

缩水甘油苯基醚-缩水甘油正丁基醚共聚物磺酸钠的合成及表面活性

李本刚 陈正国* 高庆 汪海平 李小琴

(湖北大学化学与材料科学学院高分子材料湖北省重点实验室 武汉 430062)

摘 要 用浓硫酸与缩水甘油苯基醚-缩水甘油正丁基醚共聚物进行磺化反应合成了4种不同组成的缩水甘油苯基醚-缩水甘油正丁基醚共聚物磺酸钠,通过控制聚醚预聚体组成及其侧链上芳基的磺化度可控制磺酸聚醚的组成。用板法测定了磺酸聚醚水溶液表面张力随时间的变化,发现磺酸聚醚具有显著的表面张力时间效应,且随分子中缩水甘油正丁基醚(BGE)含量的增加,动态表面活性增强。用表面张力法测定了磺酸聚醚水溶液的cmc为1 400~780 mg/L,最低表面张力 $\gamma_{\min}$ 为47.77~32.05 mN/m,且cmc和 $\gamma_{\min}$ 均随分子中BGE含量的增加而减小。用透射电镜观察了胶束形态,受溶液浓度、物质结构等因素的影响,胶束形态各异、大小不均。

关键词 缩水甘油苯基醚-缩水甘油正丁基醚共聚物磺酸钠,合成,表面性质,胶束

中图分类号:O631

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2005)11-1224-06

既含有磺酸基又含有聚醚结构单元的聚合物磺酸聚醚是一类新型的水溶性高分子。以线型或交联聚环氧氯丙烷与亚硫酸盐反应制备的以聚醚为主链的磺酸聚醚可用作染料分散剂^[1]和离子交换剂^[2],含磺酸聚醚结构单元的聚环氧磺酸可用作水处理剂^[3]。以端乙烯基磺酸、端乙烯基聚氧乙烯醚等为主要成分与乙烯基酸单体共聚的聚烯烃为主链,侧链含聚醚、磺酸基的磺酸聚醚^[4](由于大分子链中羧酸类单体含量较多,常称之为聚羧酸高性能引气减水剂)可作为减水剂用于高性能混凝土中,其流动性保持性能优于萘磺酸甲醛缩合物(NSF)和密胺磺酸甲醛缩合物(MSF),且磺酸基、聚醚的含量越高越有利于性能的提高,但受分子结构的限制,磺酸基、聚醚的含量难于进一步提高^[5]。

本文通过聚醚预聚体的高分子反应制备以醚链为主链,侧链含烷基、芳基和磺酸基团磺酸聚醚型高分子表面活性剂。通过对聚醚预聚体结构单元的选择和控制聚醚预聚体侧链上芳基的磺化反应调节侧链基团的种类、数量、分布,以揭示磺酸聚醚结构与性能间的关系,达到进一步提高减水剂大分子中磺酸基、聚醚基的含量,从而提高减水剂性能的目的。且所制得的磺酸聚醚型减水剂与主链完全亲油的NSF和NSF不同,在减水的同时还有利于提高分散稳定性和控制离析泌水现象。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

环氧氯丙烷(日本住友化学公司);苯酚、正丁醇、浓硫酸、 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (使用前重蒸)均为分析纯试剂;其它试剂均为市售分析纯。

INOVA-600型核磁共振仪(美国Varian公司),聚醚预聚体以 CDCl_3 为溶剂,TMS为内标;磺酸聚醚以 D_2O 为溶剂,残留水峰为内标;IR-440型红外光谱仪(日本岛津公司),KBr压片;KNALER型气相渗透分子量测定仪(VPO)(德国),四氢呋喃作溶剂,35℃下测定;采用Krüss K12型界面张力仪(德国)测定1 500 mg/L磺酸聚醚溶液不同时间的表面张力,得到动态表面张力数据;测定不同浓度磺酸聚醚溶液的平衡表面张力,根据 γ -c曲线求取cmc,所有测定均用二次蒸馏水,25℃下进行;JEM-100SX型透射电子显微镜(日本),在一定浓度的磺酸聚醚溶液中加入1~2滴pH=6.4的磷钨酸染液,摇匀后取1滴滴到有支撑膜的铜网上,立即用滤纸吸去多余的液体,室温下干燥后观察。

