

丙烯酸酯乳液聚合的影响因素

王 巍¹, 张 斌^{1,2}, 张绪刚²

(1. 哈尔滨工程大学 材料科学与化学工程学院 黑龙江 哈尔滨 150001 2. 黑龙江省石油化学研究院 胶黏剂工程技术中心, 黑龙江 哈尔滨 150040)

摘要 采用乳液聚合法,以 BA、MMA 为主链结构,GMA 为官能单体,合成出具有活性结构的丙烯酸酯核-壳纳米粒子。采用透射电镜观察合成的粒子为纳米级核-壳结构。通过红外光谱进行结构分析,表明所合成的纳米粒子具有典型特征吸收峰,表明得到的产物为目标产物。研究了丙烯酸酯乳液聚合参数对乳液的影响,确定了使丙烯酸酯乳液综合性能较好最佳聚合体系,通过 TEM 观察产物中粒子的结构形态及大小,即得到的丙烯酸酯乳液中,乳胶粒呈明显的核-壳结构,且粒径为纳米级。

关键词 丙烯酸酯;乳液聚合;核-壳纳米粒子;聚合体系;影响因素

中图分类号 :TQ 433.436

文献标识码 :A

文章编号 :1001-0017(2009)06-0005-05

Influencing Factors of Acrylate Emulsion Polymerization

WANG Wei¹, ZHANG Bin² and ZHANG Xu-gang²

(1. College of Material Science and Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China;

2. Institute of Petrochemistry, Heilongjiang Academy of Science, Harbin 150040, China)

Abstract: Core-shell nanoparticles with active structure were synthesized by emulsion polymerization method. BA and MMA were employed to form the main chain structure and GMA was used as functional monomer. The nanoparticles' micro-structures were observed by TEM, and the typical characteristic absorption peaks were shown by IR. The factors which had effects on acrylate emulsion polymerization were analyzed, and the optimal polymerization system was confirmed. Then a stable emulsion possessed excellent properties was received. The particles' structure morphology and size were observed by TEM, and the nano-particles with core-shell structure were obtained.

Key words: Acrylate; emulsion polymerization; core-shell nanoparticles; polymerization system; influencing factors

前 言

乳液聚合是在用水或其它液体作介质的乳液中,按胶束(Micelle)机理或低聚物(oligomer)机理生成彼此孤立的乳胶粒,并在其中进行自由基加成聚合来生产高聚物的一种聚合方法^[1]。作为高分子合成手段之一的核-壳乳液聚合以其独特的结构形态大大改善了聚合物乳液的性能,其应用非常广泛。例如:(1)用于抗冲改性剂和增韧剂^[2]。许多树脂本身脆性较大,限制了它们在许多领域的应用。在脆性聚合物中引入橡胶态聚合物,是提高脆性聚合物抗冲击性和韧性的有效方法。但是由于橡胶相与基体树脂常存在兼容性的问题,导致了橡胶相的聚集,影响了增韧改性的效果。而在弹性粒子表面包覆一层与基体树脂兼容或能与其反应的聚合物,则就可以解决上述问题,并能增加两相接口的相互作用。所以,以橡胶态聚合物为核,硬聚合物为壳的复合粒子被广泛用做高分子材料的抗冲改性剂和增

韧剂,这也是核-壳聚合物最多和最重要的研究领域^[3]。(2)特种涂料和胶黏剂^[4]。由于核-壳结构乳胶粒子的核与壳之间存在着某种特定的相互作用,在相同原料组成的情况下,这种核-壳化结构可以显著提高聚合物的耐水、耐磨、耐候、抗污及粘合强度等力学性能,并可显著降低乳胶的最低成膜温度,且核-壳结构聚合物一般都是由乳液聚合得到的,因此它首先被用做涂料和胶黏剂^[5]。以PSi为种子、丙烯酸酯类为第二单体进行乳液聚合所得胶乳,具有很好的耐水性和耐候性,用于涂料、胶黏剂和密封剂等领域可直接作为金属、塑料和纸张等的胶黏剂^[6]。具有核-壳结构的P(St/MMA)的乳液可以配成上光涂料,采用不同玻璃化温度的聚合物为核或壳,可以设计理想的具有较低成膜温度的涂料,成膜性有明显的改进和提高^[7]。将乳液混合到水泥中形成聚合物水泥砂浆,能显著改善水泥的性能,提高水泥的抗张强度,使水泥不易龟裂,还能增加水泥的粘接力和抗磨性、防止土壤侵蚀,是合成乳

