

·研究简报·

含树枝体疏水缔合聚合物 ——聚醚树枝体改性聚丙烯酰胺的合成和性质*

朱麟勇 戴玉华 李妙贞 王尔鑑

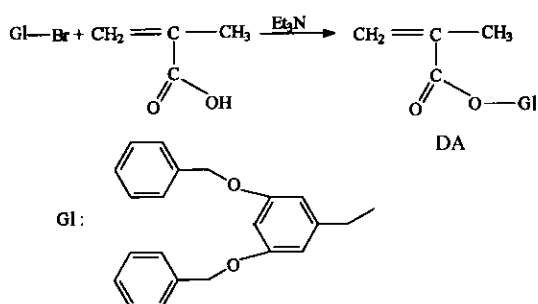
(中国科学院理化技术研究所 北京 100101)

关键词 疏水缔合聚合物, 聚醚树枝体, 改性聚丙烯酰胺, 胶束共聚合, 粘度

疏水缔合聚合物是一类含有少量疏水基团的水溶性功能高分子. 在水溶液中, 这类聚合物在疏水作用驱动下容易发生缔合, 并伴随产生独特的缔合行为和溶液性质, 因此研究这类聚合物具有重要的理论和应用意义. 目前, 它们独特的流变性质和聚集性能在三次采油、水基涂料、化妆品和缓释性药物等方面已展示了重要的应用前景^[1]. 一般疏水缔合聚合物的合成可以采用化学改性方法或共聚合方法. 前者已用于纤维素衍生物和聚氧乙烯的疏水改性制造增粘剂^[2]. 后者大量用于合成丙烯酰胺类疏水缔合聚合物. 目前这类疏水缔合聚合物采用的疏水单体主要属于长烷链和芳烷链两种类型, 尤以前者为多^[3,4]. 近年来发现树枝状聚合物(Dendrimer)是一种结构规整的超支化型大分子, 可以作为分子设计的建筑模板(Building block), 通过不同化学键合方式引入普通高分子结构中, 从而可得到不同功能的新型聚合物. 不久前作者采用原子转移聚合方法, 合成了两亲型聚醚树枝体/聚丙烯酸嵌段共聚物(DendrPE-PAA)^[5]和温敏性聚醚树枝体/聚异丙烯酰胺嵌段共聚物(DendrPE-PNIPAM)^[6]. 它们在水溶液中均展示了独特的超分子行为和功能作用^[7]. 由于聚醚树枝体具有很高的化学稳定性, 并且容易通过树枝体中心碳原子和乙烯基相连接, 因而可通过共聚合方法, 将树枝体引入于聚合物分子链中, 从而获得聚醚树枝体为疏水体的新颖分子架构疏水缔合聚合物.

本文中聚醚树枝体单体(DA), 由中心端基溴代的聚醚树枝体(Gi-Br)和甲基丙烯酸合成, 其中

树枝体(Gi-Br)按照文献[8]制备. 由于受树枝体改性聚合物水溶性的限制, 本文仅采用第一代聚醚树枝体(G1-Br). 单体DA的合成方法表示如下:



反应物甲苯溶液在温度 90 ~ 100℃ 反应约 8 h, 产物经分离后, 用硅胶柱色谱分离纯化, 得到的产物收率 70%, bp 49 ~ 51℃, IR (KBr): 2921, 1717, 1596, 1439, 1194, 1161 cm⁻¹, ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.98(s 3H, CH₃), 5.02(s 2H, PhCH₂O), 5.12(s 2H, ArCH₂O), 5.48 和 6.13(s 1H=CH₂), 6.52 ~ 6.78(m 3H, ArH), 7.27 ~ 7.46(m 5H, PhH).

含聚醚树枝体疏水缔合聚合物(PDAM), 由水溶性单体丙烯酰胺(AM)和少量疏水性单体 DA 组成, 采用胶束共聚合方法制备^[9]. 在聚合反应体系中, 疏水单体增溶于胶束中, 而亲水单体位于连续水相, 它们通过微多相体系共聚合反应获得共聚物. 其疏水单体组成具有嵌段结构的特点^[10]. 这大大增强疏水体的疏水性, 有利于减少疏水缔合聚合物所需的疏水单体含量, 从而有利于改善溶解性能. 在 AM 和 DA 的共聚合反应中, 采用十

二烷基硫酸钠(SDS)为表面活性剂,用以在水溶液中增溶 DA,在制备不同组成的样品时,单体总浓度保持一定($1.4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$),同时 SDS 和 DA 的摩尔比控制为 71,引发剂采用过硫酸铵,用量为总单体质量的 0.3%.聚合反应在脱氧条件下,温度 50°C 反应 $14\sim 20\text{ h}$,保持转化率 90% 以上,得到的聚合物分别用丙酮和甲醇重沉淀处理,产物在 45°C 真空干燥至恒重.按上述方法制备含有不同 DA 的共聚物样品 C1~C6 列于表 1.DA 含量用紫外吸收光谱测定,分子量用粘度法测定, $[\eta]=7.19\times 10^{-3}\text{ M}^{0.77[11]}$.

