

关于聚电解质浓溶液的粘度-浓度 幂律方程中指数(α)的探讨*

钱锦文 王甦畛 杨士林**

(浙江大学化学系, 杭州, 邮政编码: 310027)

摘 要

在含有 0.07 mol NaNO₃ 外加盐和无外加盐的二甲基甲酰胺/甲苯 (体积比: 3/1) 的两类混合溶剂中, 采用 RN50-1 型落球粘度仪研究了不同磺化度 (IEC = 0~0.93 mmol/g) 的磺化聚砜 (S-PSF) 浓溶液的零剪切粘度 (η)-浓度 (C) 的幂律关系式, $\eta = K \cdot C^\alpha$ 。实验结果显示: 磺化度不同的试样在含有外加盐溶剂中的指数 ($\alpha = 4.29 \sim 3.52$) 值均分别大于无外加盐溶剂中的指数 ($\alpha = 4.09 \sim 3.03$) 值, 且它们都随试样磺化度的增加而下降。文中, 应用标度的分析方法对浓度指数 (α) 的变化规律作了解释。

关键词 聚电解质、磺化聚砜、零剪切粘度、浓溶液的粘度-浓度幂律方程。

近年来, 许多作者^[1-3]曾对磺化类聚合物在稀和半稀浓度范围内的共溶剂化作用及外加盐存在下的链收缩和凝聚行为等进行了研究。我们曾报道了磺化聚砜浓溶液在剪切速率下的流变特性^[4]。浓溶液的零剪切粘度是聚合物流变性质的重要表征量。对各种非电解质聚合物, 其浓溶液的粘度-浓度幂律方程已早有研究, 且浓度指数 α 的平均值为 5.1^[5]。本文研究了不同磺化度的磺化聚砜-聚电解质浓溶液的浓度指数变化规律。

实 验 部 分

试样的制备和表征

以 PSF 为原料经磺化^[4]所得的 S-PSF, 采用中和滴定法测定其磺化度 (IEC) 即, 每克 S-PSF 试样中含磺酸基的毫克当量数 (mmol/g); 在 25°C DMF-0.07 mol NaNO₃ 含盐溶剂中测定特性粘数及分子量分布。所得试样性能列于表 1。

试液配制及零剪切粘度的测定

配制试液在室温下静置 48 小时, 并在测量温度下恒温 0.5—1.0 小时后, 由落球粘度仪测定不同浓度试液的粘度值。根据流体力学分析^[7], 落球附近最大剪切速率为 $\dot{\gamma}_{\max} = 3V/D$ (D 和 V 为球的直径和球下落速度)。本实验中, 所用四个不同落球的最大剪切速率分别为 0.163, 0.170, 0.252 和 0.262 秒⁻¹。

* 1990 年 1 月 4 日收到; 本工作由国家自然科学基金资助;

** 参加实验工作还有郑承旺、黄卫同学。

表 1 试样的物性

试样编号	IEC (mmol/g)	$[\eta]$ (ml/g)	GPC 峰体积 V_p	分子量分布 ^[6]	
				低分子量末端 ($V_{10} - V_p$)	高分子量末端 ($V_p - V_{90}$)
1	0.00	24.3*	55.0	6.7	3.8
2	0.12	29.8	53.7	6.3	3.9
3	0.376	26.8	56.2	6.7	4.4
4	0.565	29.6	56.0	6.2	4.0
5	0.76	30.6	55.6	6.6	3.7
6	0.81	26.2	56.0	6.6	4.4
7	0.93	26.0	56.4	6.8	3.5

* 在 25°C DMF 溶剂中测得。

结 果 与 讨 论

以图 1 和图 2 为例,分别显示了不同磺化度的 S-PSF 试样在 DMF/甲苯 (3/1) 即, 3D/T 和 DMF/甲苯 (3/1)-0.07 mol NaNO₃ 即, 3D/T-0.07 mol NaNO₃ 混合溶剂中的粘度-浓度关系曲线。并用最小二乘法算得各曲线直线部分的斜率 (α) 列于表 2 和图 3。

