

粘度法测定部分水解聚丙烯酰胺的分子量*

杨菊萍
(浙江工程学院 杭州 310033)

摘 要 在 25℃、浓度为 1 mol/L 的 NaCl 水溶液中,测定了聚合度(DP)为 $1.48 \times 10^3 \sim 3.79 \times 10^4$ 的聚丙烯酰胺(PAM)及其水解度(h)在 0% ~ 70% 之间的部份水解聚丙烯酰胺(HPAM)的特性粘度($[\eta]$).根据聚电解质理论和 Kowblansky 的研究结果,建立了特性粘度 $[\eta]$ 与聚合度 DP、水解度 h 之间的定量关系式: $[\eta] = 0.1113 DP^{0.8329} + 0.9973 DP^{0.7531} (1 - 0.81 h^{1/2}) h$.用该式处理文献数据,其平均误差为 13.74%.

关键词 水解聚丙烯酰胺,特性粘度,分子量,水解度,聚合度

部分水解聚丙烯酰胺(HPAM)是一种聚电解质.在水溶液中,由于羧酸钠基电离为带负电的基团及水化作用的增强,影响了聚合物分子在溶液中的形态,从而也影响 Mark-Houwink-Sakurada (MHS)方程常数,不同水解度(h)的 HPAM,其 MHS 方程常数也不同,因而要用传统的粘度法表征 HPAM 的分子量是很困难的,本文旨在 25℃、浓度为 1 mol/L 的 NaCl 水溶液中,在聚合度 $DP = 1.48 \times 10^3 \sim 3.79 \times 10^4$, $h = 0\% \sim 70\%$ 的范围内,建立对任何 h 的 HPAM 都适用的聚合度计算公式.

1 实验部分

1.1 PAM 的合成

将丙烯酰胺稀释成 10% 水溶液,以 $K_2S_2O_8 - NaHSO_3$ 为氧化还原引发剂,在 40℃、 N_2 保护下进行自由基聚合.分子量用链转移剂异丙醇调节,用粘度法测定,按下式^[1]计算:

$$[\eta] = 7.19 \times 10^{-3} M^{0.77} \quad (\text{mL/g})$$

(0.5 mol/L 的 NaCl 水溶液中, 25℃)

结果列于表 1.

Table 1 M_0 and DP of PAM Samples

Samples	$M_0 \times 10^{-4}$	$DP \times 10^{-3}$
F ₁	10.5	1.48
F ₂	39.6	5.58
F ₃	87.5	12.34
F ₄	167	23.52
F ₅	205	28.87
F ₆	269	37.89

1.2 HPAM 的合成

将制得的 PAM 在 40℃ 下,用 NaOH 水解, h 由反应时间和 NaOH 用量来控制^[2].用丙酮沉淀后,经丙酮浸泡,至 pH 值呈中性,将样品于 40℃、750 Pa 下,干燥至恒重.沉析前,于 PAM 和 HPAM 水溶液中加入 KI 溶液,以减缓它们的陈化效应^[3].水解度由热重法测定^[4].

1.3 $[\eta]$ 的测定

采用乌氏粘度计稀释法测定.

2 结果与讨论

2.1 通用聚合度计算公式的建立

HPAM 是一种聚电解质,在一定温度下, HPAM 的 $[\eta]$ 应是它的 h、DP 和外加盐浓度(C_s)的函数,即: $[\eta] = f(DP, h, C_s)$.在本实验中, C_s 是一定值,故: $[\eta] = f(DP, h)$.

