

丙烯酰胺在离子液体中的原子转移自由基聚合

丁伟* 吕崇福 孙颖 于涛 曲广森

(大庆石油学院化学化工学院 大庆 163318)

摘要 在1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体中以氯化苄为引发剂,氯化亚铜/2,2'-联吡啶为催化剂实现了丙烯酰胺的原子转移自由基聚合(ATRP)。用IR对聚合物的结构进行了表征,证实聚合物链端具有一Cl端基。考察了引发剂用量、催化剂和配体用量、单体用量和反应时间等因素对丙烯酰胺在离子液体中的原子转移自由基聚合的影响。结果表明,反应时间为1.5 h时转化率达到31.43%, $M_n^{GPC} = 4451$, $M_w/M_n = 1.38$ 。且80℃下丙烯酰胺在离子液体中的最佳聚合工艺条件为:单体浓度3 mol/L,引发剂浓度0.010 mol/L,催化剂浓度0.015 mol/L,反应时间1 h。

关键词 离子液体,丙烯酰胺,均聚,原子转移自由基聚合

中图分类号:O631.5

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2010)06-0642-04

DOI:10.3724/SP.J.1095.2010.90531

离子液体是一种有机盐,在室温或接近室温的条件下呈熔融态,能溶解很多有机和无机化合物,具有极低的蒸汽压,易于循环利用等特点,作为反应介质广泛应用于化学反应^[1~3]。通常原子转移自由基聚合(ATRP)是非均相的,只有当引发体系中的络合物配体联二吡啶杂环上引入长脂肪链取代基后,聚合体系才变为均相^[4]。联二吡啶在离子液体中具有很好的溶解性,能形成均相体系,可以促进ATRP反应的进行。蒋建国等^[5]采用ATRP制备了窄相对分子质量分布的聚丙烯酰胺(PAM);Jewrajka等^[6]、卢小菊等^[7]和蒋志飞^[8]研究了丙烯酰胺(AM)在水体系中的ATRP;丁伟等^[9]研究了离子液体中AM/2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸/*N*-辛基丙烯酰胺的三元共聚,而关于AM在离子液体中的ATRP的研究还未见报道。结合离子液体和ATRP的优点,本文研究了AM在1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([bmim]BF₄)离子液体中的ATRP,并用IR对纯化后的产物进行了表征,拓展了离子液体中ATRP的单体适用范围,并提供了一种丙烯酰胺聚合的新方法。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

丙烯酰胺,氯化亚铜,使用前用无水乙醇提纯,氯化苄,2,2'-联吡啶,丙酮,以上试剂均为分析纯,N₂气,纯度为99.99%,1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐(高纯级)。

集热式磁力搅拌器,旋转蒸发器,索氏抽提器,乌氏粘度计,毛细管内径0.5~0.6 mm,参照GB12005.1-89方法测定聚合物溶液的特性粘数 $[\eta]$,并按 $[\eta] = KM^\alpha$ 计算相对分子质量,其中 $K = 3.73 \times 10^{-4}$, $\alpha = 0.66$,Bruker-Tensor 27型傅里叶变换红外光谱仪(美国)。

1.2 聚合方法

将852.0 mg(3 mol/L)单体AM、5.97 mg(0.015 mol/L)催化剂CuCl₂·2H₂O、28.1 mg(0.045 mol/L)配体2,2'-bpy和4 mL离子液体([bmim]BF₄)依次加入50 mL的反应瓶中,待单体、催化剂和配体完全溶解后,抽真空循环3次,置于恒温油浴中升温至80℃,在N₂气保护下加入6.9 μL(0.015 mol/L)引发剂氯化苄BnCl,在N₂气保护下反应。反应结束后,加入丙酮沉淀聚合物,抽滤,用丙酮洗涤滤饼3次,索氏抽提器(丙酮为抽提剂)抽提6 h,得白色固体,真空干燥至恒重。

2009-08-12 收稿,2009-11-03 修回

黑龙江省自然科学基金青年基金(QC08C33)资助项目和黑龙江省科技厅攻关项目(GZ05A404)

