

2000 年上海大学博士学位论文 I

丙烯酸系增稠剂的合成、 聚合动力学及性能的研究

作者: 于善普

专业: 材料学

导师: 蒋国昌



02.3

上海大学出版社

2000 年上海大学博士学位论文

丙烯酸系增稠剂的合成、 聚合动力学及性能的研究

作 者：于善普
专 业：材料学
导 师：蒋国昌



上海大学出版社

• 上 海 •

Shanghai University Doctoral Dissertation (2000)

Preparation, Polymerization Kinetics and Properties of Acrylic Thickeners

Candidate: Yu Shanpu

Major: Materials Science

Supervisor: Prof. Jiang Guochang

Shanghai University Press

• Shanghai •

上海大学

本论文经答辩委员会全体委员审查，确认符合上海大学博士学位论文质量要求。

答辩委员会名单：

主任：朱子康	教授	上海交通大学	200030
委员：陈建定	教授	华东理工大学	200237
沈碧霞	教授	同济大学	200092
王彬芳	教授	华东理工大学	200237
庄云龙	教授	上海大学	200072
导师：蒋国昌	教授	上海大学	200072

评阅人名单:

朱子康	教授	上海交通大学	200030
陈建定	教授	华东理工大学	200237
夏延致	教授	青岛大学	266071

评议人名单:

黄宝琛	教授	青岛化工学院	266003
奚关根	教授	华东理工大学	200237
仲崇祺	教授	青岛化工学院	266003
张颢盛	教授	华东理工大学	200237

答辩委员会对论文的评语

论文对丙烯酸系增稠剂的合成和性能进行了比较全面、系统的研究，成功地开发了高性能的增稠剂，达到了国内外同类产品的很高增稠效果，并获得推广应用。

论文对反相聚合体系进行了实验论证，研究了反悬浮聚合动力学，对反应级数的变化等提出了新的见解。

论文对增稠机制、抗渗化性及抗电解质能力进行了细致的、有特色的研究，提出了增稠剂交联度和模量对增稠性能影响的见解。

论文成果具有学术价值和实际应用前景，反映作者具有扎实的理论基础，较强的创新意识，思路开阔。

答辩中能很好回答问题。

答辩委员会表决结果

答辩委员会经讨论并投票，全票通过该生的博士论文答辩，并建议授予工学博士学位。

答辩委员会主席：**朱子康**

1999 年 10 月 7 日

摘 要

本研究采用 O/W 型乳液聚合、沉淀聚合,反乳液聚合及反悬浮聚合 (ISP) 合成丙烯酸 (AA) 系增稠剂,系统地探讨了各方法中影响聚合稳定性、聚合动力学、反应机制及产品性能等的因素及一些悬而未决的问题。

实验发现 ISP 受扩散因素的影响较小,增稠效果最好,可以达到 $10^5 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ (0.5% 自来水溶液) 的高效率。

用过硫酸铵引发 AA 类单体、SPAN 系列乳化剂及煤油体系的 ISP 时,对 AA 体系 $R_p \propto [M]^{1.1} [I]^{0.8} [E]^{\gamma}$, 聚合总活化能为 78.8 kJ/mol ; 对丙烯酸铵体系, $R_p \propto [M]^{1.4} [I]^{0.6} [E]^{\gamma}$, 聚合总活化能为 $57.6 \sim 83.7 \text{ kJ/mol}$, 两体系中的 γ 值在乳化剂浓度 $[E]$ 较小时为负值,增加到一定程度时为正值。单体、乳化剂中的微量还原物质与引发剂形成氧化还原引发体系是导致以往及我们的研究中 R_p 与 $[M]$ 、 $[I]$ 及 $[E]$ 间反应级数出现很大差别、总活化能变化的主要原因。ISP 的稳定性随单体的水溶性及聚合加水量的增加而增加。

本研究还系统地探讨了增稠剂的增稠机制及影响其抗渗化、抗电解质能力及流变性的各种因素。发现在组成一定的前提下,产物的交联度越低,其抗电解质能力及抗渗化性能越好,在低增稠粘度区间的增稠效果越高,但流变指数越低。用于印染增稠剂时,聚合物微粒所具有的离子基团的离子强度及最大吸水倍率 Q_m 越大,其抗电解质及抗渗化能力就越大,AA 聚合物的抗渗化及抗电解质能力高于聚丙烯酰胺或其共聚物。

