

·研究简报·

不饱和端基超支化聚合物/丙烯酸酯共聚乳液的研究*

唐敏锋 范晓东** 倡庆法 刘 祥 刘郁杨

(西北工业大学理学院应用化学系 西安 710072)

摘 要 利用 Si—H 加成反应制得了以 C=C 为端基的超支化含硅聚合物,并将其与丙烯酸酯类单体进行乳液共聚,对聚合反应机理及所得聚合物的性能进行了测试分析.结果表明,含有大量 C=C 端基的超支化含硅聚合物能与丙烯酸酯类单体稳定聚合,制得了平均粒径小于 100 nm 高度交联的乳胶粒子.共聚物的红外光谱证实,超支化聚合物的不饱和端基已全部反应,形成了以超支化聚合物为多臂交联点的交联型乳胶粒子.随聚合体系中超支化聚合物用量的增加,乳液聚合反应速率增大,乳胶粒粒径减小,共聚物热稳定性显著提高.

关键词 不饱和端基超支化聚合物,多臂交联,丙烯酸酯,乳液聚合

高度支化聚合物包括树枝状、超支化、星型等聚合物以其独特的分子结构和分子外围众多的端基而在功能涂层、生物医药、纳米技术、大分子构筑及超分子科学等诸多领域有着潜在的应用价值.其分子结构设计、合成、性能及应用的研究是近年来聚合物领域中的研究热点之一^[1].具有功能性或反应性端基的超支化聚合物在多年以前就被提出可用作网状结构聚合物的新型交联剂或前驱体^[2].羟基末端的超支化聚酯被分别用于醇酸树脂^[3]和聚异氰酸酯^[4],体系的相容性和反应性均得到提高,并可形成交联的、具有良好韧性的聚合物涂层.端氨基或羟基超支化聚合物可分别通过与马来酸酐^[5]、甲基乙烯基醚-马来酸酐共聚物^[6]等的反应而接上不饱和端基,与不饱和聚酯等树脂混合,体系可通过自由基反应而得到高度交联的聚合物膜,膜的硬度与可交联端基的数量有关.施文芳等^[7~9]分别合成了具有不饱和端基的超支化脂肪族聚酯和聚氨酯,并系统的研究了体系的 UV 固化行为,发现通过 UV 辐照,同样形成了高度交联聚合物.

将超支化聚合物用于共聚乳液的文献报道较少.徐祖顺等分别将树枝状大分子 DAB-Am₆₄^[10]和 PAMAM(4.5 代)^[11]与苯乙烯进行乳液聚合,制得了粒径小于 100 nm,粒径分布较窄的乳胶粒子,同时发现树枝状大分子 PAMAM 在乳液聚合中起到了种子的作用.Wang 等合成了端基为羧基的水溶性超支化聚合物,并用于丙烯酸酯的乳液聚合,

实验发现端羧基的超支化聚合物可增强乳液聚合的稳定性,制得的聚合物膜的 T_g 提高,硬度增大,乳液粒径及多分散指数增大^[12].

