

无乳化剂乳液聚合制备高分子量聚乙烯醇

祁玉冬, 叶光斗, 李守群, 徐建军

(四川大学高分子材料工程国家重点实验室, 高分子科学与工程学院, 成都 610065)

摘要 通过无乳化剂乳液聚合方法, 采用氧化还原引发体系制备了超高分子量的聚醋酸乙烯酯(PVAc), 继而醇解为超高分子量的聚乙烯醇(PVA). 研究了聚合温度、引发剂浓度、单体转化率对PVA的分子量和分子结构的影响. 探讨了线性高分子量PVA结构的控制方法. 结果表明, 利用无乳化剂乳液聚合可以实现在室温(14~20℃)制备出聚合度为9899的高分子量的PVA, 聚合过程对PVA的分子量和结构均有显著的影响. 在无乳化剂乳液聚合恒速聚合区得到的聚合物分子量较高, 分子量分布窄, 且结构比较规整, 而在加速区, PVAc的支化和交联现象显著, 最终会对PVA的线性程度产生很大影响. 因此, 可以通过聚合过程来控制PVA的分子量和链结构.

关键词 无乳化剂乳液聚合; 高分子量; 聚乙烯醇; 结构控制

中图分类号 O631

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2007)11-2214-05

高强高模纤维是当今纤维科学发展的主要方向之一, 聚乙烯醇(PVA)作为可高性能化的柔性链高分子再度引起重视. 国内外制备高强PVA纤维或薄膜的报道^[1~4]绝大多数与超高分子量有关. 目前工业化生产PVA所采用的方法, 在醋酸乙烯酯(VAc)自由基聚合时易发生活性链转移, 难以得到较高聚合度的聚合物^[5], 同时有些支链醇解时不会脱落进而形成带支链的PVA, 这对PVA纤维的高强度高模化是极其不利的. 在低温下采用乳液聚合^[6]、悬浮聚合^[7]、溶液聚合^[8,9]、辐照乳液聚合^[10]及光聚合^[11]等方法可以控制链转移, 从而得到超高分子量的PVA. 但是, 用这些方法进行工业化规模的生产有许多难以解决的问题, 而且残存的乳化剂、分散剂等都会给最终纤维的高性能化带来不利的影响.

本文采用无乳化剂乳液聚合方法和氧化还原体系制备超高分子量PVA. 在制备高强度高模化PVA纤维纺丝原料方面, 体系简单, 减少了复杂的链转移, 克服传统乳液聚合对纤维高性能化带来的不利因素. 同时利用氧化还原体系使聚合温度接近室温, 有利于节约能源, 易于工业化生产. 目前关于无乳化剂乳液聚合制备高分子量PVA研究的报道不多^[12,13], 有关反应过程的分子量及分子量分布变化规律的研究尚未见报道. 无乳化剂乳液聚合制备PVA的成核机理为均相成核^[14]. 本文通过研究无乳化剂乳液聚合的反应历程, 了解分子量和分子量分布的影响因素, 达到制备出高分子量高线性度PVA的目的.

1 实验部分

1.1 实验原料

醋酸乙烯酯(VAc)工业级, 四川维尼纶厂提供, 减压蒸馏, 低温避光储存; 过硫酸钾(KPS), 分析纯, 成都市方舟化学试剂厂, 在去离子水中重结晶, 低温干燥储存; 硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), 分析纯, 天津化学试剂六厂三分厂, 于低温干燥储存; 去离子水, 自制, 电导率小于 $3\ \mu\text{S}/\text{cm}$.

1.2 PVAc的制备

用500 mL的三颈瓶在转速为200 r/min的机械搅拌下, 先加入质量比为7:3的去离子水和VAc, 通氮气到液面下1 h, 然后加入引发剂(KPS/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 摩尔比为1:2), 通氮气至液面上, 反应终止时间

收稿日期: 2007-03-09.

基金项目: 总装备部武器装备预研基金项目(批准号: 51412020404SC0101)资助.

联系人简介: 徐建军, 男, 教授, 博士生导师, 主要从事功能高分子材料化学纤维及高性能纤维的研究. E-mail: xujj305@sohu.com

因测试目的而定, 反应终止后将反应液放置于冰箱中使乳液冷冻破乳, 得到白色聚合物 PVAc.

