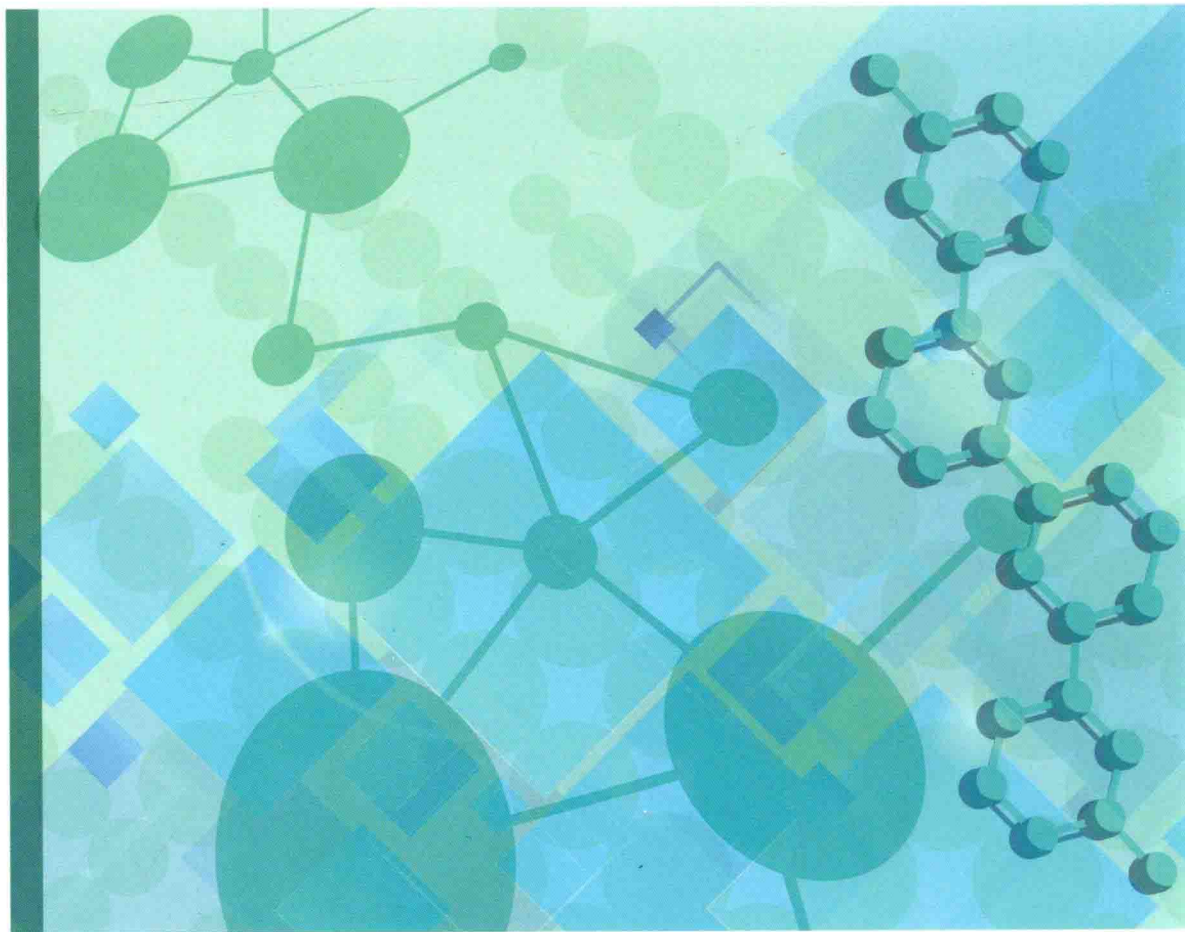


“十三五”普通高等教育规划教材

高分子物理实验

王国成 肖汉文 主编



化学工业出版社

“十三五”普通高等教育规划教材

高分子物理实验

王国成 肖汉文 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

《高分子物理实验》的实验内容分为七章,包括聚合物的形态结构、高分子溶液的性质、聚合物的力学性能、聚合物的热性能、聚合物的加工性能、聚合物的电性能以及聚合物乳液的性质,部分实验涉及的常用数据以附录的形式列出。书中每个实验都对实验目的与要求、实验原理、实验仪器与试样、实验步骤、数据处理作了详细的叙述,列出思考题便于加深理解,同时对部分实验还特别列出了注意事项,确保数据准确和仪器安全。

本书适合高分子相关专业的本科生、研究生作为教材使用,也可供高分子材料领域内从事研发、测试等工作的工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

高分子物理实验/王国成,肖汉文主编. —北京:化学工业出版社, 2017. 7

“十三五”普通高等教育规划教材

ISBN 978-7-122-29822-5

I. ①高… II. ①王…②肖… III. ①高聚物物理学-实验-高等学校-教材 IV. ①O631.2-33

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第110028号

责任编辑:甘九林 杨菁 闫敏

文字编辑:林丹

责任校对:边涛

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)

