

共聚物电解质 MA-Na₂ / AA-Na 稀溶液粘度与浓度关系的探讨

Studies on the Relationship between Viscosity and Concentration of MA-Na₂ / AA-Na Copolymer Electrolyte Aqueous Dilute Solution

周晓东 吉法祥 孛文 陆怡平

Zhou Xiaodong Ji Faxiang Ding Xuwen Lu Yiping

(南京理工大学高分子材料科学与工程系 南京 210094)

(Dept. of Polymer Sci. & Engineering, Nanjing Univ. of Sci. & Tech., Nanjing, Jiangsu, 210094)

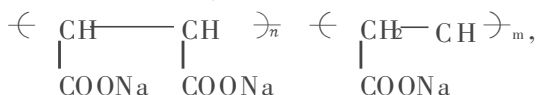
摘要 研究共聚物电解质 MA-Na₂ (顺丁烯二酸钠) / AA-Na (丙烯酸钠) 水溶液粘度与浓度的关系, 探讨前人提出的聚电解质溶液粘度与浓度经验式的适用性, 运用合理的方法求得各经验式中的常数, 并确定了 MA-Na₂ / AA-Na 稀溶液体系中粘度与浓度关系的经验公式。

关键词 共聚物 聚电解质 粘度

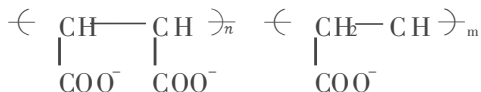
Abstract The relationship between viscosity and concentration of MA-Na₂ (sodium maleate) / AA-Na (sodium acrylate) copolymer electrolyte aqueous solution was studied. The predecessors empirical equations of relationship between viscosity and concentration of polymer electrolyte were inquired into, and the constants of those empirical equations were defined by reasonable way. In the absence of added salts, the empirical equation expressing the relationship between reduced viscosity and concentration of MA-Na₂ / AA-Na copolymer electrolyte dilute aqueous solution was defined.

Key words copolymer, polyelectrolyte, viscosity

MA-Na₂ (顺丁烯二酸钠) / AA-Na (丙烯酸钠) 是一种共聚物电解质, 其结构式可表示为:



它易溶于水, 在水溶液中离解成:



和 Na⁺。这种共聚物具有很高的表面活性, 对 Ca²⁺、Mg²⁺、Zn²⁺、Ba²⁺ 等有很强的螯合能力, 在水处理、洗涤剂助剂、印染助剂及石油开采等行业中有着重要的用途^[1]。

聚电解质分子中含有可离解基团。在极性溶剂中, 它将离解成聚合物离子及小分子反离子。聚合物离子链上的有效电荷引起链段间的静电作用, 从而导

致聚合物电解质溶液在粘度、渗透压等方面表现出特殊性质。本文对共聚物电解质 MA-Na₂ / AA-Na 稀溶液在无外加盐情况下粘度与浓度的关系作了探讨。

1 实验部分

1.1 原料

共聚物电解质 MA-Na₂ / AA-Na, 由顺丁烯二酸钠与丙烯酸钠于水溶液中共聚制得, $\bar{M}_n = 5600$

1.2 粘度测定

在 25 ± 0.1°C 恒温水浴中, 用乌氏粘度计测定 MA-Na₂ / AA-Na 溶液的比浓粘度 (η_{sp} / C)。

2 结果与讨论

本文测定了浓度为 0.5~ 5.0 g·L⁻¹ 时 MA-Na₂ / AA-Na 溶液的比浓粘度, 结果如图 1 从图中可以看到: 稀释 MA-Na₂ / AA-Na 溶液时, 体系 η_{sp} / C 随浓度的下降而不断升高, 且升高的幅度随 MA-

