

对苯乙烯磺酸钠聚合动力学及与丙烯酰胺共聚合的研究*

高保娇** 王旭鹏 李延斌
(华北工学院化学工程系 太原 030051)

摘 要 采用膨胀计法研究了苯乙烯磺酸钠(SSS)在水溶液中聚合动力学,确定了聚合速率方程,测定了聚合表观活化能,并研究了苯乙烯磺酸钠与丙烯酰胺(AM)在水溶液中共聚合的动力学行为,利用聚电解质——共聚物 P(SSS-co-AM)与阳离子表面活性剂 *N,N,N*-三甲基十六烷基溴化铵(CTAB)的复合作用,采用电导滴定法测定了共聚物的组成,从而测得了苯乙烯磺酸钠与丙烯酰胺的竞聚率. 研究表明,对苯乙烯磺酸钠聚合速率方程为 $R_p = K[M]^{1.0}[I]^{0.53}$,说明链终止为双基终止方式,引发过程与单体浓度无关;聚合表观活化能为 $84.96 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;采用 Kelen-Tudos 方法,求得对苯乙烯磺酸钠(SSS)和丙烯酰胺(AM)两单体的竞聚率分别为 $r_{\text{SSS}} = 0.27$, $r_{\text{AM}} = 2.21$;采用 Alfrey-Price 经验规则估算了单体苯乙烯磺酸钠的 Q 、 e 值为 $Q_{\text{SSS}} = 0.22$, $e_{\text{SSS}} = 0.46$.

关键词 对苯乙烯磺酸钠, 丙烯酰胺, 聚合动力学, 溶液共聚合, 竞聚率

对苯乙烯磺酸钠(Sodium *p*-styrene sulfonate, SSS)是合成功能性水溶性高聚物的一种优良单体. 由于 SSS 分子中的磺酸根基团既是强阴离子性基团,又是强亲水性基团,将其引入水溶性聚合物中会显著地改变其多种物理化学性能,因此近年来在学术研究与工业产品的研发中,含 SSS 单体的水溶性聚合物受到了广泛的重视. 目前,对苯乙烯磺酸钠的均聚物与共聚物已用于多种工业行业及多个科学研究领域,比如用作为新型絮凝剂及分散剂,优良的纤维染色改性剂,塑料、纤维及纸张的抗静电剂,感光材料生产中粘度调节剂,离子交换树脂及交换膜,电镀光泽剂等^[1],又如广泛用于高分子自组装膜、功能膜、生物医用高分子材料(微胶囊、功能微球等)、响应性水凝胶、改性驱油聚合物、表面活性剂与聚电解质的相互作用等众多科学研究领域^[2-7]. 但 SSS 单体是 90 年代后才开发出的工业产品,目前只有美、日等少数国家有生产能力,我国山东淄博也有生产,因此有关对苯乙烯磺酸钠均聚合及共聚合的相关物理化学参数,在文献手册中难以寻找,而这些参数对研究与合成含有对苯乙烯磺酸钠的功能高分子材料甚为重要,因此实验测定对苯乙烯磺酸钠(SSS)聚合反应及共聚合反应的动力学参数具有明显的理论意义.

本文采用膨胀计法详细研究了 SSS 在水溶液中聚合动力学行为,考察了单体浓度及引发剂浓

度对聚合速率的影响,确定了聚合速率方程;考察了温度对聚合速率的影响,测定了 SSS 聚合表观活化能. 同时,研究了 SSS 与丙烯酰胺(AM)在水溶液中共聚合动力学行为. 一般来说,紫外光谱法往往是测定聚合物组成较为简单的方法,虽然聚对苯乙烯磺酸钠(PSSS)具有紫外特征吸收,但与其与聚丙烯酰胺(PAM)的紫外吸收特征峰有相互重叠的现象,因此不能采用紫外光谱法测定共聚物 P(SSS-co-AM)的组成. 本研究采用了另一种简单方法——复合作用电导滴定法^[8],测定了共聚物的组成(前期研究中建立的一种测定含有离子基团水溶性聚合物化学组成的新方法,该法利用聚电解质与其荷电相反的离子性表面活性剂复合作用过程中溶液电导值转折性变化来确定聚合物组成),从而测得了 SSS 与 AM 的竞聚率. 这一研究结果对于合成含有对苯乙烯磺酸钠的功能聚合物的研究具有一定的参考价值.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

