

海藻酸钠在 KCl 水溶液中的粘度行为*

张虎成 郑洪河 王键吉 杨书廷 张庆芝

(河南师范大学化学系, 新乡 453002)

摘要 通过测定海藻酸钠水溶液的特性粘数及在低离子强度的条件下其浓度与比浓粘度关系曲线上的峰值, 系统地研究了 KCl 浓度在 2×10^{-5} - $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内对海藻酸钠溶液粘度行为的影响. 根据 Odijk-Skolnick-Fixman 理论和 Rinaudo 的处理方法, 从理论上对海藻酸钠溶液的粘度行为进行了探讨. 研究表明: 聚电解质溶液的电粘滞效应可使用静电相关长度得到合理解释.

关键词: 海藻酸钠, 粘度, 聚电解质

聚电解质溶液的粘度行为, 尤其是在无外加盐或在低外加盐浓度条件下的粘度行为, 一直是众多学者研究的课题. 根据小角 X 射线和中子散射实验对无盐聚电解质溶液研究的结果表明了溶液中存在着与浓度有关的“有序性”; Rinaudo 证实了在比浓粘度最大值时的聚合物浓度经转换后, 可与光散射和中子散射的结果符合得相当好, 从而确认了比浓粘度的起因^[1]. 海藻酸钠是由 β -D-甘露糖醛酸 (M) 和 α -L-葡萄糖醛酸 (G) 1,4 连结的嵌段共聚物, 它是一种电荷密度较高的线形聚电解质^[2]. 本文系统地研究了 298K 时海藻酸钠在 KCl 溶液中的粘度行为, 并计算了各种离子强度条件下的 Debye 屏蔽长度、静电相关长度和临界棒间距, 确定了海藻酸钠的特性相关长度, 进而对海藻酸钠溶液的粘度行为作出了合理的解释.

1 实验部分

1.1 试剂

海藻酸钠由日本君津化学株式会社提供, 其 M/G=1. 采用渗析法除去样品中分子量小于 12,000 的分子, 再经高速离心分离除去不溶于水的物质, 冷冻干燥得精制品. 由 GPC (凝胶渗透色谱法) 测得其重均分子量 $M_w = 2.1 \times 10^5$, 多分散指数为 2.7.

1.2 粘度实验

采用 Ubbelode 粘度计在 $298 \pm 0.01 \text{ K}$ 时分别测定不同浓度海藻酸钠水溶液在不同离子强度下的粘度; 当在低 KCl 浓度下测定海藻酸钠的比浓粘度时, 用 N_2 代替粘度计中的空气, 以确保实验数据具有良好的重现性.

2 结果与讨论

相对于中性聚合物, 溶液中聚电解质分子间的静电相互作用强烈地受到外加小离子的屏蔽效应的影响, 而这些屏蔽效应可用 Debye 屏蔽长度 (κ^{-1}) 来表征. 对 1-1 价外加盐的浓度 (c_s) 与 κ 的关系可表示为

$$\kappa^2 = 8\pi Q c_s \quad (1)$$

1997-11-17 收到初稿, 1998-01-25 收到修改稿. 联系人: 张虎成. * 国家自然科学基金资助项目

式中 Bjerrum 长度 $Q=q_e^2/Dk_B T$, q_e 表示单位电荷, D 为溶剂的介电常数, T 为温度, k_B 为 Boltzmann 常数.

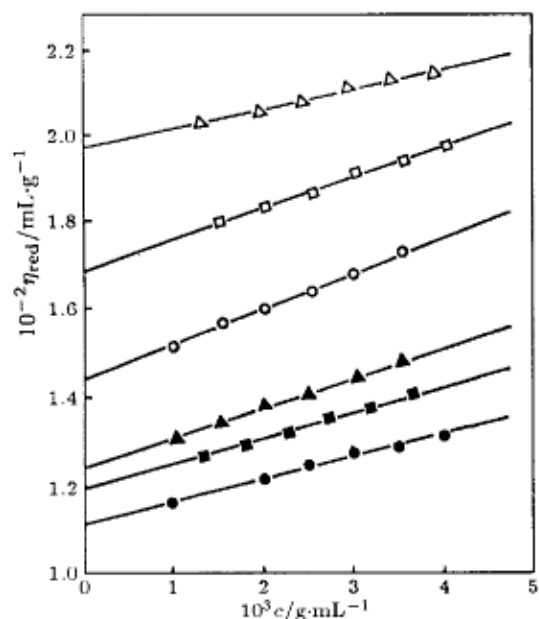


图 1 在不同 KCl 浓度 (c_s) 下, 海藻酸钠溶液的比浓粘度与其浓度的关系图

Fig.1 The reduced viscosity versus sodium alginate concentration for different KCl concentrations

