

聚阳离子三甲基烯丙基氯化铵-丙烯酰胺共聚物的 溶液性质研究*

王洪祚 刘世勇 王 颖

(武汉大学化学学院 武汉 430072)

摘 要 按实用要求对不同阳离子度及分子量的三甲基烯丙基氯化铵-丙烯酰胺共聚物 P(TM-co-AAM) 分别在水、水-甲醇、水-乙酸, 不同浓度的 NaCl、KCl、KBr 及 Na₂SO₄ 水溶液中的溶液粘度行为进行了探讨, 考察了低阳离子度的 P(TM-co-AAM) 的聚电解质行为及其大分子链在溶液中的分子链运动形态。

关键词 阳离子聚体, 溶液性质, 聚电解质行为

聚丙烯酰胺(PAAM)及其衍生物是一类通用水溶性高分子, 通过由丙烯酰胺与其它单体共聚进行改性的报道日益增多^[1,2], 它们具有的絮凝性、增稠性及表面活性等宝贵性质已在轻化工、冶金、地质、石油及环保水处理等多方面得到广泛应用. 本文目的系在 PAAM 的结构中有意识地引入可组成及比例的阳离子链节, 合成了具有不同阳离子度及分子量的三甲基烯丙基氯化铵-丙烯酰胺共聚物[P(TM-co-AAM)], 考察了具有不同阳离子度的此类阳离子聚体的溶液性质及粘度行为与一般阳离子聚合物及 PAAM 的区别, 并按实用要求对其分别在不同溶液中的溶液行为进行了探讨, 为此类聚合物的大分子链在溶液中的分子链运动形态的认识深化及应用目标中工艺条件的确立提供必要的参数。

1 实验部分

1.1 主要试剂及原料

P(TM-co-AAM) 由本研究室研制^[3], 其分子量及阳离子度(CD)如表 1 所示。

Table 1 Molecular weight(M_w) and cationic degree (CD) of various P(TM-co-AAM)

P(TM-co-AAM)	P ₁	P ₂	P ₃	P ₄	P ₅	P ₆	P ₇
$M_w \times 10^{-4}$	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

1.2 P(TM-co-AAM)溶液性质测定

将不同分子量, 相同阳离子度及相同分子量, 不同阳离子度的 P(TM-co-AAM) 共聚物分别溶解在不同溶剂及不同浓度的含盐溶液中, 用稀释法在经过校正的乌氏粘度计中

* 1997-05-04 收稿, 1998-01-12 修稿; 国家自然科学基金资助项目

测定粘度,水槽恒温 $30 \pm 0.05^\circ\text{C}$,以 η_{sp}/C 对 C 作图并按适合聚丙烯酰胺的公式 $[\eta] = 6.31 \times 10^{-3} \times [M]^{0.80}$,近似计算出阳离子共聚物的分子量^[4].

2 结果与讨论

2.1 不同溶剂中的类聚电解质行为

P(TM-co-AAM)结构上包含离子键和极性较强的酰胺键,它既不同于聚丙烯酰胺,又和传统意义上的高离子含量的聚电解质差异较大,其阳离子度在 6~12% 之间,这将为去盐聚电解质的研究提供良好的模型系统^[5]. 由于聚丙烯酰胺只溶解在甲酰胺、水、乙二醇、肼等高介电常数的溶剂中,且考虑大分子季铵盐的溶解性质,本实验选用水、15% 甲醇、33.3% 甲醇、15% 乙酸、以及浓度为 $1 \times 10^{-4} \sim 4 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ 之间的 NaCl、KCl、KBr 和 Na_2SO_4 盐溶液作为溶剂.

从图 1~图 4 可见,与非离子聚丙烯酰胺溶液的比浓粘度总是随溶液浓度的降低而降低不同,不同数量的 TM 链节的有意识地控制引入,所得阳离子聚体的阳离子浓度即使低至 6.7%,其在水、15% 甲醇、33.3% 甲醇等溶剂中的比浓粘度都呈现了随着浓度的降低而增大,且浓度越小,增幅越大的类似聚电解质的基本效应.

