

甲基丙烯酸羟乙酯的乳液聚合

张发爱* 朱兴华

(桂林工学院材料与化学工程系 桂林 541004)

摘 要 研究了引发剂体系、乳化剂类型和用量、反应温度、电解质等对水溶性甲基丙烯酸羟乙酯 (HEMA) 在水相中进行自由基乳液聚合反应的单体转化率、凝聚率以及乳胶粒子粒径的影响。结果表明,使用油溶性引发剂偶氮二异丁腈 (A BN) 可以提高单体转化率,降低凝聚率;乳化剂用量对转化率影响较小,但是可以明显降低凝聚物含量;反应温度增加,单体转化率先增加后减少,凝聚物含量增加,75 是较理想的反应温度;使用 A BN 时,中和剂 NaHCO_3 对聚合有阻聚作用;乳胶粒子粒径分布较宽,呈现多峰分布。

关键词 甲基丙烯酸羟乙酯,乳液聚合,单体转化率,凝聚率,粒径

中图分类号: O631.5; TQ316.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2008)05-0592-04

聚甲基丙烯酸羟乙酯 (PHEMA) 均聚物及共聚物,因其分子侧链上含有较多的羟基,不仅使之具有较强的亲水性,还可以对其进行化学改性,用于离子交换色谱、亲和层析、生物活性物质载体和生化分离等^[1~3],其制备方法主要有乳液聚合^[4~10]、溶液聚合^[11~13]和悬浮聚合^[14,15]。由于 HEMA 的强亲水性,其乳液聚合机理与常规疏水单体不同,且难以得到固体含量超过 10% 的稳定乳液^[4]。Chu 等^[4] 研究进行 HEMA 乳液聚合时,单体在粒子和水相中的分布情况及不同油溶性引发剂对其聚合的影响^[15]。本文研究了甲基丙烯酸羟乙酯的乳液均聚过程,探究乳液聚合体系的组成 (引发剂、乳化剂、中和剂) 对聚合反应单体转化率、乳液粒径及其分布的影响,以期寻找较佳的聚合反应条件。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

甲基丙烯酸羟乙酯 (HEMA)、聚乙烯醇 (PVA)、过硫酸胺 (APS) 均为分析纯试剂;十二烷基硫酸钠 (SLS)、聚乙二醇辛基苯基醚 (OP)、碳酸氢钠、氨水、偶氮二异丁腈 (A BN)、乙醇、对苯二酚,以上试剂均为化学纯。去离子水。ZETASIZER Nano-ZS90 型纳米粒度与电位分析仪 (英国 Malvern 公司), JSM-6380 型扫描电子显微镜 (日本电子公司)。

1.2 乳液聚合

在反应瓶中依次加入去离子水、单体总量 2% 的混合乳化剂 ($m(\text{SLS})/m(\text{OP}) = 4/6$)、HEMA,搅拌乳化后升温至 70,通 N_2 气 10 min 后,加入单体总量 0.5% 的引发剂 APS 水溶液 (10%),进行聚合反应,设计配方的理论固体质量分数为 10%。反应结束后用称量法测定单体转化率。收集凝聚物干燥至恒重,凝聚率: $G(\%) = m_1/m_0 \times 100$,式中, m_0 和 m_1 分别为 HEMA 单体质量和凝聚物质量 (g)。

1.3 乳液粒径测试及形态观察

将所得乳液稀释后用纳米粒度与电位分析仪测量乳胶粒子粒径及其分布;乳液干燥成膜喷碳后用扫描电镜观察粒子形态。

2 结果与讨论

2.1 引发剂和乳化剂体系对聚合反应的影响

如表 1 所列,使用水溶性引发剂 APS 在 70 下反应 2 h 后凝聚物含量高达 63.3%,转化率为

2007-05-02 收稿, 2007-07-25 修回

桂林工学院博士基金项目,新材料及其制备新技术广西区重点实验室资助课题 (桂科能 063006-5C-06)

通讯联系人:张发爱,男,博士,教授; E-mail: zhangfaai@163.com; 研究方向:乳液聚合、纳米复合材料、涂料

31.8%。说明单体开始在水相中聚合生成分子量较小的 PHEMA,随着分子量的增大逐渐失去水溶性,形成溶胀在水中的聚合物。混合乳化剂没有使聚合物分子得到有效的保护,这是因为 HEMA 在水相中溶解度很大,进入乳化剂形成的胶束内的数量较少,而水溶性引发剂 APS 在水中分解为自由基,引发 HEMA 进行自由基聚合反应,这相当于 HEMA 的溶液聚合反应。

