

氧化还原低温引发 MMA/BA 超浓乳液薄层共聚合的研究*

张洪涛** 王岸林

(湖北大学化学与材料科学学院 武汉 430062)

摘 要 以甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯(MMA-BA)作为混合单体、以乳化剂十二烷基硫酸钠(SDS)和共乳化剂十六烷醇(CA)作为复合乳化剂体系、聚乙烯醇(PVA)为液膜增强剂,制备了稳定的超浓乳液.以过氧化二苯甲酰(BPO)和 *N,N'*-二甲基苯胺(DMA)为氧化还原引发体系,用一种新的超浓乳液薄层技术,在较低温度下引发共聚合.探讨了液膜增强剂种类和聚合环境对聚合稳定性影响;研究了薄层厚度,薄层面积,聚合温度和加热方式对体系(包括单体和水)挥发性和转化率的影响.比较了薄层和试管聚合的速率.用透射电子显微镜观察了水浴与烘箱加热方式下聚合物乳胶粒的形态,得到了在水浴中反应后的聚合物粒子平均粒径和分散度都减小的结果.

关键词 超浓乳液薄层聚合, 氧化还原引发剂, 甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯, 单体挥发性, 单体转化率

二十世纪 80 年代中期,国外 Ruckenstein 等在超浓乳液聚合领域作了许多有意义开拓性的工作^[1,2].近年来,超浓乳液聚合作为一种新型聚合方法,其研究越来越受到人们的关注^[3-12].与传统乳液聚合方法相比,超浓乳液聚合不但有糊状一样的外观状态、独特的乳胶粒子形成机理、超高含固量,而且能耗少、设备利用率高,实现废物“零排放”,减少环境污染,符合绿色高分子合成工艺要求,但绝大多数采用偶氮化合物等热引发剂来引发聚合.国内 90 年代初至今,对超浓乳液聚合只是进行了一些基础理论研究^[3-12].

在超浓乳液聚合基础研究中发现,由于超浓乳液外观为糊状,不宜进行搅拌,当反应物的体积较大时,存在着反应热难以散失,体系稳定性下降等问题.采用氧化还原引发体系引发苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸丁酯等的超浓乳液共聚合,已制得了分散相占 85%~90% 的稳定性较好的超浓乳液,实现了超浓乳液的低温引发聚合,得到了氧化还原低温引发超浓乳液聚合的初步规律.但上述结果都是在体积较小的试管中进行^[10-12],而且同样存在着热量难以散失和自加热升温现象.

要使超浓乳液聚合方法真正能够成为自由基聚合的一个新型方法,关键是实现“常温薄层聚合”,使聚合体系易于散热,以保证聚合体系有较高的聚合反应速率和聚合体系的稳定性,并能避免单体逸失.直接制备超高固含量的聚合物胶体、

粉状树脂或可降解的复合材料.为了解决聚合体系的散热、提高超浓乳液聚合的稳定性,便于实现大批量生产,笔者根据超浓乳液外观为糊状的特点,设计了一种超浓乳液薄层聚合技术,以期用氧化还原超浓乳液薄层聚合方法来克服上述缺陷.但薄层聚合法,由于面积较大,在高温下存在着单体容易逸失问题,因而在提高液膜强度的同时,需使聚合在较低的温度下进行.薄层聚合技术不同于试管或反应器聚合,它是将制备好的稳定的超浓乳液经过离心排去空气后,涂布于特别设计的薄层聚合设备中,经密封、氮气保护,放入烘箱或控温水浴中进行聚合反应.

本文用甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯作为混合单体,以十二烷基硫酸钠和十六烷醇作为复合乳化剂体系、过氧化二苯甲酰和 *N,N'*-二甲基苯胺为氧化还原引发体系,制备了稳定的超浓乳液,然后在低温下引发薄层共聚合.研究了超浓乳液薄层体系挥发量的影响因素、聚合动力学.探讨了液膜增强剂种类和聚合环境对聚合稳定性影响;还考查了薄层厚度,薄层面积,聚合温度和加热方式对体系挥发性和转化率的影响.用透射电子显微镜观察了不同加热方式下聚合物乳胶粒的形态.

