

---

# 离子液体中丙烯酰胺自由基聚合的研究

宋溪明, 李清龙, 吴秋华, 张国林

辽宁大学 化学科学与工程学院, 沈阳 110036

本文以四氟硼酸 1-丁基-3-甲基咪唑 ( $[\text{bmim}]\text{BF}_4$ ) 离子液体为溶剂, 偶氮二异丁腈 (AIBN) 为引发剂引发丙烯酰胺自由基聚合。采用粘度法测定了聚丙烯酰胺的相对粘均分子量; 考察了聚合反应时间、引发剂浓度和单体浓度对聚合物分子量的影响。结果表明, 丙烯酰胺可以在  $[\text{bmim}]\text{BF}_4$  中进行自由基聚合, 聚合反应速率比在其它溶剂中快, 得到的聚丙烯酰胺分子量高达  $1 \times 10^8$  以上, 且水溶性良好。

**关键词:** 离子液体, 自由基聚合, 丙烯酰胺

# 离子液体中丙烯酰胺自由基聚合的研究

宋溪明, 李清龙, 吴秋华, 张国林

辽宁大学 化学科学与工程学院, 沈阳 110036

**关键词:** 离子液体 自由基聚合 丙烯酰胺

聚丙烯酰胺 (PAM) 是一种线性水溶性高分子。分子量大小在很大程度上决定着产品的用途及功能, 高分子量的可用作固液分离的絮凝剂, 中等分子量的可用作造纸行业的纸张干燥剂, 而低分子量的则用作油墨分散剂。因此分子量是聚丙烯酰胺及其衍生物的主要性能指标之一。

离子液体是室温下呈液态的有机盐<sup>[1]</sup>, 是一种没有蒸气压的极性溶剂, 可以溶解多种有机物、无机物以及金属有机化合物。离子液体作为聚合反应溶剂, 具有适用单体广、反应条件温和聚合速率快和聚合物分子量高等优点<sup>[2]</sup>。

本文以四氟硼酸 1-丁基-3-甲基咪唑 ([bmim]BF<sub>4</sub>) 离子液体为溶剂, 偶氮二异丁腈 (AIBN) 为引发剂, 进行丙烯酰胺 (AM) 的自由基聚合。考察了聚合反应时间、引发剂浓度和单体浓度对聚合物分子量及反应速率的影响。这方面的研究工作尚未见文献报道。

## 1 实验部分

### 1.1 [bmim]BF<sub>4</sub> 中制备聚丙烯酰胺

称取一定量的单体 AM 和引发剂 AIBN 于 25mL 两口瓶中, 加入 4mL [bmim]BF<sub>4</sub>, 利用漩涡混合器震荡, 使 AM 和 AIBN 充分溶解。室温下通氮气除氧 30min 后, 升温至 70℃, 氮气保护下恒温反应。

反应一定时间后, 用冰水终止反应, 产物用甲醇浸泡并搅拌过夜, 得到白色悬浊液。抽滤, 滤饼用乙腈浸泡并搅拌 12h, 重复 3 次, 除去 PAM 中的离子液体, 真空干燥, 得到白色粉末, 称重, 待测。

### 1.2 聚合物分子量的测定

采用乌式粘度计在 (30±0.1)℃ 条件下测定溶剂及聚合物溶液的流出时间, 再计算聚合物溶液的特性粘数, 然后根据 Mark-Houwink 方程<sup>[3]</sup>  $[\eta] = 3.37 \times 10^{-4} \times M_v^{0.66}$  计算聚合物分子量。

## 2 结果与讨论

表 1 是单体浓度和引发剂量一定时, 转化率随时间变化的关系。从表中可知, [bmim]BF<sub>4</sub> 中丙烯酰胺的自由基聚合与普通的水溶液聚合相比具有较高的反应速率。原因可能为: 首先是聚合过程中聚合物析出, 增长链末端的自由基由于被高分子链包埋而减少了链转移和链终止的机会; 其次是离子液体的粘度比较大,

增长链自由基难以扩散。这两个原因都可能使自由基寿命延长,聚合速率增大<sup>[4]</sup>。

Reaction time(min)	Conversion ( % )
10	12.51
20	27.31
30	58.17
40	77.61
60	99.51
80	99.34
100	99.71

