



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102617792 A

(43) 申请公布日 2012.08.01

(21) 申请号 201210096494.9

(22) 申请日 2012.04.01

(71) 申请人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 130000 吉林省长春市人民大街 5625
号

(72) 发明人 安会勇 宋春雷 李文波 路瑾阁
徐昆 王丕新

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
代理人 魏晓波 逯长明

(51) Int. Cl.

C08F 220/56 (2006.01)

C08F 220/06 (2006.01)

C08F 220/60 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 6 页

(54) 发明名称

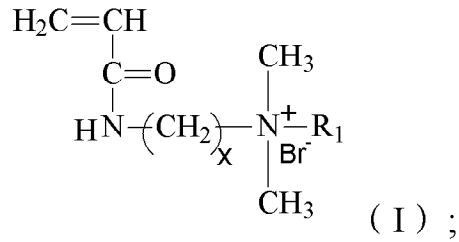
一种疏水缔合两性聚电解质及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种疏水缔合两性聚电解质的制备方法为将丙烯酰胺、丙烯酸和具有式 (I) 结构的化合物溶于水中, 得到混合溶液; 所述丙烯酸与具有式 (I) 结构的化合物的摩尔比为 1 : 0.5 ~ 1.5; 在惰性气体环境下, 所述混合溶液在水溶性引发剂作用下发生聚合反应, 得到疏水缔合两性聚电解质。本发明制备的疏水缔合两性聚电解质的正、负电荷含量相当, 其溶液性质呈反聚电解质效应, 具有良好的抗盐性能。同时, 具有式 (I) 结构的化合物具有疏水基团, 聚合时疏水基团形成物理交联, 增大了流体力学体积, 疏水作用随溶液极性增强而增强, 因此增强了疏水缔合两性聚电解质的抗盐性能。

1. 一种疏水缔合两性聚电解质的制备方法,包括以下步骤:

a) 将丙烯酰胺、丙烯酸和具有式 (I) 结构的化合物溶于水中,得到混合溶液;所述丙烯酸与具有式 (I) 结构的化合物的摩尔比为 1 : 0.5 ~ 1.5;



其中, R_1 为 C8 ~ C18 的烷基; $2 \leq x \leq 4$;

b) 在惰性气体环境下,所述步骤 a) 中的混合溶液在水溶性引发剂作用下发生聚合反应,得到疏水缔合两性聚电解质。

2. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述步骤 a) 中具有式 (I) 结构的化合物按照以下方法制备:

在惰性气体保护中,C2 ~ C4 的低级脂肪二胺和丙烯酰氯在有机溶剂中反应,得到中间产物;所述 C2 ~ C4 的低级脂肪二胺为 N,N-二甲基乙二胺,N,N-二甲基丙二胺或 N,N-二甲基丁二胺;

所述中间产物与 C8 ~ C 18 的溴代烷反应,得到具有式 (I) 结构的化合物。

3. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述步骤 a) 中丙烯酸和具有式 (I) 结构的化合物的总物质的量与丙烯酰胺的物质的量之比为 1 : 4 ~ 24。

4. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述步骤 a) 中,所述丙烯酰胺、丙烯酸和具有式 (I) 结构的化合物的总质量与所述混合溶液的质量比为 0.03 ~ 0.08 : 1。

5. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述步骤 a) 还包括调节所述混合溶液的 pH 值至 6 ~ 9。

6. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述步骤 b) 中的水溶性引发剂为偶氮二异丁咪唑啉盐酸盐、偶氮二异丁基脒盐酸盐、偶氮二氰基戊酸或偶氮二异丙基咪唑啉。

7. 根据权利要求 6 所述的制备方法,其特征在于,所述步骤 b) 中引发剂的物质的量与丙烯酰胺、丙烯酸和具有式 (I) 结构的化合物总物质的量之比为 0.0002 ~ 0.02 : 1。

8. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述步骤 b) 中聚合反应的时间为 6h ~ 24h。

9. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述步骤 b) 中聚合反应的温度为 30°C ~ 60°C。