凝胶模型的模量测试证明，在用增稠剂增稠的常用的粘度区间，被增稠体系属于多面体凝胶微粒的紧密堆砌或球形微粒的浓悬浮体系。微粒间的表面粘性、 Q_m 及相同吸水倍率时的模量 G 越大，体系的粘度即产物的增稠效果就越高。 G 对微粒紧密堆砌体系流变性的影响主要是通过微粒受剪切时产生的较小形变的不同所产生的。

关键词 增稠剂，反相聚合，聚合动力学，增稠机制，流变性，抗渗化性，抗电解质性

Abstract

Acrylic thickening agents were synthesized by emulsion polymerization, precipitation polymerization, inverse emulsion and inverse micro-suspension polymerization (ISP) processes respectively. Some outstanding issues that affect the stability, mechanism, kinetics of polymerization and properties of the synthesized products were studied systematically.

It was found that the product of ISP process has very high thickening ability, more than 10^5 mPa.s for 0.5% polymer solution in water.

For $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ initiated ISP system consisted of AA (S), SPAN emulsifier and kerosine, it was found $R_p \propto [M]^{1.1}[I]^{0.8}[E]^{\gamma}$, $E_{ap}=78.8\text{kJ/mol}$ for acrylic acid system and $R_p \propto [M]^{1.5}[I]^{0.6}[E]^{\gamma}$, $E_{ap}=57.8\sim 83.7\text{kJ/mol}$ for ammonium acrylate system. The value of γ was negative when $[E]$, the emulsifier concentration, was low and became positive when $[E]$ was high for both systems. The redox initiation system that formed from the trace reductive substances in the monomer and emulsifier with $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ is the major factor that caused much different results of E_{ap} and relationship of R_p vs. $[M]$, $[I]$ and $[E]$ in the experiments. The stability of the ISP process increased with the amount of water in the ISP system and the dissolving ability of monomer in the water.

The thickening mechanism and factors that affect the anti-flushing ability (ATF) and anti-electrolytes ability (ATE) of the

thickening agents were discussed based on the experimental results. It was found that for the giving constituent of polymer, the lower cross-linking degree the polymer possess, the better ATF, ATE and thickening ability (at low viscosity range) it has, but the lower the rheological index I_0 it possess. In other hands, for the printing thickening agents, the larger Q_m (max. water absorbing ability) and G (modulus at the same water absorbency of polymer) polymer possess, the higher ATF and ATE it has. The ATF and ATE of the acrylic acid polymers are therefore better than those of the acrylamide polymers and its copolymers.

According to the gel modulus measurements, we found that the system at conventional viscosity range thickened with thickening agent is constituted of closely packed multi-face micro-particles of gel or concentrated suspension of spherical micro-particles of the gel. The viscosity of the system was mainly controlled by the Q_m , the G and the adhesive force between the particle surfaces. The bigger the above three factors, the higher the viscosity of the system. The influence of G to I_0 is due to the difference of the small deformation of the closely packed multi-face micro-particles when bearing shear force.

Key word: thickening agent, inverse phase polymerization, kinetics of polymerization, thickening mechanism, rheological index, anti-flushing property, anti-electrolyte property

目 录

第一章 绪 论	1
1.1 引 言	1
1.2 增稠剂的种类及现状	2
1.3 增稠剂的合成方法	12
1.4 反相聚合的基础研究	19
1.5 合成增稠剂的增稠机制及影响其性能的因素	25
1.6 增稠剂的研究展望及本研究的工作	29
第二章 实 验	31
2.1 实验原料	31
2.2 乳液稳定性的测定	33
2.3 增稠剂的合成	33
2.4 聚合速率的测定	34
2.5 增稠剂性能的测试	35
2.6 甲基丙烯酸十八酯的合成	35
第三章 O/W 型乳液聚合制取水乳增稠剂	36
3.1 引 言	36
3.2 EP 聚合制取增稠剂基本组成的选取	36
3.3 单体种类的影响	38
3.4 交联单体用量的影响	39
3.5 乳化剂的影响	43

