

高相对分子质量丙烯酸酯共聚物的制备及表征

方江海, 辛梅华, 李明春, 姚文杰, 张艺

(华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 厦门 361021)

摘要: 以丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯和丙烯腈为主要单体, 甲基丙烯酸羟乙酯和甲基丙烯酸羟丙酯为功能单体, 采用悬浮聚合法制备高相对分子质量和高转化率的丙烯酸酯共聚物. 考察引发剂种类和用量、聚合反应温度、分散剂类型和质量浓度、介质 pH 值等因素对聚合反应转化率和聚合物重均分子质量的影响, 并用凝胶渗透色谱(GPC)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)和热重分析仪(TGA)对产物进行表征. 结果表明: 选择质量分数为 0.66% 的偶氮二异丁腈作为引发剂, 质量分数为 1.5% 的自制无机-有机高分子(PVA 混合物)作为分散剂, pH 值为 7.5, 65 °C 下聚合反应 6 h, 制得的共聚物重均分子质量可达 6.86×10^6 , 涂层抗渗水水柱高度超过 2 000 mm, 热分解温度为 320 °C, 单体转化率为 98.11%, 聚合反应稳定, 产品性状好.

关键词: 丙烯酸酯共聚物; 悬浮聚合; 高相对分子质量; 转化率; 抗渗水性

中图分类号: TQ 325.7

文献标志码: A

丙烯酸树脂具有成膜性好、室温稳定性和加工性能优异等特性, 可应用于许多工业领域. 因此, 有关丙烯酸树脂的改性及应用日益受到关注^[1-5]. 化学改性是获得理想性能聚合物的重要方法, 但相对分子质量对聚合物的物理化学性能的影响也不容忽视^[6-8]. 现有的抗渗水性织物涂层主要有: 有机氟类、有机硅类、N-羟甲基化合物类等. 其中, 含氟丙烯酸酯树脂是目前抗渗水性涂层中应用最为广泛的一种. 但这类含氟丙烯酸酯不仅价格昂贵、舒适性较差, 且属于全氟烷基长链聚丙烯酸酯类, 在生物体内或环境中产生分解代谢产物全氟辛烷磺酸(PFOS)和全氟辛酸(PFOA), 对遗传、神经、内分泌和发育等都存在消极的影响. 因此, 研发一款成本适中、环境友好型丙烯酸树脂抗渗水性涂层尤为重要. 本文以丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯和丙烯腈为共聚单体, 少量甲基丙烯酸羟乙酯和甲基丙烯酸羟丙酯为功能单体, 采用悬浮聚合法制备高相对分子质量丙烯酸酯共聚物, 并考察反应条件对聚合反应转化率和聚合物重均分子质量的影响.

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸乙酯(EA)、丙烯腈(AN)、甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)、甲基丙烯酸羟丙酯(HPMA), 工业级; 分散剂(PVA 混合物), 自制; $Mg(OH)_2$ 、偶氮二异丁腈(AIBN)、过氧化苯甲酰(BPO)、N,N-二甲基苯胺(DMA)及 $NaHCO_3$ 均为 AR, 阿拉丁试剂.

NEXUSU 470 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet 公司); Universal V2.4F TA 型热分析仪(美国 TA 仪器有限公司); Waters 1515 型凝胶渗透色谱仪(美国 Waters 公司); Waters 2414 型折光率检测器(美国 Waters 公司); ISO-811 型织物抗渗水性测试仪(上海罗众科技研究所).

1.2 丙烯酸酯共聚物的制备

丙烯酸酯共聚物的制备参考文献[9]并进行改进. 在装有搅拌器、冷凝管、恒压滴液漏斗和氮气保护的 250 mL 四口烧瓶中, 按照表 1 配方, 加入 3/4 的分散剂, $NaHCO_3$, 引发剂总量的 34% 和蒸馏水, 水

收稿日期: 2014-03-06

通信作者: 李明春(1962-), 男, 教授, 主要从事功能高分子材料的研究. E-mail: mcli@hqu.edu.cn.

