

AM/(2-甲基丙烯酰氧乙基)三甲基氯化铵/2-丙烯酰胺基-2-甲基丙基磺酸钠的反相微乳液共聚合动力学研究*

申迎华 谢 龙 王志忠**

(太原理工大学化学工程与技术学院 太原 030024)

摘 要 通过实验绘制了失水山梨醇单月桂酸酯(Span20)-聚氧乙烯山梨醇酐单脂酸酯(Tween80)复配乳化剂、丙烯酰胺、(2-甲基丙烯酰氧乙基)三甲基氯化铵、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙基磺酸钠和环己烷的拟三元相图.采用过硫酸铵-亚硫酸氢钠氧化还原引发剂,通过动力学研究,得到了聚合反应的表现活化能为68.10 kJ/mol,并分别得到了聚合速率与产物特性粘数的动力学关系式 $R_p \propto [M]^{1.74} [APS]^{0.60} [E]^{-1.28}$, $[\eta] \propto [M]^{0.78} [APS]^{-0.23} [E]^{-0.71}$,分析了单体浓度、引发剂浓度、乳化剂浓度对共聚合反应速率 R_p 和共聚物特性粘数 $[\eta]$ 作用及影响的原因,在动力学研究的基础上初步探讨了聚合机理.

关键词 反相微乳液聚合,动力学,两性聚丙烯酰胺,聚合机理

反相微乳液聚合法是上世纪80年代发展起来的一种新的聚合方法,采用该法得到的微胶乳固含量高、溶解快、粒径小而均一,且稳定性、透明性及流动性优良,对于聚丙烯酰胺及其共聚物等水溶性聚合物的制备具有很大的价值.近年来,国内外学者对丙烯酰胺(AM)类单体反相微乳液聚合动力学及机理的研究主要集中在均聚合^[1,2]、AM与其它单体的二元共聚合^[3,4],而对有正、负离子单体存在下的三元单体共聚合动力学及机理的研究鲜见报道;所采用的引发剂主要是油溶性偶氮二异丁腈(AIBN)^[5]或过氧化二碳酸二(2-乙基己酯)(EHP)^[6],而对水溶性引发剂尤其是复合水溶性引发剂研究较少.另外,由于不同的研究者所采用的研究体系不同,所得的结果存在明显的分歧,除聚合反应速率 R_p 和粘均相对分子量 M_v 对引发剂浓度 $[I]$ 、单体浓度 $[M]$ 的反应级数有差异外,差异最大的是 R_p 和 M_v 与乳化剂浓度 $[E]$ 的反应级数,有些学者得出 R_p 及 M_v 与 $[E]$ 的方次为正或无关,而有些学者得出的指数方次为负^[7].

本文将在水溶性过硫酸铵($(NH_4)_2S_2O_8$, APS)-亚硫酸氢钠($NaHSO_3$)为氧化还原引发剂,引发AM、(2-甲基丙烯酰氧乙基)三甲基氯化铵(MADQUAT)和2-丙烯酰胺基-2-甲基丙基磺酸钠三元单体(NaAMPS)的反相微乳液共聚合,着重研究

单体浓度、引发剂浓度、乳化剂浓度对聚合反应速率及聚合产物特性粘数的影响,并对聚合机理进行初步探讨.这对于在水处理、石油钻采、造纸等行业具有广泛应用前景的两性聚丙烯酰胺^[8]的制备有一定的指导意义.

1 实验部分

1.1 主要实验原料与仪器

AM,北京恒聚聚合物有限公司,用丙酮一次重结晶;MADQUAT,76.5%水溶液(质量分数),江苏锡山新宇化工有限公司,直接使用;2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS),聚合级,美国Lubrizo公司,先用甲醇二次重结晶,然后在冰浴中加入等摩尔氢氧化钠(水溶液)调节pH=7制成质量分数为50%的NaAMPS水溶液; $(NH_4)_2S_2O_8$,分析纯,天津化学试剂三厂,经用水重结晶后使用;NaHSO₃,分析纯,上海化学试剂,经用水重结晶后使用;环己烷,分析纯;失水山梨醇单月桂酸酯(Span20),化学纯,天津市泰兴试剂厂;聚氧乙烯(20)山梨醇酐单脂酸酯(Tween80),化学纯,天津市天大化工实验厂;高纯氮(99.999%);试验用水均为去离子水.

超级恒温器,温控精度 ± 0.05 K自制膨胀计,内径1.5 mm;乌式粘度计,内径0.55 mm;粒度分析仪,Zetasizer 3000(英国Malwen公司).

