

两亲性树形-线团大单体的合成及其丙烯酸共聚乳液的流变行为^{*}

刘 瑞 任碧野^{**} 程志毓 冯润强 童 真

(华南理工大学材料科学研究所 广州 510640)

摘 要 将3,4,5-三(十六烷基氧基)苯甲酰氯先后与分子量为1000的聚乙二醇、甲基丙烯酰氯反应合成了一种新的可聚合两亲性树形-线团大单体——3,4,5-三(十六烷基氧基)苯甲酰氧基聚氧乙烯甲基丙烯酸酯(**6**)。通过核磁、红外、元素分析等对产物进行了表征。然后将其与甲基丙烯酸、丙烯酸乙酯进行乳液共聚,制备了一种疏水树形侧链改性的碱溶性乳液(DHASE)。采用应力控制型流变仪对不同固含量及pH值的DHASE乳液的流变行为进行了初步的探讨,并与甲基丙烯酸、丙烯酸乙酯的共聚物乳液(MAAEA)的流变行为进行了比较。结果显示,当 $\text{pH} \geq 6.8$,高分子固含量 $\geq 1 \text{ wt}\%$ 时,DHASE水溶液有明显的触变性,且零切黏度远远大于MAAEA水溶液的,同时,DHASE水溶液的贮能模量(G')大于损耗模量(G''),相反,在同一条件下MAAEA水溶液呈现牛顿流体的行为,其 G' 小于 G'' ,说明在上述条件下DHASE水溶液中存在物理交联的疏水网络结构。研究阐明了这种新的两亲性树形-线团大单体在疏水改性的碱溶性丙烯酸乳液及缔合增稠剂领域中的潜在应用。

关键词 两亲树形分子,乳液聚合,疏水缔合,流变行为,碱增稠,增稠剂

疏水改性碱溶性乳液(HASE)聚合物是一类很重要的水溶性聚合物,主要由(甲基)丙烯酸、丙烯酸酯类、带有疏水链的功能单体进行共聚得到,其合成方法主要有沉淀聚合、乳液聚合、反悬浮聚合和反向乳液聚合等方法^[1]。HASE在酸性条件下,主要以乳胶粒子分散在水中;在碱性条件下,聚合物主链上的羧基离子化,分子链伸展,体系由乳液变成透明溶液,其疏水侧链通过疏水缔合形成物理交联网络结构^[2],溶液黏度显著增加,因此,常作为疏水缔合型增稠剂被广泛应用于水性涂料、油墨、黏合剂以及化妆品等领域。Tam等采用甲基丙烯酸(MAA)和丙烯酸乙酯(EA)与亲、疏水链长度不同的烷基聚氧乙烯基醚丙烯酸酯进行共聚,合成了一系列的聚丙烯酸乳液,探讨了亲水链、疏水链的长度对于溶液黏度和流变行为的影响。研究发现疏水链的增加有利于缔合网络的形成,可使得溶液黏度大大增加;而亲水链则处于适中的长度时,才能形成其比较完整的疏水缔合网络,从而具有更好的增稠效果^[3-5]。王晨等用MAA、EA、邻苯二甲酸二烯丙酯与不同含量的三苯基乙基苯氧基聚氧乙烯醚甲基丙烯酸酯进行乳液共聚,研究了不同比例的功能单体对聚合物

溶液透明性和黏度的影响^[1]。已有的研究表明,带有疏水基团的功能单体的结构是影响聚丙烯酸型乳液黏度和流变学行为的重要因素。

三烷基取代苯甲酸及其衍生物是一类被广泛研究的树形分子(dendron),常用于自组装及纳米结构材料的构筑^[6,7]。Percec等用不同烷基链长的三烷基苯甲酸分别于与不同(聚合度EO数分别为1,2,3,4)的聚乙二醇反应,最后与甲基丙烯酰氯反应得到了一系列的可聚合树形分子,然后研究了单体本身和聚合物的自组装行为,发现烷基链长度、聚氧乙烯的聚合度等都对其自组装行为产生影响^[8,9]。鉴于该类树形分子带有较多的疏水链,作为功能单体引入HASE聚合物中,有望显著增强烷基间的疏水相互作用,形成比较完整的疏水网络,起到很好的增稠与触变效果。为此,我们以3,4,5-三羟基苯甲酸甲酯(**1**)为母体与1-溴代十六烷反应,得到3,4,5-三(十六烷基氧基)苯甲酸甲酯(**2**);再经水解、酸化、酰氯化,然后与过量聚乙二醇(分子量1000)反应制得两亲性树形-线团(dendron-coil)大分子3,4,5-三(十六烷基氧基)苯甲酸聚氧乙烯酯(**5**)^[6];最后将**5**与甲基丙烯酰氯反应合成了一种新的可聚合两亲性树形-线