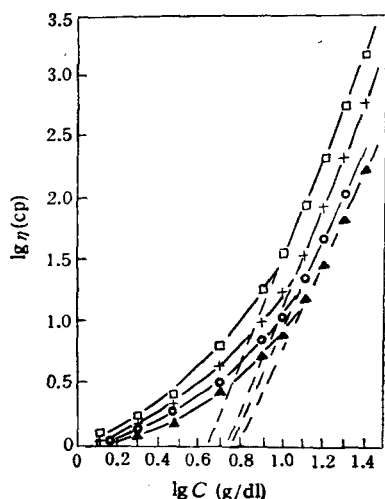
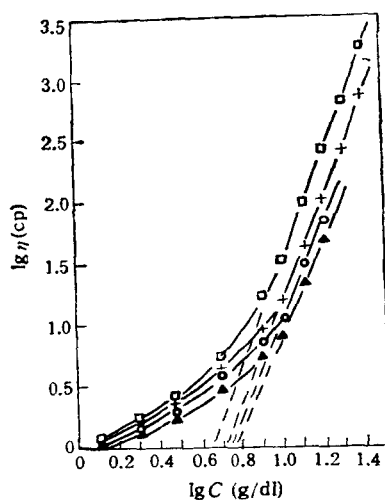


图 1 不同 IEC 的 S-PSF 在 3D/T 溶剂中的零剪切粘度-浓度曲线 (30°C)

IEC: 0.0(□), 0.12(+), 0.81(○), 0.93(▲)

图 2 不同 IEC 的 S-PSF 在 3D/T-0.07 mol NaNO₃ 溶剂中的零剪切粘度-浓度曲线 (30°C)

IEC: 0.0(□), 0.12(+), 0.376(○), 0.81(▲)

从表 2 和图 3 看到,磺化度不同的各试样在含有外加盐溶剂中的 α 值均分别大于无外加盐溶剂中的 α 值,并且都随试样磺化度增加而下降。对于上述聚电解质浓溶液中, α 值的这种变化规律作如下的分析和解释。

在聚合物溶液中,当溶液浓度无限稀时存在 $\eta_{sp}/c = [\eta]$ 即, $\eta_{sp} = [\eta]C$ 。而在宽广的浓度范围内,则溶液粘度和浓度可以表示成^[8]

表 2 不同 IEC 的 S-PSF 在无外加盐和外加盐存在下时的浓度指数 α 值的比较

试样编号	IEC (mmol/g)	3D/T 溶剂		3D/T-0.07molNaNO ₃ 溶剂	
		α	R^*	α	R^*
1	0.0	4.09	0.9986	4.29	0.9998
2	0.12	3.67	0.9937	4.10	0.9967
3	0.376	3.31	0.9982	3.89	0.9987
4	0.565	3.11	0.9983		
5	0.76	3.04	0.9900		
6	0.81	3.03	0.9994	3.52	0.9990
7	0.93	3.05	0.9948		

* 相关系数。

$$\eta_{sp} \propto ([\eta]C)^\alpha \quad (1)$$

$$\text{或} \quad \eta \propto ([\eta]C)^\alpha \quad (1')$$

因为, $[\eta] = K \cdot M^a$ 则式 (1') 变成 Onogi 方程式^[9]

$$\eta \propto (CM^a)^\alpha = C^\alpha M^{a\alpha} = C^\alpha M^\beta \quad (2)$$

又因为分子量与浓度无关, 故有

$$\eta \propto C^\alpha \quad (2')$$

在聚合物浓溶液和熔体中, $\beta = 3.4$. 于是由式 (2) 可得

$$\alpha = 3.4/a \quad (3)$$

在 θ 溶剂中, $a = 1/2$, 故由式 (2') 和式 (3) 得

$$\eta \propto C^{3.4/0.5} = C^{6.8} \quad (4)$$

若用 Flory 指数 (3/5) 代替旋转半径与分子量关系中的指数 (0.588), 则得 $a = 3 \times$

$\frac{3}{5} - 1 = 0.8$ (三维). 于是在良溶剂体系中, 则有

$$\eta \propto C^{3.4/0.8} = C^{4.25} \quad (5)$$

由式 (5) 所得浓度指数 (4.25) 与非聚电解质聚砜在 3D/T-0.07 mol NaNO₃ 良溶剂中实测指数 4.29 相当一致, 与其在 3D/T 溶剂中的 4.09 也较接近。

