

李尾疏水缔合丙烯酰胺/丙烯酸钠/ N,N-二己基丙烯酰胺共聚物制备条件的研究

耿同谋 于培志 吴文辉 王 著 郭 炜
(北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

摘要:采取先加碱共聚-共水解的方法合成了李尾疏水缔合丙烯酰胺/丙烯酸钠/N,N-二己基丙烯酰胺共聚物 [P(AM/NaAA/DiC₆AM)], 用傅里叶变换光谱、¹H-核磁共振及容量分析法对其结构进行了表征。反应 10 h 转化率可达 92%, 之后增加缓慢。水解度主要受水解时间的影响, 受疏水单元摩尔分数的影响较小。还研究了疏水单元摩尔分数、总单体质量浓度、DM 质量浓度、(NH₄)₂S₂O₈ 质量浓度、温度、SMR 对 P(AM/NaAA/DiC₆AM) 水溶液的表观黏度的影响。

关键词:李尾; 胶束聚合; 水溶性聚合物; 疏水缔合; 合成; 共水解法

中图分类号: TQ31

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)S1-0105-04

Study on preparation conditions of twin-tailed hydrophobically associating water-soluble terpolymers poly(acrylamide / sodium acrylate / N,N-dihexyl acrylamide)

GENG Tong-mou, YU Pei-zhi, WU Wen-hui, WANG Zhu, GUO Wei

(School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: A series of twin-tailed hydrophobically associating water-soluble terpolymers poly(acrylamide/sodium acrylate/dihexylacrylamide) [P(AM/NaAA/DiC₆AM)] have been synthesized by co-hydrolysis with alkali before micellar copolymerization. These polymer systems were characterized by using FT-IR, ¹H-NMR and titration analysis. While hydrolytic reagent is NaHCO₃, the hydrolytic degrees are independent on hydrophobic mole fraction but dependent on reaction time. The aqueous solution apparent viscosity of P(AM/NaAA/DiC₆AM) increases with the increasing of hydrophobic mole fraction, total monomer mass concentration and DM mass concentration, With the decreasing of SMR, the aqueous solution apparent viscosity of P(AM/NaAA/DiC₆AM) increases then decreases. It shows that the average sequence length of hydrophobe has remarkable influence on the hydrophobically associative interaction of terpolymers P(AM/NaAA/DiC₆AM).

Key words: twin-tailed; micellar copolymerization; water-soluble polymer; hydrophobic association; synthesis; co-hydrolysis

疏水改性聚丙烯酰胺是一种重要的疏水缔合水溶性聚合物, 因其独特的分子自组装行为——可逆地形成超分子链聚集体, 具有重要的应用价值, 特别是在三次采油、制药、太阳能转换、化妆品、涂料、水处理及减阻剂等许多领域已展示出广泛的应用前景^[1-2]。疏水改性聚丙烯酰胺的疏水单体多为 N-单尾取代的疏水丙烯酰胺单体, 若 N,N-双取代丙烯酰胺为李尾(twin-tailed)取代丙烯酰胺, 2 个长疏水侧基在同一个 N 原子上, 疏水密度较大, 增黏效果显著增强^[3-5]。文献报道的制备疏水改性聚丙烯酰胺时, 多采用疏水单体、丙烯酰胺、丙烯酸三元共聚的方法^[6], 由于离子基团的静电排斥作用及竞聚率的影响, 不利于提高聚合物的相对分子质量。笔

者采用不同的合成路线, 由疏水单体、丙烯酰胺二元单体出发、采取前加碱共聚-共水解的方法合成了李尾疏水缔合丙烯酰胺/丙烯酸钠/N,N-二己基丙烯酰胺共聚物, 简称 P(AM/NaAA/DiC₆AM), 并研究了反应条件对转化率、产物水解度及水溶液的黏度行为的影响。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

丙烯酰胺(AM), 分析纯, 北京益利精细化学品有限公司; 十二烷基硫酸钠(SDS), 化学纯, 北京益利精细化学品有限公司; N,N-二甲基氨基乙基-2-甲基丙烯酸酯(DM), 99%, Acros organics 公司; 乙二

收稿日期: 2003-11-17

基金项目: 中国石油化工集团公司“十五”重大科技攻关项目(P100043)

