

脂肪酸甲酯磺酸钠作乳化剂的 丙烯酸酯乳液聚合研究

石淑先¹, 张 丁¹, 夏宇正¹, 焦书科¹, 温荔钧²

(1. 北京化工大学 碳纤维及功能高分子教育部重点实验室, 北京 100029;

2. 鹤岗市清华紫光英力农化有限公司, 黑龙江 鹤岗 154108)

摘要:以甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸为单体, 脂肪酸甲酯磺酸钠 C_{16} -MES 为乳化剂, 通过乳液聚合制备了丙烯酸酯共聚物乳液。根据 Davies 法计算了 C_{16} -MES 的 HLB 值在 12.8 左右, 并且考察了乳化剂用量、引发剂种类及用量、单体对比对聚合稳定性及乳液稳定性的影响规律。实验结果表明, 以 C_{16} -MES 为乳化剂制备的不同单体配比的丙烯酸酯共聚物乳液稳定, 随着乳化剂用量的增加, 聚合反应速率增大; 引发剂用量相同时, 氧化还原引发体系引发的丙烯酸酯乳液聚合速率大于热引发体系。乳胶粒的粒径都在 100 ~ 200 nm。

关键词:脂肪酸甲酯磺酸钠; 丙烯酸酯; 乳液聚合; 乳化剂

中图分类号: TQ316.6

文献标识码: A

文章编号: 0253 - 4320(2009)04 - 0050 - 03

A study on acrylate emulsion polymerization with methyl ester sulfonate as an emulsifier

SHI Shu-xian¹, ZHANG Ding¹, XIA Yu-zheng¹, JIAO Shu-ke¹, WEN Li-jun²

(1. Key Laboratory of Carbon Fiber and Functional Polymers, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Hegang Th-unis Insight Pesticide Chemistry Co., Ltd., Hegang 154108, China)

Abstract: The acrylate copolymer emulsion, from methylmethacrylate, butylacrylate and acrylic acid as monomers, methyl ester sulfonate as emulsifier, has been prepared through the emulsion polymerization. The hydrophile-lipophile balance number of methyl ester sulfonate calculated by Davies theory is 12.8. The effects of emulsifier, initiator and monomers on the conversion, stability of emulsion, diameters of latex particle are studied. Results show that the stability of the acrylate emulsion is good and the rate of polymerization increases with increasing dosage of emulsifier and initiator. The rate of polymerization using a redox initiation system is faster than the thermal initiation system under the same conditions. The latex particle diameters range from 100 nm to 200 nm.

Key words: methyl ester sulfonate; acrylate; emulsion polymerization; emulsifier

脂肪酸甲酯磺酸盐(MES)是一类能够以天然可再生原料生产的新型阴离子表面活性剂,是迄今为止唯一有望利用丰富的 $C_{16} \sim 18$ 天然脂肪酸取代 $C_{12} \sim 14$ 油脂生产洗涤用品的活性物品种,被称为当前主流洗涤用表面活性剂烷基苯磺酸盐(LAS)的优秀替代品^[1-3]。MES 具有一个和 LAS 类似的胶团尺寸和比 LAS 聚集更紧密的胶团结构,其较大的聚集数(50)和比烷基磺酸钠(AS)较松散的聚集形态(直径 12.8 nm),使之具有比 LAS 和 AS 更大的增溶量,因此 MES 的乳化性和增溶性是其作为乳液聚合乳化剂的重要特征^[4]。目前丙烯酸酯乳液聚合的乳化剂多用烷基硫酸钠盐或烷基苯磺酸盐等阴离子表面活性剂,或阴离子表面活性剂与烷基酚聚氧乙烯醚等非离子表面活性剂复配使用,而用 MES 作丙烯酸

酯乳液聚合的乳化剂几乎未见报道^[5-8]。笔者以 C_{16} -MES 为乳化剂,通过乳液聚合制备丙烯酸系聚合物乳液,不仅可拓宽 MES 的应用途径,而且利用 MES 抗硬水能力强,对钙、镁离子分散性好,且具有良好的增稠效果的优点,为丙烯酸酯聚合物乳液在涂料、粘合剂等领域的应用提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原料和试剂

甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸(AA),聚合级;脂肪酸甲酯磺酸钠(C_{16} -MES),工业级;过硫酸铵($(NH_4)_2S_2O_8$),化学纯;过硫酸钾($K_2S_2O_8$)、亚硫酸氢钠($NaHSO_3$)、氨水($NH_3 \cdot H_2O$),分析纯。

