

丙烯酸酯在乙醇中聚合反应的研究

张 妮¹ 张军营^{1*} 崔卫民²

(1. 北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029; 2. 河南利诺生化有限责任公司, 河南 安阳 455000)

摘 要: 以BPO为引发剂,以乙醇为溶剂,以丙烯酸、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯以及醋酸乙烯为单体合成了醇溶性聚丙烯酸酯共聚物。利用GPC对试验进行了跟踪,讨论了反应时间、温度、溶剂及引发剂用量对单体转化率和聚合物相对分子质量及其分布的影响。

关键词: 醇溶性; 丙烯酸酯; 转化率; 相对分子质量及其分布

中图分类号: TQ325.7

引言

溶剂型聚丙烯酸酯黏合剂和油漆的粘合性能较好,流平性好,初始粘接强度高,在溶剂挥发后,可形成性能良好的胶膜。但在溶液聚合过程中,存在着单体浓度低,聚合速度慢,收率较低,相对分子质量不高,且会造成污染和安全问题等^[1-2]。长期以来被广泛使用的溶剂型胶黏剂和溶剂型木器装修漆大多以酮、苯、甲苯或二甲苯为溶剂。在使用过程中,大量的苯系物质挥发,污染了空气,对人体造成极大的危害。

乙醇无色,无毒,不污染环境,但大部分聚合物材料并不能溶解于乙醇中。李红等^[3]人曾以甲基丙烯酸为改性单体,与甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯共聚合成了醇溶性丙烯酸酯复膜胶,但对该体系的深入研究未见报道。孙艳等^[4]人也曾以混合醇为溶剂,丙烯酸酯为单体进行三元共聚,结果表明:单纯以乙醇作为溶剂时,所得产物却不溶于乙醇。本文选取了丙烯酸为功能性单体,合成出了醇溶性丙烯酸酯共聚物,并研究了乙醇为溶剂的合成工艺条件对醇溶性丙烯酸酯共聚物转化率和相对分子质量及分布的影响,旨在为乙醇作溶剂的环保型胶黏剂的研发提供一些依据。

1 实验部分

1.1 原料

丙烯酸(AA):工业品,东方化工厂;丙烯酸丁酯(BA):工业级,东方化工厂;甲基丙烯酸甲酯(MMA):工业级,东方化工厂;醋酸乙烯(VAc):工业级,市售;乙醇(EtOH):工业级,市售;过氧化二苯甲酰(BPO):化学纯,北京北化精细化学品有限公司,精制。

1.2 合成方法

按规定量将各种单体混合均匀备用。在装有搅拌,回流装置的四口烧瓶中加入全部无水乙醇和部分混合单体,搅拌,然后用油浴加热,并通入氮气。用适量混合单体溶解全部BPO配成引发剂溶液。当温度升至78℃左右单体开始回流时,加入四分之一的引发剂溶液。隔1h后补充剩下的引发剂溶液。维持温度不变,反应进行7h后结束。

1.3 测试方法

1.3.1 溶解率的测定^[5] 以溶解率 = $(m_1 - m_2) / (m_1 - m_0) \times 100\%$ 表征聚合物在乙醇中的溶解率。其中 m_0 为涂膜前片基的质量, m_1 为涂膜烘干后片基的质量, m_2 为溶解烘干后片基的质量。

1.3.2 相对分子质量的测定 相对分子质量用美国Waters公司GPC仪测定。实验中以四氢呋喃(THF)为流动相,聚苯乙烯(PS)为标准样品,流速1 mL/min,检测器温度30℃,相对分子质量测定范围500~3 000 000。

1.3.3 转化率的测定 按国标GB/T 2793—1995测定固体质量分数,用干物法测定转化率。

收稿日期: 2004-10-12

基金项目: 北京市自然科学基金(2042016)

第一作者: 女, 1981年生, 硕士生

*通讯联系人

E-mail: zjunying @263.net

2 结果与讨论

2.1 单体配比和共聚物的溶解性

本文选用 BA 为软单体, MMA 和 VAc 为硬单体, 极性单体 AA 为官能团单体, 以乙醇为溶剂, 合成了丙烯酸酯共聚物。通过实验, 考察了单体配比和共聚条件对转化率和聚合物的相对分子质量及其分布的影响。当单体质量比 $m(\text{BA})/m(\text{MMA})/m(\text{AA})/m(\text{VAc})$ 为 45/33.8/10/11.3, 溶剂和单体质量比为 1/1, 聚合温度为 80 °C, 聚合时间为 7 h 时, 反应过程中和经放置后的聚合物溶液一直为无色透明的均相溶液, 且经干燥所得的丙烯酸酯聚合物可溶于乙醇。不同的溶解温度下, 该聚合物的溶解率随溶解时间变化如图 1 所示。

