

丙烯酸胺辐射反相乳液聚合动力学研究

张志成 吴相玥 蒋培云 张曼维

(中国科技大学应化系, 合肥)

摘要 本文用膨胀计法研究了 ^{60}Co γ 辐射引发丙烯酸胺反相乳液聚合动力学, 用粘度法测定聚合物分子量, 得到如下动力学表达式: $R_p \propto I^{0.6}[\text{Am}]^{1.0}[\text{SPAN 80}]^{0.3}$, $\bar{M}_n \propto I^{-0.1}[\text{Am}]^{0.2}[\text{SPAN 80}]^{-0.2}$; 由阿伦尼乌斯公式求出聚合速度的表观活化能 $E_a = 20.9 \text{ kJ/mol}$ 。聚合反应的转化率-时间曲线的形状受乳化时搅拌速度的影响。光学显微镜观测表明单体乳液和聚合物乳胶粒子大小无明显差别。基于以上结果, 提出了单体液滴成核的机理。

关键词 丙烯酸胺, 反相乳液聚合, 辐射引发聚合

反相乳液聚合具有聚合速度快、聚合物分子量高、且聚合物易将乳胶反相而溶于水等优点, 近年来引起了人们的重视。化学引发的丙烯酸胺反相乳液聚合已经有一些研究^[1-11], 旨在阐明反相乳液聚合的历程和动力学并合成高分子量且易溶于水的聚合物。辐射引发丙烯酸胺溶液聚合有较多的研究^[12], 而反相乳液聚合未见文献报道, 本文对此进行了研究。

实 验

试验: 丙烯酸胺, 工业品, 用丙酮重结晶。SPAN 80; 工业品。煤油: 白煤油。其它试剂均为分析纯。

聚合: 在搅拌下将丙烯酸胺水溶液加入 SPAN 80 的煤油溶液中, 恒定速度高速搅拌成油包水型反相乳液, 并通氮气除氧。乳液室温低真空脱气消除其中的气泡后, 装入自动记录膨胀计^[13], 于 ^{60}Co γ 辐射场中恒温聚合并自动跟踪聚合进程。用硫酸亚铁剂量计测定辐射剂量率。分子量测定: 粘度法^[14], 30°C , 1 mol/L NaNO_3 , $[\eta] = 3.73 \times 10^{-4} \bar{M}_n^{0.66} (\text{dl/g})$ 。

乳胶粒子观测: 单体乳液或聚合物乳胶用煤油稀释至适当浓度, 用光学显微镜观测粒子大小。

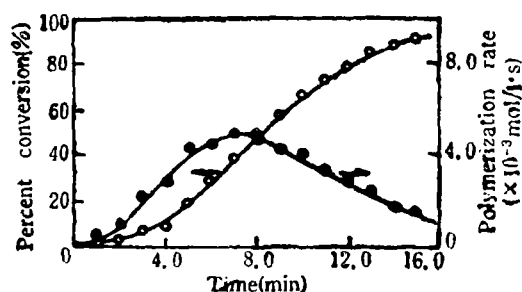


Fig 1. Conversion-time curve and its polymerization rate-time curve.

条件与配方(wt%): $I = 0.188 \text{ Gy/s}$, $T = 49.5^\circ\text{C}$
SPAN 80: 3.76; 白煤油: 26.24; 丙烯酸胺,
13.24; 蒸馏水: 56.29

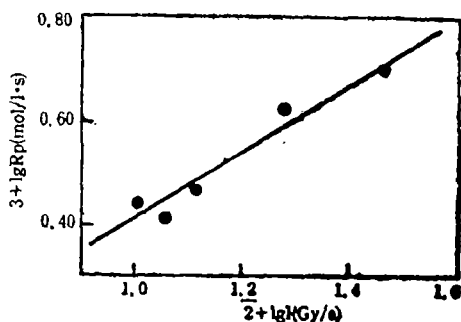


Fig 2. Effect of dose rate on the rate of polymerization

配方同图 1, $I = 0.1 - 0.3 \text{ Gy/s}$,
 $T = 30^\circ\text{C}$

结 果

1. 聚合动力学的基本特点

典型的转化率-时间曲线及对应的聚合速度-时间曲线如图1所示, 聚合过程没有明显恒速期, 这是与常规乳液聚合不同之处。当转化率近40%时, 聚合速度达到最大值。转化率30—50%间聚合速度变化不大, 这一段转化率-时间曲线可近似当作直线, 据文献建议^[8-10], 用其斜率来求聚合速度 R_p , 计算动力学表达式。

