

极性介质中醋酸乙烯酯的辐照引发分散聚合*

叶 强 张新峰 葛学武 张志成

(中国科学技术大学高分子科学与工程系 合肥 230026)

摘 要 用钴-60 γ 射线引发醋酸乙烯酯的分散聚合,通过选择各种极性溶剂体系,确立了醋酸乙烯酯在极性介质中稳定的分散聚合体系.对异丙醇/水体系,聚合物分子量随剂量率的降低、稳定剂含量的增加、单体浓度的增大、反应温度的升高以及醇水比的降低而增加.运用 XPS、元素分析等表征聚合物粒子,及通过辐射接枝理论的分析,可以判断稳定剂所起的稳定作用主要是以物理吸附为主.

关键词 辐射引发,分散聚合,醋酸乙烯酯,分子量,稳定机理

分散聚合是 20 世纪 70 年代发展起来的一种特殊的聚合方法^[1],单体、稳定剂和引发剂都溶解在介质中,反应开始时体系为均相,所生成的聚合物不溶于介质,聚合物链达到临界链长后从介质中沉析出来,以小颗粒的形态存在并借助稳定剂的作用而悬浮在介质中,形成类似于乳液聚合的分散体系.

醋酸乙烯酯(VAc)是一种较特殊的单体,其亲水性比常规的疏水性单体(如苯乙烯、丙烯酸丁酯)要强(20℃时的溶解度约为 2.5 g/100 g 水).聚醋酸乙烯酯及其共聚物的乳液主要应用于油漆、涂料及粘合剂.作为涂料,纸张、织物及地板均可涂用;作为粘合剂,其特点是粘结性好,无论木材、纸张或织物等多孔性表面都可使用,因此在工业上有重大的经济价值.

醋酸乙烯酯的乳液聚合研究的比较多,其分散聚合研究的很少,且均采用非极性溶剂作为介质.1986 年, Egan 和 Winnik^[2] 用带有荧光标记的聚(甲基丙烯酸 2-乙基己酯)的共聚物作为稳定剂,在异辛烷中制备了具有荧光性的 PVAc 粒子. Dakwins 等^[3] 采用聚苯乙烯与乙烯/丙烯共聚物的嵌段型稳定剂,在庚烷中进行的 VAc 分散聚合.在此之后,未见分散聚合的其它报道.另外,很多作者报道苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯等疏水性单体在非极性或极性介质中的分散聚合^[4-7],可是对亲水性单体分散聚合仅有少数几种体系的研究.因此,对醋酸乙烯酯分散聚合的研究,尤其是在极性溶剂中的研究,有助于认识此类单体的分散聚合规律.

分散聚合中常采用油溶性引发剂,如 AIBN, BPO 等.我们曾对钴-60 γ 射线引发甲基丙烯酸甲酯(MMA)和丙烯酰胺(AAm)的辐照分散聚合体系进行了详细的报道^[8,9].由于辐射聚合具备可以在室温或低温下进行、聚合过程易于控制等优点日益受到人们的青睐,分散聚合结合辐射引发是制备单分散、无化学引发剂污染的聚合物粒子的一种较好方法.

1 实验部分

1.1 试剂及仪器设备

醋酸乙烯酯(VAc),上海化学试剂公司,化学纯,经减压蒸馏后低温保存;聚 *N*-乙烯基吡咯烷酮(PVP), K30 型, $M_n = 4 \times 10^4$, 上海化学试剂公司进口分装,试剂纯;甲醇(MeOH)、乙醇(EtOH)、异丙醇(IPA)、叔丁醇(TBA)、丙酮(Acetone)等有机溶剂均为分析纯,北京化工厂.反应中所用水为去离子水.

⁶⁰Co- γ 辐照源为加拿大进口, 2.22×10^{15} Bq, 剂量率用硫酸亚铁剂量计测定.扫描电镜是日本尼高力公司的 X-650 型扫描电子显微镜(SEM).动态光散射仪(DLS), ALV-5000 型(650W, 德国).

1.2 分散聚合及聚合物的表征

把稳定剂、单体先后加入溶剂中,溶解后呈均相透明溶液,室温下通氮气 15 min 除氧.将此溶液置于 50 mL 辐照瓶中,在室温下于⁶⁰Co- γ 辐照场中辐照.

