

文章编号: 1005-0523(2010)05-0043-05

基于 AIBA 引发体系的聚丙烯酰胺合成与性能研究

刘建平, 王雪芳, 杨小敏, 徐培飞

(华东交通大学 基础科学学院, 江西 南昌 330013)

摘要:以偶氮二异丁脒盐酸盐(AIBA)与过硫酸铵(APS)组成复合引发体系,采用分段引发法,在水溶液中聚合出了聚丙烯酰胺。以单体浓度、引发剂配比、初引发温度和尿素用量为实验因素,以分子量为考察指标,通过正交试验法得到最佳工艺条件为单体浓度 40%,APS:AIBA 为 1:2,初引发时间为 1 h,尿素占单体为 0.05,合成出的 PAM 分子量达到 550.6 万。絮凝性实验表明分子量越高絮凝效果越好,溶解性实验说明合成时加入尿素会有效缩短溶解时间。

关 键 词:偶氮二异丁脒盐酸盐;聚丙烯酰胺;分段引发

中图分类号:TQ316.33

文献标识码:A

聚丙烯酰胺(PAM)可广泛用于石油开采、水处理、造纸、涂料、食品、建筑、医药、农业等行业中,拥有“百业助剂”之称^[1-2]。PAM 的聚合方法有水溶液聚合、分散聚合、反相乳液聚合、光引发聚合等^[3-4],这些聚合方法大多采用单一的氧化还原引发体系进行引发。以偶氮二异丁脒盐酸盐(AIBA)为代表的水溶性偶氮化合物作为引发剂不仅链转移率低,且反应平缓,易得到分子量分布均匀的产品^[5]。若将这两者组成复合引发体系,则可获得更高的引发效率,更短的聚合时间,也就可得到分子量高、水溶性好的产品。考虑到常规氧化还原引发体系需要低温引发,偶氮类引发剂所需温度又往往比较高^[6-8],实验拟采用分段引发的方式,充分提高引发效率。文献[9]指出尿素作为氨基还原剂可与过硫酸盐组成氧化还原引发剂引发丙烯酰胺聚合,还可提高产物溶解性,故实验以过硫酸铵(APS)一尿素作为氧化还原引发剂在低温引发一段时间后升至较高温度下加入 AIBA 进行二次引发,考察分段引发聚合各因素的影响,并对产物分子量与絮凝性、溶解性的关系进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

丙烯酰胺(AM, 40%水溶液,电导率 $20 \text{ us} \cdot \text{cm}^{-1}$,江西昌九生物化工股份有限公司);偶氮二异丁脒盐酸盐(AIBA, 纯度 $>98\%$,青岛润兴光电材料有限公司);过硫酸铵(APS)、尿素、氨水、丙酮、甲醇和氯化钠均为国产分析纯试剂。

电子天平(AB204-N,梅特勒托利多);非稀释型乌氏粘度计(上海良晶玻璃仪器厂);电导率仪(DDS-11A,上海雷磁仪器厂);超级恒温槽(CS501A,重庆银河试验有限公司)。

1.2 实验过程

在 250 ml 三口烧瓶中加入一定量的丙烯酰胺、部分尿素、APS 及部分去离子水,通氮气后在 15°C 左右下反应一段时间,再加入溶解了 AIBA 和剩余尿素的溶液,滴加完后,用氨水调 pH,继续通氮气一段时间,升温至所需温度,得到粘稠胶状聚合物后取出,用甲醇、丙酮提纯后, 60°C 下干燥 6~8 小时。

1.3 相对分子质量的测定

按照 GB12005.1-89, 30°C 下采用稀释法测定聚丙烯酰胺的特性粘数 η , 然后按 GB/T12005.10-92,

收稿日期: 2010-07-01

基金项目: 江西省教育厅科技项目(GJJ09511)

