



聚乙烯醇对丙烯酰胺聚合行为的影响*

习 复 王身国 李执芬

(中国科学院化学研究所)

聚乙烯醇 (PVA) 在烯类单体自由基聚合反应中作为分散剂使用已有很长历史^[1], 对于 PVA 在不同催化体系中与烯类单体接枝聚合的研究报道也不少^{[2][3]}. 其中有人报道 PVA 对过硫酸盐的分解具有促进作用, 并可导致甲基丙烯酸甲酯在 PVA 大分子上接枝^[3]; 也有人报道了 PVA 与过硫酸铵在水溶液中的相互作用^[4]. 本文研究了在低浓度过硫酸钾 (KPS) 作为引发剂的条件下, PVA 对丙烯酰胺 (AM) 聚合行为的影响, 并发现 PVA 对 AM 的聚合反应具有减速作用, 且其减速程度与 PVA 的添加量之间具有很好的定量关系.

聚合起始速度 R_p^0 与单体浓度 $[AM]_0$ 的关系

进行 AM 溶液聚合^[5], 图 1 表明在实验范围内各温度的 R_p^0 与 $[AM]_0$ 之间都呈直线关系.

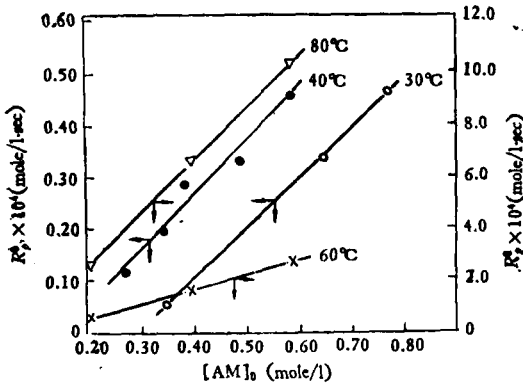


图 1 AM 起始浓度与聚合初速度的关系
[KPS] = 0.0005 mole/l; pH = 3.0

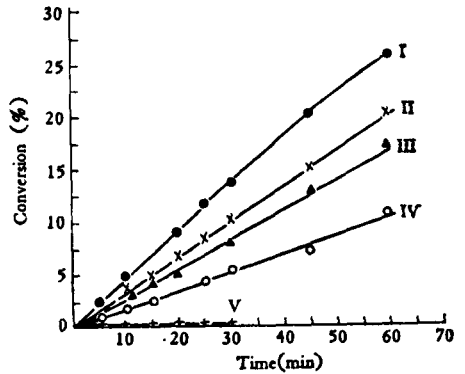


图 2 添加 PVA* 对 AM 聚合速度的影响
[AM]₀ = 0.592 mole/l; [KPS] = 0.0005 mole/l;
40°C; pH = 3.0

- I. [PVA] = 0; II. [PVA] = 40% [AM]₀;
- III. [PVA] = 66.6% [AM]₀;
- IV. [PVA] = 100% [AM]₀;
- V. [PVA] = 200% [AM]₀

* [PVA] 以 $-\text{CH}_2-\text{CH}-$ 链节浓度计算
|
OH

* 1981 年 4 月 11 日收到.

添加 PVA 对 AM 聚合速度的影响

在相同聚合条件下,由于添加 PVA 使 AM 聚合速度下降,且下降程度随 PVA 量的增大而加剧. 当 PVA 的羟基量达到 200% $[AM]_0$ 时, AM 聚合速度就降为 0 (图 2). 改变聚合温度时, PVA 对 AM 的聚合速度的减速程度仍然随 PVA 的添加量增大而加剧,但总的减速效应随聚合温度的升高而减弱[表 1(A)].

鉴于图 1 的结果: 即在一定聚合温度下 R_p^0 与 $[AM]_0$ 之间呈直线关系, 因此可以以图 1 各直线作基准查得对应于表 1(A) 各 R_p^0 时的相应的 AM 浓度, 我们称它为 $[AM]_{有效}$, 显然 $[AM]_{有效} < [AM]_0$.

