

MMA-EA-AA 无皂共聚胶乳中羧基分布的研究*

康 凯¹ 阚成友^{1**} 杜 奕¹ 李玉中² 刘德山¹

(¹清华大学化工系 材料科学与工程学院 北京 100084) (²中国农科院气象研究所 北京 100081)

摘 要 用无皂乳液聚合法合成了粒径窄分布的 MMA-EA-AA 三元共聚胶乳,用电导滴定法测定了羧基在胶乳中的分布,系统研究了聚合体系中各组分对胶乳中羧基分布的影响.结果表明随着 NH_4HCO_3 用量的增加,表面羧基含量(S_s)、表面羧基密度(S_d)和水相羧基含量(F_s)逐渐增大,包埋羧基含量(E_s)明显降低;随着 AA 用量的增加, S_s 、 S_d 、 F_s 和 E_s 均逐渐增大,但包埋羧基百分比也呈增大趋势;随着引发剂用量的增加, S_d 和 E_s 逐渐减小,而 F_s 先增大然后趋于恒定.

关键词 无皂乳液聚合,丙烯酸,羧基分布,电导滴定,甲基丙烯酸甲酯

近年来,功能性高分子微球在医疗卫生、生物工程、精细化工以及环境和食品检测等领域都得到了广泛的研究和应用^[1-3].特别是表面带有羧基官能团的胶乳微球,由于易于合成和易于表面功能化而备受人们的关注^[4-6].表面含活性羧基的功能性聚合物胶乳的许多性质取决于羧基在聚合体系各相中的分配以及胶粒表面羧基的密度,同时表面羧基密度也直接影响着胶乳的使用性能,因而表面羧基密度的控制目前已成为该类胶乳分子设计和胶粒结构形态设计的核心内容之一.Vijayendran 等^[7,8]详细研究了以苯乙烯(St)为主单体的聚合体系中羧酸单体的种类、聚合配方和聚合工艺对羧基在胶乳中分布的影响.与 St 相比,甲基丙烯酸甲酯(MMA)是一种极性较大的单体,以 MMA 为主单体的乳胶粒表面亲水性较大,与生物体有良好的相容性,表面连有各种功能团的该类聚合物胶粒可望在生物医学领域获得更广泛的应用.最近我们对完全无皂条件下 MMA-丙烯酸乙酯(EA)-丙烯酸(AA)的三元乳液聚合体系进行了系统研究,探索出了聚合配方及工艺与乳胶粒大小及分布之间的内在关系,并可通过配方和工艺的调整来合成具有指定粒径且粒度分布均一的 P(MMA-EA-AA)乳胶粒^[9].在此基础上,本文利用电导滴定法系统研究了 NH_4HCO_3 、AA 以及引发剂对羧基在 P(MMA-EA-AA)无皂胶乳体系中分布的影响.

1 实验部分

1.1 主要原料

MMA,分析纯;EA、AA,化学纯;以上单体均经减压蒸馏后使用.过硫酸铵(APS),分析纯,用去离子水重结晶两次后使用. NH_4HCO_3 、 H_2SO_4 、NaOH,分析纯,直接使用;所用水均为去离子水.

1.2 P(MMA-EA-AA)无皂乳胶粒的制备与表征

除非特别说明,典型的聚合配方列于表1.聚合条件为在 80℃ 下聚合 7.5 h,升温至 90℃ 后再反应 0.5 h;搅拌速率为 300 r/min.具体合成步骤、粒径(D_p)的测定方法、以及胶粒数(N_p)的计算方法见文献[9].

Table 1 Typical recipe of emulsion polymerization (Unit: g)					
MMA	EA	AA	APS	NH_4HCO_3	H_2O
19	1	Variable	Variable	Variable	124

1.3 羧基分布的测定

将 4 mL 原乳液用 24 mL 去离子水稀释,然后用重量法测定其固含量.在酸度计(pHS-25 型,上海精密科学仪器有限公司)监测下用 0.385 mol/L NaOH 溶液将稀释后乳液的 pH 值调整为 11.50 ± 0.02 ,放置 30 min 后在磁力搅拌下用 0.0242 mol/L H_2SO_4 溶液进行电导滴定(DDS-307 型电导率仪,上海精密科学仪器有限公司).