* 2004-06-28 收稿,2004-09-22 修稿;山西省青年基金资助项目(基金号20031018);** 通讯联系人,E-mail:wangzz@tyut.edu.cn

1.2 聚合反应及聚合反应速率的测定

按 Span20 与 Tween80 质量比为 3:2 配制复配乳化剂,将其溶入油相(即环己烷)中,加入单体水溶液,配成微乳液(由部分 AM 分布在油-水界面,起助乳化剂作用),通氮驱氧 30 min 后,依次加入所需量的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 NaHSO_3 (摩尔比为 1/1)水溶液,迅速倒入膨胀计中,用超级恒温水浴外循环恒温,当液面开始下降时记录液面高度 Δh 随时间的 t 变化,聚合反应速率 R_p (mol/L·s)以毛细管中液面高度 Δh 随 t 的变化来表征.取转化率 < 10% 的数值.

反应一定时间后,加入少量阻聚剂对苯二酚水溶液终止反应.取部分微乳胶用过量丙酮/乙醇混合液沉淀、洗涤,在 40℃ 真空干燥至恒重.

1.3 特性粘数的测定

取定量干燥产品溶于 1 mol/L NaCl 水溶液中,根据国标 GB12005.1-89,在 30℃ 下采用一点法测共聚物的特性粘数 $[\eta]$ (mL/g).

1.4 粒径的测定

取一定量的胶乳用含有乳化剂(质量分数 10%)的环己烷稀释到 30% (质量分数),采用动态光散射仪对稀释后的样品进行粒径分析,粒径取数均值.

2 结果与讨论

2.1 反相微乳聚合动力学研究范围的确定

为确定反相微乳液聚合体系的进料组成及研究范围,采用目视法并结合电导法,按照三元相图的绘制法^[9]绘制了体系的拟三元相图(图 1).图中白色区域为稳定透明的微乳液区域,从中选取

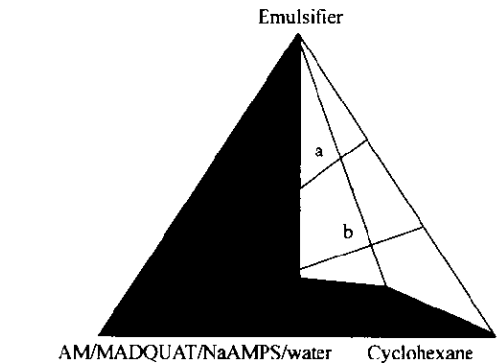


Fig. 1 The pseudo-ternary phase diagram of AM/MADQUAT/NaAMPS/cyclohexane/emulsifiers/water
AM/MADQUAT/NaAMPS = 6/2/2 (wt/wt/wt),
Monomers/Water = 4/6 (wt/wt); $T = 303\text{ K}$

动力学研究范围(油水比为 7:5;乳化剂浓度为体系总质量的 17% ~ 27%)位于白色区域的中部(线段 ab 所示).为减少聚合热以及粘度对聚合反应的影响,三元单体总浓度取较低浓度范围,取质量分数范围为 15% ~ 25% (基于水相).

2.2 反相微乳液共聚合反应动力学

2.2.1 聚合反应温度的影响 保持其它条件不变,在 295 ~ 303 K 温度范围内考察聚合反应温度对共聚合反应速率 R_p 的影响,对曲线进行回归,并绘制 $\ln R_p$ -1/T 曲线,如图 2 所示.

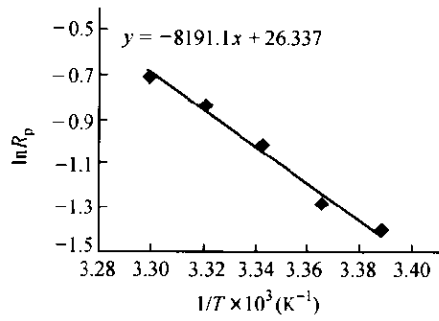


Fig. 2 Variation of the polymerization rate with the temperature

图 2 表明,随反应温度的升高,共聚合反应速率增大,这显然是因为引发剂的热分解受到温度的影响.温度越高,引发剂分解速率越快,单位时间内产生的自由基数目越多,共聚合速率越快.

根据 Arrhenius 公式,由直线斜率计算出聚合反应起始阶段的表现活化能为 68.10 kJ/mol,该值远低于过硫酸盐引发分解活化能 140 kJ/mol,大于过硫酸盐与还原剂复合引发引发的 AM 普通水溶液聚合反应活化能 30 ~ 45 kJ/mol^[10].

