

羧酸型接枝共聚物的合成及其络合物做化学阀*

刘 沿

谢洪泉**

(湖北省化学研究所 武汉 430074) (华中理工大学化学所 武汉 430074)

摘 要 用大单体技术合成了带规整聚苯乙烯支链的聚丙烯酸接枝共聚物. 研究了各种聚合条件包括温度、时间、单体浓度、大单体分子量及大单体与小单体的投料比等对接枝效率、共聚物分子量的影响. 纯化的共聚物表现出良好的乳化性质及高吸水率, 在稀溶液中的行为如同聚电解质. 此接枝共聚物与含规整聚氧乙烯支链的聚丙烯酸乙酯络合生成的大分子间络合物膜呈现化学阀的作用, 水通过它的渗透速率能通过调节 pH 加以可逆地控制.

关键词 接枝共聚物, 两亲聚合物, 大单体, 络合物, 化学阀

带有规整支链的聚合物可通过大单体技术合成^[1~4]. Yamashita^[5]曾报道含规整聚苯乙烯(PSt)支链的聚(甲基丙烯酸-甲基丙烯酸甲酯)具有表面积聚的性质. Osada^[6]及 Nichi 等^[7]鉴于聚氧乙烯(PEO)与聚丙烯酸(PAA)能够通过前者的氧与后者的 COOH 间生成氢键形成络合物, 而分别制备了含 PEO 及 PAA 的互穿网络聚合物膜. 由于水渗透过这类膜的速度可通过改变 pH 来调节, 称这为化学膜. 本文则用大单体合成了带有规整聚苯乙烯(PSt)支链的 PAA 或 (PAA-g-PSt), 研究其两亲性质, 并进一步将其与带规整 PEO 支链的聚丙烯酸乙酯(PEA-g-PEO)混合生成分子间络合物以制备化学阀.

1 实验部分

1.1 原料

除聚合用溶剂为分析纯并用 0.4nm 分子筛干燥过夜外, 其余试剂均为化学纯. 二甲基亚砜(DMSO)用 CaH_2 干燥再减压蒸馏. 苯乙烯用 10% NaOH 及水依次洗涤, 并在 CuCl 上减压蒸馏. 偶氮二异丁腈(AIBN)用乙醇重结晶, 四氢呋喃(THF)在硫酸亚铁存在下蒸馏, 再用 CaH_2 干燥. 2-甲基丙烯酰氯(MAC)用甲基丙烯酸与等量 SO_2Cl_2 在 65℃ 搅拌反应 10h, 直至无酸性气体放出, 粗产物在 CuCl 上减压蒸馏.

1.2 大单体的合成

PSt 大单体通过正丁基锂-THF 为引发剂使苯乙烯阴离子聚合, 经环氧乙烷(EO)终止再用

MAC 封端得到, 用乙醇沉淀并洗涤, 然后干燥. 用 VPO 及 GPC 测得 M_n 及 M_w/M_n , $M_w/M_n = 1.05 \sim 1.12$; PEO 大单体则通过以萘钾为引发剂使 EO 在 DMSO 中阴离子聚合并用 MAC 封端得到, $M_n = 3300$, $M_w/M_n = 1.10$. 详细方法分别见文献[3]及[4].

1.3 共聚

PAA-g-PSt 通过 PSt 大单体与丙烯酸(AA)在 N_2 下 60℃ DMF 中以 AIBN 为引发剂共聚, 并用少量对苯二酚终止得到, 加入 10 倍蒸馏水沉淀、过滤、水洗三次以除去未反应的 AA 及 PAA. 产物干燥后用甲苯在室温萃取三次, 每次 24h, 以除去未反应的大单体, 如果 AA 含量超过 40%, 则将粗产物在苯中沉淀, 再依次用水及甲苯萃取. AA 的转化率用 0.1mol/L NaOH 滴定, 以酚酞为指示剂. 大单体的转化率也即接枝效率(GE)按下式计算得到:

$$\text{GE}(\%) = (\text{大单体加料量} - \text{未反应的大单体}) \times 100 / \text{大单体加料量}$$

PEA-g-PEO 则通过 PEO 大单体与丙烯酸乙酯共聚得到, 详见文献[8].

