



高分子科学与工程系列教材  
“十二五”普通高等教育本科规划教材

# 高分子物理实验

● 李谷 符若文 编

第二版

Chemical Industry Press



化学工业出版社



高分子科学与工程系列教材  
“十二五”普通高等教育本科规划教材

# 高分子物理实验

李谷 符若文 编

第二版

本书整合了长期从事教学工作的教师们的智慧和心血，对他们表示深深的敬意和衷心的感谢。

限于编者水平与时间，书中难免有不足之处，恳请读者批评指正。



化学工业出版社

·北京·

http://www.cip.com.cn

如有质量问题，本社负责调换。

本书共分8个部分,33个实验,6个附录。既包含了经典的常规测试方法,也有一些现代测定高分子结构和性能的方法和手段。书中对每一个实验目的和基本原理都作了较详细的叙述;对实验步骤、实验技术的关键问题、实验过程中需注意的事项均详细地说明;对实验可能涉及的其他方法和知识在实验后加以附注。每个实验后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。

本书可作为大专和本院校高分子专业学生和研究生教材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。

### 图书在版编目(CIP)数据

高分子物理实验/李谷,符若文编. —北京:化学工业出版社,2014.8  
\* 藏“十五”普通高等教育本科规划教材  
ISBN 978-7-122-21085-4

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

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第141178号

责任编辑:杨菁  
责任校对:徐贞珍

文字编辑:李玥  
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:北京市振南印刷有限责任公司

装订:三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张11 字数245千字 2015年4月北京第2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: 26.00 元

版权所有 违者必究

# 前言

聚合物材料正越来越广泛地应用于社会的方方面面，人们对其结构和性能的探索也在不断深入，这都有赖于聚合物测试技术的快速发展。《高分子物理实验》第一版教材自2004年出版以来转眼已10年，这期间聚合物结构和性能测试的许多手段或仪器都有了很大改进，实验教学方法也在不断发展。为了适应这种变化，我们对原有教材进行了修订。

新版教材在实验项目的选取上，删除了原教材中“气相渗透计法测定聚合物的数均分子量”等一些目前应用较少的实验，新增了聚合物材料加工制备及性能测试方面的综合实验内容，并使其独立成为教材的第八单元。这样便于高分子物理实验课程从材料制备出发，开展一些综合性、创新性和研究性的实验教学。实践表明，这些实验的开设有利于拓展学生对聚合物结构和性能关系的认识，提高学生研究探索的积极性，强化学生对基本测试技术的运用。在实验项目的安排上，我们将聚合物相对分子质量测试的有关内容并入到聚合物的结构分析部分，突出分子量作为聚合物基本结构参数的重要性。

在具体实验内容方面，我们对原有的经典实验内容进行了丰富。例如：“ $\theta$ 溶液黏度法测定无干扰高分子链的均方末端距”新增了水溶剂体系聚环氧乙烷无干扰均方末端距的测定内容；将溶度参数测试内容丰富并单列成独立实验；熔体流动速率测试部分增加了体积流速和熔体密度测定等内容；“X射线衍射法分析聚合物晶体结构”增加了聚合物结晶度测试等内容，此外，还新增了球晶的径向生长速率、非等温结晶速率常数测定、挤出胀大测定等实验内容。对于聚合物的热性能和力学性能两个部分，由于测试仪器的更新升级，我们对相关内容进行了重新编写，以便更好地适应新方法和新仪器的操作需要，并参照相关国家标准，以增强实验的规范性和结果的可比性，满足一些从事聚合物材料生产和应用的专业技术人员的实际需求。

本书整合了中山大学高分子物理实验教学数十年的经验，它凝聚了长期从事教学工作的前辈们的智慧和心血。本书在编写过程中，得到高分子学科许多同事的热情帮助，在此对他们表示深深的敬意和衷心的感谢。同时，感谢中山大学实验教材建设的专项资助。

限于编者水平与经验，本书可能会有些不妥之处，敬请读者不吝指正。

编者

2014年1月于中山大学

第五单元

实验二十一

毛细管流变仪测定聚合物熔体流动特性

实验二十二

聚合物材料拉伸应力-应变曲线的测定

实验二十三

聚合物材料弯曲性能的测定

实验二十四

聚合物材料冲击性能的测定

实验二十五

聚合物材料的动态力学分析

实验二十六

聚合物蠕变曲线的测定

# 第一版前言

《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。

本书对每个试验的目的、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、聚合物溶剂流动性质、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。本书在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。

