

## 研究简报 ·

## 丙烯酸甲酯对羧基氯丁胶乳聚合体系的影响

李德永 石 艳\* 付志峰

(北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

**摘 要:** 研究了丙烯酸甲酯(MA)对聚乙烯醇为乳化剂的氯丁二烯和甲基丙烯酸乳液共聚合的影响。结果表明,共聚单体 MA 的加入量为 30 % 时,氯丁胶乳制备过程中体系的黏度从约 1.36 Pa·s 降低到 0.10 Pa·s 左右;乳胶粒的平均粒径随着 MA 含量的增加逐渐减小。根据聚合过程中体系黏度和粒径变化规律提出在 MA 存在下,分散聚合机理占主导地位。

**关键词:** 丙烯酸甲酯; 氯丁二烯; 乳液聚合; 乳液粒径及其分布; 乳液稳定性

**中图分类号:** TQ331.42

自从氯丁橡胶(CR)胶粘剂开发以来,合成橡胶胶粘剂便迅速发展起来。目前溶剂型氯丁胶粘剂占主导地位,过去都用较大的苯类溶剂进行生产,对人体健康和生态环境造成了严重的危害。日本 Aica 工业株式会社已成功开发出了不含甲苯等有害物质的溶剂型氯丁胶粘剂,并在日本上市,其商品名为“Aica Aibon”<sup>[1]</sup>。

水基胶粘剂因其不含有有机溶剂,无毒,无污染,是溶剂型胶粘剂的有利替代品。以氯丁胶乳为主体配制的水基氯丁胶乳型粘合剂,代表着氯丁胶粘剂的发展方向<sup>[2]</sup>。美国的 Du Pont Dow 弹性公司推出的 Aquastik 水基氯丁胶,初粘性、耐热性和储存性都很好<sup>[3]</sup>。日本开发出双组分水基氯丁胶,异氰酸酯为固化剂,具有优异的粘结性、耐水性和机械稳定性<sup>[4]</sup>。羧基化氯丁胶乳则是水基氯丁胶粘合剂中的新品种,它是以聚乙烯醇为乳化剂、甲基丙烯酸为共聚单体进行氯丁二烯乳液聚合的产品<sup>[5]</sup>。

本文研究了在制备羧基氯丁胶乳过程中,丙烯酸甲酯对乳液聚合体系黏度、乳液粒径及其分布的影响,这些数据和规律可为优化羧基氯丁胶乳的生产配方和工艺条件提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

氯丁二烯(聚合级,云岗合成橡胶集团),用前蒸馏,截取中间馏分使用。将甲基丙烯酸(分析纯,北

京化工厂)和丙烯酸甲酯(分析纯,北京试剂厂)蒸馏,截取中间馏分,置于冰柜中保存。聚乙烯醇(工业级,北京有机化工厂),牌号为 486。其他原料均为化学试剂,未经精制,直接使用。

### 1.2 聚合反应

将含 3 % 的聚乙烯醇水溶液(720 g)加入到 2500 mL 三口瓶中,升温至 40℃。在搅拌下加入氯丁二烯、甲基丙烯酸、丙烯酸甲酯的混合物(550 g,其中氯丁二烯与甲基丙烯酸的质量比为 3:4),在 40℃ 下乳化 30 min,加入含 5.5 g 过硫酸钾的水溶液 20 mL,开始聚合。不同时间取样,测定单体转化率和乳液的 pH 值、黏度和粒径。

### 1.3 乳液的表征

(1) 用 NDJ-8S 数字显示黏度计(上海精密科学仪器有限公司)在室温下测量乳液的黏度。

(2) 称取一定量的胶乳,加入少量对苯二酚阻聚剂,在烘箱中 40℃ 下干燥至恒重,用称重法计算单体的转化率。

(3) 将试样用蒸馏水稀释 200 倍,用 Brook Haven 200-5M 型动态激光自动粒径仪测定乳液的平均粒径及其分布,激光波长为 532 nm,测试温度为 25℃。

