

二聚酸改性丙烯酸酯耐水乳液的合成

孙翔月, 郭文迅, 袁华, 高鹏

(湖南大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410082)

摘要:采用新型功能单体二聚酸,通过半连续种子乳液聚合法制得了性能优异的纳米级改性丙烯酸酯乳液。考察了二聚酸用量对乳胶膜性能的影响,并采用粒径分析、DSC、FTIR 分析对其进行表征。结果表明,在引入二聚酸单体用量为 6.5%,复合乳化剂用量为 2.3%,引发剂用量为 0.7%时,合成的微乳液固含量达 46.6%,粒径在 90 nm 左右,并具有分布窄的特点。合成的乳液可实现室温交联,涂膜硬度高,综合性能好,尤其耐水性得到了很大提高。

关键词:二聚酸;乳液聚合;纳米级乳液;吸水率

中图分类号:TQ331.4

文献标识码:A

文章编号:1001-702X(2009)10-0006-05

Preparation of waterproof acrylate emulsion modified by dimer acid

SUN Xiangyue, GUO Wenxun, YUAN Hua, GAO Peng

(College of Material Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, Hunan, China)

Abstract:An acrylic nano-emulsion was produced with new functional monomer dimer acid through semi-continuous seed emulsion polymerization method. The influence of addition of dimer acid on the properties of latex film was investigated and its characteristics were represented by particle size analysis, DSC and FTIR analysis. The results showed that when the introduced percentage of dimer acid, compound emulsifier and initiator is 6.5%, 2.3%, and 0.7% respectively, solid content of synthesized micro-emulsion reached 46.6%, the particle size is determined around 90 nm and the distribution is narrow. The synthesized emulsion can be cross-linked at room temperature, with high film hardness, good overall performance, and particularly higher water resistance has been greatly improved.

Key words:dimer acid; emulsion polymerization; nano-emulsion; water absorption

0 引言

水性涂料作为一种低 VOC 涂料,是环保型涂料发展的一个重要方向,其中丙烯酸树脂类水性涂料因具有优异的光泽、丰满度、耐候性等而倍受欢迎。但现阶段水性丙烯酸树脂木器涂料由于涂膜硬度和耐水性欠佳,常温或低温施工成膜性能不理想,因此,限制了水性丙烯酸树脂木器涂料的大规模推广应用^[1-4]。二聚酸(Dimer Acid)是植物油中十八碳(C₁₈)不饱和脂肪酸(组成为油酸和亚油酸)的二聚体。制备二聚酸的原料价廉易得,为非石油基可再生化工原料。我国二聚酸资源丰富,年产量约 10 万 t,且每年以 10%左右的速度增长。高纯二

聚酸(二聚酸含量>90%)是化工行业的重要中间体,是合成聚酰胺树脂的重要原料,广泛应用于油墨、涂料、热熔添加剂、功能涂料以及工程材料等领域^[5-7]。本研究采用二聚酸作为疏水性羧酸功能单体,合成具有优异耐水性且成本低廉的新型丙烯酸酯乳液。

1 实验部分

1.1 主要原料及配比(见表 1)

表 1 主要原料及配比

原材料名称	规格	用量/g
二聚酸(DA)	工业级	2.5~10.4
甲基丙烯酸甲酯(MMA)	化学纯	54
丙烯酸丁酯(BA)	化学纯	46
过硫酸钾(KPS)	化学纯	0.4~0.9
甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)	化学纯	3~10
聚氧乙烯辛基苯基醚(OP-10)	化学纯	0.5~1.0
十二烷基苯磺酸钠(SDBS)	化学纯	1.5~2.5
氨水	化学纯	适量
水	去离子水	120

基金项目:教育部博士点基金新教师项目(20070532017)

长沙市科技计划重点项目(K0901030-11)

收稿日期:2009-08-07

作者简介:孙翔月,女,1985年生,湖北襄樊人,硕士研究生。通讯作者:郭文迅,地址:长沙市湖南大学材料科学与工程学院,E-mail:guowenxun@126.com。

1.2 聚合物乳液的制备

常温下二聚酸为浅黄色黏稠液体,不能单独用表1所列的2种乳化剂进行乳化。因此在合成时要先将二聚酸溶在其它单体中,再进行滴加。试验表明,将二聚酸全部用于种子乳液合成的聚合稳定性,优于将二聚酸与其它所有单体全部混合后取部分混合单体做种子。因此,采用将全部二聚酸与部分剩余混合单体预乳化作种子乳液进行乳液聚合。

