

新型双亲性交替共聚物的合成及其性能研究

强婧, 曹华威, 陈长亮, 江金强, 倪忠斌,
张红武, 刘晓亚, 陈明清

(江南大学 化学与材料工程学院 江苏 无锡 214122)

摘 要: 以 *N*-正辛基马来酰亚胺 (OPD) 与对氯甲基苯乙烯 (CMS) 为聚合单体, 采用自由基聚合法制备了交替聚合物 P(CMS-*alt*-OPD), 用三甲胺将聚合物中的苄氯进行季铵化得到新型季铵盐型双亲性交替聚合物 P(TMVPMA-*alt*-OPD)。用傅立叶变换红外光谱 (FTIR)、凝胶渗透色谱 (GPC)、核磁共振 (¹H NMR) 对 P(CMS-*alt*-OPD) 和 P(TMVPMA-*alt*-OPD) 进行了结构表征, 并研究了不同反离子条件下该聚合物的自组装行为与乳化性能。利用纳米粒度及 Zeta 电位分析仪和透射电镜 (TEM) 对聚合物胶束进行了形态表征, 研究表明, 反离子为乳酸根时, 聚合物胶束粒径 (267.9 nm) 小于反离子为氯离子的聚合物胶束 (420.6 nm), 并具有更好的乳化性能。

关键词: *N*-正辛基马来酰亚胺; 季铵盐; 交替; 乳化剂; 自组装

中图分类号: O 633.14

文献标识码: A

文章编号: 1671-3206(2010)07-0957-05

Synthesis and properties of the novel amphiphilic alternating copolymer P(TMVPMA-*alt*-OPD)

QIANG Jing, CAO Hua-wei, CHEN Chang-liang, JIANG Jin-qiang,
NI Zhong-bin, ZHANG Hong-wu, LIU Xiao-ya, CHEN Ming-qing

(School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract Two novel ammonium salt containing amphiphilic alternating polymers P(TMVPMA-*alt*-OPD) were derived from the precursor prepared by *N*-(*n*-octyl) maleimide (OPD) and *p*-(chloromethyl) styrene (CMS) through free-radical polymerization. The polymers were characterized by FTIR, GPC and ¹H NMR, their self assembly and emulsification were characterized by Malvern Nano ZS ZEN 3600 instrument and transmission electron microscopy (TEM). It was shown that the polymers can form into nanoparticles in water and p2 (267.9 nm) obtained the smaller average diameter than that of p1 (420.6 nm), and the emulsion of p2 shows a better stabilization.

Key words *N*-(*n*-octyl) maleimide; ammonium salt; alternating; emulsifier; self-assembly

双亲性聚合物链中同时包含亲水和疏水链节^[1], 且利用亲水链段和疏水链段在水中的溶解度不同, 可自组装形成各种形态的纳米胶束, 例如球形、棒状、层状、胶囊等^[2-5]。同时双亲性聚合物形成的分子胶束不易受稀释、盐浓度、pH 值、剪切力等环境的影响, 在药物负载、分子器件、环境净化、纳米材料制备及石油开采等领域有很好的应用前景^[6-7]。近年来, 有关双亲性聚合物的设计、合成与应用研究多集中于嵌段聚合物, 而对交替、无规等聚合物的研究较少涉及。

交替聚合物是指利用马来酸酐、马来酰亚胺等

缺电子单体与苯乙烯系列单体的强交替聚合倾向而得到一类具有规则交替序列结构的聚合物^[8-11], 当在该系列聚合物中引入亲疏水基元时, 则同样可获得双亲性能与自组装性能。Lazzara 等^[12]在一定 pH 下和选择性溶剂中, 得到了由苯乙烯-马来酰亚胺共聚物 (SMI) 自组装而成的直径小于 5 nm 的纳米管, 并运用半经验 PM3 方法研究影响纳米管大小的因素。Stephen G. Fenimore 等^[13]合成了聚马来酰亚胺-乙烯基葡萄糖酰胺交替共聚物, 并发现在常温下溶于水之后自发组装成粒径在 10~20 nm 和 50~300 nm 的囊泡。

收稿日期: 2010-04-28 修改稿日期: 2010-05-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20704017, 50973044); 江苏省高校“青蓝工程”, 江苏省高等学校优秀科技创新团队计划 (《纳米颗粒材料的制备技术》, 苏教科[2007]5号)