在聚电解质溶液中, 大分子链中离子基含量(如磺化程度)越高, 则链间排斥作用越强, 链段的 Kuhn 长度越大, 即链愈呈棒状。如果我们假定棒无限长又无限刚性的极端情况下, 则 $a = 2$. 此时, 便有

$$\eta \propto C^{3.4/2} = C^{1.7} \quad (6)$$

由式 (6) 可解释表 2 和图 3 中, 浓度指数 α 随试样磺化程度增加而下降的规律。大概实际情况并非上述那种极端情形, 故实测 α 值没有降至 1.7。

Ise^[10] 认为, 具有相同电荷的聚离子链的有序性随其电荷密度增加而提高, 而外加盐

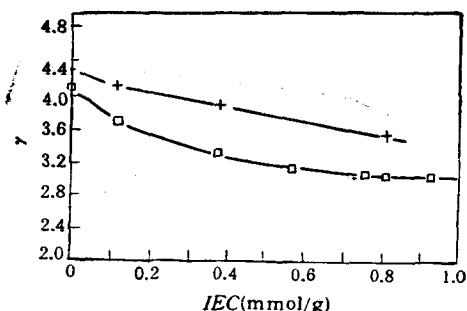


图 3 在外加盐与无外加盐存在下 S-PSF 试液的浓度指数 α 与 IEC 关系曲线。

3D/T-0.07mol NaNO₃(+), 3D/T(□)。

的存在将会减弱聚离子链的这种有序性。因此,相同 IEC 试样的 α 在含外加盐溶剂中的值高于无外加盐溶剂中之值,而 α 值则反之。例如,IEC 为 0.81 试样,前者 $\alpha = 3.4/3.52 = 0.966$,而后者 $\alpha = 3.4/3.03 = 1.12$ 。

此外,从式 (4) 和式 (5) 也就不难理解在聚合物浓溶液中,不良溶剂体系的粘度值大于良溶剂体系粘度值的现象^[11-13]。

致谢 本文书写中曾得到 Makromol. Chem. 杂志北美主编 Hans-G Elias 教授的指导,谨此致谢。

参 考 文 献

- [1] Lundberg, R. D., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1986**, 31, 1843.
- [2] Wang, L. and Yu, H., *Macromolecules*, **1988**, 21, 3498.
- [3] Hara, M., Wu, J. and Lee, A. H., *Macromolecules*, **1989**, 22, 754.
- [4] 钱锦文、王璠珍、杨士林, *高分子学报*, **1989**, 2, 141.
- [5] Krevelen, D. W. van, "Properties of Polymers", Elsevier, New York, **1976**, p. 378.
- [6] 应瑞琮, *高分子通讯*, **1978**, 1, 17.
- [7] Wazer, J. R. Van, Lyons, J. W., Kim, K. Y. and Colwell, R. E., "Viscosity and Flow Measurement", Interscience Publishers, New York, **1963**.
- [8] Vinogradov, G. V., Malkin, A. Ya., Blinova, N. K., Sergeyenkov, S. I., Zabugina, M. P., Titkova, L. V., Yanovsky, Yu. G. and Shalganova, V. G., *Eur. Polym. J.*, **1973**, 7, 1231.
- [9] Onogi, S., Kimura, S., Kato, T., Masuda, T. and Miyanaga, N., *J. Polym. Sci. Part C*, **1966**, C15, 381.
- [10] Ise, N., *Angew. Chem. Internat.*, **1986**, 25, 323.
- [11] Dreval, V. Ye., *Fluid Mechanics*, **1979**, 8(2), 63.
- [12] Roy-Chowdhury, P. and Deuskar, V. D., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1984**, 29, 153.
- [13] Takahashi, Y., Isono, Y., Noda, I., and Nagasawa, M., *Macromolecules*, **1985**, 18, 1002.

STUDIES ON THE EXPONENT OF THE VISCOSITY-CONCENTRATION POWER LAW FOR CONCENTRATED SOLUTION OF A SULFONATED POLYSULFONE

QIAN Jinwen, WANG Suzhen and YANG Shilin

(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou, Post code: 310027)

ABSTRACT

The exponent of concentration in viscosity-concentration power law, $\eta = K \cdot c^{\alpha}$ have been studied for the concentrated solutions of the sulfonated polysulfones with different degree of sulfonation (IEC=0~0.93 mmol/g) in 3 dimethylformamide/toluene (3/1 volume ratio) mixed solvents without and with added salt (0.07 mol NaNO₃) at 30°C. The exponent decreases with increasing degree of sulfonation in salt solution ($\alpha=4.29\sim3.52$), and was consistently higher in salt-free solution ($\alpha=4.09\sim3.03$). And the results were discussed with a scaling approach.

Key words Polyelectrolyte, Sulfonated polysulfone, Zero-shear rate viscosity, Power law equation of viscosity/concentration