

(2-甲基丙烯酰氧乙基)三甲基氯化铵- 丙烯酰胺反相微乳液共聚合研究*

哈润华 侯斯健

(天津大学应用化学系,天津,邮政编码,300072)

摘 要

采用 SPAN-OP 复合乳化剂和 $K_2S_2O_8$ - Na_2SO_3 氧化还原引发剂,进行(2-甲基丙烯酰氧乙基)三甲基氯化铵-丙烯酰胺的反相微乳液共聚合.测得单体的竞聚率 $r_{DM\cdot MC} = 1.11 \pm 0.16$, $r_{AM} = 0.53 \pm 0.08$.在单体总浓度为20—40%(wt),引发剂浓度为0.01—0.05%,乳化剂浓度为10—18%,聚合温度为299K的条件下,得到共聚反应动力学方程: $R_p = k[M]^{1.07}[I]^{0.52}[E]^{0.90}$,文中对上述结果做了解释.

关键词 (2-甲基丙烯酰氧乙基)三甲基氯化铵、丙烯酰胺、反相微乳液聚合

自 Schulman 在40年代提出微乳液的概念^[1],人们对它进行了广泛地研究.近年来在微乳液聚合方面的研究进展尤为迅速^[2-4].

微乳液是一种各向同性、清亮透明或半透明、粒径在8—80nm、热力学稳定的分散体系^[5].其特点是与常规乳液相比粒径更小、粒径分布窄、稳定性高.我们将制备具有微乳液性质的聚合物微乳液(或称微胶乳)的聚合反应称做微乳液聚合.所谓反相微乳液系指油包水(W/O)型微乳液.

近年来对微乳液聚合方面的研究主要有如 Vanderhoff 和 Atik 的正相微乳液苯乙烯聚合^[3,4], Candau 的反相微乳液丙烯酰胺聚合^[2].

通常,水溶性单体借助 W/O 型非离子型乳化剂进行反相乳液聚合获得的胶乳其稳定性差.因此,本文期望在稳定的反相微乳液聚合条件下,研究(2-甲基丙烯酰氧乙基)三甲基氯化铵(DM·MC)-丙烯酰胺(AM)的共聚反应特性及聚合动力学特性.

实验方法

1. 主要试剂

甲基丙烯酸二甲氨基乙酯, C. P; 经氯甲基化得 DM·MC, 又经丙酮重结晶, 在8kPa下于25℃干燥48小时, 密闭置于0℃以下备用; 丙烯酰胺, C. P; 重结晶一次, 并用离子交换

* 1991年9月16日收到, 得到国家自然科学基金资助

树脂和活性炭处理,水溶液电导值 $<2\mu\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$,浓度用阿贝折光仪测定,油酸失水山梨醇酯(SPAN),壬基酚聚氧化乙烯醚(OP),均为实验试剂;白油,为 $C_{12}-C_{16}$ 的饱和烷烃, $B\cdot P>240^\circ\text{C}$; $K_2S_2O_8$, Na_2SO_3 , $NaCl$, $EDTA$ 均为 AR 试剂

2. 聚合方法

竞聚率是在四口瓶中聚合进行测定的. 向含有乳化剂的白油溶液中滴加单体水溶液(加有适量的 $NaCl$), 经驱氧乳化后, 依次加入 $EDTA$ 和 $K_2S_2O_8$, Na_2SO_3 引发剂, 反应后在低转化率时终止反应(转化率低于10%), 产物经汽油-丙酮混合物沉析, 用乙醇洗涤烘干后, 用 NICOLET 5DX FT-IR 红外光谱测定共聚物组成.

动力学参数是在膨胀计中测定的. 按上述方法制得稳定的乳液后, 倒入膨胀计中, 在搅拌下于水浴中恒温, 测定毛细管液面随时间下降的变化情况, 用校正后的液面高度降 Δh 随时间的变化表示聚合转化率-时间的变化, 得 $\Delta h-t$ 曲线.

结果与讨论

1. (2-甲基丙烯酰氧乙基)三甲基氯化铵-丙烯酰胺共聚体系的竞聚率测定

准确测定瞬时的共聚物组成和选择适当的数据处理方法, 是提高竞聚率数据可信度的关键. 本工作用红外光谱法测定了共聚物组成, 用 YBR 方法处理数据^[7], 求得竞聚率.

(1) 共聚物组成的测定

采用一定配比的 $PDM\cdot MC$ 与 PAM 两种均聚物的混合物做标样, 用红外光谱法测其特征峰的峰面积 A , 其中酯基峰为 1726 cm^{-1} , 酰胺基峰在 1650 cm^{-1} , 共聚后分别移至 1711 cm^{-1} 和 1665 cm^{-1} . 结果示于表1中.