通讯联系人:丁伟,男,博士,教授;E-mail:dingwei40@126.com;研究方向:油田应用化学和水溶性高分子

2 结果与讨论

2.1 产物的红外光谱分析

图1为实验所得聚合物的红外谱图。图中可见,3 407.4和3 192.2 cm^{-1} 处为 $-\text{NH}_2$ 的伸缩振动吸收峰,2 929.3 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动吸收峰,1 667.8 cm^{-1} 处为羰基的伸缩振动吸收峰,确定产物为聚丙烯酰胺。

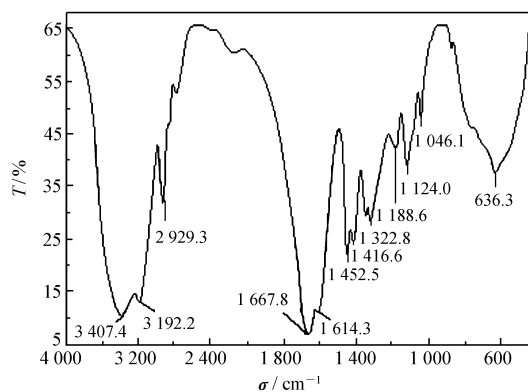


图1 聚丙烯酰胺的红外光谱图

Fig. 1 IR spectrum of PAM

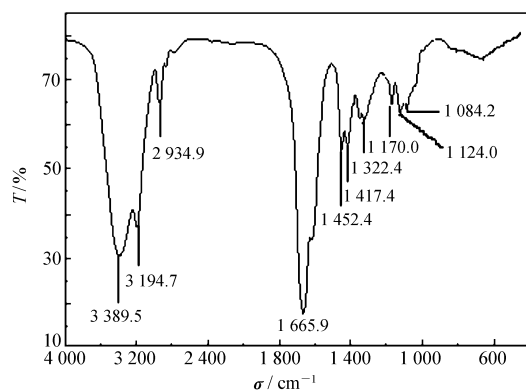


图2 聚丙烯酰胺标样的红外光谱图

Fig. 2 IR spectrum of PAM standard sample

由于采用氯化苄为引发剂和 CuCl 为催化剂,根据ATRP机理^[10],聚合物的链端应含有苯环和 $-\text{Cl}$ 端基。而图中3 000 cm^{-1} 附近为苯环 $\text{C}-\text{H}$ 键的伸缩振动吸收峰,1 614.3 cm^{-1} 处为苯环骨架 $\text{C}=\text{C}$ 键的振动吸收峰,在2 000和800 cm^{-1} 附近也有苯环 $\text{C}-\text{H}$ 的面外弯曲振动吸收峰,此外与热聚所得PAM红外谱图(图2)相比,在636.3 cm^{-1} 附近存在 $\text{C}-\text{Cl}$ 的吸收峰,说明反应是按照ATRP机理进行的。

2.2 反应条件对聚合的影响

在聚合总活化能中,卤原子转移所需的引发和增长活化能均较高^[8,11]。因此,选择在80 $^{\circ}\text{C}$ 下,考察反应时间 t 、引发剂浓度 $c(\text{BnCl})$ 、单体浓度 $c(\text{AM})_0$ 及催化剂浓度 $c(\text{CuCl})$ 对聚合的影响。

2.2.1 反应时间对聚合的影响 固定 $c(\text{AM})_0 = 3 \text{ mol/L}$, $c(\text{CuCl}) = 0.015 \text{ mol/L}$, $c(\text{BnCl}) = 0.015 \text{ mol/L}$, 催化剂与配体的摩尔比: $n(\text{CuCl}):n(\text{bpy}) = 1:3$, 离子液体为4 mL, 反应时间 t 对转化率和聚合物相对分子质量的影响见图3。

