

丙烯酰胺类聚合物合成方法研究进展

于 涛^{*}, 李 钟, 曲广森, 栾和鑫, 杨 翠, 童 维, 丁 伟^{*}
(大庆石油学院 化学化工学院, 大庆 163318)

摘要: 丙烯酰胺类聚合物具有优异的增稠、絮凝、吸湿特性, 是水溶性聚合物中重要的品种之一。本文从水溶液聚合、分散聚合、反相悬浮聚合、反相微乳液聚合、胶束共聚合、双水相聚合、模板聚合、超临界 CO₂ 中聚合、离子液体中聚合和活性/可控自由基聚合等方面对丙烯酰胺类聚合物的合成方法研究作了全面的总结, 同时简要评述了各种合成方法的特点, 认为反相微乳液聚合、离子液体中聚合及活性/可控自由基聚合等方法具备独特的优势, 并对丙烯酰胺类聚合物今后的发展前景作出了预测。

关键词: 丙烯酰胺; 丙烯酰胺类聚合物; 聚合; 合成方法

丙烯酰胺类聚合物是丙烯酰胺及其衍生物的均聚物和共聚物的统称^[1]。丙烯酰胺类聚合物是一类具有特殊功能的线形水溶性聚合物, 已广泛应用于钻井驱油、水处理、造纸、纺织印染、冶金、土壤改良等诸多领域。分子量大小在很大程度上决定着产品的用途及功能, 高分子量的聚丙烯酰胺($10^5 \sim 10^7$)对许多固体表面和溶解物质有着良好的粘附力, 因而应用于增稠、絮凝、阻垢、采油及生物医学材料等领域; 中等分子量的可用作造纸行业的纸张干燥剂; 低分子量的则用作油墨分散剂。目前, 超高分子量聚丙烯酰胺应用于三次采油时, 可有效地提高原油采收率(EOR), 这已成为国内外许多油田保持高产稳产的重大技术措施之一^[2]。目前, 国内外在丙烯酰胺功能性单体、合成方法、引发方式等方面研究较多, 本文详细综述了近年来丙烯酰胺类聚合物合成上的一些进展。

1 水溶液聚合(aqueous solution polymerization)

水溶液聚合^[3]是聚丙烯酰胺(PAM)生产历史最久的方法, 该方法既安全又经济合理, 是聚丙烯酰胺的主要生产技术。但水溶液聚合的产物固含量仅在 8%~25%, 且容易发生酰亚胺化反应, 生成凝胶, 产物的相对分子质量较小, 在制成干粉过程中, 高温烘干和剪切作用又易使高分子链降解和交联, 使粉剂产品的溶解性、絮凝性等变差。为解决这些问题, 研究人员对水溶液聚合进行了不断地研究, 诸如引发剂体系、介质 pH 值、添加剂种类及用量、溶剂和聚合温度等对聚合反应特性及产品性能的影响等^[4], 开发出了过渡金属化合物引发体系的水溶液聚合、双官能度引发体系的水溶液聚合、辐射聚合、沉淀聚合、等离子体引发的水溶液聚合等。

程杰成等^[5]经分子设计合成出一种双官能度引发剂, 用于 AM 聚合, 得到分子量 2600 万左右的超高相对分子质量的 PAM。据国外文献报道^[6,7], 以等离子体技术聚合的聚丙烯酰胺不但相对分子质量高(>1000 万), 且无交联, 得到的是高纯线型聚合物; 国内的张卫华等^[8]通过研究放电时间、放电功率、单体的初始浓度及溶液 pH 值等对聚合反应的影响, 制备了一系列高聚物, 并且研究了等离子体引发丙烯酰胺水溶液聚合工业化的可行性。

2 分散聚合(dispersion polymerization)

分散聚合最初是由英国 ICI 公司在 20 世纪 70 年代提出来的一种新聚合方法^[9], 与其它聚合方法相

基金项目: 黑龙江省自然科学基金重点项目(批准号: ZJG0507)资助;

*** 通讯联系人,** 于涛, 男, 教授, 研究方向为驱油用聚合物和油田应用化学, E-mail: yutao915@126.com; 丁伟, 男, 教授, 研究方向为驱油用聚合物和油田应用化学, E-mail: dingwei40@126.com.