收稿日期 2009-06-02

作者简介:王巍(1984-),女,哈尔滨市人,硕士研究生,主要从事胶黏剂的研究工作。

液的一个新用途。聚丙烯酰胺胶乳还可用作造纸、采油、污水处理等场合的絮凝剂;另外一些核-壳结构聚合物对水、油以及某些溶剂有良好的阻透能力^[8],可应用于包装材料上,从而有效地提高材料的阻透能力。除此之外,有望在核层或壳层中加入其它物质,制备具有特殊功能的复合材料^[9]。

1 实验部分

1.1 实验原料

环氧树脂,牌号 E-51,工业级,无锡树脂厂;丙烯酸丁酯(BA),分析纯,北京益利精细化学品有限公司;甲基丙烯酸甲酯(MMA),化学纯,天津市化学试剂研究所;十二烷基磺酸钠(SDS),化学纯,上海英鹏添加剂化工有限公司试剂公司;过硫酸钾(KPS),分析纯,天津市光复科技发展有限公司;甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA),分析纯,天津市津东化工厂;NaHSO₃,分析纯,北京益利精细化学品有限公司;NH₃·H₂O,分析纯,莱阳市双双化工有限公司;去离子水,自制。

1.2 核壳结构乳胶粒的合成方法

种子乳液聚合技术是研究最多、应用最广的制备核-壳结构聚合物粒子的方法,根据所用单体和制备工艺的不同,粒子的不同层次分别富集不同的聚合物。其基本工艺为:首先用通常的乳液聚合合成核聚合物粒子(称种子乳液),然后进行种子乳液聚合,在适当的聚合条件下,按一定方式将第二单体加入到种子乳液中,即获得具有核-壳结构的聚合物乳液。根据第二单体的加料方式不同,分为间歇法、平衡溶胀法、连续法和半连续法4种聚合工艺。

(1)间歇法:按配方一次性将种子乳液、水、乳化剂、壳层单体加入到反应器中,然后加入引发剂进行聚合;

(2)平衡溶胀法:将壳层单体加入到种子乳液中,在一定温度下溶胀一段时间,然后再加入引发剂进行聚合;

(3)连续法:首先在搅拌下将单体、引发剂加入到种子乳液中,然后将所得的混合液滴加到溶有乳化剂的水中进行反应;

(4)半连续法:将水、乳化剂和种子乳液加入到反应器中,滴加速度要小于聚合反应速度;升温至反应温度后加入引发剂,然后再将壳层单体以一定速度滴加进行聚合。当单体的滴加速度小于聚合反应速率时,体系处于饥饿态,反之体系处于充溢态。

在饥饿态半连续乳液聚合体系中无单体珠滴存在,所生成的聚合物的共聚组成和加料中单体的组成相同,可以有效地控制乳液聚合物的共聚组成,且聚合过程中能够快速移出反应高峰期所产生的热量,故无大的温度波动,乳液聚合稳定性高。

1.3 产物性能检测

采用半连续乳液聚合工艺,且聚合体系为:BA/MMA(80/20),GMA用量为软、硬单体用量的10wt%,KPS用量为软、硬单体用量的0.5wt%、SDS用量为软、硬单体用量的1.5wt%时,对制备出的聚合物乳液进行相关的性能测试,检测结果如表1所示:

表1 产物性能检测结果

Table 1 Measurement results of the product	
检测项目	检测结果
乳液外观	略带荧光的白色
固含量 / %	41.5
离子稳定性	稳定
pH 值	8~9
吸水性 / %	13.39

1.4 核壳粒子的红外光谱分析

图1是BA/MMA/GMA(80/20/10)体系的红外光谱图。从图中可以看出在波值为758cm⁻¹处是酯基的特征吸收峰;在波值为1731cm⁻¹处是羰基C=O的特征吸收峰;在波值为2969cm⁻¹处为甲基-CH₃的非对称伸缩振动吸收峰;在波值为908cm⁻¹处是环氧基的不对称伸缩振动峰,这表明BA、MMA、GMA均参与了共聚反应。