^{*} 2011-06-15 收稿,2011-07-18 修稿;国家自然科学基金(基金号 50873037)、华南理工大学中央高校基本科研业务费专项资金(基金号 2009ZM0017, 2011290003)和中国博士后基金(20100470908, 201104349)资助项目; ^{**}通讯联系人, E-mail: mcbyren@scut.edu.cn
doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11196

团大单体——3,4,5-三(十六烷氧基)苯甲酰氧基聚氧乙烯甲基丙烯酸酯(6). 将其与甲基丙烯酸、丙烯酸乙酯进行乳液共聚, 制备了一种疏水树形

侧链改性的碱溶性乳液(DHASE), 对乳液的流变行为进行了初步的研究. 化合物6的合成路线如图1所示.

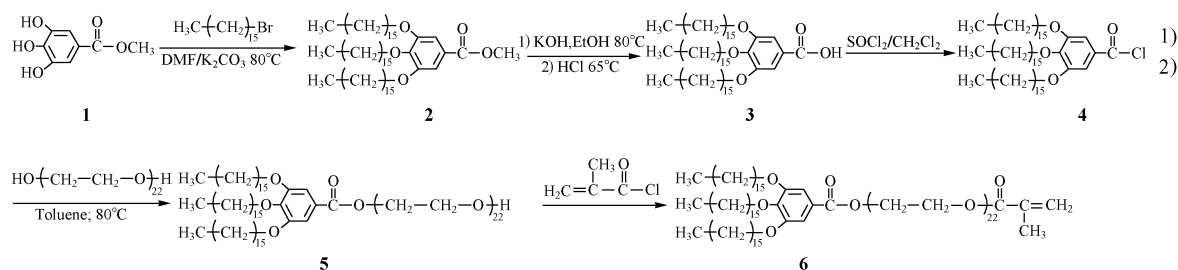


Fig. 1 Synthetic route of compound 6

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

3,4,5-三羟基苯甲酸甲酯(Aldrich, 98%); 1-溴代十六烷; 聚乙二醇($M = 1000$)(上海浦东高南化工厂, 分析纯); 甲基丙烯酰氯(Aladdin, 95%); 琥珀酸二异十三酯磺酸钠(TR-70, 汉科化工科技有限公司); 丙烯酸乙酯(EA, 天津科密欧化学试剂厂); 甲基丙烯酸(MAA, 天津福晨化学试剂厂); 过硫酸铵(APS, 上海凌峰试剂有限公司); 所有溶剂(广州化学试剂厂)均重新蒸馏除水. 3,4,5-三(十六烷基氧基)苯甲酰氯(4)按文献[7]方法合成.

红外光谱(FTIR)采用 Bruker Vector 33 傅立叶变换红外光谱仪测定, KBr 压片; $^1\text{H-NMR}$ 谱图采用 Bruker Avance Digital 400 MHz 核磁共振仪在 CDCl_3 中测定; 乳液 pH 值采用 METTLER TOLEDDO 公司的实验室 pH 计测定; 黏度和流变性能采用 TA 公司 ARG-2 流体黏弹谱仪在 25°C 下测试. 乳液粒径采用英国 Malvern 公司的纳米力度及 zeta 电位分析仪在 25°C 测定.

