

# 部分水解聚丙烯酰胺降解研究进展

詹亚力, 郭绍辉, 闫光绪

(石油大学(北京)化工学院, 北京 102249)

**摘要:** 高分子量的水溶性聚丙烯酰胺(PAM)在不同领域均有广泛的应用, 但其分子量的降解行为直接影响到从生产、使用到最终处置的各个环节。本文将主要对各环节中涉及的降解作用研究进展进行综述, 包括化学降解、生物降解、热降解和机械降解等。

**关键词:** 聚丙烯酰胺; 化学降解; 生物降解; 热降解; 机械降解

聚丙烯酰胺(PAM)是一类重要的水溶性高分子聚合物, 在石油开采、水处理、纺织、造纸、选矿、医药、农业等领域具有广泛的应用, 有“百业助剂”之称。实践表明, PAM 的应用效果与其分子量保持和分子量分布密切相关, 例如, 在三次采油过程中, PAM 的分子量降低将会明显降低注水的粘度, 从而降低驱油效率。此外, PAM 在大多数应用领域的最终归属为进入地表水或地下水, 而含有 PAM 的污水不仅会改变水的理化性质, 而且 PAM 本身对化学需氧量(COD)也有贡献, 且可能会因为解聚而释放丙烯酰胺。众所周知, 聚丙烯酰胺无毒无害; 但其降解后的单体丙烯酰胺(AAM)却会伤害人和动物的周围神经系统。因此, 对 PAM 降解性能的关注是 PAM 使用者和环境保护者一直在研究的课题。

近年来, 人们对 PAM 降解的研究主要可以分为以下几个方面: 化学降解、生物降解、热降解、机械降解。

## 1 化学降解

无论是 PAM 的用户还是含 PAM 污水的治理者都投入了很大的努力研究 PAM 的化学降解特性。根据降解机理的不同, 化学降解可分为以下几种方式: 氧化降解、光催化降解和光降解。

### 1.1 氧化降解

朱麟勇等<sup>[1~4]</sup>的研究表明, PAM 的氧化降解主要为自由基传递反应, 其机理如下:

第一步, 引发自由基反应。自由基引发的方式通常有以下三类:

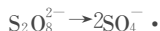
(1) 当体系中只有氧气, 没有过氧化物时,



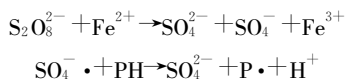
(2) 当体系中有过氧化物时,



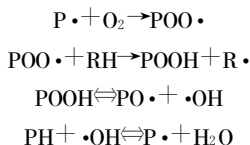
(3) 当体系中有过氧化物/还原剂体系时,



**作者简介:** 詹亚力(1970—), 江西都昌人, 石油大学在读博士, 现从事水资源综合利用和“三废”处理方面的研究。

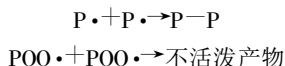


第二步, 自由基传递反应。



从降解后溶液的二氯甲烷萃取液的色谱分析结果可以证实  $\text{PO}\cdot$  和  $\text{P}\cdot$  等进一步可转化成醛、酮、环氧等化合物<sup>[1]</sup>。

第三步, 链终止反应。



在以上反应历程中, 诱导产生自由基的过程是链断裂的基础。大多数研究中, 均为在反应体系加入过氧化物或过氧化物/还原剂体系, 引入自由基。高建平<sup>[5]</sup>的研究表明, 加入  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{FeSO}_4$  相比于只加入  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  可以明显加快反应的进程, 这主要是由于前者产生自由基的活化能大大低于后者<sup>[2]</sup>。值得注意的是, 加入过氧化物/还原剂体系作为引发剂时, 只有在合适的配比条件下, 才会使 PAM 降解程度最大, 因为其中过量的过氧化物会使还原剂被氧化, 而不利于自由基的形成<sup>[5]</sup>, 进而不利于降解。而如果溶液中只有过氧化物, 此时在溶液中引入微量的还原型物质, 形成氧化还原对, 均会明显促进降解的进行<sup>[6,7]</sup>。对于 PAM 的商业产品来说, 由于其中可能残留过氧化物, 因此反应过程中不存在诱导期, 商品中的过氧链直接断裂, 生成自由基; 进一步通过自由基传递反应, PAM 发生降解<sup>[1]</sup>。

