

丙烯酸-丙烯酰胺共聚物研究进展

蒋婵杰, 潘春跃, 黄可龙

(中南大学化学化工学院, 长沙 410083)

摘要: 丙烯酸、丙烯酰胺的均聚物和共聚物用途广泛, 是一类非常重要的高分子化合物。本文主要介绍此类高分子的有关性质, 如流变性能、降解性能等, 研究进展, 以及主要制备方法: 水解法、水溶液聚合、反相乳液聚合和反相悬浮聚合等。

关键词: 丙烯酸; 丙烯酰胺; 水解法; 水溶液聚合; 反相乳液聚合; 反相悬浮聚合

前言

丙烯酰胺(AM)与丙烯酸(AA)的均聚物和共聚物是一类用途广泛的多功能高分子化合物, 是水溶性高分子聚电解质中最重要的品种, 广泛用于油田开发、矿业、印染、水处理和土壤改良等工农业领域以及医药、卫生食品等部门, 也可被用作智能水凝胶。近些年, 通过 AA/AM 与其它功能性单体共聚或通过“剪裁技术”(tailor-make), 利用接枝共聚、复合作用、互穿网络技术等对 AA、AM 的均聚物或共聚物进行改性, 赋予这类聚合物特殊的物理、化学性能, 使其应用更加广泛, 此类研究也越来越引起人们的重视。

1 共聚物有关性质

周恩乐等用电子显微镜深入研究了部分水解聚丙烯酰胺在水溶液中的形态^[1], 认为大分子的伸展网络结构是其稀溶液高粘度的结构本质。对于特性粘度 $[\eta]$ 与水解度(HD)的关系, Lee 和 Lecourtier 等^[2]认为在 0%~50% HD 范围内, $[\eta]$ 随 HD 增加而直线上升。Klein 等^[3,4]的工作表明当 HD 小于 67% 时, 随着 HD 的增加, $[\eta]$ 很快增加, HD 大于 67% 时, $[\eta]$ 开始下降。Kualkarni 等^[5]人发现在 20% HD 范围内, $[\eta]$ 随 HD 增加几乎呈直线上升, 大约 25%~30% HD 时, 粘度达到最大值, 之后 $[\eta]$ 开始下降, 分子量越大, 极值出现的位置越趋于低水解度的方向。

最近, Ghanmm 研究了聚丙烯酰胺(PAM)在 NaCl 水溶液中的流变性能^[6], 包括稳定流动参数、屈服应力、触变行为、蠕变恢复。Flew 和 Sellin 研究了部分水解聚丙烯酰胺(HPAM)在多孔相中的非牛顿流动^[7]。在同样的应变率(strain rate)下该溶液的粘度增加是简单剪切流动的好几倍。HPAM 与丙三醇水溶液的混合液开始呈现出极不稳定的过度态, 之后是稳定态。徐桂英和苏红梅研究了 PAM 与十二烷基磺酸钠-月桂酸钠混合表面活性剂之间的相互作用^[8], 结果表明 PAM 可与混合表面活性剂形成复合物, 从而使体系表现出典型聚电解质行为。另外聚丙烯酰胺不稳定, 化学、机械及生物等因素均可引起其降解, 这其中以热、盐、氧引起的化学降解为主, Ramsden 采用 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 研究了羟基自由基引起的聚丙烯酰胺化学降解^[9], 指出溶液中存在溶解氧时, 会引起聚合物链断裂而使溶液粘度显著下降, 可使用稳定添加剂如硫脲、硫代硫酸钠、异丁醇等来减弱降解作用给溶液

