

UV 光引发的丙烯酰胺反相乳液聚合

刘莲英 杨万泰**

(可控化学反应科学与技术基础教育部重点实验室 北京化工大学材料科学与工程学院 100029)

摘 要 报道了不透明丙烯酰胺反相乳液体系的 UV 光引发聚合新方法. 使用普通中压汞灯并辅以适当搅拌, UV 光引发丙烯酰胺/水/煤油/Span80 + OP-10 反相乳液聚合可在 20 min 左右完成, 所得聚合物分子量达千万; 聚合过程中不存在恒速期, 扫描电镜未观察到聚合前后乳胶粒径有数量级的变化, 表明聚合反应以单体液滴成核为主. 此外, 考察了光引发剂类型及浓度、单体浓度、乳化剂用量、反应温度等对聚合反应的影响, 结果表明不同光引发剂的引发活性为 Irgacure 2959 > (ITX + EDAB) > BDK, 引发剂浓度增加, 反应速度先增加而后降低, 存在一最大值; 单体浓度增加, 反应速度加快, 聚合物分子量提高; 乳化剂用量增加, 反应速度加快而分子量变化不明显; 聚合表观活化能为 13.34 kJ/mol.

关键词 光引发, 反相乳液聚合, 丙烯酰胺

水溶性单体反相乳液聚合可以热引发, 也可以辐射引发, 这方面已有较多的文献报道^[1-11]. 反相乳液聚合具有体系粘度低、散热容易、反应平稳、反应速度和聚合物分子量都比较高等优点, 但热引发时一般反应时间较长, 反应温度也较高, 辐射引发时设备又比较复杂, 这些都不利于实际生产.

UV 光引发聚合可在较低温度下进行, 反应时间大大缩短, 而且设备简单, 实用方便. 如能将反相乳液聚合和 UV 光引发聚合相结合, 则可实现两者的优势互补, 为水溶性聚合物的制备提供一种快速、简便的新方法. 但是, 考虑光的传播和光能的有效利用, UV 光引发聚合通常用于透明溶液体系或透明/半透明的微乳液体系^[12-16], 一般不用于反相乳液这种不透明的非均相体系, 故这方面的文献报道很少.

反相乳液体系, 由于分散相和分散介质的折射率不同, 入射光在反相乳液粒子表面可发生反射、折射和散射. 一般反相乳液粒子粒径在 μm 范围^[9], 反相乳液对可见光 ($0.4 \sim 0.8 \mu\text{m}$) 和 UV 光 ($0.2 \sim 0.4 \mu\text{m}$) 都主要发生反射. 设计并测定丙烯酰胺反相乳液中的光强变化, 表明其中的光引发剂可吸收 UV 光; 实验证明用 UV 光引发丙烯酰胺反相乳液聚合^[17], 反应过程中辅以适当搅拌, 使反相乳液各部分都均等暴露于 UV 光下, 在约 20 min 的时间内聚合转化率即可接近 100%, 聚合物

分子量达千万, 这些都说明了 UV 光引发反相乳液聚合的可行性. 本文对光引发丙烯酰胺反相乳液聚合进行了详细研究, 探讨了该聚合反应的成核机理和各种影响因素, 以此来了解反相乳液光聚合方法的主要特点及规律.

1 实验部分

1.1 原料

丙烯酰胺 (AM), 北京恒聚化学试剂有限公司, 生物法制备, 纯度 99.9%; 三级过滤水, 电导值 $< 0.5 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$; Span80, 化学纯, 天津市化学试剂六厂; OP-10, 实验试剂, 武汉盛世精细化学品有限公司; 煤油, 市购工业品, 经活性炭脱色、多次过滤后使用; 乙二胺四乙酸二钠 (EDTA), 分析纯, 北京化工厂; 乙酸钠 (NaAc), 分析纯, 北京益利精细化学品有限公司; 1-[4-(2-羟乙氧基)-苯基]-2-羟基-2-甲基丙酮 (Irgacure 2959), 汽巴精化公司. 异丙基硫杂蒽酮 (ITX), 对二甲胺基苯甲酸乙酯 (EDAB) 和安息香双甲醚 (BDK), 均为江苏常州华钛化学试剂有限公司产品, 直接使用; 甲醇、丙酮, 分析纯, 北京化工厂. 双向拉伸聚丙烯 (BOPP) 膜, 聚酯 (聚对苯二甲酸乙二醇酯, PET) 膜, 保定创业塑料有限公司, 使用前用丙酮浸洗干净.

