

丙烯酸酰胺双水相聚合体系稳定性研究*

单国荣** 曹志海 黄志明 翁志学

(浙江大学化学工程与生物工程学系 化学工程联合国家重点实验室聚合反应工程实验室 杭州 310027)

摘要 通过浊点滴定法测定了不同温度下 PAAm-PEG-H₂O 双水相体系相图,发现分相浓度随着温度的升高先增后降,55℃时分相浓度最低.双水相聚合体系微观结构显示,分散相以砾状液滴形式均匀分散在连续相中.研究了聚合过程中聚合体系粘度的变化,以及聚合温度、分散介质、单体、引发剂及乳化剂等对聚合体系最终粘度的影响,聚合体系最终粘度在一定范围内随分散介质和单体浓度增加变化不大,但是超过某一浓度后聚合体系粘度急剧增加;聚合体系中加入少量乳化剂对体系粘度影响不大,但加入大量乳化剂后体系稳定性变差,聚合体系粘度急剧增加;聚合体系最终粘度随着聚合温度升高先降后增,与相图的预测结果一致.

关键词 双水相聚合, 丙烯酸酰胺, 相图, 粘度

聚丙烯酰胺(PAAm)是一种重要的水溶性高分子,它水溶性好,分子量、离子种类和程度可调节,广泛应用于絮凝、增稠、减阻、凝胶、粘结、阻垢等领域.PAAm一般采用均相水溶液聚合方法制备,其优点是工艺简单,但随反应进行,聚合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;反相悬浮、反相乳液及沉淀聚合一定程度上可缓解聚合体系粘度问题,但因需使用大量有机溶剂而受到限制^[1].

聚合物双水相体系由两种不相容的聚合物水溶液组成,其在生物活性物质和蛋白质分离方面的应用已近半个世纪^[2].法国学者 Mario Ossensbach-Sauter 等^[3]将聚氧化乙烯、聚2-乙烯基氯化吡啶和氧化乙烯-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、低粘度的分散体系.借鉴这些思想,提出将一种水溶性单体溶解在另一种水溶性聚合物的水溶液中,在一定条件下聚合,并形成互不相容的水溶性聚合物分散液的聚合方法,我们称之为“双水相聚合”.双水相聚合反应体系粘度相对较低、含固量大,可以得到分子量较高的水溶性聚合物,它克服了常规均相水溶液聚合的上述缺点,且双水相聚合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.

有关双水相聚合的研究鲜见国内外报道,但

有少量类似工作,如 Hosoda 等^[4]对聚乙二醇(PEG)存在下的丙烯酸钠聚合反应体系进行研究,金正中等^[5]也开展了 PEG 存在下的丙烯酸酰胺聚合体系稳定性及动力学研究.本文从 PAAm-PEG-H₂O 双水相体系相图、聚合体系的微观结构及影响聚合体系粘度的因素出发,研究双水相聚合体系的稳定性.

1 实验部分

1.1 实验原料

聚乙二醇(分子量 2×10^4)、丙烯酸酰胺、过硫酸铵(APS)、硫代硫酸钠、碘化钾、溴酸钾、溴化钾、乙醇、淀粉指示剂均为分析纯,聚丙烯酰胺(分子量约 3×10^6),聚合用水为本实验室自制的去离子水,相图用水是微孔膜过滤的纯净水.

1.2 PAAm-PEG-H₂O 双水相体系相图

用浊度滴定法^[6]研究了 PAAm-PEG20000-H₂O 在多个温度下的相图.置2g浓度为2%的 PAAm 水溶液于试管中,置于恒温槽中,然后慢慢滴加已知浓度的 PEG20000 水溶液于试管中.开始为均相混合物,加入一定量 PEG 水溶液后,再加一滴 PEG 水溶液就出现浑浊并产生两相,记下此时的 PEG 水溶液用量,计算混合物的组成.再缓慢加入一定量的水,使浑浊液变清.再以上述同样方式滴加 PEG 水溶液,直至再次出现浑浊,形成两相,记下该混合物的浓度,再加更多的水,又成为一相,

