实验目录

1. 嵌段聚合物的制备和表征-王齐

2. 稀土催化剂催化 L-丙交酯开环聚合及旋光性和降解性能测定

-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. 无规自由基共聚物及其 T g 的测量-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. 快速指数增长层状组装薄膜及其载药应用-任科峰

9. 层层自组装法制备聚电解质-纳米粒子复合薄膜-仝维鋆

10.纳米银-甘油-壳聚糖抗菌膜材料的制备及其性能的研究-王征科

11.高渗透性聚电解质络合物膜的制备与性能测试-安全福

12.高分子 PTC 材料的制备与性能测试-沈烈

13.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

14.聚丙烯透明改性-左敏

15. 高分子水凝胶的制备及其性能测试-吴子良

16. 凝胶介质中的单晶生长与单晶复合结构的表征-李寒莹

17. 导电高分子气敏材料的制备及其响应特性测试-李扬

实验一　嵌段聚合物的制备和表征

指导教师：王齐

一、预备知识

自由基聚合、聚合物分子量及分子量分布测试方法(GPC)、共聚物组成测试方法(核磁共振)

二、实验目的

采用活性自由基方法，制备和表征组成明确，分子量可控和分子量分布窄的嵌段聚合物。

三、基本要求

1. 了解自由基聚合的特点
2. 了解活性自由基聚合种类和相关原理
3. 了解嵌段聚合物制备的方法及其优势和不足
4. 了解嵌段聚合物的表征方法

四、实验原理

自由基聚合适用单体广，聚合条件温和，几乎适用于各种聚合实施方法，较易实现工业化。但传统自由基聚合存在不可逆链转移及链终止反应，故导致聚合物分子量及分子量分布、链段序列、端基很难调控。通过合适的方法降低增长链自由基浓度，使其中大部分自由基转化为休眠种，而这些休眠种仍能再次转化为增长链自由基，便能够实现活性自由基聚合。目前应用较多的活性自由基聚合主要分为三类：稳定自由基聚合(SFRP)[1]、原子转移自由基聚合(ATRP)[2]、可逆加成-断裂链转移(RAFT)[3]自由基聚合。

嵌段共聚物在选择性溶剂中，能够自组装形成胶束。胶束的形态和尺寸大小依赖于嵌段的性质，共聚物的组成、浓度和溶剂的性质等。两亲性嵌段共聚物通常可以形成不同形态的胶束，如球形，泡囊结构，棒状结构等。这一特点使嵌段聚合物在分子识别、药物和其他物质的输送、水性涂料、纳米复合材料的制备等领域具有重要的应用前景。

传统的嵌段共聚物的合成方法主要有两大类。第一类是通过分批向活性聚合体系中加入不同单体来获得嵌段聚合物，简称顺序加料法。该方法制得的嵌段共聚物嵌段数大多为二到三段，三段以上的嵌段共聚物合成比较困难，但聚合物的分子量分布比较窄。第二类则是首先合成具有末端官能团的聚合物，然后通过官能团之间的反应使聚合物链键合生成多嵌段共聚物，即偶联法。偶联法虽可以制备嵌段数较高的嵌段共聚物，但往往得到的聚合物分子量分布较宽。

本实验将采用活性自由基聚合的方法合成分子量可控和分子量分布窄的两嵌段共聚物。

五、主要环节

(一) 实验方案的制定

阅读活性自由基聚合领域的相关文献资料，了解不同活性自由基聚合方法的特点和优劣；自行设计嵌段聚合物各嵌段部分的单体类型和组成，并确定所采用的聚合方法和催化剂；确定合理的聚合条件和聚合物纯化方法；了解聚合物分子量和分子量的表征方法；了解共聚物组成含量的测定方法。

(二) 实验的实施(实验步骤)

1. 学习无水无氧实验操作方法，纯化的试剂和原料；
2. 按照实验方案，合成第一段聚合物并对聚合物进行表征；
3. 按照实验方案，进一步合成第二段聚合物，产物经纯化后进行表征；
4. 对嵌段聚合物的分子量、分子量分布和组成含量进行表征

(三) 实验总结

1. 说明选择聚合方法和实验条件的理由；
2. 说明可以控制聚合物分子量实验手段。

六、研讨问题

1. 不同活性自由基聚合的特点和优势
2. 嵌段聚合物制备的顺序对制备的结果有无影响？
3. 有哪些手段可以准确表征嵌段的分子量？

七、必须的条件和试剂：

1. 无水无氧操作系统
2. 单体、催化剂，相关玻璃仪器
3. 凝胶色谱仪、核磁共振仪。

参考文献

(1) Hawker, C. J.; Bosman, A. W.; Harth, E. Chem. Rev. 2001,101, 3661-3688.

(2) Matyjaszewski, K.; Xia, J. Chem. Rev. 2001, 101, 2921-2990.

(3) Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffery, J.;Le, T. P. T.; Mayadunne, R. T. A.; Meijs,

(4) G. F.; Moad, C. L.;Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. Macromolecules 1998, 31, 5559-5562.

实验二　稀土催化剂催化 L-丙交酯开环聚合及旋光性和降解性能测定

指导教师：凌君，倪旭峰

一、预备知识

有机化学：醇、酸、酯以及手性概念等；有机实验基本操作；

高分子化学：配位聚合、开环聚合、聚合物降解等；高分子合成实验操作；

表征方法：核磁共振谱、红外光谱和旋光度测定；聚合物分子量及分子量分布测试方法

二、实验目的

1. 运用稀土催化剂催化L-丙交酯(LLA)开环聚合，合成具有旋光性的聚-L-乳酸(PLLA)
2. 测定PLLA的结构、分子量和分布、旋光性
3. 初步测试PLLA的降解性能。
4. 深入理解配位聚合、聚合物表征、旋光高分子、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能力。

三、基本要求

1. 了解稀土催化剂和LLA单体合成与提纯方法
2. 掌握无水无氧实验操作和聚合实验方法
3. 了解聚合物结构表征手段、旋光度和降解性能测定方法

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：D-乳酸和L-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D型、L型和DL型三种。用L-乳酸为原料可以制备LLA，通过合适的催化剂催化聚合可以制备光学纯净的PLLA。

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L-丙交酯开环聚合，制备具有光学活性的高分子量的聚-L-乳酸。

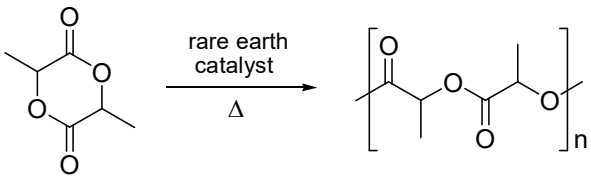


图1 丙交酯开环聚合制备聚乳酸

五、主要环节

(一) 实验方案的制定

根据文献资料，自行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)和单体的合成路线及表征方法，确定合理的聚合条件(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手段，确定聚合物降解实验操作步骤和相应的降解产物分离和表征方法。

