

聚电解质-磺化聚砷溶液的渗透压*

刘懋涛 王甦 眇**

(浙江大学化学系,杭州)

摘 要

本文以快速动态渗透压法,测定了磺化聚砷钠盐试样在无外加盐和在外加盐(NaNO_3)的二甲基甲酰胺中 $25 \pm 0.02^\circ\text{C}$ 时的渗透压,对实验现象进行了讨论。确认外加盐大于 $0.07N$ 时,用渗透压法可以测得磺化聚砷的分子量。

被用作反渗透膜的磺化聚砷钠盐(NaS-PF)是一种盐型聚电解质,在极性溶剂中电离成聚离子和反离子。该聚电解质溶液的粘性行为^[1,2]、电导行为^[3]、凝胶渗透色谱^[4]等研究结果表明,都和一般高聚物溶液行为不同。

本文报道采用快速动态渗透压法^[5],在无盐和有益(NaNO_3)的二甲基甲酰胺(DMF)中 NaS-PF 溶液渗透压(π)的研究结果。

实 验 部 分

采用改进型Bruss型膜渗透计,选用天津造纸四厂产再生纤维素膜经处理后作为半透膜。借快速动态渗透压法测定 π 。

1. 在无外加盐时, NaS-PF 的 DMF 溶液 π 测定

选用离子交换容量(IEC)为0.47、0.70和0.93meq/g三种 NaS-PF 试样,于DMF中在 $25 \pm 0.02^\circ\text{C}$ 下测定浓度 $C(\text{g}/100\text{ml})$ 分别为0.02、0.04、0.06、0.08、0.10和0.12溶液的 π 值。

2. 有 NaNO_3 时, NaS-PF 的 DMF 溶液 π 测定

(1) 采用 IEC 为 0.83meq/g 的一种 NaS-PF 试样,在 NaNO_3 浓度 C , 分别为 0.02N、0.04N、0.07N、0.10N 和 0.15N 的 DMF 中,在 $25 \pm 0.02^\circ\text{C}$ 下测定溶液 π 。

(2) 采用 IEC 为 0.81meq/g 的 NaS-PF 试样进行沉淀分级,取六个级分试样在含有 0.07N NaNO_3 的 DMF 中,在 $25 \pm 0.02^\circ\text{C}$ 下,分别测定溶液 π 。

结 果 与 讨 论

1. 无 NaNO_3 时,聚电解质 NaS-PF 的比渗透压 π/C 与浓度 C 的关系

无 NaNO_3 时, NaS-PF 溶液的 π 测定结果列入表 1 中,其 π/C 与 C 的关系如图 1 所示。显然,这与一般聚合物的行为不同。一般聚合物稀溶液的 π/C 与 C 呈直线关

* 本文曾于1982年庆祝中国化学会成立五十周年学术报告会上宣读,本刊于1984年6月11日收到。

** 参加本工作的还有化学系77级学生宋京、李敏、张明和张素琴。

表 1 无 NaNO_3 时, 不同 IEC 的 NaS-PF 试样在 DMF 中的 $\pi(\text{g}/\text{cm}^2)$

$C(\text{g}/100\text{ml})$ \backslash $\text{IEC}(\text{meq}/\text{g})$	0.02	0.04	0.06	0.08	0.10	0.12
0.47	1.79	2.68	3.29	4.09	4.70	5.40
0.70	2.12	3.20	4.14	5.17	6.20	—
0.93	2.35	3.48	4.51	5.55	6.86	8.18

系, 进而可求出 \bar{M}_n 和 A_2 , 而聚电解质溶液的 π/C 则随 C 增大而减小, 同样浓度时, 则随试样 IEC 增大而增大。浓度继续增大时, π/C 则渐近于恒定值。这种现象 Katacholsky 等进行过简要综述^[6]。

在无盐时, 溶液的 π 应该是聚电解质生成的聚离子和反离子二者贡献之和。设溶液服从理想定律, 则

$$\pi_i = RT(C_p + C_c) \quad (1)$$

式中 C_p 和 C_c 分别为聚离子和反离子的摩尔浓度。或写成

$$\pi_i = RTC(10 \times M_2^{-1} + \text{IEC} \cdot \alpha \cdot 10^{-2}) \quad (2)$$

