

丙烯酸钠辐射反相乳液聚合动力学研究

张志成 蒋培云 张曼维

(中国科技大学, 合肥)

摘要 本文研究了 ^{60}Co γ 辐射引发丙烯酸钠反相乳液聚合动力学。白火油为分散介质 SPAN 80 为乳化剂, 聚合温度 23—39℃。用自动记录膨胀计跟踪聚合反应进程。与常规乳液聚合不同, 其转化率-时间曲线呈 S 形, 聚合过程不出现明显恒速期。最大聚合速度与剂量率的 0.8 次方、起始单体浓度的 1.6 次方、乳化剂浓度(在白火油中的重量百分数)的 0.2 次方成正比。聚合反应活化能为 16.7 kJ/mol (23—39℃)。考察了剂量率、起始单体浓度和乳化剂浓度对聚合物分子量的影响。并对成核历程和动力学作了讨论。

关键词 反相乳液聚合, 丙烯酸钠, 辐射引发聚合反应

前 言

反相乳液聚合就是用油包水型乳化剂将水溶性单体(通常是其水溶液)分散在连续油相中形成油包水型乳液, 再在一定条件下引发聚合反应。近十几年来, 随着水溶性合成聚合物的开发应用, 人们对反相乳液聚合产生了很大兴趣^[1-12]。因为与其它方法如溶液聚合、沉淀聚合等相比, 反相乳液聚合有二个突出优点: (1) 聚合速度快, 聚合产物分子量高; (2) 聚合物很易将乳胶反相而溶于水。反相乳液聚合着重于成核机理和动力学的研究不多^[3-10], 当前对它的认识远不如常规乳液聚合。因此反相乳液聚合的研究引起了人们的注意。

本文首次用 ^{60}Co γ 辐射引发研究了丙烯酸钠反相乳液聚合动力学。旨在探讨辐射反相乳液聚合的成核历程和动力学, 以进一步了解反相乳液聚合的规律。

实 验

试剂: 丙烯酸, 北京东方化工厂生产, 使用前减压蒸馏。白火油, 抚顺石油三厂生产。SPAN 80, 浙江龙游化工厂生产, 工业品。其它试剂均为分析纯。

聚合: 丙烯酸用 NaOH 溶液等当量中和并稀释至所需浓度, 调节 pH = 7.0 ± 0.1, 得丙烯酸钠溶液(下称 NaAA)。pH 值用雷磁-25 型酸度计(上海第二分析仪器厂生产)测定, 用混和磷酸盐(pH = 6.88, 20℃)校准。将 SPAN 80 溶于白火油中, 在机械搅拌下加入丙烯酸钠溶液形成油包水型乳液。继续在一定速度下搅拌 10—20 min, 同时通氮除氧。然后将装乳液的瓶与机械真空泵相连通, 常温低真空下脱气 5 min 左右, 以除去乳液中的气泡。再将乳液装入汞膨胀计中, 于恒定温度下在 ^{60}Co γ 辐射场中聚合。膨胀计毛细管内焊有铂丝, 汞柱下降通过电桥由记录仪自动记录。剂量率用硫酸亚铁剂量计测定。

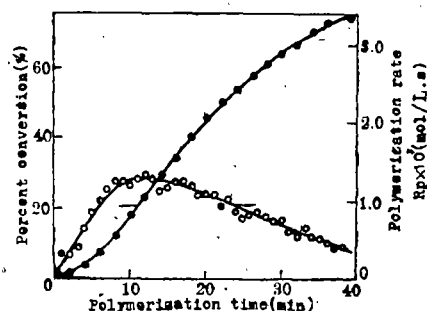


Fig 1. Conversion-time curve and polymerization rate-time curve

1.70% SPAN 80; 23.3% 白火油; 75% NaAA 溶液 (pH = 6.94, 2.93 mol/L); 23°C; I = 0.132 Gy/s