10. 一种由权利要求 1 ~ 9 任意一项所述的制备方法制备的疏水缔合两性聚电解质。

一种疏水缔合两性聚电解质及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及聚电解质领域,特别涉及疏水缔合两性聚电解质及其制备方法。

背景技术

[0002] 高分子化合物是指由众多原子或原子团主要以共价键结合形成相对分子量在一万以上、具有重复结构单元的化合物。高分子化合物的分子结构有两种,一种为线型结构;另一种为体型结构。

[0003] 聚电解质也称高分子电解质,是一类线型或支化的水溶性高分子化合物,其结构单元上含有能电离的基团,可以天然形成也可以人工合成。聚电解质包括无机聚电解质和有机聚电解质,其中有机聚电解质按电离的基团可分为聚酸类、聚碱类和两性聚电解质。由于聚电解质具有高分子溶液的特性,因此经常被用作食品、化妆品、药物和涂料的增稠剂、分散剂、絮凝剂、乳化剂、悬浮稳定剂、胶粘剂,皮革和纺织品的整理剂,土壤改良剂,油井钻探用泥浆稳定剂,纸张增强剂,织物抗静电剂等。

[0004] 聚电解质溶液在水或低级醇中时,电离成一个聚离子和许多反离子,在聚离子周围形成静电场,使聚电解质溶液的性质与其他非离子结构的高分子溶液性质相差很多。聚电解质分子的构象对离子环境,如溶剂、温度和浓度等极其敏感。由于电荷作用,聚酸类和聚碱类的聚电解质溶液随着外界小分子电解质的加入而变化,并且绝大多数情况表现为溶液性质变差,容易出现沉淀,即聚电解质的抗盐性能较差。

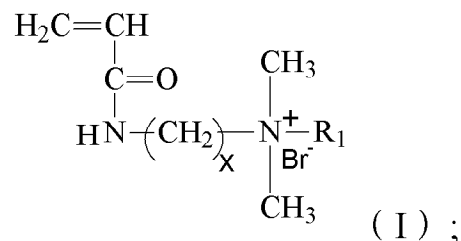
发明内容

[0005] 本发明解决的技术问题在于提供一种疏水缔合两性聚电解质,具有良好的抗盐性能。

[0006] 本发明提供了一种疏水缔合两性聚电解质的制备方法,包括以下步骤:

[0007] a) 将丙烯酰胺、丙烯酸和具有式 (I) 结构的化合物溶于水中,得到混合溶液;所述丙烯酸与具有式 (I) 结构的化合物的摩尔比为 1 : 0.5 ~ 1.5;

[0008]



[0009] 其中, R_1 为 C8 ~ C18 的烷基; $2 \leq x \leq 4$;

[0010] b) 在惰性气体环境下,所述步骤 a) 中的混合溶液在水溶性引发剂作用下发生聚合反应,得到疏水缔合两性聚电解质。

[0011] 优选的,所述步骤 a) 中具有式 (I) 结构的化合物按照以下方法制备:

[0012] 在惰性气体保护中,C2 ~ C4 的低级脂肪二胺和丙烯酰氯在有机溶剂中反应,得到

中间产物；所述 C2 ~ C4 的低级脂肪二胺为 N, N- 二甲基乙二胺, N, N- 二甲基丙二胺或 N, N- 二甲基丁二胺；

[0013] 所述中间产物与 C8 ~ C18 的溴代烷反应, 得到具有式 (I) 结构的化合物。

[0014] 优选的, 所述步骤 a) 中丙烯酸和具有式 (I) 结构的化合物的总物质的量与丙烯酰胺的物质的量之比为 1 : 4 ~ 24。

[0015] 优选的, 所述步骤 a) 中, 所述丙烯酰胺、丙烯酸和具有式 (I) 结构的化合物的总质量与所述混合溶液的质量比为 0.03 ~ 0.08 : 1。

