

来 函

与《一个新的一点法测定特性粘数方程》一文商榷

编委:

《高分子通讯》1979年第2期刊登的《一个新的一点法测定特性粘数方程》一文,我觉得该文有一些问题值得提出来,与作者和读者商榷。

一、粘度方程式(1)与(4)中的斜率常数,

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

$$\eta_{sp}/C = [\eta] + K[\eta]\eta_{sp} \quad (4)$$

唯有当浓度无限稀释时,即 $C \rightarrow 0$ 时,才有 $K = K'$, 在实际测定的条件下, $K \neq K'$. 表1的实验结果说明这一点(表1根据原文部份实验数据计算). 由于 $K \neq K'$, 由原文式(11)和(12)估算的 x 值($x_K = 1 - 2K$)自然也不同,而且与原文式(14),即从 $1/\eta_{sp}$ 对 $1/C$ 作图所得截距计算的 x 值也有相当的差异。

表1 由 x 值计算的斜率常数与实验值比较*

聚合物-溶剂体系		$\frac{1}{2}(1-x)$	$K'_{\text{实}}$	$K_{\text{实}}$
PS-甲苯(30℃) $x = 0.463$	$M_{1.46}$	0.269	0.324	0.207
	$M_{1.06}$		0.302	0.196
	$M_{0.5}$		0.274	0.227
PMMA-苯(25℃) $x = 0.44$	A_1	0.280	0.465	0.221
	B_2		0.428	0.240
	B_4		0.338	0.232
	B_5		0.317	0.181
	B_6		0.421	0.330
PE-对二甲苯(81℃) $x = 0.45$	A_3	0.275	0.656	0.390
	A_9		0.363	0.339
丁苯胶-苯(30℃) $x = 0.389$	T_{31}	0.306	0.521	0.240
	T_5		0.378	0.254

* 由本刊编委用程序计算器进行验算。

$$1/\eta_{sp} = [-\frac{1}{2}(1-x)] + 1/[\eta] \cdot C \quad (14)$$

由原文式(14)求得的 x 值与文献值 $x_{\text{文献}}$ 之间有相当的差异,如表2所示。

二、给定高分子-溶剂体系, x 值和粘度斜率常数还依赖于聚合物的分子量及其它结构因素(如支化、偶然集团、取代度等)。不同分子量的样品, η_{sp}^{-1} 对 C^{-1} 的外推值不全交于一点,特别是对高分子量的聚合物(如 PMMA)和一些带有支化结构的聚合物(如 PE)

表 2 原始数据按 $(\eta_{sp}^1 + 0.5) = x/2 + 1/[\eta]C$ 用迴归分析法,求得 x 和 $[\eta]$ 的结果*

试	样	x	$[\eta]$	r^2	$\bar{x}$	$\bar{x}$ 文献
PS	1.46	0.543	2.638	0.9999	0.591	0.463
	1.06	0.631	2.022	0.9990		
	0.50	0.599	1.162	0.9998		
乙酸纤维素	14	0.355	0.588	1.0000	0.353	0.45
	11	0.267	1.129	1.0000		
	8	0.330	1.605	1.0000		
	4	0.380	2.307	1.0000		
	2	0.428	2.840	1.0000		
	未	0.360	1.617	1.0000		
PMMA-苯	A	0.520	7.106	0.9999	0.505	0.44
	B ₁	0.476	7.466	0.9999		
	B ₄	0.558	5.154	1.0000		
	B ₅	0.601	2.888	0.9999		
	B ₆	0.368	1.094	1.0000		
PMMA-丙酮	A	0.216	4.468	0.9999	0.281	0.479
	B	0.315	3.378	0.9999		
	C	0.334	2.626	0.9999		
	D	0.299	0.982	0.9998		
	E	0.242	0.630	1.0000		
PE	A	0.311	1.030	1.0000	0.343	0.45
	A ₃	0.180	1.585	1.0000		
	A ₄	0.389	1.423	1.0000		
	A ₆	0.402	0.942	1.0000		
	A ₉	0.432	0.354	1.0000		
丁苯胶	T ₃₁	0.462	2.914	0.9998	0.454	0.389
	T ₄	0.448	1.582	1.0000		
	A ₅	0.455	0.946	1.0000		
	T ₅	0.451	0.777	1.0000		

* 由本刊编委用程序计算器代算。

更是如此,如表 2 结果所示。
以上意见,是否有当,希批评指正。

广州合成材料老化研究所 刘佛云
1979 年 7 月 11 日