2. 影响聚合速度及聚合物分子量的因素

(1) 剂量率 I 的影响 结果见图2和3, $R_p \propto I^{0.6}$, $\overline{M}_v \propto I^{0.1}$ 。

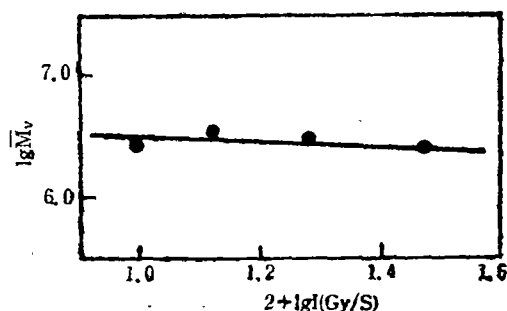


Fig 3. Molecular weight as a function of dose rate
配方同图1, $I = 0.1 - 0.3$ Gy/s, $T = 30^\circ\text{C}$

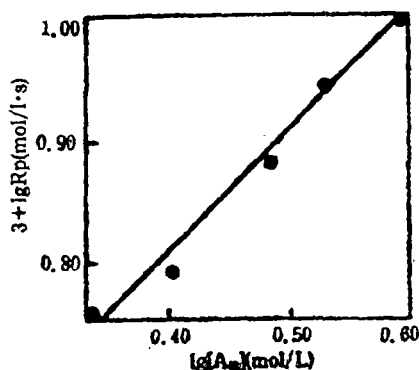


Fig 4. Effect of monomer concentration on the rate of polymerization
配方 (Wt%): SPAN 80: 3.8; 白煤油: 26.5; 丙烯酰胺 + 水: 69.7. $[A_m] = 2.1 - 3.8$ mol/l, $I = 0.188$ Gy/s, $T = 30^\circ\text{C}$

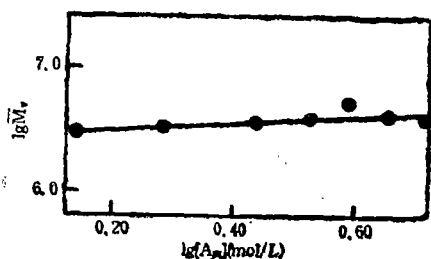


Fig 5. Molecular weight as a function of monomer concentration
配方 (Wt%): SPAN 80: 4.8; 白煤油: 25.5; 丙烯酰胺 + 水: 69.7. $[A_m] = 1.4 - 5.2$ mol/l, $I = 0.070$ Gy/s, $T = 30^\circ\text{C}$

(2) 丙烯酰胺浓度的影响 结果见图4和5, $R_p \propto [A_m]^{1.0}$, $\overline{M}_v \propto [A_m]^{0.2}$ 。

(3) 乳化剂 SPAN 80 浓度的影响 结果见图6和7, $R_p \propto [\text{SPAN 80}]^{0.3}$, $\overline{M}_v \propto [\text{SPAN 80}]^{-0.2}$ 。

(4) 湿度的影响 结果见图8, 聚合速度的自然对数对开氏温度的倒数作图, 由阿累尼乌斯公式, 求出聚合速度的表观活化能 $E_a = 20.9$ kJ/mol。

讨 论

水溶性单体的反相乳液聚合, 许多作者认为是以单体液滴成核为主的机理进行的^[1-11, 13]。对 ^{60}Co γ 辐射引发, SPAN 80 为乳化剂, 煤油为分散介质的丙烯酰胺水溶液的反相乳液聚合, 本文的结果支持单体液滴成核的机理。

(1) 光学显微镜观测表明, 单体乳液和聚合物乳胶粒子大小无明显差别, 大部分粒子直径估计为 $2\mu\text{m}$ 左右。这是直接引发单体乳液液滴聚合的结果。如果象常规乳液聚合那样通过胶束或

