

4-乙烯基吡啶与丙烯酰胺共聚合的研究*

酒红芳 高保娇**

曹 霞

(华北工学院化学工程系 太原 030051)

(太原市环境科学研究设计院 太原 030002)

摘 要 以过硫酸钾为引发剂,采用溶液自由基共聚合方法,实现了丙烯酰胺(AM)与4-乙烯基吡啶(4-VP)的共聚合.通过详细研究共溶剂体系、单体总浓度、反应温度、反应时间及引发剂量对共聚合过程中转化率和分子量的影响,从而确定了适宜的共溶剂体系和最佳的工艺条件.用紫外分光光度法测得了共聚物的组成.用 Kelen-Tudos 方法,求得4-乙烯基吡啶(4-VP)和丙烯酰胺(AM)单体的竞聚率, $r_{4VP} = 0.644$, $r_{AM} = 0.371$.最后通过 FTIR 和 ^{13}C -NMR 表征共聚物的结构并验证了共聚物的组成.

关键词 丙烯酰胺, 4-乙烯基吡啶, 溶液共聚合, 竞聚率

丙烯酰胺(AM)及其衍生物的均聚物和共聚物是一类用途非常广泛的水溶性高聚物,近年来,丙烯酰胺与功能性单体共聚合的研究越来越受到人们的重视^[1-3].阳离子化且多功能化的聚丙烯酰胺是我国水处理工业急需的水处理剂,据国外文献报道^[4],季铵盐型阳离子聚合物是一剂多效、具有絮凝-缓蚀-杀菌多种功能的水处理剂.因此,我们进行了如下的分子设计,制备了一种吡啶季铵盐型阳离子聚丙烯酰胺.先将4-乙烯基吡啶(4-VP)与丙烯酰胺(AM)进行共聚合,然后使用季铵化试剂,使吡啶环正离子化,这样制得的共聚物不仅实现了聚丙烯酰胺的阳离子化,而且又将氮杂环季铵盐引入了高分子链之中.研究结果表明,此种共聚物具有优良的絮凝-缓蚀-杀菌多种功能,是一种新型的多功能水处理剂.

本文主要研究4-乙烯基吡啶与丙烯酰胺的共聚合,季铵化部分、各种功能性实验以及各种功能作用机理另见报道.本文较详细地研究了丙烯酰胺与4-乙烯基吡啶的溶液自由基共聚合,探索了各种条件尤其是两种单体的共溶剂对共聚合的影响规律,并通过红外光谱法、紫外分光光度法及核磁共振谱法(^{13}C -NMR)表征了共聚物的结构与组成,最后用 Kelen-Tudos 线性化法^[5],测得了 AM 与 4-VP 两种单体的竞聚率.

1 实验部分

1.1 原材料

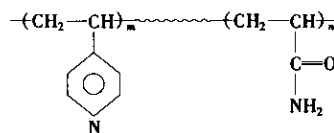
丙烯酰胺用丙酮重结晶除去杂质,在聚合前

经减压精馏提纯,过硫酸钾及 *N,N*-二甲基甲酰胺、丙酮为分析纯试剂.

1.2 4-乙烯基吡啶(4-VP)与丙烯酰胺(AM)的溶液聚合

在装有搅拌器、温度计、回流冷凝管的四口反应烧瓶中,依次加入一定量的丙烯酰胺、4-乙烯基吡啶、*N,N*-二甲基甲酰胺(或丙酮)和蒸馏水,通入 N_2 保护,匀速搅拌一定时间后,缓慢将温度升到一定值,加入引发剂 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的水溶液,并开始计量,反应一定时间后,冷却出料,将粘稠液体倒入大量水中,并加入适量 CaCl_2 溶液,即可沉淀出聚合物.产物用蒸馏水洗涤数次后,用氯仿浸泡 24 h,最后将产物真空干燥至恒重,置于干燥器中备用.

共聚物的结构式为:



在共聚合的过程中,用溴化钾-溴酸钾法^[3,6]测定不同共聚合条件下的单体转化率.

