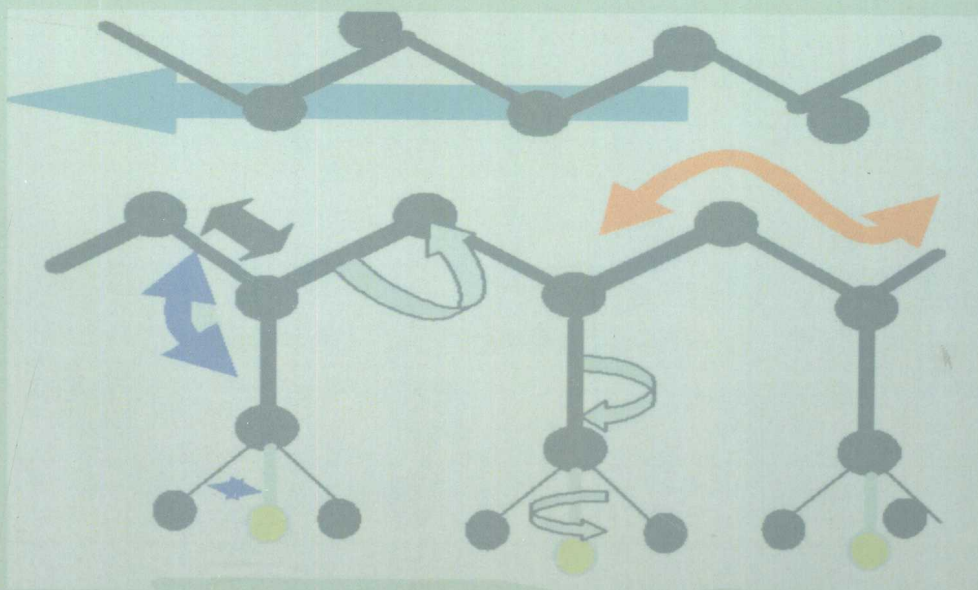


牛海军 主 编

# 高分子物理实验方法



哈尔滨地图出版社

# 高分子物理实验方法

GAOFENZI WULI SHIYAN FANGFA

主 编 牛海军

主 审 白续铎 张艳红 赵东宇

哈尔滨地图出版社

· 哈尔滨 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

高分子物理实验方法/牛海军主编. —哈尔滨: 哈尔滨  
地图出版社, 2009. 10

ISBN 978-7-5465-0152-9

I. 高… II. 牛… III. 高聚物物理学—实验—高等学校—  
教材 IV. 0631-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 184228 号

哈尔滨地图出版社出版发行

(地址: 哈尔滨市南岗区测绘路 2 号 邮政编码: 150086)

哈尔滨天兴速达印务有限责任公司印刷

开本: 787 mm×1 092 mm 1/16 印张: 12.375 字数: 290 千字

2009 年 10 月第 1 版 2009 年 10 月第 1 次印刷

ISBN 978-7-5465-0152-9

印数: 1~3 000 定价: 28.00 元

# 前 言

《高分子物理实验》是为适应我国 21 世纪高分子科学人才培养的需要，在黑龙江大学多年的教学改革实践基础上，参考国内外有关教材和专著，为高分子科学与工程专业实验而编写的教材。本教材除介绍经典实验外，还充分考虑到高分子物理学的新近发展，紧密地与教学实际和实验仪器相结合，突出重点，对操作技术进行详细讲解，对实验原理进行充分阐述，让学生在实践中充分深刻领会理论课的精髓。

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配套实验技术课。高分子材料科学是一门实验性很强的科学，实验操作作为基本技能的训练是高分子教学中必不可少的环节，必须给予足够的重视。实验目的在于培养学生的专业基本技能，掌握本专业的系统知识，通过单元实验、性能测试、结构表征等实验内容达到上述目的，同时培养学生严谨的科学态度。通过实验从感性进一步加深理解高分子科学原理，使学生系统地掌握高分子实验的基本原理、实验知识和技能，为以后学习和从事高分子材料及相关学科的工作打下基础。高分子物理实验课在分子科学和工程学科中起着承前启后的作用。

本书共编入 30 个基本实验，兼顾实用和可操作性，又兼顾科学性，使学生能够把学过的高分子化学、高分子物理以及材料加工与测试方面的实验理论、实验方法综合应用，在教学实践过程中应做到：

(1) 要求学生预习：理解实验原理，确定实验方案，了解主要仪器设备的性能和操作要求。教师围绕实验原理、方法、仪器设备的性能及操作要点进行讲解和提问。

(2) 培养学生动手能力，掌握实验操作方法：学会主要仪器设备的安装，掌握实验原理、实验步骤和各步操作要点，独立操作、观察、记录及分析实验现象，正确读取实验数据。

(3) 要求学生写实验报告：报告内容包括实验原理、方案、操作要求、数据处理、计算或作图、实验结果分析和讨论。

通过理论学习和严格的实验操作训练后，本实验课程应达到如下要求：

(1) 使学生进一步加深理解高分子合成和高分子物理的科学原理。

(2) 掌握高分子合成和高分子物理常用的一些研究方法和实验技能，如仪器测试原理、高分子的各种特性等。

(3) 使学生学会独立分析问题和解决问题的方法，养成严谨的科学态度、科学思维方法，具备较强的实际动手能力和一定的创新能力。

本书在编写的过程中，编者的研究生罗培辉、陈萃、张琳进行了文字的编辑、图表的绘制工作，本书的写作得到了黑龙江大学高分子化学与物理系全体老师的热情鼓励与支持，在此一并致以诚挚的谢意！

