

·研究简报·

pH对丙烯酸-丁烯醛共聚合反应的影响*

金 勇 刘宗惠 魏德卿**

(中国科学院成都有机化学研究所 成都 610041)

关键词 丙烯酸, 丁烯醛, 水溶液聚合, 机理

具有功能基的聚合物因其所具备的特殊性能而获得越来越多的应用^[1]. 带醛基的聚合物可在室温下很容易与酶、抗体、抗原、蛋白质、细胞等含氨基的生物高分子反应, 生成 Schiff 碱, 将这些生物高分子共价偶联到聚合物上, 并能保持它们绝大部分的生物活性, 因而在免疫分析、生物化学、生物医学等领域有着广泛的应用前景^[2-4].

然而, 到目前为止, 带醛基的聚合物的合成研究主要集中在丙烯醛的均聚及共聚反应^[5-8], 而对其它不饱和醛的聚合研究报道很少. 但是由于丙烯醛聚合物分子链上相邻的醛基极易形成缩醛或半缩醛而使自由醛基的数量大减^[5,6], 从而在一定程度上限制了丙烯醛聚合物的应用. 采用丁烯醛与乙烯基单体共聚则可有效避免上述缺点. 丁烯醛作为一类不饱和醛, 在国内有上千吨的分散资源需要开发利用^[9]. 与之相关的聚合研究多集中在活性聚合及缩聚反应^[10]方面, 目前对它的自由基共聚合反应研究甚少, 由于丁烯醛是 α, β -双取代不饱和醛, 自聚能力很弱^[11], 因而在共聚物分子链上醛基几乎不会相邻, 故而可有效减少分子内缩醛与半缩醛的生成. 为了制得水溶性含醛聚合物, 本文选用丙烯酸与丁烯醛共聚, 合成了丙烯酸-丁烯醛共聚物, 并重点研究了在以水为介质的共聚中, pH 对共聚合反应的影响, 以期推测出丙烯酸与丁烯醛水溶液共聚合的反应机理.

1 主要原料

丙烯酸(AA), 北京东方化工厂, 化学纯, 氮气保护减压蒸馏纯化后使用; 丁烯醛(CA), 上海试剂一厂, 化学纯, 氮气保护减压蒸馏纯化后使用; 过硫酸钾, 天津市东方化工厂, 分析纯; 丙酮, 氢氧化钠, 盐酸均为分析纯试剂.

2 丙烯酸-丁烯醛共聚物的制备

在装有搅拌器、氮气导入管、温度计及加料管的 250 mL 四颈反应瓶中, 加入丙烯酸, 40 mL 蒸馏水, 然后用 30% 的氢氧化钠水溶液调节 pH 至所需值, 再加入丁烯醛, 并补充蒸馏水使反应体系总体积为 80 mL, 记录反应体系的 pH 值.

加入过硫酸钾, 通氮气 30 min 后, 提升氮气导入管使之高于液面, 搅拌升温, 于 60℃ 反应 12 h 后降温. 用 0.5 mol/L 的盐酸水溶液将聚合物溶液的 pH 值调至 2.0 ± 0.1 . 然后加入丙酮沉淀. 沉淀物用少量蒸馏水溶解后再用丙酮沉淀. 如此重复沉淀 2 次后, 于 40℃ 真空干燥至恒重而得丙烯酸-丁烯醛共聚物.

3 测试方法及仪器

示差扫描量热(DSC)采用美国 Perkin-Elmer DSC-7 型热分析仪, 氮气氛, 升温速率 10 K/min; pH 值采用上海雷磁仪器厂 pH-25 型精密 pH 计, 室温测定; ^{13}C -NMR 采用美国 Bruker Avance 300 (300 MHz) 核磁共振仪, D_2O 为溶剂, TMS 为内标, 脉冲间隔 D_1 设为 3, 信号累加 8000 次; 共聚物组成系采用气相色谱测定反应结束时体系中丙烯酸与丁烯醛的浓度, 再结合反应开始时单体的初始浓度计算而得. 气相色谱仪为重庆川仪九厂 SC-2000 型气相色谱仪, 色谱柱为 $\Phi 3 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 不锈钢柱, 填充 5% DEGS + 1% H_3PO_4 /Chromasorb W AW DMCS (80-100 目), 柱温 120℃; IR 采用日本 Nicolet 200SXV FT-IR 傅立叶变换红外光谱仪, KBr 压片; 荧光光谱采用日本 Hitachi 650-60 型荧光光谱仪, $E_x = 290 \text{ nm}$, 室温测定; 转化率采用重量法, 于反应过程中取样, 样品用 0.5 mol/L 的盐酸水溶液将 pH 值调至 2.0 ± 0.1 , 再加入丙酮沉淀. 沉淀物于

* 2002-08-06 收稿, 2002-11-14 修稿; 中国科学院“西部之光”人才培养基金(基金号 98-17)资助项目; ** 通讯联系人

40℃真空干燥至恒重,计算转化率,并据此求出聚合反应速率.

