

·研究简报·

超临界 CO₂ 中的丙烯酸聚合反应*

胡红旗 陈鸣才** 李 静 丛广民

(中国科学院广州化学研究所 广州 510650)

关键词 超临界 CO₂, 丙烯酸, 聚合反应

化学工业中的各种有机溶剂对环境造成了严重的污染, 因此探索无毒无污染的溶剂体系意义重大. 近年来, 以超临界 CO₂ 作为有机反应及聚合反应介质的研究得到了发展^[1]. 超临界 CO₂ 作为聚合反应介质有许多优点, 无毒、价廉、传质和传热速度快、由于惰性而不会引发链转移、对单体和聚合物的溶解能力可较为方便地通过温度和压力进行调节; 通过减压即可实现反应-分离一体化. 然而到目前为止, 发现能很好地溶解于超临界 CO₂ 的聚合物仅限于高含氟丙烯酸酯聚合物及聚有机硅氧烷等少数几种, 对于大部分聚合反应, 其单体可溶于超临界 CO₂ 而聚合物难溶, 所以在超临界 CO₂ 中进行的聚合反应研究大都为非均相聚合, 而均相溶液聚合研究只见到过 DeSimone 等报道的高含氟丙烯酸酯的聚合反应^[2]. 非均相聚合主要有悬浮聚合、乳液聚合、分散聚合、沉淀聚合, 前三种都需要合成能溶于超临界 CO₂ 的特殊的表面活性剂^[3], 而且聚合产物很难与这些表面活性剂分离纯化, 所以探索超临界 CO₂ 中的沉淀聚合反应更有意义.

通常, 聚丙烯酸是由丙烯酸单体在水中进行溶液聚合, 在烃类溶剂中进行悬浮和乳液聚合, 或者在卤代烃及芳烃中进行沉淀聚合而得. 水溶液聚合产物中含有大量的水, 当需要得到干燥的聚丙烯酸固体时(例如将聚丙烯酸改性后用作高吸水性材料), 就不得不耗费大量的能源将其烘干, 致使其生产成本大大上升. 而在上述有机溶剂中进行聚合, 有机溶剂及各种表面活性剂不可避免地会对环境及聚合产物带来污染, 尤其是丙烯酸类聚合物用于食品及日用品时, 就更值得考虑.

在超临界 CO₂ 中进行丙烯酸聚合反应, 不会对产物带来污染, 同时通过减压即可实现产物与溶剂的分离, 因此是一种很有意义的方法. DeSimone 等曾报道了丙烯酸在超临界 CO₂ 中的沉淀聚合反应, 初步探索了低浓度单体(浓度 10% 左右)的聚合^[4]. 我们则详细研究了单体浓度(10% ~ 30%)、温度、压力、引发剂浓度等条件对该聚合反应的影响. 通过扫描电镜观察了所得聚合物的形态. 另外我们观察到了体系压力在反应过程中的变化, 并对此进行了解释.

1 实验装置

我们所用超临界 CO₂ 为介质的聚合反应装置如图 1 所示. 图中箭头所示为 CO₂ 的流

* 1998-02-10 收稿; 1998-04-25 修稿; 国家自然科学基金资助项目(基金号 29674035); ** 通讯联系人

动方向,反应釜容积为 0.1L.

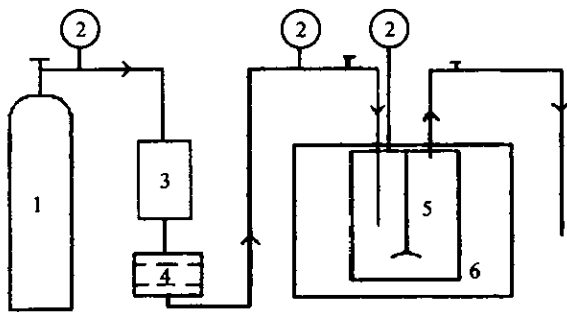


Fig.1 Schematic of the apparatus
1. Gas cylinder; 2. Pressure gauge; 3. Ice bath; 4. Syringe pump;
5. Reactor; 6. Heater

2 实验试剂

丙烯酸(化学纯,1%对苯二酚为阻聚剂)经减压蒸馏纯化.引发剂偶氮二异丁腈(AIBN),化学纯,用甲醇重结晶.CO₂(食用级)经分子筛净化.