Table 1 Characteristics of copolymers(PDAM) with different DA content

PDAM	DA (mol%)	$[\eta](\text{mL}\cdot\text{g}^{-1})$	$M_w\times 10^{-6}$	$c^*(\text{g/L})$
C-0	0	325	1.11	3.0
C-1	0.1	320	1.09	3.1
C-2	0.2	310	1.04	3.2
C-3	0.36	185	0.53	5.5
C-4	0.45	145	0.39	6.9
C-5	0.6	130	0.34	7.6
C-6	1.0	122	0.31	8.2

这种含有很少量聚醚树枝体的聚合物(PDAM)具有很强的疏水缔合作用.它们在水溶液中很容易发生疏水缔合,形成分子聚集体,产生物理交联作用,使得溶液粘度剧增,聚合物 C-3 的实验结果如图 1 所示.可清楚地看到,当聚合物浓度达到一定程度,即临界缔合浓度(CAC),溶液粘度发生剧增,粘度增幅可达 3 个数量级以上,其 CAC 基本上和它的临界迭合浓度 c^* (Critical overlap concentration)相符合,这说明聚合物分子链的迭合是发生聚合物链间缔合的必要条件.然而聚合物 C-0,即纯粹的聚丙烯酰胺(PAM),虽然它有比 C-3 还小的 c^* 值,但因其不含有疏水体,随聚合物浓度增加,其粘度变化有限,没有这种大幅度增粘的功能.

值得指出,这种聚合物(PDAM)的增粘作用和树枝体疏水体(DA)的含量密切相关,但并不呈现简单线性关系.表 2 比较了在同一聚合物浓度条件下,不同疏水单体含量聚合物的溶液粘度.从表中可以清楚地看到,随着聚合物中疏水单体含量的增加,尽管聚合物分子量有所下降,但溶液粘度仍显著地呈现先升后降的现象,并在中间范围出现高粘度区域.这些现象是由于聚合物分子链间缔合和分子链内缔合相互竞争的结果.前者使聚合物链产生物理交联,聚合物流体动力学体积增大,使得溶液粘度增高;而后者使得聚合物链收

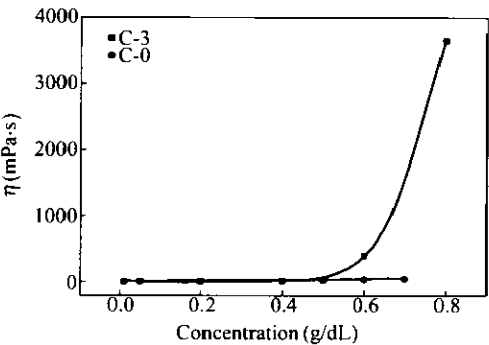


Fig. 1 Variation of the viscosity with the polymer concentration in $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl aqueous solution

缩,溶液粘度下降.

Table 2 Viscosities of the PDAM with different DA content at polymer concentration of $0.8\text{ g}\cdot\text{dL}^{-1}$ in $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl aqueous solution

DA (mol%)	0	0.1	0.2	0.36	0.45	0.6	1.0
$\eta(\text{mPa}\cdot\text{s})$	5.0	6.0	6200	3800	2400	31.5	25.5

进一步采用荧光探针测定 PDAM 的疏水单体含量对分子内和分子间缔合的影响.根据芘荧光的第三和第一振动峰比值 I_3/I_1 随环境极性变化的特性,利用它增溶于分子聚集体前后环境的差别,用于测定两亲分子的缔合行为.图 2 表示不同疏水单体含量聚合物的 I_3/I_1 值和聚合物浓度的关系.由图 2 可以发现,在聚合物浓度很低的情况下,较高疏水单体含量聚合物的 I_3/I_1 值迅速升高,表明发生了显著的分子缔合,而 I_3/I_1 值迅速上升的浓度远低于聚合物临界迭合浓度 c^* ,这表明这种行为是由于聚合物分子链内缔合造成的,并且随聚合物疏水单体含量增大而加剧.

