

聚合物稀溶液粘数和特性粘数测定

代替 GB 1632—79

Determination of viscosity number and limiting viscosity number of polymers in dilute solution

本标准等效采用国际标准 ISO 1628/1—1984《聚合物稀溶液粘数和特性粘数测定方法标准化导则——第一部分:通用条件》。

1 主题内容与适用范围

本标准规定了聚合物稀溶液粘数和特性粘数测定方法标准化导则及通用条件。

本标准适用于指导建立各种聚合物稀溶液粘度测定标准。若没有单独的某一种聚合物稀溶液粘度测定标准,本标准可作为通用的指南。

附录 A 和附录 B 详述了清洗仪器的方法和重要的误差来源。

2 定义和单位

2.1 适用于各种液体的定义

2.1.1 粘度:动态粘度·η

流体在两个平行平面之间作剪切运动,其中一平面在本平面内运动时,相对于另一平面作线性匀速运动。则此流体的粘度可按牛顿方程定义如下:

τ = η · γ̇(1)

式中:τ——剪切应力;

η——粘度;

γ̇——剪切速率或速度梯度(dv/dZ);

v——一平面相对于另平面的速度;

Z——两平面垂直距离。

注:常称的粘度是指“牛顿型粘度”,此时剪切应力对剪切速率之比是常数。对于高聚物溶液,通常显示非牛顿型行为。即真比值随剪切速率的改变而变化,该比值通常称为该相应剪切速率下的“表观粘度”。

粘度的量纲为:ML⁻¹T⁻¹

在国际单位制中,它的单位是:Pa·s。在实际使用中,多采用它的千分之一(10⁻³ Pa·s),它相当于厘泊(cP),但后者现在不再推荐。

2.1.2 运动粘度ν

ν = η / ρ(2)

式中:ρ——测定粘度时的温度下的流体密度。

它的量纲为:L²T⁻¹

国家技术监督局 1993-03-03 批准

1993-12-01 实施

在国际单位制中,它的单位是 $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

在实际应用中,多采用它的百万分之一($10^{-6}\text{m}^2\text{s}^{-1}$),即 $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,它相当于厘泊(cSt),后者现在不再推荐。

2.2 适用于聚合物溶液的定义

2.2.1 粘度比(曾称相对粘度)

一定浓度的聚合物溶液和溶剂在同一温度下的粘度 η 和粘度 η_0 之比:

$$\frac{\eta}{\eta_0} \dots\dots\dots (3)$$

是一个无量纲的数值。

2.2.2 粘度比增量(曾称增比粘度)

$$\left(\frac{\eta}{\eta_0}\right) - 1 = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \dots\dots\dots (4)$$

是一个无量纲的数值。

2.2.3 粘数, V. N. (曾称比浓粘度)

粘度比增量与溶液中聚合物浓度之比:

$$\text{V. N.} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \rho_p} \dots\dots\dots (5)$$

它的量纲为: M^{-1}L^3

在国际单位制中,它的单位是 m^3/kg 。

在实际使用中,多采用它的千分之一($10^{-3}\text{m}^3/\text{kg}$),即 mL/g 。

通常在低浓度下(低于 0.01 g/mL)测定粘数,除非对低分子量聚合物才提高浓度。

2.2.4 对数粘度(曾称比浓对数粘度,固有粘度)

粘度比的自然对数与溶液中聚合物浓度之比:

$$\frac{\ln\left(\frac{\eta}{\eta_0}\right)}{\rho_p} \dots\dots\dots (6)$$

其量纲和单位同 2.2.3。

2.2.5 特性粘数 $[\eta]$

无限稀释时粘数或对数粘数的极限值:

$$[\eta] = \lim_{\rho_p \rightarrow 0} \left(\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \rho_p} \right) \dots\dots\dots (7)$$

$$[\eta] = \lim_{\rho_p \rightarrow 0} \frac{\ln\left(\frac{\eta}{\eta_0}\right)}{\rho_p}$$

其量纲和单位同 2.2.3。

注: 剪切速率对 2.2.1 至 2.2.5 各条的影响已被忽略。因为对于粘数、对数粘数和特性粘数小于 500 mL/g 时,其影响通常可忽略。严格地说,上述定义只有在剪切速率无限小的极限时,才是正确的。

3 测量

用毛细管粘度计测量 2.2 条中所需的数据。在规定的温度和大气压下,于同一支粘度计中测量一定

体积的溶剂和溶液的流经时间 t_0 和 t 。流体的流经时间与它的粘度的关系,可用 Poiseuille-Hagenbach-Couette 方程表示:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} = Kt - \left(\frac{A}{t}\right) \dots\dots\dots(8)$$