聚合物粒子用光学显微镜和 X-650 扫描电镜

* 2002-11-06 收稿, 2003-01-02 修稿;安徽省自然科学基金(批准号 03044803)和中国科技大学青年基金(KB 3015)资助项目

进行观测.粒径分布可用扫描电镜图像进行统计,用分散系数 D (Dispersion coefficient) 来表征粒径分布. D 值越接近于 0,表示粒子分布越窄.

$$d_n = \sum_{i=1}^n d_i / n, \delta = \left[\sum_{i=1}^n (d_i - d_n)^2 / (n - 1) \right]^{1/2}$$
$$D = \delta / d_n$$

式中 d_i 为单个粒子直径; n 为粒子数目; δ 为标准方差.

微球的大小及分布还可配有 ALV-5000 数字相关器的 ALV/SP-125 型激光光散射仪进行测定.光源为 Adlas DPY 425 II 型固体激光器,最大输出功率为 400 mW,工作波长为 532 nm.所测定的强度-时间相关函数用 Cumulants 和 Contin 两种程序进行分析,微球的尺寸可由 Stokes-Einstein 方程计算得到,分散系数由 Contin 程序计算得到,可表征粒子分布.测试之前需用孔径为 0.8 μm 的薄膜过滤除尘.光散射的原理和实验细节可参阅有关文献^[10,11].

聚合转化率用重量法测得,而聚合物的分子量用粘度法测定.聚合物真空干燥后,以甲醇作为溶剂,30℃下用 Ubbelohde 粘度计测定聚合物的特性粘数 $[\eta] = 0.0314 M_n^{0.60} (\text{mL/g})^{[12]}$,进而计算得到数均分子量.

聚合物粒子的表面成份用 X 射线光电子能

谱(XPS)进行表征.将聚合物乳液离心沉淀,用清水清洗,超声分散,重复 5 次,以洗去吸附在聚合物表层的稳定剂(PVP),真空干燥后制样.XPS 仪型号为 Escalab MK II,灵敏度 1×10^{-5} CPS(计数率),分辨率 0.9 eV.聚合物粒子的结构成份用元素分析进行表征.元素分析仪的型号为 Vario EL III,标准偏差 $\leq 0.1\%$,样品量 0.02 ~ 800 mg,电子天平感量 10 g,分解温度 950 ~ 1200℃.

2 结果与讨论

2.1 分散介质的选择

分散聚合所用溶剂必须能溶解稳定剂、引发剂和单体使反应前的体系呈均相溶液,但不能是聚合物的良溶剂.醋酸乙烯酯单体可溶解在非极性溶剂中,如异辛烷中;也可溶解在极性溶剂中,如甲醇、丙酮等.极性介质可采用一种溶剂,也可采用混合溶剂,如醇类与水的混合物.

实验中发现异丙醇与叔丁醇符合作为 VAc 分散聚合体系的反应介质,而甲醇、乙醇、丙酮则不合适.以上述几种纯溶剂与水的混合溶剂作为分散介质进行聚合反应,虽然都可以得到聚合物分散液,但研究发现只有异丙醇/水体系的稳定性和可控性较佳.

Table 1 Effect of different mixed solvents on polymer particle size and its distribution

Organic solvent/mL	Water/mL	VAc/mL	PVP/g	Irradiation time	Conversion(%)	$d_p(\mu\text{m})$	D
EtOH 15	25	5	0.3	10 h	~ 100	0.17	0.0626
IPA 15	25	5	0.3	10 h	~ 100	3.00*	0.0866*
TBA 15	25	5	0.3	2 h ^b	91.0	0.20	0.164
Acetone 15	25	5	0.3	10 h	~ 100	0.50	0.261

Dose rate:72.3 Gy/min, $T = 298 \text{ K}$

* This data was examined by SEM, others were measured on DLS.

^b Particles with gel or coagulum were obtained when the irradiation time is longer than 3 h.

由表 1 数据,乙醇/水体系的粒径分布较窄,但粒径很小,且稳定剂 PVP 的用量也较低(0.7%).由分散聚合中稳定剂含量对聚合影响的一般规律可知,聚合物粒径一般是随稳定剂含量的降低而增大的,所以在能够使体系稳定的前提下,难以通过继续降低 PVP 的含量得到粒径较大的聚合物粒子.叔丁醇/水和丙酮/水体系得到的聚合物粒子不仅粒径小,粒子分布也较宽.只有异丙醇/水体系,在 PVP 含量低于 1%时仍能保持较窄的粒径分布,粒径较大,并且聚合体系稳定性较好.实验中还采用过其它有机溶剂或有机溶剂和

水的混合物作为分散介质,如正丁醇、正戊醇、异戊醇、正己醇以及一些醇醚类溶剂,但体系的稳定性均较差,都得不到稳定的胶态分散体系.

