

低分子量聚丙烯酰胺理论研究与应⽤探索

张彦昌主编



郑州大学出版社



图书在版编目(CIP)数据

低分子量聚丙烯酰胺理论研究与探索/张彦昌主编. —郑州:
郑州大学出版社, 2016. 4

ISBN 978-7-5645-2983-3

I. ①低… II. ①张… III. ①低分子量-聚丙烯酰胺-理论研究
IV. ①TQ326.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 064595 号

郑州大学出版社出版发行

郑州市大学路 40 号

出版人: 张功员

全国新华书店经销

郑州龙洋印务有限公司印制

开本: 710 mm × 1 010 mm 1/16

印张: 11.75

字数: 216 千字

版次: 2016 年 4 月第 1 版

邮政编码: 450052

发行部电话: 0371-66966070

印次: 2016 年 4 月第 1 次印刷

书号: ISBN 978-7-5645-2983-3 定价: 26.00 元

本书如有印装质量问题, 请向本社调换

作者名单

ZUO ZHE MING DAN

主 编 张彦昌

副主编 曹金丽 张 怡

编 委(按姓氏笔画为序)

王冬梅 田淑芳 李天仝 张 怡

张彦昌 赵献增 曹金丽

前言

QIANYAN

聚丙烯酰胺是一种重要的水溶性聚合物,它是丙烯酰胺均聚物及其共聚物的统称。工业上凡是含有 50% 以上丙烯酰胺单体结构单元的聚合物均称为聚丙烯酰胺。由于其结构中的酰胺基团能够与众多颗粒亲和、吸附,形成氢键,因此被广泛应用于水处理、造纸、石油等领域。聚丙烯酰胺按其分子量大小的不同可分为:低分子量 (<100 万)、中等分子量 (100 万 ~ 1000 万)、高分子量 (1000 万 ~ 1500 万) 和超高分子量 (>1500 万) 四种,不同分子量范围的聚丙烯酰胺具有不同的性能和用途。

聚丙烯酰胺的研发热点多集中在高分子量和超高分子量的合成及应用上面,低分子量的聚丙烯酰胺研究报道较少。综合分析原因主要在于高分子量聚丙烯酰胺的应用已经得到良好的推广和工业认可,低分子量聚丙烯酰胺的应用尚处于初期阶段。另外,丙烯酰胺单体反应活性高、反应热效应大,常规聚合法如水溶液聚合常常引起交联,合成低分子量聚丙烯酰胺较为困难。

河南省精细化工重点实验室主要从事水溶性高分子、新型医药及中间体、环境友好化学品和绿色化工工艺、聚氨酯材料、功能纤维材料等领域的技术研究、开发和市场应用推广工作,是河南省第一批建成并批准投入使用的省级重点实验室。因多年来在水溶性聚合物方面的突出贡献,2011 年被认定为“河南省水性聚合物合成与应用技术研究创新型科技团队”。

本书共分 3 个部分:第一部分为理论研究。汇集了河

南省精细化工重点实验室在低分子聚丙烯酰胺领域的合成、性能方面的理论研究论文,概述了目前低分子量聚丙烯酰胺的研究现状,针对不同领域的应用需求,对合成技术进行优化、改进,研发出不同分子量链段的低分子量聚丙烯酰胺可控聚合技术。第二部分为专利与成果。汇集了河南省精细化工重点实验室在低分子量聚丙烯酰胺领域获得授权的国家发明专利和完成鉴定的科研成果。主要包含有分子量在 40 万~100 万、20 万~45 万、10 万~25 万以及更低范围段的低分子量聚丙烯酰胺制备方法,高离子度阳离子型聚丙烯酰胺改性聚合方法,低分子量聚丙烯酸铵制备等方法。第三部分为应用探索。包含了低分子量聚丙烯酰胺在耐火材料、特种陶瓷、造纸、建筑建材以及其他领域的应用探索。总之,本书全面反映了河南省精细化工重点实验室在低分子量聚丙烯酰胺方面的理论研究、应用研究以及在行业推广方面的实践。出版本书的目的在于寻求与同行的学术交流,望抛己之砖,引他人之玉。