印装:三河市延风印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张7½ 字数167千字 2017年7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

高分子物理实验

前 言

随着高分子学科和现代测试技术的发展,对高分子结构与性能的探索越来越深入,研究方法、实验手段、仪器设备也在不断改进。基于此,作者根据长期在一线工作的教学和科研实践经验,在《高分子物理实验讲义》的基础上编写成本书,力图将理论与实践紧密结合,通过实验加深对高分子结构与性能关系的理解,掌握高分子物理领域内的一些研究方法与实验技能,了解一些实验方法、手段及仪器的进展及应用。

《高分子物理实验讲义》经过多年使用,在教学实践中受到学生的认可和欢迎,并不断改进和完善。通过对讲义的总结提炼,本书在实验内容的选择上注重与理论课程的紧密结合,包括高分子结构表征、高分子的转变观测以及高分子的性能测试。所选实验内容既涉及很多经典的高分子物理理论及其实验方法,如黏度法测分子量、光学双折射法测取向度、膨胀计法测玻璃化转变温度等,又包含了部分现代测试方法与技术,如扫描电镜观察微观结构、动态力学热分析法测玻璃化转变温度等,同时还有部分更新的实验方法,如密度法测结晶度、聚合物高温蠕变实验等。而且在选取实验内容时,尽量选择价格相对适宜的仪器、试剂和适宜的方法,让所选实验内容能够普遍开设,扩大适用面。

本书分为七章,分别为聚合物的形态结构、聚合物溶液的性质、聚合物的力学性能、聚合物的热性能、聚合物的加工性能、聚合物电性能以及聚合物乳液的性质。聚合物的形态结构主要是观察和表征聚合物凝聚态结构。将利用高分子溶液性质测定聚合物结构的实验项目(如测定分子量及其分布、聚合物的交联度等)都归属在聚合物溶液的性质,强调对高分子稀溶液理论的理解与应用。力学性能包括聚合物的拉伸、弯曲、硬度、韧性及蠕变性能的测试。热性能包括对聚合物的玻璃化转变、结晶与熔融等热转变的观测。加工性能主要包括聚合物熔体流动速率、橡胶门尼黏度的测定及毛细管流变仪测定聚合物熔体的流动性能。电性能包括聚合物介电损耗、体积电阻及表面电阻的测定。聚合物乳液的研究与应用越来越广泛,为了适应这一趋势,本书专门收录了三个关

于聚合物乳液性质测试的实验项目，作为高分子化学实验中乳液制备实验的延续，可供选择与参考。另外，本书附录中列出了部分实验项目涉及的常用聚合物的一些基本数据，方便学习过程中查阅。

本书每一个实验项目都对实验目的与要求、实验原理、实验仪器与试样、实验步骤、数据处理作了详细的叙述，也列出了思考题便于加深理解，同时对大部分实验还列出了注意事项，保证数据准确和仪器安全。

本书由王国成、肖汉文主编。参加编写人员及写作分工如下：王国成编写第一、三、四、五章及附录，肖汉文编写第二、六章，张全元编写第七章实验二十四，姚丽编写第七章实验二十五、实验二十六，湖北大学材料科学与工程学院高分子物理课程组的其他老师参与了部分实验项目的编写与修订工作；全书由王国成统稿与审定。

本书在编写过程中得到了高分子材料与工程荆楚卓越工程师协同育人计划的支持，在此表示感谢。

由于时间和水平所限，书中难免会有不妥之处，敬请读者批评指正。

编者

高分子物理实验

目 录

第一章 聚合物的形态结构

实验一	偏光显微镜法观察聚合物球晶生长过程.....	1
实验二	扫描电子显微镜观察聚合物的微观结构.....	6
实验三	密度法测定聚合物的结晶度.....	9
实验四	光学双折射法测定合成纤维的取向度	13

第二章 高分子溶液的性质

实验五	黏度法测定聚合物的分子量	17
实验六	光散射法测定聚合物的分子量	22
实验七	体积排除色谱测定聚合物的分子量分布	28
实验八	溶胀平衡法测定聚合物的交联度	33

第三章 聚合物的力学性能

实验九	电子拉力机测定聚合物的应力-应变曲线	36
实验十	聚合物弯曲强度的测定	42
实验十一	聚合物蠕变性能测试	46
实验十二	聚合物邵氏硬度的测定	49
实验十三	聚合物冲击强度的测定 (Charpy 方法)	52
实验十四	聚合物冲击强度的测定 (Izod 方法)	56

