

# 甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸正丁酯- $\omega$ -十一烯酸钠 无皂乳液共聚合研究

## II. 动力学及反应机理\*

程时远 纪庆绪\*\*

(湖北大学化学系, 武汉, 邮政编码: 430062)

### 摘 要

在甲基丙烯酸甲酯(MMA)和丙烯酸正丁酯(BA)的无皂乳液共聚体系中, 加入适量反应性乳化剂 $\omega$ -十一烯酸钠(SUA), 在用量远低于其CMC时, 分别讨论了SUA浓度、引发剂( $K_2S_2O_8$ )浓度以及离子强度对反应动力学的影响, 用SA-CP3型粒度分布仪、透射电镜(TEM)等考察了乳液粒子大小( $\bar{D}_w$ )、浓度( $N_p$ )、形态及其增长过程; 用凝胶渗透色谱仪、红外光谱、离子交换-电导滴定等手段探讨了反应机理. 结果表明: 在该反应体系中, “均相沉淀”与“胶束”成核两种机理同时存在, 两种成核方式几率的相对大小由SUA浓度、离子强度等所决定.

**关键词** 动力学、反应机理、均相沉淀成核、胶束成核

无皂乳液聚合与传统乳液聚合的区别主要在于粒子成核机理以及体系得以稳定的条件完全不同, 这种乳液聚合主要通过以下几种方法实现<sup>[1]</sup>: (1) 加入可离子化的引发剂(如 $K_2S_2O_8$ )引发聚合; (2) 加入水溶性单体如羧酸、丙烯酰胺及其同系物等进行共聚; (3) 加入离子型单体如磺酸盐进行共聚.

由于经(2)、(3)两种方法制得的乳液往往比较稳定, 最终产品固含量较高, 故已成为生产无皂胶乳的主要途径. 对这两种方法, 不同的共聚单体具有不同的水溶性及反应性, 从而导致了不同的反应、成核机理. 我们选择了 $\omega$ -十一烯酸钠(SUA)这种具有表面活性的共聚单体, 在低于其CMC的情况下, 讨论了影响聚合体系的各种因素, 探讨了成核、反应机理.

## 实 验 部 分

### 1. 原料规格及处理

MMA、BA均系工业纯, 经减压蒸馏备用. SUA: 用等摩尔 $\omega$ -十一烯酸(UA, 化学

\* 1991年7月1日收到; \*\* 联系人现济南市五三研究所工作, 邮政编码: 250033

纯)、NaOH(化学纯)中和反应并配成 0.1mol/l 水溶液.  $K_2S_2O_8$ : 化学纯, 重结晶处理后配成 0.05mol/l 水溶液.  $Na_2SO_4$ 、NaCl 均为分析纯, 配成 0.1mol/l 水溶液.  $H_2O$ : 去离子级再经蒸馏.

## 2. SUA 临界胶束浓度(CMC)的测定

用电导法测定<sup>[2]</sup>, 电导-浓度曲线拐点便是 CMC 值(见图 1).

