

文章编号:1671-7147(2003)03-0293-04

功能型丙烯酸乳液的合成及其性能

吴胜华, 姚伯龙, 陈明清, 刘晓亚

(江南大学 化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214036)

摘要:以一种阴离子表面活性剂与辛烷基酚聚氧乙烯醚为复合乳化剂,在基体配方中加入多种功能单体,采用半连续滴加方法制备了室温自交联型丙烯酸乳液.讨论了功能单体丙烯酸含量、单体滴加时间对丙烯酸乳液的流变性能、乳胶膜的交联度及耐水性的影响.结果表明:随着丙烯酸含量增加,其乳液粘度上升,乳胶膜交联度增加、吸水率先下降后上升;增加单体滴加时间,可使乳胶粒平均粒径变小,分布变窄,相应生成的乳液粘度变小,同时其乳胶膜交联度上升,吸水率下降.

关键词:功能单体;复合乳化剂;乳液共聚;粒径;自交联

中图分类号:O 631

文献标识码:A

Study on the Preparation of Functional Acrylic Emulsion and its Properties

WU Sheng-hua, YAO Bo-long, CHEN Ming-qing, LIU Xiao-ya

(School of Chemical and Material Engineering, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China)

Abstract: Room temperature self-crosslinking acrylic emulsions were prepared by adding several functional monomers and using LX and TX-10 as the composite emulsifiers by semi-continuous emulsion polymerization. The effects of acrylic acid (AA) content and the dropping time of monomers on the viscosity of emulsion, the cross-linking level and the percentage of water-uptake of emulsion film were addressed. It was shown that the viscosity of acrylic emulsion and the cross-linking level of the emulsion film increases with the increase of AA content while the percentage of water-uptake of the film descends first and then ascends with the increase of AA content. Meanwhile, it was found that the average diameter of the emulsion particles becomes smaller and the size distribution becomes narrower with the increase of dropping time of monomers; Accordingly, the viscosity of the acrylic emulsion descends, the cross-linking level of the emulsion film increases and the percentage of water-uptake of the film decreases.

Key words: functional monomer; composite emulsifier; emulsion copolymerization; diameter; self-crosslinking

以丙烯酸酯为主要成分的聚合物乳胶具有成本低、性能优异,与其它树脂混溶性好等特点,广泛应用于涂料、胶粘剂、织物处理剂等.早期对丙烯酸

胶乳的研究主要集中于采用单一单体、单一乳化体系^[1~3].近年来,科研人员开始使用复合乳化剂、复合单体制备丙烯酸胶乳,并研究了不同的加料方

收稿日期:2003-01-18; 修订日期:2003-03-24.

基金项目:江苏省科技攻关计划项目(BE2002329)资助课题.

作者简介:吴胜华(1977-),男,安徽巢湖人,应用化学专业硕士研究生.

式^[4]以及不同的乳化剂浓度^[5]对乳液聚合动力学的影响,同时从粒子大小、形态、分布以及羧基分布方面探讨了复合乳液的成核机理,但相关研究很少系统地将微观的乳胶粒结构与宏观的乳液及其乳胶膜的性质相关联。作者采用阴离子乳化剂(LX)和非离子乳化剂(TX-10)构成复合乳化体系,并以丙烯酸丁酯(BA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)及功能单体丙烯酸羟丙酯(HPA)、丙烯酸(AA)、丙烯酰胺(AM)构成复合单体体系,合成了室温自交联丙烯酸乳液。探讨了单体滴加时间与乳胶粒粒径的关系,以及乳胶粒粒径与乳液粘度、乳胶膜耐水性、交联度之间的关系。同时也讨论了功能单体 AA 含量对丙烯酸乳液及其乳胶膜诸多性能的影响。

