

研究简报

一组新的高分子溶液粘度与浓度关系函数式*

陈守中

(广州橡胶工业制品研究所)

粘度法是测定高聚物分子的大小与结构最简便、最常用的方法,在用粘度法测定高聚物分子大小与结构时,需求得极限粘度 $[\eta]$ 。为此,需确立高分子溶液粘度与浓度的关系,文献中有过种种不同的函数式^[1]。通常,将 $\frac{\eta_{sp}}{c}$ 、 $\log \frac{\eta_{sp}}{c}$ 、 $\frac{\ln \eta_r}{c}$ 对 c 或 $\frac{\eta_{sp}}{c}$ 对 η_{sp} 作图外推到 c 为零或 η_{sp} 为零得 $[\eta]$ 。Heller^[2]对各种外推方法进行了详细的研究,可是到目前为止,采用的成对外推公式不多,且有明显的缺陷^[3]。

新公式的建立

Ford 提出适合较浓溶液的粘度公式^[4]:

$$\frac{\eta_0}{\eta} = 1 - 2.5\varphi + 11\varphi^5 - 11.5\varphi^7 \quad (1)$$

式中 φ 为高聚物溶质的体积分数,从(1)式可得

$$\eta_{sp} = (2.5\varphi - 11\varphi^5 + 11.5\varphi^7)\eta_r \quad (2)$$

根据 Yamakawa 理论^[5,6]: $(\bar{r}_c^2)^{3/2} = (\bar{r}_0^2)^{3/2}(1 - 3K_1c + \dots)$ (3)

式中 r_c 、 r_0 为在浓度为 c 时和浓度趋于零时的高分子链的迴转半径。 K_1 为取决于高聚物与溶剂热力学作用的常数。

若浓度 c 的单位取克/分升,高聚物溶质体积分数 φ 为^[6]:

$$\varphi = \left(\frac{4\pi}{300}\right) N_A \left[\frac{(\bar{r}_c^2)^{3/2}}{M}\right]_c \quad (4)$$

式中 N_A 为阿弗加德罗常数,根据 Einstein 公式:

$$[\eta] = \left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)_{c \rightarrow 0} = 2.5 \left(\frac{4\pi}{300}\right) N_A \frac{(\bar{r}_0^2)^{3/2}}{M} \quad (5)$$

将式(4)代入(2)式中,忽略高次项得:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \left\{ 2.5 \left(\frac{4\pi}{300}\right) N_A \frac{(\bar{r}_c^2)^{3/2}}{M} \right\} \eta_r \quad (6)$$

将式(3)和(5)代入式(6)中得:

* 1979年11月24日收到。

$$\frac{\eta_{sp}}{c\eta_r} = [\eta] - 3K_1[\eta]c \quad (7)$$

设 $K'_c = 3K_1/[\eta]$ 代入 (7) 式得:

$$\frac{\eta_{sp}}{c\eta_r} = [\eta] - K'_c[\eta]^2c \quad (8)$$

设 $K''_c = 3K_1/\frac{\eta_{sp}}{c}$ 代入 (7) 式得:

$$\frac{\eta_{sp}}{c\eta_r} = [\eta] - K''_c[\eta]\eta_{sp} \quad (9)$$

$\lim_{c \rightarrow 0} \eta_r = 1$, 故

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c\eta_r} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta]$$

将 $\frac{\eta_{sp}}{c\eta_r}$ 对 c 或对 η_{sp} 作图外推到 c 或 η_{sp} 为零, 截距为 $[\eta]$, 如图 1 和 2 所示, 从以上两图可看出, 它们具有非常好的线性关系, 从图 3 可看出, $\frac{\eta_{sp}}{c\eta_r}$ 对 c 和 $\frac{\eta_{sp}}{c}$ 对 c 作图, 结果也相当一致。

