

[文章编号] 1007-7405(2021)03-0214-06

DOI:10.19715/j.jmuzr.2021.03.04

可溶性盐对粘度计法测定 PEG 20000 黏度的影响

陈素艳, 吴光斌, 何碧烟

(集美大学海洋食品与生物工程学院, 福建厦门 361021)

[摘要]采用乌氏粘度计法对相对分子质量较大的聚乙二醇 20000 (polyethylene glycol 20000, PEG 20000) 稀溶液的黏度进行测定。在 30 ℃条件下, 分别用纯水、不同价态的阴离子和阳离子水溶液作为溶剂, 测定了不同浓度的 PEG 20000 稀溶液的流出时间, 考察不同溶剂对 PEG 20000 的比浓黏度 (η_{sp}/ρ) 和特性黏度 ($[\eta]$) 的影响。结果表明, 不同价态的阴离子和阳离子对 PEG 20000 的 $[\eta]$ 的影响如下: $\text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{Cl}^-$, $\text{Al}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+$ 。随着加入的 NaCl 浓度的增加, PEG 20000 的 $[\eta]$ 降低, 当 NaCl 浓度为 0.05 mol/L 时, PEG 20000 的 $\eta_{sp}/\rho - \rho$ 和 $\ln \eta_r/\rho - \rho$ 拟合直线的延长线在 y 轴上几乎相交于一点, 线性关系良好。可见, 低浓度离子可以改善 PEG 在稀溶液中的黏度曲线上弯。

[关键词]聚乙二醇 20000; 可溶性盐; 乌氏粘度计法; 黏度曲线; 比浓黏度; 特性黏度

[中图分类号] O 631

Influences of Soluble Salt on Viscosity Determination of Polyethylene Glycol 20000 by Ubbelohde Viscometer

CHEN Suyan, WU Guangbin, HE Biyan

(College of Marine Food and Biological Engineering, Jimei University, Xiamen 361021, China)

Abstract: The viscosity of polyethylene glycol (PEG) 20000 with high molecular weight in dilute solution was studied by Ubbelohde viscometer method. The effluent time of PEG was determined in pure water and salt solution containing anions and cations at different valence, respectively at 30 ℃. Furthermore, the effects of different solvents on η_{sp}/ρ and $[\eta]$ of PEG 20000 were investigated. The results showed that the effects of different valence anions and cations on the $[\eta]$ of PEG 20000 were sorted as follows: $\text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{Cl}^-$, $\text{Al}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+$. Further study revealed that the $[\eta]$ of PEG 20000 decreased with the increase of NaCl content. The extended lines of $\eta_{sp}/\rho - \rho$ and $\ln \eta_r/\rho - \rho$ of PEG almost intersected at the same point on the y axis when the concentration of NaCl was 0.05 mol/L, and the linear relationship was good. Therefore, it was suggested that the addition of ions at low concentration would significantly reduce the bending of viscosity curve of PEG in dilute solution.

Keywords: PEG 20000; soluble salt; Ubbelohde viscometer method; viscosity curve; specific viscosity; intrinsic viscosity

0 引言

乌氏粘度计法是测定聚合物相对分子质量的一种常用的经典方法。通过测定高分子稀溶液的黏

[收稿日期] 2020-06-05

[基金项目] 福建省自然科学基金项目(2017J01635, 2019J01699)

[作者简介] 陈素艳(1971—), 女, 高级实验师, 硕士, 从事食品科学方向研究。

度, 分别用 $\eta_{sp}/\rho - \rho$ 和 $\ln \eta_r/\rho - \rho$ 作图, 得到黏度曲线, 从截距获得特性黏度 $[\eta]$, 再根据 Mark-Houwink 经验公式计算可得高分子聚合物的相对分子质量。科研工作者在实验过程中发现, 高分子聚合物极稀溶液黏度曲线会出现异常上弯并影响计算结果。对这种异常黏度行为, 学者的解释有两种, 一种是分子构象变化学说, 另一种是吸附学说。分子构象变化学说认为, 当高分子溶液的浓度稀释到某个浓度点时, 高分子的分子链会出现解缠结的现象, 此时分子链之间互不影响, 彼此独立, 再继续稀释则分子的空间增大, 高分子链得到伸展, 溶液的黏度曲线出现上弯^[1-2]; 吸附学说认为, 出现这种上弯现象的原因是在测量溶液黏度的过程中, 粘度计毛细管管壁上会吸附很多高分子溶质从而导致毛细管的有效测量半径减小, 导致黏度曲线出现上弯现象^[3-4]。

