

含羧酸甜菜碱基团两性共聚物的合成与表征^{*}

邓明安, 张黎明

(中山大学高分子研究所, 广东 广州 510275)

摘 要: 通过丙烯酰胺和羧盐型两性单体 2-(2-甲基丙烯酰氧乙基二甲胺基)乙酸盐的自由基共聚反应, 合成了一系列新颖的含羧酸甜菜碱基团两性共聚物; 研究了原料配比、引发剂种类及浓度对共聚反应的影响, 并用 FTIR、¹H NMR 和 ¹³C NMR 对共聚物结构进行了表征。

关键词: 两性聚电解质; 羧酸甜菜碱两性单体; 丙烯酰胺; 共聚反应; 结构表征

中图分类号: O631 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2001) 01-0121-03

聚丙烯酰胺及其衍生物是一类常见的水溶性高分子, 应用十分广泛^[1]。目前有关由丙烯酰胺与一般阴离子或阳离子单体进行共聚改性的报道较多^[2,3], 但由丙烯酰胺与两性离子单体进行共聚改性的研究报道尚少。最近, 以自制的一种羧酸甜菜碱两性离子单体^[4]——2-(2-甲基丙烯酰氧乙基二甲胺基)乙酸盐(DMAC)与丙烯酰胺(AM)进行共聚, 合成了一系列新颖的含羧酸甜菜碱基团的两性共聚物, 发现这种共聚物具有明显的反聚电解质溶液行为, 且比仅含一种离子的共聚物具有较好的耐盐、耐温性能^[5]。本文简要报道有关共聚反应规律及其产物结构特征。

1 实验部分

1.1 原料与试剂 甲基丙烯酸二甲胺基乙酯(DMAEMA): 工业品, 齐鲁石化集团精细化工厂, 减压重蒸纯化; 氯乙酸: AR, 广东汕头新宁化工厂; 丙烯酰胺(AM): CP, 广州南中化工厂, 用丙酮重结晶精制; K₂S₂O₈: AR, 广州化学试剂厂, 用水重结晶精制; NaHSO₃: CP, 广州化学试剂厂; NaOH: AR, 广州化学试剂厂; 丙酮、无水乙醚: AR, 广州化工厂。

1.2 单体 DMAC 制备^[4] 将 20 g DMAEMA 加入到装有电动搅拌器、通氮管和冷凝管的反应瓶中, 依次加入 100 mg 的阻聚剂、14.8 g 氯乙酸钠(由氯乙酸和 NaOH 中和反应制得)和 10 mL 蒸馏水, 体系为悬浮浑浊液。升温至预定反应温度, 调节溶液的 pH 为 7~8。随着反应的进行, 浑浊液逐渐变得澄清, 反应至预定时间结束。用丙酮和无水乙醚的混合物提纯, 得到白色固体, 产物真空干燥, 称量, $m = 23.5$ g, 产率为 67.5%。

1.3 共聚物制备 在装有电动搅拌器、冷凝管和通氮管的反应瓶中, 加入 20 mL 的水, 升温至预定反应温度, 在 N₂ 保护下按一定比例加入 AM 和 DMAC, 待溶解后, 加入引发剂, 反应至预定时间结束, 用丙酮沉淀反应体系, 沉淀物烘干至恒质量, 保存备用。

1.4 共聚物特性粘度测定 用 8868 I.D.4-0.706 mm 毛细管粘度计测定共聚物的特性粘度 $[\eta]$, $t = (30 \pm 0.05)$ °C。

1.5 共聚物结构表征 用 Bruker 公司生产的 E-QUINOX55 型 FTIR 仪测定共聚物的红外谱图(KBr 压片); 用 Uaria 公司生产的 INOVA 型 500 Hz 超导核磁共振仪测定共聚物的 ¹H NMR 和 ¹³C NMR 谱(D₂O 作溶剂)。

2 结果与讨论

2.1 共聚物的合成 图 1 为 K₂S₂O₈ 与 K₂S₂O₈/NaHSO₃ 引发剂对共聚反应的单体转化率及其产物特性粘度的影响。从图中看出, K₂S₂O₈/NaHSO₃ 氧化还原引发体系比 K₂S₂O₈ 单一引发剂能适当提高共聚反应单体转化率及产物特性粘度。

以相同摩尔比的 K₂S₂O₈/NaHSO₃ 为引发体系, 在 60 °C 下反应 5 h, 考察不同浓度的引发剂对单体转化率及产物特性粘度的影响。结果表明(图 2), 随着引发剂浓度的增加, 单体转化率提高, 相应的共聚物特性粘度减少, 符合一般自由基聚合反应规律。

改变两种单体投料比, 考察单体转化率及产物特性粘度变化情况(以 K₂S₂O₈/NaHSO₃ 为引发剂), 结果见表 1。当 $n(\text{AM}) : n(\text{DMAC}) = 90 : 10$ 时, 反应转化率最高, 且共聚产物特性粘度最

