

## 模板聚合法合成 P(AM/AA)多嵌段共聚物的 溶液性质和自缔合作用\*

张玉玺 吴飞鹏\*\* 李妙贞 王尔镒

(中国科学院理化技术研究所 北京 100101)

**摘 要** 研究了模板法合成多嵌段状丙烯酰胺(AM)和丙烯酸(AA)共聚物(简称模板共聚物 TP)在水溶液中的溶液性质和缔合作用.结果表明,模板共聚物具有明显的结构效应.不同于无模板参与聚合的无规共聚物(CP),模板共聚物随着溶液 pH 的降低或加入多价金属离子容易发生相分离.透射电子显微镜(TEM)表明,加入  $\text{Ca}^{2+}$  离子后,聚合物形成了大的分子间交联体,且随着  $\text{Ca}^{2+}$  离子浓度的增加,交联程度增加,致使溶液产生相分离.随着溶液 pH 的升高,模板共聚物溶液粘度变化与丙烯酸均聚物具有相同的规律,都是先增大后减小,粘度有一个最大值,但模板共聚物溶液粘度升高幅度更大.TEM 表明在粘度最大处形成了带状分子间缔合体.

**关键词** P(AM/AA)模板共聚物,结构效应,缔合作用,相分离

目前,日益严格的环境保护要求下,水溶性聚合物成为当前优先发展的聚合物材料.其中设法改进已知品种聚合物的结构,赋予它们优良品质和新的功能性质是备受重视的有效途径.丙烯酰胺/丙烯酸共聚物(P(AM/AA))是水溶性聚合物的一类重要的品种,具有广泛的用途.如三次采油、造纸、采矿和日用品等<sup>[1]</sup>.但现有的丙烯酰胺/丙烯酸类聚合物均系无规序列结构产物,特别在丙烯酸含量较低情况下,羧酸基大量处于孤立状态,聚合物的选择性吸附、分子缔合能力和对 pH 的响应等溶液性质均不理想.为改善此类通用性共聚物这方面的性能,设法提高聚合物链结构中丙烯酸单元序列长度是一个重要的途径.考虑到普通共聚合反应中单体分子相互作用完全是随机过程,若采用分子预组装方式进行反应,必将能够有效地提高聚合物微结构的有序性.在这方面,采用模板共聚合是既简便又实用的方法.Frich 等<sup>[2]</sup>应用聚乙基-2-吡啶作为模板,在有机混合溶液中进行苯乙烯/甲基丙烯酸自由基共聚合得到的共聚物具有较长的苯乙烯和甲基丙烯酸嵌段长度.同样情况 Volpe<sup>[3]</sup>应用模板共聚合方法进行胺基丙烯酸 *N*-羧酸酐和肌胺酸 *N*-羧酸酐的开环共聚合,得到了具有嵌段性质的聚肽共聚物.不久前,作者应用聚烯丙基氯化铵为模板,在水溶液中进行丙烯酰胺和丙烯酸共聚合反应<sup>[4,5]</sup>.实验结果证明,反应符合 I 型(Zip 型)模板聚合机制,得到

的共聚合产物 AM 和 AA 两者均具有较大的序列长度,AA 单体在分子链上呈现短尺寸多嵌段的结构特点.由于分子链上相邻羧基的静电作用,它们的解离常数  $\text{pK}_a$  显著高于相应的普通 AM/AA 共聚物.本文将在前面工作的基础上进一步应用光谱法、粘度法和透射电镜研究这类聚合物的分子缔合作用和溶液性质.这种溶液性质反过来也可以说明共聚物结构上的不同.

### 1 实验部分

#### 1.1 主要试剂

丙烯酰胺(AM),生物法产品,江西昌九农科;丙烯酸(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;聚烯丙基氯化铵(PAAC)实验室自制;偶氮二异丁腈盐酸盐(AIBA),自制,熔点为  $176^\circ\text{C}$ .

丙烯酰胺/丙烯酸模板共聚物(TP)采用 PAAC 为模板,在 PAAC 与 AA 摩尔比为 1 的条件下聚合得到.普通共聚物(CP)用普通共聚合方法合成.具体合成方法、模板的分离及共聚物分子量测定在前面的文章<sup>[5]</sup>中有详细介绍.样品分子量控制在  $M_w$  约  $10^6$ ,聚合物组成及分子量如表 1 所示.

