

聚电解质溶液性质的研究

II. 在有外加盐存在下聚电解质溶液的粘性行为*

刘懋涛 王甦珍 忻永和 钱锦文

(浙江大学化学系)

摘 要

采用恒定外加盐浓度稀释法,测定了磺化聚砒钠盐在含不同浓度硝酸钠的二甲基甲酰胺中的粘度。根据实验数据处理,导出了如下的经验公式:

$$\left(\frac{\eta_{sp}}{C}\right)_{\pm} = \left\{ \frac{A}{1 + BC^n} + D \right\} \left\{ 1 - \frac{1}{\frac{[\eta]_{DMF}}{[\eta]_{DMF} - (\alpha - \beta \lg m)} + b\left(\frac{C^{\psi}}{m^{\phi}}\right)} \right\}$$

式中第一项表示无外加盐时比浓粘度和浓度的关系,第二项表示有外加盐时对于比浓粘度的改正项。按照这个经验公式,可以很好地预期外加盐浓度不同时对比浓粘度曲线的影响。经验式还明显地表示了试样的特性粘数与外加盐浓度的关系。

在无外加盐的情况下,聚电解质溶液比浓粘度与浓度的依赖关系,曾经提出过各种不同的经验公式^[1-4]进行描述。我们在研究磺化聚砒的二甲基甲酰胺溶液的粘性行为时^[5],提出了如下经验公式:

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = D + \frac{A}{1 + BC^n} \quad (1)$$

当存在有外加盐时,聚电解质溶液比浓粘度显著降低。随着外加盐浓度逐渐增大,聚电解质溶液比浓粘度与浓度的依赖关系也逐渐发生改变。

关于不同浓度的外加盐对于聚电解质溶液比浓粘度与浓度依赖关系的影响,许多人^[6-9]都曾经进行过研究。显然,这里还涉及到外加盐浓度对聚电解质特性粘数的影响问题,Yeh^[10]以及 Chien^[11]对此提出了新的理论公式。在本文中,我们试图采用类似于 Hiroshi^[6]的方法,根据实验数据导出一个经验公式,表示在不同浓度外加盐存在时磺化聚砒溶液的比浓粘度与浓度的依赖关系,并在此基础上,进一步探讨外加盐浓度对磺化聚砒特性粘数的影响。

实 验 结 果

将磺化聚砒试样(钠盐,磺化度为0.39)溶于含有一定浓度 NaNO_3 的二甲基甲酰胺

* 曾在中国化学会1978年高分子物理交流会上宣读,本刊于1979年2月16日收到。

中, 配制成高聚物初始浓度为 2.5 克/100 毫升的溶液, 利用乌氏粘度计, 借稀释法在 $25 \pm 0.02^\circ\text{C}$ 测量粘度. 采用恒定外加盐浓度稀释法, 即用 NaNO_3 浓度恒定的二甲基甲酰胺溶液为稀释剂, 使稀释过程中仅聚电解质浓度变低而外加盐浓度不变. 粘度测定是在十种不同的 NaNO_3 浓度下进行的, 即 $0.005M$ 、 $0.01M$ 、 $0.012M$ 、 $0.02M$ 、 $0.03M$ 、 $0.07M$ 、 $0.1M$ 、 $0.12M$ 、 $0.15M$ 和 $0.2M$. 为了对比起见, 用同样的磺化聚砜试样溶于无外加盐的二甲基甲酰胺中, 在同样的条件下也进行了粘度测量. 实验测定结果如图 1 所示.

