

实验十一 粘度法测定高聚物分子量

一. 实验目的

1. 学习用粘度法测定高聚物分子量。
2. 熟悉恒温槽的装置和掌握贝克曼温度计的调节及其使用方法。
3. 学习粘度法测定高聚物分子量的数据处理方法。

二. 实验原理

高聚物溶液的粘度与其分子量之间有一定的关系。利用粘度来测定高聚物的分子量, 这种方法称为粘度法, 它是目前最常用的测定高聚物分子量的方法之一。

粘度法的测定来用毛细管粘度计进行的, 主要有奥氏粘度计和乌氏粘度计两种(图 2, 3)。测定时以纯溶剂的液面流经两条刻度线所需时间为流出时间 t_0 , 以溶液的流出时间为 t 。奥氏粘度计必须固定液体体积(如 10ml), 因此每次只能测一个浓度的溶液。而乌氏粘度计多了一根支管, 令支管通大气时, 液体的流出时间与贮液球中液体的体积无关, 因此可以在粘度计中将溶液逐渐稀释, 测定不同浓度的粘度而不必要更换溶液, 所以又称为“稀释粘度计”。

在一定温度下, 高分子溶液的特性粘度 $[\eta]$ 与高聚物分子量 M 之间存在有以下经验式:

$$[\eta] = KM_{\eta}^{\alpha} \quad (1)$$

在一定温度下, 对某一高聚物—溶剂体系, 公式中 K 、 α 是常数, M_{η} 为粘均分子量。常见高聚物~溶剂体系的 K 、 α 值都可以从有关手册中查到, 如聚苯乙烯~甲苯体系在 25 °C 下的 $K=1.7 \times 10^{-2}$ 、 $\alpha = 0.69$ 。由于 K 和 α 值的订定需靠其他方法配合, 所以粘度法只是一种

相对的方法。因此, 从实验测得特性粘度就可求出高聚物的粘均分子量。特性粘度 $[\eta]$ 的定义为溶液浓度无限稀释情况下的比浓度粘度(η_{sp}/C)或比浓度数对相对粘度($\ln \eta_r/C$)。

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C} = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\ln \eta_r}{C} \quad (2)$$

式(2)中 $\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0}$ (η , η_0 分别为溶液和纯溶剂在同一温度下的粘度)称为相对粘度。当

用同一支粘度计来测定粘度时, $\eta_r \approx t/t_0$ (t, t_0 分别为一定体积的稀溶液及纯溶剂用同一粘度计在

同一温度下测得的流出时间)

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_r - 1$$

称为增比粘度。

高聚物溶液的粘度和浓度之间依赖关系有下列二个经验公式：

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = (\eta) + K'(\eta)^2 C \quad (3)$$

$$\frac{\ln \eta_r}{C} = (\eta) - \beta(\eta)^2 C \quad (4)$$

(3)式称之为 Huggins(休金斯)经验公式，(4)式称之为 Kraemer(克罗米尔)公式。

从式(3)和式(4)可看出增比比浓粘度 $\frac{\eta_{sp}}{C}$ 和比浓对数相对粘度 $\frac{\ln \eta_r}{C}$ 与浓度 C 成线性关系，因此以 $\frac{\eta_{sp}}{C}$ 对 C 或 $\frac{\ln \eta_r}{C}$ 对 C 作图可得两条直线(图 1)。按式(2)的定义，将浓度 C 外推时，两条直线在 C=0 处，即纵轴上应交于一点，此点的截距即是特性粘度 $[\eta]$ ，然后根据式(1)即可求出高聚物的分子量。
 粘度法的分子量测定范围是 $2 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ 。测得的分子量是一种特殊的统计平均值，称为粘均分子量。