#### 1.2 性质测定

溶液粘度,采用旋转粘度计(Brookfield DV III)测定.样品用二次蒸馏水配制,稳定 24 h 后测试.样品的聚合物浓度均为 1.5 g/L.

Table 1 Samples prepared by typical and template copolymerization

| Sample              | Template copolymer |      |      | Typical copolymer |      |      |
|---------------------|--------------------|------|------|-------------------|------|------|
|                     | TP-1               | TP-2 | TP-3 | CP-1              | CP-2 | CP-3 |
| AA content          | 0.31               | 0.23 | 0.17 | 0.36              | 0.23 | 0.15 |
| $M_w (\times 10^6)$ | 2.8                | 2.0  | 3.8  | 2.5               | 3.15 | 5.4  |

溶液浊度,采用 UV-Vis 分光光度仪 (JASCO V-530)测定.观察波长 550 nm 光密度的变化.溶液浓度为 1.5 g/L.

透射电镜 (TEM)采用染色方法,取一滴聚合物溶液置于覆盖有 Formar 的铜网膜上,用 1 wt% 醋酸双氧铀溶液染色 2 min 后常温干燥,样品用电镜观察.

2 结果与讨论

前文<sup>[4,5]</sup>已经指出,丙烯酰胺和丙烯酸模板共聚合体系,由于单体 AA 的预组装在模板 (PAAC)上,大大地提高了单体 AA 的竞聚率( $r_{AA} = 2.68$ ),使得生成的共聚物具有较长的单元序列长度,这种结构特点赋予模板共聚物 TP(AM/AA)一些特有性能.例如由于共聚物链上 AA 单元的嵌段状排列,相邻羧基的静电作用,使得它们具有较高的 pKa,容易发生缔合,并引起溶液性能显著变化.

2.1 相分离

对于 AM/AA 类共聚物,随着溶液 pH 的降低,共聚物中 AA 羧基由亲水的离子状态转为疏水的非离子状态,增加了共聚物的疏水性.但模板共聚物与普通共聚物随 pH 的降低光密度 (OD 550 nm 处)却有不同变化.图 1 表示模板共聚物及普通共聚物溶液的光密度随 pH 的变化情况.可以看到,在本实验条件范围内,普通共聚物的光密度随 pH 的降低并无显著变化,溶液始终保持透明 (光密度值小于 0.1).然而,模板共聚物在 pH 等于 3 左右时,光密度发生急剧的升高,增加的幅度随 AA 含量的增加而增高.这主要是由共聚物的结构决定的.众所周知,在水溶性疏水缔合共聚物中,当疏水体以嵌段状排列时,共聚物具有更强的疏水性<sup>[6,7]</sup>.在 AA 含量相同时,模板共聚物中以嵌段状存在的 AA 远比普通共聚物中以孤立状态存在的 AA 对共聚物疏水性增加的多.因此在 pH 很低的情况下,普通共聚物仍可以在水中溶解,而模板共聚物却发生相分离,且随着 AA 含量的增加,模板共聚物的疏水性进一步增加,相分离的程度也增加.

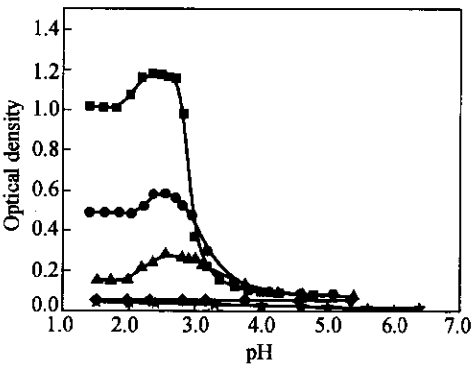


Fig. 1 Variation of optical density (OD) with pH  
—◆—CP-1; —★—CP-2; —■—TP-1; —●—TP-2; —▲—TP-3