Tab. 1 Data of standard curve for IR analysis (A-Peak area)

No.	H1	H2	H3	H4	H5
$W_{PAM}(g)$	0	0.1300	0.1796	0.2293	0.3525
$W_{PDM\cdot MC}(g)$	0.400	0.4260	0.3447	0.2179	0.1736
($CONH_2/COO$)	0	0.892	1.522	3.075	5.933
A_2/A_1	0	1.9467	2.8966	5.6186	13.1510

经线性回归得工作曲线如图1及表达式(1). 共聚物组成测定的工作曲线表达式:

$$[PAM]/[PDM\cdot MC] = 0.15146 + 0.45165 \times (A_2/A_1) \quad (\text{mol}) \quad (1)$$

其中 A_2 、 A_1 分别代表 PAM 和 $PDM\cdot MC$ 特征峰面积.

按上述做法, 对不同单体配比于低转化率(小于10%)下获得的共聚物做红外分析, 并与工作曲线相对照, 得到共聚物中各单体单元含量, 数据整理如表2所示.

Tab. 2 Results of infrared analysis of copolymers

No.	H6	H7	H8	H9	H10	H16	H17	H18
$f_2[AM]$	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2
A_2/A_1	14.058	4.152	2.550	1.585	1.364	0.634	0.353	0.197
$F_2[AM]$	0.867	0.670	0.566	0.465	0.434	0.305	0.237	0.194

其中 f_2 是投料单体中所含 AM 的摩尔分数

F_2 是共聚物中所含 AM 单体单元的摩尔分数

(2) 共聚物组成曲线与竞聚率

采用 Yezrielev 修正的 Finman-Ross 方法即 YBR 法处理表 2 中数据, 得到 DM·MC-AM 反相微乳液共聚反应两单体的竞聚率为:

$$r_{DM \cdot MC} = 1.11 \pm 0.16; r_{AM} = 0.53 \pm 0.08 \quad (299K)$$

其共聚物组成曲线如图 2 所示。

上述实验结果表明, 在反相微乳液聚合条件下, DM·MC-AM 共聚合体系中两单体的共聚倾向增大, 这一点可从与表 3 各例的比较中得出。

Tab. 3 Monomer reactivity ratios of DM·MC-AM in the different copolymerization systems

Conditions	Initiator	$r_{DM \cdot MC}$	r_{AM}	Author
Solution, 30°C	^{60}Co	0.35	0.4	Okada ^[9]
Solution, 40°C	$K_2S_2O_8$	1.71	0.25	Tanaka ^[9]
Solution, 54°C	V-50	1.54	0.30	Yang ^[11]
Solution, 45°C	ACV	2.39 ± 0.38	0.43 ± 0.18	Baade ^[10]
Solution, 60°C	ACV	2.46 ± 0.40	0.49 ± 0.15	Baade ^[10]
Solution, 60°C	$K_2S_2O_8$	2.52 ± 0.19	0.61 ± 0.07	Baade ^[10]
Suspension	ADV N	1.43 ± 0.26	0.43 ± 0.06	Baade ^[10]

* ACV = Azocyano valeric acid; V-50 = 2, 2'-azo-bis-isobutyramidine. 2HCl; ADVN = Azodimethylvaleronitrile

其原因可能是由于 DM·MC 亲油性较 AM 大, 它在乳化剂层中的增溶量增加, 致使 AM 在水相中浓度相对增大, 从而使共聚物中 AM 比例有所增大, $r_{DM \cdot MC}$ 值相对下降, r_{AM} 值增加。比较该共聚合体系水溶液聚合与反相悬浮聚合情况, 也有类似结论。因此采用反相微乳液共聚所得到的 DM·MC-AM 共聚物的组成更趋均匀。

