

## 过硫酸钾引发丙烯酰胺微乳液聚合\*

张志成 徐相凌 张曼维

(中国科学技术大学应用化学系 合肥 230026)

**摘要** 以山梨醇酐单月桂酸酯(Span 20)和聚氧乙烯山梨醇酐单硬脂酸酯(Tween 60)的混合物为乳化剂制备丙烯酰胺微乳液,研究了体系中 Tween 60 浓度、水相丙烯酰胺浓度对微乳液电导行为的影响,用过硫酸钾引发微乳液聚合,发现聚合开始后,体系电导率迅速下降,在聚合进入恒速期后电导不再降低。聚合的动力学表达式为:  $R_p \propto [AM]^{1.17}[E]^{-1.26}[I]^{0.5}$ ;  $M_V \propto [AM]^{1.05}[E]^{-0.74}[I]^{-0.62}$ 。它与常规乳液聚合的动力学相差较大,却类似于悬浮聚合。

**关键词** 丙烯酰胺,微乳液聚合,双连续相微乳液

80年代以来, Candau<sup>[1-4]</sup>, Graillat<sup>[5]</sup> 等广泛开展了丙烯酰胺 W/O 型微乳液(micro-emulsion) 聚合的研究。制备微乳液时,所使用的乳化剂有两类: 阴离子型 AOT (琥珀酸双异辛酯磺酸钠)<sup>[1]</sup> 和非离子型乳化剂(山梨醇酐的衍生物)<sup>[2-5]</sup>。本文以 Span 20 (山梨醇酐单月桂酸酯)和 Tween 60 (聚氧乙烯山梨醇酐单硬脂酸酯)为乳化剂, 煤油做油相,制备丙烯酰胺微乳液,研究 Tween 60 浓度,水相中丙烯酰胺浓度对微乳液电导行为的影响;用过硫酸钾引发微乳液聚合,对聚合机理进行了初步探讨。

## 1 实验部分

### 1.1 药品及仪器

Span 20 (司盘-20): 上海化学试剂供应站经销。Tween 60 (吐温-60): 上海大众制药厂。丙烯酰胺: 工业品,日本三菱化成株式会社。煤油: 工业品,用活性炭脱色一次。醋酸钠: 分析纯,沈阳医药公司。过硫酸钾: 分析纯,上海试剂一厂。自动记录膨胀计: 本实验室自制<sup>[6]</sup>,有效体积约 15ml。

### 1.2 聚合方法及数据处理

聚合方法如下: 将丙烯酰胺的水溶液加入到乳化剂的煤油溶液中去,搅拌成透明的微乳液;通氮 5min,再用水泵脱气。在氮保护下,加入  $K_2S_2O_8$  水溶液,重复通氮脱气一次后装入膨胀计,用恒温水槽外循环使体系恒温;用记录仪自动记录膨胀计的毛细管中水银柱高度的变化,对之微分,即可得到聚合速率。聚合物微乳液用甲醇沉淀后,用丙酮洗涤两次,减压烘干,以 1mol/l  $NaNO_3$  水溶液为溶剂, 30℃下测聚合物的特性粘数。 $[\eta] = 3.73 \times 10^{-2} M^{0.66} \text{cm}^3/\text{g}^{[7]}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Span 20-Tween 60 微乳液体系的电导行为

\* 1992-05-14 收稿

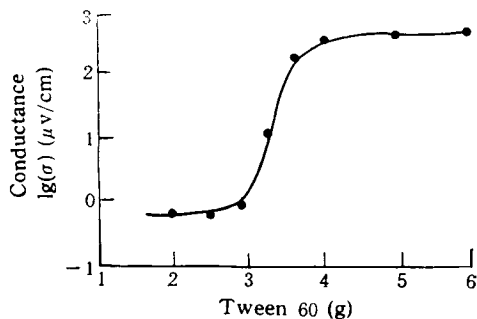


Fig. 1 The change of electric conductance with the amount of Tween 60 in the system composed of 30 g kerosene, 5g Span 20, 45 g aqueous phase (32 wt% AM)

