

丙烯酰胺和阳离子型单体反相乳液共聚合的研究*

易昌凤 徐祖顺 程时远 陈正国

(湖北大学化学与材料科学学院 武汉 430062)

摘 要 以油酸失水山梨醇酯(SPAN 80)作为乳化剂,偶氮二异丁基脒盐酸盐(AIBA)作为引发剂,进行丙烯酰胺——*N,N*-二甲基, *N*-丁基, *N*-(3-甲基丙烯酰胺基)丙基溴化铵(DBMPA)反相乳液共聚合反应,研究了单体配比、乳化剂用量、引发剂用量及反应条件等对聚合反应动力学的影响,考察了该共聚物乳液的流变性能。

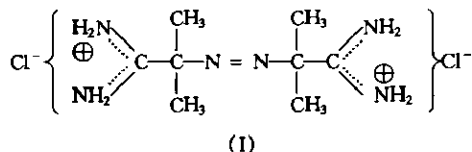
关键词 丙烯酰胺,反相乳液,动力学,反相乳液聚合,功能性单体

丙烯酰胺(AM)及其衍生物的均聚物和共聚物是一类用途非常广泛的高分子化合物^[1],而阳离子型聚电解质由于结构的特点使其性能具有许多独特之处。近年来,丙烯酰胺与功能性单体共聚合的研究越来越受到人们的重视^[2,3],但对于与阳离子型单体的共聚合研究甚少^[4,5];另外,用于反相乳液聚合的引发剂,一般为阴离子型自由基引发剂和非离子型自由基引发剂,而对于阳离子型自由基引发剂的影响的研究报道较少。考虑到阳离子型自由基引发剂有利于丙烯酰胺与阳离子型单体共聚和反相聚合物乳液的稳定,我们以丙烯酰胺和功能性阳离子型共聚单体 *N,N*-二甲基, *N*-丁基, *N*-(3-甲基丙烯酰胺基)丙基溴化铵(DBMPA)为研究体系,采用阳离子型自由基引发剂偶氮二异丁基脒盐酸盐(AIBA)引发,合成了稳定的阳离子型反相乳液,在稳定的聚合条件下研究了丙烯酰胺——DBMPA反相乳液聚合动力学,考察了该乳液体系的流变性能。

1 实验部分

1.1 原料

丙烯酰胺(进口产品)重结晶两次后,将其水溶液用阴阳离子交换树脂(2:1)处理,再用丙酮重结晶除去杂质;白油经过滤备用;偶氮二异丁基脒盐酸盐(AIBA)为试剂级,其结构式为 I;二甲胺基丙基甲基丙烯酰胺为进口试剂;溴丁烷为分析纯;引发剂和阳离子型单体均低温储存备用;乳化剂为 SPAN 80,调节剂为乙二胺四乙酸二钠(EDTA)。



1.2 阳离子型单体 DBMPA 的合成

在装有搅拌器、回流冷凝管、温度计的三口烧瓶中,依次加入二甲胺基丙基甲基丙烯

酰胺、溴丁烷,以丙酮为溶剂,搅拌,水浴加热到 35℃ 左右,反应 10h 以后,冷却结晶,再多次重结晶纯化,经 IR、NMR 等证明所合成物质具有预期结构。

1.3 反相阳离子共聚物乳液的合成

在装有搅拌器、温度计、回流冷凝管的四口反应烧瓶中,加入一定量的白油、蒸馏水、乳化剂、丙烯酰胺、DBMPA、调节剂等,通入 N_2 保护,匀速搅拌一定时间之后,待乳液稳定,缓慢地升温到一定温度,加入阳离子型自由基引发剂水溶液,并开始计时,反应一定时间后,冷却出料,即得反相共聚物乳液。聚合配方为丙烯酰胺, 1.47mol/L; DBMPA, 2.84×10^{-2} mol/L ~ 11.37×10^{-2} mol/L; 乳化剂, 7.47×10^{-2} mol/L ~ 14.03×10^{-2} mol/L; AIBA, 6.14×10^{-3} mol/L ~ 1.56×10^{-3} mol/L; 油水比为 40/70。

1.4 聚合动力学

1.4.1 转化率的测定 随着反应的进行,一定时间后,用吸管吸取少许乳液放入已称重的碘量瓶中称重,然后用皂化—溴化法测定游离单体的含量,进一步求得转化率,游离单体含量按下式计算:

$$X\% = \frac{2M(V_0 - V) \times 0.0799}{M} \times 100$$

式中 M 为 0.05mol/L $Na_2S_2O_3$ 标液溶液摩尔浓度, V_0 为空白试验耗 0.05mol/L $Na_2S_2O_3$ 标液体积, V 为样品试验耗 0.05mol/L $Na_2S_2O_3$ 标液体积, m 为样品质量(g)。

