

第32卷 第6期
2000年11月

四川大学学报(工程科学版)
JOURNAL OF SICHUAN UNIVERSITY (ENGINEERING SCIENCE EDITION)

Vol. 32 No. 6
Nov. 2000

文章编号:1009-3087(2000)06-0063-04

甲基苯乙烯的无乳化剂乳液聚合机理研究

曾慧¹,徐建军²

(1. 四川大学 化学工程学院,成都 610065;2. 四川大学 纺织工程学院,成都 610065)

摘要:采用电导法、紫外光谱法、GPC和电子显微镜等方法对甲基苯乙烯和苯乙烯的无乳化剂乳液聚合进行了较为详细的研究。探讨了这两种单体在无乳化剂乳液聚合初期的引发成核机理,比较了它们在无乳化剂乳液聚合时的异同。甲基苯乙烯的无乳化剂聚合机理与苯乙烯类似,即采用胶束成核机理聚合。但是,由于甲基苯乙烯有较低的活化能和链增长速率常数,使其在聚合初期有较高的转化率和更加显著的水相终止。所以在相同的条件下,甲基苯乙烯比苯乙烯有较大的胶乳粒子尺寸。

关键词:无乳化剂乳液聚合;聚甲基苯乙烯;胶乳粒子

中图分类号:TQ325.2

文献标识码:A

Mechanism of Emulsifier-free Emulsion Polymerization of Methylstyrene

ZENG Hui¹, XU Jianjun²

(1. College of Chem. Eng., Sichuan Univ., Chengdu 610065, China;2. College of Textile and Clothing Eng., Sichuan Univ., Chengdu 610065, China)

Abstract: The mechanism of emulsifier-free emulsion polymerization of methylstyrene and styrene was studied. It was found that the polymerization mechanism of methylstyrene is similar to that of styrene and both of them were the micellization nucleation mechanism. In the early stage of polymerization, however, a much difference between polymerization behavior of styrene and methylstyrene was observed. The dialysis and conversion study of the emulsions in the early stage of polymerization revealed that methylstyrene has a higher initiation rate and lower propagation rate than styrene. This remarkable difference may be due to the presence of methyl group in methylstyrene. Finally highly monodisperse latex particles of poly(methylstyrene) can be obtained by the emulsifier-free emulsion polymerization.

Key words: emulsifier-free emulsion polymerization; poly(methylstyrene); latex particles

聚合物乳胶粒子在胶体科学、生物材料、涂料油漆等方面有着广泛的应用。例如尺寸均一的单分散聚合物乳胶粒子可以作为精密仪器的校正标准,表面带有官能团的聚合物乳胶粒子可以用作药物的载体、蛋白质的分离和提纯^[1]。然而采用传统的乳液聚合方法制备的乳胶粒子,由于在制备过程中使用了大量的表面活性剂,使其在生物制药等高科技领域内的应用受到极大地限制。因此采用无乳化剂乳液聚合方法制备的聚合物乳胶粒子得到了极大的关注。一般说来,无乳

化剂乳胶粒子是由离子型引发剂残段、亲水性或离子型共单体来稳定的。它们在聚合的初期,即粒子的成核期的机理与传统的乳液聚合显著不同,因而引起广泛的研究^[2]。作为疏水型单体的理想模型—苯乙烯的无乳化剂的乳液聚合已进行了相当广泛的研究并建立了相应的理论模型。一般认为,像苯乙烯这类疏水性单体,当采用水溶性的离子型引发剂引发聚合时,会按照胶束成核机理进行聚合^[3]。然而作为苯乙烯的衍生物,甲基苯乙烯的聚合机理是否与苯乙烯完全相同呢?迄今为止还没有这方面的研究报道。采用苯乙烯、甲基苯乙烯为单体,过硫酸钾为引发剂,进行无乳化剂乳

液聚合。较为详细地研究两种单体在聚合初期的聚合行为,并比较了这两种单体的无乳化剂乳液聚合的异同,提出了甲基苯乙烯无乳化剂乳液聚合的机理。其结论对理解苯乙烯衍生物的无乳化剂乳液聚合有一定的帮助。