1.2 聚合方法

1.2.1 乳液的制备 在装有搅拌器、温度计、滴

液漏斗、通气针头的 250 mL 四口反应烧瓶中,加入定量煤油、乳化剂,使乳化剂完全溶于煤油中;将乙酸钠(NaAc)、乙二胺四乙酸二钠(EDTA)、丙烯酰胺(AM)溶于水并装入滴液漏斗.上述两者分别通氮驱氧 15~20 min 后,将水相滴加入油相,搅拌乳化 30 min.

1.2.2 聚合 自制光聚合反应瓶(直径 50 mm)用双层 BOPP 膜或 PET 膜封住瓶口,通氮驱氧 10 min;将制好的乳液 50 mL 用注射器移入到聚合反应瓶中,加入定量光引发剂溶液(油溶性光引发剂溶于溶剂煤油中,水溶性光引发剂溶于水中);在 250 W 直管中压汞灯(北京电光源研究所生产,发射光谱 250~450 nm)照射下聚合(如图 1 所示反应装置),反应过程中保持通 N₂ 驱 O₂,反应温度通过冷却水夹套外接控温仪自动控制在某一设定值,温度波动不超过 ±1℃.

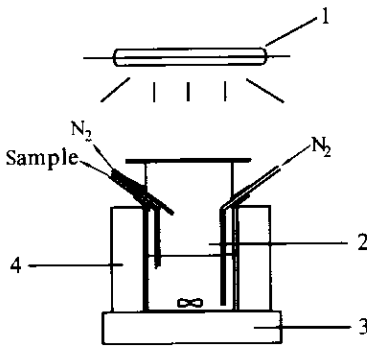


Fig. 1 Schematic diagram for photopolymerization
1) 250W mercury lamp; 2) Reactor; 3) Magnetic stirrer;
4) Thermostatic jacket

随反应进行,定时取样,用甲醇沉淀、丙酮洗涤数次后于 40~50℃下真空干燥,称重测定转化率,计算公式为:

$$C\% = \left(\frac{m_p}{m_E \times A} \right) \times 100\%$$

其中, m_p 为所得聚合物质量, m_E 为样品乳液质量, A 为单体在乳液中的质量分数.

用乌氏粘度计以一点法测定反应结束时聚合物的分子量,测定温度(25 ± 0.05)℃,溶剂为 0.2 mol·L⁻¹ NaCl 水溶液,计算公式^[18]为:

$$[\eta] = 3.684 \times 10^{-2} [\bar{M}_\eta]^{0.646} (\text{cm}^3/\text{g})$$

以光引发剂在乳液中的摩尔浓度计算光引发剂浓度 $[In]$, 单体浓度 $[M]$. 为单体在水相中的初始摩尔浓度, 乳化剂浓度 $[E]$ 以 (Span80 + OP-10) 在乳液中所占的质量百分数表示. 如无特别说明,

反应温度为 20℃ (293 K), 水相与油相的体积比固定为: $V_w/V_o = 1/1.2$, 乳化剂的 HLB = 6.43, NaAc、EDTA 在水相中的浓度分别为 0.24 和 0.002 mol·L⁻¹, 反应液厚度 3 cm, 反应液面入射光强 55.2 W/m² (365 nm).

1.3 乳胶粒子观察

聚合前后的乳液用煤油稀释约 20 倍, 滴在干净的盖玻片上, 自然晾干, 用扫描电镜 (Stereoscan 250 MK3, Cambridge) 观察.

1.4 紫外光谱测定

仪器型号 CINTRA 20 UV-Visible Spectrometer.

1.5 光强测定

将一定量的待测液装入自制石英玻璃试管(直径 20 mm, 底部为抛光亮面)并置于紫外辐照计 (UV-A 型, 北京师范大学光电仪器厂生产) 探头上; 固定待测液液面距紫外灯的距离为 31.6 cm, 光照下记录辐照计读数; 改变待测液厚度, 以辐照计读数的变化来表示待测液距液面不同距离处光强的变化, 测定装置如图 2 所示.