收稿日期: 2009 - 01 - 19

作者简介: 石淑先(1971 -),女,博士,副研究员,主要从事生物环境材料的制备与应用方面的研究,010 - 64442634, shisx@mail.buct.edu.cn; 夏宇正(1962 -),男,博士,副教授,主要从事高分子材料合成与应用方面的研究,通讯联系人,010 - 64444904, xiayz@mail.buct.edu.cn。

1.2 丙烯酸酯共聚物乳液的制备与表征

设计丙烯酸酯乳液固含量 50%, 先向 500 mL 烧瓶中加入计量去离子水和乳化剂, 溶解后在剧烈搅拌下加入丙烯酸酯单体, 室温下预乳化 40 ~ 60 min。在装有搅拌、冷凝管、温度计、滴液漏斗的 500 mL 三口烧瓶中加入计量去离子水和垫底乳化剂, 升温至预定温度后投入 10% ~ 20% 的预乳化液和 20% 的引发剂溶液进行初引发, 待温度稳定 5 min 后同时滴加剩余预乳化液和引发剂溶液, 控制滴加速度, 2 h 左右滴完, 保温, 总聚合时间 5 h 左右。反应结束后降至室温, 用铜网过滤, 乳液用氨水中性和至 pH = 8 ~ 9, 保存备用。

用干物法测定乳液固含量; 由乳液固含量的变化计算单体转化率; 乳液聚合稳定性用凝聚率 W_{ur} % 表征; 由激光散射粒度仪 (BIC 90Plus) 测定其粒径及粒度分布; 并分别测试乳液稀释稳定性、离心稳定性、钙离子稳定性和 pH 稳定性。

2 结果与讨论

2.1 乳化剂的选择及用量的影响

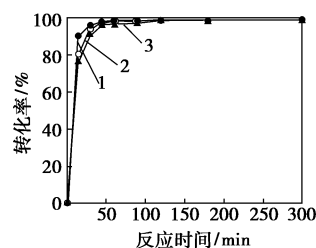
乳化剂的选择关系到乳液体系的稳定性和成本^[9], 每种乳化剂都有其特定的亲水亲油平衡值 (HLB 值), 不同的 HLB 值的乳化剂用途不同, 而且不同单体的乳液聚合体系要求的 HLB 的范围也不同, 因此以 HLB 值为依据选择乳化剂, 可使乳化剂达到最佳效果。一般 O/W 型丙烯酸酯聚合物乳液最佳 HLB 值范围在 11 ~ 14, 根据 Davies 法^[10] 计算 C_{16} -MES 的 HLB 值为 12.8, 正好处于丙烯酸酯乳液聚合的最佳 HLB 值范围内。笔者以 MMA、BA、AA 为单体, $K_2S_2O_8$ 为引发剂, 80℃ 下进行乳液聚合, 比较了以 C_{16} -MES 或十二烷基硫酸钠 (SDS) 为乳化剂的乳液聚合行为及乳液性能, 所得结果如表 1 所示。以 C_{16} -MES 或 SDS 为乳化剂进行丙烯酸酯的乳液聚合, 所得乳液的凝聚率和单体转化率相近, 乳液在不同条件下都具有较大的稳定性, 但是 C_{16} -MES 所得乳液在酸性条件下的 pH 稳定性优于 SDS, 乳胶粒粒径更小。这是因为 C_{16} -MES 是一种酯类乳化剂, 在不同酸碱条件下水解反应易达到可逆平衡。同时, 对于相同质量的乳化剂, 分子质量越小, 摩尔数越大, 乳化剂分子数越多, 浓度越大, 乳胶粒粒度分布越宽。

表 1 乳化剂种类对乳液聚合及乳液性质的影响

乳化剂种类	SDS	C_{16} -MES
乳液外观	白色、有蓝光	白色、有蓝光
凝聚率/%	0.21	0.09
单体转化率/%	97.6	97.7
乳胶粒粒径/nm	146	118
乳胶粒粒度分布	0.236	0.005
稀释稳定性	稳定	稳定
离心稳定性	稳定	稳定
钙离子稳定性	凝胶	少量凝胶
pH = 1 稳定性	少量凝胶	稳定
pH = 14 稳定性	稳定	稳定

注: $m(\text{MMA}):m(\text{BA}):m(\text{AA}) = 41:56:3$, 乳化剂用量 3% (质量分数, 下同), 引发剂用量 0.6% (质量分数, 下同)。

