

反相悬浮聚合法制备球状卡波树脂的研究*

华 慢^{1,2} 龚元元² 梁 晖¹ 卢 江^{1**}

(¹ 中山大学化学与化学工程学院 广州 510275) (² 广州天赐高新材料股份有限公司 广州 510760)

摘 要 以偶氮二异丁脒盐酸盐(V50)作为引发剂,失水山梨醇硬脂酸酯(Span60)和聚二甲基硅氧烷 PEG-7 磷酸酯为复合分散剂,蔗糖烯丙基醚和三甲基丙基聚氧乙烯(15)醚三丙烯酸酯为复合交联剂,丙烯酸为单体,正己烷为反应介质,采用反相悬浮聚合方法制备了球状卡波树脂.用光学显微镜和扫描电镜分别对聚合反应的成粒过程和产物的形貌进行了研究.结果表明,聚合体系呈现典型的悬浮聚合相态特征,并获得了堆积密度较高(0.65 g/cm^3)的球状卡波树脂.聚合反应动力学研究结果表明,该反相悬浮聚合的聚合速率对单体浓度和引发剂浓度的反应级数分别约为1.36和0.70;聚合反应的表现活化能为 78.0 kJ/mol .交联剂对卡波树脂的性能有重要的影响,通过适度交联可提高产物的增稠效率及其抗剪切性能.

关键词 反相悬浮聚合,球状卡波树脂,聚合动力学,增稠

卡波树脂(carbomer resin)是具有一定交联结构的水溶性丙烯酸聚合物,最早由美国古立德公司制造并面世市场^[1].其作为水溶性的流变改性增稠剂被广泛用于个人护理品已有50多年的历史^[2].由于这类产品性能优异,用途广泛,国际上开发和新产品的推出方兴未艾.所采用的合成工艺基本上是以苯、乙酸乙酯、环己烷等为溶剂体系的沉淀聚合^[3~7],以及超临界 CO_2 的沉淀聚合^[8],得到微粉末的卡波树脂.目前卡波树脂产品也几乎全部以松散粉末状形式出现,在使用过程中存在诸多问题.微酸性粉末卡波树脂容易带静电荷,在物料转移时起粉严重,使用过程中产生大量粉尘,对环境和操作人员的身体都会造成严重的危害.同时,在水中分散使用过程时,易结团,导致溶解(胀)速度慢且耗时耗能.如果是被管道输送,常常造成管道堵塞而造成给料困难.此外,微粉末的卡波树脂存在着堆积密度小,库存占空间大且运输成本增加等问题.

目前已有人开始关注上述问题,并提出解决方法.有专利报道了^[9]一种颗粒状聚丙烯酸树脂的制造方法,但制造工序烦琐复杂,需要将聚合产物再吸入有机溶剂进行凝聚化,进一步通过干燥、粉碎、分级过筛等工序,才能得颗粒状产品.另外,

因为粉碎是在机械摩擦或冲击力作用下进行,致使树脂裂成不规则形状,产品存在粒径不一,易碎.

从20世纪90年代开始,研究者将反相悬浮聚合工艺应用于丙烯酸及其钠盐的聚合,但大多集中于高吸水性树脂的研究,其合成工艺一般以无机过氧类引发剂如过硫酸钾以及水溶性氧化-还原体系如过硫酸钾-亚硫酸氢钠为引发剂, N,N' -亚甲基双丙烯酰胺为交联剂,有机小分子表面活性剂如司班和/或烷基酯作为分散剂,制备高度交联(不溶于水)的吸水性树脂^[10~13],而对采用反相悬浮聚合法合成球状卡波树脂(水溶性)的开发研究还鲜有报道.为了解决上述问题,本文以偶氮二异丁脒盐酸盐(V50)作为引发剂,Span60和聚二甲基硅氧烷 PEG-7 磷酸酯为复合分散剂,蔗糖烯丙基醚和三甲基丙基聚氧乙烯(15)醚三丙烯酸酯为复合交联单体,采用反相悬浮聚合方法成功获得了堆积密度高的球状卡波树脂.着重研究了聚合反应的成粒过程、分散剂的加入量对产物形貌的影响、反应动力学,以及交联剂用量对产物流变性能的影响,为反相悬浮聚合制备球状卡波树脂的工业化生产提供参考.

