

丙烯酰胺与丙烯酸钠水溶液辐射 共聚竞争率的研究

许寒生 张志成 刘 炜*

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘要 本文研究了丙烯酰胺(AM)与丙烯酸钠(AANa)水溶液辐射共聚合在室温下不同 pH 值的竞聚率。聚合物的转化率高于 10%，因此用 Mayo-Lewis 积分公式计算，得到的 $r_1(\text{AM})$ 和 $r_2(\text{AANa})$ 分别为 0.90~1.18 及 0.32~0.48，不同的几种条件下，并无明显区别。

关键词 丙烯酰胺(AM)；丙烯酸钠(AANa)；辐射共聚合；竞聚率。

前 言

丙烯酰胺与丙烯酸或丙烯酸钠的共聚合早在五十年代已有研究，它们的竞聚率也都进行过测定^[1~4]，但是，由于共聚的条件不同，特别是 pH 值的影响，测得的数据颇不一致。

在完成了 AM 与 AANa 辐射共聚合的基础上^[5]，根据聚合转化率与共聚物的分子量数据，我们选定了室温下 pH = 7.4 ± 0.1、9.4 ± 0.1、12.1 ± 0.1 以及聚合温度为 0℃ 下 pH = 9.4 ± 0.1 的四个条件，求得其竞聚率，比较共聚物的组成，并计算了共聚物的序列分布。

采用的聚合溶液浓度为 2 摩尔(mol)，共聚配比为 AM(M_1):AANa(M_2)(摩尔比)分别为 85:15、70:30、50:50、30:70 和 15:85。

实 验 部 份

1. 试剂

同文献[7]。

2. 共聚合溶液的配制

同文献[7]

3. 共聚合

为使聚合转化率在 50% 以下，采用了剂量率为 0.6 rad/s，辐照时间由 20~90 min 不等，按反应的难易程度而改变。

4. 共聚物的处理

辐照后开管，先用少量蒸馏水将管内物洗出溶解，然后用大约 5 倍于溶液的乙醇沉淀，接着又以乙醇反复洗涤聚合物，尽量将共聚物中残液挤压出去，用剪刀绞成细末，反复用乙醇浸泡两昼夜，以除净剩余单体，所得的共聚物在真空干燥箱中干燥，恒重、计算转化率。

* 刘炜同志系吉林工学院 1984 届毕业生

5. 共聚物分析

用凯氏法分析聚合物中含氮成份^[6], 换算成 AM 的含量, 分析误差 0.3%, 并用元素分析法进行对照, 证明数据的可靠。

结果与讨论

1. 竞聚率的计算

共聚转化率数据, 列于表 1。

表 1 不同 pH 条件下共聚物转化率百分数
Table 1 Conversion in copolymer at various pH

AM:AANa (摩尔比)	反应温度 (°C)	85:15	70:30	50:50	30:70	15:85
pH						
7.4	17~19	43.1	31.6	31.0	38.1	60.3
9.4	17~19	41.9	34.8	25.1	26.5	—
12.1	17~19	—	36.7	35.0	32.6	39.1
9.4	0~2	21.8	42.1	19.3	—	9.6

共聚物含氮量分析及计算得 AM 的含量, 列于表 2。

表 2 不同单体配料比的共聚物组成
Table 2 Composition of the copolymer obtain from AM and AANa at various ratios

AM:AA _{Na} (摩尔比)		85:15		70:30		50:50		30:70		15:85	
pH	含氮及 AM 量	N%		N%		N%		N%		N%	
		AM%	AM%	AM%	AM%	AM%	AM%	AM%	AM%		
7.4		16.12	81.69	13.25	67.15	10.18	51.59	6.60	33.42	3.03	15.37
9.4		16.10	81.57	13.09	66.32	10.11	51.21	6.84	34.66	—	—
12.1		—	—	13.65	69.15	10.66	54.02	6.91	35.03	3.55	17.99
9.4(0℃)		16.24	80.30	13.34	67.61	10.54	53.41	—	—	4.07	20.63