表 1 PVA 对 AM 聚合速度的影响*

A					B	
聚合温度(°C)	$[AM]_0$ (mole/l)	PVA 添加量		$R_p^0 \times 10^4$ (mole/l · sec)	$[AM]_{有效}$ (mole/l)	$[AM]_{失活}$ (mole/l)
		$[OH]$ (mole/l)	$[OH]/[AM]_0$ $\times 100\%$			
30	0.653	0	0	0.340	0.653	0
		0.327	50	0.196	0.497	0.156
		0.457	70	0.151	0.449	0.204
		0.620	95	0.083	0.377	0.276
40	0.592	0	0	0.462	0.592	0
		0.237	40	0.337	0.473	0.119
		0.394	66.6	0.260	0.397	0.195
		0.592	100	0.172	0.310	0.282
		1.184	200	0	0	0.592
60	0.592	0	0	2.80	0.592	0
		0.237	40	2.38	0.519	0.073
		0.414	70	1.92	0.436	0.156
		0.592	100	1.51	0.361	0.231
80	0.592	0	0	10.32	0.592	0
		0.178	30	10.14	0.579	0.013
		0.326	55	9.18	0.531	0.061
		0.414	70	8.96	0.520	0.072
		0.503	85	8.23	0.483	0.109
		0.592	100	7.76	0.459	0.133

* 除 30°C 时引发剂浓度 $[KPS] = 0.0015 \text{ mole/l}$ 外, 其它温度 $[KPS] = 0.0005 \text{ mole/l}$; pH 皆为 3.0; PVA 添加量以所包含的 $[-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{C}}\text{H}-]$ 单元浓度计算.



由此可以推论为: 由于添加 PVA 就使一部分 AM 单体失活而不参加聚合反应. 将这部分单体浓度以 $[AM]_{失活}$ 表示, 则 $[AM]_{失活} = [AM]_0 - [AM]_{有效}$, 列于表 1(B). 为研究 PVA 添加量与 $[AM]_{失活}$ 间的关系, 以各温度下失活单体的克分子分数 $\left(\frac{[AM]_{失活}}{[AM]_0}\right)$ 对添加的 $[OH]$ 与 $[AM]_0$ 浓度比 $\left(\frac{[OH]}{[AM]_0}\right)$ 作图, 得到图 3 的直线关系. 图中各线的斜率

$k = \frac{[\text{OH}]}{[\text{AM}]_0} / \frac{[\text{AM}]_{\text{失活}}}{[\text{AM}]_0} = \frac{[\text{OH}]}{[\text{AM}]_{\text{失活}}}$, 则正好表示使一个 AM 分子失活所需要的羟基数。

图 3 各直线的斜率分别为: 80°C, $k = 5.3$; 60°C, $k = 2.7$; 40°C, $k = 2.0$; 30°C, $k = 2.1$, 这说明在较高温度时需要较多的羟基才能使一个 AM 分子失活, 随着温度降低, AM 就较易失活, 到 30—40°C 时则约每二个羟基就可使一个 AM 分子失活, 因此在 40°C 时, 当添加 PVA 的羟基量达到 200% 单体浓度时, AM 的聚合反应就不能进行(图 2 V)。在本研究的温度范围内 PVA 使 AM 失活的效应随温度变化规律如图 4 所示: 即随温度升高 PVA 所引起的 AM 失活作用逐渐减小。

