

苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯悬浮-乳液复合聚合过程中 聚合物复合粒子组成的变化*

张震乾 包永忠 黄志明 翁志学** 潘祖仁

(浙江大学聚合反应工程国家重点实验室 杭州 310027)

摘要 采用苯乙烯(St)悬浮聚合过程中滴加甲基丙烯酸甲酯(MMA)乳液聚合组分,悬浮-乳液复合聚合(SECP)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.采用 FTIR、¹H-NMR、¹³C-NMR 分析方法,研究 SECP 各个时期复合粒子中 MMA/St 链节摩尔比,发现悬浮粒子中 MMA/St 链节摩尔比逐渐增大,而 PMMA 乳胶粒子中逐渐减少,表明悬浮相和乳液相间存在物质传递过程.悬浮粒子中 MMA 链节质量与 MMA 总投料质量比主要由乳胶粒子生成速率和乳胶粒子向悬浮粒子凝聚速率决定.最终得到的复合粒子除含 PS 和 PMMA 均聚物外,还含少量 MMA-St 共聚物.

关键词 悬浮-乳液复合聚合,聚苯乙烯,聚甲基丙烯酸甲酯,复合粒子,组成

悬浮-乳液复合聚合(SECP)是一种合成核-壳结构聚合物复合粒子的新聚合方法,它是在一种单体的悬浮聚合过程中,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核-壳结构聚合物复合粒子.与制备核-壳聚合物复合粒子常用的种子乳液和种子分散聚合相比^[1-7],SECP 的优点是可以制备大粒径核-壳聚合物复合粒子;与预溶胀悬浮聚合制备大粒径核-壳聚合物复合粒子相比^[8,9],SECP 方法操作简单,适用单体范围广.

前文^[10]采用苯乙烯悬浮聚合过程滴加甲基丙烯酸甲酯乳液聚合组分的 SECP 方法,合成了大粒径核-壳结构聚合物复合粒子,对复合粒子的颗粒特性及成粒机理进行了研究.在此基础上,本文对聚合过程形成的聚合物复合粒子的组成变化进行研究.

1 实验部分

1.1 实验原料

甲基丙烯酸甲酯(MMA),工业级,上海五联化工厂,减压精馏;苯乙烯(St),化学纯,上海凌峰化学试剂有限公司,减压精馏;过硫酸钾(KPS),分析纯,上海试剂二厂;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),化学纯,温州清明化工厂;环己烷,乙腈,分析纯,上海试剂二厂.

1.2 悬浮-乳液复合聚合

在 100 mL 的烧杯中加入 10 g 去离子水、75 mg SDS、100 mg KPS 和 5 g MMA,混合后用超声波乳化后备用.在 500 mL 四口夹套玻璃釜中加 200 g 去离子水、0.25 g PVA,加入溶有 0.8 g BPO 的 40 g St 单体,通入氮气,搅拌分散,30 min 后升温至 80℃开始聚合.在 St 悬浮聚合转化率为 45% 时,开始恒速滴加超声乳化的 MMA 乳液聚合组分,滴加时间为 30 min,滴加完成后继续反应 2.0 h,聚合过程中取样分析聚合体系固含量.将部分取样得到的 SECP 液用 400 目滤网过滤(悬浮粒子 > 50 μm,乳胶粒子 < 10 μm),可以分离得到悬浮粒子和乳胶粒子分散液^[10].部分 SECP 液直接干燥,得到包含悬浮粒子和乳胶粒子的混合粒子.

1.3 聚合物复合粒子表征

将聚合过程取样得到的悬浮粒子和混合粒子干燥后用 Advance 500DMX 超导核磁共振波谱仪进行¹H-NMR 和¹³C-NMR 分析,溶剂氘代氯仿,测试温度 298 K.将聚合结束后得到的悬浮粒子分别用环己烷和乙腈抽提 72 h,分离出均聚物和抽提剩余物,聚合物粉末用 KBr 压片后,用 Nicolet 550 红外分析仪测试以确定聚合物成分.