第四章 聚合物的热性能

实验十五	膨胀计法测定聚合物的玻璃化转变温度	59
------	-------------------------	----

实验十六	差示扫描量热法观测聚合物的热转变	62
实验十七	动态力学热分析仪测定聚合物的玻璃化转变温度	66
实验十八	维卡软化点与热变形温度的测定	69

第五章 聚合物的加工性能

实验十九	聚合物熔体流动速率的测定	73
实验二十	橡胶门尼黏度的测定	77
实验二十一	毛细管流变仪测定聚合物熔体的流动性能	81

第六章 聚合物的电性能

实验二十二	介电常数、介电损耗角正切测定	87
实验二十三	聚合物体积电阻率和表面电阻率的测定	90

第七章 聚合物乳液的性质

实验二十四	动态光散射法测定聚合物乳液的粒径及其分布	93
实验二十五	聚合物乳液表面张力的测定	98
实验二十六	旋转黏度计测定聚合物乳液的黏度	101

附录 常用聚合物的基本数据

附录一	常见结晶性聚合物的密度	104
附录二	水的密度和黏度	105
附录三	聚合物特性黏数-分子量关系参数	106
附录四	聚合物的常用溶剂	107
附录五	常用溶剂的溶度参数	108
附录六	常见聚合物的溶度参数	109
附录七	聚合物-溶剂间的相互作用参数 χ_1	110
附录八	聚合物的玻璃化转变温度 T_g	111
附录九	结晶聚合物的熔点 T_m	112

参考文献

第一章 聚合物的形态结构

实验一 偏光显微镜法观察聚合物球晶生长过程

在 高 分 子 材 料 的 各 种 显 微 分 析 方 法 中，最 简 单 的 方 法 是 光 学 显 微 法。显 微 镜 价 格 低 廉，照 片 解 释 较 容 易，因 而 应 用 相 当 广 泛，光 学 显 微 镜 的 极 限 分 辨 率 约 为 $0.2\mu\text{m}$ ，相 当 于 最 高 放 大 倍 数 $1000\sim 1500$ 倍。高 分 子 材 料 结 构 剖 析 的 许 多 内 容 在 该 尺 寸 范 围 内，例 如 部 分 结 晶 高 分 子 的 结 晶 形 态、结 晶 形 成 过 程 和 取 向 等；共 混 或 嵌 段、接 枝 共 聚 物 的 区 域 结 构；薄 膜 和 纤 维 的 双 折 射；复 合 材 料 的 多 相 结 构 以 及 高 分 子 液 晶 态 的 织 构 等。

光 学 显 微 镜 测 定 可 以 大 致 分 为 三 步。①样 品 制 备。主 要 制 样 方 法 有 热 压 制 膜、溶 液 浇 铸 制 膜、切 片、打 磨 等，以 及 为 了 突 出 特 征 结 构 而 进 行 的 某 些 处 理，如 复 型、崩 裂 和 取 向 等。②显 微 技 术 的 选 择 和 应 用。几 乎 所 有 光 学 显 微 技 术 都 可 用 来 研 究 高 分 子 的 结 构，包 括 透 射 式 或 反 射 式 的 偏 光 显 微 镜、圆 偏 光 显 微 镜、暗 场 成 像 技 术、散 射 技 术、热 台 显 微 镜、双 折 射 测 定 技 术、相 差 显 微 镜、微 分 干 涉 显 微 镜、双 光 束 干 涉 显 微 镜 等。对 不 同 的 样 品，可 根 据 不 同 的 需 要，选 择 适 当 的 技 术。③图 像 解 释。要 正 确 地 解 释 一 张 高 分 子 的 显 微 结 构 照 片，必 须 具 备 两 方 面 知 识：一 是 光 学 成 像 原 理 的 知 识，了 解 在 样 品 中 光 和 物 质 发 生 什 么 相 互 作 用；二 是 有 关 高 分 子 材 料 的 背 景 知 识。

一、实验目的与要求

1. 熟悉偏光显微镜的构造，掌握偏光显微镜的使用方法。
2. 观察不同结晶温度下得到的球晶形态，估算聚合物球晶大小。
3. 测定聚合物在不同结晶度下晶体的熔点。
4. 测定不同温度下聚合物的球晶生长速度。

二、实验原理

聚合物的结晶受到外界条件影响很大,而结晶聚合物的性能与其结晶形态等有密切的关系,所以对聚合物的结晶形态研究有着很重要的意义。聚合物在不同条件下形成不同的结晶,比如单晶、球晶、纤维晶等,而其中球晶是聚合物结晶时最常见的一种形式。球晶可以长得比较大,直径甚至可以达到厘米数量级。球晶是从一个晶核在三维方向上一齐向外生长而形成的径向对称的结构,由于是各向异性的,就会产生双折射的性质。因此,普通的偏光显微镜就可以对球晶进行观察,因为聚合物球晶在偏光显微镜的正交偏振片之间呈现出特有的黑十字消光图形。