1.3 PVAc 的醇解

将 80 g PVAc 溶于 1600 mL 甲醇中, 在 60 °C 溶解至透明均一的溶液后, 缓慢加入 NaOH 水溶液进行醇解, 继续搅拌 3 h, 待醇解完全, 用水洗涤 4 次即可得到 PVA.

1.4 测试与表征

分子量及分子量分布测定: 凝胶渗透色谱 GPC, 型号 HP1100, 四氢呋喃为溶剂, 示差折光检测器, PL-gel 色谱柱, 聚苯乙烯作标样.

PVAc 的支化度用 $DB = (DP_1/DP_2) - 1$ 来表征, DP_1 为 PVAc 的聚合度; DP_2 为 PVA 的聚合度.

转化率测定: 在不同反应阶段取样, 称重后加 2 滴事先配制好的质量分数为 10% 的对苯二酚阻聚剂, 终止反应, 烘干, 测定溶液中聚合物的含量. 将聚合物的质量与聚合前反应液中单体质量之比作为该反应时间的单体转化率.

2 结果与讨论

由 VAc 制备 PVA 分两个阶段, 首先 VAc 通过自由基聚合生成 PVAc, 然后 PVAc 醇解制得 PVA, 而含有支链的 PVAc 在水解时, 易在支链处发生断链, 使 PVA 的聚合度降低, 因此制备出高分子量高线性度的 PVAc 是制备高分子量 PVA 的前提.

2.1 聚合反应温度对聚合反应速率的影响

图 1 为不同聚合温度下无乳化剂乳液聚合 PVAc 的转化率与聚合时间的关系. 与普通乳液聚合类似, PVAc 的无乳化剂聚合也存在诱导期、恒速期、加速期、减速期等 4 个阶段. 诱导期长短与聚合反应温度有关, 反应温度越高, 诱导期越短, 聚合反应恒速期越早到来, 但二者之间的差别不大. 从图 1 中还可以看出, 较低聚合温度 (14 °C) 和较高聚合温度 (20 °C) 加速期开始的时间有明显的区别, 分别为 5 和 2 h, 而且加速期开始的转化率也不相同, 前者转化率为 40% 左右, 后者转化率为 20% 左右. 这说明可通过控制反应温度来延长恒速期, 使恒速期结束时达到一个较高的转化率.

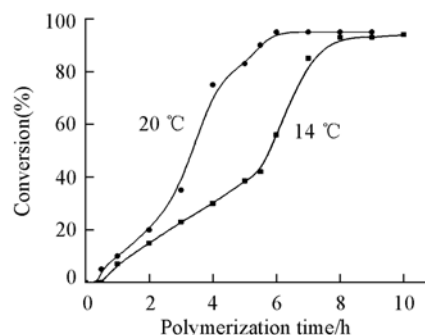


Fig. 1 Conversion at different polymerization time and temperatures

$n(\text{Initiator}) : n(\text{VAc}) = 1 : 1600$, $m(\text{VAc}) : m(\text{H}_2\text{O}) = 3 : 7$.

2.2 聚合温度对 PVAc 分子量及分子量分布的影响

在引发剂与 VAc 的摩尔比为 1:1600, 油水质量比为 3:7 时, 研究不同聚合温度下 PVAc 的分子量及其分布, 以及对应的 PVA 分子量, 结果见表 1. 由表 1 可知, 随着温度的升高, PVAc 的聚合度变化不大, 但醇解所得 PVA 的聚合度却降低, PVAc 支化度增加; 此引发剂体系在温度低于 8 °C 时的转化率只能达到 21.5%, 反应不能继续进行. 实验确定 14 ~ 20 °C 为较佳的实验温度. 一般对于没有链转移的聚合反应^[15], 产物的聚合度会随温度升高而降低, 而 VAc 的自由基聚合极易发生向单体、大分子的链转移, 且链转移活化能高于链增长活化能^[16], 因此温度升高有利于链转移的发生. 温度升高和链转移两方面共同作用使 PVAc 聚合度变化不大. 在交联 PVAc 存在下聚合含 C 同位素的 VAc 的研究结果表明, 在同等条件下向主链链转移常数比向单体乙酰基的链转移常数约大 2 倍^[16], 向主链的链转移使

Table 1 Polymerization degree and distribution of PVAc and PVA at different reaction temperatures

Polymerization temperature/°C	Conversion (%)	DP of PVAc	DP of PVA	DB
8	21.5	—	—	—
14	93.2	11045	6868	0.608
20	95.1	10972	6542	0.677
25	95.6	10769	4873	1.210
30	96.2	11004	4432	1.483

PVAc 产生醇解时无法脱落的支链, 向单体乙酰基转移产生的末端双键聚合物共聚生成可断裂支链. 支链 PVAc 在水解时极易在支链位置发生断裂使所得的 PVA 聚合度降低. 因此支化度越高的 PVAc 醇解后所得 PVA 的聚合度反而降低. 因此降低温度有利于制备高分子量高线性的 PVA.

