

酰胺-盐溶剂体系中的缔合解离平衡 和溶剂化效应*

周其庠 王晓工 洪 炜 刘德山 潘智存

(清华大学化学工程系, 北京)

摘 要

本文研究了酰胺-盐溶剂体系中盐的缔合解离平衡和离子的溶剂化效应, 以及这些因素对该溶剂体系溶解能力的影响。研究结果表明, 盐在溶剂体系中存在多级缔合-解离平衡, 阳离子周围有较强的溶剂化效应。自由离子浓度最大和溶剂化效应最强时的盐浓度对应于聚合时的最佳盐用量。

关键词 酰胺盐溶剂体系、缔合解离平衡、溶剂化效应

溶剂对低温溶液缩聚有极为重要的影响^[1]。酰胺-盐溶剂体系是芳香族聚酰胺溶液缩聚中普遍采用的溶剂体系。在聚对苯二甲酰对苯二胺 (PPTA) 为代表的刚性链芳香族聚酰胺低温溶液缩聚中, 缩聚中间体易从溶剂体系中析出, 因而中止聚合反应, 得不到高分子量的聚合物。一般通过在酰胺类溶剂中加入碱金属或碱土金属盐类 (CaCl₂、LiCl 等) 来增加聚合物的溶解性^[2-4]。盐对 PPTA 等刚性链芳香聚酰胺的增溶作用相当显著, 增溶效果随盐浓度的不同而有较大的变化^[5-10]。在一般缩聚条件得到保证的情况下, 合成的 PPTA 的分子量几乎完全取决于溶剂体系的溶解能力, 即依赖于盐的增溶效果。

文献中曾有从增溶机理角度研究酰胺-盐溶剂体系的报道^[11-12]。但对盐的缔合-解离平衡、离子的溶剂化效应及其对增溶作用的影响等未见详细研究。本文应用电导测定、红外光谱、紫外光谱等分析方法, 对广泛应用的 N-甲基吡咯烷酮和 LiCl、CaCl₂ 等盐组成的酰胺-盐溶剂体系进行了研究。

实 验 方 法

1. 红外光谱分析 采用傅里叶变换红外光谱仪 (5DX-FTIR), 扫描 400-4000cm⁻¹, 分辨率 4 个波数, 液膜样品。

2. 紫外光谱分析 变波长扫描分析采用日立 340 型紫外-可见-近红外记录式分光光度计。定波长分析采用上海分析仪器二厂制造的 751G 型紫外-可见分光光度计。均采用液池为 1cm 的石英比色皿。

3. 导电测定 采用上海分析仪器厂制造的 DDS-11A 型电导率仪, DJS-1 型铂黑电

* 1985年5月29日收到。

极。

结果与讨论

1. 盐在溶剂体系中的缔合-解离平衡

本文测定了 LiCl 和 CaCl₂ 在 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 中的电导率随盐浓度变化的关系(图 1) 如用 Shedlovsky 半经验公式来处理实验数据^[13],

$$\Lambda = \alpha\Lambda_0 - (A'/\Lambda_0)(\alpha C_s)^{1/2} \quad (1)$$

α 为电解质的电离度。解出

$$\alpha = (\Lambda/\Lambda_0)S(x) \quad (2)$$

其中 x 、 $S(x)$ 分别为

$$x = A'(C_s\Lambda)^{1/2}/(\Lambda_0)^{3/2} \quad (3)$$

$$S(x) = \{(x/2) + [1 + (x/2)^2]^{1/2}\}^2 \quad (4)$$

利用一级缔合平衡的质量作用定律表达式

$$K = \alpha^2 f_{\pm}^2 C_s / (1 - \alpha) \quad (5)$$

由 (2)、(5) 式导出

$$1/\Lambda S(x) = (1/\Lambda_0) + C_s f_{\pm}^2 \Lambda S(x) / K \Lambda_0^2 \quad (6)$$

如果一级缔合平衡, 将 $1/\Lambda S(x)$ 对 $C_s f_{\pm}^2 \Lambda S(x)$ 作图应为一条直线。实际上, 将实验所得的酰胺-盐溶剂体系的电导率数据换算成当量电导

