

聚电解质-磺化聚砜溶液的光散射*

王甦珍 黄文林 忻永和 杨士林

(浙江大学化学系, 杭州)

摘 要

本文采用激光小角光散射法, 测定了聚电解质-磺化聚砜(钠盐), 在分别含有 NaNO_3 、 LiNO_3 、 LiCl 、 NaBr 和 NaI 的 DMF 中各试样的表现分子量。结果表明, 在含有 0.07 N NaNO_3 的 DMF 中, 磺化聚砜的表现分子量接近于试样的真实分子量。

关键词 聚电解质溶液、磺化聚砜、光散射、聚电解质

为了探讨功能膜材料-磺化聚砜(钠盐) (S-PSF) 结构与性能的关系, 曾经对 S-PSF 的分子链近程结构、稀溶液的性质和热力学及浓溶液的流变性等进行了系列研究^[1-4]。对聚电解质功能膜的制备和应用提供了有益的结果。

本文报道激光小角光散射法, 在五种盐的二甲基甲酰胺 (DMF) 中, 测定各 S-PSF 试样的表现分子量 $\bar{M}_w^*$, 讨论了聚离子对盐离子的选择吸附作用对真实分子量 $\bar{M}_w$ 测定的影响。结果表明, 在含有 0.07 N NaNO_3 的 DMF 中, 测得试样的 $\bar{M}_w^*$ 接近于 $\bar{M}_w$ 。

实 验 部 分

1. 试样的制备和离子交换容量 (IEC meq/g) 测定

配制 10% (g/100mg) 聚砜和氯仿溶液, 在不同温度下逐滴加入 98% 的氯磺酸, 反应完全后滴加混合碱, 转型。得到的 S-PSF 试样经沉淀分级, 各级分试样用全分析和红外光谱法进行 IEC 测定。

2. 折光指数增量 (dn/dc) 的测定

采用 Chromotix KMX-6 型示差折光计, 在 25°C 下测定分别含有 NaNO_3 、 NaBr 、 NaI 、 LiNO_3 和 LiCl 的 DMF 混合溶剂和溶液的 dn/dc 值。

3. S-PSF 溶液的光散射测定

用 IS-1 A 型激光小角光散射计, 场栏 1.5 nm , 滤波时间 0.3 秒, 环形光栏 $6-7^\circ$ 。甲苯、苯、环己烷、四氯化碳和 DMF 试剂分别用分析纯经蒸馏纯化, 在 23°C 下进行测定。

(1) 仪器常数标定 测定甲苯、苯、环己烷和四氯化碳的散射光强 G_θ 和入射光强 G_0 , 按下式

$$R_\theta/n = \Phi[(G_\theta/G_0) - \delta] \quad (1)$$

将已知 R_θ/n 值的四种溶剂所测得的 G_θ/G_0 对 R_θ/n 值作图, 由直线截距求得仪器背景

* 1987年4月20日收到; 科学院科学基金资助课题。

$\Phi\delta$ ，而由斜率求得仪器常数 Φ 值。结果列入表 1 中。

表 1 已知 R_θ 值的四种试剂的散射光与入射光的比值

溶 剂	环 己 烷	甲 苯	苯	四氯化碳
G_θ/G_0	0.1964	0.4752	0.4297	0.2215
R_θ/n	3.599×10^{-6}	9.369×10^{-6}	8.436×10^{-6}	4.094×10^{-6}
$\Phi = 2.080 \times 10^{-3}$		$\Phi\delta = 5.084 \times 10^{-7}$		线性相关系数 0.9999

(2) IEC 不同的 S-PSF 试样，溶于分别含有 0.07 N 的 NaNO_3 、 NaBr 、 NaI 、 LiCl 和 LiNO_3 的 DMF 混合溶剂中，配成重量浓度不同的 4—5 个溶液，测定各溶液光散射。

结 果 与 讨 论

1. 聚离子的选择吸附与 dn/dc 值

聚电解质溶液的光散射，通常是在有低分子电解质存在下测定的。由于聚离子的静电相互作用，导致聚离子周围盐浓度不同于溶液中的平均值，并且随聚电解质浓度和盐种类的不同而不同。因此，来自有外加盐存在的聚电解质溶液的光散射，应作为多组分体系的光散射加以考虑。

