

交联剂含量对憎水改性缔合型增稠剂性能的影响*

李 芳 朱晓丽 姜绪宝 孔祥正**

(济南大学化学化工学院 济南 250022)

摘 要 以甲基丙烯酸、丙烯酸乙酯和功能单体二十二烷基聚氧乙烯醚甲基丙烯酸酯为原料,过硫酸铵为引发剂,变化交联剂邻苯二甲酸二烯丙酯(DAP)的量,采用半连续乳液聚合方法合成了DAP含量不同的憎水改性缔合型增稠剂乳液.测定了乳液的黏度和乳胶粒粒径及其分布等性能.考察了乳液运动黏度和透光率随pH的变化.随着pH值的增加,乳液的透光率先迅速增大,在pH为8.1左右达最大值;乳液的运动黏度随pH先迅速升高,然后缓慢下降.交联剂用量对增稠剂的性能有明显影响.对增稠剂聚合物轻度交联可提高其增稠效率及抗剪切性能;过多使用交联剂会明显降低其碱溶性,从而严重减弱其增稠效率.对实验数据进行了解析,对增稠剂的增稠机理进行了探讨.

关键词 缔合型增稠剂, BEM 功能单体, 交联剂, 黏度, 透光率

随着环保法规的逐步强化,传统上用于造纸、纺织、印染、制革、油墨,尤其是建筑涂料和黏合剂等方面的有机溶剂分散体系正在迅速被水分散体系所取代.最显著的是传统上使用的溶剂型油漆、涂料及黏合剂已经或者正在被以水为分散介质的产品迅速取代.与此同时,对此类产品中必不可缺的用以调节体系流变性能的水性增稠剂的研究开发工作也在迅速发展.

水分散体系涂料以及黏合剂用增稠剂按照其增稠机理可分为非缔合型和缔合型增稠剂^[1~4].前者聚合物分子链之间或其与被增稠聚合物分子之间没有直接的缔合作用,其增稠作用是将增稠剂聚合物碱溶形成高分子溶液,有时也通过轻度化学交联而使其碱溶后在连续相形成一定的网状结构来实现的.缔合型增稠剂是一类疏水改性水溶性聚合物,可以通过其自身分子链上的疏水基团之间的缔合作用或者与被增稠水分散体系的聚合物或者无机微颗粒之间发生缔合^[1~4],从而实现对流变性的改变.

1983年Emmons等^[5]使用丙烯酰胺与长链烷基N-取代丙烯酰胺共聚制备了水基涂料增稠剂.刘玉勇等^[6]通过反相乳液聚合制备了含有疏水单体甲基丙烯酸十八酯的缔合型增稠剂,考察了单体用量对体系黏度和耐电解质性能的影响.近年来有关缔合增稠剂的研究也多见报道^[7~11].

内容涉及新型产品的开发及其在不同领域中的应用.

众所周知,增稠剂合成中经常需要使用交联剂.交联剂的加入除了使聚合物有一定的交联度,可以强化增稠剂的增稠效应之外,更重要的是可以明显增强其抗剪切能力.但交联剂的加入常会导致其增稠效果的降低^[12].本文中使用的二十二烷基聚氧乙烯醚甲基丙烯酸酯(BEM)为疏水功能单体,改变交联剂含量制备了一系列疏水改性缔合增稠剂,通过对增稠剂性能表征,探究交联剂用量对增稠剂性能的影响.

1 实验部分

1.1 原料

甲基丙烯酸(MAA)和丙烯酸乙酯(EA),化学纯,天津市大茂化学试剂厂.邻苯二甲酸二烯丙酯(DAP),化学纯,中国医药集团上海化学试剂公司. BEM(二十二烷基聚氧乙烯醚甲基丙烯酸酯),工业品,美国罗地亚公司,有效成分为50 wt%的水溶液且含有24 wt%的MAA.表面活性剂OP-9和OP-21(壬基酚聚氧乙烯醚,氧乙烯链长分别为9和21),工业品,天津宏美化工有限公司.十二烷基苯磺酸钠(SDBS),分析纯,国药集团化学试剂有限公司.过硫酸铵(APS),分析纯,天津市光复科技公司.

