

反相乳液共聚合制备两性丙烯酸酰胺共聚物的研究*

彭晓宏** 彭晓春 蒋永华

(华南理工大学材料科学与工程学院 广州 510640)

摘 要 采用 Span80-Tween80 复合乳化剂和 AIBA 引发剂, 进行丙烯酸钠(NaAA)/丙烯酰胺(AM)/丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵(DAC)反相乳液共聚合. 研究了聚合温度、引发剂用量、单体浓度、共聚单体中 DAC 和 AM 含量、乳化剂用量及其 HLB 值、水/油比和水相 pH 值等聚合反应工艺条件或参数对聚合反应单体转化率和聚合物特性粘度的影响, 聚合物特性粘度随引发剂用量和单体浓度的增大而增大的实验结果证实了该两性丙烯酸酰胺共聚物反相乳液制备过程中凝胶效应的存在. 傅立叶红外光谱组成分析表明了两性丙烯酸酰胺共聚物的成功合成, 扫描电镜观测乳胶粒粒径范围在 0.6~8.0 μm .

关键词 反相乳液共聚合, 两性丙烯酸酰胺共聚物, 凝胶效应

工业上常常采用油包水即反相乳液聚合方法以克服丙烯酸酰胺(AM)及其衍生物单体聚合反应过程中的放热, 提高其分子量从而使产物性能更加有效. 如此制备的聚丙烯酰胺类聚合物可广泛应用于石油钻采、水处理、造纸以及其它的固液分离体系^[1,2].

两性丙烯酸酰胺共聚物是一类多功能的水溶性聚合物, 其分子中带有正离子基团和负离子基团, 正离子基团可以捕捉带负电荷的有机胶体颗粒, 负离子基团则可以促进无机悬浮物的沉降. 两性丙烯酸酰胺共聚物因其结构的特点而比较适宜于处理其它絮凝剂难以处理的场合, 并可在大范围的 pH 值内使用. 有关两性丙烯酸酰胺共聚物水溶液聚合法制备的研究已有较多的文献报道^[3~5], 而采用反相乳液共聚合制备两性丙烯酸酰胺共聚物的研究则报道甚少.

本文采用反相乳液聚合法研究了两性丙烯酸酰胺共聚物乳液的制备, 探讨了聚合温度、引发剂用量、单体浓度、共聚单体中丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵和 AM 含量、乳化剂用量及其亲水-亲油平衡(HLB)值、水/油比和水相 pH 值等聚合反应工艺条件或参数对共聚合反应单体转化率及聚合物特性粘度的影响. 并用傅立叶红外、扫描电镜等对两性丙烯酸酰胺共聚物及其乳液进行了表征.

1 实验部分

1.1 主要原料及试剂

AM, 工业聚合级, 使用前经丙酮重结晶; 丙烯酸(AA), 工业聚合级, 使用前经活性炭纯化; 丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵(DAC), 进口试剂; 偶氮二异丁基脒盐酸盐(AIBA), 试剂级; 氢氧化钠, 分析纯; 复合乳化剂为 Span80 和 Tween80, 均为化学纯; 0# 柴油, 沸程为 180~300℃.

1.2 两性丙烯酸酰胺共聚物乳液的制备

AA 经氢氧化钠溶液中和得丙烯酸钠(NaAA), 再加入 AM、DAC 和 AIBA 制得水相溶液. 在 1 L 的聚合釜中, 加入 0# 柴油、Span80、Tween80, 搅拌使其混合均匀, 加入水相溶液, 高速搅拌乳化 20 min 后通氮除氧 15 min. 将体系升温至反应温度, 慢搅拌保温聚合 8 h 后, 停止加热, 冷却, 过滤便可得两性丙烯酸酰胺共聚物乳液.

