

苯丙乳液的粒径与形貌控制研究

王 鸿^{1,2}, 徐 健², 郑柏存^{1*}, 郭卫红^{*3} (1. 华东理工大学体育新材料研发中心, 上海 200237; 2. 上海三瑞高分子材料有限公司, 上海 200237; 3. 华东理工大学材料科学与工程学院高分子合金研究室, 上海 200237)

摘 要:以甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)和苯乙烯(St)为单体,采用半连续种子乳液聚合工艺,制备了苯丙聚合物乳液,研究了乳液聚合过程中的制备工艺、引发剂类型、乳化剂用量、种子乳液的乳化剂用量、预乳液和引发剂的滴加速率对不同阶段的乳胶粒粒径及其分布的影响。结果表明:半连续种子乳液聚合,单体滴加工艺制备的乳液粒径最小;引发剂种类对粒径无影响;乳化剂用量为10%时,乳液的粒径为96 nm,且分布宽度最窄,在种子乳液中乳化剂用量为40%时,乳液粒径最小,为104 nm;当预乳液滴加速度小于163 mg/s,引发剂滴加速率小于11.5 mg/s时,粒径未有变化。TEM测试表明了乳胶粒在整个乳液聚合过程中的成核长大的机理,并得到乳胶粒形貌可控的最佳方案。

关键词:苯丙乳液;粒径及其分布;乳化剂

中图分类号:TQ 630.4⁺3 文献标识码:A 文章编号:0253-4312(2014)01-0034-06

Study on the Control of Particle Size and Morphology of Styrene-Acrylic Emulsion

Wang Hong^{1,2}, Xu Jian², Zheng Baicun¹, Guo Weihong³

(1. Research & Development Center for Sports Materials, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. Shanghai Sunrise Macromolecule Material Corporation Limited, Shanghai 200237, China; 3. Polymer Alloy Lab, School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: The styrene-acrylic emulsion was prepared by semi-continuous seed-emulsion polymerization with monomers of methyl methacrylate (MMA), butyl acrylate (BA) and styrene(St) as co-monomers. The influence of the preparation process, the initiator type, the concentration of emulsifier, the concentration of emulsifier of seed emulsion, the dropping rate of pre-emulsion and initiator on the latex particle size and its distribution(PSD) were investigated. The experimental results showed that dropwise addition of pre-emulsion could get the smallest particle size; the initiator type had no effect on the particle size; the particle size of emulsion reached 96 nm with the narrowest size distribution when the concentrate of emulsifier was 10%; at the same concentration of the emulsifier in pre-emulsification process, the particle size of emulsion was 104 nm when the concentrate of the seed emulsion was 40%; the particle size did not change when the dropping rate of pre-emulsion was lower than 163 mg/s and

* 通信联系人

the dropping rate of initiator was lower than 11.5 mg/s. TEM analysis revealed the nucleation growth mechanism of the latex particles during the emulsion polymerization process, resulting in an optimum resolution for particle morphology control.

Key Words: styrene-acrylic emulsion; particle size and its distribution; emulsifier

苯丙乳液是由苯乙烯、丙烯酸酯类等单体共聚得到的乳液。以苯丙乳液为主要成膜物质的涂料,有良好的耐热性、保色性、耐腐蚀性等各种稳定性,且无毒、无污染,是一种环保型涂料^[1-3]。苯丙乳液作为一类重要的中间化工产品,有着非常广泛的用途,主要用作建筑涂料、地面涂料、胶粘剂、纸张粘合剂等,有重要的实用价值^[4-6]。

稳定性是苯丙乳液的重要性能之一。如何解决苯丙乳液的稳定性,关键在于乳液的粒径和粒径的均匀性^[7-10]。这些条件都间接地影响了由苯丙乳液最终所制得的涂料的稳定性、光泽和耐腐蚀程度。由于在乳液聚合过程中粒径及其分布(变化)与整个乳液聚合过程中的粒径演变情况相关,并不简单地指最终乳液的平均粒径及其分布,因此对乳液制备过程中粒子形貌的变化研究具有重要的学术价值^[11-13]。