$\text{MA-Na}_2/\text{AA-Na}$ 溶液被稀释程度的增大而增大,这与一般的聚合物电解质溶液的粘度行为相似

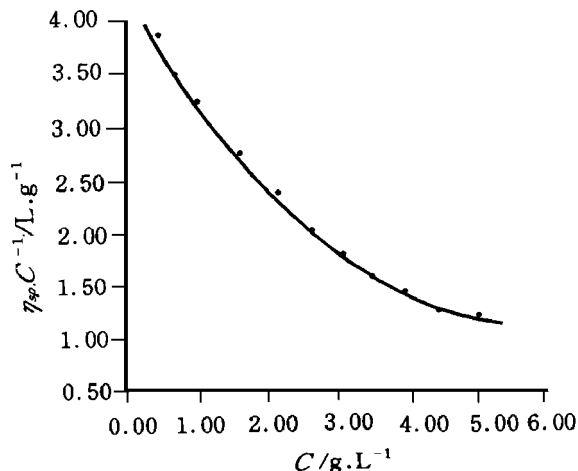


图 1 MA-Na₂/AA-Na水溶液 η_{sp}/C 与 C 的关系

Fig. 1 The relationship between C and η_{sp}/C of MA-Na₂/AA-Na aqueous solution

MA-Na₂/AA-Na溶于水时,在水溶液中发生电离,形成含有 COO^- 基团的聚合物离子,由于链段间同种电荷的静电斥力,聚合物离子链有伸直成棒状的倾向。当 MA-Na₂/AA-Na溶液浓度较高时,离解所生成的 Na^+ 在溶液中的浓度较大,由于 COO^- 的静电引力,带正电的 Na^+ 富集于聚合物离子带电基团的周围,对聚合物离子链所带电荷起着屏蔽作用,聚合物离子链链段间的静电斥力较弱,链伸展的程度小,溶液的 η_{sp}/C 较低。稀释 MA-Na₂/AA-Na溶液时,影响体系 η_{sp}/C 的因素有两个,一个是一般的稀释作用,它使体系的 η_{sp}/C 下降。另一个是由于 Na^+ 浓度降低, Na^+ 对聚合物离子的电荷屏蔽作用减弱,聚合物离子链段间静电斥力增强,链伸展程度增大,这一因素促使体系的 η_{sp}/C 大幅度上升。相比而言,后一因素的作用远高于前一因素,因此,稀释 MA-Na₂/AA-Na溶液时,体系 η_{sp}/C 急剧上升。MA-Na₂/AA-Na浓度越低,体系中 Na^+ 浓度越低,对聚合物离子链的电荷屏蔽作用越弱,所以,稀释的程度越大,MA-Na₂/AA-Na溶液 η_{sp}/C 上升的幅度越大。

关于聚合物电解质溶液 η_{sp}/C 与 C 的关系,前人曾提出过几种经验公式。最初, Fuoss提出了如下的经验式^[2]:

$$\eta_{sp}/C = A/(1 + B\sqrt{C}), \quad (1)$$

其中 A 为 C 趋近于零时 η_{sp}/C 的极限值,相当于聚电解质的特性粘度 $[\eta]$; B 为常数,它与介质的介电常数有关

为修正由于小分子反离子对聚合物离子链所带

电荷的屏蔽作用而带来的偏差, Fuoss又对 (1) 式作了修正^[3], 引入了一个“屏蔽特性粘度” D 。

$$\eta_{sp}/C = D + A/(1 + B\sqrt{C}), \quad (2)$$

式中 D 为聚合物离子链的有效电荷全被小分子反离子屏蔽时 η_{sp}/C 的极限值

后来,人们又根据自己的实验数据,进一步对 Fuoss经验式进行了修正,具代表性的有:^[4,5]

$$\eta_{sp}/C = D + A/(1 + BC) \quad (3)$$

$$\eta_{sp}/C = D + A/(1 + BC^n) \quad (4)$$

其实 (1)、(2)、(3) 式均可看作 (4) 式的特例,对 (1) 式, $D = 0, n = \frac{1}{2}$; 对 (2) 式, $n = \frac{1}{2}$; 对 (3) 式, $n = 1$ 。

为了比较上述经验式对 MA-Na₂/AA-Na稀溶液的适用性,确定 MA-Na₂/AA-Na稀溶液 η_{sp}/C 与 C 的经验关系式,可将上述几式写成:

$$y = D + Ax \quad (5)$$

其中 $y = \eta_{sp}/C, x = 1/(1 + BC^n), D, A$ 所代表的物理意义与前面几式相同。对于给定的溶液体系, (5) 式中的 D, A 为常数, y 与 x 应为线性关系。实验给出一系列 η_{sp}/C 及 C 值,只要选定一组 B, n 值,就可以通过最小二乘法对 x, y 的线性拟合,求得 D, A 的值,同时还可以求得 x 与 y 的相关系数 R 。 R 值与 B 的取值及 x 与 y 的相关系数有关。选取多组 B, n 值,便可以得到多组 D, A, R 值,当所选取的 B, n 值使得 R 最接近于 1,且 D 值在零和 η_{sp}/C 的最小实验测定值之间, D 值与 A 值之和 (聚电解质的特性粘度) 在合理的范围之内,则这一组 B, n 值及 D, A 值即为经验式中的常数,而这时的相关系数 R 是否接近于 1, 则表明溶液体系 $\eta_{sp}/C-C$ 关系是否可以采用这一经验式来描述。

