

http://pmse.scu.edu.cn

乳聚羧酸型丙烯酸酯生胶制备及凝胶含量控制

姜云峰^{1,2}, 侯世杰¹, 夏宇正¹, 陈晓农¹, 曹巍², 陈轩², 石淑先¹

(1. 北京化工大学北京市水性聚合物合成与应用工程技术研究中心, 北京 100029; 2. 交通运输部科学研究院, 北京 100029)

摘要:文中以丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯为主单体,以丙烯酸甲氧基乙酯为功能单体,以衣康酸单丁酯为硫化点单体,采用半连续乳液聚合工艺,制备了低凝胶含量且数均分子量约为 3.00×10^5 的乳聚羧酸型丙烯酸酯生胶。为了降低因自由基对共聚物主链上 α -H的攻击及亲水性单体在水相中成核而生成凝胶,探索了聚合工艺条件、配方中各组分用量及后处理工艺对生胶凝胶含量及其数均分子量的影响。结果表明,调控聚合温度 $55\text{ }^\circ\text{C}$ 和垫底单体比例25%时,可将生胶中凝胶含量从13.20%降低至3.57%;通过优化配方中链转移剂正十二烷基硫醇质量分数0.025%、缓冲剂碳酸钾质量分数0.40%和溶剂正庚烷质量分数5.0%,可将生胶凝胶含量降低至0.10%;通过添加少量聚合终止剂二乙基二硫代氨基甲酸钠消除残余引发剂,采用氯化钠溶液絮凝乳液防止多价金属盐与羧基的整合,以及生胶在低于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥,可控制生胶在后处理过程中生成凝胶。所得生胶凝胶含量低于国内外同类产品,有望制得综合性能更优的橡胶制品。

关键词:羧酸型丙烯酸酯橡胶;乳液聚合;凝胶含量;数均分子量

中图分类号: TQ330.6

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2025)02-0001-08

丙烯酸酯橡胶(ACM)具有优异的耐油性、耐热性、耐热空气老化和耐臭氧老化性能,是汽车、坦克、舰船等运载工具中常用的高性价比耐油特种橡胶^[1]。其中羧酸型丙烯酸酯橡胶硫化速度快、永久压缩变形小,是目前主要研究方向^[2],但国产乳聚羧酸型丙烯酸酯橡胶存在加工性能差和力学性能低的问题,主要原因是共聚物主链上存在大量活泼的 α -H,易被自由基进攻发生链转移反应形成支化交联结构,导致生胶凝胶含量上升,从而影响丙烯酸酯橡胶性能^[3,4]。通过降低反应温度、减少引发剂用量、加入链转移剂及控制单体转化率的方式可控制链转移反应^[5,6]。此外,以丙烯酸烷氧基酯、丙烯酸、衣康酸及其酯类为单体进行乳液聚合制备羧酸型丙烯酸酯生胶时,由于聚合单体亲水性较强,极易在水中发生水相成核,也会导致生胶分子量降低、凝胶含量升高。通过向聚合体系中加入电解质降低亲水单体在水中的溶解度^[7],降低在水相中成核的几率,可减少凝胶生成。本文从调控生胶数均分

子量及凝胶含量出发,以丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯为主单体,以丙烯酸甲氧基乙酯为功能单体,以衣康酸单丁酯为硫化点单体,采用半连续乳液聚合工艺,制备了低凝胶含量且数均分子量30万左右的乳聚羧酸型丙烯酸酯生胶,并与国内外同类生胶的凝胶含量进行了对比。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

丙烯酸乙酯(EA):聚合级,吉林石化;丙烯酸丁酯(BA)、衣康酸单丁酯(MBI):聚合级,BASF-YPC;丙烯酸甲氧基乙酯(MOEA):聚合级,日本三菱;十二烷基硫酸钠(SDS): $\geq 99.5\%$,上海科宁油脂化学品有限公司;碳酸钾(K_2CO_3): $\geq 99.5\%$,北京化工厂;碳酸氢钠(NaHCO_3): $\geq 99.5\%$,北京化工厂;正庚烷:98%,北京化工厂;亚硫酸氢钠(SBS):分析纯,58.5%~66%,海安石油化工厂;过硫酸铵(APS): $\geq 99\%$,天津福晨化学试剂有限公司;正十

二烷基硫醇,二乙基二硫代氨基甲酸钠:99%,北京化工厂;四氢呋喃(THF): $\geq 99.5\%$,上海阿达玛斯试剂有限公司;氨水:分析纯,浓度25~28%,上海麦克林生化科技股份有限公司;NaCl: $\geq 99.5\%$,天津福晨化学试剂有限公司,以上试剂均直接使用。

