

丙烯酰胺水溶液聚合

——添加 Na_2CO_3 制取高分子量阴离子型速溶聚丙烯酰胺的研究

季鸿渐 孙占维 张万喜 李志宏

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 130022)

摘 要

本文建立了丙烯酰胺水溶液聚合的潜在型引发体系; 研究了在碳酸盐法聚合体系中, 添加不同量氨、尿素、EDTA-2Na, 以及聚合体系 pH、单体浓度、聚合水浴温度对聚合产物分子量及其溶解性能的影响规律和原因; 解决了产物高分子量与产生不溶聚合物之间的矛盾; 指出了获得高分子量阴离子型速溶粉末产品的关键. 从而, 用碳酸盐法得到了溶解性能优异的 $[\eta]$ 高达 28dl/g 的胶体产品和 $[\eta]$ 高达 22dl/g 的速溶粉末产品.

关键词 聚丙烯酰胺、速溶聚丙烯酰胺、水溶液聚合

众所周知, 含有羧钠基阴离子基团的聚丙烯酰胺, 是水溶性高分子中性能优异用途最广泛的高分子聚合物^[1]. 其高分子量并且水溶性好的产品最为重要, 但欲获得它难度最大. 目前, 生产该聚合物有两种方法: 丙烯酰胺 (AM) 与丙烯酸钠共聚法; AM 水溶液加水解剂, 聚合后加热水解, 使酰胺基部分转变为羧钠基而获得阴离子聚丙烯酰胺 (HPAM) 的方法. 因前一种方法较难得到高分子量并溶解性好的产物, 所以人们对后一种方法进行了较多的研究. 作为水解剂, 人们已使用的有 NaOH、 Na_2CO_3 、磷酸钠、以及 NaOH 加硼酸. 专利^[2, 3]认为, NaOH 作水解剂得不到高分子量产物, 磷酸盐溶解度低得不到高水解度产品, 而碳酸盐作水解剂, 尤其 AM 浓度较高时, 有生成不溶聚合物的缺点. 专利还认为, NaOH 加硼酸作水解剂可得到满意的结果. 我们以前的工作得出了与国外学者们相同的结论, 但在我们用 NaOH 加硼酸作水解剂研制 HPAM 的工作中^[4], 看到了该方法的缺点, 即硼酸较贵使产品成本较高, 而且由于它最终存留在产物中使产品有效固含量较低. 于是, 我们重新考虑碳酸盐法. 为此, 我们已首次研究了在聚合中产生不溶聚合物的原因和机理, 并找到了解决这一问题的方法^[5]. 本研究就是在这一突破性进展的基础上完成的, 从而获得了高分子量速溶产品.

实 验 部 分

1. 单体和药品

AM: 由工业单体 AM 水溶液精制获得. 其杂质含量为, 铜 0.3ppm, 铁 0.35ppm.

丙烯腈 $<0.02\%$, β -羟基丙腈 $<0.07\%$, 丙烯酸 0.15% , 乙腈 0.012% , 无丁醇不溶物。氮气, 纯度为 99.99% ; 其它药品皆为分析纯。

2. 聚合

在一定浓度的 AM 水溶液中, 配加确定量的 $K_2S_2O_8$ 、 NH_3 、尿素、EDTA-2Na 和 Na_2CO_3 , 并溶解搅匀。将该溶液装入直径为 33 毫米, 长 70 毫米, 内壁镀有机硅膜的玻璃安瓶中, 充氮气 10 分钟封口, 并立即放入规定温度的水浴中聚合。反应 3 小时后取出用冰水冷却, 取样溶解后测定转化率和特性粘度 $[\eta]$ 。

3. 测定方法

溶解速度: 作者首创“电导毫伏输出记谱法”, 误差 $\pm 5\%$, 已定为国家标准。转化率: 溴法^[6]。 $[\eta]$: 用乌氏粘度计, 配成 1 mol NaNO_3 的聚合物水溶液, 在 $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 测定, 按下式计算^[7], 用 $[\eta]$ 表征分子量。

