

水溶性两性丙烯酸树酯的合成及结构表征^{*}

沈一丁 李小瑞 王忠先

(西北轻工业学院有机教研室, 咸阳, 712081)

摘 要

报道了水溶性两性丙烯酸树脂的合成和结构表征. 该树脂具有更好的复鞣及染色性能. 波谱分析结果表明, 阳离子基已被接到大分子链上, 丙烯酸两性树脂 (AAR) 具有明显的两性特征.

关键词 两性树脂、丙烯酸共聚物、复鞣、结构表征

前文^[1]我们报道了两性丙烯酸树脂乳液的制备及结构表征. 在此基础上我们根据文献^[2-8]又研制成功水溶性两性丙烯酸树脂, 其用作皮革复鞣剂, 可解决以往阴离子型丙烯酸树脂复鞣后皮革表面阳电荷减少, 难以和带阴电荷的直接性或酸性染料结合的问题. 这一课题的研究, 在国内尚刚开始, 其理论价值和应用意义十分明显.

实 验 部 分

1. 原料

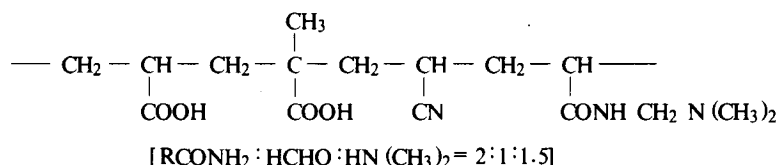
丙烯酸 (AA)、甲基丙烯酸 (MA)、丙烯酰胺 (AM)、丙烯腈 (AN)、36% 甲醛、25% 二甲胺、冰醋酸等, 均为化学纯. 引发剂为过硫酸铵.

2. 合成

2.1 甲醛、二甲胺在冰醋酸催化下, 于 70℃ 左右反应 1.5h, 得淡黄透明液体, 产物为羟甲基二甲胺.

2.2 将丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酰胺、丙烯腈等单体依次加入蒸馏水中, 搅拌下加热到 80℃, 滴加过硫酸铵水溶液, 聚合反应约 2.5h, 得淡黄半透明粘液.

2.3 将上述两种产物按一定比例混合, 于 80—85℃ 继续反应 1.5h. 以 20% NaOH 调 pH 值至 6.5 左右. 搅拌下冷却, 得透明淡黄两性丙烯酸水溶液共聚物, 标记为 AAR 型树脂, 其主链结构为



^{*} 1992 年 4 月 1 日收到

3. 结构表征

3.1 IR 谱: KBr 压片, 日本岛津 IR-440 型红外光谱仪测定;

3.2 ^1H -NMR 谱: 日本 FX-100 型核磁共振仪测定, 样品烘干后用 D_2O 和 NaOD 溶解, 工作温度 25°C , 频率 100MHz.

3.3 TGA 谱: 美国 Perkin-Elmer 公司的 TG-2 型热重仪测定, 样品约 5mg 重, 升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$;

3.4 DSC 谱: 美国 Perkin-Elmer 公司的 DSC-II 型示差扫描量热仪测定, 样品约重 3mg, 升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$;

3.5 Mw: 美国 Waters ALC/GPC244 型液相色谱仪, 柱子为 μ Bondagel Linear, 流动相为水, 校正标样为葡聚糖;

3.6 粘度: NDF 型旋转粘度仪测定.

结 果 和 讨 论

1. 反应条件

1.1 单体配比 欲使 AAR 型树脂既有好的鞣性, 又有满意的染色效果, 必须使聚合物中阴、阳离子基保持适当的比例. 阴离子基可和皮革胶原纤维产生氢键缔合并和革内 Cr^{3+} 进行配位络合; 阳离子基则提高和染料结合能力并使染色均匀. 综合考查复鞣、染色及共聚物稳定性等因素, 我们发现 $-\text{COOH}:-\text{CONHCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 为 0.8:0.2 时三者可以兼顾, 而 mol 比以 $\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2:\text{HCHO}:\text{HN}(\text{CH}_3)_2$ 为 2:1:1.5 时效果最为理想. 结果列于表 1.

Tab.1 Effect of monomer ratio on the properties of copolymers

Sample	$\text{RCONH}_2/\text{HCHO}/\text{HN}(\text{CH}_3)_2$	Stability	T_s ($^\circ\text{C}$) ^a	Result of retanning	Result of dyeing ^b
1	2/1/1.1	Gelling after a half of month	/	/	/
2	2/1/1.2	Gelling after two months	/	/	/
3	2/1/1.3	Turbid after diluting	111.5	9.5	9.0
4	2/1/1.4	Turbid after diluting	110.0	9.5	9.5
5	2/1/1.5	stable	112.5	9.5	10
6	3/1/1.5	stable	118.5	9.4	9.5
7	4/1/1.5	stable	110.5	9.5	90

a. T_s is the shrinkage temperature of leather. the sample leather is the pigskin tanned by chromum and AAR resins;

b. Evaluating according to the orthogonal test, the full scale value is 10

为了避免甲醛游离所产生的交联, 二甲胺过量是必要的, 这样复鞣革与阴离子基染料的结合点增多, 助染效果更好.

