

大分子引发剂-乳化剂的合成及其乳液聚合动力学研究*

刘宗惠 王 凯 魏德卿

(中国科学院成都有机化学研究所, 成都, 邮政编码: 610015)

摘 要

本文用偶氮二异丁腈、聚乙二醇 400 合成了聚偶氮酯, 再与 α -甲基丙烯酸聚合得到了具有引发剂和乳化剂双重作用的含偶氮基的聚甲基丙烯酸预聚体, 将它用于苯乙烯的乳液聚合, 得到稳定性优异的聚苯乙烯乳液, 对它的乳液聚合动力学行为进行了研究, 发现这种大分子引发剂-乳化剂有着经典乳液聚合的动力学特征, 聚合中期动力学方程与 Smith-Ewart 关于经典乳液聚合中期的动力学方程是一致的。

关键词 聚偶氮酯、乳液聚合、含偶氮基的聚甲基丙烯酸预聚体、聚合动力学

西德在 70 年代用偶氮二异丁腈、二元醇合成了含偶氮的化合物, 并研究了它在嵌段共聚合中的应用^[1]。80 年代, Heitz 等人开始研究它在乳液聚合中的应用^[2,3]。我们曾合成了具有表面活性和引发活性的含偶氮基的丙烯酰胺预聚体, 并用于醋酸乙烯酯聚合、苯乙烯和丙烯酸乙酯共聚合均得到了稳定的乳液。本工作先合成了聚偶氮酯, 用它部分分解引发 α -甲基丙烯酸聚合得到含偶氮基的聚甲基丙烯酸预聚体, 用氢氧化钠中和后得预聚体钠盐, 将它用于苯乙烯的乳液聚合中, 得到了稳定的聚苯乙烯乳液, 对其聚合反应过程中的动力学行为进行了研究。结果表明, 它与经典乳液聚合的动力学行为很相似, 同样存在加速期、恒速期和降速期、恒速期的反应速度与预聚体钠盐的浓度成正比。

实 验 部 分

1. 原料

偶氮二异丁腈、聚乙二醇 400、苯、三氯甲烷、无水硫酸镁、 α -甲基丙烯酸、氢氧化钠、苯乙烯、甲醇、过硫酸钾、十二烷基磺酸钠均系国产化学试剂, α -甲基丙烯酸和苯乙烯经蒸馏除去阻聚剂。

2. 聚偶氮酯 (PAE) 的合成

偶氮二异丁腈和聚乙二醇 400 各 0.25 mol, 用 350 ml 经干燥的苯溶解, 加入干燥的四颈反应瓶中, 在 0℃ 左右通入干燥的氯化氢气体至饱和, 于 300 Pa 压力下搅拌反应 30

* 1991年1月5日收到

小时后,静置分层,弃去上层清亮的苯层,将下层浅黄绿色液体滴入 500 ml 冰水中,用碳酸氢钠固体中和,静置分层,水层用三氯甲烷萃取,萃取液和有机层合并,用无水硫酸镁干燥过夜,过滤,滤液于 40℃ 下用旋转蒸发器除去溶剂,得黄色透明油状液,产率为 90%。

3. 含偶氮基的聚甲基丙烯酸钠盐预聚体的合成

将 30% 的聚偶氮酯苯溶液加入四颈反应瓶中,在氮气保护下滴加 10% α -甲基丙烯酸苯溶液,在 72℃ 下搅拌反应 248 min., 迅速降温过滤,真空干燥,得白色粉末状产品,配成水溶液用氢氧化钠水溶液中和后,即得含偶氮基的聚甲基丙烯酸钠盐预聚体。

4. 乳液聚合及其动力学的测定

20g 苯乙烯和不同比例的预聚体钠盐配成固含量为 20% 的溶液,加入反应瓶,迅速升温到 70℃,每隔一定的时间取样 1ml,取出的样加入 1% 的对苯二酚水溶液阻聚,称重后于 100—110℃ 除去水份和未反应单体,计算出不同时间的转化率、反应速度和级数等参数,反应时间为 5 小时。

