

疏水缔合聚丙烯酰胺在表面活性单体胶束溶液中的制备及其流变特性*

郭浩鹏 高保娇** 杨 莹

(中北大学化学工程系 太原 030051)

摘 要 配制了表面活性单体 2-丙烯酰胺基十二烷磺酸钠($\text{NaAMC}_{12}\text{S}$)与十二烷基硫酸钠(SDS)的胶束溶液,分别测定了强疏水单体 N -正十二烷基丙烯酰胺(C_{12}AM)在两种胶束溶液中的增溶性能;在此基础上,于两种胶束溶液中分别进行了丙烯酰胺(AM)与 C_{12}AM 的胶束共聚合,制备了疏水缔合聚丙烯酰胺(HAPAM),它们分别为二元共聚物 $\text{C}_{12}\text{AM}/\text{AM}$ 与三元共聚物 $\text{C}_{12}\text{AM}/\text{NaAMC}_{12}\text{S}/\text{AM}$,测定了两种共聚物的红外光谱.采用荧光探针法与表观粘度法重点研究了它们的疏水缔合性与流变性能.结果表明,在表面活性单体 $\text{NaAMC}_{12}\text{S}$ 的胶束溶液中,可顺利地实现 AM 与疏水单体的胶束共聚合,由于表面活性单体也参与了共聚合,故制得的产物为三元共聚物 $\text{C}_{12}\text{AM}/\text{NaAMC}_{12}\text{S}/\text{AM}$;与在 SDS 胶束溶液中制备的二元共聚物 $\text{C}_{12}\text{AM}/\text{AM}$ 相比,前者的疏水缔合性更强,其强疏水缔合性以强疏水单体 C_{12}AM 的贡献为主,以表面活性单体 $\text{NaAMC}_{12}\text{S}$ 的贡献为辅.

关键词 疏水缔合聚丙烯酰胺,胶束共聚合,表面活性单体,疏水缔合性,流变性能

可聚合表面活性剂(polymerizable surfactant)是一种功能性表面活性剂,其分子既具有两亲性结构,又含有可聚合的乙烯基团^[1,2].特殊的结构赋予其独特的物理化学性质,与普通小分子表面活性剂类似,具有表面活性;又与一般的聚合单体类似,在引发剂作用下可发生均聚合或共聚合,因此称之为表面活性单体(surface active-monomer, surfmer).表面活性单体的表面活性与可聚合性使其在众多科技领域(如制备囊泡进行生物模拟、制备功能高分子微球、构建软模板制备功能纳米材料及药物释放等)有广阔的应用前景^[3~6],尤其在乳液聚合的改进方面,表面活性单体显示出了非同寻常的作用^[7,8].常规的乳液聚合以普通表面活性剂为乳化剂,存在有诸多缺点,比如,由于小分子乳化剂是以物理吸附的方式附着在乳胶粒表面,故乳液的稳定性比较差;另外,残留在产物中的乳化剂,对最终的膜制品性能带来诸多的负面影响^[9,10].针对普通乳液聚合存在的缺点,人们以表面活性单体代替普通表面活性剂,对乳液聚合进行了变革.由于表面活性单体既能发挥乳化剂的作用,又参与聚合反应,从根本上克服了普通乳液聚合的上述缺点,极大地改进了胶乳及膜制品的性能^[7,8].

疏水缔合聚丙烯酰胺(HAPAM),是在亲水的聚丙烯酰胺(PAM)大分子主链上引入少量的疏水基团的水溶性聚合物^[11,12].在水溶液中, HAPAM 大分子链之间的疏水基团发生强烈的疏水缔合作用,从而产生独特的流变性能, HAPAM 在三次采油、钻井、涂料及药物控制释放等众多科学技术领域有着广阔的应用前景.制备疏水缔合性聚丙烯酰胺所遇到的最大困难在于疏水单体与亲水单体丙烯酰胺(AM)的不相溶^[13,14],故到目前为止,研究者们大多采用胶束共聚合的方法制备 HAPAM,即将疏水单体增溶于表面活性剂的胶束之中,在引发剂作用下胶束中的疏水单体与水溶液中的 AM 发生共聚合,从而制得具有微嵌段结构的 HAPAM^[15,16].但是胶束共聚合存在一定的缺陷,比如,为了纯化共聚物产品,需要复杂的去除小分子表面活性剂的后处理过程(反复地溶解-沉淀);而且普通表面活性剂及其中的杂质对聚合过程还会产生其它负面影响^[17,18]等.

