

VAC与甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵无皂乳液 共聚合动力学研究*

张书香¹ 王金刚¹ 朱 宏² 姜润田¹ 李 辉¹

(¹济南大学化学化工学院 济南 250022) (²南京工业大学材料科学与工程学院 南京 210009)

摘 要 研究了醋酸乙烯酯(VAC)与甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)无皂乳液共聚合动力学,考察了引发剂偶氮二异丁基脒盐酸盐(AIBI)浓度、单体浓度、温度等因素对聚合反应速率的影响,得到单体总浓度和引发剂浓度影响反应速率的动力学方程为: $R_p = k_1 [M]^{0.63} [AIBA]^{1.0}$;各单体浓度影响反应速率的动力学方程为: $R_p = k_2 [VAC]^{0.16} [DMC]^{0.89}$.聚合表观活化能为 $44.01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,初步探讨了聚合反应机理.

关键词 无皂乳液聚合, 甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵, 动力学

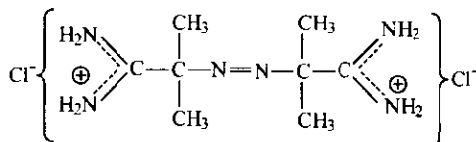
无皂乳液聚合技术已引起人们的重视,有关阴离子型无皂乳液聚合的研究较多^[1~4],但阳离子型无皂乳液的研究并不多见.传统的阳离子型聚合物乳液在织物处理、纸张添加剂、胶粘剂、抗静电剂以及污水处理等方面具有重要用途^[5],由于乳化剂对乳胶粒子的熔接成膜有阻碍作用,而无皂乳液胶粒表面无吸附乳化剂,因而预期带正电荷的无皂乳液在上述领域的应用效果会更好,尤其是与水泥复合时,无皂乳液不会因水泥浆的强碱性和大量高价离子的存在而发生破乳,无皂乳液胶粒可均匀分散于水泥浆中,并对水泥有良好的改性效果.因而,合成含阳离子聚合物的无皂乳液,研究阳离子型单体无皂乳液聚合规律更有实用价值.本工作合成的阳离子型 P(VAC/DMC)无皂共聚合物乳液具有稳定性好、胶粒粒径均匀等特点^[6],用于改性水泥,可使水泥制品的抗折强度提高 77%^[7],这预示着对建材领域有重要应用前景.为了确定 P(VAC/DMC)无皂乳液的最佳合成工艺,并为将来的生产控制提供基础数据,本文研究了其聚合反应动力学,并初步探讨了其聚合机理.

1 实验部分

1.1 试剂

甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC),江苏锡山化工厂;醋酸乙烯酯(VAC),化学纯,蒸馏处理,存放于冰箱中备用;丙酮,分析纯,泰安化学

试剂厂;硝酸银,分析纯,济南试剂总厂,配成 0.1 mol/L 溶液;偶氮二异丁基脒盐酸盐(AIBA),北京化工研究院提供;



1.2 聚合实验

在置于超级恒温水浴的四口瓶中依次加入单体和去离子水,鼓氮驱氧 30 min,并在氮气保护下搅拌升温,到预定温度时,加入引发剂并计时,定时取样,分别测定 VAC 和 DMC 的转化率,计算总转化率.

1.3 聚合动力学

1.3.1 转化率的测定 聚合反应过程中定时取样,每次取的样平均分成两份,一份加入阻聚剂后,在一定温度下真空干燥 24 h(或干燥至恒重),用重量法测定醋酸乙烯酯转化率;另一份加丙酮沉淀后,过滤,滤液于通风橱中晾干,加水溶解,用铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)作指示剂,以 0.1 mol/L AgNO_3 滴定溶液中的氯离子浓度,由此计算出剩余 DMC 的量,从而得到 DMC 的转化率.总转化率由 VAC 和 DMC 转化率计算求得.

1.3.2 聚合速率 用线性回归法分别求出本研究中各时间(t)、转化率($c\%$)曲线的斜率(dc/dt)及相关系数 R ,然后通过下式^[8]求出聚合反应速率 $R_p (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$:

* 2002-12-24 收稿,2003-01-10 修稿;山东省自然科学基金资助项目(基金号 Y97B10033)

$$R_p = \frac{dc}{dt} \times [M_0]$$

2 结果与讨论

2.1 共聚乳液的稳定性

不同配比的 VAC 和 DMC 与水组成共聚合体系,用 AIBA 在 70℃时引发聚合,考察所得无皂乳

液的外观及稳定性.其结果如表 1 所示.

