

## 电子显微镜方法测定聚丙烯酰胺的 分子量及分子量分布\*

周恩乐 李虹

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

陈九顺

(黑龙江大学化学系, 哈尔滨)

### 摘 要

用电子显微镜研究了聚丙烯酰胺的形态结构。将聚合物溶于正丙醇/水的混合溶剂中,用喷雾的方法制得单分子球粒,用电镜测定球粒尺寸,计算其数均、重均分子量及分子量分布。并讨论了沉淀剂/溶剂比例、溶液浓度及喷雾方法对所得结果的影响。

**关键词** 聚丙烯酰胺 (PAM)、分子量及分子量分布、电子显微镜、聚合物形态

聚丙烯酰胺 (PAM) 是目前国内外产量最大的合成水溶性高聚物。PAM 的分子量及分子量分布等参数和使用性能直接相关,如何准确地测定其数值是至关重要的。目前国内外通用粘度法测定其分子量,由于 PAM 稀溶液的粘度值同剪切速率、放置时间、外加盐浓度、pH 值、温度等许多因素相关,给实验操作带来很大困难,也影响了测定结果的准确性和重复性。本工作试图用电子显微镜的方法直接观察 PAM 的分子形态和测定其分子量及其分布。

用电镜法测定处于玻璃态的高分子量高聚物的分子量已有文献报道<sup>[1-2]</sup>。选择适当比例的良溶剂、沉淀剂为混合溶剂,配制高聚物的稀溶液,用喷雾的方法,将其稀溶液分散为微小的雾滴,使每个雾滴中包含一个或不含大分子,从而得到单分子分散的球粒。如分子量为  $5 \times 10^5$  的单分子球粒尺寸约为  $100 \text{ \AA}$  左右,在电镜下极易看到,应用电镜直接测量球粒尺寸,可计算分子量及分子量分布。

本文详细研究了 PAM 在水及水/正丙醇溶液体系中的分子形态。用电镜测定了处于分散状态的单个分子的粒径,并计算了数均及重均分子量及分子量分布。讨论了良溶剂/沉淀剂比例、电镜制样方法及溶液浓度诸因素对分子量测定的影响。

### 实 验 部 分

选择用辐射聚合法得到的粘均分子量为  $4.1 \times 10^6$  的聚丙烯酰胺 K-15 为样品。

\* 曾于 1985 年 8 月在北京召开的中国化学会高分子学术论文报告会上宣读;本刊于 1985 年 6 月 20 日收到。

将试样配制成 0.05% 的水溶液。室温下溶解 48 小时以上。待完全溶解后，缓慢加入不同比例的正丙醇，溶液粘度明显下降，用喷雾器或玻璃滴管，小心地喷到带有碳加强的支持膜的铜网上，经 Pt 投影，制得试样备电镜观察。

试样在 H-500 型电镜下观察，其放大倍数用直径为  $0.109 \mu\text{m}$  的聚苯乙烯 (ps) 乳胶标样进行标定。

## 结 果 及 讨 论

### 1. PAM 在水溶液中的形态

将 PAM 的极稀的水溶液 (0.01%) 滴在电镜用铜网上后，在溶剂非常迅速的挥发的情况下，可基本保留 PAM 在水溶液中的形态。其电镜照片示于图 1。大分子呈伸展状态，形成直径为  $20 \text{ \AA} - 0.1 \mu\text{m}$  的纤维网状结构。其中最细的纤维可能为单分子链。这些纤维连接着尺寸为  $100 \text{ \AA} - 1000 \text{ \AA}$  的球粒，组成极为疏松的巨大的网络结构。粒子与粒子间的距离可达到几个  $\mu\text{m}$  的尺寸，整个网络可达到所观察区域的全部空间。这正是极稀的 PAM 溶液具有极大粘度的原因。即使用喷雾器喷射的微滴之间，也多有纤维连接。球粒的尺寸，球粒间连接纤维的直径及长度、所形成网络的疏密程度及尺寸，均对 PAM 的粘度起重要作用。

