

水性丙烯酸乳液的合成

官仕龙,陈 协,胡登华,陈 思

(武汉工程大学绿色化工过程教育部重点实验室,湖北省新型反应器与
绿色化学工艺重点实验室,湖北 武汉 430074)

摘 要:以甲基丙烯酸为功能性单体、苯乙烯为硬单体和丙烯酸正丁酯为软单体,通过 3 种基本丙烯酸酯类单体用乳液聚合的方法合成了一种水性丙烯酸乳液。甲基丙烯酸作为功能单体实现水溶性并增加了附着力。研究了单体配比、引发剂种类及用量、反应温度、搅拌速度、单体滴加时间和保温时间对乳液及涂膜性能的影响。实验结果表明,单体甲基丙烯酸、苯乙烯和丙烯酸正丁酯的质量配比为 5:17:20,单体混合物的滴加时间为 2~3 h,引发剂过硫酸铵其用量为单体质量的 0.7%,加入方式为与单体同时逐滴加入,乳化剂选用 OP-10 和十二烷基硫酸钠的复合乳化剂,其用量分别为单体质量的 2%和 1%,反应温度为 75~85 ℃,搅拌速度为 200~300 r/min,可以制得到稳定性很好的白色带蓝光的乳液,100 ℃下烘干可得到硬度、附着力和柔韧性都很好的无色透明涂膜。

关键词:丙烯酸树脂;水性;乳液聚合;过硫酸铵

中图分类号:TQ433.436

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2013.04.007

0 引 言

水性丙烯酸树脂不仅具有稳定性、耐候性、耐光性、耐化学品性等优点,而且具有防腐、耐碱、耐水、成膜性好、保色性佳、无污染、施工性能良好以及使用安全等特点^[1]。因此发展迅速,是水性涂料中发展最快、品种最多的无污染型涂料,已经成为水性涂料应用最多的品种^[2],广泛用于水性木器漆,水性塑胶漆和水性金属漆。

常用树脂水性化的途径有 3 种:**a.**使树脂成盐而溶于水;**b.**利用树脂骨架中的一OH 或醚键等亲水基团使树脂溶于水;**c.**依靠表面活性剂增溶而溶于水。制造水溶性胶粘剂和涂料主要采用前两种途径,后一种途径则主要用于制造乳液^[3-4]。

本研究通过三种基本丙烯酸酯类单体,采用半连续法乳液聚合工艺制备了一种水性丙烯酸乳液,获得了比较可靠的工艺参数。该方法简单可行、成本低廉,有利于其推广。

1 实验部分

1.1 药品与仪器

甲基丙烯酸(MAA),化学纯,国药集团化学

试剂有限公司生产;苯乙烯(ST),化学纯,国药集团化学试剂有限公司生产;丙烯酸正丁酯(BA),化学纯,国药集团化学试剂有限公司生产;OP-10,分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司生产;十二烷基硫酸钠,分析纯,天津市博迪化工有限公司生产;过硫酸铵,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;过硫酸钾,分析纯,洛阳市化学试剂厂生产;碳酸氢钠,分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司生产;蒸馏水,实验室自制。

DF-101S 型恒温磁力搅拌器,郑州长城工贸有限公司生产;SRH-S 450 型高速乳化机,上海世赫机电设备有限公司生产;DZF-6020 真空干燥箱,上海精宏实验设备有限公司生产;HS. Z68. 5 型电热蒸馏水器,北京市永光医疗器械厂生产;NDJ-79 旋转粘度计,同济大学机电厂生产。

1.2 合成工艺

将所需的原料按照配方称量好后密封备用,并将油浴锅的温度升至 80 ℃。将 OP-10 置于带有搅拌器、冷凝回流管、滴液漏斗和温度计的四口烧瓶中,加入部分蒸馏水,使其充分溶解。再将事先溶解好的十二烷基硫酸钠和碳酸氢钠缓冲剂也加入四口烧瓶中,搅拌充分混合。将三种单体混合均匀,然后用剩余蒸馏水溶解引发剂过硫酸铵。在四

收稿日期:2012-11-25

作者简介:官仕龙(1963-),男,江西临川人,教授,硕士研究生导师。研究方向:环保型涂料、精细化工产品、助剂、医药和农药中间体、功能高分子材料。

口烧瓶中加入全部混合单体,快速搅拌使其充分混合预乳化,持续约 30 min,之后将预乳化物全部倒出.取少部分(约总质量的 5%)预乳化物加入原四口烧瓶中,加入部分引发剂溶液,80 ℃ 保温 30 min.分别缓慢滴加剩余混合单体和引发剂溶液,控制两者的滴加速度,使它们几乎同时滴完.滴完后,继续保温 1.5 h.反应完成后,冷却至室温,用质量分数 10%碳酸氢钠溶液调 pH 至中性.过滤,出料.

