

丙烯酸 2-乙基己酯/丙烯酸辐射乳液聚合

——乳胶中羧基的分布*

张志成** 徐相凌 蒋培云 张曼维

(中国科技大学应用化学系,合肥,邮政编码: 230026)

摘 要

本文用辐射法引发丙烯酸2-乙基己酯/丙烯酸(EHA/AA)乳液共聚合,用酸碱反滴定法研究了剂量率、剂量、乳化剂浓度、固含量、共聚物分子量、丙烯酸浓度、丙烯酸加料方式及丙烯酸预先中和程度等反应条件对乳胶中羧基可滴定百分比的影响。并对聚合机理作了初步探讨。

关键词 辐射聚合、乳液聚合、丙烯酸酯聚合

Stamberg 等为了提高乳胶的机械稳定性,冻融稳定性,在乳液聚合中首先引入不饱和和羧酸共聚。引入羧酸单体共聚还能赋予乳胶自增稠特性,并由于引入反应性功能基团而提高对基材的附着力^[1],因此羧酸在乳胶中的分布及其聚合机理一直是人们感兴趣的课题。

Muroi^[2]研究了甲基丙烯酸甲酯与甲基丙烯酸、丙烯酸的乳液共聚体系,发现羧基大部分富集于乳胶粒子表层;Nishida^[3]用电导法(即往乳液中加入过量碱,测定体系电导随时间变化),研究了乳胶中羧基基团在径向的分布,发现从乳胶表层到核心,羧基浓度由大变小,而水相中的羧酸均聚物很少。Bassett 及 Holy^[4]研究了羧酸单体的加入方式对羧基分布的影响,结果表明羧酸单体连续加入时,最后所得乳胶的表层所含羧酸最少;同等总量的羧酸在反应的后半阶段加入时,表层羧基最多;在反应前一次加入则介于其间。

本文用辐射法引发丙烯酸 2-乙基己酯/丙烯酸(EHA/AA)乳液共聚合,研究了不同聚合条件对羧基分布的影响,并对聚合机理进行了初步探讨。

实 验 部 分

1. 试剂及辐射源

丙烯酸2-乙基己酯,化学纯,北京东方化工厂。

丙烯酸,化学纯,上海化学试剂采购供应站。

平平加(0), $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}]$ ($n = 10-16$) 工业纯,浙江金华第二制药厂。

* 1990年4月20日收到; ** 联系人。

十二硫醇, 化学纯, 上海计划生育研究所。

N,N' -亚甲基双丙烯酰胺, 化学纯, 上海少云中学。

以上化学试剂都未经进一步纯化直接使用。

γ - Co^{60} 源作为引发反应的辐射源, 中国科技大学应用化学系辐化教研室, 约 3 万里。

2. 乳胶制备

将平平加(0), 蒸馏水, 单体等混合加热至 $30^{\circ}C$, 在高速搅拌机上通氮乳化 10 分钟 (搅拌速度 >3000 转/分), 然后分装在辐照瓶中, 在 $30^{\circ}C$ 恒温下置于辐照台上用 Co^{60} γ -射线静态辐照。辐照条件详见下文。

3. 测定乳胶中羧酸可滴定百分比

称取一定量的乳胶, 加入 25.00ml NaOH, 用滴管加入 2ml 0.5mol NaCl 溶液。用盐酸在 ZD-2 型自动电位滴定计上进行反滴定。终点控制为 $pH = 8.5$, 乳胶中羧酸可滴定百分比由下式给出:

$$x = \frac{(V_0 - V_e) \times N_{HCl}}{W \cdot C} \times 100\% + x_0$$

V_0 , 中和 25.00ml NaOH 所需 HCl 体积; V_e , 反滴定时消耗 HCl 体积; N_{HCl} , HCl 溶液的当量浓度; W , 滴定时所称取的乳胶重量; C , 乳胶中所含羧酸总浓度, 由配方计算; x_0 , 反应前, 羧酸单体预先中和的百分数。

结果与讨论

为研究某一因素对乳胶中羧酸可滴定百分比的影响, 在不特别声明时, 固定反应条件如下: 剂量率 55.5rad/s, 剂量 0.45Mrad, 平平加浓度 5wt% (占乳液总量), 单体含量为 20wt%, 丙烯酸单体占单体的 23.7mol%, 反应前丙烯酸未中和且在反应前一次加入。