1 实验部分

1.1 原料

甲基丙烯酸甲酯(MMA), 丙烯酸丁酯(BA),

* 2004-09-11 收稿, 2004-12-20 修稿; 国家自然科学基金(基金号 20374019)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: zht@sina.com

天津市化学试剂六厂,均为分析纯,都经减压蒸馏处理,干燥贮藏于冰箱中备用;十二烷基硫酸钠(SDS),化学纯,日本进口分装;十六烷醇(CA),化学纯,广东西陇化工厂;过氧化二苯甲酰(BPO),湖北大学化工厂,经重结晶处理,减压干燥;*N*,*N'*-二甲基苯胺(DMA),分析纯,湖北大学化工厂;羟丙基纤维素(HPC),聚乙烯吡咯烷酮(PVP, $M_n = 40000$),上海化学试剂厂;1,4-对苯二酚,分析纯,上海化学试剂厂;聚乙烯醇(PVA-1788),分析纯,四川维尼龙厂。

1.2 超浓乳液的制备及薄层聚合

在室温下,将含有乳化剂 SDS 和助乳化剂 CA 的复合乳化剂水溶液和液膜增强剂放入装带有机机械搅拌器的 250 mL 三颈烧瓶中,再将溶有 BPO/DMA 氧化还原引发剂的混合单体 MMA/BA 在搅拌下通过加料漏斗加入到复合乳化剂的水溶液中,通过控制搅拌速度和单体的滴加速度使其不发生相分离,滴加时间约持续 10~15 min. 后将制得的超浓乳液转入离心试管中,在缓和条件下离心,使其更加充实紧密,通入 N_2 , 塞封. 通常的超浓乳液聚合是将试管置于烘箱或恒温水浴中,聚合反应一般控制在 30℃ 进行. 进行薄层聚合时,则将制备好的稳定超浓乳液经离心排去空气充实紧密后,再用不锈钢小匙将该超浓乳液转移至带盖的铁质圆形器皿或玻璃培养皿中,然后将该反应器皿直接,或经密封、氮气保护放入烘箱或控温水浴中进行聚合反应. 制备超浓乳液的典型配方如表 1 所示. 分散相 MMA/BA 混合单体质量占单体和水总质量的分率 ϕ 为 83.3%.

Table 1 The typical recipes used in the preparation of the MMA/BA concentrated emulsion

Component	Amount
Dispersed phase: MMA/BA(1/1)	50.00 g
Continuous phase: H_2O	0.01 L
Surfactant: SDS/CA(2/1)	1.50 g
Initiator: BPO	1.86×10^{-3} mol
Reducer: DMA	0.743×10^{-3} mol
Reinforcers of liquid film: PVA	0.1 g

1.3 测试与表征

1.3.1 薄层聚合稳定性的测定 将试管中聚合后的超浓乳液上部析出的本体相移出,称重为 ϕ_1 ;超浓乳液中单体实际投入量为 ϕ_0 , 聚合稳定性用 α (析出分离的单体相百分数)表示,则:

$$\alpha = \phi_1 / \phi_0 \times 100\%$$

1.3.2 超浓乳液薄层(单体和水)挥发性的测定

将不含有氧化还原体系的超浓乳液置于培养皿中,测量初始超浓乳液重量、高度和面积,在相同条件下,测定不同薄层厚度、薄层面积和外界温度下一定时间内超浓乳液中单体和水的挥发量,得到“一个时段”(20 min)的单体和水的挥发量和挥发百分比. 挥发百分比按下式即 $Q(\%) = W / W_0 \times 100\%$ 计算. 式中单体和水挥发质量 $W = (W_0 - W_n)$; W_0 是超浓乳液的初始质量; W_n 是部分单体和水挥发后的质量.