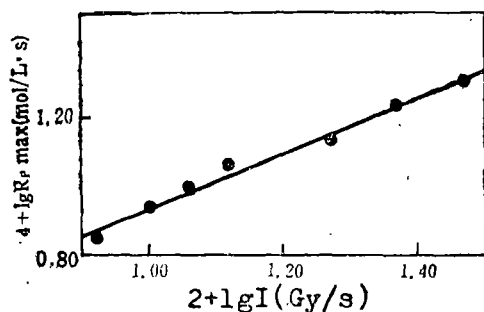


Fig 2. Dependence of the maximum rate of polymerization on dose rate (配方同图 1, 23°C)

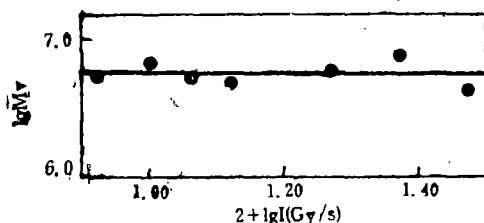


Fig 3. Molecular weight as a function of dose rate (配方同图 1, 23°C)

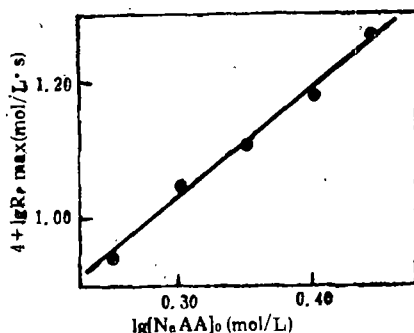


Fig 4. Dependence of the maximum rate of polymerization on the initial monomer concentration

SPAN 80 1.85%; 白火油 28.70%; NaAA 溶液 69.45% (pH = 7.0 ± 0.1, 1.78–2.78 mol/L) 23°C, I = 0.188 Gy/s

分子量测定: 粘度法测定聚丙烯酸钠分子量^[13], 1.25 mol/L NaSCN, 30°C, $[\eta] = 0.121 \bar{M}_v^{0.50}$ (ml/g)。

结 果

如图 1 所示, 典型的转化率-时间曲线呈 S 形, 由对应的聚合速度-时间曲线可以看出, 聚合过程没有明显的恒速期。转化率达 20–30% 时, 聚合速度达到最大值。本文用此值计算聚合动力学表达式。最大聚合速度重现性很好, 差异一般在 4% 内。聚合反应常出现诱导期, 一般小于 20 min, 主要是乳液中残存的氧气引起的。

各种条件的试验结果:

(1) 剂量率对聚合速度和分子量的影响 结果见图 2 和图 3。聚合速度随剂量率上升而上升, 分子量基本不变。线性回归得如下关系:

$$R_{pmax} \propto I^{0.8} \quad \bar{M}_v \propto I^0$$

(2) 单体浓度的影响 结果如图 4, 图 5 所示。聚合速度与分子量都随起始单体浓度增大而显著增加。线性回归得如下关系:

$$R_{pmax} \propto [NaAA]_0^{1.8} \quad \bar{M}_v \propto [NaAA]_0^{2.9}$$

(3) 乳化剂浓度的影响 结果如图 6, 图 7 所示。在所研究的浓度范围内, 聚合速度随乳化剂浓度(在白火油中的重量百分含量)的增加而增加, 分子量基本不变, 关系如下:

$$R_{pmax} \propto [SPAN 80]^{0.2} \quad \bar{M}_v \propto [SPAN 80]^0$$

(4) 温度的影响 聚合速度的对数与温度的倒数作图, 结果见图 8, 聚合表观活化能

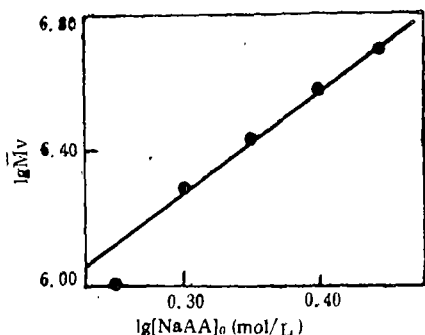


Fig 5. Molecular weight as a function of the initial monomer concentration.
(配方同图4)