能否可借鉴表面活性单体改进普通乳液聚合的思路与方法,以表面活性单体取代普通表面活性剂,从而以简捷的方法制备高性能的 HAPAM,这正是本文探索研究的目的.在前期对表面活性单体进行制备与性能研究的基础上^[19,20],本文在

表面活性单体 2-丙烯酰胺基十二烷基磺酸钠 ($\text{NaAMC}_{12}\text{S}$) 的胶束溶液中, 实现了 AM 与强疏水单体 N -十二烷基丙烯酰胺 (C_{12}AM) 的胶束共聚合, 制得了三元共聚物 $\text{C}_{12}\text{AM}/\text{NaAMC}_{12}\text{S}/\text{AM}$ ($\text{NaAMC}_{12}\text{S}$ 、 C_{12}AM 及 AM 诸单体的化学结构示于

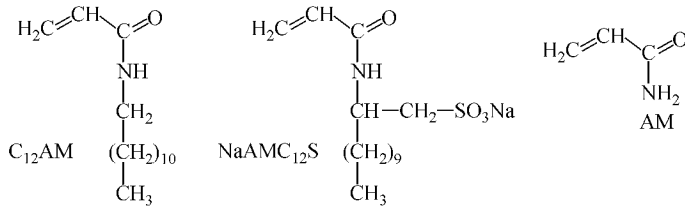


Fig. 1 Chemical structure of three monomers

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

N -十二烷基丙烯酰胺, 参考文献[21]自制; 2-丙烯酰胺基十二烷基磺酸钠, 按文献[19]自制; 丙烯酰胺(上海化学试剂站)化学纯, 用前以丙酮为溶剂, 二次重结晶纯化; 十二烷基硫酸钠(SDS), 北京益利精细化学品有限公司, 分析纯, 用前以乙醇为溶剂, 二次重结晶纯化; 过硫酸钾(西安化学试剂站)分析纯; 芘(Pyrene, Aldrich 产品); 实验中所用水均为二次蒸馏水, 其它试剂为市售分析纯试剂。

上海第三分析仪器厂 721 分光光度计; Perkin-Elmer1700 型傅立叶红外光谱仪; Hiachi F-2500 荧光光度计; 上海天平厂 NDJ-1 型旋转粘度计; 上海博讯实业有限公司医疗器械厂的 THZ-92 气浴恒温振荡仪。

1.2 浊度法测定 C_{12}AM 在两种表面活性剂胶束溶液中的增溶性

C_{12}AM 在十二烷基硫酸钠(SDS)胶束溶液中的增溶量的测定是在高于 SDS 临界胶束浓度(CMC, 40°C 时 $\text{CMC} = 8.71 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$)的条件下, 配制浓度系列变化的 SDS 水溶液, 将内含 100 mL 某浓度的 SDS 水溶液的锥形瓶置于 40°C 的恒温振荡器中, 逐次加入 0.01 g 疏水单体 C_{12}AM , 每次加入 C_{12}AM 后, 充分震荡, 使之充分增溶, 静置后使用 721 分光光度计, 在固定波长条件下测定液体试样的透光率; 最后绘制透光率- C_{12}AM 加入量 (mmol) 曲线, 由曲线的转折点确定 C_{12}AM 在一定浓度的 SDS 胶束溶液中的增溶量 (mmol/100 mL)。同法测得 C_{12}AM 在不同浓度的 SDS 胶束溶液中

图 1) 该种制备 HAPAM 的胶束共聚合体系, 不仅简化了胶束共聚合的操作 (免去了从产物中去除表面活性的处理过程), 而且进一步的提高了共聚物的疏水缔合性。本文的研究对制备 HAPAM 的胶束共聚合提出了有意义的改进。

的增溶量。

C_{12}AM 在表面活性单体 $\text{NaAMC}_{12}\text{S}$ 中溶解度的测定是在高于表面活性单体 $\text{NaAMC}_{12}\text{S}$ 临界胶束浓度 (40°C 时 $\text{CMC} = 1.02 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$) [10] 的条件下, 配制浓度系列变化的 $\text{NaAMC}_{12}\text{S}$ 水溶液, 采用与上述浊度法相同的操作步骤, 测定 C_{12}AM 在不同浓度的 $\text{NaAMC}_{12}\text{S}$ 胶束溶液中的增溶量。

1.3 在 $\text{NaAMC}_{12}\text{S}$ 的胶束溶液中共聚合制备疏水缔合聚丙烯酰胺

在装有电动搅拌的四口瓶中, 在高于 CMC 的条件下, 将一定量的 $\text{NaAMC}_{12}\text{S}$ 溶于水形成胶束溶液, 再按一定的摩尔比将 AM 和 C_{12}AM 两单体溶于其中 (保证 C_{12}AM 的加入量在 $\text{NaAMC}_{12}\text{S}$ 水溶液的增溶范围之内), 搅拌下使 AM 溶解于水中, 使 C_{12}AM 增溶于 $\text{NaAMC}_{12}\text{S}$ 的胶束中, 控制总单体的浓度为 5 wt%, 以 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 为引发剂, 在 N_2 保护下, 于 45°C 恒温进行聚合反应 5 h (聚合时间若太长, 体系会变得很粘稠乃至凝胶状), 以乙醇为沉淀剂, 沉淀出共聚物, 用乙醇浸泡洗涤后, 于 40°C 下真空干燥 24 h, 即得三元共聚物 $\text{C}_{12}\text{AM}/\text{NaAMC}_{12}\text{S}/\text{AM}$ 。

