

文章编号: 1673-3851 (2011) 05-0674-06

丙烯酸-马来酸酐共聚物的合成及其螯合分散性能

宿霞菲, 张玲玲, 王海龙

(浙江理工大学材料与纺织学院, 杭州 310018)

摘要: 以丙烯酸和马来酸酐为聚合单体, 过硫酸铵为引发剂, 采用水溶液自由基聚合反应合成丙烯酸-马来酸酐二元共聚物(PAA-MA)。研究了合成因素对共聚物螯合、分散性能的影响, 优化了合成工艺条件; 采用红外光谱分析表征了共聚物分子结构, 并研究了共聚物对双氧水稳定性能。研究表明: 共聚物合成工艺条件为 $n(\text{MA}) : n(\text{AA}) = 1 : 2.5$, 引发剂用量为单体总量的 7%, 丙烯酸和引发剂滴加时间为 90 min, 聚合反应温度为 80℃, 反应时间为 2 h 时, 所合成共聚物具有良好的螯合性能和分散性能。红外光谱法验证了产物为共聚结构。共聚物具有较好的双氧水稳定性能, 能较好地抑制双氧水的分解, 可以与水玻璃及稳定剂 GJ101 媲美。

关键词: 丙烯酸-马来酸酐共聚物; 螯合性能; 氧漂稳定性; 前处理; 合成

中图分类号: TS192.2

文献标识码: A

0 引言

低分子的聚羧酸钠盐是强碱弱酸盐, 具有一定的缓冲能力, 可以维持处理液的 pH 值, 能很好地螯合金属离子, 有效抑制双氧水的分解; 同时能有效分散无机盐沉淀, 阻止无机盐在织物表面的沉积^[1], 而且具有良好的相容性、助洗性和生物降解性, 因此广泛应用于织物双氧水漂白工艺。丙烯酸-马来酸酐共聚物(PAA-MA)属于聚羧酸盐, 它是一种性能优异的阻垢分散材料^[2], 属于新一代无磷助洗剂。国内外关于该共聚物的合成及阻垢性能报道较多, 但对其螯合、分散性能, 特别是氧漂稳定性能的研究很少^[3]。

为此, 实验以马来酸酐和丙烯酸为聚合单体, 以过硫酸铵为引发剂, 采用水溶液自由基聚合反应, 来合成丙烯酸-马来酸酐二元共聚物(PAA-MA)。研究合成因素对共聚物螯合、分散性能的影响, 优化合成工艺条件, 并应用于双氧水漂白工艺, 研究合成共聚物对氧漂工艺中双氧水的稳定性能。

1 实验部分

1.1 试验试剂

马来酸酐(分析纯, 天津永大化学试剂开发中心); 丙烯酸(分析纯, 天津永大化学试剂开发中心); 过硫酸铵(分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司); 三氯化铁(分析纯, 上海化学试剂有限公司); 硫酸铜(分析纯, 杭州高晶精细化工有限公司); 无水氯化钙(分析纯, 天津永大化学试剂开发中心); 醋酸钙(分析纯, 天津市科密欧化学试剂开发中心); 乙二醇四乙酸二钠(分析纯, 杭州高晶精细化工有限公司); 高锰酸钾(分析纯, 上海三鹰化学试剂有限公司)。

1.2 试验仪器

DF-101S 型集热式磁力搅拌器(金坛市晶玻实验仪器厂); HH-6 数显恒温水浴锅(上海国华仪器有限公司); Nicolet5700 型傅立叶变换红外光谱仪(美国赛默飞世尔有限公司)。

收稿日期: 2010-09-20

作者简介: 宿霞菲(1984-), 女, 山东青岛人, 硕士研究生, 主要从事纺织品染整技术的研究与开发等。

通讯作者: 张玲玲, 电子邮箱: zllqx718@126.com

1.3 合成方法

在四口反应烧瓶中加入定量的马来酸酐,再加入适量去离子水,开动转子使其充分溶解。然后升温至 70~95℃,在规定时间内缓慢滴加定量的丙烯酸和定量的 10%过硫酸铵引发剂水溶液,滴加完后,保温 30~110 min,冷却至室温,用氢氧化钠溶液调节 pH 值至 6~7。

