

# 丙烯酸酰胺反相乳液合成条件的优化考察

高伟

(兰州石化公司炼油厂溶剂脱蜡联合车间,甘肃 兰州 730060)

**摘要:**以50%阳离子度的DMC-AM体系为考察对象,采用复合乳化剂体系、白油为分散相,在水溶性氧化还原引发体系的引发下,成功得到稳定性好、分子量640万~1000万的阳离子聚丙烯酰胺反相乳液。在考察不同类型白油对乳液性能影响的基础上,分别讨论了乳化剂用量、油水比、水相单体浓度、水相pH值、和乳化速度对聚合物的分子量和聚合速度的影响,并利用显微镜考察了以上单因素实验体系聚合前后微观形态的变化,初步分析了乳液形态变化的原因。最后在探索性试验的基础上通过正交试验复合乳化剂司班吐温比、油水体积比、乳化剂量三个因素对乳液聚合物的表观黏度和聚合最高温度的影响大小,确定了最佳聚合配方。

**关键词:**阳离子;反相乳液;稳定性;微观形态

**中图分类号:**TQ325.5

## 1 前言

反相乳液聚合是用非极性溶剂为连续相,聚合单体溶于水,然后借助于乳化剂分散于油相中,形成“油包水(W/O)”型的乳液而进行聚合。反相乳液产品以其溶解速度快、分子量高的特点有着良好的开发应用前景,近年来,阳离子型聚丙烯酰胺在油田的应用越来越广泛,需求量也越来越大。但是如何得到分子量高、稳定性好的产品却一直是对该类产品的研究的难点。为此,本文以50%阳离子度的DMC-AM体系为考察对象,采用复合乳化剂体系、白油为分散相,在氧化还原引发体系引发下,成功得到稳定性好、分子量超过640万(最高1050万)的阳离子聚丙烯酰胺反相乳液。

## 2 实验原料

丙烯酸酰胺,化学纯;吐温-80,化学纯;司班80,化学纯;无水碳酸钠,分析纯;乙二胺四乙酸二钠,分析纯AR;DMC水溶液(DMC浓度78%)、AM水溶液(AM浓度30%)均为工业品;5号白油、15号白油。

## 3 实验仪器

JB系列剪切乳化搅拌机;JJ-1增力电动搅拌器;二列四孔电热恒温水浴锅;PHS-3C精密PH计;CS101-AB型电热鼓风干燥箱;DDS-307电导率仪;GL-20B冷冻离心机;NDJ-1悬浮液黏度计;OLYMPUS CH30光学显微镜。

## 4 实验步骤

称取油样、水样和乳化剂,先将搅拌器缓慢的插入装油样的烧杯,调转速旋钮到预定转速,然后将水倒入正在搅拌的油样烧杯中,开始计时,乳化3min后倒入四口圆底烧杯,通氮并调搅拌器转速到要求的值,通氮搅拌30min后按固定速度依次滴加还原剂和氧化剂引发聚合,记录乳液的温度变化,滴加完后停止通氮,反应2h后出料。取部分物料用丙酮沉淀,将沉淀的聚合物溶解后再沉淀,反复进行3次后,进行分子量测试。

### 4.1 性能测试

#### 4.1.1 电导测试

采用DDS-307型电导率仪测量聚合前后乳液电导。

#### 4.1.2 乳液稳定性测试

取一定量乳化后乳液使之占离心试管体积的五分之三,然后称取等质量的去离子水平衡,放入离心机,设定转速10000rpm,离心10min,结束后取出试管观察乳液是否有清液分层,称量分层的清液。