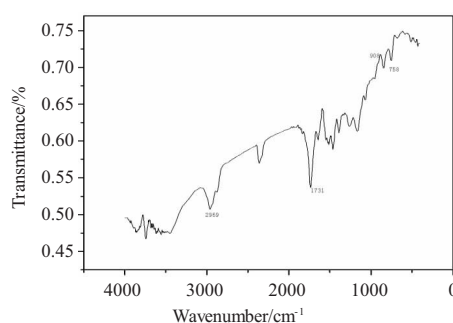


图1 BA/MMA/GMA体系的红外光谱图

Fig. 1 FTIR spectrum of BA/MMA/GMA system

2 聚合反应影响因素

2.1 反应温度的影响

反应温度控制是乳液合成的关键,对引发剂过硫酸钾在水溶液中的分解反应有很大的影响。温度高时,引发剂分解速率常数大,当引发剂浓度一定时,自由基生成速率大,致使在乳胶粒中链终止速率增大,故聚合物平均相对分子质量降低,同时当

温度高时,链增长速率也增大,因而聚合反应速率提高;温度太低时反应时间长,容易造成聚合过程中单体的损失,温度高于 70℃ 时,聚合反应速率影响不是很大。另一方面聚合反应的温度对乳胶粒直径和数目以及乳液的稳定性也会产生较大的影响。当反应温度升高时,会使乳胶粒数目增大,平均直径减小,这是由于两个原因造成的。一是当反应温度高时,自由基生成速率大,使水相中自由基的浓度增大,导致自由基从水相向乳胶粒中扩散速率增大,即成核速率增大,可生成更多的乳胶粒,即乳胶粒数目增多,粒径减小;二是当温度高时,自由基生成速率大,致使水相中自由基浓度增大,同时,当温度升高时,在水相中的链增长速率常数增大,所以随着温度的升高,在水相中的聚合反应加速,可生成更多的齐聚物链,使水相成核速率增大,故使乳胶粒数目增多,粒径减小。从实验结果可以看出,本实验选择热分解引发体系系统丙乳液,聚合温度为 80℃,此时乳液性能较好。

表 2 温度对乳液的影响

Table 2 Effect of temperature on the emulsion properties

聚合温度 /℃	反应现象	转化率 /%
70	3h 才出现反应现象,4h 后稍有黏稠状,单体味道很浓	75.6
80	30min 出现反应现象,乳液流动性好,几乎没有单体味道	94.2
90	5min 出现反应现象,4h 后严重凝聚	-

2.2 反应时间的影响

实验中我们发现多元聚合存在最佳反应时间,时间过长会使乳液的粒子增大,尤其在长时间的搅拌时,粒子之间的碰撞使得粒子不断增大,导致凝聚或者团聚现象。然而,反应时间过短,很多反应性基团还没有完全反应,未聚合单体发生再聚合,使乳液不稳定。从表 3 中可以看出,反应时间大于 4h 后,乳液的外观,单体的转化率等性能较好,因此,本实验最终确定最佳反应时间为 4~5h。

表 3 反应时间对乳液的影响

Table 3 Effect of reaction time on the emulsion properties

反应时间 /h	乳液外观	转化率 /%
2	乳白,有明显小颗粒	70.4
3	乳白,颗粒不明显	78.9
4	乳白泛蓝光,均匀无颗粒	97.3
5	乳白泛蓝光,均匀无颗粒	98.1

2.3 聚合反应单体的影响

单体包括软单体、硬单体以及功能单体。硬单体赋予粒子硬度、耐磨性和结构强度,软单体赋予

粒子柔韧性和耐久性;功能单体可提高附着力、润湿性、乳液稳定性,赋予聚合物一定的反应性,起交联作用^[10]。本实验中所选用的软单体有丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸异辛酯(2-EHA);硬单体有甲基丙烯酸甲酯(MMA)、苯乙烯(St);功能单体为甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)。通过对乳液性能的测定,确定本实验中所选用的软、硬单体及功能单体。

表 4 不同单体对乳液的影响

Table 4 Effect of different monomers on the emulsion properties

单体种类	检测结果		
	外观	贮存稳定性	膜吸水性
BA/MMA/GMA	蓝色乳白	很稳定	较低
BA/St/GMA	乳白	发生凝聚	几乎不成膜
2-EHA/MMA/GMA	蓝色透明	较稳定	一般
2-EHA/St/GMA	蓝色透明	较稳定	一般

从表 4 可以确定在本实验配方中,选择共聚性较好的 MMA 作为硬单体,提供强度和硬度;选用 BA 作为软单体,提供柔软性和黏附性;再辅以少量 GMA 功能单体参与其共聚,赋予体系一定的功能性。其中以亲水性更强的 BA 作为壳单体,以疏水性强的 MMA 作为核单体,亲水性强的软质聚合物被包在疏水性核层内侧形成软核,疏水性强的硬质聚合物在外侧形成壳,从而形成正常核-壳结构的乳胶粒。