当 $m(\text{MMA}):m(\text{BA}):m(\text{AA}) = 41:56:3$ 、引发剂 $K_2S_2O_8$ 用量 0.6%、聚合温度 80℃ 下, 考察了 C_{16} -MES 乳化剂的用量对聚合反应速率的影响, 结果如图 1 所示。乳化剂的用量越大, 在相同的反应时间时单体转化率越高, 但到一定时间单体转化率都趋于平衡并接近。这是由于聚合反应速率及聚合物的平均聚合度与乳化剂浓度的 0.6 次方成正比^[9], 因此乳化剂浓度越高, 聚合反应速率越大。另外, 即使 MES 的用量降至 1.0%, 所得乳液也较稳定, 凝聚率只有 0.73%。在实验中还发现, 随着乳化剂用量的增加, 乳液的黏度不断增大。这是因为乳化剂浓度越大, 乳胶粒数目就越多, 平均直径越小, 表面积越大, 导致水化的水量增多, 使体系中自由水量减少, 同时乳胶粒间的间隔也减小, 位移阻力大, 使乳液黏度增大。



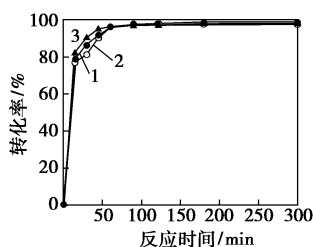
1—2.0%; 2—1.5%; 3—1.0%

图 1 乳化剂用量对单体转化率的影响

2.2 引发剂的种类及用量的影响

乳液聚合过程对其所采用的引发剂有着特殊的要求, 一般对于正相乳液聚合来说, 要求引发剂溶于水相。当 $m(\text{MMA}):m(\text{BA}):m(\text{AA}) = 41:56:3$, 以 C_{16} -MES 为乳化剂、用量 2% (质量分数), 考察了过

硫酸钾、过硫酸铵 2 种热分解引发剂(聚合温度 80℃)及过硫酸铵-亚硫酸氢钠氧化还原引发体系(聚合温度 50℃)对聚合速率的影响,结果如图 2 所示。可看出反应过程中,氧化还原引发体系下的乳液聚合单体转化率高于热引发体系,但反应末期 2 种体系的单体转化率趋于接近。



1— $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$; 2— $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$; 3— $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ - NaHSO_3

图 2 引发剂种类对单体转化率的影响

同时固定 $m(\text{MMA}):m(\text{BA}):m(\text{AA}) = 41:56:3$ 、 $\text{C}_{16}\text{-MES}$ 乳化剂用量 2%、聚合温度 80℃,考察了过硫酸铵引发剂的用量对单体转化率及乳液稳定性的影响,结果如表 2 所示。引发剂用量在 0.4%~0.8%,单体的最终转化率都能达到 97% 以上,且乳液的稳定性都较好。反应时间与单体转化率之间的关系与图 2 相似,随着反应时间的增加,聚合反应速率及单体转化率都增大,到一定时间单体转化率趋于平衡且接近;但是在相同反应时间下,引发剂用量高的聚合体系单体转化率高,符合乳液聚合的一般规律^[9]。引发剂用量为 0.6% 时,单体转化率最大,凝聚率较小。这是因为引发剂用量较少时,自由基数目较少,单体不易完全反应;但是引发剂浓度过高时,虽然自由基生成速率大,但是链终止的速率也随之增大,并且高放热效应也会造成乳液聚合体系的不稳定。

表 2 引发剂用量对乳液聚合及其性能的影响

引发剂用量/%	0.8	0.6	0.4
乳液外观	白色、有蓝光	白色、有蓝光	白色、有蓝光
凝聚率/%	3.44	0.86	1.66
单体转化率/%	98.5	99.0	97.2
稀释稳定性	稳定	稳定	稳定
离心稳定性	稳定	稳定	少量沉淀
钙离子稳定性	少量凝胶	少量凝胶	少量凝胶

