

乳液共聚反应过程与聚合物结构关系及 ^{13}C -NMR 对聚合物结构的表征*

孔祥正 袁 青 阚成友

(山东大学化学系 济南 250100)

摘 要 用间歇法和半连续法进行了丙烯酸丁酯(BuA)与醋酸乙烯酯(VAc)乳液共聚合。 ^{13}C -NMR 对共聚产物分子结构测试表明,在间歇法共聚合中随着反应进行其组成及结构发生很大变化,而半连续法确能制得成份及结构均匀一致的 P(BuA-VAc) 共聚物。由于 BuA 水溶性小于 VAc,而其竞聚率远大于 VAc,间歇法共聚合反应初期只有少量 VAc 参加共聚合。通过对间歇法共聚合中不同反应时间聚合物的 ^{13}C -NMR 测试,表明反应初期聚合的 VAc 以单链节或二元序列形式存在于主要由 BuA 单元构成的分子链中,而并未形成较长 VAc 链段。对上述试样玻璃化转变温度的测试结果与 ^{13}C -NMR 实验结果颇为一致。

关键词 丙烯酸丁酯,醋酸乙烯酯,乳液共聚合, ^{13}C -NMR, 序列分布

对于大部分共聚体系,用间歇法制备高分子材料时,随着反应进行共聚物组成将发生变化,最后产物并非成份均一的共聚物而是组成及化学结构各异的一些大分子的共混物(在恒比共聚点等特殊情况除外)。这些共混产物的结构、性能及其与反应过程的关系已成为高分子领域中的一个重要课题。但迄今为止有关研究仍主要集中在合成方法与材料性能方面^[1-4]或材料相结构形态方面^[5],而很少对共聚产物的化学结构及其变化进行表征。本工作采用间歇法和半连续法对 VAc 和 BuA 进行了共聚合,用 ^{13}C -NMR 方法对共聚物分子结构进行表征以了解不同合成过程与共聚物分子结构的关系,并对 VAc-BuA 间歇法乳液共聚合中产物结构随反应时间的变化进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂

VAc 和 BuA 皆为上海化学试剂总厂产品,含 0.5%—1%阻聚剂。聚合前先用 5% NaOH 水溶液洗至水相无色,再用高纯水洗至中性, CaCl_2 干燥。对于 VAc 用 30cm 刺形分馏柱分馏,收集 72℃馏分。对于 BuA 则进行减压蒸馏,收集 70℃馏分。引发剂为过硫酸铵,98%含量,爱建现代试剂厂产品。乳化剂为 American Cyanamid 公司产 Aerosol-OT80 (简为 AOT) 和 Aerosol-MA75 (简为 AMA)。反应器中加入少量分析纯 NaHCO_3 以保持体系 pH 值恒定。所有合成皆使用三次高纯蒸馏水,其电导率 $<1\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

1.2 乳液聚合

* 1992-10-04 收稿;国家自然科学基金资助课题

所有聚合反应都在 $60 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 进行。将四口烧瓶 (500 ml) 置于 501 型超级恒温水箱中。(1) 间歇法: 将水 200 g、单体混合物 100 g、AMA 和 AOT 各 1.5 g 及 0.3 g NaHCO_3 加入反应器中, 搅拌并通 N_2 30 min., 升温到 60°C , 加入 0.3 g 过硫酸铵开始反应。(2) 半连续法: 将水 300 g、AMA 和 AOT 各 1.5 g、 NaHCO_3 0.3 g 和 8 g 单体共混物加入到反应器中, 按上述方法通 N_2 除氧后升温到 60°C 加入 0.7 g 引发剂, 反应 3 小时以保证所有加入单体全部聚合, 然后以 12 ml/h 速度将 92 g 单体混合物滴加入反应器, 待全部加完即停止聚合。

1.3 转化率

共聚合总转化率及各单体转化率由气相色谱测定, 并与元素分析及 ^1H -NMR 测试结果比较 (差别 $< 3\%$), 取平均值。详细方法已作介绍^[6]。

1.4 ^{13}C -NMR 试样制备及测试

合成乳液用 NaCl 甲醇溶液破乳, 多次水洗聚合物然后在 40°C 进行真空干燥即得聚合物试样。将试样溶于体积比为 1:1 的四氯乙烯和氘化苯混合液制成重量比为 15% 左右溶液, 以四甲基硅烷为内标在用 Bruker WP 80 NMR 谱仪在 70°C 进行测试, 脉冲宽度为 90, 使用频率为 20.1 MHz。测试中采用门控去偶法以消除 NOE 效应, 并保持较大脉冲间隔 ($> 3T_1$) 以消除弛豫时间对定量计算的影响。均聚物共混试样首先将两均聚乳液以一定量混合, 然后按上述方法制样。