1 实验部分

1.1 实验材料

聚合单体为间对甲基苯乙烯、苯乙烯,分析纯试剂(Aldrich Co.)。聚合前单体先用10%的氢氧化钠水溶液洗涤三次,除去单体中的阻聚剂。然后用蒸馏水洗涤至中性。洗涤后的单体再经过减压蒸馏,短期存放于冰箱之中备用。引发剂过硫酸钾($K_2S_2O_8$),使用前经重结晶处理,并保存于冰箱中。聚合所用的水为双蒸水,其比电导低于 $1\ \mu S/cm$ 。

1.2 聚合反应

聚合反应是在圆底三颈瓶内进行的。单体和蒸馏水先加入到反应瓶中,搅拌下通氮气驱氧15 min,然后升温到70℃,并保持15 min使其达到温度平衡。尔后加入引发剂水溶液,开始聚合。聚合反应是在氮气保护下进行,聚合时间为24 h。配方和反应条件见表1。转化率采用重量法测定。从反应瓶中抽取不同时间的聚合样品,放入称量后的铝箔盘中加入阻聚剂冻结聚合反应,在室温下真空干燥至衡重。

表1 实验配方及条件

Tab. 1 Recipes and reaction conditions

实验条件	用量	浓度/(mol L ⁻¹)
蒸馏水	650 g	—
过硫酸钾	0.6475 g	3.69×10^{-3}
甲基苯乙烯、苯乙烯	66.7 g	0.87
水浴温度	70	—
搅拌速度	300 r/min	—

1.3 仪器及测试

1.3.1 电导率测定

聚合早期的引发情况,用电导方法进行定性观察。具体过程是:将聚合初期的反应混合物20 mL装入分子膜透析管中加入阻聚剂冻结聚合反应,并将透析管浸入1 L蒸馏水中在常温下进行透析。温和搅拌蒸馏水并用电导仪测定其电导值的变化。

1.3.2 紫外光谱法

取不同透析时期的蒸馏水2 mL进行紫外光谱分析。过硫酸钾分解后产生的 SO_4^{2-} 基团在紫外光区有一吸收带,它能够用紫外光谱仪进行定量分析。但在测定之前有必要对过硫酸钾的紫外吸收做一校正曲线。

将已知浓度的过硫酸钾溶液按反应条件加热,并用DIODE ARRAY紫外光谱仪(型号:HP8452A)进行测定。而透析蒸馏水中的磺酸基含量可以根据校正曲线计算出来。

1.3.3 粒子尺寸及其分布

粒子尺寸及其分布由扫描电子显微镜测定(Stereoscan 440, Leica)。将聚合完成的乳液用蒸馏水稀释,滴少量于载玻片上,并置放于无尘的地方自然干燥,干燥后的样品进行喷金处理。

1.3.4 分子量及其分布

用Waters凝胶色谱仪(GPC model 201)测定聚合物的分子量及其分布。流出液用示差折光检测仪检测,载流体为四氢呋喃,流速为1 mL/min。

2 结果与讨论

图1(a), (b), (c)分别为不同聚合时间所取出的苯乙烯和甲基苯乙烯无乳化剂乳液的透析曲线。其中()为苯乙烯混合物透析液的电导曲线,()为甲基苯乙烯混合物透析液的电导曲线。从图1(a)中可以看出,无论是苯乙烯或者是甲基苯乙烯它们聚合初期乳液的透析液的电导值都有较大的改变。但二者的电导曲线却略有不同,即甲基苯乙烯透析液的电导曲线的斜率略低于苯乙烯透析液。这说明在聚合5 min时,溶解在水相中的引发剂大部分仍处于游离状态,而甲基苯乙烯有相对高的引发速率。图1(b)为聚合反应进行到15 min时两种乳液透析液的电导曲线。与图1(a)相比较,当反应进行到15 min时,透析液的电导值明显减少,而苯乙烯与甲基苯乙烯透析液电导值的差却减小。图1(c)给出了当聚合反应完成时两种乳液透析液的电导曲线。苯乙烯和甲基苯乙烯这两种乳液透析液的电导曲线的斜率和电导值与聚合初期相比明显减小,说明在聚合反应结束后,残留在乳液中的引发剂大幅减少,电导值主要是由在水相终止的水溶性齐聚物所贡献^[4,5]。表2列出了由紫外光谱法所测定的上述各阶段的透析液中的磺酸基含量。表2与图1有相同的趋势。

