

研究论文

# 丙烯酸酯反相微乳液聚合动力学

李 晓 高 静 张卫英 曾伟杰  
(福州大学化学化工学院, 福建 福州 350002)

**摘 要** 对以甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸丁酯混合单体为连续油相、十二烷基硫酸钠为乳化剂、丙烯酸为反应性助乳化剂构建的反相微乳液体系,以偶氮二异丁腈引发微乳液聚合,系统考察了引发剂浓度、乳化剂浓度、助乳化剂浓度、水相质量分数及反应温度对表观聚合速率的影响.讨论结果表明,微乳液聚合中液滴成核相当重要,聚合速率随体系中引发剂浓度、丙烯酸浓度、水相质量分数及聚合温度的升高而加快,随体系中乳化剂浓度的增大而降低,并得出动力学关系式,且聚合反应表观活化能为  $114 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**关键词** 反相微乳液 聚合速率 动力学 丙烯酸酯

**中图分类号** TQ 316.3 O 631.5

**文献标识码** A

**文章编号** 0438-1157 (2004) 07-1168-05

## KINETICS OF ACRYLATES COPOLYMERIZATION IN INVERSE MICROEMULSION

LI Xiao, GAO Jing, ZHANG Weiyang and ZENG Weijie

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350002, Fujian, China)

**Abstract** The kinetics of acrylates copolymerization initiated with azobisisobutyronitrile (AIBN) in inverse microemulsions composed of methyl methacrylate (MMA) -butyl acrylate (BA) / dodecyl sodium sulfate (SDS) -acrylic acid (AA) /water was studied. The results showed that the apparent polymerization rate at 5% conversion increased with increased AIBN concentration, AA concentration, aqueous fraction and reaction temperature while decreased with increased SDS concentration, and the kinetic relation was obtained. Nucleation in aqueous droplet was considered to be important. Furthermore, the total apparent activation energy was found to be  $114 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**Keywords** inverse microemulsion, polymerization rate, kinetics, acrylate

### 引 言

微乳液聚合是一类新型的聚合方法,其聚合速率远高于乳液聚合且一般不出现恒速期,最终形成的超微胶乳呈均一透明或半透明状,乳胶粒径在  $10 \sim 100 \text{ nm}$ ,粒子内大分子链数量少而分子量大<sup>[1,2]</sup>.目前,微乳液聚合动力学研究集中在油溶

性单体(如苯乙烯)的正相微乳液及水溶性单体(如丙烯酰胺)的反相微乳液聚合,多数研究表明微乳液聚合中单体液滴与胶束竞争已成为成核的主要场所,而且成核贯穿聚合过程始终<sup>[3~5]</sup>.近年来,以油相单体作为连续相的反相及双连续微乳液聚合制备多孔材料的研究逐渐引起关注<sup>[6,7]</sup>,但对此类体系的聚合动力学研究尚未展开.本文对以

2003-02-13 收到初稿,2003-11-14 收到修改稿.

联系人及第一作者:李晓,男,33岁,博士,副教授.

基金项目:国家自然科学基金(No.20304001)、可控化学反応科学与技术基础教育国家重点实验室开放基金(No.K2002-03W)资助项目.

Received date: 2003-02-13.

Corresponding author: Dr. LI Xiao, associate professor.  
E-mail: lxzwy@fzu.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 20304001) and the Key Laboratory of Science and Technology of Controllable Chemical Reactions BUCT, Ministry of Education, China (No. K2002-03W).

MMA/BA 混合单体为连续油相的微乳液聚合动力学进行考察, 研究不同因素对微乳液聚合速率的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 主要实验药品

甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、丙烯酸丁酯 (BA), CP, 中国医药 (集团) 上海化学试剂厂; 丙烯酸 (AA), CP, 上海五联化工厂; 十二烷基硫酸钠 (SDS), AR, 上海化学试剂采购供应站; 偶氮二异丁腈 (AIBN), AR, 上海试剂四赫维化工有限公司, 乙醇重结晶.

### 1.2 实验过程

(1) 配制质量分数为 20% 的 SDS 水溶液 (简称水相, 记作  $\Phi_w$ ) 和质量比为 3/5 的 MMA/BA 混合单体 (简称油相, 记作  $\Phi_o$ ), 以 AA 作为助乳化剂, 按照水相-油相-AA 拟三元相图配制反相微乳液<sup>[8]</sup>.