* 2003-08-10 收稿,2003-09-12 修稿;国家 863 计划资助项目(项目号 2001AA242041);** 通讯联系人

2 结果与讨论

2.1 测定原理

胶乳中的羧基分为水相中的羧基、处于粒子表面的羧基以及包埋在胶粒内部的羧基三部分,它们的分布情况采用 Hen 电导滴定法测定^[10].本实验中典型的电导滴定曲线如图 1 所示.在第 I 阶段, H_2SO_4 与水相中过量的 NaOH 反应,由于在电场中 SO_4^{2-} 比 OH^- 的活动性差,随着 H_2SO_4 溶液的滴入,电导率值急剧下降,当水相中的 OH^- 全部被中和时电导率达到最低值;在第 II 阶段, H_2SO_4 与胶粒表面的一 COO^- 反应形成弱酸,由于 SO_4^{2-} 的活动性比带电胶粒自如得多,因此电导率值上升较快,直至胶粒表面所有的一 COO^- 形成一 COOH 后,第 II 阶段结束;在第 III 阶段, H_2SO_4 使水相中的各种含一 COO^- 化合物形成一 COOH ,由于 SO_4^{2-} 的活动性与后者相差不多,此时曲线趋于平缓;在第 IV 阶段,乳液中全部一 COO^- 已形成一 COOH ,加入 H_2SO_4 后使电导率值快速上升.根据滴定曲线,可以计算出羧基在胶乳各相中的分布情况.

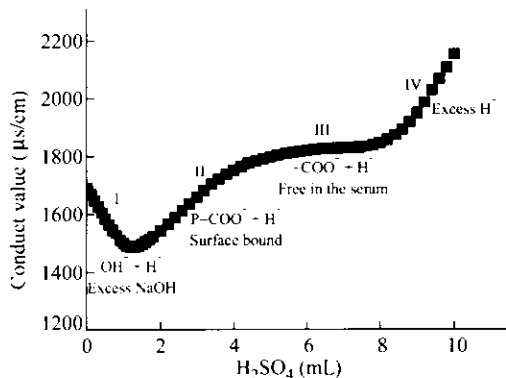


Fig. 1 Typical conductometric back titration curve of carboxylated P(MMA-EA-AA) latex

APS: 0.425 g; NH_4HCO_3 : 0 g; D_p : 296 nm

2.2 数据处理

表面羧基含量 S_a 、水相羧基含量 F_a 和包埋羧基含量 E_a 分别通过(1)、(2)和(3)式求得:

$$S_a (\text{mol/g}) = \frac{V_{sb} \times c \times 2}{W \times S} \times 10^{-3} \quad (1)$$

$$F_a (\text{mol/g}) = \frac{V_f \times c \times 2}{W \times S} \times 10^{-3} \quad (2)$$

$$E_a (\text{mol/g}) = M_a - S_a - F_a \quad (3)$$

式中, V_{sb} 、 V_f 分别为滴定表面羧基和水相羧基所

用 H_2SO_4 溶液的体积 (mL), c 为 H_2SO_4 溶液的浓度 (mol/L), W 为稀释后乳液质量 (g), S 为稀释后乳液固含量 (%), M_a (mol/g) 为根据聚合配方计算出的体系中每克聚合物所对应的理论羧基总量.

表面羧基密度 (S_d) 按下式计算:

$$S_d (\text{cm}^{-2}) = \frac{\text{胶粒表面羧基数}}{\text{胶粒的表面积}} \\ = \frac{S_a \times W_Y \times S_Y \times N_A}{V_Y \times N_p \times \pi \times D_p^2} \times 10^{14}$$

式中, W_Y (g) 为原乳液的质量, S_Y (%) 为原乳液的固含量, N_A 为 Avogadro 常数, V_Y (L) 为原乳液的体积, N_p (L^{-1}) 为每升乳液所含胶粒数, π 为圆周率, D_p (nm) 为胶粒的平均粒径.