1.4 测试方法

1.4.1 整合性能的测试

a)整合力(整合铜离子)的测定

首先准确称取 1 g 共聚物样品(精确至 0.000 1 g),配成 100 mL 溶液。然后移取 10 mL 样品溶液加入至锥形瓶中,加入 40 mL 去离子水,用 30%氢氧化钠溶液调节 pH 值为 12。最后用 1 g/L 的 Cu^{2+} 标准溶液滴定,直至产生永久性浑浊为终点(滴定过程中保持溶液 pH 为 12)。

按上述步骤同时进行空白试验。每克共聚物络合铜离子的毫克数即为标准溶液滴定时所消耗的毫克数。

$$\text{整合 } \text{Cu}^{2+} \text{ 值}(A) = (V_1 - V_0) \times C / (G \times 10 / 100)$$

即

$$A = (V_1 - V_0) \times C \times 10 / G$$

式中: V_1 —样液消耗铜离子标准溶液的体积(mL); V_0 —空白溶液消耗二价铜标准溶液的体积(mL); C — Cu^{2+} 标准溶液的质量浓度(1 g/L); G —样品质量(1 g); A —样品整合 Cu^{2+} 的值,mg/g。

b)整合力(整合铁离子)的测定

首先准确称取 1 g 共聚物样品(精确至 0.000 1 g),配成 100 mL 溶液。然后移取 10 mL 样品溶液加入锥形瓶中,加入 40 mL 去离子水,用 30%氢氧化钠溶液调节 pH 值为 12。最后用 1 g/L Fe^{3+} 标准溶液滴定,直至产生永久性浑浊为终点(滴定过程中保持溶液 pH=12)。按上述步骤同时进行空白试验。每克共聚物络合三价铁离子的毫克数即为标准溶液滴定时所消耗的三价铁离子的毫克数。

$$\text{整合 } \text{Fe}^{3+} \text{ 值}(A') = (V'_1 - V'_0) \times C' / (G' \times 10 / 100)$$

即

$$A' = (V'_1 - V'_0) \times C' \times 10 / G'$$

式中: V'_1 —样品溶液消耗三价铁标准溶液的体积(mL); V'_0 —空白溶液消耗三价铁标准溶液的体积(mL); C' — Fe^{3+} 标准溶液的质量浓度(1 g/L); G' —样品质量(1 g); A' —样品整合 Fe^{3+} 的值(mg/g)。

c)整合力(整合钙离子)的测定

首先准确称取 2 g 共聚物样品(精确至 0.000 1 g),加 80 mL 去离子水溶解。然后再加入 10 mL 2%碳酸钠溶液,用 NaOH 溶液调节 pH 为 10~11。最后用 0.25 mol/L 的氯化钙标准溶液滴定,滴定至溶液微浑浊时为终点。

按上述步骤同时进行空白试验。每克共聚物络合钙离子的毫克数即为标准溶液滴定时所消耗的毫克数。

$$\text{整合 } \text{Ca}^{2+} \text{ 值}(A'') = (V_{\text{钙}} C_{\text{钙}} \times M_{\text{钙}}) / G''$$

即

$$A'' = (V_{\text{钙}} C_{\text{钙}} \times M_{\text{钙}}) / G''$$

式中: $C_{\text{钙}}$ —氯化钙标准溶液的摩尔浓度(0.25 mol/L); $M_{\text{钙}}$ —钙离子的摩尔质量(40.08 g/mol); $V_{\text{钙}}$ —样液消耗氯化钙标准溶液的体积(mL); G'' —样品质量(2 g); A'' —样品整合钙离子的值(mg/g)。

1.4.2 分散力的测定

测试方法见参考文献[4]。

1.4.3 FTIR-ATR 分析

取共聚物溶液,加入无水乙醇使之沉淀过滤,取沉淀物再经无水乙醇多次沉淀、过滤,干燥后,采用 Nicolet-5700 型傅立叶变换红外光谱仪进行红外测试,扫描次数 32 次,分辨率 5.998 cm^{-1} 。

1.4.4 双氧水分解率的测定

测试方法见参考文献[5]。

2 结果与讨论

2.1 合成工艺因素对丙烯酸-马来酸酐共聚物整合、分散性能的影响

2.1.1 马来酸酐与丙烯酸单体摩尔比

固定引发剂用量为单体总质量的7%，丙烯酸单体和引发剂滴加时间1 h，反应温度80℃，反应时间2.5 h，改变马来酸酐与丙烯酸单体摩尔比，合成丙烯酸-马来酸酐共聚物。马来酸酐与丙烯酸单体摩尔比对合成共聚物整合、分散性能的影响，结果见图1。

