

苯乙烯与甲基丙烯酸甲酯在聚乙二醇水溶液中 无皂乳液共聚的粒径变化*

施一鸣 单国荣**

(化学工程联合国家重点实验室(浙江大学) 浙江大学化工系 杭州 310027)

摘 要 利用高倍光学显微镜、库尔特粒径测试仪、TEM 及 zeta 电位跟踪观测了苯乙烯(St)与甲基丙烯酸甲酯(MMA)在聚乙二醇(PEG)水溶液无皂乳液共聚过程中的粒径、粒径分布以及 zeta 电位变化. 聚合物粒径会经历由小到大(某些粒径甚至超过 1000 μm , 分布在 0.04 ~ 2000 μm 的极宽范围内), 再由大变小(形成的数均分布在 0.04 ~ 0.18 μm)过程, 且粒径分布也由宽变窄, 最终粒径数均分布集中在 0.04 ~ 0.18 μm 窄范围内. 结合聚合转化率数据, 根据 PEG 水溶液中进行的 St/MMA 无皂乳液共聚粒径变化过程, 以及 zeta 电位在聚合过程中异于普通无皂乳液的现象, 认为该体系在反应初期形成的粒子会形成粒子堆, 并随着聚合反应的继续, 带有离子片段的自由基链段不断扩散进入粒子堆表面的小粒子, 使其 zeta 电位不断增强, 最终脱离粒子堆. 提出了 PEG 水溶液中 St/MMA 无皂乳液共聚并脱析成核机理.

关键词 聚乙二醇, 无皂乳液聚合, 粒径及粒径分布

无皂乳液聚合由于只有极少量甚至没有传统小分子乳化剂参与聚合而更具有应用价值. 从上世纪 70 年代开始, 人们便对无皂乳液的成核机理及粒径分布变化进行了广泛的研究^[1,2], 甚至用无皂乳液聚合制备核壳结构聚合物^[3]. 现在能被大家广泛接受的成核机理有两种: 均相成核机理^[4-8]和低聚物胶束成核机理^[9,10], 但无论哪种机理, 其粒子一旦形成, 就会通过聚并增长形成稳定乳胶粒, 然后再按照正常的乳胶粒增长机理进行增长, 其粒径增长趋势都是由小变大, 即使在反应末期出现由于聚合物单体耗尽而出现的体积收缩现象, 其大小也是在同一数量级上的变化.

本文在研究苯乙烯(St)与甲基丙烯酸甲酯(MMA)于聚乙二醇(PEG)水溶液中进行无皂乳液共聚时发现, 其体系粒径会经历一个由小变大, 再由大变小的过程, 且此过程非常明显, 用肉眼即可观察到. 利用高倍光学显微镜以及库尔特激光粒度仪对体系的粒径尺寸及粒径分布随聚合时间的变化进行了观察和分析, 提出了 St/MMA 在 PEG 水溶液中无皂乳液聚合的成核机理.

1 实验部分

1.1 原料和试剂

St、MMA、过硫酸钾(KPS)、聚乙二醇(数均分子量 2000)、对苯二酚(BHQ)、碳酸氢钠(NaHCO_3)均为分析纯, 其中 St 与 MMA 减压蒸馏, 低温保存备用.

1.2 聚合反应

聚合反应在配有温度计的氮气导管、搅拌器、回流冷凝管及取样口的 250 mL 烧瓶中进行. 按比例将 PEG 与 NaHCO_3 溶于水中, 完全溶解后用 300 目丝网过滤, 并加入烧瓶中; 按比例加入 St 与 MMA, 通入氮气, 升至反应温度, 加入引发剂, 恒温反应至一定时间从取样口吸取一定量样品, 测量转化率及粒径变化. 反应 2 h 后冷却, 反应结束.

PEG 均聚物很少作为聚合用表面活性剂使用, 而通过嵌段共聚形成大分子表面活性剂并应用于乳液共聚则多有报道^[11]. 为了验证 PEG 均聚物在乳液共聚中并非表面活性剂, 我们使用以上完全一样的配方, 只是将单体种类换为 St 或 MMA 一种单体进行乳液聚合实验, 发现最终无法得到稳定的乳液, 并且发生爆聚. 因此本文反应中

* 2011-01-28 收稿, 2011-03-18 修稿; 教育部新世纪优秀人才支持计划(项目号 NCET-05-0512)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail:

shangr@zju.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11021

所用 PEG 均聚物并不是起表面活性剂作用,而是在特定条件下,对最终乳液起到了稳定作用,本文研究的重点就是要探明此稳定机理.

