

纤维素硫酸半酯钠盐的分子链相对僵硬性测算*

林锡权 瞿廷珠

(中国科学院广州化学研究所)

摘 要

本文测定了已知分子量的纤维素硫酸半酯钠盐在不同离子强度 (I) NaCl 溶液中, 25℃ 的特性粘数 $[\eta]$, 确立了与此相对应的 $[\eta]$ 与 $1/\sqrt{I}$ 和 $\log s(-\Delta[\eta]/\Delta(I)^{-1/2})$ 与 $\log [\eta]_{0.1}$ 的线性关系。依 Smidsrod 方程 ($S = B \cdot [\eta]_{0.1}^2$), 求得纤维素硫酸半酯钠盐的分子链相对僵硬性参数 B 值 0.088。参数 B 不仅用作各种高分子链的相对僵硬性的量度, 还可以用来定量地表征各种聚电解质溶液特性粘数对外加盐的响应。

关键词 纤维素硫酸半酯钠、链的僵硬性、盐效应、聚电解质

纤维素硫酸半酯钠盐 (NaCS) 是水溶性聚阴离子电解质。聚电解质的外加盐溶液特性粘数研究, 是考察聚电解质对外加盐敏感性的简便而重要方法。但是特性粘数 $[\eta]$ 仍然不能直接用作不同聚电解质对外加盐敏感性的比较参量。Cox^[1] 曾研究报道不同聚电解质的特性粘数对离子强度的依赖关系。继之, 就使用这些数据表征溶液中高分子链的物理性质的可能性作了些探讨^[2,3] 本文研究了外加盐对 NaCS 稀溶液特性粘数的影响、通过特性粘数 $[\eta]$ 与离子强度平方根倒数 ($1/\sqrt{I}$) 关系, 和利用 Smidsrod^[4] 方程, 对 NaCS 的分子链相对僵硬性进行测算, 并与其它聚电解质的分子链相对僵硬性作了比较。

实 验 部 分

1. 样品

三个不同分子量 $[\eta]$ 的 NaCS 测样 (No. 1、2 和 3) 是由不同起始原料 ($\overline{DP} = 1200, 800$ 和 400, 铜氨法) 的棉绒, 使用纤维素非水溶剂体系均相方法制备^[5]。产物经重新溶解, 用再生纤维素渗析管进行渗析。当渗析池水介质溶液电导率为 $10^{-3} \text{ s} \cdot \text{cm}^{-1}$ 时, 取出样品, 在 60℃ 真空浓缩干燥至恒重, 作研究测样。

纯化测样的硫含量分析: 称取 0.4—0.5 克测样, 溶于 20% 盐酸中、在 100℃ 加热 15 小时, 生成的 $-\text{SO}_3^-$ 用 BaCl_2 沉淀, 用蒸馏水充分洗涤, BaSO_4 干燥至恒重, 称重 BaSO_4 , 求得硫含量, 结果列于表 1。

IR 测定: 在 1230 cm^{-1} 和 800 cm^{-1} 处出现 $-\text{SO}_3^-$ 基团的特征吸收峰。

* 1985 年 6 月 26 日收到。

其他材料: 氯化钠, A.R 级, 使用前经过 105℃ 干燥。纯水系蒸馏水经阴阳离子交换树脂混合床柱纯化, 电导率为 $0.3 \times 10^{-6} \text{ s} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

2. 特性粘数 $[\eta]$ 测定

使用乌氏粘度计, 在 $25^\circ\text{C} \pm 0.05^\circ\text{C}$, 测定了测样 1、2 和 3 在不同离子强度 (0.066, 0.10, 0.50 和 1.00 mol./l) NaCl 水溶液的特性粘数。动能和剪切修正可以忽略。表 1 列出了离子强度 0.10 mol./l 时的 $[\eta]_{0.1}$ 。