Domenek 等^[5]发现, 胶原多肽水溶液黏度曲线在稀浓度区出现明显的上弯, 而同样的浓度在醋酸-醋酸钠缓冲液中上弯现象明显减弱。Jiri 等^[6]发现, 胶原多肽水溶液的黏度曲线在稀浓度时出现反常现象, 而加入 KSCN 后的黏度曲线又呈现线性关系。他们都用聚电解质效应进行了解释, 认为出现这种现象主要是因为聚电解质的侧链上有许多能够电离的基团, 在溶液中生成许多的抗衡离子。当溶液浓度很低时, 抗衡离子会脱离高分子链所在的区域, 扩散到其他的溶剂区, 这削弱了抗衡离子的屏蔽效应, 从而导致分子链内排斥力重新增大, 聚离子会越来越伸展, 因此聚电解质溶液的比浓黏度会随溶液的逐渐稀释而逐渐增大。而加入了盐, 产生了屏蔽效应, 使高分子链并没有因为离子化而产生明显的构象变化, 这让聚离子的黏度行为趋近于中性高分子。李宇龙^[7]认为是盐的屏蔽效应屏蔽了分子间的静电作用力, 使胶原溶液的黏度反常行为趋于正常的中性高分子。蒋文华等^[8]在研究壳聚糖对外加盐的敏感性时指出, 加入不同的小分子电解质, 小分子电解质中的阳离子半径越小, 水合数越少, 对壳聚糖分子链上的阳离子排斥作用越大, 引起壳聚糖分子链在溶液中的伸展降低, 其特性黏度降低。

聚乙二醇 (polyethylene glycol, PEG) 是环氧乙烷的聚合物, 具有无毒、无刺激性、有水溶性、保湿性、润滑性等优良特性, 在医药、化妆品、工业中广泛应用, 可作软化剂、分散剂、润滑剂、乳化剂等^[9-11]。PEG 具有线性分子链结构, 分子链上的羟基、醚键上的氧原子与水分子缔结成氢键。关于大分子质量的 PEG 稀溶液的黏度受离子的影响的文献研究鲜有报道, 因此, 本文选用分子质量较大的 PEG 20000, 研究可溶性盐对乌氏粘度计法测定 PEG 20000 稀溶液黏度的影响, 为测定分子质量较大的 PEG 相对分子质量提供了新的思路。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

76-s 恒温水浴搅拌器, 上海标本模具厂; 乌氏粘度计, 毛细管的规格为 0.5 mm, 浙江椒江市玻璃仪器厂; 电热恒温干燥箱 (DHC-9146A), 上海精宏实验设备公司; 电子分析天平 (FA1004), 上海天平厂。

PEG 20000 购于广东西陇科学股份有限公司; 氯化钠、碳酸氢钠、硫酸钠、磷酸钠、硫酸钾、硫酸镁、硫酸铝均购于国药集团化学试剂有限公司。以上试剂均为分析纯。

1.2 实验方法

1.2.1 纯溶剂流出时间的测定

采用 GB/T 10274—2008 黏度测量方法, 在温度为 $(30 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 下, 分别测定纯溶剂流出的时间 t_0 (高分子流出时间前测定纯溶剂的流出时间) 和 t'_0 (高分子流出时间后再测定纯溶剂的流出时间)。

