

黏度法研究聚丙烯酰胺与聚乙二醇在水中的相互作用*

吕 挺 单国荣**

(化学工程国家重点实验室(浙江大学) 浙江大学化工系 杭州 310027)

摘 要 采用黏度法研究了聚丙烯酰胺(PAM)与聚乙二醇(PEG)在水中的相互作用,发现当聚合物浓度较高时,PAM与PEG存在疏水作用、氢键以及相互缠结.两者间的相互作用随着聚合物浓度、PEG分子量以及PAM分子量的升高而增大.随着温度的升高,其相互作用先减小后增大.盐、乙醇以及丙烯酰胺的加入使相互作用减弱.

关键词 聚丙烯酰胺,聚乙二醇,相互作用

近年来,水溶性单体在水介质中的双水相聚合研究日益兴起^[1~5].PEG作为一种生物相容性聚合物,是十分理想的丙烯酸酰胺(AM)双水相聚合分散介质,研究PEG与PAM之间的相互作用,对于理解AM在PEG水溶液聚合过程中PAM液滴的形成和稳定机理有着十分重要的意义.

关于水溶性聚合物分子间的相互作用,近年来报道较多.Frank等^[6,7]将PEG末端连上苣基,采用荧光法对聚丙烯酸(PAA)与PEG在水中的相互作用进行了研究,发现PAA中的羧基能与PEG的醚基形成氢键,而聚甲基丙烯酸与PEG之间的缔合由于甲基的疏水作用变得更为强烈.Morawetz等^[8]将荧光标记物丹磺酰氯引入聚合单体中,制备了荧光可识别的PAA共聚物,研究其与聚氧化乙烯(PEO)之间在水中的相互作用,得到了类似的结果.Staikos等^[9,10]采用黏度法及电势法研究了共聚单体性质对丙烯酸共聚物与PEG相互作用的影响,考察了水溶液中PAA与PAM、聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)(PNIPAM)之间的相互作用,认为PAA与PAM的作用较弱,PNIPAM由于疏水作用的增强,相互作用增大.Weiss等^[11]采用黏度法对磺化聚苯乙烯/胺化聚苯醚在*N,N*-二甲基甲酰胺溶液中的相互作用进行研究,用黏度增长因子*R*表征其大小.

由于PAM中的酰胺基团亲水性较强,能在任何温度下溶于水,因此关于PAM与其他水溶性聚合物在水中的相互作用报道不多.黏度法快捷简便,本文通过此法对PAM与PEG间在水中的相

互作用进行研究,并考察PAM与PEG的分子量及浓度、温度、盐与醇的加入对相互作用的影响.

1 实验部分

1.1 实验原料

聚乙二醇(PEG,数均分子量分别为 0.4×10^4 、 0.6×10^4 、 1×10^4 、 2×10^4)、聚丙烯酰胺(PAM,数均分子量分别为 0.1×10^4 、 1×10^4 、 10×10^4 、 50×10^4 、 300×10^4),均购于ACROS ORGANICS,硫酸钾、无水乙醇、乙二醇、丙烯酰胺均为分析纯,市售,水为去离子水.

1.2 测量

将一定量的PAM与PEG分别溶解在水中,配成相同质量浓度的溶液,以不同质量比将两者混合,得到一系列组成比不同、总浓度相同的共混溶液.采用乌氏黏度计(小球体积为4.2 mL,毛细管直径为0.6 mm),在恒温水槽中(控温精度为 $\pm 0.1^\circ\text{C}$)测量其黏度.