表2 用紫外光谱法测定出的聚合初期乳液中游离的磺酸基浓度

Tab. 2 Sulfate group concentration in the initial emulsions

	磺酸基浓度 / (mol L ⁻¹)	磺酸基浓度 / (mol L ⁻¹)	磺酸基浓度 / (mol L ⁻¹)
	(聚合5 min)	(聚合30 min)	(聚合24 h)
聚苯乙烯	4.86×10^{-3}	1.86×10^{-3}	1.02×10^{-3}
聚甲基苯乙烯	3.56×10^{-3}	2.57×10^{-3}	1.46×10^{-3}

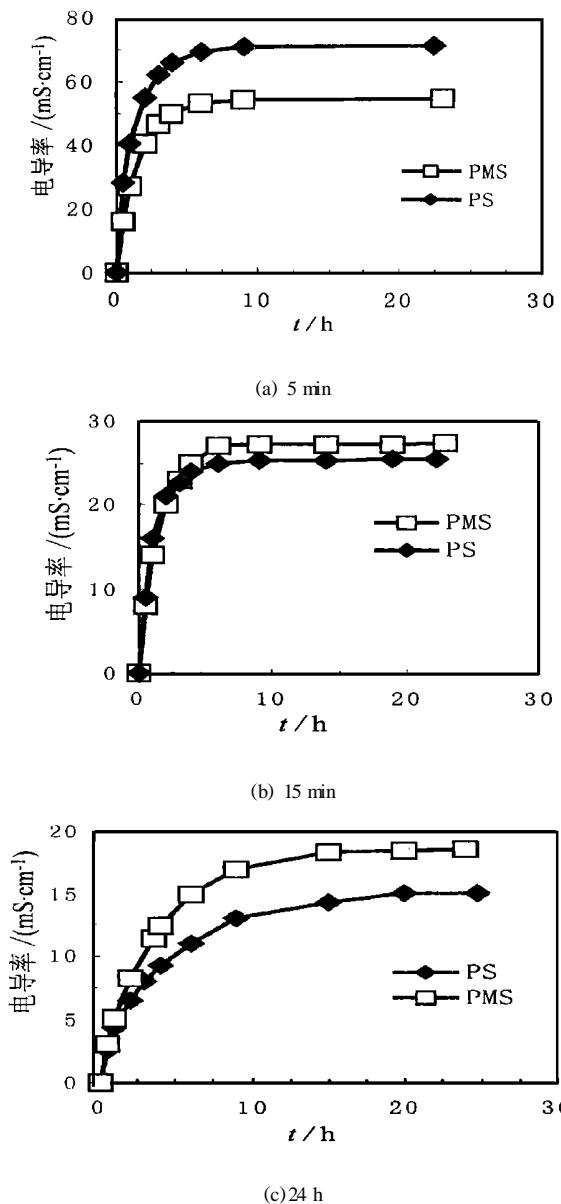
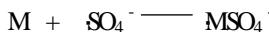


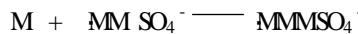
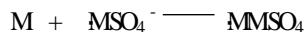
图1 不同聚合时间的苯乙烯和甲基苯乙烯乳液的透析曲线

Fig. 1 Dialysis curves of PMS and PS emulsions at different polymerization time

图2为两种聚合物乳液的转化率曲线。由图中可以看出,在聚合的初期甲基苯乙烯有较大的转化率,而当聚合物的转化率达到5%以后,苯乙烯的转化率逐步超过甲基苯乙烯。当乳液聚合完成后,聚苯乙烯的转化率显著地大于甲基苯乙烯。那么是什么原因使得甲基苯乙烯的无乳化剂乳液聚合的初期特点与苯乙烯有如此大的不同呢?可以简单地回顾一下疏水性单体的无乳化剂乳液聚合的引发过程和成核机理。水溶性引发剂受热分解时,形成引发剂游离基(SO_4^-)。当引发剂游离基遇到溶解于水相中的单体时,并开始引发反应^[6]。



