

原子力显微镜分析聚二甲基二烯丙基铵盐的吸附和絮凝行为:反离子的影响

田秉晖, 吴晓清, 栾兆坤*, 彭先佳

(中国科学院生态环境研究中心环境水化学国家重点实验室, 北京 100085)

摘要:通过对聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDADMAC)改性得到了高分子量的聚二甲基二烯丙基硝酸铵(PDADMANO₃)和聚二甲基二烯丙基硫酸铵(PDADMASO₄)。通过电导率, 比浓粘度, 原子力显微镜, 以及高岭土悬浊液絮凝试验的残余浊度, Zeta 电位和絮凝指数, 研究了一价阴离子(Cl⁻, ON₃⁻)和二价阴离子(SO₄²⁻)对聚二甲基二烯丙基铵盐(PDADMAX)的溶液性质、吸附的结构与形貌和絮凝性能的影响。结果表明:不同的反离子对 PDADMAX 的溶液性质、吸附的结构与形貌和絮凝性能有显著影响。PDADMANO₃ 具有更高的絮凝效率和“电中和作用”, 而 PDADMASO₄ 具有更宽的最佳絮凝范围和更大的絮体粒径, 及更强的“吸附架桥作用”。特别对于聚电解质的吸附和絮凝机理的研究, 单个高分子的原子力显微镜图象是一种非常有效地分析方法。

关键词:原子力显微镜; 聚二甲基二烯丙基铵盐; 絮凝; 吸附; 聚电解质

中图分类号:X703.5 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2006)04-0709-06

Atomic Force Microscope Analysis of Adsorption and Flocculation Behaviors of Polydiallyldimethylammonium Salts: Influence of Counterion

TIAN Bing-hui, WU Xiao-qing, LUAN Zhao-kun, PENG Xian-jia

(State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: High molecular weight polydiallyldimethylammonium nitrate (PDADMANO₃) and polydiallyldimethylammonium sulfate (PDADMASO₄) were prepared from polydiallyldimethylammonium chloride (PDADMAC). The effects of univalent counterions (Cl⁻, ON₃⁻) and bivalent counterion (SO₄²⁻) on solution, absorption and flocculation properties of polydiallyldimethylammonium salts (PDADMAX) were investigated by conductivity, reduced viscosity, atomic force microscopy (AFM), residual turbidity, distributions of zeta potential and flocculation index of kaolin suspension. The results show that different counterions possess significant effects on solution properties, absorption and flocculation behaviors of PDADMAX. PDADMANO₃ shows stronger flocculation efficiency and “neutralization action”, whereas PDADMASO₄ shows the wider optimum dosage and larger floc size, as well as “bridging action”. In particular, AFM image of single polyelectrolyte polymer is a valuable tool for the analysis of the absorption and flocculation mechanism of polyelectrolyte.

Key words: atomic force microscope; polymers; counterion; adsorption morphology; flocculation; polydiallyldimethylammonium salts

聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDADMAC)是一种阳离子聚电解质。其作为最具应用价值的二烯丙基季铵盐聚合物被广泛地用于高分子超薄膜, 有机无机复合材料, 纳米复合材料和电极材料, 特别是在大量的絮凝应用中^[1~4]。作为最重要的阳离子絮凝剂, PDADMAX 的吸附和絮凝行为的研究有着重要的科学和应用价值。研究表明^[5,6], 聚合物吸附在颗粒物表面有“环(loops)”、“尾(tails)”和“卧(trains)”3种形态。如图 1 所示, 具有高电荷密度的高分子絮凝剂的吸附趋向于平的“卧”型, 其絮凝机理趋向于“电中和作用”。而具有低电荷密度的高分子絮凝剂的吸附是“环和尾”型, 其絮凝机理趋向于“吸附架桥作用”。絮凝过程中, 许多因素可以影响聚电解质高分

子在颗粒物表面吸附的结构和形貌, 例如离子强度、pH 值、聚电解质的电荷密度和分子量以及颗粒物的带电性等。

近年来大量研究表明: pH 值和离子强度对 PDADMAC 的溶液性质、吸附结构和形貌以及絮凝效率有显著的影响^[6]。在低硫酸根离子强度下, PDADMAC 的电动性和稀溶液的粘度在低 pH 值下明显高于高 pH 值下。这种 pH 值变化引起的结构变

