

丙烯酸乙酯/甲基丙烯酸缩水甘油酯乳液 共聚过程中凝胶的形成及控制*

许 临** 李效玉 夏宇正 焦书科***

(北京化工大学材料科学与工程学院 北京 100029)

摘 要 通过不同金属离子对环氧型丙烯酸橡胶凝胶含量的影响,得出几种金属离子催化开环的顺序,探讨了高价金属离子对环氧基的催化开环机理;依据交联点单体对共聚物凝胶含量的影响数据,通过近似计算得到共聚物的凝胶含量超过 1% 时的环氧基开环数的临界值。

关键词 凝胶含量,金属离子,凝聚剂,环氧基开环

合成橡胶工业中,凝胶含量是十分重要的一项指标,通用橡胶的凝胶含量一般 $< 1\%$, 因为凝胶含量一旦超过该值后会导致:(1)生胶不易吃料,加工困难;(2)硫化剂、助剂与生胶混炼不均匀,硫化不完全,凝胶部分将成为硫化胶的缺陷。对于制备以环氧基作交联点的丙烯酸酯橡胶(简称环氧型 ACM)而言,由于环氧基的活性高,易受极性试剂和环境影响,导致开环交联,凝胶含量增大。因此,凝胶含量的控制就成为制备环氧型 ACM 必须解决的首要问题,国外有关环氧型 ACM 制备的文献大都没有提到凝胶含量的形成原因及其控制^[1],国内有人曾研究过影响环氧型 ACM 的凝胶含量的因素,但制得的生胶凝胶含量 $> 80\%$ ^[2]。为此,我们考察了丙烯酸乙酯(EA)/甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)乳液共聚时影响凝胶含量的各种因素,并采取有效手段控制凝胶的生成。

1 实验

1.1 原料

丙烯酸乙酯(EA)为聚合级,北京东方化工厂生产,用前经减压蒸馏,截取 $28 \sim 30^\circ\text{C}/15.8\text{KPa}$ 馏分。甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA),聚合级, SARTOMER 公司生产。过硫酸钠和硫酸亚铁铵,均为分析纯,北京化工厂生产。

1.2 聚合及后处理

将部分 EA、GMA 及全部水、乳化剂、络合剂、pH 缓冲剂按配方加入四口瓶中,搅拌乳化并通 N_2 30min,升温至指定温度,加入部分引发剂,聚合开始后,滴加剩余的引发剂和单体 1h,保温 3h。制得的乳液滴入凝聚剂溶液破乳,固体橡胶经水洗、干燥得干胶。

1.3 共聚物凝胶含量的测定

取 0.2g 共聚物放入带塞锥形瓶中,加入 20mL 丙酮溶解 24h,用 120 目铜网过滤,将

* 1997-10-14 收稿,1998-03-10 修稿;北京市自然科学基金资助项目(基金号 2962009);

** 现在水力电力科学院结构材料所工作;*** 通讯联系人

不溶物干燥至恒重,按减重法计算凝胶含量($G\%$).

1.4 环氧保留率的测定

采用盐酸-丙酮法滴定^[3].称取 1g(精确到 0.1mg)含环氧基的共聚物,放在带塞锥形瓶中,用移液管加入 50mL 盐酸-丙酮溶液(6mL 浓度为 37% 的盐酸溶于 500mL 丙酮中,摇匀)塞好后振荡,在阴凉处放置 24h.取 20mL 盐酸-丙酮溶液,加酚酞指示剂三滴,用 0.1mol/L NaOH- C_2H_5OH 溶液(经草酸标定)进行滴定,至溶液由无色变为红色.同时按上述条件作空白滴定两次.环氧值 E (mol/100g 胶)按下式计算:

$$E = \frac{(V_1 - V_2)C}{1000W} \times 100 = \frac{(V_1 - V_2)C}{10W}$$

式中, V_1 是空白滴定所消耗的 NaOH 溶液毫升数; V_2 是样品滴定所消耗的 NaOH 溶液毫升数; C 是 NaOH 溶液的摩尔浓度(mol/L); W 是共聚物重量(g).

