

细乳液聚合法合成高分子量聚乙烯醇的研究*

乔晋忠** 张巧玲 程 原

(中北大学化学工程系 太原 030051)

摘 要 采用十二烷基硫酸钠(SDS)为乳化剂、十六醇(CA)为难溶助剂,引发醋酸乙酯(VAc)进行细乳液聚合,以偶氮二异庚腈(ADMVN)为引发剂时,制得了平均聚合度达 $1.5 \times 10^4 \sim 2.0 \times 10^4$ 聚醋酸乙酯(PVAc)和 $4.1 \times 10^3 \sim 6.6 \times 10^3$ 的聚乙烯醇(PVA);以偶氮二脒基丙烷盐酸盐(AAPH)为引发剂时,制得了平均聚合度达 $1.5 \times 10^4 \sim 2.0 \times 10^4$ 的 PVAc 和 $2.1 \times 10^3 \sim 4.4 \times 10^3$ 的 PVA. 研究了引发剂浓度、温度、油水比对产物聚合度、转化率的影响,讨论了 SDS:CA 摩尔比对 PVAc 微球粒径分布及其成粒机理的影响. 当 $c_{CA}:c_{SDS} = 3:1$ 时得到的细乳液体系稳定性最好,以 ADMVN 和 AAPH 引发聚合时均为液滴成核为主,其中以 ADMVN 引发得到 PVAc 微球的粒度分布窄于 AAPH.

关键词 细乳液聚合, 聚乙烯醇, 高分子量

高性能聚乙烯醇(PVA)纤维的强度很大程度上依赖于其分子量的大小^[1~4],平均聚合度(P_n)越大,其纤维的强度越大. 除引发方式、引发体系对 PVA 的 P_n 有重要影响外,聚合方法也对其 P_n 、聚合反应速率有重要影响. 细乳液聚合日益受到人们的广泛关注,其特殊的成核机理使其兼具悬浮聚合和乳液聚合的特征,对聚合速率、分子量及颗粒特性的影响均有其特殊性^[5,6]. 潘祖仁等^[7,8]采用十二烷基硫酸钠(SDS)/十六醇(CA)复合体系或十二烷基苯磺酸钠/CA 复合体系,乳化剂与 CA 的络合形成复合胶囊,通过晶粒对单体的溶胀,在一般的搅拌作用下就能配制成稳定的细乳液体系. 络合物对单体有较强的溶胀能力,单体大液滴向溶胀小液滴的单向扩散过程有其特殊的热力学稳定原理,这样就保证了细乳液体系中单体形成 $0.2 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 的稳定微液滴,其尺寸比经典乳液聚合单体液滴(直径为 $1 \sim 10 \mu\text{m}$)还小一个数量级,但比胶束(直径为 5 nm)大得多. 本文分别采用油溶性偶氮二异庚腈(ADMVN)和水溶性偶氮二脒基丙烷盐酸盐(AAPH)引发剂引发醋酸乙酯(VAc)进行细乳液聚合制备出高分子量 PVA.

1 实验部分

1.1 试剂

醋酸乙酯(分析纯),上海石油化工股份有

限公司化工事业部产,减压蒸馏后备用;偶氮二异庚腈(99%),上海侨普化工技术研究所产,用甲醇两次重结晶提纯;偶氮二脒基丙烷盐酸盐(99%),Wako Co., Tokyo, Japan; 十二烷基硫酸钠、十六醇等其它试剂均为分析纯.

1.2 VAc 的细乳液聚合

在装有温度计和冷凝管的四口烧瓶中加入蒸馏水和表面活性剂,加热溶解配置细乳液,同时通入氮气保护,加入单体和引发剂,升至反应温度,开始反应,反应进行到预定的反应时间后(转化率约为 80%),停止反应. 破乳提纯后减压干燥备用.

1.3 PVAc 的醇解

称取聚醋酸乙酯试样,配置成浓度为 10% 的甲醇溶液,然后用浓度为 3% 的氢氧化钠甲醇溶液进行醇解,制得高分子量的 PVA.

1.4 表征

1.4.1 PVAc、PVA 的分子量 PVAc 的平均聚合度由乌氏粘度计测定其特性粘度换算得出,公式^[9]如下:

$$[\eta] = 8.91 \times 10^{-3} [P_n]^{0.62} \quad (30^\circ\text{C}, \text{溶剂为苯})$$

PVA 的平均聚合度按国标 GB12010.9-89 测定.

