

## 悬浮-乳液复合聚合聚苯乙烯-聚甲基丙烯酸甲酯复合粒子的 颗粒特性和成粒机理\*

张震乾 包永忠 黄志明 翁志学\*\*

(浙江大学聚合反应工程国家重点实验室 杭州 310027)

**摘 要** 采用在苯乙烯(St)悬浮聚合过程中滴加甲基丙烯酸甲酯(MMA)乳液聚合组分的悬浮-乳液复合聚合方法,制备大粒径聚苯乙烯/聚甲基丙烯酸甲酯(PS/PMMA)复合粒子.研究聚合物粒径分布和颗粒形态的变化发现,在St悬浮反应中期滴加MMA乳液聚合组分后,聚合体系逐渐由悬浮粒子与乳胶粒子并存向形成单峰分布复合粒子转变,最终形成核-壳结构完整的大粒径PS/PMMA复合粒子;在St悬浮反应初期滴加MMA乳液聚合组分,St与MMA一起分散成更小液滴,反应后期凝并成非核-壳结构复合粒子;在St悬浮反应后期滴加MMA乳液聚合组分,PMMA乳胶粒子与PS悬浮粒子基本独立存在.根据以上结果,提出了St-MMA悬浮-乳液复合聚合的成粒机理.

**关键词** 悬浮-乳液复合聚合, 苯乙烯, 甲基丙烯酸甲酯, 成粒机理, 粒径分布, 颗粒形态

由于核-壳结构聚合物复合粒子在塑料抗冲改性、涂料、粘合剂等诸多领域的成功应用,有关它的制备、结构和性能的研究备受关注.采用种子乳液和种子分散聚合制备小粒径核-壳结构复合粒子的技术和聚合机理已较为成熟<sup>[1~3]</sup>.大粒径核-壳结构聚合物粒子(如粒径大于50 μm)虽可采用预溶胀悬浮聚合方法进行合成<sup>[9,10]</sup>,但第二单体的选择范围有限,聚合操作较为复杂.

悬浮-乳液复合聚合(SECP)是制备大粒径核-壳结构聚合物复合粒子的新方法,是在悬浮聚合过程中,滴加另一单体的乳液聚合组分(EPC),使悬浮-乳液聚合在聚合成粒和化学反应上发生复合,通过控制聚合条件制得大粒径核-壳结构聚合物复合粒子.悬浮-乳液复合聚合的成粒过程是悬浮聚合(SP)和乳液聚合(EP)互为影响的复杂过程,至今研究甚少.

本文采用在苯乙烯(St)悬浮聚合不同时期滴加甲基丙烯酸甲酯(MMA)乳液聚合组分的悬浮-乳液复合聚合方法,制备大粒径PS/PMMA复合粒子,着重对聚合成粒过程和机理进行研究.

### 1 实验部分

#### 1.1 实验原料

MMA,工业级,上海五联化工厂,减压精馏;

St,化学纯,上海凌峰化学试剂有限公司,减压精馏;二甲基丙烯酸乙二醇酯(EGDMA),化学纯,苏州安利化工厂;过硫酸钾(KPS),分析纯,上海试剂二厂;偶氮二异丁腈(AIBN),分析纯,上海化学试剂厂;过氧化苯甲酰(BPO),分析纯,宜兴市第二化学试剂厂;十二烷基硫酸钠(SDS),分析纯,爱建合成试剂厂;聚乙烯醇(PVA-1788),化学纯,温州光明化工厂;三氯乙烷,分析纯,上海五联化工厂.

#### 1.2 PS/PMMA 复合粒子的制备

在100 mL的烧杯中加入适量的去离子水、SDS、KPS和MMA(需交联时加入少量EGDMA),混合后用超声波乳化备用.

在500 mL四口夹套玻璃釜中加入适量的去离子水、PVA-1788、加入溶有AIBN和BPO的St单体,通入氮气,开动搅拌(搅拌速度600 r/min),30 min后升温至80℃开始聚合.在St悬浮聚合不同时刻开始恒速滴加超声乳化的MMA乳液聚合组分,继续反应,直至聚合结束,聚合过程中取样分析聚合物粒径和形态.

