 工程应用型高分子材料与工程专业系列教材  
“十二五”普通高等教育本科规划教材

GAOFENZI  
CAILIAO  
ZHUANYE SHIYAN

# 高分子材料专业实验

■ 郭 静 主编



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

“十二五”普通高等教育本科规划教材

# 高分子材料专业实验

郭 静 主编



化学工业出版社

·北京·

本教材按照高分子材料专业实验的规律和特点分为四大章。第一章高分子专业实验基础知识主要介绍高分子专业实验的目的、主要任务和高分子专业实验的注意事项、安全常识,意在明确高分子专业实验开设的目的和意义。第二章高分子材料专业基础实验主要介绍与化纤、塑料、橡胶及涂料四大合成材料加工有关的基础实验内容,意在解决高分子材料加工中的通用基础问题。第三章高分子材料成型加工与性能表征实验主要介绍塑料成型加工与性能表征实验、纤维成型与性能表征实验、橡胶成型与性能表征实验、涂料的配制与性能表征实验,意在解决高分子材料加工中的个性问题。第四章高分子综合与设计性实验主要介绍与科研有关的、先进的塑料和纤维新材料的制备方法和思路,意在解决学生创新能力的提升,即学生利用掌握的知识完成知识的升华与再创造,提高学生的创新思维能力。为方便学生学习,每个实验的后面都配有思考题和参考答案。

教材不仅可作为高分子材料与工程专业本科教材,也可以作为高分子材料与工程及相关行业研究生、博士生及工程技术人员的参考书。

#### 图书在版编目(CIP)数据

高分子材料专业实验/郭静主编. —北京:化学工业出版社, 2015.7

工程应用型高分子材料与工程专业系列教材  
“十二五”普通高等教育本科规划教材

ISBN 978-7-122-23823-6

I. ①高… II. ①郭… III. ①高分子材料-实验-高等学校-教材 IV. ①TB324.02

中国版本图书馆CIP数据核字(2015)第088094号

责任编辑:杨菁 王婧  
责任校对:边涛

文字编辑:林丹  
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)

印刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装订:三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张16 $\frac{3}{4}$  字数440千字 2015年9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: 39.00 元

版权所有 违者必究

# 前 言

从1920年斯丁陶格提出大分子的概念以来,高分子材料及其加工技术迅速发展,目前高分子材料的产量已经超过金属材料,成为仅次于无机材料的第二大材料,其应用也从民用拓展到工业用、军工用和航天航空等领域。高分子材料的应用领域的拓宽和技术进步水平已经成为材料科学现代化的标志。

任何技术进步都离不开实践、实验,因此提高高分子材料从业者的实验能力和水平是保障人才素质和能力提高的关键,而合适的实验教材是学生参与实践、实验的必不可少的指南。

《高分子材料专业实验》是适应新时期高分子材料与工程专业应用型人才的培养需要,在大连工业大学、北京石油化工学院、宁波理工大学多位教师多年的高分子专业实验教学改革的基础上、参考国内外有关高分子专业实验相关教材和资料,为独立设课的高分子材料专业实验课程而编写的。本教材是以高分子材料与工程专业本科培养方案为依据,以培养应用型人才为目标而编写的实验教材。教材内容以高分子材料专业实验基础知识、高分子材料基础实验、纤维-塑料-橡胶-涂料四合成材料的加工、表征、评价为主线,以纤维、塑料、橡胶、涂料实验为特色切入点,采用递进式(即从验证型、设计型、综合型到创新型实验)的布局方式进行实验结构的整体设计,确保编写的教材具有实践性、系统性、启发性和适用性,全面符合应用型人才培养的教学大纲要求。

本教材内容涵盖现有高分子材料专业实验的所有核心知识点,但主要针对培养应用型人才而编写,内容重点及编写风格与已有教材有显著不同,其特色主要体现在以下几方面。

## 1. 系统性与目的性。

本教材是为专业实验单独设课使用的,它不以验证、巩固或加深某一课程的理论教学需要来安排实验内容,而是从培养应用型人才培养目标出发,阐明实验目的、实验原理、仪器药品、实验步骤等,重视实验现象的分析与思考,启发创新思维,提高学生动手与创新能力,提高学生解决工程实际问题的能力,体现出很强的系统性和目的性。

## 2. 通用性和条理性。

教材将按专业实验要求,基本技能训练,塑料、化纤、橡胶、涂料专业特色实验模块,综合设计性实验等方面安排教材内容。教师可根据学校教学特色选择实验模块、安排实验学时数。确保实验综合性、设计性、开放性、创新性。

## 3. 实用性和先进性。

注重传达实验教学的目标性和意义,即“做什么,怎么做,为什么做”;同时注重培养学生实验操作的规范性,自主性和创新性,让学生在掌握基本操作的同时,养成积极学习和良好思考的意识。增加与科研能力培养有关的实验项目,启迪学生创新思维。

## 4. 内容充实、实用性强。

教材第一章高分子专业实验基础知识主要介绍高分子专业实验的目的、高分子专业实验的主要任务、高分子专业实验的注意事项、安全常识,意在解决高分子专业实验的开设的目的和意义;第二章高分子材料专业基础实验主要介绍与化纤、塑料、橡胶及涂料加工有关实验内容如聚合物分子量的测定、聚合物热性质的测定、聚合物流动性的测定、其他基础实验等,意在解决高分子材料加工中的通用基础问题;第三章高分子材料成型加工与性能表征实

验主要介绍塑料成型加工与性能表征实验、纤维成型与性能表征实验、橡胶成型与性能表征实验、涂料的配制与性能表征实验，意在解决高分子材料加工中的个性问题；第四章高分子综合与设计性实验主要介绍与科研有关的、先进的塑料和纤维新材料的制备方法和思路，意在解决学生创新能力的提升，即学生利用掌握的知识完成知识的升华与再创造，提高学生的创新思维能力。

