

微乳液法制备水溶性双亲丙烯酸酰胺-苯乙烯嵌段共聚物*

高保娇 扬云峰 酒红芳 葛震

(华北工学院化学工程系 太原 030051)

摘 要 分别以十二烷基硫酸钠(SDS)、壬基酚聚氧乙烯醚(OP-10)为表面活性剂,丙烯酸酰胺(AM)的水溶液为连续相,苯乙烯(St)为分散相,构成微乳液共聚合体系,合成了水溶性双亲嵌段共聚物,并通过荧光探针技术、差示扫描量热(DSC)测试及流变性能的测定表征了共聚物的嵌段性结构,用红外光谱(FTIR)及紫外光谱(UV)分析了共聚物的化学组成。

关键词 双亲嵌段共聚物,微乳液,丙烯酸酰胺,苯乙烯

双亲聚合物指同一大分子中既含有亲水链段又含有疏水链段、因而对水相与油相皆有亲和性的聚合物,双亲嵌段共聚物(Amphiphilic block polymer,简称ABP)是其中重要的一种类型。双亲嵌段共聚物的双亲性及其分子结构的微观相分离性使其具有许多独特的物理化学性质,特别是具有较强的形成分子有序体的自组织能力^[1],在众多科学技术领域都有广泛的应用前景,比如3次采油(切力增稠)^[2]、生物模拟(囊泡)^[1]、药物载体^[3]、高分子合金增容剂^[4]、高分子表面活性剂^[5]以及医用高分子材料^[6]等都与双亲嵌段共聚物密切相关。

由于亲水性单体与亲油性单体极性差别很大,两者不能相容,因此ABP难以用普通方法合成^[7]。Biggs等^[8]及Doling等^[1]在胶束介质中合成了ABP。该聚合体系中的反应机理较为特殊,油性单体增溶在表面活性剂形成的胶束中,水溶性单体则溶解在连续相水中,以 $K_2S_2O_8$ 为引发剂,连续相中水溶性单体生成的聚合物自由基其活性端基会伸入到胶束中,引发胶束中的油性单体聚合;同时胶束中的聚合物自由基也会伸入到连续相中引发水溶性单体聚合,从而合成了多嵌段性的双亲嵌段共聚物。

本文将此法进一步发展,在微乳液介质中实现了AM与St的嵌段共聚合。微乳液是溶胀的胶束体系,只是分散相的液滴密集得多^[9],液滴也更大些(但也仅有8~80nm),因此聚合物自由基在两相间传递的机率会更大,嵌段共聚合的效率会

更高,更主要的是共聚物分子链中油溶性嵌段部分的含量可人为控制。

本研究是在表面活性剂作用下,将一定量的苯乙烯分散在丙烯酸酰胺的水溶液中,形成透明的微乳液体系,以过硫酸钾为引发剂,制得了水溶性AM-St双亲嵌段共聚物,用荧光探针法研究了所制共聚物在水溶液中的胶束行为,测定了共聚物的DSC谱图,并用旋转粘度计研究了共聚物水溶液的流体力学行为,从而表征了共聚物的嵌段性结构。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

苯乙烯(上海化学试剂站)系化学纯,用前经减压蒸馏纯化。丙烯酸酰胺(上海化学试剂站)系化学纯,用前以氯仿为溶剂,二次重结晶纯化。十二烷基硫酸钠(郑州中联化学试剂厂)、正戊醇(天津化学试剂厂)、过硫酸钾(北京化学试剂研究所)均为分析纯。OP-10(上海试剂一厂)为化学纯。苯芴酮(上海染料化工十四厂)为分析纯。

仪器为Shimadzu RF-540型荧光光度仪、Perkin-Elmer 1700型傅立叶红外光谱仪、Shimadzu DT-40热分析仪、上海天平仪器厂的NDJ-1型旋转粘度计、上海分析仪器厂的紫外分光光度计。

1.2 荧光探针化合物

所用荧光探针化合物为苯芴酮(Phenylfluorone PFN),使用浓度为 $1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。本研究测定了该探针化合物在极性不同的溶剂中的荧光光谱,如图1所示。可以看出PFN的荧光最大发射波长

* 2000-10-31 收稿,2001-03-27 修稿;山西省自然科学基金资助项目(基金号 94012)

几乎不随溶剂的极性而变,均为 420 nm,但是荧光强度却随溶剂的极性增大而减小.图 2 为该探针化合物最大发射波长的荧光强度与溶剂极性参数 $E_T(30)$ 值之间的关系曲线,该曲线表明,根据测得 PFN 最大发射波长的荧光强度,能充分地分辨出该探针化合物所处环境极性的大小.

