

# F 树脂乳液溶解法测定比粘的经验公式

杨庆斌 张连房 潘玉华 冷进开

(山东纺织工学院)

(山东纺织科学研究所)

**【摘要】** 本文提供了一种计算增比粘度的经验公式, 为快速测量增比粘度提供了有利工具。

由丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、N-羟甲基酰胺(或醚化物)三元共聚物的F树脂, 其干燥薄膜不易溶于有机溶剂如苯、二甲苯、四氢呋喃、丙酮、环己酮、甲酸、二氯甲烷、甲萘、氯仿等, 也不完全溶于热苯酚或冰醋酸, 但其乳液完全溶于热冰醋酸中, 因此可采用乳液冰醋酸溶解法测定比粘, 但在测试中要准确称取定量乳液是十分困难的, 这样不仅给精确研究F树脂的性能增加困难, 而且测试结果的误差也大, 还可能对F树脂的性能产生误差。本文从理论上对高分子聚合物的分子量、增比粘度与溶液浓度的关系进行了分析, 不但解决了准确称量的困难, 而且做到了快速测定, 节约人力和物力, 并得到当高分子物的分子量不变时, 增比粘度与溶液浓度之间相关直线关系, 从理论上导出计算公式:

$$\eta_k = \phi \eta_0$$

式中:  $\eta_k$ —折算到标准浓度时的增比粘度;  $\eta_0$ —浓度为C%时的实测增比粘度;  $\phi$ —浓度为C%时的折算系数。

**【注】** C%为F树脂的固体重量(g)和冰醋酸的体积(ml)比。

折算系数 $\phi$ 的值采用经验公式求得, 这样就可以称取任意量(在一定范围内)的乳液, 测定其实际增比粘度, 由经验公式求得折算系数, 再根据上式的关系换算成规定(标准)浓度的增比粘度(简称粘比)。

该公式满足了纺织界对研究应用F树脂乳液的要求, 成为F树脂科研成果的得力数学工具。

## 一、理论分析

高分子的特性粘度 $[\eta]$ 和分子量 $M$ 的关系, 随所用溶剂及测定温度的变化而不同, 当溶液浓度很小时, 在标准温度(35℃)下, 目前大都采用经验函数关系:

$$[\eta] = kM^\alpha \quad (1)$$

式中:  $k$ 与 $\alpha$ 是两个常量, 它随溶剂和溶质不同而变化。

特性粘度 $[\eta]$ 和增比粘度 $\eta_{sp}$ 有如下极限关系式:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{sp}/c) \quad (2)$$

式中:  $c$ 为溶质浓度(g/100ml)

在实用中我们又经常采用经验公式:

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

或:

$$\eta_{sp} = [\eta] \cdot c + k[\eta]^2 c^2 \quad (4)$$

设想, 把某一已知的高分子聚合物, 配成各种不同浓度的溶液, 故它们的粘均分子量是已确定的常量, 从公式(1)可知:  $k$ 、 $\alpha$ 和 $M$ 都是常量, 故 $[\eta]$ 也是一个已确定的量, 所以可将公式(4)改写为:

$$\eta_{sp} = ac + bc^2 \quad (5)$$

式中:  $\eta_{sp}$ 为增比粘度;  $c$ 为溶液浓度(g/100ml);  $a, b$ 为常数。

由式(5)可见, 虽然 $\eta_{sp}$ 与 $c$ 是二次曲线的关系, 但因 $C$ 的值小于1(实际应用 $c < 0.5$ ), 故 $C$ 的平方项对增比粘度的影响远小于浓度 $C$ 的一次项, 为此,  $\eta_{sp}$ 与 $C$ 的关系可认为近似成直线关系:

$$\eta_{sp} = a \cdot c \quad (6)$$

例如: 从表1 F<sub>2</sub>-120的数据中, 可得相关直线方程为:

$$\widehat{\eta_{sp}} = 1.824c - 6.340 \times 10^{-3}$$

相关系数 $v = 0.995$ , 取信度0.05的临界相关系数 $v_{2, 0.05} = 0.95$ , 因 $v > v_{2, 0.05}$ , 故线性相关。若采用坐标变换, 可将该相关直线转换为公式(6)的形式。

从以上相关分析可知, 实际情况与理论是符合的, 故公式(6)可以采用。

设某树脂的浓度为 $C$ (g/100ml)时, 其增比粘度为 $\eta_c$ , 折合标准浓度为 $K$ (g/100ml)的增比粘度为 $\eta_k$ , 从图1可得:

$$\eta_0 : \eta_k = c : K$$

∴  $\eta_k = \eta_c K / c$   
 令  $K/c = \phi$  (7)

则  $\eta_k = \eta_c \phi$  (8)

式中： $\eta_k$ -标准浓度时的增比粘度； $\eta_c$ -浓度为C时的实际增比粘度。

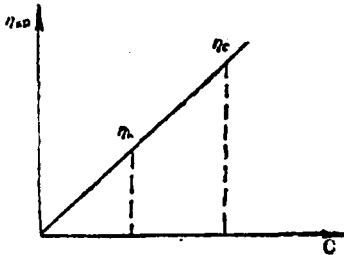


图1 增比粘度与浓度的关系图

二、测试结果及经验公式来源

我们选择了三批不同批号的F树脂进行试验，浓度范围在0.1%~0.5%，规定浓度0.3%为标准浓度，尽量称取准确，其试验结果如表1。

表1 增比粘度与浓度数值对应表

批号	浓度 C	增比粘度 $\eta_c$
F <sub>2</sub> -79	0.2226	0.5370
	0.3020	0.7740
	0.3901	1.277
F <sub>2</sub> -97	0.2112	0.5962
	0.2975	0.8037
	0.3641	1.033
	0.4645	1.3629
F <sub>2</sub> -120	0.2303	0.4185
	0.2996	0.5407
	0.4053	0.7074
	0.4492	0.8333

