

功能单体 α -烯烴磺酸钠用于无皂乳液共聚合*

王金刚 朱晓丽 张志国 孔祥正**

(济南大学化学化工学院 济南 250022)

摘 要 用工业原料 α -烯烴磺酸钠(AOS)作为功能单体与甲基丙烯酸甲酯(MMA)和丙烯酸丁酯(BA)进行了乳液共聚合,通过测定 AOS 与 MAA 的竞聚率,确定了适宜的聚合方式为连续加料法.使用 5% AOS 制备了高固含量(>60%)的胶乳,并与用十二烷基硫酸钠(SDS)作乳化剂时该体系的乳液共聚合进行了比较.AOS 是影响乳液稳定性和胶粒大小的主要因素,当 AOS 含量为单体总质量的 1% 时可以得到固含量大于 40% 粒径小于 100 nm 的乳液;当 AOS 含量为 5% 时可以得到固含量大于 60% 的乳液.两种情况下胶粒粒径分散性均较窄,明显优于同样条件下用 SDS 制备的胶乳.使用 1% AOS 制得的胶乳静置 1 年后粒径及其分布基本保持不变.

关键词 无皂乳液聚合,高固含量胶乳,AOS 功能单体,粒径分散性

无皂乳液聚合由于可以得到粒径分布均匀、表面洁净的聚合物粒子以及乳液中无乳化剂残留等优点而受到人们的重视,但由于体系中没有乳化剂,聚合物胶粒的稳定性难以保持,聚合物颗粒粒径一般较大且难以调节,通常无皂乳液固含量都较低.鉴于此,近年来人们尝试使用一些功能单体来代替乳化剂,可以较好地克服无皂乳液的以上缺点.此类功能单体一般同时含有亲水基团和不饱和双键,其中的烯键可以与体系中的主单体发生共聚合,形成链段上含有亲水基团的聚合物而起到与乳化剂同样的作用.由于此类功能单体与体系中的主单体产生了化学键合,避免了传统意义上的乳化剂给乳液带来的负面影响.目前已见报道的此类功能单体已有多种,如 ω -十一烯酸钠^[1-3]、3-烯丙氧基-2-羟基丙基磺酸盐(AHPS)^[4,5]、烯丙基缩水甘油醚磺酸盐(AGES)^[6]、磺化 2-十二醇-2-烯丙基甘油-2-丁二酸酯钠盐(ZC-L)和磺化 2-十二醇-2-甲基丙烯酸酯甘油-2-丁二酸酯钠盐(ZD-L)^[7]等. α -烯烴磺酸钠(AOS)是一种重要的化工原料,其化学结构为 C12 至 C16 的直链 α -烯烴磺酸钠盐.AOS 被称为第 3 代表面活性剂,主要特性是具有良好润湿力、配伍性、可乳化性、可溶性、高温稳定性及良好的洗涤效果.AOS 也具优良的起泡性能、温和性、抗硬水性能及生物降解性,在化妆品和洗涤工业有广泛的应用.由于 AOS 具有可聚合的烯键,可作为无皂乳液聚合的

功能性单体,但目前将 AOS 用于乳液聚合鲜有报道.本文将对 AOS 与甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸丁酯共聚特性进行研究.

1 实验部分

1.1 试剂

甲基丙烯酸甲酯(MMA),化学纯,天津科密欧化学试剂开发中心,减压蒸馏后备用.丙烯酸丁酯(BA),化学纯,天津博迪化工有限公司,10% NaOH 洗涤后用蒸馏水洗至中性. α -烯烴磺酸钠(AOS),浙江吉利达公司生产,有效成份 93%,平均碳链长度为 14.5,直接使用.过硫酸钾(KPS),分析纯,天津市化学试剂有限公司,乙醇重结晶后干燥备用.十二烷基硫酸钠(SDS),分析纯,天津市天达精细化工厂,直接使用.