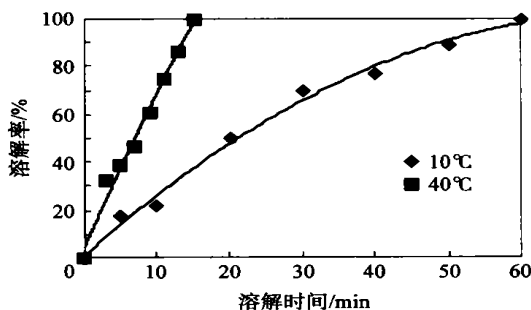


图 1 聚合物溶解率-溶解时间曲线

Fig. 1 Solubility and dissolving time for the obtained polymer in alcohol

由图 1 可以看出: 该聚合物在乙醇中具有良好的溶解性, 随着温度升高溶解率提高。

2.2 反应条件对转化率和相对分子质量及其分布的影响

2.2.1 反应时间对转化率和相对分子质量及其分布的影响

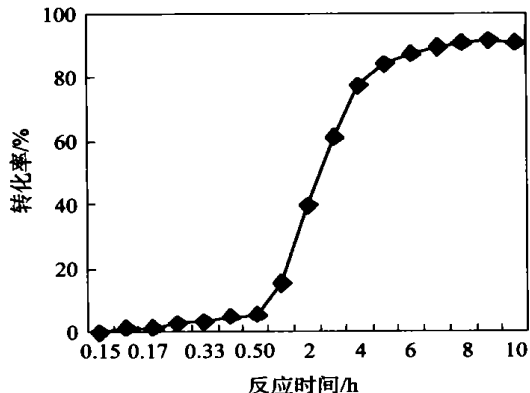
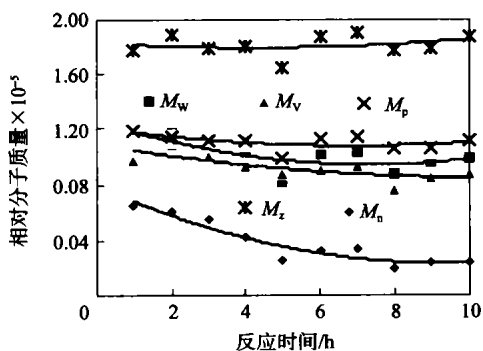


图 2 转化率-反应时间曲线

Fig. 2 Conversion vs reaction time

曲线呈 S 形, 由诱导期、聚合初期、中期、后期四个阶段组成。在诱导期, 体系中无聚合物生成; 在加入引发剂溶液 0.05 h 后, 聚合开始, 1 h 时转化率增加到 15.4 %, 该过程为聚合初期; 反应 1 h 后到 4 h 期间, 聚合速率逐渐增加, 转化率迅速提高至 77.6 %, 该过程为聚合中期; 反应 4 h 后, 聚合速率逐渐减慢, 转化率达 91 % 左右后, 转化率不再升高, 表明已进入反应后期。

相同条件下, 聚合时间对相对分子质量的影响如图 3、4 所示。可以看出: 随着时间延长, M_n 有所下降, 而后趋于平稳, 其他相对分子质量变化不大。



M_w 为重均相对分子质量, M_v 为黏均相对分子质量, M_p 为峰位相对分子质量, M_z 为 z 均相对分子质量, M_n 为数均相对分子质量。

图 3 相对分子质量-反应时间曲线

Fig. 3 Molecular weight vs reaction time

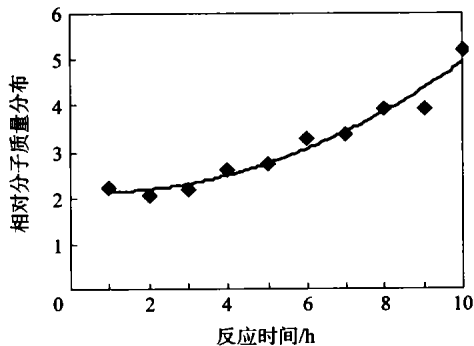


图 4 相对分子质量分布-反应时间关系曲线

Fig. 4 Polydispersity of molecular vs reaction time

相对分子质量分布系数变大。由于 M_n 对低相对分子质量级分的贡献敏感, 其数值的降低说明反应过程中有小分子聚合物生成。由图 5 看出, 随着时间的延长, GPC 曲线峰的位置不变, 但分布逐渐加宽。上述变化趋势可能是由于随着反应的进行单体浓度逐渐降低, 溶剂乙醇的链转移常数 C_s 较大 (对 MMA 的 $C_s = 0.625 \times 10^4$, 对 VAc 的 $C_s = 26.3 \times$

