

甲基丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵-丙烯酰胺-丙烯酸 三元共聚物水溶液的盐效应研究*

彭晓宏 沈家瑞

(华南理工大学高分子系 广州 510641)

摘 要 用恒定外加盐浓度稀释法,测定了甲基丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵-丙烯酰胺-丙烯酸(DMC-AM-AA)三元共聚物(APAM)水溶液在分别添加不同种类外加盐时的特性粘数.实验结果表明,当外加盐浓度在一定范围内变化时,所有共聚物在 NaCl 溶液和 NaNO_3 溶液中均表现出典型的普通聚电解质粘性行为,而 DMC 和 AA 近似等摩尔的共聚物在 Na_2SO_4 溶液中则呈现出典型的两性聚电解质粘性行为,各种外加盐对 APAM 溶液特性粘数影响的程度为: $\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{CaCl}_2, \text{NaNO}_3 > \text{NaCl}$.

关键词 甲基丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵-丙烯酰胺-丙烯酸三元共聚物,特性粘数,外加盐

研制含有离子基团的耐盐性水溶性聚合物是近年来国际上高分子学科领域研究的热点之一^[1-3],因为这样的水溶性聚合物可高效而广泛地用做水处理剂、驱油剂、降摩阻剂、涂料组份、化妆品和药剂等.众所周知,普通聚电解质相对于非离子聚合物而言具有较大的粘度,这是因为聚电解质高分子链上离子电荷之间的排斥使用使分子链更为伸展所致.当把小分子电解质加入到聚电解质溶液中时,由于离子电荷的屏蔽效应,使得聚合物链上电荷之间的排斥力降低,分子链大为收缩,结果导致溶液粘度的急剧下降,这就是典型的普通聚电解质粘性行为.然而,在某些含有阴、阳离子基团的两性聚电解质水溶液中,当添加的外加盐浓度增大时,其静电屏蔽作用不仅不会导致溶液粘度的下降,反而会促进高分子的溶剂化而增大溶液的粘度,这一特性构成了典型的两性聚电解质性质^[4].本工作在前文^[5]报道了甲基丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵-丙烯酰胺-丙烯酸(DMC-AM-AA)三元共聚物(APAM)的制备、组成与絮凝脱水性能关系的基础上,进一步研究了 APAM 溶液在添加不同种类及浓度的无机盐的时的粘性行为.

1 实验部分

1.1 原材料

APAM 按文献[5]制备.有关反应参数列于表 1.氯化钠、硝酸钠、氯化钙和无水硫酸钠均为分析纯.

* 1998-12-04 收稿,1999-03-09 修稿;广东省自然科学基金资助项目(基金号 980506)及广州市科委科技基金资助课题;廖伟强参加了部分实验工作

1.2 组成与结构测定

APAM 样品在索氏管中用丙酮抽提 24h 后,抽真空干燥至恒重,然后用德国 Bruker 公司生产的 DRX-400 兆超导核磁共振谱仪对样品进行碳谱的测试,所用溶剂为 D_2O 、内标为 DSS.

1.3 溶液特性粘数的测度^[6]

将 APAM 样品配制起始浓度为 0.25g/dL 的水溶液,待充分溶解后,用纯溶剂流出时间 $t_0 > 100$ 秒的乌氏粘度计,借稀烯法在 $25 \pm 0.02^\circ C$ 下测定溶液的特性粘数.粘度测定是在 6 种不同浓度的外加盐存在下(即 0.1mol/L、0.2mol/L、0.3mol/L、0.4mol/L、0.5mol/L 和 0.6mol/L)进行的,所选用的无机外加盐分别为氯化钠、硝酸钠、氯化钙和硫酸钠.

1.4 小角激光光散射测定重均分子量($\bar{M}_w$)

以 1.0mol/L 氯化钠水溶液作溶剂,用 Chromatix KMA-6 小角激光光散射仪测定不同了聚合物盐水溶液的散射光强度,折光指数增量用 KMX-16 激光示差折射仪测定.激光波长 623.8nm,散射角 $6 \sim 7^\circ$,测试温度 $25 \pm 0.1^\circ C$, $pH = 7$.

1.5 单体转化率的测定

用溴化钾-溴酸钾法测定剩余单体的浓度,从反应时间内单体的总消耗量来计算单体转化率.

2 结果与讨论

2.1 APAM 的制备

以 DMC、AM 和 AA 为原料,采用自由基水溶液共聚合的方法制备了 DMC-AM-AA 三元共聚物(APAM 系列),其结果如表 1 所示.

