

水溶性聚合物和两亲聚合物:

聚(丙烯酰胺-co-丙烯酸钠)-g-聚(β -氨基丙酸)接枝共聚物*

尚振平 方天如

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 130022)

摘 要

合成了端丙烯酰胺基聚(β -氨基丙酸)大分子单体, 用端基滴定法和 $^1\text{H-NMR}$ 法测定了大分子单体的分子量, 用 $^{13}\text{C-NMR}$ 和氢氧化钠水解法测定了支化度. 在水溶液中用硫酸亚铁/异丙苯过氧化氢氧化还原引发体系引发丙烯酰胺、丙烯酸钠与聚(β -氨基丙酸)大分子单体的共聚反应, 合成了聚(丙烯酰胺-co-丙烯酸钠)-g-聚(β -氨基丙酸)接枝共聚物. 用 $^1\text{H-NMR}$ 和滴定法测定了接枝共聚物的组成. 溶液性质的数据表明, 与部分水解聚丙烯酰胺相比, 聚(β -氨基丙酸)含量较高的接枝共聚物具有较好的耐盐性和优异的贮存稳定性.

关键词 大分子单体、接枝共聚物、端丙烯酰胺基聚(β -氨基丙酸)、改性聚丙烯酰胺、溶液性质、盐水粘度保留值

高分子量部分水解聚丙烯酰胺(HPAM)因其稀溶液粘度很大, 三次采油中广泛用作“活性水”驱油的粘度调节剂, 以提高石油的采收率. 但在加有电解质的溶液中, HPAM的粘度损失很大^[1-4], 且随着温度的升高而下降^[2,5], 这严重影响了它的使用效果. 为了解决HPAM耐盐性差等问题, 多采用丙烯酰胺与不同单体共聚的方法^[1,3,6-10]. 本文研究端丙烯酰胺基聚(β -氨基丙酸)大分子单体的合成和表征, 探讨其作为共聚单体对聚(丙烯酰胺-co-丙烯酸钠)-g-聚(β -氨基丙酸)接枝共聚物溶液性质的影响.

实 验 部 分

1. 原料

丙烯酰胺(化学纯)经丙酮重结晶两次, 真空室温干燥; 丙烯酸(化学纯)经0.4nm分子筛干燥后减压蒸馏除去阻聚剂; 二甲基甲酰胺(DMF)(分析纯)经0.4nm分子筛干燥后减压蒸馏; 叔丁醇(分析纯)经氮气下氢化钙回流干燥后蒸出; 氢氧化钠(化学纯), 异丙苯过氧化氢(化学纯), 硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)(分析纯)和异丙醇(分析纯), 直接使用; 氯化钠(化学纯), 使用前先经100℃烘12h后于干燥器中备用; 水为二次蒸馏水.

* 1991年11月25日收到; 国家自然科学基金资助项目

2. 端丙烯酰胺基聚(β -氨基丙酸)大分子单体的合成

取适量金属钠和叔丁醇(摩尔比为 1:3), 在磁搅拌器搅拌和氮气保护下加热回流四天, 蒸出过量的叔丁醇, 得白色粉末状物叔丁醇钠, 氮气保护备用。

三颈烧瓶经烘烤抽空后, 加入 40g 丙烯酰胺, 0.4g 防老 D 和 225ml DMF, 通氮气脱氧。在氮气保护下安装上冷凝管、机械搅拌和温度计。80℃ 甘油浴中恒温后, 搅拌下加入已用氮气脱气的叔丁醇钠引发剂溶液(2g 叔丁醇钠溶于 125 ml DMF), 反应 30 分钟, 加入 2 ml 醋酸终止反应。冷却至室温后用苯沉淀, 得白色产物。抽滤, 用苯浸泡洗涤, 真空室温干燥。产率: 96%。

3. 丙烯酰胺、丙烯酸钠和聚(β -氨基丙酸)大分子单体的共聚

一定量丙烯酰胺、丙烯酸钠和大分子单体于聚合瓶中用水溶解, 加入少量异丙醇, 通氮气 30 分钟脱氧。注入经脱气的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (占总重量的 0.0011%) 水溶液和异丙苯过氧化氢(占总重量的 0.0055%) 苯溶液, 0℃ 的冰水浴中反应 36 小时。产物用乙醇-水(体积比 20:1)混合溶剂沉淀, 浸泡洗涤 3 次除去未反应的单体, 真空 40℃ 下干燥。

