

NaHSO₃-O₂-MnSO₄ 体系引发丙烯酰胺 水溶液聚合反应的研究*

伍宣池 何建强

(广东省测试分析研究所)

摘 要

本文研究了 NaHSO₃-O₂-MnSO₄ 体系引发丙烯酰胺 (AM) 水溶液聚合的动力学, 并探讨了其引发机理。用该体系可在室温下迅速引发 AM 聚合, 且所得的聚丙烯酰胺 (PAM) 分子量可达 1000 万。为了比较, 对 NaHSO₃-O₂ 等几个引发体系也作了一定研究。

NaHSO₃ 不但在 O₂ 存在时能引发某些乙烯基单体聚合^[1-4], 经研究我们发现该反应还能某些低价重金属盐所催化。在所研究的几种低价重金属盐中, MnSO₄ 的催化效果最佳。利用 NaHSO₃-MgSO₄ 引发 AM 聚合制备 PAM 已有人作过报道^[5], 但该文没有把 O₂ 作为引发体系的一个组分来考虑。本文将 NaHSO₃-O₂-MnSO₄ 作为一个引发体系, 详细研究了其引发 AM 聚合的动力学和机理。对该体系引发的中浓度 AM 水溶液聚合进行了研究。为了比较, 还对 NaHSO₃-MnSO₄、NaHSO₃-O₂ 和 NaHSO₃ 几个引发体系作了一定研究。

实 验 部 分

1. 试剂与仪器

AM 为实验级试剂经用丙酮重结晶两遍提纯, 熔点 84.5℃。MnSO₄ 和 NaHSO₃ 均为分析纯。所用膨胀计是自制的, 带恒温夹层和自封塞, 球部液体可通过磁力搅拌器搅拌。

2. 聚合反应速率的测定

聚合速率的测定通过膨胀计进行。对需 O₂ 参与引发的实验, 将待测溶液装入膨胀计后, 先在指定温度恒温搅拌 15 分钟。按文献 [6] 计算此时溶解 O₂ 浓度, 塞上塞子然后调至反应温度。搅拌下用微量注射器经自封塞加入 MnSO₄ 和 NaHSO₃ 溶液, 同时计时。按规定时间记下膨胀计毛细管内液柱读数。

对不需 O₂ 参与的试验, 往膨胀计加入 AM 后, 先吹高纯 N₂ 约一分钟再塞上塞子。抽真空两分钟后通入高纯 N₂, 反复 4 次。把事先经边通 N₂ 边回流两小时除 O₂ 的双蒸水加到膨胀计中。恒温后, 用微量注射器加入引发剂。余同有 O₂ 参与的试验。速率

* 本文的研究工作在中国科学院广州化学研究所完成, 本刊于 1984 年 1 月 7 日收到。

测定均两次以上重复。

3. 聚合物分子量的测定

用一点法测定 PAM-1VN NaNO_3 溶液粘度, 并按式 $[\eta] = 3.73 \times 10^{-4} M^{0.66}$ 计算分子量^[7]。

结果与讨论

1. 几种低价重金属盐对聚合速率的影响

为了选择合适的催化剂, 测定了 MnSO_4 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 三种低价重金属盐对聚合速率和诱导期的影响, 结果见图 1。

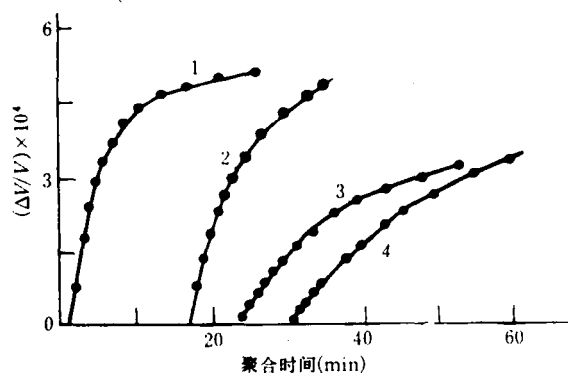


图 1 不同重金属盐对聚合速率的影响

聚合条件: $[\text{AM}] = 0.6\text{M}$; $[\text{O}_2] = 2.2 \times 10^{-4}\text{M}$; $[\text{NaHSO}_3] = 5 \times 10^{-4}\text{M}$; 三种盐的浓度均为 $1 \times 10^{-4}\text{M}$; $t = 35 \pm 0.1^\circ\text{C}$

