

高固含量低粘度 P(MMA/BA/AA)乳液的制备及性能研究*

艾照全^{1,2**} 周奇龙² 孙桂林² 张洪涛² 谢长生¹

(¹ 华中科技大学材料科学与工程学院 武汉 430074)

(² 高分子材料湖北省重点实验室 湖北大学化学与材料科学学院 武汉 430062)

摘 要 先利用半连续种子乳液聚合法制备固含量为 50%, 粒径 480 nm 的单分散甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)与丙烯酸(AA)的共聚物种子乳液; 然后以上述种子乳液为介质, 十二烷基硫酸钠为乳化剂, 碳酸氢钠为缓冲剂, 过硫酸铵为引发剂制备固含量 72%, 乳胶粒具有二元分布特征的高固含量、低粘度稳定乳液: 其中大乳胶粒径 500~600 nm, 小乳胶粒径约 80 nm. 所得乳液中乳化剂总含量为聚合物质量的 2.1%; 粘度在剪切速率为 21 s^{-1} 时为 $400 \text{ mPa}\cdot\text{s}$. 另外, 相对于常规乳液, 所制备高固含量乳液胶膜具有更好的光泽度.

关键词 高固含量, 乳液, 丙烯酸酯, 制备

近年来, 高固含量乳液因具有以下优点而倍受关注, 更高的设备利用率, 更低的运输成本, 降低单位产品能耗. 除此之外, 水相的减少可大大缩短干燥和成膜时间——这有可能促使水基型环保涂料全面取代有机溶剂型涂料及胶粘剂^[1,2].

粘度是高固含量乳液制备过程中的关键参数. 研究表明, 传统乳液聚合固含量超过 55% 时, 粘度将急剧增加. 一般来说, 粘度过高对乳液的制备和应用都不利. 首先, 粘度太高, 制备过程中不易散热, 易产生“暴聚”; 其次, 粘度太高, 乳液聚合用设备如搅拌装置、传输泵的设计选型十分困难, 甚至根本无法进行; 第三, 在乳液产品的很多应用中, 如涂料、胶粘剂等, 粘度太高会给涂装过程带来很多问题; 第四, 粘度过高也不利于乳液的进一步加工. 因而, 控制低的粘度一直是高固含量乳液制备的关键^[3].

高固含量乳液制备的相关专利较多, 少有基础研究报道. 研究表明, 拓宽乳胶粒粒径分布, 即使乳胶粒具有二元、三元甚至多元粒径分布, 可获得高固含量、低粘度乳液^[2]. 需要指出的是, 这样的多元分布体系中必须保证大小粒子的粒径比在 6~8, 且大粒子体积分数占 75%~85%. 廖水蛟等^[4,5]曾用种子半连续乳液聚合制备了固含量 70% 左右的 MMA/BA/AA 聚合物乳液, 虽然该法可获得一定粒径分布, 但达不到上述要求, 因而所得产物粘度极高: 在剪切速率为 40.33 s^{-1} 粘

度为 $30 \sim 40 \text{ Pa}\cdot\text{s}$.

近来, Schneider^[6,7]等利用多步种子乳液聚合法以水性氧化-还原引发体系制备了固含量 73% 左右的 P(BA/MMA/AA)乳液, 其中乳化剂含量较低($\approx 3\%$), 粘度也较低($300 \sim 1000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, 剪切速率为 20 s^{-1}). 但其制备工艺复杂, 涉及到种子的预溶胀乳化剂注入及多步种子乳液的增长过程, 因而其制备周期也十分长, 不利于连续化生产.

另外, 高固含量乳液制备过程中极易产生凝胶, 增加乳化剂用量可一定程度减少凝胶量. 但是, 乳化剂用量的增加, 会影响乳胶膜的力学性能和耐水性. Chu^[8-10]等利用在半连续种子乳液聚合过程中注入单体或第二种子乳液的方法制备了固含量 65%、粘度适中的苯乙烯/丙烯酸丁酯聚合物乳液, 其乳化剂用量达 7%. 另外, 其制备时间长达 13 h.

