

PEO-PPO 可聚合型大分子乳化剂的合成及应用

吕冬梅 赵自强 石 艳* 付志峰

(北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘 要: 甲醇为起始剂,与萘钾反应转化为醇钾,以醇钾为引发剂依次引发环氧乙烷(EO)、环氧丙烷(PO)阴离子开环聚合,合成环氧乙烷-环氧丙烷(PEO-PPO)两嵌段共聚物,然后用甲基丙烯酰氯(MAC)为封端剂对该嵌段共聚物进行封端,得到可聚合型大分子乳化剂(PEO-PPO-MA),其中聚环氧乙烷部分为亲水链段,聚环氧丙烷部分为疏水链段。采用 GPC、 $^1\text{H-NMR}$ 对 PEO-PPO-MA 的结构进行了表征,并用表面张力法测定了 PEO-PPO-MA 的临界胶束浓度(CMC)值。以合成的可聚合型大分子聚合物作为乳化剂直接进行苯乙烯的乳液聚合,研究了加料方式对乳液聚合的影响。结果表明,聚合所得乳液粒径均匀,且在加入乙醇、 MgSO_4 及冻融条件下均具有很好的稳定性。

关键词: 阴离子开环聚合; 聚环氧乙烷-b-聚环氧丙烷; 可聚合型乳化剂; 乳液聚合

中图分类号: O631

引 言

在常规的乳液聚合中,乳化剂通过物理作用吸附于乳胶粒的表面上,在有些情况下,如冻融循环或施以剪切力等,乳液稳定性会发生变化乃至破乳。在乳液应用于乳胶漆或其他保护涂料时,乳液成膜后乳化剂会通过聚合物本体相迁移到乳胶膜的表面,并发生富集,从而使聚合物的耐水性、耐溶剂性和力学性能降低^[1]。

为了克服常规乳化剂的不足,国内外研究人员开发了许多新型的乳化剂品种,其中一种有效的途径就是在乳液聚合中使用可聚合乳化剂^[2]。与常规乳化剂相比,这种可聚合乳化剂除了具有亲水、亲油基外,还包括一个反应性官能基团,这种反应性官能基团能参与乳液聚合反应,从而使乳化剂以共价键的方式键合到聚合物粒子表面,成为聚合物的一部分,避免了乳化剂的解吸或迁移^[3]。研究人员曾对甲基丙烯酸结构的可聚合型乳化剂做了大量的研究工作,但由于其反应活性相对较高导致了乳化剂在反应前期过早消耗,造成了乳液聚合的不稳定性或絮凝现象^[2,4-5]。

本文采用阴离子开环聚合法合成了活性聚环氧乙烷-b-聚环氧丙烷(PEO-PPO),然后以甲基丙烯酰

氯(MAC)进行封端制备了以甲基丙烯酸酯为末端的 PEO-PPO 两亲性嵌段共聚物(PEO-PPO-MA),研究了其作为可聚合乳化剂在苯乙烯乳液聚合中的应用,并通过改进加料方式制备了稳定性能良好的乳液。

1 实验部分

1.1 实验原料

环氧乙烷(EO)、环氧丙烷(PO),化学纯,国药集团化学试剂有限公司,除水除氧精制,截取中间馏分,低温冷藏待用;苯乙烯(St),聚合级,燕山石化公司,聚合前减压精馏,截取中间馏份,置于冰柜中保存;四氢呋喃(THF),分析纯,经氢化钙干燥后氩气保护下蒸馏,截取中间馏分;过硫酸钾、甲基丙烯酸,分析纯,北京化工厂;二氯亚砷、二甲基甲酰胺、氢化钙,分析纯,北京化学试剂公司;二氯甲烷,分析纯,北京益利精细化学品有限公司;氯化亚铜,分析纯,北京化学试剂三厂。

