

聚合物特性黏度称重增浓外推测试新方法

黄美荣 陆亚清 李新贵

(同济大学材料学院混凝土材料国家重点实验室, 上海 200092)

摘要:根据黏度测量基本原理建立了聚合物稀溶液特性黏度测试新方法——称重增浓外推法。使用这种方法测定了一系列刚性链大(键共轭结构聚合物的特性黏度, 其比浓黏度 η_{sp}/c 以及比浓对数黏度 $\ln(\eta_r/c)$) 分别与浓度的关系曲线均呈现良好的线性关系。和传统的稀释外推法以及单点法如 Maron 法、Solomon-Ciuta 法和算图法相比, 称重增浓外推法具有数据可靠、准确、低有机溶剂消耗和操作连续省时等优点。

关键词:特性黏度; 测试方法; 称重增浓外推法

中图分类号: TQ323

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2003)02-0034-03

An improved method for measurement of polymer's intrinsic viscosity

HUANG Mei-rong, LU Ya-qing, LI Xin-gui

(State Key Laboratory of Concrete Materials Research, College of Materials Science & Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: An improved technique, weighing and concentrating extrapolation for determination of intrinsic viscosity of polymer, was presented according to the basic principle of the viscosity measurement. The intrinsic viscosity of a series of polymers which have (conjugated chain structures) was tested. The obvious linear relationships between reduced viscosity η_{sp}/c and concentration, inherent viscosity $\ln(\eta_r/c)$ and concentration are obtained for the measurement. As compared with the conventional dilute extrapolation measurement and the one-point determination, such as Maron's, Solomon-Ciuta's, and the graphical method, the new technique has several advantages including reliability, precision, little organic solvent consumption, continuity and time saving. The new technique is substantially an improvement of the conventional dilute extrapolation measurement. It possesses characteristics of micromatation, environmental protection and convenience.

Key words: intrinsic viscosity; measurement; weighing and concentrating extrapolation

黏度法测量聚合物的分子质量, 实验设备简单, 操作方便, 能测量的分子质量范围很宽, 而且具有相当好的实验精度, 现在仍被广泛采用^[1-3]。目前常用的特性黏度测试法有稀释外推法和单点法, 笔者试图保留稀释外推法和单点法的优点, 摒弃缺点, 建立了称重增浓外推法测试聚合物的特性黏度的新方法。该方法测定快速, 数据可靠准确。

1 测量装置及溶液配制

1.1 测量装置

此方法测试装置可沿用稀释法装置。黏度计毛细管的大小由所用溶剂决定, 其流出时间应不少于 100 s。温度对流出时间的测试影响很大, 需要将恒温槽温度精确控制到 $\pm 0.05^\circ\text{C}$, 同时保证能有效地控制温度, 整个恒温水槽各部分的温度均匀。

1.2 聚合物溶液配制

准确称取聚合物粉末样品 m_0 放入事先称重的 10 mL 容量瓶中, 加入约 2/3 的溶剂震荡溶解, 对于溶解性差的样品置于暖箱中溶解 72 h, 并间歇摇晃。待样品完全溶解后, 在恒温水浴中补加溶剂至刻度

收稿日期: 2002-11-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20274030 和 20174028)

作者简介: 黄美荣(1963-), 女, 硕士, 副教授, 主要从事功能高分子材料的合成及性能研究; 李新贵(1963-), 男, 博士, 研究员, 博导, 长江学者, 主要从事功能高分子材料的合成及表征研究, 通讯联系人, lixingui@tongji.edu.cn。

线,摇匀后称重,得瓶中溶液重 m_0 。

用3号(或2号)砂芯漏斗过滤,滤液装入另一个10 mL容量瓶中,盖好瓶盖待用。观察砂芯漏斗,若有可转移的不溶物,将其水洗后烘干并称重,记为 m_b 。计算所配制溶液的浓度 $c_0 = (m_0 - m_b)/0.1$ (单位为 g/dL) 和密度 $\rho = (m - m_b)/10$ (单位为 g/mL)。

2 测试步骤

(1)在乌氏黏度计中准确加入10 g左右的纯溶剂,由纯溶剂的密度 ρ_0 可计算出所加入的溶剂体积 V_0 ,测取溶剂的流出时间 t_0 。

(2)在该黏度计中第一次准确加入1/5~1/6的上述配好的聚合物溶液,混匀恒温后测取流出时间 t_1 。此次所取溶液质量记为 m_1 ,其相应体积为 $V_1 = m_1/\rho$,黏度计中溶液浓度为

$$c_1 = [m_1 \cdot (m_0 - m_b)/(m - m_b)]/[0.01(V_0 + V_1)]$$

(3)在该黏度计中第二次准确加入1/5~1/6的上述配制的聚合物溶液,混匀恒温后测取 t_2 ,此次所取溶液质量记为 m_2 ,其相应体积为 $V_2 = m_2/\rho$