* 2012-12-12 收稿,2013-02-22 修稿;广东省自然科学基金(基金号 S2011010001311)和2009年广州市技术创新专项资金资助项目.

** 通讯联系人,E-mail:gaofenzi@mail.sysu.edu.cn

1 实验部分

1.1 主要原料

丙烯酸($\geq 99\%$),上海华谊丙烯酸有限公司,经减压精馏后低温保存;偶氮二异丁腈盐酸盐(V50, $\geq 98\%$),山东海明化工有限公司;失水山梨醇硬脂酸酯(Span60,工业级),江苏省海安石油化工厂;聚二甲基硅氧烷 PEG-7 磷酸酯(DCP, $\geq 99\%$),Phoenix Chemical Inc.;蔗糖烯丙基醚(ASE, 99%),深圳聚特科技有限公司;三甲基丙基聚氧乙烯(15)醚三丙烯酸酯(TPET, $\geq 98\%$),Sartomer Company Inc. 其它试剂均为分析纯,直接使用.

1.2 球状卡波树脂的合成

典型的合成过程如下所述.

在装有搅拌器、回流冷凝器和氮气导入管的 1000 mL 四口烧瓶中,加入分散介质正己烷 606 mL、分散剂聚二甲基硅氧烷 PEG-7 磷酸酯(DCP)为 0.189 g 和 Span60 为 0.189 g,充分搅拌,通氮气驱氧;在 500 mL 烧杯中加入丙烯酸 57.72 g,冰浴下边搅拌边缓慢滴加氢氧化钠水溶液约 100 mL(9.6 g NaOH + 100 g 水)中和,然后再加入交联单体 ASE 0.354 g 和 TPET 0.0236 g,混合均匀后,缓慢加入 1000 mL 四口烧瓶中,在连续搅拌下使其与正己烷混合成为反相悬浮液;升温至 50 $^{\circ}\text{C}$,用滴液漏斗向聚合体系中滴加预先配好的 V50 引发剂水溶液(0.2886 g 的 V50 溶于 50 mL 水中),1 h 滴完,继续恒温反应 3 h;升温至 64.5 $^{\circ}\text{C}$ 脱水量为 85% 后,冷却后出料,滤去正己烷,在真空烘箱中 100 $^{\circ}\text{C}$ 烘干,得到球状卡波树脂.用碘量法测定所取样中单体双键含量,通过计算得到体系在不同聚合时间的单体转化率.聚合动力学研究时采用一次投料法.

1.3 聚合产物性能测试

1.3.1 形貌观察

聚合反应过程中不同时间取样,用偏光熔点测定仪 XPN-203E 型(上海长方光学仪器有限公司)跟踪拍摄和分析聚合体系成粒过程.聚合产物用双面胶固定在扫描电镜样品台上,真空镀金后用扫描电镜 S-520 型(Hitachi 公司)对形貌进行分析.

1.3.2 黏度法测定聚合物的黏均分子质量

以 1 mol/L 的 NaCl 水溶液为溶剂,配制 0.002 g/mL 的聚合物溶液,(25 $\pm$ 0.05) $^{\circ}\text{C}$ 下用乌

式黏度计(毛细管内径:0.4 ~ 0.5 mm),采用一点法测定聚合物特性粘度 $[\eta]$ ^[14].黏均分子质量据公式 $[\eta] = kM_{\eta}^{\alpha}$ 计算,其中, $k = 0.01547$, $\alpha = 0.9$.

1.3.3 1.0% 的聚合物水溶液黏度和透光度的测定

卡波树脂在应用配方中的使用量通常为质量百分比 0.2% ~ 1.5% 左右,因此本实验以中间值 1.0% 的聚合物水溶液为研究对象,并参照美国 Lubrizol 公司卡波树脂产品的黏度和透光率的检测方法进行测试.

用 500 mL 量筒量取 300 mL 去离子水于 500 mL 的烧杯中,然后称取聚合物试样(3.0 $\pm$ 0.005) g 慢慢洒入水中,加样时间控制在 30 ~ 45 s 之间,搅拌至试样完全溶解均匀(约 30 min),接着在 300 r/min 的速度下边搅拌边用 18% 氢氧化钠溶液调节 pH 值 7.30 ~ 7.80(采用 w (水胶样): w (水) = 1:10 的比例进行 pH 值的测试),搅拌时间约 10 min,将中和后的卡波溶液装入 150 mL 透明塑料瓶中,离心消泡后 25 $^{\circ}\text{C}$ 下恒温 1 h.用 Brookfield-RVT 黏度计(6 $^{\#}$ 转子)在转速为 20 r/min 下检测黏度,转子稳定在 30 ~ 45 s 时读数.