编 者

2009-8-15

# 目 录

第一章 聚合物结构的分析与表征 .....	1
实验一 聚合物的定性鉴别 .....	1
实验二 用分子模拟软件构建全同立构聚丙烯分子、聚乙烯分子，并计算末端的 直线距离及聚甲基丙烯酸甲酯构象能.....	7
实验三 红外光谱法鉴定聚合物的结构特征.....	16
实验四 X射线衍射法分析聚合物晶体的结构.....	19
实验五 差热分析(DTA)与差示扫描量热法(DSC).....	23
实验六 聚合物的热重分析(TGA).....	29
实验七 偏光显微镜研究聚合物的晶态结构.....	33
实验八 光程差法测定聚合物纤维的双折射参数.....	39
实验九 密度梯度管法测定聚合物的密度和结晶度.....	45
实验十 溶胀法测定交联聚合物的交联度 .....	50
实验十一 膨胀计法测定聚合物的结晶动力学参数.....	55
第二章 聚合物的分子量与分子量分布表征 .....	60
实验十二 聚合物的沉淀分级 .....	60
实验十三 光散射法测定聚合物的重均分子量及分子尺寸.....	65
实验十四 黏度法测定水溶性高聚物相对分子质量.....	74
实验十五 $\theta$ 溶液黏度法测定无干扰高分子链的均方末端距.....	85
实验十六 渗透压法测定聚合物的分子量和 Huggins 参数 .....	89
实验十七 GPC 法测定聚合物的分子量及分子量分布.....	96
实验十八 气相渗透计(VPO)测定聚合物的数均分子量.....	106
第三章 聚合物的力学性能测试 .....	111
实验十九 高分子材料应力-应变曲线的测定.....	111
实验二十 动态黏弹谱法测定聚合物的动态力学性能.....	119
实验二十一 聚合物温度-形变曲线的测定.....	125
实验二十二 聚合物的银纹 .....	135
实验二十三 聚合物蠕变曲线的测定 .....	138
实验二十四 聚合物材料冲击强度的测定 .....	143
实验二十五 扭辫分析法测定聚合物的动态力学性能.....	147
第四章 聚合物流变性能与聚合物的电学性能.....	153
实验二十六 毛细管流变仪法测定塑料材料的熔体流变性能和活化能.....	153
实验二十七 高聚物熔体流动速率(熔融指数)的测定.....	158
实验二十八 用转矩流变仪测定聚合物熔体流变性能.....	162
实验二十九 聚合物的体积电阻系数和表面电阻系数的测定.....	166
实验三十 Q 表法测定聚合物的介电系数和介质损耗.....	172
附录 常见溶剂的纯化方法 .....	177

附表 1	聚合物沉淀分级常用的溶剂和沉淀剂.....	179
附表 2	常见聚合物的物理常数 .....	182
附表 3	常见聚合物特性黏度-相对分子质量 (Mr) 关系 $[\eta]=MK^{\alpha}$ 参数表 .....	184
附表 4	常见聚合物的结晶参数 .....	186
附表 5	各种聚合物的溶解度参数 .....	188
附表 6	某些聚合物 $\theta$ 熔剂表 .....	189

# 第一章 聚合物结构的分析与表征

## 实验一 聚合物的定性鉴别

### 一、实验目的

1. 了解聚合物燃烧试验和气味试验的特殊现象，借以初步辨认各种聚合物。
2. 掌握钠熔法，进行简易的元素定性分析-鉴定聚合物的方法。
3. 利用聚合物溶解的规律及溶剂选择的原则，了解并掌握溶解度法对常见聚合物的定性分析。

### 二、基本原理

聚合物的鉴别，特别对未知聚合物试样的鉴别颇为复杂。聚合物往往需要纯化，即使经纯化的聚合物也往往不能用单一的方法进行鉴别。对于常见的聚合物通常使用红外、质谱、X 射线衍射、气相色谱等仪器可以不同程度地进行定性和定量分析，但这些仪器比较昂贵，且仪器分析法也不是万能的，而对于少量的、成分复杂的聚合物样品，这些仪器分析法往往也有许多局限性，若不用化学方法加以验证常常会得出错误的结论。例如红外光谱法，随着衰减全反射技术和远红外光谱法的发展，虽已成为鉴定聚合物的十分有力的工具，但由于红外吸收光谱的加和性，对于未分离添加剂的聚合物样品，要从它的红外光谱图取得正确的分析结果就比较困难。而分离工作常常是极其麻烦的。另外，由于聚合物难以粉碎和在红外光谱溶剂中的溶解性等方面的问题，制备适于做红外光谱的试样也并非轻而易举。即使衰减全反射红外光谱法也对试样提出了在实际鉴定工作中常常不能满足的要求(如要求试样具有一个平坦光滑的表面)。再如裂解气相色谱法，虽然激光裂解装置和居里点裂解装置，已成为鉴定聚合物的有用工具，但方法本身至今还只是经验性的，还不能像红外光谱法那样有标准谱图可供比较。诚然，将补偿式差动量热法(DSC)、热重分析法(TGA)与气相色谱(GC)、质谱(MS)联用，即采用所谓“热分析康拜因”或许能快速的同时测定出聚合物、填料、增塑剂、稳定剂等的种类和含量。但对技术上和设备上的要求是很高的，非一般实验室所能解决。为此，基于聚合物的特性简单地通过外观、在水中的浮沉、燃烧、溶解性和元素分析的方法进行实验室的鉴别是方便易行的。

#### 1. 根据试样的表观鉴别

HDPE, PP, NY-66, NY-6, NY1010 质硬，表面光滑。LDPE, PVF, NY-11 质较软，表面光滑，有蜡状感觉。硬 PVC, PMMA 表面光滑，无蜡状感觉。PS 质硬，敲打会发出清脆的“打铃声”。