3 实验过程

本实验为间歇式反应.将一定量的丙烯酸加入反应釜,密封,吹 CO₂ 10min 排出釜内空气,然后关紧进出口阀门,加热.当温度升至 35℃ 时充入一定量 CO₂,使其能够溶解单体.升温至所需温度时再补充 CO₂ 至所需压力,最后高压吹入引发剂偶氮二异丁腈(AIBN),开动搅拌器,反应 9h.反应结束后,自然降温至室温.打开出气阀,缓慢减至常压,得到固体聚丙烯酸白色粉末.经称重计算,聚合反应转化率都在 90% 以上,所得聚丙烯可溶于水.以水作溶剂,用凝胶渗透色谱法(GPC)测定分子量及其分布.用扫描电镜(SEM)观察其颗粒形态.

关于丙烯酸在超临界 CO₂ 中的溶解性已有文献报道^[4],本实验条件下(温度 56℃ ~ 70℃,压力 14.0MPa~17.5MPa)丙烯酸单体都溶于超临界 CO₂,而在此条件下聚丙烯酸不溶解,该反应为沉淀聚合反应.

4 各种条件对聚合反应的影响

4.1 单体浓度的影响 保持超临界 CO₂ 压力 14.0MPa, T = 65℃,引发剂 AIBN 0.10g,改变加入单体的量.结果发现,随单体浓度增大,聚合产物分子量增大,如表 1 所示,表中 M_w 表示重均分子量.

Table 1 Effect of the concentration of the monomer				
Concentration of styrene (V/V)	10	15	20	30
M _w	327,000	395,000	494,000	643,000

4.2 压力的影响 保持加入丙烯酸单体 10mL,温度 T = 65℃,引发剂 AIBN 0.10g,分别充入 CO₂ 14.0MPa、15.0MPa、17.5MPa,发现在较高压力下聚合产物分子量有所下降,

从 14.0MPa 到 17.5MPa, 聚合产物分子量 32.7 万降至 31.4 万。

4.3 温度的影响 分别在 60℃、62℃ 和 65℃ 下, 加入单体 10mL, AIBN 0.10g, 充分 CO₂ 14.0MPa, 发现较高温度下聚合产物分子量有所升高。从 60℃ 到 65℃, 产物分子量从 30.5 万升至 32.7 万。

4.4 引发剂浓度的影响 保持单体量 10mL, $P = 14.0\text{MPa}$, $T = 65^\circ\text{C}$, 改变引发剂用量, 发现随引发剂用量增加, 聚合产物分子量降低, 见表 2。

Table 2 Effect of the amount of the initiator

Amount of AIBN(g)	0.02	0.05	0.08	0.10
M_w	634,000	415,000	374,000	327,000

5 反应过程中的压力变化

在上述每次聚合反应过程中, 我们都观察到体系的压力随反应时间而变化。图 2 所示的是加入单体 15mL, 反应温度 60℃ 时压力随时间的变化情况。

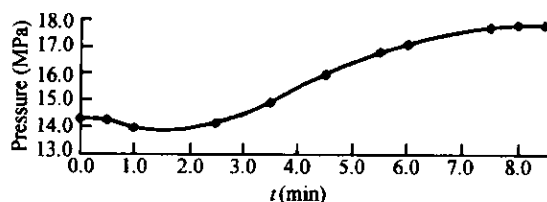


Fig. 2 Plot of the pressure as a function of time during polymerization

可见随着聚合反应的进行, 体系压力经过一段时间的稳定和少许下降后开始大幅度上升, 最后又趋于平稳。我们认为, 从开始到 1.5h 单体在超临界 CO₂ 中逐渐溶解但几乎没有聚合, 即处于诱导期。之后随着聚合反应的进行, 由于生成的聚合物不溶于超临界 CO₂, 致使体系发生分相。在固定压

