

壳聚糖浓溶液流变性质研究

——零剪切粘度的测定和外推*

王 伟 徐德时

(中国科学院长春应用化学研究所高分子物理开放实验室 长春 130022)

摘 要 用落球法测定了不同溶剂体系和浓度的壳聚糖浓溶液的零剪切粘度 η_0 , 用 RPX-705 多功能流变仪同轴圆筒方法测定了各浓溶液的粘度随剪切速率的变化关系, 并用 Ferry、Cross 和 Ballauff 方法进行了求 η_0 的外推。将外推结果与落球法结果进行了比较, 认为 Cross 方法的结果与实际测得结果更接近, 可以代替落球法, 这样可以简单地得到壳聚糖浓溶液 η_0 的信息。

关键词 壳聚糖, 浓溶液, 零剪切粘度

零剪切粘度 η_0 是高聚物流体在“无扰状态”下不受弹性影响时的粘度。然而真正的零剪切测量是不可能的, 它的绝对测量一般是通过落球粘度计法在非常低的剪切速率 $\dot{\gamma}$ 下测得, 因为在很低的 $\dot{\gamma}$ 区内, 即在第一牛顿区, 粘度几乎不受 $\dot{\gamma}$ 的影响。但是落球法本身比较麻烦, 需要测量流体在该温度下的密度以及某些实验技巧, 特别是对高聚物熔体, 更加不易。对于假塑性流体, 通过粘度和 $\dot{\gamma}$ (或剪切应力 τ) 的关系进行 $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ (或 $\tau \rightarrow 0$) 时的外推是估计 η_0 的一个很好的方法, 对此文献上已有较多报道, 但便于实际应用的主要以下几种方法。

方法 1: Ferry 方程外推^[1]

以 $1/\eta$ 对 τ (或 $\eta \dot{\gamma}$) 在较低的 $\dot{\gamma}$ 下外推。这是最早的经验外推公式, Ferry 方程的形式如下, 其中 k_F 为 Ferry 参数。

$$1/\eta = 1/\eta_0 + k_F \cdot \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (1)$$

方法 2: Cross 方程外推^[2]

以 $1/\eta$ 对 $\dot{\gamma}^{2/3}$ 外推, 经验方程如(2)所示。

$$1/\eta = 1/\eta_0 + \alpha/\eta_0 \cdot \dot{\gamma}^{2/3} \quad (2)$$

其中 α 为 Cross 参数, 表示流体非牛顿流动的程度, 对于牛顿流体 $\alpha = 0$ 。

方法 3: Ballauff 方法^[3]

这是 Ballauff 从 Graessley 的分子缠结理论推导出来的理论公式:

$$\eta = \eta_0 - k \cdot (\eta \cdot \dot{\gamma})^a \quad (3)$$

或

$$1/\eta = 1/\eta_0 + k/\eta_0 (\eta^2 \dot{\gamma}^a) \quad (4)$$

* 1992-09-05 收稿; 国家自然科学基金资助

这一公式要求高聚物试样分子量分布窄,剪切速率很低。

方法 4: Spencer 和 Dillon 方程外推^[4]

该方法基于(5)式和(6)式:

$$\eta_0/\eta = A \cdot e^{B\tau} \quad (5)$$

$$\lg(1/\eta) = \lg(A/\eta_0) + B\tau \quad (6)$$

以 $\lg(1/\eta)$ 对 τ 或 $\eta\dot{\gamma}$ 外推,但外推截距除了 η_0 外,还包含了一个参数项 A ,外推前,须事先知道 A 值,因此该方法用得不多。

本工作中配制了不同溶剂体系和不同浓度的壳聚糖浓溶液,将上述前 3 种方法应用到聚电解质浓溶液体系中,并和落球法结果进行了比较。

1 实验部分

1.1 试样的表征

本实验用壳聚糖样品为白色碎片状,用胶体滴定法、稀释法和粘度法分别测得脱乙酰度 D 、 D 、 $[\eta]$ 和分子量 $\bar{M}$ 分别为 91%、903 ml/g 和 6.92×10^5 。

