

丙烯酸丁酯的乳液聚合反应与粒径控制*

牟 蕾¹, 任 亮¹, 彭景军², 张明耀^{1**}, 张会轩^{1,3}

(1. 长春工业大学 化学工程学院, 吉林 长春 130012; 2. 吉林石油化工设计研究院, 吉林 长春 130021; 3. 中国科学院 长春应用化学研究所, 吉林 长春 130022)

摘要: 采用一步法乳液聚合技术合成聚丙烯酸丁酯(PnBA)胶乳, 考察了单体投料浓度、共聚组成和乳化剂类型对 PnBA 乳胶粒子粒径和胶乳表面张力的影响。结果发现, 在较高的单体投料浓度下, 引入适量的电解质有利于生成较大粒径的 PnBA 乳胶粒子, 降低了乳液体系的表面张力。引入苯乙烯(St)共聚单体后, 随着 St 质量分数的增加, 乳胶粒子粒径不断下降, 表面张力显著增大并导致乳液破乳。为此, 提出了在较高单体投料浓度下进行乳液聚合反应, 通过电解质促进初级乳胶粒子的聚并来获得大粒径乳胶粒子的形成机制。

关键词: 丙烯酸丁酯; 乳液聚合; 粒径; 表面张力

中图分类号: TQ 333.97 文献标识码: A 文章编号: 1005-3174(2012)02-0015-05

采用乳液聚合技术制备聚丙烯酸丁酯(PnBA)被广泛应用于塑料增韧的弹性体粒子, 如丙烯酸酯共聚物(ACR)^[1~3]和丙烯酸丁酯-苯乙烯-丙烯腈三元共聚物(ASA)^[4~7]核壳结构增韧剂等。对于聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN)这类脆性塑料的增韧, 若能达到理想的增韧效果, 橡胶粒子的粒径通常控制在 300 nm 以上^[8,9]。为了获得该粒径尺寸的 PnBA 乳胶粒子, 人们普遍采用分步乳液聚合技术, 首先制备种子乳液, 然后在此基础上经过多步聚合反应扩径直至达到所需的粒子尺寸^[10~15]。能否采用一步法乳液聚合反应获得该粒子尺寸的 PnBA 乳胶粒子, 目前还未见相关的研究报道。

本文以过硫酸钾为引发剂, 采用一步法乳液聚合反应制备了大粒径 PnBA 乳胶粒子, 研究了单体投料浓度、共聚组成和乳化剂类型对乳液聚合反应动力学、乳胶粒子粒径和乳液体系稳定性的影响, 提出了在较高单体投料量下进行乳液聚合反应, 初级乳胶粒子发生聚并的机制。

收稿日期: 2011-11-12

作者简介: 牟 蕾(1987-), 女, 吉林白山人, 硕士研究生, 主要从事丙烯酸丁酯乳液聚合方面的研究工作。

* 基金项目: 国家自然科学基金项目(51073027)

** 通讯联系人

1 实验部分

1.1 主要原料

丙烯酸丁酯(BA): 聚合级, 中国石油吉林石化公司生产; 过硫酸钾(KPS)、叔十二烷基硫醇(TDDM)、十二烷基硫酸钠(SDS)均为化学纯, 市售商品; 复合型乳化剂由本实验室配制, 其具体组成如下: (1) 乳化剂 A, 去离子水 81.0 份, 歧化松香酸皂溶液(固含量 25%)15.5 份, 脂肪酸钾 0.6 份, 十二烷基磺酸钠 0.8 份, 氢氧化钾溶液(固含量 48.5%)0.2 份, 碳酸钾 1.5 份, 碳酸钠 0.4 份, 乳化剂质量分数为 5.5%; (2) 乳化剂 B, 不含碳酸钾和碳酸钠, 其它组份及含量与乳化剂 A 相同, 复合乳化剂中各种原料均为化学纯, 市售商品。

1.2 PnBA 乳液的合成

将去离子水、BA 单体、引发剂 KPS、链转移剂 TDDM 和乳化剂加入三口瓶, 混合均匀后置于 65 °C 恒温水浴中, 在氮气保护下搅拌进行聚合反应, 每隔一定时间取样(加入终止剂)测试单体聚合转化率, 当转化率达到 90% 以后, 结束聚合反应。

1.3 PnBA 乳液的表征

采用 Brookhaven 公司 90Plus 激光粒度仪测试 PnBA 乳胶粒子的粒径及其分布。采用白金板法在 BZY-I 型号表面张力仪上测定 PnBA 乳液的表面张力, 以评价乳液体系的稳定性。

