

丙烯酰胺的固态辐射聚合

许寒生 张志成 金允正*

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘要: 本文研究了固态丙烯酰胺辐射场内聚合和场外聚合,但得到的都是不溶的聚合物。当添加了链转移剂异丙醇,则65%的丙烯酰胺浓水溶液在冰浴中聚合,可以得到分子量超过500万,转化率达95%可溶的聚合物。

关键词: 丙烯酰胺; 固态聚合; 假固态聚合。

前 言

聚丙烯酰胺是一种用途广泛的水溶性高分子材料,有增粘、润滑,絮凝等优异性能,在石油、煤炭、冶金、轻工、环保等各方面的需求量不断增加。

聚丙烯酰胺(PAM)的制备方法很多,水溶液聚合是目前主要的制备方法之一,该方法虽简易,但产品必须经干燥成粉处理,耗能较大,而且在过程中易于发生交联降解,所以必须改进其制备方法。

早在50年代人们就研究了丙烯酰胺(AM)的固态辐射聚合^[1~2],其后一直为学者们所注意^[3~5],但迄今未得解决,近年来又有添加链转移剂固态聚合的简单报导^[6]。

本试验的AM水溶液辐射聚合,希望能得到分子量超过500万,转化率高于90%的PAM产品。

实 验 部 份

1. 试剂

丙烯酰胺(AM)经80℃真空升华;其他试剂均系化学纯;氮气:纯度为99.9%(大连产)。

2. 实验方法

将固体AM用乳罐磨细,加进已洗净的试管中(内径8mm),在液氮温度下冷冻抽空、充氮气,反复三次,真空度为 5×10^{-2} 托、封管,送入⁶⁰Co辐照场中,辐照后开管,将反应物取出,用不锈钢乳罐磨细,然后用甲醇反复浸泡两昼夜,过滤洗涤,除去残余单体,将聚合物移入真空烘箱中干燥,恒重,计算转化率。用乌氏粘度计一点法,求得特性粘度,用

