

粘度法测定聚合物的粘均分子量

一. 实验目的

1. 加深理解粘均分子量的物理意义。
2. 学习并掌握粘度法测定分子量的实验方法。
3. 学会用“一点法”快速测定粘均分子量。

二. 实验原理

由于聚合物的分子量远大于溶剂，因此将聚合物溶解于溶剂时，溶液的粘度 (η) 将大于纯溶剂的粘度 (η_0)。可用多种方式来表示溶液粘度相对于溶剂粘度的变化，其名称及定义如表 8-1 所示。

表 8-1 溶液粘度的各种定义及表达式

名称	定义式	量纲
相对粘度	$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0}$	无量纲
增比粘度	$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_r - 1$	无量纲
比浓粘度(粘数)	$\frac{\eta_{sp}}{C} = \frac{\eta_r - 1}{C}$	浓度的倒数 (dl/g)
比浓对数粘度 (对数粘数)	$\frac{\ln \eta_r}{C} = \frac{\ln(1 + \eta_{sp})}{C}$	浓度的倒数 (dl/g)

溶液的粘度与溶液的浓度有关，为了消除粘度对浓度的依赖性，定义了一种特性粘数，其定义式为：

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C} = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\ln \eta_r}{C} \quad (8-1)$$

特性粘数又称为极限粘数，其值与浓度无关，其量纲也是浓度的倒数。

特性粘数取决于聚合物的分子量和结构、溶液的温度和溶剂的特性，当温度和溶剂一定时，对于同种聚合物而言，其特性粘数就仅与其分子量有关。因此，如果能建立分子量与特性粘数之间的定量关系，就可以通过特性粘数的测定得到聚合物的分子量。这

就是用粘度法测定聚合物分子量的理论依据。

根据式 8-1 的定义式，只要测定一系列不同浓度下的粘数和对数粘数，然后对浓度作图，并外推到浓度为零时，得到的粘数或对数粘数就是特性粘数。

实验表明，在稀溶液范围内，粘数和对数粘数与溶液浓度之间呈线性关系，可以用两个近似的经验方程来表示：

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + \kappa[\eta]^2 C \quad (8-2)$$

$$\frac{\ln \eta_r}{C} = [\eta] - \beta[\eta]^2 C \quad (8-3)$$

式 8-2 和式 8-3 分别称为 Huggins 和 Kraemer 方程式。

当溶剂和温度一定时，分子结构相同的聚合物，其分子量与特性粘数之间的关系可以用 MH 方程来确定，即：

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (8-4)$$

在一定的分子量范围内， K, α 是与分子量无关的常数。这样，只要知道 K 和 α 的值，即可根据所测得的 $[\eta]$ 值计算试样的分子量。

在用 MH 方程计算分子量时，由于不同的聚合物有不同的 K, α 值，因此在测定某种聚合物的分子量之前，必须事先订定 K, α 值。订定的方法是：制备若干个分子量均一的样品，下面又称为标样。然后分别测定每个样品的分子量和极限粘数。其分子量可用任何一种绝对方法进行测定。由式 8-4 两边取对数，得：

$$\lg[\eta] = \lg K + \alpha \lg M \quad (8-5)$$

以各个标样的 $\lg[\eta]$ 对 $\lg M$ 作图，所得直线的斜率是 α ，而截距是 $\lg K$ 。

事实上，前人已对许多聚合物溶液体系的 K 、常用的是乌氏粘度计，其结构如图 8-1 α 值做了订定并收入手册，我们需要时可随时查所示。其特点是毛细管下端与大气连阅，很多情况下，并不需要我们自己订定。但在通，这样，粘度计中液体的体积对测定选用 K, α 值时，一定要注意聚合物结构、溶剂、没有影响。

