

# 丙烯酸 2-乙基己酯辐射乳液聚合

张志成 胡杭春 张曼维

(中国科技大学, 合肥)

**摘要** 研究了丙烯酸 2-乙基己酯辐射乳液聚合过程中反应速度与剂量率、乳化剂浓度、单体含量等因素的关系。发现反应速度与剂量率的指数依赖关系( $R_p \propto I^n$ )随起始单体含量的增大,  $n$  值由小变大, 最后趋近于 1; 反应速度与乳化剂浓度的 0.5—0.6 次方成比例。对实验结果进行了讨论, 并对静态下辐射引发的乳液聚合的成核机理作了初步探讨。

**关键词** 丙烯酸 2-乙基己酯(EHA), 辐射乳液聚合, 成核机理

丙烯酸酯, 包括其甲酯(MA)、乙酯(EA)和丁酯(BA)的辐射乳液聚合研究已有不少报道<sup>[1-2]</sup>, 结果与 Smith-Ewart 理论<sup>[3]</sup>所预示的一般情况出入很大。一般将其归因于上述单体均具较大的水溶性和反应过程中的凝胶效应。

本工作选用丙烯酸 2-乙基己酯(EHA)作为辐射乳液聚合的单体。与 MA、EA 或 BA 相比, EHA 中的酯基较长, 故水溶性降低, 更接近 Smith-Ewart 理论对单体非水溶性的要求, 从而在本工作选用的乳化剂浓度范围内, 可认为水相中均相成核的几率是微不足道的。选用 EHA 的另一目的是, 若辐射乳液聚合存在着不同于常规乳液聚合的特点, 则在 EHA 体系中比在苯乙烯(St)体系中应较易显示出来, 因为 St 由于其苯环的存在而具有很强的辐射保护作用, 而 EHA 却没有。

## 实验方法

### 1. 试剂

EHA, 化学纯, 经减压蒸馏, 在约 1333 Pa 下收集 87—94℃馏分, 平平加 O, 即十二烷基聚氧乙烯醚, 非离子型乳化剂, 工业纯; 乳化剂 OP, 即辛基苯基聚氧乙烯醚, 非离子型乳化剂, 工业纯。两种乳化剂的 HLB 值均为 15 左右。

### 2. 实验步骤

先将单体、乳化剂和蒸馏水按一定配比配好后, 在  $N_2$  气氛中高速搅拌(转速 > 3000 rpm)下乳化 20 min, 并尽快置于钴源室内恒温 25℃下静态辐照一定时间, 取样, 在红外灯下烘干, 称含固量, 并由此计算聚合转化率。

聚合物分子量用粘度法测定。

## 结果与讨论

### 1. EHA 的转化率——时间曲线

图 1 给出了 4 个不同剂量率下辐照的转化率——时间曲线。可以看出, 体系中的反应明显存在有 3 个阶段: 增速期(成核期)、稳定期和降速期。这与 Smith-Ewart 理论所描述的情况一致。

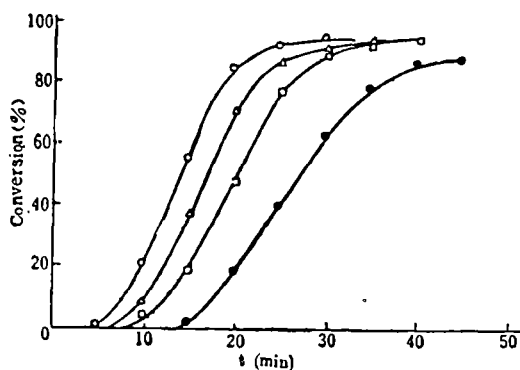


Fig 1. Monomer conversion vs. irradiation time for several dose rates, under the conditions of  $M/W(V/V) = 2/3$  and  $[E] = 4\%$ , where E is emulsifier 0  
dose rate (Gy/min): (●)5.12, (□)6.50, (△)8.75, (○)10.93

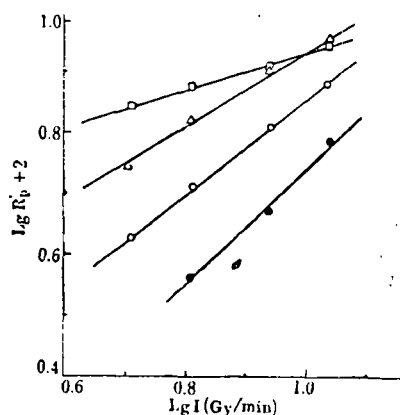


Fig 2. The effect of dose rate on polymerization rate, under the conditions of  $[E] = 4\%$ ,  
M/W: (□)2/8, (△)3/7, (○)4/6, (●)5/5

