

丙烯酰胺与丙烯酸水溶液辐射 共聚合物的分子量控制

季鸿渐 陈丽萍 杨连军

(中国科学院长春应用化学研究所)

本文研究了丙烯酰胺与丙烯酸 γ 辐射共聚合物分子量控制的方法及其规律。通过添加不同量链转移剂,改变吸收剂量率、反应体系pH值和反应水浴温度,采用不同单体浓度,可以有效地控制聚合物的分子量。得到了转化率为97—100%、羧酸与酰胺基摩尔比为29/71、特性粘数2—32分升/克的水溶性共聚合物。

关键词 丙烯酰胺, 丙烯酸, 共聚合物, 吸收剂量率, 分子量控制。

前 言

丙烯酰胺(下称AM)与丙烯酸(下称AA)共聚合物和聚丙烯酰胺部分水解体都是含有酰胺侧基和羧酸(或其钠盐)侧基的结构类似的线型高分子,目前已被广泛应用于油田开发、污水处理、洗煤、精矿回收和造纸等工业部门。

聚丙烯酰胺部分水解体是用AM均聚物(下称PAM)加NaOH[部分水解酰胺基为羧酸钠基制得的,由于使用大量NaOH并放出大量氨而严重腐蚀设备,影响工人健康。AM-AA共聚则能克服上述缺点。加之最近由丙烯氧化生产AA的新工艺已经出现,其成本比AM还低,因此用AM和AA共聚的方法,意义变得更为突出。

由于用途不同,对共聚合物分子量(以特性粘数 $[\eta]$ 表征)大小的要求各异,如做干纸纸力补强剂 $[\eta]$ 以2—3为宜,用于钻井泥浆改进剂 $[\eta]$ 需7—10,而用在油井堵水和三次采油工程中,聚合物的 $[\eta]$ 要在14分升/克以上。因此AM和AA水溶液共聚合产物的分子量控制是一个有重要意义亟待解决的课题。

因AM与AA浓水溶液共聚合体系在反应中期已成胶状,故反应热很难消失。若用化学法生产,由于体系温度升高引起催化剂迅速分解而生成大量自由基,于是反应越发剧烈,温度迅速升高而较难控制;另一方面,由于引发中心急增分子量降低,而且分子量分布变宽,降低了使用效果。而辐射产生自由基与温度并无关系,这样既有利于聚合反应的控制,又能获得较高分子量产物,从而也扩大了分子量控制范围。所以,用辐射聚合解决分子量控制

1983年4月26日收到。

问题, 预计会是卓有成效的方法。本文报道了这方面的研究成果。

实 验 部 分

1. 单体和主要药品 AM: 由AM水溶液浓缩结晶, 再经一次丙酮重结晶; 杂质含量分析^[1]结果为: 铜0.03ppm, 铁0.08ppm, 丙烯腈<0.013%, β -羟基丙腈<0.210%, 丙烯酸0.124%, 乙腈0.014%, 甲醇 $4.6 \times 10^{-5}\%$, 无丁醇不溶物。AA: 化学纯, 含量大于99%, 再经减压蒸馏; 气相色谱分析结果为丙烯腈0.014%, 丙烯酰胺0.941%。氮气: 纯度99.99%。其它药品皆为分析纯。

2. 辐射源及剂量率测定 2×10^4 和 1×10^5 克镭当量 ^{60}Co γ 射线辐射源, 用硫酸亚铁和硫酸铈剂量体系测定剂量率。

3. 测定方法 转化率: 溴法^[2]。特性粘数: 用乌氏粘度计, 配成1N NaNO_3 聚合物水溶液, 在 $30.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 下测定, 按下式计算^[3]:

$$[\eta] = \frac{\sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)}}{C}$$

4. 聚合样品的准备 将配好的溶液装入长16厘米、内径0.9厘米、内壁镀有机硅膜的辐照管中, 充氮15分钟, 封管后辐照。

实 验 结 果

1. $[\eta]$ 与链转移剂用量的关系 我们在1980年用化学法研制纸力补强剂进行AM-AA共聚时, 筛选了五种水溶性链转移剂(简称CTA), 确定用异丙醇较好。六十年代初, 我们