$[\eta] = 3.73 \times 10^{-4} \times \bar{M}_w^{0.60}$ 公式,计算分子量

辐照是在室温下进行的,场外聚合反应是在恒温浴中进行的,AM的浓溶液聚合是在低温下进行的,溶液系冰冻状态,这称之为假固态聚合。

金允正系黑龙江大学83届毕业生

结果与讨论

1. 辐射场内聚合

聚合结果如图1所示, 得到低转化率, 低分子量的聚合物, 或者是不溶的聚合物。

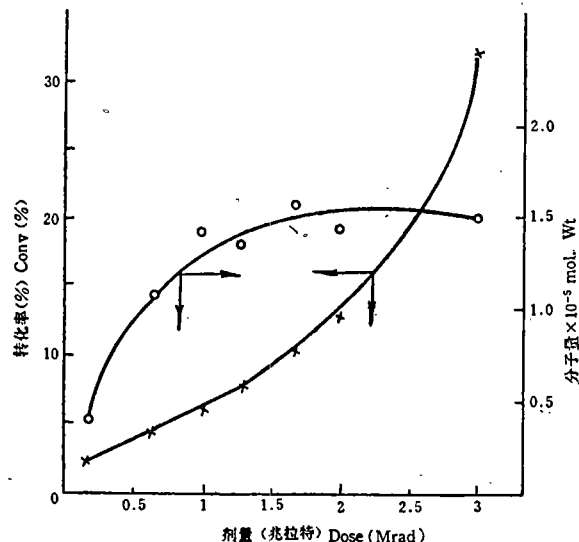


图1 辐射场内聚合反应

x 转化率 O 分子量

Fig. 1 Radiation polymerization

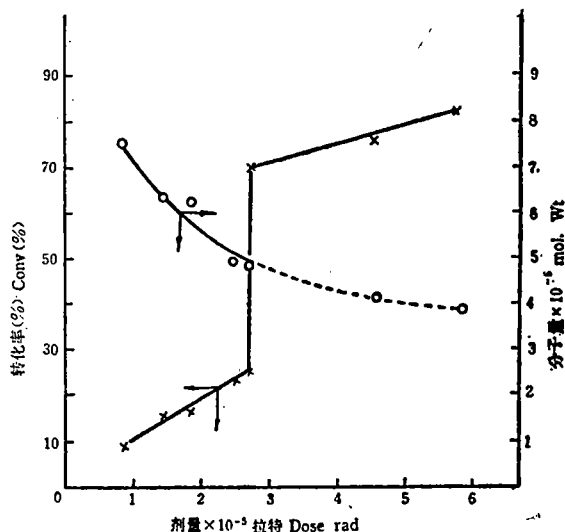


图2 后聚合反应中辐照剂量的影响

后聚合温度: 65℃; 反应时间: 2小时; 为可溶部份所测

Fig. 2 Effect of radiation dose at past polymerization

由图1可知剂量在 $1.5 \times 10^5 \sim 3.0 \times 10^6 \text{ rad}$ 范围内, 转化率随剂量增加而增加, 剂量达 $3 \times 10^6 \text{ rad}$ 时, 转化率仅30%, 生成的聚合物微黄, 我们考虑已产生了亚胺化反应, 形成交联的聚合物, 因分子量小, 还能全溶于水, 若再增加辐照剂量, 则有不溶物产生。从曲线可知在1.5 Mrad以下, 聚合反应速度为一直线, 符合Alder等^[6]推导的固态聚合反应动力学方程。当转化率接近10%时, 可能由于聚合体系内产生的聚合热, 加速了反应。

2. 辐射场外聚合

场外聚合是固态辐射聚合的特点。先在辐照场内辐照达某一定剂量后移至场外恒温浴中加热, 由辐照生成积蓄的自由基继续进行聚合反应。

(1) 辐照剂量的影响 试验结果如图2所示。

由图2可知, 随辐照剂量的增加, 转化率上升, 分子量下降。当剂量达 $2.7 \times 10^5 \text{ rad}$ 时, 转化率突然骤增, 生成的聚合物因交联而不溶, 只能测得其溶解部份的粘度。

爆发聚合现象是固态聚合的特点, 早有论述^[8]。当固体单体辐照达某一剂量时, 在特定后聚温度下, 产生爆发聚合, 产生爆发聚合的剂量与后聚温度有着密切关系, 剂量越大, 爆聚的起始温度越低, 有一临界值, 该值远低于单体的熔点, 它与辐照温度及单体结晶状态有关。在此辐照剂量下 ($2.7 \times 10^5 \text{ rad}$), 由图可见, 表明所采用的65℃后聚温度过高, 因此为一与纵坐标平行的转化率直线, 已超过了临界点, 参照图3, 应以60℃为宜。

2. 后聚温度的影响 图3表明后聚温度的影响, 辐照剂量为 $2.7 \times 10^5 \text{ rad}$ 时, 后聚温度在55~60℃之间, 出现一突跃现象, 低于55℃时为一直线, 估算后聚活化能为6千卡/克分子。

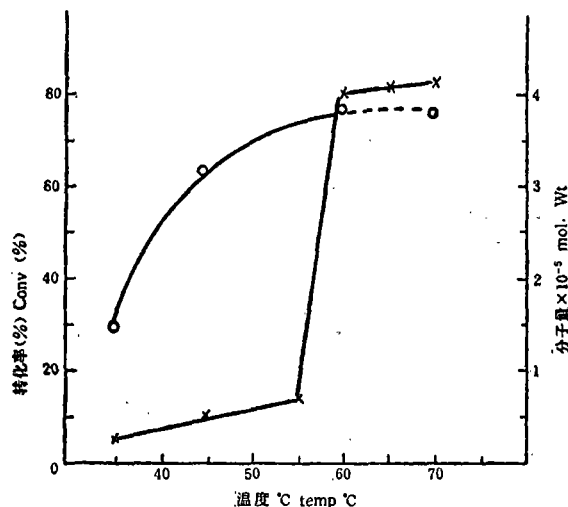


图3 后聚反应中温度的影响

剂量率: 25 rad/s; 辐照温度: $20 \pm 1^{\circ}\text{C}$
辐照剂量: $2.7 \times 10^5 \text{ rad}$

