

动态渗透压法测定水溶性 聚电解质的分子量*

张雪馨 马志艺 吕泓**

(中山大学高分子研究所)

摘 要

用动态渗透压法,在适量含盐的水溶液中测量聚电解质——尿素改性磺化酚醛(SPU)的分子量。选取预计平衡点附近所作 $H-dV/dt$ 的上升线为基准来测定溶液的平衡渗透压。从陶南渗透压求得SPU和第二维利系数 A_2 ,比一般统计线团的 A_2 大,由 A_2 算得的 Z^2/C' 值,表征聚离子上有效荷电情况,其大小次序与样品处理钻井泥浆的降失水性能相一致,即 Z^2/C' 数值大则泥浆失水量小。因此, Z^2/C' 值是聚电解质特性的一个有意义的量。

关键词 动态渗透压,尿素改性磺化酚醛,分子量

尿素改性磺化酚醛(SPU)是新研制的一种抗温耐盐钻井泥浆处理剂。SPU(I)和SPU(II)分别是耐低盐和高盐品种,它们都是溶于水或含适量盐的水溶液中的聚电解质,从合成方法预测SPU的分子量是不大的。本文选用动态渗透压法测定它们的分子量,取其操作简便、快速外,还因它具有少量低分子物渗漏时,对测定结果影响不大等优点^[1]。

原 理

SPU是一种带有大量磺酸基的强聚电解质,随着SPU溶液浓度降低,出现溶液的渗透压随浓度降低而增大(图1),因此,SPU的分子量应采用陶南平衡渗透压(π_D)来测定。从理论导得^[2],有外加盐时,聚电解质溶液的比浓渗透压(π_D/C)与平衡时

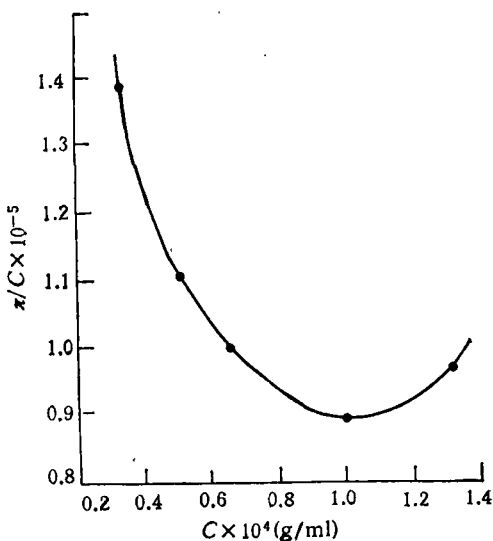


图1 SPU-4*在纯水中的 $\pi/C-C$ 关系图

膜外盐浓度 (C') 和试样分子量间有关系式:

$$\pi_D/C = RT \left[\frac{1}{M} + \frac{(\phi_p \alpha)^2}{4C'} \cdot \frac{P^2}{M^2} C \right] = RT \left[\frac{1}{M} + A_2 C \right] \quad (1)$$

* 1985年1月20日收到;中国科学院自然科学基金资助的课题; ** 现在中国科学院化学研究所。

其中

$$A_2 = \frac{(\phi_p \alpha)^2}{4C_i'} \cdot \frac{P^2}{M^2} \quad (2)$$

式中 ϕ_p 称渗透系数, P 是聚电解质的聚合度, α 是聚电解质分子上可离解基团的离解度, C_i' 是达陶南平衡时膜外溶剂的盐浓度。因有 $\phi_p \alpha P = Z$, Z 是聚离子在溶液中的有效电荷数。选择合适的外加盐浓度, π_D/C 对 C 作图可得直线, 从直线截距求得分子量。

