

甲基丙烯酸环氧丙酯共聚物乳液的研究*

徐祖顺 程时远 李建宗

(湖北大学化学系 武汉 430062)

摘 要 研究了以甲基丙烯酸环氧丙酯作为活性单体, 采用种子乳液聚合制备四元体系的核-壳结构共聚物乳液, 用透射电子显微镜观察了乳胶粒的微观形态, 并对其稳定性、流变性等进行了测试, 考察了甲基丙烯酸环氧丙酯及其含量对乳液性能的影响。

关键词 丙烯酸酯, 聚合物乳液, 活性单体, 乳液聚合

复合技术在高分子材料领域中的应用越来越广泛, 而以复合技术制备复合型乳液具有十分重要的意义。近年来, 对复合型乳液的研究也十分活跃; 其中, 核-壳结构聚合物乳液尤其令人感兴趣, 这类聚合物一般是将性质不同的两种或多种单体分子在一定条件下采用两阶段或多阶段乳液聚合方式而制得^[1~3]。乳液粒子的核和壳分别含有不同种成分, 从而赋给核和壳各不相同的功能。

许多研究工作表明, 活性基团如果在乳液粒子的表面或在表面附近, 那么交联反应主要发生在乳液粒子表面或乳液粒子之间, 而且活性基团所参与的反应容易进行^[4,5]。我们对含丁氧基甲基丙烯酸酰胺活性单体的共聚物乳液的自交联反应进行了研究^[6]。环氧基团具有其它活性基团所没有的特殊性能, 且还可以通过环氧基团的各类反应, 开发具有特征功能的乳液^[7,8]。为使自交联型丙烯酸酯共聚物乳液的自交联反应更容易发生, 使活性基团尽量分布在乳液粒子的表面, 我们采用种子乳液聚合法合成含环氧基的核-壳结构共聚物乳液, 并对其结构和性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 原料

丙烯酸丁酯、丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯均为化学纯, 经真空减压蒸馏除去阻聚剂并在冰箱中存放; 甲基丙烯酸环氧丙酯 (GMA) 为化学纯; 复合乳化剂是将阴离子型乳化剂十二烷基硫酸钠与非离子型乳化剂 OS-15 按重量比 2:1 混合而成, 未经进一步纯化而直接使用; 过硫酸铵为分析纯并经重结晶纯化; 调节剂为分析纯。

1.2 核-壳型共聚物乳液的合成

1.2.1 种子乳液的制备 在装有搅拌器、温度计、回流冷凝管、恒压滴液漏斗的四口反应烧瓶中, 将乳化剂、单体、引发剂、水等按配方 (表 1) 加入, 通入 N_2 保护, 搅拌 0.5h, 逐步升温到 68℃ 左右, 经过自加速升温过程, 再升温到 80℃ 并控制温度在 80℃ 左右, 保温 3h, 停止加热, 搅拌冷却到室温, 即得种子乳液。

* 1993-01-18 收稿; 湖北省自然科学基金资助

Tab-1 Recipe for seed emulsion polymerization

Ingredient	Amount	Ingredient	Amount
Methyl methacrylate	15	Sodium dodecyl sulphate	2.6
Butyl acrylate	25	Water	160
Acrylic acid	3	Sodium persulfate	0.5
Nonionic emulsifier OS-15	1.3	Ethylene glycol	2

1.2.2 滴加法制备共聚物乳液 取上述制备的种子乳液 209 g，在上述同样的条件下，控制温度为 80 ℃，再采用滴加法加入表 2 所列配方所有组分的混合物，滴加完后保温 3h，再冷却出料即得共聚物乳液，其转化率均在 98±1% 左右。

Tab. 2 Recipe for preparation of copolymer emulsion

Ingredient	Amount
Glycidyl methacrylate	X (X=1 ~ 10)
Butyl acrylate	55
Acrylic acid	1
Water	80
Sodium persulfate	0.3

1.3 乳液性能的测试

1.3.1 乳胶粒的微观形态 仪器为日本电子株式会社的 100-SX 透射电子显微镜 (TEM)，试样由原样的共聚物乳液稀释一定的倍数之后，用磷钨酸染色，浸涂在铜网上制成。

1.3.2 耐电解质稳定性 用 5% 的 BaCl₂，5% 的 NaCl 溶液分别滴定一定量共聚物乳液，测定开始出现絮凝物时 BaCl₂ 溶液、NaCl 溶液的消耗量。

1.3.3 共聚物乳液的离心稳定性 称取一定量的共聚物乳液，控制一定的温度、时间和旋转速度，在美国的 Beckman 公司生产的 L8-60M 高速离心仪上测定，称量烘干的沉淀物。

