

文章编号:1002-1124(2009)02-0054-04

新型带有磺酸基团的高分子表面活性剂的制备

刘玉珍,姚洪伟,李国英,吴士萍

(青岛大学 化学化工与环境学院, 山东 青岛 266071)

摘要 采用 COBF[bis(aqua)bis(difluoroboryl)dimethyl yoximato)cobalt(II)]为催化剂, AIBN 为引发剂, 以甲基丙烯酸丁酯、2- 丙烯酰胺基 -2- 甲基 - 丙磺酸, 甲基丙烯酸 - β -2- 羟乙酯等合成了带有磺酸基团和羟基的高分子表面活性剂。运用红外光谱 IR 和 ^1H NMR 对合成的产物进行了结构表征, 测定了聚合物的表面张力、临界胶束浓度, 结果表明, 合成的聚合物具有良好的表面活性。把得到的聚合物用于乳液聚合, 通过动态光散射和原子力显微镜测定乳液的粒径、观察形貌, 乳胶粒粒径分布均匀。

关键词 催化链转移聚合; 高分子表面活性剂; 合成; 表面张力

中图分类号: O 631.5

文献标识码: A

Synthesis of new kinds of polymeric surfactants with sulfonic group

LIU Yu-zhen, YAO Hong-wei, LI Guo-ying, WU Tu-ping

(Chemical Engineering and Environmental College, Qingdao University, Qingdao 266071 China)

Abstract: Using bis(aqua)bis(difluoroboryl)dimethyl yoximato cobalt() as the chain transfer catalyst. AIBN as initiator using BMA, AMPS, HEMA as raw materials, New kinds of polymeric surfactants with sulfonic group and hydroxy were synthesized by catalytic chain transfer polymerization. The polymer was characterized by FT-IR and ^1H NMR, measured the surface tension and critical micelle concentration (CMC), the result showed that synthesized polymer had good surface-active. the synthesized polymer was used in emulsion polymerization, steady system was gained, its size distribution was uniformity.

Key words: catalytic chain transfer polymerization; polymeric surfactant; synthesis; surface tension

高分子表面活性剂是指相对分子质量在数千以上(一般为 $10^3 \sim 10^6$)并具有一定表面活性的物质^[1]。低分子表面活性剂是一类很好的具有表面活性的物质, 近来研究表明, 一些高分子量的聚合物也具有极强的表面活性, 具有耐高温、乳化能力强、分散性和絮凝性优良等性能优点^[2,3]。乳液聚合中使用乳化剂以保证聚合反应过程和以后贮存及使用中的稳定性。但是普通乳化剂只是物理吸附在乳胶粒表面, 很容易解吸, 特别是在剪切和冻融循环作用下, 从而造成乳液的聚结和沉降。残留在乳胶膜中的乳化剂也将影响乳液的耐水性, 耐溶剂性, 光泽和附着力等^[4,5]。解决这样的问题使用反应型表面活性剂是有效方法之一。

本文采用 COBF [bis(aqua)bis(difluoroboryl)dimethyl yoximato)cobalt(II)]为催化剂, AIBN 为引发剂, 甲基丙烯酸丁酯、2- 丙烯酰胺基 -2- 甲基 - 丙磺酸, 甲基丙烯酸 -2- 羟己酯等为原料, 运用催化链转移聚合方法^[5-8]合成末端带有双键、磺酸基团和羟基的聚合物, 测定高分子表面活性剂的表面张力, 研究了聚合物的临界胶束浓度, 利用合成的高分子表面活性剂做乳化剂进行乳液聚合, 得到粒径分布均一的体系。

1 实验部分

1.1 主要原料及试剂

甲基丙烯酸丁酯(BMA)、甲基丙烯酸 -2- 羟己酯(HEMA)为分析纯, 用前经减压蒸馏纯化, 放在冰箱中备用; 2- 丙烯酰胺基 -2- 甲基 - 丙磺酸(AMPS)(进口); N,N-2- 甲基甲酰胺(DMF)(A.R.经干燥减压蒸馏纯化); 苯乙烯(A.R.)用前经减压蒸馏纯化, 放在冰箱中备用; 2,2'- 偶氮二异丁腈(AIBN)(A.R.使用前重结晶); COBF(实验室自制)^[9]; 甲醇、

