

丙烯酰胺在聚乙二醇水溶液中的聚合动力学*

单国荣 曹志海 黄志明 翁志学

(浙江大学化工系高分子工程研究所 杭州 310027)

摘 要 用改进溴法对丙烯酰胺(AM)在聚乙二醇(PEG)水溶液中聚合动力学进行研究.在单一和氧化还原引发体系中分别考察了引发剂、单体和 PEG 用量、不同 HLB 值乳化剂以及聚合温度等因素对动力学的影响.得到 AM 聚合速率与过硫酸铵(APS)浓度的 0.91 次方成正比;单一 APS 和 APS/三乙醇胺(TEA)氧化还原引发体系中的 AM 聚合表观活化能分别为 96.1 和 42.3 kJ/mol.

关键词 动力学, 丙烯酰胺, 聚乙二醇

聚丙烯酰胺(PAM)、聚丙烯酸钠(PSA)等水溶性聚合物一般采用自由基水溶液聚合方法制备^[1],其优点是工艺简单,但随反应进行,体系粘度急剧升高至不能流动,导致搅拌困难,反应热难以排除.另一方面,反相悬浮聚合、“油包水”型反相乳液聚合和沉淀聚合需使用有机溶剂而受到限制^[1].

将 AM 溶于 PEG 水溶液中聚合,可形成两种互不相容的水溶性聚合物分散液,该聚合反应体系粘度相对较低、含固量大,并可以得到分子量较高的水溶性聚合物,克服了普通均相水溶液聚合的缺点,且得到的产品可以直接稀释使用,在聚合和使用过程中也不存在有机溶剂污染,具有广阔的应用前景和环保价值,是制备水溶性聚合物的一种新的聚合方法.

法国 Ossenbach-Sauter 等^[2]将聚氧化乙烯(PEO)、聚 2-乙烯基氯化吡啶(PVCP)和氧化乙烯-2-乙烯基氯化吡啶共聚物这 3 种水溶性聚合物溶液进行混合时,得到一种稳定的乳液体系. Hosoda 等^[3]首次报道丙烯酸钠在聚乙二醇(PEG)水溶液中的聚合反应动力学,金正中等^[4]也开展了丙烯酰胺在 PEG 水溶液中的聚合及相组成研究.

本文主要研究丙烯酰胺(AM)在不同引发体系、PEG 或添加不同亲水油平衡值(HLB 值)乳化剂下的水溶液聚合动力学.

1 实验部分

聚乙二醇(PEG)、丙烯酰胺(AM)、过硫酸铵(APS)、三乙醇胺(TEA)等原料和硫代硫酸钠、碘

化钾、溴酸钾、溴化钾、乙醇等试剂均为分析纯. Span-85、Tween-20 和十二烷基硫酸钠(SDS)为化学纯.

聚合反应在配有氮气导管、温度计、搅拌器、回流冷凝口、加料取样口的 500 mL 玻璃夹套反应器中进行.按比例加入 AM、PEG 和 H₂O(如 50 g AM、50 g PEG 和 250 g H₂O)搅拌成溶液.通入氮气,升温至反应温度,加入引发剂,恒温反应.至一定时间从取样口吸取 1 mL 左右样品,用改进溴法测定 AM 含量,计算转化率.反应进行 5 h 后冷却,结束反应.

改进溴法是在国标 GB12005.3-89 基础上进行改进,在滴定过程中加入 50 mL 乙醇以增加样品测试过程中的相溶性.经对照实验,改进溴法相对误差小于 1%.

2 结果与讨论

2.1 单一引发体系下丙烯酰胺在聚乙二醇水溶液中聚合动力学

2.1.1 引发剂用量对聚合动力学的影响 一般自由基聚合反应,随着引发剂用量的增加,聚合反应速率加快.在单一引发剂引发的 AM 在 PEG 水溶液聚合体系中,引发剂用量高时聚合反应速率很快,反应在 1.5 h 内就能达到较高的转化率(见图 1);反应后期由于单体和引发剂浓度不断减少,聚合速率下降,转化率随时间的变化趋于平缓.

以图 1 各曲线的初始斜率与引发剂 APS 浓度

* 2002-11-06 收稿,2002-12-28 修稿;国家自然科学基金(基金号 20276059)资助项目

的双对数作图(见图 2),为一斜率 0.91 的直线. AM 在 PEG 水溶液聚合体系中,一旦形成的 PAM 单元链节量超过相平衡, PAM 自由基从 PEG 的水溶液中分相出来,成为分散相,进行双基终止的几率大大降低,主要以单基终止的形式出现,因此反应速率与引发剂浓度的指数接近 1.0,而 AM 普通水溶液聚合的指数为 0.5^[1],基本上是双基终止.

