

丙烯酸类单体对聚丙烯酸酯微乳液聚合的影响

王以元, 施云海, 顾宇辉, 周泮
(华东理工大学化学工程研究所, 上海200237)

摘要: 采用半连续单体滴加工工艺法, 合成了乳化剂含量1.8%,固含量40%的聚丙烯酸酯微乳液, 并考察了丙烯酸类单体AA、MAA对微乳液聚合过程的影响。结果表明: 丙烯酸类单体AA、MAA可提高聚合稳定性, 并有利于后期的氨化反应, 但用量过大时,由于水相聚合导致凝胶率增大,转化率降低; 由于AA、MAA的酸性和结构不同,致使其对微乳液黏度和吸光度的影响也不同; 随着AA用量的增加, 微乳液粒径先增大而后逐渐减小。粒径分布也遵循相同的规律, 而对于MAA, 其规律性与之正好相反。

关键词: 微乳液; 丙烯酸酯; 聚合; 丙烯酸类单体; 粒径

引言

聚丙烯酸酯微乳液是利用微乳液技术合成的新型聚合物乳液^[1], 是乳胶粒子尺寸在10~100nm范围内的热力学稳定体系。由于其具有良好的渗透性、润湿性、流平性等特点, 极易渗入到极细微的图文、毛细孔和形状复杂的基体中, 具有广泛的用途。目前,聚丙烯酸酯微乳液已应用于木器涂料、纺织整理、油墨、胶粘剂、底材封闭、纸张处理、皮革涂饰、木材、家具等行业^[2, 3]。

丙烯酸类单体, 作为聚丙烯酸酯体系的常用单体, 用于微乳液聚合以改善胶乳和胶膜的性质, 由于-COOH是强极性键基团, 极易和基材表面发生化学键合而改善涂膜的附着力。另外, -COOH是亲水基团, 随着丙烯酸类单体用量的增加, 增长的聚合物自由基上由于接枝了较多的亲水基团, 同时具有亲水性与亲油性, 因而极易发生均相成核, 这对微乳液的乳胶粒的数目和粒径都有比较大的影响^[4]。

丙烯酸类单体在微乳液聚合中的应用虽然广泛, 但很少有人针对丙烯酸类单体在微乳液中的应用进行专题研究^[5, 6, 7]。本文选用最常用的丙烯酸类单体, 丙烯酸AA和甲基丙烯酸MAA, 采用半连续单体滴加工工艺制备聚丙烯酸酯微乳液, 考察了丙烯酸类单体的种类及用量对微乳液聚合及微乳液粒径及粒径分布的影响。

1实验部分

1. 1 实验仪器及原料

实验和分析仪器: HH-1数显恒温水浴锅, 金坛市杰瑞尔电器有限公司; SF数显高速分散机, 上海荣戈机电设备有限公司; NDJ-1旋转黏度计, 上海上天精密仪器有限公司; DHG-9023A电热恒温鼓风干燥箱, 上海跃进医用光学仪器厂; MalvernMaster Sizer 2000激光粒度仪, 英国Malvern公司; 721 分光光度计, 上海第三分析仪器厂。

实验原料: 甲基丙烯酸甲酯(MMA), 英国路彩特公司; 丙烯酸(AA), 上海华谊丙烯酸厂; 甲基丙烯酸(MAA), 上海华谊丙烯酸厂; 正丁醇(C₄H₁₀O), 上海凌峰化学试剂有限公司; 过硫酸铵(APS), 国药集团化学试剂有限公司; 过硫酸钠(Na₂S₂O₈), 国药集团化学试剂有限公司; N-羟甲基丙烯酰胺(NMA), 上海凌峰化学试剂有限公司; 氨水, 国药集团化学试剂有限公司; 去离子水(H₂O), 自制; PH 缓冲剂(NaHCO₃) ME-1 乳化剂, 上海摩田化学有限公司; 分子量调节剂(M123), 上海摩田化学有限公司

