

# 高固含量聚丙烯酰胺反相微乳液的制备

滕大勇<sup>1,2</sup>, 丁秋炜<sup>2</sup>, 徐俊英<sup>2</sup>, 滕厚开<sup>2</sup>, 王素芳<sup>2</sup>, 陈军<sup>2</sup>, 赵林<sup>1</sup>

(1. 天津大学化工学院, 天津 300072; 2. 中海油天津化工研究设计院, 天津 300131)

**摘要:**研究了高单体质量分数(25%~40%)下丙烯酰胺的反相微乳液聚合反应,使用工业白油作为分散介质,使用复合非离子乳化剂稳定反应体系,使用焦亚硫酸钠引发聚合。研究了引发剂组成及浓度、交联剂浓度、温度及单体浓度对反应转化率和聚合物分子质量的影响。结果表明,转化率和分子质量主要受引发剂浓度及单体浓度的影响。根据筛选出来的优化条件,制备了固含量接近40%、分子质量约850万的聚丙烯酰胺微乳液。

**关键词:** 丙烯酰胺; 反相微乳液聚合; 高固含量; 高分子质量

中图分类号: TQ316.334

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)06-0058-04

## Inverse microemulsion polymerization of acrylamide at high monomer concentrations

TENG Da-yong<sup>1,2</sup>, DING Qiu-wei<sup>2</sup>, XU Jun-ying<sup>2</sup>, TENG Hou-kai<sup>2</sup>, WANG Su-fang<sup>2</sup>, CHEN Jun<sup>2</sup>, ZHAO Lin<sup>1</sup>

(1. College of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2. Tianjin Chemical Research & Design Institute, CNOOC, Tianjin 300131, China)

**Abstract:** The inverse microemulsion polymerization of acrylamide in an isoparaffin solvent at high monomer concentrations (25–40 wt %), stabilized by a mixture of nonionic surfactants and initiated by sodium metabisulfite, is studied. The influence of different factors such as the initiator concentration and composition, temperature, crosslinking agent concentration and the total monomer concentration (TMC) on the final conversion and polymer molar masses are investigated. The results show that the final conversions and polymer molar masses are influenced by the initiator concentration and TMC. Under the optimal reaction conditions in this study, the high solid-content microemulsion (about 40%) with high molar mass (about  $8.5 \times 10^7$ ) is obtained.

**Key words:** acrylamide; inverse microemulsion polymerization; high solid-content; high molar mass

丙烯酰胺易于聚合得到超高分子质量的聚合物,可广泛应用在水处理、造纸以及油田开采等领域中<sup>[1-2]</sup>。然而,高分子质量聚丙烯酰胺溶液黏度很高,增大了制备时的难度,而且高分子质量聚丙烯酰胺固体极易吸湿难于溶解,在使用时也带来了不便。另外,丙烯酰胺单体聚合时产生高热,单体高温时容易出现交联<sup>[3]</sup>,这些都使丙烯酰胺的聚合难于控制。

为了避免以上这些限制,反相乳液聚合得到了广泛的应用<sup>[4]</sup>。这种方法是通过乳化剂将单体水溶液作为连续相分散在油相中。反相乳液聚合可以在低乳化剂浓度下,得到高固含量的乳液,但得到的乳液热稳定性低,容易出现分层。为了解决这个难题,上世纪80年代出现了一种新的聚合方法“反相微乳液聚合”<sup>[5]</sup>,这种方法通过大幅提高乳化剂的浓度得到具有热稳定性的微乳液。迄今为止,关于反相微乳液聚合的研究大部分都集中在低单体浓度微乳液上(质量分数<25%)<sup>[6-9]</sup>。在实际应用中,高浓度微乳液更有实用价值,可以节省运输和使用

成本,但单体浓度增高以后,聚合产生的高热容易破坏微乳液的稳定性,造成破乳、结块,因此,只有少数针对高单体浓度反相微乳液聚合的研究<sup>[10-11]</sup>。

