

丙烯酰胺微乳液聚合条件的研究

王光华¹ 李文兵^{1,2}

(1. 武汉科技大学化工与资源环境学院, 湖北 武汉 430081;
2. 华中科技大学生命科学与技术学院, 湖北 武汉 430074)

摘要:采用微乳液聚合方法合成了相对分子质量大于 1 000 万的速溶聚丙烯酰胺(PAM)。研究了聚合条件对产物分子质量的影响, 诸如单体浓度、引发剂、温度、pH 值、氨、脲及乳化剂的用量对 PAM 分子质量的影响, 并用傅里叶变换红外光谱和扫描电镜对聚合物进行了表征, 分析了产品速溶原因。

关键词:聚丙烯酰胺; 微乳液; 聚合; 表征

中图分类号: O632.62

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)S1-0129-03

Microemulsion polymerization of acrylamide and characterization

WANG Guang-hua¹, LI Wen-bing^{1,2}

(1. College of Chemical Engineering, Resources & Environment, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China; 2. School of Life Science & Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Rapid-dissolving polyacrylamide(PAM) with high molecular weight heavier than 10^7 g/mol has been prepared by using microemulsion polymerization. The influencing factors, such as monomer concentration, initiator concentration, temperature, value of pH, ammonia, urea and emulsifier concentration, on molecular weight have been studied. FT-IR and SEM were used to characterize the polymer, and the causes of fast-solving of PAM were analyzed.

Key words: polyacrylamide; microemulsion; polymerization; characterization

微乳液是分散相珠滴直径在 100 nm 以下透明的、热力学稳定的 2 种不互溶液体的分散体系^[1], 其基础理论研究到实际工业应用都已有很大发展。丙烯酰胺(AM)及其衍生物的均聚物和共聚物是一类水溶性功能高分子, 聚丙烯酰胺(PAM)广泛应用于增稠、絮凝、稳定胶体、减阻、粘结、成膜、阻垢、凝胶及生物医学材料等领域, 近年来 AM 微乳液聚合反应机理和制备超高分子聚合物成为研究的热点之一^[2-3]。笔者用 AM 作为聚合单体, 采用微乳液聚合的方法, 合成了高分子质量的聚合物(PAM)。并对影响聚合物的聚合条件进行了研究。同时对聚合物进行了傅里叶变换红外光谱(FT-IR)和扫描电镜(SEM)表征, 分析了产品速溶的原因。

1 实验部分

1.1 主要药品及仪器

丙烯酰胺(AM), AR, 天津化学试剂厂; 过硫酸钾($K_2S_2O_8$)、亚硫酸氢钠($NaHSO_3$), AR, 上海化学试剂厂; Span-60, CP, 上海化学试剂厂。

乌氏黏度计($t_0 > 100$ s), 上海玻璃仪器厂; 76-1

型超级恒温水浴, 上海标准模具厂; 电导率仪, Delta 326 型, Mettler Toledo Instruments(Shanghai) Co., Ltd.; FT-IR 光谱仪, Impact420 型, 美国 Nicolet 公司, 扫描次数 32, 采用 KBr 压片; SEM, JEOL-JSM-5510LV 型, 日本电子公司, 加速电压 30 kV。

1.2 聚合方法^[4]及数据处理

在 0.5 L 四颈瓶上安装搅拌器、回流冷凝器、温度计和滴液漏斗, 置于恒温水浴中, 将一定量的乳化剂、环己烷加入四颈瓶中, 通 N_2 搅拌, 在另一烧杯中加入一定量的 AM、硫酸钠、过硫酸钾及尿素、去离子水, 玻璃棒搅拌, 使其完全溶解。将烧杯中配好的混合液在搅拌速度 500 r/min 下滴加到四口瓶中, 使其充分乳化。滴加完后通 N_2 30 min, 再把逐渐滴加亚硫酸氢钠混合液到四颈瓶中, 然后加热到指定温度, 在此温度下聚合一定时间后冷却, 倾出液相, 将沉淀用甲醇洗涤, 然后在 40℃ 真空烘箱中干燥 8 h, 粉碎可得到粉末状产物或颗粒状产物, 准确称量其质量。

