

实验三 粘度法测定高聚物的摩尔质量

一、目的要求

1. 掌握用品式粘度计测定高聚物溶液粘度的原理和方法。
2. 测定线型高聚物聚乙二醇的粘均摩尔质量。

二、基本原理

高分子聚合物是一类特殊的大分子，同一高聚物溶液中，由于分子的聚合度不同，常采用高分子的平均相对分子质量来反映高分子的某些特征。因此，高聚物摩尔质量的测量对于聚合和解聚过程机理和动力学研究，以及改良和控制高聚物产品的性能具有重要的意义。

高聚物溶液具有粘度大的特点，是由于其分子链长度远大于溶剂分子，加上溶剂化作用，使其在流动时受到较大的内摩擦力。粘性流体在流动过程中，必须克服内摩擦阻力而做功，所受阻力的大小可用粘度系数 η （简称粘度 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ）来表示。

高聚物稀溶液的粘度是液体流动时内摩擦力大小的反映。纯溶剂粘度反映了溶剂分子间的内摩擦力，记作 η_0 ，高聚物溶液的粘度则是高聚物分子间的内摩擦力、高聚物分子与溶剂分子间的内摩擦以及 η_0 三者之和。在相同温度下，通常 $\eta > \eta_0$ ，相对于溶剂，溶液粘度增加的分数的分数称为增比粘度，记作 η_{sp}

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \quad (1)$$

而溶液粘度与纯溶剂粘度的比值称作相对粘度 η_r ，

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (2)$$

η_r 反映的是溶液的粘度行为，而 η_{sp} 则表示已扣除了溶剂分子间的内摩擦效应，仅反映了高聚物分子与溶剂分子间和高聚物分子间的内摩擦效应。两者关系为

$$\eta_{sp} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \eta_r - 1 \quad (3)$$

高聚物溶液的增比粘度 η_{sp} 往往随质量浓度 c 的增加而增加。为方便比较。将单位浓度下所显示的增比粘度 $\frac{\eta_{sp}}{c}$ 称比浓粘度，而 $\frac{\ln \eta_r}{c}$ 称为比浓对数粘度。 η_{sp} 和 η_r 都是无因次的量。

为了进一步消除高聚物分子间的内摩擦效应，必须将溶液浓度无限稀释，这时高聚物分

子彼此相隔很远，其间相互作用可忽略，这时溶液所呈现出的粘度行为基本上反映了高分子与溶剂分子之间的内摩擦。这一粘度的极限值即为

$$\lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right) = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\ln \eta_r}{c} \right) = [\eta] \quad (4)$$

$[\eta]$ 称为特性粘度，其值与浓度 c 无关，它反映的是无限稀释溶液中高聚物分子与溶剂分子间的内摩擦，其值取决于溶剂的性质及高聚物分子的大小和形态。其单位为浓度的倒数，即 c^{-1} 。

在足够稀的高聚物溶液中， $\frac{\eta_{sp}}{c}$ 与 c ，和 $\frac{\ln \eta_r}{c}$ 与 c 之间有如下经验关系式：

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + \kappa [\eta]^2 c \quad (5)$$

$$\frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] - \beta [\eta]^2 c \quad (6)$$

式中， κ 和 β 分别称为 Huggins 和 Kramer 常数，这是两条直线方程，因此我们可以通过两种

方法获得 $[\eta]$ 。如图 1 所示，一种方法是以 $\frac{\eta_{sp}}{c}$ 对 c 作图，外推到 $c \rightarrow 0$ 的截距值；另一种是以

$\frac{\ln \eta_r}{c}$ 对 c 作图，也外推到 $c \rightarrow 0$ 的截距值，两根线应会合于一点，这也可以校核实验的可靠性。

