

研究简报

氧化还原引发体系的丙烯酰胺聚合动力学研究*

刁复 王身国 李执芬

(中国科学院化学研究所)

Suen^[1] 等采用氯酸盐-亚硫酸盐氧化还原引发体系在不同的 pH 条件下进行丙烯酰胺溶液聚合, 结果表明, 起始聚合速度与 $([\text{ClO}_3^-][\text{H}_2\text{SO}_3])^{1/2}$ 成正比, 井本^[2]用 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 为引发剂研究了 pH 对丙烯酰胺聚合的影响, 认为 pH 在 3—8 范围内, 起始聚合速度几乎不受 pH 影响, 当 pH 达到 9 以上时, 则急剧下降. 我们采用过硫酸盐-亚硫酸盐、过硫酸盐-亚硫酸氢盐氧化还原引发体系, 研究了 pH 对聚合反应速度的影响, 观察到某些新的结果, 并进行了初步的阐述与讨论.

实验部分

将已称重的单体溶于 150ml 蒸馏水中, 用 H_2SO_4 或 NaOH 水溶液调节 pH 值, 倾入反应瓶中, 通 N_2 , 升温至 $40 \pm 0.1^\circ\text{C}$, 继续恒温 20 分钟, 依次加入引发剂的氧化剂溶液及还原剂溶液(在某些情况下, 加入引发剂后, pH 值发生变化, 需另行校正). 一俟引发剂加完, 即开始计算反应时间, 并定时迅速吸取待分析样品, 每次约 1ml. 将样品迅速加入 5ml 终止剂溶液(0.94g NaOH 和 20g 乙酸钠溶于 1l 水中)的碘量瓶中, 用溴化钾-溴酸钾法分析样品中单体残留量, 并计算转化率.

结果与讨论

1. 引发剂浓度对聚合反应速度的影响

固定聚合体系的 pH 值为 4, 不同浓度的引发剂聚合情况如图 1 所示. 其起始聚合速度 R_p 与引发剂浓度的 0.56 次方成正比.

2. 聚合体系的 pH 值对聚合速度的影响

采用四组引发体系进行了比较, 其中 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-Na}_2\text{SO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-Na}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-NaHSO}_3$ 等三组在不同的 pH 条件下的聚合转化率及聚合起始速度与 pH 之间的关系分别示于图 4—6.

实验结果表明, 对于前二组即 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-Na}_2\text{SO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-Na}_2\text{SO}_3$ 氧化还原体系均在 $\text{pH} \sim 3$ 时起始聚合速度出现峰值, 而对于 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-NaHSO}_3$ 引发体系, 峰值移至 $\text{pH} \sim 6.7$ 处, 并且呈现峰值现象更为显著. 类似的实验结果文献中未见报导.

* 1980年4月18日收到.

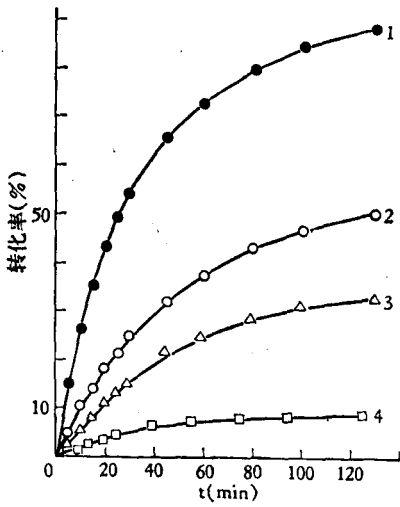


图 1 不同引发剂浓度下转化率与聚合时间的关系

1. $[K_2S_2O_8] = [Na_2SO_3] = 17.98 \times 10^{-3}$ mol/l; 2. 为体系 1 的 1/4; 3. 为体系 1 的 1/20; 4. 为体系 1 的 1/80