凝胶渗透色谱仪:150C型,美国Waters公司;数字黏度计:NDJ-8S型,上海精天电子仪器有限公司。

1.2 羧酸型丙烯酸酯共聚物乳液的制备

设置乳液固含量35%,共聚物玻璃化温度 $-36.5\text{ }^{\circ}\text{C}$,单体配比 $m_{\text{EA}}:m_{\text{BA}}:m_{\text{MOEA}}:m_{\text{MBI}}=45:25:25:5$ 。工艺过程如下:将去离子水和乳化剂SDS(质量分数2%,占单体总质量,下同)、缓冲剂 NaHCO_3 加入500 mL四口烧瓶中,在 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 搅拌溶解。将一定量垫底单体加入烧瓶中,通氮除氧15 min后加入氧化剂APS(质量分数0.15%)的水溶液混匀,10 min后加入还原剂SBS(质量分数0.15%)的水溶液,待体系温度冲至最高且稳定2 min后开始滴加剩余单体,在 $54\sim 56\text{ }^{\circ}\text{C}$ 滴加90~100 min,滴加结束后保温60 min。加入终止剂二乙基二硫代氨基甲酸钠(质量分数0.05%)搅拌15 min后,降温至 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下,用质量分数12.5%的氨水调节体系pH值为7.0~7.5。用 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$,6.0%的NaCl溶液絮凝出共聚物,并用 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温水洗涤5次,脱水后于 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 鼓风干燥箱中烘干至水含量低于1%,得到ACM生胶。

1.3 测试与表征

1.3.1 单体转化率及絮凝率测定:用失重法测定乳液固含量,通过实际乳液固含量和理论固含量的比值计算单体转化率^[8]。将乳液用125目滤网过滤,收集滤渣及黏附在搅拌桨和反应瓶壁上的絮凝物,清洗后在鼓风干燥箱中 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥至恒量,所得絮凝物质量和单体总质量的比值记为絮凝率。

1.3.2 乳液黏度测定:取50 mL乳液于离心管中,使用NDJ-8S型数字黏度计的1号转子进行乳液黏度的测定。

1.3.3 共聚物凝胶含量测定:取0.5 g左右生胶用滤纸包裹后置于索氏提取器中,以四氢呋喃为溶剂提取24 h,干燥至恒量后用失重法计算凝胶含量。

1.3.4 共聚物数均分子量及其分布测定:取20 mg

左右生胶溶于5 mL色谱级THF中,经 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 分子筛过滤后,用150C型凝胶渗透色谱仪测定共聚物数均分子量(\bar{M}_n)及其分布(\bar{M}_w/\bar{M}_n)。采用示差折光指数检测器,THF为淋洗液, $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时流速为0.35 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 共聚物分子设计及凝胶来源分析

丙烯酸酯生胶一般以丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯等为主单体,以含氯、环氧基或羧基的单体为硫化点单体,经溶液聚合或乳液聚合制得。饱和的碳碳主链赋予丙烯酸酯橡胶良好的耐热性、耐老化性,大量的极性酯侧基赋予丙烯酸酯橡胶良好的耐油性。本文在以丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯为主单体的基础上,选用丙烯酸甲氧基乙酯为功能单体调控丙烯酸酯橡胶耐油性和耐寒性的平衡,选用衣康酸单丁酯为硫化点单体引入羧基,采用半连续乳液聚合工艺,制备低凝胶含量且数均分子量30万左右的乳聚羧酸型丙烯酸酯生胶。

丙烯酸酯生胶中凝胶的来源,主要有以下几种可能:(1)丙烯酸酯共聚物主链上存在大量活泼的 $\alpha\text{-H}$,自由基容易进攻 $\alpha\text{-H}$,导致共聚物支化或交联产生结构凝胶;(2)所用丙烯酸酯单体EA,MOEA和MBI亲水性较大,在乳液聚合过程中易发生水相成核,不仅聚合稳定性降低、絮凝物增多,而且也容易形成结构凝胶;(3)后处理过程形成凝胶,例如高价金属盐絮凝剂与生胶中羧基的螯合、高温干燥等。

