

丙烯酸甲酯与醋酸乙烯酯的种子乳液聚合*

阚成友 刘漫红 袁 青 洪曼青 孔祥正

(山东大学化学系 济南 250100)

摘 要 以过硫酸铵(APS)为引发剂,合成了粒径分布较均匀的聚醋酸乙烯酯种子乳液(PVAc),然后以丙烯酸甲酯(MA)为第二单体和以油溶性偶氮二异丁腈(AIBA)为引发剂,分别进行不溶胀与溶胀条件下的无皂种子乳液聚合,并用透射电子显微镜(TEM)表征了胶粒形态.表明在不溶胀条件下,胶粒形态随 PVAc/MA 重量比的不同而变化,当 PVAc/MA 为 1/2 时,形成以 PMA 为核,PVAc 为壳的胶粒.在溶胀条件下则得到类似互穿网络型乳胶粒.

关键词 醋酸乙烯酯,丙烯酸甲酯,种子乳液聚合,胶粒形态,油溶性引发剂

种子乳液聚合技术是制备功能性胶乳的主要方法,也是研究乳液聚合机理的重要手段.人们对极性相差较大的两单体对的种子乳液聚合方法及胶粒形态进行了广泛的研究^[1-5],发现当种子聚合物亲水性小于第二单体聚合物时,易于形成种子聚合物在内、第二单体聚合物在外的核-壳结构乳胶粒,反之则往往形成第二单体聚合物以微区(domains)的形式分散在种子聚合物中、或其他形式的相分离结构,在一定条件下会形成第二单体聚合物被种子聚合物所包围的反相核-壳结构(inverted core-shell morphology).对亲水性较大的单体对的种子乳液聚合文献报道较少.本文选用亲水性较强且互为同分异构体的 VAc 和 MA 为研究对象,以 PVAc 为种子, AIBN 为引发剂,对 MA 的种子乳液聚合场所及胶粒形态进行了研究.

1 实验部分

1.1 主要原料

MA、VAc:AR,蒸馏除去阻聚剂后使用;AIBN:CP,用乙醇重结晶后使用;APS,AR,用蒸馏水重结晶后使用;十二烷基硫酸钠(SLS),NaHCO₃,CP;所用水为3次蒸馏水.

1.2 合成实验

1.2.1 PVAc 种子乳液的合成 将 100g H₂O、50g VAc、0.15g NaHCO₃ 和一定量 SLS 依次放入四口瓶中,搅拌均匀,室温下抽真空到 10.67kPa 后充氮气到常压,重复三次,以除去体系中的氧.升温到 60℃ 时注入 APS 的水溶液,反应 6h.未反应的 VAc 用 ZFQ-5 旋转薄膜蒸发器除去.

1.2.2 不溶胀条件下 MA 的种子乳液聚合 按一定配比将 PVAc 乳液及适量水放入四颈瓶中,除氧后加入 50g MA,搅拌并升温到 60℃,加入计量的 AIBN,反应 8h.

1.2.3 溶胀条件下 MA 的种子乳液聚合 配料比同不溶胀聚合,只是将 MA 加入到

PVAc 种子乳液中,并在 30℃ 下搅拌溶胀 24h,然后再升温到 60℃,加入 AIBN,反应 8h.

1.3 胶粒大小及形态表征

胶粒大小及形态在 JEM-100CX II 型 TEM 上表征,染色剂为磷钨酸水溶液.种子乳液的粒度分布(Polyd)在英国产 Malvern Autosizer II c 型光散射粒径测定仪上测定,该值越小粒径分布越窄.胶粒数($N_p \cdot l^{-1}$)按下式计算:

$$N_p = 6(M_1 C_1 + M_2 C_2) \times 1000 / \pi [D_1^3 \rho_1 + (D_2^3 - D_1^3) \rho_2] W$$

式中: M_1 、 M_2 分别为 VAc 和 MA 的重量(g); C_1 、 C_2 分别为 VAc 和 MA 的转化率(%); ρ_1 、 ρ_2 分别为 PVAc 和 PMA 的密度(g/cm³); W 为乳液总重量(g); D_1 、 D_2 分别为种子胶粒和最终胶粒的直径(cm); π 为圆周率.

2 结果与讨论

2.1 PVAc 种子乳液的合成

乳化剂和引发剂用量对种子胶粒的影响见表 1,粒径随乳化剂用量的增加而减小.乳化剂用量太少,体系中胶束浓度过低,导致成核期延长,转化率降低,粒径分布不均匀;而过量的乳化剂将对下一步的种子乳液聚合产生不良影响.实验表明,当 SLS 和 APS 的用量分别为 0.5g 和 0.06g 时,可得粒子径分布均匀的种子乳液.

