

應用化學系物理化學實驗 實驗 1.

以黏度法測定聚合物之分子量

Determination of Average Molecular Weight of Polymer by Viscosity Method

實驗報告重點

預報項目

現象與定義

1. 何謂長鏈聚合物之**平均分子量**? 與黏度的關係為何?
2. 定義何謂相對黏度、比黏度、比濃黏度、固有黏度、極限黏度。(呈現其表示**符號**與**計算公式**)
3. 何謂馬克-何恩克關係式? 說明關係式中各項參數之定義為何。並指出哪些參數可查表得之? 哪一項參數可實驗求得?
4. 黏度如何反應聚合物分子在溶液中之**型態**?

測量與操作

1. 奧士瓦黏度計之操作步驟。
2. 由稱量瓶測量密度之步驟。
3. 需要哪些儀器設備?
4. 測量項目：

1. 各濃度 PVA(聚乙烯醇)溶液之密度。
2. 各濃度 PVA(聚乙烯醇)溶液之相對黏度

結報重點

1. 求 PVA 溶液之比重及相對黏度(附計算過程)
2. 作圖：[PVA 溶液比濃黏度(η_{red}) vs 濃度(C)]及 [PVA 溶液固有黏度(η_{inh}) vs 濃度(C)]
3. 由 2.所繪之圖求出極限黏度 $[\eta]$ 之值，說明其過程。
4. 由 $[\eta]$ 計算 PVA 平均分子量。列舉計算過程。說明參數來源。
5. 與理論值比較，說明並討論比較結果。
6. 由變溫實驗結果計算溶液黏度系統之活化能。

應用化學系物理化學實驗 實驗 1.

以黏度法測定聚合物之分子量

Determination of Average Molecular Weight of Polymer by Viscosity Method

實驗內容

● 實驗目的 ●

使用奧士瓦黏度計及黏度恆溫自動測定系統，測量 PVA 水溶液之極限黏度，並據以推算聚合物 PVA 之平均分子量。

● 學習重點 ●

- 了解各種黏度(viscosity)之定義、單位及其測量方法。
- 熟悉奧士瓦黏度計(Ostwald viscometer)之基本構造及其使用方法。
- 熟悉黏度測量恆溫槽之構造及自動測量系統之使用。
- 了解馬克-何恩克關係式中聚合物溶液黏度及其平均分子量之關係
- 學習如何以實驗方法測量黏度求取聚合物平均分子量。
- 了解密度(density)之測量及其在黏度測量上之應用

● 網路資源 ●

- 黏度自動測定裝置 http://www.labovisco.com/download/tv2000akv_uk.pdf
- 奧士瓦黏度計 <http://www.cannoninstrument.com/default2.asp>
- *.PDF 檔需以 Acrobat Reader 軟體開啟，可免費下載



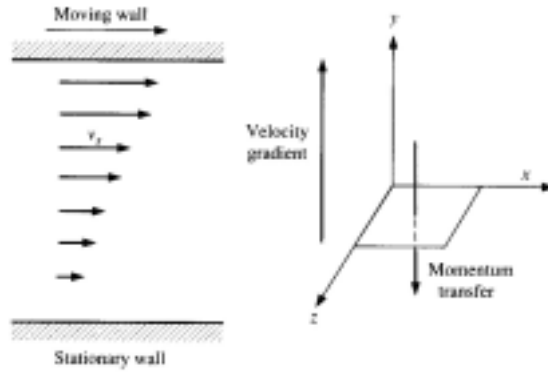
<http://www.adobe.com/products/acrobat/readstep.html>

