

聚(甲基丙烯酸-N,N-二甲氨基乙酯)的温度和 pH 敏感性 及其对乳液稳定性的影响

任芳, 陈晓农*, 夏宇正, 石淑先

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京, 100029)

摘 要: 含胺基的聚丙烯酸酯乳液以其良好的性能及在乳液室温交联中的重要作用, 已被广泛研究与应用。由于含胺单体及其聚合物的水溶性较大, 在乳液共聚合时存在水相聚合, 影响乳聚过程及产物乳液的稳定性。甲基丙烯酸-N, N-二甲氨基乙酯(DMAEMA)是制备含胺聚合物乳液的常用单体, 其均聚物(PDMAEMA)在水中的溶解性具有温敏性, 即低温溶解、高温不溶, 而且其低临界溶液温度(LCST)与 pH 密切相关。本文重点考察了 PDMAEMA 水溶液在不同温度、pH 值、溶液离子强度时的相转变特性, 并研究了水溶液中乳化剂对 PDMAEMA 的络合作用和增溶稳定作用。将 PDMAEMA 的温敏相转变行为同有关乳液的稳定性相关联, 揭示了改善乳液稳定性的内在机制, 对乳化剂的选择、有关乳聚配方的设计及优化聚合条件的确定具有重要指导意义。

关键词: 乳液聚合, 稳定性, 叔胺单体, 含胺聚合物, 温敏相转变

* 通讯联系人, Email: chenxn@mail.buct.edu.cn

含胺基的丙烯酸酯乳液具有低毒、不含有机挥发物的特性, 可作为环氧基团乳液的高分子交联剂, 以提高乳液涂膜的耐水性、耐溶剂性、耐污染性和机械强度, 也可使共聚物的固化温度降低, 从而实现室温交联^[1]。含叔胺基团的聚合物乳液也是近年报道的季铵化交联型室温自交联乳液的原料^[2,3]。制备含胺胶乳的最常用功能单体是甲基丙烯酸-N, N-二甲氨基乙酯(DMAEMA)。由于胺基的亲水性较强, DMAEMA 在乳液聚合过程中易在水相进行聚合, 形成水溶性大分子, 并可吸附于体系中已生成的乳胶粒表面, 有可能在粒子间产生架桥凝聚效应, 导致乳液在聚合和贮存过程中稳定性下降, 甚至破乳^[4,5]。因此, 含胺乳液的贮存稳定性直接关系到乳液的适用性, 成为此类乳液制备过程中的难点和研究重点。

同时, 聚甲基丙烯酸-N, N-二甲氨基乙酯(PDMAEMA)又是一种具有温度和 pH 敏感性的高分子^[6-8]。其分子结构单元中同时存在亲水性的叔胺基、羰基和疏水性的烷基基团, 两类基团在空间结构上互相匹配, 当体系温度改变时, 可造成氢键的形成与破坏, 使 PDMAEMA 在水中的溶解性随温度的升高而降低。当温度超过某一临界点即低临界溶液温度(LCST)时, 聚合物在溶液中由相对舒展的无规线团状态转变为非水溶性颗粒, 出现相分离, 使溶液产生混浊现象。

由于 DMAEMA 水溶性较大, 乳聚反应机理较为复杂。目前, 国内外关于 DMAEMA 乳液聚合的实际应用报道较多, 但是鲜见涉及乳液稳定性的理论研究报道。本文主要考察 PDMAEMA 的温度和 pH

敏感性及其对乳液聚合的影响, 探讨提高含胺乳液稳定性的方法。

1 实验

1.1 主要试剂与原料

DMAEMA (Alfa Aesar 公司产品), 98%, 经填料柱 (Aldrich 公司产品) 滤除阻聚剂 4-甲氧基苯酚后于-20℃低温保存; 丙烯酸乙酯 (EA), 工业纯, 减压蒸馏精制后于-20℃低温保存。过硫酸钾 (KPS), 工业纯, 重结晶提纯后于 2℃保存; 十二烷基硫酸钠 (SDS), 工业纯; 氯化钠 (NaCl), 分析纯, 直接使用。

