

研究简报

二价锰盐存在下过硫酸钾引发
丙烯酰胺聚合反应的研究*

伍宣池 彭裕锦

(广东省测试分析研究所)

用过硫酸钾(以下用 KPS 表示)或三价锰盐单独作为引发剂^[1,2], 或者高价锰盐和过硫酸钾分别与另一还原剂组成氧化-还原引发体系^[3-5], 以引发单体丙烯酰胺(以下用 AM 表示)聚合, 已有许多报道. 为了弄清用 KPS 引发 AM 聚合时二价锰盐的影响, 本文用膨胀计法研究了二价锰盐存在下, KPS 引发 AM 聚合的动力学(用膨胀计毛细管内液柱收缩的高度 h 直接表征聚合速率), 测定了聚合反应的诱导期、表观活化能、生成的聚丙烯酰胺(以下用 PAM 表示)的分子量, 并初步提出了聚合反应的机理.

1. 聚合动力学

(1) 单体 AM 浓度对聚合速率的影响

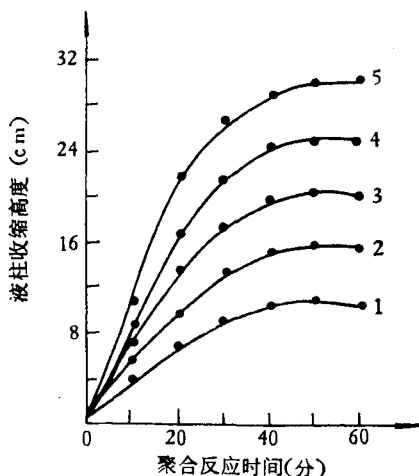


图1 AM 浓度对聚合速率的影响(60°C)

KPS, 0.01M; $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $1 \times 10^{-3}\text{M}$;
AM(M): 1, 0.30; 2, 0.40; 3, 0.50; 4, 0.60; 5, 0.70.

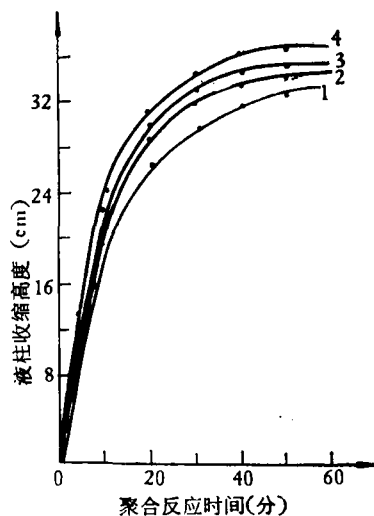


图2 KPS 浓度对聚合速率的影响(60°C)

AM, 0.80M; $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $1 \times 10^{-3}\text{M}$;
KPS(M): 1, 4×10^{-3} ; 2, 5×10^{-3} ;
3, 6×10^{-3} ; 4, 8×10^{-3} .

取聚合反应开始 2 分钟时 $\log h$ 对 $\log [\text{AM}]$ 作图, 得 AM 的反应级数为 1.

* 1983 年 6 月 24 日收到. 本文的实验工作在中国科学院广州化学研究所完成.

(2) 引发剂 KPS 浓度对聚合速率的影响

取聚合反应开始 2 分钟时 $\log h$ 对 $\log [\text{KPS}]$ 作图, 得 KPS 的反应级数为 0.5.