丙烯酰胺(上海化学试剂站)系化学纯,用前以丙酮为溶剂,二次重结晶纯化;对苯乙烯磺酸钠(山东淄博星之联有限公司),纯度为 90%,用前以乙醇与水的混合液为溶剂($V/V = 9:6$)二次重结晶纯化;十六烷基三甲基溴化铵(CTAB,北京中联化工试剂厂),分析纯;过硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$,北京

化学试剂研究所), 分析纯; 十二烷基硫酸钠 (SDS, Merk 试剂), 分析纯; 酸性混合染料, 溴化底米黝(3,8-二氨基-5-甲基-6-苯溴化氮杂菲)(英国 BDH 公司), 酸性蓝-1[4,4'-双(二乙氨基)三苯基脱水甲醇-2",4"-二磺酸钠单盐](美国 Sigma 公司); 三氯甲烷(北京化工厂), 分析纯。

电导率用上海雷磁新泾仪器有限公司的 DDS-11A_T 数字电导率仪测定。

1.2 分析用溶液的配制与标定

准确称取一定量的十六烷基三甲基溴化铵, 用容量瓶配制成浓度约为 0.001 mol/L 水溶液, 作为滴定液待用; 以酸性混合染料溶液为指示剂, 以十二烷基硫酸钠溶液为标准溶液, 采用两相滴定法^[8] 标定 CTAB 滴定液的浓度。

1.3 对苯乙烯磺酸钠水溶液聚合动力学测定

1.3.1 体积收缩因子 K 值的测定 配制一定浓度的对苯乙烯磺酸钠水溶液, 加入一定量引发剂, 通 N_2 气排氧 30 min, 将溶液倒入膨胀计的安培瓶中, 并使塞上毛细管后无气泡, 将膨胀计置于恒温槽中, 读出初始体积 V_0 。聚合到一定体积收缩值(ΔV)时停止反应, 取出反应混合液, 用溴化钾-溴酸钾法测定单体转化率(α), 然后根据下式计算出 K 值。相同温度下重复测定 3 次, 取 K 的平均值。测定出 30~60℃ 不同温度下的 K 值。

$$\alpha = \frac{1}{K} \cdot \frac{\Delta V}{V_0} \quad (1)$$

1.3.2 对苯乙烯磺酸钠水溶液聚合速率方程的测定 在一定的聚合温度下, 固定单体浓度, 改变引发剂浓度进行实验, 在每一种引发剂浓度下, 测定转化率小于 10% 的一组 $\Delta V \sim t$ (时间) 关系数据, 按(1)式计算出转化率 $\alpha \sim t$ 关系数据; 在一定的聚合温度下, 固定引发剂浓度, 改变单体浓度进行实验, 在每一种单体浓度下, 测定转化率小于 10% 的一组 $\Delta V \sim t$ (时间) 关系数据, 按(1)式计算出转化率 $\alpha \sim t$ 关系数据。

1.3.3 对苯乙烯磺酸钠水溶液聚合表观活化能的测定 固定单体与引发剂浓度, 改变聚合温度进行实验, 在每一聚合温度下, 测定转化率小于 10% 的一组 $\Delta V \sim t$ (时间) 关系数据, 按(1)式计算出转化率 $\alpha \sim t$ 关系数据。