* 2011-12-01 收稿,2012-01-09 修稿;国家自然科学基金(基金号 20874040)和山东省自然科学基金(基金号 Z2008B07)资助项目;

** 通讯联系人, E-mail: xzkong@ujn.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11391

1.2 增稠剂乳液的制备

采用半连续乳液聚合法制备增稠剂乳液, 配方包括 100 g 水、40 g 单体(包括所使用 BEM 中所含 MAA)和一定量的 BEM. 其中 BEM 含量均以其实际含量计算, 占单体总质量的 2.5 wt%. 乳化剂为 SDBS、OP-21 和 OP-9, 三者质量分别占单体总质量的 1.0 wt%、0.5 wt% 和 0.5 wt%. APS 作引发剂, 占单体总质量的 0.2 wt%. 实验中变化交联剂 DAP 的用量.

聚合过程使用半连续乳液聚合方法. 首先用适量水将体系配方量 SDBS 的 50%, OP-21 的 10% 以及全部的 OP-9 溶解后加入到预乳化器中, 在 800 r/min 下搅拌 10 min, 同时缓慢加入单体 EA、MAA、BEM、DAP 的混合液, 加完后继续搅拌 20 min, 制得预乳液. 将 APS 配制成含量为 1.0 wt% 的水溶液. 取上述预乳液的 1/10 加入到反应釜中, 加入配制预乳液和引发剂水溶液使用水量的剩余部分和配制预乳液后剩余的乳化剂, 在 200 r/min 下搅拌并开始升温, 待温度升至 85℃ 时, 加入全部引发剂总量的 10 wt% 开始引发聚合. 反应器中的乳白色混合液在数分钟内开始变蓝, 引发聚合 10 min 后将剩余预乳液和引发剂溶液(皆为全部用量的 90%) 在 2.5 h 内恒速滴加到反应器中. 反应温度保持在 85℃. 由此制备了表 1 中给出的含不同交联剂的增稠剂乳液.

1.3 增稠剂的表征

使用瑞士 Metrohm 公司 808 自动电位滴定仪测定乳液的 pH 值, 使用该仪器配置的 662 光度计在 460 nm 波长下测定乳液碱溶过程的透光率. 乳液黏度在室温下(25℃)用 SVM3000 运动黏度仪(奥地利 Anton Paar 公司)或美国 Brookfield 公司生产的 DV-II + Pro 型旋转黏度计测定. 将乳液稀释到固含量约为 0.1 wt%, 用英国 Malvern 激光粒度仪(zeta-sizer, Malvern, UK)测定乳液

粒子大小及其分布.

2 结果与讨论

2.1 增稠剂乳液的基本性能

DAP 含量不同的增稠剂乳液的基本性能列于表 1. 从中可以看出, 增稠剂乳液的单体转化率均在 98% 以上. 不含交联剂 DAP 的增稠剂乳液的胶粒直径为 163.4 nm (BN25), 当加入单体质量的 0.1 wt% 的 DAP 时, 乳胶粒的直径降至 91.6 nm (BX25A). 众所周知, 光散射给出的粒子尺寸是乳胶粒的水化粒径^[13]. 本体系中主要共聚单体为 EA 和 MAA, 二者共聚物在碱性条件下(pH ≥ 8)可完全溶于水, 在 pH < 7 条件下 MAA 中的羧基主要以羧酸的形式存在, 因此聚合物链段具较强亲水性, 未加入交联剂时乳胶粒表面的聚合物末端会向水相伸展, 由光散射方法测试的水化粒径比干态乳胶粒要大. 一旦加入交联剂将增稠剂聚合物进行交联, 乳胶粒表面层亲水链段向水相的伸展将受到限制, 由此可以理解表 1 中加入单体质量的 0.1 wt% 的 DAP 后乳胶粒尺寸出现明显下降的现象. 此后增稠剂乳胶粒的直径随 DAP 含量的增加明显而且规律性增大, 至 DAP 含量为 1.0 wt% 时粒径从 91.6 nm (BA25A)增大至 195.5 nm (BA25D). 对此现象的解析需要进一步实验探讨. 但有可能是亲油性交联剂单体的加入影响了乳胶粒的成核机理. 本聚合体系中共聚单体 MAA 与水混溶, EA 在水中的溶解度也高达 2.5 wt%^[14], 均相成核是乳胶粒形成的主要方式. 相比之下 DAP 是一个憎水单体, 在水中的溶解度约为 0.02%^[15]. 在体系中加入单体质量 0.1 wt% 的 DAP 在水中的浓度相当于 0.04 wt%. 此时 DAP 在水相已经饱和, 高于其溶解度的部分应该是以增溶胶束的形式存在于乳化剂胶束中. 在此基础上继续增加 DAP 的