动态法是基于膜两边毛细管有液柱差时, 溶剂透过膜的流速与液柱差偏离平衡渗透压值成正比, 溶剂朝着达平衡方向的流速, 在到达平衡时应为零, 由此测量毛细管液面在不同高度差 (H) 处的体积流速 dV/dt , 以 H 对 dV/dt 作图, 外推到 $dV/dt = 0$, 可得动态平衡点 H_i, H_i 与溶液密度的乘积为溶液的渗透压。

测定的关键在于选择合适的外加盐浓度, 本文通过实验来选取。

实 验 部 分

SPU 样用水溶解, 丙酮重沉淀纯化。用 0.3mol 的 NaCl 溶液配成各种浓度进行测定。使用武汉大学改良型 Bruss 膜渗透计, 溶液体积流速 $dV/dt = 60\pi R^2 h/t$, R 为测量毛细管半径, h 为计时距离, 选定为 0.1cm, t 是毛细管液面移动 0.1cm 所需的时间。半透膜用处理过的再生纤维素玻璃纸^[3]。温度为 $30 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 。

SPU 样在 0.4mol NaCl 的稀溶液, 以丙酮为沉淀剂, 选取 406nm 波长作浊度测定。

结 果 与 讨 论

1. 外加盐浓度的选择

实验开始时是溶液和溶剂中盐浓度相等, 因陶南效应使达渗透平衡时, 膜两边盐的浓度便存在着浓度差。当加入盐的浓度足够大时, 理论上推得此浓度差值会趋于一个小的定值^[5]。但有报道^[4,5], 浓度差值随盐浓度增加而线性增加, 他们从理论上提出在这种多组分体系中, 陶南效应和高聚物存在的排斥体积效应有迭加性, 从而导得:

$$\Delta C_s = \beta C_p \cdot C_s \quad (3)$$

即膜两边的盐浓度差 ΔC_s 与膜内盐原来的浓度 C_s 和聚电解质浓度 C_p 有关, β 是比例常数。 C_p 在式中出现被认为是排斥体积效应所致。我们的实验在开始时, 膜内外的盐浓度相等, 所以 ΔC_s 越少则越快达到陶南平衡, 这就要求 C_s 和 C_p 都应该比较小。

渗透压是在稀溶液下进行测定, C_p 小这个条件易满足, 至于 C_s 应该是多少, 我们认为只有通过实验来确定。起初, 我们认为最小的盐浓度, 应该能起压抑聚电解质效应的强度为宜。根据 SPU(II) 在不同浓度盐溶液中 $\eta_{sp}/C-C$ 关系, 发现 0.1mol NaCl 时已成线性关系, 但由图(2)看到, 选取压抑聚电解质效应的 0.1mol 盐浓度作渗透压测定, 其结果不及 0.3mol 的满意。当不考虑排斥体积效应时, 达到陶南平衡时膜内外盐浓度差为^[5]:

$$\Delta C_s = \frac{C_p \alpha / M}{1 + \sqrt{1 + (C_p \alpha / M C_s)}} \quad (4)$$

(4)式中的 M 为聚电解质的当量重量, 式中表明 $C_s \gg C_p$ 时, ΔC_s 趋于一个小的定值。因此, (3)式和(4)式对 C_s 的要求是矛盾的, 对被测聚电解质的荷电情况和分子量均未知情

况下,我们认为只能通过实验,选取能满足(1)式具有好的 $\pi_D/C-C$ 线性关系的盐浓度,根据图(2)认为 SPU(II) 样应选取的盐浓度为 0.3mol. 试验中也发现,0.4mol 时 $\pi_D/C-C$ 线性的确又变差了,且发现这样高的盐浓度下,聚电解质有盐析的倾向. 因此,我们相信每类聚电解质的测定,应先选一合适的盐浓度条件. 当测定 SPU(I) 时,因 SPU(I) 含磺酸基比 SPU(II) 少,采用 0.2mol 盐浓度已有满意的 $\pi_D/C-C$ 线性(图 3). 可见聚电解质分子的荷电情况不同,选取的盐浓度也不同. 结果,由截距计算样品的分子量,其数值和各样配制泥浆的失水性能列于表 1.