Ewart 等提出^[3]，线型聚合物在混合溶剂中的分子量理论式为：

$$\lim(K^*c/\Delta R_\theta) = 1/\overline{M}_w \tag{2}$$

式中

$$K^* = (2\pi^2 n_0^2/N\lambda_0^4)[(\partial n/\partial c) - (\partial\phi/\partial c)(\partial n/\partial\phi_0)]^2 \tag{3}$$

其中， ϕ_0 为混合溶剂中某一溶剂的体积分数， ϕ 为被聚离子选择吸附在其周围介质中某溶剂的体积分数，如果聚合物对溶剂的比吸附不随聚合物浓度而变，即 $\partial\phi/\partial c = 0$ ，则 (3) 式变为二元体系的公式，即

$$K^* = (2\pi^2 n_0^2/N\lambda_0^4)(\partial n/\partial c)^2 \tag{4}$$

式中 N 为 Avogadro 常数， λ_0 真空中光波长， n_0 为溶剂的折光指数， dn/dc 为溶液的折光指数增量。

对于含盐的聚电解质溶液，体系中含有聚离子、反离子和可扩散的盐的小分子离子。按照涨落理论，其溶液的光散射应为溶液密度涨落 τ_1 ，可扩散离子的涨落 τ_2 和聚离子周围盐离子变化 τ_3 贡献之总和，即

$$\tau = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3 \tag{5}$$

式中， $\tau_1 + \tau_2$ 可视为无聚合物时，溶剂总的光散射。则聚电解质超过溶剂的过剩的光散射的贡献 $\Delta\tau$ ，由下式给出：

$$\frac{32\pi^3 n_0^2 kT}{3\lambda_0^4} \cdot \Delta\tau = \frac{\left[\sum_{i=1}^n v_i \left(\frac{\partial n_i}{\partial n_1}\right)_{\mu_s}\right]}{\left(\frac{\partial \pi}{\partial n_1}\right)_{\mu_s}} \cdot n_1 \tag{6}$$

式中, π 为聚电解质溶液和与聚电解质溶液处于平衡的溶剂之间的渗透压之差; $\nu_i = (\partial \pi / \partial n_i)_{T, p, n_j}$; n_i 为组分 i 的浓度(单位体积中数目表示)。 $(\partial \pi / \partial n_i)_{\mu_s}$ 和 $\sum_{i=1}^n \nu_i \cdot (\partial n_i / \partial n_i)_{\mu_s}$ 分别表示其它组分化学位恒定时, 随聚电解质的加入溶液的渗透压和折光指数增量的变化。

当聚电解质数量浓度 n_i 换算为重量浓度 c (g/ml) 时可得

$$(K^*c / \Delta R_\theta) = (1/RT)(\partial \pi / \partial c)_{\mu_s} \quad (7)$$

式中,

$$K^* = \frac{2\pi^2 \bar{n}_0^2}{N\lambda_0^4} \left[\sum \nu_i \left(\frac{\partial n_i}{\partial c} \right)_{\mu_s} \right]^2 \quad (8)$$

而

$$\Delta \tau = (8\pi/3)\Delta R_\theta \quad (9)$$

当体系达到 Donnan 平衡时, 渗透压可展开为维里形式, 得:

$$(K^*c / \Delta R_\theta) = (1/\bar{M}_w) + 2(A_2)_{\mu_s}c + \dots \quad (10)$$

如果选用 1:1 价盐, 并忽略摩尔体积的压缩性, 则 K^* 可简化为

$$K^* = \frac{2\pi^2 \bar{n}_0^2}{N\lambda_0^4} \left[\left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)_{\mu_s} \right]^2 \quad (11)$$