1.2 萘钾的合成与标定

将 250 mL 的反应瓶反复烤瓶—抽排 3 次,冷却后依次加入萘 11.25 g,钾 7.7 g,然后加入精制四氢呋喃 150 mL,30℃ 下搅拌反应 24 h,然后停止搅拌使用沙心漏斗过滤,储藏备用。

取 2 mL 已制备好的萘钾加入 10 mL 水中,加 2 滴酚酞做指示剂,用标准盐酸滴定,取 3 个平行样的平均值。

1.3 甲基丙烯酰氯(MAC)的制备

依照文献[6]的方法合成。

收稿日期: 2009-04-17

第一作者: 女,1984 年生,硕士生

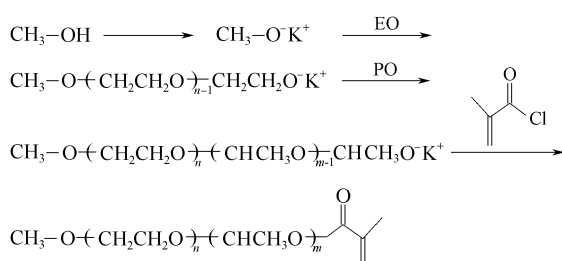
* 通讯联系人

E-mail: Shiyan@mail.buct.edu.cn

1.4 PEO-PPO-MA 的合成方法

PEO-PPO-MA 的合成线路如下。

将装有磁力转子的 250 mL 三口瓶反复抽排烘烤,之后充入氩气,冷却后在隔绝空气条件下依次加入干燥 THF 150 mL, 甲醇 0.8 g (0.025 mol), 萘钾 36 mL (0.025 mol), EO 44 mL (0.897 mol), 50 °C 反应约 6 h 后取样, 然后加入 PO 17 mL (0.25 mol), 50 °C 反应约 15 h 后加入 15 mL MAC, 30 °C 反应 20 h 后停止, 旋出溶剂及未反应的 MAC 小分子。以二氯甲烷为溶剂石油醚为沉淀剂将产物沉淀 3 次后做核磁和 GPC 表征。



1.5 PEO-PPO-MA 作为乳化剂制备 PS 乳液

配方: 去离子水 60 mL, 过硫酸钾 (KPS) 0.2 g, St 20 mL, 乳化剂 1.2 g。聚合温度 65 °C。

聚合过程采用以下 2 种加料方式进行: (1) 单体和乳化剂采用半滴加的方式, 在反应瓶中先加入一半单体及乳化剂, 预乳化 0.5 h, 另一半单体及乳化剂在聚合过程中 3 h 内滴加完毕, 之后继续反应 3 h 后停止; (2) 单体和乳化剂都采用全滴加方式, 滴加在 6 h 内完成, 滴加完毕后继续反应 2 h 停止。

1.6 PS 乳液的稳定性能测试

向 2 种方式所得乳液中分别加入 1 mol/L 的丙酮、1 mol/L 的乙醇、1 mol/L 的电解质硫酸镁 (MgSO_4), 观察乳液是否保持稳定。

取 10 mL 乳液放入烧杯中, 将烧杯置于 -18 °C 冰箱中静置 24 h 后取出, 室温条件融化后观察乳液是否保持稳定。

1.7 产物表征

聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图用 Bruker AV 600 型核磁共振谱仪测定。分子量及其分布用 Tosoh HLC-8220 GPC 凝胶渗透色谱仪 (GPC) 测定, 温度 40 °C, 淋洗剂四氢呋喃, 流速 0.35 mL/min, 柱子 TSK gel Supermultipor HZM-M \times 2, 用线性聚苯乙烯 (PS) 标样对色谱柱进行校正。临界胶束浓度 (CMC) 用表面张力方法测定。乳胶粒子表面形态用扫描电镜 (S-4700) 进行测定。乳液粒径分布用 Brookhaven