[0016] 优选的, 所述步骤 a) 还包括调节所述混合溶液的 pH 值至 6 ~ 9。

[0017] 优选的, 所述步骤 b) 中的水溶性引发剂为偶氮二异丁咪唑啉盐酸盐、偶氮二异丁基脒盐酸盐、偶氮二氰基戊酸或偶氮二异丙基咪唑啉。

[0018] 优选的, 所述步骤 b) 中引发剂的物质的量与丙烯酰胺、丙烯酸和具有式 (I) 结构的化合物总物质的量之比为 0.0002 ~ 0.02 : 1。

[0019] 优选的, 所述步骤 b) 中聚合反应的时间为 6h ~ 24h。

[0020] 优选的, 所述步骤 b) 中聚合反应的温度为 30°C ~ 60°C。

[0021] 本发明还提供了一种由上述技术方案所述方法制备的疏水缔合两性聚电解质。

[0022] 与现有技术相比, 本发明利用丙烯酰胺、丙烯酸和具有式 (I) 结构的化合物在水溶性引发剂作用下聚合, 得到疏水缔合两性聚电解质。本发明将丙烯酸与具有式 (I) 结构的化合物以相当的物质的量参与聚合, 因此制备的疏水缔合两性聚电解质的正、负电荷含量相当, 其溶液性质呈反聚电解质效应, 具有良好的抗盐性能。同时, 具有式 (I) 结构的化合物具有疏水基团, 聚合时疏水基团形成物理交联, 增大了流体力学体积, 疏水作用随溶液极性增强而增强, 因此增强了疏水缔合两性聚电解质的抗盐性能。实验结果表明, 2g/dL 的疏水缔合两性聚电解质溶液的 NaCl 浓度为 0.1mol/L 时, 其粘度为 150 ~ 620Pa · s ; 2g/dL 的疏水缔合两性聚电解质溶液的 NaCl 浓度为 1mol/L 时, 其粘度为 160 ~ 620Pa · s。

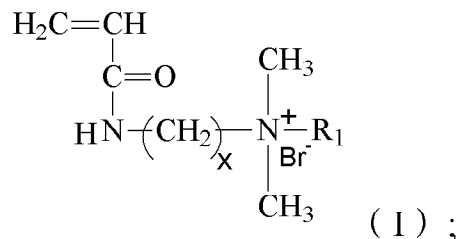
具体实施方式

[0023] 为了进一步理解本发明, 下面结合实施例对本发明优选实施方案进行描述, 但是应当理解, 这些描述只是为进一步说明本发明的特征和优点, 而不是对本发明权利要求的限制。

[0024] 本发明实施例公开了一种疏水缔合两性聚电解质的制备方法, 包括以下步骤:

[0025] a) 将丙烯酰胺、丙烯酸和具有式 (I) 结构的化合物溶于水中, 得到混合溶液; 所述丙烯酸与具有式 (I) 结构的化合物的摩尔比为 1 : 0.5 ~ 1.5 ;

[0026]



[0027] 其中, R₁ 为 C8 ~ C18 的烷基 ; 2 ≤ x ≤ 4 ;

[0028] b) 在惰性气体环境下, 所述步骤 a) 中的混合溶液在水溶性引发剂作用下发生聚

合反应,得到疏水缔合两性聚电解质。

[0029] 在本发明中,以丙烯酰胺、丙烯酸和具有式(I)结构的化合物为原料。所述具有式(I)结构的化合物是一种具有季铵盐结构的疏水阳离子化合物,具有疏水基团及反应活性;在式(I)中, R_1 为C8~C18的烷基,优选为辛基; $2 \leq x \leq 4$,优选为 $x = 2$,此时具有式(I)结构的化合物为(2-丙烯酰胺基)乙基辛烷基二甲基溴化铵。

[0030] 所述具有式(I)结构的化合物优选按照以下方法制备:

[0031] 在惰性气体保护中,C2~C4的低级脂肪二胺和丙烯酰氯在有机溶剂中反应,得到中间产物;所述C2~C4的低级脂肪二胺为N,N-二甲基乙二胺,N,N-二甲基丙二胺或N,N-二甲基丁二胺;