作者简介: 耿同谋(1962-), 男, 博士生, 高级工程师; 吴文辉(1947-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事功能高分子材料研究, 通讯联系人, 010-68912659, wuw@bit.edu.cn。

胺四乙酸二钠(EDTA),化学纯,北京化学试剂公司; N,N-二己基丙烯酰胺(DiC₆AM),实验室自制。其他试剂多为分析纯。

FT-IR 光谱仪, EQUINOX55 型, 美国 Braker 公司; NMR 仪, Dmx300 型, 德国 Brucker 公司; 旋转黏度计, LVDV- II + 型(0 号转子), 美国 Brookfield 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 P(AM/NaAA/DiC₆AM)的合成

称取 DiC₆AM 和 SDS, 于 250 mL 烧杯中加入蒸馏水 50 mL, 搅拌 0.5 ~ 1 h, 转移到 500 mL 三口瓶中。冰浴条件下, 在装有通氮管、导氮管和搅拌装置的三口瓶中加入去离子水 50 mL, 并加入 AM、碳酸氢钠、EDTA、尿素和 DM, 搅拌使其完全溶解。在通氮的条件下搅拌 0.5 h, 加入过硫酸铵。使总单体质量浓度 $\rho = 15 \sim 30$ g/dL, 其中 x (即疏水单元摩尔分数) = 0 ~ 0.560%, 表面活性剂与疏水单体的摩尔比 (SMR) 为 8 ~ 100, 理论水解度为 10% ~ 40%, m (总单体): m (引发剂) = 1 000:1, m (还原剂): m (氧化剂) = 3:2。换成水浴, 继续通氮气, 恒温反应数小时。将体系升温至 85℃ 水解一定时间后停止, 即得 P(AM/NaAA/DiC₆AM) 胶体。将胶体剪碎, 加水溶胀、溶解后, 倒入大量丙酮中沉淀, 并用丙酮洗涤; 将沉淀得到的 P(AM/NaAA/DiC₆AM) 用无水乙醇洗涤 8 h 以除去残留的 SDS 和水; 最后在室温下真空干燥 24 h, 放入干燥器中备用。

1.2.2 转化率、水解度的测定

转化率的测定按文献[6]; 水解度的测定采用 GB 12005.6—89。

1.2.3 P(AM/NaAA/DiC₆AM)溶液黏度测试

将提纯的 P(AM/NaAA/DiC₆AM) 在搅拌下加入盐水中使其溶解, 盐水矿化度为 19 334 $\mu\text{g/g}$ (Ca^{2+} 1 143 $\mu\text{g/g}$ 、 Mg^{2+} 863 $\mu\text{g/g}$ 、 HCO_3^- 1 734 $\mu\text{g/g}$, 其余为 Na^+ 、 Cl^-)。除特别注明外, 测试温度为 85℃, 剪切速率为 7.34 s^{-1} 。

2 结果与讨论

2.1 反应时间对胶束二元共聚转化率的影响

对于自由基聚合反应, 反应时间主要影响单体的转化率。固定总单体质量浓度为 20 g/dL, 疏水单元摩尔分数为 0.372%, SMR 为 13.36, 20℃ 反应一定时间, 不进行水解直接进行提纯, 按照资料[6]中所述方法, 测得共聚反应时间在 4 h 以前, 单体转化率较快; 共聚反应时间在 4 ~ 8 h 间, 转化率较慢。这是因为反应进入中期后, 物料呈胶状, 不同程度上

限制了分子链或链段的运动, 降低了反应速率, 进而影响了单体的转化率。反应 10 h 后单体转化率提高缓慢, 故反应时间确定为 10 h, 此时单体转化率为 92%, 实验所测转化率最高达到 96%。

2.2 水解方法及影响因素

2.2.1 水解时间对水解度的影响

以 NaHCO_3 为水解剂, 水解温度为 85℃, 测得水解时间对水解度(摩尔分数)的影响, 如表 1 所示。

表 1 水解时间对 P(AM/NaAA/DiC₆AM)水解度的影响

理论水解度/%	10.0	12.5	15.0	17.5	20.0	25.0	30.0	40.0
实测水解度/%								
水解 8 h	12.30	15.10	15.80	17.20	16.89	19.91	23.73	26.73
水解 12 h					20.56	24.30	29.23	29.43
水解 15 h								32.45

