

高分子实验与专论

北京大学化学系高分子教研室 编



高分子实验与专论

北京大学化学系高分子教研室 编

北 京 大 学 出 版 社

内 容 简 介

本书汇编了原教育部委托北京大学于1984年主办的“全国高校高分子化学与物理实验研究班”上的专题讲演和实验讲义。

全书分三部分。第Ⅰ部分为专论共10篇，内容为电子显微镜、傅里埃变换红外光谱、光电子能谱、裂解色谱、示差扫描量热法等在高分子研究中的应用；自由基聚合引发剂与聚合动力学、开环聚合、自由基开环聚合、电荷转移聚合、液晶高分子等新的进展。第Ⅱ部分为高分子化学实验，收有32个实验，包括加聚、缩聚和开环等聚合反应、聚合反应的实施方法、聚合速度、竞聚率的测定、聚合动力学实验以及聚合物的反应和物性测定等。第Ⅲ部分为高分子物理实验，收有20个实验，内容有高分子溶液性质与分子量的测定、聚合物热学与力学性能的测定以及差热分析、示差扫描量热、密度梯度、裂解色谱、偏光显微镜、固体小角激光光散射和光学解偏振等聚合物结构的研究方法。

本书内容丰富，选材合适，可作为高等院校高分子教学与实验的教材或参考书。

高分子实验与专论

北京大学化学系高分子教研室 编

责任编辑：郑飞勇 朱新邨

*

北京大学出版社出版

(北京大学校内)

北京大学印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

850×1168毫米 32开本 19.5印张 510千字

1990年7月第一版 1990年7月第一次印刷

印数：0001—3,000册

ISBN 7-301-00897-X/O·157

定价：8.70元

代 序

1982年底在广州由原教育部委托中山大学主办召开了“全国高等学校高分子化学与物理教学讨论班”，闭幕会上教育部有关负责同志根据当时总结的意见，提出希望北京大学化学系高分子教研室考虑于1984年举办一个《高分子化学与物理实验研究班》，经过一年多的准备和得到多方面的支持，终于在1984年10月举办了这个为期一个月的实验研究班。

高分子科学是一门实验科学，无论教学与科研都必须以实验为基本手段，以实验数据为理论的主要依据。从教学的角度来说，如果课堂教学能够与实验相互配合，可以起到相互促进的作用，收到较好的教学效果。此外实验技术的训练，对学生的毕业论文的顺利进行尤为重要，而毕业论文对同学毕业后的教学或科学研究工作又都是至关重要的。因此认为举办这样一个实验研究班，对于提高教学质量能起到上述的促进作用。

关于这次实验的安排，高分子化学方面由丘坤元、曹维孝、周其凤几位老师集中负责，但北京大学化学系自1955年就有高分子化学专业首届毕业学生，因此在高分子化学实验方面，三十年来已有不少老师参与编写实验讲义。大致说来在五十、六十年代主要有陈慧英、李福绵、焦书科、杨福良和许庆衍、王盈康等，而最近六年来主要有曹维孝、杨福良、黄祖琬、周其凤和仲秉元等整理、充实、增加和准备新实验。在分子物理方面，五十、六十年代主要有汪勤慰、赵华山、邓卓和李铁良等，七十年代至这次实验的准备主要有陈竹生、张广利、王盈康、邓卓、罗传秋、何元康、段晓青、冉瑞成、郭凤枝和卢英先等。此外，我们教研室的其他老师和历届研究生都或多或少地对这些实验的准备与改进有所贡献。所以很明显，这是根据教研室多年来累积的实验讲义与资

料以及某些科研论文的实验，并参考最近几年来国外有关的高分子方面实验书和大学的实验讲义而写成的。

尽管如此，每一大学还可能有自己的特点，包括学校与地区特征以及科研专长方面等，并不需要做完全相同的，而是可以挑选合适的实验。这样过几年，可能我们再有机会一起交流彼此的经验，可以把高分子实验的内容，进一步充实与提高以适应我国现代化的实际。我们相信这可能也是我们的共同愿望。

