

二甲基二烯丙基氯化铵/丙烯酸共聚凝胶的辐射合成与性质研究*

张 惊 任 静 伊 敏** 哈鸿飞

(北京大学化学与分子工程学院 北京 100871)

罗志福 向学琴

(中国原子能科学研究院 北京 102413)

摘 要 采用 γ 辐射溶液聚合法合成了几种二甲基二烯丙基氯化铵/丙烯酸(DADMAC/AA)共聚凝胶.实验结果表明单位体积溶液中二组分单体总摩尔数和丙烯酸(AA)相对含量的增加使共聚凝胶力学强度明显增高.在两种单体等摩尔比的情况下共聚体的凝胶含量随剂量增加而增加,且明显高于聚 N,N' -二甲基二烯丙基氯化铵(PolyDADMAC)凝胶.体系中少量 κ -卡拉胶(KC)的加入可增强共聚凝胶韧性但对凝胶含量和强度影响甚微.共聚凝胶溶胀性能测定结果表明 DADMAC 与 AA 摩尔比为 1:2 时凝胶溶胀比与体系 pH 值的关系呈现聚两性电解质性质,等电点 pH 值接近 4.5.这种聚两性电解质性质在对铈 $\text{Re}(\text{VII})$ 离子浓集中也有所表现.

关键词 N,N' -二甲基二烯丙基氯化铵(DADMAC), 丙烯酸(AA), 辐射合成, 共聚水凝胶, 聚两性电解质

聚 N,N' -二甲基二烯丙基氯化铵(PolyDADMAC)是一个典型的阳离子聚电解质,主链含四级吡咯烷鎓盐环,其线型聚合物有很好的水溶性,能与带相反电荷的离子或胶团反应,可作为絮凝剂、沉淀剂、稳定剂和抗静电剂等广泛用于造纸、采矿、玻璃加工和食品等工业^[1-3]. PolyDADMAC 交联凝胶的研究与应用则相对较少^[4,5],这种凝胶透明度高,储液性能好,但机械性能差,溶胀状态下易破碎,对实用不利.二元单体形成共聚凝胶是改善其性能的有效途径^[6-8].作者曾用天然高分子材料卡拉胶(κ -Carrageenan)与 DADMAC 共混后经 γ 辐射聚合形成互穿网络共聚物凝胶,其机械和溶胀性能得到明显提高^[9].本文用 γ 辐射聚合方法使 DADMAC 与丙烯酸(AA)形成共聚凝胶,可在溶胀率损失较小的情况下明显提高交联度和力学性能.微量 KC 的加入可促进正面效果.另外这一共聚凝胶在溶液中还呈现出聚两性电解质性质,这种性质还体现在凝胶在不同 pH 下对铈离子(ReO_4^-)的吸附中.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Co-60 γ 射线源(北京大学化学与分子工程学

院);元素分析仪,Elementar Vario EL(德国);红外谱仪,Magna-IR 250 型,美国 Nicolet 公司; N,N' -二甲基二烯丙基氯化铵(DADMAC,60 wt% 水溶液),日本东京化成株式会社;丙烯酸(AA,AR),北京旭东化工厂,减压蒸馏纯化; κ -型卡拉胶(KC, WG-115),哥本哈根 Pectin A/s,丹麦; N,N' -亚甲基双丙烯酰胺(Bis,AR),北京化工厂;其他试剂均采用 AR 级,未经纯化处理.

1.2 实验方法

1.2.1 Poly(DADMAC-AA)水凝胶的合成和凝胶分数(GF%)的测定 在 60% DADMAC 单体水溶液中,加入一定量 AA 混合,再加入单体总摩尔数 0.5% 的 Bis,充分溶解后,通高纯氮 15 min,封口,Co-60 γ 源辐照(剂量率为 28.3 ~ 165.5 Gy/min;吸收剂量为 0 ~ 60 kGy),辐照后凝胶切成 5 mm 厚薄片,50℃干燥至恒重.

