

以聚阳离子三甲基烯丙基氯化铵与丙烯酰胺共聚物为基础的高分子复合物的合成和表征*

王洪祚 刘世勇 王 颖

(武汉大学化学系 武汉 430072)

摘 要 以不同阳离子度及分子量的三甲基烯丙基氯化铵及丙烯酰胺共聚物[P(TM-co-AAm)]为基础与不同分子量的聚丙烯酸(PAA)作用生成相应高分子复合物,进行了结构表征,探讨了 pH 值、组份聚合物分子量、阳离子度等对生成复合物的影响,阐述了其形成机制及 pH 敏感特性.

关键词 阳离子聚体, 高分子复合物, pH 敏感性

高分子复合物(interpolymer complexes)是两种完全不同的高分子链通过氢键力、库仑力、给受电子体的相互作用、范德华力、疏水键力等所谓次价键聚集而成的^[1]. 由于很多生物体内的反应以及生物化学合成过程都是通过高分子复合物进行的,因此对高分子间相互作用及其聚集体形成机制和性质的研究受到了人们极大重视. 研究得较多的聚离子复合物是聚苯乙烯衍生物系列的,如 IOPLEX 101 系由聚苯乙烯磺酸钠和聚(氯化乙烯基苄基三甲基铵)两种强高分子聚电解质反应而得^[2]. 因其结构中高离子键密度,分子链运动受到很大限制,在干燥状态时硬而脆,吸湿态时因离子键的水合使其强度显著下降. 而单纯的氢键复合物则受 pH 影响大,不稳定,容易离解成组份聚合物^[3]. 本文报道将不同阳离子度及分子量的 P(TM-co-AAm)与不同分子量的 PAA 作用生成复合物,并用电导率、红外、DSC 等手段来研究二者分子链间的相互作用及复合物组成,探讨了 pH 值、组份聚合物分子量、阳离子度对生成复合物的影响. 试图通过调节高分子链间主要作用力来改善聚离子复合物及氢键复合物的不足之处,为应用目标工艺条件的确立提供必要参数.

1 实验部分

1.1 原料和试剂

P(TM-co-AAm)及 PAA 皆由本研究室制备,其相应分子量及前者的阳离子度(CD)分别见表 1、2.

1.2 测试仪器

DDS-11A 型电导仪、Nicolet AS 170 FT-IR 红外光谱仪及 TAS-100 热分析仪,日本 RIGAKU 公司.

* 1997-04-28 收稿, 1997-11-25 修稿;国家自然科学基金资助项目

Table 1 Molecular weight ($\bar{M}_w$) and cationic degree of P(TM-co-AAM)

Cationic Polymers	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇
$\bar{M}_w \times 10^{-4}$	11.39	12.08	11.76	11.95	6.80	9.70	14.78
CD(%)	11.36	8.84	7.59	6.70	11.42	11.76	11.88

1.3 高分子复合物的制备

在烧杯中放一定体积的 P(TM-co-AAM) 溶液, 调至一定 pH 值, 滴入一定体积的调至一定 pH 值的 PAA 溶液, 全部滴完后搅拌、静置, 3000 转/min 离心分离, 取上清液测电导率, 底部沉淀漂洗后置于真空干燥箱 50℃ 干燥一天至恒重. 同法测 PAAM 与 PAA 复合后电导率的变化情况作比较.

1.4 复合物的表征

取少量复合物、P(TM-co-AAM)、PAA、PAAM 分别与 KBr 固体压膜制样, 测 IR 谱.

取 C₂ 和 A₂ 在 1:1 条件下的研磨物, C₂ 和 A₄ 在 1:1, 当量比, C₂ 和 A₂ 在 1:1, 4:1, 1:4 当量比条件下制备的复合物分别作 TG-DSC 分析.