1.2.2 PEG 20000 稀溶液浓度的优化

配制不同质量浓度的 PEG 20000 溶液 ($0 \sim 0.018 \text{ g/mL}$), 在温度为 $(30 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 下, 用粘度计测定其流出时间和纯水流出时间。

1.2.3 不同价态的离子对 PEG 20000 的比浓黏度的影响

分别配制 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 Cl^- (浓度均为 0.25 mol/L) 为溶剂的 0.01 g/mL PEG 20000 溶液, 在温度为 30°C ($\pm 0.5^\circ\text{C}$) 下, 用粘度计测定溶剂和溶液流出时间。

1.2.4 NaCl 对 PEG 20000 黏度行为的影响

分别配制 NaCl 浓度($0, 0.05, 0.5, 1, 2 \text{ mol/L}$) 为溶剂的 0.01 g/mL PEG 20000 溶液, 在温度为 30°C ($\pm 0.5^\circ\text{C}$) 下, 用粘度计测定溶剂和溶液流出时间。

1.2.5 数据分析

一定的温度下, 对于固定的粘度计和溶剂, t_0 为溶剂流出时间, t 为溶液流出的时间, 溶液的相对黏度为: $\eta_r = \eta/\eta_0 = t/t_0$; 增比黏度为: $\eta_{sp} = (\eta - \eta_0)/\eta_0 = \eta_r - 1$ 。以 $\eta_{sp}/\rho - \rho$ 和 $\ln \eta_r/\rho - \rho$ 作图, 拟合得两条直线, 外推交于 y 轴可得特性黏度值 $[\eta]$ 。

2 结果与讨论

2.1 纯溶剂流出时间测定方法的比较

杨海洋等^[12]用 t'_0 代替 t_0 计算高分子聚甲基丙烯酸甲酯(polymer polymethyl methacrylate, PMMA) 相对黏度值 t/t'_0 , 可以消除高分子吸附在毛细管壁上的影响, 从而改善了黏度曲线上弯的趋势。而杨海洋等^[13]在对聚乙烯吡咯酮(polyvinylpyrrolidone, PVP)研究时, 采用 PVP 水溶液流经时间与浓度作图, 外推浓度为 0 得到流过时间 t^* , 代替 t_0 计算高分子相对黏度值为 t/t^* , 消除因高分子在毛细管管壁上的吸附而导致的界面性质及高分子与界面之间相互作用对黏度测定结果的影响, 也改善了黏度曲线上弯的趋势。本文依据文献[12–13]的方法测定不同浓度 PEG 20000 的流出时间和溶剂的 t_0 、 t'_0 和 t^* , 计算 η_{sp}/ρ 并作图(见图 1)。由图 1 可以看出, 用 t_0^* 、 t'_0 分别代替 t_0 都不能明显改善 PEG 20000 的黏度曲线在极稀溶液区上弯的趋势。

2.2 PEG 20000 稀溶液浓度的优化

配制不同浓度的 PEG 20000 溶液, 用 1.2.2 方法测出其流出时间和纯水流出时间, 并计算其特性黏度和比浓黏度, 结果如图 2 所示。由图 2a 可知, 当 PEG 20000 的质量浓度小于 0.002 g/mL 时, η_{sp}/ρ 和 $\ln \eta_r/\rho$ 增加得特别快, $\eta_{sp}/\rho - \rho$ 和 $\ln \eta_r/\rho - \rho$ 很难拟合成直线, PEG 20000 的 η_r 都小于 1.2, 最大值为 1.08。根据 Huggins 方程和 Kraemer 方程可知, η_r 的范围为 $1.2 \sim 2.0$, $\eta_{sp}/\rho - \rho$ 和 $\ln \eta_r/\rho - \rho$ 才可为线性关系^[14]。由图 2b 可知, PEG 20000 的质量浓度在 $0.002 \sim 0.01 \text{ g/mL}$ 时, η_r 的范围在