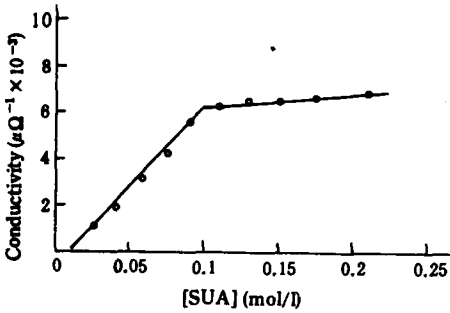


Fig. 1 Conductivity versus concentration for SUA

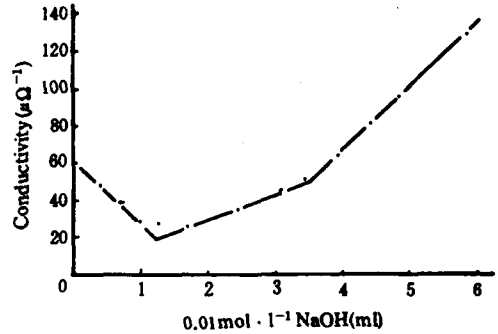


Fig. 2 The curve of conductometric titration

## 3. 聚合实验

在装有搅拌器、冷凝管、 $N_2$  导入管及温度计的 250ml 四颈瓶中, 依次加入  $H_2O$ 、电解质、MMA 及 BA, 水浴加热至将近所需温度, 用刻度吸管加入 SUA 溶液, 通入  $N_2$ , 恒温后, 加入  $K_2S_2O_8$  水溶液, 开始计时.

## 4. 转化率测定

按文献所述重量法进行<sup>[3]</sup>.

## 5. 乳胶粒平均直径( $\bar{D}_w$ )及其表面积( $S_p$ )

$\bar{D}_w$  及  $S_p$  用日本产 SA-CP3 型粒度分布仪测定,  $N_p$  由下式计算而得:  $W \cdot X = \frac{1}{6} \rho \pi \bar{D}_w^3 N_p V$ , 其中  $W$  为单体重量,  $\rho$  为聚合物密度,  $V$  表示水的体积.

## 6. 乳液粒子形态

将乳液稀释到一定浓度, 浸涂在铜网上, 室温干燥, 用日本株式会社生产 100-XS 型透射电子显微镜(TEM)直接拍照.

## 7. 分子量分布(GPC)

将乳液用稀盐酸酸化, 甲醇沉淀, 用水冲洗干净, 烘干后配成 THF 稀溶液, 以 NDG-3、NDG-4 硅烷化担体作固定相, THF 作淋洗液, 用 SN-01A 型凝胶渗透色谱仪在室温下测定.

## 8. 特性粘度 $[\eta]$

以丙酮作溶剂, 用乌氏粘度计于 30°C 下按一点法测定.

## 9. 胶粒表面电荷密度

用电导法测定. 将 732 型 ( $-SO_3^- N^+ a$ )、717 型 ( $-N^+ R_4 Cl^-$ ) 离子交换树脂按 Van Den Hul<sup>[4]</sup> 介绍的方法处理; 称等重阴、阳离子交换树脂混合, 室温搅拌至絮凝的树

脂重新分开,用纯水冲洗数遍,然后将过量树脂加入已稀释至固含量为3—5%的乳液中,室温缓慢搅拌,直至乳液电导值恒定为止。

将已交换乳液在恒温下用 DDS-11 型电导仪. 0.01mol/l NaOH 水溶液进行电导滴定. 典型电导滴定曲线如图 2; 其中 AB 段为  $-\text{SO}_3\text{H}$  消耗 NaOH 所致, BC 段为  $-\text{COOH}$  中和 NaOH 所致, CD 段为过量 NaOH 使电导直线上升。

### 10. 红外光谱

样品经 KBr 涂片,用 ALPHA-CENTRI-FT-IR 红外光谱仪测定。

## 结果与讨论

### 1. SUA 的 CMC 随液相离子强度变化

在 30°C 下测定不同浓度的 SUA 水溶液在不同离子强度下的电导,得表 1. 很明显,随离子强度增大,SUA 的 CMC 下降。

Tab. 1 CMC values of SUA at different ionic strength

Concentration of $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (mol/l)	Concentration of CMC (mol/l)
0	0.132
$2 \times 10^{-3}$	0.120
$4 \times 10^{-3}$	0.109
$6 \times 10^{-3}$	0.100

### 2. SUA 对聚合反应的影响

SUA 的分子结构式为:  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{COONa}$ , 它具有一亲水基团  $-\text{COO}^-$ , 疏水链  $(\text{CH}_2)_8$ , 以及反应基团  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ , 可以被看作为一种反应性乳化剂, 因此与离子型单体对-苯乙烯磺酸钠 ( $\text{NaSS}$ )、甲基丙烯酸- $\beta$ -磺酸钠乙酯<sup>[5]</sup>等相比, 除反应性外, SUA 还应具有乳化作用. 本实验在测定了 SUA 对胶粒  $\bar{D}_w-N_p$  以及表面性质影响的基础上, 讨论了 SUA 对反应动力学的影响. 如图 3 所示, 随体系中 SUA 浓度的增大, 反应速度加快。

