

文章编号:1673-9469(2008)02-0091-04

## 等离子体引发马来酸酐与丙烯酸钠水溶液共聚合研究

张广清<sup>1</sup>, 黎 钢<sup>2</sup>, 何彦钢<sup>2</sup>, 禹雪晴<sup>2</sup>

(1. 河北工程大学 理学院, 河北 邯郸 056038; 2. 河北工业大学 化工学院, 天津 300130)

**摘要:**研究了等离子体引发马来酸酐(MA)、丙烯酸钠(AANa)共聚合制备阻垢剂马来酸酐-丙烯酸钠共聚合物的工艺方法。在反应室压力为8~25Pa、放电频率13.56MHz,总单体质量分数为30%的条件下优化了聚合工艺条件,较佳结果为:放电时间70s、放电功率80W、单体配比(MA:AANa)3:7、后聚合温度90℃及后聚合时间1h。转化率为90%,产物螯合力340mg CaCO<sub>3</sub>/g。

**关键词:**等离子体引发聚合;水溶液聚合;马来酸酐;丙烯酸钠;螯合力;转化率

中图分类号:TQ432.12

文献标识码:A

## Study on copolymerization of Maleic Anhydride and sodium acrylate in aqueous solution

ZHANG Guang-qing<sup>1</sup>, LI Gang<sup>2</sup>, HE Yan-gang<sup>2</sup>, YU Xue-qing<sup>2</sup>

(1. College of Science, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China; 2. School of Chemical Engineering & Technology, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

**Abstract:** Copolymerization of Maleic Anhydride (MA) with sodium acrylate (AANa) initiated by plasma in aqueous solution was studied. MA-co-AANa was obtained and proved by IR. The experimental conditions were optimized, i.e., discharge time was 70 s, discharge power was 80 W, post-polymerization time was 1 h, monomer ratio  $m(\text{MA}) : m(\text{AANa}) = 30:70$  and post-polymerization temperature was 90℃. The conversion of monomer could reach to 32% and the sequestration of MA-co-AANa could reach 340 mg CaCO<sub>3</sub>/g under these conditions.

**Key words:** polymerization initiated by plasma; aqueous solution polymerization; maleic anhydride; sodium acrylate; Sequestration; Conversion

共聚物阻垢剂是20世纪80年代发展起来的一类新型水处理药剂,其优越的性能使冷却水处理技术向前迈进了一大步<sup>[1,2]</sup>。马来酸酐和丙烯酸钠二元共聚物既能在高温环境下使用,又具良好储存稳定性的优良阻垢剂。目前主要采用甲苯作溶剂,以过氧化二苯甲酰为引发剂,先聚合后水解的生产工艺<sup>[3]</sup>,生产周期长、能耗大、污染环境,不符合当前所倡导的绿色化工工艺的要求。所以,探索新的合成路线十分必要。本文采用对环境友好的等离子体引发聚合方式<sup>[4]</sup>,通过考察放电时间、放电功率、单体配比等因素对反应的影响,探索马来酸酐-丙烯酸钠共聚的新工艺路线。

### 1 实验部分

#### 1.1 原料与设备

丙烯酸钠(分析纯),天津市化学试剂二厂;马来酸酐(工业品),用乙醇萃取三次,天津市中和化工厂。SY-700W型射频电源:频率13.56MHz;SP-II型射频匹配器:中国科学院微电子中心;Fzh-2B型复合真空计和K-150A型真空机组:北京北仪创新真空技术有限责任公司;玻璃管反应器:自制;平行板铜电极:4cm×18cm,自制;红外光谱:德国Broker仪器公司Vector-22型红外光谱

收稿日期:2007-11-05

基金项目:河北省自然科学基金项目(203013);河北省普通高等学校博士科研资助基金项目(B2-2204)

特约专稿

作者简介:张广清(1972-),男,河北邯郸人,工程师,从事精细化学品研究。

仪,扫描范围  $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ ,分辨率  $4 \text{ cm}^{-1}$ ,KBr 压片。