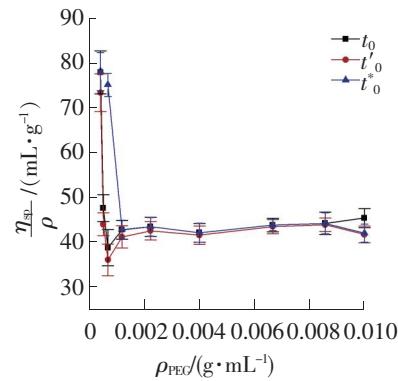


图 1 用 t_0 、 t'_0 和 t^*_0 计算得出 η_{sp}/ρ 与浓度关系曲线

Fig.1 The plots of concentration against η_{sp}/ρ obtained by t_0, t'_0, t^*_0

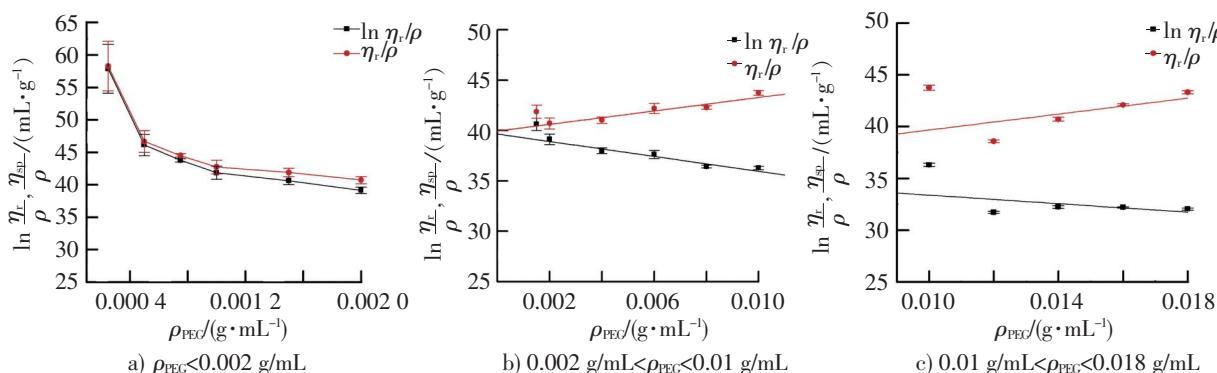


图 2 PEG 20000 的 $\eta_{sp}/\rho - \rho$ 和 $\ln \eta_r/\rho - \rho$ 关系曲线

Fig.2 The plots of $\eta_{sp}/\rho - \rho$ and $\ln \eta_r/\rho - \rho$ for PEG 20000

1.10~1.45, 其 $\eta_{sp}/\rho - \rho$ 和 $\ln \eta_r/\rho - \rho$ 可以拟合成直线, $\eta_{sp}/\rho - \rho$ 和 $\ln \eta_r/\rho - \rho$ 外推至 y 轴分别为 41.87, 41.68。图 2c 中 PEG 20000 的质量浓度在 0.01~0.018 g/mL 时, η_r 的范围在 1.45~1.84, 但拟合直线的结果并不理想, 且 $\eta_{sp}/\rho - \rho$ 和 $\ln \eta_r/\rho - \rho$ 外推至 y 轴的数值相差较大。可能是因为随着 PEG 20000 浓度的提高, 溶液体系由稀溶液向亚浓溶液状态转变, 达到临界交叠浓度^[15]。故选择 PEG 20000 的质量浓度在 0.002~0.01 g/mL 范围内进行实验。