1.4 对苯乙烯磺酸钠与丙烯酰胺水溶液共聚合

1.4.1 共聚物样品的制备 在装有搅拌器、温度计、回流冷凝管的四口反应烧瓶中, 加入一定量的蒸馏水、对苯乙烯磺酸钠、丙烯酰胺, 通入 N_2 保

护, 匀速搅拌一定时间后, 缓慢将温度升到 50℃, 加入 $K_2S_2O_8$ 自由基引发剂, 恒温反应一定时间后, 用正丁醇^[9] 为沉淀剂, 沉淀出共聚物。产物用无水乙醇与水的混合液 ($V:V=4:1$) 多次洗涤, 最后真空干燥至恒重。在共聚合的过程中, 用溴化钾-溴酸钾法^[5] 测定共聚合转化率。选择不同的单体投料比, 且控制聚合转化率在小于 10% 的动力学范围内, 制备组成系列变化的共聚物 P(SSS-co-AM) 样品。

1.4.2 共聚物组成分析 采用前期研究中所建立的复合作用电导法^[8], 以十六烷基三甲基溴化铵标准溶液滴定共聚物水溶液, 由滴定终点对应的 CTAB 滴定液体积及其浓度计算各共聚物中 SSS 的含量 (mol%), 从而简捷地测得了各共聚物的组成。

2 结果与讨论

2.1 对苯乙烯磺酸钠水溶液聚合速率方程

2.1.1 引发剂浓度与聚合速率的关系 在聚合温度 $T=50^\circ\text{C}$ 的条件下, 固定单体浓度, $[SSS]=0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 改变引发剂浓度, 得到如图 1 所示的单体转化率 α (Conv.) 与聚合时间的关系曲线。由图 1 可见, 当转化率 < 10% 时, 聚合动力学曲线为一直线。

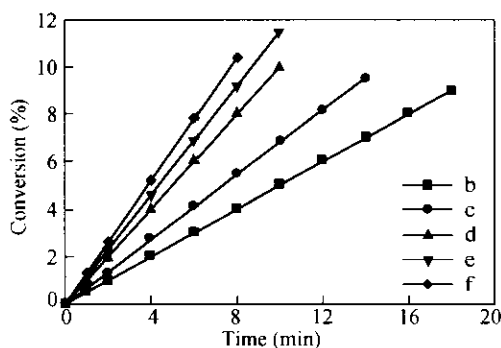


Fig. 1 Conversion-time curves at different initiator concentrations

$T=50^\circ\text{C}$, $[SSS]=0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$[K_2S_2O_8]=5.0\times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (b); $1.0\times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (c);

$2.0\times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (d); $2.5\times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (e);

$3.0\times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (f)

用线性回归法求出图 1 中各转化率-时间关系曲线的斜率 $\frac{d\alpha}{dt}$, 按下式计算出各引发剂浓度下的聚合反应速率 $R_p (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$:

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = [M_0] \frac{d\alpha}{dt} \quad (2)$$

聚合速率 R_p 与引发剂浓度及单体浓度之间的关系式为

$$R_p = k[M]^m[I]^n \quad (3)$$

因为单体浓度为定值,显然有:

$$\ln R_p = n \ln [I] + A \quad (A \text{ 为常数}) \quad (4)$$

以 $\ln R_p \sim \ln [I]$ 作图得到图 2,为一条直线,线性回归法求出直线斜率 $n = 0.53$,即聚合速率对引发剂的反应级数近似为 0.5,表明体系中链终止的方式是双基终止方式。

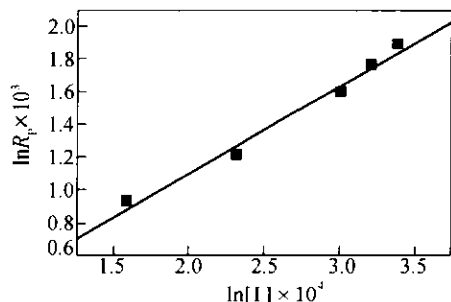


Fig. 2 Curve of $\ln R_p \times 10^3$ versus $\ln [I] \times 10^4$

$T = 50^\circ\text{C}$, $[SSS] = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