2 结果与讨论

2.1 单体投料浓度的影响

采用配制的复合乳化剂, 恒定单体与乳化剂的质量比为 100.00/1.65, 通过改变水的用量来调整单体的投料浓度, 合成了一系列丙烯酸丁酯乳液, 其表征结果如表 1 所示。由表 1 可以看出, 在系列 A 中, 随着单体投料浓度的增加, 乳化剂和电解质的浓度相应提高, 乳胶粒子的粒径不但没有减小反而表现出了增大的趋势, 当单体质量分数(以下简称单体投料浓度)超过 50% 时, 乳胶粒子粒径增大的幅度更加明显, 同时乳液体系的表面张力不断下降。在反应体系中无电解质时(如系列 B), 乳胶粒子粒径随单体投料浓度增加也表现出了增大的趋势, 但增加的幅度并不明显, 尤其是当单体投料超过 40% (质量分数, 下同) 时, 反应未结束就已经破乳。该实验结果充分表明 PnBA 乳胶粒子的粒径显著地依赖于单体的投料浓度和电解质的用量。

表 1 单体投料浓度对最终胶乳粒径和乳液表面张力的影响¹⁾

实验序号 ²⁾	w(单体)/%	w(乳化剂)/%	w(电解质)/%	最终胶乳粒径/nm	乳液表面张力/(mN·m ⁻¹)
A20	20	0.54	0.14	124	35.9
A30	30	0.92	0.24	132	35.6
A40	40	1.43	0.37	143	33.2
A50	50	2.14	0.54	192	28.7
A55	55	2.62	0.66	296	27.1
A60	60	3.19	0.80	405	26.9
B20	20	0.54	0.00	124	27.3
B30	30	0.92	0.00	141	25.9
B40	40	1.43	0.00	153	破乳
B50	50	2.14	0.00	167	破乳
B60	60	3.19	0.00	201	破乳

1) 实验配方: $m(\text{BA}) = 100 \text{ g}$, $m(\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8) = 0.4 \text{ g}$, $m(\text{TDDM}) = 0.2 \text{ g}$; 2) A 为复合乳化剂, A 用量为 30 g, B 为复合乳化剂, B 用量为 30 g。

图 1 为 PnBA 乳胶粒子的粒径分布图。

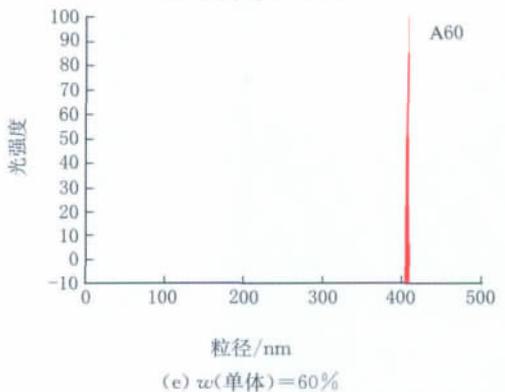
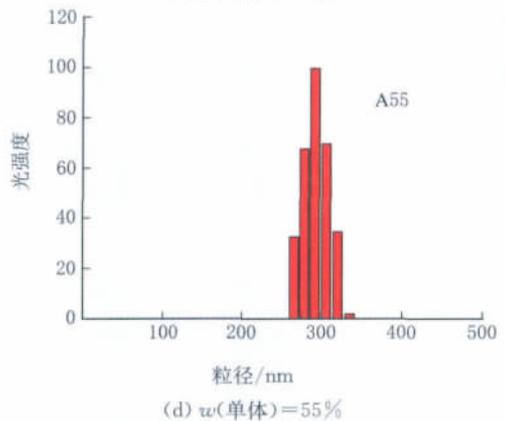
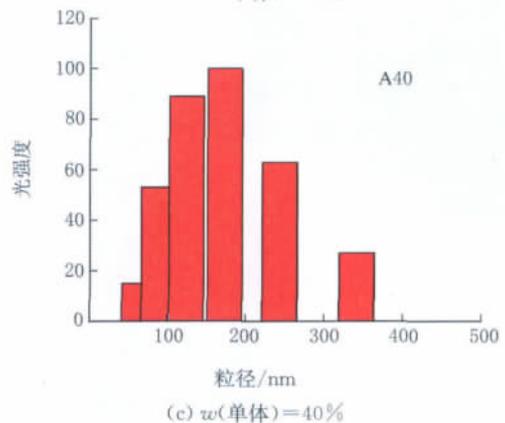
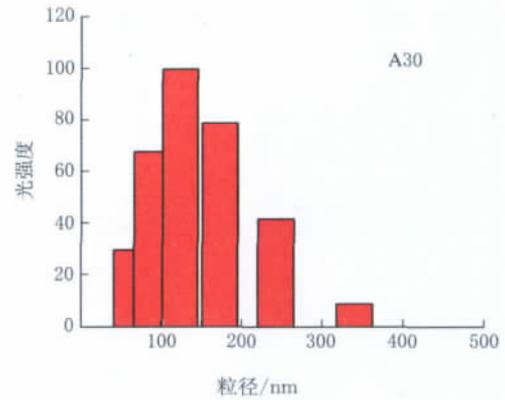
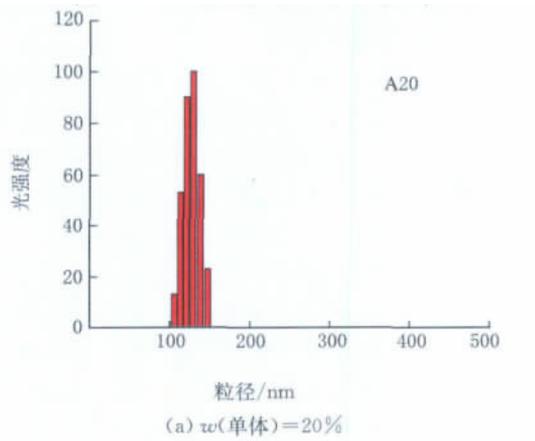


