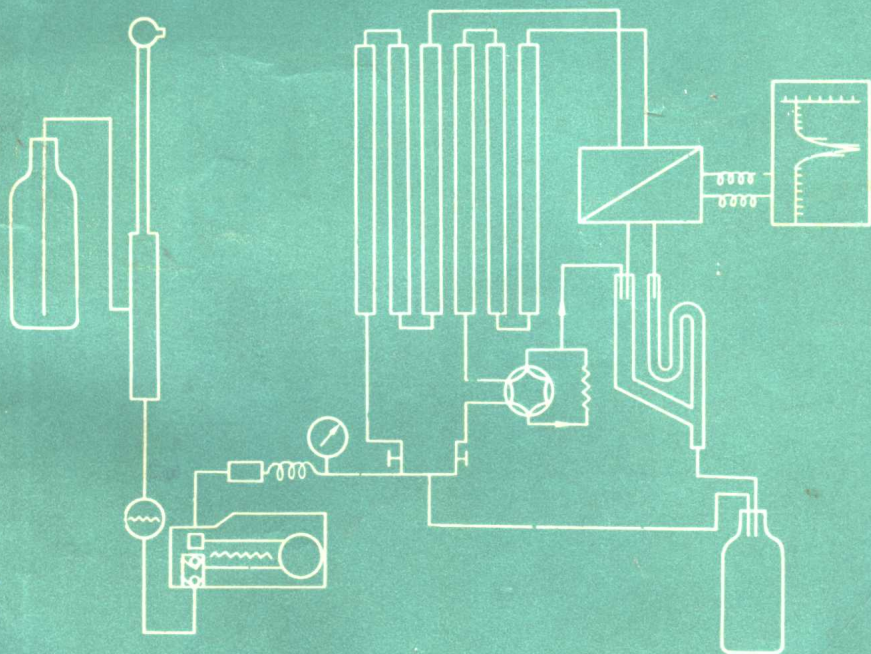


高分子物理实验

北京大学化学系高分子化学教研室 编



北京大学出版社

0631-33

1

高分子物理实验

北京大学化学系高分子教研室 编著

北京大学出版社

高 分 子 物 理 实 验

北京大学出版社出版

(北京大学校内)

新华书店北京发行所发行

北京印刷三厂印刷

850×1168毫米 32开本 13.625印张 35万字

1983年5月第一版 1983年5月第一次印刷

印数：1—12,000册

统一书号：13209·54 定价：1.70元

序 言

五十年代以后，在高分子材料的合成和应用有了更大发展的基础上，对高分子结构与性能的研究也迅速地发展起来，作为着重研究聚合物结构与性能之间关系的一门新型学科——高分子物理学也随之发展起来了。高分子物理学与高分子化学相辅相成，共同为实现分子结构设计和合成新型材料打下了理论基础。

本书作为高分子物理学的实验书，力图从理论与实践的结合上来阐述结构与性能关系的某些基本原理。因此书中原理部分一般都作了较详细地叙述，使读者有一个比较完整的概念。在实验内容的选取上，我们既考虑到高分子物理学中一些基本实验，也充实了一些较新的实验内容。但是我们主要还是立足于国内目前所能达到的仪器和技术水平，同时适当参考国外有关这方面的文献资料，书后还附有高分子物理学方面理论与实验的参考书和有关手册以及常用的文献资料。本实验书比较适合于作为大专院校高分子专业本科学生的实验参考书。也可作为从事高分子科学研究或从事高分子生产工艺的科学工作者和工程技术人员的参考书。

全书共包括二十六个实验，其中象密度法测定聚合物结晶度(实验四)、溶胀法测定交联聚合物交联度(实验十三)和粘度法测定聚合物分子量(实验二十一)都是属于经典的常规测试方法。此外书中还尽量吸收了一些国内较新的研制成果，例如中国科学院化学研究所最近研制成功的小角激光光散射仪(实验三)、双室沸点升高仪(实验十八)本书也作了介绍。对于近代测定高分子结构的方法如红外光谱、核磁共振、电子显微镜等，本书限于篇幅未作专门介绍，读者可参看有关专著。