笔者使用丙烯酰胺水溶液作为水相,工业白油作为分散介质,Span 80 和 Op 10 作为主乳化剂,自制乳化剂 MAM(一种主链亲水、侧链疏水的梳状聚合物)为助乳化剂,焦亚硫酸钠作为引发剂,制备了高固含量聚丙烯酰胺反相微乳液。研究了引发剂浓度、交联剂浓度、温度以及单体浓度等对转化率以及聚合物分子质量的影响,并对制备的高固含量微乳液的粒径和溶解性能进行了表征。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂与仪器

丙烯酰胺、焦亚硫酸钠、Span-80、Op-10、硝酸钠、甲醇、丙酮,均为分析纯;MAM,自制;白油,工业品。乌式黏度计;胶体稳定仪。

### 1.2 实验方法

在四口烧瓶中加入白油和乳化剂,搅拌一段

时间后加入丙烯酰胺水溶液,高速搅拌配制成反相微乳液,将恒温水浴控制到指定温度,通入氮气除氧,再恒速滴加引发剂。待发生明显的升温放热现象并且降温后,恒温继续反应一段时间,停止搅拌,结束反应。产物用甲醇破乳,沉淀,再用丙酮多次清洗,得到的聚合物在40℃下真空干燥至恒重,研细可得到粉末状产物,准确称取其重量,测定聚合反应的转化率。

用1 mol/L NaNO<sub>3</sub> 缓冲溶液作溶剂,在  $T = (30 \pm 0.1)^\circ\text{C}$  下用乌氏黏度计测出特性黏度  $[\eta]$ <sup>[12]</sup>,并且用 Mark-Houwink 方程计算分子质量  $M_w, M_n = ([\eta]/3.73 \times 10^{-4})^{1.515}$ 。

## 2 结果与讨论

表1列出了一系列反应的反应条件以及转化率与分子质量等参数。聚合过程中乳液状态的变化与文献报道的相似<sup>[13]</sup>:聚合初始阶段,乳液变得混浊,黏度骤增,几分钟后体系黏度骤降,乳液变为透明(低单体浓度)或牛奶状(高单体浓度)低黏度状态。Candau等<sup>[14]</sup>阐述聚合过程中乳液的这种状态变化是由于微观结构上乳液从双连续到反相球状的转变造成的。Hernández-Barajas等<sup>[15]</sup>指出,聚合中温度的升高扩大了微乳液相区,因此聚合初期快速升温之后,乳液又会恢复到低黏度的稳定状态。

表1 反应条件、转化率及聚合物的分子质量

实验编号	单体质量分数/%	乳化剂质量分数/%	引发剂质量浓度/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	交联剂/ $10^{-6}$	温度/ $^\circ\text{C}$	转化率/%	$M_w \times 10^{-6}$
1	25	10	2.0	0	40	99.8	6.1
2	25	10	1.0	0	40	93.1	7.7

3	25	10	0.5	0	40	75.6	8.5
4	25	10	0.5 <sup>①</sup>	0	40	92.5	8.4
5	25	10	2.0	200	40	— <sup>②</sup>	— <sup>②</sup>
6	25	10	2.0	100	40	— <sup>②</sup>	— <sup>②</sup>
7	25	10	2.0	60	40	— <sup>②</sup>	— <sup>②</sup>
8	25	10	2.0	40	40	— <sup>②</sup>	— <sup>②</sup>
9	25	10	2.0	20	40	108.0	2.3
10	30	10	2.0	0	40	98.3	6.1
11	30	10	2.0	0	35	99.7	6.0
12	30	10	2.0	0	30	99.7	5.8
13	30	10	2.0	0	25	98.7	6.0
14	40	7	2.0	0	40	97.5	7.0
15	40	7	0.5 <sup>①</sup>	0	40	92.7	8.5

注:单体、乳化剂以及交联剂浓度都是参照整个乳液体系质量计算。①水相中加入  $50 \times 10^{-6}$  水溶性偶氮引发剂;②除  $20 \times 10^{-6}$  外,加入其他浓度交联剂生成的乳液经破乳沉淀干燥得到的聚合物均不溶于水。

