

研 究 簡 報

聚丙烯酰胺与乙烯类单体接枝共聚*

曾漢民 馮允公

(中山大学化学系)

近年来接枝共聚物引起了各国研究工作者的很大注意。已經創立各种各样的制备接枝共聚物的合成方法^[1]；其中用預先形成大分子过氧化物引发接枝共聚的方法研究得最多。大分子过氧化物可以用臭氧、空气或其他氧化剂来氧化高聚物，或在氧的存在下用 γ 射线照射而得到^[2]。由于这些氧化反应和接枝共聚反应大都是在异相中进行的，故对反应动力学以及其结构与性能关系的研究都带来困难。

用臭氧氧化聚丙烯酸得不到具有能引发乙烯类单体接枝共聚的高分子过氧化物（尽管聚丙烯酸具有 α -氟原子），曾认为这是由于聚丙烯酸过氧化物极不稳定的结果^[3]。Smets^[4]曾合成含有过氧叔丁酯的聚丙烯酸甲酯共聚物，以之引发苯乙烯接枝共聚。类似这种高分子过氧化物的直接化学合成方法在另一些文献中亦有报导^[5,6]。然而这些丙烯酸衍生物型高分子过氧化物的直接合成是极其复杂和困难的。另一方面，到目前为止，含主链为聚丙烯酰胺的接枝共聚物都是通过链转移反应而制得，这一反应往往需要較长的时间才能实现，而接枝效率亦不高^[7]。

因此，我們曾试图用过氧化氢的稀溶液（2—5%）直接氧化聚丙烯酰胺以获得高分子过氧化物，并进一步引发单体接枝共聚：把聚丙烯酰胺溶于水中，加入过氧化氢稀溶液，在55℃进行均相氧化，反应需1—2小时；然后用8—9倍的丙酮沉淀，并用丙酮多次洗涤沉淀物至洗涤液无过氧化氢为止（用饱和碘化钾水溶液检验洗液）。把已在真空干燥后的聚丙烯酰胺氧化物用来引发苯乙烯接枝共聚，可制得聚丙烯酰胺-聚苯乙烯接枝共聚物。例如把聚丙烯酰胺氧化物（含OOH为0.0276%重量）与苯乙烯以1:5重量比共溶于水中（聚丙烯酰胺浓度为10%），于80℃下进行接枝聚合反应（苯乙烯不溶于水，反应混合物在搅拌下成悬浮乳液，聚丙烯酰胺此时起着悬浮剂的作用，因此这系统是悬浮接枝共聚反应）。不同反应时间得到的反应产物先用7—8倍的甲醇沉淀和过滤，沉淀物置于50℃下真空干燥至恒重。然后，把这些粗产物相继用苯和水抽提多次，以除去苯乙烯均聚物及未反应的聚丙烯酰胺，遗留下来既不溶于苯又不溶于水的产物（能在这些溶剂中溶胀）即是接枝共聚物。反应經13小时后产率可达60%，而苯乙烯均聚物产率为6%，在接枝反应系统中加入一定量的 Fe^{++} 时，曾发现这样的氧化-还原接枝共聚亦有可能避免形成苯乙烯均聚物。

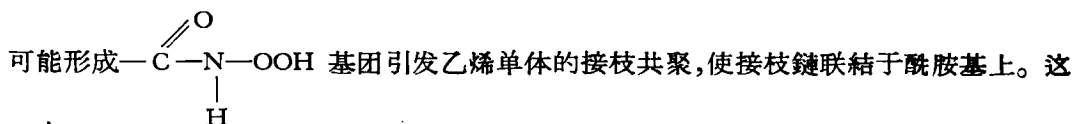
这样的聚丙烯酰胺氧化产物也能引发其他乙烯类单体（丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯、醋