作者简介: 蒋婵杰, 女, 1998 年考入中南工业大学应用化学专业硕士研究生性。

粘度造成的负影响。Gao 等研究了不同的过氧化物降解剂作用下 PAM 水溶液低温下的加速降解^[10], 这些降解剂是过硫酸钾($K_2S_2O_8$)、过硫酸铵 $[(NH_4)_2S_2O_8]$ 、双氧水(H_2O_2)及过硫酸钾-硫代硫酸钠($K_2S_2O_8-Na_2S_2O_3$)氧化还原体系。在诸多降解剂中, 氧化还原体系在开始的 2h 表现出最大降解效率, 但最终的降解度低于过硫酸钾, 此外, 降解温度、过硫酸钾及 PAM 的浓度和 PAM 的分子量均可影响 PAM 的降解率和最后降解度。

2 聚合物的制备

AA 与 AM 的聚合物的制法有两种^[11], 一种是水解法, 在丙烯酰胺均聚前或后, 加入一定比例的水解剂, 如 $NaOH$ 、 Na_2CO_3 、 $NaHCO_3$, 使大分子链上的酰胺基发生部分水解, 变成羧酸盐。另一种是共聚法, 将丙烯酸或丙烯酸盐与丙烯酰胺按任意比例共聚。常见的共聚法有水溶液聚合、反相乳液聚合及反相悬浮聚合。

3.1 水解法

水解法制得的丙烯酸-丙烯酰胺共聚物, 其丙烯酸盐链节在大分子链上的分布是无规的, 它占大分子链上所有链节数的摩尔百分比即为水解度。同共聚法相比, 一般水解法制备的产物 HD 不高, 低于 30%, 理论上 HD 大于 70% 的产物应通过共聚法制取, 该法对水解温度和时间有一定要求, 同时水解过程中易发生大分子降解。

天津大学的冀兰英等采用 $NaOH$ 、 Na_2CO_3 为水解剂对水解法进行了研究^[11], 发现 $NaOH$ 不但有加速水解的作用, 还有加深水解的作用。如果要制得低水解度($<10\%$)的胶乳可用 $NaOH$ 为水解剂, 要制得中水解度($>10\%$)的胶乳, 最好用 $NaOH$ 和 Na_2CO_3 共水解, 从而可在较短时间内达到较高水解值。近些年, 高分子量特别是超高分子量丙烯酸、丙烯酰胺聚合物的研究与开发, 在国内外引起极大关注, 主要是因为它们作为絮凝剂具有极为优良的性能, 尤其在三次采油方面具有无可争议的作用。与水解法相比共聚法制得的 AA-AM 共聚物一般分子量不高, 水溶性不好, 故而超高分子量 AA-AM 共聚物多用水解法制备。季鸿渐、孙占维等^[12]建立了丙烯酰胺水溶液聚合的潜在型引发体系, 研究了在碳酸盐法聚合体系中, 添加不同量氨、尿素、EDTA-2Na, 以及聚合体系 pH 值、单体浓度、聚合水浴温度对聚合产物分子量及其溶解性能的影响规律和原因, 解决了产物高分子量与产生不溶聚合物之间的矛盾, 指出了获得高分子量阴离子型速溶粉末产品的关键。李小伏、李绵贵^[13]采用非均相水解与反相悬浮相结合的方法合成了分子量大于 10^7 的阴离子聚丙烯酰胺, 研究了水解度与水解时间及体系 pH 的关系、不同水醇比条件下水解度与时间的关系、水解度与温度的关系, 得到了获得超高分子量速溶型聚丙烯酰胺的反应条件。

3.2 水溶液聚合

水溶液聚合反应是把反应单体及引发剂溶解在水中进行的聚合反应。该法操作简单、环境污染少且聚合物产率高, 易获得高分子量聚合物, 是聚丙烯酰胺工业生产最早采用的方法, 而且一直是聚丙烯酰胺工业生产的主要方法。目前, 对水溶液聚合的研究已经比较深入。

