

丙烯酸酰胺-乙醇体系辐射反应的研究

钱孟平 杨密贞 陈永毅

(华东化工学院, 上海)

摘要 本文介绍了在乙醇介质中用 ^{60}Co γ 射线辐射引发聚合合成纯度较高的聚丙烯酰胺(PMA), 并对它的辐射聚合动力学进行了研究。结果表明: 在乙醇介质中丙烯酸酰胺(AM)辐射聚合转化率随着反应体系的温度、剂量率及单体浓度的增加而增加, 但聚合物分子量却随着反应体系温度的增加而略有下降。此外, 计算了本体系的表现活化能为 7.56 kJ/mol (1.88 kcal/mol)。

关键词 辐射聚合, 丙烯酸酰胺

前言

聚丙烯酰胺(PAM)是一种性能优异、用途广泛的高分子材料, 作为絮凝剂、增稠剂、减阻剂等获得了广泛应用。人们对丙烯酸酰胺的聚合早已作了广泛的研究。Collinson 等^[1]首先使用 ^{60}Co γ 射线和 X 射线对丙烯酸酰胺的水溶液聚合作了研究, 发现聚合速率 R_p 和聚合度 $\overline{D}_p$ 可以用下式表示:

$$R_p \propto [M]^{1.0} I^{0.5} \quad \overline{D}_p \propto [M]^{1.17 \pm 0.09} I^{-0.21 \pm 0.05}$$

Ootsuka 等^[2,3]用 ^{85}Kr 作为 β 源, 对丙烯酸酰胺的水溶液聚合也作了研究, 得到了类似的结果。Schulz 等^[4]对丙烯酸酰胺在甲醇及甲醇-水溶液中的辐射聚合也作了研究, 但是并未发表详细的动力学结果。

众所周知, 如果以乙醇为介质进行聚合, 由于乙醇具有链转移的作用, 因而可以获得分子量较低的聚合物。本文的研究工作发现, 利用乙醇调聚作用所制得的分子量不高的聚丙烯酰胺, 若与某种糖类配合作为遮盖力剂在医用 X 光片中应用, 有着十分明显的节银效果。该研究结果在实际生产中应用以来, 受到了有关工厂的高度评价。与此同时, 还对丙烯酸酰胺在乙醇介质中的辐射聚合动力学也作了研究。在此以前, 乙醇介质中丙烯酸酰胺的辐射聚合报道较少^[5], 因此对该体系的研究无论在理论上和实际应用上都有着明显的现实意义。

实验部份

1. 试剂及辐射源

丙烯酸酰胺: 分析纯; 乙醇: 分析纯。 ^{60}Co γ 辐射源: $4.44 \times 10^{14} \text{ Bq}$ (12 kCi)

2. 辐射聚合方法

聚合是在密封的玻璃容器中进行的。在反应容器中加入一定量的丙烯酸酰胺及乙醇, 然后经冷冻、真空脱气除氧。反应容器放在控温的水浴锅中, 用 γ 射线辐照。

3. 分析测定方法

(1) 丙烯酸酰胺辐射聚合转化率的测定 将辐射聚合的丙烯酸酰胺乙醇溶液, 置于冰箱中冷却, 然后用烧结玻璃漏斗将白色沉淀物滤出, 该白色沉淀物再用乙醇洗涤数次, 然后放在真空干燥器

中干燥至恒重。准确称重, 计算聚合反应转化率。

$$\text{转化率}(\%) = W_1/W_0 \times 100\%$$

式中: W_1 为聚丙烯酰胺重量。 W_0 为反应前丙烯酸胺单体重量。

(2) 聚合物分子量的测定 将聚合物溶于 1 mol/L^{-1} 的 NaNO_3 溶液中, 用乌氏粘度计测定其粘度^[6], 再按下列公式^[7]计算聚合物分子量:

$$[\eta] = 6.8 \times 10^{-2} \times \overline{M}_n^{0.66}$$

式中 $[\eta]$ 为特性粘度; $\overline{M}_n$ 为分子量。

结果与讨论

1. 聚合物的表征

用 FT-IR20 SX 型红外光谱仪对单体和所获得的聚合物分别进行红外光谱测定, 有关吸收峰见表 1。

Tab 1. Wavenumbers of monomer and polymer in IR Spectrum

Bond vibration	$\nu_{\text{N-H}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\delta_{\text{C-H}}$ 面外	$\nu_{\text{C-C}}$
Monomer (AM)	3390—3195	1670	990—960	1615
Polymer (PAM)	3400—3200	1665	—	—

经过比较, 原来在单体中见到的 $\nu_{\text{C=C}}$ 伸缩振动及 $\delta_{\text{C-H(CH}_2\text{=)}}$ 面外弯曲振动在聚合物样品中未被观察到, 这说明碳碳双键在聚合过程中已经消失, 表明所获得的产物是丙烯酸胺聚合物。同时, 观察到 $\nu_{\text{N-H}}$ 及 $\nu_{\text{C=O}}$ 波数稍有变化。这一方面可能由于碳碳共轭双键的消失, 使 C=O 键振动加强所致, 另一方面, 由于射线对乙醇作用及链转移之故,

