

常压等离子体引发丙烯酰胺聚合研究

余冬冬,王明洋,王升高

(武汉工程大学湖北省等离子体化学与新材料重点实验室,湖北 武汉 430074)

摘 要:利用 Ar 冷弧等离子体对丙烯酰胺单体进行处理并引发聚合,制备出高吸水性聚丙烯酰胺.研究了放电时间、聚合温度、单体质量分数等对聚合产物吸水性能的影响,实验结果表明在放电时间为 90 s,聚合温度为 30 ℃,单体质量分数为 30%,后聚合时间为 24 h 的聚合条件下聚合物的吸水率为 340(g/g).

关键词:常压等离子体引发聚合; 丙烯酰胺; 高吸水性聚合物

中图分类号: O633.5

文献标识码: A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2011.04.016

0 引 言

近年来,聚丙烯酰胺高吸水性聚合物的合成与应用越来越引起人们的重视^[1].它可以通过本体聚合^[2]、溶液聚合^[3]、乳液聚合^[4]等传统的聚合方法制备,但是这些方法在制备过程中都需要加入过氧化物或偶氮化合物作为引发剂^[5],易造成环境污染,并且聚合产物含有杂质,纯度不高.为改变传统方法在制备过程中的缺陷,Y. O sada 提出了等离子体引发聚合这一新型的聚合手段^[6],聚合反应由等离子体辉光放电所引发,无需外加引发剂,但其采用的低压等离子体辉光放电需要复杂的真空系统,运行成本高.

为了降低等离子体引发聚合的运行成本,本文采用常压等离子体处理丙烯酰胺单体,并以活化的丙烯酰胺单体引发聚合制备出聚丙烯酰胺高吸水性聚合物.研究了放电时间、聚合温度、单体浓度等对聚合产物吸水性能的影响.研究结果表明该方法在制备过程中无需外加引发剂;同时采用常压等离子体,无需复杂的真空系统,大大降低了运行成本.

1 实验部分

1.1 设备与原料

本实验采用自制的常压等离子体电弧枪,其产生的 Ar 冷弧等离子体见图 1 所示.

原料为丙烯酰胺(C_3H_5NO),分析纯;高纯氮气(N_2);高纯氩气(Ar);甲醇(CH_3OH),分析纯;

去离子水(H_2O).

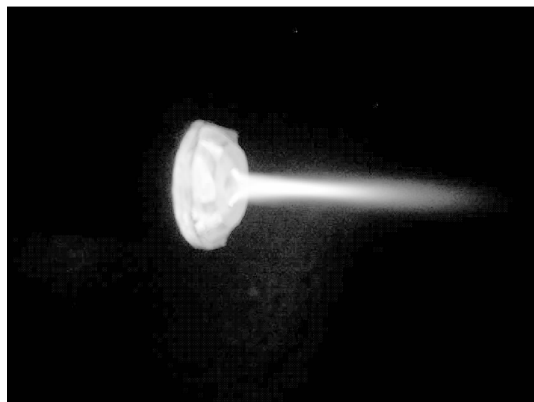


图 1 Ar 冷弧等离子体弧

Fig. 1 Ar cold arc plasma

1.2 聚丙烯酰胺的制备

利用常压 Ar 冷弧等离子体处理丙烯酰胺单体;称取 5 g 丙烯酰胺溶于 20 mL 去离子水中,并通氮除氧 10 min;将 0.03 g 活化的丙烯酰胺单体加入到该溶液中,并密封反应容器置于室温下聚合 24 h;待聚合反应完成后,取出聚合物凝胶,并用甲醇浸泡 24 h,使其中未反应的单体充分溶出,过滤后置于真空干燥箱中干燥至恒重,即得到聚丙烯酰胺吸水性聚合物.

1.3 吸水率的测定

称取 0.1 g 干燥聚合物加入到一定量的去离子水中,待其充分溶胀后,过滤凝胶至恒重,并称量其质量为 M . 聚合物的吸水率 W (g/g)可按式(1)计算^[7]:

$$W(g/g) = (M - 0.1) / 0.1 \quad (1)$$

收稿日期:2010-11-02

作者简介:余冬冬(1985-),安徽宣城人,硕士研究生.研究方向:常压等离子体引发聚合研究.

指导老师:王升高,男,教授,博士,博士生导师.研究方向:等离子体技术与纳米材料、微纳加工技术与微流控芯片电极阵列集成、功能复合涂层等.

