

## 溶剂效应与海藻酸钠溶液溶胶-凝胶相转移\*

郑洪河 张庆芝 王键吉 王征宇 今野干男 斋藤正三郎  
(河南师范大学化学系, 新乡 453002) (日本东北大学分子化学工学部 仙台 980, 日本)

**摘要** 以溶质、溶剂间的协同作用作为高分子电解质体系的凝胶化条件, 以松软粒子结构 (Blob) 间的三维渗透过程作为体系的凝胶化模型, 从而将高分子电解质体系的凝胶化分为松软粒子的形成和渗透过程. 结合不同浓度海藻酸钠溶液的  $\text{Ca}^{2+}$  离子添加体系的凝胶化, 分析了高分子电解质溶胶-凝胶相转移的实质, 得到了体系相对粘度的临界指数  $\kappa=0.90\sim 0.97$  和相转移的临界点  $f_c$  与聚合物浓度间的幂次关系  $f_c \sim c^{-0.65}$ , 明确了临界点附近相对粘度的幂次公式  $\eta_{rel} \propto (f_c - f)^{-\kappa}$  的适用范围.

**关键词:** 溶胶-凝胶相转移, 海藻酸钠, 粘度, 溶剂效应

凝胶化现象早已为人们所关注, 近半个世纪以来, 凝胶化理论也在不断丰富和发展. Flory<sup>[1]</sup> 与 Stockmayer<sup>[2]</sup> 以分支过程模拟凝胶化现象正确地预言了一个尖锐的凝胶点. 近年来, 人们对凝胶化过程的分析和模拟逐渐集中在 de Gennes<sup>[3]</sup> 和 Stauffer<sup>[4]</sup> 所提出的标度 (Scaling) 理论上. 该理论基于凝胶化与渗透 (Percolation) 过程的近似, 以高分子链单体为研究对象, 以单体键渗透作为凝胶化模型, 以体系内单体间的交联分数 ( $f$ ) 为变量, 体系内无限簇 (Infinite Cluster) 开始出现时的  $f$  值为体系凝胶化的临界点  $f_c$ , 没有考虑到体系内存在大量的溶剂这一事实. 溶剂作为聚合物分子赖以存在的环境, 对分子链的构象结构和体系的凝胶化过程必然有着很大的影响, 而且凝胶化的本身就是溶质溶剂协同作用的结果<sup>[5,6]</sup>.

本文以高分子电解质海藻酸钠为研究对象, 考察了  $\text{Ca}^{2+}$  对不同浓度海藻酸钠溶液凝胶化的粘度行为, 并以溶质、溶剂间的协同作用作为凝胶化的条件, 以松软粒子间的渗透作为凝胶化的模型对高分子电解质的凝胶化过程进行了分析和探讨.

### 1 实验部分

#### 1.1 试剂和仪器

研究用的海藻酸钠是一种线性多糖类聚电解质大分子, 由日本和光试剂株式会社提供, 是  $\alpha$ -L-葡萄糖醛酸 (G) 与  $\beta$ -D-甘露糖醛酸 (M) 1,4 连结的嵌段共聚体. 经渗析、高速离心分离、冷冻干燥后得到精制试剂. 重均分子量  $M_w=2.1 \times 10^5$ , 多分散指数为 2.7, 组分比 M/G=1.0. 使用的无机盐  $\text{CaCl}_2$  为分析纯试剂; Ostwald 粘度计, 上海玻璃一厂生产.

#### 1.2 实验步骤

将精制海藻酸钠配制成不同浓度的水溶液 (质量分数为 10%、5%、3%、和 1%), 静置 24h 使之充分溶胀. 取 1mL 不同浓度的  $\text{Ca}^{2+}$  的水溶液, 边搅拌边加入 10mL 不同浓度的海藻酸钠溶液中, 再继续搅拌至体系均匀透明, 静置 24h. 相应地, 样品液中海藻酸钠的浓度分别为

1995-12-04 收到初稿, 1996-02-02 收到修改稿. 联系人: 郑洪河. \* 国家自然科学基金资助项目

9.1%, 4.5%, 2.7% 和 0.91%(质量分数). 以 1mL 水与 10mL 不同浓度海藻酸钠的均匀混合液为标准, 在  $30 \pm 0.02$  °C 条件下, 用 Ostwald 粘度计测定各体系的粘度, 以同浓度海藻酸钠溶液的含盐溶液与无盐溶液的流出时间之比定义为样品液的相对粘度 ( $\eta_{rel} = \eta/\eta_0 \approx t/t_0$ ), 描述体系的凝胶化程度. 粘度最小样品流出时间不少于 100s.

