

·研究简报·

偶氮型黄色共聚胶乳的合成与性能研究*

王京霞 阚成友** 刘德山

(清华大学化工系 北京 100084)

关键词 黄色胶乳, 2-[4-(4'-硝基苯基偶氮)苯氧基]乙基丙烯酸酯, 乳液共聚合

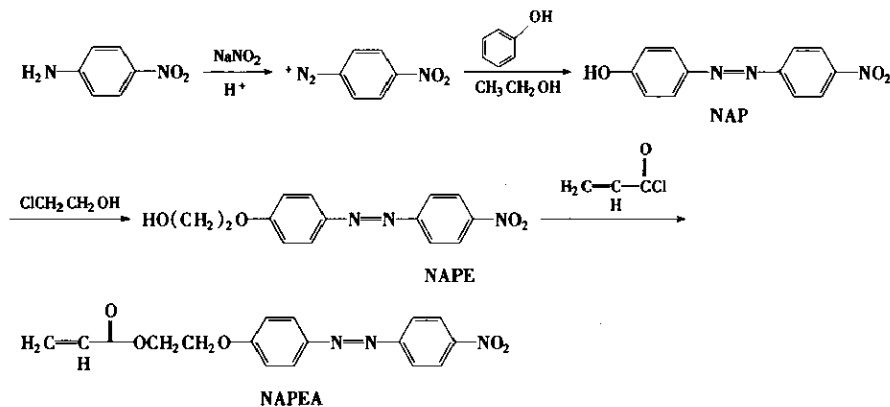
聚合物乳液作为基本成膜物已在建筑涂料、木器漆和工业漆方面得到了广泛应用. 由于多数小分子染料与成膜物及其他组分的相容性不够好, 常常导致这类彩色的聚合物产品涂刷时色泽不均、涂膜在使用过程中易于变色等缺陷. 将生色基团键合到聚合物分子链上, 可以从根本上克服因相容性差而引起的染料小分子的迁移, 同时还可以显著提高产品的保光保色性能^[1]. 1986年, BRIAN 通过丙烯酸酯与含偶氮基烯类单体的乳液共聚合, 制备出了一类可直接用于纺织印染行业的彩色乳液^[2,3]. 1994年, SOSNOWSKI 等制备出了用于荧光标签的乳液聚合物^[4]. 最近我们合成了 2-[4-(4'-硝基苯基偶氮)苯氧基]乙基丙烯酸酯

(NAPEA), 并对该单体与丙烯酸丁酯(BA)的共聚合进行了初步研究. 本文通过 NAPEA 与苯乙烯(St)和 BA 的乳液共聚合, 制备出了性能稳定的 P(St-BA-NAPEA)黄色胶乳, 考察了 NAPEA 对聚合过程、乳胶性能及聚合物分子量的影响.

1 主要原料

St 和 BA, 工业级, 用 5% NaOH 溶液去除阻聚剂并减压蒸馏后使用; 过硫酸铵(APS), 分析纯, 用去离子水重结晶两次; 十二烷基苯磺酸钠(SDBS), 分析纯, 北京市旭东化工厂; 碳酸氢铵, 分析纯, 北京化工厂; 所用水均为去离子水.

2-[4-(4'-硝基苯基偶氮)苯氧基]乙基丙烯酸酯(NAPEA), 参照的合成路线如下:



2 P(St-BA-NAPEA)黄色胶乳的制备

按配方(表1)将 70 g 水、SDBS、碳酸氢铵、十二醇和 1/3 的混合单体依次加入到装有搅拌器、回流冷凝器、滴液漏斗和温度计的四颈瓶中, 控制搅拌速率在 600 r/min 左右, 用水浴加热. 当体系温度升至 60℃时, 加入 15 mL APS 溶液(APS 预先溶解在 20 g 水中). 然后将剩余单体匀速滴至反

应瓶中(滴加时间约为 40 min), 控制体系温度在 70℃, 3 h 后加入 2.5 mL APS 溶液; 当反应再进行 5 h 后, 加入剩余的 APS 溶液, 并升温至 80℃, 继续反应 2 h 后停止反应.

先将乳液用 0.5% 的 CaCl_2 水溶液破乳, 固体物用去离子水洗涤 3 次后置入索氏提取器中, 然后分别以水和甲醇为溶剂各抽提 72 h. 将抽提后

* 2002-11-26 收稿, 2002-12-24 修稿; ** 通讯联系人

的固体物置于 60℃烘箱中烘干,得到乳液聚合物样品.