2.3 引发剂浓度对 PVAc 聚合度及分子量分布的影响

在反应温度为 14 °C, 保证油水比不变的情况下, 引发剂浓度对 PVAc 的分子量及其分布的影响结果见表 2.

Table 2 Polymerization degree and distribution of PVAc and PVA at different initiator concentrations

$n(\text{Initiator}) : n(\text{VAC})$	Conversion (%)	DP of PVAc	DP of PVA	DB
1:1200	96.8	10714	6868	0.56
1:1600	96.5	11134	6768	0.63
1:2000	93.3	12385	6831	0.83
1:2400	90.3	13566	6852	0.98

从表 2 可以看出, 随引发剂含量的降低, PVAc 的聚合度升高, 而相应 PVA 的聚合度变化不大, 分子量分布变宽. PVA 的聚合度由 PVAc 的聚合度和 PVAc 的分子量分布共同决定, 本实验结果说明引发剂含量降低, 会引起支化度增加, 其原因应该为引发剂含量降低, 所得 PVAc 聚合度增加, 溶解度降低, 体系粘度变大, 自由基扩散变难, 向大分子的链转移增加.

2.4 单体转化率对 PVAc 聚合度及分子量分布的影响

在反应温度为 20 °C, 引发剂与 VAc 的摩尔比为 1:1600, 油水质量比为 3:7 时, 单体转化率对 PVAc 聚合度及分子量分布的影响见图 2 和图 3.

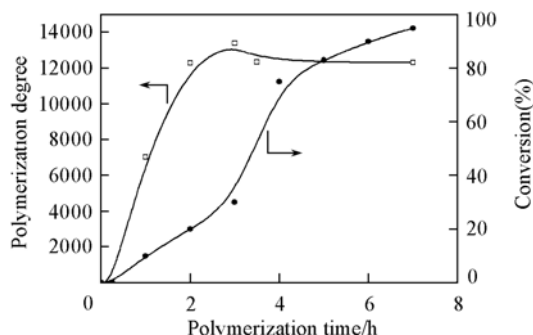


Fig. 2 Polymerization degree and conversion of PVAc at different polymerization time

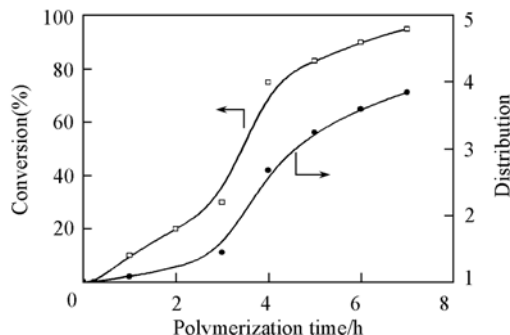


Fig. 3 Conversion and molecular weight distribution of PVAc at different polymerization time

由图 2 可以看出, 反应初期聚合度与转化率都随聚合时间的增加而增加, 但当反应进入加速期后, PVAc 的聚合度略有下降, 但变化不大. 图 3 表明, 反应进入加速期后, 体系的分子量分布开始快速变宽. 原因为反应进行到加速期阶段时, 体系温度会有一个骤升, 这对保持分子链的线性度是非常不利的, 此时链转移反应加剧, 支化现象加剧, 导致体系粘度突增, 粘度突增又导致传热变差, 体系温度进一步升高, 链增长速率常数变大, 体系转化率骤升, 粘度进一步增大, 直到反应结束. 一般从加速开始到加速阶段结束只用 40 min, 而这个阶段前后聚合物的各项性能却发生了很大的变化.

为了更清晰地反映出加速期前后聚合物分子量及分子量分布的变化, 进行了一定转化率下 PVAc 的 GPC 测试(图 4), 为保证反应的完全, 采用较高的引发剂浓度.