作者简介: 强婧 (1986-), 女, 安徽南陵人, 江南大学硕士研究生, 师从江金强教授, 从事功能高分子的合成及应用方面的研究。电话: 15961811793 E-mail: qiangn_aom_a@163.com

通讯联系人: 江金强, 电话: 13382888636 E-mail: jiangjx@jiangnan.edu.cn

本文以对氯亚甲基苯乙烯 (CMS) 和 *N*-正辛基马来酰亚胺 (OPD) 为聚合单体, 采用自由基聚合制备了交替聚合物 P(CMS-alt-OPD), 并将聚合物中苄氯与三甲胺反应, 进行季铵盐化, 得到同时含有亲水性季铵盐和疏水性长链烷烃型交替聚合物 P(TMVPMA-alt-OPD)。研究表明, 该季铵盐型双亲性交替聚合物可在选择性溶剂中自组装成一定形态的纳米胶束, 利用纳米粒度仪、Zeta 电位分析仪和透射电镜 (TEM) 等对胶束进行了表征, 并进一步探讨了该胶束的乳化性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

马来酸酐、丙酮、甲苯、对苯二酚、二氧六环、甲醇、无水甲醇、乙醇、无水乙醇、三甲胺、乳酸均为分析纯; 氢氧化钠、浓硫酸均为化学纯; 正辛胺, 98% (德国 MERCK 公司); 对氯亚甲基苯乙烯 (CMS), 质量分数 90% (比利时 ACROS 公司); 偶氮二异丁腈 (AIBN) 为化学纯, 经乙醇重结晶后使用。

TJ270-30 红外光谱 (FTIR) 仪 (KBr 压片法); T1901 型紫外可见光分光光度计; Bruker-DMX400 型核磁共振 (NMR) 仪; JEM-2100 型透射电镜; 1100 型凝胶渗透色谱仪 (GPC, DMF 为流动相, 聚苯乙烯为标样, 流速为 0.6 mL/min); MALVERN 纳米粒度仪; Zeta 电位分析仪; DMBA450 光学显微镜。

1.2 实验方法

1.2.1 *N*-正辛基马来酰亚胺 (OPD) 的制备 将 23.7 g (0.25 mol) 马来酸酐加入装有 30 mL 无水丙酮的烧瓶中搅拌溶解。缓慢滴加含有 38.7 g (0.3 mol) 正辛胺的丙酮 (30 mL) 溶液, 室温下反应 3 h。抽滤, 固体真空干燥得中间产物 *N*-正辛基马来酰亚胺。

称取上述产物 52.3 g (0.25 mol) 装入带有分水器的烧瓶中, 加入 50 mL 甲苯, 0.5 g 阻聚剂对苯二酚, 以微量浓硫酸为催化剂, 搅拌下加热回流, 至分水器水面不再上升时停止反应。冷却后旋蒸法除去甲苯溶剂。所得固体用无水乙醇重结晶, 抽滤、干燥, 得 *N*-正辛基马来酰亚胺, 产率 90%。

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ (TMS): 6.92 (2H, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 3.48 (2H, $\text{N}-\text{CH}_2-$), 1.55 ~ 0.95 (15H, $-\text{CH}_2-$, CH_3-)。

1.2.2 对氯甲基苯乙烯-*N*-正辛基马来酰亚胺交替聚合物 P(CMS-alt-OPD) 的合成 在聚合瓶中加入 3.05 g (0.02 mol) 对氯甲基苯乙烯和 4.18 g (0.02 mol) *N*-正辛基马来酰亚胺, 引发剂 0.131 g

AIBN (单体摩尔总量的 2%) 和 10 mL 二氧六环, 液氮冷冻, 抽真空 3 次, 70 °C 下反应 24 h。所得体系用大量去离子水沉淀, 得一粘稠状固体。用甲醇/水 (体积比为 1/1) 溶液抽提 12 h 真空干燥得一黄色聚合物固体 P(CMS-alt-OPD), 产率 85%。

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ (TMS): 7.47 ~ 7.2 (4H, ArH), 4.32 (2H, $-\text{CH}_2\text{Cl}$), 3.48 (2H, $\text{N}-\text{CH}_2-$), 2.89 ~ 2.97 (5H, $=\text{CH}-\text{CH}=-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}=-$), 1.74 ~ 0.83 (15H, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$)。