#### 4.1.3 乳胶粒形态的观察

用CH30型显微镜观察乳液微观形态,物镜放大倍数为40,目镜为10,调整看到清晰图像时,用仪器配带的相机照相。

#### 4.1.4 聚合物溶液表观黏度测试

称取一定量乳液产品,加入去离子水稀释至聚合物浓度为0.5%,加入少量吐温80作为转相剂,将该溶液搅拌8h,使之充分溶解,采用NDJ-1型旋

转黏度计测量表观黏度。

## 4.2 聚合物分子量测试

### 4.2.1 测量步骤

用稀释型乌氏黏度计进行分子量测试,如图1所示。

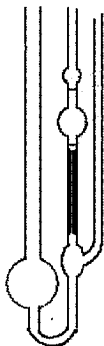


图1 稀释型乌氏黏度计

在100ml容量瓶中称入0.05~0.1g均匀的粉状试样,准确至0.0001g加入约48ml的蒸馏水,经常摇动容量瓶。待试样溶解后,用移液管准确加入50ml浓度2.00mol/l的氯化钠溶液,放在300.05℃水浴中。恒温后用蒸馏水稀释到刻度,摇匀,用干燥的玻璃砂芯漏斗过滤即得试样浓度为0.0005~0.001g/ml,氯化钠浓度为1.00mol/ml的试样溶液,放在恒温水浴中备用。

### 4.2.2 测量结果

表1 两种不同白油形成的乳液体系的稳定性比较

Span 含量(wt%)	0	10	15	20	30	40	50	60	70	80
HLB 值	4.30	5.40	5.91	6.44	7.51	8.58	9.65	10.72	11.79	12.86
清液量 5#油	7.04	5.09	4.63	8.06	8.65	8.10	0	0	0	0
(油相) 15#油	3.71	0	8.12	9.60	0	0	0	0	0	0

1) 15号白油在HLB值大于5.4以后,离心得到的清液量上升,稳定性迅速下降,二者的比较可以看出,5号白油形成的乳液比15号白油有较好的稳定性。

2) 加入少量吐温与司班复配使用比单用司班有更好的乳化效果。一般认为在使用符合乳化剂时两种乳化剂分子交替的吸附于乳胶粒的表面上,相当于在非离子型的乳化剂之间有楔入了非离子型的乳化剂分子,这样就增强了乳化剂在胶粒上吸附的牢度,加之非离子型乳化剂对胶粒的保护作用,更使胶乳的稳定性得到了提高。

## 5.2 乳化剂量对聚合速度的影响

如表2所列,可以看出,乳化剂量越大反应的最高温度越低,反应体系越平稳。这可能是由于单体

取表观黏度为560mPa·s的样品,测得其特性黏度 $[\eta] = 1160\text{ml/g}$ ,分子量 $M \approx 640$ 万;取表观黏度为820mPa·s的样品,测得其特性黏度 $[\eta] = 1607\text{ml/g}$ ,分子量 $M \approx 1050$ 万。

## 5 实验结果及讨论

### 5.1 LB值对乳液电导的影响

图2中的曲线变化是以两种不同白油为分散介质时,乳化剂HLB值对乳液电导的影响规律。两种体系中乳液电导随着乳化剂HLB值的升高,都会发生一个突变。在高于该突变点对应的HLB值,将乳液滴到水中后,乳液液滴会迅速分散,说明乳液已发生转相,成为水包油型乳液。因此反相乳液聚合应该在转折点之前的HLB值条件下进行。

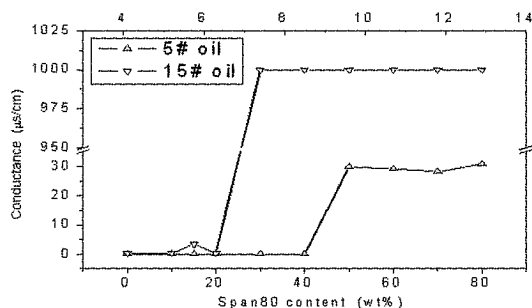


图2 HLB值对不同白油电导的影响

表1是两种不同白油形成的乳液体系的稳定性结果。从表1可以看出:

自身既含有亲水基团又含有亲油基团,在乳化剂中有一定的溶解度,乳化剂浓度增加,乳化层变厚,其中溶解的单体量也增多,使得乳液滴中实际浓度减小,导致聚合反应速度降低。

表2 对反应速度的影响

乳化剂量(%)	4	6	8	10
最高聚合温度(℃)	51	50	45	40

## 5.3 乳化剂量对乳液样品稳定性的影响

根据已有的研究,乳化剂量无论对于乳液聚合过程还是胶乳样品的稳定性影响都非常大。在考察过程中发现,乳化剂量越低,乳液稳定性越差。比如乳化剂量为4%时,聚合过程中容易出现大颗粒和包轴现象,同时其胶乳样品室温下放置2天就会发生较明显的胶粒粘并成块,继而流动性变差,或者出