由于时间仓促、水平有限,书中存在的不当和疏漏之处,恳请业内同仁多加批评指正。

编者

2015 年 12 月

内容提要

NEIRONGTIYAO

本书为从事聚丙烯酰胺以及水溶性聚合物研究的科研院所和高等院校从业人员的参考书籍。全面反映了河南省精细化工重点实验室,河南省水性聚合物合成与应用技术研究创新型科技团队在低分子量聚丙烯酰胺方面的理论探索、应用研究以及在行业推广方面的实践。目的在于寻求与同行的学术交流,望抛己之砖,引他人之玉。内容包括低分子量聚丙烯酰胺理论研究、专利与成果以及应用探索三部分。内容分为两个层次:一是分析低分子量聚丙烯酰胺的研究现状,总结团队的研究现状;二是探索低分子量聚丙烯酰胺的应用领域,展望未来的发展趋势。

读者对象为高分子专业的科研人员、学生,也可供化学、生物、医药、农业等专业的科研人员、学生参考。

目录

MULU

第一部分 理论研究

低分子量聚丙烯酰胺的研究进展	1
高单体浓度下超低分子量 PAM 的水溶液聚合	7
低分子量聚丙烯酰胺溶液流变性研究	12
低分子量聚丙烯酰胺的阳离子改性	17
“水包水”型阳离子聚丙烯酰胺乳液的合成	21
聚(丙烯酰胺/丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵)的合成研究	26
二级胺修饰的聚丙烯酰胺的合成和表征	32
胺甲基化聚丙烯酰胺的合成和表征	37
低分子量聚丙烯酰胺的水溶液聚合	46
超低分子量聚丙烯酰胺的水溶液聚合	52
甲酸钠链转移法合成超低分子量聚丙烯酰胺的研究	59
低黏度聚丙烯酰胺的合成研究	64
聚甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵的合成研究	71
利用 FTIR 对系列阳离子聚丙烯酰胺的研究	76
红外光谱、核磁氢谱在阳离子聚丙烯酰胺结构鉴定中的应用	79
几种二级胺修饰的聚丙烯酰胺的 FTIR 研究	82
胺甲基化聚丙烯酰胺的 IR 和 NMR 研究	84

水包水型 CPAM 的合成	88
聚丙烯酸铵的合成研究	90
水包水型聚丙烯酰胺乳液的合成	92
聚(丙烯酰胺/丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵)的合成	94
红外光谱在聚丙烯酰胺阳离子改性产物鉴定中的应用	96
元素分析在聚丙烯酰胺阳离子改性产物鉴定中的应用	98

第二部分 专利与成果

一种低分子量聚丙烯酰胺的制备方法	100
低分子量聚丙烯酰胺制备方法	104
一种分子量为 10 万 ~ 25 万的低分子量聚丙烯酰胺制备方法	107
一种分子量为 20 万 ~ 45 万的低分子量聚丙烯酰胺合成方法	111
一种分子量为 40 万 ~ 100 万的低分子量聚丙烯酰胺合成方法	115
一种离子度为 65% ~ 78% 的阳离子聚丙烯酰胺的合成方法	120
低分子量聚丙烯酸铵制备方法	124
超低分子量聚丙烯酰胺的合成与应用	128
PAMR 系列碳化硅质耐火材料、陶瓷用树脂	151
低分子量聚丙烯酰胺合成关键技术及示范	159