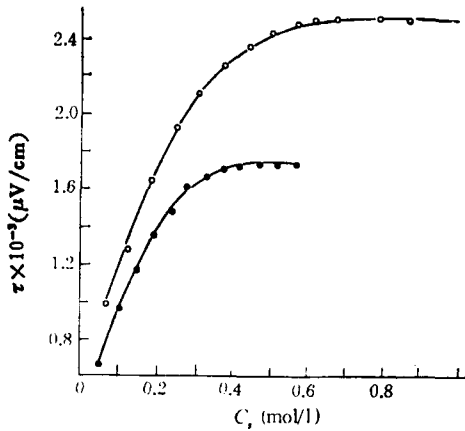


图 1 电导率随盐浓度变化的关系
○ NMP-LiCl ● NMP-CaCl₂

代入 (6) 式, 得不到一条直线。采用其它电导公式同样得不到合理的结果。说明酰胺盐溶剂体系的电导行为并不符合一级缔合-解离平衡。

根据盐在溶剂体系中可能存在多级缔合-解离平衡的假设, 导出如下 1:1 价盐的多级缔合-解离平衡的质量作用定律表达式

$$C_s = C_s \alpha + \left\{ 1 + \frac{L}{H\Lambda_0} - \frac{C_s f_{\pm}^2 \alpha^2}{H\Lambda_0(1 - C_s f_{\pm}^2 \alpha^2)} \right\} C_s \quad (7)$$

L 、 H 为两个常数, 用 (7) 式代替 (5), 可导出

$$a_{M^+}^2 / C_s (1 - a_{M^+}^2)^2 = H\Lambda S(x) + L \quad (8)$$

其中 a_{M^+} 为阳离子的活度, Λ 为溶液的当量电导

$$a_{M^+} = C_s f_{\pm} S(x) \Lambda / \Lambda_0 \quad (9)$$

将实验结果代入, $\Lambda S(x)$ 对 $a_{M^+}^2 / C_s (1 - a_{M^+}^2)^2$ 作图, 线性关系很好(图 2), 实验结果与 (7) 式相符。这与 NMP 介电常数 $D = 32$, 不到水的一半, 离子间库仑互吸作用较强, 因而形成多级缔合的理论分析是一致的。

图 3 是由电导数据计算得到的自由离子浓度和缔合体浓度随盐浓度的变化关系。各级缔合体所占的比例随盐浓度的增加而迅速增加, 当盐浓度达到一定值后, 再增加的盐几乎全部成缔合体, 自由离子浓度不再增加。

2. 溶剂化效应

图 4 是 NMP 的红外谱图的羰基吸收峰。加入盐后, 羰基的红外吸收峰明显向低波数展宽。NMP 是典型的阳离子溶剂化溶剂^[14], 上述现象显然是金属离子的溶剂化效应。

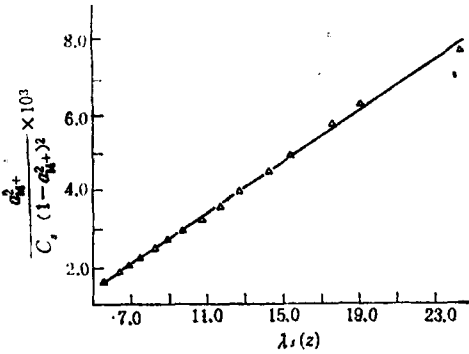


图2 $a_M^2/C_s(1-a_M^2)^2$ 对 $\Delta S(\pi)$ 的关系

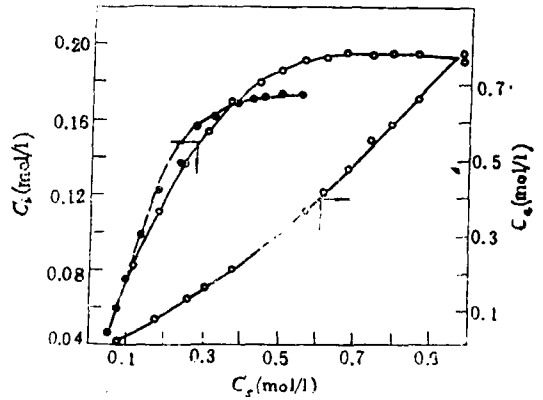


图3 NMP-LiCl、NMP-CaCl₂ 溶液自由离子浓度 C_1 、离子缔合体浓度 C_2 随盐浓度 C_s 的变化规律

○ NMP-LiCl 溶液、● NMP-CaCl₂ 溶液

根据 NMP 羰基红外吸收峰的展宽,可知存在几种与金属离子作用程度不同的溶剂分子、自由的 NMP 分子、弱配位的 NMP 分子和很多介于两者之间,参与溶剂化的 NMP 分子。

