

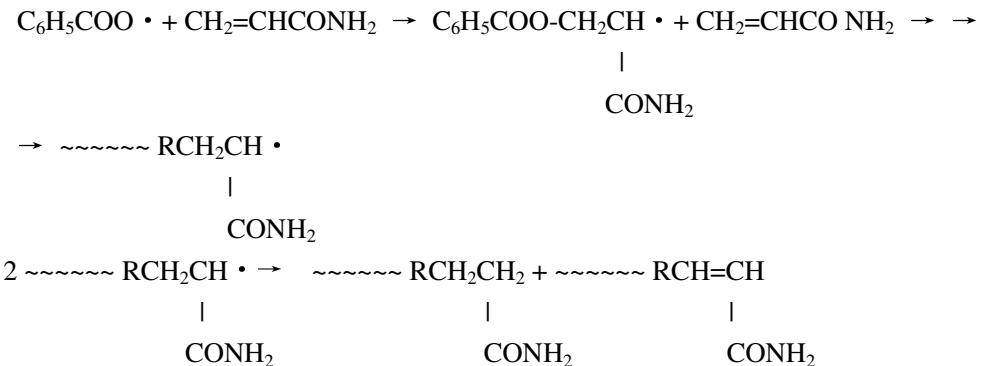
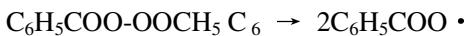
实验 5 丙烯酰胺的反相乳液聚合

一、目的要求

- 1、了解丙烯酰胺自由基聚合的基本原理。
- 2、了解反相乳液聚合的机理、体系组成及作用。
- 3、了解反相乳液聚合的工艺特点、掌握反相乳液聚合的基本实验操作方法。

二、基本原理

丙烯酰胺为一种水溶性单体，本实验采用 BPO 引发剂进行自由基聚合。主要反应式为：



关于乳液聚合原理，在实验 4 中已有详尽论述。很明显，对于像丙烯酰胺这样的水溶性单体，如要采用乳液聚合法合成，则不宜再用水做分散介质，而要选用与水溶性单体不互溶的油溶性溶剂做分散介质。相应地，引发剂也应选用油溶性的，以保证引发剂在油相分解形成自由基后扩散进水溶性胶束内引发单体进行聚合反应。与实验 4 中常规的乳液聚合体系相对应，人们习惯上将上述聚合方法称为反相乳液聚合。除上述体系组成的不同外，在乳化剂的选择上亦有一定的差别。对于正常的乳液聚合体系，一般选择 HLB 值为 8~18 的水包油型乳化剂，而对于反相乳液聚合体系，则多选择 HLB 值为 3~6 的油包水型乳化剂。总体看，反相乳液聚合的基本特点与正常的乳液聚合相似，可参照正常乳液聚合进行配方设计、反应条件确定和聚合工艺控制。

三、主要试剂和仪器

1、主要试剂

名称	试剂	规格	用量
单体：	丙烯酰胺	聚合级	10 g
油溶性引发剂：	BPO	AR	5 g
乳化剂：	Span 60	CP	0.02 g
分散介质：	邻二甲苯	CP	75 ml

2、主要仪器

三口瓶（250 ml）、球型冷凝管、恒温水浴、搅拌马达及搅拌器、温度计（0~100°C）、锥形瓶（50ml）、移液管（25ml）。

四、实验步骤

- 1、按图 2-2（见实验 2）安装好聚合反应装置，要求安装规范，搅拌器转动自如。

2、用分析天平准确称取 0.02g Span 60，放入三口瓶中。加入 50ml 邻二甲苯，通冷凝水，开动搅拌，升温至 40 °C，直至 Span 60 完全溶解。

3、用分析天平准确称取 BPO 5g，丙烯酰胺 10g 放于 50ml 锥形瓶中，用移液管移取 22ml 无离子水，加入到锥形瓶中，轻轻摇动，待引发剂完全溶解于丙烯酸中后将溶液倒入三口瓶，再用 25ml 邻二甲苯冲洗三口瓶后，将邻二甲苯倒入三口瓶。

