

在丙烯酰胺聚合反应中聚苯乙烯磺酸的大分子效应*

王身国 习复 李执芬

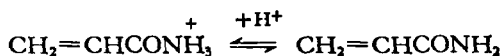
(中国科学院化学研究所)

摘 要

本文研究了聚苯乙烯磺酸对丙烯酰胺聚合反应的影响。采用红外光谱、元素分析和电子能谱等手段研究了聚苯乙烯磺酸同丙烯酰胺分子间的相互作用。发现二者间存在着由磺酸基与酰胺基相互作用而形成的铵盐的结合形式,从而提出了在聚苯乙烯磺酸存在下丙烯酰胺聚合历程的模式,并以此机理解释了聚苯乙烯磺酸在丙烯酰胺聚合反应中的作用。

聚苯乙烯磺酸(PSSA)作为开发得较早的一种功能高分子材料,在离子分离、离子置换、物质浓缩、去除杂质及作为试剂制造有机化合物等方面的应用已有了许多报道^[1]。由于 PSSA 具有极性的磺酸功能基团,因此在适当的条件下它能象普通的无机酸一样催化许多类型有机反应的研究工作亦早已有报道^[2]。利用 PSSA 这种大分子聚酸的酸基同碱性单体的碱基之间的相互作用进行模板聚合的最早尝试在 1967 年才由 Kabanov 等报道^[3]。他们以 PSSA 作模板进行 4-乙烯吡啶的聚合时发现:磺酸基与吡啶发生季铵化作用,使乙烯吡啶在 PSSA 分子上呈严格化学计量的吸附,并以乙烯基向外的有规排列进行聚合。他们还发现:当 PSSA 与 4-乙烯吡啶的克分子比为 1:1 左右时 4-乙烯吡啶的聚合速度最大^[4]。

基于丙烯酰胺(AM)的酰胺基在酸性条件下会质子化^[5]:



因此本工作从研究 PSSA 同 AM 间的相互作用着手研究 PSSA 在 AM 聚合反应中的效应,并对在 PSSA 存在下 AM 聚合反应的机理进行探讨。

实 验 部 分

1. 聚合反应

在装有搅拌、迴流冷凝管、惰气导入管的 250ml 四口烧瓶中加入一定配料比的 AM-PSSA 水溶液,用 H_2SO_4 调节体系的 pH 值,并用 ZD-2 型酸度计标定。反应温度控制变

* 1981 年 5 月 26 日收到。

动小于 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 。当反应体系恒温后,迅速加入 2ml 1% 的 H_2O_2 引发聚合,以加完引发剂的时间作为聚合开始时间,按一定的时间间隔取样。试样以 $\text{NaOH}-\text{NaOAc}$ 溶液终止聚合,用溴化钾-溴酸钾方法测定残留双键含量,由此计算转化率。

2. 红外光谱分析

P-E180 红外光谱仪, KBr 压片。

3. 元素分析

S 用钼盐法分析, N 用 Carlo Erba Elemental Analyzer Mod. 1102 分析。

4. 电子能谱分析

KRATOS ES300 谱仪。

结 果 与 讨 论

1. PSSA 在 AM 聚合反应中的效应

(1) PSSA 量对 AM 聚合速度的影响 前文^[6]报道 PSSA 对 AM 聚合反应具有促进作用。为研究不同 PSSA 用量的效应,就在 AM 初始浓度相同的条件下,改变 PSSA (化学所四室制^[7],分子量 111,000,磺化度 90%,磺酸基含量 5 毫克当量/克干树脂) 添加量,并测定各条件下的 AM 聚合速度,结果(图 1)表明:随着 PSSA 用量的增加,AM 的聚合速度也增大。在 PSSA 的用量达到 $[-\text{SO}_3\text{H}]:[\text{AM}] = 3:1$ 时,则出现聚合速度的最大值。当磺酸基用量继续增加时,AM 聚合速度又趋减小。

(2) PSSA 状态的影响 由于添加 PSSA 后所得的聚丙烯酰胺(PAM)与 PSSA 难以分离,故采用水不溶性 PSSA——强酸 1[#] 离子交换树脂(天津南开大学制)作试验,结果(图 2)观察到的 AM 聚合速度虽然也有提高,但与添加相同量磺酸基的水溶性 PSSA 的效应相比,促进作用则大大降低,只有增加强酸 1[#] 树脂添加量,才能提高对 AM 聚合的促进作用。