Fig.1(a)为丙烯酸酯生胶制备化学反应方程式, Fig.1(b)为乳液聚合过程示意图, Fig.1(c)为链转移反应导致生胶支化的化学反应示意图。

2.2 垫底单体用量的影响

乳液聚合工艺影响聚合过程中的链引发和链增长,因此对聚合稳定性和共聚物中凝胶的生成有较大的影响。本文首先在 $m_{\text{EA}}:m_{\text{BA}}:m_{\text{MOEA}}:m_{\text{MBI}}=45:25:25:5$ 、乳化剂SDS质量分数2.0%、pH缓冲剂 NaHCO_3 质量分数0.2%、APS和SBS组成氧化还原引发体系且质量分数各为0.15%时,于聚合温度 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 进行乳液聚合制备了生胶。考察了垫底单体用量对聚合稳定性及凝胶含量的影响,结果如Tab.1所示。

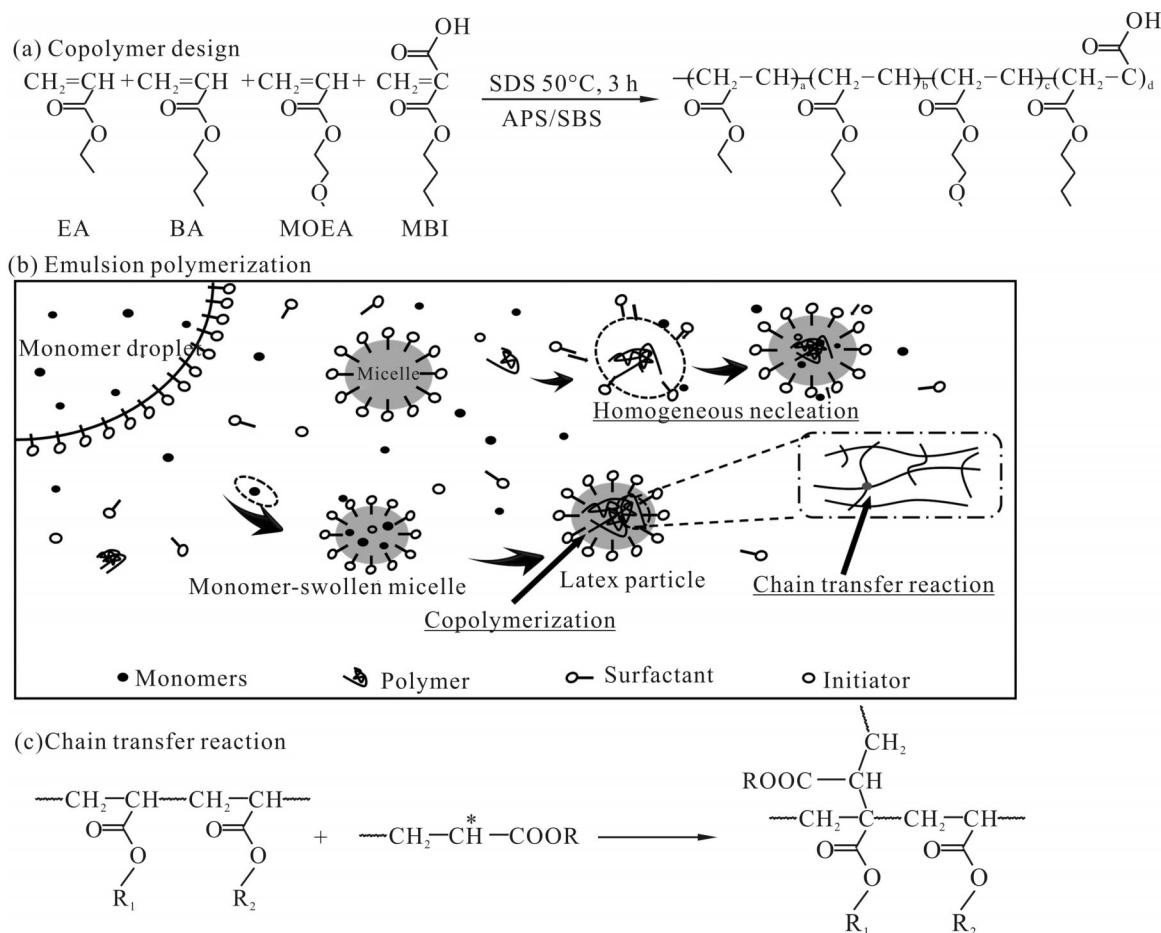


Fig. 1 Schematic diagrams of copolymer design, emulsion polymerization and chain transfer reaction of acrylate raw rubber

Tab. 1 Effect of the dosage of monomers added during the first polymerization stage on the polymerization stability and gel content

