

研究论文及 科研成果报告

单分散聚苯乙烯胶乳的制备

张万喜 孙家珍

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘要 本文研究了利用在临界胶束浓度以下进行苯乙烯辐射乳液聚合, 制备粒度单分散的聚合物胶乳。发现聚合条件(单体浓度、剂量率、乳化剂浓度、温度)对胶乳的粒子直径影响很大, 合成出的胶乳粒子直径一般在 $600 \times 10^{-10} \text{m} \sim 4000 \times 10^{-10} \text{m}$ 范围内, 通过聚合条件可以控制所获得的聚合物胶乳粒子的直径。在我们的实验范围内, 得到一个胶乳粒子直径与聚合条件的关系式:

$$\log D = 0.28 \left[\log \frac{[M]}{E^{1.14} I^{0.5}} + 0.0143 T \right] + 2.03$$

关键词 辐射乳液聚合; 苯乙烯; 单分散的胶乳; 粒子直径。

引言

单分散的高聚物胶乳, 在各种测量仪器和测量技术的标定里, 具有广泛的用途。通常, 人们是通过“接种”乳液聚合制备单分散的胶乳^[1,2]。这种方法不仅繁琐, 而且也不易控制粒子直径。利用化学引发的聚苯乙烯无乳乳液聚合制备单分散胶乳的研究发展很快。Kotera等人^[3]和Goodwin等人^[4]用这种方法在比较广泛的粒度范围内, 合成出单分散的胶乳。尽管这种方法没有用乳化剂, 但由于过硫酸钾分解出的带电荷集团接在分子链末端, 使得粒子具有较强的静电性, 而且用此法合成出的胶乳的固体含量低, 一般在10%以下。聚合温度也较高。

本文将详细地报告利用在临界胶束浓度以下, 进行苯乙烯辐射乳液聚合, 制备稳定的、单分散的、高固体含量的胶乳的研究结果。

实验

将配制好的十二烷基硫酸钠乳液, 放入玻璃试管中, 冷冻抽空脱气3次, 密封后置于恒温水槽中, 在机械振荡下进行辐照, 振荡速度100次/min, 辐照是在60000 Ci钴源中进行的。辐照后的产物, 用重量法测定转化率。用电子显微镜测定胶乳粒子直径。

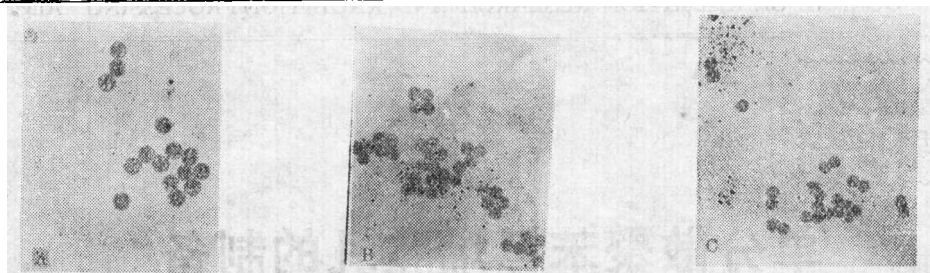
实验结果及讨论

一、温度对胶乳粒子直径的影响

实验结果如图1, 2所示, 粒子直径随温度的增加而变大, 化学法引发时, 胶乳粒子直径随反应温度的增加而变小。从图2里我们得到反应温度和粒子直径的对数关系为:

$$\log D (10^{-10} \text{m}) = 4 \times 10^{-3} T + 2.02 \quad (1)$$

其中 D 为粒子直径; T 为绝对温度(K)



放大倍数: 17000

(Magnification)[M]

 $= 2.61 \text{ mol/L } 45^\circ\text{C}$

放大倍数: 17000

(Magnification)[M]

 $= 0.87 \text{ mol/L } 45^\circ\text{C}$

放大倍数: 17000

(Magnification)[M]

 $= 0.87 \text{ mol/L } 15^\circ\text{C}$

图 1 胶乳的电镜照片

Fig.1 Electron micrograph of latex

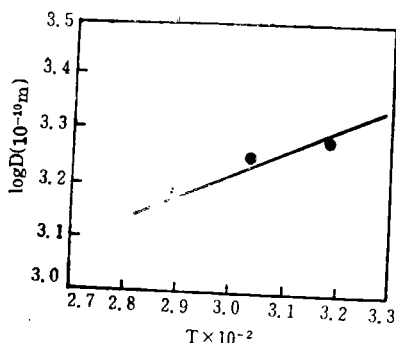


图 2 粒子直径与温度的关系

Fig 2. The relationship of diameter of particles and temperature.