本文采用二步法制备高固含量、低粘度 P(MMA/BA/AA)稳定乳液. 其中第一步为固含量 50% 的大粒径、单分散种子乳液的制备; 第二步, 以上述种子乳液为介质, 利用半连续加料工艺, 在大粒径种子乳液中生成小粒径乳胶粒, 制备了二元粒径分布、固含量大于 72% 的稳定乳液. 利用该法制备高固含量乳液耗时短, 工艺简单, 乳化剂用量小(低于单体质量的 3%), 所得产物粘度低, 仅为 $400 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ (剪切速率为 21 s^{-1}).

1 实验部分

1.1 药品

甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)及丙烯酸(AA)为国产工业品,经填有活性氧化铝柱除去阻聚剂后冷藏备用;过硫酸铵(APS)、碳酸氢钠(SBC)、十二烷基硫酸钠(SDS)及十二醇聚十五氧乙烯醚(OS-15)均为化学纯,直接使用;实验中使用水为除离子水。

1.2 乳液制备

乳液制备在一个装有搅拌器、冷凝管、温度计、N₂ 保护及加料装置的 1 L 四口烧瓶中进行,反应温度由一装有控温装置的水浴控制。其中大粒径种子乳液(SE)由种子半连续乳液聚合制备。先由初始加料制备固含量 10%,粒径为 200 nm 左右的种子乳液,再连续滴加预乳化单体使乳胶粒增长,同时提高固含量,加料完毕后升温至 80℃继续反应 30 min;高固含量乳液(HSCE)是以上述 SE 为介质,用单体半连续加料工艺制备,

加料完毕后升温至 85℃继续反应 40 min 至反应完成;为了便于比较,我们还利用种子半连续法制备了固含量 50%的常规乳液(CE),其乳化剂量略高于高固含量乳液,加料完毕后升温继续至 85℃继续反应 40 min 至反应完成。各种乳液的制备配方及产物特征分别见表 1、表 2。

1.3 表征

聚合过程中定时取适量样品,加入 5% 对苯二酚溶液,并立即放置到冰水中终止聚合,重量分析法测定转化率。Autosizer Loc-Pc963 (Malvern) 粒度分布仪测定乳胶粒径及粒径分布,乳胶粒平均直径用 Z 值表示,多分散性用 Poly 值表示,此值越大,表示粒径分布越宽。日本株式会社产的 100-SX 透射电镜(TEM)用来表征乳胶粒的微观形态,并校正乳胶粒径及分布。乳液固含量用热重法测定。乳液粘度由 NXS-11 型旋转粘度计(成都仪器厂)测定。乳液贮存稳定性以乳液在室温放置一个月后的状态表示。

Table 1 Recipes and characteristics of seeded and conventional emulsion respectively

Emulsion		BA(g)	MMA(g)	AA(g)	H ₂ O(g)	OS-15(g)	SDS(g)	APS(g)	SBC(g)	T(℃)	Time(min)	CR(%)	D _p (nm)
SE	IC	24	16	-	360	1.4	0.02	0.72	0.24	75	50	0.06	485
	EM	269	179	12.4	128	10	0.12	0.72	-	75	300		
CE	IC	24	16	-	360	1.0	1.0	0.72	-	75	50	0.71	119
	EM	269	179	12.4	128	5	5	0.72	1.44	80	240		

Where IC is initial charge, EM is emulsified monomers, CR is coagulum rate, and Time represents the reaction and feeding time respectively. T is the temperature during the initial and feeding stage respectively, which will rise to 80℃ for seeded emulsion(SE) and 85℃ for conventional one(CE) after the addition for another 30 min to finish the reaction.

Table 2 Formation and characteristics of high-solid-content emulsion

Emulsion		SE(g)	BA(g)	MMA(g)	AA(g)	SDS(g)	APS(g)	SBC(g)	T(℃)	Time(min)	SC(%)	CR(%)	SS
HE1	IC	500	45	30	2.1	7.5	0.9	0.9	80	20	60	< 0.05	A
	AM	-	45	30	2.1	-	-	-	80	30			
HE2	IC	500	45	30	2.1	7.5	0.9	0.9	80	20	65	< 0.05	A
	AM	-	90	60	4.2	-	-	-	80	60			
HE3	IC	500	45	30	2.1	7.5	0.9	0.9	80	20	70	< 0.05	A
	AM	-	135	90	6.3	-	-	-	80	90			
HE4	IC	500	45	30	2.1	7.5	0.9	0.9	80	20	72	0.05	A
	AM	-	180	120	8.4	-	-	-	80	120			
HE5	IC	500	45	30	2.1	10	1.2	0.9	80	20	72	> 5	A
	AM	-	225	150	10.4	-	-	-	80	150			

