

# 丙烯酸酯乳液影响因素的研究

李维盈, 凌爱莲, 桑鸿勋, 吕大鹏

(北京工业大学 环境与能源工程学院, 北京 100022)

**摘要:** 研究了乳化剂配比、缓冲剂加入方式、玻璃化温度( $T_g$ )、聚合工艺对乳液性能的影响。结果表明:采用非离子型乳化剂较多的复合乳化剂配比和缓冲剂在反应前一次性加入的方式有利于提高丙烯酸酯乳液的稳定性,从而获得符合要求的乳液;聚合体系的 $T_g$ 、聚合工艺对乳液性能影响较大,采用软壳硬核的聚合工艺设计可大大降低最低成膜温度(MFT)。

**关键词:** 丙烯酸酯乳液 缓冲剂 玻璃化温度 聚合工艺

**中图分类号:** TQ316

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0254-0037(2002)02-0150-05

聚丙烯酸酯(PA)乳液是聚合物乳液中的一大主要类别,它是由丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯类单体共聚,或与其他乙烯基单体共聚而成。由于它具有原料来源广泛,粘接性能好,耐候性、耐水性和光泽度好,易于采用不同配方设计等优点,所以国内对它的研究不断深入,产品开发也非常活跃,应用范围不断扩大,目前已被应用于建筑、纺织、造纸、皮革、包装、工业涂料等许多技术领域。作者按照分子设计和粒子设计的思想来设计合成不同的PA乳液,较系统地研究了影响丙烯酸酯乳液性能的因素。

## 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(AA),丙烯酸羟乙酯(HEA), $K_2S_2O_8$ ,十二烷基硫酸钠(SDS),OP-10,NaHCO<sub>3</sub>,以上药品均为工业级;去离子水,CaCl<sub>2</sub>,CP级。

### 1.2 设备和仪器

电热恒温水浴锅,电热鼓风干燥箱,电动搅拌机,分析天平,四口烧瓶,滴液漏斗,温度计等

### 1.3 共聚乳液的制备

在装有搅拌器、温度计、回流冷凝管和滴液漏斗的四口烧瓶中,加入一定量的混合乳化剂和去离子水,于50℃下搅拌30min,然后滴加混合单体,快速搅拌一定时间,制得预乳液,备用。然后,在四口烧瓶中加入剩余量的水、乳化剂及pH缓冲剂,搅拌升温至70℃,加入部分引发剂,反应4~5min后,加入一定量的预乳液,继续升温至82℃左右,待回流单体基本消失后,滴加剩余预乳液,在2~3h内滴完,中间适当补加引发剂,继续反应30min,再升温至90℃反应30min,降温调pH值,过滤出料。

### 1.4 性能测定

#### 1.4.1 乳液外观

目视观察样品的颜色、状态、均匀性等物理性状。

收稿日期: 2001-07-19.

作者简介: 李维盈(1974-),男,硕士生。

### 1.4.2 钙离子稳定性

将 1 mL  $\text{CaCl}_2$  溶液分别加入 5 mL 乳液中, 摇匀后密封于试管中, 于 24 h 后观察乳液的变化情况, 如发现分层、沉淀、絮凝等现象, 即为不合格。

### 1.4.3 乳液固含量的测定

将干燥洁净的小烧杯在 105 °C 左右的烘箱内烘至恒重, 准确称取 1.5~2.0 g 乳液试样, 在 60 °C 烘干后再升温至 110 °C 烘至恒重(至前后两次称量质量差不大于 0.01 g 为止), 每次试验平行测定两个试样。乳液固含量  $G$  按下式计算:

$$G = \frac{m_2 - m}{m_1 - m} \times 100\%$$

式中:  $m_1$  为小烧杯质量;  $m_2$  为恒重后试样与小烧杯质量;  $m$  为恒重前试样与小烧杯质量。

### 1.4.4 pH 值测试

用广范 pH 试纸测定。

### 1.4.5 成膜性

将少量乳液倒在聚四氟乙烯板上, 室温下自然干燥成膜, 观察其室温成膜性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 乳化剂配比的影响

