

单体极性对甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸丁酯/ 甲基丙烯酸钠无皂乳液共聚合的影响*

张茂根 翁志学 黄志明 潘祖仁

(浙江大学高分子科学与工程研究所 杭州 310027)

摘 要 研究了少量甲基丙烯酸钠(NaMA)存在下单体极性对甲基丙烯酸甲酯(MMA)/丙烯酸丁酯(BA)无皂乳液共聚合的影响. 单体极性降低, 使粒径减小、聚合速率提高、乳液表面张力和粘度降低、粒子表面电荷密度增大、聚合物分子量提高. MMA/NaMA 无皂乳液聚合物只呈现一个玻璃化温度 T_g , BA/NaMA 无皂乳液聚合物呈现两个 T_g , MMA/BA 比为 2:1 ~ 1:2 的 MMA/BA/NaMA 无皂乳液聚合物呈现四个 T_g , 这是由于粒子外面相对富含 OSO_3^- 和 COO^- 基聚合物的亚层溶解了较多的水, 使 BA 向粒子中心扩散, MMA 向外扩散, 造成组成差异和相分离而引起的.

关键词 无皂乳液, 单体极性, 表面电荷密度, 分子量, 玻璃化温度

无皂乳液因胶乳颗粒大小比较均匀, 表面“清洁”, 产品中不残留乳化剂等优点而颇受关注^[1~3]. 在各种官能单体存在下, 极性和非极性单体的无皂乳液聚合已作了许多研究. 但对 MMA/BA 这个乳液产品中常用体系的无皂乳液研究得不多. Pan 等研究了 MMA/BA^[4]、MMA/BA/MAA(或 MMA/BA/NaMA)体系^[5]的无皂乳液聚合, 但没有研究单体极性对共聚动力学和乳液性质的影响.

MMA 和 BA 是较典型的极性和非极性单体. 少量 NaMA 存在下, 单体极性及其它各种因素对 MMA/BA 无皂乳液稳定性的影响, 作者已作了研究. 本文主要研究不同 MMA/BA 比即单体极性对 MMA/BA/NaMA 无皂乳液共聚合动力学、乳液和聚合物性质的影响.

1 实验部分

1.1 乳液聚合实验

1.1.1 主要原料 MMA, 化学纯, 上海五联化工厂, 精馏. BA, 化学纯, 上海中心化工厂, 减压精馏. 甲基丙烯酸(MA), 化学纯, 上海五联化工厂, 配成 NaMA 溶液. 过硫酸钾(KPS), 分析纯, 上海爱建现成试剂厂, 重结晶.

1.1.2 聚合实验 在配有超级恒温槽的玻璃夹套釜中加入单体和去离子水, 搅拌, 通氮气, 加热到定温后加引发剂并计时. 定时取样用重量法测转化率. 反应结束, 釜液过筛得乳液和凝聚物.

1.2 分析测试

转化率按重量法测定. 乳胶粒平均直径 D_p 用 Malvern II 型亚微粒子分析仪测定. 粒

* 1997-04-28 收稿, 1997-09-02 修稿

子数 N_p 按下式^[6]计算:

$$W \cdot X_p = \rho \pi \cdot D_p^3 \cdot N_p \cdot V/6 \tag{1}$$

式中, W 为单体重量(g), X_p 为转化率, ρ 为聚合物密度, V 为水的体积(mL). 乳液粘度用 NDJ-1 型旋转粘度计测定. 乳液表面张力用 JZHY1-180 型界面张力仪测定. 胶粒表面电荷密度用离子交换-电导滴定法^[7]测定. 玻璃化温度用 PE DSC-7 差热分析仪测定.

2 结果与讨论

2.1 粒径和粒子数

MMA 在水中的溶解度为 0.15mol/L(45℃)^[3], PMMA 齐聚物自由基的临界成核聚合度 n_{cr} 可达 65~70^[8,9]. 由于 n_{cr} 很大, MMA 均聚的成核机理是均相成核机理^[8~10]. MMA/NaMA 齐聚物自由基的 n_{cr} 比 PMMA 的 n_{cr} 更大, 因而成核较慢, 粒径较大, 而粒子数较少. 苯乙烯(St)在水中的溶解度为 0.0038mol/L(30℃)^[3], PSt 齐聚物自由基的 n_{cr} = 10^[11,12] 甚至 3~4^[9], 属于齐聚物胶束成核机理^[11,12]. 从 BA 在水中的溶解度(0.01mol/L, 45℃)^[3] 来看, 显然 PBA 齐聚物自由基的 n_{cr} 要比 PMMA 齐聚物自由基的 n_{cr} 小得多, 而比 PSt 齐聚物自由基的 n_{cr} 略大. 较小的 n_{cr} , 使 BA/NaMA 无皂乳液聚合成核较快, 粒径较小, 而粒子数较多, 如表 1 所示. 不同 MMA/BA 比的聚合, 在两种极端情况之间, 即随着投料单体中 BA 含量的增加, 聚合物中 BA 链节增加, 聚合物极性和亲水性减弱, 表面活性增长链的 n_{cr} 变短, 较易形成胶束或胶粒, 粒径减小, 粒子数增加.