基金项目: 福建省自然科学基金资助项目(2011J01312, 2012J01396)

浴加热至 62 ℃,搅拌混合 30 min(200 r · min⁻¹). 加入丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯总量的 60%, 剩余 40% 的丙烯酸丁酯与丙烯腈、甲基丙烯酸羟乙酯和甲基丙烯酸羟丙酯混合均匀于滴液漏斗中, 匀速滴加反应 (2 s 滴加 1 滴). 提高搅拌速度(450 r · min⁻¹)反应 1 h 后, 再次加入引发剂总量的 26% 反应 1 h. 升温至一定温度, 滴加剩余的 1/4 分散剂^[10], 加入引发剂总量的 27% 反应 1 h 后, 继续加入剩余 13% 的引发剂反应 3 h. 反应结束后, 加入少量质量分数为 95% 的乙醇, 搅拌至室温, 过滤, 蒸馏水洗涤, 真空干燥得丙烯酸酯共聚物.

1.3 单体转化率测定

制得的丙烯酸酯共聚物真空干燥至恒质量后, 计算最终转化率(S), 即 $S = (m_1 / m_2) \times 100\%$. 式中: m_1 为共聚物的质量; m_2 为共聚单体的总质量.

1.4 丙烯酸酯共聚物的重均分子质量测定

以四氢呋喃(THF)作为溶剂, 配制 1 mg · mL⁻¹ 的丙烯酸酯共聚物溶液, 搅拌过夜, 0.45 μm 膜过滤后进行凝胶渗透色谱(GPC)分析. 色谱柱为 Styragel@HR 2-4 THF 7.8 mm × 300 mm Column; 流动相为 THF(1 mL · min⁻¹). 聚苯乙烯(WATO11594, 美国 Waters 公司)为标样测定聚合物的重均分子质量.

1.5 丙烯酸酯共聚物的抗渗水性能分析

将质量分数为 15% 的丙烯酸树脂溶液均匀涂布于尼龙织物, 制备尼龙织物涂层. 测试仪器采用 ISO-811 型织物抗渗水性测试仪. 在织物一面连续增加水压, 至织物另一面出现水渍时, 测定水柱高度. 测试时以织物承受的进水压来表示织物所遇到的阻力. 在标准大气压条件下, 试样一面承受一个持续上升的水压, 直至三处漏水为止, 记录此时的水压, 可从试样的上面或下面施加压力.

2 结果与讨论

2.1 丙烯酸酯共聚物的聚合工艺优化

2.1.1 引发剂种类对反应的影响 按照节 1.2 的操作方法, 固定引发剂质量分数为 0.66% (对单体), 分散剂质量浓度为 1.5% (对水), 在 pH 值为 7.5, 65 ℃ 条件下聚合反应 6 h(450 r · min⁻¹), 考察引发剂种类对丙烯酸酯共聚物重均分子质量(\bar{M}_w)和转化率(S)的影响, 结果如表 2 所示.

表 2 引发剂种类对共聚物重均分子质量及转化率的影响

Tab. 2 Effects of initiator types on the molecular weight of the copolymer and conversion rate

引发剂	\bar{M}_w	S/%
偶氮二异丁腈(AIBN)	6.86×10^6	98.11
过氧化苯甲酰(BPO)	7.42×10^6	83.22
过氧化苯甲酰-N,N-二甲基苯胺(BPO-DMA)	1.68×10^5	71.15

由表 2 可知: 3 种引发体系合成的丙烯酸酯共聚物重均分子质量大小为 $\bar{M}_{w,BPO} > \bar{M}_{w,AIBN} > \bar{M}_{w,BPO-DMA}$. 这是因为在相同温度条件下, BPO 的半衰期比 AIBN 长, 即 AIBN 的活化能较低, 引发产生的活性中心较多. 在总单体质量浓度不变的情况下, AIBN 引发产生的每个活性中心获得的单体数量比 BPO 少, BPO 引发产生的活性自由基能进行充分的链增长. 因此, 一般来说, BPO 引发体系产物的重均分子质量大于 AIBN 体系^[11]. BPO-DMA 属于氧化还原引发剂, 该引发体系活化能非常低, 引发聚合速率高, 产生的活性中心多, 因而重均分子质量减小.

由表 2 还可以看出: 3 种引发体系合成共聚物的转化率大小为 $S_{AIBN} > S_{BPO} > S_{BPO-DMA}$. 此外, 实验发现: AIBN 引发体系得到的产物透明度好, 基本没有结块, 颗粒均匀, 而 BPO 引发体系和 BPO-DMA 引发体系所得产物皆有一定程度的结块, 颜色偏黄. 综合考虑聚合物重均分子质量、转化率及产品质量, 选择偶氮二异丁腈作为引发剂.