比,分散聚合法生产工艺简单,能合理地解决散热问题,可适用于各种单体,且能制备不同粒径的单分散性聚合物微球^[10,11],AM的分散聚合研究始于20世纪90年代末^[11],一般采用低碳醇/水混合物和盐水溶液两种体系。

陶征红等^[12]采用泡沫体系分散聚合法,用丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵(DAC)、丙烯酰胺(AM)、丙烯酸钠、丙烯酸(AA)制备了相对分子质量小且溶解性好的两性聚丙烯酰胺(P(DAC-AM-AA))。段明等^[13]采用分散聚合法制备了聚丙烯酰胺水分散体,并考察了各种因素对聚合的影响。结果表明,分散介质类型和分散剂种类是影响PAM水分散体稳定性的主要因素,选择乙醇-水为分散介质、聚乙烯吡咯烷酮为分散剂,在最佳合成条件下制得了相对分子质量较高且稳定性较好的PAM水分散体。水溶性单体在盐水介质中的分散聚合是一种新型绿色合成技术,郭睿威等^[14]通过AM和阳离子单体甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)在无机盐水溶液中的分散共聚合,制备了稳定的P(AM-DMC)水基分散体,采用扫描电镜、激光粒度仪测定了粒子形貌和粒径,并研究了稳定剂结构与用量、共聚单体组成、第三单体盐的种类和浓度对水基分散聚合的影响。

3 反相悬浮聚合(inverse suspension polymerization)

反相悬浮聚合作为近年来才开发出来的新合成方法,具有反应体系粘度低、导热方便、生产工艺简单、成本低、便于实现工业化、产品的特性粘度较高、溶解性能好等特点,且可直接得到粉状或粒状产品,包装和运输方便;但也有强烈搅拌造成断链及破乳不全等缺点。

李小伏等^[15]采用反相悬浮聚合法合成了相对分子质量达 10^7 、速溶型粉状聚丙烯酰胺,研究了反应体系的特征及影响相对分子质量的诸多因素,用测电导的方法证明了反应过程中相反转的存在,并发现甲酸钠是一种优良的链转移剂。杨凤艳等^[16]以AM、AA和AMPS(2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸)为单体,采用反相悬浮聚合法制备了超高分子量的AM/AA/AMPS及盐的共聚物,并研究了中和度、AMPS和AA用量,引发剂浓度、抗交联剂及其它助剂对合成共聚物分子量的影响。

4 反相微乳液聚合(inverse microemulsion polymerization)

反相微乳液聚合是在上世纪80年代初,由法国的Candau^[17]首次提出,他将水溶性单体和疏水单体在油包水乳化剂作用下,以有机物为连续相形成W/O微乳液,再以油溶性或水溶性引发剂引发聚合^[18]。反相微乳液具有以下特点:(1)分散相(水相)比较均匀,大小在5~200 nm之间;(2)液滴小,呈透明或半透明状;(3)具有很低的界面张力,能发生自动乳化;(4)处于热力学稳定状态,离心沉降不分层;(5)在一定范围内,可与水或有机溶剂互溶。因此反应速度快,分子量高,不需对产物溶液作后处理。

Candau等^[17]最初使用AOT作乳化剂,成功地合成了粒径为40~60 nm、分布均匀的PAM微胶乳,并研究了丙烯酰胺微乳液聚合的机理,揭示了微乳液聚合的许多重要特征,如连续成核、每个粒子内只有几个聚合物链等。借助于内聚能比(CER)概念,他们成功地对聚合体系进行了优化,使得体系内的单体含量大幅度提高到20%左右,并在此体系中研究了多种水溶性单体的均聚和共聚行为。

