

文章编号:1674-2869(2008)03-0029-04

含功能性单体引发剂在微乳液中合成PAM的研究

李立^{1,2}, 王光华^{1,2*}, 高祥^{1,2}, 陈辉刚¹, 李蕾³, 李文兵^{1,2}

(1. 武汉科技大学化学工程与技术学院, 湖北 武汉 430081; 2. 湖北省煤转化与新型炭材料重点实验室, 湖北 武汉 430081; 3. 武汉工程大学分析测试中心, 湖北 武汉 430074)

摘要:采用含功能性单体的氧化还原引发剂在反相微乳液中合成聚丙烯酰胺。正交试验的结果表明, 功能性单体与还原剂的质量比和反应温度是影响聚丙烯酰胺分子量的主要因素。实验得到的最佳反应条件如下: 单体浓度为30%, 反应温度为30℃, 引发剂浓度为0.15%, 功能性单体与还原剂的质量比为0.25, 在此条件下合成的聚丙烯酰胺的相对分子量为 1.09×10^7 。采用傅立叶红外光谱仪对合成的聚丙烯酰胺进行了表征。

关键词:聚丙烯酰胺; 功能性单体; 反相微乳液; 表征

中图分类号: TQ325.114 文献标识码: A

0 引言

聚丙烯酰胺(PAM)因其分子结构特点和齐全的品种使之在国民经济的各个领域得到广泛应用, 是合成水溶性高分子中应用最广泛的品种之一, 享有“百业助剂”之称。特别是超高相对分子质量的聚丙烯酰胺在油田强化采油、污水处理等方面有广泛应用^[1~2]。

在引发单体聚合的引发体系中有一类是由功能性单体与过氧化物组成的引发体系, 这种功能性单体带有双键和叔胺基的结构, 既可以参与氧化还原反应引发聚合, 其自身又可以参与聚合, 所得聚合物链结构不同于纯聚丙烯酰胺, 有利于提高聚丙烯酰胺水溶液的黏度, 因此可获得相对分子质量在 $10^5 \sim 10^7$ 数量级的超高分子量聚丙烯酰胺^[3~5]。

以前虽有高青雨、张贞浴等人^[3~5]对这类引发剂在聚丙烯酰胺合成中的应用进行了研究, 但在微乳液聚合中的应用则未见报道。本文采用含功能性单体的氧化还原引发体系引发丙烯酰胺的微乳液聚合, 并对各因素对聚丙烯酰胺相对分子质量的影响进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

丙烯酰胺(AM), 分析纯; 功能性单体, 分析纯; 过硫酸铵, 分析纯; 亚硫酸氢钠, 分析纯; 十六烷基三甲基溴化铵, 分析纯; 环己烷, 分析纯; 无水乙醇, 分析纯。

数字控制恒温水浴箱, 北京长风仪器仪表公司生产; 四颈圆底烧瓶(250 mL); 乌氏粘度计($t_0 > 100$ s); DZF-2001型真空干燥箱, 上海浦东荣丰科学仪器有限公司生产; DDS-11A电导率仪生产; Impact420型FT IR, 美国Nicolet公司生产。

1.2 实验方法

将一定量的丙烯酰胺水溶液、环己烷和乳化剂按比例配成微乳液, 置于250 mL四口烧瓶中。将四口烧瓶置于数字控制恒温水浴箱中, 在其四口上分别安装聚氟乙烯搅拌器、回流冷凝管、温度计、氮气导管, 通高纯度氮气20 min以驱除 O_2 , 同时将恒温水浴箱的水温控制到指定温度, 然后加入一定量的引发剂引发丙烯酰胺聚合, 反应3h, 停止搅拌, 结束反应。加入无水乙醇, 得到聚合物沉淀置于真空干燥箱中60℃下烘干, 粉碎后得到粉状聚丙烯酰胺产品。

所得产品采用GB17514 1998方法测得其特性粘数 $[\eta]$, 并用Mark-Houwink方程^[6]计算相对分子质量 M_n : $[\eta] = 3.73 \times 10^{-4} M_n^{0.66}$ 。