经 GPC 分析得到, P(CMS-alt-OPD) 的 M_n 为 4.41×10^4 g/mol, M_w/M_n 为 1.73。

1.2.3 新型季铵盐型双亲性交替共聚物 P(TMVPMA-alt-OPD) 的合成 称取 3.0 g P(CMS-alt-OPD), 加入过量的三甲胺水溶液中, 升温回流反应 8 h。经旋转蒸发除去未反应的三甲胺和水溶剂, 真空干燥, 得褐色季铵盐型双亲性交替聚合物 p1。

称取 1.0 g 上述双亲聚合物 p1, 与过量的乳酸 (1.0 g) 和 NaOH (1.0 g) 反应, 在无水甲醇溶剂中回流 4 h。过滤, 除去无机盐, 所得溶液旋蒸法除去甲醇, 得到双亲性交替聚合物 p2。

1.3 季铵盐型双亲性交替共聚物胶束的制备及乳化性能研究

称取 p1 聚合物 400 mg 加入 10 mL 超纯水中, 搅拌 24 h 得到一具有蓝色乳光的聚合物胶束溶液 (40 mg/mL)。量取 3 mL 该聚合物胶束溶液, 与等体积的甲苯在 8 000 r/min 的转速下乳化 2 min 得到其乳液。

参照以上胶束步骤, 分别制备 20、10 mg/mL p1 聚合物胶束溶液和 40、20、10 mg/mL p2 聚合物胶束溶液。同时参照以上乳化步骤, 分别制备 p1 和 p2 胶束乳液。

2 结果与讨论

2.1 新型双亲性交替聚合物的设计与合成

以 *N*-正辛基马来酰亚胺 (OPD) 和对氯甲基苯乙烯 (CMS) 为聚合单体, AIBN 为引发剂, 等摩尔比条件下进行自由基聚合反应, 可制得交替共聚物 P(CMS-alt-OPD); 用三甲胺将聚合物中的苄氯进行季铵盐反应, 使聚合物获得亲水性季铵盐单元, 而原聚合物结构中的正辛基则可以作为疏水基元, 从而获得具有双亲性能的季铵盐型交替聚合物 p1, 进一步改变反离子类型获得双亲聚合物 p2。新型季铵盐型双亲性交替共聚物的合成反应式如下:

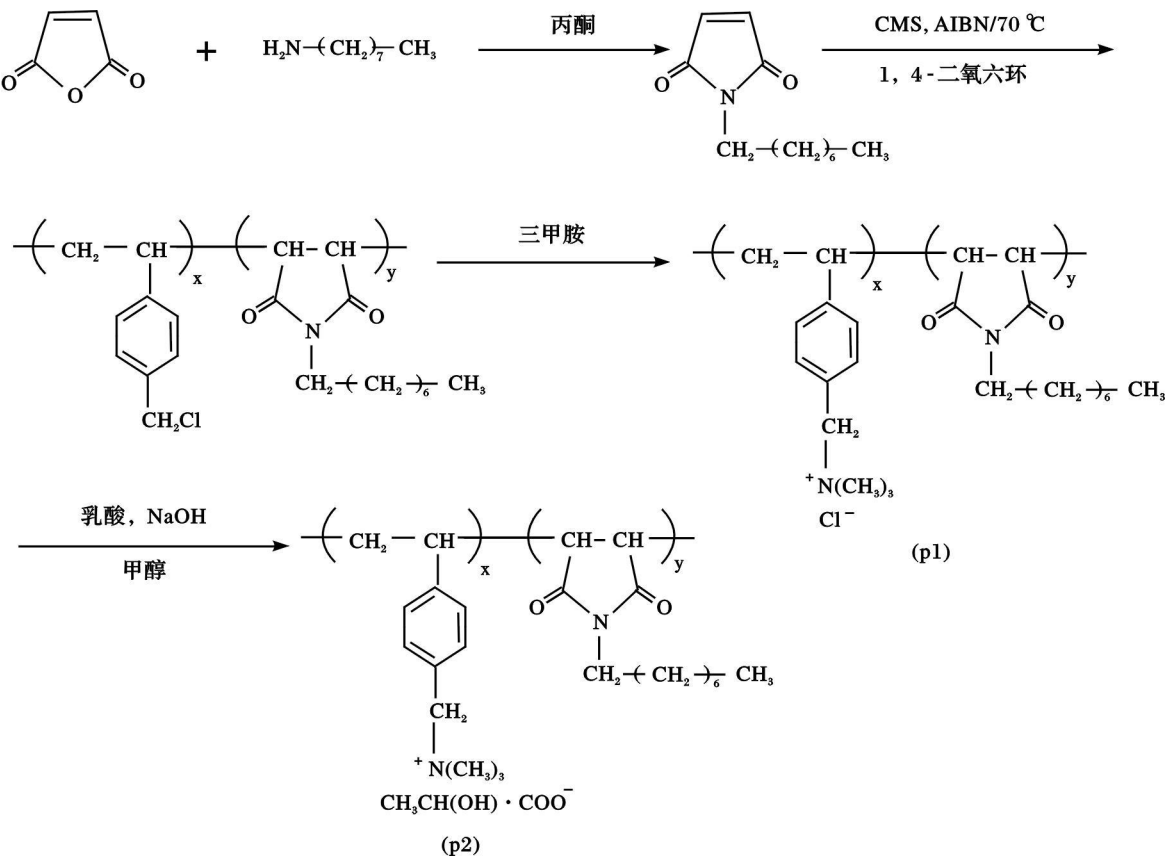


图 1 为交替聚合物 P (CMS-*alt*-OPD)和季铵盐型双亲聚合物 p1 的红外图谱。

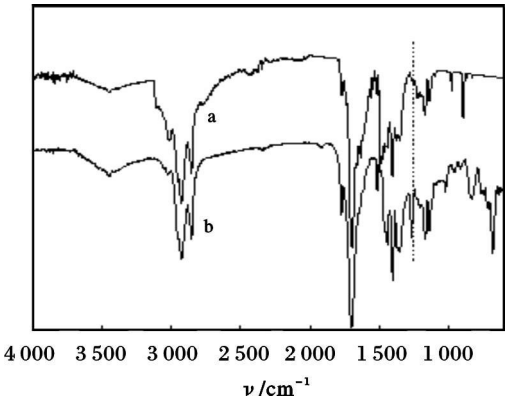


图 1 P(CMS-*alt*-OPD) (a) 和 p1 (b) 红外图谱
Fig 1 IR spectra of P(CMS-*alt*-OPD) (a) and p1 (b)
由图 1 可知, 3 000 2 900 cm^{-1} 附近为苯环和甲基、亚甲基的伸缩振动峰; 1 700 cm^{-1} 为 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰; 1 260 cm^{-1} (如曲线 a 所示) 处的吸收谱带则对应苯氯的特征吸收峰, 而季铵盐化^[12] 后该吸收峰明显消失 (如曲线 b 所示)。

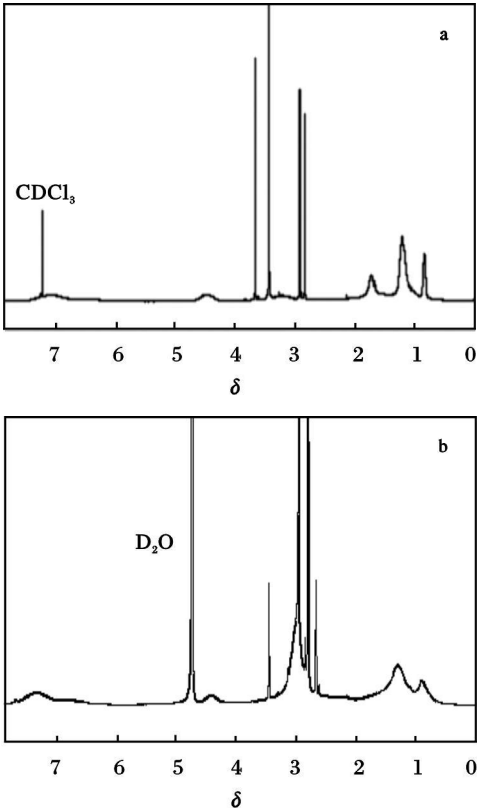


图 2 P(CMS-*alt*-OPD) (a) 和 p1 (b) 的 ^1H NMR 谱图
Fig 2 ^1H NMR spectra of P(CMS-*alt*-OPD) (a) and p1 (b)

由图 2a可知, $\delta=7.47\sim 7.2$ 为对氯甲基苯乙烯单元中的苯环上的氢; $\delta=4.32$ 处为与苯环相连的 $-\text{CH}_2-\text{Cl}$ 上的 2个氢, 积分值为 1.00; $\delta=3.48$ 为 *N*-正辛基马来酰亚胺单元中与氮连接的亚甲基 ($\text{N}-\text{CH}_2-$)上的氢, 积分值为 1.27; $\delta=2.89\sim 2.97$ 为主链上的氢; 高频处的多重峰则为正辛基上其余亚甲基和甲基的氢 ($\delta=3.71$ 为 CDCl_3 的水峰)。得到交替聚合物单元比 $n(\text{CMS}):n(\text{OPD})=1:1.27$ 。图 2b中 $\delta=3.12$ 处为季铵上相邻 CH_3 —上的氢, 部分被主链上的氢峰覆盖; 其余峰参照图 2a。

