

研究簡報

丙烯腈和丙烯酰胺在浓硫氰酸钠水溶液中的共聚合*

李福綿 傅学卿

(北京大学化学系)

本文研究了丙烯腈和丙烯酰胺在 52% NaSCN 水溶液中的共聚合^[1], 主要就介质的 pH 值对共聚合反应的影响做了初步的探讨。

实验采用克分子比为 15:85 的丙烯酰胺(AAm)和丙烯腈(AN)的单体组成以偶氮二异丁腈(ABN)作为引发剂。在 52% NaSCN 水溶液中配成 8% 的溶液, 用硫酸、氢氧化钠、醋酸调至所要的 pH 值, pH 值是用雷磁 24 型酸度计测量的。在聚合管中, 通氮除掉体系中的空气后, 于 $60 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 的恒温槽中静置聚合。每隔一定时间取样, 倾入大量水中以沉析聚合物, 过滤, 用水、甲醇充分洗除无机盐, 在 50°C 下恒重后计算转化率。样品的一部或全部用二甲基甲酰胺溶解, 在甲醇中重沉淀精制之后, 在二甲基甲酰胺中测定其特性粘度 $[\eta]$ 。

结 果 及 讨 论

在不同 pH 条件下所得的转化率和时间的关系示于图 1 及图 2。并将所计算的不同 pH 值下的初期聚合速率示于表 1 及图 3。图 1 系用硫酸、氢氧化钠调节 pH 所得的结果, 图 2 系用醋酸调节 pH 所得的结果。由图 1 可以清楚地看到聚合速率随着 pH 值的改变而急剧改变, 过高过低的 pH 值都使聚合速率降低, pH 值在 7 附近的聚合速率最快, 而且

表 1 AAm 和 AN 在不同 pH 值的 52% NaSCN 水溶液中共聚合的初期聚合速率
 $60 \pm 0.1^\circ\text{C}$, $[\text{ABN}] = 3.05 \times 10^{-5}$ 克分子/升

pH 值	1.80	3.30	5.56	7.00	7.95	8.85	9.60
初始聚合速率 $R \times 10^{-5}$ 克分子/升·秒	2.43	6.28	21.7	22.3	20.5	17.2	5.52

变化不甚剧烈。当 pH 由 7 降到 1.8 时, 聚合 110 分的转化率由 46% 降至 5%, pH 升高至 9.6 附近时, 转化率降至 12%。由于我们所选用的引发剂是偶氮二异丁腈, 一般认为它的分解不被介质的 pH 值影响, 所以导致聚合速率变化的原因不是引发剂的分解速度, 而主要是介质的 pH 值对丙烯酰胺的影响。井本等^[2]求出丙烯酰胺在不同 pH 值下的 Q, e 值, 如表 2 所列。过高或过低 pH 值下的 Q 值都比在中性附近的 Q 值要小。一般认为, 对于游

* 1964 年 11 月 2 日收到。

表 2 丙烯酰胺在不同 pH 值下的 Q, e 值

pH 值	Q	e	备 注
2.5 ± 0.20	0.34	0.90	井本等 ^[3] , 和丙烯酸共聚
中 性	1.18	1.30	Reichert ^[11] , 水相中和 AN 共聚
9.00 ± 0.05	0.19 0.21	0.024 -0.32	井本等 ^[12] , 和丙烯酸钠共聚

离基聚合, Q 值愈大愈有利于聚合。此外, 在硫酸存在下, CNS^- 有可能被氧化而生成对聚合有影响的 S, H_2S 等(在用硫酸调节 pH 1.8 时, 观察到有显著的黄色混浊物出现), 这也可能是在酸性条件下聚合速率降低的原因。由在醋酸的酸性条件下比氧化性强的硫酸酸性条件下的聚合速率要快这点也可以说明。

为了解介质 pH 值对共聚物特性粘度的影响, 将在二甲基甲酰胺中所测求的特性粘度 $[\eta]$ 示于表 3。

表 3 不同 pH 条件下(用硫酸, 氢氧化钠调节)所得 AN-AAm 共聚物*的特性粘度

pH 值	1.80	3.30	5.56	7.00	7.95	8.85	9.60
特性粘度 $[\eta]$	1.55	4.35	4.49	6.00	6.02	8.00	—**

