

聚电解质——壳聚糖浓溶液流变学性质研究： 浓度、温度、溶剂 pH 值和外加盐对粘度及流动性的影响*

王 伟 徐德时 李素清 秦 汶

(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

本工作用日本岩本 RPX-705 多功能流变仪测定了在不同浓度、温度、溶剂 pH 值和外加盐浓度对壳聚糖在甲酸水溶液中其浓溶液粘度 η 随剪切速率 $\dot{\gamma}$ 的变化关系. 讨论了浓度、温度等对溶液粘度、流动活化能 E_f 和流动指数 n 的影响. 发现溶剂 pH 值减小或溶液中外加盐浓度增加, 溶液粘度变小, n 增大, 表明非牛顿流动性减弱, 并且进一步讨论了零剪切粘度 η_0 和外加盐浓度 C_s 的依赖关系.

关键词 聚电解质 壳聚糖浓溶液 流变学性质 流动性

壳聚糖是一种用途广泛、贮量丰富的天然高分子生物和功能材料. 如用其浓溶液可制成人造皮肤、人工肾、手术缝合线、医用纱布以及各种分离膜和化妆品等. 这些应用不仅具有很好的生物相容性, 还具有某些独特的医疗、药效和高效分离等功能^[1]. 另一方面, 壳聚糖在溶液中是分子链上带有电荷的阳离子聚电解质, 以往对聚电解质浓溶液的流变性质研究由于其复杂性而进行得很少, 对其理论上的认识也很不足. 因此, 对于这样一种具有广泛应用价值的聚电解质浓溶液, 无论是从应用上还是从理论上, 其流变学性质的研究都具有重要意义.

国外文献零散地报道过壳聚糖浓溶液的流变性研究^[2,3], 但其浓度很低, 浓度范围也很窄, 而且不够系统, 更缺乏深入.

从本文开始, 我们将系统、深入和全面的进行壳聚糖浓溶液各种宏观流变性质和结构流变学的研究, 并将分篇系列报道. 本文主要讨论一些基本因素对流变行为的影响.

实 验 部 分

1. 样品

本文工作所用壳聚糖样品是广州化学所提供. 用胶体滴定法^[4]和粘度法^[5]测得其脱乙酰度 (D. D) 和分子量 ($\overline{M}_w$) 分别为 91% 和 6.92×10^5 .

* 1992 年 3 月 11 日收到; 国家自然科学基金资助项目

2. 溶液配制及流变性质测定

(1) 用不同体积百分比浓度的甲酸水溶液做溶剂. 甲酸为分析纯, 纯度为 88%. 按重量体积百分比 g/100ml 配制成壳聚糖浓溶液. NaCl 盐是在完全溶解后按不同摩尔浓度加入.

(2) 用日本岩本 RPX-705 型多功能流变仪 (本工作选用同轴圆筒) 测定各浓度溶液在不同剪切速率 $\dot{\gamma}$ 时的粘度.

结 果 和 讨 论

1. 浓度和温度对壳聚糖浓溶液流动性的影响

以 10% (vol%) 甲酸水溶液为溶剂, 分别配制了 2%、3.5% 和 5% 的壳聚糖浓溶液. 用同轴转筒方法在 25 °C 下测定了溶液粘度 η 随剪切速率 $\dot{\gamma}$ 的变化, 见 Fig.1. 显然, 溶液的流动行为不服从牛顿定律而呈非牛顿体的假塑性流动. 而且浓度增加, 浓溶液的粘度增大, 但当浓度较高时, $\dot{\gamma}$ 增大到一定值, 浓溶液的粘度表现出剪切历史的依赖性—触变性. 并且这种触变性随 $\dot{\gamma}$ 的增大而增加. Fig.1 中曲线 1 实线部分为开始测得的粘度, 虚线为触变稳定时的粘度.

