

丙烯酰胺中浓度水溶液的辐射聚合 ——EDTA 二钠体系的研究

栗文科 荣庸 姜永禄 高发本

(黑龙江省技术物理研究所)

摘要 本文研究了用 ^{60}Co γ 射线引发丙烯酰胺水溶液的聚合体系中,添加乙二胺四乙酸二钠盐(EDTA),对提高聚合物分子量,改善水溶性和掩蔽铜、铁等有害杂质的作用。同时也对剂量率、剂量、辐照温度等因素进行了探讨。制得了分子量高,水溶性好的聚丙烯酰胺(PAM)。本实验结果为中间试验和工业化生产提供了科学依据。

关键词 聚丙烯酰胺; 辐射聚合; 丙烯酰胺; EDTA 二钠。

引言

线型结构的聚丙烯酰胺(PAM)是一种性能优异的水溶性高分子材料。它已广泛地应用于石油、煤炭、冶金、纺织、造纸、制糖和制药等各个工业领域,并收到了显著的经济效果。

丙烯酰胺(AM)辐射引发的聚合反应有较高的产额($G \approx 10^6$),所得PAM具有分子量高,纯度高和使用效果好等特点。因此采用辐射法生产PAM是辐射化学中有工业化前途的应用项目之一。我们对AM水溶液的辐射聚合进行了研究。在AM浓水溶液的辐射聚合中我们发现,添加碳酸铵可以提高PAM的分子量,降低辐照剂量。但PAM的水溶性差^[1]。添加氮川丙酰胺(NTP)使PAM的水溶性得到改善,但分子量有所降低^[2]。本文探讨了在中浓度AM水溶液的辐射聚合体系中,选用乙二胺四乙酸二钠盐(EDTA 二钠)为添加剂的作用及各种影响因素。制得了分子量高,水溶性好的PAM产品。本研究工作主要采用浓缩的工业AM水溶液,找出了聚合反应的最佳条件,得到了满意的结果。为AM水溶液辐射聚合的中间试验和工业化生产提供了依据。

实验方法

1. 单体和试剂

(1) 工业结晶AM 牡丹江红旗化工厂和哈尔滨动力化工厂一步水合法生产的AM水溶液,在足量空气保护下,减压浓缩到AM含量为65%,在0~2℃析出结晶,离心分离,真空干燥。

(2) 30%的工业AM水溶液 同中间试验^[3]。

(3) 试剂 同中间试验^[3]。

2. 实验程序

取30% AM水溶液100 ml(如结晶AM,则称取30 g,溶于70 ml水中)加入一定量的EDTA二钠盐,用NaOH和(HCl)调节pH,用酸度计测定pH值。将上述溶液注入聚乙烯袋中,充氮