$c_s / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: ● 0.5; ■ 0.1; ▲ 0.05; ○ 0.02;
□ 0.01; △ 0.005

按照 Odijk^[3], Skolnick 和 Fixman^[4] 理论, 将聚离子看作是一接近于棒状的半柔性链, 则其总相关长度 (L_T) 可表示为静电作用对链硬度的贡献 (L_e , 称为静电相关长度) 和链本身的结构对链硬度的贡献 (L_p , 称为特性相关长度) 之和^[5]

$$L_T = L_p + L_e \approx L_p + f^2 Q / 4A^2 \kappa^2 \quad (2)$$

式中 f 与表示聚电解质线电荷密度的电荷参数 λ 相关联, A 为相邻两电荷间的距离. 当反离子凝聚及 $\lambda > 1$ 时, $f^2 Q / A^2 = Q^{-1}$. 若取 $T=298 \text{ K}$, $D=78.5(\text{H}_2\text{O})$, $\lambda > 1$ 和 $Q=7.14 \text{ \AA}$, 由式 (1) 和 (2) 计算得到的 κ^{-1} 和 L_e 值列于表 1.

海藻酸钠的特性粘数 $[\eta]$ 可依据 Huggins 方程得到

$$\eta_{\text{red}} = [\eta] + k'[\eta]^2 c \quad (3)$$

式中 k' 是 Huggins 常数, c 为聚合物浓度 ($\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$), 比浓粘度 $\eta_{\text{red}} = [(\eta_r - 1)/c]$, 相对粘度 η_r 表示溶液的粘度和溶剂的粘度的比值. 由图 1 可见, 在稀溶液浓度范围内, 式 (3) 呈现良好的线性. 实验结果 $[\eta]_{\text{expl}}$ 列于表 1.

理论和实验均已证明: 在一定的外加盐浓度范围内, 聚电解质溶液的特性粘数与外加盐浓度 (c_s) 之间具有如下关系^[6]

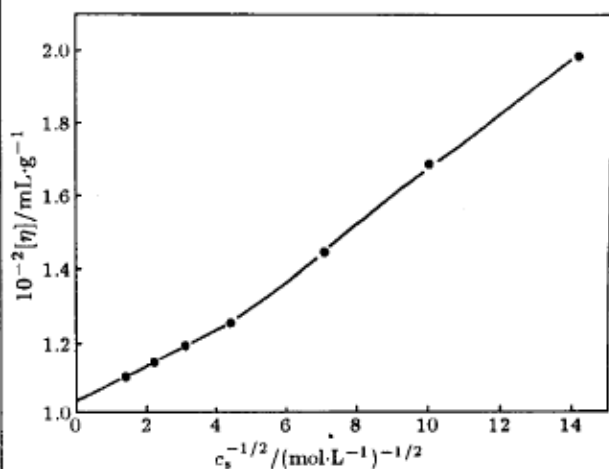


图 2 KCl 浓度 (c_s) 对海藻酸钠溶液的特性粘数的影响

Fig.2 Intrinsic viscosity of sodium alginate solution as a function of the added salt concentration (c_s)

$$[\eta] = [\eta]_{\infty} + S c_s^{-1/2} \quad (4)$$

$[\eta]_{\infty}$ 是外推至无限大离子强度时的特性粘数, S 是一个与分子硬度有关的量. 图 2 中表明了海藻酸钠溶液的 $[\eta]$ 与 KCl 浓度间的关系. 可见, 由于在聚合物链段间的静电斥力被逐步屏蔽, 因此 $[\eta]$ 随离子强度的增加而减少. 当 $c_s^{-1/2} < 4.5$ 时, $[\eta]$ 随 $c_s^{-1/2}$ 线性地增加, 由此可得 $[\eta]_{\infty} = 104.8$; 但当 $c_s^{-1/2} > 6.5$ 时, 图中曲线向上弯曲, S 值变大, 通过分析表 1 中的数据, 我们可认为此现象是由于静电相关长度对总相关长度贡献加大的结果.

