

高分子在溶液中的链叠加度*

安全福¹ 钱锦文^{1**} 王 猛¹ 程镭时²

(¹浙江大学高分子科学与工程学系 高分子合成与功能构造教育部重点实验室 杭州 310027)

(²南京大学化学化工学院 介观化学教育部重点实验室 高分子科学与工程系 南京 210093)

摘 要 从高分子线团密度存在浓度依赖性角度出发,导出了从稀溶液至浓溶液范围内高分子链叠加度与浓度的定量关系式.以链叠加度为高分子溶液的结构参数,关联了文献中 6 种分子量的聚氯乙烯在不同溶剂和温度条件下溶液相对黏度的变化.这表明,高分子溶液的宏观性质与溶液中高分子链叠加度这一微观结构参数密切相关.

关键词 高分子溶液, 链叠加度, 相对黏度

研究高分子微观结构参数与宏观性能的关系,一直是高分子物理领域的研究热点.旋转半径是唯一一个表征高分子链在有扰条件下空间分布的参数,但却不能给出高分子线团之间相互穿插程度和聚集态结构变化的信息.自 Berry 和 Fox 引入溶液中高分子链叠加度的概念后^[1],链叠加度常被用于关联高分子溶液黏度行为,解释高分子溶液的减阻性能^[2]、两种高分子共混的相容性^[3]及高分子的链缠结^[4]等.钱人元教授^[5]发展了链叠加度概念,提出了高分子本体态链的穿插数与高分子分子量关系的表达式,发现在临界分子量时,化学结构不同的非晶高分子在本体态中链相互穿插数均为 10 左右.钱锦文等^[6]借助高分子无扰状态下的 Flory 特性黏数公式,给出了一个含有 θ 特性黏数的本体态链叠加度(链穿插数)的表达式,并用于解释高分子本体态膜的气体渗透系数与液体渗透通量的变化规律,发现非晶态高分子均质致密膜的渗透性与叠加度成负相关.

然而,溶液中高分子链的叠加度,通常用高分子的特性黏数与溶液浓度的乘积($[\eta]c$ 或 $K[\eta]c$)表示^[7~9].由于它们是从极稀溶液导出,只能代表极稀浓度溶液中高分子链的叠加度.故很难用于描述和解释较浓高分子溶液的结构和性质,如难于关联高分子亚浓溶液和浓溶液的黏度行为.因此,寻求适用于从稀溶液到浓溶液范围内溶液中高分子链叠加度的表达式,并能关联各种实验条件下高分子从稀溶液至浓溶液宽浓度范围内的黏度数据,应具有重要的理论和实际意义.本文从

高分子线团密度存在浓度依赖性角度出发,推导出一个新的可适于宽浓度范围内溶液中高分子链叠加度的定量表达式,并关联了文献中不同分子量聚氯乙烯在不同溶剂和温度下各溶液浓度时的黏度值.

1 溶液中高分子链叠加度模型

若一根高分子链在极稀溶液中的体积 V_o 可以近似表示成方程(1)

$$V_o = \frac{4}{3}\pi R_{Go}^3. \quad (1)$$

则,一根高分子链在浓度为 c 的溶液中的体积 V_c 为式(2),

$$V_c = \frac{4}{3}\pi R_{Gc}^3 \quad (2)$$

式中 R_{Go} 和 R_{Gc} 分别为高分子在极稀溶液和浓度为 c 的溶液中的旋转半径.

我们曾提出了溶液中高分子链的旋转半径与浓度的依赖关系式(3)^[10]

$$R_{Gc}^3 = \frac{[\eta] \times M}{\phi' \left\{ 1 + \frac{[\eta] - [\eta]_\theta}{[\eta]_\theta} [1 - \exp(-\frac{c}{c^*})] \right\}} \quad (3)$$

式中 ϕ' 为 Flory 常数, c^* 为临界浓度, M 为高分子的分子量, $[\eta]$ 和 $[\eta]_\theta$ 分别为高分子特性黏数和 θ 特性黏数.

