

Determination of Intrinsic Viscosity of Polymer Solutions by a Simple Viscosity Determination

O. F. SOLOMON and I. Z. CIUTĂ

Institute of Chemical Research, Bucharest, Romania

In order to determine the intrinsic viscosity of polymer solutions, the specific viscosity is measured for a few values of the concentration c , and the plot of the diagram η_{sp}/c is then extrapolated with respect to c , at zero concentration.

However, this method, while accurate, is not practical as it requires the determination of viscosity for at least three concentrations of solutions. For this reason, faster methods have been sought which allow the intrinsic viscosity to be determined by a simple viscosity determination.

There are a number of empirical equations that show how intrinsic viscosity $[\eta]$ varies as a function of the concentration c of the solution, e.g., Huggins' equation¹:

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k_1[\eta]^2 c \quad (1)$$

or Schultz and Blaschke's equation²:

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

However, the latter is unsatisfactory because the constant k , while independent of the intrinsic viscosity for a particular polymer-good solvent system at a given temperature, is constant only within a limited range of specific viscosity.

Govaerts and Smets⁴ propose replacing k with $K - \eta_{sp}/150$. Hart³ discusses Govaerts and Smets' equation and shows that K is a unique function of specific viscosity to high specific viscosity values when a good solvent is used, and that K depends little on intrinsic viscosity when a bad solvent is used.

Kraemer's equation⁵ is also known:

$$\ln \eta_{rel}/c = [\eta] + k_2[\eta]^2 c \quad (3)$$

or the graphical method proposed by Hart³ which uses the equation:

$$[\eta] = \eta_{sp}/c \cdot N/(\eta_{sp} + N) \quad (4)$$

All these equations solve the problem of determining the intrinsic viscosity $[\eta]$ by a simple determination of viscosity, knowing a constant K that depends on the polymer-solvent system considered.

By studying the molecular weights of various solutions⁶ of *cis*-1,4-polyisoprene rubber, which required the determination of a large number of intrinsic viscosities, by extrapolating the plot of the diagram η_{sp}/c with respect to c we arrived at the equation:

$$[\eta] = \sqrt{2}/c \sqrt{\eta_{sp} - \ln \eta_{rel}} \quad (5)$$

where $[\eta]$ = intrinsic viscosity, η_{sp} = specific viscosity, η_{rel} = relative viscosity, and c = concentration of the solution in g/100 ml.

This equation makes it possible to obtain intrinsic viscosity $[\eta]$ values by a simple viscosity determination without using a constant that also depends on the polymer-solvent system.

It may be shown that the proposed equation is indeed significant for intrinsic viscosity, i.e. it represents effectively $\lim (\eta_{sp}/c)_{c \rightarrow 0}$. Indeed, if $\ln \eta_{rel}$ is expanded in series one obtains:

$$\ln \eta_{rel} = \ln(1 + \eta_{sp}) = \eta_{sp} - \frac{1}{2} \eta_{sp}^2 + \frac{1}{3} \eta_{sp}^3 - \dots$$

If the first three terms are used, the following ones may be ignored because, for small concentrations, η_{sp} has values less than 1—it follows that by replacing $\ln \eta_{rel}$ in the radical with series expansion:

$$\sqrt{\eta_{sp} - \ln \eta_{rel}} = \sqrt{\eta_{sp} - \eta_{sp} + \frac{1}{2} \eta_{sp}^2 - \frac{1}{3} \eta_{sp}^3} = \eta_{sp} \sqrt{\frac{1}{2} - \frac{1}{3} \eta_{sp}}$$

