

氧化-还原低温引发苯乙烯/丙烯酸丁酯细乳液 共聚合动力学与成核机理的研究*

谭必思**

(华南理工大学材料学院 广州 510641)

张洪涛 胡 芳 李建宗

(湖北大学化学与材料学院 武汉 430062)

摘 要 详细讨论了 $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{NaHSO}_3]$ 氧化-还原引发体系引发苯乙烯(St)丙烯酸丁酯(BuA)体系的细乳液共聚合的动力学特征及其与成核机理的关系. 细乳液的聚合速率比相同条件下的常规乳液聚合速率低, 引发期长. 随聚合温度、引发剂浓度、乳化剂浓度的增加, 聚合速率增大. 共乳化剂正十六烷(HDE)的浓度在一定范围内增大, 反应的速率增大, 然后再增加 HDE, 反应速率下降. 建立动力学曲线数学模型, 并深入讨论了细乳液的聚合动力学特征, 与常规乳液所得结果相比较, 探讨了细乳液的单体液滴成核机理.

关键词 细乳液聚合, 聚合动力学, 成核机理

随着乳液聚合组份和乳化技术的发展以及对乳液聚合机理的深入研究, 70 年代初期, 美国 Lehigh 大学的 Ugelstad、El-Aasser 和 Vanderhoff 等一批学者, 提出了新的粒子成核机理——在亚微(Submicron)单体液滴中引发成核^[1], 开发了细乳液(Miniemulsion)聚合新技术.

细乳液聚合是一种崭新的乳液聚合方法, 其乳化体系、乳化工艺、引发聚合机理、动力学行为、乳胶性能等都不同于普通乳液聚合^[2], 也不同于加入大量表面活性剂和大量短链脂肪醇的微乳液(Microemulsion)聚合^[3,4]. 从目前的研究结果来看, 细乳液聚合与普通乳液聚合的差别是在体系中引入了共乳化剂(Cosurfactant), 并采用了细乳化(Miniemulsification)工艺, 这样使原来较大的单体液滴被分散成更小的单体亚微液滴. 单体液滴的直径大约在 100~400nm 之间, 与普通乳液相比, 单体亚微液滴大于胶体溶胀胶束(直径约为 40~50nm)小于单体液滴(直径约为 1000nm), 其总表面积接近于单体增溶胶束的总表面积, 以胶束形式存在的乳化剂将转移到单体亚微液滴表面上, 胶束的数量减少, 因此单体亚微液滴就成为聚合引发成核的主要场所.

目前, 对于细乳液的研究多为较高温度下引

发聚合^[5], 而在高温下引发聚合时, 细乳液稳定性差, 单体液滴容易粗化, 这对于以单体液滴直接引发聚合成乳胶粒子为主要特点的细乳液聚合来说, 实验结果的可靠性会大为降低. 本文所研究的聚合反应, 采用 $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{NaHSO}_3]$ 氧化-还原引发剂, 实现了低温下(25℃~45℃)的细乳液聚合, 反应平稳, 乳液稳定^[6], 为更准确地研究乳胶粒子成核机理提供更可靠的实验依据.

1 实验部分

1.1 原料

十二烷基硫酸钠(SDS), 化学纯, 日本进口分装; 正十六烷(HDE), 分析纯; 苯乙烯(St), 化学纯, 上海化学试剂一厂; 丙烯酸丁酯(BA), 化学纯, 北京星光化学试剂厂; 过硫酸铵(APS), 分析纯, 广东西陇化工厂; 亚硫酸氢钠(NaHSO_3), 分析纯, 陕西省西安化玻站; 过氧化苯甲酰(BPO), 分析纯, 湖北大学化工厂; 对苯二酚(HQ), 分析纯, 上海化学试剂采购站; 硫酸(H_2SO_4), 分析纯, 武汉市化工试剂厂. St、BA 经减压蒸馏处理, 冰箱中保存备用. APS、BPO 均重结晶处理.