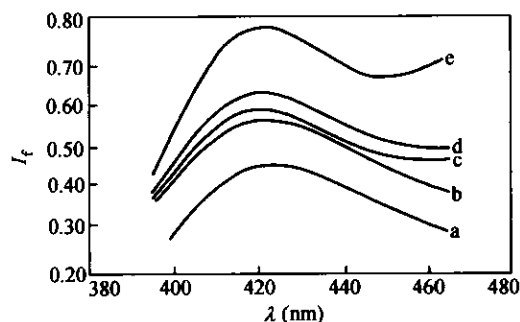


Fig. 1 The fluorescence spectra of compound PFN in different solvents

a) Water; b) Methanol; c) Acetonitrile; d) Butanol;
e) Acetone

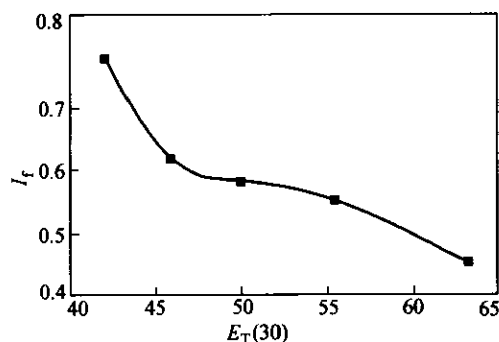


Fig. 2 The relations between intensity of maximum emission of PFN with the dimorph value $E_T(30)$ of solvents

1.3 双亲嵌段共聚物的合成

在烧杯中先将 10 g SDS 溶解于 126.00 g AM 水溶液(5 wt%)中,然后加入 0.53 g 苯乙烯,稍一搅拌即成透明的微乳液.将配制好的微乳液反应体系转入装有搅拌器、回流冷凝管、温度计与氮气导管的四口瓶中,导入 N_2 ,30 min 后升温至 50℃,加入 $K_2S_2O_8$ (水溶液),恒温聚合 6 h,用甲醇沉淀,得到白色絮状聚合物,再用水溶解,再用甲醇沉淀,如此重复多次,以除去残留的表面活性剂.将所得的聚合物用甲苯浸泡 48 h,以除去聚苯乙烯均聚物,最后将产物真空干燥备用.本研究采用了 3 种微乳液体系进行了合成实验:以 SDS 为表面

活性剂,正戊醇为助表面活性剂;以 SDS 为表面活性剂,但不加正戊醇;以 OP-10 为表面活性剂.

保持与上述体系相同的 AM 与 St 之投料比,以 1,4 二氧六环为共溶剂,以 ABIN 为引发剂,通过沉淀聚合亦制备了无规共聚物.

1.4 嵌段共聚物的表征

1.4.1 荧光光谱的测定 将微乳液体系制得的共聚物、无规共聚物及聚丙烯酰胺均聚物分别溶解于水中,加入苯芴酮(浓度为 $1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),测定了探针在这 3 种介质中(聚合物的浓度均为 1 g/L)的荧光发射光谱,同时也测定了探针在 SDS 水溶液、纯水中的荧光发射光谱,加以比较.

1.4.2 红外光谱的测定 将微乳液体系制得的共聚物粉末压制成膜,测定其红外光谱.

1.4.3 差示扫描量热(DSC)测试 测试共聚物及相关均聚物的热谱,测定它们的玻璃化转变温度 T_g .

1.4.4 流变性能的测定 将微乳液体系制得的共聚物及无规共聚物分别溶解于水,用旋转粘度计测定它们的流变行为.

1.4.5 特性粘数的测定 以水作溶剂于 $25.0^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$ 用乌氏粘度计测定特性粘数.

1.4.6 共聚物化学组成的测定 用紫外分光光度计通过测定共聚物分子链中 St 的含量,确定共聚物的组成^[1].