用 1 mol/L $NaNO_3$ 溶液作溶剂, 在 $(30 \pm 0.1)^\circ C$ 下用乌氏黏度计测出特性黏度 $[\eta]$, 并且用 Mark-

Houwink 方程计算分子质量 $M_w^{[5]}$: $[\eta] = 3.73 \times 10^{-4} M_w^{0.66}$ 。

2 结果与讨论

2.1 聚合反应条件对产物的影响

2.1.1 氧化剂和还原剂的用量

氧化剂 $K_2S_2O_8$ 、还原剂 $NaHSO_3$ 的用量影响着 PAM 的分子质量大小, 从而影响了其溶解速度, 即引发剂的用量制约着 PAM 的链的长短, 合成高分子质量且溶解性好的 PAM 则是解决其在水处理应用中的关键。在 PAM 的聚合过程中引发剂用量起着重要作用, 引发剂的量多其结果是聚合反应剧烈, 相应的产物分子就会产生交联, 相对较低的引发剂量可降低反应速度, 使反应热及时散发。引发剂的适宜量为: $m(K_2S_2O_8) = 0.0300 \text{ g}$, $m(NaHSO_3) = 0.0200 \text{ g}$ 。从表 1 知, 在引发剂的质量比为 1.5 时, 得到的聚合物分子质量大, 产率高, 此时聚合物的溶解性最好。

表 1 引发剂用量对聚丙烯酰胺性质的影响

$m(\text{氧化剂})$: $m(\text{还原剂})$	相对黏度/ η_r	溶解速度/ min	单体残留量/ %	产率/ %
0.5	15.78	10.1	0.10	94.2
1.0	16.89	6.8	0.10	95.8
1.5	18.37	5.5	0.03	98.2
2.0	17.25	7.0	0.05	97.8

注: 反应温度 35°C , 单体加入量为 30% (指每 100 g 水中加入 30 g 单体, 下同), 聚合时间 3 h, 氨加入量(质量份, 下同)为 0.5%, 乳化剂用量(质量分数, 下同)1%, pH 值 11, 脲用量一定。

2.1.2 氨加入量的选择

氨以氨水的形式加入聚合体系, 在聚合体系中起链转移剂的作用, 在碱性条件下生成链转移剂氨三丙酰胺(NTP), 使聚合反应平稳进行, 获得高分子质量的聚合物, 又能防止聚合物交联, 获得速溶的产品^[6]。固定引发剂等用量及其他条件, 做了氨不同添加量的聚合实验, 详见表 2。不加氨时产物出现凝胶; 当氨用量达到 0.1% 时, 产物无不溶物; 随着氨加量继续增多, 产物黏度逐渐增大, 加量达到 0.5% 时, 黏度出现极大值; 氨加量再继续增多时, 由于 NTP 生成量过大, 则黏度减小。

表 2 氨用量对产物黏度的影响

氨的加入量/%	0.1	0.5	0.7	1.0	1.5
相对黏度 η_r	16.29	18.37	17.56	16.46	15.78
溶解速度/min	8.2	5.5	6.0	7.2	5.3

注: 反应温度 35°C , $m(\text{氧化剂}):m(\text{还原剂}) = 1:1.5$, 单体加入量 30%, 聚合时间 3 h, 乳化剂用量 1%, pH 值 11, 脲用量一定。

2.1.3 反应温度

保持其他条件不变, 聚合温度对产物黏度的影响如表 3。30 ~ 40 $^\circ\text{C}$ 时聚合物黏度出现极值。

表 3 聚合温度对产物黏度的影响

反应温度/ $^\circ\text{C}$	相对黏度 η_r	溶解速度/min	产率/%
20	16.89	8.9	90.0
35	18.37	5.5	98.2
40	19.25	10.3	94.6
50	16.48	13.6	96.3

注: $m(\text{氧化剂}):m(\text{还原剂}) = 1:1.5$, 单体加入量 30%, 聚合时间 3 h, 氨加入量 0.5%, 乳化剂用量 1%, pH 值 11, 脲用量一定。