公司生产的 200-SM 型光散射仪测定, 激光波长 532 nm, 测试温度为 25 °C。

2 结果与讨论

2.1 PEO-PPO-MA 的结构及性能

图 1 为所得 PEO-PPO-MA 大分子单体的 GPC 图, 由图 1 可以看出, 在加入 PO 单体后, 聚合物分子量有明显增长, 并且分子量分布很窄, 证明得到了 PEO-PPO 嵌段共聚物。 $^1\text{H-NMR}$ 谱图如图 2 所示。在 $\delta = 5.5$ 和 6.1 处的 a、b 峰分别为双键上的两个氢原子 (2H); 在 $\delta = 1.9$ 处的峰 c 对应于大分子 ω 端双键旁的甲基 (3H); d 峰对应于大分子中间的亚甲基 ($4n\text{H} + 2m\text{H}$); 在 $\delta = 1.2$ 处的 e 峰对应于环氧丙烷链节的甲基 (3mH); 在 $\delta = 5.06$ 处的 f 峰对应于环氧丙烷链节中的次甲基 (1mH)。通过 $^1\text{H-NMR}$ 分析可以判定, 所得产物为目标产品。根据 PEO 的核磁谱图可计算 PEO 的链节数 (n) 为 45, 按照图 1 中的峰面积之比计算可得 PO 链节数 (m) 为 8, 封端率 (f) 为 73%。封端率计算方法为 $f = \frac{m}{S_e/3}$, 其中 “ S_e ” 代表聚合物核磁氢谱中环氧丙烷链节上甲基氢的峰面积。

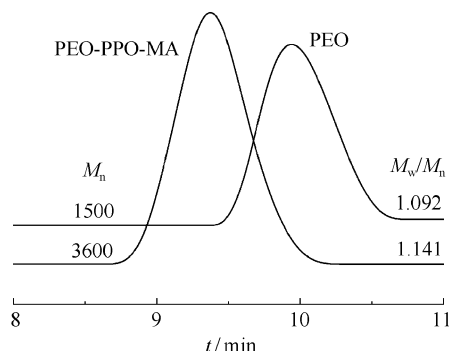


图 1 PEO-PPO-MA 的 GPC 图

Fig. 1 GPC curves of PEO-PPO-MA

PEO-PPO-MA 水溶液的表面张力 (γ) 随浓度 (C) 的变化关系如图 3 所示, 由图 3 可看出表面张力先随浓度的增大呈线性下降趋势, 在浓度达到一定值后呈水平趋势, 可以判定所制得 PEO-PPO-MA 大分子单体为典型的表面活性剂, 其 CMC 值约为 2.57 mmol/L。

2.2 PS 胶乳粒径大小及分布

以高于 CMC 值约 3 倍的乳化剂量进行苯乙烯的乳液聚合, 光散射法测乳胶粒子大小及分布, 结果如图 4 所示。半滴加法所得乳胶粒子直径 $D(1) =$

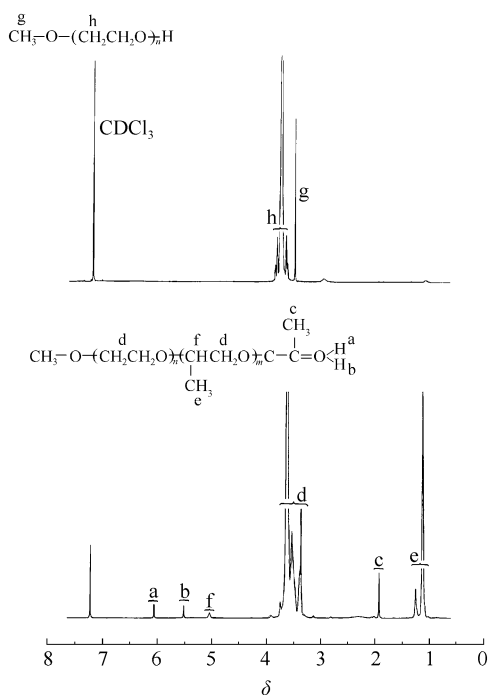
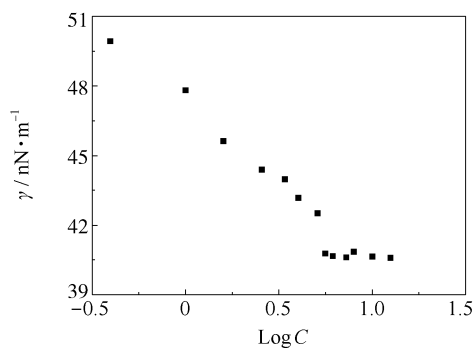
图2 PEO、PEO-PPO-MA 的¹H-NMR 谱图(CDCl₃)Fig. 2 ¹H-NMR spectra of PEO and PEO-PPO-MA