2 结果与讨论

2.1 PAM与PEG在水中共混的溶液行为

根据文献[11],对于不存在相互作用的共混体系,其理想比浓黏度 η_{id} 是其共混组分重均加和值: $\eta_{id} = w_1\eta_1 + w_2\eta_2$,式中 η_1 与 η_2 分别是聚合物溶液1和2在浓度为 c_m 时的比浓黏度, w_1 与 w_2 分别是聚合物1和2在共混溶液中占总聚合物的质量分数.对于存在分子间相互作用的共混体系,其实测值 η 往往偏离 η_{id} 值,在本文中采

* 2009-01-19 收稿,2009-03-17 修稿;国家自然科学基金(基金号 20776125、20876136)和教育部新世纪优秀人才支持计划(项目编号 NCET-05-0512)资助项目;**通讯联系人,E-mail: shangr@zju.edu.cn

用黏度增长因子 $R = \frac{\eta - \eta_{id}}{\eta_{id}}$, 来表示共混溶液中聚合物之间的相互作用, 若其绝对值越大, 说明两种聚合物的相互作用越大.

图 1 为 PEG20000 与 PAM10000 共混物水溶液的黏度增长因子 R 与 PAM 摩尔分率的关系 (图中 N_{PAM} 代表 PAM 的摩尔分率, $N_{PAM} = N_{AM} / (N_{AM} + N_{EG})$, 式中 N_{AM} 为 PAM 中丙烯酰胺单体的摩尔数、 N_{EG} 为 PEG 中氧化乙烯单元的摩尔数). 由图 1 可见, R 在聚合物浓度较高时的整个组成范围内均小于 0, 说明两种聚合物存在相互作用. Morawetz^[8] 与 Somasundaran^[12] 曾通过荧光法发现 PAM 及部分水解聚丙烯酰胺 (HPAM) 与 PEO 之间在水中并无相互作用, Lianos 等^[13] 认为 PAA 与 PAM 之间在水溶液中只存在氢键作用, 而不存在任何疏水作用, 他们将其归因于 PAM 较强的亲水性. 这些结论均在 PAM 浓度极低 (约 10×10^{-6}) 的实验中获得, Day 等^[14] 认为在较稀的 PAM 水溶液中, 相对于聚合物的其他链段, 酰胺基更易与水分子缔合, PAM 分子内的氢键作用并不广泛存在. 但随着聚合物浓度的升高, PAM 在与水分子作用的同时, 与其他聚合物链节间的作用也明显增强, PAM 分子内及分子间缠结及酰胺基间氢键作用增多, 形成物理交联. 如图 1 所示, 当聚合物总浓度为 1% 时, R 在整个组成范围内几乎均等于 0, 说明此时两种聚合物分子几乎没有相互作用. 随着聚合物总浓度的升高, R 偏离 0 逐渐增大, 出现 R 偏离值最大时的 N_{AM} 值逐渐减小, 且均小于 0.5. PEG 水溶液是 PAM 的不良溶剂, 当 PEG 加入到 PAM 水溶液中时, PAM 分子更易卷曲形成线团, 减少了与水分子间的缔合.

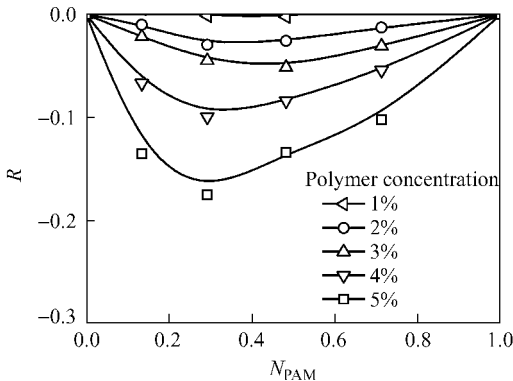


Fig. 1 Viscosity enhancement factor versus molar fraction of PAM unit under various concentration solutions of PAM10000/PEG20000 blends in water ($T = 30^{\circ}\text{C}$)

由于 PAM 侧链上的极性基团, PEG 在疏水作用力的推动下, 缠结在 PAM 线团上, 其链段上的醚基可与部分 PAM 链上的酰胺基形成产生氢键作用.