**Table1 The effect of the reaction time on conversions ( % )**

\*[AM]=1.6mol/L , AIBN/AM=2.0 ( Wt% ) , T= 70

表 2 是单体浓度一定时,聚合物分子量和反应速率随引发剂浓度变化的关系。从表中数据可以看出,聚合物分子量和反应速率均随着引发剂浓度的降低而减小;引发剂浓度相同时,聚合物分子量没有显著改变,表明引发剂浓度对分子量的影响不大;在我们的实验条件下,测得的聚合物分子量在  $1.0 \times 10^8$  以上,表明在[bmim]BF<sub>4</sub>离子液体中得到了超高分子量的聚丙烯酰胺。

AIBN/AM ( % )	time ( min )	$M_v ( \times 10^8 )$	Conversion ( % )
2.0	20	1.47	27.31
	30	1.45	58.17
	40	1.42	77.61
	60	1.52	99.51
1.5	40	1.26	63.40
	60	1.30	89.82
	120	1.32	95.04
1.0	40	1.15	48.46
	80	1.02	84.13
	120	1.15	85.87
	180	1.18	90.25

**Table2 The effect of the concentration of AIBN on molecular weights and conversions ( % )**

\*[AM]= 1.6mol/L , T= 70

表 3 是 AIBN/AM=2.0 ( Wt% ) 时,聚合物分子量和转化率随单体浓度的变化关系。从表中可知,聚合物分子量和转化率都随单体浓度的降低而减小。当单体浓度过低时,分子链增长的几率降低,因此聚合物的转化率和分子量均呈下降趋势。

[AM] (mol/L)	Conversion ( % )	$M_v ( \times 10^8 )$
1.60	99.07	1.52
1.07	88.53	1.25
0.97	76.49	1.09
0.53	71.59	0.48

**Table3 The effect of the concentration of AM on molecular weights and conversions ( % )**

\*AIBN/AM=2.0 ( Wt% ) , T= 70

Polymerization System	Molecular Weight
[BMIM]BF <sub>4</sub>	$1.0 \times 10^8 \sim 2.0 \times 10^8$
solution ( heat polymerization )	$8.8 \times 10^4$
emulsion	$5.3 \times 10^5$
microemulsion	$1.0 \times 10^6 \sim 1.5 \times 10^6$

**Table4 Molecular weights of polyacrylamide obtained from different polymerization systems<sup>[5]</sup>**

表 4 是不同体系中制得的聚丙烯酰胺的分子量。从表中可知，以 [bmim]BF<sub>4</sub> 为溶剂，进行丙烯酰胺（AM）的自由基聚合，得到聚合物的分子量要远远高于其它常规方法制得聚丙烯酰胺的分子量。

参考文献：

- [1] Khodzhaev A A , Smaglyuk N G. Deposited Doc , 1984 , VINITI , 2095.
- [2] K L Hong, H W Zhang, J M Mays et al. Chem Commun , 2002 , 13 , 1368.
- [3] Sholtan W. Makromol Chem , 1954 , 14 , 169.
- [4] S Harrison , S R Mackenzie , D M Haddleton. Chem Commun , 2002 , 23 , 2850.
- [5] 严锋，郑昌仁，韦亚兵. 高等学校化学学报，2000，4，655.

## STUDIES ON CONVENTIONAL RADICAL POLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE IN A ROOM TEMPERATURE IONIC LIQUID

**SONG Xi-ming LI Qing-long WU Qiu-hua ZHANG Guo-lin**

( Institute of Chemical Science and Engineering , Liaoning University ,  
Shenyang 110036 , China)

Radical polymerization of acrylamide was carried out in the room temperature ionic liquid , 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([bmim]BF<sub>4</sub>), using 2,2'-Azobisisobutyronitrile(AIBN) as initiator. The viscosity-molecular weight of the

---

polymers were measured by viscometer. The factors which effect molecular weight and conversion such as the reaction time , the concentration of the initiator and the monomer were invesgated. The results show that acrylamide can polymerize in [bmim]BF<sub>4</sub> and the molecular weight of the products exceeds  $1.0 \times 10^8$ .

**Key words:** Ionic liquids Free-radical polymerization Acrylamide

2025年全國大學化學競賽