

丙烯酸钠反相乳液聚合*

徐相凌 张志成 费 宾 葛学武 张曼维

(中国科学技术大学应用化学系 合肥 230026)

摘 要 以阴离子乳化剂制备丙烯酸钠反相乳液,用 γ 射线引发其聚合,用扫描电镜观测了聚合前后粒径的变化;并在聚合过程中改变剂量率观测了聚合速率的变化.这两个实验结果都显示聚合以液滴成核为主,即聚合机理类似于悬浮聚合.与以司盘80为乳化剂的丙烯酸钠反相乳液聚合相比,体系与司盘体系的聚合动力学基本相似;但是体系中的分散液滴比司盘体系要大,结果使得在动力学上体系更类似于悬浮聚合的动力学.从聚合机理看,反相乳液聚合实际上就是粒子分散得比较小的反相悬浮聚合.

关键词 阴离子乳化剂,反相乳液聚合,聚合机理,聚合动力学,丙烯酸钠

Vanderhoff等^[1]在1962年以有机溶剂为介质,首先进行了水溶性单体的反相乳液聚合.他们发现反相乳液聚合与溶液聚合相比具有许多优点,如聚合速率高,得到乳胶通过调节体系的pH值或加入适当乳化剂的方法使聚合物迅速地溶于水,比粉末型聚合物的应用方便得多.从此反相乳液聚合作为常规乳液聚合的一个补充,得到了迅速发展.人们广泛地研究了反相乳液聚合与常规乳液聚合的区别,特别是成核机理和聚合动力学方面的差异^[2~9].然而到目前为止,所使用的乳化剂几乎都局限于低HLB值的非离子型乳化剂,如乙二醇、丙二醇的单酯,多羟基化合物(甘油,山梨糖醇)的脂肪酸酯,聚氧乙烯与脂肪醇、酸、胺等的缩合物;而离子型乳化剂在反相乳液聚合中的应用则很少研究.

本文以阴离子型乳化剂SBOA制备丙烯酸钠的反相乳液,以 γ 射线引发其聚合,讨论了聚合的动力学和成核机理.

1 实验部分

1.1 试剂

阴离子型乳化剂SBOA由12-羟基-9-十八烯酸与丁酸直接酯化,然后用NaOH中和而得.丙烯酸通过冷却结晶而纯化.煤油用活性碳脱色后使用.NaOH为分析纯.水为蒸馏水.

1.2 丙烯酸钠反相乳液的制备和聚合

丙烯酸用NaOH中和到pH=7.5后,先用水泵脱氧充氮两次,然后加入到乳化剂SBOA的煤油溶液中在高速搅拌机上乳化10min.

乳化结束后,反相乳液装进特制的专用于辐射聚合的膨胀计中^[6].膨胀计用恒温水槽使体系恒温于40℃,用 γ 射线引发聚合.转化率由膨胀计毛细管中液面高度的变化换

算而得.

1.3 聚丙烯酸钠分子量的测定

聚合后的乳液倒入 10 倍的甲醇中,搅拌沉淀;沉淀物挤干后用水再溶解,待溶解后用甲醇再次沉淀,真空干燥.以 1.25mol/L NaSCN 水溶液为溶剂,30℃ 下用粘度法测分子量. $[\eta] = 0.121 \times [M_v]^{0.50} (\text{mL/g})$.

1.4 乳液粒径的观测

将乳液用煤油稀释 20 倍左右,取一滴滴在洗净的盖玻片上,自然晾干后做扫描电镜,观测粒子大小.

2 结果与讨论

2.1 反相乳液聚合的成核机理

2.1.1 聚合前后乳液粒径大小的变化 图 1 为同一样品聚合前后粒子大小的扫描电镜照片.聚合前后体系中粒子的分布都比较宽(2~15 μm),且聚合前后粒径的大小基本不变.需要指出的是拍照时液滴中的水已经去除,所以实际体系中的粒子可能还要大些.在司盘体系中^[7],聚合前后乳液粒子大小也没有明显变化;但是司盘体系中粒子要小得多,约为 1 μm .我们知道,常规乳液聚合中,聚合前液滴为几个 μm ,以胶束成核聚合时,聚合后聚合物粒子比聚合前的液滴要小约一个量级.因此以上结果明显与胶束成核机理不符,而支持液滴成核机理.

