

高分子物理实验

邵毓芳 嵇根定 编著



南京大学出版社

南京大学教材出版资助金项目

高分子物理实验

邵毓芳 嵇根定 编著

南京大学出版社

高分子物理实验
邵毓芳 蒋根宝 编著

*

南京大学出版社出版

(南京大学校内 邮编 210093)

江苏省新华书店发行 江苏省地质测绘院印刷厂印刷

*

开本:787×1092 1/16 印张:15 字数:371千

1998年8月第1版 1998年8月第1次印刷

印数1—1000

ISBN 7-305-03241-7/O·217

定价 18.00 元

(南大版图书若有印、装错误可向承印厂退换)

54.57057
3

序

《高分子物理实验》一书是为适应南京大学化学化工学院高分子科学与工程系高分子物理与加工工艺教学和科研工作的需要而编写的一本实验教程。其中有经典的实验技术,也增加了一些新技术和新内容。

本书编入 40 多个实验,其中包括聚合物溶液性质、聚合物的形态结构分析、聚合物的力学性质、聚合物的热学性质、聚合物熔体流变性能、聚合物电学性能、高分子材料的加工工艺及聚合物的简易鉴定等内容。实验所用的仪器有国内生产的,也有实验室自行设计制作的,也包括了一些国外进口的仪器。实验内容是本系教师从科研课题中优选出来,经过学生多次实践了的。每个实验都介绍与实验有关的基本原理与技术,都有明确的目的要求、实验步骤以及需要思考的问题和参考文献,能顺利完成实验,写出满意的实验报告。这适合高年级大学生和研究生作高分子物理实验的指南。从事高分子科学领域的科技工作者阅读本实验教程,也可能有所帮助。

程镭时于 1998. 2. 18.

目 录

一 聚合物溶液性质.....	(1)
实验 1 气相渗透计(VPO)测定数均分子量	(1)
实验 2 粘度法测定聚合物的粘均分子量	(5)
附录 1 溶液粘度名称对照	(10)
附录 2 粘度计的动能校正和仪器常数确定	(10)
附录 3 一点法测定特性粘度	(12)
附录 4 常见聚合物特性粘度与分子量(M)关系 $[\eta] = KM^a$ 参数表	(13)
附录 5 一些动能校正用溶剂的密度和粘度	(21)
实验 3 渗透压法测定聚合物分子量和 Huggins 参数	(21)
实验 4 光散射法测定聚合物的重均分子量及分子尺寸	(29)
实验 5 体积排除色谱(SEC)法测定聚合物的分子量及分子量分布	(36)
附录 1 岛津 IC-4A 型高效液相色谱仪主机板面键盘介绍	(44)
附录 2 CR-2A 数据处理机板面键盘介绍	(46)
二 聚合物的形态结构分析.....	(50)
实验 6 密度梯度管法测定聚合物的密度和结晶度	(50)
实验 7 偏光显微镜研究聚合物的晶态结构.....	(54)
实验 8 小角激光光散射法测定全同立构聚丙烯球晶半径.....	(59)
实验 9 光学解偏振法测定全同立构聚丙烯的结晶速度	(64)
实验 10 用扫描电子显微镜观察聚合物形态	(70)
实验 11 裂解气相色谱法测定共聚物的组成	(74)
实验 12 反相色谱法测高聚物的玻璃化转变温度和结晶度	(80)
实验 13 红外光谱法测定聚合物的结构	(83)
实验 14 结晶高聚物的 X 射线衍射分析	(95)
实验 15 核磁共振波谱法测定聚合物分子量和构型	(102)
实验 16 傅里叶变换拉曼光谱的测定	(108)
三 聚合物的力学性能	(118)
实验 17 聚合物温度-形变曲线的测定.....	(118)
实验 18 动态力学分析法研究两相聚合物的相容性	(121)
实验 19 扭辫分析仪测定聚苯乙烯的动态力学性能	(130)
实验 20 塑料力学性能测试实验	(140)
(1) 塑料力学性能试验方法总则	(140)
(2) 塑料拉伸试验方法	(141)
(3) 塑料压缩试验方法	(145)
(4) 塑料弯曲强度试验方法	(147)

(5) 塑料简支梁冲击试验方法	(150)
四 聚合物的热学性质	(154)
实验 21 热重分析法	(154)
实验 22 聚合物的热谱图分析	(157)
实验 23 塑料软化点(维卡)的测定	(163)
实验 24 塑料热变形温度测定	(165)
实验 25 塑料热老化性能测定	(168)
五 聚合物熔体流动性能	(170)
实验 26 聚合物熔体流动速率的测定	(170)
实验 27 毛细管流变仪法测定塑料材料的熔体流变性能	(173)
实验 28 转矩流变仪法测定聚合物熔体流变性能	(178)
实验 29 热固性塑料流动性能的测定	(181)
六 聚合物电学性能	(184)
实验 30 温度、频率、增塑剂对聚氯乙烯介电行为的影响	(184)
七 高分子材料的加工工艺	(191)
实验 31 填充聚合物的制备	(191)
实验 32 塑料挤出造粒工艺	(193)
实验 33 塑料注射成型	(195)
实验 34 热固性塑料的压制成型	(199)
实验 35 塑料中空吹塑成型	(200)
实验 36 塑料吹塑薄膜成型工艺	(204)
实验 37 塑料的热成型	(207)
实验 38 低密度聚乙烯泡沫材料的制备	(210)
实验 39 天然橡胶的硫化	(214)
八 聚合物的简易鉴定	(216)
实验 40 聚合物的定性鉴定	(216)
九 模型计算	(223)
实验 41 高分子链构象的计算机模拟	(223)
附录 1 Monte Carlo(蒙特卡罗)方法	(226)
附录 2 计算机随机模拟程序	(227)