2 结果与讨论

2.1 共聚物的红外光谱

微乳液体系制得的共聚物其红外光谱图如图 3 所示,谱图中可以看到苯乙烯链段的全部特征峰,1655 cm^{-1} 和 1448 cm^{-1} 是苯环的特征吸收,762 cm^{-1} 和 703 cm^{-1} 为苯环的单取代特征吸收.谱图中亦表明了酰胺键的特征吸收 3345 cm^{-1} 和 1670 cm^{-1} (与苯环 1655 cm^{-1} 的特征吸收重叠).红外光谱说明产物中同时存在 St 与 AM,而经甲苯充分抽提的产物不会含有聚苯乙烯均聚物,故证明所得产物确实为 AM 与 St 的共聚物(经 DSC 测定为嵌段为共聚物).SDS 分子中 S=O 基团伸缩振动产生的特征谱带出现 1270 ~ 1200 cm^{-1} 之间,但从共聚物红外光谱中看出,在此波长范围内没有出现明显的吸收峰,因此说明经重复多次水溶解-甲醇沉淀的纯化操作,共聚物样品中的表面活性剂已基本除去.

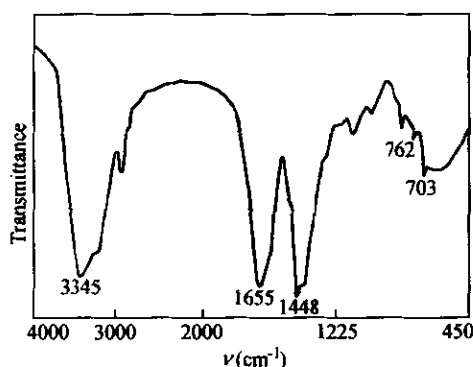


Fig. 3 FTIR spectrum of (AM-St) block copolymer synthesized in microemulsion media

2.2 嵌段共聚物的鉴定

2.2.1 荧光探针法 探针分子荧光发射强度对其周围微环境的极性具有较强的依赖性(见图2)。图4为荧光探针在不同介质中(PFN浓度均为 $1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)的荧光发射光谱。它在水中的发光强度很小,而在 SDS 胶束溶液中(其浓度为10倍于 CMC)则有较强的荧光发射,这是由于 PFN 是疏水化合物,它会自动进入由十二烷基碳氢链构成的非极性的胶束内核中,从而发射出较强的荧光。在 PAM 均聚物(稀)水溶液及无规共聚物(稀)水溶液中,虽然探针分子的周围几乎也是水分子的极性环境,但由于聚合物分子链中羰基及苯环在波长为 360 nm 的激发光处均有一定量的吸收,故探针分子在这两种水溶液中的表观荧光强度比纯水中强。而在通过微乳液体系制得的共

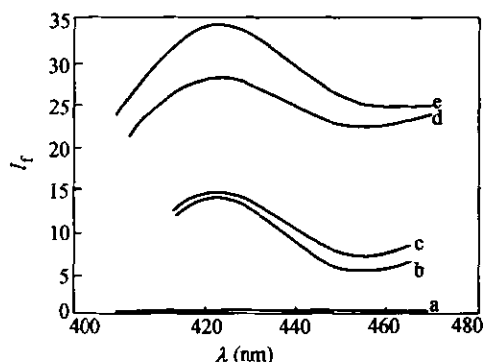


Fig. 4 Emission spectra of phenylfluorene (PFN) in various media

a) In water; b) In aqueous solution of PAM; c) In aqueous solution of P(AM-co-St); d) In micelle solution of SDS; e) In aqueous solution of PAM-b-St copolymer

The content of polymer in the three polymer solutions is all 1 g/L, and the concentration of SDS is 10 × CMC.

Excitation wavelength: 360 nm

聚物水溶液中,探针分子发射出很强的荧光,这充分表明了该共聚物分子中聚苯乙烯疏水嵌段链的存在。这些嵌段链在疏水相互作用(Hydrophobic effect)下,缔合为分子间或分子内的胶束,PFN 增溶于这些疏水微区中,因而发射出强的荧光。因此,通过荧光探针技术可充分表征微乳液体系中制得的共聚物分子结构的嵌段性。

2.2.2 差示扫描量热(DSC)测试 将微乳液法制备的且经充分纯化后的共聚物、沉淀聚合制备的无规共聚物及均聚物 PAM 置于真空烘箱中,在 50℃下经 50 h 的充分干燥,连同均聚物 PSi 共 4 个样品,在 Shimadzu DT-40 热分析仪上进行 DSC 测试,空气气氛,升温速率为 20 K/min,测试温度范围为 20 ~ 220℃,图 5 为所测定的 DSC 图谱。