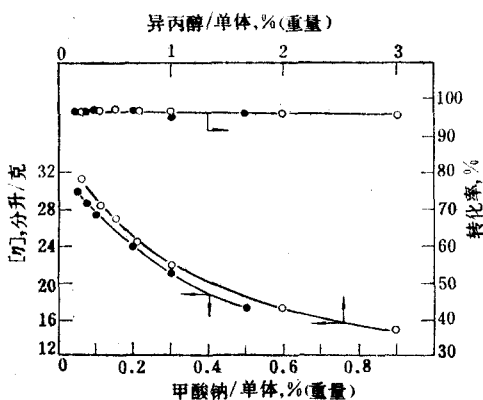


图1 $[\eta]$ 、转化率与链转移剂用量的关系

单体浓度20%; $[\text{AA}]/[\text{AM} + \text{AA}]$ 为0.29; 反应水浴温度 30°C ; pH12.0; 剂量率 7.09×10^{-2} 拉德/秒; 剂量 2.30×10^3 拉德。
●——甲酸钠; ○——异丙醇。

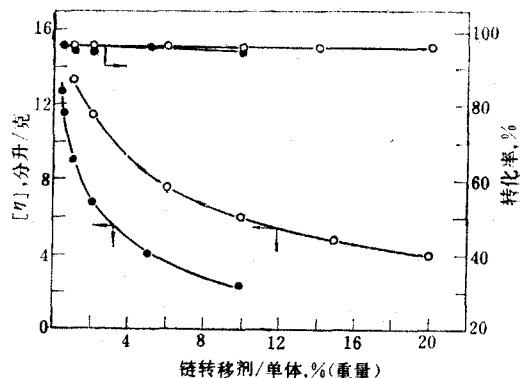


图2 $[\eta]$ 、转化率与链转移剂用量的关系

反应水浴温度 40°C ;
剂量率49.0拉德/秒;
剂量 5.29×10^4 拉德;
余者同图1。
●——甲酸钠; ○——异丙醇。

在建立甲酸钠水溶液剂量测量体系时,得知甲酸钠溶液经辐照产生 $\cdot\text{COONa}$ 自由基,经双基复合生成草酸钠,且草酸钠产额与剂量成正比。因此我们估计,它很可能是一种有效的CTA,故尝试用于该体系。

由图1、2可见, $[\eta]$ 随甲酸钠和异丙醇用量的增加显著下降,而转化率仅当其用量较大时才稍有降低。甲酸钠和异丙醇是用于本聚合体系的优秀CTA。在本实验条件下,可以得到 $[\eta]$ 为2—32分升/克的AM-AA共聚物。图2还指出,由于甲酸钠链转移效率比异丙醇更高,达到同样目的其用量仅为异丙醇用量的1/4。

2. $[\eta]$ 与反应水浴温度的关系 如图3所示,在实验范围内,转化率未见差异,这是因为在水溶液中自由基的产生与温度无关的缘故。温度提高使CTA链转移效果增强,因而 $[\eta]$ 值随反应水浴温度的升高而减少。

3. $[\eta]$ 与反应体系pH的关系 图4指出,在实验范围内,pH由6.0到7.0, $[\eta]$ 略有增高;pH由7.0到12.0, $[\eta]$ 变化不大;当pH为13.0时, $[\eta]$ 显著下降。结果与用化学法研制AM-AA共聚物时得到的规律一致。

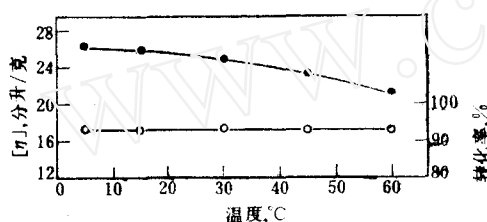


图3 $[\eta]$ 、转化率与温度的关系
单体浓度20%; $[\text{AA}]/[\text{AM}+\text{AA}]$ 为0.29;
异丙醇/单体为0.5%; pH10.0; 剂量率
2.84拉德/秒; 剂量 7.33×10^3 拉德。
●— $[\eta]$; ○—转化率。