#### 1.3 聚合过程和聚合物复合粒子颗粒特性表征

St悬浮聚合转化率和不同转化率时分散相粘度分别采用称重量法和RV-20哈克粘度计进行测定;分散体系形态采用显微镜观测,并用数码相机

\* 2003-12-25 收稿,2004-02-22 修稿; \*\* 通讯联系人

拍摄. 聚合物粒径分布采用 Coulter LS-230 激光粒径分析仪测定, Mean 为体积平均粒径, S. D 为粒径标准偏差, Variance 为粒径方差. 聚合物粒子经切片、真空喷金后用 Philips 公司 XL30-ESEM 型扫描电镜(SEM)观测颗粒形态并拍片.

## 2 结果与讨论

### 2.1 St-MMA 悬浮-乳液复合聚合过程中聚合物粒径分布变化

分别在 St 悬浮聚合 0(反应初期)、42%(反应中期)和 70%转化率(反应后期)时开始滴加 EPC, 并在 EPC 滴加前、滴加完成、滴加后继续聚合一定时间后取样分析聚合物(含未反应单体)的粒径分布, 得到粒径分布如图 1 所示, 平均粒径和反映粒径分布宽度的指数如表 1 所示.

由图 1 和表 1 可见, St 悬浮聚合初期滴加 EPC 前, St 分散相粒径为单峰分布, 平均粒径为  $80.6 \mu\text{m}$ ; 滴加 EPC 后分散相粒径仍为单峰分布, 但平均粒径减少为  $1.56 \mu\text{m}$ ; 加入 EPC 1.5 h 后分散相粒径向大粒径方向移动, 同时粒径呈双峰分布; 加入 EPC 3 h 后粒径进一步增大, 粒径分布更宽.

St 悬浮聚合中期滴加 EPC 前, St/PS 分散相粒径呈单峰分布, 平均粒径为  $153.7 \mu\text{m}$ ; 滴加 EPC 后粒径分布曲线上出现平均粒径为  $0.41 \mu\text{m}$  的小峰, 应为滴加 EPC 后形成的乳胶粒子峰, 同时大粒子粒径分布仍为单峰, 平均粒径比滴加 EPC 前略有增加; 滴加 EPC 1 h 后取样发现乳胶粒子峰平均粒径增大、体积百分比减小, 大粒子平均粒径又有增大; 滴加 EPC 2 h 后取样发现乳胶粒子峰消失, 同时大粒子平均粒径比未滴加 EPC 前增大 15%.

St 悬浮聚合后期滴加 EPC 前, St/PS 分散相粒径呈单峰分布, 平均粒径为  $223.6 \mu\text{m}$ ; 滴加 EPC 后出现平均粒径为  $0.39 \mu\text{m}$  的乳胶粒子峰, 体积百分比为 11%, 大粒径峰同时存在; 滴加 EPC 0.5 h 后乳胶粒子增大, 体积百分比 10%, 大粒径峰基本不变; 滴加 EPC 1.0 h 后乳胶粒子凝并成平均粒径为  $15.2 \mu\text{m}$  的细粒子, 粒子分布变宽, 大粒径峰仍基本不变.

