

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

由乳化剂聚乙二醇壬基苯基醚 OP、聚乙二醇壬基苯基醚(TX-4)、丙烯酰胺、水和煤油组成微乳液时, 体系中水相丙烯酰胺浓度及体系温度对乳化剂最小量有明显的影响; 而 OP、TX-4 比例 及油水比例的影响不大。

本文研究了辐射引发微乳液聚合的动力学, 得到如下表达式:

$$R_p \propto [E]^{-0.71} [AM]^{1.05} [\varphi_0]^{-0.76} [D]^{0.51};$$

$$[\eta] \propto [E]^{-1.44} [AM]^{0.63} [\varphi_0]^{0.63} [D]^{0.16}.$$

聚合速率及聚合物特性粘数的表观活化能分别为 53.2KJ/mol, -33.2KJ/mol.

聚丙烯酰胺微乳液具有特殊的增稠性能, 与聚电解质增稠剂相比, 电解质对增稠效果的影响不大, 而其他表面活性剂的影响较大。

关键词 丙烯酰胺、微乳液聚合、辐射引发聚合、增稠剂

80 年代初, Stoffer, Bone, Atiks, Candau^[1-4]等先后进行了微乳液聚合的研究. 到目前为止, 研究过的体系可大致分为三类: (I) 油溶性单体 O/W 型微乳液聚合; (II) 油溶性单体 W/O 型微乳液聚合; (III) 水溶性单体 W/O 型微乳液聚合. 第三类的报道较少.

Graillat^[5] 以 Motane 83 (山梨醇酐倍半油酸酯), Motane 85 (聚氧乙烯山梨醇酐三油酸酯) 为混合乳化剂, 研究了丙烯酰胺的 W/O 微乳液聚合. Candau 等^[4] 以 AIBN, $K_2S_2O_8$ 为引发剂, 研究了水-丙烯酰胺-甲苯-AOT (琥珀酸双异辛酯磺酸钠) 体系的聚合动力学. Candau 等还用 Arlacel 83 (山梨醇酐倍半油酸酯) 和 G1086 (聚氧乙烯山梨醇酐六油酸酯) 混合物 (HLB=9.3) 作乳化剂, 以混合烷烃作油相, 制备双连续相微乳液, 研究了丙烯酰胺的自聚^[6], 丙烯酰胺与丙烯酸共聚^[7], 丙烯酰胺与丙烯酸钠^[8] 的共聚.

本文采用结构相似、HLB 不同的 OP/TX-4 作混合乳化剂, 研究了微乳液中乳化剂的最小用量随各因素的变化; 用 $^{60}Co\gamma$ 射线引发微乳液聚合, 研究微乳液聚合的动力学; 将聚丙烯酰胺微乳液的增稠性能与聚电解质型的增稠剂作简单比较.

* 1992 年 3 月 15 日收到

实 验 部 分

1. 药品及仪器

聚乙二醇壬基苯基醚 TX-4: 工业品, 上海高桥石化公司洗涤剂厂, 未纯化

聚乙二醇壬基苯基醚 OP, 化学纯, 上海试剂一厂.

丙烯酰胺: 工业品, 日本三菱化成株式会社, 未纯化.

煤油: 工业品, 未处理.

碳酸氢钠: 分析纯, 上海试剂一厂.

远距离自动记录膨胀仪: 本实验室自制^[9], 有效体积分约 15ml.

2. 聚合方法及数据处理

将丙烯酰胺水溶液加入 OP 和 TX-4 的混合乳化剂中振荡, 再加入与水相等重的煤油, 在高速搅拌机上搅拌, 充氮脱氧 5 分钟. 乳化结束后用水泵减压脱气, 然后再充氮, 装入膨胀计中, 用恒温水槽外循环使聚合体系恒温于 23℃. 置于辐射场中辐照聚合, 用记录仪自动记录膨胀计的毛细管中水银柱高度的变化, 对之微分可得到聚合速率. 聚合结束后, 将聚合物微乳液用大量甲醇沉淀, 过滤, 再用丙酮洗涤两次, 减压干燥, 得到粉状聚合物. 以 $1\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ NaNO_3 的水溶液为溶剂, 在 30℃ 下测定聚合物的特性粘度.

结 果 与 讨 论

1. 影响微乳液中乳化剂的最小用量的因素

以 HLB 不同的聚乙二醇壬基苯基醚为混合乳化剂来制备微乳液, 文献中报道较少. 我们研究体系由混浊变透明, 即微乳液形成时所需的乳化剂最小用量随各因素的变化.