收稿日期: 2005-01-24; 修订日期: 2005-04-05

基金项目: 国家“十五”科技攻关专题(2002BA806B04-01B); 国家高新技术研究发展计划(863)项目(2003AA601010-1, 2003AA601110-2)

作者简介: 田秉晖(1970~), 男, 博士研究生, 主要从事环境水化学及絮凝剂研究, E-mail: tbh_8@163.com

* 通讯联系人

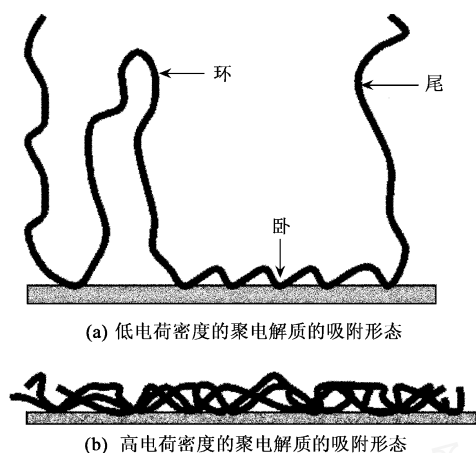


图1 具有不同电荷密度的聚电解质的吸附形态

Fig. 1 Schematic of the adsorption morphology of polyelectrolyte polymers having different charges densities

化的原因是由于硫酸根离子的作用. 在高硫酸根浓度下, 硫酸根的作用趋向于高分子内. 而在低硫酸根浓度下, 硫酸根的作用趋向于高分子间^[7]. 但是反离子对 PDADMAC 的构型和溶液性能影响的研究相对较少. 因为高分子量的聚二甲基二烯丙基硫酸铵 (PDADMASO₄) 和聚二甲基二烯丙基硝酸铵 (PDADMANO₃) 不能通过其相应单体直接聚合得到, 而且缺乏对聚电解质的吸附和絮凝行为有效的直观表征方法. 对含有不同反离子 PDADMAX 的吸附结构和形貌以及絮凝效率的研究还未见报道.

关于高分子聚合物吸附结构和形貌的表征, 虽然现今许多实验技术, 例如光反射和散射, 电化学石英结晶微量天平 (QCM), 中子反射, X 射线反射, 水力学技术和电子显微镜, 已经被用于表征聚电解质的吸附^[6,8]. 但是, 在低离子强度下, 聚电解质在带反电荷的固体表面的吸附是呈超薄膜状的. 由于高分子自身静电的屏蔽作用被限制, 长距离的侧向斥力造成了高分子在表面的异相吸附. 为了得到反离子对 PDADMAC 吸附和絮凝特性影响更详细的信息, 例如颗粒间作用, 吸附层的结构和侧向分布, 更重要的是被吸附高分子的吸附形貌, 应用原子力显微镜的立体图像技术是更直观和有效的方法^[9,10].

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验所用 PDADMAC 是 40% 的水溶液 (Florage, SNF, France), 经超滤提纯后冻干, 超滤截留分子量是 10⁵. 在 25 ± 0.1, 1.0 mol/L NaCl

溶液条件下, PDADMAC 的分子量 M_r 是 0.48×10^5 [the Mark-Houwink-Sacurada equation, $[\eta] (\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}) = 6.1 \times 10^{-3} M_r^{0.82}$].

硝酸银和硫酸银是分析纯 (北京化学试剂公司). 实验用水来自于纯化净水装置 (a Seralpur Pro 90C apparatus combined with an ultrafiltration USF Elga laboratory unit) 所制纯水.

1.2 PDADMANO₃ 和 PDADMASO₄ 的制备

10 mL PDADMAC 水溶液 (0.3 mol/L, 以单体单元表示) 和等化学当量的硝酸银和硫酸银水溶液相混合. 在搅拌条件下, 充分反应 0.5 h 后, 将所得悬浊液离心分离, 上清液通过冻干得 PDADMANO₃ 和 PDADMASO₄ 产品. 所得产品中 NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 的含量通过离子色谱确定 (Ion Chromatography 4500i, Dionex CO., USA). NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 分别占反离子含量的 99.5% 和 99.7%.

