

DEAEMA-co-SVS 聚合物的制备与 CO₂ 开关性能

王金晶¹, 田俐^{2*}, 郭珍², 罗奇², 刘强²

(1. 湖南科技大学 化学化工学院, 湖南 湘潭 411201;

2. 湖南科技大学 材料科学与工程学院, 湖南 湘潭 411201)

摘要:以甲基丙烯酸二乙氨基乙酯(DEAEMA)和乙烯基磺酸钠(SVS)作为单体通过自由基聚合的方法合成了一种新型的 CO₂ 开关的高分子表面活性剂:聚(甲基丙烯酸二乙氨基乙酯-co-乙烯基磺酸钠),命名为聚(DEAEMA-co-SVS).通过表面张力和界面张力的测量研究了该物质的表面活性及 CO₂ 开关性能,并探究了该物质的 CO₂ 开关机理.研究表明:该聚合物能有效的将水的表面张力降低至 37.279 mN/m,将甲苯/水的界面张力降至 4.9 mN/m;聚合物水溶液在通入 CO₂ 时,叔胺基团在 CO₂ 的作用下发生了质子化作用,形成了大量的季铵盐,溶液由乳白色变为澄清态,并且其表面张力明显升高(42.636 mN/m);在 60 °C 下通入 N₂,叔胺基团失去质子化,溶液变回原始状态.将聚合物水溶液和甲苯混合能形成稳定的乳液,且该乳液能在通入或去除 CO₂ 时实现破乳和再乳化;甲苯的量不同均可以形成稳定的乳液并在通入 CO₂ 后破乳;聚合物水溶液浓度低于 0.25 wt% 时,形成的乳液不稳定.

关键词:CO₂ 开关性;表面活性剂;高分子;乳液

中图分类号:O632.63

文献标志码:A

文章编号:1672-9102(2018)02-0077-07

Synthesis and CO₂ -switching Performance of Poly(DEAEMA-co-SVS) Surfactant

Wang Jinjing¹, Tian Li², Guo Zhen², Luo Qi², Liu Qiang²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China;

2. School of material science and Engineering, University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China)

Abstract: A new CO₂ -switchable polymer surfactant Poly (N, N -Diethylaminoethyl methacrylate - co - sodium vinylsulfonate) (abbreviated as Poly(DEAEMA-co-SVS)) was synthesized by N, N -Diethylaminoethyl methacrylate (DEAEMA) and sodium vinylsulfonate (SVS) via their free radical polymerization. The surface activity, CO₂ response and its mechanism of the material were assessed by evaluation of its surface tension and interfacial tension. The results show that the polymer effectively reduced the surface tension of water to 37.279 mN / m, and reduced that of toluene/water to 4.9 mN/m. Bubbling CO₂ to the milky polymer aqueous solution, the tertiary amine groups in it undergo protonation under the action of CO₂, forming a large amount of quaternary ammonium salts, resulting the clarified state and its surface tension significantly increased to 42.636 mN/m. On the contrary, bubbling N₂ at 60 °C, The tertiary amine groups are deprotonated, and the polymer aqueous solution converted to its original state. Mixing the Poly(DEAEMA-co-SVS) aqueous solution with toluene, the mixture solution showed strong stability and CO₂ response. Bubbling CO₂ to or removing it from the

收稿日期:2017-02-21

基金项目:湖南省研究生科研创新资助项目(CX2016B540);教育部新世纪优秀人才支持项目(NCET-13-0784);湖南科技大学大学生科研创新计划资助项目(SYZ2016050)

* 通信作者, E-mail: ltian@hnust.edu.cn

mixture solution, its de-emulsification and re-emulsification process was observed, respectively. In addition, the mixture solution presented as a stable emulsion at varied concentration of toluene in it. However, the mixture solution showed poor stability when the concentration of Poly(DEAEMA-co-SVS) in it was lower than 0.25wt%.