本书收集了这次实验研究班的10个专题讲演，编写的高分子化学实验32个和高分子物理实验20个。

本书的出版得到了教育部的支持，北京大学出版社的大力协助，刘瑞雯和张虹同志为本书描绘插图，在此谨致谢意。

冯新德

1985年5月

目 录

第 I 部分 专 论

- I-1 电子显微镜在聚合物形态结构中的应用李历生 (1)
- I-2 自由基聚合引发剂与聚合动力学.....丘坤元 (27)
- I-3 傅里埃变换红外光谱及其在聚合物研究中的应用.....王盈康 (58)
- I-4 开环聚合.....张鸿志 (96)
- I-5 自由基开环聚合.....倪振德 (125)
- I-6 光电子能谱及其在高分子中的应用
.....吴念祖 桂琳琳 (142)
- I-7 液晶高分子的结构与性能周其凤 (168)
- I-8 电荷转移聚合.....曹维孝 (188)
- I-9 聚合物的裂解色谱法研究.....邓 卓 (207)
- I-10 示差扫描量热法在聚合物研究中的应用
.....漆宗能 王 维 (235)

第 II 部分 高分子化学实验

- 实验 I-1 真空-氮气、真空-液氮脱氧条件下甲基丙烯酸甲酯的本体聚合..... (269)
- 实验 II-2 甲基丙烯酸甲酯的铸板聚合..... (275)
- 实验 II-3 苯乙烯的悬浮聚合..... (279) ✓
- 实验 I-4 苯乙烯的乳液聚合..... (282)
- 实验 I-5 乙酸乙烯酯的分散聚合..... (286)
- 实验 I-6 自由基共聚合竞聚率的测定..... (289)
- 实验 I-7 正丁基锂的制备和乙烯基类单体的负离子聚合..... (295)
- 实验 I-8 二苯酮钾的制备和苯乙烯的负离子聚合..... (302)
- 实验 I-9 格氏试剂引发的甲基丙烯酸甲酯负离子聚合..... (307)

实验 I -10	氢转移聚合——丙烯酰胺的负离子聚合.....	(312)
实验 I -11	由齐格勒-纳塔催化剂制备聚乙烯和聚丙烯.....	(315)
实验 I -12	三氯乙醛的冷促聚合.....	(320)
实验 I -13	高分子载体催化剂的制备及应用.....	(325)
实验 I -14	开环聚合.....	(329)
实验 I -15	尼龙-6,6和尼龙-6的制备.....	(335)
实验 I -16	活泼单体的低温缩聚.....	(341)
实验 I -17	磷酰化法低温制备聚酰胺和聚酯.....	(345)
实验 I -18	双酚A型环氧树脂的制备.....	(349)
实验 I -19	泡沫塑料的制备.....	(354)
实验 I -20	18-冠-6及二苯骈18-冠-6的制备.....	(359)
实验 I -21	多嵌段聚醚氨酯的制备.....	(364)
实验 I -22	引发剂分解速度及引发剂效率的测定.....	(371)
实验 I -23	膨胀计法测聚合反应速度.....	(377)
实验 I -24	电荷转移引发聚合——芳香叔胺引发丙烯腈 光聚合.....	(382)
实验 I -25	聚酯反应的动力学.....	(388)
实验 I -26	溶液聚合制备聚乙酸乙烯酯以及转化为聚乙 烯醇及其缩醛的制备.....	(392)
实验 I -27	聚醚氨酯的接枝共聚合.....	(398)
实验 I -28	乙酸纤维素的制备.....	(402)
实验 I -29	氧化偶合聚合.....	(406)
实验 I -30	2,2,6,6-四甲基-4-哌啶醇氮氧自由基的制备.....	(410)
实验 I -31	用紫外-可见分光光度法测聚合物胺端基.....	(415)
实验 I -32	微胶囊的制备及其释放.....	(419)

第 III 部分 高分子物理实验

实验 II - 1	裂解色谱法测定共聚物的序列结构.....	(423)
实验 II - 2	光学解偏振法测定全同立构聚丙烯的 结晶速度.....	(432)
实验 II - 3	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.....	(443)

