

近年来丙烯酰胺聚合反应的发展

侯斯健 哈润华

(天津大学应用化学系,天津,300072)

摘要 本文论述了丙烯酰胺 80 年代后期在聚合反应方面的研究状况,着重对引发体系、聚合技术的变化及有关的新产品作了概述。

关键词 丙烯酰胺,引发体系,改性聚丙烯酰胺,丙烯酰胺接枝聚合物

近年来,丙烯酰胺(AAm)聚合领域的研究发展多集中在如何获得高分子量的聚合产品、如何使高分子量的聚丙烯酰胺(PAAm)更加易溶以及使 PAAm 大分子功能化等方向上。

在 80 年代末和 90 年代初,关于 AAm 及 PAAm 的研究上出现了一些新的动向,其主要表现在以下几个方面。

1 引发体系

过去随聚合方法的不同,所用的引发剂有偶氮二异丁腈、过氧化苯甲酰、过硫酸盐以及氧化-还原(Redox)引发体系,再有就是应用得比较少的辐射引发。

最近的一些文献较集中地进行了有关过渡金属化合物类型的引发体系研究,如(2,2-二吡啶)氰基钴复合物可以制备很低分子量(1~7万)的 PAAm^[1];用硝酸铈铵与 4,4-偶氮双(4-氰基戊醇)构成氧化-还原体系进行 AAm 聚合,其主要特点是可以得到线性的聚合物且每一个分子上有一个偶氮基,因此可以作为水溶性的引发剂^[2];以含吗啉基的丙烯酸酯类的化合物与过硫酸盐可形成复合体系引发聚合,并且它也能进入到大分子链中,由此获得粘均分子量为千万级的产物^[3];以铈的四价离子与氨基甲酸酯^[4]、乙酰乙酸乙酯^[5]、胺类或多胺羧酸(EDTA,二乙三胺五乙酸)等^[6~10]研究得最多,其结论几乎都是铈离子的存在可以促进 AAm 的聚合反应;对一些如以锰三价离子与柠檬酸^[11]、高锰酸钾与亚硫酸钠^[12]、二氧杂环己烷

与抗坏血酸^[13]、苯乙醇酸与高锰酸钾^[14]及过氧化焦磷酸盐与亚硫酸氢钠^[15]所形成的复合体系也进行了研究。

另外一些关于引发反应方面的研究,涉及辐射技术(主要用于 AAm 的接枝反应^[16])、过硫酸盐与吡咯烷体系引发丙烯酰胺聚合^[17]、利用二过碘酸合铜(三价)与 AAm 的自还原作用进行聚合^[18],也可得高分子量产物。

2 聚合反应

聚合反应方面的很多工作仍停留在动力学行为的研究上,但也出现了一些新的特点。

2.1 选择不同类型的单体

其中以 AAm 与阳离子型水溶性单体共聚为多,如二烯丙基二甲基氯化铵、甲基丙烯酸乙酯基三甲基氯化铵、丙烯酸乙酯基三甲基氯化铵、2-丙烯酰亚胺基-2-甲基丙烷三甲基氯化铵(AMPTAC)^[19],这类聚合物主链上带有阳电荷,可以用于造纸、污水处理等许多领域,特别是单体 AMPTAC 的竞聚率与 AAm 接近($r_{AAm}=0.95\pm0.03$, $r_{AMPTAC}=0.66\pm0.08$),可以制备有相当离子度的聚合物。又如与 3-(2-丙烯酰亚胺基-2-甲基丙烷基)1-丙基二甲基磺酸铵共聚,可以得到两千万分子量的产物^[20]。AAm 与阴离子型的单体,如(N-马来酰亚氨基)-4-苯磺酸钠^[21]、烯丙基磺酸钠的水溶液^[22]、马来酰亚氨基苯甲酸、二烯丙基苯胺磺酸盐等的聚合产物,可以克服 PAAm 均聚物在煤矿污泥脱水中受 pH 值、盐浓度影响较