1.4.2 PVAc 的支化度 PVAc 的支化度(DB)用下式^[9]计算:

$$DB = (DP_1/DP_2) - 1$$

其中 DP_1 为 PVAc 的 P_n ; DP_2 为 PVA 的 P_n .

1.4.3 PVAc 的粒度分布 采用 ls800 激光粒度分布仪 (Brookhaven 公司 90Plus Particle Size Analyzer) 表征。

1.4.4 PVAc 的粒径 透射电子显微镜 (日立 H-600 TEM) 表征 PVAc 颗粒的粒径大小。

2 结果与讨论

2.1 引发剂用量的影响

引发剂浓度对 PVAc 和 PVA 的 P_n 的影响如图 1 所示,随引发剂浓度的增大,PVAc 和 PVA 的逐渐降低,图(b)中 PVA 的 P_n 低于相应的 PVAc 是由于聚合过程中 PVAc 形成的支化结构所致。同时 AAPH 和 ADMVN 制得的 PVAc 的 P_n 的差距小于对应的 PVA,源于 AAPH 引发时反应温度高于 ADMVN 的 30℃,导致了其支化度的加剧,因此,经醇解制得的 PVA 聚合度比 ADMVN 引发制得的产物下降更多。由图 1 可知,不论何种引发剂,在引发剂浓度低至 0.1% 时制得的 PVA 的 P_n 最高,其中,采用 ADMVN 为引发剂时,其 PVA 的 P_n 最高可达 6.6×10^3 。

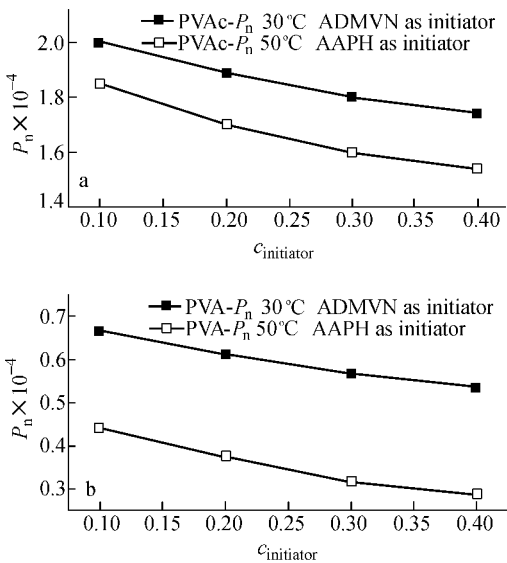


Fig. 1 Dependence of $c_{\text{initiator}}$ on the $(P_n)_s$ of PVAc polymerized using $V_{\text{H}_2\text{O}}:V_{\text{VAc}} = 1:1$, $c_{\text{CA}}:c_{\text{SDS}} = 3:1$, $c_{\text{SDS}} = 1.74 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (a) and resulting PVA (b)

2.2 温度的影响

图 2 是以 ADMVN 为引发剂时,聚合温度对 PVAc 和 PVA 平均聚合度的影响。随着温度的升高,反应速率加快,VAc 的链转移反应加剧,PVAc 的 P_n 随之下降,PVAc 的支化度也会增加,导致 PVA 的 P_n 下降。

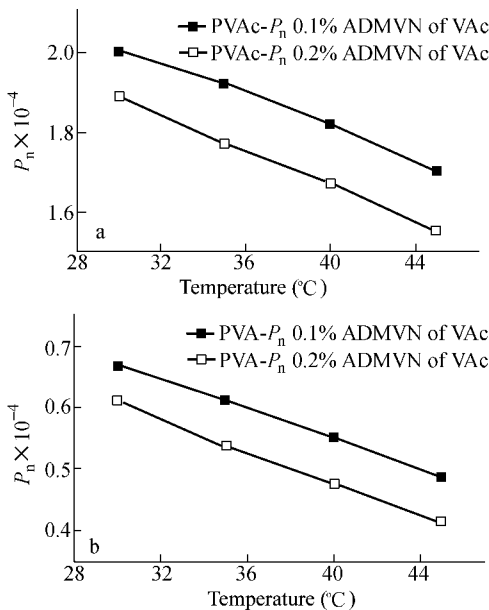


Fig. 2 Dependence of temperature on the $(P_n)_s$ of PVAc polymerized using ADMVN as initiator, $V_{\text{H}_2\text{O}}:V_{\text{VAc}} = 1:1$, $c_{\text{CA}}:c_{\text{SDS}} = 3:1$, $c_{\text{SDS}} = 1.74 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (a) and resulting PVA (b)