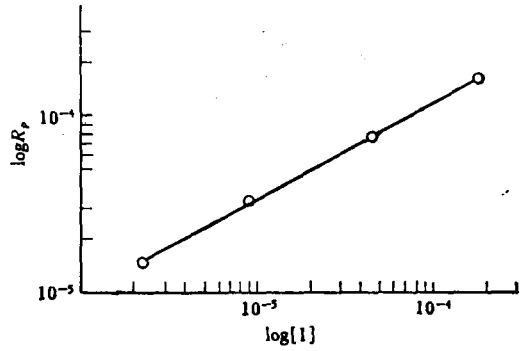


图 2 起始聚合速度 R_p 与引发剂浓度的关系

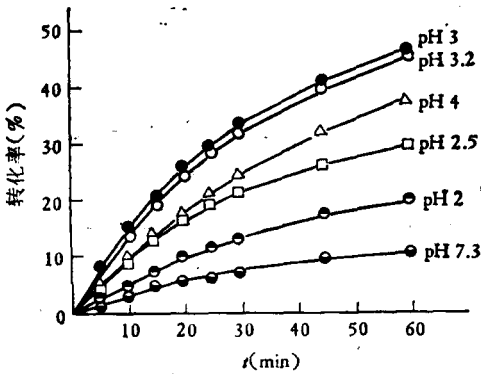


图 3 $K_2S_2O_8-Na_2SO_3$ 引发体系聚合转化率与时间的关系

$[K_2S_2O_8] = [Na_2SO_3] = 4.60 \times 10^{-3}$ mol/l; $[M]_0 = 0.386$ mol/l; $40 \pm 0.1^\circ C$

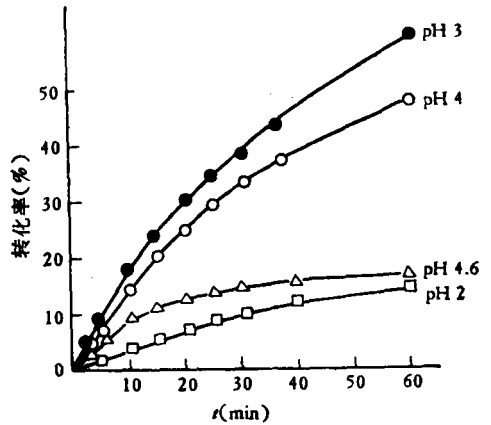


图 4 $(NH_4)_2S_2O_8-Na_2SO_3$ 引发体系聚合转化率与时间的关系

$[(NH_4)_2S_2O_8] = [Na_2SO_3] = 4.60 \times 10^{-3}$ mol/l; $[M]_0 = 0.386$ mol/l; $40 \pm 0.1^\circ C$

Suen 采用 $KClO_3-Na_2SO_3$ 引发体系, 在 pH 为 1—4 的范围内观察到起始聚合速度随体系 pH 值增大而减小, 并引用 Thomas^[3] 关于氯酸盐-亚硫酸盐氧化还原引发体系的丙烯酸聚合研究的结果, 即假定聚合速度是由 $[ClO_3^-][H_2SO_3]$ 的浓度乘积而不是 $[ClO_3^-][SO_3^{2-}]$ 所决定, 并据此对实验结果进行了解释, 显然上述假定难以解释我们的实验结果. 例如在 $K_2S_2O_8-NaHSO_3$ 引发体系中, 当介质为中性时, $[H_2SO_3]$ 的浓度极小, 同时也难以解释峰的出现.

Chapiro^[4] 等曾研究了丙烯酸在不同溶剂介质中单体分子通过氢键形成缔合的不同情况, 证明若溶剂体系有利于丙烯酸单体形成链状缔合体则采用此溶剂的单体溶液的粘

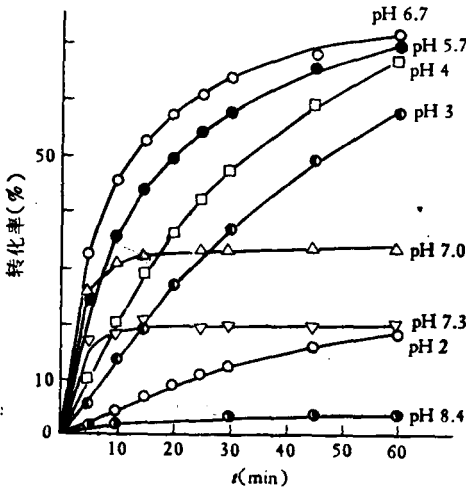


图5 $K_2S_2O_8$ - $NaHSO_3$ 引发体系转化率与时间的关系
 $[K_2S_2O_8] = [NaHSO_3] = 4.60 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$;
 $[M]_0 = 0.386 \text{ mol/l}$; $40 \pm 0.1^\circ\text{C}$

