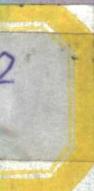


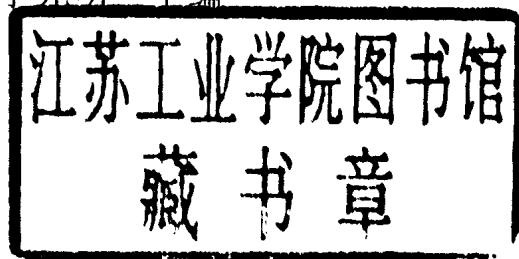
高分子物理实验

李允明 主编



高分子物理实验

李允明 主编



浙江大学出版社

内容简介

本书较全面地选入了高分子不同层次的结构及性能测试实验三十个。内容包括分子量、溶液性质、结晶和织态结构、取向结构、热分析以及流变、力学性质和透气性等。本书对实验原理以及仪器结构的描述较为详细，并注重强化对本学科基本概念的理解和分析问题能力的培养。本书可作为大专院校学生的教学参考书及有关科技人员的实验手册。

编写人员

李允明(主编) 刘龙孝(副主编) 蔡启振
韩冬林 王长法 陈雪平 申屠宝卿 周其云

高分子物理实验

李允明 主编

责任编辑 龚建勋

* * *

浙江大学出版社出版发行

(杭州市玉古路 20 号, 邮政编码 310027)

杭州富阳何云印刷厂印刷

* * *

850×1168 32 开 11.5 印张 304 千字

1996 年 3 月第 1 版 1996 年 3 月第 1 次印刷

印数 0001—1500

ISBN 7-308-01698-6/O · 192 定价: 14.90 元

序

生产—科研—教学总是紧密相关的，高分子领域也是如此。

90年代以来，世界上聚合物年产量逾亿吨，按体积计，已超过金属产量。可见高分子材料的重要地位。随着高分子工业的发展，在化学、物理和有关工程技术学科的基础上，形成了高分子科学和工程学科，其内容将包括合成—结构—性能—成型加工—应用等。在教学上则形成了高分子化学、高分子物理、聚合物合成工艺学、聚合反应工程、聚合物成型工艺学等课程。高分子物理主要研究聚合物的结构和性能，起着承前启后的作用，一方面为高分子合成指出控制目标，另一方面为聚合物成型加工和材料选用作依据。全国工科院校高分子类专业教学指导委员会曾组织上述诸教材的编写，也曾讨论和拟订了高分子化学和物理的实验大纲。但各校实验设备条件差别很大，愿承担编写实验教材者乏人，因而未能及时组织。高分子科学是实验学科，只有讲课教材而无实验教材，总是一大缺陷，本书恰好弥补了这一不足。

本书以分子量、结晶和织态、热转变温度等基本实验为主，以流变、力学和电学性能等为辅，在实验项目选择和安排上是经过深思熟虑的。这符合教学和科研上的要求。所列实验项目较多，各校可以根据不同的条件和要求，有充分选择的余地。

从教学和培养角度考虑，每一实验均列有目的要求、原理、仪器药品、实验步骤、数据处理、问题等栏目。其目的不局限于巩固课堂教学，更希望扩大学生知识面，了解测试原理和仪器结构，分析影响测量精度和准确性的因素等，以培养独立实验动手能力。

获得准确的实验结果似乎不应该是实验课的全部目的，因为学生初次接触实验，对仪器和测试方法尚不熟悉，还没有掌握实验技巧。而应该在初步了解仪器结构、实验原理和方法的基础上认真观察和详细记录实验现象、分析原因，而后总结成实验报告。通过

这些环节,培养观察、分析、总结、表达等能力。逐步积累,向培养独立科研能力过渡。本书最后一章“实验报告的写作”正是反映了作者这一教学思想。

写书难,写教材更难,写实验教材更少人问津。作者能以少有的毅力和奉献精神,将历年的教学积累写成此书,值得鼓励和赞扬,乐作此序。

潘祖仁

1995年12月于杭州

前　　言

随着高分子科学的迅速发展,从事高分子教育与学习的人数不断增加。在大专院校,设置高分子类专业的学校越来越多,同时高分子科学也已逐渐成为化学化工类专业学生的必修课。另外,随着高分子科学在工业生产中的应用领域不断扩大,高分子科学也在后继教育中占有重要的位置,这些都对高分子科学的教材提出了更高的要求。

