

文章编号: 0529-6579 (1999) 06-0049-05

疏水性阳离子单体 ADMCAB 及其共聚物的溶液性质^{*}

张 健, 张黎明, 李卓美

(中山大学高分子研究所, 广州 510275)

摘 要: 以二甲基胺乙基甲基丙烯酸酯 (DMAEMA) 和 1-溴十六烷 (CB) 为原料, 合成了具有化学反应活性与表面活性的新型疏水性季铵阳离子单体—甲基丙烯酰氧乙基二甲基十六烷基溴化铵 (ADMCAB). 并用丙烯酰胺 (AM) 与该单体共聚制备了疏水化水溶性聚电解质 A-MAC 系列. 经过 FTIR、¹H NMR、MS、EA 和滴定分析等对 ADMCAB 的结构进行了确证. 研究表明: ADMCAB 易溶在多种溶剂中及具有好的表面活性; 在无机盐是否存在的情况下, 含少量 ADMCAB 的共聚物 (AMAC) 均比聚丙烯酰胺均聚物 (PAM) 具有更强的增粘特性.

关键词: 甲基丙烯酰氧乙基二甲基十六烷基溴化铵 (ADMCAB); 疏水化水溶性聚电解质; 增粘作用

中图分类号: O 631 文献标识码: A

甲基丙烯酰氧乙基二甲基十六烷基溴化铵 (ADMCAB), 是一种分子结构中同时含有可聚合的碳碳双键、亲水的季铵阳离子和长链疏水烷基的新型疏水化水溶性季铵阳离子单体. 据文 [1, 2] 报道, 含少量疏水基团的疏水化水溶性聚电解质增粘剂, 由于其特殊的分子间疏水缔合作用随着盐度增加而增强, 且受温度影响较小. 因此, 具有良好的耐盐耐温增粘性能, 大大克服了一般聚电解质增粘剂在一定盐度及温度作用下, 其增粘能力被削弱甚至丧失的缺点^[3, 4]. 已发现这种增粘剂可在许多领域得到应用^[5], 如石油三次采油、化妆品、涂料、乳胶漆、食品、造纸及薄膜等. 而 ADMCAB 单体的反应活性高、水溶性好以及跟其它单体易相容. 因而, 它是合成疏水化水溶性聚电解质增粘剂的一种很好的单体原料, 具有广阔的应用前景. 本文首次设计合成了尚少见报道的 ADMCAB 单体及其与丙烯酰胺 (AM) 的共聚物 (AMAC), 用 FTIR、¹H NMR、MS、EA 和滴定分析等方法对 ADMCAB 的结构进行了表征, 考察了 ADMCAB 的溶解性及在水溶液中的表面活性, 探讨了共聚物浓度、疏水基含量及无机盐浓度对 AMAC 水溶液粘度的影响.

1 实 验

1.1 原料与试剂

二甲基胺乙基甲基丙烯酸酯 (DMAEMA): 工业品, 齐鲁石化集团精细化工厂, 减压

* 基金项目: 广东省自然科学基金 (970171) 资助项目; 中科院纤维素化学开放实验室基金 (开 97) 资助项目

收稿日期: 1998-12-15 作者简介: 张健, 男, 1970 年生, 博士研究生 通讯联系人: 张黎明.

重蒸进行纯化. 1-溴十六烷 (CB): 进口, CP. 丙烯酰胺 (AM): CP, 广州南中化工厂, 用丙酮重结晶三次. $K_2S_2O_8$: AR, 广州化学试剂厂, 在水中重结晶精制. 无水乙醇, 丙酮, 无水乙醚, 四苯硼酸钠及 NaCl, AR, 广州化工厂.

1.2 测试仪器

REx-65A FTIR 仪, 美国 Analect 公司, 分辨率 4 cm^{-1} , KBr 压片. DRX-f400 型 400 兆超导 NMR 仪, 德国-瑞士 BRUKER 公司. 质谱 (FAB 源), VG ZAB-HS GC-MS 仪. CHN-O-Rapid 元素分析仪 (EA), 西德 Heraeus. 721A 型分光光度计, 上海第三分析仪器厂. JzhY1-180 型界面张力仪, 河北承德材料试验机厂. 8846 I D. 4—0.62 mm 毛细管粘度计.

