

文章编号:1673-9981(2015)04-0240-05

DADMAC-AA 两性共聚物的合成及应用

李琳,雷秋芬,张利萍,徐三善,户献雷

广州天赐高新材料股份有限公司,广东 广州 510760

摘要:采用溶液聚合,以二甲基二烯丙基氯化铵(DADMAC)和丙烯酸(AA)为单体,偶氮二异丁腈盐酸盐为引发剂,异丙醇为链转移剂,合成了一种二甲基二烯丙基氯化铵-丙烯酸(DADMAC-AA)两性共聚物.研究了反应温度、链转移剂、引发剂对聚合反应的影响,制得产物的固含量为27%~29%,pH为4.2~5.2,粘度为1000~1300 cps.将自制的DADMAC-AA与国外同类产品分别用于洗发水中,该产品具有更好的干发梳理性.

关键词:二甲基二烯丙基氯化铵;丙烯酸;DADMAC-AA两性共聚物;调理剂

中图分类号:TQ316.3

文献标识码:A

发用化妆品是化妆品的一类重要产品,它包括洗发液、护发素、发膜、发胶、染发、烫发等发用洗涤、护理、修饰用品^[1].随着人们对个人护理品质量的要求不断提高和日用化学品的科技快速发展,对发用化妆品提出了更高的要求.人们不断追求具有优良清洗性能和高效调理性能的产品,这就需要在发用产品中添加调理剂^[2],以改善头发的梳理性、润滑性、柔软性、润湿性和光泽性.

常见的调理剂主要有表面活性剂调理剂、高分子聚合物调理剂、硅酮及其衍生物调理剂、蛋白质及其衍生物调理剂等^[3].聚季铵盐类^[4]产品是一类普遍使用的高分子聚合物调理剂,具有价格便宜,在配方中与表面活性剂配伍性好的特点^[5].然而现有聚季铵盐产品在配方中应用时,梳理性较差.

本文以二甲基二烯丙基氯化铵(DADMAC)和丙烯酸(AA)为主要原料,采用溶液聚合合法合成了一种二甲基二烯丙基氯化铵-丙烯酸(DADMAC-AA),并研究了其在洗发水配方中的应用,同时与国外产品进行了对比.

1 实验部分

1.1 主要试剂

丙烯酸(AR,纯度大于99%);二甲基二烯丙基氯化铵(60%水溶液);异丙醇(AR,纯度不小于99.5%);偶氮二异丁腈盐酸盐(AR);过硫酸钠(AR);氢氧化钠(AR).以上试剂均来自阿拉丁试剂(上海)有限公司.

1.2 DADMAC-AA 共聚物的合成

在装有温度计、机械搅拌器和冷凝装置的1 L五口烧瓶中,加入一定量的去离子水和DADMAC,通氮气30 min后,升至一定温度,加入一定量的异丙醇.准确称量偶氮二异丁腈盐酸盐(AIBA)溶液和AA,向五口烧瓶内滴加AIBA溶液和AA,滴加时间控制在3 h.保温反应1 h后,升温至85℃.然后向五口烧瓶内加入一定量的后处理引发剂,在85℃保温反应30 min,降温至50℃,用氢氧化钠和去离子水调节pH和固含量,以得到pH 4.2~5.2,固含量27%~29%的产物.

收稿日期:2015-11-01

作者简介:李琳(1988-),女,山东济南人,硕士,主要研究个人护理品功能材料.

1.3 测试仪器与方法

1.3.1 测试仪器

sartorius M45 微波干燥水分仪;HS-3C 型精密 pH 计;BROOKFIELD-RVT 旋转粘度计;Bruker 400M 核磁共振仪;INSTRON 3343 型拉力仪。

1.3.2 测试方法

1.3.2.1 固含量 将恒重的铝箔放入分析天平准确称量其质量,在铝盘加入(2.0±0.1)g 的样品,记录样品质量.将铝盘放入红外干燥仪中(红外干燥仪参数预先设定为 105 °C,30 min),干燥 30 min 后取出,用分析天平称出其余重.固含量 w 按照公式(1)计算。

$$w = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中: m 为样品的质量,g; m_1 为烘干后的试样和恒重铝箔的质量,g; m_2 为恒重铝箔的质量,g。