本实验书是在前阶段教学工作的基础上，对原讲义不断进行改进、完善，并进一步加以整理和充实，方得问世。限于我们的

水平，难免有不少错误，敬请读者多多指正。

参加实验工作及本书编写的主要有陈竹生、张广利、何元康、段晓青四位同志。

参加本书编写工作的还有邓卓、罗传秋、冉瑞成等同志。在编写过程中，又得到北京大学化学系冯新德教授，陈慧英、李历生副教授，以及汪勤慰、王盈康、鲁士连等同志的热情关怀及大力支持，他们对本书曾提出过宝贵意见。我们在实验的准备过程中，也曾得到中国科学院化学研究所七室有关同志的大力协助。刘若泉及郭凤枝同志参加了部分的绘图和誉写工作。在此，一并表示感谢。

编者

1982年6月

目 录

实验一	裂解色谱法测定共聚物的序列结构	(1)
实验二	光学解偏振法测定全同立构聚丙烯的结晶速度	(17)
实验三	小角激光光散射法测定不同淬火温度对全同立构聚丙烯球晶半径的影响	(31)
实验四	密度法测定聚乙烯的结晶度	(58)
实验五	静态法测定聚合物的温度-形变曲线	(63)
实验六	扭摆法测定ABS树脂的动态力学性能	(77)
实验七	用扭摆分析仪测定聚甲基丙烯酸甲酯的热机械性能	(93)
实验八	聚合物的蠕变	(111)
实验九	聚合物熔融指数的测定	(123)
实验十	聚合物熔体零切粘度的测定	(132)
实验十一	塑料电性能的测试	(149)
实验十二	聚对苯二甲酸乙二醇酯的热谱图分析	(163)
实验十三	溶胀法测定交联聚合物的交联度	(184)
实验十四	根据溶解性能鉴别聚合物	(190)
实验十五	聚合物溶度参数的测定	(196)
实验十六	紫外分光光度法测定双酚A聚砜的分子量	(203)
实验十七	电位滴定法和电导滴定法测定聚合物酚端基浓度	(217)
实验十八	双室沸点升高仪测定聚合物分子量	(237)
实验十九	蒸气压渗透计测定低分子量聚合物	(248)
实验二十	渗透压法测定聚合物分子量	(261)
实验二十一	粘度法测定聚合物分子量	(278)
实验二十二	粘度计的动能校正及一点法测定特性粘度	(290)
实验二十三	溶液中聚合物分子尺寸的测定	(297)
实验二十四	凝胶渗透色谱法测定聚合物分子量及分子量分布	(309)
实验二十五	反气相色谱法测定正癸烷在聚乙烯中的扩散系数	(334)
实验二十六	塑料常规力学性能测试	(346)

附录 1	塑料部分力学试验标准方法	(389)
附录 2	参考书、手册及数据资料简介	(408)
附录 3	高分子物理常用数据	(412)
表 1	一些常用聚合物的英文缩写	(412)
表 2	常用溶剂的物理常数	(413)
表 3	某些聚合物的特性粘度-分子量关系参数表	(414)
表 4	某些聚合物 θ 溶剂表	(417)
表 5	各种基团的克分子吸引能常数和克分子体积	(419)
表 6	一些常用溶剂的溶解度参数	(421)
表 7	聚合物的溶解度参数	(422)
表 8	一些常见聚合物的密度	(423)
表 9	一些具有代表性的聚合物的结晶参数	(424)
表 10	一些聚合物的折光指数	(425)
表 11	一些聚合物的玻璃化转变温度 (T_g) 和熔点 (T_m)	(426)
表 12	普通水的密度	(427)
表 13	普通水的粘度	(428)

实验一 裂解色谱法测定共聚物的序列结构

共聚物的性能往往可以通过调节共聚组份的比例而改变，所以共聚合是聚合物改性的重要方法之一。随着对共聚物新品种的需要日益增加，对它们结构与性能的关系的研究也逐渐深入。人们发现共聚物的性能不仅与组份的性质和含量有关，而且与各组份在链上的排列方式也有关。例如同样组成的共聚物，无规共聚物的 T_g 与交替共聚物的 T_g 有明显的不同，如表1-1。

