

聚电解质-磺化聚砜浓溶液的流变特性*

钱锦文 王甦珍 杨士林

(浙江大学化学系, 杭州)

摘 要

本文采用 NXS-11 型旋转粘度计, 在不同温度下测定了不同 IEC 的磺化聚砜试样, 在 DMF、3D/T、DMF + 0.07N NaNO₃ 和 3D/T + 0.07N NaNO₃ 中浓溶液的流变性, 讨论了聚电解质效应对实验结果的影响。

关键词 聚电解质、聚合物浓溶液的流变性、磺化聚砜浓溶液

一般聚合物浓溶液的流变行为已有许多研究报道^[1-2], 而聚电解质浓溶液的流变性则报道很少。Kienzle-Sterzer 等人曾研究过阳离子生物大分子浓溶液流变性^[3], 但其浓度范围偏小。

为了探讨聚电解质-磺化聚砜 (S-PSF) 钠盐的结构、性能和浓溶液流变行为对成膜机理和膜性能的关系, 对稀溶液性质已有较为系统的研究^[4-6]。本文考察了在不同温度、溶液浓度、溶剂性质和外加盐存在时 S-PSF 浓溶液的流变性, 以期对 S-PSF 反渗透膜的制备提供有意义的信息。

实 验

1. 磺化聚砜试样的制备

以聚砜为原料, 氯仿为溶剂配制 1% (g/100ml) 的 S-PSF 溶液。在 55—60℃ 下, 滴加氯磺酸进行磺化反应。用混合碱转型处理得 S-PSF 钠盐。其试样性能列于表 1 中。

表 1 试样的 IEC 及 $[\eta]^*$

试样编号	IEC (meq/g)	溶 剂	$[\eta]_{25^\circ\text{C}}$ (ml/g)
1#	0.761		
2#	0.120	3D/T + 0.07N NaNO ₃	33.2
3#	0.810	3D/T + 0.07N NaNO ₃	30.1
		DMF + 0.07N NaNO ₃	26.2

* 3D/T 为三份 DMF; 一份甲苯混合剂

* 1987 年 2 月 23 日收到。

2. 溶液的配制及流变性测定

采用 NXS-11 型旋转粘度计, 在实验条件下测定溶液的剪切应力 (τ) 和表观粘度 (η_a) 随切变速率 ($\dot{\gamma}$) 变化值。

(1) 取 1# 试样配制浓度分别为 20%、17% 和 15% (g/100ml) 的 S-PSF-3D/T 溶液。在 25、30、35、40、45℃ 下分别测定不同 $\dot{\gamma}$ 时的 τ 值和 η_a 值。

(2) 取 2# 和 3# S-PSF 试样, 以 DMF、3D/T 和 3D/T + 0.07N NaNO₃ 为溶剂配制 20% 的 S-PSF 溶液, 在 25℃ 下分别测定不同 $\dot{\gamma}$ 时的 η_a 值。

结 果 和 讨 论

1. 不同温度下 S-PSF 浓溶液的流变性

以 20% S-PSF(1#)-3D/T 浓溶液流变行为为例, 列于图 1。由图 1 可见, 聚电解质-S-PSF 浓溶液的流动不服从牛顿定律而呈非牛顿流体的塑性流动。按 Ostwald-Dewade 幂律方程^[9]:

$$\tau = K\dot{\gamma}^n \quad (1)$$

式中 n 为流动指数或称非牛顿性指数, 其值为

$$n = d \lg \tau / d \lg \dot{\gamma} \quad (2)$$

当 $n = 1$ 时则为牛顿流体而高聚物熔体和溶液的流动 $n < 1$ 。按(2)式算得各温度下, 三个浓度的 S-PSF 溶液的流动指数 n , 列于表 2 中。从表 2 可见, 在同一溶液浓度时, 各温度下的 n 值基本相同; 不同浓度时 n 值随溶液浓度减小而减小。而一般聚合物浓溶液的 n 值则随溶液浓度减小而增大。说明 S-PSF 浓溶液流动的非牛顿性随溶液浓度减小而增大, 而一般聚合物则随浓度减小而减小。

