

快速计算特性粘数、分子量*

沈 军

(上海橡胶制品研究所)

在分子化学中最常用的分子量测定方法是粘度法^[1], 简单而迅速, 在计算分子量时必须通过经验方程式来计算。

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (1)$$

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\ln \eta_r}{C} = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C} \quad (2)$$

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} \quad \eta_{sp} = \eta_{r-1}$$

式中: η ——溶液的粘度,

η_0 ——溶剂的粘度,

C ——溶液的浓度,

K, α ——参数。

为了求得 $\ln \eta_r/C$ 或 η_{sp}/C 在无限稀释时的外推值 $[\eta]$, 必须在几个浓度下测定粘度, 然后依照下面的(或其它形式的)经验公式作线性外推。

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + K'[\eta]^2 C \quad (3)$$

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

通常测定特性粘数 $[\eta]$ 是四点作图外推法, 但往往操作和计算非常麻烦, 如采用一点法测定特性粘数, 则只要测定某一个稀溶液的数据即能算出该高聚物的特性粘数。

按:
$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + K'[\eta]^2 C \quad (3)$$

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

当 $C \rightarrow 0$ 时就把(3)式简化成如下

$$[\eta] = \frac{\eta_{sp}}{C} \quad (5)$$

当 $K + \beta = \frac{1}{2}$, 则把(3)——(4)式经合并简化后即得(6)式

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

式中: C ——溶液浓度,

η_{sp} ——增比粘度,

* 1978年4月20日收到。

η_r ——相对粘度，
 $[\eta]$ ——特性粘数。

式(6)是采用一点法计算的特性粘数^[2]，手续简便，算出数据基本上和作图法相符。为了提高计算效果试制成特性粘数、分子量计算尺度，以减少不必要的查表运算(图1)。

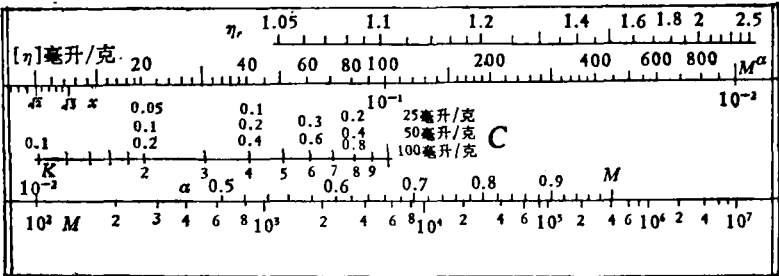


图1 特性粘数、分子量计算尺

表 1

尺	使用尺度值
上定尺	η_r (1.05 — 2.5)
	$[\eta]$ (10—1000 ml/g)
滑尺	C (g/25ml, g/50ml, g/100ml)
	x ($\sqrt{1-\sqrt{3}}$)

表 2 特性粘数示例计算结果

已知	$\eta_r = 1.135$ $G = 0.140\text{g}$ (50ml 溶液中试样称量克数)
公式	$[\eta] = \sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)}/C$
原解	$\ln \eta_r = 0.12663$ $(\eta_{sp} - \ln \eta_r) = 0.00837$ $2(\eta_{sp} - \ln \eta_r) = 0.01674$ $\sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)} = 0.1294$ $C = 0.140\text{g}/50\text{ml} = 0.0028\text{g/ml}$
$[\eta]$ 值	$[\eta] = \frac{0.1294}{0.0028} = 46.2\text{ml/g}$

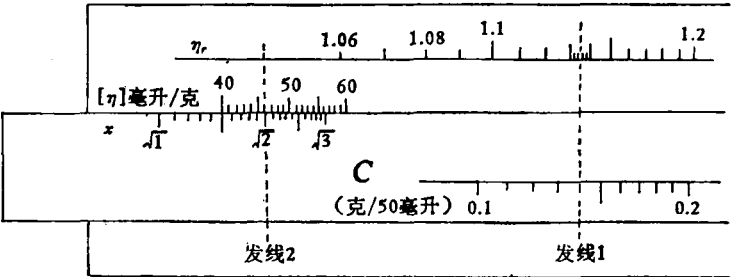


图2 特性粘数示意图

使用方法：(图2)