1.2 细乳液的制备

将乳化剂(SDS)、共乳化剂(HDE)和 120mL

* 1998-12-01 收稿, 1999-06-28 修稿; 国家自然科学基金资助项目(基金号 B040101);

** 现在通讯地址: 北京 81 信箱 3 分箱, 邮政编码: 100095

蒸馏水混合,一定温度下搅拌 10min,用吉林省通化超声设备厂生产的 JC-3 型超声波处理仪(工作频率 $26\text{kHz} \pm 3\text{kHz}$,输出功率 $0 \sim 250\text{W}$,10% 连续可调)超声处理后,加入混合单体 St/BA (St, BA 各 20g),再在一定温度下搅拌 10min,将搅拌后的乳液再经超声处理一段时间。

1.3 细乳液聚合

在得到的细乳液中通入 N_2 45min,加入引发剂,反应 6~8h,冷却出料。

1.4 表征

1.4.1 单体液滴大小及分布 将乳液样品稀释一定倍数,在英国产 Malvern Auto Sizer Loc-Fe963 粒度分布仪上测定。

1.4.2 水相中残留乳化剂浓度的测定 取乳液 30.0mL 于塑料离心试管中,加塞,在 Beckman L8-60M 高速离心机上,离心 40min (2000 转/分)。取下层水相约 10.0mL,放入三角烧瓶中,加入 50mL 蒸馏水稀释,加 15mL 亚甲基兰(1%) and 硫酸溶液(0.05%)混合指示剂以及 15mL CHCl_3 ,用浓度为 5mmol/L 的十六烷基溴化铵水溶液滴到 CHCl_3 层兰色刚好消失为终点,记下所用体积 V_H 。

$$[S] = 0.5 V_H (\text{mmol/L})$$

1.4.3 转化率的确定 从引发剂加入开始计时,每隔一定时间取样,重量法测定。

2 结果与讨论

2.1 细乳液聚合动力学

根据前期实验结果^[7],本文不再对引发体系中 $(\text{NH}_2)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 与 NaHSO_3 的最佳配比,即氧化剂:还原剂 = 1.33:1 (mol/mol) 进行探讨。

2.1.1 反应温度的影响 SDS 浓度为 10mmol/L, $[\text{HDE}]/[\text{SDS}]$ 为 4, 引发剂浓度为 0.5% (基于水相)。分别在 5℃、10℃、25℃、45℃ 下制备细乳液(因为氧化还原引发剂比单一氧化类引发剂活化能低,故可在低温下引发)。实验表明 5℃ 时反应 10h 未引发,反应 5h 后,10℃ 下转化率仅为 10%,25℃ 和 45℃ 下的反应时间-转化率曲线见图 1。

图 1 中,45℃ 下的反应速率比 25℃ 的快,6h 时 45℃ 下反应转化率达 90.6%,25℃ 下的转化率仅为 66.8%。从图 1 可看出,反应的诱导期都很长,这是细乳液聚合动力学特征之一。因为共乳化剂存在于单体液滴内,阻碍了自由基的进入,使反

应诱导期变长。整个反应过程中,转化率随时间缓慢增加,曲线平滑没有斜率陡然变化之处,说明氧化-还原引发聚合体系反应平稳。

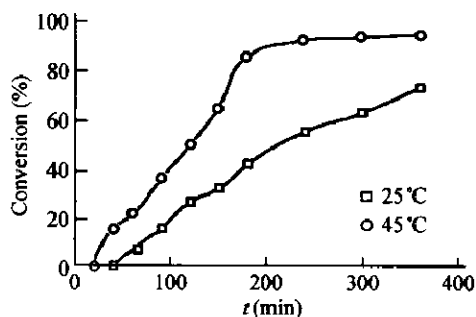


Fig. 1 The effect of different temperatures on polymerization

St/BA = 1/1, $[\text{SDS}] = 10\text{mmol/L}$, $[\text{HDE}]/[\text{SDS}] = 4$, $[I] = 0.5\%$