表 1 特性粘数与静电相关长度

Table 1 The intrinsic viscosity and the electrostatic persistence length

$c_s/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\kappa^{-1}/\text{\AA}$	$L_e/\text{\AA}$	$L_T/\text{\AA}$	$[\eta]_{\text{calc}}/\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$	$[\eta]_{\text{expt}}/\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$
0.5	4.30	0.65	125.7	111.6	111.3
0.2	6.80	1.62	126.2	116.0	115.1
0.1	9.62	3.24	128.2	119.9	119.4
0.05	13.60	6.48	131.5	130.1	125.4
0.02	21.51	16.20	141.2	151.4	144.0
0.01	30.42	32.40	157.4	183.0	168.3
0.005	43.02	64.80	189.8	244.8	197.0

特性相关长度 (L_p) 与特性粘数服从如下关系^[7]

$$[\eta] = [\eta]_{\infty} (L_T/L_p)^{3/2} \alpha_{\eta}^3 \quad (5)$$

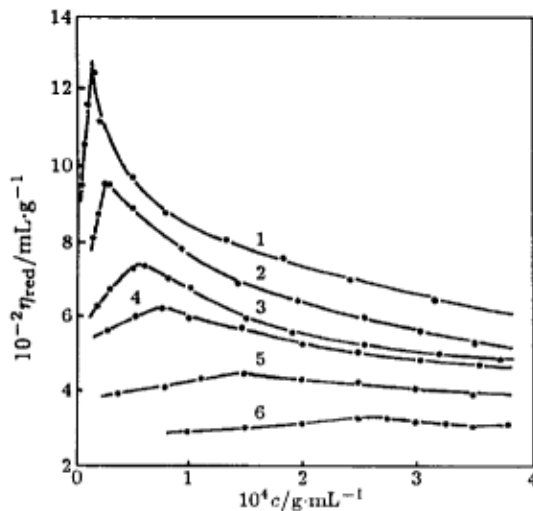


图 3 在不同 KCl 浓度 (c_s) 下, 海藻酸钠溶液的比浓粘度与其浓度的关系曲线

Fig.3 The reduced viscosity versus sodium alginate concentration for different KCl concentrations (c_s)

$c_s/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$: 1) 2×10^{-5} ; 2) 5×10^{-5} ; 3) 1×10^{-4} ; 4) 2×10^{-4} ; 5) 5×10^{-4} ; 6) 1×10^{-3}

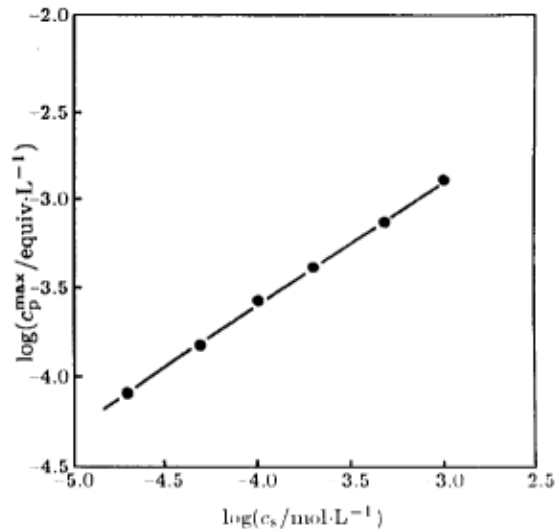


图 4 $\log c_p^{\text{max}}$ 与 $\log c_s$ 的关系图

Fig.4 Plot of $\log c_p^{\text{max}}$ vs $\log c_s$

c_p^{max} is the alginate concentration at the reduced viscosity maximum

式中扩张因子 (α_{η}) 与排除体积扩张因子 (α_s) 有关. 依据 Odijk 处理法, 可计算出溶液中海藻酸钠的 $L_p = 125 \text{\AA}$, 该值与 Rinaudo 等报导的 130\AA 符合得相当好. 由表 1 可见, 当 $c_s < 0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