为与传统胶束共聚合进行比较, 也在基本相同的反应条件下在 SDS 的胶束溶液, 实施了 AM 和 C_{12}AM 的胶束共聚合, 并通过改变 C_{12}AM 的加入量, 制备了微结构系列变化的二元共聚物 $\text{C}_{12}\text{AM}/\text{AM}$, 记作为 A 系列。

在制备三元共聚物 $\text{C}_{12}\text{AM}/\text{NaAMC}_{12}\text{S}/\text{AM}$ 时, 也通过改变 C_{12}AM 的加入量, 制备了微结构系列变化的三元共聚物, 记作为 B 系列; 固定 C_{12}AM 与 $\text{NaAMC}_{12}\text{S}$ 的总量, 通过改变二者的质量之比,

合成了 C 系列的三共聚物 $C_{12}AM/NaAMC_{12}S/AM$.

为进行比较,在相同聚合条件下(引发剂用量、反应温度与时间),在水溶液中也合成了均聚物 PAM.

1.4 共聚物的结构、组成及分子量的表征

用 KBr 压片法测定两类共聚物的红外光谱,表征它们的化学结构;以单体投料比近似地代表共聚物的化学组成;以 1 mol/L 的 NaCl 水溶液为溶剂,在恒温(30.0 ± 0.5) $^{\circ}C$ 条件下,使用乌式粘度计测定共聚物水溶液的粘度(浓度范围 0.02 ~ 0.2 wt%),采用稀释外推法确定共聚物的特性粘度 $[\eta]$,相对地表示共聚物的相对分子质量.在测定特性粘度 $[\eta]$ 的同时,还求得了各共聚物的 Huggins 常数 k_H .

1.5 共聚物水溶液的表现粘度的测定

准确称取一定量的聚合物,先在蒸馏水中溶胀 1 ~ 3 天,然后在恒温振荡仪上振荡 10 ~ 12 天使之完全溶解;用蒸馏水稀释配制浓度系列变化聚合物水溶液,将溶液样品恒温在(30.0 ± 0.5) $^{\circ}C$,使用 NDJ-1 型旋转粘度计测定表现粘度.

1.6 共聚物水溶液中探针芘荧光光谱的测定

用二次蒸馏水配制探针芘的饱和溶液(芘的浓度为 1.0×10^{-6} mol/L),用该溶液再配制聚合物水溶液.在常温下测定各含有探针芘的聚合物水溶液的荧光发射光谱,激发波长为 335 nm,狭缝为 2.5 nm,扫描范围为 350 ~ 450 nm,测试温度为 25 $^{\circ}C$,并计算探针荧光发射光谱的第一峰与第三峰强度的比值 I_1/I_3 .

2 结果与讨论

2.1 $C_{12}AM$ 在表面活性剂胶束溶液中的增溶性

在 100 mL 浓度不同的 $NaAMC_{12}S$ 胶束溶液中,逐次加入 0.01 g $C_{12}AM$,透光率与 $C_{12}AM$ 加入量之间的关系曲线示于图 1.当 $C_{12}AM$ 能完全增溶于 $NaAMC_{12}S$ 胶束溶液时,透光率为 100%;一旦 $C_{12}AM$ 增溶达饱和,再加入 $C_{12}AM$,体系开始变得浑浊,透光率开始下降,因此,转折点对应的加入量即为 $C_{12}AM$ 的增溶量, $NaAMC_{12}S$ 胶束溶液的浓度不同,则 $C_{12}AM$ 的增溶量不同,绘制增溶量与 $NaAMC_{12}S$ 溶液浓度之间的关系曲线,即为图 2 中的曲线.同样的操作,得到了 $C_{12}AM$ 增溶量与 SDS 溶液浓度之间的关系曲线,也示与图 2.

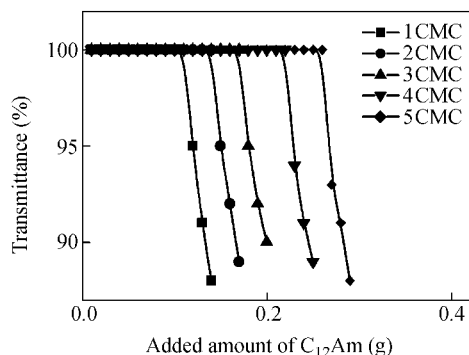


Fig. 1 Plot of light transmittance versus added amount of $C_{12}AM$

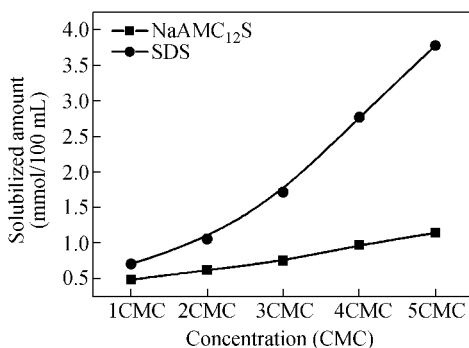


Fig. 2 Plot of solubilized amount of $C_{12}AM$ versus concentration of SDS or $NaAMC_{12}S$

