

甲基丙烯酸异丁酯与甲基丙烯酸- β -羟基酯的乳液共聚合及其应用于显像管的成膜材料*

李福绵 孙燕慧 孙世海 苑 安

(北京大学化学系)

摘 要

探讨了甲基丙烯酸异丁酯与亲水性甲基丙烯酸酯类的乳液共聚合, 所得乳液颗粒很细 (0.1μ 以下), 并具有非常好的放置稳定性, 至少10个月未见有明显的凝聚现象。适用于彩色显像管荧光屏的临时涂膜材料。

测定了 PHEMA、PHPMA 及 P(IBMA-HPMA)、P(IBMA-HEMA) 的热失重曲线。表明, 均属于典型的热解聚型高聚物。HPMA、HEMA 的含量在 20% 以下的共聚物适用于有机载膜材料。

聚甲基丙烯酸酯类是较典型的热解聚型聚合物, 而聚甲基丙烯酸异丁酯 (PIBMA) 又是这类中至今所知的最易热分解的聚合物^[1]。在室温下有一定的机械强度, 表面光洁, 能作特殊材料, 如在电子束荧光屏的铝化工艺上, 可用这种易于热解聚的聚合物以代替沿用的硝化纤维素作为真空镀铝前覆盖荧光粉层凹凸不平的临时涂层, 以所谓油溶性成膜材料而使用的^[2-4]。为了避免有机溶剂的污染, 目前已大量使用所谓乳液型成膜溶液, 如所报导的以 MMA、丙烯酸酯类为主要组份的 Rhoplex B-74 等^[5-8]。为寻求性能更好, 使用简便的乳液成膜材料, 我们探讨了以 IBMA 为主要单体的乳液共聚合。它与亲水性的甲基丙烯酸酯类如 β -羟丙酯 (HPMA)、 β -羟乙酯 (HEMA), 在聚环氧乙烷型乳化剂存在下, 进行乳液共聚合所得的, 新的乳液体系, 有很好的放置稳定性, 乳液颗粒较细 (0.1μ 以下) 而均匀。经彩色显像管初步试验, 得到较满意的结果。

为了观察引入甲基丙烯酸- β -羟基酯对于热解聚性能的影响, 考察了 PHEMA、PHPMA 及 IBMA 与 HPMA、HEMA 的共聚物在 450°C 前的热失重行为。热失重曲线表明, 它们均属热解聚型高聚物。

实 验 部 分

1. 原料

IBMA: 参照 Rehberg^[9] 的方法, 由 MMA 与异丁醇在硫酸催化下及对苯二酚的阻聚

* 1979年6月1日收到。

下,经酯交换反应而得,沸点 $70^{\circ}\text{C}/45$ 毫米汞柱, $n_D^{20} = 1.4170$; HEMA: 由甲基丙烯酸钾盐与氯乙醇在 Cu_2Cl_2 的阻聚下,以四甲基溴化铵催化缩合而得^[10],沸点 $87^{\circ}\text{C}/5$ 毫米汞柱, $n_D^{20} = 1.4480$; HPMA: 由甲基丙烯酸与环氧丙烷,在四甲基溴化铵催化剂及对苯二酚阻聚剂存在下反应而得^[11],沸点 $82^{\circ}\text{C}/3$ 毫米汞柱, $n_D^{20} = 1.4464$ 。

2. 实验方法

(1) 乳液聚合

按常规方法,在氮气下,外部用水浴加热至 $70\sim 75^{\circ}\text{C}$ 进行聚合。反应完毕后,冷却,出料时用300目的涤纶布滤去凝块。转化率用重量法测定。

(2) 成膜试验

将直径7cm的培养皿于 $80\sim 100^{\circ}\text{C}$ 的烘干箱中予热,迅速倒入少量乳液,转动培养皿使其均匀涂布后,倒出剩余的乳液,再进烘箱加热 $5\sim 10$ 分钟。取出后先用肉眼观察附着在培养皿上的膜是否透明或光洁,并趁热剥下,由所剥离下来的薄膜大小及折后是否断开来判断其成膜性能。