实验 I - 4	密度法测定聚乙烯的结晶度.....	(455)
实验 I - 5	静态法测定聚合物的温度-形变曲线.....	(464)
实验 I - 6	扭摆法测定ABS树脂的动态力学性能.....	(474)
实验 I - 7	聚合物的蠕变.....	(485)
实验 I - 8	聚合物的热谱图分析.....	(495)
实验 I - 9	聚合物溶度参数的测定.....	(505)
实验 I - 10	根据溶解性能鉴别聚合物.....	(509)
实验 I - 11	塑料常规力学性能的测试.....	(513)
实验 I - 12	聚合物熔体零切粘度的测定.....	(525)
实验 I - 13	反相气相色谱法测定正癸烷在聚乙烯中的扩散 系数.....	(535)
实验 I - 14	反相气相色谱法测定聚合物溶液的热 力学参数.....	(544)
实验 I - 15	粘度计的动能校正及一点法测定特性粘数.....	(558)
实验 I - 16	溶液中聚合物分子尺寸的测定.....	(566)
实验 I - 17	双室沸点升高仪测定聚合物分子量.....	(574)
实验 I - 18	蒸气压渗透法测定低分子量聚合物.....	(582)
实验 I - 19	渗透压法测定聚合物分子量.....	(589)
实验 I - 20	凝胶渗透色谱法测定聚合物分子量及分子量 分布.....	(597)

I-1 电子显微镜在聚合物 形态结构中的应用

李 历 生

(中国科学院广州化学研究所)

聚合物的形态结构与性能之间有着密切的关系。为了深入理解聚合物的性能和更好地利用它们,必须研究聚合物的形态和结构。在聚合物形态和结构的研究中,电子显微镜是必不可少的工具。透射电镜能把聚合物薄样品内部的结构放大几百至几十万倍,同时它还具有很高的分辨本领($\sim 2\text{\AA}$),使我们可以清楚地观察到样品内部的细微结构。如果配合选区电子衍射,则不仅可以观察样品的图像,而且还可以分析样品内部的结构,如高分子链的取向、晶胞取向及晶胞参数等,从而可以得到一系列聚合物的形态和结构的信息。另外,扫描电镜二次电子像由于有很高的焦深,可以用来观察大块聚合物样品表面的形貌,而且具有惊人的立体感。扫描电镜二次电子像一般放大倍数可以从20倍到几十万倍,分辨本领可达 $60\text{\AA}$ 。如果把扫描电镜和透射电镜配合起来使用,就可以得到较完整的关于形态和结构的数据。下面我们简单介绍一下透射电镜和扫描电镜,然后再以聚芳酰胺纤维为例说明电子显微镜在聚合物形态结构研究中的应用。

1. 透 射 电 镜^[1]

1.1 透射电镜的结构

透射电镜是由电子枪及一系列电磁透镜(聚光镜、物镜、中间镜和投影镜)所组成的。电子枪是由热钨丝阴极、栅极和阳极

所组成。阴极接稳定的负高压 ($\Delta V/V \approx 10^{-6}$)，阳极接地，栅极电压是自生栅偏压 (图 I-1-1)。由阴极发射出来的电子汇聚成一交叉点(最小截面圆)，它即为电子显微镜的电子源，其直径约 $50-90\mu\text{m}$ 。聚光镜缩小该交叉点来照明样品。通常第一聚光镜是强透镜，它将电子交叉点(最小截面圆)缩小约 100 倍，第二聚光镜将缩小的像放大约 2 倍照到样品上，总的缩小倍数约 50 倍，因此照到样品上的电子束直径约 $1-2\mu\text{m}$ ，通过改变第一聚光镜的电流就可以改变样品上电子束的直径。电子显微镜中的物镜、中间镜和投影镜构成三级放大系统。图 I-1-2 是由两个聚光镜、