## 2 结果与讨论

以添加金属离子的摩尔数与海藻酸盐残基的摩尔数之比  $f$  描述体系内单体间的交联分数, 海藻酸盐残基的摩尔数以海藻酸单体的摩尔数表示. Fig.1 为 30 °C 条件下, 不同浓度的海藻酸盐的  $\text{Ca}^{2+}$  添加体系的相对粘度 ( $\eta_{rel}$ ) 与单体交联分数 ( $f$ ) 间的变化关系. 可以看出, 同一二价阳离子对不同浓度的海藻酸钠溶液的凝胶化行为有明显差别, 聚合物浓度越低, 体系进入胶化态的  $f$  值越大. 在同一单体交联分数下, 体系本身的物理性质差别也很大. 由此表明, 聚合物单体间的交联分数  $f$  并不是相转移的唯一控制因素<sup>[7]</sup>. 体系凝胶化过程中, 尤其在较低海藻酸盐浓度下体系的粘度开始变化不大甚至有所下降. 单体三维键渗透模型认为, 这是由于单体间键合作用、分子链间的交联而产生稀释效应的缘故, 而这一说法无法解释不同离子对相同浓度的同一聚合物体系凝胶化过程中和同一离子对不同浓度同一聚合物体系的凝胶化过程中稀释效应的差别.

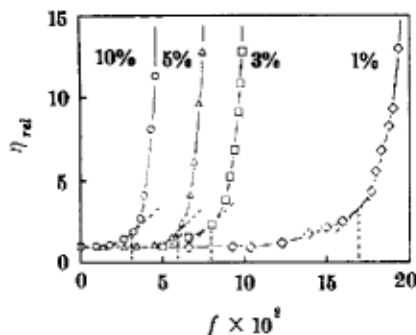


图 1 海藻酸钠溶液的相对粘度随钙离子摩尔分数的变化情况 (图中垂直虚线为相应体系的  $f_0$  值)

Fig.1 Variations of relative viscosity vs fraction of calcium ions ( $f$ ) at various alginate concentrations.

Dashed lines on the abscissa give the values of  $f_0$  for each case

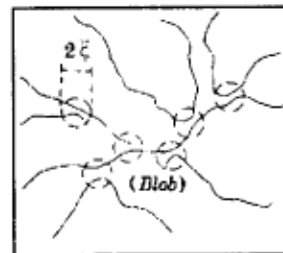


图 2 溶质溶剂间的相互作用形成的松软粒子结构 ( $\xi$  为松软粒子半径)

Fig.2 Structure of blobs based on the cooperation of solute and solvent. ( $\xi$  is the mean radius of the blobs)

研究表明<sup>[5-7]</sup>, 高分子电解质溶液的凝胶化, 除体系内部必需的分子链单体间的交联外, 交联体与溶剂分子间强烈的相互作用, 使得溶剂分子原有的缔合结构受到破坏而重新取向, 是发生 sol-gel 相转移的重要条件. 由于二价金属阳离子的加入, 二价阳离子与  $-\text{COO}^-$  间强烈的配位, 使体系内部分子链间产生架桥作用, 这种架桥作用是体系凝胶化的主要因素. 同时, 由于交联体的形成, 交联体的中心离子及邻近分子链单体与溶剂分子间存在着强烈的相互作用, 使得周围溶剂分子改变原有的缔合结构而重新取向, 形成一个以交联体为中心携带大量溶剂分子的松软粒子结构 (Fig.2). 每个松软粒子半径为  $\xi$ , 包含单体数目为  $g$ . Vand<sup>[8]</sup> 和 Daoud<sup>[9]</sup> 在研究高分子的凝胶化现象时都曾对这种模型进行了定性的描述.

