

高分子造纸助剂的设计及作用机理研究

II. 用 XPS 解析 *N*-氯代聚丙烯酰胺与水和醇的反应*

陈少平

吴宗华

(福建师范大学化学系 福州 350007) (福建师范大学高分子研究所 福州 350007)

摘 要 用 X-射线光电子能谱仪(XPS)对聚丙烯酰胺的部分 *N*-氯代衍生物(简称 *N*-氯代聚丙烯酰胺)与水、1-丙醇的反应产物进行了表征.实验结果表明,在弱碱性水溶液中 *N*-氯代聚丙烯酰胺(*N*-Cl-PAM)的 *N*-氯代酰胺基的 93% 转化成为—CONHCONH—结构,而在 1-丙醇水溶液中,91.8% 的 *N*-氯代酰胺基转化为一—CONHCONH—和一—NHCOO—结构,二者比例为 78.0:13.8.可以推论 *N*-Cl-PAM 在中性造纸条件下,可通过自身结合形成网络结构或与纤维羟基反应形成共价键,从而达到增强纸的干、湿强度效果.

关键词 XPS, *N*-氯代聚丙烯酰胺, 纸湿增强剂, 酰基烷基尿素, 氨基甲酸酯

聚丙烯酰胺(PAM)及其改性物是目前合成高分子中用量最大的造纸助剂^[1].PAM 具有优良的水溶性,可通过链上的酰胺基与植物纤维的羟基形成氢键,达到增强纸力的效果.但是,氢键容易被水破坏,无增强纸的湿强度的作用^[2-5].共价键的键能是氢键的 10 倍左右,且不易被水破坏.因此,若在 PAM 的主链上导入活性基团,使其在纸页形成时与纤维反应或 PAM 分子间反应形成共价键,则能开发出具有增强纸的干和湿强度的新型纸力增强剂.

前文^[6]我们报告了丁酰胺的 *N*-氯代衍生物在 pH 7.5 时与 1-丙醇水溶液反应生成 1-丁酰基-3-丙基尿素、丙氨基甲酸丙酯和 1,3-二丙基尿素.对 PAM 与纸浆纤维的分子模型化合物反应的解析为设计 *N*-氯代聚丙烯酰胺(用 *N*-Cl-PAM 表示)纸力增强剂提供了理论基础.为了进一步了解 *N*-Cl-PAM 在中性条件下与水、醇的反应行为,本文用 X-射线光电子能谱仪对 *N*-Cl-PAM 与水、1-丙醇的反应产物进行了表征.通过对产物的 C_{1s} 、 N_{1s} 、 O_{1s} 能谱分峰解析进一步证实了模型化合物反应得出的结论.即 *N*-Cl-PAM 在中性造纸条件下可通过自身结合形成网状结构或与纤维的羟基反应形成共价键,达到增强纸的干和湿强度效果.

1 实验部分

1.1 样品制备

聚丙烯酰胺(PAM)按照文献[7]由丙烯酰胺

制备,配制 0.5% 的 PAM 水溶液.PAM 的平均重量分子量为 7.5×10^5 ,含氮量为 17.1%.NaOCl 与 NaOH 均为分析纯,配制成等浓度 0.025 mol/L 的 NaOCl-NaOH 混合水溶液,保存于冰箱中.

在 5℃ 和激烈的搅拌下,往 PAM 水溶液中快速滴加等体积的上述 NaOCl-NaOH 混合水溶液后继续反应至 *N*-氯代酰胺基(*N*-Cl-CB)的转化率达到最高点^[8].此时反应液作为 *N*-Cl-PAM 液(*N*-氯代酰胺基是 PAM 的酰胺基的 20.5%),分为两份,分别加入与反应液等体积的蒸馏水和 1-丙醇,调节 pH 至 7.5 ± 0.1 ,在 105℃ 的油浴中反应 10 min.反应液经冷却、浓缩、用丙酮沉淀、过滤洗净后,反应产物经减压真空干燥,剪切成 5 mm × 10 mm 的薄片,供 XPS 分析用.

