

# P O L I M E R Y

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

EWA WITEK<sup>\*</sup>), ANDRZEJ KOCHANOWSKI, EDGAR BORTEL

Uniwersytet Jagielloński  
Wydział Chemii  
ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków  
witek@chemia.uj.edu.pl

## Nowy sposób syntezy hydrofobowo modyfikowanego poli(kwasu akrylowego)

A NEW METHOD OF THE SYNTHESIS OF HYDROFOBICALLY MODIFIED POLY(ACRYLIC ACID)

**Summary** — A new method of the synthesis of hydrophobically modified poly(acrylic acid) (HMPAA) (Scheme A) is based on a dissolution of initial poly(acrylic acid) (PAA) in thionyl chloride, which at temp. 60 °C reacts with COOH groups so the chloroyl groups COCl create. Chloroyl groups were subjected to partial amidation with dodecylamine and then the unreacted COCl groups were hydrolyzed to the carboxyl groups. HMPAA obtained this way contained 2.55 % of nitrogen and in aqueous solutions (0.1 M NaCl) showed, in viscometric measurements, the behavior being characteristic for amphiphilic polymers. It means the dependence  $\eta_{sp}/c = f(c)$  (Fig. 2) significantly deviates from a straight line in contrast to the initial PAA (Fig. 1). Further confirmation of an amphiphilic character of HMPAA is the decrease in surface tension of water from 72.7 mN/m (just water) to 42 mN/m (1 % solution of HMPAA), at temp. 25 °C. <sup>13</sup>C NMR spectra of PAA and HMPAA (Fig. 4 and 5) were interpreted. In HMPAA spectrum there are additional signals coming from carbon atom of CONH group and from C atoms of aliphatic chain from dodecylamine. An explanation of the differences of the courses of curves of potentiometric titration of PAA and HMPAA (Fig. 6 and 7) is also given.

**Key words:** amphiphilic polymers, hydrophobically modified poly(acrylic acid), synthesis, amphiphilicity characteristics.

POLIMERY AMFIFILOWE — OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA I ICH SYNTEZA Z POLI(KWASU AKRYLOWEGO)

rofobowych także ugrupowania hydrofilowe. Jeśli polimer o takiej budowie jest rozpuszczalny w wodzie i ma

W myśl definicji, polimery amfifilowe składają się z makrocząsteczek zawierających obok segmentów hyd-

<sup>\*</sup> Autor, do którego należy kierować ewentualną korespondencję.

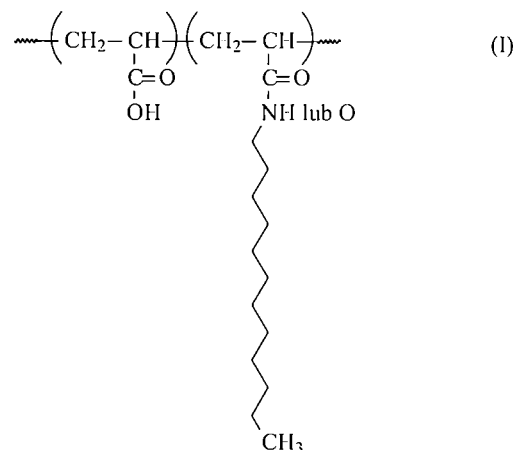
charakter środka powierzchniowo czynnego, to nazywa się go polimidyłem. Chociaż syntetyczne amfifile tego typu są znane od blisko pół wieku [1, 2], to dopiero od dwudziestu lat stały się one obiektem zainteresowań licznych dziedzin przemysłu. Zainteresowania te wynikają w głównej mierze ze specyficznych właściwości reologicznych cechujących polimery amfifilowe.