(3) 各种二价锰盐的浓度对聚合速率的影响

表 1 二价锰盐浓度对聚合速率的影响*

$h(\text{cm})$ 锰盐浓度 $\times 10^3 \text{M}$		$t(\text{分})$	2	10	20	30	40	50	60	诱导期 (分)
1	硫酸盐		6.9	24.4	30.6	32.9	33.9	34.4	34.7	24.0
	盐酸盐		6.9	24.2	30.6	33.0	34.0	34.5	34.8	25.7
	硝酸盐		6.0	21.9	27.3	29.1	29.7	29.9	30.0	25.7
	醋酸盐		5.9	21.8	27.8	29.9	30.9	31.4	31.7	34.7
5	硫酸盐		6.9	24.7	31.2	33.5	34.6	35.0	35.3	30.2
	盐酸盐		6.9	24.2	30.5	32.8	33.8	34.2	34.5	29.0
	硝酸盐		6.4	22.0	27.8	29.9	30.7	31.1	31.3	25.7
	醋酸盐		6.4	22.4	28.0	30.0	30.8	31.1	31.3	32.7
10	硫酸盐		6.9	24.6	31.0	33.3	34.3	34.8	35.1	31.4
	盐酸盐		6.9	24.3	30.5	32.8	33.8	34.2	34.5	29.7
	硝酸盐		6.3	21.8	27.2	29.0	29.6	29.8	29.9	26.5
	醋酸盐		6.5	22.9	28.4	30.2	30.8	31.1	31.2	30.8
15	硫酸盐		6.9	24.5	30.9	33.1	34.1	34.6	34.9	32.0
	盐酸盐		6.9	23.7	29.8	32.0	33.0	33.5	33.7	30.1
	硝酸盐		6.0	21.8	27.4	29.2	29.9	30.2	30.3	25.7
	醋酸盐		6.5	23.1	28.5	30.2	31.0	31.3	31.4	27.1
20	硫酸盐		6.9	24.8	31.3	33.6	34.7	35.2	35.5	32.9
	盐酸盐		6.9	24.2	30.3	32.5	33.5	34.0	34.3	30.0
	硝酸盐		5.7	21.9	27.6	29.5	30.3	30.7	30.8	24.8
	醋酸盐		6.5	23.2	28.7	30.5	31.2	31.5	31.7	27.0

* (1). AM, 0.80M; KPS, 0.01M; 温度, 60°C; 诱导期终止时当作聚合反应时间的起点.

(2). 硫酸盐: $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 盐酸盐: $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; 硝酸盐: $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 醋酸盐: $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

表 1 的结果表明: 不同锰盐与浓度对聚合速率无影响.

(4) 聚合反应的表现活化能

取聚合反应开始 2 分钟时 $\ln h$ 对 $1/T$ 作图, 可得出在 50—70°C 温度范围内, 硫酸盐存在时聚合反应的表现活化能为 13.7 千卡/摩尔; 用同样的方法测得盐酸盐、硝酸盐、醋酸盐存在时分别为 13.8、14.0、13.3 千卡/摩尔, 而没有锰盐存在时则为 10.3 千卡/摩尔. 这比 Riggs 等人测得的 30—50°C 温度范围内的活化能数值 16.9 千卡/摩尔低, 可能

是反应条件和机理不同的缘故^[1]。

(5) 聚合速率方程

根据上述结果, 二价锰盐存在下, KPS 引发 AM 聚合, 聚合速率方程可以表示为:

$$R_p = 9.92 \times 10^8 \exp\{-13,700/RT\} \times [\text{Mn}^{++}]^0 [\text{M}] [\text{KPS}]^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

式中 R_p 为聚合速率, 单位为摩尔·升⁻¹·分⁻¹; E 为 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 存在下测得的聚合反应表观活化能。

实验结果还表明: 二价锰盐存在下, 诱导期一旦结束, 其后进行的链引发、链增长和链终止, 和无二价锰盐存在时以相同的方式进行。

2. 二价锰盐浓度对 PAM 分子量的影响

PAM 分子量的测定按方程 $[\eta] = 3.73 \times 10^{-4} M^{0.66}$, 测定在 1N NaNO_3 溶液和 $30 \pm 0.01^\circ\text{C}$ 下进行^[6]。所得结果列于表 2。

在相同条件下, 无二价锰盐存在时测得的 PAM 分子量范围为 $9.8-12.5 \times 10^5$ 。这表明二价锰盐及其氧化产物不影响大分子链的转移和终止过程。