10 min (流量 300ml/min), 封严袋口, 置于成型盒中, 在恒温槽内用 ^{60}Co γ 射线辐照至所需剂量。

3. PAM的测定 (同中间试验^[3])

结果和讨论

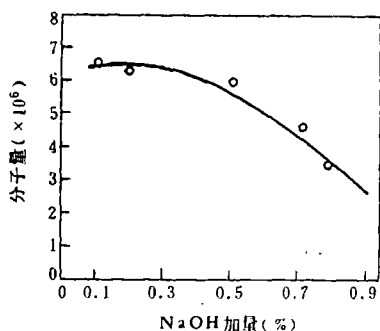


图 1 NaOH 对 PAM 分子量的影响

AM 浓度: 30%, 聚合温度: 30℃, 剂量率: 2.5 rad/s, 辐射时间: 50 min。

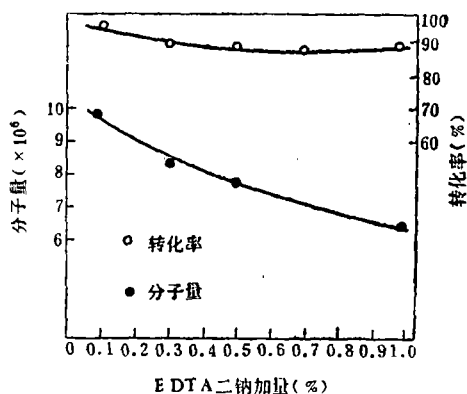


图 2 EDTA 二钠盐对分子量和转化率的影响

AM 浓度: 30%, 聚合温度: 30℃,
NaOH: 0.5%, 剂量率: 2.5 rad/s,
辐照时间: 60 min。

1. NaOH 对 PAM 分子量和水溶性的影响

为了得到水溶性良好的 PAM, 往往需要向辐射聚合体系中加入少量的 NaOH, 但发现 NaOH 的加量影响 PAM 的分子量。由图 1 看出, NaOH 在体系中的浓度在 0.1~0.5% 范围内对聚合物分子量影响不大, 可以得到分子量为 6×10^6 的 PAM。当继续增加 NaOH 在体系中的浓度时, PAM 的分子量明显降低, 但水溶性随 NaOH 浓度增加而变好。综合以上两个因素, NaOH 浓度在 0.3~0.5% 范围内为宜。

2. EDTA 二钠盐在辐射聚合中所起的作用

(1) EDTA 二钠盐能提高聚合物的分子量 PAM 做为絮凝剂和增稠剂, 其使用效果几乎与分子量成正比, 因此提高聚合物分子量具有经济意义。据文献报道添加无机盐^[4~5], 有机胺盐^[6~7]和氨基酸盐类均可提高聚合物的分子量。我们曾在 AM 浓水溶液的辐射聚合^[1]中探讨了添加无机盐的作用。本文研究了添加有机胺盐——EDTA 二钠盐的作用。由图 2 可以看出在含 0.5% NaOH 的聚合体系中添加 0.1% 的 EDTA 二钠盐可使聚合物的分子量从 6×10^6 提高到 1×10^7 , 转化率在 95% 以上。当增加 EDTA 二钠的加量时, 聚合物的分子量下降, 转化率也略有降低, 但水溶性变好。

(2) EDTA 二钠盐对金属离子的掩蔽作用 工业 AM 水溶液常含有少量 Cu^{++} 、 Al^{+++} 、 Fe^{+++} 、 Ca^{++} 和 Mg^{++} 等金属离子。其中有些离子有降低 PAM 分子量、阻聚和促使交联的作用。EDTA 二钠盐是一种螯合剂, 它可以和许多金属离子形成稳定的螯合物^[8], 从而掩蔽了这些离子降低分子量、阻聚和促使交联的不良影响。这也是 EDTA 二钠盐能提高分子量和改善水溶性的主要原因。

实验证明, Cu^{++} 阻聚作用较强, 当聚合体系中含 1 ppm Cu^{++} 时, 辐照剂量增大一倍, 转化率达不到 70%, 当聚合体系中含 5 ppm Cu^{++} 时, 辐照剂量增大三倍, 仍不发生聚合。表 1 说明, 当向聚合体系中添加 0.1% EDTA 二钠盐时, Cu^{++} 含量在 10 ppm 以内基本上不影响聚合物的分子量, Cu^{++} 在 5 ppm 以内不影响聚合速度和分子量。

同时我们对含 Fe^{+++} 、 Al^{+++} 、 Ca^{++} 等金属离子的聚合体系做了添加 EDTA 二钠盐的实验, 当其含量低于 5 ppm 时, 都能有效地被 EDTA 二钠盐所掩蔽。

表1 添加 EDTA 二钠盐对 Cu^{++} 的掩蔽作用

Cu^{++} 含量(ppm)	0	1	3	5	10
聚合物分子量($\times 10^6$)	10	9	11	10.5	8.5
转化率(%)	80	86.4	88	92	78

AM: 30%, NaOH: 0.5%, EDTA 二钠盐: 0.1%, 剂量率: 2.5 rad/s, 温度: 30℃, 辐照时间: 50 min.