1.5 玻璃化转变温度 (T_g)

取以上干燥聚合物约 20 mg, 用法国产 DSC-110 SETRAM 热分析仪进行 DSC (示差扫描量热法) 测试, 测试温度区间为 -100 — 70°C , 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

2 结果和讨论

2.1 不同乳液聚合方法聚合物 ^{13}C -NMR

图 1 给出两均聚物的 ^{13}C -NMR 图谱。与文献报道一致^[7,8], PVAc 有四个共振峰, PBuA 有七个共振峰, 分别对应于 VAc 单体单元中四个不同碳原子和 BuA 单体单元中七个不同碳原子。除羰基碳外 (化学位移 $\delta \approx 170$ ppm) 其它各碳原子与共振峰对应关系按文献^[9]介绍方法已在图中标出。

本实验中, 羰基峰在均聚物及共聚物中都是单峰, 共聚物的结构分析仅基于对亚甲基 ($-\text{CH}_2-$, C_β) 和次甲基 (C_α) 的 ^{13}C -NMR 共振峰。图 2 给出不同乳液聚合过程产物的 ^{13}C -NMR 图谱, 并标出了不同二元和三元组序列所对应的共振峰。序列中 A 表示 VAc, B 表示 BuA。可见, 在两均聚物共混试样中, 正如所期望的那样没有 VAc-BuA 杂单元序列 (Heterosequence, 如 ABB、BAA、BA 等) 共振峰出现, 而仅仅观察到均聚物中含有的同单元序列 (Homosequence, 如 AA、BBB、BB)。以 A 单元中 C_α 为中心的三元组序列 (AAA、AAB、BAB 等) 特征峰位于 67.5—70.9 ppm 之间 (图中未给出)。在共聚物最终试样上, 正如所期望的那样可明显观察到 A-B 杂单元序列 (如 BA、BAB 等)。但与此同时同单元序列也有较明显共振峰。我们通过文献报道方法^[9], 对各峰面积进行了分析及测量, 计算出了试样中不同序列分布及数均序列长度^[9] (表 1)。

表 1 中只给出以 A 为中心的三元组序列分布。由于以 B 为中心的三元组序列中的

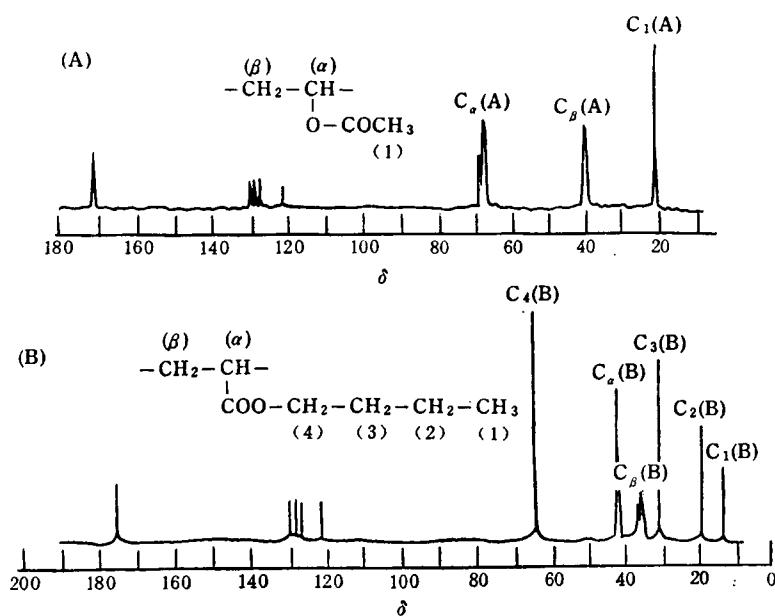


Fig. 1 ^{13}C -NMR spectra of PVAc(top) and PBuA (bottom)

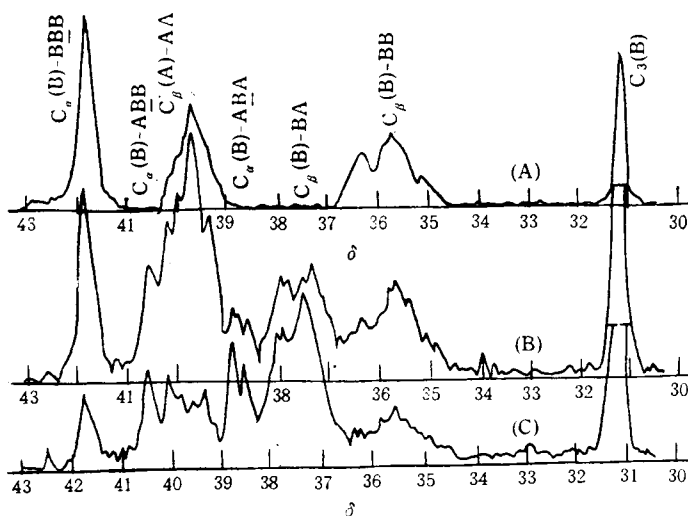


Fig. 2 ^{13}C -NMR spectra of homopolymer blend (A), batch (B) and semi-continuous copolymers (C)

