

无皂高分子胶乳粒子的组成、单分散性和稳定性*

罗时忠 张凤美¹ 唐业仓 傅中 孙益民(安徽师范大学化学与材料科学学院,¹安徽师范大学环境科学学院, 芜湖 241000)

摘要 分别用控压微波辐照法、常压微波辐照法和常压水浴合成法制备出无皂聚苯乙烯胶乳粒子。运用静态激光光散射和动态激光光散射对粒子的表观分子量及其粒径大小与分布进行了表征。结果表明,微波辐照加热法对于形成小尺寸、单分散的胶乳粒子起着很重要的作用。通过凝胶渗透色谱仪(GPC)测定聚合产物的分子量,并结合 Zimm 作图法,计算出胶乳粒子所含高分子链的数目。发现由控压微波辐照法所得到的聚苯乙烯胶乳粒子的表观分子量最大,而且粒子的分散性并不是由聚合物高分子链的分散性直接决定的。在微波辐照下的无皂乳液聚合,虽然聚合物的高分子链大小不一,但它们在乳液中缠结在一起而形成的胶乳粒子却具有单分散性。通过对均聚和共聚乳液进行静置考察,发现无皂高分子胶乳粒子的稳定性与制备方法、共聚单体的结构及性质有着密切的关系。

关键词: 无皂乳液聚合, 聚苯乙烯, 单分散性, 微波辐照, 激光光散射

中图分类号: O648

由于无皂胶乳具有粒径单分散性和粒子表面比较“洁净”的特点,人们对无皂乳液聚合的研究已经越来越广泛了^[1-2]。用这种方法制得的胶乳避免了传统乳液聚合中乳化剂带来的许多弊端,如乳化剂消耗大,不能完全从聚合物中除去从而影响产品的纯度和性能等。近年来,微波化学已得到迅速的应用和发展,利用微波能量加快化学反应已受到普遍重视^[3-4]。与传统加热方式相比,微波加热具有加热均匀和快速等特点。自 Murray 等人^[5]首次用微波能量合成高分子胶乳以来,微波辐照法制备高分子聚合物的研究很快得到有关专家的关注^[6-7]。在他们的研究成果中,没有涉及到微波辐照对于胶乳粒子的组成(胶粒内高分子链的密度)的具体作用。本工作运用了现代激光光散射技术,分析了微波辐照对于无皂高分子胶乳粒子的组成、分散性及其稳定性的影响,并考虑了微波辐照下无皂乳液聚合的压力因素,讨论了不同反应条件对结果的影响,为制备稳定的单分散的胶乳粒子提供了依据。

1 实验部分

1.1 试剂及其纯化

苯乙烯(St)和 *N*-乙烯基吡咯烷酮(NVP)均为

分析纯,使用前分别用减压蒸馏除去阻聚剂。丙烯酰胺(AM)和过硫酸钾(KPS)均为分析纯,用重结晶法提纯。水为二次重蒸水。

1.2 聚合

分别用三种方法合成无皂聚苯乙烯胶乳。

实验 I(控压微波合成法): 本工作使用西北工业大学博睿软件公司生产的 BRWC-1 型微波化学反应器,其最大输出功率为 750 W,频率为 2 450 MHz,微波的输出可以由反应体系(为密封体系)预设压力来进行控制。实验时移取 30.0 mL 的 KPS 水溶液($c_{\text{KPS}} = 0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,下同)放入反应釜中,再加入苯乙烯 2.00 mL,在搅拌下通氮气 5 min 后密封,预设反应压力 0.4 MPa,先在 400 W 的微波输出功率下反应至体系压力达到预设压力(约 5 min),然后再在功率为 240 W 下反应 2 h 至反应完全(控制反应温度约为 88 °C,下同)。

实验 II(常压微波合成法): 常压微波反应器同文献[6]。实验时,在 250 mL 的三颈烧瓶中加入 180.0 mL 的 KPS 水溶液,移入苯乙烯 12.00 mL,在通氮气下搅拌 5 min 后放入常压微波反应器,先用高功率档反应 5 min,然后调至温火档反应 2.5 h 至反应完全。

