

以阳离子乳化剂进行丙烯酸丁酯-苯乙烯乳液共聚的动力学研究*

刘金辉 李效玉 焦书科**

(北京化工大学高分子科学与工程系 北京 100029)

摘 要 采用十二烷基二甲基苄基氯化铵(1227)乳化剂,对丙烯酸丁酯(BA)-苯乙烯(St)进行乳液共聚,研究了影响聚合速度的各种因素,得出了聚合速率方程和表观活化能。

关键词 阳离子乳化剂,动力学方程,苯乙烯-丙烯酸丁酯共聚物

阳离子型聚合物乳液由于它在抗静电剂、絮凝剂、纺丝油剂和杀菌剂等领域的特殊应用而日益受到关注。但是以往的研究大都集中于合成和应用^[1-4],本文在合成阳离子型聚合物乳液的同时,对1227作乳化剂的BA-St乳液聚合体系进行了动力学研究,得到了该体系的速率方程和表观活化能。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

十二烷基二甲基苄基氯化铵(1227),工业品,有效成份40%,天津助剂厂;过硫酸钾(KPS),分析纯,北京化工厂;丙烯酸丁酯(BA),北京东方化工厂,用前经减压蒸馏,截取31.5—32.5℃/1.33×10³Pa馏分;苯乙烯,北京化工六厂,用前经减压蒸馏,截取28.5—29.5℃/1.33×10³Pa馏分;对苯二酚,分析纯,医药公司北京采购供应站;去离子水。

1.2 聚合

在反应瓶中依次加入规定量的去离子水、乳化剂、混合单体,搅拌乳化30min,将水浴升至规定温度(控制温度在±0.5℃),通N₂20min后加入计量的引发剂,并开始计时,定时取样,按干物减重法测定转化率。除待研究的变量外,聚合配方(质量份)均为:水相,70%;油相(BA:St=60:40),30%;乳化剂,2.5%;引发剂,0.3%。

1.3 转化率测定

定时从聚合体系中取出部分乳液(约1—2g),采用干物减重法测定,按下式计算转化率(C%):

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

式中:W₀—铝箔+阻聚剂重;W₁—铝箔+乳液+阻聚剂重;W₂—干胶+铝箔+阻聚剂重;A—聚合配方中不挥发组分的重量百分数;B—聚合配方中单体的重量百分数。

* 1994-10-25 收稿; ** 通讯联系人

1.4 聚合速率 (R_p) 计算

根据乳胶粒的数目和单体液滴是否存在,人们把乳液聚合过程分为三个阶段^[9],其中恒速阶段(II)自胶束消失开始,乳胶粒数恒定,故聚合速率不变。假定这一理论也适用于以 1227 作乳化剂的聚合体系,我们用线性回归法分别求出本研究中各时间(t)-转化率($C\%$)曲线的斜率(dC/dt)(与恒速阶段(II)相对应的转化率为 20—70%)及相关系数 R ,然后通过下式求出这一阶段的聚合反应速率 $R_p(\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$:

$$R_p = dc/dt \times [M_0]$$

式中 $[M_0]$ = 单体量(mol)/配方中水的体积(l)。

2 结果与讨论

2.1 乳化剂用量的影响

图 1 为乳化剂用量的影响。对图 1 的恒速段(II)线性回归,所得结果列在表 1 中。

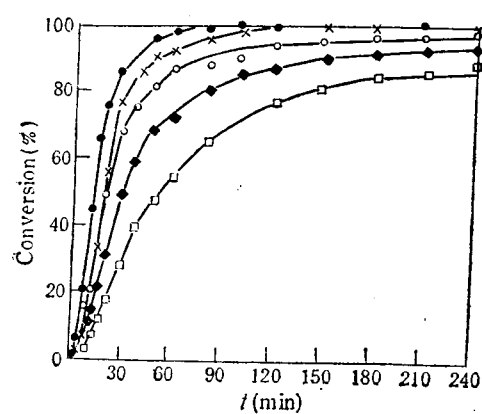


Fig. 1 The effect of emulsifier's amount on polymerization rate
 ◇-0.5%, ◆-1.0%, ○-1.5%, ×-2.0%,
 ●-2.5%, 3.0%, 3.5%, 4.0%
 Polyn. condition: $T = 60^{\circ}\text{C}$, $t = 240\text{min}$,
 water phase: oil phase = 70:30

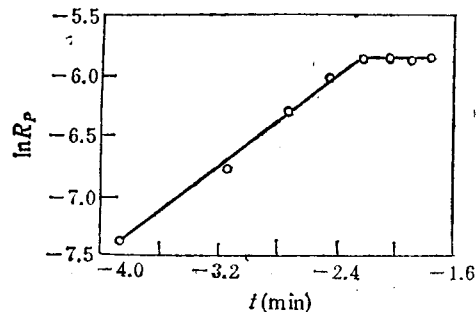


Fig. 2 The relationship between $\ln R_p$ and $\ln [E]$

Tab. 1 The effect of emulsifier's amount on R_p

Amount of emulsifier (%)	dC/dt (min^{-1})	R	$R_p \times 10^4$ ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	$\ln R_p$	$[E] \times 10^2$ ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	$\ln[E]$
0.5	0.0102	0.9876	7.040	-7.38	2.194	-3.82
1.0	0.0187	0.9942	11.396	-6.78	4.389	-3.13
1.5	0.0299	0.9923	18.229	-6.31	6.583	-2.72
2.0	0.0395	0.9833	24.061	-6.03	8.778	-2.43
2.5	0.0462	0.9841	28.132	-5.87	10.972	-2.21
3.0	0.0463	0.9916	28.222	-5.87	12.624	-2.07
3.5	0.0465	0.9930	28.344	-5.87	14.728	-1.92
4.0	0.0460	0.9999	28.039	-5.88	16.831	-1.78