一 聚合物溶液性质

实验 1 气相渗透计(VPO)测定数均分子量

测定聚合物数均分子量的方法有多种,如端基分析、冰点降低、沸点升高、膜渗透压、气相渗透压,各种方法都有它的优点和适用的分子量范围。本实验用气相渗透压法(Vapor Phase Osmometer 简称 VPO 法)测定聚合物分子量。该方法具有以下优点:样品用量少,速度快,可以连续测定,温度选择范围大,实验数据的可靠性较高。适合低聚物分子量的测定。

一、实验目的

掌握气相渗透计测定聚合物数均分子量的原理和实验技术。

二、基本原理

根据拉乌尔(Raoult)定律,在一定的温度下溶剂中加入不挥发性的溶质,溶液中溶剂的蒸气压下降与溶质的摩尔分数成正比。即稀溶液的依数性。

在一恒温、密闭的气化室内,放置两只匹配得很好的热敏电阻,并被溶剂的饱和蒸气充满。在一只热敏电阻上加一滴溶剂,在另一只热敏电阻上加一滴溶液。在“溶剂滴”的表面,溶剂分子从饱和蒸气相向其表面凝聚。同时又不断挥发,呈现动态平衡,这只热敏电阻的温度不变。在“溶液滴”的表面,由于溶液中溶剂的饱和蒸气压低于纯溶剂的饱和蒸气压,就会有溶剂分子从饱和蒸气相不断向其表面凝聚,使这只热敏电阻的温度升高,这时两只热敏电阻之间产生了温差,当温差建立起来以后,因传导、对流、辐射等散热又使升温的这只热敏电阻的温度逐渐下降。当达到“定态”(是指物质流不等于零而能量流为零),这两只热敏电阻所反映出的温差不再增高,这时溶液滴和溶剂滴之间的温差 ΔT 和溶液中溶质的摩尔分数 x_2 成正比:

$$\Delta T = Ax_2 \quad (1)$$

式中 A 是比例系数, $x_2 = n_2/(n_1 + n_2)$

$$\text{对稀溶液 } x_2 = n_2/n_1 = \frac{W_2 M_1}{W_1 M_2} = CM_1/M_2$$

其中 M_1 、 M_2 分别为溶剂、溶质的分子量; W_1 、 W_2 分别为溶剂、溶质的重量; n_1 、 n_2 分别为溶剂、溶质的摩尔数。 $C = W_2/W_1$ 为溶液的重量浓度(单位 g/kg),因此。式(1)可改写为

$$\Delta T = A \frac{M_1}{M_2} C \quad (2)$$

将这两只热敏电阻组成直流惠斯顿电桥的两个桥臂,那么因温度差引起的热敏电阻阻值的变化使电桥失去平衡。输出的电压信号正比温差 ΔT ,检测器(记录仪或数字显示器)偏转格

数 ΔG_i 为

$$\Delta G_i = K C_i / M_2 \quad (3)$$

式中 K 称为仪器常数,其值与溶剂性能、测定温度、仪器的放大倍率等有关,可用已知分子量的标准物质标定,再在同一实验条件下测定未知样品。配制 4 份~5 份不同浓度 C_i 的溶液。测量得值 ΔG_i ,以 $\Delta G_i / C_i$ 为纵坐标, C_i 为横坐标作图外推到浓度趋于零时的值 $(\Delta G / C)_{C \rightarrow 0}$,按下式可求得未知物的数均分子量 \bar{M}_n 。

$$\bar{M}_n = \frac{K}{(\Delta G / C)_0} \quad (4)$$

本仪器的分子量测定范围为 100~35000,但由于仪器常数 K 值的分子量依赖性,用联苯甲酰(分子量 210,比较低)测定的 K 值,只适用于分子量 $\leq 10^4$ 的未知物测定。

三、仪器与药品

- | | |
|------------------------|-----|
| 1. 气相渗透仪(德国 KNAUER 公司) | 1 台 |
| 2. 容量瓶(5 mL) | 3 个 |
| (10 mL) | 1 个 |
| 3. 移液管(1 mL) | 2 支 |
| 4. 注射针筒(1 mL) | 6 只 |

样品: 联苯甲酰,聚苯乙烯(均经真空干燥)