Table 1 Properties of associative thickeners prepared using different amount of crosslinker

Sample	DAP (wt%)	Latex solids (%)	Monomer conversion (%)	D_p^a (nm)	PDI ^b	pH	Viscosity ^c (mPa·s)
BN25	0.0	27.24	98.97	163.4	0.069	3.69	52.4
BX25A	0.1	28.17	98.35	91.6	0.100	3.45	60.0
BX25	0.2	28.32	98.86	103.1	0.064	3.87	33.3
BX25B	0.3	28.22	98.57	111.1	0.079	3.40	15.0
BX25C	0.5	27.85	98.21	137.3	0.032	3.40	15.0
BX25D	1.0	28.40	98.45	195.5	0.049	3.40	11.7

^aDiameter of the latex particles determined using light scattering; ^bSize distribution from light scattering; ^cBrookfield viscometer determined using 3# spindle at 60 r/min

量,不会增加其在水相的浓度,而只会增加其在胶束中的含量.胶束中亲油单体的增加会促进乳胶粒的胶束成核.胶束成核和均相成核的同时发生会在聚合初期形成大量初级乳胶粒,从而发生初级乳胶粒的“有限聚并”(limited flocculation)^[16],使体系中形成的乳胶粒数目减少,最终乳胶粒的尺寸变大.在给定聚合物含量

的分散体系中,分散颗粒体积的增大及其数量的减小一般都会导致体系的表观黏度降低.表1中最后一栏乳液黏度的数据与此一致.

图1给出了交联剂含量为0.2 wt% (BX25)和1.0 wt% (BX25D)的增稠剂乳液的粒径分布图.该图显示各试样粒径皆为单一分布,DAP含量对粒径分布无明显影响.

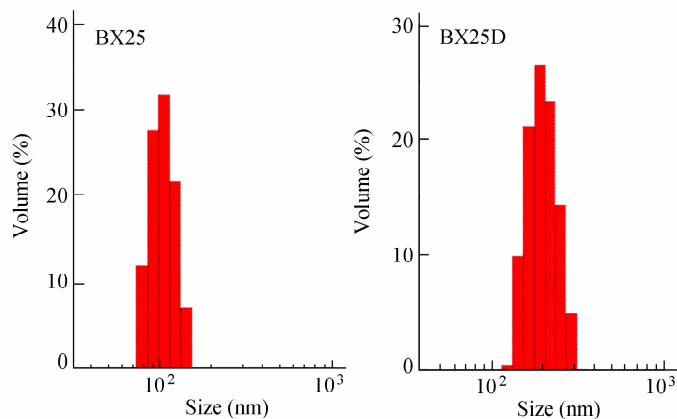


Fig. 1 Particle size distribution in latexes prepared with different amount of DAP (DAP content: Left, 0.2 wt%; Right, 1.0 wt%)

2.2 增稠剂乳液的透光率 pH 的变化

将交联剂含量不同的增稠剂乳液稀释至不同的固含量,用 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液由低向高调节 pH,同时跟踪测试增稠剂的透光率和黏度.在固含量介于 0.3 wt% 至 0.7 wt% 之间,各试样透光率变化行为相近,图2仅给出了固含量为 0.6 wt% 时不同交联剂含量的增稠剂乳液的透光率随 pH 的变化图.

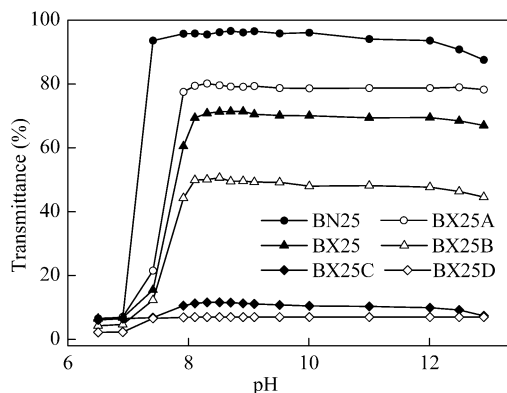


Fig. 2 Evolution of light transmittance with pH in the latex thickener of different DAP amount at 0.6 wt% of solids