表1-1 序列结构对共聚物玻璃化温度的影响

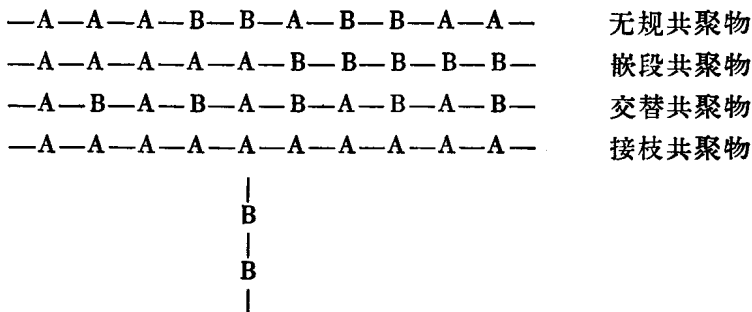
共聚组份 (50/50)	交替共聚物 T_g (°C)	无规共聚物 T_g (°C)
苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯	91	99
α -甲基苯乙烯/丙烯腈	112	119
氯乙烯/丙烯腈	75	88
氯乙烯/丙烯酸甲酯	52	37.5
苯乙烯/丙烯腈	117	107

各共聚组份排列的不同，对链的柔顺性有一定的影响， T_g 的差异可能与此有关。托尼里 (Tonelli) 进一步计算了链的构象熵值，指出对偏氯乙烯-丙烯酸甲酯共聚物链的柔顺性的影响因素，以序列结构的不同比空间规整性的不同为大。马克 (Mark) 指出几个共聚物链的一些统计性质，如均方半径、均方偶极矩等，也随着共聚物的序列结构的不同而有所差别。因此共聚物序列结构的测定在共聚合方法的研究方面及共聚物性能的研究方面都有很重要的意义。本实验对共聚物序列结构的概念及关于测定共聚物序列结构的裂解色谱法作一简要的介绍。

原理

一、共聚物序列结构的基本概念

共聚物链上不同组份的排列方式称为共聚物的序列结构。例如 A、B 两种单体共聚合时，因序列结构不同，可得四种不同的共聚物：



现在，我们主要讨论前三种情况，即在主链上 A、B 有不同排列的共聚物。在嵌段共聚物中，由 A 组成的连续链节（下称 A 链）及由 B 组成的连续链节（下称 B 链）都有最大的长度，而在交替共聚物中，A 链及 B 链都有最小的长度，无规共聚物中 A 链及 B 链的长短不一，其平均值介于前面两种共聚物相应的链长之间。现在我们来定量地描述它们。

根据哈伍德 (Harwood) 的建议，用“连续链节数” (Run number) R 来描述 A、B 排列的情况。 R 的定义如下：在共聚物主链上每 100 个单体单元中，A 链及 B 链的总数。如图 1-1。图中

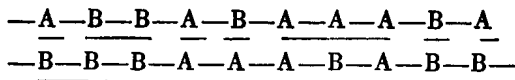


图 1-1 A、B 共聚物链的模式图

有 20 个单体单元，A 链有 6 个，B 链也有 6 个，所以有

$$R = (6+6) \times \frac{100}{20} = 60$$

R 越大, 表示 A 与 B 的交替排列越频繁。对于完全交替共聚物, $R=100$ 。相反, R 越小, 则 A 链或 B 链越长, 越接近于嵌段共聚物的情况。从图 1-1 还可以看到, 每 100 个单体单元中, A 链数等于 B 链数 (有时二者差 1), 即皆为 $R/2$ 。

只有 R 值还不足以表征一个共聚物的主链上单体的排列, 还需要引入 A 链的平均链长 \bar{L}_A 及 B 链的平均链长 \bar{L}_B :

$$\begin{aligned} \bar{L}_A &= \frac{\text{每100个单体单元中A单体的数目}}{\text{每100个单体单元中A链的数目}} \\ &= \frac{100 F_A}{R/2} \end{aligned} \quad (1-1)$$