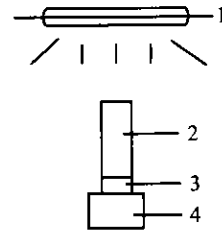


Fig. 2 Schematic diagram for the measurement of incident light intensity
1) 250W mercury lamp; 2) Quartz tube; 3) Sample;
4) UV meter

2 结果与讨论

2.1 反相乳液中的光强

测定反相乳液中光强沿辐照路径的变化情况, 结果见图 3. 图中横坐标 L 表示待测位置离液面的距离, 纵坐标表示反相乳液中不同液层处的透光率, $L = 0$ cm 处的光强为液面处的光强, 此时透光率记为 1 (100%). 作为对比, 在相同位置处测定了空气中的光强.

随着液层离液面的距离增大, 透光率减小, 但这种减小的趋势与光强在空气中的衰减情况不同. 空气中, 不同位置处的光强是逐渐衰减的, 而在反相乳液中, 液层厚度小于 0.5 cm 时, 光强下降的很快, 其衰减的程度远大于在空气中的程度;

当液层厚度超过 0.5 cm 后, 光强降低不大, 较厚液层下仍有 UV 光通过反相乳液, 这主要是乳液粒子对光的不断反射、散射造成的。

反相乳液中加入光引发剂后, 各液层处光强进一步降低, 说明反相乳液中, 光引发剂可以吸收 UV 光分解产生自由基。反应过程中辅以适当搅拌, 使反相乳液各部分均等暴露于 UV 光下, 这样就可获得较高的聚合速度和转化率。

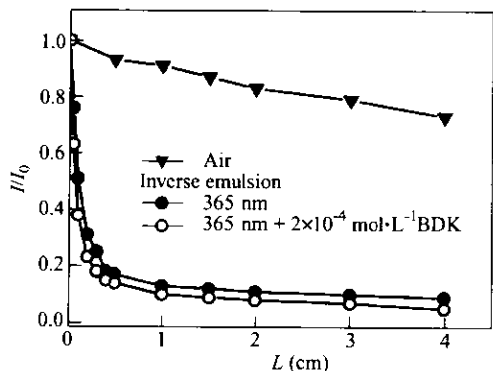


Fig. 3 Incident light intensity in inverse emulsion varied along the path length of irradiation
 $[M]_0 = 4.22 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[E] = 4.81 \%$

2.2 聚合速度

如图 4(a) 所示, PET 膜可将 310 nm 以下的 UV 光隔掉而 BOPP 膜对 UV 光几乎完全透明。分别用这两种膜覆盖反应器瓶口进行聚合, 结果见图 4(b), 用 PET 膜将短波滤掉后, 聚合反应速度比覆盖 BOPP 膜的反应速度低, 可见 UV 光的波段对聚合反应速度有一定影响。

用光引发剂 BDK 引发 AM 反相乳液聚合时, 归纳其典型的聚合转化率 $C\%$ -时间 t 曲线如图 5, 对 $C\%-t$ 曲线求一阶导数得反应速率 R_p-t 曲线。从 $C\%-t$ 曲线上可以看到, 聚合不存在诱导期, 转化率开始就迅速上升, 约 20 min 接近 100%。 R_p-t 曲线显示, 聚合初期反应速度逐渐增大, 几分钟后达到最大值, 之后迅速下降, 不存在常规乳液聚合中出现的恒速期。

2.3 成核过程

图 6(a), (b) 为聚合前单体液滴和聚合后胶乳粒子的扫描电镜照片, 粒子粒径均在 0.2 ~ 1.2 μm (干态) 之间, 表明单体液滴和聚合物胶乳粒径无数量级的差别。常规乳液聚合由胶束成核时, 聚合前液滴尺寸为几 μm , 聚合后的胶粒要小约一个数量级, 因此上述结果与胶束成核机理不符。此外, 前述聚合反应过程中不存在明显的恒速期也