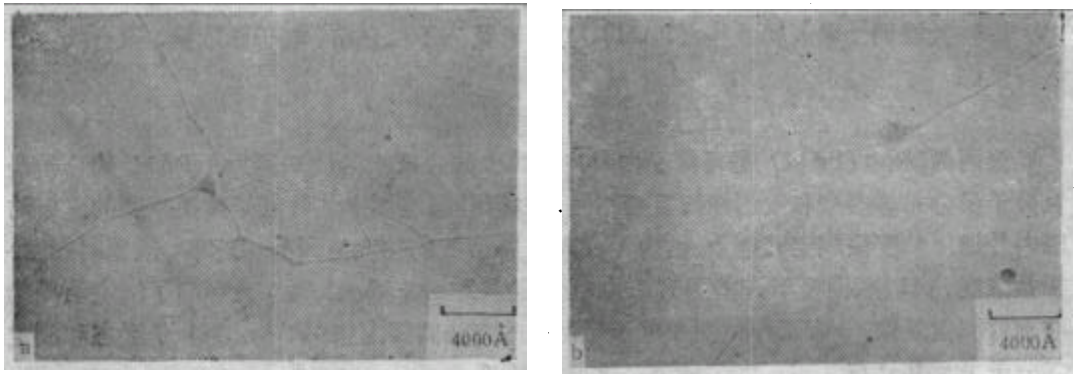


图 1 K-15 PAM 水溶液的形态  
Pt 投影

在实际应用中，往往使用部分水解聚丙烯酰胺 (PHP)，PHP 是一种聚电解质，由于大分子链上的带电基因  $-\text{COO}^-$  的相互排斥，使其线团体积及体系粘度较相同分子量的 PAM 增大，且随水解度而变化。

在体系中加入少量无机盐，小离子屏蔽了大分子链上的带电基因的静电排斥作用。破坏了分子的伸展状态及网络结构。分子卷曲为球状，在形态上转变为球粒结构。对于非水解体的 PAM，无机盐的加入，也能破坏大分子的氢键力而使分子卷曲为球状。如图 2 所示。

### 2. 水/正丙醇的比例对 PAM 形态的影响

一般来讲，线性高聚物分子在不同的溶剂中可得伸展的纤维束、无规线团及紧密堆积等不同形态。Boyer 给出<sup>[2]</sup>分子长度可达几个  $\mu\text{m}$ 、横截面只有  $10 - 20 \text{ \AA}$ 、 $M$  为 80,000 的 ps，在伸展状态下其长度为  $1922 \text{ \AA}$ ，无规线团的直径为  $130 \text{ \AA}$ ，紧密堆积的直径只有

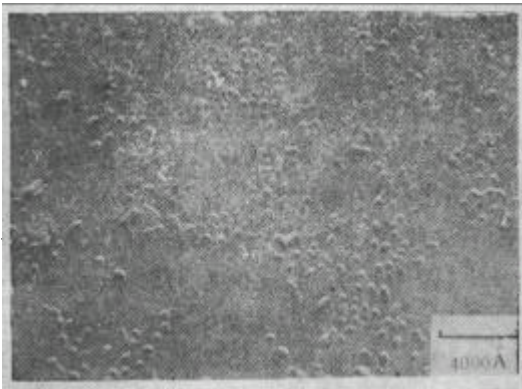


图 2 PAM 在 1N NaNO<sub>3</sub> 中的形态  
Au 投影

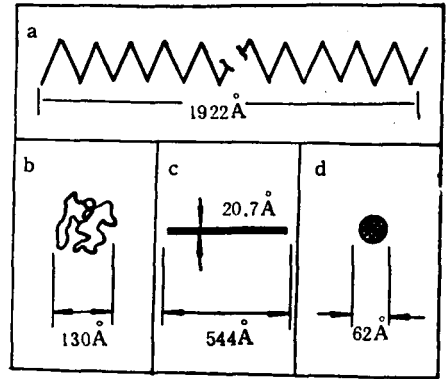


图 3 分子量为 80,000 的聚苯乙烯分子尺寸<sup>[3]</sup>  
(a) 伸展链; (b) 无规线团; (c) 计算值;  
(d) 本体紧密堆积结构

62 Å (图 3)。Staudinger 等人给出了 ps 在溶液中的分子形态。认为在良溶剂中 (如甲苯), 具有高粘度, 其构型为从伸展至无规线团之间。即图 3(a) 及 (b) 之间的情况。而在