1.4 表征及测试

大单体及接枝共聚物分子量分别以氯仿为溶剂用 Knauer VPO 仪及以 DMF 为溶剂用 Bruss 膜渗透压仪测得. GPC 曲线由 LC-4A 液相色谱仪以 DMF 为淋洗剂测定. 红外光谱用 PE-580B 仪将聚合物涂在 KBr 晶片上取得.

1.5 共聚物性质的测定

共聚物的乳化性质以乳化体积表示,将共聚物溶于 10mL DMSO 中(DMSO 与 DMF 一样均为共聚物的良溶剂),再加入到 30mL 甲苯及 60mL 水中,剧烈摇动混合 5min 后静置于有盖的量筒中,经 24h 分成二层,测得的乳化液相体积即为乳化体积。

吸水率由以下步骤测得:称厚 1mm 的试样,置于室温水杯中浸泡,经 24h 取出,用滤纸吸去表面水后称重.吸水率按下式算得:

$$\text{吸水率} \% = (W_a - W_b) \times 100 \% / W_b$$

其中 W_b 为吸水前试样重, W_a 为吸水后重。

共聚物的稀溶液粘度用乌氏粘度计在 $35 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 水浴中测得,以 DMF 为溶剂。

1.6 通过分子间络合物膜的渗透速测量

将 PAA-PSSt 与 PEA-g-PEO 溶解在 DMF 中,其溶液浇注在干净的玻板上并干燥.干燥膜的厚度为 0.9mm,薄膜浸入水中从玻片上移去,水渗透速的测量在超滤池中进行.膜夹在二个带孔的过滤板间,用橡皮垫装在超滤池中.推动力是超滤池进水口与其上储槽水位间的水位差(约 550mm 水柱).渗透速(J)按下式计算:

$$J = \frac{\text{流出体积}(\text{cm}^3)}{[\text{流出时间}(\text{min}) \times \text{膜的截面积}(\text{cm}^2)]}$$

其中膜的截面积为 396.7mm^2 。

2 结果与讨论

2.1 PAA-g-PSSt 的合成

用 DMF 作为聚合溶剂是因为它既能溶解 PSSt 大单体及 AA,又能溶解接枝共聚物.图 1 表明在聚合开始,大单体的转化率大于 AA,而在聚合后期 AA 较大单体共聚快,这是由于大单体的甲基丙烯酰基的活性大于小单体的丙烯酰基活性.随转化率的增加,由于体系粘度增大,大单体的扩散及转化率降低. AA 单体的反应活性受影响小些,因而其转化率超过前者.接枝共聚物的分子量在聚合初期增加很快,随后变慢。

在接枝效率(也即大单体转化率,因为大单体不能均聚)与总单体浓度间的关系上呈现最大值(图 2).由于浓度太高时,随着聚合进行,体系的粘度变得很高,限制了活性链及大单体的移动,因而降低了接枝效率.然而如果浓度太低,聚合系统中存在较多杂质,使得较多活性大单体终止并降低了接枝效率。

同图表明,接枝效率随聚合温度增加而明显

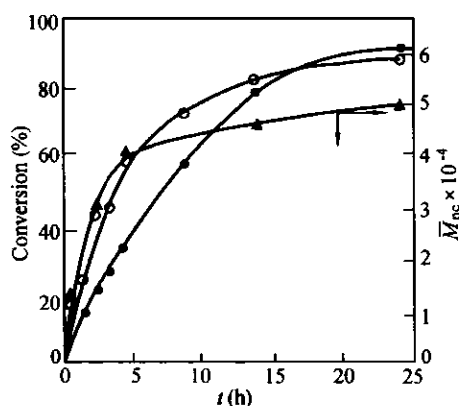


Fig. 1 Conversion curves of PSSt macromer (O) and AA (●) and $\bar{M}_n$ of the copolymer versus polymerization time

