

离子聚合物 (Ionene) 溶液性质的研究

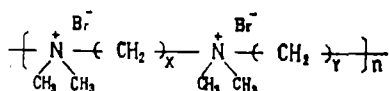
李卓美 张雪馨 卢沛理 陈远沛 钟垣真

(高分子研究所)

摘要

合成了四种离子聚合物2,6Br、2,10Br、6,10Br和6,6Br。用小角激光光散射法测定前三种的分子量,并在0.4M KBr水溶液中,于30°C确定它们的分子量和特性粘数的关系。表明它们都呈柔顺无规线团,电荷分布没有明显影响。计算了2,10Br和6,10Br的自由旋转链尺寸、在0.4M KBr水溶液中的分子尺寸和无干扰尺寸,从而算得它们的扩张因子和内阻因子。发现其扩张因子均接近1;6,10Br的内阻因子与文献报导的3.4Br和6.6Br的基本相同,而2,10Br的较小。并且发现随着KBr浓度的增加,2,10Br的 $[\eta]$ 比6,10Br的 $[\eta]$ 下降较快。认为这些现象与主链上-CH₃的分布有关,提出疏水微区的概念。确定了这四种离子聚合物在水中30°C的特性粘数和分子量的关系,其参数 a 接近于2,反映它们在无外加盐的情况下,都呈刚性棒状,电荷分布对其形态没有明显影响。

离子聚合物(Ionene)是指主链带有一 $\overset{+}{\text{N}}$ 基团的聚电解质,也称为聚铵盐。例如



简写为 x, y Br (指溴化物)。 $x = y$ 为对称型, $x \neq y$ 为非对称型,分别在1933年⁽¹⁾和1941⁽³⁾首先合成。近年文献报道还合成了芳香型^(3,4)和侧基是长链的离子聚合物⁽⁵⁾,后者又称为阳离子聚皂(Cationic polysoap)。

1941年以后,关于离子聚合物应用的专利文献不断涌现^(6,8)。其中最引人注目的是它们具有生物活性,可以杀菌、抗病毒和对癌细胞有抑制作用,对此Rembaum曾作过系统总结^(9,10)。

离子聚合物的生物活性及其许多应用均与其溶液性质有密切关系。关于离子聚合物溶液性质的研究,国内未见报道,国外文献报道也不多。由于这类高分子的链结构比较规整,主链上的电荷分布可以随选择不同的单体而任意改变,把它们作为研究电荷密度对聚电解质溶液性质的影响的模型化合物是颇为合适的。1972年Casson和Rembaum⁽¹¹⁾

本文于1982年10月收到。

对6.6Br和3.4Br_r = 溶液作过研究,发现电荷密度对它们在溶液中的形态和粘度行为影响不大。我们认为6.6Br和3.4Br是对称或近似对称型的离子聚合物,可能有其共性,但对非对称型,上述结论是否适用,还有待进一步探讨。并且离子聚合物主链每个N原子上都有两个疏水甲基,疏水基团的分布对离子聚合物的形态和粘度性质是否有影响,文献^[11]没有提及。因此,开展离子聚合物溶液性质的研究有其实用上和理论上的意义。为此,我们合成了一系列不同分子量的非对称型离子聚合物,考察其电荷分布和疏水基团分布的不均匀性对溶液性质的影响。

实验部份

四甲基己二胺参照文献^[12]的方法合成。1.6-二溴己烷和1.10-二溴癸烷参照文献^[13]的方法合成。四甲基乙二胺、甲醇、二甲基甲酰胺、苯和丙酮均为分析试剂。蒸馏水重蒸馏两次使用。

二胺和二溴按一定摩尔比在DMF-CH₃OH混合溶剂中进行反应,控制单体的浓度可得不同分子量的离子聚合物^[14]。

分子量是用KMX-6小角激光光散射光度计测定。 $\lambda = 6328 \text{ \AA}$, $\theta = 4.96^\circ$, $t = 26^\circ\text{C}$, 以0.4M KBr为溶剂,溶液经0.22 μm 的GS型滤纸直接注入样品池,不需另外纯化。

$\frac{dn}{dc}$ 用KMX-16仪测定, $\lambda = 6328 \text{ \AA}$, $t = 26^\circ\text{C}$ 。0.4M KBr溶液的折光率n用钠光($\lambda = 5890 \text{ \AA}$)测定, $t = 29^\circ\text{C}$ 。