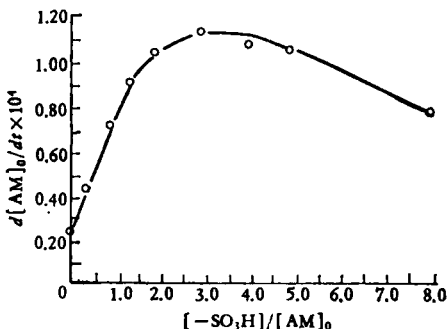


图1 磺酸基添加量对丙烯酰胺聚合速度的影响
 $[\text{AM}]_0 = 0.140\text{mol/l}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.0045\text{mol/l}$,
 90°C , $\text{pH} = 1.0$

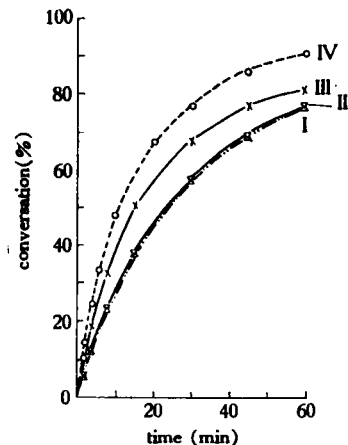


图2 PSSA 状态的影响

$[\text{AM}]_0 = 0.406\text{mol/l}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.0045\text{mol/l}$;
 90°C ; $\text{pH} = 4.6$

I. 纯 AM 对照试验; II. 添加强酸 1[#] 树脂 = 40% 单体克分子; III. 添加强酸 1[#] 树脂 = 80% 单体克分子; IV. 添加水溶性 PSSA = 40% 单体克分子

(3) 不同温度下 PSSA 的效应 在 AM 起始浓度相同 ($[AM]_0 = 0.406\text{mol/l}$) 以及添加的 PSSA 量亦相同 ($[-SO_3H] = 40\%[AM]_0$) 的条件下, 改变聚合温度, 结果测得在各温度下 AM 的聚合速度如表 1.

表 1 不同温度下的 PSSA 效应*

聚 合 温 度 (°C)	80	90	99
单纯 AM 聚合 $R_p^0 = \frac{d[AM]_0}{dt} \times 10^4$	0.897	1.303	2.241
添加 PSSA 后 AM 的聚合 $R_p' = \frac{d[AM]_0}{dt} \times 10^4$	3.013	4.121	6.232
添加 PSSA 的加速效应 $\frac{R_p'}{R_p^0}$	3.36	3.16	2.78

* pH = 1.7; $H_2O_2 = 0.0045\text{mol/l}$

由表可见: 在各温度条件下添加 PSSA 的结果都使 AM 的聚合速度得到提高. 至于随着聚合温度的提高添加 PSSA 的加速效应有所下降, 我们认为这是由于单独升高温度就大大促进了 AM 的聚合反应, 因此相应的使添加 PSSA 的效应显得有所下降.

(4) PSSA 同产物 PAM 间的分子对应关系 由于添加的 PSSA 同产物 PAM 难以分离^[6], 因此将反应后取出的强酸 1[#] 树脂用水淋洗后进行 S、N 元素测定, 结果 (表 2) 表明: 在树脂上所含有的 N 原子同 S 原子的比同反应开始时投料的 N 与 S 比基本相当 (其中 S 的比例稍有偏高可能由于此系非均相反应, 部分 $-SO_3H$ 基因在树脂内部, 不能与 AM 充分作用所造成), 这表明 AM 同 PSSA 中的 $-SO_3H$ 基之间具有较好的 1:1 对应关系, 体现了 PSSA 在 AM 聚合反应中的模板功能.

表 2 AM 聚合反应后强酸 1[#] 树脂的元素分析

投 料 比 $[-SO_3H]:[AM]_0$	聚合反应后的强酸 1 [#] 树脂	
	S:N 重量(%)	相应的 $[-SO_3H]:[AM]$
0.6:1.0	13.57:6.40	0.93:1.0
1.0:1.0	11.47:4.38	1.15:1.0
2.0:1.0	13.23:2.49	2.33:1.0
3.0:1.0	14.37:1.66	3.79:1.0
5.0:1.0	14.09:1.09	5.66:1.0

2. PSSA 与 AM 分子间作用的研究

(1) 元素分析 表 2 表明在所有添加于 AM 聚合体系的 PSSA 树脂上都包含了用酸、碱处理仍去除不掉的 N 元素, 且 N 的含量与投料的 AM 量大致成比例.