ABB 和 ABA (以 BuA 单元中 C_α 为表征碳原子, δ 值分别为 40.9 和 39.1ppm) 和两单体单元中 C_β 共振峰严重迭合, 难以测量峰面积。

当观察二元组序列时, 在间歇法中, 对于 VAc 来说真正与 BuA 直接键连的单体单元只占其总量的 26%, 对于 BuA 来说直接与 VAc 发生键连的单体单元只占其总量的 30%。用数均序列长度^[9]来表征则 VAc 和 BuA 分别为 3.8 和 3.3。即在间歇法乳液共聚物中无论 VAc 单体单元还是 BuA 单体单元, 它们中的大部都是以同单元序列形式存在

Tab. 1 Sequence distributions of BuA-VAc copolymers and homopolymer blends

Samples	BuA(% _{mol})	AA ^{a)} ($\bar{n}_A$)	AB	BB($\bar{n}_B$)	AAA ^{b)}	AAB	BAB
Homopolymer blends	45.0	0.53	0	0.46			
Batch copolym.	45.0	0.40(3.8)	0.28	0.32(3.3)	0.66	0.11	0.23
Semi-contin. copolymer	48.5	0.22(1.8)	0.55	0.23(1.8)	0.08	0.32	0.60

a) Fraction of AA in all dyads; b) Fraction of AAA in all A-centered triads

的。

我们用半连续法进行了 VAc-BuA 乳液共聚合以期获得结构恒定的共聚物，防止间歇法中出现的高聚物组成随反应时间发生变化。图 2 表明在半连续共聚物中，两单体主要是以杂序列形式存在的。这亦可以由表 1 中序列分布数据看出。对于间歇法聚合物无论是二元组序列还是三元组序列，同单元序列都呈最大分布，表明 VAc 是以均聚物或较长同单元序列形式存在的；而对于半连续共聚物，尽管在二元组序列中 VAc 序列占一定比例(22%)，但在三元组序列中 VAc 三元序列已明显下降(8%)。说明共聚分子链中三个单元键合在一起的 VAc 在所有 VAc 单元中所占比例甚小，即半连续法确可以制备成份均一的共聚物。

2.2 间歇法共聚合中不同转化率时聚合物的 ¹³C-NMR 谱

以上结果表明，间歇式共聚合最终产物是由一系列组份及结构不同的大分子或大分子链段组成。如果说反应动力学研究使我们确信反应初期主要是 BuA 聚合，而 VAc 聚合主要发生在反应后期^[10]，但并不清楚聚合物的真实化学结构，例如反应初期聚合的 VAc 是形成了共聚物还是均聚物。这对于材料的性能乃至反应的聚合机理研究都具有重要意义。为此图 3 给出了间歇法共聚合中不同时间聚合物试样的 ¹³C-NMR 图谱，相应的序列分布列于表 2。

与反应动力学结果一致，反应初期(<30min)分子链主要由 BuA 单元构成，但确有 VAc 单元存在。如果仅从图 3 难以看出 VAc 单元序列存在的实际形式，从表 2(转

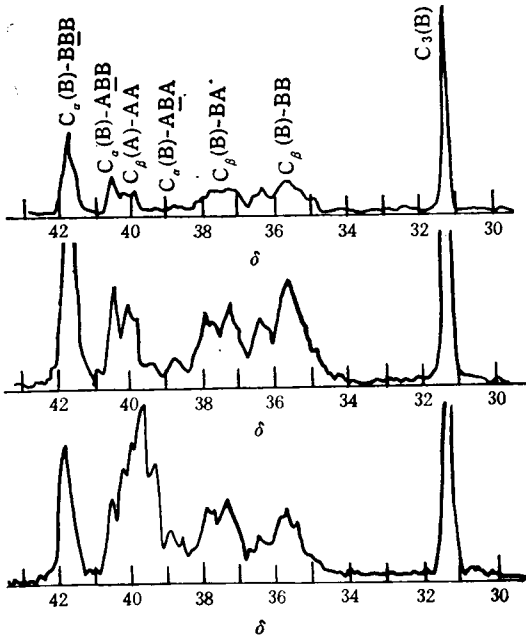


Fig. 3 ¹³C-NMR spectra of batch copolymers at different conversions
(Top: Conversion 38.2%; Middle: 49.1%; Bottom: 95.2%)

