

聚 N-异丙基丙烯酰胺溶液的粘度的温度依赖关系*

陶 朱 马培华 刘 敏

(贵州大学化学系 贵阳 550025)

祝黔江** 杨清玲

(贵州农学院基础部 贵阳 550025)

摘 要 用自由基聚合法合成了聚 N-异丙基丙烯酰胺(PNIPAAm)样品,用乌氏粘度计考查了该聚合物的四氢呋喃(THF)溶液和水溶液的粘度与温度的依赖关系.发现 PNIPAAm-THF 体系的特性粘数随温度升高而增大,PNIPAAm-H₂O 体系的特性粘数-温度曲线表现出较为复杂的变化规律.并用实验确定的特性粘数对合成样品的分子量进行了表征 $M_n = 8.44 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

关键词 聚 N-异丙基丙烯酰胺,粘度,分子量

部分聚丙烯酰胺类物质在水中的溶解行为具有负的温度系数,且其水溶液随温度变化表现出透明-白浊热可逆特性^[1].利用这一特性将其用作遮光体、装饰、药物释放、净化剂等方面的研究已成为人们关注的热点^[2].就标题化合物的粘度研究已有不少报道^[3-5],但系统研究其温度的依赖关系的报道尚不多见.本工作对具有透明-白浊热可逆特性的聚 N-异丙基丙烯酰胺(PNIPAAm)的水溶液和无此特性的 PNIPAAm 的四氢呋喃(THF)溶液的粘度随温度的变化关系作了对比研究,发现 PNIPAAm 在两种溶剂中的特性粘数的温度依赖关系表现出完全不同的变化规律,PNIPAAm-THF 体系的特性粘数随温度升高而增大,而 PNIPAAm-H₂O 体系的特性粘数-温度曲线较为复杂,表现出阶段性变化.并用所得特性粘数表征了合成聚合物的粘均分子量 $M_v = 8.44 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1 实验部分

1.1 原料和 PNIPAAm 的合成

合成所用试剂均用化学纯以上试剂,单体 NIPAAm 的合成参照文献[6].取新制备的丙烯酰氯 70g 溶于 50mL 苯中,在冰浴中将其慢慢滴加到搅拌状态下的 600mL 含异丙胺 80mL、三乙胺 110mL 的苯溶液中,将反应液放入冰箱中过夜,待反应完全后滤去三乙胺的盐酸盐,滤液用旋转蒸发器浓缩除去溶剂苯,减压蒸馏得 NIPAAm. b. p: 105℃/2.47 × 10³Pa; n_D^{20} : 1.4702.

采用自由基聚合法^[7]合成 PNIPAAm.以苯为溶剂,偶氮二异腈(ABIN)为引发剂,在氮气保护下于 50℃ 的恒温水浴中搅拌反应 10h,蒸去溶剂,产物用丙酮溶解,将其沉淀于正己烷中,过滤、干燥得 PNIPAAm 样品.

* 1996-10-26 收稿,1997-07-31 修稿;** 通讯联系人

1.2 实验仪器和方法

乌氏粘度计(自制),粘度计在测量温度范围内,对所测溶液的流出时间均大于 100s. 将粘度计置于控温精度为 0.1°C 的恒温水浴中,分别装入溶剂 THF 和 H_2O ,测定两种溶剂在不同温度下的流出时间 t_0 . 为了保证测量的可靠性,将两次相邻测量的温度间隔控制在 2°C 以内. 用 t_0 对温度 T 作图得粘度计所对应溶剂的 t_0 - T 曲线. 用同样的方法测得一定浓度溶液的 t - T 曲线. 溶液在某温度下的相对粘度 η_r 可由相应曲线上该温度下的 t_0 、 t 通过 $\eta_r = t/t_0$ 求得,这样可得各温度下的相对粘度.

2 结果和讨论

2.1 相对粘度随温度的变化规律

将由用上述方法得到的相对粘度 η_r 对温度 T 作图,得到 η_r - T 曲线. 我们分别测量了不同浓度下的 PNIPAAm-THF 和 PNIPAAm- H_2O 体系的 η_r - T 数据,所得结果分别表示在图 1 和图 2 中. 结果表明,PNIPAAm-THF 体系的相对粘度随温度升高而呈线性增加(图 1),且直线的斜率随浓度增加而增大. 而 PNIPAAm- H_2O 体系的相对粘度则随温度升高而下降(图 2),曲线出现转折. 在第一转折点,宏观上表现为溶液的浊化,对应的温度即为浊化温度. 对于 $0.010\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 PNIPAAm- H_2O 体系浊化温度 23.0°C (图 2 中曲线 C_0),与用光电法测定结果 23.3°C 基本一致.