#### 2. 根据试样的透明程度鉴别

(1)透明的聚合物，如聚丙烯酸酯类、聚甲基丙烯酸酯类、再生纤维素、纤维素酯类和醚类、聚甲基戊烯类、PC、PS、PVC 及其共聚物将样品放在火焰的边缘。

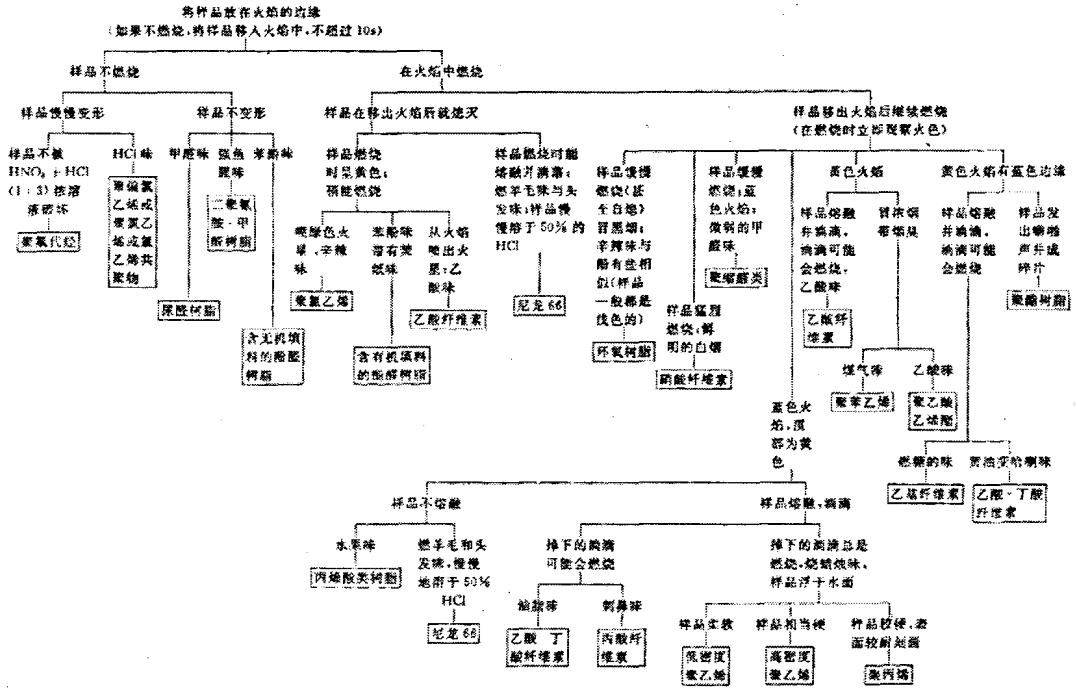
(2)半透明的聚合物尼龙类，PE、PP，缩醛树脂类。透明性往往与样品的厚薄、结晶性、共聚物某些成分的含量等有关。如 EVA 中 VC 的含量大于 15% 可以从半透明变为透明；半

透明的聚合物在薄时变为透明；加入填料共混后，透明聚合物变为不透明；结晶可使透明聚合物变为半透明。

### 3. 根据聚合燃烧试验的火焰及气味鉴别

样品置于火焰边缘(如不立即燃烧，放入火焰中保持 10s)，检验样品燃烧的火焰及气味。表 1-1 为聚合物燃烧试验系统鉴定表。

表 1-1 聚合物燃烧试验系统鉴定表



### 4. 根据聚合物的密度来鉴别

聚合物的密度差别悬殊，有些密度比水小，浮于水面，有些密度则为水的 2 倍，因此可以通过密度的测定来鉴别一些聚合物。表 1-2 为一般聚合物在 20~25℃时的密度。

### 5. 根据溶解性试验来鉴别

聚合物的溶解性试验是一种行之有效的初步试验。聚合物的溶解可简单地理解为由于溶质(聚合物)分子与溶剂分子间的引力导致分子链间的距离增大。聚合物分子的溶解行为与低分子化合物相比较有许多不同的特点。除化学组成外，聚合物分子的结构形态、链的长短、柔顺性、结晶性、交联度等均对溶解性能有影响。通常，线型聚合物，除聚四氟乙烯等个别外，都能溶于一定的溶剂中。有个别的(如聚酰亚胺等)只能溶于浓的无机酸和无机盐溶液中。交联结构的聚合物除非破坏其交联，否则都不会溶解，而只能在某些溶剂中溶胀。

由于聚合物的分子链很长，分子与分子间的作用变得突出，一般都不溶于脂肪烃、四氯化碳等非极性溶剂。结晶性聚合物如聚甲醛、聚乙烯、聚丙烯等，以及分子间氢键缔合的聚合物如聚酰胺、聚丙烯腈等，只能溶于极有限的和很特殊的溶剂中。除了聚丙烯酸、聚丙烯酰胺、聚乙烯醇、聚乙二醇、聚甲基丙烯酸、聚乙烯基甲醚、甲基纤维素和聚乙烯丁内酰胺外，其他的聚合物均不溶于水。



