

新型乳液聚合制备疏松 PMMA 树脂及成粒机理*

包永忠** 朱 勤 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 采用以水相为分散相、甲基丙烯酸甲酯(MMA)/环己烷混合物为连续相的新型乳液聚合制备 PMMA 树脂.发现,在未加乳化剂和加入少量 Tween20 乳化剂时,均可制备由初级粒子凝聚而成、无明显皮膜结构的疏松 PMMA 粒子,初级粒子粒径小于环己烷存在下 MMA 悬浮聚合得到的 PMMA 粒子的初级粒子.根据聚合体系相构成、PMMA 在 MMA/环己烷混合液的溶解性及 PMMA 粒子粒径分布和形态的演变,提出了在分散水滴内乳液聚合形成初级粒子-生长-凝聚的新型乳液聚合成粒机理.

关键词 甲基丙烯酸甲酯,环己烷,乳液聚合,颗粒形态,成粒机理

疏松多孔聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)粒子不仅具有良好的加工塑性性能,也可按粒子形式用作吸附、填充和载体材料.由于甲基丙烯酸甲酯(MMA)与 PMMA 互溶,采用常规悬浮聚合不能制备疏松 PMMA 粒子. Skovby 等^[1]通过加入环己烷等 PMMA 不良溶剂(又称致孔剂或稀释剂),由悬浮聚合制备了疏松的交联 PMMA 粒子,并对其酶催化剂吸附性进行了研究. Küçük 等^[2]研究了稀释剂对悬浮聚合得到的交联 PMMA 粒子孔隙结构的影响. Tawonsree 等^[3]采用 Shirasu 多孔玻璃乳化技术制备了微米级中孔 PMMA 粒子. Kim 等^[4,5]采用水包油包水(W/O/W)乳液聚合制备中孔 PMMA 粒子.

本文采用以水相为分散相、MMA/环己烷混合物为连续相的新型乳液聚合制备疏松 PMMA 粒子,并对成粒机理进行了研究.

1 实验

1.1 实验原料

MMA,工业级,使用前减压蒸馏;环己烷,分析纯,杭州双林化学试剂厂;引发剂过硫酸钾(KPS),分析纯,上海化学试剂二厂,过氧化苯甲酰(BPO),工业级,精制使用;聚氧化乙烯失水山梨醇单月桂酸酯(Tween20),化学纯,温州清明化工厂;羟丙基甲基纤维素(牌号 90SH100),日本合成化学公司产品.

1.2 聚合

聚合在 500 mL 四口夹套玻璃釜中进行,先向

釜内加入 MMA 单体和环己烷(MMA/环己烷质量比为 1.2/1.0),再加入去离子水,通氮,搅拌 15 min 后升温至 70℃,加入 KPS 水溶液开始聚合, KPS 浓度 8.89 mmol/L(相对体系总水量),油水质量比为 1.0/0.35;聚合过程中和结束后取样分析 PMMA 粒径分布.为了对比,以 90SH100 为分散剂, BPO 为引发剂,在 70℃下进行环己烷存在下的 MMA(环己烷/MMA = 1.2/1.0)悬浮聚合.

1.3 表征

聚合体系的电导率采用 DDS-11A 型电导率仪测定;分散体系形态采用显微镜观察,并用数码相机拍照;聚合物粒径分布采用 Coulter LS-230 激光粒径分析仪测定;低转化率聚合物乳胶粒子形态采用透射电镜(TEM)观察拍片,高转化率 PMMA 粒子经切片后用扫描电镜(SEM)观察颗粒形态并拍片.

2 结果与讨论

2.1 聚合体系相构成和 PMMA 在环己烷/MMA 混合物中的溶解性

分别在 Tween20 浓度为 4.76 mmol/L 和无乳化剂条件下,将质量比为 1.2:1 的环己烷/MMA 混合物与含少量 NaCl 的水混合,测定体系的电导率,得到电导率与油水比的关系如图 1 所示.由图可见,当油水比较小时,体系电导率大,表明此时体系以水为连续相;当油水比增大到某一临界值(对未加乳化剂和含 Tween20 的情况,临界值分别为 1.50 和 1.06 左右),体系的电导率急剧下降,

* 2003-04-09 收稿,2003-05-25 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 29906009);** 通讯联系人

表明此时体系已实现相反转,油相成为连续相.在实际聚合中油水质量比为 1.0/0.35, 因此聚合体系中油相为连续相,水相为分散相.将油水质量比为 1.0/0.35、Tween20 浓度为 4.76 mmol/L 的分散体系搅拌分散 30 min 以上,取样后用显微镜快速观察并拍照,得到分散水滴粒径分布如图 2 所示.由图可见,水滴粒径集中在 10~60 μm 之间,与一般悬浮聚合体系中分散相尺寸接近.