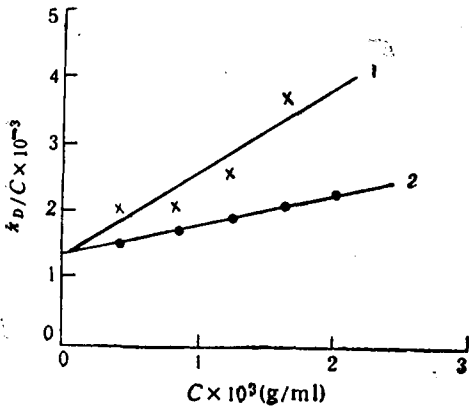


图 2 SPU(II) 在不同盐浓度的 $\pi_D/C-C$ 关系
[NaCl] 为 (mol):(1) 0.2;(2) 0.3

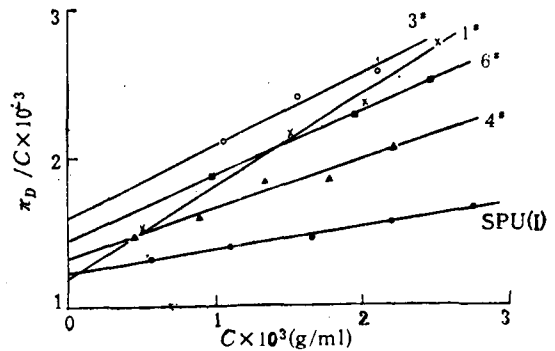


图 3 SPU 样品的 $\pi_D/C-C$ 关系
[NaCl](mol): 1*,3*,4*,6* = 0.3; SPU (I) 0.2

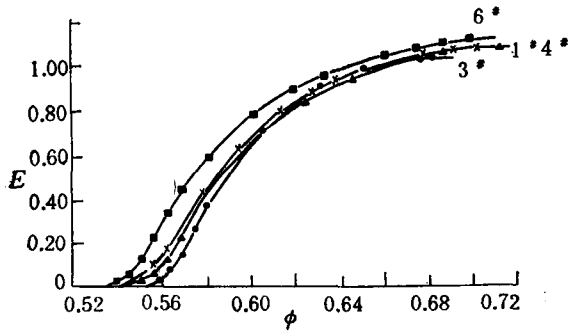


图 4 SPU(II) 各样的浊度滴定曲线

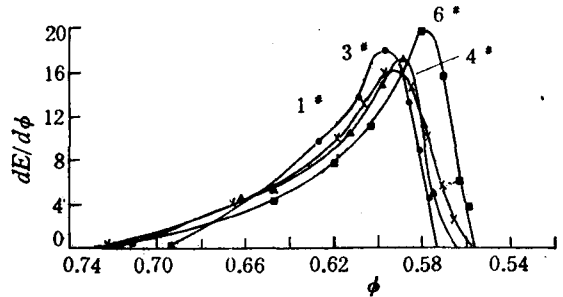


图 5 SPU(II) 各样浊度滴定曲线的图解微分曲线

2. SPU 样品的分子量测定

大致有样品失水量小则分子量较大的趋势,说明要获得性能好的样品,分子量应较大,这才有足够的吸附基团和水化基团来稳定泥浆粒子. 两种样均显示分子量达 2 万时才有合格的失水性能. 浊度滴定(图 4、5)显示 SPU 样均含有相当部分较低分子量物,表 1 的 ϕ_{max} 是浊度滴定曲线的图解微分曲线在极大时的沉淀剂体积分数,代表样品中最多分子所具有的分子量. 3* 样的分子量最小,对应 ϕ_{max} 值最大,可见所测分子量是可信的. 因聚电解质的溶解情况不仅与分子量有关,还与聚离子的荷电水化基团有关,因此,表 1 中 ϕ_{max} 顺序与分子量有不一致的问题. 下面再讨论.

