

研究简报·

## N-(N',N'-二甲氨基甲基)丙烯酰胺-过硫酸钾 引发丙烯酰胺聚合的研究\*

潘松汉 唐康泰 王贞 王真智

(中国科学院广州化学研究所, 广州, 510650)

**关键词** N-(N', N'-二甲氨基甲基)丙烯酰胺、反应动力学、氧化还原体系、相对分子质量及分布

为了制备高质量的聚丙烯酰胺, 对它的引发体系研究是十分重要的. 这方面发表的文章很多. 特别是反应活性高、产物的相对分子质量可以上千万的新的引发体系<sup>[1-5]</sup>.

本文采用一种含氨基化合物N-(N', N'-二甲氨基甲基)丙烯酰胺(以下简称DMAAM)和过硫酸钾(K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)配合作为丙烯酰胺(AM)聚合的引发体系, 研究了AM聚合反应动力学和产物相对分子质量及其分布.

本文的DMAAM, 是参照文献[6]方法制备的, 收集108—120℃/26.66Pa下的馏分, 产物为浅黄色粘稠具有氨味的油状液体. 元素分析计算值: C 56.25%, H 9.38%, N 21.88%; 实测值: C 57.87%, H 9.08%, N 21.99%.

DMAAM-K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>体系引发AM聚合试验按常规水液法聚合进行. 用溴化钾-溴酸钾法测定单体转化率(消耗量), 用其对时间曲线求得聚合反应速率.

聚合产物的相对分子质量的测定按参考文献[7]的方法进行. 重均相对分子质量( $\overline{M}_w$ ) 在30±0.05℃下测定PAM溶于1 mol/l NaNO<sub>3</sub>水溶液的粘度,

计算公式:

$$[\eta] = \frac{\sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)}}{C}$$

$$[\eta] = 3.73 \times 10^{-4} \overline{M}_w^{0.66}$$

数均相对分子质量( $\overline{M}_n$ ) 在25±0.05℃下测定PAM水溶液的粘度,

计算公式:

$$[\eta] = \frac{\sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)}}{C}$$

$$[\eta] = 6.80 \times 10^{-4} \overline{M}_n^{0.66}$$

### 1. 聚合速度方程式的推导

在30℃, 以不同浓度的DMAAM、K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>、和AM配方进行聚合试验. 分别以各种物料的浓度对数和相应的聚合速率对数作图(见图1—3), 求出每一因素对聚合速

\* 1992年7月25日收到

率的方次关系, 可以得出聚合速度的方程式为:

$$R_p = k_p [\text{DMAAM}]^{0.5} [\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]^{0.5} [\text{AM}]^{1.0}$$

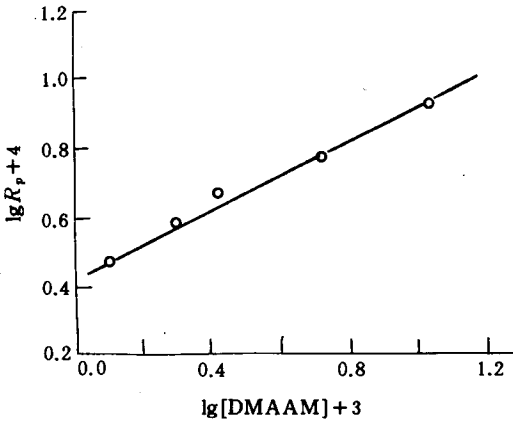


Fig. 1 The effect of DMAAM concentration on polymerization rate of AM

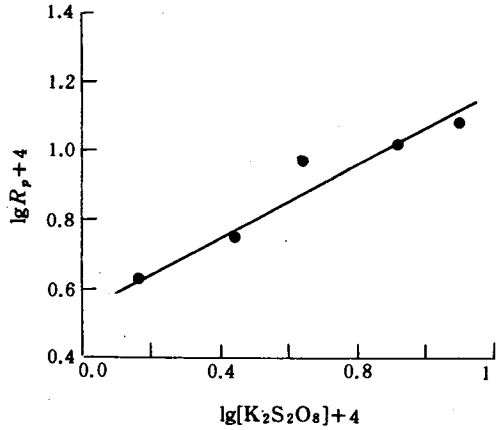


Fig. 2 The effect of  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  concentration on polymerization rate of AM