1 材料与方法

1.1 试剂与设备

1.1.1 试剂 丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸羟丙酯、丙烯酸均为工业品,北京东方化工厂提供;丙烯酰胺,化学纯,中国医药(集团)上海化学试剂公司提供;阴离子乳化剂为工业品,非离子乳化剂为化学纯,均由上海永华精细化学品有限公司提供;过硫酸钾($K_2S_2O_8$),化学纯,上海试剂二厂提供;碳酸氢钠($NaHCO_3$),化学纯,上海永华特种化学试剂厂提供。

1.1.2 设备 NDJ-79 型旋转式粘度计,同济大学机电厂制造;JL-1166 型激光粒度分布测试仪,四川省轻工业研究设计院制造。

1.2 室温自交联聚丙烯酸乳液的制备

将装有搅拌器、温度计、回流冷凝管、滴液漏斗的四口烧瓶置于恒温水浴中,加入复合乳化剂、部分单体、部分引发剂、去离子水、碳酸氢钠,加热升温至 75~80℃,使之反应。待冷凝管回流减少时,慢慢滴加剩余单体。待单体全部加完后,保温反应 1 h。然后加入剩余引发剂,升温至 85~90℃,再保温反应 1 h。最后降温至 45℃以下,用氨水调节 pH 至 7~8,过滤出料,即得室温自交联型丙烯酸乳液。

1.3 表征

1.3.1 乳胶粒粒径大小及分布的测定 吸取胶乳样品,稀释一定倍数以后,用激光粒度分布测试仪测试。

1.3.2 乳液的流变性 室温下用旋转式粘度计进行测试。

1.3.3 乳胶膜吸水率的测定 称取一定量的乳胶膜浸泡于水中,每隔 24 h 取出,用滤纸快速擦去表面水,立即称量,重复上述操作连续测定一段时间,

直至样品溶胀平衡。以吸水率(单位质量的乳胶膜吸收水的质量)表示其耐水性。计算公式为

$$\text{吸水率} = [(m_2 - m_1) / m_1]$$

式中: m_1 和 m_2 分别为干胶膜的质量和吸水后胶膜的质量。

1.3.4 乳胶膜交联度的测定 准确称取一定量的乳胶膜,放在索式提取器内,用丙酮萃取 2 h,残余物烘干后称其质量,计算得率。

2 结果与讨论

2.1 乳胶粒的粒径

通过改变单体滴加时间,获得一系列乳胶粒径不同的乳液。单体滴加时间对乳胶粒平均粒径的影响见表 1。

表 1 单体滴加时间对乳胶粒粒径及分布的影响

Tab.1 The influence of the dropping time of monomers on particle size and its distribution

滴加时间/ h	$D_{10}/\mu\text{m}$	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$	$D/\mu\text{m}$
1	0.31	0.72	1.28	0.89
2	0.21	0.53	0.96	0.68
3	0.18	0.48	0.87	0.58
4	0.16	0.42	0.76	0.53
5	0.12	0.40	0.69	0.48

可以看出:单体滴加时间越长,乳胶粒平均粒径越小、分布越窄。这是由于单体滴加时间长,乳胶粒的成核时间就长,滴加单体可以完全进入乳胶粒中进行乳液聚合,故粒径分布窄。而单体滴加时间短,会不同程度引起爆聚,乳胶粒成核时间短,滴加单体不能全部进入乳胶粒,造成有的乳胶粒粒径很大,而有的乳胶粒粒径很小,所以粒径分布宽。单体滴加时间越长生成的乳胶粒平均粒径越小,这个现象与相关文献[6,7]报道的结果正好相反,这可能是由于使用不同的复合乳化剂、复合单体体系以及采用不同的聚合方法所致。对该现象的解释有待以后作进一步的探讨。

2.2 乳液的流变性

2.2.1 功能单体 AA 的影响 图 1 是乳液配方中功能单体 AA 质量分数与乳液粘度的关系曲线。可以看出:随着 AA 质量分数的增加,乳液粘度不断上升。这是因为 AA 质量分数增加,其生成的乳胶粒表面—COOH 含量相应增加,经碱中和后,变成亲水性很强的—COO⁻,增加了乳胶粒与水的作用力,从而提高了乳液的粘度。同时,由于氢键作用,—COOH 原以无规线团卷缩在乳胶粒表面,经碱中

和后变成了一 COO^- ,这时由于同种电荷的静电排斥,可使其克服彼此的氢键作用,完全舒展于水相中,这样就大大增加了分散相在体系中的体积分数,根据 Mooney 公式^[8],这时乳液的粘度大幅度的上升.