第三部分 应用探索

在耐火材料领域的应用	169
在特种陶瓷领域的应用	171
在造纸领域的应用	173
在建筑建材领域的应用	175
在其他领域的应用	177

第一部分 理论研究

低分子量聚丙烯酰胺的研究进展

摘要 本文综述了低分子量聚丙烯酰胺的合成方法及各自的优缺点,同时对其未来的发展方向及应用研究进行了总结概况。

关键词 低分子量聚丙烯酰胺 聚合方法 助剂

聚丙烯酰胺(PAM)是一种重要的水溶性聚合物,被广泛应用于水处理、造纸、石油等领域,按其分子量大小的不同,聚丙烯酰胺可分为:低分子量(分子量 <100 万)、中等分子量(100万~1000万)、高分子量(1000万~1500万)和超高分子量(>1500 万)四种,不同分子量范围的聚丙烯酰胺具有不同的性能和用途,例如在造纸工业中,分子量 <100 万可以用作增强剂,分子量在200万~500万可以用作助滤剂,分子量 >500 万可以用作絮凝剂^[1]。聚丙烯酰胺的研发热点多集中在高分子量和超高分子量的合成及应用上面,低分子量的聚丙烯酰胺研究报道较少。综合分析原因主要在用高分子量聚丙烯酰胺的应用已经得到良好的推广和工业认可,低分子量聚丙烯酰胺的应用尚处于初期阶段。另外,丙烯酰胺单体反应活性高、反应热效应大,常规聚合法如水溶液聚合常常引起交联,合成低分子量聚丙烯酰胺较为困难。

1 聚合方法研究进展

1.1 沉淀聚合法

原理:在引发剂作用下,原本与溶剂相互溶解的单体聚合成大分子,大分子不溶于溶剂而从溶剂中沉淀出来,从而得到一定分子量的聚合物。丙

烯酰胺的沉淀聚合通常以丙酮或丙酮与乙醇的混合液作为反应介质。

优点:①反应介质中存在大量溶剂,反应浓度低,有利于反应热及时消除;②选用的溶剂不同,获得的分子量范围不同。

缺点:①采用大量溶剂,在工业中不利于安全生产;②生产成本高;③工艺过程复杂,操作步骤烦琐,工业生产不易实施,不利于大规模生产。

早在 20 世纪 80 年代末,张风莲等人就报道了应用此聚合法合成了不同分子量的聚丙烯酰胺^[2],2000 年,华北工学院(现为中北大学)的王久芬等人以丙酮为溶剂,以 BPO-N,N-二甲基苯胺为氧化还原引发体系,在 12%~30% 单体浓度下,合成了分子量 60 万~90 万的聚丙烯酰胺^[3],2002 年,福建师范大学高分子研究所的王春燕、吴宗华报道了用乙醇和丙酮作为混合溶剂,以 AIBN 为引发剂,通过调整乙醇和丙酮的质量比,合成了低分子量聚丙烯酰胺,研究发现随着乙醇/丙酮比率的增大,聚合物分子量逐渐降低,在只用无水乙醇为溶剂、单体浓度分别为 5% 和 30% 时,所得聚丙烯酰胺分子量最低分别为 2 万和 9.3 万^[4]。

1.2 水溶液聚合法

原理:单体和引发剂均溶解于水介质中,引发剂分解产生自由基引发单体聚合,所得聚合物同样溶解于水中。

优点:①操作简单,易于实施;②生产成本低,无三废排放。

缺点:①合成时单体浓度低,易交联;②反应热不易转移,容易引起局部过热,使反应难于控制;③分子量分布范围宽。

2002 年,西南石油学院化学工业系李富生、胡星棋研究组发表相关综述报道了合成分子量最低为 7 万的聚丙烯酰胺^[5],但未见具体详细资料,1992 年,宁波化工研究院的戎玉芬等人用过硫酸铵-亚硫酸氢钠为引发体系,在 20% 单体浓度下,采用水溶液聚合法合成了分子量为 23 万~40 万的聚丙烯酰胺,并用 Hoffman 重排反应制备了一种含有氨基甲酰基的水溶性阳离子聚丙烯酰胺,用于纸张增强^[6],初步探索了低分子量聚丙烯酰胺在工业中的应用。2001 年,南通职业大学化学工程系的穆志坚采用过硫酸钾-氮三丙酰胺为引发体系,在单体浓度为 10%、pH=8、温度为 60℃ 的条件下,合成了分子量为 62 万的聚丙烯酰胺^[7],2003~2005 年,河南省精细化工重点实验室的赵献增课题组以小分子有机溶剂为移热溶剂、甲酸钠为链转移剂,在 30%~40% 单体浓度下,采用含有有机溶剂的水溶液聚合法合成了分子量为 2 万~12 万的聚丙烯酰胺,系统研究了引发剂用量、单体浓度、反应温度、反应时间以及分子量调节剂对产物分子量的影响,并进行了工业放大生产和应用探索,产品目前已经应用于耐火材料、陶瓷、纺织印染助剂等领域^[8-12],推动了