2.3 NH_4HCO_3 的影响

NH_4HCO_3 用量对体系中羧基的分布有重要影响.从表 2 中可以看出,随着 NH_4HCO_3 用量的增加,表面羧基含量 S_a 和水相羧基含量 F_a 均逐渐增加,而包埋羧基含量 E_a 逐渐减小,表面羧基密度 S_d 逐渐增大.

不加 NH_4HCO_3 时体系的 pH 值均小于 3,体系中的羧基很少处于电离状态.随着 NH_4HCO_3 的加入和用量的增加,AA 被中和成丙烯酸铵的比例逐渐增加,当加入引发剂后,水相中的不饱和单体首先被引发形成链自由基,由于含一 COO^- 的活性链自由基的亲水性比相应含一 COOH 的活性链自由基要好,使得含一 COO^- 的活性链自由基从水相中析出来的临界链长增大.这一方面会因不溶性聚合物链从水相析出形成初级粒子的速率下降,导致胶粒粒径增大,同时也会使水相中溶解的含 AA 结构单元的低聚物增多,导致水相羧基含量增加.

另外,由于聚合物链上的羧基因 NH_4HCO_3 的加入而被中和成了亲水性更强的 COO^- ,在乳胶粒的增长过程中,从热力学的角度考虑,富含一 COO^- 的聚合物链会通过分子链段的热运动使一 COO^- 分布在乳胶粒表面,结果使表面羧基含量和表面羧基密度增大,包埋羧基含量减小.

根据羧基在三相中的含量即可计算出羧基在各相中所占的百分比,结果见图 2.随着 NH_4HCO_3 用量的增加,包埋在乳胶粒中的羧基所占百分比 (E_p) 显著降低,而分布在乳胶粒表面的羧基和水相中的羧基所占的百分比有增大趋势.可见,通过调节配方中 NH_4HCO_3 的用量即可方便地调节羧基在三相中的分布情况.

Table 2 The distribution of —COOH in latex at different amount of NH_4HCO_3 *

NH_4HCO_3 (g)	$N_p(10^{-15}/\text{L})$	$D_p(\text{nm})$	$S_a(10^5 \text{ mol/g})$	$F_a(10^5 \text{ mol/g})$	$E_a(10^5 \text{ mol/g})$	$S_d(10^{-15} \text{ cm}^{-2})$
0	9.80	306	32.74	25.01	8.04	1.01
0.10	8.34	317	36.90	23.42	8.79	1.17
0.20	5.53	367	39.15	25.53	3.65	1.45
0.30	4.79	383	41.96	26.66	2.85	1.62
0.40	4.51	391	43.07	27.38	2.63	1.71
0.50	3.38	420	45.58	29.27	1.94	2.08
0.60	2.55	461	47.82	34.11	1.52	2.34
0.70	1.85	517	48.47	34.69	0.78	2.54
0.80	1.77	525	51.34	35.26	0.33	2.79
0.90	1.18	585	52.14	36.99	0.12	3.16

* AA, 1.00 g; APS, 0.285 g

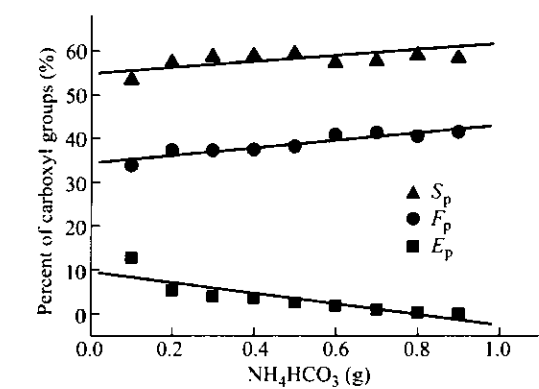


Fig. 2 Distribution of carboxyl groups in P(MMA-EA-AA) latex at different amount of NH_4HCO_3

