

聚乙烯醇对 N-取代丙烯酰胺聚合反应的影响以及它们间相互作用的研究*

王身国 习复 李执芬

(中国科学院化学研究所)

摘 要

在前文^[1]研究聚乙烯醇(PVA)对丙烯酰胺聚合反应效应的基础上,本文进一步研究了PVA对N-取代丙烯酰胺衍生物聚合反应的影响。发现PVA对N-甲基丙烯酰胺的聚合反应亦有减速作用,且减速程度与添加的PVA量间有一定量关系。而PVA对N,N-二甲基丙烯酰胺的聚合反应就无此效应。为考察PVA同丙烯酰胺AM类单体间的相互作用,进行了粘度测定,并采用(化学电离)质谱的方法证实了AM及N-甲基丙烯酰胺同1,3-丙二醇间所存在的分子缔合作用。对缔合物的形或模式进行了探讨。

聚乙烯醇(PVA)在烯类单体聚合反应中作为分散剂使用已有较长历史^[2],关于PVA在不同催化体系中同烯类单体间作用的研究也有不少报道^[3-7]。我们在前文^[1]中报道了当以低浓度过硫酸钾(KPS)为引发剂时PVA对丙烯酰胺(AM)聚合反应具有减速作用,且其减速程度与PVA的添加量之间具有很好的定量关系。本文通过粘度、质谱等测试发现,这是由于氢键作用,使AM(及N-甲基丙烯酰胺)同1,3-丙二醇(及PVA)间形成分子间缔合,从而使单体的活性下降。Chapiro^[8]、顾明初^[9]等亦曾报道过由于氢键作用而影响聚合速度的现象。

实 验 部 分

1. N-甲基丙烯酰胺和N,N-二甲基丙烯酰胺单体的合成

按文献^[10]方法合成丙烯酰氯;按文献^[11]制得N-甲基丙烯酰胺, B. P. 110°C/7mm, N,N-二甲基丙烯酰胺 B. P. 83°C/20mm。质谱测定分子量相符,气相色谱分析无杂质峰。

2. 聚合反应

N-取代丙烯酰胺单体同预先配成溶液的PVA(北京有机化工厂,聚合度1700,醇解度99%)用新煮沸的蒸馏水以一定浓度比配成溶液,用H₂SO₄调节到pH=3.0。聚合反应以过硫酸钾(北京化工厂,分析纯)引发,在氩气保护下搅拌进行聚合,温度控制在

* 1982年7月19日收到。

40±0.1℃。反应期间定时取样,用溴化钾-溴酸钾方法测定残留烯基含量,并由此计算单体转化率和聚合反应速度。

3. 粘度测定

乌氏粘度计。先测定不同 PVA 浓度溶液的相对粘度 η_r , 再测定在丙烯酰胺浓度恒定为 0.5 克分子/升时不同 PVA 浓度溶液的相对粘度 η'_r 。温度 40±0.1℃。

4. 质谱测试

FINNIGAN 4021C 型气色质谱分析系统。化学电离法,燃气甲烷。

结果和讨论

1. PVA 对 N-甲基丙烯酰胺和 N,N-二甲基丙烯酰胺聚合反应的影响

基于前文^[1]研究结果, PVA 和 1,3-丙二醇对 AM 的聚合反应具有减速作用,且每当 PVA 中存在二个羟基或有一个分子的 1,3-丙二醇就使一分子 AM 单体“失活”而不能参加聚合反应,因此提出在添加物的羟基与单体 AM 的酰胺基之间可能存在有某种结合或缔合作用。

为探讨酰胺基 N 上的氢对 PVA 的这种效应,我们研究了 PVA 对 N-甲基丙烯酰胺与 N,N-二甲基丙烯酰胺聚合反应的影响,结果表明: PVA 对 N-甲基丙烯酰胺聚合反应也具有减速效应,即随 PVA 添加量增加, N-甲基丙烯酰胺的聚合速度下降(图 1)。计算图 1 中各 PVA 添加量下 N-甲基丙烯酰胺的聚合速度,并同在不同聚合温度(40℃)下