(11)式和(4)式本质上的差异在于 $\partial n / \partial c$ 项。对于聚电解质溶液, 由于聚离子链上净电荷的存在, 导致在聚离子周围形成反离子和同号离子的离子氛, 其厚度则随静电势的大小和盐的种类而不同, 因此, 聚离子周围盐离子浓度必然不同于溶液中的平均值, 因而聚电解质必须按(11)式测定 K^* 值。式中 $(\partial n / \partial c)_{\mu_s}$ 为恒定化学位时的折光指数增量, 它可由聚电解质溶液对溶剂进行充分渗析直至达到 Donnan 平衡, 并且测定溶液和溶剂的折光指数差值而得到, 由此求得的 $(\partial n / \partial c)_{\mu_s}$ 值代入(11)和(10)式可求得聚电解质的真实分子量 $\bar{M}_w$ 。如果在恒定盐浓度下测定 $(\partial n / \partial c)_{c_s}$ 值代入(11)和(10)式, 则求得的分子量为聚电解质的表观分子量 $\bar{M}_w^*$ 。此时(10)式可写为:

$$(K^*c / \Delta R_\theta) = (1/\bar{M}_w^*) + 2(A_2^*)c + \dots \quad (12)$$

式中,

$$\Delta R_\theta = R_\theta(\text{溶液}) - R_\theta(\text{溶剂}) \quad (13)$$

$$K^* = (2\pi^2 \bar{n}_0^2 / N\lambda_0^4) [(\partial n / \partial c)_{c_s}]^2 \quad (14)$$

本文选用 IEC 为 0.802 的 S-PSF 试样, 在分别含有恒定 0.07 N 的 NaNO_3 、 NaBr 、 NaI 、 LiNO_3 和 LiCl 的 DMF 中, 测定溶液的 $\partial n / \partial c$ 值, 和选择 IEC 分别为 0.802、1.475、0.470 和 0.90 的 S-PSF 试样, 在含有 0.07 N NaNO_3 的 DMF 中分别测定其溶液的 $(\partial n / \partial c)_{c_s}$ 。结果列于表 2 中。

表 2 恒定 0.07 N 盐的 DMF 溶液的 $(\partial n / \partial c)_{c_s}$ 和盐溶液的 $(\partial n / \partial c)_{c=0}$ 值

盐	LiNO_3	LiCl	NaBr	NaI	NaNO_3			
IEC	0.802	0.802	0.802	0.802	0.802	1.475	0.470	0.900
$(\partial n / \partial c)_{c_1=0}$	0.230	0.326	0.210	0.188	0.156			
$(\partial n / \partial c)_{c_s}$	0.180	0.177	0.156	0.200	0.189	0.191	0.193	0.191
					平均 0.191			

由表可见,同一试样在含有不同盐和 DMF 中 $\partial n/\partial c$ 值显著不同,而不同试样在同一盐的 DMF 中 $\partial n/\partial c$ 值基本相同,表明聚离子对小分子离子选择吸附盐的种类的依赖性。

2. 磺化聚砜表现分子量的光散射测定

为了考查仪器的精确度和可靠性,选用三个分子量已知的聚苯乙烯试样,进行光散射测定,结果列入表 3 中。

表 3 聚苯乙烯标样光散射测定结果

标 样	ND ₂	ND ₂	ND ₂	ND ₃	ND ₃	ND ₃	ND ₃	JD ₂	JD ₂	JD ₂
$\bar{M}_w \times 10^{-3}$	1.70	1.78	1.73	6.00	5.67	5.78	6.01	12.1	12.4	12.1
$A_2 \times 10^4$	10.1	8.50	10.0	9.00	6.00	5.00	7.60	4.40	13.5	12.0
相关系数 r	0.953	0.996	0.981	0.990	0.985	0.970	0.988	0.925	0.992	0.911
溶剂 $R_\theta \times 10^6$	14.66	14.78	14.65	14.79	14.60	14.71	14.69	14.62	14.77	14.73
$\bar{M}_w \times 10^{-3}$ (给定)	1.67			5.64				12.3		
相对偏差(%)	2.1			2.9				1.4		

表 3 数据揭示了仪器的精度和可靠性。

取 84-13# S-PSF 试样,在分别含有恒定浓度 (0.07 N) 的 NaNO_3 、 NaBr 、 NaI 、 LiNO_3 和 LiCl 的 DMF 中,测定不同浓度溶液的光散射,按(13)和(14)式求算各浓度溶液的 $K^*c/\Delta R_\theta$ 值。按(12)式,取各溶液的 $K^*c/\Delta R_\theta$ 值对浓度 c 作图,结果如图 1 所示。

