

铈离子引发 N-对甲苯基丙烯酰胺类聚合物 膜上丙烯酰胺接枝共聚合的研究*

丘坤元 宋叶

(北京大学化学系,北京)

摘 要

合成了 NTAAM, NTMAAM, NPMAAM 功能单体,发现这类功能单体与铈离子组成的体系能引发丙烯酰胺聚合,带有这类功能单体的聚合物和共聚物铸成的膜,能用铈离子引发丙烯酰胺接枝共聚合。这可从反应后的膜比基膜有较大的吸水率、与水有较小的接触角,也可从扫描电子显微镜观察到表面上有凸起图象的高分子链,以及从膜表面的 X 射线光电子能谱所证实。同时研究了共聚物膜的组成、反应条件对接枝共聚合的影响。

关键词 丙烯酰胺、功能单体、N-对甲苯基丙烯酰胺、共聚物、铈盐引发接枝共聚合

文献已报道许多天然高分子和合成高分子,能用铈离子引发与烯类单体接枝共聚合,近期有专论评述^[1-3]。关于聚酰胺的铈离子引发接枝共聚合的研究甚少^[6,7]。本研究室^[8]发现乙酰苯胺及其衍生物与铈离子组成的体系,能有效的引发丙烯酰胺(AAM)水溶液聚合。本文合成了相似结构的不饱和酰胺, N-对甲苯基丙烯酰胺(NTAAM), N-对甲苯基- α -甲基丙烯酰胺(NTMAAM)和 N-苯基- α -甲基丙烯酰胺(NPMAAM)三种功能单体,研究这类功能单体与铈离子组成的体系引发 AAM 聚合。通过功能单体的聚合合成了三种均聚物 PNTAAM, PNTMAAM, PNPMAAM, 而与丙烯酸甲酯(MA)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)的共聚合,得到六种共聚物 1—6。经溶解铸膜,进行以铈离子引发膜上接枝共聚合,研究膜的组成、反应条件对接枝共聚合的影响,并对接枝共聚合后的膜进行表征。

实 验 部 分

原料

功能单体: 参照文献[9]方法,由丙烯酰氯或 α -甲基丙烯酰氯与对甲苯胺或苯胺,在乙腈中 0°C 下反应,分别合成 NTAAM, NTMAAM 和 NPMAAM 功能单体。经重结晶纯化后,测出熔点和元素分析数据,结果列入表 1。

* 1987年2月11日收到;国家自然科学基金资助课题。

表 1 功能单体的熔点和元素分析

功能单体	熔点(°C)	文献值 ^[9,10]	元素分析 <small>计算值 实验值</small>		
			C(%)	H(%)	N(%)
NTAAM	141—142	(141)	74.53	6.83	8.70
			74.59	6.76	8.63
NTMAAM	88	(88—88.5)	75.43	7.43	8.00
			75.89	7.61	7.98
NPMAAM	85—85.5	(85—85.5)	74.53	6.83	8.70
			74.23	6.99	8.68

AAM、MA、MMA 均为国产化学试剂。AAM 用丙酮重结晶三次,其他单体经纯化后使用。丙烯酰氯、 α -甲基丙烯酰氯由相应的酸与苯甲酰氯反应制得。二甲基甲酰胺(DMF)、甲醇、硝酸铈铵(CAN)、过氧化苯甲酰(BPO)、偶氮二异丁腈(AIBN)都是国产化学试剂。

聚合物与共聚物:称取 2 克单体,加入 AIBN 或 BPO (单体的 0.3 摩尔%),加入 4 毫升 DMF,溶解后转移至聚合管中,通氮气 5 分钟后熔封,在 70°C 下反应,待反应液变稠后停止反应。用乙醚或甲醇-水混合溶液为沉淀剂,将聚合物沉淀出来。经丙酮溶解以乙醚再次沉淀。纯化后的聚合物以 DMF 为溶剂,测定其 25°C 时的特性粘数 $[\eta]$ 。

