

聚(甲基丙烯酸 *N,N*-二甲氨基乙酯)的温度和 pH 敏感性 及其对乳液稳定性的影响*

任 芳 陈晓农** 夏宇正 石淑先 焦书科

(北京化工大学材料科学与工程学院 北京 100029)

摘 要 甲基丙烯酸 *N,N*-二甲氨基乙酯的均聚物(PDMAEMA)在水中的溶解性具有温敏性,即低温溶解、高温不溶,而且其低临界溶液温度(LCST)与 pH 密切相关.本文重点考察了 PDMAEMA 水溶液在不同温度、pH 值、溶液离子强度时的相转变特性,并研究了水溶液中乳化剂对 PDMAEMA 的疏水相互作用和增溶稳定作用.将 PDMAEMA 的温敏相转变行为同有关乳液的稳定性相关联,揭示了改善乳液稳定性的内在机制.

关键词 乳液聚合, 稳定性, 叔胺单体, 含胺聚合物, 温敏相转变

含胺基的丙烯酸酯乳液具有低毒、不含有机挥发物的特性,可作为含环氧基聚合物乳液的高分子交联剂,以提高乳液涂膜的耐水性、耐溶剂性、耐污染性和机械强度,也可使共聚物的固化温度降低,从而实现室温交联^[1,2].含叔胺基团的聚合物乳液也是近年报道的季铵化交联型室温自交联乳液的原料^[3].制备含胺胶乳的最常用功能单体是甲基丙烯酸 *N,N*-二甲氨基乙酯(DMAEMA).由于胺基的亲水性较强,DMAEMA 在乳液聚合过程中易在水相进行聚合,形成水溶性大分子,并可吸附于体系中已生成的乳胶粒表面,有可能在粒子间产生架桥凝聚效应.架桥凝聚效应是一种絮凝机理,指水相聚合产物的某一个分子链可能会吸附在两个或多个乳胶粒表面,形成连接桥,使乳胶粒发生凝并、凝聚.该效应导致乳液稳定性下降,甚至破乳^[4,5].含胺乳液的稳定性直接关系到乳液的适用性,稳定性的提高是此类乳液制备的难点.

聚甲基丙烯酸 *N,N*-二甲氨基乙酯(PDMAEMA)是一种具有温度和 pH 敏感性的高分子^[6~9].其分子结构单元中同时存在亲水性的叔胺基、羰基和疏水性的烷基基团,两类基团在空间结构上互相匹配,当体系温度改变时,可造成氢键的形成与破坏,使 PDMAEMA 在水中的溶解性随温度的升高而降低.当温度超过某一临界点即低临界溶液温度(LCST)时,聚合物在水溶液中由相对舒展的无规线团状态转变为非水溶性颗粒,出现相分离,使溶液产生混浊现象.胺基在不同 pH

条件下质子化程度不同,导致 PDMAEMA 亲水/亲油平衡及相转变温度随 pH 而改变.有研究表明含 PDMAEMA 的聚合物乳胶粒或水凝胶同样具有温度和 pH 敏感性,已在生物医学领域得到应用^[10~12].然而,这些研究报道未涉及 PDMAEMA 的温敏性对乳液稳定性的影响.在 DMAEMA 参与聚合的乳液聚合体系中,水相 DMAEMA 聚合产生的水溶性聚合物(DMAEMA 均聚物或富含 DMAEMA 的共聚物)在温度高于 LCST 时的相分离行为会强化此聚合物在乳胶粒表面的吸附和架桥效应,诱发乳液凝并或絮凝,使乳液稳定性问题变得更为复杂.

因此,有 DMAEMA 参与的乳液聚合反应及乳胶粒稳定机理比使用其它水溶性单体(如丙烯酸)的乳液聚合体系更为复杂.目前,国内外关于 DMAEMA 乳液聚合的实际应用报道较多,但是鲜见涉及乳液稳定性的理论研究报道.本文主要考察 PDMAEMA 的温度和 pH 敏感性及其对乳液稳定性的影响,探讨提高含胺乳液稳定性的方法.将 PDMAEMA 的温敏相转变行为同有关乳液的稳定性相关联,揭示了改善乳液稳定性的内在机制,对乳化剂的选择、有关乳聚配方的设计及优化聚合条件的确定具有重要指导意义.