1.2 乳液聚合及胶乳的表征

将 1/4 MMA、BA 和 AOS 以及大部分去离子水在四口瓶中预乳化 1 h,升温至 75℃,加入部分引发剂 KPS 引发反应.其余 MMA 和 BA 连续滴加,剩余的 AOS 和 KPS 配成水溶液同时滴加,2 h 滴加完毕,再升温至 90℃反应 1 h.用 SDS 代替 AOS 时乳液聚合同上.在测定 AOS 与 MMA 竞聚率的实验中,除 BA 用 MMA 代替外,其余聚合原料保持不变,聚合方法为批量法.单体转化率由重量法确定,乳液胶粒粒径和分布用 MALVERN Nano-ZS 激光散射粒度分析仪测定,胶粒形态及粒径分布

* 2005-06-01 收稿,2005-07-11 修稿;济南大学科技基金(基金号 Y0401)和山东省自然科学基金(基金号 Z2004B05)资助项目;

** 通讯联系人, E-mail: xzkong@ujn.edu.cn

同时用 HITACHI-2500 透射电镜表征,使用 2% 磷酸作染色剂^[8].

1.3 功能单体 AOS 的临界胶束浓度(CMC)的测定

AOS 的临界胶束浓度由表面张力和电导率法测定^[9].将 AOS 配成不同浓度的溶液,用上海中晨产 JK99B 型全自动表面张力仪测定各溶液的表面张力,以表面张力对 AOS 浓度作图,求得 AOS 在水中的 CMC,同时用上海雷磁产 DDSJ-308A 型电导率仪测定各溶液的电导率,以电导率对 AOS 浓度作图,求得 AOS 在水中的 CMC.

1.4 单体共聚竞聚率的测定

本文仅对 MMA 与 AOS 的共聚竞聚率进行了测定.用不同的单体配比,在低转化率(<10%)下中止反应,用强电解质沉淀共聚物并用甲醇反复洗涤,干燥后共聚物试样用 PE2400-2 元素分析仪测定组成,用 Kelen-Tudos^[10]方法求单体共聚竞聚率.

2 结果与讨论

2.1 AOS 的临界胶束浓度(CMC)

乳化剂分子的一个重要特征是在溶液中超过一定浓度时会有序地集结在一起,形成球状或棒状集结体,即胶束.若溶剂为水,此时乳化剂分子中亲水基团朝向水相,而其亲油(憎水)性一端则聚结在一起.当有不溶于水的有机物存在,这些油性有机物分子由于热力学的作用则会被包裹在胶束内部而产生所谓的增溶效应^[11].

首先用表面张力法测定了 AOS 的 CMC.图 1 给出了溶液的表面张力随 AOS 浓度的变化情况.由图可见,溶液的表面张力随 AOS 浓度的上升而直线下降,说明 AOS 具有很强的表面活性,由此而得到的 AOS 的 CMC 为 1.9×10^{-3} mol/L,而由该系列溶液的电导率所确定的 CMC 为 2.4×10^{-3} mol/L,略高于由表面张力测得的数据,这在用不同方法确定乳化剂的 CMC 时是经常观察到的,据信这是由于在到达 CMC 之前以分子状态溶于水中的乳化剂分子在溶剂本体和液-气界面的分布不同所导致的.在任何浓度下总有一部分乳化剂以分子状态聚集在溶剂表面或者溶于溶剂中,正是这些乳化剂分子导致其溶液界面张力的下降和体系中电导率的上升.但对于一给定乳化剂,其在溶剂表面和溶液本体的聚集倾向是不同的,这些以分子状态溶于溶剂中的乳化剂分子在形成胶

束达到 CMC 之前或者倾向于溶于溶剂中从而对溶液的电导率上升作出贡献,或者倾向于富集于溶液与空气界面从而对表面张力的下降作出贡献.当乳化剂分子倾向于后者时,表面张力测试的 CMC 将超前于溶液的电导率所得到的 CMC.本实验中表面张力确定的 CMC 略低于电导率法确定的 CMC,表明在低于 CMC 时,AOS 分子更倾向于富集于水溶液表面,这正好表明 AOS 是一种高活性表面活性剂.

与文献报道的 SDS 的 CMC(8.2×10^{-3} mol/L)^[12]相比,AOS 的 CMC 更低,说明其表面活性更高,因此可用于乳液聚合.