2.2.2 共聚单体浓度的影响 保持其它条件不变,改变共聚单体浓度 $[M]$,得到 R_p 和产物特性粘数 $[\eta]$ 与 $[M]$ 的对数关系如图 3.

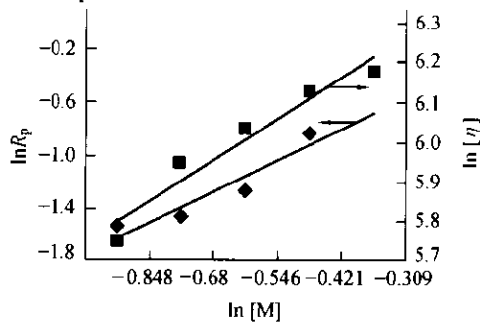


Fig. 3 Variations of the polymerization rate and the intrinsic viscosity of copolymer with the monomer concentration (relation coefficients $r(R_p) = 0.9687$, $r([\eta]) = 0.9883$)
Oil phase 14 g; Initiator 0.002 g; Emulsifier 9 g; Monomers + water = 10 g; $T = 303\text{ K}$

经线性拟合得到: $R_p \propto [M]^{1.74}$, $[\eta] \propto [M]^{0.78}$. 从式中看出 R_p 与 $[M]$ 的级数为 1.74, 大于一般自由基溶液聚合单体浓度级数 1, 说明微乳液聚合单体浓度对聚合速率的影响较强烈. 是由于反相微乳液聚合单体浓度一般比溶液聚合大, 液滴内体系粘度随 $[M]$ 的增加而增加, 有利于降低活性链终止速率而提高 R_p . 另外, 很可能是部分单体参加了引发反应, $[\eta]$ 与 $[M]$ 指数 (0.78) 介于 0.5 与 1 之间也说明了这一点.

2.2.3 $(NH_4)_2S_2O_8$ 浓度的影响 固定 $(NH_4)_2S_2O_8$ 与 $NaHSO_3$ 摩尔比为 1/1, 保持其它条件不变, 通过研究 $(NH_4)_2S_2O_8$ 浓度 (以 $[APS]$ 表示) 对 R_p 和 $[\eta]$ 的影响, 得到对数关系见图 4.

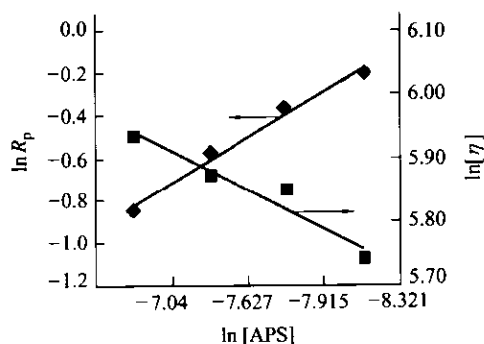


Fig. 4 Variations of the polymerization rate and the intrinsic viscosity of copolymer with the initiator concentration (relation coefficients $r(R_p) = 0.9850$, $r(\eta) = 0.9719$)

Oil phase 14 g; Emulsifier 9 g; Monomers + water = 10 g;
 $T = 303 \text{ K}$

经线性拟合得到关系式 $R_p \propto [APS]^{0.60}$, $[\eta] \propto [APS]^{-0.23}$. 聚合速率与 $[APS]$ 的 0.60 次幂成正比, 该值略大于典型的自由基聚合双基终止条件下的理论值 (0.5), 说明聚合反应以双基终止为主, 并存在一定程度的单基终止.

$[\eta]$ 对 $[APS]$ 反应级数为 -0.23, 表明随着 APS 浓度增加, 共聚物的 $[\eta]$ 下降, 但不很明显, 这说明存在一定程度的链转移反应 (如向乳化剂、单体转移).

2.2.4 乳化剂浓度 随着采用的乳化剂体系以及整个反应体系的不同, R_p 和 $[\eta]$ 与乳化剂浓度 $[E]$ 的关系变化很大. 本文中 $[E]$ 对 R_p 和 $[\eta]$ 的影响见图 5.