Where SE is the seeded emulsion prepared with the recipe in Table 1, IC is the initial charge, AM is additional monomers, CR is coagulum rate, and SC is the solid content of emulsion. SS is the storage stability of emulsion according to the state of the latex after storage for a month at room temperature, and A is good, B is fair, C represents little precipitate, which is ease to redisperse, and D indicates some precipitate. T is the temperature during the initial and feeding period respectively, which will rise to 85℃ for another 40 min after the addition to finish the reaction.

聚合过程稳定性用聚合过程中的凝胶率表示,其值通过以下方法测定。乳液冷却后室温用

250 目筛网过滤,收集滤网、反应器及搅拌器上渣滓,用清水漂洗后在 120℃下烘干,所得凝胶占

总单体用量的百分比即为凝胶率。

乳胶膜光泽度用 KGZ-1B 型镜向光泽度仪(天津伟达实验仪器厂)测定,测量头为 45°和 60°;其样品通过以下方法制备,将乳液稀释至 25%后在铝片上室温下成膜 2 星期;光泽度用光泽值表示,光泽值越大,表示光泽越好。

乳液中乳胶粒子个数根据以下公式计算而得^[11]:

$$N_p = \frac{(M_s + M_r) X_T}{\frac{4}{3} \pi \rho_{cop} (\frac{\bar{d}_v}{2})^3} \quad (1)$$

其中 M_s 是种子乳液中聚合物的重量, M_r 是取样

时加入反应器的总单体质量, X_T 是取样时的转化率, ρ_{cop} 是聚合物的密度, $\bar{d}_v$ 是由乳胶粒平均直径。

2 结果与讨论

2.1 大粒径种子乳液的制备

2.1.1 初始加料 固含量 50%, 粒径 480 ~ 500 nm 的单分散种子乳液理论乳胶粒浓度为 $8.0 \times 10^{15} \sim 7.0 \times 10^{15}$ 个/L, 起始种子乳液的乳胶粒径为 207 ~ 215 nm. 我们以此确定种子乳液制备的初始加料. 以表(1)中配方为基础, 调整各种参数后所得初始种子乳液的平均粒径如表 3.

Table 3 Influences of different parameters in initial charge on initial seeded emulsion

	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
SDS(g)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.016	0.012	0.04
OS-15(g)	2.0	2.0	2.0	2.0	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.2
APS(g)	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.24	0.72	0.72	0.72	0.72
NaHCO ₃ (g)	0.24	0.36	0.72	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24
Time(min)	80	80	80	80	80	120	50	50	50	50
D _p (nm)	273.1	294.0	314.7	205.8	200.9	213.1	204.4	248.4	352.3	157.5

Where Time is the reaction time of initial charge.

由表 3 可知,要获得较大粒径种子乳液, 离子型乳化剂 SDS 含量应远远小于其临界胶束浓度(2.33 g/L). 这是因为离子型乳化剂有利于生成小粒径乳胶粒,而非离子型乳化剂有利于生成大粒径乳胶粒,这与 Schneider^[12]等所得的结论一致. 缓冲剂的用量对乳胶粒的大小影响也很大,由表 3 可以看出,随着 NaHCO₃ 浓度增加,乳胶粒径增大,这可能是由于离子强度的增加,促使部分乳胶粒的聚集.另外引发剂 APS 用量也影响乳胶粒的大小,由表可知,随着 APS 浓度提高,乳胶粒径减小,这是由于引发剂浓度的增加使得生成有乳胶粒个数增加,从而减小了乳胶粒的粒径;但引发剂浓度也不宜过低,否则会影响反应的速度.由表 3 可知,S7 配方最符合要求,因而我们以此作为初始加料配方。

2.1.2 乳胶粒的增长 控制二次成核是乳胶粒增长过程的关键.由于单体中 MMA 含量较高,均相成核比较严重^[12],仅仅通过控制加料速度不能很好的减少二次成核.降低反应温度可以降低 MMA 均相成核的速率,从而减少二次成核的发生;另外,为了保证反应的速率,我们将反应的温度控制在 75℃.同样,减少了 SDS 用量也是为了避免二次成核的发生;但与 Schneider^[12]全部使用