可能生成 CH_3CHOH 自由基, 因而在聚合物中夹带 $\text{—}\overset{\textstyle |}{\text{C}}\text{—OH}$ 基团, 从而使得 $\nu_{\text{N-H}}$ 波数有所变化。

2. 剂量率的影响

图 1 为不同剂量率下, 转化率与反应时间的关系曲线。由图可知, 随着剂量率的增加, 转化率也逐渐增加。这是由于增加了剂量率, 相应增加了自由基的浓度, 从而链的引发速率提高, 单体与自由基碰撞机会增多, 因而转化率随之提高。

图 2 为不同剂量率下分子量与转化率关系图。由图可知, 随着剂量率提高, 分子量略有下降。这是由于在乙醇介质中所生成的聚丙烯酰胺并不溶解在溶剂中, 而是沉淀出来。沉淀出来的链自由基处于卷曲状态, 端基被包围住, 双基相互难以终止。当剂量率较高时, 初级自由基浓度较大, 容易参加链的终止反应, 因此分子量就略低。由图还可以看到, 在一定剂量率下, 分子量不随转化率提高而变化。这是由于产生了链转移反应, 当活性链增长至一定长度时, 活性链向单体 (或溶剂) 转移, 从而完成了链终止反应。因而这种链增长反应所生成的链长度与转化率是无关的,

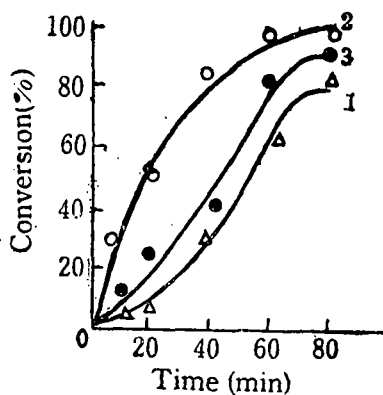


Fig 1. Relation between conversion and time at different dose rate
Dose rate (Gy/min): (Δ) 0.92 (●) 1.60 (○) 2.20
[AM] = 1.299 mol/L, $t = 50^\circ\text{C}$

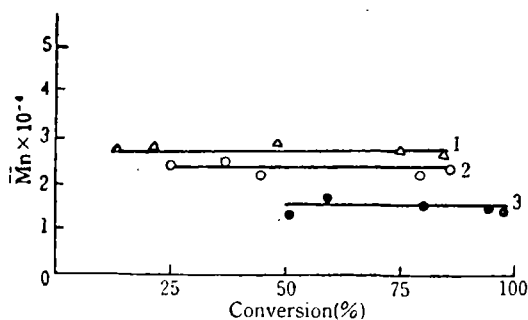


Fig 2. Relation between molecular weight and conversion at different dose rate
Reaction conditions are the same as in Fig.1
(Δ) 0.29 Gy/min
($\circ$) 1.60 Gy/min
($\bullet$) 2.20 Gy/min

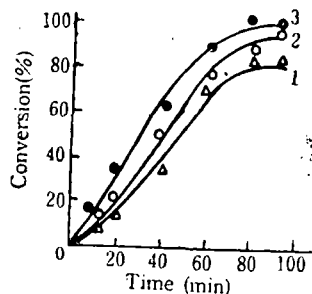


Fig 3. Relation between conversion and time at different monomer concentration
Reaction conditions: $I = 1.60$ Gy/min,
 $t = 50^\circ\text{C}$ [AM](mol/L): ($\circ$) 0.764
($\bullet$) 1.299 ($\circ$) 2.044

这是加聚反应的特点。

3. 单体浓度的影响

图3为不同单体浓度对转化率的影响。由图可知,随着单体浓度的增加,转化率也增加,而且可以看到反应过程分三个阶段。第一阶段转化率随时间增加比较平缓,第二阶段增加较快,第三阶段又逐渐减慢。曲线呈S型。由于本聚合体系是一个非均相聚合体系,链终止反应速率常数小于链增长速率常数,因而转化率随时间而增加。

4. 反应温度的影响

图4为不同温度下转化率与反应时间的关系曲线。由图可知,随着反应温度的增加,转化率也增加。这是由于温度提高,反应速率也增加,因而导致最后转化率的增加,这是自由基聚合的特点。

由图5可知,聚丙烯酰胺分子量随着温度升高略有下降。增加温度,导致自由基之间碰撞机率增加,因此链终止速率增加,分子量随之而下降。

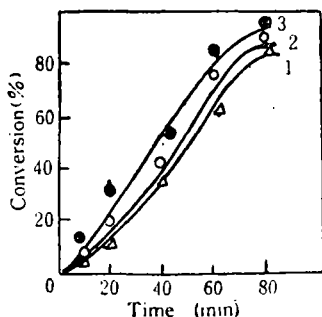


Fig 4. Relation between conversion and time at various temperature
(Δ) 35°C ($\bullet$) 50°C ($\circ$) 70°C
 $I = 1.60$ Gy/min, [AM] = 1.299 mol/L