1.2 均聚物的合成与纯化

将0.06g KPS、3g DMAEMA、20g 水加入大试管中, 于氮气保护及磁力搅拌下, 在50℃恒温水浴中反应5h。所得聚合物溶液装入改性纤维透析袋 (MWCO14000) 于蒸馏水中透析120h, 然后冷冻干燥 (FD-1CE冷冻干燥机, 东方精瑞科技发展有限公司) 获得白色疏松状固体PDMAEMA均聚物, 单体转化率为63%。

1.3 分析与表征

PDMAEMA 均聚物的分子量: 由光散射法测定, 配制 0.1-1mg/ml 6 个不同质量浓度值的 PDMAEMA 甲醇溶液, 通过重均分子量分析仪 (90PDP, Brookhaven Instruments Corporation) 采用 Debye-Plot 法测定试样的重均分子量。所用激光波长为 658nm, 测试温度为 25℃, 比折光指数增量 dn/dc 值为 0.1570ml/g。

PDMAEMA 溶液低临界溶液温度 (LCST) 及胶体粒径的测定: 首先将聚合物溶液置于毛细管内, 于水浴中升温, 毛细管内液体由透明变为浑浊的温度即为溶液的 LCST。然后, 由粒度仪 (BIC 90Plus) 测定聚合物溶液的光散射强度随温度的变化, 同时测定所形成聚合物胶体的粒径, 以光散射强度及粒径突变的温度确定样品的 LCST。激光波长为 658nm, 散射角度为 90°, 测试温度间隔 2℃。聚合物溶液的 pH 值用 0.5mol/LNaOH 和 1mol/L 盐酸溶液调节。

聚合物胶体电泳迁移率 (EM): 由 BIC Zeta 电位仪 (Zeta PALS) 测定。

1.4 模拟含胺乳液体系中发生的水相聚合实验

用60ml去离子水溶解1.15g SDS乳化剂, 将此溶液加入装有机械搅拌的烧瓶中, 再加入36.50g EA和1.92g DMAEMA单体, 在N₂保护下常温预乳化2h, 使EA在水相中的溶解达到饱和。预乳化液静置30min, 分层, 取下层清液放入反应瓶中, 加入0.23g KPS引发剂, 在N₂保护及磁力搅拌条件下, 在70℃恒温水浴中反应5h。

2 结果与讨论

2.1 PDMAEMA 均聚物的重均分子量

已知 25℃、激光波长为 658nm 条件下 PDMAEMA 甲醇溶液的折光指数相对于溶质浓度的变化, 即比折光指数增量 dn/dc 为 0.1570ml/g^[6], 测试 6 个浓度值的 PDMAEMA 溶液, 获得 Debye-Plot 直线 (Figure 1), 计算得到聚合物的第二维利系数 $A=(4.10\pm0.13)\times10^{-4}\text{cm}^3\text{mol/g}^2$, 重均分子量 $M_w=(8.56\pm$

