

阳离子型共聚物 AM/DMBAC 疏水微嵌段结构的分析*

王桂霞^{1,2} 李万刚^{1,2} 张玉玺¹ 李振泉³ 宋新旺³ 曹绪龙³ 吴飞鹏^{1**}

(¹ 中国科学院理化技术研究所新型功能聚合物材料研究组 北京 100190)

(² 中国科学院研究生院 北京 100049) (³ 中石化胜利油田分公司地质科学研究院 东营 257015)

摘 要 利用表面张力法对甲基丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵(简称 DMBAC)在水溶液中的表面活性进行了测试并确定了其 CMC 值. 研究了丙烯酰胺(AM)和 DMBAC 在水溶液中的共聚反应行为, 测定了 AM 与 DMBAC 共聚反应的竞聚率; IR, ¹H-NMR 对共聚物的结构进行了表征; ¹³C-NMR 和 DSC 分析了单体 DMBAC 浓度对共聚产物微结构的影响; 苝作为荧光探针测定了共聚物水溶液的疏水缔合性质. 实验结果表明当共聚单体 DMBAC 浓度大于 CMC 时 DMBAC 倾向于均聚, DMBAC 在共聚产物主链上呈微嵌段的形式分布. 当共聚单体 DMBAC 浓度小于 CMC 时, DMBAC 与 AM 倾向于无规共聚.

关键词 阳离子型共聚物, 竞聚率, 疏水缔合作用, 微嵌段, 序列结构

在疏水缔合的聚丙烯酰胺水溶液中, 疏水基团以类似表面活性剂的方式聚集或缔合, 形成可逆的物理网状结构并形成疏水微区. 这一微相分离特性使其水溶液显示出独特的流变性, 如耐温, 抗盐, 触变性等等. 这些独特的性能使得疏水改性的聚丙烯酰胺在石油开采, 生物医学材料, 水处理等工业领域有着广泛的应用^[1].

疏水缔合的聚丙烯酰胺溶液的性质与聚合物的分子结构密切相关, 其中疏水体的性质, 含量及分布等起着非常重要的作用. Candau 等^[2]已经通过大量的实验证明在含有相同量的疏水基团的条件下, 具有疏水微嵌段结构的疏水缔合聚合物比无规的疏水缔合聚合物具有更强的疏水缔合作用. 传统的制备具有疏水微嵌段结构的聚合物所采用的方法为胶束聚合^[3, 4], 即通过向聚合体系中加入小分子表面活性剂, 使得疏水单体溶解在表面活性剂形成的胶束内, 从而控制其在高分子链上呈微嵌段分布. 但是由于小分子表面活性剂的存在, 聚合反应的后处理比较复杂, 残留的小分子表面活性剂对聚合产物的性能也产生不良的影响. 可聚合表面活性单体(surfmer)的出现则克服了上述方法的缺陷, 为制备具有疏水微嵌段结构的聚合物提供了一个新的途径. 高保娇等^[5]利用阴离子型表面活性单体 2-丙烯酰胺基十四烷基磺酸钠(NaAMC₁₂S)与丙烯酰胺水溶液均相共

聚制备了具有疏水微嵌段结构的丙烯酰胺共聚物; 罗开富等^[6]报道了表面活性单体二甲基十二烷基(2-丙烯酰胺乙基)溴化铵(MEDMDA)与丙烯酰胺水溶液均相共聚制备了阳离子型的疏水缔合的丙烯酰胺共聚物, 等等. 利用可聚合表面活性单体制备具有疏水微嵌段结构的聚合物已成为疏水缔合领域的研究热点之一^[7, 8].

