



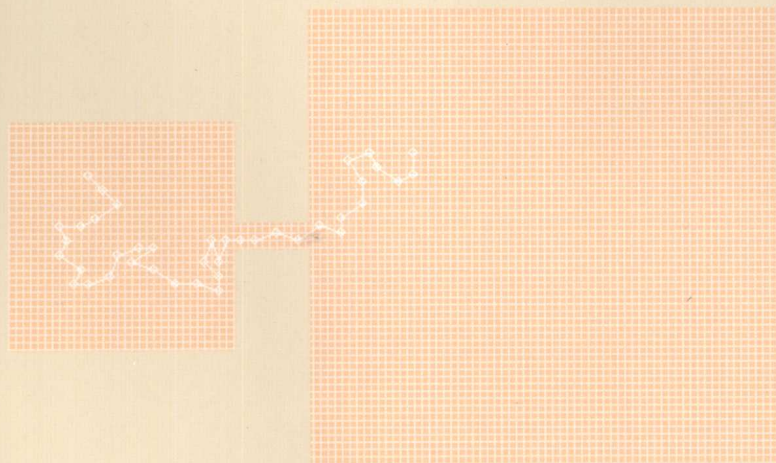
普通高等教育“十一五”国家级规划教材
“十一五”国家重点图书

中国科学技术大学精品教材

高分子物理实验

第2版

杨海洋 朱平平 何平笙 编著



中国科学技术大学出版社

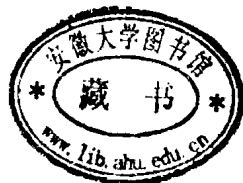
中国科学技术大学精品教材

高分子物理实验

GAOFENZI WULI SHIYAN

第2版

杨海洋 朱平平 何平笙 编著



中国科学技术大学出版社

内 容 简 介

本书充分体现了中国科学技术大学高分子物理实验教学的特色。结合近十年来的教学研究和精品课程建设经验,作者把教学研究成果、科研成果、新概念、新规律和新实验事实融入到实验内容中,在第1版的基础上全面修订了本书。全书分实验、数据记录及实验报告、常用数据表三大部分,包括计算机模拟、结构分析、分子运动、力学行为、流动行为和溶液、电学、热学性能的24个实验凸显了聚合物的特性以及该校实验教学的独创性。每个实验均配有“数据记录及实验报告”。

本书适合作高等学校高分子学科的本科生教材,也可供该学科研究生教学及从事高分子科学研究工作的人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

高分子物理实验/杨海洋,朱平平,何平笙编著.—2版.—合肥:中国科学技术大学出版社,2008.10

(中国科学技术大学精品教材)

“十一五”国家重点图书

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

ISBN 978-7-312-02176-3

I. 高… II. ①杨… ②朱… ③何… III. 高聚物物理学—实验—高等学校—教材 IV. O631-33

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第159433号

中国科学技术大学出版社出版发行

安徽省合肥市金寨路96号,230026

网址 <http://press.ustc.edu.cn>

安徽辉隆农资集团瑞隆印务有限公司印刷

全国新华书店经销

开本:710×960 1/16 印张:20.25 插页:2 字数:380千

2008年10月第2版 2008年10月第2次印刷

印数:3001—6000册

定价:33.00元

编审委员会

主 任 侯建国

副主任 窦贤康 刘 斌 李晓光

委 员 (按姓氏笔画排序)

方兆本 史济怀 叶向东 伍小平

刘 斌 刘 兢 孙立广 汤书昆

吴 刚 李晓光 李曙光 苏 淳

何世平 陈初升 陈国良 周先意

侯建国 俞书勤 施蕴渝 胡友秋

徐善驾 郭光灿 郭庆祥 钱逸泰

龚 立 程福臻 窦贤康 褚家如

滕脉坤 霍剑青 戴蓓蓓

总 序

2008年是中国科学技术大学建校五十周年。为了反映五十年来办学理念和特色,集中展示学校教材建设的成果,学校决定组织编写出版代表学校教学水平的精品教材系列。在各方的共同努力下,共组织选题281种,经过多轮、严格的评审,最后确定50种入选精品教材系列。