高分子科学是一门新兴学科,近年来我国对高分子科学的教材工作非常重视,在质量与数量方面都有了较大改进,特别是1990年以来,各院校出版了上十种“高分子物理”授课教科书,极大地丰富了高分子类教材。然而,高分子科学是一门实验科学,尤其对于高分子物理,在学科上往往是实验技术的进步带动了理论的进步;而在教学上,由于高分子物理的许多概念较为抽象,实验环节对于所学知识的理解和巩固是一个非常重要的环节。另一方面,由于高分子物理是一门交叉学科,实验内容和手段涉及许多学科,如化学、物理化学、光学、热学、电学、力学等,并且多需要借助于各种精密仪器进行实验,因此实验教材是非常重要的教科书。但遗憾的是至今已出版的高分子物理实验教科书很少,与众多的高分子授课教材相比很不协调,在内容上也不能满足课程发展的需要。希望本书能在一定程度上弥补这一不足。

本书是根据浙江大学高分子系高分子科学与工程研究所的高分子物理实验讲义以及选修课讲义“聚合物测试技术”编写而成的,同时吸收了国内其它高等院校的实验讲义以及部分国外实验书籍中一些有特色并且容易实施的实验项目。在内容设置上以新的教学大纲为基础,并考虑新出版的大量高分子物理授课教材的不同侧重点进行调整,在保证传统的基本实验项目的基础上适当增加一些有特色的实验项目,力求使内容更具合理性、新颖性和可

操作性。由于高分子物理实验的内容较多,实验的更新也较快,不同的院校和专业对实验要求以及现有的仪器装备情况都有很大差别,在使用本书时可以根据实际情况灵活选择或补充实验内容。

虽然本书主要是根据学生实验的要求进行编写的,但在选题和结构上也兼顾了工程技术人员的需要,同时也希望使用本书的学生在毕业后仍可将其作为有价值的实验参考书使用。为此,本书对实验原理部分进行了较详细的描述,使本书可以脱离授课教材而独立使用。为了使实验课程能更好体现出对所学知识进行巩固与提高的作用,本书在问题讨论方面具有更大的灵活性和深度,让学生有更多思考与分析的余地。指导教师还可以根据实际使用的仪器、样品及实验内容适当增加讨论题的内容。

高分子物理实验是一门综合性很强的实验课程,测试方法所涉及的学科领域以及所用仪器的种类很多,实验的目的除了进一步掌握高分子物理的课程内容和提高动手能力以外,另一个重要目的是扩大学生知识面,了解各项测试方法的测试原理以及仪器结构,了解一些测量方法的共性,分析不同测量方法的影响因素等。这些知识可以为学生在今后的工作中根据具体的工作内容如何设计实验方法和仪器提供很大的帮助。为此,本书对实验方法和测量原理及仪器结构等也作了尽可能详细的描述。

由于高分子物理实验的许多实验项目需要较为大型的测试仪器,因此往往只能多个学生同时使用一台仪器,但这也为培养学生的合作精神提供了一个机会,应鼓励学生对实验方法和思考题进行讨论,共同完成实验和实验报告。部分实验如分级实验需要较多的时间,可以各组合作完成,如每个小组完成一个级别的分级实验。另外,当使用自动化程度较高的仪器进行实验时往往会使学生的动手机会较少,实验过程也过于简单。为了增加学生的兴趣,培养分析问题和解决问题的综合能力,如有条件可以为每个小组指定一项较为复杂的实验命题,由学生合作进行文献调查、利用现有实验条件设计实验方案和实施步骤,并对实验结果进行分析、考

察,完成实验报告。为了使学生能够养成良好的写作方法,本书特别增加了“实验报告的写作”一章作为参考。

高分子物理实验的实验设置是与仪器的发展紧密相关的,50年代以来各院校自制了许多有特色的仪器,并在高分子物理实验中获得了广泛的应用,同时也促进了相关仪器工业的进步。近年来我国仪器工业有了较大的发展,并开发出了许多新型的测试仪器,为便于读者选择本书对部分国产仪器进行了介绍。