取上述中和后的聚合物溶液,在 UV-1700 型或相匹配的紫外-分光光度计上测定 $\lambda = 420$ nm 波长下的透光率(完全透明的聚合物水溶液在此波长下无吸收,即透光率 100%).

1.3.4 动态激光光散射(DLS)测定

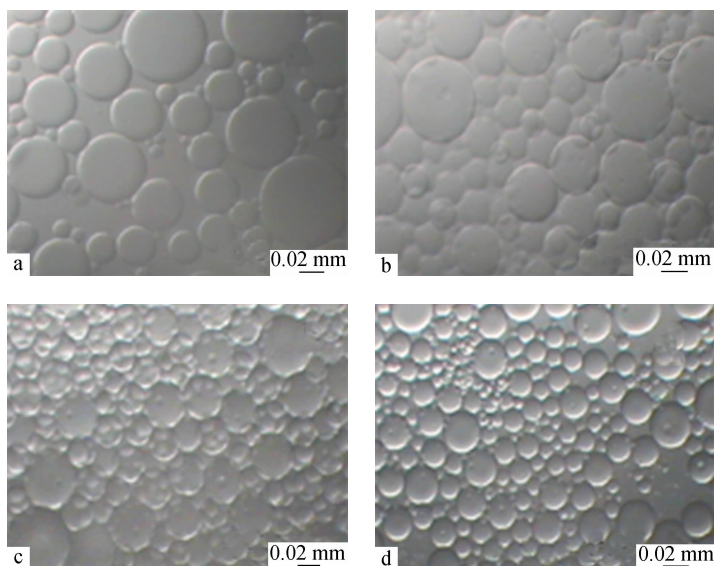
DLS 在美国 Brookhaven BI-200SM 动静态激光光散射仪上进行.测量温度为 25 $^{\circ}\text{C}$,He-Ne 激光光源波长为 532 nm.

2 结果与讨论

2.1 聚合反应成粒过程及产物形貌

使用 DCP/Span60(单体质量的 0.6%; $w(\text{DCP})/w(\text{Span60}) = 1$)为复合分散剂,正己烷为分散介质,借助搅拌将丙烯酸水溶液(丙烯酸的中和度为 30%)分散成小液滴悬浮于正己烷中(油水质量比为 2.5),V50(单体质量的 0.5%)为引发剂进行丙烯酸反相悬浮聚合.在反相悬浮聚合中,聚合产物的成粒过程不仅影响最终产物的颗粒形态及性能,也将直接影响聚合过程的稳定性.因此,用显微镜跟踪了反应过程中的成粒形貌,如图 1 所示.聚合反应开始时,单体水溶液在搅拌和分散剂的作用下,在油相中分散成液珠(图 1(a)).随着反

到一定的脱水量、聚合结束,完全形成固态聚合物珠粒(图 1(d)). 以上结果表明,聚合体系呈现典型的悬浮聚合相态特征.



分散剂的加入量对产物形貌的影响, 固定其它条件, 当分散剂加入量为从 0.6 wt% 下降到 0.3 wt% 时, 产物粒径由约 70 μm 增大到约 110 μm , 并出现粒子粘结 (图 2(c)); 而当分散剂加入量过高, 如增大到 0.9 wt% 时, 产物粒径则明显变小, 为约 35 μm 左右 (图 2(d)), 虽然粒子相对均匀、无粘结, 但由于粒子较细, 使用过程中可能会有少量的粉尘产生。

2.2.1 聚合反应速率与温度的关系

在反相悬浮聚合体系中,分散剂的种类和用量等条件会影响到聚合体系的稳定性,从而影响产物粒子的形态. 实验研究结果表明,单独使用 Span60 为分散剂时,聚合体系不稳定,导致聚合物粘结;而单独使用聚二甲基硅氧烷 PEG-7 磷酸酯 (DCP, 其结构可表示为

$$\begin{array}{c} \text{Me} \quad \text{Me} \quad \text{OH} \\ | \quad | \quad | \\ \text{-(SiO)}_n\text{-Si-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-P=O} \\ | \quad | \quad | \\ \text{Me} \quad \text{Me} \quad \text{OH} \end{array}$$