由图1可知，随着丙烯酸用量的增加，共聚物的铜、铁和钙离子整合值均有不同程度的增加，其中共聚物的钙离子整合值增加相对较大，共聚物的铜离子整合值增加相对较小；当马来酸酐与丙烯酸摩尔比为1：2.5，共聚物的铜、铁和钙离子整合值均达到最大值；继续增加丙烯酸用量，共聚物的铜、铁和钙离子整合值均有不同程度的下降，其中共聚物的铁离子整合值下降相对较大，共聚物的钙离子整合值下降相对较小。另外，共聚物分散力随着丙烯酸的用量增加逐渐增加，当马来酸酐与丙烯酸摩尔比为1：2.5，共聚物分散力增幅较小。综合马来酸酐与丙烯酸摩尔比对共聚物金属离子的整合值和分散力的影响，马来酸酐与丙烯酸的摩尔比取1：2.5为适宜。

2.1.2 引发剂用量

固定 $n(\text{MA}) : n(\text{AA}) = 1 : 2.5$ ，丙烯酸单体和引发剂滴加时间1 h，反应温度80℃，反应时间2.5 h，改变引发剂用量，合成丙烯酸-马来酸酐共聚物。引发剂用量对共聚物整合、分散性能的影响，结果见图2。

由图2可见，随着引发剂用量的增加，共聚物的铜、铁和钙离子整合值和分散力均有不同程度的增加，其中共聚物的铜离子整合值增加相对较大，共聚物的铁离子整合值增加相对较小；当引发剂用量为7%（占聚合单体总质量）时，共聚物的铜、铁和钙离子整合值和分散力均达到最大值；继续增加引发剂用量，共聚物的铜、铁和钙离子整合值和分散力均有不同程度的下降，其中共聚物的铜离子整合值下降相对较大，共聚物的钙和铁离子整合值下降相对较小。这是由于引发剂用量会影响共聚物的分子量，共聚物过大或过小分子量均不利于共聚物的整合性能和分散性能。适宜的分子量共聚物才具有较好的整合性能和分散性能^[6]。实验表明，当引发剂用量为7%时，共聚物的铜、铁和钙离子整合值和分散力相对较好。

2.1.3 丙烯酸单体和引发剂滴加时间

固定 $n(\text{MA}) : n(\text{AA}) = 1 : 2.5$ ，引发剂用量7%，反应温度80℃，反应时间2.5 h，改变单体滴加时间，合成丙烯酸-马来酸酐共聚物。丙烯酸单体和引发剂的滴加时间对产物整合、分散性能的影响，结果见图3。

由于马来酸酐与丙烯酸聚合能力的不同，丙烯酸单体滴加速度会影响共聚物分子中马来酸酐与丙烯酸的聚合比例，从而影响共聚物的结构，进而影响共聚物对金属离子的整合性能和分散性能。同样引发剂滴加速度会影响聚合体系即时的引发剂浓度，从而影响聚合体系活性中心数量，影响共聚物分子量，进而影响共