$0.12) \times 10^4 \text{ g/mol}$ 。

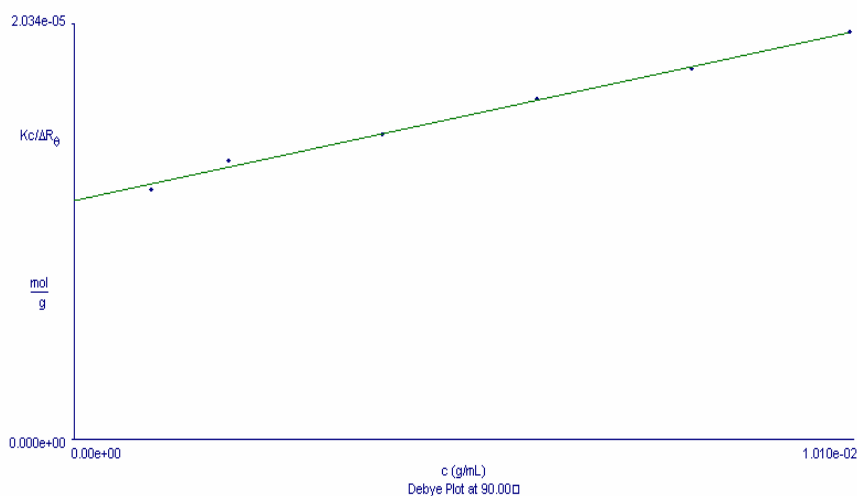


Figure 1 Molecular weight determination of PDMAEMA

2.2 PDMAEMA 均聚物温度敏感性

由 BIC 粒度仪测定的散射强度 (Count Rate) 表征样品的浊度, Count Rate 数值越大体系的浊度越高。Figure 2 是浓度为 1% 的 PDMAEMA 水溶液 (pH=8.8) 在升温过程中的相转变行为曲线。由 Figure 2 可见, 在 44℃ 附近, Count Rate 数值急剧增加, 且随着温度的升高体系浊度增大, 显示在此温度区域聚合物发生相转变, 即 44℃ 是浓度为 1% 的 PDMAEMA 水溶液 (pH=8.8) 的 LCST。此外, BIC 粒度仪测得的粒径在接近 44℃ 时发生突变, 且粒径随温度升高逐渐增大, 进一步说明当温度高于 LCST 时聚合物从溶液中析出形成了胶体颗粒。

PDMAEMA 对于温度的热响应性主要是由于其分子结构单元中同时存在亲水性的叔胺基、羰基和疏水性的烷基基团, 两类基团在空间结构上互相匹配, 当体系温度升高时, 亲水基团与水之间的氢键被破坏、聚合物水合作用减弱, 疏水性增强, 使聚合物在溶液中的溶解性急剧下降, 通过疏水基团的聚集使聚合物形成颗粒, 体系变为悬浊液^[5]。因此, 在乳液聚合中选择合适的聚合温度, 令其高于 PDMAEMA 的 LCST, 使在水相发生聚合而形成的 PDMAEMA 可从水相中沉淀析出, 并吸附乳化剂分子以稳定地悬浮于水相中, 继而吸收单体分子和引发剂引发聚合, 生成乳胶粒。这样可以降低 PDMAEMA 水相聚合的几率, 减少水相中聚合物对乳胶粒的架桥凝聚作用, 从而提高乳液的稳定性。

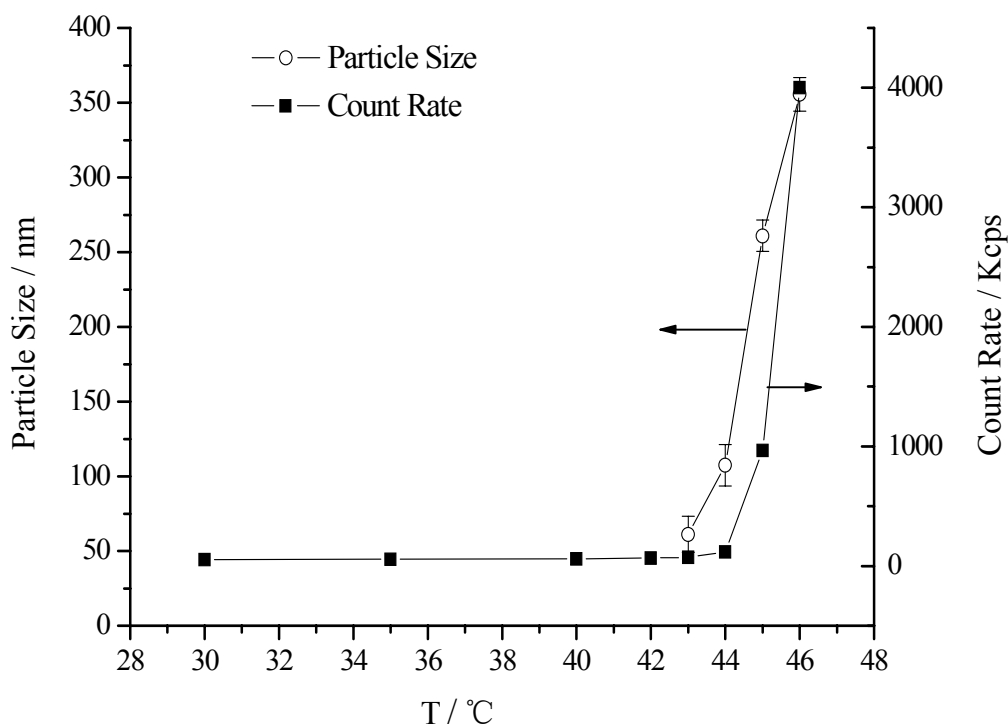


Figure 2 Phase transition of PDMAEMA aqueous solution (1%, pH=8.8)

