

研究简报

腐植酸对丙烯酰胺溶液聚合的影响*

宋 绮 郑 平

(中国科学院化学研究所, 北京)

关键词 腐植酸、阻聚作用、滞聚作用、自由基聚合

六十年代以来,苏联发表了一系列文献^[1-6],涉及乙烯基单体与腐植酸聚合制造土壤改良剂和钻井泥浆处理剂,但就一些基本问题未见阐述,诸如:(1)腐植酸中的多官能及含有的自由基对烯类单体自由基聚合的影响;(2)腐植酸与单体的接枝效率及腐植酸与单体接枝聚合机理;(3)接枝共聚物与共混物在性能上的差异。本文针对上述第一个问题进行了研究。采用膨胀计法研究了在不同类型煤炭腐植酸存在下,过硫酸钾引发丙烯酰胺溶液的聚合反应动力学。

1. 原料及实验条件

丙烯酰胺:化学纯,天津市化学试剂一厂。腐植酸:本实验室提纯及表征,见文献[10]。表征数据见表1。

表1 腐植酸表征数据

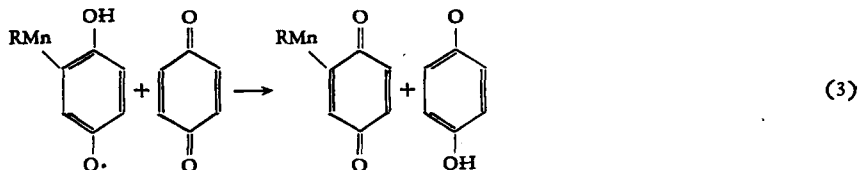
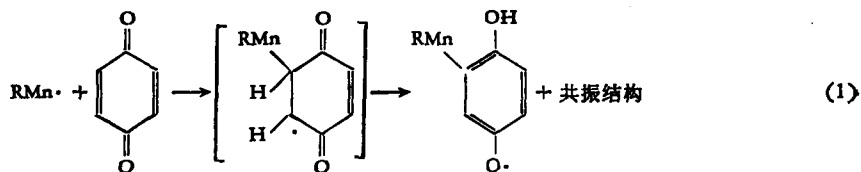
名 称	元素分析(%)						功能基含量 (meq./g)				自由基 (spin/g)
	灰分	C	H	O	N	S	羧基	酚羟基	总羧基	酮基	
巩县黄腐酸	1.02	55.23	2.32	38.35	0.75	2.15	7.96/7.50	1.43	6.10	2.40	2.5×10^{16}
延庆腐植酸	0.95	61.82	5.15		1.89	1.10	2.90	1.70	1.80	0.80	4.2×10^{17}
导甸腐植酸		54.86	3.60		1.07	0.84	3.90	1.31	3.48		

在容量瓶中配制所需组分溶液,用稀硫酸及氢氧化钾调节 pH 值,在真空度低于 700 mmHg 下脱气 1 小时,转入膨胀计中,置于 $60 \pm 0.01^\circ\text{C}$ 恒温槽中进行动力学实验。

2. 腐植酸的阻聚作用

丙烯酰胺(简称 AAm)水溶液在引发剂 [I] 浓度、pH 值及单体浓度 [AAm] 一定时,不同黄腐酸(简称 FA)浓度 [FA] 对聚合反应的影响如图 1 所示。从图 1 可以看出,FA 的存在对 AAm 聚合有明显的影响,随 FA 浓度的增加,AAm 的聚合诱导期延长,聚合速率降低。腐植酸中存在酮基、酚基及自由基^[7]。酮、酚及自由基一般对烯类单体的自由基聚合具有阻聚或滞聚作用^[9],Price 等^[8]研究了自由基聚合的阻聚和滞聚现象,提出了醌-氢醌阻聚(滞聚)机理:

* 中国科学院自然科学基金资助课题,1986年3月16日收到。



由此可见, FA 存在而导致 AAm 出现阻聚和滞聚现象源于 FA 中自由基、醌、酚基对于 KSO_4 及 AAm 增长链自由基的作用。

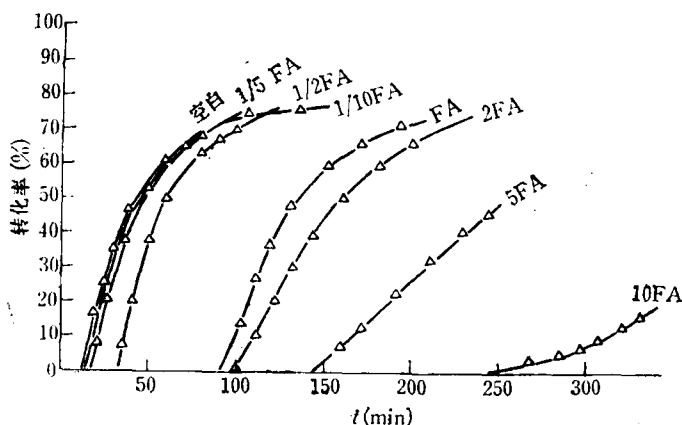
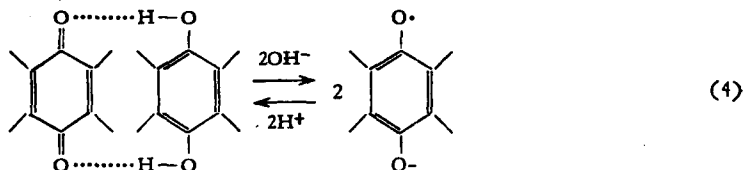


图1 不同 FA 浓度对丙烯酰胺溶液聚合的影响 pH = 7.0

聚合的结果, AAm 在 $\text{pH} = 3-9$ 范围内聚合速率不受影响, 而表 2 结果表明体系 pH 增加导致聚合速率的逐渐降低。FA、AAm 体系中 pH 的影响与 Tollin 模型一致, 即 pH 值增加使平衡移动而增加自由基浓度, 从而阻聚和滞聚作用增强; FA 中的多官能团(如醌、酚基团)亦可能导致聚合速率降低。



增加引发剂浓度, 初级自由基浓度增加, 腐植酸自由基被捕获速率加快, 从而缩短 AAm 聚合诱导期。图 2 示结果证实了上述预想。

腐植酸中自由基浓度约为 $10^{16}-10^{18} \text{ spin/g}^{[12-13]}$, 且随体系的 pH 值增高而增加。Tollin 等^[14]为此提出腐植酸部分自由基产生模型见反应式(4)。在 $[\text{I}]$ 、 $[\text{FA}]$ 及 $[\text{AAm}]$ 浓度一定时, 改变体系 pH 值对于 AAm 聚合反应的影响见表 2。

显然, 体系 pH 值增加, AAm 聚合诱导期亦延长。据井本^[11]研究丙烯酰胺水溶液

表 2 pH 值对 AAm 聚合的影响*

pH 值	FA 成份含量 (g/ml)	诱导期 (min)	聚合速率 (%/min)
3.4	0	8	2.40
	1.6×10^{-4}	27	1.79
4.4	0	10	2.62
	1.6×10^{-4}	56	1.59
6.2	0	19	2.43
	1.6×10^{-4}	63	1.72
7.0	0	16	2.29
	1.6×10^{-4}	91	1.49
8.5	0	56	2.38
	1.6×10^{-4}	123	1.23
10.4	0	40	2.14
	1.6×10^{-4}	138	1.00

* $[AAm] = 4.7 \times 10^{-1}M$; $[K_2S_2O_8] = 1.2 \times 10^{-3}M$.

Ghosh^[15] 等人指出腐植酸与脲形成络合物能淬灭腐植酸中的自由基。实验中, 将 FA 与脲的混合溶液在较高温度反应一段时间后, 再加入 AAm 进行聚合, 结果发现诱导期缩短。温度高, 反应时间长有利于络合物的形成, 从而 FA 中自由基淬灭的越多, 诱导期越短, 聚合速率亦有不同程度的增加, 此与脲淬灭腐植酸自由基的结果是一致的。为腐植酸自由基对 AAm 聚合产生阻聚作用提供又一例证。

3. 腐植酸的滞聚作用

鉴于上述实验现象中显示的聚合速率的降低原因有: FA 存在延长诱导期而导致引发剂大量分解引起聚合速率降低或 FA 本身存在的功能基的滞聚作用, 我们将未含有 FA 仅含引发剂的溶液于 $35^\circ C$ 和 $40^\circ C$ 预加热一段时间后, 再加入 AAm 进行实验, 与同条件下存在 FA 的数据比较见表 3。显然 FA 存在引起聚合速率降低远大于引发剂消耗而导致的降

