

聚烯丙基氯化铵模板对 AM/AA 共聚物结构的影响*

张玉玺 吴飞鹏** 李妙贞 王尔鉴

(中国科学院理化技术研究所 北京 100101)

摘 要 采用 IR, $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 研究了聚烯丙基氯化铵(PAAC)模板对丙烯酰胺(AM)/丙烯酸(AA)共聚产物结构的影响,发现这种模板对共聚物 P(AM/AA)序列结构和分子量有重要影响.由于共聚合体系中 AA 单体在 PAAC 模板聚合物上预组装,使得模板体系共聚物比无模板体系共聚物的 AA 和 AM 序列长度显著增加.这种类似多嵌段结构得到 pK' 测定的进一步验证.另外模板分子量大小,模板和 AA 单体摩尔比,AM 和 AA 摩尔比对共聚物结构的影响也进行了研究.应当指出这种模板聚合产物分离模板后仍有少量不能分离掉的 PAAC 聚合物存在.

关键词 模板共聚合, PAAC 模板, 共聚物结构, $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$, pK' .

模板对聚合反应的影响已有很多研究^[1-3].由于这种聚合反应过程中链增长主要沿着模板聚合物链进行,因而对聚合反应动力学和聚合产物结构产生重要影响.选择合适的模板聚合物可以有效地控制聚合反应速度,改变聚合物的分子量和微结构,获得特定结构的聚合物.然而模板共聚合的研究却比较少,至今有关的论文很有限^[4].这一方面是由于多元体系比较复杂,模板的作用具有多样性.另一方面模板聚合物不易分离,组成的 NMR 谱峰交迭,难于解析.目前有关模板对共聚物结构的影响也有不同结果的报道. Frish 和 Polowinski 分别采用聚(2-乙烯基吡啶)^[5]和聚乙二醇(PEG-20000)^[6]作为模板进行苯乙烯(St)/甲基丙烯酸(MA)共聚合,均发现共聚物中 St 单元和 MA 单元序列的长度高于其普通共聚物.而 Rainaldi^[4]采用聚(*N*-乙烯基吡咯烷酮)为模板研究甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)/丙烯酸(AA)共聚合反应,发现产物和其普通共聚物相比,HEMA 序列长度减小,而 AA 序列几乎不变.

丙烯酰胺(AM)/AA 共聚物是一类重要的水溶性高分子.无论采用共聚合或者水解的方法制备的这类共聚物,均系无规序列结构产物^[7,8].根据模板聚合作用原理,预期应用模板聚合方法,可以获得具有较长 AA 序列和 AM 序列结构的类多嵌段状的共聚物,并会赋予不同于普通共聚物的特殊性质.为此采用聚烯丙基氯化铵(PAAC)作为模板,进行了 AM/AA 模板共聚合的研究.作者在

上文已报道它们的聚合反应动力学的研究结果^[9].指出在 PAAC 模板作用下,AM/AA 的共聚合反应遵循 I 型(Zip)模板反应机制,离子单体 AA 的竞聚率得到大幅度升高($r'_A/r_A \approx 8.7$).这些结果表明在这反应体系中,PAAC 模板和单体 AA 具有很强的相互作用和分子组装能力,必定对共聚物的序列结构产生重要影响.本文将进一步研究 PAAC 模板作用下,模板对 P(AM/AA)共聚物结构的影响,包括模板聚合物的分子量,浓度比等因素对共聚物各单元序列长度和分布的影响.

1 实验部分

1.1 主要试剂

AM,生物法产品,江西昌九农科;AA,分析纯,天津市化学试剂研究所,减压蒸馏收取中间馏分;氢氧化钠,分析纯,北京化工厂;PAAC 实验室自制^[10];偶氮二异丁脒盐酸盐(AIBA),自制,熔点为 176℃.

1.2 聚合反应

普通共聚物 P(AM/AA)的合成,不同比例的丙烯酰胺与丙烯酸钠配成溶液,通氮 1 h,加入 0.3%(单体重)的引发剂偶氮二异丁脒盐酸盐,45℃下反应 12 h.产物重沉淀以分离未反应单体.