1 实验部分

1.1 主要试剂与原料

DMAEMA(Alfa Aesar 公司产品),97%,经填料柱(Aldrich 公司产品)滤除阻聚剂 4-甲氧基苯酚

后于 -20℃ 低温保存 丙烯酸乙酯(EA)和苯乙烯(St)均为工业纯,减压蒸馏精制后于 -20℃ 低温保存.过硫酸钾(KPS),工业纯,重结晶提纯后于 2℃ 保存 ;十二烷基硫酸钠(SDS),工业纯 ;氯化钠(NaCl)和碳酸氢钠(NaHCO₃),分析纯,直接使用.

1.2 均聚物的合成与纯化

将 0.06 g KPS、3 g DMAEMA、20 g 水加入大试管中,于氮气保护及磁力搅拌下,在 50℃ 恒温水浴中反应 5 h.所得聚合物溶液装入改性纤维素透析袋(MWCO14000)于蒸馏水中透析 120 h,然后冷冻干燥(FD-1CE 冷冻干燥机,东方精瑞科技发展有限公司)获得白色疏松状固体 PDMAEMA 均聚物,单体转化率为 63% .

1.3 含胺乳液的合成

将 0.18 g KPS、1.73 g SDS、0.29 g NaHCO₃ 和 90 g 去离子水加入反应瓶中,于氮气保护及机械搅拌条件下升温至 70℃,滴加 33 g EA、23 g St 和 1.4 g DMAEMA 组成的混合单体溶液,滴加时间为 2 h,然后再加热聚合 8 h.反应停止后冷却、出料,得到带有蓝光的白色乳液,其固含量为 40%,单体转化率为 99% .

1.4 含胺乳液与 PDMAEMA 溶液混合物的稳定性

在 2 mL 含胺乳液中滴加 2 mL 1wt% 的 PDMAEMA 均聚物水溶液,于不同温度及 pH 考察乳液的凝并和絮凝状况.

1.5 模拟含胺乳液体系中发生的水相聚合实验

用 60 mL 去离子水溶解 1.15 g SDS 乳化剂,将此溶液加入装有机机械搅拌的烧瓶中,再加入 36.50 g EA 和 1.92 g DMAEMA 单体,在 N₂ 保护下常温预乳化 2 h,使 DMAEMA 和 EA 在水相中的溶解达到饱和.预乳化液静置 30 min,分层,取下层清液放入反应瓶中,加入 0.23 g KPS 引发剂,在 N₂ 保护及磁力搅拌条件下,于 70℃ 恒温水浴中反应 5 h.冷却后精称 2 g 聚合溶液于铝箔皿内,滴加一滴 1.5% 对苯二酚的乙醇溶液,混匀后烘干至恒重,由铝箔皿增重量计算溶液的固含量.

1.6 分析与表征

PDMAEMA 均聚物的分子量由光散射法测定,配制 0.1 ~ 1 mg/mL 6 个不同质量浓度值的 PDMAEMA 甲醇溶液,通过重均分子量分析仪(90PDP, Brookhaven Instruments Corporation)采用 Debye-Plot 法测定试样的重均分子量.

PDMAEMA 溶液的 LCST 及胶体粒径的测定,

首先将聚合物水溶液(0.1 wt%、1 wt%)置于毛细管内,于水浴中以 1 ~ 2℃/min 的速度升温,毛细管内液体由透明变为浑浊的温度即为溶液的相转变温度,通过此温度确定适宜的激光散射测试温度范围.然后,由激光散射仪(BIC 90Plus)测定聚合物溶液的光散射强度随温度的变化,同时测定所形成聚合物胶体的粒径,以光散射强度发生突变的温度确定为样品的 LCST.所用激光波长为 658 nm,散射角度为 90°,光散射测试时聚合物浓度为 1 wt%. 聚合物溶液的 pH 值用 0.5 mol/L NaOH 和 1 mol/L 盐酸溶液调节.

聚合物胶体的电泳迁移率(EM)由 BIC Zeta 电位仪(Zeta PALS)测定.

