



高等学校教材
高分子科学与工程系列教材

高分子物理实验

● 冯开才 李谷 符若文 刘振兴 编

Chemical Industry Press



化学工业出版社
教材出版中心

高等学校教材
高分子科学与工程系列教材

高分子物理实验

冯开才 李 谷 符若文 刘振兴 编



化学工业出版社
教材出版中心

· 北京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

高分子物理实验/冯开才, 李谷, 符若文, 刘振兴编.
—北京: 化学工业出版社, 2004. 6
ISBN 7-5025-5667-2

I. 高… II. ①冯…②李…③符…④刘… III. 高聚
物物理学-实验 IV. 0631-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 051640 号

高等学校教材

高分子科学与工程系列教材

高分子物理实验

冯开才 李 谷 符若文 刘振兴 编

责任编辑: 杨 菁

文字编辑: 李 玥

责任校对: 陶燕华 宋 玮

封面设计: 蒋艳君

*

化学工业出版社 出版发行
教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

化学工业出版社印刷厂印刷

三河市宇新装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 11½ 字数 278 千字

2004 年 8 月第 1 版 2004 年 8 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-5667-2/G · 1480

定 价: 20.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

《高分子物理实验》是《高分子物理》的实验教材。本书力图从理论和实践的结合上来阐述结构与性能关系的某些基本原理，通过实验使学生进一步加深理解高分子物理的科学原理，掌握高分子物理领域内的一些研究方法和实验技能，为以后的学习和从事高分子学科类的工作打下基础。

本书对每个实验的目的、基本原理均作了较为详细的叙述。同时对实验技术的关键问题在本书中尽可能详细描述。对实验过程中必须注意的事项，通过编者多年指导高分子物理实验的经验作了较为详细的注释，供学生和指导实验的教师参考。

本书在内容的选取上，除了常规基本实验外，还充分考虑到高分子物理学中新近的发展，充实了一些较新的内容，既立足于国内高等学校能达到的仪器和技术水平，又适当参考国外有关这方面的文献资料，尽量满足学科发展的需要，力求做到内容全面。本书共编入了35个实验，分7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、聚合物的热性能、聚合物熔体流动性质、聚合物的电性能以及聚合物的简易鉴定。每个实验后均列举了思考题和参考文献，为的是使学生加深对实验的理解，进一步掌握有关知识。书后列举了6个附录，是为了方便学生查阅有关必要的的数据，并了解这些数据的出处，以利于扩大学生的知识面。

本书是编者在长期教学工作中的经验总结，书中每个实验都经过了对本专业本科生或研究生教学的实践，是一本实用性很强的教学用书。限于编者水平和经验，本书可能会有些不妥之处，敬请读者不吝指正。

本书编写过程中得到了中山大学高分子学科许多老师的热情支持，在此一并致以深切的谢意。

编 者

2004年2月于中山大学

内 容 提 要

本书共精选了 35 个实验，除了经典的常规测试方法，还注意收进一些国内较新的研究成果及现代测定高分子结构的方法和手段。书中对每一个实验目的、基本原理都做了较详细的叙述；对实验技术的关键问题，实验过程中需特别注意的事项，以及编者多年指导高分子物理实验的经验、体会，均注以详细的说明或加以附注。每个实验后面均列有思考题和参考文献，便于读者加深对实验的理解和掌握。书后附有 6 个附录，方便查阅。

本书可作为大专院校高分子专业学生、研究生及教师的教学参考书，也可供从事高分子科学和材料研制、开发、测试工作的科技人员参阅。

目 录

第一单元 聚合物的溶液性质	1
实验一 再沉淀法纯化聚合物样品.....	1
实验二 气相渗透计 (VPO) 测定聚合物的数均分子量	4
实验三 渗透压法测定聚合物的分子量和 Huggins 参数	7
实验四 黏度法测定聚合物的黏均分子量	12
实验五 θ 溶液黏度法测定无干扰高分子链的均方末端距	18
实验六 光散射法测定聚合物的重均分子量及分子尺寸	23
实验七 聚合物的沉淀分级	29
实验八 GPC 法测定聚合物的分子量及分子量分布	32
第二单元 聚合物的结构分析	42
实验九 密度梯度管法测定聚合物的密度	42
实验十 膨胀计法测定聚合物的结晶动力学参数	46
实验十一 光学显微镜法观察聚合物的结晶形态	49
实验十二 光程差法测定聚合物纤维的双折射参数	55
实验十三 扫描电子显微镜法观察聚合物聚态结构	61
实验十四 激光小角光散射法观察聚合物的球晶	66
实验十五 X 射线衍射法分析聚合物晶体的结构	70
实验十六 红外光谱法鉴定聚合物的结构特征	73
实验十七 溶胀压缩法测定聚合物的交联度	77
第三单元 聚合物的力学性能	82
实验十八 聚合物温度-形变曲线的测定	82
实验十九 聚合物温度-形变和差热分析曲线的同时测定	86
实验二十 聚合物拉伸强度和断裂伸长率的测定	90
实验二十一 聚合物材料弯曲强度的测定	93
实验二十二 聚合物材料冲击强度的测定	96
实验二十三 聚合物蠕变曲线的测定	99
实验二十四 聚合物应力松弛曲线的测定	102
实验二十五 动态黏弹谱法测定聚合物的动态力学性能	105
实验二十六 扭辫分析法测定聚合物的动态力学性能	111
第四单元 聚合物的热性能	115
实验二十七 聚合物的热谱分析——差示扫描量热法 (DSC)	115
实验二十八 聚合物的热重分析 (TGA)	119
实验二十九 聚合物材料的热变形温度的测定	122