模板共聚物 P(AM/AA)的合成,不同比例的丙烯酰胺与丙烯酸钠配成溶液,加入一定量的模板聚烯丙基氯化铵,通氮 1 h,加入 0.3%(单体重)

* 2004-07-08 收稿,2004-08-20 修稿;国家重点基础研究发展项目规划(项目号 G1999022503)资助项目;

** 通讯联系人, E-mail: fpwu@mail.ipc.ac.cn

的引发剂偶氮二异丁脒盐酸盐,45℃下反应,反应过程中随着聚合物的生成而产生相分离,反应进行12 h.反应结束后加入过量的氢氧化钠溶解聚合物,溶解后,加入丙酮重沉淀,将模板聚合物分离,重复多次,产物用红外检测分离程度.

1.3 表征

IR 测定采用 FTS-1651 红外光谱仪(Bio-rad),KBr 压片.

NMR 测定采用 Bruker DPX 400 核磁共振波谱仪.¹H-NMR 的测定,聚合物浓度为1%,溶剂为重水.¹³C-NMR 的测定,聚合物溶液浓度为10%,溶剂为重水,以1,4-二氧六环($\delta = 67.4$)为内标.

pK_a' 的测定采用电位滴定法,雷磁 PHS-25 型数显 PH 计.共聚物组成中丙烯酸含量由电导滴定法和¹³C-NMR 测定.

2 结果与讨论

2.1 模板作用

在丙烯酰胺/丙烯酸/聚烯丙基氯化铵模板共聚合体系中,负离子单体 AA 和正离子型模板 PAAC 形成静电相互作用缔合体,而非离子单体 AM 和模板没有作用.随着聚合反应的进行,共聚物 P(AM/AA) 由于与模板形成缔合体而产生沉淀.沉淀产物的分离需加入过量氢氧化钠溶液将模板铵正离子中和成胺基,以去除模板与共聚物之间的静电作用.经进一步分离和纯化后得到纯化的共聚物产物,模板的分离程度采用红外检测.由于模板聚烯丙基氯化铵与丙烯酰胺/丙烯酸共聚物的特征吸收峰大部分重叠,改用聚烯丙基铵的正离子在 2600 ~ 2800 cm⁻¹ 处的宽吸收峰来检测聚烯丙基铵的存在,为此产物需经酸化处理后测定.结果表明经纯化处理两次后,2600 ~ 2800 cm⁻¹ 处的宽吸收峰已经消失.

模板共聚合得到的纯化产物进一步采用¹H-NMR 表征,结果如图 1 所示.Ⅰ为普通共聚物,Ⅱ为模板共聚物,通过比较可以看出,共聚物Ⅰ和Ⅱ均在高场呈现两组峰, $\delta 1.66(c)$ 为—CH₂—峰, $\delta 2.29(b)$ 为—CH—峰.模板共聚物在低场还有一个很弱的峰 $\delta 2.82(a)$,经多次分离此共振峰不能去除.它们的峰面积比为 1:1.982:0.0443,由此可以计算出,残余模板的含量不超过 3%,这与元素分析结果一致.这些结果表明,在模板聚合过程中,很少量的 PAAC 可能通过链转移方式接枝到共聚物链上.有关模板聚合产物中含有很少量残

余模板,这在前人的工作中也曾有报道^[10].

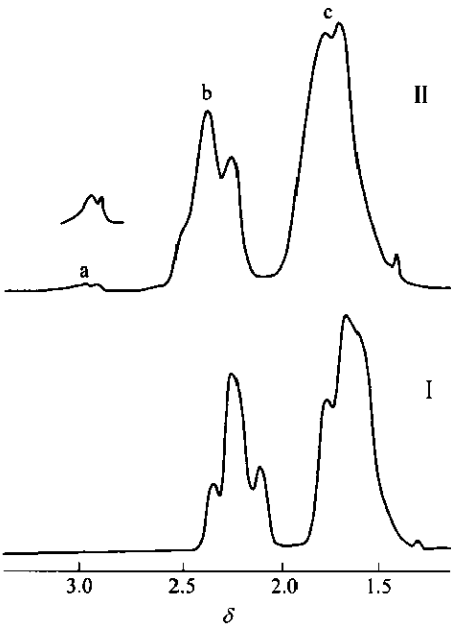


Fig. 1 ¹H-NMR spectra of typical copolymer (I) and template copolymer (II)
 $F_{AA} = 0.35$