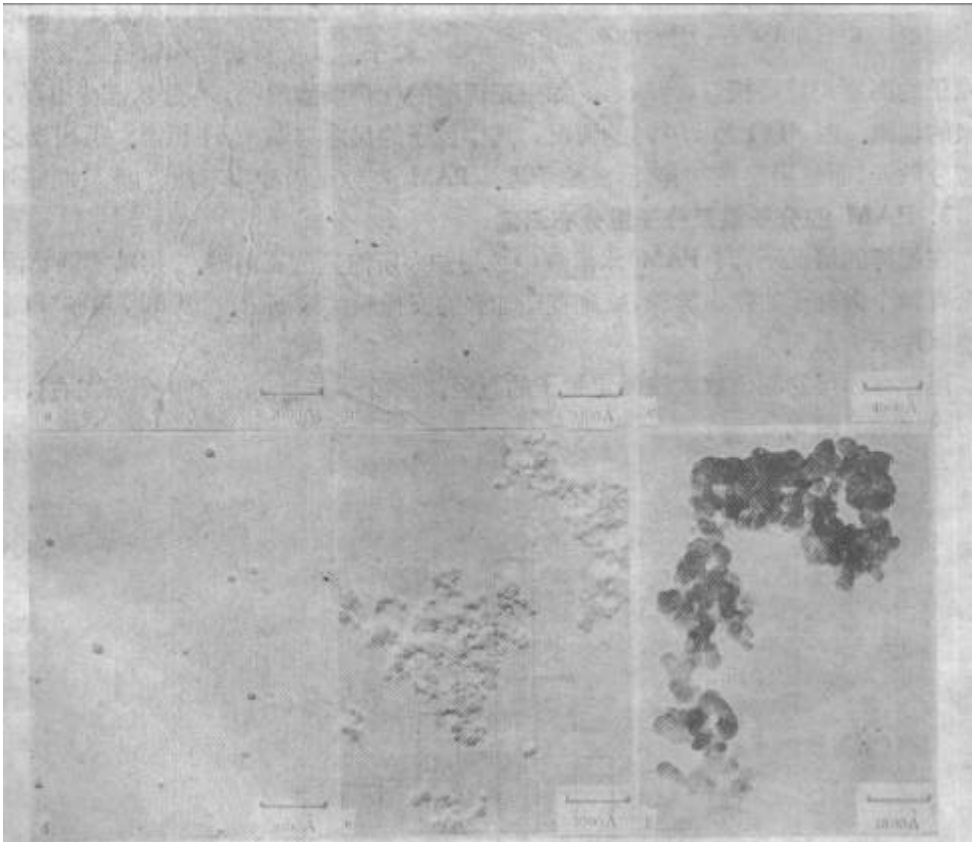


图 4 K-15 聚丙烯酰胺形态结构随水/正丙醇溶剂比例变化的 TEM 照片  
Pt 投影; 喷雾制样; (a) 10/0; (b) 8/2; (c) 5/5; (d) 2/8;  
(e) 1/9; (f) 0/10

不良溶剂,如在乙醇中,粘度很低,为紧密堆积,如图 3(d) 所示。Huggins 的电镜研究也证明,在不良溶剂或沉淀剂中具有紧密堆积的构型。其粒子尺寸可用电镜来测量,并可计算其分子量。

正丙醇是 PAM 的沉淀剂。在 PAM 水溶液中加入正丙醇,水溶液的粘度显著降低。PAM 在不同比例的水/正丙醇溶液中的形态示于图 4。图 4(a) 是以水为溶剂的形态,是由很细的丝组成的网,其溶液的粘度极大。当水/正丙醇比例为 8/2 时,PAM 分子发生收缩,部分网被破坏,并形成少量球粒(图 4(b))。当比例为 5/5 时,如图 4(c) 所示,大分子收缩聚集为 2000 Å 直径的塌球。投影角为 30° 时,只有极小的投影。说明球的高度很低,为饼状形态,其中还混有 200 Å 左右的单分子球粒。对  $\bar{M}_n = 4.1 \times 10^6$  的 PAM, 大约在 2/8 的比例下,用喷雾法制样,可形成单分子的圆状球粒。其 TEM 照片示于图 4(d)。经 30° 铂投影可得到单分子分散的球形粒子。从投影长度和粒径之比计算,可知粒子的高度与粒径相等,为球形。如果正丙醇的比例继续增加,有絮状沉淀出现,产生团聚的现象。图 4(e) 为 1/9 时的情况,其中粒子的尺寸与图 4(d) 相当。但相互之间已不能分散开,而是聚集在一起,形成粒子堆。PAM 在纯正丙醇中不能溶解,如图 4(f)。

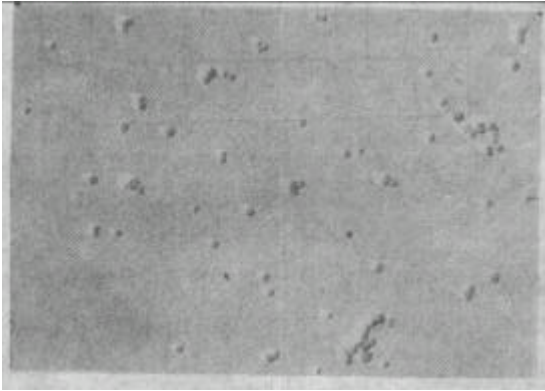


图 5 K-15 PAM 分子球粒 TEM 照片

从投影长度和粒径之比计算,可知粒子的高度与粒径相等,为球形。如果正丙醇的比例继续增加,有絮状沉淀出现,产生团聚的现象。图 4(e) 为 1/9 时的情况,其中粒子的尺寸与图 4(d) 相当。但相互之间已不能分散开,而是聚集在一起,形成粒子堆。PAM 在纯正丙醇中不能溶解,如图 4(f)。