非离子型乳化剂不同的是,如果全部使用 OS-15,产物的凝胶率总是大于 1%.考虑到上述各种因素后,滴加预乳化单体配方如表 1 所示。

种子乳液聚合中,使单体处于饥饿状态是控制二次成核的必要条件.图 1 是种子增长过程中的瞬时转化率.由图可以看出,预乳化单体滴加阶段的瞬时转化率总是大于 95%,即单体始终处于饥饿状态下聚合。

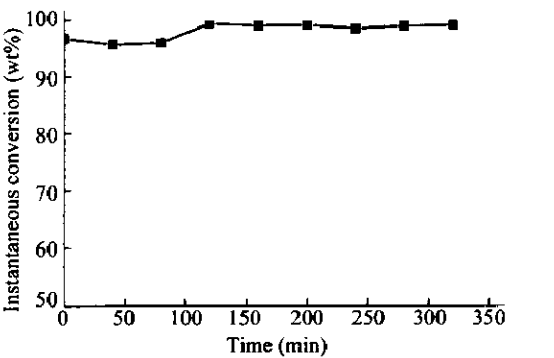


Fig. 1 Instantaneous conversion during feeding stage of SE preparation in Table 1

图 2 是种子乳液制备过程中的粒径增长及乳胶粒个数随时间变化图,其时间的起点是起始加料反应 50 min 后,即从滴加预乳化单体开始计时.由图可以看出,起始加料所得聚合物乳液粒径为

200 nm,随着单体的滴加,乳胶粒的平均粒径逐渐增加;另外,由图还可看出乳胶粒的个数基本保持不变,中间有一个粒子个数增多的过程说明仍然存在一定程度上的二次成核,而后来乳胶粒的个数小于初始乳胶粒的个数可能是二次成核后生成的小乳胶粒与大粒径种子乳胶粒争夺乳化剂致使体系乳化剂覆盖面积减少而最终导致部分乳胶粒相互聚集的结果。

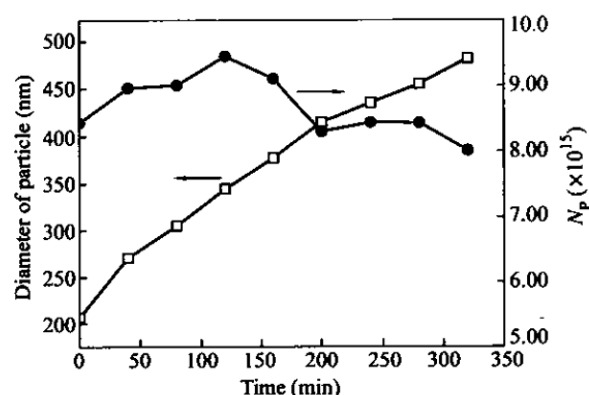


Fig. 2 Evolution of particle size and number as a function of time during the feeding stage of SE preparation in Table 1

图3是乳胶粒增长过程中粒径的多分散性指数随时间变化图。如图所示,乳液的多分散性在加料前期基本保持不变,后期略有增加,但均未超过0.1,说明所制备的大粒径种子乳液具有非常好的单分散性。

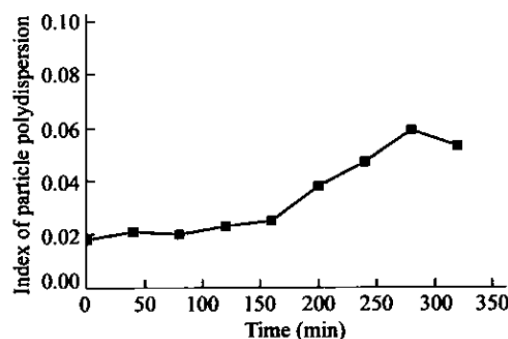


Fig. 3 Evolution of mono-dispersity of particals of SE in Table 1 as a function of time during the feeding stage