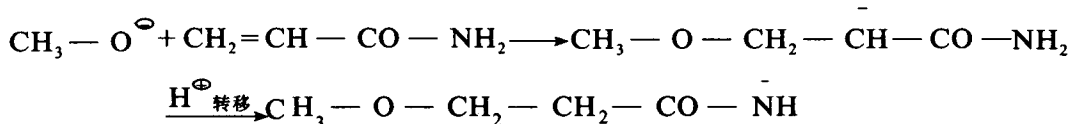
4. 分析测试

核磁共振谱在 JEOL FX-100 核磁共振谱仪上测得, 溶剂 D_2O , $^1\text{H-NMR}$ 采用 5mm 管, 观察频率 99.54 MHz, $^{13}\text{C-NMR}$ 为反转门控去偶共振实验, 用 10mm 管在 70℃ 下测定, 观察频率 25MHz; 红外光谱在 Perkin-Elmer 580B 红外光谱仪上用溴化钾压片法测得; 粘度用乌氏粘度计在 $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 下用稀释法测定。以 2% 和 0.01% NaCl 水溶液中特性粘数的比值 $([\eta]_{2\%} / [\eta]_{0.01\%}) \times 100\%$ 作为评价聚合物溶液耐盐性的基本参数, 称为盐水粘度保留值。

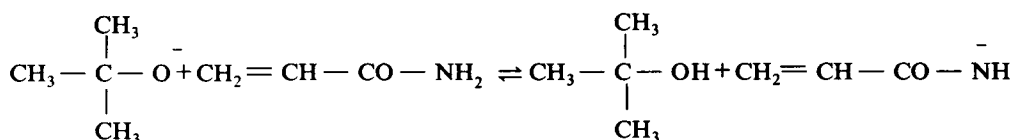
结 果 与 讨 论

1. 聚(β -氨基丙酸)大分子单体的结构表征

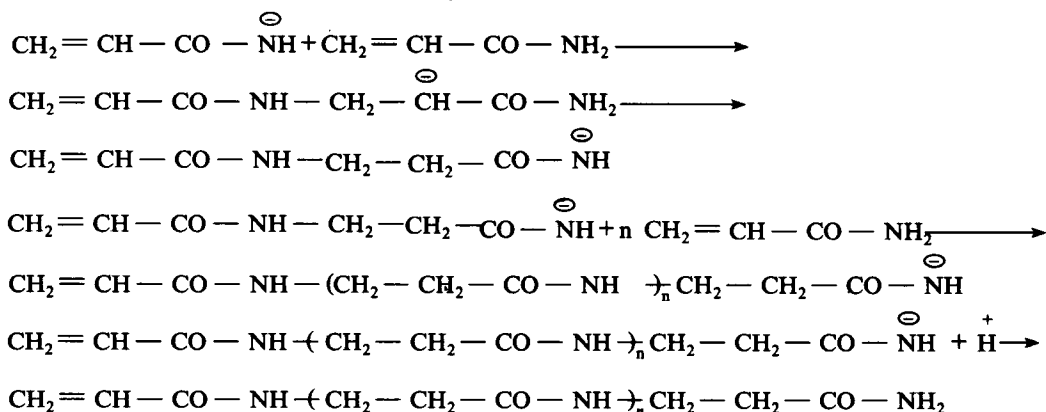
在对质子惰性的溶剂中, 醇钠等碱性催化剂可引发丙烯酰胺进行阴离子氢转移聚合反应, 生成聚(β -氨基丙酸)^[11-13]。该反应中, 引发剂的位阻作用对引发反应影响很大。用位阻小的引发剂, 如 CH_3ONa , 其引发反应为^[14]:



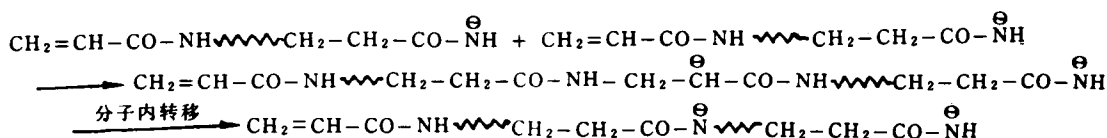
已经发现, 位阻大的叔丁醇钠作引发剂时, 引发剂不与双键发生加成反应, 而直接夺取酰胺基氮上的氢^[11, 12, 15, 16]