依据稀溶液中 Flory 的特性黏数方程(4)^[11],

$$[\eta] = \phi \times 6^{2/3} \frac{R_G^3}{M} = \phi' \frac{R_G^3}{M} \quad (4)$$

* 庆祝杨士林先生 90 华诞专稿;2009-02-27 收稿,2009-04-17 修稿;国家自然科学基金(基金号 50633030(重点),20606028,20876134)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: qianjw@zju.edu.cn

临界浓度 c^* 可写成式(5)^[12],

$$c^* = \frac{3M}{4\pi N_A R_{co}^3} = \frac{3\phi'}{4\pi N_A [\eta]} \tag{5}$$

显然, 式(3)代入式(2)可得一根高分子链在溶液浓度为 c 时的体积 V_c 为式(6),

$$V_c = \frac{4\pi}{3} \times \frac{[\eta]M}{\phi' \left\{ 1 + \frac{[\eta] - [\eta]_\theta}{[\eta]_\theta} [1 - \exp(-\frac{c}{c^*})] \right\}} \tag{6}$$

在极稀溶液中一根高分子链的线团密度 ρ_o 可以表示为式(7),

$$\rho_o = \frac{M}{V_o N_A} \tag{7}$$

则, 当高分子溶液浓度为 c 时, 一根高分子链的线团密度 ρ_c 应为式(8),

$$\rho_c = \frac{M}{V_c N_A} \tag{8}$$

将式(6)代入式(8), 高分子溶液浓度为 c 时, 一根高分子链的线团密度 ρ_c 又可写成式(9),

$$\rho_c = \frac{3\phi'}{4\pi N_A [\eta]} \times \left\{ 1 + \frac{[\eta] - [\eta]_\theta}{[\eta]_\theta} [1 - \exp(-\frac{c}{c^*})] \right\} \tag{9}$$

若高分子溶液浓度为 c 时, 溶液中高分子链的叠加度定义为该浓度与其相应线团密度的比值 ξ_c , 则,

$$\xi_c \equiv \frac{c}{\rho_c} = \frac{4\pi N_A}{3\phi'} \times \frac{[\eta]c}{\left\{ 1 + \frac{[\eta] - [\eta]_\theta}{[\eta]_\theta} [1 - \exp(-\frac{c}{c^*})] \right\}} \tag{10}$$

因此, 式(10)就是高分子溶液中链叠加度 ξ_c 的浓度定量依赖关系式.

由式(10)可见, (1)当高分子溶液浓度趋近零时, 式中 $[1 - \exp(-\frac{c}{c^*})]$ 项为零, 则叠加度为 $\xi_c =$

$\frac{4\pi N_A [\eta]}{3\phi'} c = k [\eta] c$, 即为极稀浓度溶液中高分子链的叠加度的表达式; (2)当高分子溶液浓度接近于本体态时, 式中 $\left\{ 1 + \frac{[\eta] - [\eta]_\theta}{[\eta]_\theta} [1 - \exp(-\frac{c}{c^*})] \right\}$ 项为 $\frac{[\eta]}{[\eta]_\theta}$, 则叠加度为 $\xi_c = \frac{4\pi N_A}{3\phi'} [\eta]_\theta c$. 由于本体态时, 高分子链的线团密度与 θ 状态相等, 式中的 ϕ' 应为 ϕ'_θ , 浓度 c 为高分子的本体密度 ρ_b , 则本

体态链的叠加度 $\xi_b = \frac{4\pi N_A}{3\phi'_\theta} [\eta]_\theta \rho_b = \frac{[\eta]_\theta \rho_b}{1.66}$, 这与我们从钱人元关于高分子本体态链的穿插数与分子量关系式所导出的本体态叠加度表达式相一致^[6].