在500 mL带搅拌器、回流冷凝器、氮气入口、温度计和加料口的四口烧瓶内依次加入去离子水、复合乳化剂(SDBS/OP-10)和部分混合单体,搅拌加热、通氮气。当温度升至60℃时,滴加过硫酸钾溶液,在搅拌的同时升温至70℃。当反应瓶中溶液变成微蓝后保温1 h,滴加剩余混合单体,并维持反应温度在78~85℃,3~4 h将全部单体滴完,并分数次补加引发剂溶液。滴加结束后,将反应温度升至85~95℃,补加剩余的引发剂溶液,再继续保温反应1~2 h,降温至40~50℃,用氨水调节乳液pH值至8~9,出料,滤出凝聚物。

1.3 性能测试与表征

取少量乳胶膜溶于丙酮溶液,涂覆于晶片上,干燥后,用Nicolet MAGNA2IR 红外光谱仪进行红外光谱分析。

用Malvern 纳米粒度及Zeta 电位分析仪测定粒径大小、分布及乳液的稳定性。

乳液黏度:用NDJ-7型旋转式黏度计进行测试。

凝聚率:反应结束后将乳液滤渣及反应器壁、搅拌桨上的凝聚物,在烘箱内干燥至恒重,凝聚物占混合单体的质量分数即为凝聚率。

吸水率:将乳胶膜经蒸馏水洗净、干燥后,置于蒸馏水中浸泡24 h后取出,计算乳胶膜吸水率,用吸水率的大小来表征膜的耐水性,吸水率越小耐水性越好。

固含量和单体转化率:取乳液2~3 g,置于已准确称量的干燥称量瓶中,加入2%对苯二酚水溶液2滴,在烘箱中于120℃干燥至恒重。然后按下列公式进行计算:

$$\text{固含量} = \frac{G_1}{G_0} \times 100\%$$

$$\text{转化率} = \frac{(G_1 - G_0)W}{G_0M} \times 100\%$$

式中: G_0 、 G_1 ——分别为乳液干燥前、后的质量,g;

W ——配方中不挥发组分含量,%;

M ——配方中单体的含量,%。

涂层硬度:按GB/T 6739—1996《漆膜硬度铅笔测定方法》进行测试。

涂层附着力:按GB/T 9286—1998《漆膜附着力测定方法》进行测试。

涂层耐冲击性:按GB/T 1732—1993《漆膜耐冲击测定方法》进行测试。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

二聚酸分子两端有活性羧基,分子中段含有不饱和双键,分子含有很长的柔性脂肪烃链,其化学结构一般用图1表示。图2为DA-MMA-BA乳液的红外谱图。

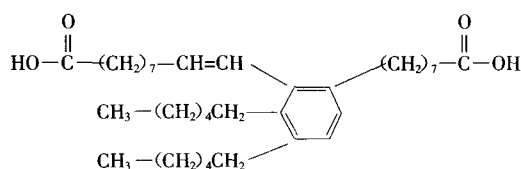


图1 二聚酸的化学结构式

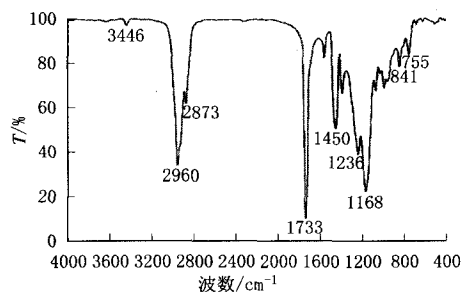


图2 DA-MMA-BA三元共聚乳液涂膜的红外光谱

由图2可见,2873~2960 cm^{-1} 处是甲基($-\text{CH}_3$)的特征吸收峰,1450 cm^{-1} 处为亚甲基($-\text{CH}_2$)的特征吸收峰,1733 cm^{-1} 处为酯羰($\text{C}=\text{O}$)的伸缩振动特征峰,1168 cm^{-1} 处为酯基的碳氧键($\text{C}-\text{O}-\text{C}$)对称伸缩振动引起,842 cm^{-1} 处为BA中的丁基。由文献[8]可知,3085~3025 cm^{-1} 为与 $\text{C}=\text{C}$ 相连的 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动吸收峰,1680~1600 cm^{-1} 为 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动吸收峰。而图2中这2个特征的吸收峰已经消失,表明聚合物中没有双键存在,由此可知,DA、MMA、BA均参与了自由基聚合。