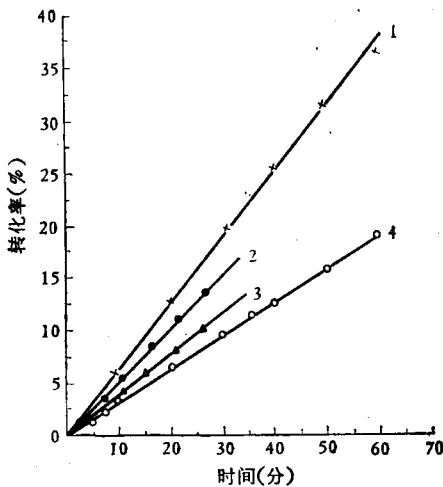


图 1 PVA 对 N-甲基丙烯酰胺聚合反应的影响
40℃; pH = 3.0; $[M]_0 = 0.550 \text{ mol/l}$;
 $[KPS] = 3.8 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$.
1-[PVA] = 0; 2-[PVA] = 0.4 $[M]_0$; 3-
[PVA] = 0.7 $[M]_0$; 4-[PVA] = $[M]_0$.

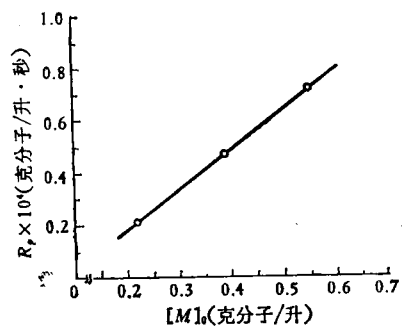


图 2 N-甲基丙烯酰胺起始浓度与聚合初始速度关系
40℃; pH = 3.0; $[KPS] = 3.8 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$.

N-甲基丙烯酰胺浓度~聚合速度标准线(图 2)比较,求得相当于图 1 各 PVA 添加量时聚合体系中的有效单体浓度和由于添加 PVA 而失活的单体浓度。比较添加的 PVA 中羟基量和失活的 N-甲基丙烯酰胺分子数,结果正好是每加入的 PVA 上有二个羟基时就

使一分子 N-甲基丙烯酰胺单体失活,与 PVA 对 AM 聚合反应的效应完全相同。

当用 N,N-二甲基丙烯酰胺进行相同试验时表明, N,N-二甲基丙烯酰胺的聚合反应不受 PVA 影响,即使在加入的 PVA 量达到[羟基]/[单体]=2:1时(对于 AM 和 N-甲基丙烯酰胺而言在此添加量下聚合速度降为零),其聚合速度也没有改变(表 1),说明 PVA 同 N,N-二甲基丙烯酰胺分子间不发生作用。

表 1 PVA 对 N,N-二甲基丙烯酰胺聚合反应的影响

| No. | $[M]_0$ (mol/l) | PVA 添加量 [羟基]: $[M]_0$ (mole 比) | $R_p \times 10^4$ (mol/l·s) |
|-----|--------------------|-----------------------------------|-----------------------------|
| 290 | 0.286 | 0:1 | 2.62 |
| 291 | | 0.84:1 | 2.62 |
| 292 | | 2.10:1 | 2.64 |

40°C; pH = 3.0; [KPS] = 3.17×10^{-4} mol/l.

2. PVA 同丙烯酰胺及其 N-取代衍生物间相互作用

(1) 化学电离质谱分析 由于 1,3-丙二醇同 PVA 具有相似的羟基的分布,即在二个羟基碳原子间有一个 $-\text{CH}_2-$ 间隔,我们以 1,3-丙二醇为模型来研究其同 AM 与 N-取代丙烯酰胺间的缔合作用。曾用红外光谱、核磁共振谱和(电子轰击)质谱对 AM 同 1,3-丙二醇混合物进行检测,都未能得到证明。当用化学电离法质谱对模拟聚合反应条件(40°C)下的 AM-1,3-丙二醇混合物进行检测时,发现了混合物中存在有 $M+1=148$ 的正离子,证明了 AM($m.w.71$) 和 1,3-丙二醇($m.w.76$) 间以分子比为 1:1 的缔合物的存在(图 3)。此缔合物组成中羟基与酰胺基比例为 2:1 与在聚合反应中所反映的效应