1. 剂量率及剂量的影响

在实验范围内, 剂量率 20—160rad/s, 总剂量 0.4—1.6Mrad, 剂量率(图 1)和剂量(图 2)对乳胶中羧酸可滴定百分比没有显著影响。

2. 乳化剂浓度及固含量的影响

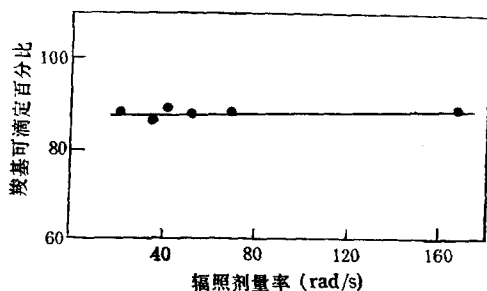


图 1 剂量率对羧基可滴定百分比的影响。

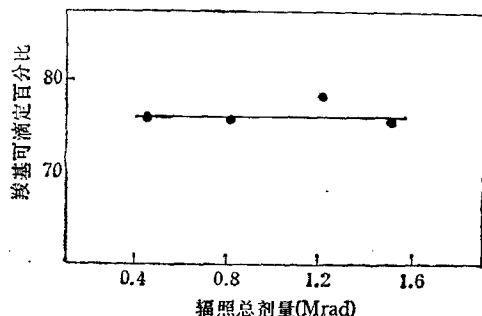


图 2 总剂量对 EHA/AA 共聚乳液中羧基可滴定百分比的影响
AA 预先未经中和。

乳液为 EHA/AA 共聚物, AA 预先中和 11.2%。

随着平平加浓度增加,乳液中羧酸可滴定百分比稍有增加。一般认为,提高乳化剂浓度,在反应初期成核数目增加,最后所得乳胶粒子变小,使比表面增加,从而使更多的羧酸基团暴露在乳胶表层,所以羧酸可滴定比随乳化剂浓度增大而上升。

当固含量(主要决定于反应前的单体含量)升高时,在低固含量下(18% 以下),乳胶中羧酸可滴定百分比随固含量上升而迅速下降,进一步提高固含量,羧酸可滴定百分比的下降变得很缓慢,在固含量为 18% 左右有一明显的转折(见图 4)。

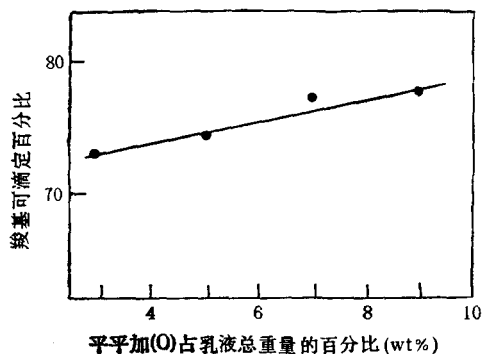


图3 乳化剂含量对 EHA/AA 共聚乳液中羧基可滴定百分比的影响

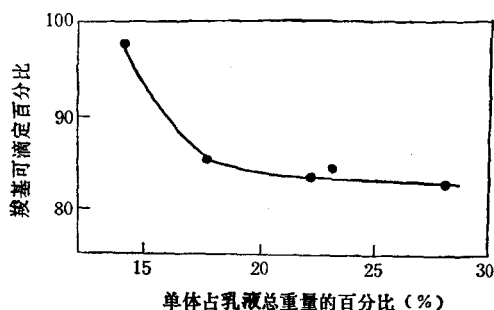


图4 单体含量对 EHA/AA 共聚乳液中羧基可滴定百分比的影响
AA 预先中和 11.2%。(单体间比例不变)

一般情况下,反应前加入的羧酸单体按一定比例分配于水相(连续相)和油相(分散相)中。我们认为存在于油相的 AA 与 EHA 共聚后均匀分布在胶粒中;而存在于水相的 AA,大部分按第一机理反应,即扩散进胶粒中,补充胶粒中 AA 的消耗,边扩散边与 EHA 共聚,使得 AA 在胶粒径向从外层到核心形成一梯度分布,导致大部分羧酸基团最后富集于胶粒表层;少部分水相中的羧酸单体按第二机理反应,即在水相中发生溶液聚合,生成的聚合物或溶于水,或吸附于胶粒表层,按这种机理反应的羧酸单体的羧酸基团可完全被滴定。在低固含量下,随着固含量增加,乳胶粒子迅速增大,比表面迅速减小,使得包埋于核内的羧酸,即不能被滴定的量增加。当固含量达到某一值(18%),胶粒平均粒度达到一临界值,粒度大于此值,水中 AA 向聚合核中扩散时,在到达核心前就消失殆尽了,所以进一步提高固含量,扩散入胶粒内层的 AA 量不再变化,从而使羧酸可滴百分比达到一稳定值。固含量为 18% 时的转折点可认为对应于上面所说的临界值。

3. 分子量的影响

辐射乳液共聚合时,加入十二硫醇作链转移剂,导致乳胶羧酸可滴百分比上升(图 5),引入 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺作交联剂,羧酸可滴百分比则下降(图 6)。

