

高等 学校 教材



GAOFENZI CAILIAO
JIAGONG YU CHENGXING SHIYAN

高分子材料 加工与成型实验

陈厚 主编 马松梅 蒙延峰 副主编
曲荣君 主审



化学工业出版社

高等学校教材

高分子材料加工与成型实验

陈 厚 主 编
马松梅 蒙延峰 副主编
曲荣君 主 审



化学工业出版社

· 北京 ·

《高分子材料加工与成型实验》共3篇,33个实验。第一篇为高分子原料性能表征与测试,主要介绍了分子量及分子量分布、密度和相对密度、流变性能、结构与形貌、热性能等分析测试方法。第二篇为高分子材料加工与成型工艺,主要介绍了塑料、橡胶、纤维和复合材料的成型工艺,包括注塑、挤出、模压、发泡、真空吹塑、压延、缠绕、手糊等。第三篇为高分子制品性能表征与测试,主要介绍了高分子制品的力学性能、导电性能、吸附性能以及纤维细度、强度、胶黏剂性能的测定。本书在编写过程中注重实用性和可操作性,介绍每种具体性能测试时重点突出制样技术及操作过程,介绍成型方法时对实验原理和成型设备作了较详细的介绍,使学生更好地掌握加工与成型技术,提高分析和解决实际问题的能力。

本书除可作为高分子材料与工程及相关专业的教材外,也可供从事高分子材料加工与成型的工程技术人员阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

高分子材料加工与成型实验/陈厚主编. —北京:化学工业出版社,2012.5

高等学校教材

ISBN 978-7-122-14116-3

I. 高… II. 陈… III. ①高分子材料-加工②高分子材料-成型 IV. ①TB324②TQ316

中国版本图书馆CIP数据核字(2012)第078733号

责任编辑:彭喜英 杨 菁
责任校对:吴 静

文字编辑:徐雪华
装帧设计:张 辉

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印刷:北京云浩印刷有限责任公司

装订:三河市万龙印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张7 $\frac{1}{4}$ 字数188千字 2012年8月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:18.00元

版权所有 违者必究

前 言

本书是以“高分子原料性能—加工与成型—制品性能”为主线编写的。明确高分子材料的加工性能及其影响因素，是材料成型加工的前提；在高分子材料加工与成型部分，注重塑料的成型加工，同时又兼顾了橡胶、纤维及复合材料的成型加工，对成型工艺的适应范围、成型工艺流程、成型设备结构及作用原理、成型工艺条件及其控制作了描述；通过对制品性能的测试，进一步加深读者对高分子材料制品性能与成型加工工艺条件之间关系的理解。

本书共3篇，33个实验。第一篇为高分子原料性能表征与测试，主要介绍了分子量及分子量分布、密度和相对密度、流变性能、结构与形貌、热性能等分析测试方法。第二篇为高分子材料加工与成型工艺，主要介绍了塑料、橡胶、纤维和复合材料的成型工艺，包括注塑、挤出、模压、发泡、真空吹塑、压延、缠绕、手糊等。第三篇为高分子制品性能表征与测试，主要介绍了高分子制品的力学性能、导电性能、吸附性能以及纤维细度、强度、胶黏剂性能的测定。本书在编写过程中注重实用性和可操作性，介绍每种具体性能测试时重点突出制样技术及操作过程，介绍成型方法时对实验原理和成型设备作了较详细的介绍，使学生更好地掌握加工与成型技术，提高分析和解决实际问题的能力。

本书第一篇高分子原料性能表征与测试，由陈厚、李桂英、牛余忠、蒙延峰、郭磊、张盈、孙昌梅和杨正龙编写；第二篇高分子材料加工与成型工艺，由马松梅、牛余忠、蒙延峰、杨正龙和张锦峰编写；第三篇高分子制品性能表征与测试，由陈厚、牛余忠、郭磊、杨正龙和崔亨利编写。全书由陈厚统稿和修改，由曲荣君主审。

本书除可作为高分子材料与工程及相关专业的教材外，也可供从事高分子材料加工与成型的工程技术人员阅读参考。

本书在编写过程中，得到了山东省高等学校教学改革研究项目（2009330）、山东省高等学校特色专业建设项目、鲁东大学应用型人才培养改革与建设项目等的资助。本书在出版过程中参考了国内外相关书刊，在此深表感谢。

《高分子材料加工与成型实验》内容涉及面广、信息量大，限于编写者的水平，疏漏和不妥之处难免，敬请读者批评指正。

编者
2012年2月

目 录

第一篇 高分子原料性能表征与测试

第一单元 分子量及分子量分布测定	1
实验 1 黏度法测聚合物的分子量	1
实验 2 渗透压法测聚合物的分子量	5
实验 3 光散射法测定聚合物的重均分子量	9
实验 4 凝胶渗透色谱法测定聚丙烯腈的分子量及分子量分布	13
第二单元 密度和相对密度测定	18
实验 5 密度梯度法测定聚乙烯的密度	18
第三单元 流变性能测定	21
实验 6 聚合物熔体流动速率及流动活化能的测定	21
第四单元 结晶度测定	26
实验 7 结晶态聚合物结晶度的测定	26
第五单元 红外测定	29
实验 8 聚合物红外光谱测定	29
第六单元 聚合物形貌表征	36
实验 9 聚合物偏光显微镜形貌表征	36
实验 10 扫描电子显微镜观察聚合物的形态结构	39
实验 11 比表面积及孔度分析	44
实验 12 微球粒径及其分布的测定	48
第七单元 聚合物热性能分析	52
实验 13 热重分析、差示扫描量热法测定聚对苯二甲酸乙二酯的热性能	52

