

醋酸乙烯酯-丙烯酸丁酯乳液聚合成核机理*

孔 祥 正

(山东大学应用化学系, 济南, 邮政编码: 250100)

GUILLOT Jean

(Laboratoire des Matériaux Organiques, Centre National de Recherche Scientifique,
69390, Vernaison, France)

摘 要

本工作研究了醋酸乙烯酯(VA)和丙烯酸丁酯(BA)乳液共聚合。通过对不同共聚单体配比下共聚合时胶乳粒径及胶粒数密度随转化率变化的分析,对VA/BA乳液共聚成核及粒增长机理进行了探讨,指出水相成核是高VA含量时胶粒数密度较大的主要原因并解释了胶粒数密度及胶乳粒径与单体转化率的关系,同时也讨论了该共聚体系一步法聚合时反应机理与胶粒形态的关系。

关键词 丙烯酸丁酯、醋酸乙烯酯、乳液共聚合、水相成核

丙烯酸酯类和醋酸乙烯酯乳液广泛应用于印染、油漆、涂料等方面。国内外对它们的均聚,尤其是VA的均聚进行了不少的研究^[1-7]。由于VA单体的极性和水溶性,它在许多方面不符合Smith-Ewart建立的乳液聚合的理想模型($\bar{n} = 1/2$)^[8],因此很多人将VA作为不符合S-E理想情况的单体的典型代表而对其进行研究,以期建立极性单体乳液聚合的理论模型^[4,6,7]。

用VA与丙烯酸酯类进行乳液共聚合以对其胶乳性能进行改性,在粘合剂及涂料工业中有着重要意义。Chujo等^[9]、El-Aasser等^[10]以及作者本人^[11]曾用不同的乳液共聚合方法(一步法、种子聚合以及各种半连续法等)合成了VA和BA共聚乳液,并对胶粒表面官能团分布、分子量、胶粒形态及胶膜力学性能做了比较。李克友等^[12,13]则利用丙烯酸酯与VA进行乳液共聚合,改变反应方法,进行了共聚反应速率测试、胶乳互穿网络结构以及胶粒形态表征等方面的工作,是对本体系统较系统的研究。

本工作主要研究了VA/BA乳液共聚成核及粒增长机理,目的在于了解其共聚原理以便为进一步研究本体乳液共聚中反应过程、胶粒形态和材料性能之间相互关系奠定基础。

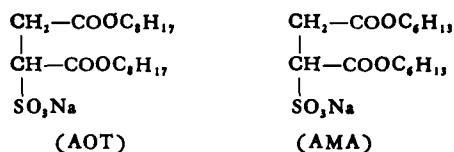
实 验 部 分

试剂: VA和BA,聚合级,上海化学试剂总厂产品。使用前进行减压蒸馏以除去其中阻聚剂。过硫酸铵作为引发剂,分析纯,桃浦化工厂产品。乳化剂为American Cya-

* 1990年9月7日收到。

namid 公司产 Aerosol OT (简称 AOT, 2-磺酸钠琥珀酸二辛酯) 和 Aerosol MA (简称 AMA, 2-磺酸钠琥珀酸二己酯)。反应时加入少量碳酸氢钠以保持体系具稳定的 pH 值。

AOT 和 AMA 的结构式如下所示:



乳液聚合: 单体混合物 100 份, 水 200 份, AOT 和 AMA 各 1.5 份, 过硫酸铵和碳酸氢钠各 0.3 份。将上列除引发剂外的各组分按比例加入反应器中, 用桨式搅拌器以 220 转/分速度搅拌三十分钟并同时通氮气驱氧。待温度升到 600℃ 后加入引发剂开始聚合。

反应转化率: 反应过程中每隔一定时间提取试样, 用称重法测定共聚转化率。用气相色谱法测各单体转化率, 详细方法已另作介绍^[4]。聚合物干燥试样在 Perkin-Elmer 240C 机上进行元素分析, 分析结果 (C 或 H 含量) 由 (1) 式计算共聚物化学组成:

$$f_{VA} = \frac{128(C_2 - C)}{86(C - C_1) + 128(C_2 - C)} \quad (1)$$

其中 f_{VA} 表示共聚物中 VA 的摩尔份数; C 为共聚物碳元素含量 (元素分析结果), C_1 和 C_2 分别为 VA 和 BA 中碳含量。用 (1) 式求得共聚物组成与气相色谱法测定结果非常接近 (差别 < 3%)。利用元素分析结果, 解 (2) 式中二元一次方程可求出聚合物试样对应的各单体转化率:

$$\frac{W_{VA} * X * C_1 + W_{BA} * y * C_2}{K} = C \quad (2.1)$$

$$\frac{W_{VA} * X * O_1 + W_{BA} * y * O_2}{K} = O \quad (2.2)$$

其中 W_{VA} 、 W_{BA} 为 VA 和 BA 在共聚单体配比中的重量份数; C 、 C_1 和 C_2 意义与 (1) 式中相同; O_1 、 O_2 和 O 分别表示 VA、BA 和试样中氧含量; K 为由另外途径 (气相色谱或称重法) 测定的共聚转化率; X 和 y 为未知量, 分别表示 VA 和 BA 的转化率。由此算得的单体转化率与气相色谱法结果相比较差别不大于 4%。