TABLE I

Polymer-solvent system	$[\eta]$ meth. graph.	$[\eta]$ calculated by eq. (5)	Bibliographic index	$\Delta[\eta]$
Graft copolymers of synthetic rubber in toluene	$\left\{ \begin{array}{l} 0.80 \\ 1.52 \\ 1.16 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.80 \\ 1.54 \\ 1.15 \end{array} \right\}$	<i>Symposium Macromol.</i> Milan-Torino, 1954, p. 284	0 0.02 0.01
Polyethylene fraction in <i>p</i> -xylene	0.54	0.52	<i>J. Polymer Sci.</i> , 23 , 887 (1957)	0.02
Polystyrene in toluene	1.03	1.04	<i>Makromol. Chem.</i> , 35 , 78 (1960)	0.01
Polystyrene in benzene	1.09	1.10	<i>Makromol. Chem.</i> , 35 , 78 (1960)	0.01
Cellulose	$\left\{ \begin{array}{l} 1.32 \\ 2.12 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1.34 \\ 2.18 \end{array} \right\}$	<i>J. Polymer Sci.</i> , 32 , 64 (1958)	0.02 0.06
Polystyrene in MEK ^a	0.82	0.85	<i>J. Polymer Sci.</i> , 17 , 1 (1955)	0.03
Polystyrene in toluene	1.48	1.51	<i>J. Polymer Sci.</i> , 17 , 1 (1955)	0.03
<i>Cis</i> -1,4-polyisoprene rubber				
Exp. 4	1.80	1.78	Our study	0.02
" 3	1.95	1.98		0.03
" 22	1.40	1.38		0.02
" 5	2.20	2.17		0.03
" 15	1.11	1.115		0.005

^a MEK = methyl ethyl ketone.

TABLE II

Polymer-solvent system	$[\eta]$, graph.	Conc, %	$[\eta]$, calculated	Bibliographic index
Graft copolymers of synthetic rubber in toluene	0.80 0.80 0.80 1.51 1.51 1.51 1.16 1.16 1.16	0.2 0.4 0.6 0.2 0.4 0.6 0.2 0.4 0.6	0.806 0.80 0.81 1.55 1.54 1.53 1.15 1.14 1.19	<i>Symposium Macromol.</i> , Milan-Torino, 1954, p. 287
<i>Cis</i> -1,4-polyisoprene rubber				Our study
Exp. 22	1.40	0.228	1.38	
	1.40	0.456	1.35	
	1.40	0.626	1.30	
Exp. 5	2.20	0.26	2.17	
	2.20	0.53	2.15	
	2.20	0.74	2.05	
Exp. 15	1.10	0.232	1.110	
	1.10	0.464	1.113	
	1.10	0.632	1.118	
Exp. 3	1.95	0.284	1.95	
	1.95	0.568	1.91	
	1.95	0.748	1.94	

(continued)

TABLE II (continued)

Polymer-solvent system	$[\eta]$, graph.	Conc, %	$[\eta]$, calculated	Bibliographic index
Cellulose	1.32	0.19	1.34	<i>J. Polymer Sci.</i> , 32 , 64 (1958)
	1.32	0.285	1.35	
	1.32	0.38	1.38	
Polystyrene in toluene	1.48	0.2	1.51	<i>J. Polymer Sci.</i> , 17 , 1 (1955)
	1.48	0.4	1.48	
	1.48	0.6	1.47	
Polystyrene in MEK ^a	0.82	0.2	0.83	<i>J. Polymer Sci.</i> , 17 , 1 (1955)
	0.82	0.4	0.85	
	0.82	0.6	0.85	
Polyethylene in <i>p</i> -xylene	0.54	0.22	0.56	<i>J. Polymer Sci.</i> , 23 , 887 (1957)
	0.54	0.44	0.52	
	0.54	0.29	0.525	
	0.54	0.88	0.49	

^a MEK = methyl ethyl ketone.

formula (5) thus becomes:

$$[\eta] = \eta_{sp}/c \sqrt{2} \sqrt{1/2 - 1/3 \eta_{sp}} \quad (5)'$$

When $c \rightarrow 0$, $\eta_{sp} = (\eta_{rel} - 1) \rightarrow 0$, so the second term of the radical disappears and we have, at the limit:

$$[\eta] = \lim (\eta_{sp}/c)_{c \rightarrow 0}$$

that is to say, the expression of the intrinsic viscosity.

The equation (5), proposed by us, has been verified in many cases by recalculating a large part of the intrinsic viscosities obtained by applying the extrapolation method in the case of the polyisoprene rubber solutions studied, and in the case of other polymer-good solvent or polymer-bad solvent systems, for which data have been extracted from the scientific literature.