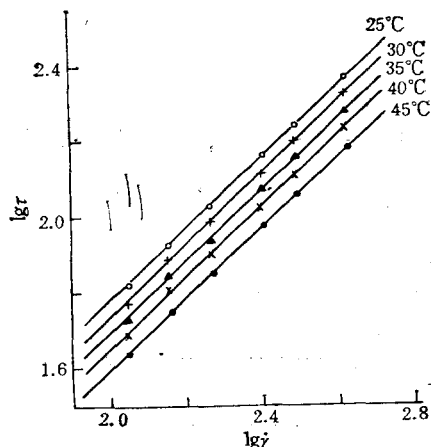


图 1 20% S-PSF 的流变行为

高聚物流体的 η_a 系指高聚物材料在流动过程中不可逆粘性流动部分直观测定的流动情况, 其值受温度、浓度、 τ 和 $\dot{\gamma}$ 及溶液结构的影响。

(1) η_a 的温度和 $\dot{\gamma}$ 的依赖性 1#S-PSF 试样浓度为 20% 的 S-PSF-3D/T 溶液在不同温度下各 $\dot{\gamma}$ 时的 η_a 值如图 2。

由图 2 可见, η_a 随温度的升高和 $\dot{\gamma}$ 的增大而减小。当 $\dot{\gamma}$ 达一定值后, η_a 趋于恒

S-PSF 钠盐是分子链带有 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 基团的聚电解质, 在极性溶剂中发生电离且其电离度随浓度减小而增大。由于聚离子链上静电荷间静电斥力作用, 导致分子链的伸展和在剪切作用下的取向, 因而溶液的非牛顿性增加 n 值减小。

同理, 随着温度升高, 溶液的非牛顿性应增大 n 值减少。实验结果只有 20% 浓度时有此趋势, 说明温度对 n 值影响的浓度依赖性。

2. 溶液的 η_a 的温度、溶液浓度和溶剂性质的依赖性

表2 不同温度下各溶液浓度时的 n 值

浓度%		20	17	15
温度℃	n 值			
20				0.81
25		0.92	0.84	0.82
30		0.91	0.84	0.82
35		0.90	0.84	0.82
40		0.90	0.84	0.82
45		0.89	0.84	0.82

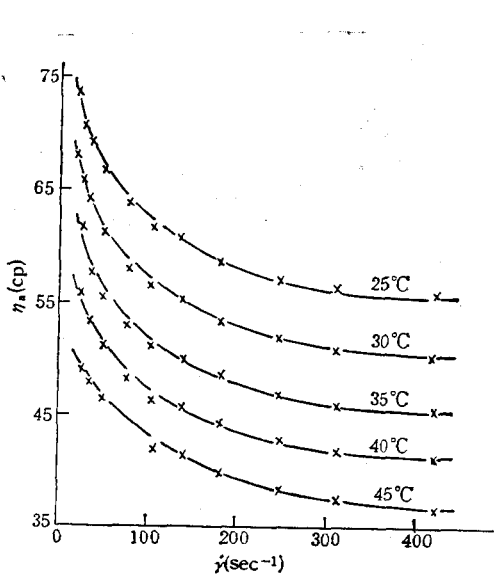


图2 S-PSF 浓溶液在不同温度下的 η_a 与 $\dot{\gamma}$ 关系

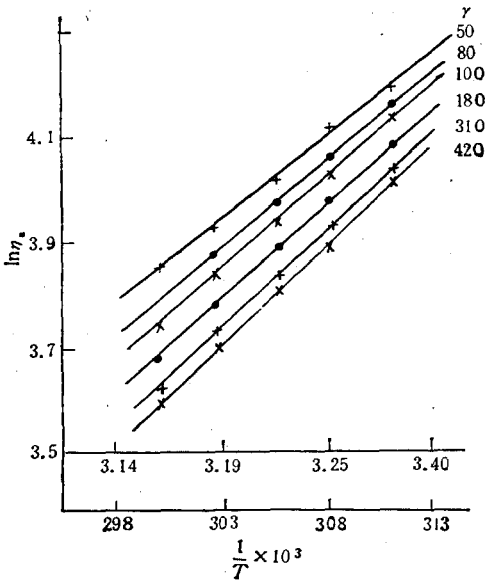


图3 $\ln \eta_a$ 对 $1/T$ 关系

值。这就进一步说明 S-PSF 浓溶液呈非牛顿流体的塑性流动。各 $\dot{\gamma}$ 下溶液的 $\ln \eta_a$ 对 $1/T$ 作图得图 3。