化率<49% 时) AAA 三元序列分布为零可以知道 VAc 单体在反应初期是以共聚形式嵌入主要由 BuA 单元构成的大分子链中的, BuA 单元数均序列长度远大于 VAc. 这种情况一直持续到 BuA 单体转化率(见表 4) 高达 85% 并未发生明显变化. 一旦 BuA 单体聚合完全, 图 3 中 AA 序列共振峰由以前的较强者而一跃成为最强者. 表 2 中 VAc 的二元及三元序列分布也急剧增大, 即有大量 VAc 均聚链段或者 PVAc 均聚物产生.

Tab. 2 Variation of sequence distribution versus polymerization time in VAc-BuA batch copolymer

Time (min)	Total conversion (% , mol)	Polymer composition (BuA%, mol)	AA($\bar{n}_A$)	AB	BB($\bar{n}_B$)	AAA	BBB	BAB
5	38.2	70.9	0.14(1.7)	0.36	0.50(3.7)	0	0.16	0.84
30	49.1	68.9	0.18(2.1)	0.33	0.49(4.0)	0	0.11	0.89
240	95.2	45.0	0.40(3.8)	0.28	0.32(3.3)	0.66	0.11	0.23

在反应动力学^[10]及聚合机理^[6]研究中曾经认为, 在 BuA 未完全聚合之前参加聚合的 VAc 主要以水相引发或成核方式. 这主要基于 VAc 水溶性远大于 BuA 而其竞聚率却远小于 BuA 这一事实来考虑的, 在胶粒内部 VAc 与 BuA 共同存在反应能力一定很小, 因此此时聚合的 VAc 主要发生在水相. 而水相 BuA 单体量极少, 因此 VAc 此时应当形成低分子量均聚物, 一旦吸附到胶粒表面继续与 BuA 单体进行链增长也必然在大分子链上形成较长的 VAc 链段, 其数均序列长度在 BuA 未反应完全之前应当较大, 并随反应时间而下降直至 BuA 完全消失尔后上升. 表 2 中结果并不与此一致. 无论是从二元组抑或三元组序列分布来看, 象征共聚物的杂单元序列与 VAc 相比都占优势. 而从以 A 为中心的三元序列 AAA = 0 来看, 长于三个 VAc 单元依次键连而形成 VAc 三元或以上均聚链段序列的可能性为零, 与 30min 时 ($\bar{n}_A = 2.1$) 相较, 反应初期 VAc 数均序列长度 ($\bar{n}_A = 1.7$) 反而更小, 说明此时 VAc 与 BuA 进行共聚, 在此后一段时间内发生共聚的 VAc 并未增加. 这可能表明以分子形式微溶于水的 BuA (1.4g/l)

也可以在水相与 VAc 发生共聚合, 或者像 Jayasuria^[11] 等认为的那样反应一直是在胶粒内部进行的, 即使在反应初期水相聚合形成聚合物所占全部聚合物的比例亦很小.

2.3 T_g 的测试

作为一种补充手段我们对不同反应过程的最终产物进行了 T_g 测试, 从聚合物的热学性质上进一步验证 ¹³C-NMR 结果的可靠性. 图 4 中给出了间歇法和半连续法共聚物的 DSC 曲线, 有关数据列于表 3. 显然半连续法共聚物

只有一个 T_g , 说明此过程产物确系成份均一的共聚物. 对于共混物, 正如所期望的那样有两个完全分离的 T_g , 分别对应于 PVAc 和 PBuA 均聚物. 与半连续法共聚物和乳液均聚共混物比较, 间歇法聚合物具有共混物的特征, 即具两个完全分离的 T_g , 其高温

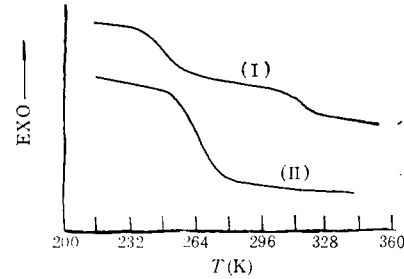


Fig. 4 DSC thermograms of Batch (I) and Semi-continuous (II) copolymers

Tab. 3 Glass transition temperature of different polymers

Samples	PVAc	PBuA	Blend	Copolymers by	
				Batch	Semi-continuous
Composition (BuA%, mol)	0	100	45.0	45.0	48.5
T _g (°C)	+38	-49	-51 +37	-34 +35	-18