干燥恒重的凝胶在索氏提取器中用 H_2O 抽提 15 h 后取出,50℃再次干燥至恒重.则

$$GF(\%) = \frac{\text{抽提后凝胶干重(g)}}{\text{抽提前凝胶干重(g)}} \times 100$$

1.2.2 含微量 KC 的 Poly(DADMAC-AA)水凝胶的合成和凝胶分数(GF%)的测定 取 10.0 mL 60% DADMAC 溶液,加入 2.0 mL 0.4% KC 水溶液,配制而成含微量 KC 的 DADMAC 50%溶液后,

* 2002-01-30 收稿,2002-03-20 修稿;** 通讯联系人

按不同配比加入相应量的 AA 及单体总摩尔数 0.5% 的 Bis, 在剂量率为 $80\text{ Gy}\cdot\text{min}^{-1}$, 剂量为 24.0 kGy 的条件下辐照得到凝胶, 切片, H_2O 中提取 15 h , 取出后干燥至恒重, 凝胶分数计算方法同上.

1.2.3 凝胶平衡溶胀比(EDS)的测定 将辐照后凝胶切片称重(m_0), 直接放入缓冲溶液中溶胀, 平衡后取出凝胶称重(m_e), 其 $\text{EDS} = m_e/m_0$. 部分样品在索氏提取器中用 H_2O 抽提达平衡(15 h)后取出称重(m_0), 再放于缓冲溶液中, 使其达平衡(24 h)后称重(m_1), 其 $\text{EDS} = m_1/m_0$.

1.2.4 凝胶机械强度的测定 将辐照后凝胶切成 5 mm 高的小柱体(H_0), 采用凝胶强度测定仪^[10]测出在恒定压力下的高度变化即形变($H_0 - H_1$), 用相对形变值的倒数 $H_0/(H_0 - H_1)$ 来表征凝胶强度.

1.2.5 凝胶浓集金属铈 定量配制一定浓度(c_0)、pH 不同而离子强度相同的 $\text{Re}(\text{VII})$ 溶液, 加入一定质量凝胶(g)后, 24 h 后达吸附平衡, 分析剩余溶液中 $\text{Re}(\text{VII})$ 的浓度(c_1), 金属离子浓集率用 $\frac{c_0 - c_1}{c_0} \cdot \frac{1}{g}$ 表征. $\text{Re}(\text{VII})$ 分析采用甲基紫比色法($\lambda = 610\text{ nm}$)测定.

2 结果与讨论

2.1 DADMAC-AA 二元体系

40% DADMAC 单体与等摩尔 AA 混合, 加入单体总摩尔数 0.5% 的 Bis 交联剂, 在不同剂量和剂量率下进行辐照, 辐照后的 Poly(DADMAC-AA) 切片、干燥、恒重后用 H_2O 抽提 15 h , 由此得透明、具弹性的凝胶, 并进行性质测定.

2.1.1 DADMAC-AA 共聚凝胶机械强度的测定

PolyDADMAC 凝胶溶胀性能好, 但质地脆, 强度差, 即使剂量增加到一定值后, 由于凝胶分数变化缓慢, 故机械强度也基本不再增加, 但在 DADMAC/AA 二元共聚体系中, 单体的总摩尔浓度和同一摩尔浓度下 AA 相对含量的增加使得共聚凝胶机械强度得到明显提高(见图 1).

由图 1 所示, 二元体系所得共聚物比 PolyDADMAC 均聚物在机械性能有较大改善, 当 DADMAC 与 AA 单体浓度摩尔比为 1:1 左右时强度改变趋于定值.

2.1.2 吸收剂量和剂量率对凝胶分数的影响

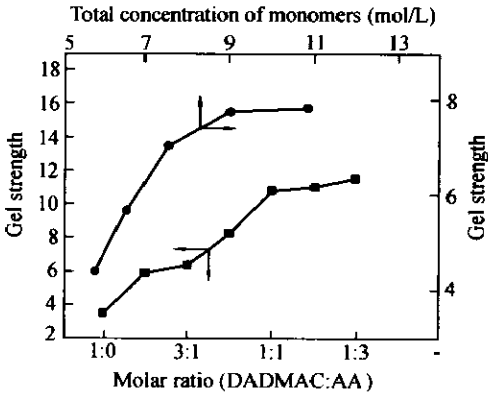


Fig. 1 The effects of total concentration and molar ratio of monomers on gel strength of poly(DADMAC-AA)
Dose = 24.0 kGy , dose rate = 80.0 Gy/min
● DADMAC:AA = 2:1 (molar ratio); ■ Total concentration of monomer: 7.96 mol/L

Poly(DADMAC-AA) 水凝胶的凝胶分数(GF%) 与剂量(D)和剂量率($\dot{D}$)的关系见图 2 和图 3.

