

· 研究简报 ·

醋酸乙烯酯-马来酸酐共聚物与水解聚丙烯酰胺
高分子络合物的研究*

张春光 侯万国 陈庆平 王果庭

(山东大学化学系, 济南)

关键词 醋酸乙烯酯-马来酸酐共聚物、水解聚丙烯酰胺、络合物

某些高分子在溶液中可以通过次价力形成高分子络合物。根据次价力的不同, 可分为四类^[1]: 聚电解质络合物、氢键络合物、立体络合物和电荷转移络合物。部分水解聚丙烯酰胺(简称 HPAM)是在水悬浮体中被广泛使用的絮凝剂, 醋酸乙烯酯-马来酸酐共聚物(简称 VAMA)是一种能力很强的泥浆稀释剂。研究二者在水溶液中的相互作用, 在理论上和应用上都有重要意义。我们曾研究了粘土对它们的吸附作用、改变泥浆流变性以

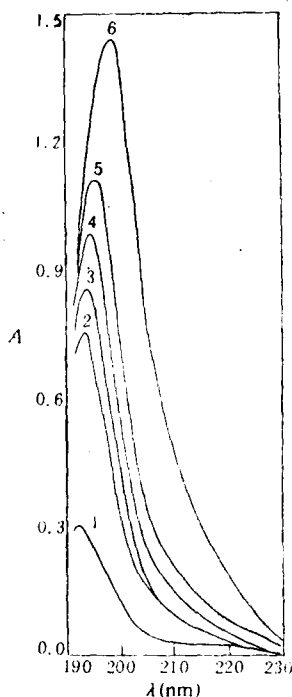


图1 HPAM 溶液的紫外光谱图

1—6 分别为 20、60、80、100、130、300ppm.

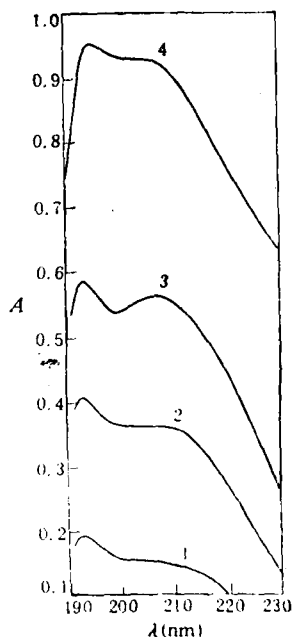


图2 VAMA 溶液的紫外光谱图

1—4 分别为 50、100、180、300ppm.

* 1986年1月8日收到.

及渗透压等^[2], 本文则通过紫外光谱法和粘度法进一步研讨这两种大分子在溶液中的相互作用。

实验所用样品与文献[2]相同, VAMA 分子量为 1400, HPAM1、HPAM2、HPAM3 和 HPAM4 的分子量分别为 5.0×10^4 、 1.5×10^6 、 1.82×10^6 、 4.46×10^6 , 水解度均为 30%。

紫外光谱特征表明 VAMA 与 HPAM 在水溶液中有络合物形成: 配制适当浓度的 VAMA、HPAM 溶液以及二者的混合溶液, 以蒸馏水作参比进行吸光度扫描。图 1、2 为不同浓度时 HPAM3 和 VAMA 溶液的紫外光谱图。对于 HPAM, 只有一个吸收峰, 且随浓度增大, 最大吸收波长 ($\lambda_{\max}$) 有一定红移。而 VAMA 有两个吸收峰, 同样随浓度增大, $\lambda_{\max}$ 有移动。这说明这些大分子在浓度增加之后, 分子之间可以生成部分氢键, 从而使吸收峰发生移动。

把每种大分子浓度都固定在 300ppm 进行测定, 得到图 3 和表 1。从中看出混合溶液的 $\lambda_{\max}$ 既大于同浓度的 VAMA 的 $\lambda_{\max}$, 也大于同浓度的 HPAM 的 $\lambda_{\max}$, 说明混合

表 1 HPAM、VAMA 及其混合溶液的 $\lambda_{\max}$

样品	VAMA	HPAM1	VAMA + HPAM1	HPAM2	VAMA + HPAM2	HPAM4	VAMA + HPAM4
$\lambda_{\max}(\text{nm})$	195.0	199.9	202.3	200.4	202.8	200.8	203.2

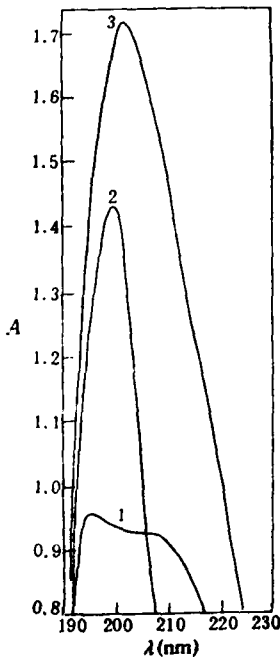


图 3 混合溶液的紫外光谱图
1.VAMA; 2.HPAM; 3.VAMA + HPAM

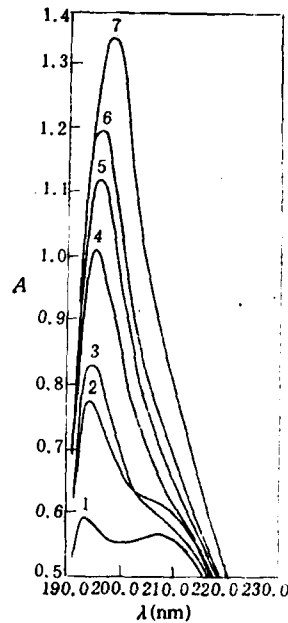
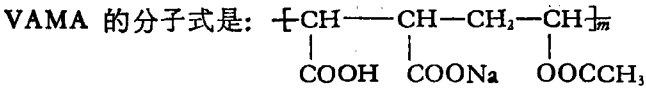
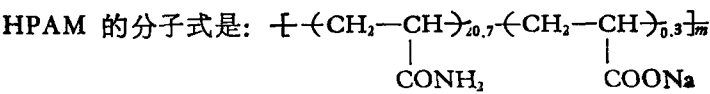
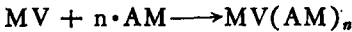