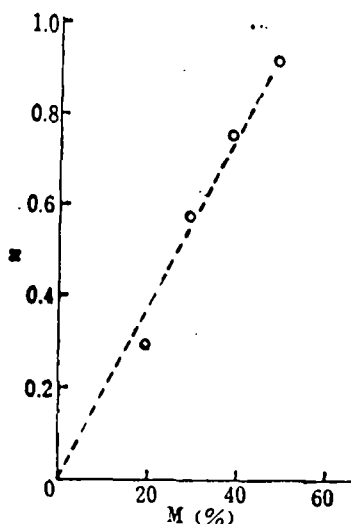


Fig 3. The dependence of n value in  $R_p \propto I^n$  on the monomer content in emulsion systems

(见图3), n值几乎都在过原点的直线上。这说明,在单体浓度很低的情况下,稳定期的反应速度与剂量率无关。只有在M的体积百分含量~24%(M/W = 1/3)时,比较接近S-E理论值0.4。

对以上结果,可用两种不同反应机制的共存来解释。即由胶束形成的小胶核中的反应和由微液滴形成的大胶核中的反应。具体解释如下:

在成核过程中(反应第一阶段),含有单体的胶束及微液滴具有优先成核的条件。核的数目基本上由它们的总数决定。在静态照射和单体水溶性很低的情况下,水相成核和由空胶束成核是微不足道的,但并不排除其存在<sup>[4]</sup>。进入第二反应阶段后,由于小核中聚合物与单体之比值偏大,大核中的单体可定向扩散给小核,从而使大核变小和小核变大。小核中的反应将与剂量率无关,由

Tab 1. The relationship between  $R_p$  and I

| M/W(V/V)                 | 2/8  | 3/7  | 4/6  | 5/5  |
|--------------------------|------|------|------|------|
| n(in $R_p \propto I^n$ ) | 0.29 | 0.58 | 0.75 | 0.91 |

## 2. 稳定期聚合速率与剂量率的关系

根据S-E理论,在理想情况下  $R_p \propto I^{0.4}$  (I为自由基的形成速率,在本工作情况下可用剂量率代替)。而在图1所示的情况下(单体与水的体积比  $M/W = 2/3$ ),EHA聚合速度与剂量率的0.75次方成正比,大大偏离了理论值。并且在表面活性剂用量不变的情况下,  $R_p$  对I的依赖关系随M/W的变化而变化。图2给出了相对反应速度  $R_p'$  (单体转化率/分)对I在不同M/W情况下的依赖性。其对应的指数n值( $R_p \propto I^n$ )由表1给出。非常有趣的是,将表1中的n值对单体含量(单体体积/总体积)作图

单体的扩散速度控制, 符合 Smith-Ewart 理论的理想情况(核的自由基平均数为 0.5)。而在大核中, 一方面向外扩散单体, 另一方面也进行反应, 其反应相当于在粘稠液体中的辐射聚合(以单基终止为主), 其速度基本在由液滴中直接引发的自由基和在水相中进入的自由基的总数决定, 与 I 的一次方成比例。于是反应速度可表示成

$$R_p = k_p N_o + BI \quad (1)$$

其中  $N_o$  为小胶粒数目,  $k_p$  是与单体扩散有关的参数,  $B$  为大粒子中单体含量及大粒子数目有关的参数。

现在的关键问题,  $N_o$  值是否与剂量有关? 为了说明这个问题, 先有一个量的概念是有益的。若体系中自由基的产额为 6 (约等于纯水中的自由基产额), 在剂量率为 5 Gy/min 的情况下, 每秒钟引发的自由基数目已达到  $3 \times 10^{13}/\text{cm}^3$ 。在经预乳化的体系中, 如果预存的含单体胶束和微液滴的总数在类似的量级上, 例如在  $10^{12} - 10^{15}/\text{cm}^3$  的范围, 则要使它们各自被引发成核是完全可能的, 因为这个目标可以在很短的时间内完成(以每成一个核需一个自由基计, 只需在 1 min 之内)。在此情况下, 把体系看成是静止和不扩散的是可行的(即开始没有引发成核的含单体胶束在其将所含单体向已成的核扩散过程中引发成核的几率为 1), 所以总的核数完全由预存含单体胶束和微液滴之总数所决定, 与 I 无关(除非剂量率太低, 不能在短时间内完成引发阶段)。此时  $N_o$  值, 即由含单体胶束形成的小核数目, 与 I 无关。