1.3 单体摩尔转化率的测定

在反应开始前和结束反应时取乳液样, 用溴化法^[6]测定反应前后残余双键含量, 计算单体摩尔转化率. 计算式如下:

$$\text{残余单体含量} \% = \frac{(V_0 - V_s) \times W_c}{(V_0 - V_e) \times W_s} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{转化率} = 1 - \text{残余单体含量} \% \quad (2)$$

式中, V_0 为空白样所需 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的体积(mL); V_e 、 V_s 分别为反应前后的取样样品所需

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的体积 (mL); W_c 、 W_s 为反应前后取样品重量 (g)。

1.4 特性粘度的测定

聚合后的乳液在搅拌下倒入过量的丙酮中沉淀,样品在真空烘箱中于 45°C 下干燥至恒重,使用 1.0 mol/L 的标准氯化钠溶液将聚合物样品配成 0.02% 的母液,用乌氏粘度计采用稀释法在 $(30 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ 下测定不同浓度的聚合物溶液的流出时间,然后联用 Huggins 方程和 Kramer 方程作图求出其特性粘度。

1.5 水相 pH 值的测定

丙烯酸用氢氧化钠溶液中和后的水相 pH 值采用 PHS-2 型酸度计测定。

1.6 两性丙烯酸胺共聚物的组成分析

聚合后的乳液在搅拌下倒入过量的丙酮中沉淀,样品在索氏管中用丙酮抽提 24 h,抽真空干燥至恒重, KBr 压片后,用 Nicolet MAGNA-IR 760 型傅立叶红外光谱仪 (FTIR) 测定。

1.7 乳液粒径的观测^[7]

将乳液用 $0^\#$ 柴油稀释 20 倍左右,取一滴滴在洗净的盖玻片上,自然凉干后做扫描电镜 (SEM),观测粒子的大小。

2 结果与讨论

2.1 聚合温度的影响

图 1 表示了聚合温度与单体转化率和聚合物特性粘度之间的关系。从图中可见,聚合反应的单体转化率随反应温度的增大而增大。这类似于溶液聚合,随反应温度的上升,初级自由基生成速度增大,使水相中自由基浓度增大,结果导致聚合反应速度加快,单体的转化率提高。

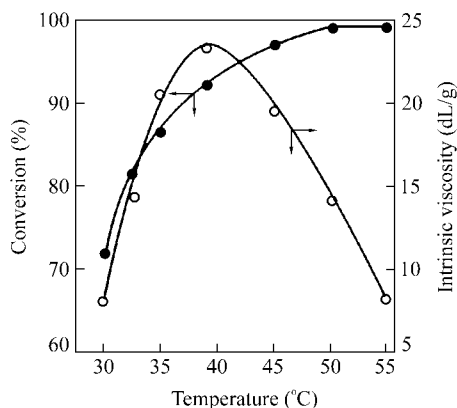


Fig. 1 The effect of temperature on polymerization

Conditions: DAC/NaAA/AM = 8/70/22 (molar percentage); monomer, 40 wt%; AIBA, 0.364 mmol/L ; emulsifier, 3.74 wt%; HLB, 6.0; $V_0/V_w = 0.45$; pH = 7.5

从图 1 还可看到,随着聚合温度上升,聚合物特性粘度先升高,在 40°C 附近出现最大值,然后随着聚合温度的进一步升高,特性粘度下降。这是因为采用链转移常数近似为零的偶氮二异腈类引发剂进行反相乳液聚合时,在较低温度下,自由基生成速度慢,因而聚合较慢;在较高温度下,链终止速率常数比链增长速率常数增大更快,聚合物特性粘度反而下降。以上研究表明,聚合反应温度应控制在 $37 \sim 42^\circ\text{C}$ 较为合适。

2.2 引发剂用量的影响

图 2 表示了水相引发剂用量对聚合反应单体转化率和聚合物特性粘度的影响。从图中可见,随引发剂用量的增大单体转化率呈 S-型递增。曲线的直线部分延伸到较高的单体转化率水平 (大约在 $50\% \sim 60\%$),这归因于凝胶效应的影响,在通常情况下大约在 $10\% \sim 40\%$ 单体转化率下,随单体浓度的降低,聚合反应速率随转化率的升高而下降。然而,在本体系中这种聚合速率的降低因凝胶效应的增速所补偿直到很高的转化率水平才出现^[8]。