由图 1 可见: 无外加盐(即 $m = 0$) 时, 比浓粘度 $\frac{\eta_{sp}}{C}$ 随溶液浓度减小而增大, 而且在低浓区域溶液继续稀释时, 比浓粘度将急剧增大; 有微量外加盐(如 $m = 0.005M$) 可使比浓粘度随浓度减小而上升的程度降低; 外加盐浓度 $m = 0.01M$ 时, 比浓粘度的曲线上出现极大值; 继续增大外加盐浓度(如 $m = 0.012M$ 以上时), $\frac{\eta_{sp}}{C}$ 随 C 减小而直线地降低, 此时聚电解质溶液的粘性行为表现现象非电解质的高聚物一样, 可借 Huggins 公式:

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + k'[\eta]^2 C \quad (2)$$

用直线外推法求出特性粘数, 但求得的 $[\eta]$ 值随外加盐浓度(m) 增大而减小. 随着盐浓度的增大, 直线外推法求得的 $[\eta]$ 值差异逐渐变小, 出现具有极限值的趋势.

图 1 所示的实验结果同一般聚电解质溶液当存在有外加盐时所得的实验结果是相似的.

数 据 处 理

在无外加盐的二甲基甲酰胺溶液中, 我们已经得出下列经验公式^[5]

$$\left(\frac{\eta_{sp}}{C}\right)_{\text{DMF}} = \frac{A}{1 + BC^n} + D$$

当二甲基甲酰胺中存在有 NaNO_3 时, 磺化聚砜溶液的比浓粘度将要发生改变.

令

$$x = \left(\frac{\eta_{sp}}{C}\right)_{\text{NaNO}_3} / \left(\frac{\eta_{sp}}{C}\right)_{\text{DMF}} \quad (3)$$

x 表示由于外加盐 NaNO_3 的存在使比浓粘度减小的程度. 显然, 比值 x 应该是聚电解质浓度和外加盐浓度的函数. 根据实验数据, 我们可以算出在不同外加盐浓度下, 对应于每一聚电解质浓度时的 x 值.

由(3)式可得:

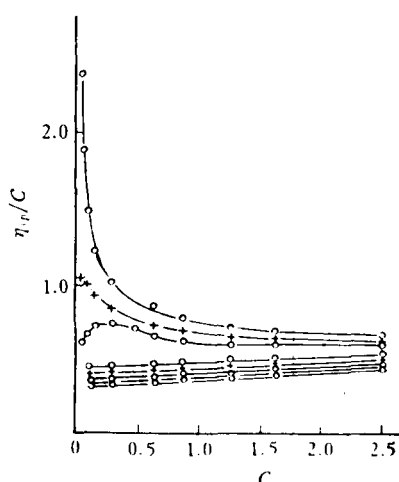


图 1 存在有不同浓度外加盐时, 磺化聚砜溶液的比浓粘度与浓度的关系曲线. 图中曲线由上至下, NaNO_3 浓度(m)依次为:

1. $m = 0$
2. $m = 0.005M$
3. $m = 0.010M$
4. $m = 0.012M$
5. $m = 0.02M$
6. $m = 0.07M$
7. $m = 0.100M$
8. $m = 0.200M$

$$\frac{1}{1-x} = 1 / \left\{ 1 - \left[\left(\frac{\eta_{sp}}{C} \right)_{\text{NaNO}_3} / \left(\frac{\eta_{sp}}{C} \right)_{\text{DMF}} \right] \right\} \quad (4)$$

而 $1/(1-x)$ 与聚电解质溶液浓度 C 之间存在有如下关系:

$$1/(1-x) = a + b' C^\phi \quad (5)$$

这个式子表明, $1/(1-x)$ 对 C^ϕ 作图应得直线, 斜率等于 b' , 直线外推到 $C=0$ 时所得的截距即为 a 。我们求得 25°C 时试样在含有 NaNO_3 的二甲基甲酰胺溶液中 ϕ 值等于 0.95, 而与外加盐 NaNO_3 的浓度无关。按实验数据, 在 NaNO_3 浓度 (m) 不同时, $1/(1-x)$

对 $C^{0.95}$ 作图所得的直线如图 2 所示。

由图 2 可见, NaNO_3 的浓度 (m) 不同, 则直线的斜率 b' 值和截距 a 值均不相同, 即斜率 b' 值和截距 a 值都是外加盐浓度的函数。将 $\lg b'$ 对 $\lg m$ 作图, 如图 3 所示。

