

• 研究简报 •

聚偶氮酯的合成及用于乳液聚合*

魏德卿 魏立光 韩荣英

(中国科学院成都有机化学研究所, 成都)

关键词 聚偶氮酯、丙烯酸酯预聚物、乳液聚合

偶氮二异丁腈 (AIBN) 与二元醇反应得到聚偶氮酯 (polyazoester), 进而可按自由基反应引发单体聚合制备嵌段共聚物, 近年来国外已有研究^[1,2], 其所用单体多为 1, 6-己二醇等低分子二元醇。本实验选用 AIBN 和 PEG 400, 用 Pinner 合成法经改进后制得了聚偶氮酯, 分析了该产物的结构和热分解动力学, 并使之部分分解引发丙烯酸酯得到了兼具表面活性和引发活性的预聚物。结果表明, 这种预聚物用于醋酸乙烯聚合、苯乙烯和丙烯酸乙酯共聚能得到稳定乳液, 乳胶粒子结构有其特色。

1. 实验方法

AIBN(AR)、PEG 400 (工业品) 和苯 (AR) 经干燥处理后, 在一定干燥 HCl 压力下 0℃ 反应 24 小时, 产物用蒸馏水水解, 经分离后得到黄色透明粘稠状的聚偶氮酯; 用 NICOLET MX-1 型红外仪、日立-340 型 UV 仪分析了结构; 分子量用 Waters-244 型 GPC 仪测定。聚丙二醇为基准物; DSC 谱图用 PE-7 型 DSC 仪测定。将该聚偶氮酯在新蒸馏的叔丁醇中引发丙烯酸酯 (CP) 进行沉淀聚合, 氮气气氛, 72℃ 4 小时得到含偶氮丙烯酸酯预聚物, 用粘度法测定分子量, 用 Jzhy1-180 型表面张力仪测定预聚物水溶液表面张力。在不另加乳化剂时, 用此预聚物引发了醋酸乙烯 (新蒸馏, 以下单体同) 的乳液聚合以及苯乙烯与丙烯酸乙酯的乳液共聚, 反应条件: 氮气气氛, 72—85℃, >6 小时; 常规乳液的制备是用 $C_{12}H_{25}SO_4Na$ 为乳化剂, $K_2S_2O_8$ 为引发剂, 其它条件同上; 用 JEM-100CX 透射电镜对以上乳液的乳胶粒子作了观察。

2. 聚偶氮酯结构及热分解

AIBN 与 PEG 发生腈醇解反应^[3], 在单体摩尔比为 1:1 时, 若控制好条件, 可得到较大分子量的聚偶氮酯, 分子式为:

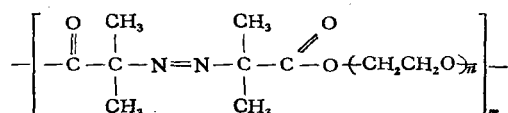


图 1 为产物的红外谱图, 显示了酯的特征, 在波数 1735cm^{-1} 处、 1100cm^{-1} 处有强吸收; 并在紫外谱图上 360 nm 处观察到偶氮基团的吸收。由 GPC 分析得知聚偶氮酯重均分子量为 2.2×10^3 , 数均分子量为 1.4×10^3 。

* 1988 年 12 月 4 日收到。

聚偶氮酯 DSC 谱图显示了与 AIBN 相同的分解温度范围(72—150℃)。设热分解反应为一级反应,按文献[4]方法,由 DSC 谱图给出的热焓变化量,可求出不同温度(T)下的分解速率常数 K_d ,以 $\lg K_d$ 对 $1/T$ 作图得到直线(见图 2),这表明一级反应的假设是成立的,并同时得到热分解活化能 $E_d = 146.65 \text{ kJ/mol}$, Arrhenius 公式中频率因子 $A = 5.2 \times 10^{17}$,比较图 2 中聚偶氮酯和 AIBN 的 $\lg K_d - 1/T$ 曲线,可知二者热分解行为极为相似(AIBN^[4], $E_d = 129.36 \text{ kJ/mol}$, $A = 1.58 \times 10^{15}$)。