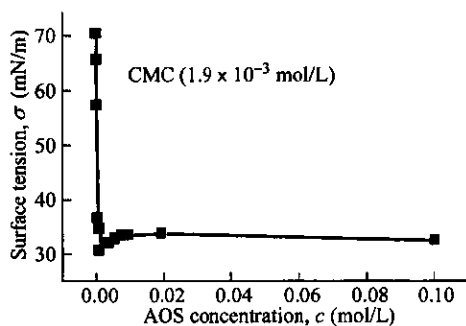


Fig. 1 Surface tension versus AOS concentration

2.2 MMA 与 AOS 的共聚竞聚率

为了确信 AOS 可以与 MMA 和 BA 共聚,进行了 AOS 和 MMA 不同比例下的二元乳液共聚合,在低转化率下中止反应,用元素分析方法测定了所得共聚物的 C、H 含量,并由此对共聚物的组成进行了计算(表 1),求得了二者的竞聚率,AOS 的竞聚率 $r_A = 1.98$,MMA 的竞聚率 $r_M = 0.034$.MMA 与 BA 同属丙烯酸酯系单体,人们对其乳液共聚合已进行了广泛研究^[6,7,13,14],对其竞聚率也有广泛报道^[13,14],因此测定 AOS 与 MMA 的共聚竞聚率在某种意义上可以判定 AOS 与 MMA 和 BA 的共聚可行性.需要指出的是,这里求得的竞聚率是表观竞聚率,实际上 AOS 的竞聚率可能小于 1.98.由于 AOS 溶于水,所用引发剂为 KPS,AOS 的水相聚合是不可忽略的;而相比于 AOS,MMA 在水相的聚合则相对较少,这种由于两共聚单体的水溶性不同而对竞聚率产生影响的讨论已见诸文献^[15].由二者竞聚率的数据可见,AOS 的竞聚率远大于 MMA,且竞聚率的乘积 < 1(0.067)说明它完全可以与 MMA 和 BA 产生共聚合,但由于二者差别悬殊,并且 BA 与 MMA 共聚时 BA 的竞聚

率又小于 MMA,为防止加入的 AOS 在反应初期很快消失、形成均聚物或者 AOS 部分被包埋在胶粒内层从而失去其表面活性剂的作用,本实验中采用半连续法乳液共聚合,即加入少部分单体作为底料,大部分单体以一定速率加入到反应器中.

Table 1 Reactivity ratios determination of AOS and MMA

AOS/MMA (molar ratio)	Polymer composition (AOS/MMA, molar ratio)	H in copolymer (wt %)	Reactivity ratio *
0.0314	1.38	9.16	$r_A = 1.98$ $r_M = 0.034$
0.0628	2.57	9.44	
0.0942	4.56	9.64	

* r_A , reactivity ratio of AOS; r_M , reactivity ratio of MMA

2.3 MMA-BA-AOS 的乳液共聚合及胶乳性质

本文的目的在于制备高固含量乳液,实验中采用保持其他组分不变而增加单体总量的方法进行了两系列乳液聚合,其中一系列是以 AOS 为功能单体进行无皂乳液聚合,另一系列使用 SDS 作乳化剂.表 2 给出了这两系列乳液聚合及胶乳的基本性能表征.

Table 2 Properties of latexes prepared with AOS and SDS*

Run	AOS or SDS (wt %)	Solids (wt %)	Coagula (%)	D_p (nm)	PDI^b	N_p ($10^{18}/L$)	
1	AOS	1	30.0	0	62	0.039	2.12
2		1	35.0	0	81	0.026	1.07
3		1	40.7	0.7	134	0.204	0.36
4		1	45.2	5.3	166	0.205	0.14
5		5	60.4	0.3	62	0.097	3.89
6	SDS	1	30.4	0	78	0.228	1.08
7		1	35.6	1.2	88	0.224	0.88
8		1	40.9	5.1	92	0.025	0.89

* MMA/BA = 60/40 in all polymerization, AOS and SDS being expressed as % of total monomers; ^b Particle distribution indices from light scattering instrument