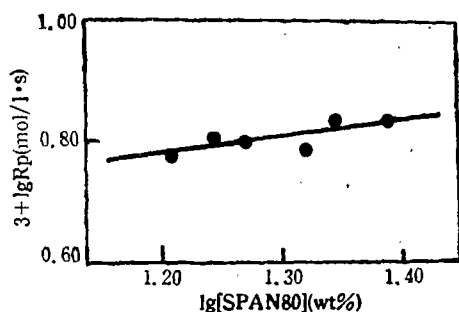


Fig 6. Effect of SPAN 80 concentration on the rate of polymerization

配方 (Wt%): SPAN 80 + 白煤油: 30.3; 丙烯酸胺: 13.8; 水: 55.9. $I = 0.188 \text{ Gy/s}$, $T = 30^\circ\text{C}$

$$[\text{SPAN 80}] = \frac{\text{SPAN 80}}{\text{SPAN 80} + \text{白煤油}} \times 100\% = 16 \sim 25\%$$

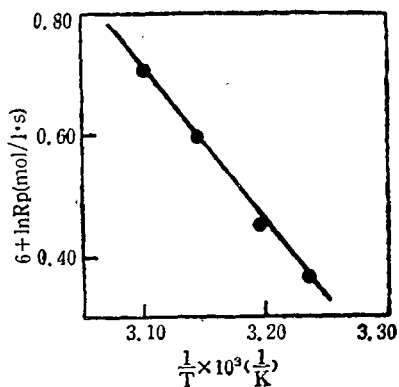


Fig 8. Effect of temperature on the rate of polymerization

配方同图 1, $I = 0.188 \text{ Gy/s}$, $T = 30 \sim 50^\circ\text{C}$

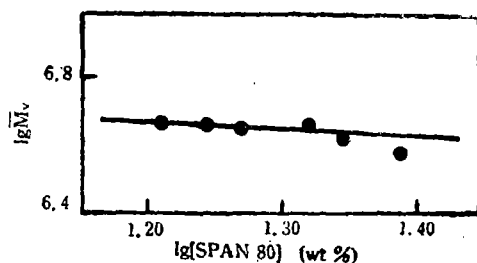


Fig 7. Molecular weight as a function of SPAN 80 concentration

配方同图 6

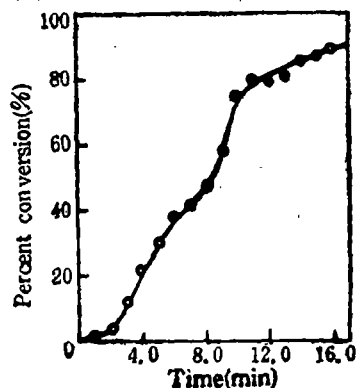


Fig 9. Conversion-time curve of the radiation-induced inverse emulsion polymerization of acrylamide solution.

配方及聚合条件同图 4

均相成核, 则聚合后粒子大小有一个数量级左右的降低, 与本文结果不符。

(2) 制备单体乳液时, 长时间高速搅拌,

则聚合时转化率-时间曲线 (见图 1) 呈规则的 S 形, 重现性也较好。如果乳化时搅拌速度太低, 则聚合反应的转化率-时间曲线呈不规则的形状 (见图 9), 且不能重复。这也支持单液滴成核的机理。搅拌速度太低, 乳液粒子大小及其分布不规则且无法重复, 反映在聚合动力学上是转化率-时间曲线的不规则和不能重复。如果是胶束或均相成核, 单液滴只是“单体仓库”, 因此, 聚合过程对乳化时的搅拌速度不会这么敏感。

(3) 如图 1 所示, 聚合过程不出现明显恒速期, 与单液滴成核机理相符: 当含自由基的活性粒子数达到平衡后, 由于粒子内单体浓度是不断下降的, 因此聚合速度达到最大值后立刻下降, 不出现恒速期。但如存在明显的凝胶效应, 则会在一定程度上抵偿单体浓度下降的影响, 使最大聚合速度滞后出现或出现恒速期^[10], 但恒速期出现的原因与胶束或均相成核出现的恒速期完全不同。本文没有观察到显著的恒速期, 可能是单体浓度低、凝胶效应不显著的缘故。

