 工程应用型高分子材料与工程专业系列教材

GAOFENZI  
WULI  
SHIYAN

# 高分子物理实验

■ 闫红强 程捷 金玉顺 编



 化学工业出版社

工程应用型高分子材料与工程专业系列教材

# 高分子物理实验

闫红强 程 捷 金玉顺 编



化学工业出版社

· 北京 ·

本教材是应用型高校高分子材料与工程专业系列教材。全书共分为四个部分：概述、实验部分、附录和实验记录及报告。实验部分分别从聚合物的溶液性质、聚合物的结构分析、聚合物的力学性能、聚合物的流变特性、聚合物的热性能和电学性能、综合设计实验六个方面进行具体实验分析，附录更列明了各个实验中可能用到的数据信息，最后的实验记录及报告则需要学生和老师共同完成。

本书适合作为各类高分子专业学生的专业必修课或选修课教材，也可作为高分子材料科学与工程专业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/闫红强，程捷，金玉顺编. —北京：  
化学工业出版社，2012.9  
工程应用型高分子材料与工程专业系列教材  
ISBN 978-7-122-14913-8

I. 高… II. ①闫…②程…③金… 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 (2012) 第 163080 号

---

责任编辑：杨 菁  
责任校对：陶燕华

文字编辑：李 玥  
装帧设计：史利平

---

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 装：化学工业出版社印刷厂  
787mm×1092mm 1/16 印张 14½ 字数 356 千字 2012 年 10 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：29.00 元

版权所有 违者必究

# 前 言

2009年11月由教育部“高分子材料与工程”专业教学指导委员会主办的全国独立学院高分子材料与工程专业建设研讨会在宁波召开。在此次会议上，各与会代表就我国应用型高分子材料与工程专业的人才培养目标、教学改革、实验室建设等方面的经验和体会进行了深入研讨，并确定针对应用型高校学生编写一套应用型高校“高分子材料与工程”专业系列教材。本教材属该系列教材之一，适用于“高分子材料与工程”专业，也可供“材料科学与工程”、“应用化学”、“材料化学”、“化学工程与工艺”等专业的学生选用。

本教材与新编《应用高分子物理》相配套，内容涵盖应用高分子物理的所有核心知识点。本书共编入了22个实验，分为6个单元。内容包括：聚合物的溶液性质、聚合物的结构分析、聚合物的力学性能、聚合物的流变特性、聚合物的热性能和电学性能以及综合设计实验。为了培养学生实际动手操作能力，开发学生的创新和综合应用思维及意识，本教材还增加了综合设计实验单元。

本书针对培养应用型人才而编写，内容重点及选材与已有教材有显著不同，主要体现在以下几方面：

1. 强调操作性和实践性，通过实验的操作和实验现象的观察加深高分子物理的概念和原理的理解。
2. 在实验的第一部分，添加实验的应用背景、方法和特点，让学生了解实验在工作和科研工作中的作用。
3. 在每个实验中，除了常规的实验目的、原理、步骤等内容外，还根据编者教学的实践经验将实验的注意事项单独列出，强调实验操作技巧，提高学生对实验的理解，提高实验的成功率。
4. 针对目前企业实际应用的需求，增加一些聚合物鉴别和分离剖析等实验。
5. 在实验的选材方面，选择操作性较强的实验方法，提高学生动手操作的能力，进而提高学生学习兴趣、强化知识点的理解。

本教材由浙江大学宁波理工学院闫红强老师主编，并负责实验六、七、十四、十五、十七、二十、二十一及附录七、八、九、十、十五、十六、十七、十八的撰写工作；北京石油化学学院金玉顺老师负责实验二、三、五、九、十、十九、二十二及附录五、六、十一、十二的撰写工作；浙江大学宁波理工学院的程捷老师负责第一部分概述、实验一、四、八、十一、十二、十三、十六、十八及附录一、二、三、四、十三、十四的撰写工作；全书由闫红强老师统稿。

本书编写过程中得到了教育部“高分子材料与工程”专业教学指导委员会和化学工业出版社各位领导的支持和帮助，在此一并致以深切的谢意。

本书是编者在以往教学工作中的经验总结，是一本实用性很强的教学用书。由于编者水平有限，在本书的编写过程中难免存在不少错误，诚望各位读者提出宝贵意见，以便再版时修改。