体系远离凝胶化点时, 单体间交联程度不大, 交联体与溶剂分子间的作用十分微弱, 交联分子在溶剂中的行为接近于链状分子的行为<sup>[9]</sup>. 而由于分子间架桥作用, 体系内单位体积分子链数

目的相应减少和离子强度的相应增加,宏观上导致体系粘度变化不大甚至有所降低,这就是凝胶化过程中的稀释效应.不同浓度的海藻酸盐体系在一定的  $f$  值下,形成松软粒子的体积和结构不同,稀释效应的表现形式也不相同.随着单体交联分数  $f$  的增加,交联体与溶剂分子间的相互作用进一步增强,体系内松软粒子的数目和体积相应增加.当  $f$  增加到一定值时,单体大多被溶剂分子所束缚,再加入二价阳离子,体系内的单体间交联作用表现为松软粒子间的渗滤行为(图3),

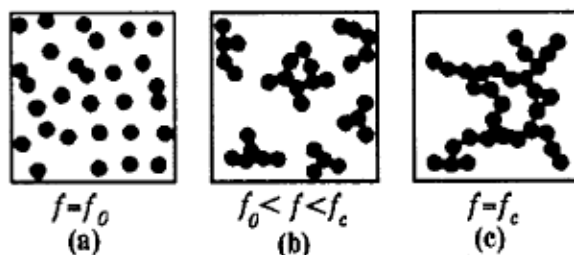


图3 松软粒子间的渗滤过程 (a)  $f=f_0$  时,松软粒子随几分布; (b)  $f_0 < f < f_c$  时松软粒子间的渗滤过程; (c)  $f=f_c$  时无限簇出现,体系进入凝胶化态

Fig.3 Percolation process of blobs with increasing fraction of cross-links (a) random distribution of blobs at  $f=f_0$  (b) percolation process of blobs during  $f_0 < f < f_c$  (c) an infinite cluster is formed at  $f=f_c$  while gelation is formed in the system.

体系的粘度性质由于溶剂化单体间交联而明显增大.我们将体系粘度变化转折点即  $d\eta_{rel}/df=1$  时的  $f$  值记作  $f_0$ ,对应各体系的  $f_0$  值分别为  $3.02 \times 10^{-2}$ 、 $5.94 \times 10^{-2}$ 、 $8.00 \times 10^{-2}$ 、 $17.0 \times 10^{-2}$ (定性描述于 Fig.1).  $f \rightarrow f_0$  的过程为体系内单体的溶剂化过程,在这一过程中,由于交联复合物与溶剂分子间的相互作用,在体系内部形成许多一定大小的松软粒子结构.  $f$  由  $f_0$  趋于  $f_c$  的过程为体系内松软粒子间的三维渗滤过程,此时体系的物理性质(粘度、分子量、特征簇半径等)变化遵从标度理论的幂次公式:

$$\eta_{rel} \propto (f_c - f)^{-\kappa} \quad (1)$$

$\kappa$  为体系相转移过程中相对粘度的临界指数,因而,可以认为这一公式的适用范围应是  $f$  在  $f_0$  与  $f_c$  之间.对这一公式施以 Takigawa<sup>[10]</sup> 变换

$$-\eta_{rel}^{-1} (d\eta_{rel}^{-1}/df)^{-1} = (f_c - f)/\kappa \quad (2)$$

因此  $-\eta_{rel}^{-1} (d\eta_{rel}^{-1}/df)^{-1}$  与  $f$  呈线性关系的范围是  $f_0 < f < f_c$ ,将直线外推至  $-\eta_{rel}^{-1} (d\eta_{rel}^{-1}/df)^{-1}$  为零时的  $f$  值即为体系凝胶化的临界点  $f_c^{[10,13]}$ .四种体系的  $f_c$  值分别为  $4.59 \times 10^{-2}$ 、 $7.50 \times 10^{-2}$ 、 $10.0 \times 10^{-2}$  和  $20.2 \times 10^{-2}$ ,误差估计不大于 5%.