^{*} 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29804011); 高等学校骨干教师资助计划资助项目

收稿日期: 2000-07-07; 作者简介: 邓明安(1971-), 男, 硕士研究生; 通讯联系人: 张黎明。

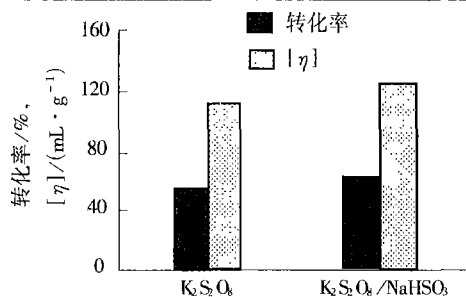


图1 引发剂的种类对共聚反应的影响

Fig.1 Effect of initiator type

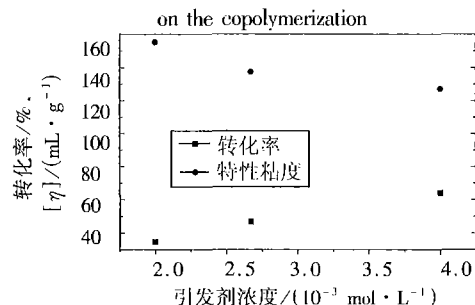


图2 引发剂的浓度对共聚反应的影响

Fig.2 Effect of initiator concentration

on the copolymerization

大; 当 $n(\text{AM}) : n(\text{DMAC}) = 35 : 65$ 时, 反应转化率最低; 当 $n(\text{AM}) : n(\text{DMAC}) = 65 : 35$ 时, 共聚产物特性粘度最小。

表1 物料配比对共聚反应的影响

Tab.1 Effect of feeding ratio on the copolymerization

$n(\text{AM})$ $n(\text{DMAC})$	引发剂的浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	转化率 %	$[\eta]$ ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)
90:10	4×10^{-3}	67.0	249.2
65:35	4×10^{-3}	49.6	114.4
55:45	4×10^{-3}	64.0	127.4
35:65	4×10^{-3}	37.0	177.3

2.2 共聚物的表征

(1) 红外光谱. 对共聚物红外光谱图中各峰的位置进行归属(表2)。从表中可见, 共聚物结构中含有丙烯酰胺(AM)和 N-甲基丙烯酰氧乙基 N,N-二甲胺基乙酸盐(DMAC)链节单元。

(2) 核磁共振. 共聚物 ^1H NMR 谱在 3.97 处出现胺基中质子(9)单峰, 在 3.94 处出现 DMAC 链节侧链酯基中亚甲基质子(5)峰, 1.79 为 AM 链节中次甲基质子(2)五重峰, 而羧酸甜菜碱的三类质子(6, 7, 8)峰分别出现在 2.34, 2.22 和 2.98 处。

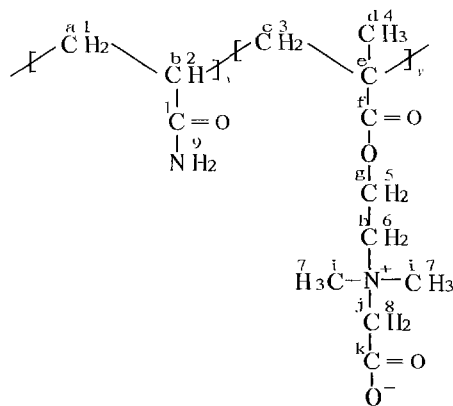
共聚物 ^{13}C NMR 谱在 180 处出现 AM 链节酰胺基团中碳(1)峰和 DMAC 链节酯基基团碳(f)

峰, 而 178 为羧酸甜菜碱中羧基团碳(k)峰(羧基团带负电荷, 使得 k 位碳周围电子云密度比 f 和 l 位稍高), DMAC 链节侧链酯基中亚甲基碳(g)峰出现在 70 处, 羧酸甜菜碱阳离子周围的三类碳(h, i, j)峰分别出现在 42.5, 42 和 43.8 处。

表2 AM-co-DMAC 的红外吸收峰的归属

Tab.2 The assignments of the IR absorption bands for AM-co-DMAC

编号	ν/cm^{-1}	归属
1	3 420	N-H 伸展振动
2	2 950	C-H 伸展振动
3	1 661	酰胺中 C=O 伸展振动
4	1 310	酰胺中 N-H 变形与 C-N 伸展振动
5	1 690	酯基中 C=O 伸展振动
6	1 140	酯基中 C-O 伸展振动
7	1 609, 1 429	羧酸甜菜碱中 $-\text{COO}^-$
8	981	羧酸甜菜碱中 $-\text{R}_3\text{N}^+$



参考文献:

- [1] 张黎明. 高性能 PAM 类产品的研究 II. 耐温、耐盐、抗剪切性能的改善[J]. 广州化工, 1997, 25(1): 65.
- [2] McMORMICK C L, BLACKMAN K P. Water-soluble copolymers 21. Copolymers of acrylamide with 2-acrylamido-2-methylpropanedimethylammonium chloride: synthesis and characterization[J]. Polymer, 1986, 27: 1971.
- [3] 张黎明, 黄少杰, 孙保维. AM-AA-DMDAAC 共聚物的制备与表征[J]. 中山大学学报(自然科学版), 1998, 37(1): 9.
- [4] ZHANG J M, TAN Y B, HUANG S J, et al. Water-soluble ampholytic grafted polysaccharides I. Grafting of the zwitterionic monomer 2-(2-methacryloethyl-dimethylammonio) ethanoate onto hydroxyethyl cellulose[J]. J Macromolecular Science Pure and Applied Chemistry, 2000, A37(10). (下转第 124 页)

窄;当展宽效应基本被消除时(曲线 E),得到前后沿基本对称的窄脉冲,假设脉冲形状为双曲正割型,可计得脉冲的全半宽度为 8.5 fs. 此时脉冲重复率为 95 MHz,平均功率为 300 mW,泵浦功率为 5 W(氙离子全线).

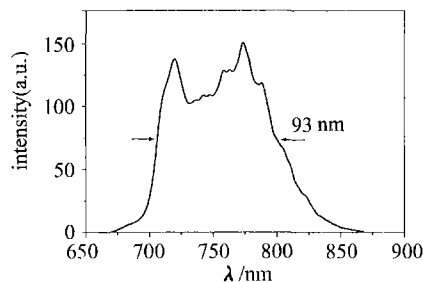


图 2 输出脉冲的功率频谱

Fig.2 Intensity spectrum of the laser pulses

图 2 为相应的输出脉冲功率频谱,全半宽度为 93 nm,中心波长 750 nm. 频谱呈现明显的双峰结构,这是自相位调制和群速度色散在钛宝石晶体中相互作用的结果^[1]. 光脉冲时间带宽乘积

$\Delta\nu \cdot \Delta t = 0.422$, 大于极限值 0.315, 说明群速度色散补偿尚未达到理想程度,进一步的工作获得更短脉冲是可能的.

参考文献:

- [1] MORGNER U, KARTNER F X, CHO S H, et al. Sub-two-cycle pulses from a Kerr-lens mode-locked Ti:sapphire laser[J]. Opt Lett, 1999, 24(6):411-413.
- [2] 王屹山,陈国夫,赵尚弘,等.宽带自锁模钛宝石飞秒激光脉冲的实验研究[J].光子学报,2000,29(3):203-208.
- [3] 陈颖宇,文锦辉,林位株.飞秒激光器的进展:由 19 fs 到 15 fs[J].中山大学学报(自然科学版),1998,37(4):128-129.
- [4] CHRISTOV I P, STOEV V D, MURNANE M M, et al. Sub-10-fs operation of Kerr-lens mode-locked lasers[J]. Opt Lett, 1996, 21(18):1493-1495.
- [5] CUNDIFF S T, KNOX W H, IPPEN E P, et al. Frequency-dependent mode size in broadband Kerr-lens mode locking[J]. Opt Lett, 1996, 21(10):662-664.
- [6] CHEN Y C, LIN W Z. Thick lens model for self-focusing in Kerr medium[J]. Appl Phys Lett, 1998, 73(4):429-431.

Sub-10 fs Pulses Generation from A SML Ti: Sapphire Laser

LIAO Rui, WEN Jin-hui, DENG Li, ZHONG Wei-bin, LIN Wei-zhu

(State Key Laboratory of Ultrafast Laser Spectroscopy/Department of Physics,
Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: As short as 8.5 fs pulses have been generated from a home made self-start self-mode-locking Ti: sapphire laser. With higher Ti doped, shorter laser rod, lower third order group velocity dispersion prism pair, and larger gain modulation operation condition, the laser possesses the potential of generating sub-10 femtosecond.

Keywords: femtosecond Ti: sapphire laser; Kerr-lens mode-locking; sub 10 femtosecond

(上接第 122 页)

Synthesis and Characterization of Amphoteric Copolymers Containing Carboxybetaine Groups

DENG Ming-an, ZHANG Li-ming

(Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: A series of new amphoteric copolymers containing carboxybetaine groups were prepared by the reaction of acrylamide with the zwitterionic monomer 2- (2-methacryloethylidimethylammonio) ethanoate. The effects of feeding ratio, initiator type and concentration on the copolymerization were studied. The obtained copolymer was characterized by FTIR, ¹H NMR and ¹³C NMR.

Keywords: polyampholytes; carboxybetaine-type zwitterionic monomer; acrylamide; copolymerization; structural characterization