(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 LLA 单体，表征纯度；
3. 按照设计的聚合条件，实现 LLA 聚合，收集聚合产物，测定其结构；
4. 整理聚合数据，初步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；
5. 学习旋光度测定方法，测定单体和聚合物的旋光度；
6. 聚合产物 PLLA 的降解行为测定。

(三) 撰写实验报告与实验总结

1. 记录并计算催化剂与单体合成收率与纯度，单体和聚合物的旋光度。
2. 整理不同聚合条件下的聚合物收率、分子量及分子量分布，分析讨论不同条件对聚合的影响机理。
3. 绘制 PLLA 降解的失重(分子量)—时间曲线，探讨降解机理。

六、思考题

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. 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、L-乳酸（或 L-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、旋光仪等分析测试手段；恒温振荡箱、熔点仪、电子天平等常规设备。

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. SJ McLain, TM Ford, NE Drysdale. *Polym Prepr* **1992**, 33, 463.
4. WM Stevels, MJK Ankone, PL Dijkstra, J Feijen. *Macromol Chem Phys* **1995**, 194, 1153.
5. WM Stevels, MJK Ankone, PL Dijkstra, J Feijen. *Macromolecules* **1996**, 29, 3332.
6. WM Stevels, MJK Ankone, PL Dijkstra, J Feijen. *Macromolecules* **1996**, 29, 6132.
7. LF Zhang, ZQ Shen, CP Yu, L Fan. *J Mol Catal A-Chem* **2004**, 214, 199.

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）钯催化剂的聚合机理。
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钯化合物是第一个实现乙烯/丙烯酸甲酯共聚的钯基催化剂[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）甲基氯化钯的络合反应，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：

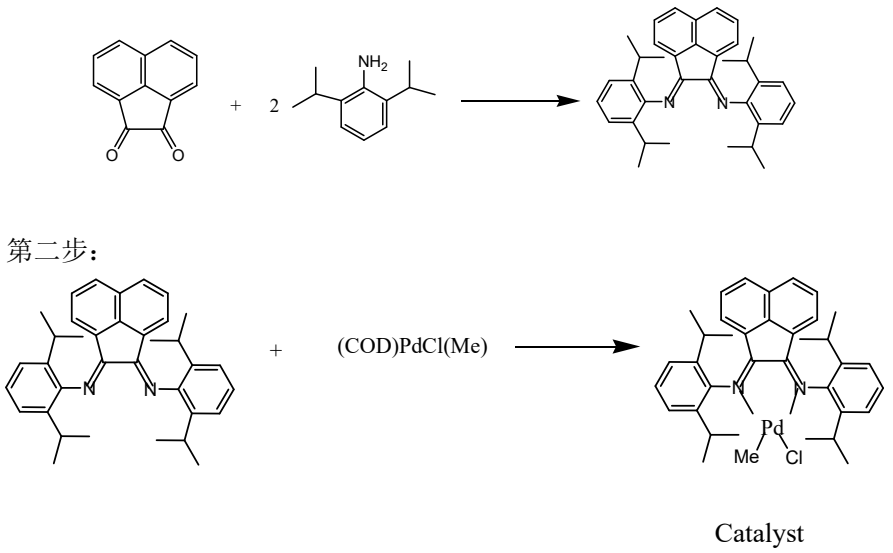


图 1 （α-二亚胺）钯催化剂的典型制备方法

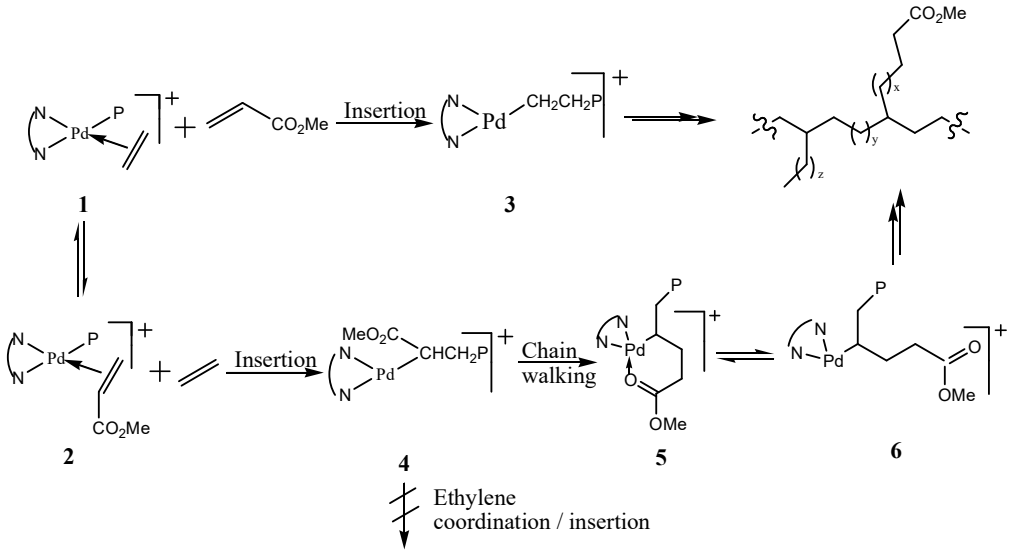


图 2 （α-二亚胺）钯催化剂制备的乙烯/丙烯酸甲酯共聚物的拓扑结构及其成因

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

苊醌、2,6−二异丙基苯胺、（环辛二烯）二氯化钯、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）苊醌加入到 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苊醌完全溶解。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%）。^{1}H-NMR($CDCl_3$，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）甲基氯化钯的制备[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）二氯化钯溶解于 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）钯催化剂的制备[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）甲基氯化钯溶解于 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[$Li(Et_2O)_{2.8}B(C_6F_5)_4$]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}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}H-NMR 谱图中各峰的归属

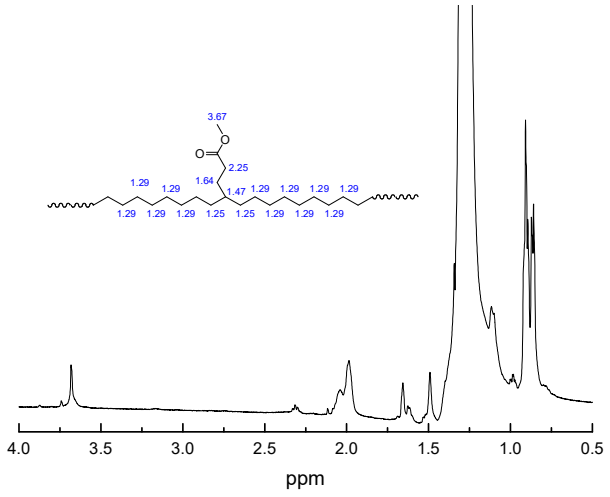


图 3 典型的 1-己烯/丙烯酸甲酯共聚物的 ^{1}H-NMR 谱图

图 3 为典型的 1-己烯/丙烯酸甲酯共聚物的 ^{1}H-NMR 谱图，谱图中 3.7、2.3 和 1.6ppm 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 0.8~1.5ppm 范围内。其中 0.8~0.95ppm 处的峰为 1-己烯结构单元中甲基的特征峰，1~1.5ppm 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