1.2 浓溶液配制及粘度测定

分别用分析纯的甲酸 HCOOH (纯度为 88%)、乙酸 CH_3COOH (纯度为 99%) 和盐酸 HCl (纯度为 36%) 配制成不同 pH 值的水溶液,另配制了一个 $0.2\text{mol/l CH}_3\text{COOH} + 0.1\text{mol/l CH}_3\text{COONa}$ 的缓冲溶液。分别用以上 4 种溶液为溶剂,配制成不同浓度 (g/100ml) 的壳聚糖浓溶液,溶液配制 6 天时,用 RPX-705 多功能流变仪同轴圆筒方法测不同剪切速率 $\dot{\gamma}$ 下, 25°C 时的粘度。

1.3 零剪切粘度的测定

落球粘度计内径 D 为 18.42mm,落下高度 h 为 72mm,管壁校正按 Faxen 公式^[5]计算。刻线与上下端面的距离大于 30mm,故不考虑端面校正,落球直径 d 从 0.1 到 0.5 cm,球表面的最大剪切速率用 $\dot{\gamma} = 2V/(D - d)$ 计算, V 为球落下速度,测量温度为 25°C 。

1.4 密度的测定

用 25ml 比重瓶测不同溶剂和壳聚糖浓溶液 25°C 时的密度 $\rho(\text{kg/m}^3)$ 。

2 结果与讨论

配制了 4 个溶剂体系的不同浓度的壳聚糖浓溶液,即 50% HCOOH 中 5% 浓度、 0.2mol/l HCl 中 4% 浓度、50% CH_3COOH 中 3.5% 浓度和 $0.2\text{mol/l CH}_3\text{COOH} + 0.1\text{mol/l CH}_3\text{COONa}$ 中 2% 浓度,于 25°C 测定了各壳聚糖浓溶液 η 随 $\dot{\gamma}$ 的变化关系,见 Fig. 1。由于仪器不能测量在很低的 $\dot{\gamma}$ 时的 η ,因此在可测范围内, η 和 $\dot{\gamma}$ 的关系已属非牛顿区。

将 Fig. 1 中曲线 1—4 分别按 Ferry 方程、Cross 方程和 Ballauff 方程在低 $\dot{\gamma}$ 区做外推图。见 Fig.2、Fig.3 和 Fig.4。显然,按 Ferry 和 Cross 方程外推,直线的线性关系很好。而按 Ballauff 方程外推,线性关系不好。这是因为,用前两种方法时, $\dot{\gamma}$ 的允许范围较宽,而用 Ballauff 方程时,一方面要求试样分子量分布很窄,另一方面还要求

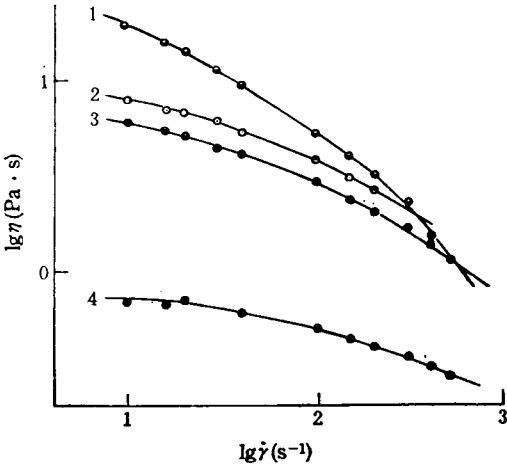


Fig. 1 Shear rate dependence of viscosity for concentrated solutions of chitosan at 25°C
1: 5% in 50% HCOOH; 2: 4% in 0.2mol/l HCl;
3: 3.5% in 50% CH₃COOH; 4: 2% in 0.2mol/l CH₃COOH + 0.1mol/l CH₃COONa

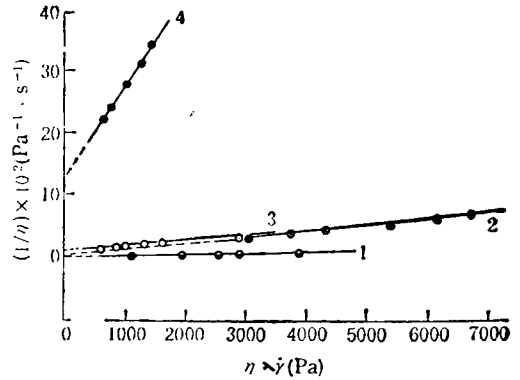


Fig. 2 Plot of $1/\eta$ versus $\eta \cdot \dot{\gamma}$ for concentrated solution of chitosan at 25°C
1: 5% in 50% HCOOH; 2: 4% in 0.2mol/l HCl;
3: 3.5% in 50% CH₃COOH; 4: 2% in 0.2mol/l CH₃COOH + 0.1mol/l CH₃COONa