2 结果与讨论

2.1 PDMAEMA 均聚物的重均分子量

已知 25℃、激光波长为 658 nm 条件下 PDMAEMA 甲醇溶液的折光指数相对于溶质浓度的变化,即比折光指数增量 dn/dc 为 0.1570 mL/g^[13],测试 6 个浓度值的 PDMAEMA 溶液,由 Debye-Plot 法测得 PDMAEMA 的重均分子量 $M_w = (8.56 \pm 0.12) \times 10^4$.

2.2 含胺乳液与 PDMAEMA 水溶液混合物的稳定性

聚合实验表明,在以 KPS 为引发剂、SDS 为乳化剂进行 EA 和 St 乳液共聚时,所得乳液在室温和加热条件下均很稳定,对水相 pH 的变化也不敏感.当该聚合体系加入第三单体 DMAEMA 时,酸性或中性条件下常导致聚合阶段乳液絮凝,只能在碱性条件下才可得到均一的乳液,而且即使在碱性 pH 时所得乳液在贮存期间也常出现絮凝现象.为了证实 DMAEMA 水相聚合产物对乳液稳定性的影响,考察了含胺乳液与 PDMAEMA 水溶液混合后的乳液稳定性,所得结果列于表 1 中.

从表 1 可以看出,pH 与温度对乳液的稳定性有所影响. pH 为 8 和 9 时,未加 PDMAEMA 均聚物的乳液在室温和 50℃ 下均未出现凝并现象, pH 为 7 时则变得不稳定.而乳液中加入 PDMAEMA 均聚物后,在相同 pH 和温度下,乳胶粒凝并加剧甚至出现絮凝.可见,水相中 PDMAEMA 的存在会使乳液的稳定性显著下降,并随 pH 的降低和温度的升高而加剧.因此,有必要进一步考察 PDMAEMA 的温度和 pH 敏感性与含胺乳液稳定性的密切关系.

Table 1 The stability of EA-St-DMAEMA copolymer latex with or without the addition of homo-PDMAEMA aqueous solution

Latex	pH	Observation	
		At room temperature (ca. 25℃)	At 50℃
No addition of PDMAEMA	9	Good flowability, no visible particle	No coagulation occurred
	8	Good flowability, no visible particle	No coagulation occurred
	7	Visible particles appeared	Coagulation occurred
With addition of PDMAEMA ^a	9	Good flowability, no visible particle	Coagulation occurred
	8	Coagulated particles appeared	Flocculation occurred
	7	Flocculation occurred	Large floc formed, liquid phase became clear

^aThe weight ratio of the latex to 1 wt% PDMAEMA aqueous solution was 1:1, i. e. the mixture contained 0.5% PDMAEMA and 20% of dry copolymer.

2.3 PDMAEMA 均聚物温度敏感性

本研究采用激光散射法研究 PDMAEMA 的温敏相变行为,由光散射强度(计数速率)表征聚合物水溶液的浊度,计数速率数值越大体系的浊度越高,溶液浊度增大意味着聚合物发生相分离形成胶体.图 1 是浓度为 1% 的 PDMAEMA 水溶液(pH = 8.8)在升温过程中的相转变行为曲线.由图 1 可见,在 43 ~ 46℃ 范围内,随着温度的升高计数速率数值急剧增加,表明在此温度区域聚合物发生了相转变,由切线交点可以得出该溶液的 LCST 为 44.6℃.同时,随着温度的升高,聚合物形成胶体颗粒,在转变点附近胶体粒径迅速增大,表明水相的聚合物会迅速吸附到已生成的胶体颗粒表面.

PDMAEMA 对于温度的热响应性主要是由于体系温度升高时,亲水基团与水之间的氢键被破坏,聚合物水合作用减弱,疏水性增强,使聚合物在溶液中的溶解性急剧下降,通过疏水基团的聚集使聚合物形成颗粒.当液相存在共聚物乳胶粒时,室温下因 PDMAEMA 具有强亲水性,与乳胶粒表面的相互作用较弱,仅会引起部分乳胶粒的凝并,而当温度高于其 LCST 时,PDMAEMA 的强疏水性使其与乳胶粒的相互作用显著增强,吸附架桥效应导致乳胶粒发生絮凝(表 1).显然,水相中存在 DMAEMA 均聚物会损害乳液的稳定性特别是受热时的稳定性.因此,在乳液聚合中应使聚合温度高于 PDMAEMA 的 LCST,使在水相发生聚合而形成的 PDMAEMA 能随时吸附到乳胶粒上(或形成新的乳胶粒),而不在水相滞留.这样可以降低 DMAEMA 水相聚合的几率,减少水相中聚合物对乳胶粒的架桥凝聚作用,从而提高乳液的稳定性.

