

疏水缔合水溶性聚合物 P(AM/NaAA/DiAC₁₄)的合成与性能

耿同谋

(重庆师范大学化学学院, 重庆 400047)

摘要:以双烯丙基胺和 1-溴代十四烷为原料成了疏水单体 *N,N*-双烯丙基-*N*-十四烷基胺(DiAC₁₄);采取前加碱二元胶束共聚-共水解法合成了疏水缔合丙烯酰胺/丙烯酸钠/*N,N*-双烯丙基-*N*-十四烷基胺共聚物[P(AM/NaAA/DiAC₁₄)],研究了其在水溶液中的缔合行为。结果表明 P(AM/NaAA/DiAC₁₄)缔合行为取决于其 M_n 的大小、疏水单体摩尔分数及其嵌段长度和分布。

关键词: *N,N*-双烯丙基-*N*-十四烷基胺;疏水缔合;合成

中图分类号:O631.3

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2006)S1-0151-05

Synthesis and properties of hydrophobically associating water-soluble polymers P(AM/NaAA/DiAC₁₄)

GENG Tong-mou

(School of Chemistry, Chongqing Normal University, Chongqing 400047, China)

Abstract: Hydrophobical monomer *N,N*-diallyl-*N*-tetradecylamine (DiAC₁₄) has been synthesized via the reaction of diallylamine with 1-bromotetradecane, and then characterized. A series of hydrophobically associating water-soluble polymers poly(acrylamide/sodium acrylate/DiAC₁₄) [P(AM/NaAA/DiAC₁₄)] has been prepared by co-hydrolysis with alkali before radically micellar copolymerization. The associating behaviors in aqueous solution of P(AM/NaAA/DiAC₁₄) has been examined. The experimental results showed that the properties and association behaviors were pronouncedly dependent on the M_n and the hydrophobe mole fraction, as well as the block length and the distribution of hydrophobes in the polymer chain.

Key words: *N,N*-diallyl-*N*-tetradecylamine; hydrophobic association; synthesis

疏水缔合水溶性聚合物是指聚合物亲水性大分子链上带有少量疏水基团($\leq 2\%$ 摩尔分数)的水溶性聚合物^[1]。在水溶性大分子链上引入少量的疏水基团使其水溶液表现出独特的流变性能。在水溶液中此类两亲聚电解质的疏水基团相互缔合,以及带电离子基团的静电排斥与吸引相互竞争与协同,使大分子链产生分子内或分子间缔合作用,形成各种不同形态的胶束纳米结构——超分子网络结构^[2]。在一定的聚合物浓度之上,疏水部分缔合形成动态的三维网络结构,从而形成很大的超分子链聚集体,增大聚合物的流体力学体积,显著地提高溶液的黏度。但是在临界缔合浓度以下,以分子内缔合为主,分子链收缩,聚合物的流体力学体积减小^[3];而疏水缔合水溶性聚合物的许多应用领域(如三次采油)是使用较低浓度的溶液^[4]。因此提高较低浓度溶液的黏度是疏水缔合水溶性聚合物研究的重要课题。笔者在主链上引入五元环、离子基团,增加分子链的刚

性,从而达到减弱分子内缔合的目的。以丙烯酰胺、*N,N*-双烯丙基-*N*-十四烷基胺(DiAC₁₄)为共聚单体,采用前加碱二元单体胶束共聚-共水解法制备三元共聚物聚(丙烯酰胺/丙烯酸钠/*N,N*-双烯丙基-*N*-十四烷基胺),即 P(AM/NaAA/DiAC₁₄),并用荧光光谱法、黏度法研究了其相互缔合作用。

1 实验部分

1.1 主要试剂

二烯丙基胺, Acros Organics 公司, 纯度 $\geq 97\%$; 1-溴代十四烷, 化学纯, 北京化学试剂公司, 纯度 $\geq 98.0\%$; 甲苯、乙醚、氢氧化钠、无水 K_2CO_3 、丙烯酰胺(AM)、过硫酸铵、尿素、碳酸氢钠、无水碳酸钾、氨水、无水乙醇、甲醇, 均为分析纯; 十二烷基硫酸钠(SDS), Aldrich 公司, 纯度 $\geq 99.0\%$; 四甲基乙二胺(TMEDA), 化学纯, 北京化学试剂公司; 苊, Acros Organics 公司, 纯度 $\geq 99\%$; 氮气, 纯度 99.99%; 蒸馏