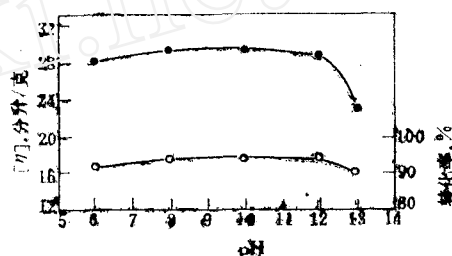


图4 $[\eta]$ 、转化率与pH的关系
温度30℃; 剂量率 7.09×10^{-2}
拉德/秒; 剂量 1.53×10^3 拉
德; 余同图3。
●— $[\eta]$; ○—转化率。

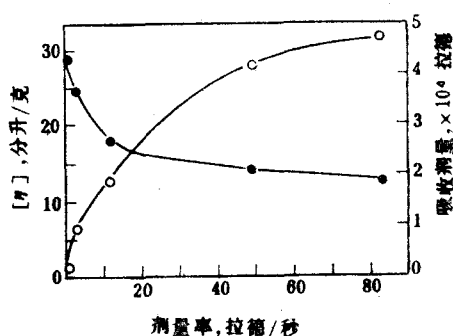


图5 $[\eta]$ 、所需剂量与剂量率的关系
温度30℃; pH12.0;
转化率95.0%; 余者同图3。
●— $[\eta]$; ○—吸收剂量。

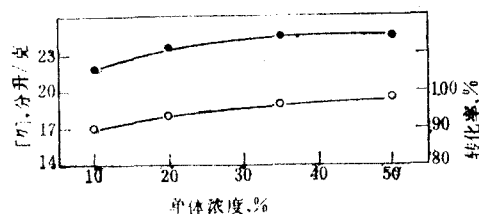


图6 $[\eta]$ 、转化率与单体浓度的关系
 $[\text{AA}]/[\text{AM}+\text{AA}]$ 为0.29; 异丙醇/单体
为1.00%; 温度30℃; pH12.0; 剂量
率 7.09×10^{-2} 拉德/秒; 剂量 $1.53 \times$
 10^3 拉德。●— $[\eta]$; ○—转化率。

4. $[\eta]$ 、聚合所需剂量与剂量率的关系 做了不同剂量率下 $[\eta]$ 与吸收剂量的关系曲线。由于剂量率效应显著,很难把各曲线绘制于同一张图上,为了方便比较,我们取各曲线上转化率95.0%的点,在图5中绘制出 $[\eta]$ ~剂量率、吸收剂量~剂量率关系曲线。图5指出,剂量率在0.07—12.0拉德/秒之间, $[\eta]$ 随剂量率增大迅速减小;剂量率在12.0—83.0拉德/秒之间, $[\eta]$ 随剂量率增大相对缓慢地减小,但剂量率对 $[\eta]$ 的影响仍然是显著的。而剂量~剂量率之间关系与 $[\eta]$ ~剂量率之间关系刚好相反;在不同剂量率下聚合,转化率达95%的各实验点所用剂量随剂量率增大而显著增加。

5. $[\eta]$ 与单体浓度的关系 为了进行各反应浓度之间的比较,本文采用统一加1%CTA(CTA/单体)的方案,结果示于图6。由图可见,在其它条件相同的情况下,其 $[\eta]$ 和转化率皆随单体浓度升高而增大。

讨 论

在AM与AA浓水溶液共聚过程中,如何防止聚合物的交联和提高转化率,以前是通过在聚合体系中添加适量的碱(体系 $\text{pH}>13$)解决这两个问题,然而所得产物分子量不高。适当降低体系 pH 是提高分子量的重要手段,但反应后期又容易产生交联。实验中发现:单体浓度越高,凝胶出现时的转化率越低,产生交联前的聚合物分子量越高;剂量率越大越易产生交联,交联前的聚合物分子量越低;向 $\text{pH}<12$ 的共聚体系中添加少量的CTA,采用适当的剂量率,可以解决上述各项指标之间的矛盾。