表 1-2 一般聚合物在 20~25℃时的密度

范围	聚合物	范围	聚合物
<0.8	硅油0.75~1.1	1.0~1.2	缩甲醛、苯胺-甲醛树脂、乙酸-丁酸纤维素、聚碳酸酯, 1.20
0.8~1.0	橡胶(未硫化)、聚丙烯, 0.91	1.2~1.4	聚丙烯酸甲酯, 1.22
	橡胶(已硫化)、聚异丁烯、异丁橡胶、高压(低密度)聚乙烯, 0.92		氯丁橡胶, 1.23~1.28
1.0~1.2	丁苯橡胶(未硫化), 0.94	1.4~1.6	苕基纤维素、玉米纤维, 1.25
	杜仲胶, 0.95		纤维素三乙酸酯, 1.26
	低压(高密度)聚乙烯, 0.94~0.98		氯乙烯-丙烯腈共聚物, 1.26~1.33
	丁腈橡胶(未硫化), 0.97~1.0		环氧树脂、硅橡胶和硅树脂, 约1.30
	丁苯和丁腈橡胶(已硫化), 约1.0		聚硫橡胶, 1.3~1.6
	聚甲基丙烯酸异丁酯, 1.02		乙酸纤维素(纤维状), 1.32
	尼龙12、尼龙11, 1.10~1.05		酚醛树脂(无填充料), 1.34
	环化橡胶、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸丙酯和丁酯, 1.05~1.06		氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、磺胺、甲醛树脂、酚醛层压物(纤维或纸质), 约1.3
	ABS, 1.04~1.06		硝化纤维素、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚氯乙烯(无增塑剂)、酚醛树脂(压模件), 1.39~1.40
	尼龙610, 1.09		聚氟乙烯, 1.39
	氧茛一茛树脂、尼龙11、聚乙烯醇缩丁醛, 约1.1		氯化聚氯乙烯, 1.44
	聚丙烯腈(纤维状), 1.12~1.18		苯胺、甲醛树脂, 约1.5
	尼龙6, 1.13		黏胶丝, 1.52
	尼龙66, 1.14		氯化橡胶(65%氯), 1.64
乙基纤维、盐酸橡胶、聚乙烯醇缩乙醛, 1.15	聚偏氯乙烯、玻璃纤维层压物、聚偏氟乙烯, 约1.7		
聚乙酸乙烯酯, 1.17~1.19	>1.8	聚三氟氯乙烯, 2.12	
聚甲基丙烯酸甲酯, 1.19		聚四氟乙烯, 2.2	
	聚氨酯、聚乙烯氮茛、聚乙烯醇		

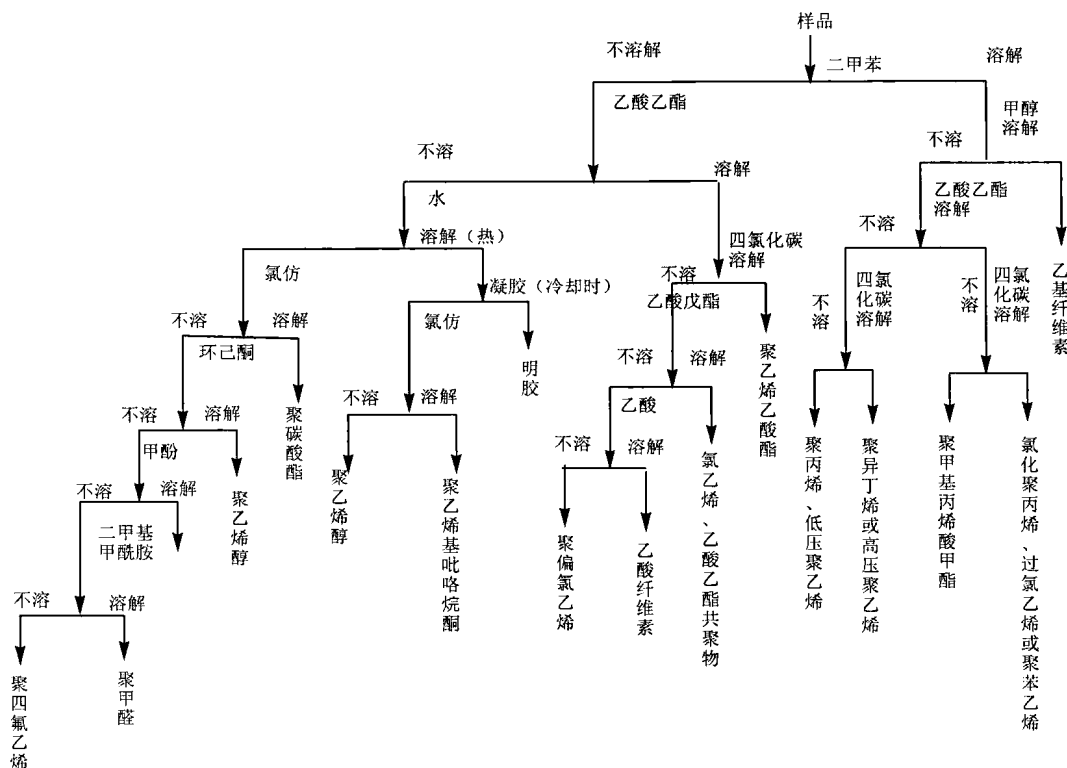
试验所用的溶剂量通常是试样体积的 20 倍, 最好在回流下溶解, 以防止溶剂的挥发, 并将前一次溶剂全部除去或用新样品, 溶解性试验的依据是选择溶剂的三原则。

在这里, 必须强调指出的是溶度参数  $\delta$  并不是相容性的唯一因素, 由于氢键引起的强分子间作用力能改变或显著地改变仅仅基于溶度参数所预言的溶解性。根据溶剂形成氢键的能力可再仔细地分为: 强氢键溶剂(如醇、氨、酸), 中等氢键溶剂(如酯、醚、酮), 弱氢键或低内聚能溶剂(如烷烃及其卤素、硝基、氰的衍生物), 可达更高的准确性。