教材不仅可作为高分子材料与工程专业本科教材，也可以作为高分子材料与工程及相关行业研究生、博士生及工程技术人员的参考书。

本教材是在近年来实验教学经验积累的基础上编写的，也参考了国内出版的相关院校的实验教材，在内容及形式上都有了较大的改变。通过对实验教学内容的整合和升华，遵循了从感性认识上升到理论认识、理性认识回到实践并指导到实践、并在实践中有所发现有所创造的规律。使学生在使用本教材之后能够更扎实地掌握理论知识、具有更强的实践能力和解决具体工程实践问题的综合能力和素质，更好地符合社会对应用型人才的需求。

本书编写分工：大连工业大学郭静、管福成老师负责编写第一章、第二章的第二节（实验五~七）、第三章的第二节和第四章的第二节。北京石油化工学院李树新老师负责编写第二章的第一节、第二节（实验八）、第三节和第三章的第三节。浙大宁波理工学院张艳老师负责编写第二章的第四节、第三章的第一节、第四章的第一节和附录。大连工业大学张鸿负责编写第三章的第四节。参考答案主要由管福成负责整理。全书由郭静统稿。

由于编者水平有限，书中难免存在缺点和不足之处，欢迎广大读者批评指正。

本教材在编写过程中得到作者所在单位大连工业大学、北京石油化工学院、宁波理工大学的支持，在此表示感谢；也感谢大连工业大学刘孟竹同学的帮助。

郭静

# 目 录

第一章 高分子专业实验基础知识	1	的测定	81
第一节 高分子专业实验的目的	1	实验二十二 塑料拉伸强度的测定	85
第二节 高分子专业实验的主要任务	1	实验二十三 塑料弯曲强度测定	92
第三节 高分子专业实验的注意事项	1	实验二十四 简支梁冲击实验	96
第四节 高分子专业实验的安全常识	2	实验二十五 悬臂梁冲击实验	100
第二章 高分子材料专业基础实验	3	实验二十六 邵氏硬度测定	102
第一节 聚合物分子量的测定	3	实验二十七 氧指数测定方法	105
实验一 端基滴定法测定聚合物的 分子量	3	第二节 纤维成型与性能表征实验	109
实验二 黏度法测定聚合物的分子量	5	实验二十八 聚己二酰己二胺的制备	109
实验三 凝胶渗透色谱法测聚合物 分子量及分子量分布	8	实验二十九 聚酯缩聚反应	110
实验四 聚合物熔融流动指数的测定	12	实验三十 切片含水率的测定	111
第二节 聚合物热性质的测定	14	实验三十一 丝朐-聚丙烯腈系接枝共 聚物的制备	114
实验五 高聚物熔点的测定	14	实验三十二 密度梯度法测定纤维的 密度及结晶度	117
实验六 聚合物差示扫描量热分析	17	实验三十三 色那蒙补偿法测定纤维 双折射	123
实验七 聚合物热重分析法	25	实验三十四 声速法测定纤维取向度 及模量	126
实验八 热机械分析仪测定聚合物温度- 形变曲线(动态热机械分析)	29	实验三十五 化学纤维拉伸性能测定	130
第三节 聚合物流动性的测定	33	实验三十六 静电纺丝制备 PVA 纳米 纤维	134
实验九 毛细管流变仪测定高聚物熔体 的流动性能	33	实验三十七 纤维与稀树脂溶液的接触 角测定	136
实验十 转矩流变仪实验	39	实验三十八 纤维切片和显微摄影	139
第四节 其他基础实验	41	实验三十九 纺织纤维的鉴别	141
实验十一 聚合物的燃烧性能	41	实验四十 纤维上染率的测定	147
实验十二 热台偏光显微镜观察聚合物 球晶形态	46	实验四十一 纤维比电阻的测定	152
第三章 高分子材料成型加工与性能表征		实验四十二 纤维含油率的测定	155
实验	51	第三节 橡胶成型与性能表征实验	157
第一节 塑料成型加工与性能表征实验	51	实验四十三 橡胶塑炼工艺实验	158
实验十三 塑料的配制(软质聚氯乙烯 的混合塑炼)	51	实验四十四 橡胶混炼工艺实验	160
实验十四 热塑性塑料注射成型	55	实验四十五 密炼机混炼工艺	163
实验十五 热塑性塑料挤出成型	59	实验四十六 橡胶硫化工艺实验	166
实验十六 挤出吹塑薄膜成型工艺	63	实验四十七 橡胶硫化曲线的测定	168
实验十七 硬质聚氯乙烯模压成型	67	实验四十八 橡胶门尼黏度的测定	172
实验十八 酚醛塑料的模压成型	71	实验四十九 橡胶的门尼焦烧	174
实验十九 聚乙烯泡沫材料的制备	75	实验五十 橡胶威廉氏可塑度测定	176
实验二十 不饱和聚酯树脂玻璃钢 的制备	79	实验五十一 拉伸性能测试实验	179
实验二十一 聚合物维卡软化点温度		实验五十二 橡胶撕裂强度实验	184
		实验五十三 橡胶的压缩疲劳实验	187