式中的 α 为试样在溶液中电离度, \bar{M}_2 为试样的平均分子量。对于高分子量的聚电解质在测定 π 的低浓范围内, 显然 $C_p \ll C_c$, 即

$$\pi_i = RT \cdot \text{IEC} \cdot \alpha \cdot 10^{-2} C \quad (3)$$

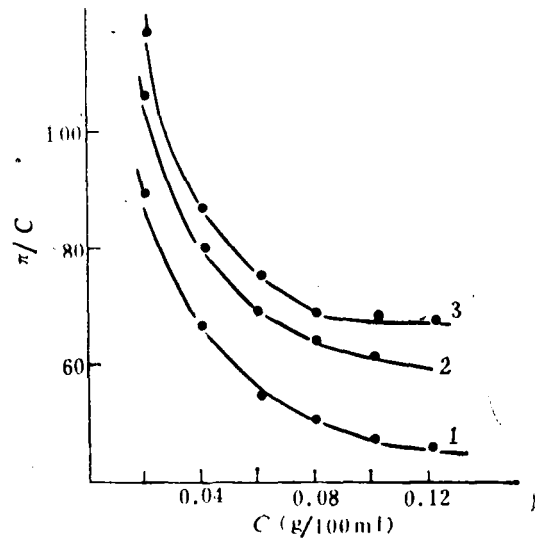
实际上聚电解质溶液是远非理想的, 因此引进一个渗透系数 ϕ_p , 表示反离子的 π 对理想性的偏离。故实际渗透压可写为

$$\pi = RT\phi_p \cdot \alpha \cdot \text{IEC} \cdot 10^{-2} C \quad (4)$$

可见, 无外加盐时, 聚电解质溶液的 π 只取决于反离子的有效浓度或称反离子的活度, 而与聚电解质的分子量无关。这里, ϕ_p 的物理意义相当于反离子的活度系数^[6-10], 或表示自由反离子百分数, 而 $(1 - \phi_p)$ 则相应地表示被束缚反离子百分数。

表 2 IEC 不同的 NaS-PF 试样在不同 C 时的 ϕ_p

$C(\text{g}/100\text{ml})$ \backslash $\text{IEC}(\text{meq}/\text{g})$	0.02	0.04	0.06	0.08	0.10	0.12
0.47	0.68	0.56	0.46	0.43	0.39	0.38
0.70	0.60	0.45	0.39	0.35	0.35	—
0.93	0.50	0.37	0.32	0.30	0.29	0.29

图 1 不同 IEC 的 NaS-PF 在 DMF 中 π/C 与 C 关系

曲线中 IEC 浓度 (mq/g): 1, 0.47; 2, 0.70; 3, 0.93

NaS-PF 是盐型聚电解质,假设在 DMF 中 $\alpha = 1$, 则(4)式为

$$\pi/C = RT\phi_p \cdot IEC \cdot 10^{-2} \quad (5)$$

显然,在恒温下, NaS-PF 溶液的 π/C 应取决于 ϕ_p 和 IEC 值, 所得结果见表 2。表 2 可见, ϕ_p 随 C 增大而减小。同样浓度时, 则随试样 IEC 增大而减小。溶液浓度继续增大时, ϕ_p 渐近于恒定值。

可以认为, 溶液浓度增大时, 聚离子对反离子的束缚作用增大, 自由的反离子百分数减小, ϕ_p 减小, 因而 π/C 随 C 增大而减小。当继续增大溶液浓度时, 进入聚离子微区中被束缚的反离子增多, 致使聚离子静电场的屏蔽作用增大, 因而聚离子对反离子的束缚作用减小, 这种束缚效应和屏蔽效应共同作用的结果, 导致溶液浓度继续增大时, 出现 π/C 和 ϕ_p 渐趋于恒定值现象。

2. 无 NaNO_3 时, 聚电解质 NaS-PF 溶液的 ϕ_p 与 IEC 的关系

根据微胞模型理论^[6], 引入带电参数来说明试样 IEC 对 ϕ_p 的影响。

带电参数 λ 定义为

$$\lambda = \alpha \cdot \epsilon^2 / DbRT \quad (6)$$

式中 α 为电离常数, D 为溶剂的介电常, ϵ 为电子的电荷量, b 为高分子链上相邻两个带电荷基团间的距离, R 为波尔兹曼常数, T 为绝对温度。

渗透系数 ϕ_p 和带电参数 λ 之间有如下关系

$$\text{即 当 } \lambda < 1 \text{ 时} \quad \phi_p = 1 - (1/\nu)\lambda \quad (7)$$