进行溶解性试验时, 必须充分认识聚合物在溶剂中的溶解特点, 即聚合物的分子量越大, 它在溶剂中的溶解速度就越慢, 相对分子质量在十万至百万的需要 1~2d 才能全部溶解。分子量越大需要的时间越长。在溶解过程中, 聚合物首先出现溶胀现象, 然后才溶解。交联聚合物在有些溶剂中也会溶胀, 但不会溶解或只有一小部分交联度不大的分子会溶解。因此必须很好地识别这种溶胀现象是由于交联结构造成的还是属于溶解过程中的一个暂时现象, 将

样品剪切或研磨成小片、粉末或小颗粒，使它们与溶剂接触面增大，将有助于加速溶解。提高溶剂的温度也会加速聚合物的溶胀和溶解，但必须密切注意加热的温度，区分由于聚合物熔融引起的假溶与聚合物真正的溶解。表 1-3 为聚合物溶解性能鉴别表。

表 1-3 聚合物溶解性能鉴别表



表注：①鉴别聚丙烯和聚乙烯可用如下方法：在洁净的硬质小试管中，放入 5 mg 左右 PP，用小火加热试管底部，样品裂解后放冷，加 1 滴浓盐酸，再加 10 滴 1% 对二甲氨基苯甲醛甲醇溶液，出现紫红色，放置片刻后颜色加深，再加 0.5 mL 左右的浓盐酸颜色变淡，用 PE 做上述试验，不出现紫红色。应用本法时应注意下列几点。

- 此法适用于各种牌号的 PP 粒料，各种 PP 制品，以及实验室制备的等规 PP、无规 PP 均显正反应。而各种 PE 及添加 PP 常用的助剂的 PE 均显负反应，用 Ziegler-Natta 催化剂的残渣做本试验也显负反应。
- 裂解程度应控制少一些，若裂解程度很深，而加入对二甲氨基苯甲醛甲醇溶液后放置的时间又很长，则高压 PE 也可能出现淡紫红色。试验用的试管玻璃成分对本试验灵敏度也有所影响。
- 本试验应用于某些其他聚合物也产生颜色，但显色情况有明显的差别，见表 1-4。

②常用橡胶的简易鉴别，见表 1-5。

③磷酸铝铵 $[(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3]$ 微热可使沉淀生成较快，但加热至 50℃ 以上时，没有磷存在也会有沉淀产生，应引起注意。

要区别聚丙烯和聚乙烯，将样品投入聚苯乙烯单体中，聚丙烯会漂浮在苯乙烯单体中，而聚乙烯不能漂浮在苯乙烯单体中。

## 6. 根据元素定性分析来鉴别

很多聚合物都含有相同的几种元素，因此元素分析只起一部分的样品分类作用，或在配

合其他试验方法(如溶解性试验和燃烧试验)时提供一些结构上的信息。一般只需分析样品中的杂元素即可。通常杂元素的鉴别可以采用经典的钠熔法,将约 0.05 g 干燥的聚合物放入一支软质玻璃小试管内,加进一绿豆粒大小的新切的金属钠,加热数分钟直到试管底部呈暗红色。冷却后,小心地加入几滴乙醇以消耗残余的钠。再慢慢加热试管除去乙醇,而后用强火加热至暗红色,趁热将试管浸入盛有半杯蒸馏水的小烧杯中(约 20 mL)。用玻璃棒搅动破碎的试管,然后滤出溶液,并将它分成若干份,按下列试验步骤,分别检测硫、氯、氟、氮和磷。

表 1-4 一些聚合物的显色情况

样品名称	加浓盐酸后	加1%对二甲氨基苯甲醛 甲醇溶液后	再加浓盐酸后	加蒸馏水后
聚丙烯	淡黄色~黄褐色	鲜艳的紫红色	颜色变淡	颜色变淡
聚乙烯	无色~淡黄色	无色~淡黄色	无色	无色
聚甲基丙烯酸甲酯	黄棕色	蓝色	紫红色	变淡
聚碳酸酯	红色~紫红色	蓝色	紫红色~红色	蓝色
聚苯乙烯	无色	无色	无色	乳白色
尼龙66	淡黄色	深紫红色	棕色	乳紫红色
环氧树脂(固化)	无色	紫红色	淡紫红色~乳粉红色	变淡
环氧树脂(未固化)	无色	微浑浊	乳白色~乳粉红色	乳白色
涤纶	无色	乳白色	乳白色	乳白色
醋酸纤维素	棕褐色	棕褐色	棕褐色	淡棕褐色
酚醛树脂	无色	微浑浊	乳白色~粉红色	乳白色
不饱和醇酸树脂(固化)	无色	淡黄色	微浑浊	乳白色
聚甲醛	无色	淡黄色	淡黄色	变得更淡

表 1-5 常用橡胶的简易鉴别(显色情况)

橡胶品种	对二甲氨基苯甲醛		溴酚蓝和酸性间苯胺黄
	原来颜色	加热后颜色	
空白样	淡黄	淡黄	绿色
天然橡胶	褐色	紫蓝	绿色
丁苯橡胶	黄绿	绿色	绿色
丁腈橡胶	橙红	红色	绿色
氯丁橡胶	黄色	淡黄绿	红色
异丁橡胶	黄色	淡蓝绿	绿色
聚氯乙烯橡胶	黄色	黄色	红色
聚乙酸乙烯	黄色	淡黄色	黄色