● 定義與原理 ●

1. 黏度(viscosity)為流體流動中所產生內部阻力之程度。黏度大小受物質之種類、濃度及溫度等因素影響。
2. 牛頓黏流定律：二相鄰兩流層單位面積之阻力 (F/A)

$$\text{牛頓黏流定律} \quad \frac{F}{A} = -\eta \frac{du}{dl} \quad (\text{公式 } 1)$$

式中 F 為二流層間之正切作用力、 u 為兩相鄰流動層之速度差、 A 為二層之接觸面積、 l 則為二層間之距離。



圖一、流體的黏度

η 為黏度係數其單位為 [質量][長度]⁻¹[時間]⁻¹。SI 制單位則為 $\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$ 。此一單位又稱為泊(Poise 或簡寫為 P)以紀念法國物理學家普瓦醉(Poiseuille)。

3. 普瓦醉方程式：描述流體流經毛細管時，影響黏度係數 η 之因素

$$\text{普瓦醉方程式} \quad \eta = \frac{\pi \Delta P r^4}{8Vl} t = \frac{\pi g h \rho r^4}{8Vl} t \quad (\text{公式 2})$$

l 為毛細管之長度， r 為毛細管之半徑、 ΔP 為毛細管兩端之壓力差 ($\Delta P = gh\rho$ ； g ：重力加速度、 ρ ：密度)、 V 為流體於時間 t 內流經毛細管之體積。

4. 絕對黏度：當固定同一支毛細管進行實驗時 $r h V l$ 為固定值，而 8 、 π 、 g 為常數，因此公式 2 可改寫為

$$\text{絕對黏度} \quad \eta = C \rho t \quad (\text{公式 3})$$

此公式中 C 為毛細管(或黏度計)之常數 ($= \pi g h r^4 / 8Vl$)。公式 3 顯示絕對黏度 (absolute viscosity) 可藉由密度為 ρ 之流體，流經一毛細管之時間 t 及該毛細管之常數 C 三者之乘積求得。

絕對黏度之單位：cgs 制單位為 P (poise: $\text{g cm}^{-1} \text{s}^{-1}$) 或 cP ($1 \text{cP} = \text{P}/100$)

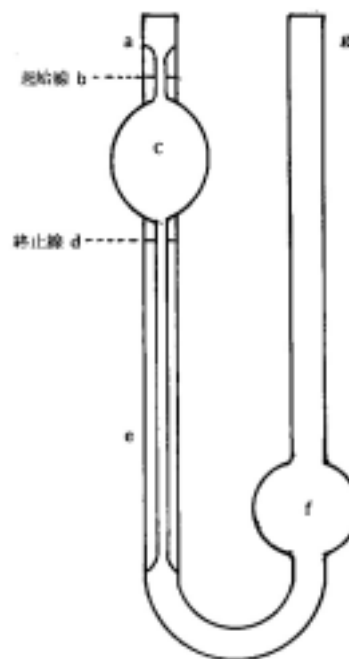
5. 動黏度：改寫公式 3 將密度 ρ 移至等號左方可得下列公式

$$\text{動黏度} \quad \frac{\eta}{\rho} = C t \quad (\text{公式 4})$$

η/ρ 稱為動黏度(kinematic viscosity)為液體藉由重力流經毛細管(黏度計)所需的時間 t 與毛細管常數 C 之乘積。

動黏度之單位：cgs 制單位為 St (Stoke: $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) 或 cSt ($1 \text{cSt} = \text{St}/100$)

6. 奧士瓦黏度計： η_0, ρ_0 為標準液之黏度及密度，其流動時間為 t_0 。若待測液體之密度為 ρ 流動時間為 t 則其絕對黏度 η 可由公式 5 求得根據上述毛細管測量黏度原理所設計之黏度測量裝置。其構造如圖二所示。測量時分別測量標準液及待測樣品液體流經起始線至終止線 d 所需之時間。



圖二、奧士瓦黏度計

η_r 為相對黏度 (relative viscosity) 是待測液體絕對黏度與標準液絕對黏度之比值。若以水為標準液，待測液體之黏度與同溫水之黏度之比值即稱為待測液體對水的相對黏度。由公式 6 可知要求得相對黏度需先分別測量二液體之密度 (ρ, ρ_0) 以及流動時間 (t, t_0)。求得之相對黏度乘以水之絕對黏度即可得待測液之絕對黏度。

