

丙烯酸高级酯共聚物组成与其 无皂乳液稳定性研究

王嘉图 席先峰 魏德卿

(中国科学院成都有机化学研究所, 四川 成都 610041)

摘要:制备了不同分子结构的丙烯酸高级酯共聚物无皂乳液,测定了丙烯酸和甲基丙烯酸十六酯的竞聚率,考察了共聚物的组成对无皂乳液电解质稳定性、机械稳定性和 pH 值稳定性的影响。结果显示,丙烯酸竞聚率为 2.32,甲基丙烯酸十六酯竞聚率为 0.59,随共聚物中丙烯酸组分含量增加,乳液粒子表面羧基含量增大,乳液机械稳定性和 pH 值稳定性提高,乳液适合在偏碱性条件下使用。

关键词:丙烯酸十六酯;无皂乳液;乳液稳定性

中图分类号:TQ31

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)08-0039-03

Relation between hexadecyl methacrylate copolymer components and emulsion stability

WANG Jia-tu, XI Xian-feng, WEI De-qing

(Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China)

Abstract: A series of copolymers poly(acrylic acid-co-hexadecyl methacrylate) with different feeds ratios were prepared. The monomer reactivity ratios of acrylic acid and hexadecyl methacrylate was measured as 2.32 and 0.59, respectively. The effect of copolymer components on the emulsion stability was investigated. The surface carboxyl group concentration of the particles increases with the increase of acrylic acid content in the feed. As a result, the anti-electrolyte stability of the copolymer emulsion was improved, as well as the anti-shear stability and anti-acid stability. The emulsion is suitable for use in basic conditions.

Key words: hexadecyl methacrylate; copolymer components; emulsion stability

聚合物无皂乳液不含外加乳化剂,通过聚合在大分子链上的亲水性基团、离子化基团及引发剂碎片建立亲水亲油平衡,从而得到稳定的乳液^[1]。目前丙烯酸-丙烯酸高级酯共聚物无皂乳液已广泛用于皮革、纺织、石油等工业领域,但有关影响共聚物结构的竞聚率还未见报道,对该类无皂乳液的稳定性和共聚物组成之间的关系研究较少,而无皂乳液的稳定性是其应用性能的基础^[2-3]。笔者研究了丙烯酸和甲基丙烯酸十六酯的竞聚率,考察了共聚物的组成对无皂乳液电解质稳定性、机械稳定性、pH 值稳定性的影响及 pH 值改变对无皂乳液粒径大小的影响,从而为丙烯酸高级酯无皂乳液的制备及应用提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原料及仪器

甲基丙烯酸十六酯(HMA),自制^[4];丙烯酸(AA),化学纯,广东汕头光华化学试剂厂,经减压蒸

馏;偶氮二异丁腈,化学纯,成都化学试剂三厂,用乙醇重结晶;乙二醇单丁醚,化学纯。

紫外-可见分光光度计,U2100型,日本 Hitachi 公司;离心沉淀器,80-2型,上海手术器械厂;激光衍射粒径分析仪,Mastersizer 2000,英国 Malvern 公司;电导率仪,DDS-11A型,上海雷磁仪器公司;酸度计测定,pHS-25型,上海雷磁仪器公司。

1.2 AA-HMA 共聚物的合成

在装有搅拌器、冷凝器、滴液漏斗和温度计的四口烧瓶中加入计量的乙二醇单丁醚、AA、HMA。以偶氮二异丁腈为引发剂,在(80±2)℃反应4~5h,制备了含AA-HMA十六酯共聚物的黏稠液,将黏稠液用甲醇沉淀,沉淀物用乙二醇单丁醚浸泡溶解,溶解沉淀共3次,沉淀物在50℃下真空干燥24h至恒重,得纯化的共聚物。

1.3 AA、HMA 溶液聚合竞聚率的研究

在聚合瓶中加入配方量的AA、HMA、乙二醇单丁醚,搅拌均匀放入(80±0.5)℃恒温水槽,通氮气

15 min, 加入用乙二醇单丁醚溶解的偶氮二异丁睛, 反应约 10 ~ 15 min, 控制转化率小于 10%。共聚物纯化方法同 1.2。

1.4 无皂乳液的制备

将共聚物用 50℃ 蒸馏水溶解, 在搅拌下用 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液调乳液 pH 值为 8, 加入蒸馏水配制不同固含量的无皂乳液。

1.5 测试

共聚物中组分含量: 用电导滴定法测定, 将共聚物用乙二醇单丁醚溶解, 用 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液滴定, 求得共聚物中 AA 的摩尔数和摩尔分数。

乳液的机械稳定性: 将不同羧基含量的 AA 无皂乳液稀释至固含量(质量分数)0.1%。取 7 mL 乳液, 3 000 r/min 离心 30 min, 静置 24 h, 取上层清液测定吸光度, 吸光度大, 表示乳液机械稳定性好。

