

关于制备水溶性聚丙烯酰胺 方法的改进

本发明是关于制备水溶性聚丙烯酰胺的方法。聚丙烯酰胺作为一种絮凝剂被广泛用于加速杂质沉淀、工业悬浮物的过滤及水的纯化，并且也可以作为一种土壤团粒结构促进剂和结合剂。聚丙烯酰胺在化学、造纸、食品及其它工业中同样可以找到各种各样的应用。

丙烯酰胺水溶液在核辐射或引发剂即过氧化物或氧化还原体系的作用下制备水溶性聚丙烯酰胺的方法是众所周知的。但是在这些情况下，丙烯酰胺的聚合是在较低的单体浓度（15%）下进行，因而得到的聚丙烯酰胺是含有90%水的凝胶体。在工业中直接使用这些产品具有一定的缺点，最主要的是产品稳定性较低、性质不标准以及运输上的困难。虽然有从那些凝胶体中把固体聚丙烯酰胺分离出来，这就需要附加操作，使工艺更加复杂。

稀水溶液丙烯酰胺制备的聚合物分子量较低，这实质上也是一个缺点。

已经尝试在较高单体浓度下制备聚丙烯酰胺，但是这种聚合方法导致形成难溶于水的交联聚合物。

已经提出了由30%—50%的单体浓度的丙烯酰胺丙酮水溶液制备可溶性聚丙烯酰胺的方法，但是这种聚合方法也存在象使用甲酮体系时同样的缺点。

把0.2%—1%丙烯酰胺开始重量的氨或脂肪族胺添加到5%—75%单体浓度的丙烯酰胺水溶液中，用这种方法制备聚丙烯酰胺是已知的。但是在这种情况下，产生的聚合物分子量较低。对于1%聚丙烯酰胺水溶液测得粘度是1到80厘泊。

本发明的目的是克服上述缺点，并提供

一个方法：在丙烯酰胺水溶液中添加有效添加剂，通过核辐射或自由基引发剂的作用，制备具有优越絮凝性能的聚丙烯酰胺。

本发明提出了把氨（氨的数量是丙烯酰胺重量的1%到24%）溶解在缺少空气的丙烯酰胺水溶液中，通过核辐射或自由基引发剂的作用制备可溶于水的聚丙烯酰胺的方法。合适的丙烯酰胺单体浓度是20%到95%。用核辐射进行丙烯酰胺聚合时，辐照温度为-25℃到+50℃；在有过氧化物或氧化还原体系存在的情况下进行聚合时，聚合温度为+15℃到+50℃。氨的作用是防止聚合物链的交联。

本发明使生产快速溶于水并具有比现有产品更好絮凝性能的聚丙烯酰胺成为可能。1%聚丙烯酰胺水溶液获得的粘度是100到2000厘泊或更高。使用浓缩水溶液制备的最后产品是固体，这种产品贮藏和运输比溶液产品更加经济。

为了更好地理解本发明，通过下面的例子加以说明。在这些例子中，计算聚合物分子量的方程式为： $[\eta] = 3.73 \times 10^{-4} M^{0.66}$ 。式中 $[\eta]$ = 特性粘度， M = 分子量。

在水溶液中测得 $[\eta]$ ，特性粘度单位：分升/克。

例1：把含有1.4克丙烯酰胺和3.27克氨的水溶液（氨的重量浓度1.84%）的溶液装在一个缺少空气的玻璃安瓶中，用 γ 射线辐照。当剂量率2.5拉德/秒、辐照温度20℃、辐照60分钟时，聚合物产额达100%，特性粘度为23.4，分子量为 18.8×10^6 ，聚合物完全可溶于水。