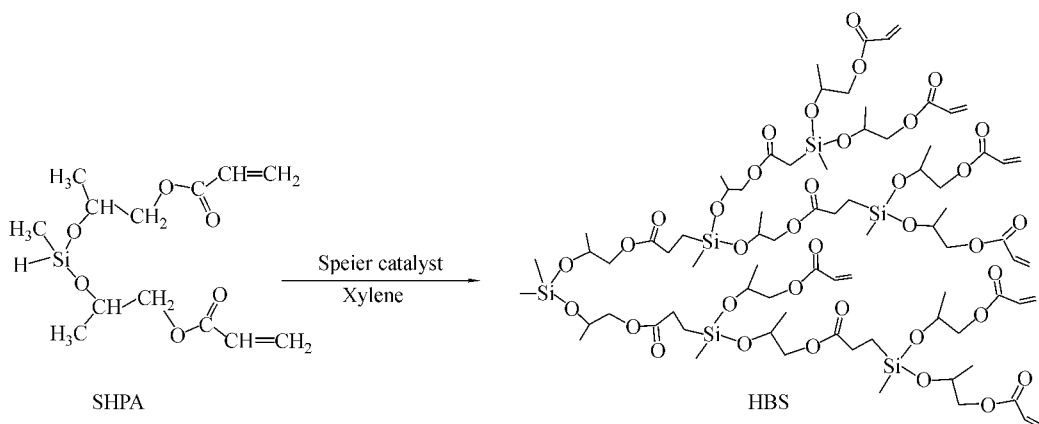
由于超支化大分子一般为椭球型结构,如果将大分子外围具有众多反应性端基的超支化聚合物用于乳液聚合,将有可能制得具有新型交联结构的乳胶粒子.但将具有不饱和端基的超支化聚合物用于乳液聚合鲜见相关的文献报道.本文在前期工作的基础上^[13,14],将端基为 C=C 的超支化含硅聚合物与丙烯酸酯类单体进行乳液共聚,对不饱和端基超支化聚合物存在下的乳液聚合过程,以超支化聚合物为多臂交联点的新型交联结构的形成,以及所制得的聚合物乳液的性能进行了初步探讨.

1 原料

甲基丙烯酸甲酯(MMA),分析纯,西安化学试剂厂;丙烯酸丁酯(BA),分析纯,西安化学试剂厂;烷基二苯醚二磺酸二钠(DSB),分析纯,法国 Rhodia 公司;过硫酸铵(APS),分析纯,天津化学试剂厂;氯铂酸(Pt 为 39 wt%)分析纯,陕西开达化工有限公司;对苯二酚,分析纯,上海三浦化工有限公司;二甲苯,甲醇,乙醚,分析纯,天津红岩化学试剂厂.

2 AB₂ 型单体(SHPA)的合成

AB₂ 型单体(SHPA,结构式见图 1),按照文献^[13,14]合成.



Speier catalyst: chloroplatinic acid in propanol

Fig. 1 Synthesis route of HBS

3 超支化聚合物(HBS)的合成与表征

将 10 g SHPA 与 50 mL 二甲苯置于 100 mL 圆底烧瓶中,加入 0.1 g 氯铂酸异丙醇溶液(1 wt%)作为催化剂,80℃油浴,通过 WQF-31 型傅里叶变换红外光谱仪定时取样监测反应的进程,当反应体系中无硅氢键(Si—H)特征吸收峰(2160 cm^{-1})时,结束反应.然后减压除去二甲苯,加入 5 mL 的乙醚溶解后,加入 50 mL 的甲醇进行沉淀,分液得到粘稠的淡黄色聚合物即为 HBS.其合成路线及结构表征分别见图 1、图 2 和图 3.

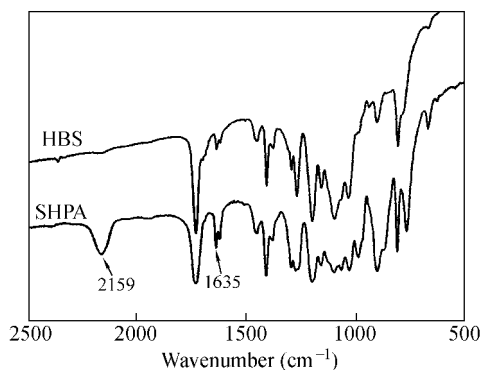


Fig. 2 FTIR spectra of SHPA and HBS

图 2 为超支化聚合物 HBS 和单体 SHPA 的红外谱图.可以看出,当反应结束后,位于 2159 cm^{-1} 处 Si—H 基团的特征吸收峰完全消失,证明 AB_2 型 SHPA 分子之间发生了 Si—H 加成反应.在 HBS 的谱图中, 1726 cm^{-1} 和 1635 cm^{-1} 分别为羰基和双键的特征吸收峰, 1040 cm^{-1} 和 1080 cm^{-1} 为 Si—O—C 键的特征吸收峰, 1270 cm^{-1} 为 Si—CH₃ 的特征吸收峰.