2004-12-30 收稿,2005-04-18 修回

湖北省教育厅自然科学重大研究资助项目(99A001)

通讯联系人:陈正国,男,1957年生,研究员;E-mail:ZGCHEN@public.wh.hb.cn;研究方向:功能高分子

1.2 合成方法

1.2.1 缩水甘油苯基醚、缩水甘油正丁基醚的合成 参考文献[6]方法合成缩水甘油苯基醚(PGE),环氧氯丙烷和苯酚在 K_2CO_3 作用下反应,得到无色透明液体,收率为 73.8%,折光率为 1.530 6(20 °C)(文献值^[7]:1.530 7(21 °C))。参考文献[8]方法合成缩水甘油正丁基醚(BGE),环氧氯丙烷和正丁醇在 NaOH 溶液和四丁基溴化铵作用下反应,得到无色透明液体,收率为 66.8%,折光率为 1.420 1(20 °C)(文献值^[7]:1.420)。

1.2.2 缩水甘油苯基醚-缩水甘油正丁基醚共聚物的制备 将不同比例(见表 1)的单体 PGE、BGE 加入反应器中搅拌,常温下加入计量的 $BF_3 \cdot Et_2O$ 后,用水浴加热到指定温度反应一定时间。本体聚合反应结束后,用适量丙酮溶解产物,并用水终止反应,再水洗至中性,分出有机层,用石油醚进行沉淀,沉淀物在减压下(80 °C, 1.33 kPa)处理 8 h 即得产物。

1.2.3 缩水甘油苯基醚-缩水甘油正丁基醚共聚物磺酸钠的制备 将 15 g 聚醚预聚体加入反应器中,水浴加热到 60 °C,搅拌下将 30 g 浓硫酸用恒压滴液漏斗逐滴加入,滴加完毕后继续保温反应 2 h。反应完毕后,将磺化产物倒入烧杯中,冰水浴冷却下用 60 mL 水稀释,然后用 NaOH 固体中和,冷却后析出大部分的 Na_2SO_4 晶体,过滤、水洗得磺酸聚醚的盐水溶液约 120 mL,然后向其中逐滴加入无水乙醇至静置后无 Na_2SO_4 晶体析出,过滤得到磺酸聚醚水溶液。对均聚磺酸聚醚直接用无水乙醇沉淀得到产物,共聚磺酸聚醚则用无水乙醇/乙醚混合溶剂进行沉淀。沉淀物先减压(80 °C, 1.33 kPa)干燥 6 h,再在 105 °C 下干燥 12 h,碾碎后得到粉末状黄色产物。

2 结果与讨论

2.1 合成与表征

2.1.1 聚醚预聚体的合成与表征 PGE 的均聚物(PPGE)、PGE 与 BGE 的共聚物(PPBGE)、BGE 的均聚物(PBGE)的组成及分子量、聚合度如表 1 所列。

图 1 给出了各聚合物的 1H NMR 图谱。图中 PPGE 的 1H NMR ($CDCl_3$), δ : 6.6 ~ 7.4 (m, arom, 5H), 3.4 ~ 4.4 (m, CH_2O , CHO, 5H); PBGE 1H NMR ($CDCl_3$), δ : 3.2 ~ 4.2 (m, CH_2O , CHO, 7H), 0.8 ~ 1.7 (m, CH_2 , CH_3 , 7H); PPBGE2 1H NMR ($CDCl_3$), δ : 6.6 ~ 7.4 (m, arom, 5H $\times$ 0.575), 3.2 ~ 4.4 (m, CH_2O , CHO, 5H $\times$ 0.575 + 7H $\times$ 0.425), 0.7 ~ 1.7 (m, CH_2 , CH_3 , 7H $\times$ 0.425)。共聚聚醚的组成是根据 PPBGE 分子中苯环上 H 和不与氧相连的 $-CH_2-$ 、 $-CH_3$ 上 H 的峰面积定量计算得到:

$$n(PGE):n(BGE) = 7A_{\delta 6.6-7.4}:5A_{\delta 0.7-1.7}$$

由表 1 可见, PGE 均聚及共聚反应速率均比 BGE 大, 聚合物组成与投料比相近。

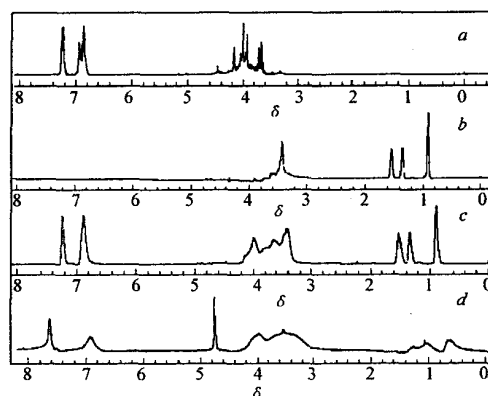


图 1 PPGE(a), PBGE(b), PPBGE2(c) 和 SPPBGE2(d) 的 1H NMR 图谱

Fig. 1 1H NMR spectra of (a) PPGE, (b) PBGE, (c) PPBGE2 and (d) SPPBGE2

表 1 PGE 和 BGE 的聚合反应结果

Table 1 Parameters of Copolymers of PGE and BGE

Polyether	$n(PGE):n(BGE)$ in feed	Reaction temp./°C	Reaction time/h	$x(BF_3)/\%$	$n(PGE):n(BGE)$ in polymer(1H NMR)	M_n (VPO)	DP	Yield/%
PPGE	100:0	80	1	3	100:0	941	6.2	86.9
PPBGE1	75:25	60	5	2	79.2:20.8	1 487	10.1	76.2
PPBGE2	50:50	60	5	2	57.5:42.5	1 376	9.6	49.8
PPBGE3	30:70	60	5	2	34.0:66.0	835	6.0	57.5
PBGE	0:100	80	5	3	0:100	443	3.3	60.0

2.1.2 磺酸聚醚的合成与表征 在 60 ℃时,PPGE、PPBGE 均处于粘流态,与 H₂SO₄形成均一体系,有利于磺化反应进行。通过控制 H₂SO₄的用量,对 PPGE、PPBGE 进行磺化,所得聚缩水甘油苯基醚磺酸钠(SPPGE)、缩水甘油苯基醚-缩水甘油正丁基醚共聚物磺酸钠(SPPBGE)的¹H NMR 和 IR 表征结果分别如图 1 和表 2 所示。

表 2 PPGE 和 PPBGE 磺化的结果
Table 2 Sulfonation of PPGE and PPBGE

Sulfonated polyether	$\alpha(\text{BGE})/\%$ (in polymer)	$S/\%$ (¹ H NMR)	Number of $-\text{SO}_3^-$ per unit
SPPGE	0	168.8	1.688
SPPBGE1	20.8	164.3	1.301
SPPBGE2	42.5	221.7	1.268
SPPBGE3	66.0	259.3	0.882