## 2 结果与讨论

制备氯丁胶乳时,加入少量带有羧基的单体如甲基丙烯酸(MAA)有助于提高胶乳的稳定性和粘接性能<sup>[3-4,6]</sup>。但是,实验中发现乳液聚合过程中加入 MAA 会导致体系的黏度逐渐增加,如图 1 中 a 所示。

因为 MAA 是水溶性的单体,所以它在水相和

收稿日期: 2006-05-10

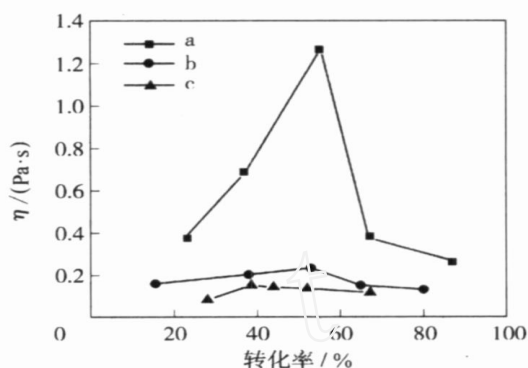
第一作者: 男,1979 年生,硕士生

\*通讯联系人

E-mail: shiyan@mail.buct.edu.cn

油相之间有一个溶解平衡。引发剂在水相分解,首先引发溶于水中的甲基丙烯酸和氯丁二烯进行聚合,但氯丁二烯在水中的溶解度很低,只有 0.11 g/L。所以水相中溶解的单体主要是甲基丙烯酸,聚合生成水溶性的聚甲基丙烯酸或以甲基丙烯酸为主的共聚物。该聚合物为水溶性聚合物,对乳液有增稠作用<sup>[7]</sup>。随着聚合的进行,水相中甲基丙烯酸浓度降低,溶解平衡被打破,油相中的甲基丙烯酸扩散至水中,形成更多的聚甲基丙烯酸。因此随着聚合反应的进行,体系的黏度不断增大。至于在反应后期体系的黏度又急剧下降,本文认为可能是由于乳胶粒之间的凝并造成的。下面的乳液粒径测定也说明了这一点。

为了解决体系的黏度不断增加的问题,本文加入了适量的丙烯酸甲酯(MA)<sup>[8-9]</sup>,由于 MA 在水中的溶解度比较大,因此,当水溶性引发剂分解出自由基以后,便引发溶于水中的 MAA 和 MA 进行共聚。当共聚物链达到临界链长后,从水中沉析出来,此时的聚合机理类似于分散聚合,聚乙烯醇起到了分散剂的作用。图 1 中 b、c 说明了在聚合体系中加入丙烯酸甲酯确实可以起到降低体系黏度的作用。



a—未加 MA;b—添加了 10 %的 MA;c—添加了 30 %的 MA  
MA 含量为其质量占总单体质量的分数,下同

图 1 乳液黏度和转化率的关系

Fig. 1 Effect of MA concentration on viscosity of latex and conversion of monomers

乳胶粒直径是乳液聚合的一个重要参数,它们直接关系着聚合物的性能,同时也反映了乳液聚合反应的历程<sup>[10]</sup>。通过对聚合过程中乳胶粒直径的监控,有助于了解聚合机理。