7. 溫度對黏度的影響：絕對黏度取對數 ($\log \eta$) 與溫度倒數 ($1/T$) 為一線性關係

$$\log \eta = A + \frac{B}{T} \quad (\text{公式 7})$$

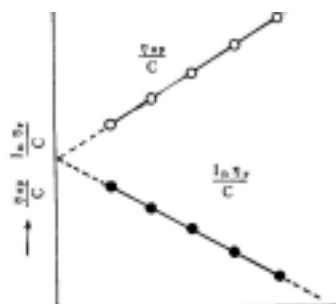
公式 7 中的截距 A 為溫度無限大時的黏度係數，而斜率 B 則為活化能。

8. 各種黏度之定義：

黏度名稱	符號及定義
相對黏度 (relative viscosity)	$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\rho t}{\rho_0 t_0}$
比黏度 (specific viscosity)	$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{\rho t - \rho_0 t_0}{\rho_0 t_0}$
比濃黏度 (reduced viscosity)	$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C}$
固有黏度 (inherent viscosity)	$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_r}{C}$
極限黏度 (intrinsic viscosity)	$[\eta] = \left(\frac{\eta_{sp}}{C} \right)_{C \rightarrow 0} = \left(\frac{\ln \eta_r}{C} \right)_{C \rightarrow 0}$

9. 極限黏度的求法

比濃黏度(η_{sp}/C)與濃度 C 呈線性關係。濃度趨近於 0 時之比濃黏度值 $(\eta_{sp}/C)_{C=0}$ 稱為極限黏度 $[\eta]$ 。此外，濃度趨近於 0 之固有黏度值 $(\ln \eta_r/C)$ 也為極限黏度。因此可由外差法求得濃度為 0(也就是 y 軸截距)之比濃黏度及固有黏度就是所謂的極限黏度或稱為斯濤丁加指數。



圖三、外差法求極限黏度 $[\eta]$

10. 馬克-何恩克關係式：聚合物溶液之黏度與聚合物分子量的關係

$$[\eta] = KM^a \quad (\text{公式 } 8)$$

公式 8 中 $[\eta]$ 為高分子溶液之極限黏度。K 與 a 為常數受溶劑溶質種類及溫度等因素所影響。此一公式即可用以計算聚合物之分子量。此外若溶劑分子與聚合物分子間之吸引力大於聚合物分子間的吸引力，溶液形成時會產生放熱現象。聚合物在溶劑中呈現擴張鬆散的結構，溶液顯現較大的黏度。相對的，聚合物分子與溶劑分子間的吸引力小於聚合物分子間的吸引力，溶液形成時呈現吸熱現象。聚合物分子容易產生自我纏捲的緊密構造因此溶液黏度相對較小。

黏度與分子量關係式中的 K 與 a 值

聚 合 物	溶 劑	測定溫度 ($^{\circ}\text{C}$)	適用分子量範圍	K	a
硝化纖維素 (cellulose nitrate)	丙 酮	27		3.8×10^{-5}	1.0
乙酸纖維素 (acetyl cellulose) (acetyl 40.4 %)	丙 酮	25	31,000 ~ 390,000	9.1×10^{-4}	0.67
聚異丁烯 (polyisobutylene)	甲 苯	25		3.6×10^{-4}	0.64
聚甲基丙烯酸甲酯 (polymethyl methacrylate)	丙 酮	30		1.6×10^{-4}	0.67
聚醋酸乙烯 (polyvinylacetate)	丙 酮	30	2,000 ~ 640,000	2.8×10^{-4}	0.67
聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol)	水	30	30,000 ~ 120,000	5.9×10^{-4}	0.67
聚氯乙烯 (polyvinyl chloride)	環乙烷	25		1.1×10^{-5}	1.0
聚苯乙烯 (polystyrene)	甲 苯	25		3.7×10^{-4}	0.62