图 3 是以 AAPH 为引发剂时,聚合温度对 PVAc 和 PVA 平均聚合度的影响。随着温度的升高,PVAc 的 P_n 呈现出上升的反常现象,这可能是由于在聚合反应时间接近的情况下,聚合温度越高的反应,其最终转化率越高,体系的粘度也越大,导致自动加速现象加剧,从而 PVAc 分子量升高,分子量分布加宽。图 3(b)中 PVA 的聚合度随温度升高先上升后下降,可解释为温度升高直接导致了 PVAc 支化度的升高,50℃ 时可能是自动加速现象对聚合度升高的贡献大于支化度增加导致聚合度下降的程度,所以,在 50℃ 时其 PVA 聚合度最大。

图 4 是两种引发剂体系温度对 PVAc 支化度 (DB) 的影响,温度升高,其链转移导致的支化度随之增加,温度越高,支化度增加越明显,尤其是 AAPH 引发时,反应温度高,导致其支化度变化明显高于 ADMVN 体系。

2.3 转化率-时间曲线

如图 5 所示,不同温度下采用 AAPH 为引发剂得到的转化率-时间曲线,随着温度的升高,聚合速率增大,在 50℃ 和 60℃ 时在 7 h 内即可达到 90% 以上的转化率。温度越高,自动加速现象越显著,这样虽然可以在一定程度上提高 PVAc 的聚合度,但是温度升高导致其支化度增大的结果反

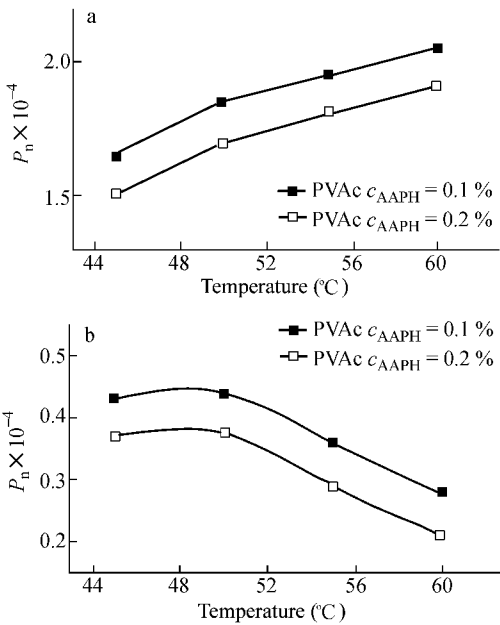


Fig. 3 Dependence of temperature on the $(P_n)_s$ of PVAc polymerized using AAPH as initiator, $V_{\text{H}_2\text{O}}:V_{\text{VAc}} = 1:1$, $c_{\text{CA}}:c_{\text{SDS}} = 3:1$, $c_{\text{SDS}} = 1.74 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (a) and resulting PVA (b)

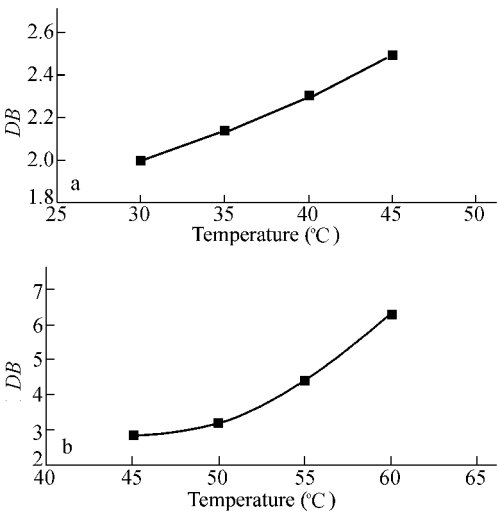


Fig. 4 Dependence of temperature on the degree of branching (DB) of PVAc with $c_{\text{ADMVN}} = 0.1\%$ (a) and $c_{\text{AAPH}} = 0.1\%$ (b)

而使相应的 PVA 的聚合度会下降,超过 50℃后支化度导致产物聚合度下降占主导,这与前面的讨论一致.