图 4 为相同聚合条件下转化率分别 40% 和 95% 的 PVAc GPC 测试结果, 纵坐标为不同分子量聚合物的体积分数, 横坐标为重均分子量的对数

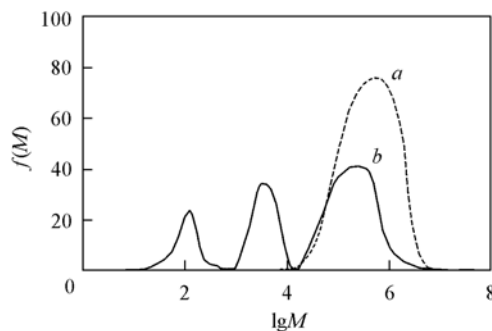


Fig. 4 GPC results of PVAc with different conversions
a. 40%; b. 95%. Reaction temperature: 14 °C, $n(\text{Initiator}) : n(\text{VAC}) = 1:1000$.

值,图4是将GPC测试图重新处理所得,目的是更清楚地看出体系中不同质量PVAc分子的含量.比较图4中曲线a和b,可以看出曲线a在低转化率下,具有较高的分子量(峰尖处 $\lg M$ 为5.9~6)和较窄的分子量分布(80%都为 $\lg M=6$ 左右),而曲线b在高转化率下,出现3个峰,分别表示3组不同分子量的PVAc及其相对应的体积分数,显而易见其分子量低于前者且分子量分布变宽.其中2个小峰相对应的是低分子量的PVAc(峰尖处 $\lg M=2.1$ 和 $\lg M=3.6$).分析其产生的原因可能为反应后期体系粘度过大,以致于扩散进入乳胶粒的初级自由基得不到单体补充,不能继续反应,因而生成低分子量的死聚物.

GPC测试反映的是能够溶解部分的分子量及分子量分布,然而GPC实验前的溶解过程发现,高转化率PVAc有一部分聚合物不溶或是溶解后无法通过0.45 μm 过滤塞.

分子量分布变宽与大量低分子量的存在对以后纺丝制备或高强度高模量PVA纤维都是非常不利的,因此要合理控制转化率进而达到控制链转移的目的.

为了证明加速区聚合物分子量分布变宽是由于支化交联造成的,进行了不同转化率PVAc溶解性能测试实验,结果显示低转化率PVAc易溶于丙酮,且其丙酮溶液有好的透明度;而高转化率的PVAc难溶于丙酮,且其溶液非常混浊.将所得溶液进行过滤,将滤出的不溶物烘干称重,结果列于表3.

Table 3 Deliquescent experiment of PVAc with different conversion*

Conversion (%)	Weight of PVAc to be dissolved/g	Weight of insoluble PVAc/g	$W_{\text{insoluble PVAc}}/W_{\text{PVAc}} (\%)$
10.3	2.0	0	0
29.7	2.0	0	0
40.0	2.0	0.06	3.0
88.0	2.0	0.50	25.0
95.0	2.0	0.59	29.5

* Reaction temperature: 14 $^{\circ}\text{C}$, $n(\text{Initiator}):n(\text{VAc})=1:2000$.

表3表明加速期前所得聚合物几乎都能溶于丙酮,说明其具有良好的线性;加速期开始后体系中不溶物含量大幅增加,说明产生了交联.进一步验证了以上结论.

为了证明支化PVAc醇解时,易在支链处断裂,从而使相应PVA的聚合度降低,进行了不同温度下加速期前后所得PVAc(具有几乎相同的聚合度)的醇解实验,结果见表4.

由表4可以看出,不同温度下低转化率PVAc醇解后所得的PVA聚合度均高于相应高转化率PVA的聚合度.表明在分子量PVA制备过程中PVAc的支化度是一个关键影响因素.

Table 4 Polymerization degree of PVA with different conversions of PVAc [$n(\text{Initiator}):n(\text{VAc})=1:2000$]

Reaction temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Polymerization degree	
	Conversion 40%	Conversion 95%
22	6521	4017
20	7575	4300
14	9899	6868

综上所述,在无乳化剂乳液聚合制备高分子量PVAc的聚合过程中,恒速聚合区得到的聚合物分子量分布窄,结构比较规整,而在加速区,PVAc的支化和交联现象变得显著,最终会对PVAc的线性程度产生很大影响.因此可以通过聚合过程来控制PVAc的分子量和链结构,在加速期即将到来之前将反应停止,制备出高分子量高线性PVAc,进而制得高分子量PVA.而加速期到来的早晚在很大程度上受温度的影响.降低温度有利于延长恒速期,控制反应平稳进行到较高转化率,在相对高的转化率下制得高聚合度高线性度的PVA,提高产率,减少成本.