图 1 PnBA 乳胶粒子的最终粒径分布(复合乳化剂 A)

由图 1 可以看出,随着单体投料浓度的增加,乳胶粒子粒径增大的同时,其粒径分布也相应变宽,但值得注意的是,当单体投料浓度超过 55% 时,乳胶粒子粒径在显著增大的同时变得更加均匀,粒径分布相应变窄。

图 2 为单体转化率随聚合时间的变化情况。由图 2 可以看出,随着单体投料浓度的增加,乳化剂的浓度相应提高,聚合反应速率不断加快,在所采用的复合乳化剂中,歧化松香皂、十二烷基硫酸钠和硬脂酸钾在水中的临界胶束浓度(CMC)分别为 2%、0.22% 和 0.015%,乳化剂浓度的增加导致了在乳胶粒的生成阶段乳胶粒子数目的增多,根据经典乳液聚理论,聚合反应速率与乳胶粒子的数目成正比,为此,聚合反应速率提高^[16]。在实验中发现,反应体系中有无电解质对聚合反应速率未表现出明显的影响。

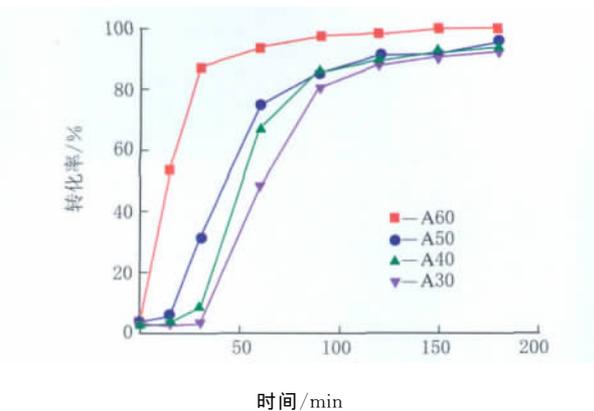


图 2 单体转化率随时间的变化(复合乳化剂 A)

图 3 为聚合反应过程中乳胶粒子粒径随聚合时间的变化情况。由图 3 可观察到,在系列 A 中,当单体投料浓度低于 40% 时,随着聚合时间的延长和单体转化率的不断提高,乳胶粒子的粒径无明显变化,且均不超过 150 nm。对于单体投料浓度为 55% 和 60% 的反应体系,聚合反应 1 h 时的粒径已分别达到 190 nm 和 300 nm,相应的转化率为 86% 和 94%,随着聚合时间的进一步延长,乳胶粒子的粒径逐渐增大,但增大的幅度并不明显,在聚合反应结束时其粒径分别为 296 nm 和 405 nm。在系列 B 中,乳胶粒子粒径随着聚合时间的延长和单体转化率的提高未表现出明显的变化,即使改变单体投料浓度,粒径均不超过 200 nm。