收稿日期:2006-01-17

基金项目:重庆师范大学博士启动基金项目(05×LB010)

作者简介:耿同谋(1962-),男,博士,副教授,主要从事水溶性高分子方面的研究, gengtongmou@sina.com。

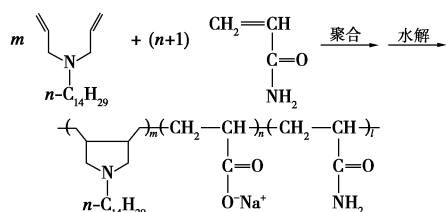
水,为二次蒸馏水。

1.2 DiAC₁₄的合成

把 0.05 mol 二烯丙基胺加入到盛有 10 mL 甲苯的 100 mL 三口圆底烧瓶中,然后加入 1-溴十四烷 0.04 mol,110℃下回流 24 h。开始反应 1 h 后,溶液里曾出现棕色固体,3~5 h 后固体溶解,全部的溶液变为暗棕色。冷却后,加入 20 mL 蒸馏水,用浓 NaOH 溶液调节 pH = 10。用 30 mL 乙醚萃取,收集乙醚相,用无水 K₂CO₃ 干燥。用旋转蒸发器除去乙醚;在常压下蒸出干燥液体中残留的乙醚和甲苯;110℃、1 995 Pa(15 mm 汞柱)真空度下蒸出未反应物,得黄棕色油状物,最终产率为 97%。

1.3 P(AM/NaAA/DiAC₁₄)的合成

称取一定量的疏水单体 DiAC₁₄ 和 3.800 ~ 14.470 g SDS,加入蒸馏水 50 mL 于 250 mL 小烧杯中,搅拌 0.5 ~ 1 h,转移到 500 mL 三口瓶中。在装有通气管、导气管和搅拌装置的三口瓶中,加入 AM 19.750 ~ 25.681 g、四甲基乙二胺 10 mg、尿素 2 mg 和 NaHCO₃ 3.450 ~ 4.918 g,加入适量氨水以提供合适的 pH 值范围,再加入适量的蒸馏水配置成所需单体浓度的溶液,放置在冰浴中搅拌溶解;通氮气搅拌 0.5 h 左右后,加入过硫酸铵 8 mg,继续搅拌 5 min 待混合均匀;然后在氮气保护下放入 20℃ 恒温水浴中,继续通氮约 0.5 h;20℃ 恒温反应 10 h。升温,在 85℃ 下水解 8 h 后取出胶体。将胶体剪碎,加入蒸馏水,待其溶胀、溶解后,倒入丙酮中进行沉淀,并用甲醇洗涤;将沉淀得到的白色纤维状物用无水乙醇洗提 8 h 以除去残留的 SDS 和水;最后在 50℃ 下真空干燥 6 h,放入干燥器中备用。水解度控制在 15% 左右,采用容量分析法测定水解度。前加碱二元单体胶束共聚-共水解法制备 P(AM/NaAA/DiAC₁₄) 的化学反应式为:



1.4 P(AM/NaAA/DiAC₁₄)的稀溶液性能

采用逐步稀释法测定 P(AM/NaAA/DiAC₁₄) 稀溶液的黏度性能,实验条件为 30℃、1 mol/L NaCl。P(AM/NaAA/DiAC₁₄) 的黏均相对分子质量根据 $M_\eta = 802 \times [\eta]^{1.25}$ 计算^[5]。

1.5 芘的荧光发射光谱

用微量进样器吸取 1×10^{-3} mol/L 芘的甲醇溶

液 50.0 μL 于 50 mL 容量瓶中,在摇动下通入氮气把甲醇吹干后,芘将铺展在容量瓶壁上。加入一定浓度的 P(AM/NaAA/DiAC₁₄) 水溶液后,放入超声水浴中振荡 30 min,使芘完全分散、溶解。再通氮气 30 min,驱赶溶液中的氧气,静置,测荧光发射光谱。芘的最终浓度 5×10^{-6} mol/L^[6]。实验条件为:激发波长 339 nm,扫描范围 350 ~ 550 nm,样品池厚 1 cm,Em 狭缝宽 1.5 nm、Ex 狭缝宽 3 nm;扫描速度中等;测试温度 25℃。