Pseudoplastyczność lub plastyczność cieczy i różnych układów zdyspergowanych, tiksotropia i utrzymywanie niskiego poziomu liczby Reynoldsa (*drag reduction*) są pożądanymi cechami w takich zastosowaniach jak np. płuczki wiertnicze, farby i lakiery, kremy, zagęszczacze i emulgatory. W tym ostatnim przypadku polimerowe związki powierzchniowo czynne zaczynają wypierać małowcząsteczkowe emulgatory z procesów polimeryzacji emulsyjnej typu O/W [3]. Znaczenie tego rodzaju polimeryzacji stale wzrasta ze względu na konieczność ograniczenia obecności rozpuszczalników organicznych w materiałach powłokowych, klejach, środkach impregnujących itp. Postęp w tej dziedzinie zarysował się właśnie w dziedzinie związków powierzchniowo czynnych. W zasadzie spełniają one swoją rolę tylko na pierwszym etapie polireakcji, po czym są raczej niepotrzebne, a nawet mogą być szkodliwe. Migrują one bowiem do granicy faz błonka/powietrze, gdzie ich fragmenty hydrofobowe wystają na zewnątrz, zaś hydrofilowe grupy funkcyjne tkwią na powierzchni błonki. Taka niejednorodna powierzchnia ztraca stabilność, staje się podatna na erozję, pęka i kruszy się.

Zjawisko to można zlikwidować, stosując w polimeryzacji emulsyjnej bądź polimer amfifilowy w postaci polimidyła, bądź też monomer powierzchniowo czynny. Wg modelowych badań autorów [3] skuteczniejsze w ogólnym działaniu są polimidyła.

Literatura na temat syntez polimerów amfifilowych rozpuszczalnych w wodzie jest już dosyć bogata [4]. Ogólnie można tutaj wyróżnić dwa podejścia. Pierwsze polega na kopolimeryzacji monomeru hydrofilowego z hydrofobowym, najlepiej z zawierającym alifatyczny łańcuch węglowodorowy o co najmniej 8 atomach C [5]. Drugie podejście opiera się na hydrofobowej modyfikacji polimeru z odpowiednimi reaktywnymi grupami funkcyjnymi podatnymi na modyfikację chemiczną. Pierwsza z metod jest trudna i wymaga pokonania wielu przeszkód, które wynikają głównie z heterofazowego charakteru takiego wyjściowego układu polimeryzacyjnego. Najczęściej stosuje się w tym przypadku polimeryzację emulsyjną, łatwiejsza jest bowiem wówczas regulacja stopnia hydrofobowości, a ten z kolei jest trudniejszy do opanowania w metodzie modyfikacji chemicznej.

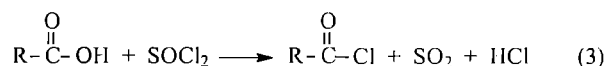
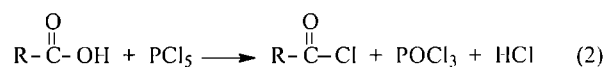
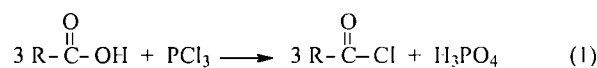
Według nowszych badań bardzo efektywnymi stabilizatorami emulsji O/W są hydrofobowo modyfikowane poli(kwasy akrylowe) (PAA) [6]. Ich synteza polega m.in. na kopolimeryzacji akrylanu alkilu lub *N*-alkiloakryloamidu z kwasem akrylowym prowadzącej do łańcuchów o następującej budowie:



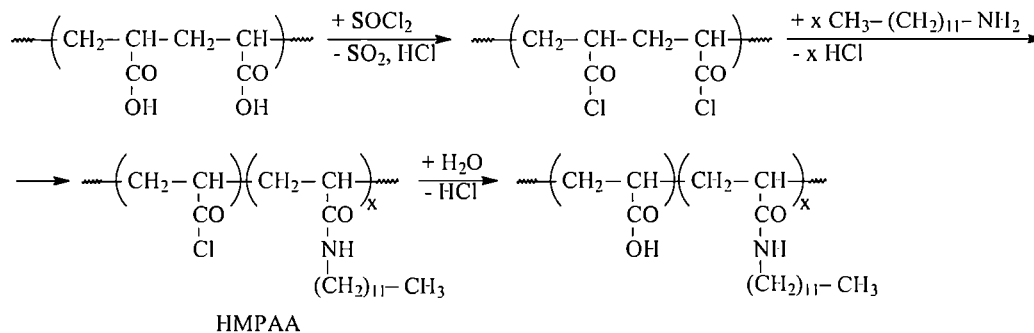
Hydrofobowy komonomer akrylanowy można otrzymać albo na drodze reakcji alkoholu lub aminy tłuszczowej z chlorkiem akryloilu, albo w wyniku odpowiednio prowadzonej reakcji Rittera [7]. Według naszych własnych doświadczeń jedna i druga droga nie jest łatwa, trudno jest bowiem całkowicie zachować wiązania podwójne. Wymaga to stosowania bardzo silnych inhibitorów, a ich usuwanie przed samą polireakcją sprawia wiele kłopotów.