胶乳粒径 (D) 及胶粒数密度 (N_p): 稀释乳液用 Jeol-100CX 透射电镜测量其大小。计算胶粒分散度, 每个试样观察粒子数在 100 个以上, 胶粒数密度 (N_p , 个/升) 按 (3) 式计算:

$$N_p = \frac{6 * T_s * 1000}{\pi * D^3 * \rho} \quad (\text{个/升}) \quad (3)$$

其中 T_s 为乳液固含量 (重量份数), D 为胶粒直径 (厘米), ρ 为聚合物密度 (克/立方厘米), π 为圆周率。

结果和讨论

图 1 给出了两单体均聚胶乳粒径 D 及胶粒数密度 N_p 与反应时间的关系。在实验范

围内可见 VA 均聚中反应 10 分钟后(对应转化率约为 60%), N_p 基本保持稳定在 2.4×10^{17} 个/升乳液, 同时其胶乳粒径 D 呈缓慢上升趋势; 而在 BA 均聚中 N_p 随时间略有下降, D 呈明显上升趋势。Napper 等^[4]在 VA 乳液聚合中证明反应初期 N_p 随转化率增大而上升, 但转化率高于 16% 后 N_p 基本保持稳定。在有关 VA 和 BA 的反应动力学研究

中^[12,14], 实验结果亦表明这两种单体在类似反应条件下反应速率很大, 15 分钟内转化率可高达 70%, 这与本工作结果完全一致。由于反应初期胶粒分散度较大, 给 N_p 的计算造成了困难, 故图 1 中未给出反应时间小于 10 分的 N_p 数据。

文献报道表明^[11,13,14], VA 乳液聚合中水相成核是不可忽略的。由于 VA 单体具有一定的极性, 一定量的单体以单分子状态溶解在水相中, 它们可以与在水相分解出的引

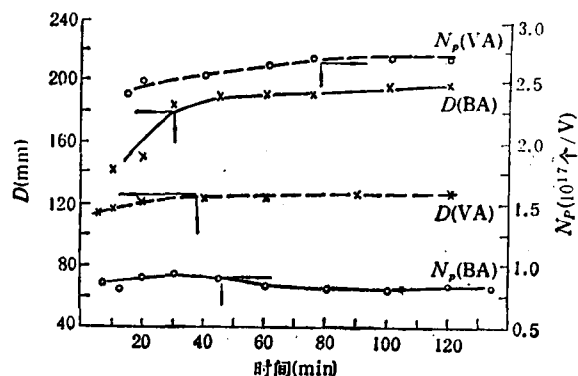


图 1 VA、BA 均聚时胶乳粒径 (D) 以及胶粒数密度 (N_p) 与反应时间的关系

发剂自由基进行引发和链增长反应因此而形成低聚物。这种低聚物有两种去向: 一是当它们增长到一定长度后(对于 VA 约为 50 个单体单元), 由于其水溶性变小, 可与水中游离的乳化剂分子或其自身形成胶粒而成核, 此过程称为水相成核^[15,16]; 此外它们也可以被已经成核的胶粒捕捉(吸附)^[17]。水相成核使得反应过程中胶粒数密度增大, 并常伴有胶粒分散度增大现象。这一过程在无皂乳液聚合中非常重要。

尽管 VA 乳液聚合在反应初水相成核不可忽略, 但当反应一段时间后(转化率 > 20%), 由于此时 VA 已可完全存在于胶粒中与聚合物混溶, 水相单体浓度大大降低, 水相引发比之反应初期将削弱很多; 此外, 由于此时胶粒数密度比之反应初期已增大许多, 即便形成低聚物大部分亦将被已形成胶粒吸附而降低其再成核的可能性。因此水相成核比之反应初期将大大减弱, 表现在实验中即 N_p 基本保持恒定。

BA 比之 VA 其水溶性要小得多(约 0.5%), 尽管其均聚反应速率很大, 在反应开始后 15 分钟内即达 60% 转化率, 但其 N_p 却呈略微下降趋势, 此时胶粒增长很快。这种与 VA 不同的行为大致可归于下列原因: 1) 其水相成核比之胶束成核小, 甚至可以忽略; 2) PBA 玻璃化转变温度(-50°C)很低, 在本实验条件下胶粒处橡胶态, 其硬度会远小于 PVA, 因此容易发生胶粒间的凝结。