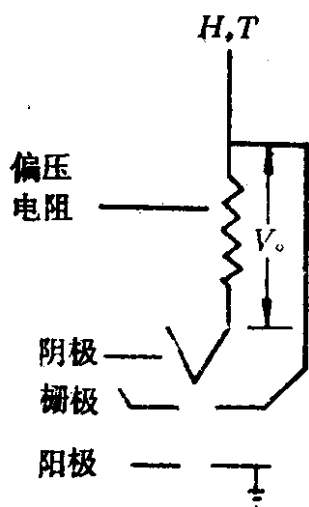


图 I-1-1 电子枪

物镜、中间镜和投影镜构成的电子显微镜的光路图。图中由物镜产生的放大像称为第一中间像，它作为中间镜的“物”由中间镜再产生第二个中间像，第二中间像再由投影镜放大产生最终像于荧光屏上。这样在荧光屏上就可以直接观察到物体的放大像，如果物镜放大 $25\times$ ，中间镜放大 $8\times$ ，投影镜放大 $100\times$ ，则在荧光屏上就可以看到 $25\times 8\times 100 = 20,000$ 倍的像。由于一般样品是放在物镜极靴孔的固定位置上，因此物镜的放大倍数是固定的，最终像的放大倍数可通过调节中间镜或投影镜的励磁电流来改变。

