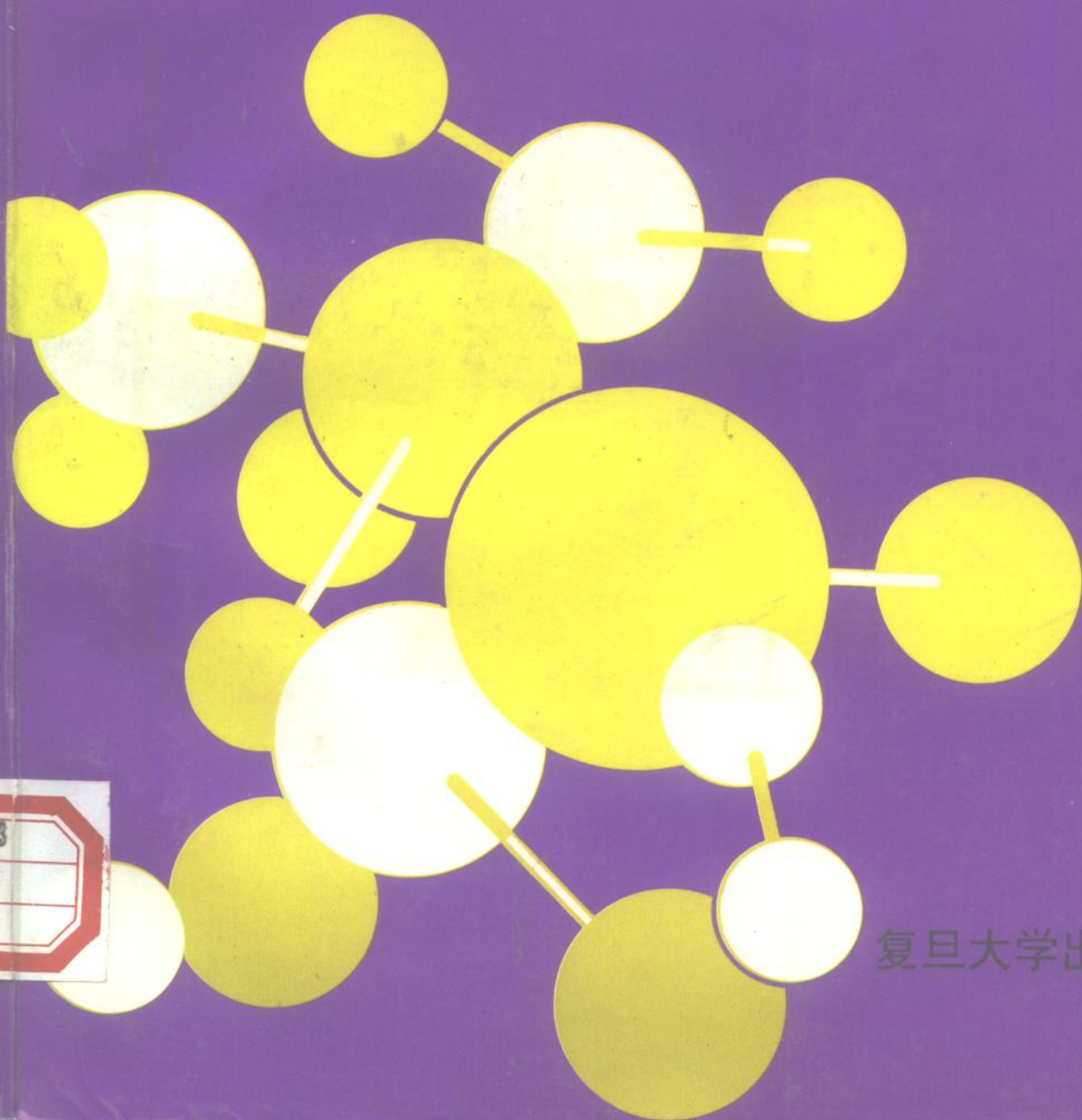


高分子实验技术 (修订版)

复旦大学高分子科学系 高分子科学研究所 编著



复旦大学出版社

高分子实验技术

(修 订 版)

复旦大学 高分子科学系 编著
高分子科学研究所

复旦大学出版社

内 容 提 要

本书比较全面地介绍了高分子化学和物理(物化)实验技术。第1—3章为高分子物理部分,包括聚合物的溶液性质、结构分析和物理性能等实验40个;第4—8章为高分子化学部分,包括自由基聚合、缩合聚合、离子型聚合、基团转移聚合和特种高分子等实验42个;第9章为六种剖析方法;最后为相当实用的附录共16个。

本书是编著者30多年来教学和科研相结合的成果。因此,它既可作为大专院校高分子实验的教学指导书,也可供广大的从事高分子工作的科技人员参考。

责任编辑 陈国斌

责任校对 张利勇

封面设计 朱永庆

高分子实验技术

(修订版)

