

在18-冠-6存在下苯乙烯无乳化剂 乳液聚合*

程纪渝 罗朝瑛 马光复

(中国科学院成都有机化学研究所,成都)

摘 要

本文研究了在苯乙烯不外加乳化剂的乳液聚合体系中,加入王冠醚18-冠-6对聚合反应及其产物的影响。发现18-冠-6能起到相转移催化作用,并提出两相粒子成核机理,对实验结果作出了合理的解释。

王冠醚作为相转移催化剂,已广泛用于有机合成。不少作者^[1-3]研究了王冠醚对某些单体阴离子聚合、缩合聚合的相转移催化作用。但是用王冠醚作为自由基聚合反应的相转移催化剂,还很少报道。

无乳化剂乳液聚合,可制得胶乳粒子表面洁净、粒径分布较窄的胶乳^[4],因而具有某些特殊用途。但是这种反应的速度较慢,一般要反应两天左右才能完全^[5,6]。若在这种自由基聚合体系中加入王冠醚18-冠-6,与水溶性引发剂 $K_2S_2O_8$ 中的 K^+ 络合,然后与引发剂分解的 $SO_4^{\cdot-}$ 形成可溶于油相的离子对,并将其转移进油相引发聚合反应,起到相转移催化聚合的作用。本文以苯乙烯为单体所作的实验证明了上述观点,并发现与通常不外加乳化剂和外加乳化剂的乳液聚合机理均不相同。

实 验 部 分

聚合

将苯乙烯单体和蒸馏水(两者总体积为80ml)置于反应瓶中,充氮10min后加热至反应温度,加过硫酸钾和1,4,7,10,13,16-六氧(代)环十八烷(18-冠-6)。在氮气保护下恒温搅拌,定时取少量试样用重量法测定转化率。

胶乳粒子直径的测定

将反应终了的试样稀释后用超声波法均化。用JEM-100CX型电子显微镜直接测定样品的粒径。由粒子直径、初始单体浓度、转化率、聚苯乙烯密度可算出粒子数。

聚合物分子量测定

用盐酸破乳,滤出沉淀的聚合物,用苯和甲醇溶解沉淀,纯化后的样品用Water-200型GPC测定仪测定样品的分子量及分子量分布(THF, 25°C)。

* 1983年10月31日收到。

结果与讨论

1. 影响聚合反应速度的因素

考察了加入 18-冠-6 对苯乙烯无乳化剂的乳液聚合速度的影响, 示于图 1。图 1 表明, 在聚合体系中加入 18-冠-6 能加快聚合速度, 起到催化剂的作用。图 2 和图 3 示出了

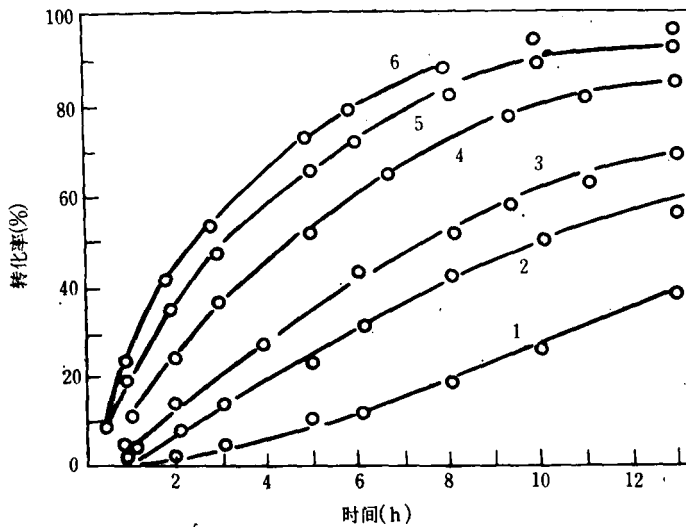


图 1 18-冠-6 对聚合速度的影响

$[K_2S_2O_8] = 4.0 \times 10^{-3} (\text{mol/l})$; $[M] = 1.64 (\text{mol/l})$; 60°C ; $[18\text{-冠-6}] (\text{mol/l}) \times 10^{-3}$: 1)0; 2)1; 3)2; 4)4; 5)8; 6)16.

