

# 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 hydrofobically 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 hydrolized 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.

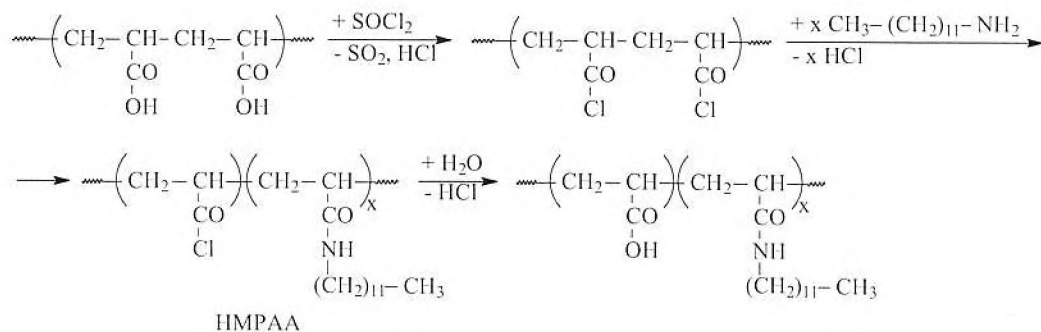
POLIMERY AMFIFILOWE — OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA I ICH SYNTEZA Z POLI(KWASU AKRYLOWEGO)

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.





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

##### Materiały

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 dimetyloformamidzie (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 „*low shear*” 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. Rotametr 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).

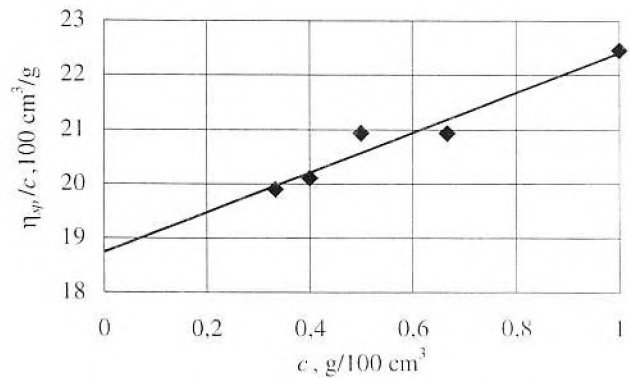
### Oznaczanie azotu

Zawartość azotu oznaczano metodą Kjeldahla.

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

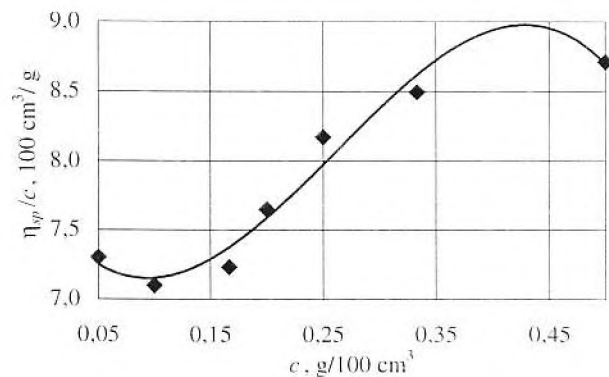
Wyjściowy PAA otrzymywany przez nas, jak już wspominaliśmy, metodą polimeryzacji rozpuszczalnikowo-strącaniowej w toulenu, ma stosunkowo wąski rozkład ciężarów cząsteczkowych (gdy uwzględnimy różnicowy mechanizm polireakcji). Otrzymaliśmy PAA o następującej charakterystyce molekularnej:  $\overline{M}_w = 150,7 \cdot 10^3$  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 to 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). Wyłania się tu ogólny problem związany z wyznaczaniem ciężarów cząsteczkowych polimerów amfifilowych.



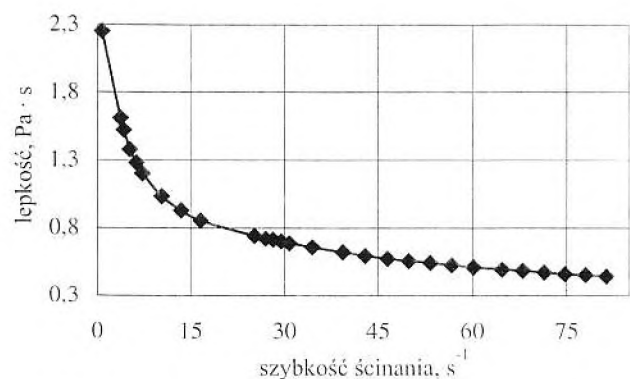
Rys. 1. Zależność lepkości zredukowanej ( $\eta_{sp}/c$ ) poli(kwasu akrylowego) (PAA) od stężenia ( $c$ ) w 0,1 M wodnym roztworze NaCl