2.1.2 引发剂用量对反应的影响 选择 AIBN 作为引发剂, 按照节 2.1.1 方法进行聚合反应, 考察引

表 1 丙烯酸酯共聚物的制备配方

Tab. 1 Synthetic recipe of acrylate copolymer

原料	$w/\%$
丙烯酸丁酯(BA)	16.90
丙烯酸乙酯(EA)	10.10
丙烯腈(AN)	2.90
甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)	0.32
甲基丙烯酸羟丙酯(HPMA)	0.11
引发剂	0.22~1.76
悬浮分散剂	0.50~4.50
NaHCO ₃	0.40
蒸馏水	65.80

发剂用量($w(\text{AIBN})$)对丙烯酸酯共聚物重均分子质量(\overline{M}_w)和转化率(S)的影响,结果如图 1 所示.

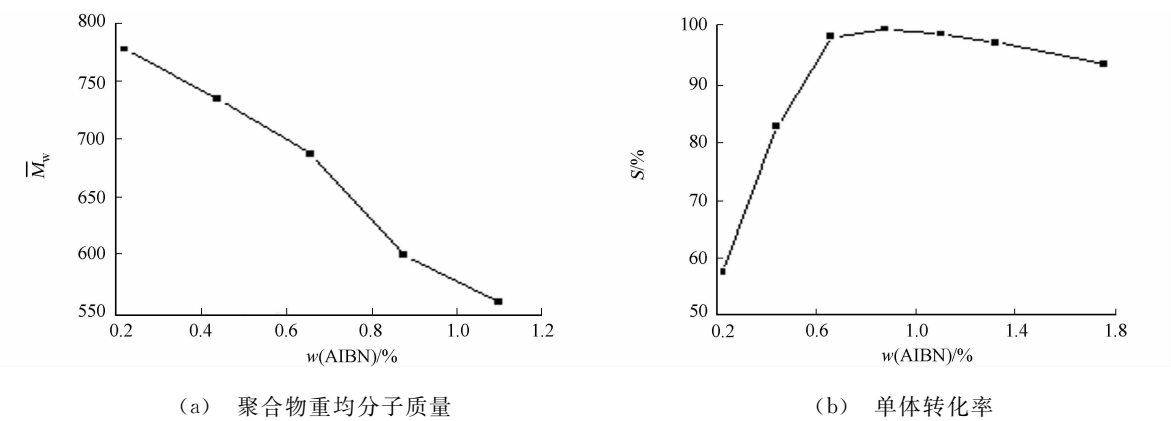


图 1 AIBN 用量对反应的影响

Fig. 1 Effects of amount of AIBN on polymerization

由图 1(a)可知:随着引发剂 AIBN 用量增大,聚合物重均分子质量下降.这是因为引发剂用量增加使活性自由基数量增加,在总单体质量浓度不变的情况下,每个活性自由基分配到的单体数量减少,动力学链长变短,聚合物的重均分子质量下降.由图 1(b)可知:随着引发剂用量增大,单体转化率呈现先提高后下降的规律.引发剂在质量分数为 0.88% 时的转化率达到最高,但此时的重均分子质量相对较低.综合考虑重均分子质量与转化率,选择引发剂质量分数为 0.66%.

2.1.3 分散剂类型对反应的影响 选择聚合反应温度为 65 °C,按照节 2.1.1 方法进行聚合反应,考察分散剂类型对丙烯酸酯共聚物重均分子质量和转化率的影响,其结果如下:氢氧化镁分散悬浮分散体系所制备产物重均分子质量为 6.67×10^6 ,转化率为 68.69%;而 PVA 混合物悬浮分散体系所得产物重均分子质量为 6.86×10^6 ,转化率为 98.11%.

由此可知:分散剂类型对重均分子质量影响不大,但无机-有机复合悬浮分散体系(PVA 混合物)较 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 悬浮分散体系转化率高,且 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 分散体系制得的共聚物产品全部结块无颗粒,这是因为分散剂的作用机理不同.不溶于水的无机粉末分散剂如碳酸镁、碳酸钙和氢氧化镁等的作用机理是细粉吸附在液滴表面,起机械隔离作用,在生产中因其分散效果不好,基本不单独使用;而高分子分散剂如聚乙烯醇、羟丙基纤维素等的作用机理是吸附在液滴表面形成一层保护膜,起保护胶体的作用,同时还使表面张力降低有利于液滴分散.因此,选择无机-有机高分子分散体系.