2.2 聚合工艺对乳液性能的影响

选用乳液聚合常用的乳化剂SDBS和OP-10复配,采用半连续种子乳液聚合,通过对聚合工艺的控制,合成出高固含量且粒径分布多分散性PDI仅为0.051的纳米级乳液。

在低乳化剂用量的情况下,采用种子乳液聚合法制备高固含量且粒径小的乳液的关键技术是缩短核聚合时的诱导期,产生足够多且粒径分布均匀的种子乳胶粒。本文主要通过调整2个阶段引发剂和乳化剂用量的比例、控制适宜搅拌速度实现。具体工艺是:种子乳液合成阶段,引发剂占总用量的1/3~1/2,并于单体乳化后升温至反应温度时以一定速度加

入,剩余引发剂稀释后与剩余单体同时连续滴加。采用种子乳液聚合所得到的乳液外观好,粒径小,且分布均匀。这是因为在种子乳液聚合时,种子生成阶段乳胶粒子数目多,生成的种子乳液粒径很小;在后期反应阶段,控制单体和引发剂的滴加速度,使反应体系处在“饥饿态”或“半饥饿态”,可有效地控制乳胶粒的粒径大小及其分布。按照乳液聚合的基本理论,在阶段I、阶段II时,体系中有单体珠滴存在,乳胶粒中的单体/聚合物比例保持不变,所以反应区的单体浓度理论上讲与体系中的单体量无关。而阶段III则是反应区的单体浓度越来越低。因此,严格意义的“饥饿加料”是总是让聚合反应处于阶段III状态,即体系中无单体珠滴存在的状态。这样,滴加进入反应体系的新单体能够迅速进入反应区参与反应^[9-12]。

2.3 DA 单体对乳液的影响

2.3.1 DA 用量对乳液性能的影响

引入一种全新的功能单体二聚酸取代常用的功能单体甲基丙烯酸(MAA),DA分子两端有活性羧基,分子中段含有不饱和双键,可以作为羧酸性功能单体使用。改变DA的用量,固定其它反应条件(参考表1),考察DA用量对乳液性能的影响,结果见表2。

表2 单体DA用量对乳液性质的影响

DA 用量 /%	粒径 /nm	多分散性 (PDI)	乳胶膜 吸水率/%	凝聚率 /%	黏度 /($\text{mPa}\cdot\text{s}$)
2.5	76.5	0.0501	11.38	0.1	17.5
4.5	80.1	0.0510	9.11	0.2	17.6
6.5	91.7	0.0773	8.57	1.5	18.0
8.3	99.2	0.0874	7.87	2.1	22.8
10.4	92.8	0.0512	6.84	4.4	23.8

由表2可见:(1)随DA用量增加,乳液黏度增大,这是因为DA自身黏度较大。(2)随着DA用量的增加,涂膜的吸水率呈线性下降,耐水性提高,这是由于DA分子含有很长的柔性脂肪烃链,能赋予合成的聚合物良好的耐水性,且不同于亲水性的MAA或AA,二聚酸不溶于水,其分子骨架上2个大的烷基支链打破了分子链内聚倾向,使分子间自由体积增大,因此DA在水相中不能均相成核,只能参与共聚反应,使得乳胶粒中引入疏水链节。试验测得以同样方式合成的MAA-BA-MMA三元共聚乳液其吸水率为20.37%,可见采用二聚酸作为功能单体的DA-MMA-BA乳液耐水性明显优于MAA-BA-MMA乳液。(3)随二聚酸用量增加,凝聚率增大,因此DA用量要适宜。

2.3.2 DA 用量对乳胶膜性能的影响

将乳液涂在马口铁表面室温干燥成膜后测试涂膜的性能,结果见表3。

表3 DA用量对乳胶膜性能的影响

DA 用量/%	铅笔硬度	附着力/级	抗冲击性/($\text{kg}\cdot\text{cm}$)
4	4H	0~1	45
6	2H	0~1	50
8	1H	1~2	50
10	2B	2	50