现分层现象。而 10% 的胶乳样品放置几个周都不会发生上述现象, 如图 3、4 所示。

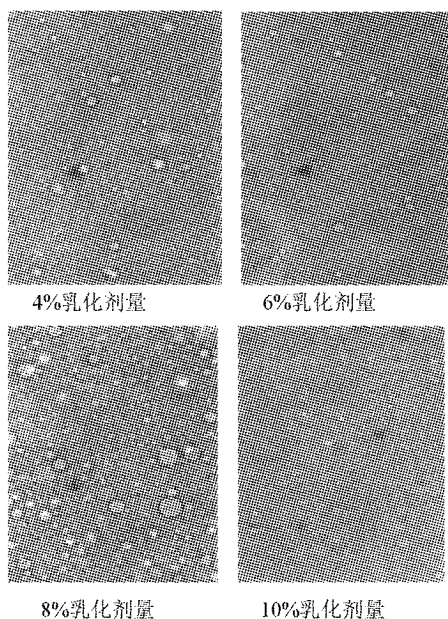


图 3 不同乳化剂量聚合前乳液形态比较

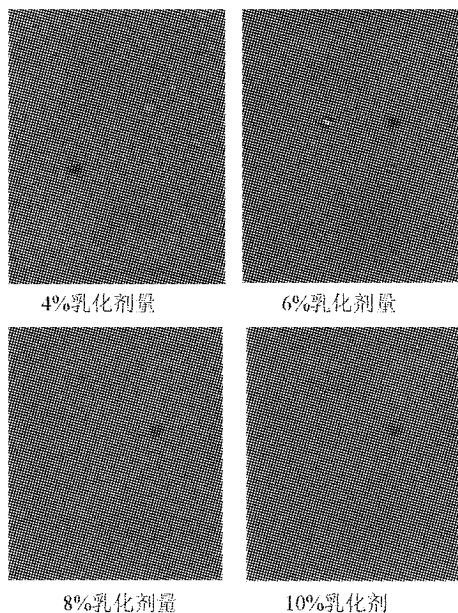


图 4 不同乳化剂添加量聚合后乳液形态比较

#### 5.4 油水比对聚合物分子量和聚合最高温度的影响

有研究认为油水比过高或过低都会降低聚合物的分子量, 如果油中杂质较多, 在高油水比时会产生较强的链转移作用; 而在低油水比时, 又会因为散热不利而使聚合温度较高, 降低聚合物分子量。因此, 一般情况下应存在一个最佳油水比。

#### 5.5 聚合条件的正交优化

由于影响反相乳液聚合的因素较多, 故拟选用正

交实验方案进行初步考察。对阳离子度为 50% 的体系进行了三因素三水平的正交优化, 结果见表 3。

从表 3 可以看出, 对于聚合物分子量, 三个因素中表面活性剂量三个水平的极差最大, 其次是油水比, 表面活性剂组成影响最小; 而对于聚合过程最高聚合温度, 表面活性剂组成的极差最大, 表面活性剂添加量最小, 这可能是由于改变复合表面活性剂组成对分散相中生成的自由基向胶束中的扩散影响较大所致。综合三个因素对聚合过程和分子量的影响可知:

1) 复合乳化剂中较低的吐温含量, 不但有利于聚合物黏度越低, 而且可以使反应进行得比较平稳, 避免爆聚的发生, 司班吐温比宜选用 9: 1。

2) 较低表面活性剂量时体系不稳定, 乳化剂量太高会造成分子量下降, 而且造成生产成本上升, 乳化剂量宜选用 8%。

3) 低的油水比虽然有利于分子量的提高, 但同样会使乳液不稳定, 聚合速率过快甚至出现爆聚, 油水比宜选用 1: 1。

## 6 结论

采用复合乳化剂体系、白油为分散相, 在氧化还原引发体系引发下, 成功得到稳定性好、分子量为 640 万 ~ 1050 万的 50% 阳离子度的聚丙烯酰胺反相乳液。分别考察了各聚合参数对乳液性能的影响, 其结果如下:

1) 与 15 号白油相比, 采用 5 号白油更容易形成稳定的反相乳液。

2) 加入少量吐温与司班复配使用比单用司班的效果更好, 反相乳液的稳定性更好。

3) 单因素条件实验结果表明, 在考察范围内,

(1) 随着乳化剂量加大, 聚合趋于平稳, 乳液颗粒变小, 稳定性得到提高, 但聚合物分子量存在最大值;