从图 2 中看到,(1) $C_{12}AM$ 的增溶量随表面活性剂胶束溶液浓度的增大而提高,这是由于胶束溶液浓度越大,胶束的数量越多,故增溶量提高.(2) $C_{12}AM$ 在表面活性单体 $NaAMC_{12}S$ 胶束溶液中的增溶量低于在 SDS 胶束溶液的增溶量. $NaAMC_{12}S$ 虽然与 SDS 具有相同长度的碳氢链,但由于其分子含有两个亲水基团(磺酸基与酰胺基),其胶束聚集数 N_{agg} 小(前者为仅 $10^{[10]}$,而后者为 62),导致其胶束溶液对 $C_{12}AM$ 低的增溶量.

2.2 微结构不同的共聚物

在上述增溶曲线的基础上,即保证强疏水单体 $C_{12}AM$ 在表面活性剂胶束溶液中增溶的条件下,改变聚合条件,制得了微结构系列变化的二元及三元共聚物,相关数据列于表 1.

根据胶束共聚机理^[13,17,22,23],在表面活性剂胶束溶液中共聚合制备的丙烯酰胺具有微嵌段结构,即疏水单体以微嵌段的形式分布在聚丙烯酰胺主链上.那是由于表面活性剂的胶束中增溶了疏水单体,而水溶液中则大量存在有单体 AM,在水溶性引发剂的引发作用下,水溶液中的单体

AM 首先被引发,形成聚合物活性链,当聚合物活性链运动至表面活性剂胶束时,立即引发胶束中的疏水单体发生聚合,于是,胶束中高度浓集的疏水单体分子,便会以微嵌段的形式批量地进入大分子主链.在 SDS 胶束溶液中使 C_{12} AM 与 AM 发

生共聚合,且固定 SDS 的量,改变 C_{12} AM 的加入量(AM 的用量稍有变化),得到了 A 系列共聚物,在 A 系列共聚物的聚丙烯酰胺主链上分布有 C_{12} AM 形成的微嵌段,聚合物为二元共聚物.

Table 1 Main data about different series of copolymers

Copolymer	Feed fraction AM	Feed fraction SDS	Feed fraction C_{12} AM	Amount of $K_2S_2O_8$ ^a (wt%)	$[\eta]$ ^b	k_H
A-1	0.963	0.035	0.002	0.5	763.5	0.37
A-2	0.962	0.035	0.003	0.5	770.6	0.41
A-3	0.961	0.035	0.004	0.5	752.8	0.46
A-4	0.960	0.035	0.005	0.5	749.4	0.49

Copolymer	Feed fraction AM	Feed fraction $NaAMC_{12}S$	Feed fraction C_{12} AM	Amount of $K_2S_2O_8$ ^a (wt%)	$[\eta]$ ^b	k_H
B-1	0.963	0.035	0.002	0.5	652.2	0.51
B-2	0.962	0.035	0.003	0.5	662.5	0.53
B-3	0.961	0.035	0.004	0.5	643.8	0.56
B-4	0.960	0.035	0.005	0.5	639.5	0.59
C-1	0.960	0.040	0.000	0.5	655.7	0.46
C-2	0.960	0.038	0.002	0.5	652.2	0.51
C-3	0.960	0.036	0.004	0.5	649.3	0.55
C-4	0.960	0.034	0.006	0.5	650.5	0.61

^a Weight fraction of initiator $K_2S_2O_8$ in the total feed ;^b Intrinsic viscosity (mL/g)

在增溶了 C_{12} AM 的 $NaAMC_{12}S$ 胶束溶液中发生共聚合时,同样,水溶液中的单体 AM 首先被引发形成聚合物活性链,当 AM 的聚合物活性链运动至表面活性单体 $NaAMC_{12}S$ 的胶束时,将立即引发 $NaAMC_{12}S$ 及胶束中的 C_{12} AM 发生聚合,于是,胶束中高度浓集的 $NaAMC_{12}S$ 及 C_{12} AM 分子,便会以微嵌段的形式批量地进入大分子主链.显然,微嵌段是由两种单体构成的,聚合物为三元共聚物.在 $NaAMC_{12}S$ 胶束溶液中,固定 $NaAMC_{12}S$ 的量(同于 A 系列聚合体系中 SDS 的摩尔分数),改变 C_{12} AM 的加入量(此时 AM 的用量会稍有变化),进行胶束共聚合,得到了 B 系列三元共聚物. B 系列与 A 系列相比较,除表面活性剂的用量相同外(3.5%),各对应的共聚物中强疏水单体 C_{12} AM 的投料量也相同.然后在固定 C_{12} AM 与 $NaAMC_{12}S$ 的总投料比(4%)的条件下(AM 的用量不变),改变 C_{12} AM 和 $NaAMC_{12}S$ 的摩尔之比,合成了 C 系列的三元共聚物, C 系列的共聚物亦为三元共聚物.