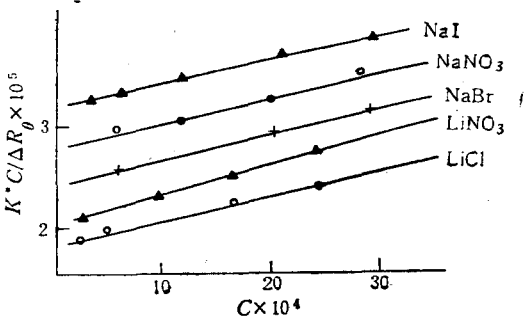


图 1 84-13# 试样在各盐体系 $K^*c/\Delta R_\theta$ 与 c 关系

求得试样 $\bar{M}_w^*$ 和第二维里系数 A_2^* 列于表 4。

图 1 和表 4 说明试样的 $\bar{M}_w^*$ 随体系外加盐种类不同而不同,进而验证了聚离子对反

表 4 84-13# 试样在不同盐体系测得的 $\bar{M}_w^*$ 和 A_2^*

盐	NaI	NaNO ₃	NaBr	LiNO ₃	LiCl
$\bar{M}_w^* \times 10^{-4}$	3.101	3.532	3.994	4.867	5.366
A_2^*	1.116×10^{-3}	1.201×10^{-3}	1.124×10^{-3}	1.516×10^{-3}	1.192×10^{-3}
r	0.9984	0.9821	0.9999	0.9974	0.9948

离子凝聚作用的选择性。

据已有的工作^[1-3]，取 IEC 不同的 7 个 S-PSF 试样在含恒定 0.07 N NaNO₃ 的 DMF 中分别测定各试样在不同浓度时溶液的光散射。按(13)和(14)式数据处理，按(12)式取各浓度下溶液的 $K^*c/\Delta R_\theta$ 值对 c 作图得图 2。由图 2 求得各试样的 $\bar{M}_w^*$ 和 A_2^* 列于表 5 中。

表 5 在含 0.07 N NaNO₃ 的 DMF 中各试样的 $\bar{M}_w^*$ 和 A_2^*

试样号	84-10*	C_{A5}	C_{A3}	C_{A4}	84-13*	C_{A1}	C_3	C_4
$\bar{M}_w^* \times 10^{-4}$	9.341	6.191	5.340	3.682	3.532	3.087	2.499	2.211
A_2^*	2.856×10^{-4}	1.060×10^{-3}	8.680×10^{-4}	6.860×10^{-4}	1.201×10^{-3}	1.492×10^{-3}	1.490×10^{-3}	1.474×10^{-3}
r	0.9938	0.9985	0.9975	0.9934	0.9821	0.9997	0.9859	0.9963
IEC	0.669	0.590	0.735	0.716	0.802	0.821	0.700	0.530

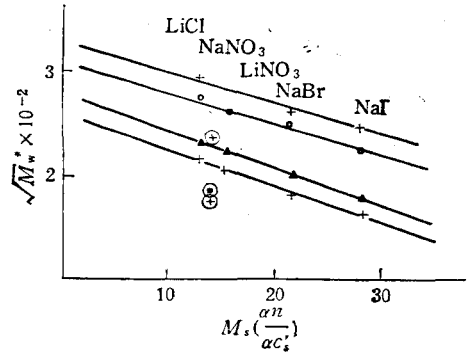
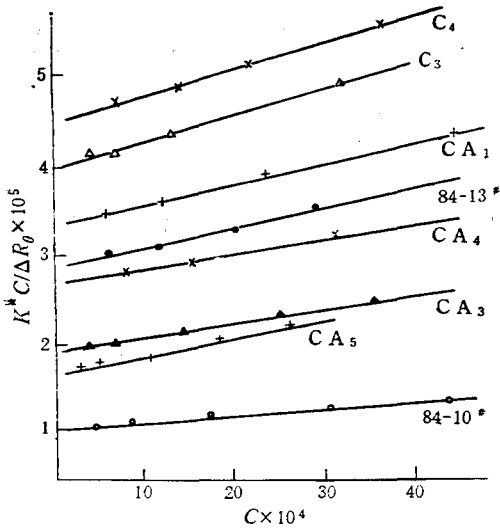