第二篇 高分子材料加工与成型工艺

第八单元 塑料成型工艺	57
实验 14 注塑成型工艺	57
实验 15 挤出造粒工艺	61
实验 16 挤出管材工艺	65
实验 17 模压成型工艺	67
实验 18 发泡成型工艺	71
实验 19 真空吹塑成型工艺	73

实验 20	压延成型工艺	74
实验 21	聚氯乙烯的搪塑成型工艺	77
第九单元	橡胶加工工艺	80
实验 22	橡胶加工工艺	80
第十单元	纤维缠绕成型工艺	83
实验 23	纤维缠绕成型工艺	83
第十一单元	复合材料手糊成型工艺	88
实验 24	复合材料手糊成型工艺	88

第三篇 高分子制品性能表征与测试

第十二单元	塑料力学性能测定	91
实验 25	塑料拉伸强度测定	91
实验 26	塑料冲击强度测定	94
实验 27	塑料老化性能测定	97
第十三单元	纤维性能测定	99
实验 28	纤维细度与强度测定	99
第十四单元	高分子材料导电性能测定	103
实验 29	高分子材料导电性能测定	103
第十五单元	高分子材料吸附性能测定	106
实验 30	原子吸收光谱法测定高分子材料对 Cu (II) 的吸附性能	106
实验 31	ICP-AES 法测定高分子材料对 Cd (II) 与 Pb (II) 的吸附性能	109
第十六单元	胶黏剂性能测定	114
实验 32	胶黏剂黏度测定	114
实验 33	胶黏剂固化后剪切强度测定	116

第一篇 高分子原料性能表征与测试

第一单元 分子量及分子量分布测定

实验 1 黏度法测聚合物的分子量

在聚合物分子量的测定方法中，黏度法因为设备简单、操作方便、测试及数据处理较快、精确度较高、测量分子量范围较宽等原因应用最为广泛。与低分子不同，聚合物溶液甚至在极稀的情况下，仍具有较大的黏度，并且其黏度值与分子量有关，因此可利用这一特性来测定聚合物的分子量。黏度法测分子量是一种相对的方法，测量分子量范围在 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^7$ g/mol 之间。

一、实验目的

1. 掌握黏度法测聚合物分子量的原理。
2. 掌握黏度法测聚合物分子量的方法，学会乌氏黏度计的使用以及数据处理过程。

二、实验原理

黏度是分子运动时内摩擦力的量度，溶液浓度增加，分子间相互作用力增加，运动时阻力就增大。在黏度法测聚合物分子量中，常用的不是绝对黏度，而是高分子进入溶剂中引起的溶液黏度的变化。各种表示溶液黏度的符号及物理意义如表 1-1 所示。

表 1-1 溶液黏度的符号及物理意义

名词与符号	物理意义
纯溶剂黏度 η_0	溶剂分子与溶剂分子间的内摩擦表现出来的黏度
溶液黏度 η	溶剂分子与溶剂分子之间、高分子与高分子之间和高分子与溶剂分子之间，三者内摩擦的综合表现
相对黏度 η_r	$\eta_r = \eta / \eta_0$ ，表示溶液黏度与纯溶剂黏度的相对值，是一个无量纲的量
增比黏度 η_{sp}	$\eta_{sp} = (\eta - \eta_0) / \eta_0 = \eta / \eta_0 - 1 = \eta_r - 1$ ，表示溶液黏度比纯溶剂黏度增加的倍数，是一个无量纲的量
比浓黏度 η_{sp}/c	单位浓度下所显示出的黏度，单位是浓度的倒数 dL/g

溶液的黏度与溶液的浓度有关，为了消除黏度对浓度的依赖性，定义了特性黏度 $[\eta]$ 。它表示单位质量聚合物在溶液中所占流体力学体积的大小，其值与聚合物浓度无关，单位是浓度的倒数，定义式如下：

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\ln \eta_r}{c} \quad (1-1)$$

特性黏度 $[\eta]$ 的大小与聚合物分子量、溶剂特性、温度等因素有关。线型或轻度交联的聚合物，随分子量增大， $[\eta]$ 增大；在良溶剂中，大分子链伸展， $[\eta]$ 较大，而在不良溶剂中，大分子较卷曲， $[\eta]$ 较小；在不良溶剂中，温度升高溶剂溶解性变好， $[\eta]$ 增大。当聚合物的化学组成、溶剂、温度确定以后， $[\eta]$ 值只与聚合物的分子量有关。因此如果能建立分子量与特性黏度之间的关系，就可以通过测定聚合物的特性黏度得到聚合物的分子量，这就是黏度法测分子量的理论依据。

通常用马克-豪温 (Mark-Houwink) 经验公式来表示聚合物特性黏度与分子量的关系：

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (1-2)$$

式中， K 在一定的相对摩尔质量范围内可视为常数； α 是与分子形状有关的经验常数，称为扩张因子。线形柔性大分子链在良溶剂中，高分子线团松懈， α 较大，接近于 0.8~1.0；在 θ 溶剂中，高分子线团紧缩， $\alpha=0.5$ ；在不良溶剂中 $\alpha<0.5$ ；温度升高 α 值增大。对于一定的高分子-溶剂体系，在一定的温度下，一定的相对摩尔质量范围内， K 和 α 值为常数，可查阅聚合物手册得到。因此只要知道参数 K 和 α ，即可根据所测得的 $[\eta]$ 值计算试样的黏均相对摩尔质量 M_η 。因为马克-豪温 (Mark-Houwink) 经验公式中的 K 和 α 的数值只能通过其他绝对方法，如渗透压法、光散射法等测量聚合物的分子量后确定，因此黏度法测定的分子量为相对分子量。

