

水溶性聚酯浓溶液的流变特性*

应宗荣

(南京理工大学高分子材料系 南京 210094)

李瑞霞 吴大诚

(四川大学纺织学院 成都 610065)

摘 要 研究了由对苯二甲酸二甲酯、间苯二甲酸、间苯二甲酸二甲酯 5-磺酸钠与乙二醇等共缩聚合成的 PET 型水溶性聚酯浓溶液(质量浓度 30%)的流变特性。研究表明,溶液的表现粘度随切变速率的变化规律呈现一定的切力增稠特征,流动指数范围为 1.04~1.20 之间;其 $\lg \eta_a - \tau$ 曲线呈线性,零切粘度值为 15.8~35.2cP,随分子量、分子结构和温度而异,其中分子链中间苯二甲酸乙二醇酯 5-磺酸钠链节含量对溶液粘度影响较大;粘流活化能因分子结构和切变速率而变,其值范围为 12.0~23.9kJ/mol。

关键词 水溶性聚酯,浓溶液,切力增稠,零切粘度,粘流活化能

由对苯二甲酸二甲酯、间苯二甲酸、间苯二甲酸二甲酯 5-磺酸钠与乙二醇等共缩聚合成的 PET 型水溶性聚酯是一种新型的水溶性聚合物,它在化纤、纺织、粘合剂、涂料、电子、油墨等领域具有广泛的用途,特别是在复合纺丝制备超细涤纶(或超细锦纶)方面作为可溶离组分材料具有明显的优越性,其作为新型纺织浆料、粘合剂、涂料等的用途正在开发。该型水溶性聚酯在日本、美国、法国等国家已研究多年,并在化纤超细纤维纺丝、纺织等领域获得一定的应用^[1,2]。水溶性聚酯的研究资料多见于专利,目前国内有关研究很少。本文对该型水溶性聚酯浓溶液的流变特性进行了研究,发现其浓溶液表现出切力增稠特征,具有一定的理论意义。

1 实验部分

1.1 药品及试剂

对苯二甲酸二甲酯(DMT),上海石油化工总厂,纤维级;间苯二甲酸二甲酯 5-磺酸钠(SIPM),江苏扬州有机化工厂,聚合级;间苯二甲酸(IPA)、甲醇(MA)、乙二醇(EG)和聚乙二醇-600(PEG₆₀₀)等均为国产化学纯试剂。

1.2 样品的合成

水溶性聚酯(WSP)是由 DMT、IPA、SIPM 和 EG 等经酯化-酯交换-缩聚路线而合成,为实验室自制,具体过程详见文献[3]。试样 A₁、A₂、A₃、A₄

的酸组分组成 DMT/IPA/SIPM 摩尔比分别为 70/10/20、65/10/25、60/10/30、50/10/40,PEG₆₀₀ 的质量分数为 10%。它们的特性粘数分别为 0.529、0.495、0.314、0.275dL/g(溶剂为邻氯苯酚,温度为 25℃)。

1.3 性能测试

用原东德产 RV-2 型共轴圆筒旋转式流变仪测试 WSP 样品水溶液表现粘度(η_a)与切变速率($\dot{\gamma}$)、温度(T)和浓度(c)等的关系特性。

2 结果与讨论

2.1 切变速率依赖性

图 1 是浓度为 30% 的 WSP 样品 A₁ 水溶液的流变曲线。从图中可以看出,其 $\lg \eta_a - \lg \dot{\gamma}$ 曲线呈线性关系,溶液较接近牛顿流体,但呈现出较弱的切力增稠特征,溶液表现粘度随着切变速率的增大而略有增大。这可能是因为 WSP 分子链上同时含有亲水性链节间苯二甲酸乙二醇酯 5-磺酸钠(SIPE)和疏水性链节对苯二甲酸乙二醇酯(BHET)与间苯二甲酸乙二醇酯(BHEI)。疏水性链节在水中呈卷曲构象并因疏水相互作用发生一定的相互聚集,特别是溶液浓度较大的浓溶液体系可能较为突出,表现出一定的微观非均相^[4]。在剪切流场中受剪切作用疏水性链节间疏水相互作用减弱,微观非均相相域减小,链节卷曲构象表现出一定的舒展,分子总流体力学体积增大。随切

