透明度也比光聚合的好，但过硫酸铵是强氧化剂，在凝胶中残存过多会使蛋白质丧失活性或产生不正常电泳图谱。可通过预电泳的办法来除去过硫酸铵。而光聚合的优点是核黄素用量很低(1 mg/100 mL)，对分析样品无任何不良影响，通过光照时间和强度可以自由控制聚合时间。缺点是形成的凝胶孔径较大，而且随时间延长会逐渐变小，不太稳定，所以用它制备大孔凝胶(浓缩胶)较适合。通常控制这些因素使聚合在 1 h 内完成，以便得到性质稳定的凝胶。本次实验以 AP-TEMED 作为引发剂的化学聚合为例：

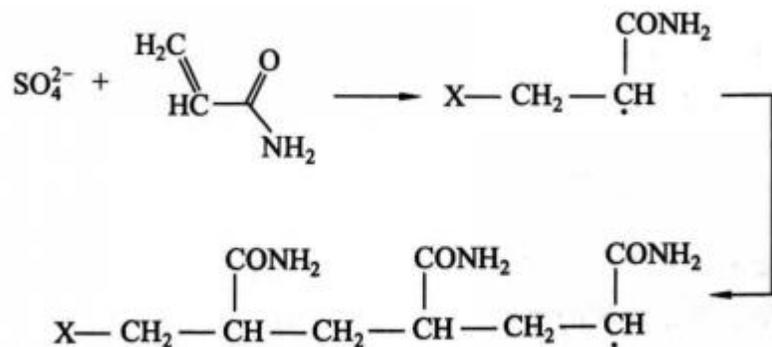
丙烯酰胺(简称 Acr)和交联剂 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(简称 Bis)在催化剂过硫酸铵(AP)及加速剂 N,N,N',N'-四甲基乙二胺(TEMED)作用下，聚合交联而成具有网状立体结构的凝胶(图示如下)。反应可分为三步：



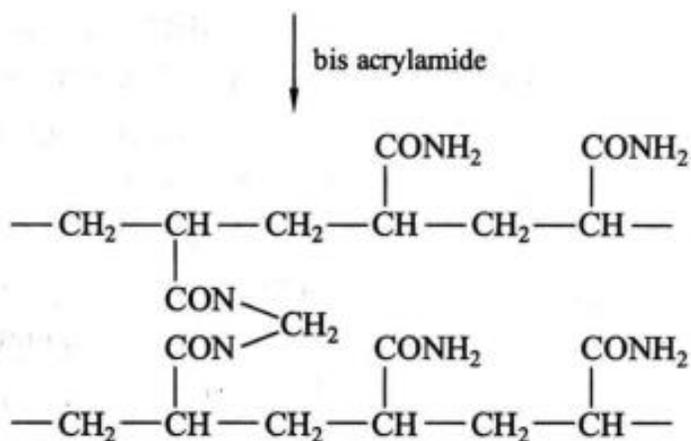
TEMED 催化 AP 生成硫酸自由基：



硫酸自由基激活 Acr 单体形成长链：



Bis 将单体长链彼此之间连接形成三维网状结构:



碱性条件下，凝胶的聚合速度与 AP 浓度成正比。增加 TEMED 和 AP 浓度，可大大提高聚合反应的速度，但过量 TEMED 和 AP 会使电泳时电泳条带变形和烧胶。一般胶的凝固时间控制在 15~30 min 为最佳。过量的氧会增加聚合时间，因此凝胶过程中要封水，以隔绝空气。

2. 凝胶孔径的选择

凝胶性能与总浓度及交联度的关系：凝胶的孔径、力学性能、弹性、透明度、黏度和聚合程度取决于凝胶总浓度及 Acr 和 Bis 之比：

$$T_{\text{Acr 和 Bis 总浓度}}(\%) = \frac{(a + b)}{V} \times 100\%$$

$$C_{\text{交联剂百分比}}(\%) = \frac{b}{(a + b)} \times 100\%$$

其中，a=Acr 质量 (g)；b=bis 质量 (g)；V=缓冲溶液体积 (mL)。

总浓度 (T) 是影响凝胶孔径大小的主要因素，一般而言，T 大则孔径小，电泳颗粒穿过网

孔的阻力大；T 小则孔径大，电泳颗粒穿过网孔的阻力小。常用凝胶的浓度设置在 5%~25%。交联度对孔径也有一定影响，当 T 一定时，C 为 4%时，孔径最小；C 高于或低于 4%时，孔径变大；C 大于 5%时，凝胶变脆，不易使用。

凝胶的力学性能与 a 和 b 的比值密切相关，当 $a/b < 10$ 时，凝胶坚硬，呈乳白色，脆而易碎；当 $a/b > 100$ 时，凝胶呈糊状，易于断裂。一般而言，a/b 控制在 30 左右。另外，Acr 和 Bis 的浓度也影响胶的凝聚，当 Acr < 2%，Bis < 0.5 时，凝胶不能聚合。

由于凝胶浓度不同，孔径不同，能通过的颗粒的相对分子质量也不同。聚丙烯酰胺凝胶电泳分离蛋白的范围如下表：

表 1 聚丙烯酰胺凝胶浓度及其分离范围

聚丙烯酰胺凝胶浓度 (%)	分离范围 (kD)
6	50-150
8	30-90
10	20-80
12	12-60
15	10-40

3. 聚丙烯酰胺凝胶电泳原理

以聚丙烯酰胺凝胶为支持物的电泳称为聚丙烯酰胺凝胶电泳。根据有无浓缩效应，分为连续系统与不连续系统两类。连续系统中缓冲液 pH 及凝胶浓度相同，带电颗粒在电场作用下，主要靠电荷效应及分子筛效应而被分离。不连续系统中，电泳体系中缓冲溶液离子成分、pH、凝胶浓度及电位梯度是不连续的，带电颗粒在电场中泳动，不仅有电荷效应、分子筛效应，还具有浓缩效应，因此相对与连续系统分离效果更佳。

根据制备的凝胶形状及样品染色后的条带形态，可将聚丙烯酰胺凝胶电泳分为圆盘电泳和平板电泳。所谓圆盘电泳，是凝胶在玻璃管中聚合，样品经分离染色后呈圆盘状，因而称为圆盘电泳。平板电泳是在凝胶两块间隔几毫米的垂直平板玻璃中聚合，因而称为平板电泳。

