

聚电解质复合物溶解性研究*

罗 娟** 高保娇 王久芬

(华北工学院化学工程系 太原 030051)

曹 远

(山西大学分析测试中心 太原 030006)

袁 宏

(山西省轻工业学校 太原 030013)

摘 要 报道了聚电解质复合物的一种新的溶剂体系——离子表面活性剂的水溶液,研究了表面活性剂的用量及结构、温度、外加小分子电解质对复合物溶解性的影响,初步探讨了溶解机理,通过扫描电镜观察了复合物溶解后在溶液中的形态.研究表明,当复合物与离子表面活性剂定量结合到一定程度时,就会使复合物发生溶解.表面活性剂碳链长度的增加、温度的提高均会对复合物的溶解有不同程度的促进.加入少量的无机电解质如氯化钠,会促进复合物的溶解,若氯化钠加入量过多,反而不利于复合物的溶解.复合物的溶解机理被认为是表面活性剂的解离作用和疏水作用二者的协同.

关键词 聚电解质复合物,表面活性剂,解离作用,疏水相互作用

沿着高分子链有许多可电离的离子性基团的高分子称为高分子聚电解质^[1].将相反电荷的高分子电解质的水溶液混合,两者便进行库仑结合,立即生成聚电解质复合物(Polyelectrolyte complex,简称为PEC).聚电解质复合物有着广阔的应用前景,可应用于膜分离、水处理及生物、医药方面^[2].在许多场合下,需要复合物以溶液的形式应用,如制膜、感光液组成物等.聚电解质复合物是不溶于水及有机溶剂的,但它能溶于由水和水互溶的有机溶剂-小分子盐所组成的三元屏蔽体系中,其中的有机溶剂一般是二甲基亚砜、二甲基甲酰胺等,这些有机溶剂有一定的毒性,对环境有污染,成本也较高,并且三者组成只有在一定的比值范围内才能对复合物起溶解作用,所有这些都限制了其应用^[3].本文报道了PEC的一种新的溶剂体系——离子表面活性剂的水溶液,只要是在表面活性剂的溶解度范围内,表面活性剂溶液都能使复合物发生溶解.并探讨了影响溶解性的一些因素,并且初步探讨了其溶解机理,关于这方面的内容,目前报道较少.

1 实验部分

1.1 复合物的制备

聚丙烯酸钠(PAs)按文献[4]制备,其相对分子质量由粘度法测定.使用乌氏粘度计,测定

25℃时样品在NaCl(1 mol/L)水溶液中的粘度,按下式计算平均聚合度:

$$[\eta] = 9.25 \times 10^{-4} P^{0.9}$$

求得 $P = 565$.

聚苯乙烯-4-乙烯基吡啶硫酸甲酯盐(PC)按文献[5]制备,通过元素分析测得其中氮元素的含量(wt%)为7.23%.由二者制备聚电解质复合物的步骤为:将上述两种物质配制成一定浓度的溶液,在一定体积的聚丙烯酸钠溶液中,边搅拌边滴加聚苯乙烯-4-乙烯基吡啶硫酸甲酯盐溶液至二者电荷总量相等,这时形成的白色絮状沉淀即为聚电解质复合物.

1.2 溶解性实验

实验在恒温水浴中进行,将一定体积的聚丙烯酸钠水溶液与聚苯乙烯-4-乙烯基吡啶硫酸甲酯盐水溶液(均为10g/L)相混合,分离沉淀,然后在未干燥水分的复合物沉淀中滴加一定浓度的表面活性剂溶液,边滴加边搅拌,至沉淀完全溶解,由所滴加的表面活性剂溶液的体积推知其对复合物溶解作用的大小.

1.3 扫描电镜(SEM)测试

为初步探讨表面活性剂溶液对聚电解质复合物的溶解机理及溶解后溶液中分子的聚集状态,我们对复合物溶液成膜后的试样形态进行了扫描电镜观察.

* 1998-11-18 收稿, 2000-03-17 修稿; ** 现在华西医科大学药学院有机化学教研室, 成都, 610041

由表 3 可看出,随表面活性剂碳链长度的增加,其对 PEC 复合物的溶解性也增强,这是因为表面活性剂的表面活性作用是随碳链长度的增加而增强的.但溶解作用的大小与表面活性剂碳链长度之间并不是呈线性关系,在链长为 C_{12} 以下时,溶解作用比较弱;在链长为 C_{12} 以上时,溶解作用比较强,但碳链长度的影响已比较不明显了.值得注意的一点是,随碳链长度的增加,表面活性剂在水中的溶解度呈下降趋势,因此实际应用时,要注意到这一特性.

2.5 温度的影响

实验在恒温水浴中进行,测定不同温度时,溶解一定量的 PEC 复合物沉淀所需的 SDS (0.15mol/L) 溶液的体积.结果如表 4 所示.

Table 4 Effect of temperature on dissolving properties of PEC

T (°C)	V (mL)
20	3.0
40	2.9
60	2.7

由表 4 可知,随温度的升高,复合物在一定浓度的表面活性剂的溶解性增强了,但增强幅度并不是很明显.这是因为当温度升高时,分子的热运动加热,复合物之间的静电作用有所减弱,使表面活性剂分子对复合物的溶解作用有所增强.