Table 1 Ingredients and results of emulsion polymerization of VAc

SLS(g)	APS(g)	Conversion(wt%)	D_1 (nm)	$N_p \times 10^{-17}(l^{-1})$	Polyd
0.3	0.06	69.3	142.9	1.32	0.175
0.5	0.06	87.5	130.0	2.28	0.039
1.0	0.06	81.5	128.5	2.13	0.105
0.5	0.03	82.0	140.8	1.63	0.117
0.5	0.09	83.2	142.9	1.58	0.076

2.2 磷钨酸对 PVAc 的选择性染色

我们早期的研究曾发现^[3],磷钨酸可使 PVAc 染色,而 PBA(聚丙烯酸丁酯)不受影响.为了考察磷钨酸对 PVAc 和 PMA 是否也具有选择性染色作用,在与合成 PVAc 乳液

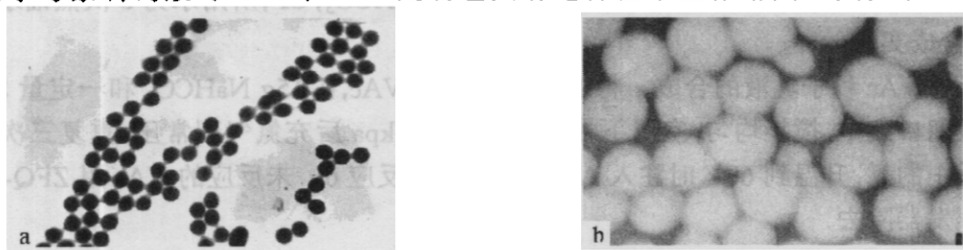


Fig.1 TEM photographs of PVAc a) and PMA b) latex particles stained with Phosphotungstic acid
Magnifications: 29000 for a) and 140000 for b)

相同的条件下合成了 PMA 乳液并进行了染色前后的对比实验,发现未加磷钨酸的 PVAc 和 PMA 胶粒在 TEM 下均呈淡白色,加入磷钨酸后, PVAc 胶粒明显变黑, PMA 则有没变

化(图 1). 可见磷钨酸只能对 PVAc 进行染色, 而 PMA 不受影响.

2.3 MA 的种子乳液聚合及胶粒形态

2.3.1 各组份用量的选择 表 2 给出了 PVAc/MA 重量比为 1/1 时, 非溶胀条件下各组分用量对最终胶粒的影响情况. 结果表明, 在不加 NaHCO₃ 和 SLS 的条件下, 最终粒径和胶粒数的实验值和理论值吻合较好; AIBN 用量对粒径及胶粒数影响较小, 为此本工作选择不加 NaHCO₃ 和 SLS、AIBN 用量为 MA 重量的 0.2% 作为种子乳液聚合的条件. 另外表 2 中 N_p 的实验值总是大于理论值, 说明种子乳液聚合过程中有新胶粒产生. 这是由于 MA 的水溶性较大, 聚合时水相成核造成的.

Table 2 Ingredients and results of seeded emulsion polymerization of MA onto PVAc

NaHCO ₃ (g)	SLS (g)	AIBN (g)	Conv. (wt %)	D_1^*	D_2^* (nm)		$N_p \times 10^{-17} (l^{-1})$	
					Theo.	Exp.	Theo.	Exp.
0.00	0.05	0.10	60.0	129.5	151.5	150.0	1.03	1.10
0.02	0.05	0.10	64.7	129.5	152.9	157.4	1.03	0.93
0.10	0.05	0.10	50.0	130.0	148.8	145.0	0.69	0.73
0.05	0.00	0.10	50.0	129.5	148.2	130.0	1.03	1.61
0.05	0.02	0.10	60.1	129.5	151.5	141.2	1.03	1.26
0.00	0.00	0.10	70.0	129.5	148.3	146.4	1.03	1.07
0.00	0.00	0.04	72.3	143.5	172.1	170.1	0.77	0.80

* D_1, D_2 represent particle diameter in seed and seeded latexes respectively

2.3.2 不溶胀与溶胀条件下的胶粒形态 不同 PVAc/MA 投料比在不溶胀与溶胀条件下的聚合反应结果见表 3. 从 TEM 照片上(图 2, 图 3)可以看出, 不溶胀与溶胀对最终胶粒形态有显著影响. 在不溶胀条件下, 当 PVAc/MA 重量比为 2/1 时, PMA 在胶粒表面形成“草莓型结构”; PVAc/MA 为 1/1 时, 除了仍然保持这种结构外, 胶粒内部 PMA 形成的微区清晰可见; 当 PVAc/MA 达到 1/2 时, 草莓型结构及微区消失, 第二单体聚合物 PMA 被种子聚合物 PVAc 所包围, 形成了所谓的“反相核壳结构”. 在溶胀条件下, 所得乳胶粒未出现上述相分离的情况, 胶粒的 TEM 照片呈灰色, 说明 PVAc 和 PMA 混合的较均匀.