低分子量聚丙烯酰胺在工业生产中的实际应用,在此基础上,该课题组通过改变移热溶剂、链转移剂以及引发体系的方法,合成出了分子量从0.8万~100万不同范围段的低分子量聚丙烯酰胺,掌握了低分子量聚丙烯酰胺的可控调节方法,丰富了产品品种,为该系列产品的应用推广奠定了坚实的理论基础。

1.3 辐射聚合法

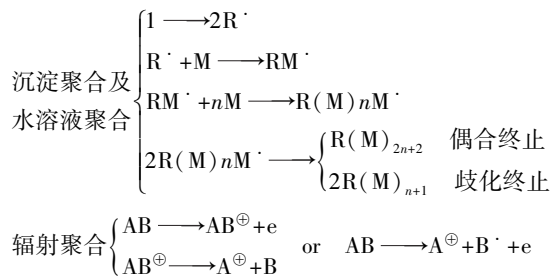
原理:应用高能电离射线(α 射线、 β 射线、 γ 射线、X射线、电子束)辐射单体生成离子或自由基,形成活性中心而发生的聚合反应。

优点:①可以不加入引发剂,聚合物比较纯净;②聚合反应可以在低温或常温下进行。

缺点:高能电离辐射的产生需要放射源,危险性大,目前大规模利用还处于初级阶段。

以 γ 射线为例,在20℃、 10^3 rad/min时,丙烯酰胺的聚合速率为6%/h,聚合率可达 $100\%/10^6$ rad^[13]。1986年,黑龙江省科学院技术物理研究所的姜永禄等人(CN85109367A)报道了一种辐射制备水溶性聚丙烯酰胺分子量控制方法,他采用在丙烯酰胺水溶液中加入次亚磷酸钠作为分子量调节剂,用伽马射线辐射聚合,生产制备不同分子量的聚丙烯酰胺,其中当次亚磷酸钠用量占丙烯酰胺单体质量比为12%时,所得聚丙烯酰胺分子量为0.6万^[14]。1997年,四川省原子能技术应用研究所的周应才等人文章报道了采用甲酸钠为链转移剂,伽马射线辐射聚合制备聚丙烯酰胺,其报道制备最低分子量为3.8万^[15]。

沉淀聚合、水溶液聚合、辐射聚合的机制如下:



无论是沉淀聚合法、水溶液聚合法还是辐射聚合法的机制均为自由基聚合,包括链引发、链增长、链终止和链转移等基元反应。区别在于前两种聚合法采用引发剂分解产生自由基,辐射聚合法使单体电离,逸出一个电子后,产生阳离子自由基,阳离子自由基不稳定,可继续离解成阳离子和自由基,或者两步同时发生产生自由基。相对来说,辐射引发聚合物反应较为复杂。

2 应用研究

2.1 造纸领域

戎玉芬等人将合成的低分子量聚丙烯酰胺通过霍夫曼重排反应改性为低分子量阳离子聚丙烯酰胺,在宁波造纸厂进行了纸张增强的应用实验,发现纸张增强效果显著,耐折度增加 240% 以上,抗拉指数增加 10% 以上,耐破指数增加 29%^[6],是非常有发展前景的一种造纸助剂。

2.2 耐火材料、陶瓷领域

赵献增等人将制备的系列低分子量聚丙烯酰胺应用于耐火材料、陶瓷等领域,在氮化硅复合碳化硅高档耐火材料的生产中,提高了耐火材料制品的强度,生产效率显著提高,降低了成本。在碳化硅特种陶瓷的生产中,提高了陶瓷粉体的流动性,降低了成型压力,节省了能源,延长了磨具使用寿命,成瓷的线收缩率和烧失量小,提高了产品质量和生产效率。

2.3 纺织、印染领域

作为上光剂、织物整理剂,在织物表面形成柔顺、防皱、抗霉菌的保护层,可作为聚酯、棉织物和其他纤维的经纱上浆剂以及棉织品的抗皱剂。利用其吸湿性的特点,能减少纺纱时的断线率,提高合成纤维的亲水性。作为后处理剂可以防止织物的静电和阻燃。用作印染助剂时,低分子量聚丙烯酰胺可使产品附着牢度大、鲜艳度高。还可以作为漂白的非硅高分子稳定剂,用作匀染剂。河南省精细化工重点实验室生产的该系列产品也已经在该领域取得了应用。