### 2.2 St-MMA 悬浮-乳液复合聚合过程中聚合物颗粒形态的变化

悬浮聚合 PS 粒子和 St 悬浮聚合中期滴加 MMA 乳液聚合形成的复合聚合物粒子的显微或

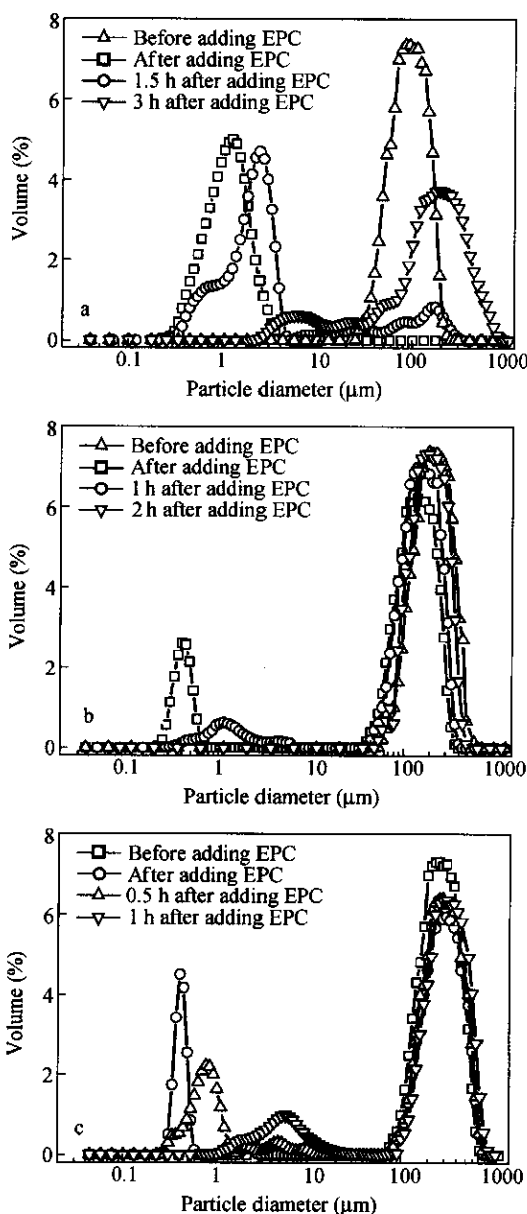


Fig. 1 Variation of polymer particle size distribution with the addition of emulsion polymerization constituent (EPC) at the initial stage (a), mid stage (b) and late stage (c) of St suspension polymerization

SEM 照片分别如图 2 所示.

由图 2(a)可见, 悬浮聚合 PS(含 St)粒子呈光滑、圆整的球形. 由图 2(b)可见, 滴加 EPC 后形成的复合聚合物粒子仍基本呈球形, 但粒子表面不光滑. 由图 2(c)切片复合粒子的 SEM 照片可见, 粒子具有核-壳结构, 壳层由许多小粒子构成. 由图 2(d)可见, 复合粒子表面由  $1 \sim 5 \mu\text{m}$  小粒子凝并形成. 为了进一步确证复合粒子核-壳的组成, 在 St 悬浮聚合中期滴加的 EPC 中加入少量交联剂 EGDMA, 用三氯乙烷将得到的复合粒子抽提

**Table 1** Average particle size and particle size distribution indexes of polymer particles prepared by St-MMA SECP with the addition of EPC at the different stage of St SP

Addition time of EPC	Polymn method <sup>*</sup>	Sampling time	0.04 ~ 20 $\mu\text{m}$				20 ~ 2000 $\mu\text{m}$			
			Volume fraction( % )	Mean	S. D	Variance	Volume fraction( % )	Mean	S. D	Variance
Initial stage	SP	Before	-	-	-	-	100	80.6	1.36	1.67
	SECP	After	100	1.56	1.73	3.01	-	-	-	-
	SECP	1.5 h	87	1.87	1.94	3.79	13	101.2	3.52	8.54
	SECP	3.0 h	11	6.95	3.56	11.31	89	178.2	2.12	9.65
Mid stage	SP	Before	-	-	-	-	100	153.7	1.32	1.63
	SECP	After	10	0.41	1.42	2.05	90	161.2	1.39	1.72
	SECP	1 h	7	1.24	2.36	6.32	93	175.3	1.38	1.68
	SECP	2 h	-	-	-	-	100	180.6	1.40	1.75
Late stage	SP	Before	-	-	-	-	100	223.6	1.39	1.75
	SECP	After	11	0.39	1.25	1.86	89	229.6	1.42	1.79
	SECP	0.5 h	10	0.82	2.45	5.63	89	236.4	1.48	1.95
	SECP	1 h	10	15.2	4.23	6.53	90	238.2	1.40	1.75

\* SP: Suspension polymerization; SECP: Suspension-emulsion combined polymerization

