

文章编号:1671-6833(2009)03-0110-04

丙烯酰胺/对苯乙烯磺酸钠的反相微乳液聚合

张浩勤, 孟晓红, 邱建华, 张延武, 刘金盾

(郑州大学 化学工程学院, 河南 郑州 450001)

摘 要:以非离子表面活性剂失水山梨醇单油酸酯(Span80)和聚氧乙烯失水山梨醇单油酸酯(Tween80)为复配乳化剂,环己烷为油相,以 NaHSO_3 和 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 为氧化还原引发剂,进行了丙烯酰胺(AM)/对苯乙烯磺酸钠(SSS)的反相微乳液聚合,研究了亲水-亲油平衡值(HLB)、油水比、乳化剂用量、温度和单体AM/SSS的比例对反相微乳液稳定性的影响.得出了反相微乳液的优化配方,并以该配方进行了反相微乳液聚合,得到了分子量为 4×10^6 的聚合物.聚合物的红外特征图谱表明,聚合物分子上有酰胺基和苯环、磺酸根存在.

关键词:丙烯酰胺;对苯乙烯磺酸钠;反相微乳液;反相微乳液聚合

中图分类号: TQ 026.9; TQ 311

文献标识码: A

0 引言

聚丙烯酰胺(PAM)是丙烯酰胺的均聚物及丙烯酰胺与其它单体形成的共聚物的统称,可以分为非离子聚丙烯酰胺(NPAM)、阴离子聚丙烯酰胺(APAM)和阳离子聚丙烯酰胺(CPAM).聚丙烯酰胺具有良好的亲水性和水溶性,水溶液具有高黏度和良好的流变调节性;酰胺基的高反应活性可使聚丙烯酰胺产生很多变性产物,拓宽了它们的应用范围.对苯乙烯磺酸钠是合成水溶性高聚物的一种优良单体,对苯乙烯磺酸钠分子中的磺酸根基团既是强阴离子性基团又是强亲水性基团,但同时引入苯环这一疏水基团,将显著改变聚合物的物理性能和化学性能^[1].丙烯酰胺(AM)与对苯乙烯磺酸钠(SSS)无规共聚得到的阴离子聚合物在荷电镶嵌膜上具有很好的应用前景^[2-3].

笔者采用电导法和目测法相结合的方法对AM/SSS反相微乳液聚合体系的稳定性进行了研究,较系统地考察了油水比、温度、单体水溶液浓度、亲水-亲油平衡值(HLB)和单体AM/SSS的比例对反相微乳液稳定性的影响,并以最优配方进行了反相微乳液聚合.

1 实验部分

1.1 实验药品

丙烯酰胺(天津科密欧化学试剂开发中心),分析纯,(使用前用丙酮重结晶);对苯乙烯磺酸钠(山东淄博星之联有限公司),分析纯,(使用前用乙醇与水(体积比9/6)混合溶剂重结晶);环己烷(广东西陇化工有限公司),分析纯;Span80和Tween80(上海申宇医药化工有限公司),分析纯;去离子水.

1.2 实验仪器

DDS-11C数显电导率仪,上海虹益仪表有限公司;精密恒温水槽,SC-A型,宁波莱福科技有限公司;快速混匀器,SK-1型,常州国华电器有限公司;分析天平,AB204-N,METTLER TOLEDO;FT-IR-8700型红外光谱仪,岛津公司;GPC,HP1100,美国Agilent公司.

1.3 反相微乳液的稳定性实验

将配制好的复配乳化剂溶于环己烷配成油相,然后将丙烯酰胺和对苯乙烯磺酸钠的混合单体水溶液逐渐加入油相中,用快速混匀器分散均匀,放入恒温水浴中静置,观察体系的变化情况.静止一定时间后观察各比色管中反相微乳液体系

收稿日期:2009-01-16;修订日期:2009-04-15

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20676125);国家“863”计划资助项目(2008AA062330)

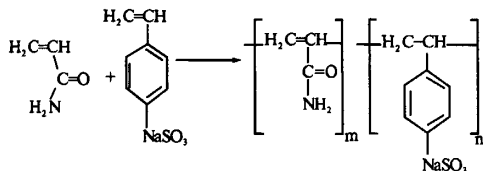
作者简介:张浩勤(1958-),男,河南偃师人,郑州大学教授,研究方向为膜分离技术. E-mail: zhanghaoqin@zzu.edu.cn