2.1.4 丙烯酰胺的质量

由表 4 可知, PAM 的分子质量(由 η 表征)随 AM 的浓度增大而增大, 即要获得高分子质量的 PAM, 应提高 AM 浓度, 但这一方面受 AM 溶解度的限制, 另一方面高 AM 浓度对形成稳定的乳液体系不利。在单体浓度较低时, 随单体浓度增加, 所制得聚合物特性黏数亦增大, 但到达某一数值后, 特性黏数可能有下降趋势。这是由于单体浓度过大时, 体系中聚合反应太激烈而导致反应热量不能及时散出, 产生局部温度过高加速了反应的终止。所以适宜的 AM 加入量在 30% ~ 40% (即单体 AM 质量 30 ~ 40 份, 水 100 份)。

表 4 AM 加入量对产物黏度的影响

AM 的加入量/%	相对黏度 η_r	溶解速度/min	产率/%
13.0	16.89	6.0	95.0
23.0	18.37	5.5	98.2
33.0	19.25	5.8	99.0
43.0	21.00	6.5	98.5

注: 反应温度 35°C , $m(\text{氧化剂}):m(\text{还原剂}) = 1:1.5$, 聚合时间 3 h, 氨加入量 0.5%, 乳化剂量 1%, pH 值 11, 脲用量一定。

2.1.5 反应体系的 pH 值

在其他条件不变的情况下, 改变体系的 pH 值, 所得 PAM 产物的黏度见表 5。

表 5 反应体系的 pH 值对产物黏度的影响

pH 值	相对黏度 η_r	溶解速度/min	产率/%
6.0	16.23	16.0	90.0
8.0	17.45	13.0	92.3
11.0	18.37	5.5	98.2
12.0	19.10	6.8	98.0

注: 反应温度 35°C , $m(\text{氧化剂}):m(\text{还原剂}) = 1:1.5$, 单体加入量 30%, 聚合时间 3 h, 乳化剂用量 1%, 脲用量一定。

PAM 黏度随 pH 值的增大而增大, 聚合溶液的 pH 值低时, PAM 的溶解性能也差。因为较低 pH 值

时易伴生分子内和分子间的酰亚胺化反应,形成支链或交联型产物,而高 pH 值时溶液中 AM 可以生成次氨基丙烯酰胺(NTP),其生成速率随碱性增强而加快,NTP 同时也是链转移剂,pH 值增加会使聚合反应速度降低而会增加产物的分子质量,产品的溶解性能较好^[6]。

2.1.6 乳化剂的选择及用量

聚合体系为 W/O 型微乳液,可按 Griffin^[7]法优选 HLB 值较小的表面活性剂。由表 6 可看出,乳化剂用得越多,乳化效果越好,体系稳定性越好,乳化剂用量少则反之^[7],乳化剂加入量宜控制在 1% 左右。对于确定了乳化剂 Span-60(HLB 值为 4.6),水油比越小,越易形成反相微乳液体系,而且分散性越好,但太小的水油比,不利于聚合物分子质量的提高。以环己烷为油相,水油质量比为 1:2 为宜。

表 6 乳化剂用量对产物黏度的影响

乳化剂加入量/%	相对黏度 η_r	溶解速度/min	产率/%
0.5	16.89	6.0	90.0
1.0	18.37	5.5	98.2
1.5	19.25	6.0	98.5
2.0	21.05	5.8	99.0

注:反应温度 35℃, $m(\text{氧化剂}):m(\text{还原剂})=1:1.5$, 单体加入量 30%, 聚合时间 3 h, 氨加入量 0.5%, pH 值 11, 脲用量一定。

2.1.7 脲的用量

向 AM 聚合体系中添加尿素的试验符合速溶理论:随着尿素加量增多,聚合产物的粉末产品溶解速度大大加快,同时加入尿素也有防止交联不溶聚合物产生的作用^[8]。随着尿素加入量的增多,在实验范围内未见聚合物黏度降低,随着脲的用量增加,聚合物的溶解性也在增加(见表 7)。

表 7 脲用量对产物黏度的影响

脲的加入量/%	相对黏度 η_r	溶解速度/min	产率/%
1.0	18.37	7.0	95
2.0	18.35	6.5	94
3.0	18.37	5.5	97
4.0	18.34	6.0	96