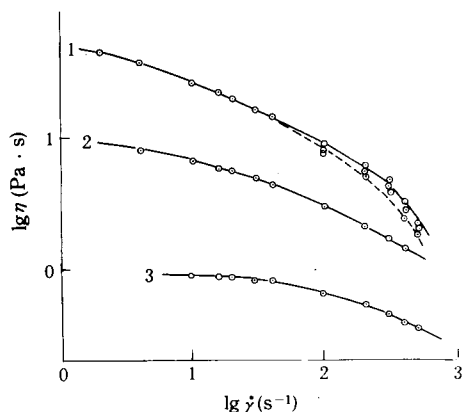


Fig.1 Shear rate dependence of viscosity for chitosan solutions with different concentration in 10% HCOOH at 25 °C
1: 5g/100ml, 2: 3.5g/100ml, 3: 2g/100ml

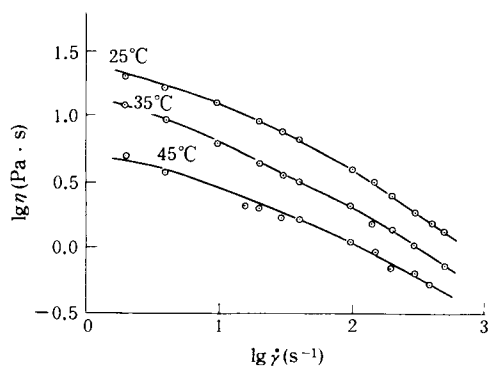


Fig.2 Shear rate dependence of viscosity for 3.5g/100ml Chitosan solution in 1% HCOOH at different temperature

进一步测定了各浓度溶液在不同温度时的流动曲线. Fig.2 是在 1% 甲酸中, 3.5% 浓度的溶液分别在 25 °C、35 °C 和 45 °C 时的 η 随 $\dot{\gamma}$ 变化关系.

尽管描述高聚物流体剪切变稀行为的公式有许多, 但到目前, 一般还经常采用 1925 年 Ostwald 和 Dewade 提出的经验方程, 即幂律方程^[6].

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

$$\eta = k \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \quad (2)$$

$$n = d \lg \tau / d \lg \dot{\gamma}$$

(3)

对于一定的聚合物流动体系，在较窄的 $\dot{\gamma}$ 变化范围内（一般不超过两个数量级）， k 和 n 是常数。 n 称为流动指数，其大小表明流动性质偏离牛顿流动的程度。按 Ostwald-Dewade 方程，在 $97-488\text{s}^{-1}$ 范围内，以剪切应力 (τ) 和 $\dot{\gamma}$ 在双对数坐标上做图，直线的斜率为 n 值。Fig.3 给出了 3.5% 浓度时溶液的 $\lg \tau$ 和 $\lg \dot{\gamma}$ 的关系，而 Table.1 列出了各个浓度在不同温度时的 n 值。

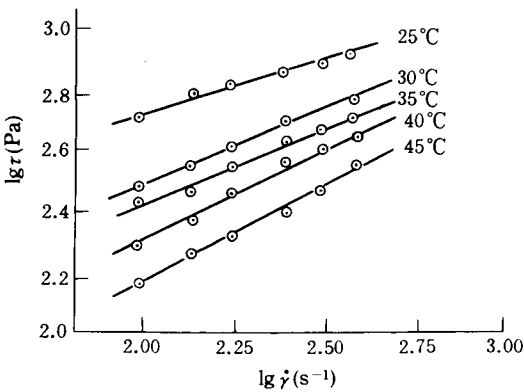


Fig.3 Plot of $\lg \tau$ versus $\lg \dot{\gamma}$ for 3.5g/100ml chitosan solution in 1% $\dot{\gamma}$ HCOOH at different temperature

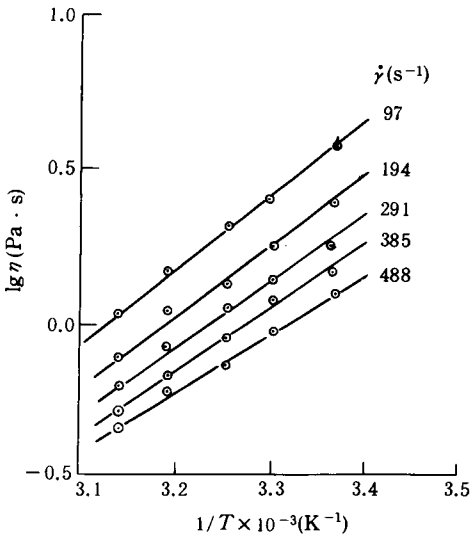


Fig.4 Polt of $\lg \eta$ versus $1/T$ for 3.5g/100ml chitosan solution in 1% HCOOH at 25°C

Tab.1 The flow index n of chitosan concentrated solution

C (g/100ml) T (°C)	1	2	3.5	5
25	0.76	0.62	0.44	0.31
30	—	0.65	0.46	—
35	—	0.68	0.47	0.37
40	—	0.73	0.50	0.38
45	—	—	0.52	0.39