注:试验方法是把橡胶样品进行热裂解,在裂解后的蒸馏液中先加入对二甲氨基苯甲醛指示剂,然后加入溴酚蓝与酸性间苯胺黄混合指示剂,即分别产生不同的颜色。

①硫:将 1 mL 滤液用乙酸酸化并加入几滴乙酸铅溶液,出现黑色沉淀表明有硫;在另一

份滤液中加 2 滴亚硝基铁氰化钠溶液，如有硫存在就出现明显的紫红色。

②氯：将 1 mL 滤液与稀硝酸一起煮沸，加入硝酸银溶液，如出现白色沉淀并可溶于氢氧化铵，表明有氯存在(溴或碘产生黄色沉淀)。

③氟：将 1 mL 滤液用乙酸酸化，加热至沸腾，冷却后加入 2 滴饱和氯化钙溶液，如果有氟存在即生成胶状沉淀悬浮于溶液中；另一种检测氟的办法是采用锆-茜素试纸，红色试纸上出现黄色表明有氟存在。

④氮：在 1 mL 滤液中加入 2 滴新鲜的饱和硫酸亚铁溶液，煮沸 1 min，如有硫存在，滤去硫化铁沉淀。待滤液冷却后，再加入 1 滴 5% 的硫酸铁溶液，并用稀盐酸酸化直到氢氧化铁恰好溶解。如有氮存在，会有蓝绿色展开，过一会就会变成普鲁士蓝沉淀。

⑤磷：将一份滤液用浓硝酸酸化，加入几滴钼酸铵溶液，加热至沸腾，若有磷存在(酪素树脂)就形成黄色沉淀。

⑥硅：将 30~50 mg 的样品与 100 mg 无水碳酸钠和 10 mg 过氧化钠在铂或镍制的小坩埚中混合均匀，然后在火上加热使之熔化。冷却后，将坩埚中的物质溶于数滴水中，并迅速加热至沸腾，用稀硝酸中和，然后加入 1 滴钼酸铵并加热之，待溶液冷却后，加入 1 滴联苯胺溶液(50 mg 联苯胺溶于 10 mL 的 5% 乙酸中，再用水稀释至 100 mL)和 1 滴饱和乙酸钠水溶液。如有蓝色出现，表明样品中含硅。

⑦氧：目前还没有一种简单和直接的方法来检测氧。

含有除碳、氢、氧以外元素的聚合物，可根据其所含元素，可能分属于表 1-6 中的各类聚合物。

表 1-6 按聚合物中所含杂元素的分类

卤素	氮	硫	硅	氮、硫	氮、硫、磷
聚氯乙烯	聚酰胺	聚硫橡胶	有机硅	硫脲缩合物	酪肟树脂
氯乙烯-偏氯乙烯共聚物	聚酰亚胺	硫化橡胶	聚硅氧烷	硫酰胺缩合物	
氯化橡胶	聚氨酯				
聚氟代烃	聚脲				
橡胶盐酸盐	氨基塑料				
	聚丙烯腈及其共聚物				
	聚乙烯吡唑				
	聚乙烯吡咯烷酮				
	硝酸纤维素				

### 三、实验仪器

电炉、水浴和油浴各 1 个，试管 10 支，烧杯、玻璃棒等。

### 四、实验步骤

1. 做已知样品的燃烧试验、溶解度试验，训练基本操作。

2. 取两种给定的未知样品，通过观察外观，初测其密度范围，观察燃烧时火焰颜色及辨别其气味，结合溶解性的试验鉴定其是何种聚合物。

## 五、实验报告内容

1. 记述已知聚合物燃烧试验时的火焰颜色、现象及气味。
2. 记述已知聚合物溶解度试验所用的溶剂、加热的温度及现象。
3. 记述未知样品检定的方法、步骤及鉴定的结果，并讨论结果是否合理。

## 六、思考题

1. 为什么要同时做燃烧试验和溶解度试验？
2. 试剂和聚合物之间溶度参数相近就足以保证两者相溶吗？在什么情况下，可应用溶度参数相近的原则来判别聚合物的溶解性能？
3. 晶态与非晶态的聚合物溶解过程有何区别？

## 七、参考文献

1. 陈建侯. 塑料的系统鉴定法. 北京: 科学出版社, 1958
2. [美]E. L. 麦卡弗里著. 高分子化学实验室制备. 蒋硕健, 王盈康, 等译. 北京: 科学出版社, 1981
3. 顾庆超. 鉴别 PP 和 PE 的简捷方法. 南京: 南京大学学报. 1982, (2)
4. [德]D. 布劳恩著. 塑料简易鉴定法. 叶丽梅译. 广州: 中山大学出版社, 1987
5. 朱善农. 高分子材料的剖析. 北京: 科学出版社, 1988
6. 刘振兴, 等. 高分子物理实验. 广州: 中山大学出版社, 1991

# 实验二 用“分子模拟”软件构建全同立构聚丙烯分子、聚乙烯分子，并计算末端的直线距离及聚甲基丙烯酸甲酯构象能

## 一、实验目的

1. 了解用计算机模拟大分子的“分子模拟”(MP)新趋势。
2. 学会用“分子模拟”软件构造聚乙烯、聚丙烯、聚丙烯酸甲酯大分子。
3. 计算主链含 100 个碳原子的聚乙烯、聚丙烯分子末端的直线距离。
4. 用“分子模拟”软件计算聚丙烯酸甲酯的构象能量。

## 二、实验原理

已经知道，C—C 单键是  $\sigma$  键，其电子云分布具有轴对称性。因此， $\sigma$  键相连的两个碳原子可以相对旋转而影响电子云的分布。原子（或原子基团）围绕单键内旋转的结果将使原子在空间的排布方式不断地变换。长链分子主链单键的内旋转赋予高分子以柔性，致使高分子链可任取不同的卷曲程度。高分子链的卷曲程度可以用高分子链两端点间直线距离—末端距  $h$  来度量。高分子链卷越厉害，末端距越短。高分子长链能以不同程度卷曲的特性称为柔性。高分子链的柔性是聚合物高弹性的根本原因，也是决定聚合物玻璃化转变温度高低的主要因素。高分子链的末端距是一个统计平均值，通常采用它的平方的平均值，叫做均方末端距  $\overline{h^2}$ ，通常是用高分子溶液性能的实验来测定的。