编者

2012年8月

于宁波

# 目 录

第一章 概述	1	(热机械分析仪测定)	111
第一节 高分子实验须知	1	实验二十 Q 表法测定聚合物的介电常数 和介电损耗	115
第二节 实验安全制度	1	第六节 综合设计实验	122
第三节 常用小型仪器操作规程	2	实验二十一 聚合物的定性鉴别	122
第二章 实验部分	7	实验二十二 聚合物的分离及剖析	131
第一节 聚合物的溶液性质	7	第三章 附录	139
实验一 乌氏黏度计法测定聚合物的平均 分子量	7	附录一 高聚物的特性黏度——分子量 关系参数	139
实验二 凝胶渗透色谱法测定聚合物的 平均分子量及其分子量分布	12	附录二 常用溶剂的沸点与溶度参数	149
实验三 聚合物的逐步沉淀分级	17	附录三 常用聚合物的溶度参数	150
实验四 浊点滴定法测定聚合物的溶度 参数	21	附录四 聚合物的常用溶剂	151
实验五 溶胀平衡法测定交联聚合物的 交联度	24	附录五 聚合物沉淀分级常用的溶剂和 沉淀剂	152
第二节 聚合物的结构分析	27	附录六 结晶聚合物的密度	153
实验六 高分子链形态的计算机模拟	27	附录七 DSC 样品测试及测试软件使用 说明	153
实验七 差示扫描量热法	32	附录八 聚合物的玻璃化温度 ( $T_g$ )	160
实验八 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	40	附录九 共聚物的玻璃化温度 ( $T_g$ )	160
实验九 红外光谱法测定聚合物的结构	47	附录十 高聚物及聚合物混合物的熔点	161
实验十 密度法测定聚合物结晶度	53	附录十一 制备各种聚合物薄膜常用的 溶剂	161
第三节 聚合物的力学性能	55	附录十二 常用的密度梯度管溶液体系	162
实验十一 聚合物应力-应变曲线的 测定	55	附录十三 缺口制样方法	162
实验十二 聚合物弯曲强度的测定	63	附录十四 样品测试及测试软件使用 说明	164
实验十三 聚合物材料冲击强度的测定	68	附录十五 TG 样品测试及测试软件使用 说明	170
实验十四 聚合物的蠕变	74	附录十六 常见聚合物的简易识别(燃烧 特性)	176
第四节 聚合物的流变特性	80	附录十七 常见纤维的简易识别	177
实验十五 热塑性塑料熔体流动速率的 测定	80	附录十八 常用橡胶的简易识别	178
实验十六 聚合物加工流变性能测定	88	第四章 实验记录及报告	179
第五节 聚合物的热性能和电学性能	95	实验一 乌氏黏度计法测定聚合物的平均 分子量	179
实验十七 聚合物的热重分析	95	实验二 凝胶渗透色谱法测定聚合物的平均 分子量及其分子量分布	181
实验十八 聚合物的维卡软化点的 测定	103	实验三 聚合物的逐步沉淀分级	183
实验十九 聚合物温度-形变曲线的测定			

实验四	浊点滴定法测定聚合物的溶度参数	185	实验十三	聚合物材料冲击强度的测定	203
实验五	溶胀平衡法测定交联聚合物的交联度	187	实验十四	聚合物的蠕变	206
实验六	高分子链形态的计算机模拟	189	实验十五	热塑性塑料熔体流动速率的测定	208
实验七	差示扫描量热法	191	实验十六	聚合物加工流变性能测定	210
实验八	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	193	实验十七	聚合物的热重分析	212
实验九	红外光谱法测定聚合物的结构	195	实验十八	聚合物的维卡软化点的测定	214
实验十	密度法测定聚合物结晶度	197	实验十九	聚合物温度-形变曲线的测定(热机械分析仪测定)	216
实验十一	聚合物应力-应变曲线的测定	199	实验二十	Q表法测定聚合物的介电常数和介电损耗	217
实验十二	聚合物弯曲强度的测定	201	实验二十一	聚合物的定性鉴别	219
			实验二十二	聚合物的分离及剖析	222

# 第一章 概述

高分子物理实验是高分子物理课程的重要组成部分。通过实验，使学生更好地理解和领会聚合物的溶液性质、聚合物形态结构、聚合物力学性质、聚合物热性能、电性能以及聚合物熔体流变性能等基础知识。

通过系统的实验训练，使学生掌握聚合物的研究方法和实验的操作技能，提高学生独立操作、独立思考和分析、解决实际问题的能力，为学生编写学位论文打下坚实的实验基础。

## 第一节 高分子实验须知

1. 必须了解实验室各项规章制度及安全制度。
2. 实验前应充分预习实验内容及教材中相关部分内容，做到明确本次实验的目的、内容及原理。经检查合格方能进行实验。
3. 实验时操作仔细，认真观察实验现象，并随时如实记录实验现象和数据，以培养严谨的科学作风。
4. 爱护实验室仪器设备，实验时必须注意基本操作，仪器安装准确安全，实验台保持整齐清洁。
5. 公用仪器、药品、工具等使用完毕应立即放回原处，整齐排好，不得随便动用实验以外的仪器、药品、工具等。
6. 实验时应严格遵守操作规程，安全制度，以防发生事故。如发生事故，应立即向指导教师报告，并及时处理。
7. 实验后立即清洗仪器，做好清洁卫生工作，并在规定时间内写好实验报告。
8. 发扬勤俭办学精神，注意节约水电、药品，杜绝一切浪费。

## 第二节 实验安全制度

1. 要严格执行学校的安全条例和主要设备的操作规程，切实抓好安全工作。进入实验室的所有人员须经常接受安全教育，明确安全责任，定期进行安全检查及隐患排查等工作。
2. 进入实验室做实验的人员必须遵守安全制度，确保人身及设备的安全。对违反规定者，实验室管理人员有权停止其实验。
3. 电气设备要妥善接地，以免发生触电事故，万一发生触电，要立即切断电源，并对触电者进行急救。
4. 实验室内严禁吸烟。危险物品（易爆、易燃、剧毒、强腐蚀）要妥善保管，剧毒物品必须要有专人负责，制定专门管理制度。需领药品时，应提前向教师提出申请，在老师带领下领取药品。
5. 消防器材按规定放置，不得挪用。要定期检查，及时更换失效器材，保证器材处于