显然,这与分子量有关,降低分子量,使得在同等羧酸浓度下,共聚物碱溶性增大,因而有更多的处于内层的羧酸基团被中和;引入交联剂,效果相反。

4. 羧酸单体加料方式的影响

如图 7 所示,当羧酸单体在不同时间加入时,加入时 EHA 转化率越高,则最后乳胶的羧酸可滴定百分比越高。如果一半羧酸单体在反应前加入,另一半在不同的 EHA 转

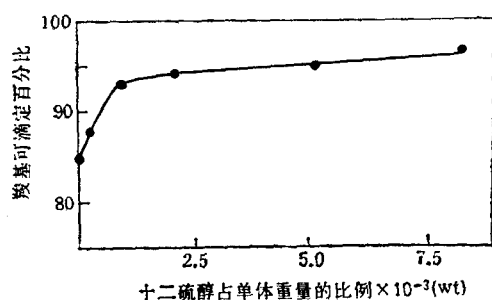


图5 链转移剂对 EHA/AA 共聚乳液中羧基可滴定百分比的影响
AA 预先中和 11.5%。

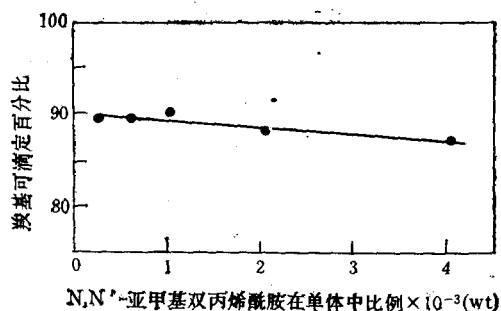


图6 交联剂对 EHA/AA 共聚乳液中羧基可滴定百分比的影响
AA 预先中和 9.5%。

化率下加入,最后所得乳胶的羧酸可滴比比一次加入时要低,这与 Bassett 所得的结果吻合。

我们认为未中和的羧酸单体加入体系,主要通过扩散进入胶粒,即以第一机理反应;在反应前期加入,由于胶粒中聚合物含量尚低,AA 向胶粒核心扩散较容易,因而有更多的羧酸被包埋。随 EHA 转化率提高,AA 扩散渐渐变困难,留在壳层的羧酸比例渐渐增加。当转化率达到一定值(50%)时,胶粒本身从聚合物溶于单体中转变成单体溶胀在聚合物中,这样 AA 向胶粒中扩散速度迅速降低,因此在高转化率下加入 AA 使羧酸可滴定百分比迅速增加。当部分中和的 AA 加入体系时,水相中 AA 按第二机理反应的几率大大增加,因此羧酸可滴定比随羧酸加入时的转化率升高而迅速增加,当转化率达到某一值时(如40—50%),按第一机理反应几率变得很小(扩散变困难),于是后期加入的 AA 只能吸附于胶粒的表面,使羧酸可滴百分比在高转化率下趋于稳定值。这样我们也就不难理解,中和度为 11.5% 时,中和度对乳胶中羧酸可滴定百分比的贡献(即,中和 11.5% 的 AA 与未中和的 AA 所得两个可滴百分比-转化率曲线的差值),在 EHA 转化率为 50% 时出现极大值。

当丙烯酸分两次加入时,反应前加入的那一半羧酸单体在另一半单体 AA 加入前已预先包埋于胶粒核内,与同等转化率下一次加入相比,其羧酸可滴百分比要低。

5. 羧酸单体浓度及其中和度的影响

当丙烯酸单体在单体中的摩尔比上升时,乳胶的羧酸可滴定百分比线性上升(图8)。前面已提到。羧酸在胶粒里的分布存在一梯度。提高羧酸浓度,首先使得表层上羧酸浓度相应提高,表层的碱溶性增加,这样滴定时碱能向乳胶深层侵入,因而可滴比上升。

当羧酸单体的中和度由小变大时,羧酸可滴百分比先后出现极大值和极小值(图9)。这可以由乳液聚合的机理发生变化来解释。

加入的羧酸被预先中和时,被中和的那部分羧酸单体完全存在于水相中。在较低中和度(<9%)下,由于 EHA 水溶性很低,以胶束成核为主,提高中和度使得水相中 AA 以第二机理反应的几率增加,因此体系中羧酸可滴百分比迅速升高,出现极大值。进一步提高中和度(9—30%),由于连续相中的单体浓度较大,使均相成核成为可能,即处于水相的 AA 聚合成低聚物后,以它成核形成乳胶粒子,这样富集了羧酸单体的低聚物被包埋在乳