(3) HPMA、HEMA 的本体聚合及其与 IBMA 本体共聚合和热失重热差分析

取不同重量组成的单体配比,在封管中用氮气置换后,以 0.5% AIBN 作引发剂,按常规方法进行本体聚合供热失重热差分析用。是使用日本理学差热仪,在 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 的升温速度及通入空气下进行的。

(4) 乳液粘度

表面张力分别在 20°C 下用乌氏粘度计,环式法测定。放置稳定性是观察乳液在自然条件下静置出现凝聚分层的天数。

(5) 乳化效果

评价其效果是分别观察乳液体系在聚合前停止搅拌数分钟是否有油珠析出,以及在聚合后经300目涤纶布过滤,滤布上结块的情况。

结 果 与 讨 论

1. 甲基丙烯酸异丁酯的乳液聚合

在固定其他条件下,比较了属于离子型的十二烷基硫酸钠 (NaDS),属于非离子型的聚环氧乙烷型乳化剂,及部分水解的聚乙烯醇及其用量对于 PIBMA 乳液的放置稳定性、成膜性能等的影响。 NaDS 的乳化效果虽然最好,但由于引入了无机离子,膜的透明性不好。如用非离子型乳化剂,由于乳化能力差,其用量在 4% 才能获得稍稳定的乳液,但不超过30天。聚乙烯醇对膜的透明性没有好处,可能是两种高聚物混溶性差所致。加入少量 NaDS 的复合乳化体系可显著提高乳液的稳定性,所得乳液颗粒分散又细,显淡蓝色,因引入了无机离子,不甚理想。

2. IBMA 与 HPMA、HEMA 的乳液共聚合

(1) HPMA、HEMA 含量对乳液体系及膜性能的影响

改变共聚合单体的 IBMA、HPMA 含量所得的结果见表1,由表1可知,虽然在低用量 ($\sim 2\%$) 及乳化能力弱的聚环氧乙烷型乳化剂下,由于在聚合物链中引入了适当的亲水性基团所显示的自身乳化能力,使此体系表现出类似兼有乳液和溶液两种体系特点的

所谓“水溶胶 (Hydro-Sol)”^[12]的性质,通过电子显微镜的观察,它比通常的乳液颗粒细小而均匀 (0.05~0.07 μ),因而形成的膜光洁又透明,对于玻璃的附着力也强。其用量在 10% 已能使乳液体系相当稳定,放置至少 10 个月未见有明显的凝聚现象。使用 HEMA 共聚所得结果亦相同。

表 1 HPMA 含量对于乳液体系的稳定性及膜性能的影响

共聚物组成 (重量%)		乳 化 效 果	乳液放置稳定性	膜的透明性	膜的强度	对玻璃的附着
IBMA	HPMA					
100	0	乳 液 显 粉 色	< 7 天	好	差	易 剥 离
90	10	乳液显淡蓝色	> 300 天	好	好	难 剥 离
80	20	乳液显淡蓝色	> 300 天	好	好	难 剥 离
0	100	聚 合 过 程 中 呈 胶 冻 状	—	—	—	—

聚合条件: 75~80℃ K₂S₂O₈ (对单体 0.5%) 单体:水=15:85 乳化剂 OP-20 (~2%)。

(2) 油水比,引发剂浓度及第三组分丙烯酸丁酯 (BuA) 的影响

改变单体/水的比例所得结果表明,单体用量越少,滤布上所留的共聚物块状物愈少,乳液显淡蓝色,随着单体的增加乳液变为乳白色,说明颗粒增大。

引发剂过硫酸盐的用量一般为单体的 0.5% 较合适,过高聚合难以控制且易结块。为赋予共聚物薄膜以适当塑性,降低成膜温度而使用的 BuA 含量对乳液体系的稳定性、膜的光洁度、透明性无明显影响,但对膜的韧性影响很大,含量越高,韧性越好。但它不是理想的热解聚型高聚物,含量不能过高。

在 IBMA 与 HPMA、HEMA 的乳液共聚合过程中,我们观察到,由于引入了带—OH 基的单体,聚合速度比单独 IBMA 的乳液聚合要快。转化率达到 80% 以上的时间列于表 2,这可能是亲水性单体加强聚合体系的乳化能力所致,也可能是 HPMA、HEMA 单体中的一OH 基促进了过硫酸盐的分解^[13],我们倾向于后一种看法,这尚待进一步探讨。

