

硫酸铵水溶液中丙烯酰胺与正离子单体的分散共聚研究*

陈冬年^{1,2} 刘晓光^{1,2} 岳玉梅^{1,2} 张文德¹ 王丕新^{1**}

(¹中国科学院长春应用化学研究所 高分子工程实验室 长春 130022) (²中国科学院研究生院 北京 100049)

摘要 以硫酸铵(AS)水溶液为介质,进行丙烯酰胺(AM)与正离子单体甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)分散共聚,制备出水溶性聚合物分散体.研究了盐浓度、分散稳定剂浓度及其分子量、单体浓度等对反应体系及分散体粒径的影响.结果表明,随着分散稳定剂的用量从6%增加到14%,分散体的平均粒径先下降,后又随之上升.分散稳定剂分子量越大,所得分散体的平均粒径越小.硫酸铵和单体的浓度对平均粒径和粒子形态等影响显著,只有在较小的范围内才能制备出粒径较均一的正离子型水溶性聚合物分散体;硫酸铵浓度越大,生成聚合物分子量越低.

关键词 分散聚合,亲水性单体,正离子型单体-丙烯酰胺共聚物,水介质

分散聚合是一种特殊类型的沉淀聚合,是较新的聚合实施方法之一.一般认为在聚合反应开始之前,单体、分散稳定剂、引发剂等溶解在分散介质中,整个反应体系呈均相.随着反应的进行,到达临界链长的聚合物会从介质中沉淀出来,聚集成小颗粒,借助于分散稳定剂的稳定作用(防止粒子间粘接)悬浮于介质中,形成稳定的聚合物乳液^[1].目前对分散聚合的报道大多为苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯等疏水性单体在有机介质中进行反应^[2-4],也有用亲水性单体(如丙烯酰胺)在醇水反应介质中进行分散聚合的研究^[5-8],而盐水介质中丙烯酰胺的分散聚合报道较少,Song等报道了在硫酸铵水溶液中进行丙烯酰胺分散聚合^[9,10].

丙烯酰胺均聚物及其与正离子单体的共聚物是一类非常重要的水溶性高分子化合物,具有许多优异的性能,被广泛应用于环保、石油化工、造纸、食品卫生等许多行业^[11].本文将丙烯酰胺与正离子单体甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)在硫酸铵水溶液中进行分散共聚,考察了分散稳定剂分子量、分散稳定剂用量、无机盐硫酸铵的浓度、单体浓度等因素对分散聚合的影响.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

丙烯酰胺(AM),分析纯,北京益利精细化学品有限公司;硫酸铵(AS),分析纯,北京化工厂;

水溶性偶氮类引发剂2,2'-偶氮二[2-(2-咪唑啉-2-代)丙烷]二氯化物(VA-044),日本和光纯药公司;甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC,80%水溶液),日本三洋化工公司;分散稳定剂聚丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(PDAC)为本实验室自制,在25℃恒温水浴中以1.00 mol/L的氯化钠水溶液为溶剂,用乌氏粘度计测PDAC特性粘数,根据文献^[12]报道关系式

$$[\eta] = 0.23 \times 10^{-4} M_w^{0.82}$$

计算其分子量.实验中使用的水均为去离子水.

样品的粒子形态、粒径和粒径分布分别在珠海欧美克仪器公司生产LS-POP(III)型激光粒度分布仪和南京江南光电公司产XS-212型上光学显微镜完成;分散体产品表观粘度在上海精科天平公司产NDJ-4型旋转粘度计上测试完成.

