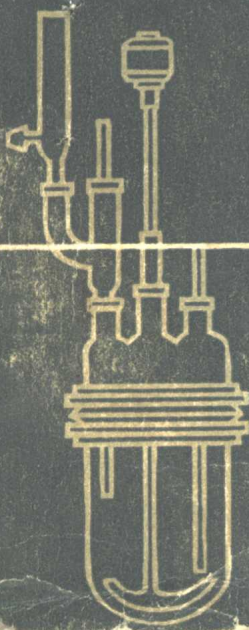




高分子实验技术

GAO FEN ZI SHI YAN JI SHU

复旦大学化学系高分子教研组编



复旦大学出版社

高 分 子 实 验 技 术

复旦大学化学系高分子教研组编

复 旦 大 学 出 版 社

一 九 八 三 年 一 月

高分子实验技术

复旦大学出版社出版

新华书店上海发行所发行

江苏如皋印刷厂印刷

字数 326 千字 开本 850×1168 1/32 印张 13

1983年9月第一版 1983年9月第一次印刷

印数: 1—6,000

书号: 13253·002 定价: 1.65元

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一九五八年以来, 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, 所以大部分的原料国内已可提供, 大部分的装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, 编入三十个实验, 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, 编入三十五个实验, 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。

本书的编辑出版,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

一九八三年一月

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	6
实验 3 渗透压法测定分子量	11
实验 4 光散射法测定分子量	22
实验 5 粘度法测定聚合物的分子量	34
〔附〕 溶液粘度名称的对照	42
实验 6 凝胶色谱法	43
实验 7 逐步沉淀分级	51
实验 8 柱上溶解分级及分子量分布测定	55
实验 9 平衡溶胀法测定交联聚合物的溶度参数与交联度	60
〔附〕 比重瓶法测固体和液体的密度	64
第二章 聚合物的结构分析	66
实验 10 激光小角散射法测量聚合物球晶	66
实验 11 多晶聚合物的 X-射线衍射分析	72
〔附〕 X-射线衍射仪结构与操作简介	83
实验 12 密度梯度管法测定高聚物的密度和结晶度	91
〔附〕 常用的密度梯度管溶液体系, 标定玻璃小球的密度, 某些高 聚物晶态与非晶态的密度	98
实验 13 偏光显微镜法观察聚合物结晶形态	99
〔附〕 偏光显微镜工作原理	102
实验 14 合成纤维双折射的测定	104
实验 15 用扫描电子显微镜观察聚合物形态	109
实验 16 红外光谱法鉴定聚合物	117

实验17	裂解色谱法	124
实验18	差热分析	137
实验19	热重分析法	146
第三章	聚合物的物理性能	152
实验20	聚合物温度-形变曲线的测定	152
〔附〕	差动变压器及其测量电路	160
实验21	膨胀计法测定玻璃化温度	165
实验22	聚合物的动态力学性质测量(扭摆法)	168
实验23	聚合物的动态力学扭辫分析	181
实验24	反相气体色谱	186
实验25	电子自旋探针法研究高分子链运动	193
实验26	电子拉力机测定聚合物的应力-应变曲线	204
实验27	塑料的机械性能和耐热性能测试	213
实验28	塑料电性能的测定	219
实验29	聚合物薄膜透气性的测定	226
实验30	天然橡胶的蠕变曲线和本体粘度	231
第四章	自由基聚合反应	236
实验31	甲基丙烯酸甲酯的本体聚合	239
实验32	阳离子交换树脂的制备(珠状聚合)	242
〔附〕	树脂交换当量的测定	244
实验33	乙酸乙烯酯的聚合(乳液聚合和溶液聚合)	245
实验34	聚乙烯醇及其缩丁醛的制备	248
〔附〕	醇解度分析	250
〔附〕	缩醛度和酸度的测定	251
实验35	膨胀计法测定苯乙烯自由基聚合反应速率	252
实验36	偏氯乙烯-丙烯腈共聚	256
第五章	缩聚反应	259
实验37	己内酰胺的合成和聚合(尼龙6)	261