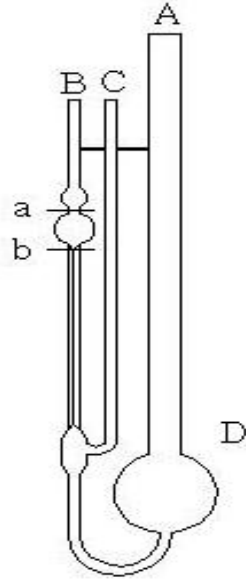
温度的一致性，以及适用的分子量范围。此外，

值得提醒的是，以前溶液的单位常以 g/dl 为单位，

因此使用时可先将溶液的单位进行换算。

溶液的粘度一般用毛细管粘度计来测定，最

图 8—1 乌氏粘度计示意图



在毛细管粘度计中，液体的流动符合如下关系式：

$$\eta = \frac{\pi P R^4 t}{8 l V} - m \frac{\rho V}{8 \pi t} \quad (8-6)$$

其中 ρ 是液体的密度； m 是一个与仪器的几何形状有关的常数，其值接近于 1； P 是液体的重力。上式的物理意义是：液体在重力的驱使下发生流动时，液体的势能一部分用来克服液体对流动的粘滞阻力，一部分转化成液体的动能。因此等式右边的第二项也称为动能校正项。在设计粘度计时，通过调节仪器的几何形状，使动能校正项尽可能小一些，以求与第一项相比可以忽略不计， 则：

$$\eta = \frac{\pi P R^4 t}{8 l V} = \frac{\pi g h R^4 \rho t}{8 l V} \quad (8-7)$$

上式称为 Poiseuille（泊肃叶）定律，其中 h 为等效平均液柱高，对同一粘度计而言，其值是一定的。

则相对粘度为：

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\rho t}{\rho_0 t_0} \quad (8-8)$$

又因溶液浓度很稀，溶液与溶剂的密度相差很小，即 $\rho = \rho_0$ ， ，这样式可简化成

$$\eta_r = \frac{t}{t_0} \quad (8-9)$$

这样，由纯溶剂的流出时间 t_0 和溶液的流出时间 t ，就可以求出溶液的粘数和对数粘数。

用上述方法测定特性粘数称为外推法或稀释法，其实验工作量是比较大的，也很费时。有时在生产过程中，需要快速测定分子量，或者要测定大量同品种的试样，就可以使用简化的实验，即在一个浓度下测定粘数，然后直接计算出 $[\eta]$ 值，此法称为一点法。一点法常用的计算公式由两个，每个都有自己的前提条件：

其一，如果 $k + \beta = \frac{1}{2}$ ，则由式 8-2 和 8-3 联立可得：

$$[\eta] = \frac{[2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)]^{\frac{1}{2}}}{C} \quad (8-10)$$

其二，令 $\frac{k}{\beta} = \gamma$ ，且 γ 的值与分子量无关，则由式 8-2 和 8-3 可得：

$$[\eta] = \frac{\eta_{sp} + \gamma \ln \eta_r}{(1 + \gamma)C} \quad (8-11)$$

三. 仪器和试剂

1. 乌氏粘度计、恒温槽、秒表、洗耳球、止水夹、移液管
2. 被测样品：自由基聚合的聚苯乙烯。
3. 溶剂：丙酮

四. 准备工作

1. 溶液的配制

准确称取一定量的待测样品，用容量瓶配制成浓度在 0.1—1 g/dl (1dl=100ml) 范围的溶液。

2. 将恒温槽温度调节至 25 °C，并打开电源，使之达到平衡状态。

(为了节约时间，以上准备工作可由指导教师事先做好)

五. 实验步骤

1. 安装粘度计

取一只干燥、洁净的乌氏粘度计，在两根小支管上小心地套上医用乳胶管，将粘度计置于恒温水槽中，并用铁架台固定。注意粘度计应保持垂直，而且毛细管以上的两个小球必须浸没在恒温水面以下。

2. 溶液的流出时间的测定

用移液管准确量取 10ml 待测样品的溶液，注入粘度计中，恒温 5 分钟后，用止水夹封闭连接 C 管的乳胶管，用吸耳球通过乳胶管，将溶液吸至 a 线上方的半球一半被充满为止。拔去吸耳球，并放开止水夹，立即水平注视液面的下降，用秒表记下液面流经 a 线和 b 线的时间即为流出时间。重复测定 3 次，误差不超过 0.2 秒，取平均值，作为该浓度溶液的流出时间。

用移液管准确移取 5ml 溶剂，加入到粘度计中，并混合均匀，并把溶液吸至 a 线上方半球的一半，然后让溶液流下，重复两次。此时粘度计内溶液的浓度是原始浓度的 $\frac{2}{3}$ ，待恒温后如前测定其流出时间。按照同样的步骤，再分别加入 5、10、10 毫升溶剂稀释溶液后，分别测定各浓度溶液的流出时间。

