

## 丙烯酸酯共聚物乳液自交联反应的研究\*

程时远 徐祖顺 张洪涛 陈沛智 李建宗

(湖北大学高分子材料研究室, 武汉, 邮政编码: 430062)

### 摘 要

本文研究了含环氧基的丙烯酸酯四元共聚物乳液交联后的溶胀度、自交联反应及动力学。结果表明: 交联共聚物的溶胀度 $Q$ 随甲基丙烯酸环氧丙酯单体含量的增加而降低, 共聚物在受热的情况下, 环氧基团在羧基的作用下开环而发生交联反应, 产生网状结构。

**关键词** 自交联反应、丙烯酸酯、聚合物乳液、活性单体

含活性功能基的丙烯酸酯共聚物乳液作为涂料、胶粘剂、纺织处理剂在国内外得到广泛的开发和应用<sup>[1,2]</sup>。聚合物的交联过程对其应用性能有着直接的影响。环氧基团具有其它活性基团所特有的特征性能, 它的反应活性高, 可以和多种交联剂发生反应, 固化温度范围宽, 特别能在室温交联, 它对多种基材具有良好的粘附性。共聚物有较好的耐水性, 还可以通过环氧基团的各种反应, 开发具有特征功能的乳液<sup>[3,4]</sup>。我们对含丁氧基甲基丙烯酸酯活性单体的共聚物乳液的自交联反应进行了研究<sup>[5]</sup>。有关含环氧基的共聚物乳液的交联反应的研究在国内外报道较少。

本文采用半连续种子乳液聚合方法制备核-壳结构乳液, 以使活性功能基尽可能地分布在乳胶粒的外层, 利用 FT-IR 对活性功能基所发生的交联反应进行了研究, 并对交联共聚物的溶胀性进行了测定。

## 实 验 部 分

### 1. 原料

丙烯酸丁酯、丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯经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。十二烷基苯磺酸钠为分析纯, 未经进一步纯化而直接使用。过硫酸钠为分析纯并经重结晶。

### 2. 共聚物乳液的制备

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、水等按比例加入, 通入氮气保护, 搅拌, 逐步升温到 68℃ 左右, 经过自加速升温过程, 控制温度在 80℃ 左右, 保温一定时间, 停止加热, 搅拌冷却到室温, 得到种子乳液。

\* 1991年4月10日收到。

取一定量的种子乳液, 在 80℃ 的情况下, 采用滴加法加入单体混合物, 滴完后保温一定时间, 冷却出料即得共聚物乳液。转化率为  $98 \pm 1\%$ 。

### 3. 溶胀性测定

共聚物乳液在甲醇中沉淀出来, 放入烘箱中在 120℃ 的条件下加热 45 分钟, 称重后浸入一定量的溶剂中室温放置 20 天以上, 溶胀达到平衡。取出后, 用滤纸迅速擦去表面层溶剂, 立即重新称重。试样的密度采用比重瓶法测量, 溶胀度  $Q$  通过如下公式计算<sup>[7]</sup>。

$$Q = \left( \frac{\omega_1}{\rho_1} + \frac{\omega_2}{\rho_2} \right) / \frac{\omega_2}{\rho_2}$$

其中  $Q$  为溶胀度,  $\omega_1$  和  $\omega_2$  分别为溶胀体内溶剂和聚合物的重量,  $\rho_1$  和  $\rho_2$  分别为溶剂和聚合物溶胀前的密度。

### 4. 自交联性

红外光谱跟踪测试在 ALPHACENTRI·FT-IR 仪上进行。

## 结果与讨论

### 1. 甲基丙烯酸环氧丙酯含量对溶胀度的影响

当加热共聚物时, 其功能基发生交联反应产生交联结构。在交联聚合物中, 与交联度直接相关的有效链平均分子量  $\bar{M}_c$  是一个重要的结构参数。  $\bar{M}_c$  的大小对交联聚合物的物理机械性能具有很大的影响。与交联度密切相关的溶胀度可以采用重量法测定。不同含量的甲基丙烯酸环氧丙酯共聚物在不同溶剂中的溶胀度如下表。