1.2 XPS 测定

所有样品的 XPS 测定均在津岛(日本)/Kratos(英国)AXIS-His 型 X-射线光电子能谱仪上进行.使用单色 $AlK\alpha$ 靶,功率为 150 W(15 kV × 10 A),分析室真空度为 10^{-7} 以下,掠射角为 90°.数据采集和处理(平滑和曲线拟和)全部在随机的工作站上完成.所有图谱的结合能(BE)均以 C—C 结合的 C_{1s} 的 BE(285.0 eV)为基准.

2 结果与讨论

2.1 PAM 的 XPS 分析

图 1 为 PAM 的高解像度 C_{1s} 、 O_{1s} 、 N_{1s} XPS 谱图.在电子结合能 285.0 eV(C_{1s})处的峰是 PAM 的

—CH₂—的碳;285.4 eV(C₂)处的峰起源于—CH—的碳,288.5 eV(C₃)处的峰可归属于—CONH₂ 的碳.286.50 eV(C₄)处的小峰是为了消除不对称而添加的^[9].N_{1s}谱图上 BE 399.9 eV 处的 N₁ 归属于 PAM 的酰胺基,BE 401.0 eV 的 N₂ 为—CO—N—

OH 结构^[9,10],可能源于聚合时酰胺基被过硫酸钾氧化的产物^[7].在 BE 531.6 eV(O₁)及 532.8 eV(O₂)的峰,前者为酰胺基的 O_{1s},后者为未除尽的水中的氧^[9].各成分的 XPS 表征值(表 1)均与聚合物 XPS 数据库的数值^[9]一致.

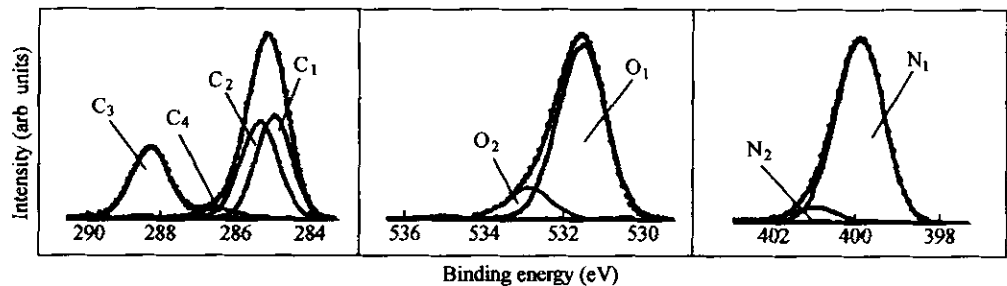


Fig. 1 XPS spectra for the PAM,the numbers in PAM see Scheme 1

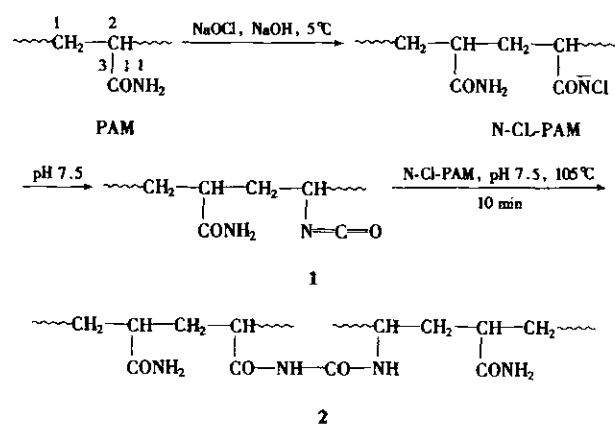
Table 1 XPS characterization of PAM

Parameter	C _{1s}				N _{1s}		O _{1s}	
	1	2	3	4	1	2	1	2
BE (eV)	285.0	285.4	288.3	286.5	399.9	401.0	531.6	532.8
FWHM (eV)	1.11	1.18	1.20	1.20	1.31	1.23	1.34	1.93
Area (%)	35.5	35.4	25.7	3.40	93.5	6.50	81.6	18.4