SUA 由于其结构特点而溶于水, 因而首先被引发形成活性中心-齐聚物自由基, 这些自由基增长到一定程度时便形成初始乳胶粒子, 亲水基团  $-\text{COO}^-$  分布在粒子-水的界面而使之稳定. 随 SUA 浓度增大, 体系中活性中心增多, 胶粒表面亲水基增多, 胶粒浓度便增大, 导致反应速度加快。

### 3. 引发剂对聚合过程的影响

在其他条件不变的情况下, 考察引发剂对反应过程的影响. 实验表明: 随引发剂  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  浓度增大, 反应速度加快(图 4)。

$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  在加热条件下生成两个  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  自由基, 首先在水相中引发聚合, 随  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  浓度增大, 自由基增多, 引发速度也即加快。

从图 3、图 4 可以看出, 动力学曲线均可明显分为四个阶段: 反应开始非常缓慢, 可以认为这是水相反应的结果; 颗粒形成以后, 即吸收 MMA 及 BA, 反应场所由水相而转移

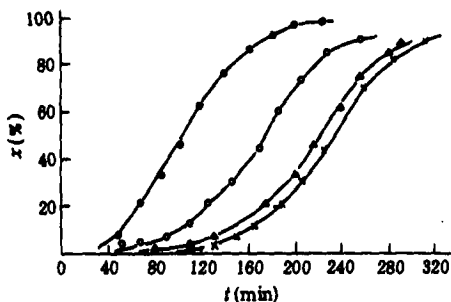


Fig. 3 Conversion versus time at different concentration of SUA MMA/BA (v/v) = 15/25,  
 $[K_2S_2O_8] = 1.67 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ ,  
 $T = 65^\circ\text{C}$ ,  $[SUA] \times 10^4 \text{ mol/l}$ ,  
 (x) 8.33, ( $\Delta$ ) 12.5, ( $\circ$ ) 16.67, ( $\bullet$ ) 25

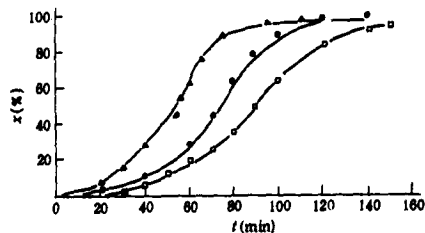


Fig. 4 The effects of initiator concentration on the reaction Kinetics MMA/BA (v/v) = 10/20,  
 $[SUA] = 9.09 \times 10^4 \text{ mol/l}$ ,  $T = 65^\circ\text{C}$ ,  
 $[K_2S_2O_8] \times 10^4 \text{ mol/l}$ ,  
 ( $\square$ ) 2.73, ( $\circ$ ) 4.55, ( $\Delta$ ) 6.36

到胶粒内部,由于颗粒内主单体浓度远大于水相,反应速度因此大大加快, $x-t$ 曲线出现一加速期;在很短的时间内,液相一粒子内单体便达到平衡,此后为恒速阶段;反应后期,单体珠滴消失,胶粒内单体深度下降,反应出现一减速过程。

