

研究简报

甲基丙烯酸甲酯与甲基丙烯酸异丁酯或丙烯酸酯类的
乳液共聚合及其共聚物热裂解的研究*

陈镜泓 李基森 包华清 朱关根**

(中国科学院上海有机化学研究所)

彩色显像管荧光屏的临时涂膜材料目前大量使用乳液型成膜材料。文献上已报道的有甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸酯类为主要组份的 Rhoplex-B-74 等^[1-4]。李福绵等人^[5]为了制得低灰份的成膜材料,曾采用甲基丙烯酸- β -羟基酯与甲基丙烯酸异丁酯进行乳液共聚合。但只能制得固含量为 15—17% 的乳液。一般说来,采用离子型乳化剂虽可制得固含量较高的稳定乳液,但成膜后的灰份不能满足要求,若采用非离子型乳化剂则可制得低灰份的涂膜层,但又无法获得高含量的稳定乳液。本文提出以离子型与非离子型混合乳化剂系统,合成了固含量高达 40% 的三种共聚物:甲基丙烯酸甲酯与丙烯酸乙酯(MMA-EA),甲基丙烯酸甲酯与丙烯酸丁酯(MMA-BA),甲基丙烯酸甲酯与甲基丙烯酸异丁酯(MMA-IBMA)的共聚物,并通过离子交换树脂的处理,使乳液成膜后灰份达到了非离子型乳化剂系统同样的水平,而乳液又能长期稳定并可用于彩色显像管成膜乳液材料。

从激光裂解色谱,和气液色谱-质谱方法对这三种共聚物热裂解过程的研究结果表明,共聚物 MMA-IBMA 的热裂解过程是解聚型,其裂解产物主要是单体。共聚物中引入甲基丙烯酸异丁酯能够降低热裂解温度,加快热裂解速度。

实 验 部 分

乳液聚合

在装有温度计,搅拌器和滴液漏斗的三颈瓶(500 毫升)中,加入水 200 毫升和阴离子型乳化剂十二烷基硫酸钠 1.0 克,非离子型乳化剂壬基酚聚氧乙烯醚(p10[#]) 2.0 克,搅拌均匀,使呈乳状液。把共聚单体按比例配成混合单体,并加入其体积的 1/3。在搅拌下加入过硫酸钾($K_2S_2O_8$) 0.2 克,保持瓶内温度在 70℃,反应半小时后,开始滴加余下的 2/3 混合单体和 1/2 的过硫酸钾,以及 33 毫升水的混合液,约 1 小时滴加完毕,再升温至 75℃,保持 2 小时,然后升至 90℃,保持 1 小时后反应便结束。冷却至 40℃ 以下,用涤纶布过滤,可得均匀乳液。然后将它先经阴离子交换树脂洗提后再经阳离子交换树脂洗提,得到接近中性的乳液,最后还可适当地加入非离子型乳化剂和用氨水调节 pH = 7—8,

* 1981 年 5 月 21 日收到。

** 南京永丰化工厂。王影年、楼琴芳等同志参加部分工作。

使乳液能长期稳定。

乳液中固含量的测定

取 9 号乳液样品 (表 1) 1.0 克置于离心试管中, 加入乙醇使之凝聚, 离心分离除去上层清液, 再用乙醇浸泡, 然后分离去清液, 反复四次, 取出固体物, 放入 100℃ 烘箱中烘干至恒重, 即得固含量 40.0%。用灼烧法测出其灰份含量接近 0.30%。

激光裂解色谱分析

激光器为 CO₂ 激光器, 功率 25 瓦。色谱柱长 2.4 米, 固定相 30% 的 Apcizon-L, 气化室和柱温 120℃, 检测器为氢火焰离子化检验器, 氮气流 30 毫升/分; 氢气 30 毫升/分; 空气 250 毫升/分。

电子显微镜测定颗粒度

用 TRS-50 型透射电子显微镜测得颗粒度为 0.02—0.05 μ 之间。

结 果 和 讨 论

MMA-IBMA, MMA-EA, MMA-BA 的乳液共聚合

单体配比、聚合条件、转化率、比重、粘度以及聚合前后 pH 值的变化如表 1 所示。从表 1 可知, 采用离子型乳化剂与非离子型乳化剂混合乳化系统, 共聚合过程可使转化率接

表 1 共聚物的聚合条件和配比*

编号	共聚	合单	体重	量比	pH 值		转化率	比重	粘度
	MMA	BA	IBMA	EA	反应前	反应后	(%)	(d ₄ ²⁵)	(厘泊)
1	60	40			7	3	100	1.040	3.81
2	70	30			7	3	99	1.043	2.81
3	80	20			7	3	98	1.058	2.77
4	60		40		7	3	100	1.039	3.43
5	70		30		7	3	100	1.042	3.14
6	80		20		7	3	100	1.047	3.27
7	60			40	7	3	100	1.048	3.89
8	70			30	7	3	100	1.051	2.84
9	80			20	7	3	100	1.052	2.84

* 表 1 中实验条件: 十二烷基硫酸钠 1.0 克, 壬基酚聚氧乙烯醚 (P10[®]) 非离子型乳化剂 2.0 克, 过硫酸钾 0.4 克, 水 233 毫升

表 2 乳液经离子交换树脂处理后灰份对比

灰 份 处理 前后 乳化剂类型	离子交换树脂	
	处 理 前	处 理 后
离子型乳化剂 (十二烷基硫酸钠)	>1.0%	0.43%
混合型乳化系统 (表 1 乳化系统)	0.81%	0.32%
非离子型乳化剂 (环氧缩合类型)	0.30%	—

