

疏水缔合型聚丙烯酸类增稠剂 对表面活性剂增稠性能的研究

马晓原^{1*}, 赵慧贤¹, 刘晓英¹, 王万绪¹, 杜志平^{1,2}

(1. 中国日用化学工业研究院, 山西 太原 030001;

2. 山西大学资源与环境工程研究所, 山西 太原 030006)

摘要:通过溶液聚合合法合成了疏水缔合型聚丙烯酸类增稠剂(HAAT),并考察了其不同离子型表面活性剂和典型液洗配方的增稠性能。实验结果表明,HAAT水溶液在pH为7~8时,增稠效果最佳;HAAT对不同离子型表面活性剂溶液增稠效果的大小顺序为APG>CTAB>LAS>甜菜碱,且可以有效地提高液洗配方的黏度。

关键词:疏水缔合型聚丙烯酸;溶液聚合;表面活性剂;黏度;透光率

中图分类号:TQ423.92

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)05-0098-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2017.05.023

Study on thickening properties of hydrophobically associating polyacrylic series thickeners against surfactants

MA Xiao-yuan^{1*}, ZHAO Hui-xian¹, LIU Xiao-ying, WANG Wan-xu¹, DU Zhi-ping^{1,2}

(1. China Research Institute of Daily Chemical Industry, Taiyuan 030001, China;

2. Resources and Environment Engineering Research Institute, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

Abstract: Hydrophobically associating polyacrylic series thickener(HAAT) has been synthesized through solution polymerization, and then its thickening properties on different types of ionic surfactants and typical liquid detergent formulation are studied. The experimental results show that the thickening performance is the best at pH of 7~8 of HAAT aqueous. The thickening effects of HAAT on different types of surfactants are in turn as APG>CTAB>LAS>betaine. Meanwhile, HAAT can effectively improve the viscosity of liquid detergent formulation.

Key words: hydrophobically associating polyacrylic acid; solution polymerization; surfactants; viscosity; transmittance

疏水缔合型聚丙烯酸类增稠剂作为一种重要的流变改性剂,广泛应用于水性涂料、胶黏剂、医药、个人护理产品等^[1-3]。该类聚合物主要是通过亲水主链上引入极少量疏水长链单体,在pH为中性或碱性时,聚合物中的疏水长链性基团发生缔合作用,并且有带电离子基团的静电排斥与吸引的相互竞争与协同作用,使大分子链产生分子内或分子间缔合,当疏水缔合型聚合物在水溶液中的浓度超过某一值时,形成一个暂时的三维网络聚合物链,使此聚合物结构的体系具有良好的增稠性和抗剪切特性^[4]。

疏水缔合聚合物和表面活性剂组成的二元体系中,由疏水缔合作用产生的独特溶液性质具有重要应用价值^[5],因此疏水缔合型聚合物与表面活性剂的相互作用成为这一领域的研究热点。大量实验研究表明黏弹性有利于提高采收率^[6],而疏水缔合聚合物溶液中加入表面活性剂后,由于二者之间显著

的相互作用使溶液黏度大幅度升高或降低,也会造成溶液黏弹性发生较大变化。

笔者通过溶液聚合合法合成了疏水缔合型聚丙烯酸类增稠剂,并考察了其不同离子型的表面活性剂和典型液洗配方的增稠性能。以期为表面活性剂/聚合物混合体系在食品、日用化工以及油田开发等领域的应用提供借鉴。

1 仪器与试剂

电子天平, PB2001-N型, 上海Mettler-Toltec集团生产; 恒温磁力搅拌器, 85-2B型; 恒温箱, LRH-250-S型, 广东省韶关市鑫腾科普仪器有限公司生产; 离心沉淀机, LXJ-II型, 上海医用分析仪器厂生产; 流变仪, RS-75型, 德国HAAKE公司生产; UV-1600紫外可见分光光度计, 北京瑞利公司生产; 旋转黏度计, NDJ-8S型, 上海舜宇恒平科学仪器有限