以下以平板电泳为例介绍不连续电泳的原理。不连续电泳的凝胶分为两部分，下部为孔径小的分离胶 (pH=8.8)，上部为孔径大的浓缩胶 (pH=6.8)。电泳缓冲液常用的为 pH=8.3 的 Tris-

甘氨酸缓冲液。

4. 浓缩效应

样品在电泳开始时，通过浓缩胶被浓缩成高浓度的样品薄层（一般能浓缩几百倍），即最初的样品被压缩成很窄而且高度浓缩的起始条带，这样使得所有的样品在进入分离胶前处于同一起跑线，从而减小了样品之间的误差率，提高了分辨率。

上样通电后，在 pH=6.8 的浓缩胶中，由 HCl 解离生成的 Cl⁻ 在电场中的迁移率最大，被称为快离子或前导离子。电极缓冲液中的甘氨酸（pI=6.0）在 pH=6.8 的浓缩胶中的解离度很小，仅有 1%~0.1% 解离，因而在电场中泳动速度最慢，被称为慢离子或后随离子。大多数蛋白质在 pH=6.8 或 8.8 时均带负电荷，在电场中向正极移动，其迁移率介于快离子和慢离子之间。这样在浓缩胶中，由于快离子的迅速移动，在其后边形成了低离子浓度区域，即低电导区。电导与电势梯度成反比，因而可产生较高的电势梯度。这种高电势梯度使蛋白质和慢离子在快离子后面加速移动。因而在高电势梯度和低电势梯度之间形成一个迅速移动的界面，由于样品中蛋白质的有效迁移率恰好介于快、慢离子之间，所以，也就聚集在这个移动的界面附近，逐渐被浓缩，在到达小孔径的分离胶时，已压缩形成一薄层。

5. 电荷效应

当各种离子进入 pH 8.8 的小孔径分离胶后，相对分子质量小的甘氨酸离子的电泳迁移率很快超过蛋白质，高电势梯度也随之消失。在均一电势梯度和 pH 的分离胶中，由于各种蛋白质的等电点不同，所带电荷量不同，在电场中所受引力也不同，经过一定时间电泳，各种蛋白质就以一定的顺序排列成一条条蛋白质区带。

6. 分子筛效应

由于分离胶的孔径较小，相对分子质量或分子形状不同的蛋白质通过分离胶时，所受阻滞的程度不同，因而由于迁移率的不同而被分离。此处分子筛效应是指样品通过一定孔径的凝胶时，受阻滞的程度不同，小分子走在前面，大分子走在后面，各种蛋白质按照分子大小的顺序排列成相应的区带。

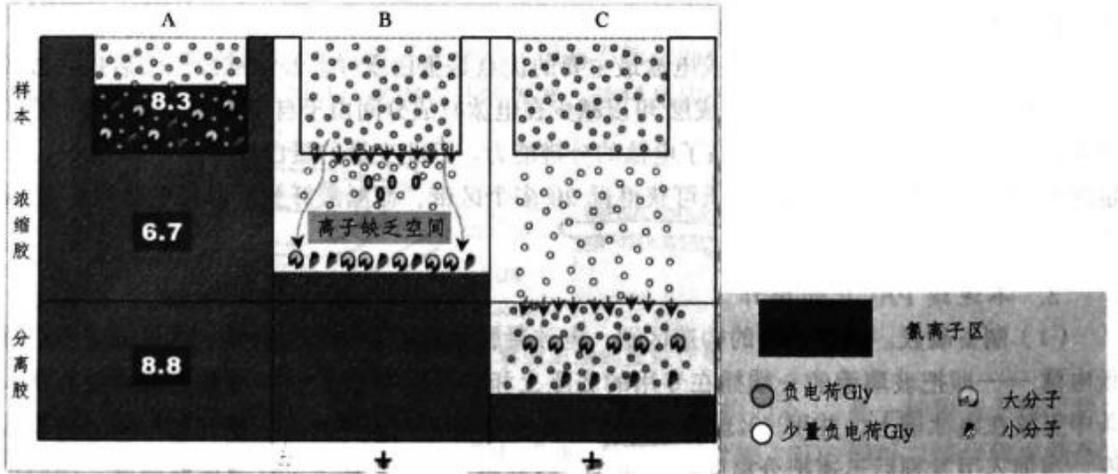
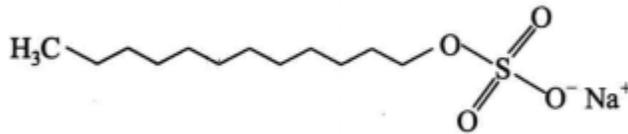


图1 聚丙烯酰胺凝胶电泳图

7. 变性凝胶电泳和非变性凝胶电泳

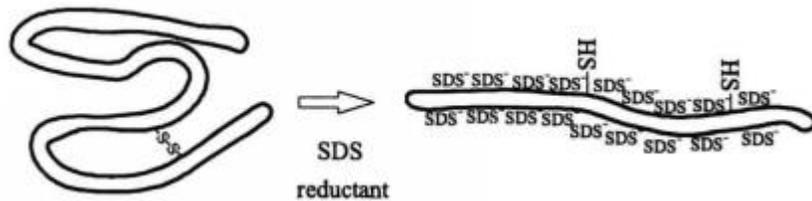
根据电泳中蛋白质的天然构象是否改变，可将聚丙烯酰胺凝胶电泳分为非变性凝胶电泳和变性凝胶电泳。非变性聚丙烯酰胺凝胶电泳 (native-PAGE) 可以保持蛋白质的天然构象与活性，而变性凝胶电泳则改变了蛋白质的空间构象。

SDS(sodium dodecyl sulfate)即十二烷基硫酸钠，是一种阴离子表面活性剂，能使蛋白质的氢键、疏水键打开，形成 SDS-蛋白质复合物。SDS 既可以结合疏水氨基酸残基，又可以结合亲水氨基酸残基。在一定条件下，SDS 与大多数蛋白质的稳定结合比为 1.4g SDS/1 g 蛋白质。