1.3 改性絮凝剂 PDADMANO₃ 和 PDADMASO₄ 的表征

1.3.1 比浓粘度 (η_{sp}/c) 的测定

聚合物溶液粘度采用乌式粘度计 (4 mL, 0.6 mm) 在 25 °C 下测得. 所有的聚合物溶液用纯水制得, 沙滤后放置 1 夜. 测量前将测定溶液放入恒温槽 15 min 至恒温. 被测定的 PDADMAX 浓度范围是 $2.5 \times 10^{-3} \sim 5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$. 在这个浓度范围, 根据 Nishida 等^[11] 报道, 动力学能量和剪切速率可以忽略, 溶液的密度被近似认为等于纯水的密度, 聚合物的比浓粘度 (η_{sp}/c) 可以用以下方程计算:

$$\eta_{sp}/c = \eta_{intra/c} + \eta_{inter/c}$$

$\eta_{intra/c}$ 是分子内相互作用对水力学的的影响, $\eta_{inter/c}$ 代表了分子间静电作用的影响.

1.3.2 电导率的测定

PDADMAX 的电导率用电导仪 (HACH-11A, Japan), 在慢速搅拌恒温 (20 ± 1 °C) 的条件下测定. 全部聚合物溶液的电导率测定值的可重复率在 ±0.05% 以内. 试验用水为去离子水. 聚合物溶液 50 mL, PDADMAX 的浓度 (c_p) 范围是 $1.0 \times 10^{-5} \sim 16 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$. 根据 Minakata 报道^[12], 在此范围内, PDADMAC 溶液的电导率和聚合物浓度 (c_p) 有很好的线性关系.

1.3.3 原子力显微镜 (AFM) 表征聚合物的吸附形态和吸附的层结构

原子力显微镜图象被用来表征 3 种 PDADMAX 聚合物的吸附分子结构和形貌. 所用原

子力显微镜是 NanoScope IIIa Multimode Scanning Probe Microscopy Instrument (Digital Instruments, Santa Barbara, CA) 型, 配有 E-scanner 装置. 观察和表征在室温和 50% ~ 60% 湿度下进行. Tapping 模式被应用, 图象为 256 × 256 点阵图象 (pixel resolution), 采用回扫信号得到. 硅悬臂是 125 μm 长和 300 kHz (Nanoprobe, Model RTESP14). 扫描速率和成环因子在成像过程中不同. 行扫描速率对于 Tapping 一般设为 1.0 Hz.

1.3.4 絮凝实验

源高岭土悬浊液由高岭土(分析纯, 北京化学试剂公司)和去离子水制得, 浓度 100 g/L. 源高岭土悬浊液的粒度分布用激光粒度仪 (Mastersizer 2000, Malvern CO., UK) 表征, 颗粒物粒径小于 2 μm, 平均粒径 0.92 μm. 试验用人工配水由源高岭土悬浊液稀释得到, 其中 NaNO₃ 和 NaHCO₃ 的浓度都是 5×10^{-4} mol/L.

在烧杯絮凝试验中, 人工配水的浓度是 1 000 mg/L. 絮凝试验采用转速 300 r/min 快搅 1 min, 转速 40 r/min 慢搅 10 min, 絮体沉降 30 min. 残余浊度和 Zeta 电位分别用浊度计 (HACH 2100N Turbidimeter, HACH, Loveland, Co.) 和 Zeta 电位仪 (Zetasizer 2000, Malvern CO., UK) 测定. 在搅拌和絮凝的过程中, 通过蠕动泵在线连续取样, 采用光散射分析仪 (PDA 2000, Rank Brithers Ltd.) 测定絮凝指数 (FI).

2 结果与讨论

关于聚离子和反离子的相互作用已经有大量的实验和理论研究, 其中反离子的性质是影响高分子溶液性质的关键因素之一. 图 2 表明具有不同反离子 (Cl⁻, NO₃⁻ 和 SO₄²⁻) 的 PDADMAX 聚合物溶液的电导率和聚合物浓度的变化关系. 在浓度 (c_p) 变化范围 $1.0 \times 10^{-5} \sim 16 \times 10^{-5}$ mol/L 内, 3 种不同的 PDADMAX 聚合物的电导率随浓度的变化关系呈明显的线性增加关系, 表明了 3 种不同的 PDADMAX 聚合物的强聚电解质特征. 而且图 2 表明, 在相同的浓度条件下, 3 种不同的反离子 (Cl⁻, NO₃⁻ 和 SO₄²⁻) 对 PDADMAX 聚合物的电导率的影响还存在以下关系: PDADMASO₄ > PDADMAC > PDADMANO₃, 原因在于不同的反离子 (Cl⁻, NO₃⁻ 和 SO₄²⁻) 明显地改变了聚离子的结构形态. 根据聚电解质的离子浓度理论, PDADMAX 聚合物是强电