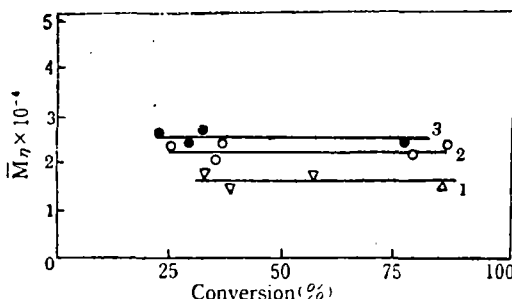


Fig 5. Relation between molecular weight and conversion at various temperature
Relation conditions are the same as in Fig 4.

5. 反应活化能的测定

首先,测定了不同温度下聚合反应转化率与时间关系曲线,其结果如图6所示。

由图6所得的斜率,取对数 $\log R_p$ (反应速率)与温度倒数 $1/T$ 作图,得图7。

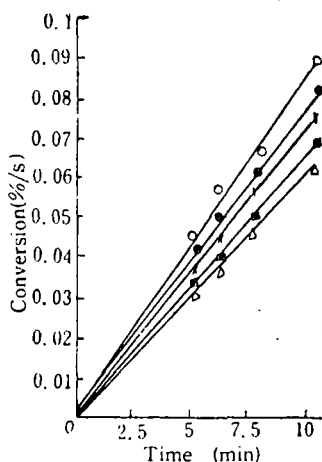


Fig 6. Relation between conversion and time at different temperature

(○) 70°C (●) 60°C (×) 50°C
(□) 40°C (△) 30°C

[AM] = 1.299 mol/L, I = 1.60 Gy/min

由图 7 求得直线斜率, 再由阿累尼乌斯公式 $R_p = A \cdot e^{-E_a/RT}$ 求得 E_a (E_a 活化能, A 为速率常数, T 为绝对温度)

$E_a = -\text{斜率} \times 2.303 R = 7.56 \text{ kJ/mol} (1.88 \text{ kcal/mol})$

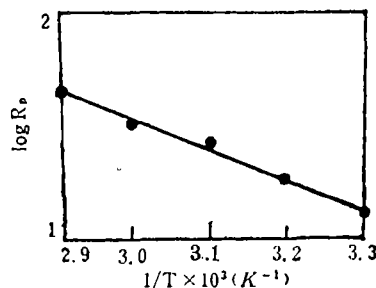


Fig 7. Relation between $\log R_p$ and $1/T$

结 论

(1) 乙醇介质中丙烯酰胺辐射聚合转化率随着反应温度、剂量率、单体浓度的增加而增加, 聚合物分子量随反应温度增加而下降。(2) 在乙醇介质中丙烯酰胺辐射聚合活化能为 7.56 kJ/mol。(3) 丙烯酰胺在乙醇介质中辐射聚合, 直接得到白色无定形粉末, 水溶速度快, 分子量 $\bar{M}_n$ 约为 2×10^4 。

参 考 文 献

- [1] E. Collinson, F. S. Dainton and G. S. McNaughton, Trans. Faraday Soc., 53,476(1957).
- [2] N. Ootsuka and T. Yamamoto, Oyo Butsuri, 42, 1185(1973).
- [3] N. Ootsuka and T. Yamamoto, Oyo Butsuri, 43,588(1974).
- [4] R. Schulz, G. Renner, A. Henglein and W. Kern, Makromol. Chem., 12,20(1954).
- [5] L. M. Novichkova, A. G. Koval'skaya, G. D. Barabasheva and E. N. Rostovskii, Vysokomol. Soedin., Ser. B 10(1), 55—7(1968).
- [6] 郑昌仁, 高聚物分子量及分布, 第 1 版, 化学工业出版社, 北京, 1986, 年第 362—368 页
- [7] E. Collinson, F. S. Dainton and G. S. McNaughton, Trans, Faraday Soc., 53,489(1975).

(稿件收到日期: 1989 年 5 月 5 日)

THE RADIATION-INDUCED POLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE IN ETHANOL

Qian Mengping, Yang Mizhen and Chen Yongyi

(East China University of Chemical Technology, Shanghai)

ABSTRACT The radiation-induced polymerization of acrylamide in ethanol has been studied. It was found that the monomer conversion increases with the increment of temperature, dose rate, and the monomer concentration as well. But the molecular weight of the Polymer decreases when the temperature increases.

The activation energy for the polymerization of AM/ETOH system is calculated to be 7.56 kJ/mol.

KEYWORDS Radiation polymerization, Acrylamide