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

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

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

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

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

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、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）；CO_2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：CO_2共聚过程中，由 CO_2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/CO_2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。

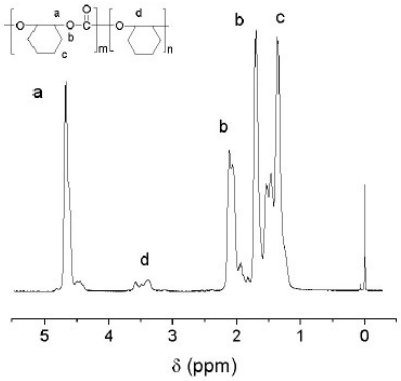


图 2：典型 CHO/CO_2共聚物的核磁氢谱及相应归属。

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 CO_2/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 CO_2/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. 聚合物结构和性能的表征和分析；
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 CO_2 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 CO_2 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 CO_2 共聚，制备聚碳酸酯，反应式如图 1 所示。

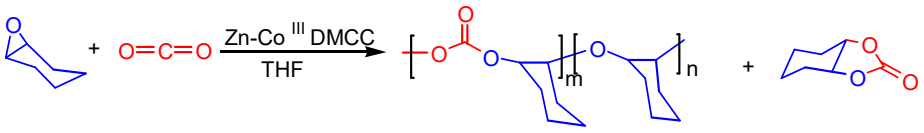


图 1：Zn-Co^{III} 双金属氰化络合物催化氧化环己烯与 CO_2 共聚。

研究认为双金属氰化络合物的 Zn 为催化活性中心，单体或 CO_2 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 CO_2 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、CO_2（>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：CO_2 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（^{1}H NMR 和 ^{13}C 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 CO_2 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 CO_2 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 CO_2，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 CO_2，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 N_2 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 ^{1}HNMR 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（Tg）

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 Tg。量热法测定 Tg 的原理、热转变曲线的分析和 Tg 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 CO_2 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？

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－苯乙烯的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，表现出高弹性质；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。例如聚苯乙烯无规均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℃，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℃－100°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℃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 Tg 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-Al_2O_3 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±100μV 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 （℃）
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：2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

5. 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。
6. 理解胶束形成的基本原理，并学会胶束的制备方法。
7. 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。

四　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)。

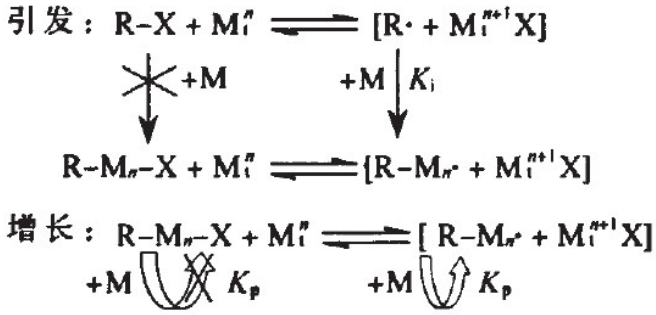


图 1、ATRP 反应原理

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阀值，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。

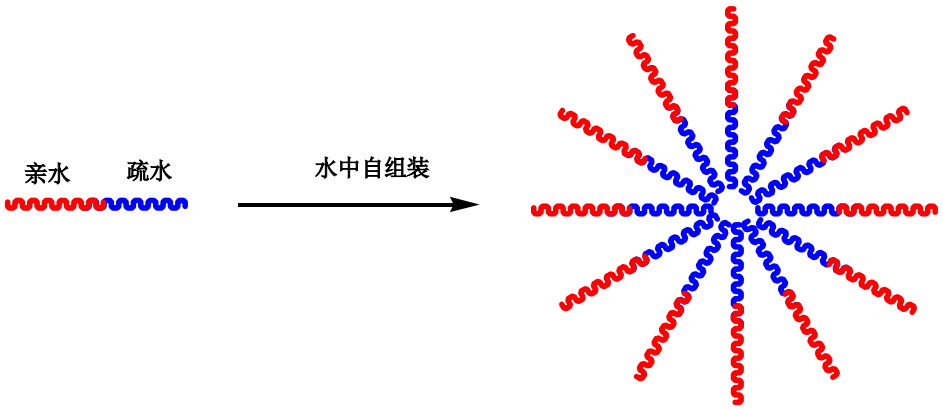


图 2、胶束形成示意图

五 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 ^{1}H 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多分散指数 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多分散指数 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

六 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：4 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、膜技术基本原理、高分子膜材料、高聚物表征技术

二、实验目的

了解高分子超/微滤膜原材料的选择原则、制备方法、膜结构和性能的关系，掌握高分子超/微滤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. 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；
3. 通过查阅相关文献资料，自行设计制膜配方与工艺，制备聚合物超/微滤膜；
4. 了解高分子超/微滤膜的膜孔结构控制方法。