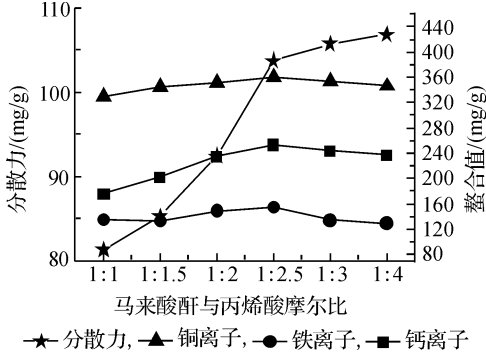


图1 马来酸酐与丙烯酸单体摩尔比对共聚物整合、分散性能的影响

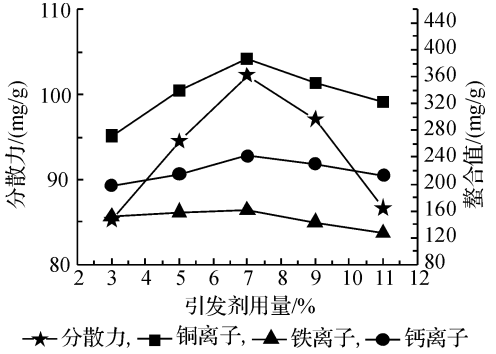


图2 引发剂用量对产物整合、分散性能的影响

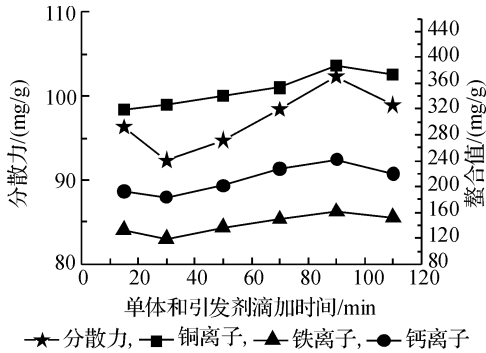


图3 丙烯酸单体和引发剂滴加时间对产物整合、分散性能的影响

聚物对金属离子的整合性能和分散性能。由图 3 可见,随着丙烯酸单体和引发剂滴加时间的延长,共聚物对铜、铁和钙离子的整合性能均有不同程度的增加,当丙烯酸单体和引发剂滴加时间为 90 min,共聚物的铜、铁和钙离子的整合值达到最大值。继续延长丙烯酸单体和引发剂滴加时间,共聚物对铜、铁和钙离子的整合性能均有不同程度的下降。丙烯酸单体和引发剂滴加时间对共聚物的分散性能影响没规律。综合丙烯酸单体和引发剂滴加时间对共聚物整合性能和分散性能的影响,丙烯酸单体和引发剂滴加时间选取 90 min 为宜。

2.1.4 聚合温度

固定单体摩尔比 $n(\text{MA}) : n(\text{AA}) = 1 : 2.5$, 引发剂用量 7%, 单体滴加时间 90 min, 反应时间 2.5 h, 改变共聚物反应温度, 合成丙烯酸-马来酸酐共聚物。聚合温度对共聚物整合、分散性能的影响, 结果见图 4。

聚合温度的变化会影响单体的聚合能力, 从而影响共聚物分子结构, 进而影响共聚物的整合性能和分散性能。由图 4 可见: 随着聚合温度的提高, 共聚物的铜、铁和钙离子整合值均有不同程度地增加, 其中共聚物的铜离子整合值增加相对较大, 共聚物的铁离子整合值增加相对较小; 当聚合温度为 80℃ 时, 共聚物的铜、铁和钙离子整合值均达到最大值; 继续增加引发剂用量, 共聚物的铜、铁和钙离子整合值和分散力均有不同程度的下降, 其中共聚物的铜离子整合值下降相对较大, 共聚物的铁、钙离子整合值下降相对较小。另外, 随着聚合温度的提高, 共聚物分散性能逐渐增加, 但增幅相对较小。综合聚合温度对共聚物整合性能和分散性能的影响, 聚合温度选取 80℃ 较为适宜。

2.1.5 聚合时间

固定单体摩尔比 $n(\text{MA}) : n(\text{AA}) = 1 : 2.5$, 引发剂用量 7%, 单体滴加时间 90 min, 反应温度 80℃, 改变聚合时间, 合成丙烯酸-马来酸酐共聚物。聚合反应时间对产物整合、分散性能的影响, 结果见图 5。

由图 5 可见, 随着聚合时间的延长, 共聚物的铜、铁和钙离子整合值均有不同程度地增加; 当聚合时间为 2.0 h 时, 共聚物的铜、铁和钙离子整合值均达到最大值; 继续延长聚合时间, 共聚物的铜、铁和钙离子整合值和分散力均有较大程度的下降。这可能聚合初期随着聚合时间的延长, 聚合目标物——共聚物逐渐增加, 因此产物的整合性能逐渐增加; 过分延长聚合时间, 导致聚合副反应增加, 从而使产物的整合性能下降。另外, 实验结果表明聚合时间对共聚物分散性能影响不大。综合聚合时间对共聚物整合性能和分散性能的影响, 聚合时间选取 2.0 h 较为适宜。

综合以上实验结果, 作为整合、分散剂的聚丙烯酸-马来酸酐共聚物的优化聚合条件为: $n(\text{MA}) : n(\text{AA}) = 1 : 2.5$, 引发剂用量为 7% 时, 丙烯酸和引发剂滴加时间为 90 min, 聚合温度为 80℃, 聚合时间为 2 h。

2.2 共聚物的 FTIR-ATR 表征

取优化聚合条件合成共聚物, 将共聚物经无水乙醇提纯后, 经真空烘干 24 h 得到白色固体, 切片直接测其红外光谱图, 结果如图 6。

由图 6 可见: 3 392.6 cm^{-1} 处出现羧基上的羟基及少量水分子上羟基的缔合吸收特征峰; 2 970 cm^{-1} 处出现 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 中 C—H 的伸缩振动吸收特征峰; 1 707.4 cm^{-1} 和 1 554.2 cm^{-1} 处出现 COO^- 中的 C=O 的对称和反对称伸缩振动吸收特征峰; 1 449.7 cm^{-1} 处出现 C—H 的弯曲振动特征峰。在 1 640 cm^{-1} 附近未见 C=C 双键的伸缩振动吸收特征峰, 说明烯基已发生聚合,