由表 1 可知, 转化率都大于 10%, 所以采用 Mayo-Lewis 的积分式作 r_1-r_2 图。

$$r_2 = \frac{\text{Log} \frac{M_2^0}{M_2} - \left[\frac{1}{p} \text{Log} \frac{1-p(M_1/M_2)}{1-p(M_1^0/M_2^0)} \right]}{\text{Log} \frac{M_1^0}{M_1} + \left[\text{Log} \frac{1-p(M_1/M_2)}{1-p(M_1^0/M_2^0)} \right]} \quad (1)$$

$$P = \frac{1-r_1}{1-r_2} \quad (2)$$

M_1^0 、 M_2^0 为起始时 AM 与 AANa 的摩尔数、 M_1 、 M_2 为到了某一转化率时 AM 与 AANa 的摩尔数。

现在分别选定若干个 P 值 ($-1, 0.5, 0.1, 0.05, 0.1, 0.2$) 所算出的各点 (r_1, r_2) 都落在一直线上, 见图 1 的 1 至 4, 这是测定可靠性的标志。由 r_1, r_2 图中几条直线的交点, 即为求得的竞聚率, 若几条直线形成一个三角形, 即由三角形的内切圆为基础, 求出其范围, 正负误差若干, 兹将求得的数值列于表 3。

表 3 AM (r_1) 与 AANa (r_2) 竞聚率
Table 3 Reactivity ratios for AM (r_1) and AANa (r_2)

pH	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$
7.4	0.98 ± 0.03	0.36 ± 0.03	0.35
9.4	0.90	0.34	0.31
12.1	1.18 ± 0.05	0.32 ± 0.05	0.38
9.4(0°C)	1.06 ± 0.01	0.48 ± 0.01	0.51