大的缺点。但是五元环或六元环在大分子链上的引入能使其更易于发挥架桥作用。更新的研究是制备两性(AAm: 3-丙烯酰-3-甲基丁酸钠: 2-丙烯酰亚胺基-2-甲基丙烷三甲基氯化铵)聚电解质^[23], 分子量可以高达千万, 它的一大特点是随溶液中离子强度的变化, 特性粘度有很大的变化(可达700%)。另一趋势就是与疏水性或水溶性较小的单体共聚, 如AAm与甲基丙烯酸己酯^[24]、甲基丙烯酸乙酯^[25]、甲基丙烯酸丁酯^[26]、苯乙烯^[27]及乙苯基AAm(无乳化剂的乳液聚合)^[28]等, 这样所得到的产物分子量较低, 但可用于一些特殊场合, 如皮革行业中的涂料, 并且得到的聚合物中存在着疏水成分与AAm分子的相互作用, 由此可以控制大分子的缔合状态和流变性能。

2.2 在聚合方法上的进展

开展了如反相微乳液聚合^[29~35]、反相微悬浮聚合^[36]等较新的实施方法, 在选择不同共聚合单体的同时, 更着重于反应机理和如何得到粒子尺寸分布、分子量分布更窄的聚合物体系的研究, 通常得到的是一些分子量中等的PAAm, 在该方向上还有许多工作要做。

再有一些是采用固态结晶的光引发的AAm聚合, 单体在某些聚合物的作用下成膜, 所得到的PAAm具有结晶状的球状结构^[37], 研究了AAm在碳纤维上的电聚合过程^[38], 得到分子量为几十万的PAAm, 这一方法可以使碳纤维这种比强度、比模量相当好的材料通过复合的方法制成新的碳纤维材料, 使其润滑性、粘结性有较大程度的改善。

3 PAAm在某些特殊方面的应用

3.1 在聚合物基材上的接枝

AAm可以在辐射引发的条件下在聚丙烯膜上进行接枝聚合^[39], 从而得到聚合物为基底的水凝胶, 而且接枝的状态可以用加入某些络合物加以控制和调节, 这种产物可用来改善膜的亲水性及对染料的亲和性。

AAm用连续的光引发接枝在聚乙烯膜

上^[40](将膜预先浸于含有单体和引发剂的溶液中, 加入光敏剂后, 光照引发聚合接枝), 它用以调节聚乙烯膜表面的粘接、涂覆、染色等性质。

用紫外光照射也可使AAm在聚酯膜的表面发生接枝^[41], 从而使膜的亲水性大为增加(对水的接触角由75°减至20°), 同时膜的抗静电能力也有所改善。

Abdel-Razik^[42]研究了AAm向乙基纤维素上的均相接枝共聚过程。

3.2 形成聚合物网络

用二乙烯基苯与AAm能够制成含有金属复合物的网络结构^[43], 这些复合物的形成与交联程度与金属离子附近的化学环境有很大的关系。

采用*N,N*-(1,4-亚苯基二亚甲基)双(2-丙烯酰二甲基乙基氯化铵)作交联剂也可得到PAAm网络^[44], 并且其凝胶体有相变特性, 而聚合物网络的相变正是目前在聚合物结构与性能上研究的热点。

3.3 AAm与金属离子形成络合物

用含金属的AAm的复合物也可以在聚乙烯上进行接枝, 实验证明接枝反应是复合物上的乙烯基完成的, 镍、钛等金属的AAm复合物的接枝物在乙烯的聚合中显示有比聚合物负载的化学改性催化体系更高的催化活性。

还有人研究了金属(钴、镍、锰、锌等)的亚硝酸盐与AAm的复合物的空间结构、电子结构以及这些复合物的热聚合反应。结果表明, 类似的铜、铁的AAm复合物不能聚合, 而类似结构的硝酸盐复合物能进行聚合反应且聚合速率高于未复合的AAm, 聚合后复合物的结构并未改变, 反应产物呈三维网络状态(不溶解于有机溶剂, 略溶于水)。

这些结果都说明过渡金属或其复合物在AAm的聚合反应过程中会有某种促进效果。

4 参考文献

- 1 Mitsumi T. Nippon Kagaku Kaishi, 1989, 12: 2070
- 2 Umit T, et al. Polym Bull, 1989, 22(5~6): 483