1958年学校成立之时,教员大部分都来自中国科学院的各个研究所。作为各个研究所的科研人员,他们到学校后保持了教学的同时又作研究的传统。同时,根据“全院办校,所系结合”的原则,科学院各个研究所在科研第一线工作的杰出科学家也参与学校的教学,为本科生授课,将最新的科研成果融入到教学中。五十年来,外界环境和内在条件都发生了很大变化,但学校以教学为主、教学与科研相结合的方针没有变。正因为坚持了科学与技术相结合、理论与实践相结合、教学与科研相结合的方针,并形成了优良的传统,才培养出了一批又一批高质量的人才。

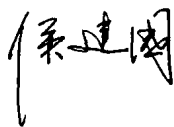
学校非常重视基础课教学和专业基础课教学的传统,也是她特别成功的原因之一。当今社会,科技发展突飞猛进、科技成果日新月异,没有扎实的基础知识,很难在科学技术研究中作出重大贡献。建校之初,华罗庚、吴有训、严济慈等老一辈科学家、教育家就身体力行,亲自为本科生讲授基础课。他们以渊博的学识、精湛的讲课艺术、高尚的师德,带出一批又一批杰出的年轻教员,培养了一届又一届优秀学生。这次入选校庆精品教材的绝大部分是本科生基础课

或专业基础课的教材,其作者大多直接或间接受到过这些老一辈科学家、教育家的教诲和影响,因此在教材中也贯穿着这些先辈的教育教学理念与科学探索精神。

改革开放之初,学校最先选派青年骨干教师赴西方国家交流、学习,他们在带回先进科学技术的同时,也把西方先进的教育理念、教学方法、教学内容等带回到中国科学技术大学,并以极大的热情进行教学实践,使“科学与技术相结合、理论与实践相结合、教学与科研相结合”的方针得到进一步深化,取得了非常好的效果,培养的学生得到全社会的认可。这些教学改革影响深远,直到今天仍然受到学生的欢迎,并辐射到其他高校。在入选的精品教材中,这种理念与尝试也都有充分的体现。

中国科学技术大学自建校以来就形成的又一传统是根据学生的特点,用创新的精神编写教材。五十年来,进入我校学习的都是基础扎实、学业优秀、求知欲强、勇于探索和追求的学生,针对他们的具体情况编写教材,才能更加有利于培养他们的创新精神。教师们坚持教学与科研的结合,根据自己的科研体会,借鉴目前国外相关专业有关课程的经验,注意理论与实际应用的结合,基础知识与最新发展的结合,课堂教学与课外实践的结合,精心组织材料、认真编写教材,使学生在掌握扎实的理论基础的同时,了解最新的研究方法,掌握实际应用的技术。

这次入选的50种精品教材,既是教学一线教师长期教学积累的成果,也是学校五十年教学传统的体现,反映了中国科学技术大学的教学理念、教学特色和教学改革成果。该系列精品教材的出版,既是向学校50周年校庆的献礼,也是对那些在学校发展历史中留下宝贵财富的老一代科学家、教育家的最好纪念。



2008年8月

第 2 版 序 言

自 2002 年本书初版以来,本教材已有 6 届高分子专业学生使用,受到广泛好评,2005 年获校优秀教材一等奖,并得到国内高分子同行的认可,被一些兄弟院校选作主要教学参考书。另外本书作为“全面提升高分子物理重点课程的教学质量”教研成果的重要组成部分,获 2005 年国家级教学成果二等奖。2006 年本书被教育部列入普通高等教育“十一五”国家级教材规划选题,重新修订出版。“高分子物理实验”课也被评为 2006 年安徽省精品课程。

近年来高分子学科发展迅速,尤其在高分子凝聚态基本物理问题领域成果显著,这些理应在课程教学中得到及时反映,加上高分子学科本身年轻,许多基本问题的本质也在逐步清晰中。因此,即使是阶段性的研究进展也有必要介绍给学生。作者近几年在精品课程建设中作了大量创新、细致而持久的工作,取得的教学研究成果,都及时融入到了本课程教学之中。

(1) 把教学研究成果融入教材内容

作者倡导“教学需要研究”的理念,并用于实验教学课程,其中包括实验的选题、模式到具体的内容。

大分子链的构象、形态是高分子特有的问题,也是教学的重点和难点之一。为让学生对大分子链构象形态问题有直观、形象、透彻的了解,作者在国内首先把计算机技术用于高分子物理教学实验,开发出多个高分子物理的计算机实验,是高分子物理实验教学的创新模式。在初版“用‘分子模拟’软件构建聚乙