Table 1 The properties of MMA-BA copolymer latexes with different ratios of MMA:BA*

MMA:BA	1:0	2:1	1:1	1:2	0:1
D_p /nm	313	280	263	226	208
$\lg N_p$	12.96	13.15	13.22	13.42	13.55
Surface tension (22.2℃)/(mmol/L/m)	58.4	54.0	46.3	45.5	43.7
Viscosity/mPa·s(14℃)	7.65	1.99	1.84	1.77	1.75

* MMA + BA = 25g, monomer; water(wt) = 1:5; 0.1mol/L KPS 7.4mL, [KPS] = 0.8% wt (based on monomers); 1mol/L NaMA 3mL, [NaMA] = 1.3% wt (based on monomers); T = 70℃

2.2 聚合速率

如图 1 所示, BA/NaMA 无皂乳液的聚合速率比 MMA/NaMA 无皂乳液的聚合速率快得多, 其它配比的 MMA/BA/NaMA 无皂乳液聚合速率则随 MMA/BA 比的变化而介于这两者之间. 这一方面是由于 BA 在聚合物/水相分配系数较大, 一旦有乳胶粒生成, 它们吸收单体的速度很快; 另一方面是因为 BA 含量高的齐聚物自由基 n_{cr} 小, 成核快, 因而粒径小, 粒子数多, 即反应场所较多; 成核后聚合主要在单体溶胀粒子中进行, 粒子内的自由基受了隔离作用, 终止困难, 寿命

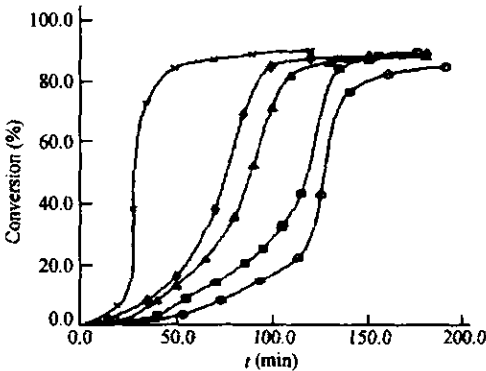


Fig. 1 The copolymerization conversion vs. time with different ratios of MMA:BA

延长,自由基浓度增加,故 MMA/BA/NaMA 无皂乳液的聚合速率随单体中 BA 含量增加而提高。

2.3 表面电荷密度

在 MMA/BA/NaMA 无皂乳液聚合中,随着投料单体中 BA 配比提高,乳胶粒的表面电荷密度提高,如表 2 所示。初始阶段均相成核生成的初始粒子表面电荷密度低,不够稳定,容易凝聚。凝聚而成的乳胶粒子半径增大,表面电荷密度增加,稳定性提高。MMA/NaMA 无皂乳液聚合为均相成核机理,BA/NaMA 无皂乳液聚合则倾向于胶束成核,后者表面电荷密度较高。另外,从水相成核来看,随着 MMA/BA/NaMA 无皂乳液聚合中投料单体 BA 含量增加,齐聚物自由基的 n_{cr} 减小,成核生成的初始粒子粒径较小,表面电荷密度相对较大,由其凝聚而成的乳胶粒子表面电荷密度也增大。

过硫酸盐引发的无皂乳液聚合,位于粒子表面的 SO_4^- 数是影响到粒子稳定性的重要因素。离子交换-电导滴定结果显示,位于粒子表面的 SO_4^- 数仅为假设 KPS 全部分解时 SO_4^- 理论量的 20%~30% (见表 2),这是因为 KPS 分解产生的 SO_4^- 负离子自由基除了有一部分引发聚合并结合在乳胶聚合物末端外,还有一部分生成了表面活性齐聚物,一部分生成了 $NaHSO_4$,还有一部分没有分解^[13]。