如此反复进行可得到 PAAm-PEG20000-H₂O 相图。

1.3 丙烯酰胺双水相聚合

丙烯酰胺在 PEG 水溶液中双水相聚合及单体转化率的测定详见文献[7]。

1.4 双水相聚合体系微观相结构

将双水相聚合产物直接涂于载玻片上,用理光相差显微镜观察,并在线摄像,放大倍数为 400。

1.5 双水相聚合体系粘度

将双水相聚合产物约 5 mL 置于 Rheolab MC1 流变仪的检测池中,于 30℃ 下测定产品的粘度。

2 不同温度下 PAAm-PEG-H₂O 双水相体系相图

图 1 是由浊度滴定法绘制的 PAAm-PEG20000-H₂O 双水相体系在不同温度下的相图,该体系随温度变化的相行为较为复杂。随着体系温度的升高,分相浓度先下降后升高,55℃ 时分相浓度最低。从热力学角度看^[8], $\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}}$, 其中 v_j 是 j 组分的体积分数,混合焓和熵可以分别表示为 $\Delta H_{\text{mix}} = kT \sum n_i v_j \chi_{ij}$ 和 $\Delta S_{\text{mix}} = -k \sum n_i \ln v_i$, 其中 k 是玻尔兹曼常数、 n_i 是 i 组分的分子数、 χ_{ij} 是组分 i 和 j 的相互作用参数。分相的效果取决于分子链之间的相互作用和混合熵。从混合熵的角度出发 $\Delta S_{\text{mix}} > 0$, 温度升高有利于混合;而混合焓随着温度的升高也将升高,因此,随着温度的变化,两因素对体系的混合效果产生相反的作用。温度 $< 55^\circ\text{C}$ 时,混合焓随温度的变化起决定作用,温度升高,体系的分相浓度减小;而温度 $> 55^\circ\text{C}$ 后,混合熵的影响起决定作用,进一

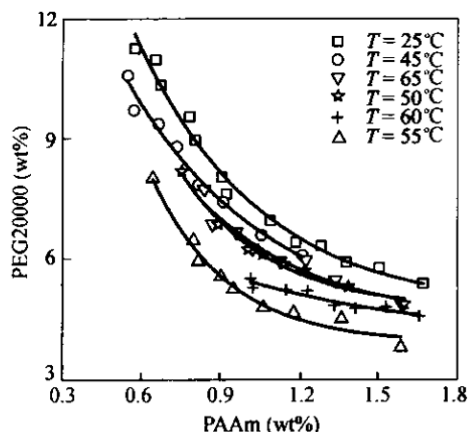


Fig. 1 Effect of temperature on the phase diagram of PAAm-PEG20000-H₂O aqueous two-phase system

步升高温度,体系的相容性增加,分相浓度增加。

3 双水相聚合体系的微观相结构

图 2 是放大 400 倍后 AAm 双水相聚合体系的微观相结构图,聚合物水溶液液滴以砾状及球状的形式均匀分散在连续相中。毕树平^[9]等运用交流示波极谱技术对 PAAm-PEG-H₂O 双水相体系进行研究后发现分散相是 PAAm 水溶液相,连续相是 PEG 的水溶液,他们改变 PAAm 与 PEG 的比例,由 1:3 变至 3:1,体系并未发生相转变。而本实验中 AAm 单体与 PEG20000 的用量比在此范围内,因此即使是在 100% 的转化率下,体系也不可能发生相转变,分散相始终是 PAAm 水溶液相,连续相为 PEG20000 的水溶液相。Hosoda^[4]等在研究丙烯酸钠在 PEG 水溶液聚合时,聚丙烯酸钠水溶液以球状液滴形式均匀分散在连续相中,而本实验中大部分 PAAm 液滴呈砾状形式分散在连续相中。从理论角度分析,液滴呈球状分布时液滴的表面能最低,但是本体系中分散相液滴是高浓度的 PAAm 水溶液,就液滴内部而言其粘度很大,当小液滴间发生聚并时,大部分液滴主要以砾状形式分散在连续相中。在 Ray^[10]等对 AAm 分散聚合时也发现部分颗粒以砾状形式分布。

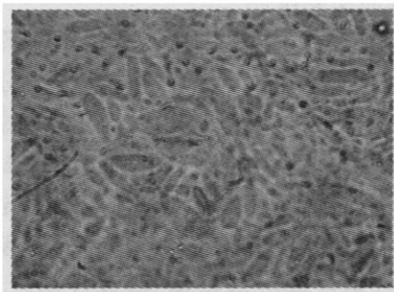


Fig. 2 Product microstructure of AAm aqueous two-phase polymerization
[AAm] = 1.42 mol/L, [PEG] = 4.77 mol/L, [APS] = 3.46×10^{-4} mol/L and $T = 65^\circ\text{C}$