2.2 季铵盐型交替聚合物胶束溶液行为的表征

双亲聚合物含有亲水和疏水两种不同的结构单元, 在水溶液中高分子疏水链段由于相容性原理存在疏水作用力。这种作用力使得疏水链与链之间相互吸引, 发生高分子链尺寸和方向上的重排, 从而自发的形成具有一定结构的聚合物胶束。双亲性交替共聚物亲疏水单元交替分布, 难以组装成嵌段那样规则、紧密的核-壳结构胶束, 而是形成一种表面既含有亲水微区又含有疏水微区的特殊的同时具有表面活性和双亲性的胶束^[13]。

季铵盐型双亲性交替聚合物 $\text{P}(\text{TMVPMA-}alt\text{-OPD})$ 链结构中不仅含有疏水性正辛基长链, 而且含有强亲水性季铵盐, 当将聚合物直接置于水中搅拌分散, 强亲水性季铵盐单元赋予其水溶性, 疏水性正辛基则倾向于团聚, 同时由于亲疏水单元呈交替排列, 从而其形成亲疏水区域较为弥散的聚合物胶束。而且通过改变 $\text{P}(\text{TMVPMA-}alt\text{-OPD})$ 的反离子类型, 可以进一步的调节聚合物的亲疏水性能, 从而改变其胶束形态。当将氯离子 (p1 聚合物的反离子)改变为乳酸根离子 (p2 聚合物的反离子), 聚合物的亲水性能减弱, 导致疏水单元团聚作用增强, 位于胶束结构外层的疏水单元进一步向内层塌陷, 从而使胶束的粒径减小。

表 1和图 3都是利用纳米粒度及 Zeta电位分析仪分析得到。表 1是 $\text{P}(\text{TMVPMA-}alt\text{-OPD})$ 季铵盐聚合物 p1 , p2 的平均粒径。可以看到 p1 的平均粒径为 420.6 nm , p2 的平均粒径较小为 267.9 nm 。如图 3所示, p1 胶束溶液较 p2 粒径分布宽, 溶液中聚合物聚集形态较多。

表 1 p1 和 p2 胶束溶液的粒径

Table 1 The diameters of p1 and p2 particles	
聚合物溶液反离子	平均粒径 /nm
氯离子	420.6
乳酸根离子	267.9

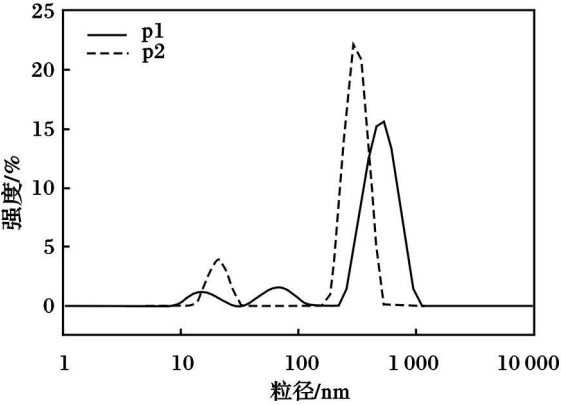


图 3 p1 和 p2 聚合物胶束溶液的 Z-Ave粒径分布
Fig 3 The Z-Ave distribution of p1 and p2 particles

图 4为 p1 和 p2 胶束的透射电镜 (TEM)图。

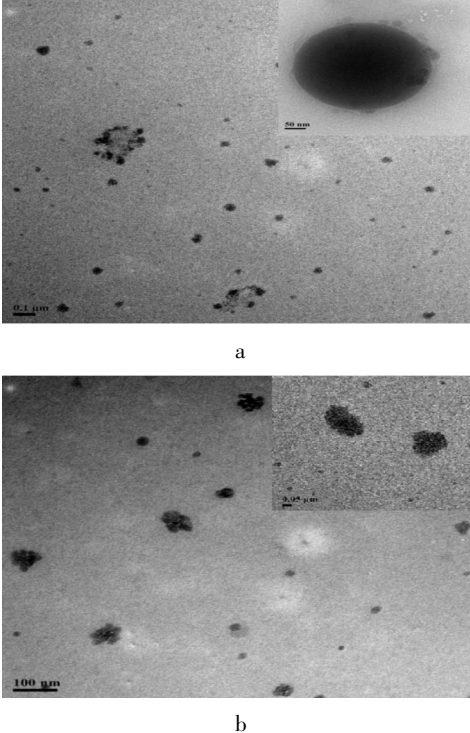


图 4 p1 (a)和 p2 (b)胶束 TEM 图
Fig 4 TEM images of p1 (a) and p2 (b)

