

· 研究简报 ·

聚乙烯基吡咯烷酮溶液的 静态和动态性质

梁国眉 梁雪薇 冯榕荫
(测试中心)

摘 要

采用激光光散射法研究了 \bar{M}_w 为 8.8×10^4 的聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)与不同醇的相互作用,并用粘度法加以比较。结果发现,在溶液中存在小分子变性剂盐酸胍(GC)时,PVP可与GC形成络合物,从而引起表观分子量增大,流体力学尺寸和 $[\eta]$ 减少,反映溶液中分子间相互作用参数的第二维利系数、第二扩散维利系数和Huggins常数亦引起变化。

关键词 激光光散射, 聚乙烯基吡咯烷酮, 盐酸胍, 流体力学半径

聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)具有亲水及疏水基团,在水和多种有机溶剂中有良好的溶解性并能和多酚类、多种偶氮染料、聚丙烯酸类以及生物大分子如蛋白质等容易发生缔合作用^[1-3]。本文采用激光光散射法及粘度法研究了PVP与几种醇的相互作用。结果表明,PVP在甲醇、乙醇和丙醇中测得的 \bar{M}_w 和 $[\eta]$ 接近于常数,但反映溶液中各种分子间相互作用参数的第二维利系数(A_2)、Huggins常数 $k_H[\eta]^2$ 和第二扩散维利系数(K_d)则随着所研究体系中醇的碳原子数目的增加而增大。在同一溶剂体系中,某些小分子变性剂如尿素或盐酸胍(GC)的加入,引起高聚物溶液性质的改变^[4]。本文讨论了GC加入,导致 A_2 、 $k_H[\eta]^2$ 、 K_d 及 $[\eta]$ 、流体力学尺寸(R_h)的减少,和表观分子量(\bar{M}_{app})的增大,表明PVP与GC在溶液中形成络合物。

1 实验部分

1.1 试剂 PVP, \bar{M}_w 为 8.8×10^4 ,日本产。甲醇、乙醇和丙醇,分析纯,经蒸馏和过滤除尘。GC $[(NH_2)_2C-NH \cdot HCl]$,分析纯。

1.2 溶剂的折光指数(n)及粘度(η)的测定 含有GC的各种醇溶剂的 n 和 η 分别用阿贝氏折射仪和已校正的乌氏粘度计测定。

本文1987年8月收到

1.3 PVP溶液的 dn/dc 及 $[\eta]$ 测定. 用美国LDC/Milton Roy公司的KMX-16示差折光仪测定 dn/dc ; 用乌氏粘度计测定上述各溶液的比浓粘度(η_{sp}), 并按Huggins方程获得 $[\eta]$ 和 $k_H[\eta]^2$.

1.4 静态光散射测量 用美国LDC/Milton Roy公司的KMX-6小角激光光散射仪测量, 根据Rayleigh-Debye理论, 获得 \overline{M}_w 和 A_2 ^[5].

1.5 动态光散射测量 动态光散射采用KMX-6/DC小角激光光散射仪测量. 测定样品溶液散射光强度的时间自相关函数, 可以了解散射大分子的动态性质. 对于多分散聚合物体系, 散射光电场时间自相关函数可采用下列指数形式表示^[6]:

$$g_k(t) = e^{-\Gamma t + (\mu_2/2!)t^2 - (\mu_3/3!)t^3 + \dots} \quad (1)$$

采用累积分析程序, 可获得上述相关函数的 $\overline{\Gamma}$ 和 $(\mu_2/2!)$ 累积项. 其中 $\overline{\Gamma}$ 为散射大分子的平均衰减速率, 当实验条件满足 $KR_g \ll 1$ 时, $\overline{\Gamma}$ 和平移扩散系数(D_T)有如下关系式^[7],

$$\overline{\Gamma} = D_T K^2 \quad (2)$$

其中 K 为散射矢量, $K = \frac{4\pi n_0}{\lambda_0} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$ (3)

R_g 为高分子链的均方旋转半径. 对每种PVP溶液分别作 D_T 对浓度(c)依赖性的测量, 按下式外推至无限稀溶液, 获得 D_T^0 和 K_d ^[8].

$$D_T = D_T^0(1 + K_d c) \quad (4)$$

通过Stokes-Einstein方程, 可获得散射大分子在溶液中的 R_h ^[7].

$$R_h = \frac{K_B T}{6\pi\eta D_T^0} \quad (5)$$

式中, T 为绝对温度($^{\circ}K$), K_B 为波尔兹曼常数, $K_B = 1.38 \times 10^{-16} \text{g} \cdot \text{cm}^2 / \text{s}^2 \cdot \text{k}$.

2 结果与讨论

PVP的甲醇、乙醇、丙醇溶液和加入小分子GC溶液的静态和动态性质列于表1.

