

聚电解质溶液性质的研究

I. 在无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

实验测定了磺化聚砒钠盐在无外加盐存在下在二甲基甲酰胺溶液中的粘性行为,提出了一个新的经验公式:

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

用以描述聚电解质溶液的比浓粘度与浓度的依赖关系。利用经验式对我们及 Fuoss 等的实验数据进行处理时,所得结果是满意的。用“电粘滞效应”和聚离子链伸展效应对经验式进行了讨论。

聚电解质具有一般聚合物和电解质的双重特性,因而聚电解质溶液性质的研究是一个很复杂的问题。目前对于聚电解质溶液的一些实验现象,还难以完全从理论上给以恰当的阐述。

一般高聚物溶液的比浓粘度随浓度下降而减小,可用 Huggins 公式表示:

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + k'[\eta]^2 C \quad (1)$$

而聚电解质溶液的比浓粘度通常随溶液浓度的下降而增大,其典型的图形如图 1 所示。对于聚电解质溶液的比浓粘度与浓度的依赖关系,曾提出过各种不同的经验式。例如:

Fuoss 和 Strauss^[1] 的经验式

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = Z = \frac{A}{1 + B\sqrt{C}} \quad (2)$$

式中 A 为浓度趋于零时比浓粘度的极限值,应等于聚电解质的特性粘数 $[\eta]$; B 为常数,它与介质的介电常数有关。

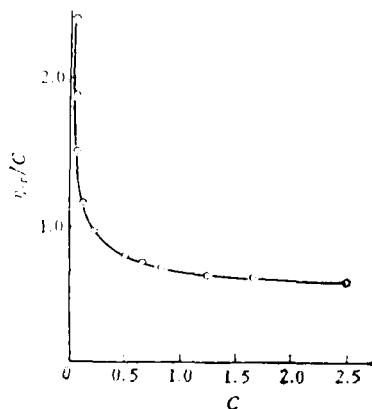


图 1 典型的聚电解质溶液比浓粘度与浓度的关系曲线

* 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。

Fuoss 和 Cathers^[2] 提出的修正式

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = Z = \frac{A}{1 + B\sqrt{C}} + D \quad (3)$$

式中常数 D 主要作为直线化手段,表示当浓度为无限大时比浓粘度的极限值,因为此时聚离子所带的电荷可以认为几乎完全被反离子所屏蔽,所以 yuan 等^[3]称 D 值为“屏蔽的特性粘数”,并用 $[\eta]_{\infty}$ 表示。

Liberti 和 Stivala^[4] 的经验式

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = Z = \frac{A}{[1 + B(\sqrt{C} - K'C)]} \quad (4)$$

式中常数 K' 是聚离子与其反离子之间静电力相互作用的量度,因此与介质的介电常数有关。

Schaeffgen 和 Trivisonno^[5] 提出的经验式

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = Z = \frac{A}{1 + BC} + D \quad (5)$$

式中 A 、 B 和 D 均为常数,它们的意义如前所述。

上述几种经验式,虽然以不同形式描述了比浓粘度与浓度的依赖关系,但是还存在不同程度的问题。

按照 Fuoss 和 Strauss 经验式即(2)式,将 $1/Z$ 对 $\sqrt{C}$ 作图应得直线,但从实验数据得到的往往是曲线;按照 Fuoss 和 Cathers 提出的经验式即(3)式处理实验数据时,求得的特性粘数或者为无穷大或者为可疑^[6];从 Liberti 和 Stivala 提出的经验式即(4)式可以看出,将 $1/Z$ 对 $(\sqrt{C} - K'C)$ 作图,当 $C = 0$ 和 $C = \frac{1}{(K')^2}$ 时都会使 $(\sqrt{C} - K'C) = 0$,因此随着浓度的逐渐变化在纵轴上可以出现两个重合的截距,而且其最大的直线范围只可能在无限稀释到 $C = \frac{1}{4(K')^2}$ 这一浓度范围内。体系的 K' 值越大,这一浓度范围就越小,亦即这个经验式适应的浓度范围越窄。