SDS

由于 SDS 解离后带有负电荷，会使各种蛋白质都带上相同密度的负电荷，且电荷量大大超过了蛋白质分子原有的电荷量，因而掩盖了不同蛋白质分子原有的电荷差别。SDS 与蛋白质结合后，还引起了蛋白质的构象改变。蛋白质-SDS 复合物的流体力学和光学性质表明，它们在水溶液中的形状，近似于雪茄烟形的长椭圆棒，不同蛋白质-SDS 复合物的短轴长度都一样，约为 11.8 nm，而长轴则随蛋白质的相对分子质量 M_r 增加成正比变化。



SDS 对蛋白质的变性

这样，SDS-蛋白质复合物在凝胶电泳中的迁移率不再受蛋白质原有的电荷和形状的影响，而只与椭圆棒的长度也就是蛋白质的相对分子质量有关系，可用下式表示：

$$\lg M_r = \lg K - bm = K_1 - bm$$

式中， M_r = 蛋白质的相对分子质量； K ， K_1 =常数； b =斜率； m =迁移率。

SDS-PAGE 常用来鉴定蛋白质分离样品的纯化程度，如果被鉴定的蛋白样品很纯，只含有一种具有三级结构的蛋白质或含有相同相对分子质量亚基的具有四级结构的蛋白质，那么使用 SDS-PAGE 后，就只出现一条蛋白质区带。

通过 SDS-PAGE 法也可以确定未知蛋白质的相对分子质量。只需要比较它和一系列已知 M_r 蛋白质在 SDS-PAGE 时的迁移率就可以了。Weber 等人对约 40 种蛋白质进行了研究，进一步证实了这个方法的可行性。用该法测定蛋白质相对分子质量简便、快速，所得结果在必为 $1.5 \times 10^4 \sim 2.0 \times 10^5$ 的范围内，误差在 $\pm 10\%$ 以内。另外，在强还原剂(如巯基乙醇)存在下，蛋白质分子内二硫键被打开，通过 SDS-PAGE 不但可以鉴定蛋白质的亚基数目，还可进一步确定蛋白质亚基的相对分子质量。

四、实验步骤

(一) 试剂与器材

1. 器材

电泳仪、垂直电泳槽、离心机、水浴锅、微量进样器

2. 试剂

第一课时（制胶与准备）：30% Acr-Bis（30:1），0.5 mol/L Tris-HCl (pH 6.8)，1.5 mol/L Tris-HCl (pH 8.8)，10% SDS，10% 过硫酸铵（现配现用），TEMED，

第二课时（跑胶与显色）：电泳缓冲液【250 mM Tris，720 g/L Glycine，50 g/L SDS】，上样

缓冲液，考马斯亮蓝染色液【0.1%考马斯亮蓝，40%乙醇，10%乙酸，加水混匀】、脱色液【10%乙醇，5%乙酸，加水混匀】。

(二) 操作步骤

第一课时：制胶与准备

1. 安装电泳槽。
2. 制备分离胶：

表 1 分离胶成分表

浓度	12%
分离范围	12~60 kDa
蒸馏水	3.3 mL
1.5 M Tris, pH 8.8	2.5 mL
10% SDS	100 μ L
10% 过硫酸铵*	100 μ L
TEMED	10 μ L
30% Acr-Bis(29:1)	4.0 mL

*10% 过硫酸铵需要现配现用。

加入 TEMED 混匀后，立即将分离胶倒入两块玻璃板之间，并马上在胶面上覆盖一层乙醇，保持胶面水平，静止 30 min 至胶完全凝固。

3. 将上层乙醇倒掉，用吸水纸吸干，制备浓缩胶。

表 2 浓缩胶成分表

浓度	5%
蒸馏水	2.83 ml
0.5M Tris, pH 6.8	1.25 mL
10%SDS	50 μ L
10%过硫酸铵*	50 μ L
TEMED	10 μ L
30% Acr-Bis(29:1)	0.83 mL

*10% 过硫酸铵需要现配现用。

加入 TEMED 并混匀后，立即将分离胶倒入两块玻璃板之间，插上样品梳，于室温下静置 40

min 至胶完全凝固。

第二课时：跑胶与显色

4. **上样：**加样时小心地把装有样液的注射器针头伸进样品槽中，并尽量接近底部，切勿捅穿胶层，轻轻推动注射器，将样液注入样品槽底部。向样品槽加入样品，一般以上样体积 \leq 样品槽总体积 2/3 为宜。如样品槽出现气泡，可用注射器剔除。

由于两端样品槽样品易产生边缘效应，影响相对分子质量分布的分析结果，所以凝胶板两端的样品槽一般不用于点样，仅注入溴酚蓝指示液跟踪样品在电泳中的泳动情况。

5. **电泳：**正确连接电泳槽与电泳仪的正负极，开启电泳仪开关，采用稳压电泳。当溴酚蓝指示液泳动迁移至距离橡胶框前沿约 1.5 cm 时，将电流回调至零，关闭电源，电泳结束。

(6) 卸下胶板，将凝胶置于 50 mL 染色液中，室温下染色 1 h。

(7) 将凝胶取出放入脱色液中脱色，，每 1 h 更换一次脱色液，至完全脱净。

(8) 观察蛋白条带，于荧光成像仪中拍照。

五、注意事项

(1) SDS-PAGE 的蛋白条带对应的分子质量有 10% 的误差，不一定完全对应。

(2) 有多个亚基的蛋白会在 SDS 和还原剂的作用下解离。

(3) 如果电泳中出现拖尾、染色带背景不清晰等现象，可能是 SDS 不纯引起的。

六、研讨问题

1. 比较非变性聚丙烯酰胺凝胶电泳和变性聚丙烯酰胺凝胶电泳的异同及各自的适用范围。

七、学生容量：2-4 人

八、参考文献：

1. Hunkapiller, M. W.; Lujan, E.; Ostrander, F.; Hood, L. E. *Methods Enzymol.* 1983, 91, 227.
2. Schagger, H. *Nat. Protoc.* 2006, 1, 16.
3. Weber, K.; Pringle, J. R.; Osborn, M. *Methods Enzymol.* 1972, 26, 3.
4. Westermeier, R. *Proteomics* 2006, 61.