2.1.2 引发剂浓度的影响 单体配比(重量)为 1:1, $[\text{SDS}]$ 为 10mmol/L, $[\text{HDE}]/[\text{SDS}]$ 为 4, 引发剂浓度分别为 0.2%, 0.4%, 0.6%, 0.8%, 在 25℃ 下进行反应,转化率-时间曲线见图 2。

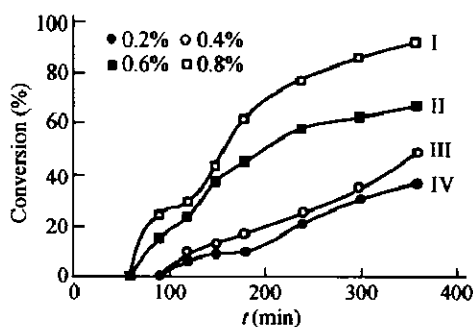


Fig. 2 The effect of different initiator concentrations on polymerization

St/BA = 1/1, $[\text{SDS}] = 10\text{mmol/L}$, $[\text{HDE}]/[\text{SDS}] = 4$, $T = 25^\circ\text{C}$

从图中可看出,最终转化率随引发剂浓度的增加而增加。值得一提的是图中曲线 I、II 很接近, III、IV 很接近,而这两组曲线相差较远。从诱导期可明显看出,当引发剂浓度小于 0.5% 时,反应诱导期长达 100min,且最终转化率较低。即使引发剂浓度较高处反应也很慢,且重现性不佳,虽然氧化-还原引发剂产生自由基的活化能比单一引发剂的小得多,但在引发过程中,也必须越过一定能垒,才能引发聚合。而且这时反应对许多影响因素的灵敏性很高,如通氮时间,引发剂纯度,搅拌速度等,所以反应不仅慢,而且重现性不好。在

25℃下的反应属于这种情况,故后文所作讨论研究的体系均在 45℃下反应。

2.1.3 乳化剂浓度的影响 单体配比为 1:1,引发剂浓度为 0.5%, [HDE] 为 40mmol/L, SDS 的浓度分别是 5mmol/L, 10mmol/L, 15mmol/L, 制备细乳液, 转化率时间-曲线见图 3。

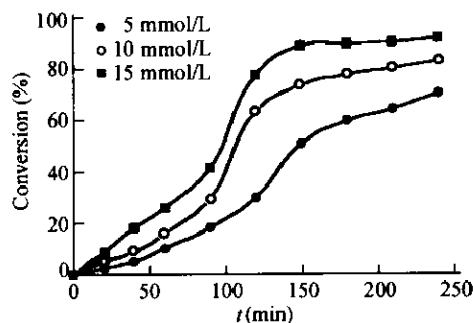


Fig. 3 The conversion-time curve with different emulsifier concentrations

St/BA = 1/1, [HDE] = 40mmol/L, $T = 45^{\circ}\text{C}$,
[I] = 0.5%

从图 3 可看出, 反应速率随乳化剂浓度的增加而增加。当乳化剂浓度大于 10mmol/L 时, 反应后期的转化率接近, 均可达 85% 以上, 而当 SDS 的浓度为 5mmol/L 时, 在相同时间内, 转化率只有 68%, 反应后期, 转化率上升趋势不明显。由此可见, 乳化剂浓度对聚合速率有一定影响。因为乳化剂越多, 被分散的单体液滴越小, 单体液滴的数量越多, 捕获自由基的机率越大, 所以反应速率增加。

2.1.4 共乳化剂浓度的影响 单体配比 1:1, 引发剂浓度为 0.5%, [SDS] 为 10mmol/L, HDE 的浓度分别为 20mmol/L, 40mmol/L, 60mmol/L 制备成细乳液, 测定反应转化率-时间曲线如图 4。