变速率的增大,这种影响加强,因而溶液表观粘度增大。

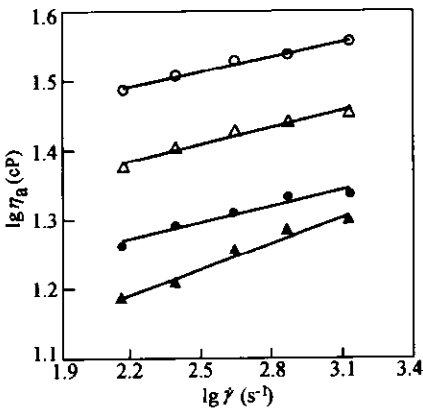


Fig. 1 Variation of apparent viscosity for aqueous solution of A₁ with mass concentratin being 30 % with shear rate
Temperature: ○ 30℃; △ 40℃; ● 50℃; ▲ 60℃

浓度为 30 % 的 WSP 样品 A₂、A₃ 和 A₄ 水溶液 30℃ 时表观粘度的切变速率依赖关系示于图 2。其流变特征与图 1 同,符合 Ostwald-Dewaele 方程: $\tau = K\dot{\gamma}^n$, 由此可求得稠度系数 K 和流动指数 n , 数据列于表 1。可见,随温度的升高,流动指数增大。这是因为随温度升高,分子链中疏水性链节热运动能增大,一定程度上削弱了疏水相互作用,疏水微区易受剪切破坏且卷曲构象在剪切流场中舒展容易,溶液非牛顿行为突出,切力增稠特征明显;而随温度升高,稠度系数降低,则是温度效应使增粘能力下降的缘故。

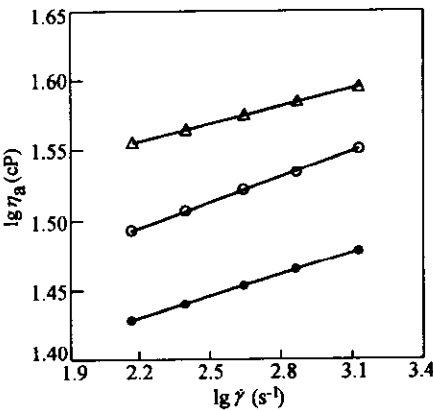


Fig. 2 Variation of apparent viscosity for aqueous solutions of A₂, A₃, A₄ with mass concentration being 30 % with shear rate at 30℃
Sample: ○ A₂; ● A₃; △ A₄

Table 1 The n and K value for aqueous solutions of water-soluble polyester samples with mass concentration being 30 %

Sample		T(℃)			
		30	40	50	60
A ₁	n	1.07	1.08	1.08	1.12
	K	0.220	0.162	0.129	0.0833
A ₂	n	1.06	1.07	1.12	1.19
	K	0.229	0.156	0.0803	0.0384
A ₃	n	1.05	1.09	1.14	1.15
	K	0.208	0.124	0.0809	0.0553
A ₄	n	1.04	1.07	1.14	1.20
	K	0.291	0.187	0.0977	0.0547

2.2 零切粘度

零切粘度是聚合物体系流变性质的重要特征量。按照定义,可将粘度作为切变速率或切应力的函数外推至零时求得,即:

$$\eta_0 = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \eta_a(\dot{\gamma}) = \lim_{\tau \rightarrow 0} \eta_a(\tau).$$

本文选用 Spencer-Dillon 的经验公式求取零切粘度:

$$\eta_a = \eta_0 \cdot \exp(-\tau/b)$$

式中参数 b 反映表观粘度(η_a)对切应力(τ)的敏感性程度。从图 3 可见, WSP 样品 A₁ 水溶液 30℃ 时的 $\lg \eta_a$ - τ 曲线呈良好的线性关系,由直线外推可求得 η_0 值。WSP 样品在不同温度下的 η_0 值列于表 2。可见, η_0 随温度的升高而降低,这是由于温度效应使溶液体系的体积增大,分子间相互作用力降低,流动阻力减小的缘故;而 η_0 值的大小顺序为 $A_4 > A_1 > A_2 > A_3$, 与特性粘度值顺序($A_1 > A_2 > A_3 > A_4$)不一致,这是因为溶液的 η_0 值同