* 2004-11-30 收稿, 2005-01-25 修稿; ** 通讯联系人, E-mail: wengzx@zju.edu.cn

2 结果与讨论

2.1 悬浮-乳液复合聚合合成复合粒子形态观测

St 悬浮聚合中期滴加 MMA 乳液聚合形成的复合聚合物粒子 SEM 照片分别如图 1 所示.

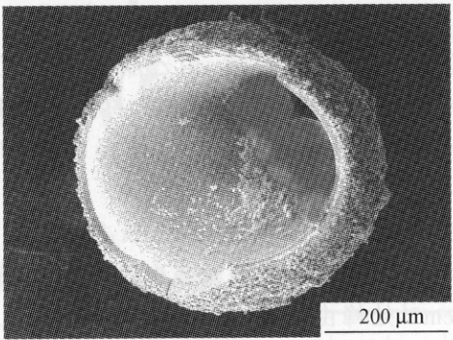


Fig. 1 SEM micrograph of cross-sectional view of core-shell composite particle

由图 1 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.复合粒子表面由 1~2 μm 小粒子凝聚形成.

2.2 悬浮和乳液聚合组分之间的物质传递

SECP 过程是悬浮聚合和乳液聚合相互作用的过程,表现为乳液聚合形成的乳胶粒子不断与悬浮粒子发生粘并,形成复合粒子.乳胶粒子组成经 ¹H-NMR 测试发现在 δ = 6.0~7.5 没有出现苯环氢原子的位移峰,而仅只有 MMA 单元的氢位移峰,说明乳胶粒子组分主要是 PMMA.

采用 NMR 测定 SECP 不同时刻悬浮粒子和混合粒子的 MMA/St 链节摩尔组成,典型形成粒子聚合物的 ¹H-NMR 谱图如图 2 所示.

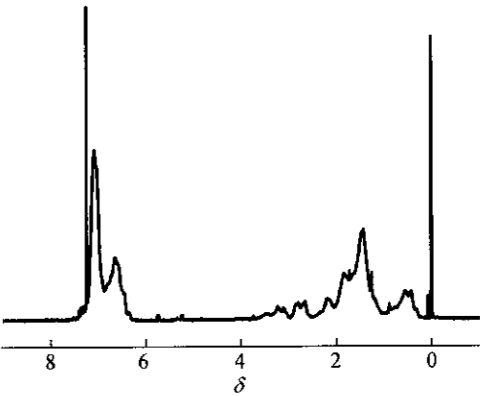


Fig. 2 ¹H-NMR spectrum of the polymer particle sample

图中化学位移 δ = 6.0~7.5 吸收峰为苯乙烯单元苯环上氢(5 个)的位移,峰面积记为 A_p, δ = 0~7.5 之间所有氢(St 单元 8 个,MMA 单元 8 个)

的位移峰的面积记为 A_i.St 链节的摩尔分率 F₁, MMA 链节的摩尔分率 F₂ = 1 - F₁. A_p/A_i = 5 × F₁/[8F₁ + 8F₂]; F₁ = (A_p + 3/5A_p)/A_i = 8A_p/5A_i; F₂ = (5A_i - 8A_p)/5A_i;得到 MMA/St 链节摩尔比为 F₂/F₁ = (5A_i - 8A_p)/8A_p^[11, 12],由此可以计算悬浮粒子、混合粒子 MMA/St 链节摩尔比.

滴加 MMA 乳液聚合组分后,悬浮粒子和混合粒子 MMA/St 链节摩尔比随聚合时间的变化列于表 1.