1.4.2 聚合速率 用线性回归法分别求出本研究中各时间(t)、转化率($c\%$)曲线的斜率(dc/dt)及相关系数 R ,然后通过下式^[6]求出聚合反应速率 R_p (mol·L⁻¹·s⁻¹):

$$R_p = \frac{dc}{dt} \times [M_0]$$

1.5 乳液流变性能的测定

室温下用 NDJ-1 型旋转式粘度计测定反相聚合物乳液的流变性能。

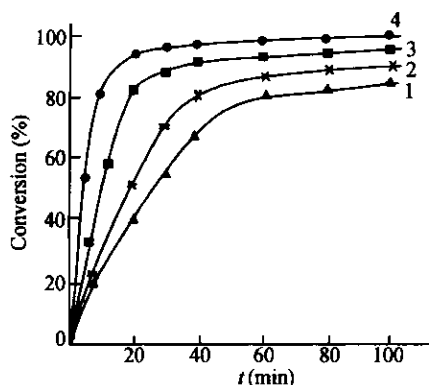


Fig. 1 Conversion versus time at various DBMPA concentrations

$[M] \times 10^{-2}$ mol/L

1) 2.84; 2) 5.69; 3) 8.53; 4) 11.37

2 结果与讨论

2.1 聚合动力学

2.1.1 阳离子单体 DBMPA 用量的影响

图 1 为阳离子单体用量的影响,对图 1 的恒速阶段 II (相对应的转化率 20~70%) 进行线性回归,所得结果如表 1 所示,以 $\ln R_p$ 对 $\ln [DBMPA]$ 作图,求得直线斜率为 1.18,由此可得 $R_p \propto [DBMPA]^{1.18}$ 。从图中同时可以看出,反应速度很快,能在较短的时间内达到较高的转化率,且在本实验的浓度范围内,聚合速率和阳离子单体的浓度成正比,其原因是因为 AIBA 为水溶性引发剂,在引发丙烯酰胺-DBMPA 反相乳液聚合时,初始自由基主要在水相生成,自由基被单体捕获而均相成核,液滴中单体浓度大,局部呈溶液聚合状态^[3],导致聚合速率很大,且

DBMPA 水溶性优良,液滴中的 DBMPA 浓度与 DBMPA 的用量成正比,导致了 K_p 的增大^[7].

Table 1 The effect of DBMPA concentration on R_p

$[\text{DBMPA}] \times 10^2$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	dc/dt (s^{-1})	r	$R_p \times 10^4$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	$\lg R_p$	$\lg [M]$
2.84	0.0509	0.9920	14.454	-2.84	-1.547
5.69	0.0581	0.9948	33.067	-2.48	-1.245
8.53	0.0625	0.9832	53.313	-2.27	-1.069
11.37	0.0658	0.9939	74.851	-2.13	-0.944

2.1.2 引发剂用量的影响 固定乳化剂浓度 $[E]$ 、单体浓度 $[M]$,改变引发剂 AIBA 的浓度,测定共聚反应时单体的转化率随引发剂浓度 $[I]$ 的变化,结果如图 2,对恒速阶段进行线性回归,所得结果列在表 2 中,以 $\ln R_p$ 对 $\ln [I]$ 作图,求得直线斜率为 0.75,由此可得 $R_p \propto [I]^{0.75}$,从图 2 可见,这主要是因为引发剂浓度增加,受热分解产生的自由基的数量也增大,被单体液滴捕获的机会就增多,引发单体速度加快,故而反应速度也加快了.

Table 2 The effect of AIBA concentration on R_p

$[\text{AIBA}] \times 10^3$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	dc/dt (s^{-1})	r	$R_p \times 10^4$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	$\lg R_p$	$\lg [I]$
6.14	0.829	0.9986	70.714	-2.15	-2.212
4.30	0.0625	0.9832	53.313	-2.27	-2.367
3.07	0.0489	0.9904	41.712	-2.38	-2.513
1.56	0.0295	0.9927	25.164	-2.60	-2.807

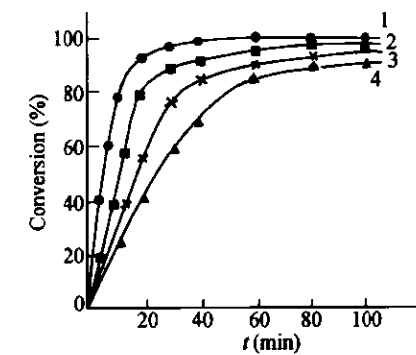


Fig. 2 Conversion versus time at various AIBA concentrations
 $[\text{AIBA}] \times 10^3 \text{ mol/L}$
1) 6.14; 2) 4.30; 3) 3.07; 4) 1.56