在相同条件下,采用油性引发剂 A BN 进行实验,凝聚物含量大为减少。因为 A BN 主要分布在乳化剂形成的胶束中,只有胶束中的 A BN 扩散进入水相,才能引发溶解在水相中的单体而形成聚合物。由于进入水相中的 A BN 分子较少,故单体转化率较低。为了使 A BN 很好溶解并均匀分布,用乙醇配制引发剂溶液,在同样条件下反应 3 h 后单体转化率为 32.3%,而凝聚物量大幅减少(仅 0.3%)。

同时采用油溶性的 A BN 和水溶性的 APS 双引发剂体系,在聚合反应 3 h 后单体转化率达 65.2%,凝聚率相应提高至 8.45%。这主要是在水相中聚合得到的 PHEMA 的溶胀所致。

表 1 引发剂和乳化剂体系对 HEMA 乳液聚合反应影响
Table 1 Effects of initiator and emulsifier on HEMA emulsion polymerization

Time/h	SLS/g	OP/g	PVA/g	A BN/g	APS/g	Alcohol/g	NaHCO ₃ /g	Conversion/%	Coagulum/%
2	0.12	0.18	0	0	0.075	0	0.1	31.8	63.3
2	0.12	0.18	0	0.075	0	0	0.1	50.8	4.11
3	0.12	0.18	0	0.075	0	10.0	0.1	32.3	0.3
3	0.12	0.18	0	0.038	0.038	10.0	0.1	65.2	8.45
3	0.24	0.36	0	0	0.075	10.0	0.1	33.0	61.0
3	0.06	0	0.09	0.075	0	0	0.1	33.3	0.17
3	0.12	0	0.18	0.075	0	0	0.1	45.6	3.67
3	0.18	0	0.27	0.075	0	0	0.1	59.3	4.64
3	0.60	0	0.90	0.075	0	10	0.1	36.8	0
3	3	0	4.5	0.075	0	10	0.1	49.7	0
3	0.12	0	0.18	0.075	0	10	0.1	32.3	0.3
3	0.12	0	0.18	0.075	0	10	0	66.0	0

Note: HEMA = 15.0 g, total mass 150 g, $t = 70$.

如表 1 所示,当使用 APS 作为引发剂, SLS 和 OP 作为乳化剂时,即使将乳化剂用量增加 1 倍,还是有大量的凝聚物存在,单体转化率也不高。用 A BN 作引发剂,采用 SLS 和 PVA 作为乳化剂进行聚合反应,当混合乳化剂的用量从 1% 增加到 3% 时,单体转化率提高,凝聚物含量轻微增加。继续增加乳化剂用量至 10%,并且加入部分溶剂溶解引发剂,凝聚物基本消失,但单体转化率仍然较低。当乳化剂用量继续增加到单体用量的 50% 时,单体转化率得到了提高,而没有凝聚物产生。可见乳化剂对单体转化率的贡献有限,而 SLS/PVA 体系效果优于 SLS/OP 体系。

2.2 反应温度对聚合反应的影响

当乳化剂为单体总量的 2%,引发剂(A BN)为单体总量的 0.5% 时,反应 2 h 的单体转化率和凝聚物含量与反应温度的关系如图 1 所示。图中可见,单体转化率随反应温度的升高先增加后下降,凝聚物含量随着反应温度的升高而增加。这是因为随着聚合反应温度的升高,引发剂的分解速率增大,聚合反应速度增加,单体转化率增加;同时生成的聚合物分子量增加,聚合物不再溶解于水而从水中沉淀析出,形成凝聚物,而溶解在水中的聚合物量减少,导致单体转化率降低。75 是较理想的反应温度,在此反应条件下反应 10 h 后单体转化率达 94.6%,凝聚物含量在 5% 以下。

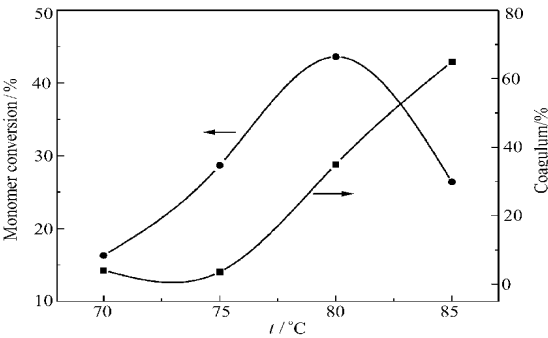


图 1 反应温度对单体转化率和凝聚率的影响
Fig 1 Effects of temperature on monomer conversion and coagulum