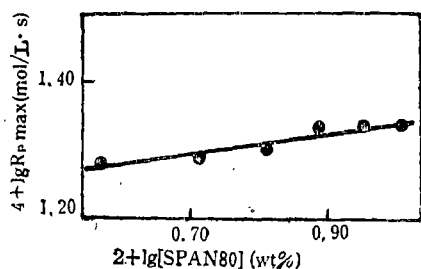


Fig 6. Dependence of the maximum rate of polymerization on the SPAN 80 concentration

SPAN 80 3.7—10.3% (在白火油中的重量百分含量); NaAA溶液 68—71% (pH=7.04, 2.778 mol/L); 23°C, $I = 0.188 \text{ Gy/s}$.

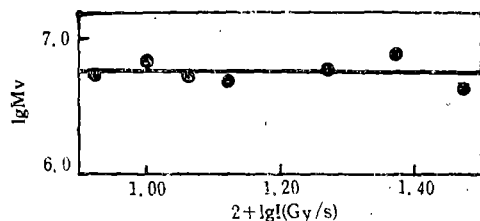


Fig 7. Molecular weight as a function of the SPAN 80 concentration.
(配方同图6)

合后粒子大小有近一个数量级的下降。Baade 和 Reichert^[5] 的动态光散射实验表明, SPAN 80 在白火油这样一类介质中不形成胶束或类似“聚集体”, 因此胶束成核是不存在的。在本文条件下, 内相 pH=7.0, 丙烯酸 (PKa=4.26) 全部离解存在于内相, 外相含量极低 (由 PKa 计算小于 0.2%), 因此均相成核是不重要的。

基于胶束成核的 Smith-Ewart 理论 (Case II) 预言 R_p 和 $\bar{M}_n$ 与剂量率、乳化剂浓度应有如下关系: $R_p \propto I^{0.4} [E]^{0.6}$, $\bar{M}_n \propto I^{-0.8} [E]^{0.8}$ 。本文条件下, $R_{p \max} \propto I^{0.8} [E]^{0.2}$, $\bar{M}_v \propto I^0 [E]^0$ 。二者的巨大差异说明存在不同的成核方式, 亦为单体液滴成核提供了有力的证据。

$$E_a = 16.7 \text{ kJ/mol.}$$

讨 论

1. 关于成核历程的讨论

一些作者的研究表明, 反相乳液聚合以单体液滴成核为主^[3-10], 但也不能排除一定条件下的其它成核方式^[5-8]。就本文研究的体系而言, 实验结果支持单体液滴成核历程。

从聚合动力学特征看 (见图1): 若与通常的乳液聚合一样, 由胶束或均相成核, 当成核结束时, 乳胶粒子数不变, 此时由于存在“单体仓库”——单体液滴, 因此保持聚合场所——乳胶粒子内的单体浓度恒定, 而出现很宽的恒速期 (一般转化率在 15—60% 之间)。而单体液滴成核则不存在这种“单体仓库”, 聚合一开始, 反应的液滴越来越多, 所以聚合速度 R_p 亦呈上升趋势。但一旦反应的粒子数目达到平衡, 由于没有“单体仓库”, 粒子内的单体浓度是不断下降的, 因此, 聚合速度达到最大后马上下降, 不出现恒速期, 与图1结果相符, 本文研究的体系符合单体液滴成核的机理。当然, 当反应粒子数达到平衡后, 如凝胶效应明显, 则会在一定程度上补偿单体浓度的下降, 从而会使 $R_{p \max}$ 稍滞后一点出现, 也可能产生短促的恒速期。从图1结果看, 凝胶效应导致的 $R_{p \max}$ 滞后现象似乎存在, $R_{p \max}$ 出现在高于转化率 20% 的地方。