Table 1 Molar ratio between MMA and St units and solid content of polymerization system at different time after feeding of emulsion polymerization constituent(EPC)

Time after feeding of EPC (min)		0	30	60	90	120	150
MMA/St unit	Suspended phase	—	0.04	0.07	0.09	0.10	0.12
(mol ratio)	Mixed phase	—	0.05	0.09	0.11	0.12	—
Solid content(%)		7.50	10.6	12.7	14.5	15.2	15.5

由表 1 可见,悬浮粒子 MMA/St 链节摩尔比由滴加完成的 0.04,逐步增加到反应结束时的 0.12.在本试验条件下粘性能在成粒过程中占主导作用,EPC 滴加到悬浮体系后,SDS 最大浓度 0.12 wt%,小于其临界胶束浓度 0.26 wt%,部分 MMA 单体在水相中聚合形成均相乳胶(初级)粒子,由于乳胶粒子的胶体保护较弱,它们易于向粘性的 PS 悬浮聚合粒子表面凝聚,也有部分 MMA 单体直接扩散到 PS 悬浮粒子表层发生聚合.这样,随着聚合进行,PS 表层逐渐形成富含 PMMA 的壳层,悬浮粒子的 MMA/St 链节摩尔比逐步提高.

混合粒子 MMA/St 链节摩尔比由滴加完成后的 0.05,逐步增大到反应结束时的 0.12.混合粒子包含了悬浮粒和乳胶粒子,从以上分析可知乳胶粒子由 PMMA 组成,从而混合粒子 MMA/St 链节摩尔比在反应结束前高于悬浮粒子的 MMA/St 链节摩尔比;反应 120 min 后,混合粒子 MMA/St 链节摩尔比为 0.12,150 min 后,悬浮粒子 MMA/St 链节摩尔比为 0.12,结合最终 SECP 液粒径分析^[10],SECP 体系乳胶粒子已经完全被悬浮粒子凝聚.

由 SECP 各个聚合时期固含量和混合粒子、悬浮粒子的 MMA/St 链节摩尔比,计算得到乳胶粒子和悬浮粒子中 MMA 链节质量与 MMA 总投料质量比随聚合时间的变化如图 3 所示,悬浮粒子 St 链节质量与 St 总投料质量比随聚合时间的变化如图 4 所示.

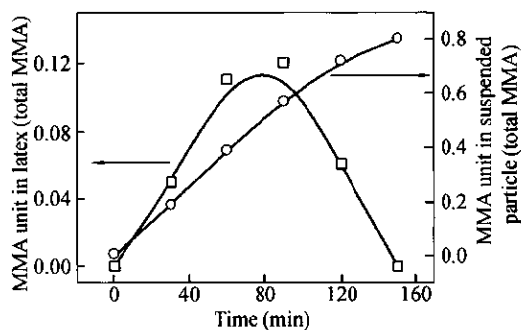


Fig. 3 Variation of mass ratio between PMMA units in latex, suspended particles and total MMA with time after adding of EPC

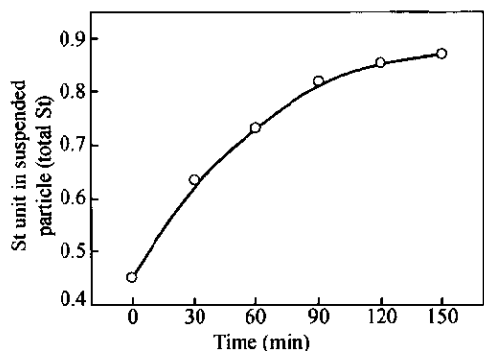


Fig. 4 Variation of mass ratio between St unit in suspended particles and total St with time after adding of EPC