1. 2 实验方法

(1) 微乳液聚合

本研究中微乳液聚合的配方如表1所示。

表1.微乳液聚合配方

Tab.1 formula of microemulsion polymerization

单元	原料	数量/g
单体滴加槽 1	BA	60
	MMA	150
聚合釜	H ₂ O	200
	M123	0.5
	NaHCO ₃	0.75
	C ₄ H ₁₀ O	0.24
	ME-1	4.2
	NaS ₂ O ₈	1.48
单体滴加槽 2	NMA	4.7
	AA/MAA	4.73
	H ₂ O	100.4
发剂滴加槽	APS	1
	H ₂ O	32

备注：配方总量为560g

(2) 聚合工艺：

称取一定量的去离子水、乳化剂、分子量调节剂、pH缓冲剂以及少量的引发剂于聚合反应器内，通N₂ 5min，开动搅拌并开启加热，称取一定量的单体于单体槽1内，称取一定量的水溶性单体，并以一定的水溶解，置于单体滴加槽2内，将配方数余下的引发剂用水稀释成一定浓度后，置于引发剂滴加槽，待聚合反应器内温度升至75~78℃，滴加单体，控制反应温度在78~82℃之间，4~5h时后滴加完毕，中间分4~5次补加引发剂溶液，待所有料滴加结束后，于80~85℃保温60min，结束后冷却至50℃以下，过滤出料，得半透明的聚合物微乳液。

(2) 氨化反应

在 60~70℃ 强烈的搅拌下滴加氨水溶液，调节 pH 至 7-8，半透明的微胶乳变成透明清亮的胶液。

2 结果与讨论

2.1 丙烯酸类单体对微乳液聚合凝胶率和转化率的影响

由图1可知,当选用AA为单体时,随着AA用量的增加,乳液聚合的凝胶率逐渐升高;当选用MAA为单体时,随着MAA用量的增加,乳液的凝胶率呈先降低后升高的曲线变化趋势。当MAA用量达到单体总量2%时,聚合反应凝胶率最低,各种条件下的转化率,当MAA用量为2%时,聚合物乳液的转化率最

高达99.2%。

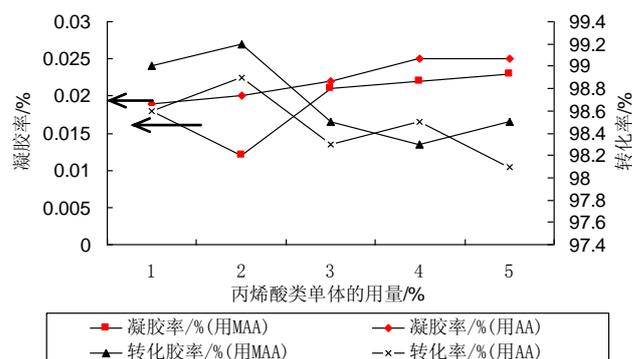


图1 丙烯酸类单体 AA、MAA 的用量对凝胶率和转化率的影响
Fig.1 Influence of AA、MAA dosage on gel rate and conversion rate

备注：其中丙烯酸类单体用量为占单体的百分比

主要因为AA、MAA为强亲水性单体,一个羧酸分子,可与水分子形成两个氢键,在乳液聚合中易发生水相聚合,在合适的用量下水相聚合可提高乳液聚合的稳定性,但当其用量过大时易引起聚合过程中的破乳,导致凝胶率增大。由于MAA中的甲基的存在使得MMA的亲油性较强,在聚合过程中更倾向于与聚合物自由基聚合,因此总体来看用MAA的凝胶率小些,转化率高。当MAA用量达到单体总量2%时,MAA的亲水亲油达到良好的平衡状态,体系聚合稳定,凝胶率最低,转化率最高。

2.2 丙烯酸类单体对微乳液黏度和吸光度的影响

表2 AA与MAA的用量对微乳液聚合的影响

Tab.2 Influence of AA、MAA dosage on microemulsion polymerization

丙烯酸单体	用量/%	黏度 /cp s	氨化后黏度 /cp s
AA	1%	100	100
AA	2%	100	100
AA	3%	100	6250
AA	4%	100	600
AA	5%	100	17500
MAA	1%	100	100
MAA	2%	100	100
MAA	3%	100	250
MAA	4%	100	500
MAA	5%	100	800

