

超支化两性聚丙烯酰胺的制备与表征

郭睿*, 土瑞香, 王映月, 马兰, 宋博

(陕西科技大学教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘要:采用“先核后臂”法,以丙烯酰胺(AM)、丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DAC)、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)、正硅酸乙酯为原料,季戊四醇(PETL)为支化剂,硝酸铈铵(CAN)作引发剂,通过自由基聚合和原位聚合反应制备了一种超支化两性聚丙烯酰胺(PADS)。利用红外光谱、核磁共振氢谱、支化度、热重分析及扫描电镜对PADS结构进行表征,并对其反应条件进行了优化。结果显示,所用单体(AM、DAC、AMPS)占总反应体系质量的20%,引发剂占总单体质量的0.05%,正硅酸乙酯占AM质量的5%,反应温度为50℃,反应时间为3.5 h,反应体系的pH为7。

关键词:超支化;两性聚丙烯酰胺;先核后臂;正硅酸乙酯;自由基聚合;原位聚合

中图分类号:TQ326

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)09-0150-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.09.035

Synthesis and characterization of hyperbranched amphoteric polyacrylamide

GUO Rui*, TU Rui-xiang, WANG Ying-yue, MA Lan, SONG Bo

(Key Laboratory of the Chemistry and Technology of Light Auxiliary Chemicals,

Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Hyperbranched amphoteric polyacrylamide (PADS) is synthesized with free radical polymerization and in-situ polymerization through core-first method using acrylamide (AM), acryloxyethyl trimethylammonium chloride (DAC), 2-acrylamido-2-methylpropyl sulfonic acid (AMPS) and tetraethoxysilane (TEOS) as raw materials, pentaerythritol (PETL) as branched agent, cerium ammonium nitrate (CAN) as initiator. The chemical structure of PADS is characterized by FT-IR, ¹HNMR, DB, TG and SEM. The reaction conditions are also optimized. The optimum reaction conditions obtained are as follows: the monomers (AM, DAC, AMPS) account for 20% of the total reaction system mass, the initiator dosage amounts to 0.05% of the total monomer mass, TEOS dosage amounts to 5% of AM mass, reaction temperature is 50℃, reaction time is 3.5 h, and the pH of the reaction system is 7.

Key words: hyperbranched; amphoteric polyacrylamide; core-first; tetraethoxysilane; free radical polymerization; in-situ polymerization

超支化聚合物具有独特的三维结构,含有大量端基,具有高反应活性、低黏度、溶解性好、成本低、不宜结晶等优点^[1-3],可通过缩聚法、开环聚合法、离子聚合法、活性聚合法、原子转移自由基聚合法等制得,广泛应用于涂料、医药、纳米复合材料、光电材料、油田、塑料及水处理等领域^[4-8]。两性聚丙烯酰胺综合了阴离子型、阳离子型聚丙烯酰胺的优点,具有良好的溶解性、耐盐性、耐酸碱性、交联特性和吸附特性,在石油开采、污水处理、造纸助剂、涂料工业等领域具有广泛的应用前景^[9-10]。将两性聚丙烯酰胺超支化改性后,其综合了超支化聚合物和两性聚丙烯酰胺的优点,而对于其报道鲜少,主要以超支化聚丙烯酰胺居多。Wang等^[11]用丙烯酰胺、*N,N*-亚甲基双丙烯酰胺通过半连续RAFT共聚法制备了一种超支化聚丙烯酰胺。张昊等^[12]以丙烯酰胺、甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵为原料,季戊四醇为支化剂,合成了一种阳离子型超支化聚丙烯酰胺。丛珊等^[13]以季戊四醇为支化剂,硝酸铈铵为引发剂,

以丙烯酰胺和二甲基二烯丙基氯化铵为原料,通过自由基聚合制备了一种超支化阳离子聚丙烯酰胺。笔者采用“先核后臂”法,以丙烯酰胺(AM)、丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DAC)、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)、正硅酸乙酯为原料,季戊四醇(PETL)为支化剂,硝酸铈铵(CAN)作引发剂,通过自由基聚合反应和原位聚合反应制备了一种超支化两性聚丙烯酰胺(PADS)。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

丙烯酰胺、季戊四醇、正硅酸乙酯,AR,天津市大茂化学试剂厂生产;丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DAC)、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS),AR,北京百灵威科技有限公司生产;硝酸铈铵,AR,上海山浦化工有限公司生产;乙醇,AR,天津市富宇精细化工有限公司生产;盐酸、氢氧化钠,AR,天津基准化学试剂有限公司生产。