S_p , F_p and E_p represent, respectively, the percentage of carboxyl groups on particle surface, in aqueous phase and embedded inside particles to the total carboxyl groups

2.4 AA 的影响

从表 3 可以看出,随 AA 用量的增加,羧基在各相中的含量均逐渐增大.这是由于随着 AA 用量的增加,水相中自由基有效生成速率增大,在导致成核速率加快、粒子数增多和胶粒粒径减小的同时,水相中羧基的含量也在增加.另外,由于体系中胶粒总表面积随 AA 用量的增大而增大,水相中自由基进入胶粒的几率增加,结果也使表面

羧基含量和包埋羧基含量增大.

由于表面羧基含量和体系中粒子数都随 AA 用量的增加而增加,两者相互作用的结果导致单个粒子的表面羧基个数 P 变化不大(如图 3 所示),但由于粒径减小使得每个粒子的总表面积也减小,因而表面羧基密度会增大.

通过 AA 的投料量和羧基在三相中的含量即可计算出羧基在各相中所占的百分比,结果见图 4.当 AA 用量增加时,表面羧基和水相羧基所占的百分比有减小趋势,而包埋羧基百分比显著上升,并且表面羧基密度增加的幅度很小.

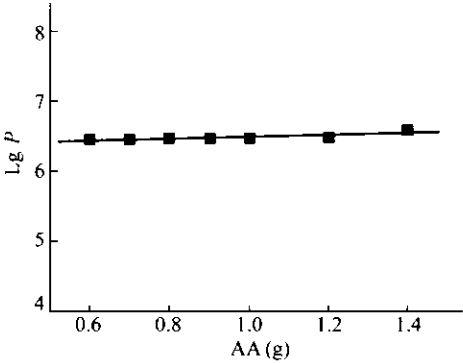


Fig. 3 The number of surface —COOH of per particle at different amount of AA

Table 3 The distribution of —COOH in latex at different amount of AA *

AA(g)	$N_p(10^{-15}/\text{L})$	$D_p(\text{nm})$	$S_a(10^5 \text{ mol/g})$	$F_a(10^5 \text{ mol/g})$	$E_a(10^5 \text{ mol/g})$	$S_d(10^{-15} \text{ cm}^{-2})$
0.60	7.19	333	25.36	19.07	0.46	0.81
0.70	8.13	321	29.13	19.54	1.12	0.88
0.80	8.67	316	29.42	20.92	3.74	0.92
0.90	9.15	310	30.92	23.18	6.36	0.96
1.00	9.80	306	32.74	25.01	8.04	1.01
1.20	10.50	298	35.06	27.31	11.22	1.07
1.40	12.02	283	52.25	39.06	16.98	1.51

* APS, 0.285 g; NH_4HCO_3 , 0 g

Table 4 The distribution of —COOH in latex at different amount of APS*

APS(g)	$N_p(10^{-15}/L)$	$D_p(nm)$	$S_s(10^5\text{ mol/g})$	$F_s(10^5\text{ mol/g})$	$E_s(10^5\text{ mol/g})$	$S_d(10^{-15}\text{ cm}^{-2})$
0.208	7.44	321	30.58	26.86	10.21	1.02
0.285	9.80	306	32.74	25.01	8.04	0.98
0.320	9.92	302	31.80	29.09	5.90	0.95
0.425	10.85	296	32.26	30.68	5.93	0.92
0.528	11.04	293	33.49	30.56	6.00	0.89

* AA,1 g; NH_4HCO_3 , 0 g

于表 4,可以看出,随着 APS 用量的增加,表面羧基含量变化不大,水相羧基含量先增大,然后趋于恒定.在本体系中,APS 首先引发水相中的单体形成单体自由基,当引发剂用量增大时,水相中自由基有效生成速率增大,低聚物自由基链中所含 AA 结构单元必然较高,由它们之间碰撞而形成的死聚物增多,导致水相羧基含量增大.另外,引发剂用量增大又会导致胶粒粒径减小,使体系中胶粒的比表面积增大,水相中自由基进入胶粒的几率必然升高,两种作用的结果使水相羧基含量达到一定值后便不再变化.由于 APS 用量的增加使平均每克聚合物的总表面积增大,从而导致表面羧基密度减小.