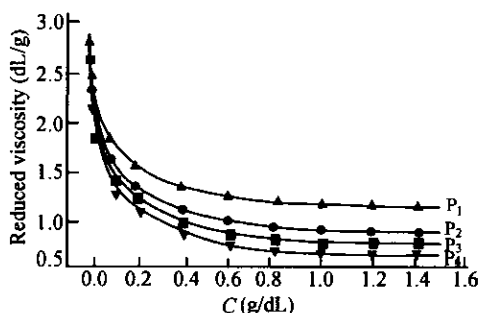


Fig. 1 The reduced viscosity of P(TM-co-AAM) with different CD and the same M_w versus concentration

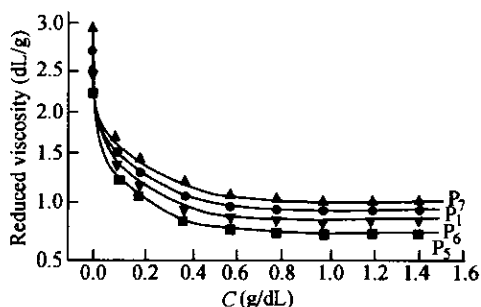


Fig. 2 The reduced viscosity of P(TM-co-AAM) with different M_w and the same CD versus concentration in water

因为含有带电粒子的溶液其比浓粘度应随粒子的 ξ 电位即粒子双电层的电动电位而变化,而 ξ 电位则同粒子所带电荷量有关,当溶液浓度愈低时,阳离子聚体链上被固定的反离子愈少,致使其净电荷增多, ξ 电位增高,产生的电粘效应导致了其比浓粘度增高,另一方面当阳离子聚体净电荷增多时,电离基团间的静电斥力也增大,使阳离子聚体大分子链呈现为更为伸展的分子尺寸变大的形态,这一伸展效应也同时对比浓粘度的增大作出贡献.对于带电胶体粒子,电粘效应占主导地位;而对于柔性阳离子链,则主要表现为伸展效应.

若从经典的聚电解质效应的观点看也是一致的,极性溶剂能使离子基团成为溶剂化物,从而高的局部电荷间产生相当强的排斥作用,较低阳离子聚体浓度下,同一分子链上带同种电荷的离子基团之间的相互排斥作用因为离子基团离解度变高而增强,致使聚合物线团扩大,比浓粘度增大.

有趣的是离子含量很低时,如 CD 为 6.7%, 阳离子聚体的粘度行为仍表现出聚电解质性质, 这时阳离子聚合物在极性溶剂中分子内排斥作用实际上是比较弱的, 除同一分子链上离子之间排斥作用外, 尚需考虑到浓度降低, 因促进了反离子离解从而也增加了分子间相互排斥作用, 使分子链伸展, 从而导致比浓粘度上升. Hara 等的粘度及光散射实验结果^[6,7]与这一解释是一致的.

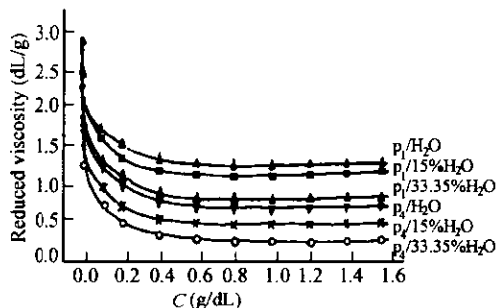


Fig. 3 The reduced viscosity of P(TM-co-AAM) with different CD versus concentration