解质, 其电导率的大小主要取决于聚离子的迁移性. 对于一价反离子 (Cl⁻ 和 NO₃⁻), 图 2 表明 PDADMAX 聚合物的电导率随反离子的尺寸增加而降低, 这是因为大的反离子 (NO₃⁻) 更难吸附在聚离子上, 使聚离子的正电性增加而更加伸展, 迁移性下降. 但是, 硫酸根 (SO₄²⁻) 是二价反离子, 硫酸根 (SO₄²⁻) 与 PDADMAX 的阳离子间的作用力远大于一价反离子, 使聚离子的正电性减少而更加缩小, 迁移性增加. 这一规律可以进一步通过聚电解质的比浓粘度与浓度的变化关系说明.

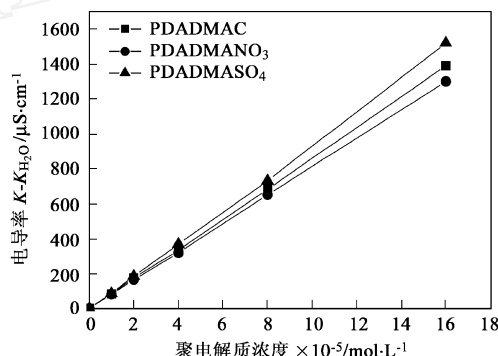


图 2 不同浓度 PDADMAC, PDADMANO₃ 和 PDADMASO₄ 溶液的电导率

Fig. 2 Comparison of the conductivity of PDADMAC, PDADMANO₃ and PDADMASO₄ aqueous solutions at different concentrations

为了更明确地反映反离子对水溶液中 PDADMAX 聚离子分子结构形态的影响, 测定了 3 种不同的 PDADMAX 聚合物的比浓粘度 (η_{sp}/c , dL/g) 与浓度的变化关系, 浓度范围是 $2.5 \times 10^{-3} \sim 5.0 \times 10^{-2}$ mol/L. 图 3 表明 PDADMAX 聚合物的

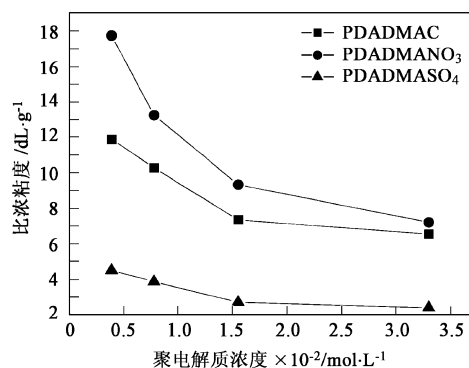


图 3 PDADMAC, PDADMANO₃ 和 PDADMASO₄ 的无盐溶液比浓粘度的变化规律

Fig. 3 Reduced viscosity (dL/g) versus concentration curves for DADMAC, PDADMANO₃ and PDADMASO₄ in the salt-free solution.

比浓粘度与浓度的变化关系符合典型的聚电解质的溶液行为,其曲线的变化规律同其他聚电解质在此溶液浓度范围内的变化规律完全一致,表现为 PDADMAX 聚电解质的比浓粘度在稀释初期随浓度的减少缓慢增加,但随着溶液的进一步稀释而迅速增加. 根据文献[11],聚电解质的溶液行为可以很好的解释这一现象. 当聚电解质溶液不断稀释,离子强度的屏蔽作用减弱,聚离子的分子内排斥作用更加明显,聚离子分子链更加伸展,粘度增加. 在图 3 中,表明 3 种不同的反离子(Cl^- , NO_3^- 和 SO_4^{2-})对 PDADMAX 聚合物溶液比浓粘度的影响还存在以下关系: $\text{PDADMANO}_3 > \text{PDADMAC} > \text{PDADMASO}_4$. 其原因在于,3 种不同的 PDADMAX 聚电解质在水溶液中的分子尺寸: $\text{PDADMANO}_3 > \text{PDADMAC} > \text{PDADMASO}_4$. 这种变化的趋势也是因为聚离子和反离子之间的相互作用力的大小为: $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$,和上述 PDADMAX 聚电解质的电导率的变化趋势相同. 和 PDADMAC 相比, PDADMANO_3 具有更高的阳离子强度和更伸展的高分子链,而 PDADNASO_4 具有更小的分子尺寸.