The intrinsic viscosity values obtained by the formula we have proposed and the values obtained by the extrapolation method are given in Table I.

If the points on the diagram are not exactly on a straight line, the plot of the line, which by extrapolation gives the value of $[\eta]$, is then subjective and it is possible that the differences observed between the values we have obtained by calculation and those obtained by extrapolation are due to this cause.

It is recommended for the concentration of the working solution to be around 0.2% because in this case the association effects of the macromolecules are reduced and we are thus within the assumptions made for the equation (5).

In order to illustrate our claims, we have calculated the value of $[\eta]$ for three different concentrations of the same system using the formula (5), the values obtained for $[\eta]$ at concentrations of around 0.2% being generally the closest to the values obtained by extrapolation.

These values are shown in Table II.

As may be seen from the data presented, the values $[\eta]$ calculated using the formula (5) are consistent with those obtained by extrapolation.

In cases where numerous determinations of intrinsic viscosity are required, the use of the formula (5) is appropriate.

Bibliography

1. Huggins, M. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2716 (1942).
2. Schulz, G. V., et Blaschke, F., *J. Prakt. Chem.*, **158**, 130 (1941).
3. Hart, V. E., *J. Polymer Sci.*, **17**, 215 (1955).
4. Govaerts, R. et G. Smets, *J. Polymer Sci.*, **2**, 612 (1947).
5. Kraemer, E. O., *Ind. Eng. Chem.*, **30**, 1200 (1938).
6. Solomon, O. F., et collab., *Rev. chim.* (Bucarest), **12**, Nr. 5, 284 (1961).

Synopsis

By studying the molecular weights of various solutions of *cis*-1,4-polyisoprene the authors arrived at the formula $[\eta] = \sqrt{2}/c \sqrt{\eta_{sp} - \ln \eta_{rel}}$, which allowed the calculation of the intrinsic viscosity of the polymer solutions by a single viscosity determination. The formula was verified for different systems of polymer-solvent and the values are in accord with those obtained by extrapolation. An operating concentration of about 0.2% is recommended.

Résumé

En étudiant les poids moléculaires du *cis*-1,4-polyisoprène les auteurs ont établi la formule: $[\eta] = \sqrt{2}/c \sqrt{\eta_{sp} - \ln \eta_{rel}}$ avec la quelle on peut calculé la viscosité intrinsèque d'une seule détermination. La formula a été vérifiée pour différents systèmes polymères-solvants. Les valeurs obtenues pour $[\eta]$ aux concentrations autour de 0,2% étant en concordance avec les valeurs obtenues par extrapolation.

Zusammenfassung

Die Verfasser studierten die molekularen Gewichte des *cis*-1,4-Polyisoprens und stellten die Formel: $[\eta] = \sqrt{2}/c \sqrt{\eta_{sp} - \ln \eta_{rel}}$ mit deren Hilfe man die Viskositätszahl mittels einer einzigen Bestimmung erhalten kann, fest. Diese Formel wurde für verschiedene Systeme Polymere-Lösungsmittel geprüft. Die erhaltenen Resultate stimmen mit den enigen durch Extrapolierung erhaltenen überein. Man schäg eine Arbeitskonzentration von ungf. 0,2% vor.

Received June 25, 1961



Date: August 12, 2020

To whom it may concern:

This is to certify that the attached translation from French and into English is a true, full, and accurate translation of the documents received by this office.

The document is designated as:

Determination of Intrinsic Viscosity of Polymer Solutions by a Simple Viscosity Determination

Hannah Mendoza, Project Manager in this company, attests to the following:

I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code.

Signature of Hannah Mendoza

The Leader in Global IP Solutions

www.morningsideIP.com

info@morningsideIP.com

CERT-05, 2019-Mar-21, V2

Détermination de la Viscosité Intrinsèque de Solutions de Polymères par une Simple Détermination de la Viscosité

O. F. SOLOMON et I. Z. CIUȚĂ

Institut de Recherches Chimiques, Bucarest, Roumanie

Afin de déterminer la viscosité intrinsèque des solutions de polymères, on mesure la viscosité spécifique pour quelques valeurs de la concentration c , et on extrapole alors le tracé du diagramme η_{sp}/c par rapport à c , à la concentration zero.