由表 1 可以看出,用 VAC 和 DMC 进行无皂乳液共聚,很容易制得稳定的无皂乳液,随着体系中 DMC 含量的增加,乳液的稳定性也逐渐增加,表明 DAC 及其聚合物均起乳化剂作用.但当 DMC 浓度达 50% 时,将得到水溶性离子聚合物,而不再具备乳液的外部特征.

Table 1 Stability of poly(VAC + DMC) with different content of monomer

Proportion of the DMC in the total monomers	Means of adding material	Appearance and stabilize
5%	Throw material once	White latex, easy to cohesion during the polymerization
10%	Throw material once	White latex, keeping stabilize after deposited three months
20%	Throw material once	White latex, keeping stabilize after deposited three months
30%	Throw material once	White latex, keeping stabilize after deposited six months
50%	Throw material once	White and half transparent, easy to dissolve in the water

Recipe: monomer 10 g, H₂O 20 ~ 40 g, AIBA 0.05 g

2.2 引发剂浓度对聚合的影响

固定 VAC 浓度(1.63 mol/L)、DMC 浓度(0.29 mol/L),改变引发剂 AIBA 的浓度,测定共聚反应时反应速率随引发剂浓度的变化,结果如图 1 所示.由图 1 可见,随着引发剂浓度的增加,反应速率随之增大.这显然是引发剂浓度增加,受热分解产生的自由基数目增多,引发反应的速率加快,所以反应速度加快.考察聚合初期不同 AIBA 浓度的聚合体系的聚合速率,计算不同[AIBA]对应的 R_p 的 $\ln[AIBA]$ 和 $\ln R_p$,并进行线性回归,将 $\ln R_p \sim \ln[AIBA]$ 作图,可得反应速度与引发剂 AIBA 浓度关系方程: $R_p \propto [AIBA]^{1.0}$.

mol/L),引发剂浓度(3.66×10^{-3} mol/L),改变 DMC 的浓度,DMC 的浓度对反应速率的影响如图 3 所示.考察不同单体浓度的聚合体系初期的反应速率,分别计算不同[DMC]和[VAC]对应 R_p 的 $\ln[DMC]$ 和 $\ln R$ 及 $\ln[VAC]$ 和 $\ln R_p$,进行线性回归,得到反应速率方程为: $R_p \propto [DMC]^{0.89}[VAC]^{0.16}$.从聚合速率方程可以看出,DMC 单体浓度对反应速率影响明显,而 VAC 的浓度变化对反应速率影响较小,这主要是初期反应的场所决定的. DMC 易溶于水,VAC 在水中的溶解度(2.5%^[9])则小得多,在水溶性引发剂 AIBA 的作用下,初期反应主要为水相反应,由于 DMC 是可聚合型乳化剂,所以提高 DMC 浓度,可有同时提高乳化剂和单体浓度的作用,导致聚合速率增大.由于 VAC 基本不

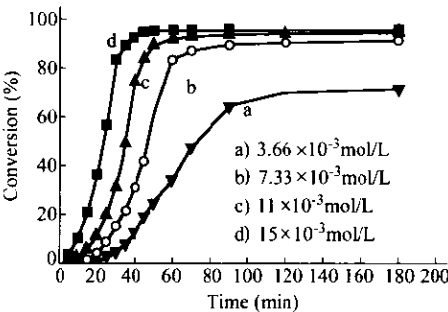


Fig. 1 Conversion-time curves for VAC/DMC soap-free copolymerization with different concentrations of AIBA
VAC: 1.63 mol/L, DMC: 0.29 mol/L T = 70℃ pH = 6

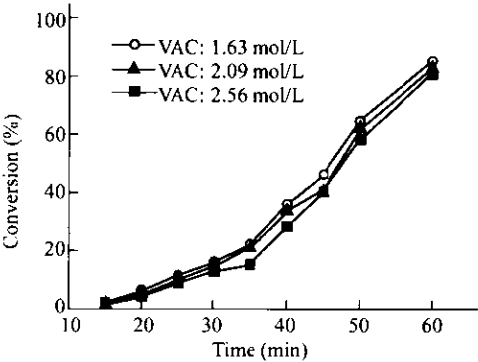


Fig. 2 Conversion-time curves for VAC/DMC soap-free polymerization with different concentrations of VAC
DMC: 0.29 mol/L, AIBA: 3.66×10^{-3} mol/L, T = 70℃, pH = 6