2.3 共聚物的红外光谱图

图 3 中表示出了二元共聚物 C_{12} AM/AM 和三元共聚物 C_{12} AM/ $NaAMC_{12}S$ /AM 的红外光谱.

从图中可以看出,两条谱线上均有酰胺基的特征吸收峰(3400 cm^{-1} 、1690 cm^{-1} 及 1423 cm^{-1} 附近).在共聚物 C_{12} AM/AM 的谱图中,1425 cm^{-1} 和

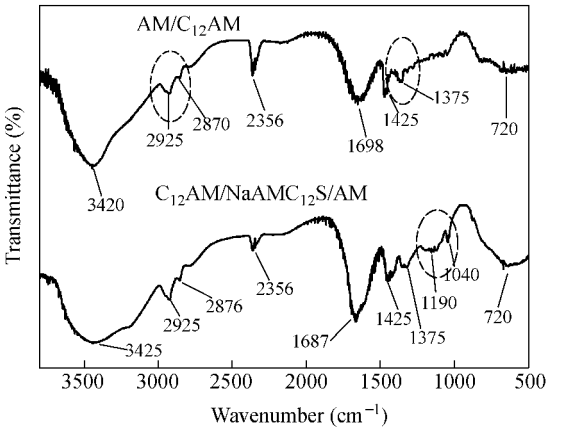


Fig. 3 FTIR spectrum of copolymers

723 cm^{-1} 为亚甲基— CH_2 —的特征吸收峰. 2356 cm^{-1} 可能是与仲酰胺的有关的吸收(C_{12} AM 中的仲酰胺与 $NaAMC_{12}S$ 中的仲酰胺有所不同); 2925 cm^{-1} 与 2870 cm^{-1} 分别为甲基— CH_3 的非对称伸缩振动及对称伸缩振动峰, 1375 cm^{-1} 为甲基— CH_3 的对称弯曲振动峰. 正是由于 C_{12} AM 进入聚合 PAM 物主链,才出现了仲酰胺与甲基的特征吸收,因此上述 4 个特征吸收峰的出现,标志着二元共聚物 C_{12} AM/AM 的生成. 在共聚物 C_{12} AM/ $NaAMC_{12}S$ /AM 的谱图中,在 1190 cm^{-1} 与 1040 cm^{-1} 处出现了磺酸根的特征吸收峰,这标志着三元共

聚物 C_{12} AM/NaAMC₁₂ S/AM 的生成,而且由于 NaAMC₁₂S 进入共聚物,有更多的亚甲基被引入,使得诸亚甲基的特征吸收都有明显增强.

2.4 二元与三元共聚物流变性能的比较

图 4 与图 5 分别为 A 和 B 系列的共聚物的表观粘度与聚合物浓度的关系曲线.采用图 6 的方法确定两系列共聚物的临界缔合浓度 c^* ,列于表 2.从图 4、图 5 及表 2 可以看到,(1)A 系列是普通的疏水缔合聚丙烯酰胺,由于大分子链中引入了强疏水单体 C_{12} AM,聚合物的增稠性能大幅度提高,对于 C_{12} AM 含量为 0.5 mol% 的 A-4,当其浓度为 0.3% 时,表观粘度是 PAM 的 6 倍(前者是 48.5,后者是 8.1);(2)虽然 B 系列与 A 系列对应的共聚物中疏水单体 C_{12} AM 的含量相同,但 B 系列的表观粘度远高于 A 系列,比如当聚合物浓度为 0.3% 时,B-4 水溶液的表观粘度是 A-4 粘度的 2.2 倍(前者为 105.6,后者为 48.5);B 系列的各共聚物的临界缔合浓度 c^* 均小于 A 系列对应的各共聚物.(3)两系列共聚物都有共同的规律,表观粘度均随疏水单体含量的增大而提高,临界缔合浓度 c^* 随疏水单体含量的增大而减小.

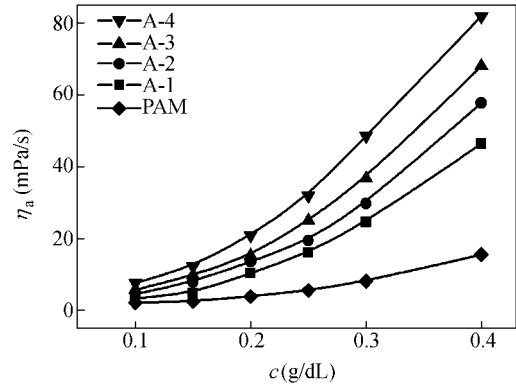


Fig. 4 Apparent viscosity of copolymer aqueous solution versus polymer concentration for series A
Temperature : (30.0 ± 0.5) °C