Table 2 $\bar{M}_w$ of PAA

PAA	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄
$\bar{M}_w \times 10^{-4}$	15.05	11.98	6.72	2.17

2 结果与讨论

2.1 不同分子量的两种聚合物对生成复合物的量的影响

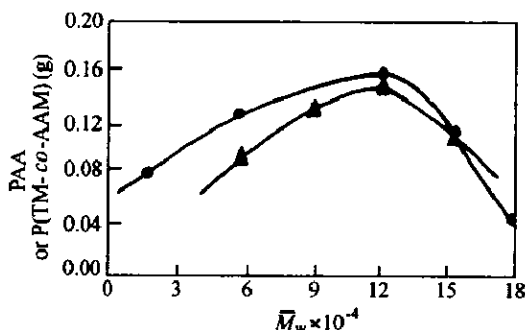


Fig. 1 The amounts of complexes versus $\bar{M}_w$ of PAA and P(TM-co-AAM)

● C₂ with different $\bar{M}_w$ of PAA; ▲ A₂ with different $\bar{M}_w$ of P(TM-co-AAM) (pH = 2, CD = 11.5%, Concn. 0.1 mol/L, V = 20 mL)

由图 1 可见, 两种聚合物在等当量时, 生成复合物的量在两聚合物分子量接近时最多, 这是因为在本实验条件下, PAA 和 P(TM-co-AAM) 分子链都比较伸展, 分子链长短相宜, 它们之间可以最大效率地缠结、相互通过库仑力、氢键力等强相互作用力聚集形成复合物, 若固定 PAA 改变 P(TM-co-AAM) 分子量与固定 P(TM-co-AAM) 改变 PAA 分子量具有等同效果.

2.2 P(TM-co-AAM) 的阳离子度对形成复合物的影响

由图 2 可见, 两种聚合物分子量相近时, 随阳离子度增大, 阳离子聚体主链上正电荷密度变大. 因分子内和分子间双重排斥作用的增大, 使主链变刚性^[4]. 在本实验条件下, PAA 也因部分离解而变得较为伸展, 阳离子度为 8.84% 时, 二者分子链在形态上较为适应, 可以最大限度地结合形成梯状结构的复合物, 从而生成的复合物量最多.

2.3 当量比对生成复合物的影响

从表 3 可知, 两种聚合物在分子量相近时及等当量数时, 生成复合物的产率最高.

两种水溶性高分子在溶液中相遇, 当溶液较稀时, 两种分子链中亲水性基团相互作用

形成离子对,使碳氢主链(疏水性)暴露在外面,此即亲水基屏蔽效应,离子对之间则通过分子间及分子内氢键、离子键作用聚集起来形成不溶于水的宏观颗粒,即沉淀.当 PAA 过量时,则会出现几个 PAA 分子链争夺一个 P(TM-co-AAM)主链现象,即累积复合物的键没有被足够的疏水部分所保护,过量的 PAA 分子与之相互作用将键松动,表现为 P(TM-co-AAM)链被 PAA 链包围,宏观上表现为亲水性,即在溶液中形成水溶性的非计量复合物,从而形成沉淀复合物的量下降.而近乎等当量时,不存在这种不利因素,生成复合物产率最高,这从表 4 亦可以更清楚地看出.

从表 4 还可看出,P(TM-co-AAM)和 PAA 复合时并不遵从一般聚离子复合物的等化学计量规律.这是因为前者聚合物链中离子基团含量仅为 10%左右,大部分为氢键作用,高分子链偏向柔性,不利于按严格当量比形成梯形结构的复合物.

Table 3 The relationship between amount and yield of complexes of C₂ with A₂

C ₂ (mL)	5	10	20	10	10
A ₂ (mL)	20	20	20	5	2.5
Weight of complexes (g)	0.9	1.1	1.6	0.4	0.2
Yield (based on 100% reaction)	52%	64%	80%	55%	29%

2.4 pH 对形成复合物的影响

在 pH 值较低时,生成复合物的量有升高的趋势,此时 PAA 部分离解,主链呈一定刚性而大部分羧基又呈游离状态,电荷密度分布正好与 P(TM-co-AAM)主链上正电荷一致,形成强作用的离子链效率高,加上因分子链伸展形成分子链间氢键密度加大,复合物形态向梯状结构转化,所以形成较多的复合物.

当 pH 进一步提高到一定值时,—COOH 几乎都离解成—COO⁻,PAA 链呈棒状构象,而阳离子聚体 P(TM-co-AAM)形态不受 pH 影响,仍具一定柔性,构象不匹配使二者相互作用的程度差;另一方面,由于 P(TM-co-AAM)上含季铵盐链节含量小,这一部分能生成离子键只有微弱的离子-偶极相互作用存在,复合物形态又向波腹状转化,从而生成复合物量减少甚至不沉淀出来,在低 pH 值时生成的复合物沉淀,而在高 pH 条件下又会溶解,此即表现为 pH 敏感性.

