

超声无皂乳液聚合制备 BA/St/AM 三元共聚物乳胶粒 及其聚合机理研究*

殷年伟 陈克强** 康 维

(高分子材料工程国家重点实验室 四川大学高分子研究所 成都 610065)

摘 要 将超声技术引入到无皂乳液聚合方法中,在不加入任何引发剂和乳化剂的情况下,制备了丙烯酸丁酯(BA)/苯乙烯(St)/丙烯酰胺(AM)三元共聚纳米乳胶粒.研究了不同超声时间对单体转化率、乳胶粒粒径以及乳液粘度的影响.同时还探讨了超声无皂乳液聚合机理,认为 AM 在聚合过程中起到了引发和稳定的作用. TEM 照片表明,乳胶粒直径大约在 80 nm 左右,FTIR 及 DSC 分析表明产物为三元共聚物,而不是共混物.

关键词 超声处理, 无皂乳液聚合, 丙烯酸丁酯, 苯乙烯, 丙烯酰胺

常规乳液聚合由于使用大量的乳化剂而造成乳液纯度不高以及后处理工序复杂,而且乳化剂的使用也导致严重的环境污染,因而无皂乳液聚合技术得到了很大的发展.所谓无皂乳液聚合是指在反应过程中完全不加或仅加入微量乳化剂(其浓度小于临界胶束浓度 CMC)的乳液聚合过程.与常规乳液聚合相比,无皂乳液聚合可以得到表面洁净、单分散的乳胶粒,同时消除了乳化剂对环境的污染.此外,可以通过粒子设计使粒子表面带有各种功能基团,广泛用于生物、医学、化工等领域.由于没有乳化剂,乳液只能通过加入离子型引发剂引发,如过硫酸钾^[1]、过氧二磷酸钾^[2]等,或者通过与亲水性单体,如含羧基的单体^[3]、丙烯酰胺以及其衍生物^[4]、苯乙烯磺酸钠^[5]等共聚来增加其稳定性.

超声波是一种频率为 $2 \times 10^4 \sim 2 \times 10^9$ Hz 的机械振动波.当超声波在液体媒介中传播时,声空化效应产生局部高温、高压,并伴随有强烈的冲击波和微射流^[6].因此超声空化能产生强烈的分散、搅拌、乳化、引发等作用,可以大大缩短乳液聚合的时间.

本文结合无皂乳液聚合的环保功能以及超声波的引发功能,发展了一种超声无皂乳液聚合方法.通过 3 种单体,苯乙烯、丙烯酸丁酯、丙烯酰胺,制备了一种三元纳米共聚物.同时探讨了超声作用时间对单体转化率、乳胶粒粒径以及乳液粘度的影响.初步探讨了乳液聚合机理.通过 FTIR、DSC、TEM 等表征了共聚物的结构及乳胶粒的形貌.

1 实验部分

1.1 原料

丙烯酸丁酯(BA),天津化学试剂一厂,分析纯;苯乙烯(St),成都鸿鹤化工试剂厂,分析纯. BA 和 ST 单体用 10% NaOH 水溶液洗 3 次,再用蒸馏水洗 3 次至中性,然后用无水 Na_2SO_4 干燥,最后减压蒸馏,放置冰箱待用. 丙烯酰胺(AM),成都科龙化工试剂厂,分析纯,用苯重结晶. 无水乙醇,成都长联化工试剂有限公司,分析纯;无水硫酸钠(Na_2SO_4),成都化学试剂厂,分析纯;氢氧化钠(NaOH),成都科龙化工试剂厂,分析纯;四氢呋喃(THF),成都化学试剂厂,分析纯;氯仿(CHCl_3),成都化学试剂厂,分析纯.