Keywords: CO₂-responsive; surfactant; polymer; emulsion

乳液是一种亚稳态胶体的分散体系,可广泛应用于油漆、化妆品制造、食品加工和石油回收等领域^[1]. 对于乳液的研究主要集中在增加其稳定性方面,然而,在乳液聚合、油萃取、清洗和有机催化等方面,稳定的乳液仅被期望在某一个阶段,该阶段之后需要进行破乳.一般来说,破乳主要是通过加入破乳剂^[2-3]或利用物理技术^[4]来实现.但这些过程通常复杂且额外的添加剂可能引起环境问题.因此,越来越多的研究者开始研究可切换表面活性剂.当使用可切换表面活性剂时,乳液的稳定性可以用特定的触发手段,如pH^[5-7],光^[8-9],氧化还原^[10],磁^[11]和CO₂^[12-15]等来进行调节.相对而言,CO₂是一种良性、廉价且丰富的物质,所以更加引人注目.CO₂可以使脒基、胍基以及胺基发生质子化,生成碳酸氢盐:再通入N₂(有时需要加热),碳酸氢盐分解发生去质子化反应从而使其恢复为起始的状态^[16-18].最近发现,含有叔胺基的分子如甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEMA)和甲基丙烯酸二乙氨基乙酯(DEAEMA)及其聚合物均具有CO₂响应性能,而且这些单体廉价易得.Wetering等^[19]报道了其单体在酸性条件下易水解,但其聚合物在极端条件下也不会发生变化.然而,DEAEMA单体形成的聚合物作为乳化剂形成乳液时,其乳液需要通CO₂ 2 h才能破乳^[6].为了获得能快速CO₂响应的高分子表面活性剂,本文用具有强的亲水性能的乙烯基磺酸钠单体与具有CO₂开关性能的甲基丙烯酸二乙氨基乙酯(DEAEMA)单体进行无规共聚得到聚(甲基丙烯酸二乙氨基乙酯-co-乙烯基磺酸钠)(命名为聚(DEAEMA-co-SVS)),分析该聚合物的CO₂开关性能,探讨了该聚合物的CO₂响应机理,同时还研究其聚合物水溶液与甲苯形成的乳液的稳定性能及CO₂开关性能.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

实验仪器:JEOL JNM-ECA600 600 MHz 核磁共振谱仪;KRUS K-100 表面张力仪;NEXUS-870 傅里叶红外光谱仪;细胞粉碎机.

实验试剂:甲基丙烯酸二乙氨基乙酯(DEAEMA)(99%,萨恩化学技术(上海)有限责任公司);乙烯基磺酸钠(25%水溶液,上海晶纯生化科技股份有限公司);过硫酸铵(APS)(AR,西陇科学股份有限公司);甲苯(AR,上海晶纯生化科技股份有限公司).

1.2 聚合物的合成

称取 20 mmol 甲基丙烯酸二乙氨基乙酯,20 mmol 乙烯基磺酸钠和 2 wt% 的过硫酸铵置于干燥的 100 mL三颈烧瓶中并加入 20 mL 去离子水,搅拌并升温至 80 °C 后加入反应 6 h.所得的粗产物用透析袋(MW 3500 Da)透析 24 h 后冷冻干燥得到产物.其合成路线如图 1 所示.

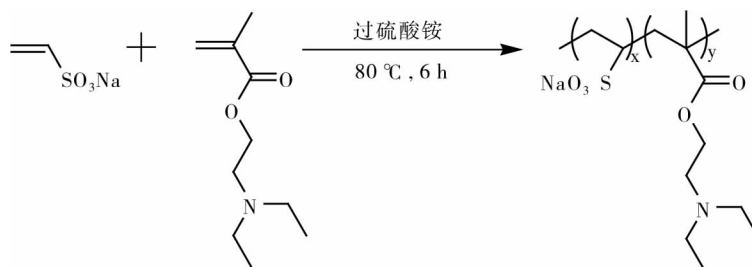


图 1 聚合物的合成路线

1.3 聚合物的表征

1.3.1 红外光谱

取少量溴化钾粉末置于研钵中,将少量聚(DEAEMA-co-SVS)水溶液滴在溴化钾粉末中混合均匀,将

品烘干后使用压片机制样.最后将样片置于傅里叶红外光谱仪中进行扫描分析.

1.3.2 ¹H NMR 的测定

取少量聚(DEAEMA-co-SVS)将其溶于氘代丙酮中,超声 1 min 后将配好的溶液置于核磁管内,利用 JNM-ECA600 核磁共振仪进行分析,得到 ¹H NMR 图谱.