根据—COO⁻Na⁺、—COOH、—CONH₂ 及季铵盐等的电子分布情况,pH 变化时复合物的形态及两分子链间的相互作用可示意如图 3 所示.

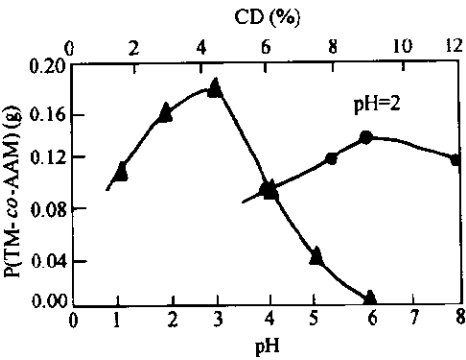


Fig.2 The amounts of oomplexes versus pH and CD of P(TM-co-AAM)
● A₂ with different CD of P(TM-co-AAM) ▲ A₂ and C₂;
(Concn. = 0.1mol/L, V = 20ml)

Table 4 Yield of complexes based on A₂ and C₂

A ₂ (mL)	20	30	40	50
Yield (%)	80	72	54	39

(pH = 2, C₂ 0.1mol/L, 20mL, A₂ 0.1mol/L)

在(a)、(b)中均有强的离子键及氢键相互作用,(a)中因 PAA 链强作用点比较稀疏而且 pH 低,分子链不伸展而呈波腹状。(c)中仅有少量离子键作用而离子-偶极作用很弱,从而 P(TM-co-AAM)键作用点稀疏,不能与 PAA 形成大量氢键作用从而相对于棒状 PAA 链呈波腹状,pH 再提高氢键完全消失,复合物不能生成,这是复合物呈现 pH 敏感性的分子作用本质。

在 PAAM 与 PAA 复合过程中,生成复合物的量随 pH 提高呈持续下降趋势,无上述的先上升后下降情况,证实了上述分子链相互作用机理。

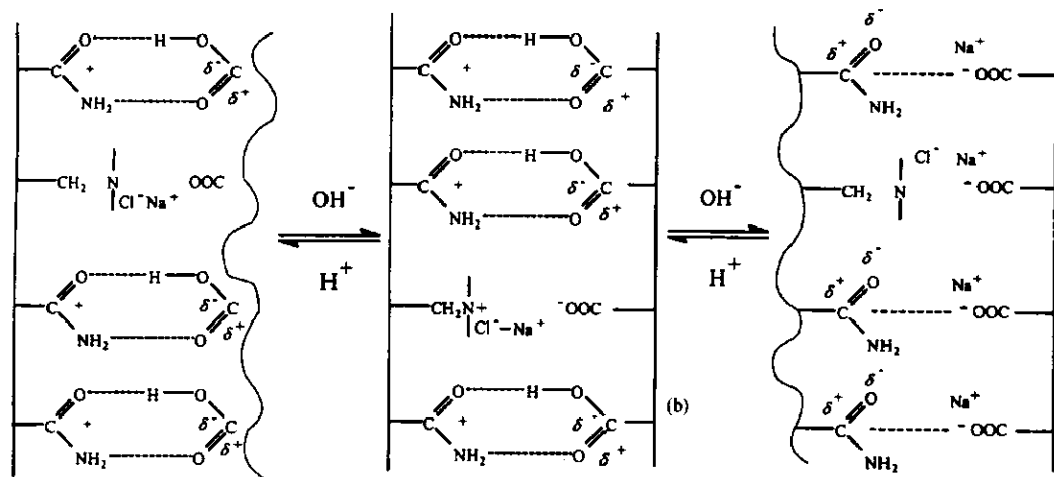


Fig. 3 Relationship between complexes structure and pH value

2.5 电导率测定

PAAM, P(TM-co-AAM)分别与 PAA 形成复合物时电导率的测定结果,见图 4.随 PAAM 的加入,电导率一直呈下降趋势,这是由于 PAAM 与 PAA 之间的氢键作用比 PAA 自身分子间的氢键作用强得多,从而使 -COOH 更难离解,使电导率下降,而 P(TM-co-AAM)与 PAA 复合时,虽也有上述情况发生,但由于有高电导率的 Na^+ 、 Cl^- 游离出来,而生成的复合物对电导率影响较小,从而电导率呈上升趋势.在 pH 值较低时,二聚合物浓度相等时其电导率最高,这也证实了前述两聚合物在分子量相近时,虽然复合物的生成不是严格的等化学计量关系,但仍然是等当量时生成的复合物最多,从而游离 Na^+ 、 Cl^- 最多,电导率最高。