粘度用乌氏粘度计于30 $^\circ\text{C}$ 测定。

结果和讨论

1. 离子聚合物的鉴定与溶解性质

表1 离子聚合物的元素分析

x,y	计算值(重量%)					实验值(重量%)					
	C	H	N	Br	C/N	C	H	N	Br	C/N	N/Br*
2,6	40.02	7.84	7.75	44.37	5.16	41.66	8.27	5.92	34.08	7.04	0.99
2,10	46.16	8.72	6.73	38.39	6.86	44.11	8.71	6.36	37.07	6.94	0.99
6,10	50.83	9.39	5.93	33.84	8.57	47.89	9.04	5.52	31.34	8.68	1.01
6,6	46.16	8.72	6.73	38.39	6.86	43.13	8.74	6.23	35.88	6.92	1.01

*原子数比

合成的2.6Br、2.10Br、6.10Br和6.6Br四种聚合物元素分析结果见表1。由于这类聚合物吸水性极强,恒重十分困难,所以C、N、Br的含量均偏低,只有H相对地偏高,但C/N、的实验值与计算值相吻合。N/Br(原子数比)实验值等于1,说明二胺与

二溴之间已反应生成季胺盐— $\overset{+\text{Br}^-}{\text{N}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$



图 1 至图 4 分别是聚合物和单体的红外光谱。可以看到，在单体图谱中，

来自 $-N \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{matrix}$ 的 CH 伸展振动 (2800 厘米⁻¹) 和来自 $-CH_2Br$ 的 CH_2 伸展振动 (1240 厘米⁻¹) 和 C-Br 振动 (550 厘米⁻¹) 在聚合物谱中消失，而出现了一 $CH_2-\overset{+}{N}-$ 的 CH 扭曲振动 (1420 厘米⁻¹)，说明已形成正氮离子聚合物⁽¹⁵⁾。

进行了 2,10Br、6,6Br 和 6,10Br 三种聚合物 (吸水性很强的白色粉末) 在各种溶剂中的溶解性试验。在表 2 和表 3 比较了单体和聚合物的溶解性质。三种单体都易溶于丙酮和 DMF，二溴癸烷不溶于水和甲酰胺。但三种离子聚合物都易溶于水与甲酰胺而不溶于丙酮和 DMF。聚合物的溶解性质与单体迥然不同，显示出四价铵盐的特征。



图 1、聚合物的红外光谱 (1. 2-6, 2. 6-6, 3. 2-10, 4. 6-10)

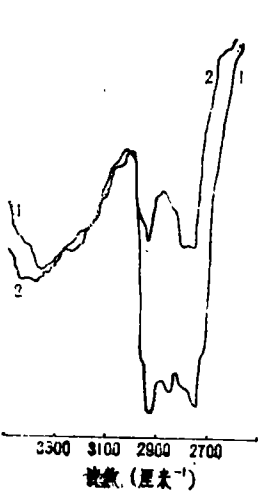


图 2 二胺的红外光谱 (1. 1,6四甲基已二胺, 2. 1,2四甲基乙二胺)

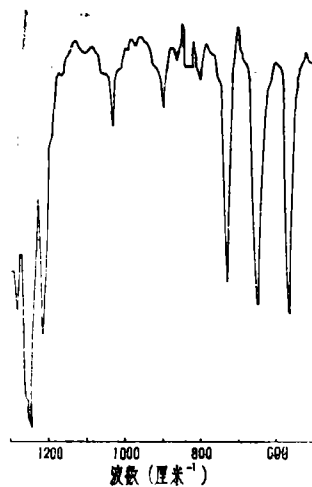


图 3. 1,6 二溴己烷的红外光谱

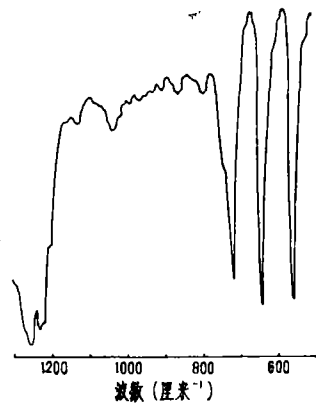


图 4. 1,10 二溴癸烷的红外光谱

表2 单体的溶解性

单体	溶剂	水	甲酰胺	甲醇	乙醇	DMF MeoH (4:1)	DMSO	DMF	丙酮
	二溴癸烷		×	×	×	√	√	×	√
四甲基乙二胺		√	√	√	√	√	√	√	√
四甲基己二胺		√	√	√	√	√	√	√	√