1.2 分散体的制备和表征

反应在装有机械搅拌、氮气导入管、冷凝回流管的可拆式四口圆底烧瓶中进行,按一定比例向四口瓶中加入丙烯酰胺、正离子单体溶液、硫酸铵、分散稳定剂PDAC和去离子水,放置于恒温水浴中,搅拌溶解(300 r/min),通氮除氧,升温至反应温度(定为35℃).0.5 h后加入引发剂开始反应,24 h后停止搅拌,取出制备的分散体乳液.典型的投料配方为,总单体浓度15 wt%,AM和DMC摩尔配比90/10,AS浓度26.4 wt%,分散稳定剂PDAC($M_w = 5.5 \times 10^5$)浓度12 wt%,引发剂VA-044浓度0.015 wt%.改变上述各种反应物的投料

* 2005-08-26 收稿,2005-11-21 修稿;国家自然科学基金(基金号 20476102)和科技部 863 项目(项目号 2003AA322060)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: pxwang@ciac.jl.cn

比,即可制备一系列的最终产物。

取少量乳液滴于载玻片上,用光学显微镜观测粒子的形态.将少量乳液滴入浓度 32% 的硫酸铵溶液中,超声振荡 20 min 后,用激光粒度分布仪检测粒径及其分布.将一定量的乳液加入水中溶解,再加入大量的乙醇沉淀,丙酮洗涤,操作进行 3 次以除去体系中的硫酸铵,所得聚合物真空干燥至恒重.干燥后的样品以 1.00 mol/L 的 NaCl 水溶液为介质,在 25℃ 下用乌氏粘度计测其特性粘度。

2 结果与讨论

2.1 硫酸铵浓度对分散聚合的影响

分散聚合中反应介质选择很重要,一般要求分散介质能够溶解单体、引发剂和分散稳定剂,但不能溶解生成的聚合物,因此在引发聚合前反应体系呈均相,随着反应的进行生成的聚合物在到达临界链长后从介质中沉淀出来^[1].聚丙烯酰胺很容易溶解在水中,故纯水不适合作丙烯酸酰胺分散聚合的介质.醇类、无机盐和一些聚合物都可以诱导聚合物水溶液发生相分离,使水溶性聚合物从水中沉淀出来^[13].本文以高浓度的硫酸铵水溶液作为反应介质进行丙烯酸酰胺和 DMC 分散共聚合。

硫酸铵的浓度对分散聚合影响显著.从图 1 可以看出 AS 浓度较低时粒子大小不均但粒子边缘光滑(图 1a),AS 浓度较高时粒子边缘极不光滑(图 1d),只有 AS 浓度适中才能得到形态较圆、边缘光滑、大小较均一的粒子(图 1b,c).表 1 所示的数据可见,随着 AS 浓度从 25.9% 提高到 26.9%,平均粒径有上升的趋势(图 1d 对应样品的表现粘度过大,粒径测试值可能偏大,因为粒子粘接会造成测量误差),但是所得聚合物的分子量却显著下降.该结果与文献[10]报道的有所不同。

Table 1 Effect of AS concentration on dispersion polymerization

AS concentration (wt%)	Product viscosity (mPaS)	PD ^a (μm)	Polymer [η] (dL/g)
25.9	335	7.13	7.34
26.4	1800	7.63	6.93
26.9	1350	7.66	6.05
27.7	15000	10.97	4.14

^a Average particle diameter;

Monomer content: 15 wt%, AM/DMC: 90/10, VA-044: 0.015 wt%, temperature: 35℃, PDAC ($M_w = 5.5 \times 10^5$) 12 wt%