由表2可知,随着丙烯酸类单体AA、MAA用量的增加,在氨化前黏度无变化,主要因为在氨化前,聚合物离子化程度很低,无法形成氢键。但氨化后黏度增

大较多，且使用AA单体的黏度增加幅度更大，原因可能在于：AA 酸性比MAA 的酸性更强，在水中的溶解程度大^[8]，在反应过程中趋向于分布在粒子表面，并通过电离而带负电荷，与周围的水以氢键结合，减少了体系中的自由水，因此体系黏度增大。

微乳液中聚合物的粒子分散度和规整度可以用吸光度大小来衡量，分散度越大且粒子越规整，吸光度就越大^[9]。图2为丙烯酸类单体AA、MAA用量对微乳液吸光度的影响

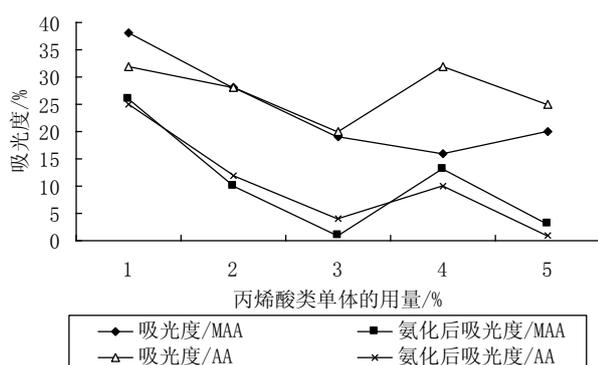


图2 AA、MAA 的用量对吸光度的影响

Fig.2 Influence of AA、MAA dosage on absorbance

备注：丙烯酸类单体用量为占单体的百分比

由图2可知，随着AA用量的增加，微乳液的吸光度与使用MAA的聚合物微乳液的变化规律相同，不同的是使用AA的微乳液的总体吸光度高些，主要原因是AA的亲水性较好，在微乳液聚合过程中更容易迁移到水-粒子界面^[10]，使得聚合物粒子的亲水性增加，不会因为重力作用而聚沉，也不会相互靠拢而合并，乳液稳定性好，乳胶粒子分散度高，吸光度增大，当AA用量过大时，分子链中的-COOH等基团产生强烈的氢键而引起局部凝胶，甚至破乳^[10]，因此吸光度下降。

随着MAA用量的增加微乳液的吸光度逐渐下降，在4%后略有升高，氨化后的吸光度先逐渐降低，在3%、4%两点间有上升趋势，在5%点又回落到比较低的水平，可能原因为当MAA用量比较小时，由于甲基的亲油性，MAA在体系中主接枝到聚合物自由基上，随着MAA用量的增加，部分MAA在水相中均聚，导致部分乳胶粒凝聚，微乳液的吸光度下降，当继续增大MAA用量时，过多MAA水相成核几率增加，并通过接枝的方式包裹在聚合物粒子上，

增加了离子化程度、聚合物乳液吸光度增加。比较氨化前后的吸光度，同样的丙烯酸类单体用量，氨化后吸光度下降，主要原因为吸光度不仅与粒径及粒径分布有关，还与氨化温度、机械搅拌强度、分子量等因素有关。

2.3 丙烯酸类单体对微乳液粒径及粒径分布的影响

表3 丙烯酸单体AA、MAA对粒径及粒径分布的影响

Tab.3 Comparisons of the effect of AA and MAA on particle size and distribution

单体	用量	粒径/nm	粒径分布/PDI
AA	1%	84. 2	0. 233
AA	2%	189. 9	0. 427
AA	3%	170.5	0. 358
AA	4%	132. 7	0. 241
AA	5%	92. 24	0. 174
MAA	1%	90. 96	0. 227
MAA	2%	75. 03	0. 146
MAA	3%	89. 41	0. 173
MAA	4%	144. 3	0. 276
MAA	5%	158. 5	0. 299