超支化聚合物 HBS 的 $^1\text{H-NMR}$ 采用 Bruker

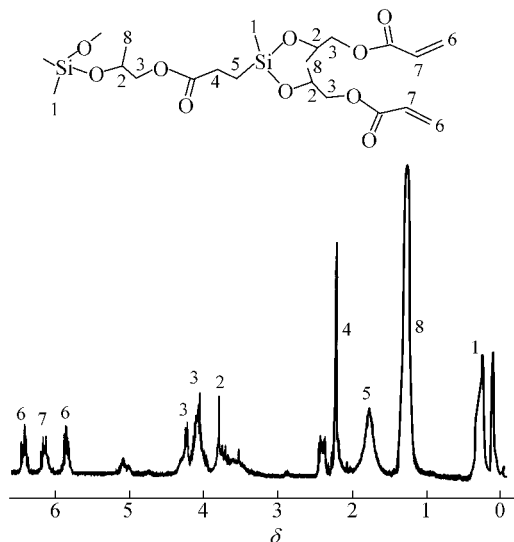


Fig. 3 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of HBS in CDCl_3

DMX-50 核磁共振仪测定, CDCl_3 为溶剂,四甲基硅为内标,谱图如图 3 所示.其各质子的归属分析如下, $\delta = 5.80 \sim 5.89$ 、 $6.38 \sim 6.47$ 和 $6.14 \sim 6.20$ 处为聚合物中双键的化学位移, $\delta = 3.76$ 、 $4.01 \sim 4.08$ 和 $4.19 \sim 4.22$ 分别为与氧原子相连的 1H、2H 的化学位移, $\delta = 0.13 \sim 0.15$ 为硅甲基上 3H 的化学位移, $\delta = 1.14 \sim 1.18$ 处为侧甲基上的 3H 的化学位移, $\delta = 1.71$ 和 2.17 为硅氢加成后亚甲基上 2H 的化学位移.

从 FTIR 和 $^1\text{H-NMR}$ 的分析,超支化聚合物 HBS 成功合成.用 Wyatt GPC/LS (DAWN EOS) 动态激光光散射联用仪测定了超支化聚合物 HBS 的重均分子量 $M_w = 13890$.

4 乳液聚合

在 100 mL 装有搅拌器、冷凝管的三口瓶中加

入定量 DSB 和水,通 N₂,高速搅拌下缓慢加入 BA,MMA 和 HBS 混合物,预乳化 30 min,将 N₂ 导管提升到液面上并减小 N₂ 流量,反应瓶移入 75℃ 恒温水浴,调整搅拌速率为 220 r/min,加入

APS 水溶液,开始计时,恒温反应,定时取样测反应体系中单体转化率和粒径及其分布.聚合体系的组成及聚合物乳液的性能如表 1 所示.

Table 1 Composition of emulsion polymerization and characteristics of result latexes

Sample	Composition (g)					Particle size (nm)				PDI	Conversion (%)
	HBS	MMA	BA	DSB	APS	H ₂ O	D _z	D _v	D _n		
ACR	0	10	10	0.8	0.06	80	88.7	82.4	72.1	0.037	93.7
AS1	0.2	9.9	9.9	0.8	0.06	80	87.1	82.0	71.8	0.033	93.3
AS3	0.6	9.7	9.7	0.8	0.06	80	85.6	77.5	69.3	0.03	91.1
AS10	2	9	9	0.8	0.06	80	83.5	77.4	68.3	0.025	90.3
AS20	4	8	8	0.8	0.06	80	82.0	75.2	65.4	0.026	82.8

D_z is z-average diameter ;D_v is volume average diameter ;D_n is number average diameter .

5 测试及表征

乳液聚合的单体转化率采用称重法测定.定时用针管吸取少量乳液于称量瓶中,密封,迅速冷却终止反应.再滴入 2% 的对苯二酚水溶液数滴,置于 110℃ 烘箱中烘干至恒重,按下式计算转化率:

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

式中 W₀ 为称量瓶重, W₁ 为称量瓶和乳液试样总重, W₂ 为烘干后的试样与称量瓶总重, A 为乳液配方中不挥发组分质量分数, B 为乳液配方中单体质量分数.

