

甲基丙烯酸甲酯微乳液聚合中粒子成长过程的探讨*

徐相凌 葛学武 张志成 张曼维

(中国科学技术大学应用化学系 合肥 230026)

左 桀 牛爱珍

(南开大学化学系 吸附与分离功能高分子材料国家重点实验室 天津 300071)

摘 要 以 γ 射线、过硫酸钾(KPS)、过氧化苯甲酰(BPO)和偶氮二异丁腈(AIBN)引发高单体含量的甲基丙烯酸甲酯(MMA)微乳液聚合,观测了聚合过程中聚合物粒子大小及其分布随转化率的变化.水溶性与油溶性引发剂引发聚合有许多相似之处.聚合初期,体系内很快生成大聚合物粒子;随聚合的进行,体系中大聚合物粒子与小聚合物粒子共存;在更高的转化率下,微液滴成核都成为唯一的成核聚合方式,体系内只留有小粒子.但是两种类型的引发剂引发聚合时,也表现出明显的差别.水溶性引发剂引发聚合时,存在由均相成核到微液滴成核的转变;而油溶性引发剂引发聚合时,在较低的转化率下,聚合主要是在大聚合物粒子内进行的.

关键词 微乳液聚合, 甲基丙烯酸甲酯, 粒子大小, 粒子分布, 成核机理

与乳液聚合相比,微乳液聚合具有许多优点,自八十年代初以来,得到了迅速发展.其中大部分文章,侧重于研究微乳液聚合的动力学特征,而对成核过程及聚合物粒子的成长过程研究得较少.

Guo 等^[1,2]研究了以 SDS(十二烷基硫酸钠)和正戊醇为乳化剂,苯乙烯微乳液的聚合行为,并提出一热力学模型来描述整个聚合过程.在该体系中,聚合物粒子数随转化率的提高而不断增多;而聚合物粒子的粒径在 4% 转化率时达到最大,以后随转化率的提高而逐步变小.在以阳离子乳化剂 CTMB(十六烷基三甲基溴化铵)稳定的苯乙烯微乳液聚合过程中^[3],聚合物粒子的变化趋势几乎与上一体系相同.

Gan 等^[4]报道,极性单体甲基丙烯酸甲酯(MMA)微乳液聚合过程中,随转化率的增加,聚合物粒子不断扩大,在低转化率下没有最大值出现;在聚合过程及聚合后都观察到聚合物粒子之间的凝集. Bleger 等^[5]研究了 MMA 微乳液聚合时,聚合物粒子大小及其分布的变化过程.结果表明,成核机理与引发剂的种类密切相关.

以 Y 型乳化剂 BOA(12-丁酰氧基-9-十八烯酸)稳定微乳液时,当 MMA 含量达到 20% 时,聚合后体系仍然能维持透明稳定.本文拟以不同的引发方式引发这一微乳液体系聚合,观察聚合过程中聚合物粒子大小及其分布的变化,研究微乳液聚合的成核机理.

1 实验部分

1.1 试剂及材料

甲基丙烯酸甲酯(MMA):化学纯,通过减压蒸馏去除阻聚剂备用.乳化剂 BOA(12-

丁酰氧基-9-十八烯酸):根据文献[6]描述的方法制备.偶氮二异丁腈(AIBN),过氧化苯甲酰(BPO),过硫酸钾(KPS):分析纯.

1.2 微乳液的制备及聚合

将 20gMMA, 12g 乳化剂 BOA 和蒸馏水预先按一定比例混合,边搅拌边滴加 NaOH 水溶液,直到体系突然变透明,微乳液即形成;此时体系的 pH 值一般为 9~10.最后补加少量的水,使整个重量为 100g.

聚合前将配好的微乳液用水泵脱氧充氮两次,用超级恒温水槽使体系恒温进行聚合.以油性引发剂引发聚合时,引发剂先溶解于单体中,再乳化;以 KPS 引发聚合时,则引发剂直接加在水相中.