AA concentration: 16g/100mL

Macromer concentration: 4g/100mL

$M_{nPSSt} = 2690$

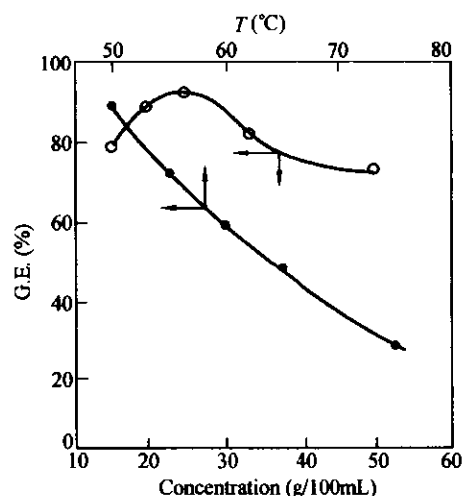


Fig. 2 Dependence of grafting efficiency on total concentration of monomer plus macromer and on polymerization temperature

Macromer/monomer = 1/4wt%

降低.这一情况与碳氢化合物溶剂中大单体与小单体共聚的不同^[3,4].这可能是由于增加温度减少 AA 与 DMF 间的氢键作用^[9],从而导致 AA 反应活性增加。

大单体与小单体的投料比显著影响接枝效率(图 3).投料比从 4/6 变化到 6/4,接枝效率剧烈下降.这可能是由于含更多大单体的聚合体系粘度增加,降低了大单体的扩散及反应,同时也由于大单体难以均聚之故。

用于共聚的大单体分子量增加,接枝效率下

降(图 3),这可解释为由于大单体分子量增加,引起体系粘度增加,减少了大单体的扩散及其与 AA 反应的几率。

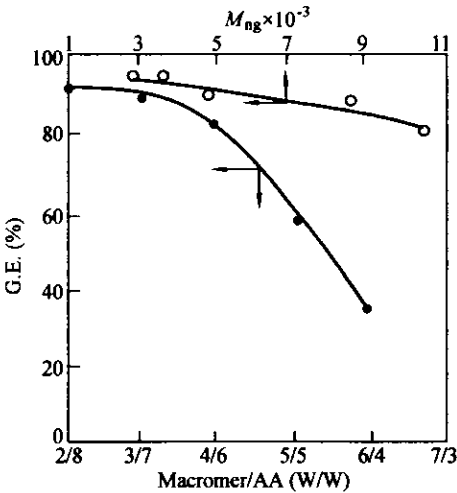


Fig. 3 Effect of molecular weight of the macromer and feed ratio of macromer to monomer on grafting efficiency

2.2 PAA-g-PSt 的纯化及表征

粗接枝共聚物含有某些 PAA 及未反应的 PSt 大单体,能重复用水及甲苯萃取除去.用紫外光谱可确定水萃取液中无接枝物存在.PAA 及大单体的混合物用甲苯萃取三次后未发现萃取液中有酸存在.纯化的产物的 GPC 曲线表明只有一个无肩的峰存在.红外光谱指出在 3440cm⁻¹存在代表形成氢键的 AA 中 OH 吸收峰;在 1720cm⁻¹处有形成氢键的 C—O 宽峰;在 700cm⁻¹ 及 1500cm⁻¹ 处有反映苯环的吸收峰以及在 2950cm⁻¹处的亚甲基吸收峰,这些结果均表明纯化物中同时存在 PSt 及 PAA 链节。

接枝共聚物的结构参数(平均接枝数 N_g),可从纯化共聚物及大单体的分子量求得:

$$N_g = \overline{M}_{nc} \times W_g / \overline{M}_{ng}$$

其中 $\overline{M}_{nc}$ 及 $\overline{M}_{ng}$ 依次代表共聚物及大单体的分子量,而 W_g 为聚苯乙烯在共聚物中的重量分数.表 1 指出平均接枝数随聚合时间增加而下降。

Table 1 Relationship between average number of grafting and polymerization time

$t(h)$	W_g	$\overline{M}_{nc} \times 10^{-4}$	N_g
2.5	0.559	4.0	8.3
3.5	0.473	5.3	9.3
4.5	0.421	4.0	6.3
13.8	0.328	3.9	4.8