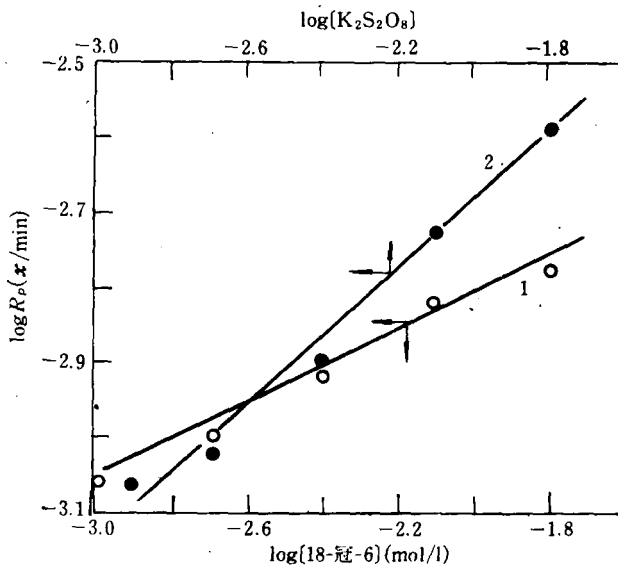


图 2 王冠醚和引发剂浓度对聚合速度的影响

1) $[K_2S_2O_8] = 4 \times 10^{-3} (\text{mol/l})$; 2) $[18\text{-冠-6}] = 4 \times 10^{-3} (\text{mol/l})$; 其余条件同图 1.

聚合反应速度与 18-冠-6、 $K_2S_2O_8$ 浓度以及温度之间的关系。可以看出，反应速度随引发剂浓度和温度的增高而增大。

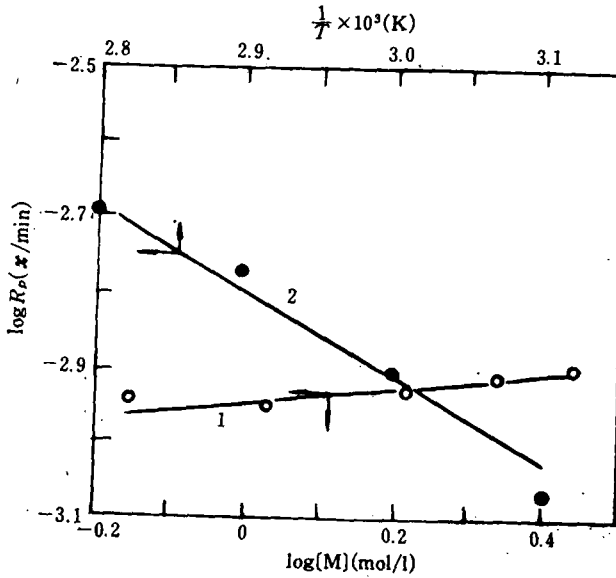


图 3 温度和单体浓度对聚合速度的影响
 $[K_2S_2O_8]$ 和 $[18\text{-冠-6}]$: 4×10^{-3}
 (mol/l); 1) 60°C ; 2) $[M] = 1.64$ (mol/l)

2. 胶乳粒子直径和数目

通常，有乳化剂的乳液聚合所得胶乳粒子的大小是多分散性的，无乳化剂的乳液聚合所得胶乳粒子的大小是单分散性的，即粒子尺寸均匀。用电子显微镜观察发现，在 18-冠-6 存在下的苯乙烯无乳化剂乳液聚合所得胶乳粒子的大小，既非多分散性的，亦非单分散性的，而是双分散性的(即胶乳含两种尺寸的粒子，见图 4)。图 4 表明，随着 18-冠-6 用量的改变，这两类粒子的大小和数目均发生改变。因为粒子直径可由电子显微镜直接测得，由直径可算出粒子的体积 V ，所以根据质量平衡定律，可由下式计算出大、小粒子的数目 N_x 和 N_b ：

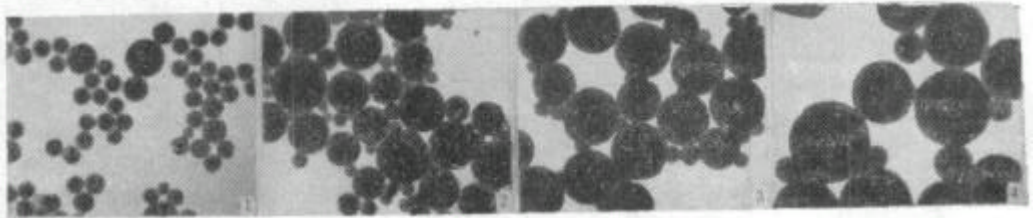


图 4 聚苯乙烯胶乳电子显微镜照片
 $[18\text{-冠-6}]$ (mol/l): 1) 1×10^{-3} ; 2) 4×10^{-3} ; 3) 8×10^{-3} ; 4) 16×10^{-3} ;
 60°C ; 其它条件同图 1.

