

碳鏈接枝共聚物

III. 聚丙烯酰胺的均相氧化及其与苯乙烯 接枝共聚反应*

曾漢民 馮允公 余桂芳
(中山大学化学系)

不久前我們曾报导了^[1]聚丙烯酰胺的水溶液在室温或 55°C 时有可能与过氧化氢发生均相氧化反应, 形成聚丙烯酰胺大分子过氧化物。这种水溶性的聚丙烯酰胺大分子过氧化物可引发烯类单体的接枝共聚, 得到相应的碳鏈接枝共聚物。利用这种簡便的接枝方法不仅可以合成一系列具有綜合性能的接枝共聚物新品种, 而且对大分子过氧化物引发烯类单体接枝共聚反应历程的研究也具有一定意义。

本文报导聚丙烯酰胺水溶液受过氧化氢稀溶液均相氧化的行为及聚丙烯酰胺过氧化物在水溶液中引发苯乙烯单体接枝共聚的反应規律。

一、聚丙烯酰胺的均相氧化

我們曾把聚丙烯酰胺(浓度为 6.5%)于不同浓度的过氧化氢水溶液中, 在 55°C 时于 0.5—8 小时内进行氧化, 过氧化氢浓度为 2%, 5% 及 21.6%, 从实验結果得知聚丙烯酰胺过氧化物的形成与氧化时间及所用过氧化氢浓度有以下的关系:

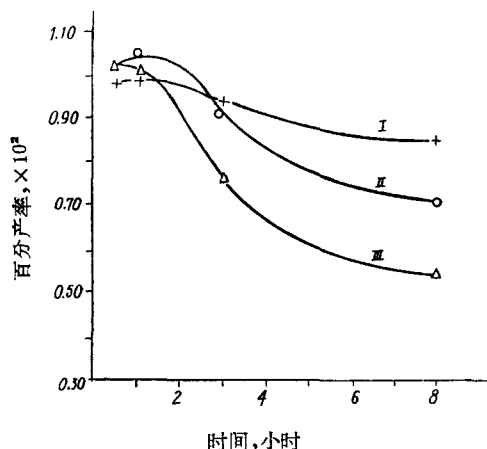


图1 在 55°C H₂O₂ 水溶液中聚丙烯酰胺氧化的产率和时间关系
聚丙烯酰胺溶液浓度为 6.5%
H₂O₂ 浓度: I. 2.00%; II. 5.00%; III. 21.6%.

1) 氧化时间及过氧化氢浓度对氧化物产率的影响:

从图 1 中可以看到, 在氧化反应初期产率较高, 反应时间增加产率下降得很快; 过氧化氢浓度越高, 下降得越快。但氧化时间在 3 小时以上时, 产率与时间的关系就不那样明显了, 只和过氧化氢浓度有关, 浓度較小的产率较高。

在反应初期产率迅速下降的现象可以从两方面来说明: 首先我們认为在生成过氧化物的同时会伴随着过氧化物的分解, 因而使大分子本身裂解(如图 3 所示)。在反应初期裂解得比较厉害, 所生成的裂解片段不易或不能为沉淀剂所沉淀出来, 故产率就低。另一方面, 在用过氧化氢氧化时由于酰胺基的部分水解生成了一

* 1964年6月10日收到

部分带羧基的链节, 可以加速大分子过氧化物的分解。我们在一组对比试验中把一定浓度的纯过氧化氢溶液连续反应 8 小时后溶液呈中性, 但当在同样的条件下在溶液中加入

表 1 聚丙烯酰胺受 H_2O_2 氧化时 pH 值的改变

时 间	15 秒	1 分	3 分	5 分	0.5小时	1小时	3小时	8小时
[OOH]%	0.1589	0.182	0.423	0.510	0.242	0.377	0.178	0.1711
pH	6.4	6.4	6.35	6.24	5.95	5.92	5.7	—
N%	—	—	—	—	—	—	14.59	12.41

反应温度 $55 \pm 1^\circ C$, 聚丙烯酰胺在 H_2O_2 中的浓度 6.5%, 过氧化氢浓度 5%.