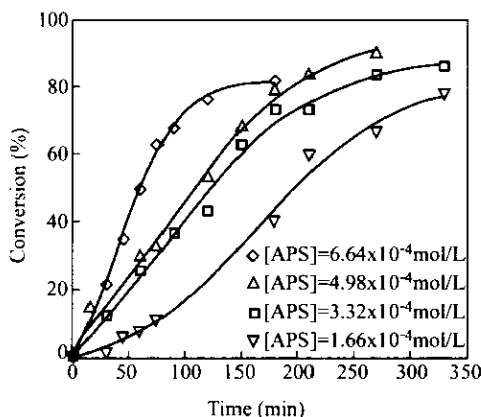


Fig. 1 Effect of initiator concentration on the conversion of AM polymerization in PEG aqueous solution

$[AM] = 2.15 \text{ mol/L}$, $[PEG] = 3.44 \text{ mol/L}$, $T = 55^\circ\text{C}$

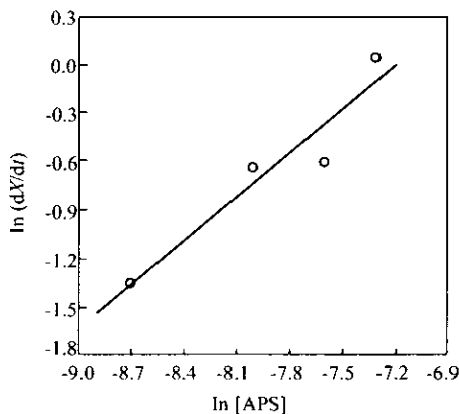


Fig. 2 Relationship between $\ln(dX/dt)$ and $\ln[APS]$

2.1.2 聚合温度对聚合动力学的影响 一般自由基聚合反应的速率随着聚合温度的升高而变快.由图 3 可见,在较低温度下, AM 在 PEG 水溶液聚合体系反应速率很慢,如在 55°C 反应 5 h 后,最终转化率只有 40% 左右;而 70°C 时反应 4 h 后转化率可达到 90% 以上.由此可见,单一引发剂引发 AM 在 PEG 水溶液聚合时,聚合温度对聚合速率的影响较大,以速率的对数与聚合温度的倒数作图(见图 4),得到 APS 为引发剂的 AM 在 PEG

水溶液聚合反应活化能为 96.1 kJ/mol ,而用过硫酸钾引发的 AM 普通水溶液聚合反应活化能为 62.7 kJ/mol ^[5],也有报道为 $70 \sim 125 \text{ kJ/mol}$ ^[6].

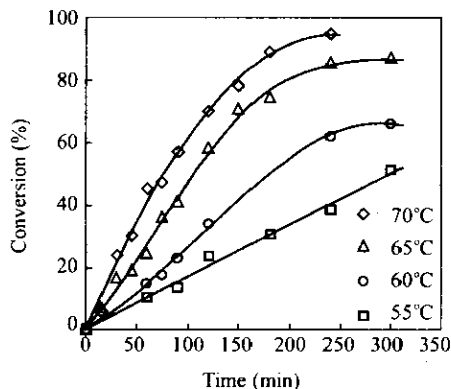


Fig. 3 Effect of temperature on the conversion of AM polymerization in PEG aqueous solution

$[AM] = 1.42 \text{ mol/L}$, $[PEG] = 4.57 \text{ mol/L}$, $[APS] = 2.21 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

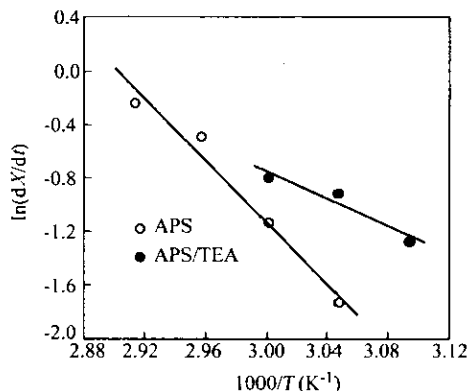


Fig. 4 Relationship between $\ln(dX/dt)$ and temperature of AM polymerization in PEG aqueous solution initiated by APS or APS-TEA