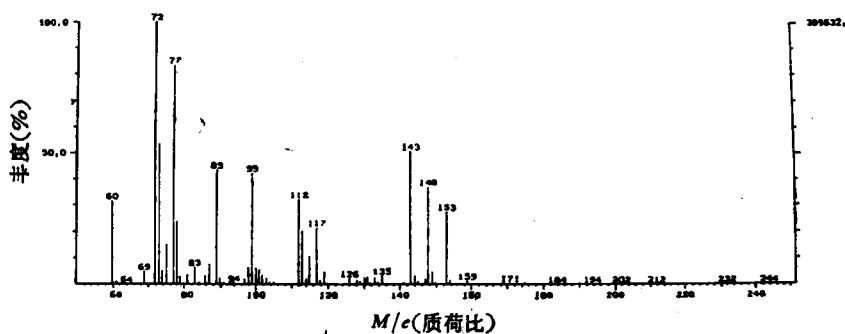
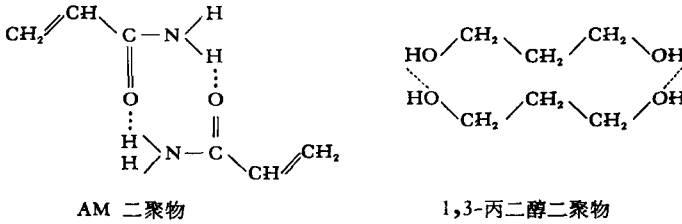
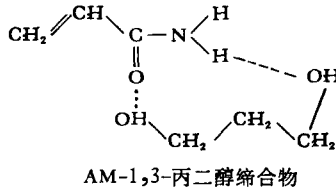


图 3 AM-1,3-丙二醇混合物的(化学电离)质谱测定

相一致。鉴于还存在 $M+1=143$ 的 AM 二聚物,以及 $M+1=153$ 的 1,3-丙二醇的二聚物,已有证明 AM 的二聚物是依靠酰胺基上的羰基氧同氨基的氢之间氢键作用而形成,1,3-丙二醇的二聚物是由于羟基之间的氢键作用而形成^[12](式 1),因此,我们认为 AM 同 1,3-丙二醇分子间的缔合是由于 AM 酰胺基上的羰基氧及氨基氢分别同 1,3-丙二醇中二个羟基的氢和氧原子间的氢键作用而形成(式 2)。由于这种由氢键缔合而形成的大基团的空间位阻,使 AM 双键的活性大大下降,因此就相对失去聚合活性,聚合速度也下



式 1



式 2

降。当聚合温度升高时,由于原来有活性的 AM 单体聚合速度加快,使氢键作用减弱,被缔合而失活的 AM 分子数减少,AM 有效浓度提高,使聚合速度加快。因此最终表现为随着聚合温度的提高,添加 1,3-丙二醇体系的 AM 聚合速度比单纯 AM 体系的 AM 聚合速度的增长更加明显(图 4A、B)。PVA 是高分子化合物受大分子键的约束,分子中的羟基没有小分子的 1,3-丙二醇中的羟基那么活动,因此在相同的温度条件下 PVA 中的羟基与 AM 的酰胺基就容易形成较稳定的缔合物,失活的 AM 单体相对的也较多,从而表现为在相同的羟基添加量下,添加 PVA 体系的 AM 聚合速度随温度升高的增长比添加 1,3-丙二醇体系的 AM 聚合速度增长慢(图 4C)。

用化学电离质谱对 N-甲基丙烯酰胺和 N,N-二甲基丙烯酰胺同 1,3-丙二醇的混合物进行检测,结果(图 5)表明,在 40℃ 条件下,1,3-丙二醇同 N-甲基丙烯酰胺的混合物中存在有 1,3-丙二醇的二聚物 ($M + 1 = 153$)、N-甲基丙烯酰胺的二聚物 ($M + 1 = 171$),以及 N-甲基丙烯酰胺同 1,3-丙二醇的缔合物 ($M + 1 = 162$)。鉴于 N-甲基丙烯酰胺氨基上残留的氢原子与羰基氧之间的氢键作用形成它的二聚物(式 3),因此我们认为 N-甲基丙烯酰胺的羰基氧和氨基上残留的氢分别同 1,3-丙二醇的羟基氢和氧间的氢键作用,形成二者的缔合物(式 4)。也由于此二分子间的缔合作用形成空间位阻,使 N-甲基丙烯酰胺的双键活性下降,表现为聚合速度下降,其下降程度与羟基数量有一定关系。