电磁透镜的基本结构及工作原理如图 I-1-3 所示。透镜是由

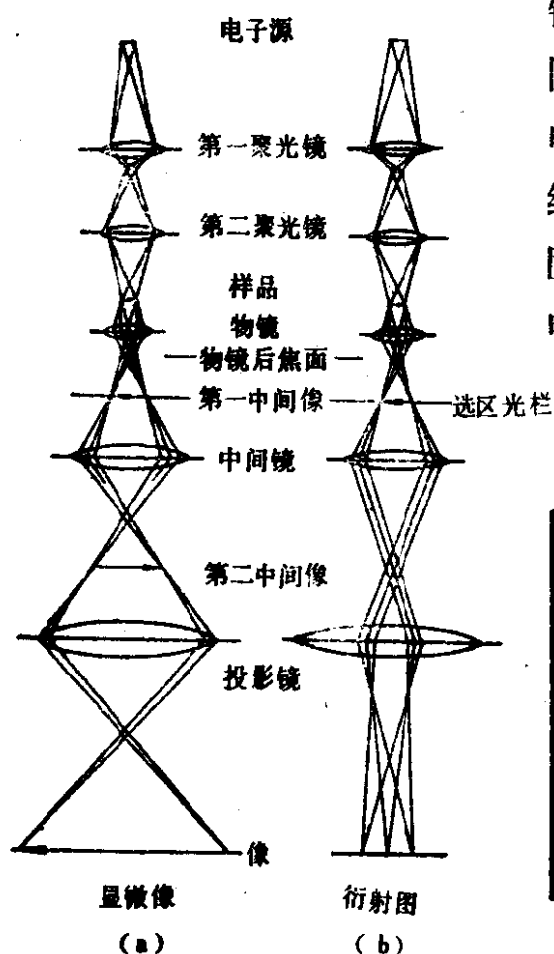


图 I-1-2 透射电镜光路简图

铁磁材料做成的，其中有线圈。线圈中通过稳定的直流电流，形成轴对称的磁场，线圈的参数是 NI ，称为安匝数， N 是线圈匝数， I 是电流 (A)。极靴部分是用

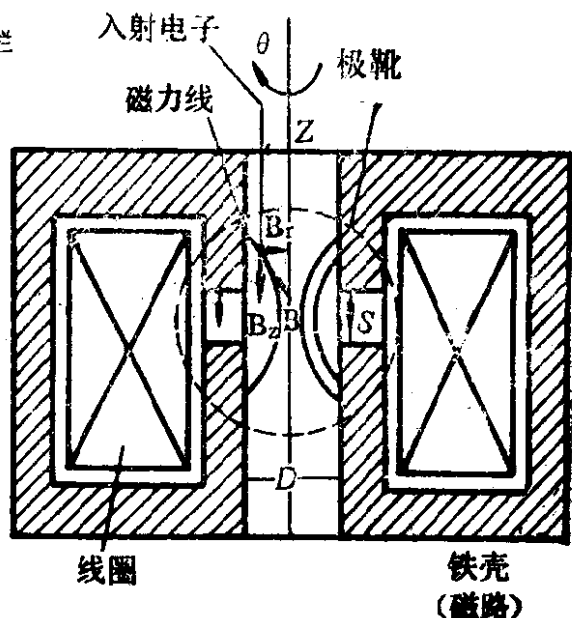


图 I-1-3 电磁透镜示意图

特殊材料做成的。铁壳构成磁路，在磁路中磁阻很小，因此间隙处磁场更集中、更强，一般通过对极靴部分的精密加工可以使场分布很规则。当电子进入到透镜的磁场时，电子将受力

$$F_{\theta} = e(B_r \times V_z)$$

此力使电子产生旋转的速度 v_{θ} ，而

$$F_r = e(B_z \times V_{\theta})$$

使电子聚焦。

因为 $F_{\theta} \propto B_r \propto B \propto NI$ ，所以可得像转角公式如下：

$$\theta = 0.186NI/\sqrt{V}(\text{rad})$$

又因为 $F_r \propto B_z$ ， $V_{\theta} \propto B_z$ ， $B_r \propto B^2 \propto (NI)^2$ ，所以可得焦距公式如下：

$$f = \sqrt{S^2 + D^2} \left[31 \times \frac{V}{(NI)^2} + 0.19 \right]$$

1.2 像的衬度

当平行的电子束通过样品时，一部分电子直接穿透样品，而另部分的电子则被样品所散射。当样品是晶体时，散射则采取布拉格衍射的形式。为了使像有一定的衬度，通常是在物镜中插入一光栏，此光栏阻止布拉格射线通过，而只允许透射束和小角度非弹性散射的电子束通过，这样由于从薄样品不同区域散射出去的电子数目不同，从而使样品的不同区域呈现出不同的亮度，因而产生了像的衬度。这种衬度称为“衍射衬度”，这样形成的像称为“明场像”（见图 I-1-4）。

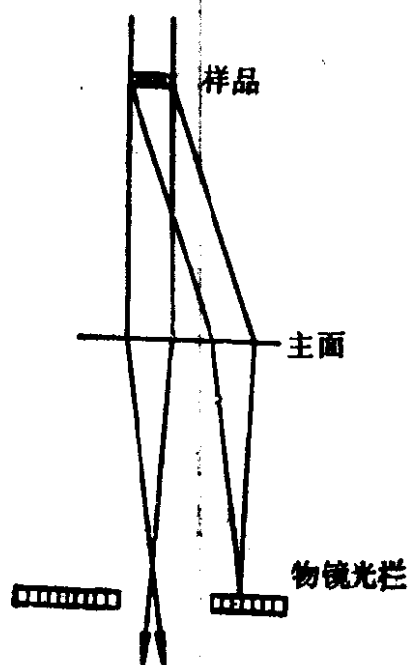


图 I-1-4 像的衬度

另外，移动物镜光栏或倾斜照明系统（电子枪加第一和第二聚光镜）使某一衍射线通过，而透射线和其它衍射线不通过，这样也能成像，这种方式的像称为“暗场像”。

1.3 分辨本领

分辨本领是以样品上两细节尚能分别看出时，其间的最小距离来表征，这个距离愈小，分辨本领就愈大。如果组成电子显微镜的各个透镜都能给物体形成理想的像，就是说，①从物面上一点向不同方向发出的电子都汇聚到像面上的一点去；②像和物在几何上相似，只是一个放大倍数的比例关系，则只要放大倍数足够大，就可以看清楚样品上想要观察的细微结构。但事实上透镜都不是理想的，当不满足上述第

一条时，就影响了分辨本领，当不满足第②条时，像就产生畸变。限制分辨本领的因素如下所示。

(1) 球差 球差是物镜最主要的缺陷，目前还没有补偿的办法。如图 I-1-5 所示，从物面上 P 点发出与轴成 α 角度的电子到达理想面 (Gauss 像面) 时，并不与轴上发出的电子汇聚于一点，而与高斯像点 P' 相距 $\Delta r_i = MC_s \alpha^3$ (M 是放大倍数， C_s 是球差系数， α 是孔径角)，因而造成像的模糊，当把 Δr_i 换算到物面上后，得到球差引起的模糊圆半径 δ_s 为：