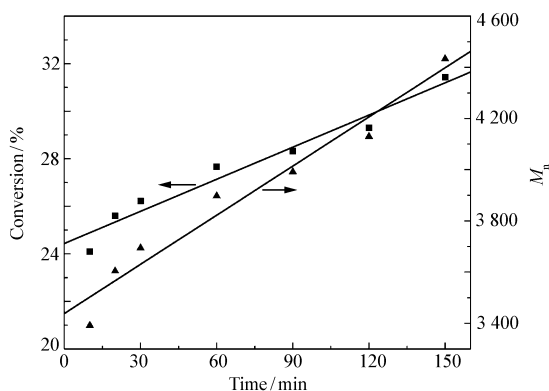


图3 时间对转化率和分子量的影响曲线

Fig. 3 Effects of time on conversion and M_n

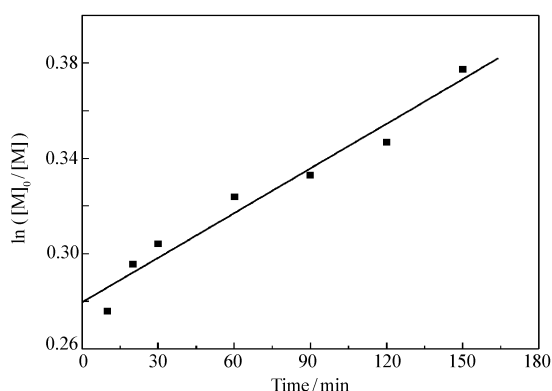


图4 时间对 $\ln [c(\text{AM})_0/c(\text{AM})]$ 的影响曲线

Fig. 4 Effect of time on $\ln [c(\text{AM})_0/c(\text{AM})]$

由图3、图4可以看出,转化率和单体转化率的对数 $\ln [c(\text{AM})_0/c(\text{AM})]$ 与时间均呈线性关系,表明聚合反应符合一级动力学。由图5可看出, M_w/M_n 随分子量的增大逐渐降低。上述结果均证明了聚合反应是按照ATRP机理进行的。同时,由于直线不过原点,说明存在诱导期。聚合物的分子量与时间也呈线性增长关系(如图3),且与理论分子量比较接近。

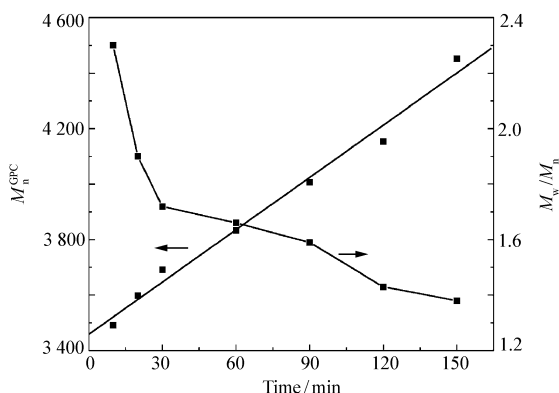
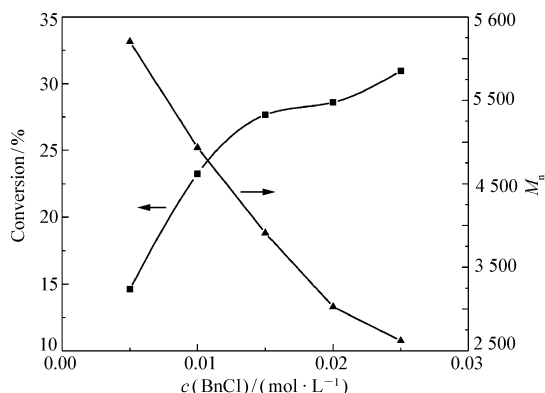
图 5 时间对 M_n^{GPC} 和 M_w/M_n 的影响曲线Fig. 5 Effects of time on M_n^{GPC} and M_w/M_n 

图 6 引发剂浓度对转化率和分子量的影响

Fig. 6 Effects of initiator concentration on conversion and M_n

2.2.2 引发剂浓度对聚合的影响 固定 $c(\text{AM})_0 = 3 \text{ mol/L}$, $c(\text{CuCl}) = 0.015 \text{ mol/L}$, $n(\text{CuCl}) : n(\text{bpy}) = 1:3$, $\text{time} = 60 \text{ min}$, 离子液体为 4 mL , 引发剂浓度对聚合转化率和聚合物分子量的影响如图 6 所示。由图 6 可以看出, 增加引发剂的浓度可提高聚合的转化率, 即提高反应速率, 但导致了聚合物分子量的下降。这是因为增加引发剂, 使活性中心增加, 自由基浓度增大, 从而使聚合速率加快, 但活性中心的增加, 使每个活性点所能增长的单体数目减少, 导致聚合物的分子量下降。

