

碱溶性无规共聚物表面活性剂的合成及在乳液聚合中的应用研究*

刘 锦 郑朝晖 丁小斌** 潘 毅 朱 珠 彭宇行**

(中国科学院成都有机化学研究所 成都 610041)

摘 要 合成了碱溶性无规共聚物聚(甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸乙酯/甲基丙烯酸)(MMA/EA/MAA), 并对其结构、表面活性进行了表征研究. 以合成的 P(MMA/EA/MAA) 作高分子表面活性剂, 进行甲基丙烯酸丁酯的乳液聚合. 研究了反应温度, 引发剂浓度, 表面活性剂浓度等因素对反应速率(R_p)的影响. 结果表明, 聚合速率随引发剂浓度, 表面活性剂浓度的增加而增加; 该体系的表现活化能为 $85.19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 用透射电镜(TEM)表征了所制备的乳胶粒子形态, 乳胶粒子呈较明显的核/壳结构.

关键词 碱溶性无规共聚物, 高分子表面活性剂, 动力学

近年来, 随着对环保和能源的重视, 水性涂料已成为涂料发展的一个重要方向^[1]. 迄今, 大多数水性涂料是通过乳液聚合制备, 但通常乳液聚合过程中使用的小分子乳化剂在成膜过程中易于向膜-空气和膜-底材界面迁移富集, 由此对漆膜的耐水性和附着力产生负面影响^[2]. 高分子表面活性剂由于具有较大的分子量, 可克服小分子乳化剂易迁移的缺点, 因而, 近年来被用于乳液聚合研究. 通常接枝型和嵌段型的高分子表面活性剂在乳液聚合中的研究居多^[3,4]. 而无规共聚物作为高分子表面活性剂在乳液聚合中的研究报道较少. 本文首先合成了碱溶性无规共聚物 P(MMA/EA/MAA), 并以之作为高分子表面活性剂, 进行甲基丙烯酸丁酯的乳液聚合的研究, 对该体系的聚合反应动力学进行了详细研究, 得到了该体系的表现活化能以及聚合速率与引发剂浓度等因素的关系, 该结果对高分子表面活性剂的设计、应用具有一定的理论和应用价值.

1 实验部分

1.1 原料

甲基丙烯酸(MAA), 化学纯, 成都长联化工试剂有限公司; 甲基丙烯酸甲酯(MMA), 化学纯, 广东西陇化工厂; 丙烯酸乙酯(EA), 分析纯, 北京益利精细化学品有限公司; 甲基丙烯酸丁酯(BMA), 广东西陇化工厂; 十二烷基硫酸(DDM), 化学纯, 昆山年沙化工厂. 氨水, 分析纯, 广东西陇化工厂. 过

硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), 对苯二酚均为国产化学纯试剂.

1.2 碱溶性无规共聚物 P(MMA/EA/MAA) 的制备

向装有搅拌、回流冷凝管及滴液漏斗和 N_2 导入管的四口烧瓶中, 加入 85.0 g 水、0.03 g 碳酸氢钠和 0.03 g 十二烷基硫酸钠, 升温到 80°C , 在 N_2 保护下滴加 15.0 g 混合单体(重量比, MMA:EA:MAA = 65:10:25) 和 5.0 g 过硫酸钾水溶液(1 wt%), 控制在 2 h 左右滴完, 继续反应 6 h. 所得产物在 $40 \sim 50^\circ\text{C}$ 干燥 2~3 h 得白色固体. 产物用丙酮水溶液溶解后再用乙醚沉淀, 重复 3 次以除去未反应单体和其它杂质.

1.3 乳液聚合

四口烧瓶中加入规定量的碱溶性无规共聚物、去离子水、12.5% 的氨水, 升温到 70°C , 搅拌 2 h 至溶液变透明, 再加入甲基丙烯酸丁酯乳化 30 min. 将水浴升至规定温度(控制温度在 $\pm 0.5^\circ\text{C}$), 通 N_2 15 min 后加入计量的引发剂, 定时取样, 用重量法测定转化率.