正常工作状态，进入实验室人员必须掌握消防器材的使用方法。

6. 实验室的钥匙必须妥善保管，对持有者要进行登记，不得私配和转借，人员调出时必须交回。

7. 一旦发生火情，要及时组织人员扑救，并及时报警。遇到案情事故，要注意保护现场，迅速报警。要积极配合有关部门查明事故原因。

8. 未经批准，任何人不得在实验室过夜。节、假日需要加班者应填写加班申请单，经实验室主任签字、系办公室同意后方可加班做实验，并必须有两人以上在场，以确保人身安全。

9. 学生使用实验室设备时，应提前向老师提出申请。获得批准后，方能使用设备。涉及贵重仪器设备时，应在老师指导下进行操作。违反规定并造成仪器损坏者需承担相应赔偿责任。

10. 若需要对仪器、设备进行开箱检查、维修，须经实验室主任签字同意才能拆装，并要有两人在场。检修完毕或离开检修现场前，必须将拆开的仪器设备妥善安排。

11. 实验完毕，应立即切断电源，关紧水阀。离开实验室时，必须进行安全检查，关闭水、气阀，断电并关好门窗，以免发生事故。

### 第三节 常用小型仪器操作规程

#### 一、电子天平

1. 称量前，明确天平的量程及精度范围。

2. 使用天平者在操作过程中必须小心谨慎，轻拿、轻放、轻开、轻关，不要碰撞操作台。读数时，人体的任何部位不能触碰操作台。

3. 接通电源，仪器预热 10min。

4. 轻轻并短暂地按 ON 键，天平进行自动校正，待稳定后，即可开始称量。

5. 轻轻地向后推开右边玻璃门，放入容器或称量纸（试样不得直接放入称量盘中），天平显示容器重量，待显示器左边“0”标志消失后，即可读数。

6. 短暂地按 TAR 键，天平回零。

7. 放入试样，待天平显示稳定后，即可读数。

8. 重复 5~7 步骤，可连续称量。

9. 轻轻地按 OFF 键，显示器熄灭，关闭天平。

#### 二、电炉

1. 检查各接头是否接触良好。

2. 如用变压器调节加热时，应根据电炉规格选择变压器，线路不能接错。

3. 刚接上电源时，电炉逐渐变红。否则，应立即切断电流，进行检查。

4. 加热时，玻璃器皿不能与电炉直接接触，需放在石棉网上。金属容器不能与电炉丝直接接触，以免漏电。

5. 使用时不得将液体溅到红热的电炉丝上。



### 三、烘箱

烘箱一般用来干燥仪器和药品，用分组电阻丝组进行加热，并用鼓风机加强箱内气体对流。同时，排出潮湿气体，用热电偶恒温控制箱内温度。

#### 【使用步骤】

1. 检查电源（单相 220V），并检查温度计的完整和各指示器、调节器非工作位置（指零）。
2. 把烘箱的电源插头插入电源插座。
3. 顺时针方向转动分组加热丝旋钮，同时顺时针方向转动温度计调节旋钮，红灯亮表示加热。
4. 当温度将达到所需的温度时，把调节器逆时针转到红灯忽亮忽灭处。10min 左右看温度是否到达要求的温度，可用温度调节器进行调节，调到所需的温度为止。
5. 烘箱用完后，将温度调节器的旋钮逆时针方向转动到零处。同时，把分组加热旋钮调到零，切断电源。

#### 【注意事项】

1. 使用前必须检查好电源、各调节器旋转的位置。
2. 严禁将含有大量水分的仪器和药品放入箱内。
3. 易燃、易爆、强腐蚀性、剧毒药品不得放入烘箱内烘干。
4. 使用温度不得超过烘箱使用的规定温度。
5. 用完后必须把各旋钮调回到零，再切断电源。
6. 要求绝对干燥的仪器和药品，应该使箱内温度降到室温后再取出。
7. 使用温度要低于药品的熔点、沸点。
8. 药品等撒在箱内时，必须及时处理，打扫干净。

### 四、调压器

1. 必须根据用电功率的大小选用合适的调压器。选择调压器的原则是调压器的功率大于或等于用电的功率。
2. 电源电压必须与调压器输入端相同，决不能将 220V 电源接到 110V 上。
3. 必须正确连接调压器的输入和输出端。严禁反接，以防调压器烧坏，线路接好后，将手柄指针处于零位。
4. 使用前，需经教师检查，才可接通电源。
5. 调压时速度要慢，逐渐增加到所需电压，手柄指针达到最低点和最高点时，不可用力过猛，使用过程中如发现严重的发热现象应停止使用。
6. 使用完毕，将指针转回到零位，再切断电源。

### 五、搅拌电动机

1. 使用电动机调节转速时，开始用手帮助慢慢启动电动机。当搅拌转动时，速度从小到大逐渐增大，决不能一下子转速就很大，以免损坏仪器。
2. 根据实验所需，选择适当的转速，不要时快时慢。
3. 使用时，若发现电动机发烫，应立即停止使用，电动机转动时间不宜过长，一般

5~6h。

4. 电动机应放在干燥的地方保存。

## 六、恒温槽

温度控制对高分子化学与物理实验与研究有着重要的作用，也是一些生产过程的关键。许多测量及动力学实验等都要求在恒定的温度条件下进行。实验室中控制恒温最常用的是液浴恒温槽（见图 1-3-1），其次是超级恒温槽。恒温槽一般由浴槽、加热器、温度调节器（又称水银接触温度计、水银导电表等）、温度控制器（继电器）、搅拌器和测温元件等几个部件组成。

