

反相悬浮法碱水解合成阴离子型聚丙烯酰胺

刘莲英 韩淑珍 金关泰

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要: 采用反相悬浮聚合、加碱水解、共沸脱水的方法合成了分子量达 10^7 数量级的粉状、速溶阴离子型聚丙烯酰胺。确定最佳引发体系为 $K_2S_2O_8$ -DM-NaHSO₃, 适宜的反应温度为 35 °C; 研究了水解度与水解时间、水解温度、水解剂加量之间的关系, 确定最佳水解时间为 40 min, 水解温度为 50 °C, 碱与丙烯酰胺的摩尔比为 0.2。实验结果表明, 适当增加有机溶剂可解决反应后期体系粘度大、易交联产生不溶物、不易成粉等问题。初步探讨了聚丙烯酰胺分子量的测定方法, 认为采用乌氏粘度计一点法, 在 25 °C, 0.2 mol/L NaCl 水溶液中测定样品的 $[\eta]$, 使 $r = 1.2 \sim 1.5$, 试样质量浓度 0.5 g/L 较好。 $[\eta] = kM$ 中, k 取 3.684×10^{-2} , r 取 0.646。

关键词: 反相悬浮法; 水解; 阴离子聚合物; 聚丙烯酰胺; 高分子聚合物

中图分类号: TQ 316.33; TQ 326.4

引言

聚丙烯酰胺根据其链上所带电荷的不同可分为阳离子聚丙烯酰胺 (CPAM)、阴离子聚丙烯酰胺 (APAM)、中性聚丙烯酰胺 (NPAM) 和两性聚丙烯酰胺。阴离子聚丙烯酰胺是水溶性高分子中性能优异、用途最广泛的高分子聚合物, 目前其合成方法主要有: 共聚法 (丙烯酰胺与丙烯酸钠共聚)、两步法 (丙烯酰胺水溶液加水解剂聚合后加热水解而得) 和一步法。转化率高、分子量高、溶解度高 (三高) 是实现产物低残余单体含量、分子量系列化和速溶的前提, 而得到这种产物的难度也最大。目前较为普遍的水溶液聚合法不论是水解得阴离子聚丙烯酰胺还是不水解得中性聚丙烯酰胺都存在溶解慢和溶解不完全等缺点, 尤其不能获得高分子量且溶解性好的粉状产品。

反相悬浮聚合法合成“三高”PAM, 国内外相关报道^[1~3] 不多, 且一般需要使用大量沉淀剂, 工艺复杂, 易对环境造成污染。

本文采用反相悬浮、加碱进行水解、适当增加溶剂量且无需沉淀剂、共沸脱水的方法一步合成粉状阴离子型聚丙烯酰胺, 具有合成方法简单、可避免局部过热凝胶结块、直接得到固体粉状高分子量速溶

产品、操作无毒等优点。

1 实验部分

1.1 原料

丙烯酰胺 (AM), CP 级, 北京化学试剂公司; 乳化剂 Span 60, CP 级, 北京化学试剂公司; 环己烷, CP 级, 北京益利精细化学品有限公司; 碱 Na_2CO_3 , AR 级, 北京化工厂; 过硫酸钾 $K_2S_2O_8$, AR 级, 北京化工厂; 亚硫酸氢钠 $NaHSO_3$, AR 级, 浙江省永嘉县化工试剂厂; 甲基丙烯酸二甲氨乙酯 (DM), 工业级, 江苏锡山市新宇化工厂。

1.2 聚合

将环己烷、乳化剂加入装有回流冷凝管的三颈反应瓶中搅拌, 水浴控温加热待其完全溶解。称计量的丙烯酰胺用去离子水配成质量分数 w 为 50% 的水溶液, 加入反应瓶中。待水相、油相分散均匀后滴入引发剂反应约 1.5 ~ 2 h。反应结束后, 加碱控温在一定时间内水解。适当增加一定量有机溶剂, 共沸脱水得粉状产品。

1.3 聚合物测定

特性粘度的测定: 乌氏粘度计一点法测定样品在 0.2 mol/L NaCl 水溶液中的特性粘度 $[\eta]$, 测定温度 25 °C。

水解度的测定: 按 GB 12005.6—89《部分水聚丙烯酰胺水解度测定方法》测定。

固含量的测定: 按 GB 12005.2—89《聚丙烯酰胺固含量测定方法》测定。

收稿日期: 1999-10-13

基金项目: 北京市节水办公室资助项目 (98-19)

