

· 研究简报 ·

高分子混合物溶液在极稀浓度区的粘度异常行为*

潘 雁, 程铭时**

(华南理工大学材料学院高分子研究所 广州 510641)

关键词 高分子混合物, 粘度, 界面作用

上世纪 50 年代初人们就发现, 高分子溶液的粘度在极稀浓度区往往表现出异常行为, 即当浓度低于某一特定值后, 比浓增比粘度-浓度图偏离预计的线性关系, 出现上弯或下弯的曲线。几十年来人们对此现象展开了大量研究, 提出了一些互不协同的解释^[1,2]。最近, 程铭时等^[3,4]对该问题作了系统深入的研究, 指出这种粘度异常是源于粘度测量中高分子溶液与毛细管内壁间的界面作用, 并给出了消除界面作用干扰的理论改正公式。至此, 单一高分子溶液粘度的异常问题得到了明确的解释。但是, 关于高分子混合物在极稀浓度区的粘度行为的研究就比较稀少。80 年代 Dondos 等^[5,6]在研究 PMMA/PS, PEG/PS 及 PVC/PS 混合物的稀溶液粘度时, 也观察到类似的现象, 当浓度小于 0.3mg/mL 后, 混合物溶液的比浓增比粘度-浓度图表现为下弯曲线。他们将此异常行为归之于高分子间的不相容性, 但此后并没有给出任何有力的实验或理论证明。显然, 这种观点是并不可靠的, 需进一步研究。本文针对该问题, 展开以下初步的实验研究和分析。

选取典型的相容体系 PPO/PS 和不相容体系 PMMA/PS 为研究对象, 分别研究这两个共混体系在甲苯溶液中低至极稀浓度区的粘度行为。图 1 和图 2 分别是它们的比浓增比粘度-浓度 (η_{sp}/c - c) 曲线。从图可见, 在极稀浓度区, PPO 与 PS 不同组成的混合物都出现下弯的 η_{sp}/c - c 曲线; PMMA 与 PS 不同组成的混合物也都出现下弯的 η_{sp}/c - c 曲线。这与 Dondos 等观察到的 PMMA/PS(1:1) 在苯溶液中的粘度异常相似。但是, 众所周知, PPO/PS 是分子水平相容体系, 由此可见, 将高分子混合物溶液在极稀浓度区出现下弯的 η_{sp}/c - c 曲线归之于高分子间的不相容性是不可信的。此外, 当浓度很小时, 不相容的 PVC/PS 混

合物在 THF 中出现下弯的 η_{sp}/c - c 曲线, 而在 DCE 中则出现上弯的 η_{sp}/c - c 曲线^[7]。这些实验研究进一步表明, 混合物溶液在极稀浓度区出现下弯或上弯的 η_{sp}/c - c 曲线并不取决于相容性, 而是与溶剂的性质直接相关。

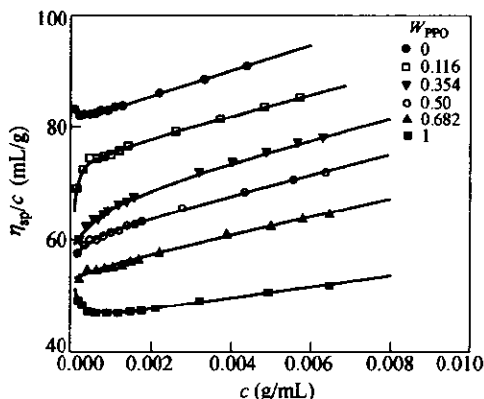


Fig. 1 Variation of reduced viscosity with concentration for PPO/PS mixture in toluene at 25°C

The lines are calculated from Eq. (1) with the parameters listed in Table 1.