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。

编者

2004年2月于中山大学

# 目 录

<b>第一单元 聚合物的结构分析</b> .....	1
实验一 黏度法测定聚合物的黏均分子量 .....	1
实验二 溶液黏度法测定无干扰高分子链的均方末端距 .....	8
实验三 光散射法测定聚合物的重均分子量及分子尺寸 .....	12
实验四 凝胶渗透色谱法测定聚合物的分子量及分子量分布 .....	18
实验五 密度梯度管法测定聚合物的密度及结晶度 .....	23
实验六 膨胀计法测定聚合物的结晶动力学参数 .....	28
实验七 偏光显微镜法测定聚合物的结晶形态及球晶径向生长速率 .....	32
实验八 扫描电子显微镜法观察聚合物材料结构 .....	38
实验九 X射线衍射法分析聚合物晶体的结构 .....	42
实验十 红外光谱法分析聚合物的结构 .....	45
实验十一 溶胀压缩法测定聚合物的交联度 .....	48
<b>第二单元 聚合物的溶液性质</b> .....	52
实验十二 再沉淀法纯化聚合物 .....	52
实验十三 聚合物的沉淀分级 .....	54
实验十四 浊点滴定法测定聚合物的溶度参数 .....	58
<b>第三单元 聚合物的热性能</b> .....	61
实验十五 聚合物热机械曲线的测定 .....	61
实验十六 聚合物的热谱分析——差示扫描量热法 .....	66
实验十七 聚合物材料的热重分析 .....	72
实验十八 聚合物材料的负荷变形温度的测定 .....	75
实验十九 聚合物材料维卡软化温度的测定 .....	79
<b>第四单元 聚合物熔体的流动性质</b> .....	82
实验二十 塑料熔体流动速率及挤出胀大的测定 .....	82
实验二十一 毛细管流变仪测定聚合物熔体流动特性 .....	87
<b>第五单元 聚合物的力学性能</b> .....	92
实验二十二 聚合物材料拉伸应力-应变曲线的测定及银纹现象 .....	92
实验二十三 聚合物材料弯曲性能的测定 .....	96
实验二十四 聚合物材料冲击性能的测定 .....	100
实验二十五 聚合物材料的动态力学分析 .....	103
实验二十六 聚合物蠕变曲线的测定 .....	108

实验二十七 聚合物应力松弛曲线的测定	111
<b>第六单元 聚合物的电性能</b>	115
实验二十八 聚合物电阻的测定	115
实验二十九 聚合物介电系数和介电损耗的测定	119
<b>第七单元 聚合物的简易鉴定</b>	124
实验三十 聚合物的定性鉴别	124
<b>第八单元 聚合物材料加工制备和性能测试</b>	131
实验三十一 热塑性塑料挤出造粒	131
实验三十二 热塑性塑料注塑成型	135
实验三十三 硬 PVC 塑料配制及压制成型	141
<b>附录</b>	146
I 塑料、橡胶、纤维的缩写语	146
II 常用溶剂的纯化方法	148
III 聚合物沉淀分级常用的溶剂和沉淀剂	149
IV 常用溶剂的物理常数	153
V 常见聚合物的物理常数	162
VI 常见聚合物特性黏数-相对分子质量( $M_r$ )关系 $[\eta]=KM^a$ 参数表	164

# 第一单元

## 聚合物的结构分析

### 实验一 黏度法测定聚合物的黏均分子量

#### 一、实验目的

1. 掌握黏度法测定聚合物分子量的实验技术, 包括恒温槽安装以及乌氏黏度计的使用方法。
2. 了解动能校正的概念, 以及进行动能校正的方法。
3. 掌握黏度法测定聚合物分子量的原理以及测定结果的数据处理。

#### 二、基本原理

聚合物的分子量及分子量分布是高分子材料最基本的结构参数。聚合物稀溶液的黏度与分子量有关, 同时决定于聚合物分子链的结构形态和在溶剂中的扩张程度, 因此利用黏度特性测定聚合物的分子量只是一种相对方法。但因其仪器设备简单, 操作方便, 分子量适用范围大, 又有相当好的实验精确度, 所以成为人们最常用的实验技术, 在生产和科研中得到了广泛的应用。

##### 1. 特性黏数的概念

依泊塞尔定律, 毛细管黏度计测得的黏度  $\eta$  为

$$\eta = A\rho t \quad (1-1)$$

式中,  $A$  为黏度计仪器常数;  $\rho$  为液体密度;  $t$  是流经黏度计上下刻度线的时间。

在黏度法测定聚合物的分子量时, 还有下面几种黏度表示方法。

(1) 相对黏度  $\eta_r$  溶液黏度  $\eta$  与纯溶剂黏度  $\eta_0$  的比值。在溶液较稀 ( $\rho \approx \rho_0$ ) 时, 可近似视为溶液的流出时间  $t$  与纯溶剂流出时间  $t_0$  的比值。是一个无量纲量。

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} \approx \frac{t}{t_0} \quad (1-2)$$

(2) 增比黏度  $\eta_{sp}$  表示溶液黏度比纯溶剂黏度增加的倍数。也是无量纲量。

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_r - 1 \quad (1-3)$$

(3) 比浓黏度  $\eta_{sp}/c$  表示单位浓度的溶质所引起的黏度增大值。比浓黏度的量纲是浓度的倒数。

(4) 比浓对数黏度  $\ln\eta_r/c$  其中  $c$  表示聚合物溶液的浓度。比浓对数黏度的量纲也是浓度的倒数。

(5) 特性黏数  $[\eta]$  表示单位质量聚合物在溶液中所占流体力学体积的大小。其值与浓度无关, 其量纲是浓度的倒数。



$$[\eta] \equiv \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} \equiv \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\ln \eta_r}{c} \quad (1-4)$$