Table 1 Reaction parameters for DMC-AM-AA terpolymers

Sample	Feed ratio(mol%) (DMC/AM/AA)	Monomers conversion (%)	$\bar{M}_w \times 10^{-6}$
APAM-2	40/58/2	99.8	4.1
APAM-3	80/17/3	99.2	1.5
APAM-5	65/30/5	99.5	2.9
APAM-15	40/45/15	99.4	2.6
APAM-25	30/45/25	99.4	2.8

从表 1 中可见,原料配比不同,产物的重均分子量也不相同,但各种样品单体的总转化率均大于 99%.

图 1 为 APAM-15 的 ^{13}C NMR 谱图.图中(DMC + AA)链节的 $C=O$ 碳谱峰在 $\delta = 182$ 处,其相对面积为 1.00;DMC 链节上 $^dCH_2$ 亚甲基碳谱峰在 $\delta = 61.4$ 处,其相对面积为 0.72;AM 链节的 $C=O$ 碳谱峰在 $\delta = 179.7$ 处,其相对面积为 0.77.即共聚物中 DMC 链节/AM 链节/AA 链节 = $0.72/0.77/(1.00 - 0.72) = 40/44/16$,此比值与表 1 中 DMC/AM/AA 原料配比 40/45/15 相比,两者较为接近,这一结果表明 DMC-AM-AA 三元共聚

物的组成基本上与原料配比相同.

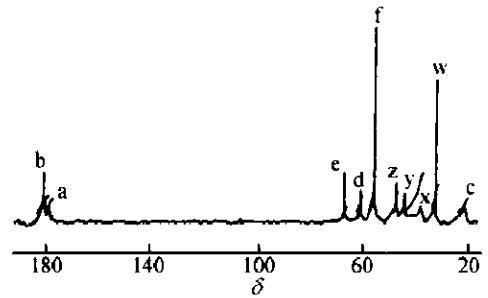
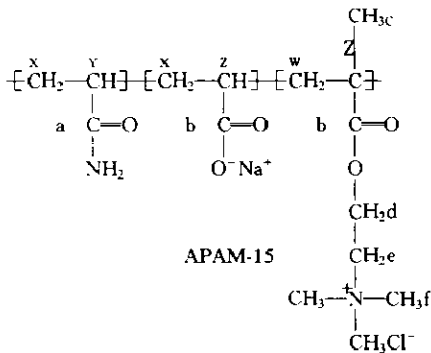


Fig. 1 ^{13}C -NMR of APAM-15

2.2 APAM 的粘性行为

2.2.1 AB 型外加盐对特性粘数的影响 在 APAM 溶液中分别添加不同种类及浓度的外加盐,由直线外推法可求得 APAM 盐溶液的特性粘数 $[\eta]$.图 2 表示了 APAM 盐溶液的 $[\eta]$ 与 AB 型无机盐 NaCl(A)和 NaNO_3 (B)的离子强度平方根的倒数之间的关系.图中所有 APAM 样品溶液的特性粘数均随溶液中无机盐离子强度平方根倒数值的增加而直

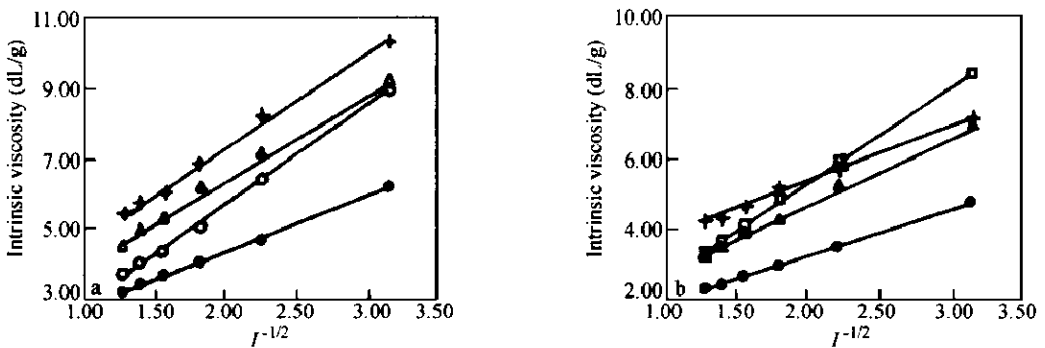


Fig. 2 Intrinsic viscosities of APAM terpolymers at pH7 as a function of the inverse square root of NaCl ionic strength (a) and NaNO_3 ionic strength (b)