2.3 PDMAEMA 均聚物 pH 敏感性

Figure 3 是不同 pH 时 1%PDMAEMA 水溶液的 LCST, 显然, pH 值对聚合物溶液的 LCST 影响较大。PDMAEMA 在 $\text{pH} < 8.2$ 时观测不到相转变行为, 随着 pH 值的增加, PDMAEMA 的 LCST 逐渐下降, 其中在 $\text{pH} = 8.2 \sim 9$ 下降的幅度较大, $\text{pH} = 9 \sim 11$ 之间下降较缓慢。这主要是因为 PDMAEMA 结构中具有叔胺基团, 该基团在 H^+ 浓度较高 (pH 较低) 时发生质子化而带正电荷, 从而使聚合物的亲水性显著提高, 即使在较高温度也具有极强的亲水性, 疏水基团之间的相互作用相对较弱, 因此不存在由温度变化引起的相转变, LCST 消失。当 pH 在 8.2 到 9 之间升高时, 叔胺的质子化逐渐减弱, 还原为叔胺结构, 分子链的亲水性下降, 相对地疏水相互作用不断增强, 聚合物的水溶性不断下降, LCST 也快速下降。当体系 $\text{pH} > 9$ 时, 由于大部分质子化的胺已还原成叔胺结构, 随 pH 值提高聚合物分子链亲水性的下降幅度减小, 因此 LCST 的下降幅度也趋于平缓。

根据 PDMAEMA 对于 pH 值的敏感性, 在有 DMAEMA 参与的乳液聚合过程中, 应控制体系的 pH 值在碱性范围内, 减少 DMAEMA 所生成聚合物在水相的溶解, 改善乳聚过程及所得乳液的稳定性。合成实验证实, 乳液具有良好稳定性的最佳 pH 值范围为 8~9。如果 pH 值太高, 在聚合温度下丙烯酸酯有可能发生碱性水解, 也不利于聚合。

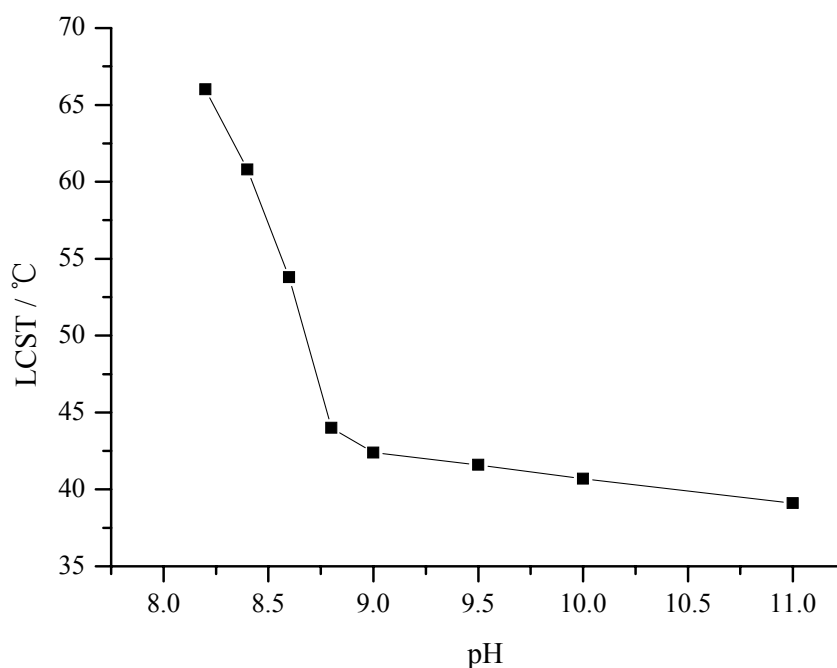


Figure 3 Effect of pH on the LCST of 1% PDMAEMA aqueous solution

2.4 盐浓度对 PDMAEMA 水溶液 LCST 的影响

从 Table 1 可以看出, 在相同 pH 值下 NaCl 浓度越高, 聚合物溶液的 LCST 越低。这一方面是盐析效应造成的。另一方面, 水相离子浓度较高时, 屏蔽效应削弱了分子链之间正电荷的排斥作用, 使聚合物更易于聚集, 使得相分离可以在较低温度下发生。