乳化剂是乳液聚合体系中的重要组分, 在乳液聚合过程中起着举足轻重的作用。它对乳液聚合反应中的聚合速率、聚合度、乳胶粒数目及直径、合成聚合物乳液的稳定性具有重大影响, 因而, 乳化剂的选择十分重要。由于将离子型与非离子型乳化剂复配使用要比采用单一体系的乳化剂具有更大的优越性, 采用复合乳化剂体系, 按原料来源选用 OP-10 和 SDS 的复配体系来进行丙烯酸酯乳液的合成。

乳化剂的类型配比主要影响共聚物乳液的稳定性和粒径大小。阴离子乳化剂的特点是乳化效率高, 能有效地降低表面张力, 可在水溶液中电离成离子, 被乳胶粒表面吸附会产生一定程度的水化作用, 这样, 在乳胶粒静电斥力和水化层的空间位阻的双重作用下, 可使聚合物乳液更加稳定。但阴离子乳化剂一般比非离子乳化剂相对分子质量小得多。加入质量相同的乳化剂时, 阴离子乳化剂所产生的胶束数目多, 体积小, 成核几率大, 会生成更多的乳胶粒, 所得聚合物乳液的粒径也比较小, 易成水溶胶。非离子乳化剂的特征与其相反; 它主要靠分子结构中的亲水基所具有的溶剂化作用, 使乳胶粒表面形成很厚的水化层, 产生空间位阻作用, 阻止乳胶粒相互接近而凝聚, 从而使乳液体系变得稳定。因而, 当采用阴离子乳化剂较多的乳化剂体系时, 所得乳液的粒径就较小; 采用非离子乳化剂较多的乳化剂体系时, 所得乳液粒径相对就较大。实验中, 固定乳化剂的总量不变(单体总量的 3%), 而改变乳化剂的配比, 以确定其影响, 结果见表 1。

表1 复合乳化剂对比对乳液粒径和稳定性的影响

| 编号  | SDS / OP-10 | 乳化剂HLB值 | w(固) / % | 乳液外观   | 24 h钙离子稳定性 |
|-----|-------------|---------|----------|--------|------------|
| PA1 | 1: 2        | 22.6    | 44.5     | 白色乳液   | 合格         |
| PA2 | 1: 4        | 19.1    | 45.6     | 白色乳液   | 合格         |
| PA3 | 1: 1        | 27.0    | 45.7     | 半透明水溶胶 | 絮凝         |
| PA4 | 2: 1        | 31.3    | 44.2     | 半透明水溶胶 | 絮凝         |

由表 1 可知, 当阴离子乳化剂用量大时, 所得乳液只能为水溶胶, 即超微粒乳液对于相同乳化剂用量来说, 随着乳化剂体系中 SDS 用量的增加, 聚合所得乳液的乳胶粒的粒径减小, 聚合物体系的外观透明度增大。这与文献 [1] 结果一致。其原因在于, 阴离子乳化剂亲水性大, CMC 值大, 胶束聚集数小 (SDS 为 89), 而非离子乳化剂的亲水性小, CMC 值小, 胶束聚集数大 (OP-10 为 139), 而且 SDS 的相对分子质量 (288) 比 OP-10 的相对分子质量 (646) 小得多, 所以当乳化剂总量不变时, 随着 SDS 的比例增加, 复合乳化剂在水中形成的胶束总量增加, 引发阶段成核几率也增加。另外 SDS 对过硫酸盐的热分解反应具有促进作用, 可使

其分解反应速率成倍增加<sup>[2]</sup>,这也使得引发阶段的成核几率大为增加.因而,乳液的平均粒径变小.

同时由表1可得,在乳化剂用量不变的情况下,随着 SDS/OP-10 配比的减小,乳液的耐电解质稳定性增加.这是因为,随着非离子乳化剂用量的增加,一方面在同一乳胶粒上离子之间的静电斥力减小,增加了乳化剂分子在乳胶粒上的吸附牢度;另一方面,乳胶粒的粒径增大,使其表面的电荷密度相对降低,也会提高乳液的耐电解质稳定性,表现为钙离子稳定性增加.这与文献[3]的结论也是一致的.

综上所述,选定乳化剂配比为 1:2(阴:非)进行下面的试验.