Table 3 Seeded emulsion polymerization of MA onto PVAc at different conditions

	PVAc/MA (wt)	Conv. (wt %)	D_1 (nm)	D_2 (nm)		$N_p \times 10^{-17} (l^{-1})$	
				Theo.	Exp.	Theo.	Exp.
Unswelling Condition	2/1	60.0	135.7	148.0	150.2	1.32	1.25
	1/1	70.0	140.9	168.0	163.9	1.04	1.11
	1/2	60.4	142.9	186.1	180.0	0.79	0.86
Swelling condition	2/1	62.3	142.9	156.0	150.6	1.23	1.38
	1/1	65.1	142.9	165.6	157.2	1.04	1.23
	1/2	60.4	142.9	186.1	190.0	0.79	0.76

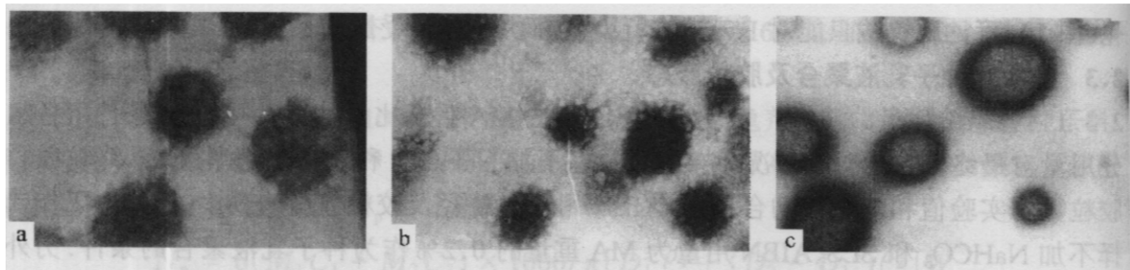


Fig. 2 TEM photographs of PVAc/PMA at unswelling condition PVAc/MA weigh ratio: (a) 2/1; (b) 1/1; (c) 1/2; Magnifications: 140000, 72000, 72000 for (a) to (c)

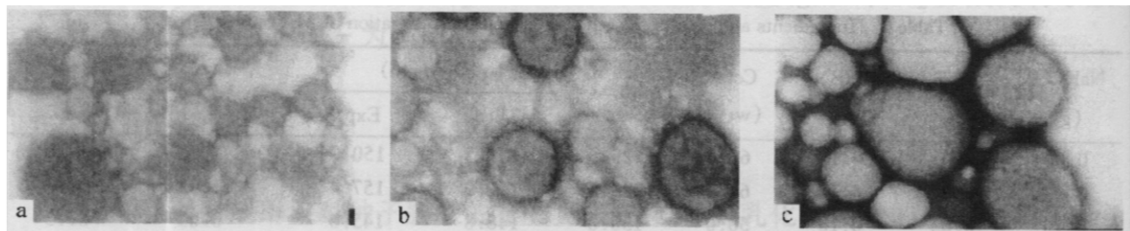


Fig. 3 TEM photographs of PVAc/PMA at swelling condition PVAc/MA weigh ratio: (a) 2/1; (b) 1/1; (c) 1/2; Magnifications: 100000, 140000, 100000 for (a) to (c)

Okubo 等^[6]和 Lee 等^[1]曾以 APS 为引发剂,对疏水性单体在亲水性种子乳液中的聚合进行了研究,得到了反相核壳结构的乳胶粒.我们早期的研究^[5]也证实,在 APS 引发下,以 PVAc 为种子,BA 为第二单体的种子乳液聚合,在一定配比下也得到以 PBA 核、PVAc 为壳的乳胶粒.之所以出现上述“相反转”的现象,皆因种子聚合物的亲水性比第二单体聚合物大,聚合过程中疏水性聚合物进入亲水性种子胶粒内部并发生相分离所致.

