

粘度数据的外推和从一个浓度的溶液粘度计算特性粘数

程 鑑 時

(中国科学院应用化学研究所)

高分子稀溶液粘度的浓度依赖性,常用式

$$\eta_{sp}/C = [\eta] + k'[\eta]^2 C \quad (1)$$

和

$$\ln \eta_r / C = [\eta] - \beta [\eta]^2 C \quad (2)$$

来表示。粘度数据的处理^[1],通常都在同一图纸上,同时以 η_{sp}/C 和 $\ln \eta_r / C$ 对 C 作线性外推, $C \rightarrow 0$ 时的共同截矩为特性粘数 $[\eta]$,斜率系数应当满足

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

的数学关系^[2]。许多高分子-溶剂体系的粘度数据的确服从这个规则,但是同样也有不少实验数据非但不能满足(3)式的关系,甚至外推值 $[\eta]$ 也不一致。产生这种情况的原因,到目前为止还没有被人们所正确理解。本文对这一点作了详细的说明,并且对粘度数据的外推和从一个浓度的溶液粘度计算特性粘数提供若干建议。

斜率系数间的关系和粘度数据的外推

由于相对粘度和增比粘度间具有一定的数学关系,

$$\begin{aligned} \ln \eta_r &= \ln(1 + \eta_{sp}) = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{(-1)^{i+1}}{i} (\eta_{sp})^i \\ &= \eta_{sp} - \frac{1}{2} \eta_{sp}^2 + \frac{1}{3} \eta_{sp}^3 - \cdots, \eta_{sp} < 1. \end{aligned} \quad (4)$$

如果在实验的浓度范围里,粘度数据完全符合(1)式,即 η_{sp}/C 的浓度依赖性确定是线性的,则

$$\eta_{sp} = [\eta]C(1 + k'[\eta]C),$$

代入(4)式得

$$\begin{aligned} \ln \eta_r &= \sum_{i=1}^{\infty} \frac{(-1)^{i+1}}{i} ([\eta]C)^i (1 + k'[\eta]C)^i \\ &= [\eta]C + \left(k' - \frac{1}{2}\right)([\eta]C)^2 + \left(\frac{1}{3} - k'\right)([\eta]C)^3 + \cdots, \end{aligned} \quad (5)$$

$$\ln \eta_r / C = [\eta] + \left(k' - \frac{1}{2}\right)[\eta]^2 C + \left(\frac{1}{3} - k'\right)[\eta]^3 C^2 + \cdots. \quad (5a)$$

由式(5a)可知,虽然

$$\lim_{C \rightarrow 0} \frac{\ln \eta_r}{C} \equiv \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C} \equiv [\eta],$$

但是在同一浓度范围里 $\ln \eta_r / C$ 的浓度依赖性必然是非线性的,只不过 $\ln \eta_r / C - C$ 曲线在 $C = 0$ 时的起始切线是

$$\ln \eta_r^*/C = [\eta] + \left(k' - \frac{1}{2}\right)[\eta]^2 C. \quad (6)$$

切綫上的 $\ln \eta_r^*$ 值与真正的 $\ln \eta_r$ 值間有一定的偏差,它同时是 $[\eta]C$ 和 k' 的函数,可以用下式表示:

$$\begin{aligned} \text{偏差}\% &= \left(\frac{\ln \eta_r - \ln \eta_r^*}{\ln \eta_r} \right) \times 100 \\ &= \left\{ 1 - \frac{[\eta]C + \left(k' - \frac{1}{2}\right)([\eta]C)^2}{\ln [1 + [\eta]C + k'([\eta]C)^2]} \right\} \times 100 \end{aligned} \quad (7)$$

在 $[\eta]C = 0-1$ 的整个实验范围内,当 $k' \simeq 0.35$ 时,此偏差最小,在 -0.1% 至 $+0.5\%$ 之間,如图 1 所示. 此时 $\ln \eta_r/C - C$ 綫在实验的精密度范围内与起始切綫重合,具有近似的綫性依賴性,如图 2. 当 $k' > 0.35$ 时,在 $[\eta]C = 0-1$ 的范围里偏差都是負的, $\ln \eta_r/C - C$ 綫在