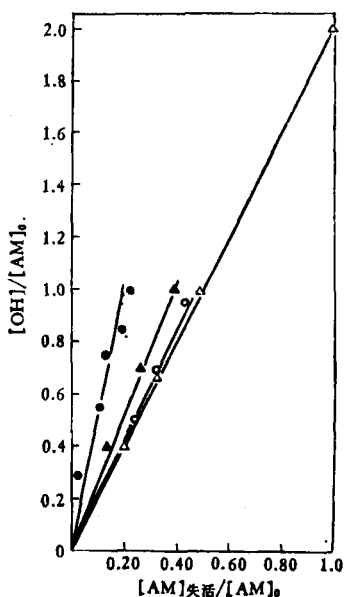


图 3 PVA 添加量与 $[\text{AM}]_{\text{失活}}$ 间的关系

—●— 80°C; —▲— 60°C;
—△— 40°C; —○— 30°C

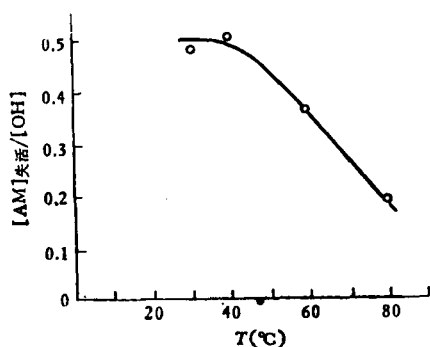


图 4 温度对 PVA 所引起的失活作用的影响

引发体系的研究

文献曾报道: PVA 会使促进 KPS 的分解, 且由于 KPS 的作用, PVA 分子上形成共轭双键或氧化形成羰基, 以致发生支化^[3]。为了澄清在本研究工作中是否也有引发体系的作用, 我们测定了在本研究条件(40°C)下 KPS 的分解速度, 发现在所使用的 KPS 浓度($[\text{KPS}]/[\text{PVA}] = 8.45 \times 10^{-4}$ (克分子比), 为文献的 1/350)下, KPS 的分解没有文献报道的突变现象, 且在 PVA 加入二小时后亦未检测到有(共轭)双键的形成, 因而上述的 AM 失活现象显然不能用 KPS 同 PVA 发生作用来解释。

我们进一步进行了不同 KPS 浓度和不同引发体系下 AM 聚合动力学的研究, 结果(表 2)表明: 一旦在 AM 聚合体系中添加 PVA, AM 的聚合速度就下降, 且添加 PVA 中的羟基量与 AM 单体间存在 $[\text{OH}]:[\text{AM}]_{\text{失活}} = 2:1$ 的关系, 这种关系同所使用的引发剂用量及引发剂种类无关。由此表明: 添加 PVA 后所引起的 AM 聚合速度的下降, 完全是由于 PVA 对 AM 作用的结果, 而与引发剂无关。

表2 不同引发体系下的 PVA 效应 (40°C; pH = 3.0)

引发剂		[AM] ₀ (mole/l)	$\frac{[\text{OH}]}{[\text{AM}]_0} \times 100$	$R_p^0 \times 10^4$ (mole/l · sec)	[OH]*:[AM] _{失活}
种类	浓度 (mole/l)				
K ₂ S ₂ O ₈	0.0005×1	0.296	0	0.158	—
		0.296×2	100	0.172	2.09:1.0
	0.0005×3	0.296	0	0.357	—
		0.296×2	100	0.352	1.98:1.0
	0.0005×5	0.296	0	0.482	—
		0.296×2	100	0.501	2.04:1.0
K ₂ S ₂ O ₈ -Na ₂ SO ₃	3.8×10 ⁻²	0.299	0	1.001	—
		0.597	0	2.066	—
	3.8×10 ⁻³	0.597	76.4	1.300	2.11:1.0
		0.597	100	0.997	1.99:1.0

* [OH] 表示所添加 PVA 中含有的羟基浓度。

添加小分子醇的效应

我们试以添加小分子的醇代替 PVA 作模拟试验,结果(图5)表明:在 AM 聚合反应中只有添加 1,3-丙二醇时的减速效应与 PVA 的效应相近,加入其它醇的减速效应都不甚显著。鉴于 1,3-丙二醇的羟基排列方式基本上与 PVA 相同,即都是在二个羟基之间有一个—CH₂—间隔,因此我们认为在添加的羟基与单体 AM 的酰胺基之间存在有某种结合或缔合作用,而这种作用又要受到羟基与酰胺基之间空间相对位置的影响。根据在 30 和 40°C 添加 PVA 和 1,3-丙二醇的实验结果,可以推断这种结合作用是以每二个羟基和一个 AM 分子相互作用的形式形成,由此使呈缔合态的 AM 分子失掉或大大降低进行聚合反应的活性。由质谱测定证明了这种缔合物的存在^[6]。