2. (2-甲基丙烯酰氧乙基)三甲基氯化铵-丙烯酰胺共聚反应动力学

为获得该体系共聚反应动力学关联式, 我们研究了共聚单体总浓度、 $K_2S_2O_8$ - Na_2SO_3

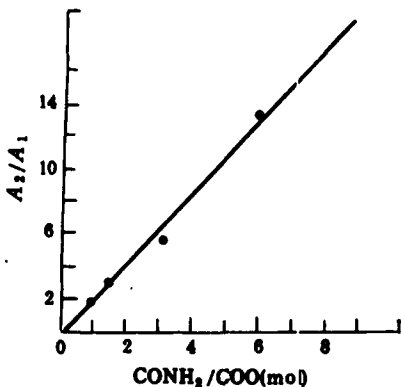


Fig. 1 Standard curve for infrared analysis

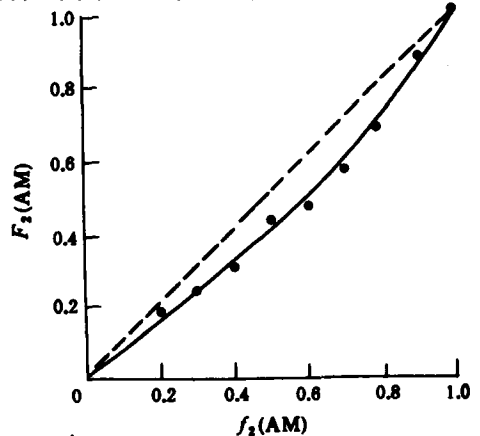


Fig. 2 Copolymer composition curve * Polymerization Conditions: $K_2S_2O_8$ - Na_2SO_3 as initiator
Temperature, 299K

氧化还原引发剂浓度和 SPAN-OP 复合乳化剂浓度对聚合反应速率的影响。

聚合反应速率以膨胀计毛细管中反应液体积收缩随时间的变化来表征. 所得产物是透明的反相微乳液, 电镜测定结果表明微胶乳的平均粒径为50nm.

(1) 共聚单体总浓度的影响

当两种共聚单体的摩尔比恒定时, 可不考虑单体对之间的相互作用的影响. 我们选择了 $DM \cdot MC/AM = 1/9$ (mol), 共聚单体总浓度在 20—40% (重量计) 范围内, 其共聚反应速率随时间的变化情况示于图3中.

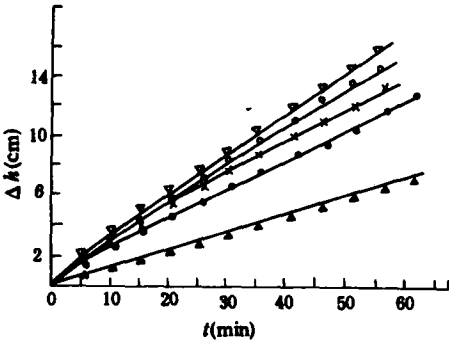


Fig. 3 Variation of emulsion height in the capillary at different monomer concentrations

* Polymerization Conditions;

$[I] = 0.03\%$ (wt); $[E] = 12\%$ (wt);
 $[NaCl] = 14\%$ (wt); $t = 26 \pm 0.1$ C
 $[M] \times 10^2$ (M) ▲ 2.409; ● 3.044;
 × 3.655; ○ 4.274; ▽ 4.894

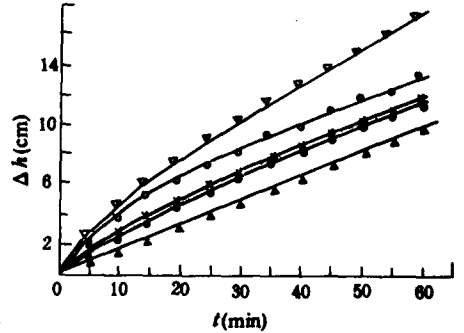


Fig. 4 Variation of emulsion height in the capillary at different initiator concentrations

* Polymerization Conditions;

$[M] = 20\%$ (wt); $[E] = 12\%$ (wt);
 $[NaCl] = 14\%$ (wt); $t = 26 \pm 0.1$ C
 $[I] \times 10^4$ (mol) ▲ 9.891; ● 19.782;
 × 29.672; ○ 39.563; ▽ 49.454

采用微分法计算, 得到不同单体浓度下的聚合反应速率 R_p ($-\frac{d\Delta h}{dt}$), 又由 $\ln R_p - \ln[M]$ 关系经线性回归得到 R_p 对 $[M]$ 的关系式为:

$$R_p \propto [M]^{1.07} \text{ (相关系数 } r = 0.92) \quad (2)$$

(2) 引发剂浓度的影响

按上述方法, 当 $K_2S_2O_8 - Na_2SO_3$ 氧化还原引发剂的浓度在 0.01—0.05% 范围内, 共聚合反应速率随时间的变化如图4所示.

通过图4所得的 $\Delta h - t$ 曲线, 计算出聚合反应速率, 并与引发剂中的氧化剂 $K_2S_2O_8$ 浓度 $[I]$ 关联, 得到 R_p 与 $[I]$ 的关系为:

$$R_p \propto [I]^{0.52} \text{ (相关系数 } r = 0.95) \quad (3)$$

(3) 乳化剂浓度的影响

按上述方法, 改变 SPAN-OP 复合乳化剂浓度, 在 $[E] = 10 - 18\%$ (wt) 范围内, 实验结果示于图5.