我们在研究磺化聚砒钠盐的二甲基甲酰胺溶液粘性行为时,除对上述几种经验式进行了考察外,并试图寻求一个新的经验公式,使之能够比较满意地描述聚电解质溶液比浓粘度与浓度的依赖关系。

实 验 及 结 果

我们选用了离子交换容量不同的三种磺化聚砒试样配制成初始浓度为 2.5 克/100 毫升的二甲基甲酰胺溶液,用稀释法在 $25 \pm 0.02^\circ\text{C}$ 的乌氏粘度计测定粘度。为了考察介电常数对粘度的影响,还分别在含无水乙醇 2% 和 10% 的二甲基甲酰胺中对磺化聚砒 #110-2 试样测定粘度。

实验测得的粘度数据,按照上述各种经验公式进行了处理。因为按(3)式、(4)式和(5)式都可在较大浓度范围内获得相应的直线,所以求算了这几个经验公式中的常数值,并用直线外推法求出了试样的特性粘数,结果列举在表 1 中。

表 1 各经验公式的常数值和磺化聚砒试样的特性粘数

	试样编号	溶 剂	D	A	B	[η]
Fuoss-Cathers 修正式, 即(3)式	91-2B	DMF	0.34	(∞)	—	∞
	73-2B	DMF	0.41	9.09	33.00	9.50
	110-2	DMF	0.41	(-11.11)	(-44.77)	(-10.70)
	110-2	DMF+2%EtOH	0.41	20.00	78.00	20.41
	110-2	DMF+10%EtOH	0.42	(∞)	—	∞
Liberti-Stivala 经验式, 即(4)式	91-2B	DMF	0.40	7.69	47.50	7.69
	73-2B	DMF	0.40	6.80	12.80	6.80
	110-2	DMF	0.40	6.67	15.31	6.67
	110-2	DMF+2%EtOH	0.40	6.17	11.50	6.17
	110-2	DMF+10%EtOH	0.25	4.04	2.07	4.04
Schaeffgen-Trivisonno 经验式, 即(5)式	91-2B	DMF	0.53	40.00	8.09	40.53
	73-2B	DMF	0.53	37.10	8.42	37.63
	110-2	DMF	0.58	(-40.00)	13.46	(-39.42)
	110-2	DMF+2%EtOH	0.55	∞	—	∞
	110-2	DMF+10%EtOH	0.53	20.00	8.06	20.53

从表 1 可见：按(3)式和(5)式求得特性粘数往往为无穷大或负值，是没有物理意义的。按(4)式求得的试样特性粘数值是合理的。Chen 和 Joslyn^[7,8] 也发现(4)式结果好些。按照(4)式求得特性粘数值随介质的介电常数降低而减小，可能是由于介电常数降低，反离子愈易被聚离子固定致使聚离子伸展程度减小。

从上述结果看出，除(4)式外都不能给出满意的结果。但(4)式适用的浓度范围有着较大的局限性。为此，我们提出了一个新的经验公式：

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = Z = \frac{A}{1 + BC^n} + D \tag{6}$$

表示在无外加盐存在时，聚电解质溶液的比浓粘度与浓度的关系。式中浓度 C 的指数 n 值利用下式^[9]求得：

$$\eta = \eta_0(1 + kC^n) \tag{7}$$

这里，η 表示聚电解质溶液的粘度；η₀ 为溶剂的粘度；C 为溶液的浓度；k 为常数。n 值在 1 与零之间，随聚电解质性质不同而异，一般来说，对于酸类聚电解质其 n 值大致在 0.3—0.4 之间，而对于盐类聚电解质则在 0.6—0.8 之间。