蔡英明等^[19]采用石油醚为连续相、Span⁸⁰和Tween⁸⁰为复合乳化剂、正己醇为助乳化剂,建立了AM和二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC)反相微乳液体系,使用Zeta电位/粒度/相对分子质量分析仪对该体系的形成及聚合过程中乳胶粒子粒径及其分布进行了测试,结果表明,当体系达到微乳液状态时,体系主要由10~100 nm的单体微珠及少量粒径小于10 nm的胶束组成;随聚合过程的进行,胶束消失,乳胶粒子体积增大,乳胶粒子体积的增大主要是通过扩散和碰撞两种机理完成的。赵勇等^[20]用反相微乳液聚合法合成的疏水缔合PAM有较明显的增粘作用,且随疏水单体和聚合物浓度的升高而增大。

反相微乳液聚合不仅解决了反相乳液聚合的稳定性问题,而且反应速度更快,粒子细小均一,产物水溶性极好;另外,在连续相方面,近年来国外出现了大量用环境可降解的生物脂肪酸油替代有机油的研究报告^[4],这很有可能是将来发展的方向,应引起我们的重视。

5 胶束共聚合(micellar copolymerization)

胶束共聚合是通过在水中加入适当的表面活性剂来溶解疏水单体,与水溶性单体进行共聚。聚合过程中由于胶束的存在,疏水单体在反应初期的嵌入率很高,而后期主要以丙烯酰胺均聚物为主,导致严重的微观结构非均匀性,而这种非均匀性对共聚物的增粘性能有很大的影响;而且胶束共聚合的产物是有序的嵌段结构,对同样的疏水单元,嵌段结构的共聚物比无规结构的共聚物显示更强的缔合作用。因此,胶束共聚合是制备增粘性好的疏水缔合水溶性聚合物最有效的方法^[21,22]。胶束共聚法常用的引发剂有过硫酸钾、过硫酸铵、偶氮二异丁腈等。使用十二烷基磺酸钠及非离子表面活性剂可合成中性或阴离子疏水缔合水溶性聚合物;使用阳离子或非离子表面活性剂可合成带阳离子的疏水缔合水溶性聚合物^[23]。

Yahaya 等^[24]用十六烷基三乙基溴化铵表面活性剂、过硫酸钾为引发剂合成了丙烯酰胺-*N*-苄基丙烯酰胺聚合物。研究表明,该聚合物中的疏水链段是以嵌段的形式分布在大分子链上,嵌段的长度可通过改变油溶性单体与表面活性剂的比例调节。但 Neumann 等^[25]在研究中发现疏水链段在大分子链上的分布不是简单地由油溶性单体与表面活性剂的比例决定的,而与自由基在两种单体间的交换速率有关。戴玉华等^[26]应用稳态和动态荧光光谱方法,研究了共聚物(PAM/POEA)在水溶液中的自缔合性质,这种共聚物由 AM 和少量疏水单体苯氧乙基丙烯酸酯(POEA)组成,这类共聚物的自缔合行为和聚集体结构主要取决于聚合物的链结构和浓度,由胶束共聚合方法得到具有多嵌段结构的共聚物,它们容易发生疏水缔合,并产生很强的增粘作用,而由普通共聚合方法得到的无规共聚物却没有这些性质;同时这类聚合物的缔合类型及其增粘能力也直接与共聚物中的疏水体含量相关,随疏水体含量增加,由于分子间和分子内缔合的竞争,出现粘度先增后降的现象。

但是胶束共聚合存在一定的缺陷,比如:为了纯化共聚物产品,需要复杂的后处理过程;而且表面活性剂及其中的杂质对聚合过程还会产生其它负面影响等。郭浩鹏、高保娇等^[27]在表面活性单体 2-丙烯酰胺基十二烷基磺酸钠(NaAMC₁₂S)的胶束溶液中,实现了 AM 与疏水单体 *N*-十二烷基丙烯酰胺(C₁₂AM)胶束共聚合,制得三元共聚物 C₁₂AM/NaAMC₁₂S/AM。该种制备疏水缔合聚丙烯酰胺的胶束共聚合体系,不仅简化了胶束共聚合的操作(免去了从产物中去除表面活性的处理过程),而且进一步地提高了共聚物的疏水缔合性,这对制备 HAPAM 的胶束共聚合具有积极的改进意义。

