

文章编号: 1008-1542(2007)03-0198-04

不同引发剂引发苯乙烯/丙烯酸丁酯 微乳液共聚合竞聚率的研究

安 静, 李雪艳, 王德松

(河北科技大学理学院, 河北石家庄 050018)

摘 要:以十二烷基硫酸钠/十二烷基苯磺酸钠(SDS/SDBS)为复合乳化剂,分别以水溶性引发剂过硫酸钾(KPS)、油溶性引发剂过氧化苯甲酰(BPO)和氧化-还原引发体系 $K_2S_2O_8/Na_2SO_3$ (OR) 引发苯乙烯/丙烯酸丁酯(St/BA)微乳液聚合反应,研究了 St/BA 微乳液共聚合行为,用红外光谱法定量测定了 3 种引发剂下的共聚物化学组成,绘制了共聚物组成曲线,计算出了竞聚率。

关键词:苯乙烯;丙烯酸丁酯;微乳液聚合;竞聚率

中图分类号: O635 文献标识码: A

Study on reactivity ratio of styrene/ butyl acrylate microemulsion polymerization

AN Jing, LI Xue-yan, WANG De-song

(College of Sciences, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang Hebei 050018, China)

Abstract: With multiple emulsifier(SDS/ SDBS) as initiators, St/ BA microemulsion polymerization was initiated by the water-soluble potassium persulfate(KPS), oil-soluble benzoyl peroxide(BPO) and potassium persulfate/sodium sulfite(OR), and the behaviors of microemulsion polymerization were investigated. St/ BA copolymer chemical composition and copolymer composition curves were obtained from Fourier infrared spectrums, and reactivity ratio of St/ BA microemulsion polymerization initiated by three kinds of initiators were calculated.

Key words: styrene; butyl acrylate; microemulsion polymerization; reactivity ratio

共聚合是高分子材料改性和增加品种的重要手段之一^[1,2]。竞聚率是表征共聚单体进入共聚物中能力的最基本参数,也是从统计学上推测共聚高分子链节单元沿分子链排列次序的重要参数,它反映了共聚机理、共聚组成与单体配比及转化率的关系^[3~6]。笔者研究了用 3 种引发剂——水溶性引发剂过硫酸钾(KPS)、油溶性引发剂过氧化苯甲酰(BPO)和氧化-还原引发体系 $K_2S_2O_8/Na_2SO_3$ (OR) 引发苯乙烯/丙烯酸丁酯(St/BA)微乳液共聚合反应,测定了 2 种单体的竞聚率,系统地分析了 St/BA 微乳液共聚合行为。目前,有关这方面的研究尚未见报道^[7~14]。

1 实验部分

1.1 主要试剂

丙烯酸丁酯,分析纯,北京化工试剂厂提供;苯乙烯,分析纯,石家庄试剂厂提供;苯乙烯和丙烯酸丁酯

收稿日期: 2006-07-21; 修回日期: 2006-10-23; 责任编辑: 张士莹

作者简介: 安 静(1973-),女,河北巨鹿人,讲师,博士研究生,主要从事高分子材料合成方面的研究。

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

用质量分数为 5% 的 NaOH 水溶液充分洗涤 3 次, 然后用去离子水洗涤至中性, 再用无水 CaCl₂ 干燥 48 h, 过滤, 最后减压蒸馏, 精制后的苯乙烯和丙烯酸丁酯保存在冰箱中备用。十二烷基硫酸钠(SDS), 化学纯, 上海中心化工厂提供; 十二烷基苯磺酸钠(SDBS), 化学纯, 北京东环联合化工厂提供; 十二烷基苯磺酸钠和十二烷基硫酸钠均用无水乙醇重结晶 2 次。过硫酸钾(KPS), 分析纯, 天津市东方化工厂提供; 甲醇, 分析纯, 北京益利精细化学品有限公司提供。乙酸乙酯, 分析纯, 北京益利精细化学品有限公司提供。无水氯化钙(CaCl₂), 分析纯, 北京化工厂提供。氢氧化钠(NaOH), 分析纯, 北京化工厂提供。甲苯, 分析纯, 天津市博迪化工有限公司提供。

1.2 主要仪器

膨胀计, 天津大学玻璃仪器厂提供。SWQ 智能数字恒温控制器, 南京桑力电子设备厂提供。SYP 玻璃恒温水浴, 南京桑力电子设备厂提供。JB-3 型定时恒温磁力搅拌器, 上海雷磁仪器厂新泾分厂提供。DZG-403 型电热真空干燥箱, 天津天宇机电有限公司实验仪器冻干设备分公司提供。DT-100A 单盘天平, 北京光学仪器厂提供。2XZ 型直联旋片式真空泵, 中国临海市精工真空泵设备厂提供。傅里叶红外光谱仪 Bio 135 FTIR, 日本岛津公司提供。