Fig. 3 Post polymerization with temperature

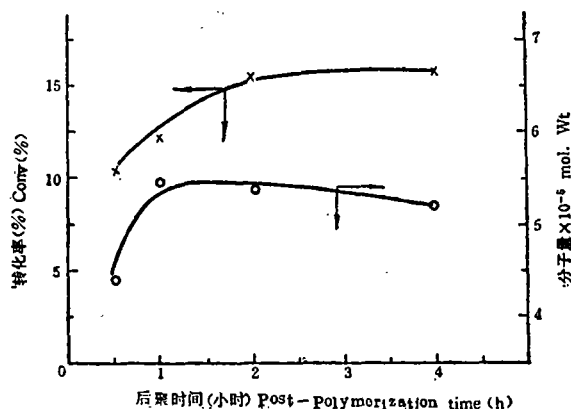


图4 后聚反应中聚合时间的影响

辐照温度: $20 \pm 1^{\circ}\text{C}$; 后聚温度: 65°C
辐照剂量: $1.8 \times 10^5 \text{ rad}$

Fig. 4 Post polymerization with time

(3) 后聚时间的影响 为了避免后聚合突跃现象的产生,降低辐照剂量为 $1.8 \times 10^5 \text{ rad}$, 图4表明: 在2小时内即可完成后聚。

(4) 辐照剂量率的影响 辐照剂量率对聚合转化率和分子量的影响很小, 这不同于水溶液中的聚合。

本实验中所用单体未经严格的去水处理, 所以图5的实验数尚不能表明成为与剂量率无关的与横坐标平行的直线。

(5) 辐照温度的影响 辐照温度的影响不大, 与室温比较在液氮温度下同样可以生成自由基, 待升温后聚时, 聚合反应随后聚温度的增加而加速。

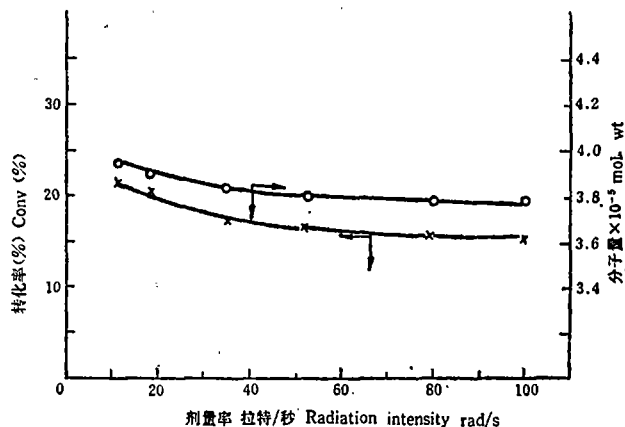


图5 后聚反应中辐照剂量率的影响

剂量率: 10~100 rad/s; 辐照剂量: $2.5 \times 10^5 \text{ rad}$; 后聚温度: 55°C

Fig. 5 Post irradiation polymerization with source intensity

3. 假固态聚合

AM的场内聚合与场外聚合都不可能生成具有实用意义的PAM。本实验添加链转移剂, 为使AM晶体中均匀地含有一定量的链转移剂, 先将AM溶解成浓溶液, 再加入链转移剂, 若所用为固体的链转移剂, 如氮三丙酰胺不能与AM形成共晶, 可在AM的浓水溶液中, 加入链转移剂后深冷, 此溶液呈冰冻的固体, 即为假固态(Pseudo solid state)。

具体操作如下: 将50~75%AM水溶液, 用针筒将异丙醇注入试管中, 然后在深冷浴中抽空, 去气, 充氮反复三次, 真空度小于 10^{-1} 托, 封管, 辐照前将封管加热至 30°C , 待全部溶解后, 在指定温度下辐照。

(1) 辐照温度对聚合的影响 65%的AM浓溶液, 30°C 时全部溶解, 当放入冰浴内, 溶液呈

透明的粘稠液,由表2可知,在室温20℃溶液有过饱和的固体AM析出,系固液态共存的辐照聚合,反应速度快,易产生不溶聚合物,分子量小。冰浴下聚合,转化率与分子量随剂量增加而增加,主要是AM的浓溶液固态聚合,在-40℃以下,反应速度极慢,必须大大增加剂量。

表1 室温与液氮辐照温度的对比试验

Table 1 Comparason of the post polymerization irradiated at room and liquid nitrogen temperature

辐照条件 温度(℃) 剂量(rad)		后聚条件 温度(℃) 时间(小时)		聚合转化率 (%)	聚合物分子量 ($\times 10^5$)	聚合物的现象
-196	2.2×10^6	—	—	—	—	加甲醇,只见极少混浊聚合物,无沉淀
-196	2.2×10^6	冰浴 0~2	2	1.5	1.72	全溶
-196	2.2×10^6	30	2	8.5	1.73	全溶
-196	2.2×10^6	60	2	83.2	4.75	部份溶解
20±1	2.7×10^5	60	2	80.0	3.60	有不溶物
20±1	1.1×10^6	60	2	100	—	不溶