(3) EDTA 二钠盐能实现中性条件下的辐射聚合 由于酸性条件下辐射聚合发生交联, 使聚合物不溶, 所以许多研究工作都是在弱碱性条件下进行的^[1~2]。我们在中性条件下进行了 AM 水溶液的辐射聚合, 所得聚合物分子量可达 1×10^7 , 但水溶性欠佳, 辐射剂量稍大就发生交联。对这一体系我们也加 EDTA 二钠盐, 由表 2 可以看出, 当 EDTA 二钠盐加量为 0.1% 时, 聚合物的水溶性有很大改善, 由(4)级变为(2)级, 分子量在 1×10^7 以上。当 EDTA 二钠盐的加量在 0.2~0.5% 时, 水溶性变为(1)级, 分子量虽略有降低, 但仍接近 1×10^7 。

表2 中性条件下添加 EDTA 二钠盐对聚合物分子量和转化率的影响

EDTA 二钠加量(%)	0	0.05	0.06	0.07	0.08	0.1	0.2	0.5
分子量($\times 10^6$)	溶解极差	10.5	12.0	11.5	10.5	11.0	9.6	9.2
水溶性	4	4	3	3	2	2	1	1

AM 浓度: 30% 温度: 30℃ 剂量率: 2.5 rad/s, 辐照时间: 50 min.

3. 丙烯腈含量对聚合物分子量和转化率的影响

AM 水溶液是由丙烯腈(AN)催化水合而得, 因此 AM 水溶液中常含有少量 AN。由表 3 看出 AN 含量在 0.4% 以内时, 不影响聚合物的分子量和转化率。当 AN 含量在 0.5% 时, 分子量和转

表3 AN 含量对聚合物分子量和转化率的影响

AN 含量(%)	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	1
分子量($\times 10^6$)	12	11	13	11	11.5	10.5	—
转化率(%)	88.5	86	87	85	85	80	未聚合

AN: 30%, NaOH: 0.5%, EDTA 二钠盐: 0.1%, 温度: 30℃, 剂量率: 2.5 rad/s, 时间: 50 min.

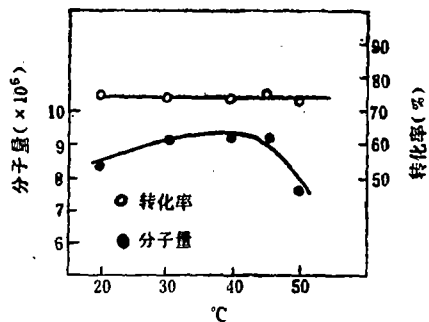


图3 辐照温度对分子量和转化率的影响

AM: 30%, NaOH: 0.5% EDTA 二钠盐: 0.1%, 剂量率: 2.5 rad/s 辐照时间: 60 min.

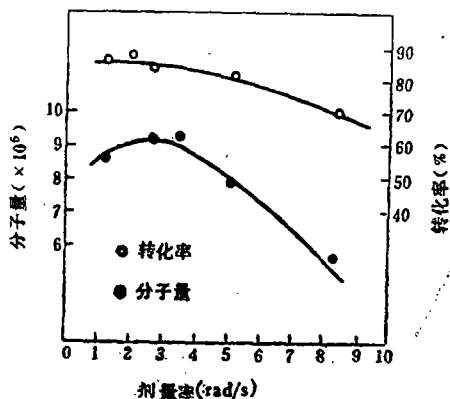


图4 剂量率对聚合物分子量和转化率的影响

AM: 30%, NaOH: 0.5%, EDTA 二钠盐: 0.1% 辐照温度: 30℃, 总剂量: 7500 rad.

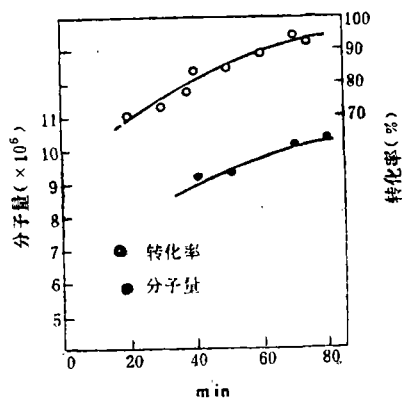


图5 辐照剂量对分子量和转化率的影响

AM: 30%, NaOH: 0.5%, EDTA二钠: 0.1%,

辐照温度: 30℃, 剂量率: 2.5 rad/s.