其中M表示单体。当单体游离基进一步与水相中的单体反应,并开始链增长反应。



当链增长反应进行到一定程度,齐聚物游离基·(M)_nX开始具有表面活性。具有表面活性的齐聚物游离基可以聚集起来形成齐聚物游离基胶束,它们也可以吸附在单体液滴的表面,还可以耦合终止形成水溶性的齐聚物。具体哪一种反应占优势则取决于单体和游离基的反应活性。甲基苯乙烯为苯乙烯的同构物,只不过在苯环上多了一个推电子的甲基,使其活化能(56.1 kJ/mol)低于苯乙烯的活化能(73.7 kJ/mol)^[7]。这就导致了它们在引发效率上的差异,使甲基苯乙烯聚合初期透析液的电导值相对低于苯乙烯(图1(a)),而转化率则高于苯乙烯(图2)。另一方面,由于甲基的引入,甲基苯乙烯游离基中的甲基可与没配对的游离基形成共振结构,使单体游离基稳定性相对苯乙烯增加。因此,甲基苯乙烯单体游离基的增长速率常数(220/mol s)又比苯乙烯(300/mol s)要低。较低的活化能和较低的链增长速率常数导致了甲基苯乙烯在聚合初期有更显著的水相终止反应发生,导致许多链长小于临界胶束链长的齐聚物产生,这些水溶性的齐聚物对粒子的成核和粒子的增长并没有贡献,因而使大部分的引发剂在聚合过程中浪费掉了。

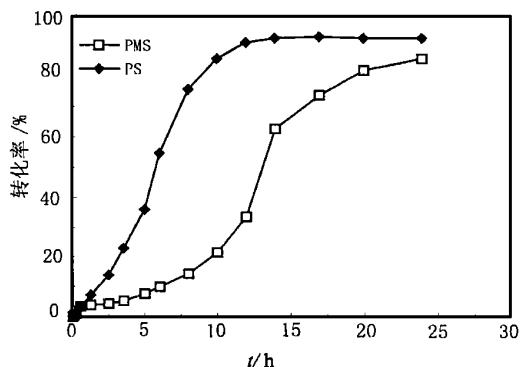


图2 用称重法测定的两种单体聚合时的转化率曲线

Fig. 2 Emulsifier-free emulsion polymerization conversion curves of PMS and PS, determined by a gravimetric method

另外,从聚甲基苯乙烯的分子量及其分布曲线(图3)可以发现:采用无乳化剂乳液聚合方法制备的聚甲基苯乙烯的分子量分布较宽,最终聚合物中存在大量的分子量为1000左右的齐聚物。说明在不同的聚合程度下都存在着链的终止^[8]。在粒子的成核期,聚合反应主要发生在水相,由于水相的终止,产生分子量较低的齐聚物。当粒子的成核过程

完成以后,聚合反应逐步转移到粒子的内部。因为粒子内部的单体和游离基都是通过水相经粒子的表面扩散到粒子内部的,当粒子尺寸越来越大的时候,单体扩散的速度逐渐跟不上粒子内部的聚合速度,使得单体在粒子的径向方向产生浓度梯度。单体在粒子内部的浓度不再均一。粒子的尺寸越大,单体从粒子的表面扩散到粒子中心的阻力越大。大部分的游离基在它们达到粒子内部之前实际上就已经终止掉了。这样就造成了粒子内部和粒子表面的两种不同的聚合环境,从而导致分子量分布的变宽。