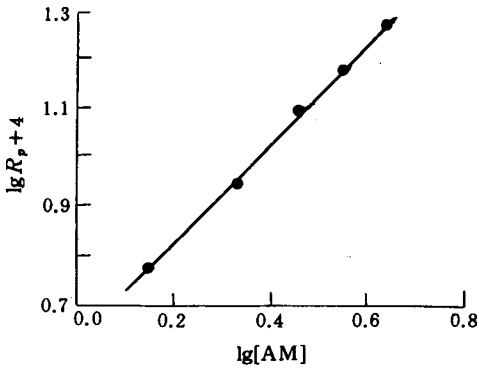


Fig. 3 The effect of monomer concentration on polymerization rate of AM

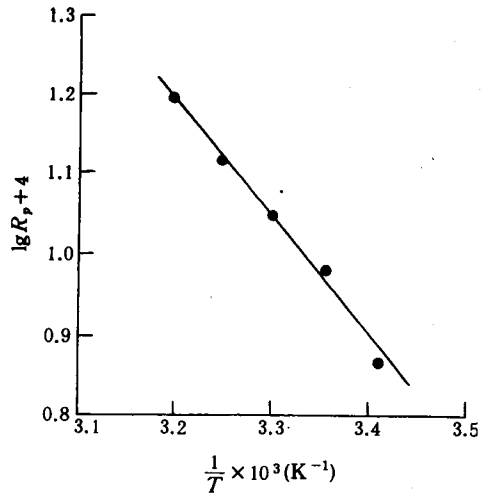


Fig. 4 The effect of temperature on polymerization rate of AM

$$C [\text{DMAAM}] = 2.558 \times 10^{-3} \text{ mol/l};$$

$$C [\text{AM}] = 2.817 \text{ mol / l}$$

$$C [\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 1.236 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$$

## 2. 表观活化能的测定

固定反应物质浓度, 在 20—40 °C 范围内测定 AM 的聚合速率. 以  $\lg R_p$  对  $1/T$  作图(图4), 从斜率计算出 DMAAM— $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  引发 AM 聚合的表观活化能  $E = 27.86 \text{ kJ/mol}$ . 这个数值比单独用  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  引发的低很多. 说明 DMAAM— $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  属于自由基氧化还原引发历程.

### 3. 相对分子质量及其分布

DMAAM -  $K_2S_2O_8$  引发 AM 聚合产物的重均相对分子质量( $\bar{M}_w$ ) 数均相对分子质量( $\bar{M}_n$ ) 及相对分子质量分布( $\bar{M}_w / \bar{M}_n$ ) 见表 1.

Tab.1 Molecular weight of PAM and its distribution

C (DMAAM) × 10 <sup>3</sup> (mol/l)	Polymer yield (%)	$\bar{M}_w \times 10^6$	$\bar{M}_n \times 10^6$	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$
0	51.2	7.18	2.35	3.05
1.279	54.3	11.31	3.21	3.52
2.558	95.6	11.13	3.15	3.53
10.232	99.3	10.16	2.48	4.10

上述结果表明: 当 DMAAM 用量适宜时, 产物的重均相对分子质量能上千万以上, 这是由于 DMAAM 具有引发和参与聚合的双重功能. 但从相对分子质量分布的数据来看, DMAAM -  $K_2S_2O_8$  引发体系得到的产物分子质量分布变宽, 这是因为 DMAAM 参加聚合反应时, 会在聚丙烯酰胺分子链上产生较多支链的缘故.

