

文章编号:1674-2974(2010)07-0051-05

## 新型反应型乳化剂二聚酸钠的性能研究\*

郭文迅<sup>†</sup>, 孙翔月, 袁 华, 高 鹏

(湖南大学 材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410082)

**摘 要:**采用源自天然原料的二聚酸制得一种反应型阴离子乳化剂,单独使用该乳化剂以半连续种子乳液聚合法制得乳液.对自制的反应型乳化剂进行了乳化力测试和溶液表面张力的测试.采用粒径分析、<sup>1</sup>H-NMR和表面张力对乳液进行了表征.试验结果表明,自制反应型乳化剂乳化力优于常用的阴离子乳化剂十二烷基硫酸钠(SDS),其临界胶束摩尔浓度为28.6 mmol/L.<sup>1</sup>H-NMR和表面张力测试均表明该乳化剂参与自由基聚合反应,由该反应型乳化剂制得乳液聚合物的24 h吸水率仅为2.81%,Zeta电位可达-70~-60 mV.

**关键词:**反应型乳化剂;表面张力;二聚酸钠;吸水率

**中图分类号:** TQ314.2

**文献标识码:** A

## Study of the Properties of Reactive Emulsifier Sodium Dimer Acid

GUO Wen-xun<sup>†</sup>, SUN Xiang-yue, YUAN Hua, GAO Peng

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

**Abstract:** A polymerizable anionic emulsifier was successfully prepared by using dimer acid derived from nature, latex with this polymerizable anionic emulsifier used exclusively was prepared through semi-continuous seeded emulsion polymerization. Its emulsification and the surface tension were mensurated. The latex particle size and chemical composition were investigated by size analysis, nuclear magnetic resonance (<sup>1</sup>H-NMR) and surface tension. Test results showed that this new polymerizable anionic emulsifier had better emulsifying capacity, compared with the commonly used anionic emulsifier sodium dodecyl sulfate (SDS), the critical micelle concentration of the polymerizable anionic emulsifier was 28.6 mmol / L. <sup>1</sup>H-NMR and surface tension tests indicated that the polymerizable anionic emulsifier might have copolymerized with the monomer in free radical polymerization. The water absorption ratio and Zeta potential of the emulsion prepared with this polymerizable anionic emulsifier were only 2.81% after 24 hours and -70 to -60 mV.

**Key words:** reactive emulsifier; surface tension; sodium dimer acid; water absorption

二聚酸(DA)分子中含有两个羧基和两个长链的烷基,其化学性质类似于脂肪酸.特殊的结构和化学活泼性使其成为重要的有机中间体,用它合成的产品已应用于油墨、涂料、热熔添加剂、功能涂料以及工程材料等领域<sup>[1]</sup>.冯光柱等<sup>[2]</sup>曾以二聚酸和聚乙二醇

400为原料制得新型的两性高分子表面活性剂聚酯硫酸酯盐.由于二聚酸具有双键,可作为无皂乳液聚合的功能单体,但目前将其用于乳液聚合鲜有报道<sup>[3]</sup>.本文以二聚酸为主要原料合成反应型阴离子表面活性剂,对其乳化特性和共聚特性进行研究.

\* 收稿日期:2009-12-03

基金项目:国家科技型中小企业技术创新基金资助项目(09C26214305046);长沙市科技计划重点资助项目(K0901030-11)

作者简介:郭文迅(1966-),男,湖南怀化人,湖南大学副教授,博士

<sup>†</sup> 通讯联系人, E-mail: guowenxun@126.com

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

甲基丙烯酸甲酯,分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;丙烯酸丁酯,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;甲基丙烯酸- $\beta$ -羟乙酯,分析纯,天津市化学试剂研究所;二聚酸,工业级,江西省宜春远大化工有限公司;过硫酸钾,分析纯,广东汕头西陇化工厂;氢氧化钠,分析纯,湖南汇虹试剂有限公司;OP-10,化学纯,上海凌峰化学试剂有限公司;十二烷基苯磺酸钠,分析纯,天津市科密欧化学试剂开发中心;十二烷基硫酸钠,分析纯,天津市科密欧化学试剂开发中心;氨水,分析纯,长沙安泰精细化工实业有限公司;反应型乳化剂二聚酸钠,自制。