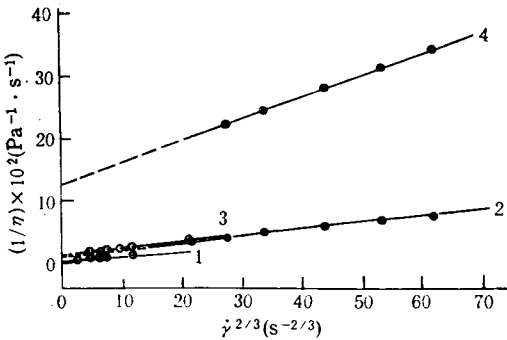


Fig. 3 Plot of $1/\eta$ versus $\dot{\gamma}^{2/3}$ for concentrated solution of chitosan at 25°C
1: 5% in 50% HCOOH; 2: 4% in 0.2mol/l HCl;
3: 3.5% in 50% CH₃COOH; 4: 2% in 0.2mol/l CH₃COOH + 0.1mol/l CH₃COONa

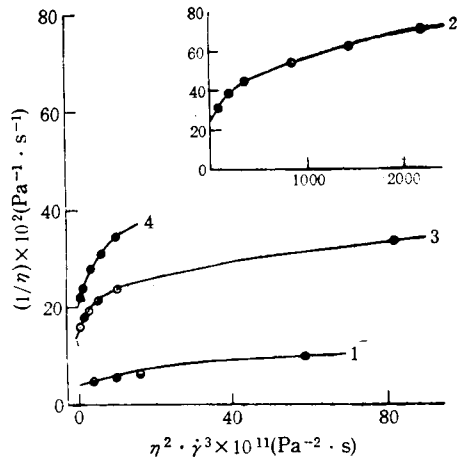


Fig. 4 Plot of $1/\eta$ versus $\eta^2 \cdot \dot{\gamma}^3$ for concentrated solution of chitosan at 25°C
1: 5% in 50% HCOOH; 2: 4% in 0.2mol/l HCl; 3: 3.5% in 50% CH₃COOH; 4: 2% in 0.2mol/l CH₃COOH + 0.1mol/l CH₃COONa

$\dot{\gamma}$ 更低些,而本实验的样品和实验仪器都达不到要求。

进一步用落球法测得各壳聚糖浓溶液的零剪切粘度 η_0 并与以上外推结果做比较,见 Table.1. 该表清楚地表明,用 Cross 方法和 Ferry 方法外推时,线性相关系数 r 都大于或接近于 0.999,得到的 η_0 与落球法结果非常相近。尤其是按 Cross 方程外推,在低粘度和高粘度时,结果要比 Ferry 方法的结果更好如果在同样 $\dot{\gamma}$ 范围内,利用 Ballauff 方法外推,则相关系数 r 很差,结果也与落球法相差太远。因此得出结论认为,用 RPX-705

Tab. 1 Experimental and extrapolating η_0 values (25°C)

Solution (g/100ml solvent)			2% solution in 0.2mol/l CH ₃ COOH + 0.1mol/l CH ₃ COONa	3.5% solution in 50% CH ₃ COOH	4% solution in 0.2mol/l HCl	5% solution in 50% HCOOH
Falling-ball method	<i>d</i> (cm)		0.1000	0.1975	0.1000	0.5000
	<i>r</i> (s ⁻¹)		0.470	0.139	0.030	0.066
	η_0^1 (Pa · s)		0.81	9.07	12.66	55.77
	η_0^2 (Pa · s)		0.81	9.04	12.60	55.32
Extrapolating method	Cross	η_0 (Pa · s)	0.81	8.63	12.27	55.02
		$\alpha \times 10^{-2}$ (s ^{2/3})	2.65	8.93	10.36	37.15
		<i>r</i>	0.9985	0.9986	0.9995	0.9995
	Ferry	error (%)	0	-4.5	-2.6	-0.54
		η_0 (Pa · s)	0.85	8.66	12.54	69.56
		$K_F \times 10^{-6}$ (Pa ⁻² · s ⁻¹)	1.53	7.46	5.20	1.80
		<i>r</i>	0.9996	0.9987	0.9984	0.9998
	Ballauff	error (%)	4.9	-4.2	0.5	25.7
		η_0 (Pa · s)	0.45	5.39	6.63	27.28
		$K \times 10^{-10}$ (Pa ⁻² · s)	5.72	10.2	6.41	56.7
<i>r</i>		0.9560	0.8626	0.8964	0.9221	