4 丙烯酸-丁烯醛共聚物的表征

在聚合产物的¹³C-NMR谱图中,不仅可以看到丙烯酸链段所有碳原子的化学位移,同时也可观察到丁烯醛链段所有碳原子的化学位移(图1中各峰归属列于表1),这表明聚合产物中同时存在丙烯酸及丁烯醛链段.此外在聚合产物的IR谱图中也可以看到,醛基在2657 cm⁻¹的C—H伸缩振动,羧基在3024~3169 cm⁻¹的O—H伸缩振动.而聚合产物的DSC谱图只有一个玻璃化转变峰,这证明了所得聚合产物是单一的均相聚合物而不

是两种均聚物的混合物.另外聚合产物的玻璃化转变温度 $T_g = 119^{\circ}\text{C}$,明显高于文献报道的丙烯酸均聚物的玻璃化转变温度 ($T_g = 106^{\circ}\text{C}$)^[11],由此可以断定聚合产物不是丙烯酸均聚物.由于丁烯醛不能均聚,我们可以确信通过水溶液共聚所得的聚合物确实为丙烯酸与丁烯醛的共聚物.

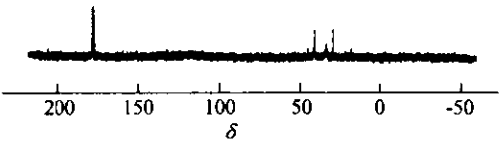
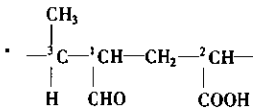


Fig. 1 ¹³C-NMR spectrum of AA-CA copolymer

Table 1 Assignments for peaks in Fig. 1

δ Measured	206	179	45.3	41.5	34.1	30.1	18.3
C atoms assigned	—CHO	—COOH	— ¹ CH [*]	— ² CH [*]	— ³ CH [*]	—CH ₂	—CH ₃



5 pH的影响及共聚合反应机理探讨

图2为pH与丙烯酸-丁烯醛共聚合反应转化率和聚合速率的关系曲线.由图2可见,pH的变化对共聚合反应的转化率和聚合速率均有非常明显地影响.在pH < 5及pH > 7的范围内,共聚合反应的转化率和聚合速率随反应pH的上升而缓慢下降.而在pH = 5~7的范围内,共聚合反应的转化率随pH的增加而急剧下降,聚合反应速率的下降趋势也较快.

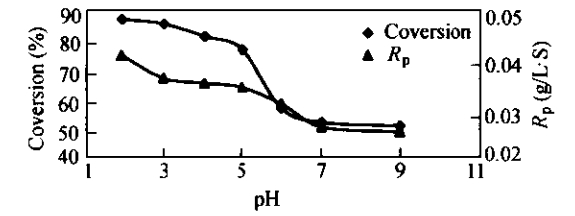


Fig. 2 Effect of pH on conversion and rate of copolymerization
Experimental conditions: [AA] = 2.29 (mol · L⁻¹), [CA] = 1.21 (mol · L⁻¹), [K₂S₂O₈] = 4.62 (10⁻³ mol · L⁻¹); T = 60℃; t = 12 h

众所周知,可以离解的单体,其离解前后的反应能力和机理是有很大差别的^[6].而事实上正是由于不同pH条件下丙烯酸的离解状态不同导致它与丁烯醛的共聚机理发生改变而产生了上述结

果.表2为丙烯酸的离解度α与pH的关系.其中离解度α为:

$$\alpha = (\text{丙烯酸盐的摩尔浓度} / \text{丙烯酸单体初始摩尔浓度}) \times 100\%$$

Table 2 Relationship between α and pH in water^{*}

pH	1.9	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0
α	0	5.8	40.3	85.8	97.7	100

^{*} [AA] = 2.29 mol · L⁻¹

对比丙烯酸/丁烯醛([AA]/[CA] = 65:35(mol/mol))水溶液在pH = 1.9及pH = 7.0的IR图谱可以看到,当pH = 1.9时,O—H在2934~3056 cm⁻¹宽而强的伸缩振动,C=O在1701 cm⁻¹的伸缩振动以及O—H在929 cm⁻¹的弯曲振动,均证明了在低pH时,丙烯酸主要以CH₂=CH—COOH的形式存在,其自身以及与丁烯醛易通过氢键形成缔合体(见图3),故而具有较高的均聚和共聚速率.