偏光显微镜的最佳分辨率为 200nm,有效放大倍数超过 500~1000 倍,与电子显微镜、X 射线衍射法结合可提供较全面的晶体结构信息。

球晶的基本结构单元是具有折叠链结构的片晶,球晶是从一个中心(晶核)在三维方向上一齐向外生长晶体而形成的径向对称的结构,即一个球状聚集体。

光是电磁波,也就是横波,它的传播方向与振动方向垂直。但对于自然光来说,它的振动方向均匀分布,没有任何方向占优势。但是自然光通过反射、折射或选择吸收后,可以转变为只在一个方向上振动的光波,即偏振光。一束自然光经过两片偏振片,如果两个偏振轴相互垂直,光线就无法通过了。光波在各向异性介质中传播时,其传播速度随振动方向不同而变化,折射率值也随之改变,一般都发生双折射,分解成振动方向相互垂直、传播速度不同、折射率不同的两条偏振光,而这两束偏振光通过第二个偏振片时,只有在与第二偏振轴平行方向的光线可以通过,而通过的两束光由于光程差将会发生干涉现象。

在正交偏光显微镜下观察,非晶体聚合物因为其各向同性,没有发生双折射现象,光线被正交的偏振镜阻碍,视场黑暗。球晶会呈现出特有的黑十字消光现象,黑十字的两臂分别平行于两偏振轴的方向,而除了偏振片的振动方向外,其余部分就出现了因折射而产生的光亮。

三、实验仪器与试样

(1) 仪器:奥林巴斯(Olympus) BX51 型热台偏光显微镜系统,该系统由三部分组成,即显微镜、热台、电脑。

(2) 试样:聚丙烯(PP)、聚乙烯(HDPE)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)等。

四、实验步骤

1. 聚合物的试样制备

(1) 熔融法制备聚合物球晶 首先把已洗干净的载玻片、盖玻片及专用砝码放在恒温熔融炉内,在选定温度(一般比 T_m 高 30℃)下恒温 5min,然后把少许聚合物(几毫克)放在载玻片上,并盖上盖玻片,恒温 10min 使聚合物充分熔融后,压上砝码,轻轻压试样至薄并排去气泡,再恒温 5min,在熔融炉有盖子的情况下自然冷却到室温。有时,为了使球晶长得更完整,可在稍低于熔点的温度恒温一定时间再自然冷却至室温。本实验制备 PP 和 PE 球晶时,分别在 230℃ 和 220℃ 熔融 10min,然后在 150℃ 和

120℃保温 30min (炉温比玻片的实际温度高约 20℃, 实验温度为炉温), 在不同恒温温度下所得的球晶形态是不同的。

(2) 直接切片制备聚合物试样 在要观察的聚合物试样的指定部分用切片机切取厚度约为 $10\mu\text{m}$ 的薄片, 放于载玻片上, 用盖玻片盖好即可进行观察。为了增加清晰度, 消除因切片表面凹凸不平所产生的分散光, 可于试样上滴加少量与聚合物折射率相近的液体, 如甘油等。

(3) 溶液法制备聚合物晶体试样 先把聚合物溶于适当的溶剂中, 然后缓慢冷却, 吸取几滴溶液, 滴在载玻片上, 用另一清洁盖玻片盖好, 静置于有盖的培养皿中 (培养皿放少许溶剂使保持有一定溶剂气氛, 防止溶剂挥发过快), 让其自行缓慢结晶。或把聚合物溶液注在与其溶剂不相溶的液体表面, 让溶剂缓慢挥发后形成膜, 然后用玻片把薄膜捞起来进行观察, 如把聚癸二酸乙二醇酯溶于 100℃ 的溴苯中, 趁热倒在已预热至 70℃ 左右的水上, 控制一定的冷却速度冷至室温即可。

2. 偏光显微镜调节, 检查 (即无试样观察)

(1) 正交偏光的校正 所谓正交偏光, 是指偏光镜的偏振轴与分析镜的偏振轴呈垂直。将分析镜推入镜筒, 转动起偏振镜来调节正交偏光。此时, 目镜中无光通过, 视区全黑。在正常状态下, 视区在最黑的位置时, 起偏振镜刻线应对准 0° 位置。

(2) 调节焦距, 使物像清晰可见 步骤如下: 将欲观察的薄片置于载物台中心, 用夹夹紧。从侧面看着镜头, 先旋转微调手轮, 使它处于中间位置, 再转动粗调手轮将镜筒下降使物镜靠近试样玻片, 然后在观察试样的同时慢慢上升镜筒, 直至看清物体的像, 再左右旋动微调手轮使物体的像最清晰。切勿在观察时用粗调手轮调节下降, 否则物镜有可能碰到玻片硬物而损坏镜头, 特别在高倍时, 被观察面 (样品面) 距离物镜只有 0.2~0.5mm, 一不小心就会损坏镜头。

(3) 物镜中心调节 偏光显微镜物镜中心与载物台的转轴 (中心) 应一致, 在载物台上放一透明薄片, 调节焦距, 在薄片上找一小黑点移至目镜十字线中心 O 处, 载物台转动 360° , 如物镜中心与载物台中心一致, 不论载物台如何转动, 黑点始终保持原位不动; 如物镜中心与载物台中心不一致, 那么, 载物台转动一周, 黑点即离开十字线中心, 绕一圆圈, 然后回到十字线中心, 如图 1-1 所示。