## 2. 特性黏数 $[\eta]$ 与分子量的关系

黏度法测定聚合物分子量的依据是  $[\eta]$  与分子量的关系。

与低分子不同，聚合物溶液，甚至在极稀的情况下，仍具有较大的黏度。黏度是分子运动时内摩擦力的量度，因而溶液浓度增加，分子间相互作用力增加，运动时阻力就增大。表示聚合物溶液的黏度与浓度的关系常用 Huggins 和 Kraemer 这两个经验公式。

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K'[\eta]^2 c \quad (1-5)$$

$$\frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] - K''[\eta]^2 c \quad (1-6)$$

式中， $K'$  与  $K''$  均为常数，其中  $K'$  称为哈金斯 (Huggins) 参数。对于柔性链聚合物良溶剂体系， $K'=1/3$ ， $K'+K''=1/2$ 。如果溶剂变劣， $K'$  变大，如果聚合物有支化， $K'$  随支化度增高而显著增加。

以  $\eta_{sp}/c$  对  $c$  和以  $\ln \eta_r/c$  对  $c$  作图，一般得到直线，它们的共同截距即为特性黏数  $[\eta]$ 。实验上常测定 5~6 个不同浓度溶液黏度，然后根据式(1-5)和式(1-6)外推至  $c=0$ ，这便是常说的外推法。若不同浓度是在同一支黏度计内进行稀释而得，则称为稀释法。

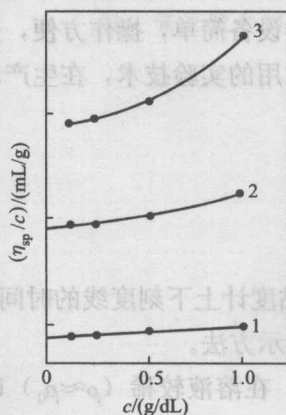


图 1-1 同一聚合物-溶剂体系不同分子量试样  $\eta_{sp}/c$ - $c$  关系

(1, 2, 3 依次为分子量增加)

只与聚合物的分子量有关。

表示聚合物的特性黏数  $[\eta]$  与分子量的关系为马克-豪温 (Mark-Houwink) 方程。

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (1-7)$$

这是一个经验方程，只有在相同溶剂、相同温度、相同分子形状的情况下才可以用来比较聚合物分子量的大小。式中  $K$ 、 $\alpha$  需经绝对的分子量测定方法确定后才可使用。对于大多数聚合物来说， $\alpha$  值一般在 0.5~1.0，在良溶剂中， $\alpha$  值较大，接近 0.8。溶剂能力减弱时， $\alpha$  值降低。在  $\theta$  溶液中， $\alpha=0.5$ 。聚合物的  $K$ 、 $\alpha$  值可以查阅聚合物手册，一些常见聚合物的  $K$ 、 $\alpha$  值见附录 VI。

### 3. 动能校正和仪器常数的测定

测定液体黏度的方法有多种,本实验所采用的是测定溶液从一垂直毛细管中流经上下刻度所需的时间。重力的作用,除驱使液体流动外,还部分转变为动能,这部分能量损耗,必须予以校正。

经动能校正的泊塞尔定律为

$$\frac{\eta}{\rho} = At - \frac{B}{t} \quad (1-8)$$

式中,  $\eta/\rho$  称为比黏度;  $A$ 、 $B$  为黏度计的仪器常数,其数值与黏度计的毛细管半径  $R$ 、长度  $L$ 、两端液体压力差  $p$ 、流出的液体体积  $V$  等有关;  $B/t$  称为动能校正项,当选择适当的  $R$ 、 $L$ 、 $V$  及  $p$  的数值,可使  $B/t$  数值小到可以忽略,此时实验步骤及计算大为简化。

$A$ 、 $B$  的测定有两种不同方法,按式(1-8)解联立方程计算而得。

① 一种标准液体,在不同标准温度下(其中  $\eta$  和  $\rho$  已知),测定流出时间。

② 两种标准液体,在同一标准温度下(其中  $\eta$  和  $\rho$  已知),测定流出时间。

本实验采用第二种方法,使用纯甲苯和环己烷两种标准液体。所用标准液体均应纯化。

### 三、实验仪器及样品

XNS-25 黏度测定仪一套(玻璃缸、加热棒、控温仪等)、乌氏黏度计、2号砂芯漏斗、10mL 针筒、10mL 移液管(有刻度)、25mL 容量瓶、50mL 碘量瓶、广口瓶、可读出 0.1s 的停表、洗耳球、医用胶管、黏度计夹停。甲苯、环己烷及聚苯乙烯粒料。