Antonietti i Weissenberger [8] podeszli do tego zagadnienia stosując drugi z w.w. sposobów. Poddali oni najpierw chloroilowaniu próbki PAA o bardzo małych ciężarach cząsteczkowych (2000 oraz 5000 g/mol), a następnie przeprowadzili amidowanie grup chloroilowych tetradecyloaminą. Reakcja chloroilowania przebiegała w rozpuszczalniku (DMF) przy użyciu  $\text{PCl}_3$ . Gdyby hydrofobowo zmodyfikowany poli(kwas akrylowy) (HMPAA) miał jednocześnie spełniać dwie funkcje, tj. emulgować i zagęszczać dany układ, to pożądane byłoby wyjściowe próbki PAA o większych ciężarach cząsteczkowych. Wówczas jednak stosowanie opisanej metody jest poważnie utrudnione ze względu na znaczne ograniczenie rozpuszczalności polimeru.

W zasadzie do chloroilowania grup karboksylowych stosować można następujące reakcje:



A więc nie koniecznie należy się ograniczać do reakcji (1). W badaniach wstępnych wykazaliśmy, że najdogodniejsza do otrzymywania polimerów amfifilowych jest reakcja (3), albowiem nie wymaga ona stosowania rozpuszczalników. Chlorek tionylu rozpuszcza PAA bez względu na jego ciężar cząsteczkowy, który w tym przypadku może być nawet bardzo duży.



Schemat A. Modyfikacja poli(kwasu akrylowego) z zastosowaniem chlorku tionylu i dodecyloaminy  
 Scheme A. Modification of poly(acrylic acid) with thionyl chloride and dodecylamine

Schemat A ilustruje przebieg zastosowanej przez nas metody modyfikacji PAA, który otrzymywaliśmy na drodze polimeryzacji roztworowo-strąceniowej w toluenie.

Określiśmy szereg fizykochemicznych właściwości otrzymanego w ten sposób kopolimeru stanowiącego poli(kwas akrylowy-co-N-dodecyloakryloamid).

#### CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

##### Materialy

Kwas akrylowy cz. (Aldrich) destylowano nad Cu w strumieniu argonu pod zmniejszonym ciśnieniem; chlorek tionylu cz. (Aldrich) destylowano w strumieniu argonu (78 °C); toluen cz.d.a. (POCh Gliwice) osuszano nad zeolitem A5 i destylowano w strumieniu argonu; wodę dejonizowaną redestylowano; dodecyloaminę cz. (Aldrich), chlorek sodu cz.d.a. (POCh Gliwice) oraz nadtlenek benzoilu cz.d.a. (BPO, Fluka) stosowano bez uprzedniego przygotowania.

##### Sposób postępowania

###### Synteza poli(kwasu akrylowego)

W reaktorze zaopatrzonym w chłodnicę zwrotną, termometr i kapilarę doprowadzającą argon umieszczono 440 cm<sup>3</sup> toluenu i dodano 22,3 g kwasu akrylowego oraz 2 g nadtlenku benzoilu. Polimeryzację prowadzono w ciągu 2 h w temp. 80 °C. Wytrącony z roztworu polimer odsączono i przemyto gorącym toluenem. Po wstępnym odparowaniu na powietrzu otrzymany produkt suszono przez 5 dób w suszarce próżniowej. Rozdrobniony PAA całkowicie rozpuszczał się w wodzie. Próbkę przeznaczoną do badań poddano dodatkowo liofilizacji.

###### Otrzymanie chloroilowej pochodnej PAA

W kolbie z chłodnicą zwrotną zabezpieczoną przed dostępem powietrza za pomocą aktywowanego zeolitu A4 poli(kwas akrylowy) PAA zadano nadmiarem chlorku tionylu i mieszano intensywnie mieszadłem magne-

tycznym aż do całkowitego rozpuszczenia polimeru. Reakcję prowadzono, mieszając, w ciągu 15 h w temp. 60 °C, kiedy to nastąpiło całkowite wytrącenie poli(chlorku akryloilu) w postaci białego proszku. Nieprzereagowany chlorek tionylu usunięto na drodze destylacji pod nieco zmniejszonym ciśnieniem, po czym wprowadzono do kolby odwodniony benzen, który po wymieszaniu z osadem także oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Produkt wysuszono w suszarce próżniowej.