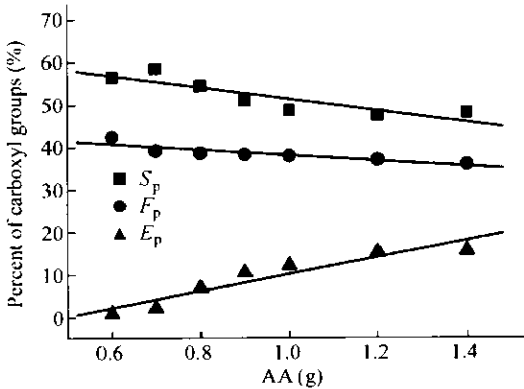


Fig. 4 Distribution of carboxyl groups in P(MMA-EA-AA) latex at different amount of AA

2.5 引发剂的影响

引发剂用量对乳液中羧基分布的影响结果列

REFERENCES

1 Rosa M S,Jacqueline F. J Polym Sci, Part A: Polym Chem,1997,35:1605 ~ 1610
2 Rans S,White P,Bradley M. Tetrahedron Letters,1999,40:8137 ~ 8104
3 Li Xiongwei(李雄伟),Yan Changhong(严长虹),Liao Qi(廖奇). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),1994,(2):156 ~ 161
4 Yan C E,Cheng S Y,Feng L X. Macromol Symp,2000,150:127 ~ 134
5 Chen X,Cui Z C,Chen Z M,Zhang K,Lu G,Zhang G,Yang B. Polymer,2002,43:4147 ~ 4152
6 Kan Chengyou(阚成友),Li Huihui(李惠慧),Sun Jin(孙瑾),Yuan Qing(袁青),Kong Xiangzheng(孔祥正). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),1999,(2):199 ~ 204
7 Vijayendran B R. J Appl Polym Sci,1979,23:893 ~ 901
8 Guillaume J L,Pichot C,Guillot J. J Polym Sci, Part A,1988,26(7):1937 ~ 1959
9 Kang Kai(康凯),Kan Chengyou(阚成友),Du Yi(杜奕),Li Yuzhong(李玉中),Liu Deshan(刘德山). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2004,(4):580 ~ 584
10 Hen J. J Colloid and Int Sci,1974,49(3):425 ~ 432

STUDIES ON THE DISTRIBUTION OF CARBOXYL GROUPS IN THE SOAP-FREE LATEX OF MMA-EA-AA COPOLYMER

KANG Kai¹, KAN Chengyou¹, DU Yi¹, LI Yuzhong², LIU Deshan¹

(¹ School of Materials Science and Engineering, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

(² Agrometeorology Institute, Chinese Academy of Agricultural Science, Beijing 100081)

Abstract By using a three-step introduction of initiator at different time of polymerization, the emulsion copolymerization of methyl methacrylate (MMA), ethyl acrylate (EA) and acrylic acid (AA) was carried out in the absence of emulsifier first at 80°C for 7.5 h and then at 90°C for 0.5 h. The distribution of —COOH in the latex was determined by conductometric titration, and effects of ingredients on the distribution of —COOH and the density of surface —COOH (S_d) were investigated. Results showed that NH_4HCO_3 is a key material; with the increase of NH_4HCO_3 , the amount of surface —COOH (S_s), water —COOH (F_s) and S_d increased, while the amount and percentage of embedded —COOH (E_s and E_p) decreased. S_s , F_s , E_s and S_d increased whereas E_p decreased with AA increase. It was found that F_s increased and then remain constant, and S_d decreased with the increase of initiator.

Key words Soap-free emulsion polymerization, Acrylic acid, The distribution of carboxyl groups, Conductometric titration, Methyl methacrylate based copolymer