### 1.2 二聚酸钠盐的合成

将二聚酸(28 g, 0.05 mol)加入三口烧瓶中搅拌,然后缓慢滴加 80 g 质量分数 5% 的氢氧化钠水溶液,同时加大搅拌,控制反应温度在 10~50 °C。滴加完成后,继续搅拌反应 0.5 h,得到浅黄色均一透明的溶液。

### 1.3 丙烯酸酯乳液聚合

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、自制乳化剂二聚酸钠(SDA)和 15% 混合单体,搅拌加热、通氮气。当温度升至 60 °C 时,滴加过硫酸钾(KPS)溶液,在搅拌的同时升温至 70 °C。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 °C,约 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 °C,补加剩余的引发剂溶液,再继续保温反应 1~2 h,降温至 40 °C,用氨水调节乳液 pH 值为 8~9,出料,滤出凝聚物。

### 1.4 性能测试与表征

将聚合物乳液均匀地涂抹在干洁的玻璃片上,于 60 °C 真空干燥箱中干燥 10 h,揭下薄膜,溶于氘代氯仿,用美国 INOVA400NB 型核磁共振仪进行  $^1\text{H-NMR}$  表征。

用英国 Malvern 纳米粒度及 Zeta 电位分析仪测定粒径大小、分布以及乳液稳定性。

乳液粘度用 NDJ-7 旋转式粘度计测试。

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

将乳液膜经蒸馏水洗净、干燥之后,准确称质量  $w_0$ ,投入蒸馏水中,浸泡 24 h 后取出,用滤纸擦去表面水迹,称质量  $w_1$  计算吸水率,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。

$$\text{吸水率} = \frac{w_1 - w_0}{w_0} \times 100\%$$

用最大气泡法测定乳化剂水溶液的表面张力。取纯化后的物质,分别加水配成不同质量浓度的乳化剂溶液,再用最大气泡法测乳化剂水溶液的表面张力,通过表面张力的变化可以得到乳化剂的临界胶束浓度值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 核磁共振分析<sup>[4]</sup>

图 1 为二聚酸的结构式。图 2 为二聚酸的  $^1\text{H-NMR}$  谱图,在图 2(d) 中  $\delta = 11.4 \times 10^{-6}$  处为  $-\text{COOH}$  的化学位移,图 2(a) 中  $\delta = 1.259 \times 10^{-6}$  处为长链烷基  $-\text{CH}_2-$  中的质子化学位移峰,在图 2(b) 和图 2(c) 中  $\delta = 5.48 \times 10^{-6}$  和  $\delta = 6.838 \times 10^{-6}$  附近为二聚酸中双键的质子化学位移峰。

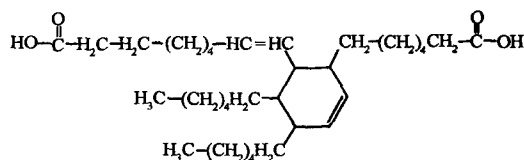


图 1 二聚酸的化学结构式

Fig. 1 The chemical structure of dimmer acid

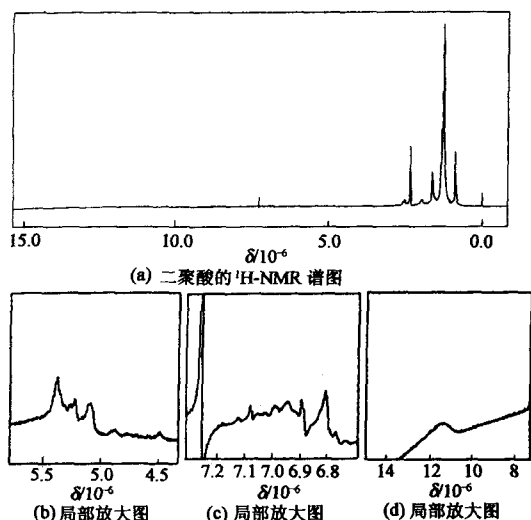


图 2 DA 及其局部放大的  $^1\text{H-NMR}$  谱图 ( $\text{CDCl}_3$  作溶剂)