2 结果与讨论

2.1 聚合物的红外表征

图 2 示出了所合成的聚合物的红外谱图. 在该谱图中 $2\,920\text{ cm}^{-1}$ 附近的峰为亚甲基 CH_2 的特征峰, $1\,650\text{ cm}^{-1}$ 附近的峰为伯酰胺 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动特征峰, $1\,550\text{ cm}^{-1}$ 附近的峰为仲酰胺 NH 的特征峰, 与标准聚丙烯酰胺的特征峰位置基本一致^[8], 表明产物为聚丙烯酰胺.

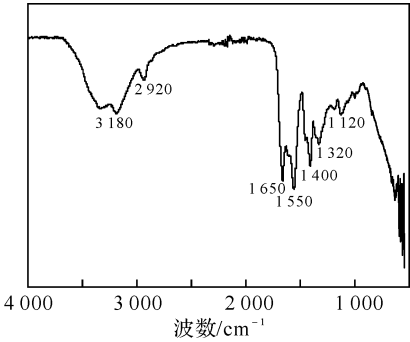


图 2 聚合物的红外图谱

Fig. 2 The FT-IR of the polymer

2.2 放电时间对聚合物吸水率的影响

在保持聚合温度为 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, 单体质量分数为 30% , 后聚合时间为 24 h 的聚合条件下, 研究放电时间对聚合物吸水率的影响, 其结果如图 3 所示. 实验结果表明聚合物的吸水率随放电时间的延长逐渐增加, 并在放电时间为 90 s 处达到最大值 324 (g/g) , 若此时继续延长放电时间, 聚合物的吸水率则会逐渐降低. 这是因为在相同的聚合条件下如果延长等离子体的放电时间, 单体被电离的程度就会增加, 所产生的活性种就越多, 单体的聚合越充分, 有利于聚合物吸水性能的提高. 但是这些活性基团很难孤立存在, 易相互作用而终止^[9], 如果放电时间过长的话, 则不利于聚合反应的进行.

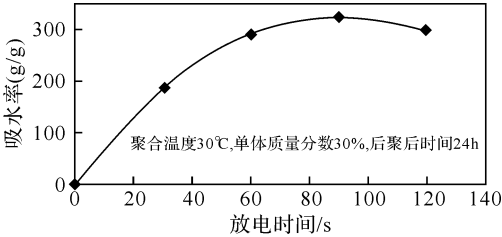


图 3 放电时间对聚合物吸水率的影响

Fig. 3 The effect of discharge time on the absorption of the polymer

2.3 聚合温度对聚合物吸水率的影响

在保持放电时间为 90 s , 单体质量分数为 30% , 后聚合时间为 24 h 的聚合条件下, 研究聚合温度对聚合物吸水率的影响, 其结果如图 4 所示.

实验结果表明聚合温度对聚合物吸水率的影响较小, 聚合温度为 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 聚合物吸水率达到最大值 340 (g/g) . 在相同的聚合条件下, 随着聚合温度的升高, 聚合反应的速率会加快. 若聚合温度过低, 则聚合反应的速率慢, 聚合周期长; 但如果温度过高、反应速率过快的话, 单体在聚合中不能充分的进行反应, 得到的聚合产物的分子链不会很长, 不利于聚合物吸水率的提高.