+ APAM-2; ● APAM-3; △ APAM-5; □ APAM-15; ○ APAM-25

线增大,呈现出典型的普通聚电解质粘性行为^[7,8].由于 APAM 分子链上同时含有正负离子基团,故小分子盐的正负离子分别屏蔽分子链上的负正离子基团,随着 APAM 分子组成和所添加的 AB 型无机盐性质的不同,正负离子对高分子离子基团的屏蔽程度存在差异,导致高分子链上产生不同量的净电荷,其结果表现为 APAM 系列中各聚合物的盐效应敏感程度的不同.从图 2(A)可见,APAM-25 直线的斜率最大,因而 APAM-25 的特性粘数随溶液中 NaCl 离子强度的变化最为敏感.在图 2(B)中,APAM-15 的直线斜率最大,故添加 NaNO_3 时 APAM-15 的特性粘数随离子强度的变化最为敏感.图中 APAM-15 在高离子强度时比 APAM-2 显示更低的特性粘数,这应归因于 APAM-15 具有更低的分子量.

2.2.2 AB_2 型和 A_2B 型外加盐对特性粘数的影响 选择 CaCl_2 (AB_2 型)和 Na_2SO_4 (A_2B

型)作为代表,研究这两类型无机盐对 APAM 系列溶液特性粘数的影响.图 3 表示了 APAM 盐溶液的 $[\eta]$ 与 CaCl_2 (A)和 Na_2SO_4 (B)的离子强度之间的关系.从图 3(A)可见, APAM-2、APAM-3、APAM-5 等 AA 含量较低的两性聚电解质随溶液中 CaCl_2 离子强度的

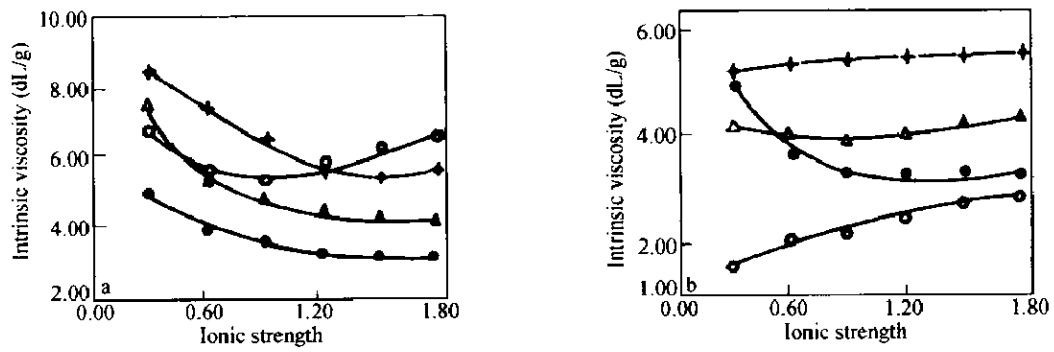


Fig. 3 Intrinsic viscosities of APAM terpolymers at pH 7 as a function of increasing ionic strength of CaCl_2 (a) and Na_2SO_4 (b) (Determined at pH 7 and a polymer concentration of 0.25g/dL)
+ APAM-2; ● APAM-3; △ APAM-5; ○ APAM-25

增大,特性粘数降低,表现出普通聚电解质的粘性行为,但 DMC 和 AA 含量接近等摩尔的 APAM-25 则随溶液中 CaCl_2 离子强度的增大,特性粘数先逐渐降低,而后又逐渐增大,呈现出非典型的两性聚电解质的粘性行为.在图 3(B)中,除 APAM-3 伴随着溶液 Na_2SO_4 离子强度的增大而表现出普通聚电解质粘性行为外,APAM-2、APAM-5 均呈现出非典型的两性聚电解质粘性行为.图中 APAM-5 在较高的离子强度时比 APAM-3 具有更高的特性粘数,很可能是因为它具有更高的分子量所致.值得注意的是,DMC 和 AA 含量近似等摩尔的 APAM-25 的特性粘数随着 Na_2SO_4 离子强度的增大不仅没有降低,反而逐渐地增大,表现出典型的两性聚电解质粘性行为.

2.2.3 不同类型外加盐对特性粘数影响的程度比较 以 APAM-15 为例,在同一浓度范围内,比较了 NaCl 、 NaNO_3 、 CaCl_2 和 Na_2SO_4 四种无机盐对 APAM 溶液特性粘数的影响(图 4).在图 4 中,APAM-15 在 NaCl 溶液和 NaNO_3 溶液中均表现出典型的普通聚电解质粘性行为,但在同一外加盐浓度下,聚合物在 NaCl 溶液中的特性粘数要比在 NaNO_3 溶液中更大,这可从两者不同的阴离子结构加以解释.根据软硬酸碱理论, Cl^- 是比 NO_3^- 更软的离子,因而其能够与高分子链上软的铵基结合得更紧密,而这种更紧密的结合降低了分子链的损耗能,增大了溶液的特性粘数^[2].从图 4 可见,在 0.1 ~ 0.4mol/L 外加盐浓度范围内, Na_2SO_4 要比 NaCl 、 NaNO_3 使 APAM-15 溶液的特性粘数下

