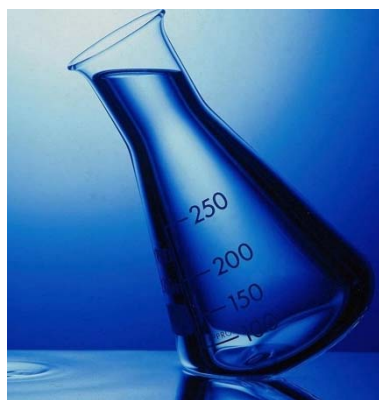




第三章

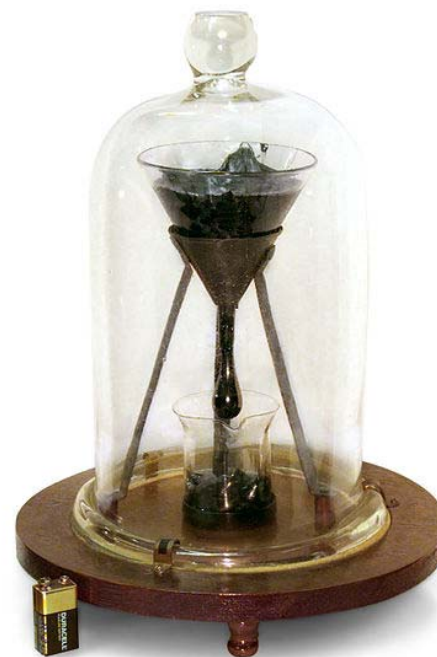
高分子的 溶液性质



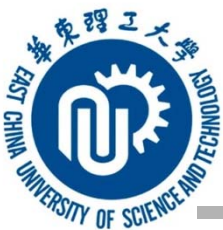
五、粘度法

聚合物的分子量远大于溶剂

溶液的粘度将大于纯溶剂的粘度



昆士兰大学



粘度的几种表示方法

η : 溶液粘度 η_0 : 溶剂粘度 C : 浓度

(1) 相对粘度 $\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0}$

(2) 增比粘度 (粘度的相对增量) $\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_r - 1$

(3) 比浓粘度 (粘数) $\frac{\eta_{sp}}{C}$ 单位 cm^3/g



粘度的几种表示方法

(4) 比浓对数粘度 (对数粘数)

$$\frac{\ln \eta_r}{C} = \frac{\ln(1 + \eta_{sp})}{C} \quad \text{单位 cm}^3/\text{g}$$

(5) 特性粘数 (极限粘数)

定义：溶液无限稀释时 ($C \rightarrow 0$) 的比浓粘度或比浓对数粘度，其值与浓度无关

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C} = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\ln \eta_r}{C} \quad \text{单位 cm}^3/\text{g}$$



基本原理

当溶剂和温度一定时，分子结构相同的聚合物：

相对分子量与特性粘数符合MHS方程

$$[\eta] = KM^\alpha$$

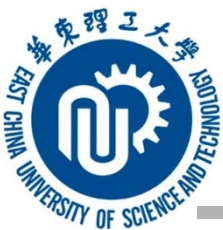
K 、 α ：与聚合物的结构、溶剂、温度有关，与分子量无关的常数（一定的分子量范围内）



