

新型疏水缔合丙烯酸酰胺/2-苯氧乙基丙烯酸酯 共聚物的合成与性质*

戴玉华 吴飞鹏 李妙贞 王尔镡

(中国科学院理化技术研究所 北京 100101)

摘 要 采用胶束共聚方法合成了一种新型的疏水缔合共聚物,它由丙烯酸酰胺(AM)和少量的2-苯氧乙基丙烯酸酯(POEA)($< 1.0 \text{ mol}\%$)组成,具有良好的水溶性.当溶液浓度超过一定值 c^* 后,由于分子间的疏水缔合,产生很大的增粘作用.研究了不同聚合条件下包括单体浓度、投料比和SMR值对聚合物的结构和性能的影响.实验结果表明,聚合物的粘度性质和缔合行为取决于其分子量的大小、疏水单体含量及其嵌段的长度和分布.

关键词 AM/POEA 共聚物,疏水缔合作用,粘度

近年来,疏水缔合水溶性聚合物因其独特的分子自组装行为和溶液性能倍受人们的关注.通常,在这类聚合物结构中含有少量的疏水组分,它们以侧链或端基的方式连结在水溶性聚合物的主链上.在水溶液中,当聚合物超过一定浓度时,分子链间相互作用,发生疏水缔合.由于这种物理交联具有可逆性,使得此类聚合物溶液具有独特的流变性能,因而具有重要的应用价值,特别是在3次采油、水基涂料、药品制剂等方面已展示出广泛的应用前景.应当指出,疏水缔合聚合物的溶液性质和它们的分子结构密切相关,其中疏水体的性质,含量,尺寸和分布起着重要作用.采用一般共聚合方法得到的疏水缔合聚合物中,疏水单元在分子链中相互分离,呈现无序分布,要求疏水单体含量较大.近年,Turner等^[1]发展的胶束共聚合方法,通过微多相共聚合反应,产物组成中疏水单元在分子链上呈现嵌段结构^[2,3],大大增强了疏水作用,因而所需的疏水单体含量很少,有利于改善聚合物的溶解性.

丙烯酸酰胺类疏水缔合共聚物是缔合聚合物的重要品种,Candau^[4]和McCormick^[5]等采用长烷基链型疏水单体(包括单链和双链型),通过胶束共聚合方法合成了系列疏水缔合丙烯酸酰胺共聚物.为改善长碳链型疏水缔合聚合物水溶液的溶解性能,在聚合物分子中引入离子性单体,组成三元缔合共聚物.由于这类共聚物中疏水单体含量很低

($1 \text{ mol}\% \sim 2 \text{ mol}\%$)无法直接测定聚合物的组成,一般就按投料比表示.近年又出现了另一类烷基芳环疏水单体,如烷基苯丙烯酸酰胺^[6],由于增加了芳环的疏水作用,烷基链可以比较短,因此能在一定程度上改善溶解性能.同时芳环具有紫外特征吸收,因而便于进行胶束共聚合的研究.但是这类疏水单体分子结构中,芳环靠近聚合物亲水主链,它的空间位阻往往影响高分子链的疏水缔合结构的形成.基于多聚体比单体具有更强的疏水作用的特性,本文采用一种疏水基较小的单体2-苯氧乙基丙烯酸酯(POEA)作为疏水组分,它和丙烯酸酰胺共聚合得到一类新型的疏水缔合共聚物,将有利于提高水溶液的溶解性能,同时其结构中的疏水基苯环,通过柔性链隔离基——乙氧基与亲水性聚合物主链连结,有利于降低由疏水缔合引起的聚合物主链构型熵的损失,有利于分子聚集体的形成.本文采用胶束共聚合方法合成系列AM/POEA共聚物,并研究它们的结构、组成与溶液性质的关系.

1 实验部分

1.1 原料

丙烯酸酰胺(AM)(天津化学试剂研究所),过硫酸铵(天津市天大化工试验厂),十二烷基硫酸钠(SDS)(天津化工试剂厂),以上试剂经常规法纯化后使用.2-苯氧乙基丙烯酸酯(POEA)按文献

[7]方法合成, bp 103℃ (5.88 Pa).