(1) 黏度测定仪 由于温度对液体黏度影响很大,所以黏度测定仪的恒温槽水浴温度的精度要求  $\pm 0.05^\circ\text{C}$ 。

(2) 黏度计 本实验采用乌氏黏度计(见图 1-2),其由奥氏黏度计改进而得。当把液体吸到 G 球后,放开 C 管,使其通大气,因而 D 球内液体下降,形成毛细管内为气承悬液柱,使液体流出毛细管时沿管壁流下,避免产生湍流的可能,同时 B 管中的流动压力与 A 管中液面高度无关。因而不像奥氏黏度计那样,每次测定,溶液体积必须严格相同。黏度计由于不小心被倾斜所引起的误差亦不如奥氏黏度计大,故能在黏度计内多次稀释,进行不同浓度的溶液黏度的测定,所以又称为乌氏稀释黏度计。

乌氏黏度计 3 条管中, B、C 管较细,极易折断。黏度计取放时不能拿着它们,而应拿 A 管。同理,固定黏度计于恒温槽时,铁夹也只许夹着 A 管,特别是把黏度计放于恒温槽中或从恒温槽中取出时,由于水的浮力,此时若拿 B、C 管,就很容易折断。由于玻璃管弯曲处应力大,任何时候不应同时夹持两支管。套上或拆除 B、C 上的胶管时,也应只拿住被套或除去的支管。

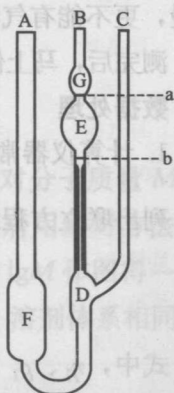


图 1-2 乌氏黏度计

为了使不同批次的实验结果可进行比较,按 1987 年颁布的国家标准《合成树脂常温稀溶液黏度试验方法》,规定对不同溶剂,

应选用不同的标准黏度计,使溶剂流出时间为 100~130s,动能校正系数 $\leq 2 \times 10^{-2}$ 。此时可无需进行动能校正计算。

#### 四、实验步骤

##### 1. 溶液的配制

选择适当的溶剂,用 25mL 容量瓶配制待测聚合物溶液,为控制测定过程中  $\eta_r$  在 1.2~2.0 之间,浓度一般为 0.001~0.01g/mL。于测定前数天,用约 20mL 溶剂把试样溶解好(本实验配聚苯乙烯的甲苯溶液,浓度为 0.008g/mL)。在测定黏度前,将容量瓶在恒温槽中恒温 10min 后,用玻璃滴管滴加已恒温的纯溶剂,定容 25mL。取出摇匀,用 2 号砂芯漏斗过滤于碘量瓶中。放在恒温槽中待测。容量瓶及砂芯漏斗用后立即洗涤。

##### 2. 环己烷及纯溶剂甲苯流出时间的测定

将洁净黏度计的 B、C 管分别套上清洁的医用胶管,垂直夹持于恒温槽中,然后吸取 10mL 已过滤的纯化环己烷,自 A 管加入黏度计中,恒温 10min。捏住 C 上的胶管,用针筒或洗耳球将液体缓慢地从 B 管抽至 G 球,停止抽气,将连接 B、C 管的胶管同时放开,让空气进入 D 球, B 管溶液慢慢下降,当弯月面降到刻度 a 时,按停表开始计时,弯月面到刻度为 b 时,再按停表,记下环己烷流经 a、b 间的时间,如此重复 3 次以上,取流出时间相差不超过 0.2s 的连续 3 次平均值,记为  $t_0$ 。0.2s 是人按表的可能误差。有时相邻两次之差虽不超过 0.2s,但连续所得的数据是递增或递减的(表明溶液体系未达到平衡状态),这时应认为所得的数据不一定是可靠的,可能是温度不恒定,或浓度不均匀,应继续测。测定环己烷流出时间后,将环己烷倒入回收瓶,黏度计放于烘箱内烘干。再测甲苯的流出时间  $t_k$ ,测完后倾出,烘干黏度计。

##### 3. 溶液流出时间的测定

与测定溶剂的方法相同。把已烘干的黏度计垂直夹持于恒温槽中,用移液管准确吸 10mL 已过滤及恒温的溶液,放入黏度计,恒定 10min 后,测定其流出时间  $t_1$ 。然后依次加入溶剂 5mL、5mL、10mL、10mL,将黏度计内的溶液稀释为原来浓度的 2/3、1/2、1/3、1/4,各测其流出时间,分别记为  $t_2 \sim t_5$ (求其中 3 次平均值)。注意各次加溶剂后,必须将溶液摇动均匀,并抽上 G 球 3 次,使其浓度均匀后再进行测定。抽的时候一定要很慢,更不能有气泡抽上去,否则会使溶剂挥发,浓度改变,使测得时间不准确。

测完后,马上倾出溶液,并用溶剂立即洗涤黏度计,到甲苯流出时间与原来相同为止。

#### 五、数据处理

##### 1. 计算仪器常数

列出联立方程式

$$\frac{\eta_1}{\rho_1} = At_0 - \frac{B}{t_0}$$

$$\frac{\eta_2}{\rho_2} = At_k - \frac{B}{t_k}$$

式中,  $\eta_1$ 、 $\rho_1$  和  $\eta_2$ 、 $\rho_2$  分别为环己烷及溶剂甲苯在测定温度下的黏度和密度,可由物理化学手册中查出。一些常用有机溶剂的物理性质见附录 IV。算出仪器常数 A、B,并求出  $K=B/A$ 。