BE(eV):binding energy (electron volts); FWHM:full width at half-maximum

2.2 N-Cl-PAM 与水反应产物的 XPS 解析

N-Cl-PAM 与水在 pH 7.5 下的反应产物的 XPS 解析如图 2 所示.比较图 1 和图 2 可以发现在反应物的 C_{1s} XPS 谱图上 289.2 eV 处出现一个归属于羧基的新峰(C₅),说明在 PAM 的 N-氯代反应中伴随着酰胺基的水解副反应.O_{1s}谱图上也在 533.6 eV 和 532.2 eV 处出现相应的羧基的氧的峰(O₃ 和 O₄).N_{1s}谱图上的 N₃ (400.6 eV)源于—CONHCONH—结构中 N 原子^[9],表明 N-Cl-PAM 在中性水溶液中,生成反应式(1)中的产物 2.



Scheme 1

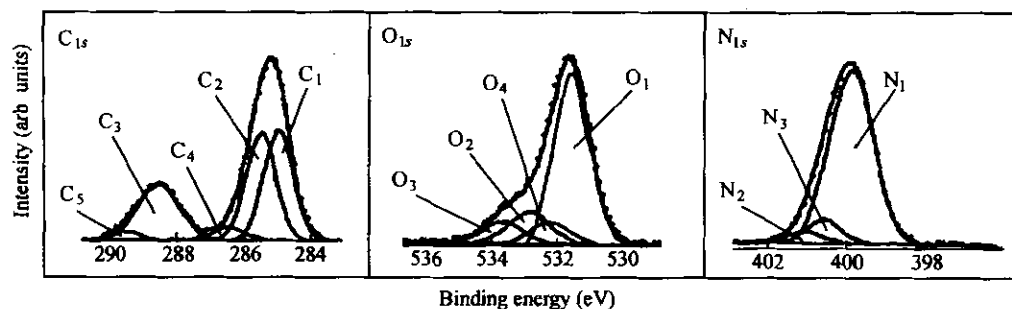
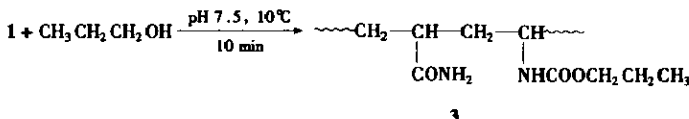


Fig. 2 XPS spectra for the products of N-Cl-PAM with H₂O

2.3 *N*-Cl-PAM 与 1-丙醇水溶液的反应产物的 XPS 解析

图 3 是 *N*-Cl-PAM 与 1-丙醇水溶液反应所得产物的 XPS 谱图. C_{1s} 与 O_{1s} 谱图与图 2 的非常相

似,但图 3 的 N_{1s} 谱图上在 400.3 eV 处出现 N_4 的峰,它源于 *N*-Cl-PAM 与 1-丙醇反应(反应式 2)生成化合物 3 的—NHCOO—结构^[6,9].



Scheme 2

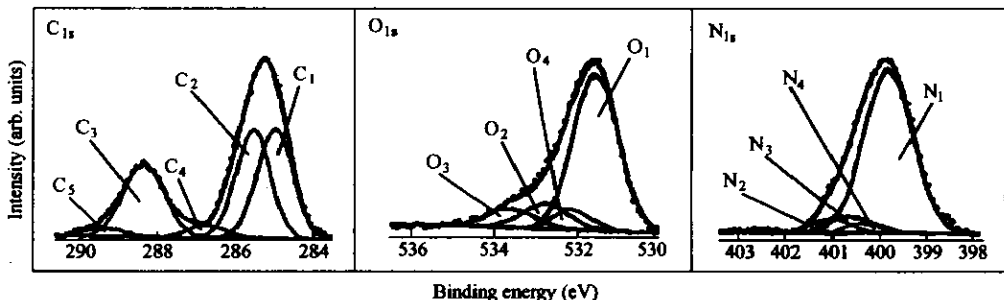


Fig. 3 XPS spectra for the products of *N*-Cl-PAM with the mixture of water and 1-propanol