由表3可见,随着二聚酸的增加,涂膜的硬度逐渐降低,抗冲击性能逐渐增强,说明DA对共聚物有一定的增韧作用。二聚酸除了作为功能单体使用,本身也是一种软单体,其长的脂肪链赋予合成的聚合物良好的柔韧性,而它与HEMA配合使用,能在涂膜中形成交联结构,提高涂膜硬度。综合考虑这些因素,选择DA用量为6.5%。

2.4 乳化剂对乳液性能的影响

2.4.1 阴/非离子乳化剂配比对乳液性能的影响

合成乳液常用的乳化剂主要有3种:阴离子型乳化剂(如SDBS)、阳离子型乳化剂(如CTBA)和非离子型乳化剂(如OP-10)。阴离子型乳化剂依靠相斥静电力,非离子型乳化剂依靠空间位阻提供稳定作用。单纯采用非离子型乳化剂所制得的乳液聚合物容易沉淀和絮凝,因此,在乳液聚合中,常常选用阴、非离子复合乳化剂混合使用容易得到浓度高而稳定的乳液。固定乳化剂用量,考察阴/非离子乳化剂配比对乳液性能的影响(见表4)。

表4 阴/非离子乳化剂配比对乳液性能的影响

$m(\text{SDBS}):$ $m(\text{OP-10})$	固含量 /%	黏度 /($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	凝聚率 /%	胶膜吸水率 /%
3:1	42.89	26.8	0.1	9.02
2:1	45.42	22.8	0.2	6.88
1:1	39.47	16.6	1.2	7.87
1:2	41.14	22.0	1.2	8.65
1:3	42.67	26.8	1.5	3.63

由表4可知,随非离子型乳化剂OP-10用量增加,聚合过程中乳液稳定性降低,凝聚率增大。这是由于阴离子型乳化剂的亲水性强、CMC值大,胶束聚集数小(为50~80),而非离子型乳化剂的亲水性弱、CMC值小,胶束聚集数大(OP-10为139),且离子型乳化剂比非离子型乳化剂的相对分子质量小得多。因此,加入质量相同的乳化剂时,阴离子型乳化剂比非离子型乳化剂形成的胶束数多、成核概率大、生成乳胶粒多,聚合速率大,转化率高,粒径小,乳胶粒子带负电荷,主要受静电斥力的保护,机械稳定性好。而非离子型乳化剂仅靠在乳胶粒表面形成水化层、产生空间位阻,阻止凝聚,乳胶粒子不带电荷,具有较好的化学稳定性。采用阴离子型乳化剂易于制得粒子微细的聚合物乳液且乳化效率高,反应稳定性好。随着阴/非离子乳化剂 $m(\text{SDBS}):m(\text{OP-10})$ 的增

大,吸水率有所增大,这是因为阴离子型乳化剂 SDBS 的 *HLB* 值(40)远大于非离子型乳化剂 OP-10 的 *HLB* 值(13.9),其亲水性强导致对水的过度敏感。因此,将阴、非离子乳化剂合并使用,并按 $m(\text{SDBS}):m(\text{OP-10})=2:1$ 时,可获得满意的效果。

2.4.2 乳化剂用量对乳液性能的影响

单位体积乳液中乳胶粒数目及其粒径大小是决定乳液性质的2个重要参数,都随着乳化剂浓度而发生变化。根据理想乳液聚合机理, $N_p \propto [S]^{0.6}$ 。随着乳化剂用量的增加,乳胶粒数目增多,而乳胶粒平均直径减小,乳液性能提高。但若乳化剂用量太大,乳液不易成膜,且耐水性差;当乳胶粒表面乳化剂的用量减少时,乳液具有较大的界面张力,乳胶粒易发生凝聚,乳液稳定性降低。

固定 $m(\text{SDBS}):m(\text{OP-10})$ 为 2:1,其余反应条件固定(见表 1),考察乳化剂用量对乳液黏度及乳胶膜吸水率的影响,结果见表 5。

表 5 乳化剂用量对乳液性能的影响

乳化剂用量/g	固含量/%	胶膜吸水率/%	黏度/(mPa·s)
1.6	43.44	6.88	22.8
2.0	42.89	5.35	26.8
2.5	45.67	4.53	36.4
3.0	43.67	7.87	30.4
3.5	41.14	12.09	28.0
4.0	43.83	17.68	19.2

