

## 聚丙烯酰胺的改性和表征\*

臧庆达 李卓美

(中山大学高分子研究所, 广州, 邮政编码: 510275)

### 摘 要

用甲醛(F)和二氰二胺(D)改性聚丙烯酰胺(PAm), 制得新型阳离子聚电解质 PAm·MG, 对 PAm·MG 的合成和表征进行了研究. 合成反应通过两步进行, 先使 PAm 与 F 反应, 生成羟甲基化产物 PAm·M, 然后在酸性条件下使 PAm·M 与 D 反应, 制得 PAm·MG. 控制 F 用量, 得到不同取代度的 PAm·M. 和 PAm·MG. PAm·MG 在水溶液中能与阴离子聚电解质形成复合物沉淀证明 PAm·MG 带有阳离子基团. 元素分析及电位、浊度滴定结果表明 PAm·M 中的羟基完全与 D 发生了反应. SALLS 测得的  $M_w$  证实了 PAm 在改性过程中分子链未发生降解.

**关键词** 丙烯酰胺、二氰二胺、阳离子聚电解质、改性

在聚丙烯酰胺上通过 Mannich 反应引入胺类物质是制备阳离子聚电解质的一个重要途径, 常用的胺有二甲胺、二乙胺、二乙醇胺等<sup>[1,2]</sup>, 也使用哌啶<sup>[3]</sup>、N-甲基对二氮己烷<sup>[4]</sup>, 这些胺类物质目前在我国还需进口. 我们选择了能国产且价格又较便宜的二氰二胺对聚丙烯酰胺进行改性, 制备了一种电荷密度可以任意调节的阳离子聚电解质 PAm·MG. 研究表明, PAm·MG 对含活性染料的溶液具有显著的絮凝效果. 本文就 PAm·MG 的合成和表征进行讨论.

## 实 验 部 分

### 1. 阳离子聚电解质的合成

以水为溶剂, 过硫酸铵和亚硫酸钠氧化还原体系为引发剂, 氮气保护下使丙烯酰胺聚合得到聚丙烯酰胺(PAm). 碱性条件下, 使 PAm 与甲醛在水介质中反应4小时<sup>[5]</sup>, 控制甲醛用量, 得到三种不同取代度的羟甲基化产物 PAm·M, 用异丙醇沉淀 PAm·M. 强酸性条件下, 使 PAm·M 与二氰二胺在水介质中反应2小时, 制得阳离子聚电解质 PAm·MG, 产物用丙酮沉淀, 50℃下真空烘箱干燥6小时.

### 2. PAm·M 和 PAm·MG 的鉴定和表征

IR 光谱法 PAm·M 和 PAm·MG 的结构用美国 Nilolet 公司 170SXFT 型 IR 光谱仪鉴定, 制样方式: 溶液展开铸膜.

\* 1991年8月16日收到; 高校博士学科点专项科研基金和广东省科委科学基金资助

**元素分析法** PAm·M 和 PAm·MG 的 C、H、N 含量用美国 P-E 公司 240C 型元素分析仪测定。

**碘量法**<sup>[6]</sup> PAm·M 中的羟甲基含量用碘量法滴定。

**胶体滴定法**<sup>[7]</sup> PAm·MG 的电荷密度用电导滴定和浊度滴定法在 25℃ 下测定,采用上海第二分析仪器厂 PDS-I A 型电导率仪和上海第三仪器厂 721 型分光光度计。

**分子量测定** 折光指数增量测定:以 0.1mol/l NaCl 水溶液为溶剂,将 PAm·MG 配成五组重量浓度为 0.15—0.8g/100ml 的溶液。将 25ml 高分子溶液移入透析袋(直径 15mm,孔径 0.02μm,美国生产,北京华美生物工程公司经销)内,与 25ml 溶剂渗析平衡 24 小时,温度 26℃。用美国 Chromatix 公司 KMX-6 型示差折光仪在 26℃ 测定渗析平衡后的高分子溶液与溶剂的折光指数差值  $\Delta n$ ,以  $\Delta n/c$  对  $c$  作图,外推至  $c=0$ ,得  $dn/dc$ 。瑞利因子测定:溶剂、高分子浓度及仪器型号同上,入射光波长 632.8nm 测量温度 25℃,溶剂和溶液经 G<sub>5</sub> 玻璃漏斗和 0.1—0.8μm 的微孔膜压滤。