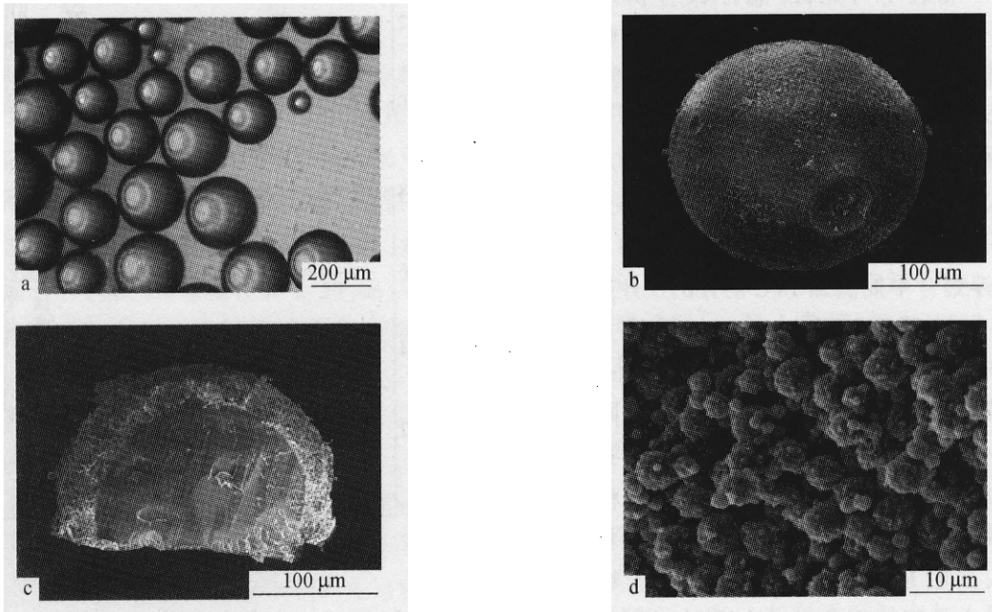


Fig. 2 Typical morphology of polymer particles prepared by SECP adding EPC at the mid stage of St SP  
a) PS particles; b) Final product of SECP, whole particle; c) Sectioned particle; d) Surface of particle

72 h, 不溶物的形态如图 3 所示, 同时用红外光谱分析可溶物和不溶物发现, 不溶物含有酯基和苯环特征吸收峰, 而可溶物仅有 PS 的特征吸收峰,

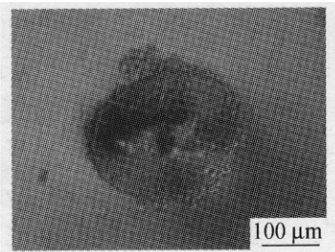


Fig. 3 Morphology of polymer composite particle after trichloromethane extraction

这就表明, 复合聚合物粒子以 PS 为核、MMA 聚合物为壳。

St 悬浮聚合初期和后期滴加 EPC 制备的复合聚合物粒子的形态分别如图 4、5 所示。

由图可见, St 悬浮聚合初期滴加 EPC 制备的聚合物粒子由许多初级粒子凝聚而成; 而后期滴加 EPC 形成的聚合物粒子的壳层结构不连续。

由此可见, 只有在转化率适当的 St 悬浮聚合中期滴加 EPC, 才能制备核-壳结构完善、粒径分布较窄的 PS/PMMA 复合粒子。

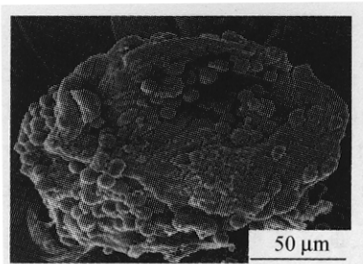


Fig. 4 Morphology of polymer particle prepared by SECP adding of EPC at the initial stage of St SP

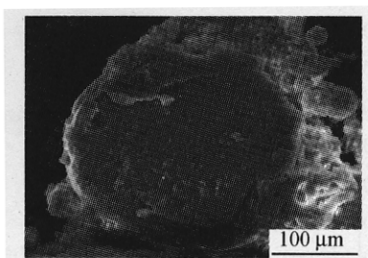


Fig. 5 Morphology of polymer particle prepared by SECP adding of EPC at the late stage of St SP

### 2.3 St-MMA 悬浮-乳液复合聚合成粒机理

St-MMA 悬浮-乳液复合聚合的前期为 St 悬浮聚合,符合悬浮聚合珠状成粒机理,由搅拌产生的湍动能、由界面张力所贡献的界面能、由分散相粘度产生的粘性能和由分散相粘弹性产生的弹性能

在不同聚合阶段分别对成粒起主导作用<sup>[11]</sup>.湍动能决定于聚合釜的搅拌强度,聚合过程中一般不变化.

