

水溶性超高分子量聚丙烯酰胺的 辐射反相乳液合成

叶 强 葛学武 徐相凌 张志成

(中国科学技术大学应用化学系 合肥 230026)

摘要 用 ^{60}Co γ 射线引发聚丙烯酰胺反相乳液聚合, 研究了吸收剂量、剂量率、乳化剂含量和单体含量及辐射后效应对聚丙烯酰胺分子量的影响, 特别是采用高剂量率引发, 特低剂量率辐射聚合的手段, 不仅提高了产物分子量, 缩短聚合时间, 而且提高了转化率, 防止了聚合物的交联。

关键词 超高分子量, 辐射引发, 聚丙烯酰胺, 反相乳液聚合

聚丙烯酰胺(PAM)是一类产量大、用途广的精细化工产品, 由于它具有絮凝、减阻、助滤、流变性调节等功能, 广泛应用于石油、冶金、轻工、煤炭、纺织、水处理等工业部门。反相乳液聚合具有聚合速度快, 聚合物分子量高, 且聚合物易将乳胶反相而溶于水等优点。自1962年Vanderhoff等^[1]首次报道聚丙烯酰胺(AM)的反相乳液聚合的基础性工作以来, 国内外对这一领域的研究日见活跃, 但多偏重于对聚合机理和成核机理的探究, 而对于制备超高分子量PAM的报道很少, 且无系统性阐述。本文研究了 ^{60}Co γ 射线引发AM反相乳液聚合, 旨在探讨辐射乳液聚合中提高产物分子量的手段和途径, 以制备超高分子量PAM。

1 实 验

1.1 试剂和设备

丙烯酰胺: 湖北大学化工厂产, 化学纯, 使用前重结晶; 乳化剂 SPAN80: 上海化学试剂二厂产; 煤油: 商品级, 使用前纯化; 其它试剂均为分析纯。钴源: 中国科学技术大学辐化教研室(1.5×10^{15} Bq), 剂量率用硫酸亚铁剂量计测定。

1.2 单体乳液制备和聚合

将乳化剂 SPAN80 溶于煤油中, 在搅拌下加入单体水溶液, 形成 W/O 型乳液, 高速搅拌 5~10 min。乳液用煤油稀释, 通氮除氧, 再将乳液分装入辐照瓶内, 瓶口蜡封, 放钴源室辐照引发聚合。聚合物乳胶用少量煤油稀释, 在搅拌下倒入丙酮中, 沉淀出聚合物, 倾去上层液体, 复加丙酮后静置数小时过滤, 50 $^{\circ}\text{C}$ 下真空烘箱中烘干。

1.3 分子量测定

以 1 mol/L NaNO_3 水溶液为溶剂, 溶液浓度约 1.2 g/L, 温度 30 ± 0.1 $^{\circ}\text{C}$, 用稀释法求得产物的 $[\eta]$, 按 $[\eta] = 3.37 \times 10^{-4} M_w^{0.66}$ 求出重均分子量^[2]。

2 结 果 与 讨 论

2.1 吸收剂量的影响

从表 1 可以看出，随辐照时间增加，亦即剂量的增加，聚合产物分子量首先在低转化率下增加，而在较大转化率范围内变动不大，在高转化率时又下降，这与 Hunkeler 等^[3]报道的用 AIBN 引发 AM 反相乳液聚合的结果类似，原因在于反应后期单体含量很低，形成的聚合物分子量偏小，使产物的平均分子量下降。在转化率接近 100% 时，有凝胶生成。故剂量控制在 500~600 Gy 为宜。

Tab.1 The effect of irradiation dose on M_w

Irradiation time/min	Dose/Gy	Conversion/ %	M _w /10 ⁴
30	261.6	12.5	217
40	348.8	33.1	356
50	436.0	52.3	456
60	523.2	71.2	432
70	610.4	90.2	391
80	697.6	96.7	insoluble