(2) 取定量 AIBN 加入反相微乳液聚合体系手摇溶解, 将该反应液置于冰水浴中保持低温, 充氮排氧 40 min. 取若干只  $\Phi 10 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$  小试管, 将反应液迅速分装到小试管内, 再次充氮排氧数秒, 封口后放入超级恒温器中进行反应. 定时取样、阻聚、红外快速干燥, 采用称量法计算单体 (包括 MMA、BA 和 AA) 的总体转化率 ( $C$ ).

(3) 拟合转化率-时间曲线 ( $C-t$ ), 将拟合曲线对时间求导得出拟合反应速率-时间曲线 ( $dC/dt-t$ ), 以转化率为 5% 左右的初期反应速率作为动力学研究的表现速率.

(4) 在保持其他条件不变的情况下, 分别改变聚合体系的引发剂浓度、聚合温度、SDS 水相浓度、助乳化剂浓度及油水比等条件, 考察反相微乳液聚合表现速率的变化规律.

## 2 结果与讨论

### 2.1 引发剂浓度对聚合速率的影响

初始微乳液组成为:  $\omega(\Phi_w) = 20\%$  且水相中  $\omega(\text{SDS}) = 20\%$ ,  $\omega(\Phi_o) = 40\%$ ,  $\omega(\text{AA}) = 40\%$ . 控制聚合温度为  $55 \text{ }^\circ\text{C}$ , 改变微乳液体系中的 AIBN 浓度, 所得结果见图 1、图 2.

由图 2 可以看出, 随着引发剂含量的增加, 微乳液聚合速率迅速增大, 聚合速率与引发剂浓度的关系为  $dC/dt \propto [\text{AIBN}]^{0.89}$ , 表明链终止过程中单

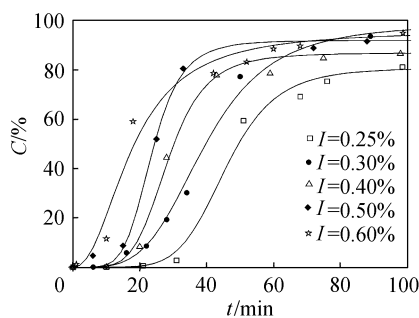


Fig. 1 Conversion vs time at different initiator concentrations

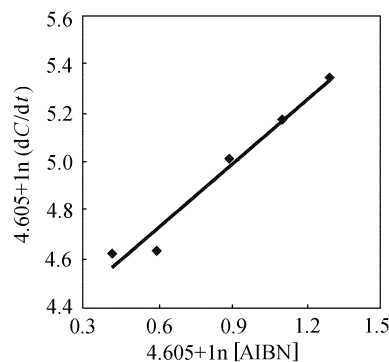


Fig. 2 Effect of initiator concentration on polymerization rate

基终止占相当的比重. 反应前 AIBN 主要存在于连续的单体油相中, 反应开始后分解自由基扩散进入液滴引发成核, 聚合反应在水相液滴和连续油相两个场所同时进行. 但是由于微乳液体系乳化剂含量高, 分散相液滴非常小且界面层厚, 自由基扩散进入液滴的阻力较大, 自由基一旦进入液滴引发聚合, 则可能不等第 2 个自由基进入便发生了终止; 同时, 油相中链增长自由基很可能发生向乳化剂的链转移而使动力学链终止. 在 AIBN 引发的 MMA 微乳液聚合中也观察到类似以单基终止为主的现象<sup>[9]</sup>.

### 2.2 乳化剂浓度对聚合速率的影响

固定微乳液体系的  $\omega(\Phi_w) = 20\%$ 、 $\omega(\Phi_o) = 40\%$ 、 $\omega(\text{AA}) = 40\%$ , 引发剂用量为微乳液总质量的 0.32%, 聚合温度恒定在  $55 \text{ }^\circ\text{C}$ , 改变水相 SDS 浓度, 微乳液聚合速率的变化如图 3、图 4 所示.

图 4 表明, 聚合速率随微乳液体系乳化剂浓度的增加而下降, 且有  $dC/dt \propto [\text{SDS}]^{-0.5}$ , 完全不同于常规乳液聚合. 这可以从几方面理解: 第一, 水相占微乳液的质量分数保持 20% 不变, 水相乳