在稀溶液范围内，溶液相对黏度 η_r 和增比黏度 η_{sp} 与聚合物溶液的浓度有一定关系，通常用以下两个经验公式表示：

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k[\eta]^2 c \quad (1-3)$$

$$\frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] - \beta[\eta]^2 c \quad (1-4)$$

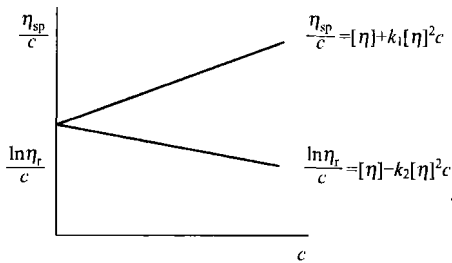


图 1-1 外推法求特性黏度 $[\eta]$

式(1-3)和式(1-4)分别称为 Huggins 方程和 Kraemer 方程，其中 k 与 β 对于给定的高分子-溶剂体系均为常数，与分子量无关。实验中一般配制几种不同浓度的溶液，分别测定溶液及纯溶剂的黏度，然后计算出 η_{sp} 和 $\ln \eta_r$ ，以 η_{sp}/c 和 $\ln \eta_r/c$ 为纵坐标，以浓度 c 为横坐标作图，外推到 $c \rightarrow 0$ ，两条直线会在纵坐标上交于一点，其共同截距即特性黏度 $[\eta]$ ，这称为外推法求特性黏度，如图 1-1 所示。

由于黏度对温度依赖性较大，为了提高实验精度，测量时需注意使恒温槽内温度保持恒定，测量温差至少控制在 $\pm 0.02^\circ\text{C}$ 之内。为了得到可靠的外推 ($c=0$) 值，应使溶液浓度足够稀，但如果浓度太稀，测得的 t 和 t_0 很接近，则 η_{sp} 的相对误差比较大。因此配制的溶液浓度应恰当，尽量使 η_r 在 1.2~2.0 之间。

为了节省时间，尽快地获得分子量数据，还发展了许多只测一个较低浓度溶液的黏度的方法，通常称为“一点法”，即只需在一个浓度下，测定一个黏度数值便可算出聚合物分子量的方法。

使用一点法，通常有两种途径：一是求出一个与分子量无关的参数 γ ，然后利用 Maron 公式推算出特性黏度：

$$[\eta] = \frac{\eta_{sp}/c + \gamma \ln \eta_r / c}{1 + \gamma} = \frac{\eta_{sp} + \gamma \ln \eta_r}{(1 + \gamma)c}$$

因 k 、 β 都是与分子量无关的常数，对于给定的任一聚合物-溶剂体系， γ 也总是一个与分子量无关的常数，用稀释法求出两条直线斜率即 k 与 β 值，进而求出 γ 值。从 Maron 公式看出，若 γ 值已预先求出，则只需测定一个浓度下的溶液流出时间就可算出 $[\eta]$ ，从而算出该聚合物的分子量。

二是直接用程谔时公式求算：

$$[\eta] = \frac{\sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)}}{c}$$

在测定高聚物分子的特性黏度时，以毛细管流出法的黏度计最为方便。当液体在毛细管黏度计内因重力作用而发生流动时，假定没有湍流发生，则外加力（即高度为 h 的液体自身的重力）用以克服液体对流动的黏滞阻力。根据牛顿黏性定律得到液体在毛细管中流动时黏度的表达式：

$$\frac{\eta}{\rho} = \frac{\pi h g r^4 t}{8 l V} - m \frac{V}{8 \pi l t} \quad (1-5)$$

该式称为动能校正后的泊肃叶（Poiseuille）公式，式中 η 为液体的黏度； ρ 为液体的密度； l 是毛细管长度； r 是毛细管半径； t 是流出时间； h 是流经毛细管液体的平均液柱高度； g 为重力加速度； V 是流经毛细管的液体体积； m 是与仪器几何形状有关的常数（一般在 $r/l \ll 1$ 时，可以取 $m=1$ ）。

对于某一给定的黏度计，令 $A = \frac{\pi h g r^4}{8 l V}$ ， $B = m \frac{V}{8 \pi l}$ ，则(1-5)式可以写成：

$$\frac{\eta}{\rho} = A t - \frac{B}{t} \quad (1-6)$$

其中， A 和 B 为黏度计的仪器常数，与液体浓度和黏度无关。 η_{sp}/ρ 称为运动黏度或密度黏度。当流出时间 t 大于 100s 时，第二项（也称动能校正项）可以忽略。

通常黏度的测定是在稀溶液（ $c < 1 \times 10^{-2} \text{ g/cm}^3$ ）中进行的，溶液的密度和溶剂的密度近似相等，因此：

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0} \quad (1-7)$$

式中， t 为溶液的流出时间； t_0 为纯溶剂的流出时间。因此通过测定溶剂和溶液在毛细管中的流出时间 t_0 和 t ，从上式可求得 η_r 和 η_{sp} ，再由图 1-1 可求得特性黏度 $[\eta]$ 。