1.2 3,4,5-三(十六烷氧基)苯甲酸聚氧乙烯酯(5)的合成

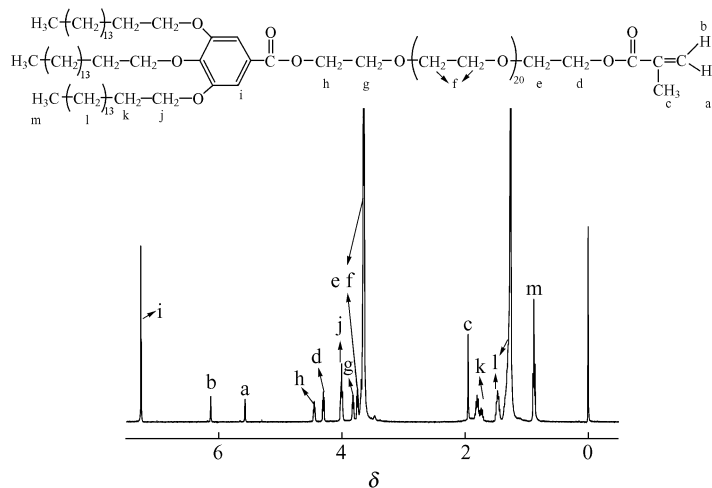
向 150 mL 三口烧瓶中加入 22.7 g (22.7 mmol) 聚乙二醇和 150 mL 甲苯, 搅拌溶解, 通入氩气保护, 120°C 加热回流除去聚乙二醇中的水, 蒸出 110 mL 甲苯. 然后将 2 g (2.27 mmol) 化合物 4 溶于 20 mL 甲苯中, 恒压漏斗缓慢滴加到反应体系中, 再加入 0.46 g (4.54 mmol) 三乙胺, 80°C 反应. TLC 跟踪反应进程, 反应 4 h 后结束. 然后将反应所得溶液浓缩, 加入乙醚搅拌 2 h, 减压过滤, 将滤液浓缩, 通过柱层析提纯(洗脱剂为二氯

甲烷/甲醇, 体积比为 10:1), 收集 $R_f = 0.5$ 的色带, 浓缩, 真空干燥得到 3.18 g 白色固体 5, 产率为 76.8%.

1.3 3,4,5-三(十六烷基氧基)苯甲酰氧基聚氧乙烯甲基丙烯酸酯(6)的合成

取 2 g (1.1 mmol) 化合物 5 加入 100 mL 三口烧瓶中, 氩气保护. 再加入 0.57 g (11 mmol) 甲基丙烯酰氯和 20 mL CH_2Cl_2 . 将 0.75 g (7 mmol) 三乙胺溶于 10 mL 的 CH_2Cl_2 中, 冰水浴逐滴滴加到反应体系中. 0.5 h 后, 室温反应, TLC 跟踪反应进程^[8,9]. 4 h 后反应结束. 向反应溶液中加入饱和食盐水, 用 CH_2Cl_2 萃取 3 次; 向 CH_2Cl_2 中加入无水硫酸镁粉末, 静置过夜, 过滤, 收集滤液浓缩. 将得到的粗产物通过硅胶柱层析进一步提纯(洗脱剂为二氯甲烷/甲醇, 体积比为 12:1), 收集 $R_f = 0.4$ 的色带, 真空干燥得到的提纯产物为 1.73 g 白色固体 6, 产率为 86.2%.

化合物 6 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱(CDCl_3) (图 2): $\delta = 5.57$ 和 6.12 (a, b, 2H, $\text{C}=\text{CH}_2$), $\delta = 1.95$ (c, 3H, $\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3$), $\delta = 4.3$ (d, 2H, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}=\text{O}$), $\delta = 3.64 \sim 3.85$ (e, f, 84H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$), $\delta = 4.45$ (h, 2H, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}=\text{O}$), $\delta = 7.3$ (i, 2H), $\delta = 4.0$ (j, 2H, $-\text{CH}_2-\text{O}$), $\delta = 1.2 \sim 1.8$ (l) ($-\text{CH}_2-$), $\delta = 0.86$ (m) ($-\text{CH}_3$)^[8-10], 其中峰 a, b, m 的面积比为 1:1:0.5:8.923 (理论值为 1:1:9). FTIR (KBr 压片): 1039 ~ 1122 cm^{-1} 为聚氧乙烯链段醚键 ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$) 的特征峰; 1638 cm^{-1} 处为丙烯酸 $\text{C}-\text{C}$ 键的伸缩振动峰; 951 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 的面外变形振动峰; 1715 cm^{-1} 处为酯羰基的伸缩振动峰^[10,11]. 元素分析结果(质量分数): C 63.84%, H 10.84%; 理论计算值: C 65.78%, H 10.40%.