1.3 转化率

将提取的样品置于称量瓶中,精确称量,并添加一定量的 5% BHQ 乙醇溶液,阻止其继续反应.将样品置于 120℃ 真空烘箱中 48 h,恒重,称量,

计算转化率, $\text{转化率} = \frac{G_H - G_S P_p}{G_S P_M} \times 100\%$, 其中

G_S 为所提取样品的重量, G_H 为烘干后的样品重量, P_M 为初始投料中单体百分含量, P_p 为初始投料中非单体类的所有非挥发性物质百分含量.

1.4 粒径与粒径分布

提取的样品通过 Beckman Coulter LS 13 320 激光粒度仪进行测试,得到粒径大小及粒径分布.

1.5 透射电镜观察微观粒子状态

提取的样品用蒸馏水稀释后,将铜网在溶液中浸泡,晾干后用 TEM 观察微观粒子的状态.

1.6 zeta 电位测定

为了进行 zeta 电位比较,需做两种体系,一种是有 PEG 参与,另一种是没有 PEG 参与,没有 PEG 的体系配方只是将 PEG 的量用水替代,以保证其他组份的百分比量不变.

本文所使用的 zeta 电位分析仪为美国贝克曼库尔特公司生产的 DelsaTM Nano 亚微米粒度和 zeta 电位分析仪.测试前将提取的样品进行稀释,由于在稀浓度下,粒子之间的相互作用可以忽略不计,因此在给定电场下的 zeta 电位与溶液浓度无关.所配溶液浓度在 100 mg/L 左右.

2 结果与讨论

2.1 反应过程中体系的宏观变化

在反应过程中体系有一个非常明显的宏观变化过程.当反应釜温度达到反应温度,引发剂水溶液投入反应釜中时,反应开始,此时反应釜中的溶液会瞬时变为淡蓝色,说明反应在极短时间内就形成了粒子,且粒子非常细小.随反应继续进行,体系颜色也逐渐向白色转变,且越来越不透明;反应到 10 min 时体系已完全不透明,呈白色乳液;继续反应至 30 min 左右,体系会有明显絮凝状物出现;到 60 min 时体系中的絮凝物逐渐变少,体系从粗粒感逐渐变得细腻;65 min 左右体系会以较快的速度(约 1~2 min)变为带有蓝光的半透明乳液;74 min 时体系趋向稳定,之后一直保持状

态,不再发生明显变化.图 1 为聚合过程中不同时间所提取的样品,可以看出在 50 min 之前体系外观为不透明白色(不含刚开始的 5 min),甚至 30 min 提取的样品在室温下呈凝胶状态,而 74 min 提取的样品为带有淡蓝色的半透明乳液.从宏观判断,转变前后粒径发生了很大变化.用高倍光学显微镜对反应中提取的样品进行观察,图 2 显示了 60 μm 标尺下体系在反应过程中的变化.



Fig. 1 Samples extracted from reaction system at different times for St and MMA surfactant-free emulsion polymerization in aqueous solution of PEG

$H_2O = 64\%$, $St = 10\%$, $MMA = 10\%$, $PEG = 15\%$, $KPS = 0.8\%$, $NaHCO_3 = 0.2\%$, $T = 88^\circ C$

图 2 中未反应时体系为单体液滴分散状态,圆球体为分散在 PEG 水溶液中的单体珠滴,此时相与相之间分辨明显.待反应进行了 10 min 左右,体系中出现许多细小的微粒,量大且细密;反应至 30 min 时,体系中出现较大的颗粒,虽具有圆形状态,但有较大变形,相互间有不同程度的挤压;反应到 60 min 时,体系中成形成颗粒消失,出现絮凝状物质;待反应至 74 min 后,体系已无法用高倍光学显微镜进行分辨.以上现象可以看出,反应从开始到 60 min 左右的时间段内,体系不稳定,一直处于变化状态,直至宏观上的转变发生后,体系才稳定下来.

