

丙烯酰胺与 N, N'-亚甲基双丙烯酰胺的共聚反应研究*

李金峰 孙以实 阮 竹

(清华大学化学工程系, 北京) (石油大学炼制系, 北京)

摘 要

本文利用凝胶模量测定法、气相色谱法和紫外光谱法对丙烯酰胺与 N, N'-亚甲基双丙烯酰胺水溶液共聚反应进行了研究, 证实了 N, N'-亚甲基双丙烯酰胺的反应活性明显大于丙烯酰胺的反应活性。用气相色谱法测得单体的竞聚率分别为 $r_{AM} = 0.117$, $r_{Bis} = 5.756$; 用紫外光谱法研究了聚合反应中氧化还原引发剂浓度和反应温度对聚合反应速率的影响, 得出共聚反应速率方程中, 氧化剂的方次为 0.66, 还原剂浓度的方次为 0.55, 并求出共聚反应表观活化能为 37.1 KJ/mol。

关键词 丙烯酰胺、N, N'-亚甲基双丙烯酰胺、共聚反应

丙烯酰胺 (AM) 是一种重要的功能性单体, 它与 N, N'-亚甲基双丙烯酰胺 (Bis) 共聚所得的聚合物在许多领域, 如医药、生物化工、石油开采、废水处理等方面有着极为广泛的应用^[1-4]。单体的浓度、单体和交联剂的配比以及聚合实施方法等都直接影响聚合物的网络结构和性能。对 AM 和 Bis 的水溶液共聚反应的研究, 文献上已有报道。但仅就两单体的相对活性问题, 就有两种完全相反的观点, 并都各自有实验数据作为其依据^[5-8]。本文旨在用多种手段对这一共聚反应的特征进行研究, 并对两单体的竞聚率、引发剂浓度对共聚反应速率的定量影响以及共聚反应表观活性能进行测定。

实 验 部 分

1. 原料

AM、TEMED、 $(NH_4)_2S_2O_8$ 、 $NaHSO_3$ 均为分析纯进口试剂, Bis 为国产化学纯试剂, 终止剂 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶醇氮氧自由基为国产试剂, 间苯二酚为国产分析纯试剂。

2. 实验

(1) 水凝胶模量的测定: 在试管中将一定配比的 AM 和 Bis 用无氧去离子水溶解, 在冰水浴中通氮 20 分钟以上, 然后加入总单体量 4.5% 的氧化还原引发剂 $(NH_4)_2S_2O_8$ -TEMED, 快速搅拌均匀; 聚合完成后, 将凝胶切成约 1 厘米高的圆柱形样块, 室温下用自制的凝胶模量测定仪 (见图 1) 测其模量。

* 1989年5月9日收到。

(2) 气相色谱法: 采用岛津 GC-7A 型气相色谱仪和 C-R3A 数据处理机。色谱条件: 5%SE-30 硅酮填充柱, 柱长 2 米, 担体 60—80 目, 检测器温度 170℃, 柱温 170℃, 汽化温度 250℃, N_2 流速 50ml/min, H_2 流速 38ml/min ($0.5\text{kg}/\text{cm}^2$), 空气流速 470ml/min ($0.5\text{kg}/\text{cm}^2$)。样品制备: 将一定配比的 AM 和 Bis 用无氧去离子水溶解后, 通氮 20 分钟以上, 取出 2ml 溶液, 并加入 0.5ml 10% 的内标 (间苯二酚) 溶液, 作为反应前的分析样; 剩余的溶液在室温下加入一定量的 $(NH_4)_2S_2O_8$ -NaHSO₃ 氧化还原引发剂, 在低转化率下加入终止剂终止反应。提取 2ml 此终止液, 加入 0.5ml 上述内标溶液, 作为反应后的分析样品。