## 2. 求算特性黏数 $[\eta]$

按式(1-2)计算出各个浓度的  $\eta_r$ ，并算出  $\ln\eta_r/c$ 。

按式(1-3)计算出各个浓度的  $\eta_{sp}$ ，并算出  $\eta_{sp}/c$ 。

按式(1-4)，作图求动能校正前后的  $[\eta]$ 。如图 1-3 所示。

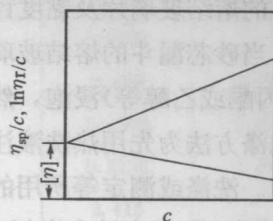


图 1-3 图解法式  $[\eta]$

## 3. 计算分子量 $\bar{M}_\eta$

按马克-豪温方程  $[\eta] = KM^\alpha$  计算分子量，并计算动能校正前后分子量的误差。为简化起见，可用相对浓度  $c'$  进行计算。令  $c' = c/c_0$ ，则各次的相对浓度  $c'$  的值依次为 1、2/3、1/2、1/3、1/4。以  $\ln\eta_r/c'$  对  $c'$  作图得截距  $E$  及斜率  $D$ ，以  $\eta_{sp}/c'$  对  $c'$  作图得截距  $E$  及斜率  $F$ ，则从下面关系式可以计算出真实的  $[\eta]$ 、 $K'$  和  $K''$ ，如图 1-4 所示。

特性黏数

$$[\eta] = E/c_0$$

$$K' = D/E^2$$

$$K'' = F/E^2$$

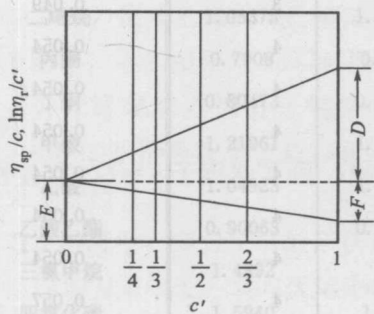


图 1-4 用相对浓度外推求  $[\eta]$   
 $r$  总是一个与分子量无关的常数。

当  $K' + K'' = \frac{1}{2}$ ， $K' = 0.35 \pm 0.02$  时，也可以用下列公式(程谔时公式)

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

### 【附 2】 $K$ 和 $\alpha$ 值的确定方法

若用其他绝对方法，如光散射、膜渗透压等可以测定聚合物的相对分子量  $M$ ，再测定相应的黏度，就能算出  $K$  和  $\alpha$  值。实验时，先将聚合物分级，然后用绝对方法测定每个分级的相对分子量，同时，测定其特性黏数  $[\eta]$ 。用  $\lg [\eta]$  对  $\lg M$  作图得一条直线，其截距是  $\lg K$ ，斜率是  $\alpha$ 。因此，应用  $K$  和  $\alpha$  值时，必须与聚合物-溶剂体系相同，温度一致，相对分子量范围相同，分子形状相似。

### 【附 3】实验仪器的洗涤

所有接触过聚合物溶液的仪器，包括砂芯漏斗、容量瓶、移液管、黏度计、碘量瓶

### 【附 1】“一点法”介绍

为了节省测定时间，尽快地获得分子量数据，还发展了许多只测一个较低浓度溶液的黏度，即可计算  $\bar{M}_\eta$  的简便方法，常称为“一点法”。常用马龙 (Moron) 公式为

$$[\eta] = \frac{\eta_{sp} + r \ln\eta_r}{(1+r)c}$$

式中， $r = K'/K''$ 。

对于每一个聚合物-溶剂体系，在给定温度，

等, 用完后必须立即洗涤, 否则, 当溶剂挥发后, 析出聚合物后就很难洗涤, 特别是砂芯漏斗的熔结玻璃片及黏度计的毛细管黏结聚合物后, 都很难洗干净。

当砂芯漏斗的熔结玻璃片黏附聚合物时, 先用良溶剂回流清洗, 再用能溶于水的溶剂(如丙酮或乙醇等)浸泡, 然后用亚硝酸钠的浓硫酸溶液浸泡, 不宜用一般的洗涤液。黏度计洗涤方法为先用热洗液注满浸泡一段时间, 然后用过滤后的自来水、蒸馏水洗涤, 烘干备用。洗涤或测定等所用的一切液体, 都应经过 2 号细菌漏斗过滤。

