

综 述

高分子稀溶液粘度的浓度依赖性

潘 雁, 程 时^{*}

(华南理工大学材料学院, 高分子研究所, 广州 510641)

摘要:综述了高分子稀溶液粘度浓度依赖性的物理起源问题。对原有理论的不足作了分析, 并论述了新近出现的团簇理论对理解此问题所作出的贡献。

关键词:粘度; 浓度; 团簇; 相互作用

在分子物理学的发展过程里, 高分子稀溶液粘度的研究起了十分重要的作用。从中人们定义了一个重要参数: 特性粘度 $[\eta]$, 它是指浓度趋近于无限稀释时的比浓增比粘度

$$[\eta] \equiv \lim_{C \rightarrow 0} (\eta_p / C) \quad (1)$$

其中 η_p 和 C 分别是溶液的增比粘度和浓度。特性粘度实质上是孤立高分子链在溶液中的流体力学尺寸的表征。由此参数可获得关于单个高分子链的形态尺寸及溶剂化能力等的信息。所以测量特性粘度成了高分子表征的一个重要步骤。为了获取特性粘度, 人们往往是先找出比浓增比粘度随浓度的变化规律, 然后按其规律将浓度外推至零。由此引发了关于高分子稀溶液粘度的浓度依赖性研究。

1 浓度依赖性的物理起源

液体的粘度是液体分子进行相对运动时产生的一种内摩擦。在一般的双组分分散液中, 其相对粘度总是随分散颗粒的浓度增大而增大。在浓度不大的溶液中, 常常忽略溶质颗粒间的相互作用, 可以认为溶液的粘度是各个溶质颗粒对整个流体力学剪切场贡献的总和。在此基础上, Einstein^[1]依据流体力学的基本理论, 首先推导出描述含刚性球状粒子的稀悬浮液的相对粘度 η 的方程:

$$\eta = 1 + [\eta]C \quad (2)$$

用类似的方法, Eizenschitz, Kuhn, Guth 等分别分析了含椭球状、棒状、哑铃状粒子的稀悬浮液的粘度行为, 得到的粘度方程要比式(2)复杂一些, 除了对浓度的一次项有修正外, 还出现浓度的高次项。

将高分子稀溶液视为球形的溶剂化高分子链区(溶胀线团)和相对小的溶剂分子组合而成的均匀溶液, Einstein 方程理应可以适用。然而, 大量实验事实表明, Einstein 粘度方程并不适用于长链的高分子稀溶液。高分子稀溶液的实际粘度往往大大高于 Einstein 粘度方程的预测值。通常情况下, 其粘度行为服从于下述经验公式:

$$\eta = 1 + a_0 C + a_1 C^2 \quad (3a)$$

$$\eta_p / C = a_0 + a_1 C \quad (3b)$$

基金项目:国家科委基础性研究重大关键项目“高分子凝聚态的基本物理问题研究”;

作者简介:潘雁(1970-), 女, 1993年毕业于清华大学化工系。1996年获中国科学院广州化学所高分子化学与物理专业硕士学位。1999年获华南理工大学材料专业博士学位。主要从事高分子溶液方面的研究;

^{*} 通讯联系人。

式中 a_0 和 a_1 为常数。式(3b)表明 η_p/C 与 C 呈线性依赖关系,两者作图的截距即理论所定义的特性粘数,它只和孤立大分子链的形态尺寸有关;而直线的斜率 a_1 则被认为既和大分子的形态尺寸又和高分子链间的相互作用有关。显然,在相同的浓度区间内,由致密材料形成的胶体分散液和高分子溶液有相当大的差别。前者的溶质颗粒间几乎没有相互作用,其比浓增比粘度是一恒定值(即特性粘数);而后的溶质颗粒间则有相互作用,于是比浓增比粘度产生明显的浓度依赖性。

当将 a_1 表示为:

$$a_1 = k_H [\eta]^2 \quad (4)$$

中 k_H 称为 Huggins 系数或斜率常数。方程(3b)就转换为常见的 Huggins 方程^[2]:

$$\eta_p/C = [\eta] + k_H [\eta]^2 C \quad (5)$$

Huggins 基于流体力学的原理,曾对式(5)作了理论的诠释。将一个长链高分子视为由许多亚分子(submolecule)无规连接而成,每个亚分子与它周围的液体介质作相对运动时产生的摩擦力(E) 依从 Stokes 定律,即