实验三十 聚合物材料的维卡软化点的测定·····	124
第五单元 聚合物熔体流动性质 ·····	127
实验三十一 高聚物熔体流动特性的测定·····	127
实验三十二 塑料熔体流动速率的测定·····	131
第六单元 聚合物的电性能 ·····	135
实验三十三 Q表法测定聚合物的介电系数和介质损耗·····	135
实验三十四 聚合物电阻的测定·····	138
第七单元 聚合物的简易鉴定 ·····	143
实验三十五 聚合物的定性鉴别·····	143
附录 ·····	150
I 塑料、橡胶、纤维的缩写语·····	150
II 常用溶剂的纯化方法·····	151
III 聚合物沉淀分级常用的溶剂和沉淀剂·····	153
IV 常用溶剂的物理常数·····	157
V 常见聚合物的物理常数·····	165
VI 常见聚合物特性黏度-相对分子质量(M_r)关系 $[\eta]=MK^a$ 参数表·····	167

第一单元 聚合物的溶液性质

实验一 再沉淀法纯化聚合物样品

通常说的聚合物纯化是指除去聚合物样品中的低分子物和不溶杂质。

聚合物纯化的方法通常有：抽提法、离子交换树脂法和再沉淀法。

抽提法是用溶剂抽提聚合物中的杂质的方法，因为溶剂仅对低分子进行选择性的溶解（故此法常用于分析聚合物中所含的其他成分），对聚合物是不溶的，溶剂难以渗入样品中，故纯化效率较低，需要的时间也较长。

离子交换树脂法适用于带电荷的聚电解质的纯化。

本实验采用的再沉淀法，是先将聚合物样品溶于某种溶剂，然后向溶液里添加沉淀剂，使聚合物再沉淀出来，而杂质留在溶液中，沉淀物再在真空下干燥，除去挥发性物质，达到分离提纯的目的。该法所用仪器简单，操作容易，是最常用的纯化方法。

一、实验目的

1. 掌握聚合物溶解的规律及溶剂的选择原则，特别要了解溶解度参数的概念及其应用。
2. 掌握聚合物纯化的基本方法和技术、掌握接触过聚合物的玻璃仪器的洗涤方法。

二、基本原理

由普通方法聚合得到的聚合物并不纯净。例如由游离基聚合得到的样品里，往往可能含有少量的引发剂和没有转化完全的单体；采用乳液聚合则产品里会混有少量乳化剂；在嵌段共聚或接枝共聚时，在共聚物中会有均聚物；在一些聚合物的制品中，含有较多的增塑剂、染色剂等添加剂。为了研究聚合物本身结构和性能，首先必须除去样品中的杂质，也就是说必须采用有效的方法使聚合物样品纯化。

纯化包含两层意思：①除去聚合物样品中的低分子物（如单体、引发剂、乳化剂等）和不溶性的机械杂质等；②由于聚合物的多分散性，纯的聚合物样品也必然是各种分子量的聚合物的混合物。将聚合物样品分成不同分子量范围的级分，称为聚合物分级（详见实验七，本实验不作介绍）。

聚合物由于分子大，其溶解时存在小分子、高分子链段和整个高分子3种主要的运动单元，所以决定了聚合物溶解的特点，即溶解所需的时间较长，溶解要经历溶胀的阶段。溶解前的溶胀现象在聚合物中是经常遇到的，因此有时被用做是否是聚合物的初步估测。但这仅对无定形聚合物中的线型和网型聚合物有效。一般来说，聚合物分子量越大，溶解越困难。晶态聚合物是比较难溶的，但若是极性聚合物在溶剂中能产生溶剂化作用，则较容易溶解。非极性晶态聚合物通常只在其熔点略低的温度时才能溶解。

为了溶解某一聚合物，首先要找出能溶它的溶剂，选择溶剂有3个原则，即极性相似原则、溶剂化原则和内聚能密度相近原则。

定义单位体积的汽化能为内聚能密度，表达为 $\Delta E/V$ 。实际上人们用内聚能密度的平方根作为选择溶剂的依据，并称之为溶度参数

$$\delta = (\Delta E/V)^{1/2} \quad (1-1)$$

当聚合物溶度参数 δ_p 与溶剂的溶度参数 δ_s 相近时，往往认为这两者是可以互溶的。例如聚苯乙烯 ($\delta_p = 17.3 \sim 19.0$)，可溶于苯 ($\delta_s = 18.7$)、氯仿 ($\delta_s = 19.0$)、乙酸乙酯 ($\delta_s = 18.6$) 等溶剂。聚氯乙烯 ($\delta_p = 19.2 \sim 22.0$) 可溶于二氯乙烷 ($\delta_s = 20.0$)、环己酮 ($\delta_s = 20.2$) 等溶剂。一般来说，溶解聚合物的溶剂的溶度参数 δ_s 与聚合物本身的溶度参数 δ_p 完全相等是很少的。 δ_s 与 δ_p 之间允许有一个差值。通常两者溶度参数之差 $\Delta\delta = |\delta_s - \delta_p|$ 落在 $1.7 \sim 2.0$ 之间时，两者被认为是可互溶的。实验证明， $\Delta\delta = 0$ 时两者的互溶性最好。溶度参数也可以作为选择混合溶剂的依据，对于混合溶剂，其溶度参数可由下式求出。

$$\delta_{sm} = \frac{X_1 \tilde{V}_1 \delta_1 + X_2 \tilde{V}_2 \delta_2}{X_1 \tilde{V}_1 + X_2 \tilde{V}_2} \quad (1-2)$$

