

聚乙烯己内酰胺的制备与表征

张强¹, 殷德宏¹, 樊栓狮², 王金渠¹

(1. 大连理工大学精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116012; 2. 中国科学院广州能源研究所天然气水合物研究中心, 广东 广州 510640)

摘要: 以乙烯己内酰胺单体(VCL)为原料, 偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂, 在水溶液中通过自由基聚合合成了聚乙烯己内酰胺. 考察了引发剂用量、溶剂用量、聚合反应时间和聚合反应温度对产物分子量和产率的影响, 阐述了水溶液中自由基聚合的反应机理. 在 VCL:AIBN:H₂O=1:0.05:15(质量比), 75℃下反应 5 h 的优化工艺条件下, 产率能达到 97%, 并通过凝胶渗透色谱仪测定了聚合物的平均分子量. 以红外光谱和核磁共振对产品结构进行了表征, 用分光光度计测定其临界溶解温度为 32℃.

关键词: 乙烯己内酰胺; 聚乙烯己内酰胺; 自由基聚合; 临界溶解温度

中图分类号: O632 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2008)03-0540-05

1 前言

具有低临界溶解温度(Low Critical Solution Temperature, LCST)的温度敏感性高聚物的研究成了热点^[1-4]. 其中研究较多也最具代表性的是聚异丙基丙烯酸酰胺和聚乙烯基己内酰胺[Poly(*N*-vinylcaprolactam), PVCL], 当环境温度低于 LCST 时, 其在溶液中的溶解性会随温度升高缓慢降低, 但一旦温度升高到 LCST 附近很小的范围内, 其溶解性会突然降低, 出现热沉降, 且这种变化是可逆的^[5]. PVCL 属于乙烯基化的内酰胺化合物, 其 LCST 正好处于生理温度范围内(30~40℃). 它不仅具有离子型水溶性、热敏感性, 而且还具有生物适应性. 它的均聚物和系列高聚物在生物、医药材料和日用化学品中有极其广泛的应用前景^[6]. 近年来在生物大分子的分离、浓集、固定化及药物的包埋和缓释等方面对 PVCL 的研究也逐渐展开^[5], 同时作为天然气水合物抑制剂在应用方面表现出良好的性能, 是目前水合物抑制剂中效果非常好的几种之一. 因此, 对 PVCL 聚合物生产工艺的研究具有重大意义^[7,8]. 至今, 人们对 PVCL 的研究多侧重于其应用方面, 对于其合成的报道并不多见.

目前, PVCL 高聚物聚合采用 γ 辐射聚合^[5]和化学聚合. 化学聚合^[9]主要是以苯为溶剂, 在低温下反应 96 h 制备出聚乙烯己内酰胺, 反应时间过长. 由于聚乙烯吡咯烷酮^[10]的分子结构与聚乙烯己内酰胺相似, 为此, 选用水作溶剂、偶氮二异丁腈作引发剂制备 PVCL. 研究了引发剂用量、溶剂用量、反应时间及反应温度对聚合物产率和平均分子量的影响.

2 实验

2.1 试剂与仪器

乙烯基己内酰胺(*N*-Vinylcaprolactam, VCL), 美国 Alfa Aesar 公司生产, 使用前单体熔化后加入活性炭, 趁热过滤除去其中的阻聚剂; 偶氮二异丁腈(Azodiisobutyronitrile, AIBN), 分析纯, 天津市光复精细化工研究所, 使用前在乙醇中重结晶 2 次; 四氢呋喃(Tetrahydrofuran, THF), 分析纯, 天津市瑞金特化学品有限公司; 正己烷, 分析纯, 天津市瑞金特化学品有限公司; 去离子水, 自制.

美国 Thermo Nicolet Nexus 50X 型 FT-IR 红外光谱仪(KBr 压片), 美国 Varian 公司 NOVA-400 型(400 MHz) ¹HNMR 核磁共振仪(CDCl₃ 为溶剂, TMS 为内标), 美国 Waters 公司 ALC/2410/GPC 凝胶渗透色谱仪, 上海三分析仪器厂 721 型分光光度计.