II. 密度(ρ)的測量

絕對黏度及相對黏度的計算中均需溶液密度數值。密度的測量用的是比重瓶法。測量時先求的各溶液對水之比重再轉換為密度。

比重瓶空瓶 $t^\circ\text{C}$ 重 P
 比重瓶裝純水於 $t^\circ\text{C}$ 重 W $t^\circ\text{C}$ 純水淨重 $W-P$
 比重瓶裝待測液 $t^\circ\text{C}$ 重 S $t^\circ\text{C}$ 待測液淨重 $S-P$

$$\text{視比重} [t/t^\circ\text{C}] = (S-P) / (W-P) \quad (\text{公式 } 9)$$

表示物質在 $t^\circ\text{C}$ 時測得之質量與同體積純水在 $t^\circ\text{C}$ 之質量比

視比重與真實比重的換算

$$\text{比重}_{t/t^\circ\text{C}} = \text{視比重}_{t/t^\circ\text{C}} + \frac{d_a}{d_w} \times (1 - \text{視比重}_{t/t^\circ\text{C}}) \quad (\text{公式 } 10)$$

$$\text{比重}_{t/4^\circ\text{C}} = \text{視比重}_{t/t^\circ\text{C}} \times \frac{d_a}{D_w} + C \quad (\text{公式 } 11)$$

d_a : $t^\circ\text{C}$ 乾燥空氣之密度(g/cm^3); d_w : $t^\circ\text{C}$ 水的密度(g/cm^3); D_w : 4°C 水的密度(g/cm^3); C : 空氣浮力對應較正值。

待測液之密度 $d_t^1 = \text{比重}_{t/t^\circ\text{C}} \times \text{純水於 } t^\circ\text{C} \text{ 密度}$

乾燥空氣的密度 (760 mmHg)

溫度 ($^\circ\text{C}$)	密度 (g/cm^3)	溫度 ($^\circ\text{C}$)	密度 (g/cm^3)	溫度 ($^\circ\text{C}$)	密度 (g/cm^3)	溫度 ($^\circ\text{C}$)	密度 (g/cm^3)
10	0.001247	16	0.001221	22	0.001197	28	0.001173
11	0.001243	17	0.001217	23	0.001193	29	0.001169
12	0.001239	18	0.001213	24	0.001189	30	0.001165
13	0.001233	19	0.001209	25	0.001185		
14	0.001230	20	0.001205	26	0.001181		
15	0.001226	21	0.001201	27	0.001177		

資料來源：日本工業規格 JIS K2249 - 1971

空氣的浮力對應校正值

視比重 (15 / 15°C)	校正值 (°C)	視比重 (15 / 15°C)	校正值 (°C)
0.70	+0.00036	0.85	+0.00018
0.71	+0.00035	0.86	+0.00017
0.72	+0.00033	0.87	+0.00016
0.73	+0.00032	0.88	+0.00014
0.74	+0.00031	0.89	+0.00013
0.75	+0.00030	0.90	+0.00012
0.76	+0.00029	0.91	+0.00011
0.77	+0.00028	0.92	+0.00010
0.78	+0.00026	0.93	+0.00009
0.79	+0.00025	0.94	+0.00007
0.80	+0.00024	0.95	+0.00006
0.81	+0.00023	0.96	+0.00005
0.82	+0.00022	0.97	+0.00004
0.83	+0.00020	0.98	+0.00003
0.84	+0.00019	0.99	+0.00001

資料來源：日本工業規格 JIS K 2249 - 1971

● 器材與藥品 ●

儀器

奧士瓦黏度計



圖四、Cannon®- Fenske Routine Viscometer
CFRC 9721-B53

Approx. constant 0.004 cSt/s

Measurable Range 0.8~4 centistokes

黏度自動測量及恆溫系統



圖五、Tamson TV 2000/AKV

器材

碼表、燒杯(250 mL × 2)、移液吸管(2 mL 及 10mL 各一)、安全吸球×1、量瓶(250 mL ×1)、量瓶 (50 mL×5)、秤量瓶(當比重瓶用 10 mL × 6)、水流抽氣機×1、玻璃攪拌棒×1、角匙×10。