近 $\sim 100\%$ 。所得乳液固含量高达 40% 。乳液在室温下放置半年仍然稳定。这样制得的乳液经离子交换树脂处理后,乳液仍然稳定,而且成膜后的灰份接近非离子型乳化剂系统的乳液的灰份含量同样的水平(见表 2)。从成膜性能看,三种共聚物乳液成膜后其膜层光洁透明,强度好。含有甲基丙烯酸异丁酯的共聚物,其膜韧性比其他两种共聚物的膜好。

共聚物组份和裂解产物的关系

图 1 中的 (a)、(b)、(c) 分别为共聚物 MMA-IBMA、MMA-EA 和 MMA-BA 的 CO_2 激光裂解色谱图。从图 1, (a) 中可知裂解产物是甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸异丁酯,这说明共聚物 MMA-IBMA 激光裂解过程是解聚型,这与共聚物热裂解规律相一致。图 1(b) 和 (c) 表明在激光裂解条件下,共聚物 MMA-EA 和 MMA-BA 裂解产物虽比共聚物 MMA-IBMA 复杂一些,但主要成分仍然是共聚单体。McCormick^[6] 曾对甲基丙烯酸甲酯与丙烯酸酯类共聚物进行了热裂解色谱的研究,其结果与我们的结果相似。采用已知样品对比实验,证明了图 1 中的裂解产物主要是共聚物的单体。对 (b) 的裂解产物进

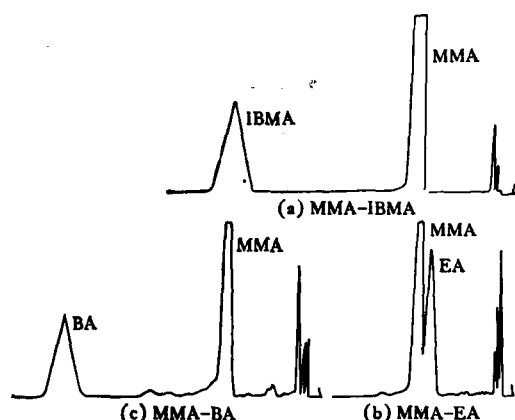


图 1 共聚物 (a) MMA-IBMA、(b) MMA-EA、(c) MMA-BA 的激光裂解色谱图

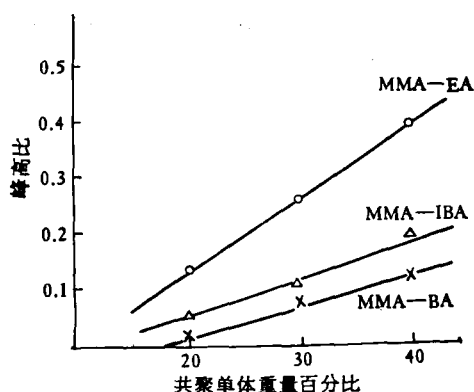


图 2 共聚物 MMA-IBMA、MMA-EA、MMA-BA 单体重量百分比与激光裂解产物色谱峰高比的关系图

行了色谱-质谱分析鉴定,分别得到 (b) 图中两个主峰的分子离子 $M^+(m/e)$ 均为 100, 其主要离子碎片 (m/e) 的八主峰值也符合甲基丙烯酸甲酯与丙烯酸乙酯的文献数据。在共聚物 MMA-IBMA、MMA-EA、MMA-BA 中,若以激光裂解产物色谱峰的峰高比对其共聚物组份的重量百分比作图,则分别得到直线关系如图 2 所示。这说明随着共聚物中 (a) 甲基丙烯酸异丁酯,或 (b) 丙烯酸乙酯或 (c) 丙烯酸丁酯分别在共聚物中的含量增大,激光裂解产物中相应的单体峰高也增大,此结果与 McCormick 对同类共聚物进行热裂解色谱的研究结果一致。

参 考 文 献

- [1] Saulneir, Jr. T. A., *Electrochem. Tech.*, 4(1-2), 31 (1966).
- [2] Belg. Pat., 645,388, *Chem. Abstr.*, 63, 12548h (1965). Fr. Pat., 1598.620, *Chem. Abstr.*, 74, 69427q (1971).

- [3] 日特许公报, 昭 46-34856(1971).
- [4] 日特许公报, 昭 48-2008 (1973).
- [5] 李福绵、孙燕慧、孙世海、苑 安, 高分子通讯, 1980(4), 203.
- [6] McCormick, H., *Chromatogr.*, 140, 1 (1969).

STUDIES ON THE EMULSION COPOLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE WITH ISOBUTYL METHACRYLATE OR ACRYLATES AND THE DEGRADATIONS OF THESE COPOLYMERS

Chen Jinghong, Li Jisen, Bao Huaqing and Zhu Guangen
(*Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

Three kinds of copolymeric emulsions with concentrations up to the extent of 40 per cent were prepared by using a mixed emulsion system of ionic and nonionic emulsifying agent in emulsion copolymerization. Copolymeric emulsions which had been treated with cation and anion exchange resins are stable to long-time storage and their residual substance is comparable to a standard of nonionic emulsion. TG, DTG, GC-MS and pyrolysis gas chromatographic methods were used to determine the influence of various copolymers, as well as the ratio of its components towards degradation rate.

An order of susceptibility of degradation of these copolymers was found. These results may be of a help to finding way for synthesizing of barrier filming materials for color picture tube in aluminized screen techniques.