注:反应温度 35℃, $m(\text{氧化剂}):m(\text{还原剂})=1:1.5$, 单体加入量 30%, 聚合时间 3 h, 氨加入量 0.5%, 乳化剂用量 1%, pH 值 11。

2.1.8 最佳聚合条件的确定

采用正交设计法选择最佳聚合条件,用 $L_9(3^4)$ 正交表实验,所得结论与前面条件实验基本一致。当反应温度 35℃, $m(\text{氧化剂}):m(\text{还原剂})=1:1.5$, 单体质量分数为 30%, 聚合 3 h, 可获得相对分子质量高达 1.3×10^7 、溶解时间为 5 min 的 PAM 产物。

2.2 PAM 的 FT-IR 图

聚丙烯酰胺(PAM)的 FT-IR 谱图见图 1: 1 650 cm^{-1} , C=O; 3 400 cm^{-1} , —OH 和 NH; 1 450 cm^{-1} , CH₂; 1 560 cm^{-1} , NH; 1 180 cm^{-1} , C—H; 1 400 cm^{-1} , —CH—CO—。

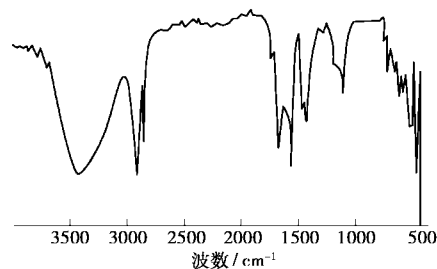


图 1 聚丙烯酰胺的傅里叶变换红外光谱图

2.3 PAM 的 SEM 图

图 2 为实验合成 PAM 的 SEM 照片,从中观察到 PAM 中存在一些多层纤维层叠状的“结构”,也能看出有纤维状形态及表面略有孔状结构,产品似乎有些粘连,可能是由于它们具有较大的内比表面积而极易吸潮所致。从图 3 中可以看出法国产的 PAM 略具有纤维状结构,但是其主要是以小团状为主,其表面有明显凸凹。



图 2 合成 PAM 产品的 SEM 照片
(放大 16 000 倍)

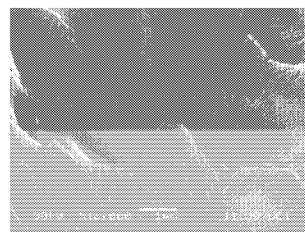


图 3 法国 PAM 产品的 SEM 照片
(放大 16 000 倍)

3 结语

在 AM 的微乳液聚合中,单体浓度、引发剂、温度、pH 值、氨、脲及乳化剂等聚合条件对聚合物分子质量及溶解性有很显著的影响。控制适宜的聚合条件,是获得超高分子质量速溶的 PAM 产品的关键。

(下转第 134 页)

活力和产率,而且影响酶系的组成。由表 2 数据可知,碳氮比越低,合成的木聚糖酶解粗木聚糖时酶解得率越高,酶解产物中低聚木糖的含量较高,其中碳氮比为 4.0 时合成的木聚糖酶解产物中低聚木糖的比例最高,这说明低碳氮比有利于内切- β -木聚糖酶的合成,而碳氮比为 4.0 时最有利于内切- β -木聚糖酶的合成。

表 2 不同的碳氮比合成的木聚糖酶解结果

碳氮比	木聚糖酶活/ IU·mL ⁻¹	酶解得率 $y/\%$			$y(\text{低聚木糖}):$ $y(\text{总糖})/\%$
		木糖	低聚木糖	总糖	
3.3	97.50	5.20	16.27	21.47	75.78
4.0	101.22	3.38	17.65	21.03	83.92
4.5	117.49	5.88	13.81	19.69	70.14
6.0	120.84	5.96	12.99	18.95	68.56
7.2	126.24	5.86	12.83	18.69	68.65
8.0	111.06	6.36	12.19	18.45	66.07
10.0	94.67	5.06	8.31	13.37	62.15

注:产酶条件为碳源质量浓度为 7.0 g/L,初始 pH 值 4.8,温度 28~30℃,150~170 r/min 下摇瓶培养,时间为 3 d;酶解条件为 pH 值 4.8,温度 50℃,酶量 80 IU/g(木聚糖),振荡速度 80 r/min,酶解时间 2 h。