藥品

PVA、蒸餾水、丙酮、重酪酸鉀洗滌液

實驗步驟

黏度計及秤量瓶洗淨後備用

1. 按照**附註黏度自動測量及恆溫系統操作要點**中恆溫槽之使用方法將溫度設定為 $30\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ ，待其平衡後備用。
2. 聚合物樣品配製：
 - i. 精秤約 2.5g 之聚乙烯醇(polyvinyl alcohol；PVA)置入 250 mL 燒杯中，傾入 150 mL 之蒸餾水後，加熱使之溶解。
 - ii. 溶解過程中應緩緩攪拌但需避免溶液起泡。待冷卻後倒入 250 mL 量瓶中加水稀釋至標線。計算溶液之濃度，(以 $\text{g PVA} / 100 \text{ mL}$ 溶液為單位)，並將此溶液標示為 **溶液 A**。
 - iii. 取一 10 mL 移液吸管分別吸取各 40、30、20、10mL 之溶液 A，並分別移入 50 mL 量瓶中，加入水稀釋至標線並分別註明為**溶液 B**、**溶液 C**、**溶液 D**、**溶液 E**。
3. **測定黏度**：黏度之測定過程需使用同一支黏度計，分別測定蒸餾水及**溶液 A**、**溶液 B**、**溶液 C**、**溶液 D**、**溶液 E** 流經黏度計上下二標線符號所需之時間。自動測量系統知操作按照**附註黏度自動測量及恆溫系統操作要點**進行設定。各溶液之測量至少需重複三次以上，並求其平均值。測量順序自低濃度往高濃度進行測試可避免清洗過於繁雜之程序，但需確定每次清洗後均需徹底乾燥。
4. **測定密度**：分別秤取 5 個乾燥之 10 mL 秤量瓶，記錄其重。以移液吸管分別吸取水及**溶液 A**、**溶液 B**、**溶液 C**、**溶液 D**、**溶液 E**，置入乾燥已知重量之 10 mL 秤量瓶中，直至液面達到標線，再精秤(瓶+液)重，記錄秤重結果。
5. 將恆溫槽溫度增為 $35\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ ，測量水及**溶液 E** 流經黏度計上下二標線符號所需之時間。並精秤水與**溶液 E** 於已知重量之 10 mL 秤量瓶中之重量，記錄之。重複三次以上，並求其平均值。再將溫度升至 40°C ，重複相同步驟。

附註

黏度自動測量及恆溫系統操作要點

- 1、 打開水幫浦及自動黏度計。
- 2、 設定恆溫槽溫度。按 TV-2000 恆溫槽上的”MODE”鍵一次，螢幕顯示”SET POINT” 。用”▲”和”▼”鍵設定溫度。
- 3、 將樣品加入黏度管中。
- 4、 設定參數：在儀器 TV-2000/AKV 的面板上，用”MODE”鍵切換所選擇的設定功能。