根据絮凝原理,有机高分子聚电解质被用作絮凝剂,其吸附在颗粒物表面的结构和形貌比它的溶液性质更能直接地影响其絮凝作用,所以对絮凝剂的吸附结构和形貌的表征也更能直接地反映其絮凝

机理. 应用原子力显微镜分别在 2 种不同的溶液浓度(5mmol/L 和 0.05mmol/L)下,对 3 种不同的反离子(Cl^- , NO_3^- 和 SO_4^{2-})的 PDADMAX 聚合物在云母片上吸附后的分子形貌和被吸附的层状结构进行了表征(见图 4). 图 4(a)、(c)、(e)表明,在聚电解质浓度为 5mmol/L 时,得到 1 种高度为 2~4.5nm 的海绵状薄膜结构,而且具有 3 种不同的反离子(Cl^- , NO_3^- 和 SO_4^{2-})的 PDADMAX 聚合物的吸附结构和形貌没有明显不同. 但是当聚电解质浓度降至 0.05mmol/L 时,图 4(b)、(d)、(f)表明,3 种 PDADMAX 聚合物的吸附结构和形态完全不同. 图 4(b)表明,对于 PDADMAC,得到 1 种由均一的半球形结构(粒径 25~45nm,高度 15~20nm)组成的珍珠项链状图像. 而在同样的条件下,图 4(d)表明,对于 PDADMANO_3 ,得到 1 种高度为 1~5nm 的不均匀的海绵状薄膜结构. 对于 PDADMASO_4 ,得到 1 种由粒径为 40~55nm 和高度为 8~10nm 的均一半球状结构均匀分布的吸附结构. 在聚电解质浓度降至 0.05mmol/L 时,AFM 图像[图 4(b)、(d)、(f)]中得到的半球状结构粒径均一,其粒径和高度都和文献[13]报道的分别由分子动力学计算和光散射测得的单个 PDADMAC 高分子的粒径完全一致,可以推断 AFM 图像[图 4(b)、(d)、(f)]反映的是单个高分子的吸附结构与形态.

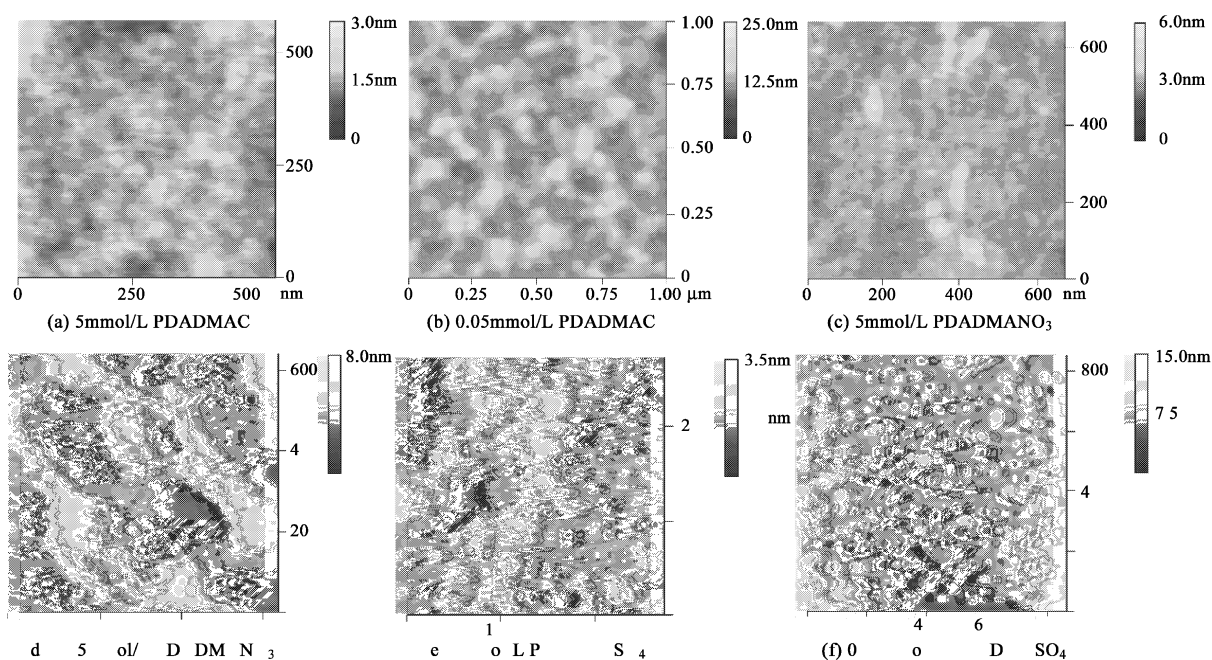


图 4 浓度分别为 $c_p = 5 \text{ mmol/L}$ 和 $c_p = 0.05 \text{ mmol/L}$ 的 PDADMAC, PDADMANO_3 和 PDADMASO_4 吸附在带有相反电荷的云母表面的原子力显微镜的图像(离子浓度, $c_s = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, NaCl)

