

紫外光引发丙烯酰胺分散聚合研究*

汪 威 刘莲英 黄振华 杨万泰**

(教育部可控化学反应科学与技术基础重点实验室 北京化工大学聚合物科学系有机材料表面工程研究室 北京 100029)

摘 要 以聚丙烯酸接枝壬基酚聚氧乙烯(PAA-g-NPEO)作分散剂,紫外光(UV)引发丙烯酰胺(AM)在叔丁醇/水(TBA/H₂O)体系中进行了分散聚合.考察了聚合反应特征以及醇水比、初始单体浓度、引发剂浓度、分散剂浓度、表面入射光强、反应温度、液层厚度等参数对聚合产物粒径及分子量的影响.结果表明该聚合体系不存在诱导期,反应速度快,光照40 min转化率可达到90%,产物分子量达 6.5×10^6 .透射电镜(TEM)观察显示所得聚合物粒子基本为球形,粒径分布较为均匀.

关键词 接枝共聚物,分散剂,聚丙烯酰胺,光引发,分散聚合

聚丙烯酰胺(PAM)作为一类重要的水溶性高分子被广泛应用于石油开采、造纸、纺织、食品、农业等部门.目前PAM的主要合成方法有水溶液聚合法、反相悬浮聚合法、反相乳液聚合法、反相微乳液聚合法等^[1-4].分散聚合法是合成PAM的又一新方法,它具有反应体系粘度低、传热方便等优点,其产物易于分离、溶解速度快等特点更是引起了研究者们越来越广泛的关注^[5-11].

AM分散聚合常采用的分散剂有聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)^[9-11]、聚乙烯基甲醚(PVME)^[5]等.在聚合过程中,分散剂包裹在PAM粒子外部,通过空间障碍作用使反应体系稳定.常用分散剂的不足在于价格昂贵、分散性能不好,用于分散聚合时单体浓度低(40 g/L左右),分散剂用量大(占单体用量的50 wt%以上)等.分散剂分子侧基中引入可电离基团,由于静电斥力的作用能大大提高分散效果.Chao^[7]等采用聚电解质型的聚三甲基氯化铵丙烯酸乙酯(PAOTAC)作AM聚合分散剂,得到了较好的结果.作者前期合成了一系列以聚丙烯酸为主链、壬基酚聚氧乙烯为支链的聚电解质型接枝共聚物PAA-g-NPEO^[12],实验表明此类共聚物用作分散剂可以大幅提高AM单体浓度(150 g/L),减少分散剂用量(占单体用量的10 wt%左右).同时,由于分散剂分子中AA单元与AM结构相似,其对AM分散聚合具有良好的稳定效果.

一般分散聚合以热引发为主,也可用 γ 射线

引发^[9].UV光引发聚合可在较低温度下进行,聚合反应速度快、设备简单、投资少、实用性强,通常用于透明和半透明体系,如水溶液、微乳液以及反相微乳液聚合体系等^[13-15].本实验室前期研究了UV光引发非均相反相乳液聚合,得到了较好的结果^[16,17].如将UV光引发用于分散聚合,则可结合两者的优点,为分散聚合提供一种新方法,这对实际应用具有重要意义.

本文采用对AM分散聚合具有良好稳定效果的聚电解质型接枝共聚物PAA-g-NPEO为分散剂,尝试用UV光引发方式进行AM分散聚合,考察聚合反应的特征,探讨各反应参数对分散聚合的影响.

1 实验部分

1.1 主要原料与试剂

光源,250 W直管高压汞灯,北京电光源研究所生产,发射光谱250~450 nm.硬质玻璃反应器,北京华光石英玻璃仪器厂生产.主要试剂,丙烯酰胺(AM),北京恒聚化学试剂有限公司,生物法制备,纯度99.99%,直接使用;2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮(BDK),江苏常州华钛化学试剂有限公司;叔丁醇(TBA),分析纯,北京益利精细化工有限公司;去离子水,电导率小于 $0.5 \mu\text{S}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$;对苯二酚,分析纯,北京旭东化工厂;无水乙醇,分析纯,北京世纪红星化工有限公司;分散剂(PAA-g-NPEO30 40%),实验室自制^[12].高纯氮,北京海科元昌实用气体有限责任公司,纯度99.99%.其它