1.3.3 薄层聚合动力学 将制备好的含有 BPO/DMA 氧化还原体系的 MMA/BA 超浓乳液置于两到三个培养皿中(加满),皿口用塑料袋密封,再盖上另一较大的培养皿,将其置于真空烘箱中聚合(箱内通入一定量的 N_2). 间隔一定时间测定薄层聚合的转化率,得到薄层聚合动力学的转化率($C\%$)-时间(t)曲线.

1.3.4 单体转化率 超浓乳液聚合结束后,称取一定量的乳液,加入少量 1,4-对苯二酚(5%的阻聚剂)水溶液,在 100℃ 左右烘干至恒重,称量干物质量为 W_1 (减除其它不挥发物);配方中单体总(挥发逸失的单体量为计入)质量为 W_0 , 则:

$$C\% = W_1 / W_0 \times 100\%$$

1.3.5 乳胶粒形态和尺寸的测定 所得的聚合物乳胶粒子于试管中加水分散,过滤,稀释到一定浓度后,浸涂在铜网上,室温干燥后用日本岛津株式会社生产的 JEM-100XS (Jeol Ltd. Tokyo Japan) 型透射电子显微镜观察并拍照. 根据文献 [13] 方法,测量 100 个左右的乳胶粒子粒径,计算的平均粒径和标准偏差.

2 结果与讨论

2.1 液膜增强剂种类和聚合环境对聚合稳定性影响

本实验对比了 3 种液膜增强剂(质量均为 0.1 g)、未加液膜增强剂(NO 表示)和试管聚合,在不同聚合环境下聚合后的单体分离量(α 表示聚合稳定性),结果见表 2. 从表 2 中可以看出,液膜增强剂对聚合稳定性 α 影响按从小到大依次排序为 PVA < PVP < HPC < NO. 这可能是由于 3 种液膜增强剂的分子结构不同,PVA 是以饱和烃为主链,主链上带有侧羟基,结构单元的分子量($M = 44$)较小,饱和烃主链对单体有较高的亲和性和附

着力,羟基对水也有高的溶剂化作用;PVP 虽然也是以饱和烃为主链,但其侧基为吡咯烷酮基,结构单元的体积和分子量(分子量 $M = 111$)相对较大,其亲水性相对小一些;HPC 的主链为葡萄糖结构单元,结构单元的分子量($M = 188$)相对最大,而且其结构中,一是没有明确的亲油链段,二是主链为刚性链,缺乏柔性,且在水中的溶解性也较

差.因而 PVA 能够在液胞间形成较坚固的液膜,从而提高了超浓乳液聚合稳定性.表 2 还表明,聚合环境不同(如试管分别放在水浴和烘箱中聚合),聚合稳定性就不同;在水浴中比在烘箱中传热效率高,反应体系的聚合热易于被排除,局部温度比在烘箱中要低,导致单体逸失量较少,因此,聚合稳定性更高.

Table 2 Effect of categories of the reinforcers of liquid film and polymerization environment on polymerization stability α (monomer content $\phi = 83\%$ by weight, 30°C , 5h)

Reinforcer	α (%)	Others	Environment	α (%)	Others
PVA	1.06	$[E] = 0.55 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	Oven	2.56	$[E] = 0.55 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
PVP	1.36	$[\text{SDS}]/[\text{CA}] = 2:1$ (in molar ratio)			$[\text{SDS}]/[\text{CA}] = 2:1$ (in molar ratio)
HPC	1.76	$[I] = 0.296 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	Water bath	1.21	$[I] = 0.296 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
No	2.56	$[\text{BPO}]/[\text{DMA}] = 1:0.4$ (in molar ratio)			$[\text{BPO}]/[\text{DMA}] = 1:0.4$ (in molar ratio)

2.2 薄层聚合中单体挥发量

超浓乳液薄层聚合中不同薄层厚度、薄层面积、外界温度等对单体和水的挥发量的影响数据列在表 3, 4 中.

