

粘度法测定聚合物的分子量

所属实验课程：《高分子物理实验》、《综合性课程设计》

一、概述

分子量是聚合物最基本的结构参数之一，与聚合物材料物理性能有着密切的关系，在理论研究和生产实践中经常需要测定这个参数。测定聚合物分子量的方法很多，不同测定方法所得出的统计平均分子量的意义有所不同，其适应的分子量范围也不相同。在 高分子工业和研究工作中最常用的是粘度法，它是一种相对的方法，适用于分子量在 10^4 - 10^7 范围的聚合物。此法设备简单、操作方便，又有较高的实验精度。通过聚合物体系粘度的测定，除了提供粘均分子量外，还可得到聚合物的无扰链尺寸和膨胀因子，其应用最为广泛。

二、实验目的

1. 掌握粘度法测定聚合物分子量的基本原理。
2. 掌握用乌氏粘度计测定聚合物稀溶液粘度的实验技术及数据处理方法。
3. 测定线性聚合物-聚酯的特性粘度并计算分子量。

三、实验原理

聚合物在良溶剂中充分溶解和分散，其分子链在良溶剂中的构象是无规线团。这样聚合物稀溶液在流动过程中，分子链线团与线团间存在摩擦力，使得溶液表现出比纯溶剂的粘度高。聚合物在稀溶液中的粘度是它在流动过程中所存在的内摩擦的反映，其中溶剂分子相互之间的内摩擦所表现出来的粘度叫做溶剂粘度，以 η_0 表示，粘度的单位为帕斯卡秒。而聚合物分子相互间的内摩擦以及聚合物分子与溶剂分子之间的内摩擦，再加上溶剂分子相互间的摩擦，三者的总和表现为聚合物溶液的粘度，以 η 表示。聚合物稀溶液的粘度主要反映了分子链线团间因流动或相对运动所产生的内摩擦阻力。分子链线团的密度越大、尺寸越大，则其内摩擦阻力越大，聚合物溶液表现出来的粘度就越大。聚合物溶液的粘度与聚合物的结构、溶液浓度、溶剂的性质、温度和压力等因素有密切的关系。通过测量聚合物稀溶液的粘度可以计算得到聚合物的分子量，称为粘均分子量。

线形高分子溶液的基本特性之一就是粘度比较大，并且其粘度与平均分子量有关，因此可以利用这一特性测定其分子量，聚合物的特性粘度

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C} = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\ln \eta}{C} \quad (4-1)$$

式中： η_{sp} ——增比粘度； η_r ——相对粘度； C ——溶液浓度。而

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0} \quad (4-2)$$

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \frac{t}{t_0} - 1 \quad (4-3)$$

其中 η_0 、 η 、 t_0 、 t 分别是纯溶剂粘度、溶液粘度、纯溶剂流出时间和溶液流出时间。

将不同浓度下的 $\frac{\ln \eta_r}{C}$ 及 $\frac{\eta_{sp}}{C}$ 对浓度 C 作图，绘出两条直线外推到 $C = 0$ ，坐标轴上的截距即为 $[\eta]$ ，并求出其斜率，可得如下两个经验公式——Huggins 方程式 (4-4) 和 Kraemer 方程式 (4-5)：

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + k'[\eta]^2 C \quad (4-4)$$

$$\frac{\ln \eta_r}{C} = [\eta] - k[\eta]^2 C \quad (4-5)$$

式中： k' 、 k ——与浓度无关的常数。

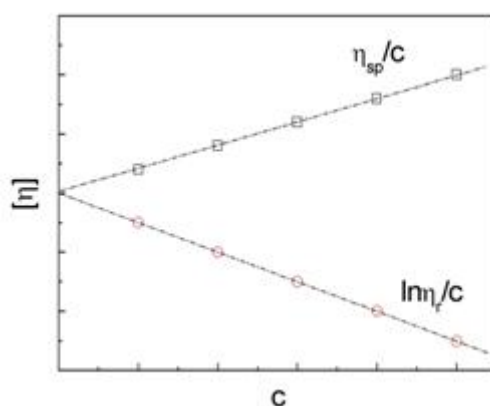


图 4-1 $\ln \eta_r/C$ 和 η_{sp}/C 对 C 作图

上述作图求特性粘度 $[\eta]$ 的方法称为稀释法或外推法，结果较为可靠。但在实际工作中，往往由于试样少，或要测定大量同品种的试样，为了简化操作，可采用“一点法”，即在一个浓度下测定 η_{sp} ，直接计算出特性粘度 $[\eta]$ 值。一点法求 $[\eta]$ 的方程：

$$[\eta] = \frac{1}{C} \sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)} \quad (4-6)$$

由上可见，用粘度法测定聚合物分子量，关键在于聚合物溶液特性粘度 $[\eta]$ 的测定，目前最为方便的实验方法是用毛细管粘度计测定溶液的粘度比。常用的稀释型粘度计为稀释型乌氏 (Ubbelohde) 粘度计，如图 4-2 所示，其特点是溶液的体积对测量没有影响，所以可以在粘度计内采取逐步稀释的方法得到不同浓度的溶液。