目前对乳胶粒的成核长大过程以及如何控制乳胶粒的成核长大速率鲜有报道。本实验采用半连续种子乳液聚合工艺,研究了乳液聚合过程中制备工艺、引发剂类型、乳化剂用量、种子乳液的乳化剂用量及预乳液和引发剂的滴加速率对乳胶粒粒径及其分布(PSD)的影响,详细研究了乳液制备过程中粒子形貌的变化,实现对乳液聚合过程的 PSD 进行分析和控制,并找出了单体滴加的临界速度,达到了乳液粒径可控,同时乳液具有良好的稳定性。

1 实验部分

1.1 实验原料

甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸乙酯(EA)、甲基丙烯酸(MAA)、苯乙烯(St);工业品,南京瑞固聚合物有限公司;十二烷基硫酸钠(SDS)、烷基酚聚氧乙烯醚(OP-10)、碳酸氢钠(NaHCO₃)、过硫酸铵(APS):分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;去离子水。

1.2 聚合工艺

采用预乳化半连续种子乳液聚合的方法,预乳

在 1 L 三口烧瓶中进行,反应在装有数显搅拌器、回流冷凝器、恒温加热装置、恒流泵的 2 L 反应釜中进行。在三口烧瓶中加入全部单体和 75%乳化剂,在一定的转速下搅拌 20 min 制得预乳液。水浴温度为 80 ℃时,在反应釜中加入 300 g 去离子水、25%乳化剂,然后加入 20%预乳液,再加入 20%引发剂和缓冲剂,反应 5 min 后得到蓝色荧光种子乳液。然后在种子乳液的基础上继续滴加剩余的预乳液、引发剂进一步聚合,将其在 2 h 内滴完,保温 1.5 h 后,冷却过滤出料即得苯丙乳液。

2 测试表征

2.1 粒径分析

取一定量的乳液分散于去离子水中(质量分数为 0.1%),超声振荡 3 min,用英国 MALVERN 仪器公司的纳米粒度分析仪(Nano ZS-90)测量乳液粒径大小及分布。

2.2 TEM 分析

取一定量的乳液分散于去离子水中(质量分数为 0.1%),超声振荡 3 min,取 1 滴溶液滴至铜网上,干燥后用 JEM-1400 型透射电子显微镜观察粒子大小与形态。

3 结果与讨论

3.1 制备工艺对乳液粒径的影响

不同制备工艺所得乳液的粒径大小如表 1 所示,PSD 图见图 1。

表 1 不同制备工艺的粒径大小

Table 1 Particle size of different preparations

编号	制备工艺	粒径/nm
1 [#]	半连续种子乳液聚合, 种子乳液中加入全部乳化剂	69
2 [#]	半连续种子乳液聚合, 种子乳液中加入 20%预乳液	97
3 [#]	连续乳液聚合	206

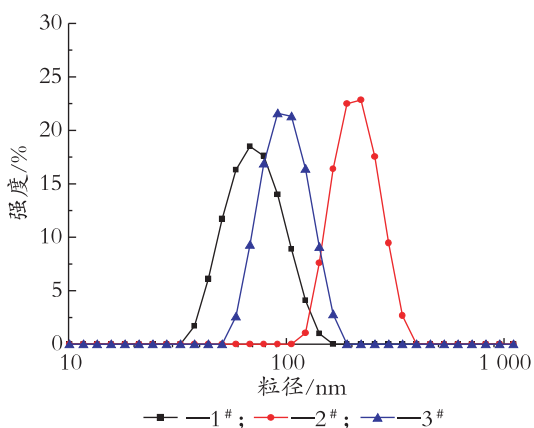


图1 不同制备工艺的PSD图
Fig.1 PSD of different preparations

由表1和图1可以看出,连续反应生成的种子乳液粒径最大,为206 nm,半连续种子乳液聚合的方法制备的乳液粒径都在100 nm之内,且一次添加所有的乳化剂制得的乳液粒径最小。对于连续的乳液聚合来说,滴加的单体和引发剂在反应釜中停留时间分布宽,且没有种子乳液的生成,粒径大小不易控制,粒径相对较大,乳胶粒的年龄分布宽,致使乳胶粒尺寸分布宽,在100~400 nm之间。此外,种子乳液中乳胶粒粒径很小,年龄分布和粒径分布都很窄,可有效地控制乳胶粒的粒径大小及其分布。

