

反相微乳液聚合机理及模型化处理

李 晓¹, 张卫英¹, 袁惠根²

(1. 福州大学化学化工学院, 福州 350002; 2. 浙江大学化学工程系, 杭州 310027)

[摘要] 在阐述反相微乳液聚合液滴成核及粒子增长机理的基础上, 提出了丙烯酰胺反相微乳液聚合过程的物理模式, 并对反相微乳液聚合模型化处理时的关键问题作了扼要讨论。

[关键词] 反相微乳液聚合; 机理; 模型; 丙烯酰胺

[中图分类号] TQ316.33⁺4 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742 (2003) 01-0069-05

1 引言

微乳液是各向同性的热力学稳定体系, 具有超低界面张力, 无需激烈搅拌、超声均化等强乳化过程即可自发形成^[1]。微乳液根据其微观形态大致可以分为3种类型, 即O/W型——油相分散于水相、W/O型——水相分散于油相、双连续型——油水互为连续相, 而且在一定范围内改变体系组成可以使微乳液在不同相态间连续转变。由于微乳液独特多变的微观结构为化学反应和新材料研制提供了全新的环境, 因此20世纪80年代以来微乳液聚合得到了快速发展^[2]。

O/W型正相微乳液聚合主要针对苯乙烯、丙烯酸酯等疏水性单体, 而W/O型反相微乳液聚合则主要针对丙烯酰胺(AM)等水溶性单体。丙烯酰胺类聚合物已经在石油钻采、造纸、水处理、采矿、轻纺、冶金等领域得到广泛应用, 国内外对丙烯酰胺的反相微乳液聚合进行了比较深入的研究^[3~9]。

2 聚合机理

Candau^[10]在以甲苯为介质、AOT为乳化剂的AM反相微乳液聚合研究中, 初始微乳液液滴大小

仅3.8 nm, 采用AIBN/UV引发不到30 min反应即告结束, 整个体系始终保持透明, 生成的乳胶粒大小约16 nm, 而且分布窄, 聚合物相对分子质量可达 320×10^4 , 每个微乳胶粒中大分子链数目很少(寡链), 充分体现了反相微乳液聚合快速、稳定、粒子细小均一、产物分子量高的典型特征。但是, 随着乳化剂浓度的增加聚合速率及相对分子质量均下降, 与常规乳液聚合迥然不同, 而且许多研究都发现了这种负乳化剂效应^[11]。这说明微乳液因其液滴小、比表面积大, 乳化剂有可能参与并左右反应过程, 致使AM反相微乳液聚合机理不同于常规乳液聚合。对于乳液类聚合的机理研究, 搞清楚聚合场所及成核方式很关键。

2.1 成核机理

2.1.1 液滴连续成核 Candau^[12]以甲苯为油相($w = 70\%$)、AOT为乳化剂($w = 18\%$)研究低单体浓度($w = 3\% \sim 7\%$)AM反相微乳液聚合, 发现聚合速率极快(约 $3 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \cdot \text{s}$), 最后每个粒子内几乎只含一个大分子链。由于该体系中AOT用量远远超过临界胶束浓度, 形成了大量5 nm左右的反相胶束, 加之水相比比例很小, 形成的液滴大小($< 10 \text{ nm}$)与溶胀胶束相仿。因此, 反应前体系仅由溶胀胶束构成, 溶胀胶束(即微液

[收稿日期] 2002-04-08; **修回日期** 2002-10-08

[基金项目] 化学工程国家重点联合实验室浙江大学聚合反应工程实验室开放基金(KF9904); 福建省自然科学基金(D0010004)

[作者简介] 李晓(1970-), 男, 江西吉安县人, 福州大学化工系副教授、博士

滴)成核为该聚合体系的主要成核方式,反应在溶胀胶束中进行。进一步计算可以发现,稳定微乳胶粒子的AOT不到体系AOT总量的1/5,大量未成核胶束捕获自由基的几率肯定远高于增长粒子。因此,每一个不参与终止的自由基都可能成核形成新粒子,成核应贯穿于整个反应过程,粒子数持续增加,导致反应完成后每个粒子内只含极少数甚至只有一个大分子。

一般反相微乳液聚合很少观察到恒速期,但并非不存在恒速期。常规乳液聚合中胶束消失、粒子数不变时即进入恒速期;而AM反相微乳液聚合中,只有当微液滴成核速率与活性核终止速率相近,致使体系中的增长粒子数(即活性核)达到一稳定值时,才可能出现恒速期,但粒子数仍持续增长,与常规乳液聚合完全不同^[13]。

