

甲基丙烯酸与丙烯酰胺感光共聚合的溶剂效应

王力昌 梁兆熙 李曼孚
(高分子研究所)

摘 要

通过光引发游离基共聚合反应,测定了甲基丙烯酸和丙烯酰胺在十种溶剂中的竞聚率,并且分别测定了甲基丙烯酸和丙烯酰胺在八种溶剂中的红外吸收光谱。结果表明,甲基丙烯酸-丙烯酰胺共聚过程具有强烈的溶剂效应,随着溶剂极性增大 r_1 增大,而 r_2 减小。单体的红外吸收特征峰 $\nu_{C=O}$ 或 $\nu_{C=C}$ 受溶剂极性的影响发生明显的位移。 $\lg r$ 值与 $\nu_{C=O}$ 或 $\nu_{C=C}$ 之间有较好的线性相关。

在游离基共聚合反应中,溶剂对竞聚率的影响一向是许多作者进行研究的对象。以前曾经认为单体链增长速率常数不受介质影响,有过竞聚率 r 不受溶剂影响的报告⁽¹⁾。但是近年来有不少的研究表明,反应介质对链增长速率和竞聚率有明显的控制作用,即具有强烈的溶剂效应⁽²⁻⁶⁾。虽然对很多系统引起溶剂效应的各种因素之间相互作用的特性,仍然未能充分理解,但是 from 在不同溶剂中竞聚率的变化这些宏观特征与溶剂某些物理常数的相互联系上以及单体在各种溶剂中的存在形态等方面,可以找到一些影响单体共聚特性的规律。

本文通过光照引发游离基共聚合反应,测定常用感光单体甲基丙烯酸(MAA)和丙烯酰胺(AAm)在十种不同溶剂中的竞聚率,并且分别测定了MAA和AAm在八种极性相异的溶剂中的红外吸收光谱,探讨引起光共聚合反应溶剂效应的各种因素。

实 验

1. 单体及溶剂

丙烯酰胺为实验试剂,经重结晶3次,熔点为84—85℃。

甲基丙烯酸为实验试剂,经两次减压蒸馏,收集沸点稳定的中间馏份。

使用的溶剂,分析纯。

本文1984年6月收到

2. 实验方法

共聚反应在溶液中进行。将选用的溶剂与两种共聚单体配制成一系列具有不同克分子比(F), 但总的克分子浓度相同的反应溶液, 加入安息香乙醚(BB)作光引发剂, 然后置于石英反应管中, 用125W紫外光灯进行光照, 在单体转化率达到10%之前停止光照, 将反应溶液倒入沉淀剂中终止反应, 共聚产物经重沉淀和多次洗涤后真空干燥至恒重, 用凯氏定氮法分析共聚物中AAm的百分含量(W_2)%, 根据下式计算共聚物中两种单体链节的克分子比 f 。

$$f = [(1 - W_2)/W_2] \cdot M_2/M_1$$

式中 M_1 和 M_2 分别为MAA和AAm的分子量。根据实验确定的 F 和 f , 应用截距法(Fineman-Ross公式)就可以得到 r 值⁽⁷⁾。

$$r_1 = (f - 1)/F + r_2(f/F^2)$$

红外吸收光谱用HITACHI-260-50红外光谱仪测定, 溶液池为NaCl, 池厚0.1mm, 记录从4000 cm^{-1} 至250 cm^{-1} 。

结果与讨论

1. 竞聚率 r 和溶剂介电常数 e 的关系

MAA和AAm在十种不同溶剂中的竞聚率见表1, 图1是确定 r 值的Fineman-Ross曲线。

表1 在不同溶剂中MAA和AAm的竞聚率

NO.	溶 剂	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$	介电常数 e
1	水	8.12	0.11	0.89	78.5
2	二甲亚砜	4.20	0.22	0.92	47
3	乙 二 醇	4.15	0.23	0.96	37.7
4	1,2丙二醇	3.82	0.25	0.96	32
5	1,4丁二醇	3.80	0.29	0.96	31.1
6	乙 醇	1.97	0.34	0.82	24.3
7	正 丙 醇	1.70	0.34	0.58	20.1
8	正 丁 醇	1.47	0.37	0.54	17.1
9	四氢呋喃	0.91	0.41	0.37	8.2
10	二氧六环	0.65	0.51	0.33	2.2