1.3 合成

1.3.1 ADMCAB 的合成 在装有电动搅拌器和温度控制仪的 250 mL 三口烧瓶中, N_2 气氛保护下, 丙酮为溶剂, CB 与 DMAEMA 按比例投料, 并加入适量的催化剂, $20\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 9 ~ 11 h, 结束后减压蒸馏除去溶剂, 得到微黄色胶状物质, 经无水乙醚浸泡提洗 4 次, 去除非 ADMCAB 成分, 真空干燥, 得到白色晶状粉末 ADMCAB, 于干燥器中保存备用.

1.3.2 AMAC 的合成 在装有搅拌器、温度控制仪与回流冷凝的四口烧瓶中, 以水为溶剂, 加入 AM 和 ADMCAB, N_2 气氛保护, 加热至 $50\text{ }^\circ\text{C}$, 15 min 后加入一定量的 $K_2S_2O_8$ 引发剂, 反应 4 h, 聚合结束后, 用无水乙醇沉淀分离得粗产品, 然后将粗产品浸泡在水与丙酮的混合溶剂中, 实验证明 AM 的均聚物 PAM、AMAC 及 ADMCAB 的均聚物 PAC 溶解速度和溶解度为 $PAM > AMAC > PAC$, 且差别明显, 因而易分离得到纯净的产物 AMAC.

1.4 性能测试

1.4.1 ADMCAB 的溶解性 将 ADMCAB 分别溶在不同的溶剂中, 一定时间后, 以蒸馏水为参比, 用 721A 型分光光度计测试溶液的透光度.

1.4.2 表面张力 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 用圈环法^[6]测定水溶液中不同 ADMCAB 浓度时的表面张力.

1.4.3 AMAC 水溶液的粘度 用毛细管粘度计测定不同条件下的 AMAC 溶液的粘度 (η_{red}).

2 结果与讨论

2.1 ADMCAB 的结构分析

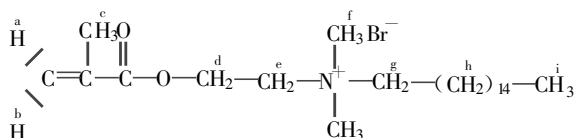
ADMCAB 的 FTIR 谱各峰归属: $1\,720\text{ cm}^{-1}$ 为具有共轭结构的 α -不饱和酯的羰基特征吸收峰, $1\,172\text{ cm}^{-1}$ 为酯基中 C—O 的伸缩振动峰; $1\,635\text{ cm}^{-1}$ 为共轭碳碳双键的伸缩振动特征吸收峰, $3\,020$ 与 $1\,000\text{ cm}^{-1}$ 分别为烯基中 C—H 的伸缩振动及弯曲振动峰; $2\,920\text{ cm}^{-1}$ 与 $2\,850\text{ cm}^{-1}$ 分别为亚甲基的非对称伸缩振动及对称伸缩振动吸收峰, 725 cm^{-1} 为 4 个数以上的亚甲基的弯曲振动峰; $1\,467\text{ cm}^{-1}$ 与 $1\,375\text{ cm}^{-1}$ 分别为甲基的非对称及对称弯曲振动峰. ^1H NMR 谱图中各峰处化学位移 (δ) 值对应的 ADMCAB 中氢的归属如表 1 所示.

表 1 ADMCAB 的 ^1H NMR 谱各峰归属¹⁾

Tah 1 The assignments of ^1H NMR spectrum of ADMCAB

δ	5.51	6.04	1.94	4.62	4.14	3.49	3.51	1.25	0.93
归属	a	b	c	d	e	f	g	h	i

1) 溶剂 CDCl_3 , 内标 TMS ($\delta=0.0$)



MS 谱图中的主要碎片峰 $m/z = 382, 313, 268, 113, 58$.

元素分析得到 C、N、O 和 Br 的实验值 ($w/\%$, 括号里的为理论值) 分别为 62.34 (62.35), 2.99 (3.03), 7.00 (6.93), 17.28 (17.30). 实验值与理论值相符, 说明得到了纯净的化合物 ADMCAB.

季铵阳离子滴定分析^[7]: 在 pH 4~5 的水溶液中, 四苯硼酸钠与 ADMCAB 反应生成四苯硼酸铵沉淀, 滴定分析得到的季铵阳离子含量与加量一致.

经过以上的结构表征与分析, 充分说明合成得到了疏水化水溶性季铵阳离子单体 ADMCAB.