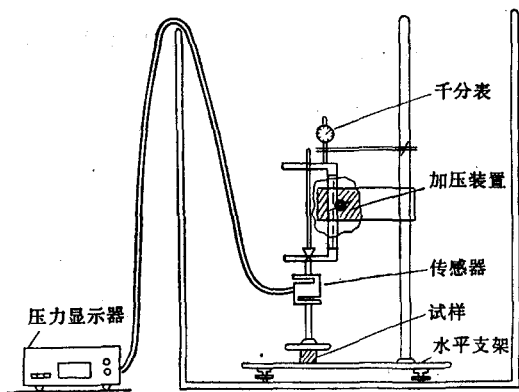


图1 凝胶模量测定仪

(3) 紫外光谱法: 将一定配比的 AM 和 Bis 用无氧去离子水溶解, 通氮 20 分钟以上, 加入总单体量 0.3% 的 $(NH_4)_2S_2O_8$ -NaHSO₃ 氧化还原引发剂, 并迅速倒入 1cm 厚的石英比色皿中, 上层用少许石蜡油覆盖, 放入恒温紫外仪中, 对反应进行监测。

结果和讨论

1. 凝胶模量的测定

在理想交联共聚反应中, 随着交联剂用量的逐渐加大, 聚合物的交联度也越来越大, 单位体积内的交联网络数也增多, 在这种情况下所得聚合物的机械强度和硬度会随交联剂用量增加而提高, 因而聚合物的模量应随交联剂的加大而提高; 不少共聚体系如 N-异丙基丙烯酰胺与 Bis 的共聚反应就属于这种情况^[10]。

但是, 在我们研究 AM 和 Bis 水溶液交联共聚反应时, 却意外地发现所得到的聚合物凝胶的模量并非完全符合上述推论, 聚合物的模量只是在一定的 Bis 浓度范围内符合交联剂浓度越高模量越大的情况, 而超过这一交联剂的浓度范围后, 模量反而随交联剂浓度的提高而降低, 如图 2 所示, 这一实验结果只能用交联剂 Bis 的活性明显大于单体 AM 的活性来解释。因为, 假如 AM 的活性大于或等于 Bis 的活性, 根据自由基共聚的共聚物组

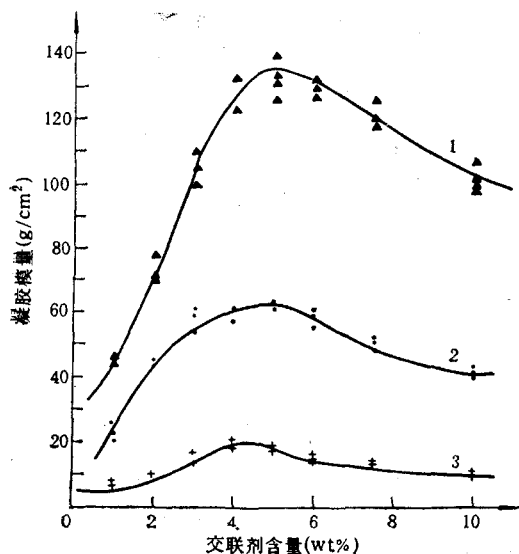


图2 凝胶模量与交联剂含量的关系曲线
(1: $T = 10$, 2: $T = 7.5$, 3: $T = 5$, $T = \text{AM} + \text{Bis}$,
 $\text{g}/100\text{ml}$; $C = \text{Bis}/(\text{AM} + \text{Bis}) \times 100\%$)

成, 如图 2 所示, 这一实验结果只能用交联剂 Bis 的活性明显大于单体 AM 的活性来解释。因为, 假如 AM 的活性大于或等于 Bis 的活性, 根据自由基共聚的共聚物组

成方程:

$$F_1 = \frac{r_1 f_1 + f_1 f_2}{r_1 f_1 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (1)$$

