

# 高固含量的苯乙烯/丙烯酸丁酯/ 丙烯酸共聚物乳液的制备

赵晨阳 李效玉

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

**摘要:**利用预乳化半连续乳液聚合方法,合成了固含量高达 65% 的苯乙烯/丙烯酸丁酯/丙烯酸(St/BA/AA)聚合物乳液,并系统研究了固含量、单体配比、乳化剂含量、引发剂浓度、聚合反应温度及功能单体浓度对聚合物乳液主要性能的影响,利用透射电子显微镜对乳胶粒子的微观形态进行了表征。

**关键词:**乳液聚合;高固含量;稳定性

中图分类号:TQ316

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)07-0044-03

## Preparation of high solid content St/BA/AA emulsion

ZHAO Chen-yang, LI Xiao-yu

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** An emulsion which had a 65% solid content of styrene/butylacrylate/acrylic acid(St/BA/AA) was synthesized by pre-emulsified semi-continuous emulsion polymerization. The effects of solid content, composition of monomers, content of emulsifier, concentration of initiator, temperature and functional monomer on the property of polymer latex were studied. The micro morphology of the latex particle was characterized by using a transmission electronic microscope.

**Key words:** emulsion polymerization; high solid content; stability

通过乳液聚合方法制备的聚合物乳液具有很多的特殊性能,其产品被广泛应用<sup>[1-2]</sup>,特别是水基型乳液更是受到青睐。但水乳型产品干燥速度较慢的缺点却制约了其应用,为了弥补这一缺陷,以提高乳液固含量为目的的研究受到了人们重视<sup>[3-6]</sup>。高固含量乳液不仅可以提高干燥速度,而且还可以减少干燥、贮存及运输过程中的能耗,克服了低固含量水溶性乳液的某些局限性。但乳液的高固含量与低黏度是相互矛盾的,高固含量乳液的聚合反应常常因黏度增大而失去稳定性<sup>[7-8]</sup>,导致反应失败。笔者利用预乳化半连续乳液聚合方法,系统研究了苯乙烯/丙烯酸丁酯/丙烯酸共聚物(St/BA/AA)高固含量乳液的制备工艺,并探讨了各种影响因素对乳液性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

苯乙烯(St)、丙烯酸丁酯(BA),北京东方化工厂;丙烯酸(AA),分析纯,天津化学试剂研究所;

十二烷基硫酸钠(AES),北京宏开永胜精细化工有限公司;烷基酚聚氧乙烯醚(OP-10),广州市汇采涂料化学品有限公司;过硫酸铵(APS),分析纯,北京化学试剂二厂;过氧化氢特丁基,化学纯,上海化学试剂站中心化工厂;甲醛合次硫酸氢钠,化学纯,北京市旭东化工厂。

### 1.2 乳液的合成

将全部单体、乳化剂、缓冲剂及去离子水置于 500 mL 的三口反应瓶中,常温下搅拌形成预乳液。在装有搅拌器、温度计、回流冷凝管的 500 mL 四口烧瓶中,加入上述的部分预乳液;加热升温、通入 N<sub>2</sub> 气体。当到达所需温度后,滴加引发剂,反应一定时间后,开始滴加剩余预乳液,滴加 2~3 h,滴加完毕再保温 2~3 h,降温出料。

### 1.3 乳液性能测试与表征

25℃温度下,用 DV-1 型旋转黏度计的 1 号转子以 30 r/s 速度测定乳液表观黏度。将乳液稀释后,滴于铜网上,在透射电子显微镜上观察粒子形态。在透射电子显微镜上,观察稀释后的乳胶粒,从

收稿日期:2004-03-09

基金项目:国家“863”计划(2002AA302301)和北京市自然科学基金(7012013)