我们知道，C—C 单键( $\sigma$  键)具有轴对称的电子云。因此，C—C 单键可以以键向为轴相对

地内旋转，即在保持键角 $\varphi$  ( $\varphi=109^{\circ}28'$ ) 不变的情况下， $C_3$ 可处于 $C_1-C_2$ 旋转而成的圆锥的底圆边上的任何位置（自由内旋转），同样， $C_4$ 可处在 $C_2-C_3$ 旋转而成的圆锥的底圆边上的任何位置，以此类推（图 2-1）。这种由于围绕单键内旋转而产生的空间排布叫做构象。高分子链是由成千上万个C—C单键所组成的，每个单键又都可不同程度地内旋转。这样，由于分子的热运动，分子中原子在空间的排布可随之不断变化而取不同的构象，表现出高分子链的柔性。高分子链的柔性是聚合物分子长链结构的产物，是聚合物独特性能—高弹性的依据。

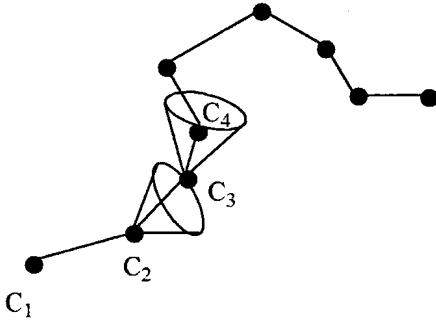


图 2-1 C—C 单键的内旋转

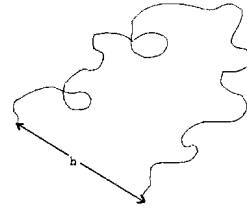


图 2-2 高分子链末端的距离

尽管实际上高分子链中键角是固定的，内旋转也不是完全自由的，高分子链仍然能够由于内旋转而很大程度地卷曲（图 2-2），分子越卷曲，相应的构象数目越多，构象熵就越大。由热力学可知，在一定温度下柔性高分子链的形态总是趋于构象熵为最大的可能状态。分子链的卷曲使得高分子链两个端点之间的直线距离大大缩短。卷曲越厉害，末端间直线距离越短。因此可以用高分子链末端的距离—末端距  $h$  来表征高分子链的形态。当然，因为分子内旋转经常在改变它们的构象，因此必须用统计平均的方法，即所谓的“均方末端距”  $\bar{h}^2$ ，它是指高分子链两端间的直线距离  $h$  平方的平均值。下面我们从无规行走问题来推导均方末端距  $\bar{h}^2$ 。

一维空间的无规行走是数学上早已解决的问题。它假定有一盲人在一直线上无目的地乱走，每走一步的距离为  $b$ 。因为是无规行走，因此向前走和向后走的几率相同，均为  $1/2$ ，问走了  $N$  步以后，他走了多少距离（图 2-3）？显然这个距离是不确定的，在多次实验后可得



图 2-3 一维空间的无规行走

到一个分布。设他在走了  $N$  步以后到达  $m$  点， $m > 0$ ，所以向前走的步数比向后走的步数多，即有  $\frac{N+m}{2}$  步是向前的， $\frac{N-m}{2}$  步是向后的，则到达  $m$  的几率  $W(m, N)$  应为它们之间多种可能的组合数

$$\begin{aligned}
 W(m, N) &= \frac{N!}{\left(\frac{N+m}{2}\right)! \left(\frac{N-m}{2}\right)!} \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{N+m}{2}} \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{N-m}{2}} \\
 &= \frac{N!}{\left(\frac{N+m}{2}\right)! \left(\frac{N-m}{2}\right)!} \left(\frac{1}{2}\right)^N
 \end{aligned}$$

实际情况总是  $N \geq 1$  和  $m \leq N$ ，则可利用阶乘的 Stirling 近似

$$\ln n! = n \ln n - n + \ln \sqrt{2\pi n}$$

则

$$\begin{aligned}
 \ln W(m, N) &= \ln N! - \ln\left(\frac{N+m}{2}\right)! - \ln\left(\frac{N-m}{2}\right)! + N \ln \frac{1}{2} \\
 &= N \ln N - N + \ln \sqrt{2\pi N} - \frac{N+m}{2} \ln \frac{N+m}{2} \\
 &\quad + \frac{N+m}{2} - \ln \sqrt{2\pi \frac{N+m}{2}} - \frac{N-m}{2} \ln \frac{N-m}{2} \\
 &\quad + \frac{N-m}{2} - \ln \sqrt{2\pi \frac{N-m}{2}} + N \ln \frac{1}{2}
 \end{aligned}$$

化简，并为利用  $m \leq N$  的条件，把变数写成  $\frac{m}{N}$ ，当  $N$  足够大时，凡  $\left(\frac{m}{N}\right)^2$  项均忽略不计，则上式简化为

$$\ln W(m, N) = -\frac{N+m}{2} \ln\left(1 + \frac{m}{N}\right) - \frac{N-m}{2} \ln\left(1 + \frac{m}{N}\right) + \ln \sqrt{\frac{2}{\pi N}}$$