显然十字线中心代表物镜中心, 而圆圈的圆心 S 即为载物台中心。中心校正的目的就是要使 O 点与 S 点重合。由于载物台的转轴是固定的, 所以只能调节物镜中心位置, 将中心校正螺母套在物镜钉头上, 转动螺母来校正。具体校正步骤如下。

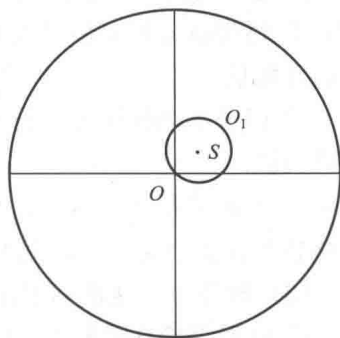


图 1-1 显微镜物镜中心调节

① 薄片位于载物台, 调节焦距, 在薄片上任找一黑点, 使其位于十字线中心 O 点。

② 转动载物台 180° 小黑点移动至 O_1 , 距十字线中心较远。 O_1 等于物镜中心与载物台中心 S 之间距离的两倍, 转动物镜上的两个螺母, 使小黑点自 O_1 移回 O 、 O_1 距离的一半。

③ 用手移动薄片, 再找小黑点 (也可以是第一次的那个黑点), 使其位于十字线中

心,转动载物台,小黑点所绕圆圈比第一次小。如此循环,直到移动载物台小黑点在十字线中心不移动。

(4) 计算机显示观察实验操作

- ① 先打开显微镜、冷热台的开关,再开计算机电源开关。
- ② 双击电脑桌面上的“Linksys”测试软件,连接仪器。
- ③ 设置文件名、物镜倍数等条件。
- ④ 将待测样品放入工作台,调节显微镜的工作台旋钮,直至屏幕上显示的图像清晰。
- ⑤ 设置升温速度、达到温度、滞留时间及拍摄时间间隔。开始测试。
- ⑥ 测试过程中,升降温时随时调节工作台的旋钮,使图像清晰。
- ⑦ 测试完毕后,关闭测试软件,取下样品。

3. 聚合物试样结晶观察

(1) 聚合物的结晶形态观察 聚合物晶体薄片,放在正交偏光显微镜下观察,表面不是光滑的平面,而是有颗粒突起的。这是由于样品的组成和折射率是不同的;折射率愈大,成像的位置愈高;折射率愈低,成像位置愈低。聚合物结晶具有双折射性质,视区有光通过,球晶晶片中的非晶态部分则是光学各向同性,视区全黑。双折射的大小依赖于分子的排列和取向,能观察拉伸引起的分子取向双折射产生的贡献。

① 把聚光镜(拉索透镜)加上,选用高倍物镜($40\times$, $60\times$)并推入分析镜、勃氏镜。

② 把待测 PET 膜、PP 膜置于载物台,观察消光黑十字、干涉色及一系列消光同心圆环。

③ 将载物台旋转 45° 后再观察消光图。

(2) 聚合物球晶尺寸的测定 测定聚合物球晶大小,将聚合物晶体薄片放在正交偏光显微镜下观察,用显微镜目镜分度尺测一球晶直径,测定步骤如下。

① 将带有分度尺的目镜插入镜筒内,将载物台显微尺置于载物台上,使视区内同时出现两尺。

② 调节焦距使两尺平行排列、刻度清楚,并使两零点相互重合,即可算出目镜分度尺的值。

③ 取走载物台显微尺,将预测的样品置于载物台视域中心,观察并记录晶型,读出球晶在目镜分度尺上的刻度,即可算出球晶直径大小。

(3) 球晶生长速度的测定

① 将聚丙烯样品在 200°C 下熔融,然后迅速放在 25°C 的热台上,每隔 10min (时间间隔取决于结晶速率的快慢)把球晶的形态拍摄下来,直到球晶的大小不再变化为止。

② 冲洗底片,并进行放大,测量出不同时间球晶的大小,用球晶半径对时间作图,得到球晶生长速度。

(4) 不同温度下结晶聚合物晶体熔点的测定

① 预先将电热板调节到 200°C ,使聚丙烯充分熔融,然后分别在 20°C 、 25°C 、 30°C 下结晶。每个结晶样品置于偏光显微镜的热台上加热,观察黑十字开始消失的温度、消失一半的温度和全部消失的温度,记下这三个熔融温度。

- ② 实验完毕，关掉热台的电源，从显微镜上取下热台。
- ③ 关闭汞弧灯。

五、数据处理

- ① 采用显微镜成像系统实时拍摄样品球晶的黑十字消光图，并打印。
- ② 以球晶直径对样品结晶时间作图，所得直线的斜率即为该温度下球晶的径向生长速率。
- ③ 记录不同结晶温度下样品的熔融温度。