2.1.3 分散介质用量和种类对聚合动力学的影响 分散介质的加入不仅能形成 PAM 与分散介质形成非均相体系,而且对聚合速率也有较大的影响(见图 5).由图 5 可知,随着分散介质用量的增加, AM 在 PEG 水溶液聚合体系聚合速率下降;反应体系的最终转化率也下降. AM 在 PEG 水溶液聚合体系中分散介质的水溶液为连续相^[7],水溶性单体在连续相中开始聚合,形成聚合物后从连续相中分离出来,形成分散相.水溶性引发剂在反应初期形成的自由基分散在连续相中,在引发剂量不变的条件下分散介质用量增加,使

连续相体积增加,连续相中自由基浓度降低,从而使聚合速率下降,并使最终转化率也下降。

在分散介质中添加相同量(2%)、不同 HLB 值的乳化剂(十二烷基硫酸钠的 HLB 值为 40、Tween-20 为 16.7、Span-85 为 1.8)。发现,随着乳化剂 HLB 值的降低,即乳化剂亲水性的减弱,反应速率和最终转化率都提高,如图 6。与没加乳化剂的动力学曲线相比,只有加入 Span-85 的聚合反应速率和最终转化率有了提高。这是由于 Span-85 是典型的油溶性乳化剂,它的加入影响了体系中分散相液滴的表面结构,从而使反应动力学发生变化。

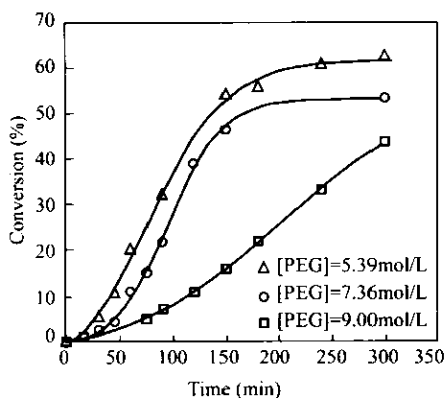


Fig. 5 Effect of medium concentration on the conversion of AM polymerization in PEG aqueous solution

[AM] = 1.52 mol/L, [APS] = 2.37×10^{-4} mol/L, $T = 55\text{ }^{\circ}\text{C}$

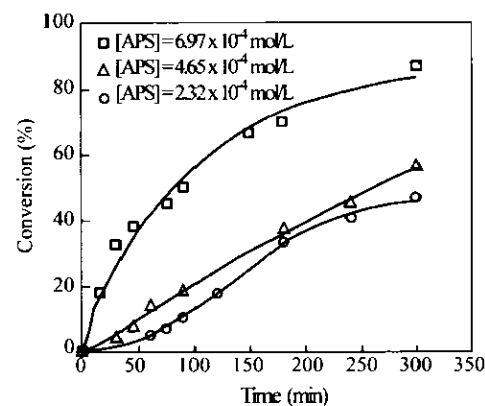


Fig. 7 Effect of APS concentration on the conversion of AM polymerization in PEG aqueous solution initiated by redox initiator

[AM] = 1.49 mol/L, [PEG] = 4.82 mol/L, [TEA] = 2.13×10^{-3} mol/L, $T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$

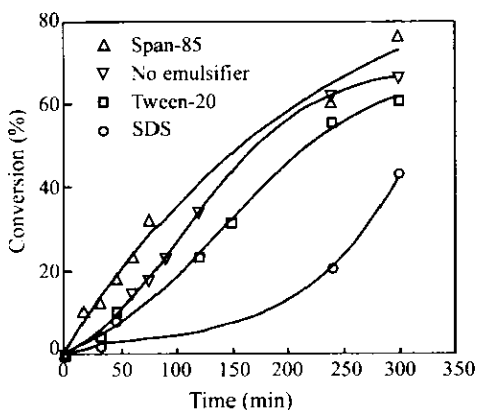


Fig. 6 Effect of emulsifier types on the conversion of AM polymerization in PEG aqueous solution

[AM] = 1.49 mol/L, [PEG] = 4.82 mol/L, [APS] = 2.32×10^{-4} mol/L, $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, emulsifier concentration = 2%