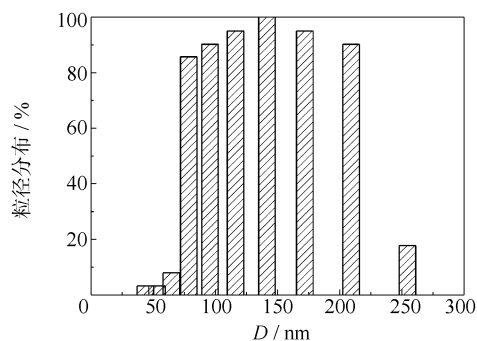
图3 PEO-PPO-MA 的CMC 值测定

Fig. 3 Critical micellar concentration (CMC) measurements for the emulsifier

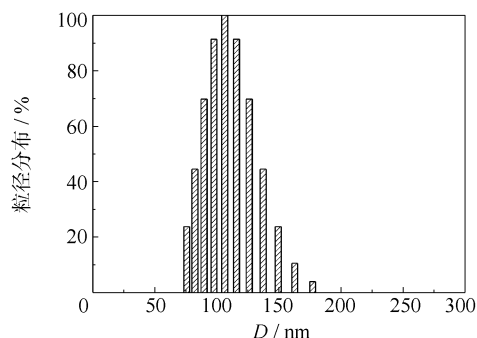
137.8 nm, 粒径多分散系数为 0.172; 全滴加法所得乳胶粒子直径 $D(1) = 109.4$ nm, 粒径多分散系数为 0.104。

2.3 PS 胶乳的微观结构

扫描电镜观察胶乳微观结构图如图 5 所示。可以看出, 无论光散射还是电镜, 两种不同加料方式的粒径大小及分布均有较大的差别, 半滴加法粒径分布较不均一, 而全滴加法粒径较小, 且分布较窄。因此对于该可聚合型表面活性剂采用全滴加方法聚合效果更好。



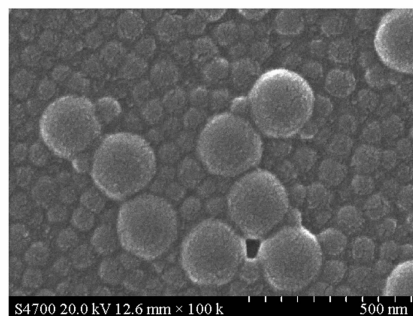
(a) 半滴加法



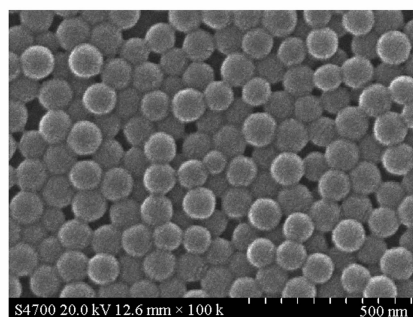
(b) 全滴加法

图4 乳胶粒子光散射粒径分布图

Fig. 4 Diameter distribution of the latex particles in the emulsion



(a) 半滴加法



(b) 全滴加法

图5 不同加料方式乳胶粒子 SEM 照片

Fig. 5 SEM micrographs of the emulsion

2.4 PS 胶乳稳定性能

对乳液进行稳定性能测试, 结果见表 1。从表 1

结果可以知道,乳液均保持稳定。

表 1 可聚合乳化剂制备的胶乳的稳定性
Table 1 Stability of the latexes obtained from the methacrylic block-copolymer surfmer

| 加料方式 | 丙酮 | 乙醇 | MgSO ₄ | 冻融测试 |
|------|----|----|-------------------|------|
| 半滴加 | 稳定 | 稳定 | 稳定 | 稳定 |
| 全滴加 | 稳定 | 稳定 | 稳定 | 稳定 |