三、仪器和试剂

1. 仪器

恒温槽装置	1 套	乌氏黏度计	1 套
有刻度 5mL、10mL 移液管	各 1 支	250mL 容量瓶	1 只
洗耳球	1 只	医用胶管及自由夹	若干

2. 试剂

壳聚糖	醋酸
-----	----

测定高分子稀溶液的特性黏度时，毛细管黏度计应用最为方便。常用的毛细管黏度计有两支管的奥氏黏度计和三支管的乌氏黏度计，它们都属于重力型毛细管黏度计，是依据液体

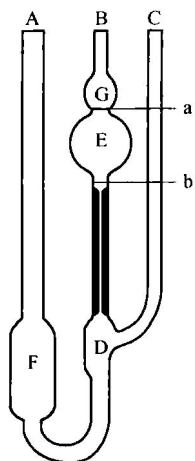


图 1-2 乌氏黏度计

在毛细管中的流出速度来测量液体的黏度。

乌氏黏度计又叫气承悬柱式黏度计，其构造如图 1-2 所示。黏度计的內部有一根内径为 r 、长度为 l 的毛细管，毛细管上端有一个体积为 V 的小球，小球上下有刻线 a 和 b。测量时将液体自 A 管加入黏度计内，捏住 C 管，将 A 管内液体经 B 管吸到刻度线 a 以上。松开 C 管使其通大气，B 管内的液体在自身重力作用下沿毛细管壁自然流下，形成气承式悬液柱，避免了产生湍流的可能。由于 B 管中液体的流动压力（即高度为 h 的液体自身的重力）与 A 管中液面高度无关，因而每次测定时溶液的体积不必相同，可以在黏度计里逐渐稀释进行不同浓度的溶液黏度的测定，从而节省了许多操作手续。

四、实验步骤

1. 聚合物溶液的配制

在测定前数天，用 25mL 容量瓶配制待测聚合物溶液。为控制测定过程中 η_r 在 1.2~2.0 之间，聚合物浓度一般为 0.1~1mg/mL。

本实验聚合物为壳聚糖，浓度为 1.5×10^{-3} g/mL，溶剂为 0.1mol/L HAc-0.2mol/L NaCl 溶液。

2. 装配恒温槽及调节温度

温度的控制对实验的准确性有很大影响，要求准确到 $\pm 0.05^\circ\text{C}$ 。水槽温度调节到 $(25 \pm 0.05)^\circ\text{C}$ 。

先用洗液将乌氏黏度计洗净，再用自来水、蒸馏水分别冲洗几次，每次都要注意反复流洗毛细管部分，洗好后烘干备用。将乌氏黏度计垂直放入恒温槽，使水面完全浸没 G 球，黏度计要放在离搅拌器和加热器较远的地方。

3. 溶剂流出时间 t_0 的测定

吸取 10mL 纯溶剂，自 A 管加入黏度计中，恒温 10min。用一只手摀住 C 管，用洗耳球从 B 管把溶剂缓慢抽至 G 球。停止抽气，将 C 管松开让其通大气，空气自 C 管进入 D 球，B 管溶剂就会慢慢下降，当溶剂弯月面降到刻度 a 时，按秒表开始计时，到刻度为 b 时，停止计时，记下溶剂流经 a、b 间的时间 t_0 。取流出时间相差不超过 0.2s 的连续 3 次求平均值。测量完后将溶剂从 A 管倒出。黏度计用蒸馏水洗净，烘干。

4. 溶液流出时间 t 的测定

用移液管吸取 10mL 已知浓度 c_1 的聚合物溶液自 A 管注入，与测定溶剂的方法相同，记下流经 a、b 间的时间 t_1 （三次平均）。

因溶液流出时间与 A 管内试液的体积没有关系，可以直接在黏度计内对溶液进行稀释得到一系列浓度的溶液。依次向 A 管中加入溶剂 5mL，5mL，5mL，5mL，使溶液稀释，浓度分别记为 c_2 、 c_3 、 c_4 、 c_5 。分别测定其流出时间，记为 $t_2 \sim t_5$ 。注意加溶剂后，必须将溶液摇动均匀，并用洗耳球抽至 G 球三次，使其浓度均匀，抽的时候一定要慢，不能有气泡抽上去，否则会使溶剂挥发，浓度改变，使测得结果不准确。

实验完毕后，黏度计首先用溶剂清洗，然后用蒸馏水洗净，烘干。

注意事项：

(1) 乌氏黏度计的两条管中，B、C 管较细，极易折断，拿黏度计时不能拿着它们，应

拿 A 管, 固定黏度计于恒温槽时, 铁夹也只许夹住 A 管。

(2) 黏度计必须洁净(必要时可用洗液), 高聚物溶液中若有絮状物不能将它移入黏度计中(可用砂芯漏斗过滤)。

(3) 本实验溶液的稀释是直接在黏度计中进行的, 因此每加入一次溶剂进行稀释时必须混合均匀, 并抽洗 E 球和 G 球。

(4) 实验过程中恒温槽的温度要恒定, 溶液每次稀释恒温后才能测量。

五、实验数据处理

1. 将所测实验数据及计算结果记录如下:

试样名称 _____; 试样浓度 c_0 _____; 实验温度 _____; 溶剂 _____; 聚合物在该溶剂中的 K 、 α 值 _____、_____ ; 溶剂流出时间 t_0 _____。

$c/(g/cm^3)$	t_1/s	t_2/s	t_3/s	t_{η} 均 $/s$	η_r	$\ln\eta_r$	η_{sp}	η_{sp}/c	$\ln\eta_r/c$
c_1									
c_2									
c_3									
c_4									
c_5									

2. 用 $\eta_{sp}/c \sim c$ 及 $\ln\eta_r/c \sim c$ 作图, 外推求 $[\eta]$

以浓度 c 为横坐标, η_{sp}/c 和 $\ln\eta_r/c$ 分别为纵坐标; 根据上表数据作图, 外推至 $c \rightarrow 0$ 求特性黏度 $[\eta]$ 。

3. 通过方程 $[\eta] = KM^\alpha$ 求聚合物的黏均分子量。

六、思考题

- 黏度法测定高聚物的分子量有何优缺点? 该法适用的高聚物摩尔质量范围是多少?
- 乌氏黏度计中支管 C 有何作用?
- 讨论黏度法测聚合物相对分子量的影响因素?