紫外光谱的研究结果更定量地说明这一点。当加入盐后,在 NMP 紫外谱图上 270nm 左右的吸收明显减弱,设纯 NMP 的消光度为 A_0 , 加入盐以后的消光度为 A , 则吸收的减弱量 ΔA 为

$$\Delta A = A_0 - A = \ln(I/I_0) \tag{10}$$

I 、 I_0 分别为 NMP-盐溶液和纯 NMP 的紫外透过率。LiCl-NMP、CaCl₂-NMP 溶液的 ΔA 随波长的变化如图 5。当 $\lambda = 270\text{nm}$ 左右时, ΔA 有最大值。

NMP 在 270nm 左右的吸收可归因于羰基的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁^[12]。在 NMP-盐溶液中,由于部分 NMP 分子受阳离子正电场的吸引,孤对电子向 π^* 键的跃迁受阻,在溶剂化区最里层弱配位的 NMP 分子则不太可能发生 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁,而在 270nm 左右的吸收,则反映不受阳离子影响的自由溶剂分子的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁。由 Berr-Lambert 定律可导出

$$C_L = \Delta A/sl = k\Delta A \tag{11}$$

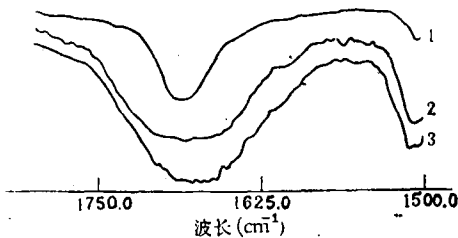


图4 纯 NMP 和 NMP-盐溶液中 NMP 的羰基红外光谱比较
1. 纯 NMP; 2. LiCl-NMP(1.6wt%);
3. CaCl₂-NMP(4wt%)

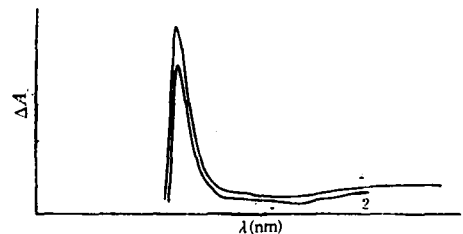


图5 NMP-盐体系的 ΔA 随波长 λ 的变化
1. NMP-LiCl(1.6wt%); 2. NMP-CaCl₂(4wt%)

其中 C_L 为参与溶剂化作用的 NMP 浓度。 ϵ 、 l 分别为摩尔消光系数和液池长度。 由于 C_L 与 ΔA 成正比, 所以, C_L 随盐浓度的增加呈现出如图 6 所示 ΔA 的变化过程, 即从逐步增加到逐步减小。

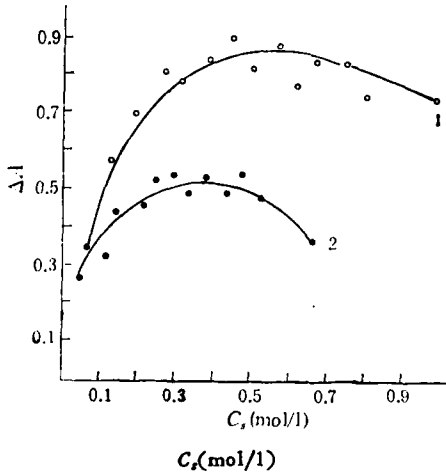


图 6 NMP-盐溶液的消光度减小 ΔA 与盐浓度 C_s 关系
1. NMP-LiCl; 2. NMP-CaCl₂

3. 盐对 PPTA 的增溶作用

PPTA 合成的研究表明, PPTA 树脂的分子量随合成过程中盐用量的变化而变化。一般认为, LiCl 在 1.6—2.0wt% 和 CaCl₂ 在 4—5wt% 左右, 盐的增溶效果最好, 得到 PPTA 的分子量最大^[5-10]。对比本文的实验结果可见, 自由离子浓度最大和溶剂化效应最强时的盐浓度对应于聚合时最佳盐用量。