*Dose rate: 8.72 Gy/min; AM 20wt%;Kerosene 26wt%; Span 3wt%

2.2 剂量率、乳化剂含量和单体含量的影响

Tab. 2 The effect of dose rate, emulsifier content and monomer concentration on M_w

Sample	Composition/%				Dose rate /Gy min ⁻¹	Irradiation time/min	Conversion /%	M _w /10 ⁴
	AM	H ₂ O	Kerosene	SPAN80				
A1	13.0	62.0	22.0	3.0	6.80	84	27.0	487
A2	13.0	62.0	22.0	3.0	6.86	96	61.3	475
A3	13.0	62.0	22.0	3.0	8.94	71	76.6	478
A4	13.0	62.0	22.0	3.0	12.32	60	84.6	339
B1	13.0	62.0	23.0	2.0	6.80	84	22.7	646
B2	13.0	62.0	23.0	2.0	6.86	96	38.3	397
B3	13.0	62.0	23.0	2.0	8.94	71	64.2	507
B4	13.0	62.0	23.0	2.0	12.32	60	35.0	464
C1	20.0	55.0	22.0	3.0	7.64	60	77.9	643
C2	20.0	55.0	22.0	3.0	7.64	71	79.6	776
C3	20.0	55.0	22.0	3.0	7.64	84	83.7	608
C4	20.0	55.0	22.0	3.0	7.64	96	97.8	356
D1	25.0	50.0	22.0	3.0	7.64	60	80.2	817
D2	25.0	50.0	22.0	3.0	7.64	71	83.2	501
D3	25.0	50.0	22.0	3.0	7.64	84	95.6	crosslinked
D4	25.0	50.0	22.0	3.0	7.64	96	98.2	crosslinked

从表 2 中 A、B 系列可以看出，当剂量率减小时，分子量呈增大的趋势。并且含乳化剂量较低的 B 系列比含乳化剂量较高的 A 系列所得产物的分子量高一些，说明乳化剂 SPAN80 对聚合反应可能有链转移作用，影响聚合产物的分子量。欲得高分子量 PAM, 应保证乳液在正常稳定聚合的条件下尽量降低乳化剂的含量。从表中还看出，当乳化剂量少时，聚合产率在相同条件下是降低的，说明乳化剂含量的增加，有利于聚合反应的进行。

比较 A 系列和 C 系列可以看出, 单体含量增加, 产物分子量增加。但若单体含量达 25%, 所得产物很易交联, 实验中单体含量应控制在 20%~24% 之间。

2.3 特低剂量率的影响

从表 2 可知, 剂量率越小, 产物分子量越高。并聚合诱导期越长, 甚至很难聚合。为此尝试在较高剂量率下辐照, 待一过诱导期把乳液体系移至较低剂量率处继续辐照, 这样既提高了分子量, 又大大缩短了聚合时间, 结果如表 3 所示。这样体现了辐射法的优点: 能方便地改变剂量率控制引发速度, 而化学催化剂引发聚合则不可能实现。

Tab.3 The effect of lose dose rate on Mw

Dose rate /Gy min ⁻¹	Time /min	Conversion /%	M _w /10 ⁴
4.76	120	86.6	278
4.76	130	95.1	272
About 0.2	460	0.7	455
About 0.2	510	28.3	568
6.86	20		
About 0.6	40	50.2	439

AM 20wt%; Kerosene 23wt%; Span 2wt%; H₂O
55wt%

Tab.4 The effect of radiation
post-polymerization on Mw

Placed airtightly time /day	Conversion /%	M _w /10 ⁴
0	9.2	598
2	26.1	907
3	74.6	994
4.5	82.2	1124
8	86.1	1028

Dose rate 4.76Gy/min; irradiation time 75min;
AM 20wt%; Kerosene 23wt%; Span 2wt%; H₂O
55wt%