1.6 P(AM/NaAA/DiAC₁₄)水溶液的表现黏度

将提纯的 P(AM/NaAA/DiAC₁₄) 在搅拌下加入盐水中使其溶解,采用 LVDV-II + 型 Brookfield 旋转黏度计(0# 转子)测定 P(AM/NaAA/DiAC₁₄) 水溶液的表现黏度,盐水矿化度为 19 334 μg/g(其中 Ca²⁺ 1 143 μg/g、Mg²⁺ 863 μg/g、HCO₃⁻ 734 μg/g,其余为 Na⁺、Cl⁻)。测试温度为 85℃,剪切速率为 7.34 s⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 DiAC₁₄结构的表征

DiAC₁₄ 红外光谱(FT-IR)为:1 642 cm⁻¹ 为碳碳双键的伸缩振动特征峰,3 077 cm⁻¹ 与 1 109 cm⁻¹ 分别为烯基中碳氢结构的伸缩振动及弯曲振动峰;2 925 cm⁻¹ 与 2 854 cm⁻¹ 分别为甲基的非对称伸缩振动及对称伸缩振动峰,1 464、1 378 cm⁻¹ 分别为甲基的非对称弯曲及对称弯曲振动峰;721 cm⁻¹ 为 4 个以上相连的亚甲基摇摆振动吸收峰;1 154 cm⁻¹ 为碳氮伸缩振动峰(弱),2 798 cm⁻¹ 为氮与烯基间的亚甲基结构中碳氢伸缩振动峰。

DiAC₁₄ 的 ¹H-NMR 谱各化学位移值归属分别为:δ 0.816 ~ 0.860 (—CH₃, m), 1.217 (—CH₂—, s), 1.408 (—CH₂—CH₃, s), 2.343 ~ 2.393 (—N—CH₂—, m), 3.030 ~ 3.051 (=HC—CH₂—N—, d), 5.051 ~ 5.147 (=CH—, m), 5.748 ~ 5.883 (CH₂ =, m)。氢原子数:3.3207:22.2816:2.00646:2.0000:4.0483:4.0058:1.9958 ≈ 3:22:2:2:4:4:2。

DiAC₁₄ 的元素分析结果的实测值(% ,括号内为理论值)为 C 81.85(81.83)、H 13.42(13.39)、N 4.73(4.77)。

2.2 总单体浓度的影响

2.2.1 总单体浓度对稀溶液性能的影响

聚合反应总单体浓度为水溶性单体 AM 与疏水单体 DiAC₁₄ 的浓度之和。聚合时 P(AM/NaAA/DiAC₁₄) 的疏水单体摩尔分数固定在 0.30%, SMR 值

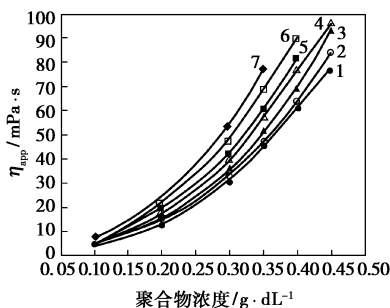
(表面活性剂与疏水单体的摩尔比)为 16,控制水解度 $DH = 15\%$,得总单体浓度不同的系列聚合物。其特性黏数 $[\eta]$ 、黏均相对分子质量 M_η Huggins 参数 K_H 、及平均线团密度 ρ_{eq} (由爱因斯坦黏度定律 $\rho_{eq} = 2.5/[\eta]$ 计算^[7])见表 1。

由表 1 可以看到,在固定 AM/DiAC₁₄ 投料比的条件下,增加总单体浓度有利于提高 P(AM/NaAA/DiAC₁₄)的 $[\eta]$;P(AM/NaAA/DiAC₁₄)的 Huggins 参数在 0.8 以下,表明无明显的缔合作用,可用 Mark-Houwink 经验方程计算出其黏均相对分子质量 M_η 。从表 1 还可以看出,P(AM/NaAA/DiAC₁₄)符合平均线团密度 ρ_{eq} 与特性黏数 $[\eta]$ 成反比关系^[7],即 $[\eta]$ 大的线团松懈,有利于分子间缔合而不利于分子内缔合。

表 1 总单体浓度对 P(AM/NaAA/DiAC₁₄)稀溶液性能的影响(1 mol/L NaCl,30℃)

