

光学解偏振光法测定聚合物的结晶速率

一. 实验目的

1. 了解光学解偏振光法测定聚合物结晶速率的原理。
2. 掌握用 GJY-III 型结晶速率仪测定聚合物等温结晶速率的方法。

二. 实验原理

处在熔融状态下的聚合物，其分子链是无序排列的，在光学上表现出各向同性，将其置于两个正交的偏振片之间，透射光强度为零；而聚合物晶区中的分子链是有序排列的，其在光学上是各向异性的，具有双折射性质，将其置于两个正交的偏振片之间时，透射光强度不为零，而且透射光的强度与结晶度成正比，透过的这一部分光称为解偏振光。因此，当置于两正交偏振片之间的聚合物样品，从熔融状态开始结晶时，随着结晶的进行，解偏振光（透射光）强度会逐渐增大。这样，通过测定透射光强度的变化，就可以跟踪聚合物的结晶过程，从而研究聚合物的结晶动力学，并测定其结晶速率。

如果在时刻 0、 t 和结晶完成时的解偏振光强度分别为 I_0 、 I_t 和 I_∞ ，则以 $\frac{I_\infty - I_t}{I_\infty - I_0}$ 对结晶

时间作图，可得到如图 22-1 所示的等温结晶曲线。

由曲线可见，解偏振光强度在结晶初期没有变化，这一段时期为诱导期，随后解偏振光强度迅速增加，之后解偏振光强度缓慢增加，最后，解偏振光强度变化极为缓慢。

由于结晶终了时的时间难以确定，因此不能用结晶所需的全部时间来衡量结晶速率。而结晶完成一半时所需的时间能较准确测定，因为在此点附近，解偏振光强度的变化速率较大，时间测量的误差就较小。以解偏振光强度增大到基本不变时的值（ I_∞ ）作为一个伪平衡值，采用结晶完成一半的时间（ $t_{1/2}$ ）的倒数作为聚合物的结晶速率。 $t_{1/2}$ 称为半结晶时间。

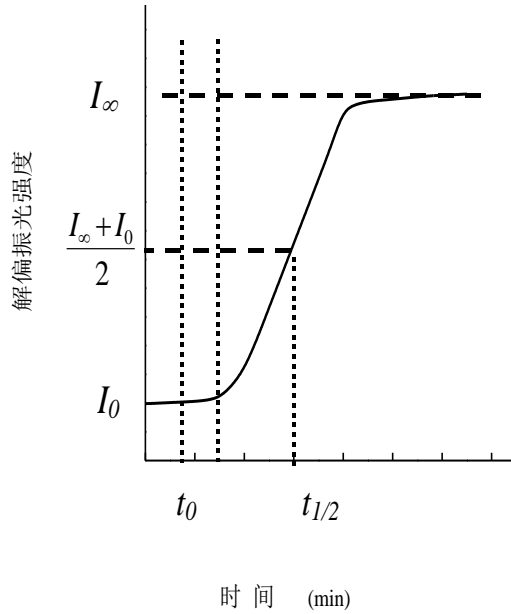


图 3-1 光学解偏振法等温结晶曲线

(t_0 : 热平衡时间; I_0 、 I_∞ 分别为结晶开始和结晶终了时的解偏振光强度)

聚合物的等温结晶过程可用 Avrami 方程来描述:

$$1 - C = \exp(-Kt^n) \quad (22-1)$$

其中, C 为时刻 t 时的结晶转化率, K 为结晶速率常数, n 为 Avrami 指数。

在 t 时刻, 已结晶部分引起的解偏振光强度变化为 ($I_t - I_0$), 结晶完成时, 全部结晶引起的解偏振光强度变化为 ($I_\infty - I_0$)。则 t 时刻的结晶转化率可用下式进行计算:

$$C = \frac{I_t - I_0}{I_\infty - I_0} \quad (22-2)$$

代入式 22-1, 整理后可得:

$$\lg[-\ln(\frac{I_\infty - I_t}{I_\infty - I_0})] = \lg K + n \lg t \quad (22-3)$$

以上式左边对 $\lg t$ 作图可得一直线, 由直线截距 $\lg K$ 可求得结晶速率常数 K , 由直线斜率可求得 Avrami 指数 n 。

三. 仪器和试剂

GJY-III型结晶速率仪, 聚丙烯粒料。

四. 准备工作

1. 接通整机电源，并接通熔融炉和结晶炉的加热电源。
2. 调节偏振光使之正交，此时输出光强信号最弱。
3. 接通光电倍增管负高压电源开关（900V），再接通直流光源开关(1.5V)。
4. 调节结晶速率仪的结晶温度为 120℃，熔融温度为 280℃，使两炉加热，并恒温至所需的温度值。
5. 接通电子记录仪电源，并选择好适当的量程范围和走纸速度(走纸速度是每分钟 60mm)。
(以上工作由指导教师事先准备)

五. 实验步骤

1. 将一盖玻片放在熔融炉平台上，然后将聚丙烯样品粒子置于盖玻片上熔融，并盖上另一盖玻片，压平对齐，制作实验样品，并将制作好的样品迅速放入结晶炉内。
2. 在恒温状态下样品开始结晶，记录仪记录结晶曲线。
3. 实验结束后取出样品。

六. 数据处理

1. 从记录仪给出的等温结晶曲线上，计算并标出此温度下的半结晶时间 $t_{1/2}$ 。
2. 求出此结晶温度下的半结晶时间的倒数 $1/t_{1/2}$ 作为聚合物的等温结晶速率。
3. 取不同结晶时间的实验数据计算，以 $\lg[-\ln(I_\infty - I_t)/(I_\infty - I_0)]$ 对 $\lg t$ 作图，由直线的截距和斜率求出 K 和 n 。

七. 注意事项

1. 手不要接触到熔融炉和结晶炉，以免被灼伤。
2. 被熔融的样品必须完全熔化，否则会影响样品的结晶速率及其曲线。
3. 应迅速地将熔融样品放入结晶炉内结晶。

实验记录及报告

实验 22

光学解偏振光法测定聚合物的结晶速率

班 级： 姓 名： 学 号：

同组实验者： 实验日期：

指导教师签字： 评 分：

(实验过程中，认真记录并填写本实验数据，实验结束后，送交指导教师签字)

一. 实验过程及数据记录

样品	熔融温度 (℃)	结晶温度 (℃)

二. 数据处理

1. 计算半结晶时间 $t_{1/2}$

根据记录纸上的数据，计算并标出半结晶时间 $t_{1/2}$ (将记录纸附在试验报告后面一起交给指导教师)。

2. 取点计算

在结晶曲线上，从时刻 0 开始，到结晶基本完成，取 8 个点，将计算结果填入下表中。

时间 t (s)								
$\lg \left[-\ln \left(\frac{I_{\infty} - I_t}{I_{\infty} - I_0} \right) \right]$								
$\lg t$								

3. 计算结晶速率常数 K 和 Avrami 指数 n

根据上面计算的结果，用 $\lg \left[-\ln \left(\frac{I_{\infty} - I_t}{I_{\infty} - I_0} \right) \right]$ 对 $\lg t$ 作图，由直线的斜率和截距计算出结晶速率常数 K 和 Avrami 指数 n 。

截距 ($\lg K$)	斜率 (n)	结晶速率常数 (K)

三. 问题回答及讨论

1. 结晶温度对聚合物的结晶速度有什么样的影响？

2. 根据计算的 n 值，讨论聚丙烯的结晶过程。