$$[\eta] = \frac{\sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)}}{C}$$

结 果 与 讨 论

1. 引发体系的建立

在 AM 水溶液均聚及与丙烯酸钠等水溶性烯类单体的共聚合中, 所得产物的分子量、转化率和溶解性, 是三个不同的但又紧密相关、相互制约的指标。努力合成出同时具备高分子量、高转化率、产物不交联而溶解性好(作者称三高)的产物, 是合成者们长期追求的目标。为了得到三高产品, 我们在前期工作^[5]中, 采用化学引发和 γ 辐射引发聚合对比等方法, 研究解决了两个关键问题: 研究提出了聚合后期产物生成叔碳自由基, 致使聚合物间发生碳—碳交联的机理及适量链转移剂可防止其交联的方法; 弄清了聚合体系中能自身生成的氮三丙酰胺[下称 NTP, 结构式 $N-(CH_2CH_2CONH_2)_3$]在聚合中的作用, 既是链转移剂, 又能作为还原剂在较低温度下与 $K_2S_2O_8$ 反应参与引发聚合。

我们按专利^[8]报道制备了 NTP。实验证明, 只要在水溶液中同时含有 AM 和 NH_3 , 就会有 NTP 生成, 而且随水溶液碱性增强、温度升高、AM 和 NH_3 浓度增大, 生成的速度加快。又据文献^[9]报道, AM 单体即使在 pH 9 的水溶液中, 也能发生水解反应生成 NH_3 , NH_3 的生成速度随 pH 升高而加快。由此生成的 NH_3 再与水溶液中的 AM 生成 NTP, 由于经过两步反应, 其 NTP 的生成速度较难控制。

由上述可见, 采用 $K_2S_2O_8$ 加适量 NH_3 作为潜在引发体系, 是获得高分子量速溶聚合产品的有效引发体系。通过控制 NH_3 加量, 可使聚合体系中逐渐生成的 NTP 量既能在较低温度下与 $K_2S_2O_8$ 反应, 达到平稳地参与引发聚合, 获得高分子量聚合物, 又能防止聚合物交联, 获得溶解性好乃至速溶产品。一旦在聚合反应后期不发生聚合物交联, 就无需限制和控制聚合转化率。聚合 3 小时可接近甚至达到 100% 。

2. 氨加量的选择

氨以氨水的形式加入聚合体系，固定 $K_2S_2O_8$ 等用量及其它条件，做了不同氨加量的聚合比较试验，请见图 1。试验表明，不加氨时产物出现凝胶；当氨加量达到 0.1% 时，产物开始无不溶物；随着氨加量继续增多，产物 $[\eta]$ 逐渐增大，加量达到 0.5% 时， $[\eta]$ 出现极大值；氨加量再继续增多时，由于 NTP 生成量过大，则 $[\eta]$ 减小。

3. 添加尿素的作用及产物 $[\eta]$ 与尿素加量的关系

根据速溶理论，若高分子聚合物中含有结构与其相似的小分子，则该小分子能加快高分子聚合物在其溶剂中的溶解速度，所以我们向 AM 聚合体系中添加了尿素。试验表明，随着尿素加量增多，聚合产物的粉末产品溶解速度大大加快。同时我们发现：(1) 加入尿素，显著提高了 Na_2CO_3 在 AM 水溶液中的溶解速度；(2) 加入尿素也有防止交联不溶聚合物产生的作用。特别还应当指出的是，尿素不仅有上述三个优点，而且随着尿素加量增多，在实验范围内，并未见聚合物 $[\eta]$ 降低，详见图 2。

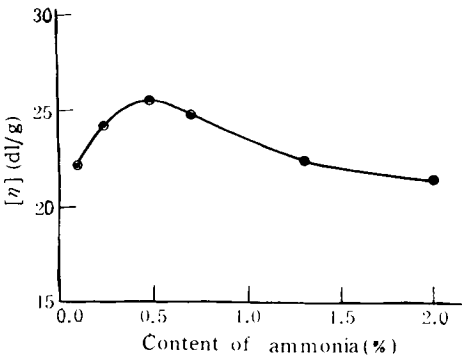


Fig.1 The relationship between $[\eta]$ of product and the content of ammonia

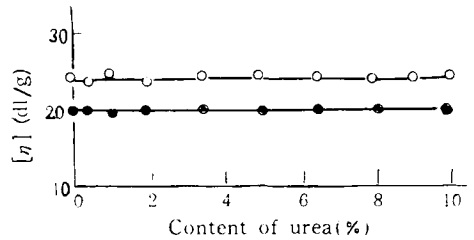


Fig.2 The relationship between $[\eta]$ of product and content of urea

4. 聚合体系 pH 对聚合产物 $[\eta]$ 的影响

我们用 H_2SO_4 和 $NaOH$ 水溶液调节聚合水溶液的 pH 值，在 pH 10—13 条件下进行聚合，当尿素加量为 0.1% 时，在 pH 10—11.5 条件下聚合，其聚合物有少量凝胶出现；当尿素加量 5% 时，则聚合产物全部溶解。图 3 显示了在加有 5% 尿素条件下 pH 对聚合产物 $[\eta]$ 的影响规律，由图 3 可见，采用本聚合体系，尿素加量 5%，在 pH 12 条件下聚合所得产物 $[\eta]$ 最大。pH 再高，由于 NTP 生成量增加较快， $[\eta]$ 值又逐渐减小。