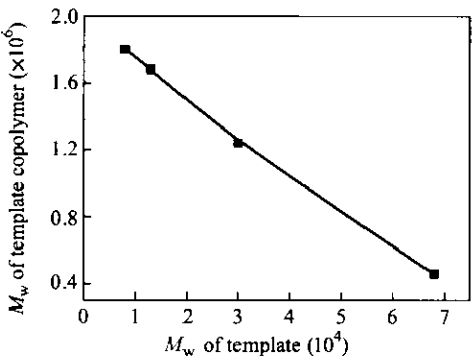


Fig. 2 Influence of M_w of template (T) on M_w of resulting copolymers
 $T/AA = 1, F_{AA} = 0.35$

另外,模板 PAAC 对共聚合产物 P(AM/AA) 的分子量也有重要影响.由图 2 可以看到在相同条件下,共聚产物的分子量变化情况,模板体系比无模板体系的小(相同条件下无模板体系共聚物分子量为 2.46×10^6),模板分子量高的比模板分子量低的小,这种不同于一般模板聚合的现象,可以归结于 PAAC 模板存在少量中性结构的胺基,由于它的降解性链转移作用(degradative chain transfer)^[11],使得聚合反应速度下降和聚合物分子量下降.这种作用随着 PAAC 分子量增大,引起局部浓度增大而增加.这样的情况同样呈现于其它情况,模板分子

量相同,模板和丙烯酸摩尔比(T/AA)为 1:1,当 f_{AA} 由 0.3 增加到 0.35,产物分子量由 1.94×10^6 下降到 1.68×10^6 . 在 $f_{AA} = 0.3$ 体系中其它条件不变的情况下,当 T/AA 由 1:1 升高到 2:1 时,共聚合产物分子量由 1.94×10^6 下降到 1.1×10^6 .

模板共聚合反应中,模板对聚合产物的影响除了分子量外,同样对共聚物中单体序列结构产生重要影响. 以 PAAC 为模板 AM/AA 模板共聚合反应的动力学研究已表明^[9], PAAC 模板存在下, AM 和 AA 的竞聚率分别为 $r_{AM} = 0.44$, $r_{AA} = 2.68$. 而相应无模板存在时的竞聚率分别为 $r_{AM} = 0.93$, $r_{AA} = 0.31$. 显然 PAAC 模板的作用,使离子单体 AA 的竞聚率大幅度提高($r_{rel} \approx 8.7$),而中性单体 AM 的竞聚率有一定程度下降($r_{rel} \approx 0.47$). 这些结果表明共聚合反应中,PAAC 模板显著地增加了共聚物结构中离子单体 AA 单元的序列长度,同时又增加了与单体 AM 共聚合的几率,这意味着模板共聚物 P(AM/AA)具有类嵌段结构. 为此

进一步应用¹³C-NMR 测定产物的序列结构.

2.2 序列结构

不同聚合物的¹³C-NMR 谱如图 3 所示,图中从左到右两组峰分别为羧酸及酰胺的羰基共振峰. 根据文献[10],左边一组峰裂分成三重峰(a, b, c),从低场到高场分别为以丙烯酸为中心的三元序列结构(AAA, AAM, MAM),右边的一组峰也裂分为三重峰(d, e, f),从低场到高场分别为以丙烯酰胺为中心的三元序列结构(AMA, AMM, MMM),丙烯酸含量(F_{AA})的计算按(1)式:

$$F_{AA} = I_{co}(A)/(I_{co}(M) + I_{co}(A)) \quad (1)$$

其中 $I_{co}(A)$ 为共聚物中丙烯酸羰基峰面积, $I_{co}(M)$ 为共聚物中丙烯酰胺羰基峰面积. 丙烯酸及丙烯酰胺各三元序列含量的计算由各自共振峰的面积除以相应各峰的面积总和得到. 经计算得出不同共聚物样品的丙烯酰胺及丙烯酸三元序列结构的含量(见表 1).