2.1.4 分散剂用量对反应的影响 选择自制的无机-有机分散剂,按照节 2.1.1 方法进行聚合反应,考察分散剂用量(δ)对丙烯酸酯共聚物重均分子质量和转化率的影响,结果如图 2 所示.

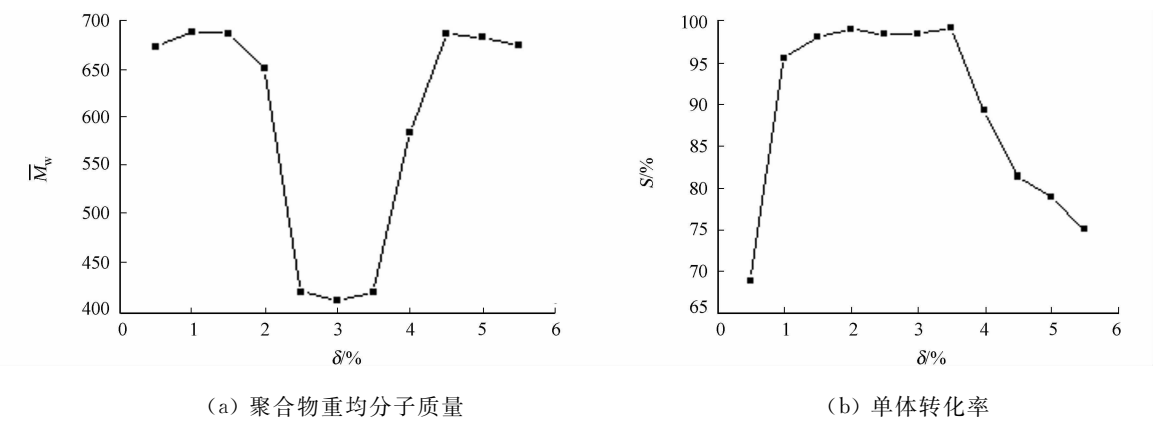


图 2 分散剂用量对反应的影响

Fig. 2 Effects of amount of dispersing agent on reaction

由图 2(a)可知:当分散剂质量分数低于 1.5% 或高于 4.5% 时,共聚物重均分子质量较大,可能是分散剂质量浓度过低或过高使分散性变差^[12]所致.由图 2(b)可知:单体的转化率随分散剂用量的增加,在一定范围内出现一段高转化率的平台,当分散剂质量分数超过 3.5% 后转化率急剧下降.综合考虑重

均分子质量和转化率两个因素,选择分散剂质量分数为 1.5%.

2.1.5 介质 pH 值对反应的影响 选择质量分数为 1.5%的自制无机-有机分散剂,按照节 2.1.1 方法,考察反应体系中不加碳酸氢钠(pH 值为 5.5)及加 0.4%碳酸氢钠(pH 值为 7.5)对丙烯酸酯共聚物重均分子质量和转化率的影响,实验结果如下:pH 值为 5.5 的分散体系所制备产物的重均分子质量为 5.47×10^6 ,转化率为 89.20%;而 pH 值为 7.5 的分散体系所得产物重均分子质量为 6.86×10^6 ,转化率为 98.11%.

由此可知:弱碱性条件下反应产物的重均分子质量和转化率比弱酸性条件下反应高很多.实验是以工业应用为主要研究目的,共聚单体都没有纯化处理,因此,在单体中都会有一定的阻聚剂苯酚残留.苯酚属于分子型阻聚剂,弱碱条件下苯酚呈离子形态,失去了链转移阻聚作用,使重均分子质量和转化率都提高.故选择弱碱性体系(pH 值为 7.5)进行实验.

2.1.6 聚合温度对反应的影响 选择质量分数为 0.66%偶氮二异丁腈作为引发剂,按照节 2.1.1 方法进行聚合反应,考察聚合温度对丙烯酸酯共聚物重均分子质量和转化率的影响,其结果如下:聚合温度为 65℃的分散体系所制备产物重均分子质量为 6.86×10^6 ,转化率为 98.11%;聚合温度为 75℃的分散体系所得产物重均分子质量为 2.18×10^6 ,转化率为 83.40%;聚合温度为 85℃的分散体系所得产物重均分子质量为 1.75×10^6 ,转化率为 70.49%.