少量的聚丙烯酰胺则在 8 小时后还是呈酸性。从表 1 的 pH 测定值及含氮分析的数据都可以说明。

由于在大分子链中生成丙烯酸链节, 可加速大分子过氧化物的分解和主链的迅速裂解。

Smets^[2] 研究含过氧酸叔丁酯的丙烯酸甲酯共聚物的降解速度时, 同样发现其降解速度主要是由过氧酸酯的分解阶段来决定, 而 $-COOH$ 链节的存在, 将加速其降解。Каргин 等^[3] 曾用 O_3 氧化聚丙烯酸, 但由于聚丙烯酸对 O_3 极不稳定而易氧化裂解, 结果得不到大分子过氧化产物。同样可以理解, 所用过氧化氢浓度越高越有利于酰胺基水解生成更多的羧基, 故这时聚丙烯酰胺更易被裂解, 使产率更形下降。

此处还应指出, 当所用过氧化氢浓度不大时(2%, 5%)在氧化初期(1 小时左右)形成的过氧化物裂解后尚未能影响聚合物溶解度, 故此时沉出的聚丙烯酰胺过氧化物比原来所用的聚丙烯酰胺稍有增重。

为了更确切地证明在氧化过程中聚丙烯酰胺链能被裂解, 我们曾测定在不同浓度的过氧化氢

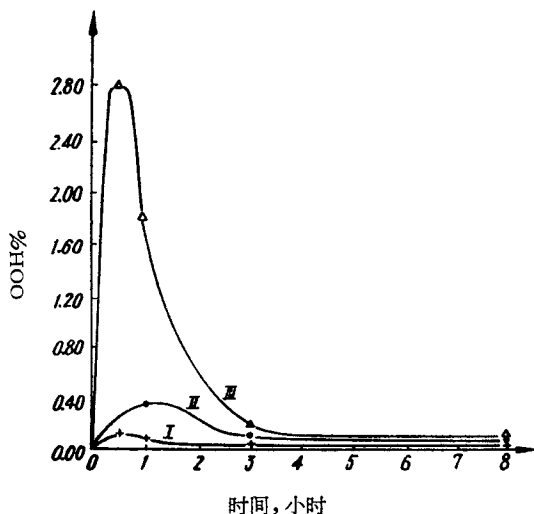


图 2 在 $55^\circ C$ 时不同浓度 H_2O_2 对聚丙烯酰胺氧化程度与时间的关系
聚丙烯酰胺溶液浓度为 6.5%
 H_2O_2 的浓度: I. 2.00%; II. 5.00%; III. 21.6%.

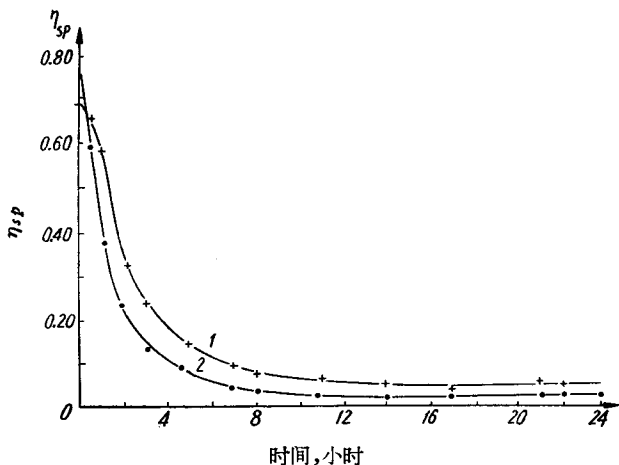


图 3 聚丙烯酰胺溶液(1%)在 H_2O_2 氧化过程中的粘度的变化
(温度 $55 \pm 0.05^\circ C$)
 H_2O_2 浓度: 1. 2.00%; 2. 5.00%.

和在不同時間下氧化后聚丙烯酰胺的水溶液粘度,所得結果列于图 3. 从图 3 可知,在反应時間为 0.5—3 小时粘度下降得特別快,即此时大分子鏈随反应時間的增加而迅速被裂解. 比較图 2 与图 3 可知形成—OOH 最多时,降解速度最快,因此可以认为这里高聚物的裂解是依赖于—OOH 的生成和它的分解. 故所用的过氧化氢浓度越大,生成—OOH 越多,結果高聚物的裂解程度越大,产率越低.