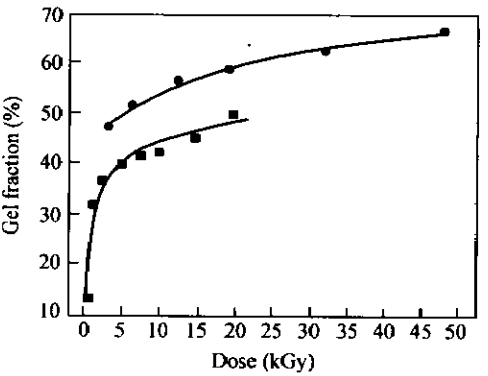


Fig. 2 The effect of dose on gel fraction of polyDADMAC and poly(DADMAC-AA) (1:1, molar ratio)
[DADMAC] = 40%, [Bis] = 0.5%, dose rate = 53.3 Gy/min
■ PolyDADMAC; ● Poly(DADMAC-AA):AA = 1:1 (molar ratio)

由图 2 可见, Poly(DADMAC-AA) 共聚凝胶的凝胶分数随剂量增加而增大. DADMAC 与 AA 浓度比为 1:1 时, 由于 AA 的交联反应活性比 DADMAC 单体大, AA 的引入使体系在较低剂量下即可聚合交联, 其凝胶分数迅速达到 50% 左右, 且随剂量增加其值可增至 60% ~ 70%. 与均聚 PolyDADMAC 的凝胶分数相比, 在相同剂量下前者明显高于后者, 凝胶性能亦得以改善.

图 3 表明剂量率对 Poly(DADMAC-AA) 共聚凝胶的凝胶分数无明显影响.

2.1.3 单体总浓度和摩尔比对凝胶含量的影响

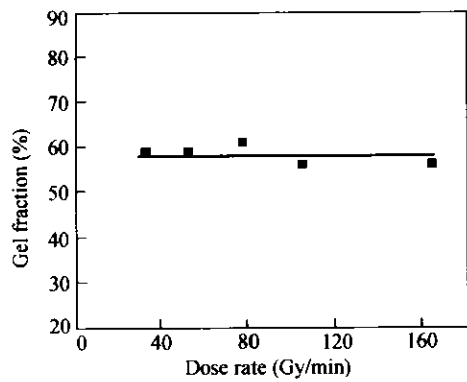


Fig. 3 The effect of dose rate on gel fraction of poly-(DADMAC-AA), DADMAC : AA = 1 : 1 (molar ratio)
[DADMAC] = 40% , [Bis] = 0.5% , dose = 19.2 kGy

当剂量为 24.0 kGy 时, 恒定溶液中单体 DADMAC 与 AA 的摩尔比为 2:1, 而改变单体总浓度, 合成的共聚物凝胶分数随单体总摩尔浓度的增加, 其交联程度得到提高, 凝胶分数亦随之增大, 见图 4 曲线 a. 而图 4 曲线 b 显示了恒定单体总摩尔浓度为 7.96 mol/L, 剂量和剂量率不变的条件下改变 DADMAC 与 AA 单体的摩尔比对凝胶分数的影响, 在 PolyDADMAC 时, GF 值约为 45%, 随着体系中 AA 含量增加, GF 值明显提高, 以至 PolyAA 在相同剂量下 GF 值达 100%. 这说明 AA 交联能力确要比 DADMAC 高.