表 1 交联共聚物在不同溶剂中的溶胀度

共聚物编号	丙烯酸含量(%)	甲基丙烯酸环氧丙酯的实际含量(%) <sup>*</sup>	溶胀度				
			四氢呋喃(9.9) <sup>**</sup>	正庚烷(7.45)	二甲基酰胺(12.1)	对二甲苯(8.75)	四氯化碳(8.6)
G-1	4	0.20	12.34	1.68	8.99	9.90	11.38
G-2	4	0.32	10.70	1.56	6.93	8.79	8.62
G-3	4	0.56	6.60	1.45	4.49	5.96	5.87
G-4	4	0.68	6.57	1.38	4.48	5.24	5.80
G-B	4	4.2	3.60	1.20	3.38	2.81	2.98
G-D	0	2.8	15.35	1.50	8.73	12.05	13.52

\* 由于环氧基团的高度反应活性, 所以在乳液聚合过程中有部分环氧基团发生开环; 表中甲基丙烯酸环氧丙酯的实际含量是按文献[6]介绍的方法测出的;

\*\* 溶剂的溶度参数

从表中可以看出, 交联聚合物在不同的溶剂中溶胀, 其溶胀度不同; 比较而言, 在正庚烷中溶胀度最低, 这可能为正庚烷的溶度参数最小且为非极性溶剂之故。但并非溶剂的溶度参数越大其溶胀能力越强。一般来说, 当溶剂的溶度参数与聚合物的溶度参数最接近时, 聚合物在该溶剂中的溶胀度最接近极大值。表中结果也符合聚合物平衡溶胀度  $Q$  与溶剂的溶度参数关系的一般形式<sup>[7]</sup>。另外, 尽管交联聚合物在不同的溶剂中溶胀, 但总的来说, 甲基丙烯酸环氧丙酯含量不同。对交联共聚物的溶胀度有影响, 随着甲基丙烯酸环

氧丙酯含量的增加溶胀度降低;从而表明交联共聚物的交联密度是随着甲基丙烯酸环氧丙酯含量的增加而增大。而当共聚物中不含羧基时,溶胀度就相当大,说明交联共聚物中含羧基时的交联密度比没含羧基时的大。这可能是共聚物中如果含有羧基,在受热过程中,羧基参与自交联反应,产生的交联点增多。

## 2. 自交联反应转化率

共聚物乳液放在聚四氟乙烯板上,在室温下干燥成膜,然后将其固定放入样品加热池中,在 ALPHACENTRI·FT-IR 仪上恒温或者变温,按一定的时间或温度间隔测定一次环氧基的红外特征吸收峰 ( $909\text{cm}^{-1}$ ) 的峰面积,以 C-H 弯曲振动峰 ( $1452\text{cm}^{-1}$ ) 的峰面积作为内参比,按下式求取变温下环氧基的表观转化率  $\alpha_T$ :

$$\alpha_T = \left[ 1 - \frac{(A_{909}/A_{1452})_T}{(A_{909}/A_{1452})_{\text{室温}}} \right] \times 100\%$$

按下式求取恒温下环氧基的表观转化率  $\alpha_t$ :

$$\alpha_t = \left[ 1 - \frac{(A_{909}/A_{1452})_t}{(A_{909}/A_{1452})_{t_0}} \right] \times 100\%$$