2.1.2 单体浓度与聚合速率的关系 在聚合温度 $T = 50^\circ\text{C}$ 的条件下,固定引发剂浓度, $[K_2S_2O_8] = 0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,改变单体浓度,得到不同单体浓度下的单体转化率 α 与聚合时间的关系数据。类似 2.1.1 的数据处理方法,可得到不同单体浓度下的聚合反应速率。因为引发剂浓度为定值,显然(3)式可变为

$$\ln R_p = m \ln [M] + B \quad (B \text{ 为常数}) \quad (5)$$

以 $\ln R_p \sim \ln [M]$ 作图得到图 3,为一条直线,线性回归法求出直线斜率 $m = 1.0$,即聚合速率对单体的反应级数为 1.0,说明单体未参与引发过程。

上述实验结果表明,SSS 在水溶液中的聚合速率方程为 $R_p = k[M]^{1.0}[I]^{0.53}$ 。

2.2 对苯乙烯磺酸钠水溶液均聚合表观活化能

固定单体与引发剂浓度,改变聚合温度进行聚合实验,使用各温度下的体积收缩因子 K 值进行计算,得到如图 4 所示的单体转化率 α 与聚合时间的关系曲线,即 5 条动力学曲线。

图 1 与图 4 均表明,当单体转化率小于 10% 即转化率较低时,动力学曲线 (Conversion ~ time) 均为直线,结合(2)式,说明在聚合初期,反应速率

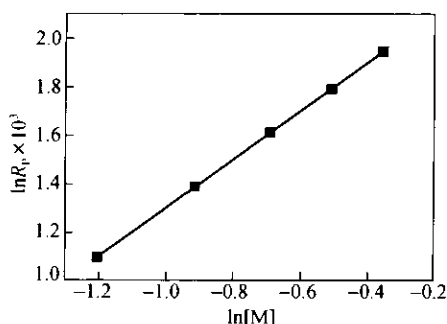


Fig. 3 Curve of $\ln R_p \times 10^3$ versus $\ln [M]$

$T = 50^\circ\text{C}$, $[K_2S_2O_8] = 0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

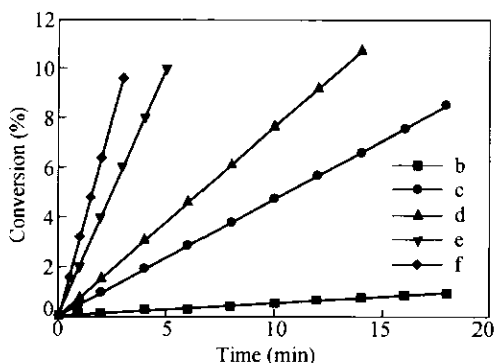


Fig. 4 Conversion-time curves at different temperature

$[SSS] = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[K_2S_2O_8] = 0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$T = 308 \text{ K}$ (b); 313 K (c); 318 K (d); 328 K (e); 333 K

(f)

R_p 不随时间变化,为一常数;再根据(3)式,表明在转化率小于 10% 时, $[M]$ 与 $[I]$ 均可视为不随时间变化的常数(即在聚合初期引发剂与单体的消耗量都很小)。结合阿累尼乌斯方程,均聚合速率方程(3)可写为

$$R_p = k_0 e^{-E_a/RT} [M]^m [I]^n \quad (6)$$

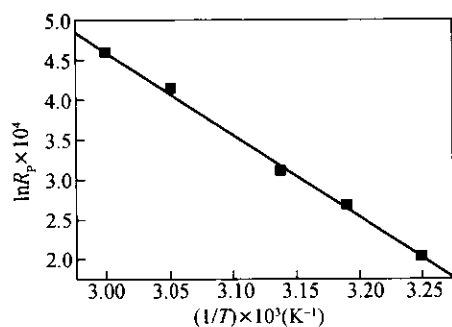
显然在低转化率时,(6)可变为:

$$\ln R_p = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + C \quad (C \text{ 为常数}) \quad (7)$$