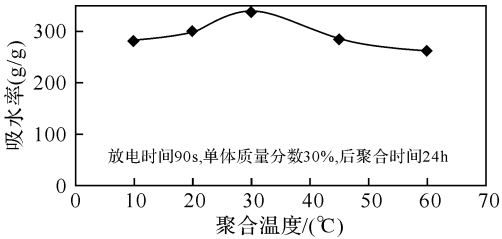


图 4 聚合温度对聚合物吸水率的影响

Fig. 4 The effect of polymerization temperature on the absorption of the polymer

2.4 单体质量分数对聚合物吸水率的影响

在保持放电时间为 90 s , 聚合温度为 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, 后聚合时间为 24 h 的聚合条件下研究单体质量分数对聚合物吸水率的影响, 其结果如图 5 所示. 实验结果表明当单体质量分数小于 10% 时, 聚合反应不能进行; 单体质量分数从 10% 增加到 30% 时, 聚合物的吸水率呈飞跃式的增加, 并在单体质量分数为 30% 附近处, 聚合物吸水率达到最大值 320 (g/g) ; 当单体质量分数超过 30% 以后, 聚合物的吸水率则随单体质量分数的增加急剧下降, 由此说明单体质量分数对聚合物吸水率影响很大. 在常压等离子体引发聚合反应中, 单体参与了链引发和链增长过程. 若单体质量分数过低的话, 聚合反应不能进行; 随着单体质量分数的增加, 相同条件下体系中活性种的数量就会增多, 有利于聚合反应的进行; 但当单体质量分数较高时, 反应溶液体系的粘度会过大, 导致未反应的单体及增长链在溶液体系中运动困难, 相互之间的碰撞机会大大降低, 不利于聚合反应的进行^[10].

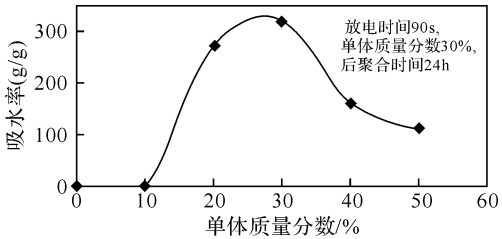


图 5 单体浓度对聚合物吸水率的影响

Fig. 5 The effect of monomer concentration on the absorption of the polymer

3 结 语

本文主要针对传统方法在制备丙烯酰胺聚合物过程中成本高、易污染的缺陷,提出了常压等离子体引发聚合这一新型的聚合手段.研究了放电时间、聚合温度、单体质量分数等对聚合物吸水性能的影响,得出的主要结论如下:

- a. 经常压等离子体处理的丙烯酰胺单体能引发丙烯酰胺水溶液聚合.
- b. 聚合过程无需外加引发剂,聚合产物纯度高;无需复杂真空系统,成本低.
- c. 在放电时间为 90 s,聚合温度为 30 ℃,单体质量分数为 30%,后聚合时间为 24 h 的聚合条件下,聚合物的吸水率为 340(g/g).

参考文献:

[1] 童真. 高分子凝胶的体积相变[J]. 高分子通报,1993 (2):91.
[2] 米宏宇,王吉德,李惠萍,等. 本体聚合法制备超高分子量油溶性减阻剂的研究[J]. 功能高分子学报, 2005,18(3):499 - 502.

[3] 张卫华,後晓淮. 等离子体引发丙烯酰胺水溶液聚合[J]. 高分子学报,2000(5):577 - 579.
[4] 吴伍涛,罗跃,朱江林,等. 反相乳液聚合法合成聚丙烯酰胺的研究[J]. 精细石油化工进展,2007,8(7): 26 - 29.
[5] 韩慧芳,催英德. 聚丙烯酸钠的评述[J]. 广东化工大学学报,2002(5):23 - 25.
[6] Yoshihito Osada, Masafumi Hashidzume. Plasma-exposed polymerization of cyclic organosiloxanes in the condensed phase[J]. Polym Let t Ed,1981,19 (7):369 - 374.
[7] 路健美,程振平,朱秀林,等. 等离子体引发丙烯酸聚合[J]. 胶体与聚合物,1999(1):13 - 16.
[8] 金宝玉,刘白则,王洁晴,等. 医用聚丙烯酰胺水凝胶红外吸收光谱化学结构分析[J]. 实用美容整形外科杂志,2001,12(3):143 - 145.
[9] 潘祖仁. 高分子化学[M]. 4 版. 北京:化学工业出版社,2007,68.
[10] 路健美,朱健,朱秀林,等. 等离子体引发丙烯酰胺的水溶液聚合[J]. 高校化学工程学报,1999,13(6): 576 - 580.

Study of polymerization of acrylamide initiated by atmospheric pressure plasma

YU Dong-dong , WANG Ming-yang , WANG Sheng-gao

(Key Laboratory of Plasma Chemical and Advanced Materials of Hubei Province, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: In this study, super absorbent polyacrylamide was prepared by the cold arc Ar plasma which initiated polymerization of Acrylamide. The effects of the discharge time, the polymerization temperature and the monomer concentration on the absorption of the polymer were studied. Result showed that the absorption of the polymer is 340(g/g) under the conditions of the 90 s discharge time, the 30 ℃ polymerization temperature, the 30% monomer concentration and the 24 h polymerization time.

Key words: atmospheric plasma; polymerization; acrylamide; super absorbent polymer

本文编辑:龚晓宁