由图 3 可见,完成 EPC 滴加时,乳胶粒子中 MMA 链节质量与 MMA 总投料质量比为 5%;滴加后 90 min,乳胶粒子中 MMA 链节质量与 MMA 总投料质量比出现峰值,达到 12%;随后乳胶粒子质量比下降.乳胶粒子中 MMA 链节质量与 MMA 总投料质量比由乳液聚合过程和乳胶粒子向悬浮粒子凝聚过程决定.反应时间 < 90 min, PMMA 乳胶粒子生成速度 > 乳胶粒子向悬浮粒子表面凝聚的速度(凝聚速度),乳胶粒子 MMA 链节质量与 MMA 总投料质量比上升;反应时间 > 90 min,凝聚速度 > 生成速度,乳胶粒子中 MMA 链节质量与 MMA 总投料质量比从峰值下降到反应结束时的 0%.悬浮粒子中 MMA 链节质量与 MMA 总投料质量比在滴加 EPC 后呈上升趋势,由滴加前的 0 增加到反应结束后的 80%.悬浮粒子中 MMA 链节质量提高的原因主要是 MMA 乳胶粒子向悬浮粒子的凝聚及凝聚乳胶粒子中 MMA 单体的继续聚合;另外,EPC 滴加后,少量 MMA 可直接通过扩散溶胀进入悬浮粒子,在粒子表层发生形成聚合.

由图 4 可见,悬浮粒子中 St 链节质量与 St 总

投料质量之比随聚合进行不断增加,悬浮粒子中 St 链节质量与 St 总投料质量之比的增加应是悬浮粒子转化率逐渐提高的结果.由于 St 单体在悬浮粒子中实际处于笼闭状态,St 单体很难向水相扩散,乳胶粒子中基本上是 MMA 聚合物.

2.3 复合粒子抽提后组分分析

复合粒子经抽提后,由乙腈抽提液沉析出 PMMA,环己烷抽提液沉析出 PS.称重得到 PMMA 含量 9.0%,PS 含量 88.7%,抽提剩余物含量 2.3%.

PMMA/PS 共混物(a)、MMA/St 共聚物(b)和抽提剩余物(c)的红外图谱如图 5 所示.1737 cm^{-1} 或 1729 cm^{-1} 处峰由 MMA 羰基伸缩振动($\nu_{\text{C=O}}$)产生,1149 和 1191、1242 和 1271 cm^{-1} 一对双峰是 MMA 碳氧键伸缩振动($\nu_{\text{C-O}}$),抽提剩余物红外谱图中存在这些特征峰,说明抽提剩余物有 MMA 链节;位于 699 和 752 cm^{-1} 的双峰是单取代苯的特征,3000 ~ 3100 cm^{-1} 之间的尖锐小峰是聚苯乙烯特征,说明抽提剩余物中同时存在 St 链节.共混物红外谱图 a 在 1737 cm^{-1} 出现羰基峰,共聚物和抽提后剩余物羰基峰发生蓝移至 1729 cm^{-1} ,由图可知,共聚物和抽提后剩余物羰基伸缩振动($\nu_{\text{C=O}}$)由共混物 1737 cm^{-1} 位移至 1729 cm^{-1} 处,其他特征峰基本一致,¹H-NMR 分析抽提剩余物,计算得到 MMA/St 链节摩尔比 1.28.

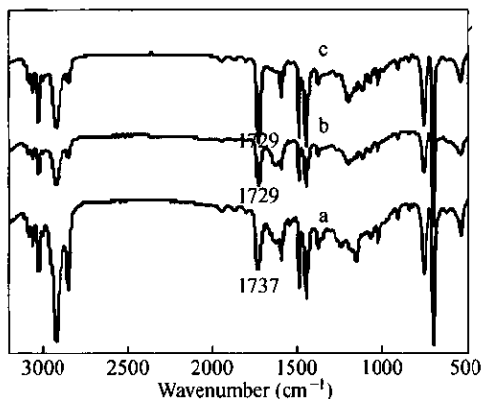


Fig. 5 FTIR spectra of the different polymers
a) PS/PMMA blend; b) St/MMA copolymer;
c) Residual polymer of extraction

图 6 为 PMMA/PS 共混物、无规共聚物和抽提后剩余物的 ¹³C-NMR 谱图,图 7 为 St-MMA 共聚物结构图,根据图 6 和图 7 碳原子编号得到碳原子化学位移峰值如表 2 所示.

