

從一個濃度的溶液粘度計算特性粘數

錢人元 張德猷

(中國科學院化學研究所)

高分子的特性粘數要從幾個濃度的溶液粘度數據外推得到,在某些情況下往往感覺不便,例如要很快知道結果,試樣很少,稀釋不便,實驗中途發生意外僅得一個數據等。因此文獻中有在給定濃度下(例如 0.5% 溶液)測定 η_r ,即以 $\frac{\eta_{sp}}{c}$ 或 $\frac{\ln \eta_r}{c}$ 代表分子量。

現在我們來看下面幾種表示溶液粘度數據的方程式^[1]:

$$\eta_r = \left(1 + \frac{[\eta]c}{n}\right)^n \quad (1)$$

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k_1[\eta]\eta_{sp} \quad (2)$$

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

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

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] e^{k[\eta]c} \quad (5)$$

假如在實驗的溶液濃度範圍內($\eta_r = 1.05-3.0$),這些式子中的參數 n, k_1, k', β, k 對給定的高分子、溶劑體系是一常數,並不依賴於分子量,那末只要對每一體系定出參數數值後,就可以從一個濃度的溶液粘度來計算特性粘數。當這些式子同樣好地表示實驗數據時,各參數間滿足一定的簡單關係^[1],當然事實上可能並不如此。式(1)中的 n 與式(4)、(5)中的 k', β 間的關係,可以把式(1)寫成 $[\eta]c$ 的幕級數展開式,即

$$\eta_r = 1 + [\eta]c + \frac{1}{2!}\left(1 - \frac{1}{n}\right)[\eta]^2c^2 + \dots,$$

或

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + \frac{1}{2}\left(1 - \frac{1}{n}\right)[\eta]^2c + \dots.$$

故

$$k' = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{1}{n}\right), \quad \beta = \frac{1}{2n}. \quad (6)$$

Krüger, Broser^[2]最先得到 n 與式(2)中 k_1 間的關係。 n, k', β 間的數值關係如下:

n	2	3	4	5	6	7	8	9	10
k'	0.250	0.333	0.375	0.400	0.417	0.429	0.437	0.444	0.450
β	0.250	0.167	0.125	0.100	0.083	0.071	0.063	0.056	0.050

一般直鏈高分子在良溶劑裏的 k' 數值約在 0.30—0.45 之間,在分子量不太小時對分子量的變化不大,所以 n 約自 2.5—8。 $n = 3$ 時就是櫻田^[3]的式子, $n = 8$ 時就是 Hess-Philippoff^[4]的

式子。Bennewitz^[5]曾用 $n = 1.5$ 來計算聚己內酰胺在 85% 甲酸裏的特性粘數。

從一個濃度的粘度數據,用式(1)、(2)來計算 $[\eta]$ 是最簡單的,即

$$[\eta] = \frac{n}{c}(\eta_r^{\frac{1}{n}} - 1), \quad (7)$$

和

$$[\eta] = \frac{\eta_{sp}/c}{1 + k_1\eta_{sp}}. \quad (8)$$

但是用式(3)、(4)時要解二次方程,用式(5)時要解指數方程,很不便利,因此 Roseveare, Poore^[6]曾建議對式(5)的圖解方法,他的方法也可以對式(3)、(4)應用。就是定義

$$X_1 \equiv k'[\eta]c, \quad (9)$$

$$X_2 \equiv \beta[\eta]c, \quad (10)$$

$$X \equiv k[\eta]c, \quad (11)$$

那末,式(3)、(4)、(5)變成

$$k'\eta_{sp} = X_1(1 + X_1) \quad (12)$$

$$\beta \ln \eta_r = X_2(1 - X_2) \quad (13)$$

$$k\eta_{sp} = Xe^X \quad (14)$$

畫出 $X_1(1+X_1)$ 對 X_1 , $X_2(1-X_2)$ 對 X_2 和 Xe^X 對 X 的曲線如圖 1,就可以從 $k'\eta_{sp}$, $\beta \ln \eta_r$, $k\eta_{sp}$ 和濃度值得到 $[\eta]$ 。