1. 加 MnSO_4 ; 2. 加 $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
3. 加 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$; 4. 不加金属盐

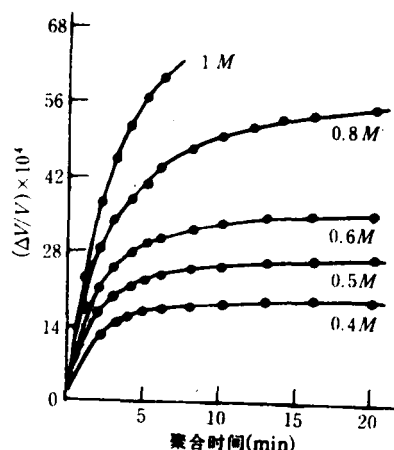


图 2 不同 AM 浓度的聚合速率曲线

聚合条件: $[\text{MnSO}_4] = 1 \times 10^{-4}\text{M}$; $[\text{AM}]$ 如图所示; $t = 35^\circ\text{C}$;

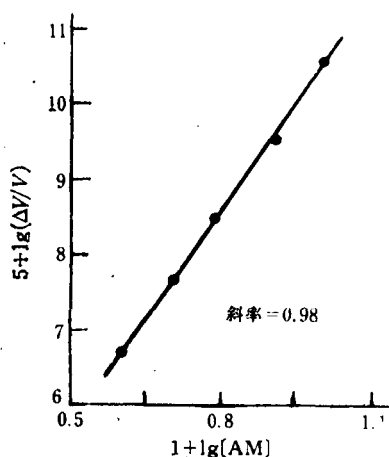


图 3 反应 30 秒时的 $\lg(\Delta v/v) \sim \lg[\text{AM}]$ 图

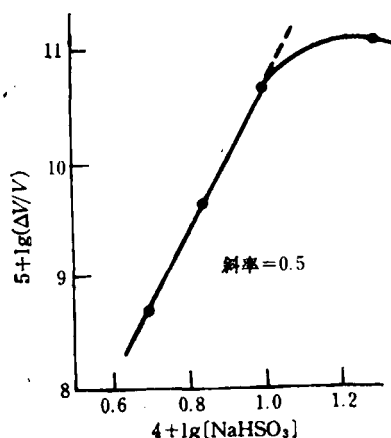


图 4 反应 1 分钟时的 $\lg(\Delta v/v) \sim \lg[\text{NaHSO}_3]$
图聚合条件: $[\text{MnSO}_4] = 1 \times 10^{-4}\text{M}$; 余同图 1。

从图 1 可见, MnSO_4 催化的反应诱导期最短, 聚合速率也快。所以确定 MnSO_4 为 $\text{NaHSO}_3\text{-O}_2$ 引发 AM 聚合的较好的催化剂。

2. $\text{NaHSO}_3\text{-O}_2\text{-MnSO}_4$ 引发的 AM 聚合反应动力学

1. $[\text{AM}]$ 对聚合速率的影响 图 2 是不同 $[\text{AM}]$ 的聚合速率曲线。用图解法求得 AM 的反应级数为一级, 见图 3。

2. $[\text{NaHSO}_3]$ 对聚合速率的影响 图 4 表示 AM 聚合速率 R_p 与 $[\text{NaHSO}_3]$ 的对数关系。从图中可见, 在 $[\text{NaHSO}_3] = 5 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3} \text{M}$ 之内, $\lg R_p$ 与 $\lg [\text{NaHSO}_3]$ 成直线关系, NaHSO_3 反应级数为 0.5 级。但当 $[\text{NaHSO}_3] > 1 \times 10^{-3} \text{M}$ 时, 初始 R_p 下降。这和 Kim^[3] 单独用 NaHSO_3 引发 AM 聚合和 Paul^[4] 等引发 MMA 聚合的结果是一致的。 $[\text{NaHSO}_3] < 3 \times 10^{-4} \text{M}$ 时, 100 分钟也不发生聚合。