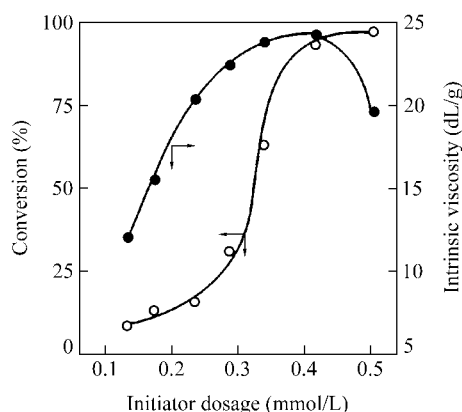


Fig. 2 The effect of initiator dosage on polymerization

Conditions: DAC/NaAA/AM = 8/70/22 (molar percentage); monomer, 40 wt%; emulsifier, 3.74 wt%; HLB, 6.0; $V_0/V_w = 0.45$; pH = 7.5; $T = 40^\circ\text{C}$

当引发剂浓度逐渐增大时,单体转化率逐渐增大,延缓双分子终止的凝胶效应更为显著,结果聚合物特性粘度逐渐增大;当引发剂用量过多时,活性自由基进入乳胶粒的几率变大,自由基终止速率增加,聚合物特性粘度降低。

研究表明,聚合体系水相引发剂浓度在 $0.35 \sim 0.45\text{ mmol/L}$ 之间时,单体转化率和聚合物特性粘度均较高。

2.3 单体浓度的影响

水相单体浓度对聚合反应单体转化率的影响

如图 3 所示,从图中可见,单体转化率随单体浓度的增大而增大,其变化规律近似于溶液聚合的线性关系.

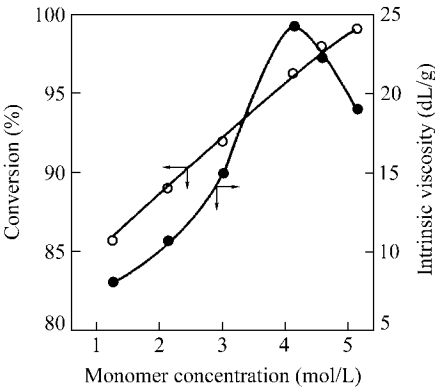


Fig. 3 The effect of monomer concentration on polymerization
Conditions : DAC/NaAA/AM = 8/70/22 (molar percentage) ; AIBA, 0.364 mmol/L ; emulsifier, 3.74 wt% ; HLB, 6.0 ; $V_0/V_w = 0.45$; pH = 7.5 ; $T = 40^{\circ}\text{C}$

图 3 还表示了共聚物特性粘度与单体浓度的关系,随单体浓度的增大聚合物特性粘度逐渐增大.这是因为以丙烯酸钠单体为主体的反相乳液聚合体系,聚合物分子量与单体浓度成正比^[7].然而,随着单体浓度的进一步增大,聚合热释放量增大,且凝胶作用增强,从而导致聚合反应速率的增大以及体系温度的上升.在更高的单体浓度下体系的温升更快,链终止反应比链增长反应更快,结果出现共聚物特性粘度不增反降的拖尾现象.

共聚单体中正离子单体 DAC 含量和 AM 含量对单体转化率和共聚物特性粘度的影响见图 4,随 DAC 含量的增大和 AM 含量的减少单体转化率略有降低,但共聚物特性粘度则呈明显下降趋势.这归因于 DAC 的空间位阻效应所导致的单体活性降低,以及 AM 助乳化作用减弱、反相乳液聚合的稳定性降低、乳胶粒数减少、自由基在乳胶粒中寿命缩短所致.

2.4 乳化剂用量的影响

油相乳化剂用量对单体转化率和聚合物特性粘度的影响如图 5 所示,乳化剂用量越大,乳胶粒表面张力的降低有利于形成更小的胶粒和更快的聚合速率,从而导致转化率的增大.与此同时,胶粒粒数越多,自由基在乳胶粒中的平均寿命就越长,聚合物的特性粘度也越高.但当乳化剂用量过大时,自由基向乳化剂的链转移反应增强,从而导致聚合物的特性粘度降低.研究表明,适宜的乳化剂用量为 3 wt% ~ 4 wt% .