表 5 软硬单体比例不同对乳液性能的影响

Table 5 Effect of the ratio of soft to hard monomer on the emulsion properties

单体比例 (BA:MMA)	检测结果	
	膜吸水性 /%	成膜性
90:10	16.47	较软发黏
80:20	12.39	韧性
70:30	13.46	韧性
60:40	16.23	较脆

从表 5 中可以看出,软硬单体比例不同其乳液性能有很大差异。软单体可明显改善乳液室温涂膜的柔韧性,但软单体用量过多时会使成膜性能下降,膜很软且表面发黏;但随着硬单体加入比例的增加,涂膜的性能比较优良,但过多的硬单体会使涂膜的吸水性增强,硬度增加,附着力有所下降。因此,本实验选择软、硬单体的比例为 80:20,此时涂膜的耐候性、室温成膜性、耐水性等一系列性能都比较优良。

2.4 水性引发剂量的影响

水性引发剂用量对聚合物乳液稳定性的影响见表 6,从表中可见,水性引发剂的用量对聚合物乳

液单体的转化率有较大影响。水性引发剂用量增加时,单体转化率高,使得聚合物乳液的固含量降低;水性引发剂用量少时,聚合反应的速度慢,游离单体多,使得聚合物乳液的固含量增加。引发剂的用量小于 0.3wt%~0.4wt%时,自由基较少,聚合反应速度慢,转化率低,单体反应不完全,单体气味很大;当引发剂用量达到 0.5wt%以后,引发剂用量的增加对转化率的影响并不明显。当引发剂用量大于 0.6wt%时,聚合反应就过于迅速,反应热排除困难,使聚合体系难以控制,容易发生暴聚。综合以上因素,本实验体系中水性引发剂的用量为软、硬单体用量的 0.5wt%时性能达到最佳,水性引发剂用量对 Ca^{2+} 的稳定性没有影响。

表 6 水性引发剂用量对聚合物乳液转化率和 Ca^{2+} 稳定性的影响

Table 6 Effect of waterborne initiator amount on the emulsion stability

引发剂用量 /wt%	检测结果	
	转化率 /%	Ca^{2+} 稳定性
0.3	89.7	稳定
0.4	90.6	稳定
0.5	94.4	稳定
0.6	85.3	稳定

2.5 乳化剂用量的影响

在乳液聚合体系中,乳化剂的种类和浓度将直接影响聚合反应的稳定性、引发速率和链增长速率,进而影响乳胶粒的尺寸和尺寸分布,决定聚合物的相对分子质量及其分布等。本实验采用十二烷基硫酸钠(SDS)作为乳化剂,聚合体系为 BA/MMA (80/20),GMA 用量为软、硬单体用量的 10wt%,KPS 用量为软、硬单体用量的 0.5wt%、搅拌器转速为 500rpm。乳化剂不同浓度对反应乳液性能的影响如表 7 所示,由表 7 可以看出,随乳化剂浓度的增加,单体转化率增加;在 SDS 浓度为软、硬单体用量的 2.0wt%和 2.5wt%时,乳液贮存稳定性较好,当 SDS 浓度逐渐增大时,乳液稳定性变差,乳化剂是决定乳液稳定性的重要因素。

表 7 乳化剂用量不同对乳液的影响

Table 7 Effect of emulsifier amount on the emulsion properties

SDS 用量 /wt%	检测结果		
	单体转化率 /%	贮存稳定性	膜吸水性 /%
1.5	90.1	较稳定	10.2
2.0	91.4	稳定	13.4
2.5	91.5	稳定	14.3
2.7	92.1	较稳定	14.8
3.0	92.4	不稳定	16.3

从图 2 TEM 照片中可以看出,乳化剂浓度不同时,乳胶粒粒径大小分布有差别,随着乳化剂用量的增加,乳胶粒的粒径逐渐变小,是由于随着乳化剂浓度的增加,聚合反应的胶乳粒子数即体系中形成的胶束数目增多,同时引发和反应速度加快,粒径变小,粒子的比表面积增大,粒子间相互作用力增大,粒子流动的阻力也增大,造成体系的黏度增大,且乳化剂用量增加,单体转化率增大,丙烯酸酯聚合物沉淀率、耐水性和剥离强度均下降,而稳定性增加;而当乳化剂用量较少时,乳化剂浓度降低,胶束数目减少,粒度增大,最终大粒子生成,从而使体系的反应稳定性变差。当乳化剂浓度过大时,将会导致粒径较小的乳胶粒发生团聚现象,即粒子分部不均匀。兼顾丙烯酸酯乳液胶黏剂性能和稳定性这两个方面考虑,通过实验,确定较适宜的乳化剂用量为软、硬单体用量的 2.0 wt%~2.5wt%。