2003-01-29 收到初稿,2003-05-02 收到修改稿。联系人:罗时忠 (E-mail: luoshizhong263@sohu.com; Tel & Fax: 0553-3869303)。

*国家自然科学基金(29773001)、安徽省教育厅基金(99JL0077)和安徽师范大学青年科学基金(2002xqn44)资助项目

实验 III(常压水浴合成法):实验操作及投料同实验 II,所不同的是采用水浴加热的方式,反应 6 h 至反应完全.

1.3 胶乳粒子的表征

胶乳粒子的流体力学半径 R_h 和分布 $f(R_h)$ 由动态光散射测定. 测试仪器为备有 ALV-5000 数字时间相关器的 ALV/SP-150 型激光光散射仪(德国). 光源为 ADLAS DPY 425 II 固体激光发生器,输出功率 400 mW,波长 532 nm. 先将样品稀释至约 $1 \times 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$,用孔径为 $0.45 \mu\text{m}$ 的过滤膜除尘,然后在 $(25 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ 下进行测定. 胶乳粒子的表观分子量由静态光散射实验测定. 实验测得: PSt 胶乳的特性微分折光指数 dn/dc 为 $0.256 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1}$,入射光强 I 约为 8000 kHz ,测量角度 θ 为 $15^\circ \sim 120^\circ$,测量步长 u 为 5° ,时间 t 为 10 s .

取少量 PSt 胶乳,经纯化和干燥后,用 Waters 510 凝胶渗透色谱仪(GPC)测其分子量,检测器为 WatersTM486 吸光度检测器,波长为 254 nm ,流动相为四氢呋喃,流速为 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

2 结果与讨论

2.1 PSt 胶乳粒子的组成情况

静态光散射的应用是基于式(1)^[8]:

$$\frac{Kc}{R(\theta)} = \frac{1}{M_w} \left[1 + \frac{1}{3} q^2 \langle R_g^2 \rangle_z \right] + 2A_2c \quad (1)$$

式中, c 为样品稀释后的质量浓度 ($\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$); θ 为散射角; q 为散射矢量的模量,是 θ 的函数; $\langle R_g^2 \rangle_z$ 为 Z -均方旋转半径; $K = 4\pi^2 n^2 (dn/dc) / (N_A \lambda_0^4)$,在一定温度下,实测或从手册^[9]上查出折光指数 n 和 (dn/dc) 的数值,则 K 成为一常数;瑞利因子 $R(\theta)$ 是与散射粒子本性以及颗粒尺寸、浓度有关的物理量;测得不同角度下标准物及溶剂和溶液的散射光强 $I_{\text{standard}}(\theta)$ 、 $I_s(\theta)$ 和 $I(\theta)$,可以得到相应的 $R_{vv}(\theta)$,这里下标“vv”表示入射光与检测的散射光都是垂直方向的偏振光. $Kc/R_{vv}(\theta)$ 是 θ 和 c 的函数,它对应于一个空间的曲面函数 $z = f(x, y)$,其中 $x = q^2$, $y = c$, $z = Kc/R_{vv}(\theta)$. Zimm 作图法把这种原本要在空间坐标系中完成的工作投影到 xOz 面上进行,方法是将浓度 c 乘上一个人为因子 k ^[8],再投射到横轴 q^2 上,成为一个新轴 $q^2 + kc$. 当外推角度 $\theta=0$ 时,可得 $[Kc/R_{vv}(\theta)]_{\theta \rightarrow 0}$,由其斜率可得第二维利系数 A_2 ;当外推至浓度 $c=0$ 时,可得 $[Kc/R_{vv}(\theta)]_{c \rightarrow 0}$,从其斜率可得 $\langle R_g^2 \rangle$. 这两条外推线在纵坐标上交于一点. 其倒数即为重均摩尔质量 M_w .