$$E = 6\pi\eta a u \quad (6)$$

式中 u 是相对运动的速度, η 是介质的粘度, a 是球形亚分子的粒径。但是,严格来讲,方程(6)只适用于组成长链分子的每个亚分子彼此完全孤立、互不影响的情况。而且需假设亚分子是球形的、相对溶剂分子而言是足够大的,而且当溶剂分子流过亚分子时还没有滑动摩擦产生。而实际情况显然不能完全满足这些假设。于是, Huggins 在方程(6)中引入了一个修正因子 k_H , 用以表征溶剂分子和溶质亚分子的大小、形态及内在性质的影响,它和亚分子的数量无关。将溶液的粘度代入方程(6)中,最后得到:

$$\eta_p/C = [\eta](1 + k_H \eta_p) \quad (7)$$

这与 Schulz & Blaschke^[3]用经验方法所得到的粘度的浓度依赖性关系完全一致:

$$\eta_p/C = [\eta](1 + k_{SB} \eta_p) \quad (8)$$

k_{SB} 称为 Schulz-Blaschke 系数。对于浓度很小的稀溶液,可近似认为:

$$\eta_p = [\eta]C \quad (9)$$

将方程(9)代入方程(8)则得到著名的 Huggins 方程。

此外,文献中还提出过一些其它形式的经验方程,比如 Kraemer 方程^[4]和 Martin-Staudinger-Heuer 方程^[5]:

$$(\ln \eta)/C = [\eta] - k_K [\eta]^2 C \quad (10)$$

$$\lg(\eta_p/C) = \lg[\eta] + (k_M/2.3) [\eta]C \quad (11)$$

k_K 和 k_M 分别称为 Kraemer 系数和 Martin-Staudinger-Heuer 系数。但是,利用级数展开及忽略高次项等数学近似,这些经验方程可以相互转化^[6]。这些经验方程形式上的不同仅表现在适用的线性浓度范围稍有差别、各自的系数的数值以及赋予的物理解释有所不同。Huggins 方程由于形式简单,使用方便,能很好的描述绝大多数的实验数据,赋予的物理解释又较直观,具有基础意义,目前已被普遍接受。从而引发了许多对 Huggins 方程的实验及理论研究。

Huggins 方程包含两个参数,特性粘数 $[\eta]$ 和 Huggins 斜率常数 k_H 。关于特性粘数的理论已很成熟,早已成为高分子科学的基石之一。近几十年来关于高分子稀溶液粘度的浓度依赖性的实验和理论研究,大多数都是针对 Huggins 斜率常数的,已经积累了大量的实验数据^[7~10]。对这些数据作综合的比较分析,可以发现:(1) 高分子在不良溶剂中的 k_H 要比在良溶剂中的 k_H 大;(2) k_H 对大分子聚集十分敏感;(3) 当分子量很低时, k_H 随分子量的增加而减小;当分子量较大时,对 k_H 的影响不显著;(4) 支化高分子的 k_H 往往比线性高分子的 k_H 大。

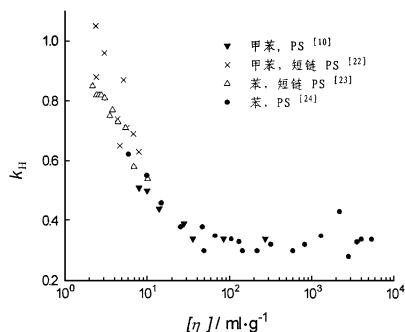


图 1 聚苯乙烯(PS)在甲苯或苯溶液中的 Huggins 斜率常数与特性粘数的关系

从 Huggins 斜率常数的初始定义,难以统一解释上述这些互不协同的现象,有的事实甚至违背其原始定义。为追究其物理起源,文献上提出过许多关于 k_H 的理论^[11,12]。这些理论或基于分子间的流体力学相互作用^[11~16],或基于唯象分析^[17,18],或基于分子间的热力学相互作用^[20,21],但是它们互相之间缺乏一致性,甚至相互矛盾。可以解释 k_H 某种性质的理论,往往无法解释另一种性质。尤其是对 k_H 的以下两个实验事实,几乎没有一个理论可以作出统一的定量解释。(1) 当分子量很低时, k_H 随分子量的减小而迅速增加。以聚苯乙烯/甲苯(或苯)溶液为例,如图 1 所示,当分子量足够大时其 k_H 基本保持不变;而当分子量很低时,随分子量的减小 k_H 由约 0.35 迅速增大到 1.2 左右。而按 Huggins 的初始定义, k_H 应该是和分子量无关的。