由于 GMA 的共聚活性较大,当单体转化率接近 100% 时,共聚物中理论环氧值 P (摩尔/100g 胶)可以认为等于投料中 GMA 的环氧值 Q (mol/100g 混合单体),因而环氧基保留率($R\%$)和环氧基开环率($T\%$)可由下式计算:

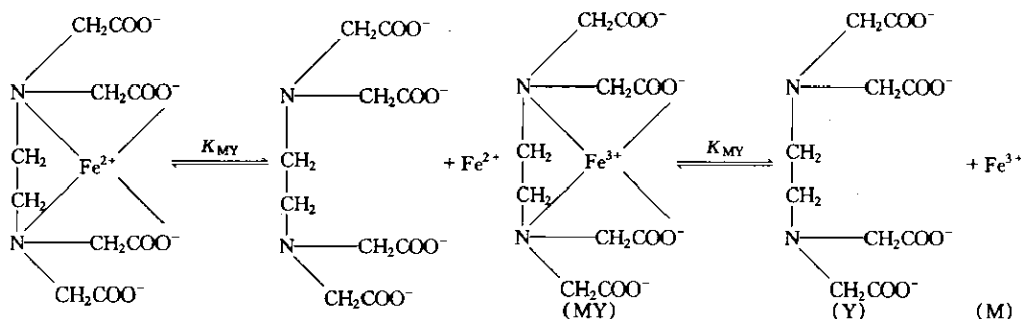
$$R\% = (E/P) \times 100\% = (E/Q) \times 100\%$$

$$T\% = 1 - R\%$$

2 结果与讨论

2.1 EDTA 二钠量对凝胶含量的影响

在乳液聚合中,乙二胺四乙酸二钠(EDTA 二钠)是最常用的金属离子络合剂,它与许多金属尤其是高价金属离子形成稳定的络合物.用过硫酸钠/硫酸亚铁铵作引发体系制备环氧型 ACM 时,聚合体系里存在 Fe^{2+} 及氧化态 Fe^{3+} ,它们与 EDTA 二钠形成的络合物存在如下络合平衡:



络合物稳定常数的定义为: $K_{MY} = \frac{[MY]}{[M] \times [Y]}$

式中, $[MY]$ 是络合物的浓度; $[M]$ 是金属离子的浓度; $[Y]$ 是络合剂的浓度

Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 络合物的 $\lg K_{MY}$ 分别为 14.33 和 25.1^[4].因而,上述平衡强烈向生成络合物的方向移动,即 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 在乳液中主要是以络合物的形式存在.表 1 的数据表明,若不加 EDTA 二钠,生胶的凝胶含量高达 9.39%,即使加入很少量的 EDTA 二钠也能抑制凝胶的生成.这不仅说明 EDTA 二钠对凝胶的形成有抑制作用,而且也表明,体系中游离的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 可能会促进环氧基的开环,且随着离子浓度的增大共聚物的凝胶含量

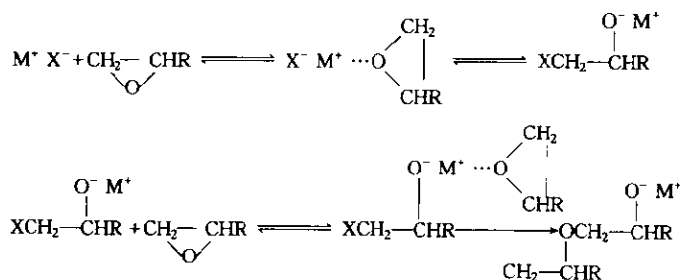
增大。

2.2 凝聚剂对共聚物凝胶含量的影响

分别用无水乙醇、2%的 CaCl_2 和明矾($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)水溶液对含环氧基的共聚物胶乳(表 2 中的 1~4 号)进行凝聚,从表 2 可以看出,若用明矾溶液破乳,共聚物的凝胶含量最低为 4.43%,其余均在 20% 以上;用无水乙醇及 CaCl_2 溶液破乳,共聚物的凝胶含量均小于 1%,这说明即使在共聚物形成以后,在水存在的环境中,某些金属离子也会催化环氧基开环产生凝胶。

2.3 金属离子引起环氧基开环机理及影响顺序

Kumoskin^[5]曾对金属离子催化环氧基开环提出如下机理:



式中, M^+ 是金属阳离子; X^- 是阴离子

从以上机理可知,金属离子的价态越高,越有利于与环氧基的氧配位,为了证实这种推测,我们分别用 2% 的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 FeSO_4 、 CaCl_2 和 NaCl 水溶液对含环氧基的共聚物乳液进行破乳,然后用盐酸-丙酮法滴定共聚物中剩留的环氧基,结果列在表 3 中。

Table 3 Effect of some kinds of metal cation on gel content of copolymer^{*}

Kinds of cation	Al^{3+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Na^+	Ca^{2+}
pH value ^(a)	3	1	2	6	6	6	1 ^(b)
Retention of epoxy group (R, %)	66.6	57.3	71.7	93.0	94.8	93.3	85.7