2.2 聚乙烯己内酰胺的制备

将 1 g VCL, 0.1 g AIBN 和 15 g 去离子水加入到三口瓶中, 通入氮气搅拌 30~60 min, 除去反应器中的氧气, 同时使 VCL 充分溶解, AIBN 分散均匀. 然后升温到 75℃反应 5 h 后冷却到室温, 将反应液倒入烧杯中在 40~50℃烘箱中放置 2~3 h, 待沉淀析出完全后趁热倾出上层去离子水. 将沉淀加入一定量的 THF 溶解, 过滤后再滴加正己烷直至不再有沉淀析出为止, 过滤并用少量乙醚洗涤, 重复操作 3 次后置于真空干燥箱中, 干燥至恒重, 得其产率为 97%. 对聚合产品采用红外光谱(IR)、核磁共振(¹HNMR)确定其结构, 使用凝胶渗透色谱仪(GPC)测定其平均分子量.

3 结果与讨论

3.1 PVCL 制备的影响因素

3.1.1 引发剂用量对 PVCL 分子量和产率的影响

1 g VCL, 以 15 g 水作溶剂, 75 °C 下反应 5 h, 考察了引发剂 AIBN 用量与产物的产率和分子量的关系, 如图 1 所示。

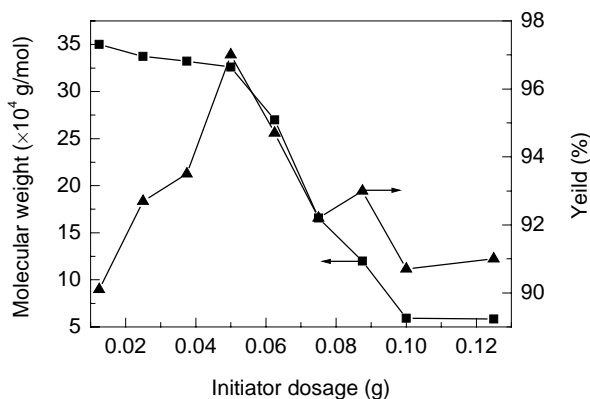


图 1 引发剂用量与产物产率和分子量的关系
Fig.1 Relationships of yield and molecular weight of polymer with initiator dosage

从图 1 可以看出, 引发剂用量增大对反应产率的影响不大, 产率基本上在 90% 以上. 随着引发剂用量的增大, 其对产物分子量影响显著, 当引发剂用量小于 0.05 g 时, 产物还能保持相对高的分子量, 而增加到 0.1 g 时产物分子量已从 30 多万下降到 5 万 g/mol 左右. 可以看出随着引发剂用量的增大, 分解产生的自由基数目增多, 链终止反应的几率增大, 导致聚合链终止较快, 由此造成产物分子量逐渐减小.

3.1.2 溶剂的用量对 PVCL 分子量和产率的影响

用 1 g VCL 和 0.05 g AIBN 在 75 °C 下反应 5 h, 分别考察了溶剂水用量与产物的产率和分子量的关系, 结果见图 2, 从图可以看出, 溶剂用量少于 10 g 时产物产率较低, 不到 80%, 随着溶剂用量的增大, 产率逐渐增大并趋于不变, 达到 90% 以上. 这是由于溶剂量过少导致单体没有完全溶解, 引发剂分散不均匀以至反应产率较低. 同样由于引发剂无法在体系中相对均匀地分散而使反应趋于本体聚合, 反应快速发生、快速停止导致了产物分子量相对偏低. 随着溶剂用量的增大产物分子量逐渐减小. 这是由于溶剂用量增大, 相当于反应器中单体的浓度减小, 反应链增长速度小, 形成长链大分子量的几率较低. 因此, 产物的分子量随溶剂用量的增大而逐渐减小.