B 系列共聚物的制备过程中,表面活性单体参与了共聚合,故在 PAM 主链上分布的疏水单体含量(或疏水微嵌段含量)比 A 系列的共聚物高,导致了更强的疏水缔合性,故表观粘度高.临界缔合浓度 c^* 是 HAPAM 由分子内缔合向分子间缔合转变的浓度,这是由于 B 系列共聚物分子链上疏水单体含量高,大分子链之间可以在较低浓度发生分子间缔合所致. A、B 系列共聚物疏水缔合性的差异还可由表 1 的 Huggins 常数 k_H 得到进

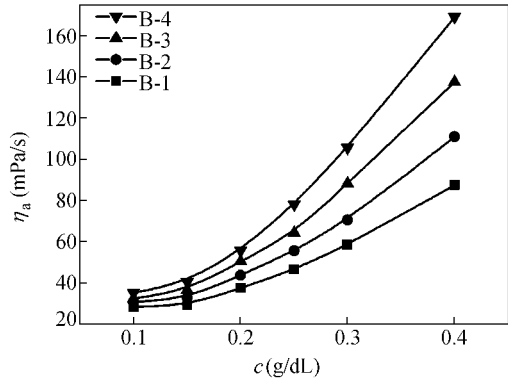


Fig. 5 Apparent viscosity of copolymer aqueous solution versus polymer concentration for series B
Temperature : (30.0 ± 0.5) °C

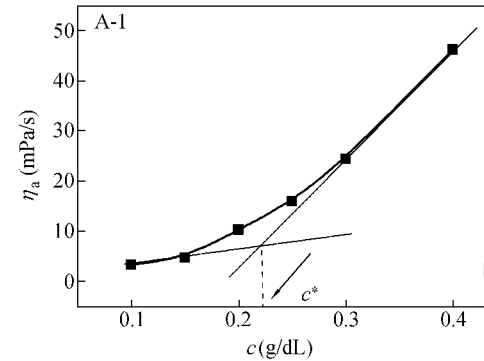


Fig. 6 Determination of c^* from curve η_a - c

一步证实, k_H 值的大小在一定程度上也能表征大分子链之间的相互作用情况. k_H 值越大,说明大分子链与溶剂分子之间的相互作用越弱,而大分子链之间的相互作用则越强^[24]. B 系列的 k_H 的数值大于 A 系列的 k_H 值,表明 B 系列聚合物大分子链之间具有更强的相互缔合作用.至于两系列共聚物所共有的规律,其原因与其它 HAPAM 是相同的.

Table 2 Critical association concentration

No.	A-1	A-2	A-3	A-4
Cont of hydrophobe (mol%)	0.2	0.3	0.4	0.5
c^*	0.221	0.213	0.204	0.195

No.	B-1	B-2	B-3	B-4
Cont of hydrophobe (mol%)	0.2	0.3	0.4	0.5
Cont of surfmer (mol%)	3.5	3.5	3.5	3.5
c^*	0.197	0.194	0.187	0.182

2.5 两种疏水单体对三元共聚物流变性能的影响

如 1.2 节所述,在制备三元共聚物 C_{12} AM/

NaAMC₁₂S/AM 的体系中, NaAMC₁₂S 用作表面活性剂, 而 C₁₂AM 用作强疏水单体, 但 NaAMC₁₂S 也具有疏水性, 为比较两种疏水单体对 2.4 节所分析的三元共聚物强疏水缔合性导致的强增稠性能的贡献情况, 本研究制备了 C 系列共聚物, 参见表 1. 图 7 为 C 系列共聚物水溶液表观粘度与聚合物浓度的关系曲线.

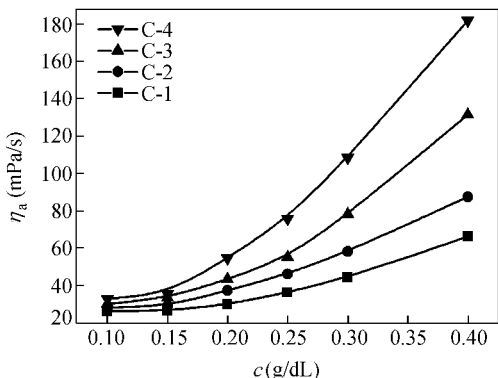


Fig. 7 Apparent viscosity of copolymer aqueous solution versus polymer concentration for series C
Temperature: (30.0 ± 0.5) °C

从图 7 看到, 随 C₁₂AM 用量的增加共聚物水溶液的表观粘度增大; 或者可反过来说随 NaAMC₁₂S 用量的增加表观粘度减小, 这充分说明三元共聚物强疏水缔合性的主要贡献者为强疏水单体 C₁₂AM. 虽然与 C₁₂AM 分子相同, 表面活性单体 NaAMC₁₂S 分子中也含有 12 个碳原子的碳氢链, 但由于其分子中具有两个亲水基团, 导致其疏水缔合性比较差^[10] (或者说水溶性较好), 故其对共聚物的疏水缔合性的贡献比较小. 但它能补偿疏水单体 C₁₂AM 使共聚物失去的水溶性, 或者说, 将能使 HAPAM 中含有更多的疏水单体 C₁₂AM, 在这方面将进行更深入的研究.