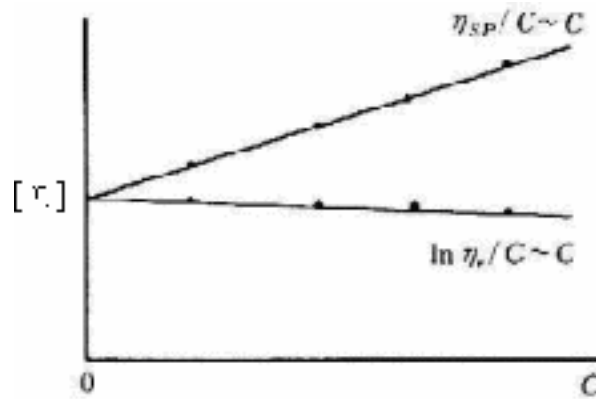


图 1 $\frac{\eta_{sp}}{C}$ 和 $\frac{\ln \eta_r}{C}$ 与浓度 C 关系

特性粘数 $[\eta]$ 的单位和数值，随溶液浓度的表示方法而异，溶液浓度采用克/毫升作单位，这样特性粘度 $[\eta]$ 的单位是毫升/克。

常用的粘度计有二种：奥氏粘度计(图 2)与乌氏粘度计(图 3)。

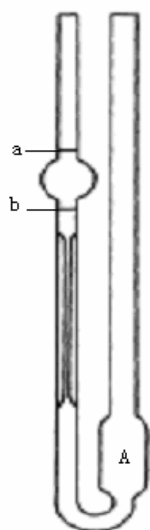


图2 奥氏粘度计

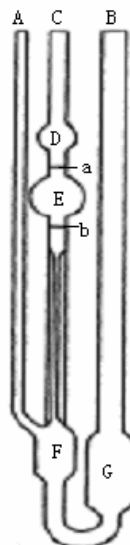


图3 乌氏粘度计

将已配好的高聚物稀溶液放入粘度计中测出溶液和溶剂由a落至b的时间t和t₀。

则：

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0}$$

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1$$

溶液的浓度C是已知的。在一定的温度下，对于固定的粘度计和溶剂,t₀是一个固定的数值，因此测定一组溶液的t，可以得到一组与该溶液浓度C相应的η_{sp}/C与lnη_r/C之值。只要将同一个高聚物样品配制不同浓度的稀溶液就可以求出其相应数据。根据公式(2)(3)(4)；作图就可求出特性粘度[η]。

在乌氏粘度计中，由于毛细管直接通过支管与大气相连，因而 G 球内液体的多少对液体流经毛细管的时间没有影响，这样就使测定简单了。

如果测定不同浓度溶液的流经时间，只需配制最浓一份，其余的浓度可按大小依次在粘度计内稀释即可。因此，一般经常采用乌氏粘度计。

三、实验仪器设备及流程

1. 乌氏粘度计一支 ;停表一块; 控制温度恒温水槽一套
2. 25ml 容量瓶两个, 2 号玻璃沙芯漏斗两个, 50ml 磨口锥形瓶一个, 10ml、2ml 移液管各一支, 铁架台等.

3. 聚苯乙烯样品, 甲苯(AR)

四、 实验操作步骤

1. 清洗仪器: 在实验前将所用粘度计、容量瓶、移液管、漏斗等仔细洗净。粘度计可先用洗液, 后用自来水, 蒸馏水, 最后用酒精洗后烘干。

2. 调节恒温水浴至 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 。

配制溶液:

3. 本试验选用聚苯乙烯—甲苯体系。

精确称取 0.20~0.25g 聚苯乙烯样品, 加入 25ml 容量瓶中, 加入 23ml 左右甲苯使之完全溶解。放入已调好温度的恒温水浴中, 待达到温度后(约 15 分钟), 加甲苯至刻度, 然后用干燥的 2 号沙芯漏斗将溶液过滤到 50ml 磨口锥形瓶中, 放入恒温水浴中恒温待用。

4. 测定流出时间:

将乌氏粘度计垂直放入恒温槽中, 使水面完全浸没 D 球, 用干燥移液管吸入 10.0ml 已配好的溶液从 A 管注入 G 球, 在 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 恒温后, 封闭 B 管。用注射器沿 C 管将溶液吸到 a 线以上。打开 B 管, 使溶液流下, 用停表测定液面流经 a、b 二线间的时间, 重复三次, 时间误差应在 0.2 s 之间, 取其平均值作为溶液流出时间。

分别移取 2 ml、2 ml、4 ml、4 ml 恒温的纯甲苯, 注入粘度计中混合均匀后, 按以上方法分别测出其流出时间。

最后, 倒出全部溶液待回收, 用过滤后的甲苯清洗乌氏粘度计三次, 加入 8ml 过滤恒温的纯甲苯测定流出时间 t_0 。

五、 数据处理

为了便于计算, 可设 C' 为相对浓度; 即 $C = C' \cdot C_1$, (其中 C 是真实浓度, C_1 是起始浓度), 令起始浓度的相对浓度为 1 则可以作图, 得到 $\eta_{sp}/C' \sim C'$ 和 $\ln \eta_r / C' \sim C'$ 的两条直线, 当 C' 趋向于 0 时, 应交于纵轴上一点 A, 求得 $[\eta] = A/C_1$, ($C_1 = X/25\text{g/mL}$, X -试样重量(g))得到了 $[\eta]$, 可以代入式(1) $[\eta] = KM_\eta^\alpha$ 中 即可算出高聚物的分子量 M_η 。

将实验数据列入下表中。

测量与计算值		浓度比值					
		1.(起始浓度)	4/5	2/3	1/2	2/5	0% 纯溶剂
t	1						
	2						
	3						
\bar{t}							
$\eta_r = \bar{t} / t_0$							
$\eta_{sp} = \eta_r - 1$							
η_{sp}/C'							
$\ln \eta_r$							
$\ln \eta_r / C'$							

六、 分析讨论题

1. 影响粘度法测定高聚物分子量准确性的因素有哪些？实验中应注意些什么？
2. 粘度法测定高聚物的分子量为什么不是直接测定溶液的粘度而是分别测出溶剂与溶液在毛细管中流出的时间？
3. 什么是动能校正？如何进行动能校正？在数据处理时动能校正时候可以忽略不计？

七、 参考资料

1. 钱人元等著：高聚物的分子量测定；科学出版社，北京，1958
2. 施良和，化学通讯 5，276 页(1961)
3. 郑昌仁编著，高聚物分子量及其分布；化学工业出版社，北京，1986.7

(执笔人：王庭慰)