

离聚体溶液粘度方程*

曾兆华 冯克 李卓美

(中山大学高分子研究所, 广州 510275)

关键词: 离聚体, 溶液, 聚集, 粘性行为

离聚体 (ionomer) 是指含少量离子基团 (低于 15%mol) 的聚合物. 在低极性溶剂中, 离子基团发生聚集, 因而离聚体溶液的粘性行为明显不同于普通高分子溶液. 很多实验表明^[1], 用于描述普通高分子溶液粘性行为的哈金斯公式并不适用于描述离聚体溶液的粘性行为. 因此, 到目前为止, 对离聚体溶液的离子聚集行为及粘性行为的考察或者是定性的, 或者是通过图表曲线直接描述的. 本文提出适用于离聚体溶液的半经验关系式, 并用实验数据验证, 以求更深入和更系统地研究离聚体溶液的粘性行为.

1 实验部分

采用两种分子量的丁基胶 (牌号 286, 加拿大产品) 作母体, 合成了两种磺化丁基橡胶锌盐离聚体, 其中 Zn-SIIR-1 用降解丁基橡胶 (25 °C 二甲苯中 $[\eta]$ 为 $0.65\text{dL}\cdot\text{g}^{-1}$) 合成, 磺化度为 $0.15\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$. Zn-SIIR-2 用未降解丁基橡胶 (25 °C 二甲苯中 $[\eta]$ 为 $1.47\text{dL}\cdot\text{g}^{-1}$) 作母体, 磺化度为 $0.35\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$. 采用乌氏粘度计按常规方法测定溶液粘度.

2 结果与讨论

2.1 离聚体溶液的粘液关系式

高分子溶液可看成是固体小颗粒分散在液体中, 其粘度可用爱因斯坦粘度方程描述:

$$\eta = \eta_0(1 + K\phi) \quad (1)$$

式中 η 与 η_0 分别为溶液与纯溶剂的粘度; K 为小颗粒 (分子链) 的形状系数; ϕ 为颗粒的体积分数. 因为 $\phi = (V/M)c$; $(\eta - \eta_0)/\eta_0 = \eta_{sp}$, 代入 (1) 式得

$$\eta_{sp}/c = K_1(V/M) \quad (2)$$

式中 c 为溶液浓度 (单位体积溶液中聚合物的质量); η_{sp}/c 为比浓粘度, V 和 M 分别为聚合物的偏摩尔体积和分子量. 由于聚合物分子链具有柔顺性, 其形状在不同环境下可能不同, 但可把形状因素折合到偏摩尔体积中. 即把形状系数视为常数 (以 K_1 表示). 形状改变的结果是导致分子链有效体积发生变化, 此时偏摩尔体积应以摩尔有效流体力学体积 (V_{eff}) 代替. 已经证明^[2], V_{eff} 与分子量 M 有如下关系:

1994-11-28 收到初稿, 1995-01-09 收到修改稿. 联系人: 曾兆华. * 国家自然科学基金资助项目

$$V_{\text{eff}} \propto M^\nu \quad (3)$$

式中 ν 大小介于 1.5 ~ 2, 对特定体系为常数. 利用 (2) 式及 (3) 式, 并令 $\nu-1=n$ 得

$$\eta_{\text{sp}}/c = K_2 \cdot M^n \quad (4)$$

对于离聚体溶液, 离子聚集导致分子链间产生物理交联, 分子量增大, 上式中 M 应以表观分子量 M_a 代替, 即

$$\eta_{\text{sp}}/c = K_2 \cdot M_a^n \quad (5)$$

对于高分子溶液, 分子链的扩散影响其流变行为. 浓度增大时, 分子链间相互作用使扩散受阻, 扩散系数 D 与浓度 c 有如下关系 [3]:

$$D = D_0 \exp(-\alpha c^\lambda) \quad (6)$$

式中 D_0 、 α 和 λ 为待定参数. 另外, 由于分子间相互作用 (如离子聚集) 可视为表观分子量的增加, 故扩散系数 D 的变化也可通过 M_a 反映, 如下式所示 [4,5]:

$$D \propto M_a^{-\beta} \quad (7)$$

整理 (5)、(6)、(7) 式, 合并同项参数, 得离聚体溶液粘度方程:

$$\eta_{\text{sp}}/c = A \cdot \exp(kc^r) \quad (8)$$

式中 A 、 k 、 r 为待定参数. 上式也可用如下对数形式表示:

$$\ln(\eta_{\text{sp}}/c) = \ln A + kc^r \quad (9)$$

2.2 实验结果对粘度方程的验证

对于式 (8) 或 (9), 如果溶液的粘浓关系与之相符, 则必然存在一 r 值, 使 $\ln(\eta_{\text{sp}}/c) \sim c^r$ 呈线性关系. 为此, 在微机上进行线性逼近, 求得相关系数 (R) 最大时的 r 值及相应的 A 、 k 值. 如表 1 所示. R 值均达 0.999 以上, 即线性关系非常好. 表明这种离聚体溶液的粘性行为与上述粘度方程相符. 图 1 给出了相应的 $\ln(\eta_{\text{sp}}/c) \sim c^r$ 曲线.