表 1 SPU 各样品的分子量、浊度滴定和失水性能测定值

样 品	失水量 (ml)	$\bar{M}_n \times 10^{-4}$	$A_2 \times 10^4$ ($\text{mol} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-2}$)	$Z^2/C_2 \times 10^{-7}$	浊 度 滴 定		
					浓度 (gml^{-1})	ϕ_{\max}	
SPU(II) ^(*)	1*	13.2	2.14	283	5.18	1.87×10^{-4}	0.592
	6*	14.8	1.81	176	2.31	1.80×10^{-4}	0.578
	4*	15.2	1.92	134	1.97	1.65×10^{-4}	0.588
	3*	19.2	1.59	192	1.94	1.96×10^{-4}	0.597
SPU(I) ^(**)	~10.8	2.07	45.9	0.786		6.88×10^{-5}	0.740

(*) SPU(II) 样的失水量是在 30% NaCl 存在下, API 法测的结果。此标准 <15ml 为合格样; (**) SPU(I) 样的失水量是在 3% NaCl 存在下, 常压法测定的结果。此标准 <10ml 为合格样。

图 6 是 SPU(II)-4* 样在 0.3mol 盐浓度中的静态平衡曲线, 超过 1.5 小时后, 溶液的液面不断下降。但按曲线外推到时间为零所得的平衡点与动态法测定值相同, 均为 5.5 cm, 我们认为液面下降会由两个因素引起。一是样品中低分子量部分漏过半透膜, 二是达陶南平衡过程中, 膜内盐浓度下降所致。为考察盐浓度下降引起 H 下降对图 6 曲线下下降部分的影响, 曾作如下实验: 首先估算当膜内盐浓度为 0.3mol 时, 实验最大的 C_2 约 $1.5 \times 10^{-4} \text{mol}$, 达平衡时膜外的盐浓度将会升至 0.3001mol, 然后在膜内外分别放置不同浓度的 NaCl 溶液, 膜内浓度为 0.3003mol, 膜外为 0.3mol, 观察膜内外毛细管液面高差 ΔH 随时间的变化(图 7), ΔH 已作膜不对称校正。发现 ΔH 在 2 小时内有变化, 表明在动态法测定中, 因陶南平衡会使 H 下降, 但 2 小时后 ΔH 可回至零, 且最大的 ΔH 仅为 0.060cm, 可见半透膜对 NaCl 的渗透相当快。当溶液换成 0.3030mol 时 (ΔC_2 不会有这么大), 最大 $\Delta H \sim 0.200\text{cm}$, 且要 3 小时多才有 ΔH 下降趋势, 由此说明陶南平衡过程中引起 H 下降, 相对于图 6 的 H 下降是很小的, 从而说明图 6 中 H 下降最可能是低分子物漏过引起。当我们试用下降趋于定值的点作渗透压值来估计分子量时, 样品的分子量达 10 万, 与本缩聚反应条件的估计不相符, 表明低分子量部分确已漏掉; 也说明静态法的外推值与动态法的测定值相符所得结果是合理的。动态法对每个浓度所需测定时间均在 1.5 小时内完成, 故认为所测的渗透压能代表在该溶液浓度下应有数值, 从而显示了动态

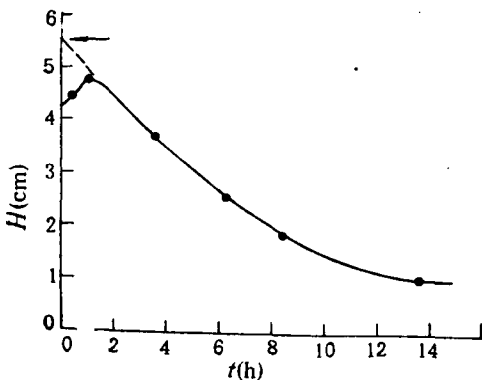


图 6 SPU(II)-4* 在 0.3mol NaCl 中的静态平衡曲线
溶液浓度 $C_2 = 2.04 \times 10^{-3} \text{g/ml}$ 。