据报道, 万福忠等^[14]用此法在常温下合成了高分子量的聚丙烯酸钠。最近, 余学军等根据日本专利报道^[15], 以过硫酸盐和有机胺组成的复合引发催化丙烯酸水溶液聚合, 并且采用脂肪酸盐为防交联剂, 苯胺类化合物为缓聚剂, 得到了速溶高分子量聚丙烯酸钠。赵彦生等采用氧化还原体系考察了 AM 和 AA 的水溶液自由基共聚^[16], 研究了引发剂用量、温度、时间、pH 值、单体配比等对共聚反应的影响。Sarac 等进行了丙烯酰胺的电化学氧化还原引发的水溶液聚合^[17], 采用 Ce

(IV)-乙二酸为引发剂,结果表明,与非电解质(转化率为 5%)及没用中孔玻璃板分开的电池(转化率为 25%)相比,电解法中采用分开的电池(转化率为 85%)时,聚合具有更大优势。在水溶性聚合物中引入少量疏水基团就能对聚合物水溶液的流变性带来极大影响,许国强、黄雪红^[18]用合成的表面活性大分子单体丙烯酸聚氧乙烯(23)十二烷基酯(AA-POELE)与 AM 进行水溶液共聚,改性后的 PAM 中的疏水基团为 1.10 mol % 时,其水溶液表现出独特的流变性和增稠性。Mathakiya 等^[19]在丙烯酰胺-丙烯酸共聚物中引入了丙烯腈单体,用自由基水溶液共聚法制得了丙烯酰胺-丙烯酸-丙烯腈三元共聚物,大大提高了 P(AM-AA)共聚物的物理、机械性能及热稳定性和耐辐射性,并用 Kelen-Tudos 法分别测定了丙烯酸+丙烯腈与丙烯酰胺共聚的竞聚率,分别为 $r_1=0.8\pm0.09$ 及 $r_2=1.93\pm0.03$;使用 Fineman-Ross 法测的 $r_1=0.86\pm0.05$, $r_2=1.94\pm0.09$ 及不同分解阶段的活化能,另外用粘度法测定了不同单体配比的丰满度(Voluminosity)和形状系数(shape factor)。

无皂乳液聚合以水为分散介质,可有效控制乳胶粒大小、形态及表面性质,其反应行为与聚合单体的水溶性有着直接关系,“均相沉淀”及“胶束”成核理论的提出正是建立在单体水溶性不同之上。用功能单体参加共聚已经成为制备无皂聚合物乳液的主要手段,不同的功能单体可获得性能不同的乳胶粒。闫翠娥等以苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯为主单体^[20],丙烯酸为功能单体进行了三元无皂乳液聚合动力学及其模型的研究,建立了转化率-时间关系曲线的模型函数—Gamma 积分函数,用它拟合了转化率-时间关系曲线,获得了聚合过程的重要特征参数,如平均成核速率、聚合最大速率及成核结束和聚合进入完成期对应的转化率。Hsu 等分别用无皂种子乳液聚合(soapless seeded emulsion polymerization)及无皂乳液共聚法合成了甲基丙烯酸-丙烯酸乳液^[21],研究了不同反应条件的反应动力学、变形性、玻璃化转变温度、产物重均分子量乳胶粒子尺寸、结构(采用薄层色谱分离技术)。AA 单体的反应发生在两处,乳胶粒子的表面或内部和水相,聚合物乳胶粒子无规则分散于 PAA 连续相中。

彭晓宏等研究了氧化还原体系对甲基丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵(DMC)、丙烯酰胺(AM)和丙烯酸(AA)三元水溶液共聚合的影响^[22],探讨了引发剂种类、用量和反应温度对单体转化率及产物特性粘数的影响,研究表明过硫酸铵-亚硫酸氢钠引发体系最适宜于 DMC/AM/AA 三元共聚物的制备,由于 DMC 的引入,使 PAM 兼有阴、阳离子基团的特点。潘松汉等采用水溶液聚合方法研究了脲对丙烯酰胺聚合及产物结构的影响^[23],发现脲的加入能够取代丙烯酰胺的双分子氢键缔合,使 PAM 的水溶速度提高,玻璃化温度下降。宋彦凤等^[24]以丙烯酸钠、丙烯酰胺及丙烯酸羟乙酯单体进行了三元无皂乳液共聚,丙烯酸羟乙酯的引入显著提高了吸水树脂的耐盐性。