2.4 石油钻井领域

分子量在 0.2 万 ~ 0.6 万的丙烯酰胺类聚合物,可以用作钻井液稀释剂。张麒麟在文献中报道:将一种聚丙烯酰胺共聚物,当其加入量为 0.1% 时,其降黏率对淡水钻井液达到 80%,对 4% 盐水钻井液达到 60%,具有一定的抗钙能力,耐温为 120 °C^[16]。张克勤、陈乐亮主编的钻井技术手册中报道,分子量在 10 万 ~ 20 万的 HPAM 作为降滤失剂较为合适^[17]。

2.5 衍生化学品合成领域

低分子量聚丙烯酰胺可以通过水解反应、羟甲基化反应、胺甲基化反

应^[18]、磺甲基化反应、霍夫曼降解以及交联反应来制备多种衍生化学品,如聚乙烯胺、聚乙烯亚胺、低分子量阳离子^[19]和阴离子聚丙烯酰胺等。例如通过水解反应制备不同水解度的聚丙烯酰胺产品,通过胺甲基化反应将天然脯氨酸用亚甲基连接到聚丙烯酰胺的侧链上,所得聚丙烯酰胺衍生物可以用在液相色谱中拆分 DL-氨基酸^[20]。

2.6 其他领域

低分子量聚丙烯酰胺还可应用于建筑、建材行业、电镀工业、医药工业,以及农业等领域。如在建材行业用作墙板(纸)的胶黏剂、水泥添加剂等;在电镀工业中,电镀液中加入少量的低分子量聚丙烯酰胺使金属沉淀均匀,镀层更加光亮;农业领域用作化肥的结团剂,无机肥料的造粒助剂。

3 展望

聚丙烯酰胺的研究多集中在高分子和超高分子量的合成及应用方面,在低分子量聚丙烯酰胺方面的研究较少,尤其是其应用研究的报道尤为少见。目前,随着低分子量聚丙烯酰胺在耐火材料、陶瓷等领域的成熟应用,其他领域的应用探索也在逐渐展开。随着技术的进步和应用探索,低分子量聚丙烯酰胺必将在聚丙烯酰胺的开发应用中占有一席之地。

参考文献

- [1]方道斌,郭睿威,哈润华,等. 丙烯酰胺聚合物[M]. 北京:化学工业出版社,2006.
- [2]张风莲,陈九顺,邓小华. 调节沉淀聚合法制备不同分子量的聚丙烯酰胺[J]. 黑龙江大学自然科学学报,1989,(2):53-57.
- [3]王久芬,蔡开勇,李德水. 沉淀聚合法合成聚丙烯酰胺[J]. 华北工学院学报,2002,21(4):312-314.
- [4]王春燕,吴宗华. 沉淀聚合法制备低分子量聚丙烯酰胺[J]. 福建师范大学学报(自然科学版),2002,18(4):61-63.
- [5]李富生,胡星琪,段明,等. 聚丙烯酰胺的合成技术及应用研究[J]. 应用化工,2002,31(5):1-4.
- [6]戎玉芬,胡子和,叶尧亮. 低分子量聚丙烯酰胺的制备及应用[J]. 安徽化工,1992,(2):17-19.
- [7]穆志坚. 聚丙烯酰胺的合成与研究[J]. 南通职业大学学报,2001,15(2):21-23.
- [8]赵献增,朱静,王冬梅,等. 超低分子量聚丙烯酰胺的水溶液聚合

[J]. 河南科学, 2004, 22(3): 338-340.

[9] 赵献增, 朱静, 王冬梅, 等. 甲酸钠链转移法合成超低分子量聚丙烯酰胺的研究[J]. 河南科学, 2008, 26(2): 163-165.

[10] 赵献增, 朱静, 王冬梅, 等. 低分子量聚丙烯酰胺制备方法: 中国, ZL03126303.8[P]. 2005-12-21.

[11] 赵献增, 王冬梅, 李天叟, 等. 一种低分子量聚丙烯酰胺的制备方法: 中国, ZL200610048457.5[P]. 2008-4-30.

[12] 赵献增, 朱静, 王冬梅, 等. 低黏度聚丙烯酰胺的合成研究[J]. 中国胶粘剂, 2004, 13(5): 43-47.