2.2 体系在反应过程中的转化率

对此体系在反应过程中的转化率进行了测定,如图 3 所示,反应开始前 60 min 转化率增长基本呈恒速,达到 63% 左右;反应至 66 min 时,体系的转化率迅速增至 95% 以上,并伴有明显的升温现象.最终体系的转化率可以达到 99% 以上.

2.3 体系在反应过程中的粒径变化

St 与 MMA 在 PEG 水溶液中进行无皂乳液共聚过程中,最显著的现象就是体系粒径的变化,通过库尔特激光粒度仪测定了该体系在不同反应时间的粒径分布.图 4 为体系在不同反应时间下的

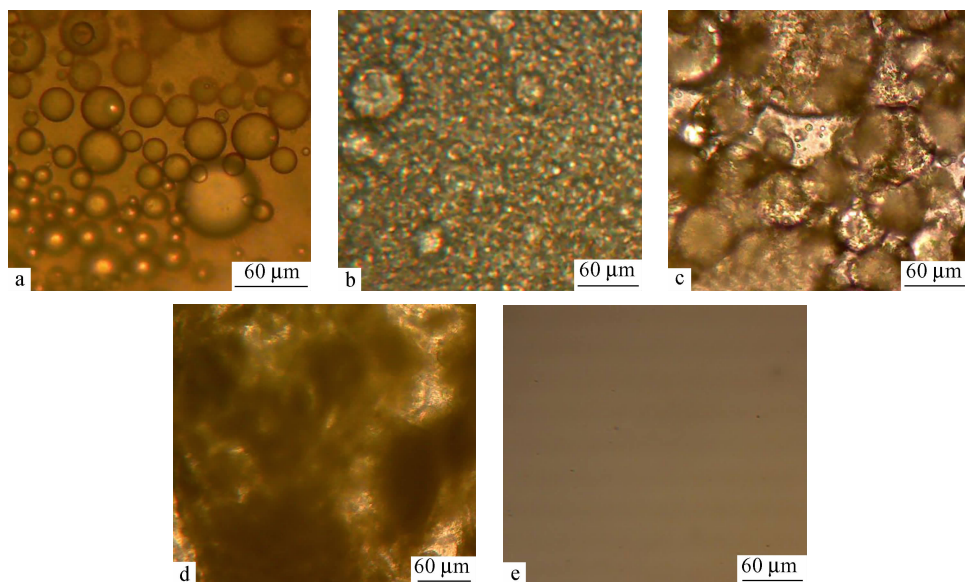


Fig. 2 Images of reaction system at different times by OLYMPUS microscopy at high magnification for St and MMA surfactant-free emulsion polymerization in aqueous solution of PEG

a) $t = 0$ min; b) $t = 10$ min; c) $t = 30$ min; d) $t = 60$ min; e) $t = 74$ min

$H_2O = 64\%$, $St = 10\%$, $MMA = 10\%$, $PEG = 15\%$, $KPS = 0.8\%$, $NaHCO_3 = 0.2\%$, $T = 88^\circ C$

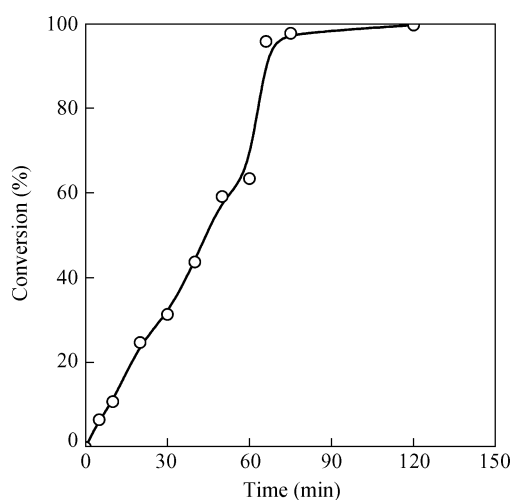


Fig. 3 Conversion of polymerization with time for St and MMA surfactant-free emulsion polymerization in aqueous solution of PEG