3. $\bar{M}_w$ 测定

以 0.10 mol./l NaCl 水溶液作溶剂, 25°C , 测样溶液经过 0.22μ 的微孔滤膜过滤, 使用 KMX-6 小角激光光散射光度计和 KMX-16 激光示差折射线 $\lambda = 6328 \text{ \AA}$, 测定结果见表 1。

表 1 三个不同分子量 NaCS 的 $[\eta]$ 对 I 依赖关系

No.	D.S.*(S%)	$\bar{M}_w \times 10^3$	$[\eta]_{0.1}$	$S = \Delta[\eta]/\Delta(I)^{-1/2}$
1	0.91(11.03)	3.41	7.24	1.05
2	0.95(11.51)	2.23	4.28	0.56
3	0.94(11.39)	1.18	2.23	0.24

* D.S.; 取代度, 括号内的数字为硫含量(%)。

结果和讨论

1. 特性粘数 $[\eta]$ 对离子强度 (I) 的依赖

测定了三个不同分子量 NaCS 测样在不同离子强度 NaCl 溶液的比浓粘度 (η_{sp}/C_p) 与浓度 (C_p) 关系, 示于图 1。从图 1 可见, 测样在全部离子强度范围内, 聚电解质效应已受到充分抑制, 其粘度行为与中性高分子相似, η_{sp}/C_p 与 C_p 关系呈极好的线性。由此得到三个不同分子量测样的 $[\eta]$ 与 $1/\sqrt{I}$ 关系, 如图 2 所示, 斜率 $S = \Delta[\eta]/\Delta(I)^{-1/2}$,

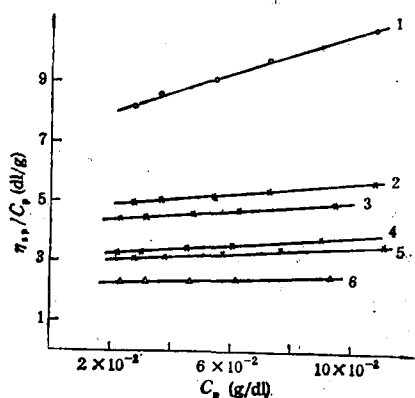


图 1 NaCS 溶液的比浓粘度 η_{sp}/C_p 对浓度 C_p 的依赖关系

1.—0— $\bar{M}_w = 3.41 \times 10^3$, $C_r = 0.1 \text{ mol/l}$, NaCl;
2, 3, 4, 5—X— $\bar{M}_w = 2.23 \times 10^3$, $C_r = 0.066$,
0.1, 0.5, 1.0 mol/l, NaCl; 6.—Δ— $\bar{M}_w = 1.18 \times 10^3$,
 $C_r = 0.1 \text{ mol/l}$, NaCl

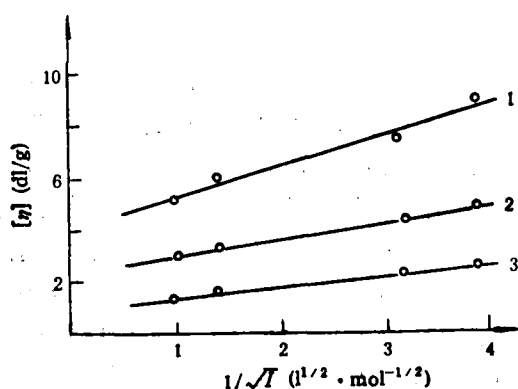


图 2 NaCS 的特性粘数 $[\eta]$ 的离子强度 (I) 依赖关系

1. $\bar{M}_w = 3.41 \times 10^3$; 2. $\bar{M}_w = 2.23 \times 10^3$;
3. $\bar{M}_w = 1.18 \times 10^3$

表示特性粘数 $[\eta]$ 对离子强度(I)的依赖.显然,当离子强度(I)愈大,即 $(I)^{-\frac{1}{2}}$ 愈小时,聚电解质的 $[\eta]$ 下降愈多,那末其受外加盐的影响就愈大.三个不同分子量的 NaCS 的 $\bar{M}_w$, $[\eta]_{0.1}$ 及相应的 $S(=\Delta[\eta]/\Delta(I)^{-\frac{1}{2}})$ 列于表 1.