K、 α 的确定

由MHS方程可知：

对于一定的高分子-溶剂体系在恒定的温度下，只要有
K、 α 值，就可由粘度法测得高分子稀溶液的特性粘
数，进而而求出聚合物的分子量



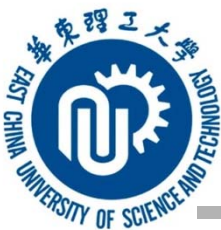
K、 α 的确定

$$\lg[\eta] = \lg K + \alpha \lg M$$

以每个聚合物样品的 $\lg[\eta]$ 对 $\lg M$ 作图，得一直线：

由直线的截距 $\lg K$ 求得 K

由直线的斜率求得 α



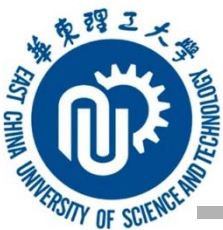
K、 α 的确定

- 用一组不同分子量的窄分布的聚合物样品，在确定的溶剂和温度下，分别：

用测定分子量的绝对方法测得聚合物样品的分子量

用粘度法测定这些样品的特性粘数

- 用作图法得到K和 α



$[\eta]$ 的测定

(1) 浓度与粘度的关系

特性粘数 $[\eta]$: η_{sp}/C 或 $\ln \eta_r / C$ 在 $C \rightarrow 0$ 时的外推值

高分子稀溶液粘度与浓度的关系可用很多经验方程表示

最原始的公式

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = \frac{[\eta]}{1 - k[\eta]C}$$

$$\frac{1}{1 - k[\eta]C} = 1 + k[\eta]C + (k[\eta]C)^2 + \dots \quad k[\eta]C \ll 1$$



稀溶液

$$\frac{1}{1 - k[\eta]C} = 1 + k[\eta]C$$



Huggins 方程

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + k[\eta]^2 C$$

线性方程，大多数聚合物在较稀的浓度范围内的溶液粘度与浓度的关系都符合上式

Kraemer 方程

$$\left\{ \begin{array}{l} \ln \eta_r = \ln(1 + \eta_{sp}) = \eta_{sp} - \frac{\eta_{sp}^2}{2} + \frac{\eta_{sp}^3}{3} + \dots \\ \frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + k[\eta]^2 C \end{array} \right. \quad (\eta_{sp} \ll 1)$$



$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\ln \eta_r}{C} = [\eta] + \left(k - \frac{1}{2}\right)[\eta]^2 C + \left(\frac{1}{3} - k\right)[\eta]^3 C^2 + \dots \\ k = \frac{1}{3} \quad \beta = \frac{1}{2} - k \end{array} \right.$$



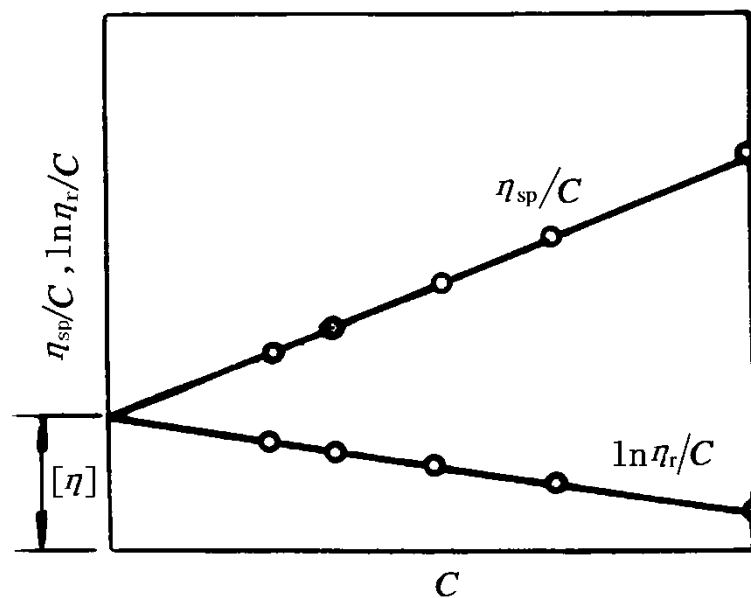
$$\frac{\ln \eta_r}{C} = [\eta] - \beta[\eta]^2 C$$