1.3.3 表面张力的测定

配置 1 wt% 的聚(DEAEMA-co-SVS)水溶液,置于干净且干燥的表面张力仪配套样品槽中,用密度棒先测出溶液的密度后,用铂金环(使用前用水清洗并用酒精灯烘烤过)的升降及离开液面的瞬间来测定溶液的表面张力,每个溶液至少重复测量 5 次,取其平均值作为最终表面张力值.室温下通入 CO₂ 后的水溶液及 60 °C 下通入 N₂ 后的水溶液(降至室温)均用上述方法测得表面张力值.

1.3.4 界面张力的测定

使用拉环法测定不同浓度的聚(DEAEMA-co-SVS)水溶液与甲苯之间的界面张力.将铂金环浸入水溶液中,再在水溶液的上层加入甲苯后开始测试,当环缓慢上升至油水界面时仪器自动开始记录其界面张力值,每 60 s 记录 1 次,最终的界面张力值是读取的 10 个数值的平均值.

1.3.5 分子量的测定

将聚(DEAEMA-co-SVS)溶于水,用凝胶渗透色谱仪进行分子量及分子量分布的测量.色谱柱:Shodex OHpak SB-804 HQ, SB-806 HQ; 流动相为 0.1 mol/L 硝酸钠溶液;流速为 1 mL/min;柱温为 25 °C.

1.4 乳液的制备

将聚(DEAEMA-co-SVS)水溶液与甲苯的两相混合物在细胞粉碎机下超声乳化(450 W),其中工作时间和间隔时间均为 2 s,工作次数为 8 次.乳液在室温下储存,通过直接观察法确定乳液的稳定性.将一滴乳液滴在装有去离子水的烧杯中,观察乳液液滴的分散情况,判断乳液的类型.在乳液的小瓶中,通入 CO₂ (100 mL/min)后静置 12 h,观察乳液的分层情况:在 60 °C 下,向 CO₂ 处理过的乳液以 100 mL/min 的速率通入 N₂,并用细胞粉碎机乳化,观察乳液的变化.同时研究不同甲苯量及不同浓度聚(DEAEMA-co-SVS)水溶液对乳化和破乳的影响.

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

聚合物的红外光谱如图 2 所示.从红外光谱中可以看出,在 2 968 cm⁻¹ 附近有吸收峰,这是 N 上取代的 CH₂CH₃ 的伸缩振动吸收峰;在 1 728 cm⁻¹ 处有强的吸收峰,这是酯基中的 C=O 的振动峰;1 148 cm⁻¹ 处有强的吸收峰,这是叔胺 C-N 的伸缩振动峰;1 385 cm⁻¹ 和 1 148 cm⁻¹ 处有吸收峰,这是磺酸盐离子 R-SO₂-O- 的不对称与对称伸缩振动峰;587 cm⁻¹ 处有弱的吸收峰,这是 S-O 的伸缩振动峰.上述吸收峰的出现说明,合成物为含有磺酸基和叔氨基的二元聚合物^[20-21].

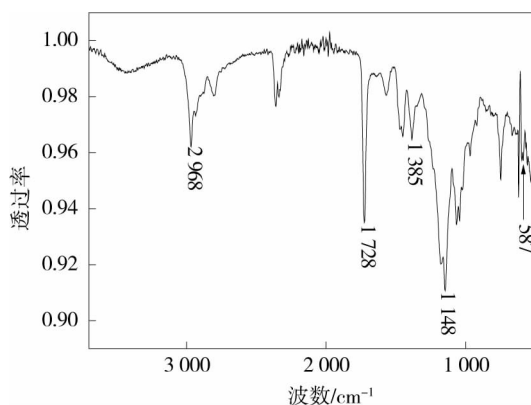


图 2 聚合物的红外光谱

2.2 ¹H NMR 分析

利用核磁共振仪测得其 ¹H NMR (600 MHz, C₃D₆O), 0.9 ~ 1.0(m, 9H, -CH₃), 1.8 ~ 2.1(m, 9H, -CH₃), 2.55(dd, H, CH₂), 2.75(t, H, CH₂), 4.00(t, H, CH₂).