参 考 文 献

- [1] Yamaura Kazuo, Tanigami Tetsuya, Hayashi Naoki, *et al.*. Journal of Applied Polymer Science. [J], 1990, **40**(5/6): 905—916
- [2] Choi J. H., Cho Y. W., Ha W. S., *et al.*. Polymer International [J], 1998, **47**(2): 237—242
- [3] Won Seok Lyoo, Wan Shik Ha. Journal of Polymer Science [J], 1997, **35**(55/67): 55—67
- [4] SUN Fu-Xia(孙付霞), ZHANG Yue-Ting(章悦庭). Jinshan Petroleum-Chemical-Fiber(金山油化纤) [J], 2002, **21**(1): 1—4
- [5] ZHANG Yue-Ting(章悦庭), HU Shao-Hua(胡绍华), YU He-Zhuo(虞和倬), *et al.*. Synthetic Fibre Industry(合成纤维工业) [J], 2001, **24**(5): 19—23

- [6] Lin Chin-An, Wu Chaur-Ray, Tsai Hsiao-Chi. *Designed Monomers and Polymers*[J], 2006, **9**(3): 305—315
- [7] Lyoo W. S. , Park C. S. , Yeum J. H. , *et al.* . *Colloid & Polymer Science*[J], 2002, **280**(12) 1075—1083
- [8] Won Seok Lyoo, Sung Soo Han, Jin Hyun Choi, *et al.* . *Journal of Applied Polymer Science*[J], 2001, **80**(7): 1003—1012
- [9] Won Seok Lyoo, Sam Soo Kim, Han Do Ghim, *et al.* . *Journal of Applied Polymer Science*[J], 2002, **85**(9): 1992—2003
- [10] Yamamoto Tohei, Fukae Ryohei, Saso Tomoaki, *et al.* . *Polymer Journal*[J], 1992, **24**(1): 115—119
- [11] WANG Rui(王锐), DONG Ji-Zhen(董纪震). *Journal of Beijing Costume College(北京服装学院学报)*[J], 1996, **16**(1): 1—4
- [12] Moustafa A. B. , Abdel-Hakin A. A. , Mohamed G. A. . *Journal of Applied Polymer Science*[J], 1997, **63**(2): 239—246
- [13] Moustafa A. B. , Abdel-Hakin A. A. . Sayyah S. M. , *et al.* . *Journal of Applied Polymer Science*[J], 1997, **66**(4): 711—715
- [14] Robert M. Fitch, Michael B. Prenosil, Karen J. Sprick. *Polym. Sci.* [J], 1969, **27**: 65—69
- [15] PAN Zu-Ren(潘祖仁). *Polymer Chemistry(高分子化学)*[M], Beijing: Chemistry Industry Press, 1997: 41—47
- [16] LI Sheng-Ji(李升基), FENG Bao-Sheng(冯宝胜). *PVA(维尼纶)*[M], Beijing: Spinning Industry Press, 1985: 186—200

Preparation of High Molecular Weight PVA by Emulsifier-free Emulsion Polymerization

QI Yu-Dong, YE Guang-Dou, LI Shou-Qun, XU Jian-Jun*

(*State Key Laboratory of Polymer Materials and Engineering, College of Polymer Science & Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China*)

Abstract The high molecular weight PVAc was prepared *via* an emulsifier-free emulsion polymerization, by using redox initiator system. The PVAc was then hydrolyzed to high molecular weight PVA. The influence of polymerization condition on molecular weight and distribution of PVAc is studied, such as the polymerization temperature, initiator concentration and conversion of monomer. The control method of structure of linear high molecular weight PVA is discussed. The results show that the PVA with DP = 9899 can be gotten *via* the emulsifier-free emulsion polymerization at room temperature(14—20 °C). The polymerization process has notable influence on the molecular weight and structure of PVA. The high molecular weight PVA with narrow distribution and orderly structure is obtained in constant velocity period of polymerization, while the branching and cross linkage of PVA become prominence during acceleration period, causing a bad effect on linear degree of PVA. Therefore, the control of molecular weight and chain structure of PVA can be achieved by manipulating polymerization process.

Keywords Emulsifier-free emulsion polymerization; High molecular weight; PVA; Structure control

(Ed. : D, Z)