2.2 金属络合

P(AM/AA)共聚物的羧基对多价金属离子具有络合作用.这种络合作用能力随聚合物中羧基含量增加而增高<sup>[8]</sup>.已知两价金属离子  $Ca^{2+}$  容易和共聚物上羧基形成稳定的络合物,引起聚合物溶液发生相分离.图 2 对比测定了模板共聚物 (TP-2)和同类普通共聚物 (CP-2)在 pH 为 7 时与  $Ca^{2+}$  离子络合能力.可以看到在聚合物同样 AA 含量条件下,随着  $Ca^{2+}$  离子浓度增加,普通共聚物溶液基本没有什么变化,溶液始终保持透明.相反,模板共聚物很快产生相分离,并随着  $Ca^{2+}$  离子浓度增加相分离程度呈近似线性增长.这结果表明具有 AA 嵌段状结构的共聚物具有很强的金属离子络合能力.这不仅因为它的 pKa 较大,同时从热力学上考虑,它减少了络合时两络合点之间链段形变引起的熵损失,因而提高了共聚物的金属离子络合能力.进一步通过透射电子显微镜观察了模板共聚物溶液微观形态随  $Ca^{2+}$  离子浓度增加而发生的变化,由图 3 可以明显的看出,  $Ca^{2+}$  离子的引入使得模板共聚物由小的独立凝胶变为大的交联体,这种交联体尺寸随着  $Ca^{2+}$  离子浓度的增加而增大.这说明  $Ca^{2+}$  离子的引入导致

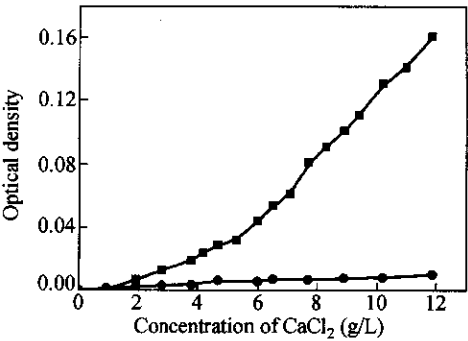


Fig. 2 Variation of optical density (OD) with  $Ca^{2+}$  concentration  
—●—CP-2; —■—TP-2

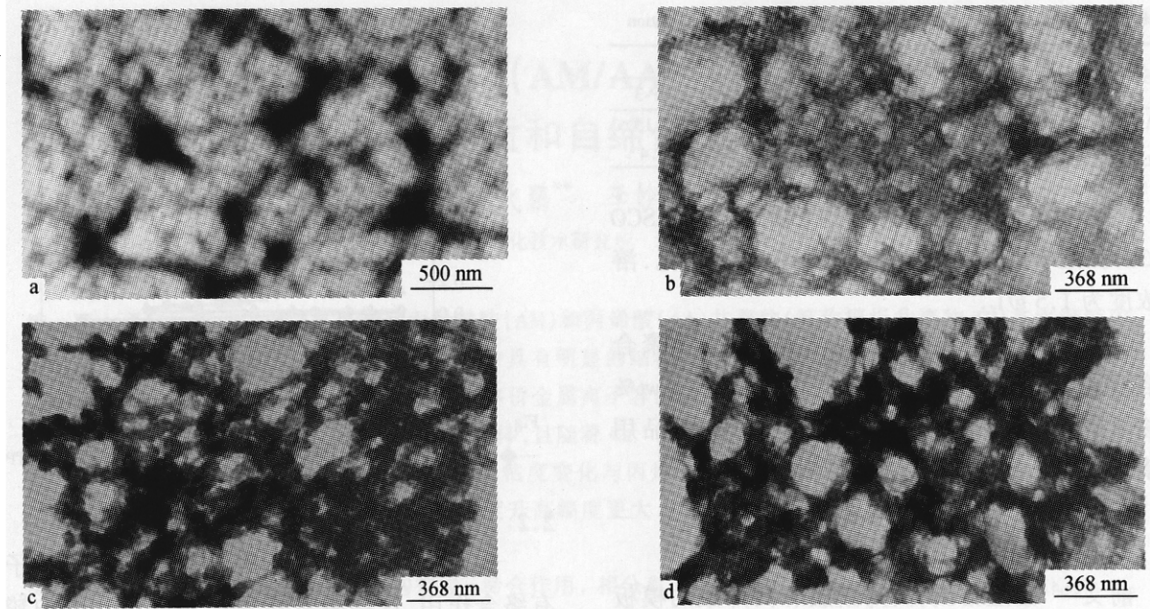


Fig. 3 TEM images of template copolymer/ $\text{Ca}^{2+}$  complex at different  $\text{Ca}^{2+}$  concentration  
a) 0 g/L; b) 2 g/L; c) 6 g/L; d) 10 g/L

聚合物形成分子间的交联,易于形成分子间交联说明模板共聚物与  $\text{Ca}^{2+}$  离子具有极强的络合能力,这一特点可以用来分离水中的  $\text{Ca}^{2+}$  离子。