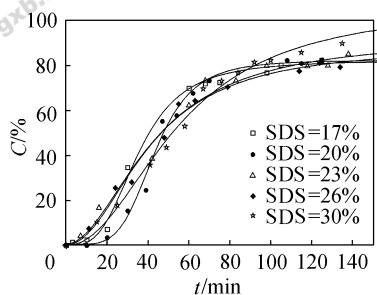


Fig. 3 Conversion vs time at different contents of SDS in aqueous phase

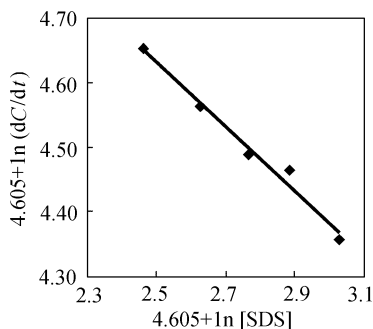


Fig. 4 Effect of SDS concentration on polymerization rate

化剂浓度的增加即意味着微乳液体系水含量减少,分散相液滴减小,液滴表面吸附的乳化剂增多、界面层增厚,因此自由基穿越界面层的扩散阻力增大,液滴成核引发水相聚合的几率下降,总反应速率降低;第二,乳化剂除了稳定微乳液聚合体系的作用外,还参与了链转移反应,而链转移形成的自由基活性相对较低;第三,乳化剂中的杂质与引发剂分解自由基发生反应,消耗了初级自由基。

### 2.3 助乳化剂浓度对聚合速率的影响

微乳液体系保持  $\omega(\Phi_w) = 20\%$ 、 $\omega(\Phi_o) + \omega(\text{AA}) = 80\%$ , 且水相  $\omega(\text{SDS}) = 20\%$ . 控制 AIBN 为微乳液总质量的 0.30%, 聚合温度 55 °C, 改变微乳液体系油相与助乳化剂 AA 的质量比, 考察体系 AA 浓度对聚合速率的变化, 结果如图 5、图 6 所示。

由图 5、图 6 可见, 微乳液聚合速率随 AA 浓度的增加而显著提高, 且有  $dC/dt \propto [\text{AA}]^{1.3}$ , 这是 AA 高效助乳化作用的体现. 作为助乳化剂, AA 大量存在于油水界面层中, 协同 SDS 稳定微乳液聚合体系. 随着体系中 AA 量的增加, 其在界面层和水相的分布量相应增多, 界面张力进一步降低致使液滴变小, 液滴数量增加, 成核速度加快, 而更多的 AA 分布在水相使液滴成核作用更为重

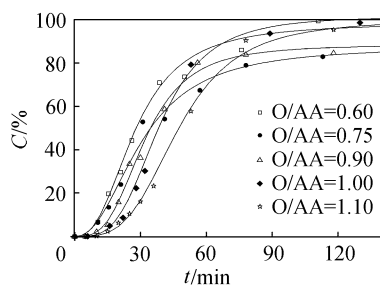


Fig. 5 Conversion vs time at different mass ratios of oil phase to acrylic acid

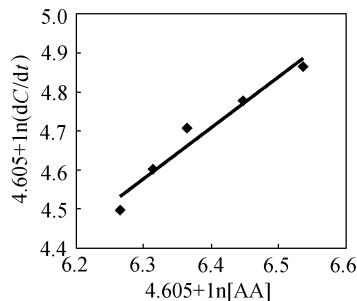


Fig. 6 Effect of acrylic acid concentration on polymerization rate

要; 同时, 界面层 AA 的增加降低了层内 SDS 浓度, 减小了 SDS 对自由基扩散的负面影响, 促进了自由基在油-水间的有效传递, 使聚合速率提高. 此外, 界面层中 AA 通过共聚可将水-油两相有机地结合在一起, 增加 AA 有助于进一步提高这种桥联稳定作用. AA 在微乳液聚合中的突出作用值得深入研究。

### 2.4 水相质量分数对聚合速率的影响

保持微乳液体系中  $\omega(\text{AA}) = 40\%$ , 水相中  $\omega(\text{SDS}) = 20\%$ , AIBN 添加量为微乳液总质量的 0.30%, 控温 55 °C. 改变微乳液体系的水相质量分数  $\omega(\Phi_w)$ , 微乳液聚合速率的变化如图 7、图 8 所示。