* 2004-02-02 收稿,2004-05-08 修稿;国家杰出青年基金资助项目(基金号 20025415);** 通讯联系人

试剂及药品均为分析纯,直接使用。

1.2 丙烯酰胺的分散聚合

光聚合反应装置如图 1 所示。

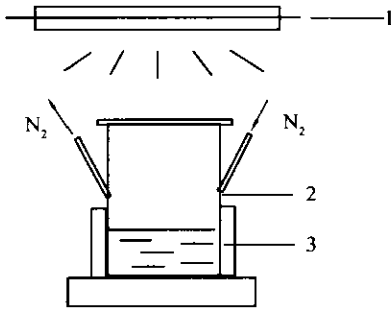


Fig. 1 Schematic diagram for photopolymerization device

1) 250 W mercury lamp; 2) Reactor; 3) Thermostatic sleeve

按配方(表 1)将一定 PAA-g-PEON 加到 TBA/H₂O 混合溶剂中,待其溶解完全后加入 AM 至充分溶解.将反应液装入光照用硬质玻璃反应瓶中,用微量注射器加入光引发剂 BDK 的 TBA 溶液,通氮除氧 30 min,在 N₂ 保护下光照 40 min 得白色乳状液.所得产物用大量乙醇洗涤,离心分离 30 min 后于 50℃ 下烘干,备用。

Table 1 Recipes and synthesis parameters for the dispersion polymerization of acrylamide

Item	Standard recipe or parameter	Experimental variation
Light intensity ($\times 10^3 \mu\text{W}/\text{cm}^2$)	3.0	2.0 ~ 4.1
Initial monomer concentration (g/L)	100	20 ~ 150
Initiator concentration ($\times 10^{-5} \text{ mol/L}$)	1.56	1.56 ~ 6.24
Ratio of alcohol and water (TBA/H ₂ O V/V)	70/30	40/60 ~ 80/20
Dispersant content(g/L)	10	6 ~ 20
Temperature (°C)	25	25 ~ 55
Thickness(cm)	3.2	1.3 ~ 4.5

1.3 表征

1.3.1 AM 单体转化率 聚合反应进行到一定程度时停止光照,加入定量对苯二酚的叔丁醇溶液终止反应,采用溴化法^[18,19]测定转化率(C%).两相邻取样点间转化率差值与该段时间的比值 $\Delta C\%/\Delta t$ 为该时间段的平均反应速率 \bar{R}_p .

1.3.2 PAM 分子量 在 1 mol/L 的 NaCl 水溶液中用乌氏粘度计以一点法测定特性粘度 $[\eta]$,测定温度 $(30 \pm 0.05)^\circ\text{C}$, PAM 分子量计算公式为^[20].

$$[\eta] = 3.73 \times 10^{-2} \times \bar{M}_n^{0.66} \quad (1)$$

1.3.3 PAA-g-NPEO 接枝共聚物溶液粘度 接

枝共聚物溶解于醇/水混合溶剂中,用乌氏粘度计于 $(30 \pm 0.05)^\circ\text{C}$ 下测定溶液特性粘度。

1.3.4 PAM 粒子形态 将少许分散聚合产物 PAM 用无水乙醇稀释,超声分散,滴于铜网上,待溶剂挥发后通过 TEM(日本产 Hitachi H-800 型)观察粒子形态.产物数均粒径 \bar{D} 由下式计算

$$\bar{D} = \frac{\sum_{i=1}^n D_i/n}{n}$$

\bar{D} 为数均粒径; D_i 为第 i 个粒子粒径; n 为粒子数目。

2 结果与讨论

2.1 聚合反应特征

聚合体系在反应前是透明的均相溶液,光照 60 ~ 90 s 后体系开始出现混浊.随着反应的进行体系逐渐发白,最终得到白色乳状液。

图 2 (a)给出了不同反应时间(t)处的转化率(C%).可以看到开始光照,转化率就迅速上升,没有出现诱导期,40 min 时转化率接近 90%.反应开始时平均反应速率即达到最大值,随后便逐渐降低。

反应开始阶段(0 ~ 60 s 左右)体系是透明的,紫外光很容易穿透反应介质,体系中引发剂分子吸光后分解产生自由基引发 AM 单体聚合.形成的低聚物链达到临界链长后即从体系中沉淀出来,体系变混浊成为非均相.随着反应的进行,形成的聚合物粒径增大,紫外光透过能力减弱,再加上单体和引发剂的不断消耗,结果使得平均反应速率在反应初期便出现最大值,之后逐渐降低。

