

三甲基烯丙基氯化铵 丙烯酰胺 共聚物在稀溶液中的形态^{*}

王正辉

胡星琪

(中山大学高分子研究所, 广州 510275) (西南石油学院化学工程系)

摘 要 研究了三甲基烯丙基氯化铵 (TM) 丙烯酰胺 (AM) 共聚物 P (TM /AM) 大分子形态的盐效应、酸效应、温度效应。结果表明, 大分子形态与温度有关, 但主要受同离子效应的影响。分子参数不同的共聚物大分子由于链段近乎相同, 致使它们的稀溶液的流动活动能大致相等。

关键词 大分子形态, 粘度行为, P (AM /TM)

分类号 O 631.4

聚电解质已在环保、生物医学等领域^[1~4]得到广泛的研究和应用。在实际工作中, 常以稀溶液的形式被用作污水处理剂、减阻剂或抑制剂等。聚电解质大分子在溶液中的有效体积 (或形态) 的变化在宏观上表现为溶液粘度的变化, 因此可以用考察粘度的方法来研究 P (TM /AM)^[5]溶液中盐浓度、酸度等对大分子形态的影响。

1 材料和方法

1.1 材 料

HW 506 (相对分子量 62 万, 阳离子度 8.5%), HW 603 (51 万, 10.3%), HW 524 (28 万, 11.4%), HW 601 (18 万, 13%) 是不同分子参数的 P (TM /AM) 共聚物; 标准盐水 (NaCl 7.5%, CaCl₂ 0.55%, MgCl₂ 0.42%), 浓度为 C。

1.2 盐效应、酸效应和温度效应的研究

(1) 将 P (TM /AM) 溶于不同浓度的盐水, 使聚合物浓度为 0.2%, 在 (20±0.1) °C 的水溶液中恒温 2 h, 再用乌氏粘度计测其粘度, 考察溶液粘度随盐浓度的变化。

(2) 将一定浓度的 P (TM /AM) 溶液与不同浓度的盐酸均匀混合, 在 (20±0.1) °C 下用乌氏粘度计测其粘度, 考察溶液粘度随盐酸浓度的变化。

(3) 将含 P (TM /AM) 0.2% 的溶液, 在不同温度下, 恒温 1 h, 用乌氏粘度计分别测其粘度。

* 国家自然科学基金资助项目

收稿日期: 1996-10-07 王正辉, 男, 34 岁, 博士

2 结果与讨论

2.1 大分子形态与盐浓度的关系

按 1.2 中 (1) 方法, 以标准盐水为参比, 其结果见图 1.

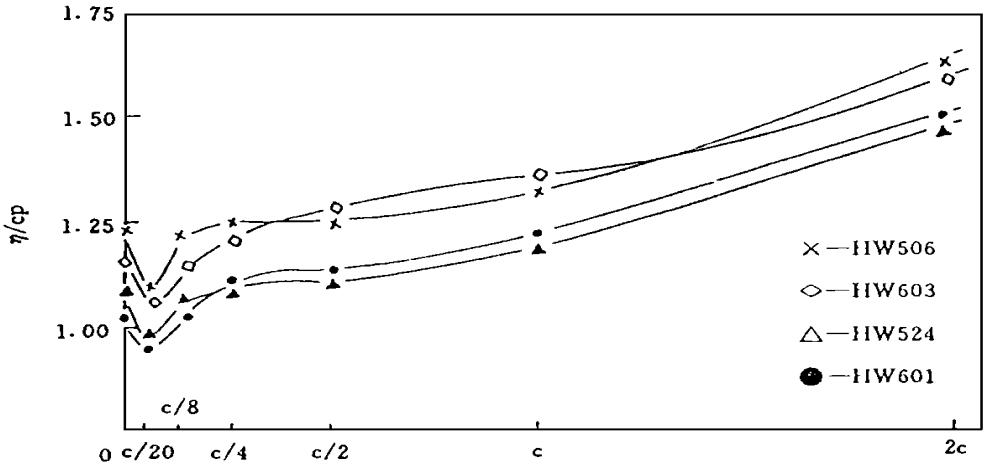
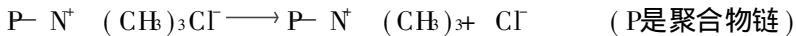