Cette méthode tout en étant précise n'est cependant pas pratique car elle nécessite la détermination de la viscosité pour au moins trois concentrations des solutions. Pour cette raison, on a recherché des méthodes plus rapides qui permettent de déterminer la viscosité intrinsèque par une simple détermination de viscosité.

On peut citer toute une série d'équations empiriques qui montrent la façon dont varie la viscosité intrinsèque $[\eta]$ en fonction de la concentration c de la solution, par exemple l'équation de Huggins¹:

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k_1[\eta]^2c \quad (1)$$

ou l'équation de Schultz et Blaschke²:

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

Cette dernière n'est cependant pas satisfaisante car la constante k , tout en étant indépendante de la viscosité intrinsèque pour un système particulier polymère-bon solvant, à une température donnée, n'est constante que dans une étendue limitée de viscosité spécifique.

Govaerts et Smets⁴ proposent de remplacer k par $K - \eta_{sp}/150$. Hart³ met en discussion l'équation de Govaerts et Smets et montre que K est une fonction unique de la viscosité spécifique jusqu'aux valeurs élevées de celle-ci quand on utilise un bon solvant, et que K dépend peu de la viscosité intrinsèque quand on utilise un mauvais solvant.

On connaît aussi l'équation de Kraemer⁵:

$$\ln \eta_{rel}/c = [\eta] + k_2[\eta]^2c \quad (3)$$

ou bien la méthode graphique proposée par Hart³ qui utilise l'équation:

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

Toutes ces équations résolvent le problème de la détermination de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ par une simple détermination de viscosité, connaissant une constante K qui dépend du système polymère-solvant considéré.

En étudiant les poids moléculaires de diverses solutions⁶ de caoutchouc de polyisoprène-*cis*-1, 4, ce qui a nécessité la détermination d'un grand nombre de viscosités intrinsèques, par extrapolation du tracé du diagramme η_{sp}/c par rapport à c , nous sommes arrivés à l'équation:

$$[\eta] = \sqrt{2/c} \sqrt{\eta_{sp} - \ln \eta_{rel}} \quad (5)$$

où $[\eta]$ = viscosité intrinsèque, η_{sp} = viscosité spécifique, η_{rel} = viscosité relative, et c = concentration de la solution en g./100 ml.

Cette équation permet d'obtenir les valeurs de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ par une simple détermination de viscosité sans faire intervenir une constante qui dépende aussi du système polymère-solvant.

On peut démontrer que l'équation proposée est bien significative de la viscosité intrinsèque, c'est à dire qu'elle représente effectivement $\lim (\eta_{sp}/c)_{c \rightarrow 0}$. En effet si l'on développe en série $\ln \eta_{rel}$ on obtient:

$$\ln \eta_{rel} = \ln (1 + \eta_{sp}) = \eta_{sp} - \frac{1}{2} \eta_{sp}^2 + \frac{1}{3} \eta_{sp}^3 - \dots$$

Si l'on utilise les premiers trois termes on peut négliger les suivants car pour de petites concentrations η_{sp} a des valeurs inférieures à 1—il résulte en remplaçant $\ln \eta_{rel}$ du radical par le développement en série:

$$\begin{aligned} \sqrt{\eta_{sp} - \ln \eta_{rel}} &= \sqrt{\eta_{sp} - \eta_{sp} + \frac{1}{2} \eta_{sp}^2 - \frac{1}{3} \eta_{sp}^3} \\ &= \eta_{sp} \sqrt{\frac{1}{2} - \frac{1}{3} \eta_{sp}} \end{aligned}$$