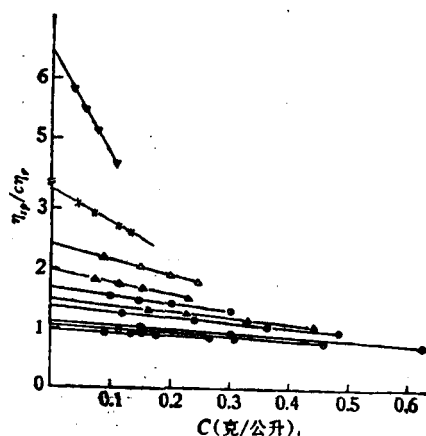


图 1 不同聚合物溶剂体系 $\eta_{sp}/c\eta_r$ 对 c 图

- ▼— 天然橡胶(锡兰)-甲苯 (30℃);
- ×— 聚甲基丙烯酸甲酯-丙酮 (25℃);
- △— 聚苯乙烯-甲苯 (30℃);
- ▲— 丁基橡胶-四氯化碳 (25℃);
- 丁苯橡胶-甲苯 (30℃);
- △— 丁苯橡胶-苯 (30℃);
- ⊕— 聚乙烯-对二甲苯 (81℃);
- 醋酸纤维素-丙酮 (25℃);
- 聚甲基丙烯酸甲酯-苯 (25℃);
- 氯化聚乙烯-甲苯 (30℃).

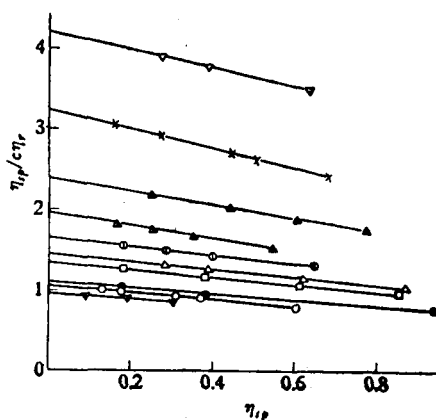


图 2 不同聚合物-溶剂体系 $\eta_{sp}/c\eta_r$ 对 η_{sp} 图

- ▼— 天然橡胶(柬埔寨)-甲苯 (30℃);
- ×— 聚甲基丙烯酸甲酯-丙酮 (25℃);
- ▲— 聚苯乙烯-甲苯 (30℃);
- △— 丁基橡胶-四氯化碳 (25℃);
- 丁苯橡胶-甲苯 (30℃);
- △— 丁苯橡胶-苯 (30℃);
- 聚乙烯-对二甲苯 (81℃);
- 醋酸纤维素-丙酮 (25℃);
- 聚甲基丙烯酸甲酯-苯 (25℃);
- ▽— 氯化聚乙烯-甲苯 (30℃).

这样我们得到一组成对外推公式:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K'[\eta]^2c$$

表

天然锡兰胶-甲苯 (30℃)				天然柬埔寨胶-甲苯 (30℃)				
浓 度 (克/分升)	η_{sp}	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	$\frac{\eta_{sp}}{c\eta_r}$	浓 度 (克/分升)	η_{sp}	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	$\frac{\eta_{sp}}{c\eta_r}$	
0.1058	0.9492	8.9716	4.6027	0.110	0.6284	5.7127	3.5082	
0.0705	0.5709	8.0976	5.1549	0.0733	0.3840	5.2387	3.7852	
0.0529	0.4085	7.7221	5.4825	0.0550	0.2736	4.9745	3.9059	
0.0352	0.2588	7.3523	5.8407	0.0366	0.1745	4.7678	4.0594	
聚甲基丙烯酸甲酯-丙酮 (25℃)*				聚苯乙烯-甲苯 (30℃)*				
0.1672	0.680	4.07	2.423	0.245	0.77	3.14	1.77	
0.1324	0.530	4.00	2.614	0.200	0.60	3.00	1.875	
0.1124	0.443	3.94	2.73	0.150	0.44	2.93	2.035	
0.0736	0.273	3.72	2.92	0.090	0.25	2.78	2.195	
0.045	0.160	3.65	3.146					
丁基橡胶-四氯化碳 (25℃)				丁苯橡胶-甲苯 (30℃)				
0.231	0.5448	2.3584	1.5267	0.299	0.6426	2.1492	1.3084	
0.154	0.3513	2.2812	1.6882	0.1993	0.4019	2.0166	1.4385	
0.1155	0.2575	2.2294	1.7729	0.1495	0.2884	1.9291	1.4973	
0.077	0.1647	2.139	1.8365	0.0996	0.1842	1.8494	1.5617	
丁苯橡胶-苯 (30℃)*				聚乙烯-对二甲苯 (81℃)*				
0.4415	0.870	1.975	1.053	0.48	0.856	1.79	0.964	
0.3312	0.617	1.865	1.152	0.36	0.608	1.72	1.07	
0.2208	0.387	1.750	1.264	0.24	0.383	1.60	1.157	
0.1656	0.282	1.70	1.328	0.12	0.180	1.50	1.271	
醋酸纤维-丙酮 (25℃)*				聚甲基丙烯酸甲酯-苯 (25℃)*				
0.149	0.179	1.20	1.018	I	0.1339	0.817	6.10	3.36
0.297	0.385	1.295	0.935		0.1004	0.585	5.85	3.69
0.625	0.940	1.505	0.776		0.0669	0.371	5.56	4.05
					0.0502	0.275	5.40	4.29
氯磺化聚乙烯-甲苯 (30℃)				II	0.4596	0.601	1.31	0.814
0.264	0.2997	1.135	0.873		0.3064	0.374	1.22	0.887
0.176	0.1895	1.077	0.905		0.2298	0.273	1.19	0.935
0.132	0.1388	1.052	0.923		0.1532	0.177	1.155	0.984
0.088	0.0902	1.025	0.940		0.1149	0.131	1.14	1.007