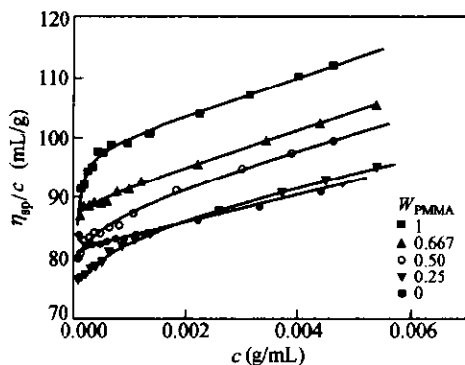


Fig. 2 Variation of reduced viscosity with concentration for PMMA/PS mixture in toluene at 25°C

The lines are calculated from Eq. (1) with the parameters listed in Table 1.

Table 1 The viscosity parameters of PPO/PS, PMMA/PS mixtures in toluene solutions.

Polymer mixture	$[\eta]$ (mL/g)	K_m (mL/g)	k	c_a (g/mL)
PPO	45.84	3.73	$4.47\text{E}-4$	$2.3\text{E}-9$
PPO/PS($W_{\text{PPO}}=0.682$)	54.31	5.00	$-3.13\text{E}-4$	$5.41\text{E}-6$
PPO/PS($W_{\text{PPO}}=0.50$)	60.90	5.00	$-1.63\text{E}-3$	$3.22\text{E}-4$
PPO/PS($W_{\text{PPO}}=0.354$)	65.98	5.10	$-2.88\text{E}-3$	$2.40\text{E}-4$
PPO/PS($W_{\text{PPO}}=0.116$)	74.40	4.21	$-8.44\text{E}-4$	$4.43\text{E}-7$
PS	81.00	4.85	$1.81\text{E}-4$	$3.1\text{E}-11$
PMMA/PS($W_{\text{PMMA}}=0.667$)	90.7	4.34	$-2.08\text{E}-3$	$6.13\text{E}-4$
PMMA/PS($W_{\text{PMMA}}=0.50$)	88.4	5.10	$-3.42\text{E}-3$	$4.11\text{E}-4$
PMMA/PS($W_{\text{PMMA}}=0.25$)	84.5	5.23	$-4.10\text{E}-3$	$4.78\text{E}-5$
PMMA	97.5	5.65	$-1.07\text{E}-3$	0

在溶液粘度的测量过程中,由于界面作用的干扰,单一高分子溶液的实测表观比浓增比粘度 η_{sp}/c 与浓度不再是简单的线性关系,而是^[3,8]:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{k}{c_a + c} + ([\eta] + K_m[\eta]c) \cdot \left(1 + \frac{kc}{c_a + c}\right)$$

(1)

其中, $[\eta]$ 和 K_m 分别是高分子的特性粘数和表观缔合常数.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.消除界面效应后的真实比浓增比粘度 $(\eta_{sp}/c)_{true}$ 为:

$$\left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)_{true} = \frac{\frac{\eta_{sp}}{c} - \frac{k}{c_a + c}}{1 + \frac{kc}{c_a + c}}$$

(2)

既然在粘度测量过程中,高分子溶液与粘度计特别是毛细管内壁间产生界面作用是不可避免的,并由此导致许多奇特的粘度异常现象.所以,在 高分子混合物溶液的粘度测量中也必然伴随类似的界面效应.将混合溶质视为单一溶质,应该也可用方程(1)描述混合物溶液的表现比浓增比粘度,只是其中的 $[\eta]$ 和 K_m 将分别对应于混合物的特性粘数和表观缔合常数.将混合物溶液的粘度数据与方程(1)叠代拟合,结果发现方程(1)的确可以很好的符合实验数据,如图 1、2 所示,图中实线都是依据方程(1)所得的计算值,其中的粘度参数见表 1.将表 1 中所得的 k 和 c_a 代入方程(2)可得到这两个共混体系的真实比浓增比粘度,如图 3、4 所示.消除界面效应的干扰后,混合物稀溶液的比浓增比粘度表现出正常行为.