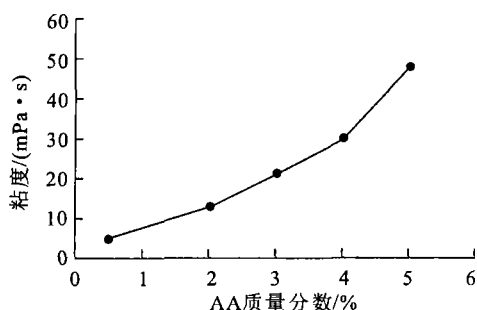


图1 功能单体 AA 质量分数对乳液粘度的影响

Fig.1 Viscosity—the content of AA curves of acrylic emulsion

2.2.2 单体滴加时间的影响 单体滴加时间不但影响乳胶粒粒径的大小及其分布,同样也影响到乳液的流变性.图2为单体滴加时间与乳液粘度的关系曲线.

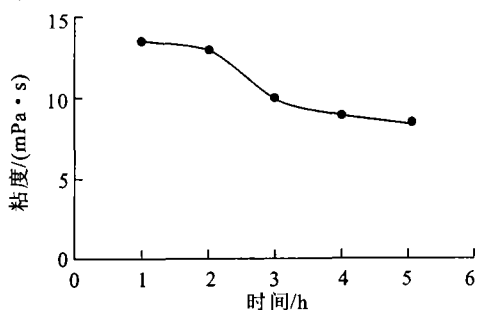


图2 单体滴加时间对乳液粘度的影响

Fig.2 Viscosity—time curves of acrylic emulsion

可以看出:单体滴加时间越长,粘度越小.而如前所述单体滴加时间越长,乳胶粒平均粒径越小,分布越窄.根据 Mooney 公式,乳胶粒粒径越小,分布越窄,则粘度越大.而此时实验结果与经典理论相左.这可能是由于单体滴加时间短,滴加单体难以完全进入乳胶粒,有少量水溶性单体(如 AA, AM 等)在水中就开始均相聚合^[9],形成了水溶性聚合物长链,经碱中和后,生成了类似增稠剂的物质,从而使乳液粘度不但不降低,反而上升.其上升程度随着在水相中均相聚合的水溶性单体量的增加而增加.

2.3 乳胶膜的交联度

2.3.1 功能单体 AA 的影响 图3是乳液配方中 AA 质量分数与乳胶膜交联度之间的关系曲线.可以看出:随着 AA 质量分数增加,乳胶膜交联度呈上升趋势.这可从乳胶粒表面 $-\text{COOH}$ 含量上得到解

释.当乳液配方中 AA 质量分数增加时,生成的乳胶粒表面 $-\text{COOH}$ 含量随之增加,虽经碱中和变为一 COO^- ,但在成膜时,随着 NH_3 的挥发,它又重新变为一 COOH ;随着乳胶粒表面 $-\text{COOH}$ 增多,它与邻近乳胶粒表面的一 CONH_2 发生反应的可能性变大,因此乳胶膜的交联度增加.从图3还可看出:当 AA 质量分数增加到一定程度后,乳胶膜交联度几乎不再增加.这是由于此时乳胶粒表面上的一 CONH_2 基本上已与 $-\text{COOH}$ 反应完毕;随着乳胶粒表面 $-\text{COOH}$ 含量的继续增加,其与 $-\text{CONH}_2$ 发生反应的几率越来越小,故乳胶膜交联度几乎不增加了.