(1) 式两边取对数:

$$\log \eta_{rel} = -\kappa \log(f_c - f) + \text{const} \quad (3)$$

$f=f_0$  时,  $\eta_{rel} \approx 2$ ,  $\log \eta_{rel} \approx 0.3$ ,因而  $\log \eta_{rel}$  与  $\log(f_c - f)$  呈线性关系的范围是  $f_0 < f < f_c$ ,  $\log \eta_{rel} \geq 0.3$ .为了便于处理,我们取一标准化参数  $f/f_c$ ,以  $\log \eta_{rel}$  对  $\log(1-f/f_c)$  作图(Fig.4).由图可见,不同浓度的海藻酸盐体系在  $\lg \eta_{rel} \geq 0.3$  时呈现较好的线性关系.直线的斜率即是体系相对粘度的临界指数  $\kappa$ ,相应值落在 0.90~0.97 范围内.这一结果与三维渗滤理论基于不同凝

由  $k$  值和式 (1) 可以算出  $d\alpha/dt$  与  $\alpha$  关系的理论值 (虚线) 如图 3、图 4 所示, 在实验温度范围内与实验值 (实线) 相比两者对各测试温度都很好相符, 这一结果表明 M-CMHPSG 和 CMHPSG 的热分解属于无规引发裂解模式, 由图 3 和图 4 看出, 当转化率较低和接近极大值时, 实验结果与理论曲线偏离较大, M-CMHPSG 和 CMHPSG 在低温区不完全符合无规引发模式, 这可能是热分解初期伴随交联及羧基有序离去的作用, 并且 M-CMHPSG 总体上比 CMHPSG 对无规引发模式符合略好。

由  $\ln k \sim 1/T$  的 Arrhenius 作图得到两条直线, 从而求得 M-CMHPSG 和 CMHPSG 热分解 (恒温法) 的总活化能分别为  $212.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  和  $205.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 指数因子  $A$  分别为  $13.9 \times 10^6$  和  $12.8 \times 10^6$ , 直线的线性相关系数分别为 0.9918 和 0.9976。

## 2.3 裂解的热稳定性

### 2.3.1 热失重曲线分析

为了比较田菁胶醚热稳定性, 我们可根据 Coats-Rodfern 法求出各试样的主要裂解开始温度 ( $T_0$ ) 和裂解温度 ( $T_c$ )。表 3 列出了 HPSG、CMHPSG 和 M-CMHPSG 以  $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  升温速率在流动空气和氮气中裂解的  $T_0$  和  $T_c$ 。

表 3 不同气氛下的三个样品主要裂解温度

Samples	atmospheres	$T_0/^\circ\text{C}^a$	$T_c/^\circ\text{C}^b$	$T_p/^\circ\text{C}^c$	$T_d/^\circ\text{C}^d$
HPSG	air	209.6	308.2	275.1	237.5
	$\text{N}_2$	208.2	309.1	271.8	235.8
CMHPSG	air	215.8	308.9	271.0	237.8
	$\text{N}_2$	214.0	310.9	271.0	237.8
M-CMHPSG	air	217.5	312.1	276.4	242.3
	$\text{N}_2$	214.7	310.9	271.1	238.3

a) Starting weightlessness temperature, b) The first ending temperature, c) The largest temperature of weightlessness velocity rate, d) The calculated starting pyrolysis temperature.

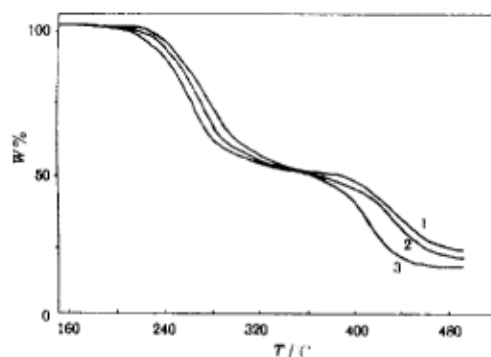


图 5 空气氛下不同样品的 TG 曲线

Fig.5 The TG curves of different samples in air

- 1) M-CMHPSG; 2) CMHPSG;  
3) HPSG

由表 3 看出, M-CMHPSG 的裂解温度  $T_0$  和  $T_c$  均比 CMHPSG 和 HPSG 高, 但在氮气中, 它们的裂解温度  $T_0$  和  $T_c$  没有特征变化。