1.2 实验设备

本文采用 20 kHz 的超声波发生器,Model VC-1500 超声波发生器(Sonic & Materials Co.),最大功率为 1500 W,声变幅杆由钛合金制成,采用可

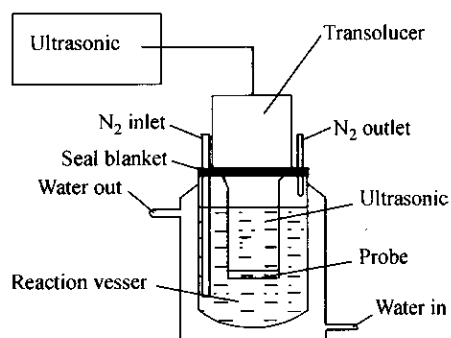


Fig. 1 Schematic diagram of the reaction apparatus under ultrasonic field

替换钛合金探头,超声波输出功率可调.反应装置见图 1.在反应过程中,通循环恒温水维持恒定的介质温度.将声变幅杆探头插入液体介质中进行超声处理.

1.3 乳液制备

1.3.1 超声无皂乳液聚合制备 BA/ST/AM 共聚乳液 将一定量的 BA、AM、无机盐和水加入反应器中,先通入 N_2 约 10 min 以排除体系中的 O_2 ,并控制水浴温度恒定,然后开启超声波反应器进行聚合反应,反应过程中保持超声波功率和氮气速率的恒定.超声处理 30 min 后,加入 St 单体.反应过程中,每隔一段时间取 1~2 mL 乳液测转化率.继续反应一定时间后,停止反应.将制备的胶乳放入冰箱冷冻 24 h,取出加入无水乙醇破乳,经过滤,洗涤,真空干燥后制得共聚产物.

1.3.2 常规无皂乳液聚合制备 BA/ST/AM 共聚乳液 将一定量的 BA、St、AM 和水加入带有搅拌装置的三颈瓶中,通入 N_2 排除体系中的 O_2 ,控制反应温度在 $70^\circ C$,然后加入一定量的引发剂开始反应.反应过程中,每隔一段时间取 1~2 mL 乳液测转化率.反应一段时间后,停止反应.将制备的胶乳放入冰箱冷冻 24 h,取出加入无水乙醇破乳,经过滤,洗涤,真空干燥后制得共聚产物.

1.4 测试与表征

转化率采用重量法测定,按下式计算:

$$x\% = \frac{(W_2 - W_0)/(W_1 - W_0) - A}{B} \times 100$$

式中 W_0 为称量瓶重, W_1 为称量瓶 + 乳液重, W_2 为干胶 + 称量瓶重, A 为聚合物配方中不挥发组分重量百分数, B 为聚合物配方中单体的重量百分数.

测粒径的乳液样品中加入少许终止剂静置,未转化单体和乳液分层后,取下层乳液待用.乳胶粒的粒径和粒径分布用 Shimodzu 2001 型激光粒径分析仪测定.采用布氏粘度计测试乳液粘度,测试温度为 $30^\circ C$.用 TEM-100cx 透射电镜观察乳胶粒形态,将共聚物乳液用水稀释,滴到铜网上,然后用磷钨酸染色.

将共聚产物的乳液用无水乙醇破乳,过滤、干燥,分别依次用水、氯仿、四氢呋喃各抽提 48 h.抽提物于 $80^\circ C$ 真空干燥至恒重,得到三元共聚产物.采用 Nicolet-560 傅立叶变换红外光谱仪,测定共聚产物结构组成.采用 Netzsch DSC 204 差示扫描量热仪测定共聚产物的玻璃化转变温度,升温

速率为 20 K/min.

2 结果与讨论

2.1 超声无皂乳液聚合过程分析

图 2 和图 3 分别是 BA/ST/AM 的超声引发无皂乳液聚合和常规无皂乳液聚合的时间-转化率曲线.从图中可以看出,两种聚合方式具有相似的时间-转化率曲线,说明两者具有相似的聚合机理.此外,获得同样的转化率,前者所需时间远小于后者,说明超声无皂乳液聚合是一种高效的乳液聚合方法.但是,如果一次性的加入 3 种单体,超声乳液聚合却不能正常进行.