2.2 聚合物分子量的影响

图 2 是在聚合物总浓度为 2% 时, R 值随着 PAM 分子量的变化图. 随着 PAM 分子量的增加, 其相互作用逐渐增大. 当分子量上升至 300×10^4 时, 出现了较强的缔合. 这是由于随着 PAM 分子量的增大, PAM 分子链的缠结与氢键作用增多, 形成了更多的 PAM 线团, 使更多的 PEG 缠结在 PAM 线团表面. 此外, 随着 PEG 分子量的增大, PEG 端羟基浓度减小, 使 PEG 疏水性增大, 更多的缠结在 PAM 线团上, 相互作用增强 (如图 3 所示). 乙二醇尽管亲水性较强, 但可通过 2 个端羟基与 PAM 产生氢键作用缔合, 使 R 值偏离. 乙二醇中的端羟基比例远高于各种分子量 PEG, 相对于 PEG 链上的醚基, 更易与酰胺基产生氢键作用, 但其偏离值仍小于各种分子量 PEG, 说明

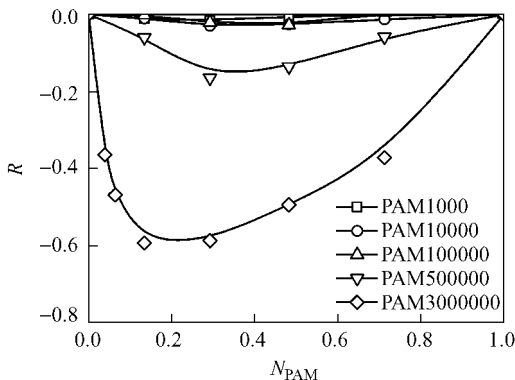


Fig. 2 Viscosity enhancement factor versus molar fraction of PAM unit under various PAM molecular weight (PAM + PEG20000 = 2%, $T = 30^{\circ}\text{C}$)

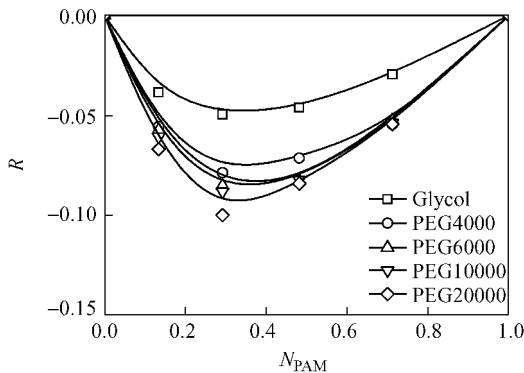


Fig. 3 Viscosity enhancement factor versus molar fraction of PAM10000 unit under various PEG molecular weight (PAM10000 + PEG = 4%, $T = 30^{\circ}\text{C}$)

PEG 与 PAM 在水中的相互作用不仅仅只是氢键作用,还包括疏水作用以及相互缠结.

2.3 温度的影响

Bailey 等^[15]也曾采用黏度法研究了温度对 PAA 与 PEO 在水溶液中相互作用的影响,尽管其黏度随温度的升高而减小,但聚合物间的相互作用却随着温度的升高(5 ~ 50℃)而增强,这是由于聚合物间的疏水作用随着温度的升高增强所致. Frank 等^[6]发现乙酸与 PEG 在水溶液中并没有相互作用,认为 PAA 中单独的羧酸基团与 PEG 中醚基之间在水溶液中的氢键作用很弱,但是通过整体羧酸基团的协同作用可以与 PEG 形成稳定的络合物,两者通过氢键缔合的推动力为疏水作用力. 如图 4 所示,随着温度的改变,PEG 与 PAM 在水中的相互作用变化并不显著,在温度较高(64℃)或较低(21℃)时略强. 这是由于随着温度的升高破坏了 PEG 与 PAM 链间的部分氢键作用,但是随着温度的继续升高,PAM 以及 PEG 分子链的水化层减少,疏水作用增强. Silberberg 等^[16]发现在温度较高的时候,PAM 在水溶液中随着浓度的增加更易形成线团状结构. 这些结果进一步证明了 PAM 与 PEG 在水中不仅存在氢键作用,而且还存在疏水作用. Garcia 等^[17]认为聚合物间相互作用增强能提高聚合物间的相容性. 因此 PEG 水溶液与 PAM 水溶液的相容性随温度的升高先下降后上升,这个结果正好与单国荣等^[18]对 PAM-PEG-H₂O 相图的研究结果相一致,在相同浓度的 PEG 水溶液中,随着温度的上升,其 PAM 的最低分相浓度先减少后增大.