(mL),黏度计中溶液浓度为

$$c_2 = [(m_1 + m_2) \cdot (m_0 - m_b)/(m - m_b)]/[0.01(V_0 + V_1 + V_2)]$$

(4)第 i 次加入1/5至1/6的上述配制的聚合物溶液,混匀恒温后测取流出时间 t_i ,此次所取溶液质量记为 m_i ,其相应体积为 $V_i = m_i/\rho$ (mL),黏度计中溶液浓度为

$$c_i = \frac{(m_1 + m_2 + \dots + m_i)(m_0 - m_b)}{0.01(V_0 + V_1 + V_2 + \dots + V_i)(m - m_b)}$$

依次类推,直至所有聚合物溶液加完,得5~6个浓度下的流出时间。溶剂和溶液流出时间的测取与传统的稀释外推法相同。每个浓度下至少测试3次,数据相差不超过0.2 s,取3次结果算术平均值。

3 测试实例与数据处理

笔者所在课题组利用称重增浓外推法测定了自行合成的一系列刚性链大 π 键共轭结构聚合物的特性黏度,经过两年多的实践,很好地实现了新方法使用价值,获得了一些测试经验和规律。现以邻氯苯胺与苯胺共聚物样品的特性黏度测试为例,测试温度为 $(25 \pm 0.05)^\circ\text{C}$,所用溶剂为 N-甲基吡咯烷酮。原始数据记录及中间结果计算值列于表1。

表1 称重增浓外推法测试邻氯苯胺与苯胺共聚物的特性黏度数据记录

所加溶液质量 m_i/g	相应体积 V_i/mL	黏度计中溶液 浓度 $c_i/\text{g}\cdot\text{dL}^{-1}$	聚合物溶液流出时间平均值/s (纯溶剂的平均流出时间 $t_0 = 154.56$ s)				$\eta_r = t/t_0$	$\ln(\eta_r/c)$	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$	η_{sp}/c
			t_1	t_2	t_3	t				
			1.6802	1.6394	0.04677	160.01				
1.5952	1.5564	0.08036	164.54	164.59	164.59	164.57	1.0648	0.781	0.0648	0.806
1.9733	1.9254	0.1123	169.12	169.14	169.17	169.14	1.0944	0.803	0.0944	0.841
2.0001	1.9515	0.1373	173.11	173.14	173.17	173.14	1.1202	0.827	0.1202	0.875
2.1197	2.0682	0.1582	176.84	176.86	176.76	176.82	1.1440	0.850	0.1440	0.910

根据经验公式:

$$\text{Huggins 公式} \quad \eta_{sp}/c = [\eta] + k[\eta]^2 c \quad (1)$$

$$\text{Kramer 公式} \quad \ln \eta_r/c = [\eta] - \beta[\eta]^2 c \quad (2)$$

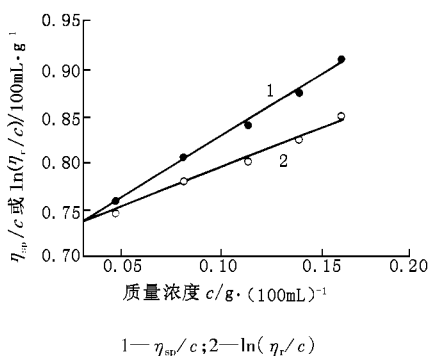
将 η_{sp}/c 对 c 和 $\ln \eta_r/c$ 对 c 作图,可得两条直线,如图1所示。两直线在纵坐标上交于一点,其截距即为特性黏度 $[\eta]$ 。该实例中求得截距为 0.74 dL/g。

从图1可以看出, $\eta_{sp}/c \sim c$ 和 $\ln(\eta_r/c) - c$ 关系曲线均呈现很好的线性关系,且两直线能在纵坐标上交于一点,这都说明了新方法的精确性。然而,图1中的 $\eta_{sp}/c - c$ 和 $\ln(\eta_r/c) - c$ 关系直线的斜率都为正值,并非如公式推导及一般实验手册上所言的两条直线的斜率一正一负。但使用常规的稀释外