式中， X 为组分的摩尔分数； \tilde{V} 为组分的偏摩尔体积。

混合溶剂的溶度参数经常用以下更为简单的线性加和式计算。

$$\delta_{sm} = \phi_1 \delta_1 + \phi_2 \delta_2 \quad (1-3)$$

式中， ϕ 为组分的体积分数。

许多聚合物常常可以溶于两种非溶剂的混合物。例如，硝化纤维既不溶于乙醇，也不溶于乙醚，却可以溶于它们的混合物中，因混合溶剂的溶度参数更接近该聚合物的溶度参数。此例为选择一些难溶聚合物的溶剂提供了一条线索。

高聚物溶度参数 δ_p 的测定：选择一种能溶解高聚物的溶剂，将高聚物溶解在其中（必要时可加热），然后再选一种 δ_s 低于该溶剂（ $\Delta\delta$ 越大越好）的非溶剂，慢慢滴加入溶液，当刚出现浑浊时停止滴加，称出所加的质量，按式（1-2）算出混合溶剂的 δ_{sm} ，这就是高聚物 δ_p 的下限。另外选一种 δ_s 高于该溶剂的非溶剂（如 H_2O ），按上法求出 δ_p 的上限，取其平均值就是该高聚物的溶度参数 δ_p 。

配制待纯化聚合物的溶液时溶液浓度视分子量而定。若分子量较大，浓度可低些；若分子量较小，浓度可高些。否则若浓度太高，溶液太黏稠，加沉淀剂时聚合物呈硬团状析出，易把杂质包在聚合物沉淀中；若浓度太低，虽加入沉淀剂，低分子量部分在混合溶剂中仍有一定的溶解度，则析不出或呈浑浊而损失。因此所配聚合物溶液以加入沉淀剂后聚合物呈絮状析出为好。

高聚物黏结在玻璃仪器上后，不宜采用在有机化学、无机化学及分析化学实验中常用的洗涤剂洗涤的方法，要视具体情况进行处理。接触过高聚物的玻璃仪器应马上洗涤，刷子可以伸进去的，用去污粉、肥皂粉立即擦洗。熔结玻璃漏斗、黏度计等用能溶解所接触高聚物的溶剂洗涤。接触时间较长的，用溶剂回流或浸泡数小时乃至数天，若高聚物还不能洗去时，则采用能溶于水的溶剂（如丙酮、乙醇等）浸泡，再用亚硝酸钠的浓硫酸溶液浸泡，也可用硝酸或王水浸泡，不宜用一般的洗液浸泡。

三、实验仪器

三颈瓶、碘量瓶、分液漏斗、2号细菌漏斗、搅拌马达、电炉、烧杯各一个，试管数

支，油浴等。

四、实验步骤

1. 聚合物的溶解性实验

取试管 5 支分别放入：①聚乙烯 (PE) 或聚丙烯 (PP)；②聚氯乙烯 (PVC)；③尼龙-6 (NY-6)；④聚乙烯醇 (PVAL) 或聚丙烯酰胺 (PAM)；⑤涤纶 (PETP)。自己选择适当的溶剂，以 1:20 的体积比加入试管中，观察其溶解情况。必要时可在水浴或油浴中加热 (必须注意溶剂的沸点)。

2. 聚合物的纯化

① 取 0.2g 有机玻璃 (PMMA) 板材，放入碘量瓶中，加入 40mL 丙酮，放置数天，观察试样的溶胀、溶解现象。

② 当样品完全溶解后 (摇动聚合物溶液时，可以看到真溶液与未完全溶解的溶液折光率是有一定的差别的)。将溶液经 2 μ 细菌漏斗过滤入 250mL 三颈瓶中，三颈瓶口安上搅拌器和分液漏斗，见图 1-1。

③ 加 160mL 蒸馏水于分液漏斗中 (沉淀剂用量以溶剂用量的 4~8 倍来拟定，以使聚合物完全析出)，在搅拌的情况下，把 160mL 水在 30min 内滴加到三颈瓶中。滴加过程开始要慢些，避免聚合物呈块状析出，容易把杂质包在聚合物中，当部分沉淀析出后，聚合物溶液的浓度已较低，可以稍快地滴入沉淀剂。加完沉淀剂后，静止片刻，让上层澄清后再加 1~2 滴沉淀剂，如不再出现浑浊，说明沉淀已完全，否则尚需补加沉淀剂，直到沉淀完全为止。