实验五十四	橡胶耐介质性能测定	190	实验六十四	短切纤维增强复合材料的 制备与表征	219
实验五十五	热空气老化实验	192	实验六十五	高分子合金制备的实验 设计	220
实验五十六	硫化橡胶脆性温度的 测试	194	实验六十六	塑料的填充改性实验设计	222
实验五十七	橡胶冲击弹性的测定	196	第二节 纤维综合与设计性实验	224	
实验五十八	橡胶耐磨性的测定实验	198	实验六十七	复合纺丝机熔法纺丝综 合实验	224
实验五十九	橡胶邵氏硬度测定实验	200	实验六十八	中空多空聚丙烯纤维的制 备与表征	227
第四节 涂料的配制与性能表征实验	202		实验六十九	高吸水纤维的制备与表征	240
实验六十	聚醋酸乙烯酯乳液的合成和 乳胶涂料的配制	203	部分思考题参考答案	245	
实验六十一	聚丙烯酸酯建筑防水涂料 的合成与配制	207	附录	257	
实验六十二	醇酸树脂的合成和铁红醇 酸底漆的配制	210	附录一	常见聚合物的密度	257
实验六十三	水性环氧树脂防腐涂料的 设计与配制	213	附录二	一些聚合物的溶剂和沉淀剂	257
第四章 高分子综合与设计性实验	219		附录三	一些聚合物特性黏数-分子 量关系式 $[\eta]=KMa$ 中的参数	259
第一节 塑料综合实验与设计性实验	219		附录四	聚合物的玻璃化转变温度 $T_g$	262

# 第一章 高分子专业实验基础知识

## 第一节 高分子专业实验的目的

从20世纪20年代高分子产生以来,高分子科学技术的发展极为迅速,广泛应用于人类的衣食住行和各产业领域,人们已经意识到高分子材料越来越成为不可缺少的重要材料。高分子是一门实验性科学,正是通过各种实践应用(实验性研究、工业性开发、生产等)与理论研究的相互关联,高分子科学才得以迅猛发展。

高分子专业实验是高分子课程的重要组成部分,通过高分子实验可以获得许多感性认识,加深对高分子专业知识和原理的理解。在实验过程中,学生需要提出问题、查阅资料、设计实验方案、动手操作、观察现象、收集数据、分析结果和提炼结论,通过这个锻炼过程,不但能熟练和规范地进行高分子实验的基本操作,掌握实验技术和基本技能,了解高分子化学中采用的特殊实验技术,还提高了学生分析问题、解决问题的能力 and 动手能力,为以后的科学研究和工作打下坚实的基础。

## 第二节 高分子专业实验的主要任务

高分子材料的加工工艺不断发展,应用范围不断扩大,因此高分子专业的学生掌握高分子材料的工艺、高分子材料的性能测试、加工特性、使用性能是必要的。本书作为高分子专业实验的教材包含了从高分子测试、成型加工工艺、性能表征等一系列的实验,旨在帮助学生掌握高分子实验的技术和原理,巩固理论知识。高分子专业实验通过阐明实验目的,实验原理,仪器药品,实验步骤,结果讨论,思考题等,分析与思考实验现象和结果,启发学生的思维。高分子专业实验的综合设计实验要求学生结合实验指导,独立完成文献查阅,实验设计等,培养学生独立思考、解决问题的能力,提高了学生实验能力及创新能力,激发学生兴趣。

## 第三节 高分子专业实验的注意事项

(1) 必须了解实验室各项规章制度及安全制度。

(2) 实验前应充分查阅实验内容及教材中的有关部分内容,写出实验方案、做到明确实验的目的、内容及原理,了解实验步骤。

(3) 为了保证每一次实验结果的可靠性,同一性能实验数据具有可比性,需对实验方法建立统一的规范,即实验准备、实验步骤、结果处理等应统一遵循的规定。

(4) 样条的准备:高分子性能测试中需要准备样条,为了使不同材料的测试结果有可比性,或是同一材料的测试结果不因尺寸的因素影响其重复性,要求样条的制作采用统一的规定尺寸。

(5) 实验中如涉及到有毒、易燃的化学品时,应在实验之前查明化学品的特性,了解防护以及应急措施,在实验中根据要求做好相应的防护。



(6) 实验中涉及到设备的使用应先由实验老师讲解使用方法、注意事项之后方可操作,不可擅自启动设备。

(7) 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。

(8) 实验完成后,应结合相应的实验原理分析实验结果,认真思考课后习题,进一步总结实验。

(9) 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。

(10) 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。

(11) 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。

(12) 实验后立即清洗仪器,做好清洁卫生工作。

(13) 万一发生火灾,必须保持镇静,立即切断电源,移去易燃物,同时采取正确的灭火方法将火扑灭。切忌用水灭火。

(14) 实验完毕,应立即切断电源,关紧水阀,离开实验室时,关好门窗,关闭总电闸,以免发生事故。

#### 第四节 高分子专业实验的安全常识

##### (1) 危险化学品伤害与玻璃划伤

当皮肤接触上有毒或腐蚀性化学品时,应立即脱去外衣,并用大量流动清水清洗 10min,送医,若眼睛上溅入化学品时,千万不要用手揉,应立即掀起眼睑并用大量流动清水清洗 15min,送医。

当吸入有毒或腐蚀性化学品时,应撤离现场到空气流动地域,如果呼吸困难可进行吸氧或人工呼吸。

发生玻璃划伤应立即挤出污血,用大量清水洗涤 10min,以便彻底清除残留的化学药品和一些碎的玻璃碴,伤口创面需要用创可贴或胶布裹好,使其迅速止血,必要时需到医院接受医治。若受伤严重,有大量血液涌出时,应引导受伤者躺下,保持安静,将受伤部位略抬高,用一垫子稍用力压住伤口,同时迅速拨打急救电话,让医生和救护车迅速赶来救护。

##### (2) 火灾与烧伤

在实验室处理易燃、易爆化学品时,应远离火源,所有仪器设备均应严格按照操作说明进行安装、调试、检查。一旦发生火灾应立即切断电源,移开火源附近易燃物品,并使用灭火器灭火(严禁用水灭火),同时拨打火警 119。

若有明火引焰服装,应立即脱掉服装或在地上打滚,以熄灭火源。

若发生轻微烧伤或烫伤,需要将烫伤部位在冷水浸 10~15min,然后在伤口涂抹苦味酸溶液等烫伤药剂;而对于一些更加严重的烫伤,则需要到送医院专业治疗。

##### (3) 爆炸

实验室有些化学品如乙醚、硝酸酯等在受热或受到冲击作用时容易发生爆炸,对这类物品应避免放置在阴凉干燥处,避免受热,一旦发生爆炸,应切断电源,并撤离现场,报火警 119。