第一作者: 女, 1969 年生, 工程师, 硕士生

2 结果与讨论

2.1 引发体系的选择

聚丙烯酰胺的分子量、转化率和溶解性是三个不同但又紧密相关、相互制约的指标,要制得“三高”产物,引发体系的选择至关重要。经筛选确定了 $K_2S_2O_8$ -DM- $NaHSO_3$ 三元引发体系为最佳引发体系(见表 1)。

表 1 不同引发体系下的聚合反应

Table 1 Polymerization with varied initiating system

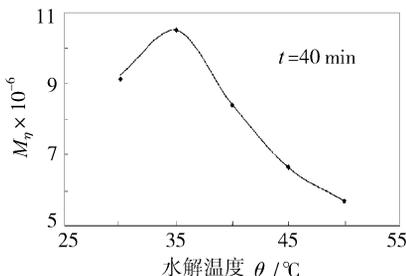
$c(\text{引发剂}) / (\text{mmol L}^{-1})$			反应现象	$M \times 10^{-6}$	凝胶
DM	$NaHSO_3$	$K_2S_2O_8$			
0	3.65	7.35	激烈	3.50	无
3.65	0	7.35	较慢	8.30	少量
1.83	1.83	7.35	平稳	6.80	无

聚合温度 40, $w(\text{AM}) = 50\%$, $w(\text{乳化剂}) = 3\%$ (对有机相)

由表 1 可见, $K_2S_2O_8$ - $NaHSO_3$ 体系分子量较低,反应激烈; $K_2S_2O_8$ -DM 体系由于 DM 是一种既含聚合活性双键、又含叔氨基团的单体,因此它既可以打开自身的活性双键参与自由基聚合进入聚合物主链,同时又可作为引发剂引发另一单体接枝聚合成接枝聚合物,它是一种单体引发剂^[4]。正因为 DM 具有这种双重作用,用量较多时,在双基终止反应中容易发生交联产生不溶凝胶;而 $K_2S_2O_8$ -DM- $NaHSO_3$ 三元体系中,DM 的用量很少,因而可以做到反应平稳、无凝胶且能获得较高分子量的产物。

2.2 聚合反应温度对反应的影响

聚合反应温度以接近 35 但不超过 35 为宜,图 1 显示了这一点。温度太低,反应进行缓慢,作用不完全;温度太高,引发剂分解速率增加,引发速率加快,同时链转移增加导致分子量下降。



$c(\text{引发剂}) = 7.35 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$; $n(\text{Na}_2\text{CO}_3) / n(\text{AM}) = 0.067$

图 1 AM 聚合反应对 M 的影响

Fig. 1 Effect of M to in polymerization of AM

2.3 单体浓度对聚合反应的影响

反相悬浮聚合反应发生在悬浮于油相中的小水滴内,其反应规律符合一般自由基反应规律^[5],即产物分子量随单体浓度的增加而提高。鉴于此,根据丙烯酰胺的溶解度,选择 $w(\text{AM}) = 50\%$,但如此高的单体浓度导致反应后期体系粘度很大,造成搅拌困难且容易发生大分子叔碳自由基双基偶合产生交联使聚合物难溶或不溶^[6]。为解决这一问题,采用适当增加有机溶剂的方法,一方面降低反应体系粘度,另一方面有机溶剂可作为链转移剂转移大分子叔碳自由基,减少或消除叔碳自由基偶合,从而减少或避免交联不溶物的产生,同时也容易控制聚合物成粉,结果见表 2。

表 2 增加有机溶剂对聚合反应及产物的影响

Table 2 The effect of extra solvent to polymerization and product

方法	$M \times 10^{-6}$	反应现象	成粉情况	溶解情况
不加	8.62	体系非常粘稠,严重粘壁	不易成粉,易成小块	溶解较慢,有少量溶胀物
增加	11.4	体系较粘稠,基本无粘壁	易成粉	溶解迅速,完全