图 2 在含有 0.07N NaNO₃ 的 DMF 中，各 S-PSF 试样 $K^*c/\Delta R_\theta$ 与 c 关系

图 3 S-PSF $\bar{M}_w^*$ 与 $\bar{M}_w$ 关系

图 2 和表 5 表明，聚离子对盐离子静电相互作用基本相同的条件下，光散射测定结果取决于聚电解质分子链尺寸和聚离子链上电荷值的综合影响。

3. 关于磺化聚砜真实分子量的讨论

Vrij 等导出^[6]在不同盐溶液中求得的聚电解质的 $\bar{M}_w^*$ 与 $\bar{M}_w$ 间关系可表示为

$$\sqrt{\bar{M}_w^*} = \sqrt{\bar{M}_w} [1 - \text{const} \times M_s (\partial n / \partial c)_{c_i}] \quad (15)$$

由式可见取 $\sqrt{\bar{M}_w^*}$ 对 $M_s (\partial n / \partial c)_{c_i}$ 作图，由直线截距可求得试样真实分子量 $\bar{M}_w$ 。

本文用 LiNO₃、LiCl₃、NaNO₃、NaBr 和 NaI 五种盐，对四个试样进行了实验测定，借(15)式作图得图 3。由图求得各试样的 $\bar{M}_w$ 列于表 6 中。

由表 6 可见，各试样的 $\bar{M}_w$ 都比在 0.07 N NaNO₃ 的 DMF 中求得的 $\bar{M}_w^*$ 大一倍以上，而且在 NaNO₃ 的 DMF 中各实验点都有较大的跌落。

表 6 四个 S-PSF 试样的 $\bar{M}_w^*$ 和 $\bar{M}_n$

试 样	c_{A1}	84-13#	c_{A6}	c_{A5}
$\bar{M}_w \times 10^{-4}$	6.76	7.84	9.92	10.89
$\bar{M}_n^* \times 10^{-4}$	3.08	3.53	—	6.19

为了校验(15)式的适用性,对实验结果特做如下考察:

(1) 母体聚砜分子量的测定.在 $25^\circ\text{C} \pm 0.02^\circ\text{C}$ 下,在 DMF 中测定了母体聚砜的 $[\eta]$ 按下式^[7]:

$$[\eta] = 1.03 \times 10^{-3} M^{0.55} \tag{16}$$

计算聚砜分子量为 2.01×10^4 . 可见即便是分级试样且磺化后 IEC 高达 2, 分子量也难以高达 10 万以上.

(2) S-PSF 试样数均分子量测定.取 IEC 不同的五个 S-PSF 试样,在含有 0.07 N NaNO_3 的 DMF 中 $25^\circ\text{C} \pm 0.02^\circ\text{C}$ 下,借快速动态渗透压法^[8]实验测定了各试样的溶液渗透压.以 84-13# 试样为例测定结果如图 4、5 所

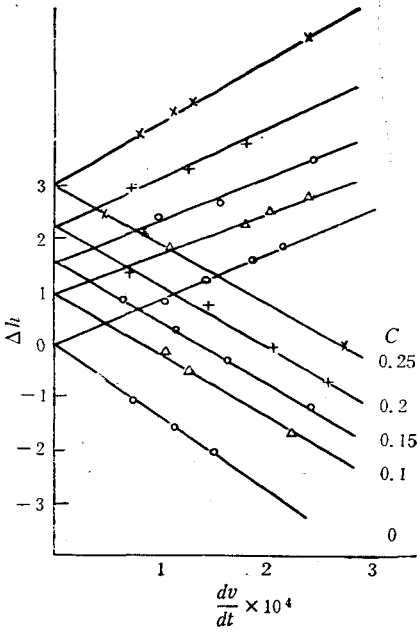


图 4 84-13# 溶液驱动压力与渗透速率关系 (c -g/100ml)

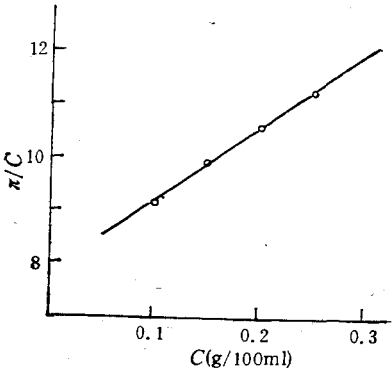


图 5 84-13# S-PSF 溶液的比浓渗透压与浓度关系

示.由图求得各试样的 $(\pi/c)_{c \rightarrow 0}$ 值及按 $(\pi/c)_{c \rightarrow 0} = RT/\bar{M}_n$ 式算得的 $\bar{M}_n$ 和由光散射法测得的 $\bar{M}_w^*$ 一并列入表 7 中.