当用异丙醇/水体系时,所得到的聚合物粒子如图 1 所示.在图示中的聚合条件下聚合物粒子平均直径约为 1 μm 左右,粒子分布较窄.

2.2 聚合物分子量的影响因素

分散聚合得到的聚合物分子量一般较乳液聚合的低,这是因为在分散聚合体系,单体在聚合物粒子中浓度较低,粒子数目较少($N_p \approx 10^{10} \text{ no./cm}^3$),而每个粒子中低聚物自由基数目($\bar{n} \approx 10^3$)

较高造成的^[5].也就是说,较大的聚合物粒径和粒子相内较高的粘度导致较多的低聚物自由基存在于单体溶胀的聚合物粒子中,而在聚合物粒子中

含量较少的单体与较多数目的低聚物自由基反应,最终得到较低分子量的产物.

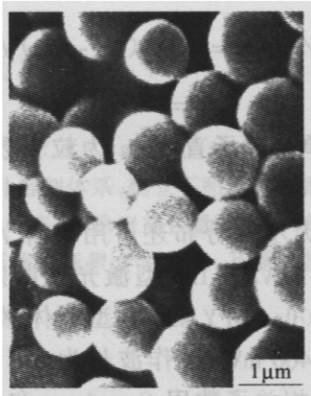
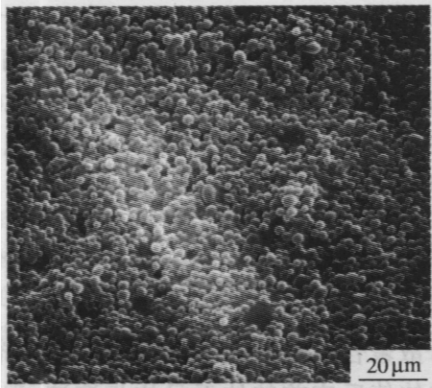


Fig. 1 SEM photographs of PVAc microspheres
Dose rate 72.3 Gy/min; VAc 11.3 wt%; IPA 33 wt%; H₂O 55 wt%; PVP 0.7 wt%; T 298 K; Dose 21.7 kGy

Table 2 Effect of different solvent systems on molecular weight of polymer and the chain transfer constants

Solvent	IPA [*]	EtOH	Acetone	TBA
Conversion	41.2%	58.3%	60.9%	91.0%
$M_n (\times 10^3)$	2.5	3.5	29.5	41.2
$c_s (\times 10^{-4})$	44.6	25	1.5	0.46

Dose rate: 72.3 Gy/min; VAc 10.0 wt%; T 298 K; Dose 10.8 kGy

^{*} Values of c_s were present at 60℃, but IPA at 70℃^[12].

2.2.1 不同溶剂体系对聚合物分子量的影响

不同分散介质不仅对单体、形成的聚合物具有不同的溶解性,而且对聚合反应存在不同程度的链转移作用.表 2 中可以看出,随着溶剂链转移常数的降低,得到的聚合物分子量逐渐增大,如叔丁醇体系得到的分子量比异丙醇体系的高一个数量级(反应在 25℃下进行的,但参考的是 60℃时的链转移常数.)

2.2.2 醇水比对聚合物分子量的影响 在异丙醇/水体系中,随着醇水比的减小,聚合物分子量逐渐增大(图 2).在分散聚合体系,通常小粒子具有较大的分子量^[13].另外,异丙醇的链转移常数较大,当介质中醇的相对含量降低时,聚合反应向溶剂的链转移效应减弱,平均聚合度增大,使聚合物的平均分子量增大.

2.2.3 稳定剂浓度对聚合物分子量的影响 从图 3 中可看出,在两种混合溶剂介质中,随着 PVP 用量的增大,得到的聚合物分子量均增大.一般认为,体系中大部分聚合是通过捕捉连续相中的低聚自由基而在粒子内部发生,若自由基耗费在粒子相内的时间越长,分子量就会变的越大.当 PVP

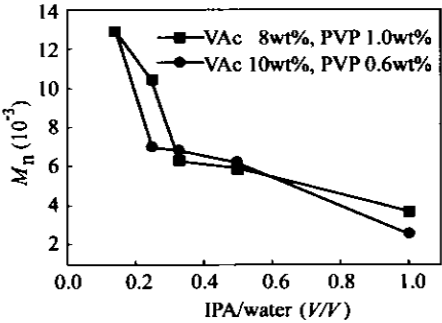


Fig. 2 Effect of ratios of IPA/water on molecular weight of polymer
Dose rate: 72.3 Gy/min; T 298 K; Dose 21.7 kGy