七、参考文献

- [1] 何曼君等. 高分子物理. 上海: 复旦大学出版社, 2000.
- [2] 刘建平等. 高分子科学与材料工程学实验. 北京: 化学工业出版社, 2005.

实验 2 渗透压法测聚合物的分子量

当溶液池和溶剂池被一层只允许溶剂分子通过而溶质分子不能通过的半透膜分开时, 溶液中的溶剂将透过半透膜进入溶剂池, 使溶剂一侧的液面升高, 产生渗透压。利用渗透压对溶液性质的依数性可测量聚合物的数均分子量以及研究聚合物溶液中分子间相互作用情况。渗透压法测分子量具有仪器简单、操作周期短、适用范围广等优点, 可用于测定分子量 2 万以上的聚合物, 是一种测分子量的绝对方法。

一、实验目的

1. 了解高聚物溶液渗透压的原理及测量分子量的理论依据。
2. 掌握动态渗透压法测定聚合物数均分子量的实验方法及数据处理过程。

二、实验原理

当高分子溶液与纯溶剂被一层只允许溶剂分子透过而不允许溶质分子透过的半透膜隔开时，由于膜两边的化学位不等，纯溶剂将透过半透膜向高分子溶液一侧渗透，从而导致溶液池的液面升高，当达到渗透平衡时溶液池与溶剂池的液柱高差为渗透压 π 。渗透压 π 的大小与溶质浓度及分子量有关，通过测定不同浓度下溶液的渗透压，即可计算聚合物的分子量。

渗透压的产生是由于溶液中溶质的存在导致溶剂的化学位和蒸气压降低。设纯溶剂的化学位和蒸气压分别为 μ_1^0 和 p_1^0 ，溶液中溶剂的化学位和蒸气压分别为 μ_1 和 p_1 。当达到渗透平衡时，纯溶剂的化学位与溶液中溶剂的化学位相等，即纯溶剂的蒸气压要与溶液中溶剂的蒸气压加上液柱的高度相等，即：

$$\begin{aligned}\mu_1^0(T, p) &= \mu_1(T, p + \pi) \\ &= \mu_1(T, p) + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p}\right)_T \cdot \pi \\ &= \mu_1(T, p) + \bar{V}_1 \pi\end{aligned}\quad (2-1)$$

式中， \bar{V}_1 为溶剂的偏摩尔体积。

根据 Flory-Huggins 晶格模型理论：

$$\Delta\mu_1 = RT[\ln\varphi_1 + (1 - \frac{1}{r})\varphi_2 + \chi_1\varphi_2^2]\quad (2-2)$$

代入上式并整理后得到高分子溶液的渗透压公式：

$$\frac{\pi}{c} = RT\left(\frac{1}{M} + A_2c + A_3c^2 + \dots\right)\quad (2-3)$$

其中， A_2 和 A_3 表示与理想溶液的偏差， $A_2 = \left(\frac{1}{2} - \chi_1\right) / \bar{V}_1 \rho_2^2$ ，称为第二维利系数；

$A_3 = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{\bar{V}_1 \rho_2^3}\right)$ ，称为第三维利系数。

式中， V_1 为溶剂的摩尔体积，对高分子稀溶液 $V \approx V_1$ ； ρ_2 为高分子密度。

当溶液浓度很低时， c^2 项可忽略，上式简化为：

$$\frac{\pi}{c} = RT\left[\frac{1}{M_n} + A_2c\right]\quad (2-4)$$

由于高分子溶液的热力学性质与理想溶液有很大偏差， π/c 除了与分子量有关外，还与溶液浓度有关，只有在无限稀释的情况下才符合理想溶液的性质。因此，实验中一般以 $\pi/c-c$ 作图得一直线，外推到 $c=0$ 时，由截距可求出 \bar{M}_n ，由曲线斜率可求出 A_2 。

通过渗透压的测定，还可以求出高分子溶液的 Huggins 参数 χ_1 和 θ 温度。Huggins 参数 χ_1 的测定是利用 $\pi/c-c$ 作图，外推到 $c=0$ ，由斜率求出 A_2 ，再利用 A_2 与 χ_1 的关系式求出 χ_1 。 θ 温度的测定通常是在一系列不同温度下测定某聚合物-溶剂体系的渗透压，求出第二维利系数 A_2 。以 A_2 对温度作图，得一直线，此直线与 $A_2=0$ 的交点所对应的温度即 θ 温度。

当溶液浓度较高时,式(2-3)中 A_3c^2 项不能忽略, π/c 与 c 失去线性关系,以 $\pi/c-c$ 作图时曲线有明显的弯曲,此时可用根号表达式来求 \overline{M}_n 。以 $(\pi/c)^{1/2}-c$ 作图,得一直线,外推到 $c=0$ 时,由斜率可求出 A_2 ,截距为 $\sqrt{RT/\overline{M}_n}$,可求出 \overline{M}_n 。

$$\sqrt{\frac{\pi}{c}} = \sqrt{\frac{RT}{\overline{M}_n}} + \sqrt{RTMA_2}c \quad (2-5)$$