例2：把0.71克丙烯酰胺溶解在65℃、0.19克5.2%氨的水溶液中，然后冷却到

表 I

悬浮物沉积 时间 (分)	絮凝剂 消耗 (克/立 方米)	澄清层的深度(毫米)		
		例 1 样品	例 2 样品	"Separan 2610"
1		98	78	8
2		128	116	10
5		153	148	12
10		168	166	52
15		176	171	90
20	20	181	179	105
30		186	186	122
40		190	190	131
50		191	192	140
60		193	194	145
1		140	120	10
2		157	150	14
5		164	163	34
10		186	181	87
15	30	192	191	110
20		194	192	124
30		196	198	137
40		200	201	148
50		201	202	157
60		202	205	162
1		143	135	10
2		163	156	22
5		182	173	73
15		195	193	130
20	40	199	195	140
30		201	200	154
40		203	203	162
50		205	206	169
60		206	208	173
1		155	145	12
2		170	165	42
5		185	185	102
10		194	192	132
15	50	198	196	147
20		202	202	157
30		205	205	167
40		206	206	172
50		207	208	177
60		208	209	181

表 I

絮凝剂	絮凝剂消耗 (克/立方米)			
	20	30	40	50
	沉积速度 (米/小时)			
例 1 样品	1.15	1.78	2.60	2.20
例 2 样品	1.06	1.67	1.65	1.91
"Separan 2610" (已注册商标)	0.20	0.29	0.39	0.63

20°C, 使混合物转变成固态。在一个缺少空气的玻璃安瓿中, 在 ^{60}Co - γ 射线作用下, 当剂量率6.3拉德/秒、辐照温度20°C、辐照20分钟时, 聚合物产额达100%, 特性粘度为13, 分子量为 7.4×10^6 , 聚合物完全可溶于水。

例3: 把1.75克丙烯酰胺溶解在1.47毫升3.38%氨水溶液中, 并添加0.32毫升0.35%过硫酸铵水溶液后, 在一个缺少空气的玻璃安瓿中, 30°C进行聚合。聚合20分钟后, 聚合物产额达98%, 特性粘度为57, 聚合物完全可溶于水。混合物的初始重量组成为: 丙烯酰胺47.2%, 氨1.34%, 过硫酸铵0.03%, 其它是水。

我们用例1和例2的方法制备聚丙烯酰胺, 并按絮凝剂试验其性能。

取一些溶体与固体重量比是20:1的粘土悬浮物, 液相包括少量的碱金属的磷酸盐、硝酸盐、硫酸盐。液相的pH值约等于5.0。溶液加到每升含有1克聚丙烯酰胺为止。悬浮物的分散相含有85%的直径0.074毫米的微粒。由常规的方法测定了絮凝剂的活性。用美国的絮凝剂"Separan 2610"作比较, 严格控制同样的条件下进行所有试验。

絮凝剂活性试验的结果列于表 I 和表 I。

当处理各种固相和液相构成的冶金矿浆时, 本发明的絮凝剂显示出类似的高的絮凝活性。

(下转39页)

(上接41页)

我们的工艺是：

- 1 用溶有氨(氨的数量是丙烯酰胺量的1%到24%)的、缺少空气的丙烯酰胺溶液,在核辐射或自由基引发剂的作用下制备水溶性聚丙烯酰胺的方法。
- 2 按照1所要求的方法制备聚丙烯酰胺时,在添加氨前,丙烯酰胺溶液的单体浓度是溶液重量的20%到95%。
- 3 按照1或2的要求,当用核辐射进行聚合时,溶液的温度是 -25°C 到 $+50^{\circ}\text{C}$ 。
- 4 按照3的要求,合适的温度是 20°C 。
- 5 按照3或4的要求,核辐射是 γ 射线。
- 6 按照5的要求,剂量率为2.5拉德/秒,聚合时间为60分钟。
- 7 按照5的要求,剂量率为6.3拉德/秒,

聚合时间为20分钟。

8 按照1或2的要求,当用自由基引发剂进行聚合时,溶液的温度是 $+15^{\circ}\text{C}$ 到 $+50^{\circ}\text{C}$ 。

9 按照1、2或8的要求,自由基引发剂是过氧化物或氧化还原体系。

10 按照9的要求,使用的是过硫酸胺。

11 按照10的要求,混合物初始重量组成:47.2%丙烯酰胺,1.34%氨,0.03%过硫酸胺,其它是水。

12 如何制备水溶性聚丙烯酰胺,实质上在那些引证的例子中都已作了叙述。

13 按照1到12的要求制备水溶性聚丙烯酰胺。

(周才辉译自BRIT PAT. No. DRAWINGS 1, 106, 573, 孙云良校)