由本实验结果可以推断,在较高的单体投料浓度和乳化剂浓度下,形成的大量增容胶束经聚

合反应生成初级乳胶粒子,这些初级乳胶粒子粒径很小,表面张力显著增大,适量的电解质促进了乳胶粒子在聚合反应前期自发地发生聚并,形成了大粒径乳胶粒子,同时降低了表面张力,形成了稳定的乳液体系。

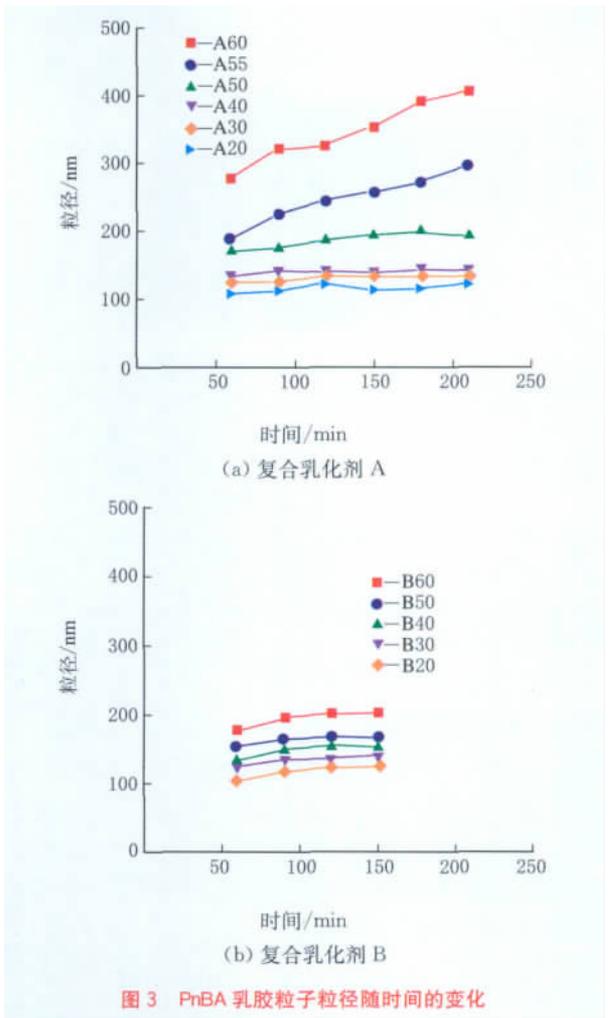


图 3 PhBA 乳胶粒子粒径随时间的变化

2.2 共聚单体及组成的影响

表 2 列出了 BA 与苯乙烯(St)共聚后共聚组成对乳胶粒子粒径的影响。

表 2 共聚单体组成(BA/St)对最终乳胶粒子粒径的影响¹⁾

w(单体) /%	最终乳胶粒子粒径/nm					
	90/10	70/30	50/50	30/70	10/90	0/100
20	97	88	89	97	97	94
30	100	90	100	86	90	89
40	112	100	97	96	破乳	破乳
50	171	131	123	114	破乳	破乳
60	468	362	266	破乳	破乳	破乳

1) 实验配方: m(BA+St) = 100 g, m(K₂S₂O₈) = 0.4 g, m(TD-DM) = 0.2 g, m(复合乳化剂 A) = 30 g。

由表 2 可以看出,当单体投料浓度不超过

30%时,随着共聚组分 St 质量分数的增加,乳胶粒子的粒径没有明显变化,且均不超过 100 nm,而当单体投料浓度高于 40%时,乳胶粒子的粒径不断下降,随之在聚合过程中出现了破乳的现象。该实验结果表明在较高单体投料浓度下,随着 St 共聚组分质量分数的增加,严重地抑制了乳胶粒生成阶段乳胶粒子的聚并,导致了其粒径的显著降低。

表 3 给出了 BA 与 St 进行共聚后乳液表面张力的变化情况。由表 3 可以看出,随着共聚组分 St 的增加,乳液的表面张力不断增大,乳液体系趋于不稳定,尤其在较高的单体投料浓度下,反应过程中出现了破乳现象。