1.4 表征

无规共聚物的表征分别用 DSC(Perkin-Elmer DSC7), 升温速率 10 K/min , N_2 气氛; FT-IR(Nicolet-200SV), KBr 涂膜; 溶液的表面张力用德国 Kruss-Kiost 数字式表面张力仪板法测定(20°C), 测试前将共聚物溶液在测试温度下放置 3~5 h, 测试时溶液稳定时间为 5~10 min. 分子量采用 Waters-240 型凝胶渗透色谱仪(GPC)测定, 以四氢呋喃为

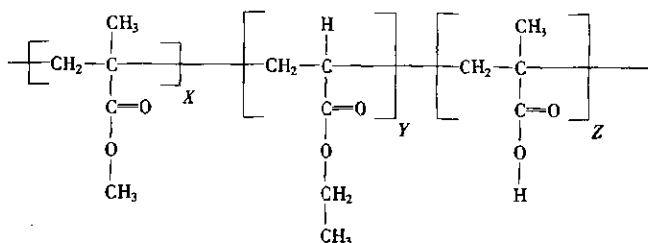
* 2003-12-15 收稿, 2004-02-12 修稿; ** 通讯联系人

溶剂,流速 1 mL/min, 20℃, PS 为参比样品. 乳胶粒子的形貌采用透射电镜 TEM (JEM-100/2) 表征, 放大倍数为十万倍, 乳胶粒子用磷钼酸染色.

1.5 转化率测定

用滴管定时从聚合体系中取出部分乳液(约 1 g), 加到装有 2% 的对苯二酚水溶液的 25 mm × 25 mm 已称重的称量瓶中, 采用重量法测定转化率($C\%$), 按下式计算:

$$C(\%) = \frac{(W_2 - W_0)/(W_1 - W_0) - A}{B} \times 100$$



通过红外对所合成的聚合物进行了结构表征研究, 证实了上述结构. 图 1 为共聚物的红外光谱图, 从图中可以看出 $1018.3 \sim 1039.8 \text{ cm}^{-1}$ 处出现乙酯特征峰, 1236.9 cm^{-1} 处出现甲基丙烯酸甲酯特征峰^[5], $2949.5 \sim 2981.3 \text{ cm}^{-1}$ 处为 $-CH_3$ 特征吸收峰, 3532 cm^{-1} 为 $-COOH$ 中羟基缔合峰, 1730.9 cm^{-1} 处是羰基的特征峰. 图 2 给出了共聚物的 DSC 曲线图, 从图可见, 共聚产物只有一个玻璃化转变温度, 其 T_g 约为 85°C . 从 GPC 结果可知共聚物的 M_n 为 17886, M_w 为 41111, $M_w/M_n = 2.30$.

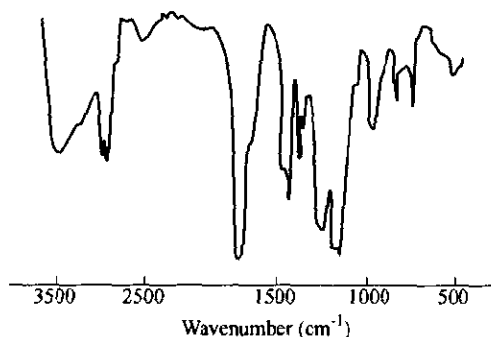


Fig. 1 FTIR spectrum random copolymer

2.1.2 表面活性研究 图 3 给出了碱性无规共聚物 P(MMA/EA/MAA) 浓度和表面张力的关系. 由图可见, 随着聚合物浓度的增加, 溶液的表面张力降低, 特别是在低浓度阶段, 表面张力急剧下降, 当浓度达到 1.5 g/L 后, 溶液的表面张力可

式中 W_0 为称量瓶 + 阻聚剂重; W_1 为称量瓶 + 乳液 + 阻聚剂重; W_2 为烘干物 + 称量瓶 + 阻聚剂重; A 为聚合配方中不挥发组分的重量百分数; B 为聚合配方中单体的重量百分数.