(1) 乳化剂配比的影响

当 $\text{OP}/\text{TX}-4 < 1/20$ 时, 随 OP 量的增加, 乳化剂的最小用量下降; $\text{OP}/\text{TX}-4 > 1/20$ 后, 两乳化剂的配比对乳化剂的最小用量的影响不明显.

(2) 丙烯酰胺浓度的影响

由于丙烯酰胺具有两亲性结构, 能促进微乳液的形成, 当水相丙烯酰胺浓度低于 40% 时, 增加其浓度能显著地降低乳化剂的用量; 而当水相 AM 浓度高于 40wt% 时, AM 浓度的影响不大.

(3) 水油比的影响

增加水相体积分数, 一方面溶解在煤油中的乳化剂量减少, 分布在油水界面的乳化剂增加; 另一方面, 体系中丙烯酰胺的量也随之增加, 这导致乳化效率提高, 乳化剂的最小用量并不随水相体积分数成比例增加.

(4) 温度的影响

乳化剂的最小用量随体系温度上升而急增, 这是因为随温度升高, 乳化剂的聚乙二醇链段在水相的溶解度降低, 乳化剂的乳化效率急剧降低.

2. 辐射引发 TX-4/OP 微乳液体系聚合

(1) 聚合的动力学特点

γ -射线引发丙烯酰胺微乳液聚合的动力学特征如图 1。聚合可大致分成三个阶段：增速期、恒速期、降速期；但其实质与常规乳液聚合完全不同。在微乳液聚合中成核过程贯穿于反应的始终，恒速期的出现仅表明反应进行到一定程度时，单体微液滴被引发成新聚合核的速率与聚合核被终止的速率正好相等。

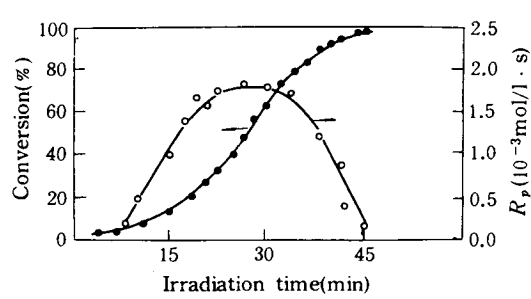


Fig.1 The conversion and polymerization rate vs irradiation time curves of acrylamide microemulsion polymerization initiated by γ ray
Aqueous phase (32wt% AM), 35.4wt%;
OP/TX-4, 1/10; kerosene, 35.4wt%; emulsifier, 29.2wt%, irradiation dose rate, 29.5 Gy/min

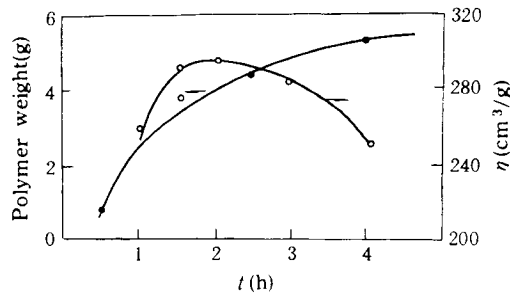


Fig.2 The effect of absorbed dose on precipitated polymer weight from 20g polymer microemulsion (theoretical product is 2g) and polymer intrinsic viscosity at constant absorbed dose rate (1.24 Gy/s) and room temperature without temperature controller
The microemulsion was composed of 25 wt% aqueous phase (40 wt% AM), 35 wt% emulsifier blend (OP/TX-4=1/10), 40 wt% kerosene

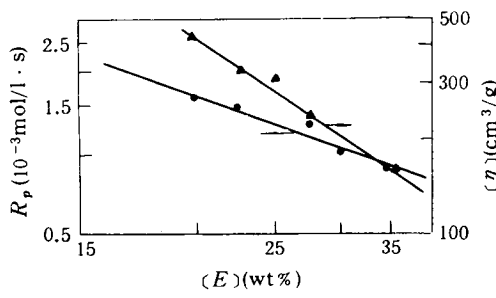


Fig.3 The effect of emulsifier content in microemulsion on polymerization rate and polymer intrinsic viscosity
W/O weight ratio, 1/1; TX-4/OP, 10/1;
Aqueous AM concentration, 32 wt%; irradiation rate, 47.6 Gy/min; $T=297\text{K}$