2) 氧化時間及过氧化氢浓度对聚合物中生成—OOH 基团数量的影响:

从图 2 可以看到在氧化反应过程中,随着時間的增加,—OOH 基团的含量在 0.5—1 小时之間出现一个最大值,此后迅速下降,反应至 3 小时以后便接近定值. 这与 Манясек^[4] 等所得的空气氧化无規立构聚丙烯的結果类似,由于氧化所生成过氧化物的浓度与時間的关系出现一个最大值,我們认为在氧化过程中测得—OOH 含量是过氧化物生成和分解两种相反过程作用的結果. 此外在反应 1 小时后,随反应時間的增加,—OOH 含量的下降还可能有以下的原因.

由于大分子鏈中包含有羧基,在溶液中离解的結果使相邻的带同号电荷基团互相排斥,因而大分子鏈得以更加伸张,这就有利于高聚物的进一步氧化. 正如上述过氧化物鏈节中羧基的增加又大大促进它的分解和降解,从图 2 也可以看出,氧化反应到 3 小时以后,当氧化物生成和裂解两个反应趋于平衡时,—OOH 的含量便接近定值并与过氧化氢的浓度及氧化時間无关.

二、接枝共聚反应

我們曾把聚丙烯酰胺过氧化物在水溶液中引发苯乙烯接枝共聚,在反应初期,苯乙烯在快速攪拌下分散于聚丙烯酰胺过氧化物的水溶液中,反应繼續进行由于生成既亲水又亲油的接枝共聚物,使苯乙烯得以在水介質中乳化,这样又加速了反应的进行. 随着接枝物的增加,体系中作为乳化剂的接枝物浓度也相应增加,因此实际上这个反应体系是一个从悬浮聚合轉变到乳液聚合的体系. 但它不同于一般的乳液聚合,在我們这里所用的水溶性大分子过氧化物既作引发剂,又作初期悬浮聚合的乳液稳定剂;而形成的聚丙烯酰胺-苯乙烯接枝共聚物在此反应条件下本身又是一个很稳定的乳化剂. 这样在不用另外加入乳化剂,聚合反应即可在稳定的乳液中进行. 下面我們將討論此种悬浮-乳液接枝共聚的規律.

1. 聚丙烯酰胺含过氧化基团浓度及接枝反应時間对接枝物及均聚物产率的影响.

接枝共聚反应过程的实验現象表明,含[OOH]較多的聚丙烯酰胺([OOH]=0.450% 时)反应 15 分鐘后反应体系出现乳白色,而含[OOH]較少的聚丙烯酰胺([OOH]=0.219% 或 0.153%)反应体系出现乳白色所需時間較长(相应約为 20—30 分鐘),在所有情况下随反应時間的增加体系的浊度及粘稠度增加. 但在 2.5 小时前,本实验所用溶剂选择抽提方法精确分离接枝物及均聚物极为困难,因这时形成的聚苯乙烯不多而且分子量不大. 所以在本实验中,从 2.5 小时开始才分別測定相应的接枝产率和均聚产率,所得結果列于图 4-I, II, III (在 2.5 小时以前均以虛綫表示).

从图 4-I, II, III 中可以看到,接枝共聚物的形成和苯乙烯均聚物的生成都有一定的誘导期;当[OOH]大时,誘导期短;[OOH]小时,誘导期长. 反应最初阶段,接枝物产率与苯乙烯均聚物产率都随反应時間的增加而迅速增加,当反应較長時間后,接枝物产率随

時間变化不大。这可以从下面的假說来解释：反应到一定程度以后，大分子带支鏈多，这时支鏈彼此把大分子鏈的游离基屏蔽起来，使鏈轉移难以进行^[1]。同时主鏈聚丙烯酰胺鏈段亦对支鏈聚苯乙烯鏈自由基屏蔽使其难于与单体接触而繼續增长，結果这些鏈自由

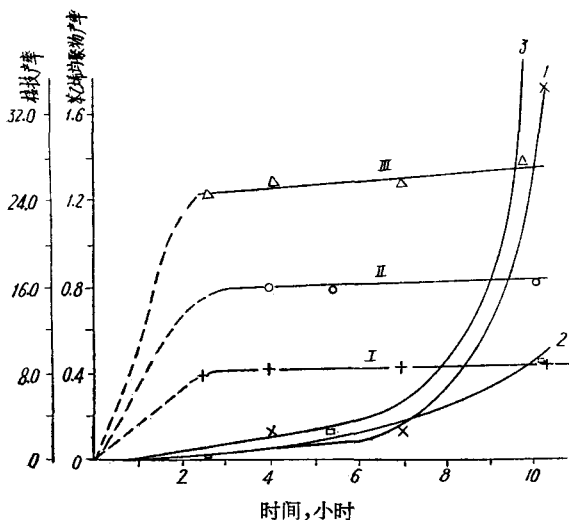


图 4-I 反应时间对接枝物及均聚物产率的影响 (I, II, III 为接枝产率, 1, 2, 3 为均聚产率) 反应温度: 90°C 聚丙烯酰胺过氧化物中 [OOH] 为 0.153% 聚丙烯酰胺过氧化物在水溶液中浓度:

I. 1. 3.02%; II. 2. 6.25%; III. 3. 10.0%

反应体系中 [OOH] (克分子/升);

I. 1. 4.44×10^{-8} ; II. 2. 3.09×10^{-8} ; III. 3. 5.15×10^{-8} .

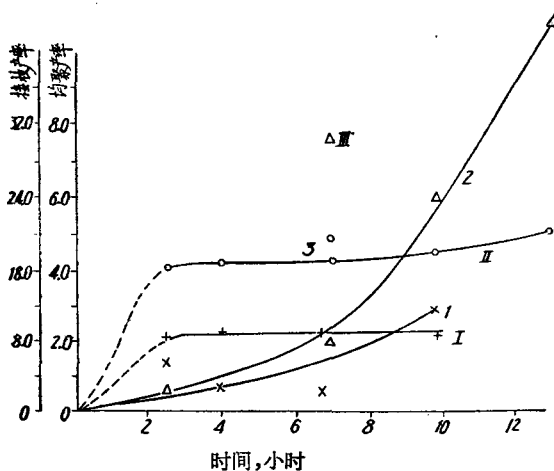


图 4-II 反应时间对接枝物及均聚物产率的影响 (I, II, III 为接枝产率, 1, 2, 3 为均聚物产率) 反应温度: 90°C 聚丙烯酰胺过氧化物中 [OOH] 为 0.219% 聚丙烯酰胺过氧化物在水溶液中浓度:

I. 1. 3.02%; II. 2. 6.25%; III. 3. 10.0%

反应体系中 [OOH] (克分子/升);

I. 1. 2.07×10^{-8} ; II. 2. 4.42×10^{-8} ; III. 3. 7.37×10^{-8} .

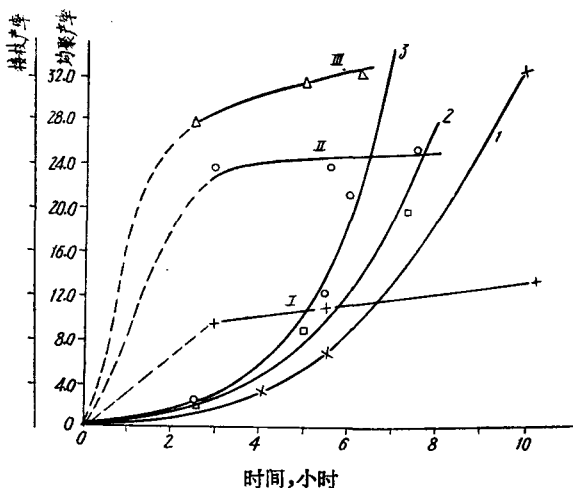


图 4-III 反应时间对接枝物及均聚物产率的影响 反应温度: 90°C 聚丙烯酰胺过氧化物中 [OOH] 为 0.450% 聚丙烯酰胺过氧化物在水溶液中浓度:

I. 1. 3.02%; II. 2. 6.25%; III. 3. 10.0%

反应体系中 [OOH] (克分子/升):

I. 1. 4.24×10^{-8} ; II. 2. 9.09×10^{-8} ; III. 3. 15.2×10^{-8} .

基彼此再結合而終止。

此外我們亦曾發現，聚丙烯酰胺主鏈的[OOH]含量多，則接枝鏈多。結果在接枝共聚物中氮含量相對減少(表 2)。

表 2 聚丙烯酰胺過氧化物[OOH]濃度與接枝共聚物含氮量的關係

聚丙烯酰胺過氧化物濃度, %	反應體系中[OOH]的克分子濃度, 克分子/升	反應時間, 小時	N %
6.25	3.09×10^{-8}	2.5	16.73
6.25	9.09×10^{-8}	3	10.35