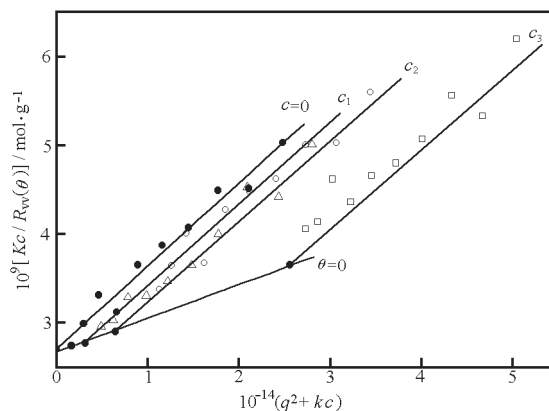


图 1 25 °C 时实验 I 所得 PSt 胶乳的静态 Zimm 图

Fig. 1 Typical Zimm plot of PSt particles in water at 25 °C

$$c_1 = 3.2 \times 10^{-7} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}, c_2 = 6.4 \times 10^{-7} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}, c_3 = 2.56 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$$

图 1 是控压微波辐照法所得产物的 Zimm 图,从中可求得 PSt 胶粒的 M_w . 另外两种方法所得胶粒的 M_w 也可用此法求出. 通过 GPC 可以测得 PSt 高分子链的分子量 $M_{w, \text{chain}}$,胶粒含 PSt 的平均链数 α 由式(2)来计算:

$$\alpha = \frac{M_w}{M_{w, \text{chain}}} \quad (2)$$

表 1 为用三种不同方法合成的 PSt 胶乳的表征结果. M_n 是 PSt 高分子链的数均分子量. 可以看出,由不同方法所制备的 PSt 胶粒中所含高分子链的数目是不同的,微波辐照法合成的聚合物胶粒的 M_w 和胶粒内所含 PSt 的平均链数都要比普通水浴加热法要大得多,虽然实验 I 和实验 II 的 R_h 很接近,但它们包含的高分子链的数目却不一样,即胶团中的链密度是不同的,其中实验 I(控压微波辐照法)的 M_w 最大. 因为在一定的压力下,反应分子彼此扩散到一起的速度要比它们相碰时的反应速度慢,即聚合反应速度倾向于扩散控制. 微波辐照加速反应分子运动,因而可以形成较高分子量的聚合物胶粒^[10].

表 1 用三种不同方法合成的聚苯乙烯胶乳的表征结果
Table 1 The results of the soapless polystyrene prepared by three different methods

No.	R_h/nm	$\frac{10^{-8} M_w}{\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$(M_w/M_n)_{\text{chain}}$	$\frac{10^{-4} M_{w, \text{chain}}}{\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}$	α
I	112.15	3.70	2.41	8.10	~4568
II	112.65	3.33	3.59	5.66	~5883
III	132.70	1.39	4.27	17.25	~806

I: microwave irradiation at 0.4 MPa; II: microwave irradiation at p_0 ($p_0 = 0.1 \text{ MPa}$); III: water bath heating at p_0

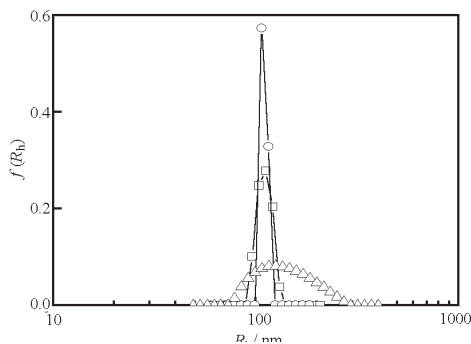


图2 三种不同方法所得胶粒的流体力学半径 R_h 及其分布 $f(R_h)$

Fig. 2 The hydrodynamic radius and its distribution of the PSSt particles prepared by three different methods

$\theta = 150$; \square : microwave irradiation at 0.4 MPa;
 \circ : microwave irradiation at p_0 ($p_0 = 0.1$ MPa);
 \triangle : water bath heating at p_0