2.2 ADMCAB 的溶解性

ADMCAB 在水, 甲醇, DMF, 丙酮, 氯仿等溶剂中溶解; 而不溶于乙醚和苯. 这表明, 由于 ADMCAB 具有亲水与亲油的两亲结构, 它能在多种溶剂中溶解, 便于进行各种溶剂体系的共聚反应, 使得聚合工艺简单.

2.3 ADMCAB 的表面活性

实验测得 30 °C 时, ADMCAB 的表面张力与浓度的对应关系得到其水溶液的临界胶束浓度 (c_{mc}) 为 1.8×10^{-3} mol/L, 此时表面张力 36.8 mN/m, 使水的表面张力 71.18 mN/m (30 °C) 大大降低. 这说明 ADMCAB 具有疏水基团与亲水基团结构和好的表面活性.

2.4 AMAC 的水溶液粘度性能

2.4.1 浓度的影响 由于 AMAC 分子中含有可发生疏水缔合作用的长链烷基疏水基团, 因此, 与一般聚合物不同, 粘度随浓度发生突变存在一临界聚合物浓度 C_p^* (见图 1). 25 °C 时, AMAC 的浓度低于 C_p^* ($w \approx 0.08\%$) 的去离子水稀溶液中, 分子内的疏水缔合作用为主, 导致大分子链蜷曲, 流体力学体积减小, 粘度变化小; 浓度大于 C_p^* 时, 分子间的疏水缔合作用强于分子内的疏水缔合作用, 大分子链间交联桥接形成缔合氢键结构及疏水微区连接的网架结构, 大分子线团体积剧烈增大, 引起粘度随浓度增加而显著提高^[8]. 而同样条件下合成的聚丙烯酰胺 (PAM) 均聚物的粘度随浓度增加而呈现出平缓上升趋势, 这说明疏水缔合作用对粘度的影响远大于氢键作用.

2.4.2 疏水基团含量的影响 疏水基团的摩尔分数分别为 1%, 2% 和 3% 的 AMAC-1, AMAC-2 和 AMAC-3, 它们的溶液粘度的变化趋势 (见图 1 和图 2) 表现为临界浓度以下时, 溶液粘度随疏水基团含量增加而降低; 临界浓度以上时, 疏水基团含量越高, 溶液粘度随浓度增加而上升的幅度越大. 这是由于临界浓度以下, 分子内的疏水缔合作用随疏水基团含量增加而增强, 柔性大分子链易发生构象变化而收缩, 流体力学体积减小, 粘度下降; 临界浓度以上, 分子间的疏水缔合作用超过了分子内的作用, 且分子间的缔合作用随疏水基团含量增加而增强, 导致大分子链间的交联显著, 大分子线团沿着不同的空间方向生长延伸, 包裹着大量水分子的线团体积极大地增大, 粘度大幅度地提高. 同时, 由于疏水基含量越高越易形成疏水缔合结构, 因此, 疏水基含量越高的共聚物, 其临界浓度 (C_p^*)

越低, $C_p < C_p^*$ 时, 其 η_{red} 越小, $C_p > C_p^*$ 时, 其 η_{red} 越大.

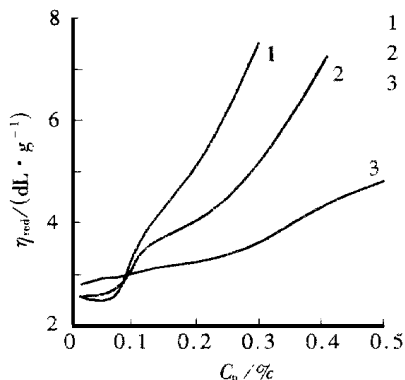


图 1 聚合物浓度对去离子水溶液粘度的影响

Fig 1 Influences of polymer concentration on reduced viscosity η_{red} in deionized water at 25 °C