2.3 分子量大小及分布

凝胶渗透色谱结果显示该物质为高分子化合物,其数均分子量为 3.847×10^3 , 均重分子量为 3.857×10^3 , Z 均分子量为 3.867×10^3 .其分子量分布为 3 500 ~ 3 700 (52.35%); 3 700 ~ 4 000 (19.18%); 4 000 ~ 4 500 (28.46%).

2.4 聚(DEAEMA-co-SVS)的开关性能研究

聚(DEAEMA-co-SVS)水溶液(1 wt%)通入和去除 CO₂ 前后外观图及表面张力的变化图分别如图 3 和图 4 所示.在室温下,将合成的聚合物分散在水中配成 1 wt%的水溶液,如图 3 所示溶液为乳白色,说明聚合物在水中溶解性较差.测定其水溶液的表面张力为 37.279 mN/m(图 4).由此说明,该聚合物具有较强的表面活性,能明显地降低水的表面张力(74.285 mN/m).如图 3 所示,向溶液中通入 CO₂ 后,溶液由乳白色变为透明态水溶液,测得该水溶液表面张力为 42.636 mN/m, CO₂ 的加入使其表面张力明显升高,说明 CO₂ 与叔胺反应形成了亲水的季铵盐,增大了聚合物的亲水性,改变了物质本身的水油平衡从而降低了物质的表面活性.在 60 °C 向澄清态的溶液中通入 N₂ 去除 CO₂,时间为 20 min,水溶液由澄清态回到乳白色的初始状态,降温至室温后测得其表面张力也回到初始状态,说明该聚合物不仅具有 CO₂ 响应性而且该行为是可逆的.

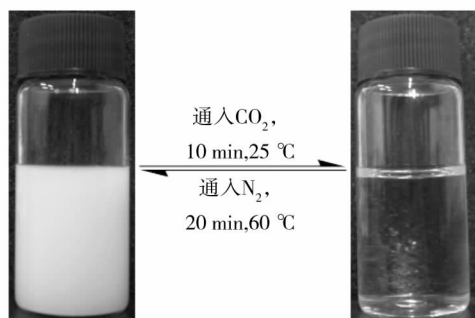


图 3 聚(DEAEMA-co-SVS)水溶液(1 wt%)通入和去除 CO₂ 前后外观

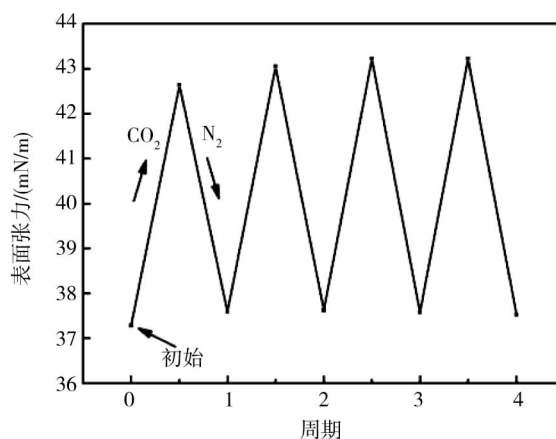


图 4 聚(DEAEMA-co-SVS)水溶液(1 wt%)通入和去除 CO₂ 前后表面张力的变化

图 5 为聚(DEAEMA-co-SVS)水溶液(1 wt%)通入和去除 CO₂ 前后 pH 值的变化.由图可知,聚合物水溶液初始 pH 值为 8.91.在室温下,向溶液中通入 CO₂ 后溶液的 pH 值变为 6.04,导致溶液 pH 值降低的原因是 CO₂ 的过量,使得水中产生了更多的 H⁺ 和 HCO₃⁻;当在 60 °C 下通入 N₂ 去除 CO₂,待溶液降温至室温后,测得该水溶液的 pH 值变回接近初始值.通过对该溶液通入或去除 CO₂ 下的 pH 值不断循环测量可以发现,此过程循环 4 次都显示出了相同的电导率和 pH 值变化规律,说明该物质的 CO₂ 响应性能是可逆的.