## 2.2 缓冲剂加入方式的影响

对引发剂为过硫酸盐的乳液聚合体系,为确保聚合反应能稳定进行,必须加入少量缓冲剂.作者研究了缓冲剂加入方式对聚合物乳液外观和聚合稳定性的影响(见表2).当采用将缓冲剂与引发剂同时分批加入的方式时,无论采用何种聚合工艺,所得乳胶粒粒径均较小,残渣量较多,产品是水溶胶的形式.由于水溶胶具有MFT低,所得胶膜硬度高,耐热性好,有一定的“自然乳化”能力、成膜均匀、缺陷少等优点<sup>[1]</sup>.因而,采用这种缓冲剂的加入方式,可以满足在特殊条件下获得水溶胶的要求.当采用在反应前将缓冲剂一次性加入的方式时,发现聚合体系稳定,乳胶粒粒径较大,几乎无残渣,能满足大多数情况下对乳液合成产品的要求.原因在于,引发剂的活性与 pH 值的关系很大,作者分别测试了采用两种缓冲剂加入方式时,乳液聚合过程中的 pH 值变化(见表3).

表2 缓冲剂加入方式对乳液外观和聚合稳定性的影响

| 加入方式       | 编号 | 乳液外观   | 残渣量/g |
|------------|----|--------|-------|
| 与引发剂同时分批加入 | 1  | 半透明水溶胶 | 5     |
|            | 2  | 半透明水溶胶 | 2     |
| 在反应前一次性加入  | 3  | 白色乳液   | 无     |
|            | 4  | 白色乳液   | 无     |

表3 采用不同缓冲剂加入方式时聚合过程中pH值的变化

| 项目  | 缓冲剂加入方式    | 反应时间/min |    |    |    |    |     |     |     |
|-----|------------|----------|----|----|----|----|-----|-----|-----|
|     |            | 反应前      | 10 | 30 | 60 | 90 | 120 | 150 | 180 |
| pH值 | 与引发剂同时分批加入 | 8        | 5  | 4  | 4  | 4  | 4   | 4   | 4   |
|     | 在反应前一次性加入  | 8        | 6  | 6  | 6  | 6  | 6   | 5   | 4   |

由表3可知,当采用将缓冲剂与引发剂同时分批加入的方式时,反应过程中乳液的 pH 值一直稳定在 4;而采用在反应前一次性加入的方式时,反应初期和中期的 pH 值一直稳定在 6,到反应后期降低到 4.据文献[2],过硫酸盐在水溶液中分解的一级速率常数  $k$  和氢离子浓度  $c(\text{H}^+)$  之间的关系如下:

$$k = k_1 + k_2 c(\text{H}^+)$$

式中  $k_1$  及  $k_2$  为常数,在特定的温度和离子强度下保持定值.

由于在过硫酸盐热分解反应中会产生硫酸氢根离子  $\text{HSO}_4^-$ ,所以随着反应的进行,乳液的 pH 值不断降低.而所生成的氢离子具有自催化作用,即会对过硫酸盐的热分解反应起催化作用,所以随着生成的氢离子浓度增高,该分解反应的反应速率越来越大.当采用缓冲剂与引发剂同时分批加入的方式时,反应过程中的乳液 pH 值保持在 4 左右,在弱酸性条件下使得过硫酸盐热分解反应加快,乳液中的自由基生成速率变大,导致在引发阶段自由基向胶束中扩散速率增大,成核几率增加;同时也使在水相中按低聚物机理成核的几率增大.这两方面的原因使得乳胶粒数目增多,粒径变小,产品为水溶胶的形式,乳液体系中的界面能增大,乳胶粒聚结的推动力增大;同时,也使得聚合反应速率变大,生成的聚合物分子量高,这导致了体系中的残渣率较高.而在反应前将缓冲剂一次性加入,可使得反应初期的溶液 pH 值稳定在 6 左右,氢离子浓度对引发剂的热分解反应影响大大减少,过硫酸盐的热分解反应的反应速率适中,乳液聚合过程的乳胶粒生成阶段所生成的乳胶核数目能保持在一个适当的范围.而在乳液聚合后期,乳液的 pH 值降至 4 左右,可以促进过硫酸盐的热分解反应,提高单体转化率.

由以上试验结果,选定将缓冲剂在反应前一次性加入的方式进行 PA 乳液的合成.