由 NTAAM、NTMAAM、NPMAAM 功能单体与 MA、MMA 共聚合,得到六种共聚物 1—6。纯化后的共聚物,用 DMF 溶剂测定其 25°C 时的 $[\eta]$ 。

聚合物膜:聚合物或共聚物膜是预先将聚合物或共聚物溶于丙酮或 DMF 中,然后注入模具中,放置在室温或加热(60°C)下,溶剂蒸发成膜。膜是无色透明,厚度为 0.3—0.5 毫米。

接枝共聚合与后处理

称取一定重量的聚合物膜置于烧瓶中,加入已配好的 2M AAM 水溶液,室温下通氮气 15 分钟,然后加入一定量的 CAN 引发剂,使 CAN 的浓度为 5×10^{-3} 或 1×10^{-2} M。置于 45 或 50°C 恒温浴,在氮气氛和慢速搅拌下进行接枝共聚合。待膜弯曲、增厚并呈不透明,说明发生接枝共聚合。记下反应时间取出膜,然后放在甲酰胺中浸泡,除去均聚物,再经水多次冲洗除去未反应的单体与甲酰胺,干燥至恒重后,按下式计算接枝率

$$\text{接枝率 \%} = \frac{\text{反应后膜重} - \text{反应前膜重}}{\text{反应前膜重}} \times 100\%$$

接枝共聚物物性测定

吸水率:按照文献[11]方法测定。

接触角:用滴液法测定水滴与膜的接触角。接触角是将膜平放在 JY-82 接触角测定仪的实验台上,滴上水滴,测出接触角。

扫描电子显微镜与 X 射线光电子能谱:将基膜与接枝后的膜,粘在样品台,喷金后在 S₄-10 扫描电子显微镜下观察其表面形态。膜的 X 射线光电子能谱是在 VG-ESCA LAB-5 型电子能谱仪上,使用 AlK α 光源进行测定的。阳极电压为 12kV,发射电流为

20mA, 真空度为 10^{-9} 托。

结果与讨论

1. 带对甲苯氨基甲酰和苯氨基甲酰侧基的均聚物的接枝共聚

我们发现 NTAAM, NTMAAM, NPMAAM 功能单体与铈离子 (Ce^{4+}) 组成的体系, 在室温 $25^{\circ}C$ 下能引发 AAM 水溶液, 其聚合速度 R_p 顺序为^[12]



功能单体均聚物膜上的接枝共聚实验的结果如表 2 所示。由此可见, 均聚物膜的接枝共聚的难易与功能单体的活性有关, 并有相同的活性顺序, 即



这说明聚合物的单体单元对甲苯氨基甲酰基团的活性大, 这是由于苯环对位上的甲基给电子基团, 能增加酰基的电子云密度, 有利于和铈离子的络合, 而后分解产生自由基, 因此提高接枝共聚速度。PNTMAAM 因单体单元具有 α -甲基, 由于空阻将阻碍酰基与铈离子的络合, 因而降低接枝共聚速度。接枝共聚后, 膜的吸水率显著提高, 并在扫描电子显微镜图上观察出凸起的高分子链图象 (见图 1)。