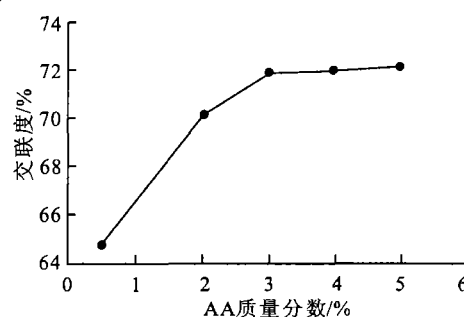


图3 功能单体 AA 质量分数对乳胶膜交联度的影响

Fig.3 Cross-linking level—the content of AA curves of emulsion film

2.3.2 单体滴加时间的影响 图4是单体滴加时间对乳胶膜交联度的影响趋势.

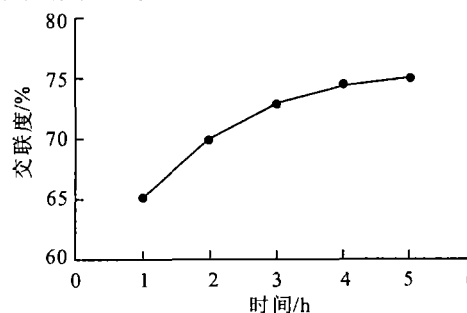


图4 单体滴加时间对乳胶膜交联度的影响

Fig.4 Cross-linking level—time curves of emulsion film

可以看出:随着单体滴加时间的增加,生成的乳胶成膜后其交联度也相应增加.如前所述,单体滴加时间越长,乳胶粒平均粒径越小、分布越窄.而粒径小、分布窄的乳胶粒子更易聚集在一起,发生交联反应形成了致密的膜,因而乳胶膜交联度相对较大.随着单体滴加时间的延长,乳胶粒的粒径已变化不大(图1),因此对乳胶膜交联度的影响也就不大.故随着单体滴加时间的增加,乳胶膜的交联度增长幅度逐渐减小,到最后几乎停止增长(图5).

2.4 乳胶膜的耐水性

研究发现,乳胶膜耐水性不仅与乳胶粒表面亲

水基团含量有关,还与乳胶粒大小和分布有关.

2.4.1 功能单体 AA 的影响 图 5 是功能单体 AA 质量分数与乳胶膜吸水率的关系曲线.

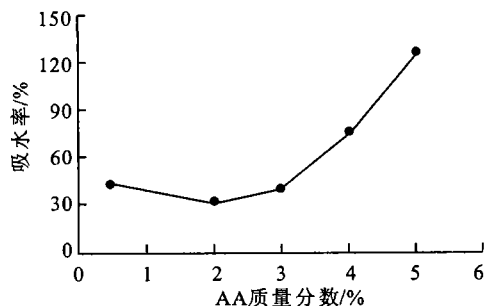


图 5 功能单体 AA 质量分数对乳胶膜吸水率的影响

Fig.5 Water uptake—the content of AA curves of emulsion film

可以看出,AA 质量分数增加,乳胶膜吸水率先降低、后增加.这是因为 AA 质量分数逐渐增加时,乳胶粒表面—COOH 含量随之增加.乳胶粒表面—COOH 含量增加,虽因其为亲水基团可对乳胶膜的耐水性造成负面影响,但同时由于—COOH 可与邻近乳胶粒表面—CONH₂ 发生交联反应,从而提高了乳胶膜的耐水性.因此当 AA 质量分数刚开始增加时(AA 质量分数<2%),乳胶膜吸水率并不上升、而是下降,这时乳胶粒表面交联反应占主导地位.随着 AA 质量分数增加,乳胶膜交联度的增长幅度逐渐减小(图 3).所以当乳胶粒表面—COOH 含量进一步增大时(AA 质量分数>2%),其作为亲水基团对乳胶膜耐水性造成负面影响的因素逐渐占主导地位,所以乳胶膜吸水率开始回升.当乳胶粒表面—COOH 含量继续增加,此时邻近乳胶粒表面已无功能基团与之反应了,这样乳胶粒表面将留有相当—COOH,这时它只能对乳胶粒耐水性造成负面影响,因而乳胶膜吸水率开始急剧上升.