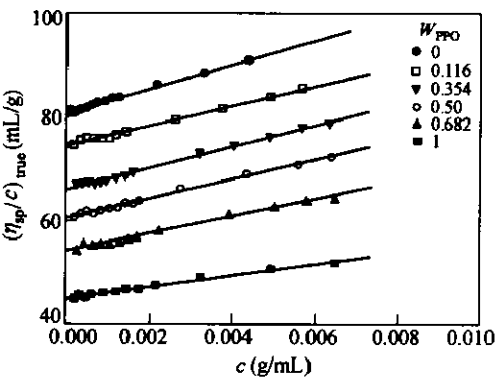


Fig. 3 Variation of corrected reduced viscosity with concentration for PMMA/PS mixture in toluene at 25°C

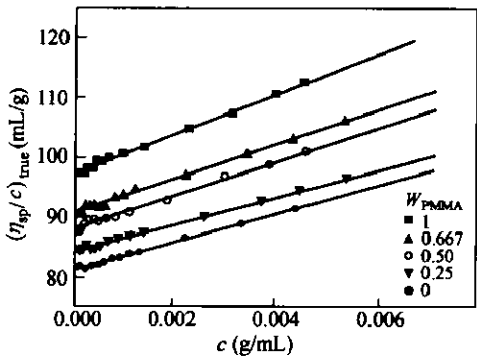


Fig. 4 Variation of corrected reduced viscosity with concentration for PMMA/PS mixture in toluene at 25°C .

由于界面作用涉及溶质分子、溶剂分子和粘度计内壁三者的相互作用.所以,混合物溶液在极稀浓度区的粘度行为与溶剂、组成、粘度计内壁结构等因素相关.但是,由于混合物溶液涉及不同的溶质分子,所以它的界面效应更为复杂.比如,在极稀浓度区,单一 PPO 或 PS 的甲苯溶液都出现上弯的 η_{sp}/c - c 曲线.指示在测量粘度时这两种高

分子溶质分子都分别取代了溶剂分子而吸附在粘度计内壁.但它们的混合物溶液却没有向想象中的那样出现相似的粘度行为,而是恰好相反,出现下弯的 η_{sp}/c - c 曲线,表现出滑流的性质.这说明在混合物溶液中,两种不同的溶质(PPO、PS)在毛

细管内壁可能出现了竞争性选择吸附、分子取向等一些复杂的效应,从而改变了毛细管管壁与流动溶液间的界面性质.更清晰的认识和理解有待进一步研究.对此现象的深入探讨,有可能成为在分子水平上揭示界面结构的一个途径.

REFERENCES

- 1 Boyer R F, Spencer R S. J Polym Sci, 1950, 5: 375 ~ 386
- 2 Ohn O E. Arkiv Kemi. 1958, 12: 397 ~ 436
- 3 Cheng R, Shao Y, Liu M, Qian R. Eur Polym J, 1998, 34(11): 1613 ~ 1619
- 4 Cheng Rongshi, Yu Yang. Polymer, 1999, 40: 3773 ~ 3778
- 5 Dondos A, Skondras P, Pierri E. Makromol Chem, 1983, 184: 2153 ~ 2158
- 6 Pierri E, Dondos A. Eur Polym J, 1987, 23(5): 347 ~ 351
- 7 Zhu P, Yany H, Zeng Y. Eur Polym J, 1999, 35: 915 ~ 921
- 8 Cheng R. Macromol Symp, 1997, 124: 27 ~ 33

THE VISCOSITY ANOMALY OF POLYMER MIXTURE SOLUTION IN EXTREMELY DILUTE CONCENTRATION REGION

PAN Yan, CHENG Rongshi

(College of Material Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641)

Abstract The measured reduced viscosity-concentration (η_{sp}/c - c) curves of miscible PPO/PS, immiscible PMMA/PS mixtures with different composition in toluene all deviate from linear and reveal downward turn in extremely dilute concentration region. Moreover, in the extremely dilute concentration region, the η_{sp}/c - c curve of immiscible PVC/PS mixture solution shows upward turn in THF, while shows downward turn in DCE. These experimental facts indicate that such viscosity anomaly is not dependent of miscibility, but resulted from wall effects. Regarding the polymer mixture as a single solute, the interference of wall effects on viscosity measurement could be eliminated quantitatively with a proposed theoretical formula. After corrected, the true viscosity data of mixture shows normal linear η_{sp}/c - c curve in the dilute and extremely dilute concentration region.

Key words Polymer blend, Solution viscosity, Wall effect