不论反相还是正相微乳液聚合,许多研究都观察到聚合过程中微胶乳粒子数持续增加的现象,说明液滴连续成核在微乳液聚合中具有普遍性^[14~17]。

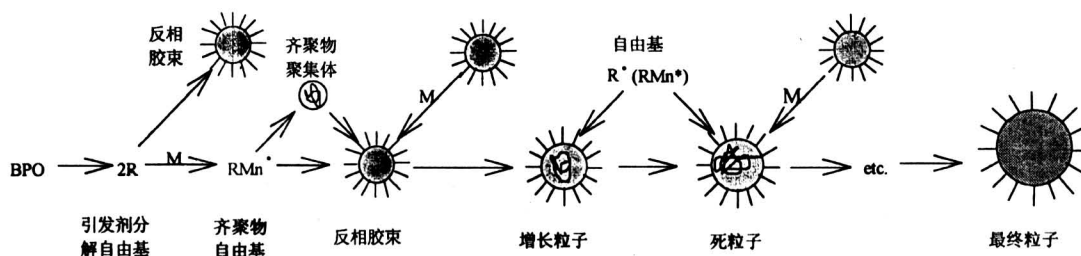


图1 反相微乳液聚合机理示意图

Fig.1 Mechanism of polymer particle nucleation and stepwise growth in inverse microemulsion polymerization.

2.2 粒子增长机理

关于成核后粒子的增长可能存在两种机理——胶束碰撞机理和单体扩散机理(如图2)。未成核的溶胀胶束或微液滴作为单体仓库,不断为成核粒子提供原料。有研究表明,庚烷为油相时胶乳粒径仅约10 nm,粒子增长当以单体扩散机理为主,单体通过油相向成核粒子扩散;当以甲苯为油相时,形成的乳胶粒子大小在30~50 nm,可以看作由60~150个溶胀胶束融合而成,增长粒子与未成核胶束的碰撞不可忽略,两种机理应同时存在^[21]。

2.3 聚合过程物理模式

AM反相微乳液聚合同样存在引发、增长、转移、终止等基本过程,但是又具有自己的特点。通过对以辛烷为介质的AM反相微乳液聚合的深入

2.1.2 均相成核 Bartoń 领导的小组在研究BPO引发以甲苯为介质的AM反相微乳液聚合时,发现添加水溶性阻聚剂对聚合无任何影响,说明BPO为油相引发,而且链增长部位不应存在阻聚剂。当向甲苯中加入苯乙烯时,微乳液聚合速率明显降低,这说明油相中的苯乙烯单体可以与胶束有效地竞争油相中的自由基^[18]。因此,油相中存在的少量丙烯酰胺同样可以与反相胶束竞争自由基,进而均相成核。关于成核后链增长的部位,通过对APS、AIBN和BPO分别引发AM与油性单体共聚的详细研究,发现在界面进行链增长的可能性最大^[19]。

对于考虑均相成核与胶束成核共存的AM反相微乳液聚合,Bartoń针对BPO引发剂给出的聚合机理(如图1所示)是可取的,其中反相胶束理解为溶胀胶束(即微液滴)更合适。至于水溶性引发剂,则属于胶束水核内引发,但同样在界面增长^[20]。

讨论^[22],结合前人的研究成果,我们提出主要过程如图3所示的AM反相微乳液聚合的物理模式。

聚合前整个反相微乳液体系由分散于油相的微液滴构成,微液滴内包含了绝大部分的水、AM和乳化剂。仅有微量水、AM及少量乳化剂溶于油相。反应开始后,油性引发剂在油相中分解形成初级自由基,初级自由基引发油相中的微量单体生成齐聚物自由基后被微液滴吸附成核,并在界面层中进行链增长,未成核液滴作为单体仓库通过扩散向活性粒子输送单体,活性粒子亦可通过与微液滴的碰撞融合获取单体,活性链向乳化剂及单体的链转移则使链增长终止。单体自由基可发生解吸,解吸后在油相中增长生成齐聚物自由基可再吸附。此外,活性粒子吸附第二个自由基或与其他活性粒子碰撞融合亦使增长链发生终止。