第二部分 PCR 及琼脂糖凝胶电泳分离 DNA

一、 预备知识

1. 高分子物理：高分子的链结构，聚合物氢键相互作用；
2. 高分子材料：核酸聚电解质，聚合物水凝胶。

二、 实验目的

- (一) 学习 PCR 及琼脂糖凝胶电泳的基本原理；
- (二) 掌握 PCR 仪、水平式电泳仪及荧光成像仪的使用方法。

三、 实验背景及原理

聚合酶链式反应 (polumerase chain reaction, PCR), 即 PCR 技术, 是由美国 PE-Cetus 公司的 Kary MμLlis 在 1983 年建立的。其原理类似于体内的 DNA 复制, 实现了在试管内经数小时就可将特定的 DNA 片段扩增百万倍的反应。其原理类似于体内的 DNA 复制, 实现了在试管内经数小时就可将特定 DNA 片段扩增百万倍的反应。这种迅速获取大量单一核酸片段的技术极大地推动了生命科学的研究进展, 在分子生物学研究中具有举足轻重的意义。该技术不仅是 DNA 分析最常用的技术, 而且在 DNA 重组与表达、基因结构分析和功能检测中具有重要的应用价值。MμLlis 等因此技术于 1993 年获诺贝尔化学奖。

PCR 技术是以已有的 DNA 为模板产生新的互补 DNA 片段的过程, 基本原理与细胞内 DNA 复制的相似, 但反应体系相对比较简单。PCR 由变性-退火-延伸三个基本反应步骤构成:

1、模板 DNA 的变性

经加热至 92~96 °C 一定时间后, 模板 DNA 双链或经 PCR 扩增形成的双链 DNA 解离成单链, 以便与引物结合, 为下轮反应做准备。变性过程所需要的时间主要取决于 DNA 的核苷酸组成及复杂性, 对于 G+C 含量高的 DNA 序列, 可以通过延长变性时间提高 PCR 产量。

2、模板 DNA 与引物的退火 (复性)

模板 DNA 经加热变性成单链后，温度降至 55 °C 左右时，引物与模板 DNA 单链的互补序列配对结合。变性温度取决于引物与靶 DNA 序列的同源性程度和寡核苷酸引物的碱基组成，变性温度可根据引物的 T_m（解链温度）值设定。为了提高 PCR 产率，可在预实验中利用梯度 PCR 仪设置几个不同的变性温度，根据 PCR 结果确定最优的变性温度。

3、引物的延伸

DNA 模板-引物结合物在 Taq 酶的作用下，以 dNTP 为反应原料，靶序列为模板，按碱基配对与半保留复制原理，合成一条新的与模板 DNA 链互补的半保留复制链。

以上三步为一个循环，每完成一个循环，需 2~4 min，每一个循环的产物可以作为下一个循环的模板，重复循环变性-退火-延伸三个过程，2~3 h 后两个引物之间的特异性 DNA 片段得到大量复制，数量是之前 DNA 片段的 10⁵⁻⁷ 倍

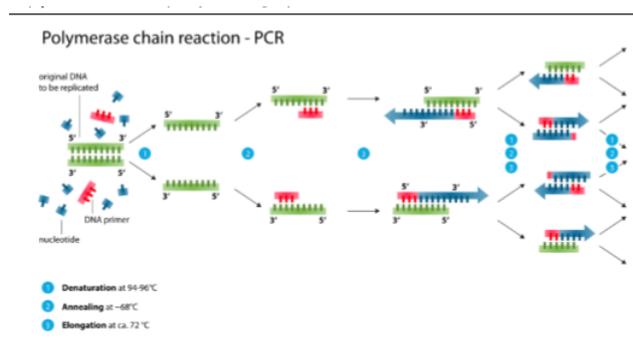
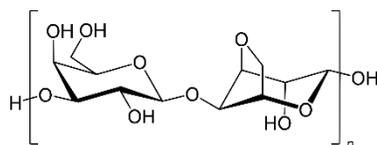


图 1 PCR 图示

琼脂，它的英文名为 agar。又名琼胶、菜燕、冻粉，是一类从石花菜及其它红藻类植物提取出来的藻胶，在我国及日本已有三百多年（1658 年）的历史。中国人亦称为洋菜或冻粉。琼脂是由琼脂糖（agarose）和琼脂果胶组成。琼脂糖是线性的多聚物，琼脂果胶是由许多更小的分子组成的异质混合物。它们的结构相似，但带硫酸根和羧基组分，凝胶能力差。

将琼脂中将含硫酸根和羧基的琼脂除去(减少电渗)后可得到不带电荷的琼脂糖(agarose)。琼脂糖化学结构是由 1,3 连结的 β-D-半乳糖和 1,4 连结的 3,6-内醚-L-半乳糖交替连接起来的长链构成。琼脂糖在水中一般加热到 90°C 以上溶解，温度下降到 35-40°C 时形成以氢键方式相互连接成束状的琼脂糖凝胶。由于具有亲水性及不带电荷，琼脂糖很少引起生物成分的变性和吸附，

而且对尿素和盐酸胍等破坏氢键的试剂有较强的抵抗力，在 pH=4.0~9.0 的缓冲液中稳定。



琼脂糖

琼脂糖电泳特别适合于分离核酸等大分子物质。琼脂糖凝胶结构均匀，含水量大(98%~99%)，近似自由电泳，样品扩散度较自由电泳小，对样品吸附极微，因此电泳图谱清晰，分辨率高，重复性好。琼脂糖凝胶电泳操作简单，电泳速度快，样品不需事先处理就可进行电泳。琼脂糖透明无紫外吸收，电泳过程和结果可直接用紫外检测，电泳后区带易染色，样品易洗脱，便于定量测定，制成干膜可长期保存。

琼脂糖凝胶电泳是实验室中分离鉴定核酸的常规方法。核酸是两性电解质，其等电点为 pH 2~2.5。在常规的电泳缓冲液（pH 约 8.5）中，核酸分子带负电荷，在电场中向正极移动。核酸分子在琼脂糖凝胶中泳动时，具有电荷效应和分子筛效应，但主要为分子筛效应。因此，核酸分子的迁移率由下列因素决定：

(1) DNA 分子的大小。线性双链 DNA 分子在一定浓度琼脂糖凝胶中的迁移速度与 DNA 相对分子质量的对数成反比，分子越大，则所受阻力越大，也越难在凝胶孔隙中移动，因而迁移得越慢。