1.2 介质 pH 值 引入阳离子基系通过 Mannich 反应, pH 值为 4—4.5 较宜, 过

低高分子溶解性差，易卷曲而沉降；过高则羟甲基二甲胺难以和酰胺基反应，并易引起—CONH₂碱性水解成为—COONa。在反应结束后，将pH值调至6.5左右，从实用和理论分析来看，在该pH值下分子链所带电性最小，最为舒展，粘滞阻力也大。偏离该值时，分子链呈较强正（或负）电性，易相互排斥而卷曲，AAR-5型的粘度-pH值曲线如图1所示。

2. 结构分析

2.1 分子量 对鞣剂分子来说，分子量过大难以渗入胶原纤维间隙；过小则革身弹性不好。另外分子量分布宽，可满足不同部位对鞣剂尺寸的要求。在选定的聚合条件下，我们测得AAR系列树脂的重均分子量示于表2。

Tab.2 $\overline{M}_w$ and viscosity of the AAR resins

AAR	$\overline{M}_w \times 10^{-7}$	Viscosity $\times 10^{-3}$ (Pa. s)
5	2.48	568
6	2.59	631
7	2.62	666

The solid content is 25%

应该说， $\overline{M}_w$ 仍偏高，其原因我们认为是游离甲醛存在，易使—CONH₂间形成交联键桥。不过在pH值4—4.5、温度40℃的复鞣条件下，上述键桥易发生胺解而使分子量降低，从而有助于AAR树脂的渗透及发挥较好鞣制作用。

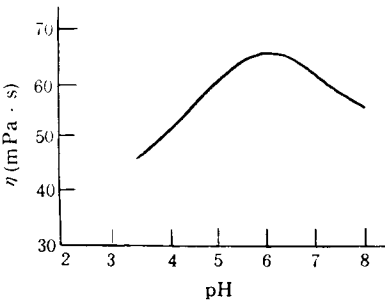


Fig.1 Curve of viscosity to pH for AAR-5

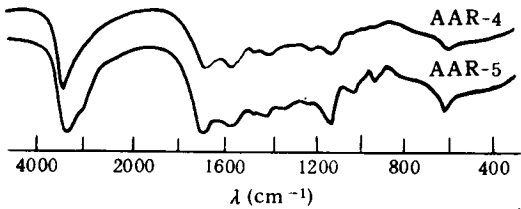


Fig.2 IR spectrum of AAR resins

2.2 IR 谱 AAR 树脂的 IR 谱如图 2 所示。

从图2可以看出，AAR系列阳离子基特征十分明显，其归属为：3200—3300cm⁻¹（宽，强），—CONH₂及—CONH—的伸缩振动峰 γ_{NH_2} 和 γ_{NH} ；1670cm⁻¹（很强）为—CONH—的 γ_{CO} 峰；620cm⁻¹（尖，中等强度）为>NH的面外摇摆振动；1610和1560cm⁻¹处单取代酰胺的特征吸收峰；1240cm⁻¹（宽，弱）为叔胺 γ_{C-N} 吸收。

尽管采取二甲胺过量的方法，游离甲醛仍然存在，2750cm⁻¹处有很弱的醛基 γ_{CH} 峰，这说明聚合反应后期进行减压馏除去甲醛是必要的。

2.3 ¹H-NMR 谱 AAR-5 的 ¹H-NMR 谱如图 3 所示。

解析：δ 2.03，β碳上亚甲基质子吸收；δ 2.36，—N(CH₃)₂上所连6个质子吸收，

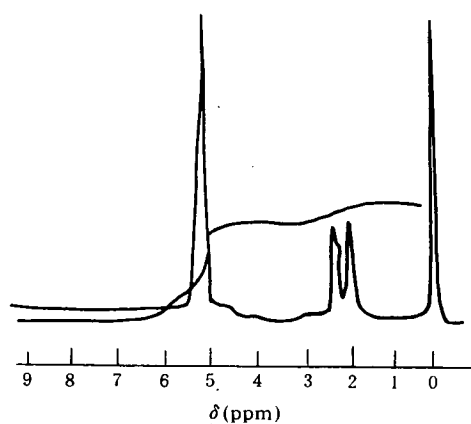
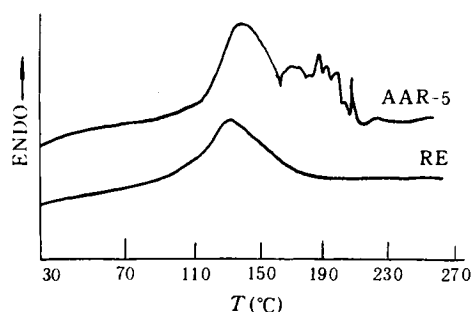
Fig.3 ^1H -NMR spectrum of AAR-5