六、注意事项

- 1. 一定要联机成功后进入测试程序。
- 2. 在 Show window 上设置的物镜倍数要与显微镜上的一致。
- 3. 升温速度不能超过 $130^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，高温不超过 $600^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，低温不超过 $-196^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

七、思考题

- 1. 聚合物结晶过程有何特点？形态特征如何（包括球晶的大小和分布，球晶边界，球晶的颜色等）？结晶温度对球晶形态有何影响？
- 2. 利用晶体光学原理解释正交偏光系统聚合物球晶的黑十字消光现象。
- 3. 聚合物结晶体生长依赖什么条件，在实际生产中如何控制晶体的形态？

实验二 扫描电子显微镜观察聚合物的微观结构

扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, 简称 SEM) 是一种观察材料表面微观形貌和分析元素及其含量的非常重要的大型仪器, 目前被各种科学研究领域和工业生产部门广泛应用。SEM 有利于研究材料的表面微观形貌、成分或者元素种类及含量对其各种性能的影响, 建立宏观性能与微观结构之间的内在联系; 通过对该仪器的工作原理、各种功能、仪器结构、操作技能的学习和掌握, 能够提高研究人员科研水平, 从而促进科学的进步和社会的发展。

一、实验目的与要求

1. 了解扫描电子显微镜的工作原理、仪器结构和各种功能。
2. 掌握仪器的基本操作和数据的相关处理。

二、实验原理

1. 聚焦电子与试样的相互作用

扫描电镜的聚焦电子束轰击试样时, 在其表面区域会与原子产生两种相互作用。当高能入射电子与原子核碰撞时, 由于二者质量相差太大, 因而除电子运动方向发生偏移外, 其能量几乎不变, 即为弹性散射作用; 而当入射电子与原子内核外电子碰撞时, 除运动方向发生变化外, 其能量也将有所损失, 即为非弹性散射作用。扫描电镜入射电子束与试样表面原子发生上述两种相互作用并激发出二次电子、背散射电子、透射电子、俄歇电子以及特征 X 射线等信号物质。

(1) 背散射电子 背散射电子是被试样表面的原子核反弹回来的部分入射电子, 其中包括弹性背散射电子和非弹性背散射电子。弹性背散射电子是指被原子核所反弹的散射角大于 90° 的入射电子, 其能量没有损失或极少损失; 非弹性背散射电子是入射电子和试样表面的核外电子多次碰撞所反弹的入射电子, 不仅运动方向改变, 能量也根据碰撞次数有不同程度的损失, 因此能量分布范围很宽, 从数十电子伏直到数千电子伏。但从总体分析, 弹性背散射电子数量占绝大部分。背散射电子来自试样表层以下几百纳米的深度范围, 其产额可用 $\pi = KE^m$ 表示, 式中, K 、 m 均为与原子序数有关的常数, 背散射电子产额随试样原子序数增大而增多。因此, 采用背散射电子信号不仅能够分析表面形貌, 而且可以显示原子序数的衬度, 定性地分析成分。

(2) 二次电子 当高能入射电子与试样表面原子核外电子发生非弹性散射作用时, 入射电子将能量传递给核外电子, 使其获得足够能量后脱离原子核的束缚而逃逸出来的核外电子叫做二次电子。由于原子核和外层价电子间的结合能很小, 因此外层价电子比较容易脱离原子束缚而逃逸, 使原子发生电离, 根据统计学分析, 二次电子中 90% 来自原子外层的价电子。

二次电子的能量很低 (一般低于 50eV), 因此仅只有试样表层以下 5~10nm 的深度范围内的二次电子能够逃逸至样品室, 因此扫描电镜利用二次电子信号所观察的是试样

的表面微观形貌。二次电子出射比例为 $\delta = N_s/N_i$ ，式中， N_s 为二次电子数量； N_i 为入射电子数量。出射系数与入射角 α （入射电子和试样表面法线之间的夹角）有很大关系，由 $\delta_a = \delta/\cos\alpha$ 表示。可见，二次电子产额随入射角的增加而增大，并且增加幅度也越来越大，所以试样表面入射角度大的区域如边缘、棱角、尖峰等区域会产生非常多的二次电子，因此，二次电子产额对试样的表面形貌十分敏感，扫描电子显微镜利用二次电子信号能够非常直观有效地显示样品的表面形貌。

(3) 特征 X 射线 当高能电子束轰击试样时，受到试样原子的非弹性散射，将其能量传递给原子而使其中某个内壳层的电子被电离激发而脱离该原子，内壳层上出现一个空位，原子处于不稳定的高能激发态。根据能量的最低原则，在激发后的瞬间 (10^{-12}s 内) 一系列外层电子向内层空轨跃迁以填补内层电子的空缺，促使原子恢复到最低能量的基态，在此转换过程中的能量差以特征 X 射线和俄歇电子形式释放。X 射线辐射是一种量子或者光子组成的粒子流，具有能量。特征 X 射线能量 E 与样品原子序数 Z 存在特定函数关系： $E=A(Z-C)^2$ ，式中， A 和 C 是与 X 射线谱线系有关的常数。根据 Moseley 定律，如果采用 X 射线探测器检测到试样微区中存在某一种特征能量的 X 射线，可以判定该微区中存在相应的元素。

