

等离子体引发丙烯酰胺水溶液聚合*

张卫华 後晓准

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

摘 要 用两种等离子体引发丙烯酰胺水溶液聚合的方法,制备了线性超高分子量聚丙烯酰胺.研究了放电时间、放电功率、单体的初始浓度及溶液的 pH 值等对聚合产物的影响.

关键词 等离子体,引发聚合,丙烯酰胺,分子量

高分子量的聚丙烯酰胺在许多领域都得到了越来越广泛的应用,如用作絮凝剂和油田驱油剂等.同时提高聚合物的产率及分子量是人们关注的问题.等离子体引发聚合作为一种新兴的聚合方法,具有可得到超高分子量聚合物的特点,以往文献所报道的等离子体引发聚合丙烯酰胺仅仅停留在可以得到聚合物的阶段^[1],对等离子体引发聚合丙烯酰胺的具体实验参数及结果并未做深入的研究.本工作通过研究放电时间、放电功率、单体的初始浓度及溶液 pH 值等对聚合反应的影响,制备了一系列高聚物,并且研究了等离子体引发丙烯酰胺水溶液聚合工业化的可能性,为便于工业化反应的实施,用部分经等离子体处理的单体引发其余单体进行聚合,进行了放大 10 倍的实验.

1 实验部分

1.1 原料

丙烯酰胺单体为日本三井公司工业用原料.

1.2 实验仪器

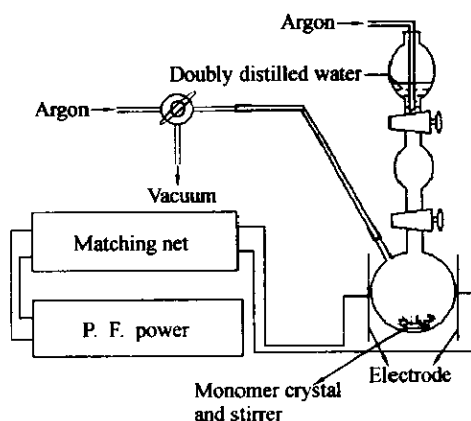
本实验所用仪器为中科院微电子中心制造的 13.56MHz 的 SY 型 300W 射频电源和 SP-II 型射频匹配器,反应器为自制.

1.3 实验装置

实验装置见右图.

1.4 实验步骤

方法一:将电磁搅拌子与经过二次重结晶的丙烯酰胺单体放入反应器中,利用三通反复交替对反应体系抽真空、通氩气,使系统保持一定真空度的条件下,以某一放电功率对反应体系进行等离子体放电,然后将已经过鼓氩气的二次蒸馏水



小心的放入反应器,开启电磁搅拌,使丙烯酰胺的晶体溶解后,升至一定温度进行聚合.方法二:先利用液氮冷冻/融化对已配好的丙烯酰胺溶液进行除气^[2,3],再对冷冻的溶液进行等离子体放电,然后将其融化后,升至一定温度进行聚合.上述二种方法中,在对体系进行等离子体放电前,体系的真空度均小于 0.1 .

放大 10 倍实验采用对部分单体晶体(占单体总量 10%)放电,再与二次蒸馏水配成溶液,隔绝空气的条件下放入盛有其余单体的主反应器中进行引发聚合反应.放电时间为 4min,放电功率 50W,单体的初始浓度为 20%,放电期间体系的真空度为 7~12Pa,溶液的初始 pH 值约为 1,进行聚合反应的水浴温度为 30℃,聚合反应的反应时间为 24h.

1.5 分子量的测定

聚合物分子量的测定是根据国家标准 GB 12005.1-89 和 GB/T 12005.10-92,通过测量聚丙烯酰胺在 1mol/L NaCl 溶液中的特性粘数而计算得出的.

2 结果与讨论

上述二种方法即对溶液冷冻放电与对晶体直接放电所得实验结果是一致的,而对晶体直接放电更具有操作简便、灵活的特点,更有利于今后的工业化。

2.1 H^+ 对聚合反应的影响

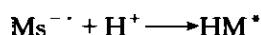
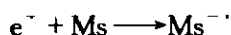
在聚合过程中发现丙烯酰胺的另一聚合性质,即丙烯酰胺的水溶液在 30°C 时,不需任何引发,即可热聚合成白色絮状沉淀,产率可达 100%,产物不溶于酸、碱、盐溶液的交联产物。 30°C 时的对照聚合实验现象为:未加入盐酸时,空白实验与等离子体引发聚合所得到的都为交联的白色絮状沉淀;加入盐酸后,空白实验得到的为胶冻状交联高分子,而等离子体引发聚合所得到的线性高分子。

Table 1 The effects of $[H^+]$ on molecular weight

pH	0.5	1	2	4	7
Molecular weight $\times 10^{-6}$	0	4.26	2.6	0.612	0

Discharge power = 50W, discharge time = 4min, monomer concentration = 10 wt%, polymerization time = 24h, polymerization temperature = 30°C

等离子体引发丙烯酰胺聚合时,在其它条件相同时,就溶液的不同 pH 值对聚合物分子量的影响进行了实验,结果如表 1 所示。由实验结果可知,适当浓度的 H^+ 使得等离子体引发丙烯酰胺聚合生成了线性的高分子量的聚合物,原因如下:



e^- 为等离子体放电时产生的高能电子, Ms 为丙烯酰胺单体, $Ms^{\cdot -}$ 为二者相结合形成的带负电荷的单体基元,但这种基元不具有引发活性或引发活性很低,因而对照实验中只看到了热聚合的现象,等离子体引发聚合并没有发生;当反应体系中加入酸后, $Ms^{\cdot -}$ 与 H^+ 结合成 $HM^{\cdot}$ 为实际的引发物种,由它对单体进行引发最终生成线性高聚物。与文献报道的相一致^[4]。等离子体引发丙烯酰胺时,在体系中加入一定量自由基捕捉剂后,聚合反应未发生,故初步推断聚合反应为自由基聚合, $HM^{\cdot}$ 具有自由基结构。

