

· 研究简报 ·

辐射引发丙烯酰胺微乳液聚合*

徐相凌 张志成 张曼维

(中国科学技术大学应用化学系 合肥 230026)

关键词 丙烯酰胺, 微乳液聚合, 辐射引发聚合

聚丙烯酰胺(PAM)及其共聚物是广泛应用的水溶性高分子。80年代中期, Candau等^[1-3]首先开始研究了丙烯酰胺的微乳液聚合。与溶液聚合、乳液聚合等其他方法相比, 微乳液聚合所得的产品分子量高, 乳胶体系非常稳定。作者曾以 Span80 (山梨醇酐单油酸酯) 为乳化剂, 制备丙烯酰胺的反相乳液, 研究了辐射引发聚合的动力学^[4]。本文选与 Span80 结构相近的 Span20 (山梨醇酐单月桂酸酯) 与 Tween80 (聚氧乙烯山梨醇酐单油酸酯) 的混合物 (HLB = 11.2) 为乳化剂, 制备丙烯酰胺的微乳液, 研究 γ 射线引发聚合的动力学, 并将它与反相乳液辐射聚合的结果比较, 探讨微乳液聚合的特点。

1 微乳液的聚合方法及数据处理同文献[5]

2 AM 微乳液聚合的特征

从图1可看出, 聚合大致可分为三个阶段: 增速期, 恒速期, 降速期。微乳液聚合时由于丙烯酰胺量减少, 体系由双连续相向 W/O 微乳液转变, 单体微液滴成为各自独立的体系^[5]。此后, 微液滴中的单体不能通过油相向聚合核扩散, 单体液滴可以俘获自由基自

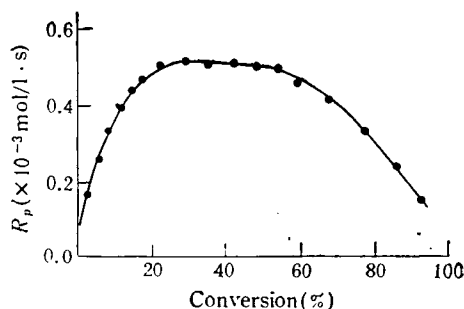


Fig. 1 The conversion vs. polymerization rate in acrylamide microemulsion polymerization initiated by γ ray. Aqueous phase (0.2 mol/L NaAc, 40 wt% AM), 50 wt%; emulsifier (Span 20/Tween 80 = 3/2), 16.7 wt%; kerosene, 33.3 wt%; $D = 0.5 \text{ Gy/s}$; $T = 306 \text{ K}$

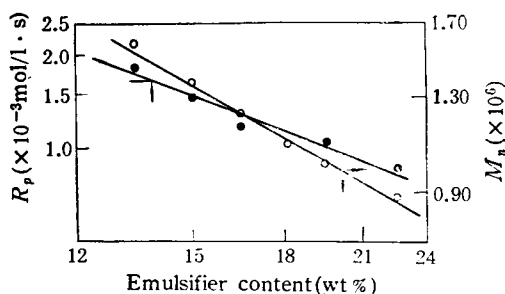


Fig. 2 The effect of emulsifier content on polymerization. At the same condition shown in Fig. 1 except emulsifier and kerosene fraction changed

成核, 也可以通过与聚合核碰撞融合来聚合。恒速期的出现, 只说明单体微液滴被引发成核的速率与聚合核终止的速率相近, 体系中聚合核数达到一稳定值。反相乳液聚合成核机

理为液滴成核,不存在单体从液滴向聚合核的扩散过程,由于单体液滴较微乳液中的单体微液滴至少大一个量级,液滴数目至少小三个量级,因此全部液滴被引发成核的时间较短,聚合速率达到最大后因单体浓度降低而很快下降,不存在恒速期^[4]。

3 乳化剂浓度对聚合的影响

乳化剂浓度对聚合的影响如图 2。 $R_p \propto [E]^{-1.32}$, $M_n \propto [E]^{-0.70}$ 。反相乳液聚合的结果为, $R_p \propto [E]^{0.28}$, $M_n \propto [E]^{-0.24}$ 。在微乳液中, Tween 80 含易辐射降解的聚氧乙烯链, 增加乳化剂浓度使得微液滴表面的乳化剂层更厚, 聚合增长链有更多的机会向乳化剂转移, 导致聚合速率及聚合物分子量都下降。在反相乳液中, Span80 链转移作用很小, 分子量对乳化剂浓度的幂次较低; 由于单体液滴较大, 增加 Span80 浓度

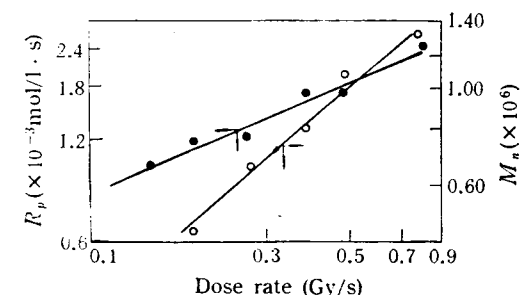


Fig. 3 The effect of dose rate on polymerization. At the same condition shown in Fig. 1 except dose rate changed