1.3.4 乳液的导电度 共聚物乳液在室温下在 DDS-11 型电导仪上测定。

1.3.5 共聚物乳液流变性 共聚物乳液在室温下，用 NXS-11 型旋转粘度计测定。

1.4 共聚物膜的 DSC 分析

共聚物乳液放在聚四氟乙烯板上，在室温条件下干燥成膜，然后将其固定在样品池中，在 CDR-I 型仪上测试，样品量为 10 ~ 20mg，加热速度为 10 ℃ /min，流动 N₂ 作介质。

2 结果与讨论

2.1 乳胶粒形态

乳胶粒的形态、尺寸和尺寸分布是聚合物乳液的重要参数。聚合物乳液的许多重要性质如乳液的稳定性、乳液的流变性以及在乳液聚合过程中的聚合反应速度等都与乳胶粒的形态、尺寸和尺寸分布有密切关系。利用透射电子显微镜来观察乳胶粒的形态是比较常用的方法之一。图 1 就是用 100-SX 透射电子显微镜所观察到乳胶粒的微观形态。

虽然乳胶粒的性质主要取决于聚合物的组成和组分之间的相混程度，但也受聚合条件的影响。通过核-壳乳液聚合制备的乳液，核和壳可以通过聚合参数来控制，核和

壳的结合程度也受界面基团的影响,而核和壳的结合程度直接影响着最终乳胶粒的微观形态。从图中可以看出,乳胶粒呈核壳结构,且核和壳之间存在着斑纹状过渡层。从聚合过程、聚合场所和活性功能基团来看,忽略第二阶段聚合过程中液相粒子的增长和新生粒子的产生,聚合主要在种子乳液粒子的表面和内部。在滴加法乳液聚合过程中,由于单体浓度较低,聚合时呈饥饿状态;但相对而言,粒子表面层单体浓度和自由基浓度比粒子内部要高,所以在种子乳液粒子的表面聚合速度比内部要快,聚合程度也较高,因此,形成核壳结构乳胶粒。在第二阶段滴加单体时,种子乳液粒子表面层上的羧基与甲基丙烯酸环氧丙酯中的环氧基部分发生反应,导致在自由基增长反应的同时伴随有开环反应的发生,从而产生复杂的核-壳结构的乳胶粒。

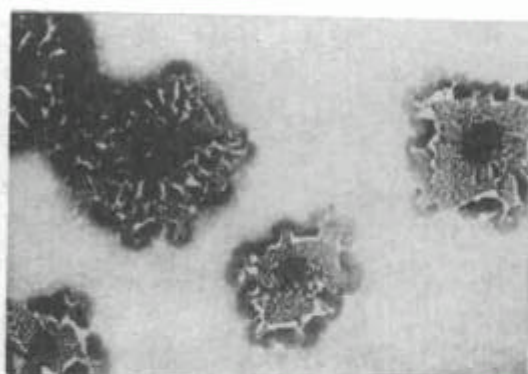


Fig.1 Transmission electron micrograph of the 8% GMA composite particles prepared by semi-continuous emulsion polymerization (magnifying object 1.5×10^4 diameter)

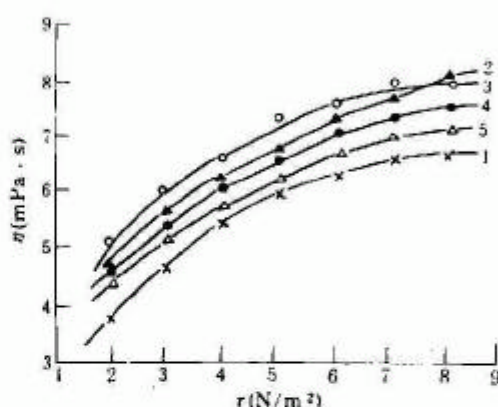


Fig.2 The η - r relation of copolymer emulsion in different GMA content

I: 2% II: 4% III: 6% IV: 8% V: 10%

Tab.3 The influence of GMA content on stabilities of copolymer emulsions

Sample	GMA content (%)	5%BaCl ₂ (ml)	5%NaCl (ml)	Electrical conductivity ($\mu\Omega^{-1}$)	Centrifugal stability (W_p/W_c)
I	2		12.2	340	0.143
II	4	2.8	8.5	335	0.157
III	6	0.6	5.0	325	0.160
IV	8	0.4	3.5	321	0.164
V	10	0.3	2.5	314	0.170

2.2 活性单体含量对乳液稳定性的影响

表3是滴加一定量乳液时,电解质溶液的消耗量与乳液共聚物中GMA含量的关系以及乳液的离心稳定性结果。从表中可以看出,乳液的耐电解质稳定性和离心稳定性随甲基丙烯酸环氧丙酯含量的增加而降低,说明在一定范围内甲基丙烯酸环氧丙酯不利于乳液的稳定性;这可能是甲基丙烯酸环氧丙酯中环氧基团的作用,使粒子稳定的静电势