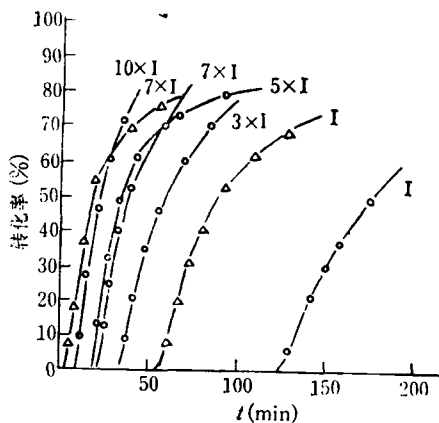


图 2 不同引发剂浓度对 AAm 聚合的影响

$[I] = 1.2 \times 10^{-3}M$ pH = 8.5

表 3 AAm 溶液预引发聚合速率*

pH 值	FA 含量 (g/ml)	预引发时间 (min)	聚合速率 (%/min)	诱导期 (min)
3.4	0	0	2.40	8
	0	30	2.48	19
	0	130	1.91	31
	0	180	1.95	25
	1.6×10^{-4}	0	1.79	27

* $T = 40^\circ C$ (预处理温度)。

低,即 FA 对 AAm 聚合确有滞聚作用,综述上述种种实验结果我们可以认为该作用源于腐植酸中存在的自由基及多种官能团的综合结果。

4. 腐植酸种类的影响

腐植酸的结构不尽相同,不同种类的三种煤炭腐植酸在同条件不同 pH 下进行实验,如表 4 示结果,显见对 AAm 的影响是不同的,但总的趋势一致,差别不是很悬殊。

表 4 不同腐植酸对 AAm 溶液聚合诱导期*

腐植酸	诱导期 (min)	pH			
		1.3	3.4	8.5	10.4
巩县黄腐酸		21	27	123	138
延庆腐植酸		10	28	109	42
寻甸腐植酸		8	27	134	85

* $[AAm] = 4.7 \times 10^{-1} M$ $[K_2S_2O_8] = 1.2 \times 10^{-3} M$.

参 考 文 献

- [1] Сатаев, И. К., Ахмедов, К. С., *USSR* 504791; *С. А.* 84, 165407.
- [2] Фолькович, С. И., Васильев, Е. В., Берлин, А. А., *USSR* 512746; *С. А.* 85, 32027.
- [3] Суворов, Б. В., Ажанпейсов, Р. Д., *USSR* 876653; *С. А.* 96, 86723.
- [4] Сафарова, С. А., Ахмедов, К. С., *Гуминовые Удобр.*, **1968**, 3, 266.
- [5] Сатаев, И. К., Мантрова, С. В., Ахмедов, К. С., *Коммун. ж.*, **1974**, 36(5), 987.
- [6] Мантрова, С. В., Сатаев, И. К., Ахмедов, К. С., *Узб. Хим. ж.*, **1974**, 4, 38.
- [7] Steelink, C., J., *Chem. Ed.*, **1963**, 40, 379; Steelink, C., Tollin, G., *Biochim. Biophys. Acta*, **1966**, 112, 377; **1962**, 59, 25; Steelink, C., Reid, T., Tollin, G., *Biochim. Biophys. Acta*, **1963**, 66, 444.
- [8] Price, C. C., Durham, P. A., *J. Am. chem. Soc.*, **1943**, 65, 757; Price, C. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1943**, 65, 2380.
- [9] Goldfinger, G., Yee, W., Gikbert, R. D., *Encycl. Polym. Sci. Techn.*, Vol. 7. p. 644—664.
- [10] 刘康德, 郑平, *燃料化学学报*, **1980**, 8(1), 1.
- [11] 井本 稔, *高分子化学*, **1958**, 16, 324.
- [12] Rex, R. W., *Nature*, **1960**, 188, 1185.
- [13] Schnitzer, M., Skinner, S. I. M., *Soil Sci.*, **1969**, 108, 383.
- [14] Steelink, C., Reid, T., Tollin, G., *J. Chem. Soc.*, **1969**, 85, 404.
- [15] Ghosh, S. K., Chakravorty, A. K., *Technology*, **1967**, 4, 71.

INFLUENCES OF COAL HUMIC ACIDS ON POLYMERIZATION OF ACRYLAMIDES

SONG Qi and ZHENG Ping

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

ABSTRACT

The polymerization of acrylamide in the presence of coal humic acids was studied with dilatometry, which was carried out in aqueous solution at 60°C with potassium-persulfate as sole initiator. Humic acids lengthen induction period and depress rate of polymerization. These influences are pH dependent. The effect is supposed to be concerned with stable free radical, quinone. phenol functional groups which exist in humic acids.

Key words Humic acid, Stable Free Radical, Inhibition, Retardation, Potassium-Persulfate Initiator