### 3. PAM 的分子量及分子量分布测定

在搅拌的情况下,向 PAM 水溶液中缓慢加入所需量的正丙醇。用喷雾器将溶液喷成含有单个大分子的微小雾珠,喷到有碳加强的支持膜的铜网上。以 30° 角作 Pt 投影。电镜照片示于图 5。

用带有标尺的测微放大镜测定粒子的直径。每个试样计数在 400 个点左右,其粒径分布曲线示于图 6。

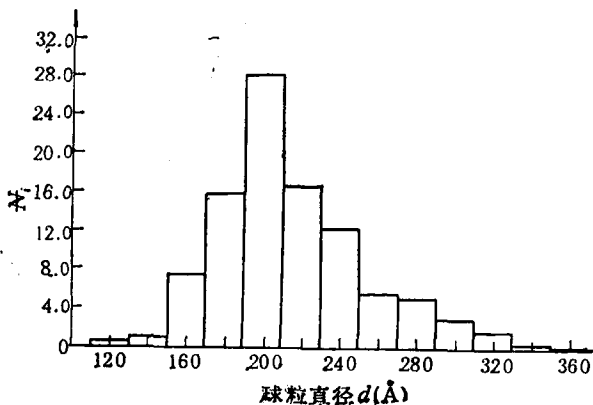


图 6 K-15 PAM 的球粒直径分布图

聚丙烯酰胺的分子量按下式计算:

$$M = (1/6)NP\pi d^3$$

其中:  $N$  为阿佛加德罗常数 ( $6.02 \times 10^{23}$ /克分子);  $P$  为 PAM 的密度, 1.302 克/厘米<sup>3</sup>;  $d$  为球粒直径(厘米).

PAM 的数均分子量为:

$$\bar{M}_n = \sum n_i M_i / \sum n_i = 3.42 \times 10^6$$

PAM 的重均分子量为:

$$\begin{aligned} \bar{M}_w &= \sum W_i M_i / \sum W_i \\ &= \sum n_i M_i^2 / \sum n_i M_i \\ &= 4.7 \times 10^6 \end{aligned}$$

其数量及重量微分布曲线示于图 7.

为了进一步验证电泳测定结果, 用粘度法测定了 K-15 PAM 的粘均分子量. 特性粘数为:

$$[\eta] = 8.5806 \text{ (dl/g)}.$$

根据文献(6)给出的  $K, \alpha$  值, 计算求得:

$$[\eta] = 3.73 \times 10^{-4} \bar{M}_v^{0.66}$$

$$\bar{M}_v = 4.1 \times 10^6$$

电子显微镜法测定的平均分子量与粘度法测定的粘均分子量结果相一致. 实验结果给出用辐射法聚合得到的 K-15 PAM 的分子量分布宽度比较窄.  $\bar{M}_w/\bar{M}_n \approx 1.3$ .

#### 4. 影响分子量测定的因素

PAM 是一个水溶性高聚物. 线性分子在稀水溶液中呈伸展状态. 加入适当比例的沉淀剂(正丙醇)以后, 分子收缩为无规线团. 要想得到单分子分散的无规线团, 首先须使溶液的浓度足够稀, 使收缩过程不因浓度过大而将几个分子团聚在一起. 对 K-15 PAM 来