再进行线性拟合得关系式: $R_p \propto [E]^{-1.28}$, $[\eta] \propto [E]^{-0.71}$. R_p 与 $[\eta]$ 对 $[E]$ 的指数均为负值,

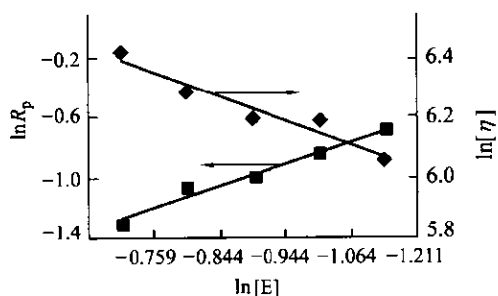


Fig. 5 Variations of the polymerization rate and the emulsifier concentration with the emulsifier concentration (relation coefficients: $r(R_p) = 0.9762$, $r(\eta) = 0.9807$)

Oil phase 14 g; Initiator 0.002 g; Monomers + water = 10 g;
 $T = 303 \text{ K}$

表明随着 $[E]$ 的增加, R_p 与 $[\eta]$ 均下降, 与常规乳液聚合截然不同, 许多研究者也发现了这种负乳化剂效应^[7].

这是由于增加体系中的乳化剂浓度, 使微液滴周围的乳化剂层厚度增加, 一方面使链增长自由基向乳化剂的链转移几率增大, 另一方面又增加了单体在乳化剂层的浓度, 相对降低了微液滴中单体的浓度, 从而导致 R_p 与 $[\eta]$ 均随 $[E]$ 的增加明显降低.

2.3 聚合机理

2.3.1 成核场所 通过上述动力学研究得到 $R_p \propto [APS]^{0.60}$, 表明聚合速率与引发剂浓度的 0.60 次幂成正比, 这一关系与溶液聚合相接近, 并且双基终止为主要的终止形式. 这是因为引发剂为水溶性引发剂, 在引发聚合时, 初始自由基主要在水相生成, 并且在微乳液聚合体系内单体液滴数目较多, 因此自由基被单体捕获而在微乳液滴中成核. 这与 Capek^[11] 等认为微乳液成核场所主要在单体液滴中的观点相同.

2.3.2 链增长过程 为弄清成核后粒子的增长机理, 本文考察了微乳胶的粒径随聚合时间的变化情况, 结果见图 6.

由图 6 可知, 在聚合反应初期和中期 (转化率 $< 65\%$), 粒径变化不大 ($< 10 \text{ nm}$), 此后粒径随聚合时间的延长而变大. 这是由于在聚合反应初期和中期, 活性链增长主要是依靠微液滴自身内的单体, 所以粒子的直径基本保持不变; 随着反应的进行, 液滴中的单体浓度随之降低, 链增长主要依靠含活性链的液滴间碰撞或与未成核单体液滴碰撞, 结果是粒子融合, 直径变大.

2.3.3 聚合过程 本文对反相微乳液聚合过

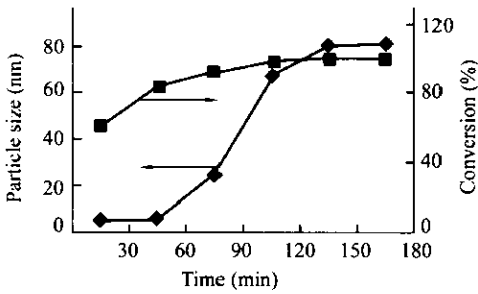


Fig. 6 Variations of the particle size of microlatex and the conversion with the polymerization time
Oil phase 14 g; Emulsifier 9 g; Monomers + water = 10 g;
Initiator 0.002 g; $T = 303\text{ K}$

程中是否存在恒速期的问题进行了研究. 结果见图 7.

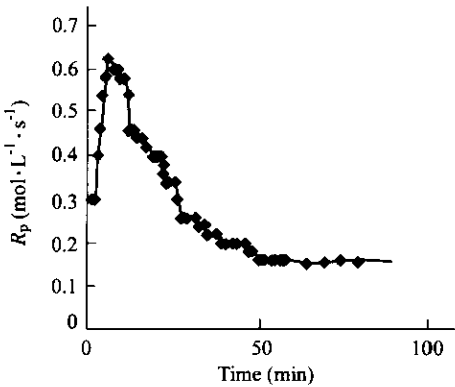


Fig. 7 Variation of the polymerization rate with time
Oil phase 14 g; Monomers + water = 10 g; Monomers/water 20 wt%; Oil phase/(monomers + water) = 7/5 (wt/wt);
Initiator/monomers = 0.15 wt%; Emulsifier 9 g; $T = 303\text{ K}$

在图 7 所示条件下, 聚合过程不存在明显的恒速期, 另在本文研究范围内的其他同条件下均得到与图 7 一致的趋势. 这是因为在微乳液聚合反应初期, 单体液滴数目较多, 自由基主要在单体液滴中引发其成核形成新的活性粒子, 所以反相微乳液在聚合过程中粒子连续成核, 在增速期内活性粒子数目不断增加, 逐渐达到最高反应速率. 其后由于活性粒子中单体浓度的不断迅速下降使得聚合速率随之减小.