表 3 共聚单体组成(BA/St)对乳液表面张力的影响¹⁾

w(单体) /%	最终乳液的表面张力/(mN · m ⁻¹)					
	90/10	70/30	50/50	30/70	10/90	0/100
20	33.5	35.3	40.8	43.5	63.3	68.03
30	18.9	25.0	27.4	48.2	59.9	65.07
40	24.0	22.6	21.6	49.8	破乳	破乳
50	23.1	29.8	31.4	45.9	破乳	破乳
60	23.8	28.5	30.8	破乳	破乳	破乳

1) 实验配方: m(BA+St) = 100 g, m(K₂S₂O₈) = 0.4 g, m(TDDM) = 0.2 g, m(复合乳化剂 A) = 30 g。

2.3 乳化剂的影响

采用 SDS 作乳化剂,其临界胶束浓度为 0.23%(质量分数),恒定单体与乳化剂的质量比为 100.00/1.65 和 100.00/0.50,通过改变水的用量来调整单体的投料浓度合成了一系列丙烯酸丁酯乳液,其表征结果如表 4 所示。

表 4 乳化剂浓度对最终胶乳粒径的影响¹⁾

实验序号 ²⁾	w(单体) /%	w(SDS) /%	w(电解质) /%	乳胶粒子最终 粒径/nm
C50	50	1.60	0.55	113
C60	60	2.41	0.83	202
D20	20	0.12	0.14	109
D30	30	0.21	0.24	105
D40	40	0.33	0.37	135
D50	50	0.49	0.55	184
D55	55	0.60	0.68	234
D60	60	0.74	0.83	372

1) 实验配方: m(BA) = 100 g, m(K₂S₂O₈) = 0.4 g, m(TDDM) = 0.2 g, m(K₂CO₃) = 0.45 g, m(Na₂CO₃) = 0.11 g; 2) C: m(SDS) = 1.65 g, D: m(SDS) = 0.5 g。

由表 4 可以看出,在较高的乳化剂和单体投料浓度下,即使引入电解质也难以获得大粒径乳胶粒子(如表 4 中 C 系列)。在 D 系列中,将单体

与乳化剂 SDS 的质量比降至 100.00/0.50,发现随单体投料浓度的增加,虽然乳化剂和电解质的浓度相应提高,乳胶粒子的粒径却表现出了增大的趋势,当投料浓度为 60%时,乳胶粒子的粒径达到 372 nm。这充分表明在较高的单体投料浓度下进行乳液聚合,采用单组分乳化剂并控制其在水相中的浓度也可以实现乳胶粒子的聚并,获得较大粒径的乳胶粒子。

图 4 表明了电解质浓度恒定的情况下,乳化剂 SDS 浓度对 PnBA 乳胶粒子粒径的影响。由图 4 可观察到,随着水相中乳化剂浓度的降低,乳胶粒子的粒径不断增大,单体投料浓度越高,粒径增大的幅度越显著,该结果进一步表明乳胶粒子的聚并程度随单体投料浓度的增加而愈趋明显。

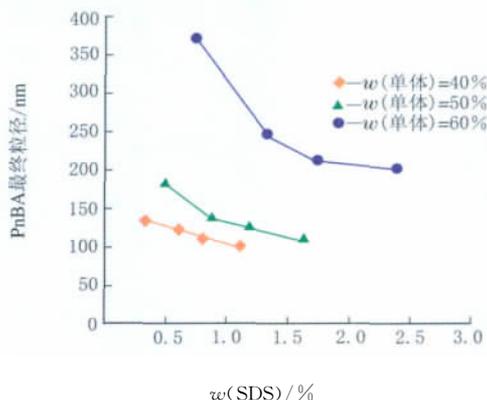


图 4 不同单体投料浓度下 SDS 的浓度对最终 PnBA 乳胶粒子粒径的影响(电解质在水中的质量分数为 0.83%)

3 结论

(1) 采用配制的复合乳化剂来合成 PnBA 胶乳,随着单体投料浓度的增加,聚合反应速率提高,乳胶粒子粒径增大,表面张力降低。

(2) BA 与 St 共聚乳液聚合反应中,随着 St 质量分数的增加,乳胶粒子粒径下降,乳液表面张力增大,且在单体投料浓度较高时出现破乳现象。

(3) BA 均聚乳液聚合使用 SDS 乳化剂,在较高的单体投料浓度和较低的乳化剂浓度下,加入一定量的电解质能获得大粒径的 PnBA 胶乳。

参 考 文 献:

[1] Guangfeng Wu, Hong Kang, Yue Tao. Influence of molecular weight of poly(methyl methacrylate) on its miscibility with poly(vinyl chloride) in the solution[J]. Polymer Bulletin, 2008, 60(2): 363~370.