讨论

大多数高分子稀溶液的
粘度与浓度的关系式均
符合上述方程，且

$$k + \beta = \frac{1}{2}$$

Huggins 方程和 Kraemer
方程有共同的截距

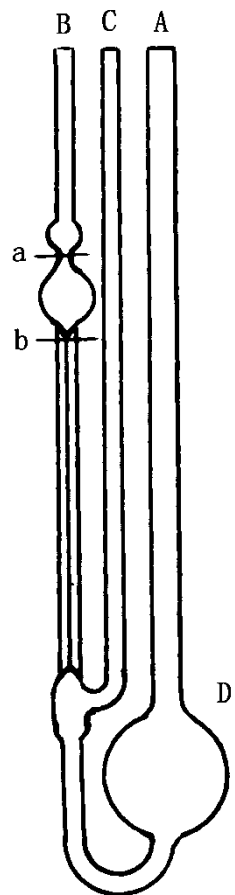


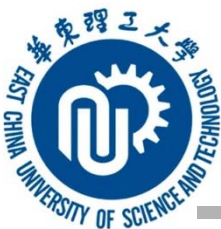
问题



如果两方程不相交于一点，
有两个截距。出现这种情况
时，选择什么方程的截距计
算分子量？

乌氏粘度计





测试原理

假定液体在毛细管中的流动是层流

$$\eta = \frac{\pi h g R^4 \rho t}{8 l V} - \frac{m \rho V}{8 \pi l t}$$

h : 等效液柱高度; l : 毛细管长度

g : 重力加速度; v : 刻度体积 (流出体积)

R : 毛细管半径; ρ : 液体的密度

m : 与乌氏粘度计的几何形状有关的常数, 其值接近于1

t : a 、 b 之间的液体流经毛细管的时间 (流出时间)



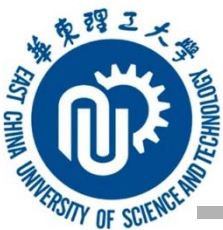
测试原理

$$\eta = A\rho t - \frac{B\rho}{t}$$

$$A = \frac{\pi g h R^4}{8 l V} \quad B = \frac{m V}{8 \pi l}$$



$$\eta_r = \frac{A \rho t - \frac{B \rho}{t}}{A \rho_0 t_0 - \frac{B \rho_0}{t_0}} = \frac{\rho \left(A t - \frac{B}{t} \right)}{\rho_0 \left(A t_0 - \frac{B}{t_0} \right)}$$



测试原理

$$\eta_r = \frac{\rho \left(At - \frac{B}{t} \right)}{\rho_0 \left(At_0 - \frac{B}{t_0} \right)}$$

$$\rho \approx \rho_0$$

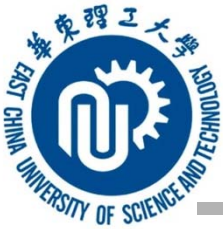


$$t_0 > 100s:$$
$$t(t_0) \gg 1/t(1/t_0)$$

合适的粘度计

$$\eta_r = \frac{t}{t_0}$$

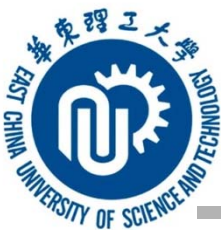
$$\eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0} = \frac{t}{t_0} - 1$$



测试方法

在粘度计测定中所用不同浓度的溶液，
一般是采用**稀释法**配制：

第一次测定用少量的浓度较大的溶液，
然后依次将一定量的溶剂加入粘度计中，
以配制不同浓度的溶液



溶液浓度的选择原则

- **浓度太高**：图的线性不好，外推结果不可靠（上述两个方程只适用于稀溶液体系）
- **溶液太稀**：溶液的流出时间与溶液的流出时间很接近，试样精度很差。恰当的浓度是使 η_r 在1.2-2.0之间
- **分子量较小**：为满足条件2，必须增高浓度，从而使溶液与溶剂的密度差增大。必须作密度校正