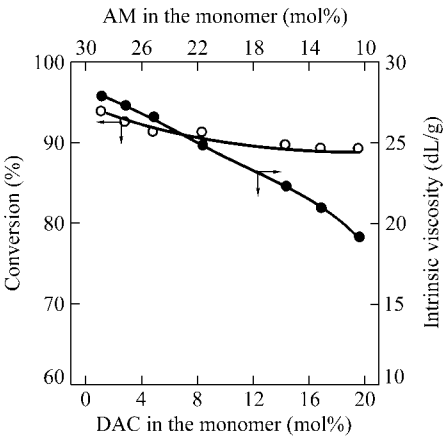


Fig. 4 The effect of DAC and AM composition on polymerization
Conditions : monomer, 40 wt% ; NaAA, 70 mol% ; AIBA, 0.364 mmol/L ; emulsifier, 3.74 wt% ; HLB, 6.0 ; $V_0/V_w = 0.45$; pH = 7.5 ; $T = 43^{\circ}\text{C}$

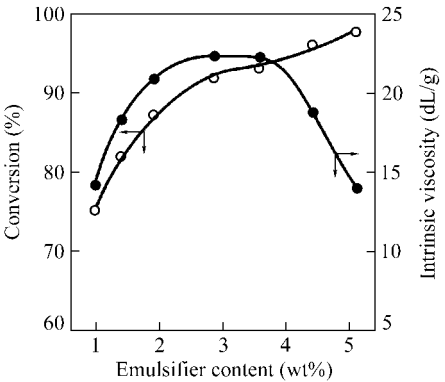


Fig. 5 The effect of emulsifier content on polymerization
Conditions : DAC/NaAA/AM = 8/70/22 (molar percentage) ; monomer, 40 wt% ; AIBA, 0.364 mmol/L ; HLB, 6.0 ; $V_0/V_w = 0.45$; pH = 7.5 ; $T = 40^{\circ}\text{C}$

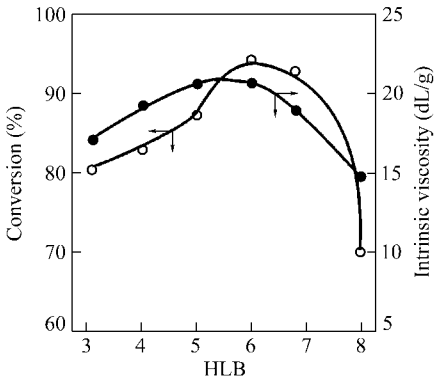


Fig. 6 The effect of emulsifier HLB value on polymerization
Conditions : DAC/NaAA/AM = 8/70/22 (molar percentage) ; monomer, 40 wt% ; AIBA, 0.364 mmol/L ; emulsifier, 3.74 wt% ; $V_0/V_w = 0.45$; pH = 7.5 ; $T = 40^{\circ}\text{C}$

图 6 为 Span80-Tween80 复合乳化剂的 HLB 值

对聚合反应的影响,从图中可见,当 $HLB < 5.5$ 时,随 HLB 值的增大单体转化率提高、聚合物特性粘度略有增大,这是因为乳液的稳定性增大所致;当 $HLB > 6.0$ 时,随 HLB 值的增大,单体转化率和聚合物特性粘度均急剧降低,这是因为在反相乳液聚合体系中,乳化剂对分散粒子的稳定作用主要依靠降低油水界面的张力,因此乳化体系亲水性越强乳液稳定性就越差。当乳化体系的 HLB 值在 $5.5 \sim 6.0$ 之间时,反应体系稳定,单体转化率和聚合物特性粘度相对较高。

2.5 水相重量分数(ϕ_w)的影响

图 7 表示了水/油比对聚合反应的影响,图中单体转化率和聚合物特性粘度均随水相重量分数 ϕ_w 增大而增大,这是因为水相重量分数的增大相应也增大了体系的单体浓度,而单体浓度的增大则有利于聚合反应速度和聚合物特性粘度的提高。