在磺酸聚醚的 IR 图谱中,1 188、1 037 和 619 cm⁻¹处出现—SO₃⁻基团的特征吸收峰,结合¹H NMR 图谱(如图 1 中 SPPBGE2)中苯环上 H 的峰形、峰面积发生的变化,说明苯环上已连接了—SO₃⁻基团。表 2 中的磺化度(S)由¹H NMR 图谱中各 H 的峰面积定量计算得到:

$$S = 5 - 5A_{\delta 6.5-7.8} / (A_{\delta 3.0-4.4} - A_{\delta 0.4-1.7})$$

磺酸聚醚中平均每一链节含—SO₃⁻基的个数是根据磺酸聚醚中 BGE 单元含量及苯环的磺化度计算得到。由表 2 可见,磺化反应中聚醚和 H₂SO₄的质量相同时,BGE 单元含量高的聚醚生成的磺酸聚醚的磺化度也高,这是因为参与反应的苯环的量减少,但每一链节含—SO₃⁻基的平均数仍随 BGE 单元含量增加而减小。

2.2 磺酸聚醚水溶液的表面活性

2.2.1 动态表面张力 4 种质量浓度为 1.5 g/L 磺酸聚醚水溶液的动态表面张力(DST)测试结果表明,表面张力达到平衡需约 2 h。根据 t 为 3 min 和 2 h 时的表面张力 γ_t 求得相应的表面压 Γ_1 、 Γ_2 ($\Gamma = \gamma_{\text{H}_2\text{O}} - \gamma_t$)及 Γ_1 与 Γ_2 的比值,结果列于表 3。表中可见, Γ_1 、 Γ_2 值和 Γ_1/Γ_2 值均随着磺酸聚醚中每一链节所含—SO₃⁻基团平均数的减小而增大。 Γ_1 、 Γ_2 值越大,说明表面活性越高, Γ_1/Γ_2 值越大,说明动态表面张力下降速率越快。因此,随着磺酸聚醚中 BGE 含量的增加,—SO₃⁻基团含量减少,磺酸聚醚动态表面活性增强。这是因为磺酸聚醚的分子量大、在溶液中构象复杂,分子扩散困难,而且扩散到次表面层的分子必须经过复杂的构型调整后才能被吸附,导致表面张力达到平衡需要很长时间^[9,10]。随—SO₃⁻基团含量的减少,磺酸聚醚的亲油性增强,表面吸附能力增加,同时减少了表面吸附层分子间的相互排斥作用,使吸附势垒降低、吸附速率增大,动态表面张力下降速率增加;而且—SO₃⁻基团含量的减少使表面吸附层分子排列更加紧密,表面张力下降更多。

表 3 4 种磺酸聚醚的动态表面张力数据
Table 3 DST data of the sulfonated polyethers

	$\Gamma_1/(\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})$	$\Gamma_2/(\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})$	Γ_1/Γ_2
SPPGE	7.43	10.84	0.69
SPPBGE1	3.28	7.11	0.46
SPPBGE2	14.58	19.9	0.73
SPPBGE3	27.68	30.46	0.91

2.2.2 表面张力和临界胶束浓度 由于磺酸聚醚具有显著的表面张力时间效应,每一浓度(c)下的表面张力(γ)均在表面老化 2 h 后测定。 γ 先随 c 的增大而直线下降,达某一浓度后, γ 缓慢下降直至恒定,这一浓度即为临界胶束浓度 cmc。由 4 种磺酸聚醚的表面张力-浓度(γ - c)曲线得到的 cmc、cmc 时的表面张力 γ_{cmc} 及最低表面张力 γ_{min} 列于表 4。表中可见,不同组成磺酸聚醚的 γ_{cmc} 、cmc 表现出很大的差别,说明磺酸聚醚的结构对其 γ_{cmc} 、cmc 有很大影响。由表 4 可见,不同组成磺酸聚醚溶液的 γ_{min} 在 48 ~ 32 mN/m 之间,说明磺酸聚醚的表面活性变化范围很宽,适当调节分子结构可制得不同表面活性的