如果体系中的胶束数为  $10^{18}/\text{cm}^3$  [5], (是否全部含有单体不清楚), 并且在不断搅拌情况下(单体扩散被加速)。所有的胶束都将具有同等的成核几率。在一部分胶束成核之后, 其余胶束就会因扩散而合并到已成的核中去, 因为要使每个胶束成核所需的自由基数目至少要  $10^{18}$  个/ $\text{cm}^3$ , 这相当于  $10^9$  s (几十小时) 辐照中所能产生的自由基总数。在此种情况下, 最终能形成的核数将与剂量率有关, 并应服从 Smith-Ewart 理论所给出的关系 ( $N \propto I^{0.4}$ )。

鉴于该体系实际引发(从开始反应到进入恒速期)所需时间很短(2—3 min)和静态照射条件, 由预存含单体胶束决定体系中小胶核数( $N_o$ )的设想是可取的。这样  $N_o$  与剂量率无关。在体系中单体含量很小时, 式(1)中的第一项占主导地位, 从而使表现的  $R_p \propto I^n$  的关系中,  $n$  趋于 0。反之, 当 M/W 变大时, 微液滴的数目大增, 从而使成核后的大粒子数目大增, 由大粒子所占有

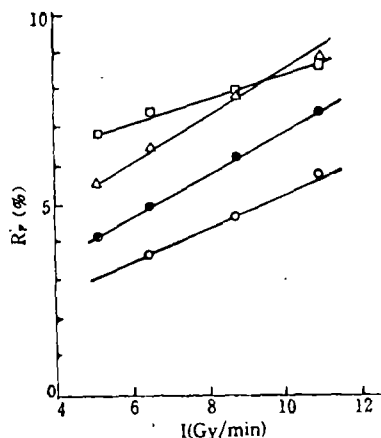


Fig 4. The direct relationship between dose rate (I) and relative polymerization rate ( $R_p'$ , conversion/min) M/W: ( $\square$ ) 2/8, ( $\triangle$ ) 3/7, ( $\bullet$ ) 4/6, ( $\circ$ ) 5/5

Tab 2. Parameters in expressions (2) and (3) for different M/W

| M/W                    | 2/8   | 3/7   | 4/6   | 5/5   |
|------------------------|-------|-------|-------|-------|
| monomer content C(V/V) | 19.2  | 28.8  | 38.5  | 48.1  |
| B' for eq. (2)         | 0.31  | 0.64  | 0.57  | 0.46  |
| B for eq. (3)          | 0.060 | 0.184 | 0.219 | 0.221 |

的单体成为多数。虽然大粒子的数目由预存微液滴数决定, 与剂量率无关, 但在大粒中的反应速度却不能与小粒子中的相提并论。从显微镜中可观察到, 大粒子的直径在 1-10  $\mu$ , 在其中的反应可与本体反应类比。由于凝胶效应, 使粒子中的增长链之间发生双基终止的几率大大下降, 从而其反应速度与自由基的产生速度

成正比是完全可理解的。这样, 单体含量增加, 式(1) 中的第二项成为主要项, 使  $n$  趋于 1。

按(1) 式的情况,  $R_p$  应与  $I$  有线性关系。将图 2 中的  $R_p'$  对  $I$  的对数依赖关系改成  $R_p'$  对  $I$  的直接关系(见图 4), 的确发现  $R_p'$  与  $I$  具有线性相关性。并由下式表示

$$R_p' = \frac{K}{C^2} + B'I \quad (2)$$

其中  $k$  是与乳化剂有关的参数, 在平平加 O 的浓度为 4 % 的情况下,  $k = 0.188$ ;  $C$  为单体的初始体积百分含量; 不同单体含量下的  $B'$  值由表 2 给出。如将上式化成绝对速度  $R_p$  与剂量率的关系, 则有:

$$R_p = R_p' \cdot C = \frac{k}{C} + BI \quad (3)$$

其中  $B = B' \cdot C$  也由表 2 列出。对照(1) 式和(3) 式, 可以认为体系中小胶核数目  $N_s$  与单体含量成反比((3) 式第一项)。这似乎表明, 在体系中含单体的胶束数目是随单体含量的增加而减少的。在乳化剂浓度为一定的情况下, 如果体系中的微液滴和胶束的数目比值大(如  $10^{12}/10^{14}$ , 而不是  $10^{11}/10^{18[5]}$ ), 则以上结果是合理的。因为单体含量的增加势必大大增加微液滴的数目, 它们也