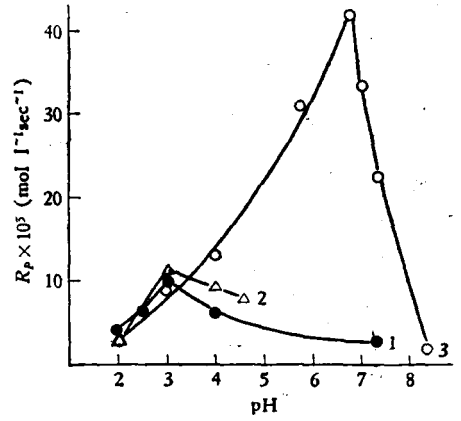


图6 起始聚合速度与体系 pH 之间的关系
 1. $K_2S_2O_8$ - Na_2SO_3 引发体系; 2. $(NH_4)_2S_2O_8$ - Na_2SO_3 引发体系; 3. $K_2S_2O_8$ - $NaHSO_3$ 引发体系

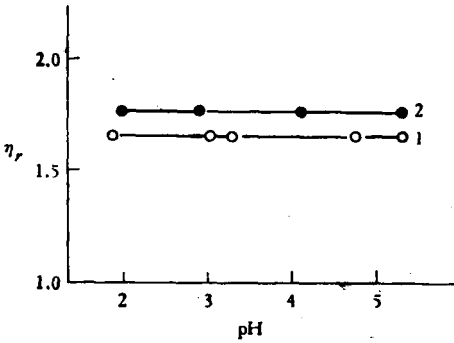


图7 不同 pH 条件下, 单体水溶液
 粘度变化情况 $[M] = 4.14 \text{ mol/l}$
 1. 25°C ; 2. 40°C

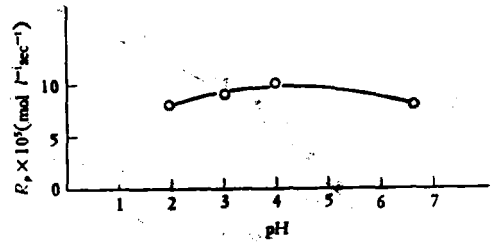


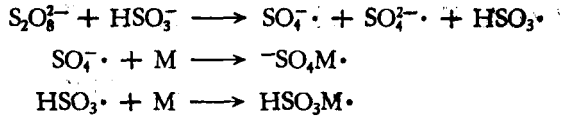
图8 引发剂为 $K_2S_2O_8$ 时, 起始聚合速度与 pH 的关系
 $[K_2S_2O_8] = 5.62 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$;
 $[M]_0 = 0.59 \text{ mol/l}$; $40 \pm 0.1^\circ\text{C}$

度明显提高, 并使聚合反应的速度加快。鉴于丙烯酰胺单体亦有可能形成单体之间的氢键, 故测定了在不同 pH 条件下丙烯酰胺水溶液的粘度变化情况(图7)。结果表明, 即使单体间有某种缔合存在, 但在所研究的范围内 pH 改变对其影响甚微。此外, 也测定了同一分子量的聚丙烯酰胺水溶液在不同 pH 条件下的粘度变化, 结果反映出聚丙烯酰胺的分子形态在不同 pH 条件下并无显著的差别。因此可以认为聚合速度的峰值出现, 与丙烯酰胺单体的缔合情况或聚合物在溶液中的形态无关。主要是由引发体系本身所决定。

如采用单一的过硫酸钾引发剂, 则在不同的 pH 条件下的实验结果(图8)表明 pH 在 2-7 范围内变化对其起始聚合速度无明显影响, 与井本^[4]的结果基本一致。