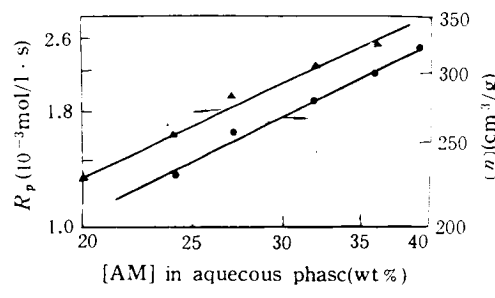


Fig.4 The dependence of polymerization rate and polymer intrinsic viscosity on aqueous AM concentration
Aqueous phase, 35.4 wt%; emulsifier blend (TX-4/OP=10/1), 29.8 wt%; irradiation dose rate, 47.6 Gy/min; $T=297\text{K}$

转化率达到 100% 后，继续辐照，间隔取出部分聚合物乳液，用甲醇沉淀，减压干燥，称重，并测其特性粘数，结果如图 2。聚合物的重量随剂量的增加而不断增加，且

大大超过原配方中的单体的重量, 这说明乳化剂的辐射接枝效应很强. 聚合物的特性粘数随剂量的增加出现一峰值. 这是因为吸收剂量超过一定范围后, 聚合物部分交联生成凝胶, 致使测出的可溶部分粘均分子量降低.

(2) 乳化剂浓度的影响

随着乳化剂浓度 $[E]$ 的增加, 聚合速率及特性粘数均降低, $R_p \propto [E]^{-0.71}$, $[\eta] \propto [E]^{-1.44}$ (图 3). 我们认为增加乳化剂的浓度, 使得聚合增长链有更多的机会向乳化剂转移而终止, 从而导致以上结果.

(3) 丙烯酰胺浓度的影响

聚合速率及聚合物的特性粘数与水相丙烯酰胺浓度 $[AM]$ 的关系为: $R_p \propto [M]^{1.05}$, $[\eta] \propto [M]^{0.63}$ (图 4). 与辐射引发丙烯酰胺水溶液聚合^[10], 辐射引发丙烯酰胺反相乳液聚合^[11]的结果相比, 聚合速率对单体浓度的依赖关系相同; 而聚合物分子量随体系的不同依赖关系变化很大.

(4) 油水两相重量比的影响

改变油水两相中油相的重量百分数 φ_0 , 聚合速率和聚合物特性粘数的变化如图 5 $R_p \propto [\varphi_0]^{-0.76}$, $[\eta] \propto [\varphi_0]^{-0.8}$.

一方面, 在辐射场下, 煤油引发效率低, φ_0 增加, 辐射引发速率下降, 聚合速率等降低; 另一方面 φ_0 增加体系中 AM 量也相应减少, 这也使得聚合速率及特性粘数降低.

(5) 剂量率的影响

聚合速率和聚合物的特性粘数与剂量率 $[I]$ 的关系, 如图 6. $R_p \propto [D]^{0.51}$, $[\eta] \propto [D]^{0.16}$. 特性粘数随剂量率的增加而增加, 与通常体系不同. 这是由于体系中的水相丙烯酰胺浓度较高, 生成的聚丙烯酰胺浓度相对也较高, 在辐射场下极易交联, 从而导致上述反常现象.

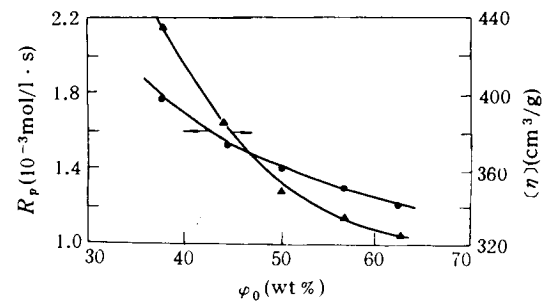


Fig.5 The influence of W/O weight ratio on polymerization rate and polymer intrinsic viscosity
AM in aqueous, 32 wt%; TX-4/OP, 10/1; emulsifier blend, 30 wt%; irradiation rate, 47.6 Gy/min; $T=296 \text{ K}$

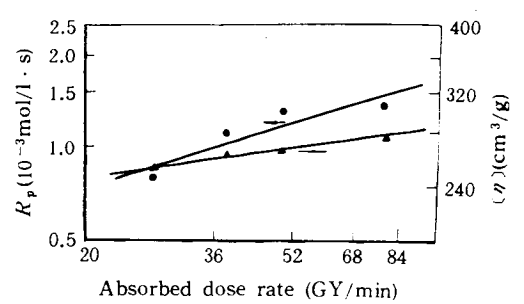


Fig.6 The dependence of polymerization rate and polymer intrinsic viscosity on irradiation dose rate
Aqueous phase (32wt %AM), 35.4wt%; emulsifier blend (TX-4/OP, 10/1), 29.2 wt%; kerosene, 35.4 wt%; $T=293 \text{ K}$

(6) 聚合温度的影响

改变聚合温度, 得到了聚合速率和聚合物的特性粘数的表观活化能分别为: (图 7) $E_{aR_p} = 53.2 \text{ kJ/mol}$, $E_{a[\eta]} = -33.2 \text{ kJ/mol}$.