## 第二章 高分子材料专业基础实验

### 第一节 聚合物分子量的测定

分子量是高分子链结构的一个组成部分，是表征高分子大小的一个重要指标。由于高分子合成过程经历了链的引发、增长、终止以及可能发生的支化、交联、环化等复杂过程，每个高分子具有相同和不同的链长，许多高分子组成的聚合物具有分子量的分布，所谓聚合物的分子量仅为统计平均值。

高聚物的分子量是反应高聚物特性的重要指标，是高分子材料最基本的结构参数之一。它涉及高分子材料及其制品的力学性能，高聚物的流变性质，聚合物加工性能和加工条件的选择。聚合物分子量也是在高分子化学、高分子物理领域对具体聚合反应、具体聚合物的结构研究所需的基本数据之一。分子量和分子量分布对聚合物材料的物理机械性能和成型加工性能影响显著，测定聚合物的分子量具有十分重要的意义。

聚合物分子量的测定方法可以分为绝对法、等价法和相对法三种。绝对法给出的实验数据可分别用来计算分子的质量和摩尔质量而不需要有关聚合物结构的假设，包括沸点升高、冰点降低，气相渗透，沉降平衡法以及体积排除色谱等方法。等价法需要高分子的结构信息，已知高分子的化学结构，即端基结构和每个分子上端基的数目，通过端基测定可计算高分子的摩尔质量。相对法依赖于溶质的化学结构、物理形态以及溶质-溶剂之间的相互作用。该法需要其他绝对分子量测定方法进行校准，最重要的相对法有稀溶液黏度法。

#### 实验一 端基滴定法测定聚合物的分子量

##### 一、实验目的

1. 掌握用端基分析法测定聚合物分子量的原理和方法。
2. 用端基分析法测定聚酯样品的分子量。

##### 二、实验原理

端基分析法是测定聚合物分子量的一种化学方法。凡聚合物的化学结构明确、每个高分子链的末端具有可共化学分析的基团，原则上均可用此法测其分子量。一般的缩聚物（例如聚酰胺、聚酯等）是由具有可反应基团的单体缩合而成，每个高分子链的末端仍有反应性基团，而且缩聚物分子量通常不是很大，因此端基分析法应用很广。对于线型聚合物而言，样品分子量越大，单位质量中所含的可供分析的端基越少，分析误差也就越大，因此端基分析法适合于分子量较小的聚合物，可测定的分子量范围为  $1 \times 10^2 \sim 3 \times 10^4$ 。

端基分析的目的除了测定分子量以外，如果与其他分子量的测定方法相配合，还可用于判断高分子的化学结构，如支化等，由此也可对聚合机理进行分析。

设在质量为  $m$  的样品中含有分子链的物质的量为  $N$ ，被分析基团的物质的量为  $N_1$ ，每根高分子链含有的基团数为  $n$ ，则样品的分子量为

$$M_n = \frac{m}{N} = \frac{m}{N_1/n} = \frac{nm}{N_1} \quad (2-1)$$

以本实验测定的线型聚酯的样品为例，它由二元酸和二元醇缩合而成，每根大分子链的一端为羟基，另一端为羧基。因此，可以通过测定一定质量的聚酯样品中的羧基或羟基的数目而求得分子量。羧基的测定可采用酸碱滴定法进行，而羟基的测定可采用乙酰化的方法，即加入过量的乙酸酐，大分子链末端的羟基转变为乙酰基：



然后使剩余的乙酸酐水解变为乙酸，用标准 NaOH 溶液滴定，可求得过剩的乙酸酐。从乙酸酐耗量即可计算出样品中所含羟基的数目。

在测定聚酯的分子量时，一般首先根据羧基和羟基的数目分别计算出聚合物的分子量，然后取其平均值。在某些特殊情况下，如果测得的两种基团的数目相差甚远，则应对其原因进行分析。

由于聚酯分子链中间部位不存在羧基或羟基， $n=1$ ，因此式(2-1)可写为：

$$M_n = \frac{m}{N_t} \quad (2-2)$$

用羧酸计算分子量时：

$$M_n = \frac{m \times 1000}{C_{\text{NaOH}}(V_0 - V_f)} \quad (2-3)$$

式中， $C_{\text{NaOH}}$ 为 NaOH 的浓度，mol/L； $V_0$ 为滴定时的起始读数，mL； $V_f$ 为滴定终点时的读数，mL。

用羟基计算分子量时：

$$M_n = \frac{m \times 1000}{N'_t - C_{\text{NaOH}}(V_0 - V_f)} \quad (2-4)$$

式中， $N'_t$ 为所加乙酸酐物质的量，mol/L； $C_{\text{NaOH}}$ 为滴定过剩乙酸酐所用的氢氧化钠的浓度，mol/L； $V_0$ 和  $V_f$ 意义同式(2-3)。

由以上原理可知，有些基团可以采用最简单的酸碱滴定进行分析，如聚酯的羧基、聚酰胺的羧基和氨基，而有些不能直接分析的基团也可以通过转化为可分析的基团进行分析，但转化过程必须明确和完全，同时由于像缩聚类聚合物往往容易分解，因此转化时应注意不使聚合物降解。对于大多数的烯类加聚物，一般分子量较大且无可供分析基团，因而不能采用端基分析法测定其分子量，但在特殊需要时也可以通过在聚合过程中采用带有特殊基团的引发剂、终止剂、链转移剂等，在聚合物中引入可分析基团甚至同位素等。