(2) DNA 分子的构象。当 DNA 分子处于不同构象时，它在电场中的移动距离不仅和相对分子质量有关，还和它本身的构想有关。相对分子质量相同的线状、开环和超螺旋质粒 DNA 在琼脂糖凝胶中移动的速度是不一样的，超螺旋 DNA 移动的最快，而开环状 DNA 移动的最慢。如在电泳鉴定质粒纯度时，发现凝胶上有数条 DNA 带，难以确定是由质粒 DNA 不同构象引起的，还是由于含有其他 DNA 引起的，这时可从琼脂糖凝胶电泳上将 DNA 带逐个回收，用同一种限制性内切酶分别水解，然后电泳，如在凝胶上出现相同的 DNA 图谱，则为同一种 DNA。

(3) 电源电压。在低电压时，线状 DNA 片段的迁移速率与所加电压成正比。但是随着电场强度的增加，不同相对分子质量的 DNA 片段的迁移率将以不同的幅度增长，片段越大，因场强升高引起的迁移率的升高幅度也越大。因此电压增加，琼脂糖凝胶的有效分离范围将缩小。

要使大于 2 kb 的 DNA 片段的分辨率达到最大，所加电压不得超过 5 V/cm。

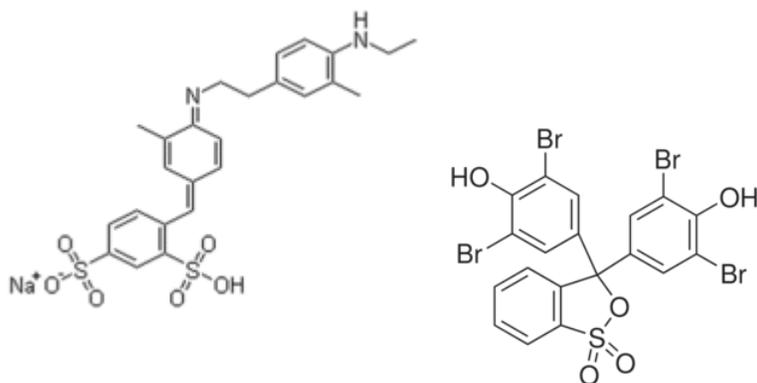
(4) 离子强度的影响。电泳缓冲液的组成及其离子强度影响 DNA 的电泳迁移率。在没有离子存在时(如误用 50X 电泳缓冲液)，则电导很高并明显产热，严重时会引起凝胶融化或 DNA 变形。

表 1 琼脂浓度与分离范围

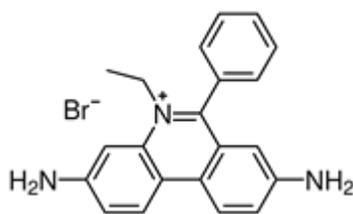
琼脂浓度 (%)	分离范围
0.5	1~30 kb
0.75	800 bp~10 kb
1	500 bp~10 kb
1.25	400 bp~7 kb
1.5	200 bp~3 kb
2	100 bp~2.5 kb
3	40 bp~2 kb
4	10~400 bp

表 2 染料的大致标示范围

琼脂浓度 (%)	二甲苯青	溴酚蓝
0.5~1.5	4~5 kb	400~500 bp
2.0~3.0	750 bp	100 bp
>3.0	250 bp	25 bp



溴化乙锭 (Ethidium bromide, EB) 能插入 DNA 分子中形成复合物, 在波长为 254 nm 紫外光照射下, EB 能发荧光, 而且荧光的强度正比于核酸的含量。如将已知浓度的标准样品做电泳对照, 就可估算出待测样品的浓度。



溴化乙锭 (EB)

四、实验步骤

(一) 试剂与器材

1. 器材

第一课时 (PCR): PCR 仪、移液枪、PCR 管等。

第二课时 (琼脂糖凝胶电泳): 电泳仪、水平电泳槽、移液枪、塑胶手套、样品梳子、琼脂糖等。

2. 试剂

第一课时: 模板 DNA、2.5 mmol/L dNTP、Taq DNA 聚合酶 (2 U/ μ L)、上游及下游引物、10x PCR buffer (反应缓冲液, 含 $MgCl_2$)、ddH₂O。

第二课时: 50 x TAE (1000 mL)【242 g Tris, 57.1 mL 冰醋酸, 18.6 g EDTA, 定容至 1000 mL】、EB 溶液、DNA 加样缓冲液 (6x)。

(二) 操作步骤

第一课时:

1. 按照下表配置 PCR 反应液

表 3 PCR 反应成分表

试剂	体积 (μL)
10x PCR Buffer	5
上游引物	1.5
下游引物	1.5
2 mM dNTP	5
25 mM MgSO ₄	3
模板 DNA	1
DNA Polymerase	1
ddH ₂ O	32

2. 吹打混匀，稍作离心，清除气泡。

3. 将 PCR 管放入 PCR 仪中，设置程序进行 PCR 反应

表 4 PCR 程序设置表

	94 °C	2 min	预变性
30 cycle	98 °C	10 s	变性
	T _m	30 s	复性
	68 °C	30 sec/kb	延伸
	4 °C	forever	

第二课时：

4. 制备琼脂糖凝胶电泳：称取 0.3 g 琼脂糖，加入 1x TAE 30 mL，混匀后置于微波炉中将琼脂糖融化均匀。在加热过程中要经常摇动，使附着于瓶壁上的琼脂糖颗粒进入溶液。

5. 胶板的制备：将胶置于制胶板上，插上样品梳子，注意观察梳子齿下缘应与胶槽底面保持 1 mm 左右的间隙。待胶溶液冷却至 50 °C 左右时，加入最终浓度为 0.5 μg/mL 的 EB，摇匀，轻轻倒入电泳制胶板上，除掉气泡；待凝胶冷却凝固后，垂直轻拔梳子；将凝胶放入电泳槽中，加入 1x 电泳缓冲液，使电泳缓冲液液面刚高出琼脂糖凝胶面。

6. 加样：在薄膜上混合 DNA 样品和上样缓冲液，上样缓冲液的最终稀释倍数应不小于 1 倍。用 20 μL 微量移液器分别将样品加入胶板的样品小槽内。每加完一个样品，应更换一个加样头，以防污染；加样时切勿碰坏样品槽周围的凝胶面。（注意：加样前要先记下加样顺序和上样量。）

