

聚烯丙基氯化铵模板存在下丙烯酰胺-丙烯酸 共聚合反应动力学研究*

张玉玺 吴飞鹏** 李妙贞 王尔镗

(中国科学院理化技术研究所 北京 100101)

摘 要 丙烯酰胺(AM)和丙烯酸(AA)模板共聚合是以聚烯丙基氯化铵(PAAC)模板存在下,在水溶液中进行,在这体系中,模板 PAAC 和单体 AA 有很强的相互作用,而单体 AM 与模板则没有作用.应用膨胀计和电导滴定方法研究了影响聚合反应速度的各种因素,得到的结果指出,在聚烯丙基铵模板作用下共聚合反应遵循 I 型(zip)模板聚合反应机制,速度最高值出现在模板单元 T 与单体 AA 等摩尔比($T/AA=1$)处,这表明在反应溶液中 PAAC 和单体 AA 具有很强的相互作用.测得它们的竞聚率分别为 $r_1=2.68$ (AA)和 $r_2=0.44$ (AM),与没有模板存在时相比,大幅度增高的 r_1 值表明此共聚合反应,生成 AA 长序列结构的可能性大大增加.同时发现聚合反应速度分别和单体浓度及引发剂浓度的 1.1 和 0.83 次方成正比,由于模板的作用数值高于常规值.

关键词 AM/AA 模板共聚合, 聚烯丙基氯化铵, 模板作用, 聚合速度, 竞聚率

模板聚合是单体在模板聚合物作用下所进行的聚合反应,在反应体系中单体或生长链和模板聚合物通过特定的相互作用发生分子组装,从而对聚合反应动力学和聚合产物结构产生特定的影响,因而可利用这种模板作用控制聚合反应过程和进行分子设计,合成特定结构的聚合物,目前人们对模板聚合已进行了广泛的研究^[1,2],但大量的工作属于均聚方面,有关模板共聚合的研究还比较少.模板聚合按照反应机制可以分为两种类型: I 型(zip 机制)和 II 型(pick-up 机制),他们主要由单体和模板聚合物的相互作用力强弱决定.模板共聚合含有两种或两种以上的单体,它们和模板的相互作用不同,因而反应过程比较复杂,具有多样性,例如,研究比较多的苯乙烯-丙烯酸(或甲基丙烯酸)体系,应用不同类型的模板聚合物,如聚乙二醇^[3],聚乙烯基吡啶^[4],和聚甲基丙烯酸酯^[5],得到的结果尽不相同.目前适用于 I 型模板聚合反应的阳离子模板聚物品种主要属于季铵盐类型,在共聚合方面聚乙烯基吡啶盐^[4]和聚甲基丙烯酸(*N,N*-二甲氨基乙)酯^[6]曾报道用作丙烯酸共聚合体系的阳离子模板.考虑到模板的结构尺寸的影响,本文设计采用聚烯丙基氯化铵作为模板,预期它和阴离子单体可形成分子堆砌比

较紧密的缔合体.

丙烯酰胺(AM)/丙烯酸(AA)共聚物是水溶性高分子的重要品种,广泛应用于各工业部门,它们无论是由共聚合或者后水解方法制造的产品,均系无序结构共聚物,若应用模板聚合方法将会改变共聚物的微结构,增加 AA 结构单元序列长度,赋予共聚物更高的选择性吸附能力,为此采用 AM/AA 模板共聚合方法和聚烯丙基氯化铵(PAAC)作为模板,在水溶液中进行自由基聚合,得到的聚合物 P(AM/AA)具有较长的 AA 序列结构和一些异常的溶液特性.本文进一步研究此模板聚合体系的聚合反应动力学特征,了解聚烯丙基氯化铵模板对 AM/AA 共聚合反应的影响.

1 实验部分

1.1 主要试剂

丙烯酰胺生物法产品,江西昌九农科公司;丙烯酸分析纯,天津化学试剂研究所,减压蒸馏收取中间馏分;聚烯丙基氯化铵按文献[7,8]制备和测定(M_w 为 1×10^4);偶氮二异丁脞盐酸盐(AIBA),自制,熔点 176°C ;二次蒸馏水,自制.

1.2 共聚合反应测定

共聚合反应在水溶液中氮气保护下进行,采

* 2003-12-31 收稿,2004-03-08 修稿;国家重点基础研究发展项目规划资助项目(项目号 G1999022503);** 通讯联系人

用水溶性 AIBA 为引发剂,加热反应.聚合反应速度用膨胀计($\phi 10$ mm)测定,转化率控制在 10% 以内,数据用最小二乘法处理.共聚合物中丙烯酸含量应用化学分析和电导滴定法测定.