渗透压法测得的分子量是数均分子量,而且是绝对分子量。这是因为溶液的渗透压是各种不同分子量的大分子共同贡献的。其测量的分子量上限取决于渗透压计的测量精度,下限取决于半透膜的大孔尺寸。因此,用渗透压法测分子量时半透膜的选择非常重要。半透膜应该使待测聚合物分子不能透过,因此孔径不能太大,且与该聚合物和溶剂不起反应,不被溶解。另外,半透膜对溶剂的透过速率要足够大,以便能在一个尽量短的时间内达到渗透平衡。常用的半透膜材料有硝化纤维素、聚乙烯醇、聚三氟氯乙烯等。

渗透压的测量,有静态法和动态法两类。静态法也称渗透平衡法,是让渗透计在恒温下静置,用测高计测量渗透池的测量毛细管和参比毛细管两液柱高差,直至数值不变,但达到渗透平衡需要较长时间,一般需要几天。动态法有速率终点法和升降中点法。当溶液池毛细管液面低于或高于其渗透平衡点时,液面会以较快速率向平衡点方向移动,到达平衡点时流速为零,测量毛细管液面在不同高度 h_i 处的渗透速率 dH/dt ,作图外推到 $dH/dt=0$,得截距 H'_{0i} ,减去纯溶剂的外推截距 H_0 ,差值 $H_{0i} = H'_{0i} - H_0$ 与溶液密度的乘积即渗透压。升降法是调节渗透计的起始液柱高差,定时观察和记录液柱高差随时间的变化,作高差对时间的对数图,估计此曲线的渐近线,再在渐近线的另一侧以等距的液柱重复进行上述测定,然后取此两曲线纵坐标和的半数画图,得一直线再把直线外推到时间为零,即平衡高差。动态法的优点是快速、可靠,测得的分子量更接近于真实分子量。本实验采用动态法测量渗透压。

三、仪器和试剂

1. 仪器

改良型 Bruss 膜渗透计	1 套	精度 1/50mm 的测高仪	1 只
恒温槽装置	1 套	精度 1/10s 的停表	1 套
移液管	1 支	25mL 容量瓶	5 只
长针头	1 只		

2. 试剂

聚甲基丙烯酸甲酯	丙酮
----------	----

测定溶液渗透压的仪器很多,目前使用较多的是 Bruss 快速膜渗透压计,其结构如图 2-1 所示。这种渗透计采用了高灵敏度的检测手段,在较短时间内达到渗透平衡,可以大大缩短检测时间。

四、实验步骤

1. 测量纯溶剂的动态平衡点

(1) 校正仪器 新装置好的渗透计、半透膜往往有不对称性。测量过溶液的渗透计,则由于高分子在半透膜上的吸附和溶质中低分子量部分的透过,也有这种不对称性。在测定前需用溶剂洗涤多次,并浸泡较长时间,消除膜的不对称性及溶剂差异对渗透压的影响。用特

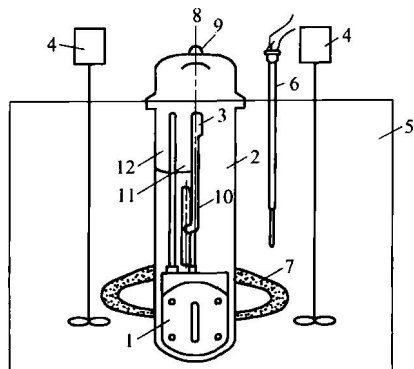


图 2-1 改良型 Bruss 渗透计装置

- 1—渗透池；2—溶剂瓶；3—拉杆密封螺丝；
4—搅拌器；5—恒温槽；6—接点温度计；
7—加热器；8—拉杆；9—溶剂瓶盖；
10—进样毛细管；11—参比毛细管；
12—测量毛细管

制长针头注射器缓缓插入进样毛细管直至池底，抽干池内溶剂，然后取 2.5mL 待测溶剂，再洗涤一次渗透池并抽干。注入溶剂，将不锈钢拉杆插入注液毛细管，让拉杆顶端与液面接触，不留气泡，旋紧下端螺丝帽，密封注液管。

(2) 测量液面上升的速率 通过拉杆调节，使测量毛细管液面位于参比毛细管液面下一位置，旋紧上端，记录液面高度 h_i (cm)，读数精确到 0.002cm。用秒表测定该液面高度上升 1mm 所需时间 t_i 。旋松上端螺丝再用拉杆调节测量毛细管液面（若速率很快，可以让其自行上升），使之升高约 0.5cm 再作重复测定。如此，使液面从下往上测量 5~6 个实验点，并测参比毛细管液面高 h_0 ，计算液柱高差 $\bar{h}_i = h_i - h_0$ (cm)，和上升瞬间速率 dH/dt ，即 $1/t$ (mm/s)，记录数据。由 h_i 对 dH/dt 作图即得“上升线”。

(3) 测量液面下降的速率 将测量毛细管液面上升到参比毛细管液面以上一定位置，记录液面高度 h_i 及液面下降 1mm 所需时间 t_i ，液面上下也测量 5~6 个实验点并测参比毛细管液面高度 h_0 ，与(2) 同样计算、列表、作图。由 h_i 对 dH/dt 作图得“下降线”。

2. 测量溶液的动态平衡点

(1) 制备试样溶液 准确配置浓度为 1.5×10^{-2} g/mL 的聚合物溶液，用 2 μ 砂芯漏斗过滤，再用移液管将溶液稀释 4~5 个浓度。

(2) 换液 旋松下端螺丝，抽出拉杆，如同溶剂中一样的操作，用长针头注射器吸干池内液体，取 2.5mL 待测溶液洗涤、抽干、注液、插入拉杆。换液顺序由稀到浓，先测最稀的，测定 5 个浓度的溶液。