#### 【附 4】黏度计参考标准

溶剂	$\nu(25^{\circ}\text{C})/$ ( $10^{-4}\text{m}^2/\text{s}$ )	$d'/\text{cm}$	加工参考值	
			V/mL	$d/\text{cm}$
二氯甲烷	0.00331	0.0389	2	0.037
氯仿	0.00365	0.0398	2	0.038
丙酮	0.00388	0.0404	2	0.039
乙酸乙酯	0.00475	0.0405	2	0.041
四氢呋喃	0.00532	0.0484	3	0.047
二氯乙烷	0.00623	0.0501	3	0.049
甲苯	0.00640	0.0507	3	0.049
氯苯	0.00675	0.0544	4	0.054
甲苯	0.00640	0.0507	4	0.054
苯	0.00689	0.0555	4	0.054
甲醇	0.00690	0.0557	4	0.054
对二甲苯	0.00705	0.0568	4	0.054
正辛烷	0.0073	0.0564	4	0.054
水	0.00893	0.0592	4	0.057
二甲基甲酰胺	0.00855	0.0586	4	0.057
二甲基乙酰胺	0.0101	0.061	4	0.058
环己烷	0.0116	0.0632	4	0.061
二噁烷	0.0117	0.0633	4	0.061
乙醇	0.0137	0.0644	4	0.064
硝基苯	0.0154	0.066	4	0.066
甲酸	0.0162	0.0687	4	0.067
环己酮	0.0210	0.0733	4	0.0705
邻氯苯酚	0.0300	0.0817	4	0.078
正丁醇	0.0321	0.0817	4	0.078
硫酸(96%)	0.109	0.111	4	0.107
硫酸(93%)	0.111	0.111	4	0.107
间甲酚	0.112	0.111	4	0.107

注:  $\nu$  为运动黏度;  $d'$  为计算值;  $V$  为 E 球体积;  $d$  为毛细管直径。

#### 【附 5】一些动能校正用溶剂的密度和黏度

溶剂	$\rho$ /(g/mL)			$\eta$ /(mPa·s)		
	20℃	25℃	30℃	20℃	25℃	30℃
正己烷	0.65937	0.65482	0.6505	0.318	0.2923	
环己烷	0.77855	0.77389	0.76928	0.977	0.898	0.820
正庚烷	0.6836	0.67951	0.6751	0.411	0.3903	0.364
正辛烷	0.70252	0.69849	0.6942	0.5458	0.5136	0.472
十氢萘	0.8865	0.8789		3.381	2.415	
苯	0.87368	0.86845	0.86836	0.649	0.6028	0.569
甲苯	0.8669	0.86231	0.85769	0.5866	0.5516	0.526
对二甲苯	0.86105	0.85669	0.8523	0.644	0.605	0.568
四氢萘	0.9702	0.9662		2.202	2.003	
甲醇	0.7915	0.78675	0.7819	0.5506	0.5445	0.510
乙醇	0.78934	0.78506	0.78079	1.17	1.078	0.991
正丙醇	0.8035	0.7995	0.7960	2.26		1.722
正丁醇	0.80961	0.8057	0.80206	2.95		2.271
乙醚	0.71352	0.70778	0.70205	0.242	0.224	
二噁烷	1.03375	1.02687	1.0223	1.439(15℃)		1.087
丙酮	0.7908	0.7851	0.77933	0.3371(15℃)	0.3075	0.2954
丁酮	0.80473	0.79954	0.79452		0.423	0.365
甲酸	1.21961	1.21328	1.20775		1.966	1.443
乙酸	1.04923	1.04365	1.03802	1.314(15℃)		1.040
乙酸乙酯	0.90063	0.89455	0.88851	0.449	0.426	0.400
三氯甲烷	1.4892		1.4706	0.568		0.514
四氯化碳	1.5940	1.5842	1.5748	0.965	0.8876	0.843
四氢呋喃	0.8898	0.8811		0.55		0.47
水	0.99823	0.99707	0.99567	1.0250	0.8937	0.8007

### 思考题

1. 与其他测定分子量的方法比较，黏度法有什么优点？
2. 测定过程如何保证浓度准确？
3. 使用乌氏稀释黏度计时要注意什么问题？

### 参考文献

- 1 钱人元，等．高聚物的分子量测定．北京：科学出版社，1958.
- 2 复旦大学高分子化学教研组．高聚物的分子量测定．上海：上海科技编译馆，1965.
- 3 潘鉴元，等．高分子物理．广州：广东科技出版社，1981.
- 4 Huggins ML. J. Am. Chem. Soc, 1942, 64: 2716.
- 5 施良和．化学通报，1961，(5)：44；1962，(1)：45.
- 6 国际标准化组织 (ISO)，塑料标准 R (628—70)．
- 7 冯开才，等．高分子物理实验．北京：化学工业出版社，2004.

## 实验二 $\theta$ 溶液黏度法测定无干扰高分子链的均方末端距

### 一、实验目的

掌握在  $\theta$  溶剂中测定黏度而计算高分子链的无干扰尺寸的实验技术, 了解  $\theta$  溶液的性质。

### 二、基本原理

聚合物溶解在良溶剂中, 高分子链在溶液中扩张, 分子链的末端距增大, 而在不良溶剂中则卷曲而使末端距减小。通过选择适当的溶剂或温度, 可使聚合物分子卷曲而达到析出的临界状态, 此时的聚合物溶液称为  $\theta$  溶液, 此时的温度称为  $\theta$  温度(又称 Flory 温度), 该溶剂即为该温度下该聚合物的  $\theta$  溶剂。在此  $\theta$  条件下, 高分子链段间由于溶剂化及已占空间所表现的斥力恰恰与链段间相互吸引力平衡, 使高分子链的形态相似于既不受溶剂化作用的干扰, 也不受高分子间长程相互作用的干扰, 就像单个高分子处于无干扰状态, 把这种高分子链称为“无干扰”高分子链。“无干扰”高分子链的均方末端距用  $\bar{r}_\theta^2$  表示, “无干扰”均方回转半径用  $\bar{s}_\theta^2$  表示。Flory 用扩张因子  $\chi$  来描述由于溶剂与聚合物作用而使分子尺寸变大的关系。即