磺酸聚醚型高分子表面活性剂。

表 4 4 种磺酸聚醚 cmc 和 γ 数据
Table 4 cmc and γ value of the sulfonated polyethers

	cmc/(mg · L ⁻¹)	γ_{cmc} /(mN · m ⁻¹)	γ_{min} /(mN · m ⁻¹)
SPPGE	1 346	57.9	47.77
SPPBGE1	1 400	59.4	47.2
SPPBGE2	1 175	51.93	38.16
SPPBGE3	780	40.15	32.05

磺酸聚醚分子为梳形结构,主链为亲水性的醚链,磺酸基团沿主链无规分布,而且支链较短,相互之间不会缠结^[11],因而难以形成单分子胶束,具备向表面迁移吸附的能力。当磺酸聚醚中每一链节所含—SO₃⁻基团平均数减少时,分子亲油性增加,cmc 降低,而且表面吸附层分子间的静电排斥作用减小,分子排列更加紧密,从而表面张力降低得更多。cmc 以后,表面张力仍缓慢下降,这是因为溶液表面虽已被磺酸聚醚分子占满,但排列并不紧密,随着溶液浓度增大,大分子构象发生变化,可使表面吸附层分子排列更加紧密,导致表面张力继续下降,这种由构象调整引起的表面张力下降速率显然要低于由分子吸附引起的表面张力下降速率。

2.3 胶束形态

图 2 给出了质量浓度为 0.59、1.19、2.38 和 4.76 g/L SPPGE 溶液的 TEM 照片。图中可见,当浓度远小于 cmc 时,TEM 照片上出现大黑斑(图 2a),而当浓度接近或高于 cmc 时,TEM 照片上出现各种不同形态的大小粒子(图 2b、2c、2d),其中小粒子的粒径为 10 nm 左右,是由磺酸聚醚分子聚集形成的初级胶束;中等大小及大粒子的粒径可达几百纳米,它们并不是单一的胶束,而是由初级胶束逐步聚集形成的更高级的胶束聚集体。而且,胶束形态随溶液浓度的不同而发生变化:在低浓度下(图 2b),粒子基本呈球形,大粒子中的小粒子彼此分离,浓度增大后(图 2c、2d),中等大小的粒子变成狭长的片状,大粒

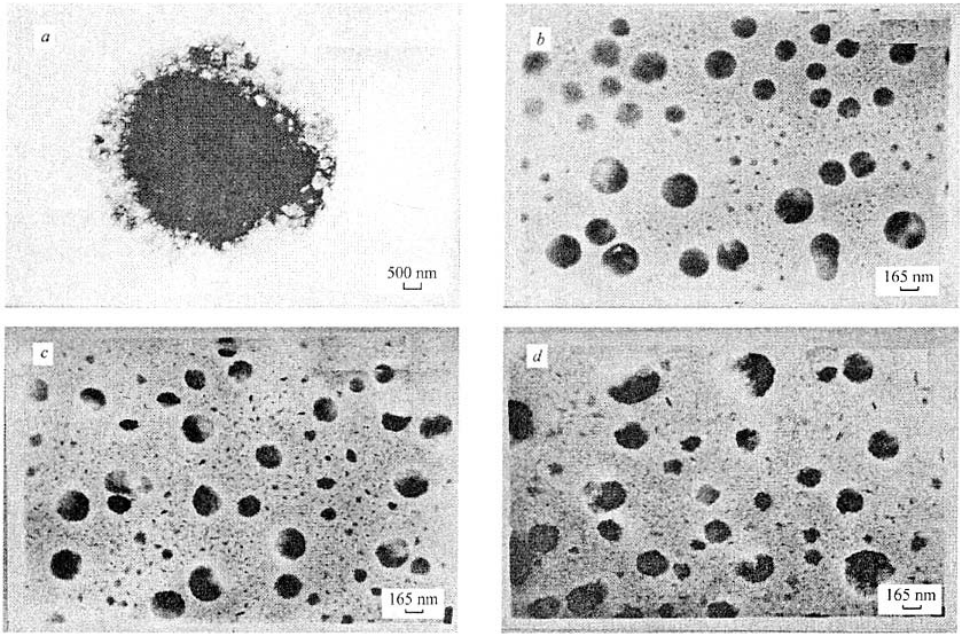


图 2 不同浓度 SPPGE 溶液的 TEM 照片
Fig. 2 Transmission electron micrographs of micelle of SPPGE at different concentration
 $c(\text{SPPGE})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$; a. 0.59; b. 1.19; c. 2.38; d. 4.76