2.3 不同价态的阴阳离子对 PEG 20000 的比浓黏度的影响

按 1.2.3 方法, 用粘度计分别测出不同价态阴阳离子溶剂和溶液流出时间, 然后算出 η_{sp}/ρ 并作 $\eta_{sp}/\rho - \rho$ 图, 如图 3 所示。由图 3 可以看出, 不同价态的阴阳离子对 PEG 20000 的 η_{sp}/ρ 有不同程度的影响, 相同浓度的阳离子对 PEG 20000 的 η_{sp}/ρ 的影响为: $\text{Al}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+$ 。随着阳离子价数越高, PEG 20000 的比浓黏度降低越多。相同浓度的阴离子对 PEG 20000 溶液的 η_{sp}/ρ 影响为: $\text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{Cl}^-$ 。阴离子所带的电荷越多, PEG 20000 的比浓黏度降低越多。虽然 PEG 是非离子型亲水聚合物, 其分子链上没有大量的阴离子或阳离子, 但是 PEG 20000 的水合物的 $n_{cr}/n_h = 1.7$ (n_{cr} 为临界水合数, n_h 为溶质结合水数), 且 PEG 20000 分子链较长时, 分子链会绕合, 纠缠成近似球体, 即 PEG 20000 的水合物可以看成近似球形的离子型水合物^[16] (电解质的 n_{cr}/n_h 值为 1.7, 而 PEG 20000 的 n_{cr}/n_h 近似为电解质的值)。因此, 受到不同价态的阴阳离子的影响, PEG 20000 溶液的特性黏度出现不同程度的降低。从图 3 中可以看出, Na^+ 和 Cl^- 对特性黏度的影响相对较小, 接近其在水溶液中的特性黏度, 因此, 选用 NaCl 来进行实验。

2.4 NaCl 对 PEG 20000 黏度行为的影响

2.4.1 不同浓度的 NaCl 对 PEG 20000 的特性黏度 $[\eta]$ 的影响

按 1.2.4 方法, 用粘度计测出不同浓度 NaCl 为溶剂时, 0.01 g/mL PEG 20000 和溶剂的流出时间 t 和 t_0 , 采用以下的一点法计算公式^[17]: $[\eta] = \sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)} / \rho$, 计算不同 NaCl 浓度下 PEG 20000 稀溶液的特性黏度, 然后对 NaCl 浓度作图, 结果如图 4 所示。可知, 随着 NaCl 浓度的增大, PEG 20000 的特性黏度是逐渐降低的。

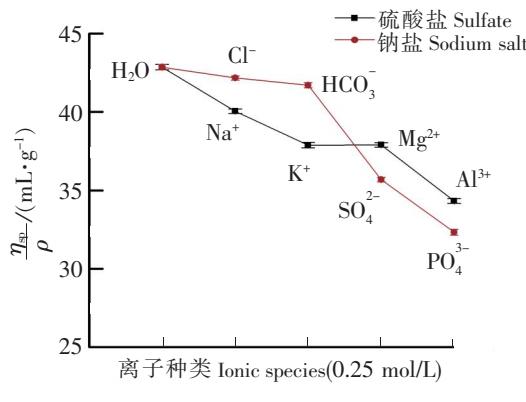


图 3 不同价态的阴阳离子对 PEG 20000 的 η_{sp}/ρ 影响

Fig.3 Influence of PEG 20000 on the η_{sp}/ρ at the presence of different valence anions and cations

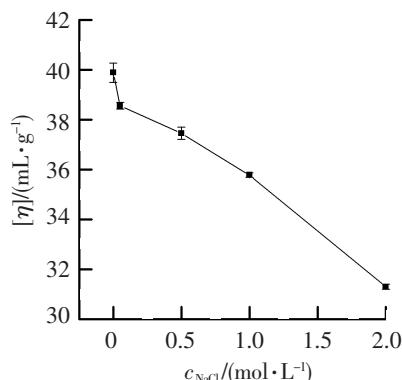


图 4 不同浓度的 NaCl 对 PEG 20000 的 $[\eta]$ 的影响

Fig.4 Influence of PEG 20000 on the $[\eta]$ at the presence of different NaCl concentrations

图 5 为不同浓度 NaCl 下 PEG 20000 的黏度曲线, 可以看出, NaCl 浓度为 0~2 mol/L 时, PEG 20000 在极稀溶液区的黏度曲线的上弯现象出现很大的变化, 随着 NaCl 浓度的增大, 曲线上弯的趋势明显降低, 当加入 NaCl 浓度超过 1 mol/L 时, 黏度曲线在极稀溶液的浓度范围内先是升高然后降低。