#### 4. 离子强度对反应体系的影响

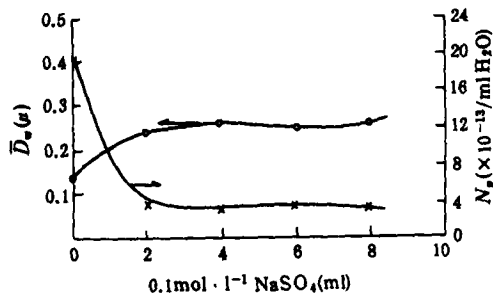


Fig. 5 The effects of ionic strength

on  $\bar{D}_w$  &  $N_p$  of the particles

Tab. 2 The composition of reaction systems

	N-1	N-2	N-3	N-4	N-5
MMA (ml)	10	10	10	10	10
BA (ml)	20	20	20	20	20
0.1M SUA(ml)	10	10	10	10	10
0.05M KPS(ml)	10	10	10	10	10
0.1M $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (ml)	0	2	4	6	8
$\text{H}_2\text{O}$ (ml)	60	58	56	54	52

在经典的乳液聚合中,反应在由乳化剂形成的胶束中进行,当在体系中加入电解质时,便可降低乳化剂的 CMC,从而使胶束增多,胶粒  $\bar{D}_w$  减小,  $N_p$  增大,反应速度相应大大加快。但当电解质用量过高时,体系反而变得不稳定,粒子之间发生凝聚作用,反应速度因此而减小<sup>[6]</sup>。但在一般的无皂聚合中,体系中无胶束存在,加入电解质会使胶粒周围水化层减薄,同时  $\zeta$  电位下降,体系稳定性破坏,粒子间相互聚结,致使  $\bar{D}_w$  增大,  $N_p$  减小,反应速度减慢<sup>[7]</sup>。为讨论 SUA 是否象普通乳化剂一样具有表面活性,在反应体系其他条件不变的情况下,加入  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  来调整离子强度(表 2),对  $\bar{D}_w$  及  $N_p$  的影响见图 5 所示。

从图 5 可以看出, SUA 与 NaSS、NaSEM 等大多数具有强亲水基团、短疏水链的离子型单体不同<sup>[5,7]</sup>,而与具有表面活性的 NaUI<sup>[2]</sup>相似,即随离子强度增大,开始胶粒  $\bar{D}_w$  增

大、 $N_p$  减小,然后又分别有减小及增大的趋势,但当  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  用量过多时,  $\bar{D}_w$  又会随之增大,相应  $N_p$  减小。

图 6 为不同  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  浓度下的动力学曲线。很明显,反应速度首先随离子强度增大而减小,然后又随离子强度的增大而加快,最后又减小,与  $\bar{D}_w$ 、 $N_p$  随  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  浓度的变化相一致。这既不同于其他无皂聚合体系<sup>[7]</sup>,也区别于传统的乳液聚合。为了更清楚地了解电解质的作用,分别对上述体系乳液胶粒表面基团分布进行了表征,结果列入表 3。由表 3 可以清楚地看出,胶粒表面性质随  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  浓度的变化恰与上述结果相对应:随体系离子强度的增大,粒子表面羧基也经过一个先减小又增加的过程。且反应速度快、胶粒  $\bar{D}_w$  小时,表面羧基亦多,反之亦然。这表明:电解质对该体系的影响具有双重性。

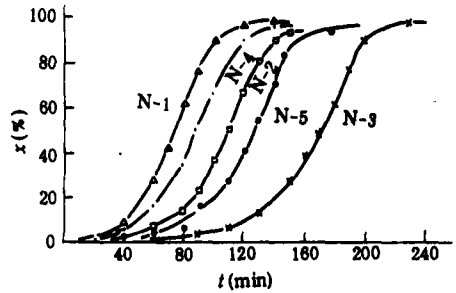


Fig. 6 Conversion versus time at different ionic strength. The composition of the systems as in table 2