F_A 是共聚物中 A 单体的摩尔分数。同理可得

$$\bar{L}_B = \frac{100 F_B}{R/2} \quad (1-2)$$

F_B 是共聚物中 B 单体的摩尔分数。

$$F_A + F_B = 1$$

用 P_{AB} 表示以 A 单体为末端的链接上 B 单体的几率, 亦即 A 单体接上 B 单体的几率, 则

$$\begin{aligned} P_{AB} &= \frac{\text{连接B单体的A单体数}}{\text{共聚物链上A单体总数}} \\ &= \frac{R/2}{100 F_A} = \frac{1}{\bar{L}_A} \end{aligned} \quad (1-3)$$

因为 A 单体除与 B 单体连接外, 只能与 A 单体连接, 所以 A 单体连接 A 单体的几率 P_{AA} 为

$$P_{AA} = 1 - P_{AB} = \frac{100 F_A - R/2}{100 F_A} \quad (1-4)$$

同样可有

$$P_{BA} = \frac{1}{L_B} = \frac{R/2}{100 F_B} \quad (1-5)$$

及

$$P_{BB} = \frac{100 F_B - R/2}{100 F_B} \quad (1-6)$$

且

$$P_{BA} + P_{BB} = 1$$

有了连接几率，就很容易得到在主链上二单元体 AA、AB 等的浓度，也可得到在主链上三单元体 AAA、AAB、BAB 等的浓度：

AA 的浓度

$$P(AA) = F_A \cdot P_{AA}$$

AB 的浓度

$$P(AB) = F_A \cdot P_{AB}$$

AAA 的浓度

$$P(AAA) = F_A \cdot P_{AA}^2$$

AAB 的浓度

$$P(AAB) = F_A \cdot P_{AA} \cdot P_{AB}$$

BAB 的浓度

$$P(BAB) = F_B \cdot P_{BA} \cdot P_{AB}$$

(1-7)

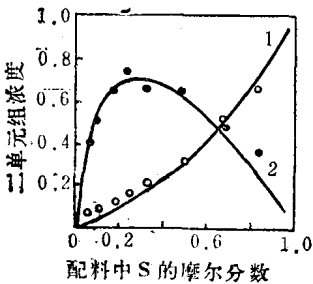


图1-2 MA-St共聚物二单元体与配料比的关系

○及●为实验值，曲线为低转化率时的计算值。曲线1为 $P(\text{MA}-\text{St}) + P(\text{St}-\text{MA})$ ，曲线2为 $P(\text{St}-\text{St})$ 。

这些二单元体或三单元体在链上的浓度即为在链上找到它们的几率，也是共聚物主链上 A、B 两种单体排列方式的表征之一。图 1-2 说明了丙烯酸甲酯 (MA)-苯乙烯 (St) 共聚物的低转化率样品链上二单元体浓度与配料中苯乙烯摩尔分数的关系。

长度为 n 的 A 链或 B 链在链上的分布函数 $N_A(n)$ 或 $N_B(n)$ 往往更直观地描述共聚物链的序列结构。 $N_A(n)$ 及 $N_B(n)$ 称为序列

分布函数。它们的推导如下：

$$N_A(n) = \frac{\text{长度为 } n \text{ 的 A 链数}}{\text{共聚物链上 A 链总数}} = \frac{P(\text{BA}_n\text{B})}{\sum_{n=1}^{\infty} P(\text{BA}_n\text{B})}$$

因为

$$P(\text{BA}_n\text{B}) = F_B P_{BA} P_{AA}^{n-1} P_{AB}$$

而

$$\sum_{n=1}^{\infty} P(\text{BA}_n\text{B}) = P(\text{BA})$$

(即链的总数为其末端的总数)，于是得

$$N_A(n) = P_{AA}^{n-1} P_{AB} = P_{AA}^{n-1} (1 - P_{AA}) \quad (1-8)$$

同理可得

$$N_B(n) = P_{BB}^{n-1} (1 - P_{BB}) \quad (1-9)$$

如甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 及苯乙烯 (St) 不同 R 值的共聚物，MMA 链的链长分布图如图 1-3。

