

研究简报

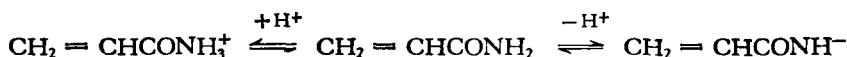
在丙烯酰胺聚合反应中聚苯乙烯磺酸效应的研究*

王身国 习复 李执芬

(中国科学院化学研究所)

在聚合体系中添加具有一定结构的高分子化合物作模板,并利用此模板高分子与单体分子间存在的某种相互作用使单体分子按一定的排列进行聚合,这是所谓“模板聚合”的最初尝试。近年来,模板聚合已成为一类新的聚合方法。利用模板大分子对其周围单体分子反应过程和生成物结构、分子量的影响,有些研究者已由此成功地实现了对新生成物分子量和空间构型的控制^[1],从而为实现高分子设计开创了新的途径^[2]。

在4-乙烯吡啶的聚合体系中添加聚苯乙烯磺酸,利用两者酸碱基团之间相互作用,使乙烯吡啶单体在聚苯乙烯磺酸分子上作化学计量的有规排列并聚合,且4-乙烯吡啶的聚合速度也得以大大提高的工作已有报道^[3,4]。基于丙烯酰胺(以下简称为AM)的酰胺基在不同的酸碱性条件下会呈现不同的行为,即在酸性条件下会质子化:



因此本工作就以聚苯乙烯磺酸(以下简称 PSSA)为大分子“模板”,研究 PSSA 对 AM 聚合反应的影响,并进行初步探讨。

聚合体系以水为溶剂。基于 PSSA 呈酸性,且反应体系的 pH 值对 AM 聚合速度有较大的影响^[5],故本研究的所有反应均用 H_2SO_4 调节到 $\text{pH} = 1$ 下进行,并以 H_2O_2 作引发剂。

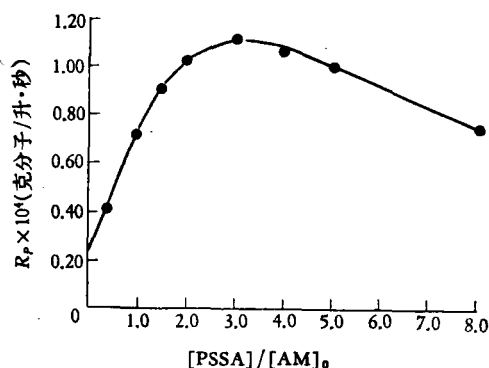


图1 可溶性 PSSA 用量对 AM 聚合反应速度的影响 90℃, $\text{pH} = 1.0$, $[\text{AM}]_0 = 0.406$ 克分子/升。

($\text{pH} = 1$), AM 呈弱碱性^[6],它与 PSSA 之间为弱碱强酸反应,因此只有在过量的 PSSA

1. 均相大分子场效应

(1) 可溶性 PSSA 的影响 在 AM 起始浓度相同的条件下测定添加不同量可溶性 PSSA (化学所四室制,分子量 111,000,磺酸基含量 5 毫克当量/克干树脂)时的聚合反应速度,得图 1 结果。由图可见:随着 PSSA 用量增加,AM 的聚合速度也增快,并且在 $[\text{PSSA}]:[\text{AM}] = 3:1$ 时出现最大值。由此表明 PSSA 对 AM 的聚合反应具有促进作用。我们认为:由于在反应的 pH 条件下

* 本刊于 1980 年 4 月 18 日收到。

存在下才利于 AM 向质子化方向转化;又由于 PSSA 的磺化不完全($\sim 90\%$),其中未被磺化的苯乙烯片段对 PSSA 同 AM 的作用不利,因此也只有在 PSSA 大大过量的条件下才能使 AM 全部作用,从而最终表现为在 $[PSSA]:[AM] = 3:1$ 时 AM 的聚合速度最快,形成与文献[7]报道的“在[强酸性大分子“模板”]:[强碱性单体] = 1:1 时出现最高反应速度”的结果有异。然而在 PSSA 的浓度超过一定范围后,反应速度都转而变慢。

(2) 单体浓度的影响 在可溶性 PSSA 用量相同的条件(磺酸基浓度 0.160 克当量/升)下测定不同 AM 起始浓度的 AM 聚合速度,然后比较在一定起始浓度下添加 PSSA 与不加 PSSA 的聚合反应速度比值(R_p'/R_p^0)结果表明随着 AM 浓度的提高,添加 PSSA 大分子效应增大,且此效应同 AM 浓度呈线性关系。