由图2可见,对于DAP含量不高于0.5 wt%的试样(图中上部4条曲线),当pH值从6.9增加到8.1时,透光率迅速上升,实验中可观察到

乳液由乳白色迅速变至无色透明.此后继续提高pH值,溶液的透光率基本恒定.增稠剂乳液聚合物中有大量甲基丙烯酸单体单元,在酸性条件下其中的羧基主要以羧酸的形式存在,随着氢氧化钠的加入,pH升高,在pH到达7左右时羧酸开始被中和为羧酸钠.由于羧酸根离子之间的静电斥力使分子链伸展开,大分子链可部分或完全溶解在水相中,从而使体系透光率迅速增大.pH值大于8以后增稠剂乳液的透光率处于一个平台区,变化不大,表明聚合物已溶解完全^[17].透光率在pH大于11之后略微下降可能是由于随着NaOH的加入,体系中电解质离子浓度不断加大,在一定程度上降低了离子化聚合物链段在水相的伸张程度,亦即降低了聚合物在水相的溶解度,导致溶液的透光率略微下降.

对比相同固含量下不同DAP含量的增稠剂乳液的透光率随pH的变化,图2显示随着增稠剂中DAP含量的增加,碱溶后溶液的透光率迅速下降.pH > 8.0后不含交联剂DAP的试样BN25的透光率在96%以上,而DAP含量为0.5 wt% (BX25C)和1.0 wt% (BX25D)的试样的透光率降至10%左右甚至更低.显然,随着DAP含量的增加,增稠剂聚合物交联度增加,使碱溶后分子链的伸展受到严重制约,乳胶粒只能有限

溶胀而不能够充分溶解,使得体系的透光率明显下降.在实验中可明显观察到 BX25C 和 BX25D 两试样即便在高 pH 下也显淡白色而非透明溶液,表明此时乳胶粒并未完全溶解.

2.3 增稠剂乳液的运动黏度随 pH 的变化

由交联剂用量与增稠剂碱溶后体系的透光率可见,交联剂含量对试样的碱溶前后分子链段的溶胀及溶解都有重要影响,这势必也会在试样的黏度方面有所体现.为此,我们对以上各试样在加入 NaOH 溶液的碱溶过程中的动力学黏度进行了跟踪测试(图 3).图 3 显示,随 pH 升高,无交联剂试样 BN25 和两个交联剂含量较低试样(BX25, BX25A)的黏度在 pH 高于 6.5 之后骤然上升,至 8.5 左右时达到最高值.对比图 2 中透光率随 pH 的变化,增稠剂乳液黏度的变化显然是缘于试样中乳胶粒的溶胀和溶解过程,同样可以通过聚合物中羧酸根的中和、分子链的静电斥力以及由此导致的聚合物分子链的伸展来理解.在增稠剂乳液变为高分子透明溶液后继续提高 pH 所观察到的黏度的缓慢下降亦是缘于体系中电解质离子(NaCl)浓度的逐渐增加,钠离子的浓度增加会对聚合物上的羧基负离子产生屏蔽作用,阻碍离子化聚合物链段在水相的自由伸展,使原本可以完全伸展的高分子链发生卷曲,尺寸缩小,宏观表现为黏度减小.对比图 2 和图 3,显而易见,增稠剂碱溶液的动力学黏度对这种高电解质浓度引起的聚合物链的伸展受限比之其透光率要灵敏.

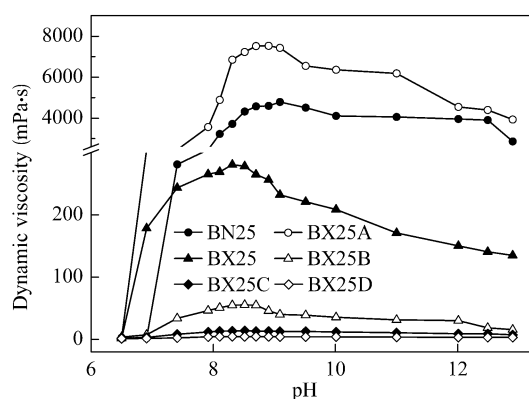


Fig. 3 Evolution of dynamic viscosity versus pH in associate thickeners prepared with different DAP amount

基于与透光率实验同样的原理(图 2),对于交联剂 DAP 含量为 0.3 wt% (BX25B) 或者更高的试样 (BX25C, BX25D),由于此时聚合物交联

度较高,胶粒不能够完全溶解而只能有限溶胀,其溶胀程度依赖于 DAP 含量. DAP 含量越高,乳胶粒溶胀程度越低,因此高 DAP 含量增稠剂的碱溶液黏度随 pH 上升只有略微升高,在全部 pH 实验范围内,增稠剂试样为淡白色分散液,未观察到低 DAP 含量试样高 pH 下变为透明溶液的现象.