3.2 引发体系对粒径的影响

分别采用过硫酸铵和氧化还原引发体系:过硫酸铵和二异丙苯过氧化氢为引发剂,在反应过程中氧化还原体系的温度控制在50℃左右,过硫酸铵的反应温度控制在80℃左右,添加总单体量的3%作为引发剂用量。不同引发体系对粒径的影响如图2所示。

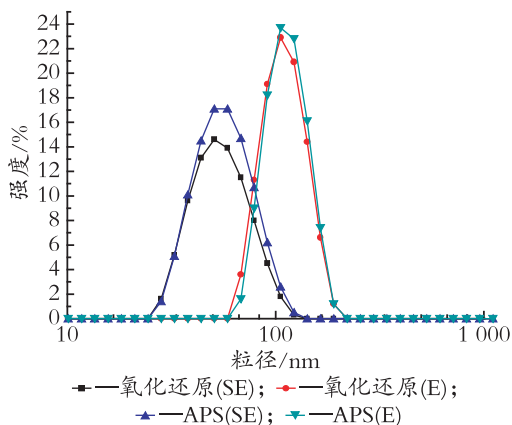


图2 不同引发剂体系对PSD的影响
Fig.2 PSD of different initiator

由图2可以看出,2种引发剂生成的最终乳胶粒

的粒径及其分布基本一样,平均粒径在110 nm左右,不同引发体系对乳胶粒的粒径大小无影响。过硫酸铵属于热分解引发剂,在一定的温度受热时刻直接分解出具有引发活性的自由基,而氧化还原体系,是由氧化剂和还原剂2种组分组成,它们之间进行氧化-还原反应,即可生成具有引发活性的自由基。在乳液聚合的过程中,不同的引发体系在各自合适的温度、条件下进行链引发、链增长等一系列反应,只要反应时间足够,反应进行完全,最终粒径大小和粒径分布宽度相差不大。

3.3 乳化剂用量对粒径的影响

乳化剂用量对粒径的影响如图3所示。

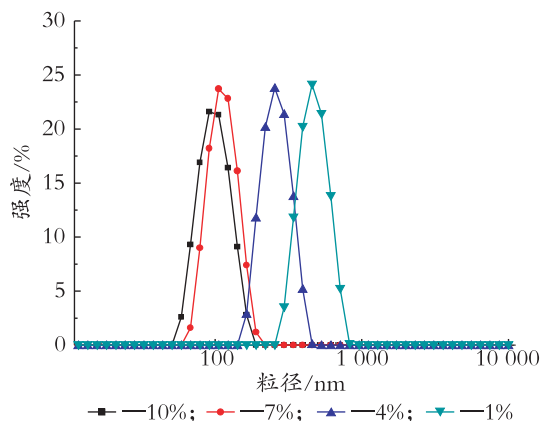


图3 不同含量乳化剂时PSD图
Fig.3 PSD of different dosage of emulsifier

由图3可以看出,随着乳化剂用量的增加,乳胶粒的粒径不断减小,从550 nm减小到100 nm左右,分布宽度也逐渐变窄。当乳化剂用量大于4%时,乳胶粒大小在100 nm以下,且相对分布宽度较小,乳液粒径分布比较均匀。当乳化剂用量小于4%时,乳液粒径增大,同时相对分布宽度较宽,乳化剂用量为1%时,分布宽度最宽,在300~900 nm之间。乳化剂在整个反应体系起关键性作用。乳化剂用量过低时,乳胶粒表面不能完全被乳化剂所包覆,在聚合过程中,随着乳化剂在乳胶粒表面吸附解吸的进行,乳胶粒之间很容易发生团聚现象,从而导致聚合体系不稳定,凝胶率增大。乳化剂用量增大时,体系以胶束成核为主,乳化剂即可形成乳胶束来提供反应中心,乳胶粒之间的空间位阻和静电斥力增大,乳液稳定性提高,故乳化剂用量增大时所形成的乳胶粒数目越多,聚合物乳胶粒子的粒径就减小;同时,乳化剂越充足,乳胶粒子的稳定性越好,从而在整个聚合过程中粒子增长稳定且分布较均匀。