1.3 聚合物粒子大小及其分布的测定

聚合物粒子的水合动力学直径(D_p)及其分布是用激光光子相关谱(亦称准弹性光散射)测定的^[7].使用的仪器为美国 Brookhaven 公司的 BI-200SM.氩激光器的功率为 4W,波长为 514.5nm.散射偏振光的自相关函数 G_{vv} 用 Brookhaven 提供的软件分析,得到平均衰减速率 D_q^2 . D 是粒子的平均扩散系数, q 是散射向量.

$$q = 4\pi\eta_r \cdot \sin(\theta/2)\lambda \quad (1)$$

方程 1 中, λ 是激光波长, η_r 为介质的折射率, θ 是散射角.平均水合直径 D_p 由 Stokes-Einstein 方程计算得到:

$$D = kT(3\pi\eta_0 D_p) \quad (2)$$

粒子的分布是用 Brookhaven 随仪器提供的 Contin 软件计算得到的.

2 结果与讨论

2.1 水溶性引发剂引发微乳液聚合

2.1.1 γ 射线引发 MMA 微乳液聚合 图 1 和表 1 给出了 γ 射线引发 MMA 微乳液聚合过程中,聚合物粒子的大小及其分布的变化情况.当转化率较低(6%)时,测得的聚合物粒子最大(直径约为 200nm),这和 Guo 等^[2]的报道结果是一致的.

MMA 的极性较大,在水相中的溶解度高达 5%^[8],因此 γ 射线引发时,在聚合初期水相中均相成核聚合的几率极大.一旦通过均相成核生成增长聚合物粒子,体系中的单体就会迅速地将这些聚合物粒子溶胀,导致聚合物粒子的尺寸迅速增大.由于这些刚刚生成的初级聚合物粒子易碰撞粘结,而粒子的尺寸又不是在线测得的,测得的粒径比聚合过程中的实际粒径可能要大.这一倾向在低转化率下尤为明显,如转化率为 5.6% 时,根据测得的粒径计算得到的粒子数目很少,只有转化率为 13.4% 时的 4.5%.

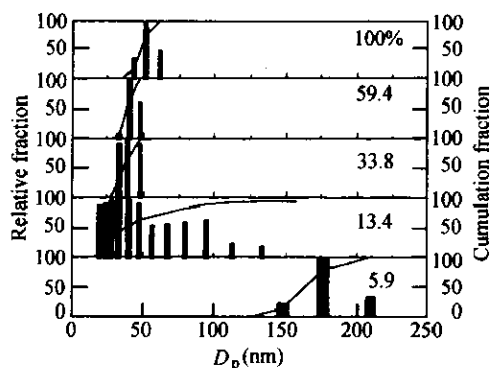


Fig. 1 The diameter (D_p) of swollen particles and its distribution at different conversion while initiated with γ ray
Microemulsion composition: 20% MMA, 12% BOA, 68% H_2O , Dose rate: 32.5 Gy/min; T : 33°C

当转化率为 13% 时, 图 1 显示体系中已经出现了小粒子, 此时大粒子的尺寸也已明显减小. 随聚合的进行, 通过均相成核, 体系中的聚合物粒子数目不断增加, 大的聚合物粒子内的单体向新生成的粒子内扩散, 从而小粒子迅速增大, 大粒子不断收缩变小.

当转化率达到 33% 时, 体系内总的聚合物粒子数目达到最大. 但是, 图 1 却提示, 此时体系中的最小粒子的尺寸 (33nm) 比转化率为 13.4% 时的最小粒子尺寸 (20nm) 大. 显然, 最小粒子尺寸的增大不能