阳离子型表面活性单体甲基丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵(以下简称 DMBAC)的结构特点为同时含有可聚合的双键, 亲水的季铵基, 和亲油的苄基. 由于这一单体特殊的结构, 引起了相关科研工作者的广泛关注. Hildebrandt 等^[9~11]利用不同的聚合方法制备了 DMBAC 均聚物. Kiriya 等^[12, 13]对 DMBAC 均聚物在水溶液中的聚集形态做了详细的研究, 俄罗斯的研究专家^[14~18]证明了含有苄基的阳离子型聚合物在水溶液中具有一定的疏水缔合行为. 虽然研究者在它的均聚物方面做了大量的研究工作, 但是有关阳离子单体 DMBAC 与丙烯酰胺共聚方面的研究很少. 本文的主要工作就是研究阳离子单体在水溶液中的聚集行为和 DMBAC 单体浓度对其与 AM 进行共聚反应的影响, 分析了不同聚合反应条件下得到的共聚物微结构, 比较了具有不同微结构的共聚物水溶液的疏水缔合性质.

* 2009-04-20 收稿, 2009-05-07 修稿; ** 通讯联系人, E-mail: fpwu@mail. ipc. ac. cn

1 实验部分

1.1 原料

丙烯酰胺 (AM) (分析纯, 北京化学试剂厂), 偶氮二异丁脒二盐酸盐 (AIBA) (分析纯, Aldrich 公司产品), 氯化钠 (NaCl) (分析纯, 北京化学试剂厂), 丙酮 (分析纯, 北京化学试剂厂), 蒸馏水, 乙醇 (分析纯, 北京化学试剂厂), 苊 (分析纯, Aldrich 公司产品), 甲基丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵 (DMBAC), 按文献[13]方法自制, 熔点 114 ~ 117℃.

1.2 单体 DMBAC 表面活性及临界胶束的测定

配制一系列不同浓度的 DMBAC 水溶液, 用表面张力测定法 (吊环法) 测定了不同温度下各浓度点的表面张力 (γ). 通过 γ - c 曲线的转折点求得表面活性单体 DMBAC 不同温度下的临界胶束浓度 (CMC).

1.3 单体 DMBAC 与 AM 共聚竞聚率的测试

两单体共聚合时由于它们的活性不同, 共聚物的组成往往不同于单体配料的组成. 表征两单体聚合时相对活性的竞聚率 r_1 和 r_2 可以利用 Fineman-Ross 方法得到^[19].

$$p = d[M_1]/d[M_2]$$

$$R = [M_1]/[M_2]$$

$$p = R(r_1 R + 1)/(r_2 + R)$$

$$(R - R/p) = -r_2 + r_1 R^2/p$$

根据实验结果 $(R - R/p) - R^2/p$ 作图 (图 1), 从而可以得到 r_1, r_2 .

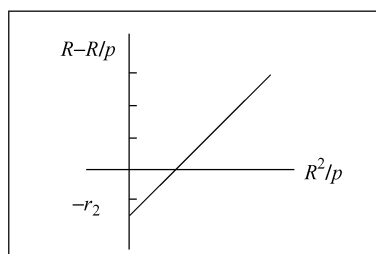


Fig. 1 Reactivity ratio r_1 and r_2

竞聚率测定在 2 种情况下进行, 即单体总浓度分别为 0.8 和 0.08 mol·L⁻¹. 引发剂 AIBA 的量为单体总量的 0.3 wt%, 低温通氮气 1 h, (45 ± 1)℃ 恒温水浴中反应一段时间, 取出置于冰浴中并快速向体系中加入对苯二酚甲醇溶液终止反应, 控制反应转化率低于 10%, 转化率测定采用重量法. 共聚物中 DMBAC 的含量 (即阳离子度,

τ), 采用紫外分光光度法测定^[20], 所选波长为 263 nm, 紫外光谱仪为 Jasco V-530 型紫外-可见分光光度计.

1.4 AM / DMBAC 共聚物样品的合成

不同单体总浓度下 AM/DMBAC 共聚物样品的制备是在 50 mL 的具塞试管中加入 AM 与 DMBAC 水溶液, 其单体总浓度分别为 0.8 和 0.08 mol·L⁻¹, AM 与 DMBAC 摩尔比为 9:1. 引发剂 AIBA 的量为单体总量的 0.3 wt%, 低温通氮气 1 h, 然后将试管置于 (45 ± 1)℃ 的恒温水浴中反应 12 h; 产物用一定量的水溶解稀释, 分别用甲醇, 丙酮沉淀两次, 沉淀得到的聚合物样品再次溶解到去离子水中, 采用截流分子量为 1.4 × 10⁴ 的半透膜透析 72 h, 冷冻干燥至恒重. 聚合物的特性黏数 $[\eta]$ 根据 GB12005-1989 聚丙烯酰胺特性黏度的测定方法进行. 聚合物的分子量及分子量分布系数 (PDI) 采用凝胶渗透色谱 (GPC) 测定色谱柱. 色谱柱为 OHPakSB-805HQ; 标准样品为葡聚糖; 流动相为 0.01 mol·L⁻¹ NaCl 水溶液.