溶液中氧气的存在是 PAM 氧化降解的重要因素, 当溶液中缺氧时, 容易发生分子链间的偶合, 生成交联结构, 链终止。当溶液中有足够的氧时, 则容易发生氧化降解反应。因此, 为了拟制 PAM 降解, 在配制溶液时应将水中的氧尽可能除尽, 然后加入抗自由基类氧化剂, 如对苯二酚、三甲基对苯二酚等; 或者加入还原型抗氧剂, 如硫脲类、硫酸氢钠、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  等<sup>[4]</sup>。而给溶液提供足够的氧则是促进 PAM 降解的必要条件。

溶液中发生氧化降解的直接结果是溶液粘度下降<sup>[3]</sup>。因此, 在实际工作中经常以粘度作为判断 PAM 降解程度的指标。

## 1.2 光催化降解

由于光催化反应可以在常温、常压下进行, 且能彻底破坏有机物, 不产生二次污染, 因此开发光催化技术处理各类污染物的报道不少<sup>[8,9]</sup>, 但针对聚丙烯酰胺的研究不多。陈颖等<sup>[10,11]</sup>曾对多种光催化剂降解 PAM 的性能进行了评价, 并以  $\text{TiO}_2$  作为光催化剂对 PAM 的降解工艺进行了探索。结果表明, 光源的能量分布及光强大小对反应速度及污水的降解效果有显著影响, 以中压汞灯为光源时, 处理  $300\text{mg/L}$  的 PAM 可使其残存率达  $10\%$  以下。与光催化降解 PAM 相关的是, 陆道惠等<sup>[12]</sup>曾用  $\text{TiO}_2$  和用银修饰过的  $\text{TiO}_2$  作为光催化剂对各种类型的单酰胺化合物进行了氧化降解研究, 发现  $\text{TiO}_2$  被银修饰可以明显改善催化效率。

## 1.3 光降解

已有的研究表明, 自然光和紫外线照射可以直接使 PAM 降解。Caulfield 等<sup>[13]</sup>用不同的引发方式合成了四种线性 PAM, 并经水洗、甲醇沉淀和溴水氧化三步脱除 PAM 中的 AAM 单体至高效液相

色谱(HPLC)未能检测出,然后将提纯后的PAM水溶液经15d的紫外线照射。监测结果表明,溶液中有AAM生成,且AAM的量与PAM的合成条件有关。而Smith等<sup>[14]</sup>用不同的天然水源配制PAM溶液,置于用塑料膜封口的玻璃瓶中,日光经过瓶口照射溶液,观察6周时间内溶液中AAM、 $\text{NH}_4^+$ 和pH的变化。结果发现,一段时间后溶液中单体AAM显著增长, $\text{NH}_4^+$ 下降,微生物浓度未见明显改变。这说明PAM链在环境条件下发生了分裂,但单体不会明显变化,且降解的主要原因是光致裂解,而非生物降解。PAM的光致降解可以用键能的大小来解释:PAM中C—C, C—H, C—N键的键能分别为340, 420和414kJ/mol,因此相应地要断裂这些键所对应的波长分别为325, 250和288nm。但由于臭氧层的存在,吸收了286~300nm的全部辐射,因此太阳辐射只能使C—C键断裂,而对C—H和C—N键影响很小。

此外,Smith等<sup>[15]</sup>还发现如果在PAM溶液中加入少量草甘膦,能够促进PAM链的分解,但不利于AAM的降解。这可能是由于:(1)草甘膦作为生色团吸收光辐射,然后转移能量至PAM,使PAM内的C—C键断裂,释放出AAM;(2)草甘膦加入后pH降低可能引起PAM构象的改变,使之内部有部分曾经被保护的C—C键接受到光辐射而断裂;此外,草甘膦能够与 $\text{NH}_4^+$ 、质子化的AAM和PAM之间形成离子键,而这种离子键作用以及草甘膦与溶液中的酰胺基之间存在的大量氢键有效地保护了酰胺基团,使之难于降解。Smith的结果为开发新的PAM降解方式提供了有益的启示。

## 2 生物降解

有文献报道<sup>[16]</sup>,国外研究者发现PAM的降解产物可作为细菌生命活动的营养物质,反过来营养物质又会促进PAM的降解。黄峰等<sup>[16]</sup>从原油田取样的污水中培养出的硫酸盐还原菌,可在聚合物驱油中生长繁殖并使PAM发生降解;当接种的菌量为 $3.6 \times 10^4$ 个,温度为30℃时恒温7d,1000mg/L的HPAM溶液的粘度损失达19.6%。研究表明,菌体接种量的大小、溶液的pH值及菌种在PAM溶液中的活化次数对PAM的降解均有影响。