3. 二价锰盐存在下所得聚合物的分离

表 3 的结果表明: 锰盐及其氧化产物仅是物理吸附或者包藏在聚合物中, 而没有以化学键的形式结合到聚合物分子链上。

表 2 二价锰盐浓度对 PAM 分子量的影响*

$M\eta \times 10^{-5}$ 锰盐类型 \ 锰盐浓度 $\times 10^3 \text{M}$	1	5	10	20	30	40
$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	12.3	12.1	12.1	12.1	11.9	11.8
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	13.0	13.1	13.1	13.9	12.7	13.2
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	12.4	12.2	12.2	10.9	12.2	9.5
$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	11.8	12.3	12.3	11.5	11.4	11.4

*. AM, 0.80M; KPS, 0.01M; 聚合温度, 60°C 。

4. 聚合机理

根据实验事实, 二价锰盐存在下 KPS 引发 AM 的聚合反应, 可能经历如下历程:

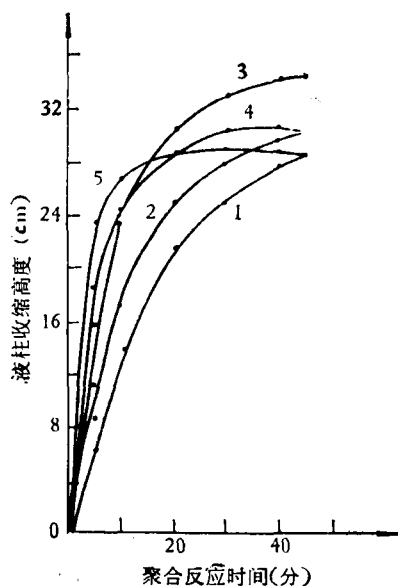
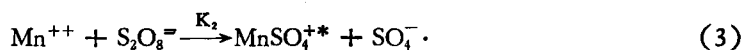
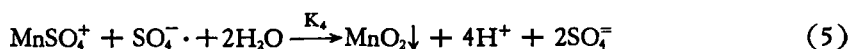


图 3 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 存在下聚合速率和温度的关系

自右至左: 1, 50°C ; 2, 55°C ; 3, 60°C ; 4, 65°C ; 5, 70°C 。

表 3 用火焰原子吸收法测定 PAM 的含锰量

编 号	PAM 浓度 mg/50ml	颜色	Mn 含量 mg/l	PAM 来 源
1	50	淡黄色	3.6	AM, 0.80M; KPS, 0.01M; $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 5×10^{-3} M; 于 60°C 下聚合 2 小时得到的聚合物
2	50	白 色	未检测出 Mn	样品 1 经 Sephadex 凝胶层析柱分离后得到的聚合物
3	50	白 色	未检测出 Mn	AM, 0.80M; KPS, 0.01M; 无二价锰盐存在下于 60°C 下聚合 2 小时得到的聚合物



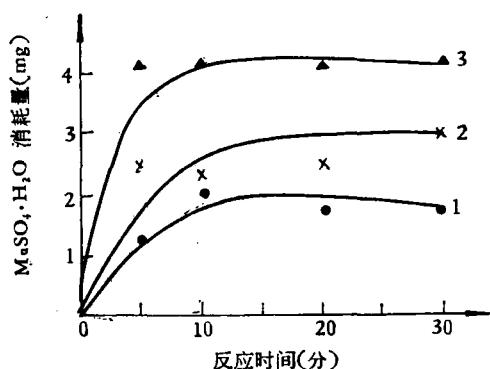
用稳态法处理活性中间产物 SO_4^- 可得

$$[\text{SO}_4^-] = K_1[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]/K_3[\text{Mn}^{++}] + K_2/K_3[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] \quad (6)$$

所以

$$\begin{aligned} -d[\text{Mn}^{++}]/dt &= K_2[\text{Mn}^{++}][\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] + K_3[\text{Mn}^{++}][\text{SO}_4^-] \\ &= K_1[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] + 2K_2[\text{Mn}^{++}][\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] \end{aligned} \quad (7)$$

从式(7)可以看出: 反应开始至诱导期终止前, 把 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 浓度近似看成是一个常数, 则 Mn^{++} 的消耗速率与 Mn^{++} 浓度的一次方成正比, 这与图 4 的实验结果是一致的。

图 4 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在不同反应时间的消耗量

AM, 0.80M; KPS, 0.01M; 温度, 60°C; 反应液容量, 6.85ml.