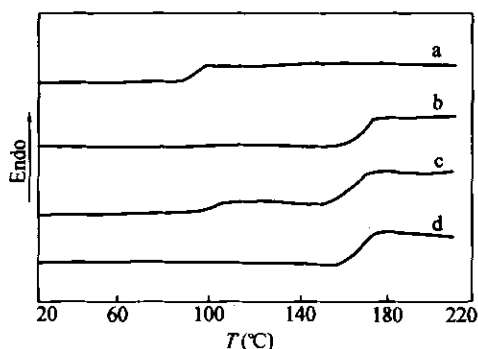


Fig. 5 DSC thermograms of polymers

a) PSi; b) PAM; c) (AM-St) block copolymer; d) (AM-St) random copolymer

图中看出,均聚物 PSi 与 PAM 的 T_g 分别为 90℃与 165℃;无规共聚物有一个 T_g ,为 160.2℃;而由微乳液法制备的共聚物有两个 T_g ,分别为 93℃与 163.5℃,表明该共聚物分子具有两相结构,即为嵌段共聚物。且两玻璃化转变峰都向内移动,两个 T_g 的位置比较两均聚物的 T_g 有所接近。

2.2.3 流变性能的测定 分别测定了微乳液体系制得的共聚物与无规共聚物水溶液的流变行为,图 6 为溶液的表现粘度(η_a)与剪切速率(SP)的关系。图中看出,无规共聚物水溶液的表现粘度随转速的增大而降低,切力变稀,呈假塑型流体的特征。而微乳液体系制得的共聚物水溶液的表现粘度则随转速的增大而增高,切力增稠,呈胀塑型流体的特征。无规共聚物在水溶液中其分子缠结随剪切速率加快而被破坏,且分子会产生断裂,故粘度减小。而微乳液体系制得的共聚物为嵌段共聚物,苯乙烯疏水链段相互缔合形成胶束,当剪切

速率加快时,有的胶束被破坏,但同时又会形成大量新的胶束,使流体力学体积增大,而且随剪切速率加快胶束之间相互距离靠近,使内摩擦增大,流动阻力增大,故表观粘度增大.流变性能测定的结果进一步表征了本研究在微乳液体系制得的共聚物其分子结构的嵌段性.

三种嵌段共聚物水溶液的增粘范围与增稠幅度的差别(b、c、d 三条曲线),是由它们分子量的不同而导致的,见表 1.

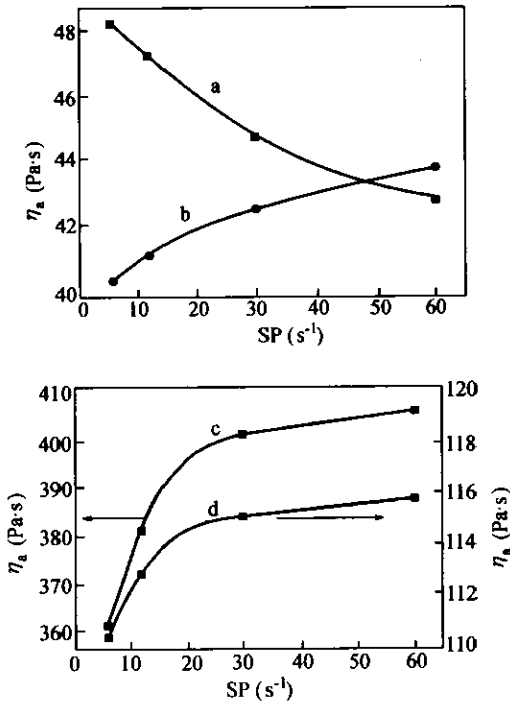


Fig. 6 The curve of rheologic property of the AM-St copolymer aqueous solution
a) Aqueous solution of random copolymer;
b) Aqueous solution of block copolymer synthesized with SDS and pentanol as surfactant;
c) Aqueous solution of block copolymer synthesized with SDS as surfactant;
d) aqueous solution of block copolymer synthesized with OP-10 as surfactant;
Above copolymer samples were all fully purified, and the contents of the copolymer in above solutions are all 15 wt% .

2.3 微乳液体系的组成对嵌段共聚物的影响

对 3 种微乳液体系合成的嵌段共聚物的特性粘度、分子链中的苯乙烯含量进行了测定,结果如表 1 所示.