###### Modyfikacja poli(chlorku akryloilu) za pomocą dodecyloaminy (otrzymywanie HMPAA)

W kolbie zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną rozpuszczono w diemetyloformamidzie (DMF) taką ilość dodecyloaminy, która była równoważna 10 % mol. grup funkcyjnych zawartych w dodanym następnie poli(chlorku akryloilu). Zawartość kolby, mieszając, ogrzewano w temp. 80 °C w ciągu 8 h do zaniku zawiesiny utworzonej przez nieprzereagowaną aminę. Produkt dializowano przez 4 h w DMF, a po odparowaniu rozpuszczalnika ponownie dializowano wobec wody do zaniku jonów Cl<sup>-</sup>. Z umieszczonego w szalkach roztworu po dializie odparowano wodę w suszarce próżniowej, uzyskując przezroczyste błony. Do badań używano próbek po liofilizacji.

##### Metody oceny produktów

###### Oznaczanie ciężaru cząsteczkowego

Liczbowo średni ciężar cząsteczkowy ( $\overline{M}_n$ ) i wagowo średni ciężar cząsteczkowy ( $\overline{M}_w$ ) wyznaczono przy użyciu chromatografu GPC firmy Knauer. Jako rozpuszczalnik stosowano wodny 0,1 M roztwór NaNO<sub>3</sub>. W pomiarach wykorzystywano dwie kolumny typu „Mixed B” firmy Polymer Laboratories. Do detekcji służył detektor refraktometryczny i detektor lepkościowy typu „Viscotek”. Kalibrację przeprowadzono korzystając ze wzorców firmy Pulan. Rozkłady ciężarów cząsteczkowych określono posługując się oprogramowaniem komputerowym załączonym do detektora „Viscotek”.

### Pomiary wiskozymetryczne

Stosowano wiskozymetr kapilarny firmy Schott typu „Visco Clock VC 012”. Stężenia wyjściowe wynosiły (w wodnym roztworze 0,1 M NaCl): PAA — 1 g/100 cm<sup>3</sup>, HMPAA — 0,5 g/100 cm<sup>3</sup>. Roztwory wyjściowe sukcesywnie rozcieńczano w wiskozymetrze tym samym rozpuszczalnikiem.

### Badania reologiczne

Pomiary przeprowadzono przy użyciu rotametu „Rotovisco CR” (typ „lowshear” RV 20) firmy Haake. Stężenie PAA wynosiło 1 g/100 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O, a stężenie HMPAA 2 g/100 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O. Rotometr był sterowany programem komputerowym „Haake Rot 3.03”.

### Miareczkowanie potencjometryczne

Posłużono się automatycznym aparatem „Titroline Alpha” firmy Schott z elektrodą kombinowaną. Pomiary były sterowane programem komputerowym „Titrisoft 2.01”. Miareczkowano próbkę PAA o stężeniu 0,072 g/100 cm<sup>3</sup> oraz próbkę HMPAA o takim samym stężeniu.

### Napięcie powierzchniowe

W pomiarach posługiwano się metodą odrywania pierścienia przy użyciu aparatu „Digital-Tensiometr K10ST” firmy Krüss w temp. 25 °C, w roztworze o stężeniu 1 g/100 cm<sup>3</sup>.

### Widma <sup>13</sup>C NMR

Widma zarejestrowano za pomocą spektrometru „Bruker AMX 500” w D<sub>2</sub>O jako rozpuszczalniku (roztwory nasycone, częstotliwość 125 MHz).

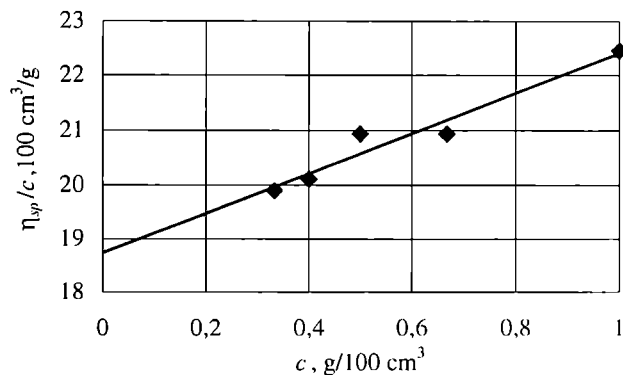
### Oznaczanie azotu

Zawartość azotu oznaczano metodą Kjeldahla.