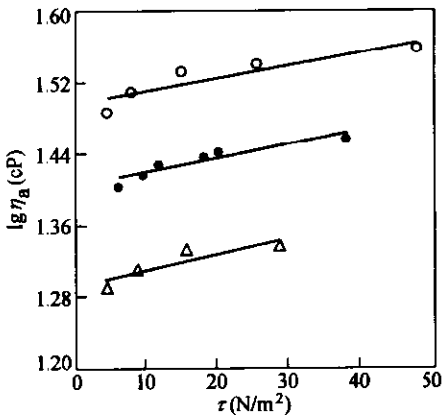


Fig. 3 The curves of $\lg \eta_a$ versus τ for aqueous solution of A₁ with mass concentration being 30 %
Temperature: ○ 30℃; ● 40℃; △ 50℃

时受分子量和分子链中离子基团密度的影响,分子量愈大,离子基团密度愈高,则 η_0 愈大. 由于 SIPE 缩聚反应活性较低,因而分子链中 SIPE 含量越高,聚合物样品的分子量往往越低,于是对不同样品,离子基团和分子量两者对溶液 η_a 的贡献能力顺序是相反的,两者影响的综合结果最终决定溶液的 η_0 值及其大小顺序.

Table 2 The η_0 and b value for concentrated aqueous solutions of various water-soluble polyester samples with mass concentration being 30%

Sample		T(°C)		
		30	40	50
A ₁	η_0 (cP)	31.3	25.4	19.6
	$-b$ (N/m ²)	306	288	248
A ₂	η_0 (cP)	30.7	22.2	
	$-b$ (N/m ²)	301	259	
A ₃	η_0 (cP)	26.9	19.6	15.8
	$-b$ (N/m ²)	317	151	84.1
A ₄	η_0 (cP)	35.2	26.9	
	$-b$ (N/m ²)	361	247	

从表 2 还可以看出, $-b$ 值随温度升高而降低,且因样品不同而异. $-b$ 值反映了溶液表观粘度(η_a)的切应力(τ)敏感特性, $-b$ 值愈小, η_a 对 τ 愈敏感. 随温度升高,分子的内能增加导致链的刚性降低,柔性提高, η_a 对 τ 愈敏感. 同时 η_a 对 τ 的敏感性还受分子链结构和分子量的影响,其中离子基团密度的影响尤为突出. 分子链结构中 SIPE 含量愈高,离子基团密度越高,分子链刚性愈大,溶液 η_a 对 τ 的敏感性愈小, $-b$ 值愈大. 在一定分子量范围内,分子量小,溶液 η_a 对 τ 的敏感性增加, $-b$ 值愈小. 两者的共同效应使不同样品溶液的 $-b$ 值不同,其值大小顺序与分子链中 SIPE 含量之间关系大致表现为“U”形特征.

2.3 温度依赖性

实验表明,随温度的升高,WSP 水溶液的表观粘度下降. 将 WSP 样品 A₁ 水溶液的表观粘度与温度的倒数作图见于图 4. 从图中可见,在实验测试所用的 145.8~1312s⁻¹ 剪切速率范围内,粘度对温度的依赖性符合 Andrade 公式: $\eta_a = B \cdot \exp(E_\eta/RT)$, 其 $\lg \eta_a - 1/T$ 曲线均呈线性关系,由此可求得 WSP 水溶液的粘流活化能 E_η . 数据列于表 3.

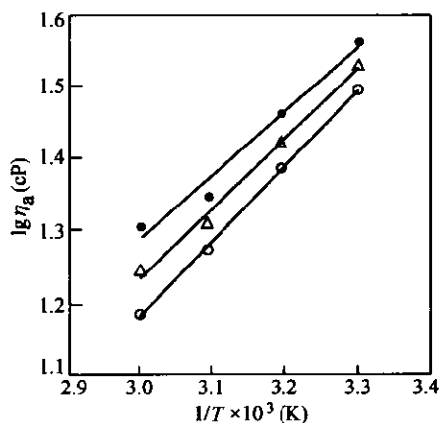


Fig. 4 The temperature-dependence of apparent viscosity for aqueous solution of A₁ with mass concentration being 30%

Shear rate(s⁻¹): ○ 145.8; △ 437.4; ● 1312

可见,随剪切速率的增加,溶液 E_η 减小,这可能是因为剪切应力削弱了疏水相互作用,且流动单元(分子链非均相微域)在剪切场中发生流动取向使物理交联点减少的结果. 从表 3 还可见, E_η 值因样品而异,其值与分子链中 SIPE 含量之间的关系呈现“U”形特征. 这是因为 E_η 与 η_0 一样,其值同时受分子链中离子基团密度和分子量的影响,分子链中 SIPE 含量愈高,分子链刚性愈大, η_a 对温度愈敏感, E_η 值愈大;同时在一定的分子量范围内,分子量愈高, η_a 对温度愈敏感, E_η 值愈大,两者的共同作用决定了聚合物样品的 E_η 值.