图 4 MPAM 对 VAMA 紫外光谱图的影响
1—7HPAM 浓度分别为 0、9、18、36、54、72、126ppm。

溶液的紫外吸收并非两者各自紫外吸收的加和,而是两者分子间产生了相互作用,使吸收紫外光而发生跃迁的电子能之间的能量差减小,导致 $\lambda_{\max}$ 发生红移。图 4 是在 180ppm 的 VAMA 溶液中含有不同数量的 HPAM2 的紫外光谱图,在 HPAM2 仅有 18ppm 时, 208.3nm 处的峰就开始消失,与图 2 对照,显出明显的差异,这与图 3 上混合液的吸光度 (A) 不等于两个单独组分吸光度的加合现象的本质应是一致的。



两分子中含有质子给予基团和接收基团,因而在水溶液中可形成氢键络合物^[1]。假定一个 VAMA 链节与 n 个 HPAM 链节络合,以 MA 和 AM 分别代表 VAMA 和 HPAM 的链节,则



VAMA 在 208.3nm 处的吸收峰随 VAMA 与 HPAM 的络合而逐渐减弱。如果把此峰的消失作为自由 VAMA 消失的标志,由图 4 看,此点对应的 HPAM 浓度在 36—54ppm 之间,相应的 n 值在 0.20—0.30 之间,换算成链节比为 0.58—0.86。

粘度法测定络合物的组成: 为进一步弄清络合物的组成,用连续稀释法在 $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 下,测定含 180 ppm VAMA 而 HPAM2 含量不同的各溶液在乌氏粘度计中的流出时间 (t)。由于 t 较大而溶液浓度很稀,动能和密度校正都可忽略。算出 η_{sp}/C_{VAMA} 列于表 2。其中 a 为 HPAM2 与 VAMA 的重量含量之比。以 η_{sp}/C_{VAMA} 对 a 作图,呈两条直线 (图 5)。拟合得到:

$$\eta_{sp}/C_{VAMA} = 9.344a + 0.0016 \quad \text{相关系数 } 0.999 \quad \text{I.}$$
$$\eta_{sp}/C_{VAMA} = 12.67a - 0.8695 \quad \text{相关系数 } 0.999 \quad \text{II.}$$

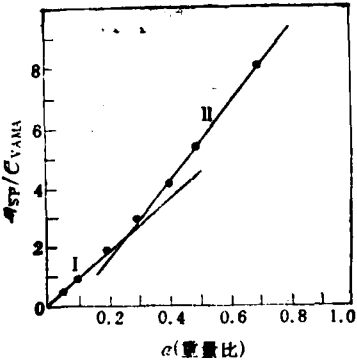


表 2 VAMA-HPAM 混合溶液的粘度特性

编号	C_{VAMA} (ppm)	C_{HPAM} (ppm)	a	t (秒)	η_{sp}/C_{VAMA}
1	0	0		126.33	
2	180.0	0	0	127.08	0.033
3	180.0	9.00	0.05	136.58	0.451
4	180.0	18.00	0.10	146.80	0.900
5	180.0	36.00	0.20	169.38	1.893
6	180.0	54.00	0.30	194.37	2.993
7	180.0	72.00	0.40	219.88	4.114
8	180.0	90.00	0.50	248.47	5.371
9	180.0	126.00	0.70	308.37	8.006

解得两线交点对应的 α 为 0.274, 根据 Chatterjee 等人^[3]的结论, 此值即为络合物的组成比, 所以 $n = 0.274$ (重量比), 相当于链节比为 0.79.

致谢 作者在本工作中与本系邹时复教授进行了有益的讨论, 并承蒙阅读全文, 特此致谢.

参 考 文 献

- [1] Tsuchida, E. and Abe, K., *Adv. Polym. Sci.*, Vol. 45, Springer-Verlag, 1982.
- [2] 王果庭, 杜德林, 张春光, *油田化学*, 1986(2), 83.
- [3] Chatterjee, S. K., Chatterjee, N. and Riess, R., *Makromol. Chem.* 1982, 183, 481.

STUDY ON INTERPOLYMER COMPLEX BETWEEN VINYL ACETATE-MALEIC ANHYDRIDE COPOLYMER AND PARTIAL HYDROLYZED POLYACRYLAMIDE

ZHANG Chunguang, HOU Wanguo, CHEN Qingping and WANG Guoting
(Departments of Chemistry, Shandong University, Jinan)

ABSTRACT

It is indicated that vinyl acetate-maleic anhydride copolymer (VAMA) and partial hydrolyzed polyacrylamide (HPAM) form interpolymer complex in aqueous solution through hydrogen-bonding by means of UV spectroscopy. The composition (unit ratio) of this complex is 1:0.79 (VAMA/HPAM), which is measured by viscosity method.

Key words Vinyl acetate-maleic anhydride copolymer, Partial hydrolyzed polyacrylamide, Complex