1.5 AM/DMBAC 共聚物的结构表征

利用傅立叶变换红外光谱仪 Excalibur 3100 进行红外谱图测试, KBr 压片. NMR 测定在 Bruker 400 MHz 的核磁共振仪上进行; 溶剂为重水, ¹³C-NMR 选用 1,4-二氧六环 ($\delta = 67.4$) 为内标.

1.6 差示扫描量热 (DSC) 分析

热分析仪器为 NETZSCH STA 409 PC/PG, 测试条件为 N₂ 气氛, 升温速率为 10 K·min⁻¹, 测试温度范围 30 ~ 300℃.

1.7 荧光探针法测定共聚物的疏水缔合性质

用苊的饱和水溶液 (浓度为 5 × 10⁻⁷ mol·L⁻¹) 配制共聚物的水溶液. 测试聚合物样品不同浓度下苊的荧光发射光谱. 激发波长为 339 nm, 出入射狭缝的宽度均为 5 nm, 扫描范围 350 ~ 450 nm.

2 结果与讨论

2.1 单体 DMBAC 表面活性及临界胶束的测定

采用表面张力测定法^[21]测定了阳离子单体 DMBAC 的表面活性及不同温度下的临界胶束浓度, 测定结果如图 2 所示. 实验结果表明含有苊基的阳离子单体 DMBAC 具有一定的表面活性; 从图中可以得出, DMBAC 在 25℃ 和 45℃ 临界胶

束浓度分别为 $1.4 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $1.8 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 临界胶束浓度随温度变化的程度很小。

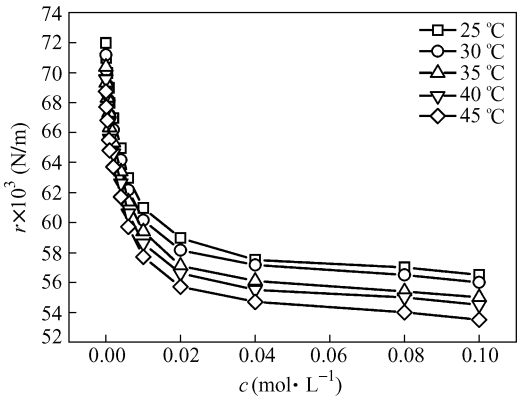


Fig. 2 CMC curves of DMBAC at different temperatures by surface tension

2.2 AM 与单体 DMBAC 共聚竞聚率的测定
单体 DMBAC 具有表面活性单体的特点, 其在

水溶液中浓度增大到一定值后会发生聚集形成胶束, 因此 AM 与单体 DMBAC 共聚的竞聚率测定分别在单体 DMBAC 浓度高于 CMC 和低于 CMC 两种情况下进行, 实验结果列于表 1 和表 2. 利用 Fineman-Ross 方法处理实验数据得到不同单体 DMBAC 浓度下共聚反应的竞聚率. 当单体 DMBAC 浓度高于 CMC 时, 测得的共聚反应竞聚率为 $r_1(\text{AM}) = 0.65$, $r_2(\text{DMBAC}) = 1.41$, 说明单体 DMBAC 均聚倾向大于与 AM 共聚倾向, 单体 DMBAC 在共聚物主链上有利于形成长序列微嵌段结构分布. 当单体 DMBAC 浓度低于 CMC 时, 测得的共聚反应竞聚率为 $r_1(\text{AM}) = 0.74$, $r_2(\text{DMBAC}) = 0.91$. 这一结果说明两单体相互共聚的倾向都大于均聚倾向, 两单体在共聚物主链上倾向于无规分布. 后续的共聚物微结构分析也验证了这一结论。