式中: K ——粘度计常数;
 A ——动能改正参数;
 ρ ——液体密度。

如果动能改正 A/t 可以不予考虑,式(8)简化为:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} = Kt \dots\dots\dots(9)$$

本标准中,当 A/t 小于溶剂粘度的 3% 时,可忽略不计(见附录 B)。除此之外,如果溶剂和溶液的密度差又小于 0.5% 时,就可用流经时间比 t/t_0 表示粘度比 η/η_0 。

4 仪器

4.1 毛细管粘度计¹⁾

乌氏(Ubbelohde)悬液式粘度计。推荐使用附录 B 图 B1 上标明尺寸的粘度计。同时,也推荐使用表 1 所列的乌氏粘度计。

表 1 推荐用于测定聚合物稀溶液粘度的乌氏粘度计

溶剂的运动粘度 mm ² /s	毛细管直径 (±2%) mm	C 球体积 (±5%) mL	P 管内径 (±5%) mm	粘度计型号
0.15~0.30	0.24	1.0	6.0	0
0.31~0.50	0.36	2.0		0C
0.51~0.75	0.46	3.0		0B
0.76~1.50	0.58	4.0		1
1.51~2.50	0.73			1C
2.51~5.00	0.88			1B
5.01~15.00	1.03			2

4.2 粘度计架

能将粘度计垂直固定在恒温浴中。

4.3 恒温浴

透明液体或蒸汽浴,具有足够深度。即粘度计中试样部分离恒温浴介质表面和浴底部各不少于 20 mm。

恒温浴的控温精度:在 25~100℃ 范围内,离规定温度的变化不得大于 0.05℃;高于 100℃ 时,最大

采用说明:

1) ISO 1628/1 推荐的粘度计(见表 1),流经时间的范围较宽,不便使用。在附录 B 表 B1 中,推荐一系列按溶剂品种分类的乌氏粘度计。

为 $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ 。

4.4 测温装置

已知校正值的液体温度计,在使用范围内是全浸式。读数精度 0.05°C 。具有相当精度的其他测温器也可使用。

4.5 计时器

可采用读数刻度至少 0.2 s ,并在 15 min 内其速率稳定在 $\pm 0.1\%$ 的任何计时器。

5 溶液

5.1 溶液制备

聚合物在溶剂中溶解,应该得到没有微凝胶和缔合大分子的“真”溶液。并且,其降解也应降到最小程度。为此,要严格规定溶解的步骤,并推荐考虑下列因素:

- a. 溶剂。必要时还要做前处理;
- b. 所用的设备及搅拌方法;
- c. 制备溶液时,系统所保持的温度范围;
- d. 聚合物在没有降解或恒定降解时完全溶解所需的时间;
- e. 所用的稳定剂和保护气氛;
- f. 如果溶液过滤的话,要注明条件。

5.2 浓度

如果没有标准,则除上述因素外,还将仔细考虑溶剂和溶液浓度的选择。选择溶液浓度时,要使溶液的流经时间(t)和溶剂的流经时间(t_0)之比在 $1.2\sim 2.0$ 范围之内(见注)。因此,对于一个给定的聚合物-溶剂体系,按照被测聚合物试样的摩尔质量,可采用多种浓度。浓度最好用每毫升溶液所含的聚合物质量(g/mL)表示。

注:为了保证测量流经时间的差有足够的精度,有必要规定 1.2 的下限。因为在高摩尔质量时,虽然在通常的浓度,也会存在切变的影响和粘度对浓度的非线性关系,故推荐 2.0 的上限。

6 测量温度

按照充分溶解性和其他技术要求来选择温度。对某一聚合物-溶剂体系而言,必须保持温度均匀性和规定温差。尽可能选择 $25\pm 0.05^{\circ}\text{C}$ 。如果采用其他温度,应在报告中注明。

7 步骤

按照下述步骤,在同一支粘度计中,连续地测量溶液和溶剂的流经时间。

7.1 建立装置

使恒温浴保持在规定的试验温度。

将清洁干燥的粘度计(见附录 A)离垂直线倾斜 30° ,通过 L 管,注入足量试液,致使当粘度计垂直时,其液面在两注液刻线之间。避免在粘度计中产生截留气泡。第一次注液可离开恒温浴进行。