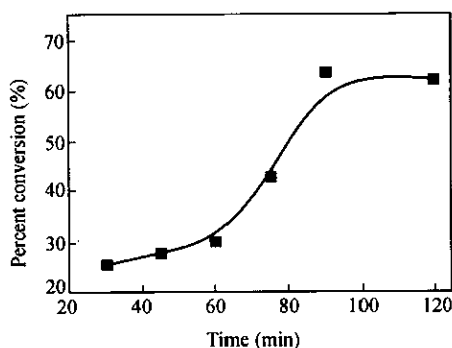


Fig. 2 The time-conversion curve for ultrasonically initiated emulsifier-free emulsion polymerization of BA/St/AM

BA 3.5 mL, St 3.5 mL, AM 3.5 g and water 62 mL; Ultrasonic output power, 1050 W; Temperature, $30^\circ C$; N_2 flow rate, 20 mL/min

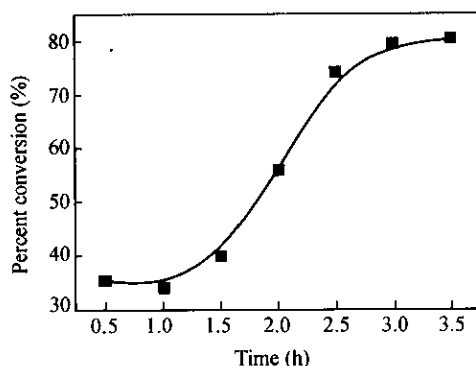


Fig. 3 Time-conversion curve for conventional emulsifier-free emulsion polymerization of BA/St/AM

BA 7 mL, St 7 mL, AM 7 g and water 124 mL; Temperature, $70^\circ C$; N_2 flow rate, 20 mL/min

根据声化学理论^[7],空化泡内溶剂及单体的蒸汽压(P_v)将严重的影响体系中空化泡崩溃时产生的最高温度(T_{max})和最高压力(P_{max}),如下式:

$$T_{\max} = T_{\min} P_m (\gamma - 1) / P_v \quad (1)$$

$$P_{\max} = P_v [P_m (\gamma - 1) / P_v]^{\gamma / (\gamma - 1)} \quad (2)$$

式中, P_v 为流体静压力与超声波产生的声压之和, $T_{\min}$ 为流体温度, γ 为绝热系数. 而苯乙烯的蒸汽压(1.31 kPa)大于丙烯酸丁酯的蒸汽压(0.85 kPa), 故苯乙烯的加入严重影响了空化泡的数量, 同时降低了空化泡崩溃时的强度, 从而导致了反应不能正常进行.

图 4 是 BA/St/AM 的超声引发无皂乳液聚合和常规无皂乳液聚合的 TEM 照片. 从中可以看出, 超声无皂乳液聚合生成的乳胶粒粒径大约在 80 nm 左右, 远小于常规无皂乳液聚合的乳胶粒粒径(大约 140 nm). 图 5 是不同反应时间下, BA/St/AM 的超声引发无皂乳液聚合的粒径分布图. 从图中可以看出, 反应过程中, 乳胶粒粒径变化不大, 都在 80 nm 左右. 只是到了反应后期, 在反应前期出现的双峰分布消失了. 其原因是超声波强大的搅拌和破碎作用, 长时间的超声作用, 大粒子被破碎成小粒子, 故到了反应后期, 粒径分布为单峰分布.