1.3 共聚物的表征

用美国 PE 公司的 PE1730 傅立叶变换红外光谱仪(KBr 压片法)及瑞士 BrokerDRX-300 超导核磁共振仪(溶剂为 D_2O 和 $\text{CD}_3\text{CD}_2\text{OD}$)表征共聚物的结构;用上海分析仪器厂的 751G 紫外分光光度计测定共聚物中 4-VP 的含量(溶剂为乙醇与水的混合物),从而确定共聚物的化学组成;以含有

NaCl 的乙醇-水混合液为溶剂,用乌氏粘度计测定了各共聚合物的粘度,用稀释外推法求得特性粘数 $[\eta]$ 。

2 结果与讨论

2.1 共聚合溶剂

AM 为“亲水”性单体,4-VP 虽然基本为“亲油”性单体,但却有相当的“亲水”性,因此我们选择了两种具有高溶解度参数的溶剂体系作为研究对象,考察其对共聚合的影响,以确定适宜的共溶剂。

两种共溶剂体系为丙酮/水体系及 *N,N*-二甲基甲酰胺/水体系,它们的溶解度参数按公式 $\delta = \sum X_i \delta_i$ (X_i 为共溶剂体系中各溶剂的摩尔分数, δ_i 为共溶剂体系中各溶剂的溶解度参数)计算。采用两种共溶剂体系进行共聚合的实验结果列于表 1 与表 2。

Table 1 Effect of mixture solvent of acetone and water on the copolymerization*

Acetone(V %)	40	45	50
$\delta(\text{J}/\text{cm}^3)^b$	29.37	29.09	28.77
Conversion(%)	67.90	68.40	68.54
4-VP(mol %) ^c	55.82	59.73	52.99

* $T = 45^\circ\text{C}$, $t = 6\text{ h}$, $[\text{AM}/4\text{-VP}] (\text{mol}/\text{mol}) = 2:1$, $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 1.5\text{ wt\%}$, $[\text{M}] = 0.3\text{ g/mL}$

^b δ calculated from $X_{\text{H}_2\text{O}} \delta_{\text{H}_2\text{O}} + X_{\text{acetone}} \delta_{\text{acetone}}$, $\delta_{\text{water}} = 48.4\text{ J}/\text{cm}^3$,

$\delta_{\text{acetone}} = 20.04\text{ J}/\text{cm}^3$

^c 4-VP content in copolymer

Table 2 Effect of mixture solvent of DMF and water on the copolymerization*

DMF(V %)	33.3	40	50	60	66.7
$\delta(\text{J}/\text{cm}^3)^b$	30.24	30.06	29.74	29.32	28.97
$[\eta](\text{mg}/\text{L})^c$	71.22	76.65	79.59	76.49	73.42
Conversion(%)	82.99	84.23	87.23	83.49	79.19
4-VP(mol %) ^d	52.58	53.92	55.12	55.72	58.34

* $T = 45^\circ\text{C}$, $t = 6\text{ h}$, $[\text{AM}/4\text{-VP}] (\text{mol}/\text{mol}) = 2:1$, $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 1.5\text{ wt\%}$, $[\text{M}] = 0.3\text{ g/mL}$

^b δ calculated from $\delta = X_{\text{H}_2\text{O}} \delta_{\text{H}_2\text{O}} + X_{\text{DMF}} \delta_{\text{DMF}}$, $\delta_{\text{water}} = 20.04\text{ J}/\text{cm}^3$,

$\delta_{\text{DMF}} = 24.9\text{ J}/\text{cm}^3$

^c $[\eta]$:intrinsic viscosity

^d 4-VP content in copolymer

由表 1 与表 2 可以看出,从转化率与分子量两方面考虑,采用水和 *N,N*-二甲基甲酰胺的混合液作共溶剂更适合于丙烯酸酰胺与 4-乙烯基吡啶的共聚合,而且,具有溶解度参数 $29.74\text{ J}/\text{cm}^3$ 的混