6 双水相聚合(aqueous two-phase polymerization)

双水相聚合是将一种水溶性单体、引发剂及分散介质(另一种水溶性聚合物)溶解在水中,形成均相水溶液,一定条件下进行聚合反应,由于聚合物之间的相互作用,体系发生相分离,两种聚合物分别富集在各自相中,形成互不相容的水溶性聚合物分散液的聚合反应。双水相聚合反应体系粘度相对较低、含固量大,并且在聚合过程中不存在有机溶剂污染等问题^[28],后处理简单,具有广阔的应用前景和环保价值,是制备水溶性聚合物的新方法。

目前对于聚丙烯酰胺双水相聚合的报道还较少,Hosoda 等^[29]报道了丙烯酸钠在聚乙二醇(PEG)水溶液中的聚合反应动力学;金正中等^[30]研究了 AM 在 PEG 水溶液中的合成条件,得到了体系在相图上稳定存在的区域;单国荣等^[31,32]采用改进溴法研究了 AM-PEG-H₂O 双水相体系的聚合动力学,通过测定聚合过程中单体在两相中的分配系数,认为双水相聚合为一个在两相中同时聚合的反应。

阳离子单体与丙烯酰胺的双水相共聚合是丙烯酰胺双水相均聚合的一种延伸,它引入了阳离子单体,更符合水溶性聚合物工业发展的需求,即克服了普通水溶液聚合搅拌和传热困难等问题,又提高了体系的稳定性。潘敏、陈大钧等^[33]在 AM-PEG-H₂O 体系的基础上引入阳离子单体 DMC,使用水溶性偶氮二异丙基脒盐(V50)作为引发剂,进行双水相共聚合,考察了分散介质的种类及其含量、引发剂含量、单体摩尔配比、单体含量、反应温度等因素对反应体系稳定性和聚合物相对分子质量的影响;提出:在双水相共聚合体系中,聚合物是以液滴形式分散在连续相中,聚合体系的表观黏度主要由于其液滴分散速率决定,分散

速率提高,体系表观黏度降低,稳定性也相应提高。

7 模板聚合(template polymerization)

模板聚合是指单体在具有特定结构的聚合物存在下进行的聚合反应,这些特定结构的聚合物对单体的聚合起着模板作用,例如,它们能加速聚合反应;新生成的聚合物的结构和性能等方面都能受模板的影响,甚至生成物可以成为模板的模制品或复制品。模板聚合反应一般分三步:(1)模板(T)与单体(M)形成复合物;(2)模板聚合;(3)模板与“复制”高分子的分离^[34]。模板聚合的原理是基于模板高分子的组成单元与单体小分子之间的相互作用,如氢键、离子吸引、电子给体和受体的相互作用或形成共价键等,这种作用为单体的聚合创造有利的条件,提供可以仿效的样板。模板聚合能获得具有指定聚合度或所需立体构型、规定序列结构的聚合物,因此是高分子设计、合成及仿生高分子方面的重要手段。

目前工业上无论采用均聚后水解还是共聚合方法,所得的部分水解聚丙烯酰胺(HPAM)中,丙烯酸单元的分布都是随机的,这使得共聚物没有很好的体现出两种单体的特性。为改善此类通用性共聚物这方面的性能,设法提高聚合物链结构中丙烯酸单元序列长度是一个重要的途径。考虑到普通共聚合反应中单体分子相互作用完全是随机过程,若采用分子预组装方式进行反应,必将能够有效地提高聚合物微结构的有序性。在这方面,采用模板共聚合是既简便又实用的方法。