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

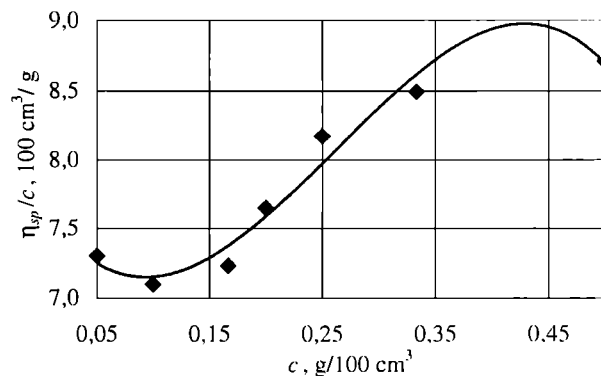
Wyjściowy PAA otrzymywany przez nas, jak już wspominaliśmy, metodą polimeryzacji rozpuszczalnikowo-strącaniowej w toulenu, ma stosunkowo wąski rozkład ciężarów cząsteczkowych (gdy uwzględnimy rodnikowy mechanizm polireakcji). Otrzymaliśmy PAA o następującej charakterystyce molekularnej:  $\overline{M}_w = 150,7 \cdot 10^3$  g/mol;  $\overline{M}_n = 75,3 \cdot 10^3$  g/mol;  $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 2,05$ ;  $[\eta] = 18,73$  (100 cm<sup>3</sup>/g).

Wartość granicznej liczby lepkościowej ( $[\eta]$ ) PAA uzyskaliśmy z prostoliniowej zależności lepkości zredukowanej ( $\eta_{sp}/c$ ) od stężenia ( $c$ ), którą tę zależność przedstawia rys. 1. Tego rodzaju zależności nie stwierdzono natomiast w przypadku hydrofobowo zmodyfikowanego PAA, czyli HMPAA. Przebieg krzywej jest tu charakterystyczny dla polimerów amfifilowych (rys. 2). Wylania się tu ogólny problem związany z wyznaczaniem ciężarów cząsteczkowych polimerów amfifilowych.



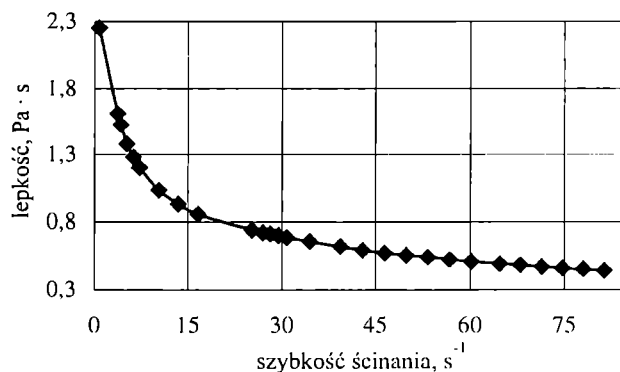
Rys. 1. Zależność lepkości zredukowanej ( $\eta_{sp}/c$ ) poli(kwasu akrylowego) (PAA) od stężenia ( $c$ ) w 0,1 M wodnym roztworze NaCl

Fig. 1. Dependence of reduced viscosity ( $\eta_{sp}/c$ ) of poly(acrylic acid) (PAA) on its concentration ( $c$ ) in 0.1 M NaCl aqueous solution



Rys. 2. Zależność lepkości zredukowanej ( $\eta_{sp}/c$ ) od stężenia ( $c$ ) hydrofobowo zmodyfikowanego PAA (HMPAA) w 0,1 M wodnym roztworze NaCl