由此可以写出:

$$\lg b' = \lg b - \phi \lg m \quad (6)$$

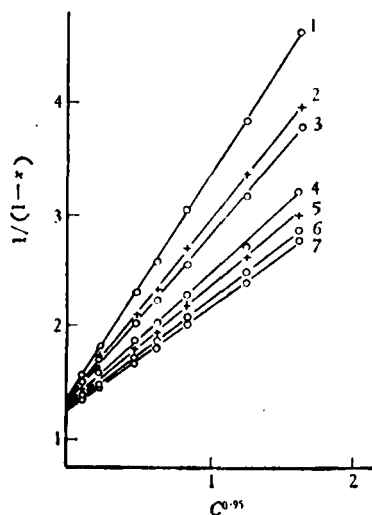


图 2 在外加盐 NaNO_3 浓度 (m) 不同时, 磺化聚砒的 $\frac{1}{(1-x)}$ 对 $C^{0.95}$ 作图

1. $m = 0.012M$ 2. $m = 0.02M$
 3. $m = 0.03M$ 4. $m = 0.07M$
 5. $m = 0.10M$ 6. $m = 0.15M$
 7. $m = 0.20M$

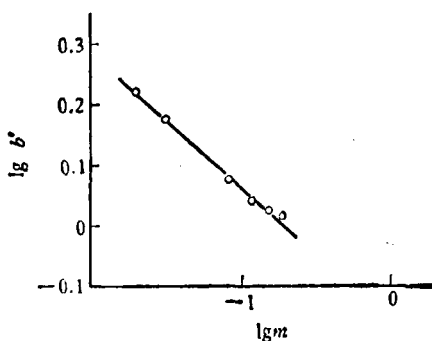


图 3 磺化聚砒试样在含有 NaNO_3 的二甲基甲酰胺溶液中 $\lg b'$ 与 $\lg m$ 的关系

或

$$b' = b \left(\frac{1}{m^\phi} \right) \quad (7)$$

从图 3 求得, 对于我们所研究的系统 $b = 0.631$, $\phi = 0.242$ 。至于 a 值与外加盐浓度 (m) 的函数关系, 由图 2 可见, 在不同盐浓度时 a 值相差甚微。因此将 a 值表示为在某一范围之内。按照试样的实验数据, a 值在 1.16—1.34 之间。

将(7)式代入(5)式, 得:

$$1/(1-x) = a + b \left(\frac{C^\phi}{m^\phi} \right) \quad (8)$$

按照 x 的定义[即(3)式], 代入上式后可写成:

$$\left(\frac{\eta_{sp}}{C} \right)_{\text{NaNO}_3} = \left(\frac{\eta_{sp}}{C} \right)_{\text{DMF}} \left\{ 1 - \frac{1}{a + b \left(\frac{C^\phi}{m^\phi} \right)} \right\} \quad (9)$$

在无外加盐时, 比浓粘度 $\left(\frac{\eta_{sp}}{C}\right)_{\text{DMF}}$ 可以用(1)式表示, 因此:

$$\left(\frac{\eta_{sp}}{C}\right)_{\text{NaNO}_3} = \left\{ \frac{A}{1 + BC^n} + D \right\} \left\{ 1 - \frac{1}{a + b\left(\frac{C^\psi}{m^\phi}\right)} \right\} \quad (10)$$

这个式子就是表示当有外加盐存在时聚电解质的比浓粘度 $\left(\frac{\eta_{sp}}{C}\right)$ 与溶液浓度 (C) 和盐浓度 (m) 的函数关系式。将按实验数据求得的各常数值代入(10)式, 则得到试样的比浓粘度关系式为

$$\left(\frac{\eta_{sp}}{C}\right)_{\text{NaNO}_3} = \left\{ \frac{6.25}{1 + 40.6C^{0.70}} + 0.52 \right\} \left\{ 1 - \frac{1}{a + 0.631\left(\frac{C^{0.95}}{m^{0.242}}\right)} \right\} \quad (11)$$