(4) 动力学研究得出如下关系式: $R_p \propto I^{0.8} [Am]^{1.0} [SPAN 80]^{0.3}$, $\bar{M}_v \propto I^{-0.1} [Am]^{0.2} [SPAN 80]^{-0.2}$, 胶束成核的 Smith-Ewart (Case II) 理论预期有如下关系^[16]: $R_p \propto I^{0.4} [E]^{0.6}$, $\bar{M} \propto I^{-0.6} [E]^{0.6}$, 二者有差别, 特别是乳化剂浓度对分子量的影响相差很大, 呈相反的趋势。结

果为单液滴成核提供了有力的佐证。

本工作得到钴源室全裕才等同志的大力协作, 特致谢意。

参 考 文 献

- [1] V. F. Kurenkov, T. M. Osipova, E. V. Kuznetsov and V. A. Myagchenkov, *Vysokomol. Soedin. Ser., B* 20, 647 (1978).
- [2] S. N. Trubitsyna, K. Imaïlov and M. A. Askarov, *Vysokomol. Soedin. Ser., A* 20, 2608 (1978).
- [3] V. F. Kurenkov, A. S. Verizhnikova, E. V. Kuznetsov, and V. A. Myagchenkov, *Int. Polym. Sci. Tech.*, 9, 65 (1982).
- [4] M. T. McKechnie, *Proceedings of the Conferences on Emulsion Polymers*, London, June 1982, Paper No. 3.
- [5] M. V. Dimonie, G. M. Bophins, et al., *Eur. Polym. J.*, 18, 639 (1982).
- [6] F. V. Distefano, O. M. Shaffer, M. S. El-Aasser and J. W. Vanderhoff, *J. Colloid Interface Sci.*, 92, 269 (1983).
- [7] J. W. Vanderhoff, F. V. Distefano, M. S. El-Aasser, R. O'Leary, O. M. Shaffer and D. L. Visioli, *J. Disp. Sci. Tech.*, 5, 323 (1984).
- [8] K. H. Reichert and W. Baade, *Angew. Makromol. Chem.*, 123/124, 361 (1984).
- [9] W. Baade and K. H. Reichert, *Eur. Polym. J.*, 20 (5), 505 (1984).
- [10] W. Baade and K. H. Reichert, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 7, 235 (1986).
- [11] C. Graillat, C. Pichot, A. Guyot and M. S. El-Aasser, *J. Polym. Sci., A* 24, 427 (1986).
- [12] 姜永禄, 荣 庸, 沈龙彩, 高德玉, 孙 平, 姜素清, 第三届全国辐射工艺学术交流会论文摘要集, p. 40, 1986.
- [13] 蒋培云, 硕士学位论文, 中国科技大学, 1988.
- [14] H. F. Mark, et al., "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", John Wiley & Sons Inc., Vol. 1, p. 18, 1964.
- [15] W. V. Smith and R. H. Ewart, *J. Chem. Phys.*, 16, 592 (1948).

(稿件收到日期: 1988年7月13日)

KINETICS OF RADIATION-INDUCED INVERSE EMULSION POLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE SOLUTION

Zhang Zhicheng, Wu Xiangyue, Jiang Peiyun and Zhang Manwei
(University of Science and Technology of China, Hefei)

ABSTRACT The kinetics of ^{60}Co -Gamma rays initiated inverse emulsion polymerization of acrylamide solution in kerosene with SPAN 80 as emulsifier has been studied dilatometrically. The following expressions have been determined for the conditions investigated: $R_p \propto I^{0.8} [\text{Am}]^{1.0} [\text{SPAN 80}]^{0.3}$, $M_v \propto I^{-0.1} [\text{Am}]^{0.2} [\text{SPAN 80}]^{-0.2}$. The overall activation energy for the rate of polymerization is 20.9 kJ/mol.

The shapes of the conversion-time curves are effected by the stirring rate of emulsification. The diameters of most of the particles of monomer emulsions and polymer latexes are estimated to be about 2 micrometers by optical microscope.

Based on the foregoing results, a monomer-droplet-nucleation mechanism is proposed for the systems studied.

KEY WORDS Acrylamide, Inverse emulsion polymerization, Radiation-induced polymerization