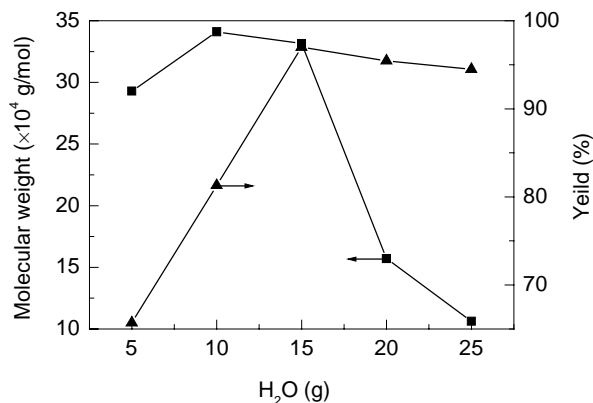


图 2 溶剂水的用量与产物产率和分子量的关系
Fig.2 Relationships of yield and molecular weight of polymer with solvent dosage

3.1.3 聚合反应时间对 PVCL 分子量和产率的影响

用 1 g VCL 和 0.05 g AIBN 在 75 °C 下以 15 g 水作溶剂, 反应不同时间得到的产物产率和分子量之间的关系如图 3 所示. 从图可以看出, 反应在 3 h 左右就已经达到了 90% 以上的转化率, 反应速率较快. 反应时间继续增长对聚合物产率影响不大, 产率增长缓慢. 反应时间对产物分子量几乎没有影响.

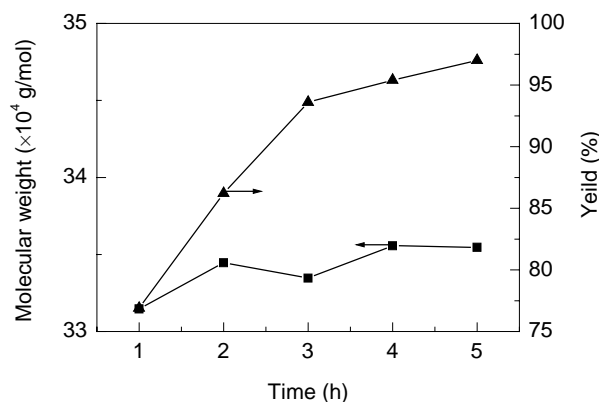


图 3 反应时间与产物产率和分子量的关系
Fig.3 Relationships of yield and molecular weight of polymer with time

3.1.4 反应温度对产物分子量和产率的影响

用 1 g VCL 和 0.0875 g AIBN 以 15 g 水作溶剂, 在不同的反应温度下, 反应 5 h 得到的产物产率和分子量关系如图 4 所示. 从图看出, 体系反应温度越高, 所得产物产率越高, 产率与反应温度成正比. 产物分子量随反应温度增加呈现先增后减的趋势, 原因是体系反应温度低时, 单体聚合速度慢, 生成的产物分子量小, 在较高的反应温度下, 链的增长速度加快, 分子量变大, 但反应温度提高的同时, 引发剂的分解速率也增大, 产生

的自由基数目增多, 耦合终止链增长的几率增大. 故在 90 °C 时, 反应产物的分子量有所降低.

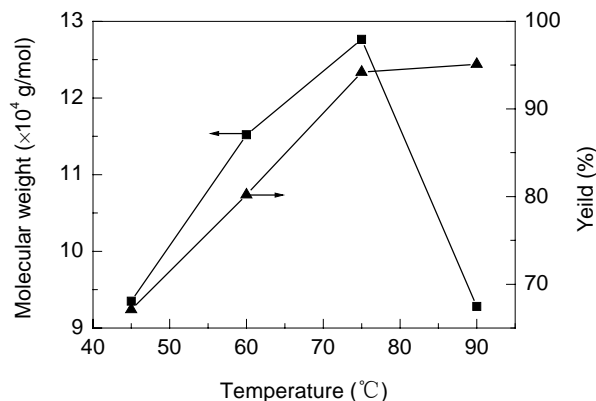


图4 反应温度与产物产率和分子量的关系
Fig.4 Relationships of yield and molecular weight of polymer with temperature

3.2 PVCL 的结构表征

3.2.1 PVCL 的红外分析

图5为VCL和PVCL的红外谱图. 红外光谱分析采用 Nicolet 公司 FT-IR 光谱仪测试, KBr 压片.