表 1 Zn-SIIR 的 A 、 k 、 r 值及 R 值

Table 1 Parameters A , k and r , and correlative coefficient R for Zn-SIIR's in xylene/hexanol

Hexanol/mol·L ⁻¹	A	k	r	R
Zn-SIIR-1				
0	0.57	0.62	2.12	0.9999
0.05	0.51	0.65	1.64	0.9990
0.10	0.44	0.69	1.28	0.9995
Zn-SIIR-2				
0.10	0.93	0.95	1.97	0.9998
0.15	0.89	0.74	1.54	0.9995
0.20	1.00	0.61	1.27	0.9998

从表 1 可见, 指数 r 的值均大于 1, 且随醇含量减少而增大. 醇含量减少则分子链的聚集增强 [1], 因而可认为 r 反映分子链聚集的能力. r 越大, 则分子链的聚集能力越强, 粘度越大. 因此, r 可称为聚集指数.

初步实验结果表明, 所推导粘度方程对两种不同分子量的离聚体 ($[\eta]$ 分别为 0.65 和 1.47dL·g⁻¹) 均适用. 对粘度方程的进一步考察 (如适用对象、范围, 以及式中各参数的物理意义等) 正在进行中.

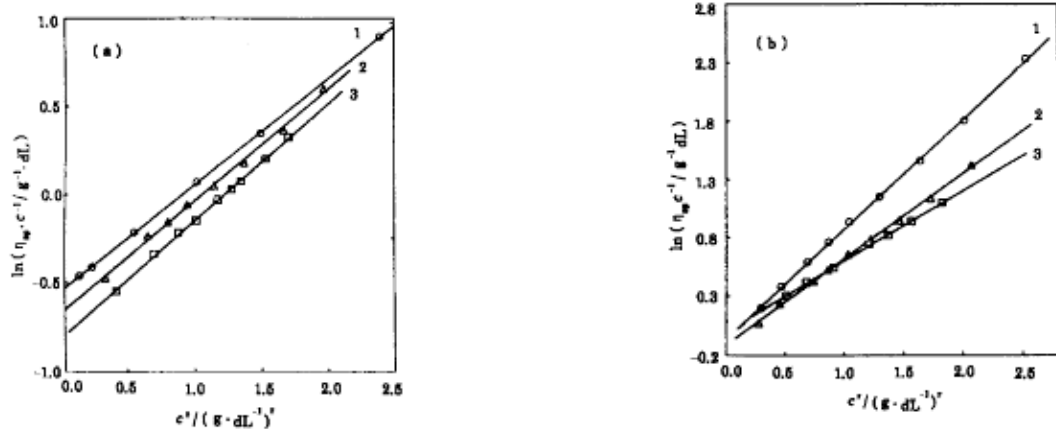


图 1 Zn-SIIR 在混合溶剂中的 $\ln(\eta_{sp}/c)$ vs. c^r 曲线

Fig.1 Plots of $\ln(\eta_{sp}/c)$ vs. c^r for Zn-SIIR's in xylene/hexanol mixed solvent

(a) Zn-SIIR-1, hexanol content ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$): (1) 0, (2) 0.05, (3) 0.10

(b) Zn-SIIR-2, hexanol content ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$): (1) 0.10, (2) 0.15, (3) 0.20

参 考 文 献

- 1 李卓美, 冯克, 曾兆华. 物理化学学报, 1994, 10:666
- 2 郑忠编. 《胶体科学导论》, 高等教育出版社, 1989,432
- 3 Phillis G D J. *Macromolecules*, 1986, 19:2367
- 4 Doi M, Edwards S F. *J. Chem. Soc. Farad. Trans. II*, 1978, 74:1789
- 5 Mckenna G M, Ngai L K, Plazek D J. *Polymer*, 1985, 26:1651

Viscosity Equation for Ionomer Solution

Zeng Zhaohua Feng Ke Li Zhuomei

(Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

Abstract Huggins equation has been found not suitable for the ionomer solution because of the aggregation of polymer chains. In this paper a viscosity equation for describing the viscometric behavior of ionomer solution is proposed as follows:

$$\eta_{sp}/c = A \cdot \exp(kc^r)$$

where A , k and r are adjustable parameters. Two kinds of zinc sulfonated butyl rubber (Zn-SIIR) ionomers with different molecular weight ($[\eta]=0.65$ and $1.47\text{dL}\cdot\text{g}^{-1}$, xylene, 25°C) have been synthesized. Viscosity measurements for the ionomers in xylene containing various amount of hexanol ($0 \sim 0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) as cosolvent have been done. It has been found that $\ln(\eta_{sp}/c)$ increases linearly with c^r for all plots and the linear correlation coefficients (R) are all higher than 0.999, indicating that viscosity concentration relationship for these ionomer solutions is in accordance with the viscosity equation mentioned above. The value of r increases as hexanol content decreases. Since lower hexanol content leads to higher degree of aggregation of polymer chains, it is suggested that r was related to the aggregation of polymer chains.

Keywords: Ionomer, Solution, Aggregation, Viscometric behavior