2.4 以木聚糖 A 为碳源内切木聚糖酶选择性合成的调控

根据上述实验结果发现低分子质量组分较多的木聚糖和低碳氮比均有利于内切- β -木聚糖酶的合成。本实验以低分子质量组分较多的木聚糖 A 为碳源,质量浓度为 7.0 g/L,尿素、硫酸铵和蛋白质按一定的比例混合组成氮源,控制碳氮比为 4.0,初始 pH 值 4.8,温度 28~30℃,150~170 r/min 下摇瓶培养,培养 60 h,将合成的木聚糖酶去酶解粗木聚糖,酶解结果见表 3。

从表 3 可以看出,以低分子质量组分较多的木聚糖为碳源,碳氮比为 4.0 的培养条件下所合成的木聚糖酶,2 h 的酶解产物中低聚木糖的含量为 86.32%,高于碳氮比为 6.0 时低聚木糖的含量

(80.70%)。这说明以低分子质量组分较多的木聚糖为碳源,碳氮比为 4.0 的培养条件有利于选择性合成内切- β -木聚糖酶。

表 3 调控合成的木聚糖酶解结果

酶解时间/ h	酶解得率 $y/\%$			$y(\text{低聚木糖}):$ $y(\text{总糖})/\%$
	木糖	低聚木糖	总糖	
2	3.13	19.75	22.88	86.32
4	6.24	20.42	26.66	76.59
8	9.78	20.92	30.70	68.14

注:酶解条件为 pH 值 4.8,温度 50℃,酶量 80 IU/g 木聚糖,振荡速度 80 r/min,酶解时间 2 h。

3 结论

低分子质量组分较多的木聚糖有利于促进内切- β -木聚糖酶的合成,用该酶酶解粗木聚糖,酶解产物中低聚木糖的含量较高。低碳氮比有利于促进内切- β -木聚糖酶的合成,抑制外切- β -木糖苷酶的合成。以低分子质量较多的木聚糖为碳源,通过碳氮比的调控可以选择性合成低外切- β -木糖苷酶活的木聚糖酶,为选择性合成低聚木糖生产用木聚糖酶提供新的思路。

参考文献

- [1] Saddler, J N. Bioconversion of Forest and Agricultural Plant Residues [M]. Oxford: CAB International, 1993: 131 - 182.
- [2] Schagger H, Jagow G V. [J]. Anal Biochem, 1987, 166: 368 - 379.
- [3] 陈惠忠, 高培基, 王祖农. [J]. 微生物学报, 1991, 31(2): 100 - 107.
- [4] Nobuko Ohno, Kana Nidaire, Hirofumi Shinoyama, et al. [J]. J Appl Glycosei, 1996, 43(2): 195 - 200.
- [5] John M, Schmidt B, Schmidt J. [J]. Can J Biochem, 1979, 57: 125 - 137.
- [6] Mandels M, Mederas J E, Andreotti R E, et al. [J]. Biotechnol Bioeng, 1981, 23: 2009 - 2026.
- [7] 毛连山, 徐勇, 宋向阳, 等. [J]. 林产化学与工业, 2001, 21(4): 33 - 38.
- [8] Hartley R D, Ford C W. [J]. Carbohydr Res, 1986, 147: 101 - 112. ■

31.

- [5] GB17514—998 水处理剂聚丙烯酰胺[S].
- [6] 唐康泰, 潘松汉. [J]. 广州化工, 1996, 24(3): 59.
- [7] 胡金生, 曹同玉, 刘庆普. 乳液聚合[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998.
- [8] 刘庆普, 哈润华. [J]. 高等学校化学学报, 2000, 24(4): 656. ■

(上接第 131 页)

参考文献

- [1] 崔正刚, 殷福珊. 微乳化技术及应用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2001.
- [2] Candau F, Leong Y S. [J]. J Polym Sci Polym Chem Ed, 1985, 23: 193.
- [3] 哈润华, 侯斯建, 王德松. [J]. 高分子学报, 1995, (6): 745.
- [4] 李文兵, 王光华, 李蕾. [J]. 武汉化工学院学报, 2003, 25(3): 28 -