Tween 60 对体系电导的影响如图 1。

Span 20 的 HLB 为 8.6, 易形成 W/O 乳液; Tween 60 的 HLB 为 14.8, 易形成 O/W 乳液。随着体系中的 Tween 60 量的逐渐增加, 体系由乳白的 W/O 乳液慢慢变成透明的 W/O 微乳液, 当 Tween 60 的量小于 3g 时, 体系中的 W/O 微液滴一直被致密的乳化剂层包围着, 体系的电导表现为油相的电导; Tween 60 量大于 3g 后, 致密的乳化剂层逐渐被 Tween 60 破坏而变得松散, 相邻的微液滴间水相可以相互渗透, 因此体系的电导随 Tween 60 量的增加而出现突跃, 体系成为双连续相微乳液; Tween 60 超过 4g 后, 体系逐渐向 O/W 微乳液转变, 体系电导一直表现为水相电导, 不再显著增加。

丙烯酰胺浓度对体系电导行为的影响如图 2。

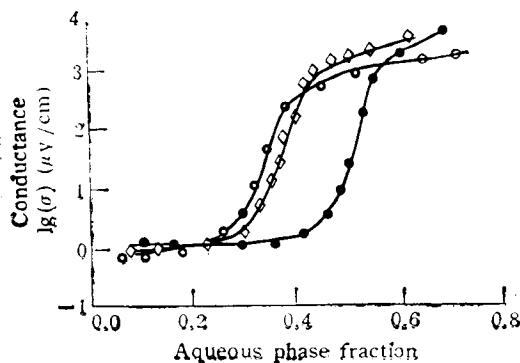


Fig. 2 The change of electric conductance with aqueous weight fraction in the system under the different acrylamide concentration while the  $[\text{NaAc}]$  in aqueous phase is 0.2mol/l

(●) 32wt% AM in aqueous phase; (○) 24wt% AM in aqueous phase;  
(◇) 16wt% AM in aqueous phase

在不同的丙烯酰胺浓度下, 随着水相比例的增加, 体系电导都出现突跃, 表明体系都逐渐由 W/O 微乳液, 经过双连续相, 最终转变为 O/W 微乳液; 随着水相丙烯酰胺浓度的增加, 电导突跃即双连续相微乳液形成时, 体系中的水相比例逐渐减小。这说明具有两

亲性结构的丙烯酸胺 (HLB = 12.9), 能够充当 Tween 60 的作用, 部分分布于乳化剂层中, 破坏 W/O 微液滴外围的紧密乳化剂层, 促进双连续相微乳液的形成。

## 2.2 化学法引发微乳液聚合

微乳液聚合的特征: 过硫酸钾引发丙烯酸胺微乳液聚合的转化率及电导率随时间的变化如图 3。聚合开始后, 体系的电导迅速下降几个量级; 聚合进入恒速期后(丙烯酸胺的转化率约为 30%), 体系的电导率变得很小且基本不再变化。

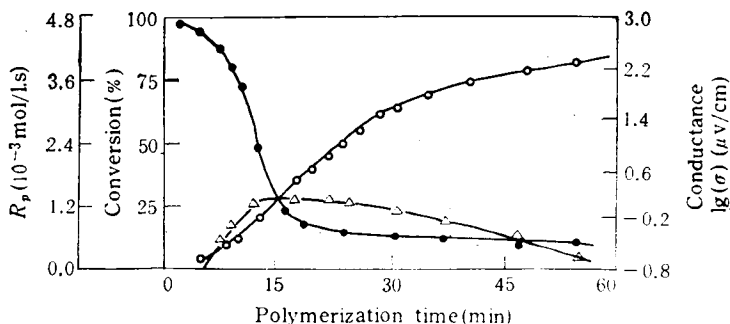


Fig. 3 The change of conversion and microemulsion electric conductance vs reaction time in microemulsion polymerization initiated by  $K_2S_2O_8$  at 326K