表 1 给出不同单体配比下共聚合最终胶乳粒径、分散度及 N_p 数据。它表明胶乳粒径(D)随共聚单体中 VA 的增加而下降, 而 N_p 却同时增加。这表明随 VA 的增加水相成核变得愈加重要, 而在 BA 均聚中容易发生的胶粒凝结也受到削弱。

图 2 给出了不同单体配比下 VA 与 BA 共聚中 N_p 与反应时间的关系。图 3 则给出了胶粒大小与反应时间的关系。由图 2 可见两个富 VA 共聚中反应前期 50 分内 N_p 呈明显上升, 这与 VA 均聚中属同一机理。在 BA 含量较高的共聚中, N_p 先是略为上升而后呈下降趋势, 至 40 分 N_p 达一恒值直至反应结束。这表明在最初阶段由于无聚

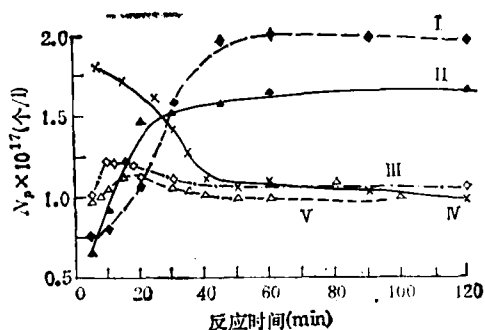


图2 不同单体配比下 VA、BA 共聚合时胶粒数密度 (N_p) 与反应时间的关系(单体配比参见表 1)

I. BA8, II. BA6, III. BA5, IV. BA4, V. BA2.

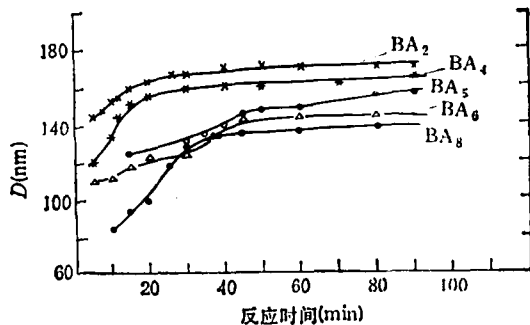


图3 不同单体配比下 VA、BA 共聚合时胶乳粒径 (D) 与反应时间的关系

表1 不同单体配比时 VA 与 BA 共聚合最终乳液胶粒数密度 (N_p)、乳胶粒径 (D) 及其分布 (D_w/D_n)

实验编号	单体配比 (BA/VA 重量比)	透射电镜测胶乳粒径及分布			N_p (10^{17} 个/升)
		D_w (nm)	D_n (nm)	D_w/D_n	
BA1	100/0	220	209	1.060	0.81
BA2	90/10	169.3	160	1.058	1.03
BA4	70/30	168	161	1.040	1.09
BA5	50/50	167	160	1.044	1.20
BA6	40/60	144.5	134	1.078	1.70
BA8	20/80	---	---	---	1.93
BA9	0/100	122	110	1.109	2.45

合物存在,部分溶于水相的 VA 对 N_p 的增大起了作用。但由于 BA 含量较高,反应速率较高,很快形成的聚合物胶粒内单体浓度下降很快,水相 VA 得不到补充,水相成核比例迅速下降,继而使胶粒凝结变得明显, N_p 因而呈下降趋势。最后随反应进行 N_p 趋于恒值。如果我们进一步观察介于高 VA 含量和低 VA 含量两组反应之间的 BA4 实验 (VA/BA = 30/70, 重量比),我们看到胶粒成核与反应转化率关系密切。BA4 中 N_p 随时间延长而明显减小,即不同于富 VA 的共聚亦有益于富 BA 的共聚。我们知道,BA 与 VA 共聚中 BA 的竞聚率远大于 VA ($r_{BA} \approx 7.2, r_{VA} \approx 0.08$)^[4]。这就是说在本体系中无论是以 VA 为自由基活性终端的低聚物还是以 BA 为活性终端的低聚物,它们与 BA 单体进行链增长的几率远大于与 VA 进行链增长的几率。在 BA4 中由于两单体浓度都不是很小,使得反应既不能象高 BA 含量时那样很快进入乳液聚合第二阶段恒速期 (N_p 恒定)^[18],也不会象高 VA 含量时那样由于活性端基趋于与 BA 发生链增长而降低反应速率使乳液聚合第一阶段(粒增长)显得较长,即由 VA 水相成核的胶粒不会很快发生凝结而是随时间延长 N_p 表现出一个下降过程。

从图 3 可知,凡 BA 较多共聚中胶乳粒径增长较快;而 VA 较多共聚中 D 增长较慢,且在 20 至 30 分左右出现一平台后又出现一上升现象。图 4 给出了 BA5 共聚中各单体转化率的变化情况以帮助解释此现象。图 4 表明在反应初 60 分内 BA 单体几乎完全聚