2. 工作原理

扫描电子显微镜利用聚焦电子束轰击试样表面，与其发生相互作用从而激发出二次电子、背散射电子和特征 X 射线三类与样品微观形貌或者成分有关的信号物质，采用相应的探测器收集表达样品表面特征信息的信号，转变成电压信号，经视频放大后输入到显像管栅极，调制与入射电子束同步扫描的显像管亮度，在其荧光屏上便得到了与样品表面的形态相对应的灰度，使电子束在银光屏上的扫描与电子束在样品表面上的扫描同步，在屏幕上便形成了一幅反映样品表面形态的真实图像或者微区成分图谱。

三、实验仪器与试样

- (1) 仪器：扫描电子显微镜 (JSM 6510LV)；能谱仪 (EDXA 32)。
- (2) 试样：粉末、薄膜、聚合物块状物、生物样品 (树叶)。

四、实验步骤

1. 样品制备

剪取适当长度导电双面胶粘贴在选择样品台上，将所需观察的样品牢固地粘接至双面胶表面，根据不样品做适当处理，如较厚的块状样品需要做表面的导电胶搭接；粉末样品需要采用强力吹进行吹扫处理等。

2. 样品喷金处理

对于导电性差或者根本不导电材料需要进行喷金处理，防止电荷在样品表面积累使得样品放电，导致图像观察不清楚、图像漂移、亮暗条纹出现等画面异常现象，同时也避免高能电子束对样品损伤。采用离子溅射仪对样品表面喷金处理工艺包含喷金电流、时间、惰性气体的循环清洗，根据本设备的说明书载录，当参数设置为 $I=20\text{mA}$ ， $t=$

30s 时, 中心区域覆盖的靶材厚度为 8nm。因此, 依据近几年的实践操作设置不同样品的技术参数为: $I=20\text{mA}$, $t=40\sim 50\text{s}$ (半导体); $I=20\text{mA}$, $t=80\sim 100\text{s}$ (聚合物)。

3. 样品观测

将处理过的样品放入样品室内, 关闭舱门, 启动抽真空模式 (EVAC) 直至样品真空度达到观察要求。当 Vacuum Status 显示 Ready 时, 静候 1~2min 后, 开启电子枪高压至 [HT ON] 状态, 移动样品台寻找需要观测的样品区域, 调整合适的放大倍数、加速电压、电子束斑以及工作距离等仪器参数, 调节焦距旋钮、像散 XY 轴旋钮, 直至图像呈现清晰画面, 调节图像对比度和亮度, 最后点击 SCAN 4 或者 PHOTO 启动照相模式进行拍照, 选择 JPG、PMN 等格式进行保存。如果需要采用背散射电子信号观察微区的成分像, 将信号源切换到 BEIW 的 Compo、Topo 或者 Shadow 信号, 其他步骤同上。

4. 更换样品

关闭电子枪高压至 HT OFF 状态, 启动充气模式 (VENT) 至对话框出现, 此时样品室气压内外一致, 打开样品室舱门, 更换样品, 其他操作步骤如上述 3 所示。

5. 关机

点击电子枪高压使之由 [HT ON] 变成 [HT OFF] 状态, 然后关闭 SEM 主程序, 关闭计算机, 旋转主机电源钥匙使之由 [I] 到 [O] 位置, 关掉 SEM 电源, 大约 30min 关掉循环水系统。

五、数据处理

选择需要的试样区域后, 调节各种参数至图像清晰可见, 点击 SCAN 4 或者 PHOTO 启动照相模式进行拍照, 选择 JPG、PMN 等格式进行保存即可。

六、注意事项

1. 本实验操作中各种仪器参数的调节不到位特别是像散的消除不完全很容易造成图像的不清晰。
2. 样品的导电性差或者导电处理不好也不容易获得好的图像。

七、思考题

1. 为什么扫描电镜可以利用二次电子信号反应试样微区形貌特征?
2. 电镜的固有缺陷有哪几种? 像散是怎样产生的?