Microemulsion was composed of 50 wt% aqueous phase (0.2mol/l NaAc, 32 wt% AM); 33.3 wt% Kerosene; 16.7% emulsifier blend (Span 20/Tween 60 = 53/47);  $[K_2S_2O_8]$  based on total was  $1.67 \times 10^{-3}$  mol/l

( $\Delta$ )  $R_p$ ; (O) Conversion; (●) Conduction

聚合前体系以 O/W 微乳液或双连续相存在, 聚合开始后, 随着体系中丙烯酸胺量的降低, 体系逐渐向 W/O 微乳液转变, 微液滴外围的乳化剂层变致密, 单体等不能在微液滴间相互渗透, 微液滴成为独立体系。这就导致体系的电导随反应的进行而显著降低, 最终表现为油相电导。由于被引发聚合的微液滴不能通过扩散, 只能通过与其他微液滴的碰撞融合而获得单体, 否则就只能自行终止, 这样大多数微液滴只有被重新引发才能开始聚合, 因此成核过程贯穿整个聚合过程, 直至聚合结束。当引发微液滴聚合的速率与聚合核被终止的速率相近时, 体系中的聚合核数达到一稳定值, 聚合进入恒速期。由此可见, 丙烯酸胺微乳液聚合时聚合恒速期出现的机理与 Smith-Ewart 的理论完全不同, 这就导致下述聚合动力学不同于经典乳液聚合的动力学。

引发剂浓度的影响: 增大引发剂  $K_2S_2O_8$  浓度, 聚合速率增加, 聚合物分子量降低 (图 4)。  $R_p \propto [I]^{0.5}$ ,  $M_p \propto [I]^{-0.62}$ 。

这是因为聚合进入恒速期后, 已被引发的聚合核及单体微液滴都已成为独立体系, 也就是说每一个微液滴都是一个很小而又独立的溶液体系, 所以聚合速率等也服从溶液中

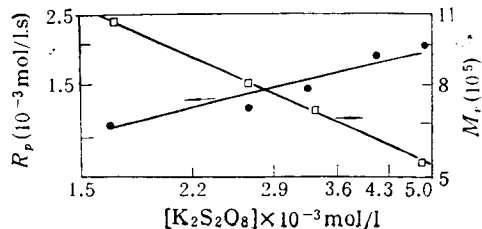


Fig. 4 The effect of initiator concentration on the polymerization

Aqueous phase(0.2mol/l NaAc, 32 wt% AM), 50 wt%; emulsifier blend (Span 20/Tween 60 = 53/47), 16.7 wt%; Kerosene, 33.3 wt%;  $T = 326k$

自由基引发聚合的规律, 即  $R_p \propto [I]^{0.5}$ ,  $M_v \propto [I]^{-0.5}$ . 因此引发剂浓度的影响更接近于溶液聚合的结果; 而不符合 Smith-Ewart 理论.

丙烯酰胺浓度的影响: 聚合速率及聚合物分子量随水相丙烯酰胺浓度的变化如图 5.  $R_p \propto [AM]^{1.17}$ ,  $M_v \propto [AM]^{0.7}$ . 丙烯酰胺浓度对聚合的影响仍然与溶液聚合的结论相近, 说明聚合进入恒速期后聚合核及单体微液滴的确已成为独立体系, 体系的聚合动力学类似于悬浮聚合.