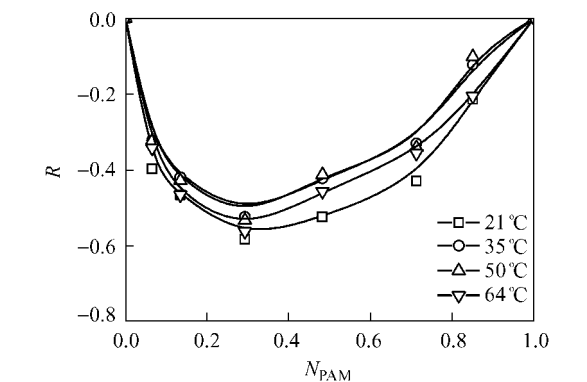


Fig. 4 Effect of temperature on viscosity enhancement factor versus molar fraction of PAM unit (PAM500000 + PEG20000 = 4%)

2.4 溶剂体系的影响

在一般的水溶液中,加入少量尿素或无机盐可以有效地减少化合物间的氢键缔合,但 Bailey 等^[15]在 PAA 与 PEO 共混水溶液中加入尿素,发现其相互作用并未减弱,说明无机盐的加入不能消除这种整体协同的氢键作用. 但在 PAM 与 PEG 水溶液中加入少量盐、丙烯酰胺、尿素或乙醇,均使 PAM 与 PEG 的相互作用减弱,如图 5 所示. 说明 PAM 在水溶液中并未与 PEG 形成整体协同氢键缔合,而是 PAM 链间形成氢键缠结形成线团状结构,PEG 在疏水推动下缠结在 PAM 线团表面,并与部分 PAM 侧链上的酰胺基产生氢键作用. 盐或醇的加入尽管增强了疏水作用,但同时也减少了 PAM 链间的氢键作用,使 PAM 线团减少,与 PEG 间氢键的相互作用也减小,最终导致 PAM 与 PEG 间的相互作用减弱.

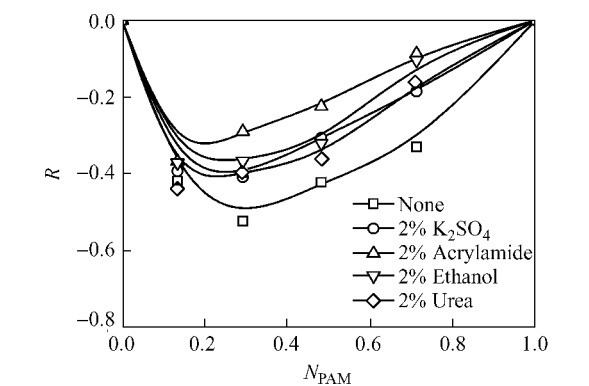


Fig. 5 Effect of salt, alcohol, acrylamide or urea addition on viscosity enhancement factor versus molar fraction of PAM unit
PAM500000 + PEG20000 = 4%, T = 35℃

3 结论

可以采用黏度法研究 PAM 与 PEG 在水中的相互作用. 发现当 PAM 浓度较高时,PAM 与 PEG 存在疏水作用、氢键作用及相互缠结,其相互作用随着 PEG 或 PAM 分子量的增大而增强;温度对这种疏水作用的影响并不显著,在较高或较低温度时聚合物间的疏水作用略强. 盐、乙醇、尿素以及丙烯酰胺的加入减少了 PAM 间以及与 PEG 的氢键作用,最终使相互作用减弱.