(2) 红外光谱分析 前文^[6]报道添加水溶性 PSSA 后所得的 PAM 在经甲醇 30 小时抽提纯化后, 红外谱图中仍有很强的 $-SO_3^-$ 吸收峰, 表明此 $-SO_3^-$ 与 PAM 间有了某种结合. 进而比较 AM 单体同参加 AM 聚合后的 PSSA 树脂的红外谱图 (图 3), 发现

$-\text{NH}_2$ 的吸收峰从 3400cm^{-1} 位移到了 3150cm^{-1} , 从而进一步表明在 AM 与 PSSA 间存在有作用于酰胺基的结合。

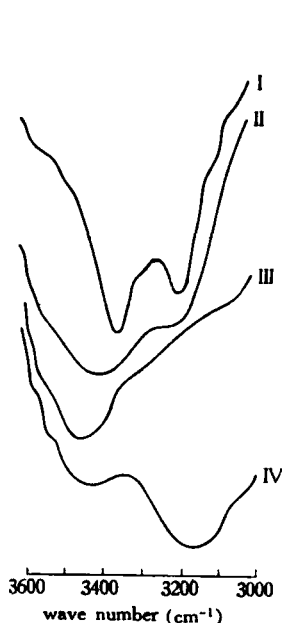


图3 $-\text{NH}_2$ 红外吸收的变化

I. AM; II. PAM; III. 强酸 1* 树脂; IV. 聚合反应后的强酸 1* 树脂

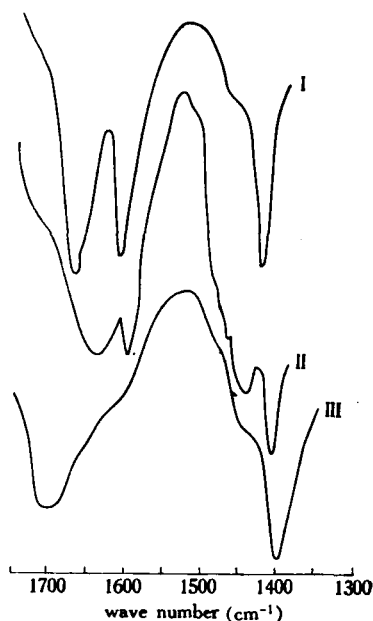


图4 $>\text{C}=\text{C}<$ 红外吸收的变化

I. AM; II. 聚合反应前的强酸 1* 树脂; III. 聚合反应后的强酸 1* 树脂

将仅用 AM 溶液浸泡后用蒸馏水淋洗的强酸 1* 树脂与参加了 AM 聚合反应的强酸 1* 树脂的红外谱图进行比较 (图 4) 时, 则可看到前者有较强的 $>\text{C}=\text{C}<$ 吸收峰 ($\sim 1600\text{cm}^{-1}$), 而后的双键吸收峰已经消失, 从而表明在室温条件下 AM 就结合到 PSSA 上, 但双键没有反应. 在聚合条件下 AM 才打开双键, $>\text{C}=\text{C}<$ 吸收峰消失 (图 4, III)。

(3) 电子能谱分析 为阐明 PSSA 与 AM 的作用, 对 PAM、强酸 1* 树脂及参加了 AM 聚合反应的强酸 1* 树脂进行电子能谱测试, 结果 (图 5) 表明: 由于添加 PSSA, 使产物 PAM 中 N 原子的 1S 电子结合能由单纯 PAM 时的 $E_{b(1s)} = 399.7\text{ eV}$ 改变为二个, 一个仍为 399.8 eV , 另一个提高到 401.3 eV . 由此说明在参加了 AM 聚合的 PSSA 上存在有处于不同状态的二种 N 原子. 鉴于化合价越高时电子的结合能也越大的原则,

因此可以认为在此 PSSA 上, 除有一部分 N 原子仍处于 $-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{NH}_2$ 的环境, 所以电子结合能不变外, 另有一部分 N 原子由于改变为 $-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{NH}_3^+$ 的形式, 因而电子结合能提高了 1.6 eV . 同样发现 $S_{2p3/2}$ 电子的结合能也有所改变, 我们认为这是由于 S 原子从处于