复旦大学 高分子科学系 编著
高分子科学研究所

复旦大学出版社

(上海国权路579号)

新华书店上海发行所发行 复旦大学印刷厂印刷

发 行 新华书店上海发行所

开 本 787×1092 1/16

印 张 24

字 数 598 400

版 次 1996年8月第2版 1996年8月第1次印刷

印 数 13001—15000

书 号 ISBN 7-309-01744-7/O·168

定 价 25.00 元

本版图书如有印订质量问题,请向承印厂调换。

修订版前言

《高分子实验技术》，初版 6 000 册，在 1983 年出版发行，受到各方面的欢迎，供不应求，次年加印了 7 000 册。本书既适用于作大学高分子实验的教学指导书，也可供一般从事高分子的技术人员参考。

10 年以来，高分子科学有长足的进展，实验技术和仪器设备也不断更新，特别是电子计算机的广泛应用。为此，本修订版作了全面的更新，以符合当前高分子科学发展的需要。主要为增加了约 20 个新实验，对原有实验也作了多处修改。

在大学教育中，教学和科研是两项不可分割的中心任务。将科研成果引入实验教材，既提高了教学质量，也有助于科研的开展。这本修订版中，增加的新实验如解偏振法测定结晶速度、热导率测定、聚合物熔体的流变性能、超微乳液聚合、电荷转移光聚合、离聚物，等等，都是在科研中经常碰到的问题，是我们经过反复试验而移植过来的。相信这些实验对教学改革和提高实验水平是有好处的。在本修订版中有 12 个高分子物理实验拍成了录像片，已向国内许多兄弟院校推广。

复旦大学出版社出版的《高分子物理(修订版)》已在 1990 年出版，《高分子化学》也将出版，加上这本《高分子实验技术(修订版)》，它们组成有关高分子专业的一套基本教材，供读者选用。

感谢复旦大学教务处，复旦大学出版社给予我们大力支持。今年初复旦大学高分子科学系(所)的成立，使这本实验书能以较快的速度问世。欢迎读者们像过去一样，给我们提出宝贵意见。

于同隐

1993 年 12 月

序

高分子科学是一门实验科学。实验技术是高分子科研和教学中不可缺少的一个环节。

长期以来,尽管许多院校结合自己的特点,编了不少实验教材,国外也有这类教材出版,但是还缺少一本或几本使用面比较广、符合我国情况的实验书以及综合各种实验手段的参考书。

复旦大学高分子教研组从1958年以来,由于教学和科研工作的需要,开设了不同类型的实验课;并且随着高分子科学的发展和国内实验条件的改善,增补了各种新的内容。这些年来还办了分子量测定训练班(和中国科学院化学研究所合办)、凝胶色谱训练班(和中国科学院长春应用化学研究所合办)、顺磁共振培训班,从中吸取有益的经验,充实了这本书的内容。另外,有些实验是科研的成果,经过选择而移植过来的。这些实验都经过高年级学生和研究生们的实践,证明是符合学习要求的。

由于这些实验是随着我国高分子工业和仪器工业的发展而逐渐扩充的,所以大部分的材料国内已可提供,大部分的设备我国已能生产或可以自制,这对使用这本实验书是一个有利的条件。

本书在编写时,力求做到内容比较全面:在分子物理方面,编入30个实验,包括聚合物的溶液性质、力学性能、热学性能、电学性能、光学性能、透气性的测试以及结构分析等。在分子化学方面,编入35个实验,涉及塑料、橡胶、纤维、粘合剂和涂料等,兼顾通用品种和特种高分子,既有聚合方法,也有鉴定技术。在实验的水平上,既介绍一般的常用方法,也引入有关的新技术。每个实验都列出有关参考资料,书后还附有《高分子资料查阅》一章及常用的数据,供读者使用。

参加本书整理和编写的主要有徐凌云、马瑞申、张中权等许多同志,由张炜同志绘图。

本书的出版,得到兄弟院校和有关研究单位、工厂以及上海印刷技术研究所应华森同志的热情支持,在此谨表谢忱。限于我们的水平和经验,书中一定有很多不完善和不妥之处,望读者不吝指正。