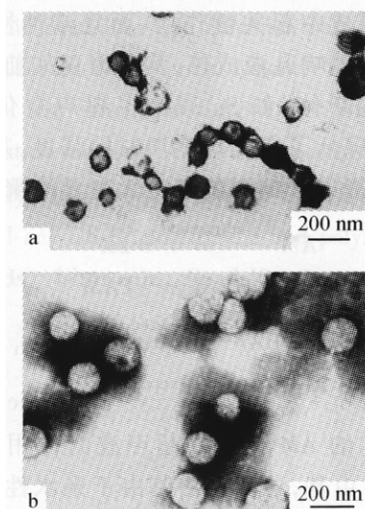


Fig. 4 TEM photographs of BA/St/AM copolymer (a) by ultrasonic emulsifier-free emulsion polymerization and (b) by conventional emulsifier-free emulsion polymerization

一般的超声乳液聚合的自由基来源于乳化剂^[8], 而在本实验中, 没有乳化剂和引发剂, 其初始自由基应来源于 AM 分子或水分子的断裂. 由于水溶液中溶解的 AM 分子的数量远大于 BA 分子的数量, 故溶液中应首先生成 AM 的均聚物. 由于 PAM 分子的存在, 乳液粘度应该很大. 图 6 是不同反应时间的两种共聚物 BA/AM 和 BA/St/AM 乳液的粘度随时间变化曲线. 反应 30 min 时乳液

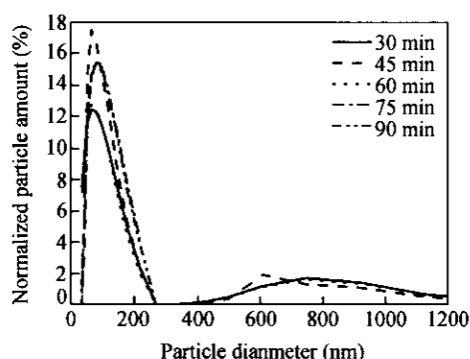


Fig. 5 Weight average particle size distribution at different reaction time

BA 3.5 mL, St 3.5 mL, AM 3.5 g and water 62 mL; Ultrasonic output power, 1050 W; Temperature, 30°C; N_2 flow rate, 20 mL/min

粘度达到了 $0.1235 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 证明反应中有大量的 PAM 均聚物生成. 对于 BA/AM 体系, 随着反应的进行, 由于超声波强烈的搅拌作用, BA 分子逐渐进入 PAM 链段间, 起到润滑和稀释作用, 故其粘度随反应的进行而降低. 当反应到一定程度后, 由于在 PAM 链段之间的 BA 分子已经趋于饱和, 而同时, 更多的 BA 分子参与共聚, 故促使粘度随反应的进行反而上升. 而对于 BA/St/AM 体系, 初期也是由于 BA 和 St 分子对 PAM 链段的润滑和稀释作用, 其粘度迅速降低. 同二元体系相比, 三元体系在反应末期仍有大量的 BA 和 St 分子未反应, 其仍将对乳液起到润滑和稀释作用, 故乳液粘度仍较低.

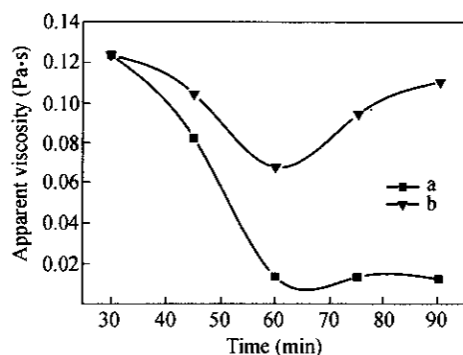


Fig. 6 Emulsion viscosity at different reaction time

a) BA 3.5 mL, AM 3.5 g, St 3.5 mL and water 60 mL; Temperature, 30°C; Output power, 1050 W;