(1) 用发线 1 对上定尺 η_r 尺度上的 1.135, 然后移滑尺 C 尺度上的 0.140 (g/50ml) 对此发线。

(2) 移发线 2 到滑尺 α 尺度上的 $\sqrt{2}$, 此时发线指在上定尺 $[\eta]$ 尺度上的 46.2 ml/g, 即为该特性粘数值。

当求得特性粘数 $[\eta]$ 值后查参数表^[3]中的 K 、 α 值代入: $[\eta] = KM^\alpha$ 式中就能计算出分子量 M 值。

表 3 粘均分子量示例计算结果

已知	$[\eta] = 46.2 \text{ ml/g}$
	$K = 6.06 \times 10^{-3}$
	$\alpha = 0.62$
公式	$[\eta] = KM^\alpha$
原 解 M 值	$M^{0.62} = \frac{46.2}{0.0606} = 762.3$
	$\lg M^{0.62} = \lg 762.3$
	$\lg M = \frac{\lg 762.3}{0.62}$
	$\lg M = \frac{2.8821}{0.62}$
	$\lg M = 4.6485$
	$M = 4.45 \times 10^4$

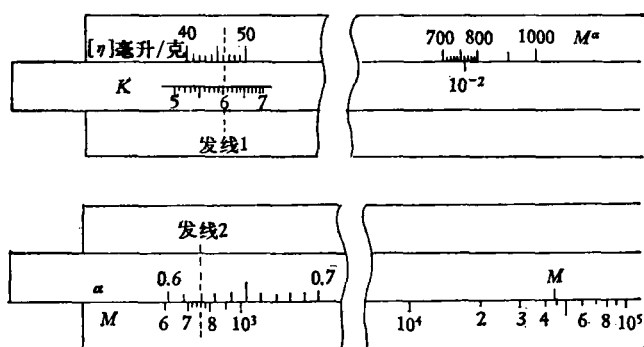


图 3

使用方法: (图 3)

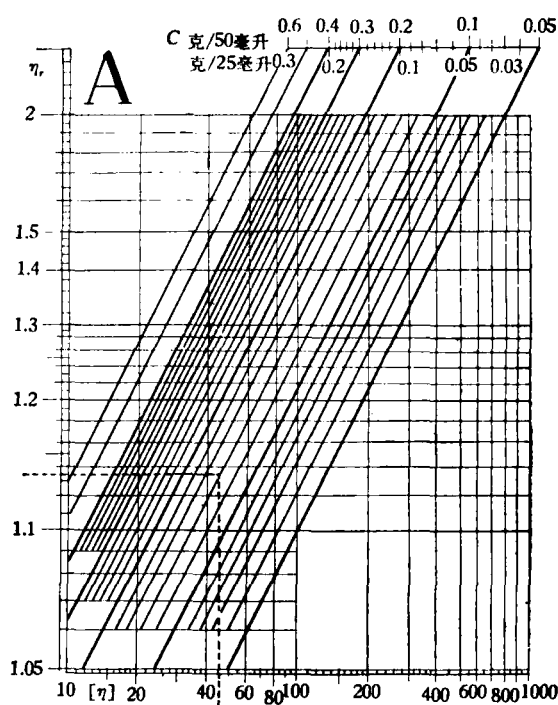
(1) 用发线 1 对上定尺 $[\eta]$ 尺度上的 46.2 ml/g。

(2) 移滑尺 K 尺度上的 6.06 对此发线 (此时滑尺上的 10^{-2} 刻线指在 M^α 尺度上的 762 表示运算过程值 $M^{0.62} = 762$)。