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

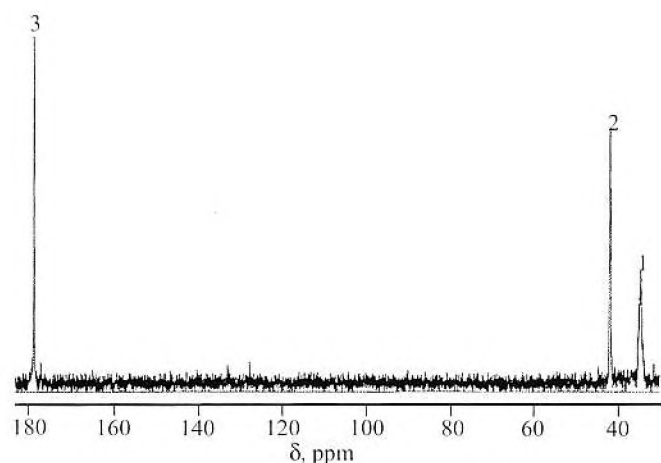


Rys. 3. Krzywa lepkościowa HMPAA wyznaczona w wodnym roztworze o stężeniu polimeru  $c = 2$  g/100 cm<sup>3</sup>

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

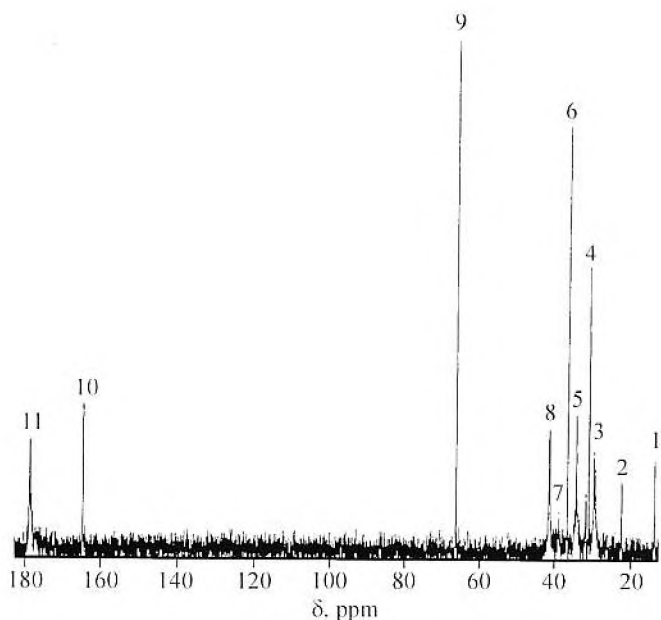
W zasadzie, wszystkie metody wymagające prostoliniowej ekstrapolacji mierzonej wielkości do stężenia zerowego są w tym przypadku nieprzydatne. Metoda GPC daje wyniki mało prawdopodobne nie tylko ze względu na brak odpowiednich wzorców, ale także z powodu efektów entalpowych. Krzywa lepkościowa (rys. 3) świadczy o silnie pseudoplastycznych właściwościach badanego HMPAA.

Napięcie powierzchniowe ( $\sigma$ ) wodnego roztworu HMPAA (stężenie 1 g/100 cm<sup>3</sup>) w temp. 25 °C wynosi 42,0 mN/m, podczas gdy woda ma w tej temperaturze



Rys. 4. Widmo <sup>13</sup>C NMR wyjściowego PAA (interpretacja — patrz tekst)

Fig. 4. <sup>13</sup>C NMR spectrum of initial PAA (interpretation — see the text)



Rys. 5. Widmo <sup>13</sup>C NMR HMPAA (interpretacja — patrz tabela 1)

Fig. 5. <sup>13</sup>C NMR spectrum of HMPAA (interpretation — see Table 1)

wartość  $\sigma = 72,7$  mN/m. To zmniejszenie napięcia powierzchniowego wody potwierdza amfifilowy charakter badanego polimeru.

HMPAA, oprócz badań reologicznych, scharakteryzowaliśmy również na podstawie analizy widma <sup>13</sup>C NMR, przebiegu krzywej miareczkowania potencjometrycznego oraz zawartości azotu wynoszącej 2,55 %. Zarówno widmo <sup>13</sup>C NMR jak i krzywą miareczkowania HMPAA porównaliśmy z odpowiednimi danymi dotyczącymi wyjściowego PAA. Zgodnie z oczekiwaniem, w widmie <sup>13</sup>C NMR występują trzy sygnały (rys. 4), które odpowiednio należy przypisać następującym atomom węgla: 1.  $\underline{\text{C}}\text{H}_2$  34,00—34,63 ppm; 2.  $\underline{\text{C}}\text{H}$  41,45—41,55 ppm; 3.  $\underline{\text{C}}\text{O}$  177,11—178,61 ppm.