[0032] 所述中间产物与C8~C18的溴代烷反应得到具有式(I)结构的化合物。

[0033] 本发明在制备具有式(I)结构的化合物的过程中,首先在惰性气体保护中,C2~C4的低级脂肪二胺和丙烯酰氯在有机溶剂中反应,得到中间产物,所述C2~C4的低级脂肪二胺为N,N-二甲基乙二胺,N,N-二甲基丙二胺或N,N-二甲基丁二胺。

[0034] 为了使反应充分,C2~C4的低级脂肪二胺先溶于有机溶剂中,所述有机溶剂优选为二氯甲烷,溶解时优选在冰水浴中搅拌溶解;然后在溶有C2~C4的低级脂肪二胺的有机溶剂中加入丙烯酰氯,C2~C4的低级脂肪二胺与丙烯酰氯发生反应,本发明对所述反应的时间没有特殊限制,反应至产生呈棕黄色液体的中间产物即可;所述反应结束后,优选经过纯化处理得到中间产物,所述纯化处理优选按照以下步骤进行:

[0035] 将反应后的溶液抽滤后,用碱溶液洗涤,二氯甲烷萃取,减压抽滤,得到中间产物。

[0036] 得到中间产物后,所述中间产物与C8~C18的溴代烷反应,得到具有式(I)结构的化合物。所述反应的时间优选为36h~72h,反应温度优选为25℃~35℃。反应结束后优选经过后处理得到具有式(I)结构的化合物,所述后处理优选按照以下步骤进行:

[0037] 将反应后的产物溶于去离子水,用乙醚萃取,得到具有式(I)结构的化合物。

[0038] 在本发明步骤a)中,首先将丙烯酸、丙烯酰胺和具有式(I)结构的化合物溶于水中,得到混合溶液。所述丙烯酸与具有式(I)结构的化合物的摩尔比为1:0.5~1.5,优选为1:1。丙烯酸与具有式(I)结构的化合物的总物质的量和丙烯酰胺的物质的量之比优选为1:4~24,更优选为1:10~20。所述丙烯酰胺、丙烯酸和具有式(I)结构的化合物的总质量与所述混合溶液的质量比优选为0.03~0.08:1。所述水优选为去离子水。

[0039] 得到混合溶液后,优选的,还包括调节所述混合溶液的pH值至6~9。本发明对调节所述混合溶液的pH值的方法没有特殊限制,可以按照本领域技术人员熟知的方式进行。

[0040] 在本发明的步骤b)中,在惰性气体环境下,所述步骤a)中的混合溶液在水溶性引发剂作用下发生聚合反应,得到疏水缔合两性聚电解质。

[0041] 所述惰性气体优选为氮气或氩气。所述水溶性引发剂优选为偶氮二异丁咪唑啉盐酸盐、偶氮二异丁基脒盐酸盐、偶氮二氰基戊酸或偶氮二异丙基咪唑啉。所述水溶性引发剂的物质的量与丙烯酰胺、丙烯酸和具有式(I)结构的化合物总物质的量之比优选为0.0002~0.02:1,更优选为0.002~0.012:1。所述聚合反应的时间优选为6h~24h,更优选为10h~20h。所述聚合反应的温度优选为30℃~60℃,更优选为40℃~50℃。

[0042] 所述步骤a)中的混合溶液在水溶性引发剂作用下发生聚合反应后,得到粗产物,所述粗产物优选经过透析和丙酮沉淀,得到疏水缔合两性聚电解质。

[0043] 本发明还提供了一种由上述技术方案所述方法制备的疏水缔合两性聚电解质。

[0044] 对本发明制备的疏水缔合两性聚电解质进行抗盐性能测试,结果表明,2g/dL 的疏水缔合两性聚电解质溶液的 NaCl 浓度为 0.1mol/L 时,其粘度为 150 ~ 620Pa·s;2g/dL 的疏水缔合两性聚电解质溶液的 NaCl 浓度为 1mol/L 时,其粘度为 160 ~ 620Pa·s,由此可见,本发明制备的疏水缔合两性聚电解质具有优异的抗盐性能。