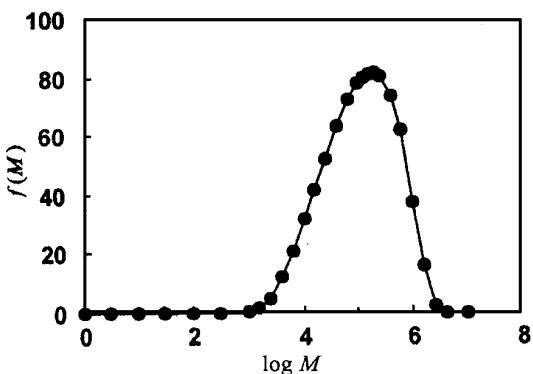


图3 无乳化剂乳液聚合的聚甲基苯乙烯的 GPC 曲线

Fig. 3 Typical GPC molar mass distribution of PMS

比较甲基苯乙烯和苯乙烯的最终乳胶粒子尺寸可以发现,在相同的引发剂浓度、单体浓度及相同的反应条件下,聚甲基苯乙烯乳胶粒子的尺寸(650 nm)显著大于聚苯乙烯乳胶粒子(300 nm)。说明甲基苯乙烯的无乳化剂乳液聚合有较多的水溶性齐聚物产生,使大量的引发剂残段并没有参与粒子的稳定,从而导致引发剂的损失。但是稳定的接近单分散聚甲基苯乙烯乳胶粒子仍然可以通过无乳化剂乳液聚合的方式得到(图4)。

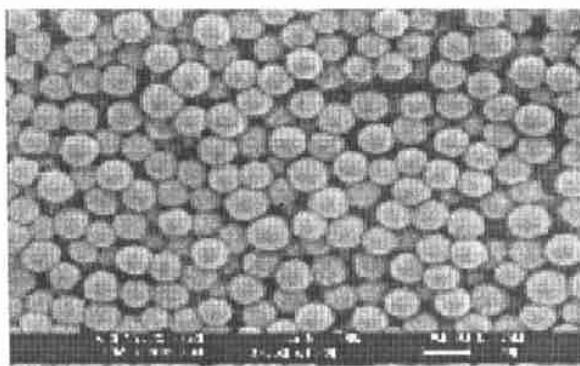


图4 聚甲基苯乙烯胶乳粒子的电镜照片

Fig.4 SEM photograph of the highly monodispersed PMS latex

3 结 论

稳定的、单分散的聚甲基苯乙烯乳胶粒子可以用过硫酸钾为引发剂通过无乳化剂乳液聚合过程制备。甲基苯乙烯的无乳化剂聚合机理与苯乙烯类似,即采用胶束成核机理聚合。但是,由于甲基苯乙烯有较低的活化能和链增长速率常数,使其在聚合初期有较高的转化率和更加显著的水相终止。所以在相同的条件下,甲基苯乙烯比苯乙烯有较大的胶乳粒子尺寸。

参考文献:

- [1] Antonietti M, Lohman S, Bremser W. Polymerization in microemulsion: size and surface control of ultrafine latex particles [J]. Prog in Colloid and Polym Sci, 1989, (1): 62~65.
- [2] Shouldice G T D, Vandezande G A, Rudin A. Practical aspects of the emulsifier-free emulsion polymerization of styrene [J]. Eur Polym J, 1994, 30: 179~183.
- [3] Song Z, Poehlein G W. Particle formation in emulsifier-free aqueous - phase polymerization of styrene [J]. Colloid Interface Sci, 1989, 128:501~510.
- [4] Li P, Xu J, Wu C. Surface Functionalization of Polymer Latex Particles. III [J]. Polym Sci Polym Chem Ed, 1998, 36: 2103~2109.
- [5] Xu J, Li P, Wu C. Formation of Highly Monodispersed Emulsifier-free Cationic Poly (methylstyrene) Latex Particles [J]. Polym Sci Polym Chem Ed, 1999, 37: 2069~2074.
- [6] Goodwin J W, Ottewill R H, Pelton R H, et al. Control of particle size in the formation of polymer latices [J]. Bri Polym J, 1979, 10: 173~180.
- [7] Paoletti K P, Billmeyer F W. Absolute propagation rate constants for the radical polymerization of substituted styrenes [J]. Polym Sci Polym Chem Ed, 1964, 2: 2049~2062.
- [8] Goodall A R, Wilkinson M C, Hearn J. Mechanism of emulsion polymerization of styrene in soap-free systems [J]. Polym Sci Polym Chem Ed, 1977, 15: 2193~2217.

(编辑 黄小川)