

# 低分子量聚丙烯酸钠分散剂的合成研究

庄玉伟, 郭辉, 郭晓战, 张国宝, 曹健, 赵根锁  
(河南省科学院高新技术研究中心, 河南 郑州 450002)

**摘要:**以水为介质,水溶性低分子有机脲类化合物为链转移剂,采用氧化还原聚合反应合成了低分子量聚丙烯酸钠。利用单因素法考察了单体质量分数、引发剂质量分数、链转移剂质量分数和反应温度对聚丙烯酸钠分子质量的影响。用红外光谱对产物进行了表征。实验结果表明,通过控制反应条件可以合成分子质量为2 000~5 000的聚丙烯酸钠。

**关键词:**聚丙烯酸钠;分散剂;链转移剂;低分子量

中图分类号:TQ314.255

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)07-0057-03

## Synthesis of low molecular weight sodium polyacrylate dispersant

ZHUANG Yu-wei, GUO Hui, GUO Xiao-zhan, ZHANG Guo-bao, CAO Jian, ZHAO Gen-suo  
(High & New Technology Research Center, Henan Academy of Sciences, Zhengzhou 450002, China)

**Abstract:** With water as the medium and water soluble low molecular organic urea compound as the chain transfer agent, a low molecular weight sodium polyacrylate is synthesized by oxidation reduction reaction. The effects of monomer mass fraction, initiator mass fraction, chain transfer agent mass fraction and reaction temperature on the molecular weight of sodium polyacrylate are studied by single-factor method. The product is characterized by FTIR. The experiment results show that the molecular weight of sodium polyacrylate could be 2 000 - 5 000 through controlling the reaction conditions.

**Key words:** sodium polyacrylate; dispersant; chain transfer agent; low molecular weight

聚丙烯酸钠(PAANa)是一种新型功能高分子材料,可用于食品、饲料、纺织、造纸、水处理、涂料、石油化工、冶金等领域。据文献[1-3]报道,PAANa的用途与其分子质量有很大关系,低分子量PAANa(500~5 000)主要作分散剂,具有不易燃、无毒、无腐蚀等优点,用于造纸、水性涂料、农药悬浮剂、颜料、陶瓷、石油化工及纺织等领域。

传统合成低分子量聚丙烯酸钠方法中,用异丙醇作链转移剂时,其用量为单体量的2~4倍,需要在高温下反应,需蒸馏回收且不能保证完全脱除干净,能耗大;用亚硫酸氢钠作链转移剂时,其加入量是引发剂量的10~14倍<sup>[4]</sup>,反应最后也无法从体系中脱除,使产品带有难闻气味。笔者以水溶性低分子有机脲类化合物作为新型链转移剂合成聚丙烯酸钠,分子质量可以控制在2 000~5 000范围。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂与仪器

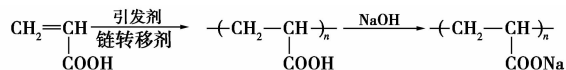
丙烯酸、过硫酸铵:分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司生产;亚硫酸氢钠:分析纯,广州化学试剂厂生产;低分子量有机脲类化合物;氢氧化

钠:分析纯,洛阳市化学试剂厂生产;去离子水,市售。

NDJ-7 旋转式黏度计:上海精密科学仪器有限公司生产;6700 型傅里叶变换红外光谱仪:美国 NICOLET 公司生产。

### 1.2 合成实验

在装有搅拌器、回流冷凝器的150 mL三口烧瓶中加入一定量去离子水、亚硫酸氢钠和链转移剂,搅拌溶解后升温至85℃,分别滴加定量丙烯酸和过硫酸铵,2 h内滴加完毕,保温反应4 h,反应结束后冷却至40~50℃,用30%的氢氧化钠溶液中和至pH为7~8,得到浅黄色透明黏稠液体。反应式如下:



### 1.3 黏均分子质量的测定

用乌氏黏度计(毛细管内径为0.8 mm)在(30±1)℃,以水为溶剂,测定水的流出时间 $t_0$ 和聚合物水溶液的流出时间 $t$ ,计算聚合物的特性黏度<sup>[5]</sup>:

$$[\eta] = \sqrt{2[(t-t_0)/t_0 - \ln(t/t_0)]}/C$$

其中, $C$ 为聚合物溶液质量浓度,g/mL。

则黏均分子质量:

$$M = \sqrt[0.56]{[\eta]}/0.178$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 单体质量分数对聚合物分子质量的影响

固定去离子水 21 g, 引发剂 1.5 g [ $m$ (过硫酸铵): $m$ (亚硫酸氢钠) = 1:2], 链转移剂用量 0.8 g, 温度为 85℃, 考察丙烯酸单体质量分数(占体系的质量分数, 下同)对聚合物分子质量的影响, 如图 1 所示。随着单体质量分数的增大, 聚合物的分子质量也随之增大。单体质量分数较小时, 随着质量分数增加, 聚合物分子质量增大, 分散性增强, 当单体质量分数达到一定程度, 聚合物分散性能最好; 质量分数继续增大, 由于聚合物分子质量太大, 使其分散性降低。作为分散剂来说, 应控制 PAANa 分子质量在 2 000 ~ 5 000 之间。从图 1 可以看出, 当单体质量分数增大到 50% 时, 聚合物分子质量超过 5 000, 所以单体质量分数以 25% ~ 45% 为宜, 这一点与文献[6]的结果基本一致。