由此可知:随着聚合反应温度的升高聚合物重均分子质量下降,符合高分子聚合反应的一般规律.实验结果还表明:随着反应温度的升高,单体的转化率下降^[13],这与文献结果一致.由于共聚单体丙烯腈(AN)的沸点是 77.3℃,温度太高单体会挥发导致转化率下降.另外,在 55,60℃条件下反应 6 h,完全没有固体颗粒产物出现,反应 24 h 后转化率只 70%左右.说明在低温度下聚合反应速率太慢,不适用于实际工业生产.故实验选择 65℃进行聚合反应.

2.2 丙烯酸酯共聚物的重均分子质量测定

按照节 1.4 的操作进行 GPC 分析,测定优化条件下制得的丙烯酸酯共聚物的重均分子质量分布,如图 3 所示.产物的数均分子质量 \overline{M}_n 为 6.47×10^5 ,重均分子质量 \overline{M}_w 为 6.86×10^6 ,尖峰分子质量 \overline{M}_p 为 1.28×10^6 .由图 3 可知:所获得的丙烯酸酯共聚物的重均分子质量远远超过张力等^[14]所合成的丙烯酸酯共聚物,其数均分子质量 \overline{M}_n 为 1.02×10^4 ,重均分子质量 \overline{M}_w 为 2.84×10^4 .

2.3 丙烯酸酯共聚物的抗渗水性测试

按照节 1.5 的操作进行抗渗水性分析,测定优化条件下制得的丙烯酸酯共聚物的抗渗水性(耐水压 p_{ave}),如表 3 所示.由表 3 可知:当丙烯酸酯共聚物组成单体相同时,重均分子质量越大的丙烯酸酯共聚物涂层的抗渗水性能越好.美国军用标准中防水产品的耐水压最低要求为 13.68 kPa,日本自卫队雨衣的耐水压在 13.73 kPa 以上^[15].由此可见,优化条件下制得的丙烯酸酯共聚物作织物涂层远远满足这样的标准.

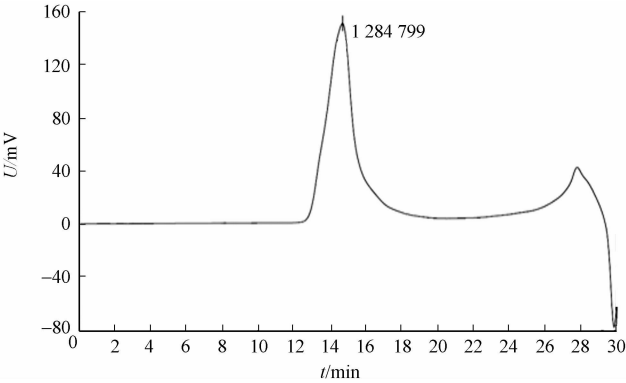


图 3 丙烯酸酯共聚物的凝胶渗透色谱
Fig. 3 GPC of acrylate copolymer

表 3 不同聚合物织物涂层的抗渗水性能

Tab. 3 Anti-static water-pressure of different polymeric fabric coating

项目	高相对分子质量丙烯酸树脂织物涂层	市场现用丙烯酸树脂织物涂层	BA 均聚物织物涂层
\overline{M}_w	6.86×10^6	1.75×10^6	5.92×10^6
p_{ave}/kPa	>19.62	12.81	4.96

2.4 丙烯酸酯共聚物的 FT-IR 分析

以 THF 为溶剂配制聚合物溶液,在 KBr 片上迅速成膜,其傅里叶变换红外光谱,如图 4 所示.a 是以丙烯酸丁酯(BA)为单体合成的均聚物的 FT-IR 图,2 957,2 874 cm^{-1} 为甲基、亚甲基的对称和不对称伸缩振动吸收峰;1 737 cm^{-1} 为酯的羰基吸收峰;1 461,1 384 cm^{-1} 为丙烯酸丁酯的 $-\text{CH}_2-$ 弯曲振