4 双水相聚合体系粘度

如果聚合体系不稳定,会在聚合过程中出现 PAAm 凝胶,使体系粘度剧增,因此,粘度在一定程度上是能反映聚合过程中分相成滴、体系分散性和稳定性好坏的重要指标。

4.1 双水相聚合过程中体系粘度的变化

图 3 是聚合过程中体系粘度与转化率的关系图,初始单体浓度为 10%,随聚合反应进行体系粘度逐渐上升,转化率达到 95% 时,体系粘度约

1.7 Pa·s 左右,远小于相同固含量的水溶液聚合体系粘度(如初始单体浓度仅为 7% 的 AAm 水溶液聚合体系最终粘度高达 100 Pa·s,体系失去流动性^[11]),聚合过程中搅拌能顺利进行,聚合热也能顺利排除,聚合体系最终为均一的分散液.双水相聚合体系聚合过程粘度远低于相同固含量的水溶液聚合体系,可以从体系的微观相结构得到解

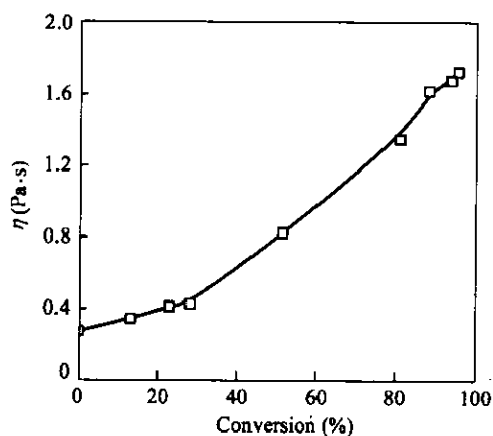


Fig. 3 Relationship between the viscosity of system and conversion of AAm aqueous two-phase polymerization

[AAm] = 1.42 mol/L, [PEG] = 4.77 mol/L, [APS] = 3.46×10^{-4} mol/L, [TEA] = 1.58×10^{-3} mol/L and $T = 55^\circ\text{C}$

4.2 影响双水相聚合体系粘度的因素

4.2.1 分散介质浓度 固定单体、引发剂浓度和聚合温度等参数,考察分散介质(PEG20000)浓度对聚合体系最终粘度的影响,结果见图 4.随着分散介质浓度的增加,聚合体系最终粘度增加,但从图 4 纯 PEG 水溶液粘度的随 PEG 浓度的变化可知,纯 PEG 水溶液浓度对聚合体系最终粘度影响不大.由图 1 相图可知,随着 PEG 浓度的增加,体系由均相变为非均相所需的 PAAm 临界分相浓度下降,因此体系中 PAAm 就更易从连续相中析出,聚合体系最终粘度变大.实验中还发现,当 PEG 浓度小于 3.5 mol/L,聚合体系无法稳定.

4.2.2 单体浓度 图 5 是聚合体系最终粘度与初始单体浓度之间的关系.体系其它聚合条件固定的情况下,单体浓度小于 1.5 mol/L 时,体系粘度随着单体浓度的增加略有增加,但是当单体浓度大于 1.5 mol/L 后,体系粘度急剧增加. Hosoda 等^[4]在研究 PEG 存在下的丙烯酸钠聚合体系时也发现了类似的现象,他们认为这是因为体系发生了相转变,体系从原来的聚丙烯酸钠 (PSA) 水溶液分散在 PEG 水溶液连续相转变为 PEG 水溶液分散在 PSA 水溶液中,但并没有提出

释,从图 2 可知,聚合反应所生成的 PAAm 由于相同的相互作用从连续相中分相出来,形成砾状液滴,均匀分散在连续相中.而体系分散相分率不大时,体系的粘度由连续相的粘度决定,本体系的连续相是粘度较小的 PEG 水溶液相,因此双水相聚合过程中体系能始终保持在较低粘度,这是双水相聚合最大的优势所在.

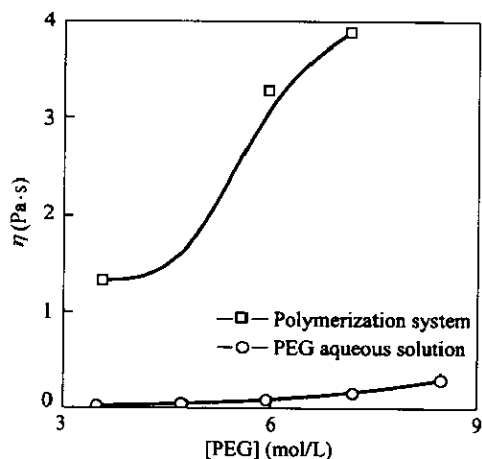


Fig. 4 Effect of PEG concentration on the final viscosity of AAm aqueous two-phase polymerization system

[AAm] = 1.42 mol/L, [APS] = 3.46×10^{-4} mol/L and $T = 65^\circ\text{C}$

有力的实验证据来支持.毕树平等^[9]运用交流示波极谱仪对 PAAm-PEG-H₂O 体系进行了研究,发现体系并没有发生相转变,PEG 水溶液仍然是连续相,PSA-PEG-H₂O 体系也得到相同的结果.因此用相转变来解释体系粘度的剧增显然不合理.