由表 1 可以看出, 在以 NaHCO_3 为水解剂的前提下, 当水解度较低时 (< 20%), 水解 8 h 即能达到理论水解度; 当水解度较高时 (20% ~ 30%), 需水解 12 h 才能达到理论水解度; 水解度不易制定得很高, 宜在 30% 以下, 由理论水解度为 40% 的一组可以看出, 即使水解时间延长到 15 h, 也难以达到要求。其原因是当水解度增大时, 水解产生的羧基密度随之增大, 由于羧基对 OH^- 的静电排斥作用, 阻碍了碱催化 AM 水解反应, 将影响水解的继续进行^[7]。

2.2.2 疏水单元摩尔分数对水解度的影响

在其他条件都固定不变的情况下, 改变疏水单元的摩尔分数, 水解时间为 8 h, 分别测定其水解度, 结果如表 2 所示。可知疏水单元摩尔分数对水解度的影响较小, 实测水解度均接近理论水解度。

表 2 疏水单元摩尔分数对 P(AM/NaAA/DiC₆AM)

水解度的影响	
疏水单元摩尔分数/%	0 0.064 0.125 0.250 0.372 0.475
实测水解度/%	15.30 15.37 14.57 14.68 15.80 14.38

2.3 反应条件对 P(AM/NaAA/DiC₆AM)水溶液表观黏度的影响

2.3.1 疏水单元摩尔分数对 P(AM/NaAA/DiC₆AM)水溶液表观黏度的影响

固定反应温度为 20℃, 总单体质量浓度为 200 g/L, SMR 为 13.36 条件下, 改变疏水单元摩尔分数, 考察 P(AM/NaAA/DiC₆AM) 水溶液的表观黏度和疏水单元摩尔分数的关系, 结果见图 1。疏水单元摩尔分数对于 P(AM/NaAA/DiC₆AM) 水溶液的表观黏度影响明显, 前者增加时后者也随之增加。

一方面疏水缔合密度增加引起疏水缔合强度增加, 另一方面 SMR 减小使疏水单元的平均序列长度增加, 也引起疏水缔合强度增加^[8]。

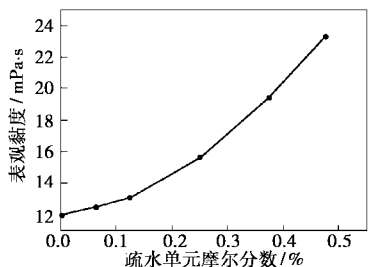


图1 疏水单元摩尔分数的影响

2.3.2 SMR 对 P(AM/NaAA/DiC₆AM) 水溶液表观黏度的影响

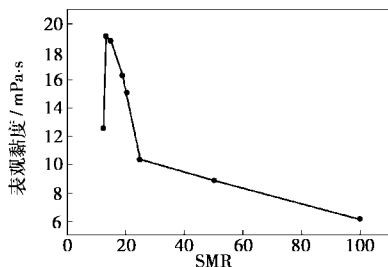


图2 SMR 的影响

固定其他反应条件, 改变 SDS 的质量浓度, 图 2 显示了不同 SMR 对 P(AM/NaAA/DiC₆AM) 水溶液表观黏度的影响。可以看出, 在疏水单元摩尔分数一定的情况下, SDS 的用量越少, 即 SMR 越小, 疏水缔合强度越强, 增黏效果越好。但是太高的 SDS 用量, 疏水单元的平均序列长度 N_H 太大, 分子内缔合强度太大; 再者, 由于空间位阻效应, 会使相对分子质量降低, 二者共同作用的结果, 反而使表观黏度降低^[9]。

2.3.3 总单体质量浓度对 P(AM/NaAA/DiC₆AM) 水溶液表观黏度的影响

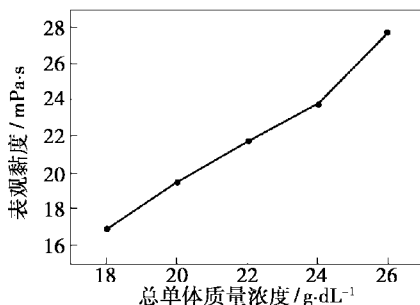


图3 总单体质量浓度的影响

固定其他反应条件, 改变总单体质量浓度, 图 3 为不同总单体质量浓度对 P(AM/NaAA/DiC₆AM) 水溶液表观黏度的影响。从图 3 中可看出, 随着总单体质量浓度的增加, P(AM/NaAA/DiC₆AM) 水溶液的表观黏度增加。因为 AM 与 DiC₆AM 的聚合是自由基聚合, 由自由基聚合机理可知, 总单体质量浓度越大, 聚合产物的相对分子质量越高, P(AM/NaAA/DiC₆AM) 水溶液的表观黏度越大。