从结构上说, PEG 20000 的水溶液中亲水性的桥氧原子被水分子拉出来处于链的外侧, 亲油性的 $-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$ 处在里面, 曲折型的长链可能进一步卷曲不同形状, 故可以看成每个 PEG 分子由许多亲水基在外、亲油基朝内的小分子定向排列而成的反常胶束。加入无机盐时, 无机盐可以进入胶束的

亲水基外壳中, 溶解在桥氧原子组成的极性溶剂中, 聚合物线团发生变化^[18], 且 PEG 20000 水合物可以缠绕成近似球形的离子型水合物, 因此, 溶液的黏度出现不同程度的降低, 也有可能因为外加盐的加入产生了屏蔽作用而降低了极稀溶液区溶液的黏度反常行为。

对图 5 各曲线中浓度范围为 0.002~0.01 mol/L PEG 20000 作 $\eta_{sp}/\rho - \rho$ 图, 然后拟合直线外推至 y 轴, 得其特性黏度 $[\eta]$ 分别为 41.86, 38.87, 37.37, 36.24, 32.88 (对应的 NaCl 浓度为 0, 0.05, 0.5, 1, 2 mol/L), 拟合直线外推结果得出 $[\eta]$ 变化的趋势与一点法计算出来的 $[\eta]$ 变化趋势是一致的(相对应的特性黏度 $[\eta]$ 具体数据为: 39.89, 38.56, 37.46, 35.78, 31.30), 数值也较为接近。两种方法得出的结果都是: 随着 NaCl 溶液浓度的增大, 特性黏度 $[\eta]$ 的值减少。

2.4.2 不同浓度的 NaCl 为溶剂时 PEG 20000 的 η_{sp}/ρ 、 $\ln \eta_r/\rho$ 与浓度的关系曲线

固定温度为 $(30 \pm 0.5)^\circ\text{C}$, 测出 NaCl 浓度($0, 0.05, 0.5, 1, 2 \text{ mol/L}$)为溶剂时, 不同浓度 PEG 20000 和溶剂的流出时间 t 、 t_0 , 计算 η_{sp}/ρ 和 $\ln \eta_r/\rho$ 并作图分析, 结果如图 6 和表 1 所示。

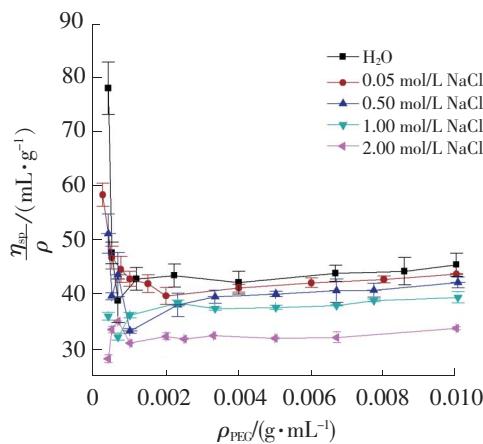


图 5 不同 NaCl 浓度下 PEG 20000 的 $\eta_{sp}/\rho - \rho$ 的关系曲线

Fig.5 The plots of the η_{sp}/ρ and ρ for PEG 20000 at the presence of different NaCl concentrations

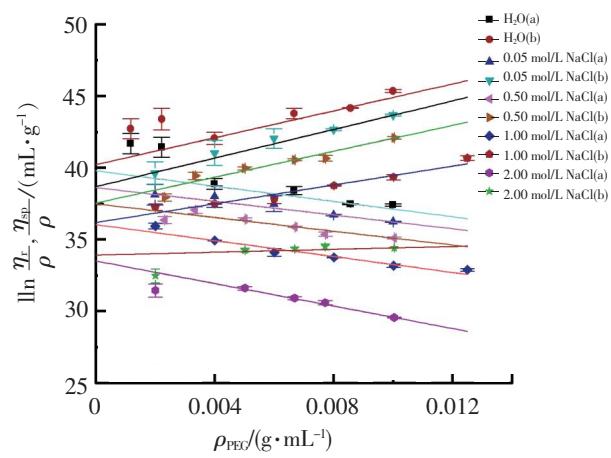


图 6 不同 NaCl 浓度下 PEG 20000 的 $\eta_{sp}/\rho - \rho$ 和 $\ln \eta_r/\rho - \rho$ 关系曲线