张玉玺、吴飞鹏等^[35]在反相微乳液体系中,合成了 pH 响应的聚丙烯酰胺(AM)-丙烯酸(AA)/聚烯丙基氯化铵(PAAC)半互穿网络[semi-IPN-P(AM-co-AA)/PAAC]微凝胶。PAAC 一方面在产物微凝胶中与 AA 相互作用,提高了凝胶的机械强度,丰富了凝胶的溶胀行为;另一方面在聚合过程中实际上起到了模板的作用,可以大幅度地提高 AM 与 AA 在聚合物链上的序列长度。他们还以 PAAC 为模板,在水溶液中进行 AM/AA 模板聚合反应,产物进行了模板分离处理,考察了模板与丙烯酸摩尔比(T/AA),丙烯酸投料量对产物序列结构的影响,结果表明,模板的参与使共聚物的结构发生重要变化,AA 和 AM 序列长度大幅度增加^[36],显然,在共聚合反应中,利用模板作用可以制备具有特定结构的共聚物。

8 超临界 CO₂ 中聚合(polymerization in supercritical CO₂ fluid)

超临界由于无毒,不燃烧,化学惰性,价廉易得,以及容易与产物分离等特点,使得它作为传统有机溶剂的替代品受到了广泛关注。在超临界 CO₂ 中进行聚合反应,可使极性差别很大的油溶性单体和水溶性单体达到分子水平的混合,特别是含氟基团与含硅基团化合物作为油溶性单体在超临界 CO₂ 中进行聚合反应,油溶性单体具有很好的溶解性。大量的油溶性基团可通过超临界 CO₂ 法引入到水溶性的聚丙烯酸分子链中,这是其它方法难以做到的^[37]。

何涛等^[38]通过加入共溶剂让难溶于超临界 CO₂ 的 AM 成功聚合,使难溶固体在其中引发聚合变得可能。研究发现,与通常的聚合相比,产物的形态和性能有了明显改变。产物为白色松软的非结晶固体,与冷冻干燥法分离得到的结果相同;由于产物为粉末状,粒径约 50 nm,在水中易溶;同时发现空气对反应有明显的阻聚作用;而且随着压力和共溶剂的不同,聚丙烯酰胺的分子量变化明显。

9 离子液体中聚合(polymerization in room temperature ionic liquids)

离子液体是室温下呈液态的有机盐,是一种没有蒸气压的极性溶剂,可以溶解多种有机物、无机物以及金属有机化合物。离子液体作为聚合反应溶剂,具有适用单体广、反应条件温和、聚合速率快和聚合物分子量高等优点^[39]。近年来,利用离子液体作为反应介质进行聚合反应的研究不断增多,并取得了一些研究成果。但离子液体中的聚合反应的研究还缺少系统的研究,对其反应机理的探讨,实验现象的合理解释,反应规律的确立,回收后的离子液体再进行聚合反应对其活性的影响等许多工作还有待深入。

邓建国等^[40]以四氟硼酸 1-丁基-3-甲基咪唑([bmim]BF₄)离子液体为反应溶剂,以过氧化苯甲酰-N,N-二甲苯基胺氧化还原体系为引发剂引发了聚丙烯酰胺。考察了聚合反应时间、反应温度、引发剂浓

度对聚合物分子量和聚合反应单体转化率的影响。结果表明, 丙烯酰胺可以在[bmim]BF₄ 离子液体中进行氧化还原聚合, 聚合物分子量随反应温度的升高而下降, 聚合反应速率随着温度的升高而升高, 得到的聚丙烯酰胺分子量可高达 7.32×10^7 以上, 且水溶性良好。

宋溪明等^[41]也做了类似的研究, 他们以[bmim]BF₄ 离子液体为溶剂, AIBN 为引发剂引发丙烯酰胺自由基聚合。得到的聚丙烯酰胺分子量高达 1×10^8 以上, 且水溶性良好。他们还以[bmim]BF₄ 离子液体为溶剂, AIBN 为引发剂, 在没有稳定剂存在条件下, 利用一次投料沉淀共聚合方法合成了粒径分布较窄的交联苯乙烯(St)/丙烯酰胺(Am)共聚物微球^[42]。