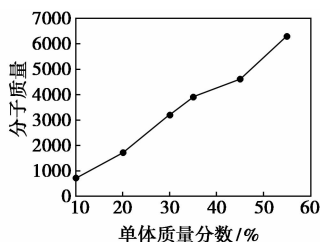


图 1 单体质量分数对聚合物分子质量的影响

### 2.2 引发剂质量分数对聚合物分子质量的影响

固定单体质量分数为 35%, 其他反应条件不变, 考察引发剂质量分数对聚合物分子质量的影响, 结果如图 2 所示。当引发剂质量分数从 1% 增至 6%, 聚合物分子质量呈下降趋势。在引发剂质量分数为 3% ~ 5.5% 范围, 对应的 PAANa 分子质量在 4 800 ~ 2 500, 此范围聚合物分散性能较好; 但引发剂用量从 4% 增大至 5% 时, 由于引发剂的引发效率下降, 表现为对聚合物的分子质量影响甚微。因此

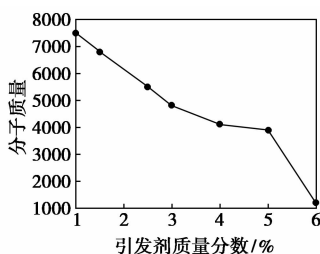


图 2 引发剂质量分数对聚合物分子质量的影响

考虑成本等多种因素, 选择引发剂的适宜质量分数为 4% 左右。

### 2.3 链转移剂质量分数对聚合物分子质量的影响

笔者用到的链转移剂与文献[7]报道的链转移剂如异丙醇、NaHSO<sub>3</sub>、硫醇等不同, 低分子质量有机脲类链转移剂是一种带有活泼氢的水溶性化合物, 分子性质稳定, 在水中溶解和聚合过程中不产生任何气味, 环保优势明显。

其他反应条件不变, 考察链转移剂质量分数对聚合物分子质量的影响, 结果如图 3 所示。由图 3 发现: 该有机脲类链转移剂能有效控制聚合物分子质量的大小。随链转移剂用量增大, 聚合物分子质量逐渐下降, 当链转移剂质量分数比较低时, 聚合反应的分子质量较大, 反应以增加聚合物链长为主, 链转移效果不明显。当链转移剂质量分数超过 1.8% 时, 聚合物分子质量急剧下降, 说明此时链转移反应起主导作用, 使聚合物链长变短, 分子质量降低。合适的链转移剂质量分数控制在 1.8% ~ 2.0% 之间。

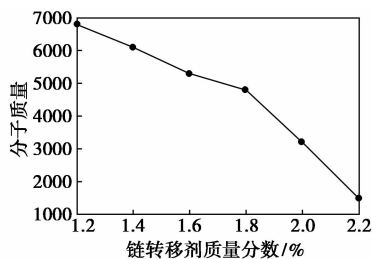


图 3 链转移剂质量分数对聚合物分子质量的影响

### 2.4 聚合温度对聚合物分子质量的影响

固定其他反应条件不变, 考察反应温度对聚合物分子质量影响, 结果如图 4 所示。研究发现, 反应温度是影响聚丙烯酸钠分子质量的重要因素。升高反应温度, 引发剂的活化自由基数量增多, 链终止反应速度加快, 聚合物的分子质量降低。由图 4 可以看出, 随温度升高, 聚合物分子质量呈减小趋势, 聚合温度为 80 ~ 90℃ 时, 分子质量可控制在 2 500 ~ 4 500 范围, 温度再升高, 反应不易控制且发生暴聚。