本实验结果似乎和上述研究结果相矛盾,因为在 25℃ 下,MA、VAc 的溶解度分别为 5g/100g H₂O 和 2.5g/100g H₂O,以 PVAc 为种子、MA 的种子乳液聚合不应发生相反转.产生此结构形态的根源在于种子乳液聚合时使用了油溶性的引发剂.在第二步无皂种子乳液聚合时,根据 MA 的溶解度可以估算出体系中以单分子存在的 MA 约为 3.5×10^{23} 个/L,而种子的 N_p 值只有 10^{17} 个/L,就数量而言二者相差 10^6 倍.另外在不溶胀条件下,加入的 MA 以液滴、水相中的单分子和溶入 PVAc 胶粒内部的三种形式存在,根据 Harkins 理论,在聚合过程中,只要单体液滴不消失,水相中溶解的 MA 分子数目就不会减少,所以当加入 AIBN 后,除了溶入种子胶粒内部的 MA 在胶粒内聚合外,MA 在水相中的均相成核而形成的 PMA 次级乳胶粒也占相当比例,由于这些次级乳胶粒表面没有乳化剂分子和硫酸根离子,从而吸附到种子胶粒表面上形成“草莓型结构”.当吸附的 PMA 胶粒达到一定数目时,在表面张力的驱使下,次级 PMA 胶粒会相互结合,以最大限度地减小整个胶粒的表面积,同时由于在 PVAc 种子胶粒表面有乳化剂分子和 APS 分解后的硫酸根离子,在此过程中次级 PMA 胶粒表面极性始终比整个乳胶粒表面的极性小,所以在聚合温度远高于 PMA 和 PVAc 的玻璃化温度时,随着 PMA 相对量的增加,PMA 易于进入 PVAc 胶粒内部形成微区,最终形成以 PMA 为核、PVAc 为壳的乳胶粒.

由于 MA 和 PVAc 的溶解度参数相差较小,在溶胀条件下,大部分 MA 单体溶入 PVAc 中形成组成均一的乳胶粒,当加入 AIBN 时,绝大部分引发剂分子进入被 MA 溶胀

了的胶粒内部而引发反应,生成的 PMA 和 PVAc 分子相互缠结,形成类似互穿网络的结构形态.另一方面,由于 PMA 和 PVAc 极性相差不大,所以在聚合反应完成后也不会发生相分离.从 TEM 照片上可以清楚地看到,与不溶胀聚合相比,在相同 PVAc/MA 配比下,溶胀条件下所得乳胶粒呈较均匀的灰色,没有明显的相分离.

REFERENCES

- 1 Lee D I, Ishikawa T. *J Polym Sci: Polym Chem Ed*, 1983, 21: 147 ~ 154
- 2 Cho I, Kyung W L. *J Appl Polym Sci*, 1985, 30: 1903 ~ 1926
- 3 Kong X Z, Pichol C, Guilot J. *Colloid and Polym Sci*, 1987, 265: 791 ~ 802
- 4 Okubo M. *Makromol Chem Makromol Symp*, 1990, 35/36: 307 ~ 325
- 5 Kong X Z, Pichol C, Guilot J. *Polymer Latex: Preparation, Characterization and Application*, Daniel E S Eds, Washington DC: ACS Publisher, 1992. 163 ~ 187
- 6 Okubo M, Yamada A, Matsumoto T. *J Polym Sci: Polym Chem Ed*, 1980, 16: 3219 ~ 3228

SEEDED EMULSION POLYMERIZATION OF METHYL ACRYLATE ONTO POLYVINYL ACETATE INITIATED BY 2, 2'- AZOBISISOBUTYRONITRILE

KAN Chengyou, LIU Manhong, YUAN Qing, HONG Manqing, KONG Xiangzheng

(*Department of Chemistry, Shandong University, Jinan 250100*)

Abstract Seed latex particles of polyvinyl acetate(PVAc) with narrow diameter distribution were first prepared by using ammonium persulfate as initiator, then unswelling and swelling seeded emulsion polymerization of methyl acrylate (MA) onto PVAc initiated by 2, 2'-azobisisobutyronitrile(AIBN) were carried out at 60°C in the absence of emulsifier. In order to investigate particle morphologies of various seeded latexes, a selective staining technique using phosphotungstic acid(PTA) was used under transmission electron microscopy(TEM) observation. Results showed that experimental particle size agree roughly with calculated particle size for all of seeded emulsion polymerizations, but particle morphologies are different. Under unswelling condition, taking into account the high water solubility of MA, its homonucleation in water was significant, and PMA secondary particles were formed and coagulated onto the PVAc particles, so initiation and polymerization loci of MA were both in PVAc seed particle and in water phase, and PMA domains were observed at the surface and inside of seeded latex particles when PVAc/MA weight ratios are 2 and 1. When PVAc/MA weight ratio decrease to 0.5, PMA-PVAc core-shell particle was observed. While under swelling condition, the inner of PVAc particle swelled with MA was main loci of initiation and polymerization of MA, no PMA domains or core-shell structure were observed, and interpenetrating network structures were formed for different PVAc/MA ratios.

Key words Vinyl acetate, Methyl acrylate, 2, 2'-Azobisisobutyronitrile, Seeded emulsion polymerization, Latex particle morphology