状态变化,测量各体系的电导率,当微乳液均一透明稳定且电导率较小时视为形成了稳定的反相微乳液聚合体系^[4]。

1.4 AM/SSS 的反相微乳液聚合

1.4.1 聚合原理

笔者用环己烷做为连续相,以 Span80/Tween80 为复配乳化剂,以 NaHSO₃ 和 (NH₄)₂S₂O₈ 为氧化还原引发剂,进行了丙烯酸胺(AM)/对苯乙烯磺酸钠(SSS)的反相微乳液聚合。聚合反应方程式如下:



1.4.2 聚合过程

在装有搅拌器、温度计、回流冷凝管的四口烧瓶中,加入一定量的环己烷,乳化剂,AM/SSS 水溶液,通 N₂ 保护,匀速搅拌一定时间后,缓慢将温度升高到 40 ℃,加入引发剂,恒温反应 3 h 后,取反应产物以过量的无水乙醇破乳,再用丙酮洗涤二次,抽滤,真空干燥得产品。

2 结果与讨论

2.1 反相微乳液体系稳定性的研究

2.1.1 不同乳化剂复配对微乳液的影响

反相乳液及微乳液的稳定性主要依赖于吸附在分散相液滴表面上的非离子乳化剂的空间位阻效应^[6]。改变混合表面活性剂中 Span80 和 Tween80 的配比,考察其对 W/O (油包水型) 微乳液最大增溶水量的影响。

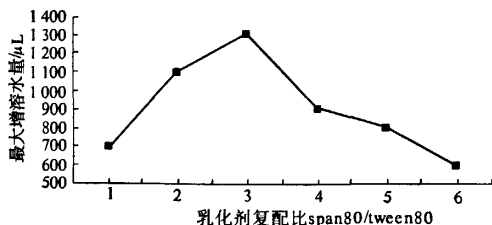


图1 乳化剂复配对反相微乳液形成及稳定性的影响

Fig.1 Effect of HLB value on the stability of inverse microemulsion

实验结果表明:在该条件下,Span80 与 Tween80 的质量比为 3:1 (HLB = 7.87) 时,有最大的增溶水量。因此,该条件下 Span80 与 Tween80

的最佳复配比为 3:1。

2.1.2 不同油水比对微乳液的影响

在固定复合乳化剂配比 (HLB = 7.87), 乳化剂用量为 20% 的条件下,油相/水相比对环己烷微乳液的稳定性影响很大,表 1 所示为不同油相/水相比对微乳液体系稳定性的影响。从中可见,随着油/水比的增大,体系的稳定性降低,形成黏度较高的微乳液,且在油/水比为 3:1 时,得到均一透明稳定的微乳液。所以,在此后的研究选定油/水比 = 3:1 为最佳油水比。

表 1 不同油水比对微乳液稳定性的影响

Tab.1 Effects of the fraction of oil /water on the stability of inverse microemulsion

实验号	油水比	实验现象	电导率
1	1:1	浑浊	0.025
2	2:1	上层半透明,下层为半透明胶状体,分层不明显	0.043
3	3:1	均一,透明	0.019
4	4:1	分层,上层均一,明亮,下层浑浊	0.022
5	5:1	分层,上层均一,明亮,下层浑浊	0.024

2.1.3 乳化剂用量对微乳液的影响

实验中固定单体质量配比为 6:1, 单体质量分数为 50%, HLB 值为 7.87, 针对乳化剂用量对反相微乳液稳定性的影响进行了研究。

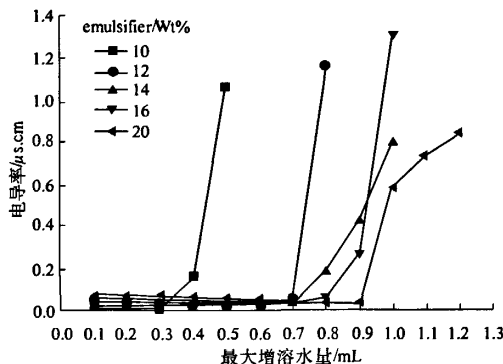


图 2 乳化剂用量对微乳液稳定性的影响

Fig.2 Effect of the dosage of emulsifier on the stability of inverse microemulsion

从图 2 可以看出,随着乳化剂含量的增加,电导率突变延迟,即反相微乳液体系的渗滤阈值增大。原因是随着反相微乳液体系中乳化剂含量的增加,体系的乳化效果增强,发生结构转变更为困难,需要加入更多的水相才能引起从水/油相向双

连续相转化,因此反相微乳液的稳定性更强.实验中选取乳化剂含量为 20% 作为优化条件.

