

利用 γ 射线脱除聚丙烯酸酯 共聚物乳液中的残余单体

蒋硕健 罗传秋

(北京大学化学系)

孙 高 马 斌

(北京东方化工厂)

摘 要

丙烯酸2-乙基己酯(2-EHA)、丙烯酸丁酯(BA)、苯乙烯(St)与少量丙烯酸共聚制得的乳液,可用低剂量率的 ^{60}Co γ 射线(20—40rad/s)进行深度聚合,在2h内可将残余单体降至1000ppm以下,延长照射时间可以全部除净。

聚丙烯酸酯共聚物乳液广泛用于涂料、粘合剂、造纸、新型建筑材料及纺织等方面。聚丙烯酸酯共聚物乳液是由丙烯酸酯与其它烯类单体经乳液共聚制得的,但由于聚合不完全,残余单体往往散发臭味,污染环境,危害操作人员的健康。目前,国际市场上对这类乳液产品要求低毒残余单体含量在1000ppm以下,高毒残余单体含量在10ppm以下。

消除残余单体的方法,在专利文献中大致可归纳为^[1]物理方法(汽提法与吸附法)和化学方法(转化法和深度聚合法)。转化法是加入活性物质使单体转化成难挥发的物质。深度聚合法有添加引发剂进行深度聚合及高能辐照进行深度聚合两种方法。高能辐照法又有电子射线与高剂量率 ^{60}Co γ 射线照射(剂量率在 10^4 rad/s左右)^[2]。我们用低剂量率的 ^{60}Co γ 射线照射(剂量率在20—40rad/s左右),不仅可将残余单体降至1000ppm以下,若延长时间还可将其除净。照射过程中没有发生交联,乳液性质不变。

实 验 部 份

本文所用乳液是北京东方化工厂生产的纸品用乳液,是由丙烯酸2-乙基己酯(2-EHA)、丙烯酸丁酯(BA)、苯乙烯(St)与少量丙烯酸,以过硫酸盐为引发剂,加乳化剂、稳定剂与水等,经乳液共聚,然后再经氨中和而得。固体含量为48%,残余单体含量在1%左右。

1. 在氮气保护下辐照深度聚合

将1.5cm直径的试管颈部拉细,装入5cm高的乳液,用泵将管内空气抽出,充以高纯氮,反复三次,在氮气保护下封管。然后放入钴源中指定剂量率的位置,进行指定时

间的照射。

2. 在空气下辐照深度聚合

操作步骤同上，在封管内聚合，但不进行抽空充氮。

3. 最低成膜温度的测定

使用テスク产业株式会社制最低成膜温度测定仪。测试时定仪器冷端温度为10℃，热端温度为30℃，时间20min。

4. 机械稳定性的测定

分别取未经辐照与辐照的试样各20g装入离心管中，调温至30℃，用 SCR 20BC 高速离心机，转速10000r.p.m，离心30min，观察分层与沉淀情况。

5. 残余单体含量的测定

采用102-GD型气相色谱仪分析（ $\phi 3 \times 2000$ 不锈钢柱，FID检测器；聚丙二醇乙二酸酯固定液，60—80目620-1担体，柱温130℃，氮为载气），内标法定量（内标物为正丁基苯），分别测定丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸丁酯与苯乙烯的含量。丙烯酸是很易聚合的单体，它在配比量中是最少的，聚合后的量更微，经氨中和成盐后失去挥发性和气味，所以工厂与使用单位未要求分析残余的丙烯酸。而本方法采取直接进样分析，由于丙烯酸成盐失去挥发性，也不能进行分析。

结 果 与 讨 论

1. 剂量率对每rad消除残余单体的影响

用不同剂量率的 γ 射线辐照，在相同时间内观察残余单体的含量，结果如表1。

表 1 辐照2h下剂量率对消除残余单体的影响*

编 号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
剂量率 (rad/s)	0	1	5	10	20	40	60	80	200
残余单体量 (ppm)	5910	4635	3670	3200	350	550	550	450	1075
每rad转化的 单体量(ppm)		1.77×10^{-1}	6.22×10^{-2}	3.76×10^{-2}	3.86×10^{-2}	1.86×10^{-3}	1.24×10^{-3}	9.48×10^{-3}	3.36×10^{-3}

* 残余单体含量系指占整个乳液的含量。每rad转化的单体量系以总剂量除以单体转化量。

从表1可见，剂量率低每rad转化的单体量高，所以使用高剂量率并不有利。在2h能将残余单体降至1000ppm以下以20—80rad/s为好，特别是20—40rad/s。

2. 辐照时间对消除残余单体的影响

从图1可见，在40rad/s辐照下约1.2h残余单体即可降至1000ppm以下，14h残余单体即可除净。残余单体消失速度开始半小时较慢，这与体系中有少量阻聚物质存

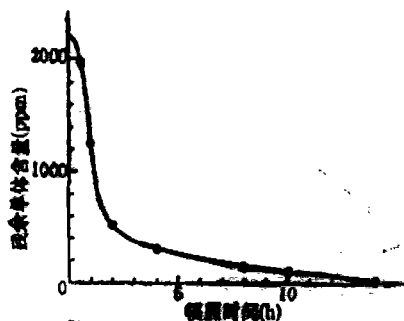


图 1 在40rad/s辐照下时间对消除残余单体的影响

在有关。残余单体量在400—600ppm以上时消失速度快, 在400—600ppm以下时消失速度急剧降低, 400—600ppm处似为一转折。

3. 引发剂的存在对消除残余单体的影响

将添加与未添加引发剂的相同乳液进行同样辐照, 观察残余单体消除的情况, 结果如表2。从表2可见, 添加引发剂对消除残余单体没有多少影响。

4. 乳液中残余单体含量对消除残余单体的影响

以20rad/s辐照三种不同残余单体含量的乳液: 残余单体含量为5910ppm的2h即降至350ppm; 残余单体含量为9900ppm的2h降至1475ppm, 5h降至775ppm; 残余单体含量为20250ppm的3h降至4575ppm, 5h降至650ppm。实验结果表明, 残余单体含量高, 辐照时间也需延长。在正常情况下残余单体含量在6000ppm以下, 经2h辐照即可降至1000ppm以下。残余单体含量在1—2万ppm, 则需5h才能降至1000ppm以下。