本书由李允明主编,刘龙孝任副主编,蔡启振对初稿进行了组织。参加编写的还有韩冬林、王长法、陈雪平、周其云。刘龙孝为本书进行了排版。编写人员均长期从事高分子课程的教学工作以及实验指导。本书的实验内容大部分均经实际教学过程检验,但由于仪器等条件的限制,没有能对所有实验进行实际检验,加之时间仓促,一定会有许多不足,希望能够得到读者的谅解与指教。

本书是在浙江大学高分子科学与工程研究所的支持下完成的,本书的出版还得到了全国工科院校高分类专业教学指导委员会主任委员潘祖仁教授的亲切鼓励和指导,以及李伯耿教授、翁志学教授、王凯教授和宋秋安高级工程师等的支持。本书还得到了上海思而达仪器有限公司和长春智能仪器联合研究所的大力支持。李黎明和万丽华同学完成了部分插图的整理工作。在此一并表示感谢。

编者 1995年12月

目 录

一 粘度法测定聚合物的分子量	1
二 粘度法测定稀溶液中高分子线团的尺寸	10
三 端基分析法测定聚合物的分子量	18
四 快速动态膜渗透压法测定聚合物的分子量	22
五 气相渗透压法测定聚合物的分子量	32
六 凝胶渗透色谱法测定聚合物的分子量分布	41
七 聚合物的逐步溶解分级	51
八 浊点滴定法测定聚合物的溶解度参数	63
九 吸水性高分子凝胶平衡溶胀度的测定	68
十 密度梯度法测定聚合物的结晶度	76 ✓
十一 偏光显微镜法观察聚合物球晶结构	85
十二 小角激光光散射法测定聚合物球晶尺寸	97 ✓
十三 纤维双折射的测定	108
十四 消偏光强度法测定聚合物的结晶速率	121
十五 相差显微镜法观察高分子合金的织态结构	132
十六 膨胀计法测定聚合物的玻璃化温度	142
十七 高聚物温度-形变曲线的测定	147
十八 聚合物的热失重分析	155
十九 差热分析法测定聚合物的转变温度	165
二十 聚合物的差示扫描量热分析	175
二十一 扭瓣分析法测定聚合物的动态力学性能	187
二十二 电子拉力机法测定高聚物的应力-应变曲线	196
二十三 高聚物冲击强度的测定	207
二十四 热塑性塑料熔体流动速率的测定	216
二十五 落球法测定聚合物熔体或浓溶液的零剪切粘度	224
二十六 双圆筒旋转粘度计法测定聚合物浓溶液	

的流变特性	233
二十七 高阻计法测定高分子材料体积电阻率 和表面电阻率	249
二十八 高分子材料在工频下相对介电常数和 介质损耗因数的测试	263
二十九 高分子材料在工频下电气强度的测试	273
三十 压力法测定聚合物薄膜的透气性	283
三十一 部分高聚物材料测试国家标准	289
1. 热塑性塑料软化点(维卡)试验方法	289
2. 塑料压缩性能试验方法	293
3. 塑料弯曲试验方法	302
4. 塑料邵氏硬度试验方法	307
三十二 实验报告的写作	314
 附录 A 高聚物的特性粘数—分子量关系 $[\eta] = KM^a$ 参数表	318
附录 B 高聚物分级用的溶剂和沉淀剂	321
附录 C 一些聚合物的溶解度参数	323
附录 D 常用溶剂的溶解度参数	325
附录 E 结晶聚合物的密度	326
附录 F 酒精水溶液浓度—比重—温度关系表	327
附录 G 偏光显微镜、显微摄影与显微电视	330
附录 H 阿贝折射仪的原理与使用	341
附录 I 某些常见聚合物的折光指数	349
附录 J 纤维双折射的一些数据	350
附录 K 镍铬—镍硅(镍铬—镍铝)热电偶分度表	356
附录 L 高分子的熔点和熔融热	357

一 粘度法测定聚合物的分子量

分子量是聚合物最基本的结构参数之一,与材料性能有着密切的关系,在理论研究和生产实践中经常需要测定这个参数。测定聚合物分子量的方法很多,不同测定方法所得出的统计平均分子量的意义有所不同,其适应的分子量范围也不相同。在高分子工业和研究工作中最常用的是粘度法,它是一种相对的方法,适用于分子量在 $10^4\sim 10^7$ 范围的聚合物。此法设备简单、操作方便,又有较高的实验精度。通过聚合物体系粘度的测定,除了提供粘均分子量 \bar{M} ,外,还可得到聚合物的无扰链尺寸和膨胀因子,其应用最为广泛。