由表3可知，随着AA用量的增加，乳液粒径先增大，在2%后逐渐减小。粒径分布也是同样规律。随着MAA用量的增加，整体规律性正好相反：乳液粒径先减小，在2%后逐渐增大，粒径分布也是同样规律。主要原因为AA的亲水性更强，倾向于优先在水相中均聚，当AA用量增加时由于均相成核导致凝胶率增大、粒径增大、粒径分布变宽。当继续增大AA用量时，过多的AA单体在体系中更倾向于水相聚合，因此平均粒径降低、粒径分布变窄。由于MAA的亲油性更强，倾向于优先接枝到聚合物自由基上，适量的用量由于可提高聚合稳定性，随着用量的增大，粒径增大、粒径分布变宽。

3 结论

本文通过微乳液聚合法制备了40%的纯丙微乳液，考察了丙烯酸类单体AA、MAA对微乳液的聚合影响，结论如下：

1、随着添加量的增加，选用AA时微乳液的凝胶率逐渐增大、而选用MAA时微乳液的凝胶率先减少后增加。转化率的变化趋势恰好相反。

2、丙烯酸类单体用量增大，微乳液氨化后黏度增大，使用AA的聚合体系黏度增大的幅度更大。随着AA用量的增加，微乳液吸光度先降低后升高，继续增

大吸光度又下降。随着 MAA 用量的增加微乳液的吸光度先下降后略升高,不同的是使用 AA 的微乳液的总体吸光度高些。此配方体系下微乳液氨化后的吸光度比氨化前的降低。

3、随着AA用量的增加,乳液粒径先下增大后逐渐降低。粒径分布也是同样规律。随着MAA用量的增加,整体规律性正好相反。

参考文献:

- [1] 张洪涛, 黄锦霞. 乳液聚合新技术及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006. 9. 166~208
- [2] M. Releroa, Lopez-Cuencaa, M. Puca, et al Composition effects on the mechanical properties of microemulsion-made core/shell polymers[J]. Polymer, 2005, 16 (46) : 6182~6191
- [3] 柯昌美, 王厚植, 王艳, 等. 纳米级高固含量聚合物微胶乳的制备与应用 [J]. 高分子材料科学

与工程, 2005, 3(21): 219~222.

- [4] 侯有军等, 聚丙烯酸酯微胶乳的合成及粒径控制 [J]. 高分子材料科学与工程 2004, 20
- [5] 张恒、纪秀丽. 苯丙微乳液的聚合工艺研究 [J] 合成材料老化与应用, 2009, 38 (3)
- [6] 刘丹丹、曾幸荣. 聚合条件对丙烯酸酯微乳液粒径及其分布的影响 [J], 中国胶粘剂, 2011, 20 (1)
- [7] 李淑娟等, 低乳化剂含量聚丙烯酸酯微乳液的合成性能 [J], 中国胶粘剂, 2011, 20 (8)
- [8] 大森英三. 功能性丙烯酸树脂 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1993. 44
- [9] 孙绍晖, 李瑶. 激光在线监测无皂乳液聚合 [J] 粘结, 2002, 02
- [10] G. W. Ceska. The effect of carboxylic monomers on surfactant-free emulsion copolymerization [J], Appl Polym Sci, 1973, 18(2), 427~437
- [11] 朱国全, 丛新泽. PUA水分散液的合成研究 [J], 淄博学院学报(自然科学与工程版), 2001, (1): 80~82

Influence of acrylic monomers on polymerization of acrylate microemulsion

Wang Yiyuan, Shi Yunhai, Gu Yuhui, Zhou Feng

(Research Centre of Chemical Engineering, Box 368, East China University of Science and Technology, 130 Meilong Road, Shanghai 200237 China)

Abstract: The synthesis of High solid (40%) low emulsifier (1.8%) content acrylic microemulsion by semi-continuous microemulsion polymerization was studied in this paper. The influences of acrylic monomers on polymerization and property of acrylate microemulsion were discussed. The results showed that acrylic monomers AA and MAA can improve the polymerization stability and conducive to the later ammonization. Because of water phase polymerization, overdosage could lead to gel rate increase and conversion rate reduce. For the difference of acidity and molecular structure of AA and MAA, the performance of the microemulsion viscosity and absorbance was different. AA had more excellent thickening property and higher absorbance. The particle size and distribution of the microemulsion increased firstly, and then gradually declined after more AA added in. The opposite tendency of MAA with the dosage increasing was observed.

Key words: microemulsion, acrylate, polymerization, acrylic monomers, particle size