但是，由于实验中存在一定误差，交点可能在前，也可能在后，也有可能两者不相交（如图

2 所示），出现这种情况，就以 $\frac{\eta_{sp}}{c}$ 对 c 作图求出特性粘度 $[\eta]$ 。

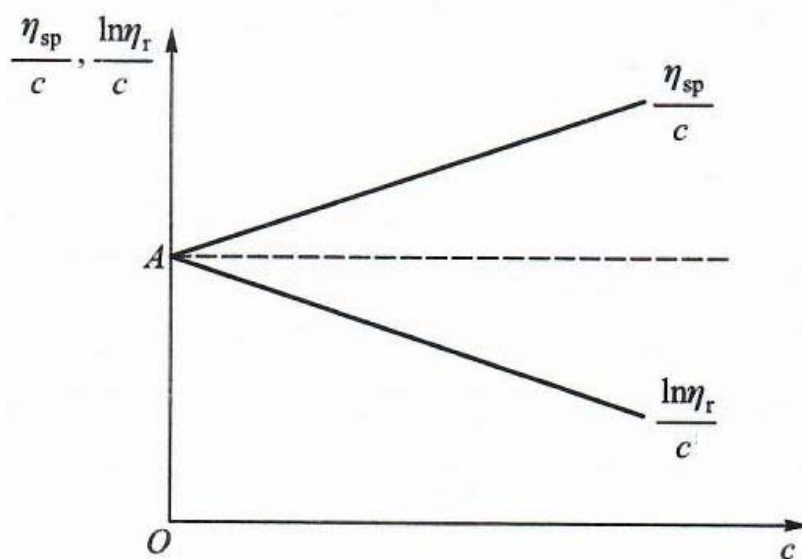


图 1 外推法求特性粘度 $[\eta]$

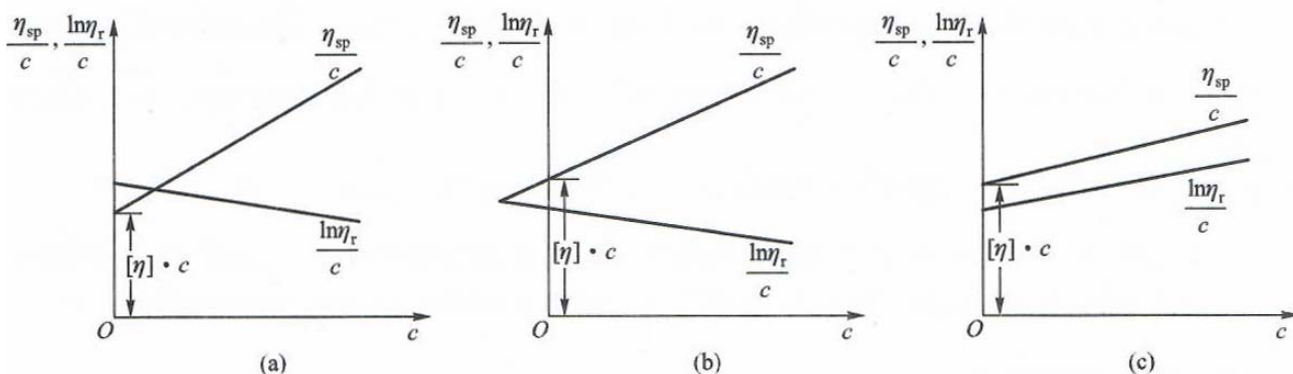


图 2 粘度测定时的异常现象及处理

高聚物溶液的特性粘度与高聚物摩尔质量之间的关系，通常用经验方程 Mark Houwink 方程式来表示：

$$[\eta] = K \cdot \bar{M}_\eta^\alpha \quad (7)$$

式中 \bar{M}_η 为粘均分子量； K 为比例常数； α 是与分子形状有关的经验参数。 K 和 α 值与温度、聚合物、溶剂性质有关，也和分子量大小有关。 K 值受温度的影响较明显，而 α 值主要取决于高分子线团在某温度下，某溶剂中舒展的程度，其数值介于 0.5~1 之间。 K 与 α 的数值可通过其它绝对方法确定，例如渗透压法、光散射法等，从粘度法只能测定得 $[\eta]$ 。

由上述可以看出高聚物摩尔质量的测定最后归结为特性粘度 $[\eta]$ 的测定。本实验采用毛细管法测定粘度，通过测定一定体积的液体流经一定长度和半径的毛细管所需时间而获得。所使用的品式粘度计如图 2 所示，当液体在重力作用下流经毛细管时，其遵守泊肃叶(Poiseuille)定律：

$$\frac{\eta}{\rho} = \frac{\pi h g r^4 t}{8 V L} - m \frac{V}{8 \pi L t} \quad (8)$$

式中， η 为液体的粘度； ρ 为液体的密度； L 为毛细管的长度； r 为毛细管的半径； t 为 V 体积液体的流出时间； h 为流过毛细管液体的平均液柱高度； V 为流经毛细管的液体体积； m 为毛细管末端校正的参数(一般在 $r/L \ll 1$ 时，可以取 $m=1$)。

对于某一只指定的粘度计而言，上述(8)式中许多参数是一定的，

若令
$$A = \frac{\pi h g r^4}{8 V L}, \quad B = \frac{m V}{8 \pi L}$$

因此(8)式可以改写成：

$$\frac{\eta}{\rho} = At - \frac{B}{t} \quad (9)$$

式中, $B < 1$, 当流出的时间 t 在 2 min 左右(大于 100 s), 该项(亦称动能校正项)可以忽略,

即
$$\eta = A\rho t \quad (10)$$

又因通常测定是在稀溶液中进行($C < 1 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), 溶液的密度和溶剂的密度近似相等, 因此可将 η_r 写成 :