- [2] 徐会军,唐颂超,杨龙. 不同结构的 ACR 核壳粒子增韧聚碳酸酯的机理[J]. 功能高分子学报, 2009, 22(3): 276~281.
- [3] Wu GF, Ji W, Sun SL. Effect of epoxy-functionalised core-shell particles on properties of PBT[J]. *Polymers & Polymer Composites*, 2008, 16(4): 225~231.
- [4] Shima Tolué, Mohammad Reza Moghbeli. Preparation of ASA (acrylonitrile-styrene-acrylate) structural latexes via seeded emulsion polymerization [J]. *European Polymer Journal*, 2009, 45(3): 714~720.
- [5] Ye Han, Liu Feng qi. Influence of blend composition on the mechanical propeties and morphology of PC/ASA/SAN ternary Blends[J]. *Polymer Bulletin*, 2009, 62(6): 855~866.
- [6] Angran WANG, Yong zhong BAO, Zhi xue WENG. Synthesis and characterization of proton-conducting polymer electrolytes based on acrylonitrile-styrene sulfonic acid copolymer/layered double hydroxides nanocomposites[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2008, 16(6): 938~943.
- [7] 邵志新, 韩业, 张明耀. 纳米无机粒子/PC/ASA 复合材料的力学性能与微观结构[J]. *高分子材料科学与工程*, 2009, 25(11): 79~82.
- [8] Bucknall C B, Ayre D S, Dijkstra D J. Detection of rubber particle cavitation in toughened plastics using thermal contraction tests[J]. *Polymer*, 2000, 41(15): 5 937~5 947.
- [9] Kim S W, McGarry F J, Riew C K. Enhanced polycarbonate toughness. II: Mechanisms[J]. *Polymer Engineering & Science*, 1995, 35(6): 477~482.
- [10] Christophe Plessis, Gurutze Arzamendi, José R. Leiza. Modeling of seeded semibatch emulsion polymerization of *n*-BA [J]. *Ind En Che Res*, 2001, 40(18): 3 883~3 894.
- [11] Lenka Fialová, Ignác Capek, Raluca Ianchis. Kinetics of styrene and butyl acrylate polymerization in anionic microemulsions in presence of layered silicates[J]. *Polymer Journal*, 2008, 40(2): 168~170.
- [12] 刘忠强, 孙树林, 谭志勇. 聚合条件对丙烯酸丁酯反应动力学的影响[J]. *高分子材料科学与工程*, 2011, 27(3): 43~46.
- [13] Dan Donescua, Constantin Radovicia, Cristian Petcua. Styrene and butyl acrylate polymerization in nonionic microemulsions in presence of layered silicates[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2008, 29(3): 340~346.
- [14] Haibo Yu, Jing Peng, Maolin Zhai. Synthesis and characterization of poly(*n*-butyl acrylate)-poly(methyl methacrylate) latex interpenetrating polymer networks by radiation-induced seeded emulsion polymerization[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2007, 76(11): 1 746~1 750.
- [15] Zhen-guo Liu, Ye Han, Chao Zhou. Seeded emulsion polymerization of butyl acrylate using a redox initiator system: Kinetics and mechanism[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2010, 49(16): 7 152~7 158.
- [16] 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: 化工工业出版社, 2007. 174~177.

Emulsion polymerization of *n*-butyl acrylate and particle diameter control

MU Lei¹, REN Liang¹, PENG Jing-jun², ZHANG Ming-yao¹, ZHANG Hui-xuan^{1,3}

(1. School of Chemical Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China; 2. Jilin Petrochemical Design & Research Institute, Changchun 130021, China; 3. Changchun Institute of Applied Chemistry; Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

Abstract: Poly(*n*-butyl acrylate) (PnBA) latexes were prepared by one-step emulsion polymerization. The effect of monomer feed content, co-monomer composition (BA/St) and emulsifier type, on the resulting of particle size and surface tension was studied. It is found that, at high solids content, appropriate electrolyte's adding is great benefit to the forming of large particles, moreover, surface tension is decreased. In the copolymerization of *n*-butyl acrylate and styrene, particle size is decreased and surface tension is increased obviously even lead to demulsification with increasing St concentration. So the mechanism of obtain large particle size latexes was given under high solids content emulsion polymerization by the primary particles coalescence with electrolyte.

Key words: butyl acrylate; emulsion polymerization; particle diameter; surface tension