2 3 中和剂对聚合反应的影响

当用 APS作为乳液聚合反应体系的引发剂时 ,一般需要加入 NaHCO_3 作为中和剂。在使用 A BN作为引发剂反应 3h时 ,若该体系中含有 NaHCO_3 ,单体转化率为 32. 3% ,有少量的凝聚物 ,而没有 NaHCO_3 时 ,转化率为 66. 0% ,无凝聚物产生 (见表 1) ,可见中和剂 NaHCO_3 产生的阳离子对 HEMA的聚合反应有阻碍作用。

2 4 乳胶粒子粒径及其分布

在引发剂 A BN用量为 0. 5% ,75 反应 3 h, SLS/PVA乳化剂体系不同乳化剂用量所得产物的粒径及其分布列于表 2和图 2。

表 2 乳胶粒径及其分布

Table 2 Emulsion particle size and distribution at 75 for 3 h				
(emulsifier) /%	d_{\min} /nm	d_{\max} /nm	d_z /nm	PD I
1	50. 75	955. 4	361. 5	0. 562
10	18. 17	1 484	330. 2	0. 597

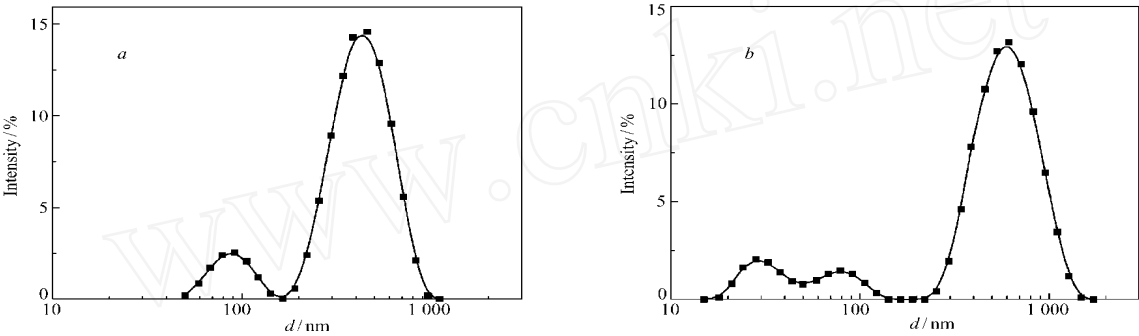


图 2 乳胶粒径及其分布图

Fig 2 Particle diameter and distribution diagrams
(emulsifier) /% : a 1; h 10

表 2结果可见 ,当乳化剂质量分数从 1%增加至 10%时 ,乳胶粒子平均粒径仅减少 31. 3 nm ,且分布变宽 ,基本符合常规的乳液聚合机理。随着乳化剂用量增加 ,在体系中形成更多的胶束 ,致使乳胶粒子粒径变小。变化幅度不大可能是因为 1%的乳化剂已经达到体系的临界胶束浓度。图 2显示乳化剂用量为 1%时呈双峰分布 ,其峰值分别在 91. 3和 458 nm处 ,前者是在水相中聚合的初级粒子 ,粒径较小 ,而后者为初级粒子聚结成的二级粒子 ,粒径较大。当乳化剂用量为 10%时 ,粒径呈 3 峰分布 ,在 100 nm以下出现 2个峰 ,这也是 HEMA单体在水相中聚合产生的初级粒子 ,在 250 ~ 1 050 nm间出现的强峰 ,同样是初级粒子形成的次级粒子。在聚合过程中粒径分析表明 ,不断有新初级粒子产生 ,随着反应的进行初级粒子长大成次级粒子 ,平均粒径逐渐增加 ,分布变宽。

2 5 乳胶粒子形态

图 3为乳化剂用量为 10%的乳胶粒子扫描电子显微镜照片。图中可见 ,乳胶粒子基本呈圆形 ,粒径大小不等 ,分布较宽。同时也可看出 ,粒子周围被水溶胀 ,这是由 PHEMA的亲水性所致。