### 2.1 引发剂浓度的影响

通过实验1~3研究了引发剂浓度对转化率和分子质量的影响,如图1所示,低引发剂浓度得到的聚合物分子质量更高,这与自由基聚合动力学的

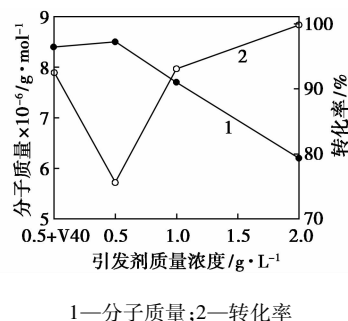


图1 引发剂浓度对分子质量和转化率的影响

(上接第57页)

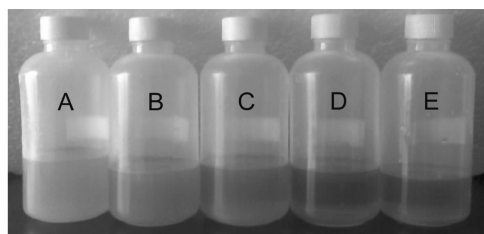
- [2] Klaus H, Alexander W, Reinhard H, *et al.* Long-term fertilizer containing nitrogen; US, 0154755 [P]. 2003-08-21.
- [3] Alvin F B, Lake J. Process for preparing triuret; US, 3862223 [P]. 1975-01-21.
- [4] Frank B. Synthese, charakterisierung und untersuchung von schwerlöslichen harnstoffderivaten als grundlage für düngemittel [D]. Berlin: Freie Universität Berlin in Berlin, 1999.
- [5] Masayoshi H, Shintaro K, Noorjahan B, *et al.* Catalytic synthesis of dialkyl carbonate from low pressure CO<sub>2</sub> and alcohols combined with acetonitrile hydration catalyzed by CeO<sub>2</sub> [J]. Applied Catalysis A: General, 2010, 384(1/2): 165-170.
- [6] Fan B B, Li H Y, Fan W B, *et al.* Organotin compounds immobilized

- on mesoporous silicas as heterogeneous catalysts for direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide [J]. Applied Catalysis A: General, 2010, 372(1): 94-102.
- [7] Bian J, Xiao M, Wang S J, *et al.* Highly effective synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide using a novel copper-nickel/graphite bimetallic nanocomposite catalyst [J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 147(2/3): 287-296.
- [8] Schaber P M, Colson J, Higgins S, *et al.* Thermal decomposition (pyrolysis) of urea in an open reaction vessel [J]. Thermochimica Acta, 2004, 424(2): 131-142.
- [9] Lundström A, Andersson B, Olsson L. Urea thermolysis studied under flow reactor conditions using DSC and FT-IR [J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 150(2/3): 544-550. ■

机理吻合,动力学链长与引发剂浓度的平方根成反比<sup>[16]</sup>。但降低引发剂浓度也会造成转化率的降低,为了提高转化率,我们在聚合前加入了水溶性偶氮引发剂(实验 4)。反应过程中发现,当聚合温度接近峰值时(约 60℃),偶氮引发剂开始对聚合产生影响,温度加速升高并达到一个新的峰值(约 90℃)。从图 1 中可以看出,转化率得到了显著的改善,说明偶氮引发剂起到了梯度引发的作用。

## 2.2 交联剂的影响

通过实验 5~9 可以分析交联剂对微乳液性质的影响。如图 2 所示,微乳液透明度随着交联剂浓度降低而升高。除实验 9 外,其他各组得到的聚合物均不溶于水,说明此时聚合物的交联程度太高。另外,交联剂 *N,N*-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)在聚合早期更多起到了链转移的作用,因此得到的聚合物分子质量远低于未加交联剂的体系。



A— $100 \times 10^{-6}$ ; B— $60 \times 10^{-6}$ ; C— $40 \times 10^{-6}$ ;  
D— $20 \times 10^{-6}$ ; E— $0 \times 10^{-6}$

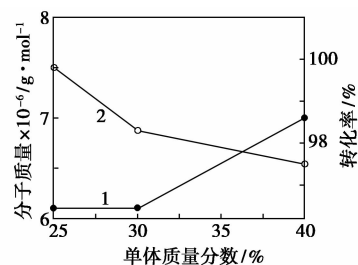
图 2 微乳液透明度随交联剂浓度的变化

## 2.3 温度的影响

通过实验 10~13 可以分析温度对微乳液性质的影响。根据表 1 所示,不同温度下制备的微乳液性质并没有明显的区别。所选的恒温温度均低于乳化剂的浊点温度,不同恒温温度下反应的峰值温度也都相近,这些都是温度对微乳液性质未产生影响的原因。