2.2 PSSt 胶乳粒子的分散性

单分散、具有不同分子量、不同颗粒形态和表面特征的聚合物微球已经应用到某些高新技术领域中^[11]。通常情况下,要制备单分散胶粒,必须设法将晶核的形成和晶粒的生长两个阶段分开,这是制备单分散胶粒的基本条件。微波辐照法正好符合这样的条件^[12]。图2是三种不同方法所得胶粒的流体力学半径 R_h 及其分布 $f(R_h)$ 。可以看出,用控压微波辐照法和常压微波辐照法所制得的胶粒大小非常接近,且粒径分布很窄,呈单分散性。而用水浴加热得到胶粒粒径要大些,且分布较宽。说明微波辐照的加热方式有利于生成粒径更小,分布更窄的胶粒。

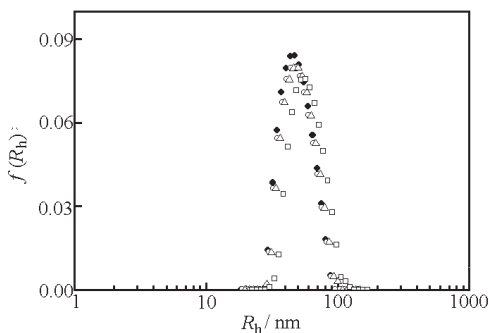


图3 控压微波辐照制备 PSSt 胶粒的稳定性

Fig. 3 The stability of PSSt particles prepared by microwave irradiation at 0.4 MPa

$V_{St} = 0.50$ mL; $V_{water} = 30.0$ mL;
 $m_{KPS} = 0.010$ g.

●: 0.5 d; ○: 30 d; △: 60 d; □: 180 d

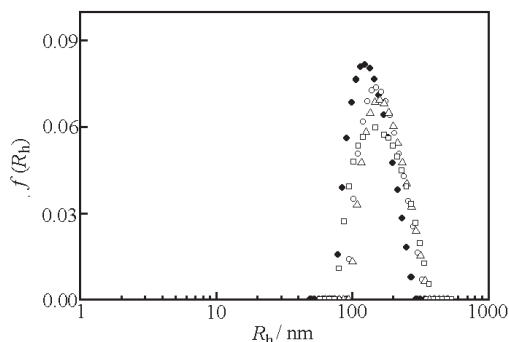


图4 常压水浴加热制备 PSSt 胶粒的稳定性

Fig. 4 The stability of PSSt particles prepared by water bath heating at normal pressure

$V_{St} = 12.0$ mL; $V_{water} = 180.0$ mL; $m_{KPS} = 0.090$ g

●: 1 d; ○: 20 d; △: 30 d; □: 70 d

微波辐照是一种“体”加热,此时无皂乳液聚合的热成核速度极快,使得粒子的成核周期缩短,减少了二次成核的几率,从而在实验上为单分散胶粒的形成提供了前提条件。

由表1可知,在一定的范围内,PSSt 胶粒的分散性与组成胶粒的高分子链的分子量及其分布没有直接关系。由表中 $(M_w/M_n)_{chain}$ 的数值来看,高分子链的分子量分布都是比较宽的,但这些高分子链在水中的缠结,却能形成粒径分布很窄的聚合物胶粒。即高分子链的分子量分布情况不直接影响由它组成的胶粒的粒径分布,胶粒的分散性还是由其成核原理及反应条件所控制。此外,表中 $(M_w/M_n)_{chain}$ 的数值还给出一个很好的信息,即控压微波辐照法所得的聚合物分子量分布相对于另外两个方法要小些,为我们以后设计制备分子量分布窄的聚合物提

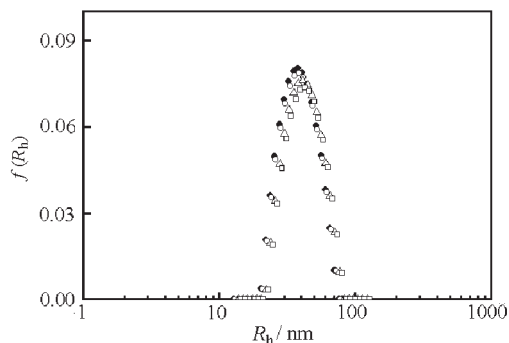


图5 控压微波合成 P(St-AM) 胶粒的稳定性

Fig. 5 The stability of P(St-AM) particles prepared by microwave irradiation at 0.4 MPa

$V_{St} = 0.50$ mL; $m_{AM} = 0.500$ g; $V_{water} = 30.0$ mL;
 $m_{KPS} = 0.010$ g.