与胶束成核机理也不符。热引发的反相乳液聚合中, 一些作者^[1-3, 9-10]也得到了类似的结果, 表明反应前单体液滴和反应后聚合物胶乳粒子大小无明显差别, 聚合过程中不存在明显恒速期是单体液滴成核的典型特征。综上, 认为本聚合体系的成核方式主要也是单体液滴成核, 聚合反应类似于微悬浮反应, 单体液滴中发生的反应类似微小反应器中的溶液聚合反应。

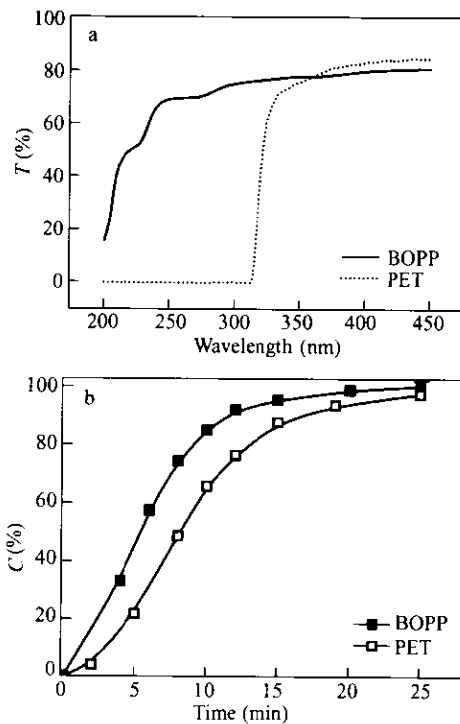


Fig. 4 (a) The transparency of BOPP and PET films to UV light
 (b) The effect of the wavelength of UV light on polymerization
 $[M]_0 = 4.22 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[In] \text{BDK} = 2.5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[E] = 4.81 \%$

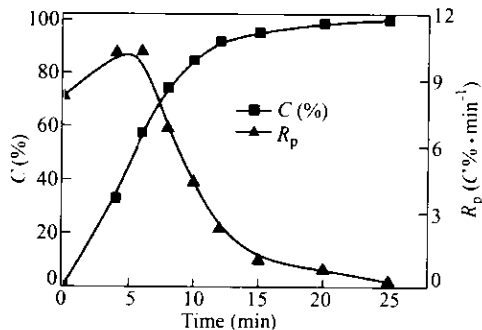


Fig. 5 Typical conversion, polymerization rate versus time curves

2.4 引发剂对聚合的影响

Irgacure 2959 和 BDK 都是 α -断裂型的自由基

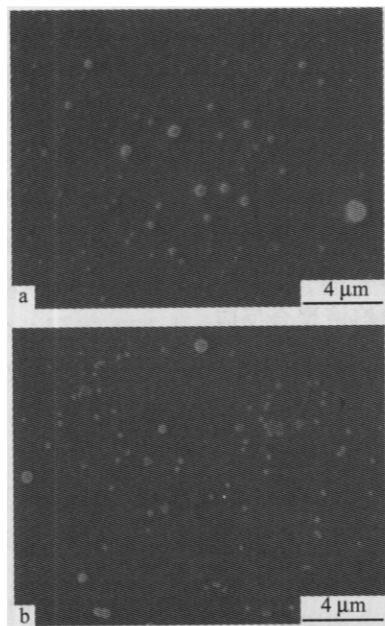


Fig. 6 SEM of initial monomer emulsion particles (a) and final latex particles (b)

$[M]_0 = 4.22 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[In]_{BDK} = 2.5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[E] = 8.08\%$
a) $C\% = 0$; b) $C\% = 97.6\%$

光引发剂,前者是水溶性的,而后者是油溶性的. ITX 是夺氢型自由基光引发剂,它必须和三级胺促进剂(供氢体),如 EDAB,复合使用形成共引发体系才能产生初级自由基.考察这 3 种光引发剂对聚合反应的影响,结果见图 7.水溶性光引发剂 Irgacure 2959 的反应速度最快,油溶性光引发剂 BDK 的反应速度最慢,ITX-EDAB 体系介于其间,其原因可能是水溶性光引发剂和油溶性光引发剂在引发机制上的差别,油溶性光引发剂在油相中分解,产生的初级自由基需要扩散进入单体液滴引发链增长反应,而水溶性光引发剂直接在单体液滴中分解、引发.