3.4 种子乳液中乳化剂用量对粒径的影响

乳化剂用量为4%时,在种子乳液阶段乳化剂添加量不同对粒径的影响如图4所示。

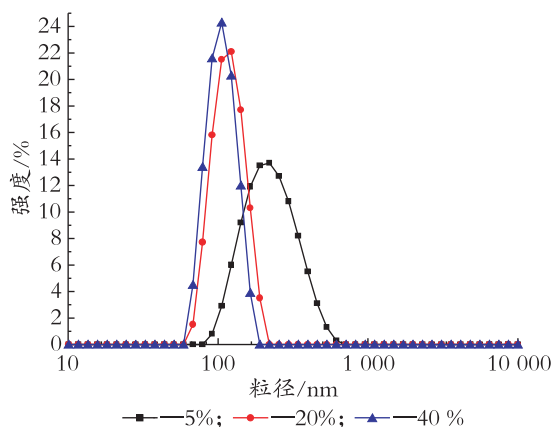


图4 种子乳液中不同乳化剂添加量时 PSD 图
Fig.4 PSD of different dosage of emulsifier in seed emulsion

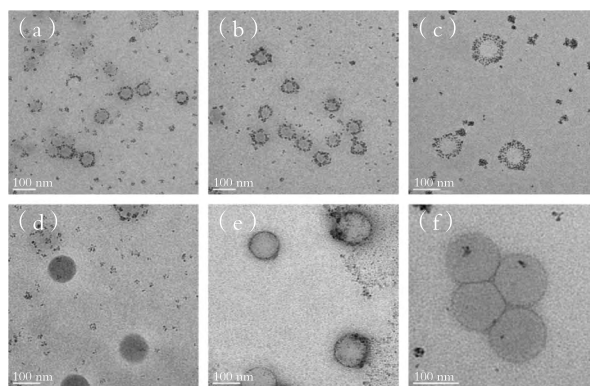
种子乳液中乳化剂用量增加,最终乳液的粒径会不断减小,分布宽度不断变窄。当种子乳液添加量达到总乳化剂用量的40%时,乳液的粒径为104 nm,且分布宽度在75~115 nm之间。当种子乳液中乳化剂添加量仅为总乳化剂用量的5%时,乳液的粒径增大且分布宽度显著变宽,粒径从90~800 nm不等。随着种子乳液中乳化剂用量的不断增大,分散相单液滴比表面积乳化剂含量增多,单液滴体积变小,乳胶粒粒径不断减小。乳化剂的大量存在,使乳胶粒分布均匀且分布宽度变窄。

3.5 预乳液和引发剂的滴加速率对乳胶粒粒径的影响

在聚合反应过程中,对乳胶粒粒径变化进行即时监测,测试了引发剂滴加速度为14 mg/s,滴加时间为60 min时不同反应阶段粒径大小、分布宽度及粒子形貌,见图5。

从图5可知,在滴加前期[0~30 min,(a)~(c)],粒径增长较快,从57 nm增长到106 nm,粒径分布宽度较宽;在滴加后期[30~60 min,(d)~(e)],粒径增长速度有所减慢,直到保温反应结束(f),粒径增加到128 nm后不再增大,且粒径分布宽度变窄。

种子乳液形成阶段,自由基不断进入乳胶粒中引发聚合反应,导致滴加前期粒子尺寸分布最宽。由于大量的未增容的胶束的存在,乳胶粒粒子数不断增多直到未增容的胶束全部消失,乳胶粒数目不再变化,然而乳胶粒生成先后次序不同,乳胶粒处在生成、增



(a)—种子乳液(SE);(b)—15 min;(c)—30 min;(d)—45 min;(e)—60 min;(f)—最终乳液(E)

图5 不同滴加时间时粒子形貌的变化

Fig.5 The change of particle morphology with dropping time

长的不同时期,即粒子存在年龄分布,先形成的乳胶粒随反应进行粒径不断变大,而后生成的乳胶粒没有更多时间增长,所以得到的种子乳液粒径分布较宽。滴加过程中粒径显著变大,这是由于在种子乳液形成后,单体分散到原来的乳胶粒表面进行进一步的聚合反应,乳胶粒进一步长大,从种子乳液的57 nm增长到128 nm。因保温过程中不同乳胶粒消耗单体的速率不同,随保温时间延长,乳胶粒内的剩余单体重新分配,即单体通过水相在不同乳胶粒间相互扩散参与聚合反应,直至最终消耗完全,保温至反应结束乳胶粒粒径变化较小,粒径分布变窄,乳胶粒为均相结构。