介电常数 e 是表征溶剂极性大小的物理常数, 它代表了溶剂分子在静电场中取向程度的大小, 同一单体在不同 e 的溶剂中, 其共聚活性不同, 这为实验所证明。考察 r 和 e 的变化, 发现两者有较好的线性相关, 以 r_1 和 r_2 分别对 e 作图, 如图2所示, 随着 e 值增大, 溶剂极性增大, r_1 增大而 r_2 减小。 e 大致有规律地影响单体和游离基的极性, 使竞聚率发生变化。

Saini等报道AAm在溶剂中存在下列平衡⁽⁵⁾。

溶剂的极性以及溶剂与MAA形成氢键的能力将影响二聚体和单体分子之间的平衡常数 k 。单个的单体分子可能是链增长过程的过渡态，要打断二聚体的键合，需要额外的能量，因而二聚体的存在将增加链增长的活化能，使MAA的活性降低。在强极性或形成氢键能力大的溶剂中MAA二聚体的存在数量比在极性小或不能形成氢键的溶剂中少。因此在强极性溶剂中MAA的活性大， r_1 也大；而在后一类溶剂中MAA的活性小， r_1 也小。这与表1的测定结果一致。

此外，如果共聚合过程所使用的溶剂极性大，对于聚合物大分子是一种良溶剂，那末大分子在这种溶剂中便能形成溶剂化的疏松而伸张的线团，溶剂和单体分子都容易接近和穿透这种聚合物线团，聚合过程是均相的。如果溶剂极性减小，对于聚合物大分子是不良溶剂，单体分子和溶剂要穿越或接近这种线团比起在良溶剂中就更加困难，这会引引起大分子活性中心附近单体浓度降低和出现大分子和反应溶剂的相分离，即异相聚合。由此可见，溶剂的极性会影响大分子的形态，引起大分子游离基活性的改变和大分子活性中心附近单体浓度的改变。本文实验中，随所用溶剂极性的降低，聚合过程由均相向异相过渡。在水、二甲亚砜和二元醇中的聚合为均相过程， r_1 较大， r_2 较小， $r_1 \cdot r_2$ 接近于1。在单元醇和非极性溶剂中，聚合为异相过程， r_1 减小， r_2 增大， $r_1 \cdot r_2 < 1$ ，且随溶剂极性的减小 $r_1 r_2$ 从远离于1趋于0。

2. 竞聚率(r)值与单体在不同溶剂中红外吸收光谱的关系

本实验分别测定了MAA和AAm在八种溶剂中的红外吸收光谱。表2为两种单体在各种溶剂中的 $\nu_{C=O}$ (羰基伸展振动吸收波数)， $\nu_{C=C}$ (双键伸展振动吸收波数)和单体的 $\lg r_1$ 、 $\lg r_2$ 值。

由于溶剂的极性不同，溶剂与单体形成氢键的能力或形成缔合物的能力不同，使单体的羰基伸展振动和双键的伸展振动受到不同程度的影响，反映在 $\nu_{C=O}$ 和 $\nu_{C=C}$ 有不同程度的位移。以 $\lg r_1$ 、 $\lg r_2$ 分别对 $\nu_{C=O}$ 、 $\nu_{C=C}$ 作图，见图3至图6。由图可见，变化的趋势是：随着溶剂极性的增大，单体的 $\nu_{C=O}$ 和 $\nu_{C=C}$ 从高波数向低波数位移，而 $\lg r_1$ 从小到大，