实验38	界面缩聚制备癸二酰己二胺	269
实验39	低分子量环氧树脂的制备	271
	〔附〕 环氧值的测定	275
实验40	不饱和聚酯树脂及玻璃增强塑料	276
实验41	三聚氰胺-甲醛树脂及其层压板的制备	279
实验42	聚砜缩聚反应速率常数的测定	282
实验43	油改性醇酸树脂——油漆	288
第六章	离子型聚合反应	292
实验44	正丁基锂的制备和分析	295
实验45	萘锂和萘钠的制备	299
实验46	苯乙烯的阴离子聚合	302
实验47	苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物的制备	306
实验48	苯乙烯的阳离子聚合	313
实验49	3,3-双(氯甲基)氧杂丁环的阳离子聚合	316
	〔附〕 三乙基铝浓度分析	319
实验50	环氧氯丙烷的阳离子聚合	320
实验51	聚丙烯的制备——溶剂法	322
实验52	丙烯液相本体聚合	329
第七章	特种高分子	334
实验53	高抗冲聚苯乙烯的制备	334
实验54	ABS 树脂的制备	337
实验55	热塑性聚醚型聚氨酯弹性体的制备	341
	〔附〕 聚醚羟值的测定(醋酐酰化法)	344
实验56	聚均苯四酰亚胺的合成	345
实验57	光敏树脂的制备与应用	348
实验58	含稳定氮氧自由基聚合物的合成	354
	〔附〕 聚合物中氮氧自由基含量分析	357
实验59	水质稳定剂——低分子量聚丙烯酸(钠盐)的合	

成和分析	360
第八章 聚合物的几种分析方法	364
实验60 聚丙烯腈及其共聚物的含氮量分析	364
实验61 聚合物中双键含量的测定	368
实验62 聚合物中聚苯乙烯含量的测定	370
实验63 光散射法测定乳胶粒径	373
实验64 接枝橡胶的断链分析	377
实验65 微量水份的测定(卡尔-费休法)	379
附录	384
高分子资料查阅	384
附表	402
(一) 常用单体物理常数表	402
(二) 常用引发剂的纯化方法	402
(三) 自由基共聚反应中单体的竞聚率	404
(四) 几种高聚物的特性粘数-分子量关系式 $[\eta] = KM^a$ 参数表	405

第一章 聚合物的溶液性质

聚合物溶液,特别是稀溶液,它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下表:

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	$3 \times 10^4 \sim 1.5 \times 10^6$	数 均
光散射	$1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^7$	重 均
超离心沉降速度	$1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^7$	各 种
超离心沉降平衡	$1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$	重均, Z 均
粘度	$1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^7$	粘 均
凝胶色谱	$1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^7$	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_e ,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_e 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,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。但也受许多因素的限制。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—3 万时,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 0.1 克,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”技术的报导,这种方法仅需用试样 10—20 毫克,详见参考资料[6]。

一、目的要求:

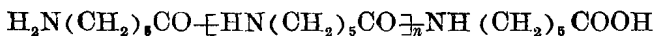
用端基滴定法测定聚己内酰胺的分子量。

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 克，则试样的分子量

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

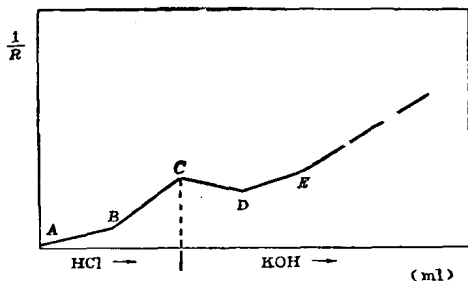
聚己内酰胺的化学结构式为：



一端为一个氨基 ($-\text{NH}_2$)，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下图： AB 为滴定氨基所消耗 HCl (毫升数)， BC 为过量之 HCl (毫升数)， CD 为中和过量 HCl 所消耗的 KOH (毫升数)， DE 为中和聚合物的盐酸盐及羧基所消耗的 KOH (毫升数)。