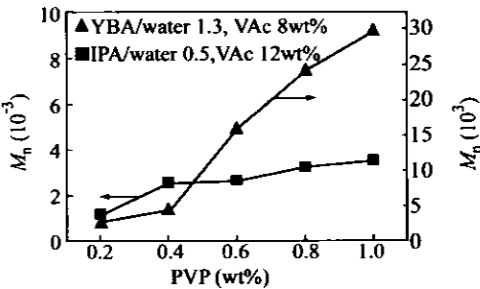


Fig. 3 Effect of stabilizer content on molecular weight of polymer
Dose rate: 72.3 Gy/min; T 298 K; Dose 10.8 kGy

的含量增大时,体系的分散稳定性增强,平均粒径变小,比表面积增大,捕捉自由基的速度越快,粒子相内的聚合所占的比例越大,所以聚合物平均分子量增大.这里亦可看出,稳定剂浓度对聚合物分子量的影响类似于醇水比的影响,都是体系中若产生小的聚合物粒子,则具有较大的分子量.

2.2.4 单体浓度、反应温度、剂量率对聚合物分

子量的影响 图4是异丙醇/水体系与叔丁醇/水体系中单体含量对聚合物分子量的变化曲线,聚合物分子量随单体浓度的增加而增加.反应温度对聚合物分子量的影响,如图5所示,可以看出,温度对分子量的影响较为明显.醋酸乙烯酯单体,由于乙烯基上的氢及乙酰氧基上的氢易被夺取,所以其链转移常数较大,数值达 10^{-4} 级,所以温度升高时反应向单体和溶剂的链转移效应变大,聚合度降低,平均分子量降低明显.

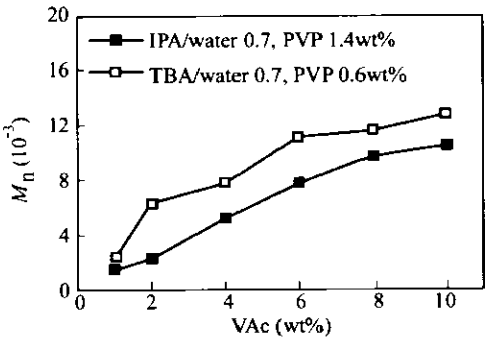


Fig. 4 Effect of monomer content on molecular weight of polymer
Dose rate 72.3 Gy/min; T 298 K; Dose 10.8 kGy

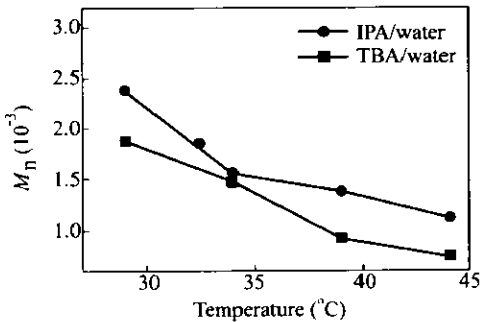


Fig. 5 Effect of temperature on molecular weight of polymer
Dose rate 72.3 Gy/min; Alcohol/water 0.6 (V/V); VAc 11.5 wt%;
PVP 0.5 wt%; Dose 10.8 kGy

辐射聚合中,剂量率的影响类似于化学自由基引发剂热引发体系中引发剂浓度的影响,从表3中可以发现,不论异丙醇还是叔丁醇体系,剂量率增大时,聚合物分子量减小.

Table 3 Effect of dose rate on M_n of polymer

$\dot{D}$ (Gy/min)	$M_n (\times 10^3)$ (medium: IPA/water)	$M_n (\times 10^3)$ (medium: TBA/water)
20.3	19.8	28.8
39.8	17.3	20.2
45.7	11.8	12.8
48.8	7.7	9.9

Alcohol/water: 0.5 (V/V); VAc: 8 wt%; PVP: 3 wt%; T: 298 K;
Dose: 10.8 kGy

2.3 稳定机理分析

在分散聚合研究中,对稳定剂的稳定作用是以物理吸附为主,还是接枝共聚物化学锚定作用为主看法不一.在不同单体的辐射引发分散聚合的研究比较中,认为在不同聚合体系中稳定剂PVP的存在形式不同,成核机理亦不同.例如MMA^[7]和AAM^[8]和本体系VAc的分散聚合,前两者是接枝稳定作用为主,而本体系主要以吸附稳定起作用,这主要根据以下几点进行判断.