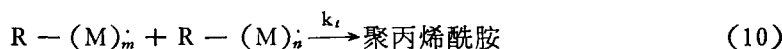
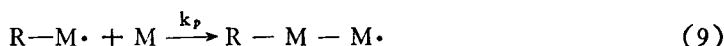
$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (M): 1, 5×10^{-3} ; 2, 10×10^{-3} ; 3, 15×10^{-3} .

反应进行至 5 分钟时, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的消耗速率对 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 浓度作图, 得到一条直线。

此外, 无论 AM 存在与否, 我们都从 KPS 与二价锰盐反应的最终产物中分离出二氧化锰。

图 4 表明: 对于每一种 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 浓度, 反应 10 分钟后 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的消耗量都趋向一个极限值。这意味着在诱导期终止时, 与 Mn^{++} 的消耗有关的式 (3)、(4)、(5) 可加以忽略, 引发聚合的自由基 SO_4^- 主要来自式 (2)。如果假定链终止以双基结合或双基歧化的方式进行, 则

* 根据文献(3), 在这种情况下, 三价锰离子是以 MnSO_4^+ 形式存在。



按稳态法处理, 在稳态时

$$d[\text{SO}_4^{\cdot -}]/dt = K_1[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] - 2k_t[\text{R}-\text{M}\cdot]^2 = 0 \quad (11)$$

则

$$[\text{R}-\text{M}\cdot] = (K_1/2k_t)^{1/2}[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^{1/2} \quad (12)$$

所以

$$R_p = k_p[\text{R}-\text{M}\cdot][\text{M}] = k_p(K_1/2k_t)^{1/2}[\text{M}][\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^{1/2} = K[\text{M}][\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^{1/2} \quad (13)$$

式(13)和上面由实验得到的聚合速率方程一致, 说明我们提出的聚合机理符合聚合动力学的实验事实。实验结果还表明, 二价锰盐与过硫酸钾所组成的体系, 并不具备氧化-还原引发体系的基本特征; 二价锰盐的存在, 只是明显地延长诱导期, 并不影响聚合速率及生成的聚合物的分子量。

致谢 中国科学院广州化学研究所第五研究室的同志协助进行本文的许多工作, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Riggs, J. P. and Rodriguez, F., *J. Polym. Sci., Part A-1*, 1967, 5, 3151—3165.
- [2] Elayperumal, P., Balakrishnan, T. and Santappa, M., *Curr. Sci.*, 1977, 46(24), 849—850.
- [3] Devi, N. Ganga, Mahadevan, V., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* 1972, 10(12), 906—907
- [4] Shulka, J. S. and Misra, D. C., *Makromol. Chem.*, 1973, 173, 92.
- [5] Lavvova, L. A., Dymarchuk, N. P. and Mishchenko, K. P., *Zh. Prikl. (Lenigrad)*, 1973, 46(6), 1294—1297.
- [6] Sorenson, W. R. and Campbell, T. W., *Preparative Methods of Polymer Chemistry*, Interscience: New York, 1961.

STUDIES ON THE POLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE INITIATED BY POTASSIUM PERSULFATE IN THE PRESENCE OF MANGANOUS SALTS

Wu Xuanchi and Peng Yujin

(Guangdong Testing and Analysis Research Institute)

ABSTRACT

In the presence of manganous salts, the polymerization kinetics of acrylamide initiated by potassium persulfate has been studied dilatometrically and the rate equation of the polymerization can be expressed as follows: $R_p = 9.92 \times 10^8 \exp \{-13,700/RT\} [\text{Mn}^{2+}]^0 [\text{M}][\text{KPS}]^{1/2}$, where $[\text{Mn}^{2+}]$, $[\text{M}]$ and $[\text{KPS}]$ were the concentration of manganous salts, monomer acrylamide and initiator potassium persulfate respectively. The experimental results have showed that only the induction of polymerization was affected by manganous salts while the polymerization rate as well as polymer molecular weight was not affected to detectable degree. The mechanism of polymerization has been studied.