4、通冷凝水，维持搅拌转速恒定，升温至 40 °C，开始聚合反应。反应 2.5h 后，升温至 50 °C 继续反应 0.5h，结束反应。

5、维持搅拌原有转速，停止加热，将恒温水浴中热水换为冷水，将反应体系冷却至室温后停止搅拌。

6、产品用布氏漏斗滤干，在通风情况下干燥，称重并计算产率。

7、回收布氏漏斗中的邻二甲苯。

五、实验拓展

1、一点法测定聚合物粘均分子量：

原理 参实验 3 相关部分。

试样配制：称取 0.05~0.1g 均匀的粉状聚丙烯酰胺试样（准确到 0.0001g）到 100 ml 容量瓶中。加入 48ml 蒸馏水，经常轻摇直至试样全部溶解。用移液管准确加入 50ml 浓度为 2.00 mol/L 的氯化钠溶液，放在 30 °C (±0.05 °C) 恒温水浴中。恒温后，用蒸馏水准确稀释至刻度，摇匀。用干燥的下班砂芯漏斗过滤，得到试样浓度约为 0.0005~0.001 g/ml，氯化钠浓度为 1.00 mol/L 的氯化钠溶液，放在恒温水浴中备用。

选用 1.00 mol/L 的氯化钠溶液在 30 °C 的流经时间为 100~130s 范围内的乌氏粘度计，分别测定试样的流经时间 (t , s) 和 1.00 mol/L 的氯化钠溶液的流经时间 (t_o , s)。则试样溶液的相对粘度为：

$$\eta_r = \frac{t}{t_o} \quad \eta_{sp} = \frac{t - t_o}{t_o} \quad [\eta] = \frac{[2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)]^{\frac{1}{2}}}{C}$$

则： $[\eta] = 3.73 \times 10^{-4} M^{0.66}$

2、应用实验

聚丙酰胺可用作絮凝剂。作用原理参实验 3 相关部分。

准确称取 0.02 克干燥后的聚丙烯酰胺溶解在 50ml 无离子水中；

称取 25g 泥土，在 250ml 量筒内配制成 240ml 的自来水溶液，搅拌后迅速加入聚丙烯酰胺水溶液 6ml，补充自来水到 250ml 刻度处摇匀静置。

记录开始静置至溶液分层所需时间 t_1 和溶液澄清所需时间 t_2 。

与不加聚丙烯酰胺的泥土水溶液静置至溶液分层所需时间 t_1' 和溶液澄清所需时间 t_2' 对比，分析絮凝效果。

六、结果与讨论

1、对比反相乳液聚合与正常乳液聚合的体系组成、作用。

2、根据实验现象与纪录，讨论反相乳液聚合的机理与工艺控制特点。

3、参比此体系，再设计一个采用反相乳液聚合法合成聚丙烯酰胺的体系。

七、背景知识

1、丙烯酰胺为无色透明片状晶体。无臭。有毒。比重 1.12，熔点 84~85 °C，沸点 125 °C。溶于水、乙醇、微溶于苯、甲苯。

2、聚丙烯酰胺（PAM）是一类重要的水溶性聚合物，调节聚合物分子量及引入各种离子基团，可以得到不同性能的、应用广泛的系列聚合物。

聚丙烯酰胺是目前世界上应用最广、效能最高的有机高分子絮凝剂。由于聚合物中残余单体有一定毒性，因而多用于工业废水处理，如染色、造纸、金属冶炼加工等领域。引入离子基团做成阳离子型或阴离子型 PAM，则更利于在某些领域使用，如阳离子型 PAM 主要絮凝带负电荷的胶体，具有除浊、脱色等功能；而阴离子型 PAM 由于具有良好的粒子絮体化性能，更宜于用在矿物悬浮物的沉降分离。聚丙烯酰胺的另一大用途是作采油用添加剂，如用作钻井液、压裂液、聚合物驱油等，如在大庆油田，平均每注入 1 吨聚合物，可增产原油 150 吨以上，提高采收率 10%。此外，PAM 在建筑、土壤改良、纺织、液体输送等方面亦有广泛用途。

3、聚丙烯酰胺可通过多种方法合成，除本实验采用的反相乳液聚合法外，工业上主要采用水溶液聚合法，通常单体浓度在 10% 左右（再高需用特殊设备），采用过氧类和偶氮类引发剂，反应时间 4~8h。此外，也可采用本体聚合或反相悬浮聚合法。