2.3.1 分散体系的稳定性 在研究VAc的分散聚合体系中,发现PVAc微球静置时比辐射合成的PMMA、PAAm粒子沉降速率要快.一般前者只需3~6h即发生沉降,而后者通常需放置2~5天后才有明显变化.已发生沉降的样品,前者需激烈摇晃或超声才能再次分散,而后者只需轻轻摇晃又成为胶态分散体系.另外,合成的聚合物粒子经多次洗涤后重新分散于介质中,发现前者稳定性远远不如后者.这3个体系均采用了PVP作为稳定剂,我们认为前者体系中PVP主要起物理吸附作用,体系的稳定性自然比后者要差.

2.3.2 辐射接枝的效率 研究的3种单体的辐射分散聚合体系都是用PVP作稳定剂,但起的稳定作用不同,这可以从辐射接枝的理论加以诠释.

辐射法产生接枝共聚物与传统的化学法的情况不同.由于体系中各组成对辐射均有吸收,物质可被射线均匀地“活化”,对化学稳定性较高的物质,同样可以达到此目的,因此原则上通过辐射接枝可以使任何单体/高聚物对结合到一起^[14].从辐射接枝反应动力学的角度看,单体的辐射分解较少时,将提高接枝效率.这里用 G_A 表示聚合物自由基辐射化学产额;用 G_B 表示单体自由基辐射化学产额.如果 $G_A \gg G_B$,则对辐射接枝有利,可以有较高的接枝效率.例如,在所聚丙烯酸甲酯接枝苯乙烯体系中,因为 $G_A \approx 5$,而 $G_B \approx 0.7$,这就大大有利于辐射接枝反应的进行.如果 $G_B < G_A$,则单体B发生接枝反应的效率相对较低.

在所研究的几种分散聚合体系中,聚合物稳定剂PVP的辐射化学产额约3.3,而3种单体的辐射化学产额分别为 $G_{VAc} = 9.6 \sim 12$ 、 $G_{MMA} = 5.5 \sim 6$ 、 $G_{AAM} = 1 \sim 2$ ^[7].可以判断VAc与PVP不易发生接枝反应,而后两种单体,尤其是AAM较为容易与PVP发生接枝反应.

2.3.3 PVAc 聚合物粒子的物理表征 稳定剂

PVP 分子链上含有氮,而 PVAc 分子链中没有,理论上通过对氮的表征可以判断聚醋酸乙烯酯粒子是否接枝上了 PVP. X 射线光电子能谱(XPS)可以表征聚合物表面元素的富集状况,如果稳定剂 PVP 是以接枝共聚的形式起稳定作用的,聚合物粒子表面上应接枝有相当含量的 PVP,则在能谱

分析时能测出 PVP 中所含的 N 元素. N_{1s} 电子的结合能(Binding energy)峰位大约在 398 ~ 400 eV 之间.图 6 中的两个配方不同的合成样的 XPS 谱均显示了在该区域附近并没有峰的出现,可以判断含 N 元素的量极少.

聚醋酸乙烯酯中的 C:H 比为 7.98,元素分析

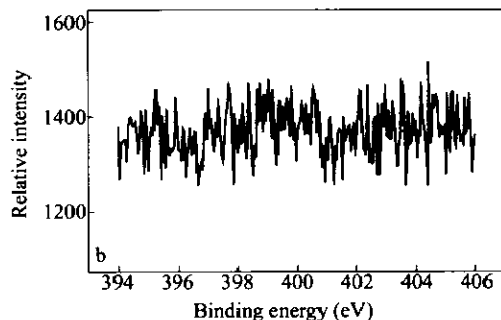
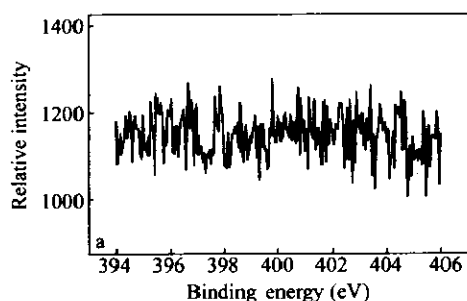