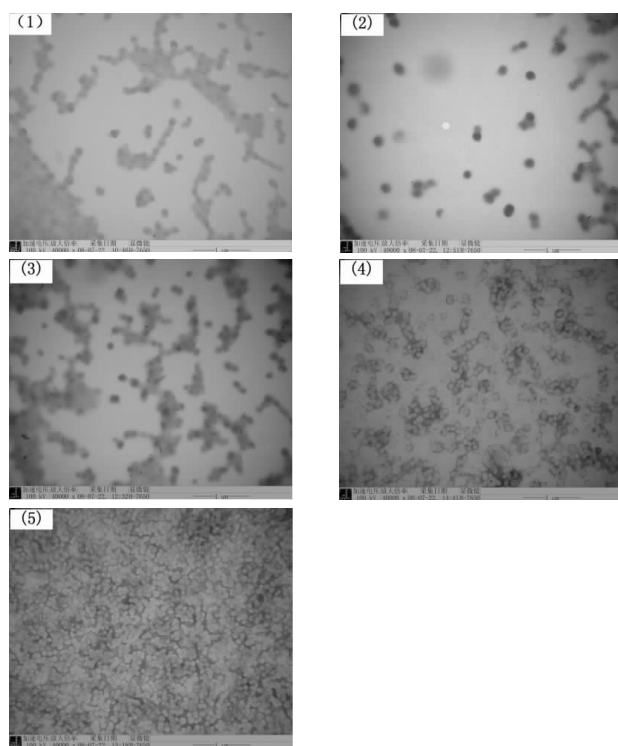


图 2 SDS 不同浓度 TEM 图片

Fig. 2 TEM photos of emulsion with different SDS concentrations

(1)1.5wt% (2) 2.0wt% (3) 2.5wt% (4) 2.7wt% (5)3.0 wt%

2.6 搅拌速度的影响

搅拌速度是乳液聚合的重要工艺参数,对乳胶粒粒径和凝胶率有较大影响。在聚合体系为 BA/MMA (80/20),GMA 用量为软、硬单体用量的 10wt%,KPS 用量为软、硬单体用量的 0.6wt%、SDS 用量为软、硬单体用量的 2.0wt%的体系中,本研究搅拌器转速在 300~800rpm 之间见表 8。乳胶粒子的粒径随着搅拌器转速的增加而减小,而凝胶率

先是随着搅拌器转速的增加而减小,然后又随着搅拌器转速的增加而增加。在丙烯酸酯乳液聚合反应中,在乳液聚合分散阶段,当搅拌器转速增加时,单体被分散成更小的单体珠滴,单位体积水中珠滴的表面积就更大,在单体珠滴表面上吸附的乳化剂量就越多,致使单位体积水中胶束数目减少,在此阶段成核几率下降。因此,所生成的乳胶粒数目减少,由于初始单体量是恒定的,生成的乳胶量是一定的,故乳胶粒子粒径增大。

表 8 搅拌速度对乳液的影响

Table 8 Effect of stirring speed on the emulsion properties

搅拌速度 /rpm	检测结果	
	单体转化率 /%	凝胶率 /%
300	92.1	8.0
500	92.3	7.4
600	92.4	7.3
700	93.0	7.3
800	93.5	7.2

从图 3 TEM 照片中可以看出,搅拌速度不同时,乳胶粒粒子大小分布不均匀,粒径分布范围有差别。从图中可以看出,搅拌速度慢时,看不出明显的单个粒子结构;当搅拌速度为 500rpm 和 600rpm 时,可以看出粒子的结构,呈现出球形状,但当搅拌速度继续增加到 700~800rpm 时,粒子粒径分布较小,但粒子有团聚现象,且粒径大小不均匀。