以往大量的实验证明，对于给定聚合物在给定的溶剂和温度下，特性粘数 $[\eta]$ 的数值仅由给定聚合物的分子量所决定， $[\eta]$ 与给定聚合物的粘均分子量 M 的关系可以由Mark-Houwink 方程表示：

$$[\eta] = KM^{\alpha} \quad (4-7)$$

式中： K - 比例常数； α - 扩张因子，与溶液中聚合物分子链的形态有关； M - 粘均分子量。

K 、 α 与温度、聚合物种类和溶剂性质有关， K 值受温度的影响较明显，而 α 值主要取决于聚合物分子链线团在溶剂中舒展的程度，一般介于 0.5 - 1.0 之间。在一定温度时，对给定的聚合物-溶剂体系，一定的分子量范围内 K 、 α 为一常数， $[\eta]$ 只与分子量大小有关。 K 、 α 值可从有关手册中查到，或采用几个标准试样由式 (6) 进行确定，标准试样的分子量由绝对方法（如渗透压和光散射法等）确定。特性粘度 $[\eta]$ 的大小受下列因素影响：

- (1) 分子量：线型或轻度交联的聚合物分子量增大，特性粘度 $[\eta]$ 增大。
- (2) 分子形状：分子量相同时，支化分子的形状趋于球形，特性粘度 $[\eta]$ 较线型分子的小
- (3) 溶剂特性：聚合物在良溶剂中，大分子较伸展，特性粘度 $[\eta]$ 较大，而在不良溶剂中，大分子较卷曲，特性粘度 $[\eta]$ 较小。
- (4) 温度：在良溶剂中，温度升高，对特性粘度 $[\eta]$ 影响不大，而在不良溶剂中，若温度升高使溶剂变为良好，则特性粘度 $[\eta]$ 增大。

四、仪器和试剂

乌氏粘度计（毛细管内径为 0.88~0.90mm），恒温水槽（温度控制在 25℃或 30℃）。苯酚，四氯乙烷，聚酯切片。

五、实验步骤

1. 溶剂流出时间的测定：

将洗净烘干的粘度计，垂直放入 25℃或 30℃的恒温水槽中，使粘度计的 G 球全部浸没在水面以下，用夹子固定好，将 10ml 纯溶剂用砂芯漏斗过滤于粘度计中，恒温 15~20 分钟。

用夹子夹住C管上的胶管，用注射器将溶剂由B管抽至G球的一半，取下注射器，开启C管，迅速用秒表记录溶剂流经a，b两刻度线的时间，重复三次，其误差不应该超过 0.2 秒，取其平均值作为溶剂的流出时间 t_0 秒。

2. 溶液流出时间的测定：

将试样剪成小颗粒，在红外干燥箱（温度 110℃）烘干 20~25 分钟，然后取出放入干燥器中冷却至室温。精确称取上述干燥后的试样 0.25g，放入干燥的 25ml 容量瓶中，用移液管移入 20ml 溶剂，在 60~80 的水浴中加热溶解，等试样完全溶解后，将容量瓶放在 25℃（或 30℃）的恒温水槽中，恒温 15 分钟，取出。用吸量管再加入溶剂，小心稀释至刻度线，然后充分混合均匀。再在恒温水槽中恒温 15 分钟。按上述溶剂流出时间测定操作步骤，测定溶液流出时间。同样重复三次，误差不超过 0.2 秒，取其平均值作为溶液的流出时间 t_1 。

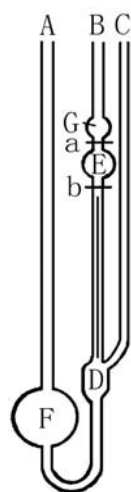


图 4-2 乌氏粘度计

操作注意事项:

(1) 粘度计必须洁净, 高聚物溶液中若有絮状物不能将它移入粘度计中。

(2) 粘度计要垂直放置。实验过程中不要振动粘度计。

五、数据处理

本实验用“一点法”计算聚合物的特性粘度。

实际工作中, 希望简化操作, 快速得到产品的分子量。用式(4-6)“一点法”只要在一个浓度下测定粘度比, 再用式(4-7)即可算出其分子量。

粘度测量记录表

日期_____试样_____溶剂_____粘度计号_____恒温槽温度_____溶液浓度
c_____

溶剂流出时间(1) _____ (2) _____ (3) _____; 平均值 t_0 _____。

溶剂流出时间(1) _____ (2) _____ (3) _____; 平均值 t_1 _____。

根据所测实验数据, 计算所测聚合物的特性粘度。

六、思考题

1. 乌氏粘度计有何优点?
2. 为什么说粘度法测定聚合物分子量是相对方法? 查 K 、 α 值时应注意什么?
3. 一套恒温槽配备了哪些装置? 叙述各自的作用。
4. 为什么测定粘度时粘度计一要垂直, 二要放入恒温槽内? 乌氏粘度计中的毛细管为什么不能太粗或太细?
5. 试讨论粘度法测定分子量的影响因素。
6. 乌贝路德粘度计中支管 C 有何作用? 除去支管 C 是否可测定粘度?
7. 用乌氏粘度计测量溶液的流出时间时, 为什么要打开 C 管的夹子使毛细管末端通大气? 如果不打开, 对流出时间测定会有什么影响? 影响流出时间测定准确性的因素有哪些?