(1) 受热时间对表观转化率的影响

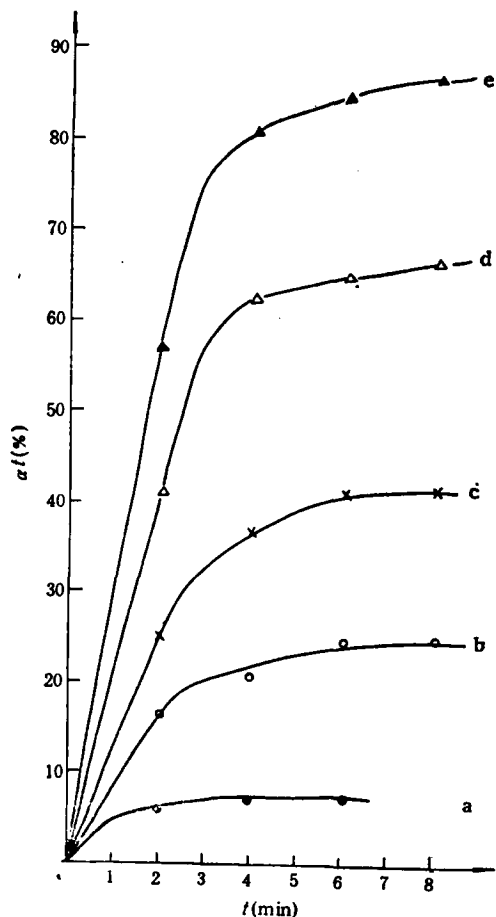


图1 表观转化率与受热时间的关系

(a)60°C, (b)100°C, (c)120°C, (d)140°C, (e)160°C

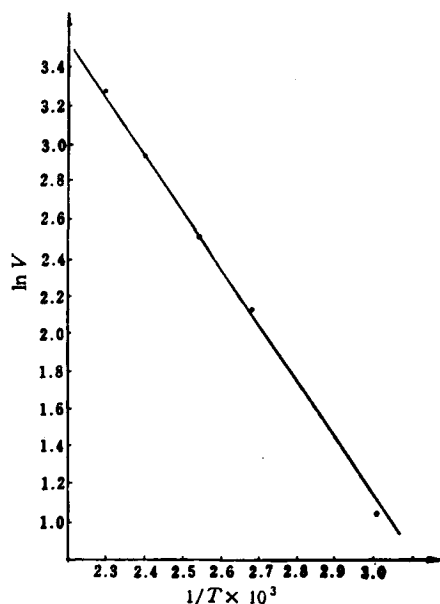


图2 表观反应速度与温度的关系

在不同的温度下恒温,测定共聚物中甲基丙烯酸环氧丙酯中环氧基的开环反应的转化率与时间的关系。结果表明,反应转化率随时间的延长而变大;在反应初期,表观转化率迅速增加,几乎呈直线关系,然后趋于缓慢(图1),这样,我们从直线的斜率中求算出反应初期的表观反应速度  $V_{c-o}$ ,按 Arrhenius 方程,求算出反应的表观活化能为  $26.2\text{KJ/}$

mol (图 2)。

(2) 反应温度对表观转化率的影响

在室温到 200℃ 的范围内,以 2.5℃/min 的升温速度加热,测定了三种不同含量的甲基丙烯酸环氧丙酯共聚物中环氧基的表观转化率(图 3)。从图中可以看到,环氧基反应的表观转化率随着温度的升高而增大,且高温区(140—200℃)转化率的变化比低温区(40—120℃)的变化大,当甲基丙烯酸环氧丙酯含量高时的表现尤为明显,说明了自交联反应受温度的影响较大。当温度达到一定值后,环氧基反应的表观转化率几乎不再随温度的变化而变化,这可能是交联反应达到自身的限度,我们认为此时交联反应足够充分。