(×): 不溶, (×): 难溶, (√): 可溶

表3 离子聚合物的溶解性

溶剂	水	甲酰胺	甲醇	乙醇	DMF MOeH (4:1)	DMSO	DMF	丙酮	苯
溶度参数 (卡/厘米 ³) ^{1/2}	23.4	19.2	14.5	12.7	12.6	12.0	12.1	10.0	9.15
6.10Br	I	√	√	√	√	√	×	×	×
	II	√	√	√	√	√	×	×	×
6.6Br	I	√	√	√	×	×	×	×	×
	II	√	√	√	×	×	×	×	×
2.10Br	I	√	√	×	×	×	×	×	×
	II	√	√	×	×	×	×	×	×

表3中画出近似对角的阶梯线, 左边全部为可溶, 右边为不溶或难溶。很明显, 各种溶剂溶解能力的大小与其溶度参数 δ 有关。 δ 大的(如水和甲酰胺)对三种离子聚合物都能溶解, δ 小的(如DMF、丙酮和苯)完全不具有溶解能力。

表3还表明: 三种聚合物在有机溶剂中的溶解性明显不同。6.10Br易溶于多种溶剂中, 而2.10Br只溶于 δ 大的溶剂中。可能是因为2.10Br链的部分区域中电荷密度大, δ 较小的溶剂分子难于钻入这些区域中把链段撑开。6.6Br的溶解性也较差, 可能由于其链结构对称, 易于密堆积生成结晶所造成。

2. 分子量和特性粘数的关系

二胺与二溴之间的聚合属活性聚合, 产物的分子量分布比较窄, 一般 $\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} < 2$, 所以没有分级即进行光散射测定。

用光散射法测定聚电解质的分子量时，常加入小分子的盐，以抑制聚电解质效应。Vrigo和Overbeek⁽¹⁶⁾指出，在盐存在下，用恒浓法测定 $\frac{dn}{dc}$ 算得的聚电解质的分子量为

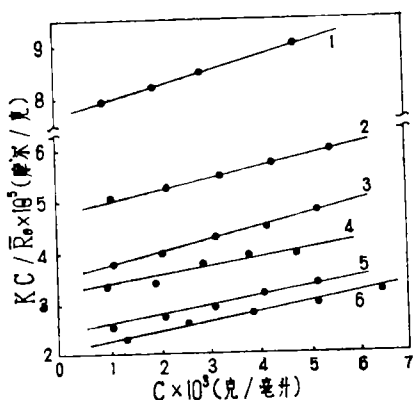


图5. 6.10Br的 $KC/\bar{R}_\theta \sim C$ 图
($\bar{M}_w \times 10^{-4}$, 编号1~6分别为
1.28, 2.06, 2.76, 3.01,
3.99, 4.66)

表观分子量 M^* ，而用恒位法测定 $\frac{dn}{dc}$ 算得的分子量为真实分子量 M 。Casson和Rembaum⁽¹¹⁾已用实验证明对于3.4Br，以0.4M KBr为溶剂时， $M^* = M$ ，并且推广用于6.6Br。我们测定分子量时，也是以0.4M KBr为溶剂，用恒浓法测得 $\frac{dn}{dc}$ 。

根据公式

$$\frac{KC}{R_\theta} = \frac{1}{M_w} + 2A_2C$$

以 $\frac{KC}{R_\theta}$ 对C作图，均得线性较好的直线，

以6.10Br为例如图5所示。由此算得的结果列于表4。A₂随分子量变化没有一定规律性，与3.4Br和6.6Br情况⁽¹¹⁾相似。

2.10Br的A₂出现负值，与许多水溶性聚合物的光散射测定结果类似⁽¹⁷⁾。

表4 聚合物在0.4MKBr中的 $\frac{dn}{dc}$, \bar{M}_w , A₂和 $[\eta]$

x, y	$[\eta]$	dn/dc	$\bar{M}_w \times 10^{-4}$	A ₂ × 10 ⁴
2.6	0.076	0.1622	0.81	6.57
	0.085	0.1614	0.98	6.49
	0.115	0.1621	1.34	12.0
	0.193	0.1547	1.75	18.1
2.10	0.060	0.1635	0.50	-25.7
	0.102	0.1709	1.18	-1.37
	0.117	0.1724	1.52	-1.97
	0.127	0.1664	1.78	16.1
6.10	0.160	0.1669	1.28	12.9
	0.218	0.1638	2.06	10.1
	0.246	0.1628	2.76	11.1
	0.264	0.1528	3.01	7.63
	0.313	0.1686	3.99	8.77
	0.346	0.1699	4.66	8.56