作者简介:赵晨阳(1964-),女,博士生,讲师;李效玉(1958-),男,教授,博士生导师,主要从事高分子合成的研究,通讯联系人,

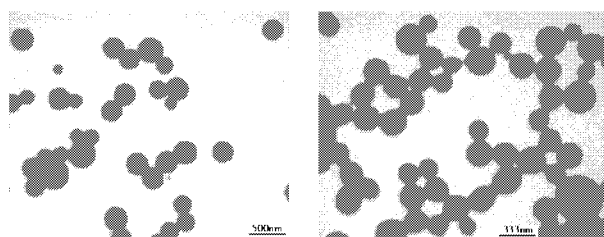
lix@ mail. buct. edu. cn。

电镜照片中选取一定数目的粒子,计算乳胶粒平均粒径。

## 2 结果与讨论

### 2.1 高固含量乳液的粒子形态

高固含量乳液乳胶粒为球形(图1),由于聚合工艺的影响,高固含量乳液乳胶粒粒径比常规乳液粒径大,一般在几百纳米,并呈现多分散的特性。



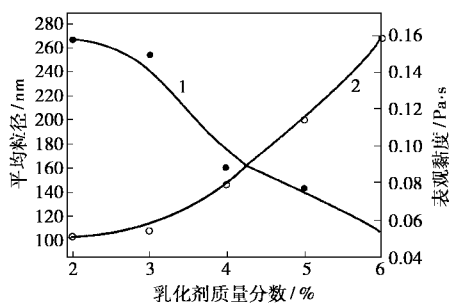
(a)放大2万倍

(b)放大3万倍

图1 高固含量乳液乳胶粒微观形态 TEM 照片

### 2.2 乳化剂用量的影响

图2为乳化剂质量分数对乳胶粒平均粒径和乳液表观黏度的影响。由于随着乳化剂含量的增加,形成乳胶粒的数目增多,乳胶粒平均粒径减小,且体系中自由水体积分数相应地减少,粒子的运动阻力随之增大,导致乳液黏度增大。当乳化剂质量分数达到6%时,虽然聚合过程仍可进行,但反应过程中会产生很多泡沫。如果乳化剂含量进一步增大,乳液体系的黏度将会进一步增大,聚合过程将会无法顺利进行。同样,乳化剂用量过低,聚合过程也会不稳定,对于本体系,当乳化剂质量分数小于2.0%时,反应中期即出现凝聚结块现象,聚合反应不能顺利进行。



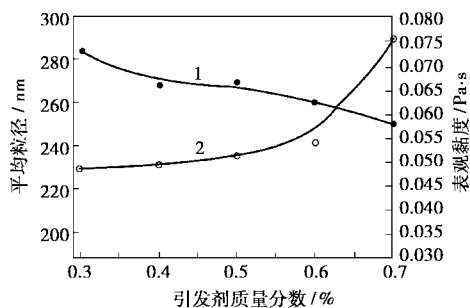
1—平均粒径;2—表观黏度

图2 乳化剂用量对乳液表观黏度和乳胶粒平均粒径的影响

### 2.3 引发剂用量的影响

图3为引发剂用量对乳液乳胶粒平均粒径和乳

液表观黏度的影响。随着引发剂浓度的增加,形成的初始自由基数目越多,活性中心数相应地也增加,同时乳胶粒的数目也越多,反应速率随之加快,平均粒径相应减小;另一方面,引发剂浓度增大,生成的初始粒子浓度增大,粒子的碰撞几率增大,平均粒径又会增加,两因素导致乳胶粒粒径最终呈现减小的趋势,但粒径减小的程度并不大。乳液黏度随引发剂用量的增大而增大,引发剂浓度太少,反应转化率下降,乳液残留单体气味较重;引发剂浓度太高又会增加乳液的黏度。因此在保证反应转化率的前提下,应尽量减少引发剂用量。

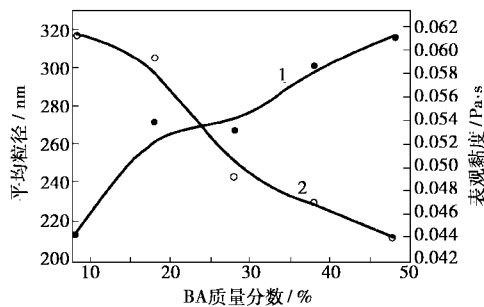


1—平均粒径;2—表观黏度

图3 引发剂浓度对乳液表观黏度及乳胶粒平均粒径的影响

### 2.4 单体配比的影响

单体中软单体比例增加,乳液表观黏度逐渐减小,乳胶粒平均粒径逐渐增大(图4)。在St/BA/AA体系中,单体BA相对于St是软单体,随着BA含量的增加,粒子的软黏性增加,乳胶粒间容易聚并成较大的粒子,软单体的含量越大,发生聚并的机会越多。由于粒径增大,乳胶粒的总表面积减小,粒子间相互作用减弱,乳液黏度随之减小。



1—平均粒径;2—表观黏度

图4 单体比对乳液表观黏度及乳胶粒平均粒径的影响

### 2.5 固含量的影响

增加乳液固含量,乳胶粒子粒径及乳液表观黏

度都逐渐增大(图 5)。随着乳液固含量的提高,单位体积乳液中聚合物粒子数目增加,粒子总表面积增加,这样一来就增强了粒子间相互作用和运动阻力,因而乳液表观黏度增大。另外,单体浓度增加,聚合反应速度加快,在同样的时间会生成较大的粒子,粒子本身通过增大粒径而维持自身体系的稳定。