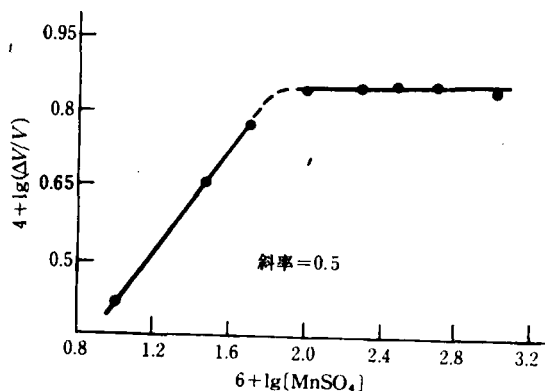


图 5 不同 $[\text{MnSO}_4]$ 在反应 30 秒时的 $\lg(\Delta v/v) \sim \lg [\text{MnSO}_4]$ 图

聚合条件: $[\text{MnSO}_4] = 1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-3} \text{M}$, 余同图 1。

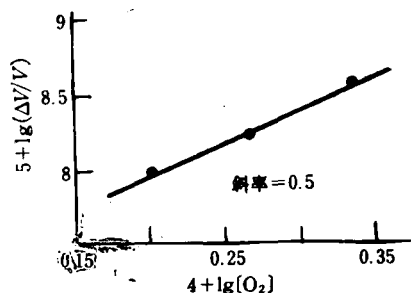


图 6 不同 $[\text{MnSO}_4]$ 在反应 30 秒时的 $\lg(\Delta v/v) \sim \lg [\text{MnSO}_4]$ 图

聚合条件: $[\text{O}_2] = 1.6 \times 10^{-4} \sim 2.2 \times 10^{-4} \text{M}$; $[\text{MnSO}_4] = 2 \times 10^{-4} \text{M}$; 余同图 1。

3. $[\text{MnSO}_4]$ 对聚合速率的影响 图 5 表示 R_p 与 $[\text{MnSO}_4]$ 的对数关系。从图中可见, 在 $[\text{MnSO}_4] = 1 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-3} \text{M}$ 内, MnSO_4 的反应级数为 0.5 级。但在 $[\text{MnSO}_4] = 1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3} \text{M}$ 内, R_p 与 $[\text{MnSO}_4]$ 无关。

4. $[\text{O}_2]$ 对聚合速率的影响 图 6 和图 7 表示 R_p 与 $[\text{O}_2]$ 的对数关系, 从图中可见, 在 $[\text{O}_2] = 1.6 \times 10^{-4} \sim 2.2 \times 10^{-4} \text{M}$ 内, $[\text{MnSO}_4] = 2 \times 10^{-4} \text{M}$ 时 O_2 的反应级数接近 0.5 级, 但在 $[\text{MnSO}_4] = 1 \times 10^{-3} \text{M}$ 时 O_2 的反应级数却为零。

综合以上结果, 得到在一定实验条件下的 AM 聚合表观速率方程如下:

$$R_p = k([\text{NaHSO}_3][\text{O}_2])^{0.5}[\text{AM}][\text{MnSO}_4]^0 \quad ([\text{MnSO}_4] \geq [\text{O}_2] \text{ 时}) \quad (1)$$

$$R_p = k([\text{NaHSO}_3][\text{MnSO}_4])^{0.5}[\text{AM}][\text{O}_2]^0 \quad ([\text{MnSO}_4] < [\text{O}_2] \text{ 时}) \quad (2)$$

5. 反应温度对聚合速率的影响 图 8 表示 $\ln R_p$ 与 $1/T$ 的关系。由图中直线斜率求得 $\text{NaHSO}_3\text{-O}_2\text{-MnSO}_4$ 引发体系聚合反应总活化能 $E = 3.76 \text{kcal/mol}$ 。