合溶剂,即水和 *N,N*-二甲基甲酰胺等体积混合溶剂是最适宜的共溶剂体系。

2.2 共聚合条件

我们以 *N,N*-二甲基甲酰胺和水的混合液为共溶剂,研究了单体总浓度、聚合温度、反应时间及引发剂浓度等因素对 4-乙烯基吡啶与丙烯酸酰胺共聚合的影响规律。

图 1 为单体总浓度对共聚合反应影响的实验结果。由图可看出,共聚单体的总浓度不影响共聚物中的 4-VP 链节的含量,仅影响单体的转化率。

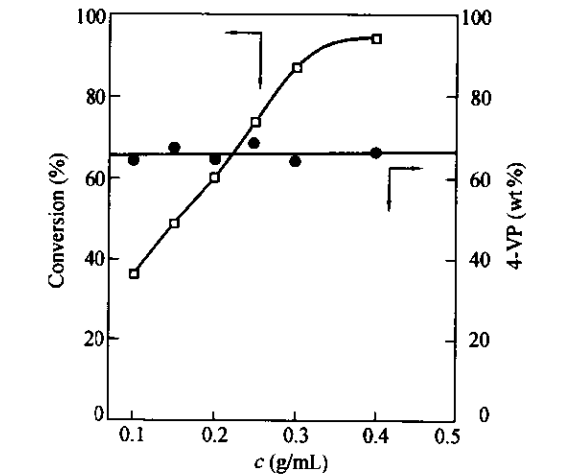


Fig. 1 Effect of comonomer concentration on copolymerization of AM and 4-VP

45°C , $t = 6\text{ h}$, $\text{DMF}/\text{water} = 1(\text{V}/\text{V})$, $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 1.5\text{ wt\%}$, $[\text{AM}/4\text{-VP}] (\text{mol}/\text{mol}) = 2:1$

图 2 为聚合温度对共聚合反应的影响规律。由图中看出,随着聚合温度的升高,共聚物的转化率增加,而共聚物的特征粘数下降,即分子量降低,这是由于引发剂热分解受温度的影响所致,温度越高,引发剂分解速度越快,产生自由基的速度加快,从而导致转化率提高,而分子量下降。

图 3 为反应时间对共聚合反应影响的实验结果。由图中可看出,随着聚合时间的增加,共聚物的转化率提高,而在聚合后期,由于生成较多的低分子聚合物^[7],使聚合物的特征粘数呈现出下降的趋势。

图 4 为引发剂浓度对共聚合反应的影响规律。由图中可看出,随着 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 引发剂用量的增加,共聚物的粘度急剧下降;而其对共聚物的转化率影响不大。

2.3 共聚物组成的确定

因为共聚物分子链中 4-乙烯基吡啶单元的吡

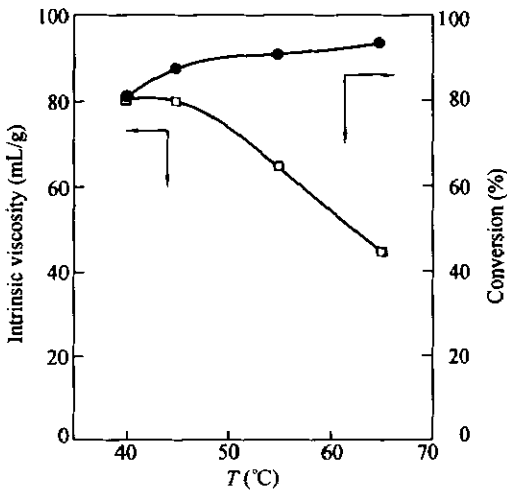


Fig. 2 Effect of temperature on copolymerization of AM and 4-VP
 $t = 6\text{ h}$, DMF/water = 1 (V/V), $[K_2S_2O_8] = 1.5\text{ wt\%}$, $[AM/4\text{-VP}] (\text{mol/mol}) = 2:1$, $[M] = 0.3\text{ g/mL}$