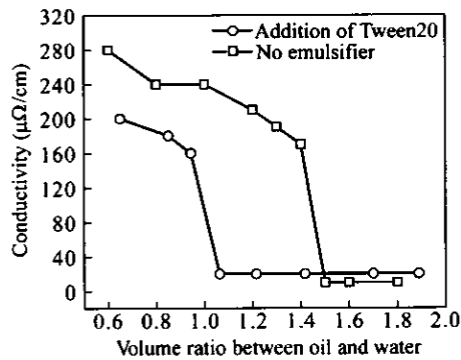


Fig. 1 Influences of volume ratio between oil and water on the system conductivity

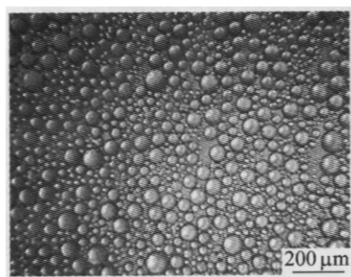


Fig. 2 Photo of dispersed water droplets

图 3 为将定量 PMMA 溶于 MMA,再逐渐滴加环己烷后,PMMA 在混合溶剂中的溶解量与混合溶剂中环己烷质量分数的关系.由图可见,当环己烷质量分数达到 0.55 时,PMMA 的溶解度已很小,大于 0.6 时,PMMA 已基本不溶于混合溶剂.聚合体系中环己烷/MMA 质量比为 1.2/1,形成的 PMMA 基本不溶于油相,因此,在分散水相中按乳液聚合机理形成的 PMMA 乳胶粒子能稳定存在.另一方面,即使有大分子自由基从水相扩散进入油相(由于大分子自由基一端含亲水性的引发剂残基,能扩散进入油相的自由基数目应非常有限),引发油相 MMA 聚合形成的聚合物也将沉淀成为聚集粒子.

2.2 聚合过程 PMMA 粒子粒径分布和形态变化 分别在未加乳化剂和加入 Tween20 条件下进

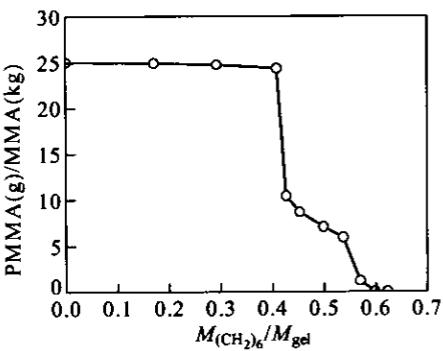


Fig. 3 Solubility of PMMA in the mixture of MMA and cyclohexane (70°C)

行 MMA 聚合,取样分析 PMMA 粒子粒径分布,得到粒径分布随聚合时间的变化如图 4 所示.图 5 为未加乳化剂时,聚合初期 PMMA 粒子 TEM 照片,图 6、7 分别为未加乳化剂和加入 Tween 20 聚合时,最终 PMMA 粒子的 SEM 照片.

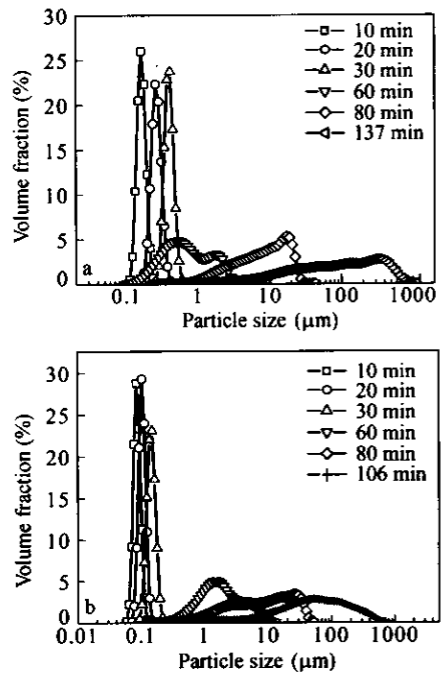


Fig. 4 Variations of particle size distribution with polymerization time in polymerization with no emulsifier (a) and with the addition of Tween20 (b)