2 结果与讨论

2.1 无规共聚物的结构表征及表面活性研究

2.1.1 结构表征 本实验所设计聚合物结构如下所示:

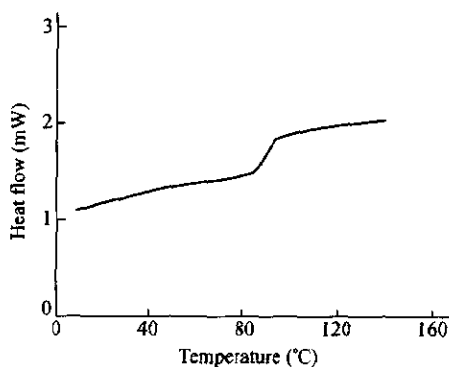


Fig. 2 DSC thermogram of random copolymer

降至 40 mN/m 左右, 并且趋于稳定. 这一变化趋势与小分子乳化剂溶液表面张力的趋势相似. 根据文献[6]的方法, 从图 3 可知共聚物的临界聚集浓度约为 1.5 g/L ^[6].

2.2 乳液聚合研究

图 4 给出了用碱性无规共聚物为表面活性剂所制备的乳液的透射电镜照片. 由图观察乳胶粒子的形态可见, 该乳胶粒子呈规则的球形, 且呈现较明显的核/壳结构, 颗粒表面光滑, 平均粒径在 $40 \sim 80 \text{ nm}$ 左右.

2.3 乳液聚合动力学研究

2.3.1 高分子表面活性剂用量对聚合速率的影响 高分子表面活性剂用量对聚合速率的影响见图 5, 由图可见, 高分子表面活性剂浓度越高, 反应速率越快. 从前面的研究发现, 碱性无规共

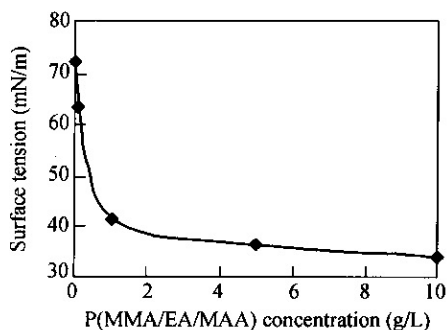


Fig. 3 The effect of P(MMA/EA/MAA) concentration on surface tension

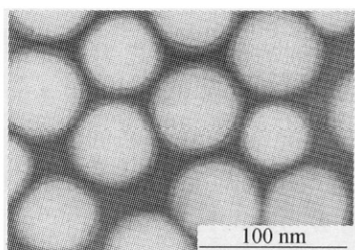


Fig. 4 TEM photographs of core/shell emulsion particles

聚物的水溶液表面张力的变化趋势与小分子乳化剂相似,同时电镜照片显示乳液粒子为核/壳结构.我们推测认为碱溶性无规共聚物在水中可形成类似于胶束的聚集体,单体在聚集体中溶胀,聚合反应在聚集体内发生,最终形成外包高分子表面活性剂的核/壳结构式乳液粒子.随着高分子表面活性剂浓度的增加,聚集体数目增加,也就是反应中心越多,故聚合速率增大.