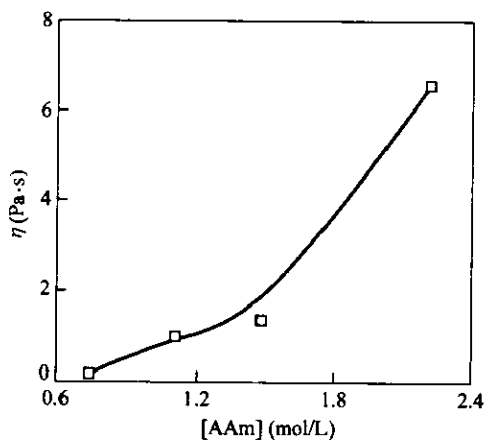


Fig. 5 Effect of monomer concentration on the final viscosity of AAm aqueous two-phase polymerization system

[PEG] = 4.77 mol/L, [APS] = 3.46×10^{-4} mol/L and $T = 65^\circ\text{C}$

在 AAm 双水相聚合中,聚合速率随着单体浓度的增加而增加,单体浓度超过一定浓度后

PAAm 的生成速率将会大于聚合物的分相成滴速率,生成的 PAAm 不能及时分散,这是造成聚合体系最终粘度增加的部分原因.随着单体浓度的增加,聚合体系中 PAAm 的含量增加,分散相需要更多的水,使得连续相 PEG 浓度升高,体系的粘度也将升高.双水相聚合是非均相聚合,体系粘度随着分散相液滴的分率增加而增加,在分散相分率较小时,粘度的变化趋势较小,但是当分散相浓度较大时,粘度和分散相浓度将成非线性关系,继续增加分散相浓度,体系粘度将会急剧增加.

4.2.3 引发剂浓度 聚合体系最终粘度与引发剂浓度之间的关系见表 1,聚合体系最终粘度随着初始引发剂浓度的增加略有增加.因为随着初始引发剂浓度的增加,聚合速率增加,形成的聚合物不能均匀分散,使体系的分散性变差,导致聚合体系最终粘度有所增加.

Table 1 Effect of initiator concentration on the final viscosity of AAm aqueous two-phase polymerization system*

η (Pa·s)	[APS] × 10 ⁴ (mol/L)		
	3.46	4.62	6.92
	1.37	2.43	3.01

* [AAm] = 1.42 mol/L, [PEG] = 4.77 mol/L and T = 65℃

4.2.4 乳化剂浓度 在乳液聚合体系中乳化剂能改变体系的液面张力,同时乳化剂还能富集在乳胶粒表面形成保护层,提高体系的稳定性.向本体系中加入少量 HLB 值为 16.7 的 Tween20(聚氧乙烯(20)失水山梨醇单月桂酸酯)后,最终产品的粘度并没有发生太大的变化;相反,加入大量乳化剂还会破坏体系的稳定性,导致体系粘度急剧增加,见表 2.

这是因为 Tween20 中亲水基团为 EO 链段,其亲水性与 PEG 相当,而在双水相聚合体系中,分散相为亲水性更强的 PAAm 水溶液液滴,因此 Tween20 溶解于连续相或形成胶束,并不会对液滴形成有效的保护;同时,乳化剂分子中包含疏水

Table 2 Effect of emulsifier concentration on the final viscosity of AAm aqueous two-phase polymerization system*

η (Pa·s)	[Tween20] (wt%)			
	0	0.05	0.5	1.96
	1.37	1.49	1.80	7.40

* [AAm] = 1.42 mol/L, [PEG] = 4.77 mol/L, [APS] = 3.46 × 10⁻⁴ mol/L and T = 65℃

基团,加入乳化剂的疏水基团使连续相与 PAAm 间的疏水性差异增加,随着乳化剂浓度增加,PAAm 从连续相析出速率增加,当加入的 Tween20 远大于临界胶束浓度后,体系的稳定性变差,体系粘度急剧增加.