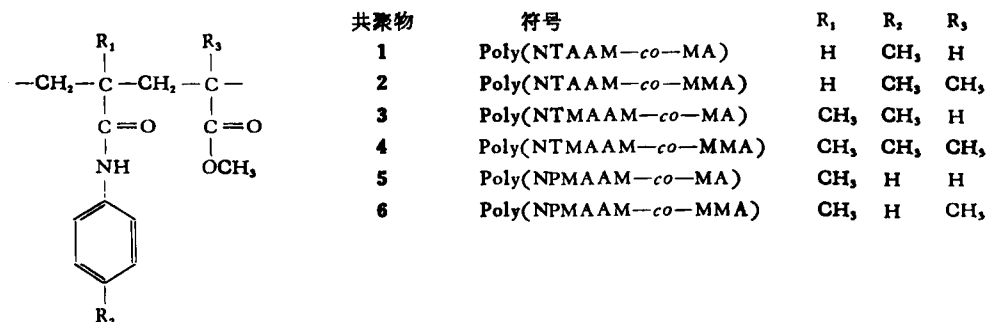
表 2 铈离子引发聚合物膜上的接枝共聚

聚合物	[η](dL/g) ($25^{\circ}C$, DMF)	膜重 (mg)	接枝率 (%)	吸水率(%)	
				接枝膜	基膜
PNTAAM	0.716	28.4	168	219	3.4
PNTMAAM	0.393	40.5	20.5	52.3	2.2
PNPMAAM	0.446	36.0	—	6.2	5.0

$[AAM] = 2M$, $[CAN] = 1 \times 10^{-2}M$, $50^{\circ}C$, 50 分

2. 带对甲苯氨基甲酰和苯氨基甲酰侧基的共聚物的接枝共聚

由 NTAAM, NTMAAM, NPMAAM 和 MA, MMA 的共聚合合成了六种共聚物 1—6, 其结构如下



由于 MA, MMA 的均聚物和 MA-MMA 的共聚物都不能用铈离子引发 AAM 接枝共聚, 而功能单体的均聚物能顺利进行接枝共聚。因此可以预料在这六种共聚物的接枝共聚反应时, 功能单体单元的活性将起主导作用。当共单体为 MA 时, 功能单体与 MA 共聚时的摩尔投料比为 70/30, 接枝共聚的实验结果如表 2 所示。从接枝率来

看其顺序为 $1 > 3 > 5$, 说明接枝率由功能单体的活性所决定. 共聚物 **1** 中功能单体的活性最高, 因此在较低温度和较低的 CAN 浓度下仍能顺利接枝共聚合. 同样以 MMA 为共单体时也能得到类似的结果, 从表 3 下半部可看出, 接枝率的顺序为 $2 > 4 > 6$.

表 3 共聚物膜上接枝 AAM 共聚合

共聚物 (70/30)*	[η], dL/g (25°C, DMF)	膜重 (mg)	接枝率 (%)	吸水率(%)	
				接枝膜	基膜
1 ^a	0.73	51.2	49.4	128	5.0
3 ^b	0.491	67.0	39.4	131	2.2
5 ^c	0.356	17.6	19.9	—	3.3
2 ^c	1.39	34.6	195	247	3.7
4 ^c	0.387	45.6	41.0	103	3.0
6 ^c	0.551	34.0	—	12.5	4.9

a. [AAM] = 2.0M, [CAN] = 5×10^{-3} M, 45°C, 50分

b. [AAM] = 2.0M, [CAN] = 1×10^{-2} M, 50°C, 55分

c. [AAM] = 2.0M, [CAN] = 1×10^{-2} M, 50°C, 60分

* 共聚合时功能单体/MA 或 MMA 的投料摩尔比.

表 4 共聚物膜上 AAM 的接枝共聚合

共聚物 (80/20)*	[η](dL/g) (25°C, DMF)	膜重 (mg)	接枝率 (%)	吸水率(%)	
				接枝膜	基膜
1	0.563	34.3	334	177	3.1
2	0.817	37.3	312	158	3.6
3	0.366	62.3	17.5	85.4	0.3
4	0.441	25.2	15.5	65.2	1.9

[AAM] = 2.0M, [CAN] = 1×10^{-2} M, 50°C, 60分

* 共聚合时功能单体/MA 或 MMA 的投料摩尔比.