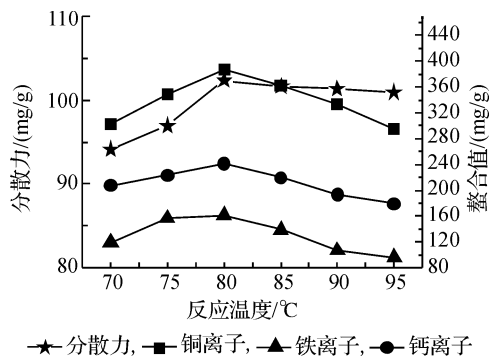


图 4 聚合温度对产物整合、分散性能的影响

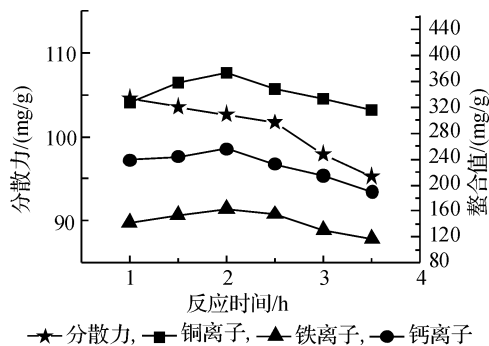


图 5 反应时间对产物整合分散性能的影响

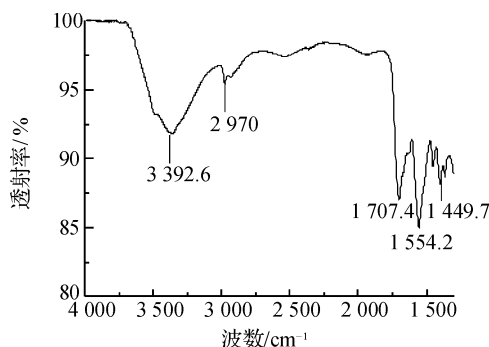


图 6 丙烯酸-马来酸酐共聚物的 FTIR 图谱

得到了目标产物。

2.3 共聚物螯合、分散性能及双氧水的稳定性能

测定自制共聚物螯合、分散性能,并与水玻璃和市售的商品稳定剂 GJ101 进行比较。结果如表 1。

由表 1 可知,对比稳定剂 GJ101 和水玻璃,自制共聚物对铜离子和钙离子具有较好的螯合性能,但对铁离子的螯合性能相对较差;另外自制共聚物具有较好的分散力,能在织物煮漂过程中防止杂质的再沉积。

按双氧水漂白处方配置好的双氧水漂白液,不加织物试样,置于恒温 100℃水浴条件下处理 60 min,添加自制共聚物,测试双氧水不同时间的分解率,并与水玻璃和双氧水稳定剂 DJ101 比较。结果见图 7。

由图 7 可知,对比空白试验,加入自制共聚物能很好地抑制双氧水的分解,表现出对双氧水具有较低的分解率。这是因为金属离子能促进双氧水的分解,加入自制聚合物后能吸附或者螯合金属离子,使其失去活性,从而减少金属离子对双氧水的活化作用,降低双氧水的分解率^[5]。加入自制共聚物双氧水分解率与稳定剂 GJ101 和水玻璃相当。实验结果表明,相对稳定剂 GJ101 和水玻璃,自制共聚物具有相当的双氧水稳定性能。

3 结 论

通过对丙烯酸-马来酸酐二元共聚物合成条件和相关性能的实验研究,得到了如下结论:

- a)丙烯酸-马来酸酐二元共聚物聚合条件为 $n(\text{MA}) : n(\text{AA}) = 1 : 2.5$ 、引发剂用量 7%、单体滴加时间 90 min、反应温度 80℃、反应时间 2 h 时,共聚物具有较好的螯合和分散性能。
- b)红外光谱分析表明产物为目标共聚物。
- c)共聚物具有较好的双氧水稳定性能,很好地抑制双氧水的分解。自制丙烯酸-马来酸酐共聚物对双氧水的稳定性能可以与水玻璃和稳定剂 GJ101 媲美。