## 结 果 与 讨 论

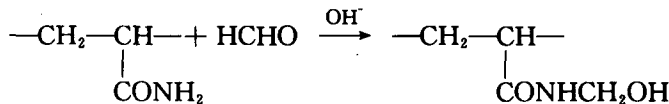
用二氰二胺(D)和甲醛(F)对聚丙烯酰胺(PAm)进行改性,由于这三种物质都带有活性基团,相互之间均可发生反应,生成多种反应物,直接影响所需产物(阳离子聚丙烯酰胺)的质量,因此确定改性途径十分重要。

用 D 改性 PAm 与用二甲胺等单官能团化合物改性 PAm 有所不同,后者可使 PAm、F 及二甲胺在同一体系反应,而前者由于 D 本身能与 F 发生缩聚<sup>[8,9]</sup>,因此改性途径需经两个过程:先使 PAm 与 F 反应,所得产物再与 D 反应。

### 1. 聚丙烯酰胺与甲醛的反应

#### (1) 反应条件的选择

PAm 与 F 在碱性条件下反应,生成羟甲基化聚丙烯酰胺 PAm·M:



如果反应条件控制不当,体系中除了发生上述反应外,会出现其它副反应。碱性条件下,温度过高时,PAm 上的酰胺基易发生水解,生成羧酸<sup>[10]</sup>。介质碱性过强(PH>11.5)时,除了酰胺基水解外,甲醛本身会发生康尼查罗(Cannizzaro)反应,生成甲酸和甲醇<sup>[11]</sup>。

经过反复试验,确定适宜的反应温度为 45—50℃,PH 为 10.5—11.0。控制 F 用量,得到三种不同 CH<sub>2</sub>OH 含量,即不同取代度(s)的 PAm·M,分别称为 PAm·M-I、PAm·M-II 和 PAm·M-III。

#### (2) 羟甲基化聚丙烯酰胺的鉴定

PAm 与 PAm·M 结构上的差异仅在于后者多一个 CH<sub>2</sub>OH 基团。图 1 为 PAm(a) 和 PAm·M-I (b) 的 IR 光谱图,它们的差别主要为谱线 b 在 1060cm<sup>-1</sup> 及 3000cm<sup>-1</sup> 处多了两个峰,分别为 C—O 和 O—H 键的伸缩振动吸收,表明 PAm 已与 F 发生反应,生成含 CH<sub>2</sub>OH 基团的产物。

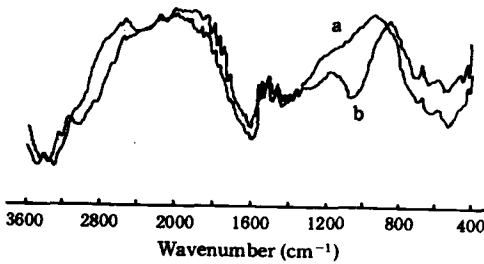
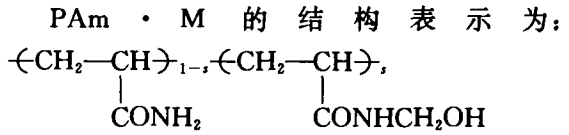


Fig. 1 IR spectra of PAm(a) and PAm·M-I (b)

(3)取代度(s)的测定



CH<sub>2</sub>OH 的含量以取代度(s)表示,分别用碘量法和元素分析法测定. 碘量法是先使 PAm·M 与一定过量的 I<sub>2</sub> 在酸性条件下与 —CH<sub>2</sub>OH 进行氧化还原反应,过量的 I<sub>2</sub> 用标准 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶液滴定. 表1列出了碘量法测得的不同 F 用量

(以 F/CONH<sub>2</sub>(mole)表示)产物的取代度.