收稿日期: 2008-12-11

作者简介: 刘玉珍(1973-), 女, 山东临沂人, 青岛大学硕士研究生, 主要从事生物友好材料的研究。

导师简介: 姚洪伟(1958-), 男, 教授, 硕士生导师, 在有机合成、活性聚合、分子设计, 高分子纳米材料研究方面取得重要进展。

四氢呋喃(THF)、NaOH,以上药品均为分析纯,用前未经处理;二次蒸馏水为实验室自制。

1.2 仪器分析

傅立叶变换红外光谱(FT-IR)分析使用美国 Nicolet 公司制造的 MAGNA-IR 550 型红外光谱仪, KBr 压片法制样。

TX500C 全量程界面张力测量仪测定高分子表面活性剂的表面张力,测定温度 25℃。

动态光散射采用英国马尔克文公司生产的 Malven Sizer 2000 激光光散射粒度分布仪测定,在 25℃测定乳液的粒径。

核磁共振采用 JNM-ECP600 型 SCM Nuclear Magnetic Resonance spectrometer 日本电子,溶剂为氘代三氯甲烷,扫描频率为 600MHz。

CSPM3000 型原子力显微镜,测量模式为轻敲模式,玻璃片作为涂膜基材。

1.3 试验

1.3.1 合成带有磺酸基团和羟基的 P(BMA- Co- AMPS) - Co- PHEMA- Co- PBMA) 在反应器中依次加入 AMPS、DMF、BMA、COBF、水溶性偶氮引发剂。合成配方见表 1。搅拌混合均匀,密封后鼓入高纯 N₂ 经过 3 次冷冻 3 次鼓入。放入 80℃的水浴中反应 10h。在反应器中接着做第二步,合成配方见表 2。密封后鼓入高纯 N₂, 经过 3 次冷冻 3 次鼓入, 80℃反应 8h, 反应后用体积比为 1:1 的甲醇蒸馏水混合溶液提纯。产物放入真空干燥箱中 40℃干燥 24h 得到干燥的产物。产率为 71%。

表 1 合成带有磺酸基团和羟基的大分子单体

Table 1 Synthesis of macromolecule with sulfonic group and hydroxy

样品	$n_{(BMA)}/n_{(AMPS)}$	COBF/g	AIBN/mmol	DMF/mol
BA8020	8:2	0.02	0.98	0.22
BA7030	7:3	0.02	0.01	0.29

注:COBF 的含量是 AMPS、BMA 质量和的 0.1%;水溶性偶氮引发剂的含量是 AMPS、BMA 质量和的 0.8%。

表 2 投料比例

Table 2 The relation of charging

样品	HEHHEMA/mmol	BMA/mol	AIBN/mmol	DMF/mol
BA8020	12.4	0.44	1.96	0.14
BA7030	12.9	0.136	2.04	0.14