为了进行比较, 还在同样条件下测定了 $\text{NaHSO}_3\text{-O}_2$ 时的聚合反应总活化能, $E = 12.3 \text{kcal/mol}$, 比前者大两倍。由此可见, MnSO_4 起了明显的催化作用。

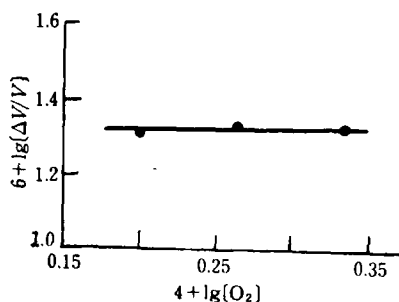


图7 不同 $[\text{O}_2]$ 在反应 30 秒时的 $\lg(\Delta v/v) \sim \lg(\text{O}_2)$ 图

聚合条件: $[\text{MnSO}_4] = 1 \times 10^{-5} \text{M}$; 余同图6。

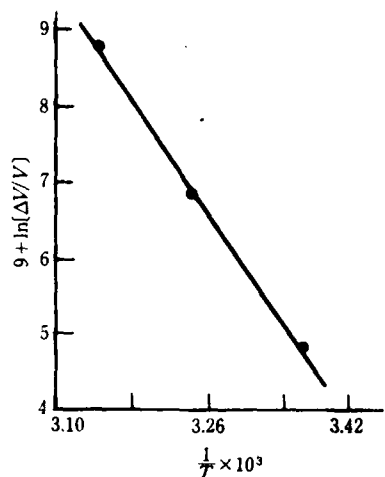


图8 反应 30 秒时 $\lg(\Delta v/v) \sim 1/T$ 图
聚合条件: $[\text{AM}] = 0.6 \text{M}$; $[\text{O}_2] = 1.8 \times 10^{-4} \text{M}$;
 $[\text{MnSO}_4] = 1 \times 10^{-4} \text{M}$; $[\text{NaHSO}_3] = 5 \times 10^{-4} \text{M}$ 。

3. $\text{NaHSO}_3\text{-MnSO}_4$ 引发的 AM 聚合动力学

为了比较,进行了 $\text{NaHSO}_3\text{-MnSO}_4$ 体系引发 AM 水溶液聚合的研究,方法如前。聚合表观速率方程可表示为

$$R_p = k[\text{NaHSO}_3]^{0.5}[\text{AM}]^{1.25}[\text{MnSO}_4]^0 \quad (3)$$

该体系引发的 AM 聚合总活化能测得为 5.96 kcal/mol , 和 $\text{NaHSO}_3\text{-O}_2\text{-MnSO}_4$ 体系比较, AM 反应级数和活化能都增大了。由此可见,两体系聚合历程是不一样的。

除 O_2 后,单独用 NaHSO_3 引发的 AM 聚合反应,经测得 AM 的反应级数为 1.25 级。Kim^[3]已测得该反应中 NaHSO_3 的反应级数为 0.5 级,因此表观速率方程可表示为:

$$R_p = k[\text{AM}]^{1.25}[\text{NaHSO}_3]^{0.5} \quad (4)$$

聚合反应总活化能测得为 6.72 kcal/mol 。与加有 MnSO_4 的体系比较,聚合活化能和速率方程都很接近,故可认为没 O_2 存在时 MnSO_4 不起催化作用。

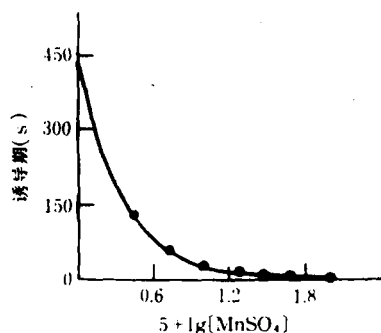
4. 聚合反应的诱导期

图 9 表示有 O_2 存在时, $[\text{MnSO}_4]$ 和反应诱导期 t_{ind} 的关系。从图中可见, t_{ind} 受 $[\text{MnSO}_4]$ 的影响很大。随着 $[\text{MnSO}_4]$ 的增加, t_{ind} 迅速缩短。当 $[\text{MnSO}_4] > 1 \times 10^{-4} \text{M}$ 时, $t_{\text{ind}} < 30$ 秒。同样条件不加 MnSO_4 的 t_{ind} 达 1123 秒。