Table 1 Copolymerization of AM and DMBAC ($c_{\text{DMBAC}} > \text{CMC}$)

Monomer feed ($0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) (molar ratio) $M_1(\text{AM}):M_2(\text{DMBAC})$	Polymerization time (min)	Conversion (mol%)	Copolymer composition(molar ratio) $dM_1:dM_2$
90:10	5	7.56	85.49:14.51
85:15	5	6.74	78.82:21.18
80:20	5	6.25	73.26:26.74
75:25	5	6.01	67.67:33.33
70:30	5	5.98	60.63:39.37
60:40	5	5.46	50.50:49.50
50:50	5	5.34	41.20:59.80

Table 2 Copolymerization of AM and DMBAC ($c_{\text{DMBAC}} < \text{CMC}$)

Monomer feed($0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) (molar ratio) $M_1(\text{AM}):M_2(\text{DMBAC})$	Polymerization time (min)	Conversion (mol%)	Copolymer composition (molar ratio) $dM_1:dM_2$
99:01	5	5.96	98.66:1.34
98:02	5	5.25	97.34:2.66
96:04	5	5.56	94.76:5.24
94:06	5	5.34	82.25:7.75
92:08	5	5.02	89.81:10.19
90:10	5	5.20	87.44:12.56
88:12	5	5.05	85.12:14.88

2.3 AM/DMBAC 共聚物的合成及表征

为了进一步研究单体 DMBAC 浓度对共聚产物微结构的影响, 在单体总浓度分别为 0.8 和 $0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, AM 与 DMBAC 摩尔比均为 9:1 条件下共聚合, 制得的共聚物样品分别标记为 CP-1 和 CP-2. 作为参比, 在单体浓度为 $0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 其它聚合物条件相同的情况下制备了 PAM 和 PDMBAC 均聚物. 聚合物样品的参数列于表 3

中. 共聚物样品的结构式如图 3 所示.

聚合物样品的红外和 $^1\text{H-NMR}$ 对比谱图如图 4 和图 5 所示. 均聚物 PAM 红外谱图的主要特征吸收峰有 3426 cm^{-1} , 酰胺中 N—H 伸缩振动吸收峰; 1660 cm^{-1} , 酰胺羰基 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰; 均聚物 PDMBAC 红外谱图的主要特征吸收峰 1728 cm^{-1} , 酯羰基 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰; $1482, 768, 717 \text{ cm}^{-1}$, 苯环骨架的特征吸收峰;

1363 cm^{-1} 与氮正离子相连甲基的弯曲振动吸收峰; 1147 cm^{-1} 酯基 C—O 的伸缩振动吸收峰. 共聚物样品 CP-1 具有二者的主要特征吸收峰, 但是在共聚物 CP-1 中 DMBAC 的含量相对于均聚物 PDMBAC 来说比较低, 所以它的特征吸收峰的强度相对较小. 核磁共振 $^1\text{H-NMR}$ 谱图的结果再次证明了共聚物的组成, 各峰的归属如图 5 所示. 共聚物 CP-1 和 CP-2 的红外和 $^1\text{H-NMR}$ 谱没有明显的差异, 所以只选用共聚物 CP-1 的谱图.

Table 3 Characteristics of copolymer

Sample	Cationic degree (τ , mol%)	Intrinsic viscosity [η] ($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$)	$M_w \times 10^{-4}$	PDI
CP-1	10.2	97	16.93	1.3
CP-2	8.10	85	14.75	1.4
PAM	—	377	94.32	1.2
PDMBAC	—	—	10.41	1.5