[E]: Concentration of emulsifier

以 $\ln R_p$ 对 $\ln [E]$ 作图, 得图 2。由表 1 和图 2 可以看出, 乳化剂用量达 2.5% 时, 该乳液共聚体系第 II 阶段的聚合速率不再随乳化剂用量的增多而改变。对图 2 前 5 个点进行线性回归, 求得该直线的斜率为 0.96, 其相关系数为 0.9984。据此可以得出: $R_p \propto [E]^{0.96}$ 。

2.2 引发剂用量的影响

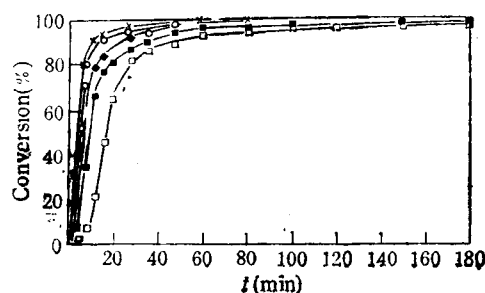


Fig. 3 The effect of Initiator's amount on polymerization rate

□-0.05%, ■-0.10%, ◆-0.15%, ●-0.20%,
○-0.25%, ×-0.30%

Polyn. Condition: $T = 70^\circ\text{C}$, $t = 3\text{h}$, water phase: oil phase = 70:30

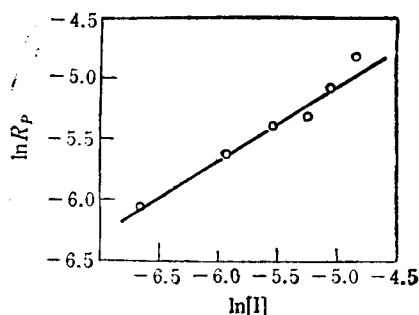


Fig. 5 The relationship between $\ln R_p$ and $\ln [I]$

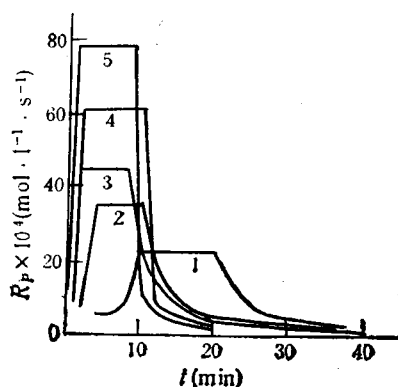


Fig. 4 The effect of initiator's amount on R_p

1-[I] = 0.05%; 2-[I] = 0.10%;
3-[I] = 0.15%; 4-[I] = 0.20%;
5-[I] = 0.25%; 6-[I] = 0.30%.

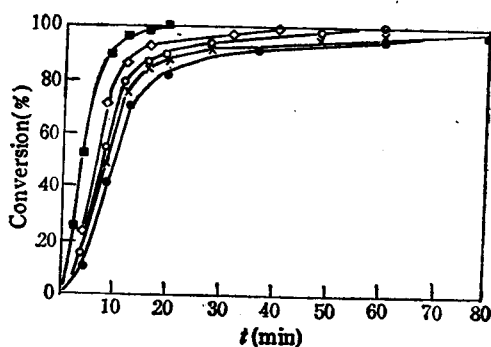


Fig. 6 The effect of monomer's amount on polymerization rate

Total monomer: ■-10%; ◇-15%;
□-20%; ×-25%; ●-30%
Concentration of emulsifier $[E] = 5.5 \times 10^{-3}$,
 $[I] = 1.33 \times 10^{-4}$ Polyn. Condition: $T = 70^\circ\text{C}$,
 $t = 80\text{min}$

$[I]-R_p$ 关系见图 3。对图 3 各曲线的第 II 阶段进行线性回归, 所得结果列于图 4 中, $\ln R_p$ 与 $\ln [I]$ 的关系如图 5 所示。对图 5 所有点进行线性回归, 求得直线得斜率为 0.63, 相关系数为 0.9858。据此得出: $R_p \propto [I]^{0.63}$ 。