$$\sqrt{\bar{r}^2} = \chi \sqrt{\bar{r}_\theta^2} \quad (2-1)$$

$$\sqrt{\bar{s}^2} = \chi \sqrt{\bar{s}_\theta^2} \quad (2-2)$$

高聚物的  $\theta$  溶液有如下特性: ① 第二维利系数  $A_2=0$ ; ② 扩张因子  $\chi=1$ ; ③ 特性黏数  $[\eta]_\theta$  最小。

$[\eta]_\theta$  与分子量的关系为

$$[\eta]_\theta = K_\theta M^{1/2} \quad (2-3)$$

若用一个等效流体力学球体来表征大分子在稀溶液中的线团状态, 等效球体半径  $R_e$  与  $\bar{r}^2$  或  $\bar{s}^2$  有如下关系。

$$R_e = \epsilon \sqrt{\bar{s}^2} = \epsilon \sqrt{\bar{r}^2} \quad (2-4)$$

利用爱因斯坦的悬浮球形质点的黏度方程

$$\eta = \eta_0 (1 + 2.5\phi) \quad (2-5)$$

式中,  $\phi$  是悬浮质点的体积分数。对于高分子线团

$$\phi = \frac{n_g V_g}{V} = \frac{n_g}{V} \times \frac{4}{3} \pi R_e^3 = \frac{4}{3} \times \frac{m}{V} \times \frac{N_A}{M} \pi R_e^3 \quad (2-6)$$

式中,  $m$  为高聚物质量;  $V_g$  为一个粒子的体积;  $n_g$  为线团粒子的数目;  $N_A$  为阿伏伽德罗常数;  $V$  为溶液的总容积。

由式(2-5)和式(2-6)可得

$$[\eta] = \left[ \frac{\eta_{sp}}{c} \right]_{c=0} = \Phi \frac{R_e^3}{M} = \frac{\Phi (\bar{r}_\theta^2)^{3/2}}{M} \chi^3 \quad (2-7)$$

式中,  $\Phi$  为 Flory 常数, 在许多聚合物-溶剂体系中(没有分过级的样品),  $\Phi$  的平均值

为  $2.1 \times 10^{23}$ ，它随溶剂不同有所改变。在  $\theta$  溶剂中，取  $\Phi_\theta = 2.86 \times 10^{23}$ ，由于

$$\chi = \sqrt[3]{\frac{[\eta]}{[\eta]_\theta}} = 1$$

所以

$$[\eta]_\theta = \frac{\Phi_\theta (\bar{r}_\theta^2)^{3/2}}{M} \quad (2-8)$$

$$\begin{aligned} (\bar{r}_\theta^2)^{1/2} &= \left[ \frac{1}{\Phi_\theta} [\eta]_\theta M \right]^{-1/3} \\ &= 1.518 \times 10^{-8} ([\eta]_\theta M)^{1/3} \text{ (cm)} \end{aligned} \quad (2-9)$$

在上例运算中，高聚物溶液的浓度单位取 g/mL，而特性黏数  $[\eta]$  的单位为 mL/g。

同样，无干扰均方回转半径为

$$(\bar{s}_\theta^2)^{1/2} = \frac{1}{\sqrt{6}} (\bar{r}_\theta^2)^{1/2} = 0.620 \times 10^{-8} ([\eta]_\theta M)^{1/3} \text{ (cm)} \quad (2-10)$$

因此，用黏度法在  $\theta$  溶液中测定特性黏数  $[\eta]_\theta$ ，已知  $K_\theta$  值时，可求得分子量  $M$ ，或从良溶剂中测得黏均分子量  $\bar{M}_\eta$ ，可计算大分子链的无干扰尺寸。

35°C 时，聚苯乙烯的环己烷溶液是  $\theta$  溶液，聚环氧乙烷的  $K_2SO_4$  (0.45 mol/L) 水溶液也为  $\theta$  溶液。本实验采用 35°C 时聚苯乙烯的环己烷  $\theta$  溶液，测定聚苯乙烯分子链的无干扰尺寸，并计算聚苯乙烯分子链的扩张因子。在附录 IV 中给出了聚环氧乙烷的  $K_2SO_4$  (0.45 mol/L) 水溶液在  $\theta$  状态的有关参数，也可通过相似实验步骤测试聚环氧乙烷的分子量及无干扰尺寸。

在  $\theta$  溶液中，高分子链处于析出的临界状态。利用黏度法测定这种无干扰状态下的高分子链的均方末端距，其与无定形状态下聚合物本体中分子链的均方末端距相近。进而可计算其在良溶剂中的扩张因子。因而，本实验对研究聚合物的溶液性质也很有意义。