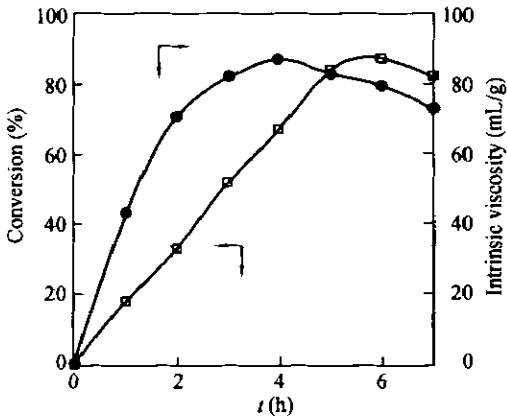


Fig. 3 Effect of time on copolymerization of AM and 4-VP
 45°C , DMF/water = 1 (V/V), $[K_2S_2O_8] = 1.5\text{ wt\%}$,
 $[AM/4\text{-VP}] (\text{mol/mol}) = 2:1$, $[M] = 0.3\text{ g/mL}$

吡啶环在 258 nm 处有强烈的特征吸收峰,而丙烯酰胺单元在这个波段上无吸收,所以可通过紫外分光光度法测定一定量共聚物中吡啶环的含量来确定共聚物的组成.先以不同浓度的 4-VP 均聚物溶液(溶剂为乙醇与水的混合物)为标准液,绘制了标准曲线,然后准确地测定了各种共聚物中 4-VP 的含量,测定结果列于各表中.

2.4 竞聚率的测定

选择不同的单体投料比,控制共聚合在转化率小于 10% 的动力学范围内,在 *N,N*-二甲基甲酰胺和水的等体积混合溶液中,进行单体竞聚率测定实验,表 3 列出了 4-VP 在投料中的摩尔分数

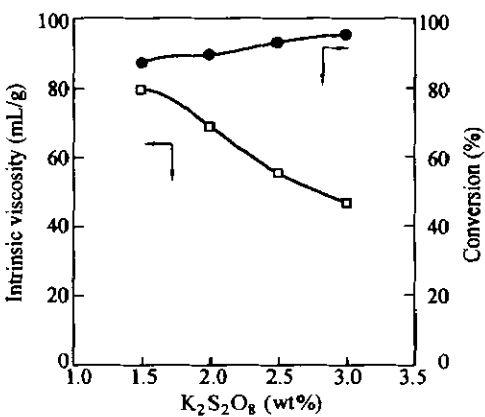


Fig. 4 Effect of amount of $K_2S_2O_8$ on copolymerization of AM and 4-VP
 45°C , $T = 6\text{ h}$, DMF/water = 1 (V/V), $[AM/4\text{-VP}] (\text{mol/mol}) = 2:1$, $[M] = 0.3\text{ g/mL}$

$[M_1]$ 与共聚物中 4-VP 单元的摩尔分数 $d[M_1]$.

Table 3 Relationship of the composition of feed and copolymer			
Feed composition		Copolymer composition	
$[M_1] (\text{mol\%})$	$R = [M_1]/[M_2]$	$d[M_1] (\text{mol\%})$	$\rho = d[M_1]/d[M_2]$
0.1	0.111	0.1839	0.2253
0.2	0.25	0.3297	0.4919
0.5	1	0.5639	1.2930
0.6667	2	0.6506	1.8620
0.75	3	0.7158	2.5186
0.8	4	0.7628	3.2159

$T = 45^\circ\text{C}$, 6 h, DMF/water = 1 (V/V), $[M] = 0.3\text{ g/mL}$, $[K_2S_2O_8] = 1.5\text{ wt\%}$

KT 法是 Fineman-Ross 法^[8]的进一步发展^[9],因此我们采用 KT 线性法求单体竞聚率. KT 方程其形式为:

$$\eta = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right) \xi - \frac{r_2}{\alpha} \tag{1}$$

式中, $\eta = \frac{G}{\alpha + H}$, $\xi = \frac{H}{\alpha + H}$, $\alpha = \sqrt{H_{\min} \times H_{\max}}$, $G = R(\rho - 1)/\rho$, $H = R^2/\rho$, 各参数的数值列于表 4.

Table 4 The data of relative parameter for KT method				
No	G	H	η	ξ
1	-0.3821	0.0548	-0.6622	0.095
2	-0.2582	0.1271	-0.3977	0.1957
3	0.2266	0.7134	0.1834	0.5774
4	0.9259	2.1482	0.3467	0.8045
5	1.8089	3.5734	0.4417	0.8725
6	2.7562	4.9753	0.5014	0.9050
$\alpha = 0.5222$				

根据(1)式,以 η 对 ξ 作直线,由直线的斜率与截矩可求得, $r_1 = 0.644$, $r_2 = 0.371$. 由表 3 数据可作共聚物组成曲线(图 5).