图 6 是以 ADMVN 为引发剂,在 30℃ 分别进行 VAc 的悬浮聚合、细乳液聚合的转化率-时间曲线图.由图可知,两种聚合反应均在低温下进行,自动加速现象不明显,反应基本能保持匀速进行,

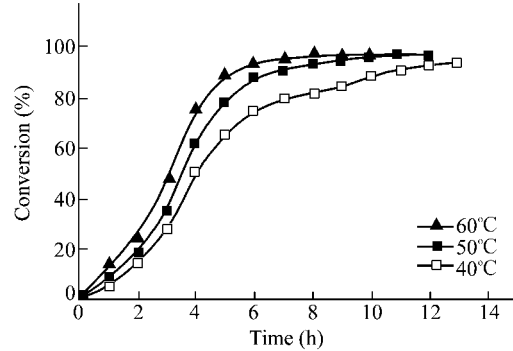


Fig. 5 Dependence of time on the conversion of VAc with AAPH as initiator, $V_{\text{H}_2\text{O}}:V_{\text{VAc}} = 1:1$, $c_{\text{CA}}:c_{\text{SDS}} = 3:1$, $c_{\text{SDS}} = 1.74 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

保证了产品的质量.显然,在同样条件下,细乳液聚合的聚合速率比悬浮聚合的高,这是由于体系中采用油性引发剂引发,反应是在彼此孤立的小微液滴中进行,且其小微液滴的尺寸(0.2 ~ 1.5 μm)远小于悬浮聚合(50 ~ 2000 μm),体系类似乳液聚合,使自由基链终止的几率小,因此活性链的平均寿命比悬浮聚合时要长所致.但是,由于聚合反应温度都很低,二者要达到 90% 的高转化率,反应时间都需要较长的时间.

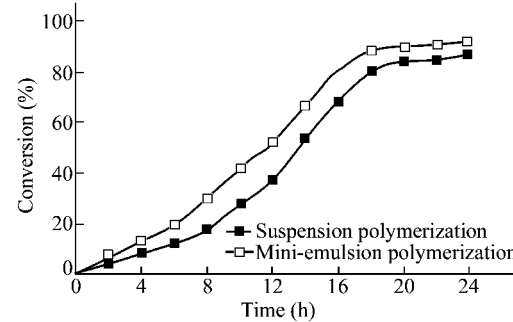


Fig. 6 Dependence of time on the conversion of VAc at 30°C with $c_{\text{ADMVN}} = 0.1\%$ (a, b), $V_{\text{H}_2\text{O}}:V_{\text{VAc}} = 1:1$ (a, b), $c_{\text{CA}}:c_{\text{SDS}} = 3:1$ (a), $c_{\text{SDS}} = 1.74 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (a) and $c_{\text{PVA}} = 1.5\%$ (b)

2.4 水油比的影响

水油比对 PVA 的影响如图 7 所示.随着水油比的增加,PVAc 和 PVA 的聚合度随之降低,这可能是由于体系的传热速率和液滴尺寸大小随水油比变化的结果所致,其影响的机理有待进一步研究.