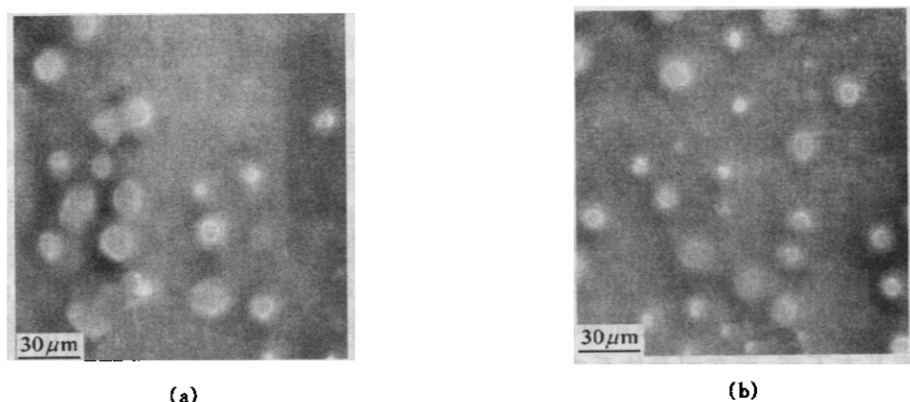


Fig. 1 The particle sizes before (a) and after (b) polymerization

Emulsion composition: 20% kerosene, 3% emulsifier SBOA, 30% NaAA, 47% H_2O ;

Dose rate, 19.8Gy/min; $T = 313\text{K}$

2.1.2 聚合过程中改变剂量率对聚合速率的影响 在常规乳液聚合中,当聚合进入到恒速期时,体系中聚合物粒子数目和聚合物粒子内的单体浓度都维持恒定;自由基扩散进聚合物粒子内交替地引发粒子聚合或将它终止.因此在这一阶段自由基产生的速率理论上对聚合速率没有影响.

在本实验中,当聚合速率趋于恒定后,我们将钴源降至井底,使聚合停止;然后通过移动膨胀计在辐射场中的位置,来改变剂量率,观测聚合过程中改变剂量率对聚合速率的影响;结果如图 2.从图 2 可以看出,聚合过程中改变剂量率对聚合速率有十分明显的影响.

在转化率超过 20% 后, 改变剂量率后的聚合速率基本上与此时的剂量率成正比. 这一结果明显地与胶束成核机理相矛盾而支持液滴成核机理.

2.2 聚合速率随转化率的变化

图3描述了转化率和聚合速率随聚合时间的变化曲线. 图中显示当转化率低于 20 %

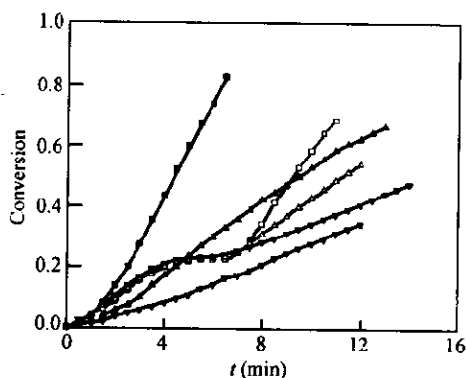


Fig. 2 Conversion curves for emulsion composed of 20% kerosene, 3% emulsifier, 30% NaAA, 47% H_2O , at 313K

Solid symbol: the dose rate was unchanged during polymerization; Hollow symbol: at about 20% conversion, dose rate was changed