2.2.3 单体浓度对聚合的影响 固定 $c(\text{BnCl}) = 0.015 \text{ mol/L}$, $c(\text{CuCl}) = 0.015 \text{ mol/L}$, $n(\text{CuCl}) : n(\text{bpy}) = 1:3$, $\text{time} = 60 \text{ min}$, 离子液体 4 mL , 不同 $c(\text{AM})_0$ 对聚合转化率和聚合物分子量的影响如图 7 所示。图中可见, 转化率随单体浓度的增加而增加, 但超过 3.5 mol/L 后使转化率下降; 聚合物分子量也随单体浓度的增加而增加, 但达到 3.5 mol/L 以后开始下降。根据活性自由基聚合速率 $R_p = K_{\text{ATRP}} k_p [c(\text{RX})c(\text{AM})c(\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}_m)/c(\text{XCu}^{\text{II}}\text{L}_m)]$, 聚合速率和单体浓度成正比, 因此增加单体浓度可加速反应, 提高单位时间内单体转化率及聚合物分子量; 但过高的单体浓度, 一方面导致反应物最终粘度过高, 单体分子很难扩散; 另一方面, 由于 $n(\text{AM}) : n(\text{BnCl})$ 过高, 将因笼蔽效应而导致引发剂的消耗, 从而降低引发效率, 导致转化率和聚合物分子量的降低^[8]。

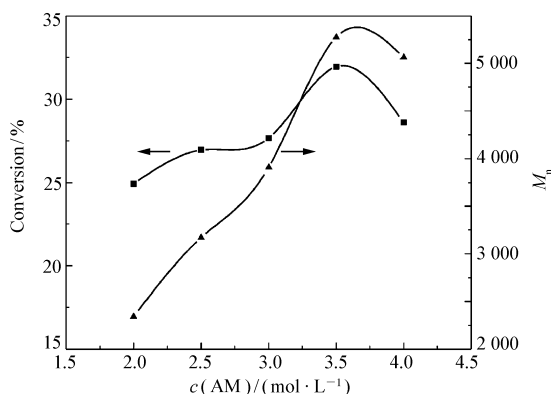


图 7 单体浓度对转化率和分子量的影响

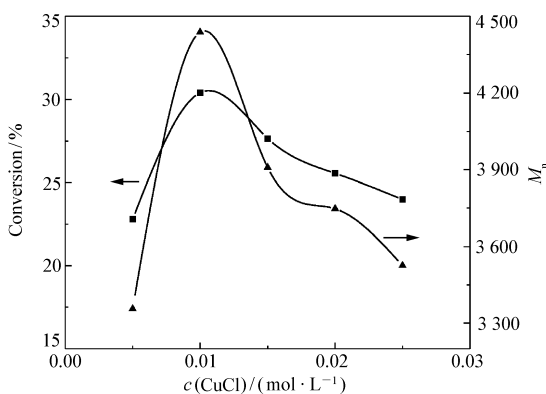
Fig. 7 Effects of monomer concentration on conversion and M_n 

图 8 催化剂浓度对转化率和分子量的影响

Fig. 8 Effects of catalyst concentration on conversion and M_n

2.2.4 催化剂浓度对聚合的影响 固定 $c(\text{AM})_0 = 3 \text{ mol/L}$, $c(\text{BnCl}) = 0.015 \text{ mol/L}$, $n(\text{CuCl}) : n(\text{bpy}) = 1:3$, $\text{time} = 60 \text{ min}$, 离子液体 4 mL , 催化剂浓度对聚合转化率和聚合物分子量的影响如图 8 所示。图中可见, 随着催化剂浓度的增大, 单位时间内单体的转化率增加到峰值后开始下降, 即随着催化剂浓度的增大, 聚合速率先增大后减小, 这是因为在一定温度下休眠种与活性种之间的可逆平衡常数是一定的, 适当增加催化剂可以增加活性种与休眠种单位时间内循环平衡的绝对量, 从而提高了聚合反应速率和

转化率;但过量的 Cu(II) 会使活性种不能及时转化为休眠种^[11], 不能维持恒定的自由基浓度, 使反应过程不可控, 大量的自由基容易双基终止, 致使自由基过早“死亡”, 因此转化率降低。同时, 由于聚合过程活性中心的总数不变, 所以聚合物的分子量与转化率有相同的变化规律, 即先增大后减小。