从图 4 可看出常规乳液聚合速率大于细乳液聚合速率。细乳液聚合中, [HDE]/[SDS] 为 2/1 时, 反应诱导期长, 反应速率低; 当 [HDE]/[SDS] 为 4/1 时, 反应速率比 2/1 时的快, 而当 [HDE]/[SDS] 为 6/1 时, 反应速率又下降, 但仍大于 2/1 时的速率。所以曲线反映出的结果是, [HDE]/[SDS] = 4/1 时, 反应最快, [HDE]/[SDS] = 2/1 时反应最慢, [HDE]/[SDS] = 6/1 时反应速率居中。

当 [HDE] 从 20mmol/L 增加到 40mmol/L 时, 反应体系的单体液滴数由于共乳化剂的增加而增加, 这些小液滴稳定存在, 捕获自由基的机率

增加, 使反应速率增大, 而当 HDE 浓度继续增加时, 由于强亲油性共乳化剂对自由基进攻产生阻止效应, 以及这时单体在液滴中的浓度下降, 致使反应速率降低。表 1 是测定的单体液滴大小并计算出的液滴数目。

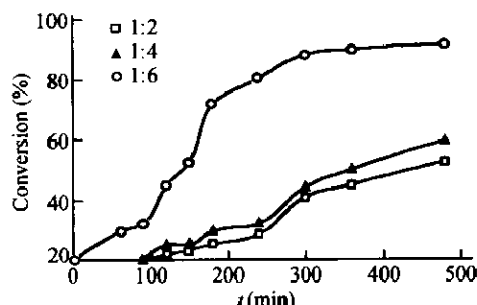


Fig. 4 The effect of co-surfactant concentration on polymerization

St/BA = 1/1, [SDS] = 10mmol/L, [I] = 0.5%,
 $T = 45^{\circ}\text{C}$

Table 1 The number and size of monomer droplet with different emulsifier concentrations

HDE/SDS	2	4	6
Monomer drop diameter(nm)	176.1	145.4	141.6
Monomer drop amount($\times 10^{19}$)	6.0	9.8	10.2

单体液滴数目由式(1)计算所得:

$$N = V_m / \frac{1}{6} \pi D^3 \quad (1)$$

V_m 为单体体积, D 为液滴的平均粒径(假设单体液滴是单分散的)。

表 1 中, 当 [HDE]/[SDS] = 2:1 时, 单体液滴数目是 6.0×10^{19} 个, [HDE]/[SDS] = 4:1 时, 液滴数目是 9.8×10^{19} 个, 是前者的一倍半, 而当 HDE/SDS = 6/1 时, 液滴数目是 10.2×10^{19} 个, 比 9.8×10^{19} 个略有增加。所以当浓度大于 40mmol/L 时, 增加 HDE 的浓度, 单体液滴数目变化不大, HDE 对自由基的进入的阻碍作用对速率的影响占了主导地位。

2.2 常规乳液聚合动力学

本论文的主要工作是通过实验结果分析证明细乳液成核机理, 因此对相同体系的常规乳液聚合进行了研究探讨, 与细乳液所得结果相比较。以下是对常规乳液聚合动力学的特征的探讨。

2.2.1 引发剂浓度的影响 单体配比 1:1, [SDS] = 10mmol/L, 引发剂浓度分别为 0.2%, 0.4%, 0.6%, 0.8% 时, 测得的反应转化率-时间

曲线见图 5.

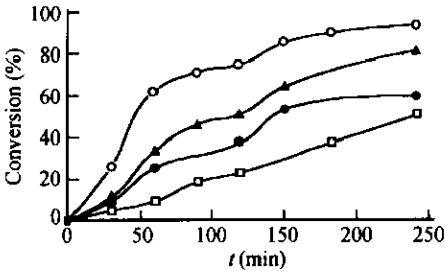


Fig. 5 The effect of initiator concentration on polymerization for conventional emulsion polymerization
St/BA = 1/1, [SDS] = 10mmol/L, T = 45℃
○ 0.8%, ▲ 0.6%, ● 0.4%, □ 0.2%

从图 5 中可以看出,引发剂浓度越高,反应速率越快.而且,相同引发剂浓度下常规乳液聚合的反应速率比细乳液的快得多.