注 HEMA 与 BMA 的质量和与第一步的投料相当,水溶性偶氮引发剂的含量占总质量的 0.8%。

1.3.2 制备具有表面活性的物质,测定表面张力

准确称取一定量干燥的 BA8020、BA7030 的样品,溶解在四氢呋喃中,用已经标定过的乙醇

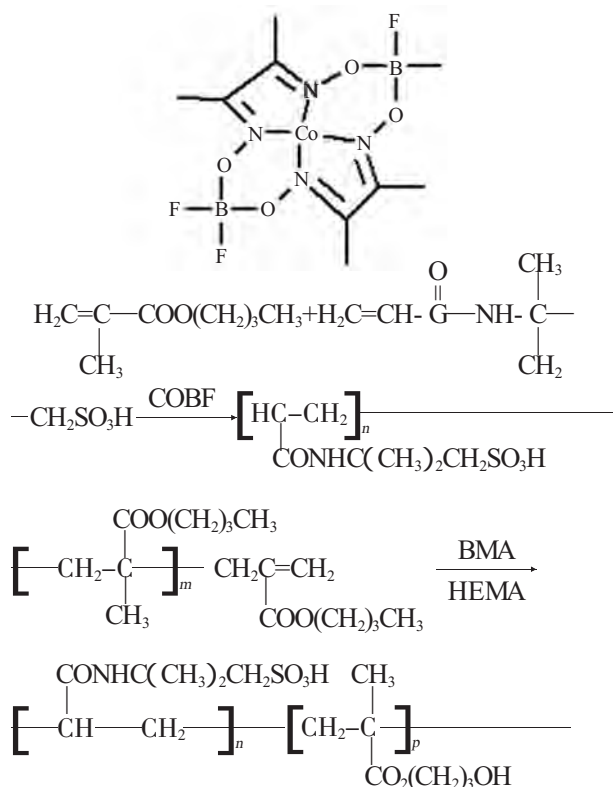
-NaOH 溶液测定酸值。称取一定量的干燥的 BA8020、BA7030 的样品,溶解在四氢呋喃中,根据已经测定的酸值,加入一定量的 NaOH 溶液,获得含有四氢呋喃的溶液,减压蒸出四氢呋喃,加入二次蒸馏水调节浓度,配制成不同浓度的溶液,测定表面张力。

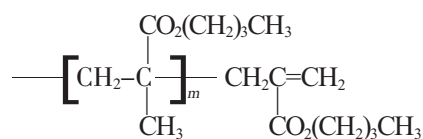
1.3.3 用制得的聚合物进行乳液聚合,用合成的 NBA7030 做乳化剂进行乳液聚合,分别配制油相和水相,油相采用的是苯乙烯。乳液聚合时乳化剂用量为单体质量的 10%和 15%。在激烈搅拌条件下把油相逐滴加到水相中,预乳化 30min,用高速剪切机匀化,转速为 180000r·min⁻¹,通 N₂ 在 70℃条件下反应。反应后测定粒径、涂膜。

2 结果与讨论

2.1 催化链转移聚合

催化链转移聚合(CCTP)采用高效链转移催化剂(或二价钴配合物),在链转移的过程中,二价的钴从增长的自由基链中和 α 位上的 H 反应,可以一步得到末端带有可聚合双键的大分单体,和一个 Co()-H 的化合物^[10,11]。反应过程中甲基丙烯酸丁酯在 α 位有 H 原子,成为进攻的部位,最终生成末端带有双键的聚合物,生成的聚合物又作为单体接着进行下一步的聚合。COBF 结构,合成路线如下:





2.2 聚合物结构分析

合成的聚合物 BA7030 的红外谱图见图 1^[12]。

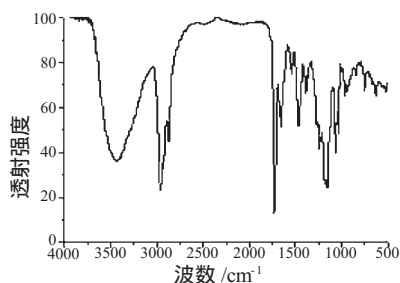


图 1 聚合物 BA7030 的红外光谱图

Fig.1 The FT-IR spectra of BA7030

由图 1 可见 3431 cm^{-1} 处是羟基的特征吸收峰 ;1163 cm^{-1} 处是磺酸基团的特征吸收峰 ;1731 cm^{-1} 处是羰基的伸缩振动峰 ;2958 cm^{-1} 处是甲基的反对称伸缩振动 ;2837 cm^{-1} 处是甲基的对称伸缩振动 ,1465 cm^{-1} 处是甲基的反对称变角振动吸收峰 ;2934 cm^{-1} 处是亚甲基的非对称伸缩振动吸收峰 ;3080 cm^{-1} 是双键的特征吸收峰,999 cm^{-1} 是双键的弯曲振动。红外光谱分析结果表明 ,所得产物为目标产物。

2.3 聚合物的 ^1H NMR 分析(图 2)