1.2 聚合物合成与表征

AM/POEA 共聚物的合成采用 Turner 胶束共聚合方法.除注明条件外,一般共聚合体系中单体总浓度保持为 1.38 mol/L,其中疏水单体含量为 0.3 mol% ~ 1.1 mol%;用阴离子表面活性剂 SDS 增溶疏水单体,表面活性剂与疏水单体用量的摩尔浓度比值(SMR)为 15 ~ 60;引发剂过硫酸铵用量为总单体浓度的 0.3 wt%,反应温度 50℃;聚合反应转化率保持 90% 以上.聚合产物分别用丙酮或甲醇重沉淀两次,纯化后的聚合物样品在 45℃ 真空下干燥至恒重.

AM/POEA 共聚物中疏水单体 POEA 含量用紫外吸收光谱方法测定,采用 POEA 均聚物的单元吸收系数为基准,紫外光谱仪为 Jasco 公司 V-530 型紫外-可见分光光度计.

1.3 溶液制备和粘度测定

用二次蒸馏水配制聚合物浓度为 1.4 g/dL 的盐水溶液(NaCl 0.5 mol/L)备用,然后按不同要求用同样浓度盐水稀释至一定浓度,样品静置 24 h 后测定.聚合物溶液的特性粘数 $[\eta]$ 用毛细管粘度计(乌氏)测定,温度 25℃,分子量由公式 $[\eta] = 7.19 \times 10^{-3} M_w^{0.79[8]}$ 求得.

聚合物溶液的表现粘度 η_{app} 在室温下由 NDJ-1 型粘度计测定,转速 6 r/min.

2 结果与讨论

在胶束共聚合体系中增溶于表面活性剂胶束的疏水单体(POEA)和溶于连续水相的水溶性单体(AM)在引发剂((NH₄)₂S₂O₈)作用下,通过胶束体系微多相共聚合反应,生成具有较小疏水嵌段结构的水溶性共聚物.基于 Candau 等对胶束共聚方法制备疏水共聚物的实验结果和论述^[9,10],AM/POEA 胶束共聚合的反应机制可表述如下:(1)首先在水相中,过硫酸铵引发丙烯酰胺聚合;(2)生成的 AM 大分子链自由基在胶束界面上和疏水单体相遇,引发胶束内疏水单体聚合,形成较短的疏水链段;(3)共聚物链自由基离开胶束进入水相与 AM 聚合.由于聚丙烯酰胺长链自由基的平均寿命较长,这些反应步骤可重复多次,从而得到多分散性多疏水链段结构的水溶性(AM/POEA)共聚物.按上述反应机制,单体的总浓度,疏水单体含量以及表面活性剂与疏水单体浓度的比值(SMR)对这类共聚物的结构和组成起着重要作用,同时

必将对它们对疏水缔合行为和溶液性质产生重要影响.

2.1 单体总浓度的影响

聚合反应的单体总浓度为水溶性单体 AM 与疏水单体 POEA 的浓度之和.目前文献报道的胶束法制备各种疏水缔合聚合物的总单体浓度都较低,一般浓度 ≤ 0.46 mol% 或 3.0 wt%.考虑到分子量是影响疏水缔合聚合物溶液粘度的基本因素,适当地提高聚合反应单体浓度,增大产物分子量,将有利于聚合物增粘效果的提高.表 1 列举了单体投料组成(POEA 组分为 0.75 mol%)和其它条件保持一定的条件下,改变投料单体总浓度,得到一系列疏水缔合聚合物 P I.

Table 1 Characteristics of the copolymer P I

Sample	Total conc in feed (mol/L)	Polymer characteristics				
		POEA (mol %)	$[\eta]$ (mL/g)	$M_w \times 10^6$	K_H	Solubility
P I -1a	0.47	0.52	481	6.6	0.59	+
P I -2a	0.56	0.51	540	7.4	0.66	+
P I -3a	0.70	0.56	656	9.9	0.48	+
P I -4a	0.94	0.53	733	11.4	0.54	+
P I -5a	1.38	0.57	844	13.8	0.60	+
P I -6b	1.19	0.57	758	11.9	0.71	+
P I -7b	1.66	0.54	749	11.8	0.87	+
P I -8b	2.07	-	-	-	-	+ -
P I -9b	2.49	-	-	-	-	-