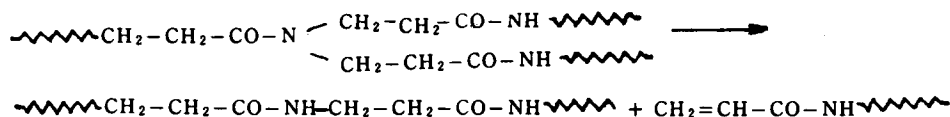
经如下的链增长和链终止反应则生成聚(β -氨基丙酸):



反应初期, 单体定量地转变为聚合物, 其分子量随反应进行而增加^[16]. 这是由于聚合物阴离子可与另一聚合物分子的端双键加成, 继而进行分子内或分子间的氢质子转移反应:



红外、¹H-NMR 和端基分析的结果说明, 上述聚合物具有支化结构^[13, 17]. 随反应时间的增长和分子量的增加, 由于叔丁醇钠的催化作用使支化单元发生消除反应, 聚合物的支化度逐渐下降^[17]:



由上述反应可知, 这样获得的聚(β -氨基丙酸)分子中含有一个丙烯酰胺端基, 是一种具有支化结构的大分子单体.

(1) 支化度的测定 Camino 等^[17] 利用端基分析和对聚合物水解产物的气相色谱分离进行了支化度测定. 我们用端基分析和¹³C-NMR 定量谱测定了所合成的大分子单体的支化度.

大分子单体中 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-$ 端基含量用 Sigga 的不饱和双键滴定法^[18] 测定; $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}_2$ 端基的测定采用类似 Parnas 的氢氧化钠水解法^[20]. 大分子单体中 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-$ 端基占聚(β -氨基丙酸)总链节数的百分含量(f_{AC})可由下式计算:

$$f_{\text{AC}} = \frac{71.08 (V_0 - V) \times M}{2000 \times W} \times 100\%$$

式中 V_0 和 V 分别为空白和有样品的试验中消耗的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的毫升数, M 为

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的摩尔浓度, W 为样品的重量(g). $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}_2$ 端基占大分子单体总链节数的百分含量(f_{AM})由下式计算:

$$f_{AM} = \frac{71.08(2V_1M_1 - V_2M_2)}{W} \times 100\%$$

式中 M_1 和 V_1 为用于吸收端伯酰胺基水解产物氨气的硫酸的摩尔浓度和毫升数, M_2 和 V_2 系用于滴定过量硫酸的氢氧化钠溶液的摩尔浓度和毫升数. 由于聚合物的支化结构, f_{AM} 总是大于 f_{AC} . 其支化点占总链节数的百分含量用支化度 f_B 表示, 则: $f_B = f_{AM} - f_{AC}$.

聚合物的 ^{13}C -NMR 谱图中, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\cdot}{\text{C}}\text{O}-\text{NH}-$ 链节 $\overset{\cdot}{\text{C}}$ 的化学位移在 174.33 ppm, 其峰强度为 a ; $-\text{CO}-\text{NH}_2$ 端基 C 的化学位移为 177.35ppm, 其峰强度为 b ; $-\text{CO}-\text{N}<$ 支化链节 C 的化学位移为 176.67ppm, 峰强度为 c . 总链节数为 m 的大分子单体中如有 n 个 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}_2$ 端基, 考虑到每个大分子单体有一个 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-$ 端基, 则 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{N}<$ 链节的个数为 $(n-1)$ 个, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-$ 链节的个数为 $(m-2n)$ 个, 所以:

$$\frac{b+c}{a} = \frac{2n-1}{m-2n}$$

其中 $m = \text{大分子单体分子量} / 71.08$. 因此从上式可求端伯酰胺基数 n , 并从下式计算得支化度 f_B :

$$f_B = \frac{n-1}{m} \times 100\%$$

用上述两种方法得到的支化度列于表 1 中. 可见, 两者的结果基本一致.

(2) 分子量的测定 端丙烯酰胺基聚(β -氨基丙酸)大分子单体的分子量可用端基滴定法和 ^1H -NMR 谱测得.