SELECT VISCO：選擇已設定的黏度管。按”E”鍵後，輸入黏度管編號。

ENTER VISCO：設定新的黏度管。需設定黏度管編號及此黏度管的常數。

DELET VISCO：清除已設定的黏度管。

ENTER SAMPLE NR：輸入樣品的編號（自訂）

PARAM OVERVIEW：列印參數。

ENTER DELAY TIME：設定實驗開始前的預熱時間。

DISPLAY VACUUM：顯示壓力。（有兩個選項：’0’為系統和大氣的壓力差。’1’為絕對壓力，與大氣壓力無關。）

ENTER RUNS：設定實驗要跑幾次。

SET SENSITIVITY：設定偵測器敏感度。（不調整）

SET CONTRAST：設定顯示幕對比。（不調整）

SET BACKLIGHT：設定顯示幕背景光源強度。（不調整）

SET BAUDRATE：設定每秒鐘輸出的訊號點數。（不調整）

SET TIME & DATE：設定時間和日期。

以上功能可藉由”MODE”鍵循環選擇。若要進入該功能。則需按”E”鍵。

- 5、 設定完所有參數後按”START/STOP”鍵即可開始實驗。實驗結果會自動列印出來。

數據分析

1. 分別計算溶液 A、溶液 B、溶液 C、溶液 D、溶液 E，各溶液之密度。
2. 按照黏度定義之公式，計算各溶液之相對黏度、比黏度、比濃黏度及固有黏度。
3. 以濃度為橫軸比濃黏度及固有黏度為縱軸繪圖(如圖三)。
4. 以外差法求濃度趨近於零($C \rightarrow 0$)時之黏度值(即縱軸截距)。若兩線在縱軸上未交於同一點，則取各別截距之平均值即為極限黏度 $[\eta]$ 。
5. 代入公式 8 求 PVA 之平均分子量。
6. 使用已知純水之絕對黏度計算溶液 E 之在 35°C 及 40°C 之密度並計算絕對黏度。
7. 將絕對黏度取對數值($\log \eta$)對溫度倒數作圖。應可得一線性關係如公式 7。求溫度無限大時的黏度係數(截距 A)及活化能(斜率 B)。

範例

一、密度計算

試樣種類：95 wt.% - 乙醇

測定溫度：t = 20°C

比重瓶空重：P = 10.4242 g

比重瓶加水重：W = 12.8899 g (20°C稱重)

比重瓶加試液重：S = 12.4137 g (20°C稱重)

$$\begin{aligned}\text{視比重 [20 / 20°C]} : B &= \frac{S - P}{W - P} = \frac{12.4137 - 10.4242}{12.8899 - 10.4242} \\ &= \frac{1.9895}{2.4657} = 0.806870\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{真實比重 20 / 20°C} : A &= B + \frac{d_s}{d_w} \times (1 - B) \\ &= 0.806870 + \frac{0.001205}{0.9982343} \times (1 - 0.806870) \\ &= 0.806870 + 0.000233 = 0.807103\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{真實比重 20 / 4°C} : A_1 &= B \times \frac{d_w}{D_w} + C \\ &= B \times \frac{d_w}{D_w} + \frac{d_s}{D_w} \times (1 - B) \\ &= 0.806870 \times \frac{0.9982343}{1.0000000} + \frac{0.001205}{1.0000000} \times (1 - 0.806870) \\ &= 0.805445 + 0.000233 = 0.805668\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{試液的密度：} d_{20}^{20} &= A \times d_4^{20} = 0.807103 \times 0.9982343 = 0.805678 \text{ (g/ml)} \\ d_4^{20} - A_1 \times d_4^{20} &= 0.805668 \times 0.9982343 = 0.804245 \text{ (g/ml)}\end{aligned}$$

二、黏度計算

奧斯瓦黏度計測量結果 (測量溫度為 25°C)

溶液	PVA 濃度 (g/100mL)	密度	奧士瓦黏度計 測量結果 (s)
蒸餾水	0	0.997077	178.8
E	0.2016	0.998286	203.2
D	0.4032	0.998426	232.8
C	0.756	0.999000	277.4
B	0.806	1.002397	309.2
A	1.008	1.002996	361.7

樣品黏度計算(以樣品 A 為例)

相對黏度 $\eta_r = (\rho t)/(\rho_0 t_0) = (1.002996 \times 361.7)/(0.997077 \times 178.8) = 2.034940$