归因于聚合物粒子之间的相互凝集, 否则当转化率从 13% 增加到 34% 时, 体系中总的聚合物粒子数目应明显减小, 而实际结果是增加了近 3 倍 (表 1). 这些高转化率下新生成的聚合物粒子的尺寸为什么反而比低转化率下观测到的小粒子还要大呢? 我们认为, 这是由于成核机理发生变化引起的, 成核方式由均相成核为主, 慢慢转换成了微液滴成核占主导地位. 由于 MMA 的极性较大, 它能充当助乳化剂^[5], 有利于单体微乳液的形成和稳定. 当转化率较高时, MMA 在水相及乳化剂层的含量势必相应降低, 均相成核的几率大大降低, 微液滴成核逐步成为主要的成核方式; 与此同时, MMA 的助乳化剂功能也受到限制, 微乳液体系的界面张力增加, 微液滴的尺寸相应增大, 新生成的聚合物粒子尺寸也随之逐步增大.

Belger 等^[5]在研究 MMA 的微乳液聚合时, 观测了聚合物粒子及其分布随转化率的变化, 以及聚合速率随转化率的变化. 他们认为在 15% 的转化率处成核机理由均相成核向微液滴成核转变. 这与我们从粒子的成长过程得到的结论基本吻合.

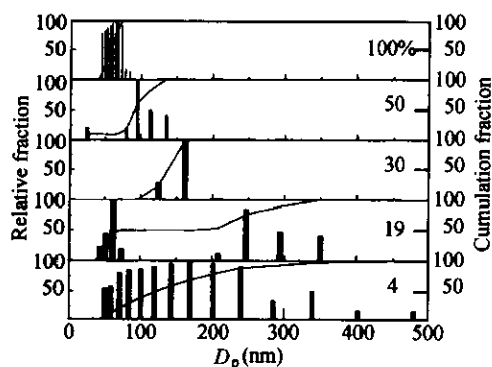


Fig. 2 Size and the distribution of swollen particles at different conversion while initiated with KPS
Microemulsion composition: 20% MMA, 12% BOA, 68% H_2O ; [KPS]: 7.4×10^{-3} mol/L, T : 60°C

Table 1 Growth of polymer particles when microemulsion polymerization was initiated with γ ray

Conversion(%)	D_p^a (nm)	Poly. ^b	N_p^c ($10^{17}/L$)
5.6	179	0.275	0.9
13.4	55.9	0.202	20
33.8	38.5	0.091	75
59.4	39.4	0.069	62.2
100	50.7	0.145	30.5

a. D_p , the hydrodynamic diameter of polymer particles swollen with monomer; b. Poly., the polydispersity of polymer particles; c. N_p , the number of polymer particles in microemulsion

在更高的转化率下 (>60%), 体系的分散相逐步由单体转变成聚合物, 因而聚合物粒子之间的凝集成为主要现象, 聚合粒子数目不断减小, 聚合物粒子的尺寸进一步增大.

2.1.2 KPS 引发 MMA 微乳液聚合

图 2 和表 2 给出了 KPS 引发聚合时, 聚合物粒子的成长过程. 总的趋势与 γ 射线引发时基本相同. 例如, 粒子尺寸随转化率的升高而逐步减小; 在较高的转化率下, 仍然有新的聚合物粒子生成. 但是两种引发方式之间也存在明显的差异. KPS 引发时, 最终聚合物粒子较大, 聚合物粒子的总数目较小. 在聚合初期 50nm 左右的小粒子与很大的粒子 (>200nm) 共存, 如转化率达 20% 时, 大粒子仍

占总粒子数目的 50% 左右。

实验条件下, KPS 引发时, 在水相自由基的生成速率为 $4.6 \times 10^{-7} \text{ mol/L}\cdot\text{s}$, 几乎是 γ 射线在水相产生自由基的速率 ($2.4 \times 10^{-7} \text{ mol/L}\cdot\text{s}$) 的两倍. 因此两种引发方式所得聚合物粒子之间的差别, 不能归因于引发速率的差别, 而应考虑引发机理的变化. 否则 KPS 引发时, 所得聚合物粒子的粒径应该较小。