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。

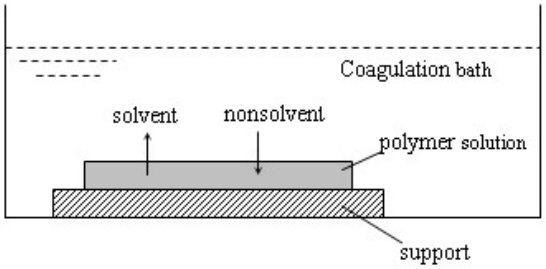


图 1 NIPS 法制备平板聚合物超/微滤膜过程示意图。

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。

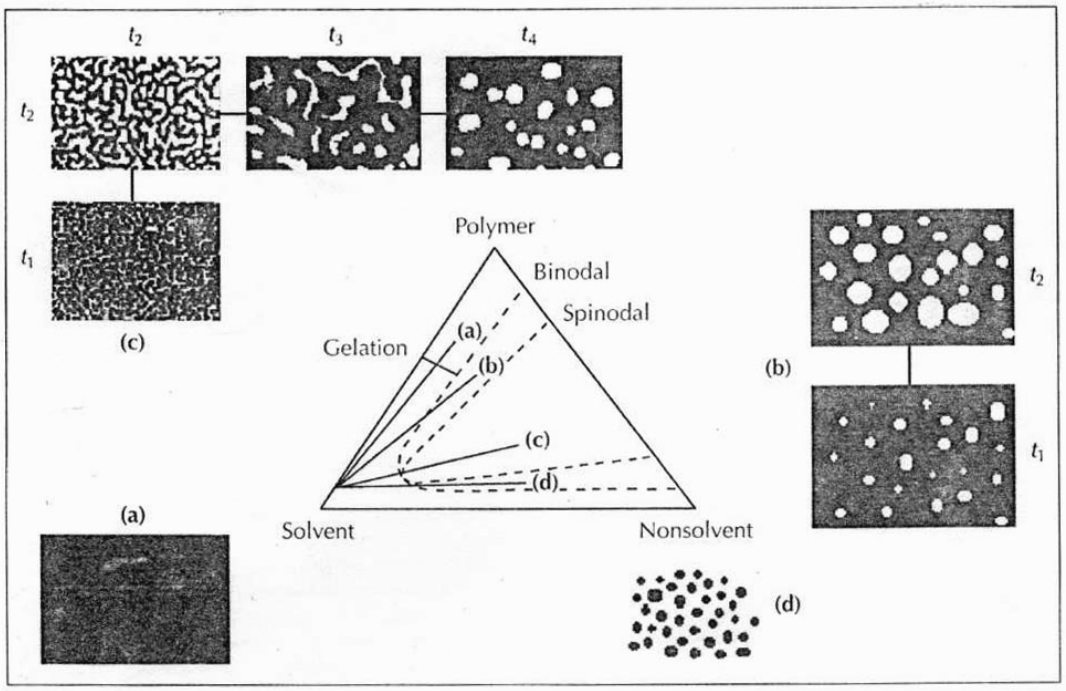
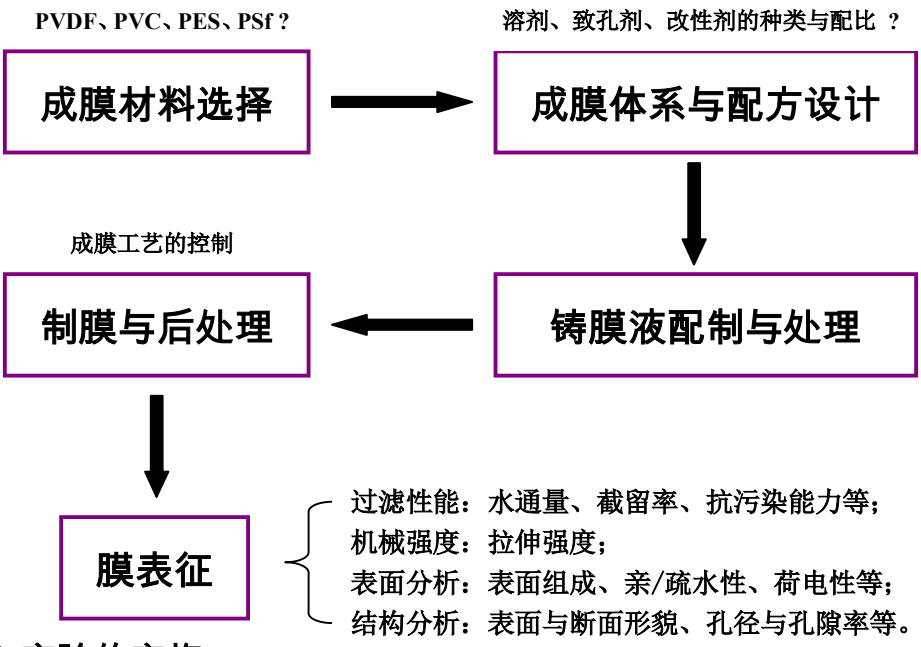


图2 三元成膜体系的相图与相分离机理

五、主要环节

（一）实验方案制定

查阅相关文献资料，自主选择一种聚合物成膜材料，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：



（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）、聚砜（PSf）、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。

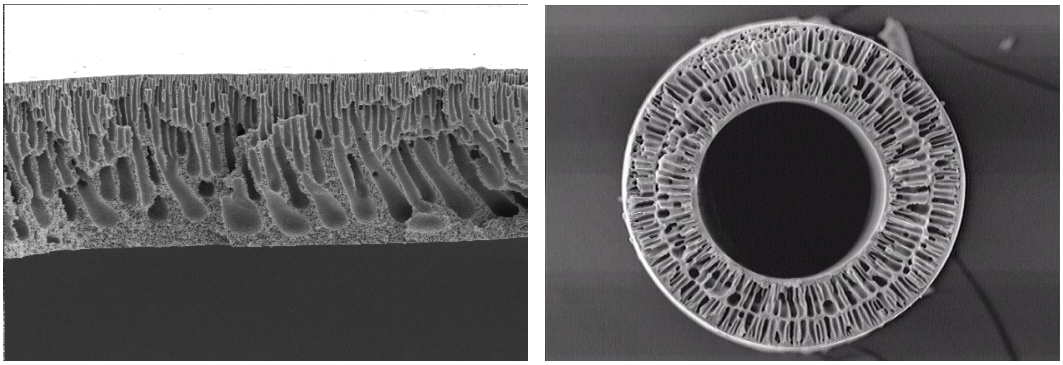


图4 典型平板超滤膜（左）和中空纤维超滤膜（右）的截面SEM图

（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。

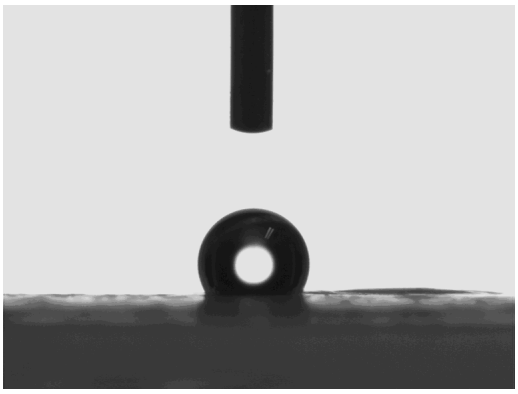


图5 膜表面接触角测量图

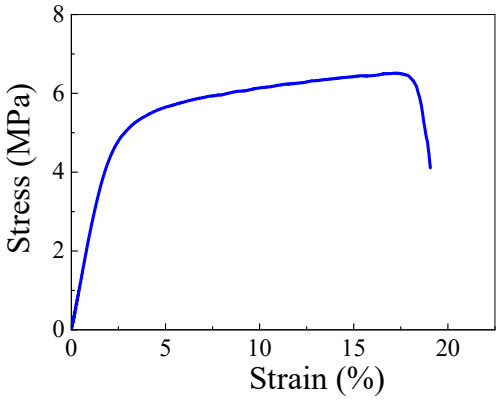


图6 超/微滤膜的拉伸应力－应变曲线

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　10%；

实验报告　　60%。

八、学生容量：10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, 汪成璋, 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, 施艳荞, 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　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，材料表界面科学，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，且不受到材料形貌的影响；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。