体系中高浓度的硫酸铵一方面通过盐析作用使生成的聚合物从反应介质中沉淀出来,另一方

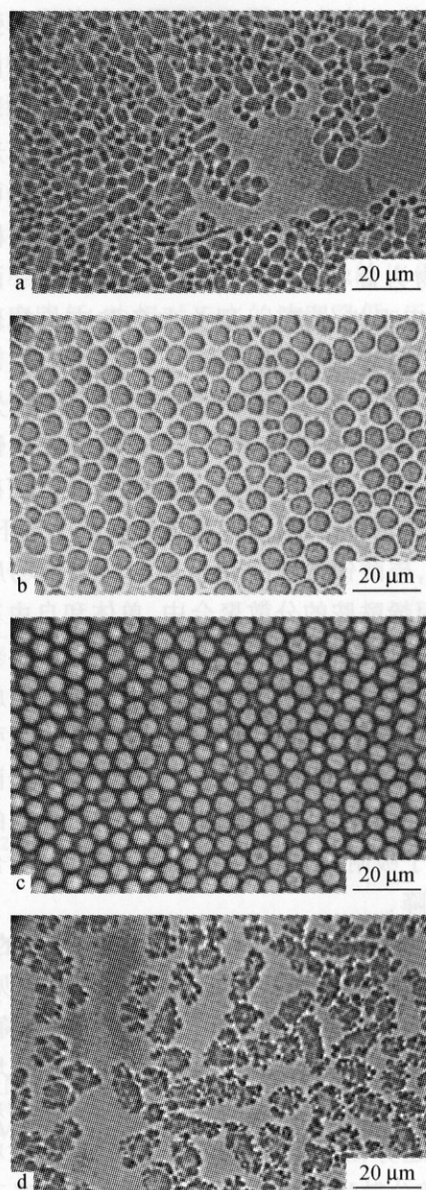


Fig. 1 Optical micrographs of copolymer particles of AM and DMC prepared by dispersion polymerization

Monomer: 15 wt%, AM/DMC: 90/10, VA-044: 0.015 wt%; Temperature: 35℃, PDAC ($M_w = 5.5 \times 10^5$): 12 wt%; AS: a) 25.9 wt%; b) 26.4 wt%; c) 26.9 wt%; d) 27.7 wt%

面也使分散稳定剂分子链的伸展受到抑制,变得紧缩起来. AS 浓度较低时,盐析效应相对较弱,从反应介质中析出低聚物的临界链长变长,成核期变长,所以形成大小不均的粒子; AS 浓度较低有利于分散稳定剂链扩张,分散稳定效率相应较高,从而降低了初级粒子间的聚集,所以最终形成粒子的平均粒径较小. AS 浓度适中,盐析效应和分散剂分散稳定效率匹配较好,形成大小比较均匀、形态比较圆、边缘较光滑的粒子. AS 浓度较高时,盐析效应更强,可能使临界链长变短,形成更多更

细的初级粒子,但是同时分散稳定剂链扩张程度降低,分散稳定效率随之降低,初级粒子间的聚集严重,最终得到边缘不光滑的粒子,且平均粒径较大,如图 1(d)所示,形状不规则且边缘不光滑的粒子正是聚集的结果.更高浓度的硫酸铵可能使稳定剂稳定效应极大降低,粒子间的粘结极为严重,产物为膏状,其表观粘度极大,静置一两天后就出现宏观相分离,一层为白色胶冻状的聚合物块,一层为澄清的盐溶液.

硫酸铵的浓度对于生成的聚合物的分子量(特性粘数表示)也有较大影响.随着硫酸铵浓度的提高,分子量下降明显.这是因为一方面硫酸铵可能有链转移作用,浓度高会导致分子量下降;另一方面,硫酸铵浓度变化可能会对聚合场所影响.在丙烯酰胺的分散聚合中,单体和自由基通过溶剂通道进入粒子相进行固相聚合,从而获得较高的分子量^[5,6].随着硫酸铵浓度提高,生成的聚合物初级粒子变得更加紧缩,所以单体和引发剂进入粒子相进行固相聚合的可能性降低,而更可能在溶液中进行溶液聚合,形成低分子量的聚合物被粒子吸附.这两方面原因都使所得聚合物分子量下降.

2.2 分散稳定剂浓度对产品粒径和分子量的影响

分散稳定剂浓度对分散聚合的影响见图 2.随着分散稳定剂浓度提高,平均粒径先下降,在分散稳定剂用量为 10 wt% (相对单体)时平均粒径最小,之后随着其浓度的进一步提高,平均粒径呈增大的趋势;所得聚合物的分子量(以特性粘数表示)则随分散稳定剂浓度的提高呈现先略有增大