2 应用

Vivek^[8]曾系统地研究了 6 种分子量的聚氯丁二烯在良溶剂、不良溶剂及不同温度条件下溶液的相对黏度与浓度之间的关系. 采用 $[\eta]c$ 或 $k_m [\eta]c$ 不能关联各种实验条件下对数相对黏度 $\lg \eta_r$ 值, 而 $\lg \frac{\eta_{sp}}{c [\eta]}$ 对 $k_m [\eta]c$ 作图虽能获得一条叠合曲线, 但其来自 Martian 经验方程, k_m 和 $\lg \frac{\eta_{sp}}{c [\eta]}$ 的物理意义欠明确. 若采用溶液中高分子链叠加度新表达式(10)计算了文献[8]中各种聚氯丁二烯在不同实验条件下, 不同浓度时的链叠加度 ξ_c , 并与相应的相对黏度 η_r 作图, 得图 1. 由图 1 可见, 从稀溶液至浓溶液宽浓度范围内, 以链叠加度为变量能获得各种聚氯丁二烯在不同实验条件下溶液相对黏度 η_r 的叠合曲线. 这表明溶液中高分子链叠加度 ξ_c 是高分子溶液的一个重要结构参数. 为比较, 图 2 和图 3 又分别给出了上述聚氯丁二烯各溶液体系的相对黏度 η_r 与浓度 c

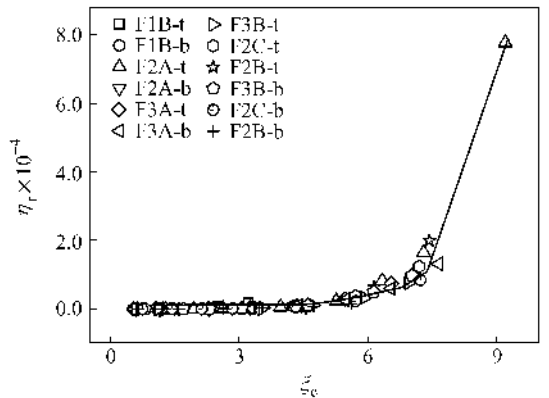


Fig. 1 η_r - ξ_c curve of polychloroprene solutions
All signs are the same as in literature^[8], representing temperature-solvent- $M_v \times 10^{-5}$ in order:
F1B-t: 45.5-cyclohexane-4.85; F1B-b: 45.5-benzene-4.85; F2A-t: 45.5-cyclohexane-2.69; F2A-b: 45.5-benzene-2.69; F2C-t: 25-butanone-1.44; F2C-b: 25-benzene-1.44; F3A-t: 45.5-cyclohexane-1.11; F3A-b: 45.5-benzene-1.11; F2B-t: 25-butanone-1.68; F2B-b: 25-benzene-1.68; F3B-t: 25-butanone-0.99; F3B-b: 25-benzene-0.99

和 $[\eta]c$ 的关系曲线.由图可见,以溶液浓度 c 和极稀溶液所得的链叠加度 $[\eta]c$ 为变量都不能很好的关联溶液的相对黏度 η_r .此外,我们还分别计算不同分子量的聚氯乙烯溶液^[13],相同分子量的不同溶剂的聚苯乙烯溶液^[14]和不同分子量、不同溶剂和温度的聚苯乙烯溶液^[7]在不同浓度下的链叠加度 ξ_c ,结果表明,所得 ξ_c 都能关联其相对黏度 η_r 值.可见,由本文给出的溶液中高分子链叠加度与浓度的定量关系式,具有重要的应用意义.

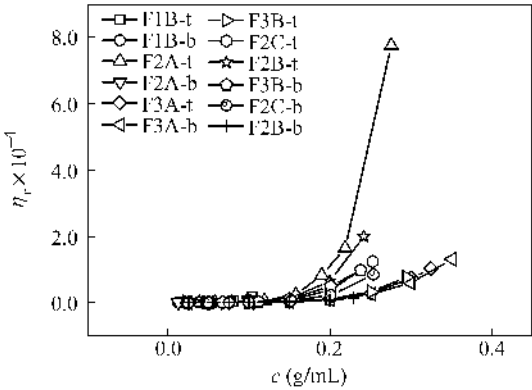


图 2 η_r - c curves of polychloroprene solutions
Symbols are the same as in Fig. 1.

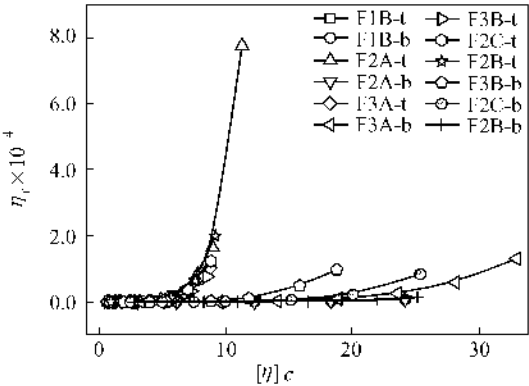


图 3 η_r - $[\eta]c$ curves of polychloroprene solutions
Symbols are the same as in Fig. 1.