Table 3 The effect of the thickness of lamella on the amount of volatilization(%)^{*}

Time(min)	Thickness(cm)			
	0.25	0.40	0.70	1.00
20	0.240	0.120	0.096	0.034
40	0.230	0.136	0.096	0.028
60	0.230	0.119	0.092	0.031
80	0.240	0.120	0.094	0.033
100	0.240	0.120	0.094	0.022
120	0.270	0.116	0.091	0.027
140	0.260	0.135	0.101	0.025
the average	0.250	0.120	0.094	0.031
$m_0 \times 10^4$	4.9	2.3	1.8	0.6

$[\text{SDS}]/[\text{CA}] = 2:1$ (in molar ratio), $[E] = 0.55 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, water 10 mL, $T = 10^\circ\text{C}$, PVA 0.1 g, $S = 25.52 \text{ cm}^2$;

m_0 : the volatilization rate of monomer and water

Table 4 Effect of the outside temperature and the environment on the volatilization rate of monomer and water ($10^{-4} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$)

$T(^{\circ}\text{C})$	10	20	30
In air	1.85	3.62	5.52
In water bath	1.83	3.58	5.46

$[\text{SDS}]/[\text{CA}] = 2:1$ (in molar ratio), $[E] = 0.55 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $S = 25.52 \text{ cm}^2$, $h = 0.65 \text{ cm}$, PVA 0.1 g

2.2.1 薄层厚度对单体和水挥发百分数的影响

表 3 为在相同薄层面积下,外界温度为 10°C 时不同薄层厚度对单体和水挥发量的影响(单位时间为 20 min).从表 3 的数据可以看出(1)在同一厚度下,单位时间内的单体和水挥发量基本不

变.这是因为在超浓乳液配比一定的前提下,其单体和水挥发量只受外界条件(大气压、温度)和挥发面积的影响,外界条件不变($1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、 10°C),则单体和水挥发量不变;(2)随着薄层厚度的增高,在单位时间内,单体和水的挥发量(百分数)减小;其原因可能是由于薄层厚度增加,超浓乳液总量增大,而挥发层表面积一定,导致单位质量的超浓乳液中单体和水挥发百分数减小.计算出的单位时间、单位面积中单体和水的挥发量 m_0 ($10^{-4} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$)也是减小.

2.2.2 外界温度和外界环境对单体和水挥发速率的影响 表 4 为外界温度和聚合环境对单体和水挥发速率的影响.从表 5 的数据看到,随着温度的升高,单体和水的挥发速率增加得较快.显然,外界温度对单体和水挥发量的影响较大,也就是说温度的升高加剧了超浓乳液的不稳定性,使得更多的单体和水逸出.因此,温度的选择对于薄层聚合来说尤为关键.

从表 4 中还可看出,3 种对应的温度下,在水浴中聚合比在空气中的挥发速率要小.这是由水浴更易散热引起的,而且温度越高,这种传热效果表现得越明显.

2.3 超浓乳液薄层的聚合速率

2.3.1 薄层聚合与试管聚合速率的比较 对薄层聚合和试管聚合两种聚合方式的聚合速率进行了比较,图 1 为超浓乳液在水浴中 30°C 聚合时的转化率($C\%$)-时间(t)曲线.因为聚合时间为 5 h 20 min,转化率只为 90%.从图 1 中可以看出,试管聚合方式比薄层聚合方式的聚合速率大.从表 3 的薄层不同厚度的单体挥发量,可看出这主

要是因为薄层聚合的单体逸失量较试管聚合的大,其单体浓度相对较低且其散热面积大,自升温较小,聚合速率相对较低;而试管聚合体系的其单体浓度相对较高、自加热温度高^[11],聚合速率较快所致.