烯、全同立构聚丙烯分子并计算它们末端的直线距离”和“用‘分子模拟’软件计算聚丙烯酸甲酯的构象能量”两个实验基础上,第2版增加了“二维高分子链形态的计算机模拟”等三个计算机实验(实验三、四、五)。

在屏幕上直接构建(合成)高分子长链,直观展现链的内旋转过程,计算链尺寸与分子量的标度关系,验证诺贝尔奖获得者的工作,特别是展示大分子链如何在熵驱动下穿越受限管道,深刻体会熵这个概念的重要性,这些都是实体分子模型和课堂教学不可能达到的效果。不但学生欢迎,也被同行所重视。通过提供电脑程序源代码、发表介绍实验内容的论文和召开研讨班作示范教学,有关的计算机实验已被国内多所高校所采用。

黏度法测分子量是高分子物理的基本实验技术,然而高分子在黏度计毛细管壁的吸附以及吸附所导致的溶液浓度的改变、毛细管半径的变化以及毛细管界面性质的变化非常复杂,甚至使溶液的比浓黏度对浓度作图不再满足线性关系。经作者对此实验的多次改进,不但消除了这些影响,而且进一步确立了黏度法是研究和表征高分子链间相互作用的一种简便方法。“高分子溶液黏度测定的实验改进及黏度法对高分子间相互作用的分析和表征”获2003年中国分析测试协会科学技术三等奖,发表在《化学通报》上的“黏度法研究高分子溶液行为的实验改进(II)”也获第三届《化学通报》优秀论文奖。相关内容在第2版实验十九、实验二十中都得到了充分反映。

本教材中每个实验后的参考文献中基本都包括反映作者教学研究成果的论文。

(2) 把科研成果融入教材内容

我们创建了研究热固性树脂和树脂基复合材料固化的动态扭振法,即用动态力学的方法通过测定力学量的变化来研究化学反应过程,很有新意。作者及时将这一科研成果开发成学生实验,用于教学,取得了很好的教学效果,对学生更深刻地理解高分子物理中的基本概念帮助很大。

同样,主要根据我们自己的科研工作,作者开发了“受限空间中高分子链穿越纳米管道的 Monte Carlo 模拟”实验(实验四),模拟受限空间中的高分子链如何在熵驱动下穿越纳米管道,涉及高分子物理中高分子尺寸、构象熵等基本

概念和知识点。此外,高分子链穿越的动力学过程与化学反应动力学过程具有相似性也是学生感兴趣的问题。

大分子自组装是一种以高分子为组装单元的超分子行为,属于超分子化学和高分子科学的交叉前沿学科,而其中嵌段共聚物的自组装则是大分子自组装领域的主流。为了让学生及时了解此领域的研究成果,作者把本专业的科研成果转化成教学实验,开发了“使用 Monte Carlo 方法观察受限状态下嵌段聚合物的自组装结构”实验(实验五)。此实验的开设对学生深入理解高分子凝聚态结构、高分子之间相互作用、微观相分离等知识点有直观的帮助。

(3) 把新概念、新规律和新实验事实融入教材内容

例如,现有的实验中往往是利用球晶的光学性质来观测球晶(偏光显微镜、小角激光光散射),不够直观。目前已经可以用原子力显微镜(AFM)原位研究球晶的生长过程和形态,直观地观察一个原始晶核发展成一个片晶,片晶再逐渐形成一捆束状片晶簇,最终形成球状结构。虽然目前还不能采用原子力显微镜开设教学实验,但相关内容已在本教材中作了介绍(实验七)。

此外,对在一般设备上做的有关高分子材料加工的实验已被改写为更能揭示聚合物特点、反映聚物流变性能的实验,如“聚丙烯熔体黏度和挤出胀大的测定”(实验二十四)。

为了帮助学生加深对实验内容及相关知识点的理解和掌握,也为了实验数据记录更为规范,数据处理更为严格,本教材对每个实验都制定了实验报告样本(数据记录及实验报告),供教学使用。此外,书后还附有常用数据表,供学生及读者使用。

我们的实验教学及教学研究动态,已经悉数刊登在 <http://www.bb.ustc.edu.cn/jpkc> 教学平台上,也可通过我们公开发表的有关“高分子物理实验”和“高分子物理”的教学研究论文查阅。有关“高分子物理实验”的教学研究论文如下:

1. 朱平平,杨海洋,何平笙.“高分子物理实验”精品课程建设的探索[J]. 高分子通报,2007(7): 61-64.