由图 4a可看出, 胶束聚集形态为不规则球形, 胶束表面不均匀, 从放大的图看, 有弥散分布深浅不一的区域, 聚合物链之间结合比较松散, 胶束尺寸较大。图 4b中胶束粒子表面同样不均匀, 但聚合物链间结合较紧密, 胶束尺寸较小。这是因为 p2 胶束中的反离子乳酸根离子为弱电解质粒子, 其电离能力较 p1 中氯离子弱, 胶束表面亲水性降低, 故疏水单元集中程度相对加强, 结合更致密。

2.3 乳化性能表征

双亲交替共聚物因亲疏水单元交替排列的结构, 疏水微区集中度较弱, 使胶束粒子表面存在亲疏水微区, 具有表面活性, 是一种双亲性固体颗粒, 对油相有一定增溶作用^[13]。

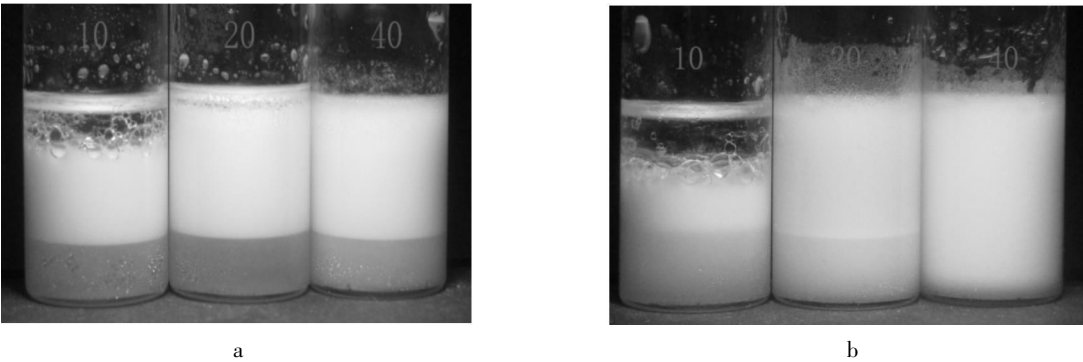


图 5 p1 (a)和 p2 (b)胶束乳液数码照片
Fig 5 Photograph of emulsion p1 (a) and p2 (b)

由图 5 可知, p1 和 p2 均得到水包油型 (O/W) 乳液, 且乳液稳定性均随着聚合物浓度的增加而增加。这是因为聚合物浓度越高其界面张力越小, 乳液越容易稳定, 且体系的粘度也会随着浓度的增加而增大, 乳液运动越困难, 所以乳液滴之间的碰撞减少, 从而有效阻止了聚并的发生。同时比较 p1 和 p2 聚合物乳液, 可知反离子亲水性能较弱的 p2 聚

合物胶束乳液具有更好的乳化性能。
如图 6 所示, 胶束溶液的聚合物浓度对乳液尺寸也有影响。随着 p1 p2 聚合物浓度的降低, 乳液滴尺寸平均粒径分别由 2 μm 和 1 μm 增大到 10 μm 和 9 μm 。由图 6 可知, p2 的乳化效果较好, 这是因为 p2 胶束粒径较小, 能形成更细小、均一的乳液滴, 从而使乳液更稳定。