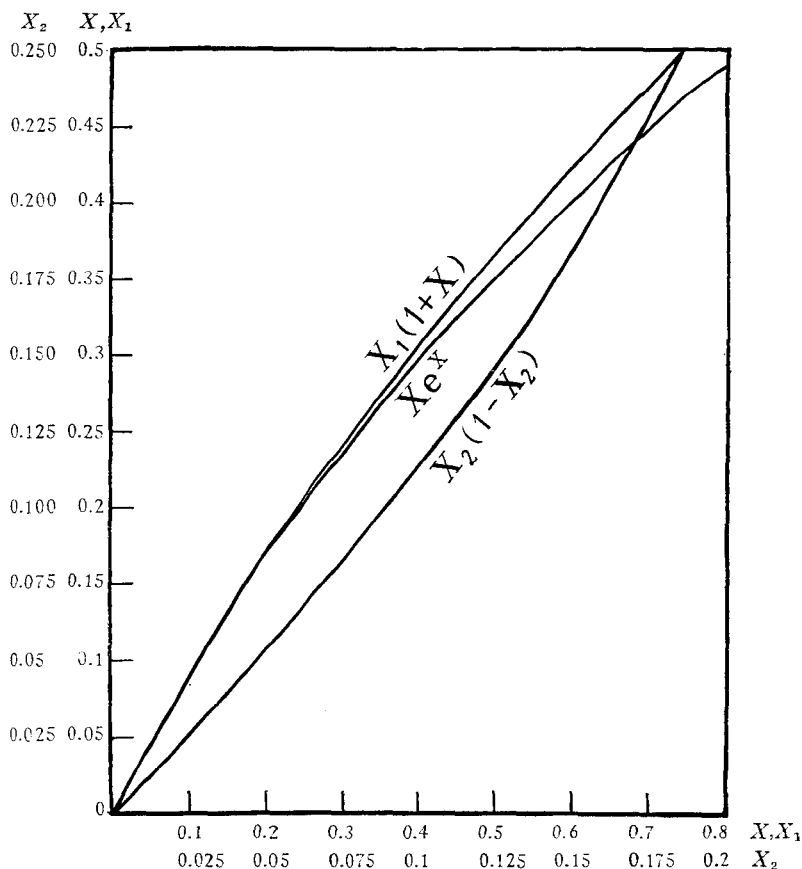


圖 1 $X_1(1+X_1)$ 對 X_1 , $X_2(1-X_2)$ 對 X_2 和 Xe^X 對 X 的曲線

用上述的這些方法從一個濃度的粘度數據計算 $[\eta]$ ，都受各式中參數數值的精確度和恆定性所限制。同外推值比較，一般偏差可以在 2—5% 以內。

現在用聚己內酰胺、40% 硫酸^[7]和聚甲基丙烯酸甲酯、苯^[8]兩個體系的粘度數據*，從 $\eta_r \sim 1.5$ 的一個數據用式(7)、(12)、(13)、(14)計算得到的 $[\eta]$ 與外推值的比較如表 1, 3。另將分子量較小和較大的兩個級份，從各個濃度的粘度數據計算的 $[\eta]$ 如表 2, 4。對這個體系來

表 1 聚己內酰胺、40% 硫酸溶液的粘度數據，用式(12)、(13)、(14)、(7)計算的 $[\eta]$ 與外推值的比較

級 份	參 數 數 值			[η] (毫升/克)						
	k'	β	k	式(3) 外推值	式(12) $k'=0.569$	式(4) 外推值	式(13) $\beta=0.053$	式(5) 外推值	式(14) $k=0.206$	式(7) $n=8$
111	0.540	0.068	0.186	39.4	38.9	40.1	39.1	40.0	44.6	39.8
12	0.541	0.052	0.201	37.2	36.8	37.6	37.3	37.4	41.8	37.6
14	0.558	0.055	0.191	29.8	29.7	30.3	30.3	30.4	33.9	30.4
15	0.608	0.036	0.191	22.8	23.0	23.2	23.2	23.3	25.3	23.4
*	0.598	—	0.221	19.1	19.2	—	—	19.3	21.5	19.7
2	—	—	0.244	—	—	—	—	16.0	18.1	16.0
平均值	0.569	0.053	0.206							

表 2 用式(7)、(12)、(13)、(14)從各個濃度時的粘度數據計算的 $[\eta]$ 值的比較(聚己內酰胺、40% 硫酸)