因一个大分子单体中含一个端丙烯酰胺基, 其分子量可通过丙烯酰胺基含量测定按下式计算:

$$\overline{M}_n = \frac{2W}{(V_0 - V) \cdot M} \times 10^3$$

式中 W 为样品重量(g), V 和 V_0 分别为样品和空白滴定试验中消耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的毫升数, M 为 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的摩尔浓度.

Tab. 1 Branching degree and molecular weight of poly (β -alanine) macromer

Branching degree (%)			\overline{M}_n (g/mol)			
Titration			^{13}C -NMR		Titration	
f_{AM}	f_{AC}	f_B	n	f_B		^{13}C -NMR
18.0	2.3	15.7	8	16.3	3056	2985

大分子单体的 ^1H -NMR 谱示于图 1. 图中可清楚观察到 6.18 和 5.71ppm 属于端丙烯酰胺基双键三个氢的质子峰. 化学位移 3.45 和 2.42ppm 的质子峰可分别归属为

重复链节 $\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO-NH-)}_n$ (包括 $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO-NH-}$ 和 $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO-NH}_2$ 链节) 的亚甲基氢谱峰. 图中观察不到丙烯酸类聚合物亚甲基在 $\sim 1.68\text{ppm}$ 的氢谱峰的事实进一步说明该聚合物不含有聚丙烯酰胺结构单元. 从图中可得双键氢谱峰 a、b 与亚甲基氢谱峰 c 和 d 的强度比 R . R 与大分子单体除端丙烯酰胺基外的总链节数 n 应有如下关系:

$$R = \frac{3}{4n}$$

所以, 大分子单体的分子量可从下式计算:

$$\bar{M}_n = 71.08 (n+1) = 71.08 \left(\frac{3}{4R} + 1 \right)$$

用上述两种方法测得的大分子单体分子量也列在表 1 中.

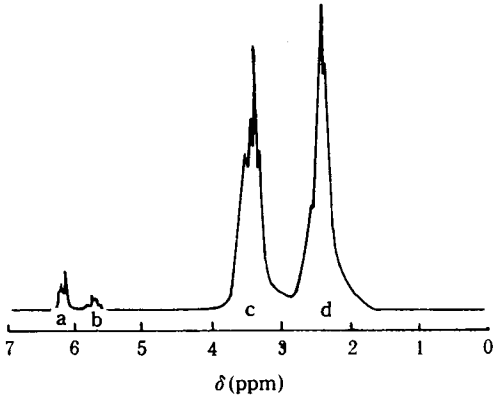


Fig. 1 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of poly (β -alanine) macromer with acrylamido-chain-end

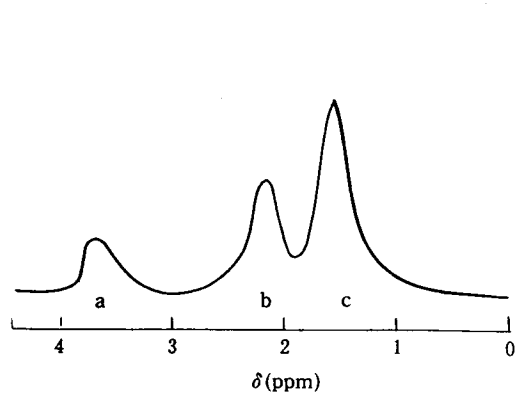
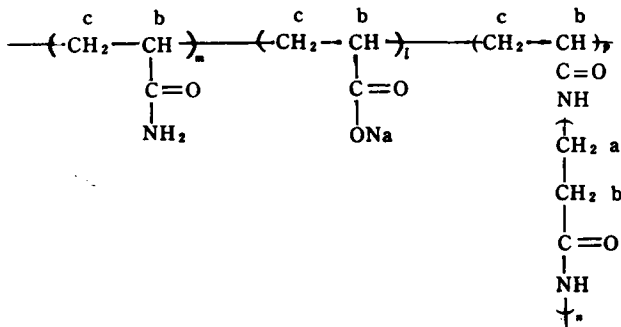


Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of poly (acrylamide-co-sodium acrylate)-g-poly(β -alanine) graft copolymer

2. 聚(丙烯酰胺 - co - 丙烯酸钠) - g - 聚(β - 氨基丙酸)接枝共聚物的结构表征

以前的研究已经知道用叔丁醇钠引发丙烯酰胺聚合可获得带有一个端丙烯酰胺基的聚(β - 氨基丙酸)^[12, 15-17], 将该聚合物作为大分子单体用于接枝聚合物的合成报道较少.