当聚合时间较短(如 10~30 min)、转化率较低(聚合时间 30 min 以内时转化率小于 10%)时,取样得到稳定的乳状液,图 4、5 表明这时 PMMA 粒子的粒径小、分布窄,与普通乳液聚合得到的 PMMA 乳胶粒子的粒径分布和形态类似.随着聚合时间(转化率)增加,粒径逐渐增大,粒径分布变宽;最终聚合产物(转化率为 90% 左右)为粒径较

大的 PMMA 粒子.由图 6、7 可见,最终 PMMA 粒子由许多粒径为 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 左右、分布较为均一的初级粒子(即乳胶粒子)凝聚而成,初级粒子尺寸与图 4 中 30 min 时的乳胶粒子粒径基本吻合,说明聚

合 30 min 以后,乳胶粒子逐渐凝聚成为次级粒子.次级粒子具有许多孔隙,结构疏松,与采用类似聚合方法(但不加沉淀剂)得到的聚氯乙烯树脂的颗粒形态相类似^[6].

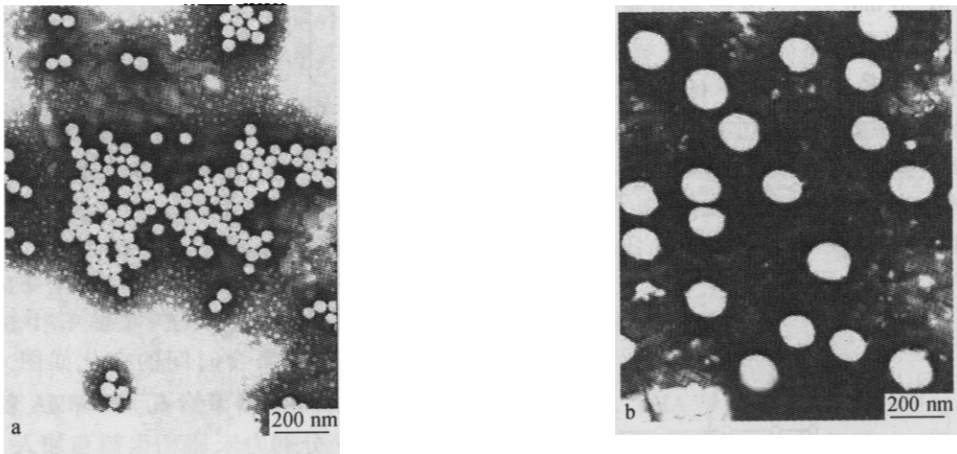


Fig. 5 TEM micrographs of PMMA particles obtained at the early stage of polymerization with no emulsifier
a) Polymerization time: 5 min ; b) Polymerization time: 10 min



Fig. 6 SEM micrographs of final PMMA particle prepared by polymerization with no emulsifier
a) Surface layer of particle; b) Interior of particle

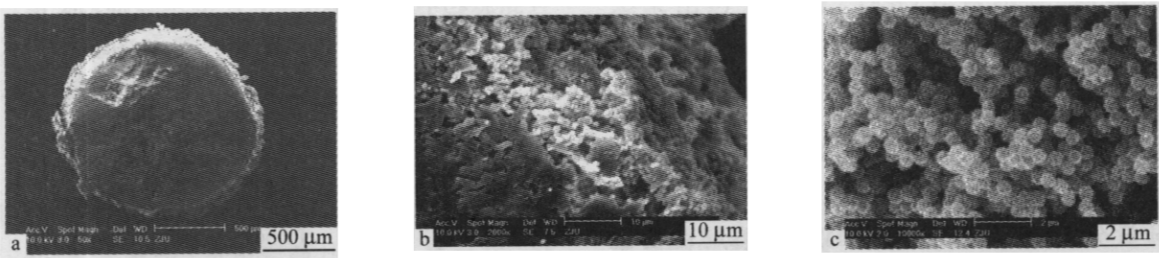


Fig. 7 SEM micrographs of final PMMA particle prepared by polymerization with the addition of Tween20
a) Sectioned particle; b) Surface layer of particle; c) Interior of particle