推法也会出现同样的现象。 $\ln(\eta_r/c) - c$ 的直线斜率呈现正值,与新方法本身无关。这可能与聚合物本身的刚性链结构有关,所测试的邻氯苯胺与苯胺的共聚物有着与常规聚合物不同的刚性大 π 键共轭结构。另一方面,就特性黏度的两种数学表达式而言,Huggins 公式中的 k 值和 η_{sp}/c 值物理含义明确,是一个与高聚物结构和形态有关的物理量;而 Kramer 公式中的参数物理意义含糊,仅仅是一种数学运算式。因此若测试中遇到类似现象,可以 $\eta_{sp}/c - c$ 的关系作基准来外推求得高聚物的特性黏度。

杨海洋等^[4]在对聚乙烯吡咯烷酮水溶液的特性黏度测试时,提出将聚合物稀溶液的流出时间-浓度的直线外推至浓度为零时的流出时间作为纯溶剂

的流出时间来处理数据的改进方法,即省去了测试纯溶剂流出时间的麻烦,又使实验结果更为合理。但用该方法来处理本系列聚合物黏度测试数据,却得不到 $\eta_{sp}/c-c$ 对浓度的直线关系。因此这一改进方法不适合于本体系黏度的测定,这可能与水溶性聚合物稀溶液与毛细管壁作用的特殊性有关。



测试溶剂为 N-甲基吡咯烷酮,温度为 25℃

图 1 称重增浓外推法测试邻氯苯胺与苯胺的共聚物的特性黏度

4 称重增浓外推法的特点

目前常用的黏度测试法有单点法和稀释外推法。单点法通过测量一个浓度下一个相对黏度值得高聚物的特性黏度,是一种快捷的黏度测试方法。目前常用的单点法有 Solomon - Ciuta 法、Maron 法和算图法亦即平行轴作图法^[5-7]。Solomon - Ciuta 法的应用受到多种条件的制约^[1,8], Maron 法需要事先得知高聚物的 k 和 β 值,算图法则需要预先求得标准曲线才能进行运算。加上单点法的测试精度不如外推法,因此通常只是在需要迅速估计分子质量时使用,特别是在仅仅只做分子质量的相对比较时才采用。稀释外推法准确可靠,是目前广泛应用的方法。但这种方法也存在许多问题,如耗时而繁琐,溶剂消耗量很大等,尽管研制出了黏度测试仪,减轻了劳动强度,但溶剂消耗量却有增无减。相对而言,

称重增浓外推法有以下几个优点:

(1) 稀释外推法每测定一个黏度值需消耗至少 70 mL 的溶剂,而称重增浓外推法中只需要 20 mL,在批量测试时更能体现优越性。一点法虽然也节省溶剂,但它在很大程度上是以牺牲准确度为代价的。而称重增浓外推法无此缺点,相反它还完全保留了稀释外推法数据可靠、准确性高的特点。

(2) 在测定纯溶剂的流出时间时,常规稀释法要求将测试后的纯溶剂从黏度计中倒出,并须重新洗涤黏度计。而称重增浓外推法中在测定了纯溶剂的流出时间后,不须倒出,继续逐次加入待测样品的浓溶液测试即可,节省了操作时间。

该法由于每次加入的聚合物溶液的量不是一个固定值,而很难在数据处理时像稀释外推法那样使用相对浓度来作图。然而在计算机广泛普及的今天,使用 Excel 和 Origin 应用软件,这方面已不存在任何困难。

该法可应用于所有聚合物样品的黏度及分子质量的测定,其溶剂和黏度剂的选用原则与稀释外推法相同,还特别适合于实验室自行合成的少量研究试样或其他珍贵的外来样品,尤其是对于那些在常见溶剂如四氢呋喃、甲苯或水中不溶解的聚合物样品而无法进行普通凝胶渗透色谱(GPC)测试,以及那些虽然可在有机溶剂中溶解但有颜色而无法进行激光光散射法测试的聚合物样品。

参考文献

- [1] 虞志光. 高聚物分子量及其分布的测定[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1986. 11 - 49.
- [2] 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理[M]. 上海: 复旦大学出版社, 1991. 174 - 184.
- [3] Yang D, Adams P N, Mattes B R. [J]. Synthetic Metals, 2001, 119(1 - 3): 301 - 302.
- [4] 杨海洋, 李浩, 朱平平, 等. [J]. 化学通报, 2002(9): 631 - 634.
- [5] Liu Y. [J]. J Appl Polym Sci, 2001, 82(14): 3396 - 3401.
- [6] 刘德新, 吴和融. [J]. 塑料工业, 1989, (1): 51 - 54.
- [7] 李新法, 沈百拴, 杨进元. [J]. 1990, 8(1): 26 - 31. ■

欢迎订阅 2002 年《现代化工》合订本!