[13] 潘祖仁. 高分子化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997.

[14] 姜永禄, 荣庸, 沈龙彩, 等. 辐射制备水溶性聚丙烯酰胺分子量控制方法: 中国, CN85109367A[P]. 1986-9-10.

[15] 周应才, 汪秀英, 王永芝, 等. 可控分子量聚丙烯酰胺的辐射聚合[J]. 高分子材料科学与工程, 1997, 13(4): 137-139.

[16] 张麒麟. 国内新型钻井液处理剂研究进展[J]. 钻井液与完井液, 2000, 17(5): 31.

[17] 张克勤, 陈乐亮. 钻井技术手册. 第二分册. 钻井液[M]. 北京: 石油工业出版社, 1988.

[18] 曹金丽, 张彦昌, 赵献增, 等. 胺甲基化聚丙烯酰胺的 IR 和 NMR 研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(10): 111-112.

[19] 张彦昌, 王冬梅, 李天叟, 等. 低分子量聚丙烯酰胺的阳离子改性[J]. 化工技术与开发, 2012, 41(4): 1-2.

[20] LEFEBRVE B, AUDEBERT R, QUIVORON C. Use of new chiral hydrophilic gels dor the direct resolution α -aminoacids by high pressure liquid chromatography [J]. Journal of Liquid Chromatography, 1978, 761-774.

(原文刊载《化学研究》2013 年第 3 期)

(作者: 张彦昌, 曹金丽, 李天叟, 等)

高单体浓度下超低分子量 PAM 的水溶液聚合

摘要 为合成高浓度水溶性胶黏剂,在高单体浓度下(40%),以过硫酸铵为引发剂,异丙醇为链转移剂,采用水溶液聚合法合成了超低分子量聚丙烯酰胺。探讨了反应温度、链转移剂、引发剂等因素对聚合物分子量的影响。乙二胺四乙酸(EDTA)能消除微量金属离子对分子量波动的影响。在反应温度为 80~90 ℃,引发剂浓度 $2 \times 10^{-3} \sim 15 \times 10^{-3}$ mol/L,链转移剂浓度 1~2.5 mol/L 时,所合成的聚丙烯酰胺分子量为 1.8 万~4.3 万。

关键词 聚丙烯酰胺 低分子量 水溶液聚合 链转移

前 言

低分子量(1 万~100 万)的聚丙烯酰胺(PAM)及其共聚物应用于纸张增强与施胶、胶黏剂、分散稳定剂、高分子乳化剂等方面。丙烯酰胺由于反应活性高,通常难以得到低分子量的聚合物。作者^[1,2]采用链转移法在 30% 单体浓度下,合成了 2.6 万~10.0 万的聚丙烯酰胺,王春燕^[3]、王久芬^[4]等人采用沉淀聚合法合成了分子量为 2 万~90 万的聚丙烯酰胺;戎玉芬等人^[5]采用水溶液聚合法合成的聚丙烯酰胺分子量为 20 万~26 万。

本文在高单体浓度下(40%),从工业丙烯酰胺单体出发,以过硫酸铵为引发剂,异丙醇为链转移剂,采用水溶液聚合法合成了分子量在 1.8 万~4.3 万范围内的聚丙烯酰胺,探讨了反应温度、分子量调节剂、引发剂等因素对聚合物分子量的影响。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

丙烯酰胺(AM):工业级,新乡新华化工有限公司生产,使用前用活性炭精制处理。过硫酸铵:AR.,洛阳化学试剂厂生产。乙二胺四乙酸二钠盐(EDTA):AR.,洛阳化学试剂厂生产。异丙醇:AR.,洛阳化学试剂厂生产。

1.2 聚合反应

将装有电动搅拌器、温度计、恒压漏斗和回流冷凝管的 0.5 L 四口反应瓶置于恒温水浴中。加入异丙醇及甲酸钠链转移剂、总量 10% 的丙烯酰胺单体溶液和过硫酸铵引发剂溶液,升温至聚合温度;在聚合温度下分别滴加剩余的单体和引发剂溶液,1.5 h 滴加完毕,恒温反应 2 h。常压蒸出异丙醇。降温,出料。