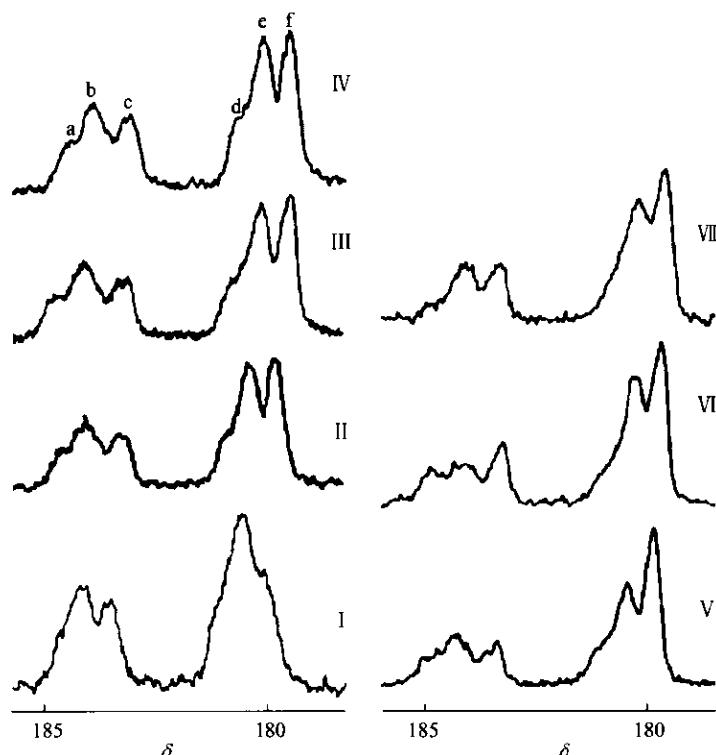


Fig. 3 ¹³C-NMR spectra of carbonyl resonances

由表 1 可以看出,(1)在共聚物的丙烯酸含量相同时,模板共聚物和普通共聚物相比,具有更长的丙烯酰胺及丙烯酸序列,这与动力学的结果是一致的,即 PAAC 模板可以显著地提升共聚物两

种单体 AM 和 AA 的序列长度;(2)对于不同分子量的模板的产物,共聚物中丙烯酸及丙烯酰胺的三元序列结构没有明显的变化. 而按照模板共聚合机理 I, 丙烯酸的动力学链长应与模板的链长

度相应,即模板分子量的增大,有利于丙烯酸序列长度的增加.但实际上,由于模板聚合反应并不严格的沿着模板分子链进行复制反应.在反应中受高分子链的构象及结构缺陷的影响,丙烯酸分子在模板上排列的规整性和连续性会受到影响,这使得模板 PAAC 分子链的长度对共聚物中 AAA 序列影响不明显;(3)丙烯酸与丙烯酰胺的投料比对共聚物中丙烯酰胺的序列含量会发生明显的影响,而对丙烯酸的序列影响不大.如 $T/AA = 1:1$ 时,丙烯酸投料由 0.35 降到 0.3 时,MMM 含量增加了近 10 个百分点,相应的 MMA 和 AMA 量有所减少.显然,当丙烯酸投料比降低时,丙烯酰胺的相对浓度增加,因此导致在丙烯酰胺三单元 MMM 含量增加;(4)在模板分子量及投料比相同的情况

下,比较模板与丙烯酸投料摩尔比(T/AA)的影响,可发现,当模板与丙烯酸投料比(T/AA)偏离 1:1 时,它们的序列结构出现很大的不同.当 T/AA 减小到 1:2 时,三元序列中 MMM 含量明显的下降,由 0.54 降到 0.46,AAA 三元序列含量也显著由 0.25 下降至 0.16,而其它 MMA,AMA,MAM 含量则显著增加.这可以认为在 PAAC 存在下 AM/AA 共聚合在 $T/AA < 1$ 时,部分丙烯酸未吸附在模板上,而在水相发生共聚合产生无序结构,导致 AAA 和 MMM 三元序列含量明显降低.当 $T/AA > 1$ 时,体系中有过量的模板存在,丙烯酸排列在模板上的长度会有一定的减小,而段数增加,引起 AM 序列长度下降,因此过剩模板的存在会引起共聚物无序结构成分的增加.