其中: 下标 1 表示 AM, 2 表示 Bis, 由于共聚反应体系中交联剂 Bis 的含量很低, 而单体 AM 的含量较高, 所以生成的聚合物是在以 AM 单元为主的链中分布着少量的交联剂单体单元的网络结构, 加强了聚合物的强度; 随着交联剂用量的加大, 聚合物的网络密度也就越来越高, 模量也随之提高, 在这种情况下, 不会出现模量随交联剂浓度的增加而出现最大值的情况。如果交联剂 Bis 的共聚活性明显大于 AM, 在 C 值很低的情况下, 仍可认为在共聚物中是少量的 Bis 单体单元分散在以 AM 单元为主的链中, 所以随着 C 值的增加, 聚合物凝胶的模量也随之加大。当投料单体中 Bis 的含量增加到一定值后, 开始生成的共聚物中 Bis 的含量高到这样一种程度从而形成交联密度较高溶胀程度较低的紧密凝胶, 此时凝胶的形成消耗了较多的 Bis, 而在随后形成的共聚物由于体系中 Bis 的含量明显下降因而交联密度也明显降低。因此, 反应最终所得到的凝胶是少量交联密度相当高的紧密凝胶分散在交联密度较低的凝胶中的不透明水凝胶, 而整个水凝胶的模量主要由后者决定, 所以在模量达到最高点后交联剂浓度如果再进一步增加, 得到的水凝胶是不透明的, 其模量也反而下降。

2. 气相色谱测定 AM 和 Bis 的竞聚率

在选定的色谱条件下, 利用内标法对标准已知浓度的混合样进行了测试, 做出了标准工作曲线, 如图 3 所示。工作曲线有较好的线性关系, 它们的线性相关系数均大于 0.99。

为了得到两种单体的竞聚率, 首先就必须得到低转化率下的单体组成和与之相应的

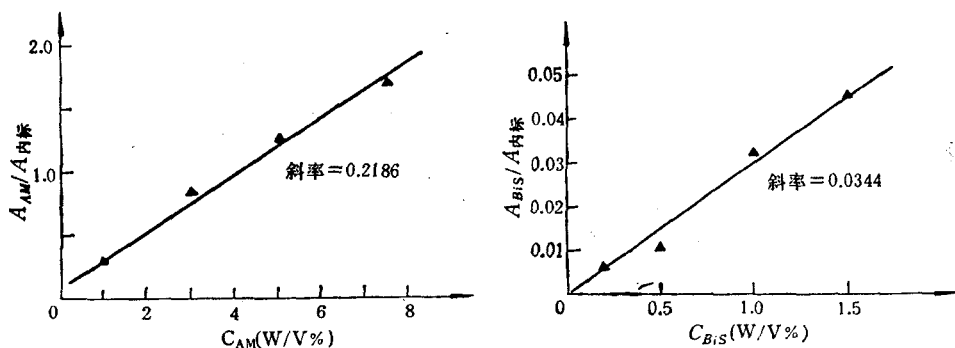


图 3 AM 和 Bis 的标准工作曲线 (内标量为 1%, W/V)

共聚物组成, 单体组成可近似认为是单体的投料比, 而共聚物组成可用低转化率下单体的消耗比来代替, 由此经过数学处理, 求得单体的竞聚率。用气相色谱法测得的反应前及低转化率终止后的单体组成和用 FR 法计算竞聚率的有关数据见表 1。

利用 FR 法计算竞聚率其结果如图 4 所示, 图中斜率为 AM 的竞聚率, 截距的负值为 Bis 的竞聚率, 它们分别为: $r_{AM} = 0.117$, $r_{Bis} = 5.756$ 。显然 $r_{AM} < r_{Bis}$, 即交联剂 Bis 的活性明显高于 AM 的活性。所以在 AM 与 Bis 的水溶液共聚合反应中, Bis 是活性单体, 这一点也与我们用模量方法研究时所得出的结论相同, 说明我们前面的推断是

正确的。

表 1 用气相色谱法测定的数据

序号	$[M_1]_0$ (mol/l)	$[M_2]_0$ (mol/l)	$[M_1]$ (mol/l)	$[M_2]$ (mol/l)	x	y
1	0.2815	0.0703	0.2554	0.0276	4.005	0.612
2	0.5630	0.0767	0.5304	0.0446	7.336	1.013
3	0.5630	0.0625	0.5013	0.0144	9.016	1.283
4	0.5628	0.0490	0.5079	0.0133	11.494	1.539
5	0.5630	0.0360	0.5198	0.0152	15.657	2.084