### 2.3 自缔合行为

在溶液中聚合物分子的缔合作用,正常情况下都会引起聚合物分子特征占有体积的变化,伴随着共聚物流体力学体积的变化.宏观上溶液的粘度会发生显著的升高.因此可以测定溶液的粘度来表征聚合物的缔合作用.本文前节已经从相分离方面研究了 pH 对模板共聚物(TP)的影响,这里主要研究它们在水溶液分子状态的自缔合行为.图 4 列举了在聚合物溶液中浓度为 1.5 g/L 条件下,不同聚合物样品的溶液粘度和 pH 的关系.可以有意思的看到,模板共聚物样品的溶液粘度随着 pH 升高至一定值而大幅度的增大,达到一定程度后又开始回落.然而,这种由 pH 而引起的显著增稠现象未出现于普通共聚物样品上.普通共聚物样品溶液随 pH 增大,粘度仅有限的增加,在同样 pH 范围内并未出现粘度回落现象.这表明它们的增稠机理存在着差别,对于普通共聚物,其溶液粘度随 pH 的增大到一定程度后,开始增大,这种增大的机理是由于随着 pH 的增高,羧基的解离程度增大,存在于解离的羧基之间的静电斥力增大,导致聚合物链伸展,增大了共聚物流体力学体积,引起粘度增大,增大值通常在几倍之内.对于模板共聚物,随着 pH 增大到一定程度后,溶液粘度迅速增大,一般可以增大 1~2 个数量级,这种粘度的增幅值,超出了由于羧基的解离导致链伸展而引起的粘度增加值.模板共聚物溶液粘度随 pH 的变化表明,在一定的 pH 值条件下,模板共聚物在水溶液中形成了分子间的缔合作用.为了研究这种缔合作用形成的原因,进行了如下实验,首先在普通共聚物水溶液中加入适量模板 PAAC,考察溶液粘度与 pH 的变化关系,结果如图 5 所示,粘度不但没有增加,反而比未加前有所下降.另外,考察了丙烯酸均聚物溶液随着 pH 的变化,结果如图 6 所示,丙烯酸均聚物水溶液随着 pH 的变化粘度出现了大幅度的增加,且随着 pH 达到一定值后,粘度又下降.这些实验说明,模板共聚物溶液粘度随 pH 的变化原因与共聚物的多嵌段状结构相关,但具体的机理还有待研究.进一步通过透射电镜研究了模板共聚物在 pH 值为 9.2 时(粘度最高处)的微观形态,由图 7 可以看出,在此条件下,聚合物形成了带状的交联结构,这说明模板共聚物溶液粘度随 pH 发生的增大是由于聚合物发生了自缔合行为,导致聚合物水动力学体积的增大而引起粘度的增大.这里形成的交联结构使聚合物溶液粘度增大,而加入钙离子虽然也形成了交联结构,但却使溶液粘度降低,这主要是因为加入钙离子后,发生相分离导致溶液粘度急剧降低。

以上结果表明,由模板共聚物制备的丙烯酸酰胺和丙烯酸共聚物(TP),由于具有多嵌段状结构,使得共聚物中 AA 单元序列长于普通共聚物

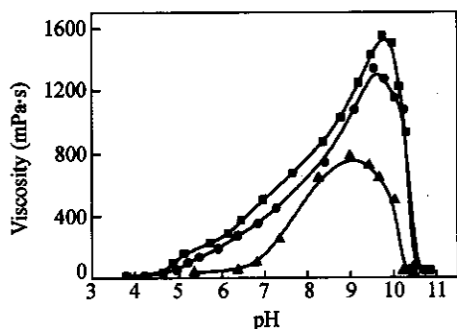


Fig. 4 Influence of pH on the viscosity of template copolymer  
—■—TP-1, —●—TP-2, —▲—TP-3

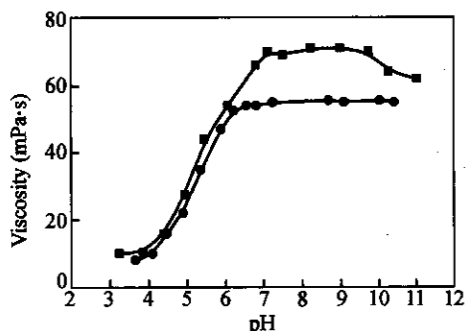


Fig. 5 Influence of pH on the viscosity of typical copolymer  
—■—CP-1, —●—CP-1 add 5% PAAC (molar ratio to AM + AA)