10^4)^[6]所致。

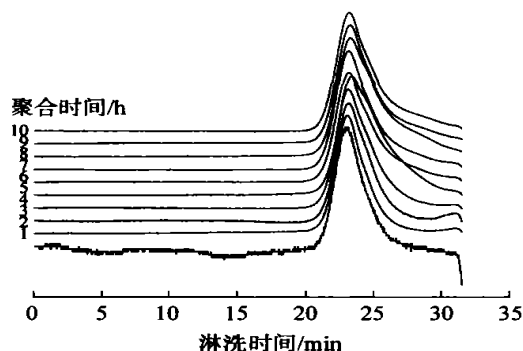


图5 不同时间下聚合物的 GPC 曲线

Fig. 5 GPC chromatogram of polymers for various times

2.2.2 反应温度对转化率和相对分子质量及其分布的影响 当其它条件固定不变,反应温度对转化率和相对分子质量及其分布的影响如表 1 所示。由表 1 可以看出,随着聚合反应温度的升高,转化率升高,相对分子质量降低,相对分子质量分布加宽。又结合图 6 可以看出,随着反应温度的升高, GPC 曲线峰的位置变化不大,峰形逐渐变宽,说明聚合物中大分子质量级分的变化不大,而小分子级分不断增多。这与自由基聚合的一般规律相符。

表 1 反应温度对转化率和相对分子质量及其分布的影响
Table 1 Effect of reaction temperature on monomer conversion, molecular weight and polydispersity

温度 /	转化 率/ %	相对分子质量 $\times 10^{-4}$						相对分子 质量分布
		M_n	M_w	M_v	M_p	M_z	M_{z+1}	
70	0.75	3.22	10.8	9.56	10.4	21.6	37.0	3.34
75	0.817	2.73	9.46	8.39	8.98	18.8	31.2	3.47
80	0.846	2.00	8.22	7.16	10.6	17.2	27.3	4.11

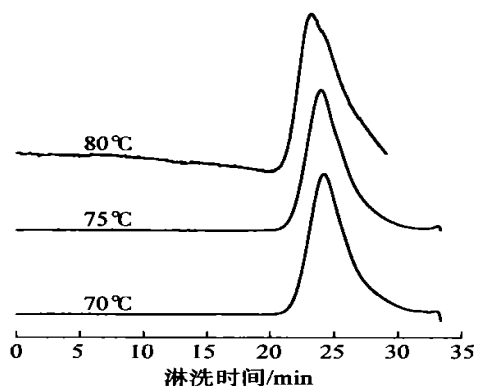


图6 不同温度反应生成的聚合物的 GPC 曲线

Fig. 6 GPC chromatogram of polymers for various temperatures

2.2.3 溶剂用量对转化率和相对分子质量及其分布的影响 当其它条件不变,不同溶剂用量对转化率和聚合物相对分子质量及其分布的影响结果如表 2 和图 7 所示。

表 2 溶剂用量对转化率和相对分子质量及其分布的影响
Table 2 Effect of solvent/ monomer mass ratio on conversion, molecular weight and polydispersity

$m(\text{溶剂})$ / $m(\text{单体})$	转化 率/ %	相对分子质量 $\times 10^{-4}$						相对分子 质量分布
		M_n	M_w	M_v	M_p	M_z	M_{z+1}	
3:5	0.856	2.53	11.2	9.64	8.17	27.2	51.2	4.44
4:5	0.867	2.66	13.0	11.3	12.7	27.8	46.4	4.89
5:5	0.846	2.00	8.22	7.16	10.6	17.2	27.3	4.11

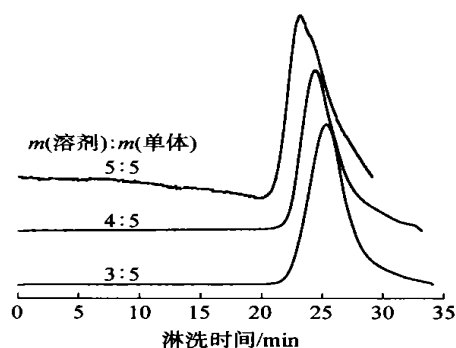


图7 不同溶剂和单体质量比反应生成的聚合物的 GPC 曲线

Fig. 7 GPC chromatogram of polymers for various solvent/ monomer mass ratios

由表 2 和图 7 可以看出,随着溶剂和单体质量比的提高,转化率变化不大,而聚合物的相对分子质量却明显下降,这是溶剂参与了链转移反应导致的必然结果。

2.2.4 引发剂用量对转化率和相对分子质量及其分布的影响 不同引发剂质量分数 w (引发剂)对转化率和相对分子质量及其分布的影响如表 3 和图 8 所示。

表 3 引发剂用量对转化率和相对分子质量及其分布的影响
Table 3 Effect of amount of initiator on monomer conversion, molecular weight and polydispersity