2. Yang Haiyang, Li Hao, Zhu Pingping, et al. A novel method for determining the viscosity of polymer solution [J]. Polymer Testing, 2004, 23(8): 897-901.
3. 杨海洋,严宇亮,朱平平,等.黏度法研究高分子溶液行为的实验改进(Ⅲ) [J].化学通报,2004,67(10): w87.
4. 杨海洋,张胡铭,徐小云,等.毛细管表面疏水改性对黏度测定的影响 [J].化学通报,2003,66(7): w053.
5. 杨海洋,李浩,朱平平,等.黏度法研究高分子溶液行为的实验改进(Ⅱ) [J].化学通报,2002,65(9): 631-634.
6. 杨海洋,朱平平,任峰,等.黏度法研究高分子溶液行为的实验改进 [J].化学通报,1999,62(5): 47-49.
7. 杨海洋,易院平,朱平平,等.二维高分子链形态的计算机模拟 [J].高分子通报,2003(5): 76-80.
8. 何平笙,李春娥.高分子物理实验课初探 [J].高分子通报,2000(2): 94-96.
9. 何平笙,杨小震.“分子的性质”软件用于高分子科学教学实验 [J].高分子通报,2000(1): 86-89.

由于编者水平有限,书中不妥之处,敬请读者批评指正。

杨海洋,朱平平,何平笙

2007年10月于中国科学技术大学

第 1 版 序 言

高分子物理实验课是高分子化学和物理专业本科生的必修课,是为高分子合成、聚合物的结构与性能、高分子加工等课程开设的一门配套实验技术课。由于高分子物理是包括以聚合物为对象的全部物理内容的课程,该实验课涉及的领域十分广泛,包括高分子化学、高分子物理、物理化学、结构化学等多门学科,因此高分子物理实验课是培养学生综合运用各种实验技术能力的重要一环。为了顾及学时和实验条件,本实验课在选取实验时有如下几个方面的考虑:

一、高分子物理实验教学应充分揭示聚合物和小分子化合物在结构与性能上的显著差别

1. 黏度法测定聚合物的分子量。聚合物的最大特点是它的分子大、分子量高。测定聚合物的分子量是高分子物理最基本的实验技术。聚合物分子量的测定方法很多,有冰点降低、沸点升高、端基滴定、渗透压、光散射、体积排除色谱等,其中以毛细管黏度计为工具的黏度法最为简单和实用。通过测定黏度,可以使学生理解聚合物分子量的统计平均意义。

2. 分级。聚合物的分子量多分散性是聚合物的另一特点,因此,测定分子量分布应作为高分子物理的基本实验之一。尽管现在有了体积排除色谱这样自动化仪器,但根据聚合物分子量溶解度依赖性的溶解分级法仍不失为经典的实验方法,对学生高分子溶液方面动手能力的训练帮助尤大,并且也是制备宏观量单分散试样的必要手段。

3. 溶胀。高弹性是聚合物特有的性能,橡胶又是一种非常特殊的高分子材料,在分子科学的建立方面有特殊的作用。作为交联高分子的橡胶在溶剂中不会溶解,只能溶胀,又是高分子的特点之一。用容量法开设溶胀实验,装置简单,又能联系高分子溶液理论和高弹性理论。

4. 玻璃化转变。玻璃化转变尽管不是聚合物特有的,但在通常的实验条件下(室温上下几十度和一般应变速率下)聚合物却表现出明显的玻璃化转变现象。测定玻璃化转变温度最经典的实验是体膨胀计法测定的比容-温度曲线,由曲线两端的直线部分外推其交点即为玻璃化温度 T_g 。比容-温度曲线最容易用自由体积理论来解释,因此是最基本的高分子物理实验。由于不同升温(或降温)速率(这一点在实验上是很容易做到的)所得的 T_g 也不同,对理解存在于聚合物中的松弛现象很有帮助。体膨胀计实验简单,是不能放弃的有用实验。形变-温度曲线也是很普通的高分子实验,它不但可以反映聚合物的三种力学状态,确定非晶态聚合物的 T_g 、黏流温度 T_f 以及结晶聚合物的熔融温度 T_m ,从而估计被测试样的使用温度,由它也可以理解玻璃化转变温度的动力学本质。