上段PVP在甲醇、乙醇和丙醇中的 \overline{M}_w 相当接近, 说明分子量不随溶剂的不同而改变. 但 A_2 在PVP的甲醇、乙醇和丙醇溶液中依次有所降低. PVP和醇的相互作用是由吡咯酮环上电负性高的氧和醇中的羟基形成强的氢键缔合, 而PVP主链上的甲基和亚甲基则和醇中的甲基和亚甲基起着疏水作用. 由于PVP和醇之间具有这样的两性相互作用特性, 因此反映溶液中溶剂化程度量度的参数 A_2 均有较大的正值, 表明甲醇、乙醇和丙醇都是PVP的良溶剂, 并且丙醇对PVP的溶剂化能力比甲醇和乙醇更强.

在PVP的甲醇、乙醇和丙醇溶液中加入GC后, A_2 明显减少, 而 \overline{M}_{app} 却随着GC加入量的增加而依次增大. 这是由于GC分子里的双胺基与PVP分子吡咯烷酮环上的氧形成络合物, 使PVP发生去溶剂化作用的缘故. 由表2可见, 在相同GC浓度下, PVP—GC络合物 \overline{M}_{app} 的增重百分数按甲醇、乙醇和丙醇顺序依次增加, 表明在丙醇中GC与PVP络合能力最大, 因而引起PVP的去溶剂化作用最明显, 这与 A_2 按甲醇、乙醇和丙醇顺序依次递减的结果是一致的.

表1 PVP在醇和醇-GC溶液中的静态和动态光散射参数
Tab.1 The static and dynamic light scattering parameters
of PVP in alcohol and alcohol-GC solutions

溶 剂	dn/dc (ml/g)	$n_{25}^{\circ}\text{C}$	$\eta_{25}^{\circ}\text{C}$ (cp)	\overline{M}_w (g/mol)	$A_2 \times 10^4$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}/\text{g}^2$)	$D_T^0 \times 10^7$ (cm^2/s)	K_d (ml/g)	R_h (\AA)
甲 醇	0.180	1.326 ^[9]	0.530 ^[10]	92000	6.94	4.00	28.04	103
甲醇+ 0.33N GC	0.174	1.334	0.656	103000	6.25	3.62	6.35	92
乙 醇	0.154	1.358 ^[9]	1.095 ^[10]	93000	7.34	1.84	38.02	107
乙醇+ 0.1N GC	0.150	1.361	1.179	97000	6.15	1.89	37.22	98
乙醇+ 0.33N GC	0.145	1.365	1.321	110000	4.43	1.74	19.15	95
丙 醇	0.135	1.382 ^[9]	1.990 ^[10]	91000	7.74	0.99	62.79	111
丙醇+ 0.1N GC	0.129	1.383	2.102	100000	5.65	1.07	48.93	97
丙醇+ 0.33N GC	0.124	1.389	2.405	129000	3.64	0.96	26.83	94

表2 PVP及其络合物的 \overline{M}_w

Tab.2 \overline{M}_w of PVP and its PVP-GC complexes

溶 液	$\overline{M}_w 10^{-4}$ (g/mol)	分子量增重 (%)	溶 液	$\overline{M}_w 10^{-4}$ (g/mol)	分子量增重 (%)
PVP/甲醇	9.2		PVP/乙醇+0.33N GC	11.0	18.28
PVP/甲醇+0.33N GC	10.3	11.95	PVP/丙醇	9.1	
PVP/乙醇	9.3		PVP/丙醇+0.1N GC	10.0	9.89
PVP/乙醇+0.1N GC	9.7	4.3	PVP/丙醇+0.33N GC	12.9	41.76

R_h 和 A_2 的变化PVP在不同的醇和醇-GC溶液中趋势一致,当PVP与GC形成络合物时,同样由于去溶剂化作用,使大分子线团卷缩, R_h 减少(表1)。这种一致性显示出流体力学半径同样是高聚物溶剂化程度的量度。

K_d 与静态热力学参数 A_2 有关,也和动态扩散的影响因素流体力学体积(V_h)和分子量(M)有关,还受溶液中PVP的偏比体积(\bar{v})的影响^[11]。PVP的不同醇溶液, K_d 变化与 A_2 一致(表1),这种现象可认为在稀溶液中,当溶剂为良溶剂时,高分子链呈扩展状态, A_2 对 K_d 起主要作用。而PVP的同一醇溶液,加入GC,由于形成PVP-GC络合物,去溶剂化作用较 V_h 对 K_d 的影响明显,因此 K_d 的变化仍与 A_2 一致。但是,PVP在不同醇溶液中当外加GC且浓度相同,则 K_d 的变化与 A_2 相反,这可认为是PVP-GC络合物的形成,使 R_h 减少, V_h 下降和 \overline{M}_{app} 增大,这些动态扩散的影响因素较静态的去溶剂化作用而引起 A_2 下降的影响更明显,所以导致 K_d 按甲醇、乙醇和丙醇的顺序依次增