$H_2O = 64\%$, $St = 10\%$, $MMA = 10\%$, $PEG = 15\%$, $KPS = 0.8\%$, $NaHCO_3 = 0.2\%$, $T = 88^\circ C$

粒径体均分布和数均分布图. 从图中可以看出, 体系在聚合过程中的粒径分布一直处在变化之中. 当反应刚进行到 5 min 时, 粒径的体均分布呈双峰, 1 个峰值在 $10 \mu m$ 左右, 另 1 个在 $170 \mu m$ 附近, 两峰的总范围集中在 $1 \sim 260 \mu m$ 区间内, 见图 4(a); 而数均分布表示此时的粒子主要集中在 $0.04 \sim 0.6 \mu m$ 之间, 见图 4(b), 此时的转化率在 6.5% 左右, 数均分布说明反应一开始有大量的粒

子从水相中通过均相成核机理不断形成, 而体均分布说明已形成的粒子由于不稳定, 相互聚并形成大尺寸粒子. 这里有一个值得注意的地方是体均分布中的两个分布峰的间距很大, 第 1 个峰在 $10 \mu m$ 以下, 而第 2 个峰中最大的粒子已经超过 $200 \mu m$, 这与一般的均相成核机理形成的粒子尺寸不在同一个数量级上, 说明所形成的大粒子分布中不只是靠小粒子聚并所形成, 还有很大一部分是小粒子通过吸附的 PEG 分子的架桥作用形成的粒子堆. 这一点可以从图 5 电镜照片中明显看出, 在粒径转变之前 (60 min 以前), 小粒径颗粒已经大量存在, 但聚拢在一起, 颗粒与颗粒间轮廓模糊; 而 74 min 时样品已完成转变, 此时颗粒之间相对独立, 已经分散, 颗粒间轮廓清晰.

随着反应进行到 10 min 时, 转化率提高到 10.8%, 体均分布仍呈双峰态, 但已部分重叠在一起, 主要集中在 $0.04 \sim 213 \mu m$ 内, 与 5 min 的分布区间相近, 双峰有合并趋势. 数均分布则明显表现出体系的整体粒径分布在向大粒径移动, 集中在 $0.8 \sim 10 \mu m$ 之间, 而 $0.04 \sim 0.7 \mu m$ 之间测试不到任何粒子. 数均分布说明这时体系不再有新的粒子从水相中产生, 已生成的粒子继续聚并, 并在与 PEG 分子链段架桥的作用下体积不断增大, 因此从体均分布和数均分布上都呈现向大粒径移动的趋势.

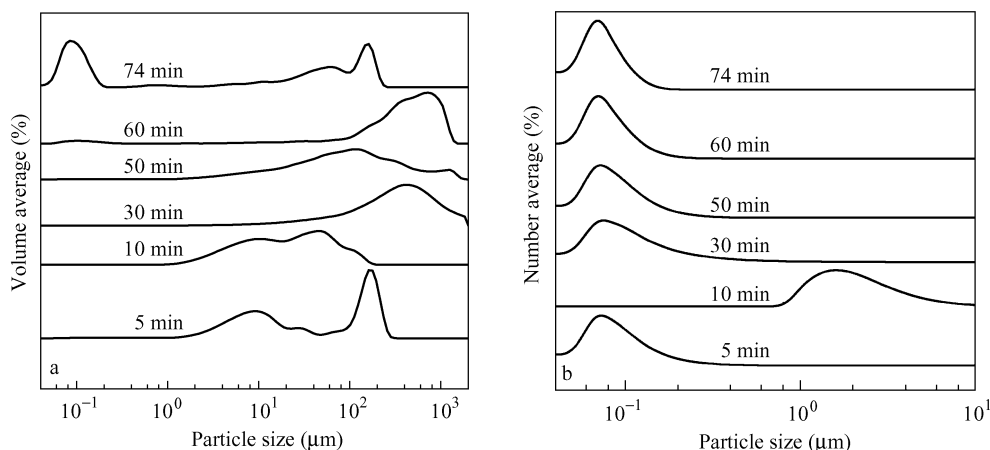


Fig. 4 Curves of volume (a) and number (b) average particle size and distribution at different times for St and MMA surfactant-free emulsion polymerization in aqueous solution of PEG