Vector-22 型傅里叶红外光谱仪,德国 Bruker 公司生产;Advance III 400 MHz 型核磁共振仪,德国 Bruker 公司生产;TGA Q500 型热失重分析仪,美国 TA 公司生产;S4800 型环境扫描电镜,日本理学公司生产。

1.2 制备方法

在 40~65℃ 的恒温水浴条件下,将一定质量的丙烯酰胺(AM)、去离子水及季戊四醇加入三口烧瓶中,搅拌,通 N₂ 30 min。滴加引发剂硝酸铈铵溶液,反应 1 h 后滴加丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵

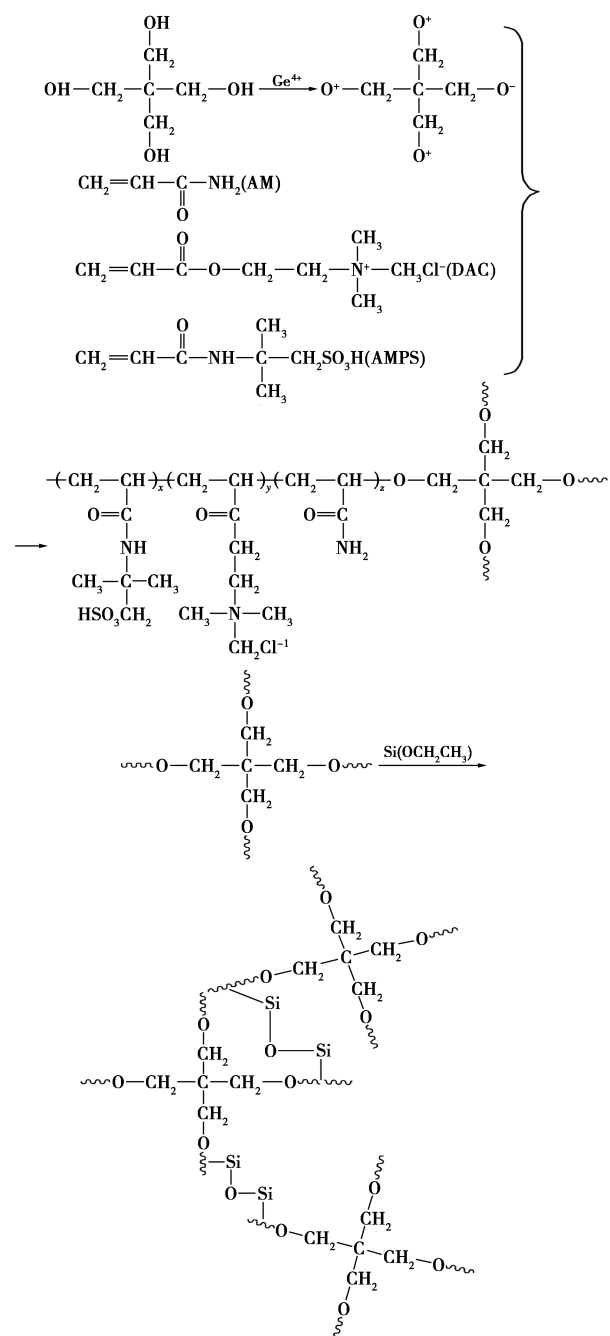


图 1 超支化两性聚丙烯酰胺(PADS)反应方程式

(DAC)、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS),调节 pH=7,反应 1 h 后加入正硅酸乙酯,3.5 h 后停止反应,得到无色透明的水溶液,减压蒸馏得到透明状、低黏度、高流变性的胶体,用丙酮反复洗涤,浸泡 2~5 h,置于 60℃ 恒温干燥箱中干燥,得到白色固体的目标产物,即为超支化两性聚丙烯酰胺。其反应方程式如图 1 所示。

1.3 表征与测试

红外光谱分析:用红外光谱仪进行测试,KBr 涂膜法制样。

核磁分析:用核磁共振波谱仪进行核磁测试,内标为丙酮,溶剂为重水。

支化度的测定:支化度是考察超支化聚合物结构非常重要的 1 个指标,可以根据 ¹H-NMR 的峰面积来计算其支化度^[7]。

环境扫描电镜:样品经干燥后用双面胶粘贴到样品座上,用离子溅射仪镀上金膜,然后用 S4800 型日本理学公司生产的环境扫描电镜进行形貌测定。

热失重分析:采用 TGA Q500 型热失重分析仪对 PADS 的热稳定性进行检测,升温范围 50~600℃,升温速率为 10℃/min。

特性黏数的测定:根据 GB 12005.1—89《聚丙烯酰胺特性黏数测定方法》进行测试,选用内径为 0.5~0.6 mm 的乌氏黏度计测定 PADS 的特性黏数。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