时, 由式 (5) 计算得到的 $[\eta]_{\text{calc}}$ 和实验确定的 $[\eta]_{\text{expl}}$ 在数值上相差较远, 这可认为是由于 Flory 粘度常数 (Φ) 对 $[\eta]_{\text{calc}}$ 的贡献造成的. 溶液中非常伸展的聚合物 Φ 值与流体动力学穿透性有关, 因而该值随离子强度的降低而减少. 可见使用式 (5) 计算溶液在低离子强度条件的特性粘数时, 应当考虑 Φ/Φ_{∞} 对 $[\eta]_{\text{calc}}$ 的影响才能避免 $[\eta]_{\text{calc}}$ 偏离于 $[\eta]_{\text{expl}}$, 然而, 由于聚电解质溶液的极其复杂性, Φ 与离子强度的关系尚待进一步探讨; 但当 $c_s > 0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, $[\eta]_{\text{calc}}$ 和 $[\eta]_{\text{expl}}$ 在数值上相符合, 从而确认了该理论处理方法的正确性.

图 3 表明了在不同的 KCl 浓度条件下, 海藻酸钠的比浓粘度与其浓度间的关系曲线. 由图可见, 当使用浓度很低的 KCl 水溶液稀释海藻酸钠时, 溶液的比浓粘度首先在其低浓度区域内增加, 通过一浓度最大值 c_p^{max} (equiv. $\cdot\text{L}^{-1}$) 后, 又开始减小, 而且该浓度最大值和峰高 ($\eta_{\text{red}}^{\text{max}}$) 对外加盐浓度非常敏感, 当外加盐浓度增大时, 峰位移向更高的 c_p^{max} , 同时由于静电相互作用被屏蔽引起 $\eta_{\text{red}}^{\text{max}}$ 迅速减少. 图 4 表示出了 c_s 与 c_p^{max} 的关系, 该实验结果与 Rinaudo 等人的结果相一致^[1]. 在聚电解质溶液浓度和离子强度均很低的条件下, Cohen 等人认为比浓粘度的峰值与相关网眼效应有关^[8], 他们将这种现象与准弹性光散射研究稀溶液和中子散射研究亚浓溶液所得结果相比较, 发现峰值相应于溶液中由 κ^{-1} 控制的优势距离.

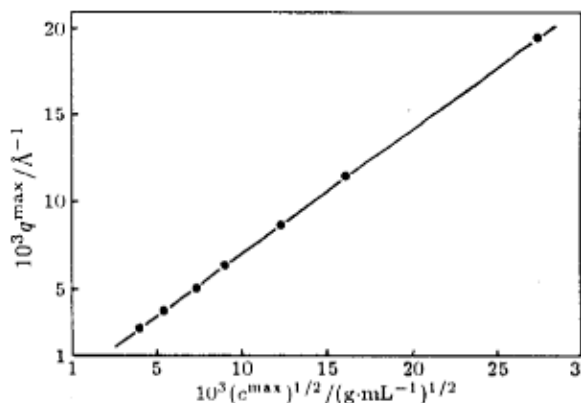


图 5 q^{max} 与 $(c^{\text{max}})^{1/2}$ 的关系图

Fig.5 Dependence of q^{max} on $(c^{\text{max}})^{1/2}$

通过构象分析已确定出海藻酸钠的单体长度 $A=5.2\text{\AA}$ 及电荷参数 $\lambda=1.38$ ^[9], 根据 Manning 反离子处理法, $\lambda > 1$ 时, 反离子的浓度为 c_p/λ (c_p 的量纲为 equiv. $\cdot\text{L}^{-1}$), 因此, Debye 屏蔽长度就取决于包括反离子及任何外加电解质的总浓度, 若为一价电解质则表示为

$$\kappa^2 = 4\pi Q(c_p/\lambda + 2c_s) \quad (6)$$

相应的静电相关长度由式 (2) 可得

$$L_e = 1/4Q\kappa^2 = 1/16\pi Q^2(c_p/\lambda + 2c_s) \quad (7)$$

表 2 比浓粘度与静电相关长度

Table 2 The reduced viscosity and the electrostatic persistence length

$c_s \times 10^4$ mol $\cdot\text{L}^{-1}$	$c_s \times 10^5$ equiv. $\cdot\text{L}^{-1}$	$\eta_{\text{red}}^{\text{max}}$ mL $\cdot\text{g}^{-1}$	κ^{-1} \AA	L_e \AA	d \AA	$q^{\text{max}} \times 10^4$ \AA^{-1}
0.2	8.24	1278	430.7	6486.1	2222.4	2.83
0.5	15.1	961	297.2	3088.4	1641.6	3.83
1	27.3	747	215.6	1625.3	1220.9	5.14
2	42.2	626	161.9	916.5	993.8	6.32
5	75.8	453	109.3	417.7	732.7	8.57
10	132	342	79.1	218.8	555.2	11.3
20	382	264	52.3	95.6	326.4	19.2