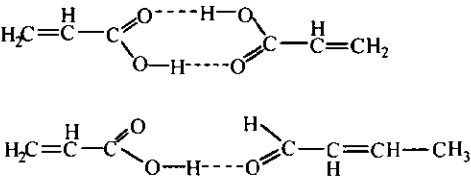


Fig. 3 Schematic diagram of hydrogen bond between monomers

当 pH 升高时, 丙烯酸向丙烯酸盐 ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}^-$) 转变. 由于丙烯酸盐无法通过氢键形成缔合体, 因而聚合反应速率随之下降.

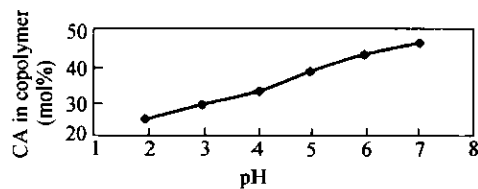


Fig.4 Effect of pH on content of CA in copolymer
Experimental condition: $[\text{AA}] = 2.29 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$, $[\text{CA}] = 1.21 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$, $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 4.62 (10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$; $T = 60^\circ\text{C}$; $t = 12 \text{ h}$

然而, 与丙烯酸均聚相比^[12], 丙烯酸与丁烯醛共聚的反应速率随 pH 增加而下降的趋势要小许多, 且通过气相色谱所得共聚物组成随 pH 的变化结果(见图 4), 可以看到, 随 pH 的上升, 丁烯醛在共聚物中的含量亦随之上升, 在 pH = 7 时, 丁烯醛含量可达 46%. 这说明, 随 pH 的上升, 丙烯酸与丁烯醛的聚合机理也在发生变化. Daelio 的研究表明^[13], 在 pH = 3 时, 丙烯酸的 $e = 0.50$;

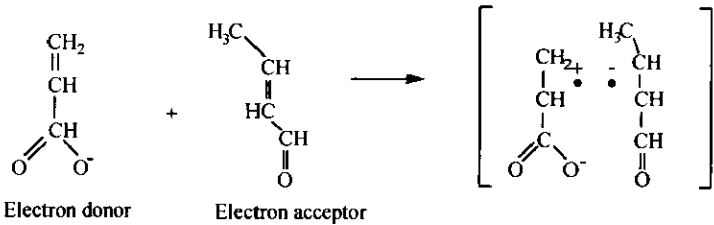


Fig.5 Schematic diagram of charge transfer complex

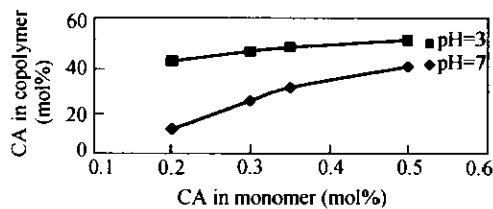


Fig.6 Relationship between content of CA in monomer and in copolymer at different pH
Experimental condition: $[\text{AA}] + [\text{CA}] = 3.50 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$; $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 4.62 (10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$; $T = 60^\circ\text{C}$; $t = 12 \text{ h}$

当 pH = 5 时, $e = -0.22$. 这说明, 在低 pH 时, 丙烯酸主要表现为吸电子性; 在高 pH 时, 表现为供电子性. 这是由于丙烯酸的羧基变为羧酸盐从而导致了丙烯酸共聚参数 e 的变化.

Table 3 The peak wavelength of monomers in fluorescence spectra

	$\lambda_1(\text{nm})$	$\lambda_2(\text{nm})$	$\lambda_3(\text{nm})$
AA (pH = 7.0)	330	440	590
CA	320	380	590
AA/CA* (pH = 7.0)	4450	590	830

* $[\text{AA}]/[\text{CA}] = 65:35 (\text{mol/mol})$

表 3 的荧光光谱数据表明, 丙烯酸/丁烯醛水溶液在 830 nm 处有新的发射谱带生成, 由此推测, 随着丙烯酸向丙烯酸盐的转变, 吸电性的丁烯醛 ($e = 0.36$)^[14] 有可能和供电性的丙烯酸盐形成电荷转移络合物(见图 5), 从而使得丙烯酸与丁烯醛的共聚合反应在高 pH 时, 主要以电荷转移络合物的形式进行. 故而在高 pH 范围, 丙烯酸与丁烯醛共聚反应速率的下降趋势较丙烯酸均聚反应速率下降趋势要小许多.