Table 2 The surface charge density (SCD) of MMA/BA/NaMA latexes with different ratios of MMA:BA*

MMA:BA (wt)	1:0	2:1	1:1	1:2	0:1
Calc. SO_4^- charge/ μ eq/g polymer	58.6	58.6	58.6	58.6	58.6
SO_4^- SCD $Q_{SO_4^-}$ / μ eq/g polymer	11.98	12.59	13.42	14.99	17.30
SO_4^- surface distribution ^a / %	20.44	21.48	22.90	25.58	29.52
Calc. COO^- charge/ μ eq/g polymer	118.7	118.7	118.7	118.7	118.7
COO^- SCD Q_{COO^-} / μ eq/g polymer	30.97	41.68	44.61	49.50	55.42
COO^- surface distribution / %	26.09	35.11	37.58	41.70	46.69

* Calculated on the assumption that KPS was completely decomposed

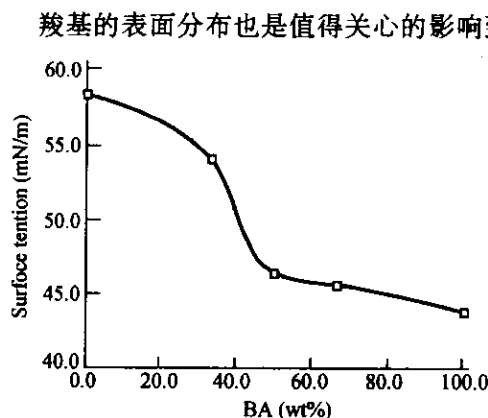


Fig. 2 The surface tension of MMA/BA/NaMA latexes vs. BA weight fraction in monomers

羧基的表面分布也是值得关心的影响到粒子稳定性的重要因素。由表 2 可见, COO^- 的表面分布依单体极性不同而有较大差异, 在 26%~47% 之间, 其余有一部分 COO^- 被包埋, 还有一部分生成 NaMA 均聚物或含 COO^- 的表面活性齐聚物而溶于水。主单体极性大, COO^- 容易包埋, COO^- 表面分布少; 主单体亲水性小, 则高度亲水的 COO^- 倾向于向粒子外层扩散和排布, COO^- 表面分布较多。

2.4 表面张力

实验发现, 乳液的表面张力随投料单体中 BA 含量的增加而降低 (见图 2)。

水相引发聚合产生的齐聚自由基之间

结合可以生成中性的表面活性物质,这已被许多作者证实^[13]. MMA 含量高的聚合物粒子,表面电荷密度较小,需吸收较多的表面活性物质而稳定化,因此乳液中自由的表面活性物质较少,乳液表面张力较高. BA 含量高的无皂乳液中,情况正好相反,粒子表面电荷密度较高,只需吸收较少的表面活性物质而稳定,且表面活性齐聚物自由基的 n_{cr} 和中性表面活性齐聚物的溶解度较小,体系中的表面活性物质较易达到 CMC,因此乳液中自由的表面活性物质较多,乳液表面张力较低.

2.5 乳液粘度

MMA/BA/NaMA 无皂乳液的粘度随投料单体中 BA 含量增加而略有降低,见表 1. 乳液由乳胶粒(分散相)和水介质(连续相)两相组成. 乳液粘度是乳胶粒粒子群的宏观行为,主要与分散相体积分率和连续相粘度有关;有些场合,分散相粘度和乳胶粒粒径分布也稍有影响. 乳液粘度与分散相体积分率和连续相粘度之间,报道有多种关联式,现选择数列型和指数型两种简单关系式^[14],籍以说明变化规律:

$$\eta = \eta_c (1 + 2.5\phi + A\phi^2 + B\phi^3) \quad A = 4 \sim 10 \tag{2}$$

$$\eta = \eta_c \exp(B\phi) \tag{3}$$

式中 η 和 η_c 和分别代表乳液和连续相的粘度, ϕ 为分散相的体积分率, A 、 B 为由拟合求得的模型参数.