(2) 支化高分子的 k_H 往往比线性高分子的 k_H 大。例如当分子量足够大时,线形聚苯乙烯-环己烷溶液的 k_H 在 0.5 左右,而支化聚苯乙烯的 k_H 最高可达 0.76^[25]。

此外,在实验数据的处理上,通常都是在实验的浓度范围内,利用线性外推至浓度为零的方法,从 Huggins 方程求取特性粘数 $[\eta]$ 和 Huggins 常数 k_H 。这样做实际上要求,即使溶液的浓度稀释到非常低的程度, Huggins 方程也是适用的。然而,早在 50 年代初人们就发现,在极稀浓度区高分子溶液的粘度往往表现出异常的行为,即当浓度低于某一特定值后,比浓增比粘度与浓度不再是简单的直线关系。当时对于这类异常现象提出了两种互不协调的解释,一种观点认为^[26~28],比浓增比粘度对浓度作图所得曲线,在极稀溶液区产生偏离线性的斜率突变,反映了高分子线团在溶液行为中的临界现象的存在,并称此突变浓度为临界浓度。另一种观点^[29~33]则认为该异常现象的出现主要是由于粘度测量过程中,高分子溶质吸附在粘度计毛细管管壁上导致毛细管的实效直径减小所致。因此,要得到只反映粘度行为的真实实验数据,必须首先消除溶质吸附等界面现象的干扰。由于吸附学说有坚定的实验事实支持,得到了普遍认同并获得了具体应用。例如利用其原理可以测量高分子吸附的厚度^[31,32]。但是此学说虽能很好的解释增比比浓粘度曲线在极稀浓度区向上弯曲的现象,却无法解释某些体系粘度曲线的向下弯曲。因而一直仍有人坚持认为^[34,35],在极稀浓度区粘度曲线向下弯曲的突变点是一个特征转变浓度。

最近,作者对测量高分子溶液粘度的过程中毛细管管壁与流动溶液间发生的溶质吸附等界面现象,作了详细的实验研究和理论分析^[36~39],得到实验的表观相对粘度 η_{app} 和真实相对粘度 η_{true} 之间的定量关系式:

$$\eta_{app} = \eta_{true} \left(1 + \frac{kC}{C_a + C} \right) \quad (12)$$

式中,参数 k 是粘度测量过程中由于器壁界面性质的改变而导致纯溶剂流动时间变化的最大分率; C_a 是表征高分子吸附行为的一个特征浓度,在该浓度时粘度计器壁表面的一半面积已经吸附了高分子链。大量实验研究的结果表明,式(12)可以完整地描述高分子溶液低至极稀浓度区时溶液粘度的实验数据,它是测量溶液粘度时对界面效应作改正的普适公式。只有界面现象的干扰被消除后,才有可能正确地研究并认识高分子稀溶液在整个浓度范围内的粘度行为。

可以用 Ohrn 在 50 年代所作的著名实验的结果为例^[33],说明对溶质吸附等界面效应作改正的必要性和重要性。为验证高分子在毛细管管壁吸附导致增比比浓粘度-浓度曲线在极稀溶液区向上

弯曲的推论,他巧妙的设计了一个三合一的特制粘度计,其中包含三根不同直径的毛细管和不同体积的测量球泡。可以同时测量同一流体的流过时间和溶液的相对粘度。对一个已知特性粘度 ($[\eta] = 214.6 \text{ ml/g}$) 和 Huggins 斜率常数 ($k_H = 0.38$) 的聚苯乙烯试样,仔细测量了它在甲苯溶液中的多个浓度直至极稀浓度区的粘度。实验测得的比浓增比粘度-浓度曲线(如图 2),在极稀浓度区 η_{sp}/C 均随浓度的降低而增大。而且毛细管的孔径越细,增高的幅度越大,定性地证实了吸附学说的推论。图 2 的实验数据可以用式(12)做绝对的定量描述。用 4 个粘度参数 $[\eta]$, k_H , C_a 和 k 按式(12)计算的比浓增比粘度与实验数据完全符合,如图中所画曲线所示。如将相对粘度的实验值按式(12)作界面效应的改正,然后定义一个粘度的浓度函数 $F(C)$:

$$F(C) = \eta_{\text{cor}} - (1 + [\eta]C) \quad (13)$$

式中 η_{cor} 为界面效应改正后的相对粘度,则用不同孔径毛细管所得的三组实验数据完全重合在一起,如图 3 所示。它表明高分子在毛细管管壁上吸附而产生的干扰效应已完全消除,函数 $F(C)$ 代表了高分子溶液粘度的真实行为。