其机制解释如下:AM-AA的共聚是自由基聚合。在单体浓度高于~16%的聚合体系中,反应后期剩余单体较少时,辐射产生的自由基($\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{H}$)相对过量,除了引发剩余单体外,部分自由基攻击叔碳上的氢原子产生叔碳自由基,叔碳自由基之间复合便发生聚合物链段之间的碳-碳交联。因此,单体浓度越高,由于链段之间距离缩短,越易产生交联;剂量率越大,由于瞬时自由基浓度增高,越易产生交联。在反应后期体系已成胶块,聚合物链段运动受阻。当加有CTA小分子时,因其相对容易移动,产生的叔碳自由基在相互复合之前,先被CTA进行了自由基的转移,从而避免或延缓了碳-碳交联,于是可继续辐照,使剩余单体继续聚合而不交联,并使聚合转化率进一步提高且仍保持其良好的溶解性。

结 论

链转移剂和小剂量率是防止聚合后期交联的有效手段。添加适当少量的链转移剂,调整体系在恰当的 pH ,在小剂量率下辐照,可以获得高转化率、高分子量、溶解性良好的共聚物。

通过添加不同量的CTA,改变吸收剂量率、反应体系 pH 、反应水浴温度,采用不同单体浓度,可以有效地控制聚合物的分子量。其中CTA用量和剂量率是控制分子量的主要手段。

甲酸钠和异丙醇是用于AM-AA辐射共聚控制分子量的良好的链转移剂。在制取低分子量共聚物时,甲酸钠的优点更为突出。

本文承张自成、钱保功、张庆余、陈捷先生指导修改,表示衷心感谢。

参 考 文 献

- [1] 许寒生等, 黑龙江化工, 1, 12(1982).
 [2] Snell, F.D., Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, Vol. 4, Interscience Publishers, 1967, p. 175
 [3] 程鎔时, 高分子通讯, 4(3), 159(1960).

THE CONTROL OF MOLECULAR WEIGHT OF ACRYLAMIDE- ACRYLIC ACID COPOLYMER PREPARED IN AQUEOUS SOLUTION BY RADIATION INITIATION

JI HONGJIAN CHEN LIPING YANG LIANJUN

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The method and law of controlling the molecular weight of acrylamide-acrylic acid copolymer prepared by γ -radiation initiation copolymerization were studied. The molecular weight of copolymer can be effectively controlled by the addition of different amounts of chain-transfer agent, by changing the absorbing dose rate, the pH in reaction system and the water-bath temperature, and by using various monomer concentration. Conversion of 97—100% can be reached; and water-soluble copolymer with an intrinsic viscosity (η) of 2 to 32 dl/g can be obtained under the condition of mole ratio of the carboxyl group to the amide group being 29/71.

Key words Acrylamide, Acrylic acid, Copolymer, Absorbing dose rate, Controlling molecular weight.

(上接第247页, Continued from p.247)

DETERMINATION OF ^{241}Am IN FOOD

SHEN WEIMING LI QIAOZHEN ZHANG SHOUHUA

(Division of Radiochemistry, Suzho Medcal College)

ABSTRACT

A method for the determination of ^{241}Am in food is reported in this paper. ^{241}Am in food is first separated and purified by PMBP-TOPO-cyclohexane synergistic extraction and HDEHP-Kel-F micro column extraction chromatography, and then collected and prepared directly into a source for further determination. The recovery of ^{241}Am in one gram ashed sample of food is over 60%. The decontamination factors of U, Th, ^{237}Np , ^{239}Pu and ^{242}Cm are all over 10^3 . It is suitable for routine analysis of ^{241}Am in ordinary food.

Key words Food, PMBP-TOPO synergistic extraction, Micro column extraction chromatography, Americium.