于同隐

1983年1月

目 录

第一章 聚合物的溶液性质.....	1
实验 1 端基滴定法测定分子量	2
实验 2 蒸气压渗透法测定分子量	4
实验 3 渗透压法测定分子量	8
实验 4 光散射法测定分子量	14
实验 5 粘度法测定聚合物的分子量	22
实验 6 凝胶色谱法	35
实验 7 逐步沉淀分级	44
实验 8 柱上溶解分级及分子量分布测定	47
实验 9 平衡溶胀法测定交联聚合物的溶度参数与交联度	50
第二章 聚合物的结构分析	54
实验 10 激光小角散射法测量聚合物球晶	54
实验 11 多晶聚合物的 X-射线衍射分析	58
实验 12 密度梯度管法测定高聚物的密度和结晶度	69
实验 13 偏光显微镜法观察聚合物结晶形态	75
实验 14 液晶纹影织构的偏光观察	78
实验 15 解偏振法测定聚合物的结晶速度	81
实验 16 合成纤维双折射的测定	92
实验 17 透射型电子显微镜观察聚合物球晶初态	94
实验 18 用扫描电子显微镜观察聚合物形态	99
实验 19 红外光谱法鉴定聚合物	103
实验 20 裂解色谱法	108
实验 21 差热分析	125
实验 22 热重分析法	131
第三章 聚合物的物理性能.....	135
实验 23 聚合物温度-形变曲线的测定	135
实验 24 膨胀计法测定玻璃化温度	143
实验 25 聚合物的动态力学性质测量(扭摆法)	145
实验 26 聚合物的动态力学扭辫分析	157
实验 27 热释电流法研究聚合物驻极体的玻璃化转变	160

实验 28	反相气体色谱	162
实验 29	电子自旋探针法研究高分子链运动	167
实验 30	电子拉力机测定聚合物的应力-应变曲线	174
实验 31	塑料的耐热性能测试	180
实验 32	塑料电性能的测定	182
实验 33	聚合物薄膜透气性的测定	188
实验 34	高分子膜“渗透汽化法”分离乙醇-水混合液	191
实验 35	聚合物热导率的测定	194
实验 36	聚合物熔体的流变性质	197
实验 37	天然橡胶的蠕变曲线和本体粘度	202
实验 38	塑料的机械性能测试	204
实验 39	聚丙烯的共混改性	207
实验 40	聚异戊二烯橡胶的硫化	210
第四章 自由基聚合反应		214
实验 41	甲基丙烯酸甲酯的本体聚合	216
实验 42	阳离子交换树脂的制备(珠状聚合)	218
实验 43	甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯悬浮共聚合	220
实验 44	乙酸乙烯酯的聚合(乳液聚合和溶液聚合)	222
实验 45	聚乙烯醇及其缩丁醛的制备	224
实验 46	苯乙烯的超微乳液聚合	227
实验 47	苯乙烯的分散聚合	228
实验 48	甲基丙烯酸酐的环化聚合反应	230
实验 49	电荷转移光聚合反应	232
实验 50	膨胀计法测定苯乙烯自由基聚合反应速率	240
实验 51	偏氯乙烯-丙烯腈共聚	242
实验 52	丙烯酸异辛酯-乙酸乙烯酯乳液共聚	244
第五章 缩聚反应		246
实验 53	己内酰胺的合成和聚合(尼龙 6)	247
实验 54	界面缩聚制备癸二酰己二胺	252
实验 55	低分子量环氧树脂的制备	254
实验 56	不饱和聚酯树脂及玻璃增强塑料	257
实验 57	脲醛树脂及其层压板的制备	259
实验 58	聚砜缩聚反应速率常数的测定	261
实验 59	油改性醇酸树脂——油漆	265
第六章 离子型聚合反应		268
实验 60	正丁基锂的制备和分析	269
实验 61	萘锂和萘钠的制备	272
实验 62	苯乙烯的阴离子聚合	274
实验 63	苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物的制备	276

实验 64	苯乙烯的阳离子聚合	280
实验 65	3,3-双(氯甲基)氧杂丁环的阳离子聚合	282
实验 66	环氧氯丙烷的阳离子聚合	285
实验 67	聚丙烯的制备(溶剂法)	287
实验 68	丙烯液相本体聚合	290
实验 69	三聚甲醛与二氧五环阳离子开环共聚合	294
第七章	基团转移聚合	298
实验 70	引发剂甲基三甲基硅烷基二甲基乙烯酮缩醛(MTS)的合成	300
实验 71	催化剂苯甲酸四丁基氢氧化铵的合成	302
实验 72	甲基丙烯酸甲酯的基团转移聚合	303
第八章	特种高分子	305
实验 73	海藻酸盐水凝胶的制备——“人工种子”的包装材料	305
实验 74	无机填料和改性环氧树脂复合材料的制备与化学固化	306
实验 75	线型聚苯乙烯的磺化及其离聚物的制备	309
实验 76	高抗冲聚苯乙烯的制备	311
实验 77	ABS 树脂的制备	313
实验 78	热塑性聚氨酯弹性体的制备	316
实验 79	聚均苯四甲酰亚胺的合成	319
实验 80	光敏树脂的制备与应用	321
实验 81	含稳定氮氧自由基聚合物的合成	324
实验 82	水质稳定剂——低分子量聚丙烯酸(钠盐)的合成和分析	328
第九章	聚合物的几种分析方法	331
实验 83	聚丙烯腈及其共聚物的含氮量分析	331
实验 84	聚合物中双键含量的测定	334
实验 85	交联树脂中聚苯乙烯含量的测定	335
实验 86	光散射法测定乳胶粒径	337
实验 87	接枝橡胶的断链分析	340
实验 88	微量水分的测定(卡尔-费休法)	342
附录		345
高分子资料查阅		345
附表(一)	常见聚合物的英文缩写	357
(二)	常用单体物理常数表	360
(三)	常用引发剂的纯化方法	361
(四)	常用引发剂的分解速率常数、活化能及半衰期	363
(五)	几种引发剂的链转移常数 C_1 值	365
(六)	几种溶剂(或调节剂)的链转移常数(60℃)	366
(七)	在均聚反应中单体的链转移常数 C_M 值	366
(八)	几种最常用的有机硅烷偶联剂	367
(九)	自由基共聚反应中单体的竞聚率	368