### 2.3 共聚物玻璃化温度( $T_g$ )的影响

聚合物的玻璃化温度是表征聚合物物理状态的重要参数,它对制成胶粘剂的性能具有重大影响,是影响所成胶膜的拉伸强度、断裂伸长率、胶粘剂剥离强度、初粘力和持粘力的决定性因素。共聚物的 $T_g$ 是随制备胶粘剂的各单体的比例的变化而变化的。已知每一种单体的均聚物都有其各自的 $T_g$ ,而共聚物的 $T_g$ 可按 Fox 公式计算得出<sup>[4]</sup>。

实验中,固定单体种类为BA、MMA、AA、HEA,而改变BA、MMA的用量,设计了3个配方。在这些配方中,BA为软单体;MMA是硬单体;AA和HEA为官能团单体。具体配方及其成膜性见表4。

表4 实验所用的丙烯酸酯乳液配方及成膜性

| 编号  | $m(\text{单体})/\text{g}$ |                 |                |                 | 共聚物的 $T_g/\text{℃}$ | $w(\text{固})/\%$ | 室温成膜性 |
|-----|-------------------------|-----------------|----------------|-----------------|---------------------|------------------|-------|
|     | $m(\text{BA})$          | $m(\text{MMA})$ | $m(\text{AA})$ | $m(\text{HEA})$ |                     |                  |       |
| PA1 | 17                      | 30              | 1.5            | 1.5             | 29.5                | 44.5             | 不能成膜  |
| PA5 | 23                      | 25              | 1.5            | 1.5             | 10.5                | 45.6             | 膜较硬   |
| PA6 | 30                      | 17              | 1.5            | 1.5             | -6.4                | 44.5             | 膜较软   |

由表4可知,随着共聚物 $T_g$ 的降低,所的乳液的室温成膜性变好,胶膜硬度降低。

### 2.4 聚合工艺的影响

对同一单体配比的聚合物合戒体系来说,采用不同的聚合工艺,会形成不同结构的聚合物体系,所得乳液质量也有差异。聚合工艺对乳液MFT具有重大影响,MFT最多能下降 $25\text{℃}$ 左右<sup>[5]</sup>。加料方式不同,乳液产品的微观性能(如粒子结构、粒径及粒径分布、相对分子质量及相对分子质量分布、凝胶质量分数、支化度等)也往往出现较大差异,从而导致同一个配方,仅加料方式变化就使宏观物性(如乳液粘度、增稠效果、胶膜的物理机械性能等)大相径庭的现象<sup>[6]</sup>。这表明,采用“粒子设计”观念,制造具有异形结构乳胶粒的聚合物乳液,赋予聚合物乳液不同的性能,是改变产品质量以满足对产品性能不同要求的简便、合理而可行的方法。

与其他聚合工艺相比预乳化工艺和种子乳液聚合工艺因为具有较多的优点,已被普遍采用<sup>[2]</sup>。因此本试验操作中第一步均采用了预乳化工艺,实验采用的聚合工艺和配方见表5。所获得乳液的外观及成膜性能见表6。

表5 不同聚合工艺及配方

| 编号  | 聚合工艺   | $m(\text{单体})/\text{g}$ |                 |                |                 |               | $T_g/\text{℃}$ |     |      |
|-----|--------|-------------------------|-----------------|----------------|-----------------|---------------|----------------|-----|------|
|     |        | $m(\text{BA})$          | $m(\text{MMA})$ | $m(\text{AA})$ | $m(\text{HEA})$ | $m(\text{总})$ |                |     |      |
| PA1 | 种子乳液聚合 | 34                      | 60              | 3              | 3               | 100           | 29.5           |     |      |
| PA7 | 连续乳液聚合 | 34                      | 60              | 3              | 3               | 100           | 29.5           |     |      |
| PA8 | 核壳种子   |                         | 核层              | 35             | 1               | 1             | 37             | 105 |      |
|     | 乳液聚合   |                         | 壳层              | 34             | 25              | 2             | 2              | 63  | -4.4 |
| PA9 | 核壳种子   |                         | 核层              | 7              | 42              | 1.5           | 1.5            | 52  | 67   |
|     | 乳液聚合   |                         | 壳层              | 27             | 18              | 1.5           | 1.5            | 48  | -7.5 |

表6 不同聚合工艺乳液的乳液性状

| 编号  | 乳液外观    | 常温成膜性        | $w(\text{固})/\%$ |
|-----|---------|--------------|------------------|
| PA1 | 白色乳液    | 粉末状白色固体      | 44.5             |
| PA7 | 白色乳液有彩光 | 粉末状白色固体      | 45.3             |
| PA8 | 白色乳液    | 室温成膜,稍有不连续裂痕 | 45.5             |
| PA9 | 白色乳液    | 成不连续膜        | 46.2             |