1 目的要求

- 1) 掌握粘度法测定聚合物分子量的基本原理。
- 2) 掌握用乌氏粘度计测定高聚物稀溶液粘度的实验技术及数据处理方法。

2 原理

高分子稀溶液的粘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。内摩擦阻力越大,表现出来的粘度就越大,且与高分子的结构、溶液浓度、溶剂的性质、温度以及压力等因素有关。对于高分子进入溶液后所引起的液体粘度的变化,一般采用下列有关的粘度量进行描述。

1) 粘度比(相对粘度) 用 η_r 表示。若纯溶剂的粘度为 η_0 ,同温度下溶液的粘度为 η ,则

$$\eta_r = \eta / \eta_0 \quad (1-1)$$

粘度比是一个无因次的量,随着溶液浓度的增加而增加。对于低剪切速率下的高分子溶液,其值一般大于1。

2) 粘度相对增量(增比粘度) 用 η_{sp} 表示。是相对于溶剂来说,溶液粘度增加的分数

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

也是一个无因次量,与溶液的浓度有关。

3) 粘数(比浓粘度) 对于高分子溶液,粘度相对增量往往随溶液浓度的增加而增大,因此常用其与浓度 c 之比来表示溶液的粘度,称为粘数,即

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{\eta_r - 1}{c} \quad (1-3)$$

粘数的因次是浓度的倒数,一般用 ml/g 表示。

4) 对数粘数(比浓对数粘度) 其定义是粘度比的自然对数与浓度之比,即

$$\frac{\ln \eta_r}{c} = \frac{\ln(1 + \eta_{sp})}{c} \quad (1-4)$$

单位为浓度的倒数,常用 ml/g 表示。

5) 极限粘度(特性粘数) 其定义为粘数 η_{sp}/c 或对数粘数 $\ln \eta_r/c$ 在无限稀释时的外推值,用 $[\eta]$ 表示,即

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\ln \eta_r}{c} \quad (1-5)$$

$[\eta]$ 称为极限粘数,又称特性粘数,其值与浓度无关,量纲是浓度的倒数。

实验证明,对于给定聚合物在给定的溶剂和温度下, $[\eta]$ 的数值仅由试样的分子量 M , 所决定。实践证明, $[\eta]$ 与 M 的关系如下:

$$[\eta] = K M^\alpha \quad (1-6)$$

上式称为 Mark-Houwink 方程。

式中: K ——比例常数;

α ——扩张因子,与溶液中聚合物分子的形态有关;

M ——粘均分子量。

K 、 α 与温度、聚合物种类和溶剂性质有关, K 值受温度的影响较明显, 而 α 值主要取决于高分子线团在溶剂中舒展的程度, 一般介于 0.5~1.0 之间。在一定温度时, 对给定的聚合物-溶剂体系, 一定的分子量范围内 K 、 α 为一常数, $[\eta]$ 只与分子量大小有关。 K 、 α 值可从有关手册中查到(见附录), 或采用几个标准试样由式(1-6)进行确定, 标准试样的分子量由绝对方法(如渗透压和光散射法等)确定。

在一定温度下, 聚合物溶液粘度对浓度有一定依赖关系。描述溶液粘度的浓度依赖性的方程式很多, 而应用较多的有:

哈金斯(Huggins)方程

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k'[\eta]^2 c \quad (1-7)$$

以及克拉默(Kraemer)方程

$$\frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] - \beta[\eta]^2 c \quad (1-8)$$

对于给定的聚合物在给定温度和溶剂时, k' 、 β 应是常数, 其中 k' 称为哈金斯(Huggins)常数。它表示溶液中高分子间和高分子与溶剂分子间的相互作用, k' 值一般说来对分子量并不敏感。对于线形柔性链高分子良溶剂体系, $k' = 0.3 \sim 0.4$, $k' + \beta = 0.5$ 。用 $\ln \eta_r/c$ 对 c 的图外推和用 η_{sp}/c 对 c 的图外