从 Table.1 可以看到，浓度增加， n 值减小，即非牛顿性增加；温度升高， n 值增大，即非牛顿性减弱。其规律和一般高聚物浓溶液的流动规律一致。原因是浓度的减小或温度的升高造成大分子缠结减弱和分子间的摩擦力减小。

按 Arrhenius 公式 (4)，可以求得壳聚糖浓溶液的流动活化能 $E_{\dot{\gamma}}^{[7]}$ ， $E_{\dot{\gamma}}$ 表示在固定 $\dot{\gamma}$ 时，使一个链段克服周围分子对它的作用力以便更换位置所需的能量。将 Fig.1 和 Fig.2 数据按 $\lg \eta$ 对 $1/T$ 做图，从直线的斜率得到了不同浓度的壳聚糖溶液在不同剪切速率时的 $E_{\dot{\gamma}}$ ，见 Fig.4 和 Table.2。

$$\eta = A \cdot e^{E_f/RT}$$

(4)

Tab.2 The flow activation energy E_f of chitosan concentrated solution (KJ/mol)

C (g/100ml) $\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	2	3.5	5
97	23	20	18
194	21	19	16
291	19	18	14
382	18	17	12
488	17	16	11

根据一般聚合物浓溶液或融体的缠结理论^[8], 当剪切速率增加时, 容易使大分子在剪切场作用下取向并使缠结减弱, 因而导致 E_f 下降, 而浓度增加时, 由于缠结增加和分子间摩擦力增大致使流动困难, 即 E_f 一般是随浓度的增加而增加. Table.2 的结果表明, 对于壳聚糖浓溶液, 前者的规律是一致的, 而后者反常. 即随浓度增加 E_f 反而下降. 出现这一反常现象的原因一方面是由于壳聚糖大分子链上静电荷间静电斥力作用导致分子链伸展和易在剪切力作用下取向. 另一方面, 壳聚糖大分子的半刚性主链在一定浓度和剪切速率下, 经取向后的大分子很易规则排列形成有序结构, 形成一定程度的有序相, 因此流动活化能有所降低.

2. 溶剂 pH 值和外加盐对流动性的影响

分别配制了 1%、10% 和 50% 的甲酸水溶液, pH 值分别为 2.16、1.48 和 0.63. 各按 3.5g/100ml 溶剂浓度配制成壳聚糖溶液. 它们的 η 随 $\dot{\gamma}$ 的变化趋势见 Fig. 5. 显然, 随着溶剂 pH 减小, 即溶剂酸性增大时, 溶液粘度 η 变小, 这和壳聚糖在稀溶液中的规律是一致的^[9]. 在稀溶液中, pH 值减小, 过量的酸根离子起到了静电屏蔽作用而使单个高分子无规线团紧缩, 流体力学体积的减小结果使稀溶液粘度下降. 在浓溶液中, 每个大分子也呈无规线团状, 但彼此交叠、缠结在一起相互贯穿成网络结构, 过量酸的存在同样也会降低聚电解质的静电斥力致使无规线团体积收缩, 结果减弱了缠结程度, 粘度因而变小. 然而, 随着剪切速率增加, 大分子半刚性链在剪切场中取向, 这时 pH 值对高分子线团体积的影响程度减小, 因此在 η 对 $\dot{\gamma}$ 的双对数图上, 在高剪切速率时, 三条曲线非常接近. η 已相差很小.

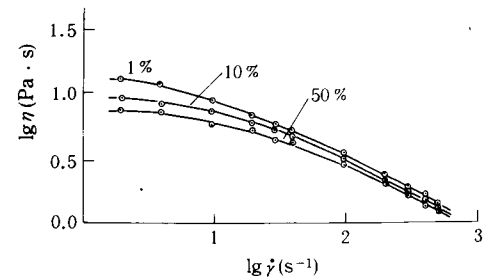


Fig.5 Effect of pH of solvent on flow curve for 3.5g/100ml chitosan solution at 25°C

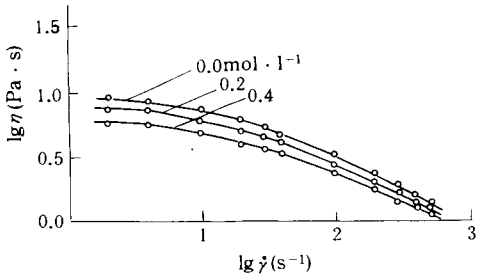


Fig.6 Effect of salt concentration on folw curve for 3.5g/100ml chitosan solution in 10% HCOOH at 25°C

如果在壳聚糖溶解后,按不同浓度加入小分子电解质NaCl盐,分别测不同外加盐浓度时的流动曲线. Fig. 6 是在 10% 甲酸溶剂中 3.5g/100ml 浓度溶液在不同外加盐浓度 C_s 时的 η 和 $\dot{\gamma}$ 变化关系.