乳液流体力学粒径及其分布用英国 Malvern 公司 Nano-ZS 型激光粒度分析仪测定,将少量试样用水稀释后静置,取下层乳液进行测试, D_z、D_v 和 D_n 分别表示乳胶粒子的 z-均粒径、体均粒径和数均粒径,粒径分布采用多分散指数(PDI)结合粒径分布图予以表征.

共聚物中不可抽提物质量分数(P_x)的测定^[15]如下.不可抽提物是指共聚物中由于交联而不能被溶剂抽提出来的部分,其质量分数可作为乳胶粒子中共聚物交联程度的表征.取约 2 g 于 35℃ 真空干燥 2 天的乳液聚合物膜放入已准确称重的滤纸筒(W₁)中,准确称量(W₂),用索氏提取器以丙酮为溶剂提取 48 h,然后干燥称重(W₃),按下式计算:

$$P_x = [(W_3 - W_1)/(W_2 - W_1)] \times 100\%$$

聚合物的热稳定性采用 TA instrument 公司 Q-80 型热失重仪测试, N₂ 保护,流速为 40 mL/min,升温速率 10 K/min,温程 30℃ 至 600℃.

6 HBS 存在下的乳液聚合过程

多官能度单体在自由基聚合反应中往往会由于分子间的交联而产生凝胶现象,本实验发现,尽管 HBS 大分子外围存在大量的反应基团,但 HBS 仍可与 BA 和 MMA 发生稳定的乳液聚合.这是因为在乳液聚合体系中,聚合反应的场所主要在乳胶粒中,分子间的交联反应也被局限于相互独立的乳胶粒内部,因此,HBS 对乳液聚合的稳定性影响不大.

图 4 为不同 HBS 用量时乳液聚合的时间转化率曲线.可以看出,不饱和端基超支化聚合物的加入,对乳液聚合速率有着明显的影响.在聚合初期,随乳液聚合体系中 HBS 用量的增加,聚合反应速率增大,这是由于本聚合体系为自由基引发的不饱和双键间的加成聚合反应,而在 HBS 大分子结构的外围存在大量的 C=C,因此,HBS 用量的增加,使聚合体系中的不饱和基团的数量增大,相当于增大了聚合体系中的单体浓度,所以聚合反应速率提高. Shi 等在实验中发现,与线性聚合物相比,含有不饱和端基超支化聚合物的反应体系具有更高的反应速率^[16,17],这与本文在乳液聚合中的实验结果是一致的.在聚合反应后期,随着乳胶粒子中以 HBS 为中心的立体交联结构的形成,以及聚合物大分子间交联程度的增加,对乳胶粒中的小分子单体产生了一定的阻隔作用,减小了分子间的碰撞几率,从而使聚合反应速率减小,并使最终单体转化率降低.

乳液共聚物 ACR 和 AS20 的红外谱图对比结果表明,与不含 HBS 的样品 ACR 相比,AS20 分别在 1266 cm⁻¹ 和 806 cm⁻¹ 处出现 Si—C 键的特征吸收峰,在 1096 cm⁻¹ 处增加 Si—O—C 键的特征