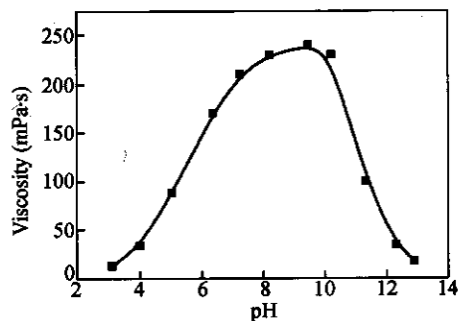


Fig. 6 Influence of pH on the viscosity of AA homopolymer

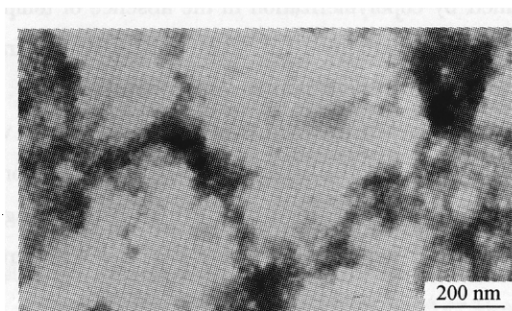


Fig. 7 TEM image of template copolymer (TP-3) at pH 9.2

AA 单元序列. 它们和同类无规共聚物相比, 呈现明显的结构效应, 具有很高的 pH 响应性和自缔合行为. 它们在低 pH 下容易产生相分离, 容易与多价金属离子络合, 在水溶液中适当的 pH 值下容易通过自缔合作用形成分子聚集体, 引起溶液

粘度大幅度升高. 以上多种特征表明, 通过模板共聚方法进行分子预组装, 改变聚合物分子结构, 可以赋予这类通用共聚物新的功能性质, 扩展了共聚物的应用领域.

## REFERENCES

- 1 Yan Ruixuan (严瑞琯). Water Soluble Polymer (水溶性高分子). Beijing (北京): Chemical Industry Press (化学工业出版社), 1999. 159 ~ 167
- 2 Frisch H L, Xu Q H. Macromolecules, 1992, 25: 5145 ~ 5149
- 3 Volpe R A, Frisch H L, Macromolecules, 1987, 20: 1747 ~ 1752
- 4 Zhang Yuxi (张玉玺), Wu Feipeng (吴飞鹏), Li Miaozhen (李妙贞), Wang Erjian (王尔鑑). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2004, (6): 889 ~ 892
- 5 Zhang Yuxi (张玉玺), Wu Feipeng (吴飞鹏), Li Miaozhen (李妙贞), Wang Erjian (王尔鑑). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2005, (6): 874 ~ 878
- 6 Hill A, Candu F, Selb J. Macromolecules, 1993, 26: 4521 ~ 4532
- 7 Candu F, Selb J. Adv In Colloid and Interface Sci, 1999, 79: 149 ~ 172
- 8 Zhu Linyong (朱麟永), Chang Zhiying (常志英), Li Miaozhen (李妙贞), Wang Erjian (王尔鑑). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2001, (3): 412 ~ 414

## SOLUTION PROPERTIES AND SELF-ASSOCIATION OF MULTI-BLOCK COPOLYMER P(AM/AA) PREPARED BY TEMPLATE COPOLYMERIZATION

ZHANG Yuxi, WU Feipeng, LI Miaozen, WANG Erjian

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

**Abstract** The association and properties of multi-block copolymers (TP) of acrylamide (AM) and acrylic acid (AA) prepared by template copolymerization in aqueous solution were studied. The results showed that the copolymers of this type exhibited a significant structure effect compared with that of similar random copolymers (CP) obtained by copolymerization in the absence of template. Decrease the pH or add  $\text{Ca}^{2+}$  to the copolymer solution may cause phase separation. The TEM images demonstrated that the phase separation by adding  $\text{Ca}^{2+}$  was due to the formation of extensive intermolecular cross-linking. With increasing the pH of the copolymer solution the solution viscosity increased first and then decreased similar with that of the homopolyacrylic acid. However the increase range of template copolymer was higher than that of homopolyacrylic acid. TEM images indicated that at the maximal viscosity the template copolymer exhibited coiled aggregates.

**Key words** Template copolymer P(AM/AA), Structure effect, Association, Phase-separation