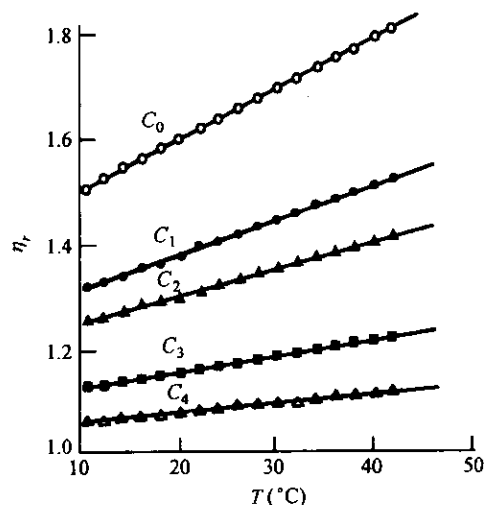


Fig. 1 The temperature curve of viscosity of PNIPAAm-THF solution at different concentrations

$C(\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$; $C_0 = 0.0113$; $C_1 = 0.0073$;

$C_2 = 0.00565$; $C_3 = 0.0025$; $C_4 = 0.00125$

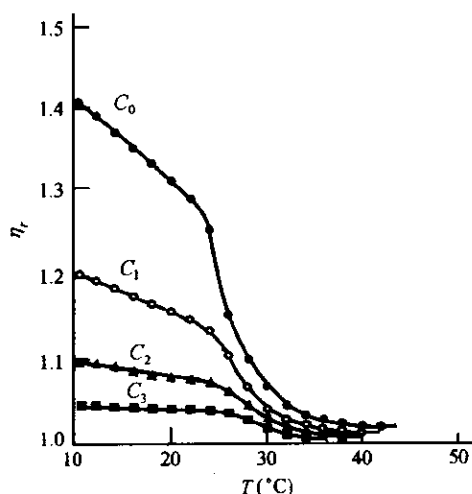


Fig. 2 The temperature curve of viscosity of PNIPAAm-THF solution at different concentrations

$C(\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$; $C_0 = 0.010$; $C_1 = 0.0050$;

$C_2 = 0.0030$; $C_3 = 0.0015$

2.2 相对粘度随浓度的变化规律

为了便于比较,将图 1、图 2 表示的不同浓度下的 η_r - T 曲线转化为不同温度下的 η_r - C 曲线,得到图 3 及图 4. 图中直线 E 是相应的分散体系用 Einstein 固体球分散体系粘度定

律^[8]描述的 η_r -C 曲线, 图中 T 的下标为温度($^{\circ}\text{C}$). 图 3、图 4 表明两体系的 η_r -C 均具有较好的线性关系, 且当浓度趋于 0 时两体系的相对粘度都接近于 1, 所不同的是 PNIPAAm-THF 溶液随温度升高直线斜率增大(图 3), 对 Einstein 定律的偏离越大, 而 PNIPAAm- H_2O 溶液则表现出与前者完全相反的变化规律(图 4).

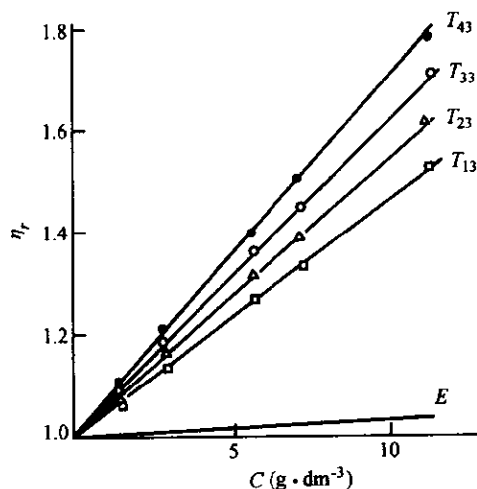


Fig. 3 The concentration curve of viscosity PNIPAAm-THF solution at different temperatures