Fig. 4 AFM images of PDADMAC, PDADMANO_3 and PDADMASO_4 adsorbed on the surfaces of oppositely charged mica from aqueous solution ($c_s = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, NaCl) at two different concentration levels (c_p) of 5 mmol/L and 0.05 mmol/L, respectively

和高浓度相比,在低浓度下,3 种 PDADMAX 聚电解质在带反离子的云母片上吸附结构和形态完全不同,主要归结于不同反离子的影响.在高浓度下,离子强度的屏蔽作用减小了反离子的影响作用.当浓度降低,离子强度的屏蔽作用减小,反离子的影响充分体现.众所周知,聚电解质溶液的物理化学性质在很大程度上受聚离子的带电基团和反离子之间的库仑作用强度的影响.通常,在稀溶液和低离子强度下,由于聚电解质分子链上的同电基团间强烈的排斥作用,聚电解质链充分伸展,其在颗粒物表面的吸附在很大程度上决定于静电力的相互作用.反离子不同,聚电解质的带电性不同,所以在带相反电荷的颗粒物表面的吸附结构与形态也不同.图 5 表明,在低浓度下,和 PDADMANO₃ 相比,PDADMAC 聚离子和反离子 Cl⁻ 间的静电引力增加,导致聚离子更低的正电性和更低的分子内斥力,结果 PDADMAC 的分子链更卷曲且在带负电荷的云母片上的吸附呈现“环和尾”的形态.而且 PDADMAC 分子间斥力又不够大,不能完全阻止吸附时单个 PDADMAC 分子的聚集,所以,得到 1 种由吸附形态为环和尾的单个 PDADMAC 分子[图 5(a)]部分聚集呈珍珠项链状的吸附结构的 AFM 图像[图 4(b)].但是和 PDADMAC 相比,对于 PDADMANO₃,一价的反离子 NO₃⁻ 离子半径大于 Cl⁻,导致更小的聚离子和反离子间更小的作用力,结果聚离子具有更高的电荷密度、更强的分子内斥力和更伸展的分子链,最终导致单个分子 PDADMANO₃ 以 1 种形态为“卧”的、没有“环和尾”的层层吸附[图 5(c)],其 AFM 图像[图 4(d)]结构为海绵状.和一价反离子不同,二价的硫酸根不仅有和聚离子强烈的分子内引力,使聚离子更蜷曲和聚离子尺寸更小,而且卷曲的聚离子之间具有更强的分子间斥力,并足以阻止在吸附时聚离子之间聚集,所以,得到 1 种由吸附形态为“环和尾”的单个

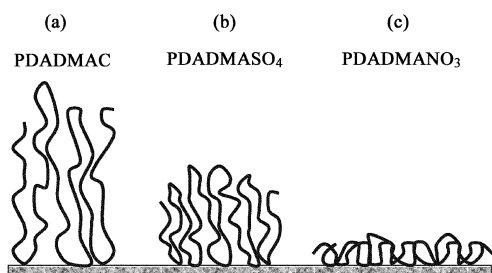


图 5 具有不同反离子的单个高分子的吸附形态

Fig. 5 Schematic of the absorption morphology of a single functional polymer with counterions of different nature

PDADMASO₄ 分子[图 5(b)],粒径和高度都小于 PDADMAC]均匀分散吸附的结构[图 4(f)].