表2 引发剂对消除残余单体的影响

编 号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
添加引发剂量** (%)	0	0	K ₂ S ₂ O ₈ 0.05	K ₂ S ₂ O ₈ 0.10	K ₂ S ₂ O ₈ 0.20	K ₂ S ₂ O ₈ 0.05	TBPB* 0.15	TBPB 0.30	TBPB 0.40	TBPB 0.50
剂量率 (rad/s)	0	40	40	40	40	40	40	40	40	40
时间 (h)	0	3	3	3	3	3	3	3	3	3
残余单体量 (ppm)	6050	500	250	250	300	300	250	350	350	350

* TBPB为过氧化苯甲酸叔丁酯, ** 引发剂量系指乳液制造时所加单体重量的百分数。

5. 氮气保护对消除残余单体的影响

残余单体含量为2075ppm的乳液未充氮封管后, 用40rad/s辐照4h降至150ppm, 8h降至100ppm; 相同乳液经充氮封管后同样辐照, 4h降至200ppm, 8h降至150ppm。结果表明, 充氮保护对消除残余单体没有什么改进, 反不如未充氮的好。所以不需采用充氮保护, 比用电子射线时必需在氮保护下方便得多。

表3 同一乳液中各种残余单体在40rad/s辐照下消失的情况

编 号	1	2	3	4	5	6	7	8
时间 (h)	0	0.5	1	2	4	8	10	14
BA (ppm)	>650	650	350	0	50	0	0	0
St (ppm)	225	125	50	0	25	0	0	0
2-EHA (ppm)	1350	1200	900	500	250	150	100	0
残余单体含量 (ppm)	2225	1975	1250	500	325	150	100	0

6. 乳液中各种残余单体在辐照下的消失情况

从表3与图2可见, 乳液中以2-EHA最多, St最少。它们的消失速度随残余单体浓度的下降而减慢, 但2-EHA在450ppm左右、BA在150ppm左右、St在50ppm左右有一转折, 转折处速度有较大变化。它们之中以2-EHA消失最慢, St消失最快。

7. 辐照对乳液性能的影响

以最低成膜温度为19.2℃的乳液, 用40rad/s分别辐照0.5到34h。经14h辐照, 所得试样的最低成膜温度没有明显变化 (成膜温度在19±0.5℃); 辐照20—34h, 最低成膜温度上升为21—22℃。用高速离心机测得辐照14小时以内的乳液机械稳定性没有什

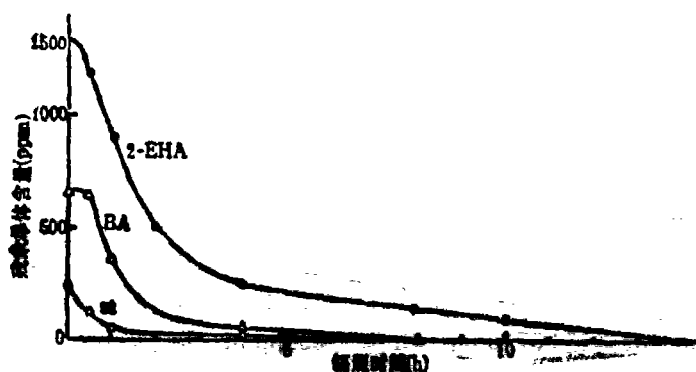


图 2 乳液中各种残余单体在40rad/s辐照下消失的情况

么变化。

综上所述,用低剂量率的 ^{60}Co γ 射线辐照,在空气存在下,不需添加引发剂,可将丙烯酸酯共聚物乳液中的残余单体降至1000ppm以下,若延长辐照时间可全部除净,同时不影响乳液的性能。由于此方法可将残余单体除净,从而有可能适用于含高毒的残余单体,如含丙烯腈的乳液,因为这种乳液要求残余单体含量降至10ppm以下,而一般消除残余单体的方法是很难达到的。另外,此法所用 γ 射线剂量率低,设备成本可以降低,所以此方法有工业化的现实性。

参 考 文 献

- [1] 潘宝琳,邱光红,石玉梅,1983.聚合物乳液游离单体脱除技术及装置.涂料工业, (3), 43—52
- [2] 丹波繁等,1971,昭46—13623.
- [3] 罗传秋等,1985,气相色谱法分析纸品乳液中残余单体含量.第五次全国色谱学术报告会文集,中国化学会,1987年3月23日收到。

REMOVAL OF RESIDUAL MONOMERS FROM EMULSIONS OF COPOLYMERS OF ACRYLATES BY r -IRRADIATION

Jiang Shuojian Luo Chuangqiu

(Department of Chemistry, Peking University)

Sun Gao Ma Bin

(Eastern Chemical Factory of Beijing)

ABSTRACT

The residual monomers in emulsions of copolymers of 2-ethyl hexyl acrylate, butyl acrylate, styrene and a small amount of acrylic acid can be reduced through deep-polymerization by ^{60}Co irradiation with a low dose rate (20—40 rad/s) to a concentration of less than 0.1% in two hours. By extending the time of irradiation, the residual monomers can be removed thoroughly