关系式

$$[\eta] = KM^a$$

的参数列于表5和图6, 2.10Br和6.10Br与3.4Br和6.6Br⁽¹¹⁾相似, a在0.58-0.61之间, 都是柔顺无规线团的特征, 说明在0.4MKBr中, 各种电荷密度的离子聚合物主链上的正电荷已被充分屏蔽, 粘性行为与中性高分子相同。2.6Br的a等于1.33, 与6.6Cl在0.4MKCl⁽¹¹⁾中相似, 反映2.6Br链内旋受阻较大, 处于柔顺分子与刚性分子之间的状态。

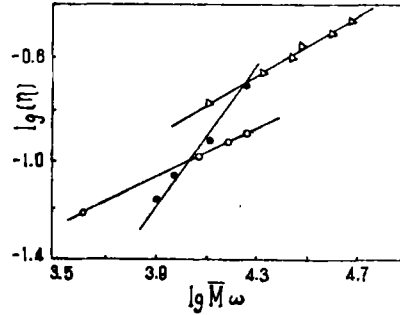


图6. lg[η]~lg M_w图
(•2.6Br, ○2.10Br, △6.10Br,
溶剂为0.4MKBr)

表5 [η]=KM^a式中的参数值

x,y	溶剂	°C	K	a	\hat{r}
2.6	0.4MKBr	30	1.50×10^{-6}	1.33	
2.10	0.4MKBr	30	3.85×10^{-6}	0.59	0.99
6.10	0.4MKBr	30	6.26×10^{-6}	0.59	0.99
3.4	0.4MKBr	25	2.94×10^{-4}	0.61	
6.6	0.4MKBr	25	6.22×10^{-4}	0.58	文献 ⁽¹¹⁾
6.6Cl	0.4MKCl	25	1.02×10^{-5}	1.00	

• \hat{r} 指相关系数

3、0.4MKBr溶液中聚合物的分子尺寸

(1) 无干扰链的均方末端距 $\langle r_0^2 \rangle$

对柔顺线性高分子, 其[η]和M服从Stockmayer—Fixman方程⁽¹⁸⁾

$$[\eta]/M^{1/2} = K_0 + 0.51\phi BM^{1/2} \quad (1)$$

其斜率与截距见图7与表6。由于式(1)对非柔顺分子(a≥1)不适用⁽¹⁹⁾, 故表6没有包括2.6Br的数据。

表6 Stockmayer—Fixman参数

x,y	溶剂	$K_0 \times 10^4$	$0.51\phi B \times 10^6$
2.10	0.4MKBr	7.32	1.71
6.10	0.4MKBr	13.5	1.08

$\langle r_0^2 \rangle$ 用下式计算⁽²⁰⁾

$$\langle r_0^2 \rangle = \left(\frac{K_0}{\phi}\right)^{2/3} M \quad (2)$$

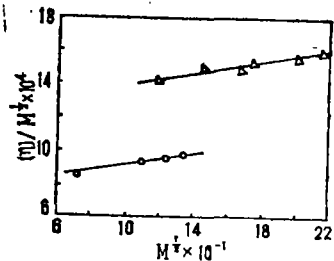


图7. Stockmayer—Fixman
关系图(○2.10Br, △6.10Br)

(2)在0.4M KBr溶液中链的均方末端距 $\langle r^2 \rangle$

$$\langle r^2 \rangle = \left(\frac{[\eta]M}{\phi} \right)^{2/3} \quad (3)^{(20)}$$

(3) 无内旋位阻链的均方末端距 $\langle r_f^2 \rangle$

$$\langle r_f^2 \rangle = nl^2 \left[\frac{1 + \cos\theta}{1 - \cos\theta} \right] \quad (4)^{(21)}$$