为了确定所合成的聚(丙烯酰胺 - co - 丙烯酸钠) - g - 聚(β - 氨基丙酸)接枝共聚物的组成, 测定了接枝共聚物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱, 如图 2 所示. 共聚物的结构和谱峰归属可表示为:



因此,

$$\frac{S_a}{S_b + S_c} = A = \frac{2nP}{3m + 3l + 3P + 2np}$$

可推得接枝共聚物中聚(β - 氨基丙酸)的摩尔含量 $[P / (m + l + p)]$ 与峰面积比 A 有如下关系:

$$\frac{p}{m + l + p} = \frac{3A}{2n(1 - A)}$$

共聚物中丙烯酸钠链节的含量可用甲基橙作指示剂, 标准硫酸溶液滴定测得. 表 2 给出了聚合单体投料比和所得接枝共聚物的组成数据. 共聚物组成与单体投料比有明显差别, 这与丙烯酸钠和聚(β - 氨基丙酸)大分子单体的竞聚率较小有关. 大分子单体虽然与丙烯酰胺有相同的可聚合基团, 但因分子量较大而引起的动力学排除体积效应以及不相似聚合物分子的不相容性而产生的大分子单体与小分子共聚单体增长链间的热力学排斥作用^[19], 使得大分子单体的竞聚率降低. 第二个因素的作用在丙烯酸钠含量较高时可能更为显著.

Tab. 2 Feed recipe and composition of the graft copolymers obtained

Sample	Feed recipe (wt%)			Copolymer composition (wt%)		
	Acrylamide	Sodium acrylate	poly(β -alanine)	acrylamide	Sodium acrylate	poly(β -alanine)
TAG-1	70.0	10.0	20.0	84.2	3.7	12.1
TAG-2	60.0	20.0	20.0	80.8	8.2	11.0
TAG-3	40.0	40.0	20.0	71.2	25.1	3.7

3. 接枝共聚物的溶液性质

高分子量部分水解聚丙烯酰胺的一个重要缺点是耐盐性差, 其盐水粘度保留值仅为 10% 左右. 这与其分子结构和分子在溶液中的形态有关. 在纯水或盐浓度很低的水溶液中, HPAM 由于 $-\text{COO}^-$ 基团间的静电排斥作用, 使分子主链伸展, 有较大的流体力学体积 $\langle r^2 \rangle^{3/2}$, 显出很高的粘度值. 而在盐溶液中, 由于盐离子的存在减弱了 $-\text{COO}^-$ 基团间沿分子主链的排斥作用, 使分子链卷曲, 流体力学体积 $\langle r^2 \rangle^{3/2}$ 减小, 粘度明显下降.

表 3 列出了聚(丙烯酰胺-co-丙烯酸钠)-g-聚(β -氨基丙酸)接枝共聚物在 2% 和 0.01% NaCl 水溶液中的粘度测定结果. 与 HPAM 相比, 该共聚物显示较好的耐盐性, 盐水粘度保留值随聚(β -氨基丙酸)含量的增加而提高. 这可能是因为聚(β -氨基丙酸)支链所受静电排斥作用很弱, 它的存在对共聚物分子主链起到屏蔽作用, 减弱了盐离子对 $-\text{COO}^-$ 基团的影响.

HPAM 的比浓粘度随温度的升高而下降, 一般在 30—70 °C 范围内下降 10% 左右. 图 3 和图 4 示出了聚(丙烯酰胺-co-丙烯酸钠)-g-聚(β -氨基丙酸)在 0.01% 和 2% NaCl 溶液中比浓粘度随温度的变化情况. 可见, 接枝共聚物在 0.01% NaCl 溶液中的比浓粘度随温度变化极小, 而在 2% NaCl 溶液中, 接枝共聚物的比浓粘度在 30—70 °C 范围内下降 13%. 从这种粘度温度效应也可看出聚(β -氨基丙酸)支链对主链上 $-\text{COO}^-$ 基团的屏蔽作用. 在 0.01% NaCl 溶液中, 由于低浓度盐离子对