5. EDTA-2Na 络合剂在聚合中的作用

实验证明， Cu^{++} 是 AM 自由基聚合的阻聚剂，一般含有 0.1 ppm 以上就会影响聚合，当然含量越多影响越大，降低反应速度和产物的分子量。因 AM 是由丙烯腈经 $Cu-Al$ 催化剂水合生成的，精制后的 AM 水溶液，一般仍含有 0.1—8 ppm 铜。而 EDTA-2Na 是 Cu^{++} 的络合剂^[10]，在含铜（以 Cu^{++} 形式存在）的聚合体系中加入它，可以掩蔽 Cu^{++} ，提高聚合转化率和聚合产物的 $[\eta]$ 。我们用含铜 7 ppm 的 30%

AM 水溶液做了聚合试验, 结果见表 1.

Tab.1 Action of EDTA-2Na in the polymerization

No.	HF-7	HF-8	HF-9	HF-10
EDTA-2Na (%)	0	0.10	0.20	0.30
Conversion (%)	95.9	98.5	99.7	99.8
$[\eta]$ (dl/g)	4.04	11.21	10.77	10.95

表 1 说明, 对于含有较多铜的 AM 水溶液, 加络合剂后可以显著提高聚合物的转化率和 $[\eta]$. 实验证明, 一般加量 0.1—0.2% 较为适宜.

6. 聚合单体浓度及聚合温度对聚合产物 $[\eta]$ 的影响

众所周知, 在水溶液自由基聚合反应中, 聚合产物分子量随单体浓度升高而增大, 随引发速度加快而减小. 若其它条件不变, 当聚合溶液浓度提高, 聚合热不能及时消散而造成聚合体系温度升高, 致使引发速度加快的情况下, 则浓度的提高还有使产物分子量降低的一面, 而且浓度越高这种作用越显著. 由于单体浓度提高而产生的这两种相反的效果, 使聚合产物分子量随单体浓度增高出现极大值. 请见图 4.

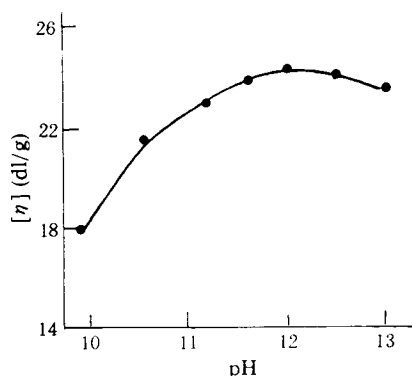


Fig.3 Effect of pH of polymerization system on the $[\eta]$ of product

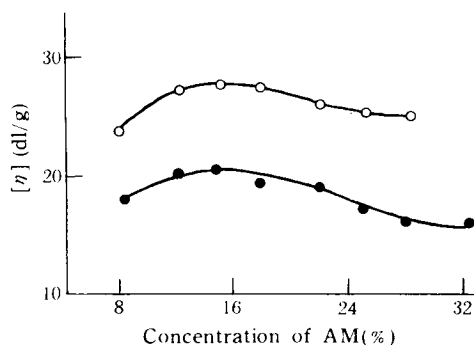


Fig.4 Effect of concentration of AM on the $[\eta]$ of product

○ — polymerization temperature: 35 °C
● — polymerization temperature: 56 °C

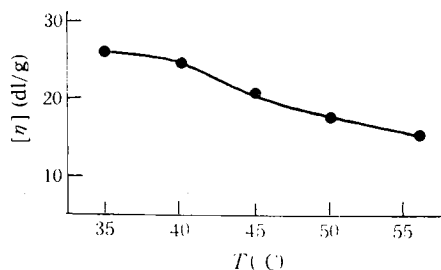


Fig.5 Effect of polymerization temperature on $[\eta]$ of product

由于引发剂随着反应体系温度升高其分解生成自由基的速度加快, 显然, 在同一浓度不同温度下聚合, 聚合物分子量必然随聚合温度的升高, 导致引发速度加快而降低. 请见图 5 和图 4.