作者简介: 刘建平(1976-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为功能高分子。

即： $M=802[\eta]^{1.25}$ 得到粘均分子量(式中： M 表示粘均相对分子质量， η 表示特性粘度)。

1.4 溶解速率的测定

称取一定量的粉状 PAM, 将其缓慢加入搅拌速度一定的 100 mL 去离子水, 控制好温度, 考察并记录其电导率达恒定时的时间。

1.5 絮凝性能测定

在 100 mL 浓度为 $0.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的污泥水样(取自华东交大孔目湖)中加入 $0.001\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 PAM 溶液, 在 $200\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下搅拌 10 min, 静置 30 min 后取上清液, 测定 660 nm 的透光率, 由下式可得其絮凝率:

$$\text{絮凝率}=(T-T_0)/T$$

式中： T_0 为原污泥水样过滤清液的透光率； T 为絮凝后过滤清液的透光率。

2 结果和讨论

2.1 正交试验

为全面综合考察复合引发体系和分段引发对聚合物分子量的影响, 以单体浓度(A), 引发剂配比 APS:AIBA(B), 初温引发时间(C), $m(\text{尿素}):m(\text{单体})$ (D)为考察因素, 分子量为考察指标, 通过正交试验来测定最佳合成工艺条件。正交试验的因素水平表见表 1, 正交试验结果见表 2, 通过对正交试验的结果进行极差分析, 从而确定最佳的合成工艺条件。

表 1 $L_9(3^4)$ 正交试验因素—水平表

因素 水平	A 单体浓度	B APS:AIBA	C 初温引发时间/h	D $m(\text{尿素}):m(\text{单体})$
1	0.3	1:1	1	0.05
2	0.35	1:2	2	0.1
3	0.4	2:1	3	0.15

表 2 正交试验结果及极差分析

实验	A	B	C	D	考察指标
					分子量/ $\times 10^4$
1	0.3	1:1	1	0.05	276.8
2	0.3	1:2	2	0.1	305.0
3	0.3	2:1	3	0.15	228.3
4	0.35	1:1	2	0.15	259.9
5	0.35	1:2	3	0.05	298.2
6	0.35	2:1	1	0.1	314.8
7	0.4	1:1	3	0.1	283.4
8	0.4	1:2	1	0.15	376.4
9	0.4	2:1	2	0.05	333.4
K1	270.0	273.4	322.7	302.8	
K2	291.0	326.5	299.5	301.1	
K3	331.1	292.2	269.9	288.2	
R	61.1	53.1	52.7	14.6	

从正交试验及极差分析结果表 2 可以看出, 以分子量为评价指标, PAM 聚合过程中的影响因素显著

顺序(表现为极差 R)为 $A > B > C > D$, 即单体浓度 $>$ 引发配比 $>$ 初温引发时间 $>$ 尿素量。最优实验为 $A_3B_2C_1D_1$, 即单体浓度为 40%, APS:AIBA 为 1:2, 初引发时间为 1 h, 尿素(占单体)为 0.05。以最佳工艺条件平行重复 3 组试验, 测得 PAM 的粘均分子质量为 550.6 万, 优于正交试验结果。