电解质稳定性: 将不同羧基含量的丙烯酸高级酯无皂乳液稀释至固含量为 0.1%, 取 50 mL 于小烧杯中, 在电磁搅拌下加入的 NaCl 溶液(含 NaCl 0.1% 质量分数)10 mL, 静置 24 h 后测吸光度。吸光度小, 表示乳液沉降严重, 抗电解质性能差。

pH 值对乳液粒径大小影响: 配制固含量 10.0% 的无皂乳液, 用 0.1 mol/L 的 HCl 溶液调体系的 pH 值, 用粒径分析仪测体系的粒径, 粒径大表示乳液稳定性差。

2 结果与讨论

2.1 共聚物组成与竞聚率

丙烯酸、甲基丙烯酸十六酯在进行共聚反应时, 单体的竞聚率是最基本的动力学参数, 从单体的竞聚率, 可以知道共聚的类别及单体在大分子链中的微结构。AA 与 HMA 共聚测定竞聚率之数据见表 1, $(a-a/b) \sim a^2/b$ 图和 $F_1 \sim f_1$ 图见图 1 和图 2。

表 1 AA 和 HMA 共聚结果

	1	2	3	4	5	6
$a = \frac{d[m_1]}{d[m_2]}$	3.857	4.381	5.765	6.909	7.636	8.615
$b = \frac{[m_1]}{[m_2]}$	1.7157	2.1529	2.5854	3.0165	3.4140	3.8450
$f_1 = \frac{[m_1]}{[m_1] + [m_2]}$	0.6318	0.6827	0.72110	0.7509	0.7729	0.7933
$F_1 = \frac{d[m_1]}{d[m_1] + [m_2]}$	0.7941	0.8142	0.8521	0.8725	0.8842	0.8960
$a - a/b$	1.2709	1.6614	2.1371	2.5799	2.9669	3.3990
a^2/b	0.7632	1.0579	1.1595	1.3170	1.5264	1.7161

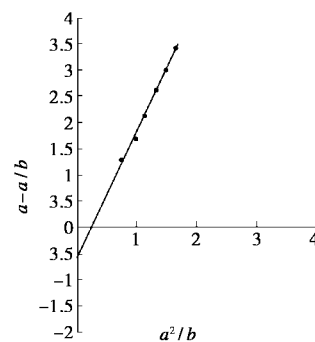


图 1 AA 与 HMA 共聚 $(a - a/b)$ 和 a^2/b 的关系

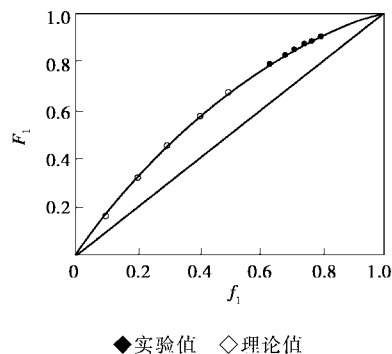


图 2 AA 与 HMA 共聚 F_1 与 f_1 的关系

(上接第 38 页)

(致谢: 北京大学宏存茂教授在本实验中给予了悉心帮助, 在此表示衷心感谢!)

参考文献

- [1] Fuhrhop J H, Baccouche M, Grabow H, et al. [J]. J Mol Catal, 1980, 7: 245 - 256.
- [2] 余远斌, 杨锦宗. 酞菁类催化剂的研究进展[J]. 北京工业大学学报, 1998, 24(2): 115 - 120.
- [3] Vinod M P, Das T K, Chandwadkar A J, et al. [J]. Materials Chemistry and Physics, 1999, 58: 37 - 43.
- [4] Savy M, Andro P, Bernard C, et al. [J]. Electrochimica Acta, 1973, 18 (2): 191 - 197.
- [5] 王芳, 吴锋, 杨凯. [J]. 物理化学学报, 2003, 19(9): 854 - 857.
- [6] 王芳, 吴锋. [J]. 中国科学 B 辑, 2004, 34(1): 28 - 32.
- [7] 宏存茂, 徐嘉祥, 杨敬武. [J]. 金属功能材料, 1999, 6: 83 - 86.
- [8] Cheng Shao-an, Wenhua Leng, Zhang Jianqing, et al. [J]. Journal of Power Sources, 2001, 101: 248 - 252.
- [9] Mao L C, Shan Z Q, Yin S H, et al. [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1999, 293 - 295: 825 - 828.
- [10] 袁俊, 祁建琴, 涂江平. [J]. 电源技术, 2001, 25(4): 279 - 282.
- [11] Robertson M J. [J]. Chemical Society, 1935(1): 615 - 621.
- [12] 查全性. 电极过程动力学导论[M]. 第三版. 北京: 科学出版社, 2002. 271 - 274. ■

由图1可知^[5]AA竞聚率 $r_1 = 2.32$, HMA竞聚率 $r_2 = 0.59$, 由于HMA的空间位阻, 其活性比AA小。由图2可知^[5]共聚物中AA与HMA的组分含量比大于单体配料比, 共聚物组成不等于单体组成。按最小二乘法原理, 对表1数据利用一元线性回归法处理, 得AA竞聚率 $r_1 = 2.33173$, HMA竞聚率 $r_2 = 0.594394$, 相关系数 $R = 0.990097$ 趋近于1, 剩余标准偏差 $S = 0.010955$ 趋近于零, 说明得到的竞聚率数据符合最小二乘法原理, 在统计上是严格的, 可作为控制AA与HMA共聚物组成的重要参数。