图 5 表明, HPSG、CMHPSG 和 M-CMHPSG 在空气氛中表现出两个失重台阶, (在氮气氛中 TG 曲线形状与图 5 一样), M-CMHPSG 的第一热分解期台阶曲线较 CMHPSG 和 HPSG 线陡些, 说明 M-CMHPSG 分子量分布范围窄, 从曲线看出第一阶段裂解是与取代基、侧链有关的裂解过程, 第二阶段是主链断裂碳化裂解, 这与恒温法研究它们在低温区不完全符合、高温区较好符合无规裂解模式的结论基本一致。

以  $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  升温速率在流动空气中裂解时 DSC 实验表明, M-CMHPSG、CMHPSG 和 HPSG 在受热过程中 DSC 曲线既无出现晶相转变的吸热峰又无粘流温度, 表明它们是以无

## 参 考 文 献

- 1 Flory P J. *J. Chem. Soc. Trans.*, **1942**, **46**:132
- 2 Stockmayer D. *J. Chem. Phys.*, **1943**, **11**:45
- 3 de Gennes P G. *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Lthaca: Cornell Univ. Press, 1979
- 4 Stauffer D. *Adv. Polym. Sci.*, **1982**, **44**:103
- 5 Zhang Qingzhi, Wang Zhengyu. *J. Phys. II France*, **1993**, **3**:1
- 6 Cotton J P. *J. Chem. Phys.*, **1976**, **65**:1101
- 7 Lubensky T, Isaacson C. *J. Phys. Rev. Lett.*, **1978**, **41**:829
- 8 Vand V. *J. Phys. Chem.*, **1948**, **52**:277
- 9 Daoud M. *J. Phys. Lett. (Paris)*, **1979**, **40**:201
- 10 Takigawa T, Urayama K, Masuda T. *Chem. Phys. Lett.*, **1990**, **174**(3,4): 259
- 11 Wang Zhengyu, Zhang Qingzhi. *Chem. Phys. Lett.*, **1991**, **186**:463
- 12 Takigawa T, Urayama K, Masuda T. *J. Chem. Phys.*, **1990**, **93**(10): 7310
- 13 Axelos M A V, Kolb M. *Phys. Rev. Letters*, **1990**, **64**:1457
- 14 Straley J P. *Phys. Rev. B*, **1977**, **15**:5733
- 15 de Gennes P G. *J. Phys. (Paris)*, **1980**, **41**:L503
- 16 Gordon M, Robert K R. *Polymer*, **1979**, **20**:681
- 17 Stauffer D, Coniglio A, Adam M. *Polymer Sci.*, **1982**, **44**:103
- 18 Dumas J, Bacri J C. *J. Phys.* **1980**, **41**:L279
- 19 de Gennes P G. *J. Phys. France*, **1976**, **37**:1461
- 20 Wang L, Bloomfield V A. *Macromolecules*, **1990**, **23**:804
- 21 Odijk T. *Chem. Phys. Letters*, **1983**, **100**:145

## Solvent Effects on Sol-gel Transition of Sodium Alginate Solutions

Zheng Honghe Zhang Qingzhi Wang Jianji

(Department of Chemistry, Henan Normal University, Xinxiang 453002)

Wang Zhengyu Mikio konno Shozaburo Saito

(Department of Molecular Chemistry and Engineering, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai 980, Japan)

**Abstract** The cooperation of solute and solvent is taken as the gelation condition. The three dimensional percolation of blobs is taken as the gelation model. Phase transition of polyelectrolyte solution is then considered as a process of the formation and the percolation of blobs. By the study of the gelation of different concentration of alginate solutions induced by calcium cation, the nature of sol-gel transition has been suggested. Critical exponent of relative viscosity near the gelation point was determined as  $\kappa=0.90\sim 0.97$ . A power-law relation was confirmed between the gelation point  $f_c$  and alginate concentration  $c$ . In addition, the correct range of application of the power-law relation of relative viscosity near gelation point,  $\eta_{rel} \propto (f_c - f)^{-\kappa}$ , has also been defined.

**Keywords:** Sol-gel transition, Sodium alginate, Viscosity, Solvent effects