Sample	w(Dosage of monomers)/%	w(Flocculation)/%	Conversion/%	Gel content/%
D-0	100	1.10	99.37	13.20
D-1	40	0.51	96.92	7.45
D-2	30	0.46	96.29	6.37
D-3	25	0.13	98.33	5.68
D-4	20	0.08	97.84	5.08
D-5	15	0.03	96.13	4.13

从Tab.1可知,所有样品的单体转化率都高于96%;D-0样品垫底单体用量为100%时(间歇乳液聚合工艺),体系絮凝率1.10%,生胶凝胶含量高达13.20%,这是因为体系中单体浓度高,单体成核几率增加^[9],乳胶粒聚并严重,乳液聚合稳定性较差,导致大量凝胶生成。对于样品D-1~D-5,随着体系中垫底单体用量的减少,体系絮凝率和凝胶含量逐

渐降低,这可能是因为单体浓度降低减缓了聚合反应剧烈程度,使得聚合热能及时排出,降低了自由基向聚合物主链 α -H链转移的机会,减少了支化交联结构生成。因此通过少部分单体垫底、大部分单体连续滴加的半连续聚合工艺,可提高体系聚合稳定性,减少生胶凝胶含量。在保证聚合稳定性的情况下,25%的垫底单体质量分数较为适宜,但该体

Tab. 2 Effect of the temperature on the polymerization stability and properties of raw rubber

Sample	Polymerization temperature/°C	Flocculation/%	Monomer conversion/%	$\bar{M}_n \times 10^{-5}$	\bar{M}_w/\bar{M}_n	Gel content/%
T-1	45	0.02	75.91	-	-	2.31
T-2	50	0.04	95.12	5.62	2.72	2.66
T-3	55	0.03	97.27	6.10	3.18	3.57
T-4	60	0.06	99.86	5.34	3.34	5.31
T-5	65	0.31	98.67	4.99	3.66	6.47
T-6	70	0.43	99.31			8.12

Tab. 3 Effects of the dosage of chain transfer agent on the polymerization stability and properties of raw rubber

Sample	w(Chain transfer agent dosage)/%	Flocculation/%	Monomer conversion/%	$\bar{M}_n \times 10^{-5}$	\bar{M}_w/\bar{M}_n	Gel content/%
S-1	0.025	0.08	96.84	3.10	3.14	1.54
S-2	0.030	0.10	95.74	2.77	2.70	1.23
S-3	0.050	0.06	99.46	2.53	2.88	1.10
S-4	0.075	0.03	96.85	2.14	2.62	0.85
S-5	0.100	0.06	97.87	1.78	2.94	0.47

系(D-3)的凝胶含量高达5.68%,无法直接应用。

2.3 聚合温度的影响

聚合温度对聚合速率和聚合稳定性有很大影响,本文选用半连续聚合工艺,垫底单体质量分数控制25%,考察了聚合温度对体系聚合稳定性及生胶凝胶含量的影响,并对T-2~T-5样品进行了分子量及其分布的测试,结果如Tab.2所示。

从Tab.2可知,聚合温度45 °C所得样品,单体转化率仅75.91%,这可能和引发剂分解速度过慢有关。聚合温度低于60 °C制备的样品,实验中发现基本没有絮凝物产生,表明聚合稳定性较好;但是当聚合温度高于65 °C后,乳液聚合稳定性降低,体系絮凝率升高到0.31%。这是由于反应温度升高,乳胶粒的运动更加剧烈,乳胶粒之间更容易发生碰撞导致聚结,而且聚合反应速率加快,远离釜壁的局部撤热不及时,使得乳胶粒软化与单体溶胀程度增加,乳胶粒聚并几率提高,导致聚合稳定性降低^[10]。Tab.2中还可看出,随聚合温度升高,生胶凝胶含量也随之增加。这可能是聚合温度越高,进攻乳胶粒的初级自由基越多,链转移速率大于耦合终止速率,使得生胶凝胶含量上升^[11]。此外,温度越

高,亲水单体MOEA和MBI溶解度越大,水相中的链增长速率常数增大,使得水相聚合反应加速生成更多低聚物,水相成核几率增加,导致凝胶含量上升。生胶的分子量测试结果表明,聚合温度55 °C时所得共聚物数均分子量达 6.10×10^5 ,随着温度升高,共聚物数均分子量有降低的趋势,这可能是由于温度高,引发剂分解速率大,乳胶粒中链终止速率也增大,导致共聚物数均分子量降低^[12]。综合考虑,聚合温度采用55 °C较适宜,但该体系(T-3)的凝胶含量仍高达3.57%。