2 结果与讨论

2.1 模板的作用

在 AM/AA 模板共聚合反应体系中,采用 PAAC 为模板,阴离子单体 AA 和阳离子型模板聚合物 PAAC 发生离子键合作用形成络合体,中性单体 AM 与模板 PAAC 无相互作用.为观察模板 PAAC 对共聚合反应动力学的影响,实验在总单体浓度为 1.31 mol/L,AM 与 AA 摩尔比 4:1 和反应温度 45℃ 条件下,改变模板 PAAC 的用量,以聚合反应速度 R_p 对模板 PAAC 单元和单体 AA 的摩尔浓度比 $[T]/[AA]$ 作图, $[T]/[AA]$ 数值反映了模板上各单元被 AA 分子填满的程度,得到的结果如图 1 所示,可以清楚的看到随着 $[T]/[AA]$ 比值的增加,聚合速度 R_p 逐渐增加,在 1.0 处达到最高值,然后又较快的下降,出现典型的 I 型 (zip) 模板聚合反应机制. T 与 AA 等摩尔处 R_p 最大,表明聚烯丙基铵盐 PAAC 用作丙烯酸类单体聚合反应的模板具有良好的“分子组装”效果.当 $[T]/[AA] < 1$ 时,单体 AA 吸附在模板上的比例随着 $[T]/[AA]$ 的增加而增加,因此 R_p 也随着 $[T]/[AA]$ 的增加而增加.当 $[T]/[AA] > 1$ 时,随着模板数量的增加,模板的充满程度有所下降,单体在模板上排列的间距增大,连续性下降,结果 R_p 下降.另外值得指出的是在 AM/AA/PAAC 共聚合体系中,虽然有两种不同性质的单体 AM 和 AA,然而共聚合反应动力学过程仍呈现典型的 I 型模板聚合特征,说明在共聚合过程中,AM 并没有影响 PAAC 与 AA 的相互作用.

2.2 浓度的影响

2.2.1 引发剂浓度的影响 采用 AIBA 为引发剂,在单体总浓度为 1.31 mol/L,AM 与 AA 摩尔比 4:1,反应温度 45℃, $[T]/[AA]$ 保持 1:1 条件下,变化引发剂的浓度,得到的聚合反应速度 R_p 和引发剂浓度 $[AIBA]$ 的对数关系如图 2 所示.可以看到它们呈现良好的线性关系,由斜率求得浓度指数为 0.83,即 $R_p \propto [AIBA]^{0.83}$.这浓度指数高于常规的自由基聚合双基终止反应的数值 0.5,说明聚合反应中存在单基链终止反应,这是

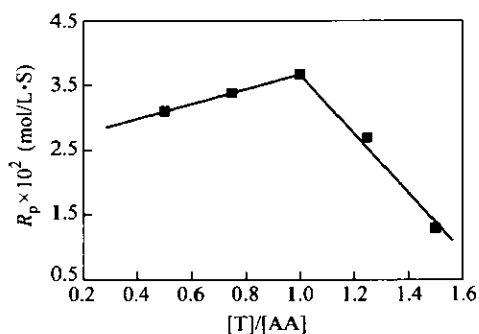


Fig. 1 Influence of $[T]/[AA]$ on R_p for AM/AA template copolymerization $[AIBA] = 3.6 \times 10^{-3}$ mol/L

由于单体与 PAAC 模板组装成比较紧密的络合体,大大降低了增长链自由基的扩散速度,阻碍了链自由基相遇,因此很大程度上阻止了双基终止反应的几率.这种现象也曾见诸于其它模板聚合反应^[9].

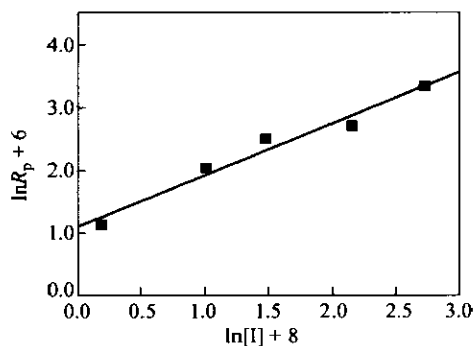


Fig. 2 Influence of initiator concentration on polymerization rate R_p

2.2.2 单体浓度的影响 保持 AM 与 AA 的摩尔比为 4:1, $[T]/[AA]$ 为 1:1,反应温度为 45℃,变化单体总浓度 $[M]$,以共聚合反应速度 R_p 和单体总浓度 $[M]$ 的双对数作图,结果如图 3 所示,由斜率求得浓度指数为 1.1,即 $R_p \propto [M]^{1.1}$,这种浓度指数稍高于 1.0 的现象是由于聚合过程中产物发生沉淀的缘故,这种结果也常见于自由基沉淀聚合反应.