采用端基分析法测定分子量时，首先必须对样品进行纯化，除去杂质、单体及不带可分析基团的环状物。由于聚合过程往往要加入各种助剂，有时会给提纯带来困难，这也是端基分析法的主要缺点。因此最好能了解杂质类型，以便选择提纯方法。对于端基数量与类型，除了根据聚合机理确定以外，还需注意在生产过程中是否为了某种目的（如提高抗老化性）而对端基封闭或转化处理。另外，在进行滴定时采用的溶剂应既能溶解聚合物，又能溶解滴定试剂。端基分析的方法除了可以灵活应用各种传统化学分析方法外，也可采用电导滴定、电位滴定及红外光谱、元素分析等仪器分析方法。

由式(2-1)可知

$$M_n = \frac{m}{N} = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \bar{M}_n \quad (2-5)$$

即端基分析法测得的是聚合物的数均分子量。

### 三、主要仪器及试剂

(1) 仪器 磨口锥形瓶，移液管，回流冷凝管，电热套，分析天平，酸碱滴定装置。

(2) 试剂 聚酯, 三氯甲烷, 苯, 0.1mol/L NaOH 乙醇溶液, 0.5mol/L NaOH 乙醇溶液, 乙酸酞吡啶 (体积比 1:10), 酚酞指示剂。

#### 四、实验步骤

##### 1. 羧基的测定

用分析天平准确称取 0.5g 样品, 置于 250mL 磨口锥形瓶内, 加入 10mL 三氯甲烷, 摇动, 溶解后加入酚酞指示剂, 用 0.1mol/L NaOH 乙醇溶液滴定至终点。由于大分子链端羧基的反应性低于低分子物, 因此在滴定羧基时需等 5min, 如果红色不消失证明滴定到终点。但等待时间过长时, 空气中的  $\text{CO}_2$  也会与 NaOH 起作用而使酚酞褪色。

##### 2. 羟基的测定

准确称取 1g 聚酯, 置于 250mL 干燥的磨口锥形瓶内, 用移液管加入 10mL 预先配制好的乙酸酞吡啶溶液 (又称乙酰化试剂)。在锥形瓶上装好回流冷凝管, 进行加热并不断搅拌, 反应时间约 1h, 然后由冷凝管上口加入 10mL 苯 (为了便于观察终点) 和 10mL 去离子水, 待完全冷却后以酚酞做指示剂, 用标准 0.5mol/L NaOH 乙醇溶液滴定至终点。同时作空白实验。

#### 五、实验数据处理

根据羧基与羟基的量, 分别按式(2-3) 和式(2-4) 计算平均分子量, 然后计算其平均值。

#### 六、思考题

1. 测定羧基时为什么采用 NaOH 的乙醇溶液而不使用水溶液?
2. 在乙酸酞吡啶溶液中, 吡啶的作用是什么?

## 实验二 黏度法测定聚合物的分子量

### 一、实验目的

1. 掌握黏度法测定聚合物分子量的基本原理。
2. 掌握测定聚合物溶液黏度的实验方法。
3. 测定聚苯乙烯甲苯溶液的特性黏数, 并计算其平均分子量。

### 二、实验原理

黏度法在所有测定聚合物分子量的方法中是一种相对的方法, 因它仪器设备简单, 操作方便, 分子量适用范围为  $10^4 \sim 10^7$ , 又有较高的实验精确度, 所以成为人们最常用的实验技术。黏度法除了主要用来测定黏均分子量外, 还可用于测定溶液中的大分子尺寸, 测定聚合物的溶度参数等。

黏度除与分子量有密切关系外, 对溶液浓度也有很大的依赖性, 故实验中首先要消除浓度对黏度的影响, 常用以下两个经验公式表达黏度对浓度的依赖关系。

$$\text{Huggins} \quad \frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k[\eta]^2 c \quad (2-6)$$

$$\text{Kremer} \quad \frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] - \beta[\eta]^2 c \quad (2-7)$$

式中,  $\eta_{sp}$  为增比黏度;  $\eta_r$  为相对黏度。若以  $\eta_0$  表示溶剂的黏度, 则

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (2-8)$$

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_r - 1 \quad (2-9)$$

式(2-6)和式(2-7)中  $c$  为溶液浓度,  $k$  和  $\beta$  均为常数, 显然

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] \quad (2-10)$$

$[\eta]$  是聚合物溶液的特性黏数, 和浓度无关。由此可知, 若以  $\eta_{sp}/c$  和  $\ln \eta_r/c$  分别对  $c$  作图, 则它们外推到  $c \rightarrow 0$  所得的截距应重合于一点, 其值等于  $[\eta]$ , 见图 2-1。这也可用来检查实验的可靠性。

当聚合物的化学组成、溶剂、温度确定后,  $[\eta]$  值只和聚合物的分子量有关, 常用式(2-11)表达这一关系:

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (2-11)$$

式(2-11)称为 Mark-Houwink 方程。式中,  $K$  为比例常数,  $\alpha$  为扩张因子, 其值与聚合物种类、溶剂性质、温度有关, 和分子量的范围也有一定的关系。

在测定聚合物的  $[\eta]$  时, 使用毛细管黏度计最方便, 液体在毛细管黏度计内因重力作用的流动, 可用下式表示:

$$\eta = \frac{\pi h g R^4 \rho t}{8 l V} - \frac{m \rho V}{8 \pi l t} \quad (2-12)$$

式(2-12)右边的第一项是指重力消耗于克服液体的黏性流动, 而第二项是指重力的一部分转化为流出液体的动能, 即毛细管测定液体黏度技术中的“动能改正项”。

式中,  $h$  为等效平均液柱高;  $V$  为流出体积;  $g$  为重力加速度;  $t$  为流出时间;  $R$  为毛细管半径;  $m$  为和毛细管两端液体流动有关的常数 (近似等于 1);  $l$  为毛细管长度;  $\rho$  为液体的密度。

$$\text{令仪器常数 } A = \frac{\pi h g R^4}{8 l V}, \quad B = \frac{m V}{8 \pi l}$$

则式(2-12)可简化为:

$$\frac{\eta}{\rho} = At - \frac{B}{t} \quad (2-13)$$

式(2-13)代入式(2-8)得:

$$\eta_r = \frac{\rho}{\rho_0} \times \frac{At - B/t}{At_0 - B/t_0} \quad (2-14)$$