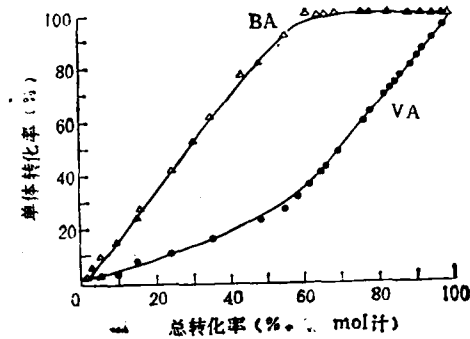


图 4 BA5 中各单体转化率与总转化率的关系

合,而 VA 转化率此时只达 25% 左右。在此后的 40 分钟内 VA 单体转化率即达 100%。反应前期 VA 的少量聚合对成核过程起了重要作用,而大量 VA 的聚合是在 BA 完全耗尽后才发生的,图 3 中富 VA 共聚中 40 分后 D 值的再次增长加快对应于 VA 的大量聚合。这种反应机理可能会导致类似于用种子聚合方法合成的具芯壳结构的胶粒,即其芯部由 BA 共聚物(含少量 VA)、外壳由一层 VA 含量很高的共聚物甚至纯 PVA 组成。与种子聚合所得芯壳结构胶粒不同的是,一步法中这种结构的胶粒芯壳之间无明显界面,而是由一化学组成连续变化的共聚层组成,这与我们对此体系的胶粒形态的研究结果颇为一致^[11]。

致谢 本文作者之一孔祥正感谢杜作栋教授对本文提出了宝贵修改意见;山东大学科研处对本课题提供了资助,在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Dunn A. S. Taylor P. A., *Makromolekul. Chem.*, 1965, 83, 207.
- [2] El-Aasser M. S. Vanderhoff J. W., "Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate", Appl. Sciences Publishers, New Jersey, 1981, pl.
- [3] Harriot P., *J. Polym. Sci. -Part A*, 1971, 1(9), 1153.
- [4] Napper D. Parts A., *J. Polym. Sci.*, 1962, 61, 113.
- [5] Friis N. Nyhagen L., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1973, 17, 2311.
- [6] Litt M., Pastiga R. Stannett V., *J. Polym. Sci. -Part A*, 1970, 1(8), 3607.
- [7] Nomura M., Harada M., Nakagawara K., Eguchi W. Nagata S., *J. Chem. Engin. Japan*, 1971, 4, 160.
- [8] Smith W. V., Ewart R. H., *J. Chem. Phys.*, 1948, 16, 592.
- [9] Chujo K., Harada Y., Tokuhara S. Tanawa K., *J. Polym. Sci. -Part C*, 1969, 27, 321.
- [10] Misra S. C., Pichot C., El-Aasser M. S., Vanderhoff J. W., *J. Polym. Sci. -Chem. Ed.*, 1983, 21, 2383.
- [11] Kong X. Z. (孔祥正), Pichot C., Guillot J., *Colloid & Polym. Sci.*, 1987, 265, 791.
- [12] 李克友、冯新沪、邵诗清, *涂料工业*, 1986(3), 1.
- [13] 李克友、谈宜, *合成橡胶工业*, 1988 11(6), 453; 1989, 12(4), 247.
- [14] Kong X. Z. (孔祥正), Pichot C., Guillot J., *Eur. Polym. J.*, 1988, 24, 485.
- [15] Fitch R. M., Tsai C. H., "Polymer Colloids", Plenum Press, New York, 1971, p25.
- [16] Fitch R. M., *Br. Polym. J.*, 1975, 5, 467.
- [17] Feeney P. J., Napper D. Gilbert R. G., *Macromolecules*, 1984, 17, 2520.
- [18] Eliseeva V. I., "Emulsion Polymerization and its Applications in Industry", Consultant Bureau, New York, 1981, p 15.

NUCLEATION MECHANISM IN EMULSION COPOLYMERIZATION OF VINYL ACETATE AND BUTYL ACRYLATE

KONG Xiangzheng

(Department of Applied Chemistry, Shandong University, Jinan, Post code: 250100)

GUILLOT Jean

(Laboratoire des Matériaux Organiques, Centre National de Recherche Scientifique, 69390, Vernaison, France)

ABSTRACT

In this paper results concerning emulsion copolymerization of vinyl acetate (VA) and butyl acrylate (BA) are presented. The mechanisms of particle nucleation and growth are studied by measuring particle size and particle number in different monomer ratio copolymerization. The results show that increasing VA content in comonomer mixture causes a larger particle number and smaller particle size. The dependences of particle size and particle number as well as particle morphology upon monomer conversion are also discussed.

Key words Butyl acrylate, Vinyl acetate, Emulsion copolymerization, Homogeneous nucleation