动和末端=CH₂的面内弯曲振动吸收峰;1 252,1 173 cm⁻¹为丙烯酸丁酯的 C—O—C 吸收峰;947,840 cm⁻¹为丙烯酸丁酯的特征吸收峰.1 630~1 680 cm⁻¹范围内没有出现 C=C 的振动吸收峰,说明 C=C 都已聚合反应,由 FT-IR 谱图可知产物为 BA 均聚物^[3,16]. b 是以丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸乙酯(EA)和丙烯腈(AN)为共聚单体,甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)和甲基丙烯酸羟丙酯(HPMA)为功能单体合成的共聚物的 FT-IR 图,与 a 相比,b 在 3 400~3 600 cm⁻¹的吸收峰明显变宽,这是由于 HEMA 和 HPMA 的羟基重叠所致^[17],且在 2 240 cm⁻¹处出现新峰,这是 AN 单体的氰基峰^[18]. 丙烯酸酯共聚物的 FT-IR 分析表明:硬单体 AN、功能单体 HEMA 和 HPMA 及软单体 BA 和 EA 有效参与了共聚反应.

2.5 丙烯酸酯共聚物的 TG 分析

丙烯酸酯共聚物和丙烯酸丁酯(BA)均聚物的热重分析结果,如图 5 所示.由图 5 可知:丙烯酸丁酯均聚物和共聚物分别在 250,320 ℃开始失重.丙烯腈和功能单体(甲基丙烯酸羟乙酯和甲基丙烯酸羟丙酯)的加入,能大大提高丙烯酸酯共聚物的耐热性.这是因为共聚物的支链存在极性基团—CN,且功能单体中羟基的存在使分子链间形成氢键,热稳定性增加.

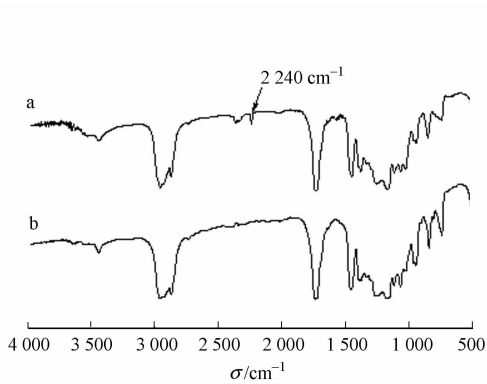


图 4 聚合物的傅里叶变换红外光谱
Fig. 4 FT-IR spectrum of acrylate copolymer

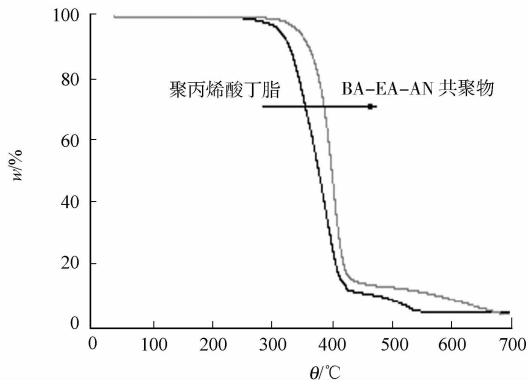


图 5 聚合物的热重分析曲线
Fig. 5 TGA of acrylate copolymer

3 结束语

采用悬浮聚合法制备了以丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯和丙烯腈为共聚单体,甲基丙烯酸羟乙酯和甲基丙烯酸羟丙酯为功能单体的丙烯酸酯共聚物.优化制备条件,制得的共聚物重均分子质量达 6.86×10^6 ,转化率为 98.11%,织物涂层的水柱高度超过 2 000 mm,抗渗水性能优异,热分解温度高达 320 ℃,耐热性能优良,产品外观性状好.本研究有望改善市场现有丙烯酸树脂织物涂层的性能和经济成本.