按照这个经验公式，对我们的实验数据进行了处理，结果见图 2，计算所得各常数值

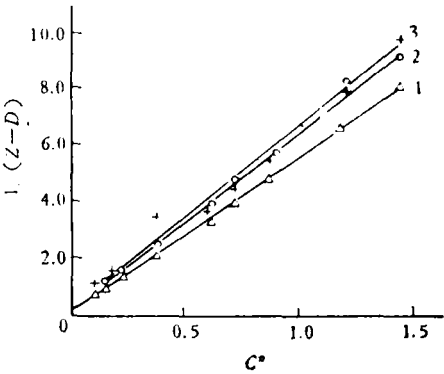


图 2 比浓粘度与浓度的关系，按(6)式作图。
1 试样 91-2B 在 DMF 中； 2 试样 73-2B 在 DMF 中； 3 试样 110-2 在 DMF 中

和试样的特性粘数值列于表 2。试样的离子交换容量和母体聚砜的平均分子量值见表 3。从表 2 和表 3 可见,按(6)式求得特性粘数值,在离子交换容量相差不大的情况下,随母体聚砜的平均分子量增大而增大,由此看来所得结果是合理的。

表 2 本文提出的经验式,即(6)式中各常数值和磺化聚砜试样的特性粘数值

试样编号	溶 剂	n	D	A	B	$[\eta]$
91-2B	DMF	0.68	0.48	7.29	40.00	7.77
73-2B	DMF	0.72	0.50	6.49	41.59	6.99
110-2	DMF	0.70	0.52	6.25	40.60	6.77
110-2	DMF+2%EtOH	0.70	0.51	5.89	35.70	6.40
110-2	DMF+10%EtOH	0.74	0.49	5.35	34.60	5.84

表 3 各磺化聚砜试样的离子交换容量和母体聚砜的平均分子量值

试 样 编 号	离子交换容量 (毫克当量/克)	母体聚砜的平均分子量
91-2B	0.95	4.22×10^4
73-2B	0.66	3.50×10^4
110-2	0.81	3.25×10^4

讨 论

1. 关于聚电解质溶液比浓粘度与浓度的依赖关系

聚电解质在极性溶剂中会解离生成带某种电荷的聚离子和带相反电荷的反离子。按照 Debye-Hückel 理论,在电解质溶液中,会产生“电粘滞效应”。Smoluchowsky 提出过如下关系用以描述含有带电球形粒子的溶液粘度:

$$\eta = \eta_0 \left[1 + 2.5\varphi \left\{ 1 + \frac{1}{xr^2\eta_0} \left(\frac{D\zeta}{2\pi} \right)^2 \right\} \right] \quad (8)$$

式中 η 为溶液的粘度, η_0 为溶剂的粘度, x 为溶液的电导率, r 为球形粒子的半径, D 为溶液的介电常数, ζ 为粒子双电层的电动电位, φ 为球形粒子在溶液中所占有的体积分数。如设 C 为溶液的浓度(克/毫升), M 为粒子的分子量, N_0 为阿佛加德罗常数, ϕ 为每个粒子的体积,则由(8)式可得:

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = a\phi \left[1 + \frac{1}{xr^2\eta_0} \left(\frac{D\zeta}{2\pi} \right)^2 \right] \quad (9)$$

$$a = 2.5 \frac{N_0}{M}$$

按(9)式,含有带电粒子的溶液其比浓粘度应随粒子的 ζ 电位而变,而 ζ 电位则是同粒子所带有的电荷量有关的。将 Smoluchowsky 理论用于聚电解质溶液,当溶液浓度愈低时,聚离子链上被固定的反离子就愈少,致使其净电荷增多, ζ 电位增高,电粘滞效应显著,导致比浓粘度增大。所以比浓粘度与浓度的关系,可以通过浓度的改变对聚离子所固定的反离子量的影响来表示。

关于聚电解质溶液比浓粘度随浓度降低而增大的另一种解释, 是归因于聚离子的伸展^[10,11]. Oth 和 Doty^[12] 认为大多数聚电解质在溶液稀释时, 被聚离子链所固定的反离子量减少, 电离基团间的静电斥力增大, 致使聚离子链呈现为更伸展的形式, 结果导致溶液的比浓粘度增大. 所以比浓粘度与浓度的关系也可通过浓度的改变对聚离子链上所固定的反离子量的影响来表示.