注: pH = 1 或 14 稳定性结果均为稳定。

2.3 单体配比的影响

MMA 聚合物的玻璃化温度较高 ($T_g = 105^\circ\text{C}$),对乳胶膜产品的硬度、室外耐久性、抗水性等有较大

的贡献;BA 聚合物的玻璃化温度较低 ($T_g = -55^\circ\text{C}$),对乳胶膜产品的柔韧性等有较大的贡献;AA 由于带有反应性基团,是一种功能性单体,引入的反应性基团对产品的后续化学改性起一定作用。因此根据 FOX 公式,通过分子设计可以设计不同玻璃化温度的共聚物乳液以应用于不同场合。笔者考察了 $\text{C}_{16}\text{-MES}$ 乳化下(用量 3%)、过硫酸钾引发下(用量 0.6%),于 80℃ 进行了不同单体配比的丙烯酸酯乳液聚合,对乳液聚合行为及其乳液性能的影响如表 3 所示。所得的不同单体配比的丙烯酸酯乳液都比较稳定,凝聚率较低,乳胶粒的粒径都在 100~200 nm。

表 3 单体比对乳液聚合及其性能的影响

$m(\text{MMA}):m(\text{BA}):m(\text{AA})$	45:50:5	40:55:5	35:60:5	30:65:5
理论 $T_g/^\circ\text{C}$	4	-3	-10	-16
乳液外观	白色、有蓝光	白色、有蓝光	白色、有蓝光	白色、有蓝光
凝聚率/%	0.11	0.09	0.09	0.08
单体转化率/%	96.9	97.7	96.2	95.6
乳胶粒粒径/nm	152	139	139	117
乳胶粒粒度分布	0.061	0.085	0.054	0.076
钙离子稳定性	稳定	少量凝胶	少量凝胶	少量凝胶

注:所有试样的稀释稳定性、离心稳定性, pH = 1 或 14 时稳定性的结果均为稳定。

3 结语

以天然可再生原料生产的新型阴离子表面活性剂 $\text{C}_{16}\text{-MES}$ 为乳化剂,制得了稳定的丙烯酸酯共聚物乳液,随着乳化剂用量增大,聚合反应速率增大,即使乳化剂用量在 1% (质量分数) 左右的乳液聚合稳定性也较好。在引发剂用量相同的情况下,氧化还原引发体系的丙烯酸酯乳液聚合比热引发体系的聚合反应速率快。 $\text{C}_{16}\text{-MES}$ 乳化剂存在下不同单体配比制得的丙烯酸酯乳液也都具有较高的稳定性,乳胶粒粒径在 100~200 nm。

参考文献

- [1] Johansson I, Svensson M. Surfactants based on fatty acids and other natural hydrophobes[J]. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2001(6):178-188.
- [2] Corporacion Cressida (Tegucigalpa, Honduras). Laundry detergent bar containing soap and methyl ester sulfonate surfactants: US, 5972861 [P]. 1999-10-26.

(下转第 54 页)

共振仪;UV-2802H 紫外分光光度计;JEOL 场发射扫描式电子显微镜(FE-SEM);Brookhaven 动态光散射仪;Shimadzu RF-4500 荧光分光光度计。

1.2 OCMC 的制备

OCMC 的制备参考文献[11]并略有改动:1 000 mL 三口瓶中加入 5 g 壳聚糖和 50% NaOH 溶液,强烈搅拌碱化 2 h,然后在冰水浴中冷却至 2℃ 恒温。将一定质量的氯乙酸与 20 mL 去离子水混合配成溶液(3.83 g 溶于 10 mL H₂O),冷却至室温后,逐滴滴加至三口瓶中,使温度变化控制在 ± 0.5℃ 以内。48 h 后,用浓盐酸调节反应体系 pH = 1.0,停止反应。将反应混合物在无水乙醇中沉淀、抽滤,所得滤饼用无水乙醇洗涤 3 次,于蒸馏水中透析 3 d,用 AgNO₃ 溶液检测无 Cl⁻ 后,冷冻干燥得 OCMC。

1.3 5β-CHA 接枝 OCMC

称取 0.2 g OCMC 溶解于 34 mL 蒸馏水中,加入 102 mL 甲醇,将不同量的 5β-CHA 加入上述混合液中,强烈搅拌至溶液光学透明,再加入一定量 EDC 和 NHS,室温下反应 24 h 后,将得到的溶液于甲醇与水的混合溶液(体积比 4:1)中透析(截留相对分子质量 14 k)3 d,以除去未反应的 5β-CHA 及反应副产物,冷冻干燥得产物 5β-CHA/OCMC。

1.4 SDM 接枝 5β-CHA/OCMC

由于该反应与 5β-CHA 的接枝反应类型相同,故可采用相同的催化剂。将 0.5 g 5β-CHA/OCMC 溶解于甲醇与水的混合溶液中(体积比 1:1),完全溶解后加入不同量的 SDM,溶解后加入 EDC 和 NHS,反应 24 h,将所得滤液经截留相对分子质量 12 k 的透析袋透析 3 d,冻干。此透析-冻干过程反复 3 次得纯化的产物 5β-CHA/OCMC/SDM。