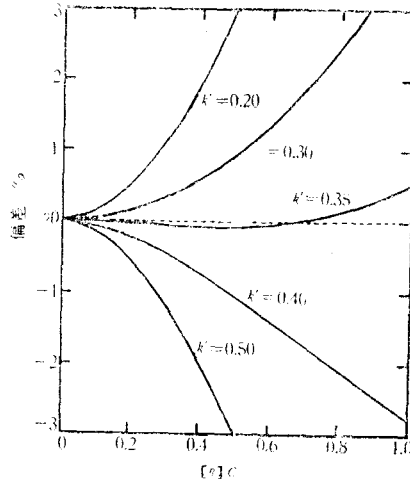


图 1 $\ln \eta_r$ 和 $\ln \eta_r^*$ 間的偏差与 $[\eta]C$ 及 k' 的关系

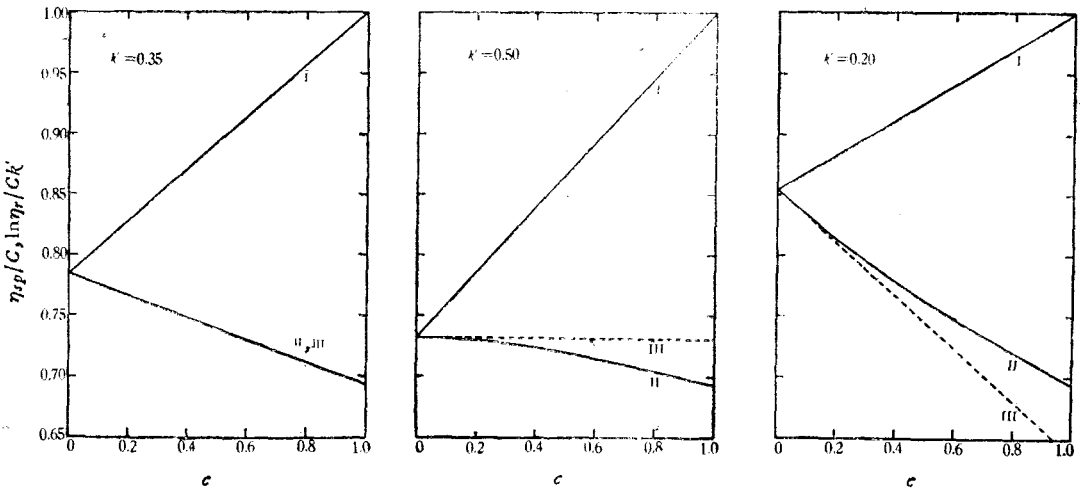


图 2 不同 k' 值时溶液粘度的浓度依賴性(溶液浓度用相对单位,起始溶液的 $\eta_r = 2$)

I. $\eta_{sp}/C = [\eta] + k'[\eta]^2 C$; II. $\ln \eta_r/C - C$; III. $\ln \eta_r^*/C = [\eta] + \left(k' - \frac{1}{2}\right)[\eta]^2 C$

起始切綫的左下方向下弯曲; 当 $k' < 0.35$ 时, 偏差都是正的, $\ln \eta_r / C - C$ 綫在起始切綫的右上方向下弯曲。因此, 只有当 $k' \simeq 0.35$ 时用(2)式的綫性关系处理粘度数据, 可以得到相同的 $[\eta]$ 值, 而且 $k' + \beta = \frac{1}{2}$ 。从本实验室累积的許多高分子—溶剂体系的粘度数据和文献中的

数据来看, 这个規律没有一个例外。例如, 总结从六个丁苯橡胶試样所得級份中满足 $k' + \beta = \frac{1}{2}$ 关系的 28 个級份的甲苯和苯溶液的粘度数据, 得到平均值 $k' = 0.36 \pm 0.02$ ($M = 2 -$

80×10^4)^[4]。从图 2 可以很显地看出, 当 $k' > 0.4$ 时, 如在 $\ln \eta_r / C - C$ 曲綫上作綫性外推, 将使外推值 $[\eta]$ 和 β 值偏高, 即与 $\eta_{sp} / C - C$ 綫相交于 $C > 0$ 处, $k' + \beta > \frac{1}{2}$; 反之, 当 k'

< 0.3 时, 将使外推值 $[\eta]$ 和 β 值偏低, 与 $\eta_{sp} / C - C$ 綫相交于 $C < 0$ 处, $k' + \beta < \frac{1}{2}$ 。文献

里的数据也全部符合这个推断, 例如聚己内酰胺 40% H_2SO_4 溶液的粘度数据^[4]属于前一种情况, 聚甲基丙烯酸甲酯苯溶液等切变速度时的粘度数据^[5]则属于后一种情况。

粘度测量的主要目的, 在于求得 $[\eta]$ 和 k' , 以作高分子的形态大小(分子量)和相互作用的量度。由于目前的理論还不能說明对数粘度的浓度函数的基础意义, 并且从前面的討論, 对数比浓粘度与增比粘度之間仅具有数学上的連系, 而短式

$$\ln \eta_r / C = [\eta] - \beta [\eta]^2 C$$

只有在 $k' \simeq 0.35$ 时的一个特殊情况下能近似地适用, 因此, 当 k' 远离 0.35 时, 用 $\ln \eta_r / C$ 对 C 的綫性关系来处理粘度数据, 就完全失去了它的意义, 用 $\ln \eta_r / C$ 对 C 作图, 最多只能看作是一个有助于外推的手段。文献中的粘度数据, 很多是用 $\ln \eta_r / C - C$ 的綫性式来处理的, 显然, 当 $k' \neq 0.35$ 时, 所得的外推值 $[\eta]$ 不是偏高就是偏低了。特別值得注意的是, 高分子在劣溶剂中或接近沉淀点时, k' 往往很大, 如 $k' = 0.50$, 用 $\ln \eta_r / C - C$ 的綫性关系来处理数据, 所得外推值 $[\eta]$ 将偏高約 2% 左右, 如 $k' = 1.0$, 将偏高 10% 甚至更多。所以, 粘度数据的外推, 应该以比浓粘度的浓度依賴关系为基准。