参考文献:

- [1] SOICHI MUROI. Preparation and use of synthetic latexes. I. Preparation of vinylidene chloride-vinyl chloride latexes with non-ionic surfactants[J]. *Kogyo Kagaku Zasshi*, 1965, 68(9): 1773–1778.
- [2] SOICHI MUROI. Preparation and use of synthetic latexes II. Preparation of vinylidene chloride-vinyl chloride latexes with non-ionic surfactants[J]. *Kogyo Kagaku Zasshi*, 1965, 68(9): 1779–1784.
- [3] MCDONALD P J. A practical approach to understanding emulsions[J]. *J Water Borne Coat*, 1982, 5(2): 11–23.
- [4] 谭必恩,张洪涛,胡芳,等. 加料方法对 St-BA-MAA 乳胶粒子的影响[J]. *高分子材料科学与工程*, 2000, 16(3): 39–41.
- [5] 张洪涛,李建宗,谭必恩,等. BA-St-MAA 复合乳液共聚合动力学和成核机理的研究[J]. *高分子材料科学与工程*, 1998, 14(2): 47–50.
- [6] 余樟清,李伯耿,潘祖仁. GAD 室温自交联乳液的粒径及其分布[J]. *中国胶粘剂*, 1999, 8(3): 10–14.
- [7] 廖水蛟,艾照全,李建宗. 高固含量丙烯酸酯共聚乳液的合成及性能[J]. *粘接*, 1998, (5): 6–8.
- [8] 洪啸吟,冯汉保. 涂料化学[M]. 北京:科学出版社,2000.
- [9] 曹同玉,刘庆普,胡金生. 聚合物乳液合成原理性能及应用[M]. 北京:化学工业出版社,1997.

(责任编辑:邢宝妹)

2.4.2 单体滴加时间的影响 图 6 是单体滴加时间对乳胶膜吸水率的影响趋势.

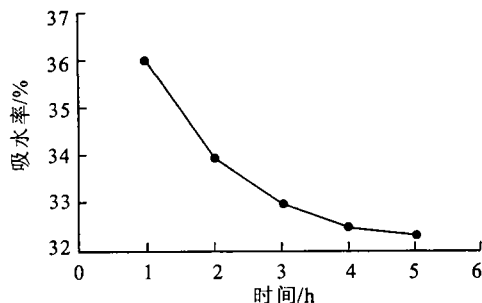


图 6 单体滴加时间对乳胶膜吸水率的影响

Fig.6 Water uptake—time curves of emulsion film

可以看出,单体滴加时间越长,乳胶膜吸水率越低.因为单体滴加时间长,生成的乳胶粒粒径小、分布窄,而粒径小、分布窄的乳胶粒更易形成致密的膜,缺陷较少,故耐水性较好;反之,单体滴加时间短,生成的乳胶粒平均粒径大、分布宽,这样乳胶粒不易形成致密的膜,缺陷较多,故耐水性较差.此现象也可以从图 4 单体滴加时间与乳胶膜交联度的关系曲线上得到解释.

3 结 论

作者采用半连续滴加法,以 BA、MMA、HPA、AA、AM 为共聚单体,LX 和 TX-10 为复合乳化剂,进行乳液共聚合,合成了室温自交联丙烯酸乳液.

1) 当乳液配方中功能单体 AA 的质量分数为 2% 时,生成的乳液成膜后耐水性最好.

2) 增加单体滴加时间,可使生成的乳胶粒平均粒径变小、分布变窄,乳液成膜后交联度上升,吸水率下降;但是考虑到操作上的难度和生产效率,以 2 h 为佳.