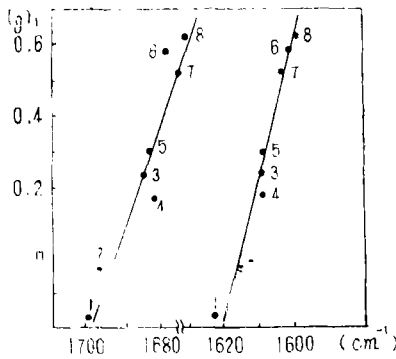


图3 $\lg r_1 - \nu_{C=O}(\text{AAm})$ 和 $\lg r_1 - \nu_{C=C}(\text{AAm})$ 的关系曲线

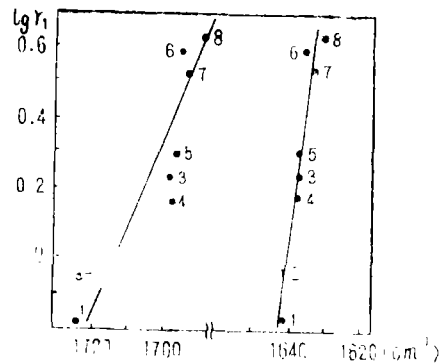


图4 $\lg r_1 - \nu_{C=O}(\text{MAA})$ 和 $\lg r_1 - \nu_{C=C}(\text{MAA})$ 的关系曲线

$\lg r_2$ 从大到小。溶剂极性引起吸收波数位移的规律和上述已经讨论的溶剂极性引起 r 值变化的规律是一致的。MAA和AAm的红外光谱是将两种单体分别在浓度较低(0.5M)的情况下测定的,这种静态测定不完全反映共聚体系的实际情形,但至少可以说明不同极性的溶剂对这两种单体确实存在不同程度的影响,并有一定的规律性,与 e 和 r 值之间的关系呈现一致。

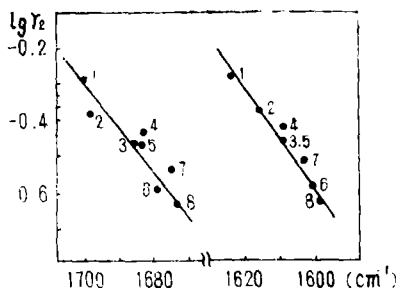


图5 $\lg r_2 - \nu_{C=O}(AAm)$ 和 $\lg r_2 - \nu_{C=C}(AAm)$ 的关系曲线

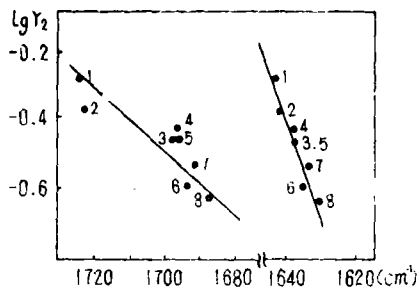


图6 $\lg r_2 - \nu_{C=O}(MAA)$ 和 $\lg r_2 - \nu_{C=C}(MAA)$ 的关系曲线

表2 单体在不同溶剂中IR特征吸收峰 $\nu_{C=O}$ 和 $\nu_{C=C}$ 的变化

NO.	溶剂	$\lg r_1$	$\lg r_2$	MAA(cm^{-1})		AAm(cm^{-1})	
				$\nu_{C=O}$	$\nu_{C=C}$	$\nu_{C=O}$	$\nu_{C=C}$
1	二氧六环	-0.187	-0.298	1724	1642	1700	1623
2	四氢呋喃	-0.041	-0.387	1723	1642	1698	1615
3	正丙醇	0.231	-0.469	1697	1637	1685	1608
4	正丁醇	0.167	-0.432	1696	1637	1682	1608
5	乙醇	0.295	-0.469	1695	1637	1683	1608
6	丙二醇	0.582	-0.602	1693	1635	1697	1600
7	丁二醇	0.519	-0.538	1691	1633	1675	1602
8	乙二醇	0.618	-0.638	1687	1633	1673	1598