光学显著镜观测表明, 聚合物乳胶粒子大小和单体乳液粒子大小差不多, 大部分粒子直径据估测在 1—3 μm 之间。这与单体液滴成核机理相符。如果是胶束成核或均相成核, 则聚合后粒子大小有近一个数量级的下降。

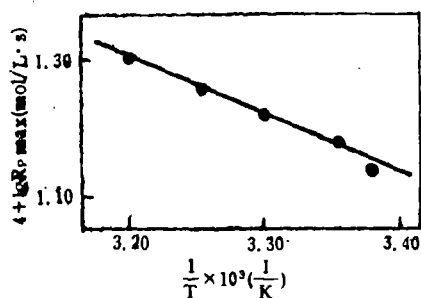
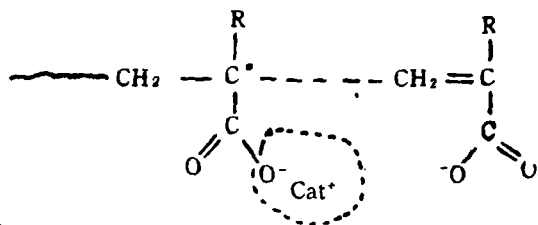


Fig 8. Variation of the maximum rate of polymerization with temperature (配方同图 1, $I = 0.188 \text{ Gy/s}$, $T = 296\text{--}312.4 \text{ K}$)



次方, 而聚合物分子量 $\bar{M}_v$ 则上升更快。Kabanov 等^[14]对丙烯酸等离子型单体在碱性条件下的溶液聚合而提出的“离子对效应”可以给本文结果作另一种解释; 如左上图所示, 所谓“离子对效应”就是由于增长链上阴离子附近的阳离子存在, 使阴离子单体更易接近增长链, 从而促进了链增长反应, 而对终止反应则不产生影响。本文条件 $\text{pH} = 7.0$, 丙烯酸和聚丙烯酸呈离解状态, 单体浓度增加也使体系中离子强度增加, “离子对效应”就越大, 从而使聚合速度对单体浓度的依赖性超过一次方, 分子量也迅速上升。凝胶效应和离子对效应可能同时存在。

乳化剂浓度增加, 聚合速度稍有上升, 而分子量几乎不变, $R_{p \max} \propto [\text{SPAN} 80]^{0.2}$, $\bar{M}_v \propto [\text{SPAN} 80]^0$ 。对此可作如下解释: 反相乳液聚合中, 乳化剂的主要作用是稳定单体液滴和聚合物乳胶粒子。粒子大小主要决定于乳化方式, 即乳化时所受的切应力大小, 乳化剂浓度增加仅能稍稍使粒子变小, 而粒子数稍微增加。这样聚合速度随乳化剂浓度增加而稍有上升。而由于是单体液滴成核, 粒子较大, 乳化剂浓度增加对粒子大小的改变很小, 不足以引起聚合反应链增长与终止速度的变化, 因此聚合物分子量几乎不随乳化剂浓度改变而改变。

聚合速度的表观活化能 $E_a = 16.7 \text{ kJ/mol}$, 对辐射聚合是合理的。因为 $E_i = 0$, 所以活化能较低, 可在广泛的温度范围内引发聚合, 特别是实现低温聚合。

结 论

(1) 以白火油为分散介质, SPAN 80 为乳化剂, $^{60}\text{Co} \gamma$ 辐射引发的丙烯酸钠溶液的反相乳液聚合, 其成核方式是单体液滴成核。其转化率-时间曲线呈 S 形, 聚合动力学特征与常规乳液聚合不同。(2) 在本文实验条件下有:

$$R_{p \max} \propto I^{0.8} [\text{NaAA}]^{1.6} [\text{SPAN} 80]^{0.2} \quad \bar{M}_v \propto I^0 [\text{NaAA}]^{2.0} [\text{SPAN} 80]^0$$

(3) $E_a = 16.7 \text{ kJ/mol}$, 聚合物分子重较高。在本文研究的单体浓度范围内 ($1.78\text{--}2.93 \text{ mol/L}$), $\bar{M}_v > 10^6$ 。