丁伟、刘海燕等^[43]以 AM 和 AMPS 为亲水单体, 以 *N*-辛基丙烯酰胺(N⁸AM)为疏水单体, 在离子液体[bmim]BF₄ 中实现了疏水缔合丙烯酰胺三元共聚物的合成。实验中采用活化能较低的 BPO 与芳叔胺组成的氧化还原引发体系, 可在低于 40℃ 下引发聚合, 低温下聚合有利于聚合物的相对分子质量升高; 而离子液体与普通溶剂相比粘度较大, 粘度又受温度的影响, 低温下聚合使得聚合反应在一个粘稠的体系中进行, 一方面链增长自由基难以扩散使其寿命延长, 另一方面自由基碰撞引起链终止的机会减少, 所以聚合物的相对分子质量会增加。流变力学实验表明, 与胶束聚合所合成的嵌段疏水缔合丙烯酰胺三元共聚物相比, 离子液体中合成的共聚物其耐温性能更好, 且具有更优良的抗剪切性能。

10 活性/可控自由基聚合(controlled/living free radical polymerization)

目前已经发现五种途径可以实现活性/可控自由基聚合: 稳定自由基聚合(SFRP)、原子转移自由基聚合(ATRP)、可逆加成-断裂-转移自由基聚合(RAFT)、引发转移终止剂自由基聚合和退化转移自由基聚合(DTFRP)^[44]。但只对丙烯酰胺的 ATRP 有所报道。

自 1995 年王锦山等首次报道过渡金属引发的原子转移自由基聚合以来, ATRP 已引起了国内外学者的广泛关注^[45]。目前人们已成功地开发了多种引发体系, 并利用 ATRP 方法合成了各种结构可控、分子量分布较窄的均聚物、共聚物、星型聚合物和树状聚合物^[46]。廖仲春^[47]以[MeClPr]/CuBr/[Me⁶TREN]为催化体系, 采用 ATRP 对 AM 和 MMA 进行了共聚合, 合成了分子量分布较窄的无规共聚物。

但 ATRP 存在两个缺点: (1) 所用引发剂卤化物有毒; (2) 还原态的金属催化剂对氧或湿气敏感, 不易保存, 且用量大, 聚合后要去除。因此, 高分子化学家们研究了反向原子转移自由基聚合(RATRP), RATRP 采用通用型引发剂, 催化剂采用高价的过渡金属络合物替代低价金属络合物, 避免了 ATRP 聚合的缺点^[48]。王利平^[49]首先将叔丁基过氧化氢引到硅胶表面, 然后以氯化铜为催化剂, 联二吡啶为配体, 实现了 MMA 的反向原子转移自由基聚合, 并以此杂化材料作为大分子引发剂, 实现了 AM 的原子转移自由基聚合, 得到了结构可控的硅胶-聚甲基丙烯酸甲酯-*b*-聚丙烯酰胺两亲性嵌段共聚物, 并用 XPS、GPC、SPM 和 TG 等对其进行了表征与测试。结果表明, 该反应体系符合“活性聚合”的特征。

此外, 申有青、Matyjaszewski^[50]和 Virgil Percec 等对 ATRP 也提出了改进。2006 年以来, 美国宾夕法尼亚大学教授 Virgil Percec^[51]及其合作者开发了一种替代 ATRP 的快速合成方法, 该法合成的聚合物平均分子量及其分布等可控, 链长更均匀或可消减链中薄弱环节等, 而且催化剂用量少, 仅为 10~50 ppm, 反应时间短, 并且可以在室温或低于室温下操作, 该项技术被称为单电子转移活性自由基聚合(SET-LRP), 是活性自由基聚合的最新研究成果。SET-LRP 可以采用水、醇、离子液体等作为聚合反应的溶剂, 比 ATRP 在内的传统方法在合成高分子方面更为优越, 截止到 2008 年, Percec^[52]已制备了包括聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯和聚氯乙烯在内的聚合物, 且得到的聚合物分子量高且分布窄 ($M_n^{GPC} = 730,000$, $M_w/M_n = 1.10$)。但有关水溶性单体丙烯酰胺的 SET-LRP, 国内外还没有文献报道。

11 结语

随着当前工业的发展和人类环护意识的增强, 迫切需要高固含量、相对分子质量高且分布窄、稳定性好、对环境污染小、阳离子度高、水溶性好的丙烯酰胺类聚合物。反相微乳液聚合、离子液体中聚合、活性