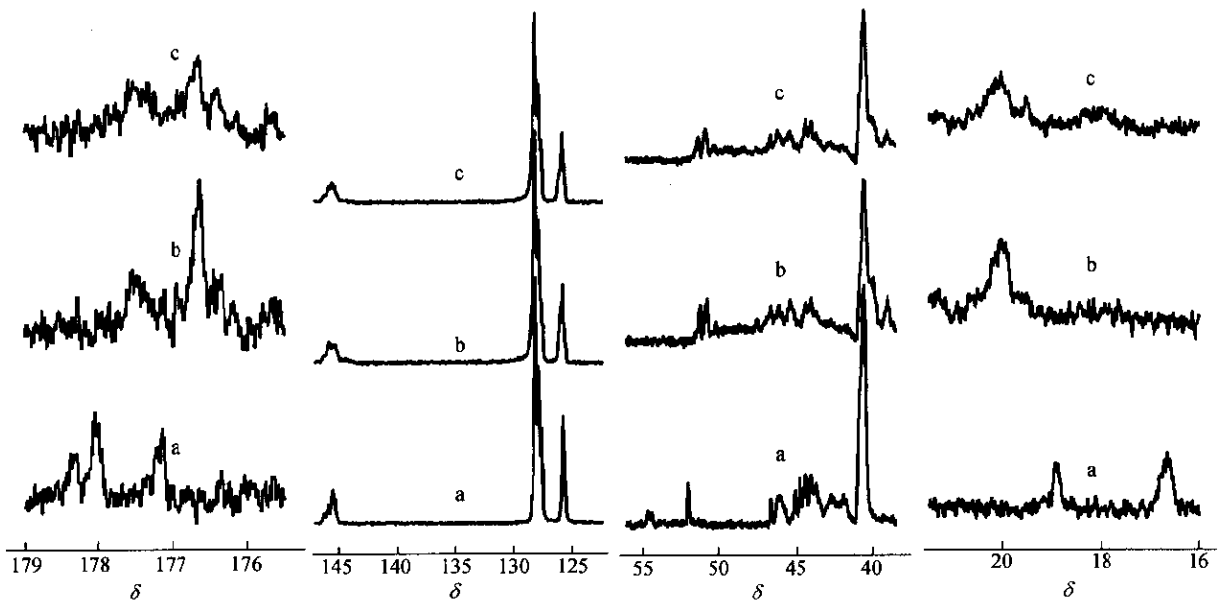


Fig. 6 ¹³C-NMR spectra of the different polymers
a) PS-PMMA blend; b) St-MMA copolymer; c) Residual polymer of extraction

Table 2 ¹³C chemical shifts of polymers and blends

δ	Blend(St-MMA)	co(St-MMA)	Polymer after extracted
C ₁	146.3, 145.7, 145.5	145.9, 145.3, 144.5	145.8, 145.4, 145.3
C ₈	46.6, 45.2, 44.5	47.6, 46.2, 44.2	48.3, 46.6, 46.2, 45.4, 44.3
C ₁₀	178.2, 177.3	176.7	176.7
C ₁₁	52.2	51.3, 50.8, 50.2	51.3, 50.5, 49.5

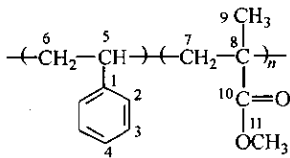


Fig. 7 Structure of St-MMA copolymer

由图 6 和表 2 可知,共混物和无规共聚物、抽提后剩余物可辨峰位置有明显区别.无规共聚物和抽提后剩余物 C₁₀、C₁₁ 移向低场, C₈ 移向高场;芳香碳 C₁ 移向低场.说明苯环和羰基之间有显的相互作用, C = O 引力使苯环上的 C 移向低场^[13].结合红外谱图和¹³C-NMR 波谱分析,抽提剩余物和 MMA/St 无规共聚物谱图类似,表明抽提剩余物为 MMA/St 共聚物.