## 3 机械降解

三次采油的注水中通过加入高分子量的线形聚丙烯酰胺而增大其粘度,达到防止“指进”现象的出现;而在原油或其它流体输送过程中,在流体中加入少量的线性PAM,则可以起到减阻的作用。以上两种应用中,均会由于流体流动过程中的剪切作用,使PAM发生降解,分子量降低,降低PAM的增粘或减阻作用<sup>[17]</sup>。因此,关于PAM穿过多孔介质和在湍流中的剪切降解作用一直是大家关心的课题。

溶液在复杂的多孔介质中流动时,拉伸和剪切项的共同作用使PAM变形。拉伸项使分子链显著地伸长,导致溶液粘度增加;但是,经过强有力的伸长期后可能会发生断裂,溶液粘度必然降低。朱常发等<sup>[18]</sup>的译文中通过一个小型沙粒层实验模拟地层PAM溶液的流动,考察了流速、聚合物浓度、分子量分布、无机盐等因素对降解的影响。结果表明,在给定流率和聚合物浓度下,存在临界分子量,低于该分子量,聚合物通过多孔介质不会发生降解现象;低浓度条件下,降解率与浓度无关,而高浓度条件下,降解率随浓度增大而增大;当PAM溶液中存在 $\text{Ca}^{2+}$ 离子时,则促进降解。Martin<sup>[19]</sup>则根据碳酸盐岩心实验的结果指出,PAM的降解程度随岩心渗透率的减小、PAM分子量的增大、盐度和 $\text{Ca}^{2+}$ 离子浓度的增大而增大。

Mussa等<sup>[20]</sup>对常温下影响聚合物剪切降解的多种因素进行了系统研究,结果显示,流体的形态

聚合物的链结构、溶液浓度、制备方式以及储存方式等对降解情况均有影响,随聚合物分子量和溶液浓度增大,降解速率增大。因此,鉴于线性PAM的易断链性,Deshmukh等<sup>[21]</sup>用瓜耳胶作为母体,合成了接枝PAM的瓜耳胶,抗剪切能力得到了很好的改善。

近年来,人们已经认识到在有剪切流的情况下PAM会同时发生机械降解和化学降解,因此在研究过程中应该综合考虑两种因素。Taeho Rho等<sup>[17]</sup>设计了一种特定的测定剪切降解的循环流动实验对以上认识进行了认证。实验过程中,作者以压缩 $N_2$ 作为流体流动的驱动力,排除离心泵驱动引起分子降解的可能;并以摩擦系数下降百分比作为判断降解发生的依据。结果表明,在高流速的情况下,PAM由于剪切作用而发生PAM断裂降解,同时断裂产生自由基;然后通过自由基传递反应,降解程度加深。通过在溶液中加入自由基捕获剂可以证实剪切过程中自由基的产生。

此外,Yen等<sup>[22]</sup>曾开展了PAM溶液的超声降解研究,结果发现,随超声辐射的时间增大和体系温度的提高,降解的程度提高,且降解程度与体系温度之间符合Arrhenius定律。

## 4 PAM的热降解

由于PAM主要以水溶液的形式被应用,因此对固态PAM的热降解性的关注较少。目前已有的文献中,对PAM热降解性的研究主要是利用热重分析和微分扫描量热的方法,根据不同升温速率下PAM的失重曲线判断PAM的降解机理。Silva等<sup>[23]</sup>通过对比PAM和PAM的N取代烷基衍生物的失重曲线认为,PAM在升温过程中发生了两次降解,反应温度分别为326和410℃,其中第一次降解过程主要为相邻酰胺基之间相互缩合,脱氨并形成酰亚胺的过程;第二次降解主要是脱氢、形成二氧化碳的过程。作者利用色谱仪分析降解后的气相组成证明了氨气的产生;而N取代烷基的存在会增大相邻酰胺基之间的空间位阻,使第一步脱氨过程的温度提高,甚至消失,直接进入第二步降解过程。Yang<sup>[24,25]</sup>则进一步根据不同温度下的热重曲线计算出了两次降解过程的活化能分别为137.1kJ/mol和190.6kJ/mol;当PAM中加入过渡金属离子后,由于金属离子与PAM之间存在较强的静电作用使酰胺基被保护,而且离子半径越小作用力越强,因此PAM越稳定。

从以上综述可见,近年来,人们对于PAM的降解行为的认识已逐步深入,但是在有效控制PAM的降解方面,特别是在对PAM的彻底无机化,防止PAM环境累积方面,还有许多工作要做。