BDK 是光聚合反应中最常用到的一种光引发剂,本文以 BDK 为光引发剂,考察了引发剂浓度对聚合反应的影响,结果见图 8(a), (b).图 8 (b)中的 R_p 求取方法同图 5,即取 $R_p \sim t$ 曲线中的最大反应速率 $R_{\max} (C\% \cdot \text{min}^{-1})$ 作为聚合反应速率 R_p .

图 8 的结果表明,随引发剂浓度的增大,反应速度逐渐增大并达到一最高值,之后反而逐渐减小,即聚合速度随引发剂浓度的增加并未显示通常逐渐增大的趋势^[2-3,5,9-11],而是出现了一转折点.分析这种反应速度随引发剂浓度变化出现最

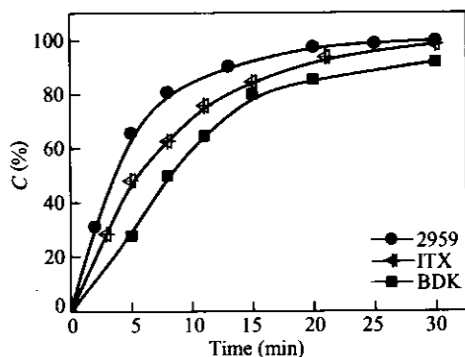


Fig. 7 Polymerization with different types of photoinitiator

$[M]_0 = 2.95 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[In] = 2.5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[E] = 6.92\%$

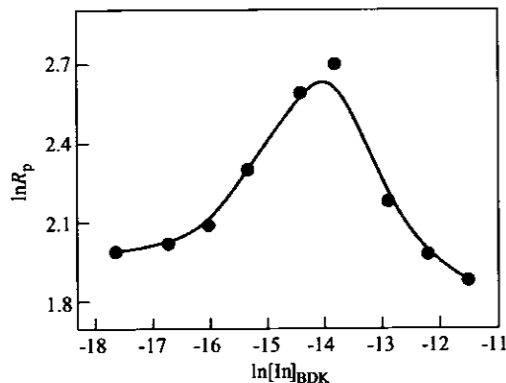
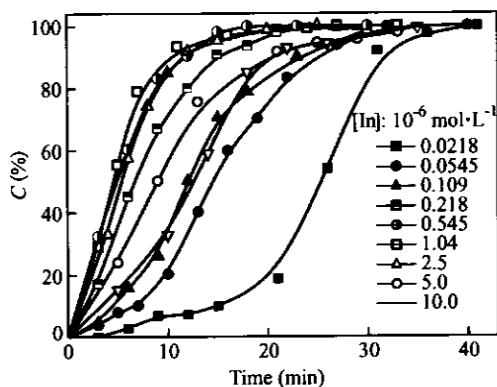


Fig. 8 Dependence of reaction rate related to initiator concentration

$[M]_0 = 4.22 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[E] = 4.81\%$

大值的现象是下列诸因素共同作用的结果:(1)较低引发剂浓度下,提高光引发剂浓度,产生的自由基增多,聚合速度增大;(2)较高引发剂浓度下,聚合反应速度降低主要是受到了光引发剂的吸光度效应影响,即由于光引发剂对紫外光的吸收,入射光通过反应液层时光强逐渐衰减,引发剂分解产生的初级自由基浓度逐渐降低,最终使平均或整

体聚合速度降低,这种引发剂吸光度的影响即使是在强力搅拌下也不能消除;(3)较高光引发剂浓度下,由于光辐射能在短时间内产生大量初级自由基(大大高于热分解体系),初级自由基之间的偶合终止明显增加,这实际上是降低了引发效率,从而使聚合反应速度大大降低。