2.2.2 乳化剂浓度的影响 单体配比 1:1,引发剂浓度为 0.5%, SDS 的浓度分别为 5mmol/L, 10mmol/L, 15mmol/L,测定反应的转化率-时间曲线见图 6.

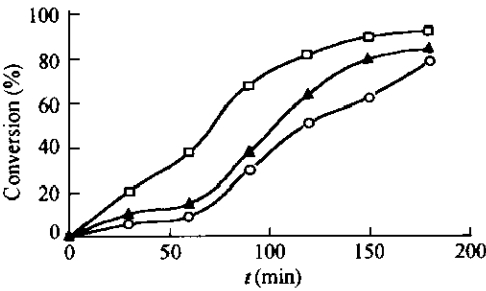


Fig. 6 The conversion-time curve with different emulsifier concentrations for conventional emulsion polymerization
St/BA = 1/1, [I] = 0.5%, T = 45℃
○ 5mmol/L, ▲ 10mmol/L, □ 15mmol/L

从图 6 可看出,乳化剂浓度越高,反应速率越快.而且,相同乳化剂浓度下的反应速率比细乳液的快得多.

2.3 细乳液聚合动力学特征及成核机理

2.3.1 建立数学模型 对单体配比为 1:1,引发剂浓度为 0.5%, [SDS] = 10mmol/L, [HDE]/[SDS] = 4/1 的细乳液聚合动力学建立数学模型.利用高次多项式对转化率-时间数据进行拟合,得到以下函数.

$$C(t) = -5.21178 + 0.227692x + 3.3 \times 10^{-4}x^2$$

$$-1.69 \times 10^{-6}x^3 + 1.7 \times 10^{-9}x^4$$

根据以上函数,求其一阶导数、二阶导数,分别做速率-时间曲线和加速度-时间曲线.结果见图 7.

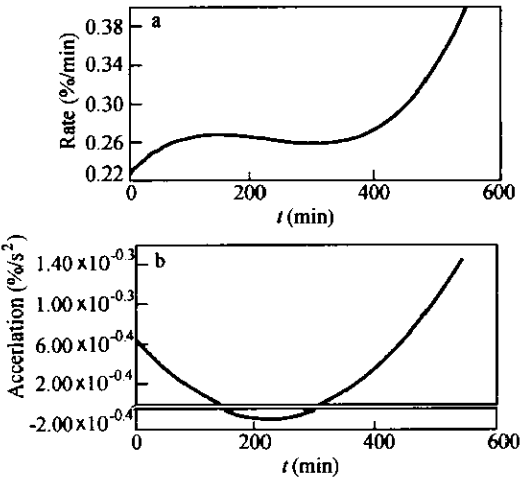


Fig. 7 Polymerization rate and polymerization acceleration rate
St/BA = 1/1, [SDS] = 10mmol/L, [HDE]/[SDS] = 4/1, [I] = 0.5%, T = 45℃

从图 7a 可看出随反应时间的增加,反应速率几乎是持续下降的.只是在反应初期出现一个速率上升趋势,这是成核期.图 7b 更为直观地反映出细乳液聚合的特征.根据其加速度变化情况,可将曲线分为三个区.在 I 区中,转化率小于 30% 时,反应速率随时间增加,因为此时为成核阶段,单体液滴中的自由基浓度增加,所以速率增强. II 区中,转化率为 30% ~ 60% 时,反应速率持续下降,这是因为大部分单体液滴转化为聚合物粒子,随着反应的进行,粒子中单体浓度逐渐下降,所以速率下降.第 III 区中反应速率又略有增加,因为此时转化率较高,体系粘度增加,凝胶效应使带自由基的链的终止减少,促使反应速率有所增加.很显然,细乳液的聚合动力学特征中不存在着常规乳液聚合中转化率为 30% ~ 60% 时,反应加速度接近 0,体系的反应速率几近恒定的情况.比较细乳液和常规乳液聚合动力学特征的差异,不难发现,两者遵循着不同的聚合机理.