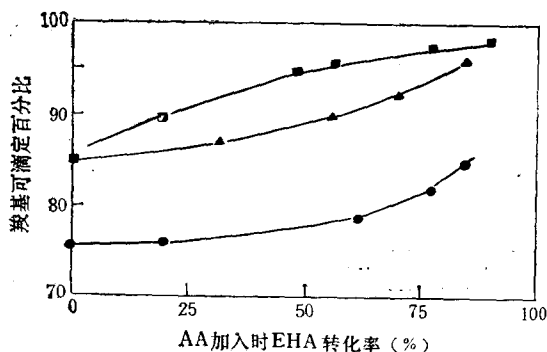


图7 丙烯酸加料方式对 EHA/AA 共聚乳液中羧基可滴定百分比的影响

—●—AA 在不同的 EHA 转化率下一次加入；—■—AA 预先中和 11.5%，在不同的 EHA 转化率下，一次加入；—▲—AA 预先中和 11.5%，其中一半在反应前加入，另一半在不同 EHA 转化率下加入。

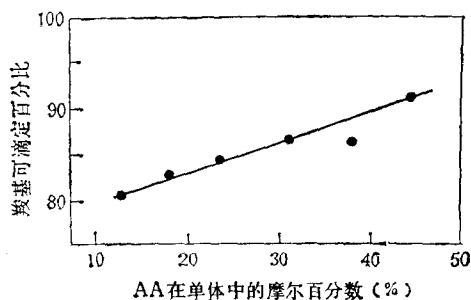


图8 AA 浓度对 EHA/AA 共聚乳液中羧基可滴定百分比的影响
AA 预先中和 11.2%。

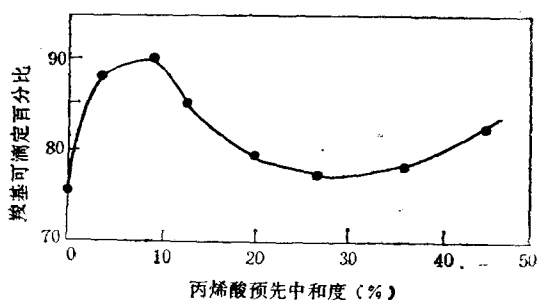


图9 丙烯酸预先中和百分数对 EHA/AA 共聚乳液中羧基可滴定百分比的影响

胶核心，从而使可滴比下降。当中和度大于 30% 后，由于低聚物有较高电荷及亲水性，它被包埋成核的几率减小，而只能溶于水或吸附于乳胶表层。当水相中 AA 以第二机理反应的速度大大增加时，原先分布于油相的 AA 会向水相反扩散，因而使得原先可在油相中反应的 AA 扩散到水相后聚合，从而使可滴定百分比增加。图 9 中的极小值可被认为是对于水相 AA 向胶粒扩散速率为 0 时的情况。

参 考 文 献

- [1] 大森英三(著),朱传棨(译),《丙烯酸酯及其聚合物 I》,化学工业出版社,北京,1987, p.140—p66.
- [2] Muroi, S., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1966, 10, 713.
- [3] Nishida, S., Elasser, M. S., Kelin, A. and Vanderhoff, J. W., in "Emulsion polymers and emulsion polymerization", Bassett, D. R. and Hamielec, A. E., Ed., Acs symposium series 165, Plenum Press, New York, 1981, p. 291.
- [4] Bassett, D. R., Holy, K. L., "Polymer colloids II", Fitch, R. M., Ed., Plenum Press, New York, 1980, p. 1.

2-ETHYL HEXYL ACRYLATE/ACRYLIC ACID RADIATION EMULSION POLYMERIZATION ——CARBOXYL DISTRIBUTION IN LATEX

ZHANG Zhicheng, XU Xiangling, JIAN G Peiyun and ZHANG Manwei

(Applied Chemistry Department, University of Science and Technology of China, Hefei, Post code 230026)

ABSTRACT

Back potentiometric titration with addition of salt NaCl was used to determine the acid titratable percent in EHA/AA radiation emulsion copolymerized latex. It was found that the carboxylic monomer concentration, its neutralized percent, its adding model, the emulsifier concentration, the molecular weight of copolymer have significant effects on the acid titratable percent in polymer latex; while total adsorbed dose and dose rate have no obvious effects. In all cases investigated the acid titratable percent is above 75%, this means that most of the carboxyl groups accumulate in the latex shell of copolymer.

Because the solubility of EHA in water is very low, the micelle nucleation takes advantage in emulsion polymerization with EHA as main monomer. When AA concentration in water is high, the homophase nucleation becomes important. After the nucleation period, AA distributes in water and polymer-monomer particles by certain proportion. The AA in particles copolymerizes with EHA and distributes homogeneously in polymer latex at last. While AA in water has two reaction routes: the first, diffusion into the particles, it results in that most of AA accumulates in the latex shell and the concentration of carboxyl group has a gradient along the latex radius; the second, polymerization in water, the resulted polymer is soluble in water or is adsorbed at the latex surface. For unneutralized AA, the first mechanism dominates, while for partly preneutralized AA, the second mechanism takes advantage and will compete with the first mechanism for AA in water.

Key words Emulsion polymerization, Radiation polymerization, Acrylate polymerization