上述光引发聚合的特点与热引发反应有很大的不同,这对实际应用中选择适当的引发剂浓度,在短时间内获得较高转化率是很有帮助的。

2.5 单体浓度对聚合的影响

单体浓度对聚合反应速度和聚合物分子量的影响见图 9,单体浓度增加,聚合反应速度加快,聚合物的分子量提高,这些都符合一般自由基聚合反应规律。

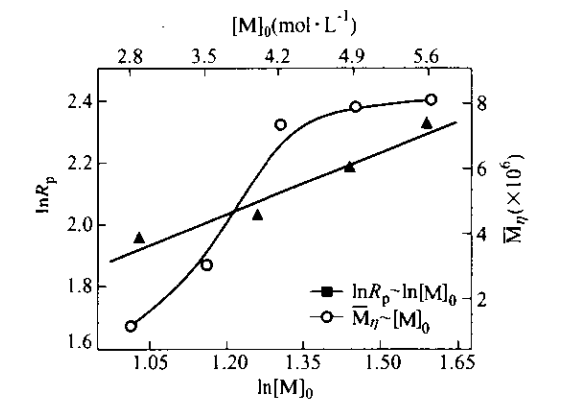


Fig. 9 Effects of initial monomer concentration on the polymerization
 $[I_n]_{BDK} = 2.5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[E] = 4.81 \%$

2.6 乳化剂用量对聚合的影响

乳化剂用量对聚合反应速度和聚合物分子量的影响见图 10,乳化剂用量增加,聚合反应速度增加而聚合物分子量有一些下降.增加乳化剂用量可使单体液滴体积变小而液滴数目增加,使成核几率增加,反应速率增大.单体液滴内发生类似溶液聚合的反应,液滴的大小对分子量没有太大的影响,可能是液滴变小,油-水界面变大,发生链转移反应的可能性增加,使得分子量略有下降。

2.7 反应温度对聚合的影响

反应温度对聚合反应速度和聚合物分子量的影响见图 11.反应温度上升,反应速度逐渐增大,与热引发的反相乳液聚合相比,光引发的 AM 反

相乳液聚合即使是在较低的温度下,也能够较短的时间内完成,而且反应速度较快,这一点在实际生产在较低温度或室温下进行聚合反应是非常有益的。

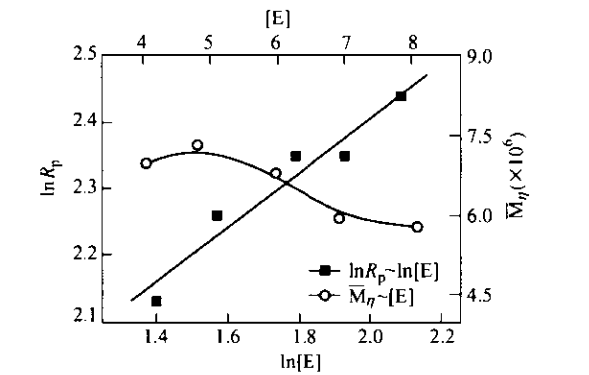


Fig. 10 Effects of emulsifier concentration on the polymerization
 $[M]_0 = 4.22 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[In]_{BDK} = 2.5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

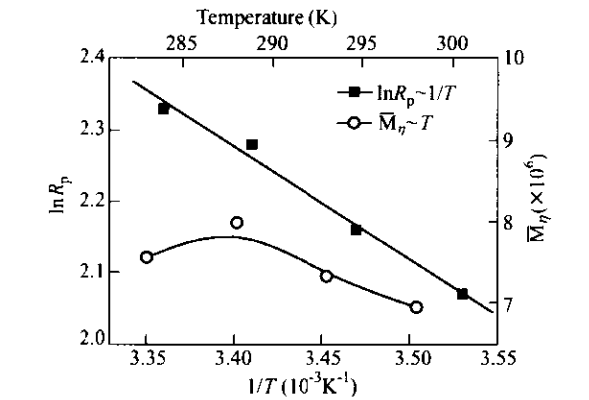


Fig. 11 Dependence of polymerization related to reaction temperature
 $[M]_0 = 4.22 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[In]_{BDK} = 2.18 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[E] = 4.81 \%$

从 $\ln R_p \sim 1/T$ 的线性关系中可求得聚合反应的表观活化能为 13.43 kJ/mol,与其他引发方式的 AM 反相乳液聚合表观活化能相比^[2,3],光引发聚合的表观活化能较低,因而反应可在较低的温度下进行,这也体现了光引发聚合的典型特点.聚合物的分子量随反应温度升高而有所下降,但变化不大,说明光引发聚合,由于表观活化能低,温度对聚合物分子量的影响也比较小。