$$(N_x V_x + N_b V_b) dp = W \cdot x \text{ 或 } N_b = W \cdot x / (a V_x + V_b) dp \quad (1)$$

其中 $a = N_x/N_b$; dp 是聚苯乙烯的密度，其值为 $1.11^{[7]}$, W 是每升乳液中的初始单体的

重量, x 是转化率, a 可直接由电子显微镜测定得到。胶乳粒子的直径和数目随各种反应条件改变而改变的曲线示于图 5—7。可以看出, 18-冠-6 的用量增多了, 大粒子数目增多, 小粒子数目减少; 大、小粒子的直径都增大; 引发剂用量增多, 小粒子数增多, 其直径减小, 大粒子的数目和直径无明显变化; 增大单体浓度, 大、小粒子的数目无明显改变, 直径都增大。

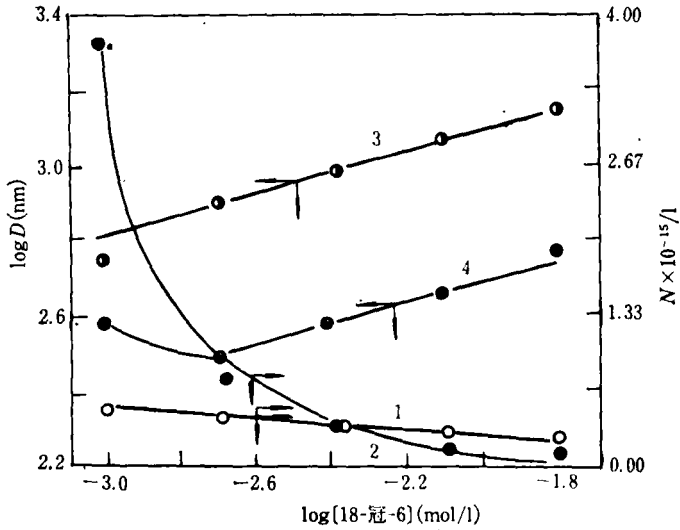


图 5 [18-冠-6] 对粒子直径和数目的影响

1) $N_{大}$; 2) $N_{小}$; 3) $D_{大}$; 4) $D_{小}$; 其余条件同图 1。

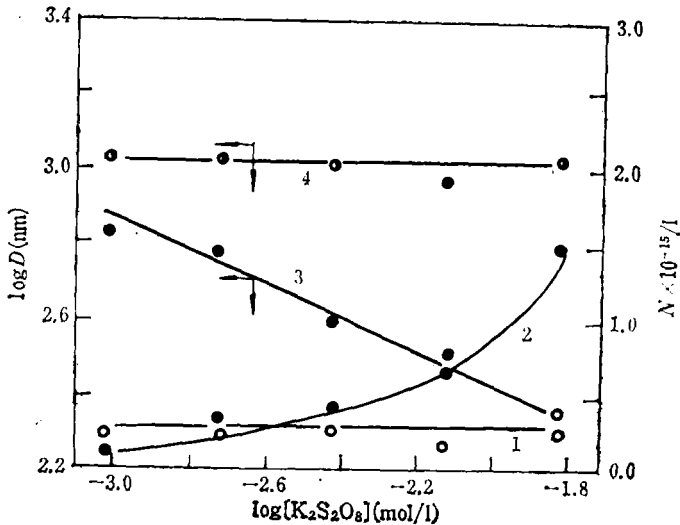


图 6 $[K_2S_2O_8]$ 对粒子直径和数目的影响

1) $N_{大}$; 2) $N_{小}$; 3) $D_{大}$; 4) $D_{小}$; 其余条件同图 1。

3. 聚合物分子量及分子量分布

图 8 示出用 GPC 法测得的聚合物分子量分布曲线。与胶乳粒子尺寸分布的情况相

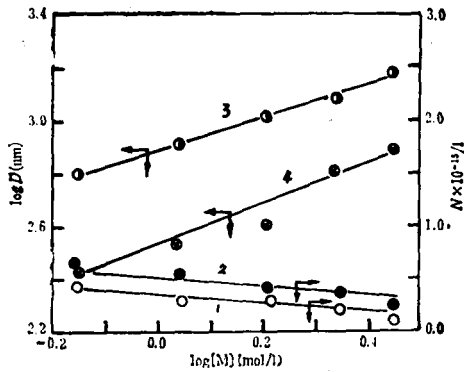


图7 $[M]$ 对粒子直径和数目的影响
1) $N_{大}$; 2) $N_{小}$ 3) $D_{大}$; 4) $D_{小}$; 其余条件同图1.