子多呈不规则的球形或半月形,大粒子中的小粒子彼此粘连在一起。

由此可推测胶束的形成机理:由于磺酸聚醚分子呈多支链形,单个分子在聚集成初级胶束时,只是其中的部分支链或链节参与形成胶束,而其它支链或链节以“尾巴”或“线圈”的形式连接在胶束表面,这些“尾巴”或“线圈”间亦可相互作用,导致初级胶束间相互聚集形成二级胶束聚集体^[12],初级胶束、二级胶束彼此间又可相互作用,依次类推,从而形成更高级别的胶束聚集体。而且,低浓度时“尾巴”或“线圈”上的磺酸基团存在强烈的静电排斥力,致使小粒子不能彼此靠近;浓度增大后,磺酸聚醚分子发生蜷曲,磺酸基团极性减弱,致使小粒子可彼此靠近,在粒子聚并过程中胶束形态也发生了一定的变化。

图3给出了质量浓度为4.76 g/L SPPBGE1、SPPBGE2、SPPBGE3溶液的TEM照片。图中可见,其中均存在大、中等大小、小粒子,不同组成磺酸聚醚所形成的大粒子的形态存在显著差别:SPPGE的大粒子呈不规则的球形或椭球形(图2d),SPPBGE1的大粒子多呈空心结构(图3a),SPPBGE2的大粒子呈规则的球形(图3b),SPPBGE3则形成大片疏松的树枝状结构(图3d)。而且,随着磺酸聚醚中BGE含量的增加,大粒子尺寸增大。

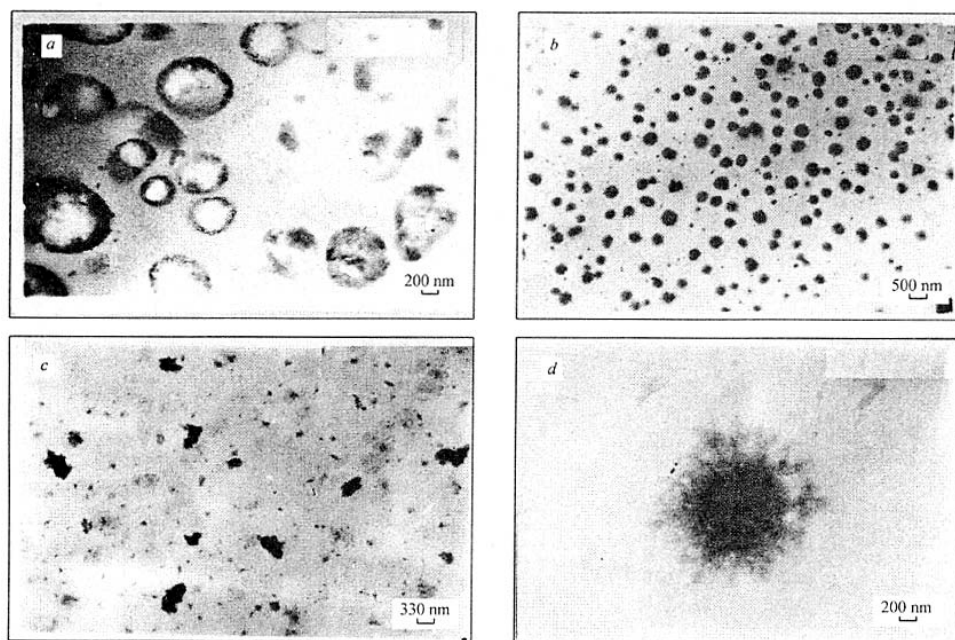


图3 4.76 g/L的SPPBGE1、SPPBGE2和SPPBGE3溶液TEM照片

Fig.3 Transmission electron micrographs of micelle of (a)SPPBGE1, (b)SPPBGE2 and (c,d)SPPBGE3 at 4.76 g/L