Table 1 Effect of salinity on the LCST of PDMAEMA solution

[PDMAEMA] %	[NaCl] (mol/l)	pH/±0.03	LCST (°C)
1	0.01	8.5	55
	0.1	8.5	43
0.1	0.01	8.8	51
	0.1	8.8	45

由此可见, 对于含 DMAEMA 单体的乳液聚合体系, 电解质的加入可使水溶性 PDMAEMA 的 LCST 降低, 易于从水相析出进入乳胶粒, 从而有利于乳液的稳定。但是, 电解质的加入同样会对乳胶粒表面的负电荷产生屏蔽作用, 压迫乳胶粒的双电层, 使其 ζ 电位降低, 致使乳液失稳。因此乳液聚合中电解质的加入必须适量, 该问题还有待深入研究。

2.5 含胺乳液体系中水相聚合反应的研究

采用常见的乳液聚合配方, 在进行预乳化之后将其静置分层, 取下层水相加入引发剂进行模拟水相聚合。实验表明, 聚合所得溶液为淡黄色均相液体, 取样滴入 1.5% 对苯二酚溶液 1 滴烘干至恒重, 测得该溶液固含量为 39%, 说明体系有聚合物生成。在 70℃ 下依次调节其 pH 值在 7~12 之间, 体系均保持澄清、均一, 无絮凝物生成, 表明该溶液不会发生温敏相转变。

按照与上述乳液聚合相同的 SDS 用量(占水质量的百分比为 1.92%)、温度(70℃)及搅拌时间(5h), 得到聚合条件下的 SDS 水溶液, 并用其配制浓度为 1% 的 PDMAEMA 溶液, 调节 pH=8.8。将该溶液与相同浓度及 pH 值的 PDMAEMA 水溶液做浊度对比实验。由 2.2 节分析可知浓度为 1%PDMAEMA 水溶液 (pH=8.8) 的 LCST 是 44℃, 故选择浊度测试温度为 43℃ 和 45℃。所得结果列于 Table 2。45℃ 时, PDMAEMA 水溶液已发生相转变, 其散射强度 Count Rate 值较 43℃ 时的数值增大了约 2 个数量级, 表明乳液浊度急剧提高。而采用 1.92%SDS 水溶液配制的 PDMAEMA 溶液, 其散射强度在温度升高过程中无显著变化, 仅增大 3.5%, 说明因 SDS 的存在, 使 PDMAEMA 的溶液性质更为稳定, 不易发生相分离。实际上, 即使加热到 70℃, 该溶液也未出现浑浊现象。显然, SDS 的存在抑制了 PDMAEMA 在受热时的相分离。

Table 2 Comparison of Count Rate between different PDMAEMA solutions

Sample	T/℃	pH	Count Rate/(kcps)
1% PDMAEMA aqueous solution	43	8.8	78.6
	45	8.8	6100
1% PDMAEMA solution with the presence of SDS ^a	43	8.8	149.3
	45	8.8	154.6

^a The concentration of SDS was 1.92 wt % based on water.

用 Zeta 电位仪测定模拟乳液体系中水相聚合所得溶液 (pH=7.5) 的电泳迁移率 EM, 并与浓度为 1% 的 PDMAEMA 水溶液 (pH=8.8) 作比较 (Table 3)。表中数据显示, 1% PDMAEMA 水溶液在 44℃ 相转变点时形成的胶体颗粒表面带正电荷 (EM 为正值), 说明聚合物胶体为质子化的叔胺基团所稳定。而对于模拟水相聚合溶液, 即使 pH 值更低, 其 EM 却为负值 (-2.22), 但 EM 绝对值显著低于 1.92%SDS 水溶液 (-4.14, 此数值是 SDS 胶束的 EM)。这表明模拟水相聚合溶液中 PDMAEMA 与 SDS 络合形成络合物, 聚合物中质子化胺基的正电荷中和了 SDS 提供的负电荷, 使得络合物的 EM 绝对值小于 SDS 胶束。络合物的 EM 为负值说明络合物线团为带负电的 SDS 所稳定, 这是该溶液即使在 70℃ 也未出现相分离的原因。可见, 模拟水相聚合溶液中阴离子型乳化剂 SDS 的烷基与 PDMAEMA 通过疏水作用络合, 此络合物表面存在大量 SDS 提供的负电荷, 电荷间的排斥作用使络合物能稳定存在于溶液中, 加热时不能发生相转变。