讨 论

经验公式与实验结果的比较

在经验公式(10)式中, 第一项表示无外加盐时比浓粘度与溶液浓度的关系, 第二项表示有外加盐时对于比浓粘度的改正项。显然, 第二项的值在 0 与 1 之间, 即

$$1 \geq \left\{ 1 - \frac{1}{a + b\left(\frac{C^\psi}{m^\phi}\right)} \right\} > 0 \quad (12)$$

无外加盐存在时, 比浓粘度仅取决于第一项, 即比浓粘度应随浓度 C 降低而增大, 是符合图 1 的。当 $m \approx 0$ 即有外加盐存在时, 第二项小于 1, 改正的结果总是使比浓粘度值降低到无外加盐值以下, 而且盐浓度 (m) 愈大, 第二项的值愈小, 致使比浓粘度值下降愈多, 也符合图 1 所示的实验结果。

在经验公式(10)式中, 第一项随聚电解质浓度减小而增大, 相反的第二项即外加盐的改正项则是随聚电解质浓度减小而减小的。由于这两种完全相反趋势竞争的结果, 可以预期在比浓粘度曲线上会出现极大值, 而出现极大值时的聚电解质浓度应是与外加盐的浓度有关的, 这也与图 1 的实验结果相符。一般认为^[6,8,12], 比浓粘度极大值出现在聚电解质的当量浓度和外加盐的当量浓度具有相同数量级的范围内, 我们的实验结果也是与此相符的。

当聚电解质溶液浓度 C 趋近于零时, 由(10)式可得:

$$\left[\left(\frac{\eta_{sp}}{C}\right)_{\text{NaNO}_3} \right]_{\text{lim } C \rightarrow 0} = [\eta]_{\text{NaNO}_3} = [\eta]_{\text{DMF}} \left(1 - \frac{1}{a} \right) \quad (13)$$

上式表明, 在有外加盐存在时, 聚电解质的特性粘数与 a 值有关。因此聚电解质的特性粘数应该随外加盐浓度不同而变, 这也是与图 1 所示的实验结果相符。

由上所述可见, (10)式可以相当满意地符合于外加盐存在时聚电解质溶液比浓粘度与浓度关系的实验结果。但是要利用(10)式求出聚电解质特性粘数还必须进一步探讨 a 值是如何随外加盐浓度 (m) 而改变的。

外加盐浓度与特性粘数的关系

关于外加盐浓度与聚电解质特性粘数的关系问题,有人进行过经验规律的探讨^[6,13-15],也进行了理论处理^[10,11].我们采用 Conway^[6]提出的方法,将图 1 按直线外推法求得了在不同外加盐浓度(m)时的特性粘数 $[\eta]_{\text{NaNO}_3}$,然后将 $[\eta]_{\text{NaNO}_3}$ 对 $\lg m$ 作图,得到了很好的直线,如图 4 所示.这样,外加盐浓度与特性粘数的关系可以表示为:

$$[\eta]_{\text{NaNO}_3} = \alpha - \beta \lg m \quad (14)$$

由图 4 求得, $\alpha = 0.26$, $\beta = 0.0677$.

由(9)式和(14)式,可以导出 a 值与外加盐浓度的关系.因为按(9)式,可以写出:

$$a = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{1}{1 - \left[\left(\frac{\eta_{sp}}{C} \right)_{\text{NaNO}_3} / \left(\frac{\eta_{sp}}{C} \right)_{\text{DMF}} \right]} = \frac{1}{1 - \{ [\eta]_{\text{NaNO}_3} / [\eta]_{\text{DMF}} \}} \quad (15)$$

将(14)式所示的 $[\eta]_{\text{NaNO}_3}$ 与盐浓度的关系代入上式,得:

$$a = \frac{[\eta]_{\text{DMF}}}{[\eta]_{\text{DMF}} - (\alpha - \beta \lg m)} \quad (16)$$