溶剂: 甲苯,干燥重蒸

四、仪器简介

图1-1是德国 KNAUER 公司生产的 VPO 仪主机及面板控制钮,图 1-2 为 VPO 仪池体结构。

五、实验步骤

1. 仪器准备

(1) 取出气化室玻璃杯清洗干净烘干,注入约 20 mL 溶剂后放回炉膛,纸芯缺口对准前后观察窗口。

(2) 插入热敏探头,固定螺丝紧固,加盖,接好热敏探头引出线。

(3) 将吸入溶剂的两只注射器插入无编号孔中,其它 1~4 编号插孔放入干净的注射器。

(4) 用电位器选定实验温度,电位器指示值与温度的对应关系如下表所示。

℃	37	45	60	90	120	134
SKT	194	256	378	684	944	1000

本实验选定温度 45 ℃,恒温池灯灭即达到恒温,若温度计指示与选定温度有差别,可增减电位器数值。

(5) 打开电源开关加热至选定温度,恒温 3 h~4 h。

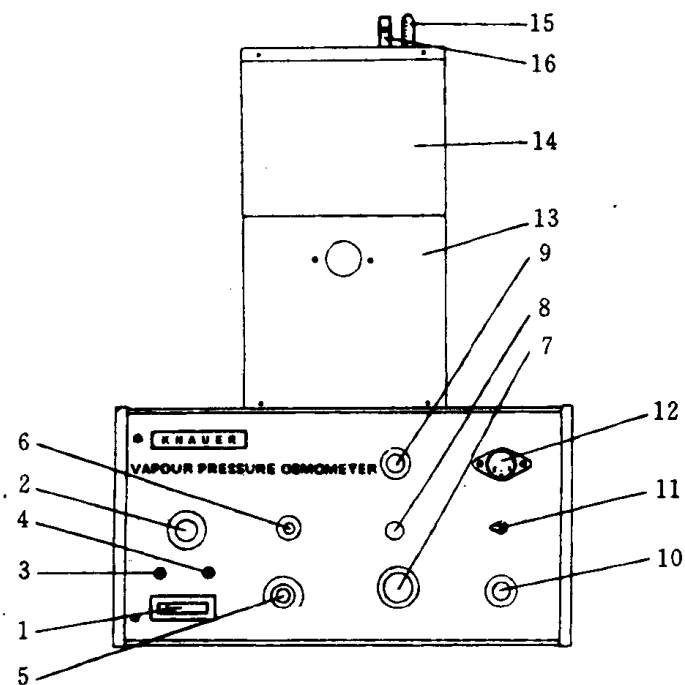


图 1-1 VPO 仪主机及控制面板

1. 电源开关; 2. 温度调节用旋转式电位器; 3、4. 指示灯(测量池和预热池恒温室); 5. 惠斯顿电桥输入电压调节旋钮; 6. 按钮, 连接电桥输入电压; 7、8、9. 零点调节旋钮(粗、中、细); 10. 灵敏度选择旋钮(信号衰减); 11. 极性反转开关; 12. 热敏电阻探头连接插孔; 13. 带观察窗池恒温室; 14. 插注射器的溶液预热室; 15. 温度计; 16. 热敏探头导杆

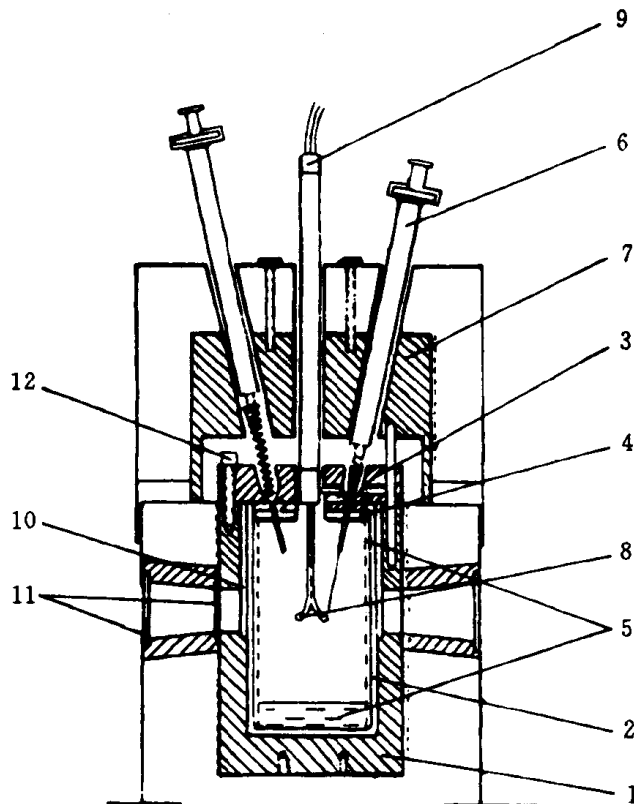


图 1-2 VPO 仪池体结构

1. 测量池恒温室加热铝块; 2. 测量池; 3、4. 测量池盖及密封填; 5. 溶剂和纸芯; 6. 针筒; 7. 预热室加热铝块; 8、9. 热敏探头; 10. 观察窗; 11. 热屏蔽窗; 12. 固定螺丝