通过在 pH = 3 及 pH = 7 改变丙烯酸与丁烯醛的加料配比的实验发现, 在 pH = 7 时, 共聚物中丁烯醛的含量明显高于在 pH = 3 时(见图 6). 这在一定程度上证明了由于丙烯酸与丁烯醛形成了 1:1 的电荷转移络合物, 并进行聚合从而使共聚物中丁烯醛的含量在 pH = 7 时明显增加. 当然根据不加引发剂共聚反应无法进行, 以及两种单体的 e 值差别并非很大的事实, 我们认为丙烯酸与丁烯醛形成的络合物的络合强度是很弱的.

REFERENCES

- 1 Haruma Kawaguchi . *Prog Polym Sci*, 2000, 25: 1171 ~ 1210
- 2 Li Jun(李军), Yi Min(伊敏), Wu Qingquan(吴清泉), Ha Hongfei(哈鸿飞). *Acta Polymeric Sinica(高分子学报)*, 1999, (2): 252 ~ 254
- 3 Lediszez Corinne, Wong Philip C, Mitchell K A R, Brooks Donald E. *Macromolecules*, 1996, 29: 953 ~ 959
- 4 Chang Manchium, Rembaum Alan, Mcdonald Charles J. *J of Polym Sci (Polym Lett Edn)*, 1984, 22: 279 ~ 282
- 5 Gadgil J M, Rajan C R, Ponrathnam S, Rajamohanam P R, Ganapathy S. *J of Polym Sci (Polym Chem)*, 1991, 29: 1077 ~ 1081
- 6 Gadgil J M, Nayak U V, Rajan C R, Shanapure G D, Ponrathnam S. *Eur Polym J*, 1991, 27: 803 ~ 806
- 7 Yan Changhong, Zhang Xianmin, Sun Zonghua. *J of Appl Sci*, 1990, 40: 89 ~ 98
- 8 Daniele Gulino, Jean Pierre Pascault. *Makromol Chem*, 1981, 182: 2321 ~ 2342
- 9 Su Tao(苏涛), Xiao Xiaohui(肖孝辉), Shi Haiping(石海平). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2001, (4): 466 ~ 470
- 10 Sebenik Anton. *J Coat Technol*, 1998, 70: 95 ~ 100
- 11 Kricheldorf Hans R. *Handbook of Polymer Synthesis(Part A)*. New York: Marcel Dekker, Inc, 1992. 345 ~ 348; 271
- 12 Dasen Yingsan(大森英三). *Acrylic Ester and It's Polymer(丙烯酸酯及其聚合物-I)*. Beijing(北京): Chemistry Industry Press(化学工业出版社), 1987. 58 ~ 60
- 13 Daelio G F, Huemmer T F. *J of Polym Sci, Part A*, 1967, (5): 77 ~ 93
- 14 Ying Shengkang(应圣康), Yu Fengnian(余丰年). *The principle of Copolymerization(共聚合原理)*. Beijing(北京): Chemistry Industry Press(化学工业出版社), 1984. 530 ~ 531

THE EFFECT OF pH ON THE COPOLYMERIZATION OF ACRYLIC ACID AND CROTONALDEHYDE

JIN Yong, LIU Zonghui, WEI Deqing

(Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041)

Abstract A new copolymer has been synthesized by the copolymerization of acrylic acid with crotonaldehyde in water using $K_2S_2O_8$ as initiator. The copolymer was characterized by DSC, IR and ^{13}C -NMR. The effects of pH on the rate and conversion of copolymerization and copolymer's composition have been investigated. The results show that, as pH increases, the rate and conversion decrease, especially at pH 5 ~ 7, while the content of crotonaldehyde in copolymer increases. It has been proved by IR that there is hydrogen bond between acrylic acid and crotonaldehyde at low pH. The study indicates that hydrogen bond improves the ability of polymerization. However, at high pH, acrylic acid was found as electron acceptor; crotonaldehyde as electron donor. A model of "charge transfer polymerization" was employed to illustrate the copolymerization at high pH.

Key words Acrylic acid, Crotonaldehyde, Solution polymerization, Mechanism