至於均聚物產率則隨反應時間的增加而增長得很快，這是因為隨反應時間的增加而增加苯乙烯的鏈長(表 3)。

表 3 接枝反應時間對苯乙烯均聚物分子量的影響

聚丙烯酰胺過氧化物濃度, %	反應體系中[OOH]的克分子濃度, 克分子/升	反應時間, 小時	分子量(M)
6.25	4.42×10^{-8}	9.75	4.29×10^5
6.25	4.42×10^{-8}	13.0	7.25×10^5

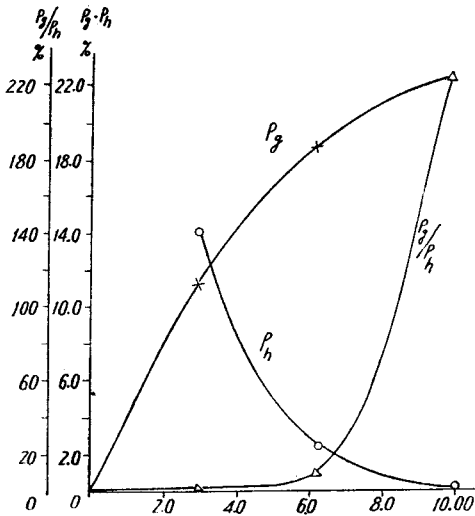


圖 5 水溶液中聚丙烯酰胺過氧化物的百分濃度接枝物產率(P_g)，均聚物產率(P_h)及 P_g/P_h 與聚丙烯酰胺過氧化物百分濃度的關係
反應溫度: 90°C ; 反應時間: 7 小時。
[OOH] = 4.4×10^{-8} 克分子/升。

4.42×10^{-3} 克分子/升, 4.24×10^{-3} 克分子/升, 但水相介質中的聚丙烯酰胺大分子過氧化物重量濃度相差很大 (A 體系有 6.25% 的含 [OOH] 為 0.219% 的氧化聚丙烯酰胺; B 體系有 3.02% 的含 [OOH] 為 0.45% 的氧化聚丙烯酰胺)。結果接枝物與均聚物的產率如表 4。反應時間相近, 但接枝產率隨着濃度增大而增大, 均聚物產率則相反, 如圖 5 所示。

這裡可能是水溶液粘度的增加使聚丙烯酰胺過氧化物分解後形成的 $\cdot\text{OH}$ 移動困難,

從圖中也可以看到在反應進行到 2.5 小時後, 單體參加均聚的效率隨反應時間的增加而增加。均聚效率由於鏈長隨時間而增長及由於自動加速作用, 分子量隨時間而增大, 產率也隨時間而增加得很快。這種自動加速作用是: 當反應進行到一定程度後, 反應物的聚合度越來越大, 體系的單體有機液相因均聚物可溶于單體中而使粘度增大, 使長鏈的游離基運動受阻, 彼此相互碰撞減少而鏈終止的速度變慢 (k_t 減少), 故有利於均聚合速率和均聚合度的提高。因此, 適當縮短反應時間可以減少均聚物的生成而不影響接枝產率。

2. 接枝過程中介質的物理效應[“凝膠效應”(Gel-effect)]及其反應歷程。

我們做過這樣的試驗, 兩個反應體系中 [OOH] 的總濃度相差很小, 他們分別為

表4 聚丙烯酰胺重量浓度对 P_g , P_h 的影响

编 号	反应时间, 小时	接枝物产率, P_g (%)	均聚物产率, P_h (%)
A_1	4	15.9	1.54
B_1	5.5	11.1	6.91
A_2	9.75	17.2	5.96
B_2	10.2	13.7	33.2

結果 $\cdot\text{OH}$ 更容易与邻近的聚丙烯酰胺鏈的 $\alpha\text{-H}$ 发生鏈轉移反应生成新的接枝中心; 另一方面形成的大分子自由基在較粘的介质中难于彼此重結合而終止, 所以接枝产率高; 而 $\cdot\text{OH}$ 因参加鏈轉移反应而消耗掉, 故均聚物的引发中心減少, 結果均聚物产率減少. 因此, 用增加反应介质的水溶液粘度而出現的“凝胶效应”同样有利于提高此种乳液接枝聚合的接枝效率.