引发方式对丙烯酰胺分散聚合影响很大,通常热引发时转化率达到 90% 所需时间约为 6 ~ 10 h^[11];辐射(γ 射线)引发时聚合速率较快,2 h 左右转化率可达 90%^[9];对于本聚合体系,光照 40 min 转化率即可达到 90%,这一点要比热引发及辐射引发优越得多。

图 2 (b)给出了不同反应时间所得产物 PAM 的分子量,可以看到随着转化率升高(0 ~ 50%),产物分子量迅速增大($2.8 \times 10^6 \sim 4.5 \times 10^6$),聚合转化率超过 50% 后分子量变化不大.Ray^[11]等研究热引发丙烯酰胺在叔丁醇/水体系中分散聚合时也出现了类似现象,认为聚合产物分子量随转化率升高而增加是由于凝胶效应所引起的.本体系统中,聚合前期由于形成的聚合物粒子尚小,捕捉自由基的效率不高^[21],粒子的增长主要靠吸收液

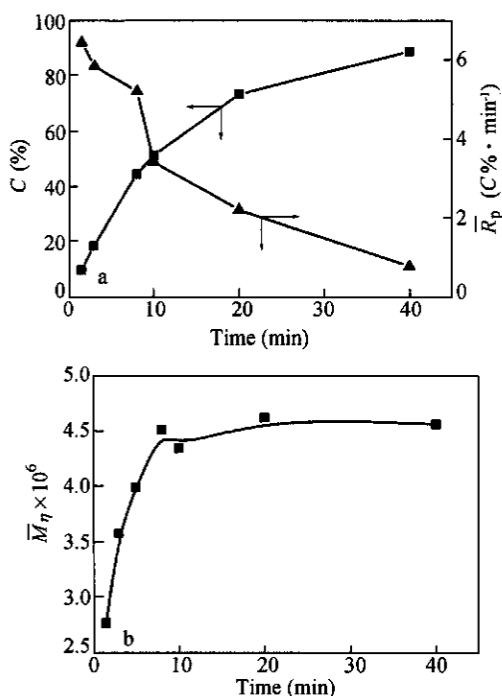


Fig. 2 Evolution of the dispersion polymerization of AM initiated by UV light

a) Relationship of conversion and polymerization rate with reaction time; b) Relationship of molecular weight with reaction time

相中终止的聚合物链,仅有极少数的自由基被粒子捕获并在其中进行增长反应,其反应以溶液聚合为主,在此阶段形成的聚合物分子量较低.随着单体转化率提高,粒子已具有足够大的表面积,能将几乎所有的自由基吸收到粒子中来,此时反应中心由液相转移到粒子内部,其反应规律和乳液聚合反应类似,聚合物的分子量也随之增加,其后分子量基本保持不变直至单体耗完.紫外光引发聚合时,分散聚合法所得 PAM 的分子量比反相乳液聚合法(最高可达 10^7)要略小^[16],这可能是由于分散聚合体系聚合物粒子中单体浓度低、聚合物粒子密度低以及每个粒子中低聚物自由基众多所致^[22].

2.2 PAM 粒子形貌

与乳液聚合连续成核不同,分散聚合成核时间短,产物粒子大小比较均匀.图 3 为不同反应条件下所得聚合物粒子的 TEM 照片,由图 3(a)可以看到所得粒子粒径分布比较均匀.图 3(b)显示大多数聚合物粒子彼此粘连在一起,呈串状分散于体系中.还有一些粒子游离于体系中如图 3(c),粒子分散较好.