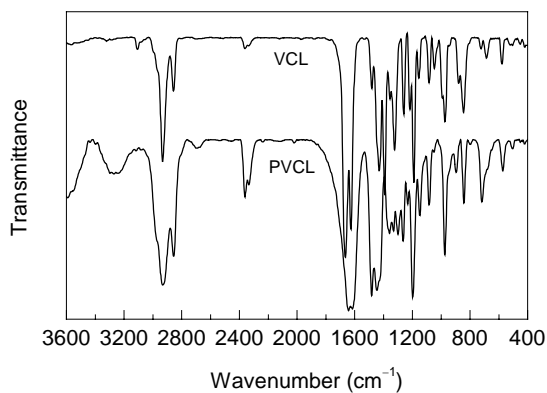


图5 VCL 和 PVCL 的红外谱图
Fig.5 FT-IR spectra of VCL and PVCL

表1为PVCL各特征吸收峰的位置, 从表可以看出, 反应后化合物的主体骨架结构没有被破坏. 在PVCL的谱图中 1630 cm^{-1} 处的 —C=C 伸缩振动跃迁产生的谱带消失, 只存在 —C=O 的吸收峰^[11], 并且这一谱带会因其分子量大小等因素略有变化^[10]. 1560 cm^{-1} 处是 —C—N 伸缩振动谱带, 在 3000~3500 cm^{-1} 之间产生的宽峰一般为聚合物中所吸附的水分的吸收峰. 由于PVCL单体不具有吸收水分的性质, 故其红外光谱没有这一谱带. 通过以上分析, 初步确定了聚合反应且合成了目的产物PVCL.

3.2.2 PVCL 核磁共振分析

表1 PVCL 各特征吸收峰的位置

Table 1 The characteristic absorption peaks of PVCL

| Wavenumber, ν (cm^{-1}) | Radical |
|--|---------------|
| 3000~3500 | —OH |
| 2800~3000 | —CH |
| 1650~1700 | —C=O |
| 1630 | —C=C |
| 1500~1600 | —C—N |

用美国 Varian 公司 NOVA-400 型(400 MHz)核磁共振仪于室温下测试 VCL 的 ^1H NMR 谱图, 见图6, 从图可以看出, 单体 VCL 分别在 $\delta 1.25$, $\delta 1.69$, $\delta 1.72$, $\delta 2.62$, $\delta 3.58$, $\delta 4.38$, $\delta 4.48$, $\delta 7.37$ 处产生整齐尖锐的单峰.