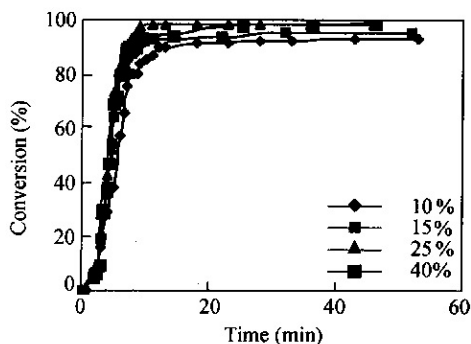


Fig. 5 The effect of amount of surfactant on polymerization rate

2.3.2 引发剂用量对聚合速率的影响

图 6 为不同引发剂用量下聚合转化率-时间曲线,由图可见,引发剂浓度越高,聚合反应速率越大.这是因为引发剂浓度增大时,自由基生成速率增大,使成核速率增大,从而导致聚合速率增大.对图 6 中

的恒速阶段进行线性回归,得到 $-\ln R_p$ 与 $-\ln[I]$ 的关系(图 7).对图 7 中的点进行线性回归,求得直线的斜率为 0.52,因此 $R_p \propto [I]^{0.52}$.该指数较经典乳液聚合的大^[7]($R_p \propto [I]^{0.4}$),表明该体系的聚合速率受引发剂浓度的影响较大.造成这种偏差的原因可能是碱溶性无规共聚物作为壳层包覆在乳胶粒外面,厚度比常规乳液聚合中小分子乳化剂的包覆层厚,自由基较难扩散进乳胶粒子里面,因此,聚集体内自由基寿命增长.

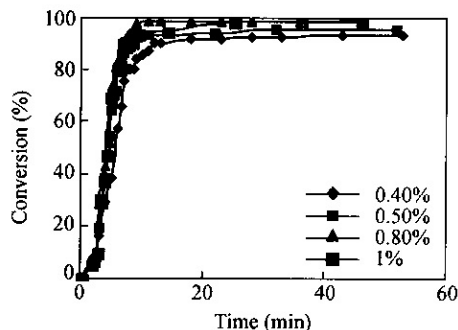


Fig. 6 The effect of amount of initiator on polymerization rate

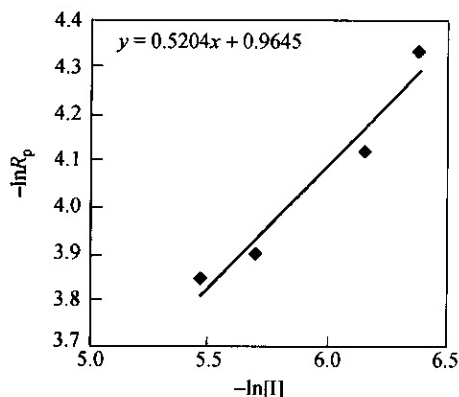


Fig. 7 The relationship between $-\ln R_p$ and $-\ln[I]$

2.3.3 温度对聚合速率的影响 单体转化率与反应温度的关系如图 8 所示.可见,随反应温度的升高,聚合速率明显加快.这是因为当反应温度升高时,引发剂的分解速率常数增大,链增长速率常数也增大,同时单体向胶束扩散速度增加,从而导致聚合反应速率增加.从图 8 也可知,当反应温度高于 85℃时,反应温度对聚合速率的影响不再明显.

对图 8 中的恒速阶段进行线性回归,结果见表 1.再根据 Arrhenius 公式,由表 1 中的 $-\ln R_p$ 对 $1/T$ 作图,得图 9,由图 9 中直线的斜率可求得该体系的表观活化能 E_a 为 $85.19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Table 1 The relationship between temperature and polymerization rate

$T(K)$	$1/T (\times 10^{-3} K^{-1})$	$R_p (\text{mol} \times L^{-1} \times s^{-1})$	$-\ln R_p$
348.15	2.872	4.664×10^{-3}	5.368
353.15	2.832	7.736×10^{-3}	4.862
358.15	2.792	14.8×10^{-3}	4.213
363.15	2.754	14.824×10^{-3}	4.211