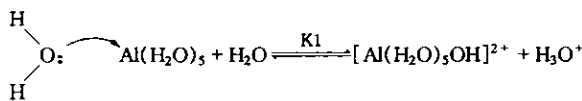
* (a) The pH value of 2% water solution of polycoagulants;

(b) The pH value is adjusted by hydrochloric acid

从表 3 可以看出几种金属离子凝聚出的共聚物的环氧基保留率依次为:

$$\text{Fe}^{3+} < \text{Al}^{3+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Mg}^{2+} \approx \text{Ca}^{2+} \approx \text{Na}^+ \quad (1)$$

众所周知, Al^{3+} 的水溶液呈强酸性,这是由于 Al^{3+} 可吸引水分子氧上的电子云而离解出 H^+ 之故:



K_1 为水合离子的一级酸式离解常数.金属离子吸引能力越强, K_1 越大,即 $PK_1(Pk_1 = \lg K_1)$ 越小,上述金属离子的 PK_1 大小顺序如下^[6]:

$Fe^{3+} (2.6) > Al^{3+} (4.97) < Fe^{2+} (9.3) < Mg^{2+} < Ca^{2+} < Na^+ (12.9)$

该结果与式(1)的顺序基本吻合,进一步证实了金属离子对环氧基开环的催化作用.

另外用 pH 值分别为 1 和 6 且浓度相同的 $CaCl_2$ 水溶液破乳,其环氧基保留率相差 9.1%(表 3),这也证明 H^+ 的存在有利于环氧基的开环,上述对比数据还说明, H^+ 对环氧基的催化开环作用比高价金属离子小.

考虑到 Fe^{2+} 及 Fe^{3+} 会促使环氧基的开环,引发体系中应尽量避免用金属离子型氧化还原剂;凝聚时应尽量避免用含高价金属离子的盐作凝聚剂,且聚合和凝聚过程均宜在 $pH \geq 6$ 的中性条件下进行.

2.4 环氧基开环数与凝胶含量的关系(表 4)

从表 4 中可以看出,GMA 结合量为 3%(0.021mol/100g 单体)时,得到的共聚物凝胶含量小于 1%,此时环氧基的开环数为 7.35×10^{-4} mol/100g 胶.但该值却未导致凝胶的剧增,其原因可能是:

- (1)环氧基开环只相应生成羟基,共聚物分子链仍为线性结构;
- (2)共聚物分子侧基上形成的一OH 进攻相邻环氧基形成醚键内环,仍为线型分子.

通过 GMA 结合量与环氧开环率、凝胶含量的相关对比数据,可以求出平均每条高分子链上环氧基开环数与形成凝胶的关系.为了计算方便,先作如下假定:

- ①GMA 在混合单体中所占比率很少,共聚物 $[\eta] = K_{\eta} \overline{M}_{\eta}^{\alpha}$ 中 K_{η} 、 α 均采用聚丙烯酸乙酯均聚物的相应值;
- ②因 GMA 的活性较 EA 高,且采用的是饥饿法滴加单体,转化率达 100%,故投料中的 GMA 全部进入共聚物主链;
- 20℃ 时,测得 GMA 结合量为 3% 的共聚物 $[\eta]$ 为 15.8ml/g,由 $[\eta] = K_{\eta} \overline{M}_{\eta}^{\alpha}$ [$K_{\eta} = 2.0 \times 10^{-5} m^3/kg, \alpha = 0.66, [\eta]$ 按 $\overline{M}_n$ 校准,丙酮作溶剂,20℃)^[7],可算得 M_n 与线性分子中 EA 单元和 GMA 单元的关系分别为:

$$n_{EA} = \overline{M}_n / M_{EA}$$
$$n_{GMA} = n_{EA} \times S \%$$
$$n_{GMA'} = n_{GMA} \times T (\%)$$

式中, n_{EA} 是高分子链中 EA 的单元数; n_{GMA} 是高分子链中 GMA 的单元数; n'_{GMA} 是高分子链中开环的 GMA 单元数; $S \%$ 是投料中 GMA 占 EA 的比例(摩尔比); $T \%$ 是环氧基

Table 4 Effect of bounded GMA on epoxy ring-opening rate and gel content of copolymer*

Bound GMA	3.0	5.0	7.0	10.0
Gel content(%)	0.73	4.10	17.89	61.25
Epoxy ring-opening rate(%)	3.5	8.7	7.3	7.2
Epoxy ring opening number ($\times 10^{-4}$ mol/100g rubber)	7.35	30.51	35.76	50.35