* 取转化率在 10% 以下者;
** 样品在二甲基甲酰胺中只能溶胀。

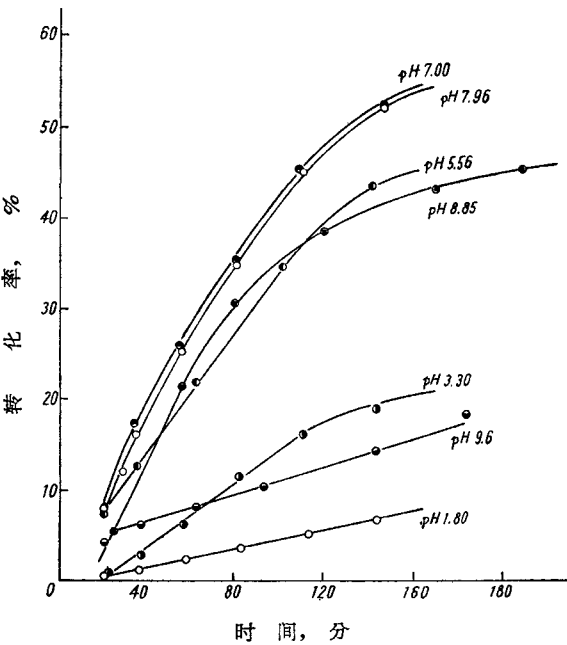


图 1. AAm 和 AN 在 52% NaSCN 水溶液中用硫酸-氢氧化钾调节不同 pH 值时共聚合转化率与时间关系 ($60 \pm 0.1^\circ C$)
[ABN] = 3.05×10^{-5} 克分子/升;
[AAm + AN] = 1.88 克分子/升。

由表 5 可以看到,特性粘度随介质的 pH 值增加而增大,但在中性附近变化不大。pH 值高时特性粘度增大的原因可能是由于轻微的交联所致(在 pH 9.60 所得的共聚物甚至在二甲基甲酰胺中只能溶胀而呈粘稠状);特性粘度随 pH 值降低而降低的原因或由于如前述及的 CNS^- 被硫酸所氧化,生成具有阻聚作用的 H_2S , S 等。有关这方面的推论还有待于进一步的试探。

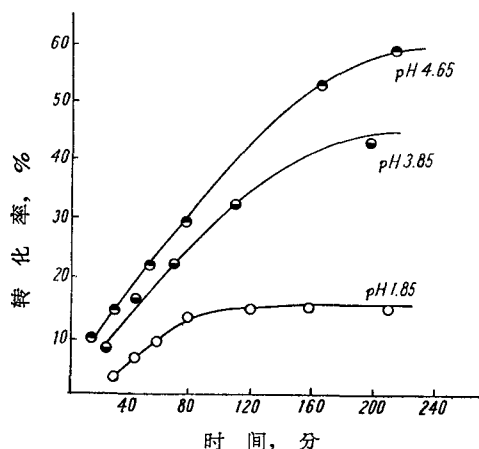


图 2 AAm 和 AN 在 52% NaSCN 水溶液中用醋酸调节不同 pH 值时共聚合转化率与时间关系($60 \pm 0.1^\circ\text{C}$)

$[\text{ABN}] = 3.30 \times 10^{-5}$ 克分子/升;

$[\text{AAm} + \text{AN}] = 1.90$ 克分子/升。

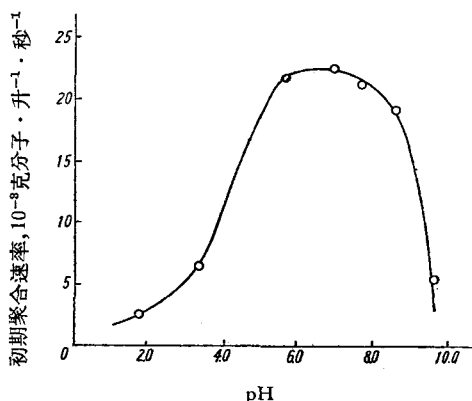


图 3 初期聚合速率和 pH 的关系

参 考 文 献

- [1] H. Reichert, *Faserforsch. und Textiltech.* **5**, 204(1954).
- [2] 井本稔, 大津隆行, 樋口泰一, *高分子化学* **16**, 324 (1959).

COPOLYMERIZATION OF ACRYLONITRILE WITH ACRYLAMIDE IN CONCENTRATED AQUEOUS SOLUTION OF SODIUM THIOCYANATE

LI FOO-MIAN AND FU HSÜE-CHING

(Department of Chemistry, Peking University)

ABSTRACT

The influence of pH on the copolymerization of acrylonitrile with acrylamide (85:15) in 52% NaSCN solution at $60 \pm 0.1^\circ\text{C}$, initiated by azobisisobutylnitrile has been studied. It was found that the polymerization rate decreases both at low and high pH values of the copolymerization system. The intrinsic viscosity of copolymer increased with increasing pH of the polymerization medium.