Fig. 6 XPS of N_{1s} of two synthesized PVAc particles

Initial composition: a) IPA 28.2 wt%, H_2O 59.4 wt%, VAc 8.8 wt%, PVP 3.6 wt%

b) IPA 27.8 wt%, H_2O 58.6 wt%, VAc 8.7 wt%, PVP 4.9 wt%

Table 4 Result of element analysis of PVAc particles

Sample	C(%)	H(%)	C:H	N(%)
A	55.52	7.149	7.766	0.110
B	54.83	7.065	7.761	0.083

IPA/water: 0.5(V/V); VAc: 8 wt%; PVP: 3 wt%; T : 298 K

的测得值(表 5)与此数值非常接近,误差约为 2.8%,表明样品处理的较为理想.样品 A、B 中按配方计算 N 的理论含量均为 3.51%.而测得结果仅为该值的 3.13% 和 2.36%,由此可以判断, PVP 基本没有参与接枝共聚,在 PVAc 成核过程中,稳定剂 PVP 主要并不是通过与 PVAc 接枝共聚的形式起稳定作用的.

事实上我们还用红外与核磁谱图对均聚物、共聚物、合成样进行了表征.共聚物与均聚物的谱图是存在差别的.比如,共聚物的红外谱中 1735 cm^{-1} 处的特征峰是 PVAc 中的酯基峰, 1668 cm^{-1} 波数是 PVP 中羰基特征峰,但在合成样的红外光谱中则无此特征峰出现.共聚物的核磁氢谱中有 3~4 的与 N 相邻的氢,而合成样的谱图中没有.根据实验数据的分析认为,接枝共聚物即使存在,其量也是较小的.

可以说用上述几种物理表征的方法,均未能证实聚合物粒子上接枝共聚物的存在.故推断体系的稳定性主要是 PVP 的物理吸附为主.

REFERENCES

- Barrett K E J. Dispersion Polymerization in Organic Media. New York: Interscience, 1975
- Egan L S, Winnik M A. J Polym Sci Pol Chem Ed, 1986, 24: 1895 ~ 1896
- Dawkins J V, Maghami G G, Shakir S A, Li B F, Pan Z R. Colloid Polym Sci, 1986, 264(7): 616 ~ 618
- Ober C K, Lok K P, Hair M L. J Polym Sci Pol Lett Ed, 1985, 23(2): 103 ~ 108
- Paine A J. J Polym Sci Pol Chem Ed, 1990, 28(9): 2485 ~ 2490
- Shen S, Sudol E D, Elaasser M S. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1993, 31(6): 1393 ~ 1402
- Cao K, Yu J, Li B G, Higgins J S. Chem Eng J, 2000, 78(2-3): 211 ~ 215
- Ye Q, He W D, Ge X W, Jia H T, Zhang Z C. J Applied Polym Sci, 2002, 86(10): 2567 ~ 2573
- Ye Q, Zhang Z C, Jia H T, He W D, Ge X W. J Colloid Interf Sci, 2002, 253: 279 ~ 284
- Berne B, Pecora R. Dynamic Light Scattering. 2nd Ed. New York: Plenum Press, 1991
- Wu C, Guo J, Chu B. Macromolecules, 1989, 22: 633 ~ 636
- Brandrup J, Immergut E H. Polymer Handbook. 3rd edition. New York: Wiley-Interscience, 1989
- Paine A J. Macromolecules, 1990, 23(12): 3109 ~ 3117

14 Chapiro A. Radiation Chemistry of Polymeric System. 1st edition. London: Interscience, 1962. 604

STUDY ON RADIATION-INDUCED DISPERSION POLYMERIZATION OF VINYL ACETATE IN POLAR MEDIA

YE Qiang, Zhang Xinfeng, Ge Xuewu, Zhang Zhicheng

(Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract The dispersion polymerization of VAc initiated by gamma ray irradiation was carried out in polar media using poly(*N*-vinylpyrrolidone) as a steric stabilizer at room temperature. This method takes advantages of the specialities of radiation induction, and highly uniform polymer microspheres were obtained. The molecular weight of the polymer increased with the increase of stabilizer content and polymerization temperature, and the decrease of absorbed dose rate, monomer concentration, and ratio of alcohol/water. Based on the experimental results (XPS and element analysis), only the physical adsorption of stabilizer was found in the polymer particles. Compared with other monomers, vinyl acetate may not be inclined to graft-copolymerize with poly(*N*-vinylpyrrolidone) in radiation polymerization systems. This is maybe due to the low activity of VAc grafting with the stabilizer according to the theory of radiation grafting.

Key words Radiation-induced, Dispersion polymerization, Vinyl acetate, Molecular weight, Stabilization mechanisms