(2) 随着油水比的加大, 聚合趋于平稳, 乳液颗粒变小, 稳定性提高, 聚合物分子量增大;

(3) 水相 pH 值对聚合速度影响不明显, 但 pH 值过高不仅会对分子量有较大的损失, 而且更容易破坏乳液的稳定性;

(4) 降低单体浓度虽然可以降低反应速度、提高乳液稳定性, 但会对分子量产生较大损失;

(5) 随着乳化速度的上升, 聚合前后乳液颗粒均有减小的趋势, 但过高的乳化速度会产生大量的摩擦热, 破坏乳液的稳定性。

表 3 正交实验

	S/T	Sur. %	O/L	Visc. (MPa. s)	Max. T(°C)
1	9: 1	6%	2: 3	630	42
2	8.5: 1.5	8%	5: 6	580	53
3	8: 2	10%	1: 1	460	43
4	8: 2	8%	2: 3	260	53
5	9: 1	10%	5: 6	510	38
6	8.5: 1.5	6%	1: 1	550	47
7	8.5: 1.5	10%	2: 3	150	57
8	8: 2	6%	5: 6	500	47
9	9: 1	8%	1: 1	390	44
Visc.	K1	510.0	560.0	346.7	
	K2	426.7	410.0	530.0	
	K3	406.6	373.3	466.7	
	R	103.4	186.7	183.3	
Max. T	K1	41.3	45.3	50.7	
	K2	52.3	50.0	46.0	
	K3	47.7	46.0	44.7	
	R	11.0	4.7	6.0	

4) 对 50% 阳离子度 DMC - AM 反相聚合体系的三因素三水平正交实验结果表明:

(1) 对于对于聚合物分子量, 三个因素中表面活性剂三个水平的极差最大, 其次是油水比, 表面活性剂组成影响最小。

(2) 对于聚合过程最高聚合温度, 表面活性剂组成的极差最大, 表面活性剂添加量最小。

5) 经过以上研究, 得出最佳聚合参数为:

采用 5 号白油为分散相, 水相中 DMC 摩尔百分含量为 50% ;

乳化机电流为 1A, 乳化时间 3min ;

司班吐温比为 9: 1 ;

复合乳化剂总量为 8% ;

油水比为 1: 1 ;

水相 pH 值为 7 ;

水相单体浓度为 45% 。

致谢: 本论文是在中国石油大学(华东)孔璞教授、杨金荣老师的亲自指导下完成的。两位老师治学态度严谨。在作论文期间, 孔老师和杨老师不但对我的论文工作倾注了大量的心血, 对我的日常生活也非常关心, 在此向孔老师和杨老师表示我最诚挚的感谢!

#### 参考文献:

- [1] 高青雨, 王振卫. AM/SAMPS 反相乳液聚合动力学 [J]. AM/SAMPS 反相乳液聚合动力学, 2001(11): 841-851.
- [2] 李效玉, 陈国举. 聚合物乳液通讯 [J]. 北京化工大学学报, 1994(2): 111-122.
- [3] Heinz, Brit. 2035581. Uk Pat. 1985(14): 20-25.
- [4] Thomas P, Russell, DooSungLee. Aspects of Coagulation During Invert Emulsion Polymerization [J]. Macromolecules, 1993(26): 131-139.
- [5] S B Pandit, V M Nadkarni. Persulfate Initiated Inverse Emulsion Polymerization of Sodium Acrylate Solutions [J]. Macromolecules, 1994(27): 4589-4591.
- [6] Yu S Lipatov, V F Rosovizky, P V Datsko, et al. Inverse Emulsion Polymerization of Acryamide Salts of Acrylic Acid [J]. Appl. Polym. Sci. 1980(36): 1145-1149.
- [7] Sakota K, Okaya T J. Morphology of Invert Emulsion Particles With a Core - shell Structure [J]. Appl. Polym. Sci. 1976(20): 1725-1726.
- [8] 易昌凤, 徐祖顺, 程时远, 陈正国. 丙烯酰胺和阳离子型单体反相乳液共聚合的研究 [J]. 高分子学报, 1999(6): 28-30.