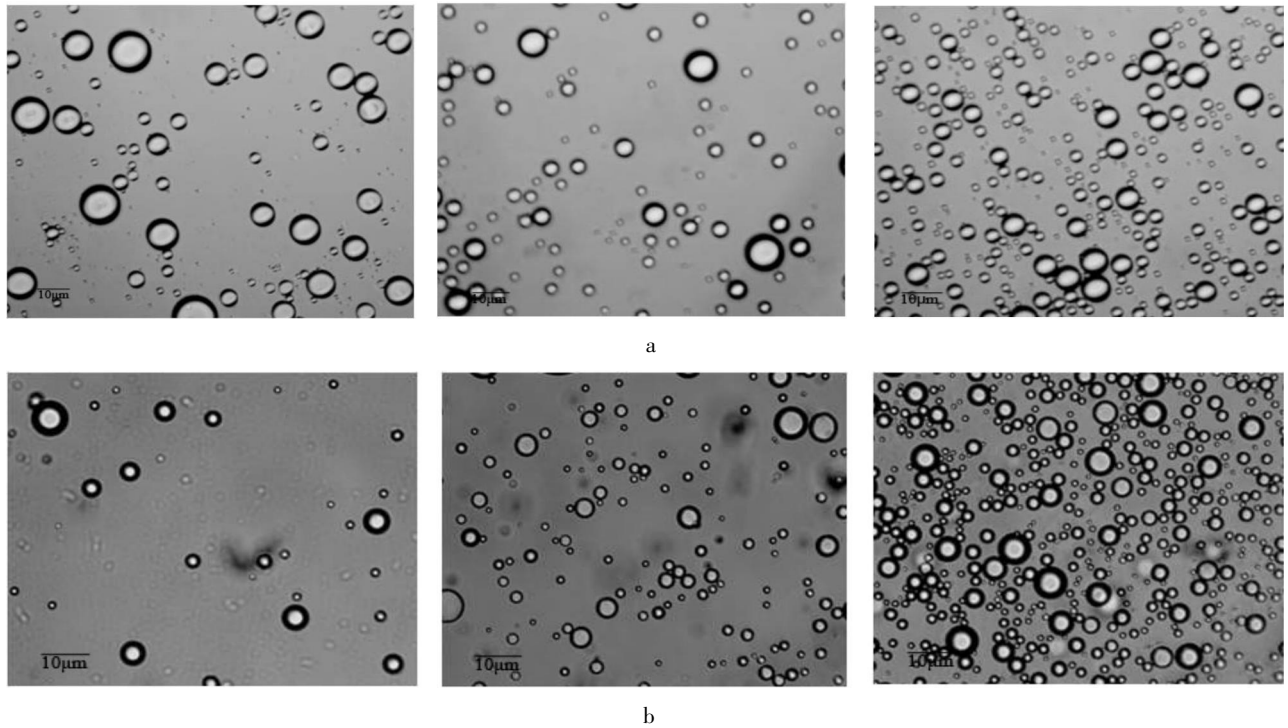


图 6 p1 (a)和 p2 (b)胶束乳液光学显微镜照片
Fig 6 Optical micrographs of emulsions p1 (a) and p2 (b)

3 结论

利用 *N*-正辛基马来酰亚胺 (OPD) 和对氯甲基苯乙烯 (CMS) 单体共聚成功制得了对氯甲基苯乙烯-*N*-正辛基马来酰亚胺交替共聚物 P (CMS-*alt*-OPD), 进一步季铵化得到季铵盐型双亲性交 替共聚物 p1 和 p2。以上两种聚合物均可在水溶液中自组装得到胶束, p2 胶束比 p1 排列更紧密, 粒径相对较小。利用 p1 和 p2 胶束作为固体颗粒乳化剂, 得到

水包油 (O/W) 乳液, 且随着胶束浓度的降低乳液稳定性降低, 乳液尺寸也随着增大, 其中反离子为乳酸根离子的胶束乳化性能更好。

参考文献:

[1] Velichkova R S, Christova D C. Amphiphilic polymers from macromonomers and telechelics[J]. Prog Polym Sci 1995 20(5): 819-887

稍有恢复增大现象。这说明超声波处理能够影响油砂沥青的内部结构, 使粘度降低, 但在超声波处理后, 由于油砂沥青结构的恢复, 引起粘度的略微恢复增大。而从恢复的程度可以看出, 仍远低于处理前的粘度, 从而进一步说明超声波处理引起油砂沥青分子结构的变化, 使其部分结构发生了永久性的改变, 引起油砂沥青的粘度降低。经超声波处理过的油砂沥青明显地降低了粘度, 且这一效果具有不可逆性, 是和文献报道相吻合的^[10]。

3 结论

(1)通过考察超声波作用时间、温度、超声波功率、超声波频率等因素对油砂沥青减粘的影响。得出适宜的处理条件是, 超声作用时间 20 min, 温度 30 ℃, 超声波功率 250 W 和超声波频率 20 kHz。在此操作条件下, 油砂沥青的超声波减粘率可达 80% 以上。

(2)经超声波处理后的油砂沥青粘度略有恢复, 但仍远低于处理前的粘度, 超声波减粘效果较好, 这对克拉玛依油砂沥青的加工利用具有十分重要的作用。

参考文献:

[1] 贾承造. 油砂资源状况与储量评估方法 [M]. 北京: 石油工业出版社, 2007: 1-25.