5. 银纹。银纹是聚合物断裂中的特殊现象,与裂纹不同,银纹并不是全空的,其中还有 50% 以上的聚合物。因此银纹实验(包括溶剂致裂)既可以了解聚合物的屈服、断裂,也可以理解聚合物断裂的环境稳定性。银纹实验装置也很简单,完全可以自己制作。

6. 球晶的观察。球晶是聚合物结晶的特殊形式。由于大分子的极端不对称性,聚合物的晶态比小分子的晶态有序性差,而非晶态的有序性又比小分子的来得好。通过聚合物球晶的观察,不但能对聚合物的这个特点有所了解,并且可以学会用光学显微镜或小角激光光散射装置观察聚合物结晶形态的实用方法。

下面提及的用计算机做的高分子链内旋转、柔性等也属于这种情况。

二、高分子物理实验应以自己动手搭装置为原则

鉴于当前高校普遍存在的经费不足情况,高分子物理实验课应尽量节省诸如溶剂、材料等消耗和自己动手制作实验装置。譬如在黏度法测定聚合物分子量实验中,聚合物试样可以采用聚乙烯醇,从而溶剂就是最便宜的水。目前几乎没有专门为高分子物理教学生产的实验设备,要添置本为供科研用的设备用于教学实验

是经费不允许的。因此有必要自己动手来制作教学实验的简易设备。例如聚合物的形变-温度曲线仪,可以用差动变压器测定形变,调压变压器控制等速升温,广口杜瓦瓶作为保温外套制作专用形变-温度曲线测定装置,效果很好,且经久耐用,不易损坏。又如银纹测定仪是最简单的螺杆拉伸装置拉伸聚苯乙烯片条(利用磁带外盒裁得),用商品弹簧秤来测定应力。特别是自己动手制作实验装置可以要求学生亲自来组合和连线,大大增强了学生做实验的积极性。

三、高分子物理实验教学应及时反应高分子物理的研究成果

譬如,我们研制的研究热固性树脂和树脂基复合材料的动态扭振法以树脂固化时力学量的变化来反映交联反应,监测树脂从液态到固态转变的全过程,逼真地模拟整个成型工艺,并反映树脂力学性能随温度变化的规律,得到一些固化反应表观动力学的参数。把树脂固化仪用于学生教学实验,求取环氧树脂的凝胶化时间和固化表观活化能,很有新意。

四、尽量把计算机技术引入到高分子物理实验教学中去

近年来,由计算机主宰的能够模拟真实发展体系的结构与行为的方法形成了一个全新的领域,这就是“分子模拟”。随着计算机技术的迅速发展,已有大量计算机软件用于高分子科学中的链结构、凝聚态结构、Monte Carlo 模拟以及聚合物材料设计等。但至今还没有用计算机开设高分子教学实验的报道。我们认为,与传统的动手实验相比,高分子教学中的计算机实验无疑将在直观性和兴趣性方面有它的独特之处。我们用中国科学院北京化学研究所开发的“分子的性质”(简称 MP)软件开设了两个实验:即《用“分子模拟”软件构建全同立构聚丙烯分子、聚乙烯分子并计算它们末端的直线距离》和《用“分子模拟”软件计算聚丙烯酸甲酯的构象能量》,涉及定向聚合、高分子链的内旋转和内旋转能、柔性和末端距等知识点。MP 是用计算机以原子水平的分子模型来模拟分子的结构与行为,进而模拟分子体系的各种物理和化学性质。分子模拟法不但可以模拟分子的静态结构,也可以模拟分子的动态行为(如分子链的弯曲运动,分子间氢键的缔合作用与解缔行为,分子在表面的吸附行为以及分子的扩散等)。该法能使一般的实验化学家、实验物理学家方便地使用分子模拟方法在屏幕上看到分子的运动,像电影一样逼真。上述两个实验开设几年来,学生反映良好。屏幕上大分子链和三维空间的旋转栩

栩如生,有以前用实体分子模型达不到的效果;同时学生对做实验的兴趣大增,争着亲自在计算机上操作。并且,由于此类实验一旦计算机和软件具备,平时几乎不需要维持费,对实验教学也是十分有利的。

当然,作为教材,对那些目前社会上已不常使用的实验技术,我们已下决定从教学实验中删去。如果读者需要了解更多的高分子物理实验和中国科学技术大学高分子物理课程的教改动态,可以阅读如下的一般参考书和参考文献。

五、参考文献

1. 北京大学化学系高分子教研室. 高分子实验与专论[M]. 北京: 北京大学出版社, 1990.