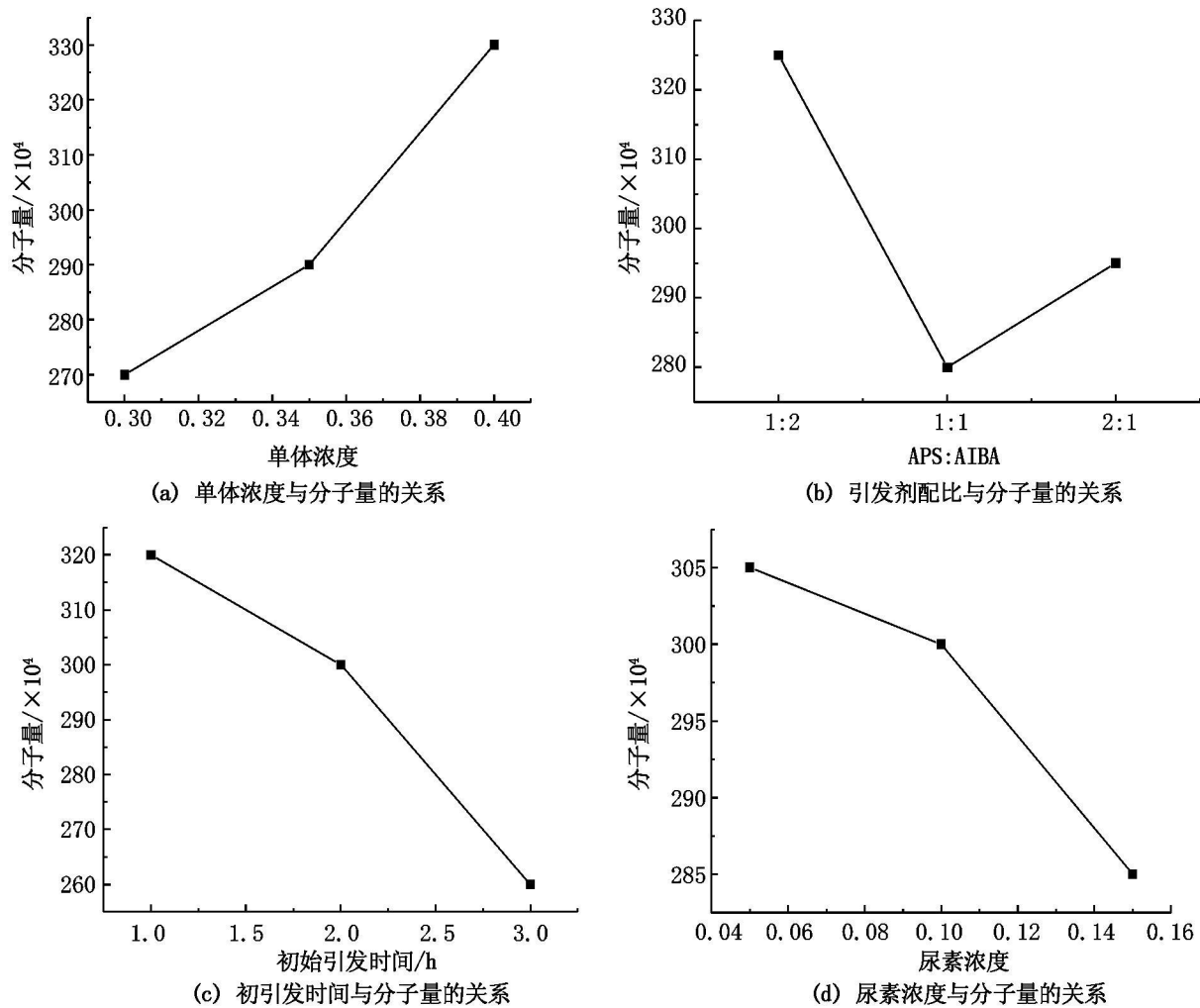


图 1 正交试验结果直观分析

2.2 各因素对粘均分子量的影响

2.2.1 单体浓度影响

单体浓度过高或过低都会对反应产生很大的影响, 当单体浓度在 40% 以上, 反应容易爆聚, 所得产物易交联, 而浓度低于 30%, 反应非常慢, 甚至不反应。由图 1(a) 可知, 单体浓度从 30% 到 40% 的范围内, 产物分子量随单体浓度升高而增大, 即 40% 单体浓度最佳。

2.2.2 引发剂配比的影响

图 1(b) 可以看出, 产物分子量随 APS:AIBA 的增加呈现出先减小后增大的趋势。这可能是因为当氧化还原引发剂用量增加, 而偶氮类引发剂用量不足时, 会增加聚合物中交联物密度, 使聚合物溶解性能变差, 从而影响产物相对分子质量。氧化还原引发剂用量少时, 单体转化率低, 聚合体系温度低, 影响偶氮类引发剂的二次引发聚合, 胶体比较软, 残留大量游离单体, 共聚物相对分子质量低^[10]。