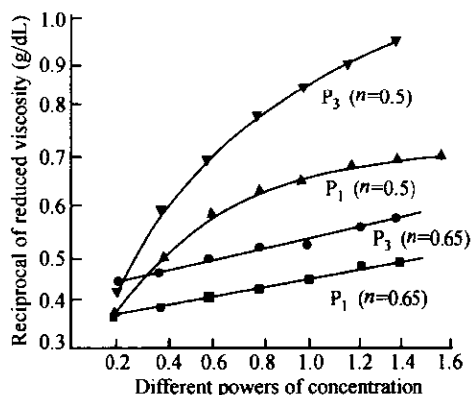


Fig. 4 The reduced viscosity of P(TM-co-AAM) with different CD versus concentration

图 3 显示了随着溶液中甲醇含量的增加, 其比浓粘度降低, 同时聚电解质行为变得较不明显, 这是由于甲醇为阳离子聚体的不良溶剂, 其组分含量增加, 导致大分子链屈曲程度增大, 实际上就 PAAM 链段而言, 41% 的甲醇溶液已系其 θ 溶剂, 此时分子链的卷曲应最厉害. 而且甲醇的加入使溶剂介电常数 ϵ 减小, 聚离子和反离子之间作用增强, 链内和链间阳离子之间静电斥力减弱, 从而导致比浓粘度降低, 聚电解质效应亦变弱. 虽然甲醇含量增加可能使阳离子链同甲醇疏水作用力增大从而提高粘度, 但考虑到主链大量的极性酰胺基团及季铵盐的强极性离子键的抑制作用, 因而综合表现为比浓粘度降低趋势, 其中阳离子含量最低的样品下降最为严重, 这是由于静电斥力的作用导致高阳离子度样品不可能卷曲到溶剂所能决定的最大程度.

图 4 表明由于乙酸极性较大, 水溶液中总有一部分乙酸电离为 CH_3COO^- 和 H^+ , 大分子链上的阳离子受到 CH_3COO^- 离子的屏蔽作用使链内和链间同种离子之间相互排斥作用减弱, 从而比浓粘度比在水中要低. 在高阳离子度时比浓粘度则随浓度降低而缓慢增加, 到较低浓度时才急剧上升. 但在低阳离子度时其比浓粘度则随浓度降低而降低, 这可能是由于在后者情况下, 乙酸离解产生的 CH_3COO^- 离子已足以充分屏蔽大分子链上的阳离子, 因而稀释时已不再显示出聚电解质性质.

Fuoss^[8]曾提出了聚电解质溶液的粘度方程: $\eta_{sp}/C = A/(1 + BC^{0.5})$, 其中 A 是与特性粘数 $[\eta]$ 有关的常数, B 则是一个反映聚离子与反离子相互作用的一个常数, 得到了 C/η_{sp} 对 $C^{0.5}$ 的良好的线性关系. 我们利用这一关系作图(如图 5)发现阳离子聚合物得到的线性关系有所偏差, 这可能是因为主链上庞大的极性季铵盐侧基抑制了其周围溶剂分

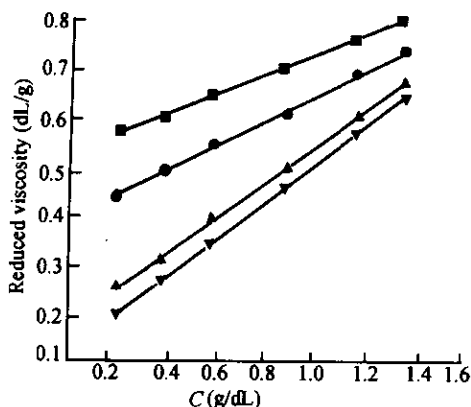


Fig. 5 C/η_{sp} versus C^n in water different powers of concentration

子的自由活动.考虑这一因素将公式修正为: $\eta_{sp}/C = A/(1 + BC^n) + D$, 其中 A 、 B 、 D 为常数, $0 < n < 1$, 用 C/η_{sp} 对 C^n 作图则线性关系较好.反映了低阳离子度的阳离子聚合物的类似聚电解质溶液性质的特点.