表 2 共聚合转化率达到 80% 以上的时间

共 聚 合 体 系	IBMA-HPMA-BuA	IBMA-HEMA-BuA	IBMA-BuA
时 间 (小 时)	1.5	2.8	>4.0

3. PHPMA、PHEMA 及 P(IBMA-HPMA)、P(IBMA-HEMA) 的热失重行为

为观察它们的热解聚性能而测得的热失重曲线示于图 1, 2, 3, 4, 其不同组成的共聚物的 50% 失重温度示于表 3。由图 1, 2 的热失重曲线形式及残渣量可明显看出,它们均属于典型的热解聚型高聚物, PHPMA 的 50% 热失重温度比 PHEMA 约高出 10℃, 而比 PIBMA 约高 90℃。IBMA 与 HPMA、HEMA 共聚物的 50% 热失重温度随着 HPMA、HEMA 的含量减少而降低。

4. IBMA-HPMA (HEMA)-BuA 三元共聚乳液作为有机载膜材料在彩色显像管上的应用

以易于解聚的 PIBMA 为主要成份 (90%), 引入少量既能改进乳液性能,而又是热降

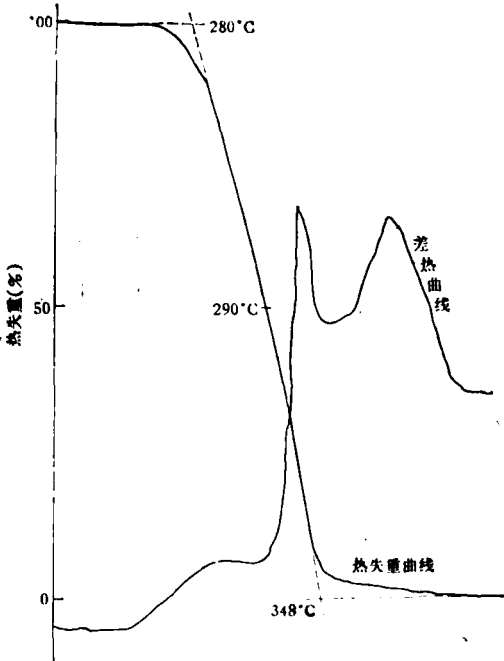


图 1 PHEMA 的差热,热失重曲线

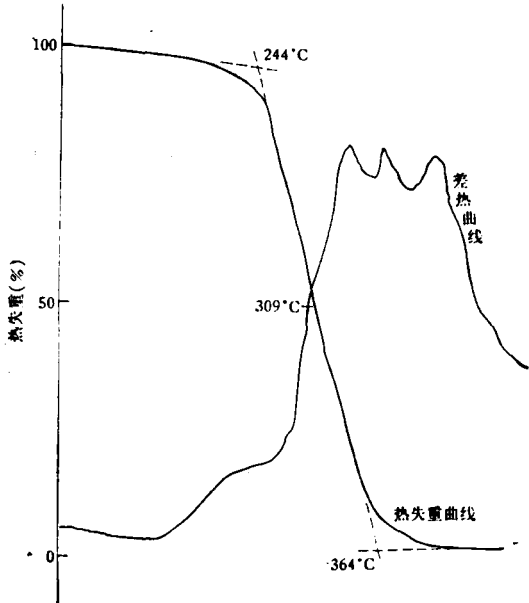


图 2 PHPMA 的差热,热失重曲线

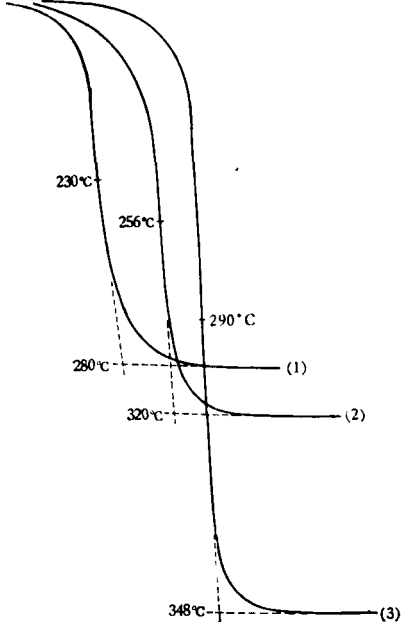


图 3 ζ (HEMA-IBMA) 共聚物的热失重曲线
① IBMA (75): HEMA (25) ② IBMA (50): HEMA (50) ③ IBMA (0): HEMA (100)