可控自由基聚合等方法在这方面具有了独特的优势,尤其是如果能将 SET-LRP 应用于丙烯酰胺类聚合物的合成,该类聚合物的许多有关特性如流动性、粘结结构、增稠或絮凝效果等将有可能会有相应改善并产生新的特性和用途。而对于丙烯酰胺功能性单体的聚合及丙烯酰胺与其它单体的共聚,可以通过将两种或几种聚合方法相结合的方法,如丙烯酰胺在离子液体中的活性/可控自由基聚合、在反相微乳液中的活性/可控自由基聚合等,以制备出具有新型结构或特定结构的丙烯酰胺类聚合物。

另外,有关丙烯酰胺聚合的引发体系、反应介质等也是今后丙烯酰胺类聚合物研究的发展方向。随着天然资源如淀粉、纤维素等的广泛应用,在今后的研究和开发中必将受到人们的重视。从现有的研究状况预测,丙烯酰胺类聚合物将会不断有新的产品出现,并且朝着高性能和环境友好型发展。

参考文献:

- [1] 于涛,丁伟,曲广森. 油田化学剂. 第二版. 北京:石油工业出版社,2008,52.
- [2] 陆林玮. 精细石油化工进展,2000,(4):45.
- [3] Tanaka H. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1986, (24):29~36.
- [4] 丁伟. 丙烯酰胺类聚合物合成及性能研究. 大庆:大庆石油学院,2006.
- [5] 程杰成,蒋坤. 高分子材料科学与工程,2008,24(1):13~15.
- [6] Osada, Yoshihito, Bell, Alexis T, Shen, Mitchel M. USA, US 4212719, 1980, 7.
- [7] Kokai Tokkyo Koho. Jpn, JP 0641214. 2000.
- [8] 张卫华,後晓淮. 高分子学报,2000,(5):577~579.
- [9] Barrett K E J. Dispersion polymerization in organic media. New York: Interscience, 1975.
- [10] Chen Y, Ysang H W. J Polym Sci, Part A: Polym. Chem, 1992, 30:2765~2775.
- [11] Shen S, Sudol E D, El-Aasser M S. J Polym Sci, Part A: Polym. Chem, 1993, 31:1393~1402.
- [12] 陶征红,彭晓宏,李立. 石油化工,2006,35(9):877~880.
- [13] 段明,刘长坤,付秀峰. 石油化工,2007,36(10):1006~1011.
- [14] 郭睿威,赵宗峰,金启明. 化学工业与工程,2007,24(2):129~133.
- [15] 李小伏,李绵贵. 石油化工,1994,23(10):641~646.
- [16] 杨凤艳,刘昆元,韩淑珍. 北京化工大学学报,2003,30(2):5~9.
- [17] Candau F, Leong Y S, Pouyet G, et al. J Colloid Interface Sci., 1984, 101:167.
- [18] 刘玉勇. 化学推进与高分子材料,2003,1(6):27~30.
- [19] 蔡英明,张兴英. 石油化工,2007,36(6):579~583.
- [20] 赵勇,何炳林,哈润华. 高分子学报,2000(5):550~553.
- [21] Bokias G, Mylonas Y. Macromolecules, 2001, 34:885~889.
- [22] Branham K D, Davis D L, McCormick C L. Polymer, 1994, 20:4429~4436.
- [23] Candau F, Selb J. Adv Colloid Interface Sci, 1999, 79:149~172.
- [24] Yahaya G O, Ahdab A A, Ali S A, et al. Polymer, 2001, 42:3363~3372.
- [25] Neumann M G, de Sena G L. Polymer, 1999, 40:5003~5009.
- [26] 戴玉华,吴飞鹏,李妙贞,等. 化学学报,2004,62(08):823~828.
- [27] 郭浩鹏,高保娇,杨莹. 高分子学报,2008,05:416~423.
- [28] 单国荣,曹志海,黄志明. 高分子学报,2005,(5):769~773.
- [29] Hosoda Y, Ueshima T, Ishihara S, et al. Contemporary Topics in Polymer Science. Volume 4. New York and London: Plenum Press, 1980:575~586.
- [30] 金正中,朱永,胡涌东. 高等学校化学学报,1991,12(7):942~945.
- [31] 单国荣,曹志海,黄志明. 高分子学报,2003,(6):784~788.
- [32] 单国荣,赵亮,曹志海,等. 丙烯酰胺双水相聚合过程中的一些基本问题. 北京:2005年全国高分子学术论文报告会.
- [33] 潘敏,陈大钧. 石油学报(石油加工),2007,23(6):51~55.
- [34] Pantar A V, Bahulekar R V, Ponrathnam S, Ayyangar N R. Eur Polym J, 1988, 24(5):501~503.
- [35] 李振泉,曹绪龙,宋新旺. 功能高分子学报,2008,21(1):17~19.
- [36] 张玉玺,吴飞鹏,李妙贞,等. 模板共聚合合成序列丙烯酰胺/丙烯酸共聚物. 北京:2005年全国高分子学术论文报告会.
- [37] 张怀平,许凯,曹现福,等. 石油化工,2006,35(7):695~700.
- [38] 何涛,余林梁,陈鸣才. 高分子材料科学与工程,2005,21(1):91~93.
- [39] Hong K L, Zhang H W, Mays J M, et al. Chem Commun, 2002, 13:1368.
- [40] 邓建国,贺江平,王宪忠,等. 精细与专用化学品, 2007, 15(19):14~19.