Tab. 1 The degree of substitution(S) of PAm·M at various dosages of formaldehyde (F)

PAm·M	I	II	III	
F/CONH <sub>2</sub> (mole)	2.5	0.6	0.3	
S(%)	98.2	48.3	26.7	
	EA { IM { a b	98.4	50.9	24.7
	176	100.1	57.6	

\* a and b were obtained from n<sub>N</sub>/n<sub>C</sub> and n<sub>H</sub>/n<sub>C</sub>, respectively

IM, iodometry, EA, elementary analysis

用元素分析法测定 PAm·M 的 C、H、N 含量,结果列于表2. Am 及 Am·M 单元中 C、H、N 组成式分别为 (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>1-s</sub> 和 (C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>N)<sub>s</sub>, 设组成中 C、H、N 数目为 n<sub>C</sub>、n<sub>H</sub>、n<sub>N</sub>, 则 n<sub>C</sub> = 3 × (1-s) + 4s = 3 + s, n<sub>H</sub> = 5(1-s) + 7s = 5 + 2s, n<sub>N</sub> = (1-s) + s = 1, n<sub>H</sub>/n<sub>C</sub> = (5 + 2s)/(3 + s), n<sub>N</sub>/n<sub>C</sub> = 1/(3 + s). 由元素分析值,通过 n<sub>H</sub>/n<sub>C</sub> 及 n<sub>N</sub>/n<sub>C</sub> 求得的 s 一并列于表1. 从结果看,由 n<sub>H</sub>/n<sub>C</sub> 求得的 s 不合理,如 PAm·M 的 s 大于100%,出现这种情况的原因主要是 PAm·M 是一种高度亲水性的高聚物,样品中难免有极微量的 H<sub>2</sub>O 存在,导致测定结果中 H 的含量偏高,而由 n<sub>N</sub>/n<sub>C</sub> 求得的 s 与碘量法滴定得到的结果一致,因此较为可靠.

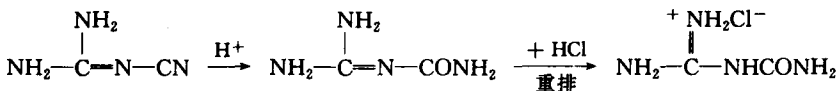
Tab. 2 The content of C,H and N (%)and composition of PAm·M

PAm·M	C	H	N	composition
I	45.12	6.73	13.22	C <sub>1</sub> H <sub>1.79</sub> N <sub>0.251</sub>
II	42.12	6.15	14.01	C <sub>1</sub> H <sub>1.75</sub> N <sub>0.285</sub>
III	40.58	5.86	14.58	C <sub>1</sub> H <sub>1.73</sub> N <sub>0.308</sub>

2. 羟甲基化聚丙烯酰胺与二氰二胺的反应

(1)反应条件的选择

酸性条件下,PAm·M 与 D 反应,生成阳离子聚电解质 PAm·MG. D 在酸性条件下发生氰基水解,然后重排得到脒基脲盐酸盐(guanylurea hydrochloride,简称 G)<sup>[12]</sup>,G 与 PAm·M 发生脱水反应,生成 PAm·MG:





Tab. 3 The content of C,H and N (%), composition, and degree of substitution(S) of PAm·MG

PAm·MG	C	H	N	composition	S(%)
I	34.20	6.11	33.20	$C_1H_{2.14}N_{0.832}$	99.5
II	37.53	6.30	28.81	$C_1H_{2.01}N_{0.658}$	48.1
III	39.05	6.02	25.59	$C_1H_{1.85}N_{0.518}$	22.7

胶体滴定法测定电荷密度:在水介质中,PAm·MG 可与阴离子聚电解质聚乙烯硫酸钾(PVSK)反应形成聚电解质复合物沉淀,表明 PAm·MG 为阳离子聚电解质.用 PVSK 对 PAm·MG 进行电导和浊度滴定,结果如图3、4所示,由此获得 PAm·MG 的电荷密度,两种方法所得结果十分吻合,见表4.