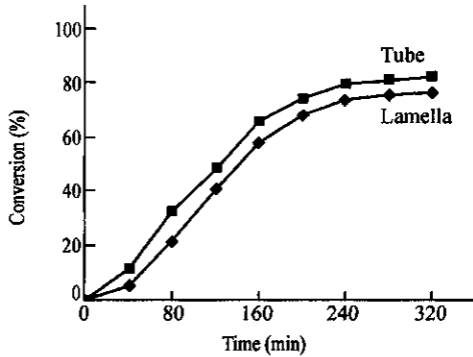


Fig. 1 The conversion comparison of the lamella polymerization with the tube polymerization (Water 10 mL, [SDS]/[HD] = 2:1 (in molar ratio), [E] = 0.55 mol·L⁻¹, PVA 0.1 g, [I] = 0.198 mol·L⁻¹, ϕ = 0.83, 30℃)

2.4 薄层聚合胶乳粒子电镜照片

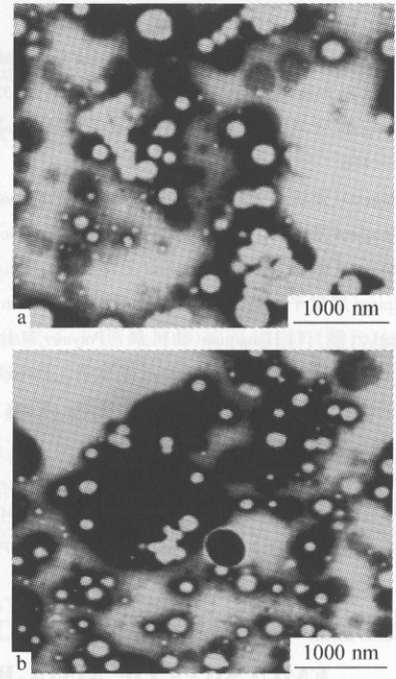


Fig. 3 TEM photos at the different polymerization environment a) Over; b) Water bath

2.3.2 聚合环境对薄层聚合速率的影响 图2为不同聚合环境对超浓乳液薄层聚合速率的影响.从图2可以看出,超浓乳液薄层聚合在相同温度水浴中的聚合速率要高于其在烘箱的空气中的聚合速率.水的导热效率比空气要高,薄层聚合中积聚的热量通过水介质很快排散,避免了单体的过多逸失,产生的本体低聚物减少,单体浓度相对较高,使聚合速率有所增加,所以,聚合环境对提高薄层聚合速率是一个非常重要条件.

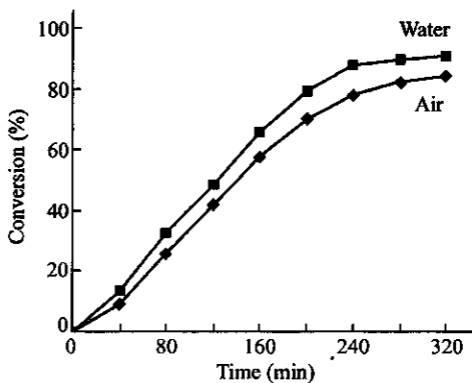


Fig. 2 The effect of polymerization environment on the polymerization rate (Water 10 mL, [SDS]/[HD] = 2:1 (in molar ratio), [E] = 0.55 mol·L⁻¹, PVA 0.1 g, [I] = 0.296 mol·L⁻¹, ϕ = 0.83, 30℃)

图3为水浴和烘箱的不同聚合环境下超浓乳液乳胶粒大小及分布变化的TEM照片.根据文献[13]方法,测量100个左右的乳胶粒子粒径,计算的平均粒径和标准偏差,可以得出烘箱中聚合物胶乳粒子的平均粒径 $D_0 = 104.5$ nm, 标准偏差 $d_0 = 14.6\%$; $D_w = 92.4$ nm, 标准偏差 $d_w = 8.9\%$.从图中和计算的结果可以看出,随聚合环境的改变,乳胶粒平均粒径和分散性有较明显变化,与在烘箱的空气中聚合相比,在水浴中聚合反应后的聚合物粒子平均粒径和分散度都减小.其原因可能是由于在超浓乳液聚合中,胶乳粒子是在已预先形成“液胞”中进行,液胞膜的强度比较大,在较低的温度下,一般液胞中的单体很难互相迁移^[1].但是当温度高时,体系的稳定性降低,液胞容易聚结^[4].在水浴中聚合,因为水传热效率高,体系内部聚合时产生的热量容易散失,温度较低,超浓乳液较稳定,液胞不易聚结;而在烘箱中聚合时,热量不容易散失,液胞不易聚结.