1.3 苯乙烯/丙烯酸丁酯共聚物的制备

按一定配比将乳化剂(SDS/SDBS)、单体混合物(S₁/BA)、蒸馏水混合, 搅拌均匀即得到稳定、透明、淡蓝色的 S₁/BA 微乳液。将微乳液置于恒温水浴中, 温度控制在 (303 ± 0.05) K, 同时向微乳液中通氮, 30 min 后加入一定剂量的引发剂, 搅拌均匀后进行聚合反应。用大量的甲醇沉淀淡蓝色透明或半透明的胶乳, 然后用甲醇充分洗涤沉淀产物, 干燥后得到粗产品。用甲苯溶解粗产品, 再用大量甲醇沉淀聚合产物, 经多次洗涤、真空干燥即得苯乙烯/丙烯酸丁酯共聚物。

1.4 共聚物组成和共聚单体竞聚率的测定

采用傅里叶红外光谱仪 Bio 135 FTIR 测定共聚物的化学组成^[15], 利用 YER 方法计算 S₁/BA 微乳液聚合反应共聚单体竞聚率^[16]。YER 方法是从 May \ominus Lewis 共聚方程式出发, 经过一系列数学处理, 得到共聚单体竞聚率的计算公式。具体处理过程如下。

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2[M_2]}, \quad (1)$$

重排得

$$r_1 = \left(\frac{[M_2]}{[M_1]} \right)^2 \frac{d[M_1]}{d[M_2]} r_2 + \frac{[M_2]}{[M_1]} \left(\frac{d[M_1]}{d[M_2]} - 1 \right), \quad (2)$$

若令

$$x = [M_1]/[M_2], y = \frac{d[M_1]}{d[M_2]},$$

则式(2)化简为

$$r_1 = \left(\frac{y}{x} \right) r_2 + \frac{y-1}{x}. \quad (3)$$

将式(3)写成对称形式为

$$\left(\frac{x}{\sqrt{y}} \right) r_1 - \left(\frac{\sqrt{y}}{x} \right) r_2 + \left(\frac{1}{\sqrt{y}} - \sqrt{y} \right) = 0. \quad (4)$$

应用最小二乘法, 则式(5)和式(6)成立:

$$r_1 A_1 - r_2 n = c_1, \quad (5)$$

$$-r_1 n + r_2 A_2 = c_2. \quad (6)$$

$$\text{式中: } A_1 = \sum_{i=1}^n \left(\frac{x_i^2}{y_i} \right); A_2 = \sum_{i=1}^n \left(\frac{y_i}{x_i} \right); c_1 = \sum_{i=1}^n x_i \left(1 - \frac{1}{y_i} \right); c_2 = \sum_{i=1}^n \frac{y_i}{x_i} \left(\frac{1}{y_i} - 1 \right).$$

解得

$$r_1 = \frac{A_2 c_1 + n c_2}{A_1 A_2 - n^2}, \quad (7)$$

$$r_2 = \frac{A_1 c_2 + n c_1}{A_1 A_2 - n^2}. \quad (8)$$

式(1)~式(8)中:[M₁]和[M₂]分别为苯乙烯和丙烯酸丁酯的浓度;r₁和r₂为苯乙烯和丙烯酸丁酯的竞

聚率; n 为实验测定的次数。

2 结果与讨论

2.1 共聚物组成曲线和共聚物组成

为了测定 St/BA 共聚物的化学组成, 首先通过控制均聚物 PSt 和均聚物 PBA 所形成混合物的配比, 进行混合物的傅里叶红外光谱测定^[17], 得到混合物红外光谱中的酯基特征吸收峰(波数为 $10\ 737\ \text{cm}^{-1}$) 面积 A_1 、苯环上的 C-H 键特征吸收峰(波数为 $695\ \text{cm}^{-1}$) 面积 A_2 和 A_1/A_2 的比值。以苯乙烯结构单元占混合物中所有结构单元的摩尔分数为横坐标, 以特征吸收峰面积比(A_1/A_2) 为纵坐标绘制工作曲线, 见图 1。经拟合处理, 可以得到如下关系:

$$y = 0.049\ 28 + 0.018\ 19x + 2.114\ 11x^2 \quad (9)$$

控制 St/BA 微乳液聚合的转化率小于 10%, 可合成一系列不同单体配比的共聚物。采用傅里叶红外光谱仪测定这些共聚物的红外光谱, 得到特征吸收峰面积比(A_1/A_2), 利用工作曲线或其关系式可以得到 3 种引发剂引发的 St/BA 微乳液聚合共聚物的化学组成数据, 由此得到共聚物组成曲线, 见图 2—图 4。图中 f_1 代表某瞬间单体苯乙烯占混合物的摩尔分数; F_1 代表同一瞬间苯乙烯结构单元占共聚物的摩尔分数。