■ 37.8 Gy/min; ▲ 19.8; ▼ 6.7; □ 19.8→37.8;
△ 19.8→19.8; ▽ 19.8→6.7

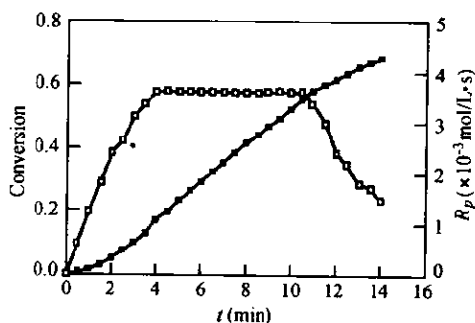


Fig. 3 The typical conversion curve and polymerization rate vs time

Polymerization condition, the same as in Fig. 1

时, 聚合速率随转化率增加而变大; 转化率大于 20% 后, 则在较宽范围内聚合速率基本不变. 而在以司盘为乳化剂的体系中^[7], 聚合速率只在 30% 左右达到最大, 没有恒速期出现. 这可能与两个体系中的粒子大小不同有关. 在本体系中粒径要大得多, 每个粒子内的平均自由基个数要比司盘体系多, 因而在本体系中聚合场所的凝胶效应比较明显; 它能有效地补偿因聚合场所单体浓度下降而引起的聚合速率降低, 在较宽的转化率范围内维持聚合速率基本不变. 而在司盘体系中, 粒径较少, 每个粒子内的平均自由基个数较低, 凝胶效应不明显, 随着聚合的进行聚合场所的单体浓度急剧下降, 聚合速率很快降低.

2.3 影响聚合的因素

单体浓度, 乳化剂浓度以及剂量率对聚合的影响分别如图 4~6.

$R_p \propto [D]^{1.0}[E]^0[M]^{1.7}$; $M_v \propto [D]^{-0.5}[E]^{-0.1}[M]^{0.7}$. 而以司盘 80 为乳化剂时, γ 射线引发丙烯酸钠反相乳液聚合的结果为^[7] $R_p \propto [D]^{0.8}[E]^{0.2}[M]^{1.6}$; $M_v \propto [D]^{-0.1}[E]^{-0.1}[M]^{2.9}$. 从以上结果比较可以看出, 两个聚合体系中的聚合动力学表达式虽然有些差别, 但总体上非常相似, 尤其是聚合速率随剂量率、乳化剂浓度和单体浓度的变化几乎完全一样. 聚合物分子量随各因素变化的指数有较大差别; 另外, 从图 4~6 也可看出, 本体系聚合所得的聚合物的分子量普遍要比司盘体系低 1~2 量级, 具体原因尚有待进一步研究.

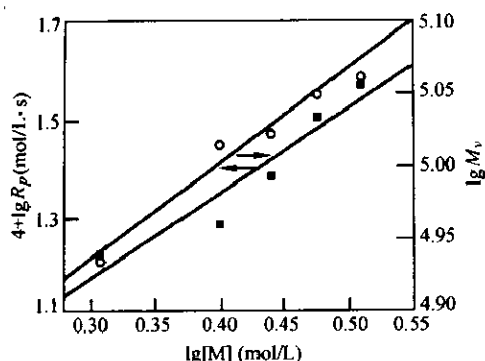


Fig. 4 The effect of monomer concentration on polymerization

Composition: 20% kerosene, 3% emulsifier. Dose rate, 19.8Gy/min; T , 313K

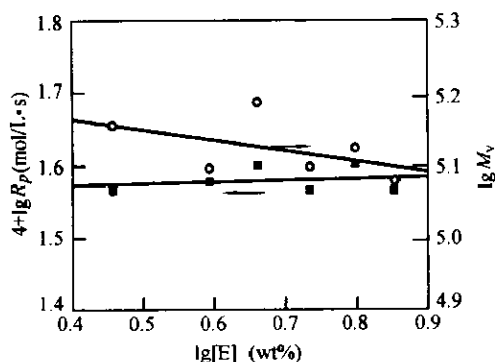


Fig. 5 The influence of emulsifier concentration on polymerization

Composition: 20% kerosene, 30% NaAA. Dose rate, 19.8Gy/min; T , 313K

在两个聚合体系中,聚合速率对单体浓度的方次,都远远大于悬浮聚合的理论值 1.0;我们认为这主要是离子对效应引起的。阴离子单体聚合时,由于增长链与单体带相同的电荷,提高单体浓度使得体系的离子强度增加,因而增长链上的电荷得到有效屏蔽,单体更容易接近增长链,聚合的速率常数 K_p 增加^[10],进而导致聚合速率对单体浓度的方次大于 1。聚合物分子量随单体浓度的变化在两个体系中差别较大,原因有待继续探讨。

在两个体系中,乳化剂浓度对聚合都没有明显的影响。乳化剂的作用主要表现为稳定单体液滴使之成为聚合场所,乳化剂浓度的增加只是使得液滴的稳定性增加而对聚合速率和分子量没有影响;而在悬浮聚合体系中,理论上单体液滴的大小和数目都对聚合动力学没有明显的影响。因此这一结果也支持反相乳液聚合机理本质上类似于悬浮聚合。