图 1 溶液的粘度与盐浓度的关系

图 1 可以看出, 当盐的浓度在 $0 \sim 1/20 C$ 范围内, 随浓度的增加, 溶液的粘度减小, 这是由于同离子效应的作用. 因为组成盐溶液的几种盐的阴离子都是氯离子, 而 $P(TM/AM)$ 的平衡阴离子也是氯离子, 它在溶液中发生如下离解反应:



外加的氯离子, 会使上式的平衡向左移动, 从而使大分子链上的“净”正电荷减少, 电荷间的排斥作用减弱, 大分子链变得更加卷曲. 卷曲大分子链对粘度的贡献大于盐对粘度的贡献, 导致溶液粘度降低. 当盐的浓度在 $1/20C \sim 1/8C$ 范围内, 随浓度的增加, 溶液粘度逐渐增大, 这一过程中, 大分子还可能进一步卷曲, 但卷曲到一定程度, 线团上侧基的位阻效应使得进一步卷曲受到阻碍, 大分子的有效体积变化不大, 盐浓度的增加对粘度的贡献上升为主导地位. 当盐的浓度大于 $1/4 C$, 随浓度的增加, 粘度几乎成直线上升, 这一过程中, 大分子是以单分子线团的形式存在且有效体积几乎不变, 因此可认为溶液粘度的增加主要是盐浓度的贡献.

2.2 大分子形态与酸度的关系

按 1.2 中 (2) 的方法, 所得结果见图 2.

从图 2 看出, 每条曲线都是先降后升, 这种变化主要是同离子效应作用的结果. 因为大分子链上的酰胺基在 $20^\circ C$ 的酸性环境中难以水解成羧基^[6], 即使发生水解, 生成的羧基的离解也会受到酸的抑制, 所以, 水解对大分子链上的电荷影响均可忽略. 曲线的下降是由于酸中的氯离子抑制了大分子中氯离子的离解, 使基团间的作用减小, 大分子变得越来越卷曲所致, 在曲线谷处, 大分子的卷曲可能到了极限, 曲线的上升, 是由于盐酸浓度的增加对溶液粘度的贡献

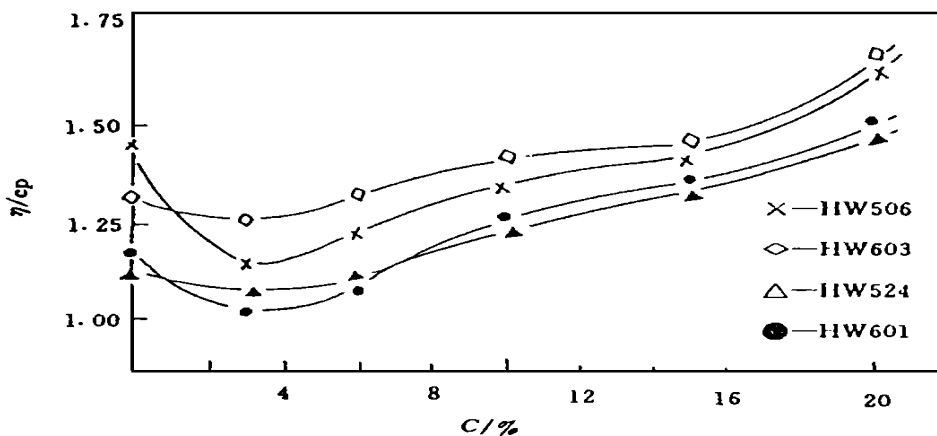


图 2 溶液粘度与酸浓度的关系

2.3 溶液粘度的温度效应

按 1.2 中 (3) 的方法, 考察了聚电解质 P(TM/AM) 的稀溶液的粘度行为, 得到溶液粘度与温度的关系, 见图 3.