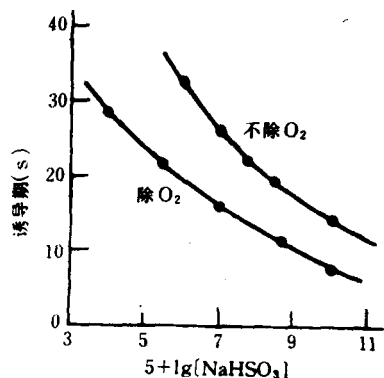
图 10 表示 MnSO_4 存在时 $[\text{NaHSO}_3]$ 和 t_{ind} 的关系。从图中可见,不管是否有 O_2 存在, t_{ind} 都随 $[\text{NaHSO}_3]$ 的增加而缩小。有 O_2 存在时的诱导期要长一些,而随着 $[\text{NaHSO}_3]$ 增加两者逐渐接近。

5. MnSO_4 在聚合反应中的作用

$5 \times 10^{-4} \text{M}$ NaHSO_3 水溶液在空气中暴露 10 分钟, pH 值并无明显变化。但若加有 MnSO_4 , 溶液的 pH 值便随时间的增加而变小。 $[\text{MnSO}_4]$ 越大变化越快。 $[\text{MnSO}_4] = 2 \times 10^{-4} \text{M}$ 时,混合 3 分钟时的 pH 值由原来的 5.78 降至接近 NaHSO_3 完全被氧化成 NaHSO_4 时的理论值 3.30。溶液中若同时还有 0.6M 的 AM 存在,溶液 pH 值的下

图9 $[\text{MnSO}_4]$ 对诱导期的影响

聚合条件: $[\text{MnSO}_4] = 1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-3} \text{M}$; 余同图1.

图10 $[\text{NaHSO}_3]$ 对聚合诱导期的影响

聚合条件: (1) $[\text{AM}] = 0.6 \text{M}$; $[\text{NaHSO}_3] = 4 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3} \text{M}$; 其余同图2. (2) 除 O_2 ; $[\text{NaH} \cdot \text{SO}_3] = 2.5 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3} \text{M}$; 余同(1).

降速度却慢得多。 NaHSO_3 和 MnSO_4 混合 3 分钟时的 pH 值仅降至 5.28, 10 分钟时也只有 4.94。由此可见, MnSO_4 可以大大加速 NaHSO_3 与 O_2 之间的氧化还原反应, 但有 AM 存在时, HSO_3^- 没有全被氧化到 HSO_4^- 的深度。据此及上述动力学研究结果可认为, $\text{NaHSO}_3\text{-O}_2\text{-MnSO}_4$ 是一个氧化还原体系, 它是通过 NaHSO_3 和 O_2 之间的反应引发 AM 聚合的, MnSO_4 起了催化作用。 NaHSO_3 参与引发后, 便不再生成 NaHSO_4 。

按文献[8]的方法测定不同聚合时间溶液中 Mn^{+2} 的浓度, 结果表明 Mn^{+2} 浓度没有明显变化。红外光谱分析已证实以上几个引发体系引发的 AM 聚合产物是 PAM。 $[\text{MnSO}_4]$ 增加对 PAM 分子量没有明显影响, 见表 1。

用火焰原子吸收法分别测定经 Sephadex G25 凝胶层析柱分离和未经层析分离的产物溶液中锰的含量, 结果前者检不出锰, 后者则含锰 $1.25 \mu\text{g}/\text{ml}$ 。这说明 Mn^{+2} 没有结合到聚合物链上。