3. 溶剂流出时间的测定

将上述测定完的溶液倾入废液桶中，加入 10 毫升的溶剂，仔细清洗粘度计的各支管及毛细管，将溶剂倒入废液桶，重复清洗 3 次以上。最后量取 10 毫升溶剂，按上述步骤测定溶剂的流出时间。

4. 结束工作

将溶剂倒入废液桶，小心拔下乳胶管，将吸耳球和止水夹放置在水槽旁边，交回秒表，关闭恒温水槽电源，将记录的原始数据交给教师签字。

六. 数据处理

用式 8-9 分别计算各不同浓度溶液的粘数和对数粘数，并对浓度作图，得到两条直线，它们应具有相同的截距，求出截距，即为特性粘数。如图所示：

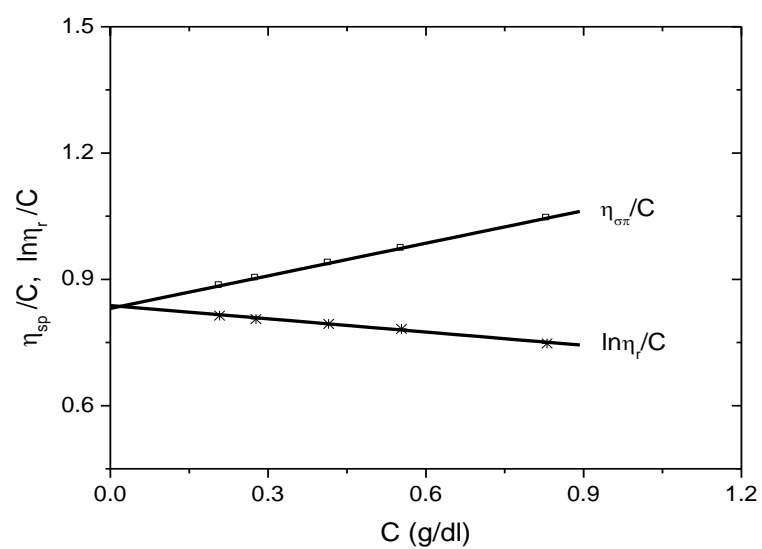


图 2-2 $\frac{\eta_{sp}}{C} \sim C$ 和 $\frac{\ln \eta_r}{C} \sim C$ 关系图

用式 8-4 计算粘均分子量。

实验记录及报告

实验 13

粘度法测定聚合物的粘均分子量

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：_____ 溶剂：_____ 实验温度：_____
 κ : _____ α : _____ 溶液原始浓度：_____

溶液浓度	流出时间 (s)			
纯溶剂	第一次	第二次	第三次	平均值
C_0				
$2/3 C_0$				
$1/2 C_0$				
$1/3 C_0$				
$1/4 C_0$				

二. 数据处理（包括计算、制表、绘图）

样品	纯溶剂	$1/4 C_0$	$1/3 C_0$	$1/2 C_0$	$2/3 C_0$	C_0
溶液浓度						
流 出 时 间						
η_r						
$\ln \eta_r$						
$\frac{\ln \eta_r}{C}$						

η_{sp}						
$\frac{\eta_{sp}}{C}$						

作图：

Huggins 方程： $\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + \kappa [\eta]^2 C$	$\frac{\eta_{sp}}{C} =$	$[\eta] =$	$\kappa =$
Kraemmer 方程： $\frac{\ln \eta_r}{C} = [\eta] - \beta [\eta]^2 C$	$\frac{\ln \eta_r}{C} =$	$[\eta] =$	$\beta =$

$$\overline{M}_{\eta} =$$

三. 回答问题及讨论

1. 溶液的原始浓度对测得的粘均分子量有何影响?
2. 为什么要将粘度计的两个小球浸没在恒温水面以下?
3. 为什么说粘度法是测定聚合物分子量的相对方法, 在手册中查阅、选用 K 、 α 值时应注意什么问题。
4. 用一点法处理实验数据, 并与外推法的结果进行比较, 结合外推法得到的 Huggins、Krammer 方程常数对结果进行讨论。