1.3 涂膜的制备

将制备好的的水性丙烯酸乳液,用涂布器在预处理的马口铁上涂膜,然后置于烘箱中在 100 ℃ 下烘 30 min,即得烘干的涂膜.

1.4 乳液及成膜物性能的分析测定

在最佳实验工艺条件下,所制得的乳液和涂膜的性能如表 1.

2 结果与讨论

2.1 乳化剂的选择及其用量优化

在乳化剂中,通常选用阴离子型表面活性剂和非离子型表面活性剂.根据两者的特点,复合使用可以提高乳液聚合的速度^[5].本实验选用阴离子型的十二烷基硫酸钠和非离子型的 OP-10,为了更好的发挥两种乳化剂的“协同效应”,使用时要适当控制阴离子型跟非离子型乳化剂的比例,本体系两种乳化剂的复配比控制在 1:1~1:2 为佳^[6].据此,以下实验均固定使用十二烷基硫酸钠含量为单体质量的 1%和 OP-10 质量含量为单体质量的 2%.

表 1 乳液及涂膜的性能指标

Table 1 Performance index of emulsion and coating

项目	结果	测试方法
外观	带蓝光的白色 均匀乳液	目测
pH 值	7~7.5	酸度计
黏度/(mPa·s)	108	NDJ-79 旋转粘度计
固含量/%	42	GB1725-79
储存稳定性	>6 个月	GB6753
离心稳定性	30 min 无变化	离心转速为 3 000 r/min
干燥时间	100 ℃, 30 min	GB/T 1728-89
外观	平整均一、 无色透明	目测
铅笔硬度	3H	GB/T 6739-2006
柔韧性	6 级	GB/T 1748-89
附着力	2 级	GB/T 1725-89
耐水性	优	GB/T 1733-93

2.2 单体配比对乳液涂膜性能的影响

在过硫酸铵、OP-10 和十二烷基硫酸钠用量不变,反应温度为 80 ℃,搅拌速度为 250 r/min,单体滴加时间为 3 h 的情况下,讨论单体甲基丙烯酸、苯乙烯和丙烯酸正丁酯的质量比对涂膜性能的影响.实验结果见表 2.

表 2 单体配比对乳液涂膜性能的影响

Table 2 Effect of the mount of monomer ratio on emulsion coating

MAA:ST:BA(质量比)	乳液外观	涂膜外观	附着力(级)	铅笔硬度
5:20:20	白色乳液	透明、有明显裂缝	—	4H
5:18:20	带蓝光的白色乳液	透明、有细小裂缝	—	3H
5:17:20	带明显蓝光的白色乳液	透明、平整、光滑、无裂缝	2	3H
5:15:20	白色乳液	透明、平整、无裂缝	3	1H
5:17:22	白色乳液	透明、平整、光滑、无裂缝	2	1H
5:17:17	白色乳液	透明、平整、光滑、无裂缝	3	2H
5:17:15	白色乳液	透明、平整、无裂缝	4	2H

由表 2 可知,软硬单体的对比对涂膜性能有着很大影响.前四组实验表明,随着硬单体用量的增多,涂膜的硬度增大.当苯乙烯的含量过多时,会造成涂膜变脆,出现裂缝;综合以上数据可确定 MAA:ST:BA 的最佳单体质量配比为 5:17:20.

2.3 引发剂对乳液性能的影响

2.3.1 引发剂种类的影响 实验中考查了两种水溶性引发剂——过硫酸铵和过硫酸钾.这两种引发剂的比较如表 3.

由表 3 可知,用过硫酸铵的效果明显优于过

硫酸钾,得到的乳液颗粒更均匀,不易凝胶,乳液耐水性也更好,所以,实验中选择前者。另外,由于过硫酸铵具有一定的危险性,受高热或撞击时即爆炸,且与还原剂、有机物、易燃物如硫、磷或金属粉末等混合可形成爆炸性混合物,在使用时应特别注意。

2.3.2 引发剂用量的影响 在 MAA、ST、BA 的单体质量配比为 5:17:20,OP-10 和十二烷基硫酸钠用量不变,反应温度为 80 ℃,搅拌速度为 250 r/min,单体滴加时间为 3 h 的情况下,讨论过硫酸铵为单体的不同质量用量时对乳液性能的影响。实验结果见表 4。