[2] 许修强, 郑德温, 曹祖宾, 等. 新疆油砂水洗分离技术研究 [J]. 郑州大学学报: 工学版, 2008, 29(1): 24-27

[3] 孙楠, 张秋民. 扎赉特旗油砂在氮气气氛下的热解制油的研究 [J]. 燃料化学学报, 2007, 35(2): 241-244.

[4] 许修强, 王红岩, 郑德温, 等. 热解干馏法测定油砂的含油率 [J]. 石油炼制与化工, 2008, 39(12): 51-54

[5] 许修强, 王红岩, 郑德温, 等. 溶剂抽提法处理油砂的研究 [J]. 石油炼制与化工, 2009, 40(4): 57-60

[6] 沈耀亚, 赵德智. 功率超声在化工领域中的应用现状和发展趋势措施 [J]. 现代化工, 2000, 20(10): 14-18

[7] 王瑞飞, 孙卫, 尤小健, 等. 超声波对油层作用效应的实验研究 [J]. 石油实验地质, 2006, 28(2): 191-195.

[8] 孙仁远, 王连保, 彭秀君, 等. 稠油超声波降粘试验研究 [J]. 油气田地面工程, 2001, 20(5): 22-23

[9] 李小强, 赵德智, 张爽. 超声波对重油热反应的影响 [J]. 精细石油化工进展, 2006, 7(12): 39-41.

[10] 吴中. 超声波在高粘性重油喷嘴雾化中的应用 [J]. 冶金设备, 2001, 12(6): 68-70

(上接第 961 页)

[2] Zhang L, Eisenberg A. Multiple morphologies of “crew-cut” aggregates of polystyrene-*b*-poly(acrylic acid) block copolymers[J]. Science, 1995, 268: 1728.

[3] Yu Y, Zhang L, Eisenberg A. Multiple morphologies of crew-cut aggregates of polybutadiene-*b*-poly (acrylic acid) diblocks with low Tg cores [J]. Langmuir, 1997, 13: 2578-2581.

[4] Yu K, Bartek C, Eisenberg A. Vesicles with hollow rods in the bulk: A trapped intermediate morphology in the transition of vesicles to inverted hexagonally packed rods in dilute solutions of PS-*b*-PEO [J]. Macromolecules, 1998, 31: 3509-3518.

[5] Yu Y, Eisenberg A. Control of morphology through polymer-solvent interactions in crew-cut aggregates of amphiphilic block copolymers [J]. J Am Chem Soc, 1997, 119: 8383-8384

[6] 徐祖顺, 封麟先, 易昌凤. 两亲聚合物溶液性质及其乳液聚合的研究进展 [J]. 高分子材料与工程, 1998, 14(4): 1-4

[7] Liu G J, Zhou J Y. Diblock copolymer nanospheres with porous cores: 2. Poregen release and reuptake kinetics [J]. Macromolecules, 2002, 35: 8167-8172

[8] 赵优良, 黎华明, 刘朋生. *N*-丁基马来酰亚胺/苯乙烯微乳液共聚合研究 [J]. 高等学校化学学报, 2000(9): 1477-1480

[9] 单国荣, 翁志学, 黄志明, 等. 氯乙烯/*N*-苯基马来酰亚胺悬浮共聚合速率的研究 [J]. 高等学校化学学报, 1999, 20(2): 304-308

[10] 陈广强, 吴志强, 吴剑茹, 等. *N*-取代马来酰亚胺和苯乙烯的原子转移自由基共聚合 [J]. 高分子学报, 1999(4): 506-508

[11] 计兵, 刘翠华, 杨金田, 等. *N*-苯基马来酰亚胺/对氯甲基苯乙烯活性可控超支化交替共聚合的研究 [J]. 化学学报, 2006(6): 114-120

[12] Pracht H, Burns M. Fabric conditioning compositions containing methyl cellulose ether US, 4136038 [P]. 1979-01-23

[13] Binks B P. Particles as surfactants-similarities and differences [J]. Colloid Interf Sci, 2002(7): 21-41.