2.5 SDS:CA 摩尔比的影响

图 8 是以水溶性引发剂 AAPH 引发,在不同的 SDS/CA 摩尔比条件下的细乳液聚合产物粒度

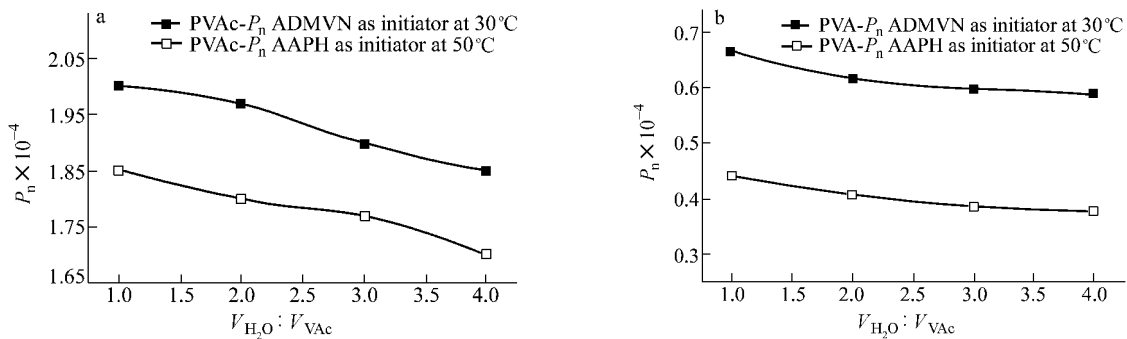


Fig. 7 Dependence of VAc/water ratio on the $(P_n)_s$ of PVAc polymerized using $c_{initiator} = 0.2\%$ (to VAc), $c_{CA} : c_{SDS} = 3 : 1$, $c_{SDS} = 1.74 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (a) and resulting PVA (b)

分布图. 显然 SDS/CA 摩尔比对成粒机理和粒度分布有重要影响. 由图可知, 当采用水溶性引发剂时, 细乳液聚合体系的粒度分布均不同程度地呈现出颗粒双峰现象, 这主要是水溶性引发剂首先在水相中分解出自由基, 自由基由水相向微液滴扩散引发聚合, 由于 VAc 单体在水中有一定的溶解度, 会出现水相聚合形成小粒子, 同时大多数的 VAc 单体溶胀在 SDS/CA 复合微晶粒中, 形成的稳定微液滴具有很大的比表面积, 能充分捕捉水相中的自由基进行微液滴成核形成大粒子, 这样小粒子与大粒子随着转化率的提高而增长, 最终会

形成如图所示的颗粒双峰分布. 这与潘祖仁^[8]等研究的苯乙烯的细乳液聚合结果一致. 当 SDS/CA 的摩尔比为 1 : 1 时, 基本是水相成核为主, 形成的是 $0.1 \sim 0.25 \mu\text{m}$ 的小粒子, 说明此时 SDS 与 CA 不能很好的复合, 形成的络合物不稳定, 随着 CA 用量的增加, 液滴成核逐渐增加 (如图 8). 图 8 的 (c) 与 (d) 相比, 当 SDS : CA 增大到一定程度以后, 水相成核又有所增加, 故 SDS/CA 的摩尔比为 1 : 3 时取得的细乳液体系最稳定, 颗粒分布最好, 图 8 中 (a)、(b)、(c) 的平均颗粒直径范围与 TEM 照片相符, 分别对应于图 10 的 a、b 和 c 照片.