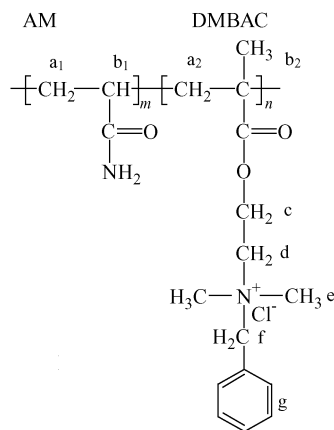


Fig. 3 Structure of CP-1

2.4 共聚物分子链微结构分析

2.4.1 共聚物 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱图分析 聚合物的红外谱图和 $^1\text{H-NMR}$ 说明了共聚物含有两种单体的结构, 但是高分辨的 $^{13}\text{C-NMR}$ 可以有效地分辨相邻结构单元的差异, 区分结构单元的三元序列组合, 从而得到结构单元的短程序列分布^[22,23]. Truong 等^[24] 利用聚合物侧链上酯羰基碳和酰胺羰基碳化学位移的不同, 分析了聚合物的主链序列结构. 本文也利用这种原理对共聚物 CP-1 和 CP-2 的微结构进行分析. 测试结果如图 6 所示. 图中 1 和 4 分别为 AM 均聚物的酰胺羰基碳的化学位移峰 $\delta = 180$ (记为 M) 和 DMBAC 均聚物的酯羰基碳的化学位移峰 $\delta = 178.4$ (记为 D); 在共聚物链上这两种碳原子的三元序列存在着 6 种组合: 以 AM 为中心的组峰区, MMM (a), MMD (DMM) (b), DMD (c); 以 DMBAC 为中心的组

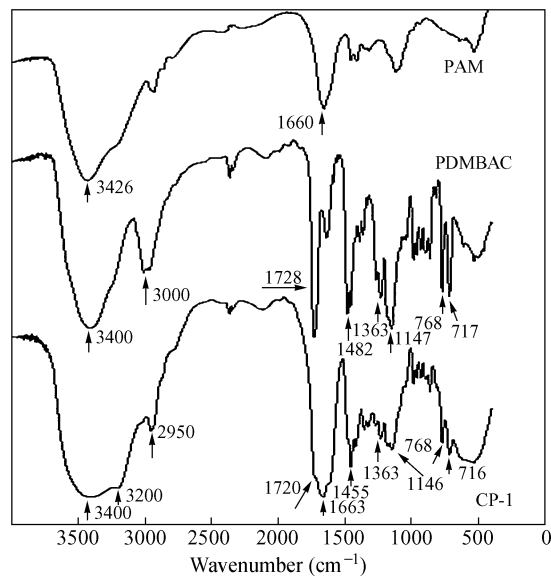


Fig. 4 IR spectra of PAM, PDMBAC and CP-1

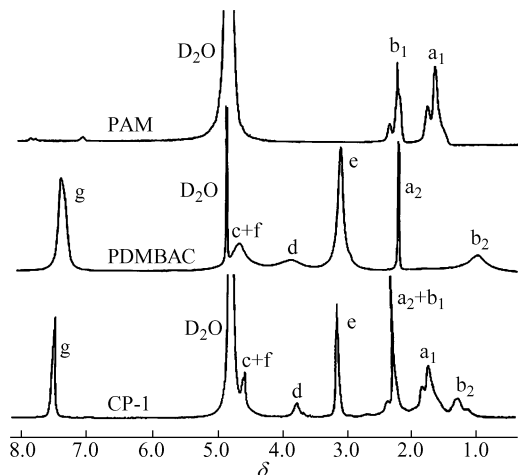


Fig. 5 $^1\text{H-NMR}$ spectra of PAM, PDMBAC and CP-1

合峰, MDM (d), DDM (MDD) (e), DDD (f). 图 6 中 2 和 3 分别为共聚物 CP-2 和 CP-1 的羰基碳的谱图. 从图中可以看出, 在以 AM 为中心的组峰区, 两共聚物 CP-1 和 CP-2 的谱图很相似, 由于 MMM (a) 信号峰比较强 ($\delta = 180$), 在高场方向没有明显 MMD (DMM) (b), DMD (c) 的裂分峰; 在以 DMBAC 为中心的组峰区, 两聚合物的谱图则有明显的差异, 各峰的归属如图示. 共聚物 CP-2 谱中三元序列 DDD (f) 的信号峰强度相对比较弱, 说明三元序列 DDD 的含量比较少, 单体 DMBAC 在 CP-2 主链上的序列较短; 在共聚物 CP-1 谱中三元序列 DDD (f) 强度有所增加, 同时三元序列 DDM (MDD) (e) 信号峰明显减弱, MDM (d) 的信号峰消失. 这一结果说