预乳液(PE)和引发剂(I)的滴加速率对乳胶粒粒径的影响如表2和图6所示。

由表2可以看到,随着预乳液和引发剂滴加速率的减小,乳胶粒的粒径逐渐减小,粒径分布宽度逐渐变窄。同时从图6可以看出,乳胶粒在预乳液和引发剂滴加的前期增长较快,滴加后期至保温结束时粒径几乎不变,分布宽度逐渐变窄。当 $v(PE) > 163 \text{ mg/s}$, $v(I) > 11.5 \text{ mg/s}$ 时,乳液聚合处于充溢状态,乳胶粒增长速度加快,且分散度变宽,预乳液和引发剂的滴加速率大于反应速率,没有充分的时间反应。当 $v(PE) < 163 \text{ mg/s}$, $v(I) < 11.5 \text{ mg/s}$ 时,改变滴加速度,对最终乳液的粒径无影响,粒径保持在114 nm左右。此时,整个乳液聚合过程处于饥饿状态,滴加速率小于反应速率,单体和引发剂有足够的时间在乳胶粒内反应,乳液相对稳定,粒径分布宽度也变窄。

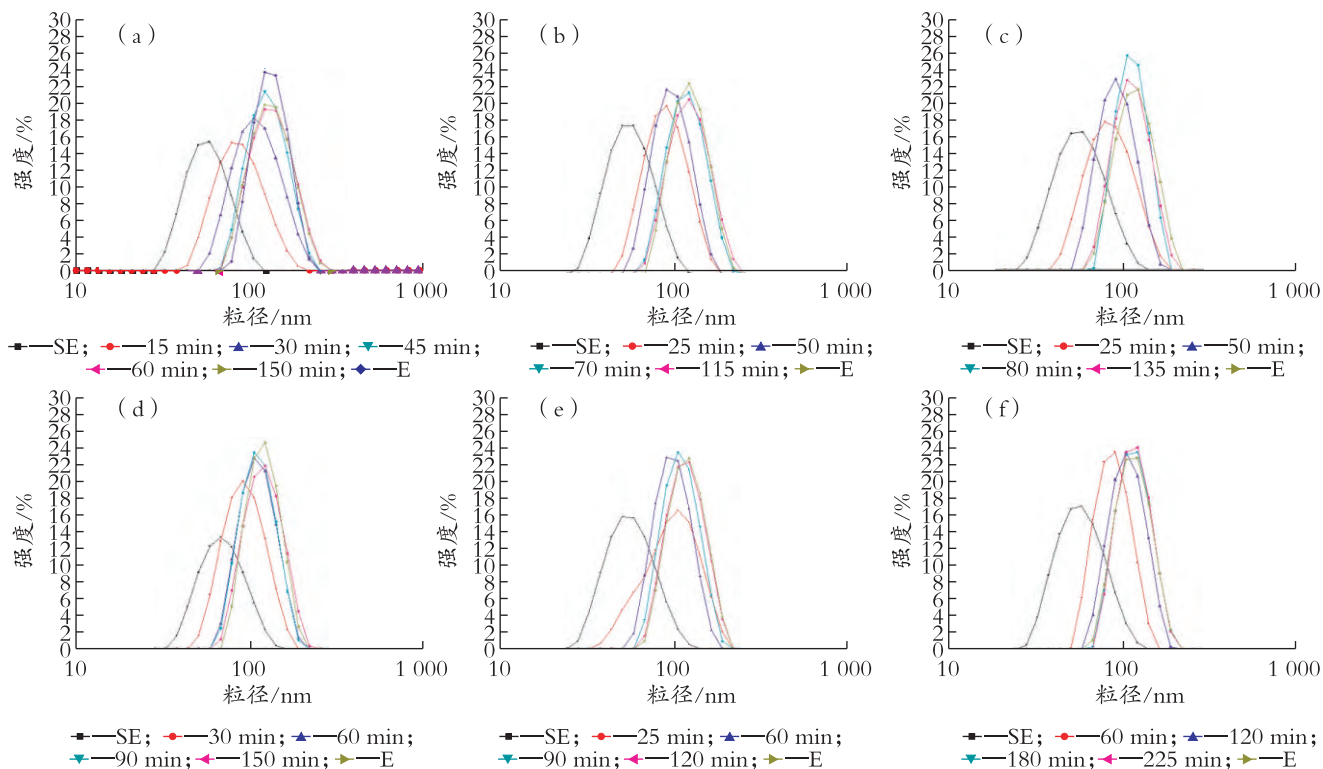
当 $v(PE) \geq 163 \text{ mg/s}$, $v(I) \geq 11.5 \text{ mg/s}$ 时,反应结束后,反应釜底和搅拌桨上有较多的残渣。此时的反应速率大于临界反应速率,乳液聚合速率相对较快,