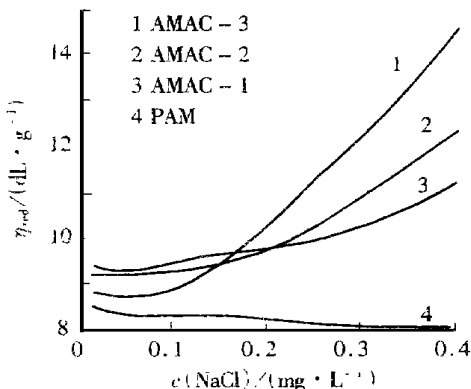


图 2 无机盐对共聚物水溶液粘度的影响

Fig 2 Effects of salt on η_{red} of aqueous solution 25 °C, x (共聚物) = 0.8%

2.4.3 无机盐的影响 无机盐对聚合物粘度的影响见图 2, 由图 2 可得, 在 NaCl 低浓度区, 溶液粘度随 NaCl 浓度增加而缓慢上升, 随着无机盐浓度的继续增加, 粘度显著上升; 疏水基团含量越高的聚合物粘度上升越明显, 显示了该类聚电解质强烈的反聚电解质效应; 在实验的 NaCl 浓度范围内, PAM 的粘度随 NaCl 浓度增加而呈缓慢下降趋势. 无机盐对疏水化水溶性聚电解质水溶液粘度的影响, 具有① 溶剂极性增强, 利于分子间的疏水缔合作用形成混合交联网架结构; ② 与疏水基团连接的离子基团电荷被屏蔽, 电性斥力对疏水微区形成的阻碍作用减弱, 以及疏水微区周围水的结构避免了静电斥力作用的影响, 疏水缔合作用更易发生, 且微区结构稳定; ③ 侧基电荷被屏蔽, 引起单个聚合物链的流体力学体积减小; ④ 水化基团的水化作用减弱, 分子链收缩, 破坏了分子间疏水缔合作用形成的网络结构. 作用①与②使大分子线团簇的流体力学体积增加, 粘度增大; 作用③与④使粘度减小. 无机盐浓度低时, 4 种作用差异小, 综合作用的结果使粘度变化小; 随着无机盐浓度提高, 作用①与②超过了作用③与④, 特别是作用①突出, 因此, 粘度随无机盐浓度增大而显著提高. 疏水基含量越高, 作用①与②更强, 结果粘度上升的幅度更大.

参考文献:

- [1] WANG K T, ILLIPOLOUS I, AUDEBERT R. Viscometric behavior of hydrophobic modified poly (sodium acrylate) [J]. Polym Bulletin, 1988, 20: 577 ~ 582.
- [2] BRANHAM K D, DAVIS D L, MIDDLETON J C, et al. Water-soluble copolymers: 59 Investigation of the effects of polymer microstructure on the associative behavior of amphiphilic terpolymers of acrylamide, acrylic acid and N-[(4-decyl) phenyl] acrylamide [J]. Polymer, 1994, 35 (20): 4429 ~ 4436.
- [3] NEEDHAM R B, DOE P H. Polymer flooding review [J]. J Petrol Technol, 1987, 12: 1503 ~ 1507.
- [4] 张健, 张黎明, 李健等. 无机盐对水溶液中两性离子聚合物分子线团尺寸的影响 [J]. 油田化学, 1998, 15 (2): 105 ~ 108.
- [5] McCORMICK C L, JOHNSON C B. Polymers in aqueous media [A]. In: GLASS J E, ed Adv in Chemistry [M]. Washington D C: 1989, 437.

- [6] 罗澄源. 物理化学实验. 第二版. [M]. 北京: 高等教育出版社, 1987. 216.
- [7] 张志贤, 张瑞镐. 有机官能团定量分析 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1990. 355.
- [8] VOLPERT E, SELB J, CANDAU F. Influence of the hydrophobe structure on composition, microstructure, and rheology in associating polyacrylamides prepared by micellar copolymerization [J]. *Macromolecules* 1996, 29: 1452 ~ 1463.

Hydrophobic Cation Monomer ADMCAB and Property of Aqueous Solution for Its Copolymers with AM

ZHANG Jian, ZHANG Li-ming^{*}, LI Zhuo-mei

Abstract: A novel hydrophobic water-soluble cation monomer, methacryloxyethyl dimethyl cetyl ammonium bromide (ADMCAB), was prepared by quaternization of dimethylaminoethyl methacrylate (DMAEMA) with cetyl bromide (CB). At the same time, a new hydrophobically modified water-soluble polyelectrolyte (AMAC) was also synthesized by copolymerization of acrylamide with ADMCAB in aqueous solution. Identification of ADMCAB was obtained utilizing FTIR, ¹H NMR, MS, elemental analysis and quaternary-ammonium titration. Solubility of ADMCAB in various solvents and its surface tension in aqueous solution were investigated. Preliminary studies on viscosity of aqueous solution for AMAC indicated that AMAC had significant viscosifying effect in the presence of salt.

Keywords: methacryloxyethyldimethylcetyl ammonium bromide; hydrophobically modified water-soluble polyelectrolyte; viscosifying effect; added salt