表 4 过硫酸铵用量对乳液性能的影响

Table 4 Effect of the amount of ammonium persulfate on emulsion properties

过硫酸铵/%	乳液外观	黏度/(mPa·s)	储存稳定性	冻融稳定性	涂膜耐水性
0.4	白色乳液	12	稳定,不分层	分层	差
0.5	白色乳液	36	稳定,不分层	分层	良
0.6	带蓝光的白色乳液	65	稳定,不分层	不分层	优
0.7	带明显蓝光的白色乳液	108	稳定,不分层	不分层	优
0.8	白色乳液,有大颗粒	120	稳定,不分层	不分层	——
0.9	部分凝胶	——	——	——	——

为聚合反应的引发剂,首先分解产生自由基,并引发单体聚合。由表 4 可知,当过硫酸铵的加入量太少,分解产生的自由基不足以使单体反应完全,因而合成的乳液稳定性较差,随着过硫酸铵用量的增加,反应活性中心增多,使得聚合反应容易进行,乳液黏度增大,乳液稳定性提高。过硫酸铵用量太多会分解产生过多的自由基,使反应剧烈,甚至爆聚,因而合成的乳液出现凝胶^[7]。由上可知,引发剂的最佳用量为单体总质量的 0.7%。

2.4 反应温度对乳液聚合的影响

反应温度不仅影响聚合反应的速度,还会改变引发剂的半衰期而影响其引发活性。在 MAA、ST、BA 的单体质量配比为 5:17:20,OP-10 和十二烷基硫酸钠用量不变,以及搅拌速度为 250 r/min,单体滴加时间为 3 h 的情况下,实验选择了三个温度范围进行比较,实验结果见表 5。

表 5 反应温度对乳液聚合的影响

Table 5 Effect of reaction temperature on emulsion polymerization

温度范围	反应情况	乳液外观
<75 ℃	聚合速率慢,引发不充分	水油分离,可明显闻到单体气味
75~85 ℃	平稳聚合	带蓝光的白色乳液
>85 ℃	凝胶	——

表 3 过硫酸铵和过硫酸钾的性质比较

Table 3 Comparison of the nature of ammonium persulfate and potassium persulfate

性质	过硫酸铵	过硫酸钾
半衰期数据 (pH=4~5)	40 ℃,1 030 h	45 ℃,292 h
	60 ℃,38.5 h	60 ℃,33 h
	80 ℃,2.1 h	70 ℃,7.7 h
	100 ℃,0.17 h	80 ℃,1.5 h
水溶性	较好	较差
对乳液耐水性影响	好	较差

由表 5 可知,温度过低,引发剂分解慢,导致反应速度慢,单体聚合不完全;温度过高,反应速度过快,引发活性大,单体局部聚合过快易导致爆聚。小于 75 ℃和大于 85 ℃两种情况都会造成乳液聚合效果不好。所以最适合温度选择在 75~85 ℃。

2.5 搅拌速度对乳液的影响

在 MAA、ST、BA 的单体质量配比为 5:17:20,过硫酸铵用量为单体总质量的 0.7%,OP-10 和十二烷基硫酸钠的用量不变,单体滴加时间为 3 h 的情况下,讨论搅拌速度对乳液的影响。结果如表 6 所示。

表 6 搅拌速度对乳液性能的影响

Table 6 Effect of stirring speed on emulsion properties

搅拌速度/(r/min)	乳液性能
100	反应缓慢,乳液有很浓的单体气味
200	反应平稳,乳液颗粒均匀
300	反应平稳,乳液颗粒均匀
400	泡沫很多,反应过快,有部分凝胶

在乳液聚合过程中,搅拌的一个重要作用是把单体分散成单体珠滴,并有利于传质和传热^[8]。当搅拌速度过慢,反应液混合不均匀,在烧瓶壁有结胶现象;但搅拌强度太高时,一方面会使乳胶粒

数目减少,乳胶粒直径增大及聚合反应速率降低,同时会使乳液产生凝胶,甚至破乳;另外,搅拌强度大时,混入乳液聚合体系中的空气增多,空气中的氧是自由基反应的阻聚剂,故会使聚合反应速率降低.同时,在高温下,空气中的氧也能使双键氧化.过于剧烈的机械作用也会使乳胶粒和水相之间的摩擦力增大,致使水化层变薄,会使乳液产生凝胶或破乳,稳定性下降.

由表6的实验数据可知,最适宜的搅拌速度为200~300 r/min.

2.6 反应时间对乳液的影响

2.6.1 单体滴加时间的影响 单体滴加时间不但影响乳胶粒粒径的大小及分布,也影响到乳液的流变性^[9].表7讨论了在MAA,ST,BA的单体质量配比为5:17:20,过硫酸铵用量为单体总质量的0.7%,OP-10、十二烷基硫酸钠的用量不变,搅拌速度为250 r/min的情况下,单体滴加时间对乳液的影响.