④ 将沉淀物过滤，并用水洗涤数次，收集于培养皿中，在真空烘箱中干燥。

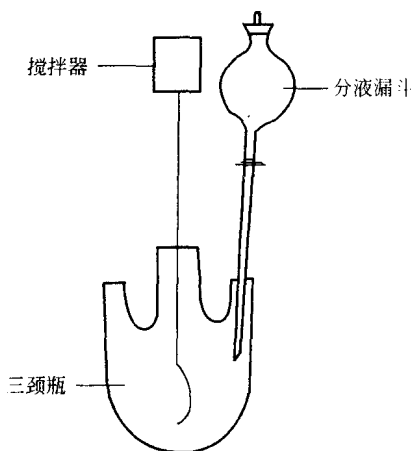


图 1-1 纯化装置

五、报告内容

1. 溶解性实验中，记录每个试样所使用的溶剂名称、用量，溶解时的温度及现象，冷却后所发生的变化。简要说明你选择溶剂的依据。

2. 聚合物纯化过程中所观察到的现象，并做出解释。

思考题

1. 聚合物的溶解有什么特点？试说明实验中的几种聚合物的溶剂是怎样选择的？
2. 若将聚合物溶液加到沉淀剂中，请推想结果会怎样？
3. 当聚合物用沉淀法从溶液中分离时，它的分子量分布是否可能改变？

参考文献

- 1 潘鉴元等. 高分子物理. 广州: 广东科技出版社, 1981
- 2 蒋硕健等译. 高分子化学实验室制备. 北京: 科学出版社, 1981
- 3 黄葆同等译校. 聚合物合成和表征技术. 北京: 科学出版社, 1981
- 4 刘振兴, 冯开才等. 高分子物理实验. 广州: 中山大学出版社, 1991

实验二 气相渗透计 (VPO) 测定聚合物的数均分子量

气相渗透计测定的是数均分子量。测定信号与溶液中溶质的摩尔数成正比，同溶质的分子量成反比。因此，对分子量较大的样品，要获得一定的讯号，所需溶液的浓度也较大，而对分子量较大的样品，在浓度过大时其黏度也大，将引起操作困难和偏离稀溶液理论范围，从而使误差增大。故 VPO 法测定相对分子质量范围一般是 200~20000。测量误差大概是：当 M_r 小于 5000 时，误差小于 5%；当 M_r 大于 5000 时误差小于 10%。另外，气化热小的溶剂也产生较大的讯号，故溶液的浓度要视所使用的溶剂及样品而定。气相渗透计常用于测定低聚物和分子量较低的聚合物。

一、实验目的

了解气相渗透计的工作原理，掌握用气相渗透计测定聚合物数均分子量的实验技术。

二、基本原理

理想溶液的蒸气压下降符合拉乌尔定律

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = x_2$$

式中， x_2 是溶液中溶质的摩尔分数； p_0 是纯溶剂的蒸气压； p 是溶液的蒸气压。

$$x_2 = \frac{\frac{W_2}{M_2}}{\frac{W_1}{M_1} + \frac{W_2}{M_2}} = \frac{\frac{W_2}{M_2}}{\frac{W_1}{M_1}} = \frac{cM_1}{M_2} \quad (2-1)$$

式中， M_1 和 M_2 分别为溶剂和溶质的分子量； W_1 和 W_2 分别为溶剂和溶质的质量； c 为浓度，一般用每千克溶剂含溶质的克数来表示 (g/kg)。

当在恒温、密闭的容器里充有某一种挥发性的溶剂的饱和蒸气时，若置一滴含不挥发溶质的溶液和一滴纯溶剂悬在此饱和蒸气中，则溶剂在溶液中的饱和蒸气压低于纯溶剂的饱和蒸气压。此时就会有溶剂分子自饱和蒸气相凝聚到溶液滴表面上，且放出凝聚热，使溶液滴的温度升高。达到平衡时，溶液滴和溶剂滴之间的温差 ΔT 与溶液中的溶质的摩尔分数 x_2 成正比。

$$\Delta T = Ax_2 = Ac \frac{M_1}{M_2} \quad (2-2)$$

对于某一定溶剂，则

$$\Delta T = \frac{A'c}{M_2} \quad (2-3)$$

式 (2-3) 是气相渗透压测定数均分子量的基础，式 (2-2)、式 (2-3) 中， A 、 A' 皆为比例常数。

若容器中有两只匹配很好的热敏电阻，构成直流惠斯通电桥的两个相邻的桥臂，另有两个桥臂由两只固定电阻组成。当各置一滴溶剂于两只热敏电阻上时，两只热敏电阻的温度应当相同，此时电桥处于平衡状态。如果在其中一只热敏电阻上改加一滴具有一定浓度的溶液时，则由于溶剂的蒸气压差而造成两个液滴之间的温差。溶液滴的温度升高，使该热敏电阻阻值减小（因为热敏电阻具有负的温度系数），这就导致了电桥不平衡，这个不平衡信号

ΔG 与两只热敏电阻之间的温差呈正比。据式 (2-3) 即得

$$\Delta G = \frac{Kc}{M_2} \quad (2-4)$$

$$\frac{\Delta G}{c} = \frac{K}{M_2} \quad (2-5)$$

对于聚合物溶液，由于焓变量 ΔS 不是理想值，只有在极稀的溶液中才接近理想溶液。因此必须测定几个不同浓度的 ΔG 值，然后由 $\Delta G/c$ 对浓度 c 作图，外推到 $c=0$ 时由截距求得 \bar{M}_n 。

$$\frac{\Delta G}{c} = K \left[\frac{1}{\bar{M}_n} + A_2c + \dots \right] \quad (2-6)$$

$$\left(\frac{\Delta G}{c} \right)_{c \rightarrow 0} = \frac{K}{\bar{M}_n} \quad (2-7)$$