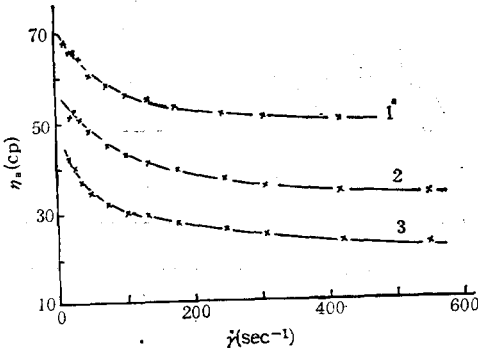


图4 不同浓度时溶液的 $\eta_a \sim \dot{\gamma}$ 关系
1.20% 2.17% 3.15%

按式

$$\eta = A e^{\Delta E \eta / RT} \tag{3}$$

可见，实验结果表明溶液的粘流活化能随 $\dot{\gamma}$ 的增大而略有增大。出现这一现象可能是由聚电解质溶液的反常行为引起。

(2) η_a 的溶液浓度和溶剂性质的依赖性 1[#] S-PSF 试样在 3D/T 溶剂中配成 15%、17%、20% 浓度的三个体系在不同 $\dot{\gamma}$ 时的 η_a 值如图 4 所示。由图 4 可见，在同剪切速率下溶液 η_a 值随溶液浓度

增大而增大,说明其流动性随浓度增大而减小。此结果预示,有利于 S-PSF 分子链离子基团电离的体系溶液的流动性应愈好。为此,实验测得在不同溶剂中各 $\dot{\gamma}$ 下的 η_a 值,其关系如图 5 所示。

由图 5 可见, η_a 值在 DMF 中比在 3 D/T 中大,说明 3 D/T 配制的 S-PSF 溶液流动性优于 DMF 溶剂体系。

由表 1 可见, 3# S-PSF 试样在 25°C 下,在 DMF + 0.07N NaNO₃ 和 3 D/T + 0.07 N NaNO₃ 的溶剂中所测得的 $[\eta]$ 值分别为 26.2 和 30.1, 说明 3 D/T 溶剂良于 DMF。此结果与一般聚合物浓溶液行为类同^[10,11]。由幂律方程求得各体系的 n 值分别为 $n_{3D/T} = 0.958$, $n_{DMF} = 0.940$, 表明 S-PSF 流体的非牛顿性随溶剂性质变劣而增强。

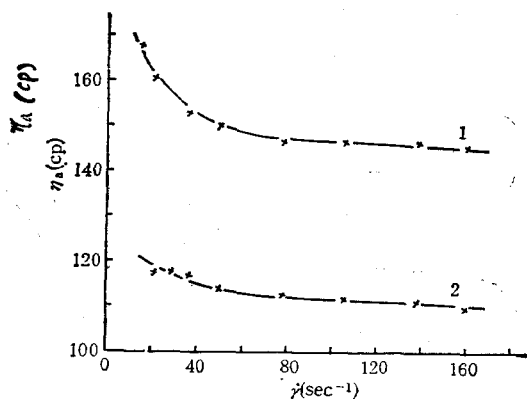


图 5 在 DMF(1) 和 3 D/T(2) 溶剂中, 不同 $\dot{\gamma}$ 时的 η_a 关系

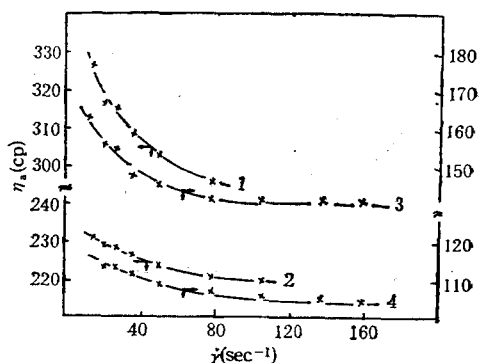


图 6 2#, 3# S-PSF 试样浓溶液的 η_a - $\dot{\gamma}$ 关系
溶剂: 1, 3; 3D/T + 0.07N NaNO₃; 2, 43 D/T