2.2 APS/TEA 氧化还原引发体系下丙烯酰胺在聚乙二醇水溶液中聚合动力学

2.2.1 氧化还原引发体系中 APS 和 TEA 用量对聚合动力学的影响 随着氧化还原引发剂中 APS 用量的增加,AM 在 PEG 水溶液聚合体系聚合反应速率和最终转化率有较大提高,如图 7。这是因为随着 APS 用量的增加,分解产生的自由基数量增加,从而使聚合反应速率加快。低引发剂用量时在反应后期引发剂已消耗完,故其最终转化率较低。实验中观察到 APS 用量大时,由于反应速率快,短时间内生成大量的聚合物,这些聚合物来不及均匀地分散在由分散介质水溶液组成的连续相中,团聚在一起生成少量的凝胶,这些胶状物虽然能溶于水,但溶解速度慢。

随着氧化还原引发剂中 TEA 用量的增加,AM 在 PEG 水溶液聚合体系反应速率也有明显增加,如图 8。其增长速度快于 APS 的变化趋势。这是因为选用的 TEA 是一种较弱的还原剂,因此 TEA 用量对引发速率影响更大。TEA 用量在 2.85×10^{-3} mol/L 时,反应在 2 h 以内就能达到 80% 以上,最终转化率可达 92% 以上;而当 TEA 用量在 7.11×10^{-4} mol/L 时,聚合速率很慢,反应一直处于低转化率阶段,2 h 后转化率仍小于 30%,最终转化率约 40%。可见,氧化还原引发剂体系中,还原剂用量对反应速率有较大的影响,因此选择适当的还原剂用量是控制反应速率的关键所在。

2.2.2 氧化还原引发剂下聚合温度对聚合动力学的影响 在氧化还原引发剂体系中,聚合体系随着聚合温度的升高反应速率加快,如图 9,这种变化趋势和单一引发体系相似,但反应速率随

聚合温度升高的增加幅度没有单一引发体系快。

这是因为采用氧化还原引发体系后反应活化能比

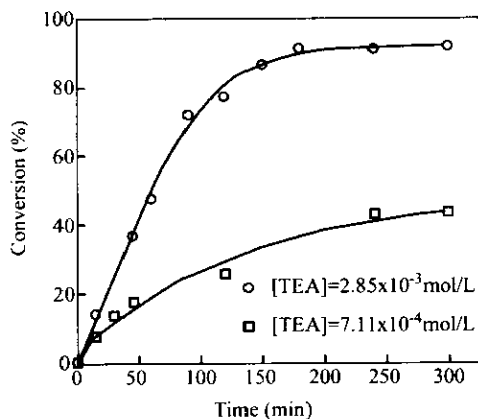


Fig. 8 Effect of TEA concentration on the conversion of AM polymerization in PEG aqueous solution initiated by redox initiator

[AM] = 1.49 mol/L, [PEG] = 4.82 mol/L, [APS] = 4.65×10^{-4} mol/L, $T = 45^\circ\text{C}$

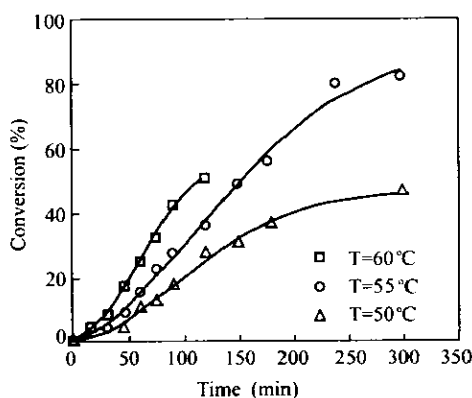


Fig. 9 Effect of polymerization temperature on the conversion of AM polymerization in PEG aqueous solution initiated by redox initiator

[AM] = 1.49 mol/L, [PEG] = 4.82 mol/L, [APS] = 4.65×10^{-4} mol/L, [TEA] = 2.13×10^{-3} mol/L

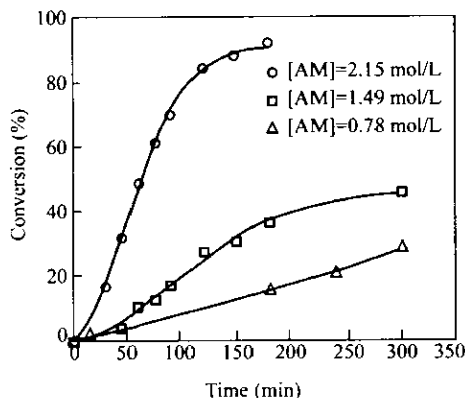


Fig. 10 Effect of AM concentration on the conversion of AM polymerization in PEG aqueous solution initiated by redox initiator