2.4 PDMAEMA 均聚物 pH 敏感性

图 2 是不同 pH 时 1% PDMAEMA 水溶液的 LCST,显然,pH 值对聚合物溶液的 LCST 影响较

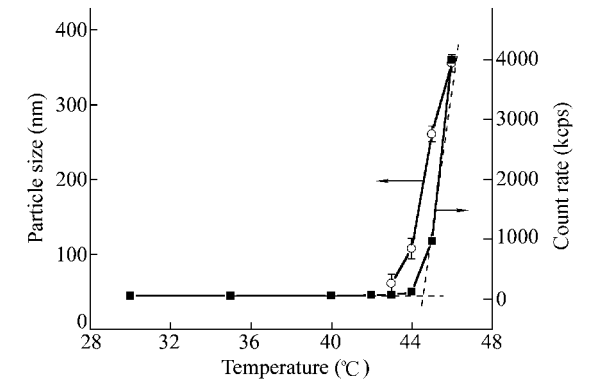


Fig. 1 Phase transition of PDMAEMA aqueous solution(1%, pH = 8.8)

大.PDMAEMA 在 pH < 8.2 时观测不到相转变行为,随着 pH 值的增加,PDMAEMA 的 LCST 逐渐下降,其中在 pH = 8.2 ~ 9 下降的幅度较大,pH = 9 ~ 11 之间下降较缓慢.这主要是因为 PDMAEMA 结构中具有叔胺基团,该基团在 H⁺ 浓度较高(pH 较低)时发生质子化而带正电荷,聚合物水合作用很强,即使在较高温度也具有极强的亲水性,而疏水基团之间的相互作用相对较弱,因此不存在由温度变化引起的相转变,LCST 消失.当 pH 在 8.2 到 9 之间升高时,叔胺的质子化及水合作用逐渐减弱,分子链的亲水性下降,相对地疏水相互作用不断增强,聚合物的水溶性不断下降,LCST 也快速下降.当体系 pH > 9 时,由于大部分质子化的胺已转变成叔胺结构,随 pH 值提高聚合物分子链亲水性的下降幅度减小,因此 LCST 的下降幅度也趋于平缓.

表 1 结果显示,pH 为 7 时含胺聚合物乳液不稳定,而该乳液中加入 PDMAEMA 水溶液后变的更加不稳定,原因是 PDMAEMA 在此 pH 时的质子化程度比碱性 pH 时更高,正电荷密度也更大,使其与带负电荷的乳胶粒之间的静电作用更强,从而诱发乳胶粒的凝并和絮凝.未加 PDMAEMA 溶液的含胺乳液的稳定性也显示出 pH 和温度敏感

性,这可视为含胺乳液水相中存在 DMAEMA 均聚物或富 DMAEMA 共聚物的一个旁证.

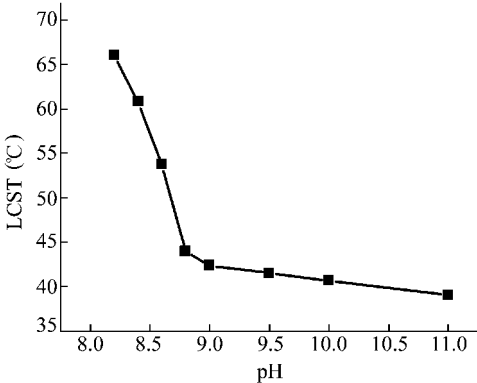


Fig. 2 Effect of pH on the LCST of 1% PDMAEMA aqueous solution

根据 PDMAEMA 对于 pH 值的敏感性,在有 DMAEMA 参与的乳液聚合过程中,应控制体系的 pH 值在碱性范围内,减少 DMAEMA 所生成聚合物在水相的溶解,改善乳聚过程及所得乳液的稳定性.合成实验证实,乳液具有良好稳定性的最佳 pH 值范围为 8~9.如果 pH 值太高,在聚合温度下丙烯酸酯有可能发生碱性水解,也不利于聚合.