Tab. 4 The charge density ( $\tau$ ) of PAm·MG obtained from colloidal titration

PAm·MG		I	II	III
$\tau \times 10^3 (C/g)$	a	4.49	3.47	2.35
	b	4.55	3.41	2.43

\* a: conductometric titration, b: turbidimetric titration

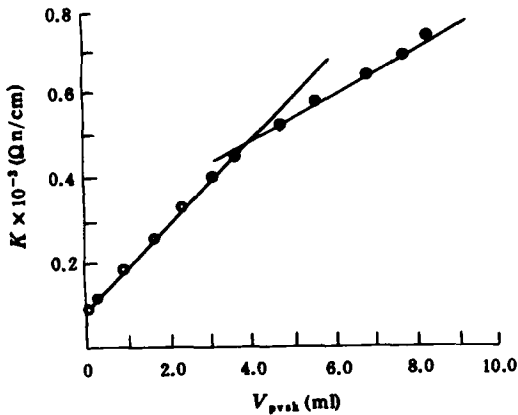


Fig. 3 The conductometric titration curves of PAm·MG-1 by PVSK  $C_{\text{PAm}\cdot\text{MG}-1} = 1.45 \text{ g/l}$ ,  $V_{\text{PAm}\cdot\text{MG}-1} = 5.0 \text{ ml}$ ,  $C_{\text{PVSK}} = 0.00508 \text{ mol/l}$

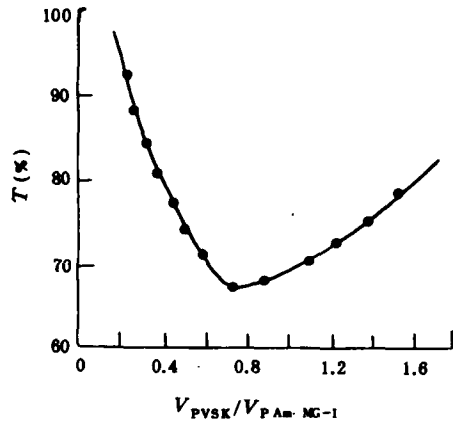


Fig. 4 The change of transparency during the complexation between PAm·MG-1 and PVSK  $C_{\text{PAm}\cdot\text{MG}-1} = 1.58 \text{ g/l}$ ,  $V_{\text{PAm}\cdot\text{MG}-1} = 5.0 \text{ ml}$ ,  $C_{\text{PVSK}} = 0.00508 \text{ mol/l}$

PAm 及 PAm·MG 的分子量测定:由 PAm 制得 PAm·MG, 分别在碱性和酸性介质中经历了两步反应,为弄清这两过程中高分子链是否发生了降解,在 PAm·MG 合成干燥恒重后立即用小角激光光散射法测定其分子量  $\bar{M}_w$ .

在聚电解质溶液中,由于聚离子链上净电荷的存在,导致在聚离子周围形成反离子和同号离子的离子氛,其厚度随静电势的大小和盐的种类而变,因此,聚离子周围盐离子浓度必然不同于溶液中的平均值.如果在恒定盐浓度下测定  $dn/dc$ ,则求得的分子量为聚电解质的表观分子量<sup>[14]</sup>.我们测定 PAm·MG 分子量的目的是要弄清改性反应中高分子链是否降解,因而必须测定真实分子量.测定  $dn/dc$  的方法是使 PAm·MG 溶液对溶剂进行充分渗析直至达到 Donnan 平衡,测定溶液和溶剂的折光指数差值而得到,由以下两式求得  $\bar{M}_w$  及  $A_2$ :

$$K = \frac{2\pi^2 \bar{n}_0^2}{N\lambda_0^4} \left[ \left( \frac{dn}{dc} \right)_{\mu_1} \right]^2$$

$$KC/\bar{R}_\theta = 1/\bar{M}_w + 2(A_2)_{\mu_1}C + \dots$$

其中  $\bar{n}_0$  为渗析平衡后五组溶剂的折光指数平均值,测定结果列于表5.