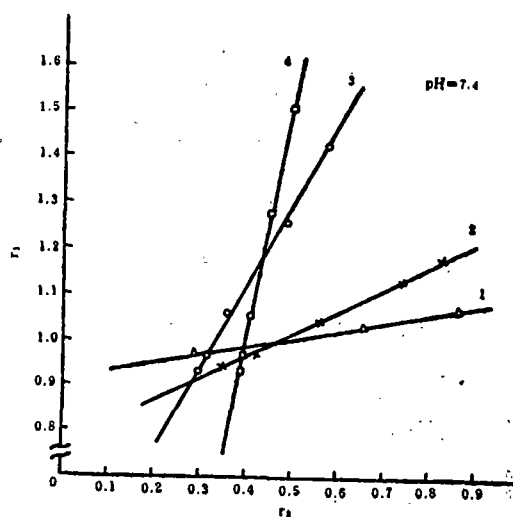


图 1-1 pH = 7.4

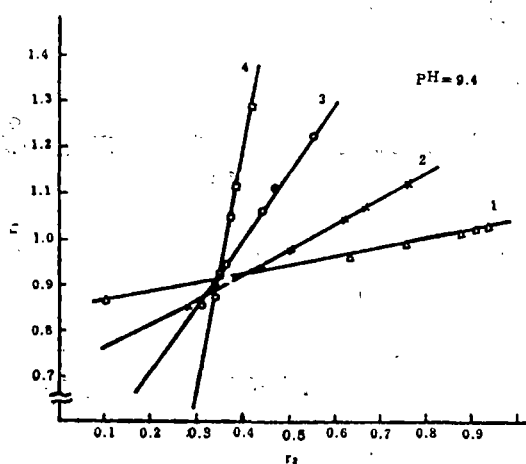


图 1-2 pH = 9.4

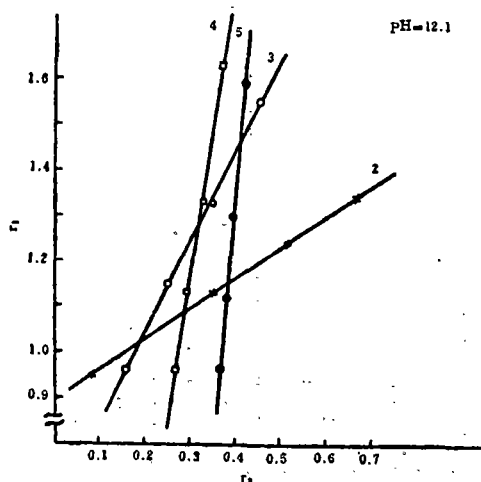


图 1-3 pH = 12.1

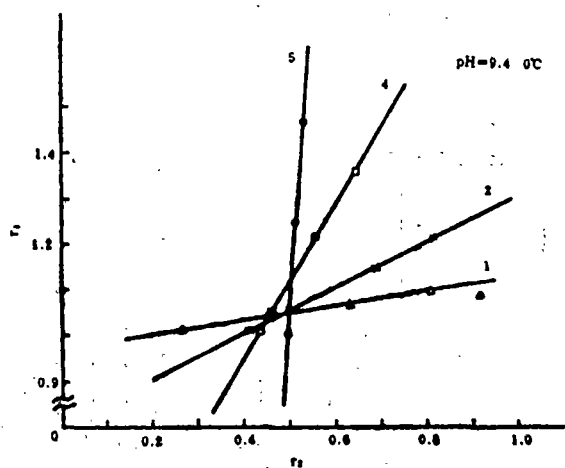


图 1-4 pH = 9.4(0°C)

图 1 竞聚率 r_1 对 r_2 直线
Fig. 1 Reactivity ratio r_1 against r_2

由上表可知 r_1 在 1 左右, 即 K_{11} 几乎等于 K_{12} , 而 r_2 在 0.4 左右, 即 K_{22} 小于 K_{21} , 链自由基 $\sim M_1$ 与两种单体反应的活性基本相同, 而链自由基 $\sim M_2$ 与 M_2 反应的活性小于 M_1 反应的活性。不同四种聚合条件下, r_1, r_2 仅有小的差异。

2. 共聚组成曲线

求得了竞聚率之后, 可以按 Mayo-Lewis^[5] 微分方程式作 F_2-f_2 图

$$F_2 = \frac{r_2 f_2^2 + f_1 f_2}{r_2 f_2^2 + 2 f_1 f_2 + r_1 f_1^2} \quad (3)$$

$$f_1 + f_2 = 1$$

其中 F_2 为共聚物中第二组份 AANa 的克分子分数; f_1, f_2 分别为配料中单体 AM 和 AANa 的克分子分数。

图 2 中的四条曲线形状相似, 都在对角线下方, 其中 $\text{pH}=12.1$ 的曲线距恒比共聚线最远, $\text{pH}=9.4(0^\circ\text{C})$ 的距恒比共聚线最近, $\text{pH}=7.4$ 和 9.4 互相重叠界于上二条件下的曲线之间

当 r_1 与 r_2 都小于 1 时, 应有恒比共聚点

今令式(3)中 $F_2 = f_2 = (f_2)_c$

则得到恒比共聚点 $(f_2)_c = \frac{1-r_1}{2-r_1-r_2}$ (4)