2.3 单体 (BA + St) 总量的影响

转化率-时间关系见图 6。按照如上相同的处理方法,求得

$$R_p \propto [M]^{0.72}$$

综上实验得出该体系的聚合速率方程为:

$$R_p = K[M]^{0.72}[I]^{0.63}[E]^{0.96}$$

与采用阴离子型乳化剂时聚合速率方程^[6]相比,

$$R_p = K[M][I]^{0.40}[E]^{0.63}$$

单体的反应级数较低,而引发剂和乳化剂的反应级数较高,后者可能是由于 SO_4^{2-} 易于进入阳离子胶束,导致引发速度加快,同时随着 $[E]$ 的增大,乳胶粒数目增多,导致粘度增大,使每个胶粒中自由基的终止机会减少、终止速率下降所致。聚合温度对聚合速度和第 II 阶段聚合速度的影响分别列在图 7, 8 和表 2 中。

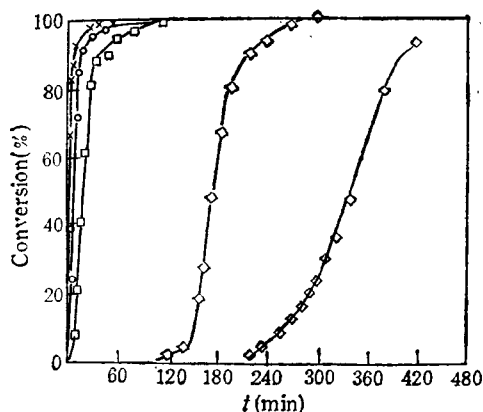


Fig. 7 The effect of temperature on polymerization rate

◇-40°C; ◇-50°C; □-60°C; ○-70°C; ×-80°C

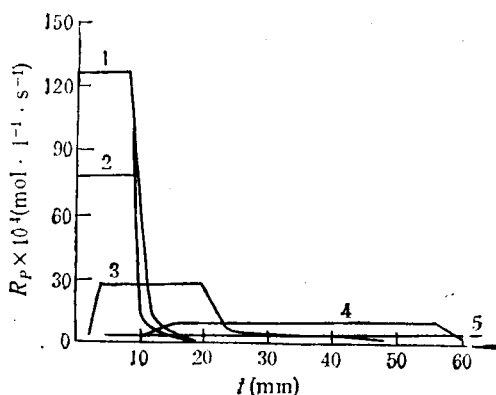


Fig. 8 The effect of temperature on R_p
1-353K; 2-343K; 3-333K; 4-323K; 5-313K

Tab. 2 The effect of temperature on R_p of Step II

$T(K)$	$dC/dt(\text{min}^{-1})$	R	$R_p \cdot 10^4 (\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	$\ln R_p$	$1/T \cdot 10^3 (K^{-1})$
353	0.2072	1.0000	126.268	-4.37	2.83
343	0.1291	1.0000	78.662	-4.85	2.82
333	0.0462	0.9894	28.132	-5.87	3.00
323	0.0160	0.9906	9.771	-6.93	3.10
313	0.0079	0.9921	4.827	-7.64	3.19

根据 Arrhenius 公式,由表 2 中的 $\ln R_p$ 对 $1/T$ 作图,可得直线(相关系数为 0.9938),由直线斜率求得的表观活化能 E_a 为:

$$E_a = 9575.97 \times 8.314 = 79.615(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

从图 7 和图 8 的数据可以看出,聚合反应的诱导期随聚合温度的提高而缩短,当温度提高到 60°C 以上时,不仅聚合速度明显加快,而且诱导期已缩短至零。这显然是由于 $K_2S_2O_8$ 的分解活化能较高 ($E_d = 140.2\text{kJ/mol}$)、分解速率常数较小 ($k_d(60^\circ\text{C}) = 3.16$

$\times 10^{-6} \text{s}^{-1}$) 所致; 在实验的温度范围内, 本聚合体系和采用阴离子型乳化剂的乳聚体系一样, 都存在加速、恒速和减速三个阶段, 所不同的只是随着聚合温度的升高, 其加速、恒速和减速阶段均显著缩短。这些规律均与常规乳液聚合相符。

参 考 文 献

- [1] 土井幸夫. 日本公开特许, 昭-49-85374
- [2] 日本公开特许, 昭-59-150531
- [3] 张克斌. 高分子材料科学与工程, 1993, 5: 124
- [4] EP 0 406 461
- [5] 潘祖仁主编. 高分子化学, 北京: 化学工业出版社, 1984
- [6] Friis N, Nyhagen L. *J Appl Polym Sci*, 1973, 17: 2311

A KINETIC STUDY ON EMULSION COPOLYMERIZATION OF BUTYL ACRYLATE AND STYRENE USING CATIONIC EMULSIFIER

LIU Jinhui, LI Xiaoyu, JIAO Shuke

(Department of Polymer Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract The kinetics of emulsion copolymerization of BA and St using dodecyl dimethyl benzyl ammonium chloride as emulsifier was studied. The effect of the concentration of emulsifier, initiator, monomer and polymerization temperature on polymerization rate (R_p) were investigated in detail; The kinetic equation $R_p = K[M]^{0.72}[I]^{0.63}[E]^{0.96}$ and the apparent activation energy $E_a = 79.615 \text{kJ/mol}$ were obtained. Some discussion for the reaction order of reactant in copolymerization system were also given.

Key words Cationic emulsifier, Kinetic equation, Styrene-butyl acrylate copolymer