2.4 *N* 氯代酰胺基的转化率

XPS 是固体表面分析的一种强有力的分析工具.在 PAM 与 NaOCl 碱性水溶液的反应中,由于生成的 *N*-氯代酰胺基(以下简称 *N*-Cl-CB 基)对进攻的 $\cdot\text{OCl}$ 有静电排斥作用,使 PAM 碳链上的 *N*-Cl-CB 基能够均匀分布,因此可通过测定的各种官能团的含量及 *N*-Cl-CB 基的百分率来计算反应的转化率.计算公式如下.

N-Cl-CB 基转化成一CONHCONH—的百分率为:

$$N_3\% = \frac{\text{Mass \% of } N_3 \times 2}{N\text{-Cl-CB \% of PAM}} \times 100\%$$

N-Cl-CB 基转化成一NHCOO—的百分率为:

$$N_4\% = \frac{\text{Mass \% of } N_4}{N\text{-Cl-CB \% of PAM}} \times 100\%$$

两种反应条件下 *N*-Cl-PAM 的 *N*-氯代酰胺基(*N*-Cl-CB)转化成 N_3 和 N_4 成分的百分率被列于表 2. 在水的体系中 93% 的 *N*-Cl-CB 基转化成一CONHCONH—;而在丙醇水溶液中 78.0% 的 *N*-Cl-CB 基转化成一CONHCONH—结构,13.8% 转化

成一NHCOO—结构,两者合计为 91.8%. 剩余的 *N*-Cl-CB 基(约 8%)应转化成—NH—CO—NH—结构或—NH₂ 基^[6].

2.5 *N*-Cl-PAM 在弱碱性条件下的反应性与纸湿增强机理的关系

PAM 的酰胺基在碱性水溶液中很容易生成 *N*-氯代酰胺基,得到 *N*-氯代聚丙烯酰胺(*N*-Cl-PAM),这个 *N*-Cl-PAM 的 *N*-氯代酰胺基能继续发生 Hofmann 重排生成异氰酸酯(—N=C=O). —N=C=O 是个很活泼的基团,在强碱性条件下很容易生成—NH₂^[11,12].但在本研究中,即在弱碱性条件下,—NH₂ 的生成受到控制,这给反应体系中的其他亲核试剂创造了良好的进攻的机会.生成物中—CONHCONH—的量比其余 2 种大得多(表 2),这是因为反应体系中的亲核试剂的亲核性是—CONCl₂ > CH₃CH₂CH₂OH > H₂O. 因此生成物的量是:—CONHCONH— > —NHCOOCH₂CH₂CH₃ > —NHCONH—、—NH₂.

Table 2 Conversion of *N*-Cl-CB group under the different conditions

	H ₂ O		H ₂ O + <i>n</i> -C ₃ H ₇ OH		Conversion of <i>N</i> -Cl-CB (%)	
	Area ^a	Mass % ^b	Area ^a	Mass % ^b	H ₂ O	H ₂ O + <i>n</i> -C ₃ H ₇ OH
N_3 (400.6 eV)	140	9.55	96	8.00	93	78.0
N_4 (400.3 eV)	—	—	44	3.65	—	13.8

^a This is raw area of N_{1s} peak, the unit is eV·counts. The counts are those of net peak intensity.

^b This is the percentage mass of the nitrogen fraction to total mass of N atoms in the sample.