Table 1 Typical ingredients of emulsion polymerization (unit: g)

St	BA	NAPEA	SDBS	APS	NH ₄ HCO ₃	Dodecanol	H ₂ O
23.0	23.0	Variable	1.50	0.40	0.34	0.25	90.0

3 表征

单体转化率用重量法测定.乳胶粒的数均粒径(D_p)、多分散指数(Polydispersity)及 ZETA-电位在 Zetasizer 3000HSA 仪器(英国 Malvern 公司)上测得.胶乳粒形态在 H-800 透射电子显微镜(日本日立公司)上观察.乳液粘度按 GB2794-81 测定.乳液的机械稳定性和耐电解质稳定性参考文献方法测定^[5]:将 6 mL 的乳液置于离心机中,在 4000 r/min 下离心 40 min,将所生成的沉淀物进行干燥称重;在 16 mL 乳液中加入 4 mL 0.5% CaCl₂ 溶液,摇匀,静置 48 h,将所生成的沉淀物进行干燥称重;稳定性结果由相应的样品沉淀物占样品所含固体物的质量百分数表示,该值越小乳液的稳定性越好.

聚合物分子量及其分布在日本岛津公司凝胶渗透色谱仪上测得,溶剂为四氢呋喃,测试结果用标准聚苯乙烯样品进行校正.

4 聚合物的薄层色谱分析

由于聚合反应中 NAPEA 的用量非常少,用通常的 FTIR 和 ¹H-NMR 方法不易检测到 NAPEA 参与共聚的信息.薄层色谱分析法是定性鉴定共聚物与均聚物最常用、最有效的方法之一^[6,7].本工作以体积比为 1/2.5 的环己烷/丙酮混合液作展开剂,在硅胶板上对不同聚合物进行了薄层色谱分析.

我们首先采用溶液聚合法以 *N,N*-二甲基甲酰胺为溶剂合成了 NAPEA 的均聚物 P(NAPEA),用与本实验相同的乳液聚合法合成了 P(St-BA).然后将 P(NAPEA)、P(St-BA)和本实验所制得的乳

液聚合物三个样品,以及 P(NAPEA)和 P(St-BA)的混合物分别进行薄层分析,发现 P(NAPEA)与混合物中的 P(NAPEA)具有完全相同的 R_f 值(0.98);同样,P(St-BA)与混合物中的 P(St-BA)的 R_f 均为 0.70,而本实验所得聚合物停留在原点不动($R_f = 0$),说明该聚合物不是 P(NAPEA)与 P(St-BA)的共混物,而是 NAPEA 与 St 和 BA 的三元共聚物.

5 NAPEA 对聚合反应及乳液性能的影响

NAPEA 分子中含有一个硝基苯基团,而硝基苯是自由基聚合反应的一种典型缓聚剂,它不仅可以降低自由基聚合反应速率,同时还会显著降低聚合反应的单体转化率^[8];另外 NAPEA 分子中大生色基团的空间位阻效应也会对共聚反应产生不利影响.从表 2 数据可以看出,NAPEA 对本聚合体系有明显的影响,随着配方中 NAPEA 用量的增加,单体转化率迅速降低,与文献[8]中报道的硝基苯对苯乙烯的缓聚作用的结果一致.

Table 2 The influence of NAPEA on monomer conversion

NAPEA(wt %) ^a	0	0.123	0.225	0.306	0.405
Conversion(%)	98.3	92.5	83.5	65.2	33.8

^a The value is weight percentage of NAPEA to the whole monomer.

由于 NAPEA 分子的化学结构和极性与 St 及 BA 相差很大,它的引入不仅会影响到乳胶粒的大小和分布,而且会改变乳胶粒表面极性基团的分布,从而对乳化剂在乳胶粒表面的排列和吸附、以及乳胶粒的双电层产生影响.图 1 是所得乳液乳胶粒的 TEM 照片.可以看出,尽管乳胶粒均为球形结构,但加与不加 NAPEA 单体所得乳胶粒的大小和分布明显不同,这与用粒度分析仪所测结果(表 3)一致.从表 3 数据可以看出,随着 NAPEA 用量的增加,乳胶粒粒径稍有增大,Zeta 电位逐渐增大,乳液的机械稳定性及电解质稳定性逐渐升高,粘度依次降低.