从表 4 的接枝率数据可排出其顺序为 $1 > 2 \gg 3 > 4$. 当采用同一功能单体时, 观察共单体 MA 和 MMA 单元对铈离子引发 AAM 接枝共聚合的影响. 比较 **1** 与 **2** 或 **3** 与 **4** 的接枝率, 可以看出由于 MMA 的 α -甲基有空阻作用, 会影响接枝共聚合, 但共单体的作用远比功能单体的作用小, 因而 **1** 的接枝率要比 **2** 大些, 同样 **3** 也稍大于 **4**, 但无论 **1** 或 **2** 其接枝率都远比 **3** 或 **4** 大得多. 所以由活性最低的功能单体 NPMAAM 与有空阻的 MMA 单体共聚的产物, 共聚物 **6** 其活性最小, 接枝率也最低, 接枝率顺序为 $1 > 2 \gg 4 \gg 5 > 6$.

此外, 膜的组分、接枝共聚合反应条件都能影响其接枝率.

膜的组分的影响: 当功能单体与 MMA 的投料摩尔比 $\leq 60/40$ 时, 这种膜很难进行铈离子引发 AAM 接枝共聚合, 提高功能单体的比例有利于接枝共聚合. 如 [CAN] = 5×10^{-3} M, [AAM] = 2M, 45°C 反应 60 分, 随着所用膜组分 NTAAM/MMA 投料比增加, 接枝率也增加. 如投料比为 70/30 时, 接枝率 9.1%, 增为 80/20 时变为 32.0%, 而

90/10 时接枝率为 71.5%。

反应条件的影响: 温度较低如在 30—40℃ 时, 很难用铈离子引发接枝共聚, 提高至 45—50℃ 时能顺利反应, 再提高温度达 55—60℃, 由于甲苯氨基甲酰的水解副反应而失去功能基团, 也不能进行接枝共聚。所以一般采用 70/30 摩尔配比的共聚物, 在 45—50℃ 进行接枝共聚为宜。CAN 浓度同样能影响接枝共聚, 如配料比为 70/30 的共聚物 4, 当 CAN 浓度为 $1 \times 10^{-3}M$, 则不易接枝共聚, 提高 CAN 浓度为 5— $10 \times 10^{-3}M$, 则能顺利接枝共聚, 接枝率为 12—30%。再提高 CAN 浓度至 $30 \times 10^{-3}M$, 因铈离子浓度大易发生 AAM 的均聚反应, 反而降低接枝率。

3. 接枝共聚物的表征

吸水率与接触角: 聚合物或共聚物膜经接枝共聚, 其吸水率都明显大于基膜的吸水率(见表 2、表 4), 表明膜表面接上聚丙烯酰胺水凝胶, 所以有较高的吸水率。同样由于接枝膜的表面亲水性增大了, 所以膜与水滴的接触角 θ 就变小, 由 91° 降至 $60-80^\circ$ 。

扫描电子显微镜 SEM 图: 当比较基膜与接枝共聚膜的 SEM 图时, 可明显看出基膜表面无图象, 而接枝共聚膜的膜, 都能观察到有凸起的高分子链图象, 见图 1、图 2。

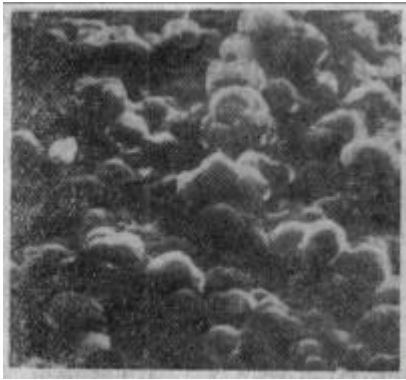


图 1 接枝膜的 SEM 图

Poly(NTAAM-g-AAM)($\times 218$) 接枝率: 54%

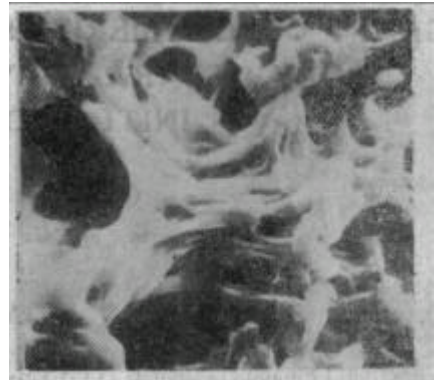


图 2 接枝膜的 SEM 图

Poly(NTMAAM-g-AAM)($\times 418$) 接枝率: 20.5%

X 射线光电子能谱 (XPS): 膜表面的元素可用 XPS 测出, 当共聚物膜接上 PAAM 后将增加 O 和 N, 因此接枝的膜表面 C/N 和 C/O 比均比接枝前的膜为小 (见表 5)。