据文献^[9]报道, 表面活性剂 (SDS) 对温敏性两亲性聚合物聚异丙基丙烯酰胺 (PNIPAM) 的相转变行为有很大的影响, 极低的 SDS 浓度 (<5ppm) 即可使 PNIPAM 在温度高于其 LCST (32℃) 以上已发生相分离的 PNIPAM 溶液变得澄清, SDS 的络合作用可以提高 PNIPAM 的 LCST, 甚至使 LCST 高于水的沸点。类似地, 乳化剂 SDS 对 PDMAEMA 的络合作用也会使 PDMAEMA 的 LCST 提高甚至消失。据此推断, 在乳液聚合体系中, 乳化剂 SDS 与 DMAEMA 聚合产生的聚合物之间的疏水络合作用很可能导致该聚合物留在水相而不进入乳胶粒, 从而不利于乳液的稳定。

Table 3 Comparison of Electrophoretic Mobility (EM) between different PDMAEMA solution

Sample	T/℃	pH	EM/(10 ⁻⁸ m ² /(V·s))	
			Mean	Std. Error
1% PDMAEMA aqueous solution	44	8.8	1.29	0.07
PDMAEMA solution obtained from simulating polymerization ^a	40	7.5	-2.22	0.08
SDS aqueous solution ^b	40	7.5	-4.14	0.19

^a Solution was obtained based on the procedure described in section 1.4.

^b The concentration of SDS was 1.92 wt % based on water.

上述研究说明, 在 DMAEMA 参与聚合的乳液聚合反应中, 阴离子型乳化剂 SDS 的作用具有两面性。一方面, 它的加入可使乳胶粒表面带负电荷, 其用量增加使乳胶粒间的静电排斥力增强, 提高乳液的稳定性。另一方面, 由于水相中 SDS 又会与水溶性单体 DMAEMA 在水相聚合产物络合, 增加水相中聚合物的浓度, 不利于乳液的稳定。因此, 单纯地调节温度或 pH 值并不能彻底改善有关乳液的稳定性, 这是迄今为止, 有 DMAEMA 参与的乳聚反应及其所得乳液的稳定性都不理想的重要原因。

3 结论

水溶性聚合物 PDMAEMA 具有温度和 pH 值敏感性, 其水溶液在受热时可发生相分离。浓度为 1% 的 PDMAEMA 水溶液 (pH=8.8) 的 LCST 是 44℃, 此 1% PDMAEMA 水溶液在 pH<8.2 时无 LCST, 随着 pH 值的增加, PDMAEMA 的 LCST 逐渐下降, 其中在 pH=8.2~9 时下降的幅度较大, pH=9~11 之间下降较缓慢。PDMAEMA 溶液中 NaCl 浓度增加, LCST 明显下降。乳液聚合中阴离子型乳化剂 SDS 对 PDMAEMA 在水中的溶解能力影响较大, 会使其 LCST 消失, 从而使水溶性单体 DMAEMA 的聚合产物留于水相, 不利于乳液的稳定。PDMAEMA 的温度和 pH 值敏感性对乳液聚合的稳定性具有很大影响, 通过研究 LCST 的影响因素以确定合适的乳液聚合温度、体系 pH 值、电解质加入量、乳化剂类型与用量, 对于提高含胺乳液的贮存稳定性具有重大现实意义。

参考文献

- [1] 周智敏, 李绵贵. 胶体与聚合物, 2001, 19(2):38
- [2] X. Chen, E. Ruckenstein, J. Polym. Sci., Polym. Chem, 2000, 38:4373
- [3] E. Ruckenstein, X. Chen, J. Polym. Sci., Polym. Chem., 2001, 39 :389
- [4] 余樟清, 李伯耿等. 高等学校化学学报, 1998, 19(3):472
- [5] 周智敏, 李绵贵. 精细石油化工, 2001, (3):25
- [6] Sun Hang Cho, Mu Shik Jhon et al. European Polymer Journal, 1999, (35):1841
- [7] 胡晖, 范晓东. 精细化工, 2003, 20(2):65
- [8] 丛日新, 胡晖. 化工进展, 2005, 24(11):1273
- [9] K. Fujimoto, Y. Mizuhara et al. Polym International, 1993, 30:237