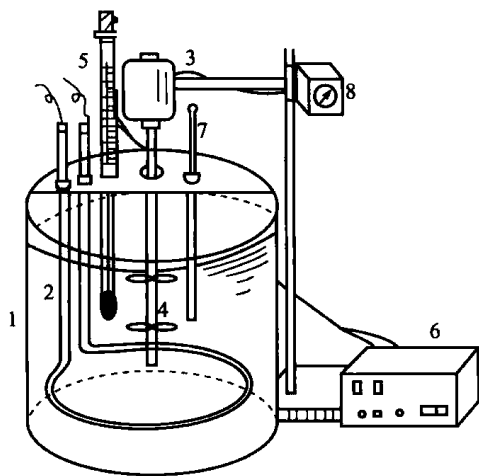


图 1-3-1 恒温槽装置简图

- 1—浴槽；2—加热器；3—电动机；  
4—搅拌器；5—温度调节器；  
6—恒温控制器；7—精密温度计；  
8—调速变压器

（1）浴槽 浴槽包括容器和液体介质。实验时

为了便于观察恒温体系内部液体发生变化的情况，如液面波动、颜色改变等，恒温槽一般由玻璃制成，尺寸大小可根据不同要求而选定。一般恒温槽的使用温度为  $20\sim 50^{\circ}\text{C}$ ，通常用水作为恒温介质。若需要更高恒温温度，当要求温度不超过  $90^{\circ}\text{C}$  时，可在水面上加少许白油（一种石油馏分）以防止水的蒸发；当要求温度在  $90^{\circ}\text{C}$  以上，则可用甘油、白油或其他高沸点物质作为恒温介质；更高温度的恒温槽则可采用空气浴、盐浴、金属浴等。而对于低温的获得，主要靠一定组分配比的冷冻剂，并使其在低温建立相平衡。

（2）加热器 常用的是电加热器，其选择原则

是热容量小、导热性能好、功率适当。根据所需恒温温度、恒温槽的大小及允许的波动温度范围，可以选择合适的加热器类型和功率。从能量平衡角度考虑，一般升温时可用较大功率的电加热器。当接近所需恒温温度时，可根据恒温槽的大小和所需恒温温度的高低改用小功率加热器或用调压变压器降低输入加热器的电压，来提高恒温精度。

（3）温度调节器 温度调节器又称水银接触温度计、水银导电表等，常用水银导电表，它相当于一个自动开关，用于控制浴槽达到所要求的温度。控制精度一般在  $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 。水银导电表的精确度直接影响温度的恒定（温度的恒定还和继电器的灵敏性，加热器功率大小以及水槽内搅拌的效果等因素有关）。其结构见图 1-3-2。

### 【工作原理】

导电表上的电线可与加热器并联，当水槽的温度还没有达到工作温度时（水银导电表已粗调到合适点），由于水银导电表下部的指示温度的水银没有与导电表上面反应所需温度的铂丝相接，故水银导电表这条线路是断开的，而与水银导电表并联的加热器照常工作。温度升高时，导电表下端的水银渐渐上升，当水银面与上面的铂丝相接后，导电表电路电阻小于加热器的电阻。故导电表开始通电，而加热器停止工作。此时，仔细地调节水银导电表上部的磁铁，使温度控制到所需要的温度。但由于水银导电表的温度标尺刻度不够精确，需通过另一支精密温度计（ $1/10^{\circ}\text{C}$ ）来准确测量恒温水槽的温度。

**【注意事项】**

① 使用时导电表要垂直固定好，位置合适，以防打破。

② 恒温水槽停止工作时，导电表不要马上取出，应在水中慢慢冷却到室温。

③ 放置时不能振动和倒置，防止水银中有小气泡出现，而影响精度。

④ 调节上部磁铁时，动作要慢，以免影响调节的准确及防止把铂丝调得过高而使导电表失灵。

**温度控制器** 温度控制器常由继电器和控制电路组成，是恒温系统的工作中心。它接受温度调节器的信号，通过电子线路，控制继电器的电磁线圈中的电流，使其触点断开或接触，控制加热器和指示灯的工作。操作时要注意以下几点。

① 定期检查继电器的灵敏性和指示灯的正常情况。

② 继电器的正常工作与加热器功率的大小有关系，故选择一个合适的加热器很重要。

③ 继电器的工作时间不宜过长，一次不要超过 5~6h。

**测温元件** 一般均采用  $1/10^{\circ}\text{C}$  玻璃温度计，也可采用热敏电阻或铂电阻测温，并配合相应的仪表显示体系温度。

**【使用说明】**

① 依次把加热器、导电表、搅拌器、温度计等放入恒温槽内的适当位置。

② 导电表、加热器接入继电器。接好后，经检查合格后，方可接通电源。

③ 水槽内先加入一部分冷水，再慢慢加入热水，以免缸体突然受热而破裂。待温度达到所需温度时，调节导电表，使温度恒定后即可使用。

④ 根据所需温度选取不同的热源，如所需温度较低时 ( $25\sim 30^{\circ}\text{C}$ )，可直接用 100W 或 200W 灯泡作热源。温度较高时，为保持水槽的温度，尚需采用一定的保温措施。