7. 电泳：将加样后的凝胶板立即通电进行电泳，DNA 的迁移速率与电压成正比，最大电压不超过 5 V/cm。当琼脂糖浓度低于 0.5% 时，电泳温度不能太高。样品由负极（黑色）向正极（红色）方向移动。电压升高，琼脂糖凝胶的有效分离范围降低。当溴酚蓝移动到距离胶板下沿约 1 cm 处时，停止电泳。

8. 观察和拍照：电泳完毕，取出凝胶，放入 1x EB 溶液中染色 30 min。在波长为 254 nm 的紫外灯下观察电泳胶板。DNA 存在处显示出肉眼可辨的橘红色荧光条带。于凝胶成像系统中拍照并保存。

五、注意事项

1. 设置对照实验

为了检测所设计的引物与目标 DNA 之间的互补专一性及试剂是否有污染的情况，每次 PCR 都要设置阴性及阳性对照。阴性对照试验时，以双蒸水代替模板 DNA。PCR 结束后，通过电泳检测观察是否有条带出现，如有条带，则说明试剂有污染。阳性对照以预先制备的目标 DNA 片段为模板（可以是提前制好的 PCR 产物或质粒酶切片段），用以检测引物的特异性及是否得到目标片段。

2. 引物的设计

引物是 PCR 特异性反应的关键，PCR 产物的特异性取决于引物与模板 DNA 互补的程度引物设计有如下基本原则：

- (1) 引物与模板的序列要紧密互补。
- (2) 引物与引物之间避免形成稳定的二聚体，一般连续配对的碱基不能超过 4 个。
- (3) 引物不能在模板的非目的位点引发 DNA 聚合反应（即错配）。
- (4) 引物的长度一般为 15~30 bp，常用的是 18~23 bp。引物过短时，会造成 T_m 值过低，在酶反应温度时不能与模板很好的配对；引物过长时，又会造成 T_m 值过高，超过酶反应的最适温度，还会导致其延伸温度大于 74°C ，不适于 Taq DNA 聚合酶进行反应。另外，合成长引物还会大大增加合成费用。
- (5) 引物的 G+C 含量以 40%~60%为宜，过高或过低都不利于引发反应，上下游引物的 GC 含量不能相差太大。引物不应含有超过 3 个连续的 G 或 C，以避免在 G+C 富集序列区引发错配。
- (6) 避免形成引物自身二聚体、发卡结构等。

3. 引物的稀释

一般会将引物分装，每管 1 OD，引物物质的量大概在 5 nmol 左右（具体引物管上会有标注），通常加入 500 μL 灭菌双蒸水稀释（如果是 4.5 nmol，就用 450 μL 的灭菌双蒸水稀释），此时引物的浓度是 10 $\mu\text{mol/L}$ ，则 1 μL 引物含有核酸的物质的量是 $10 \mu\text{mol/L} \times 1 \mu\text{L} = 10^{-5} \mu\text{mol} = 10 \text{ pmol}$ 。一般情况下，20 μL 的反应体系上下游引物各加入 10 pmol。

4. 防止实验过程中污染。

实验过程中要戴无菌手套操作，所使用的移液器吸头及离心管要灭菌。

5. 琼脂糖凝胶电泳过程中不要忘记加 DNA 分子的 marker。

6. 为防止 DNA 降解，DNA 模板、引物不要反复冻融。

六、研讨问题

- 1、PCR 失败的原因可能有哪些？应如何避免？
- 2、常用的引物设计软件有哪些？从 NCBI 上下载一段人源 mRNA 序列，尝试设计引物。
- 3、随着电泳的进行，溴化乙锭与溴酚蓝移动方向分别是什么，为什么？

七、学生容量：2-4人

八、参考文献：

1. Cha R S , Thilly W G . Pcr Methods Appl, 1993, 3(3):S18.
2. Roux K H . Pcr Methods & Applications, 1995, 4(5):185-94.
3. Kirkpatrick F H . Current Communications in Cell & Molecular Biology, 1990.
4. Lepecq J B , Paoletti C . Journal of Molecular Biology, 1967, 27(1):87-106.

实验十七 脂肪族聚酯的缩聚合成及表征

指导教师：朱蔚璞

一、 预备知识

高分子化学：逐步聚合；
高分子物理：特性粘数，粘均分子量；
高分子材料：可降解高分子，材料力学性能。

二、 实验目的

1. 了解脂肪族聚酯这类可降解材料的基本特征和应用领域；
2. 掌握脂肪族聚酯的缩聚合成工艺及分子量测定方法；
3. 掌握脂肪族聚酯降解性能和力学性能表征方法。

三、 实验背景及原理

可降解材料是一类能在自然环境中被光、热、氧气、水、微生物等因素作用，降解成为对人体和环境无害的小分子的材料。目前世界各国都在大力开展可降解材料的研究与应用。

脂肪族聚酯是重复单元含酯键的脂肪族高分子的总称，是一类重要的可降解高分子材料，其应用广泛，如可吸收手术缝合线、绿色塑料等。传统的手术缝合线在缝合伤口后有需要二次拆线处理，而采用聚乳酸制备手术缝合线，由于聚乳酸可在伤口愈合后降解，且降解产物可以被人体代谢，所以无需二次拆线处理，减少了手术痛苦以及二次感染的风险。目前应用较广的传统高分子材料有 PE、PP、PS、PVC 等，由于这些材料在自然界无法降解，从而造成很严重的白色污染，据最新报道不可降解塑料已经危害到海洋生物，科研人员在海洋深处发现了塑料粒子，将可降解脂肪族聚酯材料代替传统的不可降解材料，白色污染问题也将迎刃而解。

合成脂肪族聚酯的主要方法有开环聚合和缩合聚合。开环聚合对单体的选择性高，聚合条件苛刻，限制了其规模化应用；缩合聚合法的单体来源丰富，反应条件简单，生产设备也比较成熟，使缩合聚合成为规模化合成脂肪族聚酯的首选。本实验将通过缩合聚合合法合成聚丁二酸丁二醇酯及其共聚物，并测定其分子量，表征其降解性能和力学性能。