2.4 链转移剂用量的影响

由于丙烯酸酯共聚物主链上存在很多的 α -H,自由基很容易向 α -H进行链转移,导致共聚物支化和交联形成凝胶。通过链自由基向链转移剂转移,可减少自由基向主链 α -H转移的机会,降低凝胶含量。本文选用半连续聚合工艺,在垫底单体质量分数25%、聚合温度55 °C时进行了乳液聚合,聚合配方中加入少量正十二烷基硫醇为链转移剂,考察了链转移剂用量对聚合稳定性及生胶分子量及其分布的影响,结果如Tab.3所示。

从Tab.3中可以看出,所有样品的絮凝率均小

于0.1%,单体转化率均高于95%,表明链转移剂对聚合稳定性和单体转化率影响不大,但其用量对生胶凝胶含量和分子量有较大影响,链转移用量越大,生胶凝胶含量和分子量越低。当链转移剂质量分数从0.025%增大到0.100%时,生胶凝胶含量从1.54%降低至0.47%,但与此同时生胶的数均分子量也从 3.10×10^5 降低到 1.78×10^5 。一般链转移速率和链转移剂的浓度呈正比,链转移剂浓度越高,链转移速率越大,向链转移剂分子的链转移反应越强^[13]。由于丙烯酸酯橡胶的生胶一般要求分子量不低于 3.00×10^5 ,因此综合考虑将链转移剂质量分数控制在0.025%较为适宜,但此时生胶凝胶含量1.54%,还需进一步降低。

2.5 缓冲剂用量的影响

在乳液聚合体系中,pH值既会对乳化剂的乳化作用有影响,也会影响引发剂的分解速率。本文采用APS和SBS作为氧化还原引发体系,在引发过程中产生的氢离子会导致体系pH不断降低,而且氢离子又会催化过硫酸盐分解,导致体系内部自由基增加,反应速率加快,增加自由基进攻 α -H的机会,

影响生胶中凝胶含量。同时生成的氢离子也会与SDS发生作用,破坏其乳化作用,导致乳液聚合稳定性变差。此外,单体MBI分子结构中含有羧基基团,也会导致体系pH降低。因此将常规碳酸氢钠缓冲剂改为碳酸钾,在S-1组基础上考察了缓冲剂用量对体系pH值、聚合稳定性和生胶分子量及其分布的影响,结果如Tab.4所示。

从Tab.4可知,不添加缓冲剂所制备的样品K-0,聚合结束时乳液pH为3.4,酸性较强,乳液聚合稳定性差,絮凝率高达6.32%。体系中加入少量碳酸钾缓冲剂后,随缓冲剂用量增加,体系pH值升高,特别是缓冲剂质量分数在0.2%~0.4%时,乳液絮凝率低于0.2%,大大提高了体系的聚合稳定性,且单体转化率高于98%,生胶凝胶含量可降低至0.16%。这是因为碳酸钾的加入,使得亲水单体在水中的溶解度下降,一定程度上控制了水相成核的几率,减少了水相中低聚物的生成,凝胶含量降低。相比以碳酸氢钠为缓冲剂且质量分数为0.20%的S-1样品,以碳酸钾为缓冲剂的K-2样品的凝胶含量仅0.28%,远低于S-1样品的凝胶含量1.54%。

Tab. 4 Effect of the buffer dosage on the polymerization stability and properties of raw rubber

Sample	w(Buffer dosage)/%	Emulsion pH	Flocculation/%	Monomer conversion/%	$\bar{M}_n \times 10^{-5}$	\bar{M}_w / \bar{M}_n	Gel content/%
K-0	0	3.4	6.32	96.69			
K-1	0.10	4.2	1.35	97.26	2.26	4.27	0.56
K-2	0.20	5.5	0.02	99.67	2.50	4.11	0.28
K-3	0.30	5.8	0.02	98.11	2.86	4.68	0.18
K-4	0.40	5.9	0.12	99.43	2.88	4.73	0.16
K-5	0.45	6.1	20.16	-			

Tab. 5 Effect of the solvent dosage on the polymerization stability and properties of raw rubber