$m(\text{引发剂})$ / %	转化 率/ %	相对分子质量 $\times 10^{-4}$						相对分子 质量分布
		M_n	M_w	M_v	M_p	M_z	M_{z+1}	
0.05	0.524	6.81	14.8	13.4	12.7	26.9	41.5	2.17
0.2	0.773	2.75	8.60	7.57	9.69	17.7	29.3	3.13
0.4	0.846	2.00	8.22	7.16	10.6	17.2	27.3	4.11
0.6	0.854	1.62	7.34	6.43	10.0	14.5	22.0	4.52

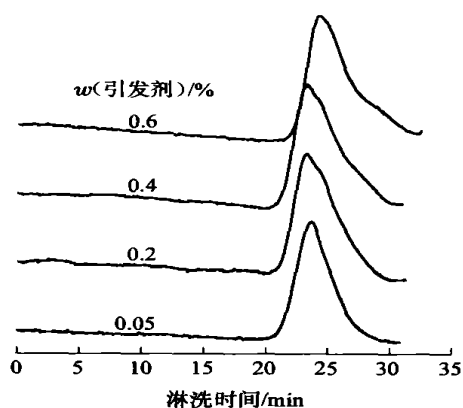


图 8 不同引发剂用量反应生成的聚合物的 GPC 曲线

Fig. 8 GPC chromatogram of polymers for various amounts of initiator

由表 4 和图 8 可以看出:随着引发剂质量分数增加,转化率升高,GPC 曲线峰位置稍向右移,峰形变宽,说明相对分子质量降低,相对分子质量分布加宽。这些均与自由基聚合的一般规律相符。

3 结论

1) 以 BPO 为引发剂,乙醇为溶剂,丙烯酸、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯和醋酸乙烯为单体,单体

质量比 $m(\text{BA})/m(\text{MMA})/m(\text{AA})/m(\text{VAc})$ 为 45 33.8 10 11.3 时,合成了可溶于乙醇的丙烯酸酯聚合物。

2) 对于上述体系,提高聚合温度和引发剂用量、延长聚合时间均会提高单体转化率,但相对分子质量降低,相对分子质量分布也相应变宽。

3) 溶剂和单体质量比以 4 5 为宜。

参 考 文 献

- [1] Sato Shinichi, Watanabe O, Ichikawa J. Benzaldehydes [P]. JP, 60218349. 1985-11-01
- [2] 杨性昆,王建旭,李志宏. 溶聚法聚丙烯酸酯胶黏剂的制备理论及应用研究进展[J]. 信阳师范学院学报, 2003, 16(2): 236 - 239
- [3] 李红,黄承亚. 醇溶性丙烯酸酯复膜胶的合成[J]. 现代化工, 1995, 12: 26 - 27
- [4] 徐艳,孙燕,孟跃中. 三元丙烯酸酯共聚物的合成及醇溶性复膜胶的研制[J]. 粘接, 1998(1): 7 - 12
- [5] 孙彦璞,尹华兵,任孝修. 丙烯酸-丙烯酸酯共聚物的水溶性[J]. 北京化工大学学报, 2002, 29(6): 75 - 78
- [6] Brandrup J, Immergut E H, Crulke E A. Polymer Handbook[M]. New York: Wiley Interscience, 1998, 110 - 149

Polymerization of acrylate and comonomer in alcohol

ZHANG Wei¹ ZHANG Jun-ying¹ CUI Wei-min²

(1. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. Linuo Bio-Chemical Corporation, Ltd, Henan Anyang 455000, China)

Abstract: The goal of this paper is to develop an alcohol-soluble polyacrylate. In the polymerization system, BPO was employed as an initiator, ethanol as a solvent acrylic-acid, butyl acrylate, methyl methacrylate and vinyl acetate as monomers. The reaction process was followed by GPC. The influence of the reaction conditions (such as time, temperature, amount of solvent and initiator) on the monomer conversion and the molecular weight and its distribution of the polymers was discussed.

Key words: alcohol-soluble; acrylate; monomer conversion; molecular weight and its distribution

(责任编辑 朱晓群)