(十) 某些单体在阳离子型共聚时的竞聚率	368
(十一) 一些聚合物的溶剂和沉淀剂(非溶剂)	369
(十二) 几种高聚物的特性粘度-分子量关系式 $[\eta]=KM^n$ 参数表	370
(十三) 常用塑料的简易识别(燃烧法)	373
(十四) 常见纤维的简易识别	373
(十五) 常用橡胶的简易识别	374

第一章 聚合物的溶液性质

聚合物溶液,特别是稀溶液的物理性质往往和聚合物的分子量有关。例如,溶液的渗透压、沸点、冰点都与体系中的分子数目有关,因而由此可测聚合物的数均分子量;又如,溶液的光散射能力与体系中大分子的重量有关,因而由此可测重均分子量;溶液的粘度与体系中的分子数目、分子大小、分子形状都有关,因而由此可测粘均分子量以及分子尺寸。各种聚合物分子量的测定方法及其适用范围列于表一。

表一 聚合物分子量的测定方法及适用范围

测定方法	分子量范围	平均值
端基滴定	3×10^4 以下	数 均
沸点升高	3×10^4 以下	数 均
冰点下降	3×10^4 以下	数 均
蒸气压渗透	3×10^4 以下	数 均
膜渗透压	$3 \times 10^4 - 1.5 \times 10^5$	数 均
光散射	$1 \times 10^4 - 1 \times 10^7$	重 均
超离心沉降速度	$1 \times 10^4 - 1 \times 10^7$	各 种
超离心沉降平衡	$1 \times 10^4 - 1 \times 10^6$	重均, Z 均
粘度	$1 \times 10^4 - 1 \times 10^7$	粘 均
凝胶色谱	$1 \times 10^2 - 1 \times 10^7$	各 种

和测定分子量一样,测定分子量分布也是最基本、最重要的实验技术。分子量分布测定的经典方法,例如沉淀分级法与溶解分级法,都是根据聚合物的溶解度对分子量之依赖性;而作为最新技术的凝胶色谱法,则基于聚合物溶液中的溶质分子大小不同而达到分离之目的。

交联聚合物在溶剂中只能溶胀,从交联网的溶胀比计算得到的有效链平均分子量 M_c , 是一个重要的结构参数。其值对交联聚合物的物理机械性能有很大影响;反之,如果 M_c 已知,则通过溶胀平衡方程式可以研究聚合物溶液的热力学性质。

实验 1 端基滴定法测定分子量

端基滴定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供化学分析的基团,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)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大,因此端基分析之应用最广。但是,在特殊的情况下,本方法也可用来测定烯类加聚物的分子量、测定丁苯共聚物的分子量和测定支化聚合物的支链数目等,详见参考资料[1,2]。

端基滴定法的终点之判断,可借助指示剂的变色(指示剂法)、光电比色计与合适滤色片的观察(光度法)、电位的突跃(电位法)、电导值之变化(电导法)等。本实验采用电导法。

端基滴定法的优点是仪器设备简单、操作方便、数据不需经“外推”处理。但也受下列因素的限制:① 样品须经纯化,除去杂质、单体、没有端基的环低聚体;② 在分析前,往往要对溶剂进行空白滴定,以校正分析结果;③ 假若端基须经化学转化,则转化反应须完全,且无降解发生;④ 分析灵敏度不高,当分子量在 $2 \times 10^4 - 3 \times 10^4$ 时,实验误差已达 $\pm 20\%$ 左右。

常量的分析方法,每次需用试样至少要 0.1g,不能适应许多实际工作的要求。因此,国内已有“微量端基滴定”技术的报道,这种方法仅需用试样 10—20mg,详见参考资料[6]。

一、目的要求

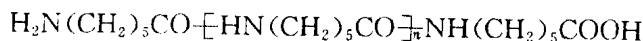
用端基滴定法测定聚己内酰胺的分子量。

二、原理

假若试样中被分析的某端基的摩尔数为 N_i ,每个高分子链含有该端基的数目为 x ,试样重 w g,则试样的分子量

$$\bar{M}_n = \frac{xw}{N_i} \quad (1)$$

聚己内酰胺的化学结构式为:



一端为一个氨基($-\text{HN}_2$),另一端为一个羧基($-\text{COOH}$),而在链的中间部位并无氨基与羧基, $x=1$,故式(1)改为

$$\bar{M}_n = \frac{w}{N_i} \quad (2)$$

电导法所得滴定曲线如图 1-1: AB 为滴定氨基所消耗 HCl(mL), BC 为过量之 HCl(mL), CD 为中和过量 HCl 所消耗的 KOH(mL), DE 为中和聚合物的盐酸盐及羧基所消耗的 KOH(mL)。

因聚合物盐酸盐的分子数 = 聚合物的氨基数,所以 DE 摩尔数 - AB 摩尔数 = 消耗于

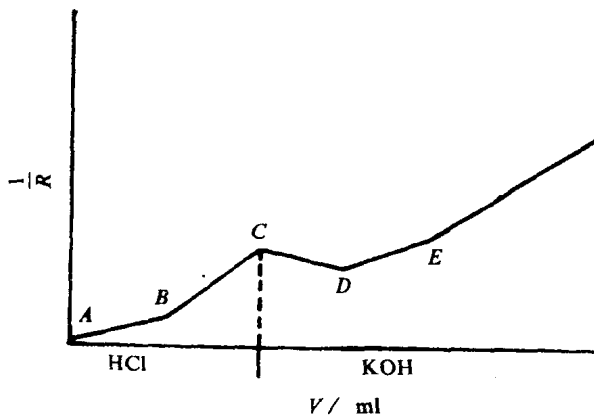


图 1-1 电导法滴定曲线

滴定羧基的摩尔数。

用氨基计算分子量：

$$\overline{M}_n = \frac{\text{聚合物质量} \times 1000}{N_{\text{HCl}} \times AB} \quad (3)$$

用羧基计算分子量

$$\overline{M}_n = \frac{\text{聚合物质量} \times 1000}{(N_{\text{KOH}} \times DE) - (N_{\text{HCl}} \times AB)} \quad (4)$$

对于分子量大的试样,式(4)所得结果比式(3)准确些,因为在聚合过程中可能失去氨基,由式(3)计算可能偏高。详见参考资料[3,6]。

三、仪器和试剂

电导仪,参见资料[4]

试剂:苯甲醇(特纯)

甲醇(A.R. 甲醇加少量 KOH,回流数小时,分馏一次)

电导水(普通蒸馏水加少量 KMnO_4 及 KOH 蒸馏一次,不加任何药品再蒸馏一次)

标准液:(1) $0.02-0.03\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH

〔用甲醇:水(2:1)之溶液配制,用邻苯二甲酸氢钾标定〕

(2) $0.02-0.03\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl

〔用甲醇:水(2:1)之溶液配制,用 KOH 标定〕

四、实验步骤

称取聚合物 0.3g(见表 1-1)于 100mL 锥形瓶中,加入 30mL 苯甲醇,置于电热磁力搅拌器上加热并搅拌使聚合物完全溶解,其温度约为 135°C (勿超过 180°C),冷却,当温度降至 60°C 以下,加入 10mL 甲醇水(2:1)溶液稀释,搅拌均匀,再冷至室温,即可进行滴定。

表 1-1 聚合物分子量与聚合物取用量、溶剂用量比例表

聚合物分子量	试样取用量 (g)	苯甲醇用量 (mL)	甲醇水(2:1)用量 (mL)
3 000	0.1—0.2	15	4—4.5
8 000	0.2—0.3	20—25	6—8
14 000	0.3—0.5	30—35	9—10
20 000	0.4—0.6	30—40	9—14

开动搅拌器,调节电导仪到平衡点,记下电桥的读数,然后从滴定管中每次加入 0.1mL HCl 标准液,搅拌均匀,重新调节电导仪平衡点,再记下读数。最初,在每加入一部分酸后,溶液电导之改变值较小,超过当量点后,电导改变值就增大,再测几个数据后,就可换 KOH 标准液同样继续滴定,KOH 先中和过量之 HCl,然后再中和聚合物的盐酸盐及羧基,等达到第二个当量点后,再测几个数据,实验就可结束。

在采用电导法时,必须注意以下几点:

- (1) 白金电极要完全浸没在溶液中;
- (2) 电极位置在滴定过程中不可移动;
- (3) 电磁搅拌不能停;
- (4) 搅拌珠不可与电极相碰;
- (5) 滴定时温度保持不变;
- (6) 到达滴定曲线上的“D”点后,有时也可加入少量甲醛以抑制氨基,使“E”点的终点清晰些。