上述两种效应都可能存在, 但对柔性链聚离子, 电粘滞效应的影响可以忽略^[13]. 按聚离子的伸展观点在无外加盐的情况下, 聚电解质溶液比浓粘度与浓度的关系可表示为下式:

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = D + \frac{A}{1 + B'f(C)}, \quad (10)$$

等式右边 D 表示不存在聚离子链伸展作用时的比浓粘度, 而第二项表示聚离子的伸展对比浓粘度的贡献. 上述的经验公式都有这样的形式, 差别在于不同的经验式中浓度函数 $f(C)$ 各有不同. 我们认为 $f(C)$ 应是表示溶液浓度对被固定的反离子量影响的函数.

考虑到反离子的分布是不均匀的, Hiroshi Terayama^[14] 认为反离子被固定在聚离子上同溶液中的复相吸附作用有强烈的相似性. 如果用 Freundlich 吸附等温式来表示, 即

$$\frac{x}{m} = k' C^n \quad (11)$$

式中 x/m 相当于被单位重量聚离子所固定的反离子的量, C 相当于反离子的浓度. (10) 式中的浓度函数 $f(C)$ 可以写为:

$$f(C) = \frac{x}{m} = k' C^n \quad (12)$$

因而(10)式可以写为:

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = D + \frac{A}{1 + B'k'C^n} \quad (13)$$

应该注意, 式中 C 是达到吸附平衡时溶液中反离子的浓度. 在无外加盐存在下, 反离子完全来自聚电解质的解离, 磺化聚砒钠盐可以认为是完全电离的, 而且在稀溶液中被聚离子固定的反离子量甚微, 因而可以认为 (13) 式中的 C 近似地等于聚电解质溶液浓度. 这样, 从 (13) 式就可写出我们提出的新的经验式:

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

2. 关于(6)式中浓度的指数 n 值的确定

如前所述, 在我们提出的经验公式(6)中,

浓度 C 的指数 n 值是由(7)式求得的, (7) 式可以写为:

$$\eta_{sp} = k C^n \quad (7-1)$$

$$\text{或} \quad \frac{\eta_{sp}}{C} = k \cdot \frac{1}{C^{1-n}} \quad (7-2)$$

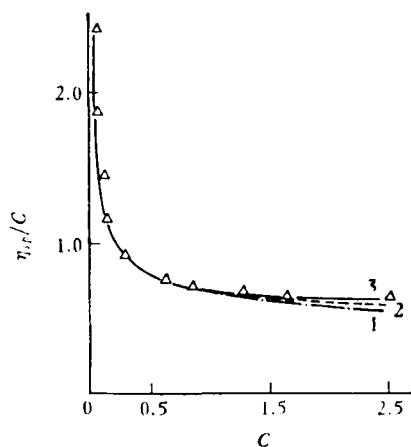


图3 磺化聚砒的 DMF 溶液比浓粘度与浓度的关系曲线.

1 按(7-2)式计算得出; 2 按(6)式计算得出; 3 按实验数据作出

虽然(6)式和(7-2)式等号左边都是 $\frac{\eta_{sp}}{C}$, 但是并不是恒等的。然而作为两个独立的经验公式, 在某一定的浓度范围内是可以同时适用的。这种情况从图 3 可以清楚地表明。在图 3 中, 曲线(1)和曲线(2)是分别按(7-2)式和(6)式计算得出的, 而曲线(3)则是直接按实验数据作出。可见, 在一定浓度范围内三条曲线重合很好, 在此浓度范围内, 由(7)式求得的 n 值可适用于(6)式。在我们的实验条件下, (6)式适用的浓度范围是较宽的, 可达 1.5 克/100 毫升左右。

3. 关于(6)式的适用性

为了进一步检验(6)式的适用性, 我们将 Maclay 和 Fuoss^[6] 的实验数据进行了处理。这些数据是在研究聚 2-乙烯基-N-丁基吡啶溴化物(丁基盐)和聚 2-乙烯基-N-甲基吡啶溴化物(甲基盐)的溶液粘性行为时取得的。按照(3)式和(6)式处理的结果列举在表 4 中。