我們曾把以上方法制得的聚丙烯酰胺与苯乙烯的接枝物用浓盐酸进行水解^[1]. 所得結果証明了聚丙烯酰胺在过氧化氢中的均相氧化时过氧化氢基团主要生成在与氮連着的活泼氧上, 并以此活性中心引发苯乙烯接枝共聚(g_0), 因此所得接枝共聚物中的聚苯乙烯側鏈可用盐酸水解法裂解出来. 同样曾发现由于分解出来的 $\cdot\text{OH}$ 或增长着的苯乙烯鏈自由基能与聚丙烯酰胺鏈上的 $\alpha\text{-H}$ 起鏈轉移反应, 結果形成新的活性中心引发苯乙烯接枝共聚(g_1), 但这时接枝苯乙烯鏈与主鏈是用 $\text{C}-\text{C}$ 鍵联結的, 故不能为盐酸所水解. 可是以鏈轉移作用所生成接枝共聚物的比例并不大.

为了証明是否有聚丙烯酰胺的 $\alpha\text{-H}$ 上的过氧化物引发接枝共聚的接枝鏈, 我們曾把浓盐酸全部水解后的余留部分用碘氢酸加热裂解, 未能得到聚苯乙烯, 因若接枝大分子內有 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 鍵, 則仅能被碘氢酸所裂解^[5]. 故在我們的反应体系中所获得的接枝共聚物沒有用 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 鍵来联結主鏈和支鏈, 亦即聚丙烯酰胺过氧化物中沒有 $\alpha\text{-H}$ 的过氧化物基团存在.

聚丙烯酰胺大分子过氧化物在接枝过程中分解出来的 $\cdot\text{OH}$ 能引起苯乙烯的均聚反应, 但我們在反应体系中加入适量的还原剂(Fe^{2+} 等)则可避免均聚物的形成^[10], 关于这种氧化的聚丙烯酰胺引发乙烯单体接枝共聚的历程将另行报导.

实 驗 部 分

一、丙烯酰胺的制备

丙烯酰胺的制备按文献^[6,7]所报导的类似方法进行: 用 84.5% 的硫酸使丙烯腈半水解得丙烯酰胺.

在装有攪拌器、溫度計和迴流冷凝管的三頸瓶中, 先加入 116 份 84.5% 硫酸和 0.2 份电解銅粉, 加热升温到 70—80°C, 然后慢慢滴加 53 份丙烯腈, 加完丙烯腈后, 升温到 100°C 并保持此溫度 50 分鐘才結束反应.

反应产物用冰冷至 20°C, 在猛烈攪拌下滴加 30% 的氨水, 并用冰冷却保持瓶內反应物溫度不超过 50°C, 用氨水中和到反应物的 $\text{pH} = 9$ 为止. 此时把反应物內的溶液和結晶分离, 把滤液在 50°C 下濃縮, 冷却后析出的結晶用苯重結晶一次, 得到小魚鱗片狀的結晶, 熔点 85—86°C.

二、丙烯酰胺的聚合

把浓度为 5% 的丙烯酰胺水溶液和 1% 的过硫酸铵放进装有搅拌器、温度计和冷凝管的三頸烧瓶中,在 80°C 反应八小时,冷却后把反应产物在其八倍体积的甲醇中沉淀,得白色絮状物,产物于 50°C 下真空干燥,产率 90%。

三、聚丙烯酰胺的氧化

把定量的聚丙烯酰胺放于具有冷凝管的三角瓶中,加入一定量之水使之溶解,放入 55°C 的恆温水浴中立即加入一定浓度的过氧化氢,反应到预定时间后取出冷却,并在搅拌下将反应物慢慢滴入相当其体积八倍的丙酮中,得到的白色沉淀在玻璃烧結漏斗上过滤,用丙酮洗滌沉淀至无游离过氧化氢为止(用碘化钾水溶液检验其滤液不产生黄色),并于真空中室温下干燥至恆重(产率% = $\frac{\text{丙酮沉出物的重量}}{\text{加入聚丙烯酰胺的重量}} \times 100$)。然后于醋酸酸化的