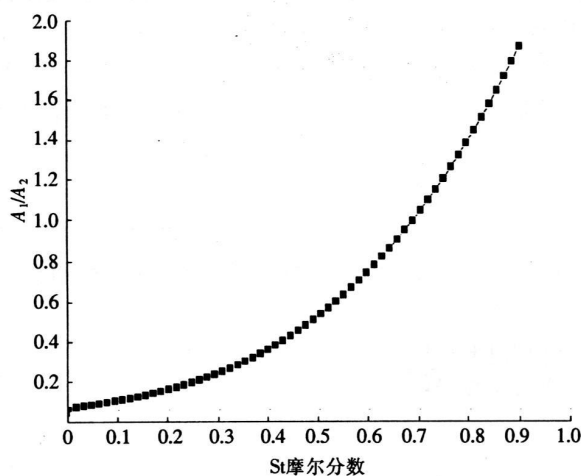


图 1 St/BA 共聚物组成与特征吸收峰面积比 (A_1/A_2) 关系曲线

Fig. 1 Relation curve of St/BA copolymer composition and peak area ratio A_1/A_2 of infra-red spectrum

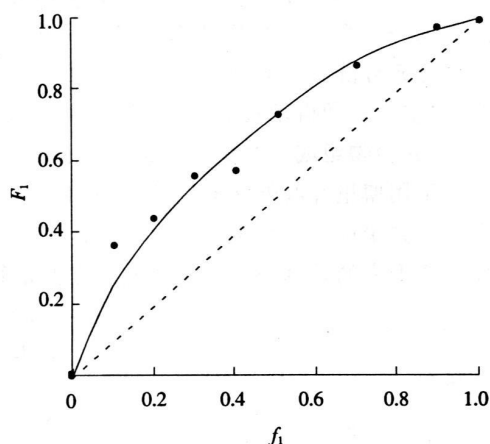


图 2 KPS 引发 St/BA 微乳液聚合共聚物组成曲线

Fig. 2 Copolymer composition curve of St/BA microemulsion polymerization initiated by KPS

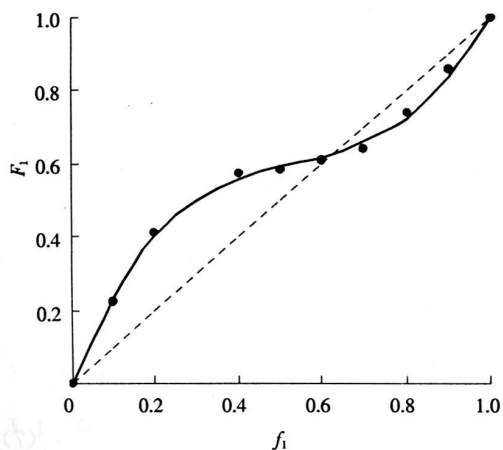


图 3 BPO 引发 St/BA 微乳液聚合共聚物组成曲线
Fig. 3 Copolymer composition curve of St/BA microemulsion polymerization initiated by BPO

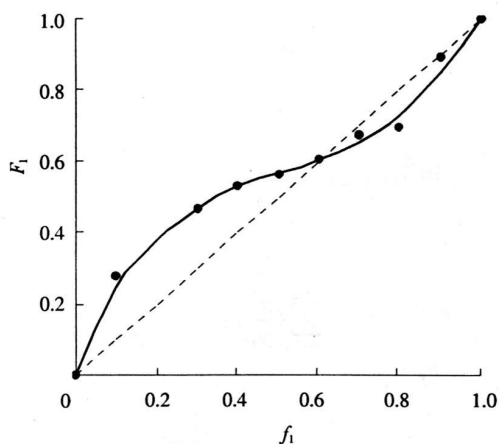


图 4 OR 引发 St/BA 微乳液聚合共聚物组成曲线
Fig. 4 Copolymer composition curve of St/BA microemulsion polymerization initiated by OR

由图2可以看出,共聚物组成曲线在恒比对角线的一侧。说明KPS引发时,St/BA微乳液共聚合反应接近于一般的理想共聚。因此,共聚物组成 $\frac{d[M_1]}{d[M_2]} \approx r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]}$ 。由图3和图4可以看出,共聚物组成曲线与恒比对角线有交点,即存在恒比点。因此,BPO或OR引发时,共聚合反应为有恒比点的非理想共聚,恒比点的共聚物组成 $\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{1-r_2}{1-r_1}$ 。