Fig. 2 ^1H -NMR spectrum of compound 6

1.4 丙烯酸共聚物乳液的制备

将 0.4 g EA、0.48 g MAA 和 0.12 g 化合物 6 加入 100 mL 的单口烧瓶中微热分散(溶液 A), 待用;将 0.0485 g 乳化剂 TR-70 和水置于 100 mL 烧瓶中,搅拌分散(溶液 B);将 A、B 混合后用分散机分散约 30 min,然后转入 100 mL 的三口烧瓶中,搅拌加热到 80℃. 用恒压漏斗均匀缓慢滴加含 0.002 g APS 的水溶液,逐滴滴加 2 h,80℃ 恒温反应 3 h,得到乳液 DHASE^[4]. 保持 MAA 和 EA 的摩尔比不变,不加化合物 6,用同样的方法进行乳液聚合,进行对比实验,得到乳液 MAAEA. MAAEA 和 DHASE 的聚合物结构式如图 3 所示. MAAEA 的固含量为 9.78%、乳液粒径 147 nm、pH 值为 3.05;DHASE 固含量为 9.35%、乳液粒径 217 nm、pH 值为 3.17.

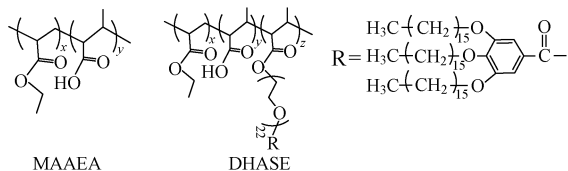


Fig. 3 Chemical structure of MAAEA and DHASE

1.5 丙烯酸共聚物乳液的流变性能测试

取定量的 MAAEA、DHASE 乳液用纯净水稀释到一定固含量,并用三乙醇胺调节不同的 pH 值. 然后测量室温下体系的黏度随剪切速率的变化曲线及贮能模量(G')、损耗模量(G'')随角频率(ω)的变化.

2 结果和讨论

2.1 MAAEA 和 DHASE 的剪切黏度

为了考察乳液的碱增稠性能,首先比较了不同 pH 值时固含量为 1.5 wt% 的 MAAEA 和 DHASE 体系的黏度随剪切速率的变化,结果如图 4 所示. 从图 4 可见,当 pH=5 左右时,MAAEA 和 DHASE 体系的黏度均较低,且基本不随剪切速率变化,因为聚合物主要以乳胶粒子存在. 当 pH 值提高 5.9 时,MAAEA 体系的黏度开始明显增加(图 4(a)). 这是因为随着聚合物分子链上的羧基逐渐离子化,羧酸根离子间的静电斥力作用使得高分子链由蜷缩的线团变得较为伸展,体系由乳液变为透明的溶液,其流体力学体积增加,从而导致溶液黏度增加. 而当 pH 提高到 7 以上时,由于反离子的屏蔽作用使得分子链伸展程度有所下降,致使体系黏度稍有降低;同时,MAAEA 体系黏度几乎不随其剪切速率的变化而改变,表现出牛顿流体的性质. 与 MAAEA 体系相比,当 pH 增加到 5.9 尤其是 6.8 以上时,DHASE 体系的零切黏度(以 $\dot{\gamma}=0.01$ 1/s 的黏度近似)要大得多(图 4(b)),且黏度随着剪切速率的增加而显著减小,表现出明显的触变性. 这是因为对于 DHASE 体系而言,随着 pH 值的增加,体系破乳变为溶液,除了羧酸根离子间的静电斥力作用导致高分子链的伸展,黏度增加以外,聚合物链上的树形疏水侧基通过分子间的疏水作用,开始形成疏水缔合的网络结构,共同作用的结果是体系的零切黏度大大增加^[3,4]. 在剪切速率较低时,DHASE 体系的网络结构得到保持,所以黏度高于 MAAEA 体系,显

示出显著的碱增稠行为;但随着剪切速率增大,其网络结构被逐渐破坏,黏度出现明显的下降,最终使得 DHASE 和 MAAEA 体系的黏度基本处于同一水平.上述结果表明单体 **6** 的引入能显著提高丙烯酸乳液的碱增稠性能和触变性.