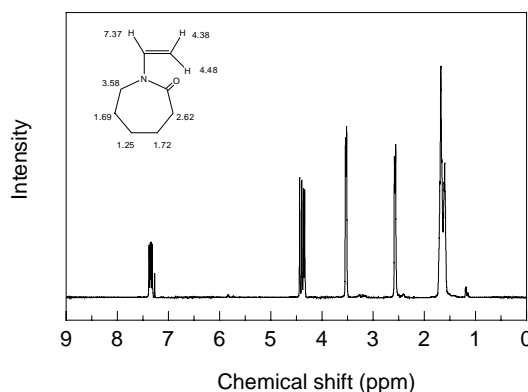


图6 VCL 的 ^1H 核磁共振谱图
Fig.6 ^1H NMR spectrum of VCL

图7为PVCL的 ^1H 核磁共振谱图, 由于聚合物的分子链长短不一, 故其产生的吸收峰不是尖锐归整的单峰, 而是在一定范围内产生相对宽的吸收峰. 从图可以看出各特征峰的对应位置, $\delta 1.2\sim\delta 2.0$ 对应于 2, 4, 5, 6 位置的氢原子吸收峰, $\delta 2.3\sim\delta 2.6$ 对应于位置 7 的氢原子吸收峰, $\delta 3.0\sim\delta 3.5$ 对应于位置 3 的氢原子吸收峰, $\delta 4.3\sim\delta 4.6$ 对应于位置 1 的氢原子吸收峰^[12]. 对比图6和7发现, $\delta 7.37$ 处的吸收峰消失, 可判定产物中不再含有双键. 结合红外和核磁共振谱图可确定PVCL的结构.

3.2.3 PVCL 平均分子量及分布的测定

反应物质量比 VCL:AIBN:H₂O=1:0.05:15, 在 75 °C 下制备的 PVCL 通过凝胶渗透色谱仪测定其分子量及其分布, 见图8. 流动相采用四氢呋喃(1.00 mL/min), 苯乙烯标样, 样品经过纯化后配成浓度为 0.10 mg/mL 的溶液, 注射量 200 μL , 40 °C 条件下测定分子量分布和平均分子量. 分子量分布系数(Polydispersity Index, PD)为 1.3, 数均分子量 $M_n=32.7\times 10^4$ g/mol.

3.2.4 临界溶解温度的测定

制备的 PVCL 配制成质量分数 0.5% 的水溶液, 于恒温水浴中恒定不同温度后, 迅速取出于分光光度计中检测不同温度下的吸光度^[5,12].

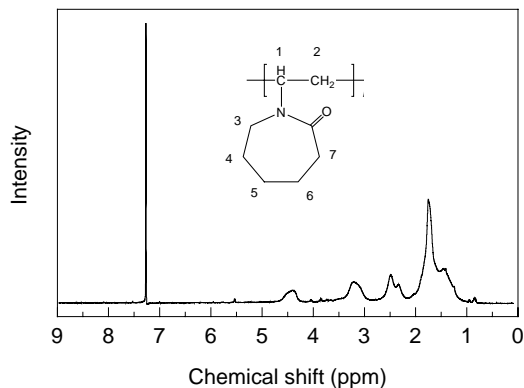


图 7 PVCL 的 ¹H 核磁共振谱图
Fig.7 ¹H NMR spectrum of PVCL

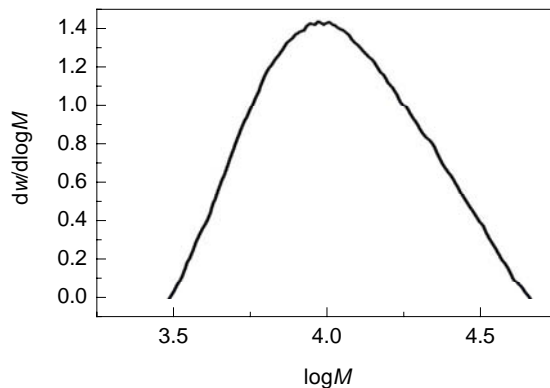


图 8 PVCL 分子量分布图
Fig.8 Molecular weight distribution of PVCL

图 9 为不同温度下 PVCL 水溶液的吸光度, 从图可看出, PVCL 在 32 °C 附近发生了相转变, 测定的聚乙烯己内酰胺的临界溶解温度约为 32~33 °C, 与相关文献^[13]报道的 31~38 °C 吻合, 从而进一步证实了 PVCL 的结构.