由此可知,聚(DEAEMA-co-SVS)的 CO₂ 响应机理:聚(DEAEMA-co-SVS)侧链上的疏水性叔胺基团在 CO₂ 的作用下发生了质子化作用,形成了大量的季铵盐阳离子和 HCO₃⁻ 阴离子,增加了整个聚合物粒子的亲水性能,从而改变了物质的表面活性;在 60 °C 向体系中通入 N₂ 后,叔胺基团因失去质子化,形成的季铵盐阳离子变回原来的叔胺基团,从而聚合物性能恢复至初始状态.

表面活性越强的乳化剂对降低界面张力的贡献越大,油水越容易混合形成均匀的乳液.图 6 为室温下不同浓度的聚合物水溶液降低水和甲苯之间界面张力的能力,由图可知:当聚合物浓度不断增大时,界面张力大幅下降,说明该聚合物具有很强的表面活性,能有效的降低油水界面张力,为形成稳定的乳液提供了可能;当浓度大于 0.2 wt%时,其界面张力值维持在 4.9 mN/m 左右,说明该聚合物在较低浓度时就具有较强的表面活性,能明显的降低界面张力;过量的表面活性剂不能有效地分布在油水界面上,所以不具有增强降低界面张力的能力.

2.5 聚(DEAEMA-co-SVS)的乳化性能研究

根据上述结果,聚(DEAEMA-co-SVS)为 CO₂ 开关型高分子,且具有很强的表面和界面活性.因此,将此聚合物作为唯一乳化剂研究其乳液稳定性及 CO₂ 响应破乳的能力.如图 7 为聚(DEAEMA-co-SVS)水溶液与甲苯形成的乳液图,用质量比为 1 : 2 的甲苯和聚合物水溶液(1 wt%)制备乳液(图 7b),取一滴已得到的乳液滴入清水中,发现乳液滴迅速分散,说明乳液为 O/W 型.然后,将乳液在室温下放置 3 周,乳液

未出现任何变化(图 7a),该聚合物作为乳化剂能形成很稳定的乳液.向乳液中通入 CO₂ 30 min 后,乳液快速破乳发生油水分离,上层为澄清的甲苯(图 7c).说明通入 CO₂ 后,聚合物表面活性的降低使其无法与甲苯形成稳定的乳液:在 60 °C 下通入 N₂ 后,聚合物能再次与甲苯发生乳化,形成稳定的乳液(图 7d),由此可知,该聚合物水溶液与甲苯形成的乳液为 CO₂ 开关型乳液.