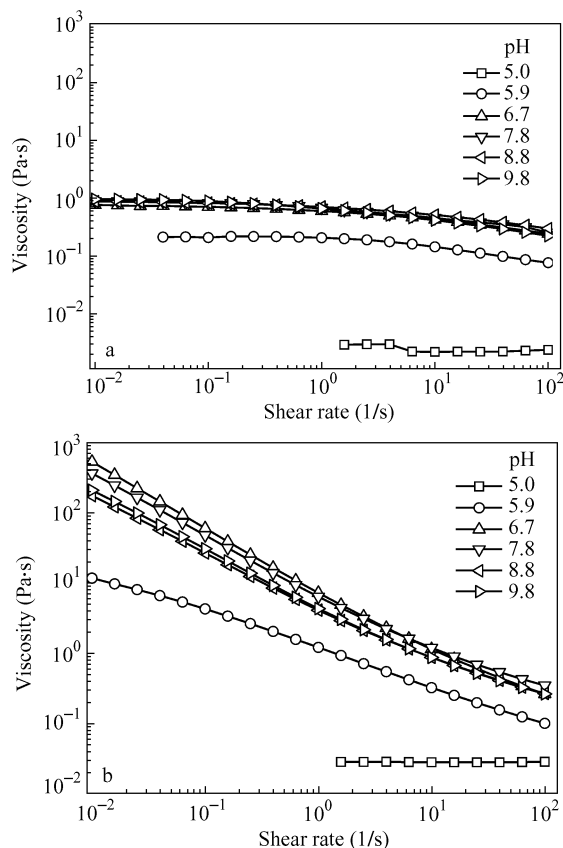


Fig. 4 Steady shear viscosity profile of 1.5 wt% MAAEA (a) and DHASE (b) solution at indicated pH values

进一步比较了 $\text{pH} = 8.8$ 时不同固含量的 MAAEA 和 DHASE 的黏度随剪切速率的变化(图 5).从图 5(a)可见,MAAEA 的黏度随固含量的提高而稍有增加,但几乎不随剪切速率的变化而改变,均表现出牛顿流体的性质;而 DHASE 的固含量从 0.5% 提高到 1.0% 以上时,其零切黏度显著增加,且表现出明显的触变性(图 5(b)).这是因为在 MAAEA 的溶液中,聚合物分子链之间只有轻微的缠绕,没有形成网络结构,而 DHASE 体系随着固含量的提高,聚合物中的疏水链缔合成物理交联网络结构则越来越完整.

2.2 MAAEA 和 DHASE 的黏弹性

为了证实 DHASE 体系疏水网络结构的存在,进一步测试了上述 2 个乳液的储能模量(G')、损耗模量(G'')随角频率(ω)的变化.图 6 是 1.5% 的 MAAEA 和 DHASE 乳液的黏弹性随

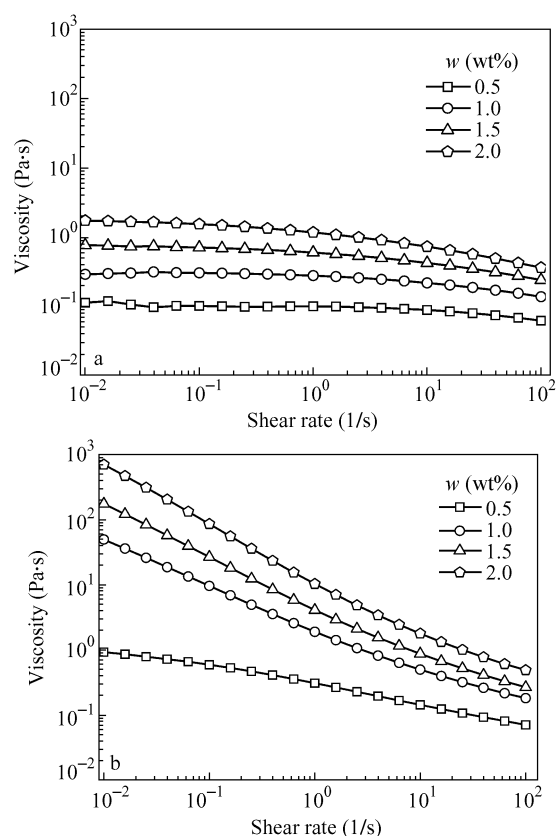


Fig. 5 Steady shear viscosity profile of MAAEA (a) and DHASE (b) solutions at indicated solid content at pH of 8.8

pH 的变化,发现在 $\text{pH} = 5.9 \sim 8.8$ 的范围内,MAAEA 体系的 G'' 值大于 G' (图 6(A)),均表现出明显的粘性行为. DHASE 体系在 $\text{pH} = 5.9$ 时,在一定的角频率范围内,其 G' 值开始大于 G'' ,说明此时 DHASE 在溶液中已开始但尚未形成完整的疏水网络结构(图 6(B)).而当 pH 增加到 6.8 以上时, DHASE 溶液的 G' 、 G'' 值出现了明显增加, G' 开始出现平台且几乎在整个角频率范围内 $G' > G''$,说明此时溶液中已形成比较完整的疏水网络结构,从而显示明显的弹性行为,这与图 4(b) 的结果是一致的.