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 = 消耗于滴定羧基的摩尔数。

用氨基计算分子量：

$$\bar{M}_n = \frac{\text{聚合物重量} \times 1000}{N_{\text{HCl}} \times AB} \quad (3)$$

用羧基计算分子量:

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

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) 0.02N—0.03N KOH

[用甲醇:水(2:1)之溶液配制,用邻苯二甲酸氢钾标定]

(2) 0.02N—0.03N 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 0.3 克(见表)于 100 毫升锥形瓶中,加入 30 毫升苯甲醇,置于电热磁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 10 毫升甲醇水(2:1)溶液稀释,搅拌均匀,再冷至室温,即可进行滴定。

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 (克)	苯甲醇用量 (毫升)	甲醇水(2:1)用量 (毫升)
3000	0.1—0.2	15	4—4.5
8000	0.2—0.3	20—25	6—8
14000	0.3—0.5	30—35	9—10
20000	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 0.1 毫升 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) 电磁搅拌器不可与电极相碰。
- (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,1965。
- [2] 何曼君等,《高分子物理》第四章,复旦大学出版社,1983。
- [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

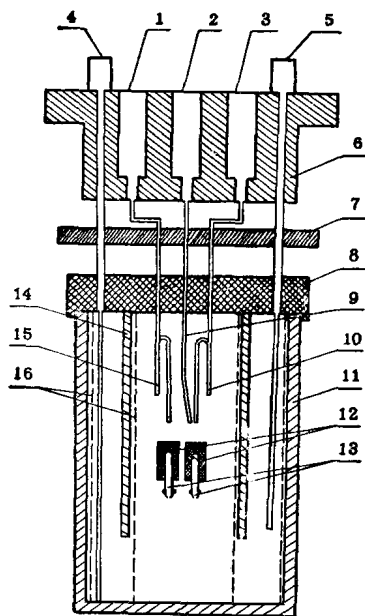
高分子材料的力学强度与其数均分子量密切相关。譬如，数均分子量大于12,000的聚乙烯才能成为塑料；又如，数均分子量大于10,000的聚酯、聚酰胺才能纺成有用的纤维。数均分子量的测定方法有端基滴定、冻点下降、沸点升高、蒸气压下降、膜渗透法等。本实验所用的“蒸气压渗透法”(Vapor-Pressure Osmometry 简称VPO)具有以下优点：样品用量少，速度快，可连续测试，温度选择范围大，实验数据可靠性较高。

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，那么就是溶液的蒸气压)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



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. 溶剂滴管
15. 滤纸筒

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

$$\Delta T = A m_2 \quad (1)$$

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。)

$$\text{对于稀溶液, } \because n_1 \gg n_2, \therefore m_2 \doteq \frac{n_2}{n_1} = \frac{W_2 M_1}{W_1 M_2} = c \frac{M_1}{M_2}$$

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、溶质的重量

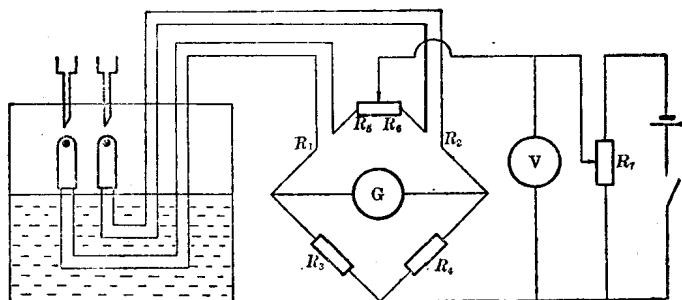
$c = W_2 / W_1$ 为溶液的重量浓度(单位为克/千克)

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

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



图(2-2) 气相渗透仪工作原理示意图

K 和 c_i , 那么可通过测定 ΔG_i 求得 M_n ——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; 分子量大至 3.5×10^4 , K 也基本不变。潘雨生等^[2]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