$$\text{当 } \lambda > 1 \text{ 时} \quad \phi_p = 1/2\lambda \quad (8)$$

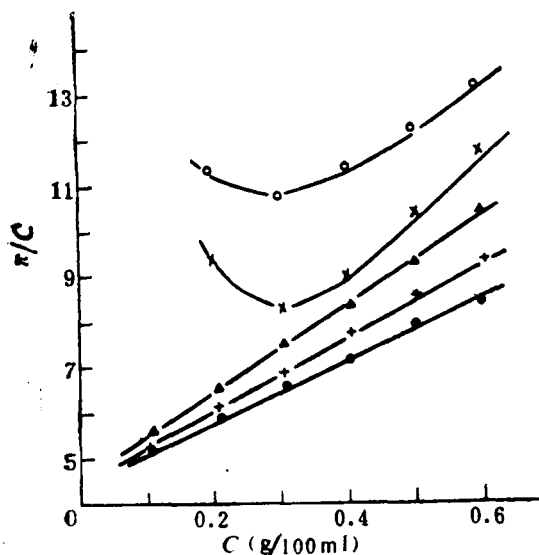


图 2 不同浓度的 NaNO_3 的 DMF 中 NaS-PF 溶液 π/C 对 C 关系

C_2 : ● 0.15N; + 0.10N; ▲ 0.07N;
× 0.04N; ○ 0.02N

在给定的体系和温度下, 令

$$K = \alpha \cdot \epsilon^2 / DRT = \text{常数}$$

则(7)式和(8)式可为

$$\text{当 } \lambda < 1 \text{ 时} \quad \phi_p = 1 - K/2b \quad (9)$$

$$\text{当 } \lambda > 1 \text{ 时} \quad \phi_p = K/2b \quad (10)$$

可见, 不论 $\lambda < 1$ 或 $\lambda > 1$, ϕ_p 总是随高分子链相邻两电荷基团间的距离 b 减小而减小。当 NaS-PF 的 IEC 增大时, 显然 b 值减小, 因而 ϕ_p 将随之减小。这与实验结果一致。

3. 有 NaNO_3 时, 聚电解质 NaS-PF 溶液的 π/C 与 C 的关系

(1) IEC 为 0.83mq/g 的 NaS-PF 试样在含有不同浓度 NaNO_3 的 DMF 溶液中, $25 \pm 0.02^\circ\text{C}$ 时 π 的测定结果如图 2 所示。表明当 C_1 大于 0.07N 时, π/C 随 C 减小而直线地减小, 犹如一般聚合物

溶液渗透压行为。随 C_1 的继续增大, 得到一组截距相同而斜率不同的直线。借外推法可以求得试样的 \bar{M}_n 和 A_2 , 结果见表 3。由此可见, A_2 随 C_1 增大而减小。

表 3 IEC 为 0.83 的 NaS-PF 的 \bar{M}_n 和不同 C 时的 A_2 值

$C_i(N)$	0.07	0.10	0.15
$A_2 \times 10^3$	3.66	3.17	2.43
\bar{M}_n	5.3×10^4	5.3×10^4	5.3×10^4

(2) IEC 为 0.81 的 NaS-PF 试样, 分级所得各级分试样在 0.07N NaNO₃ 的 DMF 中, 25±0.02℃ 下 π 测定结果列入表 4 中。其 π/C 与 C 的关系如图 3 所示。借直线外推法可求得各级分试样的 \bar{M}_n 。

表 4 含 0.07N NaNO₃ 的 DMF 中 NaS-PF 级分试样的 π

试 样	$C(g/100ml)$				
	0.12	0.18	0.24	0.30	0.36
77-2#	—	1.33	1.91	2.57	3.33
77-3#	0.95	1.52	2.19	2.95	—
77-6#	1.10	1.80	2.57	3.44	—
77-8#	1.43	2.29	3.25	4.30	5.45
77-10#	1.61	2.57	3.61	4.77	—
77-14#	—	3.22	4.46	5.79	7.21