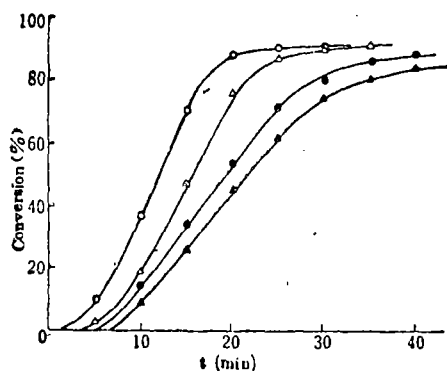


Fig 5. The effect of emulsifier type on the polymerization rate  
(○) and (●) for  $I = 8.75$  Gy/min  
(△) and (▲) for  $I = 6.50$  Gy/min  
(○) and (△) for 4% of perego 0  
(●) and (▲) for 4% of emulsifier OP

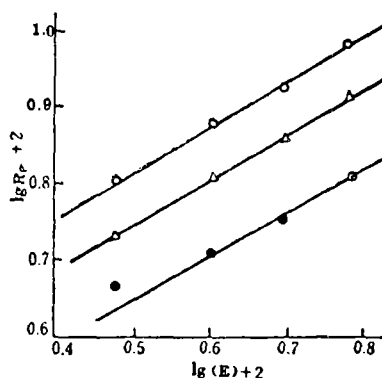


Fig 6. The effect of emulsifier perego 0 concentration on polymerization rate at the certain dose rates  
Dose rate (Gy/min): (●) 5.12, (△) 6.50, (○) 8.75

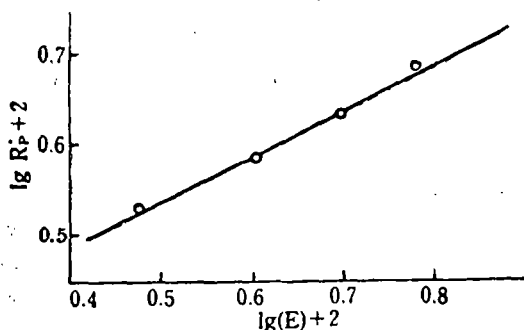


Fig 7. The effect of emulsifier OP concentration on polymerization rate at a certain dose rate (6.50 Gy/min)

Tab 3. The effects of  $I$  and  $[E]$  on molecular weight (intrinsic viscosity  $[\eta]M/W$ ; 2/3

| $I$<br>(Gy/min) | $[E]$<br>(%) | $[\eta] \times 10^{-2}$<br>(cm <sup>3</sup> /g) | Type of<br>emulsifier |
|-----------------|--------------|-------------------------------------------------|-----------------------|
| 8.76            | 4            | 4.30                                            | perego 0              |
| 6.50            | 4            | 4.62                                            | perego 0              |
| 5.12            | 4            | 5.40                                            | emulsifier OP         |
| 6.50            | 3            | 4.62                                            | perego 0              |
| 6.50            | 5            | 4.35                                            | perego 0              |
| 6.50            | 6            | 4.13                                            | perego 0              |

要消耗一定的乳化剂,从而大大减少了可用于形成胶束的乳化剂量。从表2中给出的B值可以看出,在低单体含量下,大胶核在反应体系中比重很小。随着单体含量的增加,B值随之增加,最后似乎趋于常数。这可能与体系中自由基产额及自由基在液滴中引发反应的效率等因素有关。

### 3. 聚合速率与乳化剂的关系

本工作选用平平加O及OP为乳化剂。它们的区别仅在于分子中没有或有苯环。图5给出了两种乳化剂情况下的比较。很明显,在同等条件下,使用OP的体系比使用平平加O的体系反应要慢得多。这可主要归因于OP上的苯环的辐射保护效应。另外也应考虑到在乳化效果上可能存在的差异。

图6和图7分别给出了反应速率对平平加O和OP浓度的依赖性。根据S-E理论,聚合速率与乳化剂浓度关系为 $R_p \propto [E]^{0.6}$ 。从图6的情况看,反应速度与平平加O浓度的0.58次方成正比,从图7可得, $R_p$ 与OP浓度的0.51次方成正比。两者均较接近理论值。

### 4. 聚合物的分子量

表3列出了高聚物特性粘度 $[\eta]$ 随剂量率和乳化剂浓度变化的情况。从变化的趋势看, $[\eta]$ 随I的增加而减少,这与S-E理论中由 $\bar{X}_n \propto [E]^{3/5} I^{-3/5}$ 所预示的趋势基本相符。而 $[\eta]$ 随 $[E]$ 的变化与上式相反。即乳化剂浓度越高, $[\eta]$ 却有所下降。显然,这与乳化剂对增长链的链转移作用有关。