2.2.1 单体浓度对聚合的影响 70℃下,固定 DMC 浓度(0.29 mol/L),引发剂浓度(3.66×10^{-3} mol/L),改变 VAC 的浓度. VAC 的浓度对反应速率的影响如图 2 所示;固定 VAC 浓度(1.63

溶于水,所以[VAC]增大,对聚合速率影响较小.

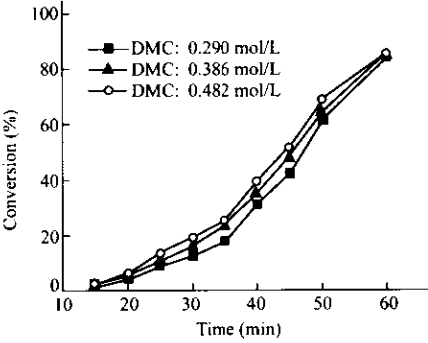


Fig. 3 Conversion-time curves for VAC/DMC soap-free polymerization with different concentrations of DMC
VAC:1.63 mol/L, AIBA: 3.66×10^{-3} mol/L, $T = 70^{\circ}\text{C}$, pH = 6

2.2.2 单体总浓度对聚合速率的影响 选择 VAC: DMC (mol) = 5.6 : 1, 当单体总浓度分别为 0.96 mol/L、1.92 mol/L、2.88 mol/L、3.80 mol/L 时, 单体总浓度对反应速率的影响如图 4 所示. 考察聚合初期不同总单体 (M) 浓度的聚合体系的聚合速率, 计算不同 $[M]$ 对应的 R_p 的 $\ln [M]$ 和 $\ln R_p$, 进行线性回归, 将 $\ln R_p - \ln [M]$ 做图, 得到反应速率方程为: $R_p \propto [M]^{0.63}$. 与传统的乳液聚合相比, 本体系统中单体浓度对反应速率的影响较小, (smith-Ewart 模型中, 单体的影响为一级反应). 从聚合场所来看, 传统的乳液聚合中, 自由基引发聚合的场所主要是在胶束中, 在本体系中, 占单体量较大部分的 VAC 单体主要以液滴形式存在, 反应的初始阶段主要是水相中的反应. 因此, 在本体系中, 反应速率随单体浓度的增加而提高的程度较常规乳液聚合小.

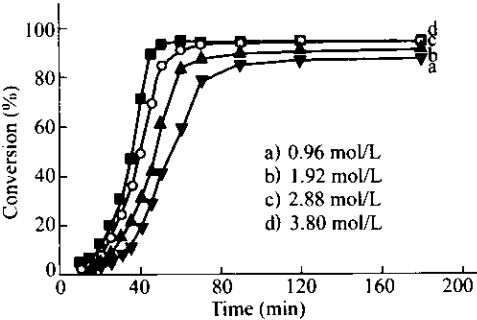


Fig. 4 Conversion-time curves for VAC/DMC soap-free copolymerization with different concentration of monomer
VAC:DMC(mol) = 5.6 : 1, AIBA: 3.66×10^{-3} mol/L, $T = 70^{\circ}\text{C}$, pH = 6

2.4 反应温度对聚合速率的影响

反应温度对聚合反应的影响如图 5 所示. 图 5 表明, 随反应温度的升高, 聚合反应速率逐渐增大, 这显然是因为 AIBA 的热分解受到温度的影响, 温度越高, 引发剂 AIBA 分解的速度越快, 单位时间内产生的自由基数目越多, 单体聚合的速

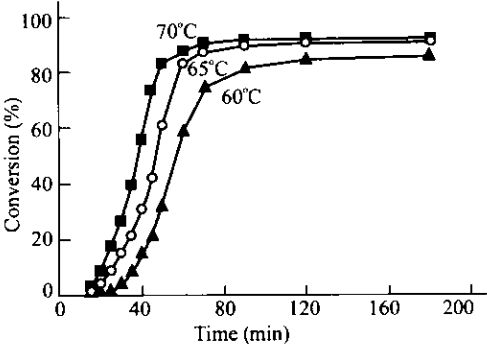


Fig. 5 Conversion-time curves for VAC/DMC soap-free copolymerization with different temperatures
VAC:1.63 mol/L, DMC: 0.29 mol/L, AIBA: 3.66×10^{-3} mol/L, pH = 6