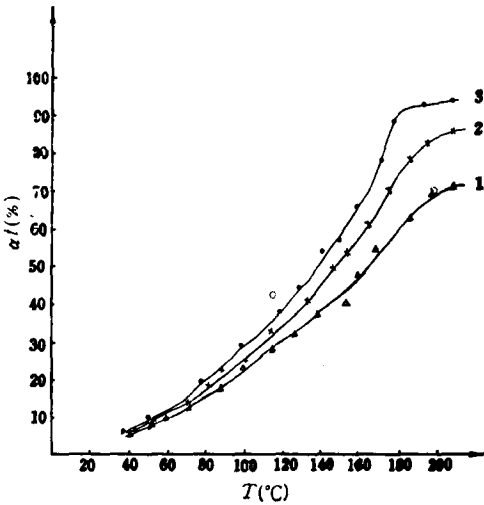


图 3 环氧基反应的表观转化率与温度的关系 (1)3.5% GMA, (2)3.9% GMA, (3)4.2% GMA

温度的影响较大。当温度达到一定值后,环氧基反应的表观转化率几乎不再随温度的变化而变化,这可能是交联反应达到自身的限度,我们认为此时交联反应足够充分。

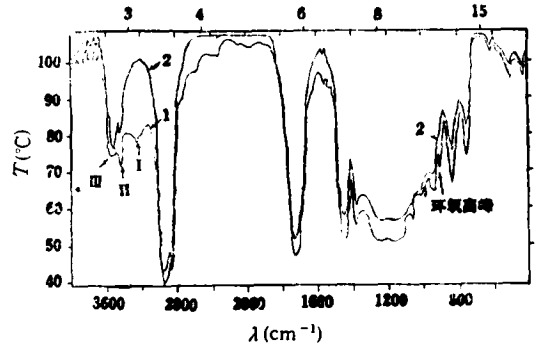


图 4 共聚物膜在不同温度时的红外光谱图 (1) 30℃, (2) 170℃

3. 自交联反应

在红外光谱图 4 中,以甲基丙烯酸环氧丙酯的环氧基吸收峰(909cm<sup>-1</sup>)作为特征峰,并同时对照 3 600—3 100cm<sup>-1</sup> 吸收区,这是羧基和羟基同时存在时的吸收峰,而羟基的来源可能是在乳液聚合过程中,部分环氧基开环而产生的。我们可以看到,温度升高,环氧吸收峰减弱至消失,与此同时,在 3600—3100cm<sup>-1</sup> 区域内,其中峰 I 消失,峰 II 与峰 III 的峰面积比例发生了转变。这里,峰 I 与峰 II 代表共聚物中的羧基,峰 III 代表羟基。说明了共聚物中环氧基团被开环,并且羧基参与反应,反应过程中伴随有羟基的产生。所产生的羟基,在高温条件下,也可能部分参与反应。由于所发生的反应是在乳胶粒之间、高分子链段之间进行的,所以,随着反应的进行,产生越来越多的交联点,形成网状结构。

该乳液体系中,由于共聚物中同时含有环氧基和羧基,而环氧基团的高度

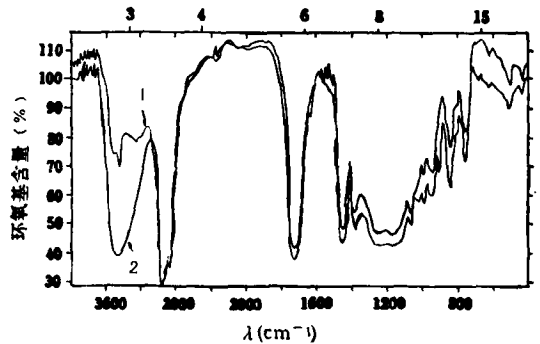
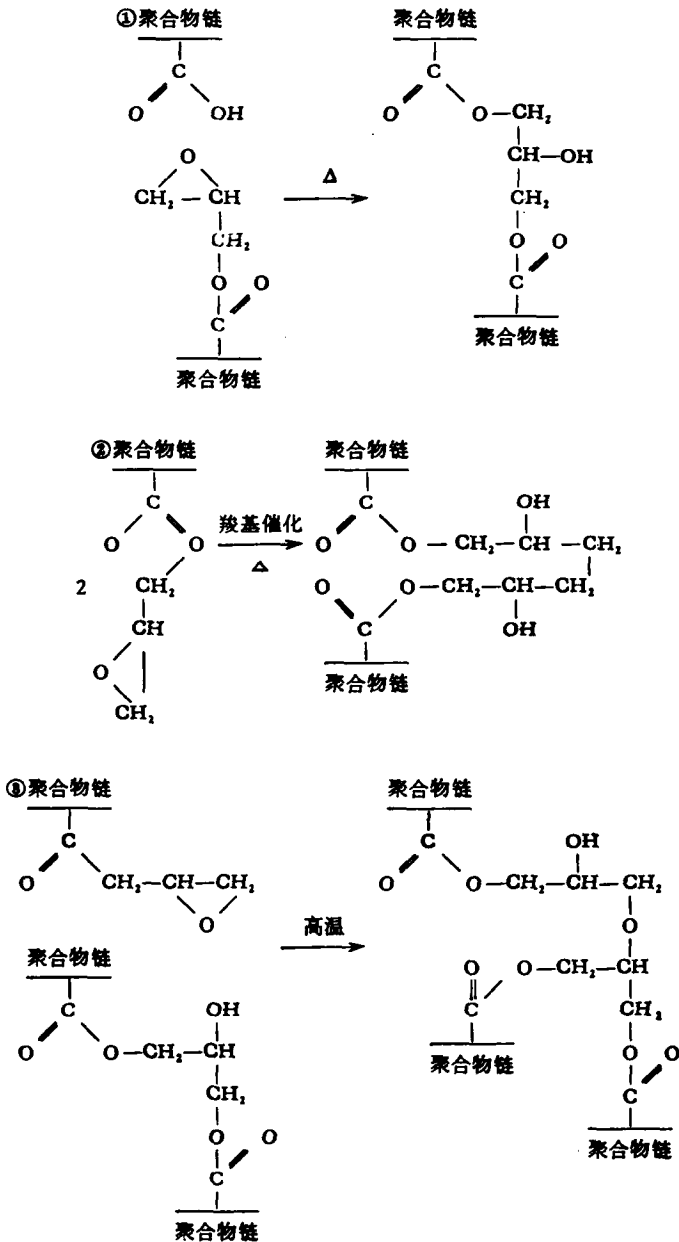