表7 单体滴加时间对乳液的影响

Table 7 Effect of monomer dropping time on emulsion

滴加时间/h	乳液聚合情况
1	聚合过快,凝胶
2	平稳聚合,得到带蓝光的白色乳液
3	平稳聚合,得到带蓝光的白色乳液
4	得到的乳液有很浓的单体气味

若单体滴加时间太短,聚合反应不能平稳发生,反应速率太快,导致凝胶;但滴加时间过长,引发剂来不及引发单体聚合就发生偶合终止,那之后滴加的单体不能聚合,此时固含量很小,得到的乳液有很浓的单体气味,并不是理想中的乳液.因此,最佳的滴加时间为2~3 h.

2.6.2 保温时间的影响 保温时间的长短取决于引发剂的半衰期,80℃下过硫酸铵的半衰期为2.1 h,所以在这种情况下,引发剂滴完之后最佳的保温时间应该是2 h左右,过短会导致单体反应不完全,过长则是浪费时间,做无用功.

3 结 语

a. 以甲基丙烯酸为功能性单体、苯乙烯为硬

单体和丙烯酸正丁酯为软单体,通过半连续法乳液聚合工艺制备了合成了一种性能良好的水性丙烯酸乳液.最佳工艺条件是:单体甲基丙烯酸、苯乙烯和丙烯酸正丁酯的质量配比为5:17:20,单体混合物的滴加时间为2~3 h;引发剂选择过硫酸铵,其用量为乳液总质量的0.7%,加入方式为与单体同时逐滴加入,乳化剂选用OP-10和十二烷基硫酸钠的复合乳化剂,质量分数分别为2%和1%,反应温度75~85℃,搅拌速度200~300 r/min,单体滴加结束后保温2 h左右,可以得到稳定性很好的白色带蓝光的乳液.

b. 将上述乳液进行涂膜,100℃下烘30 min,得到平整均一、无色透明的涂膜,此涂膜铅笔硬度为3 H,柔韧性6级,附着力2级,耐水性优.

致谢

感谢武汉工程大学化工与制药学院提供的试验平台,感谢武汉工程大学研究生处的资金支持!

参考文献:

- [1] 吴跃焕. 木器涂料用高固含量苯乙烯—丙烯酸酯微乳液的合成及机理研究[D]. 广州:华南理工大学, 2003:8.
- [2] 涂伟萍. 水性涂料[M]. 北京:化学工业出版社, 2006:216.
- [3] 赵全生. 我国丙烯酸树脂漆的进展[J]. 中国涂料, 1996(6):5-15.
- [4] 潘祖仁. 高分子化学[M]. 北京:化学工业出版社, 1995.
- [5] Atik S S, Thomas J K. Photochemistry in polymerized Microemulsion System[J]. J Am Chem Soc, 1982,104:5868-5876.
- [6] 钟强锋. 水性丙烯酸树脂的合成及其改性的研究[D]. 广州:广东工业大学, 2007:5.
- [7] 张光霞,韩雪峰,田华. 聚丙烯酸酯乳液的制备及其性能测定[J]. 研发前沿, 2009,17(20):18-19.
- [8] 苗小,孙道兴,于健. 外交联功能型丙烯酸乳液涂料的制备[J]. 化学与黏合, 2011,33(1):5-8.
- [9] 吴胜华,姚伯龙,陈明清,等. 功能型丙烯酸乳液的合成及其性能[J]. 江南大学学报, 2003,2(3):293-296.

Synthesis of water-based acrylic emulsion

GUAN Shi-long, CHEN Xie, HU Deng-hua, CHEN Si

(Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Hubei Key Laboratory of Novel Reactor and Green Chemical Technology, School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: An aqueous acrylic emulsion was synthesized by the method of emulsion polymerization with methacrylate as a functional monomer, styrene as a hard monomer and n-butyl acrylate as a soft monomer. The methacrylic acid as the functional monomer achieved water-soluble and increased the adhesion. The effects of the monomer ratio, kind and amount of initiator agent, reaction temperature, stirring speed, monomer dropping time and the holding time on the emulsion and film properties were discussed. The experimental results show that the mass proportion of methacrylate, styrene and n-butyl acrylate is 5 : 17 : 20, the dropping time of the monomer mixture is from 2 to 3 h, the use amount of initiator ammonium persulfate is 0.7% of the monomer mass, adding dropwise simultaneously with the monomer, OP-10 and sodium lauryl sulfate were selected as the emulsifier content with 2% and 1% of the monomer mass respectively, the reaction temperature is from 75 °C to 85 °C and the stirring speed is from 200 to 300 r/min, white emulsion with obviously blue light and good stability is obtained; under 100 °C, colourless and transparent film with good hardness, adhesion and flexibility is obtained.

Key words: acrylic resin; waterborne; emulsion polymerization; ammonium persulfate

本文编辑:张 瑞