(6) 在1~4 编号插孔中的注射器吸入配好的不同浓度溶液适当量($< 0.4 \text{ mL}$), 赶去气泡插入孔中, 溶液浓度按编号由低到高。

(7) 打开数字显示器或记录仪电源开关, 调节电桥输入电压, 即按下电桥连接按钮(6), 同时旋动电位器钮(5), 至记录仪满量程或数字显示值为100。

(8) 灵敏度旋钮放在“4”。(若被测物分子量比较大, 应放在“2”“1”位置)。

(9) 选定读数时间(miuntes 钮)为4 min, 记录仪走纸速度2 mm/min, 量程0.1V, 机械零点10小格处。

2. 溶液配制

在10 mL 容量瓶(重 W_0)中放入联苯甲酰, 准确称重(W_1), 加入溶剂再称量(W_2)。那么, 溶液的原始浓度为

$$C_0 = \frac{W_1 - W_0}{W_2 - W_1} \times 1000 \quad (\text{单位 g/kg})$$

其它一系列溶液可用稀释法配得, 用 C'_i 表示相对浓度, C'_i 分别有1/3、1/2、2/3、1 等, 实验浓度 $C_i = C'_i \times C_0$ 。

3. \bar{G}_0 值的测定

在两只热敏探头上各加一滴溶剂, 同时按数字显示器的起动(Start)按钮。其旁指示灯亮(左边), 计时开始, 到选定时间(4 min)右边指示灯亮, 显示值为4 min 时的瞬时值, 此时按右边复位按钮(reset), 用粗、细零点平衡电位器调节零点。再向热敏探头上滴溶剂, 读下4 min 时的显示值 G_0 , 如此重复操作使数值有良好的重现性, 取连续重复的最后3次数的平均值记下即 \bar{G}_0 。为使测量值有良好的重现性, 在两只热敏电阻上形成的液滴大小要相等, 液滴形成到读数的时间间隔保持不变。

4. ΔG_i 值的测定

要求先测定低浓度溶液, 逐渐至高浓度。在改变浓度时先用2滴~3滴待测溶液淋洗左边热敏电阻, 然后形成溶液液滴, 在右边的热敏电阻形成溶剂液滴, 并按数字显示器启动按钮, 记下4 min 时的值即 G_i , 重复3次~4次, 取平均值为 \bar{G}_i 。则 $\Delta G_i = \bar{G}_i - \bar{G}_0$ 。测完一个浓度溶液, 以同样的方法测定各个浓度, 以 $\Delta G_i/C'_i$ 对 C'_i 作图得外推值 $(\Delta G_i/C'_i)_{C \rightarrow 0}$ 按式(4)计算仪器常数 K

$$K = M \cdot \left(\frac{\Delta G_i}{C'_i} \right)_0 / C_0$$

5. 未知物分子量的测定

仪器用已知分子量的标准物质定出仪器常数 K , 同样的条件下重复操作3.4. 测定未知物 G_i 、 G_0 得到样品的 $(\Delta G/C)_0$ 。按式(4)计算样品的分子量。

六、实验记录与数据处理

1. 温度 _____, 溶剂 _____, 标准物 _____, 原始浓度 _____。
2. 未知物名称 _____, 原始浓度 _____。
3. 测量记录

C_i	0	1/3	1/2	2/3	1	0
C_0	1 2 3	—	—	—	—	1 2 3
\bar{G}_0		—	—	—	—	
G_i	1 2 3					
\bar{G}_i	—					—
ΔG_i	—					—
$\Delta G_i/C_i$	—					—

4. $\Delta G_i/C_i$ 对 C_i 作图,进而外推到 $C_i \rightarrow 0$,得 $(\Delta G_i/C_i)_{C \rightarrow 0}$ 值。

5. 由 $C_i = C_i' \times C_0$, $(\Delta G_i/C_i) = (\Delta G_i/C_i') \times \frac{1}{C_0}$ 得

$$M_n = \frac{K}{(\Delta G_i/C_i)}$$

思考题

1. 溶液的蒸气压降低为什么能在记录仪上反映出来?
2. 为什么 VPO 法测定高聚物数均分子量的上限是 3.5×10^4 ?
3. VPO 法对溶剂有什么要求? 哪些因素和条件影响仪器常数 K 值?