2.5 盐浓度对 PDMAEMA 水溶液 LCST 的影响

从表 2 可以看出,在相同 pH 值下 NaCl 浓度越高,聚合物溶液的 LCST 越低.这一方面是盐析效应造成的.另一方面,水相离子浓度较高时,屏蔽效应削弱了分子链之间正电荷的排斥作用,使聚合物更易于聚集,使得相分离可以在较低温度下发生.

Table 2 Effect of salinity on the LCST of PDMAEMA solution			
[PDMAEMA] (%)	[NaCl] (mol/L)	pH	LCST (°C)
1	0.01	8.5	55.3
	0.1	8.5	43.0
0.1	0.01	8.8	51.2
	0.1	8.8	44.9

由此可见,对于含 DMAEMA 单体的乳液聚合体系,电解质的加入可使水溶性 PDMAEMA 的 LCST 降低,易于从水相析出进入乳胶粒,从而有利于乳液的稳定.但是,电解质的加入同样会对乳胶粒表面的负电荷产生屏蔽作用,压迫乳胶粒的双电层,使其 ζ 电位降低,致使乳液失稳.因此乳液聚合中电解质的加入必须适量.

2.6 含胺乳液体系中水相聚合反应的研究

采用基本的乳液聚合配方,在进行预乳化之

后将其静置分层,取下层水相加入引发剂进行模拟水相聚合.实验表明,聚合所得溶液为淡黄色均相液体,固含量为 $(4.00 \pm 0.05)\%$.根据 1.5 节中模拟水相聚合的配方,SDS 加入量为 1.92 g/100mL 水,因此所得聚合溶液中聚合物含量约为 2.1%.鉴于 DMAEMA 可溶于水,而 EA 在水中溶解度很小,可以认为模拟水相聚合所得聚合物基本上是 DMAEMA 的均聚物.在 70℃ 下将该聚合物溶液 pH 值从 7 逐渐调至 12,溶液均保持澄清、均一,无絮凝物生成,表明该溶液不会发生温敏相转变.

按照与上述乳液聚合及模拟水相聚合相同的 SDS 用量(占水质量的百分比为 1.92%)得到聚合条件下的 SDS 水溶液,并用其配制浓度为 1% 的 PDMAEMA 溶液,调节 pH = 8.8.将该溶液与相同浓度及 pH 值的 PDMAEMA 水溶液做浊度对比实验.由前文可知浓度为 1% PDMAEMA 水溶液(pH = 8.8)的 LCST 是 44.6℃,故选择浊度测试温度为 43℃ 和 45℃.所得结果列于表 3.45℃ 时,PDMAEMA 水溶液已发生相转变,其散射强度(计数速率值)较 43℃ 时的数值增大了约 2 个数量级,表明溶液浊度急剧提高.而采用 1.92% SDS 水溶液配制的 PDMAEMA 溶液,其散射强度在温度升高过程中无显著变化,仅增大 3.5%,说明因 SDS 的存在,使 PDMAEMA 的溶液性质更为稳定,不易发生相分离.实际上,即使加热到 70℃,该溶液也未出现浑浊现象.显然,SDS 的存在抑制了 PDMAEMA 在受热时的相分离,这是本研究发现的新现象.

Table 3 Comparison of count rate between different PDMAEMA solutions

Sample	<i>T</i> (°C)	pH	Count rate (keps)
1% PDMAEMA aqueous solution	43	8.8	78.6
	45	8.8	6100
1% PDMAEMA solution with the presence of SDS ^a	43	8.8	149.3
	45	8.8	154.6

^a The concentration of SDS was 1.92 wt% based on water.

用 Zeta 电位仪测定模拟乳液体系中水相聚合所得溶液(pH = 7.5)的电泳迁移率 EM,并与浓度为 1% 的 PDMAEMA 水溶液(pH = 8.8)作比较(表 4).表 4 数据显示,1% PDMAEMA 水溶液在 44℃ 相转变点时形成的胶体颗粒表面带正电荷(EM 为正值),说明聚合物胶体为质子化的叔胺基团所稳定.而对于模拟水相聚合溶液,在相同的测试条件下,其 EM 却为负值(-1.99),但 EM 绝对值显著低于 1.92% SDS 水溶液(-4.08,此数值