2.1.1 红外光谱(FT-IR)分析

PADS 的 IR 图谱如图 2 所示。

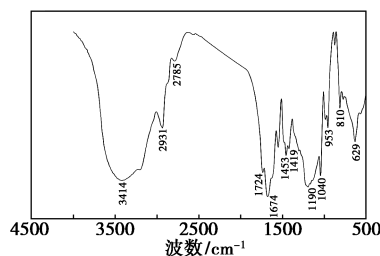


图 2 PADS 的红外谱图

由图 2 可以看出,3 414 cm⁻¹为—NH 的伸缩振动峰;953 cm⁻¹为—NH 的弯曲振动峰;2 931~2 785 cm⁻¹为—CH₃ 和—CH₂ 的伸缩振动峰;1 453~1 419 cm⁻¹为—CH₃ 和—CH₂ 的弯曲振动峰;1 724 cm⁻¹为—C=O 伸缩振动峰;1 674 cm⁻¹为—CO—NH 的伸缩振动峰;1 190 cm⁻¹为—SO³⁻ 的伸缩振动峰;

629 cm^{-1} 为 C—S 伸缩振动峰; 1 040 cm^{-1} 为 —O—Si—O— 不对称伸缩振动峰; 810 cm^{-1} 为 —O—Si—O— 对称伸缩振动峰。1 640~1 645 cm^{-1} 为 $\text{CH}_2=\text{CH}$ — 的伸缩振动峰未出现, 说明 AM、DAC、AMPS 发生自由基共聚, 再与 —O—Si—O— 发生交联, 则超支化两性聚丙烯酰胺(PADS)制备成功。

2. 1. 2 核磁分析 ($^1\text{H-NMR}$)

PADS 的 $^1\text{H-NMR}$ 图谱如图 3 所示。

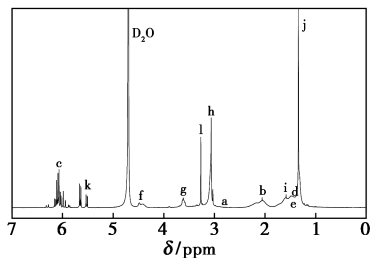


图 3 PADS 的核磁谱图

由图 3 可以看出, 其主要峰的化学位移 (δ) 归属如下: $\delta = 1.34$ [—O— CH_2 (iH)], 1.57 [— CH_2 — CH — (i, dH)], 1.58 [— CH_2 — CH — (eH)], 2.06 [— CH_2 — CH (bH)], 3.03 [CH—O— CH_2 (aH)], 3.06 [—N— CH_3 (hH)], 3.26 [C— CH_3 (lH)], 4.48 [O=C— CH_2 (fH)], 5.53 , 5.63 [O=C—NH (kH)], 6.07 [O=C— NH_2 (cH)], $\delta = 4.7$ 是 D_2O 溶剂峰。

2. 1. 3 支化度测定 (DB)

PADS 的核磁积分面积谱图如图 4 所示。

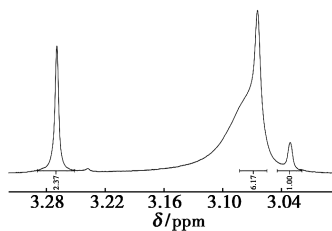


图 4 PADS 的核磁积分面积谱图

由图 4 可以看出, 末端单元甲基、线性单元甲基、支化单元亚甲基中的质子峰分别在 3.26、3.06、3.03 ppm 处。所对应的峰面积为 2.37、6.11、1.00。可求得支化度:

$$DB = (D + T) / (D + T + L) \quad (1)$$

式中: D 为支化亚甲基峰面积; T 为末端甲基峰面积; L 为线性甲基峰面积。

根据式 (1) 可得到超支化聚丙烯酰胺的 DB 为 0.32。

2. 1. 4 扫描电镜分析 (SEM)