参考文献:

[1] 夏建明,陈晓玉,任 恩. 络合剂及其在印染行业的应用[J]. 印染助剂, 2000, 17(3): 6-8.
[2] 崔 凯,邹祥龙,兰云军. 马来酸酐-丙烯酸二元共聚物的合成研究[J]. 精细化工, 2010, 27(2): 179-181.
[3] 陶梅香,张 振,唐林生. 丙烯酸-马来酸酐共聚物的合成及助洗性能[J]. 精细石油化工进展, 2008, 9(9): 40-43.
[4] 蒲宗耀,黄玉华,蒲 实,等. 无磷耐碱高效螯合分散稳定剂的研制及应用[J]. 纺织科技进展, 2006(6): 20-24.
[5] 吴自强,华 卫. 新型高分子氧漂稳定剂 AR760 稳定机理的研究[J]. 印染, 1996, 22(10): 5-8.
[6] 叶金鑫. 应用于染整加工的金属螯合剂[J]. 现代纺织技术, 2002, 10(1): 46-49.

表 1 不同氧漂稳定剂螯合、分散性能的比较 mg/g

	铜离子螯合值	铁离子螯合值	钙离子螯合值	分散力
自制共聚物	387	161	241.7	102.3
稳定剂 GJ101	188	246	38	18
水玻璃	191	317	26	12

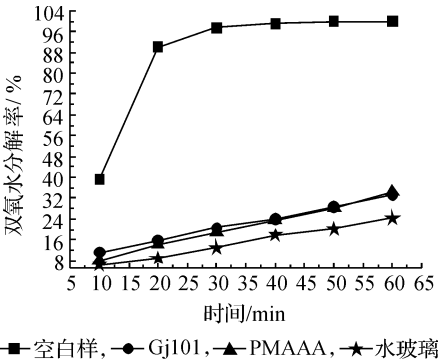


图 7 不同氧漂稳定剂对双氧水的稳定性能

Study on Synthesis of Acrylic Acid-Maleic Anhydride Copolymer and Its Chelating and the Dispersive Performance

SU Xia-fei, ZHANG Ling-ling, WANG Hai-long

(School of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Acrylic acid-maleic anhydride copolymer(PAA-MA) is synthesized with acrylic acid(AA) and maleic anhydride(MA) as polymerization monomers and ammonium per sulfate as initiator by free radical water solution polymerization. Synthetic factors affecting the chelating property and the dispersive property of the copolymer are investigated, the synthetic technology conditions are optimized, the molecular structure of copolymer is analyzed by IR, the copolymer is applied in the hydrogen peroxide bleaching process. The result shows that the optimal synthesis conditions of acrylic acid-maleic anhydride copolymer are that as follows: $n(\text{MA}) : n(\text{AA}) = 1.5$, initiator dosage in the total quality of monomer is 7%, dropping time for acrylic acid and initiator is 90 minutes, polymerization temperature is 80°C, polymerization time is 2 hours, chelating performance and complexation dispersion property of the copolymer are relatively good. The copolymer structure of product is confirmed by IR. The hydrogen peroxide decomposition inhibition property of the copolymer is good and can be matched with that of sodium silicate and stabilizer GJ-101.

Key words: acrylic acid-maleic anhydride copolymer; chelating performance; dispersive performance; hydrogen peroxide decomposition inhibition property; synthesis

(责任编辑: 许惠儿)

(上接第 673 页)

Synthesis and Application of 2-(2-hydroxy-5-sulfonicphenyl) Benzotriazole Ultraviolet Absorber

HU Qing-qing^a, CUI Zhi-hua^{a,b}, CHEN Wei-guo^{a,b}, TANG Jin-bo^a

(Zhejiang Sci-Tech University, a. The Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, b. Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education, Hangzhou 310018, China)

Abstract: O-nitroaniline and 4-hydroxybenzenesulfonic acid are used to prepare an azo intermediate, which is then reduced by Thiourea S, S-Dioxide to synthesize the target water-solubility UV-absorber 2-(2-hydroxy-5-sulfonicphenyl)benzotriazole. The UV-absorber is applied to wool fabrics and the processing is optimized. The results show that the uptake on wool is largely influenced by both the pH value and amount of UV-absorber applied. The results also reveal that this UV-absorber can obviously improve the UV protective ability of wool fabrics.

Key words: benzotriazole; UV-absorbers; Thiourea S, S-Dioxide; reduction; wool

(责任编辑: 许惠儿)