$\text{H}_2\text{O} = 64\%$, $\text{St} = 10\%$, $\text{MMA} = 10\%$, $\text{PEG} = 15\%$, $\text{KPS} = 0.8\%$, $\text{NaHCO}_3 = 0.2\%$, $T = 88^\circ\text{C}$

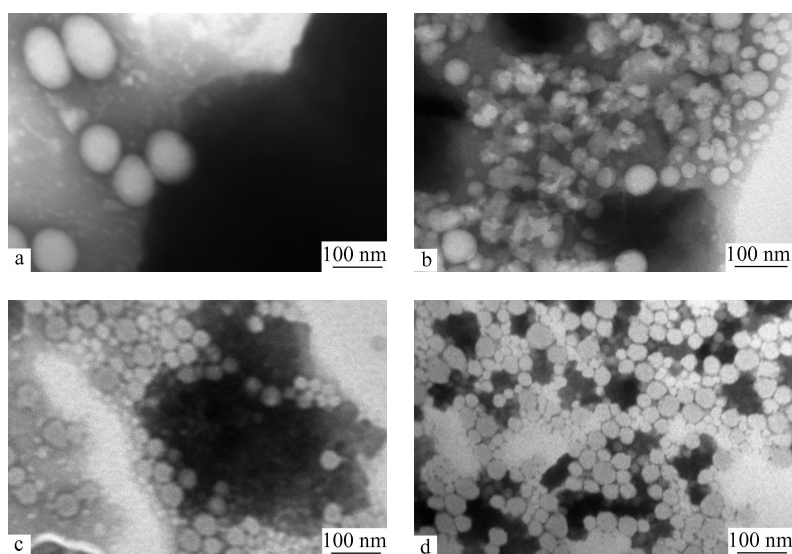


Fig. 5 Images of reaction system at different times by TEM for St and MMA surfactant-free emulsion polymerization in aqueous solution of PEG

a) $t = 10$ min; b) $t = 30$ min; c) $t = 60$ min; d) $t = 74$ min

$\text{H}_2\text{O} = 64\%$, $\text{St} = 10\%$, $\text{MMA} = 10\%$, $\text{PEG} = 15\%$, $\text{KPS} = 0.8\%$, $\text{NaHCO}_3 = 0.2\%$, $T = 88^\circ\text{C}$

30 min 时粒径的体均分布已呈单峰分布, 分布很宽, 在 $0.04 \sim 2000 \mu\text{m}$ (上限可能还要大, $2000 \mu\text{m}$ 已是库尔特的测量极限) 区间内, 而从数均分布看, 主要粒径已从 10 min 的 $0.7 \sim 10 \mu\text{m}$ 大粒径分布回复到 $0.04 \sim 1.0 \mu\text{m}$, 当然 $1 \mu\text{m}$ 到 $2000 \mu\text{m}$ 也有, 但量非常少, 此时转化率达到 32.4%. 这说明此时体系开始有小粒径粒子从大粒径粒子中脱离出来, 这里的小粒径粒子并不是通过均相成粒机理从水相中沉淀出的聚合物链所形成的粒子 (这在 10 min 的粒径分布中 $0.7 \mu\text{m}$ 以下无粒子发现可以证明), 而是从大粒径粒子

中脱离出来, 其脱离的原因主要是由于粒子堆中的粒子在 PEG 分子链段的保护下保持了粒子的尺寸, 然后在这种状态下不断吸收游离在连续相中的带有负离子引发剂片段的聚合物链段或引发剂片段, 当粒子表面覆盖的电荷大到一定程度, 则会形成较强的排斥力从而脱离粒子堆, 并在脱离时吸附一层 PEG 链段, 形成稳定粒子. 这一点可从图 6 聚合过程中 zeta 电位的变化中看出, 没有 PEG 参与的体系, 其电位一开始由强向弱走势的很强, 达 -50 mV 以上, 在 50 min 后略有走弱的趋势. 而有 PEG 参与的体系, 其 zeta 电位则是由