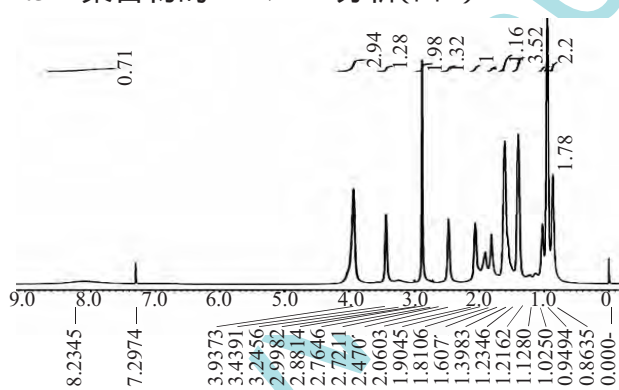


图 2 聚合物 BA8020 的核磁共振谱图

Fig.2 The ^1H NMR spectra of BA8020

对合成的聚合物 BA8020 做了核磁共振(^1H -NMR)分析,从图 2 中可以看出,化学位移 $\delta = 3.40 \times 10^{-6}$ 处是酯上羟基的位移, $\delta = 1.10 \times 10^{-6}$ 处是羰基的位移, $\delta = 2.88 \times 10^{-6}$ 处是与羰基相连的仲胺上的氢的位移, $\delta = 3.95 \times 10^{-6}$ 处是与氧相连的亚甲基上氢的位移,化学位移 $\delta = 0.91 \times 10^{-6}$ 处为侧链上甲基的位移 ;1.19 $\times 10^{-6}$ 和 1.80 $\times 10^{-6}$ 处为分子连中间亚甲基的位移, $\delta = 8.23 \times 10^{-6}$ 处为磺酸基团上氢的位移, $\delta = 7.26 \times 10^{-6}$ 处为氘代试剂的峰。从而,可以判

定反应得到了目标产物。

2.4 高临界胶束浓度

在溶液中,表面活性剂的浓度低于临界胶束浓度时,溶液的表面张力随表面活性剂浓度的增大急剧下降,当表面活性剂达到临界胶束浓度后,溶液的表面张力几乎不再随表面活性剂浓度的增高而改变或改变甚微,利用这一性质,测定表面活性剂不同浓度水溶液的表面张力,作浓度与表面张力的关系图,曲线转折点相应的浓度即为临界胶束浓度,见图 3。

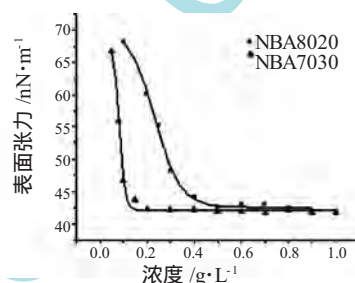


图 3 高分子表面活性剂的表面张力与浓度的关系

Fig.3 The relation of surface tension and concentration

临界胶束浓度可以作为高分子表面活性剂表面活性的一种量度,数值越小则其表面活性越好。分析图 2 可知,高分子表面活性剂都具有降低表面张力的能力,NBA8020 可使表面张力降低到 41 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$,NBA7030 可使表面张力降低的更低。分析可知 NBA8020 的临界胶束浓度为 0.37 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,NBA7030 的临界胶束浓度为 0.18 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。这是因为当高分子表面活性剂溶液浓度较低时,溶液的表面张力大,随着溶液浓度由低到高逐渐增加,表面张力表现为由快速下降到缓慢下降。这主要是因为当高分子表面活性剂浓度较低时,主要吸附在溶液表面,因此,随着浓度的增加,有更多的疏水链段排列在溶液表面,使表面张力下降幅度较大,而当浓度达到临界胶束浓度后,高分子表面活性剂主要在溶液内形成胶束。由于高分子表面活性剂的疏水链段在溶液表面排列的紧密程度远低于低分子表面活性剂,因而随着高分子表面活性剂浓度的增加,溶液表面的大分子链进一步压缩,增加了疏水链段的排列密度,从而可使表面张力进一步有所下降。比较 NBA7030、NBA8020 的临界胶束浓度,说明它与磺酸基团的含量有关。

2.5 用于乳液聚合

用合成的聚合物 NBA7030 做乳化剂,进行乳液聚合,利用动态光散射检测粒径的变化,反应后乳化剂占 10%的粒径为 450 nm ,乳化剂占 15%的粒

径为 310nm,分布单一。利用原子力显微镜观测反应后用乳液涂的膜,图 4、5 分别是乳化剂含量为 10%、15%的照片。从图 4、5 可以看出 聚合后乳胶粒的粒径分布均匀,胶粒的大小与乳化剂的含量有关系,通过原子力显微镜观测到的粒径比动态光散射测定的粒径小,可能是由于在涂膜时液体铺展开,在表面活性剂的作用下胶粒稳定所致,这个问题有待进一步的研究。