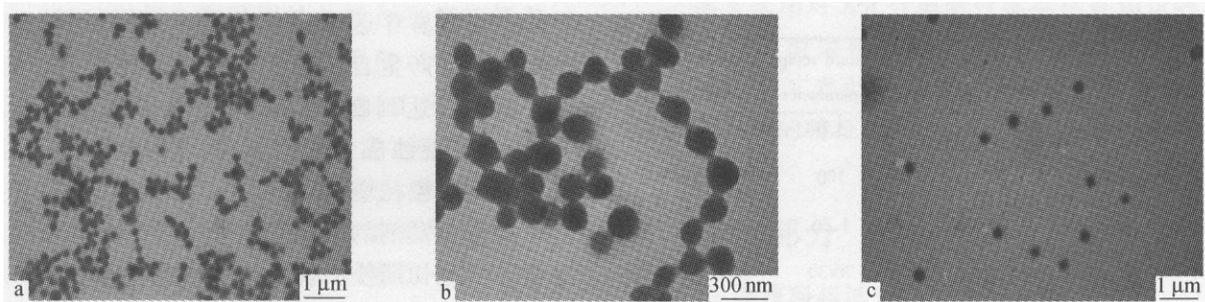


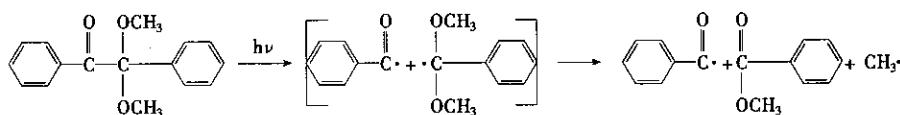
Fig. 3 TEM photograph of PAM microspheres prepared by dispersion polymerization

a) Dispersant content: 20 g/L, $[AM] = 100 \text{ g/L}$, $[I] = 1.56 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, TBA/ $H_2O = 70/30$ (V/V), Light intensity: $3 \times 10^3 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, Temperature: 25 °C; b) Dispersant content: 10 g/L, other parameters are the same with (a) (standard recipe); c) Temperature: 35 °C, other parameters are the same with (a).

2.3 聚合反应原理

热引发的分散聚合原理诸多文献已有报道^[5,21].紫外光引发 AM 分散聚合时反应溶剂对聚合单体是溶剂,对聚合产物是沉淀剂.光照前单体、引发剂、分散剂、溶剂组成均相反应体系如图 4(a)所示;光照开始, BDK 分子吸光分解产生初级自由基(反应式 1),引发 AM 单体聚合,此阶段反应类似溶液聚合,体系仍然保持均相(b);在溶剂中增长的低聚物链达到临界链长时会逐渐从体系

中沉淀出来,体系变为非均相(c),紫外光透过能力变弱;这些低聚物链有很高的表面自由能,于是吸附分散剂到其表面上,形成稳定的核.当产生的核达到一定数量之后,反应体系中所有的低聚物自由基均可被核吸附,不再形成新的核,成核阶段结束(d);之后生成的核吸附单体、引发剂以及低聚物自由基继续反应,聚合物粒子逐渐长大直至单体耗尽,此阶段类似于乳液聚合(e).



Scheme 1 Initiation mechanism of BDK

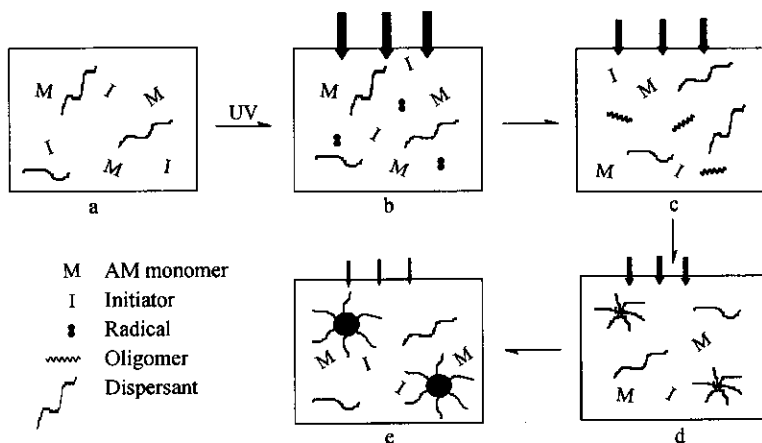


Fig. 4 Mechanism of particle formation during the dispersion polymerization of AM initiated by UV light

2.4 分散聚合的影响因素

2.4.1 溶剂组成的影响 对于 PAM 而言,水是良溶剂,TBA 是沉淀剂,混合溶剂组成对聚合及聚合产物分子量和粒径的影响见图 5.当 TBA 含量低于 40%,聚丙烯酰胺不能有效从体系中沉淀出来,反应类似于溶液聚合,得到半透明的胶状产物;叔丁醇含量高于 90%时,分散剂分子侧链上的羧基不能有效电离产生静电斥力,分散性能变差,导致分散体系不稳定,最终形成浅白色蜡状固体.