仪器常数 K 与溶剂的种类、测试温度、电桥电压、热敏电阻材料的温度系数以及仪器结构等有关，而与溶质的种类、分子量大小等无关。故可以通过一已知分子量的标样来标定仪器常数 K 。

$$K = \left[\frac{\Delta G}{c} \right]_{c \rightarrow 0} M \quad (2-8)$$

三、实验仪器

国产 QX-08 型气相渗透仪、秒表、容量瓶、移液管、注射器及注射针头等 (QX-08 型气相渗透仪的核心部分汽化室的结构如图 2-1 所示)。

四、实验步骤

1. 溶液配制

样品溶液：准确称取聚苯乙烯 (PS) 样品约 0.3g ($\bar{M}_n \approx 8000$)，溶于 10g 新蒸馏的甲苯中，配成原始浓度 c 为 30g/kg (溶剂 1kg 含溶质 30g) 的样品溶液。然后用甲苯分别稀释成 0.2c、0.4c、0.6c 和 0.8c 4 个不同的浓度。

标样溶液：准确称取分析纯的偶氮苯 ($M=182.23$) 标样 0.3g，溶于 10g 新蒸甲苯中。并同样用甲苯分别稀释成 0.2c、0.4c、0.6c 和 0.8c 4 个不同的浓度 [常使用的标样有联苯甲酰 ($M_r=210.22$)、八乙酰蔗糖 ($M=678.6$)、甘油三硬脂酸酯 ($M=891.5$)、偶氮苯 ($M=182.23$) 等]。

2. 仪器使用

① 将匹配电热器 “Ms” 调整在欲使用温度的最佳值上。本实验温度为 35℃。

② 把 “温度选择” 开关拨向实验要求的温度指示位置。

③ 在汽化室中加入 30mL 甲苯溶剂。

④ 打开电源开关。

⑤ 将指温开关打到 “调” 点，调整 “指温调整”，使 “℃” 表的指针指在满刻度线上 (80℃)。然后将指温开关拨向 “测” 位置，此时指针所示的值即为加热铝块内空气的温度。

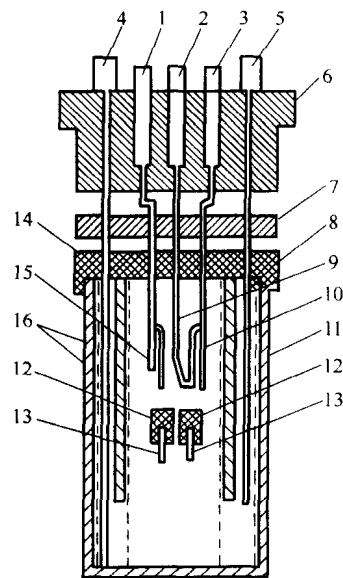


图 2-1 QX-08 型气相渗透仪的汽化室结构

- 1, 2—溶剂预热孔；3—溶液预热孔；
- 4—吸液管；5—注液管；6—保温盖；
- 7—支撑板；8—密封盖；9—溶剂滴管；
- 10—溶液滴管；11—密封缸；
- 12—金属网；13—热敏电阻；
- 14—汽化缸；15—溶剂滴管；
- 16—滤纸筒

⑥ 如“℃”表指示的温度与实验的温度不符，则按“逆”（加热，指示灯亮）或“顺”（停止加热）时针方向调整“控温细调”旋钮。当指示值达到所需的温度时，左右旋转“控温细调”，使其在最灵敏的一点上。调准后，在此温度下稳定 4h。Rs 在各温度下的最佳值列于下表。

测试温度/℃	25	35	50	70
Rs 刻度盘指示值	5154	4630	4625	4620

⑦ 将检流计“G”工作键拨向“滴样”位置。接通电桥电源，调节“桥电压调节”旋钮，使电压“V”表指示在欲使用温度的相应电压值上。各温度的桥路电压值列于下表。

测试温度/℃	25	35	50	70
V 示值/V	0.76	0.56	0.44	0.31

3. 零点测定

仪器稳定后，接通检流计电源，并调节机械零点，使光点指示在左端 -60 处，然后把检流计的分流开关打到“×1”挡，用 1mL 针筒经进样口在两只热敏电阻上各注入 0.2mL 溶剂，开始计时（以下每次滴液完毕均需按表计时）。10min 后，把检流计拨向“工作”位置，使电桥和检流计接通。2min 后，记下稳定点值（即检流计光点所示值），再把检流计开关拨向“滴样”位置。第二次两个滴样孔各注入 0.04mL 溶剂，2min 后，开关拨向“工作”位置，再过 2min 时记下稳定点值。按第二次滴样重复 3~4 次，取连续较重复的稳定点的平均值，即为零点 \bar{G}_0 。 G_0 确定后，“调整旋钮”就不得再转动。零点稳定与否对实验结果有较大影响，为了减少零点漂移，可在实验过程中经常检查 G_0 的数值。