a: SMR = 25; b: SMR = 30; + Soluble; + - Difficult to dissolve; - Insoluble

由表 1 可看到,在固定 AM/POEA 投料比的条件下,增加总单体浓度有利于提高聚合物的分子量,而对共聚物的组成没有明显影响,同时浓度较低的大部分样品的 Huggins 常数在 0.5 ~ 0.6 左右,表明并无明显的缔合干扰.但总单体浓度过高时,容易产生交联,使得样品不溶于水.另外,提高表面活性剂浓度,改变 SMR 值也会对聚合物分子量产生影响.

将系列聚合物 P I 用 0.5 mol/L 的 NaCl 溶液配制成不同聚合物浓度的溶液,它们的溶液粘度和浓度的关系曲线如图 1 所示.由图可清楚地看到随聚合物浓度增加,溶液粘度曲线都发生不同程度的非线性上升,粘度增加的幅度随聚合物分子分子量的增大而显著地增大,粘度增幅可达 2 ~ 3 数量级.这表明此类聚合物发生了分子间的疏水缔合,形成分子链交联结构,使溶液粘度陡增.同时随聚合物分子量增加,这种分子链间的疏水缔合作用显著地增强,使它们的临界缔合浓度

(CAC)也明显提前.这是因为聚合物分子量增大,其特性粘度 $[\eta]$ 提高,相对应的聚合物链发生交迭的临界浓度 c^* 随之变小的缘故($c^* = 1/[\eta]$).值得指出,这类聚合物与直碳链型疏水聚合物比较^[5],具有更强的分子缔合能力.在疏水体含等碳原子数条件下,后者难于发生分子缔合.这一方面是由于疏水体结构上芳基比烷基具有更高的疏水性,另一方面归结于2-苯氧烷基的结构效应,增加了端基苯环的疏水相互作用机会,减少了缔合引起的聚合物主链形变熵损失,有利于分子聚集体的形成.

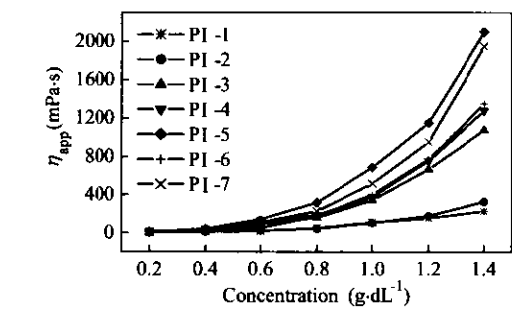


Fig. 1 Apparent viscosities as a function of concentration in 0.5 mol/L NaCl aqueous solutions

2.2 疏水单体投料比的影响

胶束共聚合反应中,单体组成中的疏水单体 POEA 投料比的变化不仅直接影响共聚物中疏水单体的含量,还影响疏水链段的数量和分布,从而 影响聚合物发生疏水缔合的能力,成为聚合物发生分子间还是分子内缔合作用的重要控制因素.为此,根据上面的结果,选定聚合物反应总单体浓度为 1.38 mol/L 和其它条件一定的情况下,变化疏水单体 POEA 的投料比,得到一系列疏水单体 POEA 含量不同的共聚物 P II (见表 2).

Table 2 Composition of polymer P II as a function of monomer feed

Sample	SMR	Monomer feed	Polymer composition
		POEA (mol %)	POEA (mol %)
P II -1	25	0.30	0.21
P II -2	25	0.37	0.34
P II -3	25	0.56	0.40
P II -4	25	0.75	0.59
P II -5	25	0.95	0.70
P II -6	25	1.14	0.83

由表 2 可看出,随着投料比中疏水单体 POEA 数量的增大,得到的共聚物组成中疏水单体含量相应增加.测定它们溶液的粘度发现,虽然它们的粘度均随着浓度增加呈现非线性增高,但其粘度