按(2)式计算出图 4 各温度下的聚合速率,再依(7)式以 $\ln R_p \sim \frac{1}{T}$ 作图,得到图 5 的一条直线,线性回归法求出直线斜率,进而计算得聚合反应表观活化能 $E_a = 84.96 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

2.3 对苯乙烯磺酸钠与丙烯酰胺共聚合竞聚率

本文在低转化率 ($< 10\%$) 的条件下,利用复合作用电导滴定法,测定了不同投料比条件下所制备的共聚物组成,从而准确得到了一组 $F-f$ 数据(聚合物组成-单体组成),然后用 KT 法计算了

Fig. 5 Curve of $\ln R_p \times 10^4$ versus $1/T$

$[SSS] = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[K_2S_2O_8] = 0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

两种单体的竞聚率。

2.3.1 共聚物组成 表 1 列出了在制备组成系列变化的共聚物时 SSS 在投料中的摩尔分数 $[M_1]$ 与共聚物中 SSS 单元的摩尔分数 $d[M_1]$ 。根据表 1 数据,可以绘制出共聚物组成曲线(图 6)。

Table 1 The monomer feed ratio and the composition of SSS-AM copolymer

Feed Composition		Copolymer Composition	
$[M_1]$ (mol%) (f_1)	$X = [M_1]/[M_2]$	$d[M_1]$ (mol%) (F_1)	$Y = d[M_1]/d[M_2]$
0.2	0.25	0.0996	0.1106
0.3	0.4286	0.1486	0.1745
0.4	0.6667	0.2184	0.2794
0.6	1.5	0.3317	0.4963
0.8	4	0.5897	1.437
0.9	9	0.7325	2.748

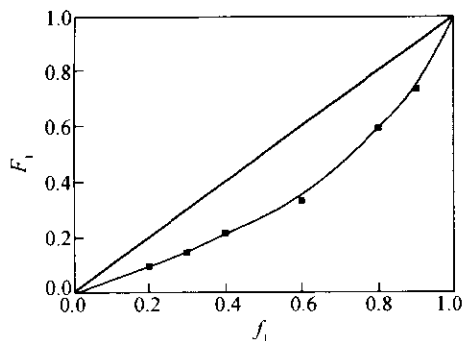


Fig. 6 Variation of the copolymer composition as a function of the monomer feed ratio

2.3.2 KT 法计算竞聚率 利用表 1 中的数

据,采用 Kelen-Tudos 法计算 SSS 与 AM 的竞聚率。Kelen-Tudos 法是在 Fineman-Ross 法^[10]基础上进一步发展的求算竞聚率的方法^[11],K-T 方程为

$$\eta = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right) \xi - \frac{r_2}{\alpha} \quad (8)$$

$$(8) \text{ 式中, } \eta = \frac{G}{\alpha + F}, \quad \xi = \frac{F}{\alpha + F}, \quad \alpha = \sqrt{F_{\min} \times F_{\max}}, \quad G = \frac{X(Y-1)}{Y}, \quad F = \frac{X^2}{Y}.$$

由 SSS 与 AM 两单体的摩尔比 X 及共聚物中 SSS 与 AM 的摩尔比 Y 计算出 K-T 方程中的参数,相关的数据列于表 2。

Table 2 The data of the related parameters of the KT methods

No.	1	2	3	4	5	6
ξ	0.1214	0.2048	0.2801	0.5259	0.7314	0.8786
η	-0.4319	-0.3944	-0.3027	-0.1566	0.0799	0.1697