五、结果处理

按式(3)、(4)计算聚己内酰胺样品的分子量,并讨论之。

参 考 资 料

- [1] 钱人元等,高聚物的分子量测定,第三章,科学出版社,1958
- [2] 何曼君等,高分子物理(修订版),第四章,复旦大学出版社,1990
- [3] 王有槐等,化学学报,22(4),305(1956)
- [4] 复旦大学等,物理化学实验(下册),第99—101页,人民教育出版社,1979
- [5] 张德和等,化学学报,21(1),63(1955)
- [6] 阮梅娜等,高分子通讯,(3),211(1965)

实验 2 蒸气压渗透法测定分子量

高分子材料的力学强度与其数均分子量密切相关。譬如,数均分子量大于 12 000 的聚乙烯才能成为塑料;又如,数均分子量大于 10 000 的聚酯、聚酰胺才能纺成有用的纤维。数均分子量的测定方法有端基滴定、冰点下降、沸点升高、蒸气压下降、膜渗透法等。本实验所用的“蒸气压渗透法”(Vapor-Pressure Osmometry, 简称 VPO)具有以下优点:样品用量少,速度快,可连续测试,温度选择范围大,实验数据可靠性较高。

一、目的要求

掌握用蒸气压渗透计[即气相渗透仪(Vapor Phase Osmometer)]测定聚合物数均分子量的方法。

二、原理

依据拉乌尔(Raoult)定律,在一定的温度下,溶液中溶剂的蒸气压(如果溶质不挥发,那就是溶液的蒸气压)低于纯溶剂的蒸气压。这种蒸气压的降低可通过“直接法”、“等温蒸馏法”或“热效应法”加以测定,本实验是采用热效应法。蒸气压渗透计(见图 2-1)的气化室为溶剂的蒸气所饱和,在室内放置两只匹配得很好的热敏电阻。如果在一只热敏电阻上加一滴

溶剂,而在另一只热敏电阻上加一滴溶液,那么:① 在“溶剂滴”的表面,溶剂分子从饱和蒸气相向其表面凝聚同时又不断挥发,呈现动态平衡,这只热敏电阻的温度不变;② 在“溶液滴”的表面,因其蒸气压的降低,溶剂分子从饱和蒸气相不断向其表面凝聚,放出凝聚热,使这只热敏电阻的温度升高。经过一段时间,虽然“凝聚”仍在进行,但因传导、对流、辐射等散热又使这只热敏电阻的温度下降,一旦放热与散热抵消,于是出现了“稳态”(“热流”等于零,“物质流”不为零)。此时,由溶剂的蒸气压差造成的这两只热敏电阻的温差 ΔT 和溶液中溶质的摩尔分数 m_2 成正比

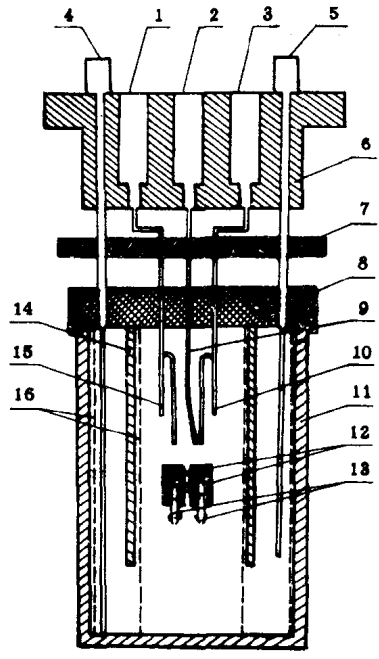


图 2-1 气化室结构图

- 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. 气化缸 15. 溶剂滴管 16. 滤纸筒

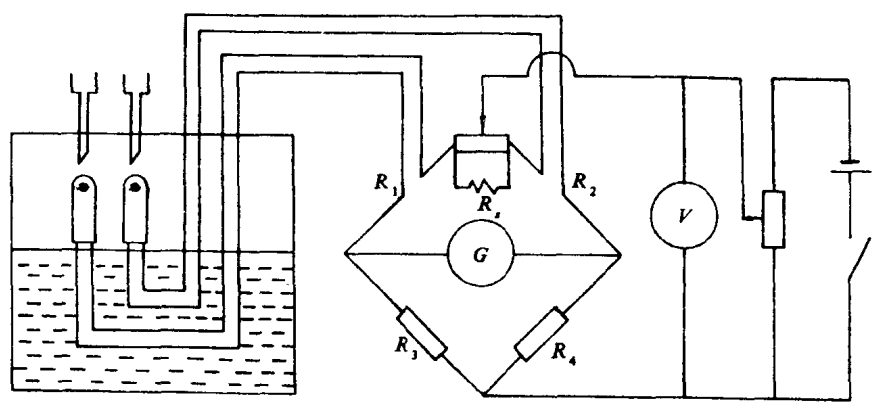


图 2-2 气相渗透仪工作原理示意图

$$\Delta T = A m_2 \tag{1}$$

式中, A 为常数, $m_2 = n_2 / (n_1 + n_2)$ 。(n_1, n_2 分别为溶剂、溶质的摩尔数。)