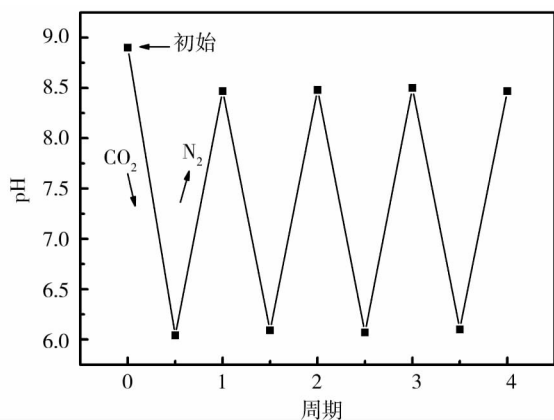


图 5 聚(DEAEMA-co-SVS)水溶液(1 wt%)通入和去除 CO₂ 前后 pH 的变化

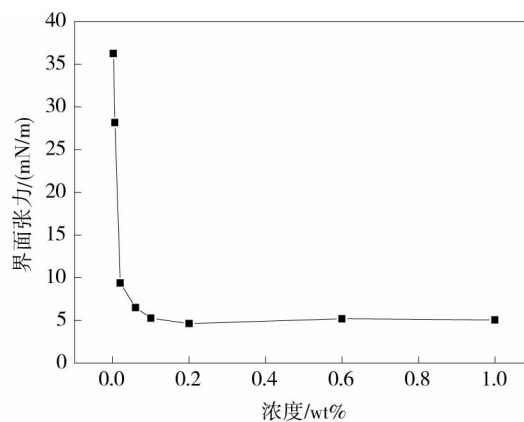


图 6 不同浓度的聚(DEAEMA-co-SVS)水溶液与甲苯的界面张力的变化曲线

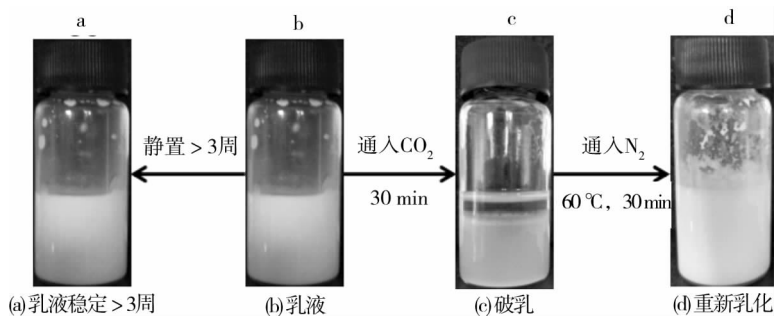


图 7 聚(DEAEMA-co-SVS)水溶液与甲苯形成的乳液

探究甲苯的量对乳液稳定性及通入 CO₂ 后乳液失去稳定性的影响,将不同比例的甲苯与聚合物水溶液混合,如图 8 所示,不同量的甲苯都能形成稳定的乳液.当向稳定的乳液中通入 CO₂ 后,乳液也可以快速破乳,实现油水分离,说明乳液的破乳与甲苯的加入量无关.



图 8 不同比例甲苯:聚(DEAEMA-co-SVS)水溶液(1 wt%)形成的乳液及其破乳

图9为不同浓度的聚(DEAEMA-co-SVS)水溶液的乳液,由图可以看出,随着聚合物浓度的增加,乳液的稳定性逐渐增强.当聚合物的浓度大于0.25 wt%时,均能形成稳定的乳液.将不同浓度的乳液通入CO₂后,所有乳液均能快速破乳,实现油水分离.该现象表明,此聚合物具有较强的表面活性,在较低浓度下也能与甲苯形成稳定的乳液,这与界面张力的测量结果是一致的.

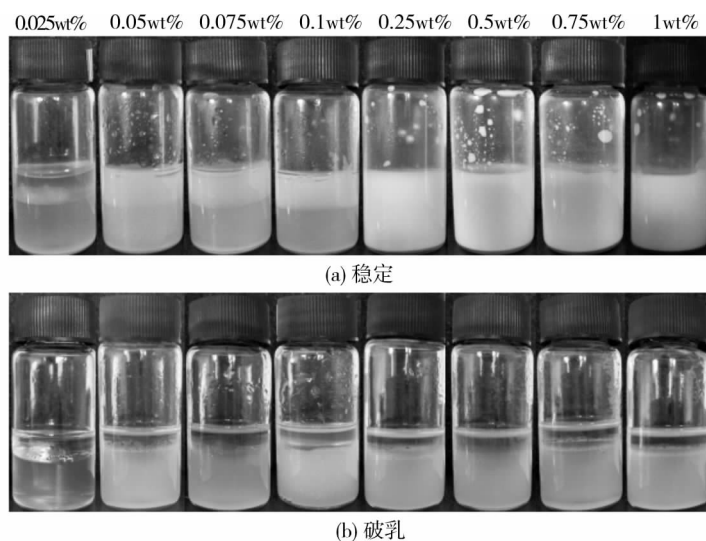


图9 不同浓度的聚(DEAEMA-co-SVS)水溶液对乳液的影响

3 结论

1) CO₂ 开关型高分子表面活性剂聚(DEAEMA-co-SVS)能有效地降低水的表面张力和甲苯/水的界面张力.

2) 聚(DEAEMA-co-SVS)能对CO₂做出开关型响应且该开关性能是可循环的.

3) 聚(DEAEMA-co-SVS)侧链上的叔胺基团在CO₂的作用下发生了质子化作用,形成了大量的季铵盐,当向体系中通入N₂后,叔胺基团失去质子化,聚(DEAEMA-co-SVS)恢复为初始状态:聚(DEAEMA-co-SVS)水溶液与甲苯可形成稳定且灵敏的CO₂开关型乳液.