3 结论

采用阴离子开环聚合方法可合成末端带有活性种的 PEO-PPO 两嵌段共聚物,对该共聚物以甲基丙烯酰氯进行封端,得到了可聚合型大分子乳化剂。将该合成产物用作苯乙烯乳液聚合的乳化剂,发现该可聚合型表面活性剂采用全滴加方法比半滴加方法聚合效果好,可以得到乳胶粒径大小分布较为均一,稳定性能良好的 PS 乳液。

参考文献:

- [1] 熊娉婷,鲁德平,黄宏志. 可聚合表面活性剂的研究进展[J]. 高分子通报,2006,8: 14-20.
Xiong P T, Lu D P, Huang H Z. Advances in Polymerizable Surfactant[J]. Chinese Polymer Bulletin. 2006, 8:

14-20. (in Chinese)

- [2] 朱明月,乔卫红,毕晨光,等. 乳液聚合中的反应型乳化剂研究进展[J]. 化工进展,2006,25(5):490-494.
Zhu M Y, Qiao W H, Bi C G, et al. Reactive emulsifiers for emulsion polymerization[J]. Chemical Industry and Engeering Progress, 2006, 25(5): 490-494. (in Chinese)
- [3] Dufour M, Guyot A. Nonionic reactive surfactants. Part 2. Core-shell latexes from emulsion polymerization[J]. Colloid Polym Sci, 2003, 281: 105-112.
- [4] Rejsek V, Sauvanier D, Billouard C, et al. Controlled anionic homo-and copolymerization of ethylene oxide and propylene oxide by monomer activation[J]. Macromolecules, 2007, 40: 6510-6514.
- [5] Dufour M, Guyot A. Nonionic reactive surfactants. I. Synthesis and characterization[J]. Colloid Polym Sci, 2003, 281: 97-104.
- [6] 邢占芬,苏立强,王伟华. 甲基丙烯酰氯的合成及红外光谱表征[J]. 齐齐哈尔大学学报,2006,22(5):21-23.
Xing Z F, Su L Q, Wang W H. The synthesis and infrared spectral characterize of methacryloyl chloride[J]. Journal of Qiqihar University, 2006, 22(5): 21-23. (in Chinese)

Synthesis and applications of a poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide) reactive emulsifier

LV DongMei ZHAO ZiQiang SHI Yan FU ZhiFeng

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A procedure to prepare reactive macromolecular emulsifiers is presented. The synthesis involved the initiation of anionic ring-opening polymerization of ethylene oxide and propylene oxide (to give the hydrophilic part and the hydrophobic part, respectively) by potassium methoxide prepared from the reaction of potassium naphthalene and methanol, and the resulting macromolecular anion was then reacted with methacryloyl chloride to afford the emulsifier. The product was characterized by gel permeation chromatography (GPC) and ¹H NMR, and the critical micellar concentration was also measured by surface tension. The emulsifier was used in the emulsion polymerization of styrene, and the effect of different ways of feeding it to the emulsion polymerization was studied. The latexes obtained from the polymerization process have quite narrow particle size distribution, and are stable to electrolytes, freeze-thaw cycles and organic solvents such as ethanol and acetone.

Key words: anionic ring-opening polymerization; poly(ethylene oxide)-b-poly(propylene oxide) (PEO-PPO); polymerizable emulsifier; emulsion polymerization