因此,更高级别胶束的形成是“尾巴”或“线圈”相互作用的结果。当磺酸聚醚中BGE含量增加时,单个分子的亲油性增强,“尾巴”或“线圈”中BGE含量亦增加,相互作用增强,因而胶束间更易聚集形成高级别的聚集体;同时由于分子两亲性和构型的变化,导致在粒子聚并过程中形成不同形态的聚集体。

参 考 文 献

- 1 William F T, Thomas H J. US 2 861 101[P], 1958
- 2 Bolto B A, Jackson M B, Vickers L J. *Reactive Polym, Ion Exch, Sorbents*[J], 1986, 4(3):181
- 3 HU Xiao-Bin(胡晓斌), LIU Yi-Feng(刘逸枫), ZHU Hong-Jun(朱红军). *Chin J Appl Chem(应用化学)*[J], 2005, 22(1):111
- 4 Mitsuo Kinoshita. *Cement Concrete*[J], 1997, 608:12
- 5 Yamada K, Takahashi T. *Cement Conc Res*[J], 2000, 30:197

- 6 Liu Z Z, Chen H C, Cao S L, *et al.* *Synth Commun*[J], 1994, 24(6):833
- 7 ZHANG Si-Gui(章思规). *Technical Handbook of Refined Organic Compounds*(精细有机化学品技术手册)[M]. Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1992:1 082
- 8 LIANG Ping-Hui(梁平辉). *Liaoning Chem Ind*(辽宁化工)[J], 1995, (3):15
- 9 Nahrinbauer I. *J Colloid Interf Sci*[J], 1995, 176:318
- 10 LI Ben-Gang(李本刚), CHEN Zheng-Guo(陈正国). *Prog Chem*(化学进展)[J], 2005, 17(2):233
- 11 Antoun S, Gohy J-F, JeroÅme R. *Polymer*[J], 2001, (42):3 641
- 12 YUAN Jian-Jun(袁建军), YANG Zi-Gang(杨子刚), CHENG Shi-Yuan(程时远), *et al.* *Chem J Chin Univ*(高等学校化学学报)[J], 2004, 25(1):166

Synthesis and Surface Activity of SPPBGE

LI Ben-Gang, CHEN Zheng-Guo*, GAO Qing, WANG Hai-Ping, LI Xiao-Qin
(Faculty of Chemistry and Material Science, Hubei University, The Hubei Province
Key Laboratory of Polymer Materials, Wuhan 430062)

Abstract Four sodium poly(phenyl glycidyl ether)-co-poly(butyl glycidyl ether) sulfonates(SPPBGE) were synthesized *via* the sulfonation of the polyether with sulfuric acid. The molecular structure of SPPBGE can be controlled by adjusting the constituent of polyether and sulfonation degree of its pendant phenyl. Dynamic surface tensions of SPPBGE water solutions were measured *via* the plate method, the result shows that the dynamic surface activity increases with increasing butyl glycidyl ether content in SPPBGE. Critic micell concentrations and minimum surface tensions were determined *via* surface tension measurement, they are in the ranges of 1 400 ~ 780 mg/L and 47. 77 ~ 32. 05 mN/m respectively, and they decrease with increasing butyl glycidyl ether content in SPPBGE. Micell morphologies of SPPBGE in water were observed with TEM, they change with the concentration and molecular structure.

Keywords sodium poly(phenyl glycidyl ether)-co-poly(butyl glycidyl ether) sulfonate, synthesis, surface activity, micell