其中: $[M_1]_0$ 、 $[M_2]_0$ 、 $[M_1]$ 、 $[M_2]$ 分别为反应前及反应后 AM 和 Bis 的摩尔浓度, $x = [M_1]_0/[M_2]_0$, $y = d[M_1]/d[M_2] = ([M_1]_0 - [M_1])/([M_2]_0 - [M_2])$

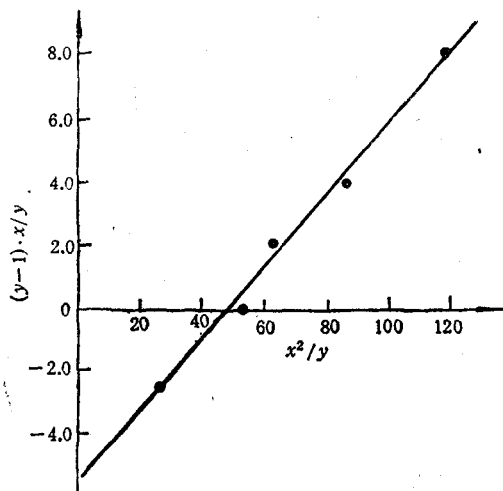


图 4 FR 法求解竞聚率

3. 紫外光谱法的研究

在前文中^[7], 我们曾用紫外光谱法研究了 AM-Bis 体系的水溶液共聚合, 但由于 AM 和 Bis 的结构中有极为相似的共轭结构, 因此未能用此方法求解两单体的竞聚率; 但通过一些合理的假设求解氧化还原引发剂浓度对聚合的影响及共聚反应的表现活化能仍是可行的。

(1) 氧化还原引发剂浓度对反应速率的影响: 根据共聚速率方程的 North 式:

$$R_p = \{R_i^{1/2} \cdot (r_1[M_1]^2 + 2[M_1][M_2] + r_2[M_2]^2)\} / \{(2k_t)^{1/2} \cdot (r_1[M_1]/k_{11} + r_2[M_2]/k_{22})\} \quad (2)$$

如果在固定的反应温度下, 以确定的单体投料比进行反应, 仅改变引发体系的氧化剂和还原剂的浓度 $[O]$ 、 $[R]$, 并测定反应进行到很低转化率下的反应速率 R_p , 这时可以近似地认为 $[M_1]$ 和 $[M_2]$ 基本上不发生变化, 因此 $R_p \propto R_i^{1/2}$ 。假设引发速率 R_i 可用 (3) 式表示:

$$R_i = 2fk_d[O]^m[R]^n \quad (3)$$

其中系数“2”表示一对氧化还原引发剂分子产生两个初级自由基, f 为引发效率, 则有:

$$R_p \propto [O]^{m/2}[R]^{n/2} \quad (4)$$

$$\lg R_p = K + \frac{m}{2} \lg [O] + \frac{n}{2} \lg [R] \quad (5)$$

在单体浓度恒定反应温度不变的情况下, 当用不同浓度的氧化剂或还原剂时, 转化率与反应时间的关系曲线见图 5、图 6。初始聚合速率与氧化还原引发剂浓度的关系见图 7 和图 8。

由图 7 和图 8 可以得到聚合反应初始反应速率与氧化剂和还原剂浓度的关系为:

$$R_p \propto [(NH_4)_2S_2O_8]^{0.66} \cdot [NaHSO_3]^{0.55} \quad (6)$$

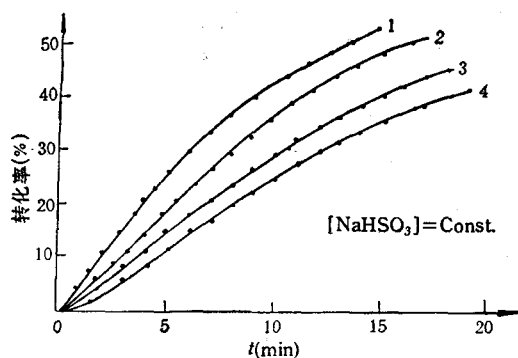


图 5 不同浓度氧化剂下的转化率与反应时间曲线
反应条件: $T = 4$; $C = 1$; 温度为 30°C
 $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ 分别为:
 1 = $7.0117 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$,
 2 = $5.4341 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$,
 3 = $3.5058 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$,
 4 = $1.9282 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$;