TABLEAU I

Système polymère-solvant	$[\eta]$, méth. graph.	$[\eta]$ calculé par eq. (5)	Index bibliograph.	$\Delta[\eta]$
Copolymères greffés de caoutchouc synthétique dans le toluène	$\left\{ \begin{array}{l} 0,80 \\ 1,52 \\ 1,16 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,80 \\ 1,54 \\ 1,15 \end{array} \right\}$	Symposium Macromol. Milan-Torino, 1954, p. 284	0 0,02 0,01
Fraction de polyéthylène dans le <i>p</i> -xylène	0,54	0,52	<i>J. Polymer Sci.</i> , 23, 887 (1957)	0,02
Polystyrène dans le toluène	1,03	1,04	<i>Makromol. Chem.</i> , 35, 78 (1960)	0,01
Polystyrène dans le benzène	1,09	1,10	<i>Makromol. Chem.</i> , 35, 78 (1960).	0,01
Cellulose	$\left\{ \begin{array}{l} 1,32 \\ 2,12 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,34 \\ 2,18 \end{array} \right\}$	<i>J. Polymer Sci.</i> , 32, 64 (1958)	0,02 0,06
Polystyrène dans le MEC *	0,82	0,85	<i>J. Polymer Sci.</i> , 17, 1 (1955)	0,03
Polystyrène dans le toluène	1,48	1,51	<i>J. Polymer Sci.</i> , 17, 1 (1955)	0,03
Caoutchouc polyisoprène- <i>cis</i> -1,4				
Exp. 4	1,80	1,78	Notre étude	0,02
" 3	1,95	1,98		0,03
" 22	1,40	1,38		0,02
" 5	2,20	2,17		0,03
" 15	1,11	1,115		0,005

* MEC = méthyléthylcétone.

TABLEAU II

Système polymère-solvant	$[\eta]$, graph.	Conc., %	$[\eta]$, calculé	Index bibliograph.
Copolymères greffés de caoutchouc synthétique dans le toluène				<i>Symposium Macromol.</i> , Milan-Torino, 1954, p. 287
	0,80	0,2	0,806	
	0,80	0,4	0,80	
	0,80	0,6	0,81	
	1,51	0,2	1,55	
	1,51	0,4	1,54	
	1,51	0,6	1,53	
	1,16	0,2	1,15	
	1,16	0,4	1,14	
	1,16	0,6	1,19	
Caoutchouc polyisoprène- <i>cis</i> -1,4				Notre étude
Exp. 22	1,40	0,228	1,38	
	1,40	0,456	1,35	
	1,40	0,626	1,30	
Exp. 5	2,20	0,26	2,17	
	2,20	0,53	2,15	
	2,20	0,74	2,05	
Exp. 15	1,10	0,232	1,110	
	1,10	0,464	1,113	
	1,10	0,632	1,118	
Exp. 3	1,95	0,284	1,95	
	1,95	0,568	1,91	
	1,95	0,748	1,94	

(continued)

TABLEAU II (continued)

Système polymère-solvant	$[\eta]$, graph.	Conc., %	$[\eta]$, calculé	Index bibliograph.
Cellulose				<i>J. Polymer Sci.</i> , 32 , 64 (1958)
	1,32	0,19	1,34	
	1,32	0,285	1,35	
	1,32	0,38	1,38	
Polystyrène dans le toluène				<i>J. Polymer Sci.</i> , 17 , 1 (1955)
	1,48	0,2	1,51	
	1,48	0,4	1,48	
	1,48	0,6	1,47	
Polystyrène dans le MEC*				<i>J. Polymer Sci.</i> , 17 , 1 (1955)
	0,82	0,2	0,83	
	0,82	0,4	0,85	
	0,82	0,6	0,85	
Polyéthylène dans le p-xylène				<i>J. Polymer Sci.</i> , 23 , 887 (1957)
	0,54	0,22	0,56	
	0,54	0,44	0,52	
	0,54	0,29	0,525	
	0,54	0,88	0,49	

* MEC = méthyléthylcétone.

la formule (5) devient donc :

$$[\eta] = \eta_{sp}/c \sqrt{2} \sqrt{1/2 - 1/3 \eta_{sp}} \quad (5)'$$

Quand $c \rightarrow 0$, $\eta_{sp} = (\eta_{rel} - 1) \rightarrow 0$, donc le deuxième terme du radical disparaît et nous avons, à la limite :

$$[\eta] = \lim (\eta_{sp}/c)_{c \rightarrow 0}$$

c'est à dire justement l'expression de la viscosité intrinsèque.