四、 主要环节

(一) 实验方案的制定

3. 根据需求选择合成用单体、催化剂等组分；
4. 确定脂肪族聚酯制备方法、所需反应器和其他设备；
5. 测定脂肪族聚酯的粘均分子量；

6. 测定脂肪族聚酯的降解性能和力学性能。

(二) 实验的实施

1. 聚丁二酸丁二醇酯及其共聚物的合成

- (1) 酯化阶段：向配备有机械搅拌器，氩气导入管、导出管的 250 mL 三口烧瓶中加入 18 克 1,4-丁二醇，20 克丁二酸；通入氩气，加热至 200 °C，100 r.p.m 搅拌下反应；待没有水产生时停止反应。
- (2) 酯交换阶段：上述反应后，加入 0.019 克氯化亚锡；检查装置气密性，并将氩气倒入管关闭，将导出管连接真空泵；开启真空泵，控制真空度在 100 Pa 以内，同时升温至 240 °C，100 r.p.m 搅拌下反应；待聚酯开始爬杆之后停止反应。
- (3) 在聚合原料中加入一定量的己二酸、辛二酸或癸二酸，部分取代丁二酸，通过上述聚合方法合成三元共聚脂肪族聚酯。

2. 粘度法测定聚丁二酸丁二醇酯粘均分子量

- (1) 取 0.500 克聚丁二酸丁二醇酯于 100 mL 容量瓶中，加入氯仿进行充分溶解，随后在 25 °C 水浴中进行定容。
- (2) 将乌式粘度计安装在 25 °C 恒温水浴中，用移液管吸取一定量氯仿，由管 2 注入粘度计，闭合管 1，并测定溶液流过管 3 两刻度所需的时间，重复三次，取其平均值 t_0 。
- (3) 洗涤粘度计，吸取一定量定容好的待测样品氯仿溶液，由管 2 注入粘度计，闭合管 1，并测定溶液流过管 3 两刻度所需的时间，重复三次，取其平均值 t 。
- (4) 根据公式可计算待测样品的特性粘数，粘均分子量。

计算公式： $[\eta] = \frac{\eta_{sp} + 3 \ln \eta_{rel}}{4c}$ (C 为浓度， $\eta_{rel} = \frac{t}{t_0}$ ， $\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$)

$$[\eta] = 6.4 \times 10^{-4} M_{\eta}^{0.67}$$

3. 脂肪族聚酯的提纯及催化剂残留量测定

- (1) 将合成的脂肪族聚酯样品溶解于氯仿中，溶液经硅胶层析柱去除金属离子，收集流出溶液，减压蒸馏去除溶剂，从而获得除去金属催化剂的脂肪族聚酯。
- (2) 取 0.010 克脂肪族聚酯样品用 20 克浓度为 5% 硝酸的溶液溶解，再加入 79.9 克水中配成 100 克溶液，通过原子吸收光谱测定溶液中催化剂离子浓度，计算出样品中催化剂残留量。

4. 降解性能的表面征

- (1) 取一定量提纯后的脂肪族聚酯样品用热压法制成厚度为 0.015 cm 的薄片，并

裁剪成 5 cm × 5 cm 的标准尺寸。

- (2) 取五片标准尺寸的薄片于 30 mL 含有 1.2 mg/mL 的 Novozym435 脂肪酶的 PBS 缓冲液中，并将其放置在 37°C 恒温振荡箱中。
- (3) 每隔一定时间取出薄片，放入真空干燥箱中真空干燥 3 小时，然后称重，记录数据，然后再将薄片放回缓冲液中。
- (4) 绘制脂肪族聚酯的失重与时间关系的曲线。

5. 力学性能表征

将脂肪族聚酯样品加工成哑铃形状，然后放入万能试验机中进行力学性能表征，测定脂肪族聚酯材料的拉伸强度，断裂伸长率，断裂能，拉伸模量，屈服应力，并记录数据。

(三) 撰写实验总结

1. 记录实验过程及观察到的现象、具体数据。
2. 对实验现象和数据进行分析，理解聚合原理。
3. 分析脂肪族聚酯化学组成对其降解性能和力学性能的影响。

五、研讨问题

1. 酯交换反应机理，酯交换反应有那些特点？
2. 提高脂肪族聚酯力学强度的途径有哪些？
3. 脂肪族聚酯的降解机理？

六、课内外课时数和考核方式

课外文献阅读、方案设计及报告撰写：12 学时

课内实验操作：20 学时

考核方式：预备知识提问 10%；
实验方案设计 20%；
实验操作表现 20%；
实验报告 50%。

八、学生容量：5人

参考文献

- [1] Ruairi P. Brannigan, Dove A P. Synthesis, properties and biomedical applications of hydrolytically degradable materials based on aliphatic

- polyesters and polycarbonates[J]. *Biomaterials Science*, **2016**, 5(1): 9-12.
- [2] Jacquel N, Freyermouth F, Fenouillot F, et al. Synthesis and properties of poly(butylene succinate): Efficiency of different transesterification catalysts[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2011**, 49(24): 5301-5312.
- [3] Garlotta D. A literature review of poly(lactic acid)[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, **2001**, 9(2): 63-84.
- [4] Tokiwa Y, Suzuki T. Hydrolysis of polyesters by lipases[J]. *Nature*, **1977**, 270(5632): 76-78.
- [5] Zhu C, Zhang Z, Liu Q, et al. Synthesis and biodegradation of aliphatic polyesters from dicarboxylic acids and diols[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, **2003**, 90(4): 982-990.

实验十八 离子扩散诱导组装高分子/石墨烯功能涂层

指导教师：高微微

一、 预备知识

高分子材料：高分子复合材料结构与性能；
高分子化学：聚合物网络离子交联；
高分子物理：溶胶-凝胶转化，材料力学性能；

二、 实验目的

1. 通过阅读文献，了解离子扩散诱导组装的基本概念、原理及其应用领域。
2. 掌握快速制备高分子/石墨烯功能涂层的方法。
3. 掌握高分子/石墨烯功能涂层的性能表征方法。

三、 实验背景及原理

石墨烯是一种具有单碳原子层厚度的超薄二维材料，具有高强度、高模量、高导电，超大的比表面积等优异性能。将其作为组装单元与功能高分子结合，将产生具有丰富功能性的高分子/石墨烯宏观组装材料。其中，高分子/石墨烯功能涂层是一类非常重要的石墨烯宏观组装材料，在能源存储、抗腐蚀、电磁屏蔽等领域具有广泛的潜在应用。