2.2 阳离子聚体的分子结构对溶液粘度的影响

图 1 表明在浓度相同的情况下, 高阳离子度的阳离子聚体的比浓粘度始终大于低阳离子度的阳离子聚体的比浓粘度, 都表现为聚电解质行为, 且阳离子度越高, 聚电解质行为越显著, 这是因为随主链上阳离子含量增大, 浓度减小时对离解度的影响程度增大, 链

内与链间离子基团之间的静电斥力越强, 链更加伸展, 因而比浓粘度更快地上升, 受浓度影响更大.

图 2 所示则是阳离子度相同, 而分子量不同的几种阳离子聚合物的比浓粘度随浓度的变化情况, 它们不论分子量高低, 均表现出一一致的聚电解质行为, 且分子量越大, 溶液聚电解质行为越显著, 这与前述阳离子度对聚电解质行为的影响的解释是一致的. 另外, 分子量增大后, 主链上的同等的离解情况引起的链扩展表现得更明显, 相当于起了放大作用.

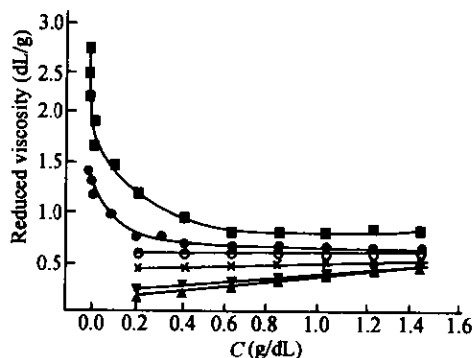


Fig. 6 The reduced viscosity of P(TM-co-AAM) versus concentration in various salt solutions

2.3 小分子盐类对阳离子聚体溶液粘度行为的影响

图 6 为选用阳离子度为 11.36%, 分子量为 11.39 万的阳离子聚体 P_1 , 分别在 0.4mol/L NaCl、KCl、KBr、 Na_2SO_4 水溶液中以 η_{sp}/C 对 C 作图, 可以看出比浓粘度和特性粘数的变化顺序是 $Na_2SO_4 > NaCl > KCl > KBr$. 这和 Pearson 原则是相符合的^[9]. Cl^- 属于硬酸离子, 所以它更易同半径较小的 Na^+ 结合, 因此在 NaCl 和 KCl 溶液中, Na^+ 易被 Cl^- 吸引, 使前者聚阳离子主链上的 R_4N^+ 同 Cl^- 的结合减少, 受到的屏蔽较少从而比浓粘

度和特性粘数较高. 对 KCl 和 KBr 而言, 在正离子相同的条件下, 半径较大的 Br^- 易被极化, 因此和体积较大且容易极化的 R_4N^+ 结合得较为紧一些, 其比浓粘度和特性粘数较低. 若从 Cl^- 和 Br^- 的溶剂化状态的差异角度来看, Cl^- 和 Br^- 被极性溶剂分子包围, 通过溶剂分子和聚阳离子发生作用, 作用力将随溶剂化离子的半径减小而增大, 由于水合 Cl^- 半径比水合 Br^- 离子的半径要大, 从而 Br^- 和聚离子作用力更强, 因而在 KBr 存在时比浓

粘度和特性粘数都较低。 SO_4^{2-} 由于其电荷密度高,靠近 R_4N^+ 的 SO_4^{2-} 不易被极化,和 R_4N^+ 结合力弱,实际上它在 Pearson 原则中被认为是一个硬碱,它对聚离子主链的屏蔽效果最差,所以在四种盐中,其比浓粘度和特性粘数最大。

改变 NaCl 浓度,其比浓粘度随 C 的变化情况如图 7 所示。可以看出,加入少量 NaCl 即可抑制聚电解质行为,使比浓粘度降低并出现一峰值。继续增加 NaCl 的浓度,聚电解质行为消失,比浓粘度表现出随浓度线性增加的中性聚合物特征,这是盐对分子链上阳离子电荷屏蔽的结果。