Sample	w(Solvent dosage)/%	Flocculation/%	Latex viscosity/(Pa·s)	$\bar{M}_n \times 10^{-5}$	\bar{M}_w / \bar{M}_n	Gel content /%
X-0	0	0.03	12.6	2.77	3.61	0.34
X-1	2.0	0.01	25.6	2.79	3.54	0.25
X-2	4.0	0.05	28.4	2.98	3.89	0.16
X-3	5.0	0.10	31.1	3.14	3.62	0.10
X-4	6.0	0.32	32.3	2.64	3.12	0.29
X-5	8.0	0.51	36.9	2.54	2.97	1.17

但是继续增加碳酸钾质量分数到0.45%时, K^+ 会压缩乳胶粒表面的双电子层,降低乳胶粒表面的Zeta电位,使得体系聚合稳定性急剧下降,最终失去稳定性导致破乳^[14],同时产生大量絮凝,体系絮凝率高达20.16%。此外碳酸钾的盐析效应使得SDS临界胶束浓度CMC值降低,乳化剂利用率提高,胶束数目和最终乳胶粒数目增多,聚合反应速率增大,共聚物分子量增大^[15]。综合考虑聚合稳定性及共聚物分子量,缓冲剂质量分数选择0.40%较为适宜,相应K-4样品的凝胶质量分数可降低至0.16%。

2.6 溶剂用量的影响

当乳液聚合体系中有不参与聚合反应的溶剂、或者有非水溶性的稀释剂存在时,这些溶剂或稀释剂会进入乳胶粒中,起到分隔聚合物链的作用,从而对聚合反应过程中发生的支化和交联起到一定的控制作用。本文在K-4组基础上,在垫底单体中加入少量正庚烷,考察了其用量对聚合稳定性、乳液黏度及生胶性质的影响,结果如Tab.5所示。

从Tab.5可知,当溶剂质量分数小于5.0%时,随着溶剂用量增加,乳液黏度增大,可使链终止反应速率常数降低^[16],从而延长活性聚合物链的寿命,提高聚合物分子量,降低凝胶含量。当溶剂质量分数为5.0%时较为适宜,此时X-3组生胶凝胶含量可降低至0.10%。但是溶剂也使乳胶粒溶胀,当溶剂质量分数大于6.0%时,体系絮凝物增多,乳液聚合稳定性下降,同时生胶凝胶含量急剧增加。

2.7 后处理工艺的选择

在合成橡胶领域,生胶制备过程中一般需要控制单体转化率,因此共聚物凝聚前必须脱除单体,防止单体在生胶干燥过程或储存过程中继续反应,特别在无扩散的过程中,大多单体会经 α -H反应导致凝胶含量升高^[17]。虽然乳液聚合单体转化率高于95%,但丙烯酸酯单体气味大,而且少量残余单体也会导致生胶在后续处理过程中产生凝胶,故可通过后消除反应消除残余单体。同理,残余引发剂也需通过加入终止剂清除,以免在后处理过程中产生自由基引起生胶分子链支化和交联^[18]。本文在聚合反应结束后通过延长反应时间进一步提高单体转化率,同时加入质量分数0.05%的二乙基二硫代氨基甲酸钠终止剂以捕捉体系中残留的

活性自由基,使其不再具有引发聚合反应的活性,并可以与高分子自由基进行链终止或反应形成新的高分子自由基,使其活性降低不足以进攻主链上的 α -H,从而减少链转移的几率,达到控制生胶凝胶含量的效果。

此外,通过乳液聚合法制备丙烯酸酯生胶还需经过絮凝工序,特别是本文制备的羧酸型丙烯酸酯生胶,分子链上带有大量羧基侧基,因此无法用常规的多价金属盐(如氯化钙)进行絮凝,以免多价金属离子与羧基螯合形成假凝胶。虽然这种金属配位交联结构是热可逆的,但在塑炼温度下仍无法完全解交联。例如用1.0%的氯化钙溶液对X-3组乳液进行絮凝,生胶的凝胶含量达1.06%,而用6.0%的氯化钠溶液进行絮凝,生胶的凝胶含量仅0.10%。

乳液絮凝物还需经历干燥工序才能获得生胶。例如Fig.2是干燥温度对X-3样品生胶凝胶含量的影响,当干燥温度低于80℃,生胶凝胶含量基本不变(\sim 0.1%),当干燥温度升高至90℃时,凝胶含量上升至0.77%,继续升高温度至100℃,凝胶含量急剧增加至1.28%。这可能是体系中仍残留少量在较低温度活性较低的链自由基,导致反应形成新的交联结构,使得凝胶含量上升,故生胶干燥温度应控制在80℃以下为宜。