2.2 活性种的寿命

丙烯酰胺的晶体经等离子体放电后,在室温下保持一定真空度(约 10Pa)的封闭系统内放置 5h 后,引入二次蒸馏水,并使水浴温度保持在 30°C ,可观察到聚合反应仍然能够发生,产物为线性高分子,即等离子体对丙烯酰胺晶体放电后产生的存在于体系气氛中或晶体表面上的活性物种在保持一定真空度的密闭环境中可以保存相当长时间而不消失。

2.3 聚合时间对聚合反应转化率的影响

Table 2 The effects of polymerization time on conversion

Polymerization time(h)	0	5	7	12	24	48
Conversion(%)	0	80	94	96	100	100
Molecular weight $\times 10^{-6}$	0	2.24	3.66	3.32	4.26	4.19

pH = 1, discharge power = 50W, monomer concentration = 10wt%, discharge time = 4min

聚合反应转化率以重量法计算,根据实验结果可选择聚合反应时间为 24h。

2.4 聚合时间为 24h 时,聚合温度对聚合物分子量的影响

Table 3 The effects of polymerization temperature on molecular weight

Polymerization temperature($^\circ\text{C}$)	30	40	50
Molecular weight $\times 10^{-6}$	4.26	3.29	3.79

pH = 1, discharge power = 50W, monomer concentration = 10wt%, discharge time = 4min

根据上表中的数据可选择 30°C 作为研究的聚合温度。

2.5 聚合温度为 30°C 、聚合时间为 24h 时,放电时间对聚合物分子量的影响

Table 4 The effects of discharge time on molecular weight

Discharge time(min)	6	4	2	1	1/2	1/6
Molecular weight $\times 10^{-6}$	4.44	4.26	4.42	2.09	1.98	2.20

pH = 1, discharge power = 50W, monomer concentration = 10wt%

根据上表中的数据可选择 4min 左右的放电时间。

2.6 聚合温度为 30°C 、聚合时间为 24h 时,放电功率对聚合物分子量的影响

Table 5 The effects of discharge power on molecular weight

Discharge power(W)	20	30	40	50	70
Molecular weight $\times 10^{-6}$	3.53	3.71	2.63	4.26	3.21

pH = 1, discharge time = 4min, monomer concentration = 10wt%

根据上表中的数据可选择 50W 的放电功率.

2.7 聚合温度为 30℃、聚合时间为 24h 时,单体初始浓度对聚合物分子量的影响

Table 6 The effects of monomer concentration on molecular weight

Monomer concentration(%)	5	10	20	25	30	35
Molecular weight $\times 10^{-6}$	0	4.26	4.86	5.21	6.04	2.90

pH=1, discharge time=4min, discharge power=50W

据文献报道以普通方法引发聚合丙烯酰胺^[5],当单体初始浓度到达 20% 时,即需要采取相应的措施来防止丙烯酰胺的交联.在使用等离子体引发聚合时,即使单体初始浓度到达 35%,

仍能得到线性的高聚物.而且,在相同的等离子体引发和聚合条件下,聚合速率及聚合物分子量都随单体浓度的增加(可达 30%)而增加,转化率以重量法计算为 100%.当单体浓度大于 30% 时,可能因为单体的浓度太大,使得向单体的链转移作用大大增加,造成聚合物分子量有所下降.

为得到线性的高分子量的聚丙烯酰胺,应选择单体浓度为 25%~30%、溶液 pH=1、放电功率 50W、放电时间为 4min 左右、聚合温度为室温、聚合时间为 24h 的等离子体引发聚合条件.放大 10 倍实验的设计考虑了一般工业化反应原理,取得了较理想的实验结果.

REFERENCES

- 1 Johnson O R, Osada Y, Bell A T, Shen M. *Macromolecule*, 1981, (14):118~121
- 2 Hui A W T, Hamielec A E. *J Appl Polym Sci*, 1972, (16):749~753
- 3 Shawki S, Hamielec A E. *J Appl Polym Sci*, 1979, (23):3323,341,3355
- 4 Osada Y, Mizumoto A. *Macromolecules*, 1985, (18):302~304
- 5 Lin Baoping(林保平), Gu Xuyuan(顾叙元), Wang Guoli(王国力), Yang Li(杨力). *Xian Dai Hua Gong(现代化工)*, 1996, (1):29~30

PLASMA-INITIATED AQUEOUS SOLUTION POLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE

ZHANG Weihua, HOU Xiaohuai

(*Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*)

Abstract Acrylamide was initiated by plasma and post-polymerized in aqueous solutions. High molecular weight linear polymers up to 6×10^6 were obtained. According to Chinese Standard GB 120005.1-89 and GB/T 12005.10-92, the intrinsic viscosity of a series of polymers was measured and approximate molecular weights were calculated. Two plasma-initiated methods were used, and the results were almost the same. $[H^+]$ was very important for the formation of the polymer and affected the molecular weight of the polymer. The effect of plasma parameters (including discharge power and discharge time) on the molecular weight of the polymer was studied. The effect of polymerization condition (including polymerization temperature, polymerization time and initiated monomer concentration) on the molecular weight of the polymer and on the yield was obtained. The enlarged experiment made it possible to industrialize the plasma-initiated aqueous solution polymerization of acrylamide.

Key words Plasma, Polymerization, Acrylamide, Molecular weight