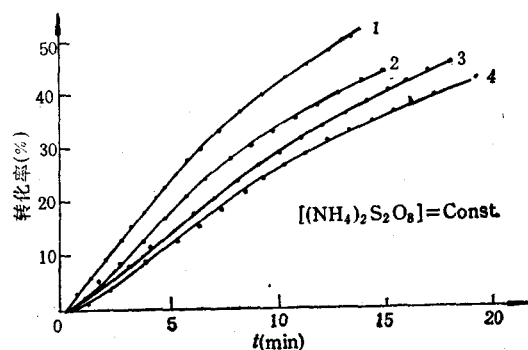


图 6 不同还原剂浓度下的转化率与反应时间曲线
反应条件同图 5. $[\text{NaHSO}_3]$ 分别为:
 1 = $1.6536 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$,
 2 = $1.3459 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$,
 3 = $8.8446 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$,
 4 = $4.9990 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$.

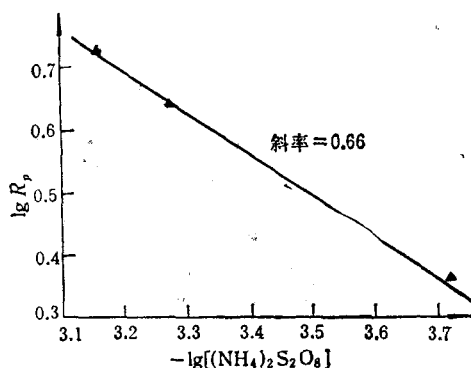


图 7 $\lg R_p$ 与 $\lg$ [氧化剂] 关系

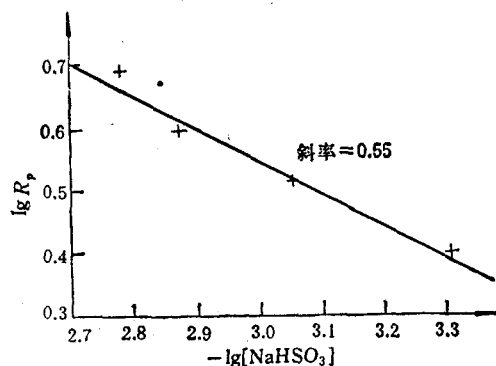


图 8 $\lg R_p$ 与 $\lg$ [还原剂] 关系

(2) 共聚表观活化能的计算: 共聚反应速率方程的 North 式 (2), 只适用于低转化率 ($<10\%$) 的共聚速率的计算, 且由于反应速率与单体浓度并不存在简单的正比关系, 所以一般不适用于测定共聚反应的表观活化能。但针对本共聚体系, 通过一系列合理的假设和简化, 方程 (2) 仍可用于估算共聚表观活化能 E 。

由于单体的竞聚率是两种增长速率常数的比, 且它们随温度的变化取决于增长活化能之差, 即 $d \ln r_i / dT = (E_{ii} - E_{ij}) / RT^2$, E_{ii} 、 E_{ij} 分别为 M_i 自由基与单体 M_i 和 M_j 加成的活化能。因为增长活化能一般都小于 41.8 kJ/mol , $(E_{ii} - E_{ij})$ 对于大部分单体对甚至小于 10 kJ/mol , 所以温度对竞聚率的影响较小, 可以忽略。在此前提下, 对于一个固定原料组成的共聚体系, 在固定转化率下, 共聚物组成和单体组成既使在两种不同温度下也应是相同的, 即: $[M_1]_{r_1} = [M_1]_{r_2}$, $[M_2]_{r_1} = [M_2]_{r_2}$ 。