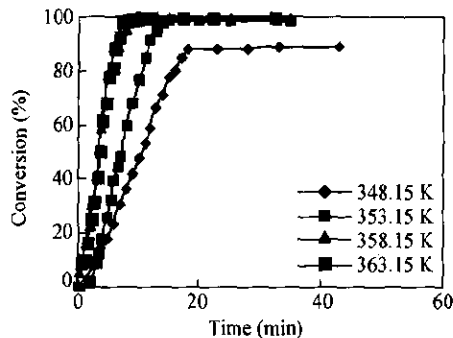
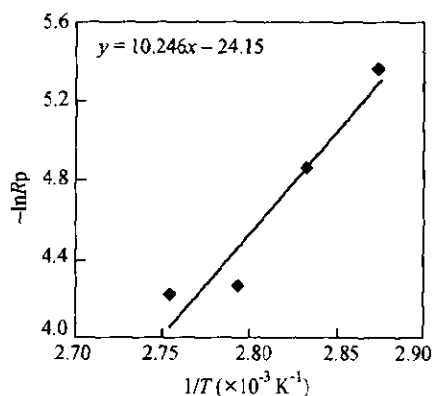


Fig. 8 The effect of temperature on polymerization rate

碱溶性无规共聚物 P(MMA/EA/MAA) 具有高

Fig. 9 The relationship between $-\ln R_p$ and $1/T$

分子表面活性剂的性质,以之为表面活性剂进行甲基丙烯酸丁酯的乳液聚合.所制备的乳胶粒子呈较明显的核/壳结构.该体系的乳液聚合速率随着引发剂、表面活性剂浓度的增加而加快,体系的表观活化能 E_a 为 85.19 kJ/mol .

REFERENCES

- Chevalier Y, Hidalgo M, Cavaille J Y, Cabane B. *Macromolecules*, 1999, 32: 7887 ~ 7896
- Lee D Y, Shin J S, Park Y J. *Surface and Interface Analysis*, 1999, 28: 28 ~ 35
- Jialanella G L, Firer E M, Piirma I. *J Polym Sci: Part A; Polym Chem*, 1992, 30: 1925 ~ 1933
- Muller H, Leube W, Tauer K, Forster S, Antonietti M. *Macromolecules*, 1997, 30: 2288 ~ 2293
- Wang Kunhua(汪昆华), Luo Chunqiu(罗传秋), Zhou Xiao(周啸). *Polymer Neoteric Instrument analysis(聚合物近代仪器分析)*. Beijing(北京): Tsinghua University Press(清华大学出版社), 1991. 38 ~ 39
- Ge Zhen(葛震), Gao Baojiao(高保娇), Yang Yunfeng(杨云峰). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2002, (6): 712 ~ 716
- Geng Yaorong(耿耀宗), Cao Tongyu(曹同玉). *Preparation and Applied Technology of Synthetic Resin Latices(合成聚合物乳液制造与应用技术)*. Beijing(北京): Light Industry Press of China(中国轻工业出版社), 1999. 20 ~ 23

SYNTHESIS OF ALKALI-SOLUBLE RANDOM COPOLYMER P(MMA/EA/MAA) FOR USE AS POLYMERIC SURFACTANT IN EMULSION POLYMERIZATION

LIU Jin, ZHENG Zhaohui, DING Xiaobin, PAN Yi, ZHU Zhu, PENG Yuxing

(Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041)

Abstract An alkali-soluble random copolymer P(MMA/EA/MAA) was synthesized and used as a polymeric surfactant in emulsion polymerization of butyl methacrylate. The latex was studied by transmission electron micrograph, and a core/shell morphology was found for the latex particles. The effects of polymerization temperature, and amount of initiator and surfactant on polymerization rate were investigated. The results show that polymerization rate increased with the concentration of the initiator and the surfactant. The relationship between R_p and concentration of initiator is $R_p \propto [I]^{0.52}$. The apparent activation energy of the emulsion polymerization is $85.19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Key words Alkali-soluble random copolymer, Polymeric surfactant, Kinetics