根据 St 悬浮聚合和 PS 分散相特征,提出 St-MMA 悬浮-乳液复合聚合的成粒机理如图 6 所示.

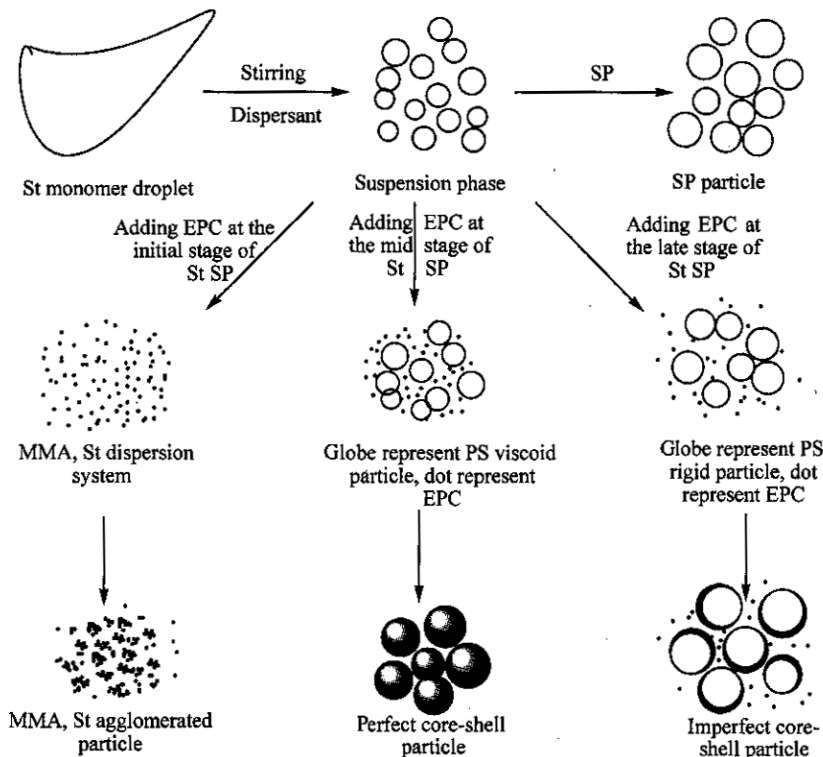


Fig. 6 Particle formation mechanism of SECP

St 悬浮聚合初期,界面能在成粒子过程中占主导地位,液-液分散达到动态平衡后,St 分散相尺寸趋于稳定,加入 EPC 后,界面张力降低,原悬浮分散体系的界面平衡被打破,St 和 MMA 在搅拌作用下重新分散;液滴粒径明显变小,并在油、水溶性引发剂的引发下聚合形成初级粒子,由于分散相比表面积的增加导致分散剂对初级粒子胶体保护作用削弱,初级粒子易在聚合过程发生粘并而形成非核-壳结构的大粒子,粒径分布变宽.

随着 St 聚合反应的进行,分散液滴内聚合物

浓度和分散相粘度随转化率的增加而增加.图 7 为 St 悬浮聚合分散相粘度( $\eta$ )与聚合转化率关系,可见,转化率为 30%~60%时,分散相粘度为 0.01~3.0 Pa·s.这时,粘性能在成粒过程中逐渐占主导作用,因此当 EPC 加入到悬浮体系中时,MMA 单体和聚合形成的乳胶粒子逐渐向粘性的悬浮聚合粒子表面集聚,随着聚合进行,乳胶粒子发生聚集粘并形成壳层.