对于稀溶液, $\therefore n_1 \gg n_2$, $\therefore m_2 = \frac{n_2}{n_1} = \frac{w_2 M_1}{w_1 M_2} = c \frac{M_1}{M_2}$

其中, M_1, M_2 分别为溶剂、溶质的分子量; w_1, w_2 分别为溶剂、溶质的质量; $c = w_2/w_1$ 为溶液的质量浓度(单位为 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)。

因此, 式(1)可改写为 $\Delta T = A \frac{M_1}{M_2} c$ (2)

今将这两只热敏电阻 R_1, R_2 组成惠斯顿电桥的两个桥臂(图 2-2), 那么因温差引起的热敏电阻阻值的变化, 使电桥失去平衡, 输出的信号表示为检测器——检流计的偏转格数 ΔG_i 。利用 ΔG_i 和 ΔT 呈线性关系, 由式(2)可得到

$$\Delta G_i = K \frac{c_i}{M_2} \quad (3)$$

式中, K 称为仪器常数, 它和桥电压、溶剂、温度等有关, 可预先用“基准物”进行标定; c_i 为溶液浓度。由式(3)可知, 如果已知 K 和 c_i , 那么可通过测定 ΔG_i 求得 M_2 ——聚合物(溶质)的数均分子量。

$$\bar{M}_n = \frac{K}{(\Delta G_i/c_i)_0} \quad (4)$$

式中, $(\Delta G_i/c_i)_0$ 是指将 $\Delta G_i/c_i$ 外推到 $c_i = 0$ 的值, 以校正溶质和溶剂之间的相互作用。

鉴于本方法达到“稳态”的过程有待进一步深入研究, 所以有关仪器常数 K 的分子量依赖性, 正处于讨论之中。高玉书等^[1]认为, 分子量从 178 到 716, K 为常数; 分子量大于 3.5×10^4 , K 也基本不变。潘雨生等^[5]认为, 分子量小于 800, K 可视为常数(相对误差 $\leq 2\%$); 而分子量再增加, K 也逐渐增大, 若不经校正, 则所得的 $\bar{M}_n$ 偏低(例如, 分子量为 2.10×10^4 的聚苯乙烯, 可偏低 12.6%)。并提出一些校正公式。

三、仪器和试剂

气相渗透仪(QX-08 型) 检流计 秒表 容量瓶 移液管 注射器及针头
聚苯乙烯样品 溶剂(氯仿、苯或丁酮均为 A. R., 任选一种)

四、实验步骤

1. 溶液配制

样品以及配制用的溶剂必须经过良好的纯化与干燥, 所用的玻璃仪器必须洗净烘干。在 10mL 容量瓶中(重 w_1), 小心放入聚合物样品, 准确称重得 w_2 (有效数字三位), 加入溶剂, 称重得 w_3 (为使称量迅速, 可依据溶剂密度作大约估算), 那么, 溶液的原始浓度

$$c_0 = \frac{w_2 - w_1}{w_3 - w_2} \times 1000 (\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$$

而一系列其他浓度的溶液, 可用“稀释法”配得。用相对浓度 $c_i' = c_i/c_0$ 表示, 可以配制 $c_i' = 1/3, 1/2, 2/3, 1$ 等。

2. 测试前的仪器准备

按《仪器说明书》进行接线与调试。——检查温度选择键、 R_i 值和桥电压是否正确。气化室内注入 30mL 左右溶剂, 恒温 4h 以上, 桥路在测试前稳定 0.5h 以上。调好检流计的机械零点。

3. G_0 值的标定

检流计放在 $\times 0.01$ 档,在两只热敏电阻上各加3—5滴(每滴约0.01mL)的纯溶剂,开动秒表,3min后按下“工作键”,调整“电桥零点”旋钮,使检流计光点稳定在某位置上,此即为 G_0 值。读毕后,扳回工作键。实验过程中, G_0 值可能会变,为了提高数据可靠性,一般要求每测两个浓度的溶液后,须用纯溶剂校正一次 G_0 值。注意,调试完毕后的仪器,在工作过程中必须保持条件不变,因此除了“工作键”与“衰减键”以外,其他旋钮开关一律不能乱动!

