

·研究简报·

聚丙烯酸钠与聚(苯乙烯-co-4-乙烯基吡啶) 阳离子复合作用的研究*

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)

关键词 聚电解质,复合物,形成过程,氯化钠

聚电解质复合物(Polyelectrolyte complex)是指带有相反电荷的两种聚电解质之间通过库仑力而结合形成的一类特殊的高分子材料^[1].由于生物体内的很多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的研究受到了人们的极大重视.目前研究得较多的体系是聚苯乙烯衍生物,如 Ioplex 101 即由聚苯乙烯磺酸钠和聚氯化乙烯基苄基三甲铵反应而得^[2,3].本文报道了不同电荷密度及相对分子质量的聚苯乙烯-co-4-乙烯基吡啶的硫酸甲酯盐,与不同分子质量的聚丙烯酸钠作用生成复合物,用电导、透光率测定等手段研究了复合物的形成,探讨了组份聚合物的电荷总量比、分子质量、电荷密度、小分子电解质等因素对生成复合物的影响.关于聚丙烯酸钠与聚(苯乙烯-co-4-乙烯基吡啶)阳离子复合作用的研究内容,目前文献报道较少.

1 聚阴离子及聚阳离子的合成

聚丙烯酸钠(PAS)按文献[4]合成,其相对分子质量由粘度法测定.

聚阳离子(PC)按下述方法合成:将一定投料比的苯乙烯(St)和 4-乙烯基吡啶(VP),以过氧化二苯甲酰为引发剂,经一定时间的反应生成共聚物.其中 VP:St(mol) = 1:1 配比时,采用甲苯为溶剂(溶液聚合),1:3 配比时,采用石油醚为溶剂(沉淀聚合).其组成由元素分析确定,相对分子质量的大小可通过测定其四氢呋喃(THF)溶液中的粘度进行比较.

将 2g 共聚物溶于 100mL THF 中,加入 5 倍共聚体量的甲基化试剂硫酸二甲酯,室温下搅拌 24h 制得阳离子聚合物.

2 聚阳离子和聚阴离子的复合

将 PAS 和 PC 分别配成 1.0g/L 的水溶液,将一定量的两种溶液直接混合制备复合物,用 7550UV-VIS 分光光度计在 410nm 处测定二者反应时透光率的变化,同时用 DDS-11 型电导仪测定溶液的电导值.

3 聚阳离子和聚阴离子的有关性能

所制得的聚丙烯酸钠的平均聚合度如表 1 所示,聚阳离子的表征如表 2 所示.

Table 1 Mean degree of polymerization of PAS

PAS	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅
P	341	463	565	757	874

Table 2 Characterization of polycation(PC)

PC	Monomer feed incopolymerization VP:St(mol)	Element analysis			Relative viscosity
		N(%)	C(%)	H(%)	
C ₁	1:1	7.23	84.00	7.65	1.08
C ₃	1:3	6.08	83.57	7.04	1.23

4 聚离子反应过程的观察

将聚阳离子和聚阴离子的水溶液混合,带相反电荷的聚离子之间就会因静电引力而发生键合,形成不溶于水的聚电解质复合物(PEC),控制反应在较低浓度下进行,使 PEC 成为悬浮粒子而不发生凝聚,则可以通过分光光度计来观察反应的进行情况.

5 电荷总量比对复合物形成的影响

实验选用 A₃ 和 C₁,改变二者的电荷总量比,在混合后稍加搅拌立即测定体系的透光率,得到如图 1 所示的曲线.由图 1 可见,随两聚离子溶液

* 1998-09-21 收稿,1998-11-17 修稿;** 通讯联系人

的体积用量比 $V_{阳}/V_{阴}$ 的增大,体系的透光率先呈下降趋势,在二者的用量比 $V_{阳}/V_{阴} = 1.8$ 时,体系的透光率有极小值,说明此时形成的复合物的量最多,由 PC 的电荷密度可推知,此时二者电荷总量相等.由此可见,复合物的形成是按等电荷量进行的.这以后,随 $V_{阳}$ 与 $V_{阴}$ 比值的增加,透光率又呈上升趋势,这是因为当 PC 过量时,会出现几个 PC 分子链争夺一个 PAS 分子链的现象,初始形成的复合物中的键没有被足够的疏水部分所保护,过量的 PC 分子包围在少量的 PAS 链周围,与之发生相互作用,使一部分初始形成的复合物中的键松动,宏观表现出一定的亲水性,从而使复合物析出的量有所下降,透光率有所上升.

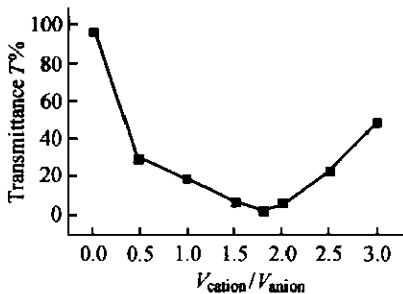


Fig. 1 Transmittance of suspension of complex versus mixing composition during the reaction course of formatting polyelectrolyte complex

6 聚阴离子的平均聚合度对形成复合物的影响

将 5mL 不同聚合度的 PAS 溶液与 5mL C_1 溶液混合,测定各体系的透光率,结果如图 2 所示.由图 2 可见,在聚阳离子用量一定的情况下,透光率对 PAS 平均聚合度曲线会出现一极小值,这可能是由于此处的聚阴离子的相对分子质量与所用聚阳离子的相对分子质量相接近,两种物质的分子链长短相宜,它们之间可最大效率地缠结,从而生成较多复合物.