假设 M_1 和 M_2 分别代表 AM 和 Bis, 在两种反应温度 T_1 和 T_2 时, 达到同一转化率 P 下的聚合速率分别为 R_{P_1} 、 R_{P_2} , 则由 (2), R_{P_1}/R_{P_2} 可表示为:

$$R_{P_1}/R_{P_2} = \left(\frac{R_{i_1}}{R_{i_2}} \cdot \frac{k_{t_2}}{k_{t_1}} \right)^{1/2} \cdot \frac{(k_{22})_{T_1}}{(k_{22})_{T_2}} \cdot \frac{\left[r_1/r_2 \cdot \left(\frac{k_{22}}{k_{11}} \right)_{T_1} + \frac{[M_2]_{T_1}}{[M_1]_{T_1}} \right]}{\left[r_1/r_2 \cdot \left(\frac{k_{22}}{k_{11}} \right)_{T_2} + \frac{[M_2]_{T_2}}{[M_1]_{T_2}} \right]} \quad (7)$$

由于 $r_1 = 0.117$, $r_2 = 5.756$, $[M_2]_0$ 很小, 所以在转化率为 30% 时, $[M_2]$ 比 $[M_2]_0$ 又减小很多 (见表 2), 此时 $[M_2] \approx 0$, 因而 $[M_2]/[M_1] \approx 0$, 所以 (7) 式可简化为:

表 2 $T = 4$, $C = 1$ 时的组成与转化率关系

转 化 率	0—10%	10—20%	20—30%	30—40%
f_2	4.64×10^{-3}	9.483×10^{-4}	6.352×10^{-5}	≈ 0
F_2	3.78×10^{-2}	8.03×10^{-3}	5.43×10^{-4}	

$$R_{P_1}/R_{P_2} = \left(\frac{R_{i_1}}{R_{i_2}} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{k_{t_2}}{k_{t_1}} \right)^{1/2} \cdot \frac{(k_{11})_{T_1}}{(k_{11})_{T_2}} \quad (8)$$

在保证氧化还原引发剂浓度不变时, $R_{i_1}/R_{i_2} = k_{d_1}/k_{d_2}$, 则:

$$\frac{R_{P_1}}{R_{P_2}} = \left(\frac{k_{d_1}}{k_{d_2}} \cdot \frac{k_{t_2}}{k_{t_1}} \right)^{1/2} \cdot \frac{(k_{11})_{T_1}}{(k_{11})_{T_2}} \quad (9)$$

应用 Arrhenius 公式, $k = A \cdot \exp(-E/RT)$ 代入化简得到:

$$\ln(R_{P_1}/R_{P_2}) = -\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (10)$$

其中:
$$E = \frac{1}{2} E_d + E_{11} - \frac{1}{2} E_t \quad (11)$$

所以, 利用式 (10) 如果测定了不同反应温度下的聚合速率, 就可通过作图法求出 E 值。

聚合反应在不同反应温度下的转化率与反应时间关系曲线如图 9 所示。可以看出, 聚合反应温度越高, 聚合反应速率越快。而且在此共聚反应中, 由于 $k_{22}/k_{11} = 1.62^{[11]}$, 所以

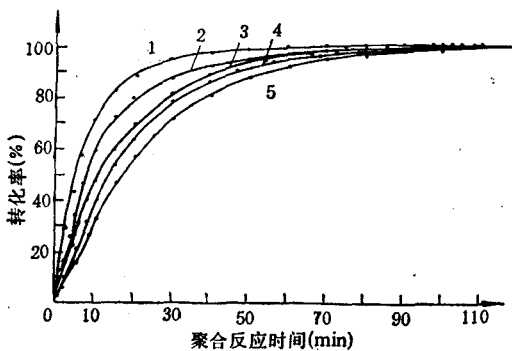


图 9 不同反应温度下转化率与反应时间关系曲线

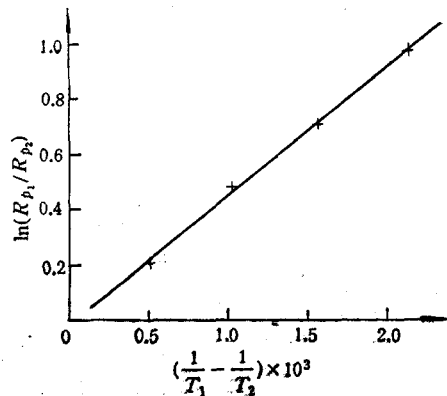


图 10 $\ln(R_{P_1}/R_{P_2})$ 与 $\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$ 的关系

$$\left(\frac{r_1}{r_2} \cdot \frac{k_{22}}{k_{11}}\right) = 0.117/5.756 \times 1.62 = 0.0329,$$