⑤ 注意水浴应搅拌均匀。

除上述的一般液浴恒温槽外，实验室中还常用“超级恒温槽”恒温（见图 1-3-3），其原理和普通恒温槽相同。不同之处是它附有循环水泵，能将恒温槽中恒温介质循环输送给所需的恒温体系，使之恒温。

**七、循环水真空泵**

真空泵是用来形成真空的有效方法，循环水真空泵是以循环水为工作流体，利用流体射流技术产生负压而进行工作的一种真空抽气泵。常用做真空回流、真空干燥等。

**【使用规程】**

① 打开泵的台面，将进水口与水管连接。

② 加水至水位浮标指示为止，接通电源。

③ 将实验装置套管接在真空吸头上，启动工作按钮，指示灯亮，即开始工作。一般循环水真空泵配有两个并联吸头（各装有真空表），可同时抽气使用，也可使用一个。

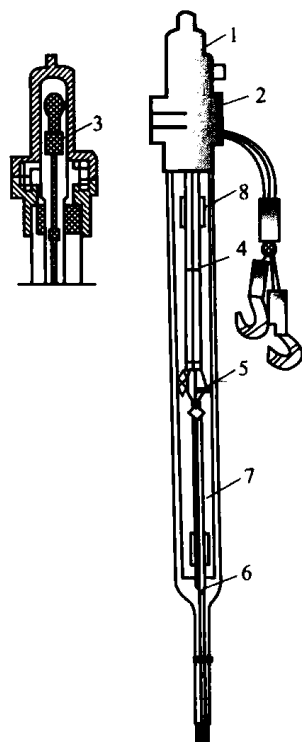


图 1-3-2 温度调节器  
(水银导电表)

1—调节帽；2—磁钢；3—调温转动铁芯；4—定温指示标杆；5—上铂丝引出线；6—下铂丝引出线；7—下部温度刻度板；8—上部温度刻度板

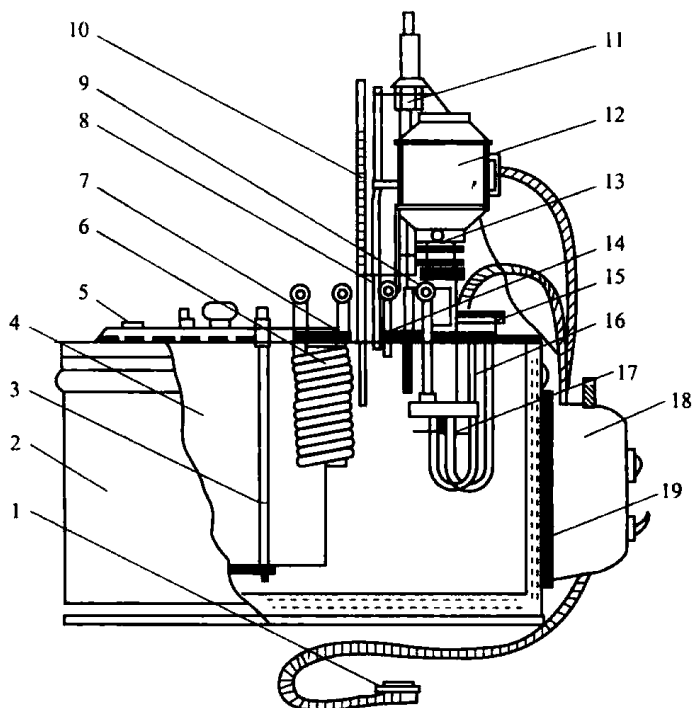


图 1-3-3 超级恒温槽

- 1- 电源插头；2- 外壳；3- 恒温筒支架；4- 恒温筒；5- 恒温筒加水口；  
6- 冷凝管；7- 恒温筒盖子；8- 水泵进水口；9- 水泵出水口；10- 温度计；  
11- 电接点温度计；12- 电动机；13- 水泵；14- 加水；15- 加热元件线盒；  
16- 两组加热元件；17- 搅拌叶；18- 电子继电器；19- 保温夹套

## 八、真空蒸馏装置

1. 安装真空蒸馏的仪器时，必须选择大小合适的橡皮塞，最好选用磨口真空蒸馏装置。
2. 蒸馏液内含有大量的低沸点物质，需先在常压下蒸馏，使大部分低沸点物质蒸出，然后用水泵减压蒸馏，使低沸点物质除尽。
3. 停止加热，回收低沸物，检查仪器各部分连接情况，使之密合。
4. 开动油泵，再慢慢关闭安全阀，并观察压力计上压力是否达到要求，如达不到要求，可用安全阀进行调节。
5. 待压力达到恒定合乎要求时，再开始加热蒸馏瓶。精馏单体时，应在蒸馏瓶内加入少许沸石（一般使用油浴，其温度高于蒸馏液沸点  $20\sim 30^{\circ}\text{C}$ ，难挥发的高沸点物质在后阶段可高  $30\sim 50^{\circ}\text{C}$ ）。
6. 蒸馏结束，先移去热源。待稍冷些，再同时逐渐打开安全活塞，压力计内水银柱平衡下降时，停止抽气。系统内外压力平衡后，拆下仪器，洗净。

# 第二章 实验部分

## 第一节 聚合物的溶液性质

### 实验一 乌氏黏度计法测定聚合物的平均分子量

#### 一、实验背景简介

分子量是聚合物的重要参数之一。它对高聚物力学性能、溶解性、流动性有很大影响，因此通过测定分子量及分子量分布可以进一步了解高聚物的性能，用它来指导控制聚合物生产条件，以获得需要的产品。