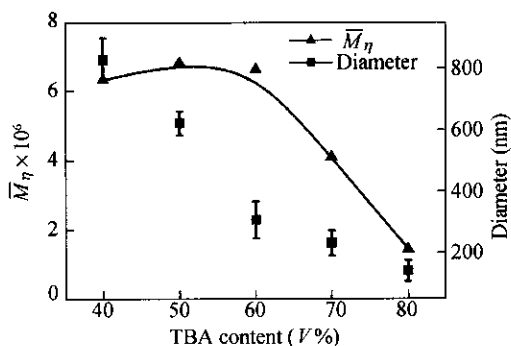


Fig. 5 Dependence of molecular weight and diameter of PAM on medium polarity

当 TBA 含量在 40% ~ 60% 之间时,产物分子量较高且变化不大,之后随 TBA 含量增加所得聚合物分子量迅速降低.丙烯酰胺分散聚合过程中,聚合物链增长是靠连续相中的单体不断向聚合物粒子内部扩散而实现的^[5].当 TBA 含量较低时,

初期形成的聚合物粒子在分散介质中高度溶胀,单体很容易通过溶剂通道由聚合物粒子表层扩散进入内部进行反应形成高分子量聚合产物.TBA 含量较高时,形成的粒子在分散介质中呈“致密”状态,单体不容易扩散进入粒子内部,这样分子链易终止形成低聚物,导致最终产物分子量较低.

由图 5 中聚合物粒子粒径与溶剂组成之间的关系可以看出,随反应介质中 TBA 含量的增加,所得粒子粒径明显减小.当 TBA 含量由 40% 增加到 80%,粒径大约减至原来的 1/5 ~ 1/7.分散介质中 TBA 对 PAM 是不溶的,而水对 PAM 则是良溶剂.体系中醇含量增加,PAM 的溶解能力变差,沉淀析出的临界链长变短,最终形成的聚合物粒子粒径也就变小.另一方面,考察分散剂 PAA-g-NPEO 在醇/水体系中的特性粘度 $[\eta]$ 与醇水比的关系,结果见图 6,可以看到随混合溶剂中的醇含

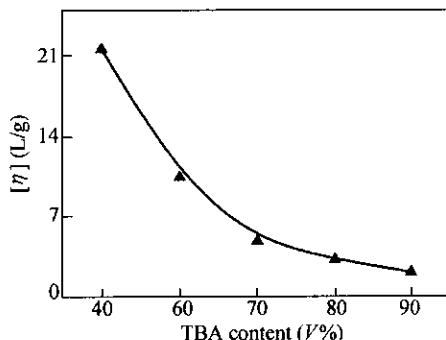


Fig. 6 Dependence of solubility of graft copolymer on medium polarity

量增加, PAA-g-NPEO 的 $[\eta]$ 减小, 表明 PAA-g-NPEO 分子在介质中的溶解性变差, 在分散聚合体系中就容易被粒子吸附, 这也会导致最终粒子粒径变小^[5].

2.4.2 单体浓度的影响 在其它反应参数不变情况下, 单体浓度大于 200 g/L 时, 聚合后不能得到稳定的分散体系, 最终产物为白色块状聚合物. 单体浓度小于 200 g/L 时, 分散聚合体系稳定性良好. 图 7 给出了分子量及粒径随单体浓度的变化关系, 可以看出 PAM 分子量开始随单体浓度的提高而增加, 随后下降, $\bar{M}_n \sim [M]$ 曲线出现一个峰值.

分散聚合体系中, PAM 粒子在醇/水溶剂中高度溶胀, 单体很容易通过聚合物粒子表层的溶剂通道扩散到粒子内部. 初始单体浓度提高, 扩散进入粒子的单体增多, 有利于链增长反应, 因而产物分子量增加. 同时分散聚合体系中, 单体浓度决定了初期形成的粒子数^[23]. 单体浓度高, 生成的粒子数多, 反应过程中单体在粒子中聚合所占的比例大, 这也有利于生成高分子量的聚合物. 对于本体系来说, 当单体浓度过高时, 体系粘度增大, 在液层表面生成的低聚物自由基沉淀出来后难以在短时间内扩散到体系中, 这样就不能吸附到足够的分散剂分子形成稳定的核. 这些不稳定的低聚物自由基很容易发生单基或双基终止反应, 形成低分子量聚合物, 结果使得 $\bar{M}_n \sim [M]$ 曲线存在一个峰值.