## 1.2 实验步骤

本实验采用等离子体先对单体 MA、AANa 引发,再在一定温度的水溶液中进行后聚合工艺<sup>[5-7]</sup>。将马来酸酐与丙烯酸钠按一定比例混合,称取 3g 放在玻璃管反应器中。保持系统压力在  $8 \sim 25 \text{ Pa}$ ,将装有反应液的反应器固定在铜电极之间,直接用功率为  $20 \sim 140 \text{ W}$  的等离子体照射  $30 \sim 90 \text{ s}$ ,之后再借助负压把一定量去离子水(通氮气驱氧)加入反应器中,使总单体质量分数达到 30%,振荡、溶解,放入水浴锅中进行后聚合。

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚合物 P(MA-AANa) 的 IR 表征

图 1 是马来酸酐-丙烯酸钠共聚物红外光谱图。图中在  $3100 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$  处未出现双键碳( $=\text{CH}$ )上 C-H 的反对称伸缩振动吸收带,  $995 \sim 985 \text{ cm}^{-1}$  及  $915 \sim 905 \text{ cm}^{-1}$  未出现  $\text{CH}_2=\text{CH}-$  中  $\text{CH}_2$ 、CH 的吸收峰,在  $730 \sim 665 \text{ cm}^{-1}$  处也没有出现顺式  $-\text{CH}=\text{CH}-$  结构中的 CH 吸收峰,说明几乎没有残留单体。

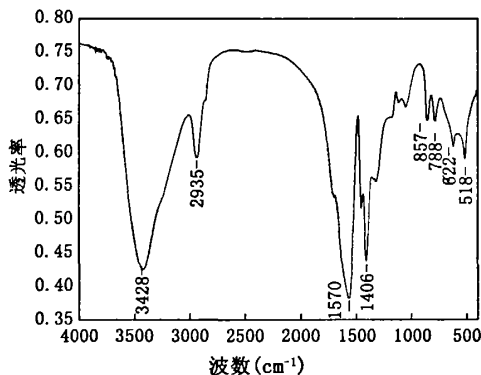


图1 产物的红外光谱  
Fig.1 IR spectra of MA-co-AANa

### 2.2 放电功率的影响

图 2 为放电时间 70s、聚合时间 1h、聚合温度  $90^\circ\text{C}$ 、单体质量比  $m(\text{MA}):m(\text{AANa})$  为 3:7 的条件下,放电功率对马来酸酐、丙烯酸钠的均聚及两者共聚时转化率的影响曲线。

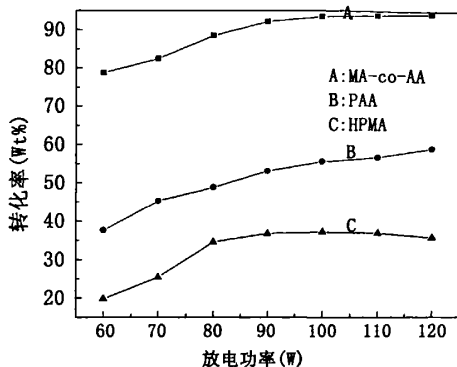


图2 放电功率对转化率的影响  
Fig.2 Effect of discharge power on the conversion

从图 2 中可以看出,马来酸酐、丙烯酸钠均聚时转化率较低。这是因为马来酸酐在水溶液中水解成马来酸,还可能受热变成反丁烯二酸,致使生成的聚马来酸酐在结构上不够规整难以聚合<sup>[8]</sup>;而马来酸酐-丙烯酸钠共聚生成淡黄色溶液且总的单体转化率很高,这也符合马来酸酐  $e$  值(2.25)与丙烯酸钠  $e$  值( $-0.1$ )相差较大,易于共聚合的特点<sup>[9]</sup>。

图 3 为放电时间 70s、聚合时间 1h、聚合温度  $90^\circ\text{C}$ 、单体质量比  $m(\text{MA}):m(\text{AANa})$  为 3:7 的条件下,放电功率与产物螯合力的关系曲线。从图中可以看出,随功率增大螯合力增加,在  $100 \text{ W}$  时达到最大值,之后随放电功率增加,螯合力略有下降。但实验中发现,放电功率在  $80 \text{ W}$  之后由于反应器内温度的升高使单体出现炭化结焦现象,收率明显降低,故选取  $80 \text{ W}$  为最佳放电功率。