2.4 辐射后效应的影响

将几个相同的乳液体系同时辐照, 辐照后将其中的一个立即破乳沉淀, 其余样品放置在辐射场外数天后, 再去除密封口, 并破乳沉淀出聚合物。从表 4 看出, 放置 2 d 后聚合物分子量即达 1×10^7 , 随放置时间增加, 聚合转化率逐渐增长, 分子量也呈增大的趋势。一般说来, 控制转化率达 10% 时停止辐照为宜, 再放置 4~5 d, 转化率可达 82%, 分子量达 1×10^7 , 而且提高了钴源的利用率。

3 结 论

通过丙烯酰胺的辐射反相乳液聚合的研究, 结论以下:

- (1) 制备水溶性超高分子量 PAM, 较适宜的聚合条件如下: 单体乳液配方中乳化剂含量约 2%, 单体含量在 20%~24%; 辐照剂量约在 500~600 Gy。
- (2) 高剂量率辐射引发, 特低剂量率辐射聚合, 不仅提高了产物的分子量, 而且缩短了聚合时间。
- (3) 转化率达 10% 左右, 停止辐照, 在辐射场外后聚合至转化率高达 82%。这样可制得超高分子量的 PAM, 同时可大大缩短辐照时间。

参 考 文 献

1 Vanderhoff *et al.* Adv Chem Ser, 1962, 34:32
2 Ishige T, Hamielec A E. J Appl Polym Sci, 1973, 17:1479
3 Hunkeler D, Hamielec A E, Baade W. Polymer, 1989, 30:127

(下转第 74 页 Continued to p74)

7 Steenken S, Jovanovic S V. J Am Chem Soc, 1997, 119:617

8 Faraggi M, Braitman F, Trent J B, Klapper M H. J Phys Chem, 1996, 100:1475

DETERMINATION OF ONE-ELECTRON REDUCTION POTENTIALS OF TEA POLYPHENOL COMPONENTS USING PULSE RADIOLYSIS TECHNIQUE¹

Jiang Yue Lin Weizhen Yao Side Lin Nianyun

(Laboratory of Radiation Chemistry, Shanghai Institute of Nuclear Research, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

ABSTRACT One-electron reduction potential (E_7^1) is one of the important parameters of electrophilic radioprotectors. In this work, one-electron reduction potentials of tea polyphenol components including EGCG, ECG, EGC and EC in aqueous solution at pH7 were determined to be -321 mV, -326 mV, -331 mV and -330 mV, respectively, using pulse radiolysis techniques. 2,6-dimethylbenzoquinone (DQ) was used as a reference compound.

KEYWORDS Pulse radiolysis, Electron affinity, Radioprotector, One-electron reduction potential, Tea polyphenol components

(上接第 96 页 Continued from p96)

RADIATION POLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE WITH SUPER-HIGH MOLECULAR WEIGHT IN INVERSE EMULSION

Ye Qiang Ge Xuewu Xu Xiangling Zhang Zhicheng

(Department of Applied Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

ABSTRACT The inverse emulsion polymerization of acrylamide has been studied with γ -ray initiation. Polyacrylamide with super high molecular weight over ten million(11×10^6), which is very important in application as flocculant, is obtained. In this work, some methods are taken to enhance the molecular weight as follows: (1)In order to prepare soluble polyacrylamide with super high molecular weight, the better conditions are: the emulsifier content is about 2% and the monomer concentration is about 20%~24% in the composition of monomer emulsion, and the absorbed dose is about 500~600 Gy. (2)Initiating with high dose rate and polymerizing with low dose rate can not only enhance the molecular weight of product, but also curtail the polymerizing time. (3)Stopping radiation when the conversion gets to about 10% and post-polymerizing outside the radiation source until the conversion gets to 82% can obtain polyacrylamide with super high molecular weight, and shorten the irradiation time as well.

KEYWORDS Super high molecular weight, Radiation-induced, Polyacrylamide, Inverse emulsion polymerization

¹The project was supported by The National Science Foundation of China (No.39130050)