●: 1 d; ○: 30 d; △: 60 d; □: 200 d

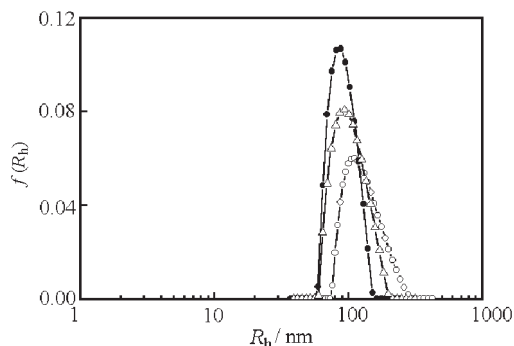


图 6 控压微波合成 P(St-NVP)胶粒的稳定性

Fig. 6 The stability of P(St-NVP) particles prepared by microwave irradiation at 0.4 MPa

$V_{St} = 0.40$ mL; $V_{NVP} = 0.20$ mL; $V_{water} = 30.0$ mL;

$m_{KPS} = 0.010$ g.

●: 1 d; △: 30 d; ○: 60 d

供了新的选择途径。

2.3 无皂高分子胶乳粒子的稳定性

无皂高分子胶粒因不含乳化剂,其稳定性受到较大的制约,也直接影响它的实际应用。胶乳的稳定性研究有很多方法。我们通过观察长期放置对胶粒的大小及其分布的影响,可以得知其稳定性的一些信息。

图 3 是控压微波辐照法合成 PSt 胶粒的大小与分布随搁置时间的变化。胶乳放置 180 天,其大小与分布的变化很小,可见胶粒是很稳定的。从图 4 可知,常压水浴加热得到的胶体粒子的大小及其分布原本都比较大,但其稳定性却要比用控压微波辐照所得胶粒要差得多。放置 60 多天,就有凝聚体产生。表明控压微波辐照法有利于形成更小更稳定的胶粒。

在无皂乳液共聚反应中,虽然都是用控压微波辐照法来制备胶乳粒,却观察到不同的共聚单体对于生成的胶粒的大小及其稳定性有不同的影响。

图 5 和图 6 分别是无皂聚(苯乙烯-丙烯酰胺)(P(St-AM))、聚(苯乙烯-N-乙烯基吡咯烷酮)(P(St-NVP))胶粒的大小与分布随搁置时间的变化情况。对于亲水性共聚单体丙烯酰胺来说,所得共聚胶粒的稳定性极好,放置近 7 个月后,其大小与分布几乎没有变化。然而对于同样亲水性共聚单体 N-乙烯基吡咯烷酮来说,其共聚胶粒的稳定性就没有 P(St-AM)的结果好了,放置 2 个月,胶粒的大小及其分布都发生了较大的改变。这是由于共聚单体的分子结构不同所造成的。在这两种共聚反应

中,都是由亲水性的聚丙烯酰胺链段或聚(N-乙烯基吡咯烷酮)链段缠绕在疏水性的聚苯乙烯链段的外面而形成的无皂高分子胶乳粒子^[13]。在 P(St-NVP)胶粒中,由于 N-乙烯基吡咯烷酮分子结构中有五圆环,由它所生成的聚合物链段包裹在聚苯乙烯链段外部,不仅增大了共聚胶粒的半径,而且也形成空间位阻,导致胶粒的稳定性下降。因此,不同结构的共聚单体的加入,对高分子胶体粒子的大小及其分布以及稳定性都产生很大的影响。由此可知,选择适当性质与结构的共聚单体与苯乙烯共聚,可以得到更小尺寸(~40 nm)、更稳定的无皂高分子胶乳粒子。

致谢 感谢中国科学技术大学吴奇教授和何卫东老师对本工作的精心指导与无私的帮助!