## 参考文献:

- [1] 朱麟勇,常志英,李妙贞,王尔鉴. 高分子材料科学与工程,2000,16(1):113~116.
- [2] 潘祖仁. 高分子化学,北京:化学工业出版社,1997,241~248.
- [3] 南玉明. 大庆石油学院学报,1997,21(1):49~52.
- [4] 付美龙. 西南石油学院学报,1999,21(1):71~74.
- [5] 高建平,于九皋,林通,袁绍军. 化学工业与工程,1999,16(1):44~48.
- [6] 朱麟勇,常志英,李妙贞,王尔鉴. 高分子材料科学与工程,2000,16(2):112~114.
- [7] 吴迪,艾广智. 油田化学,2000,17(4):332~333.
- [8] 文晨,方维海. 环境污染治理技术与设备,2003,4(3):68~71.
- [9] 姜鸿基,李彦锋,叶正芳,彭嘉选. 功能材料,2002,33(4):360~362.
- [10] 陈颖,王宝辉,盖翠萍,李书勤. 黑龙江石油化工,2001,12(2):23~25.
- [11] 陈颖等. 大庆石油学院学报,2001,25(2):82~83.
- [12] 陆道惠等. 波谱学杂志,1995,12(6):627~635.
- [13] Caulfield M J. Polymer, 2003, 44,1331~4337.
- [14] Smith E A. Ecotoxicology and Environmental Safety, 1997, 37:76~91.
- [15] Smith E A, Prues S L, Oehme F M. Ecotoxicology and Environmental Safety, 1996, 35, 121~435.

- [16] 黄峰等·石油炼制与化工, 1999, 30(1): 33~36.
- [17] Taeho Rho· Polymer Degradation and Stability, 1996, 51: 287~293.
- [18] 朱常发等·国外油田工程, 1996(1): 5~9.
- [19] Martin F D· SPE Formation and Evaluation, 1986(5): 139~150.
- [20] Moussa T, Tiu C· Chemical Engineering Science, 1994, 49(10): 1681~1692.
- [21] Deshmukh S R, Singh R P· J Appl Polym Sci, 1987, 33: 1963~1975.
- [22] Yen H Y, Yang M H· Polymer Testing, 2003, 22: 129~131.
- [23] Silva M E· Polymer Degradation and Stability, 2000, 67: 491~495.
- [24] Yang M H· Polymer Testing, 1998, 17: 191~198.
- [25] Yang M H· Polymer Testing, 2000, 19: 85~91

## Study on Degradation of Partially Hydrolyzed Polyacrylamide

ZHAN Ya-li, GUO Shao-hui, YAN Guang-xu

(The faculty of Chemical Engineering, Petroleum University, Beijing, 102249, China)

**Abstract:** The soluble polyacrylamide with high molecular weight is applied to various fields. However, the reduction of its molecular weight resulted from degradation apparently affects its application and final disposition. So, this paper outlines the latest development on the studying of the degradation of polyacrylamide, including oxidation degradation, biodegradation, mechanical degradation and thermal degradation.

**Key words:** Polyacrylamide; Oxidation degradation; Biodegradation; Mechanical degradation; Thermal degradation

(上接 5 页)

- [46] Sidoti G, Capelli S, Meille S V, et al· Polym, 1998, 39: 165.
- [47] Denchev Z, Bojkova A, DuChesne A· Macromol Chem Phys, 1998, 199: 2153.
- [48] Zhu G X, Shen Z Q, Ling J· J Polym Sci, Part B: Polym Phys, submitted.
- [49] Keul H, Bächer R, Hölcker H· Makromol Chem, 1986, 187: 2579.
- [50] Zhu G X, Li Y F, Yin J H, et al· J Therm Anal Cal, submitted.
- [51] Keul H, Hölcker H, Leitz E, et al· Makromol Chem, 1988, 189: 2303.
- [52] Zhu G X, Ling J, Shen Z Q· Polym, 2003, 44: 5827.
- [53] Shen Z Q, Zhu G X, Ling J· Chin J Chem, 2001, 20: 1369.
- [54] Hovestadt W, Keul H, Hölcker H· Polym, 1992, 33: 194.

## Progress on Syntheses, Properties and Applications of Polycarbonates by Ring-opening Polymerization of Cyclic Carbonate

ZHU Gui-xiang, SHEN Zhi-quan

(Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

**Abstract:** This paper summarizes the progress on the syntheses, properties and applications of homo- and co-polymers of polycarbonate by ring-opening polymerization of cyclic carbonates.

**Key words:** Aliphatic polycarbonate; Property; Ring-opening polymerization; Six-membered cyclic carbonate