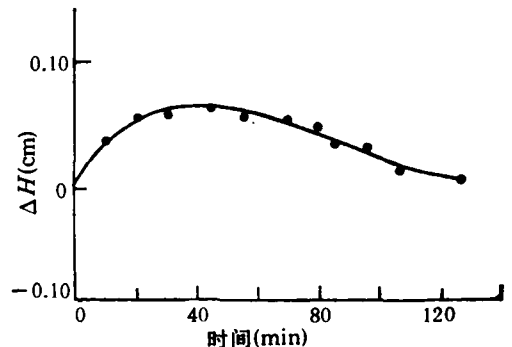


图 7 膜内外盐浓度为 0.0003mol
时液面高差随时间变化的情况

法又一优点,有少量低分子物漏过膜对结果影响不大,与报道^[2]有类似的结果。

上面已提到,膜内外盐浓度差越大, ΔH 回复到零的时间越长。现选用膜内为 0.3003 mol, 2 小时达到新平衡,一方面为保险起见;另一方面,若用上述估算的 0.3001 mol, 因浓度差太小难于实验,但可相信这样小的浓度差,再达到平衡的时间必小于 2 小时,这样每个浓度的渗透压测定在 1.5 小时内完成,可认为基本上是满足达到此新平衡的。可见动态法在测定过程中,溶剂渗透速率取决于偏离渗透平衡和陶南平衡两因素,但外推到渗速为零时,则达渗透平衡和陶南平衡,故有 $\pi_D/C-C$ 的线性关系。

Staverman 等^[6]报道 $H-dV/dt$ 直线图形与膜漏过低分子程度有关,无膜的渗漏时,上升线与下降线能在 $dV/dt = 0$ 处相交。本实验的一些样品是有不相交的,这点也说明

有低分子部分透过膜。在测定过程中的上升和下降线,达渗透平衡的溶剂流向是不同的。我们均选用上升线为基准来求平衡点,得到图 3 结果。不用下降线的理由,认为此时的测定是溶剂往膜外的流向来达到渗透平衡,这样会把低分子带出而使漏过影响加重。我们也曾用下降线的外推值作平衡点,所得 $\pi_D/C-C$ 的线性没有用上升线的结果好。

通过对水和 0.3mol 盐水的 $H-dV/dt$ 测定(图 8),发现对水溶液体系,只有接近平衡点附近的上升线的线性才好,对样品的测定也有此情况,接近平衡的流速慢。因此,对水溶液测定所需的时间便比非水溶液所需的时间长了是其特点。

4. SPU 溶液的第二维利系数 A_2

SPU(II) 样都是在同样外加盐浓度下进行测定但 $\pi_D/C-C$ 直线斜率却差别较大(图

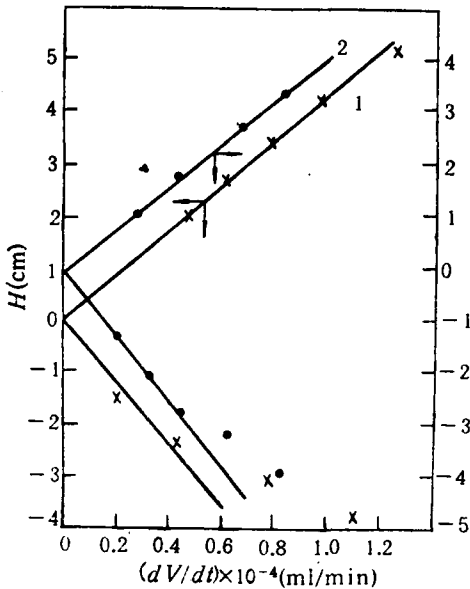


图 8 纯水和 0.3mol 盐溶液的 $H-dV/dt$ 图

3),由斜率算得的 A_2 值(表 1)均比一般统计线团的 A_2 大得多,说明这些分子量不大的聚离子链在溶液中是较为伸展,不属线团结构,与样品主链上带有苯环结构特征相符。