聚合条件(Polymerization condition): E, 乳化剂浓度(Emulsifier concentrations) = 0.05%;
 $I = 5 \times 10^5 \text{ rad/h}$, $[M] = 0.87 \text{ mol/L}$

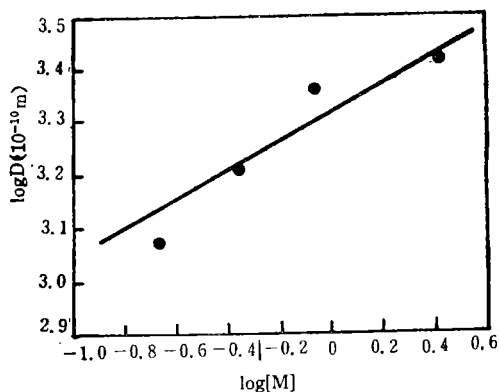
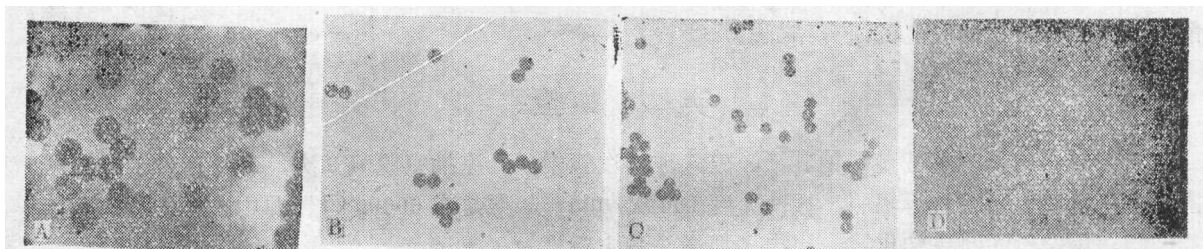


图 4 胶乳粒子直径与单体浓度的对数关系

Fig 4 The relationship of $\log D$ and $\log [M]$ 

放大倍数: 19400

(Magnification)

 $[M] = 2.61 \text{ mol/L}$

放大倍数: 12000

(Magnification)

 $[M] = 0.87 \text{ mol/L}$

放大倍数: 17000

(Magnification)

 $[M] = 0.44 \text{ mol/L}$

放大倍数: 17000

(Magnification)

 $[M] = 0.22 \text{ mol/L}$ 聚合条件(Polymerization condition), $E = 0.05\%$, $I = 3 \times 10^5 \text{ rad/h}$, 30°C

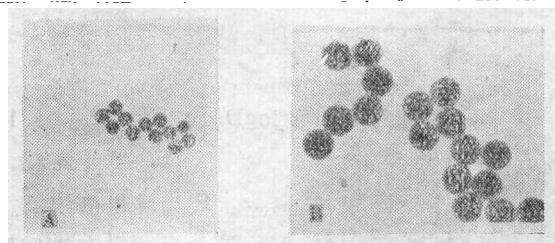
聚合时间(Polymerization time) = 19 h

Fig.3 Electron micrograph of latex obtained with different monomer concentrations.

图 3 在不同单体浓度下获得的胶乳的电镜照片

2. 单体浓度[M]对胶乳粒子直径的影响

考察了在 $[M] = 2.61 \text{ mol/L}$ 到 $[M] = 0.22 \text{ mol/L}$ 的范围内改变单体的起始浓度对粒子直径的



放大倍数: 17000
(Magnification)

$I = 1.44 \times 10^5 \text{ rad/h}$

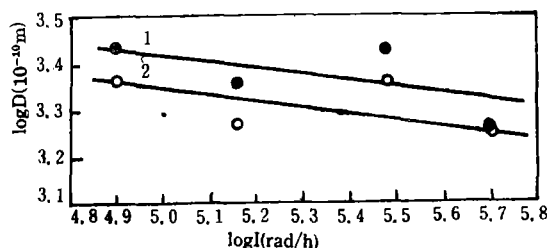
聚合条件(Polymerization condition): $[M] = 2.61 \text{ mol/L}$, 30°C , $E = 0.05\%$

图5 在不同剂量率下获得胶乳的电镜照片

Fig. 5 Electron micrograph of latex obtained with different dose rate.