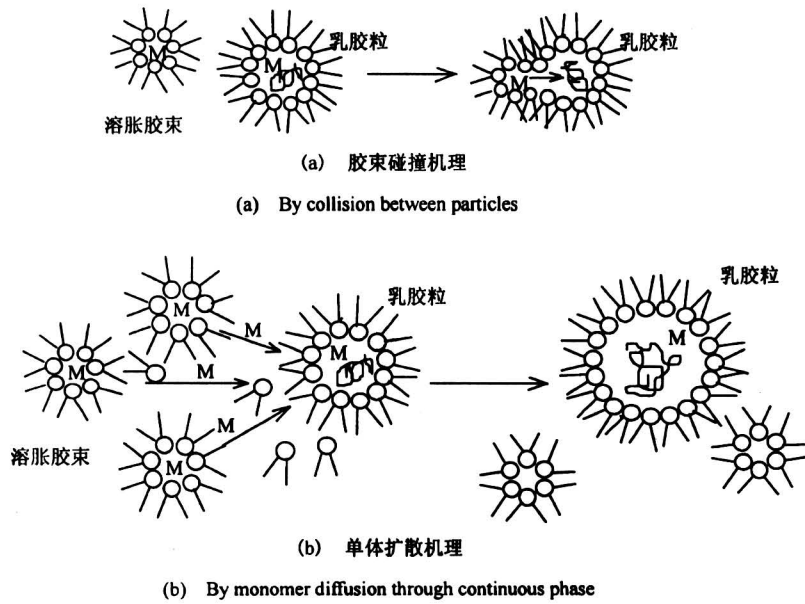


图 2 反相微乳液聚合粒子增长机理示意图

Fig.2 Mechanism for growth of polymer particles in inverse microemulsion polymerization

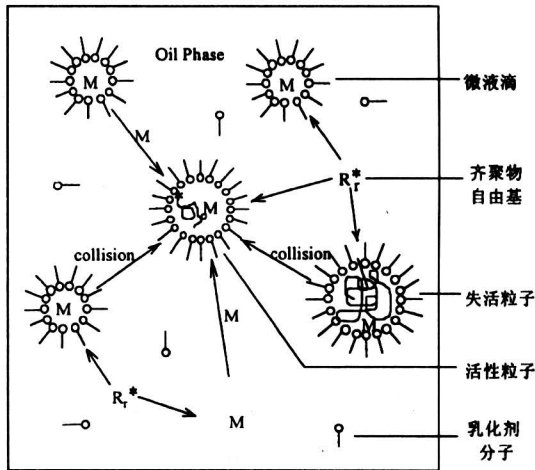


图 3 AM 反相微乳液聚合过程简易模式图

Fig.3 Schematic physical model for inverse microemulsion polymerization of acrylamide

3 反相微乳液聚合模型的简化处理

建立能够描述微乳液聚合动力学行为的数学模型，不但可以促进对微乳液聚合机理的理解，而且对聚合过程实施控制具有十分重要的意义。Guo^[23]和Morgan^[24]分别对苯乙烯和甲基丙烯酸己酯微乳液聚合的动力学模型作了初步研究，至于AM反相微乳液聚合动力学的模型化处理则报道极少^[25]。下面结合我们的研究工作，并借鉴Candau和Guo的研究成果，针对AM反相微乳液聚合的具体特点，提出其聚合过程模型化处理时的几个关

键问题。

1) 液滴成核 微乳液聚合体系中的微液滴大小仅有几个纳米，与单体溶胀胶束几乎没什么分别，可视为成核及反应的主要场所，而AM的油溶性极小，连续相内的均相成核可以忽略。因此，微乳胶粒可视为均由微液滴捕获自由基而产生，而且成核过程贯穿于聚合过程始终。成核速率可用下式表示：

$$R_{nu} = k_{ad}[R_o^*]N_d \quad (1)$$

式中 k_{ad} 为自由基进入微液滴的速率常数， $[R_o^*]$ 为油相自由基浓度， N_d 为微液滴数。

2) 粒子数平衡 微乳液聚合形成的微胶乳粒径分布一般比较窄，而且乳胶粒子内所含大分子链数量极少，甚至只有1个大分子链，有理由推测多数粒子难以连续捕获自由基，而且每个粒子内至多只含一个增长自由基，当第二个自由基进入后增长自由基即终止。若仅考虑向单体的链转移终止，而且只有单体自由基发生解吸，则粒子数平衡方程可简化为：

$$\frac{dN_1}{dt} = k_{ad}[R_o^*]N_d + k_{ap} \cdot [R_o^*]N_0 - k_{ap}[R_o^*]N_1 - k_{de}N_1 \quad (2)$$

$$\bar{n} = N_1/N_p \cong N_1/(N_1 + N_0) \quad (3)$$

式中 N_1 为活性粒子数， N_0 为失活粒子数， N_p 为粒子总数， k_{ap} 为自由基进入乳胶粒的速率常数， k_{de} 为自由基解吸速率常数， \bar{n} 为乳胶粒中的平均