图 5 新制乳液和乳液存放一年之后共聚物膜的红外光谱对照图 (1) 新制乳液; (2) 存放一年之后的乳液

反应活性,室温存放过程中,可能引起开环而造成环氧基团的大量消耗,不能有效地发挥其作用。图 5 是新制乳液和乳液存放一年之后共聚物膜的红外光谱对照图,可以看出,乳液存放一年之后,其共聚物中环氧基团的特征峰 ( $909\text{cm}^{-1}$ )几乎消失,而在  $3600-3100\text{cm}^{-1}$  区域的峰也发生了变化,产生很强的羟基吸收峰,说明乳液存放过程中,确实发生了开环反应。所以,这类乳液不宜存放太久。

我们认为这种既含羧基,又含环氧基的共聚物乳液的膜在加热过程中可能主要发生如下的自交联反应:



## 参 考 文 献

- [1] Xie Jieze, *Printing and Dyeing*. 1987, 13(2), 55
- [2] 李宾雄、周国梁, 涂料印花, 纺织工业出版社出版, 第一版, 1989 年
- [3] Zúrkova, E. Bouchal, K. Zdenkova, D. Relzbauer, Z. Svel, F. Kalal, *J. J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1983, 21, 2949—2960
- [4] 中村吉伸, 大久保政芳, 松本恒隆, 高分子论文集, 1983, 40(5), 291—293
- [5] Li Jiangzong, Cheng Shiyuan, Xu Zushun. The 1989 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies Honolulu Hawaii U. S. A. 1989
- [6] Masayoshi Okubo, Yoshinobu Nakamura and Tsunetaka Matsumoto *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 1980, 18, 2451—2459
- [7] 复旦大学化学系高分子教研组编, 高分子实验技术, 复旦大学出版社出版, 第一版, 1983 年

## STUDY ON SELF-CROSSLINKING REACTION OF ACRYLATES COPOLYMER EMULSION

CHENG Shiyuan, XU Zushun, ZHANG Hongtao, CHEN Peizhi, LI Jiangzong  
(Chemistry Department, Hubei University, Wuhan, Post code: 430062)

### ABSTRACT

The emulsion of copolymers of acrylates with epoxy group were prepared and characterized by means of swelling capacity. The self crosslinking reaction of the copolymer was studied by FT-IR. It has been found that the swelling capacity of the crosslinked copolymer films decreased with increase of the glycidyl methacrylate (GMA) content. The activation energy of the crosslinking reaction was obtained. A mechanism of the crosslinking reaction was proposed.

**Key words** Self-crosslinking reaction, Acrylates, Polymer emulsion, Active monomer