图 7 是 pH 值为 8.8 时,不同固含量的 DHASE 溶液的 G' 和 G'' 随 ω 的变化.从图 7 可见在角频率 $\omega = 0.1 \sim 100 \text{ rad/s}$ 范围类,固含量为 0.5% 时溶液的 G' 小于 G'' ,表现出黏性行为,这是因为溶液的浓度太稀,分子链之间主要是相互缠结,其疏水链无法形成完善的疏水缔合网络,与图 5(b) 的结果一致.当固含量为 1% 以上时,溶液的 G' 开始大于 G'' ,且增加到 1.5% 后,所有角频率范围内溶液的 G' 大于 G'' ;固含量提高到 2% 时,现溶

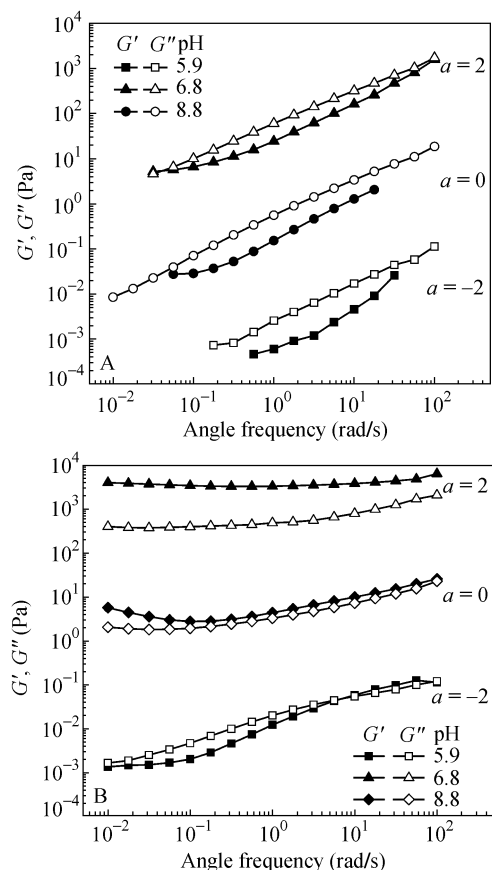


Fig. 6 Dynamic properties of 1.5 wt % MAAEA (A) and DHASE (B) solutions at indicated pH values. To avoid overlapping of the data, the values of some curves were moved 10^a along the Y-axis. The a values were indicated in the profile.

液的 G'' 曲线变得基本水平,其值基本不随随着角频率 ω 变化,证实随着固含量的提高,高分子链上的疏水链聚集形成的三维网络结构逐步完善,呈明显的弹性行为,所以显示出很好的触变性能^[4]. 以上结果表明两亲性树形线团大单体6在

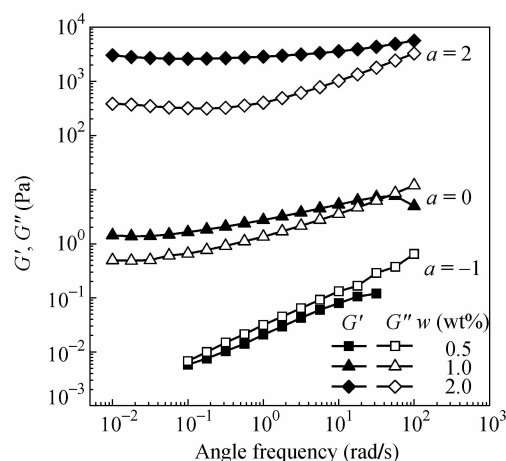


Fig. 7 Frequency-dependent behavior of different solid content DHASE solutions at pH of 8.8

To avoid overlapping of the data, the values of some curves were moved 10^a along the Y-axis. The a values were indicated in the profile.

疏水缔合乳液增稠剂领域有着很好的应用前景,证实了我们的设想.

3 结论

合成了一种新的可聚合两亲性树形-线团大单体——3,4,5-三(十六烷氧基)苯甲酰氧基聚氧乙烯甲基丙烯酸酯,并将其与甲基丙烯酸、丙烯酸乙酯进行乳液共聚合,制备了一种疏水树形侧链改性的碱性乳液(DHASE). 通过研究其与MAA、EA的共聚物乳液(MAAEA)的流变性能,发现固含量 1.0 wt% 以上的共聚物乳液在 $\text{pH} \geq 6.8$ 时,能形成比较完善的疏水缔合网络结构,显示出很好的碱增稠及触变性能,表明该类大单体在疏水缔合增稠剂领域有着很好的应用前景,进一步的研究仍在进行中.