* 1964年1月20日收到。

酸乙酯、甲基丙烯酸等)进行接枝反应,从而制得各种接枝共聚物。

为了证明作为引发接枝共聚活性中心的过氧化物基团的位置(在聚丙烯酰胺的酰胺基氮原子上还是在主链的碳原子上),我们曾把以上方法所得的聚丙烯酰胺-聚苯乙烯接枝共聚物置于浓盐酸溶液中,于 120°C 下加热 5 小时进行水解,以破坏其全部酰胺键,然后相继用苯抽提水解出来的聚苯乙烯接枝链(A)和以水除去聚丙烯酸(B)。同时发现经完全水解后的产物中仍有少量未能溶于苯或水(C)(把这余留部分干燥后会再用碘氢酸裂解未发现失重,证明其中不含有由碳原子上过氧化氢基团引发所得接枝共聚物的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 键)。因此,由接枝共聚物经水解后所得的(A)和(B)可知其在总接枝共聚物中的百分比,从而算出由于酰胺基上的过氧化氢基团引发接枝共聚的百分比(g_0),余留下产物(C)即为通过链转移反应进行的接枝共聚物,其所占的百分比为(g_i)。(因链转移方式所得接枝共聚物的主链和支链的联结处是 $\text{C}-\text{C}$ 键,故不能被盐酸或碘氢酸水解所破坏)。图 1 列出不同反应时间所得接枝共聚物经水解后求得的 g_0 和 g_i 值(如图 1 所示: $g_0 = A + B$, $g_i = C$)。

从图 1 可知,聚丙烯酰胺与苯乙烯接枝共聚主要是酰胺基上所形成的过氧化基团,而同时亦发生少量链转移的接枝共聚物。 g_0/g_i 随接枝共聚反应时间的增加而增加,这现象可能是由于随反应时间的增加,聚苯乙烯接枝链不断增长,使得它对聚丙烯酰胺主链的屏蔽作用增加,结果自由基链转移反应亦更为困难。因此,可以设想聚丙烯酰胺经氧化后有可能形成



我们还做了下面的实验,可以证明酰胺基有可能被氧化成过氧化物以引发乙烯单

体的聚合: 苯甲酰胺($\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$)用过氧化氢在相应于氧化聚丙烯酰胺的条件下进行氧化,经过多次洗涤后的氧化产物真空干燥至恒重,然后在 90°C 下引发苯乙烯聚合,反应经 11 小时后转化率达到 17%。在相同的反应条件下,若无苯甲酰胺氧化物时,苯乙烯不发生聚合。

因此,这里提供了一个简便的氧化接枝聚合方法;这一方法不仅可以得到各种接枝共聚物,而且由于所得接枝共聚物经水解后可得到相应的主链和接枝链,使我们可知主链和侧链的长度及其比值。因而对研究接枝共聚反应动力学以及接枝共聚物结构和性能的关系具有很大的意义。

有关聚丙烯酰胺的均相氧化动力学,氧化后形成高分子过氧化物的结构以及其与乙

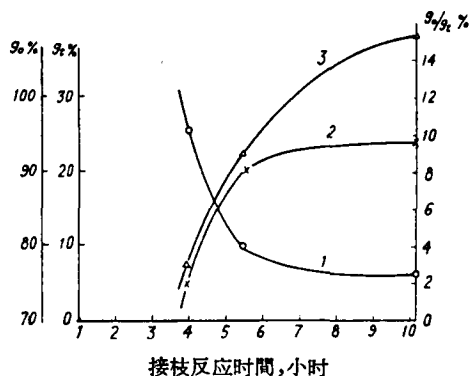


图 1 接枝反应时间与 g_i (1), g_0 (2) 及 g_0/g_i (3) 的关系

烯类单体接枝共聚动力学仍在深入系统研究之中。

参 考 文 献

- [1] Г. С. Колесников, 曾汉民 (Цзэн Хань-мин), Усп. Хим., 1026 (1962).
- [2] 川松, 高分子(日本) **8**, 643(1959)。
- [3] Н. А. Платэ, В. П. Шибает, В. А. Каргин, Высокомол. Соед. **1**, 1854 (1959).
- [4] G. Smets, A. Poot, M. Mullier, J. P. Vex, J. Polymer Sci. **34**, 287 (1959).
- [5] 三枝、野崎、小田, 工业化学杂志(日本) **57**, 243; 333 (1954)。
- [6] W. Hahu, A. Fischer, Makromol. Chem. **16**, 36 (1955).
- [7] M. L. Miller, Can. J. Chem. **36**, 303 (1958); J. Colloid Sci. **14**, 524 (1959).

ПРИВИТАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПОЛИАКРИЛАМИДА С ВИНИЛОВЫМИ МОНОМЕРАМИ

ЦЗЭН Хань-Мин и ФУН Юин-Гон

(Химический факультет университета им. Сунь Ят-сена)

Резюме

В данной работе впервые показано, что окислительные продукты полиакриламида, полученные путём гомогенного окисления перекисью водорода в водном растворе, могут инициировать привитую сополимеризацию виниловых мономеров (стирол, акрилонитрил, винилацетат, метилметакрилат и метакриловая кислота) с образованием ряда карбоцепных привитых сополимеров.