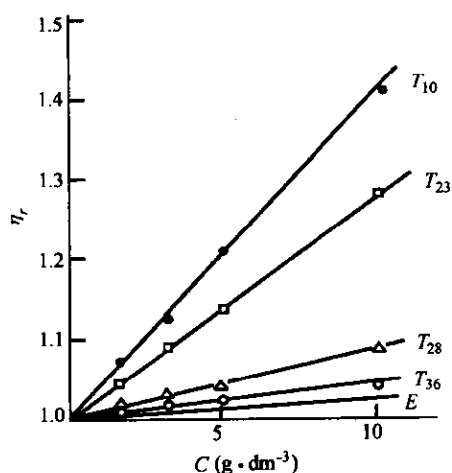


Fig. 4 The concentration curve of viscosity PNIPAAm-THF solution at different temperatures

2.3 特性粘数随温度的变化规律

从图 1(或图 2)可得任一温度下的一组 η_r -C 数据, 将其转换为 $\ln \eta_r/C$ -C 关系, 然后用 Kurata 方程^[9] $\ln \eta_r/C = [\eta] - \beta [\eta]^2 C$ 线性拟合, 直线的截距即为特性粘数 $[\eta]$. 图 5 为 PNIPAAm- H_2O 和 PNIPAAm-THF 体系的特性粘数随温度的变化曲线, 对于 THF 体系 $[\eta]$ 随 T 的升高而逐渐增大, 温度越高这种变化趋于平缓. 而 PNIPAAm- H_2O 体系的 $[\eta]$ - T 曲线较为复杂, 曲线出现多次转折, 呈现出阶段性变化. 特性粘数反映的是溶质与溶剂的相互作用, 这一事实说明 PNIPAAm 和 H_2O 的相互作用随温度的变化有着较为复杂的依赖关系.

2.4 合成 PNIPAAm 的分子量

采用 Mark-Houwink 方程 $[\eta] = k_n M_n^{\alpha_n}$ 其中 M_n 为粘均分子量, $[\eta]$ 为特性粘数, k_n 、 α_n 为常数, 根据文献[3]在 27°C 时 PNIPAAm 在 THF 溶液中 $k_n = 9.59 \times 10^{-3}$; $\alpha_n = 0.65$, 结合合成样品 PNIPAAm 在 THF 溶液中

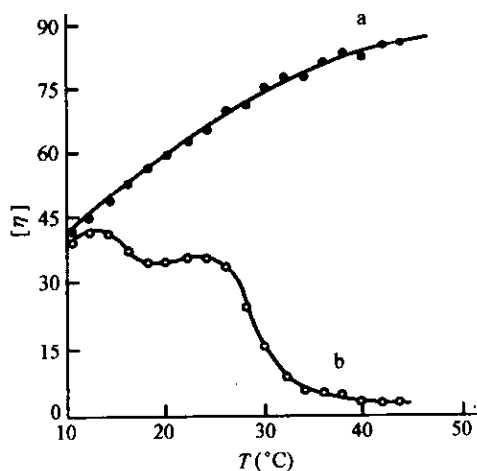


Fig. 5 The temperature curve of intrinsic viscosity
a: PNIPAAm-THF solution;
b: PNIPAAm- H_2O solution

27℃时 $[\eta] = 68.25$, 可计算出 PNIPAAm 的粘均分子量 $M_n = 8.44 \times 10^5$.