REFERENCES

- Wang Chen(王晨), Jiang Baoxu(姜绪宝), Zhu Xiaoli(朱晓丽), Kong Xiangzheng(孔祥正). Acta Chimica Sinica(化学学报), 2010, 68(7): 689 ~ 696
- English R J, Gulati H S, Jenkins R D, Khan S A. J Rheol, 1997, 41(2): 427 ~ 444
- Tam K C, Farmer M L, Jenkins R D, Bassett D R. J Polym Sci; Part B: Polym Phys, 1998, 36(13): 2275 ~ 2290
- Tirataatmadja V, Tam K C, Jenkins R D. Macromolecules, 1997, 30(5): 1426 ~ 1433
- Tirataatmadja V, Tam K C, Jenkins R D. Macromolecules, 1997, 30(11): 3271 ~ 3282
- Rosen B M, Wilson C J, Wilson D A, Peterca M, Imam M R, Percec V. Chem Rev, 2009, 109(11): 6275 ~ 6540
- Marcos M, Martín-Rapún R, Omenat A, Berberá J, Serrana J L. Chem Mater, 2006, 18(5): 1206 ~ 1212
- Percec V, Heck J, Tomazos D, Falkenberg F, Blackwell H, Ungar G. J Chem Soc Perkin Trans. 1, 1993: 1799 ~ 1811
- Percec V, Tomazos D, Heck J, Blackwell H, Ungar G. J Chem Soc Perkin Trans, 1994, (2): 31 ~ 44
- Wang J, Yao Y, Ji B, Huang W, Zhou Y F, Yan D Y. Chinese J Polym Sci, 2011, 29(2): 241 ~ 250

- 11 Ma Jing(马静), Yang Zhiwen(杨植文), Liu Xingxing(刘新星), Tong Zhen(童真). Journal of South China University of Technology(华南理工大学学报), 2008, 36(7): 102 ~ 105

SYNTHESIS OF AMPHIPHILIC DENDRON-COIL MACROMONOMER AND RHEOLOGICAL PROPERTIES OF ITS ACRYLATE COPOLYMER EMULSION

Rui Liu, Bi-ye Ren, Zhi-yu Cheng, Run-qiang Feng, Zhen Tong

(Research Institute of Materials Science, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

Abstract A novel amphiphilic dendron-coil macromonomer — 3,4,5-tri(*n*-hexadecyloxy)benzoyloxy polyoxyethylene methacrylate was synthesized by esterification of polyoxyethylene (molecular weight $M = 1000$) with 3,4,5-tri(*n*-hexadecyloxy)benzoyl chloride and followed by methacrylic chloride. The compound was then characterized by means of NMR and FTIR, elementary analysis. Moreover, a new kind of hydrophobically modified alkali-soluble emulsion copolymer (DHASE) was synthesized by emulsion copolymerization of amphiphilic macromonomer **6** with methacrylic acid and ethyl acrylate. As a comparison, an alkali-soluble emulsion copolymer (MAAEA) of methacrylic acid and ethyl acrylate was synthesized also. The rheological properties of DHASE and MAAEA aqueous solutions under different solid contents and pH values were studied using controlled stress rheometer. It was found that DHASE aqueous solutions had outstanding alkali-thickening and thixotropy properties and larger zero shear rate viscosity than MAAEA aqueous solutions when $\text{pH} \geq 6.8$ and the solid content of copolymer $\geq 1.0 \text{ wt\%}$. At the same time, the storage modulus G' was always larger than the loss modulus G'' over the entire range of frequencies for DHASE aqueous solutions, suggesting formation of physical network structure due to hydrophobic associations of dendron alkyl trails in DHASE aqueous solutions. On the contrary, the MAAEA aqueous solution exhibited Newtonian fluid behavior and its G'' was always smaller than G' under the same condition. The results demonstrated the potential of this novel amphiphilic dendron-coil macromonomer in hydrophobically modified alkali-soluble emulsion copolymers and associative thickeners in the future.

Keywords Amphiphilic dendron, Emulsion polymerization, Hydrophobic association, Rheological property, Alkali-thickening, Thickener