$\overline{M}_{ng} = 2680$

2.3 PAA-g-PSt 的性质

由于 PAA 是亲水的,而 PSt 是憎水的,该接枝共聚物能用作乳化剂.表 2 结果表明乳化体积随所用接枝物量(也即乳化中心)增加而增加,但 PSt 支链的分子量影响不明显.加入少量电解质降低乳化体积.这是由于电解质离子能与乳化粒子表面的电荷作用,导致乳化粒子间静电斥力降低.加入 NaOH 的影响比加 HCl 大,由于 NaOH 与 PAA 的 COOH 基反应生成钠盐,以致减少共聚物在有机溶剂中的溶解度;而 HCl 抑制了共聚物的 COOH 基的解离,保持 COOH 基与水的氢键,使乳化粒子比较稳定些.表 2 亦表示如果水与甲苯的比例倒转过来,不仅乳化体积减少,而且乳化型式改变。

Table 2 Effect of some factors on emulsifying volume

Amount of PAA-g-PSt used (mg)	$M_{ng} \times 10^{-3}$	Addition of electrolyte	Emulsifying volume (mL)	Type of emulsion
90	15.0	—	55.6	o/w
44	15.0	—	40.5	o/w
22	15.0	—	39.5	o/w
11	15.0	—	38.7	o/w
5	15.0	—	38.0	o/w
22	3.1	—	39.3	o/w
22	4.4	—	39.0	o/w
22	9.6	—	39.0	o/w
22	15.0	—	39.5	o/w
22	15.0	0.36mmol HCl	37.5	o/w
22	15.0	0.36mmol NaOH	36.8	o/w
22*	15.0	—	32.0	w/o

* Tolul/H₂O/DMSO = 70/20/10, the others are 30/60/10

接枝共聚物在 DMF 中的稀溶液的粘度(以 $\ln \eta\gamma/C$ 或 η_{sp}/C 表示)在浓度降至 10.2×10^{-3} g/mL 以下,随浓度降低而升高.这一现象是由于稀释性增加,羧酸解离增加,导致羧酸阴离子生成,在大分子内互相排斥,使大分子伸直,以致溶液粘度增加.如按 Fuoss 公式以 C/η_{sp} 与 $\sqrt{C}$ 作图,则得一直线如图 4,其截距即代表共聚物的 $[\eta]$ 。

接枝物的吸水性随 PAA 含量增加而增加(见表 3).对于含 63% PAA 的接枝共聚物在 25℃ 24h 的吸水率达到约 420%。

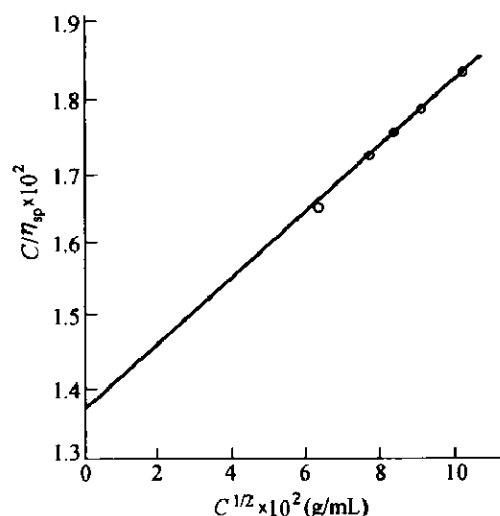
Fig. 4 Plot of C/η_{sp} versus $\sqrt{C}$

Table 3 Water absorbency of PAA-g-PSSt versus PAA content

PAA(%)	44.0	45.1	57.4	61.1	62.8
H ₂ O absorbency (%)	192	222	347	381	417

2.4 PAA-g-PSSt 与 PEA-g-PEO 络合形成的膜性质

PAA 能与 PEO 通过 COOH 和 CH₂CH₂O 生成氢键而形成络合物. 络合物的形成依赖于介质的 pH. 当 PAA-g-PSSt 与 PEA-g-PEO 以 PAA/PEO=1 摩尔比混合的溶液浇注而成的膜置于超滤池中, 水通过膜的渗透速大大依赖于 pH. 从上部储槽逐步加入稀 HCl 使水的 pH 从 7 下降至 3, 渗透速开始缓慢增加, 到 pH 3.5 则迅速增加(见图 5). 加入稀 NaOH 则平衡渗透速从 pH 7 的 0.04 cm³/cm²·min 降至 pH 9.7 的 0.02. 为了解释此现象, 测定了在不同 pH 值下的膨胀比 Q, 其定义如下:

$$Q = (\text{膨胀膜的重量} - \text{干膜的重量}) / \text{干膜的重量}$$

图 5 表明随 pH 值增加, Q 在 pH 3.5 迅速增加. 从 pH 4 至 10, Q 逐渐增加.