另外, 在我们前期工作^[5]中已得出结论: 在 AM 水溶液聚合中, 在一定条件下, 当 AM 浓度提高到一定值后, 聚合产物中便出现凝胶, 并且浓度越大产生的凝胶越多. 这是由于 AM

浓度高时，反应后期生成的聚合物浓度也高，因而比浓度稀时有利于分子间叔碳自由基偶合交联。可见，图 4 中 35℃ 的聚合结果是与前期工作一致的，仅当浓度达到 32% 时才出现凝胶。在同一浓度下，将聚合温度提高到 56℃，产物中则没有凝胶出现。这是因为温度高时，聚合体系中产生的 NTP 量相对较低温度时大大增加，能充分抑制产物分子间的交联所致。

7. 后处理获得高分子量阴离子型速溶粉末聚丙烯酰胺的研究

上述研究获得的是胶体产品，要想制得固体粉末产品，尚需经过胶体造粒、烘干、粉碎和过筛，其中，关键是烘干过程。一般情况，胶体经烘干后，其分子量都有较大幅度地降低，而且有不溶物出现，致使产品溶解性变差。胶体产品无凝胶是获得速溶粉末产品的前提，烘干过程不新产生交联物是获得速溶产品的保证。在这两种条件下再加补加剂并适当后处理，才能获得速溶产品。采用本研究得到的胶体产品，在造粒过程中加入 0.1—0.5% 常温呈液态的非离子表面活性剂和适量的防降解防交联剂，控制在 100—110℃ 烘干，再经粉碎、过筛，便获得优质粉末产品。其分子量降低较小，产品无不溶物而且速溶。将我们研制的扩试产品与著名厂家的产品对比测定其 $[\eta]$ 和溶解时间，所得结果列入表 2。

Tab.2 Properties of samples

Comp. name of sample	Type	$[\eta]$	Suluble time (min)	Solution effect
U. S. A	AP-30	11.0	20.1	Solution
U. S. A	AP-237			A number of insoluble product
Japan	A-125	16.0	27.3	Solution
Japan	AH-180P	17.9	40.2	Solution
Japan	AP-2200	17.3	29.6	Solution
Our sample	AK-201	18.2	7.6	Solution
Our sample	AK-301	17.7	6.4	Solution
Our sample	AK-401	20.1	6.2	Solution

由表 2 可见，本研究提供的样品，不仅分子量高，而且溶解速度大大加快。

参 考 文 献

[1] 季鸿渐、陈丽萍、杨连军，核化学与放射化学，1984，6(4)，213
[2] 长谷川政夫、古野昭久，日本特许公报，昭52-45753，1977，11，8
[3] 长谷川政夫、古野昭久，日本特许公报，昭53-3431，1978，2，6
[4] 季鸿渐、孙占维、杨连军，能源材料通讯，1984，2(1)，54
[5] 季鸿渐、孙占维、苗子瑜、张庆余，精细化工，1988，5(2)，5
[6] F. D. Snell, *Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis*, 1967, 4, 175
[7] 程镭时，高分子通讯，1960，4(3)，159
[8] U. S. Pat., 2580832, 1952
[9] Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology, Second Edition*, 19, 1, 277
[10] 徐辉远，金属螯合物的溶剂萃取，中国工业出版社，北京，1971，37

AQUEOUS POLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE THE PREPARATION OF WATER-SOLUBLE POLYACRYLAMIDE WITH HIGH MOLECULAR WEIGHT USING Na_2CO_3

JI Hongjian, SUN Zanwei, ZHANG Wanxi, LI Zihong

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun, 130022)

ABSTRACT

A new initiation system for aqueous polymerization of acrylamide is presented. The effects of the contents of ammonia, urea, EDTA-2Na, pH value, concentration of monomer, polymerization temperature in a Na_2CO_3 polymerization system on the molecular weight of polymer and water-soluble property were studied. A method to obtain the product with high molecular weight which easily is dissolved in water was found. A product in the form of powder with $[\eta] = 22 \text{ dl/g}$ was obtained by Na_2CO_3 method.

Key words Polycrylamide, Water-soluble polyacrylamide, Aqueous polymerization