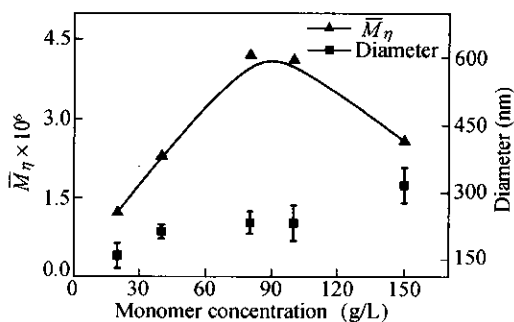


Fig. 7 Effect of monomer concentration on molecular weight and diameter of PAM

由聚合物粒径与单体浓度之间的关系可以看到, 随着单体浓度增大, 聚合物粒径有增大趋势. 在分散聚合体系中单体浓度增大, 其扩散进入聚合物粒子内部增长的机会增加, 因此形成聚合物粒子的粒径增大.

2.4.3 分散剂浓度的影响 通常认为在分散

聚合体系中分散剂浓度越高, 形成的核就越小, 表面积越大, 吸附单体到粒子内进行聚合的比例也就越大, 因而得到的聚合产物分子量越高并且粒径越小. 然而在本实验条件下结果并非如此, 图 8 给出了分散剂浓度 $[D]$ 与聚合产物分子量 \bar{M}_n 及粒径之间的关系, 可以看出 $\bar{M}_n \sim [D]$ 曲线出现一个峰值, 粒径随分散剂浓度提高没有太大变化. 分散剂浓度提高, 体系粘度升高将不利于单体扩散到聚合物粒子中, 这样 AM 在连续相中聚合所占的比例会升高, 形成更多的低聚物; 另一方面聚合物粒子中单体浓度较低, 这两种因素都使得较高分散剂浓度下产物分子量降低.

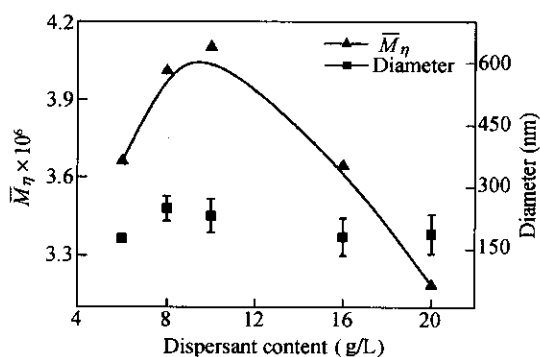


Fig. 8 Effect of Dispersant content on molecular weight and diameter of PAM

2.4.4 引发剂浓度的影响 表 2 列出了不同引发剂浓度下聚合产物分子量及粒径变化情况, 可以看出引发剂浓度增加, 所得 PAM 分子量降低且粒径增大. 光引发聚合中, 由于吸光度的影响, 光引发剂浓度与反应动力学之间的关系变得复杂^[16,24]. 在较低光引发剂浓度范围, 吸光度对聚合反应的影响较小, 引发剂浓度增加, 聚合速率加快, 最终聚合物分子量降低. 同时聚合速度加快使得产生不稳定低聚物自由基及无活性聚合物的速率提高, 分散剂分子被吸附的速率跟不上新表面产生的速率, 这样导致粒子聚集速率加快, 使初级粒子数变少并且变大^[25].

Table 2 Effect of initiator concentration on molecular weight and particle size of PAM

Initiator concentration ($\times 10^{-5}$ mol/L)	1.56	2.50	3.12	6.24
\bar{M}_n ($\times 10^6$)	4.103	3.867	3.159	2.963
Diameter range (nm)	190 ~ 271	242 ~ 294	282 ~ 321	289 ~ 334
\bar{D} (nm)	223	267	301	309

2.4.5 反应温度的影响 改变聚合反应温度,

所得聚合产物分子量及粒径见表 3, 可以看到当温度由 25℃ 上升到 55℃ 时, PAM 分子量明显降低, 由 4.103×10^6 降低到 2.604×10^6 , 分子量随反应温度升高而降低符合自由基聚合一般规律. 光引发体系活化能较低, 温度对产物分子量影响较小, 本体系分子量显著下降可能还与副反应的增加有关. 分散聚合体系中温度升高, 沉淀出来的低聚物自由基运动能力增强, 它们相互间碰撞终止的几率增大, 产生大量低聚物, 导致最终产物分子量下降. 反应温度较低时聚合物粒子粒径较小, 随温度升高有所加大, 但总体变化不大.