(3) 聚合温度的影响 在相同 AM 起始浓度(0.406 克分子/升)和可溶性 PSSA 用量(磺酸基添加量 0.160 克当量/升)下,于 80、90 和 99°C 进行聚合反应,得图 2 的聚合反应动力学曲线。将由各曲线所得的聚合反应速度对反应温度的倒数作图,再根据 Arrhenius 方程式 $k = Ae^{-\Delta E/RT}$ 求得在添加可溶性 PSSA 与不加 PSSA 大分子时 AM 聚合反应表现活化能分别为:

$$\Delta E_{\text{加PSSA}} = 9.8 \text{ 千卡/克分子}$$

$$\Delta E_{\text{无PSSA}} = 12.3 \text{ 千卡/克分子}$$

由此说明:添加了 PSSA,使 AM 的聚合反应活化能降低,所以聚合反应速度得到提高。

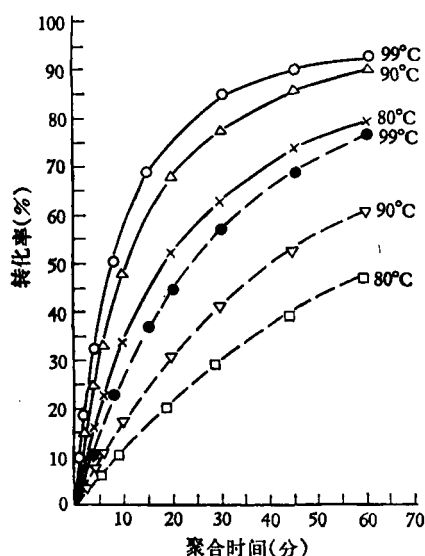


图2 温度对 AM 聚合反应动力学的影响

$[AM]_0 = 0.406$ (克分子/升);

— $[PSSA] = 0.160$ (克分子/升);

— $[PSSA] = 0$

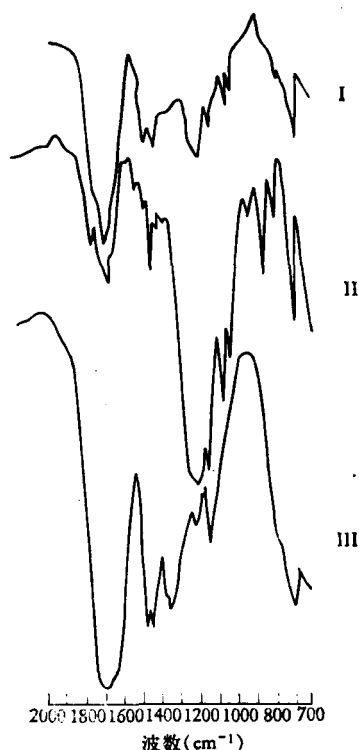


图3 聚合产物的红外光谱检测

I. 经甲醇纯化的 PAM 产物;

II. 水溶性 PSSA;

III. 纯 PAM

(4) 对分子量的影响 为研究 PSSA 大分子对产物聚丙烯酰胺 (PAM) 分子量的影响, 将反应液用甲醇沉淀, 析出 PAM, 接着用甲醇连续抽提 30 小时, 利用可溶性 PSSA 在甲醇中能良好溶解的性能除去游离的 PSSA, 以纯化 PAM 产物, 最后真空干燥。但在用红外光谱对此纯化产物进行检测时, 发现在波数 1200cm^{-1} 处有明显的磺酸基吸收峰(图 3, I), 且胺基的吸收峰也发生了位移, 由此说明已有部分 PSSA 与 PAM 以某种形式结合, 使两者不能分离, 这样使 PAM 的分子量无法测准, 也无法比较添加 PSSA 对 PAM 分子量的影响。但此结果却从另一方面证明了“模板”作用的存在。我们认为: 这是由于在 PSSA 存在下, 基于磺酸基与酰胺基之间存在的相互作用, 使在 PSSA 周围 AM