SECP 聚合过程中,滴加含有 MMA 单体的 EPC 后形成的初级粒子逐渐向悬浮粒子表面凝聚,初级粒子含有 PMMA、PMMA 大分子自由基和 MMA 单体,悬浮粒子则有 PS、PS 大分子自由基和 St 单体,粒子凝聚后各种物种的相互扩散和渗透,可以使 St 和 MMA 发生共聚合.

综上所述,在合适的 St 悬浮聚合转化率期间,滴加 MMA 乳液聚合组分,可以得到 PS-PMMA 复合粒子.由复合粒子中 PS、PMMA 组成的变化,证明了 PMMA 乳胶粒子与 PS 悬浮粒子存在凝聚,悬浮聚合、乳液聚合组分存在物质传递过程.最终得到的复合聚合物粒子由 PS、PMMA 均聚物和 MMA-St 共聚物组成.

REFERENCES

- 1 Okubo M, Yamada A, Matsumoto T. *J Polym Sci, Polym Chem Ed*, 1980, 18: 3219 ~ 3228
- 2 Okubo M, Audo M, Yamada A. *J Polym Sci, Polym Lett Ed*, 1981, 19: 143 ~ 147
- 3 Tuscel A, Kabramen R, Piskin F. *J Appl Polym Sci*, 1994, 51: 1485 ~ 1490
- 4 Huo Dongxia(霍东霞), Liu Dazhuang(刘大壮), Sun Peiqin(孙培勤). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2000, (1): 55 ~ 60
- 5 Chen S A, Chang H S. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1990, 28: 2547 ~ 2553
- 6 Marcelo K L, Fabricio M S, Machado S, Enrique L L. *J Appl Polym Sci*, 2003, 89: 3021 ~ 3038
- 7 Lee S, Rudin A. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1992, 30: 865 ~ 871
- 8 Kiatkamjornwong S, Akkarakittimongkol P, Omi S. *J Appl Polym Sci*, 2002, 85: 670 ~ 676
- 9 Sivakumar M, Rao K P. *J Appl Polym Sci*, 2002, 83: 3045 ~ 3053
- 10 Zhang Zhenqian(张震乾), Bao Yongzhong(包永忠), Weng Zhixue(翁志学). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2005, (2): 186 ~ 190
- 11 Lu Zhibao(陆志豹), Wu Pingping(吴平平), Han Zhewen(韩哲文). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1996, (1): 47 ~ 53
- 12 Gan L M, Lee K C, Chew C H, Ng S C, Gan L H. *Macromolecules*, 1994, 27: 6335 ~ 6343
- 13 Xinovisia T M. *Handbook of Polymer Chemistry and Physics(聚合物物理化学手册)*. Translated by Yan Jiabin(阎家宾), Zhang Yukun(张玉昆). Beijing(北京): Chinese Petroleum Chemical Engineering Press(中国石油化工出版社), 1995. 4: 380 ~ 382

COMPOSITION VARIATION OF POLYMER COMPOSITE PARTICLES IN STYRENE-METHYL METHACRYLATE SUSPENSION-EMULSION COMBINED POLYMERIZATION

ZHANG Zhenqian, BAO Yongzhong, HUANG Zhiming, WENG Zhixue, PAN Zuren

(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 system, was applied to prepare polystyrene-poly(methyl methacrylate) (PS-PMMA) core-shell composite particles with a great size. The composition of these composite particles was analyzed by FTIR, extraction, ^1H -NMR and ^{13}C -NMR methods. It was found that the molar ratio of MMA/St units in composite particles increased and the content of PMMA latex particles decreased with the increasing of polymerization time after the addition of EPC. So, it was evidenced that PMMA latex particles would coagulate with PS suspension particles in SECP polymerization and a transfer process existed between the two kinds of particles after the coagulation. The polymeric composite particles were composed of PS, PMMA and MMA-St copolymer.

Key words Suspension-emulsion combined polymerization, Styrene, Methyl methacrylate, Composite particle, Composition