是 SDS 胶束的 EM)。这表明模拟水相聚合溶液中 PDMAEMA 与 SDS 络合形成络合物,聚合物中质子化胺基的正电荷中和了 SDS 提供的负电荷,使得络合物的 EM 绝对值小于 SDS 胶束.络合物的 EM 为负值说明络合物线团为带负电的 SDS 所稳定,这是该溶液即使在 70℃ 也未出现相分离的原因.可见,模拟水相聚合溶液中阴离子型乳化剂 SDS 的烷基与 PDMAEMA 通过疏水作用络合,此络合物中存在大量 SDS 提供的负电荷,电荷间的排斥作用使络合物能稳定存在于溶液中,加热时不能发生相转变.

Table 4 Comparison of electrophoretic mobility (EM) between different PDMAEMA solutions

Sample	T (℃)	pH	EM × 10 ⁸ (m ² /(V·s))	
			Mean	Std. error
1% PDMAEMA aqueous solution	44	8.8	1.29	0.07
PDMAEMA solution obtained from simulating polymerization ^a	44	8.8	-1.99	0.21
SDS aqueous solution ^b	44	8.8	-4.08	0.17

^a Solution was obtained based on the procedure described in section 1.5 ;
^b The concentration of SDS was 1.92 wt% based on water.

据文献[14]报道,表面活性剂(SDS)对温敏性两亲性聚合物聚异丙基丙烯酸酰胺(PNIPAM)的相转变行为有很大的影响,极低的 SDS 浓度(<0.005 g/L)即可使 PNIPAM 在温度高于其 LCST (32℃)以上已发生相分离的 PNIPAM 溶液变得澄清,SDS 的络合作用可以提高 PNIPAM 的 LCST,甚至使 LCST 高于水的沸点.该络合作用是 SDS 烷基与 PNIPAM 烷基之间的疏水相互作用.类似地,SDS 的烷基对 PDMAEMA 主链烷基的疏水相互作用也会使 PDMAEMA 的 LCST 提高甚至消失,即因 SDS 的增溶作用使得 PDMAEMA 即使在高温下也不发生相分离.据此推断,在乳液聚合体系中,乳

化剂 SDS 与 DMAEMA 聚合产生的聚合物之间的疏水相互作用很可能导致该聚合物处于溶解状态,留在水相而不进入乳胶粒,从而不利于乳液的稳定.

上述研究说明,在 DMAEMA 参与聚合的乳液聚合反应中,阴离子型乳化剂 SDS 的作用具有两面性.一方面,它的加入可使乳胶粒表面带负电荷,其用量增加使乳胶粒间的静电排斥力增强,提高乳液的稳定性.另一方面,由于水相中 SDS 又会与水溶性单体 DMAEMA 的水相聚合产物形成疏水相互作用,增加水相中聚合物的浓度,不利于乳液的稳定.因此,单纯地调节温度或 pH 值并不能彻底改善有关乳液的稳定性,这是至今,有 DMAEMA 参与的乳聚反应及其所得乳液的稳定性都不太理想的重要原因.

综上所述,水溶性聚合物 PDMAEMA 具有温度和 pH 值敏感性,其水溶液在受热时可发生相分离.浓度为 1% 的 PDMAEMA 水溶液在 pH < 8.2 时无热致相转变现象发生,随着 pH 值的提高,该水溶液出现相分离,而且 LCST 逐渐下降,其中在 pH = 8.2 ~ 9 时下降的幅度较大,从 67℃ 降至 42.5℃,而 pH = 9 ~ 11 之间下降较缓慢,仅从 42.5℃ 降至 40℃.PDMAEMA 溶液中 NaCl 浓度增加,LCST 明显下降.发现乳液聚合常用的阴离子型乳化剂 SDS 可增大 PDMAEMA 在水中的溶解能力,使其 LCST 消失,从而使水溶性单体 DMAEMA 的聚合产物留于水相,不利于乳液的稳定.PDMAEMA 的温度和 pH 值敏感性对乳液聚合的稳定性具有很大影响,通过研究 LCST 的影响因素以确定合适的乳液聚合温度、体系 pH 值、电解质加入量、乳化剂类型与用量,对于提高含胺乳液在制备和贮存时的稳定性具有重要现实意义.