4. 仪器常数 K 的标定

\bar{G}_0 定好后，把检流计“工作”键拨向“滴样”位置。左侧滴样孔滴 0.04mL 溶剂，右侧滴样孔滴 0.20mL、0.2c 浓度的标样溶液，10min 后将“G”拨向“工作”位置，再经 2min 时记下稳定点值。再把“G”拨向“滴样”处，第二次左侧孔仍滴 0.04mL 溶剂，右侧孔则滴 0.04mL 该标样溶液。待 2min 时，将“G”拨向“工作”位置，再经 2min 时，记下稳定点值。然后按第二次滴样再测 2~3 次，取连续较重复的稳定点值平均，得到 $\bar{G}_{1/5}$ ，依 0.4c、0.6c、0.8c 及 c 的浓度顺序按上法测定各浓度下的 \bar{G}_i 。 \bar{G}_i 与零点 \bar{G}_0 之差 $\Delta\bar{G} = \bar{G}_i - \bar{G}_0$ 即为该浓度 G_i 相应的值。

5. 溶液测试

按步骤 4 分别测定 0.2c、0.4c、0.6c、0.8c 和 c 5 个样品溶液 \bar{G}_i 。

五、数据处理

1. 按下表方式列出实验数据，并进行计算。（表中 $c'_i = c_i/c$ 是相对浓度。）

种类	$c'_i/(g/kg)$	\bar{G}_i	G_0	ΔG_i	$\Delta G_i/c_i$
1	0.2				
2	0.4				
3	0.6				
4	0.8				
5	1				

2. 分别把标样和试样相应的 $\Delta G_i/c'_i$ 对 c'_i 作图, 得一直线外推出 $c=0$, 截距即为 $\left[\frac{\Delta G_i}{c_i}\right]_{c \rightarrow 0}$ 。

3. 按式(2-8)算出仪器常数 K 值。

4. 根据仪器常数 K 值, 按下式求出样品的相对分子质量。

$$\bar{M}_n = \frac{K}{\left[\frac{\Delta G}{c}\right]_{c \rightarrow 0}} = \frac{Kc}{\left[\frac{\Delta G}{c'}\right]_{c' \rightarrow 0}} \quad (2-9)$$

每次实验结束时, 管路要用溶剂冲洗干净, 以免溶质残留, 影响下次测量。

思考题

1. VPO 法同其他测定高聚物数均分子量的方法相比有哪些优缺点?
2. VPO 能否用于测定在水溶液中聚合物的分子量?
3. 哪些因素和条件影响仪器常数 K 值?
4. VPO 测定的灵敏度与所用溶剂的类型有何关系?

参考文献

- 1 高玉书. 化学通报, 1978, (3): 25; 高分子通讯, 1980, (2): 112
- 2 蒋硕健等译. 高分子化学实验室制备. 北京: 科学出版社, 1981
- 3 南京大学物理化学教研室. 物理化学. 第四章. 北京: 人民出版社, 1979
- 4 Slade P E. *Polymer Molecular Weights*, part 1. 1975, 142~152
- 5 潘雨生. 高分子通讯, 1981, (2): 158

实验三 渗透压法测定聚合物的分子量和 Huggins 参数

用溶剂分子能通过但溶质分子不能通过的半透膜将高聚物溶液和其溶剂隔开时, 溶液中的溶剂分子会通过半透膜向溶剂一边渗透, 使溶剂一边压强增加, 即渗透压。利用渗透压对溶液的依数性可以测定聚合物的分子量, 同时测得溶剂和聚合物的相互作用参数。聚合物相对分子质量低于 2 万时, 难于制作半透膜; 而相对分子质量大于 10^6 时, 溶质的摩尔数太小, 测量精度就较差。因此, 渗透压法测定聚合物数均分子量的范围在 2 万~100 万。

一、实验目的

了解渗透压法测定聚合物分子量的原理, 掌握测定数均分子量的一种方法。

二、基本原理

当溶剂池和溶液池用一半透膜隔开时, 如图 3-1 所示, 由于纯的溶剂化学位高于溶液中溶剂的化学位, 溶剂便透过膜而进入溶液池, 使液面升高, 最后达到与溶剂池中的化学位数值相同。即渗透平衡时, 两边液柱的压强差 π , 称为溶液的渗透压。设 $F_1(T, p)$ 为溶剂的摩尔自由能, 渗透压平衡时, 溶液中溶剂

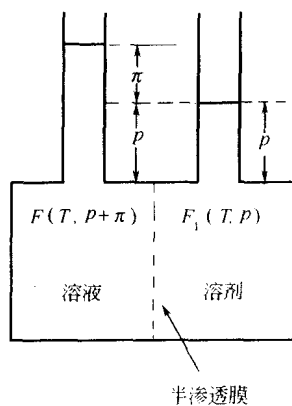


图 3-1 溶液渗透压示意

的摩尔自由能为 $\bar{F}(T, p+\pi)$, 则

$$\begin{aligned}\bar{F}_1(T, p+\pi) &= F_1(T, p) \\ &= \bar{F}_1(T, p) + \left(\frac{\partial \bar{F}}{\partial p}\right)_T \pi \\ &= \bar{F}_1(T, p) + \tilde{V}_1 \pi\end{aligned}\quad (3-1)$$