2 结果与讨论

2.1 正交试验结果及分析

根据之前所做的预备实验, 确定正交试验的因子水平表如表1所示:

按照正交试验设计方案, 对不同条件下合成得到的聚丙烯酰胺测定其特性粘数 $[\eta]$, 结果及数据处理如表2所示。

收稿日期: 2008-01-14

作者简介: 李立(1983-), 女, 河南新乡人, 硕士研究生。研究方向: 精细化学品合成。

指导老师: 王光华, 教授, 硕士生导师。研究方面: 精细化学品合成及废水处理。*通信联系人

表 1 正交试验的因子水平表

Table 1 Factors and levels

水平	因素			
	A 单体浓度/%	B 反应温度/℃	C 引发剂浓度/% ($m_{\text{功能性单体}}/m_{\text{还原剂}}$)	D
1	25	25	0.10	0.0
2	30	30	0.15	0.5
3	35	35	0.20	1.0

注:引发剂中氧化剂与还原剂的质量比为 1:0.8.

表 2 正交试验结果及分析

Table 2 The orthogonal experimental analysis

序号	因素				$[\eta]$ /(dL · g ⁻¹) (×10 ⁶)	M_n
	A	B	C	D		
1	1	1	1	1	5.90	2.30
2	1	2	2	2	12.80	7.45
3	1	3	3	3	6.24	2.51
4	2	1	2	3	8.29	3.86
5	2	2	3	1	10.24	5.31
6	2	3	1	2	10.24	5.31
7	3	1	3	2	9.22	4.53
8	3	2	1	3	7.14	3.08
9	3	3	2	1	5.73	2.20
K_1	8.313	7.803	7.760	7.290		
K_2	9.590	10.060	8.940	10.753		
K_3	7.363	7.403	8.567	7.223		
R	2.227	2.657	1.180	3.530		

从表中的数据可以得出以下结论:各因素影响聚合反应的主次顺序可由极差大小比较: $R_D > R_B > R_A > R_C$, 得到 $D > B > A > C$, 即 $m_{\text{功能性单体}}/m_{\text{还原剂}} > \text{反应温度} > \text{单体浓度} > \text{引发剂浓度}$. 由此可知, 功能性单体与还原剂的质量比和反应温度是影响聚丙烯酰胺分子量的主要因素.

由各因素的均值 K 的大小可得聚合反应的最佳反应条件: $A_2B_2C_2D_2$, 即单体浓度为 30%, 反应温度为 30℃, 引发剂浓度为 0.15%, $m_{\text{功能性单体}}/m_{\text{还原剂}}$ 为 0.5.

表 3 正交实验的方差分析表

Table 3 The square-error analysis of orthogonal experiments

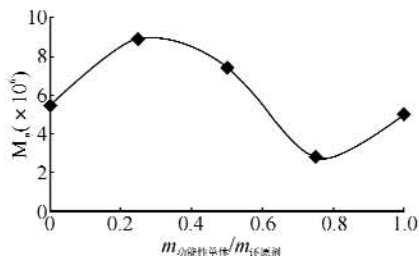
因素	偏差平方和	自由度	F 比	显著性
A	7.490	2	3.433	
B	12.310	2	5.642	*
C	2.182	2	1.000	
D	24.460	2	11.210	*
误差	2.18	2		

由方差分析表可以得出, $m_{\text{功能性单体}}/m_{\text{还原剂}}$ 和反应温度对试验的结果影响显著, 与直观分析的结论是一致的.

2.2 影响聚丙烯酰胺合成的单因素实验和分析

由正交试验可知, 功能性单体与还原剂的质量比和反应温度是影响聚丙烯酰胺相对分子质量的主要因素, 因此对这两个因素进行单因素实验和分析.