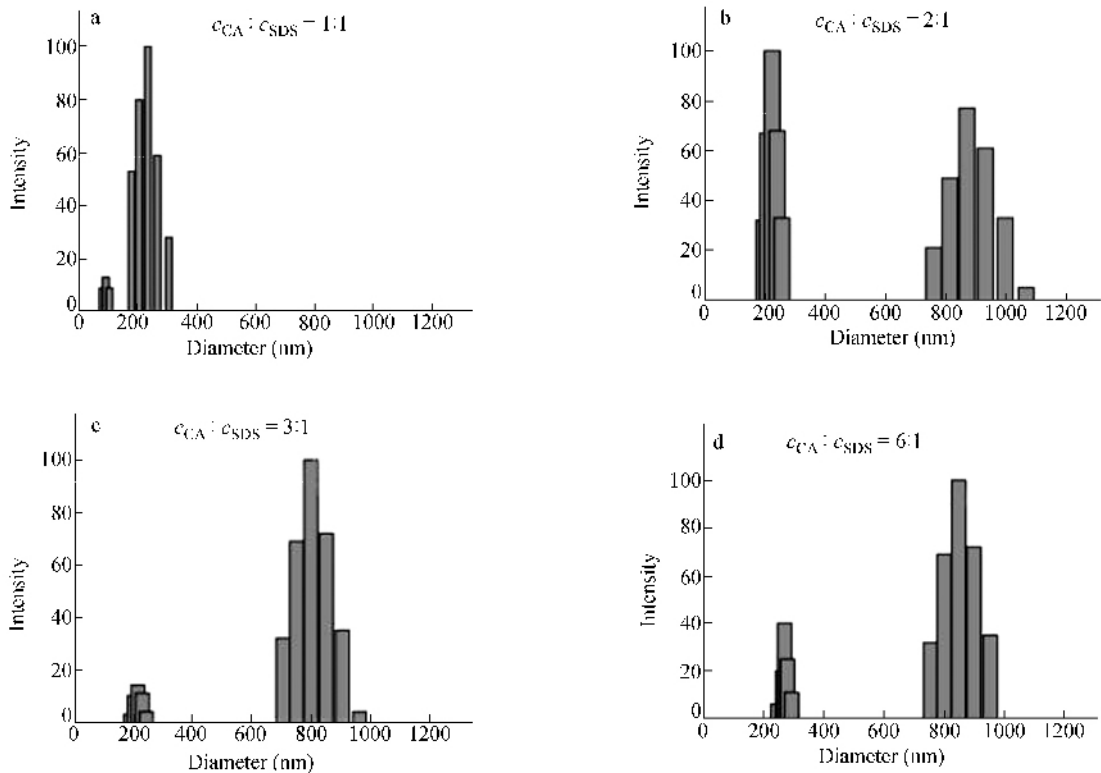


Fig. 8 Size distribution of PVAc microspheres obtained at 50°C with AAPH as initiator and various $c_{CA} : c_{SDS}$

图 8 与图 9 相比可看出,当采用油溶性引发剂引发聚合时,由于引发剂的憎水性以及其分解引发是直接

在细乳液体系的液滴中进行,水相成核很少,形成的大粒子分布更好,其平均粒径在 600 nm 范围,其与 TEM 照片图 10 的(d)一致 而 AAPH 引发的大粒子平均直径在 800 nm 左右,这是由于 AAPH 引发聚合时,因为 SDS 与 CA 大量络合,水相中的 SDS 浓度很小,水相成核的小粒子不稳定,往往会沉积在微液滴成核的大粒子表面增长,造成了水溶性引发体系的大粒子直径增大.

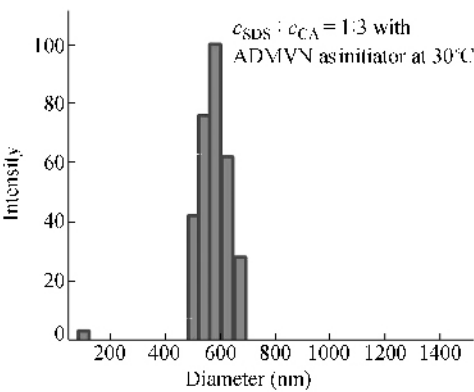


Fig. 9 Size distribution of PVAc microspheres obtained at $c_{CA} : c_{SDS} = 3 : 1$ with ADMVN as initiator

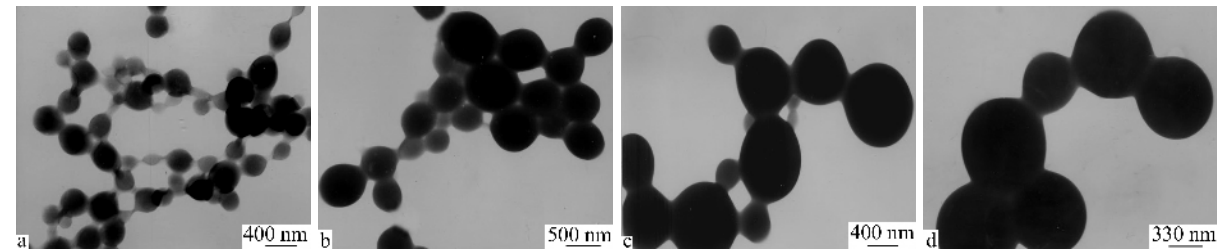


Fig. 10 TEM micrographs of PVAc microspheres polymerized at various $c_{CA} : c_{SDS}$ with AAPH as initiator (a with $c_{CA} : c_{SDS} = 1 : 1$, b with $c_{CA} : c_{SDS} = 2 : 1$, c with $c_{CA} : c_{SDS} = 3 : 1$) and ADMVN as initiator (d with $c_{CA} : c_{SDS} = 3 : 1$)