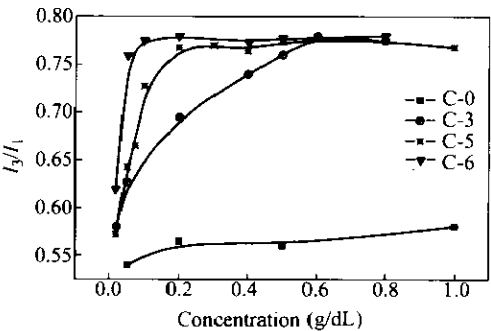


Fig. 2 Variation of I_3/I_1 with the polymer concentration for various PDAM samples

根据以上结果可以认为 PDAM 溶液粘度随疏水单体含量大幅度升降的现象,是由于在疏水单

体含量较低的阶段,聚合物分子链中疏水单体嵌段数量少,分子链间缔合作用占主导地位,因此随疏水单体含量的增加,溶液粘度大幅度增高.然而随着疏水单体含量增加,聚合物链中疏水嵌段数增加,聚合物分子链内缔合作用变得越来越重要,在粘度达到最高值后,聚合物分子链内缔合逐渐占有主要地位,因而又出现粘度下降趋势.

PDAM 新型含树枝体疏水缔合物,由于含有

较大的聚醚树枝疏水体,具有很强的疏水缔合能力,聚合物在很低的疏水体含量条件下表现出极强的增粘作用,粘度增幅达到 2~3 个数量级.但由于同时可能存在着聚合物分子内和分子间两种缔合作用,对溶液粘度产生正负影响.因此为取得良好的增粘效果,聚合物的疏水单体含量应该保持在最佳值附近.

REFERENCES

- 1 Schulz D N, Glass J E. *Polymers as Rheology Modifiers*. ACS Symposium Series No. 462. Washington D C: ACS, 1991
- 2 Dualch A J, Steiner C A. *Macromolecules*, 1991, 24: 112 ~ 116
- 3 McCormick C L, Nonake T, Johnson C B. *Polymer*, 1988, 29: 731 ~ 739
- 4 Hill A, Candau F, Selb J. *Macromolecules*, 1993, 26: 4521 ~ 4532
- 5 Zhu Linyong(朱麟勇), Tong Xiaofeng(童晓峰), Li Miaozhen(李妙贞), Wang Erjian(王尔鑑). *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2000, 38: 4262 ~ 4288
- 6 Zhu Linyong(朱麟勇), Zhu Guoliang(朱国良), Li Miaozhen(李妙贞), Wang Erjian(王尔鑑), Zhu Rongping(朱荣平), Qi Xin(祈欣). *Eur Polym J*, 2002, 38: 2503 ~ 2506
- 7 Zhu Linyong(朱麟勇), Tong Xiaofeng(童晓峰), Li Miaozhen(李妙贞), Wang Erjian(王尔鑑). *J Phys Chem B*, 2001, 105: 2461 ~ 2464
- 8 Hawker C J, Frechet M J. *J Am Chem Soc*, 1990, 112: 7638
- 9 Turner S R, Siano D B, Bock J. US patent, C08F, 4528348. 1985-07-09; 4520182. 1985-05-28
- 10 Dowling K C, Thomas J K. *Macromolecules*, 1990, 23: 1059 ~ 1064
- 11 Klein J, Conrad K D. *Macromol Chem*, 1978, 179: 1635 ~ 1638

DENDRIMER-CONTAINING HYDROPHOBICALLY ASSOCIATING POLYMER: SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLYETHER DENDRIMER MODIFIED POLYACRYLAMIDE

ZHU Linyong, DAI Yuhua, LI Miaozhen, WANG Erjian

(*Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101*)

Abstract Dendrimer-containing hydrophobically associating polymers (PDAM) have been synthesized by micellar copolymerization of acrylamide (AM) with a small amount of polyether dendrimer monomer (DA). The association behaviors and rheological properties of this polymer in aqueous solution were studied by viscometry and fluorescence probe. It was found that such polymers exhibit a large hydrophobic effect and easily self-association in dilute aqueous solutions. Their solution viscosities show a pronounced nonlinear dependence on dendritic hydrophobe content in the polymer and a maximum value appeared at an appropriate content. This behavior can be attributed to the balance between inter- and intraaction associations, which can be controlled with the hydrophobe content of the polymer.

Key words Hydrophobically associating polymers, Polyether dendrimer, Modified polyacrylamide, Micellar copolymerization, Viscosification