4. 样品 G_i 值的测定

在一只热敏电阻上滴溶剂,在另一只热敏电阻上滴溶液,各0.03—0.05mL。3min后按下“工作键”。待光点基本稳定后,每分钟读一个数,10min左右读数已接近稳定。如此再滴液再读数,重复三次。取三个数的平均值即为 G_i 。(注意,由于体系不是平衡态,而是处于“稳态”,所以 G_i 值和时间有关。一般,以丁酮、苯作溶剂,时间可短些,用氯仿则长些。本仪器以10min左右读数为宜。)则 $\Delta G_i = G_i - G_0$;读毕后,扳回工作键。同上法,再测其他浓度溶液的 G_i 值,依此类推。

5. 关闭电源。抽出气化室内液体。

五、结果处理

1. 仪器编号_____,温度_____,
桥电压_____, R_i 值_____,
样品_____,溶剂_____,
溶液原始浓度 c_0 _____, K 值_____.

c_i'	0	1/3	1/2	0	2/3	1	0
G_0		—	—		—	—	
G_i	—	1. 2. 3.	1. 2. 3.	—	1. 2. 3.	1. 2. 3.	—
ΔG_i	—			—			—
$\Delta G_i/c_i'$	—			—			—

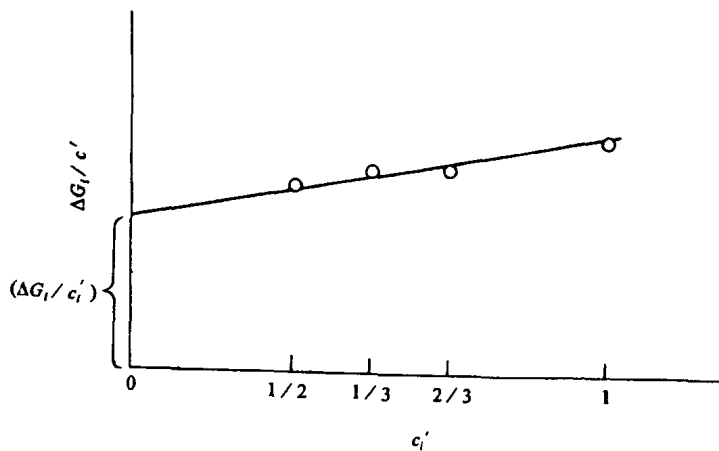


图 2-3 $\Delta G_i/c_i'$ 对 c_i' 图

2. 为简便起见,以 $\Delta G_i'/c_i'$ 对 c_i' 作图(图 2-3),进而外推到 $c_i'=0$ ($c_i=c_i'c_0$, 即 $c_i=0$),得 $(\Delta G_i'/c_i')_0$ 值。

3. 根据公式(4),代入 $c_i=c_i'c_0$,得

$$\bar{M}_n = \frac{K}{(\Delta G_i'/c_i')_0} \times c_0$$

六、注意事项

1. 标定 K 值用的“基准物”的条件是易于纯化、溶于一般溶剂、常温下本身蒸气压很小。常用的有机物有苯甲酸(分子量 122.1)、萘(分子量 128)、联苯甲酰(分子量 210)、卅二烷(分子量 450)、三硬脂酸甘油酯(分子量 892)。

2. 为充分利用检流计的满标尺,而不用渗透仪的“衰减补偿”,以减少实验误差,必须根据被测物的分子量大小(事先估计一下),选择合适的配制浓度范围。

参 考 资 料

- [1] 高玉书,化学通报,(3),25(1978);高分子通讯,(2),112(1980)
- [2] 抚顺仪器仪表厂,气相渗透仪说明书
- [3] E. A. Collins, *et al.*, Experiments in Polymer Science, Wiley-Interscience, p. 131—135, p. 374—380, 1973
- [4] P. E. Slade, Polymer Molecular Weights, Marcel Dekker, Part 1, p. 142—152, 1975
- [5] 潘雨生,高分子通讯,(2),158(1981)
- [6] 刘昌炎等,化学通报,(12),18(1981)

实验 3 渗透压法测定分子量

由于溶液中溶剂的化学位低于纯溶剂的化学位,当用只能让溶剂分子通过而溶质分子不能通过的半透膜,把溶液和溶剂隔开时,溶剂分子将穿过半透膜,进入到溶液中去,直到溶液液面升高,产生液柱压强,使溶液中溶剂的化学位因压强增加而升高到与纯溶剂的化学位相等时,达到渗透平衡。这时,溶剂与溶液之间的压力差即为该溶液在实验温度时的渗透压。

渗透压在溶液的经典理论中,占有重要的地位。但是对低分子溶液,很难找到理想的半透膜。这一实验上的困难使得渗透压法未能应用于实际。对于高分子溶液,由于溶质与溶剂分子大小悬殊,因此,选择接近理想的半透膜变得容易了,渗透压的测定已被广泛应用于测定聚合物的分子量,同时,还用来研究溶液中高分子与溶剂分子间的互相作用,成为验证溶液理论的有效工具。

一、目的要求

- 1. 了解高分子溶液渗透压的原理。
- 2. 掌握双膜式渗透计的操作方法。
- 3. 测定聚苯乙烯的数均分子量。