2.2.3 初温引发时间的影响

图 1(c) 表明初温引发时间越长, 产物分子量越低。这可能由于 APS-尿素组成的氧化还原引发体系

在较低温条件下就会引发部分单体生成活性自由基,并进行链增长反应,但由于低温引发时间过长,AIBA 还未达到分解温度活性自由基就已经链转移甚至链终止,从而未起到延缓链终止的目的。

2.2.4 尿素的影响

尿素的添加不仅可以防止产物交联,还可以与 APS 形成氧化还原引发剂,甚至能提高产物的分子量,这可能是由于尿素的存在可降低丙烯酰胺的双分子氢键缔合,使丙烯酰胺更多的处于单分子状态,单体有效浓度升高,平均分子量上升;但图 1(d)表明过多的尿素量也会使得产物分子量下降,这是由于有效碰撞几率下降使聚合活性链增长减慢,且尿素能和活性链产生链终止,导致分子量下降。

2.3 PAM 粘均分子量与絮凝性能的关系

为考察聚合物分子量与絮凝效果的关系,将正交试验所得的全部样品在同一条件下进行絮凝试验,结果如图 2 所示。

从图 2 可以看出,随着 PAM 分子量的增大,絮凝率不断增大。实验过程中发现,分子量大的样品在进行絮凝沉降时,絮体大,沉降明显,而分子量小的,沉降缓慢,絮体分散,这是因为在相同条件下,分子量大的,PAM 分子链越长,粒子间吸附点越多,吸附架桥机会大,性能就越强,絮凝效果更好,絮体大而更易于沉降。

2.4 PAM 粘均分子量对溶解时间的影响

PAM 的溶解性是其作为助剂产品的一个重要考察指标,一般而言,分子量越高,其溶解时间就会越长,这一点从分子量与溶解时间关系图 3 能够得到验证。这是因为分子量越高,溶解时分子链段越难以伸展,所需溶解时间就越长。从图 3 可以看出,在正交试验所得到的 9 组样品中,有两组样品的溶解时间明显增加,分析其合成条件,不难看出,这两组试验的因素 D 的水平值都是尿素占单体量 0.05,且合成的单体浓度较高,分别是 35% 和 40%。高浓度单体使聚合物的线性度降低,而 PAM 的溶解还与其分子内结构有关,线性度越高的溶解越快,交联越多溶解越慢,甚至不溶,而尿素的加入则可以减弱聚丙烯酰胺氢键缔合能力,减少交联几率,提高分子链活动能力,这两组样品在合成时的尿素用量比较少,且得到的产品分子量又较高,故溶解时间必定会增加,偏离分子量与溶解时间关系曲线。

3 结论

采用 APS-尿素的氧化还原引发剂与 AIBA 组成了复合引发体系,通过分段引发,在水溶液中合成出了最高分子量为 550.6 万的 PAM。最佳工艺条件为:单体浓度为 40%,APS:AIBA 为 1:2,初引发时间为 1 h,尿素(占单体)为 0.05。