很明显, C_s 增加导致 η 下降,这也和稀溶液时的规律一致,原因也是相同的. 关于聚电解质浓溶液的粘度和外加盐的关系,文献上曾有过不同的报道,但结果很不一致. 钱锦文等^[10]研究了磺化聚矾浓溶液的流变特性,结果是加入盐后因溶剂变劣而使粘度增大. Southwick^[11]和Whifcomb等^[12]分别研究了黄原胶和藻朊酸-Kd体系,结果认为它们的浓溶液对外加盐浓度不敏感. Kientle-Sterzer^[3]对壳聚糖在盐酸溶液中低浓度时的研究也得到了类似的结论. 而本工作结果与 Kientle-Sterzer 的结果不同. 可能是所用溶剂和高聚物浓度不同造成,这有待于今后进一步研究探讨. 进一步求得各个 pH 值和 C_s 时的流动指数 n , 列于 Table. 3 中. 显然, pH 值减小, n 值增大,表明非牛顿性减弱. 在同一溶剂中加入 NaCl 盐时,当 C_s 较小时, n 变化不大. 但当 C_s 增加时, n 开始增大,即牛顿性相对增大. 其原因和上面所讨论的 pH 值和 C_s 对缠结程度的影响是一致的.

3. 溶剂 pH 值和盐浓度对零剪切粘度 η_0 的影响

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. 关于从不同 $\dot{\gamma}$ 下的 η 值经外推求壳聚糖浓溶液 η_0 的工作,我们将另文详细报道. 本文只给出按 Cross^[13] 方程式(5)外推结果和计算结果.

$$1/\eta = 1/\eta_0 + a/\eta_0 \cdot \dot{\gamma}^{2/3} \quad (5)$$

a 是一个与非牛顿性有关的参数. 对于一定的高分子熔体或高分子-溶剂的浓溶液体系, a 值是一常数^[14].

所有 pH 值和 C_s 时溶液的 η_0 和 a 的计算结果列于 Table. 3 中. 并将 η_0 和 C_s 的关系

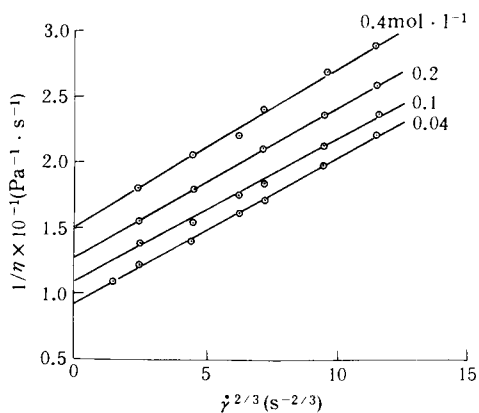


Fig. 7 Plot of $1/\eta$ versus $\dot{\gamma}^{2/3}$ for 3.5g/100ml chitosan solution with different salt concentration C_s in 10% HCOOH at 25 °C

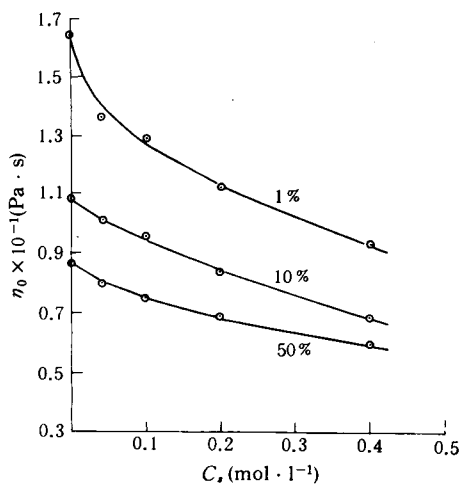


Fig. 8 The relationship between zero shear viscosity and salt concentration for 3.5g/100ml chitosan solution in different pH solvent at 25 °C

Tab.3 Results estimated following Cross equation and flow index under different concentration of formic acid aqueous solution and NaCl salt at 25 ℃