[0045] 本发明利用丙烯酰胺、丙烯酸和具有式 (I) 结构的化合物在水溶性引发剂作用下聚合,得到疏水缔合两性聚电解质。本发明将丙烯酸与具有式 (I) 结构的化合物以相当物质的量参与聚合,因此制备的疏水缔合两性聚电解质带有的正、负电荷含量相当,其溶液性质呈反聚电解质效应,具有良好的抗盐性能。同时,具有式 (I) 结构的化合物具有疏水基团,聚合时疏水基团形成物理交联,增大了流体力学体积,疏水作用随溶液极性增强而增强,因此增强了疏水缔合两性聚电解质的抗盐性能。

[0046] 为了进一步理解本发明,下面结合实施例对本发明提供的疏水缔合两性聚电解质及其制备方法进行说明,本发明的保护范围不受以下实施例的限制。

[0047] 实施例 1

[0048] 在氮气保护中,向具有冷凝水、机械搅拌器、氮气入口以及滴液漏斗的四口反应瓶中加入 100mL 二氯甲烷和 0.10mol N,N-二甲基乙二胺,冰水浴中搅拌溶解后,向装有二氯甲烷的滴液漏斗内加入 0.15mol 丙烯酰氯进行反应。反应结束后,经抽滤得到黄色液体。将黄色液体用 20wt% 的 NaOH 溶液反复洗涤,然后用二氯甲烷萃取,最后减压抽滤得到 7.80g(0.09mol)N-(2-二甲氨基乙基)丙烯酰胺。向 N-(2-二甲氨基乙基)丙烯酰胺中加入 32.50g 溴代辛烷,在 30℃ 的水浴锅中,强力搅拌反应 48h,得到粗产物。将粗产物溶于去离子水,用乙醚萃取,得到 (2-丙烯酰胺基)乙基辛烷基二甲基溴化铵,收率约为 88%。

[0049] 实施例 2

[0050] 在具有冷凝水、机械搅拌器、氮气入口以及滴液漏斗的四口反应瓶中,将 0.094mol 丙烯酰胺、0.003mol 丙烯酸和 0.003mol 实施例 1 制备的 (2-丙烯酰胺基)乙基十二烷基二甲基溴化铵溶解于 145.445mL 去离子水中,得到混合溶液。向混合溶液中滴加质量浓度为 30wt% 的 NaOH 溶液,调整混合溶液 pH 值至 8.0。

[0051] 向混合溶液中通入氮气 30min,升温至 30℃,加入 0.0001mol 偶氮二异丁咪唑啉盐酸盐,聚合反应 24h,得到产物。所述产物经透析、丙酮沉淀,得到疏水缔合两性聚电解质。

[0052] 对得到的疏水缔合两性聚电解质进行抗盐性能测试,结果表明,在 30℃、剪切速率为 10s^{-1} 时,浓度为 0.5g/dL 疏水缔合两性聚电解质溶液的表现粘度约为 100mPa·s,浓度 2g/dL 聚合物溶液的粘度约为 140Pa·s;

[0053] 2g/dL 的疏水缔合两性聚电解质溶液的 NaCl 浓度为 0.1mol/L 时,其粘度为 250Pa·s;2g/dL 的疏水缔合两性聚电解质溶液的 NaCl 浓度为 1mol/L 时,其粘度为 620Pa·s。

[0054] 实施例 3

[0055] 在具有冷凝水、机械搅拌器、氮气入口以及滴液漏斗的四口反应瓶中,将 0.048mol 丙烯酰胺、0.001mol 丙烯酸和 0.001mol 实施例 1 制备的 (2-丙烯酰胺基)乙基十二烷基二甲基溴化铵溶解于 120.765mL 去离子水中,得到混合溶液。向混合溶液中滴加质量浓度为 30wt% 的 NaOH 溶液,调整混合溶液 pH 值至 7.0。

[0056] 向混合溶液中通入氮气 30min,升温至 40℃,加入 0.0001mol 偶氮二氰基戊酸,聚合反应 12h,得到产物。所述产物经透析、丙酮沉淀,得到疏水缔合两性聚电解质。