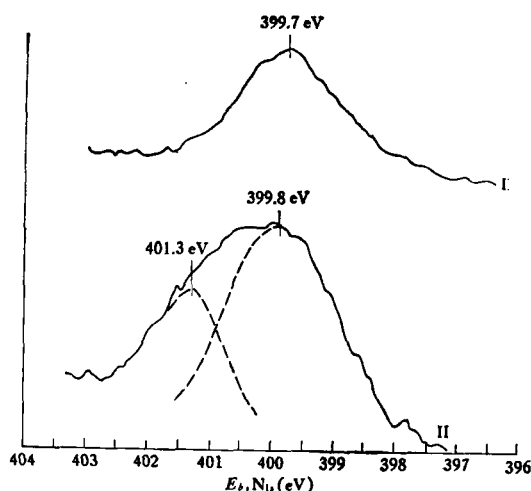
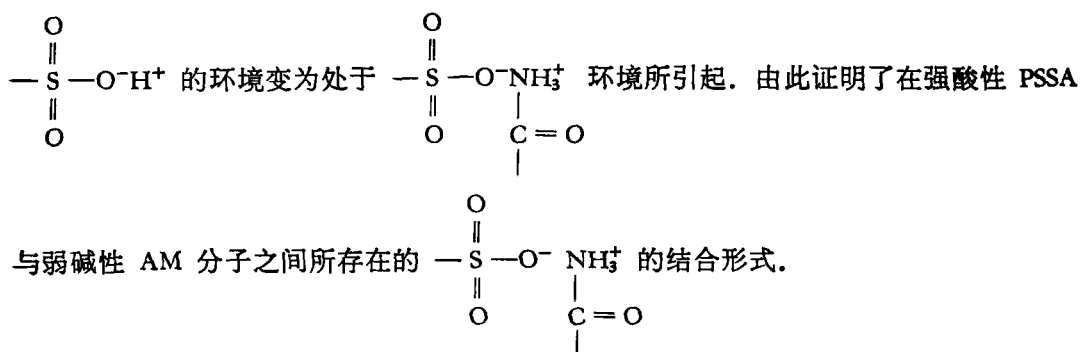
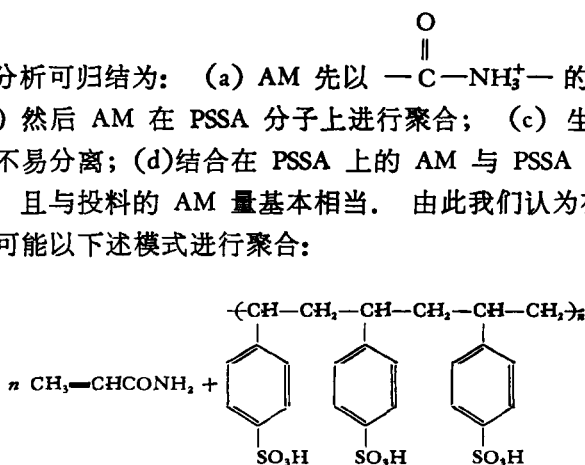
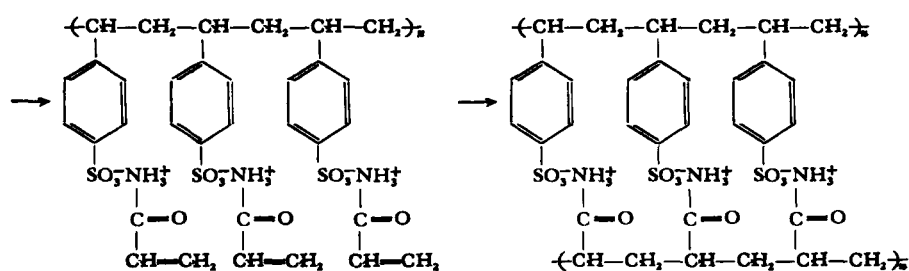


图5 N_{1s} 电子的电子能谱变化
I. PAM; II. 结合在强酸 I⁸ 树脂上的 PAM

3. PSSA 在 AM 聚合反应中所产生的大分子效应机制的探讨

(1) 鉴于上述分析可归结为: (a) AM 先以 $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_3^+$ 的形式结合到 PSSA 的 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基上; (b) 然后 AM 在 PSSA 分子上进行聚合; (c) 生成的 PAM 结合在 PSSA 分子上, 两者不易分离; (d) 结合在 PSSA 上的 AM 与 PSSA 中的 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基间基本呈 1:1 对应关系, 且与投料的 AM 量基本相当. 由此我们认为在理想条件下, 由于 PSSA 的存在 AM 可能以下述模式进行聚合:





(2) 根据以上模式, 由于 $-\text{SO}_3\text{H}$ 与 $-\text{CONH}_2$ 两个基团间的作用, 使在 PSSA 分子周围的 AM 浓度相对提高, 所以 PSSA 大分子实际上起了富集 AM 单体的作用。又因在 PSSA 分子上的 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基团呈一定的有规排列, 因此受它富集的 AM 分子亦相对的作利于聚合的排列, 因此聚合活化能降低, 在宏观上表现为 AM 的聚合速度大大提高。