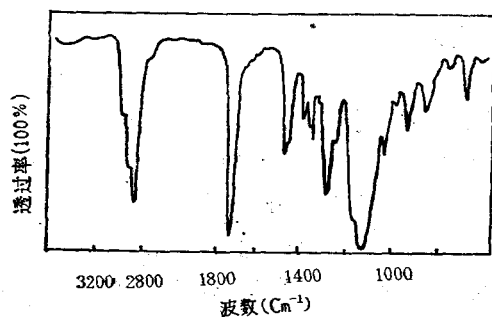


图1 聚偶氮酯红外谱图

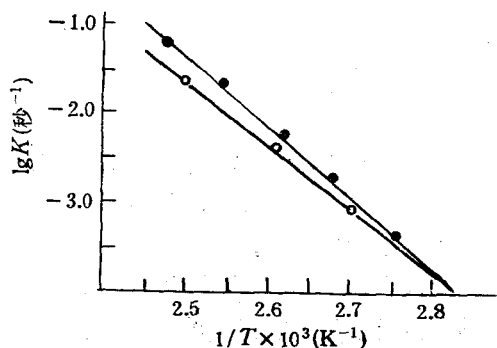
图2 不同温度下的分解速率常数
○ AIBN ● 聚偶氮酯

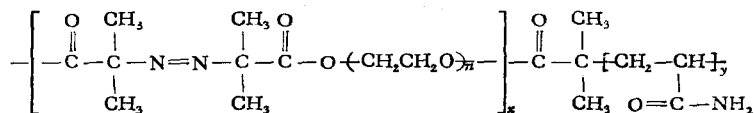
表 1 预聚物制备及结果

聚偶氮酯/AA (Wt)	聚合温度(℃)	$\bar{M}_n \times 10^{-3}$ *	$\sigma_{\min} (10^{-3} \text{ Nm}^{-1})$	CMC(g/L)
1:3	72	26.5	53	0.90
1:6	72	47.2	55	1.30
1:10	74	56.1	56	1.63
1:15	74	69.2	—	—

* $[\eta] = 6.31 \times 10^{-5} M^{0.8}$ (25℃, water)^[2].

3. 含偶氮丙烯酸酯预聚物性能

聚偶氮酯部分分解引发丙烯酸酯可得含偶氮预聚物,实验表明,制备预聚物时,控制聚偶氮酯分解约 37% 对后面的乳液聚合较为适宜。预聚物分子式如下:



实验结果表明,该预聚物具有表面活性剂特性。如表 1 示,预聚物在水中的临界胶束浓度 CMC 值和最低表面张力值 $\sigma_{\min}$ 与预聚物中丙烯酸酯(AA)含量有关,增大丙烯酸酯比例,CMC 值和 $\sigma_{\min}$ 值随之增大,同时预聚物粘均分子量 $\bar{M}_n$ 也随之增加。

4. 乳液聚合

在不另加乳化剂条件下用以上预聚物引发醋酸乙烯聚合、苯乙烯与丙烯酸乙酯共聚合,得到稳定乳液,这种乳液经 -25℃, 48 小时冷冻后恢复原状且对水的稀释稳定性仍好,本实验作比较用的常规乳液经 -25℃ 20 小时后已不能复原。初步结果表明,用预聚物制备的乳液在机械稳定性、耐冻融稳定性及低的粘度等方面优于常规乳液。可以认为用这种新方法制得的乳胶粒子的稳定作用是通过大分子溶剂化层实现的。图 3 为预聚物

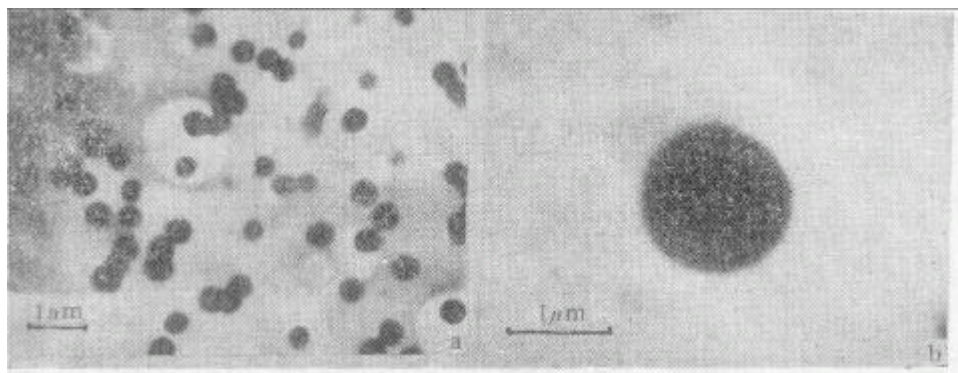


图3 由预聚物制备的聚醋酸乙烯乳胶粒子 TEM 照片

引发醋酸乙烯聚合所得乳胶粒子的电镜照片,可看到粒子形态呈规则圆球状,分布均匀,透射时反差较大,在粒子边缘有一层反差较小的松散层。对预聚物引发的苯乙烯-丙烯酸乙酯共聚物乳液也能看到同样情况,而以上单体用常规乳液聚合方法所得乳胶粒子没有上述现象。

参 考 文 献

- [1] Anand, P. S., Stahl, H. G., Heitz, W., Weber, G. and Bottenbruch, L., *Makromol. Chem.*, **1982**, 183, 1685.
- [2] Dicke, H. -R., Heitz, W., *Colloid and Polymer Science*, **1982**, 260(1), 3.
- [3] 马锡康、包泉兴、吴达俊,“有机人名反应集”,第二册,化学工业出版社,北京,1984年,210页。
- [4] Barrett, K. E. J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1967**, 11, 1617.

SYNTHESIS OF POLYAZOESTER AND ITS USE IN EMULSION POLYMERIZATION

WEI Deqing, WEI Liguang and HAN Rongying
(Chengdu Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica, Chengdu)

ABSTRACT

Polyazoester has been obtained by the catalyzed polyreaction of azobisbutyronitrile with PEG 400 according to Pinner reaction. The structure and the kinetics of decomposition of the product were researched. The polyazoester was used to initiate radical polymerization of acrylamide limiting the decomposition of the initiator to 37%. By use of the resulting polyacrylamide as an emulsifying initiator system stable emulsions of polymers (polyvinylacetate, styrene-ethyl acrylate copolymer) were obtained without additional use of a tenside.

Key words Polyazoester, Azogroup-containing acrylamide prepolymer, Emulsion polymerization