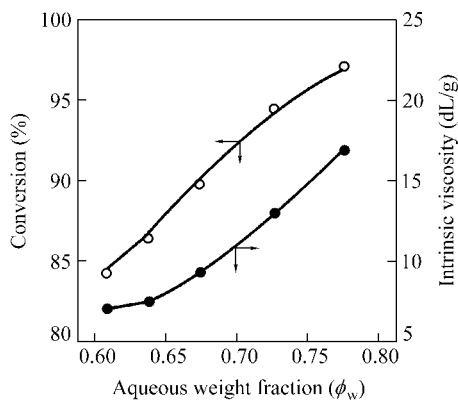


Fig. 7 The effect of oil/water ratio on polymerization

Conditions: DAC/NaAA/AM = 8/70/22 (molar percentage); monomer, 40 wt%; AIBA, 0.364 mmol/L; emulsifier, 3.74 wt%; HLB, 6.0; pH = 7.5; $T = 44^\circ\text{C}$

2.6 水相 pH 值的影响

单体 AA 在聚合前,加入氢氧化钠溶液中和,转变为丙烯酸钠后再与 AM、DAC 共聚生成两性丙烯酸酰胺共聚物。控制氢氧化钠的加入量,可控制聚合液的 pH 值。

图 8 为水相 pH 值对聚合反应的影响,从图中可见,随水相 pH 值的增大,单体转化率和聚合物特性粘度均急剧增大,这是因为乳液的稳定性随 pH 值增大明显增加^[9];当 $pH > 8$ 时,随 pH 值增大,体系稳定性变化不明显,单体转化率变化不大,而聚合物特性粘度降低较大,原因是聚合产物中含有溶解性较差的难溶凝胶。因此,水相 pH 值应控制在 $7.0 \sim 8.0$ 之间为宜。

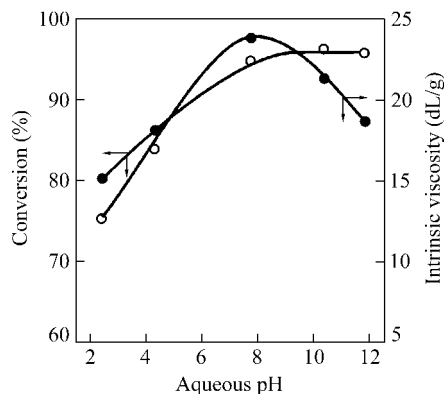


Fig. 8 The effect of aqueous pH value on polymerization

Conditions: DAC/NaAA/AM = 8/70/22 (molar percentage); monomer, 40 wt%; AIBA, 0.364 mmol/L; emulsifier, 3.74 wt%; HLB, 6.0; $V_0/V_w = 0.45$; $T = 37^\circ\text{C}$

2.7 FTIR 光谱和 SEM 观测

图 9 为两性丙烯酸酰胺共聚物样品的 FTIR 谱图,在 3190 cm^{-1} 处宽峰和 1677 cm^{-1} 处尖峰为酰胺基团的特征吸收峰, 1326 cm^{-1} 和 1561 cm^{-1} 处尖峰为羧酸盐的特征吸收峰, 1457 cm^{-1} 处吸收峰为季

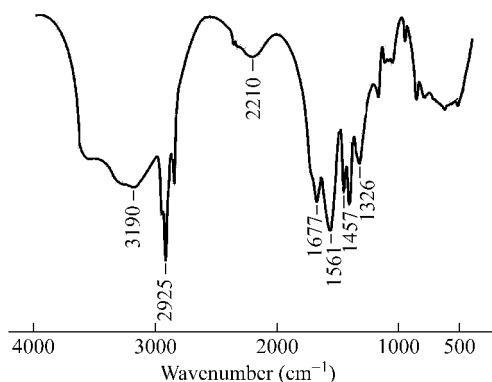


Fig. 9 FTIR spectrum of amphoteric polyacrylamide

Conditions: DAC/NaAA/AM = 8/70/22 (molar percentage); monomer, 40 wt%; AIBA, 0.364 mmol/L; emulsifier, 3.74 wt%; HLB, 6.0; $V_0/V_w = 0.45$; pH = 7.5; $T = 40^\circ\text{C}$