本文取 $n = 0.50, 0.75, 0.85, 1.00, 1.25, 1.35, 1.50, 2.00, 2.50, 3.00$ 在不同的 n 值下,取不同的 B 值对 x, y 进行拟合,数据处理的结果如表 1 从表 1 中可以看出,当 $n = 1.00 \sim 1.50$ 之间时,可以取一个 B 值,经线性拟合后,求得的 D, A 值均在合理的范围之内,且相关系数 R 也很接近于 1, 因此下面几式都可用来描述 MA-Na₂/AA-Na稀溶液 η_{sp}/C 与 C 的关系

$$\eta_{sp}/C = 0.14 + 5.523/(1 + 0.820C) \quad (6)$$

$$\eta_{sp}/C = 0.17 + 4.533/(1 + 0.475C^{1.25}) \quad (7)$$

表 1 线性拟合求得的常数

Table 1 The constant obtained by linear regression equation

<i>n</i>	<i>B</i>	<i>D</i>	<i>A</i>	<i>R</i>
0.50	109.000	0.01	329.263	0.9731
0.75	2.460	0.28	9.619	0.9805
0.85	1.580	0.29	7.249	0.9856
1.00	0.820	0.14	5.523	0.9949
1.25	0.475	0.17	4.533	0.9995
1.35	0.400	0.20	4.290	0.9999
1.50	0.286	0.14	4.043	0.9990
2.00	0.275	0.77	3.268	0.9987
2.50	0.207	1.00	2.881	0.9960
3.00	0.140	1.09	2.661	0.9923

$$\eta_{sp}/C = 0.20 + 4.290 / (1 + 0.400C^{1.35}) \quad (8)$$

$$\eta_{sp}/C = 0.14 + 4.043 / (1 + 0.286C^{1.50}) \quad (9)$$

其中,当 $n = 1.35$ 时,求得的 R 值最接近于 1,因而 (8) 式最适合用来描述 $MA-Na_2/AA-Na$ 稀溶液 η_{sp}/C 与 C 的关系,可将 (8) 式作为 $MA-Na_2/AA-Na$ 稀溶液在无外加盐情况下, η_{sp}/C 与 C 的经验关系式。

用最小二乘法拟合 $MA-Na_2/AA-Na$ 溶液体系中 η_{sp}/C 与 C 的关系时, n 值要选得较大 (≥ 1.00),方能得出满意的结果,而一般的聚电解质(如聚丙烯酸,

聚丙烯酸钠等)溶液体系,它们的 η_{sp}/C 关系式中的 n 值通常都在 1.00 以下。这是因为 $MA-Na_2/AA-Na$ 共聚物链上可离解基团的数目明显高于聚丙烯酸或聚丙烯酸钠等均聚物,离解后,共聚物离子链上的电荷密度比较高,小分子反离子对链上有效电荷的屏蔽作用较强烈,所以聚电解质溶液的浓度亦即小分子反离子的浓度对体系的比浓粘度的影响要显著得多。

当 n 的取值大小 1.50 时,就无法再取得一个适合的 B 值,即使 R 接近于 1 D 值介于零与 η_{sp}/C 的最小实验测定值之间,又使 $D + A$ 的值接近于 C 趋近于零时 η_{sp}/C 的极限值。

参考文献

- 1 Zhou Xiaodong, Ding Xuewen, Ji Faxiang. Synthesis and chelate properties of high surface active $MA-Na_2/AA-Na$ copolymer. Wuhan International Symposium on Biomaterials and Fine Polymers, Wuhan, China, 1994.
- 2 Fuoss R M, Strauss U P. Polyelectrolytes (II): Poly-4-vinylpyridonium chloride and poly-4-vinyl-N-butylpyridonium bromide. J Polym Sci, 1948, 3: 246-263.
- 3 Fuoss R M, Strauss U P. Electrostatic interaction of polyelectrolytes and simple electrolytes. J Polymer Sci, 1948, 3: 602-603.
- 4 Schaeffgen J R, Trivisonno C F., Polyelectrolyte behavior of polyamides (II): Viscosities of solutions of linear and multichain polyamides in formic acid. J Am Chem Soc, 1952, 74: 2715-2717.
- 5 刘懋涛,王苏珍,忻永和,钱锦文.聚电解质溶液性质的研究.高分子通讯,1980,(2):99.

(责任编辑: 蒋汉明 邓大玉)