或者 DCP 与 Span60 复合使用时分散效果都良好,反应体系稳定、无粘壁和聚结成块现象产生. 考虑到成本,我们采用 DCP/Span60 复合分散体系. 进一步用扫描电镜考察了 DCP/Span60 复合

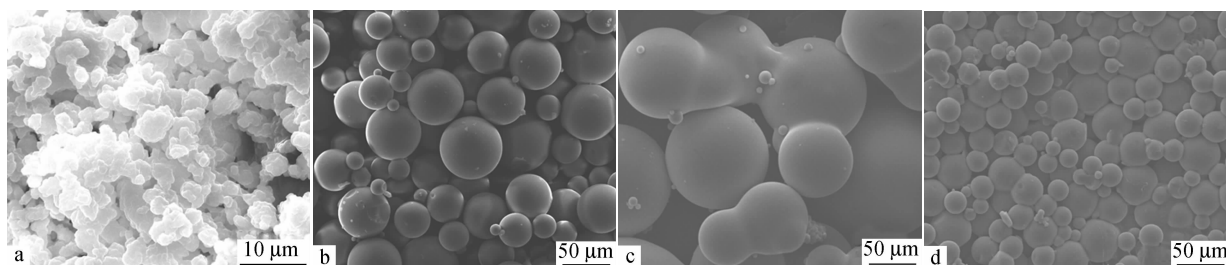


Fig. 2 SEM photographs of PAA particles prepared by precipitation polymerization (a) and inverse suspension polymerization using 0.6 wt% (b), 0.3 wt% (c) and 0.9 wt% (d) DCP/Span60 as dispersants

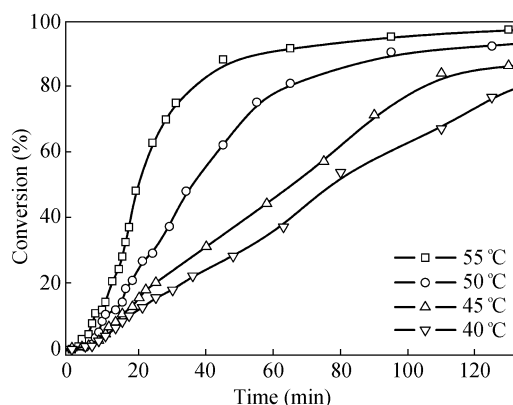


Fig. 3 The relationship between conversion and time at (▽) 40 °C, (△) 45 °C, (○) 50 °C and (□) 55 °C

对于引发剂热分解引发的自由基聚合,其聚合速率可表示为:

$$R_p = k[I]^a[M]^b$$

其中,速率常数 k 随温度的变化遵循 Arrhenius 方程:

$$\ln k = \ln A - E_R/RT$$

因此,聚合速率取对数后又可表示为:

$$\ln R_p = \ln A + \ln[I]^a[M]^b - E_R/RT$$

对图 3 中初始阶段(转化率 < 10%)的转化率-时间曲线进行线性回归,由直线斜率得到不同温度下的初始聚合速率 R_p ,以 $\ln R_p$ 对 $1/T$ 作图得到一条直线(图 4).直线的斜率即为 $-E_R/R$ (R 为气体常数),由此得出该反相悬浮聚合体系的表观活化能 E_R 为 78.0 kJ mol^{-1} .

2.2.2 聚合反应速率与单体浓度、引发剂浓度的关系

50 °C 下,在 $2 \sim 4.82 \text{ mol/L}$ 范围内改变水相中单体浓度,其它反应条件同上 2.2.1 节,研究单体浓度对聚合反应速率的影响.以 $\ln R_p$ 对 $\ln[M]$ 作图,得一直线如图 5 所示.由直线斜率求出聚合速率 R_p 与单体浓度 $[M]$ 的级数关系为约 1.36,即 $R_p \propto [M]^{1.36}$,比经典的自由基聚合的级数关系