这也表明在本实验情况下,分子链双双聚集然后再堆积成水不溶物,而不是分子链间无规交联形成整块凝胶,否则 Na^+ 、 Cl^- 将包埋在凝胶中,电导率应呈下降趋势。

2.6 红外光谱分析

从 PAAM, P(TM-co-AAM)分别与 PAA 形成的复合物的红外图谱可见,由于氢键、库仑力的强相互作用 PAA、P(TM-co-AAM)中的特征吸收峰如 -NH_2 伸缩振动 3480cm^{-1} , -OH 伸缩振动 3400cm^{-1} 左右的宽峰在复合物中分别移到 3370cm^{-1} 左右,且峰强度显著减弱,峰更宽,原来的 -NH_2 的 3175cm^{-1} 伸缩振动甚至被掩盖, P(TM-co-AAM)中羰基的伸缩振动从 1665cm^{-1} 移到 1660cm^{-1} , PAA 中羧基伸缩振动从 1722cm^{-1}

移到 1721cm^{-1} , 这些都表明复合物分子链间形成了高密度氢键以及离子键的强相互作用。

2.7 DSC 分析

从 C_2 和 A_2 的简单共混物, C_2 和 A_4 的 1:1 当量比时的复合物及 C_2 和 A_2 的 1:1、4:1、1:4 当量比时的复合物的 TG-DSC 分析可见, 共混物的热谱图在 245°C 、 392°C 左右有一明显放热峰, 在 120°C 左右有转变区。而复合物在 142°C 、 210°C 有两个大吸热峰, 120°C 左右的转变区消失, 在 363.4°C 有一大放热峰, 由此表明, A_2 和 C_2 在水溶液中反应所形成的不溶性沉淀复合物并非简单共混物, 而是两者化学键合的产物。复合物的大吸热峰可能是因为形成了酰亚胺结构所致, 在 142°C 时的吸热峰可能对应着梯形结构的高分子链间形成的酰亚胺结构, 而 210°C 及 363.4°C 进一步形成了不同程度的空间共价交联网络。

从热谱分析结果可以确认我们有意识的在 PAAM 中引入不同程度的 TM 链节, 增大了复合物形成时强库仑力相互作用, 对提高复合物的热稳定性及结构规整性是有效的。

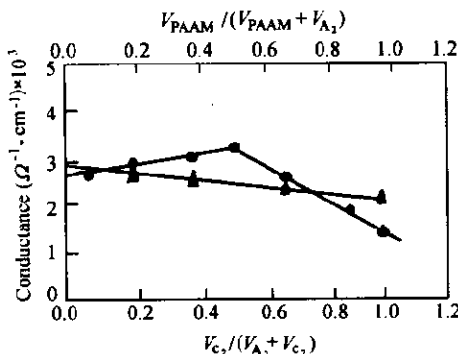


Fig. 4 The conductances of complexes

● A_2 and C_2 (concn. = 0.1 mol/L)

▲ A_2 and PAAM (concn. = 0.1 mol/L)

REFERENCES

- 1 Li Fumain(李福绵) translator. Macromol Soc, of Japan, Functional Polymer, Beijing: Science Publishing House, 1983, 517~518
- 2 Michael A S. Ind Eng Chem, 1965, 57(10):32~40
- 3 Yoshihito Osada(长田義仁), 化学の領域, 1971, 25:625~635
- 4 Wang Hongzuo(王洪祚), Liu Shiyong(刘世勇). Proceedings of Symposium on Polymer Science of China, Guangzhou, China, 1995. 1042~1043

SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF INTERPOLYMER COMPLEX BASED ON THE CATIONIC POLYMER

WANG Hongzuo, LIU Shiyong, WANG Ying

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072)

Abstract The synthesis of interpolymer complex based on P(TM-co-AAM) and PAA was investigated. The effects of pH, cationic degree of cationic polymer and molecular weight of cationic polymer and PAA on the formation of complex were studied. The interaction between the different polymer chains was studied by FT-IR, DSC and conductometric titration. The mechanism of formation and pH-sensibility of complex were explained.

Key words Cationic polymer, Interpolymer complex, pH-sensibility