PADS 的 SEM 图如图 5 所示。从图 5(a) 中可

以看出, 其表面均匀地分散着正硅酸乙酯水解出的纳米级 SiO_2 粒子, 大多数纳米粒子间处于完全隔离状态, SiO_2 粒子未出现明显的团聚现象, 使得产物发生交联。将单体 AM、DAC、AMPS 通过支化剂交联成超支化聚丙烯酰胺。从图 5(b) 中可以看出, 其结构相互交错, 具有树枝状结构, 并且能看到细小的树枝间有白色的小颗粒, 即为 SiO_2 粒子。同时树枝呈相互交错的结构, 说明此结构具有较好的架桥作用。通过 SEM 分析表明, 可以获得良好的超支化结构。

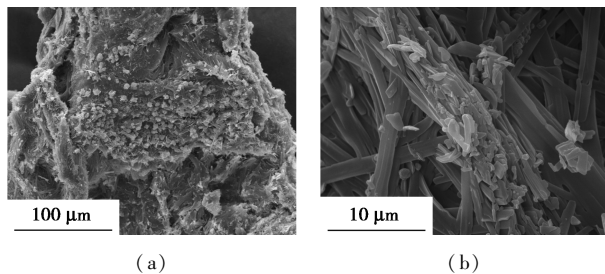


图 5 PADS 的 SEM

2. 1. 5 热重分析 (TG)

PADS 的 TG 和 DTG 曲线如图 6 所示。从图 6 中 DTG 的 3 个峰可以判断 PADS 的失重区间分为 3 个, 同时根据 DTG 的 3 个峰面积可以计算出各个热分解过程中失重率或失重百分数。

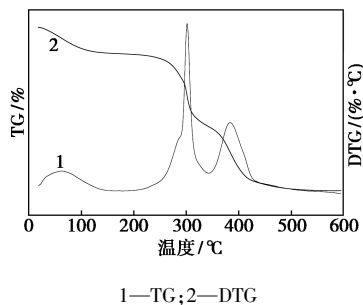


图 6 PADS 的 TG、DTG

根据图 6 中 TG 曲线可以看出, PADS 的失重分为以下 3 个阶段: 第 1 阶段为初始阶段, 热分解从 20°C 开始, 到 172.1°C 截止, 热失重率为 7.697%; 主要是由 PADS 脱去吸附水的动力学因素形成的; 第 2 阶段为热失重阶段, 产物从 172.1°C 分解, 截止到 338.8°C, 此温度范围内坡度比较陡, 表明聚合物失重很快, 热失重率为 20%, 这是因为在这一阶段聚合物发生热分解, 失去了一部分小分子; 第 3 阶段为炭化阶段, 热分解从 338.8°C 到 592.6°C, 此温度范围内坡度较陡, 主链上的 C—C 键被破坏, 热失重率为 20%。592.6°C 以后, 热分解趋于稳定, 残余量较少。由于合成 PADS 的最佳反应温度为 50°C, 但是

热失重从 172.1℃ 开始热分解,表明 PADS 热稳定性较稳定。

2.2 PADS 合成条件的探讨

超支化聚合物分子尺寸小,分子间链缠结较少,大量短支链存在,使得分子间相互作用力小,因而黏度较低^[14]。通过测定超支化聚合物的特性黏数可以计算聚合物的分子质量,同时可研究其在溶液中的状态、分子无扰尺寸、柔性程度及支化程度等。通过测定超支化两性聚丙烯酰胺的特性黏数来研究单体(AM/DAC/AMPS)浓度、反应温度、反应时间、引发剂质量分数、正硅酸乙酯质量分数对制备 PADS 反应的影响。

2.2.1 单体(AM/DAC/AMPS)质量分数的影响

在温度为 50℃,反应时间为 3.5 h,引发剂质量分数为 0.05%,正硅酸乙酯质量分数为(占 AM 的质量)5%的条件下,考察单体(AM/DAC/AMPS)质量分数对特性黏数的影响,结果如图 7 所示。

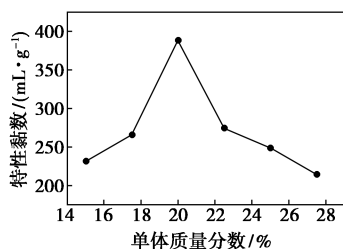


图 7 单体质量分数对特性黏数的影响

由图 7 可以看出,随着单体质量分数的增加,特性黏数增加,单体质量分数为 20% 时特性黏数达到最大,为 388.22 mL/g,单体质量分数继续增加,特性黏数逐渐下降。这是因为随着单体质量分数增加,单体与单体之间的碰撞几率增加,链增长速率加快,产物特性黏数增加;单体质量分数高于 20% 时,体系中单体总质量分数过大,会产生过多的活性自由基,导致链转移增加,链终止的概率变大,并且此过程属于放热反应,聚合热量不易散发,导致产物特性黏度降低。所以,单(AM/DAC/AMPS)质量分数为 20% 时为最佳反应条件。