$$\delta_s = C_s \alpha^3$$

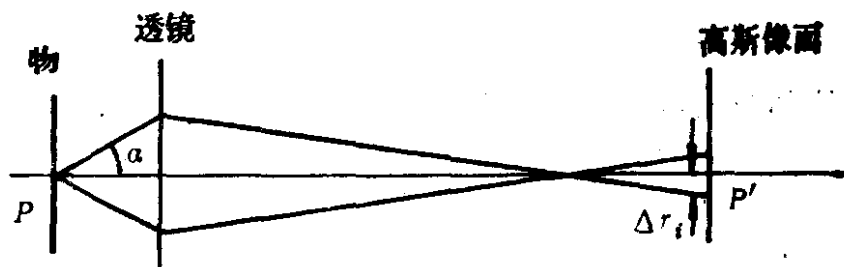


图 I-1-5 球差

(2) 衍射像差 由于电子具有波动性，因此产生衍射现象，因而引起像的模糊，当换算到物面上后，给出模糊圆半径为：

$$\delta_d = \frac{0.61\lambda}{\alpha}$$

式中， λ 为电子的波长， α 为孔径角。

(3) 色差 当加速电压 V 或透镜电流 I 变化 ΔV 或 ΔI 时，焦距就会发生变化，因而引起像的失焦而模糊。当物镜焦距变化 Δf 时，它的物面就会脱离样品面 Δf (因为 $M \gg 1$ ，物距 $\approx$ 焦距)。在那里模糊圆半径为：

$$\delta_c = C_c \alpha \Delta V / V \quad (\Delta I = 0)$$

$$\delta_c = C_c \alpha \frac{2\Delta I}{I} \quad (\Delta V = 0)$$

式中， C_c 为色差系数，一般物镜的 $C_c \approx 0.7f$ ， f 为焦距。

(4) 像散 由于透镜极靴孔的不圆或材料的不均匀等原因,造成透镜磁场不严格轴对称,而具有“椭圆”性质,因而在两个互相垂直的方向上聚焦能力不一样,如图 I-1-6所示。

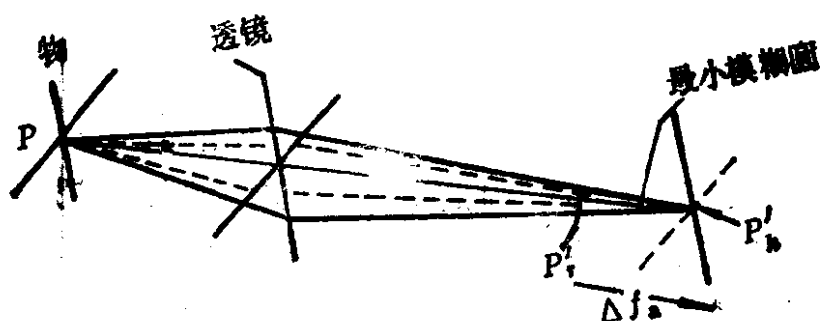


图 I-1-6 像散

最小模糊圆半径当反映到物面上时得:

$$\delta_s = \frac{\Delta f_s}{2} \alpha$$

式中, Δf_s 为像散焦距差, α 为孔径角。

像散可以用消像散器加以补偿,所以它可以不影响分辨本领。

从上述可知,由于存在各种像差,造成了像的模糊,因此要判断一台电子显微镜的好坏,分辨本领是一个重要的指标。在实际工作中可以通过拍摄晶面间距或铂金粒子的显微像来测量分辨本领,即测量可分辨的最小距离。

1.4 选区电子衍射

在显微成像的条件下中间镜加投影镜体系是聚焦在第一中间像平面,并产生此平面的放大像于荧光屏上,也可以减小中间镜的电流,使物镜的后焦面聚焦于荧光屏上,这就是衍射图(图 I-1-2)。如果在第一中间像平面插入一直径为 D 的光栏,则在样品上共有通过直径为 D/M 大小区域的电子能达到荧光屏(M 是物镜的放大倍数)。如果 $D \approx 25\mu\text{m}$, $M \approx 25\times$, 则样品上选区

直径约为 $1M$ ，只有这个区域的衍射图才被观察到，因此称为选区衍射，用这个方法样品上小区域的显微像和衍射图就可以配合起来研究了。但要注意显微像和衍射图间有一转角，必须加以校正。