公司生产。

丙烯酸(AA)、丙烯酸十八酯(SA)、过氧化十二酰(LPO)、季戊四醇三烯丙基醚(APE)、乙酸乙酯(EA)、碳酸氢钠(NaHCO_3)、氢氧化钠(NaOH)、十二烷基苯磺酸钠(LAS;41.75%)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO₉)、烷基糖苷(APG)、甜菜碱、脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠(AES),均为市售化学纯,所有原料在使用前均未精制。

2 实验部分

2.1 疏水缔合型聚丙烯酸酯增稠剂的合成

在装有搅拌器、温度计、回流冷凝器的反应釜中先后加入200 mL EA、20 g AA、2 g SA、0.2 g APE、1 g NaHCO_3 、1 g AEO₉,通氮气30 min,开启搅拌,升温至60℃,缓慢滴加0.8 g LPO,控制反应温度在73~76℃,反应4 h后,冷却至室温,过滤,用EA洗涤2次,在40℃下真空干燥24 h,得到白色聚丙烯酸酯增稠剂粉末,记为HAAT。

2.2 溶液的配制

(1)将缔合型聚丙烯酸类增稠剂HAAT溶解于二次蒸馏水中配制成不同质量分数的溶液,同样将表面活性剂也溶于二次蒸馏水中配制成一定浓度的溶液。

(2)按表1所列配方分别将A和B、C、D、E相混合均匀,再将制得样品装入150 mL透明塑料瓶中,然后在2 000 r/min转速下离心消泡20 min,再放至恒温箱中于(25±1)℃下恒温1 h。

表1 配方

相	试剂	质量分数/%
A	去离子水	50
	HAAT	0.0.2.0.4.0.6.0.8
	NaOH(20%)	适量
B	LAS	10
C	CTAB	10
D	APG	10
E	甜菜碱	10
去离子水		50

黏度测定:利用NDJ-8S型旋转黏度计在转速为20 r/min,25℃下检测黏度3次,取平均值。

透光率测定:将制备好的样品装入1 cm的干净比色皿中,然后放入底部垫有纸巾(起缓冲作用)的塑料离心管中,用离心机离心消泡到无气泡为止,样品装至比色皿的3/4;在波长为426 nm下,测其透光率,以去离子水为参比样,测定样品的透光率,平行测量3次,取平均值。

3 结果与讨论

3.1 不同pH对HAAT性能的影响

不同pH下,不同质量分数的HAAT水溶液的黏度和透光率的变化情况如图1所示。从图1可以看出,HAAT水溶液的黏度随着质量分数的增大而增大,透光率随着HAAT质量分数的增大而减小,当pH=6~8时,黏度和透光率均达最大值。当pH较小时,体系的黏度和透光率都较低,这是因为聚合物主要以羧酸的形式存在,分子链蜷缩在一起,随着

214.

(上接第97页)

[14] Li Jia-heng, Ao Ping, Gao Xiang, *et al.* Removal of volatile organic compounds at low temperature by a self-assembled Pt/ γ - Al_2O_3 catalyst[J]. *Acta Phys Chim Sin*, 2015, 31: 173-180.

[15] Xu Xiangsheng, Li Xiaoqing, Gu Huizi, *et al.* A highly active and chemoselective assembled Pt/C(Fe) catalyst for hydrogenation of *o*-chloronitrobenzene[J]. *Appl Catal A*, 2012, 429: 17-23.

[16] Zhou Guilin, He Xiaoling, Liu Sheng, *et al.* aPhenyl VOCs catalytic combustion on supported CoMn/AC oxide vatalyst[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 21: 932-941.

[17] Ould-Ely T, Pan C, Amiens C. Precursorsand poly vinylpyrrolidone: Synthesis organometallic dispersed characterization[J]. *Phys Chem B*, 2000, 104: 695.

[18] Matam S K, Kondratenko E V, Aguirre M H, *et al.* The impact of aging environment on the evolution of Al_2O_3 supported Pt nanoparticles and their NO oxidation activity[J]. *Appl Catal B*, 2013, 129:

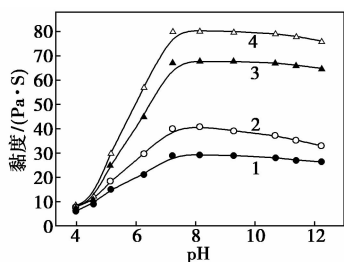
[19] Ao Ping, Xu Xiang-sheng, Yan Xin-huan. Low-temperature total oxidation of toluene over assembled Pt/ TiO_2 catalyst[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2014, 30: 950-956.