参考资料

- [1] 高玉书, 化学通报, 325(1978), 高分子通讯, 2, 122(1980)。
- [2] Collins E. A, Experiments in Polymer Science, 131~135, 374~380(1973)。
- [3] Slade P. E, Polymer Molecular Weights, part 1, 142~152 (1975)。
- [4] 虞志光编, 高聚物分子量及其分布的测定, 117~129(1984)。

实验 2 粘度法测定聚合物的粘均分子量

线型聚合物溶液的基本特性之一,是粘度比较大,并且其粘度值与分子量有关,因此可利用这一特性测定聚合物的分子量。在所有聚合物分子量的测定方法中,粘度法尽管是一种相对的方法,但因其仪器设备简单,操作方便,分子量适用范围大,又有相当好的实验精确度,所以成为人们最常用的实验技术,在生产和科研中得到广泛的应用。本实验是采用乌氏粘度计测定水溶液中聚乙二醇的粘度,求出分子量。

一、实验目的

掌握粘度法测定聚合物分子量的原理及实验技术。

二、基本原理

聚合物溶液与小分子溶液不同,甚至在极稀的情况下,仍具有较大的粘度。粘度是分子运动时内摩擦力的量度,因溶液浓度增加,分子间相互作用力增加,运动时阻力就增大。表示聚合物溶液粘度和浓度关系的经验公式很多,最常用的是哈金斯(Huggins)公式

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + \kappa[\eta]^2 c \quad (1)$$

在给定的体系中 κ 是一个常数,它表征溶液中高分子间和高分子与溶剂分子间的相互作用。另一个常用的式子是

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

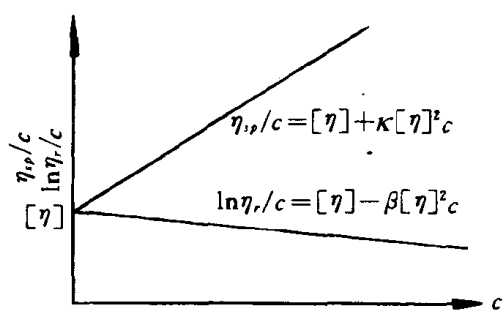


图 2-1 外推法求特性粘数 $[\eta]$

式中 κ 与 β 均为常数,其中 κ 称为哈金斯参数。对于柔性链聚合物良溶剂体系, $\kappa = 1/3$, $\kappa + \beta = 1/2$ 。如果溶剂变劣, κ 变大,如果聚合物有支化,随支化度增高而显著增加。从(1)式和(2)式看出,如果用 $\frac{\eta_{sp}}{c}$ 或 $\frac{\ln \eta_r}{c}$ 对 c 作图并外推到 $c \rightarrow 0$ (即无限稀释),两条直线会在纵坐标上交于一点,其共同截距即为特性粘度 $[\eta]$,如图 2-1 所示。用式子表示:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] \quad (3)$$

通常式(1)和式(2)只是在 $\eta_r = 1.2 \sim 2.0$ 范围内为直线关系。当溶液浓度太高或分子量太大均得不到直线,如图 2-2 所示。此时只能降低浓度再做一次。

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, $[\eta]$ 增大。
- (2) 分子形状: 分子量相同时,支化分子的形状趋于球形, $[\eta]$ 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, $[\eta]$ 较大,而在不良溶剂中,大分子较卷曲, $[\eta]$ 较小。
- (4) 温度: 在良溶剂中,温度升高,对 $[\eta]$ 影响不大,而在不良溶剂中,若温度升高使溶剂变为良好,则 $[\eta]$ 增大。

当聚合物的化学组成、溶剂、温度确定以后, $[\eta]$ 值只与聚合物的分子量有关。常用两参数的马克-豪温(Mark-Houwink)经验公式表示:

$$[\eta] = KM^a \quad (4)$$

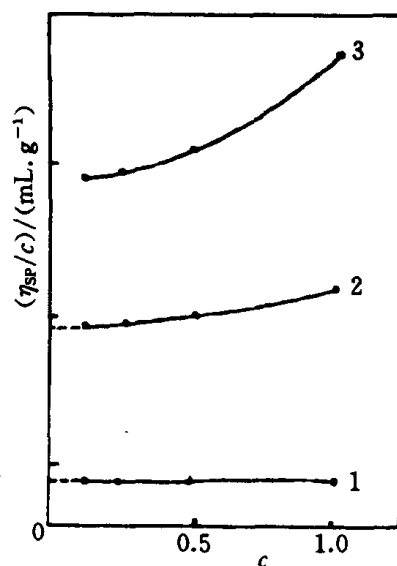


图 2-2 同一聚合物-溶剂体系,不同分子量的试样 η_{sp}/c - c 关系 ($1 < 2 < 3$)

式中 K 、 α 需经绝对分子量测定方法订定后才可使用。对于大多数聚合物来说, α 值一般在 0.5~1.0 之间, 在良溶剂中 α 值较大, 接近 0.8。溶剂能力减弱时, α 值降低。在 θ 溶液中, $\alpha = 0.5$ 。