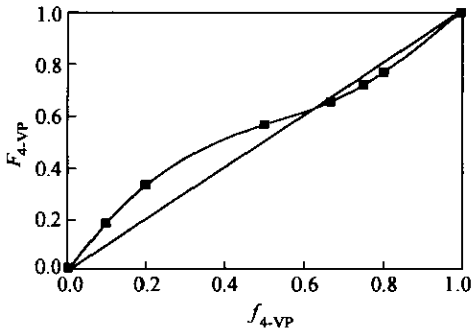


Fig. 5 Variation of the copolymer composition as a function of the comonomer feed

2.5 结构表征

2.5.1 FT-IR 谱 我们用红外光谱表征了纯化后的丙烯酰胺均聚物、4-乙烯基吡啶的均聚物以及两者的共聚物,在共聚物的红外谱图中(如图 6c),波数为 3430 cm^{-1} 和 1662 cm^{-1} 的强吸收带分别是酰胺键中 N—H 和 C=O 伸缩振动的特征吸收峰.波数为 1602 cm^{-1} 和 1557 cm^{-1} 的不对称双峰来自于吡啶环中 C=N 的伸缩振动,波数为 1452 cm^{-1} 和 1417 cm^{-1} 的吸收峰来自于吡啶环中 C=C 的伸缩振动^[10].因共聚物是用水沉淀后,用少量水浸泡洗涤数次,最后再经氯仿充分抽提的产物,不可能含有丙烯酰胺均聚物及 4-乙烯基吡啶均聚物,故证明所制产物为 AM 与 4-VP 的共聚物.将 AM 均聚物、4-VP 均聚物(图 6a、6b)的红外光谱分别与 P(AM-co-4-VP)共聚物红外光谱图比较可发现,酰胺键中的 C=O 的伸缩振动峰由 1637 cm^{-1} 蓝移至 1662 cm^{-1} ,吡啶环中的 C=C 伸缩振动峰由 1450 cm^{-1} , 1408 cm^{-1} 蓝移至 1452 cm^{-1} , 1417 cm^{-1} ,各特征峰的位移表明,无规共聚物分子链交替倾向较大,相邻的 AM 与 4-VP 结构单元相互作用而导致了特征峰较大的位移.

2.5.2 ^{13}C -NMR 谱 用 ^{13}C -NMR 对共聚物样品的结构进行了进一步表征,其谱图如图 7 所示(所用共聚物样品与图 6 相同,其组成为 4-VP 含量 68.5%).谱图中 $\delta = 18.2$ 、 57.8 的峰是共聚物主

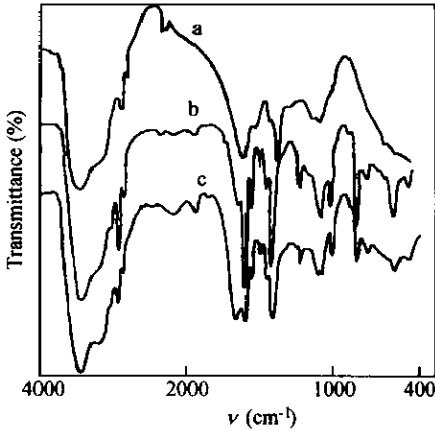


Fig. 6 IR spectrum of the polymer
a) PAM; b) P(4-VP); c) P(AM-co-4-VP)

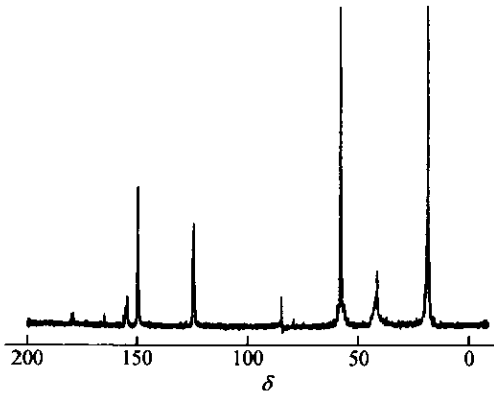


Fig. 7 ^{13}C -NMR spectra of P(AM-co-4-VP)