放大倍数: 25000
(Magnification)

$I = 8 \times 10^4 \text{ rad/h}$



1. $[M] = 2.61 \text{ mol/L}$, 2. $[M] = 0.87 \text{ mol/L}$

聚合条件 (Polymerization condition),

$E = 0.05\%$, 30°C

图6 胶乳粒子直径与剂量率的对数关系

Fig 6 The relationship of $\log D$ and $\log I$ (Dose rate).

$$\log D(10^{-10} \text{ m}) = 0.27 \log [M] + 3.32 \quad (2)$$

从图4可知, 单体浓度对粒度的影响很大。因此, 单体浓度是控制粒子直径的一个变量。

3. 剂量率对胶乳粒子直径的影响

考察了剂量率对胶乳粒子直径的影响, 实验结果见图5, 6。剂量率越大, 粒子直径越小。从图6可以得到如下形式的关系式:

$$\log D(10^{-10} \text{ m}) = -0.14 \log I + 4.1 \quad (3)$$

式中: I 为剂量率 (rad/h)

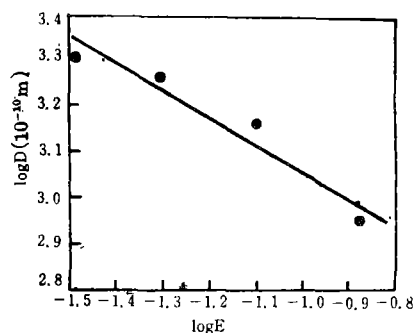
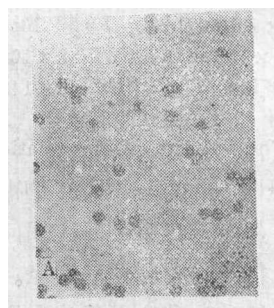


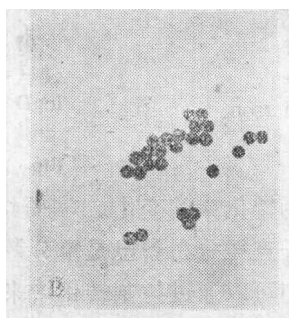
图8 胶乳粒子直径与乳化剂浓度的关系

Fig 8 The relationship of $\log D$ and $\log E$.



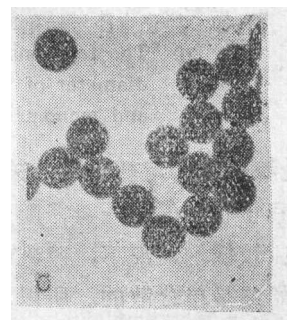
放大倍数: 25000
(Magnification)

$E = 0.12\%$



放大倍数: 17000
(Magnification)

$E = 0.08\%$



放大倍数: 40000
(Magnification)

$E = 0.03\%$

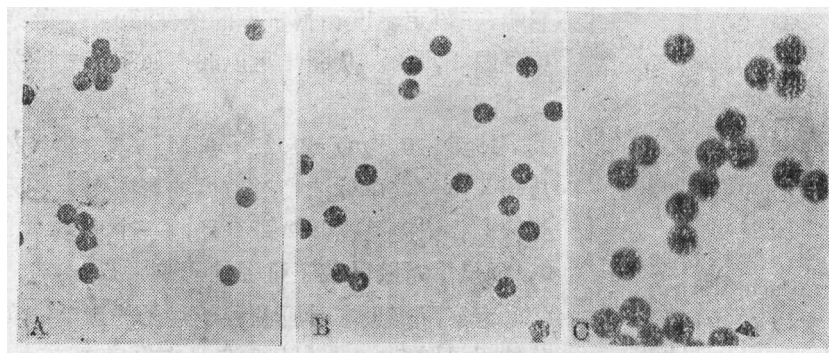
聚合条件(Polymerization condition): $I = 5 \times 10^5 \text{ rad/h}$, $[M] = 2.61 \text{ mol/L}$, 30°C ,
聚合时间(Polymerization time) = 14 h

图7 在不同乳化剂浓度下获得的胶乳的电镜照片

Fig. 7 Electron micrograph of latex obtained with different emulsifier concentrations.