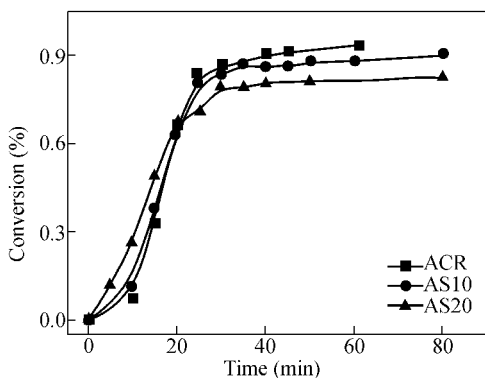


Fig. 4 Monomer conversion of emulsion polymerization with different HBS content

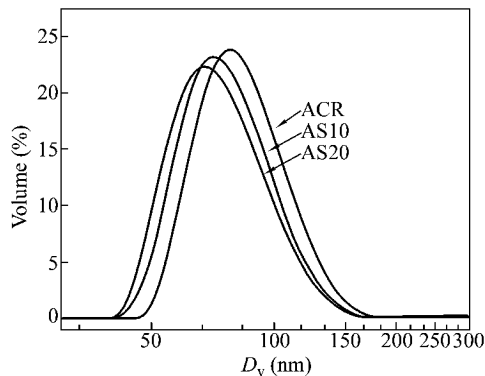


Fig. 6 Particle size distribution of final latexes with different HBS content

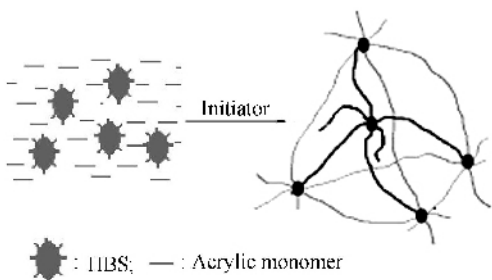


Fig. 5 Schematic description of formation of three-dimensional crosslinked networks during emulsion polymerization in the presence of HBS

吸收峰,说明 HBS 与 BA, MMA 发生了共聚合反应,在所制得的共聚物中存在超支化含硅聚合物.同时,在 1635 cm^{-1} 处的双键吸收峰几乎完全消失,这表明超支化含硅聚合物中的不饱和端基基本都参与了聚合反应,并未因其高度支化的大分子结构而被包埋. Johansson 等在不饱和端基超支化聚酯的固化反应的研究中也得出了相似的结果^[5,18].

图 5 是不饱和超支化大分子单体 HBS 存在下的聚合过程示意图.在乳液聚合条件下,溶胀胶束及乳胶粒中的 HBS 处于大量丙烯酸酯小分子单体的包围之中,被自由基引发后, HBS 大分子外围大量的不饱和基团有可能形成一定数量的反应活性点,引发小分子单体聚合增长并最终形成以 HBS 为中心的立体网状交联结构.同时,丙烯酸酯类单体相互聚合也可能生成一定量的线型聚合物.乳液共聚物中不可提取物含量的测试结果表明,随乳液聚合体系中 HBS 用量的增加,聚合物的交联程度迅速增大,当 HBS 用量为总单体质量的 3% 时,乳胶粒中不可提取物含量已大于 80%.

7 HBS 对乳胶粒子尺寸及粒径分布的影响

乳胶粒子的尺寸及均匀程度对乳液的性能和应用有着重要影响.图 6 为不同 HBS 用量时制得乳液的体均粒径(D_v)分布曲线.结合表 1 中数据可以看出,随乳液聚合体系中 HBS 用量的增加,乳胶粒径分布略有增宽,乳胶粒子的平均粒径有一定程度的减小.这可能是因为超支化含硅聚合物 HBS 具有较强的疏水性,而强疏水性物质在乳液聚合中可起到助稳定剂的作用, HBS 用量的增加,可增强乳液聚合初期溶胀胶束和乳胶粒的稳定性,减少粒子间的团聚,从而使最终乳液粒径减小.同时,这一实验结果也说明,在 HBS 存在下的乳液聚合体系中,虽然在 HBS 大分子外围有大量的反应性基团,但在乳胶粒子之间并没有明显的聚并和交联现象.

8 HBS 对共聚物热稳定性的影响

热重分析结果表明,当乳液聚合体系中 HBS 用量分别为 0%, 10% 和 20% 时,聚合物初始热分解温度依次升高,分别为 350.9°C , 362.6°C 和 365.3°C .同时,热分解残留率也随 HBS 用量的增多有不同程度的增大.这是因为随聚合体系中 HBS 用量的增加,一方面共聚物交联程度增大,另一方面,共聚物中具有较高键能的 Si—O 键, Si—C 键的含量也增多,从而使共聚物的热稳定性提高.

综上所述,具有不饱和端基的超支化聚合物可与丙烯酸酯类单体进行稳定的乳液共聚,制得平均粒径小于 100 nm 乳胶粒子,同时形成以超支化聚合物为多臂交联点的新型交联结构.乳液聚合体系中不饱和端基超支化聚合物的存在,对乳液聚合动力学、乳胶粒的尺寸和分布以及共聚物的性能均有一定程度的影响,改变超支化聚合物

的支化结构、端基类型等也将直接影响最终共聚物
物的交联结构和性能. 此方面的深入研究正在进
行中.