粘度函数 $F(C)$ 表示溶液的真实相对粘度与 Einstein 粘度定律的预计值之间的偏离。图 3 清楚地表明,在极稀浓度区 $F(C) = 0$, 此时溶液的粘度满足 Einstein 定律的要求。而当浓度增大至某一特定值后(约 10^{-4} g/ml), $F(C)$ 随浓度的增高而增大,指示有一个特征分界浓度存在。这说明早年关于粘度行为的突变反映存在一种“临界浓度”的学说并非完全虚构,它的大小可以用是否满足 Einstein 粘度定律作为判断的依据。

满足 Einstein 粘度定律的分散体系,要求体系中的分散介质是孤立的,相近质点间互不影响。孤立的高分子链存在于稀溶液里是无可争议的事实。但是,溶液究竟要稀到什么程度才能避免大分子间的相互作用的问题,长期以来一直没有在理论上得到明确答案。80 年代初,钱人元等提出了动态接触浓度 C_s 的概念^[40,41],以区别于 de Genne 提出的接触浓度 C^* ^[42,43]。指出当浓度小于 C_s 时,溶液中的高分子链呈现孤立链的性质。 C_s 要比 C^* 低好几个数量级。动态接触浓度 C_s 的存在后来得到了体积排除色谱^[44]和动态光散射^[45]等研究的证实,已是一个确立的事实。然而,Huggins 方程及其理论解释都不能预言 C_s 的存在,它作为一个半经验方程,尽管能在一定浓度范围内很好的符合实验数据,但在理论上是存在缺陷的,需要进一步发展。

2 高分子的自缔合与溶液粘度

高分子在极稀溶液中将以孤立单链的形式存在,这既是一种逻辑上符合常识的判断,也得到了

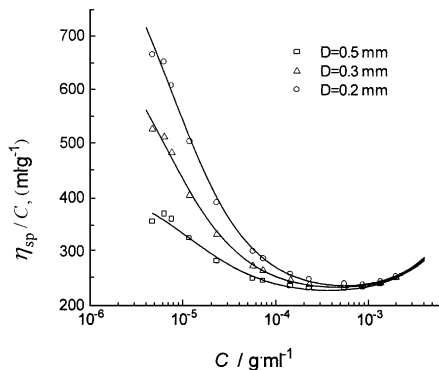


图 2 Ohn^[33]所报道的聚苯乙烯-甲苯溶液 (20°C) 的比浓增比粘度与浓度的关系
 D 表示粘度计中毛细管的直径;
实线是源于方程(12)的拟合线

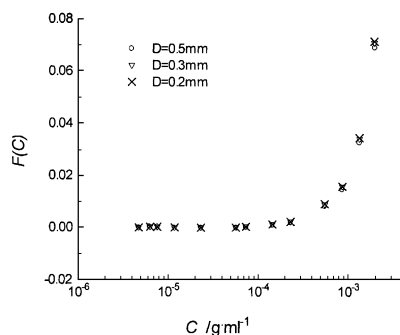
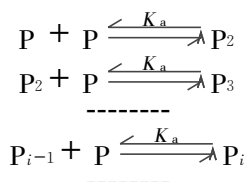


图 3 聚苯乙烯-甲苯溶液(20°C)的原始粘度数据^[33]经界面效应改正后,所得的粘度函数 $F(C)$ 与浓度的关系
 D 表示粘度计中毛细管的直径

许多直观实验结果的支持。例如从极稀高分子溶液才能制得单链颗粒和单链单晶^[46,47], 极稀高分子溶液经冰冻处理后只能产生链内物理交联^[48,49]等。当高分子溶液的浓度稍为增大一些, 电镜观察从溶液中制备的回收试样中含有少量的双链和多链颗粒, 冰冻处理聚乙烯醇水溶液时, 将直接观察到有凝胶悬浮在溶液中^[50]。冰冻凝胶化现象的产生, 必然是以相邻孤立高分子链的相互碰撞形成缔合物(或称团簇)为前提。团簇的存在又一定会影响到溶液的各种性质。当极稀高分子溶液的浓度逐渐增大, 从孤立高分子链到开始产生团簇之间一定会有一个相当于动态接触浓度 C_0 的分界浓度。根据这些认识和判断, 作者等^[37,51,52]针对高分子溶液粘度的浓度依赖性问题, 开展了系统深入的研究, 提出了一种团簇理论。该理论既可以预计这一分界浓度的大小, 又能完善地解释高分子稀溶液粘度的其它性质。