(3) 用发线 2 对下定尺 M 尺度的 762 (7.62×10^2) 处。

(4) 移滑尺 α 尺度的 0.62 对此发线, 此时滑尺上 M 刻线指在下定尺 M 尺度上的 4.45×10^4 即为所要计算的粘均分子量 M 值。

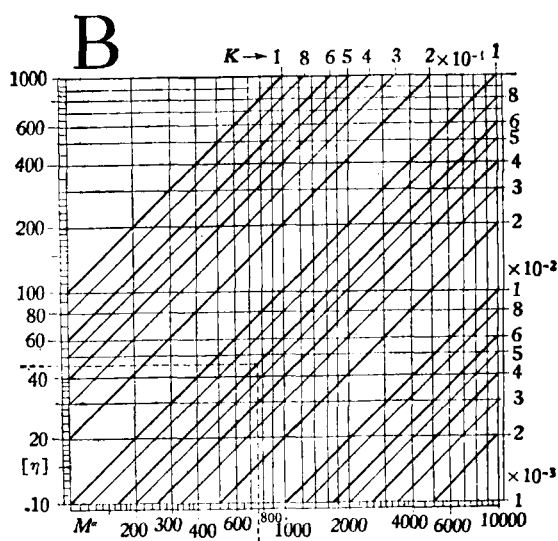
除使用该特性粘数、分子量计算尺外, 尚可用下列三张图表简便计算上述值。



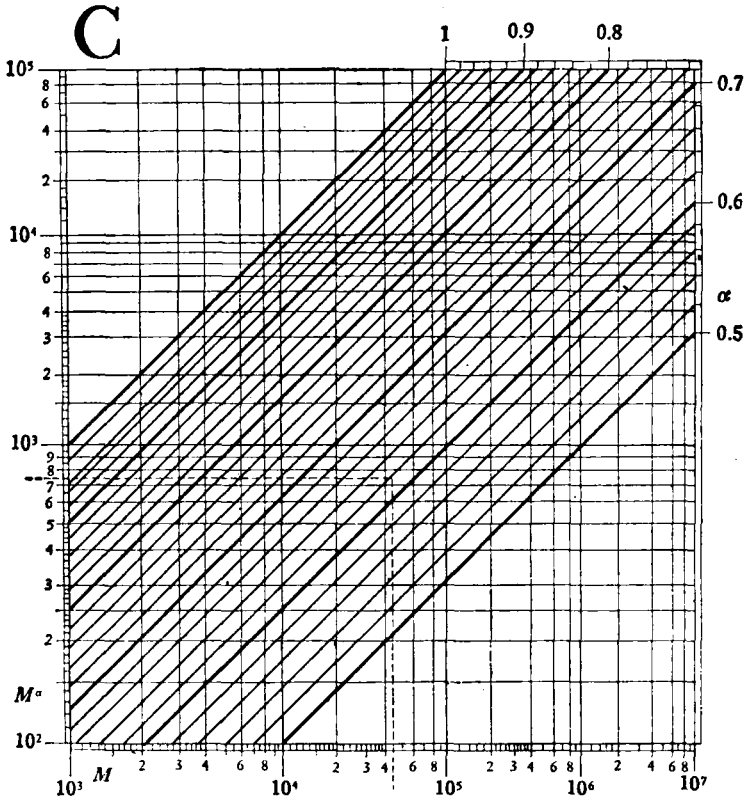
特性粘度 $[\eta]$ 毫升/克 $[\eta] = \frac{1}{C} \sqrt{2(\eta_r - \ln \eta_r)}$

举例: $\eta_r = 1.135$ $G = 0.1400$ 克(克/50 毫升) 解: $[\eta] = 46.2$ 毫升/克

图表 A 为查特性粘数值



粘 均 分 子 量 $[\eta] = K \cdot M^\alpha$		
举	$\eta = 46.2$	
	$K = 6.06 \times 10^{-4}$	解: $M = 4.5 \times 10^4$
例:	$\alpha = 0.62$	注 [查表 B、C]



图表 B、C 为查粘均分子量值

注: 由已知数从图中即可找出具有一定准确度的答数可供复验用

参 考 文 献

- [1] 钱人元等著,“高聚物的分子量测定”,科学出版社,1958年。
- [2] 橡胶工业手册(第六分册),“特种合成橡胶化学分析方法”,1977年。
- [3] S. H. Maron, 高分子译丛,“高分子聚合物的分子量测定”,一点法测定特性粘度的附表(高聚物的特性粘度——分子量关系 $[\eta] = KM^\alpha$ 参数表)。

RAPID CALCULATION OF INTRINSIC VISCOSITY AND MOLECULAR WEIGHT OF POLYMERS

Shen Chun

(Shanghai Rubber Products Research Institute)

ABSTRACT

A slide rule for calculating intrinsic viscosity and molecular weight of polymers was described.