2.3.4 DM 质量浓度对 P(AM/NaAA/DiC₆AM) 水溶液表观黏度的影响

DM 质量浓度对 P(AM/NaAA/DiC₆AM) 水溶液表观黏度的影响见图 4, 显示 DM 的质量浓度会影响 P(AM/NaAA/DiC₆AM) 最终的溶液性质, 随着 DM 质量浓度的增大, P(AM/NaAA/DiC₆AM) 水溶液的黏度呈上升趋势, 这是因为 DM 既可以参与氧化还原反应引发聚合, 同时自身又可参与聚合, 以进一步提高 P(AM/NaAA/DiC₆AM) 的相对分子质量^[10]。

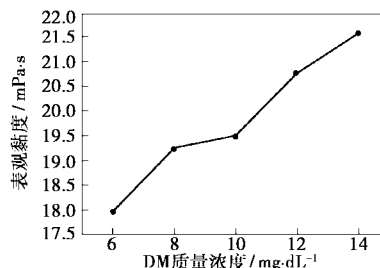


图4 DM 质量浓度的影响

2.3.5 (NH₄)₂S₂O₈ 质量浓度对 P(AM/NaAA/DiC₆AM) 水溶液表观黏度的影响

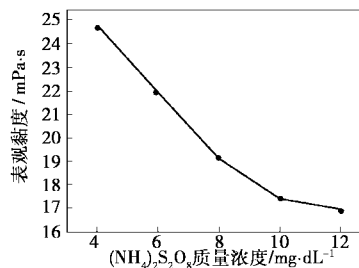


图5 (NH₄)₂S₂O₈ 质量浓度的影响

图 5 显示 (NH₄)₂S₂O₈ 的质量浓度对 P(AM/NaAA/DiC₆AM) 水溶液表观黏度的影响, 可以看出, 随着 (NH₄)₂S₂O₈ 的增加, P(AM/NaAA/DiC₆AM) 表观黏度呈下降趋势。这是因为随着 (NH₄)₂S₂O₈ 质量浓度的增加, 体系中自由基浓度逐渐提高, 导致所生成的 P(AM/NaAA/DiC₆AM) 分子链长减小, 相对分子

质量降低,并最终影响产物的溶液性能。

2.3.6 聚合温度对 P(AM/NaAA/DiC₆AM)水溶液表观黏度的影响

固定其他反应条件,改变聚合温度,图 6 显示的是不同聚合温度对 P(AM/NaAA/DiC₆AM)水溶液表观黏度的影响。可以看出随着聚合温度的升高,P(AM/NaAA/DiC₆AM)水溶液的表观黏度呈下降趋势;聚合温度由 15℃ 升高到 35℃ 时,P(AM/NaAA/DiC₆AM)水溶液的表观黏度明显降低。由反应动力学可知,温度升高,聚合物的相对分子质量降低,进而使聚合物水溶液的表观黏度降低。由此可见,要获得高的分子质量的共聚物,需要在低温下再聚合,并延长聚合的时间。