3
张贞浴,于春梅等. 高分子学报,1991,4:415
4
王伟,孙燕慧等. 高分子学报,1991,2:213
5
丘坤元,王伟等. 高分子学报,1990,4:496
6
Hsu W,et al. J Polym Sci,Part A Polym Chem,1992,30:2459
7
Erbil C, Cin C, et al. J Appl Polym Sci,1993,47:1643
8
Hsu W,et al. J Polym Sci,Part A Polym Chem,1993,31:267
9
Sarac A S, Erbil C,et al. J Appl Polym Sci,1992,44:877
10
王伟,丘坤元等. 高分子学报,1991,2:219
11
Sailaja G, et al. Polymer International,1993,32:165
12
Bajpai U D N,Bajpai A K,Jain A. Polymer International,1993,32:137
13
Bajpai U D N, Nivedita Ms. J Macromol Sci Pure Appl Chem,1992,A29(4—5):339
14
Bajpai U D N,Ahi A. J Appl Polym Sci,1990,40:359
15
Bajpai U D N,et al. J Appl Polym Sci,1991,42:2005
16
Yu P I,et al. Vysokomol Soedin Ser A,1989,31(8):1631
17
郭新秋,丘坤元,冯新德. 高等学校化学学报,1989,10(10):1068
18
刘盈海等. 高等学校化学学报. 1990,11(3):328
19
Mccormick C L, Salazar L C. J Polym Sci,Part A Polym Chem,1993,31:1099
20
Mccormick C L, Salazar L C. Polymer,1992,33(21):4617
21
Hocking M B, Syme D T. J Polym Sci,Part A Polym Chem,1990,28:2949
22
Yao K J, Zhuo G W. J Appl Polym Sci,1992,44:1
23
Mccormick C L, Salazar L C. J Appl Polym Sci,1993,48:1115
24
Srinivasulu B,et al. Polymer International,1992,28:129
25
Srinivasulu B,et al. J Appl Polym Sci,1991,43:1521
26
Srinivasulu B,et al. Eur Polym J,1991,27(9):979
27
Chen S A, Lee S T. Macromolecules,1991,24:3340
28
Hill A, et al. Macromolecules,1993,26:4521
29
Candau F,et al. J Colloid Inter Sci,1986,114(2):398
30
Candau F,et al. J Progr Colloid Polym Sci,1987,73:33114(2):398
31
Candau F, et al. Macromolecules,1986,19(7):1895
32
Holtzscheler C,Candau F. Colloid and Surfaces,1988,29:411
33
Holtzscheler C,Candau F. J Colloid and Inter Sci,1988,125(1):97
34
哈润华,侯斯健. 高分子学报,1993,5:570
35
哈润华,侯斯健. 高等学校化学学报,1993,14(8):1163
36
Baade W,Hunkeler D,Hamielec A E. J Appl Polym Sci,1989,38:185
37
Zhang X L,Mao Y A. J Appl Polym Sci,1990,39:583
38
Iroh J O,et al. J Appl Polym Sci,1991,43:2237
39
Hegazy E A. Polymer,1992,33(1):96
40
Zhang P Y,Ranby B. J Appl Polym Sci,1990,40:1647
41
Uchida E, et al. J Appl Polym Sci, 1990,41:677
42
Abdel—Razik E A. Polymer,1990,31:1739
43
Mathew B,Pillal V N R. Polymer,1993,34(12):2650
44
Sedlakova Z,et al. Polym Bull,1993,30:339

Recent Progress in Polymerization of Acrylamide

Hou Sijian,Ha Runhua

(Applied Chemistry Department,Tianjin University,Tianjin 300072)

Summary In this paper,the research development of polymerization of acrylamide after 80’s has been described. A summary has been made emphatically on initiator system,polymerization method and novel type of polyacrylamide.

Key words Acrylamide,Initiator system,Modified polyacrylamide,Graft polymer of acrylamide

• 专利摘编 •

用废塑料制造油漆的工艺技术

本发明是关于用废塑料制造油漆的技术。它包括以下步骤:将干净的聚苯乙烯塑料加入装有苯的容器中,使之全部溶解呈胶状;将汽油或煤油加入装二甲苯的另一容器中,将上述两个容器中的溶液混合均匀后,加入松香或沥青,溶解后再加入油性染料;最后加入少量硬脂酸锌,混合均匀后加压过滤。这种制造技术解决了废旧塑料的再利用问题,而且投资少、生产成本低。