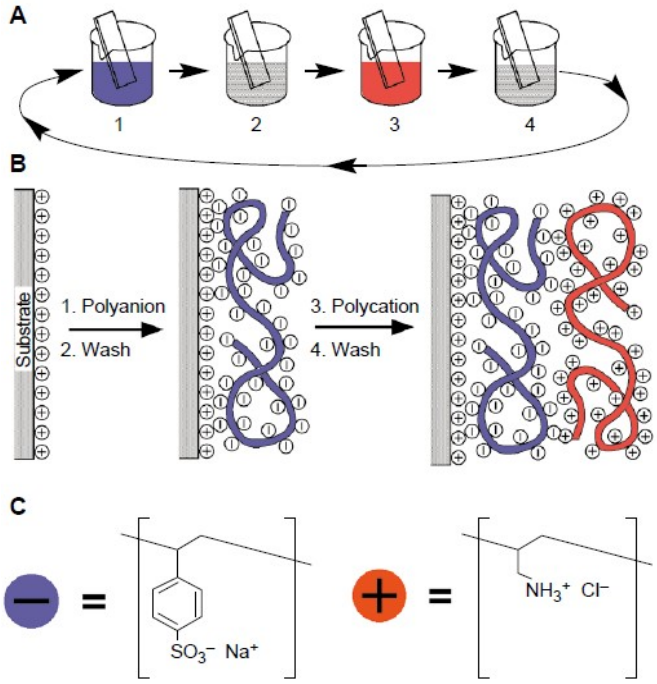


图1：层层静电自组装薄膜制备示意图。

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。

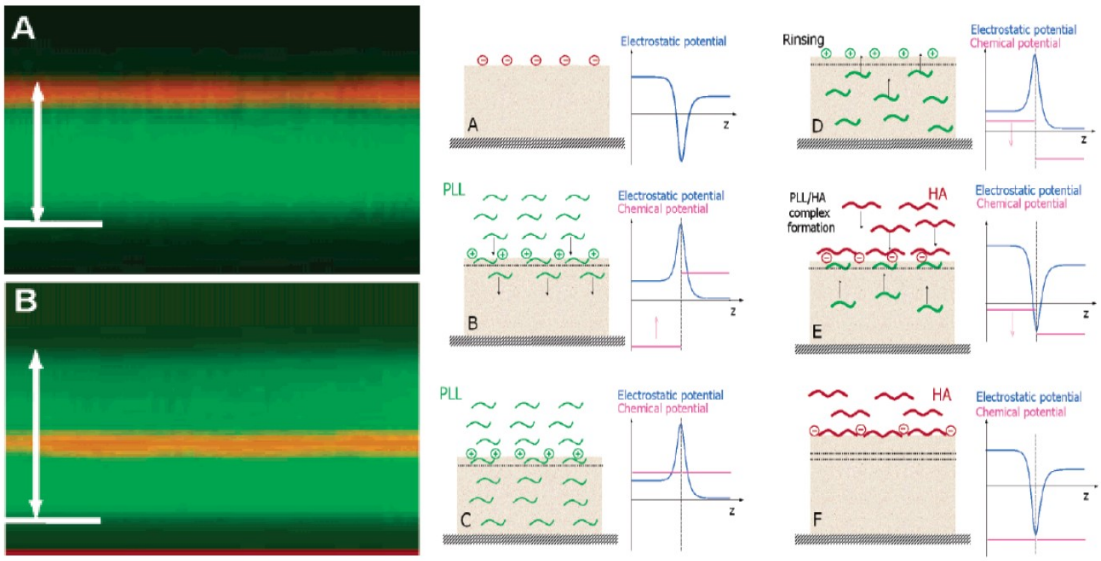


图2：薄膜内聚电解质扩散及其原理示意图。

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

1. 精读相关文献；
2. 确定聚电解质种类及其组装参数（浓度、溶液pH、组装时间等）；
3. 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）；
4. 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.

实验九　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

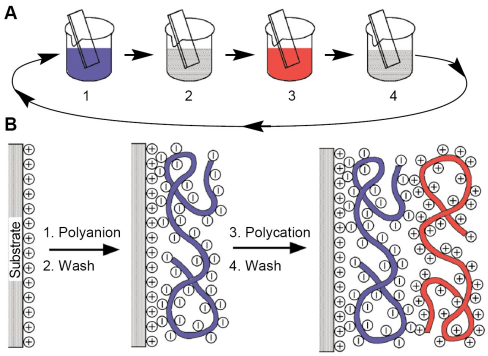
3.了解层层自组装的主要原理和组装过程

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.

实验十. 纳米银-甘油-壳聚糖抗菌膜材料的制备及其性能的研究

指导教师：王征科

一、预备知识

高分子物理，高分子材料实验。

二、实验目的

掌握壳聚糖膜的制备方法及其增韧改性的方法，了解纳米银与壳聚糖抗菌的基本原理，通过阅读相关文献，设计纳米银-甘油-壳聚糖抗菌膜材料的基本配方，并进行抗菌检测。

三、基本要求

1.了解流延法制备高分子膜材料的过程。

2.理解高分子材料增韧的基本原理。

3.熟悉拉伸强度和断裂伸长率的性能测试。

4.了解抑菌圈法测试材料抗菌性能的基本过程。

四、实验原理

纳米银具有强效抗菌和广谱抗菌的作用，其抗菌机理为：(1)纳米银能与细菌细胞膜上的磷化物和硫化物结合，从而破坏细胞膜的渗透性；(2)进入细胞膜的纳米银能与细胞内蛋白质和DNA 上的硫化物或磷化物反应，阻断细胞内酶的功能和 DNA 的复制转录。但是纳米银极容易团聚，不易存放，因此限制了它在抗菌材料中的应用。

壳聚糖是一种天然生物大分子，具有良好的生物相容性、血液相容性、止血性能、抗菌性能以及天然的药物活性，对伤口的愈合有促进作用，已被广泛用于生物医学领域，如：止血材料、药物传递体系、骨组织工程材料等。壳聚糖分子链上有大量的羟基和氨基可与纳米银发生作用，可以稳定纳米银颗粒。

采用流延法制备壳聚糖膜材料，以甘油为增塑剂，改善壳聚糖膜的柔韧性，测定膜的拉伸强度和断裂伸长率；以硼氢化钠为还原剂制备纳米银-甘油-壳聚糖溶液，采用流延法制备纳米银-甘油-壳聚糖膜材料，以抑菌圈实验评价纳米银-甘油-壳聚糖膜的抗菌性能。

五、主要环节

1. 壳聚糖-甘油膜的制备

称量 8 g 壳聚糖，以 200 mL 浓度为 2%的乙酸水溶液作为溶剂，配制 4 wt%的壳聚糖溶液。向壳聚糖溶液中加入一定量的甘油（0.2 g-2 g），搅拌后静置过夜、脱泡。

用量筒量取 40ml 共混液，以流延法在玻璃模板上制膜。烘干后放入 5%的 NaOH 溶液浸泡 20 min，以蒸馏水洗净，于 45℃烘箱中烘干。

2. 力学性能测试

用剪刀裁剪样品，样品宽度为 10mm，总长度为 100mm，有效测试距离为 25mm。用螺旋测微器沿样品长度等间距测量三次厚度，记录，并取平均值。然后，每一组取 3 个样品，用 RIGER 万能材料试样机测试样品的拉伸强度和断裂伸长率。测试条件为：温度：25℃，拉伸速度：20mm/min，拉力范围：0-50N。