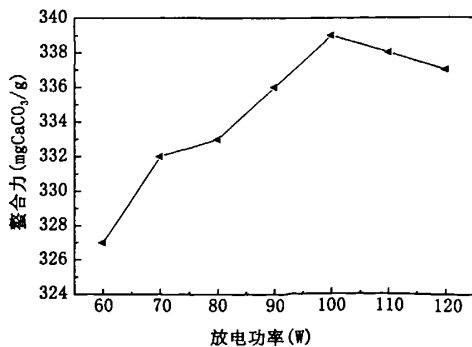


图3 放电功率对产物螯合力的影响  
Fig.3 Effect of discharge power on the Sequestration of the product

2.3 放电时间的影响

图 4 为放电功率 80W、聚合时间 1h、聚合温度 90℃、单体质量比  $m(\text{MA}):m(\text{AANa})$  为 3:7 的条件下,放电时间与总单体转化率及产物螯合力的关系曲线。

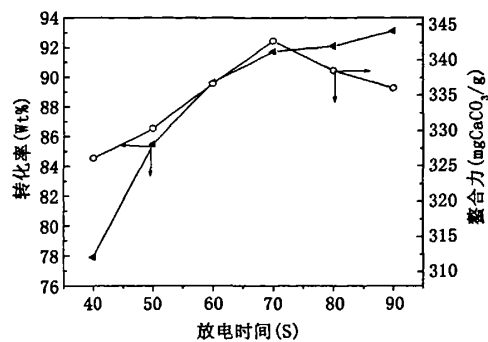


图4 放电时间对总单体转化率及螯合力的影响  
Fig.4 Effect of discharge time on the conversion of monomer and the Sequestration of the product

从图中可以看出,随放电时间增长,转化率增加,螯合力逐渐增加,在 70s 时达到最大值,之后虽然转化率继续增加,但当放电时间过长会造成单体的炭化量增加,使得收率降低,螯合力下降。

2.4 后聚合时间的影响

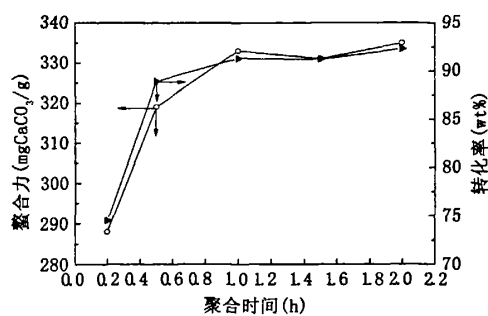


图5 后聚合时间对总单体转化率及产物螯合力的影响  
Fig.5 Effect of polymerization time on the conversion of monomer and the Sequestration of the product

图 5 为放电功率 80W、放电时间 70s、聚合温度 90℃、单体质量比  $m(\text{MA}):m(\text{AANa})$  为 3:7 的条件下,后聚合时间对转化率及螯合力的影响。由图 5 可知,等离子体引发马来酸酐-丙烯酸钠水溶液共聚合的反应速度比较快,反应 0.5h 时就可达到 89% 的总单体转化率。聚合产物没有出现块

状凝胶,而是有一定粘度的液体,且随后聚合时间的增加粘度增大,说明随后聚合时间的增加分子量也在不断增大。

2.5 后聚合温度的影响

表 1 为后聚合温度对总单体转化率及产物性能的影响。

表 1 后聚合温度对总单体转化率及产物性能的影响  
Tab. 1 Effect of concentration on the conversion of monomer and the properties of the product

后聚合温度 (℃)	总单体转化率 % (wt)	螯合力 (mg CaCO <sub>3</sub> /g)
80	73.21	315.26
85	84.13	331.44
90	90.65	342.17
95	92.34	343.63
100	92.41	337.85

注:其它反应条件为放电功率 80W、放电时间 70s、后聚合时间 1h、单体质量比  $m(\text{MA}):m(\text{AANa})$  为 3:7。

由表 1 可知,在 90℃ 以下,随温度的提高总单体转化率迅速增加,90℃ 以后转化率变化不大;并且 90℃ 时,聚合物的螯合力较优。所以,90℃ 是较佳的后聚合温度。

2.6 单体比对产物性能的影响

表 2 为单体比对产物性能的影响。  
表 2 单体比对产物性能的影响  
Tab.2 Effect of the weight ratio of maleic anhydride on the properties of the product

$m(\text{MA}):m(\text{AANa})$	螯合力 (mg CaCO <sub>3</sub> /g)
20:80	315.25
25:75	324.78
30:70	345.96
35:65	351.15