表 2 滴加速率对乳液粒径大小的影响

Table 2 The effect of dropping rate on the particle size

序号	滴加速率/($\text{mg}\cdot\text{s}^{-1}$)	种子乳液粒径/nm	最终乳液粒径/nm
1	$v(\text{PE})=217, v(\text{I})=14(60\text{ min})$	57	129
2	$v(\text{PE})=186, v(\text{I})=13(70\text{ min})$	58	119
3	$v(\text{PE})=163, v(\text{I})=11.5(80\text{ min})$	58	114
4	$v(\text{PE})=145, v(\text{I})=9.5(90\text{ min})$	58	114
5	$v(\text{PE})=108, v(\text{I})=7(120\text{ min})$	59	113
6	$v(\text{PE})=72, v(\text{I})=4.8(180\text{ min})$	57	114

注: $v(\text{PE})$:预乳液滴加速率, $v(\text{I})$:引发剂滴加速率。



(a)—60 min; (b)—70 min; (c)—80 min; (d)—90 min; (e)—120 min; (f)—180 min

图 6 不同滴加时间时 PSD 图

Fig.6 PSD of different dropping time

整个反应体系处于放热状态,散热较慢,因此有可能导致局部温度过高而发生爆聚的现象。

3.6 乳胶粒形貌控制的 TEM 表征

根据以上实验得到的结论,验证是否能根据需要控制乳胶粒的粒径大小和形貌。为制备小尺寸粒径和球形乳胶粒,选择合适的工艺条件,制定出实验方案:半连续种子乳液聚合工艺,乳化剂用量为 10%,引发剂用量为 0.6%,反应温度控制在 80 ℃,滴加时间为 2 h,预乳液滴加速度为 163 mg/s ,引发剂滴加速度为 11.5 mg/s ,制备出一定尺寸的规则球形乳胶粒。乳胶粒的 TEM 图如图 7 所示。

从图 7 可以看出,乳胶粒呈规则的球形,无异形的乳胶粒,且乳胶粒大小均一,粒径分布宽度较窄,平均粒径在 60 nm 左右,与乳液粒径测试的结果相吻合。

4 结 语

(1)乳化剂用量对乳胶粒的粒径大小有很大影响,乳化剂用量增加,则乳液粒径减小,且乳胶粒粒径分布宽度逐渐变窄。当乳化剂用量为 10%时,乳液的粒径为 96 nm;引发剂种类对粒径无影响。

(2)总乳化剂用量相同,种子乳液中乳化剂添加

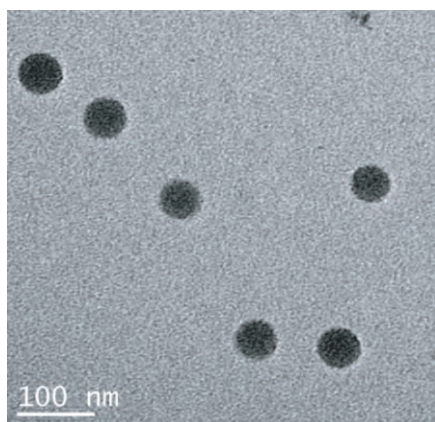


图7 乳胶粒 TEM 图
Fig.7 TEM of particles

量增加,乳胶粒数目增加,最终乳液的粒径会不断减小,乳胶粒分布均匀且分布宽度变窄。在种子乳液乳化剂添加量为 40% 时,乳液粒径为 104 nm。

(3) 半连续种子乳液聚合得到的粒径比连续乳液聚合的小;在单体的滴加过程中,控制单体的加入速度,使单体的进料速度低于聚合反应消耗速度,当反应处于“饥饿”状态时,乳液粒径变化不大。