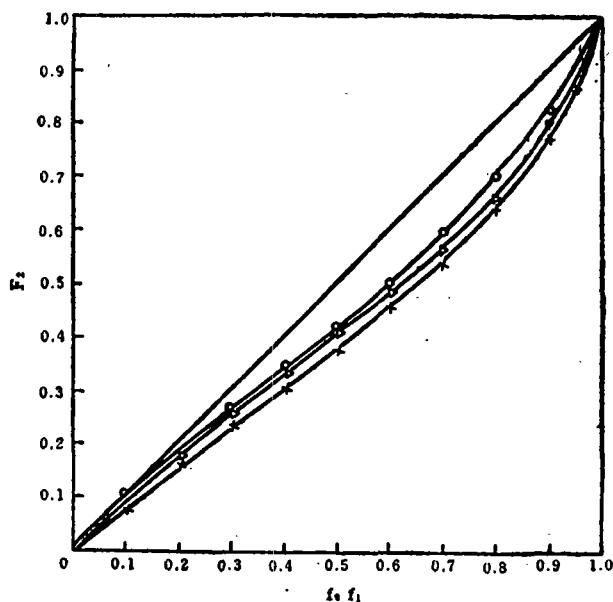


图 2 共聚组成曲线

Fig. 2 Monomer-polymer composition curve

○ $\text{pH}=9.4(0^\circ\text{C})$; × $\text{pH}=12.1$ △ $\text{pH}=7.4$

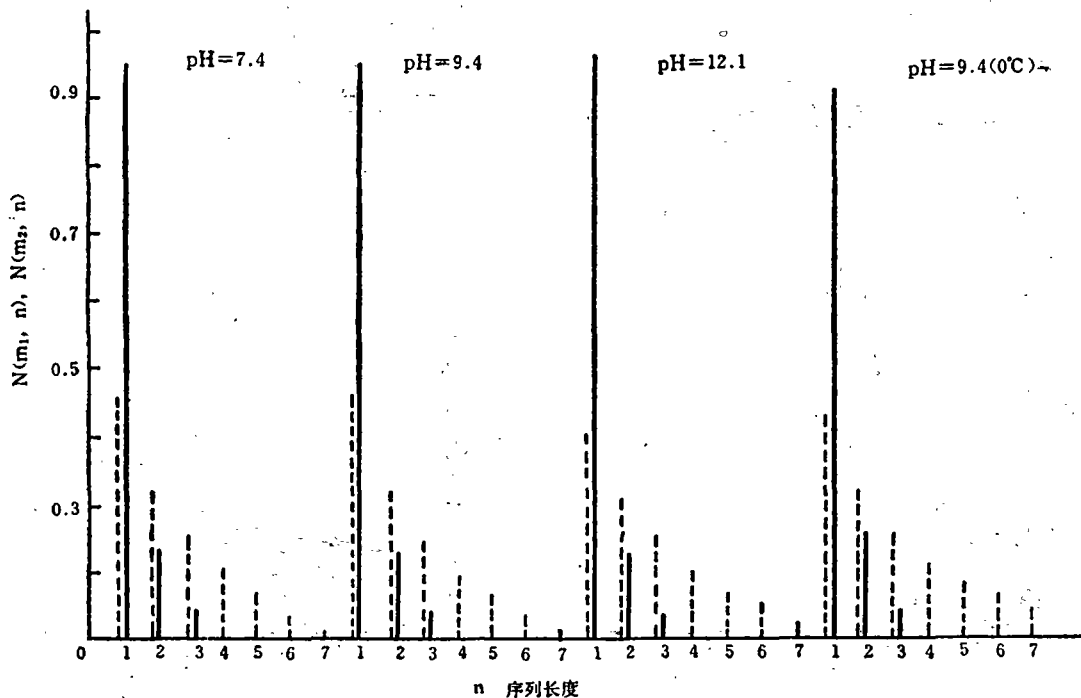


图 3 共聚物序列分布

Fig. 3 Sequence distribution in copolymer

由(4)解得 $\text{pH} = 7.4$ 时 $(f_2)_c = 0.03$

$\text{pH} = 9.4$ 时 $(f_2)_c = 0.13$

两个恒比共聚点, 都接近原点。

当 $\text{pH} = 12.1$

$\text{pH} = 9.4(0^\circ\text{C})$ 时 $r_1 > 1$ $r_2 < 1$ 无恒比共聚点。

3. 共聚物中单体的序列分布

应用 Alfrey, Bohrer 等^[6]所提出的二元共聚物结构单元在分子链上的分布函数式(5), 求得共聚物中 AANa 或 AM 的序列分布。

$$N(m_2, n) = P_{22}^{n-1} \cdot P_{21} \quad (5)$$

$$P_{22} = \frac{r_2 f_2}{r_2 f_2 + f_1}$$

$$P_{21} = \frac{f_1}{r_2 f_2 + f_1}$$

$$f_1 + f_2 = 1$$

$N(m_2, n)$ 为含 n 个 AANa 的总个数, 占共聚物中所有 AANa 的总分数

今假定 $\text{AM/AANa} = \frac{60}{40}$ (重量比)

求得最初生成转化率 ≈ 0 的 $(f_2)_0 = 0.335$, $(F_2)_0 = 0.286$ 。

以 $(f_2)_0$ 值代入(5)式, 得到共聚物中的 AANa 分布情况, 见图 3 实线。

同理用 $N(m_1, n) = P_{11}^{n-1} \cdot P_{12}$, 可以求得共聚物中 AM 的分布情况, 见图 3 虚线。

由图可以直观地看出共聚物中 AANa 链段分布较 AM 窄些, 四种不同聚合条件下的分布差别不大, $\text{pH} = 9.4, 7.4$ 的 AM 链段分布稍窄。 $n=1$ 的 AANa 占绝对多数, 80~86%, $n=2$ 占 12~16%, 而 $n=1$ 的 AM 占 30~35%, $n=2$ 的占 21~23%, $n=3$ 的占 14~15%……等。