2.4 增稠剂乳液的抗剪切性能

从以上关于交联剂含量与增稠性能的实验数据(图 3)可见,在增稠剂制备中加入少量交联剂 DAP,可以显著提高其增稠效率.加入量过多会导致增稠剂性能的严重下降.对于性能优秀的缔合型增稠剂,不仅要求它在给定的剪切力下增稠效果优于普通型增稠剂,而且在相当宽的剪切范围内能保持其优异的增稠性能,即具有较好的抗剪切性能.为此我们对上述不同 DAP 含量增稠剂碱溶液在固含量为 0.6 wt% 及 pH = 8.3 条件下,使用 Brookfield 黏度计(4#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增稠剂的抗剪切性能(shearing resistance).鉴于 DAP 含量为 0.5 wt% 或更高的试样未显示明显的增稠效应(图 3),实验中只对 DAP 含量低于 0.5 wt% 的增稠剂的抗剪切性能以上述百分数进行了计算,结果由图 4 给出.尽管图 4 中试样的抗剪切百分数差别不大,但明显可见的规律是增稠剂抗剪切性能随着 DAP 含量的增加逐渐增强.显然,未交联线性增稠剂聚合物链段在强剪切力下较易发生定向.即便是在缔合增稠剂中,由憎水基团形成的疏水缔合体在溶液中可以形成三维网状结构,其中的疏水缔合体相当于网状聚合物结构的网结,但倘若不对聚合物进行化学交联,这种由线性高分子及其分子链上的疏水基团形成的物理交联在高剪切力下也很容易被破坏,即增稠剂溶液不具抗剪切能力.如果对含疏水基团的缔合型增稠剂聚合物进行化学交联,碱溶后的聚合物分子链会在溶液中形成三维网状结构,同时增稠剂聚合物分子链

上的疏水基团依旧可以形成疏水缔合体^[4,17],这相当于在不同聚合物链之间建立物理交联.增稠剂分子链之间同时存在的化学交联和物理交联都会提高增稠剂碱溶液的黏度,但化学交联对提高其抗剪切能力作用会更明显.图3和图4的结果明确显示,化学交联剂DAP含量宜保持在单体质量的0.2wt%或者更低,只需对增稠剂聚合物

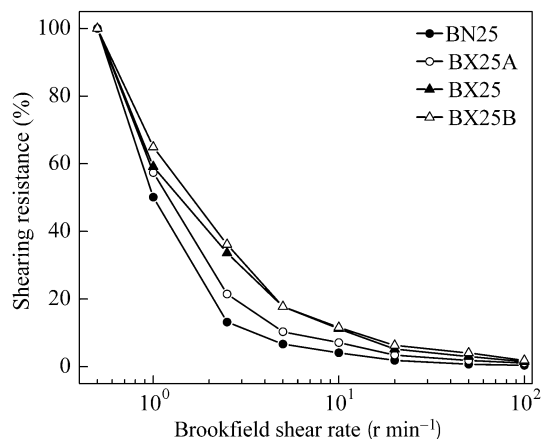


Fig. 4 Shearing resistance of the associative thickeners prepared with different DAP amount

进行轻度交联即可达到提高其增稠效率及其抗剪切能力的效果.过多使用交联剂会妨碍增稠剂的碱溶,显著降低其增稠效率.

3 结论

变化交联剂 DAP 的含量,在 85℃ 下采用半连续预乳化法对 MAA、EA 和 BEM 进行乳液共聚合,制得了稳定的缔合型增稠剂乳液.所有聚合反应中单体转化率皆达 98% 以上.相对于未使用交联剂的增稠剂乳液,加入少量 DAP 使乳胶粒尺寸明显变小,但此后乳胶粒粒径随 DAP 含量的继续增加规律性变大.对于 DAP 含量小于 0.3 wt% 的增稠剂乳液,当向其中加入 NaOH 时,其透光率和动力学黏度在 pH 位于 6.5 左右时迅速升高,并在 pH 在 8.3 左右达最大值,此后继续升高 pH,试样的透光率基本恒值,而其运动黏度缓慢下降.在增稠剂制备时加入单体含量的 0.2 wt% 或者更少的 DAP 可显著提高其增稠效应和抗剪切性能.由于聚合物交联度的提高会明显妨碍乳胶粒的碱溶性,使用更多 DAP 会削弱增稠剂的增稠效应.