- [41] 宋溪明,李清龙,吴秋华. 离子液体中丙烯酰胺自由基聚合的研究. 北京:2005 年全国高分子学术论文报告会.
- [42] 宋溪明,李清龙,吴秋华. 离子液体中沉淀聚合制备交联苯乙烯/丙烯酰胺共聚微球. 北京:2005 年全国高分子学术论文报告会.
- [43] 丁伟,刘海燕,于涛,曲广森. 高等学校化学学报. 2008,29(4):868~870.
- [44] 郭清泉,陈焕钦. 高分子材料科学与工程,2003,19(4):56~63.
- [45] Wang J S, Matyjaszewski K. J Am Chem Soc, 1995, 117(20):5614~5615.
- [46] Chen G Q, Wu Z Q, Wu J R, et al. Macromolecular, 2000, 33(2):232~234.
- [47] 廖仲春. 湖南理工学院学报, 2004, 17(3):91~94.
- [48] Li P, Qiu K Y. Polymer. 2002, 43:3019~3024.
- [49] 王利平,王云普,张守村. 高分子材料科学与工程,2007,23(5):57~60.
- [50] Matyjaszewski K, Xia J. Chem Rev, 2001, 101:2921~2990.
- [51] Virgil Percec, Tamaz Guliyashvili, Janine S, et al. J AM Chem Soc, 2006, 128:14156~14165.
- [52] Gerard Lligadas, Virgil Percec. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2008, in press.

Progress on Research for Preparation of Acrylamide-based Polymers

YU Tao^{*}, LI Zhong, QU Guang-miao, LUAN Huo-xin, YANG Cui, TONG Wei, DING Wei^{*}
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Daqing Petroleum Institute, Daqing 163318, China)

Abstract: Acrylamide-based polymers are one of the important water-soluble polymers, with excellent thickening, flocculation, and moisture absorption properties. This paper has provided a comprehensive summary on research for preparation of acrylamide-based polymers, involving aqueous solution polymerization, dispersion polymerization, inverse suspension polymerization, inverse microemulsion polymerization, micellar copolymerization, aqueous two-phase polymerization, template polymerization, polymerization in supercritical CO₂ fluid, polymerization in room temperature ionic liquids and controlled/living free radical polymerization, and briefly reviewed respective characteristics of various synthesis methods. Inverse microemulsion polymerization, polymerization in room temperature ionic liquids and controlled/living free radical polymerization were considered to be superior to others. The development prospect for acrylamide-based polymers has also been made.

Key words: Acrylamide; Acrylamide-based polymers; Polymerization; Preparation