条件下用碘量法测定其—OOH 的含量^[9]。

四、聚丙烯酰胺过氧化物与苯乙烯的接枝共聚及其产物的分离

于带有搅拌器的反应管中加入定量的配成预定浓度的聚丙烯酰胺过氧化物的水溶液,再加入给定数量的苯乙烯,苯乙烯:水=1.33(重量比),在搅拌下于 90°C 的恆温水浴中进行反应,反应后成均匀的稳定的白色胶乳,按不同时间取出反应物抽干或吹干。先用苯在常温下浸漬以抽出粗产物的苯乙烯均聚物,每隔一天换入新鲜的苯,浸至苯抽提液滴入甲醇中不发现混浊为止。将以上每次浸漬的苯液倒在一起并于搅拌下慢慢滴入于其体积八倍的甲醇中,得到的沉淀过滤后置于真空烘箱中 50°C 下干至恆重,即为苯乙烯均聚物。在我们的实验条件下所得苯抽提后剩下的固体在水中成稳定乳液,故未作分离可能未参与反应的聚丙烯酰胺。所得苯乙烯均聚物的特性粘度是用 Ubbelohde 粘度計在 25±0.05°C 于苯中测定,并按 $[\eta] = 4.17 \times 10^{-2} M^{0.6}$ ^[8] 来计算其分子量。

結 論

发现聚丙烯酰胺在过氧化氢稀水溶液中均相氧化时,随着反应时间的增加过氧化基团的含量有一最大值,当氧化时间增长至三小时以后,聚丙烯酰胺的 [OOH] 含量与时间及过氧化氢浓度无关。氧化过程产生了大分子主鏈的裂解,在氧化过程中酰胺部分水解生成的羧基也促进裂解的进行,大分子过氧化物的裂解依赖于过氧化基团的形成和分解。

发现聚丙烯酰胺大分子过氧化物在水溶液中引发苯乙烯接枝共聚时,接枝物的产生有一诱导期。其产率在 2.5—8 小时变化不大,反应介质的粘度增加有利于提高接枝效率。

聚丙烯酰胺被过氧化氢氧化, —OOH 基团主要是产生在氮原子上,故接枝共聚物能被浓盐酸水解而得接枝的聚苯乙烯鏈。同样,在接枝过程中亦能发生少量的鏈轉移的接枝共聚反应。

参 考 文 献

- [1] 曾汉民、冯允公,即将发表。
 [2] G. Smets, A. Poot, M. Muller, J. P. Bex, J. Polymer Sci. **34**, 287 (1959).

- [3] Н. А. Платз, В. П. Щибаев, В. А. Каргин, Высокомол. соед. **1**, 1854 (1959).
[4] З. Манясек, Д. Берек, М. Мичко, М. Лазар, Ю. Павлинец, Высокомол. соед. **3**, 1104 (1961).
[5] И. Павлинец, М. Лазар, З. Манясек, Волокно, № 5, 21 (1962).
[6] И. А. Якубович, Атомная энергия **8**, 535 (1960).
[7] Wayne R. Sorenson, "Preparation methods of polymer chemistry" Interscience, N. Y. 1961, p 179.
[8] D. Pepper, Proc. Roy. Dublin Soc. **25**, 239 (1951).
[9] С. 席吉雅著, "功能团有机定量分析"北京师范大学化学系有机化学教研组译, 第 145 页.
[10] 曾汉民、李建宗, "一九六三年工作总结"(未发表).

КАРБОЦЕПНЫЕ ПРИВИТЫЕ СОПОЛИМЕРЫ

III. ГОМОГЕННОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПОЛИАКРИЛАМИДА И ПРИВИТАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОКИСЛЕННОГО ПОЛИАКРИЛАМИДА СО СТИРОЛОМ

ЦЗЭН Хань-Мин, ФУН Юн-Гун и ЮЙ Гу-Фан

Резюме

В работе проведено гомогенное окисление перекисью водорода полиакриламида в водном растворе при 55°C. Исследовано влияние концентрации H_2O_2 и длительности окисления на процесс окисления. Наблюдено, что в процессе окисления наряду с образованием гидроперекисей полиакриламида происходит деструкция полиакриламида. Величина максимума накопления гидроперекисей в полиакриламиде зависит от концентрации H_2O_2 и длительности окисления.

Окисленный полиакриламид в водном растворе может инициировать привитую сополимеризацию стирола. Установлено, что в данном случае реакция прививки имеет индукционный период. Увеличение вязкости водной фазы в реакционной среде приводит к повышению эффективности прививки. Найдено, что инициирование привитой сополимеризации окисленного полиакриламида со стиролом осуществляется главным образом за счет гидроперекисных групп, образованных в амидных группах полиакриламида. Наряду с этим частично протекает реакция прививки передачей цепи.