Tab. 3 Effect of ionic strength on surface properties of latex particles

Latex No	N-1	N-2	N-3	N-4	N-5
Particle diameter ( $\mu\text{m}$ )	0.14	0.24	0.25	0.24	0.25
Surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	40.88	26.37	23.04	24.67	22.87
Theoretical from recipe ( $\mu\text{eq COOH}/\text{g polym}$ )	36.28	36.28	36.28	36.28	36.28
Surface COOH ( $\mu\text{eq}/\text{g polym}$ )	9.06	8.22	6.03	10.95	15.85
Distribution of carboxyl groups (surface/theo.)	24.96%	22.65%	16.53%	30.17%	43.66%
Number of sulphate groups (per $\text{cm}^2 \times 10^{-13}$ )	0.48	1.26	1.12	0.94	1.08
Number of carboxyl groups (per $\text{cm}^2 \times 10^{-13}$ )	1.33	4.16	1.57	2.67	4.17
Surface charge density (charge/ $\text{cm}^2 \times 10^{-13}$ )	1.81	3.14	2.69	3.61	5.25
Surface area occupied by a surface carboxyl group ( $\text{nm}^2 \times 10^{-3}$ )	7.50	5.32	6.35	3.74	2.40

图 7 是不同  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  浓度下的 GPC 曲线。结果表明:不管体系离子强度大小, GPC 曲线均有两个峰,从而说明在反应过程中存在两种反应机理<sup>[8,9]</sup>。同时发现:随离子强度增大,曲线峰 I 与峰 II 面积之比先下降如 N-1 至 N-3,后又上升,在 N-4 时达到最大值,这与胶粒  $\bar{D}_w$ 、 $F_p$  及其表面性质以及动力学曲线随  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  浓度的变化相一致:峰 I 面积较小时,  $\bar{D}_w$  大,  $N_p$  小,反应速度慢,表面羧基少,峰 I 面积较大时,则结果正好相反。

### 5. 分子量与转化率的关系

图 8 是 N-2 体系不同转化率下的 GPC 曲线,可以看出:反应刚开始时,曲线呈单峰,也即只有一种成核机理。随反应进行,曲线均出现双峰,并且峰 I 面积比例逐渐增大,同时峰位置逐渐向高分子量区移动。

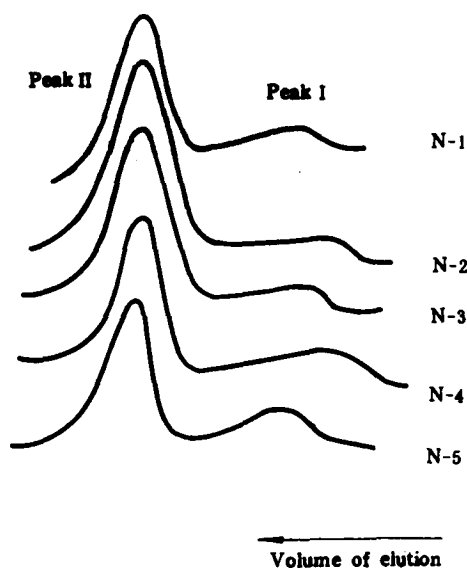


Fig. 7 GPC curves at different ionic strengths

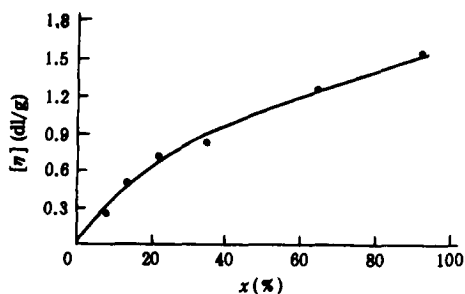
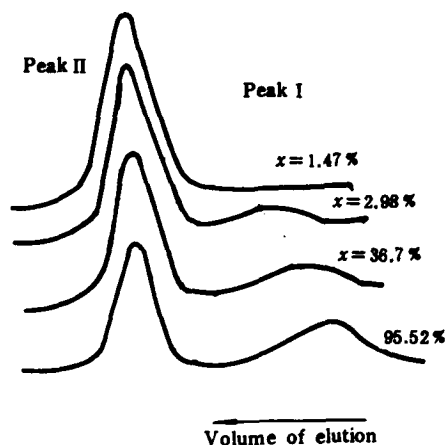
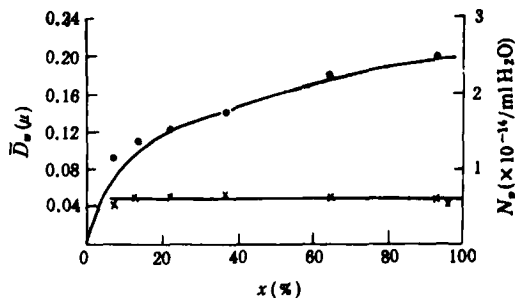
Fig. 9 A plot of  $[\eta]$  versus conversion