Więcej sygnałów zawiera widmo HMPAA (rys. 5). W tym przypadku można je przypisać atomom występującym w obu jednostkach strukturalnych HMPAA, zgodnie ze wzorem (II):

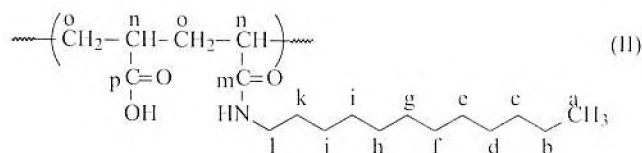


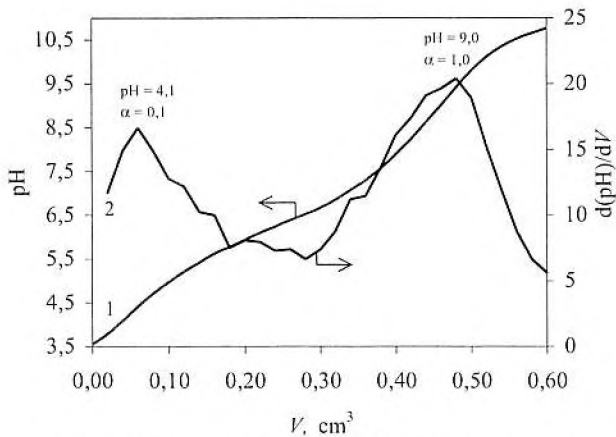
Tabela 1 zawiera interpretację widma <sup>13</sup>C NMR HMPAA.

Tabela 1. Opis widma <sup>13</sup>C NMR HMPAA (por. rys. 5)

Table 1. Description of <sup>13</sup>C NMR spectrum of HMPAA (compare Fig. 5)

Pik	Atom C we wzorze II	Charakter sygnału	$\delta$ , ppm
1	(a)	singlet	13,87
2	(b)	singlet	22,60
3	(i, j)	dublet	29,52; 29,83
4	(e, f, g, h)	dublet	31,27; 31,93
5	(o)	singlet	34,15
6	(c)	singlet	36,80
7	(k)	singlet	38,97
8	(n)	singlet	41,64
9	(l)	singlet	66,45
10	(m)	singlet	164,82
11	(p)	singlet	176,68

Widmo <sup>13</sup>C NMR HMPAA potwierdza więc obecność dwóch różnych wiązań C=O, z których jedno pochodzi z grupy karboksylowej, drugie zaś — z grupy amidowej. W widmie występują również sygnały z łańcucha alifatycznego połączonego z grupą amidową. Porównując krzywe miareczkowania potencjometrycznego PAA i HMPAA (rys. 6 i 7), zwłaszcza krzywe różniczkowe, można stwierdzić, że są one charakterystyczne dla grup karboksylowych stanowiących podstawniki łańcucha polimerowego. Przesunięcie drugiego maksimum w przypadku HMPAA w stronę niższego stopnia zobojętnienia jest spowodowane trudnościami dyfuzji jonów



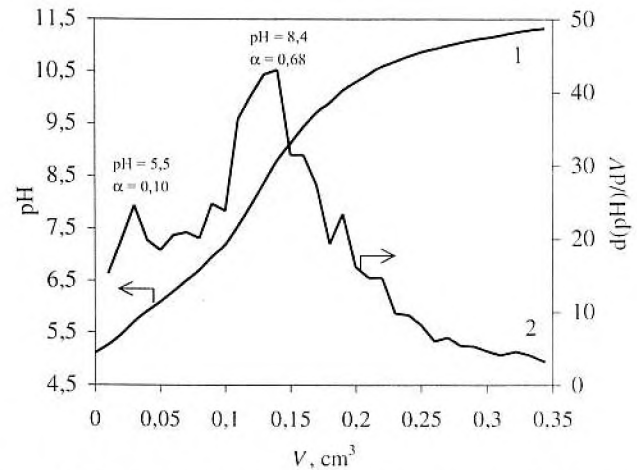
Rys. 6. Krzywa miareczkowania potencjometrycznego PAA: 1 — zależność pH od objętości ( $V$ ) titranta (0,1 M roztworu NaOH), 2 — krzywa różniczkowa podająca zależność  $dpH/dV$  od  $V$

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  $N$ -alikilamidowych 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.