溶液中的高分子链, 其周围必定被溶剂化的溶剂小分子所包绕。当溶液达到某一特定浓度后, 孤立的溶剂化高分子链由于热运动而可能相互碰撞, 又由于链段间吸引力的存在, 两条链接触处的溶剂化溶剂分子就可能被链段-链段凝聚点所替代, 从而自发地产生链间缔合物。假设这种自缔合反应满足质量作用定理, 可简单地用化学平衡反应表示:



分子量为 M 的孤立高分子链 P 在溶液中通过逐步自缔合反应形成团簇, 它包括二聚体 P_2 、三聚体 P_3 等等。它们之间的定量关系受摩尔缔合平衡常数 K_a 和质量作用定理控制。根据这一原理, 在一个浓度为 C 的单分散高分子溶液中, 孤立高分子链与团簇共存, 其中团簇所占的质量分数 α 为:

$$\alpha = \frac{[2(K_m C)^2 + (1 + 4K_m C)^{1/2} - 2K_m C - 1]}{2(K_m C)^2} \quad (14)$$

式中 $K_m = K_a/M$

K_m 称为表观缔合常数, M 为单链高分子的摩尔分子量。 α 是浓度和缔合平衡常数的函数。与浓度的关系如图 4 所示。从图可见, 当浓度很小时, α 实际上等于零; 只有当浓度达到某一特定值时, α 才有可觉察的非零值。这一性质预示存在一个分界浓度。

团簇的存在与否, 自然要影响到溶液的粘度。特性粘数 $[\eta]$ 是孤立高分子链形态尺寸的特征。假定高分子在溶液中不产生链间缔合, 溶液的相对粘度满足 Einstein 粘度定理, 即方程 (2); 如果高分子在溶液中产生自缔合, 在给定浓度下溶液的相对粘度可表示为:

$$\eta = 1 + \langle [\eta] \rangle C \quad (15)$$

其中 $\langle [\eta] \rangle$ 是孤立高分子链的特性粘数 $[\eta]$ 与所形成的团簇的平均特性粘数 $[\eta]_c$ 的重量平均:

$$\langle [\eta] \rangle = (1 - \alpha)[\eta] + \alpha[\eta]_c \quad (16)$$

则溶液的相对粘度可表示为:

$$\eta = 1 + [\eta]C(1 + R\alpha) \quad (17)$$

$$\text{式中 } R = ([\eta]_c - [\eta]) / [\eta] \quad (18)$$

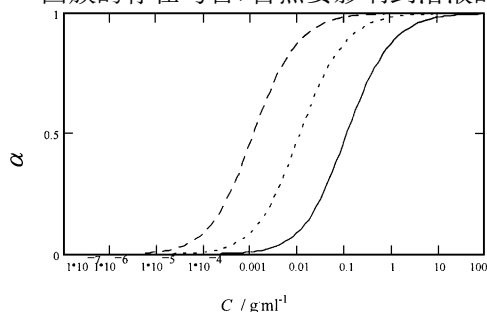


图 4 高分子在溶液中通过自缔合形成的团簇所占的质量分数 α 与浓度的关系

从左至右, 三条曲线分别对应表观

缔合常数 $K_m = 500, 50, 5$.

是团簇与孤立高分子链两者的特性粘数的增比值。与团簇所占的重量分数 α 相似, R 也是浓度的函数。

采用刚性球高分子模型, 假设二聚缔合体的流体力学半径 R 和分子量 M 都是单链高分子的两部, 则两者的特性粘数之比为:

$$[\eta_2]/[\eta] = [(2R)^3/2M]/[R^3/M] = 4 \quad (19)$$

再假定多聚缔合体的特性粘数服从于二聚缔合体相同的 Mark-Houwink 方程, 则有:

$$[\eta_i] = i^2 [\eta] \quad (20)$$

由此假定出发, 从由质量反应定理获得的缔合体重量分布, 不难导出团簇相对于孤立高分子链的特性粘数的增比值 R :

$$R = \frac{48(K_m C)^3}{\{2K_m C - 1 + (1 + 4K_m C)^{1/2}\}[(1 + 4K_m C)^{1/2} - 1]^2} \quad (21)$$