REFERENCES

1 Song. B K,Cho M S,Yoon K J, Lee D C. J Appl Polym Sci,2003,87 1101 ~ 1108

2 Cho,M S,Yoon K J,Song B K. J Appl Polym Sci,2002,83 1397 ~ 1405

3 Shan Guorong(单国荣),Cao Zhihai(曹志海),Huang Zhiming(黄志明),Weng Zhixue(翁志学). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2003,(6) 784 ~ 788

4 Shan Guorong(单国荣),Cao Zhihai(曹志海),Huang Zhiming(黄志明),Weng Zhixue(翁志学). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2005,(5) 769 ~ 773

5 Chen D N,Liu X G,Yue Y M,Zhang W D,Wang P X. Eur Polym J,2006,42 1284 ~ 1297

6 Oyama H T,Tang W T, Frank C W. Macromolecules,1987,20 474 ~ 480

7 Oyama H T,Tang W T, Frank C W. Macromolecules,1987,20 1839 ~ 1847

8 Bednar B,Li Z M,Huang Y H,Chang L-C P,Morawetz H. Macromolecules,1985,18 1829 ~ 1833

9 Bokias G,Staikos G,Iliopoulos I,Audebert R. Macromolecules,1994,27 427 ~ 431

10 Staikos G,Bokias G,Karayanni K. Polym Int,1996,41 345 ~ 350

11 Lu X Y,Weiss R A. Macromolecules,1991,24 5763 ~ 5768

12 Maltesh C,Somasundaran P,Pradip,Kulkarni R A,Gundiah S. Macromolecules,1991,24 5775 ~ 5778

13 Koussathana M,Lianos P,Staikos G. Macromolecules,1997,30 7798 ~ 7802

14 Day J C,Robb I D. Polymer,1981,22 1530 ~ 1533

15 Bailey F E,JR,Lundberg R D,Callard R W. J Polym Sci Part A Polym Chem,1964,2 845 ~ 851

16 Silberberg A,Eliassaf J,Katchalsky A. J Polym Sci,1957,23 259 ~ 284

17 Garcia R,Melad O,Gomez C M,Figueroelo J E,Campos A. Eur Polym J,1999,35 47 ~ 55

18 Shan Guorong(单国荣),Cao Zhihai(曹志海),Huang Zhiming(黄志明),Weng Zhixue(翁志学). Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报),2005,26(7) 1348 ~ 1351

VISCOMETRIC STUDIES ON THE INTERACTION BETWEEN
POLYACRYLAMIDE AND POLY(ETHYLENE GLYCOL) IN WATER

LÜ Ting, SHAN Guorong
(State Key Laboratory of Chemical Engineering(Zhejiang University), Department of Chemical Engineering,
Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract In order to clarify the interaction between the continuous phase and the dispersion phase rich in polyacrylamide(PAM),the interaction between PAM and PEG in water was studied by viscosity method. In a dilute aqueous solution of PAM,the segments of PAM molecular chains prefer to combine with water molecules through hydrogen bonding. However,the hydrogen bonding between PAM molecular chains increased with increasing concentration of PAM in water. Because the aqueous PEG solution is a poor solvent for PAM,the PAM molecular chains aggregated with each other and formed compact spherical clews. PEG molecular chains were then congregated around the PAM clew through the hydrophobic interaction,and entwisted on the surface of the PAM clew through hydrogen bonding between PAM and PEG. It was found that the interaction was strengthened with increasing the total polymer concentration,and the molecular weight of PEG or PAM. The strength of the interaction between PAM and PEG in water seems to be not changed markedly with rising temperature. The interaction was a little stronger at higher or lower temperatures. Raising the temperature destroyed the hydrogen bonding between PAM and PEG chains at first. However,the hydrogen bonding between PAM chains and water molecules was also reduced while raising the temperature sequentially. Therefore,the hydrophobic interaction between PAM and PEG in water was increased. The addition of ethanol,salt,acrylamide or urea reduced the hydrogen bonding between the PAM and PEG,and therefore the interaction between PAM and PEG in water was weakened whereas the hydrophobic interaction between PAM and PEG was increased.

Keywords Polyacrylamide, Poly(ethylene glycol), Interaction