b) BA 3.5 mL, AM 3.5 g and water 60 mL; Temperature, 30°C; Output power, 1050 W

2.2 BA/St/AM 三元共聚物的结构表征

图 7 是分别经过水, 氯仿和四氢呋喃各 48 h 抽提后的超声无皂乳液聚合及常规无皂乳液聚合

的 BA/St/AM 共聚物以及超声无皂乳液聚合的 BA/AM 共聚物的红外谱图. 1730 和 2925 cm^{-1} 的 BA 特征峰, 1638 和 3433 cm^{-1} 的 AM 特征峰, 以及 1492 和 1452 cm^{-1} 的 St 特征峰均出现在曲线 A 中, 这说明经过上述 3 种溶剂抽提后, 所得产物为 BA, AM 和 St 的共聚物, 而不是 PBA, PAM 和 PS 的共混物. 此外, 曲线 (a) 中的 BA 特征峰 (1730 cm^{-1}) 的强度远小于曲线 (b) 中的 BA 特征峰 (1735 cm^{-1}) 的强度, 这说明, 前者参与共聚的 BA 分子远少于后者, 这应该来源于 St 分子的竞争反应. 这点可以从共聚物的 DSC 曲线得到证实, BA/AM 共聚物的玻璃化转变大约在 -40.09°C , 而超声共聚后的 BA/St/AM 的玻璃化温度为 39.58°C , 常规共聚的 BA/St/AM 的玻璃化温度为 29.77°C . 这说明 St 确实参与了共聚, 并且大大提高 BA/AM 共聚物的玻璃化温度.

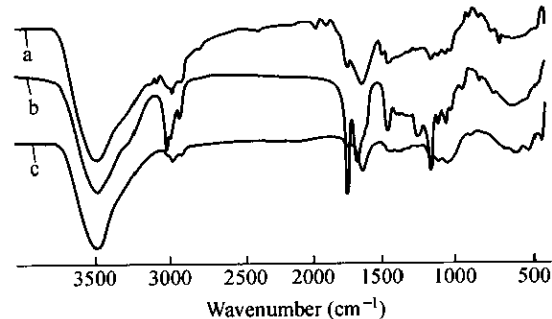


Fig. 7 FTIR spectra of (a) BA/St/AM copolymer by ultrasonic emulsion (b) BA/AM copolymer by ultrasonic emulsion (c) BA/St/AM copolymer by conventional emulsion, after extracted in turn by water, CCl_3 and THF for 48 h, respectively

2.3 超声无皂乳液聚合机理探讨

正如图 6 乳液粘度曲线所示, 反应初期乳液粘度非常高, 其原因可能来源于初期体系内生成了大量的 AM 均聚物. 为了进一步详细研究超声无皂乳液聚合的聚合机理, 进行了一系列对照实验, 其反应结果列于表 1.

从表 1 中可以看出, AM 在聚合体系中起到非常重要的作用. 虽然很多研究者^[9,10]发现水分子在超声过程中可以被激发而生成自由基, 但如果只有水参加的体系, 如 BA/ H_2O , St/ H_2O 均没有乳液生成, 说明水分子产生的自由基要么数量太少, 要么互相中止, 而不足以引发聚合, 故反应过程中水分子的引发作用可以忽略. 但是, 一旦加入了 AM 后的 BA/AM/ H_2O 体系却能生成稳定的乳液, 该体系的反应类似于 BA/SDS/ H_2O 体系, 这说

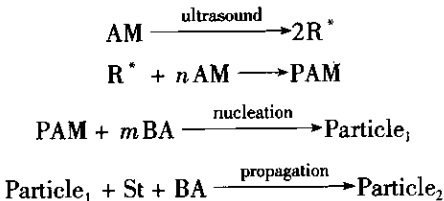
Table 1 Ultrasonic initiated emulsion polymerization in different systems^a

Reaction system	Reaction result
BA/ H_2O	-
AM/ H_2O	-
St/ H_2O	-
BA/AM/ H_2O	+
St/AM/ H_2O	-
BA/St/AM/ H_2O (one-off charge)	-
BA/St/AM/ H_2O (two-step charge)	+
BA/SDS ^b / H_2O	+

^a Reaction conditions: 30°C , 60 min, 1050 W, 0.5% Na_2SO_4 ; ^b SDS: sodium dodecyl benzene sulfonate