2.5 讨论

根据 Einstein 的固体球稀分散体系粘度定律^[8] $\eta_r = 1 + 2.5\Phi$ (η_r : 相对粘度; Φ : 为全体刚性小球总体积分数). 对于稀溶液 $\Phi \approx (\rho_s/\rho_d) \times C$ (C : 分散质质量分数; ρ_s : 溶剂密度; ρ_d : 分散质密度). 将 THF、H₂O、PNIPAAm 各自的密度 0.86、1.0、1.2 代入上式, PNIPAAm-H₂O 和 PNIPAAm-THF 体系的 Einstein 公式可分别近似为 $\eta_r = 1 + 2.1 \times C$ (在 H₂O 中) 及 $\eta_r = 1 + 1.8 \times C$ (在 THF 中), 即得图 3、图 4 中直线 E. 对于大多数实际体系, 往往因非球形质点而引起线性偏差, Simha 认为分散质质点的非球形对称性, 在流线中因取向产生转动运动, 使流体需消耗更多的能量, 从而引起溶液对 Einstein 固体球公式产生正偏离, 且质点偏离球形越大, 这种偏离越大, 直线斜率越大^[8]. 因此我们可通过体系粘度性质的变化来考察分散相质点的结构变化. 根据 Einstein-Simha 这一理论, PNIPAAm 的 THF 溶液的粘度随温度升高而增大(图 1、图 3), 说明 PNIPAAm 的分子链在 THF 溶剂中随温度升高而逐渐舒展, 使得分散相质点与溶剂间的相互作用增大, 从而导致溶液的特性粘数增大(图 5 中曲线 a). PNIPAAm 水溶液的相对粘度随温度升高而降低, 这表明 PNIPAAm 与水分子间的相互作用随着这种变化而减小. PNIPAAm 在水溶液中随温度增大分子链逐渐收缩趋于球形质点(图 2、图 4), 但图 5 中的 PNIPAAm-H₂O 体系的特性粘数随温度的变化曲线 b, 表现出阶段性下降. 这可认为是分散相质点随温度升高出现线团-球团、亲水-憎水两种转化过程. 后一过程使分散相质点间相互凝聚, 从而引起特性粘数迅速下降. 当然也可能与 PNIPAAm 分子量分布具有双峰^[7]结构、体系的非连续性体积相变等因素有关, 但这一结论还有待进一步研究.

REFERENCES

- 1 Tao Z(陶 朱), Ma P H(马培华), Liu M(刘 敏), et al. Polymer Bulletin (高分子通报), 1995, (1): 50~55
- 2 Schild H G. Prog Polym Sci, 1992, 17(2): 163~249
- 3 Kubota K, Fujishige S, et al. Polymer J, 1987, 19(3): 297~300
- 4 Kubota K, Fujishige S, et al. Phys Chem J, 1989, 93(8): 3311~3313
- 5 Chiriac, et al. Macromol Chem, 1979, 180: 969~974
- 6 Yihiza H K. JP Patent, 60-168705, 1986-09-02
- 7 Zhou S Q, Wu Q. Chinese Universities Chem J, 1994, 15(10): 1567~1571
- 8 Paul C, Hiemenz. Principles of Colloid and Surface Chemistry, Marcer Dekker Inc, 1977. 88
- 9 Zho H S(赵华山), Jiang J D(姜胶东), Wu D C(吴大诚), et al. High Polymer Physics(高分子物理学). Beijing: Publishing House of Spinning Industrial, 1994, 86

THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF VISCOSITY OF POLY(N-ISOPROPYLACRYLAMIDE) SOLUTION

TAO Zhu, MA Peihua, LIU Min

(*Institute of Applied Chemistry, Guizhou University, Guiyang 550025*)

ZHU Qianjiang, YANG Qingling

(*The Basic Department, Guizhou Agriculture College, Guiyang 550025*)

Abstract Poly (N-isopropylacrylamide) (PNIPAAM) was synthesized by free radical polymerization. By means of Ubbelodhe viscosimeter, the temperature dependence of viscosity of PNIPAAM-THF and PNIPAAM-H₂O systems was tested. The relative viscosity of PNIPAAM-THF system was found linear increased with temperature increased, the higher the temperature was, the larger the viscosity deviated from Einstein's theory for viscosity of suspension, the dispersed substance was found tended to linear structure in high temperature. But the relative viscosity of PNIPAAM-H₂O system was found increased slow with temperature increased and the transformation points were found, the higher the temperature was, the littler the viscosity deviated from the Einstein's theory, the dispersed substance was found tended to globular structure in high temperature. The intrinsic viscosity of PNIPAAM-THF system was found increased with temperature increased, but the intrinsic viscosity curve of PNIPAAM-H₂O system was quite complex, and the step declining curve was found. But the viscosity curve of PNIPAAM-H₂O system was quite complex. The intrinsic viscosity determined by experiment was also used to characterize the molecular weight of PNIPAAM $M_n = 8.44 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Key words Poly(N-isopropylacrylamide), Viscosity, Molecular weight