从一个浓度的溶液粘度計算特性粘数

特性粘数的測定, 在某些情况下, 例如試样不多溶液量很少不便稀释, 或要在短时內得知大量不同試样的結果, 常常需要从一个浓度的溶液粘度数据来計算。計算的方法一般都是利用某种粘度的浓度依賴函数或經驗式, 事先定出包含的参数数值, 再用图解或直接計算的方法而求得^[6]。由前节的討論, 当 $k' \simeq 0.35$ 时, 在整个实验的浓度范围內,

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

$$\ln \eta_r / C = [\eta] + \left(k' - \frac{1}{2} \right) [\eta]^2 C$$

两式可以同时满足实验数据。将两式合并立刻得到

$$[\eta] = \frac{\sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)}}{C}, \quad (8)$$

可以直接用来从一个浓度溶液的粘度数据計算特性粘数, 式中不包含任何参数, 計算的手續十分方便。

六种不同高分子—溶剂体系各个浓度的粘度数据用式(8)計算特性粘数的結果如表 1。

表 1 六种高分子—溶剂体系各浓度的粘度数据,用式(8)計算的 $[\eta]$ 与外推值的比較

高 聚 物	溶 剂	C_1 克/毫升	η_r	$[\eta]$,計算值	$[\eta]$,外推值	k'
聚氯乙炔,未分級試样 I	环己酮	0.002642	1.379	129	129	0.34
		0.001760	1.224	129		
		0.001321	1.180	129		
		0.000880	1.116	129		
未分級試样 II	”	0.004933	1.531	93	93	0.37
		0.003289	1.337	93		
		0.002467	1.246	93		
		0.001644	1.161	93		
未分級試样 III	”	0.005172	1.701	113	108	0.50
		0.003448	1.438	112		
		0.002586	1.314	111		
		0.001742	1.200	109		
未分級試样 IV	”	0.004004	1.615	130	130	0.35
		0.002669	1.390	131		
		0.002002	1.283	130		
		0.001334	1.180	128		
聚丙烯腈,未分級試样	二甲基甲酰胺	0.005080	3.390	301	302	0.36
		0.003387	2.390	301		
		0.002540	1.972	301		
		0.002032	1.745	302		
		0.001693	1.603	303		
		0.001270	1.434	302		
		0.001016	1.341	304		
低溫丁苯橡胶,級份 III-1	苯	0.00196	1.874	358	355	0.37
		0.00126	1.519	356		
		0.00074	1.285	354		
		0.00052	1.197	356		
級份 III-4	苯	0.00577	1.839	117	117	0.36
		0.00385	1.524	118		
		0.00289	1.379	117		
		0.00192	1.242	117		
高溫丁苯橡胶,級份 211	甲苯	0.003148	1.462	129	128	0.35
		0.002099	1.295	129		
		0.001574	1.216	128		
		0.001259	1.171	129		
級份 311	甲苯	0.008691	1.494	50	50	0.32
		0.005794	1.316	50		
		0.004346	1.232	50		
		0.002897	1.152	50		
聚甲基丙烯酸甲酯,級份 B-2	苯	0.00175	2.937	749	720	0.42
		0.00117	2.137	745		
		0.000875	1.798	743		
		0.000583	1.491	734		
		0.000438	1.357	735		
級份 B-6	苯	0.004596	1.601	111	109	0.37
		0.003064	1.374	109		
		0.002298	1.273	109		
		0.001532	1.177	109		
		0.001149	1.131	109		
聚己内酰胺,級份 111	40% H_2SO_4	0.01543	1.807	41.5	40.1	0.54
		0.01029	1.493	41.7		
		0.00772	1.353	41.3		
		0.00514	1.225	40.8		
		0.00386	1.163	40.2		
級份 15	40% H_2SO_4	0.03063	1.998	25.5	23.3	0.61
		0.02042	1.596	24.8		
		0.01532	1.421	24.4		
		0.01021	1.265	24.0		
		0.00766	1.194	23.9		

$k' = 0.35 \pm 0.02$ 的体系, $[\eta]$ 的计算值与外推值几乎全部一致, 个别数据的偏差也在实验和外推的误差范围以内。 k' 远离 0.35 时, 即使高至 0.6, $\eta_r < 1.5$ 的粘度数据用此式计算的 $[\eta]$ 值的偏差也不超过 5%。 一般的高分子—良溶剂体系, k' 值在 0.3—0.4 的范围内, 即都在 0.35 左右, 因此可以认为, 式(8)完全适用于计算这些体系的特性粘度。

参 考 文 献

- [1] 钱人元等, “高聚物的分子量测定”科学出版社, 1958.
- [2] R. H. Ewart, *Advances in Colloid Science*, **2**, 197 (1946).
- [3] 参阅钱人元, 高分子通讯, **3**, 229(1959).
- [4] 钱人元, 施良和, 史观一, 化学学报, **21**, 50(1955).
- [5] 钱人元, 施良和, 史观一, 化学学报, **23**, 215(1957).
- [6] 钱人元, 张德麟, 高分子通讯, **1**, 47(1957).