测定范围

$$3 \times 10^4 \sim 10^6$$

分子量很低 ($M < 3 \times 10^4$) : 由于分子链偏离无规线团构象, 使 $[\eta]$ - M 之间的关系发生改变

分子量太高 ($M > 10^6$): 由于粘度和分子量测定中的精确度降低, K, α 值可能发生变化

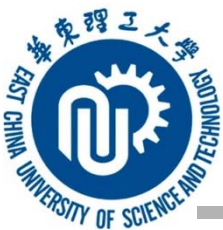


测定范围

□ 粘度法是一种测定分子量的相对方法

必须在确定的条件下，用一些列分子量已知的标准样品事先订定粘度与分子量的关系，才能根据这种关系由溶液的粘度计算聚合物的分子量

□ 粘度法测得的是粘均分子量

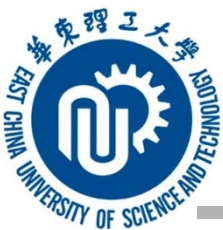


一点法

有时在生产过程中，需要快速测定相对分子量，或者要测定大量同品种的试样，就可以采用一点法。

一点法：在一个浓度下测定粘数，直接计算出 $[\eta]$ 值

一点法常用的计算公式有两个，每个都有自己的前提条件



一点法

$$(1) \quad k = \frac{1}{3} \quad \text{且} \quad k + \beta = \frac{1}{2}$$

$$[\eta] = \frac{[2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)]^{\frac{1}{2}}}{C}$$

$$(2) \quad \frac{k}{\beta} = \gamma \quad (\text{包含 } k = \frac{1}{3} \text{ 且 } k + \beta = \frac{1}{2} \text{ 的条件}), \quad \text{且 } \gamma \text{ 值与分子量无关}$$

$$[\eta] = \frac{\eta_{sp} + \gamma \ln \eta_r}{(1 + \gamma)C}$$



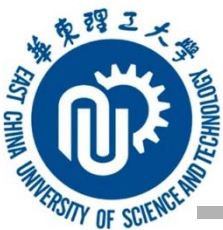
其他用途

(1) 测定溶胀因子 a

$$\frac{[\eta]}{[\eta]_{\theta}} = a^3$$

$[\eta]$: 在良溶剂中的特性粘数

$[\eta]_{\theta}$: 在 θ 溶剂中的特性粘数



其他用途

(2) 测定相互作用参数

$$\frac{[\eta]}{M^{\frac{1}{2}}} = K_{\theta} + \frac{1}{2} \Phi B M^{\frac{1}{2}}$$

$$B = \frac{1 - 2\chi_1}{\rho_2^2 \tilde{V}_1 \tilde{N}} \quad \Phi = 2.0 \times 10^{23} \sim 2.8 \times 10^{23}$$



其他用途

(3) 测定无扰尺寸

$$K_{\theta} = \Phi \left(\frac{\overline{r_0^2}}{M} \right)^{\frac{1}{2}}$$

只要测得 K_{θ} 就可以计算出无扰尺寸

(4) 可以证明：在 θ 溶剂中 $\alpha=0.5$

题外话

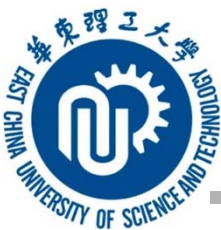


程镕时，1927年生，高分子物理及物理化学家，南京大学、华南理工大学教授。1991年当选为中国科学院学部委员。

90年代后，对毛细管粘度计测量溶液粘度时的界面效应进行了深入的实验和理论研究，解决了极稀浓度区粘度异常行为的本质和数据处理问题，在此基础上，又提出了高分子溶液粘度的团簇理论，此理论预计了钱人元提出的动态接触的存在，并进而证明聚电解质溶液粘度的特异性完全是测量粘度时的界面效应所造成，纠正了前人对此问题的误导。

课堂讨论





课堂讨论

1. 什么是相对粘度，增比粘度，比浓粘度，比浓对数粘度？
2. 什么是特性粘数？浓度对特性粘数有什么影响？
3. 影响特性粘数的因素有哪些？
4. 如何订定 K 和 α 值
5. 在手册查阅 K 和 α 值，应注意些什么问题？
6. 为什么说粘度法是测定分子量的相对方法？
7. 溶液的原始浓度对测得的粘均分子量有什么影响？如何选择溶液的浓度？
8. 一点法的使用条件是什么？什么情况下使用？