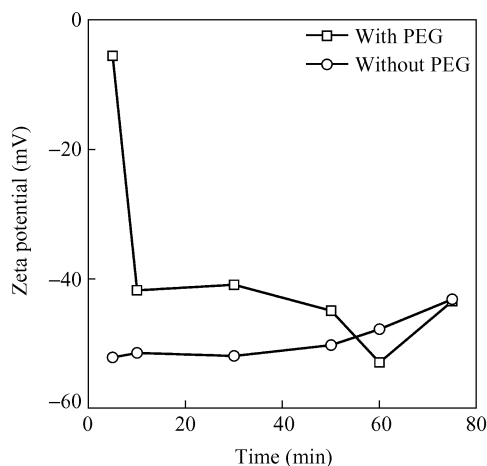


Fig. 6 Zeta potential with reaction time for St and MMA surfactant-free emulsion polymerization in aqueous solution of PEG

$H_2O = 64\%$, $St = 10\%$, $MMA = 10\%$, $PEG = 15\%$,
 $KPS = 0.8\%$, $NaHCO_3 = 0.2\%$, $T = 88^\circ C$

弱变强,尤其是 30 min 到 74 min 这一段有一个极值,zeta 电位从 -40 mV 逐渐变化到 -53 mV,有约 10 mV 的差距,这也正是小粒子脱离粒子堆的动力所在。

当反应继续进行至 50 min 时,与 30 min 的体均分布相比,其颗粒并不只是一味地聚并形成大尺寸粒子,而是反过来向小粒径转变,虽然分布仍很宽,但在 100 nm 左右处已有较为明显的隆起,而数均分布则明显比 30 min 时窄,这说明无论从体均分布还是数均分布,粒径都开始向小粒径转变,小粒子不断从粒子堆中脱析出来。

反应至 60 min 时,体均分布 0.1 μm 处,小粒径已形成峰值,与 1000 μm 处的大粒径再次形成双峰分布,而数均分布则相较 50 min 时更窄,且在 0.07 μm 附近的粒子数增多。

反应至 74 min 时,体系已发生转变,转化率已达到 97% 以上,从体均分布来看 0.04 ~ 0.18 μm 处粒径分布占了主要部分,另一峰值集中在 20 ~ 220 μm . 从数均分布上来看则主要集中在 0.04 ~ 0.18 μm ,而 20 ~ 220 μm 处的数量所占很少,可以忽略不计,此时体系达到稳定。

2.4 成核机理

综合以上的数据和分析可以看出,体系的粒径在聚合过程中确实经历了由小到大,再由大变小的历程. 在更多的试验中还发现,此现象与单体配比、温度、引发剂含量、PEG 含量及分子量大小都有一定关系. 在此基础上提出了聚并脱析成核机理. 如图 7 所示,一开始自由基在水相中与单体聚合不断增长,疏水性增强,最终从水相中析出形成不溶聚合物链;由于不稳定会聚并成基本粒子,基本粒子表面吸附了 PEG 分子链段;但由于基本粒子表面覆盖的电荷还不够强大,会由于 PEG 的架桥作用形成越来越大的粒子堆,这些被包裹的基本粒子不断从水相中获得带有负离子引发剂片段的聚合物链,使粒子的表面电荷不断增强;当电荷增强到足以排斥其他粒子并脱离出粒子堆时则会很快脱离粒子堆,并吸附一层 PEG 在表面上,形成非常稳定的粒子,其稳定形成的主要因素是由于较强的表面电荷强度与 PEG 分子链的空间位阻效应两方面的作用。

3 结论

在 PEG 水溶液中进行 St/MMA 无皂乳液共聚,研究了聚合过程中粒径及粒径分布的变化,聚合物粒径会经历由小到大,再由大变小的过程,且粒径分布也由宽变窄,最终粒径数均分布集中在 0.04 ~ 0.18 μm 窄范围内. 根据粒径变化情况,提

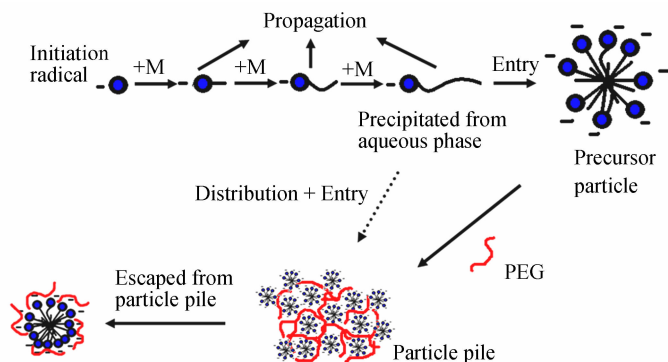


Fig. 7 Mechanism of nucleation for St and MMA surfactant-free emulsion polymerization in aqueous solution of PEG

出了 St/MMA 在 PEG 水溶液中无皂乳液共聚的 聚并脱析成核机理.