目前该类功能涂层的制备方法主要有层层组装法、抽滤法、旋涂法等。相对于其他方法来说，传统层层组装法具有很多优点，包括步骤简单，不需要复杂设备，可简化为重复浸泡和漂洗的操作单元，易于程序化生产等。然而，该类方法也有一定局限性，组装效率低，单次循环所制备的涂层普遍厚度有限，适用于制备厚度低于 100 纳米的薄膜。离子扩散诱导组装方法，即通过离子扩散驱动的离子诱导组装，可实现功能涂层的快速、可控组装，单次循环厚度可达 10 微米以上，并且适用于具有不同材质和不同形状的基底。

本实验将通过离子扩散诱导技术，实现高分子及其与氧化石墨烯进行共组装，经过还原后处理，得到高分子/石墨烯功能涂层。观测离子扩散至高分子/氧化石墨烯分散液中形成凝胶时所对应的稳定扩散凝胶化浓度，测定所制备功能涂层的力学性能。

四、 主要环节

（一） 实验方案的制定

1. 根据需求选择高分子、石墨烯、交联离子等组分浓度；
2. 确定高分子/石墨烯涂层制备方法、所需反应器和其他设备；
3. 测定高分子/石墨烯涂层的力学性能。

(二) 实验的实施 (实验步骤)

1. 海藻酸钠涂层的制备

- (1) 准备基底: 清洗载玻片若干, 烘干。
- (2) 配制溶液: 将海藻酸钠溶解于水中, 配制成 1 wt%, 3 wt%, 8 wt% 的水溶液。将氯化钙溶解于水中, 配置成 0.5 mol/L 的水溶液。
- (3) 将基底浸泡在配制好的氯化钙水溶液中, 浸渍充分后取出, 在 70 度烘箱中烘干 5 分钟取出。
- (4) 将上述干燥的基底浸入海藻酸钠溶液中, 待凝胶化完全, 缓慢提拉出液面, 在 70 度烘箱中烘干 2 小时。
- (5) 将海藻酸钠涂层从基底上剥离, 测定其力学性能。用切样机准备拉伸测试样条, 在拉力机上进行力学测试。通过数据处理计算海藻酸钠涂层的拉伸断裂强度和断裂伸长率。

2. 石墨烯涂层的制备

- (1) 准备基底: 清洗载玻片若干, 烘干。
- (2) 配制溶液: 将氧化石墨烯分散于水中, 配制成 1 mg/mL, 3 mg/mL, 5 mg/mL 的水溶液。将氯化钙溶解于水中, 配制成 0.5 mol/L 的水溶液。配制浓度为 5wt% 的氢碘酸溶液。
- (3) 将基底浸泡在配制好的氯化钙水溶液中, 浸渍充分后取出, 在 70 度烘箱中烘干 5 分钟取出。
- (4) 将上述干燥的基底浸泡在氧化石墨烯溶液中, 待凝胶化完全, 缓慢提拉出液面, 在 70 度烘箱中烘干 2 小时。
- (5) 将氧化石墨烯薄膜从基底上剥离, 浸泡在氢碘酸溶液中, 在 90 度下还原 10 小时。
- (6) 测定石墨烯薄膜的力学性能。用切样机准备拉伸测试样条, 在拉力机上进行力学测试。通过数据处理计算石墨烯涂层的拉伸断裂强度和断裂伸长率。

3. 海藻酸钠/石墨烯复合涂层的制备

- (1) 准备基底: 清洗载玻片若干, 烘干。
- (2) 配制溶液: 将氧化石墨烯和海藻酸钠同时分散于水中, 按照 1:1 比例, 配制成 1 mg/mL, 3 mg/mL, 5 mg/mL 的水溶液。将氯化钙溶解于水中, 配置成 0.5 mol/L 的水溶液。配制浓度为 5wt% 的氢碘酸溶液。
- (3) 将基底浸泡在配制好的氯化钙水溶液中, 浸渍充分后取出, 在 70 度烘箱中烘干 5 分钟取出。
- (7) 将上述干燥的基底浸泡在海藻酸钠/氧化石墨烯混合溶液中, 待凝胶化完全, 缓慢提拉出液面, 在 70 度烘箱中烘干 2 小时。
- (4) 将海藻酸钠/氧化石墨烯薄膜从基底上剥离, 浸泡在氢碘酸溶液中, 在 90 度下还原 10 小时。
- (5) 测定海藻酸钠/石墨烯涂层的力学性能。用切样机准备拉伸测试样条, 在拉

力机上进行力学测试。通过数据处理计算海藻酸钠/石墨烯涂层的拉伸断裂强度和断裂伸长率。

(三) 撰写实验总结

1. 记录实验过程及观察到的现象、具体数据。
2. 对实验现象和数据进行分析，明确浸泡时间、离子浓度等与涂层厚度关系。
3. 分析应力-应变曲线，了解高分子/石墨烯功能涂层的力学性能与其组分和厚度之间的关系。

五、研讨问题

1. 离子扩散诱导高分子与石墨烯组装的机理？
2. 高分子/石墨烯功能涂层组装速度与厚度的影响因素？
3. 提高高分子/石墨烯功能涂层力学强度的途径有哪些？

六、课内外课时数和考核方式

课外文献阅读、方案设计及报告撰写：12 学时

课内实验操作：20 学时

考核方式：预备知识提问	10%；
实验方案设计	20%；
实验操作表现	20%；
实验报告	50%。

八、学生容量：5人

参考文献

- [6] Decher, G., Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites. *Science* **1997**, 277, 1232.
- [7] Kovtyukhova, N. I., Ollivier, P. J., Martin, B. R., Mallouk, T. E., Chizhik, S. A., Buzaneva, E. V., Gorchinskiy, A. D., Layer-by-Layer Assembly of Ultrathin Composite Films from Micron-Sized Graphite Oxide Sheets and Polycations. *Chem. Mater.* **1999**, 11, 771.
- [8] Geim, A. K., Novoselov, K. S., The rise of graphene. *Nature Mater.* **2007**, 6, 183.
- [9] Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W., Ruoff, R. S., The chemistry of Graphene Oxide. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 228.
- [10] Zhao, X. L., Gao, W. W., Yao, W. Q., Jiang, Y. Q., Xu, Z., Gao, C., Ion Diffusion-Directed Assembly Approach to Ultrafast Coating of Graphene Oxide Thick Multilayers. *ACS Nano* **2017**, 11, 9663.