

高 溫 粘 度 計

余 世 誠

(中国科学院化学研究所)

某些高聚物如聚乙烯、聚丙烯和聚三氟氯乙烯等在室温时找不到合适的溶剂,在100--150 °C 的温度范围内才能溶解 (高压聚乙烯的溶解温度略低些),因此,测定这些高聚物的分子量需要高温的设备. 用粘度法测定高聚物的分子量时通常所用的粘度计对上列高聚物都不很方便,因高聚物溶液在过滤除塵和移液过程中由于冷却而产生沉淀,引起濃度誤差,因此需要特制的粘度计使适合于高温下测定之用.

Nasini 和 Mussa^[3] 使用一种可以在粘度计内过滤溶液的高温粘度计. Schulken 等^[4] 曾设计一种可以快速测定的高温粘度计,高聚物的用量很少,然过滤设备与粘度测定分开使用,溶液易吸附在过滤装置中. 作者使用一种改良的 Ubbelohde 稀释粘度计,如图1,稀释用的大球内配置一个磨口的玻管搅棒,搅棒下端接一熔結玻片供过滤之用,熔結玻片的两側接两对玻璃圆环以便搅拌,玻管搅棒上部有一小孔可通气.

测定时将已知重量的試样投入玻管搅棒,将高温粘度计放入高温恒温槽,用移液管吸取 15 毫升溶剂注入玻管搅棒,俟高聚物全部溶解后,按一般的粘度操作方法进行测定^[1]. 在溶解过程中高聚物分子需扩散透过熔結玻片,約需 4 小时左右,故每隔半小时讀取溶液的流出时间,并不断搅拌以增速溶解,至溶液的流出时间不再增加而达稳定值,即溶解完全. 以后分別注入 5 毫升、10 毫升、15 毫升溶剂、稀释后进行测定. 高温恒温槽的容积約 5 升,介質采用有机硅油,前后

装二塊玻璃板以便观察，玻璃板与恒温槽鉄壳之間用石棉和水玻璃的混合物粘合，槽外圍以石棉，再套一个高度約为槽的一半的鉄皮槽以資安全，整个恒温槽放入小木箱內，用一 300 瓦的电加热器加热，溫度控制采用接触溫度計，連接一电子管繼电器，这样的装置溫度恒定可达 $135^{\circ} \pm 0.1^{\circ}$ 。

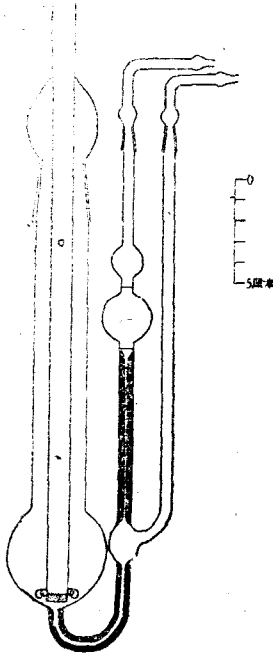


圖 1 高溫粘度計

文献記載聚乙烯的高溫粘度測定工作甚多，但对降解現象似乎注意得不够。董履和^[5]提起要加抗氧剂保护。Wesslau^[6]指出除加抗氧剂外需用氮气隔离空气。作者在 135° 测定了低压聚乙烯在十氢萘中的粘度，七个半小时内（溶解的时间不計在内） η_{sp} 从 0.538 降至 0.388，下降 28%，即使加入 0.1% 的抗氧剂（ β -萘胺）在六小时内 η_{sp} 仍从 0.623 下降至 0.586，降低了 6%。但在加有 0.1% 的抗氧剂并在氮气保护下，虽經 18 小时 η_{sp} 下降約 1%，証明在較高溫度时氧的存在对聚乙烯有显著的降解作用，与 Wesslau 的結果相符。所用鋼瓶氮气曾經二次焦性沒食子酸的碱性溶液去氧，并經氯化鈣干燥，氮气保护装置如前述^[2]。