2.2.3 单体配比的影响 保持单体总浓度 1.31 mol/L 和 $[T]/[AA]$ 为 1:1 的条件下,观察 AM 和 AA 的配比对聚合反应速度的影响,得到的结果如图 4 所示,随着 AA 摩尔分数 f_A 的增高,共聚合反应速度 R_p 逐渐下降,这种现象可以解释为由于 AM 单体比 AA 具有更高的聚合反应活性,因此随着 f_A 的增高,AM 浓度减少, R_p 下降.实验证实,在没有模板 PAAC 存在下,AM/AA 共聚合反应

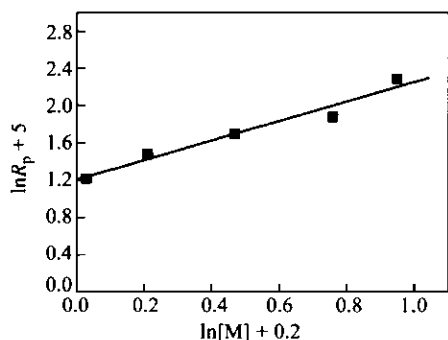


Fig. 3 Influence of total monomer concentration $[M]$ on polymerization rate R_p

$[AIB] = 1.8 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

随着 f_A 的增高, AM 浓度减少, R_p 也下降. 另一可能的原因是引发剂 AIBA 的分解产物自由基碎片带有正电荷, 它受到阳离子模板 PAAC 的排斥, 阻碍了它的引发作用, 因而随着 f_A 的增高, 模板 PAAC 的浓度也增加, 这种负面作用就成为 R_p 不断下降的主要原因之一.

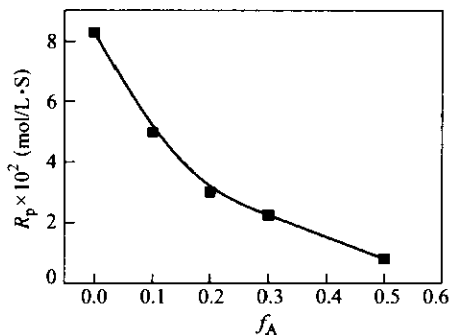


Fig. 4 Influence of AA mole fractions (f_A) on polymerization rate R_p

2.3 反应活化能

控制总单体浓度为 1.31 mol/L , AM/AA 摩尔比为 $4:1$, $[T]/[AA]$ 为 $1:1$, 引发剂 AIBA 的浓度为 $1.8 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的条件下, 变化反应温度, 用聚合反应速度 R_p 的对数值对温度倒数作图, 结果如图 5 所示. 由斜率可以求得该实验条件下共聚反应的活化能为 87.0 kJ/mol .

2.4 竞聚率常数

在模板共聚反应中, 单体的反应活性很容易受到模板的作用而发生显著的变化, 在 AM/AA/PAAC 模板共聚体系中, PAAC 模板仅对 AA 单体发生选择性吸附作用, 这必将影响它们的竞聚率 r_1 (AA) 和 r_2 (AM). 为此在总单体浓度为 1.31

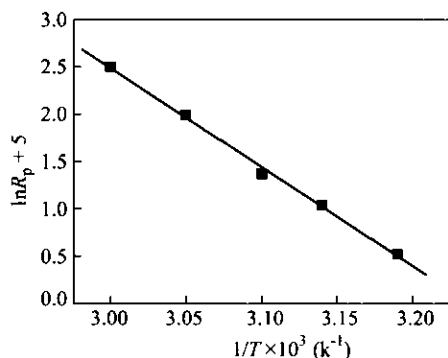


Fig. 5 Relationship between R_p and $1/T$

mol/L , AM/AA 摩尔比为 $4:1$, $[T]/[AA]$ 为 $1:1$, 引发剂 AIBA 的浓度为 $1.8 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的条件下, 应用 Kelen-Tudos 方法在转化率低于 10% 的情况下测定他们的竞聚率, 由单体投料比 $x = M_1/M_2$ 和共聚物组成比 $y = m_1/m_2$ 的关系, 按 Kelen-Tudos 方程(1), 由 η 对 ξ 作图, 见图 6.

$$\eta = (r_1 + r_2/\alpha)\xi - r_2/\alpha \quad (1)$$

$$\eta = G/(\alpha + F), \xi = F/(\alpha + F)$$

其中 $G = x(y - 1)/y$, $F = x^2/y$, $\alpha = (F_{\max} \times F_{\min})^{1/2}$.