用傅里叶红外光谱仪(FT-IR)和核磁共振仪(¹H-NMR)确认 5β-CHA 和 SDM 接枝成功。二者连接到 OCMC 的量即取代度(DS)按 Nichifor 等^[12-13]的方法用紫外分光光度计测定。

1.5 接枝聚合物的自组装

将 50 mg 干燥的 5β-CHA/OCMC 及 5β-CHA/OCMC/SDM 分别溶于甲醇与水的混合溶液(体积比 1:1)中,用透析袋(截留相对分子质量 5 k)封装溶液,在 500 mL PBS(pH = 9.0)中于室温下透析 24 h。前 3 h 内,每隔 1 h 更换一次缓冲液,后 21 h 内,每 6 h 换一次缓冲液。透析后,将所得溶液用探针式超声均化仪均化,然后通过 0.45 μm 过滤膜过滤掉沉淀物质,将所得样品进行冻干,反复透析-冻干纯化后,得到较为纯净的纳米粒。纳米粒粒径大小及分布用动态光散射仪(DLS)进行测定。

1.6 自组装纳米粒的荧光光谱测定

将一定浓度的芘的丙酮溶液加入一系列试管中,于通风橱中静置挥发除去丙酮后,每管加入不同浓度的自组装纳米粒溶液,使芘的最终浓度为 6.0×10^{-7} mol/L,水浴超声平衡 2 h,用荧光分光光度计测定不同浓度下芘的发射光谱。激发波长为 336 nm,激发和发射狭缝分别为 5 nm 和 1 nm。将芘的荧光强度 I_1/I_3 与浓度的对数作图,求出临界聚集浓度(CAC)。

2 结果与讨论

2.1 5β-CHA/OCMC/SDM 的合成及表征

在低温碱性介质中,壳聚糖与氯乙酸反应,可以将羧甲基引入壳聚糖的 O-位,得到 O-羧甲基壳聚糖(OCMC),本实验制得的 OCMC 的羧甲基取代度(DC) = 91.1%。5β-胆烷酸是胆汁酸的一种,在人体内具有重要的生理作用,如对胆固醇、脂肪和脂溶性维生素的乳化、增溶和吸收等,用其作为疏水基团通过酰胺键连接到 OCMC 分子链的氨基上以得到两亲性聚合物。SDM 是一种磺胺类药物,其分子结构中的磺酰亚胺基具有弱酸性,通过酰胺键将其连接到 OCMC 的羧基上,以实现弱酸性环境下的 pH 敏感性。合成路线如图 1。

(上接第 52 页)

- [3] 范伟莉,张彪,何萍. 脂肪酸甲酯磺酸钠在洗涤剂中的应用性能研究[J]. 应用化工,2008,37(7):830-833.
- [4] 徐培鸿. α-磺基脂肪酸甲酯的物理化学性能综述[J]. 山东化工,2002,31(6):25-29.
- [5] Diaconu G, Paulis M, Leiza J R. Towards the synthesis of high solids content waterborne poly(methyl methacrylate-co-butyl acrylate)/montmorillonite nanocomposites[J]. Polymer,2008,49(10):2444-2454.
- [6] Li Zhongxiao, Feng Yuguang, Li Luhai, et al. Preparation and properties of a thermo-sensitive latex film[J]. European Polymer Journal,2008,44(6):1899-1906.

- [7] Hu Jing, Ma Jianzhong, Deng Weijun. Synthesis of alkali-soluble copolymer (butyl acrylate/acrylic acid) and its application in leather finishing agent[J]. European Polymer Journal,2008,44(8):2695-2701.
- [8] Moayed S H, Fatemi S, Pourmahdian Sd. Synthesis of a latex with bimodal particle size distribution for coating applications using acrylic monomers[J]. Progress in Organic Coatings,2007,60(4):312-319.
- [9] 曹同玉,刘庆普,胡金生. 聚合物乳液合成原理性能及应用[M]. 2 版. 北京:化学工业出版社,2007.
- [10] Davies J T. A quantitative kinetic theory of emulsion type: I. Physical chemistry of the emulsifying agent[C]//Proc Int Congr Surface Activity. 2nd Vol. London: Butterworths,1957. ■