2.6 小分子电解质的影响

在 PEC 复合物中先加入 3mL, 不同浓度 NaCl 溶液,再滴加 0.15mol/L 的 SDS 溶液至复合物中,观察现象.结果如表 5 所示.

Table 5 Effect of added NaCl on dissolving properties of PEC

Concentration of NaCl ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Volume of SDS (mL)	Phenomenon
0	3.0	Dissolved
0.01	2.0	Dissolved
0.05	2.0	Dissolved
0.1	2.0	Dissolved
0.2	2.4	Dissolved
0.3	5.0	Dissolved
0.4	7.0	Not dissolved, PEC is combined more compact

由表 5 可以看出,在加入较少的 NaCl 时,其对 PEC 复合物的溶解起促进作用,但当 NaCl 的量较多时,它反而会阻碍表面活性剂作用的发挥,

不利于复合物的溶解,反会使复合物沉淀结合得更加紧密.我们已研究过 NaCl 在复合物形成过程中的影响,也有类似现象,对此的解释是小分子电解质对复合物稳定性的影响有以下两个方面. 1) 局部电荷密度的增加对电荷间的相互作用起了屏蔽作用,减少了两高分子链间的库仑力,从而妨碍复合物的形成. 2) 在聚离子化合物复合形成复合物后,离子强度的增加会使得复合物形成更加紧密堆积的形态.在复合物的溶液过程中,NaCl 也有类似作用,在加入较少的 NaCl 时,由于它此时起着屏蔽复合物中静电引力的作用,削弱了电荷之间的库仑作用,因而有利于复合物的溶解,使复合物在较少的 SDS 的作用就能发生溶解;当 NaCl 的量较多时,由于会使复合物形成更加紧密的机构,因而不利于复合物的溶解,故即使加入较多的表面活性剂溶液也不能使之发生溶解.

2.7 PEC 复合物在表面活性剂溶液中的溶解机理

对于 PEC 复合物在表面活性剂溶液中的溶解机理,我们认为是离解作用与疏水相互作用二者协同的结果.下面以十二烷基硫酸钠为例来阐述离子型表面活性剂对复合物的溶解机理.

从结构上来看,表面活性剂分子都是由亲水的极性基和亲油的非极性基(一般是碳氢链)所组成,离子表面活性剂在水中能发生电离,形成带电荷的亲水基.当在复合物中加入阴离子表面活性剂 SDS 溶液时,由于 SDS 分子发生电离,形成 SDS 负离子和反离子 Na^+ ,这两种离子都会对复合物中正、负离子间的静电作用起到屏蔽作用,使复合物的离子键松动,进而发生解离,解离的阳离子聚电解质上结合的是 SDS 负离子,它仍是不溶于水的.随着 SDS 的继续加入,SDS 分子的长链烷基与阳离子聚电解质的主链部分产生疏水相互作用,使 SDS 分子在阳离子聚电解质的碳氢主链上发生聚集,亲水基(极性基)伸向水相,同时表面活性剂分子之间的长链烷基亦发生疏水相互作用,亲水基也形成伸向水相的排列.总之在上述离解作用和疏水相互作用这两种作用的协同下,将阳离子聚电解质分子带入水相,从而使复合物发生溶解.复合物溶解机理可用图 1 来表示

2.8 扫描电镜结果分析

下面是几幅 PEC 复合物溶于几种不同溶剂体系后形成的薄膜的扫描电镜照片.

图 2a 是 PEC 复合物的结构,可以看出复合

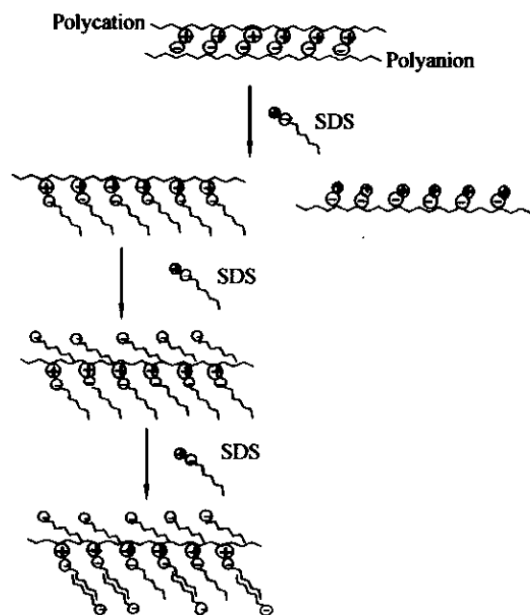


Fig. 1 Dissolving mechanism of polyelectrolyte complex in aqueous solution of SDS