(3) 各个浓度的“上升线”和“下降线”的测量 此步骤的测量方法同溶剂的测量方法。调节测量毛细管的起始液面高度时，不宜过高或过低。测量前根据配制的浓度和大概的分子量预先估计渗透平衡点的高度位置，起始液面高度选择在距渗透平衡点（估计值）3~6mm 处，即以大致相同的推动压开始测定。也只有在合适的起始高度下，每次测定所需的时间（从注液至测定完的时间间隔）相同，实验点的线性和重复性才会好。将每一浓度下的“上升线”和“下降线”记录列表，并作图。实验完后用纯溶剂洗涤渗透池 3 次。

五、实验数据处理

1. 将所测实验数据及计算结果记录如下：

样品 _____；实验温度 $T =$ _____ (K)；溶剂 _____
实验温度下的溶剂密度 $\rho_0 =$ _____ (g/cm^3)。

由测量毛细管的液面高度、参比毛细管液面高度按表计算得到 h_i ， dH/dt 的数据，以 h_i 为纵坐标、 dH/dt 为横坐标作图并外推到 $dH/dt = 0$ ，即得渗透平衡的柱高差 H_{0i} ，则此溶液的渗透压为 $\pi_i = H_{0i}\rho_0$ 。

	h_0	h_1	h_2	h_3	h_4
t_i					
\bar{h}_i/cm					
H_i/cm					
$dH/dt/(\text{mm/s})$					
π_i					

2. 以 π/c 对 c 作图 [或 $(\pi/c)^{1/2}$ 对 c 作图], 由直线外推值 $(\pi/c)_{c \rightarrow 0}$ [或 $(\pi/c)^{1/2}_{c \rightarrow 0}$], 根据下式计算数均分子量。

$$\bar{M}_n = \frac{8.484 \times 10^4 T}{(\pi/c)_{c \rightarrow 0}}$$

3. 由直线斜率求 A_2 , 并计算高分子-溶剂相互作用参数 χ_1 。

六、思考题

1. 体系中第二维利系数 A_2 的物理意义是什么?
2. 影响分子量测量值偏大或偏小的因素有哪些?

七、参考文献

- [1] 陈厚等. 高分子材料分析测试与研究方法. 北京: 化学工业出版社, 2011.
- [2] 冯开才等. 高分子物理实验. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [3] 何曼君等. 高分子物理. 上海: 复旦大学出版社, 2000.

实验3 光散射法测定聚合物的重均分子量

光散射技术是利用聚合物稀溶液对光的散射性质测量聚合物重均分子量的绝对方法, 测量范围可达 $5 \times 10^3 \sim 10^7 \text{ g/mol}$ 。由于激光散射仪光源强、单色性好、测量准确度高、所需时间短等优点在 高分子研究中占有重要地位。随着光散射技术的发展, 光散射法除了测定高聚物的重均分子量 M_w 以外, 还可以了解高分子、高分子电解质、凝胶粒子等在溶液中的各种形态、分子间作用, 得到高分子在溶液中的均方半径 S^2 、第二维利系数 A_2 以及扩散系数 D_0 和流体力学直径 R_h 等信息, 为研究高分子在溶液中的形态的提供了一个有力工具。

一、实验目的

1. 了解光散射法测定聚合物重均分子量的原理及实验技术。
2. 掌握 Zimm 作图双外推法处理实验数据, 并计算试样的重均分子量 \bar{M}_w 、均方末端距 \bar{h}^2 及第二维利系数 A_2 。

二、基本原理

当一束光通过介质 (气体、液体或溶液) 时, 在入射光方向以外的各个方向也能观察到光强的现象称为光散射现象。对于溶液来说, 散射光的强度及其对散射角和溶液浓度的依赖性除与入射光波长、观察点与散射中心的距离有关外, 还与溶质的分子量、分子尺寸以及分子形态有关。分子量大的分子, 散射质点多, 对溶液散射光强贡献大; 而分子量小的分子,

其散射质点就少, 从而对散射光强贡献就小。因此测量一定浓度的高分子溶液在各个方向上的散射光强可计算聚合物的分子量, 研究聚合物在溶液中的各种形态。

根据光学原理, 光的强度与光的频率的平方成正比, 而频率是可以叠加的。因此, 研究散射光的强度, 必须考虑散射光是否干涉。若从溶液中某一分子所发出的散射光与从另一分子所发出的散射光相互干涉, 称为外干涉。若从分子中的某一部分发出的散射光与从同一分子的另一部分发出的散射光相互干涉, 称为内干涉。采用稀溶液可以避免外干涉。

根据光散射的升落理论, 光散射现象是由于分子热运动所造成的介质折光指数或介电常数的局部升落所引起的。对于小粒子溶液, 当入射光垂直偏振光, 散射角为 θ 、距离散射中心 r 处每单位体积溶液中溶质的散射光强 $I(r, \theta)$ 为:

$$I(r, \theta) = \frac{4\pi^2}{N_A \lambda^4 r^2} n^2 \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 \frac{c}{\frac{1}{M} + 2A_2 c} I_0 \quad (3-1)$$

式中, λ 为入射光在真空中的波长; I_0 为入射光强; n 为溶液的折光指数, 溶液浓度很稀时近似等于溶剂的折光指数; dn/dc 为溶液的折光指数增量; c 为溶液的浓度; M 为溶质的分子量; A_2 是第二维利系数。

引进参数瑞利因子 R_θ (单位散射体积所产生的散射光强 I 与入射光强 I_0 之比乘以观测距离的平方为瑞利因子 R_θ , 也称为瑞利比), 当观测距离、入射光强度以及散射体积确定后, 瑞利比就是散射光强的度量:

$$R_\theta = r^2 \frac{I(r, \theta)}{I_0} = \frac{4\pi^2}{N_A \lambda^4} n^2 \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 \frac{c}{\frac{1}{M} + 2A_2 c} \quad (3-2)$$