2.1.3 高固含量、大粒径种子乳液的性能 从种子乳液的电镜照片(图4)可以看出所制备的种子乳液单分散性非常好。要说明的是,由于电镜样品是在室温下成膜,而聚合物的设计 T_g 值为 -5°C ,因而乳胶粒呈六边形,虽不能很好的表征粒径,但可以看出乳胶粒具有较好的单分散性;另外,胶膜的周围有部分重叠。

图5是不同剪切速率时种子乳液粘度变化

图。由图可以看出,种子乳液粘度很低,远远小于相同固含量的常规乳液(图6)。这可能是由于种子乳液中乳胶粒较大,而乳胶粒的双电层厚度与粒子大小无关^[13],因而种子乳液中乳胶粒具有较小的流体力学体积。由图还可以看出,种子乳液具有牛顿流体的特征。

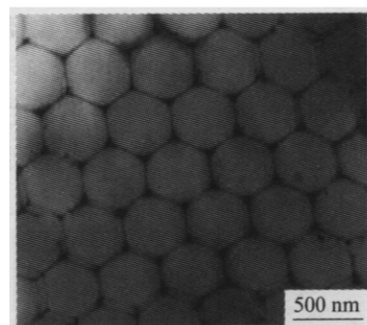


Fig. 4 Transmission electron micrographs (JEM-100SX) of seeded emulsion(SE) prepared in Table 1 Observed at room temperature

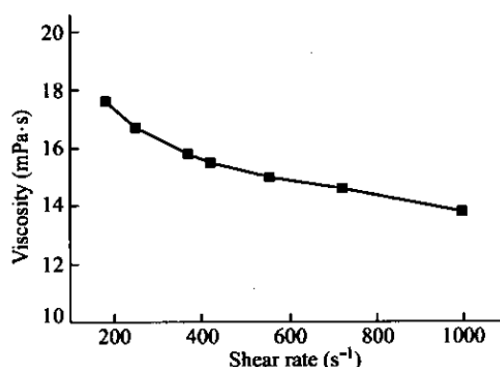


Fig. 5 Viscosity of seeded emulsion(SE) in Table 1 as a function of shear rate

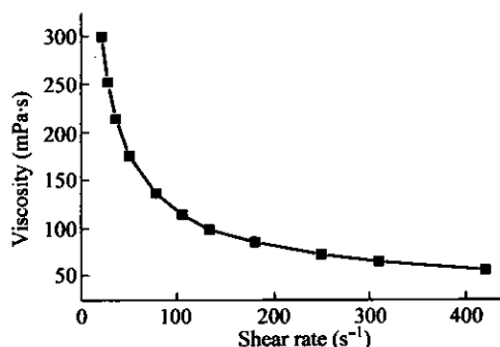


Fig. 6 Viscosity of conventional emulsion(CE) in Table 1 as function of shear rate

2.2 高固含量乳液的制备及性能

2.2.1 聚合过程稳定性 由表2可知,当乳液固含量 $\leq 72\%$ 时,聚合过程中的凝胶率均低于0.05%,聚合过程非常稳定;而当理论固含量达

(HE5)74%时,凝胶率大于5%,实际所测固含量仍为72%.这表明在该条件下制备乳液能达到的最高固含量为72%.

2.2.2 乳胶粒的形态及分布 图7分别是高固含量乳液 HE2 与 HE4 的电镜照片.由图可以看出乳液中乳胶粒总体上呈二元粒径分布,其中大乳胶粒粒径约 500~600 nm,小乳胶粒粒径约 80 nm;大小乳胶粒的粒径比为 6~8.相比种子乳液,大粒子粒径有所增加,即有一部分单体在种子乳胶粒中溶胀后聚合,而另外一部分单体则用于小乳胶粒的生成.

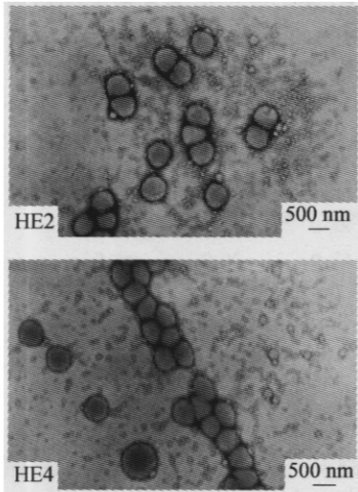


Fig. 7 Transmission electron micrographs(JEM-100SX) of HE2 and HE4.
Phosphotungstic acid was used as a marker to allow us to detect the small particles in the film(observed at room temperature).