参考文献:

- [1] Leal-Calderon F, Bibette J, Schmitt V. Emulsion Science[M]. New York :Springer, 2007.
- [2] Fortuny M, Oliveira C B Z, Melo R L F V, et al. Effect of Salinity, Temperature, Water Content, and pH on the Microwave Demulsification of Crude Oil Emulsions[J]. Energy & Fuels, 2007, 21(3):1358-1364.
- [3] Feng X, Mussone P, Gao S, et al. Mechanistic Study on Demulsification of Water-in-Diluted Bitumen Emulsions by Ethylcellulose[J]. Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids, 2010, 26(5):3050-3057.
- [4] Pensini E, Harbottle D, Fan Y, et al. Demulsification Mechanism of Asphaltene-Stabilized Water-in-Oil Emulsions by a Polymeric Ethylene Oxide-Propylene Oxide Demulsifier[J]. Energy & Fuels, 2014, 28(11):6760-6771.
- [5] Feng Y, Chu Z. pH-Tunable wormlike micelles based on an ultra-long-chain "pseudo" gemini surfactant[J]. Soft Matter, 2015, 11(23):4614.
- [6] Morse A J, Armes S P, Thompson K L, et al. Novel Pickering emulsifiers based on pH-responsive poly(2-(diethylamino) ethyl methacrylate) latexes[J]. Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids, 2013, 29(18):5466-5475.
- [7] Jiang Z, Li X, Yang G, et al. pH-responsive surface activity and solubilization with novel pyrrolidone-based Gemini surfactants[J]. Langmuir, 2012, 28(18):7174-7181.
- [8] Karthaus O, Shimomura M, Hioki M, et al. Reversible Photomorphism in Surface Monolayers[J]. Journal of American Chemical Society, 1996, 118(38):9174-9175.
- [9] Takahashi Y, Fukuyasu K, Horiuchi T, et al. Photoinduced demulsification of emulsions using a photoresponsive gemini

- surfactant[J]. *Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids*, 2013, 30(1):41-47.
- [10] Tsuchiya K, Orihara Y, Kondo Y, et al. Control of Viscoelasticity Using Redox Reaction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(39):12282-12283.
- [11] Brown P, Khan A M, Armstrong J P K, et al. Magnetizing DNA and Proteins Using Responsive Surfactants[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(46):6244-6247.
- [12] Qian Y, Zhang Q, Qiu X, et al. CO₂-responsive diethylaminoethyl-modified lignin nanoparticles and their application as surfactant for CO₂/N₂-switchable Pickering emulsions[J]. *Green Chemistry*, 2014, 16(12):4963-4968.
- [13] Liu Y, Jessop P G, Cunningham M, et al. Switchable surfactants[J]. *Science*, 2006, 313(5789):958-960.
- [14] Zhang Y, Zhang Y, Wang C, et al. CO₂-Responsive microemulsion: reversible switching from an apparent single phase to near-complete phase separation[J]. *Green Chemistry*, 2015, 18(2):392-396.
- [15] Jessop P G, Mercer S M, Heldebrant D J. CO₂-Triggered Switchable Solvents, Surfactants, and Other Materials[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(6):7240-7253.
- [16] 王九霞, 苏鑫, 冯玉军. CO₂ 开关型溶剂、溶质及表面活性剂[J]. *化学进展*, 2010, 22(11):2099-2105.
- [17] 冯岸超, 闫强, 袁金颖. CO₂ 刺激响应聚合物[J]. *化学进展*, 2012, 24(10):1995-2003.
- [18] Alshamrani A K, Vanderveen J R, Jessop P G. A guide to the selection of switchable functional groups for CO₂-switchable compounds[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(28):19276-19288.
- [19] Wetering P V D, Zuidam N J, Steenberg M J V, et al. A mechanistic study of the hydrolytic stability of poly(2-(dimethylamino) ethyl methacrylate)[J]. *Macromolecules*, 1998, 31(23):8063-8068.
- [20] Lei Z, Qian J, Fan Y, et al. A facile CO₂ switchable nanocomposite with reversible transition from sol to self healable hydrogel[J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(76):62229-62234.
- [21] Lu H, Zhou Z, Jiang J, et al. Carbon dioxide switchable polymer surfactant copolymerized with 2-(dimethylamino) ethyl methacrylate and butyl methacrylate as a heavy-oil emulsifier[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(3):41307.