度,液滴内自由基逸出的几率减少,使粒子内平均自由基数增大,聚合速率稍上升。

4 剂量率对聚合的影响

剂量率对聚合的影响如图 3: $R_p \propto [\dot{D}]^{0.55}$, $M_n \propto [\dot{D}]^{0.75}$; 在以两种不同 PEO 链长的聚乙二醇壬基酚醚 (TX-4、OP-10) 的混合物为乳化剂的 AM 微乳液中^[5], $R_p \propto [\dot{D}]^{0.51}$, $M_n \propto [\dot{D}]^{0.24}$; 在 Span80 为乳化剂的丙烯酰胺反相乳液^[4]中, $R_p \propto [D]^{0.54}$, $M_n \propto [\dot{D}]^{-0.10}$; 在 AM 水溶液中^[6], $R_p \propto [\dot{D}]^{0.55}$, $M_n \propto [\dot{D}]^{-0.21}$ 。

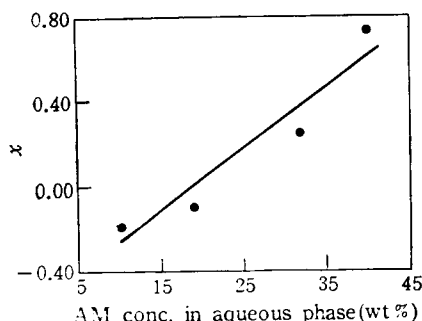


Fig. 4 The index x of $M_n \propto [\dot{D}]^x$ vs acrylamide concentration in aqueous phase in different polymerization systems

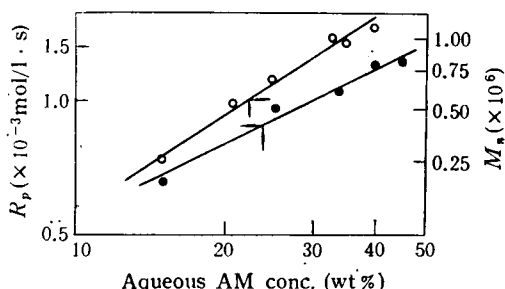


Fig. 5 The effect of acrylamide content on polymerization At the same condition shown in Fig. 1 except acrylamide content in aqueous phase changed

在以上各体系中,聚合都是在相对独立的单体相中完成的,只是单体相(液滴)大小不同,因此不难理解聚合速率都与剂量率的 0.5 次方成正比。在两个微乳液体系中,聚合物分子量随剂量率的升高而反常地增加。我们认为这是由于剂量率增大时,更易生成部分交联的 PAM,当丙烯酰胺浓度越高时,这一现象越为特出。以实验时水相 [AM],对分子量与剂量率的幂次作图(图 4),可见两者之间有很好的线性关系,线性回归得: $x = -0.62 + 3.1[AM]$ 。[AM] 外推到 0 时,分子量对剂量率的幂次为 -0.62,这与稳态条件

下,双基终止的结论较接近。

5 [AM] 对聚合的影响

[AM] 对聚合的影响如图 5。 $R_p \propto [AM]^{1.14}$, $M_n \propto [AM]^{1.34}$ 。反相乳液聚合对应的幂次分别为 1.0, 0.23^[4]。

两体系中聚合速率的幂次都符合聚合是在相互独立的单体液滴中完成的假设。至于聚合物分子量的幂次,微乳液体系较反相乳液高,我们认为这主要是因为两体系实验时的剂量率不同,微乳液为 0.49 Gy/s,反相乳液为 0.19 Gy/s。我们将微乳液中不同 [AM] 下得到的 PAM 分子量,按 $M_n \propto [D]^{-0.62+3.1[AM]}$ 换算为 0.19 Gy/s 下的分子量,再线性回归,得分子量对 [AM] 的幂次为 0.45,这与反相乳液的结果较为接近。

参 考 文 献

- [1] Candau F, Leong YS. *J Colloid Interface Sci*, 1984, **101**:167
- [2] Candau F, Leong YS. *J Polym Sci, Polym Chem Ed*, 1985, **23**:193
- [3] Buchert P, Candau F. *Colloid Surface*, 1990, **48**:107
- [4] 张志成,吴相月,蒋培云等. 辐射研究与工艺学报,1990,8(1): 5
- [5] 张志成,徐相凌,张曼维. 高分子学报,1994,4: 426
- [6] Collinson E, Painton F. *J Colloid Interface Sci*, 1957, **125**:97

ACRYLAMIDE MICROEMULSION POLYMERIZATION INITIATED BY γ RAY

XU Xiangling, ZHANG Zhicheng, ZHANG Manwei

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

Abstract The acrylamide microemulsion with the mixture of Span 20 and Tween 80 was initiated with γ ray. The polymerization kinetics were derived: $R_p \propto [E]^{-1.32} [\dot{D}]^{0.55} [AM]^{1.14}$; $M_n \propto [E]^{-0.70} [\dot{D}]^{-0.70} [AM]^{1.34}$. There is a constant rate period in microemulsion polymerization. In comparison with the kinetics in other systems, it is known that it is easier to get partly crosslinked polymacrylamide at higher absorbed dose rate and higher monomer content.

Key words Acrylamide, Microemulsion, Radiation polymerization