R 和 α 的乘积可简化成:

$$R \alpha = 6K_m C \quad (22)$$

将式(22)代入式(17), 即得到团簇理论的高分子溶液的比浓增比粘度与浓度的关系式:

$$\eta_p/C = [\eta] + 6K_m [\eta] C \quad (23)$$

它与 Huggins 方程在形式上十分相似。虽然它们各自所包含的斜率常数的物理含义完全不同, 但两者间在数值上可以互换, 即

$$K_m = k_H [\eta]/6 \quad (24)$$

按团簇理论给出的定义, 高分子链在溶液中的摩尔自缔合平衡常数 K_a 是表观缔合常数 K_m 与分子量 M 的乘积:

$$K_a = K_m M = \left(\frac{k_H}{6}\right) [\eta] M \quad (25)$$

上式指示, 高分子在给定溶剂中的自缔合平衡常数 K_a 正比于它在溶液中的流体力学体积 $[\eta]M$, 无量纲的 Huggins 常数 k_H 只是与两者的比例系数有关。大量实验数据的分析证明^[52], 低分子量高分子的 k_H 的增大(如图1示), 是由于短链高分子在溶液中的构象偏离球形所致。如令实效流体力学体积 V_{eff} 等于乘积 $[\eta]M$ 再乘以一个形状改正函数 $f(p)$:

$$V_{\text{eff}} = f(p) [\eta] M = (1 + A/[\eta]) [\eta] M \quad (26)$$

式中

$$f(p) = 1 + A/[\eta]$$

A 是高分子的形状参数。则可以描述所有的已知实验数据。图5画出了聚苯乙烯的自缔合平衡常数 K_a 与实效流体力学体积 V_{eff} 的关系, 两者完全符合团簇理论的判断。

此外, 文献中有不少关于支化高分子的 Huggins 常数比线形高分子高的报道^[8]。如将粘度数据用缔合常数表示, 支化高分子与线形高分子两者的 K_a 与流体力学体积 $[\eta]M$ 间的关系落在同一直线上, 如图6所示。这个事实说明支化高分子的自缔合行为与线形高分子没有差别。支化高分子出现较高的 k_H 值, 是由于它的特性粘数比相同分子量的线形高分子的特性粘数小的缘故。

依据上述团簇理论不仅可以预言动态接触浓度的存在, 并能预计其大小。如果定义刚可观察到生成的团簇的浓度为动态接触浓度, 假定此时团簇的含量刚开始偏离零达到 0.001, 此时生成的团簇只有二聚缔合体, 从而有 $R=3$, 则可得:

$$C_s = 0.001/2K_m = 0.003/k_H [\eta] \quad (27)$$

依据式(27), 从粘度数据计算出的 C_s 与用其它实验方法测出的结果是一致的, 如图7。

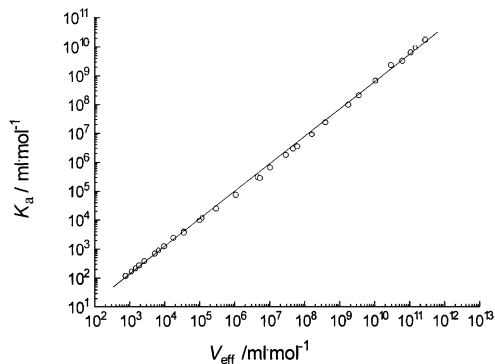


图 5 聚苯乙烯-苯溶液(25°C)^[23,24]的自缔合平衡常数 K_a 与实效流体力学体积 V_{eff} 的关系

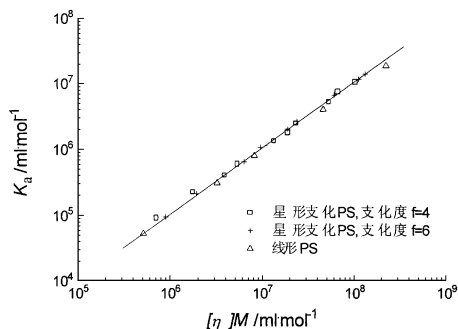


图 6 聚苯乙烯-环己烷溶液(35°C)^[25]的自缔合平衡常数 K_a 与流体力学体积 $[\eta]M$ 的关系

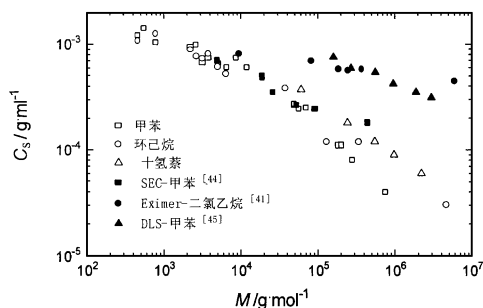


图 7 从粘度数据和其它方法测定的聚苯乙烯溶液动态接触浓度的分子量依赖性

团簇理论的成功,说明有关高分子在溶液中要自发地产生缔合的基本概念是正确的。高分子的缔合要剧烈影响溶液粘度,这一观点并不新鲜,前人已经作过不少理论分析^[53~55]。然而以往的工作都无法预计 C_s 的存在,也不能完善解释 Huggins 常数的实验现象。这主要有两方面的原因:首先,以往对极稀浓度区里界面效应的干扰缺乏完整的理解和认识,因而没有确切可信的数据可供分析研究;再者,前人都把缔合对粘度的额外影响,叠加到已经存在的表示相互作用的 Huggins 常数上。而团簇理论与此不同,它把团簇的形成与否看成是各种相互作用、特别是高分子链间吸引作用的具体体现。

所以,它既可以直观地理解高分子间相互作用对粘度行为的影响,又可以定量的计算它。由此可解释许多以往不能解释的实验事实。

综上所述,由于在极稀浓度区高分子链以孤立链的形式出现在溶液中,其比浓增比粘度没有浓度依赖性而是一个恒定值;当浓度增大到动态接触浓度 C_s 后,由于团簇的生成相对粘度才开始偏离 Einstein 粘度定律。在这一认识下,作者认为,特性粘度 $[\eta]$ 的定义需要更新为浓度趋近于 C_s 时的比浓增比粘度:

$$[\eta] \equiv \lim_{C \rightarrow C_s} (\eta_r / C) \quad (28)$$

$$\text{在极稀浓度区, } \eta_r / C \text{ 的值即为 } [\eta]: \quad \left[\frac{\eta_r}{C} \right]_{C < C_s} = [\eta] \quad (29)$$

这也为 Haney 发展的桥式毛细管粘度计的实验结果所证实^[56]。

参考文献:

- [1] Einstein A. Ann Physik, 1905, 17, 549~554.
- [2] Huggins M L. J Am Chem Soc, 1942, 64, 2716~2718.
- [3] Schulz G V, Blaschke F. J Prakt Chem, 1941, 158, 130~135.
- [4] Kraemer E O. Ind Eng Chem, 1938, 30, 1200~1203.