我们注意到除了固含量为 30% 的乳液外,用 SDS 作乳化剂时从固含量高于 35% 的乳液起,而使用 AOS 时从固含量高于 40% 的乳液起,乳液聚合后在搅拌棒上都有少量凝聚物,将这些凝聚物收集干燥后计算得到其占单体总量的百分比(表 2, coagula (%)). 与采用 1% 的 SDS 作乳化剂相比,采用同样量 AOS 共聚合时产生的凝聚物量都明显减少,例如用 SDS 作乳化剂、当乳液固含量为 35% 时,凝聚物占单体量的 1.2%,而用 AOS 制得的同样固含量的乳液未有任何凝聚物;用 SDS 作乳化剂、乳液固含量为 40% 时,有 5.1% 的凝聚物产生,而同样固含量用 AOS 制备的乳液仅有

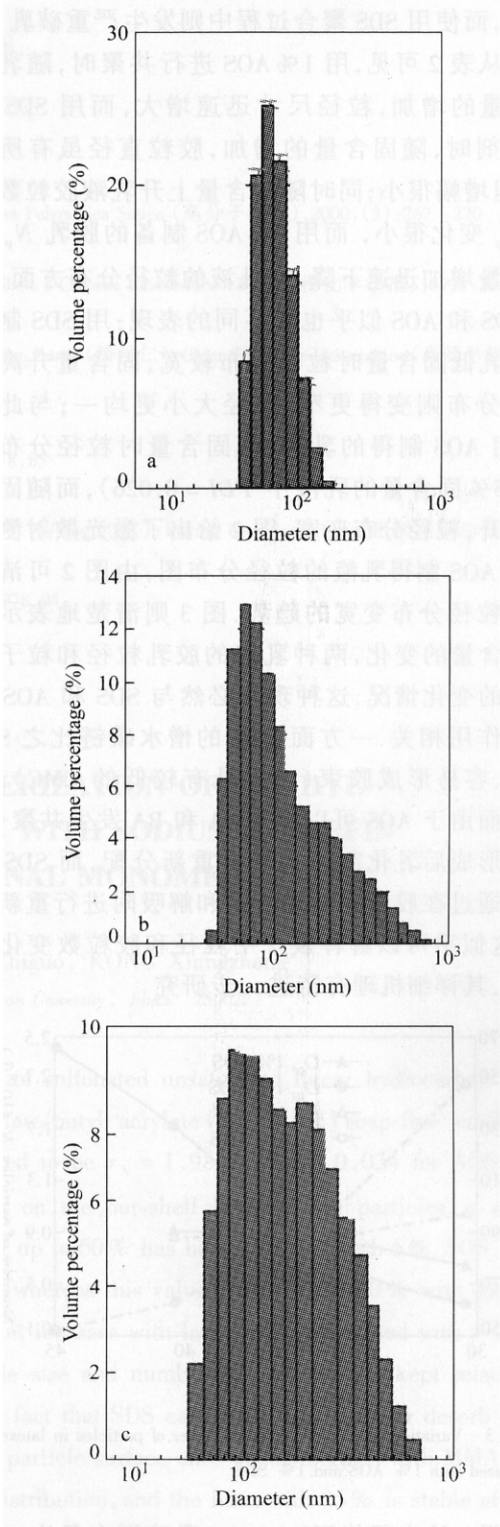


Fig. 2 Particle size distribution in latexes prepared with 1% AOS
a) Solid 35.0%; b) Solid 40.7%; c) Solid 45.2%

0.7% 的凝聚物;用 AOS 可制备的固含量为 45% 的乳液,凝聚物为 5.3%,相当于用 SDS 作乳化剂时 40% 固含量乳液中的凝聚物,而用 SDS 则难以制备固含量为 45% 的乳液,聚合过程中聚合物严重凝聚.同样,用 5% AOS 可以得到 60% 的高固含

乳液,而使用 SDS 聚合过程中则发生严重破乳.