式中, $\bar{F}_1(T, p)$ 为渗透作用发生前溶液中溶剂的摩尔自由能, 即偏摩尔稀释自由能。

$$\begin{aligned}\Delta \bar{F}_1 &= \bar{F}_1(T, p) - F_1(T, p) \\ &= -\tilde{V}_1 \pi\end{aligned}\quad (3-2)$$

式中, \tilde{V} 为溶剂的偏摩尔体积。稀溶液下, $\tilde{V}_1 \approx V_1$ (溶剂的摩尔体积), 代入式 (3-2) 得

$$\pi = -\Delta \bar{F}_1 / V_1 \quad (3-3)$$

对于高分子溶液, 根据弗洛利 (Flory) 的格子模型有

$$\Delta \bar{F}_1 = RT \left[\ln(1 - \phi_p) + \left(1 - \frac{1}{\chi}\right) \phi_p + \mu \phi_p^2 \right] \quad (3-4)$$

式中, ϕ_p 为高分子的体积分数; μ 为溶剂-高分子相互作用参数; χ 表示一个高分子链所含等于溶剂分子的链段数目。

$$\text{而} \quad \ln(1 - \phi_p) = -\phi_p - \frac{1}{2} \phi_p^2 - \frac{1}{3} \phi_p^3 \quad (3-5)$$

代入式 (3-4)、式 (3-3) 得

$$\pi = RT \left[\frac{\phi_p}{\chi V_1} + \left(\frac{1}{2} - \mu\right) \frac{\phi_p^2}{V_1} + \frac{\phi_p^3}{3V_1} + \dots \right] \quad (3-6)$$

$$\phi_p = \frac{\chi n_p}{n_1 + \chi n_p} \approx \frac{\chi n_p}{n_1}$$

式中, n_1 、 n_p 分别为溶液中溶剂和高分子的物质的量。

故

$$\frac{\phi_p}{V_1} = \frac{\chi n_p}{n_1 V_1} = \chi \frac{n_p}{V} = \chi \frac{c}{M_r} \quad (3-7)$$

式中, V 为溶剂体积; c 为溶液浓度, 是聚合物质量与溶剂体积之比, 单位为 g/cm^3 。

将式 (3-7) 代入式 (3-6) 得

$$\frac{\pi}{c} = RT \left[\frac{1}{M_r} + \left(\frac{1}{2} - \mu\right) \left(\frac{\phi_p}{c}\right)^2 \frac{c}{V_1} + \left(\frac{\phi_p}{c}\right)^3 \frac{c^2}{3V_1} + \dots \right] \quad (3-8)$$

从式 (3-7) 得

$$\frac{\phi_p}{c} = \frac{1}{\rho} \quad (3-9)$$

式中, ρ 为溶液中聚合物的质量密度。

将式 (3-9) 代入式 (3-8), 得

$$\frac{\pi}{c} = RT \left[\frac{1}{M_r} + \left(\frac{1}{2} - \mu\right) \frac{c}{\rho^2 V_1} + \frac{c^2}{3\rho^3 V_1} + \dots \right] \quad (3-10)$$

由此，测定聚合物分子量时，可利用比浓渗透压 (π/c) 对浓度 c 的维利展开式：

$$\frac{\pi}{c} = RT \left[\frac{1}{\bar{M}_r} + A_2 c + A_3 c^2 + \dots \right] \quad (3-11)$$

与式 (3-10) 比较有

$$A_2 = \left(\frac{1}{2} - \mu \right) \frac{1}{\rho^2 V_1}, \quad A_3 = \frac{1}{3\rho^3 V_1}$$

从式 (3-11) 可知，当溶液很稀时， c 很小， c^2 以上可忽略，则式 (3-11) 可写成

$$\frac{\pi}{c} = RT \left[\frac{1}{\bar{M}_r} + A_2 c \right] \quad (3-12)$$

这样，以 $(\pi/c)-c$ 作图，得线性关系，外推至 $c=0$ 时的截距为 RT/\bar{M}_r ，从而计算 \bar{M}_r ，当浓度高时， $A_3 c^2$ 不能忽略，即 (π/c) 与 c 失去线性关系，此时可用根号表达式来求 \bar{M}_r 。

$$\left(\frac{\pi}{c} \right)^{1/2} = \left(\frac{RT}{\bar{M}_r} \right)^{1/2} + (RT\bar{M}_r)^{1/2} A_2 c \quad (3-13)$$

以 $(\pi/c)^{1/2}-c$ 作图，得一直线，外推至 $c=0$ 时，截距为 $\left(\frac{RT}{\bar{M}_r} \right)^{1/2}$ ，从而求得 \bar{M}_r ，并可从斜率计算 A_2 ，

$$\text{而} \quad A_3 \approx \frac{1}{4} \bar{M}_r A_2^2 \quad (3-14)$$

当 $A_2=0$ 时， $(\pi/c)-c$ 是与横坐标平行的直线。此时的溶液称为 θ 溶液。相似于理想溶液，有

$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{\bar{M}_r} \quad (3-15)$$

渗透压法测定相对分子质量的范围一般在 $3 \times 10^4 \sim 1.5 \times 10^6$ 。分子量小于下限，半透膜制作困难；高于上限，则渗透压很小，测量精度不够。另外，对于未分级的试样，通常含有能透过半透膜的分子量低的部分，使测定结果不准确。所以，被测试样最好是经过分级或萃取处理，除去分子量小的组分。并选择适当孔径的渗透膜。