3. 溶剂效应和单体的特征参数 Q 、 e 值

早期,Alfrey等人在简单的静电效应的基础上推导出了下列Price-Alfrey方程⁽⁸⁾:

$$r_1 = Q_1/Q_2 \exp[-e_1(e_1 - e_2)]$$

$$r_2 = Q_2/Q_1 \exp[-e_2(e_2 - e_1)]$$

上列方程将单体的两种结构特性,即共轭稳定性 Q 和单体极性 e 结合在一起。根据这两个式子在测定 r 值的基础上,就可以确定每一种单体的 Q 、 e 值。单体的共聚合行为受共轭稳定性和极性这两种参量的影响。但 Q 、 e 值不是孤立测定的,而是在一定的环境条件下,通过测定 r 值后才计算得到的。本文研究的MAA-AAm共聚合反应,由于明显的溶剂效应,测得在不同的溶剂中MAA、AAm具有不同的 r_1 、 r_2 值;根据Price-Alfrey方程,在不同的溶剂中所得的单体 Q 、 e 值也是不同的,这说明单体的 Q 、 e 值除

了具有本身的结构特征外, 还受环境条件的制约, 除非在固定的环境条件下, 单体的 Q 、 e 值不是唯一的、固有的特征参数。这就是实验测定 r 值与根据手册上固有的 Q 、 e 值计算 r 值产生偏差的原因。为此, 在应用 Price-Alfrey 方程或引用 Q 、 r 值时必须考虑到溶剂效应。

结 论

通过光引发游离基共聚反应测得了 MAA-AAm 在十种不同溶剂中的竞聚率, 结果表明溶剂对 MAA-AAm 共聚过程具有强烈的效应。溶剂的极性是引起溶剂效应的重要因素之一。本实验体系, 溶剂极性增大, r_1 增大, r_2 减小; r 与表征溶剂极性的 ϵ 之间有较好的线性关系, $\lg r$ 与两种单体在不同极性溶剂中的红外特征吸收峰的位置之间也有较好的线性关系。由于有强烈的溶剂效应, 本文认为单体的共聚参数 Q 、 e 值不是固有的特征参数, Q 、 e 值受共聚环境条件的影响而发生变化。

参 考 文 献

- [1] F. M. Lewis, C. Walling, *J. Am. Chem. Soc.*, 70 (1949), 1519.
- [2] G. G. Cameron et al., *Polymer*, 13 (1972), 485.
- [3] R. Kerber et al., *Makromol. Chem.*, 1 (1971) 144.
- [4] C. Saini et al., *Makromol. Chem.*, 146 (1971), 165.
- [5] L. M. Minsk et al., *J. Polym. Sci.*, 11 (1973) 11, 3037.
- [6] H. Fujihara, *J. Macromol. Sci-Chem.*, A14 (1980), 857.
- [7] M. Fineman, S. Ross, *J. Polym. Sci.*, 5 (1949), 259.
- [8] G. M. Ham, Ed., *Copolymerization, Interscience*, New York, 1964, Chap. II.

Solvent Effect on the Photoinitiated Copolymerization of Methacrylic Acid with Acrylamide

Wang Lichang Liang Zhaoxi Li Manfu

Abstract

The photoinitiated copolymerization of methacrylic acid (MAA) with acrylamide (AAm) was carried out in ten different solvents and the monomer reactivity ratio was determined. The IR spectra of MAA and AAm in eight solvents were also measured respectively. The results showed that there was strong solvent effect on the copolymerization of MAA with AAm. With increasing the polarity of the solvent, the values of r_1 increase while the values of r_2 decrease. The $\nu_{C=O}$ or ν_{C-N} , the characteristic absorption wave number, was affected by the solvent and varied apparently. There was a good linear relationship between the $\lg r$ and the $\nu_{C=O}$ or ν_{C-N} .