从表 2 可见,用 1% AOS 进行共聚时,随乳液固含量的增加,粒径尺寸迅速增大,而用 SDS 作乳化剂时,随固含量的增加,胶粒直径虽有所增加,但增幅很小;同时随固含量上升乳液胶粒数密度 N_p 变化很小,而用 1% AOS 制备的胶乳 N_p 随固含量增加迅速下降.在乳液的粒径分布方面,使用 SDS 和 AOS 似乎也有不同的表现:用 SDS 制得的胶乳低固含量时粒径分布较宽,固含量升高时粒径分布则变得更窄、粒径大小更均一;与此相比,用 AOS 制得的乳液,低固含量时粒径分布均一(35% 固含量的乳液中 $PDI = 0.026$),而随固含量上升,粒径分布变宽.图 2 给出了激光散射测得的用 AOS 制得乳液的粒径分布图,由图 2 可清楚看到粒径分布变宽的趋势.图 3 则清楚地表示出随固含量的变化,两种乳液的胶乳粒径和粒子数密度的变化情况.这种现象必然与 SDS 和 AOS 的乳化作用相关.一方面 AOS 的憎水碳链比之 SDS 要长,容易形成胶束(AOS 具有较低的 CMC).另一方面由于 AOS 可以与 MMA 和 BA 发生共聚合,胶粒形成后乳化剂亦难于再重新分配,而 SDS 则可以通过在胶粒表面的吸附和解吸附进行重新分配,这似乎可以解释表 2 中粒径和胶粒数变化的数据.其详细机理有待进一步研究.

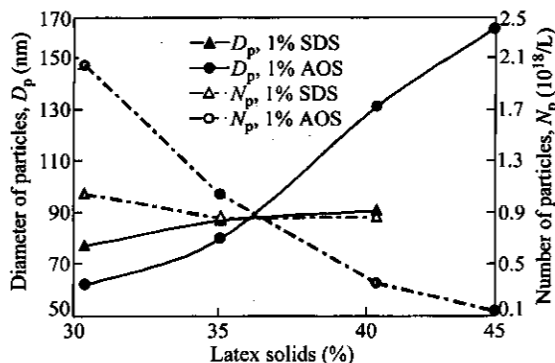


Fig. 3 Variation of diameter and of number of particles in latexes prepared with 1% AOS and 1% SDS

图 4 给出了使用 1% AOS、乳液固含量为 35% 时(表 2、试验 2,图 2a)和 1% SDS、乳液固含量为

30% 时(表 2,试验 6)胶乳的透射电镜照片.此图清楚表明即使在固含量高 5% 的情况下,用同样量的 AOS 代替 SDS 仍然可得到粒径分布更为均匀的胶乳.

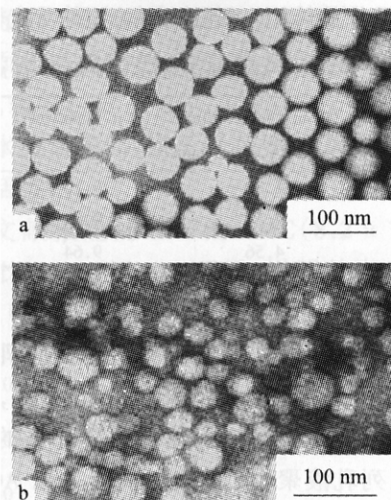


Fig. 4 TEM photographs of the latex particles using 1% AOS or SDS
a) 1% AOS, 35% solids; b) 1% SDS, 30.7% solids

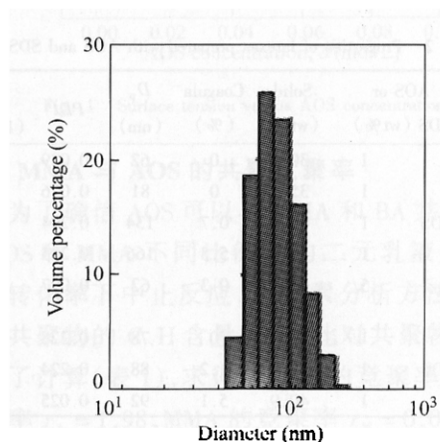


Fig. 5 Particle distribution of latex with 1% AOS at 35% solids after 1 year standing

图 5 给出了以 1% AOS 获得的乳液在室温下放置 1 年后的粒径分布,其平均粒径为 85 nm,与新鲜乳液测定时所得粒径数据(81 nm)十分接近.比较图 5 与图 2(a),也可以看到二者的分布十分相似,这足以说明此乳液有很好的稳定性.