的递增幅度却不相同,用比浓粘度 η_{red} 来表示,其结果如图 2 所示,随聚合物组成中疏水单体含量的增加,溶液的 η_{red} 值先增后降,中间出现最高点.不同聚合物 P II 浓度的变化情况完全一致时,最高点均位于 POEA 含量为 0.4 mol%,粘度增幅随聚合物浓度增加而显著地加大.显然这是由于随聚合物组成中疏水单体含量增高,高分子链上疏水嵌段数增多,聚合物分子间的疏水缔合作用增强;与此同时,分子内疏水缔合作用亦逐渐增强,使共聚物分子链收缩.在这两种因素作用下,当 POEA 含量较低时,分子间缔合占主导地位,粘度随 POEA 含量增加而明显上升;当 POEA 含量较高时,分子内缔合作用越来越重要,使粘度增幅下降, η_{red} 值逐渐下降.因此在一定疏水体含量时,溶液的比浓粘度 η_{red} 出现最高点.在实际应用中为了减少分子内缔合作用产生的负影响,疏水单体含量不应过高.

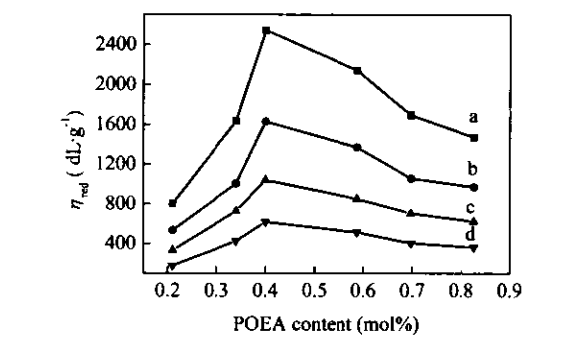


Fig. 2 Reduced viscosities as a function of POEA content in 0.5 mol/L aqueous solutions
P II concentration(g/dL): a) 1.4; b) 1.2; c) 1.0; d) 0.8

2.3 SMR 值的影响

在 AM/POEA 胶束共聚合反应中,疏水单体 POEA 增溶于胶束中,在胶束界面上被 AM 大分子链自由基引发,进行聚合,因而每个胶束中疏水单体的平均数(N_H)直接关系到聚合物中疏水嵌段的尺寸与分布.为此,根据上面的实验结果,选定在单体总浓度为 1.38 mol/L,其中疏水单体组分为 0.56 mol/L 和其它条件一定的情况下,改变表面活性剂 SDS 和疏水单体的摩尔浓度比(SMR),得到一系列共聚物 P III (见表 3).

由表 3 可看到,胶束共聚合反应中,在疏水单体 POEA 用量固定时,SMR 值的变化对共聚物 P III 的疏水单体含量并未产生明显的影响.测定它们的溶液粘度-浓度曲线均呈现非线性增长,然而它

Table 3 Composition of polymer PⅢ as a function of SMR

Sample	SMR	[SDS] (mol/L)	N_H	Content in PⅢ POEA (mol %)
PⅢ-1	15	0.1019	4.0	0.440
PⅢ-2	20	0.1359	3.0	0.420
PⅢ-3	25	0.1698	2.4	0.456
PⅢ-4	30	0.2038	2.0	0.434
PⅢ-5	40	0.2717	1.5	0.430
PⅢ-6	50	0.3397	1.2	0.430
PⅢ-7	60	0.4076	1.0	0.419

* Using $cmc = 8.0 \times 10^{-3}$ mol/L and an aggregation number = 60 for SDS at 50℃

$$N_H = \frac{60[\text{POEA}]}{[\text{SDS}] - \text{CMC}}$$

们的粘度递增幅度却不相同,显示出与 SMR 值密切相关.若用比浓粘度 η_{red} 来表示,如图 3 所示,随 SDS 用量增加,SMR 值增高,溶液粘度 η_{red} 增加,达到最大值后又逐步下降.这些结果表明虽然 SMR 值的变化没有明显影响聚合物中疏水单体组成的含量,但影响了聚合物中疏水单体的序列结构.在胶束共聚合反应中,尽管胶束中的疏水单体链在增长过程中,单体可通过胶束的相互交换途径传递和得到充补,但平均每个胶束中所含的疏水单体数量(N_H)仍是一个重要参数.Candau 等指出共聚物中疏水链段的长度与 N_H 值相对应^[10],因此当 N_H 值为 1 时,得到的共聚物中疏水单体基本上呈无序分布,随着 N_H 值增加,疏水嵌段尺寸增大,随之其疏水缔合作用显著地增强,使得溶液粘度大幅度地升高.同时还应考虑到在疏