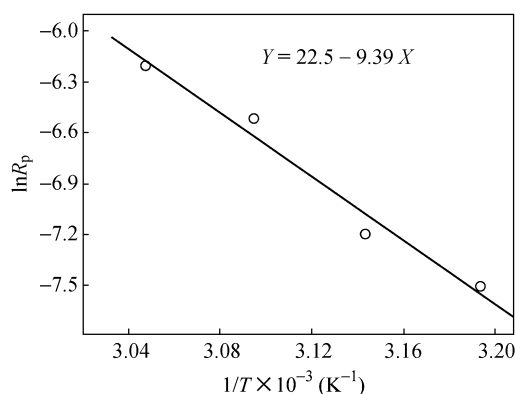


Fig. 4 Dependence of polymerization rate on the temperature (40 ~ 55 °C)

$[V50] = 1.36 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$; $[M] = 3.82 \text{ mol/L}$

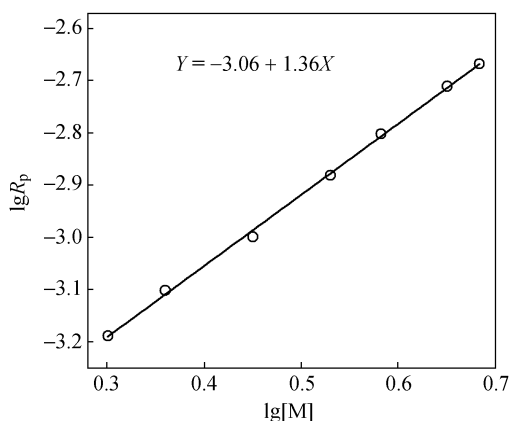


Fig. 5 Dependence of polymerization rate on the monomer concentration ($2 \sim 4.82 \text{ mol/L}$) at 50 °C

$[V50] = 1.36 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

1.0 要高,说明该反相悬浮聚合体系对单体浓度的依赖性较大.反相悬浮聚合可以看成微小液滴内进行的溶液聚合,在反应过程中虽有高速搅拌,但单体液滴内部液滴体的溶液是静止的,液滴内体系黏度随 $[M]$ 的增加而增加,链终止几率下降从而提高 R_p ^[15];另外,部分单体可能参与了引发反应,也会导致 R_p 与 $[M]$ 级数大于 1^[16].

改变引发剂浓度,在 $3.0 \times 10^{-3} \sim 7.0 \times 10^{-3}$ mol/L 范围内变化,其它反应条件同上,考察引发剂浓度对反应速率的影响,聚合反应速率 R_p 与引发剂浓度 $[I]$ 的关系如图 6 所示,可以看出 $\ln R_p$ 对 $\ln [I]$ 呈良好的线的关系,由直线斜率求得 R_p 与 $[I]$ 为 0.70 次方关系,较之一般由引发剂热引发、终止方式为双基终止的自由基聚合时的 0.5 略高,说明聚合体系中除大分子链自由基的双基链终止方式以外,还存在着大分子链自由基的单基链终止反应,即增长链自由基与初级自由基的终止反应^[17].

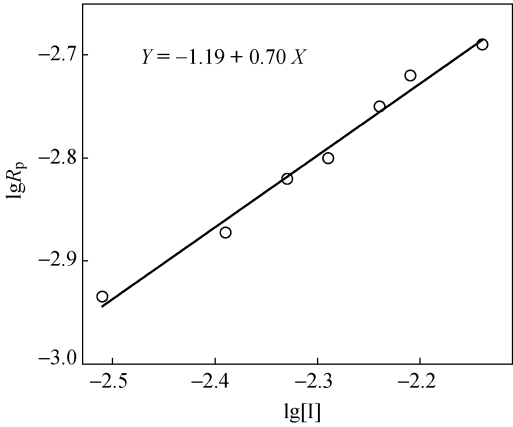


Fig. 6 Dependence of polymerization rate on the initiator concentration ($3.0 \times 10^{-3} \sim 7.0 \times 10^{-3}$ mol/L) at 50 °C
[M] = 3.82 mol/L