[0057] 对得到的疏水缔合两性聚电解质进行抗盐性能测试,结果表明,在 30℃、剪切速率为 10s^{-1} 时,浓度为 0.5g/dL 疏水缔合两性聚电解质溶液的表观粘度约为 $70\text{mPa}\cdot\text{s}$,浓度 2g/dL 聚合物溶液的粘度约为 $100\text{Pa}\cdot\text{s}$;

[0058] 2g/dL 的疏水缔合两性聚电解质溶液的 NaCl 浓度为 0.1mol/L 时,其粘度为 $150\text{Pa}\cdot\text{s}$;2g/dL 的疏水缔合两性聚电解质溶液的 NaCl 浓度为 1mol/L 时,其粘度为 $400\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

[0059] 实施例 4

[0060] 在具有冷凝水、机械搅拌器、氮气入口以及滴液漏斗的四口反应瓶中,将 0.08mol 丙烯酰胺、0.01mol 丙烯酸和 0.01mol 实施例 1 制备的 (2-丙烯酰胺基) 乙基十二烷基二甲基氯化铵溶解于 121.6mL 去离子水中,得到混合溶液。向混合溶液中滴加质量浓度为 30wt% 的 NaOH 溶液,调整混合溶液 pH 值至 8.0。

[0061] 向混合溶液中通入氮气 30min,升温至 60℃,加入 0.00002mol 偶氮二氰基戊酸,聚合反应 6h,得到产物。所述产物经透析、丙酮沉淀,得到疏水缔合两性聚电解质。

[0062] 对得到的疏水缔合两性聚电解质进行抗盐性能测试,结果表明,在 30℃、剪切速率为 10s^{-1} 时,浓度为 0.5g/dL 疏水缔合两性聚电解质溶液的表观粘度约为 $50\text{mPa}\cdot\text{s}$,浓度 2g/dL 聚合物溶液的粘度约为 $65\text{Pa}\cdot\text{s}$;

[0063] 2g/dL 的疏水缔合两性聚电解质溶液的 NaCl 浓度为 0.1mol/L 时,其粘度为 $190\text{Pa}\cdot\text{s}$;2g/dL 的疏水缔合两性聚电解质溶液的 NaCl 浓度为 1mol/L 时,其粘度为 $160\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

[0064] 实施例 5

[0065] 在具有冷凝水、机械搅拌器、氮气入口以及滴液漏斗的四口反应瓶中,将 0.18mol 丙烯酰胺、0.01mol 丙烯酸和 0.01mol 实施例 1 制备的 (2-丙烯酰胺基) 乙基十二烷基二甲基氯化铵溶解于 304.95mL 去离子水中,得到混合溶液。向混合溶液中滴加质量浓度为 30wt% 的 NaOH 溶液,调整混合溶液 pH 值至 8.0。

[0066] 向混合溶液中通入氮气 30min,升温至 50℃,加入 0.0001mol 偶氮二异丙基咪唑啉,聚合反应 12h,得到产物。所述产物经透析、丙酮沉淀,得到疏水缔合两性聚电解质。

[0067] 对得到的疏水缔合两性聚电解质进行抗盐性能测试,结果表明,在 30℃、剪切速率为 10s^{-1} 时,浓度为 0.5g/dL 疏水缔合两性聚电解质溶液的表观粘度约为 $60\text{mPa}\cdot\text{s}$,浓度 2g/dL 聚合物溶液的粘度约为 $90\text{Pa}\cdot\text{s}$;

[0068] 2g/dL 的疏水缔合两性聚电解质溶液的 NaCl 浓度为 0.1mol/L 时,其粘度为 $150\text{Pa}\cdot\text{s}$;2g/dL 的疏水缔合两性聚电解质溶液的 NaCl 浓度为 1mol/L 时,其粘度为 $360\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

[0069] 以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想。应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以对本发明进行若干改进和修饰,这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。

[0070] 对所公开的实施例的上述说明,使本领域专业技术人员能够实现或使用本发明。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说将是显而易见的,本文中所定义的

一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下,在其它实施例中实现。因此,本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例,而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。