由上述可知，当 R 值求得后，共聚物序列结构的各种表征值皆可求得。

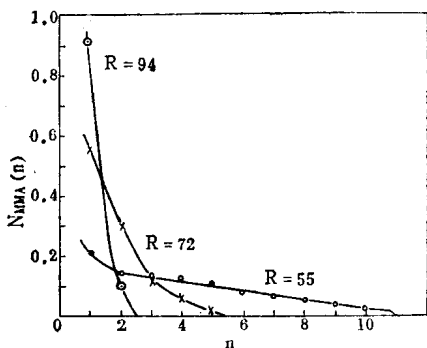


图 1-3 在不同 R 值的共聚物主链上 MMA 链长分布

二、序列结构参数测定的裂解色谱法

R 及其它序列结构参数的实验测定方法有动力学法、红外光谱法、核磁共振法及裂解色谱法等。动力学法只适用于转化率很低的情况，红外光谱法及核磁共振法设备较昂贵，裂解色谱法较普遍地适用于许多共聚物体系，特别是程序升温色谱-质谱联用，可以很方便地得到所需的结果。当然，序列结构参数是一些统计数值，用不同的方法所得的数值互相对照，结果会更可靠些。

裂解色谱法是把共聚物大分子裂解成小分子碎片，通过色谱仪分离并鉴定，从碎片的定性及定量数据计算所需的序列结构参数。取不同碎片（单体、二聚体或三聚体等）的定量数据可有不同的计算方法。

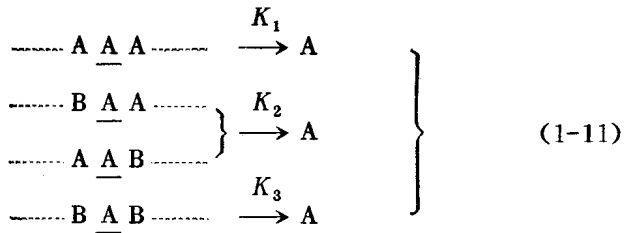
(一) 从单体的生成率计算 R 值

有许多共聚物体系，裂解时主要生成单体，如含有异丁烯的共聚物，苯乙烯类及丙烯酸酯类的共聚物等，大多用这个方法。

单体的生成率是共聚物链上某单体组份被裂解为单体的百分数。设取若干重量的A、B共聚物样品，其中A单体组份的摩尔数为 f_A ，B单体组份的摩尔数为 f_B 。将此共聚物进行裂解，在色谱图上得到A单体的量为 $Y_{o.b.}(A)$ 摩尔。则A单体的生成率 $Y(A)$ 是：

$$Y(A) = \frac{Y_{o.b.}(A)}{f_A} \quad (1-10)$$

单体从链上被裂解出来的几率与此单体单元和其两邻的相互作用的大小有关。如对被裂解的某个单体单元A，其两邻不同的情况有三种，它从每种情况中被裂解出来的几率参数分别为 K_1 、 K_2 及 K_3 ，即



K 值越大，说明A越容易从这个三单元体中被裂解出来。同时，A从各三单元体中出来的量，也与这些三单元体在链上的浓度 $P(A A A)$ 、 $P(B A A)$ 及 $P(B A B)$ 等的大小有关。因此，有

$$Y_{o.b.}(A) = (f_A + f_B) \{ P(A A A) K_1 + [P(B A A) + P(A A B)] K_2 + P(B B A) K_3 \}$$

式中： $(f_A + f_B)$ 即为样品的用量。A及B在链上的摩尔分数 F_A 及 F_B 为：

$$F_A = \frac{f_A}{f_A + f_B}$$

$$F_B = \frac{f_B}{f_A + f_B}$$

即可得

$$Y_{o.b.}(A) = \frac{f_A}{F_A} (F_A P_{AA}^2 K_1 + F_B P_{BA} P_{AA} K_2 + F_A P_{AA} P_{AB} K_2 + F_B P_{BA} P_{AB} K_3) \quad (1-12)$$