Table 1 Relative intensity of triad sequence of acrylamide (M) and acrylic acid (A) carbonyl resonances

Copolymer	f_{AA} in feed	M_w of template	T/AA (mol/mol)	F_{AA} in copolymers	M_w (10^6)	Relative intensity					
						[MMM]	[MMA]	[AMA]	[MAM]	[AAM]	[AAA]
I	0.5		0:1	0.36	2.46	0.27	0.60	0.12	0.35	0.55	0.10
II	0.35	8,000	1:1	0.36	1.80	0.43	0.40	0.17	0.32	0.41	0.27
III	0.35	13,000	1:1	0.35	1.68	0.44	0.40	0.16	0.32	0.42	0.26
IV	0.35	30,000	1:1	0.36	1.24	0.44	0.42	0.14	0.32	0.41	0.27
V	0.30	13,000	1:1	0.31	1.94	0.54	0.36	0.10	0.31	0.44	0.25
VI	0.30	13,000	2:1	0.30	1.1	0.46	0.43	0.11	0.41	0.34	0.25
VII	0.30	13,000	1:2	0.29	1.87	0.47	0.38	0.15	0.41	0.43	0.16

2.3 解离常数 pK'_a

P(AM/AA)共聚物的序列分布也明显的影响丙烯酸的解离程度,共聚物中 AA 序列越长,电离后电荷相互作用越强,羧酸根就越不稳定,导致 AA 解离倾向下降, pK'_a 增大.以 AA 为中心的三元序列 AAA,AAM,MAM 中,AAA 由于电荷相互作用,解离倾向最小,而 MAM 由于相互氢键作用解离倾向最大.因此可以通过测定解离常数来进一步验证模板的影响.

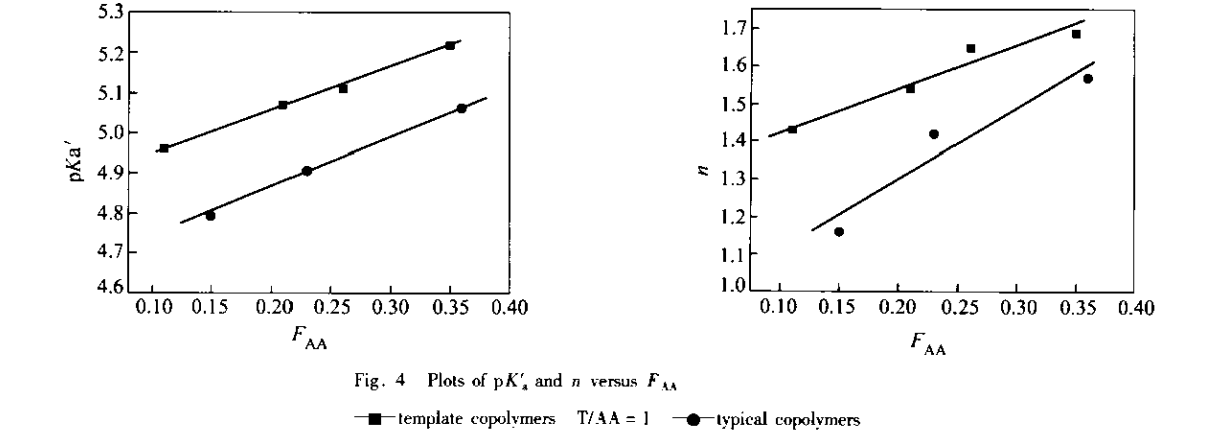
通过电位滴定由修正的 Henderson-Hasselbalch 方程((2)式)可以求得聚合物的表观解离常数 pK'_a [12].由 pK'_a 及 n 值的大小可以判断共聚物中

结构状态,对于游离的丙烯酸 n 值为 1, n 值越大大于 1, pK'_a 越大,说明共聚物中静电斥力越大,也即共聚物中丙烯酸相连的结构越多.

$$PH = pK'_a + n \lg(\alpha/1 - \alpha) \tag{2}$$

式中 α 表示羧酸的解离度.