在本文研究范围内, 反相微乳液聚合过程没有明显的恒速期, 也可能与采用的聚合条件有关.

综上所述, 对 AM/MADQUAT/NaAMPS 的反相乳液共聚合体系, 采用 (Span20)-(Tween80) 复配乳化剂、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ -NaHSO₃ 氧化还原引发剂, 通过动力学研究, 得到了聚合反应的表现活化能为 68.10 kJ/mol, 聚合速率与产物特性粘数的动力学表达式分别为:

$$R_p \propto [M]^{1.74} [\text{APS}]^{0.60} [E]^{-1.28}$$
$$[\eta] \propto [M]^{0.78} [\text{APS}]^{-0.23} [E]^{-0.71}$$

乳化剂可能参与并左右了反应过程, 致使反相微乳液聚合机理不同于常规乳液聚合. 单体液滴是主要的成核场所, 在聚合反应初期和中期, 活性链增长主要是靠微液滴自身的单体; 在反应后期, 链增长主要靠含活性链的液滴之间的碰撞或与未成核单体液滴的碰撞. 聚合过程没有明显的恒速期.

REFERENCES

1 Saenz De Buruaga A, Jose C De La Cal, Jose M Asua. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 72: 1341 ~ 1348
2 Xun Xiangling(徐相陵), Zhang Zhicheng(张志成), Zhang Manwei(张曼维). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1995, (3): 377 ~ 379
3 Candau F, Pabon M. Colloids Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1999, (153): 47 ~ 59
4 Ha Runhua(哈润华), Hou Sijian(侯斯健). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1993, (5): 570 ~ 5753
5 Li Xiao(李晓), Liu Ge(刘戈), Yuan Huigen(袁惠根). Chemical Reaction Engineering and Technology(化学反应工程与工艺), 1999, 15(1): 13 ~ 17
6 Ha Runhua(哈润华), Hou Sijian(侯斯健), Wang Desong(王德松), Sun Ximing(孙希明). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1995, (6): 745 ~ 748
7 Shen Yinghua(申迎华), Xie Long(谢龙), Wang Zhizhong(王志忠). China Surfactant Detergent & Cosmetics, 2003, (5): 309 ~ 312, 320
8 Corpart J M, Candau F. Colloid and Polymer Science, 1993, 271(11): 1055 ~ 1067
9 Li Ganzuo(李干佐), Guo Rong(郭荣). Microemulsion, Theory and Applications(微乳液理论及其应用). Beijing(北京): Petroleum Industry Press (石油工业出版社), 1996. 65 ~ 69
10 Shan Guorong(单国荣), Cao Zhihai(曹志海), Huang Zhiming(黄志明), Weng Zhixue(翁志学). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2003, (6): 785 ~ 788
11 Capek L, Potisk P. J Polym Sci Polym Chem Ed, 1995, 33(10): 1675 ~ 1682

KINETICS OF THE INVERSE MICROEMULSION POLYMERIZATION OF AM/MADQUAT/NaAMPS

SHEN Yinghua, XIE Long, WANG Zhizhong

(College of Chemical Engineering and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024)

Abstract The pseudo-ternary phase diagram of the emulsifier mixture of Span20 and Tween80, acrylamide (AM), 2-(methacryloyloxy)-ethyltrimethyl-ammoniumchloride (MADQUAT), sodium-2-acrylamido-2-methyl-propane-sulfonate (NaAMPS) and cyclohexane was drew by a lot of experiments. The kinetics for the inverse microemulsion polymerization of acrylamide, cationic monomer and anionic monomer were carried out by using $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ -NaHSO₃ as redox initiator. The apparent activation energy of the polymerization was calculated by Arrhenius equation to be 68.10 kJ/mol, and the effects of monomer concentration, initiator concentration and emulsifier concentration on polymerization rate and intrinsic viscosity of polymer were determined. The kinetics equations of R_p and $[\eta]$ could be expressed as $R_p \propto [M]^{1.74} [APS]^{0.60} [E]^{-1.28}$, and $[\eta] \propto [M]^{0.78} [APS]^{-0.23} [E]^{-0.71}$ respectively. The mechanism of the inverse microemulsion polymerization was also discussed.

Key words Inverse microemulsion polymerization, Kinetics, Ampholytic polyacrylamide, Polymerization mechanism