化率均有所降低。当AN含量达到1%时,对聚合有明显的抑制作用。工业生产的30%AM水溶液中,AN含量一般都低于0.3%,不影响聚合物的分子量和转化率。

4. 聚合条件

(1) 辐照温度 由图3看出,辐照温度在30~45℃,分子量和转化率都不受影响,当温度低于30℃或高于45℃时分子量均有降低。因此,辐照温度选在30~45℃为宜。

(2) 辐照剂量率 图4表明,剂量率在1~5 rad/s范围内,分子量和转化率都较高,在1.3~3.5 rad/s范围内最佳。当剂量率大于

5 rad/s时,聚合速度过快,使分子量降低,当剂量率小于1 rad/s时,辐照时间过长,分子量也降低。

(3) 辐照剂量 在较佳的辐照剂量率和温度条件下,增加辐照剂量,聚合物的分子量和转化率随之增加。由图5可以看出,在剂量率为2.5 rad/s时,聚合物分子量达 1×10^7 ,并仍有增加趋势。此时转化率在95%以上。再增加辐照剂量,聚合物水溶性变差。因此,在剂量率为2.5 rad/s时,辐照时间应在80 min以内为好。

结 论

(1) 在AM浓度为30%, EDTA二钠盐为0.2~0.5%, pH值为7, 聚合温度为20~30℃, 剂量率为2.5 rad/s, 总剂量为 9×10^3 rad的条件下, 可以制得分子量在 1×10^7 , 转化率在95%以上, 水溶性良好的PAM。

(2) 在AM浓度为30%, EDTA二钠盐为0.1%, NaOH为0.3~0.5%, 聚合温度为30~45℃, 剂量率为2.5 rad/s, 总剂量为 1.2×10^4 rad的条件下, 可制得分子量为 1×10^7 , 转化率在95%以上水溶性良好的PAM。

参加部份工作的还有刘德方同志。

参 考 文 献

- [1] 陈用烈, 荣庸, 黑龙江省技术物理研究所所刊, 新技术应用, 2, 19(1981)。
- [2] В. Ф. Громов, А. П. Шейнкер, П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин, Высокомолекулярны соединения, Том 16 (2), 365(1974)。
- [3] 荣庸, 沈龙彩, 栗文科, 高发本, 管淑清, 孙公奇, 辐射研究与辐射工艺学报1(1), 44(1983)。
- [4] Brit, 1328705。
- [5] U. S., 3926756。
- [6] 特开昭, 50—124978。
- [7] 特开昭, 53—127587。
- [8] 特开昭, 54—48883。
- [9] E. J. 韦尔切, 乙二胺四乙酸在分析化学中的应用, pp.4~19, 科学出版社, 1965。

(1982年12月15日收到)

RADIATION POLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE IN AQUEOUS SOLUTION OF INTERMEDIATE CONCENTRATION —STUDIES ON THE EDTA-2Na SYSTEM

Li Wenke Rong Yong Jiang Yonglu Gao Faben Liu Defang

(Heilongjiang Technical physics Institute Harbin, China)

ABSTRACT γ -ray induced polymerization of acrylamide has been carried out in the presence of disodium EDTA it was found, that disodium EDTA can cover the harmful ions in the system such as copper iron etc. increase molecular weight and improviets solubility in water. The effects of dose rate, total dose and polymerization temperature etc. on the polymerization were also studied. In this paper, the water-soluble polyacrylamide with high molecular weight was prepared, and the experiment result has provided a scientific basis for pilot process and industrial production.

KEY WORDS Polyacrylamide; Radiation induced polymerization; Acrylamide; EDTA disodium.