5. 结构与性能测定

(1) 官能团的确认

用 NICOLET MX-1 型红外仪和日立-340 型 UV 仪表征聚偶氮酯的结构。

(2) 元素分析

用意大利 CARLO ERBA 1106 元素分析仪测定聚偶氮酯中的氮含量。

(3) 聚偶氮酯分子量及其分布的测定

用美国 Waters-200 型 GPC 测定聚偶氮酯分子量及分布,溶剂四氢呋喃,用 PS 标准样进行校正。

(4) 聚偶氮酯热分解动力学的测定

用美国 PE-7 型 DSC 研究了聚偶氮酯的热分解动力学,方法参考文献[4]。

(5) 预聚体粘均分子量的测定

在恒温水浴中用乌氏粘度计测定。条件: 甲醇作溶剂,温度 26℃,粘均分子量用下列公式^[3]计算

$$[\eta] = 2.42 \times 10^{-3} M^{0.51}$$

(6) 预聚体的比消光系数

用日立-340 型 UV 仪测定,溶剂甲醇。

(7) 预聚体钠盐的临界胶束浓度

用 JZHY1-180 型表面张力仪测定。

(8) 乳液聚合动力学参数的测定

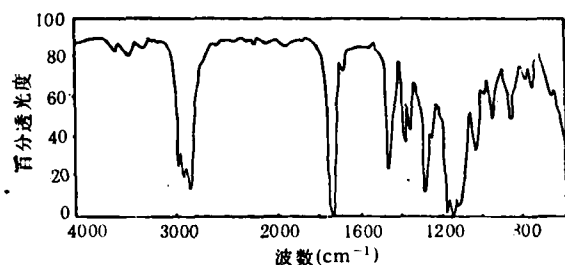
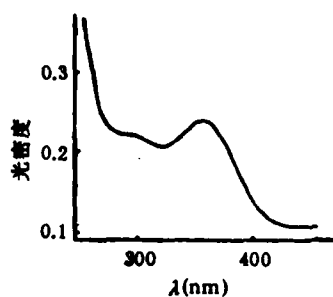
用称量法计算出乳液聚合中不同时间的转化率、反应速度和级数。

结 果 与 讨 论

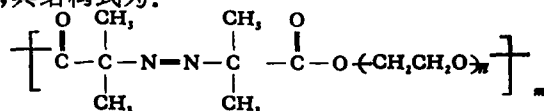
1. 聚偶氮酯的表征

聚偶氮酯红外光谱图 1 表明在 1735cm⁻¹ 和 1100—1200cm⁻¹ 处有强的吸收峰,说明

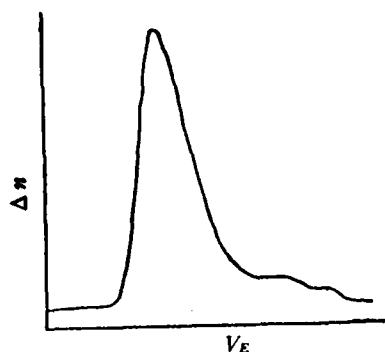
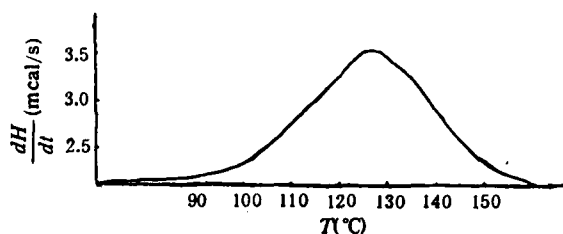
其中存在有 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$ 基和 $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}-\text{O}-\text{C}- \\ | \end{array}$ 基。紫外光谱图 2 在 360nm 处有较强的吸收峰,

图1 P_{AE} 的 IR 图谱图2 P_{AE} 的 UV 图谱

说明产物中有偶氮基存在,以及元素分析结果(氮含量实测为 4.57%,理论量为 4.92%)都证明了聚偶氮酯生成,其结构式为:



GPC 谱图 3 表明它的分子量分布近似正态分布,重均分子量 $\bar{M}_w = 2550$, 平均聚合度 4.5, 峰值处重均分子量 $\bar{M}_w = 2764$, 平均聚合度为 4.9.

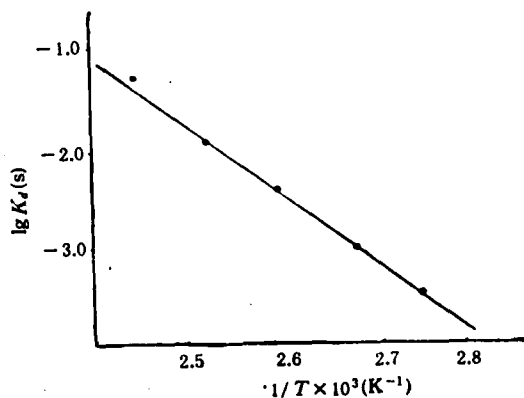
图3 P_{AE} 的 GPC 图谱图4 P_{AE} 的 DSC 曲线

示差扫描量热法研究了聚偶氮酯的热分解动力学,所得 DSC 曲线如图 4, 以 $\lg K_d$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图,得一直线图 5^[4],说明反应为一级反应,得热分解活化能 $E_d = 146.6 \text{ kJ/mol}$ 频率因子

$$A = 5.2 \times 10^{17} \text{ s}^{-1}.$$

2. 预聚体的表征

表 1 列出了预聚体的分子量、比消光系数氮含量,从表中可以看出预聚体的分子量随 α -甲基丙烯酸重量的增大而增大,产率也随之提高,而比消光系数、

图5 P_{AE} 的 Arrhenius 曲线

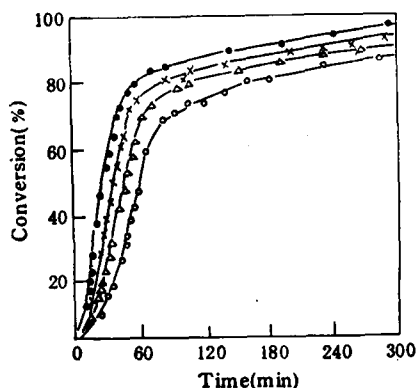


图8 时间-转化率曲线

● $C_{\text{prap}} = 70 \text{ g/l}$, × $C_{\text{prap}} = 60 \text{ g/l}$, ▲ $C_{\text{prap}} = 50 \text{ g/l}$,
○ $C_{\text{prap}} = 40 \text{ g/l}$