大。

表3可以看到PVP在不同醇中的 $[\eta]$ 几乎为一常数,这与 $\overline{M_w}$ 测定结果一致。反映PVP分子和溶剂分子相互作用的 $k_H[\eta]^2$ 则按甲醇、乙醇和丙醇顺序依次增大,与 A_2 及 K_d 变化一致。 $k_H[\eta]^2$ 越大,表明PVP溶剂化程度越好^[12],这是与实验事实相符的。

PVP的同种醇溶液,随着GC的加入,络合物的形成,在光散射测量中, $\overline{M_{app}}$ 增加, R_h 减少, A_2 和 K_d 下降;而在粘度法测量中,同样有 $[\eta]$ 和 $k_H[\eta]^2$ 减少的现象。当GC量相同时,PVP在不同醇中的 $[\eta]$ 和 $k_H[\eta]^2$ 的变化分别与相应动态光散射中的 R_h 和 K_d 的变化相同。表明受流体力学影响因素为主时,这些参数的变化是一致的。

表3 PVP在醇和醇-GC溶液中的 $[\eta]$ 和 $k_H[\eta]^2$

Tab.3 $[\eta]$ and the Huggins constants ($k_H[\eta]^2$) of PVP in alcohol and alcohol GC solutions

溶 液	$[\eta]$ (ml/g)	$k_H[\eta]^2$	溶 液	$[\eta]$ (ml/g)	$k_H[\eta]^2$
PVP/甲醇	0.33	3.73	PVP/乙醇+0.33N GC	0.28	4.23
PVP/甲醇+0.33N GC	0.307	3.66	PVP/丙醇	0.34	6.56
PVP/乙醇	0.34	5.25	PVP/丙醇+0.33N GC	0.29	4.34
PVP/乙醇+0.1N GC	0.31	4.26			

参 考 文 献

- [1] Meenakshi Maruthamuthu and Meenakshi sobhana *J. polym Sci., Polym Chem. Ed.*, 17 (1979),
- [2] P. Bandyopadhyay and F. Rodriguez. *Polymer*, 13 (1972), 3, 119-123.
- [3] L. A. Bimendina, V. V. Roganov, and E. A. Bekturov, *J. polym Sci. Symposium*, 44 (1974), 65-74.
- [4] Ligia Gargallo and Dcodato Radic, *Polymer*, 24 (1983), 1, 91-94.
- [5] H., Yamakawa, *Modern Theory of Polymer Solutions*, Harper and Row, New York, 1971, 186-199.
- [6] Er. Gulari, Es. Gulari, Y. Tsunashima and B. Chu, *Polymer*, 20 (1979), 347.
- [7] B.J. Berne and Pecora, *Dynamic Light Scattering with Applications to Chemistry, Biology and Physics*, Wiley-Interscience, New York, 1976, 38-89.
- [8] H., Yamakawa, *Modern Theory of Polymer Solutions*, Harper and Row, New York, 1971, 261-264.
- [9] M. B. Huglin, *Light Scattering from Polymer Solutions*, Acad. Press, London and New York, 1972, 28-33.
- [10] Robert C. Weast, Melvin. Astle, etc., *CRC Hand Book of Chemistry and Physics*, CRC Press, 63rd Ed. 1982-1983, F41-46.

- [11] K. Venkataswamy and A. M. Jamieson, *Macromolecules.*, 19 (1986). 124-133.
[12] B. 沃尔默特著, 黄家贤译, 高分子化学基础, 化学工业出版社, 1986, 242-250.

The Static and Dynamic Properties of Poly (n-vinyl-pyrrolidone) in Alcohol Solutions

Liang Guomei Liang Xuewei Feng Rongyin

Abstract

The interaction of poly(n-vinyl-pyrrolidone) (PVP) having $\overline{M}_w = 8.8 \times 10^4$ with alcohols was investigated by means of laser light scattering. A comparison of the results with those of viscosimetry was made. It was found that addition of denaturing agent guanidine chloride (GC) into the studied systems leads to a higher apparent molecular weight, a lower hydrodynamic radius and $[\eta]$ owing to the formation of complex PVP-GC, and causes marked changes in second Virial coefficient, second diffusion virial coefficient and Huggins constant.

Keywords laser light scattering, poly(n-vinyl-pyrrolidone), guanidine chloride, hydrodynamic radius

· 简讯 ·

水溶性涤纶片基固体感光树脂

水溶性涤纶片基固体感光树脂印刷版, 是国家经委印刷器材装备‘六五~七五’攻关项目, 是我国急需解决的印刷新版材。我校高分子研究所在珠江印刷厂建立了中试基地, 采用80年代先进技术和国产原材料, 解决了高粘度的感光树脂液配制、消泡、树脂层与片基的粘结及版材平整光洁的难关。制得的版材其曝光速度、冲洗显影性能和分辨率、耐印率等主要性能指标已接近日本同类产品NAPP版的水平。使用单位反映良好。经广州市标准计量局检验, 完全符合广州企业Q/QB293—87标准, 并通过了中试投产技术签定。