将粘度计装入恒温浴,确保 N 管垂直。保持一段时间,使粘度计达到恒温浴相同的温度。如果在 25°C 测量,则 15 min 已足够;若在高温,则需较长时间。应当避免不必要的拖延,因为已经发现,当与新装液的粘度计达到温度平衡后,很快能得到非常一致的结果。

7.2 测量流经时间

当温度平衡达到后,关闭 M 管。吸 N 管或在 L 管上加压,使液面上升至 E 刻线上方约 5 mm 处,关 N 管,使其保持此液面。

开启 M 管,使液体从毛细管 R 的下端下落。

当液体从毛细管下端流尽并低于 M 管的 F 端时,开启 N 管。测量液体弯月面的下底通过 E 刻线的

上边到 F 刻线的上边的流经时间。读准至 0.2 s。对于含有少量细微分散颜料(如碳黑)的聚合物溶液,必须观测弯月面的顶线。

借助于连接在管子上的清洁软管上的塞子或夹子,很容易进行开启和关闭管子。要确保没有绒毛或其他污染物进入管子。

第一次流动不能计为流经时间的测量,立即反复测量流经时间,毋需倒空和重装,直到两次连续的流经时间差符合 0.25% 之内。取其平均值作为流经时间。

如果溶剂的两次连续的平均流经时间测定差大于 0.4 s,则需清洗粘度计。

注意: 当使用如浓硫酸等危险性液体时,要特别小心。

8 分析结果的计算

结果最好以粘数(V. N.)表示, mL/g。按式(10)计算:

$$V. N. = \frac{t - t_0}{t_0 \rho_p} \dots \dots \dots (10)$$

式中: t ——溶液的流经时间, s;

t_0 ——在同一支粘度计中溶剂的流经时间, s;

ρ_p ——溶液的质量浓度, g/mL。

结果也可以特性粘数 $[\eta]$ 表示。例如为了比较不同平均摩尔质量的聚合物,必须采用不同浓度(见 5.2)。

特性粘数可以一系列浓度分别为 $\rho_1, \rho_2, \rho_3 \dots$ 测得的粘数中计算而得,它们的浓度比例近似于 1:2:3……。利用粘数值(纵坐标)对浓度(横坐标)做图,并将此线外推至浓度 0,从纵坐标上读取特性粘数。

注:推荐用最小二乘法分析实验数值。

特性粘数也可由一个粘数值计算而得。如式(11):

$$[\eta] = \frac{V. N.}{1 + k' \cdot \rho \cdot V. N.} \dots \dots \dots (11)$$

式中 k' 是一个经验常数。通常在 0.2~0.3 之间。它必须从事先测量两个不同浓度下的粘数,按式(12)计算而得:

$$k' = \frac{V. N. _2 - V. N. _1}{V. N. _1 V. N. _2 (\rho_2 - \rho_1)} \dots \dots \dots (12)$$

在计算 k' 时,最好是测量几个浓度,并依 V. N. 对 ρ_p 做图,通过实验点做直线。再选线上两个点的值代入式(12),求得 k' 。

9 试验报告

试验报告包括下列几项:

- a. 注明参照本标准。如果有被测聚合物单独标准时,也要注明;
- b. 被测样品的完整标识。包括型号、批号及制造厂的代号等;
- c. 溶液的浓度,有关溶剂的说明和制备溶液的详细情况;
- d. 所用的粘度计的详细说明;
- e. 试验温度;
- f. 试验结果;
- g. 试验日期及操作人员。

附录 A

仪器的清洗

(补充件)

与试验液体接触的全部仪器和部件都必须非常清洁,这是本方法成败的关键。粘度计中任何杂物,如灰尘、液体残渍或细丝都会使试验招致失败。

试验前,粘度计和所用的部件(玻璃器皿、吸管、烧结玻璃过滤器、橡皮管等)都要清洗干净,要用合适的洗涤剂。如用王水除去玻璃器皿中的无机残留物;用合适的溶剂除去油渍和油污。待仪器干后,再用新配制的铬酸清洗液在不低于 20℃ 下浸泡过夜。为了更有效地清洗,洗液最好先在水浴上小心加温。

倒出洗液,用蒸馏水或去离子水至少洗五次,在 100℃ 以下的烘箱中干燥。或者用蒸馏、干燥、过滤过的丙酮至少冲洗五次。并用经过滤的干燥空气慢气流吹干或最好用真空抽干。

当连续测定两个性质相似的试样的流经时间之间,粘度计可按下述步骤清洗:倒尽试液,用经蒸馏、过滤的挥发性溶剂彻底冲洗,在抽气的情况下,用经过滤的干空气慢气流干燥或在烘箱中 100℃ 以下烘干。清洗的效果可通过给定溶剂在该粘度计中的流经时间保持不变来检查。