聚合温度 35

2.4 水解度 (HD) 与水解时间 (t) 的关系

在碱加量一定,水解温度固定的条件下,HD 与时间 t 的关系如图 2 所示。图 2 表明水解时间越长,水解度越大。

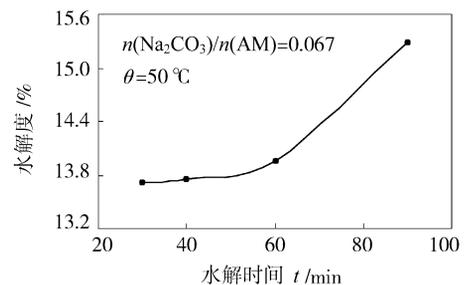


图 2 PAM 水解反应水解度与时间的关系

Fig. 2 Relationship between HD and hydrolysis time in PAM hydrolysis

2.5 碱与丙烯酰胺的摩尔比对水解度的影响

水解度 HD 随 $n(\text{Na}_2\text{CO}_3) / n(\text{AM})$ 的提高而基本呈线性增长(见图 3)。说明一定时间内,碱量增加,水解反应加快,水解产物增多。

2.6 温度对水解度的影响

温度越高聚丙烯酰胺粒子越易膨胀,与碱接触

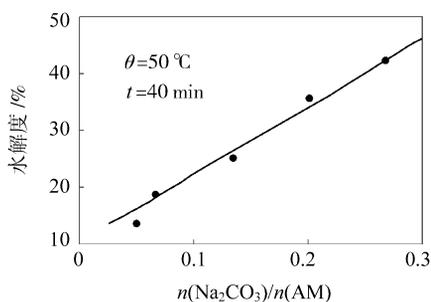


图 3 水解度与 $n(\text{Na}_2\text{CO}_3)/n(\text{AM})$ 的关系

Fig. 3 Relationship between HD and $n(\text{Na}_2\text{CO}_3)/n(\text{AM})$ in PAM hydrolysis

时,碱就越易渗至粒子内部使水解反应完全。因此,随着水解温度的升高,水解度增加(见图 4)。

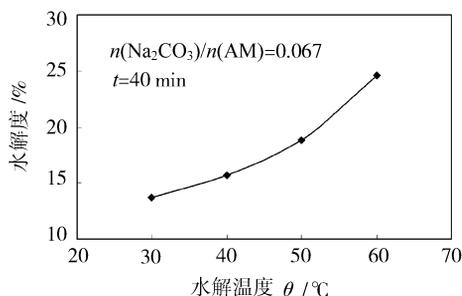


图 4 PAM 水解反应水解度与 θ 的关系

Fig. 4 Relationship between HD and θ in PAM hydrolysis

2.7 分子量测定方法

目前普遍使用的计算分子量的公式: $[\eta] = kM^a$, $k = 3.73 \times 10^{-4}$, $a = 0.66$,按 GB12005.1—89 测定特性粘度,测定温度为 30 °C,1 mol/L NaNO_3 或 2 mol/L NaCl 水溶液中。这一方法一般适用于中性、较低分子量 ($< 10^7$) 的聚丙烯酰胺,而高分子量及超高分子量的测定仍有待研究,尤其是对高分子量的水解聚丙烯酰胺。F. Candau 等^[7]给出了分子量在 $1.2 \times 10^6 \sim 6 \times 10^6$ 范围内的水解聚丙烯酰胺在不同水解度时的 Mark-Houwink 方程中的 k , a 值;薄淑琴等^[8]用光散射法研究了辐射聚合法合成的水解聚丙烯酰胺的 Mark-Houwink 方程,在 0.2 mol/L NaCl 或 0.1 mol/L Na_2SO_4 水溶液中,温度 25 °C 时 $[\eta] = 3.684 \times 10^{-2} M^{0.646}$,此公式的适用范围分子量可在 10^7 以上。笔者曾尝试不同的测试方法并将美国进口标准样品采用不同方法、在不同条件下测试,结果见表 3。结果表明采用薄淑琴等的计算公式较为合适。值得注意的是,测定样品特性粘度采用一点法时,所配样品质量浓度不宜超过 0.5 g/L,相对粘度在 1.2~1.5 的范围内。相对粘度稍小于 1.3 而大于 1.2 可能更准确些,大于 1.5 则会产生较大误差。

表 3 美国进口标样分子量的测定

Table 3 Measurement for the molecular weight of US sample

测定方法	$[\eta]$ / dl g ⁻¹	介质浓度 / mol L ⁻¹	k	a	$M \times 10^6$
粘度法	30 ± 0.05	$c(\text{NaNO}_3) = 1$	3.73×10^{-4}	0.66	4.05
粘度法	30 ± 0.05	$c(\text{NaCl}) = 1$	3.73×10^{-4}	0.66	6.44
粘度法	25 ± 0.05	$c(\text{NaCl}) = 0.2$	3.684×10^{-2}	0.66	24.73
光散射法	25 ± 0.05	$c = 0.1 \text{ g/L}, w(\text{NaCl}) = 0.9\%, \lambda = 682 \text{ nm}$	Zimm 法处理		26.5