Fig. 8 GPC curves at different conversions (N-2)

Fig. 10 Variations of  $\bar{D}_n$  and  $N_p$  of particles with conversion

由图 9 可见,  $[\eta]$  随转化率逐渐增大, 这与“齐聚物胶束”理论<sup>[10]</sup>的结果类似, 而不同于“均相沉淀”理论<sup>[11,12]</sup>的结果. 图 8 中峰 I 的变化趋势恰与此对应.

## 6. 成核机理及其粒子增长过程

综合以上结果我们认为: 对于 SUA 这种反应性乳化剂, 在浓度远低于其 CMC 时, 完全溶于水而不能形成胶束. 当  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  在水中受热分解时, 便与溶于水中的 SUA、MMA 及 BA 反应, 生成具有表面活性的齐聚物自由基, 其 CMC 值远低于 SUA, 这些齐聚物一经产生, 便可能发生两种反应: 它们或者在水相中继续反应, 当其链长达到某一临界值时, 便从水相中沉淀出来, 形成初始胶粒, 随即被 MMA、BA 所溶胀, 反应由水相进入胶粒内部进行, 此即“均相成核”; 或者它们聚集在一起形成胶束, 吸附液相单体进行所谓“胶束成核”. 反应刚开始时, 生成的齐聚物浓度较小, 尚不能形成胶束, 反应按“均相沉淀”机理进行, GPC 曲线呈单峰. 随反应进行, 齐聚物自由基浓度增大, 便有可能聚集在一起形成胶束, 此时胶粒除按均相成核外, 还通过胶束成核, GPC 呈双峰, 其中峰 I 为均相成核的结果, 分子量低, 且随反应进行基本不发生变化<sup>[8,12]</sup>.

当体系中离子强度增大时,起初,电解质只起到“屏蔽效应(Shielding-effect)”,所以初始胶粒彼此聚结,导致粒子  $\bar{D}_w$  增大,反应速度减小.当离子强度达到一定值时,齐聚物自由基 CMC 下降,胶束增多,同时,SUA 本身 CMC 也下降,体系中 SUA 浓度有可能超过其 CMC,也进行胶束成核,致使 GPC 峰 I 面积比例增大,分子量分布宽,而不同于潘容华等人的结果<sup>[6]</sup>:胶束成核较均相成核分子量分布窄.由于胶束成核更有利于 SUA 排列在颗粒表面<sup>[2]</sup>,从而使胶粒  $\bar{D}_w$  减小,  $N_p$  增大,反应速度加快.但当离子强度太大时,体系又趋于不稳定,反应速度减慢.