链上的亚甲基、次甲基的特征峰,它们来自于 AM 和 4-VP 的结构单元中,因而峰形较宽, $\delta = 179.1$ 为酰胺基中 C=O 的特征峰.在低场 120 ~ 158 之间的三组峰为吡啶环上的特征峰, $\delta = 154.6$ 为 4 位碳的特征峰,根据吡啶质子化的 ^{13}C -NMR 化学位移特性^[11],可知高场 $\delta = 124.2$ 一组峰归属 3,5 位 CH,低场 $\delta = 149.6$ 一组峰归属 2,6 位 CH.以共聚物样品中的吡啶环上的低场 2,6 位 CH 的平均峰面积(2.926)与 C=O 峰面积(1.000)为标准来计算 4-VP 在聚合物中的含量,其值为 59.4%(摩尔分数),对应于质量百分数为 68.4%,此值与紫外分析的结果(68.5%)相近,这说明紫外分析的测定结果是准确可靠的.

REFERENCES

- 1 McCormick C L, Chen G S. *J Polym Sci Polym Chem Ed*, 1982, 20: 817 ~ 838
- 2 Glukhikh V, Graillat C, Fichot C. *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 1987, 25: 1127 ~ 1161
- 3 Yi Changfeng(易昌凤), Xu Zushun(徐祖顺), Cheng Shiyuan(程时远), Chen Zhengguo(陈正国). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1999, (3): 291 ~ 296
- 4 Patric M. US patent, 4,297,484. 1981-10-27
- 5 Tudos F, Kelen T, Foldes-Bereznich T, Turcsanyi B. *J Macrom Sci Chmeistry*, 1976, A10: 1513 ~ 1519
- 6 Lü Shenghua(吕生华), Ma Jianzhong(马建中), Liu Qingqiang(吕庆强), Yu Congzheng(俞从正). *Fine Chemicals(精细化工)*, 2000, (7): 386 ~ 387
- 7 Chen Erfan(陈尔凡), Zhao Changli(赵常礼), Cheng Yuanjie(程远杰), Zhou Benlian(周本廉). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1999, (5): 588 ~ 595
- 8 Fineman M, Ross S D. *J Polym Sci*, 1950(5): 259 ~ 262
- 9 Kelen T, Tudos F. *J Macrom Sci Chemistry*, 1975, A9(1): 1 ~ 5
- 10 Li Chungang(李春刚), Zhang Banghua(张邦华), Song Moudao(宋谋道), Zhou Qingye(周庆业), Li Ming(黎明). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1998, (3): 293 ~ 298
- 11 Levy G G. *Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 2Ed. New York: Wiley, 1980. 121 ~ 122

THE STUDY ON THE COPOLYMERIZATION OF 4-VINYLPYRIDINE AND ACRYLAMIDE

JIU Hongfang, GAO Baojiao

(Department of Chemical Engineering, North China Institute of Technology, Taiyuan 030051)

CAO Xia

(Tai Yuan Engineering Institute of Environment Science Research, Taiyuan 030002)

Abstract The copolymerization of 4-vinyl pyridine (4-VP) with acrylamide (AM) has been realized by radical copolymerization in solution using potassium persulfate as initiator. The effects of acetone/water and DMF/water solvent systems, comonomer concentration, polymerization temperature, polymerization time and initiator amount on the conversion of the polymerization and molecular weight were investigated in detail. The results showed that the mixed solvent DMF/water = 1 (V/V) is suitable for the copolymerization of 4-VP and AM. The composition of copolymer was determined by ultraviolet spectrophotometry and the structure of copolymer was characterized and verified by FTIR and $^{13}\text{C-NMR}$. Finally, The monomer reactivity ratios of 4-VP and AM were obtained with Kelen-Tudos method, $r_{4\text{-VP}} = 0.644$, $r_{\text{AM}} = 0.371$.

Key words Acrylamide, 4-Vinyl pyridine, Solution copolymerization, Reactivity ratio