两个体系中剂量率对聚合的影响基本相同,都支持聚合机理类似于悬浮聚合的结论。在本体系中,单体液滴比司盘体系要大,因此表现在聚合动力学上完全符合双基终止的结论;而在司盘体系中,单体液滴较小,其他一些杂质如乳化剂对聚合的影响较大,表现在聚合动力学上稍稍偏离悬浮聚合的理想情况。

总之,聚合前后粒子大小的变化,及聚合动力学都接近理想的悬浮聚合,而与经典乳液聚合的胶束成核机理矛盾。因此,从聚合机理上看,反相乳液聚合实际上就是粒子分散得很小的反相悬浮聚合。

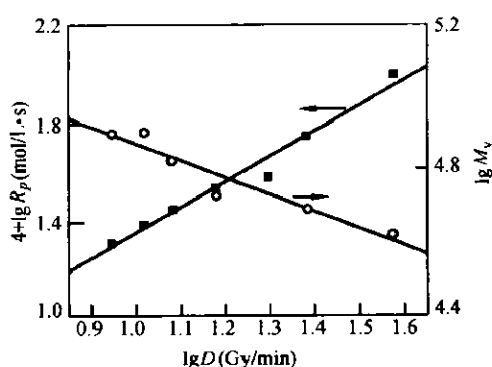


Fig. 6 The effect of dose rate on polymerization

Composition: 20% kerosene, 3% emulsifier, 30% NaAA and 47% H_2O . T = 313K

REFERENCES

- 1 Vanderhoff J W, Bradford E B, Tarkowski H L, et al. *Adv Chem Ser*, 1962, 34: 32~42
- 2 Dimonie M V, Boghina C M, Marinescu N, et al. *Eur Polym J*, 1982, 18: 639~647
- 3 Pichot C, Graillat C, Glukhikh V. *Makromol Chem Suppl*, 1985, 10/11: 199~211
- 4 Graillat C, Pichot C, Guyot A, et al., *J Polym Sci Polym Chem Ed*, 1986, 24: 427~432
- 5 Zhang Zhicheng(张志成), Wu Xiangyue(吴相月), Jiang Peiyun(蒋培云), et al. *Radiat Res & Radiat Proc*(辐射研究与辐射加工学报), 1990, 8: 5~9
- 6 Zhang Zhicheng(张志成), Jiang Peiyun(蒋培云), Zhang Manwei(张曼维). *Radiat Res & Radiat Proc*(辐射研究与辐射加工学报), 1990, 8: 100~103
- 7 Zhang Zhicheng(张志成), Jiang Peiyun(蒋培云), Zhang Manwei(张曼维). *Radiat Res & Radiat Proc*(辐射研究与辐射加工学报), 1990, 7: 45~49
- 8 Jiang P Y, Zhang Z C, Zhang M W. *Radiat Phys Chem*, 1995, 45: 825~827
- 9 Jiang P Y, Zhang Z C, Zhang M W. *J Polym Sci Polym Chem Ed*, 1996, 34: 695~699
- 10 Kabanov V A. *J Polym Sci Symp*, 1973, 421: 73~122

INVERSE SUSPENSION POLYMERIZATION OF
SODIUM ACRYLATE

XU Xiangling, ZHANG Zhicheng, FEI Bin, GE Xuewu, ZHANG Manwei

(Department of Applied Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract The inverse emulsion of sodium acrylate was stabilized with an anionic emulsifier (sodium 12-butyloxy-9-octadecenate). The polymerization was initiated with γ ray. The particle sizes of the inverse emulsion before and after polymerization were observed with scanning electron microscope. The effect of changing dose rate during polymerization on polymerization rate was also determined to understand the nucleation mechanism. These observed results hinted that the polymerization nucleates in monomer droplet. As in the inverse emulsion stabilized with Span 80, the expression of polymerization kinetics was similar to that in suspension polymerization. At most cases, the molecular weights of polymer were smaller than that produced in systems stabilized with Span80.

Key words Anionic emulsifier, Inverse emulsion polymerization, Nucleation mechanism, Polymerization kinetics