2.2.1 $m_{\text{功能性单体}}/m_{\text{还原剂}}$ 对聚丙烯酰胺分子量的影响 在一定的试验条件下, 保持其他条件不变, 只改变 $m_{\text{功能性单体}}/m_{\text{还原剂}}$ 的值, 考察其对聚丙烯酰胺合成的影响, 其结果如图 1 所示.

图 1 $m_{\text{功能性单体}}/m_{\text{还原剂}}$ 对聚丙烯酰胺分子量的影响Fig. 1 The effect of $m_{\text{functional monomer}}/m_{\text{reductant}}$ on PAM molecular weight

由实验结果可知, 功能性单体浓度较低时, 聚丙烯酰胺的分子量随着功能性单体浓度的增大而增大, 到 $m_{\text{功能性单体}}/m_{\text{还原剂}}$ 约为 0.25 时达到最大, 而后分子量降低, 至 0.75 附近时达到最小, 0.75~1.00 分子量有所增大.

从图 1 的实验结果也可以得出, 使用含功能性单体的引发剂较单纯使用氧化还原引发剂合成的聚丙烯酰胺的分子量大, 表明功能性单体的加入有利于聚丙烯酰胺分子量的提高. 功能性单体在结构上不仅有能参与聚合的双键, 还含有能引发反应的基团, 这是其参与聚合反应的优势. 选择带有一定极性基团的功能性单体参与反应, 可以使聚合物产生一定的交联, 并形成一定程度的网络结构. 同时, 由于形成分子网络的化学键代替了单纯的分子间作用力, 在一定程度上提高了聚合物的刚性. 又因为极性基团的引入, 提高了聚合物微乳液的内聚力. 水溶性的甲基丙烯酸链节倾向于分布在粒子表面和近表层, 降低了微乳胶粒与水的界面能, 它的存在对聚合过程稳定性有利. 随着功能性单体含量的增加, 微乳液聚合过程的稳定性增加, 但当其含量超过一定量后, 微乳液聚合的稳定性又有下降的趋势. 产生这种情况的原因可能是: 随着功能性单体的增加, 体系中的交联点的数目也逐渐增加, 当 $m_{\text{功能性单体}}/m_{\text{还原剂}}$ 为 0.25 时, 体系中交联点数及其分布、引入的极性基团的数量正好处于一个最佳状态; 再增加功能性单体的用量, 会导致体系中的交联度过大, 使聚合物乳液体系凝聚而失稳, 导致分子量的降低.

2.2.2 反应温度对聚丙烯酰胺分子量的影响

在一定的试验条件下, 保持其他条件不变, 只改变反应温度 (t), 考察其对聚丙烯酰胺合成的影响, 其结果如图 2 所示.

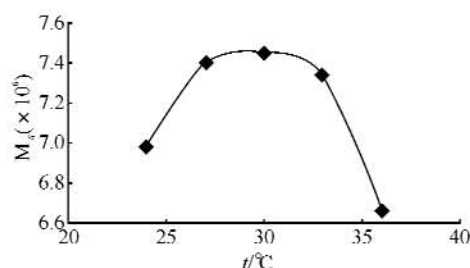


图2 反应温度对聚丙烯酰胺分子量的影响

Fig. 2 The effect of reaction temperature on PAM molecular weight

由试验结果可知,温度较低时,聚丙烯酰胺的分子量随着温度的升高而增大,当温度达到 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 时,所得到的聚合物的分子量最大,而后随反应温度的升高而降低。这是由于当反应温度过低时,不利于引发剂的活化,参与反应的部分少,只有部分氧化还原引发剂参与了反应,链转移作用较强,从而使聚合物的分子量降低;而当反应温度过高时,引发剂分解生成自由基的速率很快,聚合反应速率逐渐加大,在同一单体浓度下,这个竞争反应合成出的聚合物分子链就不会很长,同时升高温度有利于链转移反应发生,包括向引发剂、溶剂、单体的链转移,这也能使聚合物的分子量降低。因此反应温度控制在 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 左右。