3. 纳米银-甘油-壳聚糖抗菌膜的制备

通过力学性能测试，选取力学性能最好的壳聚糖-甘油膜作为纳米银抗菌实验的制膜条件。

称量 8 g 壳聚糖，以 200 mL 浓度为 2%的乙酸水溶液作为溶剂，配制 4 wt%的壳聚糖溶液。向壳聚糖溶液中加入一定量的甘油（最佳力学性能时的含量），向壳聚糖溶液中加入一定量（0.3-1.2 mL）的 0.05 M 硝酸银溶液，磁力搅拌 15 min。随后，保持相同的搅拌速度，向每个样品中滴加一定量(0.1-0.4 mL)的 0.2 M 的硼氢化钠溶液，此时溶液呈淡黄色，1h 后停止搅拌。

用量筒量取 40ml 共混液，以流延法在玻璃模板上制膜。烘干后放入 5%的 NaOH 溶液浸泡 20 min，以蒸馏水洗净，于 45℃烘箱中烘干。

4. 抗菌实验（抑菌圈测试）

根据 GB/T 20944.1-2007，用琼脂扩散法，以 E. coil（或者 S. aureus）为菌种，与纯壳聚糖膜做抗菌性对比。吸取 100 μL 含量为 3×10^9 cfu/mL 的菌液，均匀涂布于琼脂培养基上。将各织物样品剪成直径为 17 mm 的圆片，覆盖于涂有菌液的琼脂培养基上。在 37 ℃下于细胞培养箱内培养 24 h 后，观察抑菌圈。

六、研讨问题

1.甘油含量对壳聚糖膜材料的力学性能有什么影响？

2.纳米银的含量对壳聚糖基膜材料的抗菌性能有什么影响？

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：3-5 人

参考文献

[1] Hu QL, Fang ZP, Zhao Y, Xu CW. A new method to prepare chitosan membrane as a biomedical material. Chinese Journal of Polymer Science, 2001, 19(5): 467-470.

[2] Zhang YF, Li YL, Yao Y, Li WY, Hu QL. Stabiliby of chitosan-stablized nanosilver solutions and its application for antibacterial durability of cotton fabrics. Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese, 2012, 33(8): 1860-1865.

[3] Zhang YF, Li YL, Hu QL. Colorless antibacterial cotton fabrics based on silver nanoparticles and chitosan complexes. International Journal of Clothing Science and Technology, 2012, 24(2-3): 118-128.

[4] Morones J R, Elechiguerra J L, Camacho A, Holt K, Kouri J B, Ramirez J T, Yacaman M J. The bactericidal effect of silver nanoparticles. Nanotechnology, 2005, 16 (10): 2346-2353.

[5] Panacek A, Kvitek L, Prucek R, Kolar M, Vecerova R, Pizurova N, Sharma V K, Nevecna T, Zboril R. Silver colloid nanoparticles: synthesis, characterization, and their antimicrobial activity. The Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110 (33): 16248-16253.

[6] Lee H Y, Park H K, Lee Y M, Kim K, Park S B. A practical procedure for producing silver nanocoated fabric and its antibacterial evaluation for biomedical applications. Chemical Communications, 2007, 28: 2959-2961.

[7]抗菌性能的评价 第 1 部分：琼脂平皿扩散法, GB/T 20944.1-2007, 国家标准.

实验十一　高渗透性聚电解质络合物膜的制备与性能测试

指导教师：安全福

一、　预备知识

高分子物理中高分子溶液，聚电解质等相关内容；

高分子结构表征方法中红外光谱，热分析，光散射粒度仪等测试原理，高分子膜力学性能测试方法，　高分子膜的制备方法。

二、　实验目的

1. 学习高分子溶液知识，了解中正负聚电解质络合过程、性质；
2. 应用预备知识选择制备聚电解质络合的材料；
3. 学习分离性能基本原理和基本操作方法；
4. 掌握高分子膜的表征方法；
5. 通过阅读参考文献，自行设计可加工性的电解质聚电解质络合物并制备高渗透性的膜。

三　基本要求

1. 了解荷电高分子溶液的特点和溶液性质；
2. 了解高分子膜制备方法和表征方法；
3. 了解渗透汽化膜的性能测试方法。

四　实验背景和基本原理

多组分高分子通过静电力，氢键等结合所形成的物质称为高分子络合物或者高分子复合物。其中，带相反电荷的聚电解质通过静电作用而得到的物质称为聚电解质络合物(PEC)。PEC 的制备如图 1 所示。将阴阳离子聚电解质分别溶解于水，然后将一种聚电解质溶液滴入另外一种聚电解质溶液中。随着两种聚电解质在溶液中的混合，它们的荷电官能团在溶液中发生离子络合。由于离子络合“消耗”掉荷电官能团，所以当达到络合终点后，PEC 失去在溶液中的分散稳定性，以胶体絮凝物析出。在离子络合过程中，之前被束缚于聚电解质链上的反离子被释放至溶液中。反离子的释放增加了整个体系的熵值，是离子络合可以进行的热力学驱动力。

PEC 的络合是一个动力学控制的快速过程，理论表明，两根聚电解质链间发生络合所需要的时间仅为 10^{-5} 秒级别。因此，监控聚电解质链间的复合是一个极富挑战性难题。目前，常常通过检测离子络合对聚电解质母液的宏观物理性质 (如粘度，浊度，电势，电导)产生的影响来宏观监测离子络合的进行。例如，离子络合所释放的反离子会导致母液电导率的变化，离子络合所生成的 PEC 纳米胶体颗粒会导致母液粘度和浊度的变化。因此，可以通过母液电导率，透监测光率，粘度等随滴入量的变化来原位监控离子络合的进行。

渗透汽化（Pervaporation，简称 PV）又名全蒸发，PV 是一种利用液体混合物中各组分在致密膜内溶解、扩散性能的不同而使之分离的新型膜过程。渗透汽化

是具有相变的膜渗透过程，膜的上游为料液，下游透过侧为蒸汽。与传统的精馏、吸附、萃取等分离工艺相比，它具有分离效率高、设备简单、操作方便、能耗低等优点。在一定条件下渗透汽化膜分离技术可以有非常高的选择性，因此对于那些用常规方法分离有困难或费用高的体系如近沸、恒沸体系，渗透汽化可以发挥它的优势。另外，对于混合体系中某些微量组分的脱除，渗透汽化具有非常高的分离效率。