Table 3 Effect of reaction temperature on molecular weight and particle size of PAM

Temperature (°C)	25	35	45	55
$\bar{M}_n (\times 10^6)$	4.103	3.442	3.456	2.604
Diameter range (nm)	190 ~ 271	298 ~ 357	306 ~ 366	271 ~ 348
\bar{D} (nm)	223	328	329	309

2.4.6 表面入射光强的影响 表面入射光强增大, 光引发剂分解速率加快, 液面表层自由基数目增加. 当入射光强由 $2.0 \times 10^3 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 增加到 $4.1 \times 10^3 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 时, 聚合体系中液面出现白色沉淀物的时间也相应由 90 s 左右缩短至 30 s.

如表 4 所示, 光强的改变对聚合产物分子量及粒径影响不大, 这可能与实验采用的光强范围有关. 光强较高时, 短时间内引发剂分解产生自由基数目增加, 自由基相互偶合终止几率增加, 实际

Table 4 Effect of UV light intensity on molecular weight and particle size of PAM

Light intensity ($\times 10^3 \mu\text{W}/\text{cm}^2$)	2.0	3.0	4.1
$\bar{M}_n (\times 10^6)$	3.923	4.103	3.913
Diameter range (nm)	154 ~ 211	190 ~ 271	176 ~ 234
\bar{D} (nm)	175	223	200

上是降低了引发效率, 不利于反应速度提高. 这种效应使得随表面入射光强改变聚合体系中活性中心数变化不大, 聚合反应速度变化不大, 因此光强的改变对分子量及粒径影响不大.

2.4.7 液层厚度的影响 光聚合体系中反应液层厚度(即光程)决定体系的吸光度, 因而对聚合反应有较大影响. 一般紫外光固化或聚合反应中, 通常采用薄层聚合的方法来避免这种影响. 本实验条件下, 液层厚度增加, 体系出现沉淀的时间有所延长; 但在 3.2 cm 的厚度下, 反应时间内仍能达到较高的转化率, 最终产物的分子量和粒径变化不大(见表 5). 光聚合体系中, 光强随反应液层厚度的增加逐渐衰减, 体系内部自由基浓度呈梯度分布; 离液面距离越大, 反应越慢. 考虑到本聚合体系属于沉淀聚合, 表层产生的低聚物自由基易沉淀扩散到底层, 弥补了因光强衰减带来的影响, 故液层厚度对产物分子量及粒径影响不大.

Table 5 Effect of layer thickness on molecular weight, conversion and particle size of PAM

Layer thickness (cm)	1.3	1.9	3.2
Conversion (%)	92	90	88
$\bar{M}_n (\times 10^6)$	3.531	3.923	3.784
Diameter range (nm)	100 ~ 118	123 ~ 153	154 ~ 211
\bar{D} (nm)	110	141	175

Light intensity: $20 (\times 10^3 \mu\text{W}/\text{cm}^2)$

综上所述, 紫外光引发、采用 PAA-g-NPEO 作分散剂时, AM 分散聚合体系不存在诱导期, 反应速度快, 光照 40 min 转化率可达 90%, 分子量可达 6.5×10^6 . 产物分子量随醇水比、温度及引发剂浓度的增加而下降, 随单体及分散剂浓度的增加会出现一个峰值. 产物粒径随着醇水比的增加大幅降低, 随单体浓度和引发剂浓度的升高有所增大. 表面入射光强及反应液层厚度对产物分子量和粒径影响较小.

REFERENCES

- 1 Lin Baoping (林保平), Gu Xuyuan (顾叙元), Wang Guoli (王国力), Yang Li (杨力). J Modern Chemical Industry (现代化工), 1996, (1): 29 ~ 31
- 2 Niyazi B, Sherrington D C. Reactive and Functional Polymers, 1995, 27: 155 ~ 161
- 3 Xu Z S, Chen Y C, Zhang G J, Cheng S Y, Feng L X. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1999, 37: 2719 ~ 2725
- 4 Candau F, Leong Y S, Pouyet G, Candau S. J Colloid Interface Sci, 1984, 101: 167 ~ 183
- 5 Ray B, Mandal B M. Langmuir, 1997, 13: 2191 ~ 2196
- 6 Cuha S, Ray B, Mandal B M. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2001, 39: 3434 ~ 3442
- 7 Cho M S, Yoon K J, Song B K. J Appl Polym Sci, 2002, 83: 1397 ~ 1405
- 8 Song B K, Cho M S, Yoon K J, Lee D C. J Appl Polym Sci, 2003, 87: 1101 ~ 1108