结 论

共聚组成曲线与序列分布图谱的结果, 表明丙烯酰胺与丙烯酸钠的共聚物还是比较均匀的, 聚合条件 pH 值的小变动, 对聚合物结构影响不大。

参 考 文 献

- [1] G. Smets and A. M. Hesbain, J. Poly. Sci., 11, 217(1950).
- [2] J. Bourdais, Bull. Soc. Chim. Fr., 4, 485(1955).
- [3] W. R. Cabaness, T. yen-chin Lin and C. Parkanyi, J. Poly. Sci., A-1, 2155 (1971).
- [4] S. Ponratnam and Sham Lal Kapur, Makromol, Chem., 178, 1029 (1977).
- [5] 潘祖仁, 孙经武, 天津大学、浙江大学合编, 高分子化学, P. 91~102, 化学工业出版社, 1982.
- [6] 国家标准化学试剂汇编, 46(1971).
- [7] 许寒生, 张志成, 丙烯酰胺与丙烯酸钠水溶液辐射共聚(待发表)。

(1984年9月12日收到)

REACTIVITY RATIOS IN THE RADIATION COPOLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE AND SODIUM ACRYLATE IN AQUEOUS SOLUTION

Xu Hansheng Zhang Zhicheng Liu Wei

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT The reactivity ratios of radiation copolymerization of the system of acrylamide (AM) and sodium acrylate (AANA) were studied in aqueous solution at room temperature and pH range from 7.4 to 12.1. The copolymerization carried out with high conversion and the monomer reactivity ratios r_1 (AM) and r_2 (AANA) were calculated using the Mayo-Lewis integration equation. There are no evident differences since r_1 varies from 0.9 to 1.18 and r_2 from 0.32 to 0.48 respectively.

KEY WORDS Acrylamide; Sodium acrylate; Radiation copolymerization; Reactivity ratio.

(上接第 43 页)

合成新材料等方面,把研究成果从实验室逐步过渡,最终转化为生产力,并已取得了明显的经济效益和社会效益,受到了社会各界的欢迎和重视。目前中科院在辐射技术研究面向国民经济建设采取四种重要形式,一是直接以新产品进入商品流通领域;二是技术成果转让;三是技术咨询和服务;四是承担国家重点攻关任务。代表们对于上海原子核研究所,长春应用化学研究所和中国科技大学等在辐射基础应用和开发研究中所取得的成绩表示极大的兴趣,认为他们在辐射技术研究的许多方面都做出了重要的工作,希望院部今后给予重点支持,以充分发挥他们的优势和潜力,起骨干和示范作用。

会议期间着重讨论了该院今后开展辐射技术与开发的重点领域、重点开展发地区以及如何促进辐射技术发展的基本要求和条件。与会代表指出,目前中科院辐射技术研究成果以及由此而获得社会效益和经济效益是过去二十多年来长期工作积累的结果。今后在加强开发科研的同时,仍应继续重视基础研究,以保证这项高技术源远流长,稳定持续地发展。同时应抓好院内外的横向联系,大力提倡学科间的相互渗透,开展协作研究,有重点地解决若干带普通性基础问题。为此,与会代表建议充分利用院内的有利条件,筹建以微微秒级的电子脉冲加速器为主体的脉冲辐解国家实验室。

代表们希望在全国呈现应用辐射技术的热潮中,院部应冷静地进行科学分析,作出有预见性的决策,采取有力的措施,以适应形势发展的需要,同时建议院部今后能定期组织这类跨学部、多学科的学术工作讨论会,并决定出版《中国科学院辐射技术与开发工作讨论会》论文集。该论文集反映中科院有关单位最近几年中在辐射基础,应用和开发研究工作的最新成果,可望于今年年底出版。需要此文集者可写信给上海市 8204 信箱《辐射研究与辐射工艺学报》编辑部预订。

(张加山)