CHCOOH (%)	1					10				
C_s (mol/l)	0	0.04	0.1	0.2	0.4	0	0.04	0.1	0.2	0.4
$\eta_0^{-1} \times 10^2$ (Pa ⁻¹ · s ⁻¹)	6.11	7.38	7.73	8.82	10.75	9.09	9.80	10.40	11.90	14.71
$\eta_0 \times 10^{-1}$ (Pa · s)	1.64	1.36	1.29	1.13	0.93	1.10	1.02	0.96	0.84	0.68
a (s ^{2/3})	0.205	0.151	0.142	0.123	0.112	0.121	0.119	0.115	0.103	0.052
$\Delta\eta_0$	0	17.1	21.3	31.1	43.3	0	7.3	12.7	23.6	38.2
n	0.44	0.45	0.45	0.47	0.50	0.47	0.47	0.48	0.51	0.53

CHCOOH (%)	50				
C_s (mol/l)	0	0.04	0.1	0.2	0.4
$\eta_0^{-1} \times 10^2$ (Pa ⁻¹ · s ⁻¹)	11.63	12.50	13.16	14.50	16.67
$\eta_0 \times 10^{-1}$ (Pa · s)	0.86	0.80	0.76	0.69	0.60
a (s ^{2/3})	0.096	0.088	0.985	0.083	0.072
$\Delta\eta_0$	0	6.9	11.6	19.8	30.2
n	0.47	0.47	0.47	0.51	0.53

做图，见 Fig.8. Fig.8 更清楚地表明，本工作体系的壳聚糖浓溶液对外加盐是敏感的，当 C_s 达 0.4M，溶剂分别是 1%、10% 和 50% 甲酸时，溶液的 η_0 分别下降了 43.3%、38.2% 和 30.2%，显然这种敏感性和溶剂酸性有关，并且酸性增强，敏感性减弱。

a 值随着甲酸浓度和盐浓度的增加而减小，也进一步说明开始剪切变稀时的速率逐步增加，即非牛顿性随着 pH 值的减小和盐浓度的增加而逐渐减弱。这和流动指数 n 的讨论结果是一致的。

参 考 文 献

[1] 王 伟，大自然探索，1992，1(11)，8

[2] Kienzle-Sterzer, C. A., Rodriguze-Sanchez, D., Rha, C. K., *Polymer Bulletin*, 1985, (13) 1, 1

[3] Moto, T., Koh, H., 日本流变学杂志，1989，1(17)，43

[4] 王 伟、李素清、秦 汶，日用化学工业，1989，2，36

[5] 王 伟、薄淑琴、秦 汶，中国科学，B辑，1990，11，1126

[6] Nielsen, L. E., *Polymer Rheology*, Marcel Dekker, 1977

[7] 金日光，高聚物流变学及其在加工中的应用，化学工业出版社，1986

[8] Graessley, W. W., Entanglement Concept in Polymer Rheology, Adv. Polymer Sci., Spring-verlog, Berlin, 1974

[9] Kienzle-Sterzer, C. A., *J. Appl. Poly. Sci.*, 1982, 27, 4467

[10] 钱锦文、王苏珍、杨士林，高分子学报，1989，2，141

[11] Southwick, J. G., Jamieson, A. M., Blackwell, J., *Carbohydr. Res.*, 1983, 99, 117

[12] Withcomb, P. J., Maccoko, C. W., *J. Rheol.*, 1978, 22, 493

[13] Cross. M. M., *Euro. Polym. J.*, 1966, 2, 299

[14] Cross. M. M., *J. Colloid Sci.*, 1965, 20, 417

POLYELECTROLYTE-RHEOLOGICAL PROPERTIES FOR CONCENTRATED SOLUTION OF CHITOSAN

WANG Wei, XU Deshi, LI Suqing, QIN Wen

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

ABSTRACT

The viscosity and flow behavior of the concentrated solutions in the formic acid aqueous solution have been studied by using RPX-705 Rheopexy Analyzer under various concentration (1—5g.100ml), temperature (25—45 °C), pH of solvent (0.63—2.16) and ionic strength (0.04—0.4mol·l⁻¹ NaCl salt). It was discussed that the flow index n and flow activation energy E ; change with polymer concentration and temperature. It has been observed that zero shear viscosity decreases with increasing ionic strength and decreasing pH of solvent.

Key words Polyelectrolyte, The concentrated solution of chitosan, Rheological properties