



光学解偏振光法测定聚合物的结晶速率

指导教师：郭伟杰

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。
3. 掌握数据处理方法。（得到：结晶速率、结晶速率常数K，Avrami指数n）

二、实验原理

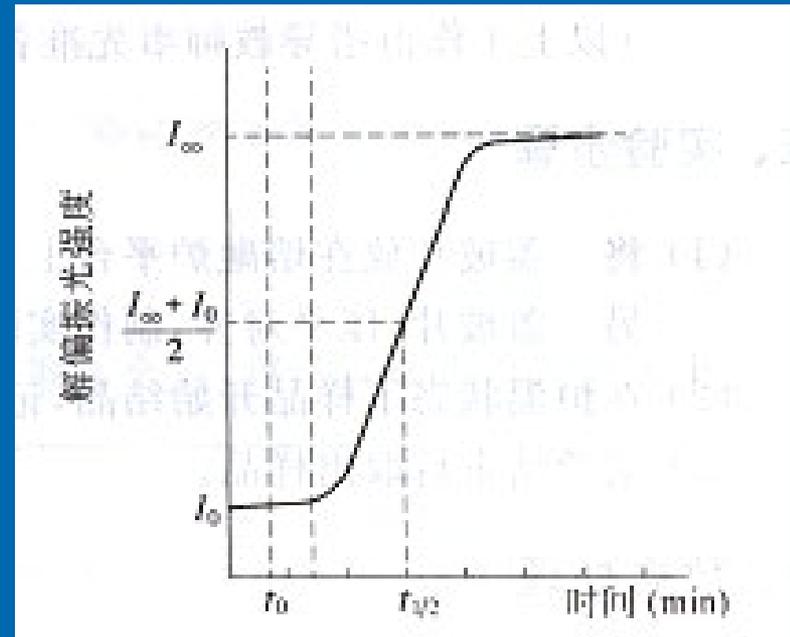
处在熔融状态下的聚合物，其分子链是无序排列的，在光学上表现出各向同性，将其置于两个正交的偏振片之间，透射光强度为零。

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_∞ ，则由光学解偏振仪的记录仪可得到如右图所示的解偏振光强度与结晶时间的关系曲线。

由于结晶終了的时间难以确定，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。



解偏振光强度与结晶时间的关系曲线

聚合物的等温结晶过程可用Avrami方程来描述：

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

式中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：

$$C = \frac{I_t - I_0}{I_\infty - I_0}$$

整理可得：

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

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。

四、实验步骤

1. 准备工作

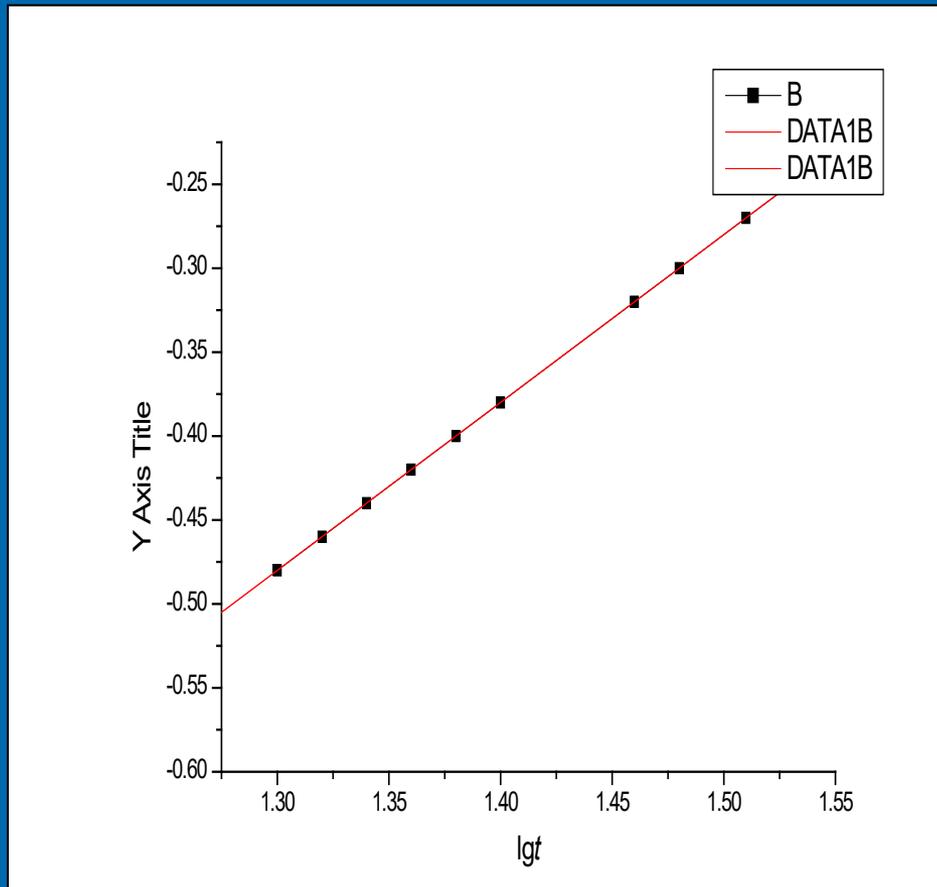
- (1) 接通整机电源，并接通熔融炉和结晶炉的加热电源。
- (2) 调节偏振光使之正交，此时输出光强信号最弱。
- (3) 接通光电倍增管负高压电源开关(900V)，再接通直流光源开关(1.5V)。
- (4) 调节结晶速率仪的结晶温度为 110°C ，熔融温度为 270°C ，使两炉加热，并恒温至所需的温度值。
- (5) 接通电子记录仪电源，并选择好适当的量程范围和走纸速度(走纸速度是每分钟60mm)。

2. 实验步骤

- (1) 将一盖玻片放在熔融炉平台上，然后将聚乙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。

五、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进行计算，以 $\lg[-\ln(\frac{I_\infty - I_t}{I_\infty - I_0})]$ 对 $\lg t$ 作图，由直线的截距和斜率求出K和n。



截距 (lgK)	斜率 (n)	结晶速率常数 (K)
-0.505	1	0.313

光学解偏振仪使用注意事项

- 1.仪器打开时：开关从右到左依次打开
- 2.仪器关闭时：开关从左到右依次关闭，且需要将温度降下来后再关电源。
- 3.调压：**a-e**方向电压逐渐增大，一般光源电压调至不超过**2**伏，若笔头抖动，则将光源电压调小
- 4.记录仪量程：一定要调至**50mv**
- 5.记录仪调零：通过仪器上调零旋钮调节，插片不要放样品
- 6.记录仪满度调节：通过仪器上满度旋钮调节，调节时插片一定要放样品，且一般只调到最大满度的**80%**。
- 7.正交光调节：插片不需要放样品，调节时将记录笔头调至最左边即可
- 8.压料：料要尽可能小，料要压得薄而均匀，压料时间尽可能短，且不可直接压物料中心位置，而应该压边缘部分。
- 9.仪器关闭：必须等仪器完全冷却后才能盖上盖
- 10.仪器平常不用时，记录仪笔头弹簧必须按下去

➤ 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，否则会严重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。

思考题：

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根据计算的 n 值，讨论聚丙烯的结晶过程