[PEG] = 4.82 mol/L, [APS] = 4.65×10^{-4} mol/L, [TEA] = 2.13×10^{-3} mol/L, $T = 50^\circ\text{C}$

单一引发体系小,温度对其的影响变小.图9中可以发现体系的最终转化率随着温度的升高有较大变化,说明在低温条件下反应时,5 h 结束反应后

体系中还有较多的引发剂和残余单体,在反应后期提高反应温度可以提高最终转化率.以速率的对数与聚合温度的倒数作图(见图4),得到 APS/TEA 氧化还原引发剂体系引发下的 AM 聚合反应活化能为 42.3 kJ/mol,明显低于单一引发体系的聚合反应活化能 96.1 kJ/mol,而用过硫酸盐与还原剂复合引发的 AM 普通水溶液聚合反应活化能约 30 ~ 45 kJ/mol^[6].

2.2.3 单体用量对聚合动力学的影响 单体用量是聚合反应速率的重要影响因素,在聚合体系中,随 AM 单体用量的增加,聚合反应速率和反应产物的最终转化率有很大提高,如图 10.这是因为在单体用量较低时,初级自由基受到 PEG 水溶液连续相的屏蔽作用增强,单体自由基减少,引发剂的引发效率降低,反应后期没有引发剂引发聚合,导致最终转化率较低.但是,不能一味地提高单体用量来提高反应速率,应该综合考虑单体与分散介质的配比关系,以免聚合体系稳定性变差.

REFERENCES

- 1 Yan Ruixuan(严瑞璿). Water Soluble Polymer(水溶性高分子). Beijing(北京): Chemical Industrial Press(化学工业出版社), 1998. 84 ~ 178
- 2 Ossensbach-Sauter M, Riess G. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Series IIC-Chemistry, 1976, 283: 269 ~ 272
- 3 Hosoda Y, Ueshima T, Ishihara S, Imamura K. In: Bailey W J, Tsuruta T, ed. Contemporary Topics in Polymer Science. Volume 4. New York and London: Plenum Press, 1980. 575 ~ 586
- 4 Jin Zhengzhong(金正中), Zhu Yong(朱永), Hu Yongdong(胡涌东). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 1991, 12(7):

942 ~ 945

- 5 Qiu Kuniyuan(丘坤元), Guo Xinqiu(郭新秋), Ma Jing(马静), Feng Xinde(冯新德). *Acta Polym Sin(高分子学报)*, 1988, (4): 95 ~ 100
- 6 Thomson R A M. In: Finch C A, ed. *Chemistry and Technology of Water-Soluble Polymer*. New York and London: Plenum Press, 1983. 41
- 7 Bi Shuping(毕树平), Hu Yongdong(胡涌东). *Polymeric Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程)*, 1990, 6(2): 83 ~ 84

KINETICS OF ACRYLAMIDE POLYMERIZATION IN POLYETHYLENE GLYCOL AQUEOUS SOLUTIONS

SHAN Guorong, CAO Zhihai, HUANG Zhiming, WENG Zhixue

(*Institute of Polymer Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027*)

Abstract The advantages of acrylamide (AM) polymerization in polyethylene glycol (PEG) aqueous solutions are the lower viscosity and higher monomer concentration of the polymerization system. It may be used to prepare water soluble polymers with high molecular weight which can be directly diluted for use. It overcomes the problems of mixing and heat transfer of polymerization systems, low polymerization rate, and qualities of products in the aqueous homogenous polymerization. On the other hand, AM polymerization in PEG aqueous solutions is performed in water without using any organic solvents. It also overcomes the pollution and recycle problems of organic solvents for inverse phase suspension polymerization, water-in-oil inverse phase emulsion polymerization and precipitation polymerization. It is a new polymerization method for preparing water soluble (co) polymers. In this paper kinetics of AM polymerization in PEG aqueous solutions were studied by the improved bromating method. The effects of initiator, monomer and PEG concentrations, emulsifiers with various HLB values, and polymerization temperature on kinetics of AM polymerization in PEG aqueous solutions initiated by single and redox initiators were investigated. It is found that the monomolecular termination is more than the bimolecular one for AM polymerization in PEG aqueous solutions. The apparent activation energy of polymerization initiated by ammonium persulfate-triethanol amine (APS-TEA) redox initiator ($E_a = 42.3$ kJ/mol) is smaller than that by single initiator APS ($E_a = 96.1$ kJ/mol).

Key words Kinetics, Acrylamide, Polyethylene glycol