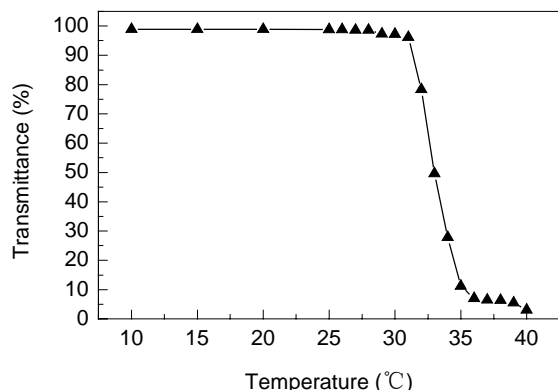
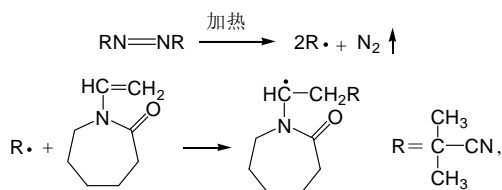


图 9 温度与 PVCL 水溶液吸光度的关系
Fig.9 Relationship between temperature and transmittance of aqueous solution of PVCL

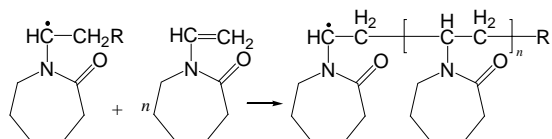
3.3 PVCL 的聚合机理分析

采用偶氮二异丁腈为引发剂的聚合反应主要反应式如下.

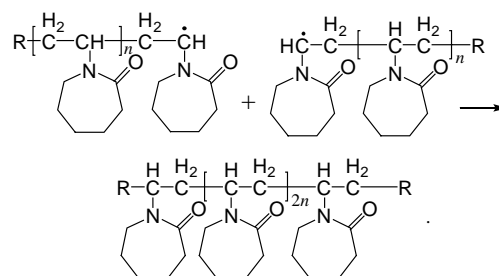
链的引发:



链的增长:



链终止:



该聚合反应为自由基聚合, 在链引发阶段 AIBN 分解释放出氮气的同时形成一对初级自由基 R·. 初级自由基再与单体加成, 形成单体自由基. 链增长阶段是链引发阶段形成的单体自由基不断加成大量单体分子, 构成链增长反应. 链终止阶段一般分为歧化终止和耦合终止, 终止机理会影响聚合物的分子量分布^[14], 而通过 GPC 测定的聚合物分子量分布系数为 1.3, 可基本确定反应终止为耦合终止.

4 结论

(1) 以水作为溶剂、乙烯基己内酰胺为原料, 75 °C 下反应 5 h 合成聚乙烯己内酰胺, 产率可达 97%. 平均分子量为 32.7×10⁴ g/mol, 分子量分布系数为 1.3.

(2) 反应时间对聚合物平均分子量的影响不大, 随引发剂用量的增大, 平均分子量迅速减小后趋于不变, 随溶剂用量的增大, 平均分子量先略增大后减小, 随温度的升高平均分子量先增大后减小. 因此, 要得到平均分子量相对较大的聚合物产品需使用少量的引发剂、合适的溶剂用量和反应温度.

(3) 聚乙烯己内酰胺的产率在开始阶段随着溶剂用量的增大、反应温度的升高和反应时间的延长呈现逐渐增大的趋势, 达到 90% 左右后变化不再明显.

(4) 由单体和聚合物的红外、核磁共振谱图及测定

临界溶解温度为 32 °C, 证实了 PVCL 结构的正确性.

(5) 聚乙烯己内酰胺水溶液聚合的机理为自由基聚合反应, 链终止方式主要为耦合终止.

参考文献:

- [1] Meeussen F, Nies E, Berghmans H, et al. Phase Behaviour of Poly(*N*-vinylcaprolactam) in Water [J]. *Polymer*, 2000, 41(24): 8597–8602.
- [2] Moerkerke R, Koningsveld R, Berghmans H, et al. Transitions in Swollen Networks [J]. *Macromolecules*, 1995, 28(4): 1103–1107.
- [3] Schafer-Soenen H, Moerkerke R, Berghmans H, et al. Zero and Off-zero Critical Concentrations in Systems Containing Polydisperse Polymers with Very High Molar Masses: 2. The System Water–Poly(vinyl methyl ether) [J]. *Macromolecules*, 1997, 30(3): 410–416.
- [4] Moerkerke R, Meeussen F, Koningsveld R, et al. Phase Transitions in Swollen Networks: 3. Swelling Behavior of Radiation Cross-linked Poly(vinyl methyl ether) in Water [J]. *Macromolecules*, 1998, 31(7): 2223–2229.
- [5] 陈思翀, 冯文, Pashikin I I, 等. 热敏性功能材料聚 *N*-乙烯己内酰胺的辐射聚合 [J]. *化学研究与应用*, 2001, 13(2): 200–202.
- [6] Galeav I Y, Mattiasson B. Thermoreactive Water-soluble Polymers, Nonionic Surfactants, and Hydrogels as Reagents in Biotechnology [J]. *Enzyme Microb. Technol.*, 1993, 15(5): 354–366.
- [7] Kirsh Y E, Yanul N A, Kalninsk K K. Structural Transformations and Water Associate Interactions in Poly(*N*-vinylcaprolactam)–Water System [J]. *Eur. Polym. J.*, 1999, 35(2): 305–316.
- [8] 詹劲, 周蕊, 刘铮. 智能聚合物在生物分离工程中的应用现状与展望 [J]. *精细化工*, 2001, 18(9): 534–537.
- [9] Elena E M, Heikki T, Alexei R K. Conformational Changes of Poly(vinylcaprolactam) Macromolecules and Their Complexes with Ionic Surfactants in Aqueous Solution [J]. *Macromolecules*, 1998, 31(18): 6112–6118.
- [10] 崔英德, 易国斌, 廖列文. 聚乙烯吡咯烷酮的合成与应用 [M]. 北京: 科学出版社, 2001. 121–130.
- [11] Shtanko I N, Lequieu W, Goethals J E, et al. pH- and Thermo-responsive Properties of Poly(*N*-vinylcaprolactam-co-acrylic acid) Copolymers [J]. *Polym. Int.*, 2003, 52(10): 1605–1610.
- [12] 陈卫星, 范晓东, 刘郁杨. 温度敏感型两亲性嵌段聚合物的合成与表征 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2006, 22(6): 44–47.
- [13] Bronstein L M, Kostylev M, Tsvetkova I, et al. Core-shell Nanostructures from Single Poly(*N*-vinylcaprolactam) Macromolecules: Stabilization and Visualization [J]. *Langmuir*, 2005, 21(7): 2652–2655.
- [14] 潘祖仁, 于在璋. 自由基聚合 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1983. 131–134.

Synthesis and Characterization of Poly(*N*-vinylcaprolactam)

ZHANG Qiang¹, YIN De-hong¹, FAN Shuan-shi², WANG Jin-qu¹

(1. State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian, Liaoning 116012, China;

2. Natural Gas Hydrate Research Center, Guangzhou Inst. Energy Conversion, CAS, Guangzhou, Guangdong 510640, China)

Abstract: Poly(*N*-vinylcaprolactam) (PVCL) was synthesized by free-radical bulk polymerization in aqueous solution with azodiisobutyronitrile (AIBN) as initiator and *N*-vinylcaprolactam (VCL) as reactants. The effects of initiator and solvent dosages, reaction time and reaction temperature on polymerization of the polymer were studied. The reaction mechanism of PVCL synthesized in aqueous solution was analysed. Under the optimum reaction conditions of mass ratio of VCL:AIBN:H₂O=1:0.05:15, reacting for 5 h at 75 °C, the most yield of PVCL was 97%. The average molecular weight of the polymer was evaluated with gel permeation chromatography (GPC). Its structure was analyzed by infrared spectrometry (FT-IR) and nuclear magnetic resonance spectroscopy (¹HNMR). The low critical solution temperature was 32 °C, which was measured by spectrophotometer.

Key words: *N*-vinylcaprolactam; poly(*N*-vinylcaprolactam); free-radical polymerization; low critical solution temperature