明在共聚物 CP-1 主链上单体 DMBAC 主要以较长序列的形式分布,类似于微嵌段结构。

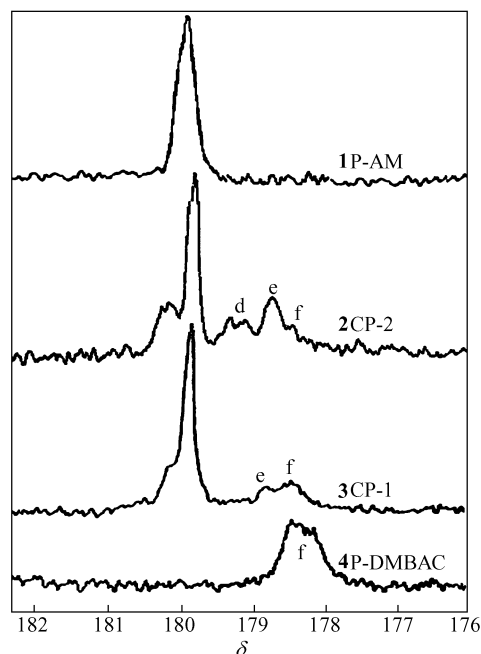


Fig. 6 Carbonyl carbon ^{13}C -NMR spectra of polymers

2.4.2 共聚物的热分析(DSC) 共聚物的热分析(DSC)也可以间接的分析聚合物地微结构^[25,26],如图7所示.根据测试结果可知均聚物 PAM 和 PDMBAC 玻璃化转变温度 T_g 分别为 210°C , 190°C ; 共聚物 CP-1 和 CP-2 热分析谱图则存在明显的差异.共聚物 CP-1 在 190°C 和 210°C 之间有两个明显的温度转变点,这说明该共聚物具有两相结构,即在共聚物的主链上存在单体 DMBAC 微嵌段的序列.而在共聚物 CP-2 热分析谱图中只有一个明显的温度转变点,且接近于 PAM 玻璃化转变温度 T_g ,这说明在共聚物 CP-2 的主链上大多是 PAM 的链节,单体 DMBAC 在主链上主要呈无规分布,微嵌段的序列单元存在很少.这一结果进一步证明了共聚物 CP-1 主链上具有 DMBAC 单体的微嵌段。

2.4.3 荧光探针分析 芘的荧光发射峰 I_3/I_1 的变化可以从分子水平反映共聚物的疏水缔合行为.在疏水缔合的共聚物水溶液中,疏水基团之间由于疏水作用而发生聚集,形成疏水微区.非极性的芘分子进入了疏水微区,使得芘的 I_3/I_1 比发生变化.随着共聚物 CP-1 和 CP-2 浓度的增加,芘荧光发射峰 I_3/I_1 值的变化如图8所示.实验结果表明共聚物 CP-1 和 CP-2 溶液中芘的 I_3/I_1 均有一明显的突变点,即临界缔合浓度

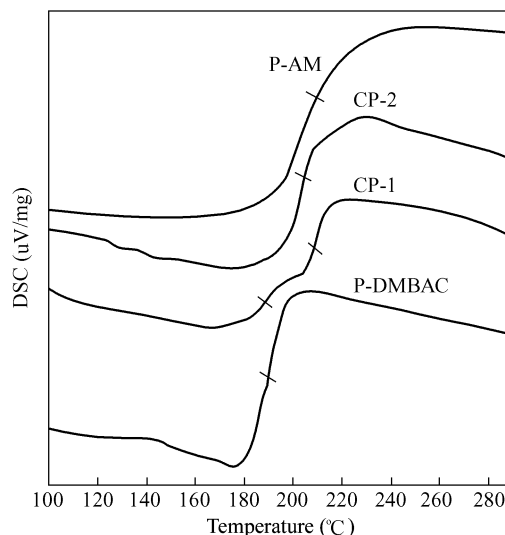


Fig. 7 DSC curves of different polymers and copolymers

(CAC). 共聚物 CP-1 的临界缔合浓度相对 CP-2 比较低,这一结果从另一侧面反映了共聚物 CP-1 在水溶液中具有较强的疏水缔合性能,优于共聚物 CP-2. 所以可以再次推测含有疏水基团的 DMBAC 单体在共聚物 CP-1 主链上呈微嵌段分布。