利用(8)式以 η 对 ξ 作图结果如图 7 所示,从图中直线截矩和斜率可得竞聚率值:

$$r_{SSS} = 0.27 \quad r_{AM} = 2.21$$

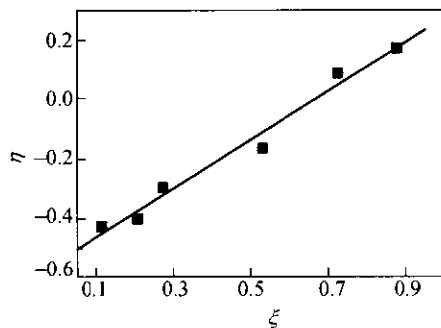


Fig. 7 The straight line of KT method

根据 Alfrey-Price 经验规则

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} e^{-e_1(e_1 - e_2)}, \quad r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} e^{-e_2(e_2 - e_1)} \quad (9)$$

将 AM 的 Q_2 、 e_2 值($Q_2 = 1.12$, $e_2 = 1.19$)^[12]及两单体的竞聚率代入(9)式,得到 SSS 的 Q 与 e 值为 $Q_1 = 0.22$, $e_1 = 0.46$ 。

REFERENCES

- Samsonov G V, Kuznetsova N P. *Advances in Polymer Science*. Berlin: Springer, 1992. 4 ~ 50
- Tan J, Li W J, Wang Y, Wang B, Sun J, Yang B. *Photochemistry and Photobiology A Chemistry*, 2001, 141: 179 ~ 182
- Lebrun L, Silva E D, Pourcelly C, Métayer M. *Membrane Science*, 2003, 227: 95 ~ 111
- Mohammadi T, Skyllas-Kazacos. *Power Sources*, 1995, 56: 91 ~ 96

- 5 Valencia J, Pirola I F, *European Polymer*, 2001, 37: 2345 ~ 2352
- 6 Guo W, Hirota U, Tucker E E, Christom S D, Scamehorn J F. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspect*, 1997, 123-124: 695 ~ 703
- 7 McCormic C L, Middleton J C, Cummins D F. *Macromolecules*, 1992, 25: 1201 ~ 1206
- 8 Gao Baojiao(高保娇), Wu Nian(吴念), Li Yanbin(李延斌). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2004, (4): 605 ~ 609
- 9 Nowakowska M, Zapotoczny S, Karczewicz A. *Polymer*, 2001, 42: 1817 ~ 1823
- 10 Fineman M, Ross S D. *J Polym Sci*, 1950, (5): 259 ~ 263
- 11 Tudos F, Kelen T. *J Macrom Sci Chemistry A*, 1976, 10: 1513 ~ 1519
- 12 Brandrup J, Immergut E H. *Polymer Handbook*. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1975. II 387 ~ II 404

STUDIES ON THE KINETICS OF SODIUM STYRENESULFONATE POLYMERIZATION AND THE COPOLYMERIZATION WITH ACRYLAMIDE

GAO Baojiao, WANG Xupeng, LI Yanbing

(Department of Chemical Engineering of North China Institute of Technology, Taiyuan 030051)

Abstract The polymerization kinetics of sodium *p*-styrenesulfonate (SSS) in aqueous solution has been studied with dilatometer method, the polymerization rate equation was determined, and the polymerization active energy was measured. At the same time, the behavior of the copolymerization between SSS and acrylamide (AM) have also been studied, the composition of the copolymer was determined using the complex reaction conductometric titration method which was founded previously by us through complex reaction of anionic polyelectrolyte with a surfactant cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB). And the reactivity ratios of SSS and AM were determined. The results show that the polymerization rate equation for SSS is $R_p = k [M]^{1.0} [I]^{0.53}$, which displays that the chain termination reaction is according to the bimolecular termination mode, and the initiate process is independent of monomer concentration, and the apparent polymerization active energy is $84.97 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. The reactivity ratios of SSS and AM was calculated by using the Kelen-Tudos method, and they are $r_{\text{SSS}} = 0.27$ and $r_{\text{AM}} = 2.21$ respectively. Furthermore, the Q and e values of SSS were calculated by using the empirical equation of Alfrey-Price, and they are $Q = 0.22$ and $e = 0.46$, respectively.

Key words Sodium *p*-styrenesulfonate, Acrylamide, Polymerization kinetics, Solution copolymerization, Reactivity ratio, Kelen-Tudos method