2.2 共聚单体竞聚率

利用YER方法处理实验数据,得到3种引发剂引发St/BA微乳液聚合共聚单体的竞聚率,见表1。

对2种单体的竞聚率进行比较可知:KPS引发时, $r_1 > 1, r_2 < 1$,且 $r_1 \times r_2 > 1$,说明单体St的活性和自聚合能力较大,其活性端基易加上同种单体;而单体BA交替共聚能力大,其活性端基更有利于加上异种单体。因此St与BA共聚中,很长一段St均聚链节后才能共聚上一个分子的BA链节,形成含St均聚链节的嵌段共聚物。BPO或OR引发时, $r_1 < 1, r_2 < 1$,St与BA微乳液聚合均为非理想共聚,且OR引发时比BPO引发时的 $r_1 \times r_2$ 更接近0,说明OR引发时更易于形成交替共聚物。

表1 3种引发剂引发St/BA微乳液聚合共聚单体的竞聚率

Tab.1 Reactivity ratio of St/BA in microemulsion polymerization initiated by KPS, BPO and OR

引发剂	r_1	r_2
KPS	3.930	0.284
BPO	0.552	0.232
OR	0.565	0.199

3 结 语

通过对3种引发剂KPS,BPO和OR引发St和BA微乳液共聚合的研究,得到了不同引发剂下的共聚物组成曲线,并测定出3种引发剂下2种单体的竞聚率,从而得出St和BA的共聚合行为:KPS引发时易形成含St均聚链节的嵌段共聚物,BPO或OR引发时为非理想共聚,其中OR引发时更易于形成交替共聚物。

参考文献:

- [1] FLORY P J. Principle of Polymer Chemistry[M]. New York: Cornell University Press, 1953.
- [2] ATTWORD D, FLORENCE A. Surfactant System: Their Chemistry, Pharmacy and Biology[M]. New York: Chapman and Hall Press, 1983.
- [3] 桂祖桐,达建文,张廷山,等.竞聚率及其测定技术的进展[J].齐鲁石油化工,1997,25(2):134-137.
- [4] 柯林斯E A,贝勒司J,毕尔梅耶F W,等.聚合物科学实验[M].北京:科学出版社,1984.
- [5] 刘晓暄,邓湘华,郭旭,等.反应型受阻胺-4丙烯酰胺基-2,2,6,6-四甲基哌啶(AATP)熔融本体光聚合反应动力学研究[J].感光科学与光化学,2004,22(4):277-286.
- [6] DINESH S. Macro and Macroemulsions Theory and Applications[M]. Washington D C: Maple Press, 1985.
- [7] 陈功,魏秀贞,黄鹏程.高效液相色谱法测定丙烯酸酯单体竞聚率[J].北京理工大学学报,2001,21(5):658-662.
- [8] YILDIZ U, CAPEK I. Microemulsion polymerization of styrene in the presence of macroinimer[J]. Polymer, 2003,44(8):2193-2200.
- [9] PATEL M V, DOLIA M B, PATEL J N, et al. Synthesis and characterization of novel acrylic copolymers: Determination of monomer reactivity ratios and biological activity[J]. Reactive & Functional Polymers, 2005,65(3):195-204.
- [10] PATEL J, DOLIA M, PATEL K, et al. Homopolymer of 4-chloro-3-methyl phenyl methacrylate and its copolymers with butyl methacrylate: Synthesis, characterization, reactivity ratios and antimicrobial activity[J]. Journal of Polymer Research, 2006,13(3):219-228.
- [11] 米振瑞,张为民,张炳焯.仲烷基磺酸钠在改性氯-偏乳液聚合中的应用研究[J].河北科技大学学报,1998,19(1):53-55.
- [12] 王金宇,邹克琴,符新. DA/BA/AN/VAC 四元共聚的接枝改性天然橡胶的研究[J].河北科技大学学报,2000,21(4):64-65.
- [13] 罗青枝,王德松,安静,等.不同单位浓度范围反相微乳液聚合速率的比较[J].河北科技大学学报,2002,23(4):15-20.
- [14] 安静,王德松,朱学旺,等.KPS引发苯乙烯/丙烯酸丁酯偏乳液共聚合的研究[J].河北科技大学学报,2004,25(3):12-15.
- [15] 应圣康,余封年.共聚合原理[M].北京:化学工业出版社,1984.
- [16] 潘祖仁.高分子化学[M].第3版.北京:化学工业出版社,2003.
- [17] 沈德言.红外光谱法在分子研究中的应用[M].北京:科学出版社,1982.