由表 7 可见,渗透压法测得的 $\bar{M}_n$ 均小于并接近于 $\bar{M}_w^*$. 参照以前的工作^[9],同一母体聚砜而 IEC 不同的 85-2# 试样,未分级和分级的各试样 GPC 分析结果其分子量分一般在 1.3—1.6 范围内. 本实验对渗透压测定所用的半透膜进行适当选择,其试样的 $\bar{M}_n$ 略有减小.

上述结果说明,在含有 0.07 N NaNO_3 的 DMF 中, $25 \pm 0.02^\circ\text{C}$ 下,由激光小角光散射法测得的 S-PSF 试样的 $\bar{M}_w^*$ 接近于 $\bar{M}_w$.

表 7 S-PSF 试样 $(\pi/c)_{c \rightarrow 0}$, $\bar{M}_n$ 和 $\bar{M}_w^*$

试 样	c_{A1}	c_{A6}	84-13*	c_3	85-10
$(\pi/c)_{c \rightarrow 0}$	8.45	5.06	7.85	10.35	7.89
$\bar{M}_n \times 10^{-4}$	2.99	4.99	3.24	2.44	3.22
$\bar{M}_w^* \times 10^{-4}$	3.08	—	3.53	2.50	—

已有的工作^[3]证明,在含有 0.07 N NaNO₃ 的 DMF 中 S-PSF 溶液体系的 Donnan 效应微小到可忽略不计。可以认为此时溶液中的反离子和固定离子较均匀地分布于体系中,并且聚离子线团内外各点都能满足于电的中性,因而实测分子量接近于试样的真实分子量,所以有

$$\bar{M}_w^* \approx \bar{M}_w$$

应该指出,本文所选五种盐由于受溶解性限制,不能满足属同族阴离子的几种钠盐,或相同酸根而同族阳离子的几种盐。而是阳离子和阴离子都在变化的几种盐。由于离子交换效应的影响,使(15)式的适用性受到限制。可以预期,若选择相同阳离子(或阴离子)而同族阴离子(或阳离子)的几种盐,而且盐的浓度足够大,(15)式是可以适用的。

参 考 文 献

- [1] 刘懋涛、王魁珍、忻永和、钱锦文,高分子通讯,1980,1,99;106.
- [2] 刘懋涛、王魁珍、忻永和、钱锦文,浙江大学学报,1981,4,31.
- [3] 刘懋涛、王魁珍,高分子通讯,1986,3,226.
- [4] 王魁珍、黄文林、杨士林,浙江大学学报,1986,4,92.
- [5] Huglin, M. B., Light Scattering From Polymer Solution, 1972, 674.
- [6] Vrij, A. and Overbeck, JTh. G., J. Colloid Sci., 1962, 17, 570.
- [7] Gallen and J. Mc Oinsh, European Polymer J., 1969, 5, 319.
- [8] 王魁珍、刘懋涛,浙江大学学报,1985,6,26.
- [9] 蔡文仿,磺化聚砜的 GPC 分级,学士论文,1986, p.15.

LIGHT SCATTERING FROM POLYELECTROLYTE SULFONATED POLYSULFONE SOLUTIONS

WANG Suzhen, HUANG Wenlin, XIN Yonghe and YANG Shilin

(Department of Chemistry Zhejiang University, Hangzhou)

ABSTRACT

The apparent molecular weight $\bar{M}_w$ of Na-salts of polyelectrolytesulfonated polysulfone has been determined by small angle laser light scattering in DMF solution which contained NaNO₃, LiNO₃, LiCl, NaBr and NaI respectively. The results show that the apparent molecular weight of samples in DMF solution contained 0.07 N NaNO₃ approach to the true molecular weight $\bar{M}_w$.

Key words Polyelectrolyte solution, Sulfonate polysulfone, Light scattering, Polyelectrolyte