为了阐明 3 种不同的反离子(Cl⁻, NO₃⁻ 和 SO₄²⁻)对 PDADMAX 聚合物的絮凝效果和絮凝机理的影响,在 pH 值等于 7.53 的条件下,进行了以高岭土悬浊液为目标物的絮凝实验.图 6 表明了絮凝实验的残余浊度、Zeta 电位和絮凝指数的变化规律.根据絮凝原理,絮凝后上清液的 Zeta 电位的大小可以在某种程度上表征絮凝剂“电中和作用”的大小.图 6(a)表明,对于 3 种聚电解质絮凝剂,其絮凝后上清液的 Zeta 电位都随 PDADMAX 聚电解质投量的增加快速增加,直到超过 3.1×10^{-6} mol/L 后渐渐走平.但图 6(a)表明,使用 3 种不同的絮凝剂后,在同样条件下,上清液的 Zeta 电位的大小顺序为 PDADMANO₃ > PDADMAC > PDADMASO₄.同时,在上述体系中絮凝和沉淀后,测定了上清液的残余浊度.图 6(b)表明,对应与 Zeta 电位的快速上升区,3 种聚电解质絮凝剂的浊度去除率都明显增加.当絮凝剂投量超过 3.1×10^{-6} mol/L 后,有明显的反稳现象发生.和 PDADMAC 相比,PDADMASO₄ 显示其有更宽的最佳絮凝范围,而 PDADMANO₃ 显示其有最佳的残余浊度和最佳的浊度去除率.为了进一步阐明絮凝机理,测定了 3 种 PDADMAX 絮凝剂在最佳絮凝效果时的絮凝指数(FI).从图 6(c)中的絮凝指数可以发现,对于具有更加伸展的分子链的 PDADMANO₃,其絮体尺寸明显小于 PDADMAC 和 PDADMASO₄.这一结果与 PDADMANO₃ 在水溶液中具有更高的比浓粘度及 PDADMANO₃ 具有更加伸展分子链的表征结果似乎是矛盾的.其原因在于,PDADMANO₃ 的絮凝机理 PDADMAC 和 PDADMASO₄ 明显不同.从 3 种聚电解质絮凝剂在低浓度时在云母片上吸附的 AMF 图像研究表明,PDADMANO₃ 在带相反电荷云母表面的吸附是以平的“卧”吸附,没有“环和尾”,其对高岭土悬浊液的絮凝机理更趋向于“电中和作用”.与此相反,PDADMASO₄ 是以“环和尾”的形态吸附的,这样 PDADMASO₄ 作为絮凝剂使用时,与 PDADMAC 相比,“吸附架桥作用”明显增加.

3 结论

(1)通过对 3 种絮凝剂的电导率和比浓粘度的表征表明,相对于聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDADMAC),PDADMANO₃ 具有更高的正电荷密

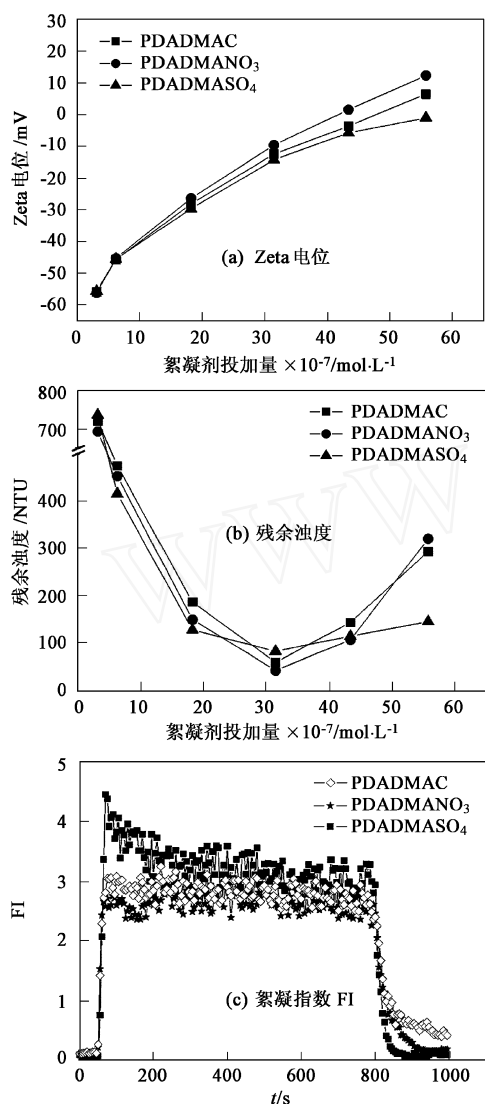


图6 不同反离子(Cl^- , NO_3^- 和 SO_4^{2-})对PDADMAX作为絮凝剂处理1 000 mg/L高岭土悬浊液的影响

Fig.6 Effects of different counterions (Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-}) on the flocculation of 1 000 mg/L kaolin suspensions at pH = 7.5 by using PDADMAX as flocculants