当高分子-溶剂体系、温度、入射光波长固定时, $\frac{4\pi^2}{N_A \lambda^4} n^2 \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 = K$, 称为光学常数。 K 是一个与溶液浓度、散射角以及溶质分子量无关的常数。其中, n 、 dn/dc 和 N_A 分别为溶剂的折光指数、溶液的折光指数增量和 Avogadro 常数; M_w 为重均分子量。则式(3-2)变为:

$$R_\theta = \frac{Kc}{\frac{1}{M} + 2A_2 c} \quad (3-3)$$

此式即小粒子溶液光散射法测分子量的基本公式, 该式表明小粒子的散射光强与散射角无关。

若入射光是非偏振光 (自然光), 则散射光强将随散射角而变化, 用下式表示:

$$R_\theta = \frac{Kc(1 + \cos^2 \theta)}{1/M + 2A_2 c} \quad (3-4)$$

当散射角等于 90° 时, 散射光受杂散光的干扰最小。实验上通常配制一系列不同浓度的溶液, 测定其在 90° 的瑞利比 R_{90} , 以 $Kc/2R_{90}$ 对 c 作图, 得一直线, 截距为 $1/M$, 斜率为 $2A_2$ 。

对于大多数高分子体系 (分子量为 $10^5 \sim 10^7$ g/mol), 在良溶剂中的尺寸约在 $20 \sim 300$ nm, 即大于 $\lambda/20$ 。每个大粒子不同部分发出的散射光会相互干涉, 使散射光强度减小。引入散射因子 P_θ 表示散射角 θ 处散射光强度因干涉而减弱的程度。 $P_\theta =$ 大分子的散射强度/无干涉时的散射强度。 P_θ 的值与大分子形状、大小及光波波长有关。当 $\theta = 0$ 时, $P_\theta = 1$ 。

将散射因子 P_θ 代入小粒子溶液散射公式, 并修正后得到大粒子溶液光散射的基本公式:

$$\frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \cdot \frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M} \left(1 + \frac{8\pi^2}{9(\lambda')^2} \bar{h}^2 \sin^2 \frac{\theta}{2} \right) + 2A_2c \quad (3-5)$$

式中, \bar{h}^2 为均方末端距; λ' 为入射光在溶液中的波长, 其他符号的含义同前。

对于多分散体系, 在极限情况下 (即 $\theta \rightarrow 0$ 及 $c \rightarrow 0$), 上式可写成:

$$\left(\frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \cdot \frac{Kc}{R_\theta} \right)_{\theta \rightarrow 0} = \frac{1}{M_w} + 2A_2c \quad (3-6)$$

$$\left(\frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \cdot \frac{Kc}{R_\theta} \right)_{c \rightarrow 0} = \frac{1}{M_w} \left[1 + \frac{8\pi^2}{9\lambda^2} (\bar{h}^2)_z \sin^2 \frac{\theta}{2} \right] \quad (3-7)$$

实验中通常采用 Zimm 双重外推作图法, 如图 3-1 所示, 首先测定不同浓度和不同角度下的瑞利比, 以 $\frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \cdot \frac{Kc}{R_\theta}$ 对 $\sin^2 \frac{\theta}{2} + qc$ 作图, 外推至 $c \rightarrow 0$, $\theta \rightarrow 0$, 可以得到两条直线, 这两条直线具有相同的截距 $1/M_w$ 。从 $\theta \rightarrow 0$ 的外推线, 斜率为 $2A_2$, 得到第二维利系数 A_2 ; $c \rightarrow 0$ 的外推线的斜率为 $\frac{8\pi^2}{9\lambda^2 M_w} (\bar{h}^2)_z$, 可求得高聚物的均方末端距 \bar{h}^2 。

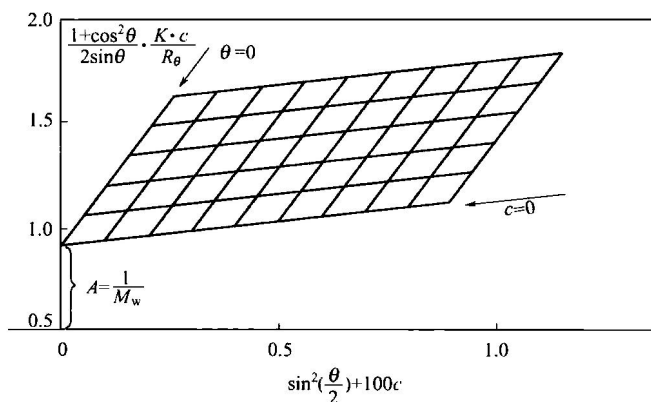


图 3-1 Zimm 作图双重外推法示意图

三、仪器与试剂

1. 仪器

BI-200SM 广角激光光散射系统, 配 BI-9000AT 光子相关器,

激光波长 514nm

1 套

Wyatt Optilab DSP 型折光指数增量测定仪

1 套

移液管

5 支

压滤器

若干

烧结砂芯漏斗

若干

25mL 容量瓶

若干

2. 试剂

聚苯乙烯

甲苯

由于散射光强极弱, 溶液光散射行为的测定必须使用极灵敏的光度计。图 3-2 为多角度激光散射仪的光度计示意图, 该光度计由光源、聚焦光路、测量光路和信号处理系统四部分组成。目前激光散射仪一般采用 He-Ne 激光发生器作为散射光源, 该种仪器发出