基于以上分析, 初步认为过硫酸盐-亚硫酸盐或过硫酸盐-亚硫酸氢盐氧化还原引发体系, 与 $KClO_3$ - Na_2SO_3 体系不同, 聚合速度除取决于 $S_2O_8^{2-}$ 离子浓度外, 还取决于 HSO_3^-

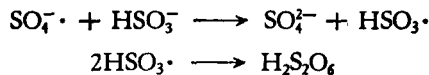
的浓度, 而不取决于 H_2SO_3 浓度, 还原剂主要以 HSO_3^- 形式参与反应. 根据 Berry 和 Peterson^[5] 对 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8-\text{NaHSO}_3$ 引发体系的氧化还原反应的假设, 引发反应主要以下列方式进行:



当 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8-\text{NaHSO}_3$ 引发体系在中性的水溶液中离解时, 似应产生最高浓度的 HSO_3^- 离子, 故 $\text{pH} \sim 7$ 时, 聚合速度出现最高值, 随着介质 pH 值变小, 即 H^+ 离子浓度增加, HSO_3^- 离子水解反应的程度也逐渐加强, 而当 pH 增加使介质呈碱性时 HSO_3^- 则进一步电离为 SO_3^- , 两种情况均使 HSO_3^- 离子浓度下降, 而造成聚合速度逐渐降低.

$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8-\text{Na}_2\text{SO}_3$ 与 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8-\text{Na}_2\text{SO}_3$ 引发体系的结果基本一致, 均在 $\text{pH} \sim 3$ 时出现峰值, 表明 pH 从 7 逐渐减小时, SO_3^- 离子水解反应的程度逐渐加强, 致使 H_2SO_3 浓度增加, 当 $\text{pH} \sim 3$ 时, $[\text{HSO}_3^-]$ 达到最高值, 聚合速度出现峰值. 尔后由于 HSO_3^- 水解反应逐渐加强, 降低了 HSO_3^- 的浓度, 聚合速度因而也随之下降.

按 Berry 和 Peterson 的假设, 聚合速度似应和 $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^{1/2}[\text{HSO}_3^-]^{1/2}$ 成正比, 而我们的结果是与 $[\text{I}]^{0.56}$ 成正比, 可能是由于引发剂的氧化还原反应存在以下副反应^[6]或其它副反应^[7, 8]的缘故.



致谢 本工作承王葆仁教授关怀与指导, 深表感谢.

参 考 文 献

- [1] Suen, T. J., *J. Poly. Sci.*, **31**, 481(1958).
- [2] 井本 稔, 高分子化学, **16**, 324(1959).
- [3] Thomas, W. M., Gleason, E. H., Mino, G., *J. Poly. Sci.*, **24**, 43(1957).
- [4] Chapiro, A., Dulieu, J., *Eur. Polym. J.*, **13**, 563(1977).
- [5] Berry, K. L., Peterson, J. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5195(1951).
- [6] 片山将道, 大越敏夫, 高分子化学, **13**, 6(1956).
- [7] Peebles, L. H., *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 113(1973).
- [8] Blackley, D. C., "Emulsion Polymerisation", Applied Science Pub. (1975), p. 211.

KINETIC STUDIES OF SOLUTION POLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE WITH REDOX INITIATOR SYSTEMS

Xi Fu, Wang Shenguo, Li Zhifen

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The Kinetics of solution polymerization of acrylamide with $K_2S_2O_8$ - Na_2SO_3 , $(NH_4)_2S_2O_8$ - Na_2SO_3 , and $K_2S_2O_8$ - $NaHSO_3$ redox initiator systems were studied. It was found that the initial polymerization rates were influenced enormously by the pH values of the solution and the maximum values of the rates of polymerization initiated by $K_2S_2O_8$ - Na_2SO_3 , and $K_2S_2O_8$ - $NaHSO_3$ appeared at pH-3 or pH-6.7 respectively. It was believed that the HSO_3^- ion must be the main form of the reducing agent used in the above-mentioned redox initiator systems that takes part in the reaction.