至于 AM 聚合速度随 PSSA 用量的变化规律, 我们认为与 AM 分子的特性分不开的。由于 AM 在聚合体系的 pH 条件下呈弱碱性^[9], 因此它与 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基之间的反应不如碱性较强的单体 (如乙烯吡啶等) 那么容易, 又由于在卷曲的 PSSA 大分子内部的 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基难以充分作用, 因此表现为要在 $-\text{SO}_3\text{H}$ 过量、并达到 $[-\text{SO}_3\text{H}] : [\text{AM}]_0 = 3:1$ 时 AM 的聚合速度才达到最大值, 从而与 Bamford^[8] 等所报道的在 [强酸性大分子] : [强碱性单体] = 1:1 (克分子) 时出现最高聚合速度的结果有差异。当 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基浓度进一步提高时, 则由于 AM 的浓度又相对地减小, 聚合速度又趋下降, 在总的变化规律上与文献结果相同。

(3) 当使用水不溶性 PSSA 时, 由于呈非均相反应, 受树脂表面积的限制, 有相当量的 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基不能发挥作用, 使在相同的 $[-\text{SO}_3\text{H}]$ 添加量下对 AM 聚合的促进作用大大低于水溶性 PSSA 的效应, 此与 Bernhard^[9] 等在研究离子交换树脂在催化水解动力学中所报道的效应一致。

(4) 由于 PSSA 与 AM 之间存在着由 $-\text{SO}_3\text{H}$ 与 $-\text{CONH}_2$ 的作用而形成的结合, 且二者呈 1:1 比例关系, 因此有可能利用一定分子量或一定结构的 PSSA 实现 AM 的模板聚合。由于这一类新聚合方法是实现高分子分子设计的有效途径之一, 所以具有重要的意义。

(5) 由于 $-\text{SO}_3\text{H}$ 与 AM 分子间的结合牢固, 用酸、碱及萃取等方法都无法将它们分离, 因此由此得到的 PAM 实际上是 PAM 和 PSSA 的复合物。对这种新物质的性能及可能的应用尚待研究。

致谢 本工作承王葆仁教授热情指导, 郭可珍同志协助电子能谱测试及解析, 英新芳同志进行红外光谱测试, 元素分析组同志协助元素分析, 在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] 何炳林, 化学通报, 1957(5), 4.
- [2] 何炳林、钱庭宝, 高分子通讯, 1957(4), 195.
- [3] Kargina, O. V., Kabanov, V. A. and Kargin, V. A., *Vysokomol. Soed.*, 9, 340 (1967).
- [4] Kabanov, V. A., Aliev, K. V., Kargina, O. V., Patrikeeva, T. I. and Kargin, V. A., *J. Polym. Sci.*, C16, 1079 (1967).

- [5] 井本稔, 高分子化学, **16**, 324(1959).
[6] 王身国、习复、李执芬, 高分子通讯, **1981**(3), 224.
[7] 中国科学院化学研究所未发表工作.
[8] Bamford, C. H. and Shiki, Z., *Polymer*, **9**(11), 595 (1968).
[9] Bernhard, S. A. and Hammett, L. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1978 (1953).

THE MACROMOLECULE EFFECT OF POLYSTYRENE SULFONIC ACID ON THE POLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE

Wang Shenguo, Xi Fu and Li Zhifen

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

The macromolecule effect of polystyrene sulfonic acid (PSSA) on the polymerization of acrylamide (AM) has been studied. It was found that the rates of polymerization of AM were greatly increased in presence of PSSA in the polymerization system.

The maximum value of the rate of polymerization of AM was obtained with the ratio of $[-SO_3H]:[AM]$ reached to 3:1. When the insoluble PSSA was used instead of the soluble one, the effect decreased considerably. The interaction between molecules of PSSA and AM was determined by infrared spectrum, element analysis and X-ray electron spectrum. It was found that the combination form, $-SO_3^-NH_3^+CO-$, between sulfonic group and amide group existed. So that the infrared absorption of $-NH_2$ moved from 3400 cm^{-1} to 3150 cm^{-1} , the binding energy of electron N_{1s} changed from 399.7 eV to 401.3 eV and the atomic ratio of N to S of products was similar to the ratio of reagents. Based on the experimental results the mechanism of polymerization of AM in presence of PSSA is proposed. The first step is combination of AM with sulfonic group to form $-CONH_3^+$, then the AM polymerizes on the PSSA macromolecule. The role of PSSA on the polymerization of AM is discussed.