如果下一个被测溶液是类型相同粘度相近的聚合物溶液,则可用待测溶液洗粘度计后,再将余下的待测溶液注入粘度计。

对用于有机硅液体和氟碳化合物的粘度计要专用,并经常标定检查。特别注意,不要让这些液体直接或间接(如接触被这些液体污染过的溶剂)污染其他仪器。

注意:用王水和铬酸洗液时,要特别小心!最好戴护目镜和橡皮手套。若溅到皮肤上,则用大量冷水冲洗,并避免吸入其蒸气。

附录 B

误差来源

(补充件)

本标准是测定聚合物稀溶液粘度性质方法的指南。这些性质(如粘度比等)已在第 2 章中明确定义。由本法测得的结果与粘度的绝对测量相比,具有较高的再现性。因为对于溶剂和溶液来说,许多设备误差是相近的,可相互抵消。

B1 测量原理

第 2 章中定义的粘度比等函数可从溶液和溶剂的流经时间计算得到。在重力下液体通过悬液式乌氏粘度计的毛细管流动,其流经时间与流体的运动粘度成正比(见第 3 章)。这等于说动能和其他误差是可以忽略的,并且溶剂和溶液的密度差也可忽略不计。因此必须对某些可能有的误差的重要性进行讨论。

B2 误差来源

毛细管粘度计最主要的误差来源归纳如下:

- a. 表面张力;
- b. 毛细管末端效应;
- c. 滴沥效应(即流经体积误差);
- d. 粘滞热效应;
- e. 粘度计垂直度偏差;

- f. 静压头偏差;
- g. 蒸发损失;
- h. 浓度和流经时间的误差;
- i. 剪切效应;
- j. 温度波动和测温误差;
- k. 动能。

幸好在提出的方法中,大多数影响可以忽略不计。在乌氏粘度计中进行有机溶剂的粘度相对测量时,由于表面张力、末端效应和滴沥效应等所引起的误差通常非常小。

溶剂的蒸发损失和浓度的误差与试验过程有关,这些在试验方法中必须考虑到(见第5章)。

溶剂的流经时间至少要70~80 s,以便测量具有好的再现性,但不能大于200 s,以免溶液的流经时间过长。

剪切速率的影响可能很严重,因为聚合物溶液往往是非牛顿型的。严格地说应该在很低的剪切速率下测量,然而在通常情况下,剪切速率高达1 000 s⁻¹,或者更高。幸好剪切速率效应可以证明是非常小的,除非聚合物的摩尔质量大于10⁶ g/mol,而这种聚合物在商业上很少碰到。并且为了标准化的目的考虑剪切速率的影响也是很现实的。解决此问题的较好途径是规定一个粘度计尺寸的公差,通过此办法使在不同实验室中测试同样的聚合物时,其剪切速率接近重复。

最后的结论是:用乌氏粘度计进行测量时,最主要的误差来源是动能项。其数值可能相当大。例如三氯甲烷(氯仿)在内径为0.58 mm的标准乌氏粘度计中测量时,有15%左右,对粘度造成的误差可达30%。

B3 粘度计选择¹⁾

因为将动能改正引入标准是不现实的,必须按下法之一选择粘度计:

B3.1 动能项可忽略不计;

B3.2 它是常数或不同实验室中很好重复。后者是难以实现的。依靠静压差驱动的液体,在毛细管中流动的行为符合 poiseuine 方程:

$$\nu = \frac{\pi ghR^4t}{8LV} \dots\dots\dots (B1)$$

- 式中: g ——重力加速度,980 mm/s²;
- h ——平均等效液柱高,mm;
- R ——毛细管半径,mm;
- L ——毛细管长度,mm;
- V ——储液球(C球)体积,mm³;
- t ——流体流经时间,s;
- ν ——流体的运动粘度,mm²s⁻¹。

实际上,有部分位能转化成动能,式(B1)变为:

$$\nu = \frac{\pi ghR^4t^{-2}}{8LV} - \frac{V}{8\pi Lt} \dots\dots\dots (B2)$$

采用说明:

1) 本标准对 ISO 1628/1 的 B3 作了修改。原文仅从式(B4)得出动能改正系数 X 与 C 球体积 V 和流经时间 t 无关的结论。本标准做了修改,并提出合适的粘度计规格(见表 B1)。