Table 3 The influence of NAPEA on latex properties

NAPEA(wt %)	0	0.123	0.225	0.306	0.405
Zeta potential (mV)	-54.2	-49.7	-46.3	-	-45.0
D_p (nm)	103.1	112.9	129.2	-	136.3
Polydispersity	0.115	0.381	0.328	0.130	0.0519
Viscosity (mPa)	29.0	24.2	23.0	-	20.0
Mechanical stability(wt %) ^a	36.5	23.3	17.2	0.63	-
Electrolyte resistance(wt %) ^a	68.7	38.3	59.1	26.4	-

^a The value is weight percentage of the coagulum to the whole sample.

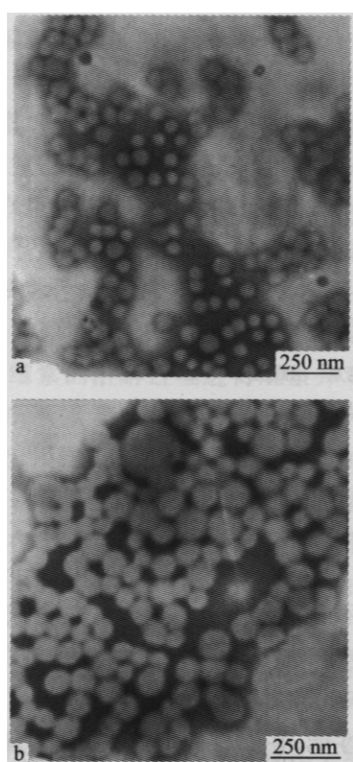


Fig. 1 TEM photographs of Latex particles

a) NAPEA % = 0.123 % ; b) NAPEA % = 0.225 %

Table 4 The influence of NAPEA on the molecular weight of polymer

NAPEA (wt %)	M_n	M_w	M_w/M_n
0	111036	299265	2.6952
0.123	69074	192625	2.7887
0.225	64803	174509	2.6929
0.306	26217	123896	4.7257

6 NAPEA 对聚合物分子量的影响

表 4 给出了不同 NAPEA 用量时所得聚合物的分子量及分子量分布情况.随着 NAPEA 用量的增加,聚合物分子量依次降低,其结果与 NAPEA 对单体转化率的影响规律一致,二者都是由 NAPEA 分子的缓聚作用引起的.当 NAPEA 用量小于等于 0.225% 时,聚合物分子量分布较窄,且变化不大,但当 NAPEA 用量增加到 0.306% 时,分子量分布变宽, M_w/M_n 增加到 4.7257,说明此时聚合物中分子量较小的分子所占比例增加.

当 NAPEA 用量小于等于 0.225% 时,所得乳液室温下均可形成色泽均一的黄色胶膜.初步研究表明,在紫外光照射下,该类共聚胶膜的色牢度明显优于 NAPEA 与苯丙乳液形成的共混胶膜,更深入的研究正在进行之中.

REFERENCES

- 1 Marechal E. Progress in Organic Coating, 1982, 10: 251 ~ 287
- 2 Brian P. EP patent, C09B, 0205290A1. 1986-05-30
- 3 Brian P. EP patent, D06P, 0205291A2. 1986-05-30
- 4 Sosnowski S, Feng J R, Winnik M A. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1994, 32: 1497 ~ 1505
- 5 Robert D, Athey J R. Emulsion Polymer Technology. New York: Marcel Dekker, 1991. 136 ~ 137
- 6 Grabchev I, Philipova T. Angew Makromol Chem, 1999, 269: 49 ~ 53
- 7 Grabchev I, Bojinov V. Polymer Degradation and Stability, 2000, 70: 147 ~ 153
- 8 Pan Zuren (潘祖仁). Polymer Chemistry (高分子化学). Beijing (北京): Chemical Industry Press (化学工业出版社), 1986. 55 ~ 56

STUDY ON SYNTHESIS AND PROPERTIES OF SELF-YELLOWISHED LATEXES WITH PENDANT AZO GROUPS

WANG Jingxia, KAN Chengyou, LIU Deshan

(Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract A series of self-yellowished polymer latexes were prepared from styrene (St), butyl acrylate (BA) and 2-[4-(4'-nitrophenylazo) phenoxy] ethyl acrylate (NAPEA) via semi-continuous emulsion polymerization. The influence of NAPEA on the polymerization, the latex properties and molecule weight of copolymer were investigated. The copolymerization of NAPEA with St and BA was preliminary confirmed using thin layer chromatography analysis. Experiments showed that the monomer conversion and the molecular weight of polymer decreased obviously with the increase of the amount of NAPEA, and the electrolyte resistance and mechanical stability of latexes were improved by incorporating NAPEA into polymer chains.

Key words Self-yellowished latex, 2-[4-(4'-Nitrophenylazo)phenoxy]ethyl acrylate, Emulsion polymerization