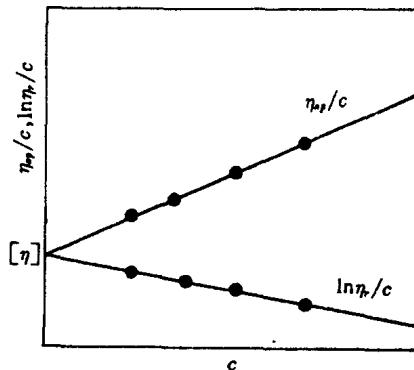


图 1-1 η_{sp}/c 和 $\ln \eta_r/c$ 对 c 作图

推可得到共同的截矩 $[\eta]$,如图 1-1 所示,由式(1-7)和式(1-8)可得一点法求 $[\eta]$ 的方程:

$$[\eta] = \frac{1}{c} \sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)} \quad (1-9)$$

由上可见,用粘度法测定高聚物分子量,关键在于 $[\eta]$ 的求得,最为方便的是用毛细管粘度计测定溶液的粘度比。常用的粘度计为乌氏(Ubbelohde)粘度计,如图 1-2 所示,其特点是溶液的体积对测量没有影响,所以可以在粘度计内采取逐步稀释的方法得到不同浓度的溶液。

根据粘度比定义

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\rho t (1 - B/At^2)}{\rho_0 t_0 (1 - B/At_0^2)} \quad (1-10)$$

式中, ρ 、 ρ_0 分别为溶液和溶剂的密度。因溶液很稀, $\rho = \rho_0$; A 和 B 为粘度计常数; t 和 t_0 分别为溶液和溶剂在毛细管中的流出时间,即液面经过刻线 a 和 b 所需时间。在恒温条件下,用同一支粘度计测定溶液和溶剂的流出时间,如果溶剂在该粘度计中的流出时间大于 100 秒,则动能校正项 B/At^2 值远小于 1(有关动能校正,可参考有关资料),因此溶液的粘度比为

$$\eta_r = \frac{t}{t_0} \quad (1-11)$$

试样溶液浓度一般在 0.01g/ml 以下,使 η_r 值在 1.05~2.5 之间较为适宜。 η_r 最大不应超过 3.0。

3 仪器与药品

1) 仪器 如表 1-1 所示。

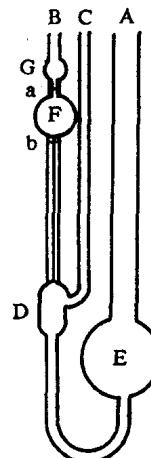


图 1-2 乌氏粘度计

表 1-1 粘度测定仪器一览表

名 称 •	规 格	数 量
乌氏粘度计	溶剂流出时间大于 100 s	1 支
恒温水槽	温度波动不大于 $\pm 0.05^{\circ}\text{C}$	1 套
容量瓶	25ml	2 只
	100ml	1 只
玻璃砂芯漏斗	2 号或 3 号	2 只
移液管	5ml	1 支
	10ml	2 支
秒表	1/10 s	1 只
吸球	橡皮	1 只
医用乳胶管	$\Phi 6 \times 150$	1 根

测量分子量用的主要仪器是粘度计和恒温槽，其中恒温槽要求具有较高的温度精度和小的温度分布，夏季测量时往往还需要有降温功能，另外选用具有平面窗口的恒温槽会给观察与测量带来很大方便。生产各类石化测试设备的上海思而达科学仪器有限公司^① 有各种规格的粘度计可供选择，并可配备各类高、中、低温恒温槽，其中专利产品 JWC 系列精密恒温槽具有设置了储冷器的独特的压缩机制冷系统，冷热量自动调节，并设有大平面透视窗，配以背景灯照明，使得粘度计毛细管等的观察更为清晰。另外由于在工作区设置了特殊的搅拌机构，使槽内温度分布非常均匀，因此可以在槽内同时进行多项实验。整机由微电子调节系统控制，数显分辨率为 0.01°C 。JWC 系列精密恒温槽的控温范围有 $0\sim 50^{\circ}\text{C}$ 、 $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ 、 $-15\sim 65^{\circ}\text{C}$ 、 $-68\sim 0^{\circ}\text{C}$ 各档，槽温波动 $\pm 0.01^{\circ}\text{C}$ ，