Fig.4 DSC spectrum of AAR-5

由于 δ 2.36 和 δ 2.39 峰化学位移值十分相近, 两峰发生部分重叠; δ 5.09 处应出现 $-\text{CONCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 的亚甲基质子吸收, 但该峰和水峰重叠而难以辨认; δ 5.80, 处峰归因于 $-\text{CONH}-$ 及 $-\text{CONH}_2$ 中质子吸收, 因其质子活性较低而只能部分取代。

2.4 DSC 谱 我们将 AAR-5 和德国阴离子型丙烯酸树脂 RE 进行对比, 后者是由丙烯酸和丙烯腈通过水溶液共聚制得的, $-\text{CN}$ 和 $-\text{COOH}$ 极性很大, 分子间力强, 结晶能力大。而 AAR-5 则由于引入 $-\text{CONHCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, 分子链间距较大, 分子链不规则性亦大, 结晶能力小。RE 复鞣后革较硬, 也和以上数据一致。

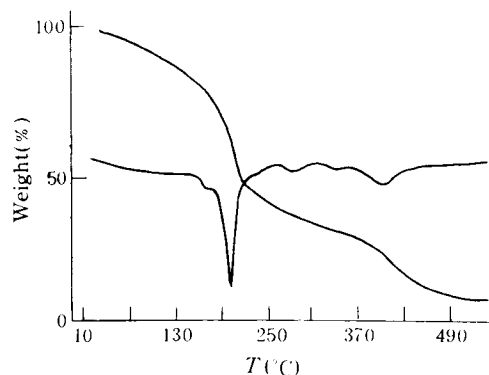


Fig.5 TGA spectrum of AAR-5

2.5 TGA 谱 AAR-5 的热失重曲线如图 5 所示。从图可看出微分曲线在 172°C 和 207°C 分别出现两个峰, 后者峰面积很大, 分别归因于失 $\alpha-\text{CH}_3$ 和 $\text{HOCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$; 335°C 失 CO_2 , 并形成分子中双键, 401°C 发生双键解离。

从以上各种谱图解析结果来看, AAE-5 树脂确实接上了所需的阳离子基, 具有两性特征。当我们将其应用于皮革网络时, 表现出期待的匀染性能和其它特征。关于应用方

面的工作, 我们另文报道。

参 考 文 献

- [1] 沈一丁, 李小瑞, 赵福中, 高分子材料科学与工程, 1992, 1, 30
- [2] Penzel, Erich, et al., Aqueous copolymer dispersions by emulsion copolymerization of N-substituted

- acrylamide derivatives, Ger. Offen. DE 3231946, Mar. 1984, 19pp
- [3] Dannals Leland, E. et al., Preparation of oligomers with sulfonate end groups by using a reductive bisulfite initiator, Ger. Offen. DE 1800373, May. 1969, 37pp
- [4] Lucien Sellel, et al., Cationic resins which are the reaction product of formaldehyde and the reaction product of amino bases with a methylolated amine salt, US 3410649, Nov. 1968, 6pp
- [5] Pventiss, W. C. Acrylic tanning agent, US 4526581, Feb. 1983, 7pp
- [6] Sankyo Kasei Co., Water-soluble acrylamide polymers, Jpn. Kokai Tokyo Koho, JP 59157105, Appl. 1984, 5pp
- [7] Hoehr L. et al., Retanning of leather, Ger. Offen. DE 3201226, Jul. 1983, 22pp
- [8] BASF A.-G. Polymer tanning agent and post tanning process, Ger. Offen. DE 3141496, Apr. 1983, 11pp

THE SYNTHESIS AND STRUCTURE CHARACTERISTIC OF THE WATER-SOLUBLE AMPHOTERIC ACRYLIC RESINS

SHEN Yiding, LI Xiaorui, WANG Zhongxian

*(Northwest Institute Of Light Industry, Teaching and Research Section of Organic
Chemistry, Xianyang, 712081)*

ABSTRACT

The paper report the synthesis and strcture charactritic of water-soluble acrylic resins which have the better properties of dyeing and retanning for leather. The results of the spectrums show that the cationic groups were linked to the macromoleculer chain and the AAR resins have had the observable amphoteric characteristic.

Key words Amphoteric resins, Acrylic copolymer, Retanning, structure characteristic