L'équation (5) proposée par nous, a été vérifiée dans de nombreux cas en recalculant une grande partie des viscosités intrinsèques obtenues par application de la méthode d'extrapolation au cas des solutions de caoutchouc de polyisoprène étudiées, et au cas d'autres systèmes polymère-bon solvant ou polymère-mauvais solvant, dont les données ont été extraites de la littérature scientifique.

Les valeurs de la viscosité intrinsèque obtenues par la formule que nous avons proposée et les valeurs obtenues par la méthode d'extrapolation sont reportées dans le tableau I.

Au cas où, sur le diagramme, les points ne se situent pas exactement sur une droite, le tracé de la droite, qui par extrapolation donne la valeur de $[\eta]$, est alors subjectif et il est possible que les différences observées entre les valeurs que nous

avons obtenues par calcul et celles obtenues par extrapolation soient dues à cette cause.

Il est recommandé que la concentration de la solution de travail soit aux alentours de 0, 2% car dans ce cas les effets d'association des macromolécules sont réduits et nous nous situons ainsi dans les hypothèses faites pour l'équation (5).

Afin d'illustrer nos affirmations, nous avons calculé à l'aide de la formule (5) la valeur de $[\eta]$ pour trois concentrations différentes du même système, les valeurs obtenues pour $[\eta]$ aux concentrations autour de 0, 2% étant en général les plus proches des valeurs obtenues par extrapolation.

Ces valeurs figurent sur le tableau II.

Comme il ressort des données présentées, les valeurs de $[\eta]$ calculées à l'aide de la formule (5) concordent avec celles obtenues par extrapolation.

Dans les cas où de nombreuses déterminations de la viscosité intrinsèque sont nécessaires, l'utilisation de la formule (5) est tout indiquée.

Bibliographie

1. Huggins, M. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2716 (1942).
2. Schulz, G. V., et Blaschke, F., *J. Prakt. Chem.*, **158**, 130 (1941).
3. Hart, V. E., *J. Polymer Sci.*, **17**, 215 (1955).
4. Govaerts, R. et G. Smets, *J. Polymer Sci.*, **2**, 612 (1947).

5. Kraemer, E. O., *Ind. Eng. Chem.*, **30**, 1200 (1938).
6. Solomon, O. F., et collab., *Rev. chim. (Bucarest)*, **12**, Nr. 5, 284 (1961).

Résumé

En étudiant les poids moléculaires du *cis*-1,4-polyisoprène les auteurs ont établi la formule: $[\eta] = \sqrt{2/c} \sqrt{\eta_{sp} - \ln \eta_{rel}}$ avec la quelle on peut calculé la viscosité intrinsèque d'une seule détermination. La formula a été vérifiée pour différents systèmes polymères-solvants. Les valeurs obtenues pour $[\eta]$ aux concentrations autour de 0,2% étant en concordance avec les valeurs obtenues par extrapolation.

Synopsis

By studying the molecular weights of various solutions of *cis*-1,4-polyisoprene the authors arrived at the formula $[\eta] = \sqrt{2/c} \sqrt{\eta_{sp} - \ln \eta_{rel}}$ which allowed the calculation of

the intrinsic viscosity of the polymer solutions by a single viscosity determination. The formula was verified for different systems of polymer-solvent and the values are in accord with those obtained by extrapolation. An operating concentration of about 0.2% is recommended.

Zusammenfassung

Die Verfasser studierten die molekularen Gewichte des *cis*-1,4-Polyisoprens und stellten die Formel: $[\eta] = \sqrt{2/c} \sqrt{\eta_{sp} - \ln \eta_{rel}}$ mit deren Hilfe man die Viskositätszahl mittels einer einzigen Bestimmung erhalten kann, fest. Diese Formel wurde für verschiedene Systeme Polymere-Lösungsmittel geprüft. Die erhaltenen Resultate stimmen mit denjenigen durch Extrapolierung erhaltenen überein. Man schätz eine Arbeitskonzentration von ungf. 0,2% vor.

Received June 25, 1961