上式右边第二项称动能项,它所占的百分数称动能改正系数(X),按式(B3)计算:

$$X = \frac{V^2}{\pi^2 g h R^4} \cdot \frac{1}{t^2} \dots\dots\dots (B3)$$

$$\approx \frac{g h R^4}{64 \nu^2 L^2} \dots\dots\dots (B4)$$

$$\approx \frac{V^2}{8 \pi L V} \cdot \frac{1}{t} \dots\dots\dots (B5)$$

从式 B3 至 B5 可知,毛细管的半径 R 和长度 L ,平均等效液柱高 h ,储液球体积 V ,流体运动粘度 ν 和流经时间 t ,都能影响动能改正系数。尤其是毛细管半径的微小改变,将严重影响流经时间和动能改正系数。

为了避免在日常的粘度测量中进行动能改正和不同实验室的结果具有较好的互比性,本标准推荐了图 B1 所示的乌氏悬液式粘度计,并给出了加工参考表(见表 B1)。

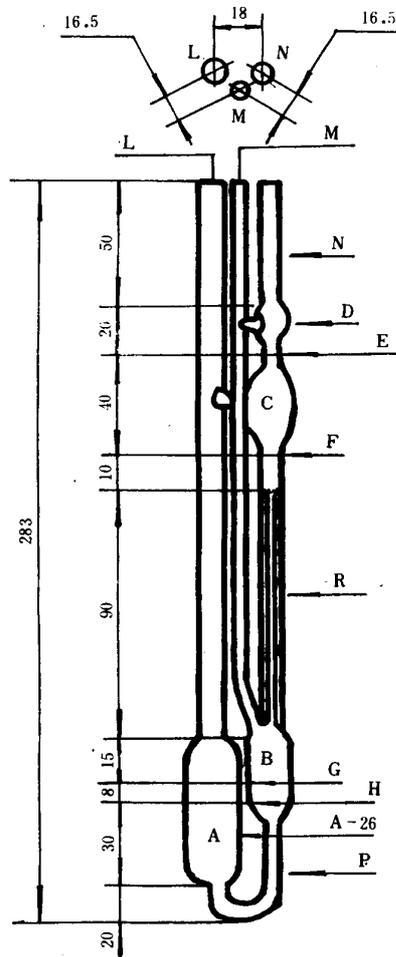


图 B1 乌氏悬液式粘度计
E 和 F—测量刻线;G 和 H—注液刻线

表 B1 粘度计加工参考表

编号	适用溶剂	运动粘度 ν $\text{mm}^2\text{s}^{-1}(25^\circ\text{C})$	C 球体积 V mL	毛细管内径 d cm
2~0.37	二氯甲烷	0.315	4.0±0.2	0.037±0.001
2~0.38	三氯甲烷	0.365		0.038±0.001
2~0.39	丙酮	0.388		0.039±0.001
2~0.41	乙酸乙酯	0.475		0.041±0.001
3~0.47	四氢呋喃	0.532	3.0±0.15	0.047±0.001
3~0.48	正庚烷	0.574		0.048±0.001
3~0.49	二氯乙烷 甲苯	0.623 0.640		0.049±0.001
0~0.54	氯苯 苯 甲醇 对二甲苯 正辛烷	0.675 0.690 0.692 0.700 0.735	4.0±0.2	0.054±0.001
4~0.56	乙酸丁酯	0.785		0.055±0.001
4~0.57	二甲基甲酰胺 水	0.855 0.893		0.057±0.001
4~0.59	二甲基乙酰胺	1.01		0.059±0.001
4~0.61	环己烷 二氧六环	1.10 1.17		0.061±0.001
4~0.64	乙醇	1.37		0.064±0.001
4~0.66	硝基苯	1.54		0.066±0.001
4~0.705	环己酮	2.10		0.0705±0.0015
4~0.78	邻氯苯酚 正丁醇	3.00 3.21		0.078±0.0015
4~0.80	苯酚四氯乙烷 1:1	3.34		0.080±0.0015
4~1.07	96%硫酸 93%硫酸 间甲酚	10.88 11.05 11.18		0.107±0.002

此粘度计有三个特点:

- a. 溶剂流经时间 $t=100\sim 130\text{ s}$;
- b. 动能改正系数 $X\leq 20\%$;

- c. 按常用溶剂分规格。其他溶剂,可按照相近的运动粘度获得合适的粘度计。
-

附加说明:

本标准由中华人民共和国化学工业部提出。

本标准由全国塑料标准化技术委员会化学方法分会归口。

本标准由上海市合成树脂研究所负责起草。

本标准主要起草人李菝。