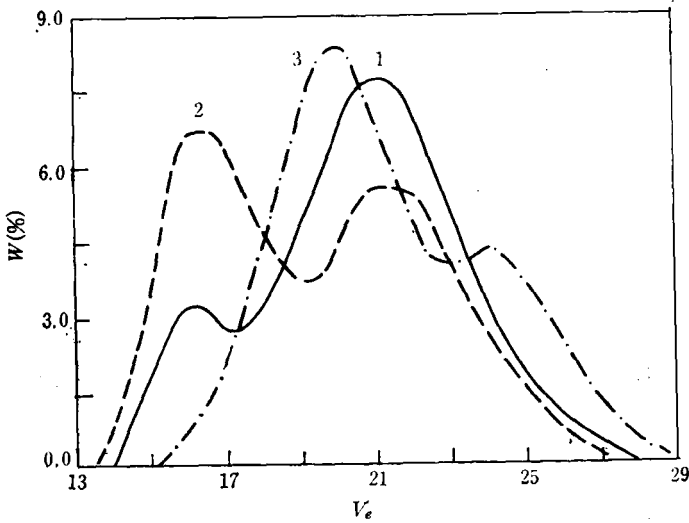


图8 聚合物分子量分布曲线 $[18\text{-冠-}6] \times 10^{-3}$ (mol/l):
1)1; 2)4; 3)16; 其余条件同图1.

表2 聚合物分子量及多分散比

$[18\text{-冠-}6] \times 10^{-3}$ (mol/l)	$\bar{M}_w \times 10^{-3}$		$\bar{M}_n \times 10^{-3}$		\bar{M}_w/\bar{M}_n	
	大	小	大	小	大	小
1	17.10	0.53	23.04	1.63	1.35	3.09
4	8.76	0.39	16.09	0.96	1.84	2.43
16	1.45	0.11	3.01	0.19	2.07	1.72

似, GPC 谱图也出现两个峰, 表示聚合物主要由分子量大小不同的两种级分构成. 这一现象也是通常苯乙烯聚合中不常见的. 由 GPC 分析结果可粗略地得到试样中大、小级分的分子量和多分散比 (见表 2). 表 2 列出的数据可以看出, 随着 18-冠-6 用量增多, 大、小级分的分子量都降低, 大分子量级分的多分散比增大, 小分子量级分的多分散比减小.

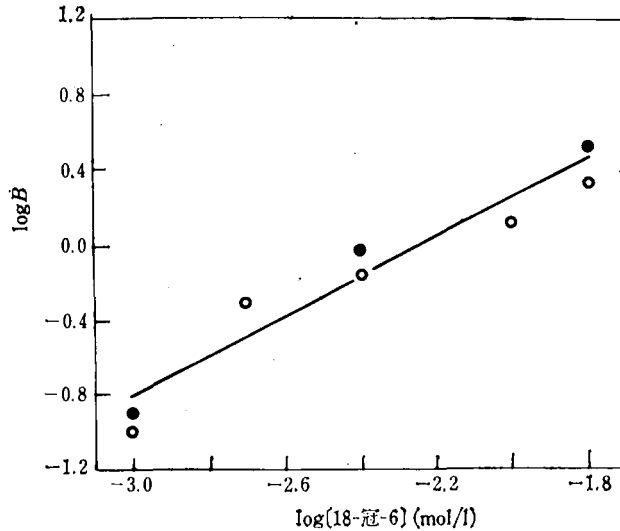


图9 两种比值随[18-冠-6]的变化

—●— $B = W_{\text{大}}/W_{\text{小}}$; —○— $B = N_{\text{大}}/N_{\text{小}}$; 其它条件同图1.