- 9 Ye Q, He W D, Ge X W, Jiang H T, Liu H R, Zhang Z C. *J Appl Polym Sci*, 2002, 86: 2567 ~ 2573
- 10 Ye Q, Zhang Z C, Ge X W. *Polym Int*, 2003, 52: 707 ~ 712
- 11 Ray B, Mandal B M. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1999, 37: 493 ~ 499
- 12 Wang Wei(汪威), Zhao Yan(赵艳), Liu Lianying(刘莲英), Yang Wantai(杨万泰). *Polymer Materials Science & Engineering(高分子材料科学与工程)*, 2005, 21(3): 89 ~ 92
- 13 Davidenko N, Peniche C, Sastre R, Roman J S. *Polymer*, 1998, 39: 917 ~ 921
- 14 Zhang L P, Zeng Z H, Chen Y L, Wu C, Gao J. *J Appl Polym Sci*, 1997, 66: 2543 ~ 2549
- 15 Buruaga A S D, Capek I, Delacai J C, Asua J M. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1998, 36: 737 ~ 748
- 16 Liu Lianying, Yang Wantai. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2004, 42: 846 ~ 852
- 17 Yang Wantai(杨万泰), Liu Lianying(刘莲英). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2004, (4): 545 ~ 550
- 18 Hu Jingsheng(胡金生), Ha Runhua(哈润华), Gu Hanqing(顾汉卿). *Polymer Materials Science & Engineering(高分子材料科学与工程)*, 1985, (1): 35 ~ 38
- 19 Guo Ruiwei(郭睿威), Lu Xianrong(鹿现栋), Fang Daobin(方道斌). *Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 2003, 24: 1311 ~ 1314
- 20 Zhang Zhicheng(张志成), Wu Xiangyue(吴相玥), Jiang Peiyun(蒋培云). *Journal of Radiation Research and Radiation Processing(辐射研究与辐射工艺学报)*, 1990, 8: 5 ~ 8
- 21 Cao Tongyu(曹同玉), Dai Bing(戴兵). *Polymer Materials Science & Engineering(高分子材料科学与工程)*, 1998, 14: 31 ~ 34
- 22 Lu Y Y, EL-aasser M S, Vanderhoff J W. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 1988, 26: 1187 ~ 1203
- 23 Paine A J. *Macromolecules*, 1990, 23: 3109 ~ 3117
- 24 Li Tong(李潼), Sun Meng(孙猛), Tong Weida(童伟达), Yu Tongyin(于同隐). *Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 1988, 9: 73 ~ 77
- 25 Tseng C M, Lu Y Y, EL-aasser M S, Vanderhoff J W. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1986, 24: 2995 ~ 3007

STUDY ON PHOTOINITIATED DISPERSION POLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE BY USING POLY(ACRYLIC ACID)-*graft*-NONYLPHENOXYPOLY- (ETHYLENE OXIDE) AS THE DISPERSANT

WANG Wei, LIU Lianying, HUANG Zhenhua, YANG Wantai

(*Key Laboratory of Science and Technology of Controllable Chemical Reactions, Ministry of Education, College of Material Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029*)

Abstract Photoinitiated dispersion polymerization of acrylamide (AM) has been carried out in the media of aqueous *tert*-butyl alcohol (TBA) (TBA = 50 vol% ~ 80 vol%), using poly(acrylic acid)-*graft*-nonylphenoxypoly(ethylene oxide) (PAA-*g*-NPEO) as a dispersant and 2, 2-dimethoxy-2-phenylacetophenone as initiator. The evolution of the dispersion polymerization indicated that there was no induction period and a 90% conversion could be obtained in 40 min. Influences of various parameters, such as medium polarity, monomer concentration, initiator concentration, dispersant concentration, incident light intensity, reaction temperature and layer thickness on molecular weight and particle size were investigated. Polymers of high molecular weight, up to 6.5×10^6 were obtained. According to the observation of TEM, most of the polymer particles clustered together or scattered with a uniform size as in a typical dispersion polymerization system.

Key words Graftcopolymers, Dispersant, Poly(acrylamide), Photoinitiation, Dispersion polymerization