图 2 是不添加 MA 时不同转化率下取样测得的乳胶粒径及其分布。

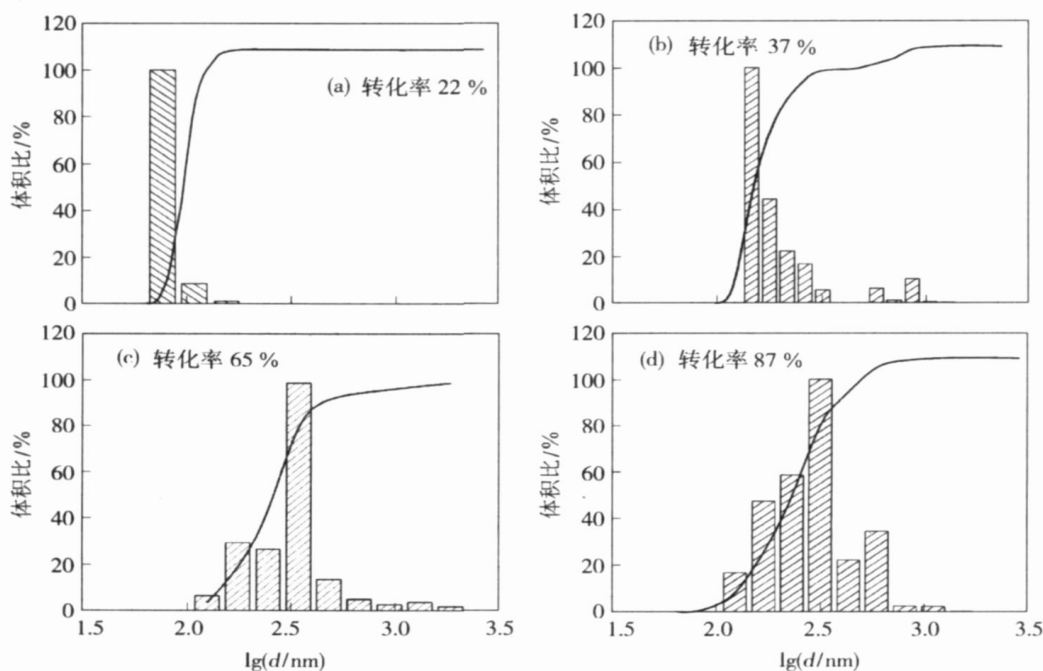


图 2 未添加 MA 的乳胶粒径及其分布图

Fig. 2 Particle size and distribution of latex in the absence of MA

可以看出,在转化率为 22 %和 37 %时,乳胶粒的直径分别为 61.2 和 84.4 nm,大大低于一般乳液

聚合所得氯丁胶乳的粒径,再考虑到水油比为 4 : 3,这就不难解释此时为什么体系的黏度较高。但是,

当转化率提高,例如达到 65 % 时,乳胶粒直径剧增为 230.5 nm,很显然这是由于较小的乳胶粒之间相互凝并造成的,随着转化率的进一步提高,继续发生凝并,乳胶粒直径增加至 318.6 nm,因此体系的黏