对离子聚合物, 取平均链长 $l = 1.52 \text{ \AA}$, $\theta = 71^\circ$, $n = \frac{M}{M_0} b$, M 是聚合物的分子量, M_0 是结构单位的分子量, b 是一个结构单位中的主链键数。

根据式(2)(3)(4)算得的末端距列于表7。

从表7看到, 扩张因子 $\alpha = \frac{\langle r^2 \rangle^{1/2}}{\langle r_0^2 \rangle^{1/2}}$ 在所研究的分子量范围内几乎不随分子量和

表7 离子聚合物在0.4M KBr中的分子尺寸

x, y	$\bar{M}_w \times 10^{-4}$	$\langle r_0^2 \rangle^{1/2}$ (\AA)	$\langle r^2 \rangle^{1/2}$ (\AA)	$\langle r_f^2 \rangle^{1/2}$ (\AA)	$\frac{\langle r^2 \rangle^{1/2}}{\langle r_0^2 \rangle^{1/2}}$	$\frac{\langle r_0^2 \rangle^{1/2}}{\langle r_f^2 \rangle^{1/2}}$
2.6	0.81		66	32		
	0.98		73	35		
	1.34		90	41		
	1.75		117	47		
2.10	0.50	49	52	27	1.06	1.81
	1.18	76	83	42	1.09	1.81
	1.52	87	95	48	1.09	1.81
	1.78	94	102	52	1.09	1.81
6.10	1.28	98	99	47	1.02	2.07
	2.06	124	129	60	1.04	2.07
	2.76	143	148	69	1.03	2.07
	3.01	150	156	72	1.04	2.07
	3.99	172	181	83	1.05	2.07
	4.66	184	197	90	1.06	2.07
3.4*	3.57	136	144	65	1.06	2.09
6.6*	1.32	95	103	45	1.08	2.11

• 文献值⁽¹¹⁾

聚合物的电荷密度而改变, 其数值稍大于1, 表明0.4M KBr对这些离子聚合物还是良溶剂, 但溶液已接近 Θ 状态。表5列出的 α 值稍大于 $\frac{1}{2}$, 也同样反映这一事实。

从表7看到, 内阻因子 $\sigma = \frac{\langle r_0^2 \rangle^{1/2}}{\langle r_f^2 \rangle^{1/2}}$ 在1.8-2.1之间, 表明它们内旋受阻程度可以与聚异丁烯($\sigma = 1.93^{(22)}$)相比。显然, 这是由于N原子上两个 $-CH_3$ 的空间位阻所造成的。

为了考察 $-CH_3$ 分布对离子聚合物链柔顺性的影响,对在主链键数相同的条件下各

聚合物 r_0^2 之比进行比较。由 $M = \frac{n \cdot M_0}{b}$ 及(2)式有:

$$\langle r_0^2 \rangle = \left(\frac{K_0}{\phi} \right)^{2/3} \cdot n \cdot M_0 / b \tag{5}$$

当两个聚合物的 n 相等时,

$$\frac{\langle r_0^2 \rangle_1}{\langle r_0^2 \rangle_2} = \left(\frac{K_{0,1}}{K_{0,2}} \right)^{2/3} \cdot \frac{(M_0/b)_1}{(M_0/b)_2} \tag{6}$$

根据式(6)计算得下列比值(3.4Br和6.6Br的 K_0 取自文献[11]):

$$\begin{aligned} \frac{\langle r_0^2 \rangle_{6.10}}{\langle r_0^2 \rangle_{6.6}} &= 0.98 & \frac{\langle r_0^2 \rangle_{6.10}}{\langle r_0^2 \rangle_{3.4}} &= 0.98 & \frac{\langle r_0^2 \rangle_{3.4}}{\langle r_0^2 \rangle_{6.6}} &= 0.99 \\ \frac{\langle r_0^2 \rangle_{6.10}}{\langle r_0^2 \rangle_{2.10}} &= 1.33 & \frac{\langle r_0^2 \rangle_{6.6}}{\langle r_0^2 \rangle_{2.10}} &= 1.37 & \frac{\langle r_0^2 \rangle_{3.4}}{\langle r_0^2 \rangle_{2.10}} &= 1.37 \end{aligned}$$