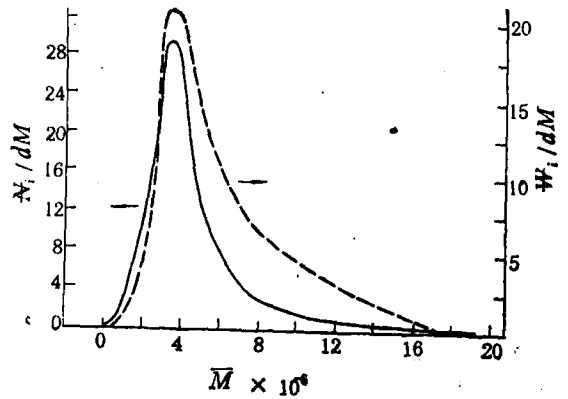


图 7 K-15 PAM 的数量及重量微分布图

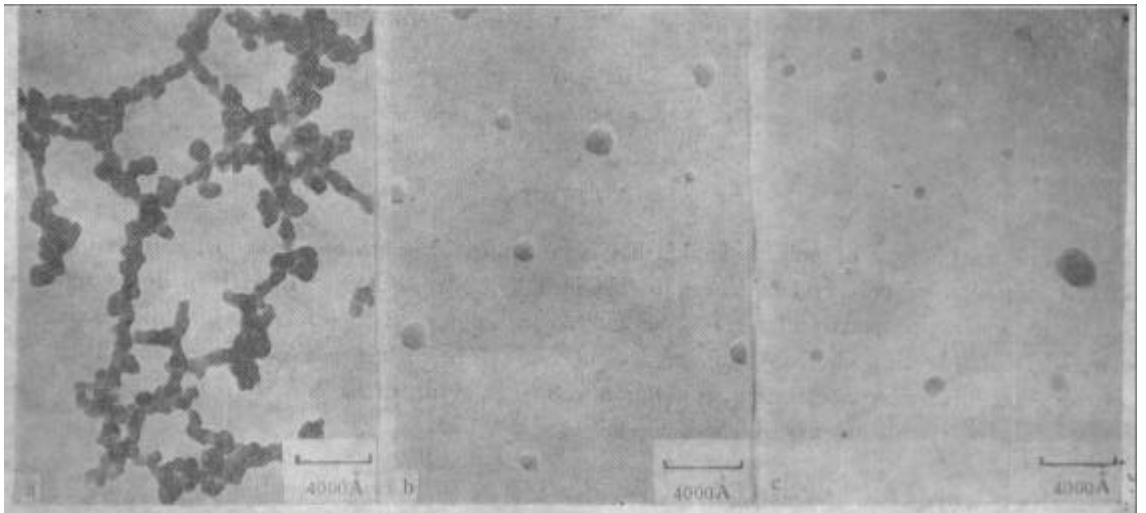


图 8 滴膜法制样的 K-15 PAM 的 TEM 照片  
水/正丙醇=2/8, Pt 投影

讲, 这个浓度为 0.05%。另外加入沉淀剂的速度一定要慢。使单个分子有足够的时间完成其自身收缩。以免形成多分子球粒。

电镜试样制备的方法是极为重要的。用喷雾的方法, 把溶液分散为含有单个大分子的雾珠, 落到电镜用的支持膜上, 待溶剂挥发后, 即可形成单分子球。如果不用喷雾的方法, 而用滴管直接将溶液滴在电镜用的支持膜上, 则形成一个大液滴。随着溶剂的挥发, 溶液浓度逐渐变大, PAM 分子容易发生聚集, 往往不能形成单分子球粒。而是形成尺寸较大的团粒, 如图 8(a)。或形成图 8(b) 所示的圆饼形态, 其直径约为 2000 Å, 而高度只有 200 Å 左右。图 8(c) 所示圆饼的高度就更低, 用 30° 角投影几乎看不到投影。因此不宜采用滴膜的方法。

**致谢** 作者在完成本工作过程中, 得到张自成、李谦、季洪渐及金桂萍等老师的热情帮助, 在此一并致谢。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Quayle, D. V., *Polymer*, 1967, 8, 217.
- [ 2 ] Heyn, A. N. J., *J. Polym. Sci.*, 1959, 41, 23.
- [ 3 ] Eliassaf, J. J. *Polym. Sci.*, 1959, 41, 33.
- [ 4 ] Richardson, M. J., *Proc. Royal. Society*, 1964, 279, 50.
- [ 5 ] Boyer, R. F., *J. Appl. Phys.*, 1945, 16.
- [ 6 ] Barber, W. A., *Acrylamide*, American Cyanamid Co., 1957.

## DETERMINATION OF THE MOLECULAR WEIGHT OF POLYACRYLAMIDE BY ELECTRON MICROSCOPY

ZHOU Enle, LI Hong

(*Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica*)

CHEN Jiushun

(*Department of Chemistry, University of Heilongjiang, Harbin*)

### ABSTRACT

The morphology of polyacrylamide has been studied by electron microscopy. Single spherical molecules of polyacrylamide can be obtained by spray technique from very dilute solution in water-n-propanal mixture. The molecular weight and molecular weight distribution were calculated using electron microscopical method. The influence of percentage of solvent-precipitant mixture, concentration of solution and method of spray on the morphology and the results of calculation have been discussed.

**Key words** Polyacrylamide, Molecular Weight and Molecular Weight Distribution, Electron Microscope, Morphology of Polymers