Tab. 3 Solution properties of poly (acrylamide-co-sodium acrylate) -g-poly (β -alanine) graft copolymers

Sample	Intrinsic viscosity (dl/g)		Viscosity retention in brine (%)
	in 0.01% NaCl solution	in 2% NaCl solution	
TAG-1	14.72	5.42	36.8
TAG-2	26.16	6.36	24.3
TAG-3	58.37	10.88	18.6

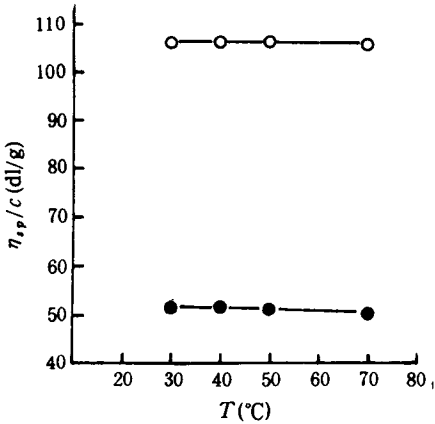


Fig. 3 Reduced viscosity of poly (acrylamide-co-sodium acrylate) -g-poly(β -alanine) copolymers as a function of temperature in 0.01 wt% NaCl solutions
 —●— TAG-1; —○— TAG-3

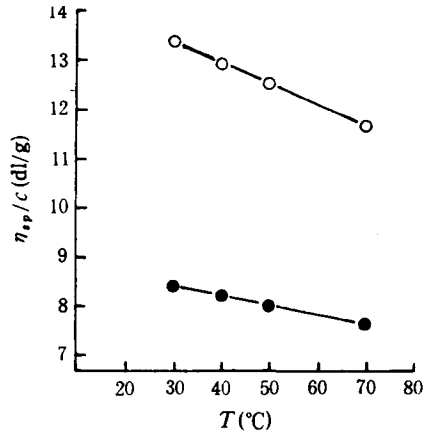


Fig. 4 Reduced viscosity of the graft copolymers as a function of temperature in 2% NaCl solutions
 —●— TAG-1; —○— TAG-3

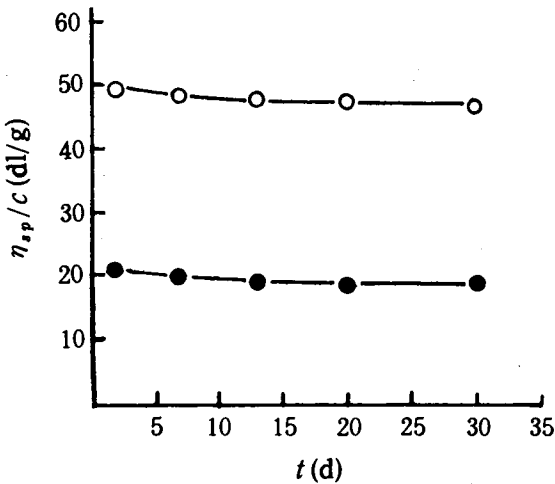


Fig. 5 Reduced viscosity of the graft copolymers as a function of storage time in 0.01% NaCl solutions
 ● TAG-1; ○ TAG-2

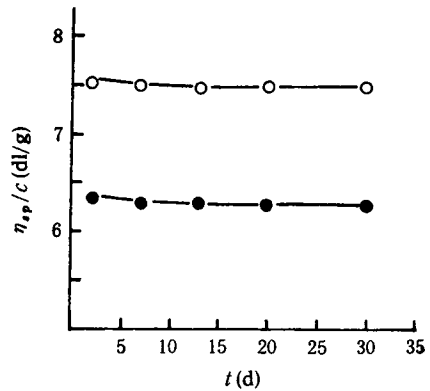


Fig. 6 Reduced viscosity of the graft copolymers as a function of storage time in 2% NaCl solutions
 ● TAG-1; ○ TAG-2

主链上—COO⁻基团的影响很小, 聚(β -氨基丙酸)屏蔽作用对粘度的影响亦不大。在 2% NaCl 溶液中, 盐离子对—COO⁻基团的影响大, 支链屏蔽作用对粘度的影响就明显表现出来。随着温度的升高, 溶液中盐离子运动速度相对增大, 使这种屏蔽作用减弱, 因而接枝共聚物的溶液粘度随温度的升高而明显下降。