REFERENCES

- 1 Kim K J, Ruckenstein E. *Macromol Chem Rapid Commun*, 1998, 9: 285 ~ 290
- 2 Ruckenstein E, Park J S. *J Appl Polymer Sci*, 1998, 26: 529 ~ 536
- 3 Zhang Hongtao(张洪涛), Lin Liulan(林柳兰), Yin Caohui(尹朝辉). *Polymer Materials Science & Engineering(高分子材料科学与工程)*, 2001, 1: 113 ~ 116
- 4 Zhang Hongtao(张洪涛), Lin Liulan(林柳兰), Yin Caohui(尹朝辉). *Chemical Journal on Internet(国际网上化学学报)*, 2000, 2(5): 24 ~ 29
- 5 Zhang Hongtao(张洪涛), Lin Liulan(林柳兰), Yin Caohui(尹朝辉). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2001, (2): 200 ~ 204
- 6 Zhang Hongtao(张洪涛), Wang Anlin(王岸林), Cao Jianhua(操建华). *(高分子学报)*, 2003, (1): 23 ~ 29
- 7 Liao Shiping(廖世平), Yang Yukun(杨玉昆). *Chemistry and Adhesion(化学与粘合)*, 1999, 2: 57 ~ 63
- 8 Yun Yang(云洋), Li Hangquan(励杭泉). *Polymer Materials Science & Engineering(高分子材料科学与工程)*, 2001, 5: 144 ~ 148
- 9 Zhang Hongtao(张洪涛), Cao Jianhua(操建华). *Petrochemical Technology(石油化工)*, 2003, 32(9): 763 ~ 766
- 10 Zhang Hongtao(张洪涛), Cao Jianhua(操建华), Wang Anlin(王岸林). *Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 2003, 24(4): 733 ~ 744
- 11 Zhang H T, Chen M, Rui L V. *J Appl Polymer Sci*, 2004, 91(1): 570 ~ 576
- 12 Zhang H T, Huang H, Cao J H. *J Appl Polymer Sci*, 2004, 94: 1 ~ 8
- 13 Sun F, Ruckenstein E. *J Appl Polymer Sci*, 1993, 48: 1279 ~ 1286

STUDIES ON THIN LAYER COPOLYMERIZATION OF THE CONCENTRATED EMULSION OF MMA-BA INITIATED BY THE REDOX SYSTEM AT LOW TEMPERATURE

ZHANG Hongtao, WANG Anlin

(*Faculty of Chemistry and Material science, Hubei University, Wuhan 430062*)

Abstract The stable concentrated emulsions of methyl methacrylate-butyl acrylate (MMA-BA) are prepared using sodium dodecyl sulfate (SDS) and cetyl alcohol (CA) as the compound surfactants, polyvinyl alcohol (PVA) as the reinforcer of liquid films. A novel method of polymerization, the thin layer copolymerization of the concentrated emulsion, was carried out with benzoyl peroxide/*N, N'*-dimethyl aniline (BPO/DMA) as redox initiators at low temperature. Effects of categories of the reinforcer of liquid films and the polymerization environment on polymerization stability were introduced. The effect of the thickness and area of films, the outside temperature, and environment of polymerization on the amount of volatilization were investigated. The conversion comparison of the thin layer polymerization with the tube polymerization and the effect of polymerization environment on the polymerization rate were discussed also. The size and distribution of particle diameter and morphology of latex particles were determined with TEM.

Key words Concentrated emulsion, Thin layer copolymerization, Redox initiator system, Polymerization stability, Polymerization kinetics