+) Emulsion formation, -) No emulsion formation

明 AM 在体系中应该起到了引发作用. 可是, 如果只是 AM 参加的 AM/ H_2O 体系, 也没有乳液生成, 而是发生 AM 的溶液聚合, 整个反应体系为无色透明, 在 10 min 内其转化率可达到 7%. 而加入同样为亲油性的单体 St 后的 St/AM/ H_2O 体系却不能生成稳定的乳液. 通过以上分析, 可知, 类似于 SDS 在超声乳液聚合中的作用^[8], AM 在超声无皂乳液中也起到了引发和稳定的作用, 而亲油性单体在乳液成核中起关键作用, 而且亲油性单体的蒸汽压也会影响乳液成核, 其原因正如前所述, 蒸汽压较高的单体 (如 St) 减少了超声空化泡的数目, 而且也降低了空化泡崩溃时的强度. 基于以上分析, 我们提出了如下的超声无皂乳液聚合机理:



溶于水的 AM 分子在超声波的作用下, 分裂生成 AM 自由基, 这些自由基由于亲水性较强, 难于进入 BA 分子的单体液滴内成核, 而只能引发溶于水的 AM 分子生成 PAM 的大分子, 由于 PAM 分子链完全溶于水, 难以成核, 故只有与 BA 分子共聚后降低其溶解度, 才能从水中沉积出来而成核. 成核后的初级粒子通过表面大量的 AM 链段以及无机盐提供的电荷而得以稳定. 随着反应的进行, 初级粒子开始大量增溶体系中的 BA 分子及后加入的 St 分子, 随后, 粒子内的链增长反应和共聚反应迅速进行. 此后, 体系将遵循常规乳液聚合反应机理.

REFERENCES

- 1 ChCeska G W. J Appl Polym Sci, 1974, 18: 427
- 2 Sakota K, Okaya T. J Appl Polym Sci, 1976, 20: 1725 ~ 33
- 3 Goodall A R, Hearn J, Wilkinson M C. Polym J, 1978, 10: 141
- 4 Sakota K, Okaya T. J Appl Polym Sci, 1976, 20: 1745 ~ 52
- 5 Kawaguchi H, Ohtsuka Y, Sugi Y. J Appl Polym Sci, 1981, 26: 1649
- 6 Suslich K S. Science, 1990, 3: 1439
- 7 Xia H S, Zhang C H, Wang Q. J Appl Polym Sci, 2001, 80: 1130 ~ 1139
- 8 Xia H S, Wang Q, Liao Y Q. Ultrasonics Sonochemistry, 2002, 9: 151 ~ 158
- 9 Henglein A. Ultrasonics, 1987, 1: 6
- 10 Makino K, Mossoba M M, Plesz P P. J Phys Chem, 1983, 87: 1369

PREPARATION OF BA/St/AM COPOLYMER LATEXES BY ULTRASONIC SOAP-FREE EMULSION POLYMERIZATION

YIN Nianwei, CHEN Keqiang, KANG Wei

(State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Polymer Research Institute of Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract Through ultrasonic emulsifier-free emulsion polymerization, no chemical initiator and emulsifier, a copolymer latexes of BA (butyl acrylate)/St (styrene) /AM (acrylamide) was prepared. The influence of ultrasonic time on monomer conversion, latex particles size and latex viscosity was investigated. A polymerization mechanism of ultrasonic emulsifier-free emulsion polymerization also was proposed, which indicated that AM was as an initiator and stabilizer in the reaction system. TEM photographs showed that the size of latex particles was about 80 nm, which was less than that (about 140 nm) of the particles prepared by conventional emulsifier-free emulsion polymerization method. And FTIR spectrum showed that after extracted in turn by water, CCl_3 and THF for 48h, respectively, the sample obtained by this way was a ternary copolymer of BA, St and AM, but not the blend of poly(butyl acrylate), polystyrene and polyacrylamide.

Key words Ultrasonic, Emulsifier-free emulsion, Butyl acrylate, Styrene, Acrylamide