实验三 密度法测定聚合物的结晶度

高分子材料的密度是表征其物理性质的一个重要参数,它受聚合物的化学结构、形态结构以及高分子材料组成的影响,尤其是结晶性聚合物,密度与表征内部结构规整程度的结晶度有密切关系。密度的测定可用来计算聚合物的结晶度,配合其他实验技术用以探索聚合物的结构和性能特征;可以初步估计高分子材料的类型和质量,计算高分子材料的质量和体积。生产上往往利用密度来计算高分子材料的比强度和体积成本以及控制产品质量。测定密度常见的方法有比重瓶法、浸渍法、浮力法、膨胀计法、密度梯度法以及折射法等。各种方法的测试原理和适应性有所不同,使用的仪器设备、操作难易和精确程度也有差异。

本实验利用浮力法和浸渍法测定的密度,从而计算聚合物的结晶度。

一、实验目的与要求

1. 掌握密度法测定聚合物结晶度的原理与方法。
2. 掌握浮力法和浸渍法测定聚合物密度的原理与方法。

二、实验原理

1. 密度与结晶度

通常测定聚合物结晶度的方法有 X 射线分析法、量热法、红外光谱法以及密度法。密度法测定结晶度的依据是聚合物的两相结构模型,即晶态聚合物内部有且仅有两相——晶区和非晶区。晶区内分子链规整堆砌,非晶区内分子链无规排列,使晶区密度 ρ_c 大于非晶区密度 ρ_a ,或晶区比体积 V_c 小于非晶区比体积 V_a 。假定其比体积和密度具有加和性,则聚合物的比体积 V 或密度 ρ 可表示为:

$$V = X_c^w V_c + (1 - X_c^w) V_a \quad (1-1)$$

$$\rho = X_c^v \rho_c + (1 - X_c^v) \rho_a \quad (1-2)$$

式中, X_c^w 、 X_c^v 分别表示聚合物的质量结晶度与体积结晶度,即晶态聚合物内晶区重量或体积占总聚合物质量或体积的分数。

$$X_c^w = \frac{V_a - V}{V_a - V_c} = \frac{(1/\rho_a) - (1/\rho)}{(1/\rho_a) - (1/\rho_c)} = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \times \frac{\rho_c}{\rho} \quad (1-3)$$

$$X_c^v = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \quad (1-4)$$

因此,只需要测定聚合物的密度及从文献中查得晶区密度、非晶区密度,即可计算聚合物的结晶度。其中晶区密度假定与完全结晶试样密度相同,可通过聚合物晶胞结构参数计算,非晶区密度假定与完全非晶试样的密度相同,可根据聚合物熔体密度或比体积对温度作图外推得到。本书附录一中列出了一些常见结晶性聚合物的完全结晶和完全非晶时的密度,可供参考。

需要指出的是,虽然结晶度的概念已沿用很久,但是结晶聚合物中存在不同程度的

有序结构，晶区和非晶区的界限并不明确，准确测定晶区的含量比较困难，而且测定结晶度的方法不同，涉及的有序状态也不一样，使得不同方法测定结晶度的结果也不尽相同。因此，报道聚合物结晶度时，应注明测试方法。

2. 密度的测定

直读式相对密度仪是根据高分子材料在液体中的浮力（若聚合物的密度与液体相等时则悬浮在液体当中）和平行力系力矩平衡原理加以设计制造的。其试样相对密度 ρ 与测量机构的转角 α 存在线性关系，即：

$$\rho = \varphi(\alpha) \quad (1-5)$$

浸渍法是根据阿基米德原理用天平称量聚合物在空气和水中的质量。当试样浸没于水中时，其质量小于在空气中的质量，减小值为试样排开水的质量，试样的体积等于排开水的体积。

三、实验仪器与试样

(1) 试样：直读式相对密度仪试样可为任意形状，质量范围为 3.5~12g；浸渍法（又称天平法）用试样可为任意形状，质量不小于 1g；试样不应有气泡，表面不应用漆膜、油污或杂质。

(2) 仪器：浮力法为相对密度仪，主要结构如图 1-2 所示。

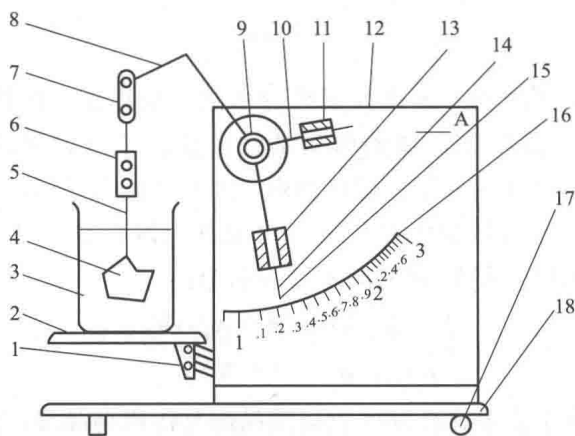


图 1-2 相对密度仪

- 1—抬起机构；2—托盘；3—烧杯；4—试样；5—针；6—插针座；7—锤钩；8—梁；
9—滚动轴承；10—短臂；11—两个螺钉砝码；12—刻度盘；13—两个滑动砝码；
14—长臂；15—指针；16—刻度线；17—水平调整螺钉；18—底座

(3) 浸渍法：天平（感量为 0.001g，最大称重 200g 或以上），金属丝（直径小于 0.10mm），容器（可用 500ml 的烧杯）。

四、实验步骤

1. 直读式相对密度仪法测定聚合物的密度

① 将长臂上的滑动砝码滑到底部，调整短臂上的螺钉砝码，直到指针正确地指在