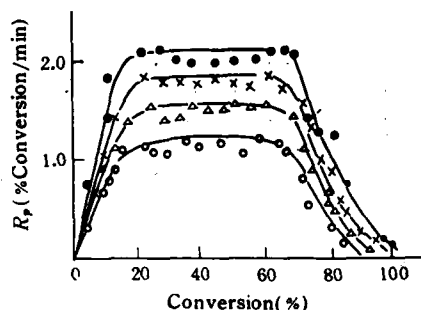


图9 速度-转化率曲线

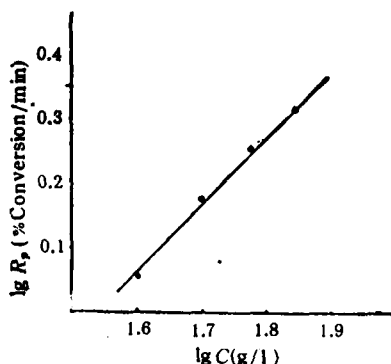


图10 速度与浓度关系

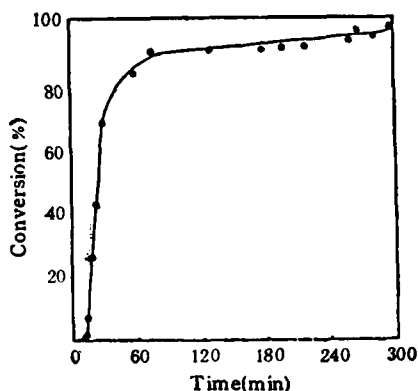


图11 常规乳液的时间-转化率曲线

表明它同样具有常规乳液聚合的三个典型阶段,即加速期、恒速期和降速期。用恒速段反应速度的对数对预聚体钠盐浓度的对数作图,得一直线如图10,其斜率为1,因此用大分子引发剂-乳化剂进行的乳液聚合中期反应动力学方程可表示为: $R_p = K[I - E]$, 它与 Smith-Ewart 关于经典乳液聚合的动力学方程 $R_p = K[I]^{0.4}[E]^{0.6}$ 是一致的。虽然大分子引发剂-乳化剂的自由基是在胶束内形成,导致一个胶束内总是有偶数个自由基存在,使自由基双基终止几率增大,但由于它是大分子自由基,运动易受阻,又使自由基双基终止的机会减小,这两种趋势相互抵消,使它的聚合规律与经典乳液相同。

对于加速期,它的引发初期单体转化率与常规乳液稍有不同。图11是常规乳液单体转化率对时间的关系图,与图8相比,常规乳液在开始约10分钟左右的转化率低于大分子引发剂-乳化剂的转化率,这是因为大分子引发剂-乳化剂的自由基是在胶束内分解,产生的自由基能立即引发聚合,而常规乳液的自由基形成于水相中,要通过自由基的扩散作用才能进入胶束引发聚合,所以在开始10分钟左右出现了这种现象。

对于降速期,常规乳液和大分子引发剂-乳化剂乳液的反应速度都随单体浓度的逐渐

减少而下降,转化率上升缓慢。

参 考 文 献

- [1] Walz. R., Bomer. B., Heitz. W., *Makromol. Chem.*, 1977, 178, 2527
- [2] Dicke. H., R., Heitz. W., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 1981, 2, 83—89
- [3] Dicke. H.-R., Heitz. W., *Colloid & Polymer Sci.*, 1982, 3—8, 260
- [4] 乌锡康、包兴泉、吴达俊,“有机人名反应集”第二册,化学工业出版社,北京,1984年,210页
- [5] 李克友编著,“乳液聚合”上册,1985年

SYNTHESIS OF SURFACE ACTIVE AZO GROUP-CONTAINING POLYMER AND THE KINETICS STUDY OF EMULSION POLYMERIZATION

LIU Zhonghui, WANG Kai, WEI Deqing

(Chengdu Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica, Chengdu, Post code: 610015)

ABSTRACT

Polyazoester(PAE) was obtained by the reaction of AIBN and PEG400. The kinetics of thermal decomposition by DSC gave $E_a=146.6$ KJ/mol and $A=5.2\times 10^{17}s^{-1}$.

The PAE was used to indicate radical polymerization of methacrylic acid limiting the decomposition of initiator to 37%. This azo group-containing polymethacrylic acid(prepolymer) was neutralized by NaOH, thus, a macroinitiator-emulsifier was obtained. It had critical micelle concentration of 0.05 to 0.15 and surface tension of 58 to 68 mN/m.

The results show that the kinetics of emulsion polymerization using this macroinitiator-emulsifier possesses similar characteristics of the normal emulsion polymerization.

Key words Polyazoester, Azo group-containing polymethacrylic acid prepolymer, Emulsion polymerization