REFERENCES

1 Magnet S,Guillot J,Guyot A.Progress in Organic Coating,1992,(20) 73 ~ 77
2 Tuncel A,Kahraman R,Piskin E.J Appl Polym Sci,1994,51 1485 ~ 1498
3 Chen X,Pelton R,Ruckenstein E.J Polym Sci Polym Chem,2005,43 2598 ~ 2605
4 Zhang Y,Zha L S,Fu S K.J Appl Polym Sci,2004,92 839 ~ 846
5 Yu Zhangqing(余樟清),Li Bogeng(李伯耿),Li Baofang(李宝芳),Pan Zuren(潘祖仁).Chem J Chinese Univ(高等学校化学学报),1999, 20(6) 978 ~ 983
6 Sun H C,Mu S J.European Polymer Journal,1999,(35) 1841 ~ 1845
7 Chen Shuangji(陈双基),Xue Mei(薛梅),Li Fumian(李福绵).Acta Polymerica Sinica(高分子学报),1995,(3) 373 ~ 375
8 Yuk S H,Cho S H,Lee S H.Macromolecules,1997,30(22) 6856 ~ 6859
9 Cong Rixin(丛日新),Hu Hui(胡晖),Fan Xiaodong(范晓东).Chemical Industry and Engineering Progress(化工进展),2005,24(11) 1273 ~

1277

- 10 Okubo M, Ahmad H. *Colloid Polym Sci*, 1995, 273 (9) 317 ~ 821
- 11 Okubo M, Ahmad H. *J Polym Sci Polym Chem*, 1996, 34 3147 ~ 3153
- 12 Chen Yanfeng (陈延锋), Yi Min (伊敏). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2001, (2) 215 ~ 218
- 13 Brandrup J, Immergut E H, Grulke E A. *Polymer Handbook*, 4th Ed. New York : John Wiley & Sons Inc, 1999. VII/562
- 14 Fujimoto K, Mizuhara Y, Kashiwabara M, Kawaguchi H. *Polym Int*, 1993, 30 237 ~ 241

TEMPERATURE AND pH SENSITIVITIES OF POLY(*N,N*- DIMETHYLAMINOETHYL METHACRYLATE) AND THEIR EFFECTS ON LATEX STABILITY

REN Fang, CHEN Xiaonong, XIA Yuzheng, SHI Shuxian, JIAO Shuke

(College of Material Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract Amine-containing acrylate latex has been widely used in fabricating water-borne adhesives and coatings because of its good desirable performances. Such latex is also a fundamental component for making ambient self-curable latex compositions. During emulsion copolymerization amine-containing monomer can polymerize in water phase due to its high water solubility, and the polymer generated dissolves in water phase. This phenomenon is believed to have strong effect on the stability of latex colloids during polymerization stage and shelf stage. *N,N*-Dimethylaminoethyl methacrylate (DMAEMA) is a typical tertiary amino monomer employed in preparation of amine-containing latex. Its homopolymer (PDMAEMA) is water soluble and sensitive to temperature and pH. In the present study, phase transition behavior and colloid formation of PDMAEMA ($M_w = 8.56 \times 10^4$) in aqueous solution were investigated by dynamic light scattering at different temperatures, pHs and ionic strength. The effect of emulsifier on the thermo-induced phase transition of PDMAEMA was also studied. It was found that: (1) 1% PDMAEMA aqueous solution showed no phase transition on heating at pH < 8.2. The lower critical solution temperature (LCST) of the solution decreased sharply from 67°C to 42.5°C as pH increased from 8.2 to 9, and decreased slowly to 40°C when pH was further increased to 11; (2) A higher ionic strength (NaCl concentration) in the solution resulted in a lower LCST; (3) The presence of emulsifier, sodium dodecyl sulfate at the concentration of 1.92%, in PDMAEMA aqueous solution (pH 8.8) could keep the polymer soluble even on heating at 70°C (no phase transition occurred). Moreover, the relationship between the formation of homo-PDMAEMA or DMAEMA-rich copolymer in aqueous phase during emulsion polymerization and the stability of the latex were also investigated. The results obtained suggest that the stability of DMAEMA-containing polymer latex can be improved by selecting a proper emulsifier, designing optimized formulation and polymerization conditions.

Key words Emulsion polymerization, Stability, Tertiary amine monomer, Amine-containing polymer, Thermo-induced phase transition