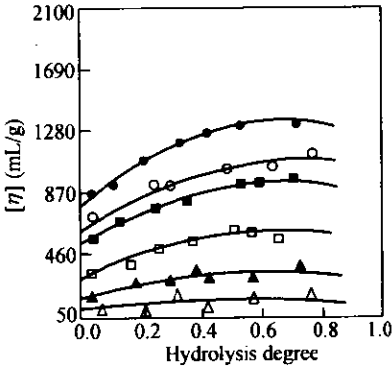


Fig. 1 Dependence $[\eta]$ of HPAM on h
 $\triangle$ F₁; $\blacktriangle$ F₂; $\square$ F₃; $\blacksquare$ F₄; $\circ$ F₅; $\bullet$ F₆

* 2001-03-14 收稿, 2001-06-10 修稿

因此,当 DP 一定时, $[\eta]$ 将仅随 h 而改变. 到目前为止,已有大量文献^[5-9]证实了这一点. 根据实验数据,将不同 DP 样品的 $[\eta]$,对同一母体的 h 作图,如图 1 所示.从图 1 可以看出,它与 Klein 发表在文献[10]中的图 7 十分相符.但在对 $[\eta]$ 与 h 这一关系做定量关联时,考虑到由于反离子对离子基存在固定约束,聚电解质的可电离基团不能完全电离为带电基团,故 HPAM 的 h 不能表征其真实的带电荷数.据 Kowblansky^[11]的研究结果知道,聚电解质的真实带电荷数可由有效对比线性电荷密度来表示,记作 ξ_{eff} ,它等于聚离子活度系数(γ)与对比线性电荷密度(ξ)的乘积,即:

$$\xi_{\text{eff}} = \gamma \cdot \xi \tag{1}$$

$$\text{式中} \quad \xi = \frac{e^2}{DTKb} \tag{2}$$

e 为质子电量 $1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$; K 为玻尔兹曼常数, $1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$; T 为 298.15 K ; b 为链完全伸直时的离子基团的平均距离,与水解度 h 成反比, $b = \frac{1}{h}$; l 为链单元长度,对 HPAM 而言, $l = 2.52 \times 10^{-10} \text{ m}$; D 与介质盐水的介电常数 ϵ 的关系是 $D = 4\pi\epsilon$. 25°C 时,盐水溶液的介电常数 ϵ 与水的介电常数 ϵ_0 和盐浓度 C_s 有如下关系^[13]:

$$\epsilon = \epsilon_0 + 2\delta C_s \tag{3}$$

式中 $\epsilon_0 = 78.5$, $\delta = -5.5$, $C_s = 1$, 则 $\epsilon = 67.5$; 于是, $D = 4\pi \times 8.8538 \times 10^{-12} \text{ C/(Nm}^2\text{)} \times \epsilon = 7.5 \times 10^{-9} \text{ C/(Nm}^2\text{)}$.

将上述各参数代入(2)得:

$$\xi = 3.3h \tag{4}$$

式(1)中的活度系数 γ 是 ξ 的函数^[12],即:

$$\gamma = 1 - K' \cdot \xi^{1/2} \tag{5}$$

K' 为常数.合并式(1)、(4)、(5)得:

$$\xi_{\text{eff}} = 3.3(1 - 1.817K'h^{1/2})h \tag{6}$$

由于聚电解质的 $[\eta]$ 是由非静电斥力和静电斥力两部分贡献的,即:

$$[\eta] = [\eta]_0 + [\eta]_e \tag{7}$$

式中 $[\eta]_0$ 代表非静电斥力部分的贡献, $[\eta]_e$ 代表静电斥力部分的贡献,则有:

$$[\eta]_e = K \cdot \xi_{\text{eff}} = K(1 - K'\xi^{1/2})\xi = 3.3K(1 - 1.817K'h^{1/2})h \tag{8}$$

$$\text{故} \quad [\eta] = [\eta]_0 + 3.3Kh - 5.996KK'h^{3/2} \tag{9}$$

Kowblansky^[12]认为 K' 不是唯一的,它的值随实验条件而变化.

令 $C_0 = [\eta]_0$, $C_1 = 3.3K$, $C_2 = -5.996KK'$

$$\text{则} \quad [\eta] = C_0 + C_1h + C_2h^{3/2} \tag{10}$$

$$\text{且} \quad K' = -\frac{C_2}{1.817C_1} \tag{11}$$

式(10)即为 DP 、 C_s 一定的 $[\eta]$ - h 关系式.