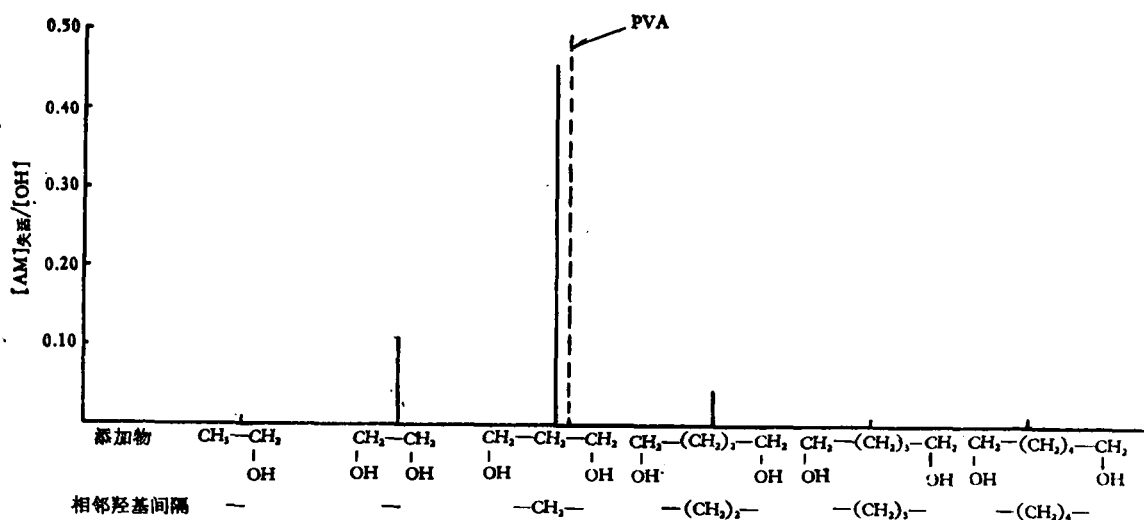


图5 不同醇对 AM 失活的效应

$[\text{AM}]_0 = 0.592 \text{ mole/l}$; $[\text{KPS}] = 0.0005 \text{ mole/l}$; 40°C; pH = 3.0

表 3 比较了不同温度下添加 1,3-丙二醇和 PVA 的效应。由于 PVA 为大分子, 相对的更易与同 AM 形成缔合关系, 从而使较多的 AM 失活, 表现出对 AM 聚合的减速作用更为明显。

表 3 PVA 与 1,3-丙二醇效应比较

添 加 物	羟基添加量 $\frac{[\text{OH}]}{[\text{AM}]_0} \times 100\%$	温度(°C)	添加羟基的效应	
			$\frac{[\text{AM}]_{\text{失活}}}{[\text{AM}]_0} \times 100\%$	$[\text{OH}]:[\text{AM}]_{\text{失活}}$
1,3-丙二醇	100	40	46.4	2.2:1.0
		60	27.5	3.6:1.0
		80	17.9	5.6:1.0
PVA	100	40	50.0	2.0:1.0
		60	39.0	2.7:1.0
		80	22.5	4.5:1.0

计算了 AM 聚合的表观活化能, 从而进一步表明了添加 PVA 对聚合反应的影响。

单纯 AM 聚合 $\Delta E = 16.8$ 千卡/克分子

添加 1,3-丙二醇后 AM 聚合 $\Delta E = 19.7$ 千卡/克分子

添加 PVA 后 AM 聚合 $\Delta E = 20.2$ 千卡/克分子

参 考 文 献

- [1] 林贞男、中野千世子、山本卓彦, 高分子化学, **21**, 300(1964); *ibid.*, **22**, 358 (1965).
 [2] Mino, G., Kaizerman, S., Rasmussen, E., *J. Polym. Sci.*, **39**, 523 (1959).
 [3] Ikada, Y., Nishizaki, Y., Sakurada, I., *J. Polym. Sci.*, A-1, **12**, 1829 (1974).
 [4] Трахтенберг, С. И., и Ковалюк, Е. К., *ЖПХ*, **48** (1), 182 (1975).
 [5] 习复、王身国、李执芬, 高分子通讯, **1981**(4), 302.
 [6] 王身国、习复、李执芬等, 未发表工作。

EFFECT OF PVA ON THE POLYMERIZATION BEHAVIOUR OF ACRYLAMIDE

Xi Fu, Wang Shenguo and Li Zhifen
(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The adverse effect of PVA on the rate of polymerization of AM was studied. The decrease in the rate of polymerization of AM and the amount of PVA was quantitated. At 40°C the ratio of concentration of hydroxyl group to the concentration of "dead" AM is just 2 to 1. The effect of PVA on the polymerization of AM was reduced as the temperature of polymerization was increased.

A analogous effect for 1,3-propylenediol on the rate of polymerization of AM was also observed. The mechanism of above effect was discussed.