2.1.4 温度对微乳液的影响

由于非离子型乳化剂在水、油两相中的溶解度是温度的函数,所以温度对微乳液的稳定性影响也不可忽视^[6].笔者在上面实验的基础上,选定最佳乳化剂配比,考察了不同温度下的最大增溶水量和微乳液的稳定情况.试验结果见表 2.

表 2 不同温度对反相微乳液稳定性的影响

Tab. 2 Effects of temperature on the stability of inverse microemulsion

温度/ ℃	最大增溶 水量/ μL	微乳液状态表征
40	1 600	透明,均一,开始出现分层现象
45	1 300	分层
50	800	分层明显,上层均一透明,下层白色乳浊,流动性差
55	600	分层明显,上层均一透明,下层白色乳浊,流动性差

结果表明:不同配比的微乳液均在温度为 40 ℃ 时具有良好的稳定性,且随着温度的升高,稳定性变差,出现分层及浑浊等现象.

2.1.5 单体比对反相微乳液稳定性的影响

单体质量分数提高意味着丙烯酸胺和对苯乙烯磺酸钠在反相微乳液体系中的质量分数增加,但是当单体质量分数超过 50% 以后混合单体无法溶解在水溶液中,所以实验过程中单体质量分数最高为 50%. 在单体质量分数为 50%,油相、复配乳化剂和单体溶液配比一定的情况下,单体总质量不变,实验考察丙烯酸胺与对苯乙烯磺酸钠的质量配比分别为 2:1、4:1、6:1 时对反相微乳液聚合体系稳定性的影响.实验发现,随着单体配比中丙烯酸胺含量的降低,电导率变化不大,同时由目测观察发现,各微乳液体系均为清亮透明.说明在高浓度单体质量分数下,单体质量配比的改变对反相微乳液稳定性的影响较小,这可能是由于对苯乙烯磺酸钠和丙烯酸胺都是两亲性的单体,都可以作为助表面活性剂促进反相微乳液体系的稳定,所以改变两种单体的质量比对减少界面张力影响不大.选取单体质量分数为 30%,油相、复配乳化剂和单体溶液配比一定,丙烯酸胺与对苯乙烯磺酸钠的质量配比仍为 2:1、4:1、6:1 时观察反相微乳液的稳定性,结果发现,随着丙烯酸胺在单体溶液中的含量增加,反相微乳液体系在外观上由乳浊变为半透明;测定各体系的电导率发

现:2:1、4:1、6:1 下电导率相差不大,在 0.015 ~ 0.024 之间,属于 W/O 型的反相微乳液.说明单体质量分数对反相微乳液稳定性的影响大于单体质量配比的影响.电导率测量可以区别微乳液类型,通常 O/W 型微乳液具有较大的电导率,而 W/O 型的电导率较低^[7-8],而实验发现无论是低浓度还是高浓度情况下体系的电导率不随单体配比的改变而发生明显变化,这说明单体配比在单体质量浓度较低时对微乳液体系的类型影响不大.

2.2 AM/SSS 的反相微乳液聚合

综合以上实验,AM/SSS 反相微乳液的最佳配方为:温度为 40 ℃;油水比为 3:1;乳化剂复配比 Span80/Tween80 = 3:1;乳化剂用量为 20%;单体水溶液浓度为 30%. 在优化条件下,进行了 AM/SSS 的反相微乳液聚合,得到了聚合产物.将聚合产物用 GPC 分析,其分子量为 4×10^6 . 图 3 是聚合反应产物的 FI-IR 红外图谱,由图可见,3 460.61 cm^{-1} 和 3 404.64 cm^{-1} 处是一级酰胺的 N-H 伸缩振动吸收峰;1 666.12 cm^{-1} 处为酰胺基的 C=O 双键的伸展振动吸收峰,841.32 cm^{-1} 处为苯环对位二取代的吸收峰,1 188.96 cm^{-1} 处为 SO_3^- 的吸收峰.图中没有烯烃的吸收峰值(3 080 cm^{-1}). 由图可以证明,丙烯酸胺与对苯乙烯磺酸钠发生了聚合反应,在聚合物分子上有酰胺基和苯环、磺酸根存在.