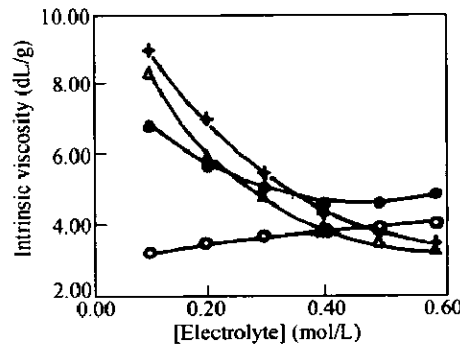
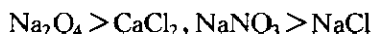


Fig. 4 Intrinsic viscosities of APAM-15 terpolymer at pH 7 as a function of increasing electrolyte concentration of various salts
+ NaCl ; △ NaNO_3 ; ● CaCl_2 ; ○ Na_2SO_4

降的程度更大,这主要归因于同一浓度下 SO_4^{2-} 的价电荷数较高,对高分子链上正电荷的静电屏蔽作用更为有效所致.就二价盐 CaCl_2 和 Na_2SO_4 而言,APAM-15 溶液的特性粘数受 Na_2SO_4 的影响比 CaCl_2 更大,由于 APAM-15 分子组成中 DMC 链节的含量远大于 AA 链节的含量,即分子链上正电荷的含量远大于负电荷的含量,所以小分子盐的负离子对 APAM-15 分子链上正电荷的屏蔽程度大小决定了对聚合物特性粘数影响的程度大小. SO_4^{2-} 比 Cl^- 具有更高价的负电荷,因而其对 APAM-15 分子链上正电荷的屏蔽更为有效,故在相同浓度下,APAM-15 在 Na_2SO_4 溶液中的特性粘数要比在 CaCl_2 中更低.对于 NaNO_3 和 CaCl_2 而言,在所研究的浓度范围内,两者对 APAM 溶液特性粘数的影响需从小分子盐阳离子的价电荷数、阴离子的结构和浓度等进行综合分析,从图 4 可见,两者总的影响程度大致相当.有关上述四种盐对 APAM 系列中其它样品特性粘数的影响的情况可从图 2-3 中找出类似的结果,即各种外加盐对 APAM 溶液特性粘数影响的程度为:



REFERENCES

- 1 McCormick C L, Johnson C b. *Macromolecules*, 1988, 21(3):694~699
- 2 Kathmann E E L, Davis D D, McCormick C L. *Macromolecules*, 1994, 27(12):3156~3161
- 3 Kathmann E E, White L A, McCormick C L. *Polymer*, 1997, 38(4):871~878
- 4 Zang Qingda(臧庆达), Li Zhuomei(李卓美). *Journal of Functional Polymers(功能高分子学报)*, 1994, 7(1):90~102
- 5 Peng Xiaohong(彭晓宏), Shen Jiarui(沈家瑞). *Petrochemical Technology(石油化工)*, 1998, 27(4):267~270
- 6 Zhao Xin(赵新), Cui Jianchun(崔建春), Huang Haibo(黄海波). *Polymeric Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程)*, 1992, (6):118~120
- 7 McCormick C L, Blackmon K P, Elliott D L. *Polymer*, 1986, 27:1976~1980
- 8 Kathmann E E, White L A, McCormick C L. *Macromolecules*, 1996, 29(16):5273~5278

STUDIES ON SALTING EFFECTS OF DMC-AM-AA TERPOLYMERS IN AQUEOUS SOLUTION

PENG Xiaohong, SHEN Jiarui

(Department of Polymer Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641)

Abstract The intrinsic viscosity of terpolymers of acrylic acid (AA), acrylamide, and methacryloxyethyl trimethylammonium chloride (DMC) in aqueous solution of different added salts has been determined by the method of dilution in constant concentration of added salts. The experimental results show that all terpolymers display typical ordinary polyelectrolyte viscosity behavior in different concentration of NaCl solution and NaNO_3 solution while the terpolymers with approximate balanced stoichiometry display typical polyampholyte viscosity behavior in different concentration of Na_2SO_4 solution. Effects of different added salts on the intrinsic viscosity of terpolymers solution are in the order: $\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{CaCl}_2, \text{NaNO}_3 > \text{NaCl}$

Key words DMC-AM-AA terpolymer, Intrinsic viscosity, Added salt