表2 辐照温度对假固态聚合的影响

Table 2 Effect of radiation temperature in pseudo solid state polymerization

辐照温度 (℃)	辐照剂量 ($\times 10^4$ rad)	AM 溶液浓度 (%)	聚合转化率 (%)	聚合物分子量 ($\times 10^6$)	聚合物的现象
20	0.88	63	96.4	3.1	透明、胶冻状聚合物、有少量不溶物
0~2	0.72	66	72.1	2.9	全溶
0~2	1.1	66	85.3	4.0	极少不溶物
0~2	1.5	66	91.2	6.8	很少不溶物
-45±5	1.0	65			聚合得很少
-196	1.8	65			基本未聚合

(2) 单体浓度的确定 单体浓度关系到生成的聚合物将采用的后处理条件,要求聚合物在存放运输过程中不粘结成块,产品无须再进行干燥成粉,但AM溶液浓度过大,则基本上属于固态聚合,不能达到目的。AM浓度的影响,列表于下(见表3)。

单体浓度为50%,用低温聚合可以得到可溶的聚合物,但必须经过干燥成粉,当浓度为75%时,聚合物毋须干燥,但转化率与分子量都低,因此认为浓度为65%是可行的,但必须经表面干燥。使之不粘结。

(3) 假固态聚合的后聚问题 用单体浓度为66%试验结果得知,后聚现象与辐照温度直接有关。当室温辐照 1.0×10^4 rad时,转化率已经很高,没有发现有后聚现象。在-40℃以下辐照时,辐照后放于室温,则辐照生成冰冻着的自由基开始聚合反应,且后聚反应随辐照温度的下降,越来越明显。

(4) 剂量率的影响 剂量率的影响示于图6,转化率与分子量随剂量率的下降而增加,剂量率0.1~5 rad/s间,呈陡坡下降。剂量率继续增加,曲线缓慢下降,可能是高剂量率时,单位时间生成的自由基增加了,但容易相碰而终止。

表 3 AM 溶液浓度的影响

Table 3 Effect of concentration of AM aqueous solution in pseudo solid state polymerization

AM 浓度(%)	总剂量(rad)	聚合转化率(%)	分子量($\times 10^6$)	聚合溶液 0℃时
50	1323	19.6	7.2	透明粘稠液体
50	2646	64.9	6.8	
50	4410	95.2	7.2	
65	1323	18.5	6.6	透明粘稠液体, 有很少量析出的固体, 呈乳白色。
65	2646	46.9	5.7	
65	4410	89.7	5.1	
75	1323	4.1	6.5	乳白色不透明冰冻固体, 乳白的原因是析出固体的 AM
75	2646	14.4	6.0	
75	4410	27.7	4.5	