Fig.6 The plots of $\eta_{sp}/\rho - \rho$ and $\ln \eta_r/\rho - \rho$ for PEG 20000 at the presence of different NaCl concentrations

表 1 不同 NaCl 浓度下 PEG 20000 的 $\eta_{sp}/\rho - \rho$ 和 $\ln \eta_r/\rho - \rho$ 曲线的相关参数

Tab. 1 Relevant parameters of $\eta_{sp}/\rho - \rho$ and $\ln \eta_r/\rho - \rho$ curves for PEG 20000 at different NaCl concentrations

溶剂 Solvent	$\eta_{sp}/\rho - \rho$ 拟合的线性方程 $\eta_{sp}/\rho - \rho$ fitted linear equation	$\ln \eta_r/\rho - \rho$ 拟合的线性方程 $\ln \eta_r/\rho - \rho$ fitted linear equation	截距的平均值 Average of intercept
H ₂ O	$Y = 406.6 x + 41.34, R^2 = 0.8296$	$Y = -374.9 x + 41.21, R^2 = 0.8358$	42.28
0.05 mol/L NaCl	$Y = 487.0 x + 38.88, R^2 = 0.9757$	$Y = -253.3 x + 38.83, R^2 = 0.9411$	38.86
0.5 mol/L NaCl	$Y = 380.5 x + 38.04, R^2 = 0.9426$	$Y = -300.7 x + 37.94, R^2 = 0.9383$	37.99
1 mol/L NaCl	$Y = 326.9 x + 36.24, R^2 = 0.9368$	$Y = -285.8 x + 36.16, R^2 = 0.9301$	36.20
2 mol/L NaCl	$Y = 238.8 x + 32.49, R^2 = 0.5992$	$Y = -241.0 x + 32.34, R^2 = 0.7171$	32.42

由图 6 和表 1 可知, 加入低浓度 NaCl 后, PEG 20000 的 $\eta_{sp}/\rho - \rho$ 和 $\ln \eta_r/\rho - \rho$ 线性关系比纯水为溶剂的好。NaCl 浓度在 0.05~1 mol/L 范围内, 直线的相关系数 R^2 在 0.9 以上, 而 NaCl 浓度增加到 2 mol/L 后, R^2 下降了, 反而不如纯水为溶剂的线性好。 $\eta_{sp}/\rho - \rho$ 和 $\ln \eta_r/\rho - \rho$ 延长到 y 轴的截距的平均值随着 NaCl 浓度升高而下降, 即 NaCl 浓度增大, 特性黏度下降。在 NaCl 浓度为 0.05 mol/L 时, $\eta_{sp}/\rho - \rho$ 和 $\ln \eta_r/\rho - \rho$ 拟合直线的延长线在 y 轴几乎相交于一点, 且线性最好。

3 结论

在用黏度法测定高分子的 η_{sp}/ρ 和 $[\eta]$ 时, 对不同相对分子质量的样品要选用其合适的浓度范围, 使相对黏度 η_r 值尽量大于 1.2, 但不要到达临界交叠浓度甚至亚浓黏度状态, 这样的选择有利于 $\eta_{sp}/\rho - \rho$ 和 $\ln \eta_r/\rho - \rho$ 拟合直线的线性关系。