这个经验公式已有大量的实验结果验证, 许多人想从理论上解释粘度与分子量大小的关系。他们假定了两种极端的情况, 第一种情况是认为溶液内的聚合物分子线团卷得很紧, 在流动时线团内的溶剂分子随着高分子一起流动, 包含在线团内的溶剂就像是聚合物分子的组成部分, 可以近似地看作实心圆球, 由于是在稀溶液内线团与线团之间相距较远, 可以认为这些球之间近似无相互作用。根据悬浮体理论, 实心圆球粒子在溶液中的特性粘度公式是

$$[\eta] = 2.5 \times \frac{V}{m} \quad (5)$$

设含有溶剂的线团的半径为 R , 质量 m 为 $\frac{M}{N}$, 其中 M 是分子量, N 是阿佛加德罗常数。因为视为刚性圆球, 故 $V = \frac{4}{3}\pi R^3$ 可以近似用根均方末端距的三次方 $(\bar{h}_0^2)^{\frac{3}{2}}$ 来表示, (\bar{h}_0^2 是分子链头尾距离的平方的平均值, 根均方就是其开方的值。)把 V 与 m 值代入式(5)中得

$$[\eta] = \Phi \frac{(\bar{h}_0^2)^{\frac{3}{2}}}{M} = \Phi \left(\frac{\bar{h}_0^2}{M} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot M^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

式中 Φ 是普适常数, \bar{h}_0^2 是均方末端距。由于 \bar{h}_0^2 是在线团卷得很紧的情况下的均方末端距, 在一定温度下, $\frac{\bar{h}_0^2}{M}$ 是一个常数, 式(6)可写成

$$[\eta] = KM^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

这说明在线团卷得很紧的情况下, 聚合物溶液的特性粘度与分子量的平方根成正比。第二种情况是假定线团是松懈的, 在流动时线团内溶剂是自由的。在实际上, 这第二种假设比较反映大多数聚合物溶液的情况。因为聚合物分子链在流动时, 分子链段与溶剂间不断互换位置, 而且由于溶剂化作用分子链扩张, 使得聚合物分子在溶液中不像实心圆球, 而更像一个卷曲珠链(图 2-3)。这种假定称为珠链模型。当珠链很疏松, 溶剂可以自由从珠链的空隙中流过。这种情况下可以推导出

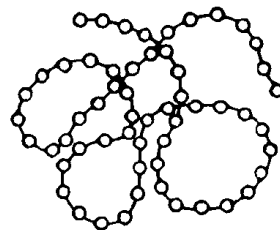


图 2-3 高分子链的珠链模型

$$[\eta] = KM \quad (8)$$

上述两种是极端的情况, 即当线团很紧时, $[\eta] \propto M^{\frac{1}{2}}$, 当线团很松时 $[\eta] \propto M$ 。这说明聚合物溶液的特性粘度与分子量的关系要视聚合物分子在溶液里的形态而定。聚合物分子在溶液里的形态是分子链段间和分子与溶剂间相互作用的反映。一般说, 聚合物溶液体系是处于两极端情况之间的, 即分子链不很紧, 也不很松, 这种情况下就得到较常用的式(4)。测定条件如使用的温度、溶剂、分子量范围都相同时, K 和 α 是两个常数, 其数值可以从有关手册中或本实验附录中查到。

三、实验仪器

乌氏粘度计一支；计时用的停表一块；25 mL 滴瓶 2 个；分析天平一台；恒温槽装置一套（玻璃缸、电动搅拌器、调压器、加热器、继电器、接点温度计一支，50 °C 十分之一刻度的温度计一支等）；3# 玻璃砂芯漏斗一个；加压过滤器一套；50 mL 针筒。PEOX(聚乙二醇)样品；蒸馏水。

四、实验步骤

1. 装配恒温槽及调节温度

水在 20 °C 时其粘度为 1.0050 厘泊，而在 30 °C 时，粘度为 0.8007 厘泊，相差达 20%，所以液体的粘度必须在恒温下测定。温度的控制对实验的准确性有很大影响，要求准确到 ± 0.05 °C。水槽温度调节到 $25 \text{ °C} \pm 0.05 \text{ °C}$ ，为有效地控制温度，应尽量将搅拌器、加热器放在一起，而粘度计要放在较远的地方。

2. 聚合物溶液的配制

用粘度法测聚合物分子量，选择高分子-溶剂体系时，常数 K 、 α 值必须是已知的而且所用溶剂应该具有稳定、易得、易于纯化、挥发性小、毒性小等特点。为控制测定过程中 η_r 在 1.2~2.0 之间，浓度一般为 0.001 g/mL~0.01 g/mL。于测定前数天，用约 25 mL 容量瓶把试样溶解好（本实验配聚乙二醇水溶液 1.5% 浓度为宜。易溶解，实验时再配制）。