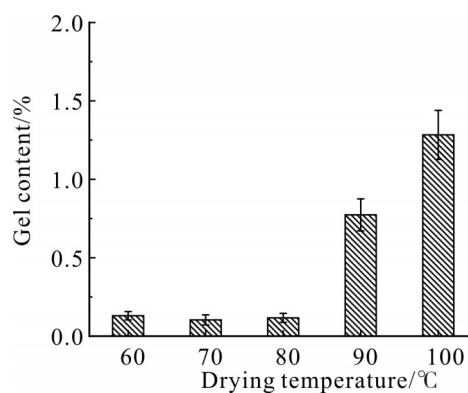


Fig. 2 Effect of the drying temperature on the gel content in raw rubber

本文还对国内外同类丙烯酸酯生胶(日本NOK株式会社的PA526和PA522、江西杜威的ACM2212)进行了凝胶含量测试,并与本文所得生胶的凝胶含量进行了对比,其中PA526和PA522的凝胶含量分别为0.54%和0.23%,ACM2212的凝胶含量1.28%,显然本文制备的生胶凝胶含量更低,优

于国内外同类产品,有望进一步制得综合性能更优异的橡胶制品。

3 结论

以丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯为主单体,以丙烯酸甲氧基乙酯为功能单体,以衣康酸单丁酯为硫化点单体,采用半连续乳液聚合工艺成功制备了低凝胶含量的羧酸型丙烯酸酯生胶。通过调控聚合工艺条件并优化聚合配方,大幅降低了自由基对共聚物主链上 α -H的攻击及亲水性单体在水相中成核几率。当聚合反应温度 $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、25%单体垫底、链转移剂正十二烷基硫醇质量分数0.025%、缓冲剂碳酸钾质量分数0.40%、溶剂正庚烷质量分数5.0%时,所得生胶数均分子量达 3.00×10^5 ,凝胶含量可降低至0.10%,生胶综合质量优于国内外同类产品。同时在聚合结束添加少量聚合终止剂、用一价盐溶液对乳液絮凝、在低于 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 对生胶进行干燥,可进一步降低生胶在后处理过程中生成凝胶。上述聚合工艺的调整高效简便,不仅可大幅提高丙烯酸酯生胶的加工性能,而且可进一步提高橡胶制品的综合使用性能,拓展其在汽车、航空航天和油气运输等领域的应用,为丙烯酸酯耐油特种橡胶完全国产化奠定基础。

参考文献:

- [1] Su R, Liu G Y, Sun H G, *et al.* A new method to measure the three-dimensional solubility parameters of acrylate rubber and predict its oil resistance[J]. *Polymer Bulletin*, 2022, 79: 971-984.
- [2] 赵浩天. 羧酸型丙烯酸酯橡胶结构与性能研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2022.
Zhao H T. The structure and properties of carboxylic acid acrylate rubber[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2022.
- [3] 杨兴兵, 王彦波, 蒋磊, 等. 4种羧基型丙烯酸酯橡胶的性能对比[J]. *橡胶工业*, 2022, 69(3): 208-212.
Yang X B, Wang Y B, Jiang L, *et al.* Comparison of properties of four carboxyl ACM[J]. *China Rubber Industry*, 2022, 69(3): 208-212.
- [4] Ballard N, Hamzehlou S, Asua J M. Intermolecular transfer to polymer in the radical polymerization of n-butyl acrylate[J]. *Macromolecules*, 2016, 49: 5418-5426.
- [5] Barth J, Buback M, Hesse P, *et al.* Termination and transfer kinetics of butyl acrylate radical polymerization studied via SP-PLP-EPR[J]. *Macromolecules*, 2010, 43: 4023-4031.
- [6] Ahmad N M, Charleux B, Farcet C, *et al.* Chain transfer to polymer and branching in controlled radical polymerizations of n-butyl acrylate[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2009, 30: 2002-2021.
- [7] Blackley D C, Andries S, Sebastian R D. Effects of inorganic electrolytes upon emulsion polymerisation reactions. I. Effects upon kinetics of styrene emulsion homopolymerisation and of styrene-acrylic acid emulsion copolymerisation[J]. *British Polymer Journal*, 1989, 21: 313-326.
- [8] Yang Q C, Xia Y Z, Zhang D, *et al.* One-pot polyvinyl chloride preparation utilizing polyacrylate latex with tertiary amine groups for improved thermal stability, toughness, and reduced reactor scaling[J]. *Polymer Testing*, 2020, 90: 106691.
- [9] Cai N, Xu Y S, Jia G W, *et al.* Particle nucleation loci in styrene-butyl acrylate miniemulsion copolymerization[J]. *Polymer Bulletin*, 2007, 59: 491-498.
- [10] Lovell P A, Schork F J. Fundamentals of emulsion polymerization [J]. *Biomacromolecules*, 2020, 21: 4396-4441.
- [11] Gray I, Heatley F, Lovell P A. Effect of side-group structure and temperature on chain transfer to polymer and branching in acrylate homopolymerizations[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2022, 300: 445-463.
- [12] 李剑寒, 黄文艳, 杨宏军, 等. 氧化还原体系引发苯乙烯乳液聚合[J]. *合成树脂及塑料*, 2021, 38(1): 55-60.
Li J H, Huang W Y, Yang H J, *et al.* Emulsion polymerization of styrene initiated by redox initiation system[J]. *China Synthetic Resin and Plastics*, 2021, 38(1): 55-60.
- [13] Jensen M D, Yang Q, Yu Y L, *et al.* Kinetics of long-chain branch formation in polyethylene[J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8: 725-737.
- [14] 赫奕梅, 李兵, 朱福朋, 等. 无机电解质对丙烯酸丁酯乳液聚合粒子聚并的影响[J]. *涂料工业*, 2016, 46(5): 12-16.
Hao Y M, Li B, Zhu F P, *et al.* Effect of inorganic electrolyte on particle coagulation in emulsion of butyl acrylate[J]. *Paint and Coatings Industry*, 2016, 46(5): 12-16.
- [15] Yamamoto T, Kawaguchi K. Effect of electrolyte species on size of particle through soap-free emulsion polymerization of styrene using AIBN and electrolyte[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2015, 293: 1003-1006.
- [16] Wet-Roos D D, Knoetze J H. Modeling composite emulsion polymerization kinetics[J]. *International Journal of Chemical*