3.3 反相乳液聚合

反相乳液聚合及反相悬浮聚合在聚合之前都需要制备反相胶体分散体系,即将单体水溶液借助搅拌分散或乳化于含乳化剂的油相中,形成 W/O 非均相分散体系,然后加入引发剂进行游离基聚合。一般反相乳液聚合使用油溶性的引发剂多为阴离子型自由基引发剂和非离子型自由基引发剂,而反相悬浮聚合多使用水溶性引发剂,如过硫酸盐等。

有关 AM/AA 的反相乳液聚合机理的成核机理目前存在两种看法^[25],胶束成核及单体液滴成核。其动力学与典型正乳液聚合动力学有较大差别。影响 AM 反相悬浮聚合的主要参数包括引发剂、乳化剂及有机相的性质、油水比、反应温度、体系中有机电解质的性质和浓度。Baad 详细研究了采用链烷烃和芳烃作油相进行 AM 的分散聚合^[26]。采用油溶性引发剂时,存在两种情况,油相为链烷烃则最终产物为稳定胶乳,但无胶束存在;油相为芳烃与链烷烃相比具有易形成胶束结构的趋势。用于反相乳液聚合的引发剂,一般为阴离子型自由基引发剂和非离子型自由基引发剂,而较少

采用阳离子型自由基引发剂,但阳离子型自由基引发剂有利于 AM 与阳离子型单体共聚及反相聚合物乳液的稳定。

易昌凤等以油酸失水山梨醇酯(Span 80)为乳化剂^[27],偶氮二异丁基脒盐酸盐(AIBA)为引发剂,进行了 *N,N*-二甲基, *N*-丁基, *N*-(3-甲基丙烯酰胺基)丙基溴化铵(DBMPA)反相乳液聚合,研究了单体配比、乳化剂用量、引发剂用量及反应条件等对聚合反应动力学的影响,考察了该共聚物乳液的流变性能,结果表明该体系乳液为非牛顿型流体,在剪切条件下呈假塑性流体的特征。潘智存等以 Span-Tween 类或 Span-OP 类为乳化剂^[28],脂肪烃为油相介质,在氧化还原引发剂条件下研究了丙烯酸系的反相乳液聚合反应,其中反应单体为丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酰胺,研究表明以上反应体系适合合成印染用增稠剂,并且反应体系 pH 值、单体浓度、共聚单体配比、油水比均对共聚反应影响很大。Rivas 等用此法合成了 *N,N'*-二甲基丙烯酰胺-丙烯酸共聚物^[29],该聚合物可用于水溶液中无机离子如 Cu²⁺、CO²⁺、Ni²⁺、Cd²⁺、Zn²⁺、Pb²⁺、Hg²⁺ 等的分离。

近些年,在反相乳液聚合的基础上又出现了反相微乳液聚合,与反相乳液聚合相比,反相微乳液聚合制备的乳液更稳定,且乳胶粒径分布均匀。80 年代以来,Candau, Graillat 等广泛开展了 W/O 型微乳液(micro-emulsion)聚合的研究,制备微乳液时,所使用的乳化剂有两类:阴离子型 AOT(琥珀酸双异辛酯磺酸钠)和非离子型乳化剂(山梨醇酐的衍生物),张志成、徐相凌等^[30] = Span²⁰ (七)

Tween⁶⁰ テ 『 , ㄣ バ Tween⁶⁰ 、ㄣ
『 xvi , ㄣ ↓ 『 ∞, ≡ ㄣ
② 。 * 「 、つゾ [31] = Span²⁰ (七) Tween⁸⁰ γ ㄣ ↓
『 , ㄣ 『 ㄣ 。