通过絮凝试验,发现 PAM 粘均分子量越高,絮凝性越好。溶解速率随分子量的增大而减小,尿素的加入可以缩短溶解时间。

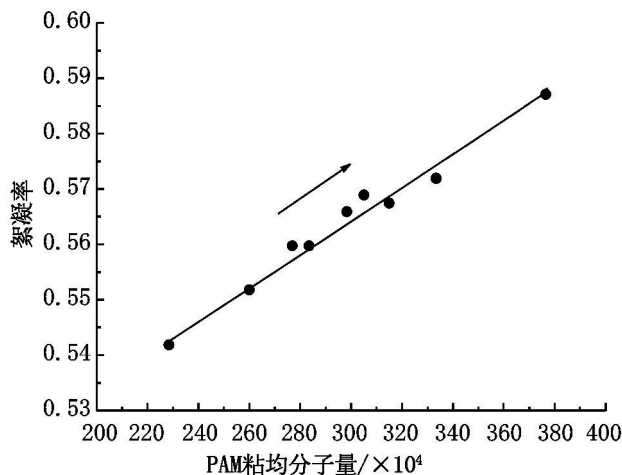


图 2 PAM 粘均分子量与絮凝率的关系

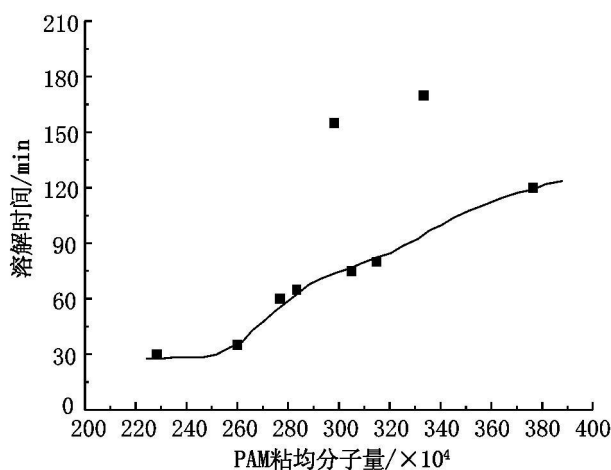


图 3 PAM 粘均分子量对溶解时间的影响

参考文献:

- [1] 张桐郡, 张明恂, 娄轶辉. 聚丙烯酰胺产业现状及发展趋势[J]. 化学工业, 2009, 27(6): 26-33.
- [2] 薛福连. 百业助剂——聚丙烯酰胺前景广阔[J]. 上海化工, 2004, 29(7): 49-50.
- [3] 单伟, 张学佳, 那荣喜, 等. 聚丙烯酰胺生产技术及其应用[J]. 安徽化工, 2010, 36(1): 13-16.
- [4] 张丽华, 王宝辉, 张学佳. 聚丙烯酰胺生产技术进展[J]. 化工科技市场, 2008, 31(8): 27-31, 3.
- [5] 余沛芝. AIBA·2HCl 引发 DMDAAC 合成 PDMDAAC 聚合工艺的初步研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2007.
- [6] 卢红霞. 水处理用阳离子聚丙烯酰胺絮凝剂的合成及其絮凝性能研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2007.
- [7] 卢红霞, 刘福胜, 于世涛, 等. 阳离子聚丙烯酰胺 P(AM-DMC) 的合成与表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(4): 46-49.
- [8] 徐景峰, 董利, 曲长生, 等. 新型高相对分子质量阳离子聚丙烯酰胺的合成[J]. 精细石油化工进展, 2006, 7(3): 24-26.
- [9] 潘松汉, 唐康泰, 王真智, 等. 脲对丙烯酰胺聚合及产物结构的影响[J]. 广州化学, 1994(1): 61-65.
- [10] SHATAT R, ARIFFIN A, RAHMAN N N A, et al. The effect of molecular weight and charge density on floc size distribution of palm oil mill effluent flocculated with cationic polyelectrolytes [J]. Journal of Basic and Applied Sciences, 2008, 4(2): 95-103.

A Study on Synthesis and Properties of Polyacrylamide Based on AIBA Initiating System

Liu Jianping, Wang Xuefang, Yang Xiaomin, Xu Peifei

(School of Basic Sciences, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

Abstract: Polyacrylamide is synthesized in water solution, by using a complex initiating system composed of Azobisisobutyramide(AIBA) and Ammonium persulfate (APS), with segmental initiating mode. The experimental factors of monomer concentration, the mass ratio of AIBA to APS, the initial reacting time and the dosage of carbamide (to monomer) on the molecular weight of product are studied. By orthogonal experimental test, the optimal synthesis conditions are: monomer concentration 40%, the mass ratio of AIBA to APS 1:2, the imitation reaction time 1 hour, the dosage of carbamide 0.05, the molecular weight of polyacrylamide is greater than 550.6×10^4 . The relationship between molecular weight and flocculability, solubility are also examined, the result shows that product with higher molecular weight always has a better flocculent efficiency, while its dissolution rate is slower.

Key words: Azobisisobutyramide; Polyacrylamide; Segmental initiating mode

(责任编辑 刘棉玲 姜红贵)