根据聚电解质特性粘数 $[\eta]$ 的 Fixman^[6] 表达式:

$$[\eta] = K_\theta \cdot M^{\frac{1}{2}} \cdot [1 + Cn^{\frac{1}{2}} + D_0 q(2D\epsilon z b_\theta)^{-1} \cdot n^{\frac{1}{2}} \cdot \kappa^{-1}] \quad (1)$$

和 Flory 的“等价球”粘度理论方程^[8]:

$$[\eta] = K_\theta \cdot M^{\frac{1}{2}} \cdot \alpha_n^3 \quad (2)$$

从式(1)和(2)可知,式(2)中的粘度扩张因子 α_n^3 等于式(1)中方括号里的各项之和,即

$$\alpha_n^3 = 1 + Cn^{\frac{1}{2}} + D_0 q(2D\epsilon z b_\theta)^{-1} \cdot n^{\frac{1}{2}} \cdot \kappa^{-1}$$

当 $\alpha_n^3 = 1 + Cn^{\frac{1}{2}}$ 时,式(1)变成中性高分子的 Fixman 表达式.由此可以看到,式(1)中 $D_0 q(2D\epsilon z b_\theta)^{-1} \cdot n^{\frac{1}{2}} \cdot \kappa^{-1}$ 是聚电解质分子链的特征,即产生聚电解质 $[\eta]$ 受外加离子强度(I)影响的敏感部分.

式(1)、(2)中, $K_\theta[\phi_0 \cdot (\bar{r}_0^2 \cdot \bar{M}^{-1})^{3/2}]$ 是 Flory 常数; C 是高分子链段与溶剂相互作用常数,在 θ -溶剂中, C 等于零; n 是聚合度; κ 是 Debye-Hückel 参数; D_0 是作用在聚电解质分子链附近的“有效介电常数”; D 是溶液介电常数;乘积 ϵz 是反离子的电荷; q 是单体单元上的电荷; b_θ 是有效键长,在 θ -溶剂中与均方末端距 $(\bar{r}^2)^{1/2}$ 有关.

可见,在 θ -溶剂条件下,式(1)可归纳得如下式(3):

$$\begin{aligned} [\eta] &= K_\theta \cdot M^{1/2} + \text{常数} K_\theta \cdot M^{1/2} \cdot n^{1/2} \cdot (1/\sqrt{I}) \\ &= K_\theta \cdot M^{1/2} + \text{常数} K_\theta \cdot M^{1/2} \cdot M^{1/2} \cdot (1/\sqrt{I}) \end{aligned} \quad (3)$$

对式(3)偏微分可得:

$$\partial[\eta]/\partial(1/\sqrt{I}) = \text{常数} \cdot M \quad (4)$$

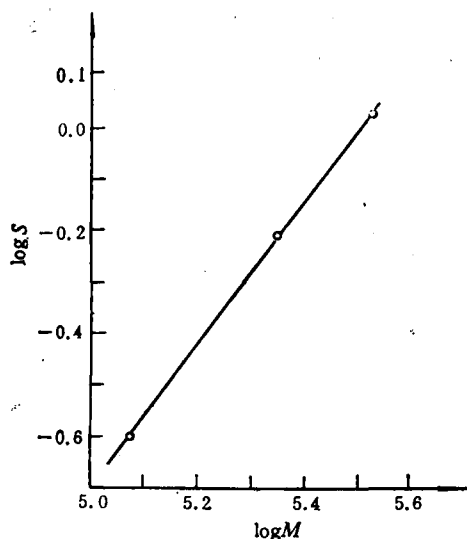
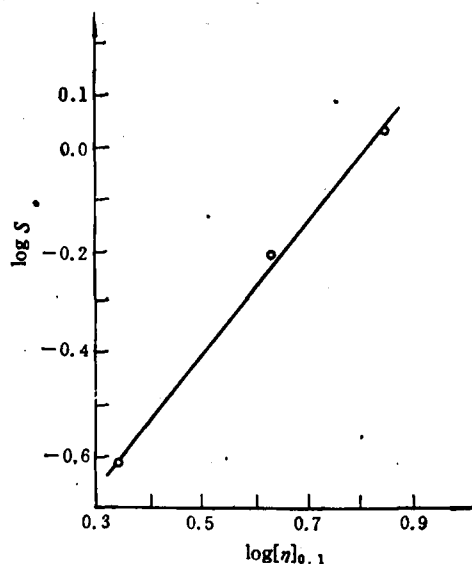
式(4)表明,聚电解质的特性粘数 $[\eta]$ 对离子强度(I)的依赖, $\partial(\eta)/\partial(I^{-\frac{1}{2}})$ 就是图 2 曲线的斜率 S , 与分子量成正比.以 $\log S$ 对 $\log M$ 作图,得斜率等于 1 的直线. NaCS 的实验结果也证明, $\log S$ 对 $\log M$ 作图,得到线性极好的直线,其斜率是 1.40,如图 3 所示.实验斜率值偏离 Fixman 理论的原因可能是由于 NaCS 分子在外加盐溶液中的部分自由穿流 (partial free-drainage)^[1,3,4,8]

2. 与分子量无关的盐效应参数 B 的计算

由式(4)可知,参数 S 对分子量 M 有很强的依赖关系,它只有当分子量相同时才能作为不同聚电解质的分子链相对僵硬性比较参量.可是,制备相同分子量的各种聚电解质是相当困难,从而使这种方法的应用受到限制.然而,因为当离子强度(I)等于 0.1mol./l 时, Mark-Houwink 方程 $[\eta] = K\bar{M}^\alpha$ 的 $\alpha = 1$ ^[3], 我们的实验结果(见表 1, $\log[\eta]_{0.1}$ vs. $\log \bar{M}_w$ 关系)求得的 $\alpha = 1.1$, 与文献[3]值基本一致,所以可不去比较特定分子量相对应的 S 值,而是比较某一特定离子强度的某一特性粘数 $[\eta]_x$ 相对应的 S 值.本文选择在 0.10mol./l NaCl 离子强度的特性粘数 $[\eta]_{0.1}$ 相对应的 S 值作为测算分子链相对僵硬性的基础.

图 4 表示 NaCS 的 $\log S(=\Delta[\eta]/\Delta(I)^{-\frac{1}{2}})$ 与 $\log[\eta]_{0.1}$ 关系(数据参照表 1), 并可方程式(5)来描述:

$$S = B \cdot [\eta]_{0.1}^n \quad (5)$$

图3 NaCS 的 $\log S$ 对 $\log \bar{M}_w$ 的关系图4 NaCS 的 $\log S$ 对 $0.1MNaCl$ 溶液 $\log [\eta]$ 的关系

用一元线性回归方法求得方程(5)的指数 $\nu = 1.26$, 和参数 $B = 0.088$. 依方程(5), 定义离子强度 $0.10M$ 时的特性粘数 $[\eta]_{0.1}$ 等于 1.0 所对应的 S 为 B (与分子量无关的分子链相对僵硬性参数). 本文测算 NaCS 的 B 值和文献 B 值一起列于表 2.

表2 各种聚电解质的分子链相对僵硬性参数 B

聚电解质	B	文献
聚磷酸盐	0.44	[1.7]
聚丙烯酸盐	0.23	[2]
淀粉黄原酸盐	0.22	[9]
羧甲基淀粉	0.20	[10]
纤维素硫酸半酯盐		
D.S. = 0.91	0.088	本工作
D.S. = 0.95	0.090	
D.S. = 0.94	0.088	
羧甲基纤维素	0.065~0.078	[12—14]
藻酸盐	0.04	[3]
DNA	0.0055	[15]