对于 N,N-二甲基丙烯酰胺同 1,3-丙二醇混合物的化学电离质谱检测表明,不存在此二分子的缔合物,这可能是由于 N,N-二甲基丙烯酰胺酰胺基上的二个氢都被甲

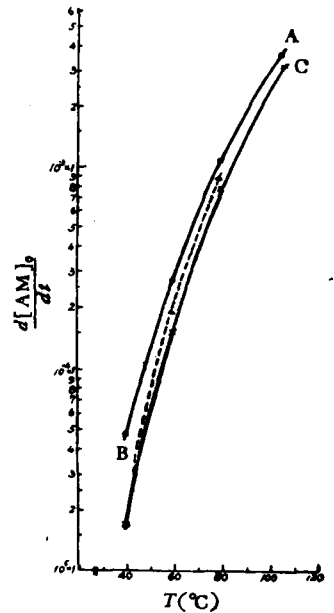


图 4 AM 聚合速度随温度的变化
 $[AM]_0 = 0.592 \text{ mol/l}$;
 $[KPS] = 5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$;
 $\text{pH} = 3.0$ 。
 A-纯 AM 聚合; B-添加 1,3-丙二醇
 $[\text{OH}]/[\text{AM}] = 1$; C-添加 PVA
 $[\text{OH}]/[\text{AM}] = 1$ 。

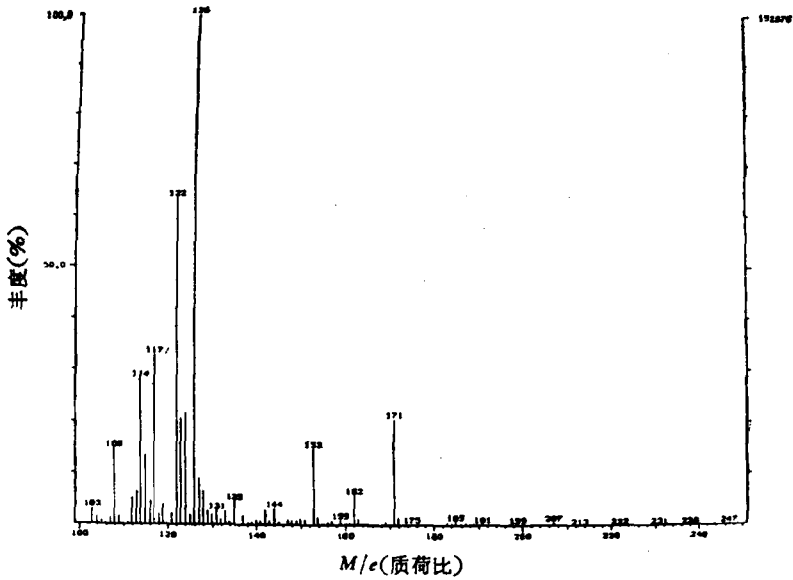
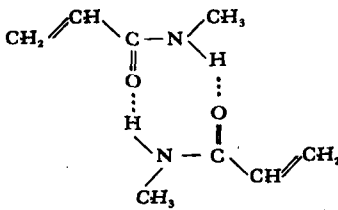
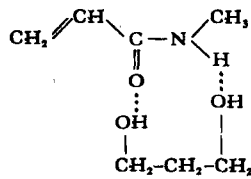


图 5



N-甲基丙烯酰胺二聚物
式 3



N-甲基丙烯酰胺-1,3-丙二醇缔合物
式 4

基取代，因而不能同 1, 3-丙二醇形成类似于式 2、4 的缔合物，这样 N, N-二甲基丙烯酰胺的双键活性就不受添加的 PVA 或 1, 3-丙二醇的影响。其聚合速度也不发生变化（表 1）。

(2) 体系粘度变化的测定 在模拟聚合反应的温度(40℃)条件下,比较了 AM 浓度

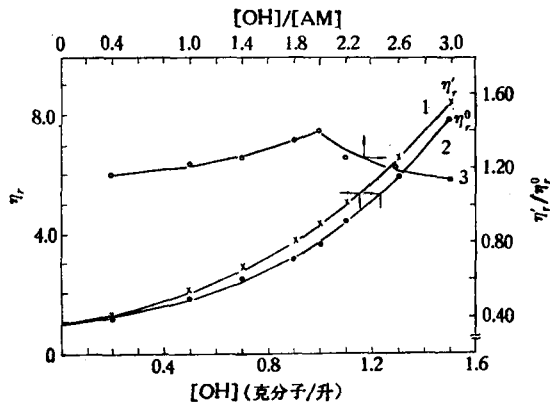
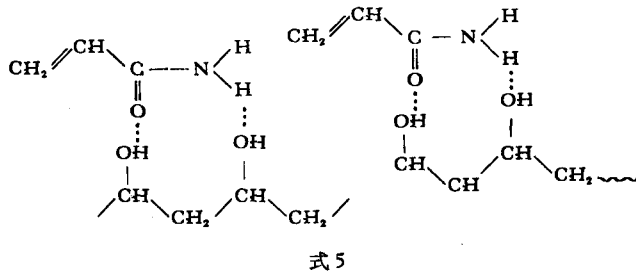