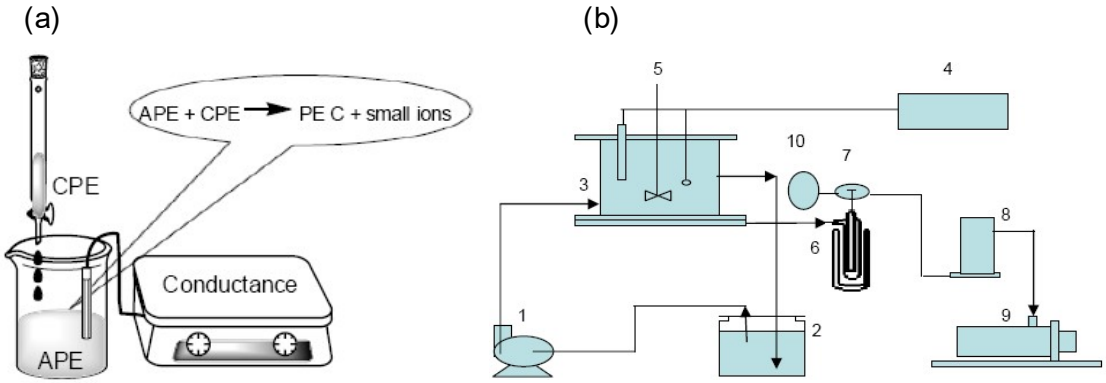


图 1， (a) PEC 膜制备过程示意图， (b) 渗透汽化装置示意图: 1-循环泵, 2-料液, 3-膜固定器, 4-控温仪, 5-搅拌, 6-冷阱, 7-控制阀, 8-真空缓冲瓶, 9-真空泵, 10-真空阀。

五 主要环节

（一） 实验方案的制定

根据文献资料，自行设计可加工性聚电解质络合物的类型，选择合适的聚电解质、无机纳米材料及其比例，溶解聚电解质，分散无机纳米材料，溶液滴定，制备聚电解质络合物。对聚电解质络合物的组成、热力学性能、胶体分散液性质进行表征，对聚电解质络合物膜的结构和渗透性能进行测试。

（二）实验步骤

1. 溶液的制备：取一定量的阴离子聚电解质和阳离子聚电解质溶于水， 分别向阴、阳离子聚电解质溶液中加入一定量的盐酸。
2. 络合物的制备：在搅拌下将阳离子聚电解质溶液以 10 ± 1 mL/mins 速度滴入阴离子聚电解质溶液。待到达滴定终点后，发生明显的分相，PEC 以高度溶胀的絮体形式沉析出来。将所得 PEC 絮体用去离子水清洗，干燥后，储于干燥器待用。
3. 络合物性质表征：利用 FT-IR，采用 KBr 压片方法表征 PEC 结构，利用 TGA,DSC 表征 PEC 热行为。利用粘度计，光散射粒度仪表征 PEC 胶体分散液性质。
4. 络合物膜的性能表征：

   1）制膜：取 0.2g 干燥后的 PEC 于 25 mL 锥形瓶，加入 10 mL 0.05 M NaOH，30 ^{o}C 下磁力搅拌使 PEC 充分溶解得到铸膜液。将制备好的铸膜液利用刮刀涂刮于不同基板(聚砜多孔底膜，玻璃片等)，60 ^{o}C 干燥成膜。

   2）膜性能表征：利用涂膜法 FT-IR 表征 PEC 膜结构，渗透汽化表征 PEC 膜的分离性能。

（三）数据处理与实验总结

1，记录 PEC 制备过程中，阴离子聚电解质溶液电导随阳离子聚电解质溶液滴入量的变化，在 origin 中绘制电导~滴入量曲线。

2，记录 PV 分离过程中收集管收集前后重量，记录透过液液相色谱所测组成。利用以下公式分别计算膜通量与分离因子。在 origin 中绘制膜通量和分离因子随操作温度，料液组成等条件的变化曲线。

$J = \frac{\Delta G}{s \times \Delta t}$ (△G: 收集管重量差，s: 膜面积，△t: 收集时间)

$\alpha = \frac{y_i / y_j}{x_i / x_j}$ (y_i, y_j: i,j 组分在透过液中的组成，x_i, x_j: i,j 组分在料液液中的组成)

六 思考题

3．聚电解质络合物可加工性的必备因素？

4．控制聚电解质络合物结构的膜性能的因素？

3. 高渗透性膜的设计方法？

参考文献

1. A. F. Thunemann, M. Muller, H. Dautzenberg, J. F. Joanny, H. Luwen, Polyelectrolyte complexes, Adv. Polym. Sci. 166 (2004)113-171.
2. Q. Zhao, J. W. Qian, Q. F. An, Q. Yang, P. Zhang, A facile route for fabricating novel polyelectrolyte complex membrane with high pervaporation performance in isopropanol dehydration, J. Membr. Sci. 2008, 320, 8–12.
3. Q. Zhao, J.W. Qian, Q.F. An, Q. Yang, Z.L. Gui, Synthesis and characterization of solution-processable polyelectrolyte complexes and their homogeneous membranes, ACS Appl. Mater. Interfaces 2009, 1, 90–96.
4. Q. Zhao, J.W. Qian, M.H. Zhu, Q.F. An, Facile fabrication of polyelectrolyte complex / carbon nanotube nanocomposites with improved mechanical properties and ultra-high separation performance, J. Mater. Chem. 2009, 19, 8732–8740.
5. Q. Zhao; Q. F. An; Z. W. Sun; J. W. Qian; K. L. Lee; C. J. Gao; and J. Y. Lai, Studies on Structures and Ultrahigh Permeability of Novel Polyelectrolyte Complex Membranes. J. Phys. Chem. B 2010, 114, 8100–8106.