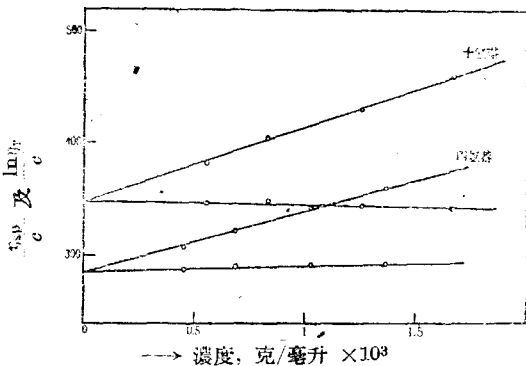


圖 3 低压聚乙烯在 $135^{\circ} \pm 0.1$ ，加 0.1 抗氧剂（ β -萘胺）氮气保护下，在两种溶剂中的粘度

氧剂（ β -萘胺）在氮气的保护下测定了低压聚乙烯* 在十氢萘和四氢萘中的粘度如表 1， η_{sp}/c 对 c 和 $\ln \eta/c$ 对 c 作圖綫性良好，如圖 3，粘度計的动能改正項在 25° 用正丁醇和丙酮校訂。按 $[\eta]$ 四氢萘， $130^{\circ} = 5.10 \times 10^{-2} \times M_w^{-0.725}$ ^[5] 計算**，分子量为 1.50×10^5 。

* 低压聚乙烯試样由北京化工研究院供給。

** 濃度單位按克/毫升計算。

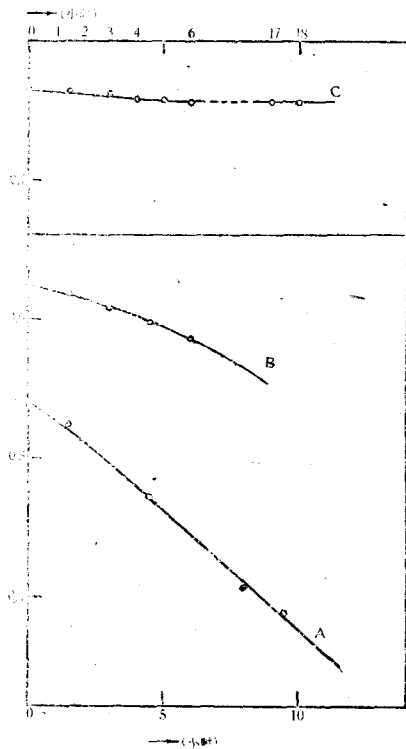


圖 2 低压聚乙烯的降解曲綫

A—不加任何保护； B—加 0.1 抗氧剂（ β -萘胺）；
C—加 0.1 抗氧剂（ β -萘胺），氮气保护下。

采用上述的高溫粘度計，加有 0.1% 的抗

表 1 低壓聚乙烯的粘度数据[在 $135^{\circ} \pm 0.1$; 加 0.1% 抗氧剂 (β -萘胺); 氮气的保护;
十氫萘和四氫萘的流出时间为 395.5 和 184.4 秒等条件下]

溶 剂	c , 克/毫升 $\times 10^3$	t , 秒	η_r	η_{sp}/c	$\ln \eta_c/c$	$[\eta]$	k'	β
十氫萘	1.67	700.2	1.770	461	342	348	0.56	0.03
	1.26	609.8	1.540	481	345			
	0.825	529.1	1.339	406	349			
	0.557	479.1	1.212	381	346			
四氫萘	1.37	275.4	1.493	360	293	288	0.63	-0.04
	1.03	249.3	1.352	342	293			
	0.685	225.0	1.220	321	291			
	0.457	210.2	1.140	307	287			

参 考 文 献

- [1] 錢人元等, “高聚物的分子量測定”, 40 頁, 科学出版社 (1958).
 [2] 程銘時、賀智端、錢人元, 化学学报, 22, 156 (1956).
 [3] A. Nasini und C. Mussa, I. V., Makromol. Chem., 22, 59 (1957).
 [4] R. M. Schulken and L. S. Mery, J. Polymer Sci., 26, 227 (1957).
 [5] 董履和 (L. H. Tung), J. Polymer Sci., 24, 333 (1957).
 [6] H. Wesslau, Makromol. Chem., 20, 111 (1956).

誌謝: 在設計高溫粘度計時承張德和同志热忱帮助, 并此致謝。