综上所述, MnSO_4 在 AM 聚合反应中只起催化作用, 并不参与链增长和链终止。

表1 不同 $[\text{MnSO}_4]$ 对 PAM 分子量的影响*

$C_{\text{MnSO}_4} (\times 10^{-4} \text{M})$	不除 O_2 的 $M_n (\times 10^6)$	除 O_2 的 $M_n (\times 10^6)$
5	6.94	3.39
10	6.90	3.24
40	6.90	3.29

* 聚合条件: $[\text{AM}] = 2 \text{M}$; $[\text{NaHSO}_3] = 4 \times 10^{-4} \text{M}$; $t = 35^\circ\text{C}$ 。

6. 聚合机理

可认为由 $\text{NaHSO}_3\text{-O}_2\text{-MnSO}_4$ 引发的 AM 水溶液聚合是按自由基历程进行的。这可由聚合反应的动力学和氢醌起阻聚所证实。至于起引发作用的活性物质, 经试验, SO_3^{2-} 和 Mn^{+2} 都不是起引发作用的活性物质。Mukherjee^[1] 等在除 O_2 后由 NaHSO_3 引发的 MMA 水溶液聚合产物, 端基是 $-\text{SO}_3\text{H}$, 可见起引发作用的活性物质是 HSO_3^- , 活性中心在 S 原子上。

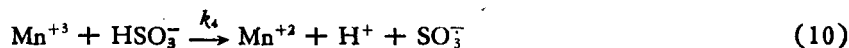
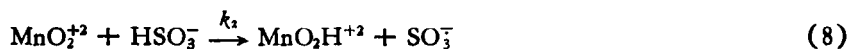
Mcauley^[9] 曾指出, 许多低价变价金属离子可以通过以下两种方式和 O_2 作用:



(6)

Cotton^[10] 等指出, 参与配位的氧分子比游离的更活泼。许多在温和条件下不能直接氧化的物质, 却可以被参与配位的 O_2 所氧化^[11]。

根据实验事实和文献报道, 我们认为 $\text{NaHSO}_3\text{-O}_2\text{-MnSO}_4$ 体系是通过 Mn^{+2} 和 O_2 形成活性络合物, 提高了 O_2 和 NaHSO_3 反应产生自由基的能力, 从而迅速引发 AM 聚合。反应机理可能如下:



用稳态法处理, 有

$$k_6[\text{SO}_3^-][\text{AM}] = 2k_2[\text{MnO}_2^{+2}][\text{HSO}_3^-] \quad (13)$$

由 (7) 式可知, 当 $[\text{Mn}^{+2}] > [\text{O}_2]$ 时, 再增加 Mn^{+2} 浓度不会使 $[\text{MnO}_2^{+2}]$ 发生变化, 所以可认为 $[\text{MnO}_2^{+2}] \approx [\text{O}_2]$, 于是有

$$R_i = \frac{d[\text{M} \cdot]}{dt} = k_6[\text{SO}_3^-][\text{AM}] = 2k_2[\text{O}_2][\text{HSO}_3^-] \quad (14)$$

如果忽略链的转移, 链终止方式为双基终止, 则聚合速率为

$$R_p = k_p \left(\frac{R_i}{2k_t} \right)^{1/2} [\text{AM}] = k_p \left(\frac{k_2}{k_t} \right)^{1/2} ([\text{O}_2][\text{HSO}_3^-])^{1/2} [\text{AM}] \quad (15)$$

和实验获得的 (1) 式相一致。

若 $[\text{MnSO}_4] < [\text{O}_2]$, 则 (14) 式和 (15) 式分别变为

$$R_i = 2k_2[\text{Mn}^{+2}][\text{HSO}_3^-] \quad (16)$$

$$R_p = k_p \left(\frac{k_2}{k_t} \right)^{1/2} ([\text{Mn}^{+2}][\text{HSO}_3^-])^{1/2} [\text{AM}] \quad (17)$$