上述乳液的单体配方总体一致,但成膜性不同。在PA1和PA7中均为常规的单体混合加料的聚合方

式,其成膜性能主要受共聚物的  $T_g$  影响,因为  $T_g$  高于室温(25℃),所以在室温下不能成膜。PA8 和 PA9 均为硬核软壳的聚合工艺设计,其成膜性能受壳层单体配方的影响较大。在 PA8 中,核壳层单体的比例约为 1:2,壳层聚合物基本上可以覆盖核层聚合物,故成膜性能主要受壳层聚合物的性能影响,可能有部分尚不足以完全覆盖而使胶膜上出现部分细小裂痕。在 PA9 中,核壳层单体的比例约为 1:1,壳层聚合物不足以覆盖核层聚合物,故成膜性能同时受壳层聚合物和核层聚合物的性能影响,而只能形成不连续胶膜。另外,PA7 合成产品出现彩光。这是由于采用连续乳液聚合的方式合成的乳液中粒径分布较宽,光在乳液中发生折射和反射,不同粒径的乳胶粒对不同波长的光的折射和反射率不同产生光的干涉所导致的。

### 3 结 论

1) 乳化剂配比对合成 PA 乳液的外观及其电解质稳定性具有较大影响。使用阴离子型乳化剂较多的复配体系,所得乳液均为水溶胶,乳液粒径较小,其钙离子稳定性也较差;而采用非离子型乳化剂较多的复配体系,可得到符合常规要求的乳液。实验选定复合乳化剂配比为 1:2(阴:非)。

2) 对于引发剂为过硫酸盐的乳液聚合体系,缓冲剂的加入方式对乳液聚合过程中 pH 的变化有很大影响,从而对所合成乳液的外观和残渣量有较大影响。采用将缓冲剂在反应前一次性加入的方式可得到符合要求的白色乳液,而采用将缓冲剂与引发剂同步加入的方式极易得到水溶胶。

3) 当改变单体用量比,使共聚物的  $T_g$  逐渐降低时,乳液的室温成膜性能变好,胶膜硬度依次降低。

4) 聚合工艺对聚合物乳液的性能影响较大。采用种子聚合工艺与连续聚合工艺相比,乳胶粒粒径分布较窄;采用硬核软壳的聚合工艺,进行核壳种子乳液聚合,可大大降低共聚物的 MFT,但壳层单体必须与核层单体保持一定比例,以便完全包覆核层聚合物,否则将出现严重的相分离而不能形成连续的胶膜。

#### 参考文献:

- [1] 余樟清, 李伯耿, 潘祖仁. 影响 MMA-BA-DMAEMA 三元共聚物乳胶粒径及分布的因素[J]. 涂料工业, 1997(5): 5-6.
- [2] 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.
- [3] 刘正平, 刘凤枝, 罗晓韬, 等. 外交联型丙烯酸系共聚乳液的研究[J]. 涂料工艺, 1992(4): 6-10.
- [4] 刘国杰, 耿跃宗. 涂料应用科学与工艺学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1994.
- [5] 刘方方, 孙立明, 牛魁哲. 聚合工艺和组成对苯丙乳液最低成膜温度的影响[J]. 中国胶粘剂, 2000, 9(2): 27-29.
- [6] 李克友, 张菊华, 向福如. 高分子合成原理及工艺学[M]. 北京: 科学出版社, 1999. 173.

## Study of Factors Influencing Properties of Acrylic Emulsion

LI Wei-ying, LING Ai-lian, SANG Hong-xun, LÜ Da-peng

( College of Environment and Energy Engineering, Beijing Polytechnic University, Beijing 100022, China )

**Abstract:** The effects of the proportion of emulsifier, the feeding mode of buffer agent, the glass transition temperature ( $T_g$ ) on the properties of acrylic emulsion were studied. The results show that the stability of acrylic emulsion is increased by using more nonionic emulsifier and feeding the buffer agent before polymerization wholly. The required emulsion can be obtained in this way. The properties of acrylic emulsion are deeply affected by glass transition temperature and polymerizing technology and the lowest-filming temperature is decreased greatly by using the polymeric design of soft-shell and hard-core.

**Key words:** acrylic emulsion; buffer agent; glass transition temperature; polymerizing technology