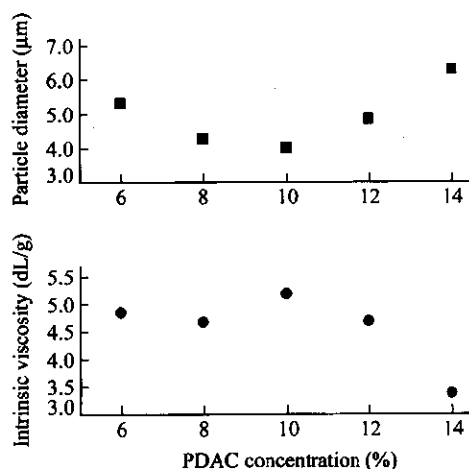


Fig. 2 Effect of stabilizer concentration on dispersion polymerization

Monomer: 15 wt%, AM/DMC: 90/10, AS: 26.4 wt%, VA-044: 0.015%; Temperature: 35 °C; PDAC: $M_w = 6.8 \times 10^5$

后减小的规律.一般在分散聚合反应中^[1],平均粒径随分散稳定剂浓度提高而单调减小是较普遍的结果,我们的实验结果与文献报道有所不同,存在粒径先变小后变大的现象.

分散稳定剂的浓度提高会导致两方面的结果.一方面,随分散稳定剂浓度增加,分散稳定剂可以覆盖的面积增加,所以最终得到的分散体产品平均粒径应随之降低.在总重量相等的条件下,粒径较小的体系中聚合物微球的总表面积要比大粒径体系中更大.具有相对较大表面积的粒子吸附单体和链自由基进行固相聚合的能力更强,产生的凝胶效应会更大,因而可以得到较大分子量的聚合物^[5,6].另一方面,在本实验中硫酸铵的浓度是其占反应体系总质量的百分比并保持不变,所以随着分散稳定剂浓度增加,总重保持不变,则加入水的重量减少,所以硫酸铵相对于水的量就变大了.而硫酸铵浓度变化对分散聚合影响很大,如 2.1 节所述随 AS 浓度提高,平均粒径变大、分子量降低.这两方面的因素对分散聚合的影响正好相反.在分散剂用量较低(低于 10 wt%)时,第一方面的效应起着主要作用.而在分散稳定剂用量较高时(高于 10 wt%),第二方面的效应起主要作用.所以出现图 2 所示的结果,分散稳定剂浓度低于 12 wt% 时所得聚合物分子量变化趋势不明显,浓度进一步提高聚合物分子量逐渐降低.

2.3 分散稳定剂分子量对粒径的影响

从表 2 可以看出,在分散稳定剂浓度一定的情况下,随着其平均分子量提高所制得的胶粒平均粒径变小.短链的分散稳定剂不能有效地稳定生成的粒子,因为它们不能产生较高的表面覆盖率以削弱搭桥效应,而长链的分散稳定剂则能更好地保护生成的粒子,防止过多的聚集.平均分子量较小的分散稳定剂中,含有效的(即长链)分散剂较少,而平均分子量较大的分散稳定剂含有效分散剂较多.所以在同样分散稳定剂浓度的情况下平均分子量较大的分散稳定剂可以有效稳定更大的表面,制得的胶粒平均粒径更小.

Table 2 Effect of stabilizer molecular weight on particle size

M_w^a	PD ^b (μm)	Size range (μm)
4.4×10^5	7.75	3 ~ 17
6.1×10^5	4.35	1.7 ~ 9
9.5×10^5	2.47	0.7 ~ 7

^a Molecular weight of the stabilizer; ^b Average particle diameter; Monomer: 10 wt%, AM/DMC: 96/4, AS: 27 wt%, PDAC: 15 wt%, VA-044: 0.015%; Temperature: 35 °C

2.4 单体浓度的对粒径的影响

如表 3 所示,单体浓度低时形成的粒子粒径分布较宽(图未列出,与图 1a 相似);浓度高则颗

Table 3 Effect of monomer concentration on particle size

Monomer concentration (wt%)	Product viscosity (mPaS)	PD (μm)	Size range (μm)
12.5	720	8.23	2.5 ~ 17
15	1800	7.63	4 ~ 11
17.5	3.8×10^4	—	Aggregation

AM/DMC; 90/10, AS; 26.4 wt%, VA-044; 0.015 wt%; Temperature: 35°C, PDAC ($M_w = 5.5 \times 10^5$); 12 wt%

粒之间的聚并较为严重(与图 1d 相似),其产品表面粘度极大,在放置一段时间后产品凝成一大团白色胶冻状,并渗出透明的盐水溶液;只有浓度比较合适才可以制备成分散较好粒子形态较圆的分散体产品(图 1b).可以看出单体浓度与盐用量对产品粒径的影响规律相似.