聚合物溶液的储存稳定性也称时间效应。聚丙烯酰胺溶液的储存稳定性与其分子量、水解度及 pH 值有关^[2], HPAM 在低 pH 值下的溶液粘度随时间增长而下降, 一般 30 天后达到平衡^[2, 20]。

从图 5 和图 6 结果可见, 较高聚(β -氨基丙酸)含量的接枝共聚物 TAG-1 和 TAG-2 具有良好的溶液储存稳定性。

参 考 文 献

- [1] Khune, G. D., Donaruma, L. G., Hatch, M. J., Kilmer, N. H., Shepitka, J. S., Martin, F. D., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1985**, 30, 875
- [2] Chen, G. S., Neidlinger, H. H., McCormick, C. L., *Polym. Prepr.*, **1980**, 21 (1), 171
- [3] Neidlinger, H. H., Chen, G. S., McCormick, C. L., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1984**, 29, 713
- [4] 周恩乐, 李虹, 陈九顺, *高分子学报*, **1987**, (6) 443
- [5] Yeasing, L., *J. Chem. Phys. Phys. Chem. Biol.*, **1984**, 78 (3), 279
- [6] McCormick, C. L., Chen, G. S., *J. Polym. Sci. : Polym. Chem. Ed.*, **1982**, 20, 817
- [7] McCormick, C. L., Blackmon, K. P., Elliott, D. L., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **1986**, 24, 2619
- [8] McCormick, C. L., Blackmon, K. P., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **1986**, 24, 2635
- [9] McCormick, C. L., Chen, G. S., *J. Polym. Sci. : Polym. Chem. Ed.*, **1984**, 22, 3633
- [10] McCormick, C. L., Chen, G. S., *J. Polym. Sci. : Polym. Chem. Ed.*, **1984**, 22, 3649
- [11] Breslow, D. S., Hulse, G. E., Matlak, A. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, 79, 3760
- [12] Trossarelli, L., Guaita, M., Camino, G., *Makromol. Chem.*, **1967**, 105, 285
- [13] Glickson, J. D., Applequist, J., *Macromolecules*, **1969**, 2, 628
- [14] Ogata, N., *Makromol. Chem.*, **1960**, 40, 55
- [15] Trossarelli, L., Guaita, M., Camino, G., *J. Polym. Sci.: Part C*, **1969**, 22, 721
- [16] Camino, G., Guaita, M., Trossarelli, L., *Makromol. Chem.*, **1970**, 136, 155
- [17] Camino, G., Lim, S. L., Trossarelli, L., *Eur. Polym. J.*, **1977**, 13, 479
- [18] Sigga, S., "Quantitative Organic Analysis via Functional Groups" (3rd ed.), John Wiley, New York, **1963**, p. 301
- [19] 邱永兴, 封麟先, 俞小洁, 杨士林, *功能高分子学报*, **1991**, 4(2), 81
- [20] 薄淑琴, 郝克君, *应用化学*, **1986**, 3 (6), 76

**WATER - SOLUBLE AND AMPHIPHILIC POLYMERS:
POLY (ACRYLAMIDE - co - SODIUM ACRYLATE) - g - POLY-
(β - ALANINE) GRAFT COPOLYMERS**

SHANG Zhenping, FANG Tianru

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, 130022)

ABSTRACT

A poly (β - alanine) macromer with acrylamido - chain - end was synthesized. Its molecular weight was obtained by end - group titration and ^1H - NMR measurement, and its branching degree was measured by ^{13}C - NMR and NaOH hydrolysis method. Copolymerization of acrylamide and sodium acrylate with the poly (β - alanine) macromer in aqueous solutions by using a ferrous sulfate/cumene hydroperoxide redox initiation system resulted in formation of poly - (acrylamide - co - sodium acrylate) - g - poly (β - alanine) graft copolymers, the composition of which was determined by ^1H - NMR and titration. The solution properties show that the graft copolymers with higher poly (β - alanine) content exhibit better viscosity retention in brine and high storage stability, compared with partially hydrolyzed polyacrylamide (HPAM).

Key words Macromer, Graft copolymer, Poly (β - alanine) with acrylamido - chain - end, Modified polyacrylamide, Solution property, Viscosity retention in brine