采用上面的数据处理方法, 得到乳化剂浓度 $[E]$ 与聚合反应速率 R_p 的关联式:

$$R_p \propto [E]^{0.90} \text{ (相关系数 } r = 0.95) \quad (4)$$

上面得到的动力学关联式中, 从 $[M]$ 和 $[I]$ 的方次来说, $DM \cdot MC - AM$ 在反相微乳液聚合

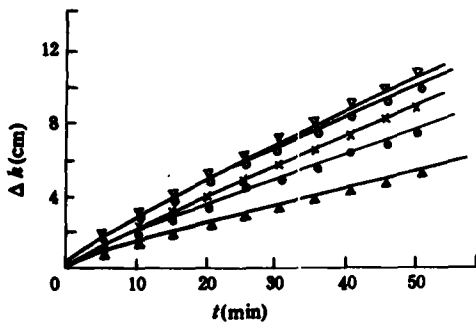


Fig. 5 Variation of emulsion height in the capillary at different emulsifier concentrations

* Polymerization Conditions:

[I]=0.03% (wt); [M]=20% (wt);

[NaCl]=14% (wt); $t = 26 \pm 0.1^\circ\text{C}$

[E]% (wt) ▲10; ●12; ×14; ▽16; ○18

过程中的动力学行为符合一般自由基聚合规律. 究其原因可能是采用水溶性引发剂, 在微乳液粒子的内相引发. 由于微乳液聚合体系中粒径很小, 粒子数目极多, 所以在每个液滴中的反应情况类似于溶液聚合. 假如发生了自由基有扩散到单体液滴中的过程, 在大量油性乳化剂存在下的 W/O 型乳液体系中, 其链终止过程必将复杂化, 造成反应速率与一般自由基聚合理论的偏离.

随着采用的乳化剂系统不同, 反相乳液聚合动力学中, 聚合反应速率与 [E] 的关系变化很大. 对链转移较强的乳化剂系统, 其方次常呈负值. 而本文所得方次正反映微乳液聚合中粒子数目随乳化剂浓度增加而增多, 使得聚合在每一个小的

隔离体系(粒子)中的终止反应速率有所下降, 导致乳化剂浓度对聚合速率影响增加.

参 考 文 献

- [1] Hoar, T. P., Schulman, J. H., *Nature*, 1943, 152, 102
- [2] Candau, F., Leong, Y. S., Pouyet, G., *J. Colloid. Interface. Sci.*, 1984, 101(1), 167
- [3] Atik, S. S., Thomas, J. K., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1981, 103, 4279
- [4] Gou, J. S., El-sasser, M. S., Vanderhoff, J. W., *J. Polym. Sci., Part A*, 1989, 27, 691
- [5] Prince, L. M., *J. Colloid. Interface. Sci.*, 1967, 23, 165
- [6] Ruckenstein, E., Chi, J. C., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 1975, 71, 1690
- [7] Joshi, R. M., *J. Macromol. Sci. Chem.*, 1973, A7, 1231
- [8] Okada, T., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1979, 24, 1713
- [9] Tanaka, H., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1986, 24, 29
- [10] Baade, W., Hunkeler, D., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1989, 38, 185
- [11] 杨新源、余 惠, 石油化工, 1988, 17(1), 21

STUDIES OF INVERSE MICROEMULSION COPOLYMERIZATION OF (2-METHACRYLOYLOXYETHYL) TRIMETHYL AMMONIUM CHLORIDE AND ACRYLAMIDE

HA Runhua, HOU Sijian

(Applied Chemistry Department, Tianjin University, Tianjin, Post code: 300072)

ABSTRACT

Using SPAN-OP composite emulsifier and $K_2S_2O_8$ - Na_2SO_3 redox initiator, the inverse microemulsion copolymerization of (2-methacryloyloxyethyl) trimethyl ammonium chloride (DM. MC) and acrylamide (AM) was developed. The monomer reactivity ratios are $r_{DM. MC} = 1.11 \pm 0.16$ and $r_{AM} = 0.53 \pm 0.08$. Under the conditions of total concentration of monomer being 20%—40% (wt), initiator concentration being 0.01%—0.05%, emulsifier concentration being 10%—18% and polymerization temperature being 299 K, the kinetic equation of copolymerization can be expressed: $R_p = k[M]^{1.07}[I]^{0.52}[E]^{0.90}$. In this paper, above results were explained.

Key words (2-methacryloyloxyethyl) trimethyl ammonium chloride, Acrylamide, Inverse microemulsion polymerization.