参考文献:

[1] 杜沛辉,肖新颜,张会平,等.自交联含氟丙烯酸酯共聚物乳液的制备[J].化工进展,2007,26(10):1456-1461.
[2] RAQUEL R, MCDONALD P J, KEDDIE J L, et al. Correlation of silicone incorporation into hybrid acrylic coatings with the resulting hydrophobic and thermal properties[J]. Macromolecules, 2008, 41(20): 8537-8546.
[3] 何晓娜,彭志勤,方小兵.纳米 SiO₂ 粉体/聚丙烯酸酯复合涂层乳液的研究[J].化工进展,2010,29(增刊 1):246-250.
[4] MOU Jing, LI Xiao-rui, WANG Hai-hua, et al. Preparation, characterization, and water resistance of cationic acetylated starch-g-poly(styrene-butyl acrylate) surfactant-free emulsion[J]. Starch/Starke, 2012(64): 826-834.
[5] JIANG Xue, TIAN Xiu-zhi, GU Jian, et al. Cotton fabric coated with nano TiO₂-acrylate copolymer for photocatalytic self-cleaning by in-situ suspension polymerization[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(20): 8451-8456.
[6] 郭强,朱贵春,张树清.高分子量聚甲基丙烯酸甲酯合成研究[J].化学工程,1995,23(2):28-30.
[7] 麻冬.系类分子量丙烯酸树脂复鞣剂的合成及应用研究[D].西安:陕西科技大学,2012:8-13.
[8] 江红艳,秦延林,杜艳刚,等.不同分子量萘磺酸甲醛缩合物对水泥砂浆性能的影响[J].高分子材料科学与工程,2012,28(2):87-91.
[9] 张玉龙,邢德林.丙烯酸酯胶黏剂[M].北京:化学工业出版社,2010:1-535.

[10] VILLANOVA J C O, AYRES E, CARVALHO S M, et al. Pharmaceutical acrylic beads obtained by suspension polymerization containing cellulose nanowhiskers as excipient for drug delivery[J]. European Journal of Pharmaceutical Sciences, 2011, 42(4): 406-415.

[11] 陈莉, 陆尔力, 王闻宇, 等. 温敏型聚偏氟乙烯膜材料的合成及表征[J]. 功能材料, 2007, 38(12): 1990-1992.

[12] 卢寿慈. 工业悬浮液: 性能, 调制及加工[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 1-598.

[13] 石红翠, 贾金兰, 郭晓勇, 等. 聚氨酯-丙烯酸酯共聚物动力学研究[J]. 聚氨酯工业, 2012, 27(5): 23-26.

[14] 张力, 廖尖, 陈文森. 改性淀粉用丙烯酸酯共聚物的合成与研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2000, 16(3): 82-84.

[15] 陈益人, 陈小燕. 防水透湿织物耐静水压测试方法比较[J]. 上海纺织科技, 2005, 33(8): 4-7.

[16] YANG Wei, CHEN Yi-chi, HAN Dong-xiao, et al. Synthesis and characterization of the fluorinated acrylic latex: Effect of fluorine-containing surfactant on properties of the latex film[J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2013 (149): 8-12.

[17] 甄颖朋, 李坚, 孙治丹. 端羟基聚丙烯酸丁酯的合成与表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(6): 75-78.

[18] NARAGHI M, ARSHAD S N, CHASIOTIS I. Molecular orientation and mechanical property size effects in electrospun polyacrylonitrile nanofibers[J]. Polymer, 2011, 52(7): 1612-1618.

Synthesis and Characterization of High Molecular Weight
Acrylate Copolymer

FANG Jiang-hai, XIN Mei-hua, LI Ming-chun,
YAO Wen-jie, ZHANG Yi

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

Abstract: The acrylate copolymers of high molecular weight and high conversion rate was synthesized with butyl acrylate, ethyl acrylate and acrylonitrile as main monomers, hydroxyethyl methacrylate and hydroxypropyl methacrylate as functional monomers by suspension polymerization. The effects of the type and concentration of initiators, polymerization temperature, the kind and concentration of dispersing agents, and pH value on the final molecular weight of the copolymer and conversion rate of monomers were investigated. The final products were characterized by GPC, FT-IR and TGA. The results showed that the weight-average molecular weight of copolymer could reach to 6.86×10^6 , the final conversion rate was 98.11%, the thermal decomposition temperature was above 320 °C and water column height was above 2 000 mm at following conditions, the amounts of initiator AIBN and homemade inorganic-organic macromolecular dispersing agent (PVA mixture) were 0.66% and 1.5% respectively, and the temperature and time of the suspension polymerization were 65 °C and 6 h under pH=7.5 of reaction media.

Keywords: acrylate copolymers; suspension polymerization; high molecular weight; conversion rate; anti-static water-pressure

(责任编辑: 钱筠 英文审校: 熊兴泉)