4. 乳化剂浓度(E)对胶乳粒子直径的影响

在 $E = 0.12 \sim 0.01\%$ 的范围内考察了乳化剂浓度对胶乳粒子直径的影响, 实验结果见图7,



放大倍数: 40000
(Magnification)

转化率 = 9 %
(Conversion)

放大倍数: 30000
(Magnification)

转化率 = 15 %
(Conversion)

放大倍数: 30000
(Magnification)

转化率 = 69 %
(Conversion)

聚合条件 (Polymerization condition), $I = 5 \times 10^5 \text{ rad/h}$,
 $[M] = 2.61 \text{ mol/L}$, 30°C

图 9 不同转化率下的胶乳的电镜照片

Fig. 9 Electron micrograph of latex obtained with different conversion.

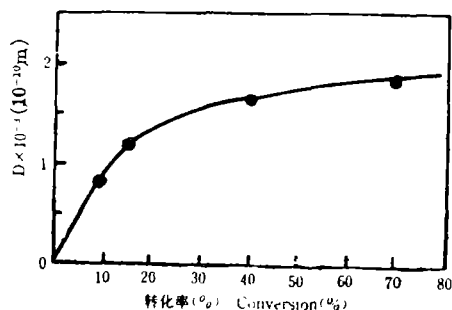


图 10 粒子直径与转化率的关系

Fig. 10 The relationship of diameter of particles and monomer conversion.

5. 胶乳粒子直径与转化率的关系

考察了胶乳的粒子直径随聚合物转化率的变化。实验结果见图 9, 10。由图 9 可以看到, 在转化率比较低的情况下, 胶乳的粒子直径分布就已是单分散的了。由于在整个反应期间, 胶体粒子直径始终是单分散的。所以, 我们可以通过控制转化率来控制获得的胶乳粒子直径。

上述实验结果表明: 单体浓度、剂量率、温度和乳化剂浓度都对胶乳粒子尺寸有影响。从方程(1)~(4)可以看到, 在实验所使用的聚合条件下, 所获得的胶乳粒子直径是 I , $[M]$, E , T 的函数。因此, 把 I , $[M]$, E , T 作为独立的变量, 从下面的微分方程(5)以及方程(1)~(4), 我们就会得到一个关系式。

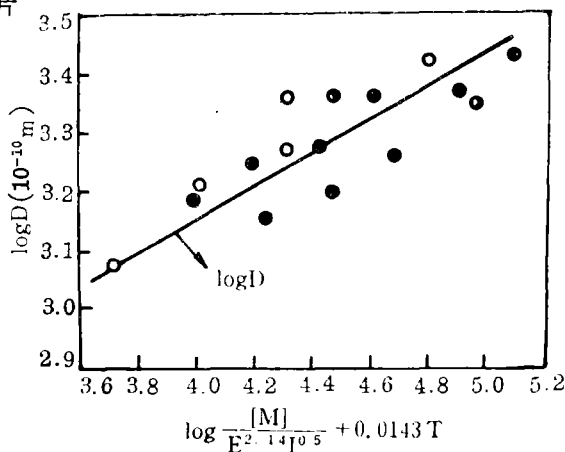
$$d \log D = \left[\frac{\partial \log D}{\partial [M]} \right]_{T, I, E} d[M] + \left[\frac{\partial \log D}{\partial I} \right]_{T, [M], E} dI + \left[\frac{\partial \log D}{\partial E} \right]_{T, I, [M]} dE + \left[\frac{\partial \log D}{\partial T} \right]_{E, I, [M]} dT \quad (5)$$

这个关系式表示了实验数据, 该关系式如下:

8。从图 8 可以得到一个关系式:

$$\log D (10^{-10} \text{ m}) = -0.6 \log E + 2.46 \quad (4)$$

其中: E 为乳化剂浓度 (wt %)。该关系式是在 0.12% ~ 0.03% 范围内导出的, 故它只能在这个范围内适用, 在乳化剂浓度超出这个范围时不适用。实验结果表明粒子直径随乳化剂浓度的增加而变小, 因此, 乳化剂浓度也是控制粒子直径的一个变量。



● $I = 5 \times 10^5 \text{ rad/h}$, ○ $I = 3 \times 10^5 \text{ rad/h}$
 ● $I = 1.44 \times 10^5 \text{ rad/h}$, ⊗ $I = 8 \times 10^4 \text{ rad/h}$
 $\log D = 0.28 [\log [M] / E^{2.14} T^{0.5} + 0.0143 T] + 2.03$

图 11 关系式的有效性

Fig. 11 The validity of the relationship.

$$\log(10^{-10}\text{m}) = 0.28 \left[\log \frac{[M]}{E^{2.14}I^{0.5}} + 0.0143 T \right] + 2.03 \quad (6)$$

如图 11 所示, 该关系式是一个较好的实验数据的表达式。表 1 给出了我们用另一套完全独立于推导方程(1)~(4)的实验所获得的胶乳的粒子直径与用方程(6)计算出的粒子直径的比较。由表 1 可以看到, 实验结果与计算结果较接近。需要指出的是, 方程(6)只是瞬时的实验数据的表达式, 它是一个经验式。然而, 从这个关系式里, 可以选择一个合适的聚合条件, 以便制备具有所需尺寸的粒子的胶乳。从上述电子显微镜图及条件试验结果可以看出胶乳大小在 600~4000 nm 的范围内。

表 1 D 实验值与 D 关系式值的比较
Table 1 Comparison of D_{exp} with $D_{\text{rela.}}$

[M](mol/L)	I (rad/h)	T (K)	D 关系式 (rela) (10^{-10}m)	D 实(exp.) (10^{-10}m)
0.87	8×10^4	303	2082	1972
1.74	5×10^5	303	1950	1935
2.61	2.8×10^4	318	3781	3175
2.61	5×10^5	318	2526	2337
0.44	1.44×10^5	303	1584	1401

$E = 0.05\%$

对于方程(6)的使用必须附加某种限制。正如前面已指出的那样, 乳化剂浓度最高不得超过 0.12%, 最低不得低于 0.03%, 搅拌速度必须是在 100 次/min 左右。

从上述实验结果及讨论可以得出如下结论:

在临界胶束浓度以下进行聚苯乙烯辐射乳液聚合, 可以获得稳定的、单分散、高固体含量和粒子直径较小的胶乳。通过聚合条件可以控制所获得的聚合物胶乳粒子的直径。

参 考 文 献

- [1] J. W. Vanderhoff, "Solvent Properties of Surfactant Solutions", Vol. II; (1967).
- [2] R. H. Ottewill et al., Kolloid-Z. U. Z. Polymer, 215, 161 (1967).
- [3] A. Kotera et al., Kolloid-Z. U. Z. Polymer, 240, 837 (1970).
- [4] J. W. Goodwin et al., Progr. Colloid and Polymer Sci., 60, 163 (1976).

(1986 年 2 月 12 日收到)

THE PREPARATION OF MONODISPERSE POLYSTYRENE LATICES

Zhang Wanxi

Sun Jiazhen

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT The preparation of monodisperse polymer latices by means of the radiation-induced emulsion polymerization of styrene below C. M. C. of emulsifier have been studied. It has been found that polymerization condition (monomer concentration, dose rate, emulsifier concentration, temperature) influences the polymer latex size. The diameter of polymer latex particles is within the range of $600 \times 10^{-10}\text{m} \sim 400 \times 10^{-10}\text{m}$. The diameter of polymer latex particles can be controlled by polymerization condition. A relationship between the diameter of polymer latex particles and polymerization condition in our experiment is obtained as follows:

$$\text{Log} D = 0.28 \left[\text{Log} \frac{[M]}{E^{2.14}I^{0.5}} + 0.0143 T \right] + 2.03$$

KEY WORDS Radiation-induced emulsion polymerization; Styrene; Monodisperse polymer latices; Diameter of particles,