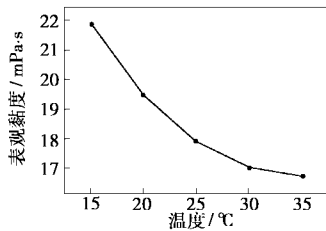


图 6 反应温度的影响

2.4 P(AM/NaAA/DiC₆AM)结构分析

2.4.1 P(AM/NaAA/DiC₆AM)的 FT-IR 分析

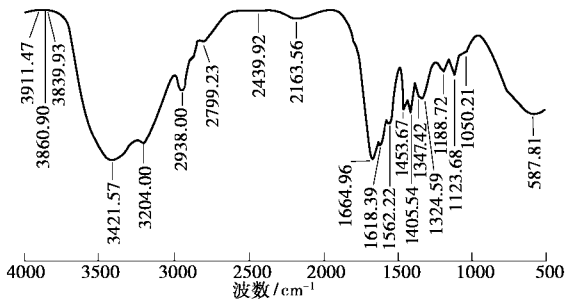


图 7 P(AM/NaAA/DiC₆AM)的 FT-IR 图谱

FT-IR 谱图见图 7, P(AM/NaAA/DiC₆AM)的 FT-IR 谱图各峰归属为:3 422 cm⁻¹和 3 204 cm⁻¹为伯酰胺—NH₂基团的对称和非对称伸缩振动峰;1 665 cm⁻¹与 1 562 cm⁻¹处有 2 个峰,分别为酰胺—COO—上的 C=O 的伸缩振动;1 618 cm⁻¹为酰胺中胺基 N—H 的弯曲振动;2 938 cm⁻¹、2 850 cm⁻¹为—CH₂—上的 C—H 的非对称及对称伸缩振动。说明,P(AM/NaAA/DiC₆AM)的分子中含有酰胺键、—COO—。容量分析法可定量地测得—COO—的含量(见表 1、表 2),也证明—COO—的存在。

2.4.2 P(AM/NaAA/DiC₆AM)的¹H-NMR 谱图

P(AM/NaAA/DiC₆AM)的¹H-NMR 谱见图 8,各峰归属是 H_a 1.6, H_b 2.2, H_c 3.2, H_d 1.25, H_e 0.85。从 P(AM/NaAA/DiC₆AM)的¹H-NMR 谱图中可以看到在化学位移为 0.85 处有归属于—CH₃的峰,证明 P(AM/NaAA/DiC₆AM)中引进了季尾疏水单元。

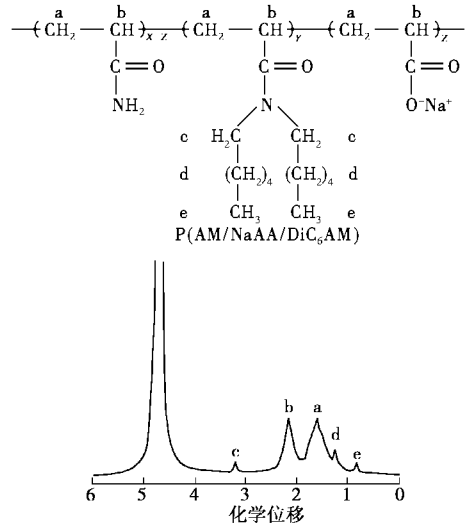


图 8 P(AM/NaAA/DiC₆AM)的¹H-NMR 图谱

3 结论

采取先加碱共聚-共水解的方法合成了季尾疏水缩合丙烯酰胺/丙烯酸钠/N,N-二己基丙烯酰胺共聚物。单体转化率随反应时间的增加而增加,10 h 可达 92%,之后增加得比较缓慢。水解度主要受水解时间的影响,受疏水单元摩尔分数的影响较小。在以 NaHCO₃ 为水解剂的情况下,当水解度较低时(< 20%),水解 8 h 即能达到理论水解度;当水解度较高时(20%~30%),需水解 12 h 才能达到理论水解度;水解度不宜制得很高,只能制得 30% 以下,由理论水解度为 40% 的一组可以看出,即使水解时间延长到 15 h,也难以达到要求。P(AM/NaAA/DiC₆AM)水溶液的表观黏度随疏水单元摩尔分数、总单体质量浓度、DM 质量浓度的增加而增加;随(NH₄)₂S₂O₈ 质量浓度的增加、温度的升高而降低;随 SMR 的减少,P(AM/NaAA/DiC₆AM)水溶液的表观黏度先增加后降低,表明疏水单元的微观序列结构对缔合性能有显著的影响。

参考文献

[1] 唐善法,罗平亚.[J].现代化工,2003,22(3):10-13.