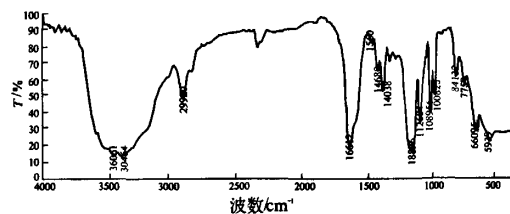


图 3 聚合产物的红外光谱图

Fig. 3 Transmission FTIR spectrum of production of Polymerization

3 结论

(1) 实验表明,电导法研究 Span80-Tween80/环己烷/AM-SSS 反相微乳液体系是一个较为简单、有效、直观的方法.通过电导率的测定,可以连续监测微乳液状态的变化,获得微乳液动态过程的信息,直观地反映出微乳液的稳定性.

(2) AM/SSS 反相微乳液的最佳配方为:温度为 40 ℃,油水比为 3:1;乳化剂的复配比 Span80/Tween80 = 3:1;乳化剂含量为 20%;单体水溶液

浓度为30%。

(3) 以上述的配方进行反相微乳液聚合, 红外图谱显示聚合物中没有烯烃双键的存在, 证明发生了聚合反应, 且聚合物分子中有酰胺基, 苯环及磺酸根的存在。该实验条件下, 聚合物分子量为 4×10^6 。

参考文献:

- [1] 高保娇, 王旭鹏, 李延斌. 对苯乙烯磺酸钠聚合动力学及与丙烯酰胺共聚合的研究[J]. 高分子学报, 2005, 6(3): 453 - 457.
- [2] TAKIZAWA M, SUGITO Y. Charge-mosaic membrane prepared from microspheres[J]. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2003, 41(9): 1251 - 1261.
- [3] CANDAU F, LEONG Y S, POUYET G. Inverse microemulsion polymerization of acrylamide: characterization of the water-in-oil microemulsion and the final microlatexes[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1984, 101(1): 167 - 183.
- [4] 王凤贺, 姜 炜, 夏明珠, 等. 电导法研究丙烯酰胺反相微乳液聚合体系的稳定性[J]. 分析测试学报, 2005, 24(03): 110 - 112.
- [5] 徐 生, 郭玲香. 丙烯酰胺/二甲基二烯丙基氯化铵共聚合的反相微乳液聚合研究[J]. 精细石油化工, 2006, 23(1): 22 - 25.
- [6] 赵 勇, 何炳林, 哈润华. 乳化剂对丙烯酰胺反相微乳液共聚合的影响[J]. 应用化学, 2002, 17(2): 168 - 170.
- [7] 王德松, 罗青枝, 安 静, 等. 高单体浓度范围内丙烯酰胺反相微乳液聚合[J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(4): 79 - 81.
- [8] 李 晓, 刘 戈, 袁惠根. 丙烯酰胺及丙烯酸反相微乳液聚合体系电导行为[J]. 福州大学学报: 自然科学版, 2000, 28(4): 91 - 94.

The Inverse Microemulsion Polymerization of Acrylamide and Sodium Styrene Sulfonate

ZHANG Hao - qin, MENG Xiao - hong, QIU Jian - hua, ZHANG Yan - wu, LIU Jin - dun

(School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The inverse microemulsion copolymerization of acrylamide and sodium styrene sulphonate was investigated, when cyclohexane oil phase, acrylamide (AM) and sodium styrene sulphonate (SSS) monomers, nonionic surfactants Span80 and Tween80 emulsifier, NaHSO_3 and $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ redox initiator were used. Effects of hydrophilic - lipophilic balance (HLB) value, mass fraction of oil/water, temperature, the dosage of emulsifier concentration of monomer aqueous solution, the proportion of AM/SSS on the stability of inverse microemulsion are studied. The best polymerization condition was obtained. Under the optimized conditions, the molecular weight of polymer is 4×10^6 and FTIR proved the existence of amide carbonyl, benzene and sulfonic group in the polymer.

Key words: acrylamide; sodium styrene sulphonate; inverse microemulsion; inverse microemulsion polymerization