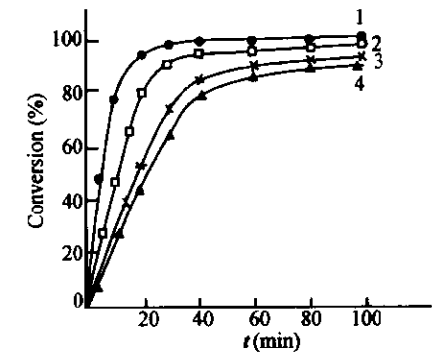


Fig. 3 Conversion versus time at various emulsifier concentrations
 $[E] \times 10^2 \text{ mol/L}$
1) 7.47; 2) 9.34; 3) 11.21; 4) 14.03

2.1.3 乳化剂用量的影响 与上述方法类似, 固定单体浓度 $[M]$ 、引发剂浓度 $[I]$, 改变乳化剂浓度 $[E]$, 测定共聚合时单体的转化率随乳化剂浓度的变化, 结果如图 3, 对恒速阶段进行线性回归, 结果如表 3. 以 $\ln R_p$ 对 $\ln[E]$ 作图, 求得直线斜率为 -0.22 , 由此得出 $R_p \propto [E]^{-0.22}$; 从图中还可以看出, 在本实验的浓度范围内, 随着乳化剂浓度的增加, 反应速度反而下降, 这主要是因为乳化剂用量减少时, 单体液滴的数目增多, 液滴增大, 液滴中单体的量也增多, 从而使聚合易于进行, 导致了聚合反应速率随乳化剂用量的减少而加快的结果.

Table 3 The effect of emulsifier concentration on R_p

$[E] \times 10^2$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	dc/dt (s^{-1})	r	$R_p \times 10^4$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	$\lg R_p$	$\lg[E]$
7.47	0.0661	0.9968	56.382	-2.25	-1.127
9.34	0.0625	0.9832	53.313	-2.27	-1.030
11.21	0.0605	0.9945	51.607	-2.29	-0.950
14.03	0.0576	0.9970	59.058	-2.31	-0.853

2.1.4 pH 值的影响 图 4 为 pH 值的影响情况, 从图中可以看出, pH 值对聚合反应的影响较大, 当 pH 值为 6 时, 反应速度较快, 当 pH 值为 4 时, 反应很快, 当反应在强碱的条件下进行时, 反应产物不稳定, 易出现絮凝, 原因之一是因为在碱性条件下, 使得粒子之间的静电斥力减弱, 整个体系变得不稳定, 易结团沉降.

2.1.5 反应温度的影响 图 5 是反应温度对聚合反应速率影响的实验结果, 从图中可以看出, 随着反应温度的升高, 反应速率增大, 这显然是由于 AIBA 的热分解受温度的影响所致, 温度越高, 引发剂 AIBA 分解的速度越快, 产生自由基的速度加快, 从而导致引发单体进行反应的速度加快.