从表 2 可知, $-\text{CONHCONH}-$ 的生成量是 $-\text{NHCOO}-$ 的 2 倍以上. 且 $-\text{CONHCONH}-$ 结构的形成是通过 $N\text{-Cl-PAM}$ 分子间的反应来实现的 (反应式 1). 这表明大部分的 $N\text{-Cl-PAM}$ 将通过自身的链接在纤维之间形成网状结构, 抑制纸湿润时纤维的膨胀, 呈现纸的湿强度. 约 1/3 的 $N\text{-Cl-PAM}$ 与纤维的羟基反应形成 $-\text{NHCOO}-$ 键, 增强纤维间的结合, 且 $-\text{NHCOO}-$ 通常情况下不易被水破坏, 显示出纸的湿强度. 本文的研究结果进一步验证了模型化合物的反应得出的推论, 进一步表明了 $N\text{-Cl-PAM}$ 有望成为一种新型的纸湿增强剂.

REFERENCES

- 1 Shen Yiding (沈一丁). Preparation of Paper Chemicals and Mechanisms of Action (造纸化学品的制备和作用机理). Beijing (北京): China Light Industry Press (中国轻工业出版社), 1999. 68 ~ 74
- 2 Tanaka H. Mokuzai Gakkaishi, 1996, 42(11): 1035 ~ 1041
- 3 Bates N A. Tappi, 1969, 52 (6): 1162 ~ 1168
- 4 Devove D I, Chungson N S, Fischer S A. Tappi J, 1991, 74 (12): 135 ~ 141
- 5 Eapy H H. Tappi J, 1995, 78 (4): 90 ~ 99
- 6 Chen Shaoping (陈少平), Wu Zonghua (吴宗华). Journal of Fujian Teachers University (福建师范大学学报), 2000, 16(4): 61 ~ 65
- 7 Tanaka H. Journal of Polymer Science, 1979, 17: 1239 ~ 1245
- 8 Chen S P, Tanaka H. Japan Tappi J, 1994, 48(3): 81 ~ 88
- 9 Beamson G, Briggs D. High resolution XPS of organic polymers. In: The Scienta ESCA 300 database. New York: Wiley, 1992
- 10 Ikada G N. Basis and Application of Polymer Surface. Kyoto: Kagakudonin, 1986. 69 ~ 89
- 11 Tanaka H, Senshu R Y. Kobunshi Ronbunshu, 1976, 33(6): 309 ~ 316
- 12 Matuura M S F, Goshitomo M Y K, Tani N D, Nagai H N. Kogyokagakuzashi, 1969, 72(8): 312 ~ 314

DESIGN AND FUNCTION MECHANISMS ON POLYMER ADDITIVES FOR PAPERMAKING

II. XPS CHARACTERIZATION OF REACTIONS OF $N\text{-CHLORO-POLYACRYLAMIDE}$ WITH H_2O AND $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$

CHEN Shaoping

(Department of Chemistry, Fujian Normal University, Fuzhou 350007)

WU Zonghua

(Institute of Polymer Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007)

Abstract The products of $N\text{-chloro derivatives}$ ($N\text{-Cl-PAM}$) of polyacrylamide (PAM) with water and 1-propanol at pH 7.5 were characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The $N\text{-Cl-PAM}$ reacted with water to form the polymers with alkyl acyl urea structures. $N\text{-Cl-CB}$ groups (91.8%) of $N\text{-Cl-PAM}$ were converted to $-\text{CONHCONH}-$ (78.0%) and $-\text{NHCOO}-$ (13.8%) during the reactions of $N\text{-Cl-PAM}$ with 1-propanol aqueous. These results illustrate that under neutral papermaking conditions $N\text{-Cl-PAMs}$ can react by themselves to form net work structures or $N\text{-Cl-CB}$ groups of $N\text{-Cl-PAM}$ react with hydroxyl groups of cellulose and hemicellulose to form covalent bonds. The formation of the structures results in great improvement of dry and wet-strengths.

Key words XPS, Polyacrylamide, Wet-strength, Alkyl acyl urea, Urethane