REFERENCES

- Tripathi A, Tam K C, McKinley G H. *Macromolecules*, 2006, 39: 1981 ~ 1999
- Manion S J, Johnson L, Fernando R H. *J Coat Technol Res*, 2011, 8: 299 ~ 309
- Talwar S, Scanu, L F, Khan S A. *J Rheol*, 2006, 50: 831 ~ 847
- Wang Chen (王晨), Jiang Xubao (姜绪宝), Zhu Xiaoli (朱晓丽), Kong Xiangzheng (孔祥正). *Acta Chim Sinica (化学学报)*, 2010, 68: 689 ~ 696
- Emmons W D, Stevens T E. US patent 4 395 524. 1983-07-26
- Liu Yuyong (刘玉勇), Yu Shanpu (于善普). *Adv Fine Petrochem (精细石油化工进展)*, 2003, (8): 25 ~ 26
- Jassal M, Acharya B N, Bajaj P. *J Appl Polym Sci*, 2003, 89: 1430 ~ 1441
- Liu Rui (刘瑞), Ren Biye (任碧野), Cheng Zhiyu (程志毓), Feng Runqiang (冯润强), Tong Zhen (童真). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2012, doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11196
- Li Xiaorui (李小瑞), Zhu Shengqing (朱胜庆), Li Peizhi (李培枝). *Chinese J Colloid Polym (胶体与聚合物)*, 2009, 27: 1 ~ 4
- Wang Yilong (王一龙), Bi Caifeng (毕彩丰). *Chinese J Colloid Polym (胶体与聚合物)*, 2010, 28: 25 ~ 28
- Zhu X, Wang C, Kong X Z, Liu Y X. *Polym Bull*, 2010, 64: 677 ~ 690
- 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
- Wu Lili (吴莉莉), Zhu Xiaoli (朱晓丽), Kong Xiangzheng (孔祥正). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2011, (4): 427 ~ 434
- Shoaf G L, Poehlein G W. *Polym Plast Technol Eng*, 1989, 28: 289 ~ 317
- Leyder F, Boulanger P. *Bull Environ Contam Toxicol*, 1983, 30: 152 ~ 157
- Fitch R M, Tsai C H. *Polymer Colloids*. New York: Plenum Press, 1971. 73
- Zhu Xiaoli (朱晓丽), Kong Xiangzheng (孔祥正), Liu Yongxiang (刘永祥), Liu Ran (刘冉), Zhang Zhiguo (张志国). *Acta Chim Sinica (化学学报)*, 2008, 66: 2525 ~ 2532

IMPACT OF CROSS-LINKER AMOUNT ON THICKENING PERFORMANCE IN ASSOCIATIVE LATEX THICKENERS

Fang Li, Xiao-li Zhu, Xu-bao Jiang, Xiang-zheng Kong

(*College of Chemistry and Chemical Engineering, University of Jinan, Jinan 250022*)

Abstract Through semi-batch emulsion polymerization, hydrophobically modified associative thickener latexes were prepared using methacrylic acid and ethyl acrylate as the main monomers, behenyl polyethoxylate ether methacrylate as the functional monomer and dially phthalate (DAP) as the crosslinking agent. Ammonium persulfate was used as the initiator. Properties of the thickener latexes prepared with different amount of DAP, including viscosity, particle size and size distribution, were determined. Evolutions of the viscosity and light transmittance with increasing pH in the thickener latexes were followed. With pH starting from 6.0, light transmittance of the thickener latexes sharply increased, reached a maximal value at pH around 8.1, it remained relatively constant with continuing pH increase. As to the viscosity, a significant increase was also observed at the same time with the light transmittance, followed by a slow decline afterwards. It was found that the properties of the thickener latexes were closely related to the DAP amount used in their preparation. Thickening performance and shearing resistance of the associative thickeners were enhanced when thickener polymers were slightly crosslinked with a low amount of DAP; A too large amount of DAP led to deteriorated swelling and dissolution for the latex particles under alkaline condition, reducing therefore the thickening performance of the thickener. The results were fully interpreted and the thickening mechanism was discussed.

Keywords Associative latex thickener, BEM functional monomer, Crosslinking agent, Viscosity, Light transmittance