(下转第 112 页)

酸根负离子充分伸展,并与水形成氢键,提高了乳液的稳定性和黏度;分子中的羧基能够和含有胺基、环氧基的热固性树脂配合在一起,通过加热烘干过程,产生交联反应。为考察使用丙烯酸单体对体系黏度和乳液性能的影响,笔者改变其添加量,研究了体系黏度、凝聚率和涂膜吸水率的变化。结果见表 5。

表 5 AA 添加量对乳液及涂膜性能的影响

AA 添加量(质量分数)/%	黏度/mPa·s	吸水率/%	凝聚率/%
1.0	46.1	9.82	0.25
2.0	57.1	5.87	0.05
2.5	68.4	8.12	0.01
3.0	81.4	9.42	0.00
4.0	210.0	10.59	0.00

表 5 说明随着 AA 的添加量增大,乳液的黏度逐渐增大,凝聚率降低。这是因为丙烯酸链段大部分分布在乳胶粒子表层,其亲水端伸向水相,并通过电离而带负电荷,起着表面活性剂的作用,提高了乳胶粒子的稳定性,乳胶粒子数目增多,直径减小,同时因为羧基团与周围的水分子以氢键结合,减少体系中的自由水体积,因此黏度增大。涂膜吸水率随 AA 添加量的增大先降低后增大;当 AA 添加量在 2.0% 时涂膜的吸水率达到了最小值。这可能是因为 AA 可引入交联官能团,提高乳液的交联度,提高聚合物分子的分子量,而涂层的耐水性、硬度、耐候性、耐粘污性等性能均有所提高;而当 AA 用量过高时,其中的羧基是极性基团,有很强的亲水性,故涂层的吸水率会有所提高。

2.6 改性乳液性能比较

实验合成相同玻璃化温度和 AA 含量的苯丙乳液(用普通乳化剂)、苯丙乳液(用反应性乳化剂)及环氧树脂改性苯丙乳液(用反应性乳化剂),检测涂

膜的性能,实验结果列于表 6。

表 6 涂膜性能比较

乳液种类	涂膜硬度	吸水率/%	附着力	光泽/%	成膜性
环氧改性苯丙乳液 (用反应性乳化剂)	0.70	5.87	1 级	94.5	优异
苯丙乳液(用反应性乳化剂)	0.65	8.60	2 级	96.6	好
苯丙乳液(用普通乳化剂)	0.65	12.66	2 级	92.3	不好

由表 6 可知,采用反应性乳化剂合成的苯丙乳液具有较好的成膜性和耐水性,环氧树脂改性苯丙乳液可提高乳液的成膜性、涂膜的硬度和耐水性。

3 结论

采用可聚合乳化剂并应用适当的加料工艺可制备稳定的环氧树脂改性苯丙微乳液,实验得到乳化剂的最佳配比为 $m(\text{DBS}) : m(\text{DNS}-86) = 3 : 1$,用量为单体总质量分数的 2.5%;研究发现采用单体总质量分数的 6% 的 E-44 环氧树脂改性苯丙乳液,可提高了涂膜的硬度和附着力,降低了涂膜的吸水率,并使得乳液和涂膜的其他性能保持良好。当环氧改性苯丙乳液中功能性单体 AA 的添加量为单体总质量分数的 2.0% 时,乳液涂膜的吸水率最低,耐水性最好。

参考文献

- [1] 余远斌,石飞.[J].北京工业大学学报,1996,(9):7-12.
- [2] 万波,王得宁.[J].合成橡胶工业,2003,26(2):94-97.
- [3] Guyat A, Tauer K, Asua J M. [J]. Acta Polym, 1999, 50(1):57-62.
- [4] Roos D W, Knonet J H, Cooray B. [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 71:1347-1360.
- [5] Pan G R, Wu I M, Zhang Z Q. [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 83:1736-1743. ■

(上接第 108 页)

- [2] Taylor K T, Nasr-El-Din H A. [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 1998, 19:265-280.
- [3] Vlint P L, Bock J B, Ogletre J, et al. [J]. Polym Prepr, 1990, 31(2):67.
- [4] Biggs B, Hill A, Selb J, et al. [J]. J Phys Chem, 1992, 96(3):1505-1511.
- [5] Candau F, Selb J. [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 1999, 79:149-172.

- [6] Volpert E, Selb J, Candau F. [J]. Macromolecules, 1996, 29:1452-1463.
- [7] 朱麟勇,常志英,李明宇,等.[J].高分子学报,2000,3:315-318.
- [8] Ezzell S A, Hoyle C E, Creed D, et al. [J]. Macromolecules, 1992, 25:1887-1895.
- [9] Biggs S, Selb J, Candau F. [J]. Polymer, 1993, 34(3):580-591.
- [10] McCormick C L, Bock J, Schulz D N. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering[M]. 2nd edition. Vol 17. New York: Wiley-Interscience, 1989. 730-732. ■