Panar 等指出, 盐的增溶作用是由于与盐阴离子形成 H 键的电负性的聚合物与盐阳离子之间的库仑互引作用造成的^[12]。本文研究的参与溶剂化作用溶剂分子的总数和自由离子的浓度随盐浓度的变化关系则揭示了增溶效果随

盐浓度变化的内在原因。负电性聚合物与阳离子之间库仑互吸作用的强弱与总溶剂化作用的强弱是一致的。即取决于溶液中阳离子的数目和阳离子周围的实际正电场的强弱。每一个阳离子周围正电场是该离子所固有正电场及其附近其它离子电场的叠加。按照 Debye-Hückel 的理论可以简化为中心离子的电位和离子氛电位之和^[13]

$$\psi(r) = z_j \epsilon / D r + \phi(C_j)$$

$|\psi(r)|$ 随离子浓度的增加而减小。当盐浓度逐步增加时, 阳离子浓度逐步增加而每一个阳离子周围的正电场逐步减弱。这两个因素的共同作用, 导致阳离子的增溶作用随盐浓度增加有一个从增加到减小的过程。当盐浓度达到拐点时(见图 3), 阳离子的浓度不再随盐浓度的增加而增加, 进一步加入的盐将以缔合体的形式存在, 导致增溶效果进一步变差。

参 考 文 献

- [1] Morgan, P. W., "Condensation Polymers, by Interfacial and Solution Methods", Interscience, New York, 1965.
- [2] Chodkowski, E., Mackowiak, J., Kozlowski, W. and Orzechowska, H., *Polimery*, 1971, 16(11), 514.
- [3] Fujiwara, T., Itoh, K., Gotoh, S., Nagasawa, K. and Mitsuishi, M., *Japan Kokai*, 76, 53 598.
- [4] Mera, H., Nakagawa, Y., *Japan Kokai*, 77, 77 197.
- [5] Rotenberg, Yu. B., Bulggin, B. M. and Savinov, V. M., *Vysokomol. Soedin., Ser. B*, 1974, 16(12), 908.
- [6] Titova, P., *Vysokomol. Soedin., Ser. B*, 1976, 18(8), 609.
- [7] Ivanov, V. M., *Vysokomol. Soedin., Ser. A*, 1978, 20(8), 1722.
- [8] 张树范、韩宝珍、宝净生, 高分子通讯, 1983, (2), 88.
- [9] 周其岸, 姜凯, 王慧芬, 刘德山, 赵安孝, 洪炜, 合成纤维工业, 1982, (2), 23.
- [10] Ube Industries Ltd., *Japan Kokai*, 81, 45 488.
- [11] Sokolov, L. B., *Vysokomol. Soedin., Ser. A*, 1970, 12(10), 2185.
- [12] Panar, M. and Beste, L. F., *Macromolecules*, 1977, (6), 1401.
- [13] Popyvych, O. and Tomkins, Reginald D. T., "Nonaqueous Solution Chemistry", Wiley, New York, 1981.

- [14] Reichardt, C., "Solvent Effect in Organic Chemistry", Weinkein Verlay Chemie, 1979.
[15] 洪山海, "光谱解析法在有机化学中的应用" 科学出版社, 1980年.

THE ASSOCIATION-DISSOCIATION EQUILIBRIUM AND SOLVATION IN THE AMIDE-SALT SOLVENT SYSTEM

ZHOU Qixiang, WANG Xiaogong, HONG Wei, LIU Deshan, and PAN Zhicun
(*Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing*)

ABSTRACT

The amide-salt solvent system containing N-methyl pyrrolidone and LiCl or CaCl₂ is generally used for the synthesis of PPTA. In this paper the association-dissociation equilibrium and solvation existing in the solvent system were studied. The experimental results showed that there were multiple association-dissociation equilibrium in the solvent system and strong solvation of the cations. The higher the free-ion concentration and the solvation effect, the higher the molecular weight of the polymer was obtained.

Key words Amide-salt Solvent System, Association-dissociation Equilibrium, Solvation