1.3.2.2 pH 值 将试样原液至于(25±1)°C 下恒温 3 h,用已校正过的 pH 计进行测定。

1.3.2.3 粘度 将试样原液至于(25±1)°C 下恒温 3 h,用粘度计测定粘度。

1.3.2.4 DADMAC 残留 准确称取 0.45~0.5 g 试样,置于 250 mL 碘量瓶中,加入 100 mL 蒸馏水,震荡至试样完全溶解.准确加入 20 mL 溴酸钾-溴化钾溶液,10 mL 盐酸水溶液,然后盖紧塞子,水封,置于暗处.加入 20 mL 碘化钾溶液,此时有大量褐色沉淀析出.用硫代硫酸钠标准溶液滴定,至沉淀物消失,且溶液呈橘红色时,加入 1~2 mL 淀粉指示剂,此时溶液显黑色,继续滴定至黑色消失时即为终点.记录滴定所耗硫代硫酸钠标准溶液的毫升数.同时做空白试验.试样残留 DADMAC 含量的质量分数 X 按照公式(2)计算。

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \times c \times 0.040375}{m} \times 100 \quad (2)$$

式(2)中, V_1 为空白试验所耗硫代硫酸钠标准溶液的体积,mL; V_2 为试样所耗硫代硫酸钠标准溶液体积,mL; c 为硫代硫酸钠标准溶液的浓度,mol/L;0.040375 为系数; m 为试验质量,g。

1.3.2.5 碳谱分析 用溶剂 D_2O 和 TMS 作内标,扫描次数 3800 次。

1.3.2.6 头发梳理测试试验 头发前处理——将头发处理为重 20 g、长 27 cm 的发束,发结上端 3 cm,发结下端 24 cm.用温度为 40 °C 的自来水处

理,重复两次,晾干.用乙醚浸泡 4 h,重复两次,晾干.将头发放在装有 5 g 十二烷基硫酸钠(K12)和自来水的 1000 mL 烧杯中,加热至 80 °C,浸泡 2 h,重复两次.用自来水冲洗,直至无泡沫。

头发用洗发水处理——称取 4 g 洗发水样品,置于头发上,用梳子梳理,至泡沫均匀,静置 5 min.用自来水冲洗头发,直至无泡沫,晾干后进行湿梳理测试.将晾干后的头发放进温度为 25 °C、湿度为 30%RH 的恒温箱中,放置 8 h,进行干梳理测试。

2 结果与讨论

2.1 反应温度的影响

反应温度的选择要综合考虑引发剂的分解效率、单体的聚合速率以及共聚单体的竞聚率,因此需要对反应温度进行优化以便获得合适粘度的共聚物.在 DADMAC 350 g,IPA 1.5 g,AA 100 g,AIBA 0.2 g 的条件下,考察了反应温度对产物的影响,实验结果列于表 1。

表 1 反应温度对聚合反应的影响

Table 1 Effects of temperature on the polymerization reaction

实验编号	温度/°C	pH 值	固含量 $w/\%$	粘度/cps
1	55	4.53	28.56	1640
2	60	4.48	28.87	1475
3	65	4.38	28.33	1290
4	70	4.51	28.00	560

由表 1 可知,在保持产物的 pH 和固含量基本一致的前提下,随着反应温度的升高,产物粘度呈下降趋势.原因有两方面:第一,温度升高,引发剂分解速率加快,体系中自由基浓度增加,产物聚合物减小;第二,温度升高,链转移速率加快,产物聚合度减小.产物聚合度减小,即聚合物分子量减小,直观表现为粘度降低.本文选择的最佳温度为 65 °C。

2.2 链转移剂用量对产物的影响

链转移剂可以调节聚合物的分子量,从而影响产物的粘度.在 DADMAC 350 g,AA 100 g,AIBA 0.2 g,反应温度 65 °C 的条件下,考察异丙醇(IPA)链转移剂用量对产物的影响,试验结果列于表 2。

表2 IPA用量对产物的影响

Table 2 Effects of IPA dosage on the product

实验编号	IPA 用量/g	pH 值	固含量 w/%	粘度/cps
5	1.0	4.47	27.38	1575
6	1.5	4.48	27.37	1025
7	3.0	4.49	27.84	560

由表2可知,在保持产物的pH和固含量基本一致的条件下,随IPA用量增加,产物粘度呈明显下降趋势.主要原因是,异丙醇作为链转移剂,在链转移反应中会使原来的链自由基终止,从而使产物的聚合度减小.这样可通过控制链转移剂的加入量,来控制产物的分子量,以获得合适粘度的DADMAC-AA两性共聚物.本文选择的最佳异丙醇用量为1.5 g.

2.3 引发剂用量对产物的影响

通过调整引发剂用量可控制初级自由基的浓度,进而影响单体的聚合度.在DADMAC 350 g, AA 100 g, IPA 1.5 g, 反应温度65 °C的条件下,考察AIBA引发剂用量对产物的影响,试验结果列于表3.