图 6 AM-PVA 缔合物的形成同溶液粘度的关系(40℃)

恒定为 0.5mol/l 时不同 PVA 浓度溶液的相对 η_r' 和没有 AM 的 PVA 溶液相对粘度 η_r^0 , 结果(图 6)表明, 随着 PVA 浓度的提高, η_r^0 和 η_r' 都有了明显的提高, 并且 η_r' 比 η_r^0 的提高更为显著。但当以 η_r' 和 η_r^0 的比值 (η_r'/η_r^0) 对体系中添加的 PVA 羟基量和 AM 量的比值 ($[\text{OH}]/[\text{AM}]$) 作图时则发现 η_r'/η_r^0 随 $[\text{OH}]/[\text{AM}]$ 的增加呈“山”型变化, 并在 $[\text{OH}]/[\text{AM}] = 2.0$ 时出现 η_r'/η_r^0 的最大值。这看来是由于在 AM 浓度保持不变的情况下, 随着 PVA 浓度的增加, 所形成的 AM-PVA 缔合物浓度也增大, 鉴于 PVA 浓度增大和 PVA-AM 缔合物形成二个因素对溶液粘度的贡献, 所以表现为 η_r' 比 η_r^0 有更大的增长。又由于所形成的 AM-PVA 缔合



物, 具有比 PVA 更大的粘度, 因此随 PVA 浓度的提高, $[\text{OH}]/[\text{AM}]$ 增加, η_r'/η_r^0 也增加。当 $[\text{OH}]/[\text{AM}] = 2.0$ 时, 所有的 AM 分子都同 PVA 分子缔合, 此时的 AM-PVA 缔合物浓度大, 表现为 η_r'/η_r^0 也大。当 PVA 浓度继续增加时, 虽然由于 PVA 大分子对粘度的贡献, η_r' 和 η_r^0 仍然都继续增加, 此时已没有更多的 AM-PVA 缔合物生成, AM-PVA 缔合物浓度下降, 所以 η_r' 和 η_r^0 的差别减小, η_r'/η_r^0 反趋下降。由此表明了 AM-PVA 缔合物的形成所产生的粘度效应。

致谢: 本工作承王葆仁教授指导, 质谱测试由科学院感光化学研究所康致泉同志协助, 在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] 习复、王身国、李执芬, 高分子通讯, 1982, (6), 451.
- [2] 林贞男、中野千世子、山本卓彦, 高分子化学, 1964, 21, 300; 1965, 22, 358.
- [3] Mino, G., Kaizerman, S. and Rasmussen, J., *J. Polym. Sci.*, 1959, 38(134), 393.
- [4] Yoshito Ikada, Yasuko Nishizaki and Iohiro Sakurada, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1974, 12, 1829.
- [5] Трахмейберг, С. И. и Коволок, Е. К., *ЖПХ*, 1975, 48(1), 182.
- [6] U. S. Pat. 3,505,303, 1970.
- [7] Japan Kokai, 74-130, 994, 1974.
- [8] Chapiro, A. and Dulieu, J., *Eur. Polym. J.*, 1977, 13, 563.
- [9] 顾明初, 高分子通讯, 1981, (6), 472.
- [10] Stempel, Jr. G. H., Cross, R. P. and Mariella, R. P., *Amer. Chem. Soc.*, 1950, 72, 2299.
- [11] Комон, М. М., Соколова, Т. А., Савичкая, М. Н. и Киселева, Т. М., *ЖОХ*, 1957, 27 (8), 2239.
- [12] 洪山海编著, “光谱解析法在有机化学中的应用”, 科学出版社, 1980, p. 40.

THE STUDY OF THE EFFECT OF PVE ON POLYMERIZATION OF N-SUBSTITUTED ACRYLAMIDE AND INTERACTION BETWEEN THEM

Wang Shenguo, Xi Fu and Li Zhifen

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

Based on the results of earlier work, the effect of PVA on polymerization of N-substituted acrylamide has been studied. It was found that the rate of polymerization of N-methylacrylamide decreased proportionally with the amount of PVA added in the system of polymerization. And there was no effect of PVA on polymerization of N, N-dimethylacrylamide. The interaction between N-methylacrylamide and 1,3-propanediol as a model of PVA has been investigated by means of (Chemical Ionization) Mass Spectrometry. It showed a complex formation between them. The change of viscosity of PVA solution in presence of acrylamide gives further evidences. The mechanism of complex formation was discussed.