2.3 交联剂对卡波树脂增稠和流变性能的影响

卡波树脂最重要的用途是作为水溶性的流变改性增稠剂,在制备过程中需加入一定量的交联剂来提高聚合物的分子量和黏度,以强化其增稠效能,更重要的是可以明显增强其抗剪切能力^[18]. 为此,我们选择了合成卡波树脂常用的交联剂蔗糖烯丙基醚(ASE)^[1],由于 ASE 的双键为烯丙基醚结构,反应活性相对较低,交联剂消耗速度较慢,比较容易得到结构较均匀的产物. 同时我们的前期实验结果表明,聚合体系中加入少量的三甲基丙基聚氧乙烯(15)醚三丙烯酸酯(TPET)交联单体时,在聚合物交联的同时,将亲水性聚氧乙烯醚链段引入了聚合物结构中,产物的颗粒形态及性能特别是透光率都较好;但是当 TPET 加入量过多,由于其丙烯酸酯双键的反应活性相对较高,且易自交联,产物的交联结构不均匀,透光率反而下降因此,我们采用 ASE 和与少量 TPET 共用作为复合交联单体 ($w(\text{ASE})/w(\text{TPET}) = 15$),保持其它反应条件相同,分别考

察了交联剂的用量对所得卡波树脂的分子量、黏度和流变等性能的影响.

2.3.1 交联剂用量对分子量、黏度和透光率的影响

由图 7 可知,聚合物分子量随着交联剂用量的增加而增大. 由于交联单体在聚合反应过程中与丙烯酸单体共聚,使产物具有一定的立体网状结构,聚合物分子量增大. 与之相对应,产物卡波树脂水溶液的黏度大小也发生明显变化. 当交联剂加入量少于 0.6 wt% 时,卡波树脂水溶液(1.0%, pH = 7)的黏度随着交联剂用量的增加而增加;交联剂用量超过 0.6 wt% 时,黏度随着交联剂用量的增加反而下降. 影响水溶性卡波树脂增稠能力的主要因素是吸水倍率和凝胶微粒的弹性模量^[16]. 随着交联剂用量的增加,交联度增加,吸水溶胀后凝胶微粒的弹性模量升高,黏度升高. 但是交联剂用量太高时,虽然交联充分,但过高的交联度会使聚合物的最大吸水倍率下降,因此黏度或增稠能力反而下降.

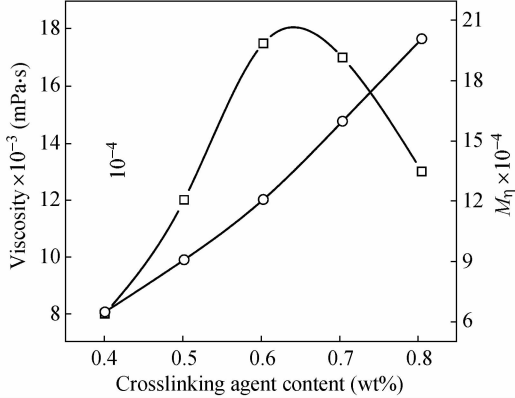


Fig. 7 Effect of crosslinking agent dose on viscosity ($\square$) of carboxymethyl resin aqueous solution (1.0%) and viscosity-average molecule weight ($\circ$)

交联剂用量对卡波树脂水溶液的透光率及其在水溶液中粒径大小(流体力学直径,由 DLS 测定)的影响见图 8. 随交联剂加入量的增加,透光率下降而粒径有上升的趋势. 但是交联剂的加入量增加到 0.6 wt% 时,透光率仍能保持在 95% 左右,相应地所形成水凝胶的粒径(流体力学直径)也较小,约为 45 μm . 由上述讨论可知,此时水溶液的黏度达到最大值(17500 mPa·s),即增稠效果最显著. 当交联剂的加入量大于 0.6 wt% 时,产物的交联过度,聚合物分子链在溶液中的伸展受到严重限制,形成的水凝胶粒子只能有限溶胀而

不能充分溶解,使得产物的透光率和黏度同时明显下降.例如交联剂用量为 0.8 wt% 时,实验中可观察到试样的外观较粗、有蓝光,测得到的水凝胶粒径高达约 155 μm ,表明产物的水凝胶粒子没有完全溶解^[19].

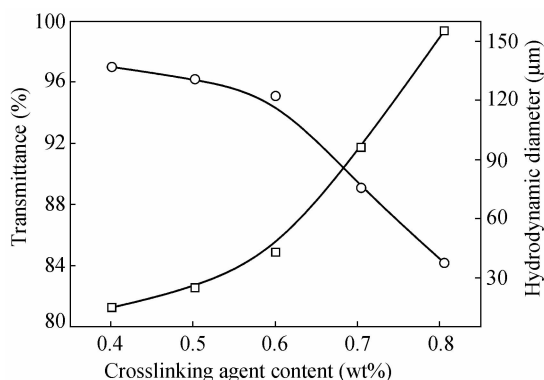


Fig. 8 Effect of crosslinking agent dose on transmittance of carbomer resin aqueous solution (1.0%) (○) and hydrodynamic diameter (□) of carbomer (in 0.1% aqueous solution).