总单体浓度/ mol·L ⁻¹	2.010	2.262	2.513	2.764	3.016	3.267	3.518
特性黏数 $[\eta]$ / dL·g ⁻¹	21.47	22.19	22.22	23.52	23.61	25.06	26.78
黏均相对分子 质量 $M_\eta \times 10^{-6}$	12.14	12.19	12.24	13.14	13.20	14.22	15.45
Huggins 参数 K_H	0.174	0.162	0.157	0.153	0.148	0.138	0.132
平均线团密度 $\rho_{eq}/g \cdot dL^{-1}$	0.116	0.113	0.112	0.106	0.106	0.0998	0.0934

2.2.2 总单体浓度对水溶液黏度行为的影响



总单体浓度/mol·L⁻¹:1—2.010;2—2.262;3—2.513;
4—2.764;5—3.016;6—3.267;7—3.518

图 1 表观黏度和聚合物浓度的关系曲线

将上述系列 P(AM/NaAA/DiAC₁₄)配成不同质量浓度的溶液,它们的表观黏度和浓度的关系曲线如图 1 所示。由图 1 可以看到,随聚合物浓度增加,溶液黏度曲线都发生不同程度的上升,黏度增加的幅度随聚合物相对分子质量的增大而显著地增大;其临界缔合浓度(CAC)也提前。总单体浓度为

2.010~3.016 mol/L 的聚合物的 CAC 在 0.25 g/dL 左右,而总单体浓度为 3.267~3.518 mol/L 的聚合物的 CAC 在 0.2 g/dL 左右。这是因为聚合物的相对分子质量增大,其特性黏数 $[\eta]$ 提高,相应的聚合物分子链发生交叠的临界浓度 C^* 随之变小的缘故($C^* = 1/[\eta]$)^[8]。

2.3 疏水单体摩尔分数的影响

2.3.1 疏水单体摩尔分数对稀溶液性能的影响

聚合时总单体浓度为 2.513 mol/L,表面活性剂 SDS 用量为 3.800 g,以 NaHCO₃ 为水解剂,控制水解度为 15%左右。在其他条件固定的情况下,改变疏水单体 DiAC₁₄ 的摩尔分数,所得 P(AM/NaAA/DiAC₁₄)的各项指标列于表 2,可看出当疏水单体用量为 0.1%~0.4%时,Huggins 参数 K_H 随疏水单体用量的增加而增加。

表 2 疏水单体摩尔分数对 P(AM/NaAA/DiAC₁₄)各项指标的影响(1 mol/L NaCl,30℃)

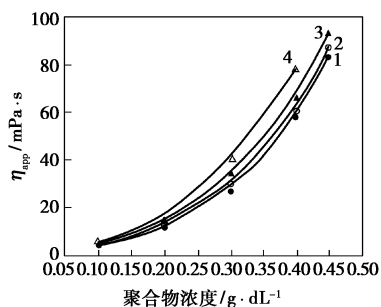
疏水单体摩尔分数/%	0.1	0.2	0.3	0.4
$[\eta]/dL \cdot g^{-1}$	19.45	20.40	22.22	18.88
$M_\eta \times 10^{-6}$	10.36	11.00	12.24	9.98
K_H	0.117	0.194	0.241	0.299
$\rho_{eq}/g \cdot dL^{-1}$	0.128	0.123	0.112	0.132

从表 1、表 2 中可以看出,P(AM/NaAA/DiAC₁₄)的 K_H 均小于 0.8。表明 P(AM/NaAA/DiAC₁₄)在稀溶液中分子内疏水缔合作用较弱。这是由于分子链中含有五元环、分子链的刚性增强、大分子链不易蜷曲的结果。在稀溶液中,由于疏水缔合水溶性聚合物疏水缔合作用的干扰,一般疏水缔合水溶性聚合物相对分子质量很难较为准确地测定。而 P(AM/NaAA/DiAC₁₄)在稀溶液中疏水缔合作用较弱,可以较好地符合 Mark-Houwink 经验方程,这对测定 P(AM/NaAA/DiAC₁₄)相对分子质量具有重要的意义。

疏水缔合水溶性聚合物在溶液中存在分子内和分子间 2 种缔合形式,在临界缔合浓度(CAC)以下,以分子内缔合形式为主,使分子链蜷曲,流体力学体积减少,宏观上表现为表观黏度的降低^[9]。P(AM/NaAA/DiAC₁₄)在稀溶液中缔合作用较弱,且采用前加碱二元单体胶束共聚-共水解法制备的 P(AM/NaAA/DiAC₁₄)的 M_η 较高(约为 10×10^6)。这类疏水缔合水溶性聚合物较低浓度下可具有较高的表观黏度,使其具有潜在应用前景。