2.6 探针芘在共聚物水溶液中荧光光谱

表观粘度的变化是 HAPAM 疏水缔合性能的宏观表现, 而荧光探针则能从分子水平上反映 HAPAM 的疏水缔合行为. 芘探针荧光光谱的 I 峰与 III 峰强度之比值 I_1/I_3 通常被称作为“极性标尺”, 芘探针所处微环境的极性越小, 比值 I_1/I_3 越小. 计算探针在聚合物溶液中荧光发射光谱中第一峰与第三峰强度的比值 I_1/I_3 , 图 8 与图 9 分别是探针芘在 A 系列与 B 系列共聚物水溶液中比值 I_1/I_3 与聚合物浓度的关系曲线.

在两图中, 在一定浓度处, 曲线由基本呈水平

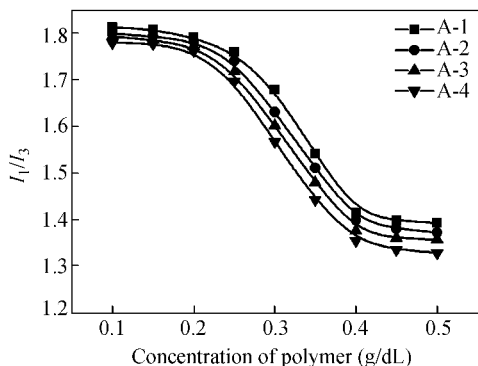


Fig. 8 Variation of I_1/I_3 as function of copolymer concentration for series A

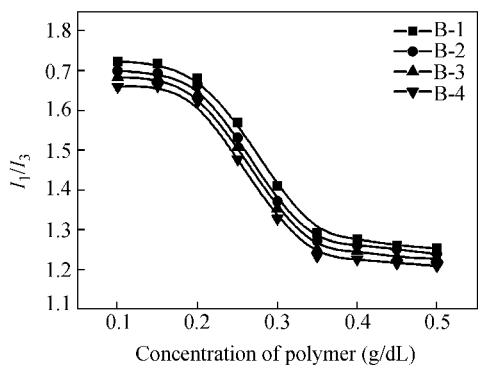


Fig. 9 Variation of I_1/I_3 as function of copolymer concentration for series B

状(芘处于水环境中)发生突然变小的转折, 是分子内缔合向分子间缔合转变的信号(在转折处, 水平段与曲线切线点对应的浓度即为临界缔合浓度 c^* , 由 I_1/I_3 曲线确定的 c^* 与粘度法确定的数值基本吻合), 由于分子间缔合形成了疏水微区, 油性分子芘进入其中, 芘分子周围环境的极性发生变化, 使比值 I_1/I_3 发生突变, 当水溶液中形成了大量疏水微区后, 芘探针几乎全部进入疏水微区, 比值 I_1/I_3 不再发生变化. 从两图中可以看到, (1) 在 B 系列的水溶液中, 比值 I_1/I_3 均低于 A 系列; (2) B 系列转折点的位置均比 A 系列提前, 意味着具有更小的临界缔合浓度; (3) B 系列的比值 I_1/I_3 最小可达 1.21, 而 A 系列的最小值为 1.33. 上述事实再次表明 B 系列共聚物比 A 系列共聚物具有更强的疏水缔合性, 虽然它们对应的强疏水单体的含量 C₁₂AM 相同.

综上所述, 以表面活性单体 2-丙烯酰胺基十二烷磺酸钠 (NaAMC₁₂S) 取代普通表面活性剂 SDS, 实现了强疏水单体 N-十二烷基丙烯酰胺

(C₁₂AM)与丙烯酸酰胺(PAM)的胶束共聚合,由于表面活性单体也参与共聚合,故形成了三元微嵌段共聚物 C₁₂AM/NaAMC₁₂S/AM. 这是对制备疏水缔合聚丙烯酰胺传统方法即胶束共聚合的改进,不但免去了去除表面活性剂的繁杂的后处理过程,而且提高了共聚物的疏水缔合性. 由于表面活性单体 NaAMC₁₂S 具有较强的亲水头基,因此其疏

水缔合性能不够强,故三元共聚物的强疏水缔合性主要由强疏水单体提供 C₁₂AM,不过,表面活性单体的亲水性可平衡强疏水单体使共聚物失去的水溶性,将允许强疏水单体 C₁₂AM 在共聚物中具有更大的比例,从而制备出性能更优的疏水缔合聚丙烯酰胺.