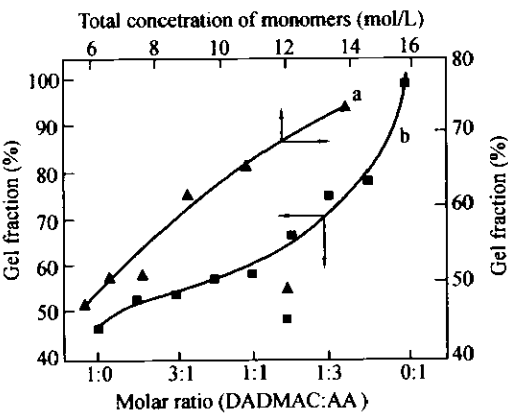


Fig. 4 The effects of monomer concentration and molar ration on gel fraction of poly(DADMAC-AA)
▲DADMAC : AA = 2 : 1 (molar ratio) dose = 24.0 kGy, dose rate = 80.0 Gy/min; ■ DAMDAC : AA = 2 : 1; ● Total concentration of monomer: 7.96 mol/L

物采用红外和元素分析确定其组分比。
按 DADMAC 与 AA 的初始摩尔进料比 1:0, 2:1, 1:1, 1:2 和 0:1 制得相应凝胶, 经 H₂O 洗涤除去单体及线型聚合物后, 样品真空干燥至恒重后进行红外分析, 结果见图 5.

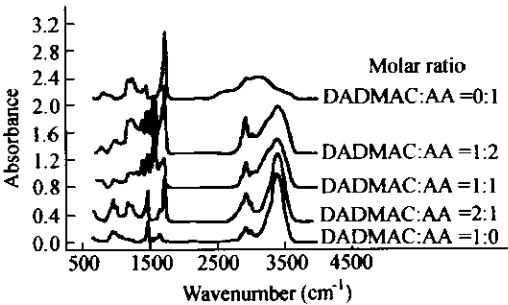


Fig. 5 FT-IR spectra of poly(DADMAC-AA)

由红外谱图可见, PolyDADMAC 特征峰在 3400 cm⁻¹, 而 PolyAA 的特征峰位于 1710 cm⁻¹, 随进料中 AA 量的增加, 1710 cm⁻¹ 处 C=O 基伸缩振动峰形状与强度逐渐增大, 则可证明按单体不同摩尔进料比配制形成的共聚物组成与初始单体摩尔比的变化是一致的.

为进一步了解共聚单体在料液中的配料比与形成共聚物中各组分的含量, 对不同配料比形成的共聚凝胶组分进行元素分析, 结果见表 1.

Table 1 Elemental analysis of poly(DADMAC-AA)

DADMAC:AA (molar ratio)	Contents of elements(%)							
	Calculated values				Experimental values			
	N	C	H	O	N	C	H	O
1:0	8.660	59.38	9.900		7.721	52.66	10.24	
2:1	7.081	57.66	9.105		6.769	53.70	9.363	
1:1	5.990	56.48	8.557		4.987	54.20	9.309	
1:2	4.578	54.94	7.849	20.93	4.257	55.21	8.717	23.00
0:1	-	49.95	5.551		-	48.05	5.925	

由表 1 可知, 当 DADMAC 与 AA 摩尔进料比为 2:1, 1:1, 1:2 时, 其相应元素含量实测值与计算值误差约在 5% 左右, 从而证明了初始配料的摩尔比与得到共聚物组成是基本吻合的.

2.2 含微量 KC 的 Poly(DADMAC-AA) 凝胶的溶胀行为

DADMAC 与 KC 在 γ 射线作用下形成了 PolyDADMAC-KC 的互穿网络凝胶 (IPN), 在 KC 含量较低时, 能增强凝胶的韧性, 改善其破裂, 对凝胶分数、强度等影响却很小, 但对共聚凝胶的溶胀比却有明显的影响^[9]. 因此, 对含微量 KC 的 Poly-

2.1.4 单体摩尔比与共聚物组成 为了验证聚合体系中初始的 DADMAC 与 AA 的摩尔进料比与合成共聚物中单体摩尔比的一致性, 对共聚产

(DADMAC-AA)共聚体系的溶胀作了进一步研究.

2.2.1 含微量 KC 的 Poly(DADMAC-AA)凝胶在蒸馏水中的溶胀行为 图 6 显示含微量 KC 的 Poly(DADMAC-AA)共聚凝胶中, DADMAC 与 AA 摩尔进料比对凝胶在水中平衡溶胀比及凝胶分数的影响,表明进料中 AA 含量增加,使凝胶分数得以升高,而使凝胶的平衡溶胀比降低.