可以看到,当主链键数相同时,3.4Br、6.6Br和6.10Br之间的比值接近于1,说明聚电解质效应被抑制后,主链上电荷密度的变化对无干扰链的分子尺寸没有显著影响。但是2.10Br的 $\langle r_0^2 \rangle$ 明显地比其它聚合物的小,与表7所列2.10Br较小的 σ 相吻合。估计这些现象与 $-CH_3$ 在主链上的分布有关。在2.10Br分子中,最接近的两个氮原子之间只隔两个亚甲基, $-CH_3$ 密度较大,形成疏水微区(hydrophobic domain),如图8(a)所示的I区和II区。由于 $-CH_3$ 的位阻,显然I区和II区内链段是不易弯曲的,但是两个疏水微区之间被 $-(CH_2)_{10}$ 所连结, $-(CH_2)_{10}$ 包含11个链,比一般统计链段所包含的键数还要多,完全可以作自由旋转。不妨把2.10Br链用一个等效模型来示意(图8(b));这样,藉着柔顺链的蠕动和疏水微区之间的范德华引力就有可能使链卷曲得更密集[如图9(a)]。6.6Br链中疏水微区中 $-CH_3$ 密度比2.10Br的小,连结疏水微区的链又不及2.10Br的柔顺,因此它的卷曲程度就不如2.10Br[如图9(b)所示]。至于6.10Br和3.4Br,前者的疏水

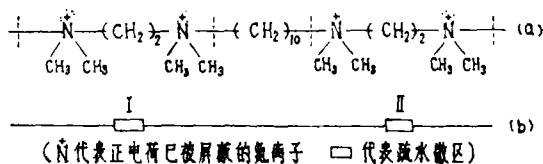


图8. 2.10Br链疏水微区示意图

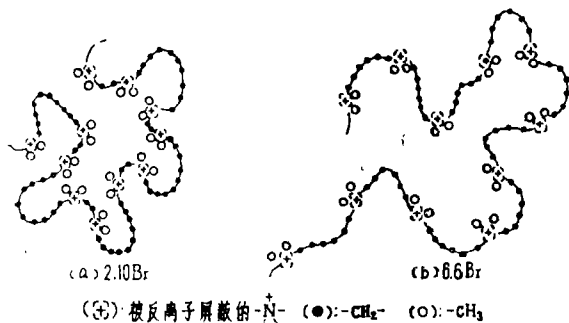


图9 离子聚合物在0.4M KBr中的分子形态模型

区中 $-CH_3$ 密度不够大,后者连结疏水区的链又不够长,疏水区之间的相互作用就不明

显,所以它们比 2.10Br 链扩张一些就不难理解了。总的来说,聚电解质效应被抑制后,疏水基团的分布是影响聚电解质分子尺寸的一个重要因素。当分子链中部份区域的疏水基团密集程度大、利于形成疏水微区,且连结微区间的链较长并有足够柔顺性时,疏水侧基之间的亲合作用就能充份发挥出来,对分子形态产生较明显影响。

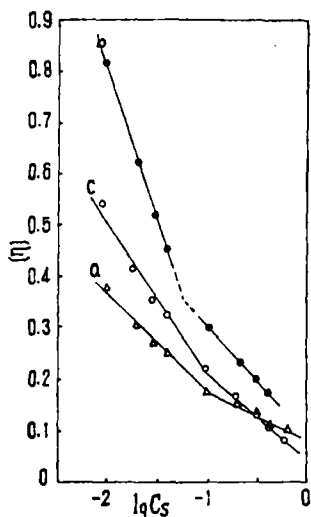


图10. 2.10Br与6.10Br的 $[\eta]$ 与KBr浓度 C_s 的关系
 $(\bar{M}_w \times 10^{-4}: 0.2, 10Br 1.33; 6.10Br 0.80; 6.10Br 1.35)$

为进一步证实所提出的疏水微区概念,对溶剂由0.01MKBr过渡到0.4MKBr时,主链键数为305的6.10Br与主链键数为448的2.10Br的 $[\eta]$ 的变化(图10的a和c曲线进行了比较。当 $C_s = 0.01M$ 时, $[\eta]_c > [\eta]_a$,但随着 C_s 增大,2.10Br的 $[\eta]$ 下降较快, $C_s > 0.3MKBr$ 时,2.10Br的 $[\eta]$ 已明显比6.10Br的小,这反映前者的卷曲程度更大,与上述疏水微区的分析完全吻合。