3.6 引发剂加入量的影响	45
3.7 产品的性能及应用	46
3.8 本章小结	47
第四章 沉淀聚合法制增稠剂	48
4.1 引 言	48
4.2 溶剂的影响	48
4.3 单体与溶剂加入比的影响	50
4.4 单体种类的影响	50
4.5 交联单体加入量的影响	54
4.6 引发剂的影响	56
4.7 本章小结	59
第五章 反乳液聚合法制取涂料印花增稠剂	60
5.1 引 言	60
5.2 HMP 对反乳液聚合的影响	64
5.3 乳化剂的影响	66
5.4 水相/油相比的影响	68
5.5 交联单体的影响	71
5.6 聚合物浓度与增稠粘度的关系	73
5.7 本章小结	74
第六章 反微悬浮聚合合成增稠剂	75
6.1 引 言	75
6.2 聚合体系稳定性的研究	75
6.3 加水量对 ISP 聚合产物的影响	79
6.4 AM/AA 比值对 ISP 聚合产物的影响	86

6.5 交联剂加入量对聚合产物的影响	88
6.6 PH 值对 AAS 与 DMA 共聚产物增稠效果的影响	95
6.7 聚合温度的影响	97
6.8 乳化剂用量对聚合产物增稠效果的影响	99
6.9 本章小结	101
第七章 丙烯酸铵体系反微悬浮聚合动力学及反应机制	103
7.1 引言	103
7.2 单体浓度对聚合速率 R_p 的影响	104
7.3 聚合温度对聚合速率的影响	113
7.4 乳化剂浓度对聚合反应速率的影响	116
7.5 引发剂浓度 $[I]$ 对 R_p 的影响	119
7.6 本章小结	121
第八章 丙烯酸体系反微悬浮聚合动力学及反应机制	123
8.1 引言	123
8.2 单体对聚合速率的影响	124
8.3 交联单体 DMA 浓度对 R_p 的影响	126
8.4 乳化剂对聚合速率的影响	128
8.5 聚合温度对聚合速率的影响	130
8.6 引发剂浓度 $[I]$ 对 R_p 的影响	130
8.7 本章小结	132
第九章 增稠剂的增稠机制及其性能的影响因素	133
9.1 引言	133
9.2 增稠剂的增稠机制	133
9.3 聚合物凝胶的模量的测定	147

9.4 影响增稠剂流变性的因素	152
9.5 增稠剂的抗渗化性	153
9.6 影响增稠剂抗电解质能力的因素	155
9.7 本章小结	161
第十章 全文总结	164
参考文献	167
致谢	172

第一章 绪 论

1.1 引 言

1974 年美国北部农业研究所首先利用聚丙烯腈接枝淀粉水解法制取高吸水树脂后^[1], 高吸水树脂的科研和生产得到了迅速地发展. 其中原本属于高吸水树脂的重要分支的各种增稠剂的科研和生产则在高吸水聚合物之前便已得到了迅速地发展, 目前已在石油钻井、印染、涂料等领域得到了广泛应用. 例如在印染行业中, 由于使用了微交联丙烯酸盐等合成增稠剂代替或部分代替以 70%煤油、30%水及 O/W 型乳化剂乳化成的乳化糊(帮浆-A), 在上海等印染行业发达的城市, 每年可以少向大气中排放数百乃至上千吨煤油, 除了可以大量降低成本, 改善劳动环境以外, 对减少大气污染等的环境效应也是不言而喻的.

长期以来印染行业一直使用天然或合成水溶性高分子增稠剂, 从 50 年代开始人们就使用微交联吸水性聚合物微粉作为印染增稠剂, 目前大部分印染增稠剂都为不同形态的吸水树脂微粒的乳液、分散液等制品, 其增稠机制主要是靠吸水聚合物微粒吸水膨胀, 使水体系的自由水减少、粘度增加, 所以有关增稠剂的科研和生产都与吸水树脂密切相关. 但不同的用途对增稠剂有不同的要求, 开展有关增稠剂的研究有许多特殊意义. 例如对于印染增稠剂, 除了要求其有较高的增稠性, 以减少用量, 降低成本, 减少对印制物手感的影响外, 还要求其增稠的体系