REFERENCES

1 Gao C, Yan D. *Prog Polym Sci*, 2004, 29 : 183 ~ 275
2 Dusek K. *J Macromol Sci-Chem*, 1991, A28 : 843 ~ 847
3 Johansson M, Hult A. *J Coat Technol*, 1995, 67 : 39 ~ 43
4 Johansson M, Rospo G, Hult A. *Polym Mater Sci Eng*, 1997, 77 : 124 ~ 125
5 Johansson M, Malmstrom E, Hult A. *J Polym Sci : Polym Chem Ed*, 1993, 31 : 619 ~ 623
6 Zhao M, Liu Y, Crooks R M, Bergbreiter D. *J Am Chem Soc*, 1999, 121 : 923 ~ 930
7 Asif A, Shi W F. *Eur Polym J*, 2003, 39 : 933 ~ 938
8 Asif A, Huang C Y, Shi W F. *Polym Adv Technol*, 2003, 14 : 609 ~ 615
9 Asif A, Shi W F. *Polym Adv Technol*, 2004, 15 : 669 ~ 675
10 Xu Z, Ford W T. *Macromolecules*, 2002, 35 : 7662 ~ 7668
11 Yi Changfeng (易昌凤), Shen Yanhua (沈艳华), Deng Ziwei (邓子巍), Xu Zushun (徐祖顺). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2004, (6) : 831 ~ 834
12 Wang X X, Lai G Q, Jiang Z G, Zhang Y F. *Eur Polym J*, 2006, 42 : 286 ~ 291
13 Si Q F, Fan X D, Wang X, Wang S J. *J Polym Sci : Polym Chem Ed*, 2005, 43 : 1883 ~ 1894
14 Si Qingfa (佘庆法). *Synthesis and Characterization of UV-curable Hyperbranched Polyorganosilanes and Acrylates Nanomaterials (UV 固化的超支化聚有机硅烷及丙烯酸酯类纳米材料的合成与表征)*. Doctoral Dissertation of Northwestern Polytechnical University (西北工业大学博士学位论文), 2005
15 Kang Kai (康凯), Kan Chenyou (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)*, 2005, (6) : 857 ~ 861
16 Mancyzk K, Szewczyk P. *Prog Org Coat*, 2002, 44 : 99 ~ 109
17 Zhu S W, Shi W F. *Polym Degrad Stab*, 2002, 75 : 543 ~ 547
18 Lange J, Stenroos E, Johansson M, Malmstrom E. *Polymer*, 2001, 42 : 7403 ~ 7410

STUDY OF EMULSION POLYMERIZATION OF ACRYLATES WITH A
HYPERBRANCHED POLYMER TERMINATED BY UNSATURATED DOUBLE BONDS

TANG Minfeng, FAN Xiaodong, SI Qingfa, LIU Xiang, LIU Yuyang

(Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi 'an 710072)

Abstract A hyperbranched polymer terminated by unsaturated double bonds (HBS) was synthesized and applied in emulsion copolymerization of acrylic monomers, butyl acrylate and methyl methacrylate. The polymerization mechanism, properties of the copolymers and the influence of HBS on the crosslinking structure of copolymers were investigated. The results showed that the acrylates emulsion polymerization process in the presence of HBS was stable, and crosslinked latex particles with average diameter less than 100 nm were obtained. FT-IR measurements of the latex copolymers also showed that the unsaturated terminal groups of HBS are all accessible to polymerization without trapping inside the hyperbranched macromolecular structure, and thus, the polymer networks in which HBS act as multi-arms crosslink points come into being. The emulsion polymerization rate and thermal stability of the latex copolymers increase, the latex particle size decreases with the increase in HBS content.

Key words Hyperbranched polymer terminated by unsaturated groups, Multi-arms crosslink piont, Acrylate, Emulsion polymerization