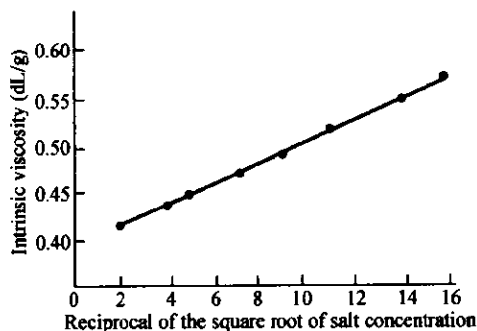


Fig. 7 The reduced viscosity of P(TM-co-AAM) versus concentration in different concentration of NaCl solution

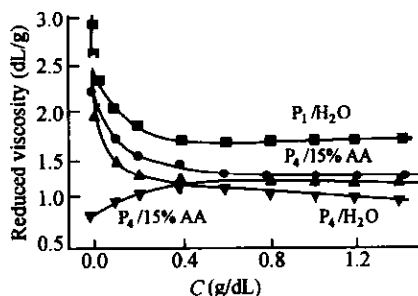


Fig. 8 The intrinsic viscosity of P(TM-co-AAM) in different concentration of NaCl solutions versus $C_s^{-0.5}$

显然随盐浓度 C_s 增加,特性粘数下降,若将 $[\eta]$ 对 $1/\sqrt{C_s}$ 作图,则可得到图 8,表明在本实验条件下它较为符合 $[\eta] = K_1 + K_2(1/\sqrt{C_s})$ 的一般关系式,其斜率为 0.18,聚电解质溶液也具有相似的直线关系,但斜率大一些,为 0.3~0.5,这可能是由于阳离子聚体分子链上的电荷密度比聚电解质少得多,盐类所引起的分子链的收缩也就更小的缘故。而值得注意的是对聚丙烯酰胺而言,其 $[\eta]$ 与外加盐浓度无关。

REFERENCES

- 1 Subramanyam S, Blumstein A. *Macromol*, 1992, 25:4058~4064
- 2 Ottenbrite R M, Ryan W S. *Ind Eng Chem Prod Res Dev*, 1980, 19(4):528~534
- 3 Wang Hongzuo(王洪祚), Liu Shiyong(刘世勇), Wang Ying(王颖). *Proceedings of Symposium on Polymer Science of China, Guangzhou*, 1995. 1042~1043
- 4 Yu Shuyan(于淑艳), Li Fumain(李福绵). *Acta Polymerica Sinica*, 1994, 1:121~126
- 5 Hara M. *Macromol*, 1986, 19:2887~2888
- 6 Hara M. *Macromol*, 1988, 21:2214~2222
- 7 Hara M, Nakajima A. *Polym J*, 1980, 12(10):701~707
- 8 Fuoss R M. *J Polym Sci*, 1948, 3(2):246~263
- 9 Huheey J E. *Inorganic Chemistry*. New York: Harper and Row, 1972.

STUDY ON THE SOLUTION PROPERTIES OF P(TM-co-AAM) CATIONIC POLYMERS

WANG Hongzuo, LIU Shiyong, WANG Ying

(*Institute of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072*)

Abstract The solution properties of P(TM-co-AAM) with different cationic degree and molecular weight in various solvents by viscometer have been studied. The reduced viscosity is measured in water, $\text{CH}_3\text{OH-H}_2\text{O}$, $\text{CH}_3\text{COOH-H}_2\text{O}$ and different salt solutions such as NaCl, KCl, KBr and Na_2SO_4 respectively at 30°C . The effects of M_w , CD of cationic polymers, different solvents and added salts on the reduced viscosity and the polyelectrolyte behavior are investigated.

Key words Cationic ionomer, Solution properties, Polyelectrolyte behavior