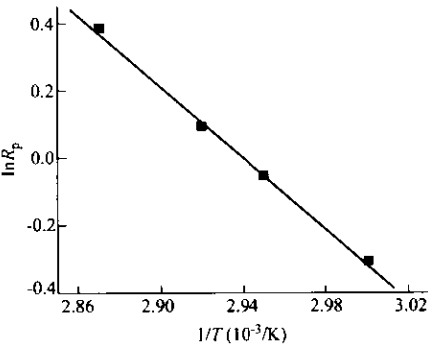


Fig. 6 Arrhenius plot for VAC/DMC soap-free copolymerization

率越快. 适当提高聚合温度有利于聚合速率的提高. 对图 5 中曲线进行回归, 并绘制 $\ln R_p - 1/T$ 曲线如图 6 所示, 由直线斜率计算出该反应的表现活化能为 $44.01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 值得注意的是该反应的表现活化能比过硫酸钾引发的用阳离子型乳化剂的乳液聚合低很多 ($79.615 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)^[8], 这显然是由于所用引发剂的分解活化能不同所致. 张金枝等以 AIBA 引发另一体系的无皂乳液聚合时, 其表现活化能也很低 ($25.78 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)^[10].

REFERENCES

- 1 Aslamava T, Bogdanova S. *Colloids Surf*, 1995, 104(2): 147 ~ 155
- 2 Urquiola M B. *Polym Sci, Part A Polym Chem*, 1992, 30(12): 2619 ~ 2629
- 3 Cheng Shiyuan(程时远), Ji Qingxu(纪庆绪). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1993, (6): 295 ~ 302
- 4 Xu Yongshen(许涌深), Cao Tongyu(曹同玉). *China Synthetic Rubber Industry(合成橡胶工业)*, 1992, 15(2): 98 ~ 101
- 5 Hoover M F. *J Macromol, Sci-Chem*, 1970, (6): 1327 ~ 1417
- 6 Zhang Shuxiang(张书香), Wang Jingang(王金刚), Yan Liangguo(闫良国), Zhu Hong(朱宏). *China Synthetic Rubber Industry(合成橡胶工业)*, 2002, (6): 347 ~ 349
- 7 Wang Jingang(王金刚), Zhang Shuxiang(张书香), Zhu Hong(朱宏), Sun Guofeng(孙国峰). *Journal of The Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报)*, 2002, (4): 429 ~ 433
- 8 Liu Jinhui(刘金辉), Li Xiaoyu(李效玉), Jiao Shuke(焦书科). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1995, (4): 472 ~ 476
- 9 Kong X, Pichot C, Guillet J. *Eur Polym J*, 1988, 24: 485
- 10 Zhang Jinzhi(张金枝), Peng Shunjin(彭顺金). *Chinese Journal of Colloid & Polymer(胶体与聚合物)*, 2000, 18(2): 15 ~ 17

STUDY ON THE KINETICS OF VAC/DMC SOAP-FREE EMULSION COPOLYMERIZATION

ZHANG Shuxiang¹, WANG Jingang¹, ZHU Hong², JIANG Runtian¹, LI Hui¹

(¹ College of Chemistry and Chemical Engineering, Jinan University, Jinan 250022)

(² College of Material Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009)

Abstract Soap-free Cationic Emulsion Copolymerization of vinyl-acetate (VAC) with methacryloyloxyethyl trimethylammonium chloride (DMC) has been studied. The factors influencing the reaction rate were discussed, such as the comonomer concentration, initiator concentration, temperature, etc. The result of kinetics showed that the influence of comonomer concentration and initiator concentration on the rate of copolymerization could be expressed as: $R_p = k_1 [M]^{0.63} [AIBA]^{1.0}$, the reaction order of VAC and DMC was: $R_p = k_2 [VAC]^{0.16} [DMC]^{0.89}$, and the apparent activation energy of polymerization was $44.01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. The mechanism of the soap free emulsion copolymerization was also discussed.

Key words Soap-free cation emulsion polymerization, Parameter of kinetics