References

- Zhang, M. G.; Weng, Z. X.; Huang, Z. M.; Pan, Z. R. *European Polymer Journal*, **1998**, *34*: 1243
- Zhu, S. X.; Du, J. H.; Jin, X. G. *Acta Polymerica Sinica*, **1998**, *1*: 118 [朱世雄, 杜金环, 金喜高. 高分子学报 (*Gaofenzi Xuebao*), **1998**, *1*: 118]
- Mallakpour, S. E.; Hajipour, A.; Habibi, S. *European Polymer Journal*, **2001**, *37*: 2435
- Larhed, M.; Hallberg, A. *Drug Discovery Today*, **2001**, *6*(8): 406
- Murray, M.; Charlesworth, A.; Sweres, L. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1994**, *90*(13): 1999
- Zhang, W. M.; Wu, Q.; Wei, T.; Liu, Z. H. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2000**, *16*(2): 116 [张文敏, 吴奇, 魏涛, 刘展华. 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), **2000**, *16*(2): 116]
- He, W. D.; Lu, T.; Pan, C. Y. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2001**, *80*: 2455
- Zimm, B. H. *J. Chem. Phys.*, **1948**, *16*: 1099
- Huglin, M. B. *Polymer handbook*. 3rd ed. New York: Wiley Press, 1989: 409
- Jiao, S. K. *Reactivity, mechanism and structure in polymer chemistry*. Beijing: Chemical Industry Publisher, 1983: 190-220 [焦书科. 聚合物化学中的反应活性、机理和结构. 北京: 化学工业出版社, 1983: 190-220]
- Ugelstad, J. *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **1985**, *72*: 225
- Tang, Y. Z.; Tang, Y. C.; Luo, S. Z.; Fu, Z.; Zhang, W. M. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **1998**, *14*(7): 620 [汤勇铮, 唐业仓, 罗时忠, 傅中, 张文敏. 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), **1998**, *14*(7): 620]
- Zhang, G. Z.; Jiang, M.; Wu, C. *Makromol. Chem. Phys.*, **2001**, *202*: 1750

The Constitution, Monodispersity and Stability of the Soapless Macromolecule Particles *

Luo Shi-Zhong Zhang Feng-Mei¹ Tang Ye-Cang Fu Zhong Sun Yi-Min

(College of Chemistry and Materials Science, ¹ College of Environmental Science, Anhui Normal University, Wuhu 241000)

Abstract The soapless polystyrene (PSt) latex particles were prepared by using microwave irradiation in a closed reactor under controlled pressure, microwave irradiation and water bathing under normal pressure, respectively. The apparent molecular weight of the particles and their sizes and distribution were characterized by using static laser light scattering (SLLS) and dynamic laser light scattering (DLLS). It was found that microwave irradiation has important effect on the formation of the small size and monodisperse particles. The average numbers of the polymer chain in the PSt particles were calculated by the combination of gel permeation chromatography (GPC) and Zimm plot. The molecular weight of the PSt particles prepared by microwave irradiation under controlled pressure was bigger than that prepared by other ways. The results showed that the dispersity of the particles was not determined by the dispersity of the polymer chain directly. In the soapless emulsion polymerization under microwave irradiation, the latex particles composed of the intertwined polymer chain showed a good monodispersity, although the polymer chains were not distributed uniformly. In studies of the aging of the homopolymerization and the copolymerization of emulsion, it was also found that the stability of the soapless polymer particles has an intimate relationship with the method of preparation, the structure and quality of the comonomer.

Keywords: Soapless emulsion polymerization, Polystyrene, Monodisperse, Microwave irradiation, Laser light scattering