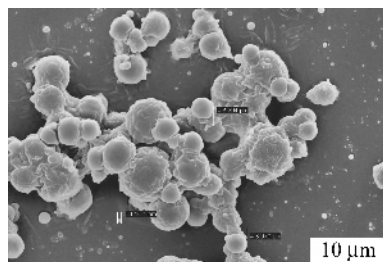


Fig. 10 SEM photograph of amphoteric polyacrylamide emulsion

Conditions: DAC/NaAA/AM = 8/70/22 (molar percentage); monomer, 40 wt%; AIBA, 0.364 mmol/L; emulsifier, 3.74 wt%; HLB, 6.0; $V_0/V_w = 0.45$; pH = 7.5; $T = 40^\circ\text{C}$

铵盐的特征吸收峰. 由聚合得到的样品的红外光谱可知, 共聚物中含有 AM、NaAA、DAC 等链节单元.

图 10 为两性丙烯酰胺共聚物乳液样品的 SEM 照片, 从图中可见, 乳胶粒呈球状, 粒径大小在 0.6 ~ 8.0 μm .

REFERENCES

1 Pabon M, Corpart J M, Selb J, Candau F. J Appl Polym Sci, 2004, 91 (2) 916 ~ 924
2 Lu S J, Liu R X, Sun X M. J Appl Polym Sci, 2002, 84 (2) 343 ~ 350
3 Peng Xiaohong (彭晓宏), Shen Jiarui (沈家瑞). Petrochemical Technology (石油化工), 1998, 27 (4) 267 ~ 270
4 McCormick C L, Johnson C B. Macromolecules, 1988, 21 (3) 686 ~ 693
5 Watanabe Y, Kubo K, Sato S. Langmuir, 1999, 15 (12) 4157 ~ 4164
6 Liu Bailin (刘伯林), Liu Minghua (刘明华), Huang Ronghua (黄荣华). Speciality Petrochemicals (精细石油化工), 1999, (4) 1 ~ 5
7 Xu Xiangling (徐相凌), Zhang Zhicheng (张志成), Fei Bin (费宾), Ge Xuewu (葛学武), Zhang Manwei (张曼维). Acta Polymer Sinica (高分子学报), 1998, (2) 134 ~ 138
8 Zhou Qifeng (周其凤), Hu Hanjie (胡汉杰). Polymer Chemistry (高分子化学). Beijing (北京) Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2001. 392 ~ 439
9 Guan Jianguo (官建国), He Ping (何平), Xie Hongquan (谢洪泉). Petrochemical Technology (石油化工), 1994, 23 (8) 514 ~ 518

PREPARATION OF AMPHOTERIC POLYACRYLAMIDE BY INVERSE EMULSION COPOLYMERIZATION

PENG Xiaohong, PENG Xiaochun, JIANG Yonghua

(College of Material Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

Abstract Inverse emulsion copolymerization of sodium acrylate (NaAA), acrylamide (AM), and acryloyloxyethyl trimethylammonium chloride (DAC) was investigated, using Span80-Tween80 as complex emulsifier and 2,2'-azobis-(2-amidinopropen)-dihydrochloride (AIBA) as initiator. The effects of polymerization temperature, initiator dosage, monomer concentration and composition of both DAC and AM, emulsifier content and HLB value, oil/water ratio, aqueous pH value on the polymerization conversion and the polymer intrinsic viscosity were studied. During the preparation process of the amphoteric polyacrylamide, the gel effect was evident from the increase of polymer intrinsic viscosity with increasing initiator dosage and comonomer concentration. The latex particle size of the amphoteric polyacrylamide emulsion was observed with a scanning electron microscope, and the structure of the amphoteric polyacrylamide was identified by FTIR spectroscopy.

Key words Inverse emulsion copolymerization, Amphoteric polyacrylamide, Gel effect