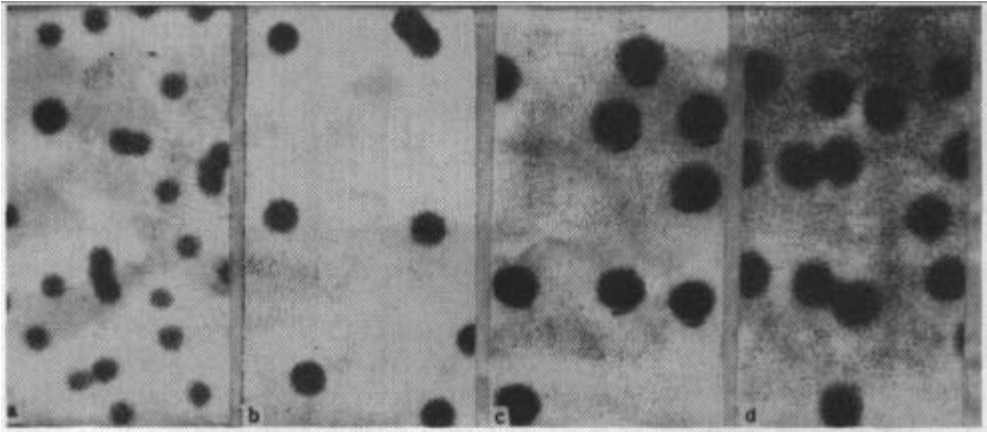


Fig. 11 TEM graphs of latex particles  
 (a) 30min  $\times$  30000; (b) 80 min  $\times$  20000;  
 (c) 100 min  $\times$  20000; (d) 170 min  $\times$  15000

在图10中,从第一个点起( $t = 60\text{min}, x = 7.63\%$ ),胶粒浓度即已达到定值,这表明成核阶段在这以前即已结束,颗粒浓度不再变化,但其  $\bar{D}_w$  随反应进行而逐渐增大.粒子成长过程可见图 11.

从图 11 可以清楚地看到:反应刚开始粒子分散就比较均匀,并且随反应进行而逐渐增大.

一旦胶粒形成,即被 MMA、BA 所溶胀,反应由水相而转移到粒子内进行.随反应进行,胶粒体积增大,表面电荷密度下降,粒子稳定性破坏而彼此之间产生聚结,直至生成更稳定的粒子.

成核阶段结束后,在单体珠滴消失以前,  $N_p$  及反应速度  $R_p$  均为定值(图 10、图 6),聚合行为即与经典乳液聚合相似,此时反应动力学可用下式表示:  $R_p = K_p [M]_p \bar{n} N_p$ , 其中  $K_p$  为反应常数,  $[M]_p$  为聚合物颗粒内的单体浓度,在单体珠滴消失以前为定值;  $\bar{n}$  为每个粒子内的平均自由基数,所以恒定的  $R_p$  即有恒定的  $\bar{n}$ ,这与 Smith-Ewart 理论相同.但在图 6 中,直到转化率超过 60%,  $R_p$  仍保持不变,而在转化率为 40%左右单体珠滴即已消失<sup>[13]</sup>,即  $[M]_p$  已开始下降.我们认为这是由于单体珠滴消失后,粒子  $\bar{D}_w$  已经很大,胶

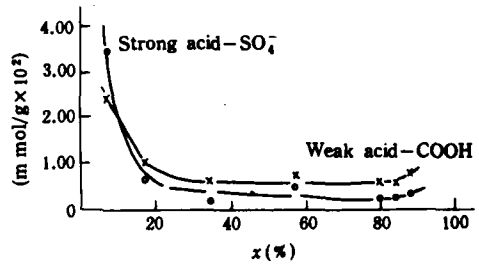


Fig. 12 Surface group versus conversion

粒内自由基之间终止困难,从而导致  $n$  增大,这就抵消了因  $[M]$ , 减小而造成的  $R_p$  的降低.

单体珠滴消失以后,水相 MMA 及 BA 浓度大大减小,这时生成的齐聚物中便具有较多的 SUA 单元,从而使它们易于被已存在的胶粒所吸附,而不彼此发生终止<sup>[14]</sup>,所以粒子表面电荷数在反应后期反而增大(图 12). 图 13 为所得聚合物及水相中齐聚物的 FT-IR 图谱.