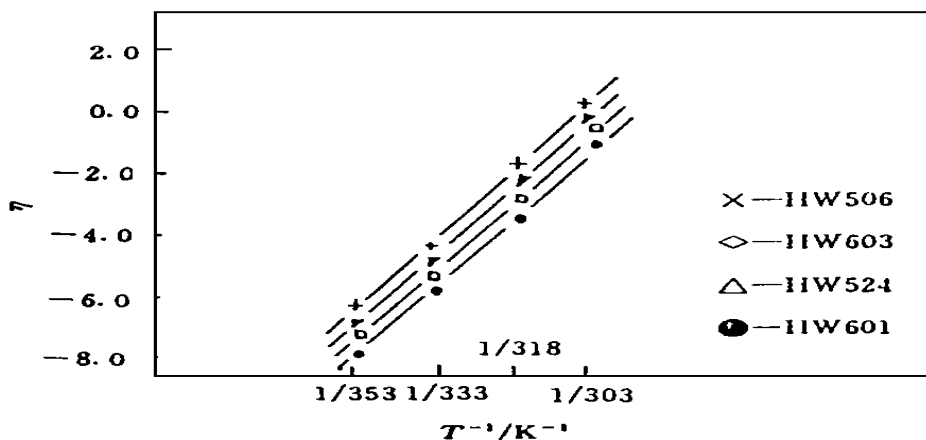


图 3 $\ln Z - 1/T$ 关系图

从图 3 看出, 4 种样品的 $\ln Z - 1/T$ 是近乎平行的线性关系, 它们的斜率经计算为 1466, 因而它们满足 Arrhenius 关系:

$$Z = Ae^{-\Delta H/RT}$$

并可求得它们的流动活化能 $\Delta H = \text{斜率} \times R = 12188 \text{ J/mol}$

直线的截距不同, 是指前因子 A 不同所致. ΔH 是水和溶剂化了的高分子的流动活化能的综合值, 水的流动活化能为常数, 因而这 4 种高聚物的溶剂化分子的流动活化能相等. 这可解释为高分子的流动是以链段协同运动完成的, 它们有近乎相同的链段运动.

同样按 1.2 中 (3) 的方法, 研究了 4 种聚合物的特性粘数与温度的关系, 见图 4.

升温过程中,大分子线团逐渐“松散”,溶液粘度逐渐增大,这是由于升温一方面促进了进一步电离,分子链上“净”正电荷增多,另一方面,分子链段热运动加剧.在 60°C 左右特性粘度有较大的突变,这可能是由于温度超过 60°C ,大分子的电离非常容易,链上“净”正电急剧增加,分子链急剧括张的结果.

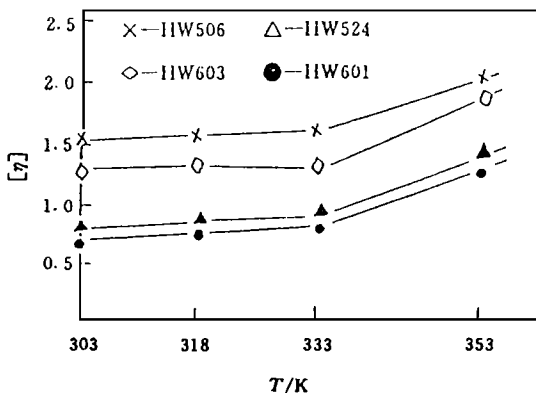


图 4 特性粘度与温度的关系

参 考 文 献

- 1 王正辉,胡星琪. 阳离子聚电解质、聚两性电解质及其它们的应用. 高分子材料科学与工程, 1994 (4)
- 2 Kazutake H, Kyoyuki E, et al. Organic sludge dewatering with controlled coagulant addition. JP 07 110 550
- 3 Ende M T, Hariharan D, et al. Factors influencing drug and protein transport and release from ionic hydrogels. React Polym, 1995, 25 (2/3), 127~ 137
- 4 Uwe K. Adsorbent for wastewater treatment. DE 4 206 646
- 5 王正辉,胡星琪. 三甲基烯丙基氯化铵 丙烯酰胺共聚物的合成及结构表征. 高分子材料科学与工程, 1995 (1)
- 6 东北师范大学等合编. 有机化学 (下). 北京: 高等教育出版社, 1986. 58

Macromolecule Conformation of Copolymer of Trimethylallylamonium Chloride and Acrylamide in Dilute Solution

Wang Zhenghui* Hu Xingqi

Abstract The effects of salt, acid and temperature on macromolecule conformation of copolymer of trimethylallylamonium chloride and acrylamide were researched. It was indicated that macromolecule conformation was affected by temperature and the same ion effect. Owing to not much difference of chain segment of copolymers, their flow activation energies in dilute solution are equal on the whole.

Keywords macromolecule conformation, viscosity behavior, P(TM/AM)

* Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275