实验十二　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。

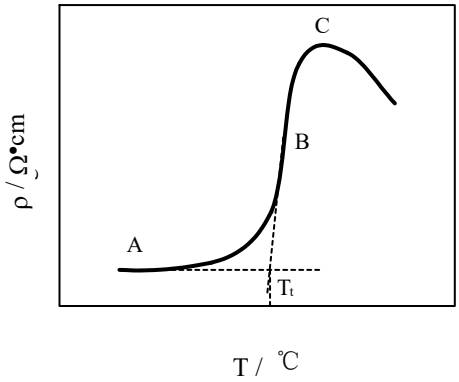


图 1 导电复合材料的阻温特性曲线示意图

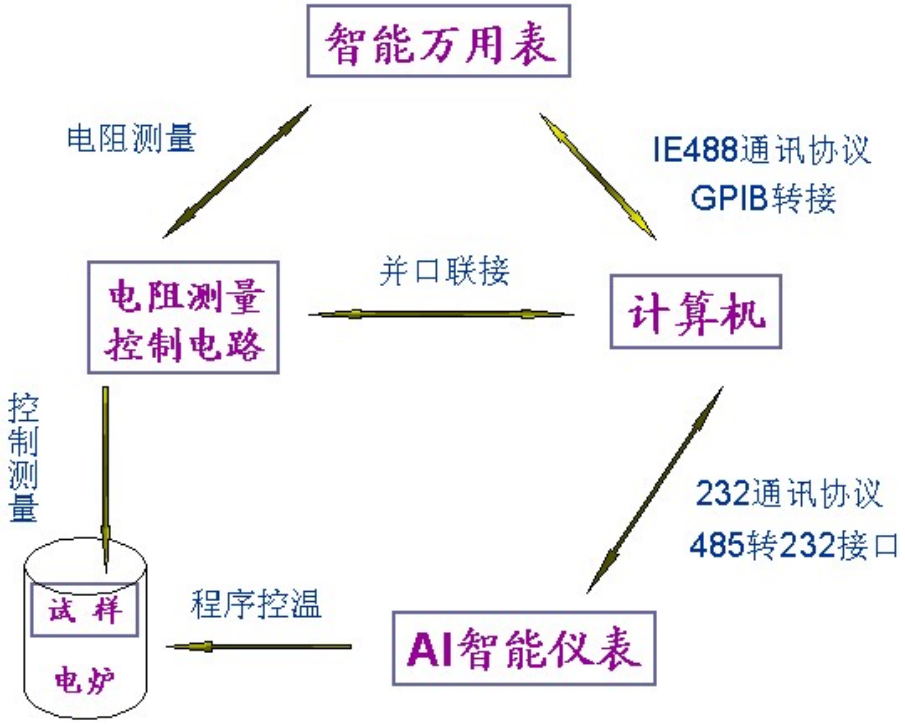
关于 PTC 效应的形成机理，目前观点各

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。



阻温测试系统

（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。

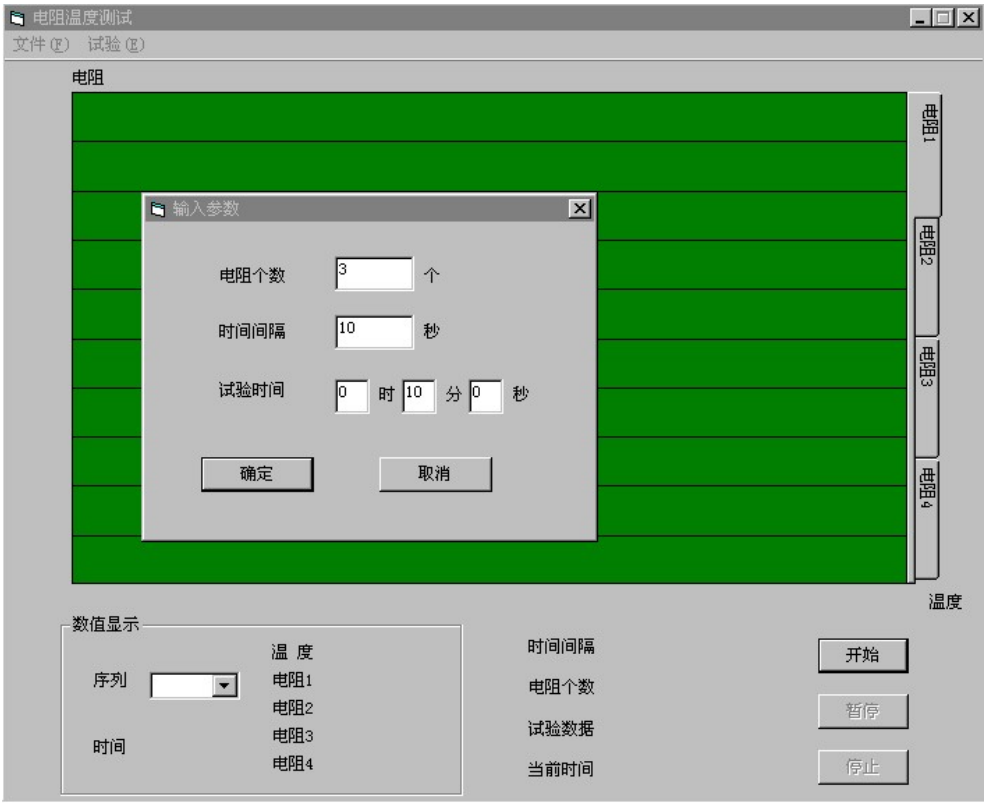


图 2 阻温测试系统界面

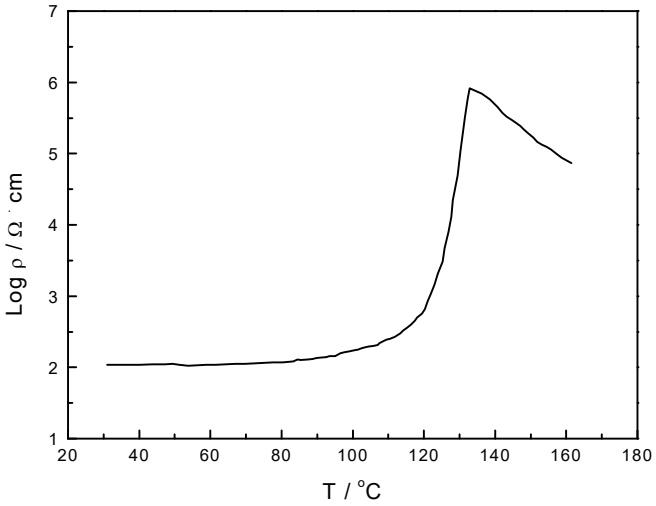


图 3 阻温曲线

（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 oringin 绘制阻温曲线，如图 3 所示。

2.PTC 强度计算

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

其中 ρ_{max} 为峰值电阻率，ρ_{25} 则是 25℃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℃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：10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)

高级实验十三 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

高分子材料：聚合物共混材料；

聚合物成型加工原理：聚合物的混合和分散，塑料挤出成型，塑料注射成型，塑料压制成型；

高分子物理：高分子材料力学性能

聚合物表征方法：扫描电子显微镜（SEM）。

二 实验目的

1 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。

2 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 实验背景及原理

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。

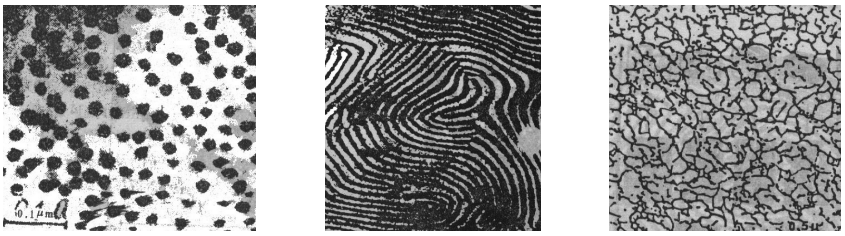
1、聚合物共混复合材料的制备方法

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）。



a　　b　　c

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

1. 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？
2. 为什么要在配方中添加增溶剂？
3. 选择双螺杆挤出法制备共混复合材料有什么有点？还可以采用什么方法制备？
4. 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？
5. 为什么先制备1#配方？
6. 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？
7. 共混复合材料还有哪些制备方法？
8. 力学性能测试样品的制备还有哪些方法？
9. 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。

实验十四　　聚丙烯材料的透明改性

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

实验十五　　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'一四甲基乙二胺，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 μL
PNIPAm-2#	7 wt%	0.5 wt%	0.025 wt%	30 μL

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%，丙烯酰胺（AAm）15wt%，MBAA 0.04g，KPS 0.05g， TMEDA 40μL。

(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.

实验十六　　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 0.45μm 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：$CaCl_2$ 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 CO_2 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.

实验十七　　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.