表3 AIBA用量对产物的影响

Table 3 Effects of AIBA dosage on the product

实验编号	AIBA 用量/g	pH 值	固含量 w/%	粘度/cps
8	0.1	4.45	28.32	1650
9	0.2	4.38	28.21	1150
10	0.3	4.42	28.19	650

由表3可知,在保持产物的pH和固含量基本一致的条件下,随着AIBA用量的增加,产物粘度呈减小的趋势.这是因为引发剂量增多,体系中自由基浓度增加,产物聚合物减小,即聚合物分子量减小,直观表现为粘度降低.本文选择AIBA的最佳用量为0.2 g.

2.4 残留阳离子单体的消除

产物中阳离子单体过多,会对人体产生潜在的副作用.所以,须采取适当的方法除去过多的DADMAC.本试验采取添加后处理引发剂的方法,来消除残留的阳离子单体.在DADMAC 350 g, AA 100 g, IPA 1.5 g, AIBA 0.2 g, 反应温度65 °C的条件下,考察了不同引发剂对DADMAC单体的去除效果,试验结果列于表4.

表4 后处理引发剂对产物的影响

Table 4 Effects of post-processing initiator on the product

实验编号	后处理引发剂及其用量/g	pH 值	固含量/%	粘度/cps	残留 DADMAC 质量分数/%	
11	—	—	4.42	28.19	1150	7.99
12	AIBA	1.0	4.54	26.83	1050	7.05
13	过硫酸钠	0.3	4.74	27.88	1200	6.74
14	过硫酸钠	0.6	4.60	27.84	950	4.95

由表4可知,用AIBA作后处理引发剂,去除残留DADMAC的效果不大.而用过硫酸钠作引发剂时,用量不多去除效果明显,且随着过硫酸钠加入量增多,残留的DADMAC呈下降趋势.当过硫酸钠用量为0.6 g时,可将残留的阳离子单体降至5%以下.故选择过硫酸钠作引发剂,最佳用量为0.6 g.

2.5 碳谱分析

对14号试验制备的产物进行碳谱表征,结果见图1.图1中a峰为 $-\text{COO}^-$ 上碳原子的峰,b峰和c峰为残留阳离子单体碳碳双键上碳原子的峰,d

峰和e峰为聚合物中与N相连的亚甲基上的碳原子的峰.由图1的碳谱可知,成功合成了DADMAC-AA两性共聚物.

2.6 配方应用

2.6.1 头发梳理测试实验

洗发水配方见表5.将自主研制的14号产品和市售国外产品聚季铵盐-22(表5)分别用于制备洗发水,并对头发的梳理性进行测试.测试中载荷越大,说明梳理性越差.每个数据取5个平行实验的平均值,测试结果列于表6.