(7) 关于聚合机理的讨论

在常规乳液聚合中,成核期较短,成核期结束后,体系中的核数不再变化;此后单体从液滴扩散进活性聚合核以补充单体消耗;在恒速期聚合核交替地被引发、终止。

在微乳液聚合中,乳化剂浓度较大,体系透明,聚合前单体微液滴被乳化剂层包围着,单体 AM 有助乳化作用,部分分布于乳化剂层中,因而乳化剂层较松散,相邻的两个微液滴间单体及水可相互渗透。聚合开始后,体系中的 AM 量降低,乳化剂层中的 AM 量也随之降低,达到一定转化率后,乳化剂层变致密,单体等不能再相互渗透,活性聚合核在核内单体消耗完后自行终止,不能再被引发, γ 射线只能重新引发其它单体微液滴成核,因此成核过程贯穿于整个聚合过程,直致单体微液滴消失,即反应结束。随聚合的进行,体系中的活性聚合核的数目慢慢达到一稳定值,体系的聚合进入恒速期。增速期的长短,取决于引发速率、AM 浓度;同时它也决定了恒速期中,活性聚合核的数目。由于活性聚合核都很小,聚合增长链很容易向乳化剂链转移而终止,因此聚合速率及聚合物的特性粘数还与体系中的乳化剂浓度有关。

3. 聚丙烯酰胺微乳液的增稠性能

聚丙烯酸盐反相乳胶 (A) 与聚丙烯酰胺微乳液 (B) 的增稠性能有明显差异,下面作一简单比较。

(1) 电解质对增稠效果的影响

NaHCO_3 对 A、B 两种增稠剂的增稠效果的影响见图 8。反相乳胶 A 作增稠剂时,随电解质浓度的增加,体系粘度急剧降低,微乳液 B 的增稠效果与电解质浓度无关,具有极其优良的抗电解质性能。A 和 B 各 50% 的混合物也同样具有良好的抗电解质性能。

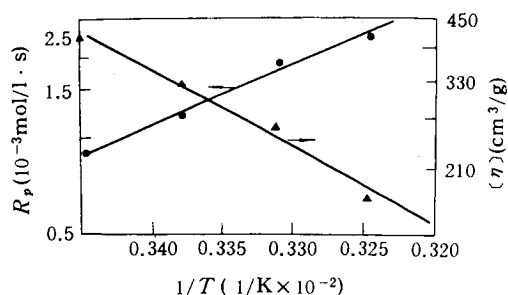


Fig.7 The effect of temperature on polymerization rate and polymer intrinsic viscosity

Aqueous phase (32wt% AM), 35.4wt%;
emulsifier blend (TX-4/OP=10/1), 29.2wt%;
irradiation dose rate, 47.6 Gy/min

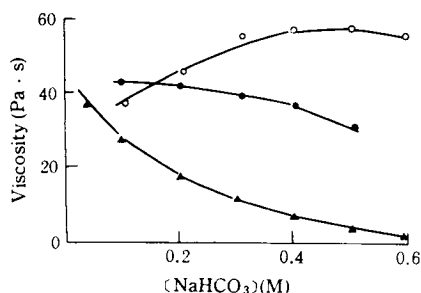


Fig.8 The influence of $[\text{NaHCO}_3]$ on thickener

▲, inverse emulsion A; ●, microemulsion B;
○, 50% A + 50% B. The viscosity was determined
with NDJ-1 type viscometer (4 spindle, 6rpm),
at 6wt% thickener

(2) 乳化剂和煤油对增稠效果的影响

煤油和乳化剂浓度升高时,反相乳胶 A 的增稠效果无明显变化,而微乳液 B 及 A、B 混合物的增稠效果显著降低(图 9、图 10)。

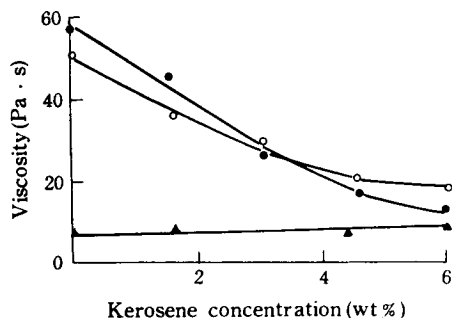


Fig.9 The influence of kerosene concentration on thickener

▲, inverse emulsion A; ●, microemulsion B; ○, 50% A+50%B. The viscosity was determined at 6wt% thickener, 0.4mol/l $[\text{NaHCO}_3]$