- [5] Staudinger H, Heuer W. *Z Phys Chem*, 1935, A 171: 129~180.
- [6] Rutgers I R. *Rheolog Acta*, 1962, 2: 305~348.
- [7] Eirich F, Riseman J. *J Polym Sci*, 1949, 6: 417~434.
- [8] Jenkins A D. *Progress in Polymer Science*. London: Pergamon, 1967, 45.
- [9] Bohdanecky M, Kovar J. *Viscosity of Polymer Solution*. Oxford: Elsevier, 1982.
- [10] Brandrup J, Immergut E H. *Polymer Handbook*. 2nd Ed. New York: John Wiley & Sons, 1975.
- [11] Riseman J, Ullman R. *J Chem Phys*, 1951, 19: 578~584.
- [12] Muthukumar M, Freed K F. *Macromolecules*, 1977, 10(5): 899~906.
- [13] Peterson J M, Fixman M. *J Chem Phys*, 1963, 39: 2516~2523.
- [14] Berry G C. *J Chem Phys*, 1967, 46: 1338~1352.
- [15] Freed K F, Edwards S F. *J Chem Phys*, 1975, 62: 4032~4036.
- [16] Simha R. *J Polym Sci*, 1950, 7: 386~392.
- [17] Brinkman H C. *J Chem Phys*, 1952, 20(4): 571~572.
- [18] Roscoe R. *Brit J Appl Phys*, 1952, 3: 267~269.
- [19] Yamakawa H. *J Chem Phys*, 1961, 34: 1360~1372.
- [20] Sakai T. *J Polym Sci Part A-2*, 1968, 6: 1535~1549.
- [21] Gillespie T. *J Polym Sci Part C*, 1965, 3: 31~37.
- [22] 严晓虎. 短链高分子溶液若干性质的研究. 南京: 南京大学, 1990.
- [23] Einaga Y, Koyama H, Konishi T, et al. *Macromolecular*, 1989, 22: 3419~3424.
- [24] Einaga Y, Miyaki Y, Fujita H, et al. *J Polym Sci Part A-2*, 1979, 17: 2103~2109.
- [25] Utracki L A, Roovers J E L. *Macromolecules*, 1973, 6(3): 366~372.
- [26] Moore W R, Russell J. *J Polym Sci*, 1952, 9: 472~475.
- [27] Pepper D C, Rutherford P O. *J Polym Sci*, 1959, 35: 299~301.
- [28] Streeter D J, Boyer R F. *J Polym Sci*, 1954, 14: 5~14.
- [29] Cutler M, Kimball G E. *J Polym Sci*, 1951, 7: 445~447.
- [30] Patat F, Elias H G. *Makromol Chem*, 1954, 14: 40~47.
- [31] Öhrn O E. *J Polym Sci*, 1955, 17: 137~140.
- [32] Öhrn O E. *J Polym Sci*, 1956, 19: 199~200.
- [33] Öhrn O E. *Arkiv Kemi*, 1958, 12: 397~436.
- [34] Dondos A, Tsitsilianis C, Staikos G. *Polymer*, 1989, 30: 1690~1695.
- [35] Dondos A, Papanagopoulos D. *Makromol chem, Rapid commun*, 1993, 14: 7~11.
- [36] Cheng R, Shao Y, Liu M, et al. *Eur Polym J*, 1998, 34(11): 1613~1619.
- [37] Cheng R. The concentration dependence of viscosity of polymer down to extremely dilute region. in: Shi L, Zhu D, ed. *Polymers and Organic Solids*. Beijing: Science Press, 1997, 69.
- [38] Yang Y, Yan X, Cheng R. *J Macromol Sci Phys*, 1999, B38(3): 237~249.
- [39] Cheng R, Yang Y, Yan X. *Polymer*, 1999, in press.
- [40] Qian R, in: Benoit H, Rempp P, Eds. *Macromolecules*. New York: Pergamon Press, 1982, 159.
- [41] 钱人元, 曹锦, 陈尚贤等. 中国科学(B辑), 1983, 2: 1080~1090.
- [42] Daoud M, Cotton J P, Farnoux B. *Macromolecules*, 1975, 8: 804~819.
- [43] de Gennes P G. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Ithaca: Cornell University Press, 1979, 23.
- [44] Cheng R, Yan X. *J Appl Polym Sci, Appl Polym Symp*, 1991, 48: 123~132.
- [45] Wu C. *J Polym Sci, Polym Phys*, 1994, 32: 1503~1509.
- [46] Cao J, Gu F, Liu Y, et al. *Macromol Symp*, 1997, 124: 89~95.
- [47] Qian R. *Comprehensive Polymer Science*. 2nd Ed. Oxford: Elsevier Science, 1996, 541.
- [48] Wang S, Yan X, Ding J, et al. *J Macromol Sci, Phys Eds*, 1997, B36: 187~194.

Formation Mechanism and Properties of Epoxy/Clay Nanocomposites

LU Jian-kun¹, KE Yu-cai², QI Zong-neng², YI Xiao-su³

(¹. *Institute of Polymer and Composite, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;*

². *State Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China;*

³. *Key Laboratory of Advanced Composites, Beijing Institute of Aeronautic Materials, Beijing 100095, China)*

Abstract: Owing to the high performance properties and special functional properties, polymer/clay nanocomposites become of greater general interest. From experiments it has evidenced that organoclays are easily intercalated by epoxy resins, and exfoliated during the curing process to form nanocomposites. In this paper, the research achievement of formation mechanism, mechanical properties and morphology as well as the applications of epoxy/nanocomposites were reviewed.

Key words: Epoxy resin; Organoclay; Nanocomposite

(上接第 17 页)

[49] Liu M, Cheng R, Wu C. *J Polym Sci, Polym Phys Ed*, 1997, 35: 2421~2427.

[50] Liu M, Cheng R, Qian R. *J Polym Sci, Polym Phys Ed*, 1995, 33: 1731~1735.

[51] Cheng R. *Macromol Symp*, 1997, 124: 27~33.

[52] Pan Y, Cheng R. *Chin J Polym Sci*, in press.

[53] Elisa H G, Hanspeter Lys. *Makromol Chem*, 1966, 96: 64~82.

[54] Solc K, Elisa H G. *J Polym Sci*, 1973, 11: 137~148.

[55] Wolff C, Siberberg A, Priel Z, et al. *Polymer*, 1979, 20: 281~287.

[56] Haney M. *American Laboratory*, 1985, March.

The Concentration-dependence of Viscosity of Dilute Polymer Solution

PAN Yan, CHENG Rong-shi

(*Institute of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China*)

Abstract: The physical origin of concentration-dependence of viscosity of dilute polymer solution was reviewed. The shortcoming of conventional theories was analyzed, then the advantage of cluster theory proposed recently was introduced.

Key words: Viscosity; Concentration; Cluster; Interaction