采用 Rinaudo 的处理方法^[1], 临界棒间距 (d) 及相应的散射波矢 q^{max} 可由比浓粘度峰值时聚合物临界最大浓度 c^{max} ($\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) 通过下述关系式计算得到

$$d = 2(c^{\text{max}}\pi N_A A/m_0)^{-1/2} \quad (8)$$

$$q^{\text{max}} = 2\pi/d \quad (9)$$

式中 N_A 为 Avogadro 常数, m_0 表示聚合物单体的质量. Rinaudo 等根据由粘度法测得的 q^{\max} 与 $(c^{\max})^{1/2}$ 线性关系和光散射及中子散射的结果符合得很好而认为: 粘度法可完成其它技术覆盖的实验范围.

关于海藻酸钠溶液的实验数据 c_p^{\max} 和 η_{red}^{\max} 以及由式 (6)、(7)、(8) 和 (9) 分别计算得到的 κ^{-1} 、 L_c 、 d 、 q^{\max} 一并列于表 2. 海藻酸钠溶液的 q^{\max} 与 $(c^{\max})^{1/2}$ 的关系示于图 5, 二者呈现的良好线性确认了比浓粘度峰值的起因.

表 2 中的数据说明了比浓粘度出现的最大值与静电相关长度有着密切的关系. 因此, 海藻酸钠溶液出现的峰值相应于临界聚合物浓度的一种静电网络, 当离子强度增加时, 由于静电排斥力被屏蔽导致静电网络破裂, 引起比浓粘度降低. 当外加盐浓度大于 $0.005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 静电势不能在一定的距离 (d) 诱导链间静电斥力, 这时海藻酸钠溶液的粘度行为就类似于中性聚合物. 该结论表明了低离子强度条件下, 较高的静电相关长度值是聚合物浓度减少到 c_p^{\max} 时比浓粘度增大的根源.

参 考 文 献

- 1 Rinaudo M, Milas M, Jouon N, Borsali R. *Polymer*, 1993, 34(17): 3710
- 2 Haug A, Larsen B, Smidsrod O. *Acta Chem. Scand.*, 1966, 20:183
- 3 Odijk T. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 1977, 15:477
- 4 Skolnick J, Fixman M. *Macromolecules*, 1977, 10:944
- 5 Mandel M. *Die Angewandte Makromolekular Chemie*, 1993, 123/124:63
- 6 Chien H W, Isihara C H, Isihara A. *Polym. J.*, 1976, 8:288
- 7 Odijk T. *Biopolymers*, 1979, 18:3111
- 8 Cohen J, Priel Z, Rabin Y. *J. Chem. Phys.*, 1988, 88:7111
- 9 Smidsrod O, Haug A, Whittington S G. *Acta Chem. Scand.*, 1972, 26:2563

The Viscosity Behavior of Sodium Alginate in Aqueous KCl Solution*

Zhang Hucheng Zheng Honghe Wang Jianji Yang Shuting Zhang Qingzhi
(Department of Chemistry, Henan Normal University, Xinxiang 453002)

Abstract The intrinsic viscosity is determined for sodium alginate sample, a peak in the curve of reduced viscosity *vs* sodium alginate concentration is observed when diluted with a fixed low ionic strength solution, and the measurements are carried out in aqueous KCl solutions of various ionic strengths. On the basis of this study on sodium alginate over the ionic strength range from $2 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ to $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, it can conclude that the contribution of electroviscous effect to the polyelectrolyte solution viscosity may be explained by the electrostatic persistence length.

Keywords: Sodium Alginate, Viscosity, Polyelectrolyte

Received 1997-11-17, revised 1998-01-25. Correspondent: Zhang Hucheng. * The Project Supported by NSFC