2.3.2 交联剂用量对产物的抗剪切性能的影响

作为增稠剂,不仅要求具有良好的增稠效果,而且还应具备抗剪切性能,即在相当宽的剪切力范围内保持其增稠性能.为此我们对上述不同交联剂含量产物的 1% 的水溶液 (pH = 7),使用 Brookfield 黏度计 (6# 转子),在 0.5 ~ 100 r/min 之间逐步升高剪切速率测定了其黏度.对每个试样以起始转速下 (0.5 r/min) 所得黏度 (此时剪切速率最小,黏度最高) 为基准,将在更高转速下获得的试样的黏度值以 0.5 r/min 转速下所得黏度的百分数表示.如果增加剪切速率时试样黏度值下降不明显,表明试样具有高抗剪切性能;相反,倘若增加剪切速率时试样黏度值迅速下降,表明试样具有较差的抗剪切性能.因此,可使用该百分数来表征产物的抗剪切性能 (shearing resistance).鉴于交联剂含量大于 0.6 wt% 时的试样增稠效率下降,实验中只对交联剂含低于 0.6 wt% 含量的产物进行抗剪切性能测试.如图 9 所示,产物抗剪切

性能随着交联剂含量的增加逐渐增强.显然,未交联的线性聚合物链段在强剪切力下较易发生取向,聚合物水溶液剪切性能较弱.如果对聚合物进行化学交联,中和后的产物分子链会在溶液中形成三维网状结构,从而提高其抗剪切能力^[19].

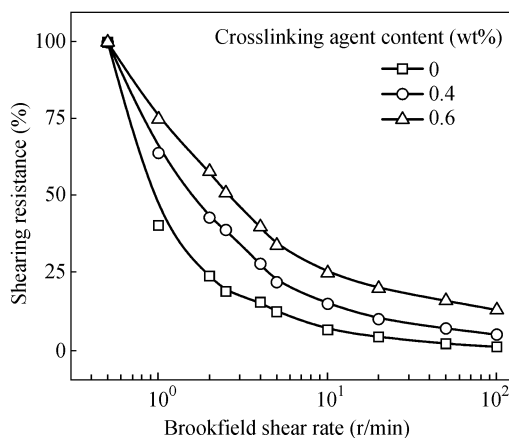


Fig. 9 Shearing resistance of the carbomer resin prepared with different amounts of cross-linker

以上图 7 ~ 9 的结果明确显示,交联剂对卡波树脂的性能有重要的影响,其使用量宜保持在单体质量的 0.6 wt% 或者更低,只要对产物进行适度交联即可提高其增稠效率及其抗剪切性能,过多使用交联剂会妨碍产物的溶解性,降低其透光率和增稠效率.

3 结论

通过反相悬浮聚合方法合成了球状卡波树脂.聚合反应成粒过程的观察结果表明聚合体系呈现典型的悬浮聚合相态特征,产物的形貌分析表明成功获得了堆积密度高的球状卡波树脂.该反相悬浮聚合的聚合速率对单体浓度和引发剂浓度的级数分别约为 1.36 和 0.70.聚合反应的表观活化能为 78.0 kJ mol^{-1} .交联剂对卡波树脂的性能有重要的影响,适度交联即可达到提高产物的增稠效率及其抗剪切性能.

REFERENCES

- Robert K, Schatzler J, Miyoshi K, Chagrin F. US patent 3940351. 1976-02-24
- Zahid A, Wil J H, Cheryl A M. *Cosmetics & Toiletries*, 1992, 107 (5): 81 ~ 86
- Bunyakan C, Hunkeler D P. *Polymer*, 1999, 40: 6213 ~ 6224
- Bunyakan C, Armanet L, Hunkeler D P. *Polymer*, 1999, 40: 6225 ~ 6234
- Hua Man (华慢), Zhang Ruoxin (张若昕), Yuan Lixin (袁立新). *Detergent & Cosmetics (日用化学品科学)*, 2007, 30 (10): 18 ~ 22

6 Wang Yilong(王一龙),Bi Chaifeng(毕彩丰),Zhao Yu(赵宇),Wang Qiang(王强),Shen Yunxia(申云霞). Periodical of Ocean University of China(中国海洋大学学报),2010,40(9):105~108