从(2)式知 A_2 与 M^2 成反比,仍存在一般的分子量较大则较难溶解的规律。而 A_2 与 Z^2/C_0' 成正比,故聚电解质的溶解难易还受制于聚离子上所带有效电荷,从表 1 结果便可看出。

(1) SPU(II) 各样的 A_2 值和 Z^2/C_0' 值均比 SPU(I) 样的相应值大,这反映 SPU(II) 样含带电基团-磺酸基团多于 SPU(I), 与合成条件相符。

(2) SPU(II) 样中 1[#] 样作为泥浆处理剂的降失水性能最好,这是它具有大的 Z^2/C_0' 和大的分子量的综合结果,对应的 ϕ_{max} 也较大。可以认为聚电解质的有效荷电数对聚离子的溶解水化能力的影响是大于分子量的效应,否则 1[#] 样的分子量最大,不应有较大的 ϕ_{max} 。3[#] 样的分子量及 Z^2/C_0' 值最小,其处理泥浆的性能也最差是在意料之中。从渗透压测定得到的信息,反映 1[#] 样的合成条件好,使聚离子较大,又有足够的吸附基团和水化基

团来稳定泥浆土粒。

(3) 6[#] 和 4[#] 样的 Z^2/C' 值顺序和失水量相一致, 即使 6[#] 样的分子量稍小于 4[#] 样, 合成反应的条件有利于磺酸基引入, 使 Z^2/C' 有较大值, 则其处理泥浆稳定性也较好, 可见 Z^2/C' 值是个有意义的表征值。

总之, 各样的 A_2 值的差别应来源于聚离子本身的分子结构, 荷电情况和分子量, 由 A_2 算得的 Z^2/C' 值应是一个有参考价值的量。

致谢 本所李卓美教授对本文提出宝贵意见, 谨表谢意。

参 考 文 献

- [1] 张俐娜、詹东风, 高分子通讯, 1984, (2), 115.
- [2] 冯新德、唐敖庆、钱人元、何炳林、于同隐、林尚安等. <高分子化学与物理专论>, 中山大学出版社, 广州, 1984, 242.
- [3] 张俐娜, 高分子教学, 1983, 1, 53.
- [4] Vink. H, *Acta Chemica Scandinavica*, 1963, 17, 2524.
- [5] Vink. H, *Nature*, 1963, 200 (4903), 258.
- [6] Staverman, A. J, Pals. D. T. F, and Kruissink, CH. A, *J. Polym. Sci.*, (1957), 23, 57.

DETERMINATION OF MOLECULAR WEIGHT OF WATER-SOLUBLE POLYELECTROLYTE BY DYNAMIC MEMBRANE OSMOMETRY

ZHANG Xuexin, MA Zhiyi and LU Hong

(Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou)

ABSTRACT

The molecular weight of Urea Modified Sulfonated Phenol Formadehyde Resin (SPU) was determined in its aqueous solution by dynamic membrane osmometry. Considering the properties of water, the raising line of $H-dV/dt$, which was drawn out near the estimated equilibrium point, was chosen as a standard for obtaining the molecular weight of the sample.

The second virial coefficients A_2 of SPU found by this method were larger than that of the statistical coil. Z^2/C' calculated from A_2 is a parameter characterizing the effective charge of the polyion. The value of Z^2/C' were consistent with the depressions of the water-loss of the SPU-treated drilling mud, i.e., the greater the Z^2/C' , the better the depression is. The value of Z^2/C' may have certain meaning.

Key words Dynamic membrane, Osmometry, Urea Modified Phenol Formadehyde Resin, Sulfonated phenol molecular weight