2.3.2 疏水单体摩尔分数对水溶液黏度行为的影响

将上述疏水单体用量不同的 P(AM/NaAA/DiAC₁₄) 配成不同浓度的溶液, 它们的表观黏度和聚合物浓度的关系曲线如图 2 所示。可以看出 P(AM/NaAA/DiAC₁₄) 水溶液的表观黏度随聚合物浓度的增加而明显增加, 这是由于大分子间发生疏水缔合, 形成了物理交联网络的结果。在同一聚合物质量浓度下, P(AM/NaAA/DiAC₁₄) 溶液黏度随疏水单体用量增加而增加。研究表明^[10], 用胶束聚合法合成的疏水缔合共聚物, 疏水单元在大分子链上呈嵌段分布。当表面活性剂用量固定时, P(AM/NaAA/DiAC₁₄) 分子链上疏水嵌段长度随疏水单体用量的增加而增加, 导致溶液表观黏度增大。

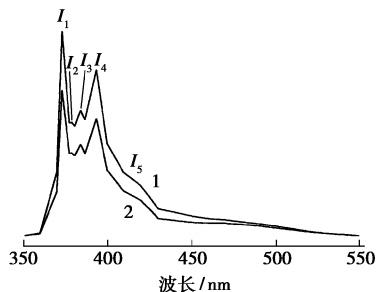


$x(\text{DiAC}_{14})/\%$: 1—0.10; 2—0.20; 3—0.30; 4—0.40

图 2 疏水单体摩尔分数对 P(AM/NaAA/DiAC₁₄) 水溶液表观黏度的影响

从图 2 还可以看出, 随疏水单体用量的增加, P(AM/NaAA/DiAC₁₄) 在水溶液中的临界缔合浓度 (CAC) 降低。如 $x(\text{DiAC}_{14})$ 为 0.40%、0.10% ~ 0.30% 时, CAC 分别在 0.2、0.3 g/dL 左右。

2.3.3 疏水单体摩尔分数对缔合作用的影响

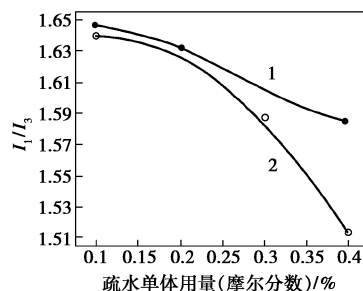


1—二次蒸馏水; 2—1 mol/L NaCl 溶液

图 3 芘在 P(AM/NaAA/DiAC₁₄) 水溶液中的荧光光谱

在以芘分子为探针的荧光光谱中, 芘的发射光谱有 5 个振动峰 (见图 3), 其中第 1 振动峰的强度 (374 nm) 与第 3 振动峰的强度 (385 nm) 之比 I_1/I_3

值, 取决于芘分子周围环境的极性, 常被用作衡量溶剂极性的“标尺”^[6]。因此, I_1/I_3 值常用来表征所处环境极性的 大小, 其比值越大表明芘探针所处环境的极性越大; 反之, 若 I_1/I_3 值越小表明芘探针所处环境的极性越小。

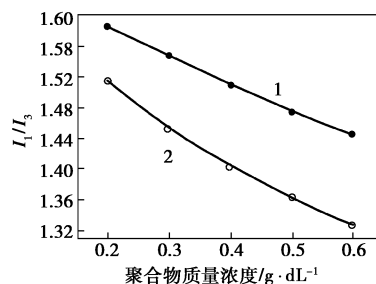


1—二次蒸馏水; 2—1 mol/L NaCl 溶液

图 4 疏水单体摩尔分数对 I_1/I_3 值的影响

图 4 是疏水单体摩尔分数对 I_1/I_3 值的影响。测试时, 聚合物质量浓度为 0.2 g/dL。从图中可以看出, 随着疏水单体摩尔分数的增加, I_1/I_3 值减小; 对疏水单体摩尔分数相同的聚合物, 芘的 I_1/I_3 值在 1 mol/L NaCl 水溶液中比在二次蒸馏水中小, 表明随着疏水单体摩尔分数、介质极性的增加, 疏水缔合作用增加^[6]。这与黏度法得到的结论一致。