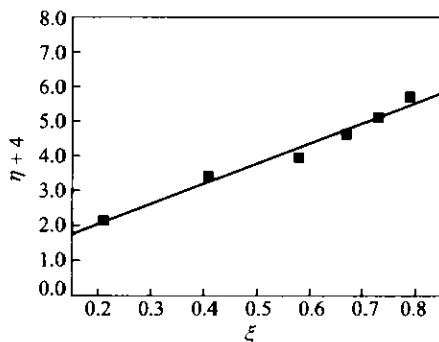


Fig. 6 Kelen-Tudos plot for AM/AA/PAAC copolymerization system

由图 6 的斜率和截距分别计算得到单体竞聚率 r_1 为 2.68 (AA), r_2 为 0.44 (AM), 相关系数为 0.988 . 而相应条件下 (PH 值 6.5), 没有模板存在时 AM/AA 共聚反应的竞聚率 r_1 为 0.31 和 r_2 为 0.93 ^[10]. 显然, 模板作用显著地提高了丙烯酸的竞聚率, 表明它倾向自动增长 (Auto-propagation). 同时 AM 的竞聚率 r_2 下降, 表明它更容易和 AA 发生共聚反应, 因此在模板 PAAC 存在下, AM/AA 共聚反应可得到具有较长 AA 单元序列结构的共聚物.

通过以上在模板聚合物 PAAC 存在下, AM/

AA 共聚合反应动力学的研究, 可以看到模板 PAAC 对共聚合反应过程和单体反应活性有着重要的影响, 特别值得指出 AM/AA/PAAC 体系是一类比较典型的模板共聚合类型, 即模板 T 与单体 M1 有很强结合, 而 T 与单体 M2 无结合作用. 在本反应体系中, 阳离子型模板 PAAC 和阴离子单体 AA 通过静电作用, 使 AA 单体很好地组装在模

板上, 而中性单体 AM 游离于溶液中, 但它们共聚合反应仍然呈现典型的 I 型 (zip 机制) 模板聚合特征, 最高 R_p 位于 $[T]/[AA]$ 等比处. 另外通过模板作用, 使单体 AA 的竞聚率 r_1 大大增加, 而使另一种单体 AM 的竞聚率 r_2 一定程度地下降, 因而有利于增加共聚物结构中离子单体 AA 单元序列长度, 赋予产物特定的性质.

REFERENCES

- 1 Polowinski S. *Prog Polym Sci*, 2002, 27: 537 ~ 577
- 2 Tan Y Y, Challa G. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. New-York: Wiley, 1986. 554 ~ 562
- 3 Polowinski S. *J Polym Sci Polym Chem Ed*, 1984, 22: 2887 ~ 2894
- 4 Frisch H L, Xu Q. *Macromolecules*, 1992, 25: 5145 ~ 5149
- 5 O. Driscoll K F, Capek I. *J Polym Sci Polym Letters Ed*, 1981, 19: 401 ~ 407
- 6 Charalambopoulou A, Bokras G, Stackos G. *Polymer*, 2002, 43: 2637 ~ 2643
- 7 Harada S, Hasegawa S. *Makromol Chem Rapid Commun*, 1984, 5: 27 ~ 31
- 8 Ochiai H, Handa M, Matsumoto H, Moriga T, Murakami I. *Makromol Chem*, 1985, 186: 2547 ~ 2556
- 9 Bdmstein A, Kakivaya S. In: Elias H G ed. *Polymerization of Organized System*. Paris: Gordon & Breach, 1977. 189 ~ 211
- 10 Truong N D, Galin J C, Francis J, Pham Q T. *Polymer*, 1986, 27: 467 ~ 475

KINETICS STUDY OF COPOLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE WITH ACRYLIC ACID IN THE PRESENCE OF POLYALLYLAMMONIUM CHLORIDE AS TEMPLATE

ZHANG Yuxi, WU Feipeng, LI Miaozen, WANG Erjian

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

Abstract Template copolymerization of acrylamide (AM) with acylic acid(AA) was carried out in the presence of polyallylammonium chloride (PAAC) as matrix in aqueous solutions. The various influences on the rate of polymerization were studied by dilatometer and electrical conductivity measurements. The obtained results indicated that the process of copolymerization under the effect of polyallylammonium salt was according to type I (zip) template mechanism. The maximum of reaction rate was appeared at equivalence mole ratio of template unit (T) to monomer AA. $T/AA = 1$ indicated a high interaction between the monomer AA and the template in the solution. The reactivity ratios of r_1 2.68 for AA and r_2 0.44 for AM were also obtained. The considerable enhancement of r_1 compared with that without the template indicated that the presence of PAAC significantly increases the probability of long sequences of AA unites in copolymers. The rate of polymerization was found to be proportional to the concentration of monomers and initiator with exponents of 1.1 and 0.83, respectively, which are larger than the ordinary values due to the effect of PAAC.

Key words AM/AA template copolymerization, Polyallylammonium chloride, Polymerization rate, Template effect, Reactivity ratio