* 引自或转引自: 许承威, 高分子通讯 1977 (2), 88.

$$\frac{\eta_{sp}}{c\eta_r} = [\eta] - K'_c[\eta]^2c$$

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K_{sB}[\eta]\eta_{sp}$$

$$\frac{\eta_{sp}}{c\eta_r} = [\eta] - K''_c[\eta]\eta_{sp}$$

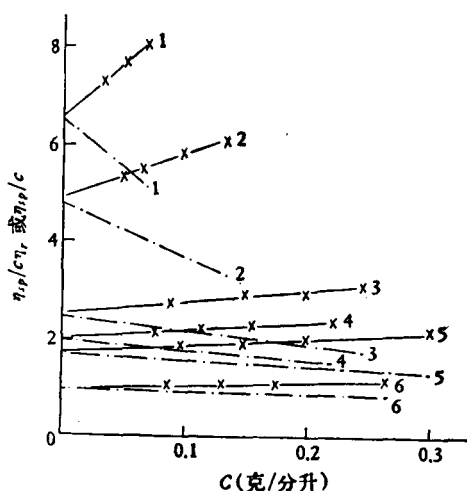


图3 不同聚合物-溶剂体系 η_{sp}/c 或 $\eta_{sp}/c\eta_r$ 对 c 图

—x— η_{sp}/c 对 c ; — $\eta_{sp}/c\eta_r$ 对 c .

- 1.天然橡胶-甲苯(30℃); 2.聚甲基丙烯酸甲酯-苯(35℃);
3.聚苯乙烯-甲苯(30℃); 4.丁基橡胶-四氯化碳(25℃);
5.丁苯橡胶-甲苯(30℃); 6.氯磺化聚乙烯-甲苯(30℃).

参 考 文 献

- [1] 钱人元等“高聚物的分子量测定”,北京,科学出版社,1958.
[2] Heller, W., *J. Coll. Sci.*, **9**, 547(1954).
[3] Ibrahim, F., Elias, H.-G., *Makromol. Chem.*, **76**, 1(1964).
[4] Ford, T. F., *J. Phys. Chem.*, **64**, 1168(1960).
[5] Yamakawa, H., *J. Chem. Phys.*, **34**, 1360 (1961).
[6] Moore, W. R., “Progress in Polymer science”, 1, Ed. by A. D. Jenkins, Peramon Press, (1967).

A NEW EQUATION FOR POLYMER SOLUTION VISCOSITY CONCENTRATION RELATIONSHIP

Chen Shouzhong

(Guangzhou Institute of Rubber Industry)

ABSTRACT

The relationship between polymer solution viscosity and concentration may be expressed by the following complementary equations:

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + K'[\eta]^2c$$

$$\eta_{sp}/c\eta_r = [\eta] - K'_c[\eta]^2c$$

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + K_{sB}[\eta]\eta_{sp}$$

$$\eta_{sp}/c\eta_r = [\eta] - K''_c[\eta]\eta_{sp}$$