級 份	濃度(毫升/克)	η_r	[η] (毫升/克)			
			式(7) $n=8$	式(12) $k'=0.569$	式(13) $\beta=0.053$	式(14) $k=0.206$
111	$C_1=1.5430 \times 10^{-2}$	1.8071	39.8	38.9	39.1	44.6
	$\frac{2}{3}C_1$	1.4925	39.9	38.9	39.4	42.5
	$\frac{1}{2}C_1$	1.3528	39.9	38.9	36.6	44.1
	$\frac{1}{3}C_1$	1.2252	40.0	39.3	36.7	40.6
	$\frac{1}{4}C_1$	1.1633	39.4	38.2	34.2	37.7
15	$C_1=3.0632 \times 10^{-2}$	1.9983	23.6	23.2	23.6	27.4
	$\frac{2}{3}C_1$	1.5959	23.6	23.0	23.6	26.2
	$\frac{1}{2}C_1$	1.4211	23.4	23.0	23.2	25.3
	$\frac{1}{3}C_1$	1.2652	23.3	23.1	23.1	24.5
	$\frac{1}{4}C_1$	1.1937	23.4	23.1	23.2	24.4

表 3 聚甲基丙烯酸甲酯、苯溶液的粘度數據，用式(12)、(13)、(7)計算的 $[\eta]$ 與外推值的比較

級 份	參 數 數 值		[η] (毫升/克)			
	k'	β	式(3)、(4) 外推值	式(12) $k'=0.384$	式(13) $\beta=0.132$	式(7) $n=3$
A	0.432	0.113	662	694	692	700
B ₂	0.423	0.115	720	728	722	733
B ₄	0.337	0.158	499	492	489	497
B ₅	0.356	0.135	273	272	271	274
B ₆	0.374	0.137	109	110	110	111
平 均 值	0.384	0.132				

* 今後我們將全部改用克/毫升來表示溶液濃度。

說,式(7)的結果最好,式(12)、(13)次之,式(14)最不好。Lindsley 對硝化纖維素、丙酮體系的數據^[9],也指出式(7)可以在很大的濃度範圍內得到可靠的 $[\eta]$ 值。

表 4 用式(7),(12),(13)從各個濃度時的粘度數據計算的 $[\eta]$ 值的比較(聚甲基丙烯酸甲酯、苯)

級 份	濃度(毫升/克)	η_r	$[\eta]$ (毫升/克)		
			式(7) $\eta=3$	式(12) $k'=0.384$	式(13) $\beta=0.132$
B ₂ [η]=720 式(3)(4)	$C_1=1.75 \times 10^{-3}$	2.937	741	737	745
	$\frac{2}{3}C_1$	2.137	740	733	732
	$\frac{1}{2}C_1$	1.798	741	732	732
	$\frac{1}{3}C_1$	1.491	733	728	722
	$\frac{1}{4}C_1$	1.357	733	731	726
B ₆ [η]=109 式(3)(4)	$C_1=4.596 \times 10^{-3}$	1.601	111	110	110
	$\frac{2}{3}C_1$	1.374	109	109	108
	$\frac{1}{2}C_1$	1.273	109	109	109
	$\frac{1}{3}C_1$	1.177	109	108	107
	$\frac{1}{4}C_1$	1.131	109	109	107

參 考 文 獻

[1] 錢人元、張德蘇、施良和, 化學通報, 396 (1955).
[2] H. E. Krüger und W. Broser, J. Makromol. Chem., **1**, 225 (1943).
[3] 櫻田一郎, 高分子化學(日本), **2**, 253 (1945), C. A., **44**, 5145 (1950).
[4] K. Hess und W. Philippoff, Ber., **70**, 639 (1937).
[5] R. Bennewitz, Faserforsch. u. Textiltech., **5**, 155 (1954).
[6] W. E. Roseveare and L. Poore, J. Polymer Sci., **10**, 126 (1953).
[7] 錢人元、施良和、史觀一, 化學學報, **21**, 50 (1955).
[8] 錢人元、史觀一, 化學學報, **21**, 78 (1955).
[9] C. H. Lindsley, J. Polymer Sci., **7**, 635 (1951).