实验数据表明, 当毛细管半径太粗, 溶剂流出时间小于 100s, 溶剂的运动黏度 ( $\eta/\rho$ ) 太小时, 必须考虑动能改正。

由于动能改正对实验操作和数据处理都带来麻烦, 所以只要仪器设计合理和溶剂选择合适, 往往可忽略动能的影响, 式(2-14)简化为:

$$\eta_r = \frac{\rho}{\rho_0} \times \frac{At}{At_0} = \frac{\rho t}{\rho_0 t_0} \quad (2-15)$$

又因为聚合物溶液黏度的测定, 通常是在极稀的浓度下进行 ( $c < 0.01 \text{g/mL}$ ), 所以溶液和溶剂的密度近似相等  $\rho \approx \rho_0$ , 由此式(2-9)、式(2-10)可改写为:

$$\eta_r = t/t_0 \quad (2-16)$$

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \frac{t - t_0}{t_0} \quad (2-17)$$

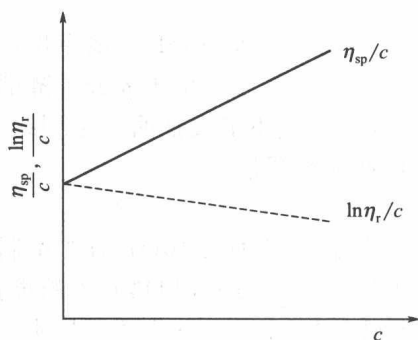


图 2-1  $\eta_{sp}/c$  和  $\ln \eta_r/c$  对  $c$  关系图

式中,  $t$ 、 $t_0$  分别为溶液和溶剂的流出时间。

把聚合物溶液加以稀释, 测不同浓度溶液的流出时间, 通过式(2-6)、式(2-7)、式(2-16)、式(2-17), 经浓度外推求得  $[\eta]$  值, 再利用式(2-11) 计算黏均分子量, 即所谓“外推法”(或稀释法)。

“外推法”至少要测定三个以上不同浓度下的溶液黏度, 显得比较麻烦, 何况在某些情况下是不允许的。譬如: 急需快速知道结果; 样品很少, 不便稀释; 操作中发生意外, 仅得一个浓度的数据等。这时就要采用“一点法”, 即只需测定一个浓度下溶液的黏度, 就可求得可靠的特性黏数  $[\eta]$ 。“一点法”中, 首先要借助“外推法”得到式(2-6)、式(2-7)中的  $K$  和  $\beta$  值, 然后在相同实验条件下测一个浓度下溶液的黏度, 选择下列公式计算  $[\eta]$  值,  $K=0.3\sim 0.4$ ,  $K+\beta=0.5$  (一般指线型柔性高分子-良溶剂体系), 则

$$[\eta] = \frac{1}{c} \sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)} \quad (2-18)$$

若上述条件不符, 则先求出  $\gamma = K/\beta$ , 再代入下式

$$[\eta] = \frac{\eta_{sp} + \gamma \ln \eta_r}{(1 + \gamma)c} \quad (2-19)$$

### 三、主要仪器及试剂

- (1) 仪器 容量瓶, 乌氏黏度计, 恒温槽, 秒表, 洗耳球。
- (2) 试剂 聚苯乙烯, 甲苯, 丙酮。

### 四、实验步骤

#### 1. 溶液的配制

用分析天平准确称取 1.8~2.0g 的聚苯乙烯 (准确至 0.1mg), 倒入 250mL 容量瓶中, 用 200mL 甲苯溶解。溶解后稍稍摇动, 再经砂芯漏斗滤入另一只 250mL 洁净干净的容量瓶中 (用 5mL 甲苯洗涤 2~3 次滤入容量瓶中), 稀释至刻度, 摇匀后待用。

#### 2. 安装黏度计, 测定溶剂流出时间

将洁净干燥黏度计 B、C 管上接上医用橡皮管, 将黏度计放入  $25^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$  恒温水槽中, 使毛细管垂直于水面, 使水面浸没  $a$  线上方的球。用待测样品的溶液洗涤移液管和黏度计 2~3 次, 用移液管从 A 管注入 10mL 溶液 (滤过), 恒温 10min 后, 用夹子 (或用手) 夹住 C 管橡皮管使不透气, 而将接在 B 管的橡皮管用注射器抽气, 使溶剂吸至  $a$  线上方的球一半时停止抽气。先把注射器拔下, 而后放开口管的夹子, 空气进入 D 球, 使毛细管内溶剂和 A 管下端的球分开。这时水平地注视液面的下降, 用秒表记下液面流经  $a$  线和  $b$  线的时间, 即为  $t_0$ 。重复三次以上, 误差不超过 0.2s, 取其平均值作为  $\bar{t}_0$ 。然后将溶剂倒出, 黏度计烘干。

#### 3. 仪器常数 A、B 的测定

测定的方法通常有三种:

- ① 用两种标准液体在同一温度下分别测其流出时间,
- ② 用一种标准液体在不同温度下测其流出时间;
- ③ 用一种标准液体在不同外压下 (同一温度) 测其流出时间。本实验选用第①法, 标准液体选用甲苯和丙酮通过式(2-13) 可得 A、B 值。

#### 4. 溶液流出时间 $t$ 的测定

用移液管吸取 10mL 溶液注入黏度计, 黏度测定如图 2-2。测得溶液流出时间  $t_1$ 。然后再移入 5mL 溶剂, 这时黏度计内的溶液浓度是原来的 2/3,