3. 试液的 η_a 与试样 IEC 和外加盐的关系

取 2# 和 3# S-PSF 试样分别在 3 D/T 和 3 D/T + 0.07N NaNO₃ 溶剂中, 在 25°C 下测定了浓度为 20% 的浓溶液各 $\dot{\gamma}$ 时的 η_a 值, 得图 6。

图 6 表明, 在含有外加盐时溶液的 η_a 值大于无盐体系的 η_a 值。因为外加盐的存在导致溶剂不良程度增大。按 Ostwald-Dewale 幂律方程求得各体系的 n 值列于表 3。

由表 3 看出, 试液 n 值随试样 IEC 的增大和外加盐存在而减小。IEC 增大表明溶液聚电解质效应增大, 体系的外牛顿性流动亦增大。

表 3 两种 S-PSF 试样在不同溶剂中的 n 值

试 样	IEC	n	
		3D/T	3D/T + 0.07N NaNO ₃
2#	0.21	0.974	0.945
3#	0.81	0.958	0.952

以上讨论可见, 聚电解质-S-PSF 浓溶液的非牛顿性流动随溶液浓度减小而增大; 体系的粘流动活化能随 $\dot{\gamma}$ 增大而略有增大。这些反常于一般聚合物浓溶液的流动行为, 是由于聚离子链上离子基团间的静电相互作用对溶液浓度和剪切速率的依赖性所致。实验

结果也表明 S-PSF 浓溶液流动的非牛顿性随外加盐的加入、IEC 的增大和溶剂性质变劣而增大。

有关聚电解质浓溶液在零剪切下的粘性行为将另文讨论。

参 考 文 献

- [1] Porter, R. S., et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1960, 3, 107.
- [2] Roy-Chowdhury, P., et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1984, 29, 153.
- [3] Kienzle-Sterzer, C. A. et al., *Polymer Bulletin*, 1985, 13, 1—6.
- [4] 刘懋涛、王甦珍、忻永和、钱锦文, 高分子通讯, 1980, 1, 96.
- [5] 刘懋涛、王甦珍、忻永和、钱锦文, 高分子通讯, 1980, 1, 106.
- [6] 刘懋涛、王甦珍, 高分子通讯, 1986, 3, 226.
- [7] 王甦珍、刘懋涛, 浙江大学学报, 1986, 6, 26.
- [8] 王甦珍、黄文林、杨士林, 高分子学报, 1989(2), 181.
- [9] Vinogradov, G. V., et al., *Rheology of Polymers*, 1980, Mir Publishers, 150—51.
- [10] Dreval, V. Ye., et al., *Fluid Mechanics* 1979, V8 No 3, 63.
- [11] Yoshitaki Talahashi, et al., *Macromolecules*, 1985, V8, No5 1004.

POLYELECTROLYTE-RHEOLOGICAL PROPERTIES FOR CONCENTRATED SOLUTION OF SULFONATED POLYSULFONE

QIAN Jinwen, WANG Suzhen and YANG Shilin

(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou)

ABSTRACT

The rheological properties of the concentrated solution of sulfonated polysulfone with different ion exchange content (IEC) in DMF, 3D/T, DMF+0.07 N NaNO₃ and 3D/T+0.07 N NaNO₃ have been determined by using NXS-II model rotary viscometer under various temperature. Influence of polyelectrolyte effect on experimental results were discussed.

Key words Polyelectrolyte, Rheological property of concentrated solution of polymer, The concentrated solution of sulfonated polysulfone