(1) 完整晶体的散射振幅 ϕ_g

$$\phi_g = \sum_n F_n \exp(-2\pi i \mathbf{K}' \cdot \mathbf{r}_n)$$

式中， F_n 为第 n 个晶胞的散射因子，

$$\mathbf{r}_n = n_1 \mathbf{a} + n_2 \mathbf{b} + n_3 \mathbf{c}$$

(其中 $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$ 分别为晶胞的三个平移分量； n_1 , n_2 , n_3 为整数)；

$$\mathbf{K}' = \mathbf{k}' - \mathbf{k}, \quad |\mathbf{K}'| = \frac{2\sin\theta}{\lambda}$$

(其中 $\mathbf{k}'$ 为散射波波矢， $\mathbf{k}$ 为入射波波矢)；

当 $\mathbf{K}' = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* = \mathbf{g}_{hkl}$ 时， $\mathbf{K}' \cdot \mathbf{r}_n = n_1 h + n_2 k + n_3 l$ 为整数，此时强的衍射发生。(其中 $\mathbf{g}_{hkl}$ 为倒易格子矢量； $\mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}^*$, $\mathbf{c}^*$ 分别为倒易格子晶胞的三个矢量； h , k , l 为整数。)

(2) 反射球 由于当 $\mathbf{K}'$ 等于一倒易格子矢量时，强的衍射就发生，因此我们可以作一个简单的几何图形来描述发生衍射的条件。此条件即：

$$\textcircled{1} \mathbf{K}' = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$$

$$\textcircled{2} \mathbf{K}' = \mathbf{g}$$

我们假定一倒易格子如图 I-1-7 所示，以原点 O 作一矢量 $-\mathbf{k}$ ，其端点为 C ，以 C 为球心， $1/\lambda$ 为半径作一球，此球即为反射球。球面上任一点都代表一可能的散射波波矢 $\mathbf{k}'$ 的端点。当 P 点与一倒易格子点重合时， $OP = \mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{K}' = \mathbf{g}$ ，满足上述的两个条件，此时强的衍射就发生。

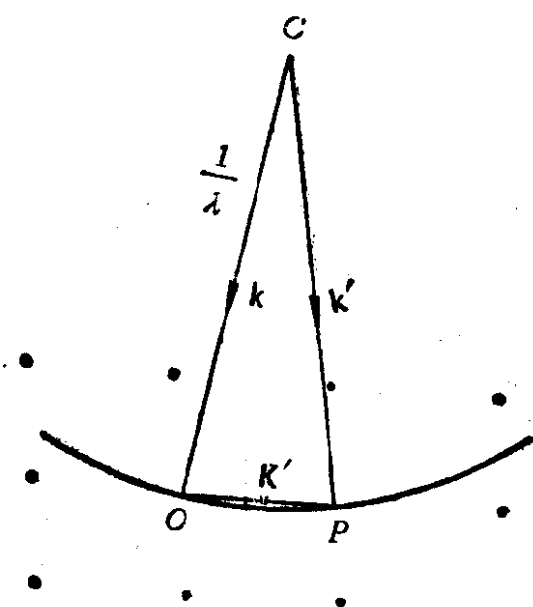


图 I-1-7 反射球

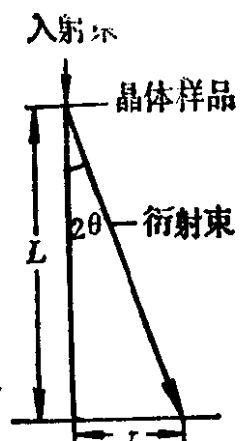


图 I-1-8 2θ 与 r 的关系

(3) 近似公式 根据布拉格公式:

$$2d\sin\theta = \lambda$$

由于电子波长很短, 如下表所示:

HV (加速电压)	λ (波长, Å)
50kV	0.0536
80kV	0.0418
100kV	0.0370

所以 θ 角很小, 因此 $\sin\theta \approx \theta$, 则

$$2d\theta = \lambda$$

从图 I-1-8 知:

$$\frac{r}{L} = 2\theta$$

$$\therefore \frac{r}{L} = \frac{\lambda}{d}$$

$$\therefore \boxed{rd = L\lambda}$$

L 是样品到底片的有效距离, 与物镜电流有关, r 是衍射点到中心斑点的距离, 根据上式就可以测定样品的晶面间距了。

2. 扫描电镜

2.1 扫描电镜的结构

扫描电镜由电子枪、聚光系统、扫描系统及视频系统组成,如图 I-1-9 所示。

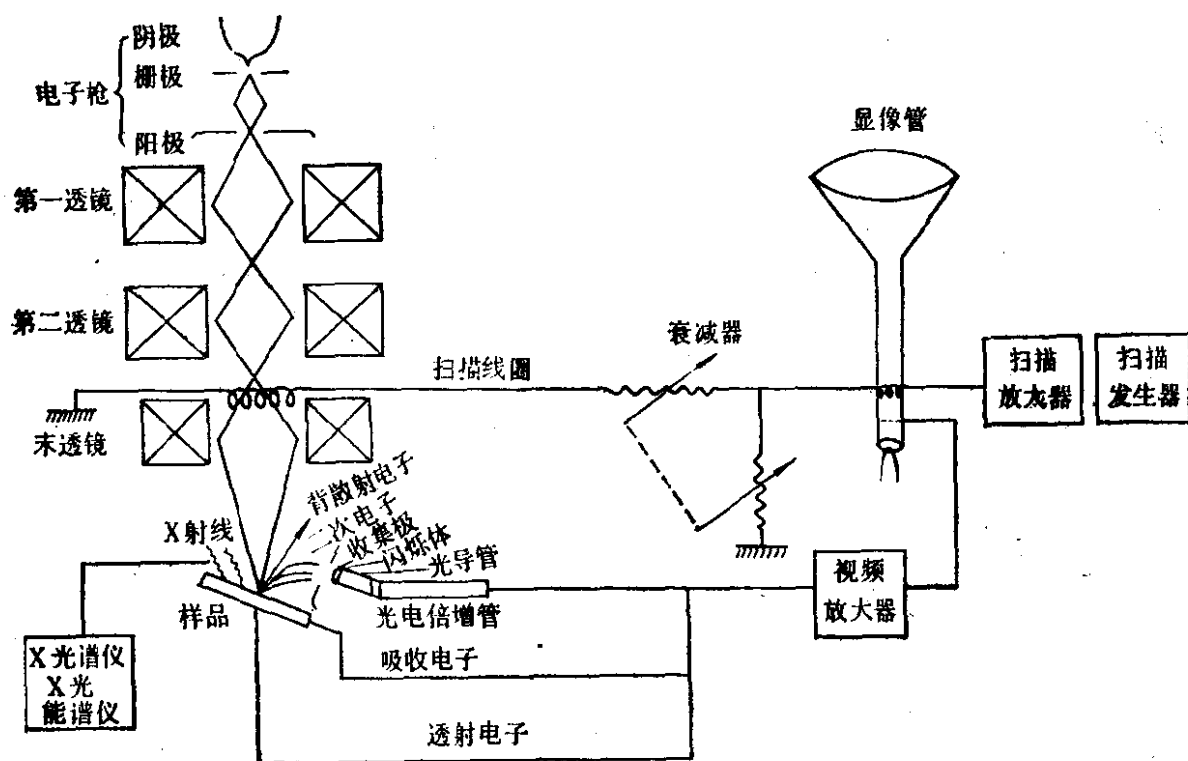


图 1-1-9 扫描电镜结构示意图

(1) 电子枪 电子枪由热钨丝阴极、栅极及阳极组成, 电子从阴极发出, 被高压 (1—30kV) 加速, 形成交叉点 (最小截面圆), 此即为扫描电镜的电子源 (图 I-1-10)。

(2) 聚光系统 聚光系统通常是由三个电磁透镜组成，它的作用是将交叉点缩小，使电子汇聚成很细的电子束并聚焦于样品的表面。

(3) 扫描系统 扫描系统是由扫描发生器、扫描放大器及两对行扫、帧扫扫描线圈组成。扫描线圈通常是放在第二和第三