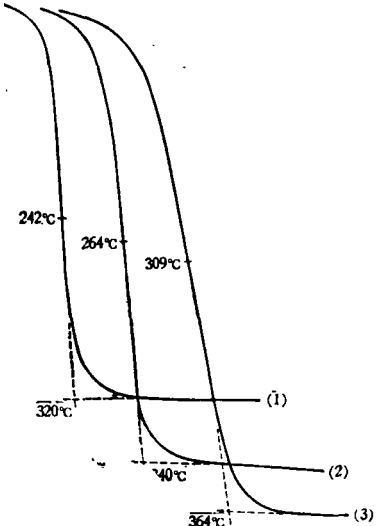


图 4 P(HPMA-IBMA) 共聚物的热失重曲线
① IBMA (75): HPMA (25) ② IBMA (50): HPMA (50) ③ IBMA (0): HPMA (100)

解型的 HPMA 或 HEMA(2%), 并以少量 BuA(8%) 增塑的三元共聚乳液, 在电子显微镜下观察到, 乳液颗粒直径大部分在 $0.05 \sim 0.07 \mu$ 之间, 形状基本为圆形但不十分光滑, 可能是共聚体中亲水部分对水溶胀所致。由于颗粒大小及分散性获得改善, 使所得的

表 3 PHMA、HEMA 及 P(IBMA-HPMA), P(IBMA-HEMA) 的 50% 失重温度

共聚物组成(重量%)		50%失重 温度(℃)	共聚物组成(重量%)		50%失重温度
IBMA	HPMA		IBMA	HEMA	
100	0	213	100	0	213
75	25	243	75	25	230
50	50	262	50	50	256
0	100	309	0	100	290

(升温速度 10℃/分, 空气流中)

膜光洁性好, 这种乳液的 pH 为 6, 不需中和即可直接使用。乳液含固量为 15~17%, 粘度 8.3 厘泊, 表面张力 41.9 达因/厘米 (20℃)。图 5 是以这种乳液所得膜的热失重曲线。

表 4 IBMA-HPMA-BuA 三元共聚乳液用于彩色显像管上所测的单色亮度*

试验管号	单 色 亮 度 (Lux)		
	红 束	绿 束	蓝 束
78515	42	158	33
78549	50	146	49
78565	47	165	30
78512	46	166	33
78555	45	165	30
78545	50	172	36
平 均	48.3	162	35
**	40	150	30
提高亮度 (%)	21	8	17

* 系由上海电子管二厂试验的结果。
** 系用 MMA-BuA-AA、十二烷基硫酸钠乳液作有机载膜材料的同期生产上的平均亮度。

50% 热失重温度为 264℃。在 404℃ 空气流下加热 20 分钟可全部烧净。经 19 英寸彩色显像管初步试验的结果有: (1) 成膜简便, 不需另加配合剂; (2) 膜的熔烧性好, 残渣少, 不产生“烧肿”现象; (3) 膜易溶于醋酸乙酯, 丁酯等有机溶剂, 利于返修和擦洗屏壁等特点。表 4 列举了应用于 19 英寸彩色显像管上所测的亮度。结果表明, 这种乳液比现在所用乳液在彩色显像管上的使用效果要好。

致谢: 本工作得到冯新德教授的指导和关心。参加本工作的还有李凤金同志, 热分析承担韶玲、李芝芬同志大力协助, 电子显微镜照片由张存珪同志拍摄, 在彩色显像管的试用上得到 738 厂章云同志、上海电子管二厂徐保度同志、南京华东电子管厂倪克嵩、华孟贤同志的大力协助和关心, 谨此一并致谢。