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0} \quad (11)$$

式中, t 为测定溶液粘度时液面从 a 刻度流至 b 刻度的时间; t_0 为纯溶剂流过的时间。所以通过测定溶剂和溶液在毛细管中的流出时间, 从(11)式求得 η_r , 再由图 1 求得 $[\eta]$ 。

三、仪器试剂

仪器

恒温水浴一套; 品式粘度计(图 3) 1 支; 10 ml 移液管 2 支; 容量瓶 50 ml 1 支; 洗耳球 1 个; 100 ml 烧杯 1 个; 吊锤 1 只; 秒表。

试剂

聚乙二醇 (AR); 去离子水。

四、实验步骤

1. 恒温水浴调试

接通电源, 调节控制面板上目标温度为 $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ (注意: 室温下水温较高时选择 $30.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$), 点击加热按键, 这时加热指示灯亮, 表示加热器正在工作, 同时开动搅拌器。待加热指示灯亮、灭交替闪烁时, 水浴温度与热电偶控制温度基本达到一致, 等当前温度稳定在 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 变化时可以使用进行测试操作。

2. 溶液配制

称取高聚物聚乙二醇 2.000 g, 用 50 ml 容量瓶配成水溶液, 溶液浓度记为 c_0 (100 g 溶剂中溶质的含量)。

3. 洗涤粘度计

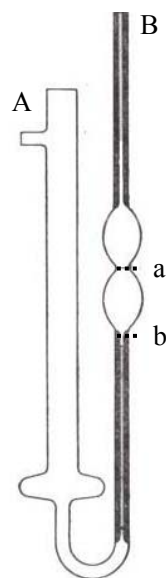


图 3 品式粘度计

先用热洗液（经砂芯漏斗过滤）浸泡，再依次用自来水、蒸馏水和乙醇洗净粘度计，然后用洗耳球吹干。注意：黏度计的拿法，拿 A 管。

4. 测定溶剂流出时间 t_0

将粘度计垂直夹恒温水浴内，用吊锤检查是否垂直，将 10 ml 纯溶剂自 A 管注入粘度计中，恒温数分钟，在 B 管连结的乳胶管上接洗耳球慢慢抽气，待液体升至 a 刻度以上时停止抽气，然后放开洗耳球，用停表测定液面在 a、b 两线间移动所需要的时间。重复测定三次，取平均值。

5. 测定溶液流出时间 t

取出粘度计，倒出溶剂，吹干。用称液管取 10 ml 已恒温的高聚物溶液，同上法测定流经时间。同样，依次加入 10 ml $0.75c_0$, $0.5c_0$, $0.25c_0$, $0.125c_0$ 的高聚物溶液（按照体积比用移液管取液体）。

6. 粘度计整理备用

实验结束后，用溶剂仔细冲洗粘度计 3 次，再用乙醇清洗一次并吹干，备用。

五、数据处理

1. 计算各相对浓度时的增比粘度 $\frac{\eta_{sp}}{c}$ 和相对粘度 $\frac{\ln \eta_r}{c}$ 。

2. 以 $\frac{\eta_{sp}}{c}$ 和 $\frac{\ln \eta_r}{c}$ 对 c 作图，作图法求得 $[\eta]$ 。

3. 计算 25℃（室温下水温较高时测量 30℃）聚乙二醇的粘均摩尔质量 M 。

已知聚乙二醇 K 、 α 值

温度（℃）	$K/\text{m}^3 \cdot \text{Kg}^{-1}$	α
25	1.56×10^{-4}	0.5
30	1.25×10^{-5}	0.78

六、思考题

1. 高聚物溶液的 η_{sp} 、 η_r 、 $\frac{\eta_{sp}}{c}$ 、 $[\eta]$ 的物理意义是什么？

2. 粘度法测定高聚物的摩尔质量有何局限性？该法适用的高聚物质量范围是多少？

3. 分析 $\frac{\eta_{sp}}{c}$ 和 $\frac{\ln \eta_r}{c}$ 对 c 作图缺乏线性的原因。

4. 用品氏粘度计测定液体的粘度时，为什么加入已知标准液体和待测液体的体积应该相同？
为什么测定粘度时要保持温度恒定？

5. 粘度计的毛管太粗或太细有什么缺点？

6. 为什么用 $[\eta]$ 来求算高聚物的分子量？它和纯溶剂粘度有无区别？

七、实验记录

气 压：

室 温($^{\circ}\text{C}$):

恒温温度($^{\circ}\text{C}$):

原始溶液浓度 $c_0(\text{g/ml})$:

$c/\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	水(t_0)	c_0	$0.75c_0$	$0.5c_0$	$0.25c_0$	$0.125c_0$
t_1/s						
t_2/s						
t_3/s						
$t_{\text{平均}}/\text{s}$						
η_r						
η_{sp}						
$\ln \eta_r$						
$\frac{\eta_{sp}}{c}$						
$\frac{\ln \eta_r}{c}$						