3. 把配制好的溶液用干燥的 3# 玻璃砂芯漏斗加压过滤到 25 mL 滴瓶中，并称量。

4. 溶液流出时间的测定

把预先经严格洗净，检查过的洁净粘度计的 B、C 管，分别套上清洁的医用胶管，垂直夹持于恒温槽中，然后自 A 管加入溶液，恒温 15 min 后，用一只手捏住 C 上的胶管，用针筒从 B 管把液体缓慢地抽至 G 球，停止抽气，把连接 B、C 管的胶管同时放开，让空气进入 D 球，B 管溶液就会慢慢下降，至弯月面降到刻度 a 时，按停表开始计时，弯月面到刻度为 b 时，再按停表，记下流经 a、b 间的时间 t_1 ，如此重复，取流出时间相差不超过 0.2 s 的连续 3 次平均之。但有时相邻两次之差虽不超过 0.2 s，而连续所得的数据是递增或递减（表明溶液体系未达到平衡状态），这时应认为所得的数据不可靠的，可能是温度不恒定，或浓度不均匀，应继续测。

5. 稀释法测一系列溶液的流出时间

因液柱高度与 A 管内液面的高低无关。因而流出时间与 A 管内试液的体积没有关系，可以直接在粘度计内对溶液进行一系列的稀释。各次加溶剂后，必须用针筒鼓泡并抽上 G 球三次，使其浓度均匀，抽的时候一定要慢，不能有气泡抽上去，待温度恒定才进行测定。溶液及溶剂的量，用分析天平正确称量。

6. 纯溶剂的流经时间测定

倒出全部溶液，用重蒸水洗涤数遍，粘度计的毛细管要用针筒抽洗。洗净后加入纯水，如上操作测定溶剂的流出时间，记作 t_0 。

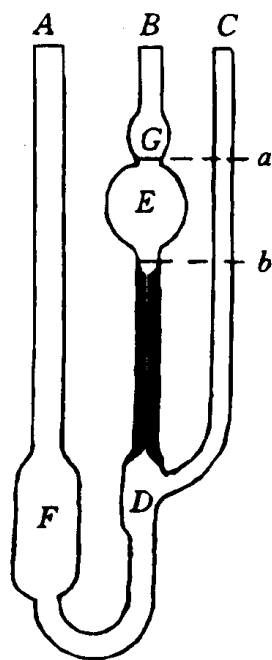


图 2-4 乌氏粘度计

五、数据处理

1. 记录数据

实验恒温温度____;纯溶剂____;纯溶剂密度 ρ_0 ____;溶剂流出时间 t_0 ____;试样名称____;试样浓度 c_0 ____;溶液重 w_0 ____;溶质重 m ____;查阅聚合物手册,聚合物在该溶剂中的 K 、 α 值____、____。

把纯水的加入量、测定的流出时间列成表格:

No	1		2	3	4	5	6
溶剂重量(g)	预计量	1	2	4	8	12	20
	称重						
溶剂体积(mL)							
C_i (g/mL)							
1 t/s 2 3							
平均 \bar{t} (s)							
$\eta_r = \frac{\bar{t}}{t_0}$							
$\ln \eta_r$							
$(\ln \eta_r / c)(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$							
η_{sp}							
$(\eta_{sp} / c)(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$							

2. 用 $\eta_{sp}/c \sim c$ 及 $\ln \eta_r/c \sim c$ 作图外推至 $c \rightarrow 0$ 求 $[\eta]$

用浓度 c 为横坐标, η_{sp}/c 和 $\ln \eta_r/c$ 分别为纵坐标, 根据上表数据作图, 截距即为特性粘度 $[\eta]$ 。

3. 求出特性粘数 $[\eta]$ 之后, 代入 $[\eta] = KM^\alpha$ 方程式, 就可以算出聚合物的分子量 \bar{M}_v , 此分子量称谓粘均分子量。

思考题

1. 用粘度法测定聚合物分子量的依据是什么?
2. 从手册上查 K 、 α 值时要注意什么? 为什么?
3. 外推求 $[\eta]$ 时两条直线的张角与什么有关?

参考文献

- [1] 钱人元等, 高聚物的分子量测定, 北京, 科学出版社, 1958。
- [2] 复旦大学高分子化学教研组, 高聚物的分子量测定, 上海, 上海科技编译馆,

1965。

- [3] Philip, E. Slade, *Polymer Molecular Weights, Part I*, chapter 7, (379—490), (1975)。
 [4] 程镭时, 高分子通讯, (3), 163(1960)。邵毓芳, 物理化学学报, (2), 350(1986)。
 [5] 国际标准化组织 (ISO), 塑料标准 R(628-70)。

附录 1 溶液粘度名称对照

习 惯 名 称	ISO 推荐名称	符 号
相对粘度	粘度比	η_r
增比粘度	粘度相对增量	η_{sp}
比浓粘度	粘度	η_{sp}/C
比浓对数粘度	对数粘度	$\ln \eta_r / C$
特性粘度	极限粘度	$[\eta]$

附录 2 粘度计的动能校正和仪器常数测定

液体在流动时, 由于分子间的相互作用, 产生了阻碍运动的内摩擦力, 粘度就是这种内摩擦力的表现。按照牛顿的粘性流动定律, 当两层流动液体间(面积等于 A)由于液体分子间的摩擦产生流动速度梯度 $\frac{dv}{dz}$ (见图 2-5), 液体对流动的粘性阻力是: $f = A\eta \frac{\Delta v}{\Delta Z}$, η 就是液体的粘度,