浓度提高, 并相对呈较为有利于聚合的排列, 从而降低聚合反应活化能, 使聚合速度得到提高。

2. 非均相的大分子效应——添加不溶性 PSSA 的影响

在 AM 聚合体系中添加不溶性 PSSA (强酸 1 号离子交换树脂, 磺酸基含量 2.2 毫克当量/克湿树脂), 得图 4 聚合动力学曲线。由图表明: 添加不溶性 PSSA 大分子对 AM 聚合反应仍有促进作用, 但与添加可溶性 PSSA 的效应相比, 则大大减弱。在磺酸基的添加量都为 0.160 克当量/升时, $(R_{P\text{加PSSA}}/R_{P\text{无PSSA}}) \times 100\%$ 值从 271% 降到 5%, 即使添加不溶性 PSSA 量增加到 0.320 克当量/升, R'_p/R_p^0 值亦只提高到 72%。我们认为这是由于不溶性 PSSA 上的磺酸基与 AM 之间为非均相反应, 只有暴露在表面(即界面)的磺酸基才能起作用, 而在内部的相当部分的磺酸基不能充分发挥作用, 因此效应减弱。只有大大增加“模板”大分子的用量, 才能使效应提高。

3. 聚丙烯酰胺自身的影响

在 AM 聚合反应中添加 PAM, 结果表明 PAM 对 AM 的聚合反应速度几乎没有影响, 由此说明 PAM 在 AM 的聚合中, 没有聚丙烯酸对丙烯酸聚合的那种大分子效应^[8,9]。因此在研究其它大分子对 AM 聚合速度的影响时, 可以不考虑反应所生成的 PAM 大分子自身的影响, 从而也更进一步说明了 PSSA 在 AM 聚合反应中的大分子场效应。

鉴于 PSSA 与 PAM 之间作用较强, 两者分离困难, 因此有关 PSSA 大分子对 PAM 分子量、分子量分布和构型等的影响尚待进一步研究。

致谢 本工作承王葆仁教授热情指导; 英新芳同志协助红外分析, 在此一并致谢。

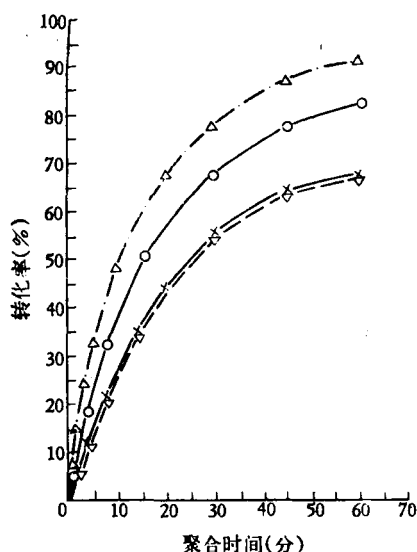


图 4 均相与非均相 PSSA 大分子效应的比较
 90°C , $[\text{AM}]_0 = 0.406$ (克分子/升); ∇ 参照实验, $[\text{PSSA}] = 0$; $\times$ 0.160 (克当量/升)不溶性 PSSA; $\circ$ 0.320 (克当量/升)不溶性 PSSA; $\triangle$ 0.160 (克当量/升)可溶性 PSSA

参 考 文 献

- [1] 竹本喜一, «高分子の分子设计», 高分子学会编, 培风馆, 1972年.
- [2] 木下雅悦, 高分子, **21**(6), 292(1972).
- [3] Kabanov, V. A., Aliev, K. V., Kargina, O. V., Patrikeeva, T. I., Kargin, V. A., *J. Polym. Sci.*, **C16**, 1079(1967).
- [4] Kargina, O. V., Kabanov, V. A., Kargin, V. A., *ibid.*, **C22**, 339(1968).
- [5] 习复, 王身国, 李执芬, “氧化还原引发体系的丙烯酰胺聚合动力学研究”(高分子通讯即将发表).
- [6] 井本 稔, 高分子化学, **16**, 324(1959).
- [7] Bamford, C. H., Shiki, Z., *Polymer*, **9**(11), 595(1968).
- [8] Chapiro, A., Dulieu, J., *Europ. Polym. J.*, **13**(7), 563(1977).
- [9] Chapiro, A., Goldfeld-Freilich, D., Perichon, J., *ibid.*, **11**(7), 515(1975).

THE EFFECT OF POLYSTYRENE SULFONIC ACID ON THE POLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE

Wang Shenguo, Xi Fu, Li Zhifen

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

The effect of presence of polystyrene sulfonic acid on the polymerization of acrylamide have been studied. It was found that the rates of initial polymerization of acrylamide greatly increased with increasing of concentration of polystyrene sulfonic acid, and the maximum value was obtained when $[PSSA]:[AM] = 3:1$. The energy of activation of the polymerization was determined. It was found that the energy of activation decreased from 12.3 kcal/mole to 9.8 kcal/mole due to the presence of matrix polystyrene sulfonic acid. When the insoluble polystyrene sulfonic acid was used as matrix instead of soluble one the effect was considerably decreased.