KPS 引发时产生的阴离子自由基, 首先在水相引发单体均相成核, 由于电荷斥力, 低聚物自由基不容易被微液滴俘获. 因此 KPS 引发时, 在较高的转化率下, 均相成核的几率比 γ 射线引发聚合时要大. 而一般情况下, 均相成核时成核速率较低, 因此与 γ 射线引发相比, KPS 引发时生成增长聚合物粒子的速率较慢, 体系中聚合物粒子的数目较小, 如 30% 转化率下, 体系内的粒子数目只是 γ 射线引发时的 1/60 (表 2)。

2.2 油溶性引发剂引发微乳液聚合

如上所述, 水溶性引发剂引发微乳液聚合时, 我们可以观察到明显的由均相成核向微液滴成核的转变. 对油溶性引发剂而言, 它在水相产生的自由基浓度较低, 均相成核的几率较小, 微液滴成核的机会较大, 聚合物粒子的尺寸及其分布随转化率的变化又有哪些特征?

2.2.1 AIBN 引发 MMA 微乳液聚合 图 3 和表 3 给出了 AIBN 引发 MMA 微乳液聚合时, 聚合物粒子大小及其分布随转化率变化的情况. 与 KPS 引发 MMA 微乳液聚合相比, AIBN 引发微乳液聚合时, 最终聚合物粒子及总的聚合物粒子数目比较接近. 但是 KPS 引发时, 大聚合物粒子在 30% 的转化率下就已经消失, 20% 转化率时, 大粒子的数目 ($> 200\text{nm}$) 只占总聚合物粒子数目的 50% 左右; 而 AIBN 引发时, 如表 3 所示, 当转化率从 5% 增加到 32% 时, 总的聚合物粒子数目只增加了不到 2 倍; 在转化率高达 32% 时, 体系内的大粒子数目占总粒子数目的 75% (图 3)。

我们认为这主要与聚合的场所有关. AIBN 是油溶性的引发剂, 它以微液滴成核的方式引发部分微液滴成核聚合, 这些生成的聚合物粒子同样会被单体迅速溶胀生成大粒子. 而在微液滴中 AIBN 分解产生的自由基很容易相互复合, 笼蔽效应很强, 不能有效引发单体聚合; 而对已经生成的大聚合物粒子来说, 由于其尺寸较大, 这种笼蔽效应要小得多, 因此分布在大聚合物粒子内部的 AIBN 的引发效率要比微液滴中的高. 因此当

Table 2 Growth of monomer-swollen polymer particles in microemulsion polymerization initiated with KPS

Conversion(%)	$D_p^*(\text{nm})$	Poly.	$N_p(10^{17}/\text{L})$
4	131	0.296	0.17
19	251	0.280	0.32
30	155	0.005	1.32
50	114	0.200	3.2
100	70.5	0.049	12.8

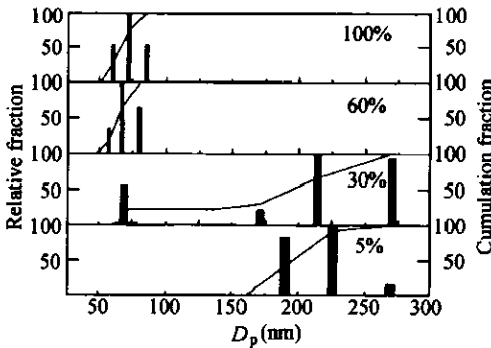


Fig. 3 Size and the distribution of swollen particles at different conversion while initiated with AIBN Microemulsion composition: 20% MMA, 12% BOA, 68% H_2O ; [AIBN]: $15.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $T: 60^\circ\text{C}$

转化率低于 30% 时, 可以认为聚合主要是在大的聚合物粒子内进行的. 这一点, 我们可以从体系中总的聚合物粒子数目的变化得到验证. 如表 3 所示, 当转化率从 5% 增加到 32% 时, 总的聚合物粒子数目只增加了不到 2 倍, 扣除残余单体后聚合物粒子的平均直径由 73nm 增大到 111nm; 在转化率高达 32% 时, 体系内的大粒子数目占总粒子数目的 75% (图 3), 大粒子所占的体积占整个分散相体积的 92%. 这足以说明在转化率低于 30% 时, 聚合主要是在大聚合物粒子内进行的.