而在 30% 转化率下 $[M_2]/[M_1] \approx 0$ (见表 2), 所以公式 (8) 的简化过程是合理的, 此共聚反应的表现活化能可用 (10) 式来求解。

表 3 $P = 30\%$ 时不同温度下的聚合速率

$T(^{\circ}\text{C})$	25	30	35	40	45
R_p (转化率/分)	2.655	3.318	4.167	5.462	6.731

在转化率为 30%, 不同反应温度下的聚合速率见表 3 (此聚合速率实际上为曲线直线部分的斜率), 它们的对数关系曲线见图 10 所示, 图中斜率即为 $E/R = 4.458 \times 10^3$, 由此解出 $E = 3.71 \times 10^4 \text{ J/mol} = 37.1 \text{ KJ/mol}$ 。这一表现活化能值是符合氧化还原引发剂体系自由基聚合的活化能范围, 因此该聚合反应可以在低温条件下正常进行。

参 考 文 献

- [1] Larsson, P. O.; Ohlson, S. and Mosbach, K., *Nature*, **1976**, 263, 796.
- [2] Ohlson, S., Larsson, P. O. and Mosbach, K., *Biotech. and Bioeng.*, **1978**, 20, 1267.
- [3] Mody, Bharat G., Mckittrick, R. Scott., Lambillotte, John D., *Proc. Annu. Southwest. Pet. Short Course*, **1988**, 35, 115.
- [4] Ikemizu, K., Morooka, S., Kato, Y., *Chem. Eng. Commun.*, **1985**, 34, 77.
- [5] Gelfi, Cecilia and Righetti, Pier Giorgio., *Electrophoresis*, **1981**, 2, 213.
- [6] Richards, E. G. and Temple, C. J., *Nature (Phys. Sci.)*, **1977**, 22, 92.
- [7] Nieto, J. L., Baselga, J., Hernandez-Fuentes, I., Llorentes, M. A. and Pierola, I. F., *Eur. Polym. J.*, **1987**, 23(7), 551.
- [8] Baselga, J., Llorentes, M. A., Hernandez-Fuentes, I., Nieto, J. L. and Pierola, I. F., *Eur. Polym. J.*, **1988**, 24(2), 161.
- [9] 李金峰、阮竹、刘慧、孙以实“高分子合成—聚合反应与机理”论文报告会“预印集”, 南京, 1988.
- [10] 余锡胜“温度敏感性水凝胶的合成、性能及其在萃取分离中的应用研究”清华大学硕士论文, 1988.
- [11] Gopalan, A., Paulrajan, S. and Subbaratnan, N. R., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Edn.*, **1985**, 23, 1861.

ON COPOLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE WITH N,N'-METHYLENEBISACRYLAMIDE

LI Jinfeng, SUN Yishi

RUAN Zhu

(Dept. of Chem. Eng., Tsinghua University, Beijing) (Dept. of Refinement, Petroleum University, Beijing)

ABSTRACT

The copolymerization of acrylamide (AM) with N,N'-methylenebisacrylamide (Bis) in the aqueous solution has been studied. All the experimental results showed that the reactivity of Bis is obviously greater than that of AM. The monomer reactivity ratios determined by gas-chromatography method are 0.117 and 5.756 for AM and Bis respectively. The effects of the concentration of oxidation-reduction initiator and the reaction temperature on the rate of the copolymerization have been investigated with ultraviolet spectroscopy, the initial rate of the copolymerization is proportional to the 0.66 power of $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ and 0.55 power of $[\text{NaHSO}_3]$, and the apparent reactive energy of this copolymerization is 37.1 KJ/mol.

Key words Acrylamide, N,N'-methylenebisacrylamide, Copolymerization