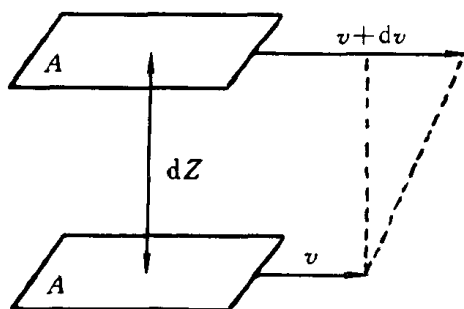


图 2-5 液体的流动

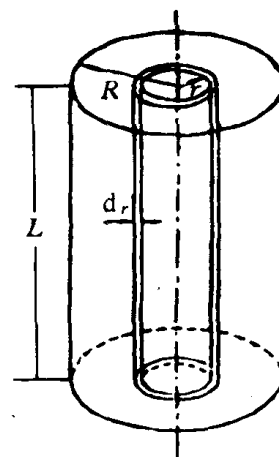


图 2-6 毛细管

假定液体在毛细管图 2-6 中流动是粘性流动, 促使流动的力 ($\pi R^2 P$) 全部用以克服液体对流动的粘性阻力, 那么可以导出在离轴 r 和 $r + dr$ 的两圆柱面间液体的流动服从下列方程:

$$\pi r^2 P + 2\pi r l \eta \frac{dv}{dr} = 0 \quad (9)$$

$$\frac{dv}{dr} = -\frac{P}{2\eta l} r \quad (10)$$

式中 P 是促使液体流动的在毛细管两端间压力差。 $v_{(r)}$ 为 r 处流速, 管壁与液体间没有滑动,

即 $v_{(R)} = 0$, 那么

$$v_{(r)} = \int_{v_{(R)}}^{v_{(r)}} dv = \int_R^r \frac{dv}{dr} dr = -\frac{P}{2\eta l} \int_R^r r dr = \frac{P}{4l\eta} (R^2 - r^2) \quad (11)$$

设在 t 秒内从毛细管流出的液体的总体积是 V 时, 得

$$\frac{V}{t} = \int_0^R 2\pi r v_{(r)} dr = 2\pi \int_0^R \frac{P}{4\eta l} (R^2 r - r^3) dr = \frac{\pi P}{2\eta l} \left(\frac{1}{2} R^4 - \frac{1}{4} R^4 \right) = \frac{\pi P R^4}{8\eta l}$$

得
$$\eta = \frac{\pi P R^4 t}{8lV} = \frac{\pi g h R^4 \rho t}{8lV} \quad (12)$$

这是在假定液体流动的力全部用于克服内摩擦力的情况下, 也就是说液体在流动时没有消耗能量。一般选择纯溶剂流出时间大于 100 s 的粘度计, 就可以略去流动时能量消耗的主要部分——动能消耗的影响。重力的作用, 除驱使液体流动外, 还部分转变为动能, 这部分能量损耗, 必须予以校正。

$$\eta = \frac{\pi h g R^4 \rho t}{8lV} - \frac{m \rho V}{8\pi l t} \quad (13)$$

上式右边的第一项是指重力消耗于克服液体的粘性流动, 而第二项是指重力的一部分转化为流出液体的动能, 此即毛细管测定液体粘度技术中的“动能改正项”。

式中 h 为等效平均液柱高, 流经毛细管的液柱的平均高度; t 为液面流经 a 线至 b 线间所需的时间; V 为 t 时间内流出液体的体积, 亦即 a、b 线间球体体积; l 为毛细管长度; R 为毛细管直径; g 为重力加速度; m 为和毛细管两端液体流动有关的常数(近似等于 1)。令仪器常数 $A = \frac{\pi h g R^4}{8lV}$, $B = \frac{mV}{8\pi l}$, 经动能校正的泊塞尔定律为

$$\frac{\eta}{\rho} = At - \frac{B}{t} \quad (14)$$

A 、 B 之测定有下列两种不同方法:

- ① 一种标准液体, 在不同标准温度下(其中 η 和 ρ 已知), 测定流出时间。
- ② 两种标准液体, 在同一标准温度下(其中 η 和 ρ 已知), 测定流出时间。

实验采用标准液体均应经纯化、温度计则要求准确。毛细管半径较粗, 溶剂流出时间小于 100 s; 溶剂的比密粘度(η/ρ)太小, 例如丙酮, 上述情况必须考虑。仪器常数的计算是测定温度下的纯溶剂粘度和密度, 由物理化学手册中查出, 测定流出时间的连续 3 次的平均值, 然后列出联立方程式:

$$\frac{\eta_1}{\rho_1} = At_1 - \frac{B}{t_1}$$

$$\frac{\eta_2}{\rho_2} = At_2 - \frac{B}{t_2}$$

解联立方程计算而得 A 、 B 值。

只要仪器设计得当和溶剂选择合适, 往往可忽略动能改正之影响, 式(14)即可写作 $\eta = A\rho t$ 。