* The conversion was 100%, so the bound GMA was equal to charge amount of GMA

开环率。

将不同 GMA 用量所得共聚物中 GMA 的开环数与凝胶含量的对数作图得图 1:

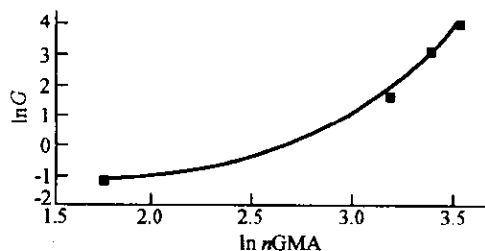


Fig.1 The logarithmic relationship of gel content to ring-opening number of GMA in polymer chain in unit weight

图 1 中, G 为凝胶含量, $G = 1$, $\ln G = 0$; $\ln n'_{\text{GMA}} = 2.6$, $n'_{\text{GMA}} = 13.5$. 通过以上计算可知, 共聚物凝胶含量若要达到 1%, 平均每条高分子链上的 GMA 的开环数需大于 13.5. 这就是表 4 中共聚物虽有 3.5% (相当于开环数为 9.49) 的环氧基开环, 其凝胶含量仍 $< 1\%$ 的原因. 因此并不是环氧基开环就必然形成凝胶.

2.5 凝胶含量的控制

根据如上配方组份和工艺条件的研究,

得出控制环氧型 ACM 凝胶的措施是:

(1) 选择合适的引发剂和凝聚剂, 控制聚合温度等, 均可有效地防止环氧基开环, 制得凝胶含量 $< 1\%$ 的环氧型 ACM.

(2) 减少单位高分子链上的环氧基数, 降低环氧基功能单体的用量, 降低共聚物的分子量, 也可制得凝胶含量 $< 1\%$ 的环氧型 ACM.

REFERENCES

- 1 Simms J A. J Appl Polym Sci, 1961, 5(13): 58~67
- 2 Pan Guangqin(潘广勤), Li Keyou(李克友). Journal of Chendu University of Science Technology (成都科技大学学报), 1966, 2: 73~79
- 3 Polymer Teaching Section, Chemistry department, Fudan University (复旦大学化学系高分子教研组编). Polymer Experimental Skill (高分子实验技术). Shanghai (上海): Fudan University Press (复旦大学出版社), 1983. 275~276
- 4 Analytical Chemistry Teaching section of Huadong Institute of Chemical Technology (华东化工学院分析化学教研室), Analytical Chemistry Section of Chendu University of Science Technology (成都科技大学分析化学教研室编), Analytical Chemistry (分析化学). Beijing (北京): High Educational Press (高等教育出版社), 1989. 156~158
- 5 Kurnoskin A V. J Appl Polym Sci, 1992, 46: 1509~1530
- 6 Luo Qinhuai (罗勤慧), Shen Mengchang (沈孟长), Coordination Chemistry (配位化学). Wuxi (无锡): Jiangsu Science and Technology Press (江苏科技出版社), 1987. 146~147
- 7 A E Hectepob, Kneb. (涅斯捷罗夫编). Translated by Yan Jiabin (闫家宾), Zhang Yukun (张玉昆). Handbook of Polymer Physical Chemistry (聚合物物理化学手册). Beijing (北京): China Petrochemistry Press (中国石油化学出版社), 1995. 116~116

FORMATION AND CONTROLL OF GEL CONTENT IN THE EMULSION COPOLYMERIZATION OF EA/GMA

XU Lin, LI Xiaoyu, XIA Yuzheng, JIAO Shuke

(*College of Materials Science & Engineering, Beijing University of Chemical Technology 100029*)

Abstract The effect of some metal cations on the gel content of epoxy ACM and the mechanism of ring-opening of epoxy group under the catalysis of polyvalency metal cations were studied. The results show that the gel content of epoxy ACM was increased with the positive charge of metal cations and the catalyzing abilities of metal cations to open epoxy group were in following order $\text{Fe}^{3+} > \text{Al}^{3+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} \approx \text{Na}^{+}$. These phenomena agreed with both the acidic dissociation constant (K_1) of hydration cations and the epoxy-opening mechanism catalyzing by metal cations. Based on the relationship of $[\eta] \sim M_\eta$ established in polyethylacrylate, through proximate calculation, the critical value of ring-opened number of epoxy group in copolymer at which the gel content of copolymer was less than 1% were obtained.

Key words Gel content, Metal cation, Coagulant, The number of epoxy-opened