自由基数。

3) 单体浓度 微乳液为热力学稳定体系, 而微乳液聚合速度非常快, 整个反应通常仅需十几分钟甚至几分钟, 这表明传质速率相当快, 可以认为各组分在不同相间能迅速达到平衡状态。由于自由基链增长主要位于界面层, 故可将界面层单独作为一相考虑。根据热力学平衡时单体在各相间的化学势相等, 采用推广的 Morton 公式可计算单体浓度^[26]。

当然, AM 反相微乳液聚合模型除了要考虑以上几方面, 还必须注意乳化剂参与反应的可能性和重要性以及其他过程(如相转变、渗滤等)对反应的影响^[27~29]。通过建立数学模型, 我们更清楚地了解到一些感兴趣的参数在微乳液聚合过程中的变化, 如粒子数持续增加(图4)、微乳胶粒内所含的大分子链数很少(图5)等。

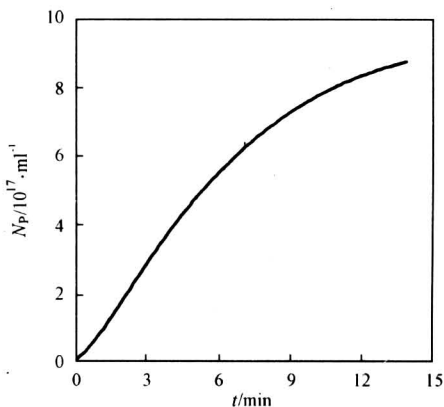


图4 乳胶粒子数随反应时间的变化

Fig.4 Number of microlatex particles as a function of reaction time.

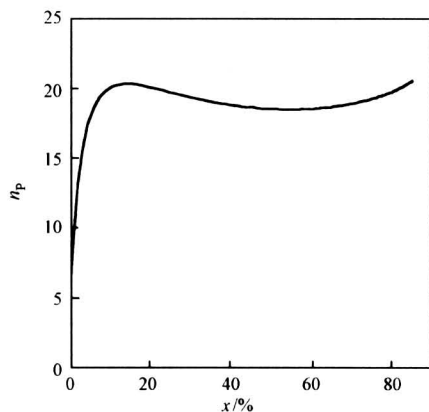


图5 粒子内平均大分子链数随转化率的变化

Fig.5 Average number of macromolecular chains per particle as a function of conversion.

目前, 关于 AM 反相微乳液聚合过程的模型化处理还在不断探索之中。如何建立机理明确、简单实用的数学模型, 是微乳液聚合领域值得深入研究的课题。

参考文献

- [1] 赵国玺编著. 表面活性剂物理化学[M]. 北京: 北京大学出版社, 1984
- [2] 崔正刚, 殷福珊编. 微乳化技术及应用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999
- [3] Thomas W M, Wang D W. Acrylamide polymers. in: Mark M F, Bikales N M, Overberger C G, et al, eds. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering[M]. Vol 1. New York: John Wiley & Sons Inc, 1985. 169
- [4] Candau F, Leong Y S, Pouyet G, et al. Inverse microemulsion polymerization of acrylamide: Characterization of the water-in-oil microemulsions and the final micro-latexes [J]. J Colloid Interface Sci, 1984, 101: 167
- [5] Bartoň J. Partitioned polymerization, 6. Inverse microemulsion polymerization of acrylamide initiated by ammonium peroxodisulfate, 2,2-azoisobutyronitrile and dibenzoyl peroxide in the presence and/or absence of fremy's salt [J]. Makromol Chem Rapid Commun. 1991, (2): 675
- [6] 哈润华, 侯斯健. (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[J]. 高分子学报, 1993, (5): 570
- [7] Janigová I, Csomorová K, Stillhammerová M, et al. Differential scanning calorimetry and thermogravimetry studies of polyacrylamide prepared by free-radical polymerization in inverse microemulsion and in solution [J]. Macromol Chem Phys, 1994, 195: 3609
- [8] 李晓, 刘戈, 袁惠根. 煤油/Span80-Tween60/水/丙烯酰胺反相微乳液聚合动力学[J]. 化学反应工程与工艺, 1999, 15(1): 13
- [9] 严锋, 郑昌仁, 韦亚兵. 阳离子型微乳液聚合丙烯酰胺的表征[J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(4): 655
- [10] Leong Y S, Candau F. Inverse microemulsion polymerization[J]. J Phys Chem, 1982, 86(12): 2269
- [11] 李晓, 张卫英, 袁惠根. 丙烯酰胺反相微乳液聚合[J]. 精细石油化工进展, 2002, 3(3): 13
- [12] Candau F, Leong Y S, Fitch R M. Kinetic study of the polymerization of acrylamide in inverse microemulsion [J]. J Polym Sci Polym Chem Ed, 1985, 23: 193
- [13] 张志成, 徐相凌, 张曼维. 过硫酸钾引发丙烯酰胺微