聚合条件: 冰浴温度 0 ~ 2℃; 剂量率 1.5 rad/s。

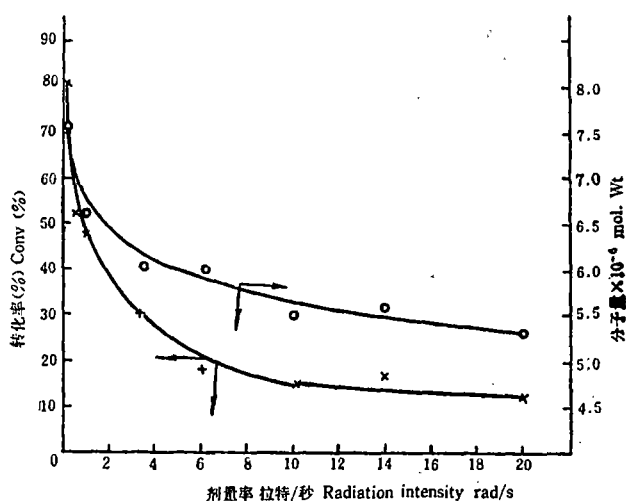


图 6 假固相聚合中剂量率的影响
辐照剂量: 2500 rad, 溶液浓度: 65%
辐照温度: 0 ~ 2℃

Fig. 6 Effect of radiation dose rate in pseud solid state polymerization

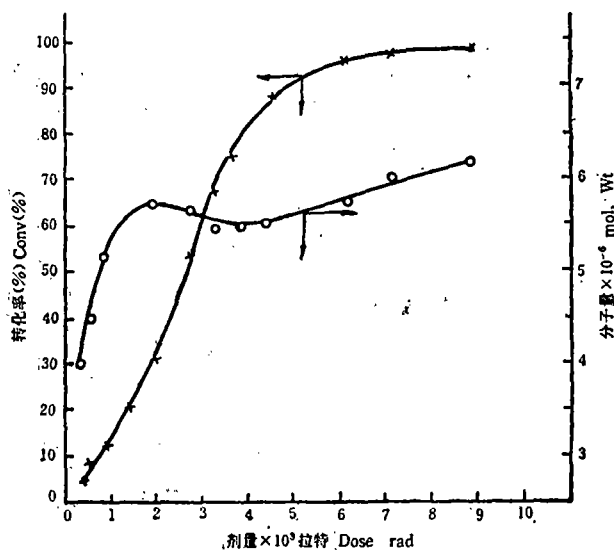


图 7 假固态聚合中剂量与转化率和分子量的关系
AM 浓度 65%, 辐照剂量率: 1.5 rad/s
× 转化率 ○ 分子量

Fig. 7 Relation between conversion molecular weight with radiation dose in pseudo solid state polymerization

(5) 剂量与转化率、分子量的关系 辐照剂量与聚合转化率和分子量的关系, 与其他聚合曲线一样, 都随剂量增加而增加, 当辐照剂量大于 6000 rad 时, 聚合物开始有不溶物; 在剂量 3000 rad, 转化率为 60% 时; 反应速度下降, 分子量形成凹形, 认为可能系积蓄的聚合热没有及时散出, 使反应局部过热, 部份聚合物降解所致。

由图 7 可知, 假固态聚合, 可以得到转化率达 95%, 分子量超过 500 万的聚合物, 但聚合物必须经表面干燥, 便于运输及贮存。

结 论

AM 固态辐射场内聚合及场外聚合, 都不能得到转化率达 90%, 分子量超过 300 万, 能全溶的 PAM

固态的或浓水溶液的 AM, 极易交联生成不溶物, 因此必须添加链转移剂, 为使链转移剂均匀分散在 AM 晶体中, 试验溶解成浓溶液体系, 进行聚合。

50% 的 AM 浓溶液, 在冰浴中聚合可以得到分子量为 700 万的 PAM, 65% 的浓溶液可以得到分子量超过 500 万的 PAM, 但为解决运输和贮存, 聚合物必须经过表面干燥。

参 考 文 献

- [1] H. Morawetz, T. A. Fadner, Makromol. Chem. 34, 162(1959).
- [2] T. A. Fadner, H. Morawetz, J. Poly. Sci. 37, 549 (1959).
- [3] B. Bagsal, G. Alder, J. Poly. Sci. B1, 257(1963).
- [4] B. M. Baysal, H. N. Erten and U. S. Ramelow, J. Poly. Sci. A1, 9, 581(1971).
- [5] G. Alder, D. Ballantine, B. Baysal, J. Poly. Sci. 48, 150, 195(1960).
- [6] H. Fukuzaki and Ishigaki, 辐射化学年会摘要, Tokyo, Japan, October, 26~31, p. 105 (1980).
- [7] B. Bagsal, G. Alder, D. Ballantine and P. Colombo, J. Poly. Sci. 44, 143, 117(1960).
- [8] 徐俊, 王兰新, 徐纪平, 钱保功, 科学通报, 17, 352(1966)

(1984 年 9 月 12 日收到)

RADIATION POLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE IN SOLID STATE

Xu Hansheng Zhang Zhicheng Jin Yunzheng

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT The radiation and post-radiation polymerizations of acrylamide in solid state have been studied. But polymers were insoluble unfortunately due to intermolecular crosslinking.

When the chain transfer agent, isopropyl alcohol, was added, which effectively inhibits the crosslinking to give water soluble polymer, 95% conversion and molecular weight more than 5×10^6 polyacrylamide were obtained at a monomer concentration 65% in ice bath.

KEY WORDS Acrylamide; Radiation polymerization in solid state; Radiation polymerization in pseudo solid state.