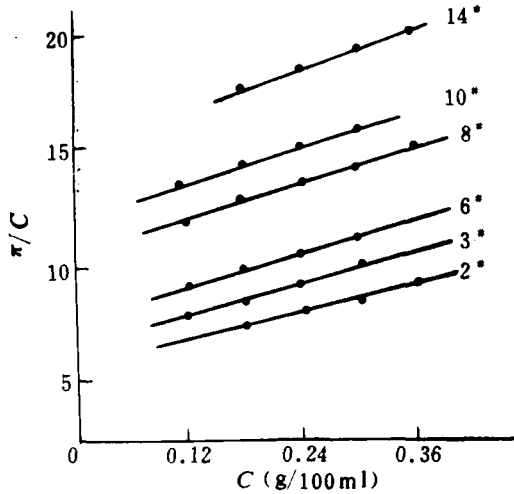


图 3 NaS-PF 级分试样在 0.07N NaNO₃ 的 DMF 中 π/C 对 C 的关系

为了考查 π 测定结果的可信性, 在 25±0.02℃ 下, 在含有 0.07N NaNO₃ 的 DMF 中分别测定了各级分试样的特性粘数 $[\eta]$, 借下式^[1] 计算了各试样的分子量。

$$[\eta] = 1.32 \times 10^{-3} M^{0.78} \tag{11}$$

用渗透压法和粘度法求测 \bar{M}_n 的结果列入表 5 中。表 5 表明, 实验测得 $[\eta]$ 和 \bar{M}_n 都随分级先后而递降。 π/C 对 C 作图直线斜率则随分子量变小略有增大。近而证明, 在足够浓度外加盐时, 聚电解质溶液渗透压行为如同一般聚合物, 可用直线外推法求得试样的

分子量和第二维里系数值^[12].

表 5 [η] 法和 π 法求得级分试样的 \bar{M}_n .

级分试样		77-2*	77-3*	77-6*	77-8*	77-10*	77-14*
[η](dl/g)		0.549	0.485	0.416	0.346	0.313	0.240
$\bar{M}_n \times 10^{-4}$	[η] 法	4.36	3.97	3.06	2.42	2.12	1.52
	π 法	4.59	3.77	3.08	3.44	2.14	1.60

应该指出,在有盐存在下,聚电解质溶液 π 测定必须考虑 Donnan 效应的影 响。首先必须确认膜两侧试液间达到 Donnan 平衡,其次达到 Donnan 平衡时必须消除由聚离子存在所导致膜两侧盐分布浓度差。可以证明^[11],在试液中增大外加盐浓度和减小聚电解质浓度,都会使该差值减小。当溶液浓度无限稀释时,这个差值将消失。

参 考 文 献

- [1] 刘懋涛、王颢珍、忻永和、钱锦之, 高分子通讯, 1980, (2), 99.
- [2] 刘懋涛、王颢珍、忻永和、钱锦之, 高分子通讯, 1980, (2), 106.
- [3] 刘懋涛、王颢珍、忻永和、钱锦之, 中国化学会 1980 年高分子学术论文报告会宣读论文.
- [4] 刘懋涛、王颢珍、忻永和、钱锦之, 浙江大学学报, 1981, (4), 31.
- [5] 张俐娜等, 武汉大学学报(自然科学报), 1978, (1), 56.
- [6] Katcholsky, A., *Pure Appl. Chem.*, 1971, 26 (3—4), 327.
- [7] Nagasawa, M. and Kagawa, I., *J. Polym. Sci.*, 1957, 28, 61.
- [8] Nagasawa, M., Takahashi, A. et al., *J. Polym. Sci.*, 1959, 37, 375.
- [9] Nagasawa, M. et al., *J. Polym. Sci.*, 1959, 38, 213.
- [10] Ligmori, A. M. et al., *J. Polym. Sci.*, 1959, 40, 169.
- [11] 王颢珍、刘懋涛, 浙江大学学报, 1985, 6, 24.
- [12] Nagasawa, M. and Takahashi, A., "Light scattering from Polymer Solution", Ed by M. B. Huglin, *Academia Press., Ihs (London) Ltd*, 1972, p. 671—723.

POLYELECTROLYTES-OSMOTIC PRESSURE OF SULFONATED POLYSULFONE SOLUTION

LIU Maotao and WANG Suchen

(Department of Chemistry, Zhenjian University, Hangzhou)

ABSTRACT

The osmotic pressure of Na-salts of sulfonated polysulfone with or without added salt were measured by rapid dynamic osmometry in DMF at $25 \pm 0.002^\circ\text{C}$. The phenomena of experiment have been discussed. A method of determining molecular weight of sulfonated polysulfone with added salt above 0.07 N by Osmometry has been established.