注:其它反应条件为放电功率 80W、放电时间 70s、后聚合时间 1h、后聚合温度为 90℃。

由表 2 可知,在  $m(\text{MA}):m(\text{AANa})$  为 30:70 时,聚合物的螯合力较优。这是因为,当马来酸酐单体含量增加时,聚合物中羧酸根的含量增加,其螯合力均随之增加;但由于马来酸酐单体较难均聚,当含量超过 30% (wt) 时其转化率会下降,影响产物性能。

3 结论

1) 采用等离子体先对单体 MA、AANa 引发,

再在一定温度的水溶液中进行后聚合,合成了 P(MA-AANa)。

2) 在反应室压力为 8~25Pa、放电频率 13.56 MHz、总单体质量份数为 30% 的条件下优化了聚合工艺条件,较佳结果为:放电时间 70s、放电功率 80W、单体配比 3:7、后聚合温度 90℃ 及后聚合时间 1h。此时,转化率为 90%,产物螯合力 340mg CaCO<sub>3</sub>/g。

#### 参考文献:

- [1] 纪永亮,林明鹤. 工业循环冷却水处理技术进展[J]. 工业水处理, 1990, 10(1): 3-7.
- [2] 李汉承,张强,刘书静. 丙烯酸-马来酸酐共聚物钠盐分散水相中硫酸钡的研究[J]. 山西大学学报, 2006, 29(3): 301-304.
- [3] 严瑞宣. 水溶性高分子[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998, 312-313.
- [4] OSADA Y, JOHNSON D R, KOKKO B J. Studies of the mechanism and kinetic of plasma-initiated polymerization of methyl methacrylate[J]. Macromolecules, 1981, 118:325-327.
- [5] 张卫华, 侯晓淮. 等离子体引发丙烯酸酰胺水溶液聚合[J]. 高分子学报, 2000, 10(5): 577-579.
- [6] CHELARU C, DIACONU I C, SIMIONESCU I. Polyacrylamide obtained by plasma-induced polymerization for a possible application in enhanced oil recovery[J]. Polym Bull (Berlin), 1998, 40(6): 757-764.
- [7] NAGASAKI Y, SATO Y, KATO M. Water soluble EB resist based on amino-containing polymer[J]. Photopolym Sci. Technol., 1999, 12(2): 369-372.
- [8] 严瑞宣. 水溶性高分子[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998, 311.
- [9] 潘祖仁. 高分子化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003, 95-96.

(责任编辑 闫纯有)

(上接第 81 页)

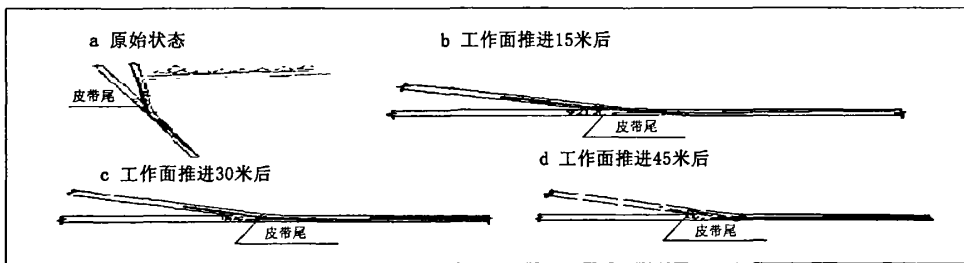


图4 皮带的转角过程 (1:1000)  
Fig.4 The belt rotation process

为厚煤层不规则块段采用不同形式的采煤工艺提供了实际经验。此举不但多回收了煤炭,为企业增产提效,还为国家节约了资源。

#### 参考文献:

- [1] 李润河. 综采工作面过断层带转角开采技术与实践[J]. 煤矿安全, 2004, 35(12): 21-23.
- [2] 李豫黔. 安全生产责任重于泰山[M]. 北京: 法律出版社, 2004.
- [3] 王英敏. 矿内空气动力学与矿井通风系统[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1994.
- [4] 李凤彬. 综采放顶煤工作面对接的研究与应用[J]. 煤矿现代化, 2006, (01): 20.
- [5] 刘斌. 综采放顶煤工作面防尘现状及其发展[J]. 水力采煤与管道运输, 2006, (03): 5-8.
- [6] 梁圣华, 柯智选, 张腾蛟. 无炭柱锚喷网支护技术应用[J]. 山西煤炭, 2002, (04): 22-24.

(责任编辑 闫纯有)