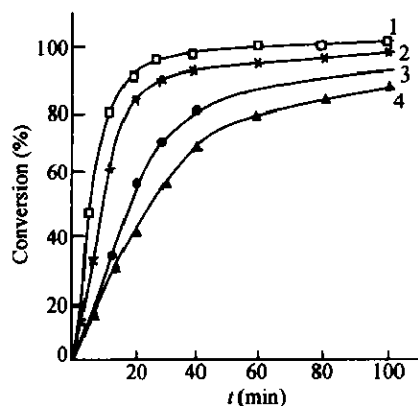


Fig. 4 Conversion versus time at various pHs
1) 4; 2) 6; 3) 7; 4) 9

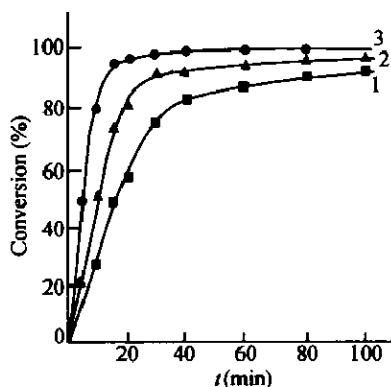


Fig. 5 Conversion versus time at various temperatures
1) 45°C; 2) 55°C; 3) 65°C

2.2 共聚物乳液的流变性能

图 6、7 是共聚物乳液的表观粘度(η)与转速的关系,转速越快,剪切应力(τ)越大.从

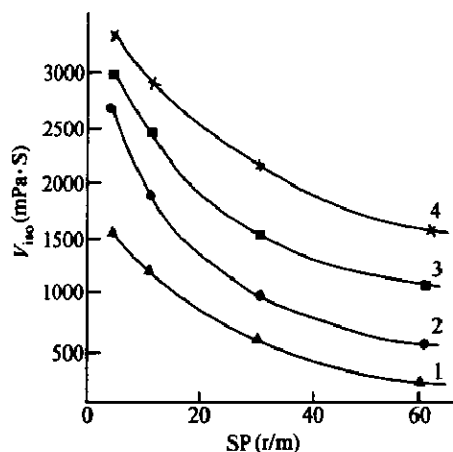


Fig. 6 The V_{ao} -SP relation of copolymer emulsion in different DBMPA concentrations

[M] $\times 10^2$ mol/L

1) 1.37; 2) 8.53; 3) 5.69; 4) 2.84

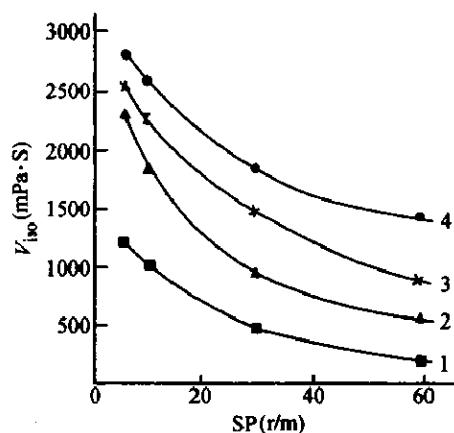


Fig. 7 The V_{ao} -SP relation of copolymer emulsion in different AIBA contents

[AIBA] $\times 10^3$ mol/L

1) 6.14; 2) 4.30; 3) 3.07; 4) 1.54

图中可以看到,共聚物乳液的表观粘度随转速的增加呈下降变化的趋势,说明该体系的乳液是非牛顿型流体,在剪切条件下呈假塑性流体的特征.即随剪切速率增大,粘度降低.另外,随着 DBMPA 含量的增加,引发剂用量的增加,共聚物乳液的表观粘度降低,这可能是由于 DBMPA 浓度的增大,引发剂用量的增加,所形成的反相乳液粒子大小和聚合物分子量发生变化的综合影响所致.

REFERENCES

- 1 Liu Qingpu (刘庆普). Shiyou Huagong (石油化工), 1991, 20(5): 345~352
- 2 McCormick C L, Chen G S. J Polym Sci Polym Chem Ed, 1982, 20: 817~838
- 3 Glukhikh V, Graillat C, Pichot C. J Polym Sci Part A. Polym Chem, 1987, 25: 1127~1161
- 4 Ha Runhua (哈润华), Hou Sijian (侯斯健). Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报), 1993, 14(8): 1163~1166
- 5 Hou Sijian (侯斯健), Ha Runhua (哈润华). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 1995, (3): 349~354
- 6 Liu Jin Hui (刘金辉), Li Xiao Yu (李效玉), Jiao Shu Ke (焦书科). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 1995, (4): 472~476
- 7 Kabanov V A, Topchiev D A, Karaputadze T M. J Polym Sci Polym Symp, 1973, 42: 173~183

STUDY ON THE INVERSE EMULSION COPOLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE AND *N, N*-DIMETHYL *N*-BUTYL *N*-METHACRYLAMIDINO PROPYL AMMONIUM BROMIDE

YI Changfeng, XU Zushun, CHENG Shiyuan, CHEN Zhengguo

(College of Chemistry and Materials, Hubei University, Wuhan 430062)

Abstract Inverse emulsion copolymerization of acrylamide (AM) and cationic functional comonomer *N, N*-dimethyl *N*-butyl *N*-methacrylamidino propyl ammonium bromide was carried out using azobis (isobutylamide hydrochloride) (AIBA) as initiator. The kinetics of inverse emulsion copolymerization was studied. The effects of the concentration of cationic monomer, emulsifier, initiator and polymerization temperature on polymerization rate (R_p) were investigated in detail. The kinetic equation $R_p = K [\text{DBMPA}]^{1.18} [\text{I}]^{0.75} [\text{E}]^{-0.22}$ was obtained. Moreover, the rheological properties of inverse emulsion were affected by the cationic monomer content, initiator content, etc.

Key words Poly(acrylamide), Inverse emulsion polymerization, Kinetics, Inverse emulsion, Functional monomer