作为旁证,我们还比较了两种不同分子量的6.10Br的 $[\eta] \sim \lg C_s$ 关系(见图10的a,b曲线)。a的分子量大于b的分子量,而b的分子量与2.10Br的相近。结果表明:在整个 C_s 范围内, $[\eta]_a < [\eta]_b$ 。这说明 $C_s > 0.3MKBr$ 时 $[\eta]_c < [\eta]_b$ 不是由于分子量不同造成的,而只能是疏水基团的分布不同造成的。从而证实了疏水微区的概念。至于 $[\eta] \sim \lg C_s$ 曲线出现折点的问题,我们将另文讨论。

4、在没有外加盐的溶液中离子聚合物的形态

在纯水介质中,离子聚合物的 $\eta_{sp}/C - C$ 曲线显示它们都具有典型的聚电解质的特征。以6.10Br为例(图11),根据Fuoss方程⁽²³⁾

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = \frac{A}{1 + B\sqrt{C}} + D \quad (7)$$

由于 $A \gg D$,得 $A = (\frac{\eta_{sp}}{C})_{C \rightarrow 0} = [\eta]$ 。在较高浓度范围内测定D值,代入式(7)移项得

$$\frac{1}{\frac{\eta_{sp}}{C} - D} = \frac{1}{A} + \frac{B}{A}\sqrt{C} \quad (8)$$

以 $1/(\frac{\eta_{sp}}{C} - D)$ 对 \sqrt{C} 作图(图12),截距的倒数即为A。A与 \bar{M}_w 的关系见表8与图13

(6.6Br的文献值⁽¹¹⁾也同时列入),与我们的结果基本相符。有趣的是这四种离子聚合物的A($= [\eta]$)随分子量的变化都是以平方而增加的,说明它们在纯水中都是刚性棒状,电荷分布对其形态没有明显影响。

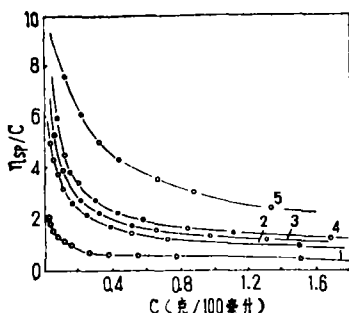


图11. 6,10Br在水中的比浓粘度曲线

$\bar{M}_w \times 10^{-4}$: (1)0.80, (2)2.06, (3)2.70, (4)3.22, (5)4.66

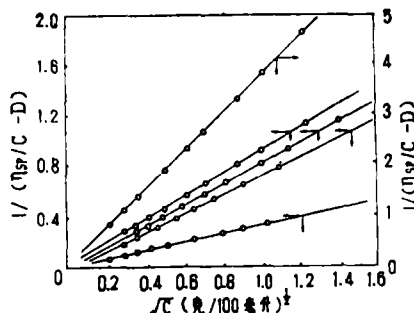


图12. 6,10Br的Fuoss方程图
(各样品分子量与图11同)

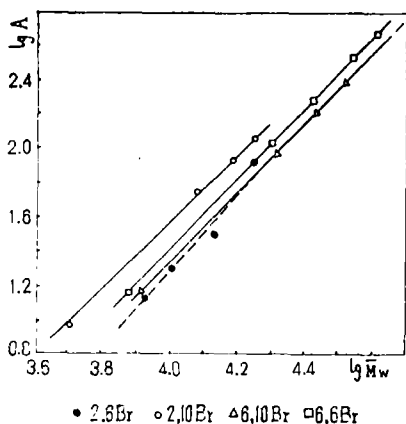


图13. $\lg A \sim \lg \bar{M}_w$ 图
(未加KBr)

表8 Fuoss参数A与 \bar{M}_w 关系

x, y	A与 \bar{M}_w 的关系
2.6	$A = 3.4 \times 10^{-8} M^{2.2}$
2.10	$A = 9.1 \times 10^{-7} M^{1.9}$
6.10	$A = 2.3 \times 10^{-7} M^{2.0}$
6.6	$A = 2.0 \times 10^{-7} M^{2.0}$
6.6*	$A = 2.3 \times 10^{-7} M^{2.0}$