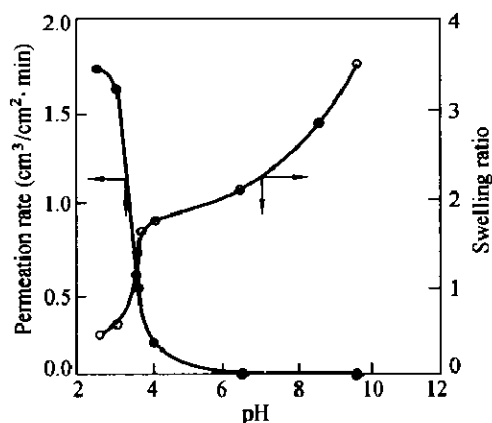


Fig. 5 Change of permeation rate of water and swelling ratio of the complex membrane versus pH

这种由二个接枝共聚物生成的络合物有一个物理交联的半互穿网络结构, PAA-g-PSSt 的 PSSt 支链能生成玻璃化微区作为共混物的物理交联键, 而 PEA-g-PEO 的 PEO 与 PAA-g-PSSt 的 PAA 形成络合物, 在 pH 3.5 附近收缩留出孔道. 在较高 pH 值时, 由于 PAA 的失去质子而使络合物解离, 导致膜膨胀而关闭孔道. 此膜的行为如同化学阀, 因为它的渗透性可通过化学环境例如 pH 的调节而可逆地控制. 单独 PAA-g-PSSt 膜经试验作为化学阀的效果颇差.

络合物膜的红外光谱中在 3100 cm⁻¹ 处有一宽的吸收峰, 说明在 COOH 及 CH₂CH₂O 之间生成 H 键, 同时由于 H 键而使羧基的吸收峰变宽, 并移向低波数(在 1750~1700 cm⁻¹).

REFERENCES

- Milkovich R. Polym Prepr, 1980, 21: 40~41
- Remp P, Masson P, Vargas J S, Fanta E. Plaste-Kautschuk, 1981, 28: 365~368
- Xie H Q, Feng Y M. Polymer, 1988, 29: 1216~1220
- Xie H Q, Liu J, Li H J. Macromol Sci-Chem, 1990, A27: 725~741
- Yamashita Y. Polym Prepr, 1986, 27(2): 27~28
- Osada Y, Takeuchi Y. J Polym Sci-Polym Lett Ed, 1981, 19: 303~308
- Nishi S, Kotaka T. Macromolecules, 1986, 19: 978~984
- Liu Y (刘沿), Xie H Q (谢洪泉). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 1991, (4): 444~451
- Toppet S, Slincka M, Smets G. J Polym Sci Polym Chem Ed, 1975, 13: 1879~1887

CARBOXYLIC TYPE AMPHIPHILIC POLYMERS WITH UNIFORM GRAFTS AND THEIR INTERMOLECULAR COMPLEX AS CHEMICAL VALVE

LIU Yan

(*Hubei Research Institute of Chemistry, Wuhan 430074*)

XIE Hongquan

(*Department of Chemistry, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074*)

Abstract Amphiphilic graft copolymers of acrylic acid with uniform polystyrene grafts were prepared by copolymerization of acrylic acid with polystyrene macromer using AIBN as initiator and dimethylformide as solvent. Effects of various factors, including copolymerization temperature, time, total monomer concentration, molecular weight of the macromer and charging ratio of the macromer to monomer on grafting efficiency and molecular weight of the copolymers were studied and optimum conditions were obtained. The crude products were purified by extractions with water and toluene successively. The purified graft copolymers exhibited good emulsifying properties and high water absorbency. Their dilute solution behaved as polyelectrolyte. Their intermolecular complex membrane with poly(ethyl acrylate) containing uniform polyoxyethylene grafts behaved like a chemical valve, since its permeability can be controlled reversibly via change of pH value.

Key words Graft copolymer, Amphiphilic polymer, Macromer, Complex, Chemical valve