照片还显示,体系中存在少量中等粒径粒子,粒径约 200 nm.其产生可能来自以下几个方面.
(1)由于高固含量乳液中乳胶粒子密度大,活性自由基的扩散困难,可能出现增长不均匀的现象;
(2)种子阶段聚集在大乳胶粒上的小粒子在制备高固含乳液过程中,由于乳化剂浓度的增加而发生解聚;
(3)聚合过程中生成的小乳胶粒之间相互聚集成较大乳胶粒.

另外,两张图片中都可以观察到乳胶粒尤其是大乳胶粒的粘并和变形现象,其主要原因是乳胶粒玻璃化温度较低和乳化剂含量少所致.

2.2.3 乳液粘度及流变性 图8高固含量乳液粘度及切应力随剪切速率变化图.由图可知,随着乳液固含量的提高,乳液粘度显著增加,但均不超过 600 mPa·s.另外,所制备的高固含量乳液均具有假塑性流体的特征.高固含量乳液具有如此低的粘度主要是由于乳胶粒分布所致.大小乳胶

粒的粒径比在 6~8 有利于小粒径乳胶粒填充到大乳胶粒的间隙,如图7所示,从而在一定粘度时提高固含量,或在一定固含量时降低粘度.这与 Greenwood^[14]等所得结论一致.另外,如图7所示,乳胶粒之间的粘并和变形也促进了产物的高固含量、低粘度,粒子的变形可以减少乳胶粒之间的间隙,改善乳胶粒的堆砌,从而在高固含量时获得较低的粘度.还要注意的,HE5 与 HE4 虽然具有相同固含量,但粘度却相差较大.这可能是两者乳化剂、引发剂用量及粒径分布不同而综合作用的结果,这些因素将在后续论文中详细阐述.

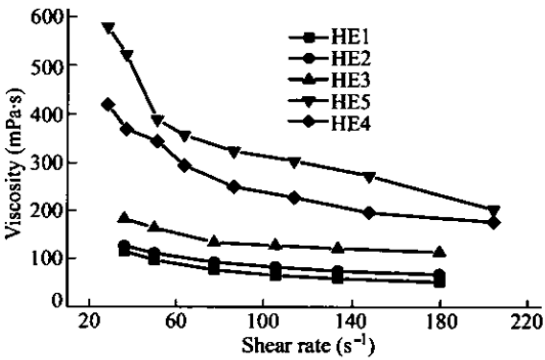


Fig. 8 Viscosity of high-solid-content emulsions in Table 2 as a function of shear rate

2.2.4 乳液的贮存稳定性 由表2可以看出,乳液的贮存稳定性非常好.

2.2.5 乳胶膜的光泽度 值得注意的是,高固含量乳液胶膜的光泽度也较常规乳液及大径种子乳液强很多.表4是 SE、CE 及 HE4 成膜后的光泽度比较.可能的原因是高固含量乳液中小乳胶粒在成膜过程中也起到了填补缝隙的作用,这样使得成膜更为完整,胶膜光泽度更好.高固含量乳液的这种性质可望应用于制备干燥成膜速度快的高光环保涂料.

Table 4 Glossiness comparison of SE,CE and HE4

Measurement head	Gloss number		
	SE	CE	HE4
45°	55	92.2	115.4
60°	25.0	44.4	65.9

Where SE and CE is the seeded emulsion and conventional emulsin prepared in Table 1 respectively, and HE4 is the high solid content emulsin prepared in Table 2.

综上所述,以固含量 50%、粒径 480 nm 的种子乳液为介质制备高固含量乳液,不仅制备工艺简单,制备周期短,聚合过程稳定,且乳化剂用量低.由于所得乳液中乳胶粒呈二元粒径分布,大小

乳胶粒的粒径比为 6~8,小乳胶粒可填充到大乳胶粒的间隙,因而不只乳液粘度低,还具有较常规乳液更好的光泽度.另外,该法制备的高固含量乳液贮存稳定性良好.