2.3 最佳方案的验证

按正交试验和单因素实验得到的最佳实验条件合成聚丙烯酰胺,测得其特性粘数 $[\eta] = 16.46\text{ dL} \cdot \text{g}^{-1}$,用 Mark Houwink 方程^[6]计算其平均分子量 $M_n = 1.09 \times 10^7$ 。

2.4 傅立叶红外光谱分析

图3是傅立叶红外光谱谱图,a是丙烯酰胺的红外图谱,b是使用含功能性单体的氧化还原引发体系合成的聚丙烯酰胺的傅立叶红外光谱谱图。对照两条曲线可以看出, 3430 cm^{-1} 附近是N—H键的不对称伸缩振动特征吸收峰, 1680 cm^{-1} 附近是酰胺基中的羰基C=O的伸缩振动特征峰,这证明两种物质中都含有大量的酰胺基(CONH_2);与a比较,b中则出现了 2920 cm^{-1} 附近的饱和— CH_2 反对称伸缩吸收峰和 2850 cm^{-1} 附近的饱和— CH_2 对称伸缩吸收峰,同时 1430 cm^{-1} 附近=CH的变形或弯曲振动吸收峰和 1350 cm^{-1} 附近=CH的面内摇摆振动吸收峰以及 980 cm^{-1} 附近=CH的面外弯曲振动吸收峰消失,说明C=C双键已经转化为C—C单键,即单体发生了聚合反应。

将试验合成聚丙烯酰胺的图谱b和市售的聚丙烯酰胺的图谱c进行对比,可以看出它们的峰的位置大体一致。从以上分析可以证实,得到的聚合物为聚丙烯酰胺。二者在细节上的不同可能是合

成方法、引发剂或产品处理方法等的不同引起的。

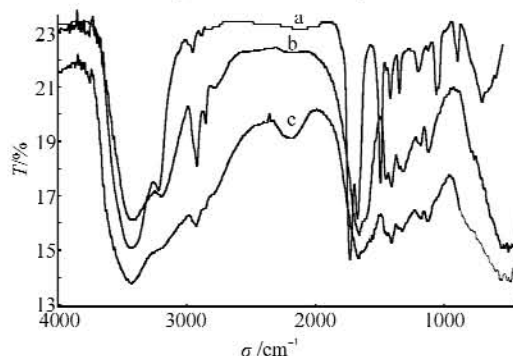


图3 傅立叶红外光谱图谱

Fig. 3 FT-IR spectra

2.5 水溶性的检测

按照国标^[6]要求,对实验室合成及市售的聚丙烯酰胺进行了水溶性的检测,结果如表4所示。

表4 聚丙烯酰胺水溶性的比较

Table 4 The comparison of PAM water-soluble

样品	溶解时间/min
实验室合成的聚丙烯酰胺	8
市售的聚丙烯酰胺	不定

水溶性是表征聚丙烯酰胺产品性质的一个重要指标。从水溶性的检测结果可以看出,含功能性单体的氧化还原引发剂合成的聚丙烯酰胺溶解时间短,性质稳定。作者认为可能与聚合反应体系和引发剂有关,两者的不同造成合成产品结构的不同,进而影响产品的水溶性。

3 结 语

a. 正交试验和单因素试验研究表明,含功能性单体的氧化还原引发剂引发丙烯酰胺反相微乳液聚合的最佳反应条件是:单体浓度为30%,反应温度为 $30\text{ }^\circ\text{C}$,引发剂浓度为0.15%, $m_{\text{功能性单体}}/m_{\text{还原剂}}$ 为0.25。在此条件下合成的聚丙烯酰胺的相对分子量为 1.09×10^7 ,溶解时间为8 min。

b. 通过对合成的聚丙烯酰胺的红外光谱分析,确定了产物为聚丙烯酰胺。

c. 试验结果表明含功能性单体的氧化还原引发剂较单纯使用氧化还原引发剂合成的聚丙烯酰胺分子量高,其机理还有待进一步研究。

参考文献:

- [1] Shalaby W, McCormick C L. water-soluble Polymers Synthesis, Solution Properties and Applications[M]. Washington D. C: American Chemical Society, 1991:2.
- [2] 方道斌,郭睿威,哈润华,等. 丙烯酰胺聚合物[M]. 北京:化学工业出版社,2006:9.
- [3] 高青雨,关会立,李润明,等. 3-甲基丙烯酰胺基-9-乙

- 基吡唑/过硫酸钾体系引发丙烯酰胺聚合[J]. 化学研究, 2000, 11(3): 18-20.
- [4] 张贞浴, 祖春兴, 乔丽艳. 含胺基功能性单体的聚合研究Ⅳ. 含二甲基丙烯酰胺类衍生物与过硫酸钾引发体系引发的丙烯酰胺聚合[J]. 高分子学报, 1990, (5): 623-627.
- [5] 张贞浴, 潘桂兰, 赵延庆, 等. 过硫酸盐—含叔胺单体—亚硫酸氢钠复合引发体系引发丙烯酰胺聚合动力学研究[J]. 黑龙江大学自然科学学报, 1997, 14(1): 102-104.
- [6] GB17514-1998, 水处理剂聚丙烯酰胺[S].

Study on synthesis of polyacrylamide in microemulsion by initiator containing functional monomer

LI Li^{1,2}, WANG Guang-hua^{1,2}, GAO Xiang^{1,2}, CHEN Hui-gang¹, LI Lei³, LI Wen-bing^{1,2}

- (1. College of Chemical Engineering and Technology, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China;
2. Hubei Key Laboratory of Coal Conversion and New Carbon Materials, Wuhan 430081, China;
3. Center of Analysis and Test, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: A kind of redox initiator containing functional monomer was used to synthesize polyacrylamide through inverse microemulsion, and the result of the orthogonal experiments showed that $m_{\text{functional monomer}}/m_{\text{reductant}}$ (the mass ratio) and the reaction temperature were the major factors which affected the molecular-weight of polyacrylamide. The optimal reaction conditions were as follows: monomer mass concentration was 30%, the reaction temperature was 30°C, the initiator mass concentration was 0.15%, $m_{\text{functional monomer}}/m_{\text{reductant}}$ was 0.25. The molecular-weight of polyacrylamide with 1.09×10^5 was synthesized under this optimal conditions. FT-TR spectrum had been used to characterize the synthesised PAM.

Key words: PAM; functional monomer; inverse microemulsion; characterization

本文编辑: 张 瑞



(上接第 3 页)

- [8] Huang S H, Bai Z W, Yin C Q. Covalently Bonding Chiral Polyurethane on Aminated Silica Gel: A New Strategy to Prepare Chiral Stationary Phase For High Performance Liquid Chromatography [J]. Chin J Polym Sci, 2006, 24(2): 107-114.
- [9] 黄少华. 选择体为聚合物及树型分子的手性固定相的研究: [学位论文]. 武汉: 武汉化工学院化工与制药学院, 2005: 46-53.

Enantioseparation properties of two polymer-type chiral stationary phases

WEI Wen-juan, ZHANG Jun-yi, YIN Chuan-qi, BAI Zheng-wu

(School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology,
Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan 430074, China)

Abstract: To investigate the enantioseparation properties of two chiral stationary phases (CSPs), which were derived from the copolymerization of (1S, 2R)-()-2-amino-1, 2-diphenylethanol and 1, 4-phenylene diisocyanate; and the copolymerization of (1S, 2R)-(+) -2-amino-1, 2-diphenylethanol, 1, 4-phenylene diisocyanate and terephthaloyl chloride, the enantioseparation ability of these two chiral stationary phases were evaluated with a series of chiral analytes. The relationship of structural features between chiral compounds separated and the CSPs were discussed. Using an optically pure chiral compound as the standard, its racemate as the sample, the separation results showed that the CSPs could be applied for quantitative determination of enantiomer excess.

Key words: chiral stationary phases; enantioseparation property; chiral resolution; quantitative determination

本文编辑: 张 瑞