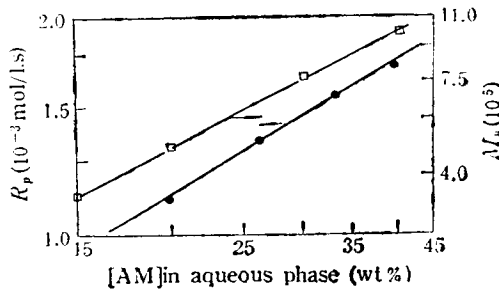


Fig. 5 The effect of AM concentration in aqueous phase on polymerization. Aqueous phase (0.2 mol/l NaAc), 50 wt%; kerosene, 33.3 wt%; emulsifier (Span 20/Tween 60 = 53/47), 16.7 wt%;  $[K_2S_2O_8]$  (base on total),  $2.67 \times 10^{-3}$  mol/l;  $T = 326K$

乳化剂浓度的影响: 体系中乳化剂的浓度  $[E]$ , 对聚合速率及聚合物分子量的影响见图 6.  $R_p \propto [E]^{-1.26}$ ,  $M_v \propto [E]^{-0.94}$ .

在丙烯酰胺微乳液聚合中, 乳化剂浓度很大, 总是大大超过在最终聚合物粒子表面形成单分子乳化剂层所需的量. 由于聚合进入恒速期后, 聚合核及单体微液滴均已成为独立体系, 增加体系中的乳化剂浓度, 使得包裹在微液滴外围的乳化剂层变厚, 这一方面导致分布在乳化剂层中的丙烯酰胺量增加, 微液滴中水相的丙烯酰胺量减小, 因而聚合速率及聚合物分子量降低; 另一方面, 也使得聚合核通过微液滴间相互碰撞来获得单体的难度增大因而更多的单体微液滴只有重新引发才能成核聚合, 总的聚合时间延长, 聚合速率等降低.

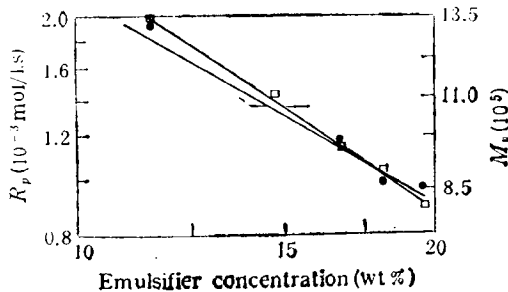


Fig. 6 The influence of emulsifier concentration on the polymerization. Aqueous phase (0.2 mol/l NaAc, 32 wt% AM); Span 20/Tween 60 in emulsifier blend is 53/47; W/O weight ratio was 3/2;  $[K_2S_2O_8]$  (base on total),  $2.67 \times 10^{-3}$  mol/l

综上所述,丙烯酰胺微乳液聚合过程中存在着从双连续相向 W/O 微乳液的转变,此转变在聚合进入恒速期时接近完成。由于聚合恒速期出现的机理与乳液聚合不同,因此其聚合动力学与 Smith-Ewart 理论相差较大,却类似于悬浮聚合。

### 参 考 文 献

- [1] Candau F, Leong Y S. *J Colloid Interfacesci*, 1984, **101**:167
- [2] Candau F, Zekhnini Z. *Macromolecules*, 1986, **19**:1895
- [3] Buchert P, Candau F. *Colloid Surface*, 1990, **48**:107
- [4] Holtzschere C, Candau F. *Colloid & Surface*, 1986, **29**:411
- [5] Graillt C, Pichot C, E1-Aasser MS. *J Polym Sci Polym Chem Ed*, 1986, **24**: 427
- [6] 张志成,蒋培云,张曼维. 辐射研究与工艺学报,1990,8(2): 100
- [7] Kabanev V A. *J Polym Sci Symp*, 1973, **42**:173

## MICROEMULSION POLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE INITIATED BY POTASSIUM PERSULFATE

ZHANG Zhicheng, XU Xiangling, ZHANG Manwei

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

**Abstract** The acrylamide microemulsion at appropriate Span 20, Tween 60 and acrylamide concentration were biscontinuous ones demonstrated by the study on the microemulsion conductance. It was proved by conductance change during polymerization that the transistion from the biscontinuous microemulsion to W/O one starts at the begining of polymerization and stops at the begining of constant polymerization period.

**Key words** Microemulsion polymerization, Acrylamide polymerization, Biscontinuos microemulsion