- Kinetics, 2012, 45:101-117.
- [17] 赵守佳, 张秀超, 田翠. 氧化还原体系引发剂用于聚合物乳液残余单体消除的研究[J]. 中国胶粘剂, 2017, 26(9): 12-14, 37.
- Zhao S J, Zhang X C, Tian C. Study on redox initiators for removing residual monomer in polymer emulsion[J]. China Adhesives, 2017, 26(9): 12-14, 37.
- [18] Li W L, Delpouve N, Araujo S, *et al.* Controlling properties of acrylate/epoxy interpenetrating polymer networks by premature termination of radical polymerization of acrylate[J]. Polymer Engineering and Science, 2019, 59: 1729-1738.

Gel Control of Carboxylic Acrylate Raw Rubber Prepared Through Emulsion Polymerization

Yunfeng Jiang^{1,2}, Shijie Hou¹, Yuzheng Xia¹, Xiaonong Chen¹, Wei Cao², Xuan Chen², Shuxian Shi¹

(1. Beijing Engineering Research Center for the Synthesis and Application of Waterborne Polymers, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. China Academy of Transportation Science, Beijing 100029, China)

ABSTRACT: The carboxylic acrylate raw rubber with low gel content and number-average molecular weight about 3.00×10^5 was prepared through semi-continuous emulsion polymerization using ethyl acrylate and butyl acrylate as main monomers, methoxyethyl acrylate as functional monomer and isocyanate butyl acrylate as vulcanization monomer. In order to reduce the gel content caused by the attack of free radicals on α -H located on the copolymer backbones and the nucleation of hydrophilic monomers in the aqueous phase, the effects of polymerization conditions, the dosage of components and post-treatment conditions on the gel content and number-average molecular weight of the copolymer were studied in detail. Result show that the gel content could be decreased from 13.20% to 3.57% by controlling the polymerization temperature at 55 °C and adding 25% monomers during the first polymerization stage. Furthermore, the gel content could be continuously lowered to 0.10% if the n-dodecyl mercaptan is used as chain transfer agent and the dosage controlled at 0.025%, while potassium carbonate as pH conditioner at 0.40%, and n-heptane as solvent at 5.0%. In addition, some strategies, such as adding a small amount of sodium diethyldithiocarbamate to terminate the polymerization, using NaCl aqueous solution as flocculating agent to prevent chelation between carboxyl groups and multivalent metal ions, and drying the copolymer below 80 °C, could be applied to reduce the gel content. Comparing with the same kinds of carboxylic acrylate raw rubber at home and abroad, the gel content in this study is lower, indicating the better products could be obtained from this kind of raw rubber.

Keywords: carboxylic acrylate rubber; emulsion polymerization; gel content; number-average molecular weight