2.3.2 成核机理的探讨 聚合速率与反应温度、单体浓度、引发剂浓度、乳化剂浓度等一系列反应条件有着密切的关系.为探讨细乳液聚合与常规乳液聚合方法的不同,可对聚合速率与引发剂,乳化剂浓度的关系加以比较.图 8 是聚合速率与引

发剂浓度的双对数曲线图. 图 9 是聚合速率与乳化剂浓度的双对数曲线图.

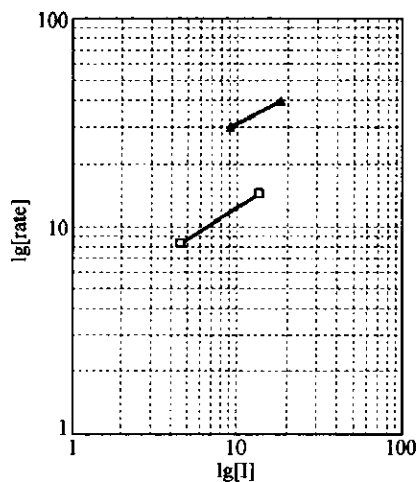


Fig. 8 The relation of polymerization rate and initiator concentration

St/BA = 1/1, [SDS] = 10 mmol/L,

[HDE]/[SDS] = 4, $T = 45^{\circ}\text{C}$

□ mini, ▲ con

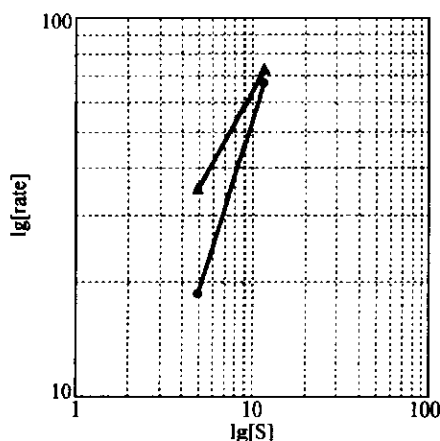


Fig. 9 The relation of between polymerization rate and emulsifier concentration

St/BA = 1/1, [HDE] = 40 mmol/L, [APS] = 0.5%,
 $T = 45^{\circ}\text{C}$

● mini, ▲ con

从图 8 可看出, 不同聚合方法的引发剂浓度与聚合速率的关系系数不相同. 细乳液的是 0.56, 常规乳液的是 0.40, 即 $R_p(\text{mini}) \propto [I]^{0.56}$, $R_p(\text{con}) \propto [I]^{0.40}$, 说明引发剂浓度对聚合速率的

影响在细乳液聚合中更为明显. 而乳化剂浓度对聚合速率的关系系数大小正好相反, 细乳液的是 0.7, 常规乳液是 1.1, 即 $R_p(\text{mini}) \propto [S]^{0.70}$, $R_p(\text{con}) \propto [S]^{1.1}$, 说明乳化剂浓度对反应速率的影响在常规乳液聚合中更为明显. 这与两者不同的成核机理有关. 常规乳液是以胶束成核的, 因此胶束的多少对反应速率的影响很大.

上文对细乳液动力学特征的讨论, 细乳液体系中水相乳化剂浓度均低于 CMC^[8], 排除了胶束成核的可能性, 但不能排除水相成核的可能性. 因此, 设计用油溶性的 BPO 为引发剂, 加入水溶性阻聚剂 HQ 进行细乳液聚合, 测定转化率-时间曲线, 见图 10. 从图可看出, 加入 HQ 的细乳液聚合反应, 反应速率明显低于未加 HQ 的情况. 这说明自由基被 HQ 消耗而导致引发效率降低. 比较两