## 2.4 单体浓度的影响

可通过实验 1、10 及 14 来分析单体浓度对微乳液性质的影响。如图 3 所示,分子质量随单体浓度的增大而增大,分子质量的增大与反相微乳液液滴中增长的分子链卷曲情况有关。另外,与文献报道<sup>[17]</sup>相反,单体浓度的增大使转化率略有降低。这可能是随着单体浓度增大体系黏度升高造成的,黏度增大会造成凝胶效应<sup>[16]</sup>,阻碍单体的运动,进而降低转化率。



1—分子质量;2—转化率

图 3 单体浓度对分子质量和转化率的影响

## 2.5 高固含量微乳液的稳定性及溶解性能

根据之前筛选的反应条件制备了高固含量高分子质量的微乳液(实验 15)。制备的微乳液呈半透明的状态,流动性好,放置 6 个月后保持稳定。

微乳液用水稀释后,经反相乳化剂破乳,可在 1~2 min 快速溶解,如图 4 中的流程所示,微乳液在水中形成小油珠,滴加少量反相破乳剂后,微乳液快速溶解,形成具有一定黏度的聚丙烯酰胺水溶液。

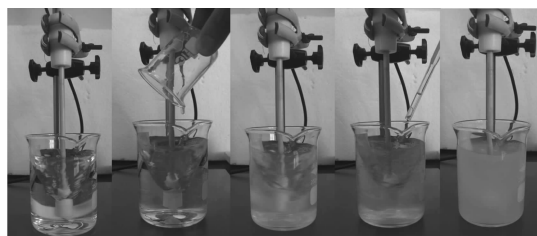


图 4 微乳液的溶解性能

## 2.6 微乳液的粒径

使用胶体稳定仪测定了高固含量微乳液的粒径,如图 5 所示,在 1 h 的测定时间内,微乳液的透光率保持稳定,说明微粒并无沉降的趋势;由  $d(t)$  曲线可以得到微乳液粒径约为 30 nm。

## 3 结语

使用复合型非离子表面活性剂作为乳化剂,焦亚硫酸钠作为引发剂,工业白油作为分散介质,研究了高固含量聚丙烯酰胺微乳液的制备。聚合反应转化率以及分子质量受引发剂浓度、单体浓度的显著影响,而温度的影响则非常有限。根据筛选出的优化条件制备了高固含量高分子质量聚丙烯酰胺微乳液,固含量大于 37%,分子质量 850 万左右,粒径约为 30 nm。制备的微乳液均一,呈半透明的状态,流动性好,放置 6 个月后保持稳定。微乳液用水稀释后,经反相乳化剂破乳,可在 1~2 min 快速溶解。