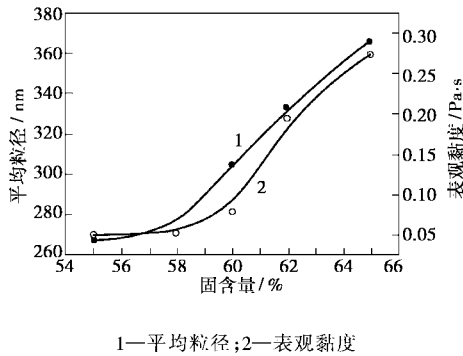


图 5 固含量对乳液表观黏度及乳胶粒平均粒径的影响

## 2.6 反应温度的影响

由于聚合温度越高,反应速率越大,即引发剂分解速率加快,初始自由基浓度增大,可生成更多的乳胶粒,乳胶粒粒径减小。同时,聚合反应温度提高,乳胶粒子变软,在聚合过程中粒子因碰撞而聚结的可能性随之增大;另一方面,乳胶粒子对乳化剂的吸附作用减弱,也造成粒子聚并加剧。几种因素共同作用,最后导致乳胶粒平均粒径随反应温度的升高呈逐渐增大的趋势,乳液表观黏度则因粒子间作用力的减小而逐渐降低。这样可解释图 6 的结果。聚合反应温度不能过低,否则引发剂分解速率减慢,引发效率随之降低,聚合反应单体的转化率也会较低,乳液中残留单体的气味较大。

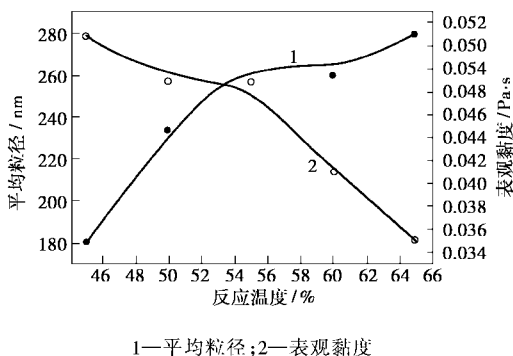


图 6 聚合反应温度对乳液表观黏度及乳胶粒平均粒径的影响

## 2.7 功能单体的影响

一般而言,在聚合过程中,水溶性单体的聚合物常常分布在乳胶粒子的表层或近表层。水溶性的功能单体对高固含量乳液性能的影响如图 7 所示。AA 是亲水性较强的功能单体,随着 AA 用量的增多,在相界面上的羧酸根离子( $-\text{COO}^-$ )伸向水介质与水分子之间形成较厚的水化层,自由水的体积分数相应地减少,导致粒子的运动阻力增大,即乳液的表观黏度逐渐增加,较厚的水化层还可以阻碍乳胶粒发生聚结,乳胶粒数相对较多,乳胶粒粒径减小。因此,随着功能单体 AA 的增加,乳胶粒粒径有逐渐减小的趋势,而乳液黏度逐渐增大。

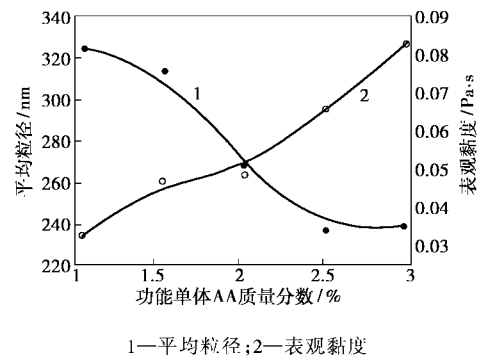


图 7 功能单体 AA 质量分数对乳液表观黏度及乳胶粒平均粒径的影响

## 3 结语

高固含量乳液聚合反应往往因体系黏度增大而失去稳定性,从而使反应不能顺利进行,这是能否制备高固含量乳液的关键所在。采用预乳化半连续方法,适当控制反应条件可以有效提高反应稳定性,得到高固含量聚合物乳液。

## 参考文献

- [1] 耿耀宗,曹同玉.合成聚合物乳液制造与应用技术[M].北京:中国轻工业出版社,1996.
- [2] 唐林生,张梅,张淑芬,等.[J].现代化工,2003,23(6):14-17.
- [3] Guyot A, Chu G, Schneider M, et al. [J]. Progress in Polymer Science, 2002, 27(8): 1573-1615.
- [4] 廖水蛟,艾照全,李建宗.[J].高分子材料科学与工程,2000,(4): 50-53.
- [5] 霍东熹,樊蓉溶,孙培勤,等.[J].高分子材料科学与工程,2000,(5):47-49.
- [6] Chu F, Guillot J, Guyot A. [J]. Colloid Polym Sci, 1998, 276: 305-312.
- [7] Chu F, Guyot A. [J]. Colloid Polym Sci, 2001, 279: 361-367.
- [8] 余樟清,李伯秋,李宝芳,等.[J].高等学校化学学报,1998,(3): 472-476. ■