当 St 转化率进一步增加时,分散相粘度进一步增大.由图 7 可见,当转化率大于 60%时,分散

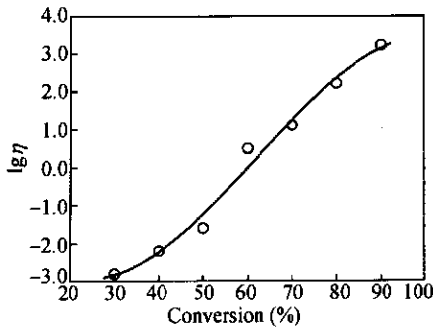


Fig. 7 Variation of viscosity of dispersed phase with conversion in St SP

相粘度高于  $3.0 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ , 弹性能在成粒过程逐渐占主导地位. 弹性能作用的不断加强, 阻止了由于粘性而引起的粒子聚并. 这时再加入 EPC, MMA 向 PS 粒子的溶胀作用较小, PMMA 乳胶粒子也难与 PS 粒子发生粘并, 因此形成不连续的壳层. 同时, 部分 EPC 通过乳液聚合形成独立或聚集的乳胶粒子, 最终聚合产物的粒径分布呈双峰.

## REFERENCES

- 1 Tuncel A, Kabramen R, Piskin F. *J Appl Polym Sci*, 1994, 51: 1485 ~ 1490
- 2 Tuncel A, Denizli A. *J Chromatography*, 1998, 634: 161 ~ 164
- 3 Mimao S, Celebi S. *Reactive Polymers*, 1992, 17: 325 ~ 329
- 4 Lee S, Rudin A. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1992, 30: 865 ~ 871
- 5 Dobler F, Pith T, Holl Y, Lamba M. *J Appl Polym Sci*, 1992, 44: 1075 ~ 1082
- 6 Showan C, Hergshow C. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1990, 28: 2547 ~ 2553
- 7 Zhao Ke (赵科), Sun Peiqin (孙培勤), Liu Dazhuang (刘大壮). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2002, (4): 257 ~ 260
- 8 Pan Mingwang (潘明旺), Zhang Liucheng (张留成). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2003, (4): 513 ~ 518
- 9 Kiatkamjornwong S, Akkarakittimongkol P, Omi S. *J Appl Polym Sci*, 2002, 85: 670 ~ 676
- 10 Sivakumar M, Rao K P. *J Appl Polym Sci*, 2002, 83: 3045 ~ 3053
- 11 Pan Zuren (潘祖仁), Weng Zhixue (翁志学), Huang Zhiming (黄志明). *Suspension Polymerization (悬浮聚合)*. Beijing (北京): Chemical Industry Press (化学工业出版社), 1997. 169 ~ 174

## PARTICLE FEATURES AND FORMATION MECHANISM OF POLYSTYRENE-POLY(METHYL METHACRYLATE) COMPOSITE PARTICLES PREPARED BY SUSPENSION-EMULSION COMBINED POLYMERIZATION

ZHANG Zhenqian, BAO Yongzhong, HUANG Zhiming, WENG Zhixue  
(State Key Laboratory of Polymer Reaction Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

**Abstract** Suspension-emulsion combined polymerization (SECP) process, in which methyl methacrylate (MMA) emulsion polymerization constituents (EPC) were drop-wisely added to styrene (St) suspension polymerization (SP) system at different stages of St suspension polymerization, was applied to prepare polystyrene/poly (methyl methacrylate) (PS/PMMA) composite particles. The particle features of the resulting polymer particles and the particle formation mechanism of SECP were studied. It was found that PMMA latex particles gradually coagulated with PS particles after the addition of EPC at the mid stage of St suspension polymerization, and core-shell structure PS/PMMA composite particles with greater size were finally formed. St/MMA copolymer particles composed of primary particles and imperfect core-shell structure PS/PMMA composite particles were obtained by adding EPC at the initial and late stages of St SP, respectively. According to the particle formation mechanism of St suspension polymerization and the variations of particle features of PS/PMMA composite particles, a particle formation mechanism of St-MMA SECP was proposed.

**Key words** Suspension-emulsion combined polymerization, Styrene, Methyl methacrylate, Particle size and particle size distribution, Morphology, Particle formation mechanism