### 三、实验仪器及样品

黏度测定仪、乌氏黏度计、2 号砂芯漏斗、针筒、移液管、容量瓶、碘量瓶、广口瓶、漏斗保温套、超级恒温槽、恒温水浴锅、可读至 0.1s 的停表、洗耳球、医用胶管及黏度计夹等。

### 四、实验步骤

#### 1. 溶液的配制

① 在 25 mL 容量瓶中准确称取预先经纯化及真空干燥的聚苯乙烯试样 0.2~0.25 g，先加入 20 mL 经纯化并干燥的环己烷，试样溶解后，再在测试温度 (35°C) 的恒温槽中加环己烷至刻度。

② 将上述已配至刻度的溶液充分摇匀，再在稍高于 35°C 的水浴中加热片刻，然后经具有保温套 (图 2-1) 的 2 号细颈漏斗过滤到洁净的碘量瓶中，滤液放入干燥器备用。在过滤过程要注意使溶液温度始终稍高于 35°C，以免产生沉淀，使溶液的浓度变低，影响测定的结果。保温套的水温，视环境温度控制在 40~45°C，由超级恒温槽提供。

#### 2. 溶剂环己烷及动能校正用甲苯的流出时间的测定 (见实验一实验步骤 2)。



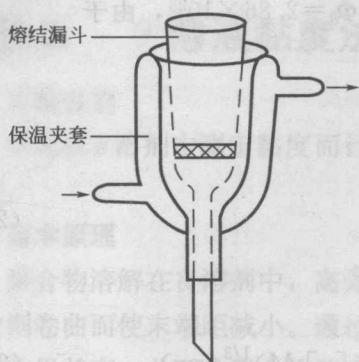


图 2-1 漏斗保温套

### 3. 溶液流出时间的测定

把已烘干的黏度计垂直夹持于恒温槽中，用经烘至手感微暖的洁净移液管准确吸取 10mL 已过滤及恒温的溶液放入黏度计。经 10min 温度平衡后，测定其流出时间。然后依次加入溶剂 5mL、5mL、10mL、10mL，将黏度计内的溶液稀释为原始浓度的 2/3、1/2、1/3 和 1/4，各测其流出时间。每次加入溶剂后，应将黏度计中的溶液摇匀后移至略高于测试温度的水浴中加热片刻，以避免聚合物析出。

测定完毕后，立即用溶剂甲苯洗涤黏度计，至甲苯流出时间与动能校正时甲苯流出时间一致为止。

## 五、数据处理

按下列联立方程算出仪器常数 A、B 及动能校正系数 K。

$$\frac{\eta_1}{\rho_1} = At_1 - \frac{B}{t_1} \quad (2-11)$$

$$\frac{\eta_2}{\rho_2} = At_2 - \frac{B}{t_2} \quad (2-12)$$

$$K = B/A$$

式中， $\eta_1$ 、 $\rho_1$  和  $\eta_2$ 、 $\rho_2$  分别为环己烷和甲苯在测定温度下的黏度和密度； $t_1$  和  $t_2$  为两者流经毛细管刻度的时间。

获得 K 值后，做如下处理。

① 分别计算动能校正前、后 5 个浓度的  $\eta_r$  [校正前  $\eta_r = \bar{t}/\bar{t}_0$ ，校正后  $\eta_r = (\bar{t} - k/\bar{t})/(\bar{t}_0 - k/\bar{t}_0)$ ]、 $\eta_{sp}/c$ 、 $\ln \eta_r/c$ 、 $\eta_{sp}/c$  等数据。

② 用图解法求得  $[\eta]$ ，按式(2-3)算出  $\bar{M}_\eta$ 。

③ 利用在良溶剂甲苯中测定的  $\bar{M}_\eta$ ，根据式(2-9)和式(2-10)计算  $(\bar{r}_\theta^2)^{1/2}$  和  $(\bar{s}_\theta^2)^{1/2}$ 。

④ 利用同一样品的已知  $\bar{M}_\eta$  值按下式计算  $\bar{r}_0^2$  值。

$$\bar{r}_0^2 = Nb^2 \frac{1 - \cos\theta}{1 + \cos\theta} \quad (2-13)$$

式中，N 是键数目；b 是键长； $\theta$  是键角。

⑤ 计算  $\bar{r}_\theta^2/\bar{r}_0^2$  值，与文献数据进行比较。

⑥ 利用同一样品在良溶剂甲苯中测得  $[\eta]$  的值，按下式计算扩张因子  $\chi$ 。

$$\chi = ([\eta]/[\eta]_\theta)^{1/3} \quad (2-14)$$

注：本实验中引用的有关常数、数据如下。

环己烷(35°C)：  $\rho=0.7645\text{g/cm}^3$ ； $\eta=0.743\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

甲苯(35°C)：  $\rho=0.8530\text{g/cm}^3$ ； $\eta=0.475\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

聚苯乙烯-环己烷体系(35°C)：  $k_\theta=0.08(\text{mL/g})$ 。