实验所观察到的高分子溶液的渗透压，应是各种不同分子量的高分子所引起的渗透压的总和，由下面推导。

$$\bar{M}_r = \frac{RTc}{\pi} = \frac{RT \sum c_i}{\sum \pi_i} = \frac{RT \sum c_i}{\sum RT n_i} = \frac{RT \sum c_i}{RT \sum n_i} = \frac{\sum n_i M_{r,i}}{\sum n_i} = \bar{M}_{r,n}$$

可知渗透压法测得的分子量为数均分子量。

测定溶液渗透压用的仪器，常见的有改良的晋姆-迈尔逊 (Zimm-Myerson) 型渗透计。近年来国外出现了快速自动平衡渗透计，使渗透压测定时间大大缩短。

直接观测渗透计中渗透压的方法，有静态法和动态法。静态法是让渗透计静置恒温，用测高仪每隔一定时间进行测量，一直到渗透池毛细管和参比毛细管液柱高不变为止。此法操作容易，但十分耗时。动态法之一是测量溶液池毛细管液面在低于或高于渗透平衡点时的两种情况下，该液面上升或下降时向平衡点移动的流速。然后以液面高度对流速作图，外推至流速为零时，求得动态平衡点。其优点是缩短测量时间，缺点是操作频繁，且对测量仪器的精度要求较高。本实验采用后一方法。

三、实验仪器、药品

1. 仪器

① 改良型 Bruss 膜渗透计，仪器结构如图 3-2 所示。

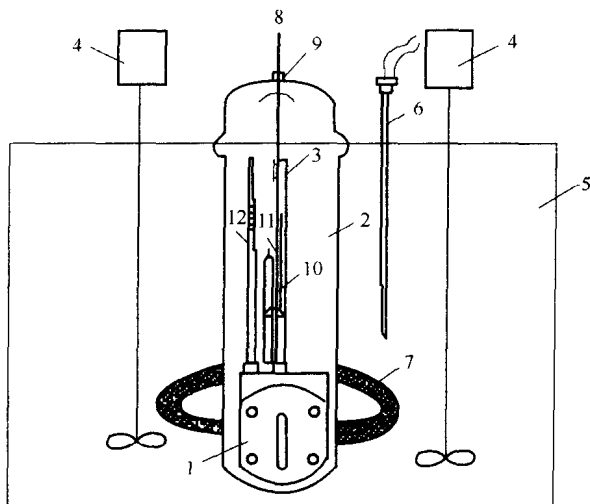


图 3-2 改良型 Bruss 膜渗透计装置

1—不锈钢渗透池体；2—渗透计溶剂瓶；3—汞杯；4—搅拌器；5—恒温水槽；6—接触温度计；7—加热器；8—拉杆；9—有孔塑料盖；10—注液毛细管；11—参比毛细管；12—测量毛细管

② 恒温水槽装置，控温精度 $\pm 0.05^{\circ}\text{C}$ 。

③ 测高仪，精度为 0.05mm ，量程 50cm 。

④ 停表，精度为 0.1s 。

⑤ 10mL 注射器，针头长 35cm ； 5mL 注射器，针头平口； 25mL 容量瓶； 10mL 容量瓶5个。

⑥ 半透膜置于 20% 异丙醇- 1% 甲醛-水溶液中，在室温下保存。使用前依次用下列溶剂置换：异丙醇、异丙醇/工作溶剂（ $1:1$ ）、工作溶剂。每次置换需放置 4h 以上，然后装入渗透计中。而当用甲苯为溶剂时，则把膜置换到异丙醇/甲苯（ $1:1$ ）中 10min 后，立即装入渗透计中（因为膜在甲苯中会严重收缩使尺寸及膜孔变小），然后再将膜渗透计转入甲苯中。半透膜装入渗透计后，必须检查是否有泄漏现象。

2. 药品

甲苯（分析纯）；聚苯乙烯（ $M_r < 5.0 \times 10^5$ ），经纯化、干燥；汞（化学纯）。

四、实验步骤

1. 溶液的配制

准确称取 0.3g 左右的聚苯乙烯于 25mL 容量瓶中，加入测量温度下的 25mL 甲苯，使之完全溶解。用 $2^{\#}$ 细菌漏斗过滤，再用移液管将溶液稀释 $4\sim 5$ 个浓度。

2. 渗透计的洗涤

用一个不锈钢丝钩将渗透计从外套管中吊出，小心地将小杯内水银倾入两只烧杯中（要在搪瓷盘中进行）。然后迅速把渗透计吊入装有甲苯的 150mL 烧杯中，拔出不锈钢拉杆，用长针头注射器由小杯处插入粗毛细管，吸取渗透池中的液体，用少量甲苯洗涤注射器，再吸取甲苯注入渗透池。必要时可重复洗涤。然后插入不锈钢拉杆，接触液面形成一个小泡，加汞封住。同时更换外套管的溶剂。然后把渗透计吊回外套管中，加盖置于恒温槽平衡。

3. 测纯溶剂的动态平衡点 H_0