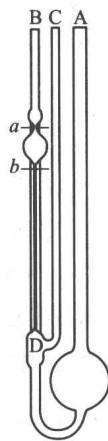


图 2-2 乌氏黏度计示意图

将它混合均匀，并把溶液吸至  $b$  线上方的球一半，洗两次，再用同法测定  $t_2$ 。

同样操作，再加入 5mL、10mL、10mL 溶剂，分别测得  $t_3$ 、 $t_4$ 、 $t_5$ ，填入表 2-1。

试样：\_\_\_\_\_；溶剂：\_\_\_\_\_；

实验温度：\_\_\_\_\_；黏度计号：\_\_\_\_\_；溶液原始浓度：\_\_\_\_\_；

$K$ ：\_\_\_\_\_； $\alpha$ ：\_\_\_\_\_

表 2-1 黏度实验数据

项目	流出时间/s				$\eta_r$	$\ln\eta_r$	$\ln\eta_r/c$	$\eta_{sp}$	$\eta_{sp}/c$
$t_0$									
$t_1$									
$t_2$									
$t_3$									
$t_4$									
$t_5$									

## 五、实验数据处理

### 1. 黏度计仪器常数的计算

已知 丙酮 (25°C):  $\rho=0.7851\text{g/mL}$ ,  $\eta=0.3075\times 10^{-2}\text{Pa}\cdot\text{s}$

甲苯 (25°C):  $\rho=0.8629\text{g/mL}$ ,  $\eta=0.5516\times 10^{-2}\text{Pa}\cdot\text{s}$

由实验数据计算  $A$ 、 $B$ 。

### 2. “外推法”计算分子量

为作图方便，设溶液初始浓度为  $c_0$ ，真实浓度  $c=c'_0$ ，依次加入 5mL、5mL、10mL、10mL 溶剂稀释后的相对浓度  $c'$  各为  $2/3$ 、 $1/2$ 、 $1/3$ 、 $1/4$ 。计算  $\eta_r$ 、 $\ln\eta_r$ 、 $\ln\eta_r/c'$ 、 $\eta_{sp}$ 、 $\eta_{sp}/c'$  填入表 2-1 内。作  $\eta_{sp}/c'$  (或  $\ln\eta_r/c'$ ) 图时，外推得到截距  $A$ ，那么，

特性黏数  $[\eta]=\text{截距 } A/\text{初始浓度 } c_0$ 。

已知  $[\eta]=KM^\alpha$ ，式中， $K=_____$ ， $\alpha=_____$  查附录，求得  $\overline{M}_\eta=_____$

## 六、思考题

1. 黏均分子量的意义及表达式如何，本实验测得的黏均分子量在数值上有什么特点？
2. 黏度法测分子量的影响因素有哪些？
3. 温度波动给实验带来误差的原因分析。

## 实验三 凝胶渗透色谱法测聚合物分子量及分子量分布

### 一、实验目的

1. 了解凝胶渗透色谱仪的原理。
2. 了解凝胶渗透色谱仪的构造和凝胶渗透色谱的实验技术。
3. 测定聚苯乙烯样品的分子量及分子量分布。

### 二、实验原理

凝胶渗透色谱仪 (Gel Permeation Chromatography, GPC) 是利用高分子溶液通过填充有特种凝胶的柱子把聚合物分子按尺寸大小进行分离的方法，是目前测定聚合物分子量及其分子量分布最有效的方法，它具有测定速度快、用量少、自动化程度高等优点，已获得广

泛应用。

凝胶渗透色谱也称为体积排除色谱 (Size Exclusion Chromatography, 简称 SEC) 是一种液体 (液相) 色谱。一般认为, GPC/SEC 是根据溶质体积的大小, 在色谱中体积排除效应即渗透能力的差异进行分离。高分子在溶液中的体积取决于分子量、高分子链的柔顺性、支化、溶剂和温度, 当高分子链的结构、溶剂和温度确定后, 高分子的体积主要依赖于分子量。

凝胶渗透色谱的固定相是多孔性微球, 可由交联度很高的聚苯乙烯、聚丙烯酰胺、葡萄糖和琼脂糖的凝胶以及多孔硅胶、多孔玻璃等来制备。色谱的淋洗液是聚合物的溶剂。当聚合物溶液进入色谱后, 溶质高分子向固定相的微孔中渗透。由于微孔尺寸与高分子的体积相当, 高分子的渗透概率取决于高分子的体积, 体积越小渗透概率越大, 随着淋洗液流动它在色谱中走过的路程就越长, 用色谱术语就是淋洗体积或保留体积增大。反之, 高分子体积增大, 淋洗体积减小, 因而达到用高分子体积进行分离的目的。基于这种分离机理, GPC/SEC 的淋洗体积是有极限的。当高分子体积增大到已完全不能向微孔渗透, 淋洗体积趋于最小值, 为固定相微球在色谱中的粒间体积。反之, 当高分子体积减小到对微孔的渗透概率达到最大时, 淋洗体积趋于最大值, 为固定相的总体积与粒间体积之和, 因此只有高分子的体积居两者之间, 色谱才会有良好的分离作用。对一般色谱分辨率和分离效率的评定指标, 在凝胶渗透色谱中也适用。

色谱需要检测淋出液中的含量, 因聚合物的特点, GPC/SEC 最常用的是示差折射率检测器。其原理是利用溶液中溶剂 (淋洗液) 和聚合物的折射率具有加和性, 而溶液折射率随聚合物浓度的变化量  $\partial n/\partial c$  值一般为常数, 因此可以用溶液和纯溶剂折射率之差 (示差折射率)  $\Delta n$  作为聚合物浓度的响应值。对于带有紫外线吸收基团 (如苯环) 聚合物, 也可以用紫外吸收检测器, 其原理是根据比耳定律吸光度与浓度成正比, 用吸光度作为浓度的响应值。