物中阴阳聚电解质之间通过库仑引力相互作用,形成的是一种交联网状的较致密的结构.图 2b 是 PEC 复合物溶于 SDS (0.15mol/L) 溶液中 SEM 照片,可以看出有较伸直链及卷曲链两种形式存在,这说明 SDS 的加入,一方面对阴阳离子之间的静电作用起着解离作用,使二者发生离解另一方面屏蔽了 PEC 中阴、阳离子之间的静电作用,使二者发生离解;另一方面 SDS 负离子与阳离子聚电解质的结合,使 PC 链上正电荷之间的静电斥力减弱,链段卷曲呈无规线团状;而对于阴离子聚电解质,则由于 SDS 分子与其不存在上述作用,并且体系中的 Na^+ 对 PAs 链上负电荷之间的静电斥力的屏蔽作用不是很强,故相对于阳离子聚电解质来说,链段较伸展.图 2c 中由于 NaCl 的加入,对阴、阳聚电解质均产生静电屏蔽作用,从而使该体系中的高分子链均呈无规线团状.图 2d 中加入了非离子表面活性剂 OP-10,也发现有较伸直链形态存在,不过与图 2b 相比较,在直链结构周围可明显看到有胶束结构的聚集体,这可能是由非离子表面活性剂所形成的,因为非离子表面活性剂 OP-10 的链长要较 SDS 的长,并且 OP-

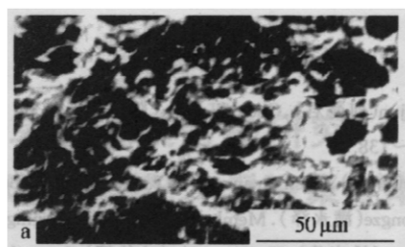


Fig. 2a SEM image of PEC

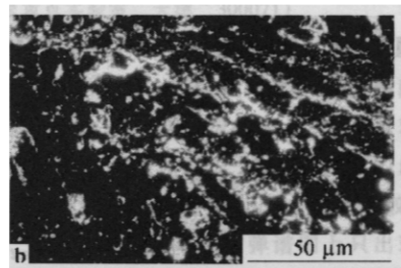


Fig. 2b SEM image of Solution of PEC in SDS

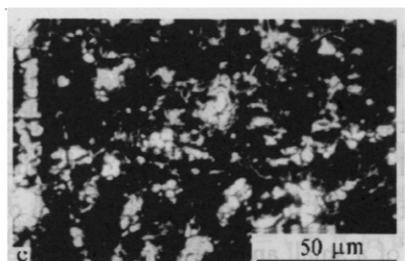


Fig. 2c SEM image of Solution of PEC in NaCl and SDS

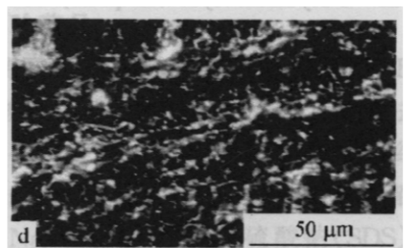


Fig. 2d SEM image of Solution of PEC in OP-10 and SDS

10 易形成胶束.后三个图较之图 2a,未发现有后者那样的致密网状结构,这可从一定程度上证明聚电解质复合物溶解时,原来以离子键交联的聚阴离子和聚阳离子发生了解离.

REFERENCES

- 1 He Manjun(何曼君), Chen Weixiao(陈维孝), Dong Xixia(董西侠). The Physics of Polymer. Shanghai: Press of Fudan University, 1990. 137~138
- 2 Zeng Xi(曾希), Chen Guanwen(陈观文). Polymer Bulletin(高分子通报), 1997, (1): 29~36
- 3 Man Yongze(满永泽). Membrane of Polymer. Beijing: Press of Chemical Industry, 1985. 146~148
- 4 Yao Kejun(姚克俊), Ye Chuanyao(叶传耀). Journal of Shandong University(山东大学学报), 1987, 22(2): 90~96
- 5 Zheng Xiaoliang(郑晓亮), Cao Weixiao(曹维孝). Acta Polymer Sinica(高分子学报), 1998, (3): 377~380

STUDY ON DISSOLVING PROPERTIES OF POLYELECTROLYTE COMPLEX

LUO Juan, GAO Baojiao, WANG Jiufen

(Department of Chemistry and Engineering, North China Institute of Technology, Taiyuan 030051)

CAO Yuan

(Analysis and Test Center of Shanxi University, Taiyuan 030006)

YUAN Hong

(Shanxi Light Industry Secondary School, Taiyuan 030013)

Abstract The dissolving properties of polyelectrolyte complex (PEC) in a new solvent system, an aqueous solution of ionic surfactant, were studied. The effect of the structure and content of the surfactant, temperature and the inorganic electrolyte added in the solution was investigated. The morphology of PEC dissolved in the aqueous solution was studied by using SEM technique. It was found that the increase of temperature and the carbon chain length of the ionic surfactant may promote the dissolving of PEC, and the addition of a small amount of inorganic electrolyte such as sodium chloride is also beneficial to the dissolving of PEC. It is supposed that the dissolving mechanism of PEC is the cooperating results of the dissociation function and the hydrophobic action of the ionic surfactant.

Key words Polyelectrolyte complex, Surfactant, Dissociation function, Hydrophobic interaction