3.4 ☉

10 す ㄣ ≡ ㄣ > , 1982 Di-
monie 19. 、NMR、 AM [32]。 1985 Boghina^[33] Dimonie^[32] AM
xvi , ㄣ (12) ㄣ ㄣ ⇒ 。 Baad
AM [26] , 19. ㄣ (9) * , HLB サ ㄣ ②
8, (七) ≡ 『 , 』 『 ② 』 ㄣ ≡ 『 , ↓
、 v 、 K Σ フス (12)(10) ㄣ ㄣ, Z | ↓ 0.5 ,
ㄣ τ フス 。 Stupenkova^[34] Dimonie^[32] [35] AM , 』
W/O ㄣ , ㄣ (9) ; K , ㄣ v ,
ㄣ , ㄣ , こ v ; 。 0 ㄣ
| ㄣ ㄣ^[36] , vi ㄣ 』 , ㄣ , ㄣ , r ㄣ v 。
≡ ㄣ ㄣ [37] , 19. , ㄣ ()
— , (七) ㄣ ㄣ ≡ , ㄣ — , — Z
ㄣ ガバこ — , ㄣ ガ ㄣ 。 ∴ 19. テ
— ㄣ [38] , 19. ¹HNMR — ㄣ (七) *N*,
N- ㄣ ㄣ バ ㄣ ㄣ ナτ Σ ☉ v % * *T*₁。 ≡
』 ㄣ ㄣ テ ㄣ ガ ㄣ (4)(5) - ナ , 1999 ㄣ [39]
19. = ㄣ 、 ㄣ τ ㄣ ㄣ ㄣ
(七) ㄣ = ㄣ ㄣ ㄣ ガ^[23] , ㄣ (七) ㄣ

3.5 ⊖

Mannich vi、ウ、, 19、 8 = ㄥ AM ⑤

、
Mannich vi - Z PAM | ↓ ナ, τ ナへ—, 19. (12)
、/、/。AM/AA (七) ウ テ ゃ ガ, (七)⑤ τ ㄥ
AM/AA ウZ | |, ≡、, 19.②ㄥ。τ HPAM
19.②** (9) |, HPAM, ㄥ HPAM, (ㄥ ⑤)^[40]
(β ㄥ) τ ㄥ, Z ゃ ≡ ㄥ バ19. ㄥ /§
、ㄥ (七) (β ㄥ) τ ㄥ vi, (-co- ㄥ) -g-
(β ㄥ) ウ, * ㄥ τ ㄥ ウ ≡ ナ xvi。
τ (interpolymer coplexes) - ブ ≡ τ、○、ㄥ
τ, 19、 ㄥ。::、^[41], 19, テ
(- ㄥ) [P (AM-AA)] / (- ㄥ) [P (AM-DMDAAC)]
ナ, * P (AM-AA) (七) P (AM-DMDAAC)、≡ 19. xvi
≡ バ
19. 8 (IPN) → ≡ ≡ Z ㄥ, → ㄥ
。Buyanov^[42] 19. = Z ㄥ P (AM/AA), ㄥ ㄥ /
ㄥ ㄥ ! q。

⇒ :