## 结 论

通过上述讨论,可以认为,对于采用非离子型乳化剂和静态辐照的特定条件下进行的EHA的乳液聚合,胶束成核和微液滴成核应同时予以重视;预存含单体胶束(包括微液滴)的数目决定着胶粒的数目;在小胶粒中进行的反应服从S-E理论(即反应速度只与粒子数有关),但在大胶粒中的反应则完全不同;单体辐照敏感性、凝胶效应等因素的影响主要应由大粒子中的反应体现出来;对于辐射乳液聚合,乳化剂的选择不仅要看它的乳化效果,还要注意其耐辐射性,链转移常数等。

EHA与St相比,其区别在于微液滴成核及在大粒中的快速反应,这应归因于辐射对微液滴的直接引发。

## 参 考 文 献

- 1 Stannett V T, Piirma, I. Emulsion Polymerization, Academic Press, 1982: 415
- 2 Halnan L F, Happer D H, Gilbert R G. J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1984, 1 (80): 2851
- 3 Smith W V, Ewart R H, J. Chem. Phys., 1948, 16: 592
- 4 张万喜,孙家珍.辐射研究与辐射工艺学报,1985,3(2): 1
- 5 Harkins W D. J. Am. Chem. Soc., 1947, 69: 1428

(稿件收到日期: 1991年3月11日)

## RADIATION INDUCED EMULSION POLYMERIZATION OF 2-ETHYLHEXYL ACRYLATE

Zhang Zhicheng    Hu Hangchun    Zhang Manwei

(University of Science and Technology of China, Hefei)

**ABSTRACT** The effects of radiation dose rate concentration of emulsifier and monomer content on reaction rate of radiation induced 2-ethylhexyl acrylate (EHA) emulsion polymerization have been studied. Nonionic surfactants, polyoxyethylene alkylether peregolo 0 with HLB about 15 and polyoxyethylene nonylphenolether (emulsifier OP) with HLB 15, are used as the emulsifiers in this work. It has been found that the dependence of  $R_p$  on  $I$  ( $R_p \propto I^n$ ) is changed with the index  $n$  from 0.29 for  $M/W = 2/8$  (monomer/water in volume) to 0.91 for 5/5, where  $[E]$  of peregolo 0 is 4%. It has also been found that  $R_p \propto [E]^{0.58}$  for peregolo 0 and  $R_p \propto [E]^{0.51}$  for emulsifier OP. In order to interpret the results sufficiently, both micellar nucleation and microdroplet nucleation have been taken into account for the emulsion polymerization of the present system irradiated without agitation, especially for the case with a higher  $M/W$  value the later may be the main nucleation process.

**KEYWORDS** 2-ethylhexyl acrylate (EHA), Radiation emulsion polymerization, Nucleation mechanism

(上接第 178 页 Continued from P 178)

## STUDIES ON THE KINETICS OF GEL FORMATION IN POLYURETHANE ACRYLATE CURED BY UV-RADIATION

Ge Jiaxin    Wang Minjun

(Shanghai Jiao Tong University, Shanghai)

Ma Ruide

(Shanghai University of Science and Technology, Shanghai)

**ABSTRACT** In this paper, the kinetics of gel formation in polyurethane acrylate initiated by UV-radiation was investigated with the help of IR spectra, in which benzophenone/benzoin ethyl ether was a mixed photosensitizer. The reaction degrees of double-bonds changing at  $1408\text{ cm}^{-1}$  of acrylates in IR were detected in the different UV exposure time. The relationship between reaction degree  $P_{C=C}$  and radiation time was established as follows:  $P_{C=C} = 0.325 t^{0.135}$ . After a critical gel point, the reaction degrees of double-bonds existed:  $P_{C=C}(\text{gel}) > P_{C=C} > P_{C=C}(\text{sol})$  and besides there was a distributional relation between gel and sol fractions in the whole processing. The critical gel point was obtained with the extrapolation method, and its experimental gel point and the theoretical modeling one were quite close to each other. The experimental curves of  $P_{C=C}$ ,  $P_{C=C}(\text{gel})$  and  $P_{C=C}(\text{sol})$  functions related to gel fractions were in fairly good agreement with their theoretical modeling ones in both shape and tendency.

**KEYWORDS** Polyurethane acrylate, Kinetic research, Cured by UV-radiation, IR spectra, Double-bonds, Gel, Sol