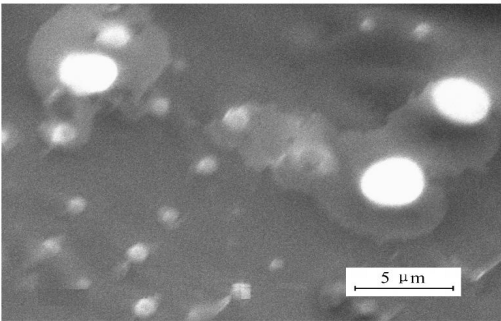


图 3 乳胶粒子 SEM图

Fig 3 SEM micrograph of the emulsion particles
(emulsifier) = 10%

参 考 文 献

- 1 HANG De-Hua (杭德华), SUN Jun-Tan (孙君坦), HE Bing-Lin (何炳林). *Ion Exch and Adsorption* (离子交换与吸附) [J], 1999, **15** (4): 303
- 2 LU Ling (卢玲), SHI Ke-Yu (石可喻), YUAN Zhi (袁直), HE Bing-Lin (何炳林). *Chinese J Appl Chem* (应用化学) [J], 2002, **19** (9): 817
- 3 LU Ling (卢玲), YUAN Zhi (袁直), SHI Ke-Yu (石可喻), HE Bing-Lin (何炳林). *Ion Exch and Adsorption* (离子交换与吸附) [J], 2002, **18** (2): 105
- 4 Chu H H, Qu E D. *Polym Bull* [J], 2000, **44**: 337
- 5 Chu H H, Lin C S. *J Polym Res* [J], 2003, **10**: 283
- 6 TANG Ye-Cang (唐业仓), FU Zhong (傅中), LIU Guang-Ming (刘光明), SUN Yi-Min (孙益民). *Chinese J Chem Phys* (化学物理学报) [J], 2003, **16** (4): 321
- 7 HAO Hai-Juan (郝海涓), HAO Guang-Jie (郝广杰), GUO Tian-Ying (郭天瑛), SONG Mu-Dao (宋谋道), ZHANG Bang-Hua (张邦华). *Ion Exch and Adsorption* (离子交换与吸附) [J], 1999, **15** (5): 453
- 8 Du Y Z, Tomohiro T, Kodaka M. *Macromolecules* [J], 2004, **37** (3): 803
- 9 HAO Hai-Juan (郝海涓), HAO Guang-Jie (郝广杰). *Polym Mater Sci Eng* (高分子材料科学与工程) [J], 2001, **17** (2): 76
- 10 WEI Feng-Yu (魏凤玉), WANG Ping-Hua (王平华), JIAN Yu-Juan (见玉娟). *Chinese J Appl Chem* (应用化学) [J], 2004, **21** (7): 748
- 11 JIA Zhen-Yu (贾振宇), LI Xin-Ming (黎新明), CUI Ying-De (崔英德), LIANG Shi-Qiang (梁世强). *New Chem Mater* (化工新型材料) [J], 2006, **34** (2): 40
- 12 LI Xin-Ming (黎新明), CUI Ying-De (崔英德), YIN Guo-Qiang (尹国强), JIA Zhen-Yu (贾振宇). *Chem Ind Times* (化工时刊) [J], 2004, **18** (11): 33
- 13 ZHU Wen-Yuan (朱文渊), CUI Ying-De (崔英德). *Chem Prod Tech* (化工生产与技术) [J], 2002, **9** (6): 12
- 14 WAN Tao (万涛), YANG Kai (杨凯). *J Fun Polym* (功能高分子学报) [J], 2003, **16** (1): 26
- 15 LIU Jian-Guo (刘建国), CONG Wei (丛威), LIAO Yong-Hong (廖永红), LI Song (李崧), OUYANG Fan (欧阳藩). *Ion Exch and Adsorption* (离子交换与吸附) [J], 2000, **16** (3): 247

Emulsion Polymerization of 2-Hydroxyethyl Methacrylate

ZHANG Fa-Ai^{*}, ZHU Xing-Hua

(Department of Material and Chemical Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004)

Abstract The effects of initiator system, emulsifier type and amount, reaction temperature, and electrolyte on monomer conversion, coagulum content, particle size and distribution for the emulsion polymerization of the water-soluble 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) were investigated. The results showed the oil-soluble initiator azoisobutyronitrile (AIBN) may increase the monomer conversion and decrease the coagulum; the amount of the emulsifier had little effect on the monomer conversion, but the coagulum greatly decreased with the increase of the amount of the emulsifier. As the reaction temperature increased from 65 to 85, the monomer conversion increased first and then decreased, and the coagulum increased continuously, and the ideal reaction temperature was 75. The presence of electrolyte, NaHCO₃, decreased the monomer conversion; the particle distribution index was broader and multimodal distributions were observed.

Keywords hydroxyethyl methacrylate, emulsion polymerization, monomer conversion, coagulum, particle size and distribution