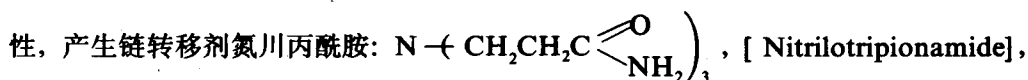
### 4. 添加剂的影响

由于 DMAAM -  $K_2S_2O_8$  体系引发 AM 聚合得到产物的相对分子质量分布较宽, 我们试验了添加某些助剂, 观察其对产物相对分子质量及其分布的影响, 结果列于表 2.

Tab. 2 Effect of additives on PAM molecular weigh and its distribution

Additives species	Conc. of additives (mol/l)	pH	$\bar{M}_w \times 10^6$	$\bar{M}_n \times 10^6$	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$
Blank	—	9.6	11.13	3.15	3.53
(NH <sub>4</sub> )H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0.013	6.0	13.44	4.51	2.98
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0.020	8.1	11.31	4.80	2.36

在 DMAAM -  $K_2S_2O_8$  体系引发 AM 聚合时加入磷酸二氢铵或硼酸等助剂时, 得到产物分子质量高且分布比较均匀, 这是由于 DMAAM -  $K_2S_2O_8$  引发体系的 pH 呈碱性, 产生链转移剂氮川丙酰胺:



它能使产物的低分子质量级分增多<sup>[8]</sup>. 而加入助剂后, 反应体系保持中性. 硼酸还能和释出的氨起反应抑制了氮川丙酰胺的生成<sup>[9]</sup>. 因而, 对产物的分子质量分布有较好的效果.

## 参 考 文 献

- [1] 傅 杰、郭新秋、丘坤元、冯新德、吴秋纫, 高分子学报, 1990, 1, 67  
 [2] 王 伟、孙燕慧、宋 叶、丘坤元、冯新德, 高分子学报, 1990, 2, 213  
 [3] 刘庆普、哈润华、刘宏荣、胡金生, 高等学校化学学报, 1989, 6, 673  
 [4] 张贞浴、祖春兴、乔丽艳、李福绵, 高分子学报, 1990, 5, 623  
 [5] Janaeck, J., Hase, J., *Collect. Gech. Chem. Commun.* 1966, 31 (5), 2186  
 [6] Müller, V. E., Dinges, K., Graulich, W., *Makromol. Chem.*, 1962, 57, 27  
 [7] Ishige, T., Hamielec, A. E., *J. of Appl. polym. Sci.*, 1973, 17, 1479  
 [8] 季鸿渐、刘杰民、谢德民、杨连军、孙占维, 应用化学, 1986, 3 (3), 45  
 [9] 长谷川政夫、古野昭久、石川遥彦、小川泰生, (日) 特许公报, 昭53-3431

**STUDIES ON POLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE INITIATED  
 BY COMBINATION OF N - (N', N' - DIMETHYL-  
 AMINOMETHYL) ACRYLAMIDE WITH  
 POTASSIUM PERSULFATE**

PAN Songhan, TANG Kangtai, WANG Zhen, WANG Zhenzhi

(Guangzhou Institute of Chemistry, Academia Sinica, Guangzhou, 510650)

## ABSTRACT

The kinetic of polymerization of acrylamide (AM) initiated by the combination of N - (N', N' - dimethylaminomethyl) acrylamide (DMAAM) with potassium persulfate was studied. The rate equation was given as:

$$R_p = K_p [\text{DMAAM}]^{0.5} [\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]^{0.5} [\text{AM}]$$

The overall activation energy was determined to be 27.86 KJ/mol. DMAAM was shown not only joined the redox initiation but also incorporated into the polymer chains, so that the high molecular weight  $10^7$  of polyacrylamide was obtained but the distribution of molecular weight was broad. The effect of additives on molecular weight and its distribution has been studied.

**Key words** N - (N', N' - dimethylaminomethyl) acrylamide, polymerization kinetic, Redox initiation, Molecular weight distribution