REFERENCES

- 1 Graillat C, Pichot C, Guyot A. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1986, 24: 427 ~ 449
- 2 Benda D, Snuparek J, Cermak V. *Eur Polym J*, 1997, 33: 1345 ~ 1352
- 3 Baade W, Reichert K H. *Eur Polym J*, 1984, 20(5): 505 ~ 521
- 4 Wolfgang B, Karl-heinz R. *Makromol Chem, Rapid Commun*, 1986, 7(5): 235 ~ 241
- 5 Hunkeler D, Hamielec A E, Baade W. *Polymer*, 1989, 30(1): 127 ~ 142
- 6 Martial P, Joseph S, Francoise C. *Polymer*, 1999, 40(11): 3101 ~ 3106
- 7 Benda D, Snuparek J, Cermak V. *Eur Polym J*, 2001, 37(6): 1247 ~ 1253
- 8 Ge X W, Ye Q, Xu X L. *J Appl Polym Sci*, 1998, 67(6): 1005 ~ 1010
- 9 Xu Xiangling(徐相凌), Zhang Zhicheng(张志成), Fei Bin(费宾). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1998, (2): 134 ~ 138
- 10 Zhang Zhicheng(张志成), Wu Xiangyue(吴相月), Jiang Peiyun(蒋培云). *J Radiation Research and Radiation Processing(辐射研究与辐射工艺学报)*, 1990, 8(1): 5 ~ 8
- 11 Ge X W, Ye Q, Xu X L. *Polymer*, 1998, 39(10): 1917 ~ 1920
- 12 Zhu Yueque(朱月群), Ning Rongchang(宁荣昌), Xie Yunchuan(解云川). *Polymer Material Science and Engineering(高分子材料科学与工程)*, 2001, 17(4): 70 ~ 73
- 13 Natalia D, Carlos P, Roberto S. *Polymer*, 1998, 39(4): 917 ~ 921
- 14 Zhang LP, Zeng ZH, Chen YL. *J Appl Polym Sci*, 1997, 66(13): 2543 ~ 2549
- 15 Alberto S De B, Jose C D L C, Jose M A. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1999, 37(13): 2167 ~ 2178
- 16 Alberto S D B, Ignac C, Jose C D L C. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1998, 36(5): 737 ~ 748
- 17 Yang Wantai(杨万泰), Liu Lianying(刘莲英). *CN 02129377.5*. 2002-09-06
- 18 Bao Shuqin(薄淑琴), Yang Hong(杨虹), Hao Kejun(郝克君). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1992, (1): 9 ~ 14

INVERSE EMULSION POLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE INITIATED BY UV RADIATION

LIU Lianying, YANG Wantai

(Key Laboratory of Science & Technology of Controllable Reactions, Ministry of Education,
College of Material Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract A novel method was developed to polymerize acrylamide in an opaque inverse emulsion system by UV light initiation, which was usually used in a transparent system or semi-transparent system, such as solution systems and micro-emulsion systems. Using 2, 2-Dimethoxy-2-phenylacetophenone (DMPA) as an initiator, Span80 + OP10 as a blend emulsifier, the inverse emulsion polymerization of acrylamide in kerosene could be completed in about 20 min with exposure under a medium pressure mercury lamp and proper mixing, and the molecular weight of the produced polymer was as high as 10^7 . No constant polymerization rate period was observed throughout the whole polymerization process, and there was no dramatic difference between the size of the initial monomer droplets and the size of the final inverse latexes according to scanning electron microscope observation, indicating that the polymerization was nucleated inside the monomer droplets. The influences of the type and concentration of photoinitiator, monomer concentration, emulsifier percentage and reaction temperature on polymerization were investigated. The initiating activity of photoinitiators is in an order of Irgacure 2959 > (ITX + EDAB) > BDK. When the concentration of photoinitiator increases, the reaction rate increases at first, then begins to decrease after the reaction rate reaches a maximum value. Both the reaction rate and the molecular weight increase when the monomer concentration increases. With the increase of the emulsifier percent age the reaction rate increases, while no dramatic change displays in the molecular weight. The overall activation energy of polymerization was measured as 13.34 kJ/mol.

Key words Photoinitiation, Inverse emulsion polymerization, Acrylamide