Table 1 Block copolymerization of AM and St in different microemulsion systems

System	Feed ratio St/AM (W/W)	Amount of K ₂ S ₂ O ₈ ^a (wt %)	Surfactant	PS _t ^b (wt %)	[η] ^c
B	8:92	3	SDS + pentanol	7.14	38.45
C	8:92	3	SDS	5.23	103.79
D	8:92	3	OP-10	7.36	82.57

^aWeight fraction of initiator in the total feed; ^bStyrene weight fraction in the copolymer; ^c[η] intrinsic viscosity (mL/g)

使用离子性表面活性剂构成 AM-St 微乳液共聚合体系时,可不加正戊醇,一部分 AM 分子会插入微乳液滴周围表面活性剂分子之间,本身即兼有助表面活性剂的作用.而若使用正戊醇作助表面活性剂,由于其链转移作用,所得共聚物分子量低,故共聚物水溶液的特性粘度小,而且表面活性剂形成的界面层中由于有较多的正戊醇分子的插入,界面层致密性变差,聚合物自由基易于穿过界面层进入 St 微乳液滴中,易形成 PS_t 嵌段链,故共聚物分子中 PS_t 含量较高.

使用 OP-10 非离子表面活性剂时,亲水的氧乙烯链深入水中形成微乳液滴的“外壳”,一定量的苯乙烯则会增溶于其中.非离子表面活性剂所形成的界面层的这种特殊的增溶方式^[10],使水相中的聚合物自由基容易与 St 接触,从而发生共聚合,因此共聚物分子中 PS_t 含量较多,而且由于 OP-10 分子的端羟基有一定的链转移作用,故共聚物溶液的特性粘度有所降低.

使用微乳液法制备水溶性双亲嵌段共聚物,本工作只得到一些初步的结果,进一步的研究正在进行之中.

REFERENCES

- 1 Dowling K C, Thomas J K. *Macromolecules*, 1990, 23: 1059 ~ 1064
- 2 Schulz D N, Maurer J, Bock J J. *Polymer*, 1987, 28: 2111 ~ 2116
- 3 Cammas S, Kataoka K. *Macromol Chem Phys*, 1995, 196: 1899 ~ 1905
- 4 Xu R, Winnik M A. *Macromolecules*, 1991, 24: 87 ~ 92
- 5 Tuzar Z, Iranian J. *Polym Sci Tech*, 1995, 41(1): 34 ~ 40
- 6 Leong K W, Amore P D. *Biomed Mater Res*, 1986, 20: 51 ~ 57
- 7 Yang Shize(扬世泽), Zhou Guangchang(周广昌), Wang Jixun(王继勋), Huang Pengcheng(黄鹏程). *Polymer Bulletin(高分子通报)*, 1996, (2): 105 ~ 109
- 8 Biggs S, Hill A, Selb J, Candau F. *J Phys Chem*, 1992, 96: 1505 ~ 1511
- 9 Ha Runhua(哈润华), Hoh Sijian(侯斯健), Li Fuping(栗付平), Wang Desong(王德松). *Polymer Bulletin(高分子通报)*, 1995, (1): 1 ~ 9
- 10 Zhao Weirong(赵维蓉), Zhang Shengyi(张胜义), Zhang Yuchuan(章玉川), Wang Yimin(王一敏), Zhang Honglie(张鸿烈). *Chemistry of Surfactant(表面活性剂化学)*. Hefei(合肥): An Hui University Press(安徽大学出版社), 1997. 191

SYNTHESIS OF WATER-SOLUBLE AMPHIPHILIC ACRYLAMIDE-STYRENE BLOCK POLYMER USING MICROEMULSION METHOD

GAO Baojiao, YANG Yunfeng, JIU Hongfang, GE Zhen

(Department of Chemical Engineering of North China Institute of Technology, Taiyuan 030051)

Abstract Block copolymerization of acrylamide(AM) and styrene(St) was carried out in a microemulsion system, in which AM aqueous solution was the continue phase and St was the dispersed phase using OP-10 and SDS as surfactants respectively. Water-soluble amphiphilic block copolymer of AM-St was synthesized. The block architecture of the copolymer was characterized by fluorescence probe technology and by measuring the DSC thermograms and the rheological property of the copolymer. The composition of the copolymer was analyzed by FTIR and UV methods.

Key words Amphiphilic block copolymer, Microemulsion, Acrylamide, Styrene