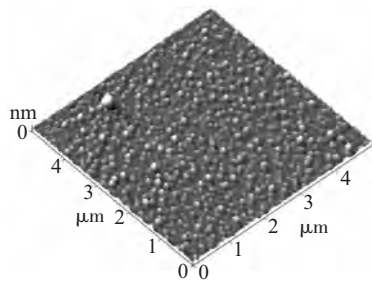


图 4 乳化剂含量占 10%的乳液涂膜后原子力显微镜照片

Fig. 4 AFM of film with 10% polymeric surfactant

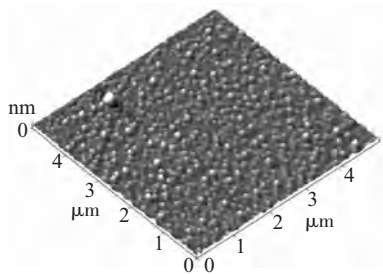


图 5 乳化剂含量占单体的 15%的乳液涂膜后表面形貌

Fig. 5 AFM of film with 15% polymeric surfactant

3 结论

运用催化链转移的方法合成了带有羟基和磺酸的高分子聚合物。测定了高分子表面活性剂的表面张力,新型高分子表面活性剂具有降低表面张力的能力,NBA8020 的临界胶束浓度为 $0.37\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, NBA7030 的临界胶束浓度为 $0.18\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。用合成的聚

合物做乳化剂进行乳液聚合,得到稳定的乳胶粒粒径分布均匀的体系。

参 考 文 献

- [1] 李宗石,徐明新.表面活性剂合成与工艺[M].北京:工业出版社,1990. 276.
- [2] 何方岳.涂料用高分子表面活性剂的研究[J].浙江化工,2005,36(11):25-28.
- [3] 隋卫平,李涛,王党生.高分子表面活性剂的制备与应用进展[J].现代化工,2004(7) 90-92.
- [4] D. Cochin and A. Laschewsky F. Nallet. Emulsion polymerization of styrene using conventional, polymerizable and polymeric surfactants. A comparative study [J]. macromolecules, 1997,30(2):2278-2287.
- [5] Grzegorz Zwolak, Frank P. Lucien, Effect of Bulk Viscosity on the Catalytic Chain Transfer Polymerization of CO_2 -Expanded Butyl Methacrylate and Styrene [J]. macromolecules 2006 39:8669-8673.
- [6] Wenxin Wang, Derek J. Irvine, Steven M. Howdle. Dispersion Catalytic Chain Transfer Polymerizations of Methyl Methacrylate in Supercritical Carbon Dioxide [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2005 44: 8654-8658.
- [7] G. Evan Roberts, Johan P. A. Heuts, Thomas P. Davis. Direct Observation of Cobalt-Carbon Bond Formation in the Catalytic Chain Transfer Polymerization of Methyl Acrylate Using Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry [J]. macromolecules, 2000,33: 7765-7768.
- [8] Jos Huybrechts, Paul Bruylants, Ken Kirshenbaum, Jiri Vrana, Jaromir Snupek. New applications of catalytic chain transfer polymerization to waterborne binders for automotive paint systems [J]. Progress in Organic Coatings, 2002 45:173-183.
- [9] Javier I. Amalvy, María J. Unzué, Harold A. S. Schoonbrood, and José M. Asua. Reactive surfactants in heterophase polymerization. 11. partial nucleation [J]. Macromolecules, 1998, 31(17): 5631-5638.
- [10] Pierik S C J, vanHerk A M J Polym. Sci. 2004 91: 1375-1388.
- [11] Wayland B B, Basickes L, Mukerjee S, Wei M L, Fryd M Macromolecules, 1997 30 8109-8112.
- [12] 朱淮武. 有机分子结构波谱解析[M].北京:化学工业出版社, 2005.105-108.