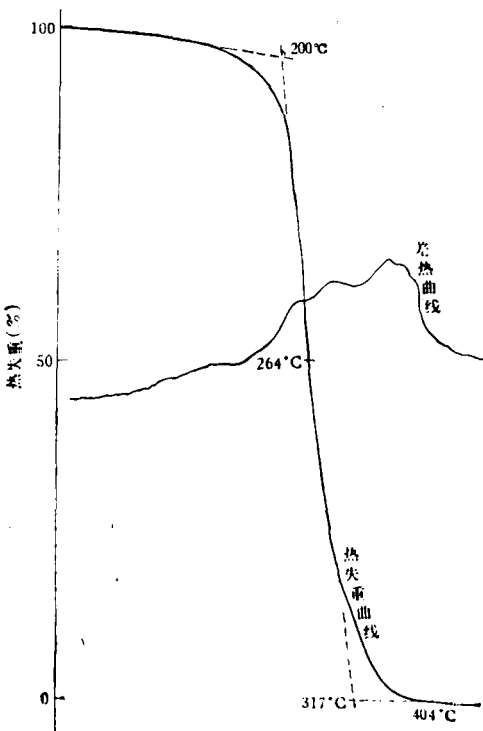


图 5 IBMA-HEMA-BuA 三元共聚的差热, 热失重曲线 IBMA:HEMA:BuA = 92:2:6

参 考 文 献

- [1] 津久井, 日本工业化学杂志, **60**, 1202 (1957).
- [2] 日特许公报, 昭48—2008(1973).
- [3] 日特许公报, 昭45—40018(1970).
- [4] Dudding, R. W., and Finnett, D. J., *J. Electrochem. Soc.*, **105**, 388 (1958).
- [5] Saulneir, Jr., T. A., *Electrochem. Tech.*, **4**, No. 1—2, 31—34 (1966).
- [6] *U. S. Pat.*, 3,317,337; 3,579,367; 3,067,055; 3,582,389.
- [7] 日特许公报, 昭46—34856(1971).
- [8] 晨光化工研究院, 未发表工作.
- [9] Rehberg, C. E., *Org. Syn. Coll.*, **3**, 146 (1955).
- [10] Yocum, R. H. and Nyquist, E. B., "Functional Monomers", Vol. I, p. 229, Marcel Dekker Inc., (1973).
- [11] *Brit. Pat.*, 1,096,035.
- [12] Beardsley, H. R. and Selby, R. N., *J. Paint Tech.*, **40**, 263 (1968).
- [13] Bartlett, D. D. and Cotman, Jr., J. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1419 (1949).

EMULSION COPOLYMERIZATION OF ISOBUTYL METHACRYLATE WITH β -HYDROXYALKYL METHACRYLATE AND ITS USES AS THE BARRIER FILM MATERIAL IN THE ALUMINIZED SCREEN TECHNIQUE

Li Fumian, Sun Yanhui, Sun Shihai and Yuanan

(Department of Chemistry, Beijing University)

ABSTRACT

I. Emulsion Copolymerization of isobutyl methacrylate (IBMA) with hydrophilic methacrylate esters, such as β -hydroxypropyl methacrylate (HPMA) or β -hydroxyethyl methacrylate (HEMA) in the presence of 2% concentration of polyethylene oxide as nonionic emulsifiers has been investigated. Emulsions with particle size of 0.05—0.07 μ have been prepared with good storage stability of more than 10 months without showing any coagulation. They were suitable for the preparation of barrier filming materials of color picture tube in aluminized screens techniques. The films without any additives show very good back-out properties, and are soluble in the common organic solvents such as ethyl acetate, butyl acetate, etc.

II. The thermal stabilities of PHPMA, PHEMA, and various copolymers of IBMA-HPMA and IBMA-HEMA up to 450°C have been studied by TG-DTA. It is apparent that both PHPMA and PHEMA are thermal degradable type polymers. It was shown from the thermal degradation studies of P(IBMA-HEMA) and P(IBMA-HPMA) copolymers that the appropriate content of HEMA or HPMA in the copolymers qualified for the temporary organic barrier films in the aluminized screens techniques should not exceed 20%.