2. 关于动力学的讨论

聚合速度与剂量的 0.8 次方成正比说明了什么? 可以认为单体液滴成核的情况下, 粒子内的聚合可与溶液聚合相比较。如果聚合物自由基全部是双基终止过程, 则 $R_p \propto I^{0.5}$; 如果全部是单基终止过程, 则 $R_p \propto I$ 。由此可见, 本文研究的体系中单基终止占了主导地位, $\bar{M}_v \propto I^0$ 更证明了这一结论是合理的。从丙烯酸钠溶液聚合发现, 当单体浓度大于 1.5 mol/L 时 (50°C), 聚合开始后体系变浊, 说明聚合物不完全溶于单体溶液。本文条件下, 单体浓度 2.9 mol/L , 因此聚合物自由基很易沉淀而被包裹, 使单基终止成为主要终止过程。

单体浓度对 $R_{p \max}$ 和 $\bar{M}_v$ 影响很大, $R_{p \max} \propto [\text{NaAA}]^{1.6}$, $\bar{M}_v \propto [\text{NaAA}]^{2.0}$ 。这可以用凝胶效应来解释: 单体浓度越高, 凝胶效应越明显, 因此, 聚合速度对单体浓度依赖性超过一

本文工作得到钴源室同志的大力支持, 特表示衷心感谢。

参 考 文 献

- [1] J. W. Vanderhoff, *Adv. Chem. Ser.*, 34, 32 (1962).
- [2] V. F. Kurenkov, et al., *Vysokomol. Soedin. B* 20, 647(1978).
- [3] W. Baade and H. K. Reichert, *Eur. Polym. J.*, 20(5), 505(1984).
- [4] H. K. Reichert and W. Baade, *Angew. Makromol. Chem.*, 123-124, 361 (1984).
- [5] W. Baade and K. H. Reichert, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 7, 235 (1986).
- [6] J. W. Vanderhoff et al., *J. Disp. Sci. Tech.*, 5, 323 (1984).
- [7] C. Pichot, et al., *Makromol. Chem. Suppl.*, 10/11, 199 (1985).
- [8] C. Graillat, et al., *J. Polym. Sci., A* 24, 427 (1986).
- [9] V. Glukhikh, et al., *J. Polym. Sci., A* 25, 1127 (1987).
- [10] M. T. Mckchnie, *Proceedings of the Conference on Emulsion Polymers*, London, June, 1982, Paper No. 3.
- [11] F. Candau, et al., *J. Polym. Sci., A* 23, 193 (1985).
- [12] K. U. Kim, et al., *Pollimo*, 6, 305 (1982).
- [13] J. Brandrup and E. H. Immergut, Ed., *Polymer Handbook*, Wiley-Interscience, New York, 1975, p.9.
- [14] V. A. Kabanov, et al., *J. Polym. Sci., Symp.* 42, 173(1973).

(稿件收到日期: 1988年3月11日)

KINETICS OF RADIATION-INDUCED INVERSE EMULSION POLYMERIZATION OF SODIUM ACRYLATE SOLUTION

Zhang Zhicheng, Jiang Peiyun and Zhang Manwei

(University of Science and Technology of China, Hefei)

ABSTRACT The kinetics of inverse emulsion polymerization of sodium acrylate solution has been studied at 23-39°C with Cobalt-60 Gamma initiation dilatometrically. The conversion-time curves are generally S-shaped. For maximum rate of polymerization, the following kinetic expression has been determined for the conditions investigated:

$$R_{p,max} \propto I^{0.8} [NaAA]^{1.0} [SPAN\ 80]^{0.2}$$

The overall activation energy for polymerization rate (E_a) is (16.7 kJ/mol) (23-39°C). The effects of dose rate, monomer concentration and emulsifier concentration on molecular weights of polymers have been examined. Discussions on nucleation mechanism and kinetics have been taken.

KEY WORDS Inverse emulsion polymerization. Sodium acrylate. Radiation-induced polymerization