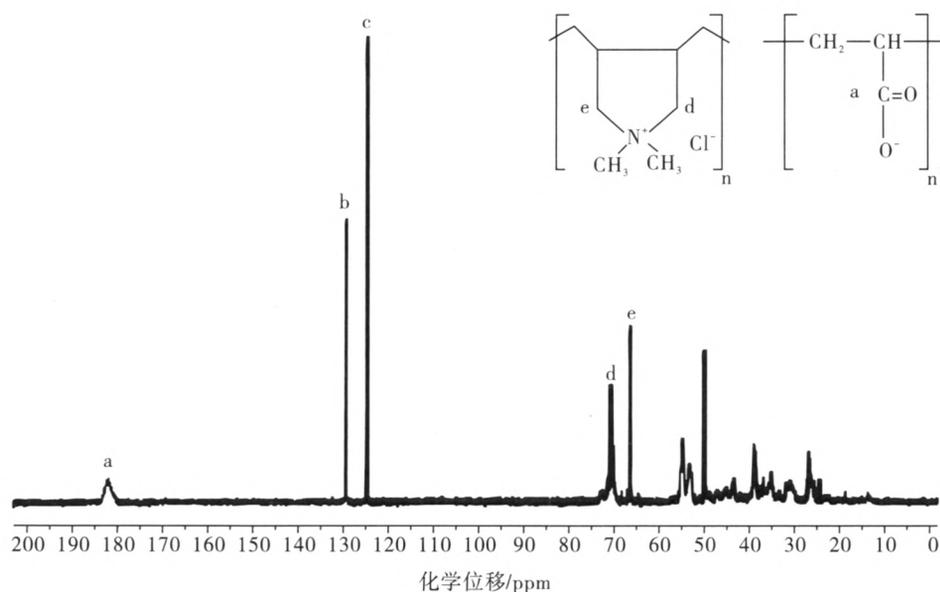


图1 14号产物的碳谱图

Fig. 1 ^{13}C NMR spectrum of product 14

表5 洗发水配方

Table 5 Shampoo formulation

序号	组分名称	质量分数/%	作用
1	去离子水	至 100	溶剂
2	乙二胺四乙酸二钠	0.1	螯合剂
3	月桂醇硫酸酯钠	15.0	表面活性剂
4	去离子水	适量	溶剂
5	聚季铵盐-22	0.3	调理剂
6	椰油酰胺 MEA	1.0	增稠剂、稳泡剂
7	双氢化牛脂基邻苯二甲酰胺	0.5	悬浮稳定剂
8	二硬脂酸乙二醇酯	0.5	珠光剂
9	椰油基甜菜碱	3.0	表面活性剂
10	DMDM 乙内酰脲	0.3	防腐剂
11	柠檬酸	适量	pH 调节剂
12	氯化钠	适量	粘度调节剂
13	香精	适量	

由表6可知,用市售产品制备的洗发水把头发洗后,湿发梳理性提高约25%,干发梳理性提高约43%。用14号样品制备的洗发水把头发洗后,湿发的梳理性提高约20%,干发的梳理性提高约91%。由此可见,对于湿发梳理性,自制的14号样品稍差于市售产品,但对于干发梳理性能,用14号样品制备的洗发水明显好于用市售产品。将所研制的产品

应用于洗发水配方中,对改善头发的干湿梳理性能均有很好的效果。

表6 梳理性试验结果

Table 6 Results of combing experiment

两性共聚物样品		平均载荷/mN	
		干发	湿发
14号样品	洗前	782	235
	洗后	651	123
市售产品	洗前	650	218
	洗后	521	152

3 结论

(1)在DADMAC用量为350 g,AA 100 g,链转移剂IPA 1.5 g,引发剂AIBA 0.2 g,反应温度65 °C的条件下,合成了DADMAC-AA两性聚合物,其固含量为27%~29%,pH为4.2~5.2,粘度为1000~1300 cps。用过硫酸钠作阳离子单体的消除剂,其用量为0.6 g时,残留DADMAC的质量分数为4.95%。

(2)自制的DADMAC-AA两性共聚物与国外同类产品相比,湿发梳理性能稍差,但具有更好的干发梳理性。

(下转第264页)

A brief manufacturing process for pbsbsn alloy material in recovery of copper

LIU Zhenzhen, LIU Yong, ZHOU Jikui, LIU Mudan

Guangdong Academy of Sciences, State Key Laboratory of Separation and Comprehensive Utilization of Rare Metals, Guangzhou 510650, China

Abstract: PbSbSn Alloy is directly produced by short process of smelting-electrolysis from the silver separating residue during the process of recycling copper in this paper. Then babbitt alloy can be produced by adjusting the alloy composition. The recovery of Pb is 95.92%, the recovery of Sn is 92.47% and the recovery of Sb is 95.80% in smelting process. The direct recovery of Pb is 95.78%, the direct recovery of Sn is 84.51% and the direct recovery of Sb is 83.81% in electrolytic cathode products. Also over 95% noble metals in the residue can be recovered to anode slime.

Key words: secondary metals; Pb; Sn; alloy; brief manufacturing process

(上接第 243 页)

参考文献:

- [1] 邱婷. 新型发用聚季铵盐的合成及应用研究[D]. 南京: 江南大学, 2012.
- [2] 裘炳毅. 化妆品化学与工艺技术大全[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2006: 1149-1150.
- [3] 龚盛昭, 揭育科, 赖绍新. 香波调理剂的调理性能研究[J]. 日用化学工业, 2000, 10(5): 24-25.
- [4] 党荣斌. 发用调理剂—聚季铵盐[J]. 日用化学工业, 1998, 10(5): 59-60.
- [5] 王莉明, 吴师. 二甲基二烯丙基氯化铵共聚季铵盐的合成及性能研究[J]. 浙江大学学报, 2003, 30(2): 201-204.

Synthesis and application of DADMAC-AA amphiphilic copolymer

LI Lin, LEI Qiufeng, ZHANG Liping, XU Sanshan, HU Xianlei

Guangzhou Tinci Materials Technology Co. Ltd., Guangzhou 510760, China

Abstract: In this paper, polyquaternium-22 was synthesized by solution polymerization method, using DADMAC and AA as monomers, 2, 2'-Azobis (2-methylpropionamide) dihydrochloride as initiator, 2-propanol as chain transfer agent. The effects of reaction temperature, chain transfer agent, and initiator were studied. The final product with pH 4.2~5.2, solid content 27%~29% and viscosity 1000cps~1300cps was obtained. Besides, compared with similar product at abroad, our product has better dry combing property.

Key words: diallyl dimethyl ammonium chloride; acrylic acid; dadmac-aa amphiphilic copolymer; polyquaternium-22, conditioner