线型聚合物溶液的基本特性之一，是黏度比较大，其黏度值与分子量有关。因此可利用这一特性测定聚合物的分子量。乌氏黏度计法尽管是一种相对的方法，但因其仪器设备简单，操作方便，分子量适用范围大，又有较好的实验精确度。同时，这一方法一旦经验常数被确定就能适用于各种分子量测定范围，所以成为人们最常用的实验技术，在生产和科研中得到广泛的应用。

#### 二、实验目的

1. 掌握使用黏度法测定聚合物分子量的基本原理。
2. 掌握乌氏黏度计测定聚合物稀溶液黏度的实验技术及数据处理方法。
3. 分析分子量大小对聚合物性能以及聚合物加工性能的关系及影响。

#### 三、实验原理

聚合物溶液与小分子溶液不同，甚至在极稀的情况下，聚合物溶液仍具有较大的黏度。黏度是分子运动时内摩擦力的量度，因而溶液浓度增加，分子间相互作用力增加，运动时阻力就增大。聚合物稀溶液的黏度主要反映了液体分子之间因流动或相对运动所产生的内摩擦阻力。内摩擦阻力与聚合物的结构、溶剂的性质、溶液的浓度及温度和压力等因素有关，它的数值越大，表明溶液的黏度越大。表示聚合物溶液黏度和浓度关系的经验公式很多，最常用的是哈金斯（Huggins）公式：

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

在给定的体系中  $k$  是一个常数，它表征溶液中高分子间和高分子与溶剂分子间的相互作用。另一个常用的公式为：

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

式中,  $k$  与  $\beta$  均为常数,  $k$  称为哈金斯参数。

对于柔性链聚合物良溶剂体系,  $k=1/3$ ,  $k+\beta=1/2$ 。如果溶剂变劣,  $k$  变大; 如果聚合物有支化,  $k$  随支化度增高而显著增加。从式(2-1-1)和式(2-1-2)看出, 如果用  $\frac{\eta_{sp}}{c}$  或  $\frac{\ln \eta_r}{c}$  对  $c$  作图并外推到  $c \rightarrow 0$  (即无限稀释), 两条直线会在纵坐标上交于一点, 其共同截距即为特性黏度  $[\eta]$ :

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] \quad (2-1-3)$$

外推法求特征黏度如图 2-1-1 所示。

通常式(2-1-1)和式(2-1-2)只是在  $\eta_r=1.2 \sim 2.0$  范围内为直线关系。当溶液浓度太高或分子量太大时均得不到直线, 如图 2-1-2 所示。此时只能降低浓度再做一次。

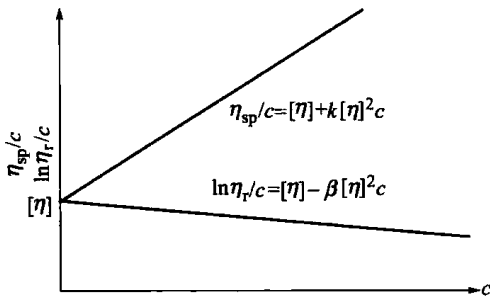


图 2-1-1 外推法求特性黏度  $[\eta]$

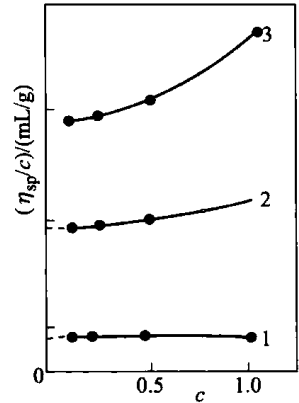


图 2-1-2 同一聚合物-溶剂体系, 不同分子量的试样  $\eta_{sp}/c$ - $c$  关系 (1、2、3 表示分子量依次增加)

特性黏度  $[\eta]$  的大小受下列因素影响。

- (1) 分子量 线型或轻度交联的聚合物分子量增大,  $[\eta]$  增大。
- (2) 分子形状 分子量相同时, 支化分子的形状趋于球形,  $[\eta]$  较线型分子的小。
- (3) 溶剂特性 聚合物在良溶剂中, 大分子较伸展,  $[\eta]$  较大, 而在不良溶剂中, 大分子较卷曲,  $[\eta]$  较小。
- (4) 温度 在良溶剂中, 温度升高, 对  $[\eta]$  影响不大, 而在不良溶剂中, 若温度升高使溶剂变为良好, 则  $[\eta]$  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。常用两参数的马克-豪温 (Mark-Houwink) 经验公式表示:

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (2-1-4)$$

式中,  $K$ 、 $\alpha$  需经绝对分子量测定方法确定后才可使用。对于大多数聚合物来说,  $\alpha$  值一般在  $0.5 \sim 1.0$  之间, 在良溶剂中,  $\alpha$  值较大, 接近  $0.8$ 。溶剂能力减弱时,  $\alpha$  值降低。在  $\theta$  溶液中,  $\alpha=0.5$ 。

这个经验公式已有大量的实验结果验证, 许多人想从理论上解释黏度与分子量大小的关系。他们假定了两种极端的情况, 第一种情况是认为溶液内的聚合物分子线团卷得很紧, 在流动时线团内的溶剂分子随着高分子一起流动, 包含在线团内的溶剂就像是聚合物分子的