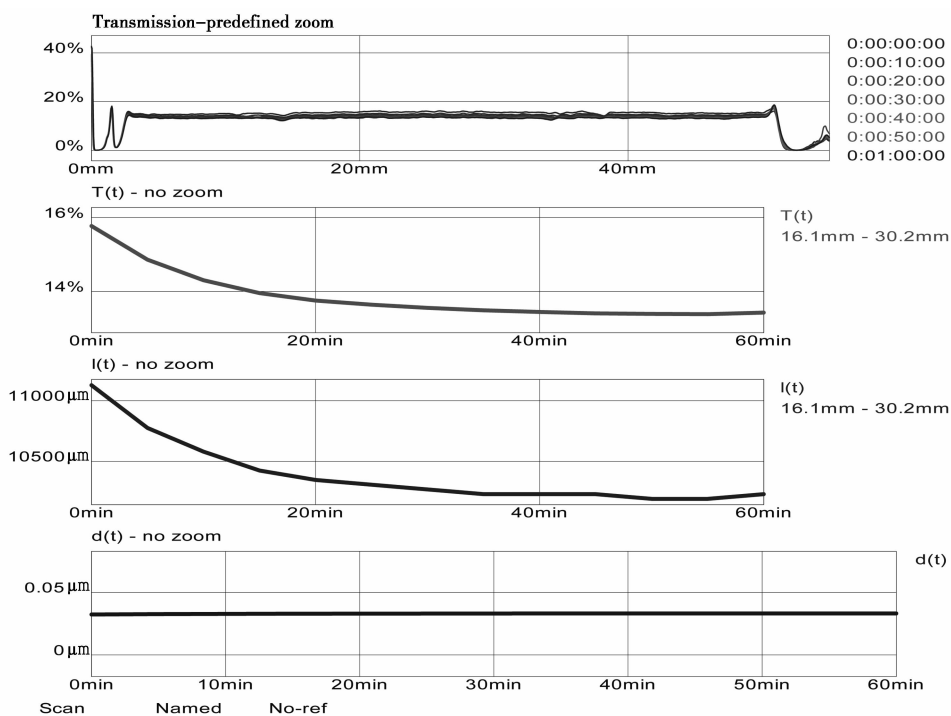


图5 微乳液的粒径

## 参考文献

- [1] 王宏岗. 聚丙烯酰胺市场分析[J]. 现代化工, 2000, 20(7): 52-54, 56.
- [2] 吴晓云, 顾文杰. 丙烯酸酯及其聚合物的生产技术及应用[J]. 现代化工, 2002, 22(S1): 38-42.
- [3] Kulicke W M, Kniewske R, Klein J. Preparation, characterization, solution properties and rheological behaviour of polyacrylamide[J]. Prog Polym Sci, 1982, 8(4): 373-468.
- [4] Vanderhoff J W, Tarkowski H L, Bradford E B, *et al.* Polymerization and polycondensation processes[J]. Adv Chem Ser, 1962, 34(1): 32-40.
- [5] Candau F, Zekhinini Z, Durand J P. Copolymerization of water-soluble monomers in nonionic bicontinuous microemulsions[J]. J Colloid Interface Sci, 1986, 114(2): 398-408.
- [6] Holtzschcher C, Durand J P, Candau F. Polymerization of acrylamide in nonionic microemulsions; characterization of the microlatexes and polymers formed[J]. Colloid Polym Sci, 1987, 265(12): 1067-1074.
- [7] Carver M T, Dreyer U, Candau F, *et al.* Kinetics of photopolymerization of acrylamide in AOT reverse micelles[J]. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1989, 27(7): 2161.
- [8] Barton J, Stillhammerova M. Polymerization of acrylamide in inverse microemulsion in the presence of mixtures of oleophilic and hydrophilic surfactants[J]. Angew Makromol Chem, 1996, 237(1): 113-122.
- [9] Kozakiewicz J J, Huang S-Y. Emulsified mannich acrylamide polymers; US, 4956399[P]. 1990-09-11.
- [10] Ming W H, Jones F N, Fu S K. High solids-content nanosize polymer latexes made by microemulsion polymerization[J]. Macromol Chem Phys, 1998, 199(6): 1075-1079.
- [11] Ochoa J R, Sasia P M, Díaz de Apodaca E, *et al.* Method of producing reverse microemulsions from cationic copolymers; EP, 1462466[P]. 2004-09-29.
- [12] 中华人民共和国石油和化学工业协会. GB 17514-1998 水处理剂-丙烯酸酯[S]. 北京: 国家质量监督检验检疫总局, 1998.
- [13] Barton J. Free-radical polymerization in inverse microemulsions[J]. Prog Polym Sci, 1996, 21(3): 399-438.
- [14] Shah D O. Micelles, microemulsions and monolayers[M]. CRC Press, 1998: 193-213.
- [15] Hernández-Barajas J, Hunkeler D. Heterophase water-in-oil polymerization of acrylamide by a hybrid inverse-emulsion/inverse-microemulsion process[J]. Polymer, 1997, 38(22): 5623-5641.
- [16] 潘祖仁. 高分子化学[M]. 4版. 北京: 化学工业出版社, 2009: 39-42.
- [17] Ochoa-Gomez J R, Escudero-Sanz F J, Sasia P M, *et al.* Semicontinuous copolymerization of 80/20 wt% [2-(acryloyloxy)ethyl]trimethyl ammonium chloride/acrylamide in an inverse microemulsion at high comonomer concentrations[J]. J Appl Polym Sci, 2009, 114(5): 2673-2684. ■