^① 上海市莘庄沁春园一村 60 号，邮政编码：201100，电话：(21)58749695。

槽温分布±0.01℃，加热功率1kW。其中JWC-52(立式，尺寸830×570×1400)的控温范围为0~100℃，最大致冷量500kcal/h；JWC-32A(立式)和JWC-32B(台式)的控温范围为0~50℃，致冷量为125kcal/h。

2) 药品 ① 待测试样聚苯乙烯1g；② 溶剂：甲苯(AR)100ml，丙酮(CP)100ml。

4 实验步骤

1) 调节恒温槽温度至25±0.05℃。

2) 配制高聚物溶液

准确称取0.1~0.25g聚苯乙烯样品放入25ml清洁干燥的容量瓶中，倒入约20ml甲苯。样品放入通风厨内，待样品完全溶解之后放入已调节好的恒温槽中，溶剂瓶也放入恒温槽中。待恒温后，再加溶剂至刻度。取出摇均匀后，用玻璃砂芯漏斗过滤到另一25ml容量瓶中，放入恒温槽恒温待用。

3) 洗涤粘度计

粘度计和待测液体是否清洁，是决定实验成功的关键之一。若是新的粘度计先用洗液洗，再用自来水洗三次，蒸馏水洗三次，烘干待用。对已用过的粘度计，则先用甲苯(溶剂)灌入粘度计中浸洗除去留在粘度计中的高分子，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、自来水、蒸馏水洗涤，最后烘干。

玻璃砂芯漏斗要用含3%硝酸钠的硫酸溶液洗涤，再用蒸馏

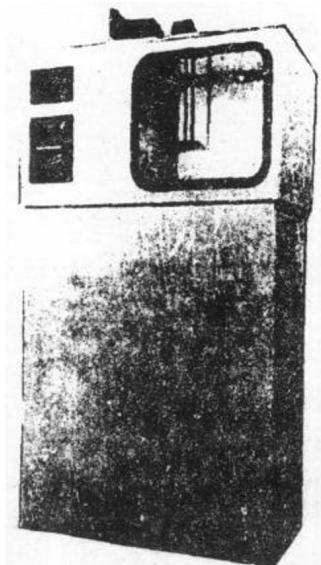


图1-3 JWC-52型精密恒温槽

水抽滤，烘干待用。

4) 测定溶剂的流出时间

本实验用乌氏粘度计。它是气承悬柱式可稀释的粘度计，将清洁干燥的粘度计垂直地放入恒温水槽内使水面完全浸没小球。用移液管吸 10ml 甲苯。从 A 管注入 E 球中。于 25℃ 恒温槽中恒温 3 分钟，然后进行测定。在 C 管套一乳胶管，用手捏住，使之不通气。在 B 管用吸球将溶剂从 E 球经毛细管、F 球吸入 G 球，然后先松开吸球后，再松开 C 管橡皮管，让 C 管通大气。此时液体即开始流回 E 球。用眼睛水平地注视着正在下降的液面，用秒表准确地测定液面流经 a 线与 b 线之间所需的时间，并记录。重复上述操作三次，每次测定相差不大于 0.2 秒。取三次的平均值为 t_0 ，即为溶剂甲苯的流出时间。

5) 溶液流出时间的测定

a. 测定 t_0 后，将粘度计中的甲苯倒入回收瓶、烘干，用干净的移液管吸取已恒温好的被测溶液 10ml，移入粘度计（注意尽量不要将溶液沾在管壁上），恒温 2 分钟，按上面的步骤，测定溶液（浓度 c_1 ）的流出时间 t_1 。

b. 用移液管加入 5ml 预先恒温好的甲苯对上述溶液进行稀释，稀释后的溶液的浓度 c_2 为起始浓度 c_1 的 $2/3$ 。然后用同样的方法测定浓度为 c_2 溶液的流出时间 t_2 。同样，依次加入甲苯 5ml，10ml，10ml，使溶液浓度成为起始浓度的 $1/2, 1/3, 1/4$ （注意每次加入纯溶剂后，一定要混合均匀，且要等恒温后测定），分别测定其流出时间，记录之。

6) 粘度计洗涤

测量完毕后，取出粘度计，将溶液倒入回收瓶，用纯溶剂反复清洗几次，烘干，并用热洗液装满，浸泡数小时后倒去洗液，再用自来水，蒸馏水冲洗，烘干备用。