表 5 XPS 测出膜表面的 C/N, C/O 值

共聚物膜	配比(摩尔比)	接枝前		接枝后		接枝率(%)
		C/N	C/O	C/N	C/O	
Poly(NTAAM-CO-MMA)	70/30	16.5	5.92	5.46	4.07	115
Poly(NTMAAM-CO-MA)	60/40	33.8	6.02	10.1	3.92	7.4
Poly(NTMAAM-CO-MMA)	70/30	22.2	6.80	4.78	3.57	12.0

综上所述, 我们认为接枝地点主要是在功能单体单元的侧基上, 最可能是在对甲苯氨基甲酰的氮原子上, 其引发机理与前文 [8] 报道的铈离子-乙酰苯胺体系的引发机理相同。

致谢 本工作得到冯新德教授和孙燕慧博士有益讨论与建议,吴念祖老师进行 XPS 谱图分析与计算,物理系电镜室拍摄 SEM 图,一并致谢。

参 考 文 献

- [1] Lenka, S., *J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem. Phys.*, 1982—83, C22(2), 302.
- [2] McDowall, D. J., Gupta, B. S. and Stannett, V. T., *Prog. Polym. Sci.*, 1984, 10(1), 1.
- [3] Bhattacharya, S. N. and Malda, D., *Prog. Polym. Sci.*, 1984, 10(2/3), 171.
- [4] Mansour, O. Y. and Nagaty, A., *Prog. Polym. Sci.*, 1985, 11(1/2), 91.
- [5] Mishra, M. K., *J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem. Phys.*, 1982—83, C22(3), 471.
- [6] Haworth, I. S. and Holker, J. R., *J. Soc. Dyer. Color.*, 1966, 84, 257.
- [7] Nayak, P. L., *J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem.*, 1979, C17(2), 267.
- [8] Feng, X. D., Sun, Y. H. and Qiu, K. Y., *Macromolecules*, 1985, 18(11), 2105.
- [9] Yokota, K., Shimizu, M., Yamashita, Y. and Ishii, Y., *Makromol. Chem.*, 1964, 77, 1.
- [10] 横田健二、织田纯一郎, *工业化学杂志*, 1970, 73(1), 224.
- [11] 丘坤元、杨福良、黄祖秀、冯晓军、冯新德, *高分子通讯*, 1982, (2), 81.
- [12] 宋 叶, *北京大学化学系硕士研究生论文*, 1986.

GRAFT COPOLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE ONTO POLY (N-PARA-TOLYLACRYLAMIDES) FILMS INITIATED BY CERIC ION

QIU Kunyuan and SONG Ye

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing)

ABSTRACT

Functional monomers such as NTAAM, NTMAAM, NPMAAM were synthesized. Binary initiation systems consisted of ceric ammonium nitrate (CAN) and these functional monomers could initiate acrylamide (AAM) polymerization. It was found that AAM could graft copolymerize onto macromolecules having paratolylcarbonyl and phenylcarbonyl pendant groups, such as PNTAAM, PNTMAAM, PNPMAAM and copolymers 1—6. The formation of graft copolymer has been verified by its water absorption %, contact angle with water, the X-ray photoelectron spectrometry and the scanning electron microscopy photographs. The reaction mechanism was proposed and the main reactive site of graft copolymerization initiated by ceric ion would take place predominantly at the functional pendant group.

Key words Acrylamide, Functional monomers, N-paratolylacrylamide, Copolymers, Graft copolymerization initiated by ceric ion, Characterization of grafted copolymers by SEM, XPS spectra