(4) TEM 测试表明了乳胶粒在整个乳液聚合过程中的成核长大的机理,并得到乳胶粒形貌可控的最佳方案。

参考文献

- [1] QU X W, WANG N Y, LOVELL P A. Preparation and characterization of the latexes with different particle sizes by semi-batch emulsion polymerization and the influence on properties of waterborne pressure-sensitive adhesives[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 112(5): 3030-3040.
- [2] 燕冲, 张心亚, 黄洪, 等. 苯丙乳液最新研究进展[J]. 粘接, 2007, 28(5): 45-48.
YAN C, ZHANG X Y, HUANG H, et al. Latest research of styrene acrylic emulsion[J]. Adhesive in China, 2007, 28(5): 45-48.
- [3] 邵国强. 水性苯丙纳米乳液的制备与表征[J]. 化工新型材料, 2011(S1): 111.
SHAO G Q. Preparation and characterization of nano-styrene acrylic emulsion[J]. New Chemical Materials, 2011(S1): 111.
- [4] SILVA W K, CHICOMA D L, GIUDICI R. In-situ real-time monitoring of particle size, polymer, and monomer contents in emulsion polymerization of methyl methacrylate by near infrared spectroscopy[J]. Polymer Engineering & Science, 2011, 51(10): 2024-2034.
- [5] CARRO S, HERRERA-ORDONEZ J, CASTILLO-TEJAS J. On the evolution of the rate of polymerization, number and size distribution of particles in styrene emulsion polymerization above CMC[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2010, 48(14): 3152-3160.
- [6] CHEN L J. Application of green commercial surfactant in preparing purely acrylic latex via semi-continuous seeded emulsion polymerization[J]. Journal of Surfactants and Detergents, 2013, 16(2): 197-202.
- [7] POURMEHR M, NAVARCHIAN A H. Batch emulsion polymerization of vinyl chloride: Application of experimental design to investigate the effects of operating variables on particle size and particle size distribution[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 111(1): 338-347.
- [8] FENG Y G, HUANG S H, TENG F. Controlled particle size and synthesizing mechanism of microsphere of poly (MMA-BuMA) prepared by emulsion polymerization[J]. Polymer Journal, 2009, 41(4): 266-271.
- [9] KHADDAZH M, LITVINENKO G I, GRITSKOVA I A. A theoretical study of the emulsion polymerization of styrene: The effect of the initial dispersion of the system on the polymerization rate and size distribution of polymer-monomer particles[J]. Polymer Science Series B, 2011, 53(3-4): 209-222.
- [10] ALAMIR M, SHEIBAT-OTHMAN N, OTHMAN S. Measurement based modeling and control of bimodal particle size distribution in batch emulsion polymerization[J]. AIChE Journal, 2010, 56(8): 2122-2136.
- [11] 康凯, 阚成友, 杜奕, 等. MMA-EA-AA 无皂乳液聚合中粒径及粒径分布的控制[J]. 高分子学报, 2004(4): 580-584.
- [12] 马建中, 吴喜元, 鲍艳, 等. 引发剂对核壳型复合乳液合成及性能影响的研究[J]. 涂料工业, 2013, 43(1): 44-48.
MA J Z, WU X Y, BAO Y, et al. Effect of initiator on synthesis and properties of core-shell compound latex[J]. Paint & Coatings Industry, 2013, 43(1): 44-48.
- [13] 张恒, 纪秀丽, 赵娜娜. 苯丙共聚微乳液粒径增长机理研究[J]. 化学研究与应用, 2010, 22(5): 583-586.
ZHANG H, JI X L, ZHAO N N. Research of particle size growing mechanism in styrene-acrylic microemulsion polymerization[J]. Chemical Research and Application, 2010, 22(5): 583-586.

收稿日期 2013-11-23(修改稿)