为了求得 K_1 、 K_2 及 K_3 之值，必须借助从动力学方法所得到的四个式子：

$$\left. \begin{aligned} P_{AA} &= r_A Z / (r_A Z + 1) \\ P_{AB} &= 1 / (r_A Z + 1) \\ P_{BB} &= r_B / (Z + r_B) \\ P_{BA} &= Z / (Z + r_B) \end{aligned} \right\} \quad (1-13)$$

式中： $Z = [A]/[B]$ ，为配料比； r_A 及 r_B 分别为 A 单体及 B 单体的竞聚率。这样，式(1-10)、(1-12)与(1-13)结合，可得

$$Y(A) = K_1 \left(\frac{r_A Z}{r_A Z + 1} \right)^2 + 2K_2 \frac{r_A Z}{(r_A Z + 1)^2} + K_3 \frac{1}{(r_A Z + 1)^2} \quad (1-14)$$

因为式(1-13)只适于低转化率的共聚物样品，所以式(1-14)也只适于低转化率的样品情况。因此我们利用三个配料比不同的低转化率的样品进行裂解，可得包含不同 $Y(A)$ 及 Z 值的联立方程组。解此方程组，即可得 K_1 、 K_2 及 K_3 之值。所得的三个 K 值在色谱条件及裂解条件皆相同时是共聚物体系的特征参数，从式(1-11)可知，它只与三单元体的性质及裂解温度有关，与共聚反应的转化率及共聚物的分子量无关。

利用式(1-3)至(1-6)、(1-10)及(1-12)，可得

$$R = 200 F_A \frac{(K_1 - K_2) \pm \sqrt{K_2^2 - K_1 K_3 + (K_1 - 2K_2 + K_3)Y(A)}}{K_1 - 2K_2 + K_3} \quad (1-15)$$

这样，对任何共聚物样品，只要在色谱图上求得 $Y(A)$ ，用元素分析或其他方法求得 F_A ，皆可利用该体系的 K 值，通过式(1-15)求得 R 之值。

利用B单体的数值 $Y(B)$ 及 F_B ，也可得到类似形式的 R 的关系式，通过 $Y(A)$ 及 $Y(B)$ 求得之 R 值应相等。

用此方法时要注意下列几点：

1. 求 K 值时之色谱条件及裂解条件与测定样品的 R 值时的条件应严格相同。

2. K 值虽与共聚转化率无关，但样品本身的序列结构随转化率而变化，所以对转化率高的样品（如剖析的未知样品），所得的 R 是对转化率的平均值。为了研究序列结构与共聚物性能的关系，以制备低转化率的样品为宜。

3. 式(1-15)根号前之正负号的取舍以使 $R > 0$ 为原则。

(二) 从二聚体的相对生成率计算二单元组在链上的浓度

也有不少共聚物在裂解时可在色谱图上找到它们的二聚体，如丙烯腈与苯乙烯类的共聚物、丙烯酸酯类的共聚物等即属此类。A、B共聚物裂解时有三种二聚体：AA、AB及BB。它们的相对生成率 $Y(AA)$ 、 $Y(AB)$ 及 $Y(BB)$ ，反映相应的二单元体—AA—、—AB—及—BB—，在主链上的浓度 $P(AA)$ 、 $P(AB)$ 及 $P(BB)$ ，有如下关系：

$$\left. \begin{aligned} Y(AA) &= k_1 P(AA) \\ Y(AB) &= k_2 \{P(AB) + P(BA)\} = 2k_2 P(AB) \\ Y(BB) &= k_3 P(BB) \end{aligned} \right\} \quad (1-16)$$

k_1 、 k_2 及 k_3 称为“校正参数”。在裂解色谱图上求得三种二聚体的生成量，归一化后即可得 $Y(AA)$ 、 $Y(AB)$ 及 $Y(BB)$ 。

对于结构相似的两种单体的共聚物，如苯乙烯及甲基苯乙烯，苯乙烯及氯代苯乙烯等， $k_1 = k_2 = k_3 = 1$ 。则从 $Y(AA)$ 等可直接得到 $P(AA)$ 等的数值，如图1-4。