参 考 文 献

[1] Dimonie M V, Boghina C M, Marinescu N N, et al. Inverse Suspension Polymerization of Acrylamide. Eur Polym J, 1982, 18: 639

[2] 李小伏,李绵贵. 丙烯酰胺的反相悬浮聚合. 石油化工, 1994, 23(10): 641~646

[3] 李圆春,李绵贵. 丙烯酰胺反相悬浮聚合. 应用化学, 1993, 10(3): 114~115

[4] 崔元臣,高青雨,靳亚非,等. 过硫酸钾-DMAEMA 引发的丙烯酰胺反相悬浮聚合. 石油化工, 1998, 27(7): 490~493

[5] Hunkeler D. Mechanism and Kinetics of the Persulfate Initiated Polymerization of Acrylamide. Macromolecules, 1991, 24: 2160~2171

[6] 季鸿渐,孙占维,苗子瑜,等. 丙烯酰胺水溶液聚合和共聚中几个关键问题的探讨. 精细化工, 1988, 5(2): 5~8

[7] Candau F, Zekhnin Z, Heatly F, et al. Characterization of poly(acrylamide-co-acrylates) obtained by inverse microemulsion polymerization. Colloid and Polymer Science, 1986, 264: 676~682

[8] 薄淑琴,杨虹,郝克君. 水溶性高聚物聚丙烯酰胺的稀溶液性质. 高分子学报, 1992, 2(1): 9~14

Synthesis of APAM by inverse suspension and adding alkali for hydrolysis polymerization

LIU Lian-ying HAN Shu-zhen JIN Guan-tai

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A powdery and rapidly dissolved anionic polyacrylamide (APAM) with molecular weight of more than 10^7 have been prepared by inverse suspension polymerization, alkali hydrolysis and azeotropic dehydration. The most effective initial system has been selected as $K_2S_2O_8$ -DM-NaHSO₃. The most suitable reaction temperature is 35 °C. The relationships between the hydrolysis degree (HD) of PAM and hydrolysis time, temperature, dose of the hydrolysis reagent have been studied and the optimum hydrolysis time is 40 min, hydrolysis temperature is 50 °C, and the mol ratio of alkali vs acrylamide is 0.2. Problems due to high viscosity in reaction system, inclined cross-linking, powdery not coming up easily have been solved by diluting with solvent. And also the measurement methods of the PAM molecular weight have been discussed. In 0.2 mol/L NaCl, with temperature of 25 °C, the intrinsic viscosity of PAM is measured in one point by Ubbelohde. It is better for $\eta_{sp}/c = 1.2 \sim 1.5$, the content of sample less than 0.5 g/L and k, η_{sp} are 3.684×10^{-2} , 0.646 for calculating in $[\eta] = kM$.

Key words: inverse suspension polymerization; hydrolysis, anionic polymer; polyacrylamide; high molecular polymer

(上接第 31 页)

Surface modification of LDPE by photografting acrylic acid

XU Shao-gang SUN Yu-feng DU Jiu-ming YANG Wan-tai

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The effect of surface modification of LDPE film by photografting acrylic acid (AA) in a two-step method was studied by monitoring its contact angle against water (°). The effects of radiating conditions, the content of photoinitiator (BP), the concentration of monomer (AA) were investigated. The results show that declined with the increasing of grafting percentage and then leveled up. While the far UV (< 300 nm) was filtered by PET film in the photografting process, the surface modification became weak obviously and could only change to no less than 50°. Suitable content of BP and concentration of AA were also needed to get a good modification effect. Compared with AA, acrylamide has better performance for hydrophilic modification, but methyl acrylic acid and methacrylate are not as good as it. The effect of a one-step method photografting process was also studied and a good effect could be acquired while irradiating from front side of the film with proper content of BP, while irradiating from back side, the surface hydrophilic property increase slowly. Finally on the basis of the fundamental features of reaction, the mechanism of this modification process was summarized.

Key words: LDPE; photografting; surface modification; contact angle