表 4 Maclay 和 Fuoss 的实验数据(6)处理结果

系 统	按(3)式*				按(6)式				
	D	A	B	$[\eta]$	n	D	A	B	$[\eta]$
甲基盐在甲醇中	0.38	∞	(240)	∞	0.650	0.55	10.00	37.20	10.55
丁基盐在甲醇中	0.55	∞	(325)	∞	0.688	0.72	5.71	15.65	6.44
丁基盐在乙醇中	0.26	∞	(525)	∞	0.690	0.38	8.33	13.50	8.71
丁基盐在硝基甲烷中	0.19	16	28	16.19	0.600	0.50	14.29	121.94	14.79

* Maclay 和 Fuoss^[6] 的计算结果

从表 4 可见, 按照(3)式, 仅丁基盐在硝基甲烷中 ($n = 0.60$) 求得特性粘数与(6)式的结果较为相近, 按(6)式求得特性粘数却是在合理范围内。

将(6)式同(3)式和(5)式比较可见, 当 n 值等于 0.5 时, 则(6)式与(3)式相同, 而当 n 值趋近于 1 时, 则(6)式与(5)式相近。因此, (3)式和(5)式可以看作为(6)式的两种特殊情况, 而(6)式看来应比它们具有更为普遍的适用性。

致谢: 磺化聚砒试样及其离子交换容量数据, 以及相应的母体聚砒试样均由国家海洋局第二海洋研究所和浙江省化工研究所提供, 谨此致谢。

参 考 文 献

- [1] Fuoss, R. M. and Strauss, U. P., *J. Polym. Sci.*, **3**, 246(1948).
- [2] Fuoss, R. M. and Cathers, G. I., *ibid.*, **4**, 97(1949).
- [3] Yuan, L., et al., *ibid.*, **A2**(10), 171(1972).
- [4] Liberti, P. A. and Stivala, S. S., *ibid.*, **B4**, 137(1966).
- [5] Schaefgen, J. R. and Trivisonno, C. F., *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 2715(1952).
- [6] Maclay, W. N. and Fuoss, R. M., *J. Polym. Sci.*, **6**, 511(1951).
- [7] Chen, T. S. and Joslyn, M. A., *J. Colloid and Interface Sci.*, **23**, 399(1967).
- [8] Chen, T. S. and Joslyn, M. A., *ibid.*, **25**, 346(1967).
- [9] 清山哲郎, 工业化学杂志, **52**, 300(1949).

- [10] Katchalsky, A. and Spitnik, D., *J. Polym. Sci.*, **2**, 432, 487(1947).
[11] Fuoss, R. M. and Strauss, U. P., *ibid.*, **3**, 602(1948).
[12] Oth, A. and Doty, P. M., *J. Phys. Chem.* **56**, 43(1952).
[13] Morawetz, H., "Macromolecules in Solution", Interscience Publishers, New York, 1965, p. 332.
[14] Hiroshi Terayama. *J. Polym. Sci.* **15**, 575(1955).

STUDIES ON THE PROPERTIES OF POLYELECTROLYTE SOLUTIONS

I. Viscometric Behavior of Polyelectrolyte Solutions in the Absence of Added Salts

Liu Maotao, Wang Suchen, Xin Yonghe and Qian Jinwen

(Department of Chemistry, Zhejiang University)

ABSTRACT

In the absence of added salts, the viscometric behavior of Na-salts of sulfonated polysulfone in DMF has been experimentally studied. A new empirical equation expressing the relationship between reduced viscosity and concentration of polyelectrolyte solutions is proposed as following

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = D + \frac{A}{1 + BC^n}$$

When this equation was applied to our experimental data and to that of Fuoss', the results obtained were satisfactory. With the electroviscous effect and extension effect of polyion, this empirical equation has been discussed.