1: Calculated following densities of concentrated solution of chitosan; 2: Calculated following densities of solvents

Tab. 2 Densities for concentrated solution of chitosan and its solvents (25°C)

Solvents	0.2mol/lCH ₃ COOH+ 0.1mol/l CH ₃ COONa	50% CH ₃ COOH	0.2mol/l HCl	50% HCOOH
Concentration of solutions (g/100ml)	2	3.5	4	5
Water	0.9971	—	0.9971	—
Solvents ρ_1 (kg/m ³ × 10 ⁻³) handbook ^[7]	—	1.057	—	1.106
Solvents ρ_2 (kg/m ³ × 10 ⁻³) measured	1.003	1.053	1.000	1.110
Solution ρ_3 (kg/m ³ × 10 ⁻³) measured	1.011	1.066	1.015	1.120
$(\rho_3 - \rho_1)/\rho_3(\%)$	—	0.8	—	1.25
$(\rho_3 - \rho_2)/\rho_3(\%)$	0.8	1.2	1.5	0.9

多功能流变仪测量壳聚糖浓溶液流动曲线的同时, 在低 $\dot{\gamma}$ 范围按 Cross 方程进行 $1/\eta$ 对 $\dot{\gamma}^{2/3}$ 的外推, 从截距得到的 η_0 与落球法测得结果非常接近。也就是说, Cross 方法对于聚电解质浓溶液体系来说也是适用的。这样便可以通过简单的方法得到壳聚糖浓溶液 η_0 的数据, 或与落球法配合使用。

此外, 在测量各溶剂密度和各浓溶液密度时发现, 浓溶液的密度与其溶剂的密度相差非常小, 误差几乎都在 1% 左右, 见 Table. 2。如用溶剂密度代替浓溶液密度计算 η_0 , 误差都在 1% 以内, 见 Table. 1。所以, 至少对于壳聚糖来说, 完全可以用溶剂密度代替浓溶液密度, 而省去用比重瓶测量浓溶液密度的麻烦。

参 考 文 献

- [1] Ferry JD. *J Am Chem Sol*, 1942, **64**:1330
- [2] Cross MM. *Euro Polym J*, 1966, **2**:299
- [3] Ballauff MKH, Wolf BA. *J Polym Sci, Polym Phys Eds*, 1983, **21**:1205
- [4] Spencer RS. Dillon RE. *J. Colloid Sci*, 1948, **3**:163
- [5] 王伟 薄淑琴 秦汶 中国科学, B 辑, 1990, **11**: 1126
- [6] 川田裕郎. 粘度, 陈惠钊译. 中国计量出版社, 1981
- [7] Hodgman CD, Weast RC, Selby SM. *Handbook of Chemistry and Physics*, Edition, 1955, 37

RHEOLOGICAL PROPERTIES FOR CONCENTRATED SOLUTION OF CHITOSAN ZERO SHEAR VISCOSITIES

WANG Wei, XU Deshi

(Laboratory of Polymer Physics Changchun Institute of Applied Chemistry,
Academia Sinica, Changchun 130022)

Abstract Flow properties for concentrated solution of chitosan were described in 50% HCOOH, 50% CH₃COOH, 0.2mol/l HCl and 0.1mol/l CH₃COOH+0.1mol/l CH₃-COONa under the concentration from 2 to 5g/100ml solvent. Flow equations presented in literature, such as Ferry equation, Cross equation and Ballauff equation, were tested from the point of view of the extrapolating method for evaluating the zero shear viscosities. The results of extrapolation were compared with the values measured by falling-ball method. It was shown that the method based on Cross equation gave relatively good results.

Key words Chitosan, Concentrated Solution, Zero Shear Viscosity