2.2.2 引发剂质量分数的影响

在温度为 50℃,反应时间为 3.5 h,单体(AM/DAC/AMPS)质量分数为 20%,正硅酸乙酯的质量分数为(占 AM 的质量)5%的条件下,考察引发剂质量分数对特性黏数的影响,结果如图 8 所示。

由图 8 可以看出,随着引发剂质量分数的增加,特性黏数增加,引发剂质量分数为 0.05% 时达到最大,特性黏数为 396.07 mL/g,单体质量分数继续增

加,特性黏数逐渐下降。这是由于随着引发剂质量分数的增加,反应会释放出自由基,使得单体之间充分接触,产物特性黏数增加。引发剂质量分数高于 0.05% 时,反应会释放过多的自由基,随着引发剂质量分数的增加,会产生过量的自由基,同时自由基终止成稳定的大分子,产生出 1 个新自由基,链转移前后自由基数并无增减,徒然消耗了 1 个分子引发剂^[17],从而使引发剂效率降低,导致产物特性黏数降低。所以最佳反应条件为引发剂质量分数为 0.05%。

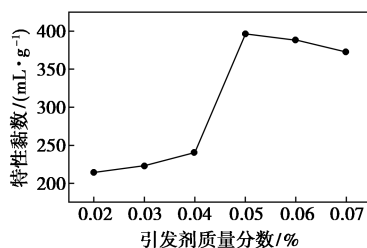


图 8 引发剂质量分数对特性黏数的影响

2.2.3 反应时间的影响

在反应温度为 50℃,单体(AM/DAC/AMPS)质量分数为 20%,引发剂质量分数为 0.05%,正硅酸乙酯的质量分数为(占 AM 的质量)5%的条件下,考察反应时间对特性黏数的影响,结果如图 9 所示。

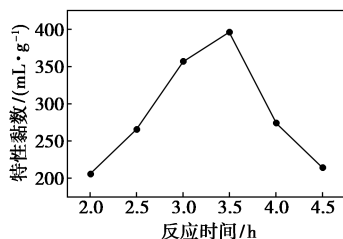


图 9 反应时间对特性黏数的影响

由图 9 可以看出,随着反应时间的增加,特性黏数增加,反应时间为 3.5 h 时达到最大,特性黏数为 396.07 mL/g,反应时间继续延长,特性黏数逐渐下降。这是由于继续延长反应时间,引发剂较少,反应速率降低,产物的黏度随之下降。对自由基聚合反应来说,延长反应时间主要是尽可能的使体系中的单体与自由基充分反应,反应较完全。

2.2.4 反应温度的影响

在反应时间为 3.5 h,单体(AM/DAC/AMPS)的质量分数为 20%,引发剂质量分数为 0.05%,正硅酸乙酯的质量分数(占 AM 的质量)为 5%的条件下,考察反应温度对特性黏数的影响,结果如图 10 所示。

由图 10 可以看出,随着反应温度的增加,特性

黏数增加,反应温度为 50℃ 时特性黏数达到最大,为 403.87 mL/g,反应温度继续增加,特性黏数逐渐下降。随着反应温度逐渐上升,特性黏数增大,这是由于此反应属于初级自由基聚合,反应过程属于放热反应,活化能低,反应速率大,链增长速率快,使得产物的特性黏数增大。反应温度高于 50℃ 时,随着温度的不断升高,链引发后继的链增长,反应的增长活化能低,同时,由于反应过程中的一些副反应使初级自由基终止,无法引发单体形成单体自由基,因此 PADS 的特性黏数降低。最佳反应温度为 50℃。

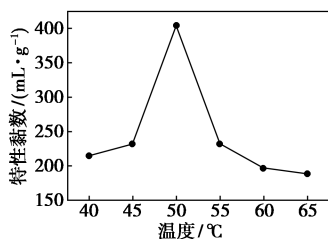


图 10 反应温度对特性黏数的影响

2.2.5 正硅酸乙酯质量分数的影响

在反应温度为 50℃,反应时间为 3.5 h,单体 (AM/DAC/AMPS) 的质量分数为 20%,引发剂质量分数为 0.05% 的条件下,考察正硅酸乙酯的质量分数对特性黏数的影响,结果如图 11 所示。