[20] García-Dieguez M, Pieta I S, Herrera M C, *et al.* Transient study of the dry reforming of methane over Pt supported on different Al_2O_3 [J]. *Catal Today*, 2010, 149: 380-387.

[21] Corro G, Cano C, Fierro J L G. A study of Pt-Pd/ γ - Al_2O_3 catalysts for methane oxidation resistant to deactivation by sulfur poisoning [J]. *Catal A: Chem*, 2010, 315: 35.

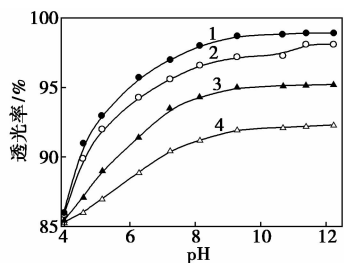
[22] Jongpatiwut S, Rattanapuchapong N, Rirksomboon T, *et al.* Enhanced sulfur tolerance of bimetallic PtPd/ Al_2O_3 catalysts for hydrogenation of tetralin by addition of fluorine[J]. *Catal Lett*, 2008, 122: 214.

[23] Spivey J J. Complete catalytic oxidation of volatile organics[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1987, 26: 2165-2180. ■



1— $w(\text{HAAT}) = 0.2\%$; 2— $w(\text{HAAT}) = 0.4\%$;
3— $w(\text{HAAT}) = 0.6\%$; 4— $w(\text{HAAT}) = 0.8\%$

图 1 不同 pH 对不同质量分数的 HAAT 黏度的影响



1— $w(\text{HAAT}) = 0.2\%$; 2— $w(\text{HAAT}) = 0.4\%$;
3— $w(\text{HAAT}) = 0.6\%$; 4— $w(\text{HAAT}) = 0.8\%$

图 2 不同 pH 对不同质量分数的 HAAT 透光率的影响

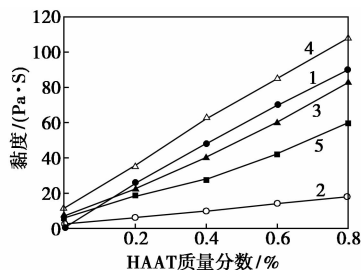
NaOH 的加入,体系黏度和透光率逐渐增大;当 pH 超过 8 时,聚合物溶液体系的黏度和透光率均不再增大,并且发生不同程度降低。这是因为 HAAT 粉末被分散到水中后逐渐被水溶解分散,碳链开始伸展,体系黏度和透光率开始增加。加入碱性物质后,聚合物的碳链骨架上产生羧基负离子,负电荷之间的斥力使卷曲的长链分子链弥散伸展,体系黏度和透光率逐渐增大^[14],当 $\text{pH} = 6 \sim 8$ 时,聚集碳链完全舒展开,交联而成的空间网状结构将大量水分子包络其中,体系黏度和透光率达到最大。随着 pH 继续增大,阳离子对羧基的屏蔽作用降低了网络中羧基负离子的静电斥力,聚合物黏度和透光率均有所下降^[7]。实验结果表明,HAAT 水溶液在 pH 为 7 ~ 8 时,增稠性能最佳。

3.2 HAAT 质量分数对不同类型表面活性剂黏度的影响

HAAT 在 pH 为 7 ~ 8 时增稠性能最优,因此需先将聚合物水溶液的 pH 用 10% NaOH 溶液调至中性,再与表面活性剂溶液进行复配。

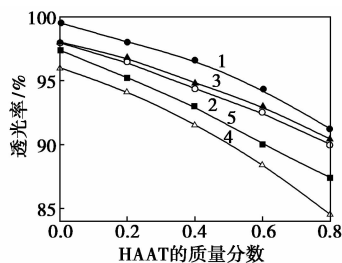
不同类型 10% 的表面活性剂在不同质量分数的 HAAT 中黏度和透光率的变化情况如图 3、图 4 所示。由图 3、图 4 可以看出,相同表面活性剂质量