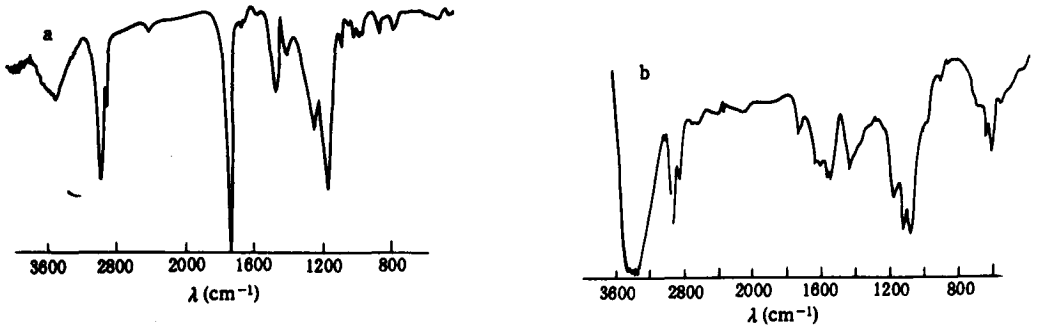


Fig. 13 IR spectra of polymer and polymer dissolved in the aqueous phase

图 13(a)系将所得乳液经离子交换后,在 12000rpm 下离心一小时,以除去可能存在的聚电解质及 SUA 单体,然后把经精制的聚合物烘干,溶于 THF 后所得 FT-IR 图谱,结合前面所述 GPC 峰数,我们认为所得聚合物为 MMA-BA-SUA 共聚物. 图 13(b)是将乳液在 12000rpm 下离心一小时分出的清液经室温真空浓缩后得到的图谱,可见水溶性物

质深度较小,与(a)相比,  $-\text{COOH}$  峰加强,  $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$  峰减弱,而甲基、亚甲基( $1400-1600\text{cm}^{-1}$ )<sup>[15]</sup>变化不明显.

### 参 考 文 献

- [1] 程时远、李建宗、纪庆绪,高分子通报,1991,3,1
- [2] Chen, S. A., Chang, H. S., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1985, 23, 2615
- [3] 戴李宗、潘容华,聚合物乳液通讯,1990,1,1
- [4] Van Den Hul, H. J., *J. Colloid. Inter. Sci.*, 1968, 28(2), 336
- [5] Juang, M. S., Krieger, I. M., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1976, 14, 2089
- [6] 胡金生、曹同玉、刘庆谱,乳液聚合,化学工业出版社,1987, p328
- [7] 李雄伟、严昌虹、周成德、孙宗华,功能高分子学报,1989,4,267
- [8] 潘容华、唐辉,涂料工业,1988,1,1
- [9] 程纪渝、罗朝瑛、马光复,高分子通讯,1986,1,36
- [10] Goodall, A. R., Wilkinson, M. C., Hearn, J., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1977, 15, 2193
- [11] Fitch, R. F., Prenosil, M. P., Sprick, K. J., *J. Polym. Sci., Part C*, 1969, 27, 95
- [12] 焦书科、余鼎声、李效玉、王建萍,合成橡胶工业,1986,2,115
- [13] Gardon, J. L., *J. Polym. Sci. A-1*, 1968, 6, 643
- [14] Guillaume, J. L., Pichot, C., Guillot, J., *CNRS, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1988, 26, 1937
- [15] 唐端兰,应用化学,1983,1,112

# STUDIES ON EMULSIFIER-FREE EMULSION COPOLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE-BUTYL ACRYLATE-SODIUM UNDECYLENIC ACID

## I. KINETICS AND MECHANISM

CHENG Shiyuan, JI Qingxu

(Department of Chemistry, Hubei University, Wuhan, Post code: 430062)

### ABSTRACT

Emulsifier-free copolymerization of methyl methacrylate (MMA) and butyl acrylate (BA) in the presence of surface active comonomer, Sodium undecylenic acid (at concentration below its CMC) are carried out. The influence of polymerization conditions such as SUA content, KPS content and ionic-strength on kinetics are examined. The particle diameter, number, morphology, growing process, as well as polymerization mechanism are studied by means of Particle Size Analyzer, TEM, GPC, IR Spectra and Ionic-Exchange-Conductimetric titration. The results indicated that particles are generated through a combination of homogeneous nucleation and micellar nucleation mechanism.

**Key words** Kinetics, Mechanism, Homogeneous precipitation nucleation, Micellar nucleation