2.3 聚合成粒机理

为了说明乳液聚合过程中疏松 PMMA 树脂的形成与环己烷存在下 MMA 悬浮聚合不同,对后一种聚合方法得到的 PMMA 粒子也进行 SEM 观察,得到其颗粒外部和内部的形态如图 8 所示. 对照图 6、7 和 8 可见,采用乳液聚合得到的疏松 PMMA 粒子的形态与环己烷存在下 MMA 悬浮聚合得到的粒子的形态差别较大.首先,前者颗

粒基本呈球形,后者呈“塌陷”的球形结构,这是悬浮聚合过程单体转化为聚合物后的体积收缩,及干燥时未反应单体和环己烷的脱除所致;其次,悬浮聚合 PMMA 粒子表面有较为致密的表面层(皮膜),而乳液聚合 PMMA 粒子无致密的皮膜结构;第三,悬浮聚合 PMMA 粒子内部初级粒子较大,大多在 $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上,而乳液聚合 PMMA 颗粒的初级粒子粒径为 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 左右.由此可以推测新型乳



Fig. 8 SEM micrographs of PMMA particle prepared by MMA suspension polymerization in the presence of cyclohexane
a) Whole particle; b) Sectioned particles

液聚合过程中初级粒子的形成主要在水相进行。

根据以上结果,提出了新型 MMA 乳液聚合形成疏松 PMMA 粒子的机理,即聚合开始阶段水相以分散液滴形式存在于连续的有机相中,由于 MMA 在水中具有较大的溶解度^[7],因而溶解在各个分散水滴中的单体在 KPS 的引发作用下进行乳液聚合,并主要按乳液聚合的均相成核机理形成乳胶粒子;由于有机相中加入了环己烷,PMMA 基本不溶于有机相,因此乳胶粒子得以稳定存在并通过水相单体的扩散进入、聚合而增长,水相单

体不断由油相提供补充。由于聚合体系不加或仅加少量乳化剂,达到一定转化率后,乳胶粒子的稳定性下降,再加上空间限制(即聚合主要在最初的水滴内进行),因此凝聚成为疏松的 PMMA 次级粒子。当然,在宏观成粒上,水滴或 PMMA 次级粒子间聚并与分散同时存在,再由于 PMMA 粒子非常疏松,聚合过程及后处理过程都会出现初级粒子或其小聚集体从已凝聚粒子上脱落现象,因此最终产物的粒径分布相对较宽。

REFERENCES

- 1 Kovby M H B, Kops J J. *J Appl Polym Sci*, 1990, 39: 169 ~ 177
- 2 Küçük H, Kuyulu A, Okay O. *Polym Bulletin*, 1995, 35: 511 ~ 516
- 3 Tawonsree S, Omi S, Kiatkamjornwong S. *J Polym Sci, Polym Chem*, 2000, 38: 4038 ~ 4056
- 4 Kim B S, Kim J W, Suh K D. *J Appl Polym Sci*, 2000, 76: 38 ~ 44
- 5 Kim B S, Kim J W, Suh K D. *Colloid Polym Sci*, 1999, 277: 252 ~ 256
- 6 Bao Yongzhong, Wei Zhenli, Weng Zhixue, Huang Zhiming. *Chinese J Polym Sci*, 2003, 21(4): 447 ~ 452
- 7 Chern C S, Lin C H. *Polymer*, 2000: 4473 ~ 4481

PREPARATION OF POROUS PMMA RESIN BY A NEW EMULSION POLYMERIZATION PROCESS AND THE MECHANISM OF PARTICLE FORMATION

BAO Yongzhong, ZHU Qin, HUANG Zhiming, WENG Zhixue
(Institute of Polymer Reaction Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract A new emulsion polymerization process, in which water acted as the dispersed phase and the mixture of methyl methacrylate (MMA) and cyclohexane as the continuous phase, was applied to prepare PMMA resin. It showed that porous PMMA particles composed of aggregated primary particles were prepared by the new polymerization process. The size of these primary particles was smaller than that of the primary particles of PMMA resin prepared by MMA suspension polymerization in the presence of cyclohexane. According to the phase structure of the initial polymerization system, the solubility of PMMA in the mixture of MMA and cyclohexane and the variations of particle size distribution and morphology of PMMA resin, a particle formation mechanism of the new polymerization was proposed, covering the formation and growth of primary particles and their coagulation in the dispersed water droplets.

Key words Methyl methacrylate, Cyclohexane, Emulsion polymerization, Particle morphology, Particle formation mechanism