REFERENCES

- 1 Cao Tongyu(曹同玉), Liu Qingpu(刘庆普), Hu Jinsheng(胡金生). Synthesis Principle, Property and Application of Polymer Latex(聚合物乳液合成原理性能及应用), 1st ed(第一版). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1997. 408 ~ 415
- 2 Thickett S C, Gilbert R G. Polymer, 2007, 48: 6965 ~ 6991
- 3 Li G, Meng Q B, Li Z Y, An Y L, Zhu X X. Chinese J Polym Sci, 2011, 29(2): 267 ~ 273
- 4 Fitch R M, Prenosil M B, Sprick K J. J Polym Sci, Part C: Polym Sym, 1969, 27: 95 ~ 118
- 5 Fitch R M. Br Polym J, 1973, 5: 467 ~ 483
- 6 Goodwin J W, Hearn J, Ho C C, Ottewill R H. Br Polym J, 1973, 5: 347 ~ 362
- 7 Hansen F K, Ugelstad J. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1978, 16: 1953 ~ 1979
- 8 Feeney P J, Napper D H, Gilbert R G. Macromolecules, 1987, 20: 2922 ~ 2930
- 9 Vanderhoff J W. J Polym Sci Polym Symp, 1985, 72: 161 ~ 198
- 10 Goodall A R, Wilkinson M C, Hearn J. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1977, 15: 2193 ~ 2218
- 11 Wu M, Durand E D, Marica E. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2009, 69: 147 ~ 151

PARTICAL SIZE EVOLUTION IN SURFACTANT-FREE EMULSION COPOLYMERIZATION OF STYRENE AND METHYL METHACRYLATE IN AQUEOUS SOLUTION OF POLY(ETHYLENE GLYCOL)

SHI Yiming, SHAN Guorong

(State Key Laboratory of Chemical Engineering (Zhejiang University), Department of Chemical Engineering,
Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract The surfactant-free emulsion polymerization (SFEP) of styrene and methyl methacrylate carried out in the aqueous solution of poly(ethylene glycol) (PEG) was studied. With high power optical microscope, Coulter counter and transmission electron microscopy, particle size, particle size distribution and zeta potential were measured in the process of polymerization. It is interesting to observe that the polymer particle size experiences a process from small to large, which can be more than 1000 μm , and then from large to small, which is back to a range of 0.04 ~ 0.18 μm . When the particle size returns to nanometer scale, the system has an obvious temperature rising. This phenomenon is different from the traditional nucleation mechanism of SFEP. The particle, which is formed by the homogeneous nucleation or oligomer micelle nucleation mechanism that is popularly received as traditional nucleation mechanism of SFEP, usually has a trend to become bigger and bigger to the end in the process of SFEP. It is obviously found that the freshly formed particles are first coalesced to form a particle pile, which is bigger than 1000 μm and even seen with eyes, and then corrupted into tinny ones, which are smaller than 0.04 μm and even beyond the ability of high power optical microscope. With transmission electron microscopy (TEM), it was clearly proven the existence of particle pile which was composed of a lot of little particles ranging from 40 nm to 80 nm. And by use of Coulter zeta potential measurement, it was found that the zeta potential of particles had a trend from low to high level, and experienced abruptly increase in zeta potential at 60 min which was just the time that the little particle separated from the particle pile. This phenomenon was very different from the system that SEFP was carried out in water without PEG, in which the zeta potential of particle was keeping about -50 mV and just changed a little after 50 min. It was reasonable to think that the potential increase was the driving force to make the little particles to escape from the particle pile. Therefore, the mechanism of coalescence-separate nucleation is proposed.

Keywords Poly(ethylene glycol), Surfactant-free emulsion polymerization, Particle size and its distribution