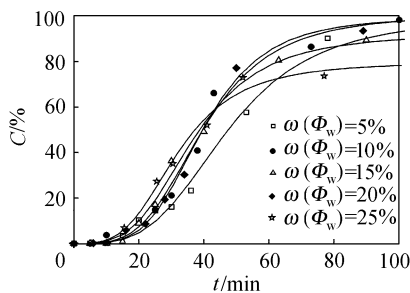


Fig. 7 Conversion vs time at different aqueous phase mass fractions

由图 7、图 8 可知, 聚合速率随  $\omega(\Phi_w)$  的增

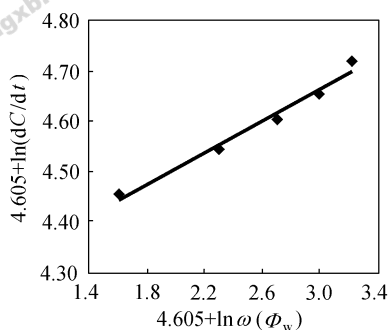


Fig. 8 Effect of aqueous phase mass fraction on polymerization rate

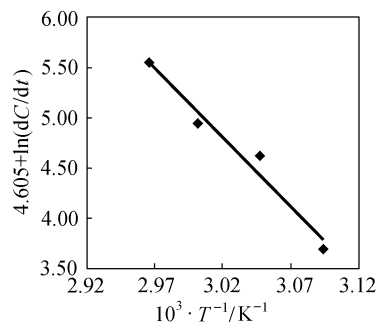


Fig. 10 Effect of temperature on polymerization rate

加而变大, 且  $dC/dt \propto \omega(\Phi_w)^{0.16}$ , 这主要是液滴成核速率增加所致. 因为水相中 SDS 的浓度保持不变, 随着水相含量的增加 SDS 与  $H_2O$  的量同比提高, 分散相液滴大小变化不大<sup>[10]</sup>, 液滴数量明显增加, 提高了水相液滴成核几率. 但乳化剂绝对量增加对聚合速率的负面影响亦不能忽略, 两方面的综合作用使  $dC/dt$  对  $\omega(\Phi_w)$  的级数仅为 0.16. 因此, 虽然同是乳化剂含量增加, 图 8 结果却与图 4 所示完全不同, 聚合速度不降反升.

## 2.5 反应温度对聚合速率的影响

反相乳液中各组分的质量分数分别为:  $\omega(\Phi_w) = 20\%$ ,  $\omega(\Phi_o) = 40\%$ ,  $\omega(AA) = 40\%$ , 水相中  $\omega(SDS) = 20\%$ . 固定引发剂用量为微乳液体系总质量的 0.32%, 改变聚合温度, 得到聚合速率随温度的变化规律如图 9、图 10 所示.

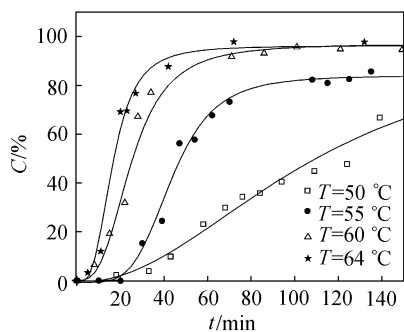


Fig. 9 Conversion vs time at different temperatures

由图 9 和图 10 可知, 温度升高聚合速度明显加快, 从图 10 直线斜率得到的聚合反应总活化能为  $114 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 高于通常引发剂引发自由基聚合的活化能 (约  $80 \sim 96 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ <sup>[11]</sup>), 说明微乳液聚合速率对反应温度非常敏感. 对于本体系, 当温度由  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  升至  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  时, 聚合速率增加了近 2.6 倍.

## 3 结 论

(1) AIBN 引发的 MMA-BA/SDS-AA/ $H_2O$  反相乳液聚合同时在水相液滴和连续油相中进行, 液滴成核相当重要.

(2) 聚合速率随微乳液体系乳化剂浓度的增加而下降, 明显不同于常规乳液聚合.

(3) AA 不仅协同 SDS 稳定微乳液聚合, 而且其较大的油水互溶性使之成为连接水相与油相的桥梁, 有助于自由基通过界面层进入分散相液滴中引发成核. 增加 AA 浓度, 微乳液聚合速率显著提高.

(4) 聚合动力学关系式为

$$dC/dt \propto [AIBN]^{0.89} [SDS]^{-0.5} [AA]^{1.3} \omega(\Phi_w)^{0.16}$$

(5) 聚合反应总活化能为  $114 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . 当反应温度由  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  升至  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  时, 微乳液聚合速率增加近 2.6 倍.