从表 2 看出, 自聚磷酸盐到藻酸盐、DNA, 分子链相对僵硬性参数 B 值由大到小, 分子链则由柔性到刚性. 根据 B 值的比较, 可得出这样的结论: 纤维素衍生物系列聚电解质的分子链不仅比乙烯基系列聚电解质的分子链僵硬, 甚至比直链淀粉的分子链僵硬. 那末, 可以说纤维素衍生物系列聚电解质稀溶液特性粘数受外加盐的影响比乙烯基系列聚电解质稀溶液特性粘数受外加盐的影响小, 即前者的抗盐性能优于后者. 事实上, 我们在 NaCS 稀溶液的流变行为研究中, 考察到同样盐条件下的高分子量(10^6 数量级)部分水解聚丙烯酰胺(水解率 20%)的溶液表观粘度和中等分子量(10^5 数量级) NaCS 的溶液

表现粘度基本相同^[16],说明后者由于有僵硬的分子链,所以其溶液粘度受外加盐影响小。

综上所述,通过简便的不同离子强度的溶液比浓粘度(η_{sp}/C_p)与浓度 C_p 关系测定,得到 $[\eta]$ 对 $1/\sqrt{I}$ 和 $\log S$ 对 $\log [\eta]_{0.1}$ 两组线性关系,从而由方程式(4)求得精确可靠的分子链僵硬性参数 B ,它可作为不同聚电解质溶液粘度对外加盐敏感性的比较参量,和对研究新的聚电解质的抗盐稳定性进行评价。此外,参数 B 还可作为计算其它分子链尺寸参数如 K_θ , b_θ , σ 等的运算量。

致谢 本文承中山大学李卓美教授指导, $\bar{M}_w$ 由北京石油开发院沈丹青同志代测,一并特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Cox, R. A., *J. Polym. Sci.*, 1960, 47, 441.
- [2] Takahashi, A., Nagasawa, M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, 86, 543.
- [3] Smidsrod, O., *Carbohydr. Res.*, 1970, 13, 359.
- [4] Smidsrod, O., Haug, A., *Biopolymers*, 1971, 10, 1213.
- [5] 林锡权, 瞿廷珠, 待发表工作。
- [6] Fixman, M., *J. Chem. Phys.*, 1964, 41, 3772.
- [7] Fixman, M., *J. Chem. Phys.*, 1962, 36, 3123.
- [8] Flory, P. J., "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1953.
- [9] Pramanik, A. G. et al., *J. Polym. Sci.*, 1968, A-1, 6, 1121.
- [10] Patel, R. D. et al., *Die Stärke*, 1967, 19, 330.
- [11] Brant, D. A. et al., *Macromolecules*, 1969, 2, 1.
- [12] Brown, W. et al., *Makromol. Chem.*, 1964, 79, 68.
- [13] Schneider, N. S., Doty, P., *J. Phys. Chem.*, 1954, 58, 762.
- [14] Patel, R. D., et al., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 1982, 3, 317.
- [15] Scharp, P. et al., *J. Chem. Phys.*, 1968, 48, 2149.
- [16] 林锡权, 瞿廷珠, 待发表工作。

ESTIMATION OF THE RELATIVE STIFFNESS OF THE MOLECULAR CHAIN OF SODIUM CELLULOSE SULFATE

LIN Xiquan and QU Tingzhu

(Guangzhou Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The intrinsic viscosities, $[\eta]$, of three sodium cellulose sulfate samples, with known molecular weight and Degree of Substitution ≈ 1 , were determined at 25°C under different ionic strengths, I , of NaCl. $[\eta]$ vs. $1/\sqrt{I}$ and $\log S = \Delta[\eta] / \Delta(1/\sqrt{I})$ vs. $\log [\eta]_{0.1}$ plots are linear. According to Smidsrod's Eq, values empirical parameter B are found to be 0.088, 0.090 and 0.088, respectively. The empirical parameter B , which is a measure of relative stiffness of different polymer chains, can also be used as a measure of the response of $[\eta]$ to the addition of salt for different polyelectrolytes.

Key words Sodium Cellulose Sulfate Halfester, Chain Stiffness, Salt Effect, Polyelectrolyte