以上两式都说明乳液粘度随分散相体积分率而呈非线性剧增. 在 MMA/BA/NaMA 聚合体系系列中,当单体/水比和最终转化率相近时,分散相的体积分率应相近. 但 MMA 在水中溶解度(1.5%)较大,其聚合物的亲水性较好,乳胶粒表面的水合层较厚,这使表观乳胶粒粒径和分散相体积分率增加;且齐聚物自由基达到 n_{cr} 前被终止产生的水相表面活性物质的分子量较大,增加了连续相的粘度,从而导致乳液粘度较大. BA 在水中的溶解度(0.14%)比 MMA 的小得多,其聚合物的亲水性也较小,乳胶粒表面的水合层较薄;且水相生成的表面活性齐聚物的分子量较小,连续相的粘度也较小,从而导致乳液粘度较小. 但因 PBA 的密度较小(这使分散相的体积分率略大),且 BA 含量高的聚合物表面电荷密度较大(有利于水合作用),抵消了一部分因聚合物水溶性差异造成的水合层厚薄差异,所以这一系列中乳液的粘度差异并不是很大.

2.6 乳液聚合物的分子量

在 MMA/BA/NaMA 无皂乳液聚合条件基本相同的情况下,乳胶聚合物的特性粘度或分子量随 MMA/BA 配比降低而提高,见表 3. MMA/BA 比为 0:1 时的聚合物分子量(1.50×10^6)是 MMA/BA 比为 1:0 时(3.71×10^5)的约 4 倍. 这一差异主要是两者成核机理不同所造成的,乳胶粒内的凝胶效应也可能有所影响.

Table 3 The specific viscosity of MMA/BA/NaMA copolymer with different ratios of MMA:BA

MMA:BA	1:0	2:1	1:1	1:2	0:1
$[\eta]^*$	61.62	134.52	141.08	157.22	293.78
M_n	3.71×10^5				1.50×10^6

* Calculated by one point method. The viscosity was determined at 25°C in acetone

BA 在水中的溶解度(0.14%),与苯乙烯(溶解度为 0.036%)相近,无皂乳液聚合时,

可以认为主要属于齐聚物胶束成核机理^[11,12]. 其乳胶粒对自由基的隔离作用, 类似凝胶效应的包埋作用, 只是隔离程度更深, 致使终止速率常数降低, 自由基寿命延长, 自由基总浓度增加, 最终使乳液聚合兼有高分子量和高聚合速率的特点. 如图 1 中 BA 转化率-时间曲线所示, 在较短时间(30min)或较低转化率(约 10%)内, 就结束了成核期, 而较早地进入恒速期, 直至 80% 转化率, 仍保持较高的聚合速率. 较长的恒速期是造成 PBA 分子量较高的原因.

另一方面, MMA 在水中有相当的溶解度(1.5%), 一般认为其无皂乳液聚合属于均相成核机理^[8-10]. 水相成核对自由基的隔离程度不及胶束成核, 终止速率相对较高, 而自由基寿命相对较短, 致使 PMMA 的分子量较低. 由图 1 中 MMA 转化率-时间曲线可见, 恒速期迟迟(120min 或大于 20% 转化率)未能到达, 且恒速期较短(25%~70% 转化率). 这从另一侧面反映出 PMMA 分子量较低的原因.

2.7 玻璃化温度

DSC测定结果显示(见表4), NaMA参与的MMA/BA无皂乳液聚合物依单体组成

Table 4 The T_g of MMA/BA/NaMA copolymer with different ratios of MMA:BA

MMA:BA	1:0	2:1	1:1	1:2	0:1
$T_g(^{\circ}\text{C})$	105.2	-8.3	-23.9	-33.1	-47.7
		-0.4	-7.4	-7.7	-8.5
		25.4	27.3	19.1	
		67.5	59.4	53.2	

不同而显示一个或几个玻璃化温度(T_g). MMA/NaMA 无皂乳液聚合物只有一个 T_g , 这可能是因为 PMMA 和 PMAA 均聚物的 T_g 相近^[15], 且 MMA/NaMA 乳胶粒的组成分布较均匀, 这从 MMA/NaMA 无皂乳液的羧基表面分布较小而可以推知. 因 PBA 和 PNaMA 均聚物的 T_g 相差较大, BA/NaMA 无皂乳液聚合物有两个 T_g , 说明 BA/NaMA 乳胶粒的组成分布不均匀, 富 NaMA 聚合物主要分布在粒子表面(见表2), BA 聚合物主要分布在粒子核心. MMA/BA 比为 2:1~1:2 的 MMA/BA/NaMA 无皂乳液聚合物有四个 T_g , 说明粒子内部出现相分离. 多个 T_g 的现象, 不是由于分子量不均一引起的, 也不是由于竞聚率差异引起组成漂移^[4]. 粒子外面产生相对富含 SO_4^- 和 COO^- 基聚合物的亚层, 由于 MMA 在水中溶解度比 BA 大, 亚层溶解的水引起单体 BA 向核心扩散, 单体 MMA 向壳层扩散, 使单体在粒子中形成浓度梯度, 是造成组成差异和相分离的原因^[4,5]. MMA/BA 自由基本体聚合物的 T_g 与根据 Fox 方程计算的理论值很接近^[5], 因此根据 Fox 方程可由各个 T_g 计算聚合物组成 F_1 , 再由 F_1 可以计算单体组成 f_1 . 结果发现 f_1 与投料组成不同, 这说明单体在粒子中分布不均匀. 相邻 T_g 之间 F_1 差大于 15%, 超过发生相分离的临界组成差异^[16].