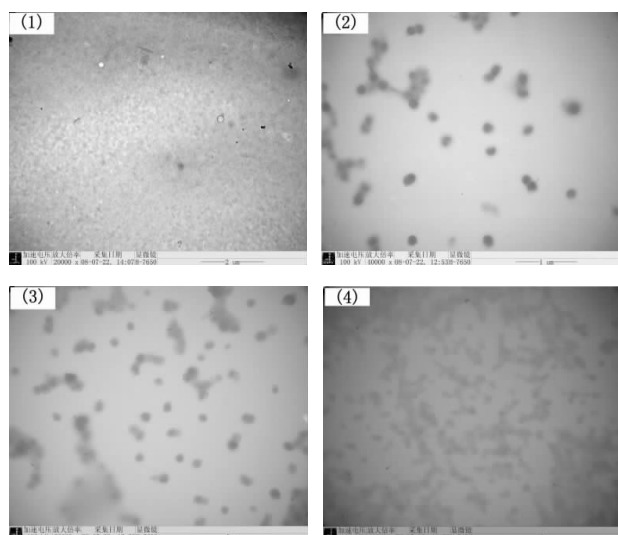


图 3 搅拌速度不同时的 TEM 图片

Fig. 3 TEM photos of emulsion with different stirring speeds

(1)300 rpm(2)500 rpm (3) 700 rpm (4)800 rpm

由于在一般情况下,随搅拌速率越大,对乳液的机械作用越强,在机械作用下,原来的一个大胶束被分散成几个小胶束,所以胶束数目增多,胶束数目的增多会使乳胶粒子具有高速旋转的动能,粒

子的碰撞就会使粒子相互缠结在一起,也使乳胶粒子的粒径增大;当搅拌器转速较小时,单体分散程度差,会发生单体局部过浓,甚至发生分层现象甚至使乳液面聚结成膜,局部进行本体聚合,而导致凝胶的产生^[11]。此结果与 Kawhaara 等人^[12]在研究核-壳结构环氧树脂/聚丙烯酸酯复合乳液聚合时,得到的结论相同。

3 结 论

本实验以 BA 为聚合软单体, MMA 为聚合硬单体, GMA 为官能单体,采用半连续聚合法合成出具有核-壳结构纳米粒子。通过 F-IR 的典型特征吸收峰可知, BA、MMA、GMA 均参与了共聚反应。结果显示,当反应温度为 80℃,反应 4~5h,软、硬单体比例为 80:20,水性引发剂用量为软、硬单体用量 0.5wt% 时,得到乳液的综合性能较好,通过 TEM 观察,得到的丙烯酸酯乳胶粒子为核-壳结构,且当乳化剂用量为软、硬单体用量的 2.0wt%,搅拌速度为 500rpm 时,乳胶粒粒子分布均匀,粒子平均粒径较小。

参考文献:

- [1] LOVELL P A, EL-AASER M S. Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers[M]. Chichester, UK: John Wiley and Sons, 1997.
- [2] 江贵长, 王洛礼, 范和平. 丙烯酸酯胶粘剂的研究进展[J]. 精细石油化工进展, 2000, 1(5): 33~37.
- [3] 张一甫, 谭淑珍. 溶剂型三元共聚聚丙烯酸酯压敏胶粘剂的合成研究[J]. 化学与粘合, 2002, (3): 115~118.
- [4] 熊林, 王建营, 延玺, 等. 丙烯酸酯胶粘剂研究进展[J]. 中国胶粘剂, 11(3): 47~51.
- [5] C F LEE. The properties of core-shell composite polymer latex: Effect of heating on the morphology and physical properties of PMMA/PS core-shell composite latex and the polymer blends[J]. Polymer, 2000, 41 (4): 1337~1344.
- [6] PFLUGER L H, CHARLSG. Multilayered pVC coating composition: US, 3291768[P]. 1966-12-13.
- [7] REBERTNT. Siloxane-acrylate copolymer sand emulsion thereo: US, 3575910[P]. 1971-04-20.
- [8] M DEVON, J GARDON, G ROBERT, et al. Effect of core-shell latex morphology on film forming behavior", J. Appl. Polym. Sci., 1990, 39(10) 2119~2128.
- [9] PELTON R. Temperature-sensitive aqueous microgels [J]. Adv. Colloid Interf. Sci., 2000, 85: 1.
- [10] 吴培熙, 张智成. 聚合物共混改性[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1996: 58~75.
- [11] 刘玉鑫. 波谱分析[M]. 成都: 四川大学出版社, 1996: 113~154.
- [12] HIDEKAI KWAHAARA, TOKIO GOTO, KIYOSHI OHNISHI. Preparation of epoxy resin/acrylic composite latexes by miniemulsion polymerization method [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 81: 128~133.