REFERENCES

1 Bordes R,Rbii K,Gonzales P A,Franceschi M S,Perez E,Rico L I. Langmuir,2007,23 7526 ~ 7530

2 Summers M,Eastoe J,Davis S,Du Z. Langmuir,2001,17 5388 ~ 5397

3 Samakande A,Hartmann P C,Sanderson R D. J Colloid Interf Sci,2006,296 316 ~ 323

4 Soltero J F A,Alvarez-Ramírez J G,Fernández V V A,Tepale N,Bautista F,Macías E R,Pérez-López J H,Schulzc P C,Manerod O,Solans C,Puiga J E. J Colloid Interf Sci,2007,312 130 ~ 138

5 Chevalier Y. Current Opinion in Colloid & Interface Science,2002,7 3 ~ 11

6 Pich A,Datta S,Musyanovych A,Adler H J P,Engelbrecht L. Polymer,2005,46 1323 ~ 1330

7 Chem C S. Prog Polym Sci,2006,31 443 ~ 486

8 Xu X J,Chen F X. Polymer,2004,45 4801 ~ 4810

9 Lee J M,Cho J E,Kim J H,Cho H K,Cheong I W. Colloids and Surfaces A,2007,307 35 ~ 44

10 Montoya-Goni A,Sherringtona D C,Schoonbrood H A S,Asuab J M. Polymer,1999,40 1359 ~ 1366

11 Zhu Z Y,Jian Q Y,Paillet S,Desbrières J,Grassl B. Eur Polym J,2007,43 824 ~ 834

12 Zhu Linyong(朱麟勇), Dai Yuhua(戴玉华),Li Miaozhen(李妙贞),Wang Erjian(王尔□). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2003,(5): 746 ~ 748

13 Candau F,Selb J. Adv Colloid Interf Sci,1999,79 149 ~ 172

14 Taylor K C,Nasr-El-DIN H A. Petrol Sci Engin,1998,19 265 ~ 280

15 Jiménez-Regalado E J,Pliegoa C G,Pérez-Álvarezb M,Hernández-Valdezb Y. Polymer,2004,45 1993 ~ 2000

16 Xue W,Hamley I W,Castelletto V,Olmsted P D. Eur Polym J,2004,40 47 ~ 56

17 Hill A,Candau F,Selb J. Macromolecules,1993,26 4521 ~ 4532

18 Ye L,Luo K,Huang R. Eur Polym J,2002,36 1711 ~ 1715

19 Gao B J,Yu Y M,Jiang L D. Colloids and Surfaces A 1Physicochem Eng Aspects,2007,293 210 ~ 216

20 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

21 Mizusaki M,Kopek N,Morishima Y,Winnik F M. Langmuir,1999,15 8090 ~ 8099

22 Regalado E J,Selb J,Candau F. Macromolecules,1999,32 8580 ~ 8588

23 Tuin G,Candau F,Zana R. Colloid and Surfaces,1998,131 303 ~ 313

24 Rangarj A,Vangani V,Rakshit A K. J Appl Polym Sci,1997,66 45 ~ 56

PREPARATION OF HYDROPHOBICALLY ASSOCIATING POLYACRYLAMIDE
IN MICELLAR SOLUTION OF SURFACE-ACTIVE MONOMER AND
ITS RHEOLOGICAL BEHAVIOR

GUO Haopeng, GAO Baojiao, YANG Ying

(Chemical Engineering Department, North University of China, Taiyuan 030051)

Abstract The micellar solutions of sodium dodecylsulfate (SDS) and sodium 2-acrylamidododecane sulfonate (NaAMC₁₂ S), which is a surface-active monomer, were prepared, and the solubilization properties of *N*-dodecylacrylamide (C₁₂AM), which is a strong hydrophobic monomer, in the two micellar solutions were determined. Based on this determination, the micellar copolymerization of acrylamide (AM) and C₁₂AM was performed in the two micellar solutions, and bipolymer C₁₂AM/AM and terpolymer C₁₂AM/NaAMC₁₂S/AM were obtained, respectively. Their infrared spectra were measured, and the structures were characterized. Their hydrophobic association properties and rheological behavior were mainly studied by using fluorescence probe technique and viscosimetry. The experimental results show that in the micellar solution of surface-active monomer NaAMC₁₂S, the copolymerization of AM and hydrophobic monomer can be realized favorably. Because the surface-active monomer also participates in the copolymerization, the product is a terpolymer, C₁₂AM/NaAMC₁₂S/AM. As compared with the biopolymer C₁₂AM/AM, the terpolymer has stronger hydrophobic association properties owing to the incorporation of the surface-active monomer NaAMC₁₂S. But then the contribution of the strong hydrophobic monomer, C₁₂AM, to the hydrophobic association of the terpolymer is the main one, whereas the surface-active monomer, NaAMC₁₂S, only plays an assistant role. To prepare hydrophobically association polyacrylamide (HAPAM) in the micellar solution of surface-active monomer not only simplifies the process of micellar copolymerization owing to avoid the procedure of removing surfactants, but also enhances the hydrophobic association properties of HAPAM. Therefore, the method put forward in this work is a significant improvement for the conventional micellar copolymerization.

Keywords Hydrophobically associating polyacrylamide, Micellar copolymerization, Surface-active monomer, Hydrophobic association property, Rheological behaviour