在 $c(\text{AM})_0 = 3 \text{ mol/L}$, $c(\text{CuCl}) = 0.015 \text{ mol/L}$, $c(\text{BuCl}) = 0.015 \text{ mol/L}$, $n(\text{CuCl}):n(\text{bpy}) = 1:3$, 反应时间 1.5 h 时的单体转化率为 31.43%, $M_n^{\text{GPC}} = 4451$ 均比在水体系中^[8] 的要高。在 80 °C 和固定 $n(\text{CuCl}):n(\text{bpy}) = 1:3$ 条件下进行了 $L_0(3^4)$ 正交试验, 影响聚合转化率各因素的重要性依次为: 单体浓度 > 引发剂浓度 > 催化剂浓度 > 反应时间。影响聚合物分子量的重要性依次为: 催化剂浓度 > 引发剂浓度 > 单体浓度 > 反应时间。最佳聚合工艺条件是: 单体浓度 3 mol/L, 引发剂浓度 0.010 mol/L, 催化剂浓度 0.015 mol/L, 反应时间 1 h。

参 考 文 献

- 1 Brennecke J F, Blanchard L A, Becklan E J, Hancu D. *Nature*[J], 1999, (28):399
- 2 WANG Yuan-Yuan(王媛媛), SUN Hui(孙辉), DAI Li-Yi(戴立益). *Chinese Polym Bull(高分子通报)*[J], 2006, 5:20
- 3 Martyn J E, Kenneth R S. *Pure Appl Chem*[J], 2000, 72:1391
- 4 PAN Kai(潘凯). Doctoral Dissertation([博士学位论文]). Sichuan(四川):Sichuan University(四川大学), 2007, 4:32
- 5 JIANG Jian-Guo(蒋建国), LU Xiao-Yan(陆小燕), LU Yun(陆云). 2007' Polymer Symposium of China(2007年全国高分子学术论文报告会)[C]. Chongqing(重庆)2007:10
- 6 Jewrajka S K, Mandal B M. *Macromolecules*[J], 2003, 36:311
- 7 LU Xiao-Ju(卢小菊), GONG Shu-Ling(龚淑玲), WU Zhao-Qiang(吴照强), LI Cheng(李程), MENG Ling-Zhi(孟令芝). 2004 National Symposium of Polymer Materials Science and Engineering(2004年全国高分子材料科学与工程研讨会)[C]. Shanghai(上海)2004:10
- 8 JIANG Zhi-Fei(蒋志飞). Masteral Dissertation([硕士学位论文]). Chongqing(重庆):Chongqing University(重庆大学), 2007
- 9 DING Wei(丁伟), LIU Hai-Yan(刘海燕), YU Tao(于涛), QU Guang-Miao(曲广淼). *Chem J Chinese Univ(高等学校化学学报)*[J], 2008, 4:868
- 10 Wang J S, Matyjaszewski K. *J Am Chem Soc*[J], 1995, 117(20):5614
- 11 Nicolay V, Tsarevsky, Matyjaszewski K. *Chem Rev*[J], 2007, 107:2270

Atom Transfer Radical Polymerization of Acrylamide in Ionic Liquid

DING Wei*, LV Chong-Fu, SUN Ying, YU Tao, QU Guang-Miao

(Daqing Petroleum Institute Chemistry and Chemical Engineering Institute, Daqing 163318)

Abstract In the ionic liquid of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, atom transfer radical polymerization of acrylamide(AM) was completed with benzyl chloride as the initiator and cuprous chloride/2,2'-bipyridine as catalyst. The structural analysis of the resulting polymer *via* IR spectrometry demonstrates its terminal has —Cl end group. The effects of initiator amount, monomer amount and reaction time on the ATRP of AM are studied, and the results show that when the reaction time is 1.5 h, the conversion is 31.43%, $M_n^{\text{GPC}} = 4451$ and $M_w/M_n = 1.38$ in ionic liquid at 80 °C. The best conditions of polymerization are as follows: the monomer concentration is 3 mol/L, the initiator concentration is 0.010 mol/L, the catalyst concentration is 0.015 mol/L, and the reaction time is 1 h.

Keywords ionic liquid, AM, homopolymerization, atom transfer radical polymerization