随转化率提高, 大粒子内部的引发剂浓度逐步降低, 在大粒子内部的自由基生成速率越来越低. AIBN 引发微液滴直接成核聚合逐步成为主要的聚合方式, 由于体系内残余单体的总量已经很低, 这些单体不可能再被单体迅速溶胀而成为大粒子, 这时小聚合物粒子就可以在体系中稳定存在了. 在小聚合物粒子聚合的过程中,

由于相平衡的制约, 大聚合物粒子内的单体将不断地扩散到小粒子中去, 使之长大; 同时大粒子收缩变小. 例如在 32% 转化率下, 我们观测到有明显的小聚合物粒子 (70nm) 生成 (图 3).

当转化率从 30% 增加到 65% 左右时, 体系中的聚合物粒子的直径由 173nm 减小到 69nm (如果扣除将残余单体的影响, 则由 111nm 减小到 58nm), 而总聚合物粒子数目增加了近 20 倍 (表 3). 这说明在高转化率下, AIBN 直接引发微液滴成核聚合变得越来越重要, 聚合主要是在新形成的小聚合物粒子内

Table 3 Growth of polymer particles in MMA microemulsion polymerization initiated with AIBN

Conversion(%)	$D_p^*(nm)$	Poly.	$N_p(10^{17}/L)$
5	215	0.271	0.37
32	173	0.303	0.68
65	69	0.150	11.7
100	72	0.087	9.5

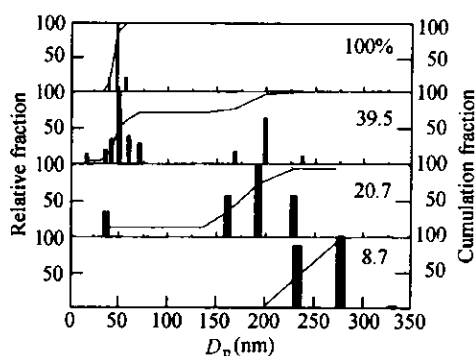


Fig. 4 The diameter (D_p) and its distribution of swollen particles at different conversion while initiated with BPO. Microemulsion composition: 15% MMA, 12% BOA, 68% H_2O ; [BPO]: $27.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $T: 60^\circ\text{C}$

完成的. 否则, 如聚合仍然主要是在大聚合物粒子内完成的话, 扣除残余单体后聚合物粒子的平均粒径应有所增加.

2.2.2 BPO 引发 MMA 微乳液聚合 图 4 和表 4 给出了 BPO 引发微乳液聚合时, 聚合物粒子大小及其分布随转化率的变化. 总体上, 与 AIBN 引发聚合非常相似, 尤其是在 40% 转化率下两个体系几乎相同. 实验结果表明, 当转化率低于 40% 时, 聚合主要是在大粒子内部进行的. 这与 BPO 在粒子内核引发聚合的结论是完全一致的.

BPO 引发时最终聚合物粒子的粒径比 AIBN 引发时要小得多. 这不能归因于两个引发剂在实验条件下生成自由基速率的差异. 在实验条件下, AIBN 引发时, 在体系内产生自由基的速率为 $1.45 \times 10^{-7} \text{ mol/L}\cdot\text{s}$; 而 BPO 引发时, $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}\cdot\text{s}$. 如果单纯从自由基产生的速率出发, AIBN 引发时, 聚合物粒子应该更小.

AIBN 与 BPO 的差异可能与两者引发场所及聚合场所不同有关. BPO 产生的自由基

抽氢能力强,易与乳化剂中的活泼氢反应,BPO在乳化剂层中分解产生的自由基主要与乳化剂反应,不能有效引发聚合,因此BPO是在液滴的内核引发聚合的^[9].整个反应从动力学上更类似于分散得非常细的悬浮聚合.虽然聚合初期单体会将先生成的聚合物粒子充分溶胀,但是最终所得的聚合物粒子较小.