将 F_1 、 F_2 、 F_3 、 F_4 、 F_5 、 F_6 各样品的 $[\eta]$ 对同一母体的 h 按式(10)进行二元回归,得各 DP 下的 C_0 、 C_1 、 C_2 值,对其作 F 检验,其置信度和复相关关系都在 0.99 以上.根据式(11),即求得不同的 K' 值,取其平均值 $\overline{K'}$.对其误差 α 进行考查,最大误差不超过 $\pm 1\%$,结果列于表 2.

Table 2 Costants C_0 、 C_1 、 C_2 and K' for PAM with various DP

Samples	$DP \times 10^{-3}$	C_0	C_1	C_2	Regression coefficient	Confidence	K'	α
F_1	1.48	46.64	245.42	-198.12	0.994	0.992	0.4443	-0.20
F_2	5.58	149.75	671.57	-537.69	0.998	0.995	0.4406	-1.0
F_3	12.34	283.94	1194.37	-974.83	0.992	0.990	0.4492	0.89
F_4	23.52	479.36	1963.37	-1584.95	0.994	0.992	0.4443	-0.20
F_5	28.87	579.67	2289.28	-1846.54	0.993	0.991	0.4439	-0.29
F_6	37.89	729.35	2804.42	-2284.60	0.993	0.990	0.4487	0.78

Average value: $\overline{K'} = 0.4452$

$$\alpha = \frac{K' - \overline{K'}}{\overline{K'}} \times 100\%$$

从表 2 可以看出, C_0 、 C_1 、 C_2 都是随 DP 而变化的,将 $\overline{K'} = 0.4452$ 代入式(9),则有:

$$[\eta] = [\eta]_0 + 3.3K(1 - 0.81h^{1/2})h$$

$$a_0 = [\eta]_0, b_0 = 3.3K, \text{则:}$$

$$[\eta] = a_0 + b_0(1 - 0.81h^{1/2})h \tag{12}$$

将各聚合度为 DP 的系列样品的 $[\eta]$ 对 $(1 - 0.81h^{1/2})h$ 作图,得到良好的线性关系,如图 2 所示.对其进行线性回归,结果列于表 3.

由表 3 可以看出, a_0 、 b_0 都对 DP 具有强烈的依赖性,为此将 a_0 、 b_0 分别对 P 进行双对数回归,

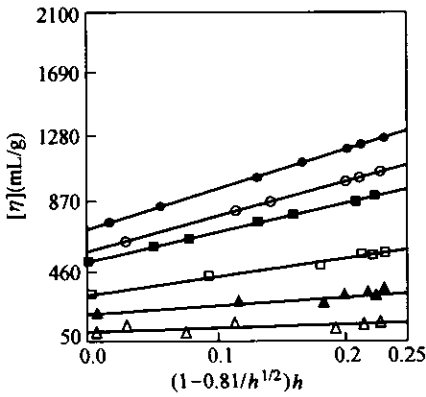


Fig. 2 Dependence $[\eta]$ of HPAM on $(1 - 0.81h^{1/2})h$
 $\triangle F_1$; $\blacktriangle F_2$; $\square F_3$; $\blacksquare F_4$; $\circ F_5$; $\bullet F_6$

Table 3 $[\eta]$ of HPAM with $(1 - 0.81h^{1/2})h$

Samples	$DP \times 10^{-3}$	Constant a_0	Constant b_0	Regression coefficient
F ₁	1.48	48.64	243.42	0.987
F ₂	5.58	146.92	661.33	0.991
F ₃	12.34	284.55	1202.25	0.979
F ₄	23.52	486.93	1954.14	0.992
F ₅	28.87	577.17	2280.28	0.990
F ₆	37.89	724.35	2798.42	0.988