综上所述,(1)油溶性引发剂 ADMVN 和水溶性引发剂 AAPH 均可引发 VAc 进行细乳液聚合,制得高分子量 PVA,且均以 $c_{CA} : c_{SDS} = 3 : 1$ 时细乳液体系最稳定 ;(2)在 30℃ 以 ADMVN 为引发剂制得的 PVA 的 P_n 最高达 6.6×10^3 ,且 PVAc 细乳液体系在 $c_{CA} : c_{SDS} = 3 : 1$ 时粒度分布最好,平均粒径在 500 ~ 600 nm. 在 50℃ 以 AAPH 为引发剂引发

VAc 进行细乳液聚合,制得的 PVA 的 P_n 最高达 4.4×10^3 ,成核机理是水相成核与微液滴成核并存,以油相成核为主,粒度分布比 ADMVN 引发时宽,平均粒径在 700 ~ 900 ;(3)细乳液聚合体系中的油相液滴尺寸远小于悬浮聚合的液滴尺寸,在同样条件下,聚合速率要高于悬浮聚合.

REFERENCES

1 Lyoo W S, Yeum J H, Ji B C, Ghim H D, Kim S S, Kim J H, Lee J Y, Lee J W. J Appl Polym Sci, 2003, 88 (6) : 1482 ~ 1487

2 Suzuki M, Tanigami T, Matsuzawa S, Yamaura K. J Appl Polym Sci, 2002, 86 (8) : 1970 ~ 1977

3 Lyoo W S, Kim S S, Ghim H D, Kim J P, Lee S S. J Appl Polym Sci, 2002, 85 (9) : 1992 ~ 2003

4 Lee J S, Choi K H, Ghim H D, Kim S S, Chun D H, Kim H Y, Lyoo W S. J Appl Polym Sci, 2004, 93 (4) : 1638 ~ 1646

5 Wang C C, Yu N S, Chen C Y, Kuo J F. Polymer, 1996, 37 (12) : 2509 ~ 2516

6 Landfester K, Schork F J, Kusuma V A. Comptes Rendus Chimie, 2003, 6 (11-12) : 1337 ~ 1342

7 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. 250 ~ 264

8 Pan Z R, Fan H, Weng Z X, Huang Z M. Polym Int, 1993, 30 (2) : 259 ~ 264

9 Lyoo W S, Kwak J W, Choi K H. J of Appl Polym Sci, 2004, 94 (6) : 2356 ~ 2362

SYNTHESIS OF HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYVINYL ALCOHOL BY MINI-EMULSION POLYMERIZATION OF VINYL ACETATE

QIAO Jinzhong, ZHANG Qiaoling, CHENG Yuan

(Department of Chemical, College of Science, North University of China, Taiyuan 030051)

Abstract High molecular weight polyvinyl acetate (PVAc) with P_n of $1.5 \times 10^4 \sim 2.0 \times 10^4$ and polyvinyl alcohol (PVA) with P_n of $4.1 \times 10^3 \sim 6.6 \times 10^3$ were prepared by mini-emulsion polymerization of vinyl acetate with 2,2'-azobis(2,4-dimethyl valeronitrile) (ADMVN) as initiator, and sodium dodecyl sulfate (SDS)/cetyl alcohol (CA) as surfactant/cosurfactant. PVAc with P_n of $1.5 \times 10^4 \sim 2.0 \times 10^4$ and PVA with P_n of $2.1 \times 10^3 \sim 4.4 \times 10^3$ were also obtained by mini-emulsion with 2,2'-azobis(2-amidinopropane) (dihydrochloride) (AAPH) as initiator. The effects of the initiator concentration, temperature and VAc/H₂O ratio on molecular weight and conversion were investigated, and the dependence of SDS/CA (mol/mol) ratio on the particle diameter distribution of polyvinyl acetate microspheres and nucleation mechanism was discussed. The stablest mini-emulsion system was obtained at $c_{CA} : c_{SDS} = 3 : 1$. Nucleation occurred mostly in monomer droplets regardless of using ADMVN or AAPH as initiator, and the particle diameter distribution of PVAc microspheres with ADMVN as initiator was narrower than the particle diameter distribution with AAPH as initiator.

Key words Mini-emulsion polymerization, Polyvinyl alcohol, High molecular weight