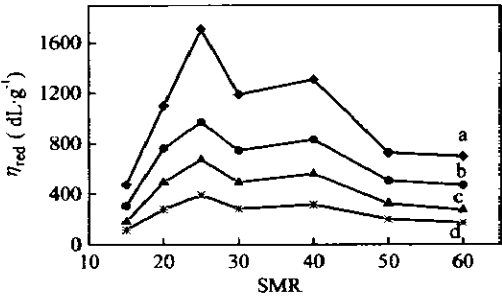


Fig. 3 Reduced viscosities as a function of SMR
PⅢ concentration: a) 1.4; b) 1.2; c) 1.0; d) 0.8 g/dL in 0.5 mol/L NaCl aqueous solutions

水单体浓度一定时, N_H 值变化不仅影响疏水链段的长度,还影响到它们的数量.一般认为疏水单体浓度一定时, N_H 值较高,疏水链段数量减少,导致聚合物溶液的增粘效果反而下降.因此,在这两种因素作用下,在 η_{red} -SMR 关系曲线上出现最高点.这种现象也常见诸于其它类型的疏水缔合聚合物的文献报道^[9].

以上结果表明,采用胶束共聚合方法可以制备具有显著疏水缔合作用的 AM/POEA 共聚物.通过改变不同聚合条件,包括总单体浓度,疏水单体投料比和 SMR 值,可以控制聚合物的结构和组成,从而可以得到具有最佳性能的聚合物.关于这类疏水缔合共聚物的缔合行为和聚集体特性还在继续研究中.

REFERENCES

1 Turner S R, Siano D B, Bock J. US patent, C08F, 4528348. 1985-07-09; 4520182. 1985-05-28
2 Peer W J. Polymer Mater Sci Eng, 1987, 57: 492 ~ 498
3 Dowling KC, Thomas J K. Macromolecules, 1990, 23: 1059 ~ 1064
4 Regalado E J, Selb J, Candau F. Macromolecules, 1999, 32: 8580 ~ 8588
5 McCormick C L, Nonaka T, Johnson C B. Polymer, 1988, 29: 731 ~ 739
6 Branham K D, Davis D L, Middleton J C, McCormick C L. Polymer, 1994, 35: 4429 ~ 4436
7 Rehberg C E, Faucette W A. J Org Chem, 1949, 14: 1094
8 Klein J, Conrad K D. Macromol Chem, 1978, 179: 1635 ~ 1638
9 Hill A, Candau F, Selb J. Macromolecules, 1993, 26: 4521 ~ 4532
10 Biggs S, Hill A, Selb J, Candau F. J Phys Chem, 1992, 96: 1505 ~ 1511

A NOVEL HYDROPHOBICALLY ASSOCIATING COPOLYMER OF ACRYLAMIDE/ 2-PHENOXYETHYL ACRYLATE, SYNTHESIS AND PROPERTIES

DAI Yuhua, WU Feipeng, LI Miaozen, Wang Erjian

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

Abstract A novel hydrophobically associating copolymer composed of acrylamide (AM) and a low amount of 2-phenoxyethyl acrylate (POEA) ($< 1.0 \text{ mol\%}$) was prepared by a micellar copolymerization technique. These polymers exhibited a strong hydrophobic effect, and showed a large viscosity enhancement at concentrations above c^* , owing to occurrence of the interchain hydrophobic association. The different synthesis conditions for copolymers, such as the total monomer concentration, feed composition and ratio of the surfactant to the hydrophobic monomer (SMR) significantly influenced the composition and properties of the polymer. The experimental results showed that the viscosity property and association behavior were pronouncedly dependent on the molecular weight and the hydrophobe content of the polymer, as well as the block length and the distribution of hydrophobes in the polymer chain.

Key words AM/POEA copolymer, Hydrophobic association, Viscosity