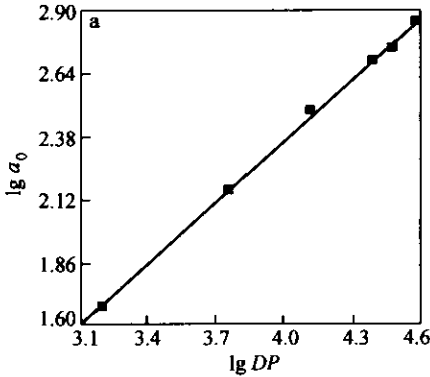


Fig. 3a Intercept a_0 versus DP of PAM

如图 3(a,b)所示,则有如下关系式:

$$a_0 = 0.1113 DP^{0.8329} \tag{13}$$

$$b_0 = 0.9973 DP^{0.7531} \tag{14}$$

两式的相关系数分别为 0.992 和 0.989,将式 (13)和式(14)代入式(12),则有:

$$[\eta] = 0.1113 DP^{0.8329} + 0.9973(1 - 0.81h^{1/2})hDP^{0.7531} \tag{15}$$

此式即本实验条件下的通用聚合度公式.

据 $M_0 = 71 DP$, $M = M_0 \left(1 + \frac{23}{71}h\right)$, 则有:

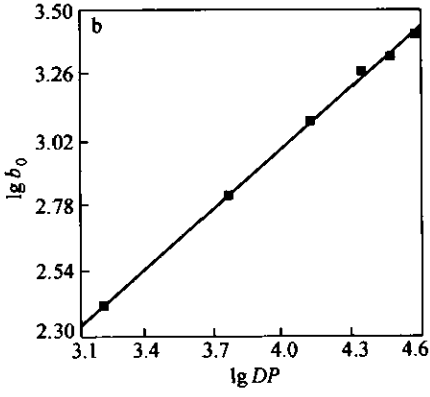


Fig. 3b Slope b_0 versus DP of PAM

$$M = 71 DP \left(1 + \frac{23}{71}h\right) \tag{16}$$

式中 M_0 为母体 PAM 的分子量, M 为 HPAM 的分子量.

将式 (15) 和式 (16) 结合起来,即可预测 HPAM 的分子量.

2.2 通用聚合度公式的验证

为了检验该公式的可靠性,我们用该公式处理了文献数据,其平均误差为 13.74%.结果列于表 4.

Table 4 Molecular weight of HPAM from equation
(data from Ref [9], 1 mol/L NaCl, 25 °C)

h	a $[\eta]$ (mL/g)	a $M_1 \times 10^{-4}$ (g/mol)	b $DP \times 10^{-4}$	c $M \times 10^{-4}$ (g/mol)	d α (%)
0	816.6	288.5	4.376	310.7	7.69
0.1	121.6	21.0	0.308	22.6	7.62
0.1	302.5	58.1	0.945	69.3	19.28
0.1	309.6	77.2	0.984	72.1	-6.61
0.1	469.1	95.8	1.623	119.0	24.22
0.1	970.8	246.4	3.956	290.1	17.74
0.2	68.1	98	0.122	9.24	-5.71
0.2	228.5	31.7	0.533	40.3	27.31
0.2	420.7	84.7	1.180	89.2	5.31
0.2	808.7	232.2	2.659	201.0	-9.56
0.5	159.6	24.6	0.268	22.1	-10.16
0.5	321.0	57.9	0.642	53.0	-8.46
0.5	422.8	79.1	0.909	75.0	-5.18
0.5	436	105.4	0.947	78.1	-26.00
0.5	523	137.6	1.187	97.9	-28.85
0.7	163.3	23.1	0.265	23.1	0.00
0.7	165.7	22.2	0.270	23.5	5.86
0.7	242.2	33.0	0.435	37.9	14.85
0.7	334.5	45.2	0.648	56.4	24.77
Average error(%): $\alpha = 13.74$					

a: Data of references; b: From Equation (15); c: From Equation (16);

$$d: \alpha = \frac{M - M_1}{M_1} \times 100\%$$

综上所述,建立了 HPAM 的聚合度通用公式:

$$[\eta] = 0.1113 DP^{0.8329} + 0.9973(1 - 0.81h^{1/2})hDP^{0.7531}$$

其适用条件: $h = 0 \sim 70\%$; $DP = 1.48 \times 10^3 \sim 3.79 \times 10^4$ 1 mol/L NaCl 水溶液体系.