2. 拉贝克 J F. 高分子科学实验方法: 物理原理与应用[M]. 吴世康, 漆宗能等, 译. 北京: 科学出版社, 1987.

3. 复旦大学高分子科学系高分子科学研究所. 高分子实验技术(修订版)[M]. 上海: 复旦大学出版社, 1996.

4. 邵毓芳, 嵇根定. 高分子物理实验[M]. 南京: 南京大学出版社, 1998.

5. 何平笙. 关于“聚合物的结构与性能”课的教学主线[J]. 高分子通报, 1997(2): 122.

6. 何平笙, 杨小震. “分子的性质”软件用于高分子科学教学实验[J]. 高分子通报, 2000(1): 86.

7. 何平笙. 高分子物理实验初探[J]. 高分子通报, 2000(2): 94.

8. 何平笙. 如何培养高分子物理专门人才[J]. 高分子通报, 2000(3): 89.

9. 何平笙, 朱平平, 杨海洋. 在“聚合物的结构与性能”课程中讲透聚合物的特点[J]. 高分子通报, 2001(4): 74.

何平笙

2001年9月于中国科学技术大学

目 录

总 序	i
第 2 版序言	iii
第 1 版序言	vii

实 验 部 分

实验一 用“分子模拟”(MP)软件构建全同立构聚丙烯分子、聚乙烯分子并 计算它们末端的直线距离	3
实验二 用“分子模拟”(MP)软件计算聚丙烯酸甲酯的构象能量	14
实验三 二维高分子链形态的计算机模拟	26
实验四 受限空间中高分子链穿越纳米管道的 Monte Carlo 模拟	37
实验五 使用 Monte Carlo 方法观察受限状态下嵌段聚合物的自组装结构	43
实验六 密度梯度管法测定聚合物的密度和结晶度	50
实验七 偏光显微镜法观察聚合物的球晶形态并测定球晶的径向生长速率	57
实验八 用小角激光散射图像仪测定聚合物球晶尺寸	67
实验九 合成纤维取向度的测定	73
实验十 膨胀计法测定聚合物的玻璃化转变温度	83
实验十一 聚合物的形变-温度曲线	89
实验十二 用差示扫描量热法观测聚合物的热转变	100

实验十三	动态扭振法测定热固性树脂的固化曲线	110
实验十四	动态黏弹谱仪测定聚合物的动态力学性能	128
实验十五	动态振簧法测定聚合物的动态力学性能	141
实验十六	聚合物的应变软化和细颈	149
实验十七	聚合物的银纹现象	160
实验十八	聚合物体积电阻系数和表面电阻系数的测定	165
实验十九	稀溶液黏度法测定聚合物的分子量	175
实验二十	乌式黏度计仪器常数的测定及动能校正	188
实验二十一	溶胀平衡法测定交联聚合物的交联度	195
实验二十二	逐步沉淀分级法	203
实验二十三	体积排除色谱法测定聚合物的分子量分布	215
实验二十四	聚丙烯熔体黏度和挤出胀大的测定	226

数据记录及实验报告

实验一	239
实验二	241
实验三	243
实验四	245
实验五	247
实验六	248
实验七	250
实验八	253
实验九	256
实验十	259
实验十一	261
实验十二	263
实验十三	265
实验十四	267

实验十五	269
实验十六	272
实验十七	274
实验十八	276
实验十九	279
实验二十	283
实验二十一	286
实验二十二	288
实验二十三	290
实验二十四	292

附录 常用数据表

表 1 常见聚合物名称和英文缩写	297
表 2 聚合物的玻璃化温度(T_g)	297
表 3 结晶性聚合物的密度	298
表 4 常用配置密度梯度管的轻液和重液	299
表 5 结晶聚合物的熔点(T_m)	300
表 6 纤维性能	300
表 7 高分子-溶剂分子相互作用参数(χ_1)	301
表 8 聚合物的 θ 溶剂和 θ 温度	302
表 9 一些聚合物的溶剂和非溶剂	303
表 10 聚合物分级用的溶剂和沉淀剂	304
表 11 聚合物特性黏数-分子量关系 $[\eta] = KM^a$ 参数表	306
表 12 能溶解聚合物的非溶剂混合物(δ 为溶度参数)	307
表 13 水的密度和黏度	308
表 14 1836 稀释型乌氏黏度计毛细管内径与适用溶剂(20 °C)	309