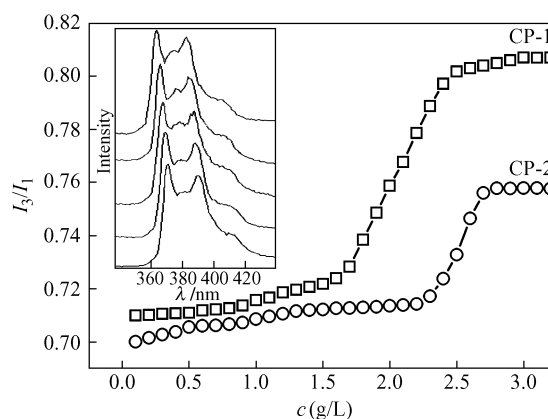


Fig. 8 I_3/I_1 value solution at different polymer concentrations in water

3 结论

阳离子型单体 DMBAC 是一种具有表活性的单体,在水溶液中能够聚集形成胶束.当单体 DMBAC 浓度高于临界聚集浓度时,单体主要以胶束的形式存在于水溶液中,与丙烯酸胺进行水溶液共聚时,类似于胶束聚合,遵循微嵌段共聚机理,单体 DMBAC 在共聚物主链上具有微嵌段结构.当单体 DMBAC 浓度低于临界聚集浓

度时, 单体 DMBAC 以单分子的形式存在于水溶液中, 与丙烯酰胺进行水溶液共聚合时, 单体 DMBAC 在共聚物主链上倾向于无规分布。

REFERENCES

- 1 Fang Daobin(方道斌), Guo Ruiwei(郭睿威), Ha Runhua(哈润华). Acrylamide Polymer(丙烯酰胺聚合物), Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2006. 306 ~ 307
- 2 Hill A, Candau F, Selb J. Macromolecules, 1993, 26: 4521 ~ 4532
- 3 Turner S R, Siano D B, Bock J. US patent, C08F, 4528348. 1985-07-09
- 4 Turner S R, Siano D B, Bock J. US patent, C08F, 4520182. 1985-05-28
- 5 Jiang Liding(江立鼎), Gao Baojiao(高保娇), Kong Delun(孔德轮). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2007, (4): 349 ~ 355
- 6 Luo Kaifu(罗开富), Ye Lin(叶林), Huang Ronghua(黄荣华). Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程), 1999, (1): 145 ~ 148
- 7 Guyot A. Adv Colloid Interface Sci, 2004, 108, 109: 3 ~ 22
- 8 Summers M, Eastoe J. Adv Colloid Interface Sci, 2003, 100, 102: 137 ~ 152
- 9 Hildebrandt V, Reichert K H. Angew Makromol Chem, 1997, 245: 165 ~ 181
- 10 Zimmermann A, Jaeger W, Reichert K H. Polymer News, 1997: 390 ~ 392
- 11 Jaeger W, Paulke B R, Zimmermann A. Polymer Preprint, 1999, 40: 980 ~ 981
- 12 Kiriya A, Gorodyska G, Minko S, Jaeger W, Stepanek P, Stamm M. J Am Chem Soc, 2002, 124(45): 13454 ~ 13462
- 13 Kiriya A, Minko S, Gorodyska G, Stamm M. Nano Lett, 2002, 2(8): 881 ~ 885
- 14 Kuznetsova N A, Kazantsev O A, Shirshin K V, Khokhlova T A, Malyshev A P. Russian Journal of Applied Chemistry, 2003, 76(7): 1117 ~ 1120
- 15 Kotlyarevskaya O O, Navrotskii V A, Orlyanskaya M V, Navrotskii A V, Novakov I A. Russian Journal of Applied Chemistry, 2004, 77(4): 622 ~ 628
- 16 Kovaleva O Y, Navrotskii V A, Shulevich Y V, Navrotskii A V, Novakov I A. Russian Journal of Applied Chemistry, 2005, 78(7): 1190 ~ 1193
- 17 Novakov I A, Kovaleva O Y, Shulevich Y V, Navrotskii A V, Volodina V P, Monakov Y B. Russian Journal of Applied Chemistry, 2006, 79(10): 1647 ~ 1650
- 18 Shulevich Y V, Kovaleva O Y, Navrotskii A V, Skrebneva V G, Novakov I A. Russian Journal of Applied Chemistry, 2008, 81(1): 108 ~ 113
- 19 Tanaka H. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1986, 24(1): 29 ~ 36
- 20 Jiang Xiaohui(蒋晓慧), Chen Zhi(陈志), Hu Xinqi(胡星琪). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2006, (4): 551 ~ 553
- 21 Zhao Guoxi(赵国玺), Zhu Buyao(朱步瑶). Surfactant Industry(表面活性剂工业), 1994, (4): 20 ~ 22
- 22 Halverson F, Lancaster J E, O'Connor M N. Macromolecules, 1985, 18(6): 1139 ~ 1144
- 23 Hamds S, Hasegawa S. Makromol Chem Rapid Commun, 1984, 5: 27 ~ 31
- 24 Truong N D, Galin J C, François J, Pham Q T. Polymer, 1986, 27: 459 ~ 475
- 25 Klein J, Heitzmann R. Makromol Chem, 1978, 179: 1895 ~ 1904
- 26 Yu Yaming(于亚明), Wang Zhonghua(王中华), Gao Baojiao(高保娇), Wang Ruixin(王蕊欣). Acta Phys Chim Sin(物理化学学报), 2006, 22(4): 496 ~ 501