4. 粒子形成及聚合机理

上述实验结果表明: 18-冠-6 能使聚合速度加快; 胶乳含两类不同大小的粒子; 聚合物主要由两类不同分子量的级分构成。这些现象必然相互关联, 因此应从粒子形成和聚合机理作出解释。

有乳化剂的乳液聚合中, 胶乳粒子是由乳化剂胶束形成的 (Harkins 理论^[9]), 无乳化剂的乳液聚合中, 胶乳粒子是由溶解于水相的单体分子被水溶性引发剂引发聚合, 形成齐聚物絮凝在一起形成的 (Fitch 理论^[10])。两种情况下单体油珠只起提供单体的“仓库”作用, 引发剂都不能进入其中引发聚合。之所以如此, Harkins 认为是由于单体油珠总面积远远小于胶束的总表面积, 因此自由基进入单体的油珠的几率小到可以忽略, 但在无乳化剂乳液聚合体系中, 单体油珠的总表面积必然大于水相中自由单体分子的总表面积, 因此不能用碰撞几率大小来解释。我们认为, 无乳化剂的乳液聚合中, 单体油珠中不发生聚合的原因是引发剂难溶于油相。事实上, 用 $K_2S_2O_8$ 等水溶性引发剂是不能引发苯乙烯本体聚合的, 当在苯乙烯无乳化剂的乳液聚合体系中加入 18-冠-6 后, 它可溶解于水相, 与 K^+ 络合, 并与 $SO_4^{\cdot-}$ 形成离子对, 从而将 $SO_4^{\cdot-}$ 从水相转移到单体油珠中引发聚合, 形成油相成核的胶乳粒子。另一方面, 这种体系中仍然存在着水相齐聚物凝聚成胶乳粒子, 即水相成核过程, 有相转移剂存在的这种聚合是按两相粒子成核机理进行的。按照这一机理, 对上述实验结果可作如下解释:

(1) 因为水相苯乙烯浓度较低 (2.2×10^{18} 个分子/ml 50°C ^[10]), 所以通常无乳化剂的乳液聚合速度较慢。加入 18-冠-6 后可以在单体浓度很高的单体油珠中聚合, 所以聚合速度加快。简言之, 18-冠-6 起到了相转移催化剂的作用。

(2) 两相成核过程必然产生两类不同大小的粒子。一种是油相成核形成的较大的粒子, 另一种是水相成核形成的较小的粒子。因为油相单体浓度高, 粒子增长速度快, 水相

单体浓度低,粒子增长速度慢,所以油相成核的粒子较大,水相成核的粒子较小。

(3) 由于水相成核的粒子是由齐聚物凝聚成的,所以其分子量较低,一般在 10^4 — $10^{5,6,7}$ 。油相成核的粒子是由类似本体聚合的聚合物构成的,所以其分子量较高,一般在 10^5 — 10^6 。因此,聚合物具有两类分子量大小不同的级分。两种不同分子量的级分与两种不同大小的粒子之间对应关系从图 9 得到证实。

致谢 本所曹孟骏、孙宗华同志对本工作提出宝贵意见;王立人、黄华惠同志做 GPC 测定,科学院成都测试中心颜青华同志做电子显微镜测定,在此一并表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Cameron, G. G., *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 1982, 3(2), 99.
- [2] Christoph, J., *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 1981, 2(1), 687.
- [3] Viguier, M., *Polym. J.*, 1982, 14(2), 137.
- [4] Matsumoto, T., *高分子化学* 1965, 22, 481.
- [5] Masui, J. S., *J. Colloid Interface Sci.*, 1975, 52(3), 479.
- [6] Kotera, A., *Kolloid, Z. Z. Polymer*, 1970, 239, 677.
- [7] Brandrup, J., "Polymer Handbook", 1975, V-59.
- [8] Harkins, W. D., *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, 69, 1428.
- [9] Fitch, R. M., "Polymers Colloids", Now York, 1971.
- [10] Goodwin, J. W., *Brit. Polym. J.*, 1973, 5, 347.

EMULSIFIER-FREE EMULSION POLYMERIZATION OF STYRENE IN THE PRESENCE OF 18-CROWN-6

CHENG Jiyu, LO Chauyen and MA Guangfu

(Chengdu Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica, Chengdu)

ABSTRACT

The emulsifier-free emulsion polymerization of styrene in the presence of 18-crown-6 has been studied. We found that 18-crown-6 can accelerate the polymerization reaction as a phase transfer catalyst. The latex particles obtained in this polymerization have two types in size, and the latex particles are composed of two types of polymers in different size. From these results, a two phases particle nucleation mechanism has been proposed for this polymerization.