度和更伸展的分子链,而PDADMASO₄具有更卷曲的分子链。

(2) 高岭土悬浊液的絮凝实验表明,PDADMANO₃更高的絮凝效率和“电中和作用”,而PDADMASO₄具有更宽的最佳絮凝剂投量范围和更大的絮体及“吸附架桥作用”。

(3) 3种絮凝剂在云母表面吸附的AFM图像表明,3种絮凝剂的吸附结构和形态明显不同。相对于PDADMAC的由均一的半球结构单个分子聚集成珍珠项链结构,PDADMANO₃呈现为由充分伸展的单个分子层层聚集的海绵状薄层结构,而PDADMASO₄呈现为由更小的均一的半球结构单

个分子聚集成的均匀分布结构。

(4) 絮凝实验表明, NO_3^- 和 SO_4^{2-} 使PDADMAX分别趋向于2种不同的絮凝机理:PDADMANO₃趋向于没有“环和尾”的层层吸附结构和更强的“电中和作用”,而PDADMASO₄趋向于卷曲的、带“环和尾”的吸附和更强的“吸附架桥作用”。特别是,对于聚电解质的吸附和絮凝机理的研究,单个高分子的原子力显微镜图像是一种非常有效的分析方法。

参考文献:

- [1] Sotiropoulou M, Cincu C, Bokias G, *et al.* Water-soluble polyelectrolyte complexes formed by poly (diallyldimethylammonium chloride) and poly (sodium acrylate co sodium 2 acrylamido 2-methyl 1 propanesulphonate)-graft-poly (N, N dimethylacrylamide) copolymers[J]. *Polymer*, 2004, **45**:1563 ~ 1571.
- [2] Marcelo G, Tarazona M P, Saiz E. Conformational properties of poly (diallyldimethyl ammonium chloride) (PDAA) determined by combination of molecular dynamics, rotational isomeric states and Monte Carlo procedures [J]. *Polymer*, 2004, **45**: 1321 ~ 1330.
- [3] Möller M, Nordmeier E. Polyelectrolyte complexes formed by poly (diallyl-N, N-dimethylammoniumchloride) and oligo (dextranulphate) [J]. *European Polymer Journal*, 2002, **38**: 445 ~ 450.
- [4] Wandrey C, Hernández-barajas J, Hunkeler D. Diallyldimethylammonium chloride and its polymer[J]. *Adv. Polym. Sci.*, 1999, **145**:125 ~ 182.
- [5] Zhang S Z, Gong K C, Lu J W. Novel modification method for inorganic geopolymer by using water soluble organic polymers [J]. *Materials Letters*, 2002, **58**:1292 ~ 1296.
- [6] Zhu M, Schnelder M, Papastavrou G. Controlling the adsorption of single poly (styrenesulfonate) sodium on NH_3^+ -modified gold surfaces on a molecular scale [J]. *Langmuir*, 2001, **17**: 6471 ~ 6476.
- [7] Bowman L M, Cha C Y. Solution properties of poly (N,N-diallyldimethylammonium chloride) [J]. *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*, 1979, **17**: 167 ~ 176.
- [8] Hinderberger D, Jeschke G, Spiess H W. Counterion condensation and conformational transitions of polyelectrolytes characterized by EPR spectroscopy[J]. *Macromolecules*, 2002, **35**: 9698 ~ 9706.
- [9] Matsumoto A. Polymerization of multiallyl monomers [J]. *Prog. Polym. Sci.*, 2001, **26**: 189 ~ 257.
- [10] Harris J J, Bruening M L. Electrochemical and in situ Ellipsometric Investigation of the permeability and stability of layered polyelectrolyte films[J]. *Langmuir*, 2000, **16**: 2006 ~ 2014.
- [11] Nishida K J, Kaji K, Kanaya T. Determination of intrinsic viscosity of polyelectrolyte solutions[J]. *Polymer*, 2002, **43**: 1295 ~ 1300.
- [12] Minakata A, Takahashi H, Nashio T, *et al.* Effect of salts on the conductance of polyelectrolyte solution [J]. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2002, **209**: 213 ~ 218.
- [13] Rivas B L, Pereira E D, Horta A. Macromolecular size of polyelectrolytes containing ammonium and sulfonic acid groups, as determined by light scattering [J]. *European Polymer Journal*, 2004, **40**: 203 ~ 209.