Tab. 5 The  $dn/dc$ ,  $A_2$  and  $\bar{M}_w$  of PAm and PAm·MG (solvent: 0.1mol/l NaCl)

sample	PAm·MG			PAm
	I	II	III	
$dn/dc(l/g)$	0.133	0.127	0.115	0.0998
$A_2 \times 10^3$	1.34	1.22	0.837	0.387
$\bar{M}_w \times 10^{-4} *$	60.61	38.46	30.77	19.34
$\bar{M}_w \times 10^{-4} **$	59.60	40.53	29.90	

\* : experimental results, \*\* : calculation results

Am 及 Am·MG 单元的分子量分别为71和221.5,若 PAm 分子量为  $(\bar{M}_w)_{\text{PAm}}$ ,则取代度为  $s$  的 PAm·MG 的分子量  $(\bar{M}_w)_{\text{PAm} \cdot \text{MG}}$  为:

$$(\bar{M}_w)_{\text{PAm} \cdot \text{MG}} = (\bar{M}_w)_{\text{PAm}}(1 - s) + (\bar{M}_w)_{\text{PAm}} \times s \times \frac{221.5}{71}$$

由上式求得的  $(\bar{M}_w)_{\text{PAm} \cdot \text{MG}}$  一并列于表5.  $\bar{M}_w$  的实验值和计算值较为一致,表明在改性过程中 PAm 并未发生降解. PAm 及其改性物的  $A_2$  均为正值,说明0.1mol/l NaCl 水溶液为这些高聚物的良溶剂,改性物的取代度越高,  $A_2$  值越大,即高分子链上带电基团越多,溶剂化作用越强.

## 参 考 文 献

- [1] U. S. Pat., 3,790,529,1974
- [2] 日本公开特许,79,81396
- [3] Miner, J., *Process*, 1977, 4(3), 191
- [4] Eur. Pat., 1982, 43, 121
- [5] Schiller, A. M., Suen, T. J., *Ind. Eng. Chem.*, 1956, 48, 2132
- [6] 南京药学院主编,分析化学,人民卫生出版社,1979
- [7] Terayama, H., *J. Polym. Sci.*, 1952, 8, 243
- [8] Wolf, F., Spiethoff, D., *Melliand Textilber*, (Ger.), 1967, 48(12), 1456
- [9] Takimoto, M., *Bull. Chem. Soc.*, Jpn., 1983, 56, 3319
- [10] Klein, J., Heitzmann, R., *Macromol. Chem.*, 1978, 179, 1895
- [11] 乌锡康编,“有机人名反应集”第一册,化学工业出版社,1984
- [12] Reitter, L., *Ullmanns Encykl. Tech. Chem.*, (Ger.), 1975, 10, 145
- [13] Einsele, U., *Gesamte, Z., Text. Ind.*, (Ger.), 1966, 68, 752
- [14] Vrij, A., Overbeek, G., *J. Colloid Sci.*, 1962, 17, 570

## MODIFICATION AND CHARACTERIZATION OF POLYACRYLAMIDE

ZANG Qingda, LI Zhuomei

(*Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou, Post code: 510275*)

### ABSTRACT

A new cationic polyelectrolyte has been synthesized by the modification of polyacrylamide (PAm) with formaldehyde (F) and dicyanodiamide (D). Methylol polyacrylamide (PAm·M) was first formed by the reaction of PAm with F in basic medium, then the cationic polyacrylamide (PAm·MG) was formed by the further reaction of PAm·M with D. Products of various content of methylol group or cationic group could be obtained by controlling the molar ratio of F. The structure and composition of both PAm·M and PAm·MG were identified by IR spectrum and elementary analysis. The content of methylol group in PAm·M was examined by iodometry. The charge density of PAm·MG was determined by conductometric titration and turbidimetric titration, and  $\bar{M}_w$  by small angle laser light scattering method.

**Key words** Acrylamide, Dicyanodiamide, Cationic polyelectrolyte, Modification