2.2 共聚物组成与乳液表面羧基分布

表2是不同组成的丙烯酸高级酯乳液表面—COO⁻含量, 可知乳液粒子表面—COO⁻含量随共聚物中AA组分含量的增加而提高。聚合物乳液粒子表面—COO⁻含量提高有利于乳液稳定性增加。

表2 丙烯酸高级酯乳液表面—COO⁻含量

w(AA)/%	26	28	30	34
羧基含量/ $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$	1.6168	1.7668	1.9234	2.2493
表面羧基含量/ $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$	0.7032	0.8243	1.1286	1.3754
表面羧基占总羧基的百分比/%	3.54	46.70	58.70	61.10

2.3 抗电解质能力

丙烯酸高级酯无皂乳液电解质稳定性取决于共聚物中AA组分含量, AA含量增加, 一方面乳液表面电荷增加, 粒子间电荷排斥力增强, 稳定性提高; 另一方面, 乳液粒径减少, 易受外加电解质影响, 稳定性下降。两种相反作用的结果使乳液在AA含量较低时, 随AA在共聚物中含量增加, 乳液抗电解质能力提高, 当AA在共聚物中质量分数达到50%时, 乳液具有较强的抗电解质能力, 之后随AA含量增加, 乳液电解质稳定性下降(见图3)。

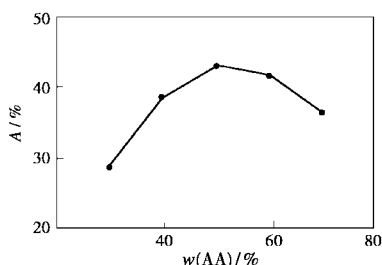


图3 AA含量对无皂乳液抗电解质能力的影响

2.4 乳液机械稳定性

共聚物中AA组分含量增加, 提高了胶乳粒子亲水性和表面羧基含量及电荷密度, 使乳液粒子易分散在水中, 乳液机械稳定性增强, 吸光度逐渐上升, 见图4。当AA在共聚物中质量分数>60%时,

经高速离心后静置24h, 乳液吸光度无明显变化, 没有分层现象。

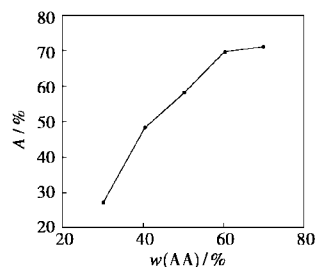


图4 AA含量对无皂乳液机械稳定性的影响

2.5 乳液pH值稳定性

丙烯酸高级酯无皂乳液中加入HCl后, 乳液粒子表面—COO⁻生成—COOH, 电荷密度下降, 乳液稳定性遭到破坏。实验证明当 $\text{pH} < 3$ 时, 乳液静置24h分层。为进一步研究pH值对乳液稳定性的影响, 观测了AA-HMA共聚物无皂乳液在不同pH值条件下, 乳液粒径(D)变化, 见表3。当 $\text{pH} > 7$ 时, 乳液粒径无明显变化; 当 $\text{pH} < 7$ 时, 乳液粒径逐渐变大, 粒径分布范围先变宽, 至 $\text{pH} = 5$, 粒径分布指数(I_V)最大, 随pH值继续下降, 粒径分布范围减少, 乳液稳定性下降。因此丙烯酸高级酯无皂乳液适宜在偏碱性条件下使用。

表3 不同pH值的乳液粒径分布

pH值	3	4	5	6	7	8
D	24.699	18.563	12.998	7.192	2.694	2.680
I_V	0.7736	0.7880	2.3142	1.6641	0.3072	0.3064

3 结语

丙烯酸竞聚率为2.32, 甲基丙烯酸十六酯竞聚率为0.59, 共聚物中AA组分含量大于共聚单体中AA组分含量。随共聚物中AA组分含量增加, 乳液粒子表面羧基含量增大, 乳液机械稳定性和pH值稳定性提高, 乳液适合在偏碱性条件下使用。AA在共聚物中质量分数达到50%时, 乳液抗电解质稳定性最好。

参考文献

- [1] 黄志虹, 谢志明, 李卓美. [J]. 功能高分子学报, 2003, 13(1): 367-370.
- [2] Chong-shyan Chem, Chi-buei-Lin. [J]. Polymer Journal, 1995, 11: 1094-1103.
- [3] Chem C S, Chen Y C. [J]. Colloid & Polym Sci, 1997, (2): 124-130.
- [4] 王嘉图, 席先峰, 孙静. [J]. 精细化工, 2003, 20(8): 489-491.
- [5] 潘祖仁. 高分子化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1985. 80-92. ■