REFERENCES

- 1 Cheng Shiyuan(程时远), Li Jianzong(李建宗), Ji Qingxu(纪庆绪). Polymer Bulletin(高分子通报), 1991, (3): 129~

- 2 Ji Qingxu(纪庆绪), Cheng Shiyuan(程时远), Li Jianzong(李建宗). *Polym Mat Sci and Eng(高分子材料科学与工程)*, 1994, (2): 9~15
- 3 Aslamazova T R. *Progress in Organic Coatings*, 1995, 25: 109~167
- 4 Ting-chuan Pan, Jen-feng Kuo, Chun-yung Chen. *J Polym Sci, Polym Chem Ed*, 1991, 29: 709~718
- 5 Ting-chuan Pan, Jen-feng Kuo, Chun-yung Chen. *Polym Eng, Sci*, 1991, 31(12): 916~923
- 6 Show-An Chen. *J Polym Sci Polym Chem Ed*, 1985, 23: 2615~2630
- 7 Ji Qingxu(纪庆绪), Cheng Shiyuan(程时远). *China Synthetic Rubber Industry(合成橡胶工业)*, 1992, 15(5): 269~273
- 8 Fitch R M. *Br Polym J*, 1973, 5: 467~483
- 9 Hergeth W D, Lebek W, Kakuschke R, et al. *Makromol Chem*, 1991, 192: 2265~2275
- 10 Arai M, Arai K, Saito S. *J Polym Sci, Polym Chem Ed*, 1979, 17: 3655~3665
- 11 Goodall A R, Wilkinson M C, Hearn J. *J Polym Sci, Polym Chem Ed*, 1977, 15: 2193~2218
- 12 Munro D, Goodall A R, Wilkinson M C, et al. *J Colloid Interface Sci*, 1979, 68(1): 1~13
- 13 Wang Z Y, Paine A J, Rudin A. *J Polym Sci, Polym Chem Ed*, 1995, 33: 1597~1616
- 14 Freeguard G F, Karmarkar M. *J Appl Polym Sci*, 1971, 15(7): 1649~1655
- 15 Brandrup J, Immergut E H. *Polymer Handbook*, Third Edition, New York: Wiley-Interscience, 1989
- 16 Kollinsky F, Markert G. Demixing Phenomena in Copolymer, in *Multicomponent Polymer Systems, Advances in Chemistry Series 99*, Gould R F Ed, 1971

THE EFFECT OF MONOMER POLARITY ON MMA/BA /SODIUM METHACRYLATE EMULSIFIER- FREE EMULSION COPOLYMERIZATION

ZHANG Maogen, WENG Zhixue, HUANG Zhiming, PAN Zuren

(Institute of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract The soapless emulsion copolymerization of methyl methacrylate (MMA) and *n*-butyl acrylate (BA) with various ratios of MMA to BA in the presence of small amount of sodium methacrylate (NaMA) was studied. Increasing BA feed fraction results in a decrease of particle diameter, surface tension and viscosity of the latexes, and an increase of particle number, polymerization rate, surface charge density of the latexes and molecular weight of copolymer. The DSC thermogram of MMA/NaMA soapless latex copolymer (SLC) shows one glass transition temperature (T_g), while that of BA/NaMA SLC shows two T_g , and those of MMA/BA/NaMA SLCs with the ratio of MMA to BA within 2:1~1:2 show 4 T_g . The heterogeneity of copolymer composition for multiple T_g is ascribed to the assumption that the dissolved water in the sublayer surrounding the particle, enriched with $-\text{OSO}_3^-$ and $-\text{COO}^-$ groups, will cause the concentration gradients of MMA and BA monomers and phase separation.

Key words Emulsifier-free emulsion, Monomer polarity, Surface charge density, Molecular weight, Glass transition temperature