$\times 10^4$ (或 $M_0 = 10.5 \times 10^4 \sim 269 \times 10^4$), 25°C ,

REFERENCES

- 1 Klein J K, Conard K L. *Makromol Chem*, 1980, 181: 227 ~ 229
- 2 Gunari A A, Gundiah S. *Makromol Chem*, 1981, 182(1): 1 ~ 8
- 3 Rajendra A Kulkarni, Gundiah Subbaraya. *Makromol Chem*, 1984, 185(3): 549 ~ 557
- 4 Fang Daobin(方道斌), Chen Fang(陈方). *Chemical J Chinese University*(高等学校化学学报), 1985, 6(2): 183 ~ 184
- 5 Zeng Lirong(曾利容), Lu Dongliang(鲁东亮). *Journal of Shandong University*(山东大学学报(自然科学版)), 1986, 21(1): 82 ~ 88
- 6 Klein J. *Makromol Chem*, 1978, 179(6): 1 635 ~ 1 637
- 7 McCarthy K J, Burkhardt C W, Parazak D P. *J Appl Poly Sci*, 1987, 33: 1 683 ~ 1 698
- 8 Rajendra A Kulkarni, Gundiah S. *Makromol Chem*, 1984, 185(5): 957 ~ 967
- 9 McCarthy K J, Burkhardt C W, Parazak D P. *J Appl Poly Sci*, 1987, 33: 1 699 ~ 1 714
- 10 Klein J, Heitzmann R. *Makromol Chem*, 1978, 179: 1 895 ~ 1 897
- 11 Kowblansky M, Zema P. *Macromolecules*, 1981, 14(5): 1 448 ~ 1 451
- 12 Kowblansky M, Zema P. *Macromolecules*, 1981, 14(1): 166 ~ 167
- 13 Huang Ziqing(黄子卿). *The Theory of Electrolyte Solution*(电解质溶液导论). Beijing(北京): Press of Science and Technology(科学技术出版社), 1983. 50 ~ 51

DETERMINATION OF MOLECULAR WEIGHT OF PARTIALLY HYDROLYZED POLYARYLAMIDE BY VISCOSIMETRY

YANG Juping

(Zhejiang Institute of Science and Technology, Hangzhou 310033)

Abstract The intrinsic viscosity ($[\eta]$) of partially hydrolyzed polyacrylamide (HPAM) was measured in 1 mol/L NaCl aqueous solution. The range of hydrolysis degree (h) of HPAM was $0\% \sim 70\%$ and polymerization degree (DP) of HPAM was $1.48 \times 10^3 \sim 3.79 \times 10^4$. By the theories of polyelectrolyte and the Kowblansky's studying conclusion, the function of $[\eta]$ with h , DP was established as:

$$[\eta] = 0.1113 DP^{0.8329} + 0.9973 DP^{0.7531} (1 - 0.81h^{1/2})h$$

$$M = 71 DP (1 + \frac{23}{71}h)$$

The M in the equation is molecular weight of HPAM. The results from the equation are in good agreement with the experiments and the reference data. Its average error is $\pm 13.74\%$. Therefore, the molecular weight of HPAM with various degree of hydrolysis was established by these two equation.

Key words Hydrolyzed polyacrylamide, Intrinsic viscosity, Hydrolysis degree, Molecular weight, Polymerization degree