加入不同价态的阴阳离子对 PEG 20000 的黏度行为影响不同, 从高分子结构和离子的屏蔽效应角度分析, 合理解释了离子影响黏度行为的原因。从实验结果可知, 当加入的 NaCl 浓度为 0.05 mol/L 时, PEG 20000 的 $\eta_{sp}/\rho - \rho$ 和 $\ln \eta_r/\rho - \rho$ 拟合直线的延长线在 y 轴几乎相交于一点, 线性最好。因此, 加入低浓度的 NaCl 可以改善 PEG 20000 在极稀溶液区黏度曲线上弯的现象, 且对其特性黏度的影响较小。加入低浓度的离子可以改善高分子黏度曲线在稀溶液中的异常现象, 为黏度法测定高分子聚合物的相对分子质量存在的问题提供了新的思路。

[参考文献]

- [1] MOORE W R, RUSSELL J. Critical concentration effects in the viscosities of dilute solutions of high polymers [J]. Journal of Polymer Science, 1952, 9(5): 472-475. DOI:10.1002/pol.1952.120090511.
- [2] PEPPER D C, RUTHERFORD P P. The viscosity anomaly at low concentrations with polystyrenes of low molecular weight [J]. Journal of Polymer Science, 1959, 35(128): 299-301. DOI:10.1002/pol.1959.1203512834.
- [3] YANG H Y, YAN Y F, ZHU P P, et al. Studies on the viscosity behavior of polymer solutions at low concentrations [J]. European Polymer Journal, 2005, 41: 329-340. DOI:10.1016/j.eurpolymj.2004.10.002.
- [4] CHENG R S, SHAO Y F, LIU M Z, et al. Effect of adsorption on the viscosity of dilute polymer solution [J]. European Polymer Journal, 1998, 34(11): 1613-1619.
- [5] DOMENEK S, PETIT E, DUCEPT F, et al. Influence of concentration and ionic strength on the adsorption kinetics of gelatin at the air/water interface [J]. Colloids Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2008, 331(2): 48-55. DOI:10.1016/j.colsurfa.2008.06.034.
- [6] JIRI H, JIRI S. Gelatin renaturation and viscosity of dilute gelatin solutions [J]. Polymer International, 1993, 32(2): 159-164. DOI:10.1002/pi.4990320208.
- [7] 李宇龙. 盐对胶原溶液黏度行为的影响 [D]. 济南: 齐鲁工业大学, 2013.
- [8] 蒋文华, 韩世钧. 粘度法研究壳聚糖对外加盐的敏感性 [J]. 高分子学报, 1998(5): 56-61.
- [9] 占俊, 汤进芝, 汪文生, 等. 不同剂型聚乙二醇电解质在结肠镜检查前肠道准备中的应用比较 [J]. 中华全科医学, 2020, 18(8): 1283-1286.
- [10] 孙宾, 王鸣义. 醇改性共聚酯的技术进展及产品应用前景 [J]. 合成纤维工业, 2020, 43(3): 53-59.
- [11] 王婷, 蔡照胜, 徐清. 聚乙二醇化壳聚糖的制备及其应用研究进展 [J]. 化学通报, 2020, 83(6): 536-545.
- [12] 杨海洋, 李浩, 朱平平, 等. 粘度法研究高分子溶液行为的实验改进 (Ⅱ) [J]. 化学通报, 2002(9): 631-634.
- [13] 杨海洋, 朱平平, 任峰, 等. 粘度法研究高分子溶液行为的实验改进 [J]. 化学通报, 1999(5): 47-49.
- [14] 符若文, 李谷, 冯开才, 等. 高分子物理 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [15] 何曼君, 张红东, 陈维孝, 等. 高分子物理 [M]. 3 版. 上海: 复旦大学出版社, 2008.
- [16] 郭伟. 聚乙二醇水溶液性质及小分子的影响 [D]. 贵阳: 贵州大学, 2018.
- [17] 戴玉华, 吴飞鹏, 李妙贞, 等. 新型缔合聚合物 P (AM/POEA) 溶液的流变性质 [J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(3): 121-124.
- [18] 应皆荣, 万春荣, 姜长印, 等. 聚乙二醇对无机盐的胶束增溶作用及在溶胶配制中的应用 [J]. 功能材料, 2001, 32(2): 118-120.

(责任编辑 马建华 英文审校 刘静雯)