*文献值⁽¹¹⁾

表9列出当溶剂从纯水改变为0.4MKBr时,主链键数n相近的离子聚合物的特性粘数的变化。在水中它们都是刚直链, A值约等于100;加入KBr后,2.10Br的 $[\eta]$ 明显地比6.6Br和6.10Br小得多,反映它的卷曲程度最大。这个结果与上述疏水微区的分析完全吻合。2.6Br的链最短,但在0.4MKBr中 $[\eta]$ 却比2.10Br还要大得多,反映它在盐溶液中卷曲程度远远不如其它三种聚合物,这与表5的结果也是一致的。

表9 加盐前后溶液特性粘数的比较

x, y	$\bar{M}_w \times 10^{-4}$	n	A	$[\eta]_{0.4MKBr}$
2.6	1.75	483.6	83	0.193
2.10	1.78	599.3	111	0.127
6.10	2.06	785.9	100	0.219
6.6	1.97	663.3	111	0.192

致谢: 单体红外光谱由本所潘纯华同志测定, 聚合物红外光谱和元素分析由中国科

学院化学研究所测定。光散射测定分子量在石油勘探开发科学研究院朴昌浩同志热情帮助下完成。在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] Marvel et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 55(1933), 1977.
- [2] Kern et al., *J. Prakt. Chem.*, 159(1941), 14.
- [3] *C. A.*, 90, 39301g.
- [4] *Ibid.*, 85, 145117h.
- [5] Anthony, J. Sonnessa, William Cullen, Paul Ander, *Macromol.*, 13(1980), 195.
- [6] *C. A.*, 85, 34841v; *ibid.*, 91, 21417k.
- [7] *Ibid.*, 86, 24443y; *ibid.*, 83, 115993n.
- [8] *Ibid.*, 81, 137322y; *ibid.*, 84, 184941w.
- [9] Rembaum, A., *Applied Polym. Symposia*, 22 (1973) 99.
- [10] Rembaum, A., *Polyelectrolytes and Their Applications*, Vol. 2, 1975, 163.
- [11] Casson, D., Rembaum, A., *Macromol.*, 5 (1972), 1, 75.
- [12] Stanley et al., *J. Org. Chem.*, 36(1971), 6, 829.
- [13] Vogel, A. I., *A Textbook of Practical Org. Chem.*, 1956, 271.
- [14] Rembaum, A., Noguchi, H., *Macromol.*, 5 (1972), 3, 261.
- [15] Hiroka et al., *J. Polym. Sci.* 16 (1978), 401.
- [16] Virij, A., Overbeek, J. Th. G., *J. Coll. Sci.*, 17 (1962), 570.
- [17] KMX-9 应用说明, LS4, LS9.
- [18] Stockmager, W. H., Fixman M., *J. Polym. Sci., Part c*, (1963) 1, 137.
- [19] Flory, P. J., *Makromol. Chem.*, 98 (1966), 128.
- [20] Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*, 1953, 611—312.
- [21] *Ibid.*, P, 414—415.
- [22] *Ibid.*, P, 618.
- [23] Fuoss, R. M., Cathers, G. I., *J. Polym. Sci.*, 4 (1949), 97.

Studies on the Solution Properties of Ionenenes

Li Zhuomei Zhang Xuexin Lu Peili

Chen Yuanpei Zhong Yuanzhen

Abstract

Four ionenes 2.6Br, 2.10Br, 6.10Br and 6.6Br have been prepared. The molecular weights of the former three have been determined with low angle laser light scattering method and their correlations with the intrinsic viscosities in 0.4M KBr aq. solution have been determined at 30°C. The unperturbed dimensions, expansion factors and characteristic ratios of 2.10Br and 6.10Br have been calculated. It was found that the expansion factors of both ionenes approximated to unity while the characteristic ratio of 2.10Br was obviously less than that of 6.10Br which equaled to 2, similar to the results found by Rembaum for 3.4Br and 6.6Br ionenes. Moreover the $[\eta]$ of 2.10Br decreased more rapidly than that of 6.10Br when the concentration of added salt increased. These phenomena were supposed to be related to the distribution of methyl groups along the main chain of the polymer. A new concept of "hydrophobic domain" has been proposed for the interpretation. When the polyelectrolytes' effects were suppressed, the distribution of hydrophobic side groups would become a dominant factor being influential in the molecular conformation.

The Mark—Houwink relations $[\eta] = KM^a$ of the four ionenes have been obtained in aq. solution without added salts at 30°C. It was very interesting to find that the parameter a 's were almost equal to 2. That meant the chains of ionenes were nearly rigid independently of the charge density of the chain in aq. solution without salts.