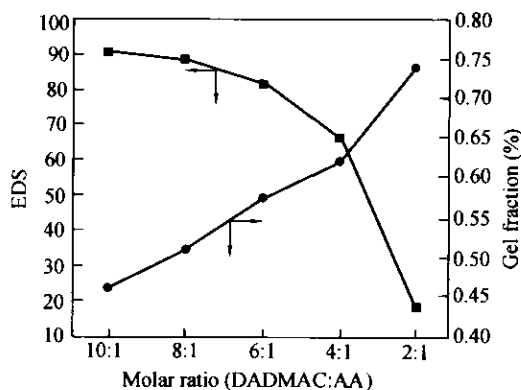


Fig. 6 Gel fraction and EDS of poly(DADMAC-AA) with different ratio of DADMAC to AA in the feed

2.2.2 含微量 KC 的 Poly(DADMAC-AA)凝胶在缓冲溶液中的溶胀行为 含微量 KC 的 PolyDADMAC、PolyAA、Poly(DADMAC-AA) 3 种凝胶直接放入不同 pH 值的缓冲溶液中的平衡溶胀比示于图 7 中. 由图 7 可见, PolyDADMAC 凝胶的溶胀基本不受 pH 值的影响, 而 PolyAA 凝胶因为其中羧基在 pH 值增大时解离度提高, 增加了凝胶的渗透压, 引起凝胶溶胀增加. 摩尔比为 2:1 的 Poly(DADMAC-AA)凝胶, 由于凝胶中季铵基团的摩尔浓度大于羧酸基, 后者随 pH 增加而解离产生的羧基阴离子与季铵阳离子形成离子对, pH 值越高, 羧基阴离子越多, 形成离子对越多, 凝胶内两组分结合越紧密, 从而使凝胶收缩. 当羧基全部解离后, 凝胶溶胀受 DADMAC 影响, 溶胀比就不再随 pH 值的增加而变化.

2.3 共聚凝胶溶胀中的聚两性电解质行为

2.3.1 聚两性电解质行为 DADMAC 和 AA 摩尔进料比为 1:1、1:2 和 0:1 的 3 种凝胶在水中抽提 15 h, 称重后再放入缓冲溶液的平衡溶胀比与体系 pH 的关系见图 8.

图 8 显示 PolyAA 凝胶的溶胀比随介质中 pH 值升高而增大. 而当 DADMAC 与 AA 的摩尔进料比为 1:2 时, 其溶胀比随 pH 的增大先下降, 后上升, 这是由于 pH 的变化引起羧基解离, 在 pH 低

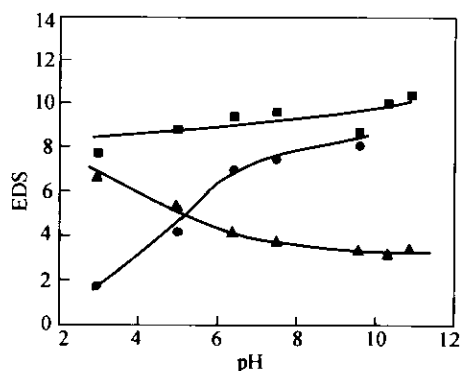


Fig. 7 The swelling behavior of polyDADMAC(■), poly-AA(●) and poly(DADMAC-AA)(▲ DADMAC:AA = 2:1)

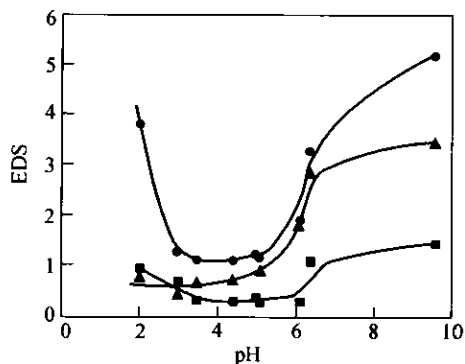


Fig. 8 The swelling behavior of P(DADMAC-AA) with different molar ratio to DADMAC to AA in the feed DADMAC:AA = 1:1(■), 1:2(●), 0:1(▲)
Dose = 24.0 kGy, dose rate = 80.0 Gy/min

时解离度较低, 解离出的 COO^- 与季铵基团形成离子对, 使共聚凝胶收缩, pH 继续增大, 除部分解离 COO^- 与季铵基团形成离子对外, 过剩的 COO^- 增大了凝胶的渗透压, 使凝胶溶胀. 从这一结果可以看出 DADMAC 与 AA 摩尔比为 1:2 的凝胶体系表现出明显的聚两性凝胶性质, 其等电点 pH 约为 4.5. 对进料比为 1:1 的共聚凝胶, 由于 DADMAC 和 AA 摩尔比接近, 变化的趋势尚不够明显.