综上所述,水溶性引发剂与油性引发剂引发MMA微乳液聚合有许多相似之处.例如,聚合初期(即较低的转化率下),体系内的单体将生成的聚合物粒子迅速溶胀,生成很大的聚合物粒子;随聚合的进行,在一定的转化率下,体系中大聚合物粒子与小聚合物粒子共存;在更高的转化率下,微液滴成核都成为唯一的成核聚合方式,

单体将从大聚合物粒子扩散到这些新生成的聚合场所去,导致逐步收缩减小,体系内只留有小粒子.但是两种类型的引发剂引发聚合时,也表现出明显的差别.水溶性引发剂引发聚合时,聚合初期以均相成核的方式生成大的聚合物粒子,此后水相产生的自由基或者引发水相单体聚合而成核,或者扩散进微液滴引发其微液滴成核,而扩散进已经生成的大聚合物粒子重新引发其聚合的几率较低,因此在较低的转化率下,聚合主要是在小的聚合物粒子内完成的.而油性引发剂引发聚合时,在较低的转化率下,聚合主要是在大聚合物粒子内进行的.

Table 4 Growth of polymer particles in MMA microemulsion polymerization initiated with BPO

Conversion(%)	D_p (nm)	Poly.	$N_p(10^{17}N)$
10.8	259	0.235	0.29
20.7	171	0.274	0.78
39.5	91.0	0.235	2.02
100	48.0	0.104	39

REFERENCES

1 Guo J S, Sudol E D, Vanderhoff J W, et al. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1992, 30: 691~702
2 Guo J S, Sudol E D, Vanderhoff J W, et al. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1992, 30: 703~711
3 Gan L M, Chew C H, Lee K C, et al. Polymer, 1994, 35: 2659~2665
4 Gan L M, Lee K C, Chew C H, et al. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1995, 33: 1161~1166
5 Bleger F, Murthy AK, Pla F, et al. Macromolecules, 1994, 27(9): 2559~2567
6 Xu Xiangling, Fei Bing, Zhang Zhicheng, et al. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1996, 34: 1657~1661
7 Zuo Ju(左渠). Principle of Laser Scattering and Its Application in Polymer Science (激光散射原理及其在高分子科学中的应用). Zheng Zhou (郑州): Henan Academic Press (河南科技出版社), 1994. 228~243
8 Tidwell P W, Mortimer G A. J Macromol Sci Rev Macromol Chem, 1970, 4: 281~289
9 Potisk P, Vaskova V, Capek I, et al. Angew Makromol Chem, 1996, 236: 43~49

GROWTH OF POLYMER PARTICLES IN MICROEMULSION POLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE

XU Xiangling, GE Xuewu, ZHANG Zhicheng, ZHANG Manwei

(Department of Applied Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

ZUO Ju, NIU Aizhen

(Department of Chemistry, State Key Laboratory of Functional Polymeric Materials for Adsorption and Separation, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract Polymerizations of methyl methacrylate in microemulsion stabilized with emulsifier BOA were initiated with γ ray, KPS, BPO and AIBN, respectively. The microemulsion with high monomer content remained clear after polymerization. The growth of particles and their size distribution were detected at different conversions. The average hydrodynamic diameter of final polymer particles was between 50~70nm. It was found that there was some resemblance among polymerization initiated with the four initiators. However, there were also obvious differences. When the microemulsion polymerization was initiated with KPS or γ ray, homogenous nucleation predominated at low conversion, and micellar nucleation dominated at high conversion. When it was initiated with BPO or AIBN, at low conversion, polymerization mainly took place in the big droplets, and micellar nucleation became the only nucleation route at high conversion.

Key words Microemulsion polymerization, Methyl methacrylate, Particle size, Particle distribution, Nucleation mechanism