组成部分，可以近似地看做实心圆球，由于是在稀溶液内线团与线团之间相距较远，可以认为这些球之间近似无相互作用。根据悬浮体理论，实心圆球粒子在溶液中的特性黏度公式是：

$$[\eta] = 2.5 \times \frac{V}{m} \quad (2-1-5)$$

设含有溶剂的线团的半径为  $R$ ；质量  $m$  为  $\frac{M}{N}$ ，其中  $M$  是分子量， $N$  是阿伏加德罗常数。

因为视为刚性圆球，故  $V = \frac{4}{3}\pi R^3$  可近似用均方根末端距的三次方  $(\bar{h}_0^2)^{\frac{3}{2}}$  来表示 ( $\bar{h}_0^2$  是分子链头尾距离的平方的平均值，均方根就是其开方的值)。把  $V$  与  $m$  值代入式(2-1-5)中得：

$$[\eta] = \phi \frac{(\bar{h}_0^2)^{\frac{3}{2}}}{M} = \phi \left(\frac{\bar{h}_0^2}{M}\right)^{\frac{3}{2}} M^{\frac{1}{2}} \quad (2-1-6)$$

式中， $\phi$  为普适常数； $\bar{h}_0^2$  为均方末端距。由于  $\bar{h}_0^2$  是在线团卷得很紧的情况下的均方末端距，在一定温度下， $\frac{\bar{h}_0^2}{M}$  是一个常数，式(2-1-6)可写成：

$$[\eta] = KM^{\frac{1}{2}} \quad (2-1-7)$$

这说明在线团卷得很紧的情况下，聚合物溶液的特性黏度与分子量的平方根成正比。第二种情况是假定线团是松懈的，在流动时线团内溶剂是自由的。实际上，第二种假设较接近反映大多数聚合物溶液的情况。因为聚合物分子链在流动时，分子链段与溶剂间不断互换位置，而且由于溶剂化作用分子链扩张，使得聚合物分子在溶液中不像实心圆球，而更像一个卷曲珠链（见图 2-1-3）。这种假定称为珠链模型。当珠链很疏松，溶剂可以自由从珠链的空隙中流过。

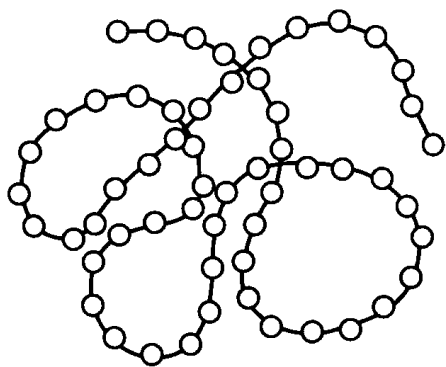


图 2-1-3 高分子链的珠链模型

这种情况下可以推导出：

$$[\eta] = KM \quad (2-1-8)$$

上述两种是极端的情况，即当线团很紧时， $[\eta] \propto M^{\frac{1}{2}}$ ；当线团很松时， $[\eta] \propto M$ 。这说明聚合物溶液的特性黏度与分子量的关系要视聚合物分子在溶液里的形态而定。聚合物分子在溶液里的形态是分子链段间和分子与溶剂间相互作用的反映。一般来说，聚合物溶液体系是处于两极端情况之间的，即分子链不很紧，也不很松，这种情况下就得到较常用的式(2-1-4)。测定条件如使用的温度、溶剂、分子量范围都相同时， $K$  和  $\alpha$  是两个常数，其数值可以从有关手册中或本书附录中查到。

由以上的讨论可见，高分子链的伸展或卷曲与溶剂、温度有关，用扩张因子表示高分子的卷曲形态：

$$x = \left(\frac{\bar{h}^2}{h_0^2}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2-1-9)$$

高分子的  $\theta$  溶液有许多特性：第二维利系数  $A_2 = 0$ ；扩张因子  $x = 1$ ；特性黏度  $[\eta]_0$  最小。

$$[\eta]_{\theta} = K_{\theta} M^{\frac{1}{2}} \quad (2-1-10)$$

由于:

$$K_{\theta} = \phi \left( \frac{\overline{h_{\theta}^2}}{M} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (2-1-11)$$

所以:

$$[\eta]_{\theta} = \phi \frac{(\overline{h_{\theta}^2})^{\frac{3}{2}}}{M} \quad (2-1-12)$$

可得:

$$(\overline{h_{\theta}^2})^{\frac{1}{2}} = \left\{ \frac{[\eta]_{\theta} M}{\phi} \right\}^{\frac{1}{3}} \quad (2-1-13)$$

其中, Flory 常数  $\phi = 2.86 \times 10^{23} \text{ (mol}^{-1}\text{)}$ , 因此:

$$(\overline{h_{\theta}^2})^{\frac{1}{2}} = 1.518 \{ [\eta]_{\theta} M \}^{\frac{1}{3}} \text{ (Å)} \quad (2-1-14)$$

$$(\overline{S_{\theta}^2})^{\frac{1}{2}} = \left( \frac{1}{6} \overline{h_{\theta}^2} \right)^{\frac{1}{2}} = 0.620 \{ [\eta]_{\theta} M \}^{\frac{1}{3}} \text{ (Å)} \quad (2-1-15)$$