- 乳液聚合[J]. 高分子学报, 1995, (1): 23
- [14] Carver M T, Hirsch E, Wittmann J C, et al. Percolation and particle nucleation in inverse microemulsion polymerization[J]. J Phys Chem, 1989, 93: 4867~4873
- [15] Guo J S, Sudol E D, Vanderhoff J W, et al. Particle nucleation and partitioning in styrene O/W microemulsion polymerization[J]. J Polym Sci Polym Chem Ed, 1992, 30: 691~702
- [16] Bleger F, Murthy A K, Pla F, et al. Particle nucleation during microemulsion polymerization of methyl methacrylate[J]. Macromolecules, 1994, 27: 2559~2565
- [17] 徐相凌, 张志成, 张曼维. 辐射引发丙烯酸酯微乳液聚合[J]. 高分子学报, 1995, (3): 377
- [18] Bartoň J. Free-radical polymerization in inverse microemulsions[J]. Prog Polym Sci, 1996, 21: 399
- [19] Vaškovič V, Juranovič V, Bartoň J. Polymerization in inverse microemulsions, 2. Copolymerization of water- and oil-soluble monomers initiated by 2, 2'-azoisobutyronitrile[J]. Makromol Chem, 1991, 192: 989
- [20] Bartoň J. Reactant partitioning in free-radical heterophase polymerization; The case of inverse microemulsion polymerization of acrylamide [J]. Polymer International, 1993, 30: 151
- [21] Candau F, Zekhnini Z, Heatley F. ¹³C NMR study of the sequence distribution of poly (acrylamide-co-sodium acrylates) prepared in inverse microemulsions [J]. Macromolecules, 1986, 19(7): 1895
- [22] 李 晓, 袁惠根. 辛烷/Span80-Tween60/丙烯酸酯/水反相微乳液聚合动力学[J]. 合成橡胶工业, 1999, 22(4): 220
- [23] Guo J S, Sudol E D, Vanderhoff J W, et al. Modeling of the styrene microemulsion polymerization [J]. J Polym Sci Polym Chem Ed, 1992, 30: 703
- [24] Morgan J D, Lusvardi M, Kaler E W. Kinetics and mechanism of microemulsion polymerization of hexyl methacrylate[J]. Macromolecules, 1997, 30(7): 1897
- [25] 李 晓, 刘 戈, 袁惠根. 煤油/Span80-Tween60/水/丙烯酸酯反相微乳液聚合 III. 聚合动力学 BP 人工神经网络模型[A]. 见: 中国化学会. '99 全国高分子学术论文报告会论文集[C], 上海, 1999. a-335
- [26] Ugelstad J, Mork P C, Kaggerud K H, et al. Swelling of oligomer-polymer particles, new methods of preparation of emulsion and polymer dispersions [J]. Adv Colloid Interface Sci, 1980, 13: 101
- [27] Corpart J M, Candau F. Formulation and polymerization of microemulsions containing mixture of cationic and anionic monomers[J]. Colloid Polym Sci, 1993, 271(11): 1055~1067
- [28] Bartoň J, Tino J, Hlonošková Z, et al. Effect of percolation on free-radical polymerization of acrylamide in inverse microemulsion [J]. Polymer International, 1994, 34: 89
- [29] 赵 勇, 何炳林, 哈润华. 乳化剂对丙烯酸酯反相微乳液共聚合的影响[J]. 应用化学, 2000, 17(2): 168

Mechanism and Modeling for Polymerization of Acrylamide in Inverse Microemulsions

Li Xiao¹, Zhang Weiyang¹, Yuan Huigen²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering of Fuzhou University, Fuzhou 350002, China;

2. Department of Chemical Engineering of Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

[Abstract] After discussion on the mechanism of polymer particle nucleation and growth in inverse microemulsion polymerization, a schematic physical model for polymerization of acrylamide in inverse microemulsions was presented. Furthermore, several key problems in mathematically modeling of inverse microemulsion polymerization were pointed out.

[Key words] inverse microemulsion polymerization; mechanism; modeling; acrylamide