但大多数共聚物的校正参数 $k_1 \neq k_2 \neq k_3 \neq 1$ ，因此对特定的体

系，必须求得这些参数。求法与前述求 K 值的方法相似，此处不作详细介绍。

用这个方法表征共聚物链的序列结构，只有各 k 值皆等于1时才比较方便，否则对各 k 值的测定颇为麻烦，而且各 k 值随聚合转化率的不同而变化。同时，为了给各二聚体定性，因为没有相应的纯物质而不得不借助于质谱仪，而目前色谱-质谱联用仪还是十分昂贵的仪器。所以这个方法在一般实验室中很少应用。

(三) 利用各别体系的特点求序列结构参数

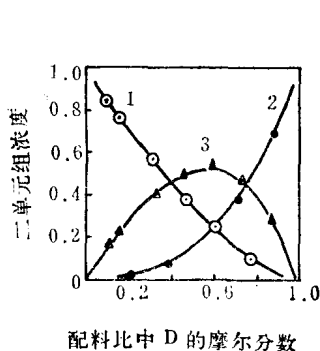


图1-4 苯乙烯-氯代苯乙烯共聚物链上二单元体的分布
曲线1: $P(\text{CSt-CSt})$;
曲线2: $P(\text{St-St})$; 曲线3: $P(\text{St-CSt}) + P(\text{CSt-St})$ 。(St, 苯乙烯; CSt, 氯代苯乙烯)

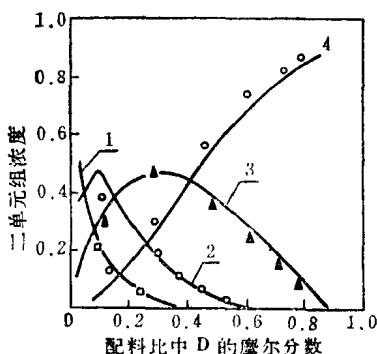
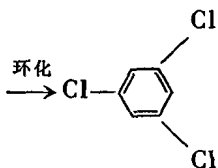
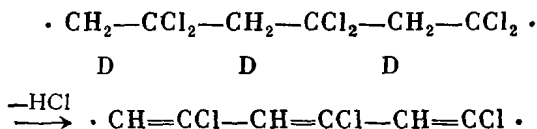
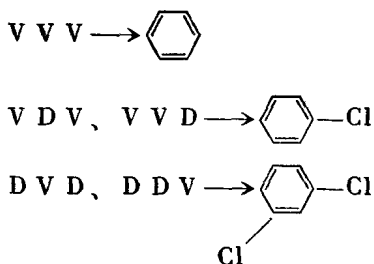


图1-5 V、D共聚物链上三单元体的浓度与D的含量的关系
曲线1, $P(\text{V V V})$; 曲线2, $P(\text{VDV}) + P(\text{DVV}) + P(\text{VVD})$; 曲线3, $P(\text{DVD}) + P(\text{DDV}) + P(\text{VDD})$; 曲线4, $P(\text{DDD})$ 。

有些共聚物的裂解碎片可进行“二次反应”，生成特征产物，根据这些产物的相对量，推断共聚物链的序列结构。例如，氯乙烯（V）与偏氯乙烯（D）共聚物，裂解后的碎片可脱HCl而后环化，得不同的特征产物：



同理可得



这样，从色谱图上各芳香化合物的相对产量，可以得到共聚物链上各三单元体的相对浓度，如图1-5。

通过裂解色谱法求共聚物的序列结构参数的方法还有几种，选择不同方法的主要依据是所研究的样品的裂解行为、裂解条件和所用的仪器条件等。

三、实验条件选择的原则

(一) 裂解条件的选择

裂解条件主要是裂解温度、加热速度及裂解时间。其中裂解温度及裂解时间互有联系：

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E}{RT}}$$

式中： τ 是某种键断裂所需之时间， τ_0 是与频率因子有关的常数， E 为键能， R 为气体常数， T 为裂解温度(K)。裂解温度越高，