能降低^[9], 且电解质对环氧基团作用的原故, 电导的实验结果也说明了 ζ 电位随 GMA 含量的增加而降低。

2.3 活性单体含量对流变性的影响

甲基丙烯酸环氧丙酯含量不同的共聚物乳液的 $\eta-\tau$ 关系如图 2。从图 2 可以看出: (1) 聚合物乳液的表观粘度 η 随剪切应力 τ 的增加而增大。(2) 聚合物乳液的表观粘度 η 随甲基丙烯酸环氧丙酯含量的增加先呈增大而后呈减少的变化。(3) 聚合物乳液呈非牛顿流体的特征。

用指数定律描述并进行回归分析, 得到所求体系的流动指数如表 4。这进一步说明该共聚物乳液体系呈胀流体 (流动指数 $n>1$); 相关系数 R 均在 0.99 以上, 表明实验数据很好地遵从 $\tau=KD^n$ 方程。

Tab.4 The mobile index of copolymer emulsion

Sample	Mobile index	Interration coefficient
I	1.92	0.994
II	1.64	0.998
III	1.62	0.996
IV	1.57	0.997
V	1.58	0.999

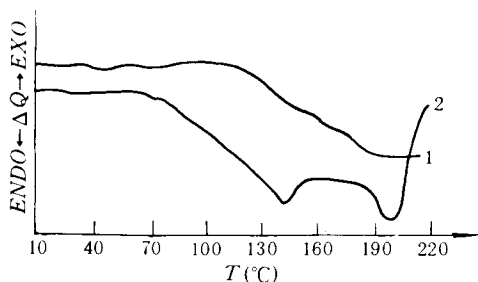


Fig.3 The DSC curve of copolymer films

I: 4% GMA (it has been heated) II: 4% GMA

2.4 自交联性

该乳液体系, 由于共聚物中同时含有环氧基和羧基, 而环氧基的活性较高, 特别在酸性条件下易于开环, 从而造成环氧基的大量消耗, 不能有效地发挥作用。加热时, 自交联反应更容易发生, 有关自交联反应我们采用 IR 进行了研究^[10]。图 3 是共聚物膜的 DSC 曲线, 其中 I 是共聚物膜预先在 140 °C 烘 45min 之后的 DSC 曲线, 而 II 是未经预先加热处理的室温乳液膜的 DSC 曲线, 对比分析可知, 自交联反应过程具有明显的热效应现象。

参 考 文 献

- [1] Min T J, Klein A, EL-Aasser M S, et al. *J Polym Sci Polym Chem Ed.* 1983, **21**: 2845
- [2] Ugelstad J, Mfutakama H R. *J Polym Sci Polym Symp.* 1985, **72**: 225
- [3] Markel M P, Dimonie V L, EL-Aasser M S, et al. *J Polym Sci Polym Chem Ed.* 1987, **25**: 1419
- [4] EL-Aasser M S. *J Polym Sci Polym Chem Ed.* 1983, **21**: 2363
- [5] Okubo M, Nakamura Y, Matsumoto T. *J Polym Sci Polym Chem Ed.* 1980, **18**: 2451
- [6] Li Z, Cheng S Y, Xu Z S. The 1989 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies. Honolulu Hawaii U.S.A. 1989
- [7] Zurliva E, Bouchal K, Zdenkova D, et al. *J Polym Sci Polym Chem Ed.* 1983, **21**: 2949
- [8] 中村吉伸, 大久保政芳, 松本恒隆. 高分子论文集, 1983, **40**: 291
- [9] Ono H, Jidal E. *J physical Chem.* 1975, **79**: 2020
- [10] 程时远, 徐祖顺, 张洪涛, 等. 高分子学报, 1992, **2**: 142

STUDY ON GLYCIDYL METHACRYLATE COPOLYMER EMULSION

XU Zushun, CHENG Shiyuan, LI Jianzong

(*Department of Chemistry, Hubei University, Wuhan 430062*)

Abstract The copolymer emulsion of acrylates with glycidyl methacrylate active monomer was prepared by semi-continuous seed emulsion copolymerization to four component copolymer; the copolymer emulsion was characterized by means of TEM, stability, rheological properties, etc.. The effect of glycidyl methacrylate (GMA) and its content on the properties of copolymer emulsion and copolymer films was studied; the self-crosslinking property was investigated by DSC. It has been found that the morphology of copolymer emulsion particle showed core-shell structure, and there is streaky transitive layer between core and shell; thus, the functional groups were at the surface layer of particles as far as possible to make the crosslinking effect of the functional groups at sufficient level. This result corresponds with the result of DSC; the stability of electrolyte-resisting and centrifugal stability were decreased with the increase of glycidyl methacrylate content. The electrical conductivity was decreased with the increase of glycidyl methacrylate also. The copolymer emulsion showed non-Newtonian flow behavior and it bears the characteristic of dilatant fluid. The apparent viscosity of copolymer emulsion was increased with the increase of shear stress; moreover, the content of GMA affects the apparent viscosity.

Key words Acrylates, Polymer emulsion, Active monomer, Emulsion polymerization