STUDIES ON MICROBLOCK STRUCTURE OF AM/DMBAC CATIONIC COPOLYMERS

WANG Guixia^{1,2}, LI Wangang^{1,2}, ZHANG Yuxi¹, LI Zhenquan³, SONG Xinwang³,
CAO Xulong³, WU Feipeng¹

(¹ Technical Institute of Physics and Chemistry, Laboratory of Functional Polymer, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

(² Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

(³ Geological Scientific Research Institute, Shengli Petroleum Administrative Bureau, Sinopec Corp, Dongying 257015)

Abstract The surface activity of cationic DMBAC (dimethyl methacryloyloxyethyl benzyl ammonium chloride) was revealed by measuring surface tension and estimating of critical micelle concentration (CMC). The copolymerization of acrylamide (AM) and DMBAC was studied in aqueous solution at above and below CMC of DMBAC, respectively. The reactivity ratios r_1 and r_2 were determined by the Fineman-Ross method. IR and ¹H-NMR spectra afford information about polymer structure. The compositions of copolymers were calculated by UV spectrophotometer. The intrinsic viscosity values of the copolymers were measured by the Ubbelohde-type Viscometer. Molecular weight (M_w) and polydispersity index (PDI) of the copolymers were measured by gel permeation chromatography (GPC). The effect of DMBAC concentration on the microstructure of the copolymers was analyzed by ¹³C-NMR and DSC spectra. The property of hydrophobic association of the copolymers was characterized by using pyrene fluorescence probe technique. The experimental results of copolymerization showed that the reactivity ratios of monomers were different at above and below CMC of DMBAC, $r_1(\text{AM}) = 0.65$, $r_2(\text{DMBAC}) = 1.41$ and $r_1(\text{AM}) = 0.74$, $r_2(\text{DMBAC}) = 0.91$, respectively. These results suggested that DMBAC monomers may distribute in a microblock sequence in the copolymer chain at above CMC of DMBAC, and in a random sequence at below CMC of DMBAC. The structures of copolymers were proved again by ¹³C-NMR and DSC spectra. The copolymer CP-1 with microblock sequences showed stronger hydrophobically associating than the copolymer CP-2 with random sequences.

Keywords Cationic copolymer, Reactivity ratio, Hydrophobic association, Microblock, Sequence