所以用已知分子量的高聚物在  $\theta$  溶液中测定特性黏度  $[\eta]_{\theta}$ , 就可以计算高分子链的无扰尺寸。

#### 四、实验仪器和试剂

1. 仪器: 乌氏黏度计一支; 最小读数为 0.1s 的停表一块; 恒温槽装置一套 (玻璃缸、电动搅拌器、加热控制器、0~50℃ 范围的 1/10℃ 玻璃温度计一支、黏度计夹具等); 25mL 容量瓶两个; 分析天平一台; 3# 玻璃砂芯漏斗一个; 加压过滤器一套; 50mL 烧杯两个; 5mL、10mL 刻度吸管各一支; 医用乳胶管一根; 吸耳球等。

2. 试剂: 聚苯乙烯试样; 溶剂: 甲苯 (AR)、丙酮 (CP)。

#### 五、实验步骤

##### 1. 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  $25^{\circ}\text{C} \pm 0.05^{\circ}\text{C}$ 。

##### 2. 聚合物溶液的配制

用黏度法测聚合物分子量, 选择高分子-溶剂体系时, 常数  $K$ 、 $\alpha$  值必须是已知的, 而且所用溶剂应该具有稳定、易得、易于纯化、挥发性小、毒性小等特点。为控制测定过程中  $\eta_r$  在 1.2~2.0 之间, 浓度一般为 0.001~0.01g/mL。于测定前数天, 用 25mL 容量瓶把试样溶解好。把配制好的溶液用干燥的 3# 玻璃砂芯漏斗加压过滤到 25mL 容量瓶中。

##### 3. 洗涤黏度计

黏度计和待测液体的清洁, 是决定实验成功的关键之一。若是新的黏度计先用洗液洗, 再用蒸馏水洗三次, 烘干待用。对于已用过的黏度计, 则先用甲苯 (溶剂) 灌入黏度计中浸洗, 除去留在黏度计中的高分子, 尤其是毛细管部分要反复用溶剂清洗, 洗毕, 倾去甲苯液 (倒入回收瓶中), 再用洗液、蒸馏水洗涤, 最后烘干。

##### 4. 溶液流出时间的测定

如图 2-1-4 所示, 把预先经严格洗净, 检查过的洁净黏度计的 B、C 管, 分别套上清洁



的医用胶管，垂直夹持于恒温槽中，然后用移液管吸取 10mL 溶液自 A 管注入，恒温 15min 后，用一只手捏住 C 上的胶管，用针筒从 B 管把液体缓慢地抽至 G 球，停止抽气，把连接 B、C 管的胶管同时放开，让空气进入 D 球，B 管溶液就会慢慢下降，至弯月面降到刻度 a 时，按停表开始计时，弯月面到刻度为 b 时，再按停表，记下流经 a、b 间的时间  $t_1$ ，如此重复，取流出时间相差不超过 0.2s 的连续 3 次平均值。但有时相邻两次之差虽不超过 0.2s，而连续所得的数据是递增或递减（表明溶液体系未达到平衡状态），这时应认为所得的数据不可靠，可能是温度不恒定或浓度不均匀，应继续测。

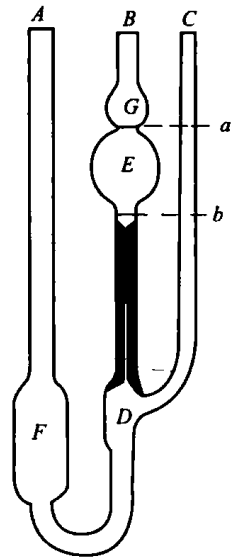


图 2-1-4 乌氏黏度计

5. 稀释法测一系列溶液的流出时间  
因液柱高度与 A 管内液面的高低无关。因而流出时间与 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一系列的稀释。用移液管加入溶剂 5mL，此时黏度计中溶液的浓度为起始浓度的 2/3。加溶剂后，必须用针筒鼓泡并抽上 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，待温度恒定才进行测定。同样方法依次再加入溶剂 5mL、10mL、15mL，使溶液浓度稀释为起始浓度的 1/2、1/3、1/4，分别进行测定。

#### 6. 纯溶剂的流出时间测定

倒出全部溶液，用溶剂洗涤数遍，黏度计的毛细管要用针筒抽洗。洗净后加入溶剂，按照上述操作测定溶剂的流出时间，记作  $t_0$ 。

### 六、数据记录及处理

#### 1. 实验记录

实验恒温温度\_\_\_\_\_；纯溶剂\_\_\_\_\_；纯溶剂密度  $\rho_0$  \_\_\_\_\_；溶剂流出时间  $t_0$  \_\_\_\_\_；试样名称\_\_\_\_\_；试样浓度  $c_0$  \_\_\_\_\_；查阅聚合物手册，聚合物在该溶剂中的  $K$ 、 $\alpha$  值\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_。

把溶剂的加入量、测定的流出时间列成表格：

序号	1	2	3	4	5
$c_i / (\text{g/mL})$					
溶剂体积/mL					
$t / \text{s}$	1				
	2				
	3				
平均 $\bar{t} / \text{s}$					
$\eta_r = \frac{\bar{t}}{t_0}$					
$\ln \eta_r$					
$\frac{\ln \eta_r}{c} / (\text{mL/g})$					
$\eta_{sp}$					
$\frac{\eta_{sp}}{c} / (\text{mL/g})$					