分数下,HAAT 质量分数越高,体系黏度越大。不同表面活性剂下的 HAAT 溶液黏度和透光率的变化趋势略有不同,



1—HAAT; 2— $w(\text{LAS}) = 10\%$; 3— $w(\text{CTAB}) = 10\%$;
4— $w(\text{APG}) = 10\%$; 5— $w(\text{甜菜碱}) = 10\%$

图 3 不同质量分数的 HAAT 对不同表面活性剂黏度的影响



1—HAAT; 2— $w(\text{LAS}) = 10\%$; 3— $w(\text{CTAB}) = 10\%$;
4— $w(\text{APG}) = 10\%$; 5— $w(\text{甜菜碱}) = 10\%$

图 4 不同质量分数的 HAAT 对不同表面活性剂透光率的影响

表面活性剂溶液黏度都随着 HAAT 质量分数的增大而增大,透光率随着 HAAT 质量分数的增加而减小,且 HAAT 对不同类型表面活性剂溶液增稠效果的大小顺序为 $\text{APG} > \text{CTAB} > \text{LAS} > \text{甜菜碱}$ 。

加入 LAS 的 HAAT 复配溶液相比 HAAT 的水溶液黏度和透光率都有所降低,这是由于 LAS 为阴离子表面活性剂,一方面与负电性 HAAT 之间存在静电排斥作用,阻碍分子向聚合物分子链的接近;另一方面两者之间也存在疏水相互作用,促进 LAS 分子结合到聚合物分子链上,在实验浓度条件下,随着 HAAT 质量分数增加,疏水相互作用占主导,加强了分子间缔合,导致黏度增加。但是原料中不可避免会带来无机盐,虽然丙烯酸酯共聚物耐离子的能力较强,但过多的离子会破坏聚合物的网络结构,造成配方体系黏度降低,使配方变得不透明^[8]。

CTAB 是典型的阳离子表面活性剂,CTAB 能够与 HAAT 分子中的阴离子基团结合,在 HAAT 侧链上形成类似于“梳状”的长链疏水基团^[9],因此溶液的黏度高于加入 LAS 的增稠剂的水溶液。当 CTAB

质量分数过高时,溶液体系的表现黏度降低。原因与LAS对HAAT溶液性能的影响机理相似,在此不再赘述。

在HAAT水溶液中加入APG,黏度明显升高,透光率下降,这主要是由于聚合物溶液内存在分子内和分子间的疏水缔合所构成的网络状结构,非离子表面活性剂APG的加入起到稳定疏水微区的作用,使分子链由卷曲状态趋于伸展,溶液黏度增加,透光率反而降低^[10]。随着溶液质量分数的增加,APG与HAAT侧链上疏水基团形成混合胶束,混合胶束数目增加,形成缔合点更密集,强度更大的网络结构;另一方面,表面活性剂分子促进不同分子链或不同分子线团间桥连,形成更密集的结构,分子间缔合增多和桥连作用都使缔合聚合物在溶液中形成致密的结构^[11],在宏观上表现为黏度上升。

甜菜碱对HAAT水溶液的影响较大,黏度和透光率都大幅降低,且随着HAAT质量分数增大,黏度和透光率变化不大,主要是由于甜菜碱是两性表面活性剂,具有特殊的分子结构,其影响与阴阳离子间对HAAT溶液性能的影响机理相似,在此不再赘述。

3.3 HAAT质量分数对标准洗液的影响

标准洗衣液配方中活性物质量分数一般为14%,用0.5 mol/L的三乙醇胺溶液调节复配溶液的pH为7~8,在确定的测试条件下,HAAT/标准洗液的黏度和透光率测试结果如表2所示。从测试结果表2可以看出,随着HAAT质量分数的增加,溶液的黏度逐渐增大,透光率略有减小。