2.3.4 聚合物浓度对缔合作用的影响



1—二次蒸馏水; 2—1 mol/L NaCl 溶液

图 5 聚合物浓度对 I_1/I_3 值的影响

图 5 是不同聚合物浓度时芘分别在二次蒸馏水中、1.000 mol/L NaCl 水溶液中的 I_1/I_3 值。聚合时总单体浓度为 2.513 mol/L, SDS 用量为 3.800 g, 疏水单体摩尔分数为 0.40%, 控制水解度为 15% 左右。

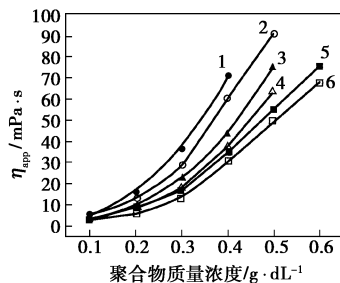
从图 5 可以看出, 随着聚合物浓度的增加, 芘的 I_1/I_3 值也随之减小; 同一聚合物浓度时, I_1/I_3 值在 1 mol/L NaCl 水溶液中比在二次蒸馏水中小。表明随着聚合物浓度、介质极性的增加, P(AM/NaAA/DiAC₁₄) 的疏水缔合作用增强^[6]。研究表明^[11], 尽管探针分子溶解于疏水微区内, 但这一过程不同于普

通表面活性剂的胶束化过程。在表面活性剂水溶液中,当表面活性剂浓度达到 CMC 之前,探针分子的 I_1/I_3 值保持在水溶液环境中的值;当表面活性剂浓度达到 CMC 时,探针分子的 I_1/I_3 值急剧降低直至最低值。而疏水缔合水溶性聚合物溶液中随聚合物浓度的增加,探针分子的 I_1/I_3 值的下降没有骤降现象出现,表明疏水微区极性是逐渐降低的^[12]。

2.4 SMR 值的影响

2.4.1 SMR 值对水溶液黏度行为的影响

在 PAM/DiAC₁₄ 胶束共聚合反应中,疏水单体 DiAC₁₄ 增溶于胶束中,在胶束界面被 AM 大分子链自由基引发进行聚合,因而每个胶束中疏水单体初始数 N_H 直接关系到高分子中疏水嵌段的尺寸与分布。大分子链上疏水单元的平均序列长度等于每个胶束中疏水单体初始数^[2]: $N_H = [M_H] N_{agg} / ([SDS] - CMC)$, 式中 $[M_H]$ 是疏水单体的初始浓度, $[SDS]$ 为表面活性剂 SDS 的浓度, CMC 为表面活性剂 SDS 的临界胶束浓度, N_{agg} 是胶束的聚集数。随着 N_H 值增加,疏水嵌段尺寸增大。当 SMR 值分别为 10、16、20、30、40、50、60 时, N_H 值分别为 6.72、4.09、3.17、2.07、1.54、1.23、1.02。当 SMR 值约为 50 时,理论上已接近无规共聚物。



SMR 值: 1—10; 2—16; 3—20; 4—30; 5—40; 6—60

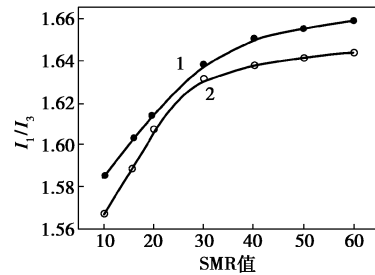
图 6 SMR 值对 P(AM/NaAA/DiAC₁₄) 表观黏度的影响

图 6 是 SMR 值对 P(AM/NaAA/DiAC₁₄) 水溶液表观黏度的影响。聚合时,固定总单体浓度为 2.513 mol/L,疏水单体摩尔分数为 0.30%,控制水解度 15% 左右。可以看出在胶束聚合中,在疏水单体摩尔分数一定的情况下,SMR 值越小,增黏效果越好^[13]。还可以看出 SMR 值也是影响临界缔合浓度 (CAC) 的重要因素,当 SMR 值为 10~16 时,其 CAC 在 0.25 g/dL 左右;当 SMR 值为 20~60 时,其 CAC 在 0.3 g/dL 左右。SMR 值越小, CAC 也越小。