- [1] ⊖ ボ, ㄥ, ㄥ, τ, 1991, (1); 51.
- [2] ⊖ Lee L T, Lecourtier J, Chaureteau G. Oil-Field Chemisty, 1989; 224.
- [3] ⊖ Klein J, Conrad K D. Makrol Chem, 1978, (179); 1635.
- [4] ⊖ Kulicke W M, Horl HH. Colloid & Polym Sci, 1985, (263); 530.
- [5] ⊖ Kulkarni R A, Gundiah S. Makrol Chem, 1984, (185); 957.
- [6] ⊖ Ghannam. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 72; 1905.
- [7] ⊖ Flew S, Sellin R. J Non-Newt Fluid Mech, 1993, 47; 169.
- [8] ⊖ ㄥ ii, ㄥ, 1994, 10(10); 909.
- [9] ⊖ Ramsden D K, McKay K. Polym Deg And Stab, 1986, 14; 217.
- [10] ⊖ Gao J P, Yu J G, Wang W, et al. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 69; 791.
- [11] ⊖ ii, ㄥ, τ ㄥ (七), 1995, 11(1); 122.
- [12] ⊖, ㄥ, ㄥ, τ, 1994, (5); 559.
- [13] ⊖, ㄥ, ㄥ, 1994, (1); 42.
- [14] ⊖ ヒ, ㄥ, ㄥ, 1994, 11(3); 28.
- [15] ⊖ ⑧, ㄥ, ㄥ, 1999(6); 310.
- [16] ⊖ ㄥ, ゃ, ㄥ - ㄥ, 1994, 25(2); 81.
- [17] ⊖ Sarac A S, Yavuz O, Sezer E. Journal of Applied Polymer Sciene, 1999, 72; 861.
- [18] ⊖ ㄥ, ㄥ, 1999, 7(2); 182.
- [19] ⊖ Mathakiya I, Vangni V, Rakshit A K. Journal of Applied Polymer Sciene, 1998, 69; 217.
- [20] ⊖, * 6, τ, 1999, (5); 534.
- [21] ⊖ Hsu S C, Liao Y L, Lee C F, et al. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 74; 3111.
- [22] ⊖ ㄥ, ㄥ, 1999, 28(8); 543.

- [23] $\ominus$  $\rightleftharpoons$  , 1994, (1): 61.
- [24] $\ominus$  ,  , 1995, (1): 3.
- [25] $\ominus$ Trubitsyna S N. Izv VUZ Khim khim Tekhnol, 1976, (19): 1429.
- [26] $\ominus$ Baad W, et al. Die Makromol Chem: Rapid Comm, 1986, 7: 235.
- [27] $\ominus$  ,  * 6 ,  , 1999, (3): 292.
- [28] $\ominus$  ,  ,  () , 1998, 38(6): 49.
- [29] $\ominus$ Rivas B L, Pooley M. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 67: 93.
- [30] $\ominus$  ,  ,  , 1995, (1): 23.
- [31] $\ominus$  ,  ,  , 1995(3): 377.
- [32] $\ominus$ Dimonie M W, et al. Eur Polym J, 1982, (18): 639.
- [33] $\ominus$ Boghina C M, et al. J Makromol Sci Chem , 1985, 22(5~7): 591.
- [34] $\ominus$ Stupenkova L L, et al. Vysokomol Soed, 1991A, 33(7): 1498.
- [35] $\ominus$  ,  τ , 1997, 4(3): 29.
- [36] $\ominus$ 0 ,  vi 19 , 1993, 10(3): 114.
- [37] $\ominus$  ,  ,  vi 19 , 1999, 16(1): 89.
- [38] $\ominus$   5 ,  τ (七) , 1997, 13(3): 280.
- [39] $\ominus$  $\perp$,  ,  τ  (七) , 1999, 15(6): 65.
- [40] $\ominus$  5 ,  τ , 1994, (1): 76.
- [41] $\ominus$  $\perp$,  τ , 1997, (3): 360.
- [42] $\ominus$ Buvanov A L, Revel'skava L G, Kuzentzon YU P, et al. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 69: 761.

The Research of Copolymerization of Acrylic Acid and Acrylamide

JIANG Chan-jie, PAN Chun-yue, HUANG Ke-long

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The homopolymer and the copolymer of acrylic acid and acrylamide is very useful and important. Some main properties, such as rheological property and degradation, and the development of the research of this copolymer are reviewed here. Further more, the methods of their synthesis using mainly four techniques: hydrolization, aqueous solution polymerization, inverse emulsion polymerization and inverse suspension polymerization.

Key words: Acrylic acid; Acrylamide; Hydrolization; Aqueous solution polymerization; Inverse emulsion polymerization; Inverse suspension polymerization