再利用

$$\ln(1 \pm x) = \pm x - \frac{x^2}{2} + \dots$$

并忽略  $\left(\frac{m}{N}\right)^2$  项，则

$$\ln W(m, N) = -\frac{1}{2} \frac{m^2}{N} + \ln \sqrt{\frac{2}{\pi N}}$$

所以在走了  $N$  步后，到达  $m$  点的几率  $W(m, N)$  为

$$W(m, N) = \sqrt{\frac{2}{\pi N}} e^{-\frac{m^2}{2N}} \quad (N \gg 1, m \ll N)$$

这是一个高斯分布函数。

若  $m$  点离原点的距离  $x = mb$ ，而  $\Delta x = 2b$ ，则在走了  $N$  步后，行走距离在  $x + \Delta x$  之间的几率为

$$W(x, N) \Delta m = \sqrt{\frac{2}{\pi N}} e^{-\frac{m^2}{2N}} \frac{\Delta x}{2b}$$

$$W(x, N) dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi N b^2}} e^{-\frac{x^2}{2N b^2}} dx$$

$$= \frac{\beta'}{\sqrt{\pi}} e^{-\beta'^2 x^2 dx}$$

这里， $\beta'^2 = \frac{1}{2N b^2}$ 。

此结果可推广到三维空间无规行走中(如图 2-4)。假定每走一步  $b$  的方向与  $x$  轴的夹角为  $\theta$ ，则  $b$  在  $x$  轴上的投影  $b_x = b \cos \theta$ ，它的平方的平均值为

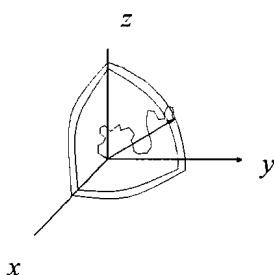


图 2-4 三维空间的无规行走

$$\overline{b_x^2} = \overline{b^2 \cos^2 \theta}$$

但

$$\overline{\cos^2 \theta} = \int_0^\pi \cos^2 \theta \frac{2\pi b^2 \sin^2 \theta}{4\pi b^2} d\theta = \frac{1}{3}$$

所以

$$\overline{b_x^2} = \frac{b^2}{3} \text{ 或 } \sqrt{\overline{b_x^2}} = \frac{b}{\sqrt{3}}$$

即在空间每走一步  $b$ ，相当于在  $x$  轴上走了  $b/\sqrt{3}$  步。对  $y$  轴、 $z$  轴也一样。独立事件的几率相乘，因此，在走了  $N$  步后到达距离原点为  $h \rightarrow h + dh$  的球壳  $4\pi h^2$  的几率为

$$W(h, N) dh = W(h_x, N) dh_x W(h_y, N) dh_y W(h_z, N) dh_z$$

$$= \left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}}\right)^3 e^{-\beta^2 h^2} 4\pi^2 h^2 dh$$



这里,  $h_x = x$ ,  $h_y = y$ ,  $h_z = z$ , 且

$$h^2 = x^2 + y^2 + z^2$$

$$\beta = \frac{1}{2Nb_x^2} = \frac{1}{2Nb_y^2} = \frac{1}{2Nb_z^2} = \frac{3}{2Nb^2}$$

为了把三维空间无规行走问题引用到高分子链末端距的计算上, 我们还假定:

- (1) 高分子链可以分为  $N$  个统计单元;
- (2) 每个统计单元可看作长度为  $b$  的刚性棍子;
- (3) 统计单元之间为自由联结, 即每一统计单元在空间可不依赖于前一单元而自由取向;
- (4) 高分子链不占有体积。

这样, 求解高分子链末端距问题的数学模式就与三维空间无规行走问题完全一样了。

若把高分子链的一端固定在坐标原点, 则出现高分子链末端长为  $h$  的几率, 即与三维行走的模式一样。这样的高分子链通常叫做高斯链 (图 2-5)。高斯链是真实高分子链的一个很好的近似。根据均方末端距  $\overline{h^2}$  的定义可求得

$$\overline{h_0^2} = \int_0^\infty h^2 W(h) dh = \frac{3}{2\beta^2} = Nb^2$$

下标“0”专指高斯链。

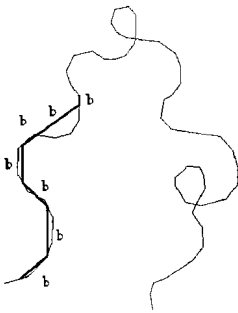


图 2-5 高斯统计链

高斯链模型清楚表明, 由于高分子链的内旋转, 使得末端距离大大缩短,  $\overline{h_0^2}$  正比于链段数  $N$ , 即  $\overline{h_0^2} \propto N$ ; 而如果高分子链完全伸直, 则其均方末端距  $\overline{h_{伸直}^2}$  正比于链段数  $N$  的平方, 即  $\overline{h_{伸直}^2} \propto N^2$ 。因此,  $\overline{h_{伸直}^2} / \overline{h_0^2} \propto N$ , 而  $N$  是一个很大的数, 所以  $\overline{h_{伸直}^2}$  比起  $\overline{h_0^2}$  来是很大的。这就是橡胶的拉伸可产生极大形变的原因。

分子中原子之间的拓扑结构是由分子力场而不是重力场确定的。整个分子的势能被分子力场确定, 或者说, 分子力场在分子的势能函数中被表达。分子的势函数由原子间键合相互作用项与非键合相互作用项两部分组成:

$$V = V_{\text{bonded}} + V_{\text{non-bonded}}$$

描述键合项的势函数叫“内坐标势函数”, 即由分子的键长伸缩、键角弯曲、键扭转和面外弯曲组成的坐标系。由四项组成的键合项势函数为

$$V_{\text{bonded}} = V_b + V_\theta + V_\tau + V_\alpha$$