度急剧下降。至于为什么会发生如此严重的凝并现象,原因尚有待进一步研究。

图 3 和图 4 是在单体中分别添加 10 % 和 30 % 的 MA 时不同转化率下取样测得的乳胶粒径及其分布。

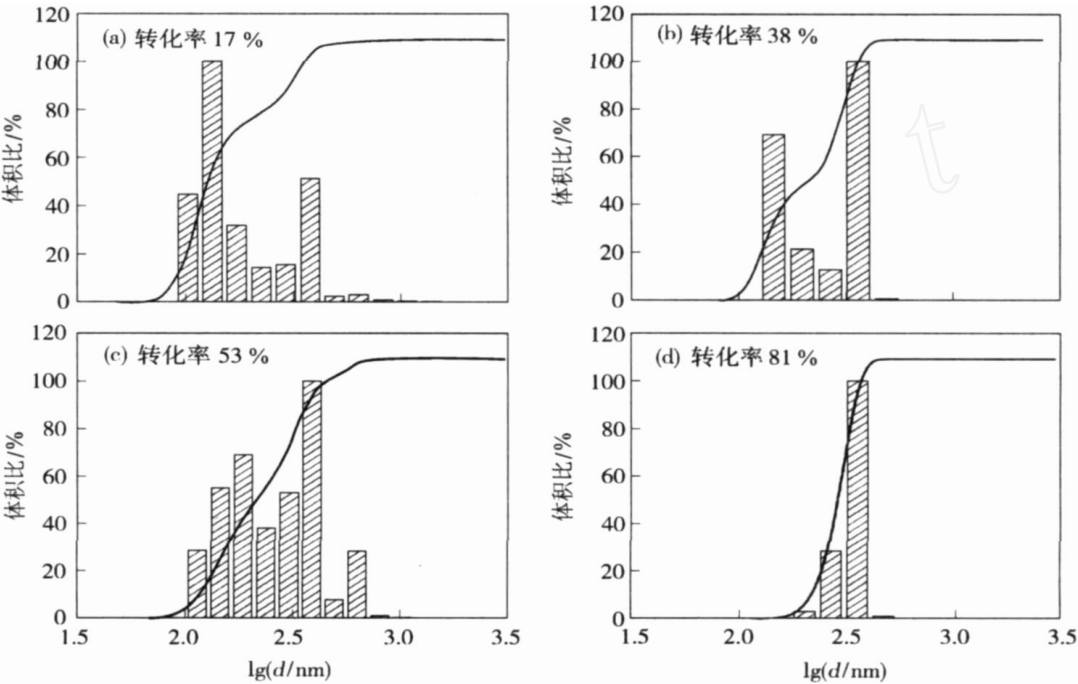


图 3 添加 10 %MA 的乳胶粒径及其分布图

Fig. 3 Particle size and distribution of latex containing 10 % MA

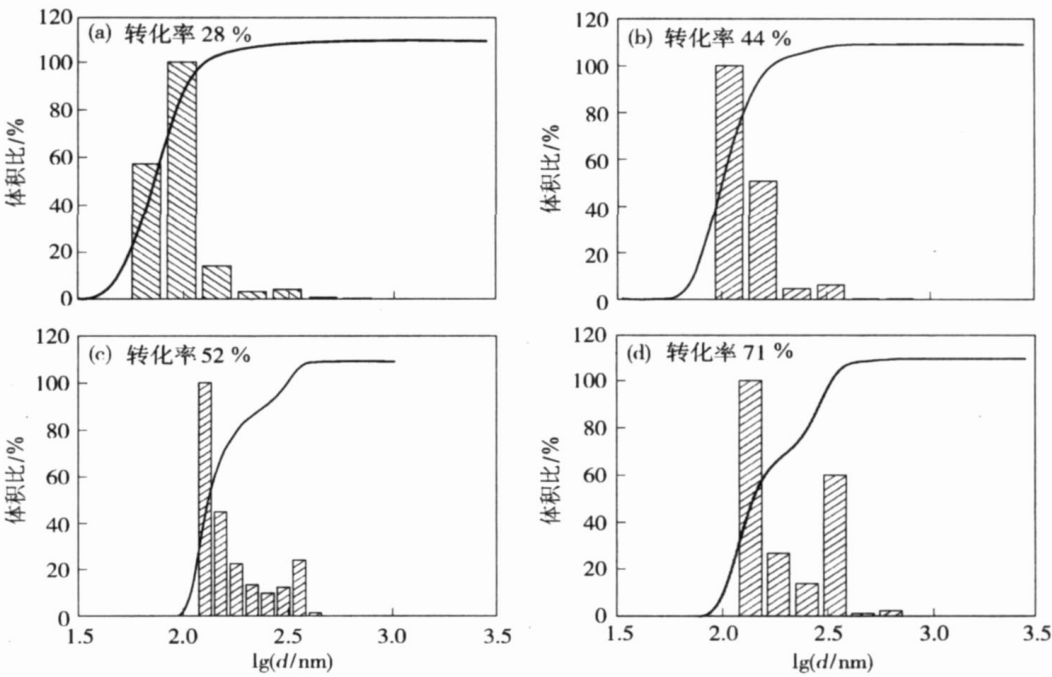


图 4 添加 30 % 的 MA 乳胶粒径及其分布图

Fig. 4 Particle size and distribution of latex containing 30 % MA

可以看出,虽然最终乳胶粒直径与不添加 MA 时基本相当,但在较低转化率时加入 MA 会使乳胶粒直径明显提高,转化率为 17 %和 38 %时,乳胶粒的直径分别为 208.2 和 267.5 nm。这也是为什么加入 MA 可以使体系的黏度不至于明显上升的原因。至于为什么加入 MA 可以使乳胶粒增大,本文认为可能此时以分散聚合机理为主。MA 和 MAA 在水相中的溶解度都比较大,在反应开始时,水相中引发剂分解出的自由基引发 MA 和 MAA 共聚,生成 MA/MAA 共聚物,该共聚物的分子量增加到一定程度后从水相中析出,除了它自身的羧基可以使其稳定,还会吸附 PVA 链使其稳定<sup>[11]</sup>,从而形成种子成为聚合场所。此后,按照分散聚合机理,粒径逐渐增加。