REFERENCES

- 1 Ai Zhaoquan(艾照全), Liao Shuijiao(廖水蛟), Li Jianzhong(李建宗). Synth Resin and Plast(合成橡胶工业), 1996, 19(6): 331 ~ 333
- 2 Ai Zhaoquan(艾照全), Zhou Qilong(周奇龙), Zhang Hongtao(张洪涛). Polymer Bulletin(高分子通报), 2004, (3): 43 ~ 48
- 3 Guyot A, Chu F, Schneider M, Graillat C, McKenna T F. Progress in Polym Sci, 2002, 27: 1573 ~ 1615
- 4 Liao Shuijiao(廖水蛟), Ai Zhaoquan(艾照全), Li Jianzhong(李建宗). Polym Materials Sci Eng(高分子材料科学与工程), 2000, 16(4): 50 ~ 53
- 5 Liao Shuijiao(廖水蛟), Ai Zhaoquan(艾照全), Li Jianzhong(李建宗). Polym Materials Sci Eng(高分子材料科学与工程), 2000, 16(2): 74 ~ 76
- 6 Schneider M, Graillat C, Guyot A, McKenna T F. J Appl Polym Sci, 2002, 84: 1916 ~ 1934
- 7 Schneider M, Graillat C, Guyot A, Betremieux I, McKenna T F. J Appl Polym Sci, 2002, 84: 1935 ~ 1948
- 8 Chu F, Graillat C, Guyot A. J Appl Polym Sci, 1998, 70: 2667 ~ 2677
- 9 Chu F, Guillot J, Guyot A. Polym Adv Technol, 1998, 9: 844 ~ 850
- 10 Chu F, Guillot J, Guyot A. Polym Adv Technol, 1998, 9: 851 ~ 857
- 11 Elias U, Jacqueline F. Polymer, 1995, 36(5): 1045 ~ 1052
- 12 Schneider M, Graillat C, Guyot A, McKenna T F. J Appl Polym Sci, 2002, 84: 1897 ~ 1915
- 13 Schneider M, Claverie J, Graillat C, McKenna T F. J Appl Polym Sci, 2002, 84: 1878 ~ 1896
- 14 Greenwood R, Luckham P F, Gregory T. J Colloid and Interface Sci, 1997, 191: 11 ~ 21

PREPARATION AND PROPERTY STUDY OF HIGH-SOLID-CONTENT AND LOW-VISCOSITY P(MMA/BA/AA) EMULSIONS

AI Zhaoquan^{1,2}, ZHOU Qilong², SUN Guilin², ZHANG Hongtao², XIE Changsheng¹

(¹ Department of Material Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)

(² Faculty of Chemistry and Material Science, Hubei University, Wuhan 430062)

Abstract A new method of preparing high-solid-content and low-viscosity poly(methyl methacrylate/*n*-butyl acrylate/acrylic acid) emulsion with relative low emulsifier concentration and simple technology was investigated. It contains two steps, *i. e.* (1) prepare mono-dispersed P(MMA/BA/AA) seeded emulsion with solid content at 50% and large particle size (480 ~ 500 nm) by semi-continuous seeded emulsion polymerization; (2) use the seeded emulsion as medium, sodium dodecyl sulfate as emulsifier, sodium bicarbonate as buffer and ammonia persulfate as initiator to prepare target emulsion by semi-continuous emulsion polymerization. The preparing period was about 8 h. The total mass ratio of monomers was MMA:BA = 40:60, and the amount of AA was 3.0% of the total mass of monomers. A series of such emulsions were prepared, in which the highest solid content was 72% with a viscosity of 400 mPa·s at a shear rate of 20 s⁻¹ and the coagulum rate was 0.05%, and the emulsifier concentration of which was 2.1% of the mass of monomers. The stability during polymerization, particle size, rheology properties, gloss properties *etc.* of the seeded emulsion and the high-solid-content emulsion were also discussed and compared with the conventional emulsion, which was prepared with almost the same recipe. The results indicated that the obtained emulsions were bimodal in particle size, the large particle diameter was 500 ~ 600 nm and that of the small one was about 80 nm, which led to its low viscosity, as well as better glossy properties of films. It is concluded that preparing high-solid-content P(MMA/BA/AA) with this method has the following merits, (1) simple technology, (2) short preparing period, (3) low emulsifier concentration, (4) low viscosity and high gloss value.

Key words High solid content, Emulsion, Low viscosity, Preparation