3 结论

从溶液中高分子线团密度出发,定义了溶液中高分子链的叠加度,导出了从稀溶液至浓溶液范围内链叠加度与浓度之间的定量关系式.以链叠加度为高分子溶液的结构参数,归一了不同分子量的同种高分子在不同溶剂和温度下溶液的相对黏度与浓度的变化关系.

REFERENCES

1 Berry G C, Fox T G. Adv Polym Sci, 1968, 5: 261 ~ 357
2 Kim O K, Choi L S, Long T, Yoon T H. Polym Comm, 1988, 29: 168 ~ 169
3 Rajagopalan M, Natansohn A, Eisenberg A, Tannenbaum R. J Appl Poly Sci, 2003, 89: 728 ~ 733
4 Dondos A, Papanagopoulos D. Colloid Polym Sci, 1996, 274: 634 ~ 639
5 Qian R Y. J Macromol Sci Phys B, 1999, 38: 75 ~ 77
6 An Q F, Qian J W, Wang M, Lu Y, Chio P. Chinese Chem Lett, 2007, 18: 1423 ~ 1426
7 Zakin J L, Wu R, Luh H, Mahan KG. J Polym Sci: Polym Phys Ed, 1976, 14: 299 ~ 308
8 Phanibhusan R C, Vivek D D. J Appl Polym Sci, 1984, 29: 153 ~ 173
9 Hong P D, Chou C M, He C H. Polymer, 2001, 42: 6105 ~ 6112
10 Qian J W, Rudin A. Eur Polym J, 1992, 28: 725 ~ 732
11 Flory P J, Principles of Polymer Chemistry. New York: Cornell University Press, 1953. 161 ~ 162
12 Qian J W, Wang M, Han D L, Cheng R S. Eur Polym J, 2001, 37: 1403 ~ 1407
13 Pezzin G, Gligo N J. J Appl Polym Sci, 1966, 10: 1 ~ 19
14 Streeter D J, Bover R F. Ind Eng Chem, 1951, 43: 1790 ~ 1799

STUDY ON THE DEGREE OF CHAIN OVERLAP OF POLYMER IN SOLUTIONS

AN Quanfu¹, QIAN Jinwen¹, WANG Meng¹, CHENG Rongshi²

(¹ Department of Polymer Science and Engineering, Key Laboratory of Macromolecule Synthesis and Functionalization, Ministry of Education, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

(² Key Laboratory for Mesoscopic Chemistry of Ministry of Education; Department of Polymer Science & Engineering, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract The radius of gyration is a good parameter for characterizing the dimensional distribution of a given polymer chain at perturbation conditions. But it is hard to give information about stack structures of polymer chains both in bulk and solution. It is highly desirable to establish the relationship between the micro-structure parameter and macroscopical properties of polymers in bulk or in solution. The degree of chain overlap is a good parameter for that which has been defined and applied very well in bulk state. Based on Flory theory of intrinsic viscosity of polymers and the model of concentration dependence of polymer chain dimension in solution, a quantitative expression of the degree of chain overlap ξ_c , $\xi_c \equiv \frac{c}{\rho_c} = \frac{4\pi N_A}{3\phi'} \times \frac{[\eta]_c}{\left\{ 1 + \frac{[\eta] - [\eta]_\theta}{[\eta]_\theta} [1 - \exp(-\frac{c}{c^*})] \right\}}$, in terms of

the concentration of the polymer solution from diluted solution to concentrated solution was deduced. A master curve of the relative viscosity η_r of polychloroprene solutions in literature for different molecular weights, various solvents and temperatures can be obtained as the ξ_c was used as a variable for replacing the concentration. It suggests that the micro-structure parameter of ξ_c and its quantitative expression proposed in solution state could correlate the macroscopical properties of polymer solutions, η_r , very well even at high concentration range. Also, ξ_c could be expected to be a promising micro-structure parameter for associating other properties of polymer in solutions.

Keywords Polymer solution, Degree of chain overlap, Relative viscosity