2.3.2 摩尔进料比为 1:2 的 Poly(DADMAC-AA)凝胶对 Re(VII) 浓集初探 取质量相近的干燥恒重后的 Poly(DADMAC-AA)摩尔比为 1:2 的凝胶分别放入一定离子强度 ($\mu = 0.1 \text{ mol/L KCl}$), Re(VII) 浓度均为 $1.02 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 的溶液中, 在 pH = 2.06, 5.01, 7.03, 12.01 时吸附 24 h 后测凝胶对 Re(VII) 的吸附量分别为 $1.19 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$, $\sim 0 \text{ mol/g}$, $0.399 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$, $0.574 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$.

此结果与该凝胶的溶胀结果一致,也与凝胶的两性性质和离子静电作用有关.

REFERENCES

- 1 Wandrey C, Hernandez-Barajas J, Hunkeler D. *Advances in Polymer Science*, 1999, 145: 123 ~ 182
- 2 Dautzenberg H, Görmitz E, Jaeger W. *Macromol Chem Phys*, 1998, 199: 1561 ~ 1571
- 3 Jaeger W, Hahn M, Lieske A, Zimmermann A. *Macromol Symp*, 1996, 111: 96 ~ 106
- 4 Le Thi Minh Thanh, Makhaeva E E, Khokhor A R. *Polymer Gels and Networks*, 1997, 5: 357 ~ 367
- 5 Grinberg V Y, Grinberg N V, Mikheeva L M, Dembo A T, Makhaeva E E, Khokhlov A R, Grosberg A N, Tanaka T. *Macromol Chem Phys*, 1999, 200: 1603 ~ 1607
- 6 Qin S H(钦曙辉), Qiu K Y(丘坤元). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2001, (4): 549 ~ 552
- 7 Deng Yulin, Delton Robert. *Macromolecules*, 1995, 28: 4617 ~ 4621
- 8 Lieske A, Jaeger W. *Macromol Chem Phys*, 1998, 199: 255 ~ 260
- 9 Ren Jing, Ha Hongfei. *European Polymer J*, 2001, 37: 2413 ~ 2417
- 10 Zhang Yanqun(张艳群), Ha Hongfei(哈鸿飞). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2001, (4): 485 ~ 488

RADIATION SYNTHESIS AND SOLUTION PROPERTIES OF COPOLYMER POLY(DADMAC-AA)

ZHANG Jing, REN Jing, YI Min, HA Hongfei

(College of Chemistry & Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

LUO Zhifu, XIANG Xueqin

(China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413)

Abstract Poly(diallyldimethylammonium chloride) (PolyDADMAC) is one of typical polyelectrolytes having versatile applications in food, medicine, water treatment and other industries. The polyDADMAC hydrogel is transparent and has good water swelling properties, but its mechanical properties are quite poor, which limit its use. In order to overcome its poor mechanical properties, the copolymers of poly(DADMAC-AA) were synthesized by radiation copolymerization. The gel strength and solution properties of the hydrogels were studied. It was found that an increase of the total concentration of monomers and the molar ratio of AA would improve the mechanical strength and increase the gel fraction of synthesized hydrogels. The compositions of copolymers were consistent with the molar ratios of DADMAC and AA added in the original feed solutions according to results of infrared spectrum studies and elemental analysis. The swelling ratios of hydrogels decreased with the increase of molar ratio of AA. When DADMAC : AA was 1 : 2, the swelling measurements showed that the copolymer hydrogels may exhibit the properties of polyampholytes, which were reflected by their absorption of $\text{Re}(\text{VII})$ in aqueous solutions under different pH values.

Key words Diallyldimethylammonium chloride, Acrylic acid, Radiation synthesis, Copolymer hydrogel, Polyampholyte