Table 3 Viscosity-flow activation energy E_η value for aqueous solutions of various water-soluble polyester samples with mass concentration being 30% (kJ/mol)

Sample	Shear rate(s ⁻¹)		
	145.8	437.4	1312
A ₁	19.5	17.5	16.4
A ₂	21.9	16.7	14.4
A ₃	21.5	15.9	12.1
A ₄	23.9	18.2	14.5

2.4 分子结构的影响

图 5 是不同温度下水溶性聚酯样品水溶液的表观粘度(η_a)随分子链中 SIPE 链节含量变化的关系曲线. 从图中可见,聚合物分子链上离子基团—SO₃Na 含量对 η_a 的影响较大,特性粘数为 0.275dL/g 的样品 A₄ 的 η_a 比特性粘数为

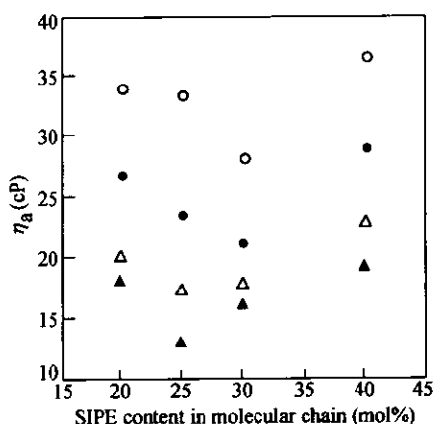


Fig. 5 The effect of SIPE content in molecular chain on apparent viscosity of water-soluble polyester aqueous solutions

Shear rate: 437.4 s^{-1} ; Temperature: ○ 30°C;

● 40°C; △ 50°C; ▲ 60°C

0.529dL/g 的样品 A_1 的 η_a 高, η_a 与分子链结构中 SIPE 含量之间关系呈“U”形规律, 四个样品的 η_a 值顺序为 $A_4 > A_1 > A_2 > A_3$. 这是由于聚合物水溶液的 η_a 同时受分子链中离子基团密度和分子量的影响, 离子基团密度愈大, 在水中离解后因静电斥力使分子链愈舒展, 分子流体力学体积愈大, 同时分子量愈大, 分子流体力学体积也愈大. 由于样品 A_1 、 A_2 、 A_3 、 A_4 的分子量大小顺序与分子链中 SIPE 含量大小顺序相反, 因而溶液 η_a 值与分子链中 SIPE 含量之间关系表现出图 5 的规律, 其规律与 η_0 值反映的分子结构效应相同.

REFERENCES

- 1 Matsuki T, Kuwata J, Takayama H. Japan patent, C08g, 63/256619. 1988-10-24
- 2 Shimizu J, Aono S, Suzuki M. Japan patent, C08g, 06/228290. 1994-8-16
- 3 Ying Zongrong(应宗荣), Li Ruixia(李瑞霞), Wu Dacheng(吴大诚). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1997, (6): 738~740
- 4 Strauss U P. Microdomains in Hydrophobic Polyacids. Dubin P ed. Microdomains in Polymer Solutions. New York: Plenum Press, 1985. 1~12

SHEAR-THICKENING FEATURE OF CONCENTRATED AQUEOUS SOLUTIONS OF WATER-SOLUBLE POLYESTERS

YING Zongrong

(Department of Polymer Materials, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094)

LI Ruixia, WU Dacheng

(Textile College, Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract The rheological properties of concentrated aqueous solutions of water-soluble polyesters prepared by copolycondensation of dimethyl terephthalate, iso-phthalic acid, dimethyl 5-sodiosulfoisophthalate with ethylene glycol, have been investigated. The concentrated aqueous solutions (30%) of water-soluble polyesters show a weak shear-thickening feature with flow index from 1.04 to 1.20. Their $\lg \eta_a - \tau$ curves show a linear feature, and the zero shear viscosity varies with molecular structure, molecular weight and temperature. Specially, the content of bis(2-hydroxyethyl)5-sodiosulfoisophthalate in molecular chains has a large effect on the viscosity of solutions. Their viscosity-flow activation energy varies with molecular structure of the polymer and the shear rate in a range of 12.0-23.9 kJ/mol.

Key words Water-soluble polyester, Concentrated solution, Shear-thickening, Zero shear viscosity, Viscosity-flow activation energy