力下, 分相后两相的总体积将大于分相前体系的体积, 而在本实验中体系的体积固定, 因而分相的膨胀作用引起了压力的上升。另一方面, 从单体到聚合物, 其体积是缩小的。显然在本实验的条件下, 分相引起的膨胀作用大于聚合引起的收缩作用, 因而总体表现为体系压力随转化率的增大而上升。当聚合完全之后, 压力-时间曲线将出现平台。图 3 所示就是在不同时间终止反应所测得的该反应转化率随时间的变化, 显然图 2 和图 3 两条曲线是对应的, 从而验证了上述观点。这就提供了一种监测这类密团聚合反应体系进程的有效方法: 若观察到压力不断上升, 则表明聚合反应在不断进行; 压力升至出现平台而稳定, 则表明聚合反应已进行完全。至于图 2 曲线在 1.5h 内略微下降, 可能是由于单体溶解于超临界 CO₂ 中引起的。

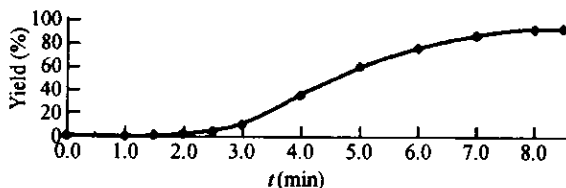


Fig. 3 Plot of the yield as a function of time during polymerization

6 对产物粉末形态的观察

图 4 是单体浓度分别为 10%, 30% 时所得聚丙烯酸粉末的扫描电镜照片. 由图可见, 所得固体粉末由大约 1~2 μm 的小微粒聚集而成. 单体浓度的变化对其颗粒大小基本上没有影响.

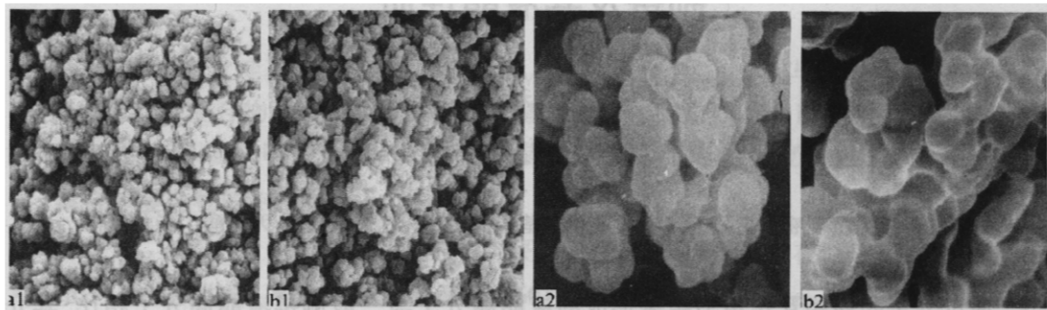


Fig. 4 SEM photographs of polyacrylic acid powder obtained from the experiment

a1, a2—Monomer concentration: 10%

b1, b2—Monomer concentration: 30%

REFERENCES

- 1 Hu Hongqi(胡红旗), Chen Mingcai(陈鸣才). Chem Bulletin(化学通报), 1997, (12): 20~26
- 2 Guan Z, DeSimone J M. Polym Prepr, 1992, 33(2): 329~330
- 3 Adamsky F A, Beckman E J. Macromolecules, 1994, 27: 312~314
- 4 Romack T J, DeSimone J M, Polym Prepr, 1994, 35(2): 741~742

POLYMERIZATION OF ACRYLIC ACID IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE

HU Hongqi, CHEN Mingcai, LI Jing, CONG Guangmin

(Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650)

Abstract Precipitation polymerization of acrylic acid in supercritical CO₂ is studied. The effect of the temperature, the pressure of CO₂, the concentration of the monomer and the initiator are explored. It shows that the decrease of the concentration of the monomer, the increase of the pressure of CO₂, the decrease of the temperature or the increase of the concentration of the initiator will all decrease the molecular weight of the product. The scanning electron micrographs indicate that the water-soluble polyacrylic acid powder obtained from this experiment is formed by primary particles of about 1~2 μm size. In addition, the pressure increases with the increasing of the yield, it is speculated to be due to the separation of phases during polymerization.

Key words Acrylic acid, supercritical CO₂, Polymerization