由公式(7)可得出：

$\phi = \eta_k / \eta_c$  (9)

根据公式(9)求表1中的比值 $\phi$ ，并列入表2中，再由表2制作增比粘度比值 $\phi$ 和浓度C的关系图，得图2。

$\phi$ 是一个无量纲的量，只是一个比例系数。虽然由式(7)知 $\phi$ 与c成反比例关系，但从图2的坐标点子的分布情况分析，c的取值在0.2%~0.5%的范围内， $\phi$ 与c的关系可采用线性负相关代替之，为了更准确而取二次曲线相关，来补偿公式(5)中的浓度

表2 比值 $\phi$ 与浓度c值对应表

批号	浓度 c	增比粘度 $\eta_c$	比值 $\phi$
F <sub>2</sub> -79	0.2226	0.5370	1.44
	0.3020	0.7740	1
	0.3901	1.277	0.608
F <sub>2</sub> -97	0.2112	0.5962	1.348
	0.2975	0.8037	1
	0.3641	1.033	0.778
	0.4645	1.3629	0.590
F <sub>2</sub> -120	0.2303	0.4185	1.29
	0.2996	0.5407	1
	0.4053	0.7074	0.764
	0.4492	0.8333	0.649

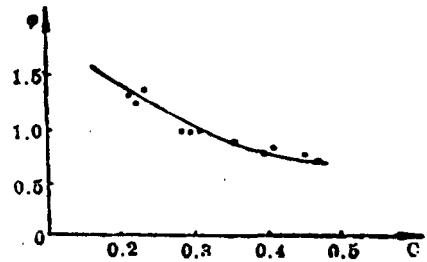


图2 比值 $\phi$ 与浓度c的关系图

c的平方项。

令 经验公式为：

$\phi = a_0 + a_1 c + a_2 c^2$

根据表2数据，按平均法求得：

$a_0 = 2.83, a_1 = -8.723, a_2 = 8.53$

即得增比粘度比值 $\phi$ 与溶液浓度c的经验公式为：

$\phi = 2.83 - 8.723c + 8.53c^2$  (10)

从表2的数据中还可得到，比粘比值 $\phi$ 与浓度c的偏相关系数 $v_{\phi c} = -0.9853$ ，比粘比值 $\phi$ 与浓度c的二次项的偏相关系数为 $v_{\phi c^2} = -0.957$ ，比粘比值 $\phi$ 与c的复相关系数R若近似采用下列公式计算：

$R = \pm v_{\phi c} \cdot v_{\phi c^2} = +0.924$

若采用： $R = \pm [1 - (1 - v_{\phi c})(1 - v_{\phi c^2})] = +0.998$ 故复相关系数在+0.998，+0.924之间。[注]查表得，临界相关系数 $v_{0.05} = 0.602$ ，复相关系数 $|R| \gg v_{0.05}$ ，故相关显著，经验公式(10)可以采用。

三、讨论

从表2的试验数据知道，当浓度为0.2975%时的

增比粘度为 0.8037, 与浓度为 0.2112% 折合为 0.3% 时的标准增比粘度为 0.815 相比, 其误差为:

$$\delta = [(\eta_k - \eta_{\text{实}}) / \eta_{\text{实}}] \times 100\% = 1.4\%$$

由浓度为 0.4645% 时增比粘度为 1.3629, 折算至标准浓度时的增比粘度为 0.8422 的误差  $\delta$  为:

$$\delta = [(0.8422 - 0.8037) / 0.8037] \times 100\% = 4.78\%$$

进一步分析可以得知: (1) 当浓度在  $0.1\% < C \leq 0.3\%$  时, 精确度大, 误差小; (2) 当浓度在  $0.3\% < C \leq 0.5\%$  时, 精确度小, 误差大些, 但误差仍在 5% 以内, 故可用; (3) 从以上测试的计算结果可知, 当  $c$  愈小时, 精确度愈高, 完全符合上述理论分析。

#### 四、比粘实测方法

准确称取已知含固量 F 树脂乳液 (相当于含固体重 25~75mg), 放入 25ml 容量瓶内, 加入冰醋酸, 在沸水中煮煮 30min, 冷却至室温, 准确冲至 25ml 刻度, 在  $35 \pm 0.1^\circ\text{C}$  恒温水浴中, 用乌氏粘度计测定比粘。

$$\eta_{sp} = t_1 / t_0$$

式中:  $t_1$  为溶液流出时间 (s);  $t_0$  为溶剂流出时间 (s)。

再根据修改后的经验公式求出比粘比值

$$\phi_k = 2.85 - 8.7c + 8.5c^2$$

最后由公式:  $\eta_{0.3} = \phi_k \cdot \eta_{sp}$ , 求出标准增比粘度

$\eta_{0.3}$ 。

#### 五、结 论

1. 实际中完全可以采用上述方法对 F 树脂增比粘度进行快速测定。

2. 由于测定比粘设备仪器和操作欠佳, 造成计算公式系数误差较大, 影响比粘的准确性, 优良的设备加上认真操作, 总误差可控制在 3% 以内。

3. 本文为纺织染整工艺提供了一种求经验公式的方法。

[注] 采用相关系数:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (\phi_i - \Phi)^2}{\sum_{i=1}^N (\phi_i - \bar{\phi})^2}$$

求得  $R = +0.983$ , 只取正值 (即复相关系数)。

公式中:  $\phi$ —相关曲线的比粘比值;  $\bar{\phi}$ —测试的实际比粘比值平均值。

#### 参 考 资 料

- [1] 钱入元, 《高聚物的分子量测定》。  
[2] 周华章, 《工业技术应用数理统计学》。