7 聚阳离子的电荷密度和相对分子质量对形成复合物的影响

将 5mL 不同电荷密度的 C_1 、 C_3 两种聚阳离子的溶液分别与 5mL A_3 溶液混合,测定各自的透光率如表 3 所示.由表 3 可以看出,在聚阴离子用量一定时,当聚阳离子为 1 号产物时,体系透光率的值较小.这是因为在聚阴离子的用量一定,即阴离子的电荷量一定量,若聚阳离子电荷密度较大,就有较多的正电荷与之反应,故生成的复合物较多,体系透光率较低.

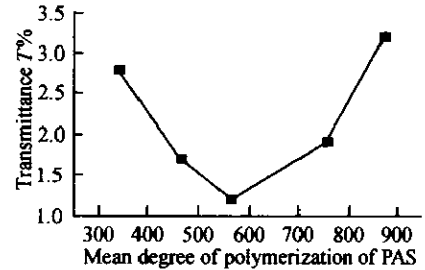


Fig. 2 Transmittance of suspension of complex versus mean degree of polymerization of PAS during the course of formatting PEC

Table 3 The transmittance of suspension of complex based on different PC and A_3

PC	Charge density (%)	Transmittance T (%)
C_1	54.4	9.5
C_3	45.7	13.1

8 外加盐对复合物形成的影响

小分子电解质的加入会影响聚电解质溶液中的离子强度,它对复合物稳定性的影响有以下两个方面,1)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聚集态.2)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^[5].

将 2mL A_3 溶液和 3.6mL C_1 溶液混合,在其中加入 10mL 不同浓度的 NaCl 溶液,测定各体系的透光率,并将其与未加入 NaCl 溶液的复合物的透光率(T_0)相比较,结果如图 3 所示.由图 3 可以看出,与不加 NaCl 的复合物悬浊液($T_0 = 16.4\%$)相比,虽然加入的 NaCl 溶液浓度较低,但此时屏蔽效应占主导,因而复合物的形成受到阻碍,导致透光率比较大,但随 NaCl 溶液浓度的增加,其透光率的变化呈下降趋势,这可能是因为随 NaCl 浓度的增大,离子强度增加,第一个作用逐渐增强之故,但由于第二个作用仍占主体地位,故表现出透光率仍比 T_0 大;在 NaCl 浓度增到某一值时,第一个作用强于了第二个作用,体系的透光率变得小于 T_0 ,曲线有一极小值.在这之后,随 NaCl 溶液浓度的升高,由于占主导的第一个作用所致,生成大量复合物,悬浊液变成白色沉淀,故上层液体的透光率又有所增加.

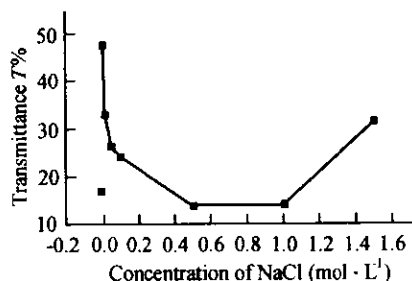


Fig. 3 Transmittance of suspension of complex versus concentration of NaCl

▲ PEC suspension without NaCl; ■ PEC suspension added NaCl

9 电导测定

在一定量的聚阳离子溶液中,滴加聚阴离子溶液,测定滴加过程中电导值的变化,测定结果见图 4. 随聚阴离子的加入,电导值逐渐下降,下降至一定值后,又呈回升趋势. 这是因为随聚阴离子

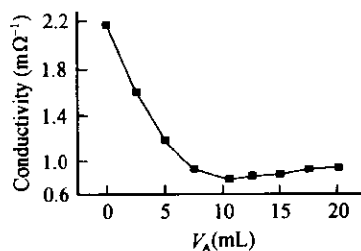


Fig. 4 Conductivity of polyelectrolyte complex suspension vs. volume of polyanion
20mL 1.0g/L C₁ + V_AmL 1.0g/L A₃

的加入,聚阳离子与聚阴离子之间由于库仑作用力而生成复合物,导致可自由移动的离子数下降,电导下降,在二者电荷总量相等时,生成复合物最多,电导值有一极小值;这以后,若继续滴加聚阴离子,则聚阴离子过量,因而电导值又上升. 从电导-组成曲线也可看出,当两种聚电解质在其电荷总量相等时,二者能最大限度地发生复合作用.

REFERENCES

- 1 Tsuchida E(土田英俊). The Science of Polymer(高分子科学). Beijing: Education Press of the People(人民教育出版社), 1981. 162~167
- 2 Zeng Xi(曾希), Chen Guanwen(陈观文). Polymer Bulletin(高分子通报), 1997, (1): 29~36
- 3 Wang Hongzuo(王洪祚), Liu Shiyong(刘世勇), Wang Ying(王颖). Acta Polymer Sinica(高分子学报), 1998, (2): 203~207
- 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 Liu Sa(刘卅), Lin Xinxin(林欣欣), Chen Liban(陈立班). Chemistry of Guangzhou(广州化学), 1996, (3): 1~5

STUDY ON FORMATION OF POLYION COMPLEX BASED ON SODIUM POLYACRYLATE AND POLYCATION DERIVED FROM POLY(STYRENE-4-VINYL PYRIDINE)

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)

Abstract The synthesis of polymer complex based on sodium polyacrylate (PAS) with different mean degree of polymerization and polycation derived from poly(styrene-4-vinyl pyridine). The effects of the ratio of charge quantum between polycation and polyanion, charge density of polycation, molecular weight of PAS, added inorganic electrolyte such as sodium chloride on the formation of complex were studied. The interaction between the polycation and polyanion was studied by spectrophotometry and conductometric titration.

Key words Polyelectrolyte, Complex, Formative process, Sodium chloride