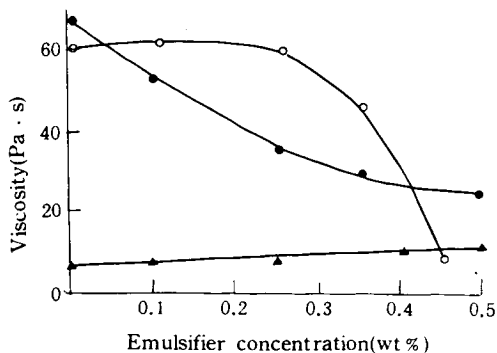


Fig.10 The influence of OP concentration on thickener

▲, inverse emulsion A; ●, microemulsion B; ○, 50% A+50%B. The viscosity was determined at 6wt% thickener, 0.4mol/l $[\text{NaHCO}_3]$

反相乳胶的增稠是由高聚物吸水、聚合物链因静电斥力伸直, 导致乳胶膨化破乳引起的, 它属于水相增稠. 微乳液 B 的增稠属于胶束增大增稠, 即水扩散进入微胶束, 导致胶束长大, 成为由油溶性表面活性剂包围着的大液滴, 液滴间形成紧密堆积, 粘度增大. 加入煤油, 紧密堆积程度降低, 粘度减小; 加入 HLB 较高的 OP 时, 破坏液滴的外层的乳化剂层, 从而破坏其胶束结构, 导致粘度降低. A、B 的混合物可能在某些情况下表现为水相增稠, 在另一情况下又表现为胶束增大增稠.

综上所述, 聚丙烯酰胺微乳胶与聚丙烯酸盐的增稠机理不同, 增稠糊的耐电解质性能优良, 但乳化剂及煤油对增稠有破坏作用.

参 考 文 献

- [1] Atik, S. S., Thomas, J. K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 4279
- [2] Atik, S. S., Thomas, J. K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 5668
- [3] Stoffer, J. O., Bone, T., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. ed.*, **1980**, 18, 2641
- [4] Candau, F., Leong, Y. S., *J. Colloid Interface Sci.*, **1984**, 101, 167
- [5] Graillat, C., Pichot, C., El-Aasser, M. S., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **1986**, 24, 427
- [6] Holtzschere, C., Durand, J. P., Candau, F., *Colloid & Polymer Sci.*, **1987**, 265, 1067
- [7] Candau, F., Zekhnini, Z., *Colloid & Polymer Sci.*, **1986**, 264, 676
- [8] Candau, F., Zekhnini, Z., *Macromolecules*, **1986**, 19, 1895
- [9] 张志成, 蒋培云, 张曼维, 辐射研究与工艺学报, **1990**, 8(2), 100
- [10] Collinson, E., Painton, F., *J. Colloid Interface Sci.*, **1957**, 125, 97
- [11] 张志成, 吴相月, 蒋培云, 张曼维, 辐射研究与工艺学报, **1990**, 8(1), 5.

MICROEMULSION POLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE

ZHANG Zhicheng, XU Xiangling, ZHANG Manwei

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

ABSTRACT

In the microemulsion composed of OP (nonyl phenyl polyoxyethylene, HLB=13.2), TX-4 (nonyl phenyl polyoxyethylene, HLB=8.0), AM, H₂O and kerosene, the minimum amount of emulsifier required to produce microemulsion were studied. It was found that there are obvious grafting effect of emulsifier in the process of radiation induced polymerization. The kinetics of radiation induced microemulsion polymerization were studied with dilatometer and the intrinsic viscosity of the resulted polymer were determined with Ubbelode capillary viscometer. The results were as:

$$R_p \propto [E]^{-0.71} [AM]^{1.05} [\varphi_0]^{-0.76} [D]^{-0.51}$$

$$[\eta] \propto [E]^{-1.44} [AM]^{0.63} [\varphi_0]^{-0.6} [D]^{0.16},$$

$$E_{aR_p} = 53.2 \text{ kJ/mol}, E_{a[\eta]} = -33.2 \text{ kJ/mol}.$$

In comparison with polyelectrolyte, the latex resulted from microemulsion polymerization is a special thickener with a good electrolyte resistibility and a poor surfactant resistibility.

Key words Microemulsion polymerization, Radiation polymerization, Acrylamide polymerization, Thickener