由表 5 可见,当乳化剂的质量分数达到 2.3%(即用量为 2.5 g)时,乳液黏度较大,性能较优。室温成膜光亮丰满,乳液稳定,没有凝胶。对于相同的乳化剂,在一定范围内用量越大,乳胶粒表面覆盖量越多,所具有的静电或立体稳定作用就越强,聚合物乳液的电解质稳定性就越高。但用量过多,乳液稳定性也会下降,而且还会出现大量泡沫,需要更多的消泡剂,影响涂膜的耐水性;乳化剂用量过低,单体不足以被乳化而分散在水中,易产生絮凝现象,成膜性差,因此吸水率也会较高。随乳化剂用量的增加,乳液黏度增大,粒径减小,乳液成膜的毛细管力增大,有利于粒子变形成膜,并且膜的致密度增大,因此吸水率下降。但当乳化剂浓度增大到一定程度,则由于乳化剂的亲水性,将导致胶膜的吸水率增大,耐水性下降。另一方面,乳化剂亲油端基附着在大分子链上的数目增加,对链段聚结的阻碍加大,也使成膜性能降低,耐水性下降。

2.5 引发剂用量对乳液性能的影响

除引发剂用量外,其余反应条件固定(见表 1),考察引发剂用量对单体转化率的影响,结果见图 3。

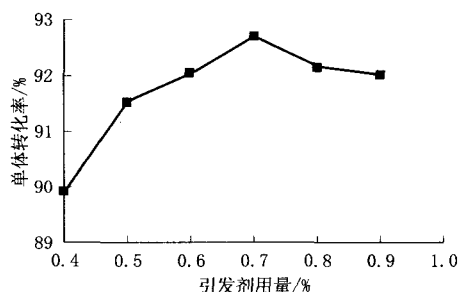


图 3 引发剂用量对单体转化率的影响

由图 3 可见,随引发剂用量增加,单体转化率先增大后有减小的趋势。当引发剂用量为单体质量的 0.7%时,单体转化率达 92.7%以上。这是因为随着引发剂用量增加,受热分解产生的自由基数目增多,被单体液滴俘获的机会就增多,引发反应速度加快,在同一时间,单体转化率也就随之增大。当引发剂含量较低,引发剂产生的自由基与单体微液滴碰撞几率较小,这样单体就不能充分地引发聚合,且引发剂用量较少时,聚合反应速度极慢,影响整个聚合反应的进程。当引发剂含量过大,聚合速率过快,体系自由基过多,增大了双基终止的几率,使反应稳定性变差,反应速率下降;另一方面,引发剂会迅速分解引发单体微液滴聚合成聚合物粒子,使得聚合物粒子来不及充分被乳化剂乳化包覆,就相互碰撞凝集成块状聚合物,导致乳液稳定性降低,且聚合反应热不容易逸散,往往产生暴聚现象,因此单体转化率随之下降。综合考虑引发剂用量对单体转化率的影响,确定引发剂用量为单体质量的 0.7%。

2.6 乳液纳米粒子的粒径分布

图 4 为乳化剂 OP-10 与 SDBS 按 1:2 复配,用量为 2.3%,引发剂 KPS 用量为 0.7%时合成的改性丙烯酸乳液的粒径分布。

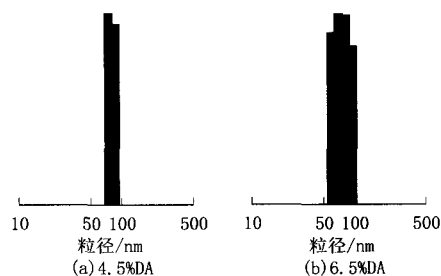


图 4 改性丙烯酸乳液的粒径分布

从图 4 可以看出,合成乳液的粒径分布很窄,当 DA 用量分别为 4.5%和 6.5%时,其平均粒径分别为 80.1 和 91.7 nm,粒径分布多分散性 *PDI* 分别为 0.0510 和 0.0773。

3 改性丙烯酸乳液的性能

本研究合成的纳米级改性丙烯酸微乳液及其涂膜的主要技术性能见表6。

表6 改性丙烯酸微乳液的性能

项目	性能指标	项目	性能指标
乳液外观	半透明,呈蓝相	附着力/级	1
pH值	7~8	耐冲击性/(kg·cm)	50
固含量/%	46.59	钙离子稳定性	通过
粒径/nm	90	冻融稳定性	通过
铅笔硬度/H	2	储存稳定性(常温)	>1年