## 符 号 说 明

[ ] —— 物质的量浓度,  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

C —— 单体总转化率, %

$dC/dt$  —— 单位时间单体总转化率的变化, 表示表观聚合速率

T —— 温度, K

t —— 时间, min

$\Phi_o$  —— 油相, 即 MMA/BA 混合单体

$\Phi_w$  —— 水相, 即 SDS 水溶液

$\omega$  —— 质量分数, %

## References

- 1 Leong Y S, Candan F. Inverse Microemulsion Polymerization. *Journal of Physical Chemistry*, 1982, **86** (13): 2269—2271
- 2 Guo J S, El-Aasser M S, Vanderhoff J W. Microemulsion Polymerization of Styrene. *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition*, 1989, **27** (2): 691—710

- 3 Suzuki K, Nomuraa M, Haradab M. Kinetics of Microemulsion Polymerization of Styrene. *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1999, **153** (1): 23—30
- 4 Zhao Yong (赵勇), He Binglin (何炳林), Ha Runhua (哈润华). Effect of Emulsifier on the Polymerization of Acrylamide in Inverse Microemulsion. *Chinese Journal of Applied Chemistry (应用化学)*, 2000, **17** (2): 168—170
- 5 Gan L M, Chew C H, Lee K C, Ng S C. Formation of Polystyrene Nanoparticles in Ternary Cationic Microemulsions. *Polymer*, 1994, **35** (12): 2659—2664
- 6 Davis E W, Mukkamala R, Cheung H M. Effects of Precursor Composition on Pore Morphology for Thermally Polymerized Acrylic Acid/Methyl Methacrylate-based Microemulsions. *Langmuir*, 1998, **14** (4): 762—767
- 7 Chew C H, Li T D, Gan L M, Quek H, Gan C H. Bicontinuous-nanostructured Polymeric Materials from Microemulsion Polymerization. *Langmuir*, 1998, **14** (21): 6068—6076
- 8 Gao Jing (高静), Li Xiao (李晓), Zhang Weiyong (张卫英), Shen Haixia (沈海霞). Influence of Coemulsifier on the Phase Behavior of Polymerizable Microemulsion Containing Acrylates. In: Chinese Chemistry Society ed. *Proceedings of Chinese Polymer Congress 2001 (2001 年全国高分子学术会议论文集)*. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2001. c53—54
- 9 Xu Xiangling (徐相凌), Ge Xuewu (葛学武), Zhang Zhicheng (张志成), Zhang Manwei (张曼维), Zuo Ju (左渠), Niu Aizhen (牛爱珍). Microemulsion Polymerization of Methyl Methacrylate Initiated with AIBN. *Journal of China University of Science and Technology (中国科技大学学报)*, 2000, **30** (1): 62—68
- 10 Shen Xinghai (沈兴海), Wang Wenqing (王文清), Gao Hongcheng (高宏成). Calculating the Structural Parameters of Microemulsion Systems by Dilution Method. *Acta Scientiarum Naturalium Univeritatis Pekinensis [北京大学学报 (自然科学版)]*, 1994, **30** (2): 147—154
- 11 Pan Zuren (潘祖仁). *Polymer Chemistry (高分子化学)*. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 1997. 27

## 信息与交流

## 石化行业景气依旧

全球经济仍然处于复苏景气状态，而石化行业由于前几年投资不足，新的石化产品的近期生产能力有限，行业开工率将进一步上升，预期此次行业景气高峰将在 2005 年或者 2006 年出现。虽然受宏观调控影响，中国经济增长速度将会有所放慢，但对国内石化产品需求影响有限，而且由于石化行业的国际性和国内主要石化产品都存在供给缺口，因此，可以预期国内石化行业景气周期高峰也将与国际同步出现在 2005 年或者 2006 年。开采、炼油将高额盈利。

从全球原油市场情况看，由于中东地区局势仍然处于不稳定状态，加之全球经济处于复苏过程之中，预计 2004 年下半年国际市场原油价格仍然走高。因此，对于涉及石油开采业务的中国石油、中国石化、中原油气、石油大明、辽河油田的公司来说，原油开采业务将因此获利。

2003 年我国消费了 1.34 亿吨成品油，2004 年一季度我国原油加工量为 6663.5 万吨，同比增长了 17.1%，增幅比去年同期提高了 4 个百分点。其中，汽油、柴油产量分别为 1295.8 万吨和 2402.8 万吨，同比分别增长了 12.9% 和 20.8%，去年同期增幅分别为 15% 和 10.9%。预计 2004 年这个数字将上升到 1.43 亿~1.46 亿吨，甚至达到 1.47 亿吨。目前，我国原油加工量为 2.55 亿吨，而去年原油加工量已经达到 2.43 亿吨，炼厂开工率高达 95%。由于国际市场原油价格将继续居高不下，经济快速增长和汽车消费的大众化，使全球及中国炼油行业开工率将进一步上升，炼油行业的盈利将保持高位。明后两年为景气高点。

(摘自：中国化工信息网)