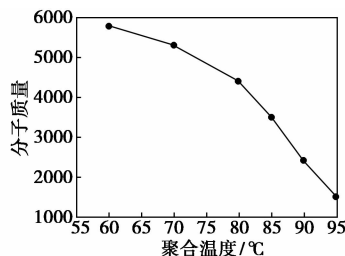


图 4 聚合温度对聚合物分子质量的影响

## 2.5 PAANa 红外光谱分析<sup>[8-9]</sup>

产物的红外光谱图如图5所示。

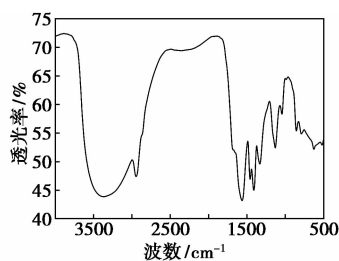


图5 PAANa 红外光谱图

从图5可以看出,  $2\ 940\ \text{cm}^{-1}$  为  $-\text{CH}_2$  伸缩振动吸收谱带,  $1\ 558\ \text{cm}^{-1}$  为聚羧酸中  $-\text{C}=\text{O}$  不对称伸缩振动吸收谱带,  $1\ 454\ \text{cm}^{-1}$  为聚羧酸中  $-\text{CH}_2$  变形振动吸收谱带,  $1\ 405\ \text{cm}^{-1}$  为聚羧酸中  $-\text{C}=\text{O}$  对称伸缩振动吸收谱带,  $1\ 126\ \text{cm}^{-1}$  和  $1\ 039\ \text{cm}^{-1}$  为  $\text{C}-\text{O}-$  伸缩振动吸收谱带,  $851\ \text{cm}^{-1}$  为  $\text{CH}_2-\text{CH}_2$  的变形振动吸收谱带, 其中  $1\ 558\ \text{cm}^{-1}$  和  $1\ 454\ \text{cm}^{-1}$  为聚丙烯酸钠的特征吸收谱带。

## 3 结论

(1) 以丙烯酸为单体, 水溶性低分子有机脲类化合物为链转移剂, 过硫酸铵/亚硫酸氢钠为引发剂, 合成了低分子质量聚丙烯酸钠。

(2) 优化的合成工艺条件为: 丙烯酸质量分数 25% ~ 45%, 引发剂质量分数为 4%, 链转移剂质量

分数为 1.8% ~ 2.0%, 反应温度为  $85^\circ\text{C}$ , 可以合成分子质量为 2 000 ~ 5 000 的聚丙烯酸钠。

(3) 水溶性低分子质量有机脲类化合物作为新型链转移剂, 用量少, 链转移效果好, 无毒无味, 成本低, 反应过程无三废排放, 具有一定的工业应用前景。

## 参考文献

- [1] 何静, 吴玉英, 刘六军, 等. 低分子质量 PAANa 的合成及分散性研究[J]. 北京林业大学学报, 2002, 24(5): 216-219.
- [2] 孙晓日. 低分子质量聚丙烯酸钠的合成[J]. 化学研究与应用, 2002, 14(3): 334-335.
- [3] 王寿武, 邓应森, 周雪婷, 等. 聚丙烯酸钠的合成及性能研究[J]. 精细石油化工进展, 2010, 11(5): 42-43.
- [4] 黄良仙, 安秋风, 张西亚, 等. 聚丙烯酸钠分散剂的制备及应用性能研究[J]. 山西大学学报: 自然科学版, 2005, 28(4): 388-391.
- [5] 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理[M]. 上海: 复旦大学出版社, 2000.
- [6] 廖列文, 王春晓, 涂星, 等. 聚丙烯酸钠分散剂的制备及分散性[J]. 精细石油化工进展, 2005, 6(1): 12-15.
- [7] 秦晓辉, 张子强. 低相对分子质量聚丙烯酸钠的制备和应用[J]. 沈阳工业学院学报, 2002, 21(4): 88-92.
- [8] Socrates G. Infrared characteristic group frequencies[M]. Great Britain: John Wiley & Sons Ltd, 1980: 121-125.
- [9] Socrates G. Infrared and raman characteristic group frequencies: Tables and charts[M]. Great Britain: John Wiley & Sons Ltd, 3rd edition, 2001: 99-106. ■

## 拜耳材料科技举办上海聚合物研发中心 (PRDC) “公众开放日”

拜耳材料科技(自2015年9月1日起正式更名为 Covestro)于2015年6月4日举办上海聚合物研发中心 (PRDC) “公众开放日”活动, 活动主题为“化学创造美好生活, 对话未来业界精英”。

拜耳材料科技于2008年签署了“责任关怀”《北京宣言》, 这是由国家化学品制造商协会 (AICM) 推动的行业倡议。该宣言呼吁签约企业大力开发行业解决方案, 以应对社会挑战, 为中国经济、社会和环境的发展贡献力量。开放日既提供了分享责任关怀实践的大好机会, 又响应了 AICM 的号召。

在今年的开放日活动中, 拜耳材料科技将以分享行业经验和为未来精英提供帮助的方式, 努力践行责任关怀理念。拜耳材料科技邀请到上海八大高校材料学院大

学生联盟和复旦先进材料实验室的代表来参加开放日活动。此次活动不仅关注大学生的创新能力培养, 还关注提高他们使用不同材料的实践能力。活动期间, 学生们被邀请参观了研发中心, 他们实地深入了解化学与环境, 人才与创新之间的紧密联系。这些未来业界精英也与 PRDC 的专家展开直接对话, 获取材料科技最全面的一手实践经验, 了解到先进的材料科技为可持续发展作出的贡献。

与研究机构、高校、企业与科学家之间形成的大力合作, 是拜耳材料科技创新模式的一大特色。PRDC 是拜耳材料科技全球创新网络的重要枢纽, 配备聚碳酸酯, 聚氨酯, 涂料、粘合剂和特殊化学品三大业务的一流研发设施。PRDC 将创新视为公司未来发展的重要基础。(薛勃丽)