4 结 语

(1)采用新型单体二聚酸,通过种子乳液聚合工艺合成改性丙烯酸乳液,反应过程稳定,所得乳液粒径小,分布较窄且具有优异的耐水性。随着二聚酸用量增加,涂膜耐水性提高,加入单体总量6.5%的DA可获得较好的耐水性。

(2)采用OP-10与SDBS按1:2复配,用量为2.3%,引发剂KPS用量为0.7%时合成乳液的各项性能均较优。

(3)该乳液原料来源广泛,成本较低,有着广泛的应用前景。

参考文献:

[1] 曹同玉,刘庆普,胡金生.聚合物乳液合成原理性能及应用[M].北

京:化学工业出版社,2007.

[2] 陈立军,张心亚,黄洪,等.纯丙乳液研究进展[J].中国胶粘剂,2005(9):34-38.
 [3] 洪啸吟,冯汉保.涂料化学[M].北京:科学出版社,2005.
 [4] 林宜益.乳胶漆[M].北京:化学工业出版社,2004.
 [5] 冯光柱,付黎敏,崔英德,等.二聚脂肪酸应用研究进展[J].中国油脂,2006,31(9):37-42.
 [6] 张泗文.二聚酸及其应用[J].化工新型材料,1995(8):25-27.
 [7] 王晓辉,方显力,姚成,等.二聚酸改性尼龙-66共聚物的结构和性能[J].现代化工,2007,27(12):36-39.
 [8] 陈尔凡,李素莲,马驰.微乳液聚合物纳米粒子的研究方法[J].功能材料,2006,37(6):853-856.
 [9] 李淑娟,刘祥萱,王煊军.高稳定性有机硅-丙烯酸微乳液的合成[J].化工新型材料,2004,36(12):26-28.
 [10] 吴跃焕,刘述梅,赵建青.加料方式对丙烯酸酯微乳液粒径的影响[J].华南理工大学学报,2008,36(3):37-40.
 [11] Shulai Lu, Rongjun Qu, Jacqueline Forcada. Preparation of magnetic polymeric composite nanoparticles by seeded emulsion polymerization[J]. Materials Letters, 2009, 63: 770-772.
 [12] Irena Milošević, Valérie Mauroy, Hinda Dabboue, et al. Synthesis and size control of polystyrene nanoparticles via "liquid crystalline" nanoemulsion[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2009, 120: 7-11.



云南省新型墙体材料发展迅猛

云南省努力克服金融危机给新型墙体材料革新工作带来的困难和不利影响,坚持以科学发展观总揽全局,始终以“禁实推新”工作为重点,加快非黏土新墙材发展和应用,“禁实”工作全面推进。社会资本投资新型墙材项目势头强劲,一批上规模、上档次、符合国家产业政策的项目相继建成投产,全省新型墙材产能迅速扩大,墙材革新工作呈现出健康、快速发展的良好态势。2008年,全省投资新建、改扩建新型墙材生产线项目约5亿元,有一定规模的新墙材生产企业达589户,新墙材产量达47.82亿块标砖,同比增长21.16%。新墙材占墙材总量的比例达到了41.11%,同比增长了11个百分点,新墙材建筑应用面积达980万m²,同比增长14%。

云南省狠抓墙材革新政策落实,“禁实限黏”工作取得阶段性成果。进一步发挥新型墙体材料专项基金(以下简称专项基金)对实心黏土砖的调控作用,加大了新型墙材专项基金的征收工作力度,全省专项基金开征面逐步扩大,目前已有昆明等9个市、州开征专项基金。积极鼓励实心黏土砖厂转产,黏土砖厂转产新型墙材企业明显增多,加大关停黏土砖厂工作力度,实心黏土砖市场进一步萎缩,取得了较好的社会和经济效益。据统计,2008年,全省实心黏土砖生产企业870户,实心黏土砖产量68.49亿块,同比下降18%。合计关闭或转产新型墙材的黏土砖生产企业162户,节能30万t标准煤,节地525.9万m²。全省第一、二批“禁实”和“限黏”城市,关闭或转产新型墙材的黏土砖生产企业39户,新建、改建、扩建新墙材生产企业24户,新墙材产量达22.5亿标块,同比增长26%,新墙材占墙材总量达50%。新墙材建筑应用面积达850万m²,同比增长23%。节能14万t标煤,节地248万m²。(杨)