实验中盐的用量保持占总质量的比例不变,单体浓度降低,盐相对于水的浓度降低,反之单体浓度增加,水量减少,盐的相对浓度提高.所以单体浓度低时的结果与盐用量较少时的结果相似,单体浓度高时结果与盐用量大时相似.

REFERENCES

- 1 Barrett K E J. Dispersion Polymerization in Organic Media. London: Wiley-Interscience, 1975. 1 ~ 314
- 2 Paine A J, Luymes W, McNulty J. Macromolecules, 1990, 23: 3104 ~ 3109
- 3 Shen S, Sudol E D, El-Aasser M S. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1994, 32: 1087 ~ 1100
- 4 Song J, Tronc F, Winnik M A. J Am Chem Soc, 2004, 126: 6562 ~ 6563
- 5 Ray B, Mandal B M. Langmuir, 1997, 13: 2191 ~ 2196
- 6 Mandal B M, Ray B. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1999, 37: 493 ~ 499
- 7 Wang Wei(汪威), Liu Lianying(刘莲英), Huang Zhenhua(黄振华), Yang Wantai(杨万泰). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2005, (3): 320 ~ 326
- 8 Ye Q, He W D, Ge X W, Jia H T, Liu H R, Zhang Z C. J Appl Polym Sci, 2002, 86: 2567 ~ 2573
- 9 Cho M S, Yoon K J, Song B K. J Appl Polym Sci, 2002, 83: 1397 ~ 1405
- 10 Song B K, Cho M S, Yoon K J, Lee D C. J Appl Polym Sci, 2003, 87: 1101 ~ 1108
- 11 Yan Ruixuan(严瑞琮). Water Soluble Polymers(水溶性高分子). Beijing(北京): Chemical Industrial Press(化学工业出版社), 1998. 84 ~ 178
- 12 Mabire F, Audebert R, Quivoron C. Polymer, 1984, 25: 1317 ~ 1322
- 13 Hino T, Prausnitz J M. J Appl Polym Sci, 1998, 68: 2007 ~ 2017

DISPERSION COPOLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE AND CATIONIC MONOMER IN AQUEOUS SOLUTION OF AMMONIUM SULFATE

CHEN Dongnian^{1,2}, LIU Xiaoguang^{1,2}, YUE Yumei^{1,2}, ZHANG Wende¹, WANG Pixin¹

(¹ Laboratory of Agricultural Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Changchun 130022)

(² Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract Dispersion copolymerization of acrylamide (AM) and *N,N*-dimethylaminoethyl methacrylate methyl chloride quaternary salt (DMC) has been carried out in aqueous solution of ammonium sulfate in the presence of poly(acryloylxethyltrimethyl ammonium chloride) (PDAC) as polymeric stabilizer using 2, 2'-azobis[2-(2-inidazolin-2-yl)propane]-dihydro chloride (VA-044) as the initiator. The results showed that varying the stabilizer concentration in a range from 6 wt% to 14 wt%, a minimum of average particle size was obtained at the stabilizer concentration of 10 wt%. When fixing stabilizer concentration as a constant, the average particle size decreased with increasing the average molecular weight of stabilizer. Ammonium sulfate has great effect on the dispersion polymerization, and only in a narrow range of concentrations of the inorganic salt and the monomer, particles with smooth edge (good morphology) can be obtained. The molecular weight of the polymer obtained decreases with increasing the ammonium sulfate concentration.

Key words Dispersion polymerization, Hydrophilic monomer, Copolymer of cationic monomer and acrylamide, Aqueous media