2.4.2 SMR 值对缔合作用的影响

图 7 是 SMR 值对 I_1/I_3 值的影响。聚合时疏水

单体摩尔分数为 0.30%,控制水解度 $DH = 15\%$ 左右;测试时,聚合物质量浓度 $C_p = 0.2$ g/dL。介质分别在二次蒸馏水中、1.000 mol/L NaCl 水溶液中的。可看出无论在二次蒸馏水中或 1 mol/L NaCl 水溶液中,随 SMR 值的增加, I_1/I_3 值增加,表明随 SMR 值的增加,疏水缔合作用减弱。与黏度法结论一致。



1—二次蒸馏水; 2—1 mol/L NaCl 溶液

图 7 SMR 值对 I_1/I_3 值的影响

参考文献

- [1] Taylor K C, Nasr-El-Din H A. Water-soluble hydrophobically associating polymers for improved oil recovery: a literature review[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 1998, 19: 265 - 280.
- [2] Candau F, Selb J. Hydrophobically-modified polyacrylamides prepared by micellar polymerization[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 1999, 79: 149 - 172.
- [3] Volpert E, Selb J, Candau F. Associating behaviour of polyacrylamides hydrophobically modified with dihexylacrylamide[J]. Polymer, 1998, 39 (5): 1025 - 1033.
- [4] Han D K, Yang C Z, Zhang Z Q, et al. Recent development of enhanced oil recovery in China[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 1999, 22: 181 - 188.
- [5] 耿同谋, 于培志, 吴文辉, 等. 李尾疏水缔合丙烯酰胺/丙烯酸/N,N-二己基丙烯酰胺共聚物制备条件的研究[J]. 现代化工, 2004(S1): 105 - 108.
- [6] Fischer A, Brembilla A, Lochon P. Synthesis of new amphiphilic cationic block copolymers and study of their behaviour in aqueous medium as regards hydrophobic microdomain formation[J]. Polymer, 2001, 42: 1441 - 1448.
- [7] 张开. 高分子物理学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1996: 51.
- [8] 戴玉华, 吴飞鹏, 李妙贞, 等. 新型疏水缔合丙烯酰胺/2-苯氧乙基丙烯酸酯的合成与性质[J]. 高分子学报, 2003(4): 525 - 529.
- [9] Zhang Y X, Da A H, et al. A fluorine-containing hydrophobically associating polymer. 1. Synthesis and solution properties of copolymers of acrylamide and fluorine-containing acrylates or methacrylates[J]. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 1992, 30: 1383 - 1391.
- [10] Hill A, Candau F, Selb J. Properties of hydrophobically associating polyacrylamides: Influence of the method of synthesis[J]. Macromolecules, 1993, 26: 4521 - 4532.

(下转第 157 页)

$n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{SiO}_2):n(\text{H}_2\text{O}) = 1:1:3.6:d$, 其中水钠摩尔比 d 分别采用 60、80、100、120, 生成的膜分别记为 Wb1 ~ 4。

首先用细砂纸把支撑体的表面充分打磨光滑, 接着用稀盐酸浸泡 12 h 左右, 然后用去离子水浸泡 12 h, 并用去离子水充分洗涤支撑体至中性; 用超声清洗仪清洗 30 min, 然后于 120℃ 下烘干, 备用^[8-9]。

合成液陈化一段时间后, 涂好晶种的支撑体垂直放入聚四氟乙烯反应釜, 密闭放入微波炉中, 在 80 W 下反应 10 min 即可。反应结束后, 将支撑体管取出, 洗涤, 而后于 120℃ 下干燥 10 h, 干燥时升降速率均为 1℃/min, 合成 2 次。

1.3 表征

对生成的分子筛膜进行扫描电镜(SEM)和 X 射线衍射谱(XRD)检测。XRD 表征在 Rigaku Rotaflex D/MAX-C 型 X 射线粉末衍射仪上进行, 使用 $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$) 为射线源, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 扫描速度 $8^\circ/\text{min}$ 。

1.4 4A 型分子筛膜的分离渗透性能试验

氢气作为载气, 氮气作为产生渗透压力的吹扫气, 渗透装置于超级恒温水浴中维持恒定的温度, 采用六通阀进样, 所取样品经过气相色谱仪时所产生的信号由色谱工作站进行收集处理并进行记录。氢气流速 40 mL/min, 高分子小球填充色谱柱, 柱温 160℃, 气化室温度 180℃, 热导桥流 150 mA, 氮气流速 3.5 mL/min, 超级数控恒温水浴温度 30℃, 定量管长度 22.5 cm, 内径 1 mm, 进样时间为 10 s。