图 4 是 MA 添加量达到 30 %时,不同转化率下取样所得乳胶粒的直径分布图。

可以看出,粒径要明显小于 MA 为 10 %的情况,这说明随单体 MA 含量的增加,成核时间加长,生成的种子也相应增多,最终导致粒径变小。这也进一步说明在 MA 存在下,以分散聚合机理为主。

#### 参考文献:

- [1] 于敏,李广宇. SBS 型胶粘剂与性能改进[J]. 化学与粘合, 2002, 9(1): 24 - 25.
- [2] 李广宇,于敏,李子东. 氯丁橡胶胶粘剂的发展方向[J]. 粘接, 2003, 24(6): 24 - 26.
- [3] 陈静,杨枫. 氯丁橡胶胶粘剂的研究及应用进展[J]. 化学与粘合, 2000(2): 79 - 82.
- [4] FITZGERALD K D. Stable polychloroprene latex: US, 4128514 [P]. 1978-10-05 [2005-04-29]. [http: patents.uspto.gov](http://patents.uspto.gov).
- [5] BRIZZOLARA, HONSBURG, WOLFGANG. Polychloroprene-polyvinyl alcohol latex: US, 4141875 [P]. 1979-02-27[2005-04-29]. [http: patents.uspto.gov](http://patents.uspto.gov).
- [6] SATOH, MIKITOSHI, KOGA, et al. Method of producing a polychloroprene latex: US, 5661205[P]. 1997-08-26[2005-04-29]. [http: patents.uspto.gov](http://patents.uspto.gov).
- [7] NOLTE, WILFRIED, ESSEER, et al. Process for the production of polychloroprene lattices rich in solid matter: US, 4338238 [P]. 1982-07-06 [2005-04-29]. [http: patents.uspto.gov](http://patents.uspto.gov).
- [8] BIBEAU A A. Polymerization process for producing polychloroprene particles: US, 4035564[P]. 1977-07-12 [2005-04-29]. [http: patents.uspto.gov](http://patents.uspto.gov).
- [9] VOSS, GARY D, SMITH. High adhesion of a variety of rubber compounds to fabric using a single resorcinol - formaldehyde latex composition: US, 6054527 [P]. 2000-04-25[2005-04-29]. [http: patents.uspto.gov](http://patents.uspto.gov).
- [10] PEREIRA, MARIA A, IYER, et al. Water-based contact cement: US, 5476896[P]. 1995-12-19 [2005-04-29]. [http: patents.uspto.gov](http://patents.uspto.gov).
- [11] CHISTELL A L. Polychloroprene adhesive latex composition: US, RE36618 [P]. 2000-03-14 [2005-04-29]. [http: patents.uspto.gov](http://patents.uspto.gov).

## Effect of added methyl acrylate on the polymerization of carboxylic chloroprene emulsion

LI De Yong SHI Yan FU ZhiFeng

(State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** The influence of added methyl acrylate (MA) on the emulsion copolymerization of methacrylic acid (MAA) and chloroprene in the presence of polyvinyl alcohol as a protective colloid was investigated. It was found that the latex viscosity decreased significantly from 1.36 Pa·s to 0.10 Pa·s after addition of 30 % MA and the particle size of the latex decreased with increasing MA content. A dispersion polymerization mechanism has been proposed in order to account for the effects of added MA on the latex viscosity and particle size.

**Key words:** methyl acrylate; chloroprene; emulsion polymerization; particle size distribution; emulsion stability