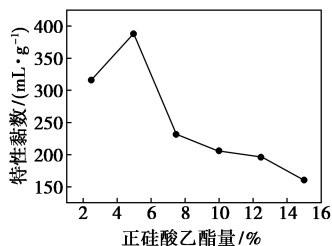


图 11 正硅酸乙酯的量对特性黏数的影响

由图 11 可以看出,随着正硅酸乙酯质量分数的增加,特性黏数增加,正硅酸乙酯质量分数为 5% 时特性黏数最大,为 403.87 mL/g,正硅酸乙酯质量分数继续增加,特性黏数逐渐下降。这是由于在聚合反应一段时间后添加 TEOS,其水解产生的纳米 SiO₂ 将前期聚合的产物交联,PADS 的特性黏数增加。当加入过多的 TEOS 时,纳米 SiO₂ 水解生成无机醇类及水,使整个体系单体的浓度降低,单体与单体碰撞几率下降,产生自由基较少,链增长下降,使得产物的特性黏数下降。

3 结论

(1) 以季戊四醇 (PETL) 为支化剂,硝酸铈铵

(CAN) 为引发剂,在水溶液中引发丙烯酰胺 (AM)、丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵 (DAC)、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸 (AMPS) 共聚,成功制备了超支化两性聚丙烯酰胺 (PADS)。

(2) 通过红外光谱、核磁共振氢谱、扫描电镜对其结构和型貌的观察及支化度的测定表明,已成功制备出超支化两性聚丙烯酰胺 (PADS); 通过热重分析表明,产物的热稳定性较好。

(3) 季戊四醇为支化剂合成了超支化两性聚丙烯酰胺,并通过不同实验条件下对产物特性黏数的测量,确定了最优条件:单体 (AM、DAC、AMPS) 质量占总反应体系质量的 20%,引发剂质量分数为 0.05%,反应温度为 50℃,反应时间为 3.5 h 和正硅酸乙酯的质量分数为 0.5%,产物特性黏数最高可达 403.87 mL/g。

参考文献

- [1] 戚美微,黄卫,肖谷雨,等.超支化聚合物的合成和自组装研究[J].高分子学报,2017,50(2):214-228.
- [2] 陈希,王训遵,宁卓远.超支化聚合物合成方法及应用研究进展[J].现代化工,2016,36(10):16-20.
- [3] Voit B I, Lederer A. Hyperbranched and highly branched polymer architectures-synthetic strategies and major characterization aspects [J]. Chemical Reviews, 2009, 109(11): 5924-5973.
- [4] 胡晖,曹中林,范晓东.环境敏感性超支化聚合物的合成及药物的控制释放[J].高分子材料科学与工程,2005,(2):102-105.
- [5] 肖文清,胡剑青,涂伟萍.超支化聚合物合成方法与应用研究进展[J].化工进展,2007,26(9):1253-1257.
- [6] 高开元,张爱波,秦静繁.超支化研究进展及应用[J].材料科学与工学报,2010,(1):152-155.
- [7] 王勇,孔霞,朱延安,等.涂料用超支化聚酯的合成及改性[J].高分子材料科学与工程,2013,(3):14-17,21.
- [8] 张海冰,邓明毅,马喜平,等.水溶性超支化聚合物应用研究进展[J].应用化工,2016,45(3):515-519.
- [9] 李武松,魏延传,刘聪聪,等.超支化聚合物在塑料中的应用研究进展[J].塑料科技,2017,45(2):102-107.
- [10] 朱阳阳,金二锁,宋君龙,等.两性聚丙烯酰胺的性质、合成与应用研究进展[J].化工进展,2015,34(3):758-766,789.
- [11] Wang W J, Wang D, Li B G, et al. Synthesis and characterization of hyperbranched polyacrylamide using semibatch reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization [J]. Macromolecules, 2010, 43(9): 4062-4069.
- [12] 张昊,范振忠,李仁杰,等.阳离子型超支化聚丙烯酰胺的合成与反应中影响产物黏度因素的探讨[J].当代化工,2016,45(5):927-928.
- [13] 丛珊,张宏伟.以季戊四醇为核分子的支化 CPAM 的制备及其增强效果[J].中国造纸,2013,32(1):30-34. ■