2 结果与讨论

图 1 分别为两种浓度时在氧化铝管状支撑体上合成出的 4A 型分子筛膜的 XRD 谱图。XRD 的扫描角度 2θ 取为 $5^\circ \sim 70^\circ$, 其 $5^\circ \sim 17^\circ$ 以内的 4 个强度逐渐减小的特征峰(峰顶标有“+”的 4 个峰)明显存在而且衍射峰的强度较强, 说明生成的 4A 型分子筛结晶情况较好, 结晶度较高。

以 Wb2 膜为例, SEM 检测结果如图 2 所示, 从左至右分别为放大 500 倍、1 000 倍、2 000 倍的形貌图。由图可以看出用微波密闭法合成出了较连续均

匀的分子筛膜, 成膜分子筛结晶度高, 晶粒大小均匀, 粒径约为 1.7 μm 左右。

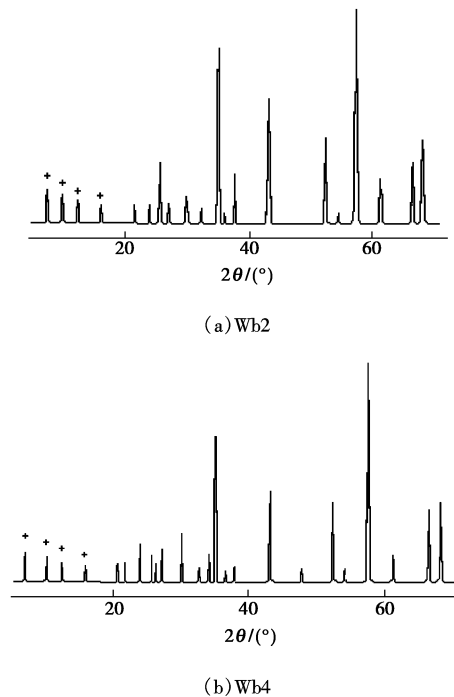


图 1 Wb2 和 Wb4 的 XRD 衍射谱图

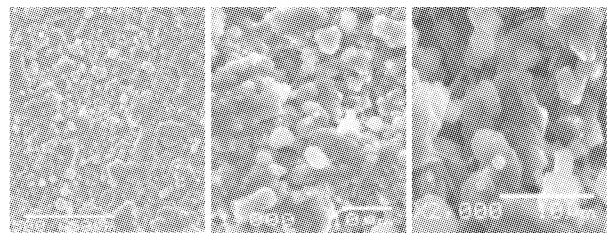


图 2 Wb2 膜的 SEM 照片

表 1 微波密闭合成 4A 型分子筛膜的分离因子

编号	y_1	y_2	x_1	x_2	α	J_1	备注
Wb1	39.85	60.15	8.19	91.81	7.427	1.286	4311-1
Wb2	59.86	40.14	7.67	92.33	17.95	2.769	4330-1
Wb3	79.11	20.89	5.60	94.40	63.84	2.668	4323-6
Wb4	75.24	24.76	6.14	93.86	46.45	1.002	4324-4

注: x_1 、 x_2 为原料液中水和乙醇的质量分数; y_1 、 y_2 分别为渗透侧水和乙醇的质量分数; α 为分离因子 [$\alpha = (y_1/y_2)/(x_1/x_2)$], J_1 为水的通透量 ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)。 $J_i = N_i/(A_0 \cdot \tau)$, 其中 N_i 为时间 τ 内渗透通过膜的 i 组分的量 (mol), A_0 为膜的有效面积 (m^2), τ 为渗透时间 (s)。

(上接第 155 页)

- [11] Flynn C E, Goodwin J W. Polymers as rheology modifiers [C]//In: Schulz D N, Glass J E. ACS Symposium Series # 462. Washing, D C: American Chemical Society, 1991.
- [12] Magny, Iliopoulos I, Audebert R. Macromolecular Complexes in Chem-

istry and Biology[M]. Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, 1994:56.

- [13] Biggs B, Selb H A, Caudau F. Copolymerization of acrylamide and a hydrophobic monomer in an aqueous micellar medium: effect of the surfactant on the copolymer microstructure[J]. J Phys Chem, 1992, 96(3): 1505-1511. ■