4.2.5 聚合温度 图 1 的研究结果已经明确指出 PAAm-PEG-H₂O 双水相体系温度在 55℃ 时最容易发生分相,对于 AAm 双水相聚合来说,此时 PEG 水溶液连续相中 PAAm 浓度达到最低,体

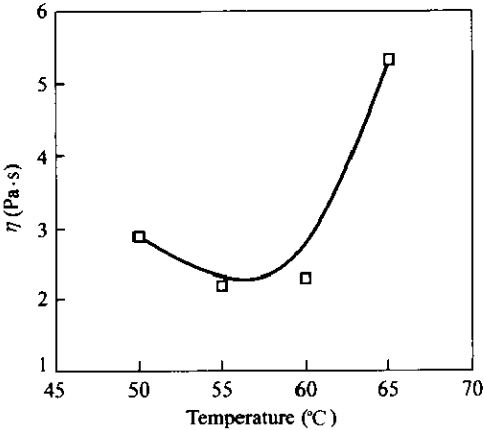


Fig. 6 Effect of polymerization temperature on the final viscosity of products of AAm aqueous two-phase polymerization

[AAm] = 1.42 mol/L, [PEG] = 4.77 mol/L, [APS] = 4.62 × 10⁻⁴ mol/L and [TEA] = 2.11 × 10⁻³ mol/L

系的粘度也应达到最小值.用过硫酸铵(APS)与三乙醇胺(TEA)形成氧化还原引发剂引发聚合,发现聚合体系粘度在 55℃ 时最低,见图 6,实验的结果与相图预测的结果基本符合.

REFERENCES

- 1 Yan Ruixuan(严瑞瑄). 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 Albertsson P Å. Nature, 1956, 177: 771 ~ 774
- 3 Mario Ossenzbach-Sauter M M, Riess G. C R Acad Sc Paris, Serie C, 1976, 283: 269 ~ 272
- 4 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
- 5 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
- 6 Albertsson P Å. Partition of Cell Particles and Macromolecules(细胞颗粒和大分子的分配). Translated by Zhu Ziqiang(朱自强), Yu Shigui(郁士贵), Mei Lehe(梅乐和). Hangzhou(杭州): Zhejiang Univ. Press(浙江大学出版社). 1998. 22 ~ 24
- 7 Shan Guorong(单国荣), Cao Zhihai(曹志海), Huang Zhiming(黄志明), Weng Zhixue(翁志学). Acta Polymeric Sinica(高分子学报), 2003, (6): 784 ~ 788
- 8 Flory P J. Principles of Polymer Chemistry. NY: Cornell University Press, 1953. 507 ~ 511
- 9 Bi Shuping(毕树平), Hu Yongdong(胡涌东). Polymer Materials Science & Engineering(高分子材料科学与工程), 1990, 6(2): 83 ~ 84
- 10 Ray B, Mandal B M. Langmuir, 1997, 13: 2191 ~ 2196
- 11 Lin Baoping(林保平), Gu Xuyuan(顾叙元), Wang Guoli(王国力), Yang Li(杨力). Modern Chemical Industry(现代化工), 1996, (1): 29 ~ 31

STABILITY OF AQUEOUS TWO-PHASE POLYMERIZATION FOR ACRYLAMIDE

SHAN Guorong, CAO Zhihai, HUANG Zhiming, WENG Zhixue

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, Polymer Reaction Engineering Division Department of Chemical and Biochemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract Aqueous two-phase polymerization is that the water-soluble monomers are dissolved in the aqueous solution of another water-soluble polymer and polymerize to form an immiscible aqueous two-phase system of polymer solutions. The advantages of the aqueous two-phase polymerization are the lower viscosity and higher monomer concentration of the polymerization system, and such method overcomes the problems of agitation and heat release in homogenous aqueous polymerization. The phase diagram of the PAAm-PEG-H₂O aqueous two-phase system was measured by turbidimetry titration. The phase separation was found to occur more easily when the temperature was about 55 °C. The micrograph of the product prepared by the aqueous two-phase polymerization showed that the poly-(acrylamide)(PAAm) rich aqueous solution dispersed in the continuous poly(ethylene glycol)(PEG) rich aqueous solution phase as a droplet phase. As the polymerization proceeded, the viscosity of the system increased gradually, the final viscosity of the aqueous two-phase polymerization system was about 1.7 Pa·s, and far lower than that of homogeneous aqueous polymerization system. The viscosity variation with the concentrations of acrylamide, initiator, PEG and emulsifier were investigated. The viscosity of the aqueous two-phase polymerization system increased with increasing of PEG concentration. When the monomer concentration exceeded 1.5 mol/L, the viscosity of the aqueous two-phase polymerization system increased sharply. The initiator concentration showed a little effects on the viscosity of the aqueous two-phase polymerization system. When high emulsifier concentration was used, the viscosity of the aqueous two-phase polymerization system increased sharply. As the polymerization temperature rose, the viscosity of the aqueous two-phase polymerization system decreased at first then increased, it coincided with the results of the phase diagram.

Key words Aqueous two-phase polymerization, Acrylamide, Phase diagram, Viscosity