1.3 分子量测定

按国标 GB 17514—1998,在 $(30 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 下,于 1 mol/L $\text{NaNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系中,用一点法测定聚丙烯酰胺特性黏数 $[\eta]$ 。按 $[\eta] = 3.73 \times 10^{-4} M_v^{0.66}$ 计算其黏均分子量。

2 结果与讨论

2.1 反应温度对合成聚丙烯酰胺分子量的影响

反应温度对丙烯酰胺的聚合有着较大的影响(图 1)。当反应温度低于 70°C 时,由于自由基活性较低,链转移反应较之链增长反应不易进行,因此聚合物分子量较大(>4.5 万);而当反应温度升高时,由于链转移反应的速率增加,丙烯酰胺不易长成长链的大分子,分子量降低。因此,控制反应温度在 $80 \sim 90^\circ\text{C}$,得到分子量为 2.5 万 ~ 3.3 万的低分子量聚丙烯酰胺。

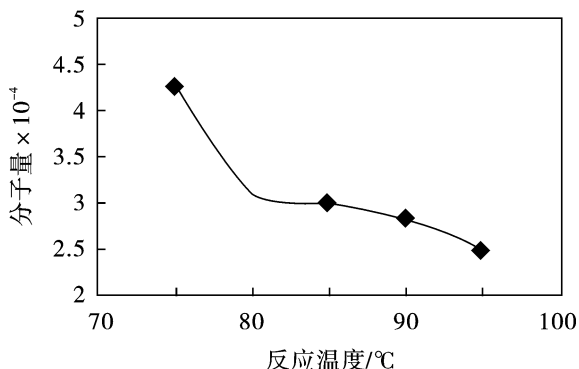


图 1 反应温度对 PAM 分子量的影响

(AM=40%, $[I] = 9.8 \times 10^{-3}$ mol/L, $[S] = 1.634$ mol/L)

2.2 引发剂浓度对分子量的影响

从图 2 中可以看出,当引发剂浓度 $[I] \leq 15 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时,聚合物的分子量随着引发剂浓度的增加而缓慢降低,至 $15 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时,分子量达到最小,为 1.8 万,继续增加引发剂用量,其分子量急剧增加,出现此现象的原因可能是过量的引发剂引起聚合物部分交联,导致分子量急剧上升。

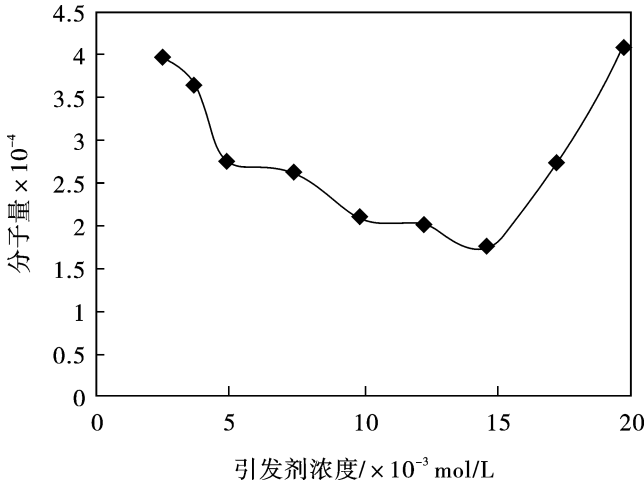


图 2 引发剂对聚丙烯酰胺分子量的影响

(AM=40%, $[S] = 1.634 \text{ mol/L}$, $[EDTA] = 3.04 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $T = 85 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 120 \text{ min}$)

2.3 链转移剂浓度对分子量的影响

实验中发现,链转移剂浓度 $[S]$ 对聚合物分子量有着较大的影响,在链转移剂浓度 $< 1 \text{ mol/L}$ 时,分子量大于 10 万,在聚合体系中,表现为剪切黏度很大,无法正常搅拌。当链转移剂浓度 $> 1 \text{ mol/L}$ 时,分子量急剧下降至 3 万 ~ 3.5 万,继续增加,分子量缓慢降低,当其浓度 $\geq 1.8 \text{ mol/L}$ 时,其对分子量的调节作用已不明显,此时,聚合物分子量为 2 万 ~ 2.5 万(图 3)。