7 Peng Wenyong(彭文勇),Shen Guijin(沈桂金). Chemical Industry Times(化工时刊),2012,26(3):23~25

8 Hu Hongqi(胡红旗),Chen Mingcai(陈鸣才),Li Jing(李静),Cong Guangmin(丛广民). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),1998,(6):740~743

9 Shen Guang Yulang(森光裕郎),Ji Zhong Zhengfeng(吉仲正丰),Gu Lin Shener(古林慎二). CN patent 200880020880.1. 2008-06-09

10 Ge Yanrui(葛艳蕊),Zhang Bingzhu(张炳烛),Feng Wei(冯薇),Zhang Linya(张林雅),Yu Mingjiang(于明江). China Surfactant Detergent & Cosmetics(日用化学工业),2007,37(1):20~23

11 Xie Jianjun(谢建军),Liang jifu(梁吉福),He Xinjian(何新建),Li(李晟),Luo Yingxin(罗迎新). Journal of Functional Polymers(功能高分子学报),2008,21(4):448~451

12 Thlini K M,Douglas C N. J Polym Sci:Part A:Polym Chem,2008,46:1357~1346

13 ZhangYuhong,Wang Leming,Li Xiaohong,He Peixin. J Polym Res,2011,18:157~161

14 Feng Kaicai(冯开才),Li Gu(李谷),Fu Ruowen(符若文),Liu Zhenxing(刘振兴). Experiment of Polymer Physics(高分子物理实验). Beijing(北京):Chemical Industry Press(化学工业出版社),2011. 12~18

15 Shen Yinghua(申迎华),Xie Long(谢龙),Wang Zhizhong(王志忠). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2005,(6):846~850

16 Yu Shanpu(于善普). Preparation,Polymerization Kinetics and Properties of Acrylic Thickeners(丙烯酸系增稠剂的合成、聚合动力学及性能的研究). Doctoral Dissertation of Shanghai University(上海大学博士学位论文),2000.

17 David G,Robin J,Boutevin B. J Polym Sci Part A:Polym Chem,2001,39:2740~2750

18 Wang Shulan(王淑兰),Li Xudong(李旭东),Huang Chenggang(黄成刚). J Qingdao Instit Technol(青岛化工学院学报),1999,20:368~371

19 Fang(李芳),Zhu Xiaoli(朱晓丽),Jiang Xubao(姜绪宝),Kong Xiangzheng(孔祥正). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2012,(4):475~479

SYNTEESIS OF SPHERICAL CARBOMER RESIN BY INVERSE
SUSPENSION POLYMERIZATION

Man Hua^{1,2}, Yuan-yuan Gong², Hui Liang¹, Jiang Lu¹

(¹ School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275)

(² Guangzhou Tinci Materials Technology Co., Ltd, Guangzhou 510760)

Abstract Spherical carbomer resins were synthesized by inverse suspension polymerization, using acrylic acid as monomer, azobi-sisobutryamide chloride (V50) as initiator, sorbitan monstearate (Span 60) and dimethicone copolyol PEG-7 phosphate (DCP) as dispersants, allyl sucrose ether (ASE) and ethoxylated (15) trimethylolprpoane triacrylate (TPET) as crosslinking agent and hexane as continuous organic phase. Nucleation process for the inverse suspension polymerization and the images of the obtained carbomer resin were investigated by optical microscopy and scanning electron microscopy, respectively. The results showed that the polymerization system behaved typical characters of inverse suspension polymerization, and spherical particles of carbomer resin with high bulk density (0.65 g/cm³) could be successfully obtained by the inverse suspension polymerization technique. Also, the study on the polymerization kinetics indicated that the reaction orders of polymerization rate corresponding to monomer concentration and initiator concentration were 0.70 and 1.36, respectively, and the apparent activation energy for polymerization was *ca.* 78.0 kJ/mol. The cross linker amount used in the polymerization system had great effects on the obtained carbomer resin, including viscosity, transmittance, hydrodynamic diameter and shearing resistance of the aqueous solutions. Thickening performance and shearing resistance were enhanced when the carbomer resin was slightly crosslinked with suitable amount of ASE/TPET.

Keywords Inverse suspension polymerization, Spherical carbomer resins, Kinetics, Thickening