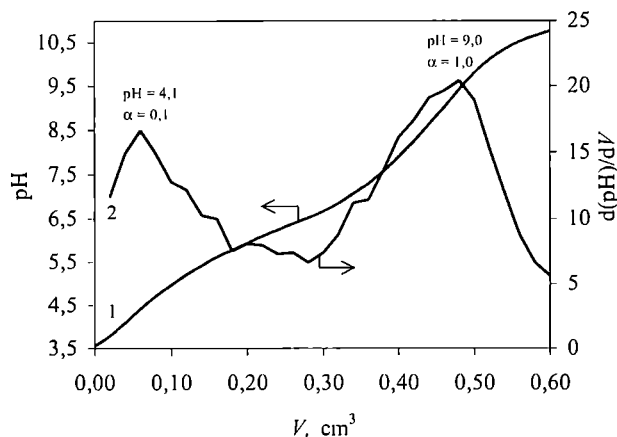
Fig. 2. Dependence of reduced viscosity ( $\eta_{sp}/c$ ) on the concentration ( $c$ ) of hydrophobically modified poly(acrylic acid) (HMPAA) in 0.1 M NaCl aqueous solution



Rys. 3. Krzywa lepkościowa HMPAA wyznaczona w wodnym roztworze o stężeniu polimeru  $c = 2$  g/100 cm<sup>3</sup>

Fig. 3. HMPAA viscosity curve determined in aqueous solution; polymer concentration  $c = 2$  g/100 cm<sup>3</sup>





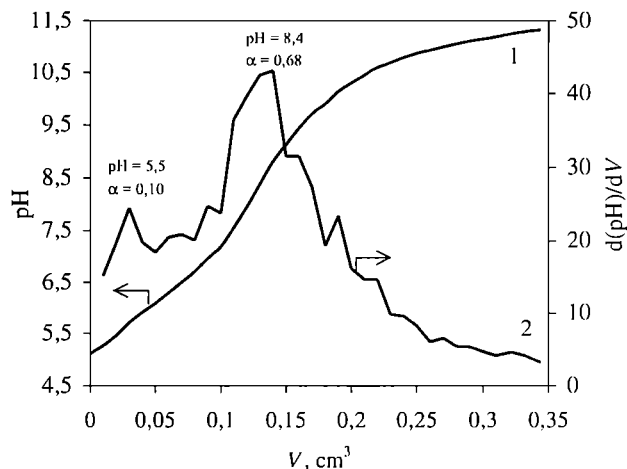
Rys. 6. Krzywa miareczkowania potencjometrycznego PAA: 1 — zależność pH od objętości ( $V$ ) titranta (0,1 M roztworu NaOH), 2 — krzywa różniczkowa podająca zależność  $dpH/dV$  od  $V$

Fig. 6. PAA potentiometric titration curve: 1 — dependence of pH on the volume of titrant (0.1 M NaOH solution), 2 — differential curve describing the dependence of  $dpH/dV$  on  $V$

$Na^+$  do wnętrza hydrofobizowanych kłębków polimerowych. Skoki na krzywej opadającej to skutek częściowej hydrolizy grup  $N$ -alokiloamidowych w obszarze tych wartości pH.

#### LITERATURA

1. Strauss U. P., Gersfeld N. L.: *J. Phys. Chem.* 1954, **58**, 747.
2. Strauss U. P., Gersfeld N. L.: *J. Phys. Chem.* 1956, **60**, 577.
3. Cochin D., Laschewsky A., Nallet F.: *Macromolecules* 1997, **30**, 2278.



Rys. 7. Krzywa miareczkowania potencjometrycznego HMPAA; oznaczenia krzywych jak na rys. 6

Fig. 7. HMPAA potentiometric titration curve (curves description as in Fig. 6)

4. Jönson B., Lindman B., Holmberg K., Kronberg B.: „Surfactants and Polymers in Aqueous Solution”, Wiley & Sons, Nowy Jork 1999, str. 337—367.
5. Gheniere G., Chachaty C., Ban B., Loucheux C.: *Macromol. Chem.* 1976, **177**, 1601.
6. Rulison C.: „Kinetics of Adsorption for Hydrophobically Modified Poly(acrylic acids) at Cyclohexane/Water Interfaces”, w pracy zbiorowej: „Water Soluble Polymers” (red. Amjad Z.), Plenum Press, Nowy Jork 1998.
7. Ritter J. J., Minieri P. P.: *J. Am. Chem. Soc.* 1998, **70**, 4045.
8. Antonietti M., Weissenberger M. C.: *Macromol. Rapid Commun.* 1997, **18**, 295.

Otrzymano 1 IV 2003 r.