图 2-3 是 GPC/SEC 的构造示意图, 淋洗液通过输液泵成为流速恒定的流动相, 进入紧密装填多孔性微球的色谱柱, 中间经过一个可将溶液样品送往体系的进样装置。聚合物样品进样后, 淋洗液带动溶液样品进入色谱柱并开始分离, 随着淋洗液的不不断洗涤, 被分离的高分子组分陆续从色谱柱中淋出。浓度检测器不断检测淋洗液中高分子组分的浓度响应, 数据被记录, 最后得到一张完整的 GPC/SEC 淋洗曲线, 如图 2-4。

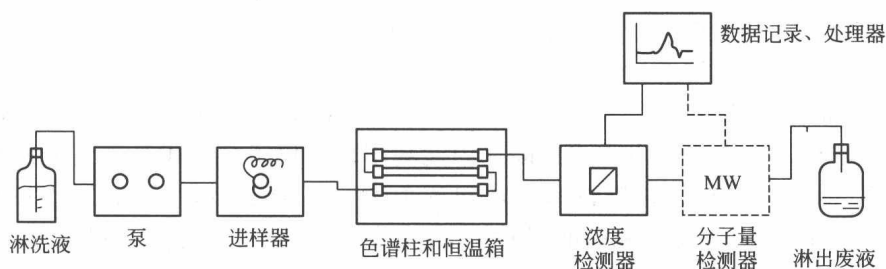


图 2-3 GPC/SEC 的构造

淋洗曲线表示 GPC/SEC 对聚合物样品依高分子体积进行分离的结果, 并不是分子量分布曲线。实验证明, 淋洗体积和聚合物分子量有如下关系:

$$\ln M = A - BV \quad \text{或} \quad \lg M = A' - B'V \quad (2-20)$$

式中,  $M$  为高分子组分的分子量;  $A$ 、 $B$  (或  $A'$ 、 $B'$ ) 与高分子链结构、支化以及溶剂温度等影响高分子在溶液中的体积的因素有关, 也与色谱的固定相、体积和操作条件等仪



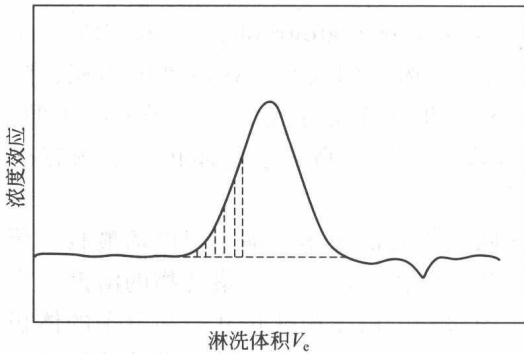


图 2-4 GPC/SEC 淋洗曲线和“切割法”

横坐标对这块面积等距离切割。切割的含义是把聚合物样品看成由若干个具有不同淋洗体积的高分子组分所组成，每个切割块的归一化面积（面积分数）是高分子组分的含量，切割块的淋洗体积通过标定关系可确定组分的分子量，所有切割块的归一化面积和相应的分子量列表或作图，得到完整的聚合物样品的分子量分布结果。因为切割是等距离的，所以用切割块的归一化高度就可以表示组分的含量。切割密度会影响结果的精度，当然越高越好，但一般认为，一个聚合物样品切割成 20 块以上，对分子量分布描述的误差已经小于 GPC/SEC 方法本身的误差。当用计算机记录、处理数据时，可设定切割成近百块。用分子量分布数据，很容易计算各种平均分子量，以  $\overline{M}_n$  和  $\overline{M}_w$  为例：

$$\overline{M}_n = \left( \sum_i W_i / M_i \right)^{-1} = \sum_i H_i / \sum_i \left( \frac{H_i}{M_i} \right) \quad (2-21)$$

$$\overline{M}_w = \sum_i W_i M_i = \sum_i H_i M_i / \sum_i H_i \quad (2-22)$$

式中， $H_i$  是切割块的高度。

实际上，GPC/SEC 的标定是困难的，因为聚合物标样来之不易。商品标品种不多且价格昂贵，一般只用聚苯乙烯标样，但聚苯乙烯的标定关系并不适合其他聚合物。研究者从分离机理和高分子体积与分子量的关系，发现了 GPC/SEC 的普适校正关系：

$$\ln M[\eta] = A_u - B_u V_e \quad \text{或} \quad \lg M[\eta] = A'_u - B'_u V_e \quad (2-23)$$

式中， $[\eta]$  是高分子组分的特性黏数； $A_u$ 、 $B_u$ （或  $A'_u$ 、 $B'_u$ ）为常数，与式(2-20)不同，这两个常数不再是和高分子链结构、支化有关，仅与仪器、实验条件有关。式(2-23)是对大部分聚合物适用的普适校正关系。 $[\eta]$  可用 Mark-Houwink 方程代入，通过手册查找常数  $K$ 、 $\alpha$ 。但是，不少聚合物在 GPC/SEC 常用溶剂和实验温度下的  $K$ 、 $\alpha$  值并没有报道，即使能够查到，其准确性也很难判断，因此利用普适校正关系还是受到很大的限制。

GPC/SEC 的分子量在线检测技术，从根本上解决了分子量标定问题。目前技术比较成熟的是光散射和特性黏数检测，前者检测淋洗液的瑞利比，直接得到高分子组分的分子量；后者则检测淋洗液的特性黏数，利用普适校正关系来确定组分的分子量。此外，利用分子量响应检测器，还能得有关高分子结构的其他信息，使凝胶渗透色谱的作用进一步加强。

### 三、主要仪器及试剂

(1) 仪器 组合式 GPC/SEC 仪（美国 Waters-150C 公司），分析天平，微孔过滤器，配样瓶，注射针筒。

(2) 试剂 聚苯乙烯标样，悬浮聚合的聚苯乙烯，四氢呋喃（AR，重蒸后用  $0.45\mu\text{m}$