和实验获得的 (2) 式相一致。

对于除了 O_2 的反应, 因为 MnSO_4 的存在对聚合总活化能没有明显影响, 且 AM 反应级数大于 1, 参考 Paul^[4] 等提出的 NaHSO_3 引发 MMA 聚合的机理, 我们提出如下引发 AM 聚合的机理:



稳态时

$$R_p = k_p \left(\frac{R_i}{2k_t} \right)^{1/2} [\text{AM}] = k_p \left(\frac{k'_1}{k_t} \right)^{1/2} [\text{HSO}_3^-]^{1/2} [\text{AM}]^{3/2} \quad (20)$$

(20) 式只适用于体系内的 O_2 已彻底除净的情况。若体系内含微量 O_2 , 引发在按 (18)、(19) 式进行的同时, (7)–(12) 式会作为副反应出现, 此时聚合速率就是 (17) 式和 (20) 式的迭加。这样, AM 的反应级数便不是刚好 1.5 级, 而是视 $[O_2]$ 的大小而处于 1~1.5 级之间, 如实验获得的 (3) 式那样。

9. $NaHSO_3-O_2-MnSO_4$ 引发的中浓度 AM 水溶液聚合

经反复试验, $NaHSO_3-O_2-MnSO_4$ 引发中浓度的 AM 水溶液聚合能获得高分子量的 PAM, 反应几乎观察不到诱导期。其中 30% 浓度的 AM 水溶液试验在试管中进行, $[NaHSO_3] = 4 \times 10^{-4} M$, $[MnSO_4] = 5 \times 10^{-3} M$ 。AM 溶液加入引发剂后摇匀, 塞上试管室温静置 8 小时。实验三次重复, 获得的 PAM 用粘度法测得分子量分别为 933 万、934 万和 1160 万。 $NaHSO_3-O_2-MnSO_4$ 引发中浓度 AM 水溶液聚合能获得分子量高达 1000 万的 PAM, 这是很有实用价值的。

参 考 文 献

- [1] Mukherjee, A. K., Ghosh, P., Chadha, S. C., Palit, S. R., *Makromol. Chem.*, **1964**, 80, 208.
- [2] 山崎信助, 滨岛求女, 高分子化学, **1966**, 23(249), 35.
- [3] Kim, Oh-Kil, Micellization, Solubilization, Microemulsions, Proc. Int. Symp., New York, **1976** (Pub 1977), 2, 627.
- [4] Paul, T. K., Sathpathy, U. and Konar, R., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1982**, 27(5), 1501.
- [5] 姚克俊, 叶传耀, 山东大学学报(自然科学版), **1980**, (4), 85.
- [6] 陕西省锅炉改造小组和西安冶金建筑学院编, 锅炉水处理及水分析, 第二版, 科学出版社, **1980**, 155.
- [7] Narkis, N. Rebhun, M., *Polymer*, **1966**, 7, 513.
- [8] Shibata, S., *Chelate in Analysis Chemistry*, Marcel Dekker, Inc., New York, **1972**, 4, 142.
- [9] Mcauley, A., *Inorg. React. Mech. Chem. Soc. London*, **1979**, 6, 115.
- [10] 科顿, F. A. 和威尔金森, G. 著, 北京师范大学等译, 高等无机化学(下), 人民教育出版社, **1980**, 416–17.
- [11] 许劳策, G. N. 编, 中国科学院化学研究所络合催化组译, 均相催化中的过渡金属, **1976**, 125.

STUDIES OF AQUEOUS POLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE INITIATED BY $NaHSO_3-O_2-MnSO_4$ SYSTEM

WU Xuanchi and HE Jianqiang

(Guangdong Institute of Analysis)

ABSTRACT

$NaHSO_3-O_2-MnSO_4$, a new initiator system used for the polymerization of acrylamide (AM), has been suggested. The kinetics of the polymerization of AM initiated with this initiator system have been studied and the mechanisms of polymerization have been discussed. The polymerization of AM can be rapidly initiated by this initiator system at room temperature and the average molecular weight of polyacrylamide obtained was about 10 millions. For comparison, $NaHSO_3-O_2$ and other initiator systems have been also studied.