这个式子就是 a 值与外加盐浓度的函数关系式,将它代入(10)式,则得

$$\left(\frac{\eta_{sp}}{C} \right)_{\text{NaNO}_3} = \left\{ \frac{A}{1 + BC^a} + D \right\} \left\{ 1 - \frac{1}{\frac{[\eta]_{\text{DMF}}}{[\eta]_{\text{DMF}} - (\alpha - \beta \lg m)} + b \left(\frac{C^\psi}{m^\phi} \right)} \right\} \quad (17)$$

(17)式不仅可以描述有不同浓度外加盐存在时磺化聚砷试样的比浓粘度与溶液浓度的关系,而且还可以描述外加盐浓度与试样特性粘数的关系.

致谢: 磺化聚砷试样和离子交换容量数据均由浙江省化工研究所和国家海洋局第二海洋研究所提供,谨此致谢.

参 考 文 献

- [1] Fuoss, R. M. and Strauss, U. P., *J. Polymer Sci.*, **3**, 246(1948).
- [2] Fuoss, R. M. and Cathers, G. I., *ibid.*, **4**, 97(1949).
- [3] Liberti, P. A. and Stivala, S. S., *ibid.*, **B4**, 137(1966).
- [4] Schaeffgen, J. R. and Trivisonno, C. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2715(1952).
- [5] 刘懋涛、王庭珍、忻永和、钱锦文, 高分子通讯, 1980(2), 99.
- [6] Conway, B. E., *J. Polymer Sci.*, **18**, 257(1955).
- [7] Markovitz and Kimball, *J. Colloid. Sci.*, **5**, 115(1950).
- [8] Hiroshi Terayama, *J. Polymer Sci.*, **15**, 575(1955).
- [9] Hiroshi Terayama, *ibid.*, **19**, 181(1956).
- [10] Yeh, R. and Isihara, A., *ibid.*, **A2**(9), 375(1971).
- [11] Chien, H and Isihara, A., *ibid.*, **A2**(9), 2253(1971).
- [12] Darskus, R. L., Jordan, D. O., Kurusev, T. and Martin, M. L., *ibid.*, **A3**, 1194(1965).
- [13] Fuoss, R. M. and Strauss, U. P., *ibid.*, **3**, 602(1948).
- [14] Hiroshi Fujita and Jerutaka Homma, *ibid.*, **15**, 277(1955).
- [15] 北岛恒子, 高分子化学 **29**, 472(1972).

STUDIES ON THE PROPERTIES OF POLYELECTROLYTE SOLUTIONS

II. Viscometric Behavior of Polyelectrolyte Solutions in the Presence of Added Salts

Liu Maotao, Wang Suchen, Xin Yonghe and Qian Jinwen

(Department of Chemistry, Zhejiang University)

ABSTRACT

With the method of dilution in constant concentration of added salts, viscosities of Na-salts of sulfonated polysulfone in DMF containing NaNO_3 of different concentrations have been measured experimentally. Based on treatment of experimental data, an empirical equation is deduced as following

$$\left(\frac{\eta_{sp}}{C}\right)_{\text{salt}} = \left\{ \frac{1}{1 + BC^n} + D \right\} \left\{ 1 - \frac{1}{\frac{[\eta]_{\text{DMF}}}{[\eta]_{\text{DMF}} - (\alpha - \beta \lg m)} + b \left(\frac{C^\phi}{m^\phi} \right)} \right\}$$

In this equation, the first term represents the relationship between reduced viscosity and solution concentration in the absence of added salts while the second term represents the correction on reduced viscosity in the presence of added salts. It can be predicted satisfactorily by this empirical equation how the concentration of added salts effected on the curve of reduced viscosity. Furthermore, this equation did show obviously how intrinsic viscosity of sample used varied with the concentration of added salts.