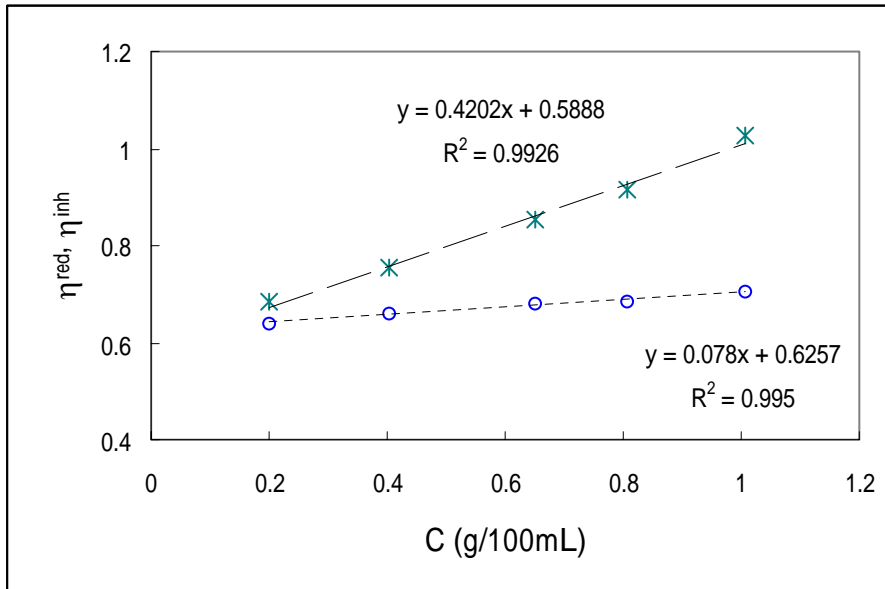
比黏度 $\eta_{sp} = \eta_r - 1 = 2.034940 - 1 = 1.034940$

比濃黏度 $\eta_{red} = \eta_{sp}/C = 1.034940/1.008 = 1.0267261$

固有黏度 $\eta_{inh} = \ln(\eta_r)/C = \ln(2.034940)/1.008 = 0.7048278$

溶液	η_r	η_{sp}	η_{red}	η_{inh}
E	1.137843909	0.137843909	0.683749548	0.640551407
D	1.303775249	0.303775249	0.753410836	0.657897058
C	1.554447265	0.554447265	0.852995792	0.678646193
B	1.738533542	0.738533542	0.916294717	0.686156285
A	2.034940289	1.034940289	1.026726477	0.704827853

分別繪出 η_{red} 、 η_{inh} 與濃度(C)之關係圖：



根據所得二關係式中之截距數值(也就是濃度趨近於 0，極稀薄時)，取平均值即得極限黏度 $[\eta]$

$$[\eta] = (0.9926 + 0.6257) / 2 = 0.8092$$

(說明:為清楚呈現計算流程，本範例未考慮有效位數)

(本範例數據由陳怡君同學所提供)

● 參考資料 ●

“新編物理化學實驗” 上冊，黃定加著，第九版，民國 88 年，高立圖書公司。P63-69; P109-116; P151-155。

實驗 1. 數據紀錄

實驗日期：_____； 溫度：_____°C； 壓力：_____mmHg

1. PVA 溶液配製

A 液 PVA _____g 溶於_____ mL 水； 濃度：_____ g PVA/100 mL

B 液 取 A 液 _____mL 稀釋至_____ mL； 濃度：_____ g PVA/100 mL

C 液 取 A 液 _____mL 稀釋至_____ mL； 濃度：_____ g PVA/100 mL

D 液 取 A 液 _____mL 稀釋至_____ mL； 濃度：_____ g PVA/100 mL

E 液 取 A 液 _____mL 稀釋至_____ mL； 濃度：_____ g PVA/100 mL

計算過程：

2. PVA 溶液比重與濃度 測量時之溫度 _____°C

溶液	空瓶重	空瓶 + 水重	空瓶+溶液重	視比重
E				
D				
C				
B				
A				

計算過程：

3. 黏度測量記錄

溶液	PVA 濃度 (g/100mL)	奧士瓦黏度計測量結果 (sec)			平均時間 (sec)
		第一次	第二次	第三次	
蒸餾水					
E					
D					
C					
B					
A					

4. 溶液 E 不同溫度之黏度測量結果

溶液 E 濃度:

溫度 (°C)	奧士瓦黏計度測量結果 (sec)			平均時間 (sec)
	第一次	第二次	第三次	

助教簽核：

日期：