图 4 对比 PAAC 模板体系和无模板体系,AM/AA 共聚合产物的 pK'_a 和 n 值随 AA 含量的变化情况.可以清楚的看出,无论 AA 含量大小,前者的 pK'_a 和 n 均显著地大于后者的,即使在 AA 含量较低时模板共聚物仍保持着较高的 pK'_a 和 n 值.这说明,模板共聚物结构中,始终保持着较大的 AA 序列长度,具有类似嵌段状结构.



采用 PAAC 为模板进行 AM/AA 共聚合反应, 结果表明, 由于 PAAC 模板和单体 AA 具有很强的静电相互作用和分子组装能力, 模板的作用, 不仅改变共聚合反应的动力学, 同时也使共聚物的结构发生重要变化。¹³C-NMR 的三元序列结构测定

证明, 共聚物序列分布显著发生改变, AA 和 AM 序列长度大幅度增加, 并导致共聚物 pK'_a 值显著升高, 呈现 AA 嵌段的特性。显然, 在共聚合反应中, 利用模板作用可以制备具有特定结构的共聚物。

REFERENCES

- 1 Van de Grampel H T, Tan Y Y, Challa G. *Macromolecules*, 1990, 23: 5209 ~ 5216
- 2 Van de Grampel H T, Tuin G, Tan Y Y, Challa G. *Macromolecules*, 1992, 25: 1049 ~ 1056
- 3 Cristofor I S, Geta D, Vasile P, Aurelia I, Sorin M, Bogdan C S. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1996, 34: 3071 ~ 3076
- 4 Rainaldi I, Cristallini C, Giardelli G, Giusti P. *Macromol Chem Phys*, 2000, 201: 2424 ~ 2431
- 5 Frisch H L, Xu Q H. *Macromolecules*, 1992, 25: 5145 ~ 5149
- 6 Polowinski S. *J Polym Sci, Polym Chem Ed*, 1984, 22: 2887 ~ 2894
- 7 Truong N D, Galin J C, Francois J, Pham Q T. *Polymer*, 1986, 27: 459 ~ 466
- 8 Truong, N D, Galin J C, Francois J, Pham Q T. *Polymer*, 1986, 27: 467 ~ 475
- 9 Zhang Yuxi(张玉玺), Wu Feipeng(吴飞鹏), Li Miaozhen(李妙贞), Wang Erjiang(王尔疆). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2004, (5): 734 ~ 737
- 10 Harada S, Hasegawa S. *Makromol Chem Rapid Commun*, 1984, 5: 27 ~ 31
- 11 Saeed Al-Alawi, Saeed N A. *Macromolecules*, 1990, 23: 4474 ~ 4476
- 12 Jantas R, Polowinski S. *Acta Polym*, 1989, 40: 225 ~ 229
- 13 McCormick C L, Elliott D L, Blackmon K P. *Macromolecules*, 1986, 19: 1516 ~ 1522

THE INFLUENCE OF POLYALLYLAMMONIUM CHLORIDE TEMPLATE ON THE STRUCTURE OF AM/AA COPOLYMERS

ZHANG Yuxi, WU Feipeng, LI Miaozhen, WANG Erjian

(*Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101*)

Abstract The influence of PAAC template on the structure of resulting copolymers from the acrylamide (AM)/acrylic acid (AA)/polyallylammonium chloride (PAAC) template copolymerization aqueous system was studied by IR, ¹H-NMR and ¹³C-NMR. It was found that the template of this type had a great effect on the sequence distribution and molecular weight of copolymer P(AM/AA). As the pre-assembly of AA monomers onto the PAAC template, copolymers from the template system exhibited significantly longer AA and AM sequences compared with those of copolymers from non-template systems. This block-like structure was further verified by dissociation constant (pK'_a) measurements. In addition the influence of PAAC molecular weight, molar ratio of template to monomer AA and molar ratio of AM to AA was also studied. It should be noted that the copolymer product after separation contained a small amount of bended template.

Key words Template copolymerization, PAAC template, Structure of copolymer, ¹H-NMR and ¹³C-NMR, pK'_a .