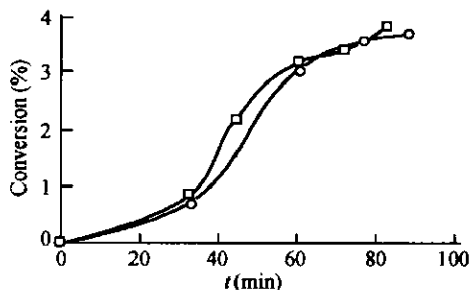


Fig. 10 The conversion-time curve for miniemulsion polymerization and bulk polymerization

St/BA = 1/1, [SDS] = 6 mmol/L, [HDE]/[SDS] = 4/1, [HQ] = 3%, [I] = 0.5%, $T = 45^{\circ}\text{C}$

○ mini, □ bulk

条曲线可看出, 在极低的转化率下 ($\leq 10\%$), 有 HQ 的细乳液聚合转化率曲线与相同条件下的本体聚合的转化率曲线十分接近. 这说明该条件下, 细乳液聚合的反应过程近似于本体聚合. 但细乳液聚合的速率略小于本体聚合的. 这是由于部分 HQ 进入单体相, 减低了反应速率; 部分 BPO 进入水相, 使单体相中自由基浓度降低, 则反应速率下降. 这一对比显示, 在细乳液聚合反应初期, 速率平稳缓慢, 与本体聚合反应机理相同. 由此可推测, 细乳液聚合发生在单液体滴内部, 每一个引发的单液体滴, 相当于一个小的本体聚合反应器.

REFERENCES

- 1 Ugestald J, El-Aasser M S, Vanderhoff J W. *J Polym Sci, Polym Letter Ed*, 1973, 11: 503~513
- 2 Zhang Hongtao(张洪涛). *Polymer Bulletin(高分子通报)*, 1991, (1): 35~40
- 3 Ugelstad J. *Ger Offen*, C08F 2/14, 2 707 070. 1977-02-18
- 4 Choi Y T, Ph D Dissertation, Lehigh University, 1986
- 5 Unzue M J, Asua J M. *J Appl Polym Sci*, 1993, 49: 81~90
- 6 Huang H., Zhang H T, Li J Z, Cheng S Y, Hu F, Tan B E. *J Appl Polym Sci*, 1998, 68: 2029~2039
- 7 Li Jianzong(李建宗), Zhang Hongtao(张洪涛), Ai Zhaoquan(艾照全). *J Hubei Univ Natur Sci Ed(湖北大学学报·自然科学版)*, 1992, 14(4): 315~317
- 8 Tan Bien(谭必恩), Zhang Hongtao(张洪涛), Hu Fang(胡芳), Li Jianzong(李建宗). *Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程)*, in press

STUDY ON KINETICS AND NUCLEATION MECHANISM OF St-BA
MINIEMULSION POLYMERIZATION WITH REDOX INITIATORS

TAN Bien

(Material Science and Engineering College, South China University of Technology, Guangzhou 510641)

ZHANG Hongtao, HU Fang, LI Jianzong

(Chemistry and Material College, Hubei University, Wuhan 430062)

Abstract Miniemulsion of styrene and butyl acrylate with sodium dodecyl sulfate (SDS) as surfactant and hexadecane (HDE) as cosurfactant was prepared under ultrasonification, then the miniemulsion copolymerization was carried out with a redox initiator ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{NaHSO}_3$) at lower temperature. The effects of temperature and concentrations of surfactant, cosurfactant, and initiator on the polymerization rate and conversion were determined. Under the same conditions, the polymerization rate of miniemulsion was lower than that of conventional emulsion and the initiation period was much longer. Polymerization rate increased with the increase of reaction temperature and the concentration of initiator, and surfactant. In a certain range, the polymerization rate increased with increasing HDE concentration. However, beyond that range, it decreased with increasing HDE concentration. By using computer treatment of the experimental data, a mathematical model was established for miniemulsion kinetics, then studied the kinetics characters in detail. By comparing with the results of conventional emulsion, a "monomer droplet nucleation" mechanism of miniemulsion was proposed.

Key words Miniemulsion polymerization, Kinetic characterization, Nucleation mechanism