REFERENCES

- 1 Zhou Z F, Huang H, Zhu C Y. *J Appl Polym Sci*, 2002, 83(9): 1934 ~ 1939
- 2 Huang H, Zhu C Y, Zhou Z F. *Reactive Functional Polym*, 2001, 50(1): 49 ~ 55
- 3 Zhang S X, Geng B, Xu A, Kong X Z. *Polymer Preprints*, 2004, 45(2): 732 ~ 733
- 4 Tang Guangliang(唐广粮), Hao Guangjie(郝广杰), Song Moudao(宋谋道). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2000, (3): 267 ~ 270
- 5 Guo T, Tang G, Hao G J. *J Appl Polym Sci*, 2002, 86(12): 3078 ~ 3084
- 6 Tang Guangliang(唐广粮), Hao Guangjie(郝广杰), Song Moudao(宋谋道). *Chem J Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 1999, 20(11): 1804 ~ 1807
- 7 Zhang Maogen(张茂根), Weng Zhixue(翁志学), Huang Zhiming(黄志明), Pan Zuren(潘祖仁). *Chem J Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 2000, 21(1): 152 ~ 155
- 8 Kong X Z, Pichot C, Guillot J. *Colloid & Polym Sci*, 1987, 265(9): 791 ~ 802
- 9 Rosen M J. *Surfactants and Interfaced Phenomena*. New York: J Wiley & Sons, 1978. 85
- 10 Kelen T, Tudos F J. *Makromol Sci-Chem-A*, 1975, 9(1): 1 ~ 9
- 11 Zhao Guoxi(赵国玺). *Physicochemistry of Surfactants (表面活性剂物理化学)*. Beijing(北京): Peking University Press(北京大学出版社), 1991. 130 ~ 135
- 12 Rosen M J. *Surfactants and Interfaced Phenomena*. New York: J Wiley and Sons, 1978. 94
- 13 Bevington J C, Harris D O. *J Polym Sci, Polym Lett*, 1965, (5): 799 ~ 802
- 14 Wang C, Chu F, Craillat C. *Polym Reactive Engin*, 2003, 11(3): 541 ~ 562
- 15 Kong X Z, Pichot C, Guillot J. *Europ Polym J*, 1988, 24: 485 ~ 492

SOAP-FREE EMULSION COPOLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE-BUTYL ACRYLATE WITH SODIUM α -OLEFIN SULFONATES AS FUNCTIONAL MONOMER

WANG Jingang, ZHU Xiaoli, ZHANG Zhiguo, KONG Xiangzheng

(College of Chemistry & Chemical Engineering, Jinan University, Jinan 250022)

Abstract Sodium salt of α -olefin sulfonates (AOS), a mixture of sulfonated unsaturated linear hydrocarbon with carbon numbers from C12 to C14, is used in methyl methacrylate/butyl acrylate (MMA/BA) soap-free emulsion copolymerization. The reactivity ratios of AOS-MMA are determined to be $r_A = 1.98$ and $r_M = 0.034$ for AOS and MMA respectively. In order to assure distribution of AOS units on the out-shell layer of the particles, a semi-continuous emulsion polymerization is used. Latex of high solids of up to 60% has been obtained with 5% AOS. And with 1% AOS, latex solids can reach to 45% with good stability, whereas this value is limited to 40% with sodium dodecyl sulfate (SDS) as surfactant. The particle size is in constant increase with latex solids combined with a sharp decrease in particle number when AOS is used; while the particle size and number of particles are kept relatively constant when SDS is used as surfactant. This is attributed to the fact that SDS can either adsorb on or desorb from the particle surface, and AOS would be fixed on a position on the particle surface once copolymerized with MMA and BA. The AOS prepared latex also shows a narrower particle size distribution, and the latex with 35% is stable after a shelf standing of up to one year.

Key words Soap-free latex, High solid latex, AOS functional monomer, Particle dispersity