区 T_g 与 PVAc 几乎相同，而低温区 T_g 则明显高于 PBuA。这表明间歇式共聚合中共聚物组成随反应时间发生变化，并且这种变化不是连续的（图 4），因此必存在一转折点，在此之前形成分子链主要由 BuA 单元组成，其 T_g 接近 PBuA，而在此后形成的聚合物几乎是 PVAc。考虑到两单体竞聚率及 ¹³C-NMR 结果，此转折点显然当对应于 BuA 单体完全聚合的那个转化率。表 4 给出了间歇法中不同转化率时聚合物试样的 T_g 。对应于富 VAc 单元聚合物的高温区的 T_g 只有在 BuA 达最高转化率后才会出现。这与反应动力学和 ¹³C-NMR 研究结果完全符合。

Tab. 4 T_g's of BuA-VAc batch copolymers withdrawn at different conversions

Time/min	5	30	70	120	240
Total conversion (%，mol)	38.2	49.1	64.2	73.6	95.2
BuA conversion (%)	67.1	85.0	98.8	100	100
T _g (°C)	-34	-34	-34	-34 +35	-34 +35

参 考 文 献

[1] Chujo K, Harada Y, Takuhara S, *et al.* *J Polym Sci-Part C*, 1969, **27**:321
[2] Misra SC, Pichot C, El-Aasser MS, *et al.* *J Polym Sci-Chem Ed*, 1983, **21**:2383
[3] Cavaille J, Jourdan C, Kong X Z, *et al.* *Polymer*, 1986, **27**:693
[4] 李克友, 谈宜. 合成橡胶工业, 1989, **12**(4): 247; **12**(5): 300
[5] Kong X Z, Pichot C, Guillot J. *Colloid & Polym Sci*, 1987, **265**:791
[6] 孔祥正, Guillot J. 高分子学报, 1992, (1): 68
[7] Inoue Y, Chujo R, Nishioka A. *Polym. J*, 1973, (3):244
[8] Pichot C, Llauro M, Pham Q. *J Polym Sci-Chem*, 1981, **19**:2619
[9] 郭春玲, 周子南, 龚志. 高分子学报, 1991, (1): 77.
[10] Kong XZ, Pichot C, Guillto J. *Eur Polym J*, 1988, **24**:485
[11] Jayasuria R, Klein A, El-Aasser M. *Polym Mater Sci Eng*, 1984, **51**:766

RELATION BETWEEN EMULSION POLYMERIZATION PROCESS AND POLYMER STRUCTURE

KONG Xiangzheng, YUAN Qing, KAN Chengyou

(Department of Chemistry, Shandong University, Jinan 250100)

Abstract Vinyl acetate (VAc) and butyl acrylate (BuA) copolymers were prepared by batch and semi-continuous emulsion polymerization. The microstructure of final copolymers, as well as a binary homopolymer blend obtained by mixing homopolymer latexes, was analysed using ^{13}C -NMR. As expected, the homopolymer blend is characterized by the presence of resonance spectra representing VAc and BuA homosequences, no heterosequence resonance spectre representing copolymer chains is observed. The semi-continuous (SC) copolymer is characterized by abundant heterosequence appearance, which indicates that a true copolymer is formed while in the batch copolymers, the presence of homosequences of both monomers are predominant over heterosequences. ^{13}C -NMR measurement of batch copolymers withdrawn at different conversions was then carried out. It clearly shows that in this process, a BuA-rich copolymer is firstly formed with very few VAc units, and a quasi-pure PVAc is yielded at end of copolymerization after BuA exhausted. It is found, however, that VAc polymerized with BuA at beginning of polymerization is presented as mono- and dyad homosequences inserted into long BuA chains. This seems disagreeing with the popular VAc homogeneous nucleation mechanism in emulsion polymerization, which assumes that at beginning of reaction VAc is mainly polymerized in aqueous phase due to its large water solubility, and thus to form VAc oligomers. The glass transition temperature (T_g) measurement confirms well the ^{13}C -NMR results. Like homopolymer blend, batch copolymer manifests 2 well separated T_g 's, one is close to that of PBuA, but obviously different from it, which is considered as evidence of the presence of BuA-rich copolymer; another appears at nearly the same temperature as PVAc, and observed only on the samples withdrawn after BuA being completely exhausted as regard to semi-continuous copolymers, only one T_g is observed, which is situated between those of homopolymers.

Key words Butyl acrylate, Vinyl acetate, Emulsion Process, ^{13}C -NMR Sequence distribution