表2 不同质量分数HAAT在标准洗液中的黏度和透光率

$w(\text{AEO}_9)/$ %	$w(\text{AES})/$ %	$w(\text{LAS})/$ %	$w(\text{柠檬酸钠})/$ %	$w(\text{HAAT})/$ %	$w(\text{去离子水})/$ %	黏度/ (Pa·s)	透光 率/%
4	2	8	0.5	0	至100	17.5	99.4
4	2	8	0.5	0.2	至100	37.5	99.2
4	2	8	0.5	0.3	至100	55.0	98.8
4	2	8	0.5	0.5	至100	112.0	98.2

考虑到体系中柠檬酸钠会对黏度和透光率造成一定的影响,又配制了不含柠檬酸钠的标液对其进行了黏度和透光率的测量,结果如表3所示,混合溶液的黏度随HAAT质量分数的增大,黏度增大,透光率减小,通过对比发现柠檬酸钠对整个体系的黏度和透光率有一定的影响。不加柠檬酸钠的复配溶液的黏度和透光率明显较高。

表3 不同质量分数HAAT在不含柠檬酸钠的标准洗液中的黏度和透光率

$w(\text{AEO}_9)/$ %	$w(\text{AES})/$ %	$w(\text{LAS})/$ %	$w(\text{HAAT})/$ %	$w(\text{去离子水})/$ %	黏度/ (Pa·s)	透光 率/%
4	2	8	0	至100	11.2	99.4
4	2	8	0.2	至100	77.0	99.0
4	2	8	0.3	至100	93.0	98.5
4	2	8	0.5	至100	219.0	98.0

4 结论

通过溶液聚合法合成了粉末疏水缔合型聚丙烯酸类增稠剂,并考察了其不同pH下的黏度。在pH为7~8时,HAAT的黏度和透光率最大,增稠效果最好;表面活性剂溶液黏度都随着HAAT质量分数的增大而增大,透光率随HAAT质量分数的增加而减小,且PSA对不同类型表面活性剂溶液增稠效果的大小顺序为APG > CTAB > LAS > 甜菜碱。HAAT对标准洗液的增稠效果在不加柠檬酸钠时黏度和透光率明显较高。

参考文献

- [1] Abdel-Halim E S. Preparation and characterization of poly(acrylic acid)-hydroxyethyl cellulose graft copolymer[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 90: 930-936.
- [2] 宋忠奥,杨建军,吴庆云,等.水性聚氨酯缔合型增稠剂的研究进展[J].涂料工业,2016,6(47):81-87.
- [3] Maryam Khak, Babak Kaffashi, Mahmood Hemmati. Rheological evaluation of synthesized template-hydrophobically modified acrylamide based copolymers in brine [J]. J Appl Poly Sci, 2016, 26 (133): 43588-43598.
- [4] 关丹,姜清香,王兴华.部分水解聚丙烯酰胺水动力学尺寸测定的影响因素分析及其应用[J].石油化工,2015,44(10):1234-1238.
- [5] 崔丹丹.聚/表二元驱注入方式对提高采收率影响研究[J].精细石油化工进展,2016,17(2):46-48.
- [6] 吴交祥,王德民.聚合物黏弹性提高驱油效率研究[J].中国石油大学学报(自然科学版),2011,35(5):134-138.
- [7] Yoshlnaka M, Monmltsu Y, Kobayashi S, et al. (Meth) Acrylic acid/alkyl(meth) acrylate ester copolymer and cosmetic preparation containing the same; US, 8217127B2 [P]. 2012-07-10.
- [8] Hussain Y A, Liu T, Roberts G W. Synthesis of cross-linked, partially neutralized poly(acrylic acid) by suspension polymerization in supercritical carbon dioxide [J]. Ind Eng Chem Res, 2012, 51: 11401-11408.
- [9] 孙哲,孙学法,卢祥国,等.原油组成对碱-表面活性剂-聚合物三元复合驱的影响[J].石油化工,2016,45(6):725-730.
- [10] 宋新旺,祝仰文,郭淑凤,等.表面活性剂与聚合物间相互作用的研究[J].石油化工,2014,43(9):1031-1034.
- [11] 李芳,朱晓丽,姜续宝,等.丙烯酸交联缔合增稠剂的制备与表征[J].济南大学学报(自然科学版),2012,26(2):132-135. ■