Fig. 2 The  $^1\text{H-NMR}$  spectrum and its magnified spectrum of DA ( $\text{CDCl}_3$  as solvent)

图3为以自制乳化剂合成的乳液聚合物的结构式.图4为相应聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图.对照图2(b),图2(c)和图4可以看出,在 $\delta=5.48\times 10^{-6}$ 和 $\delta=6.838\times 10^{-6}$ 附近双键的质子化学位移峰全部消失,说明双键已经参与了反应.如图4所示, $\delta=1.256$ 处(图标4)为长链烷基氢的位移峰,根据图4标示2处归属于MMA的峰 $\delta=3.593\times 10^{-6}$ ,图4标示3处归属于BA和HEMA的峰 $\delta=3.99\times 10^{-6}$ ,图4标示4处归属于SDA的峰 $\delta=1.256\times 10^{-6}$ ,积分结果显示大致与投料比一致,由此推断该反应型乳化剂参与了自由基共聚合反应.

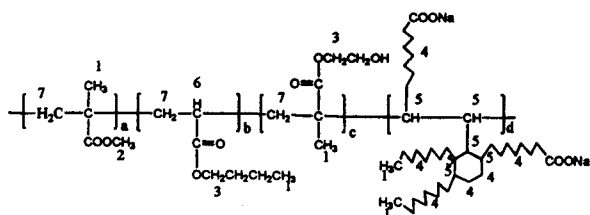


图3 自制聚合物的化学结构式

Fig. 3 The chemical structure of copolymer

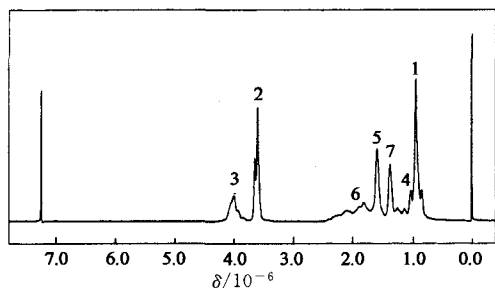


图4 聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图( $\text{CDCl}_3$ 作溶剂)

Fig. 4 The  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of copolymer ( $\text{CDCl}_3$  as solvent)

## 2.2 二聚酸钠的乳化性能

二聚酸钠分子中具有长链憎水基,具有乳化剂的结构特征,是表面活性共聚单体,在溶液中能够形成胶束.

将表面活性剂配制成质量分数为1%的水溶液,取10 mL于刻度试管中,分别加入5 mL苯乙烯(St)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)3种单体,用力摇晃相同时间使其混合均匀,静置1 h后观察析水量.平行测试二聚酸钠(SDA)、十二烷基硫酸钠(SDS)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)和OP-10 4种表面活性剂的乳化力<sup>[5]</sup>.以乳液静置1 h后析出的水量判断乳化剂的乳化能力大小,结果如表1所示.

由表1可知,合成的反应型乳化剂SDA对单体St,BA和MMA都具有很好的乳化能力;对于疏水性单体St,BA来说,SDA的乳化能力明显优于其

他2种乳化剂的乳化能力,而对于水溶性较大的单体MMA,SDA也与乳化剂SDS相当.

表1 不同乳化剂对析出水量的关系  
Tab. 1 The relationship between the dosage of emulsifier and separate out water mL

乳化剂	St	BA	MMA
SDA	5.0	4.0	6.0
SDS	8.5	8.0	8.5
SDBS	8.0	8.5	2.0
OP-10	7.5	9.0	8.0

## 2.3 临界胶束浓度

乳化剂分子的一个重要特征是在溶液中超过一定浓度时会有序地集结在一起,形成球状或棒状集结体,即胶束.若溶剂为水,此时乳化剂分子中亲水基团朝向水相,而其亲油(憎水)性一端则聚结在一起.当有不溶于水的有机物存在时,这些油性有机物分子由于热力学的作用则会被包裹在胶束内部而产生所谓的增溶效应<sup>[6]</sup>.

采用最大气泡法测溶液的表面张力,取若干个不同摩尔浓度的反应型乳化剂溶液测定其表面张力,结果见图5.

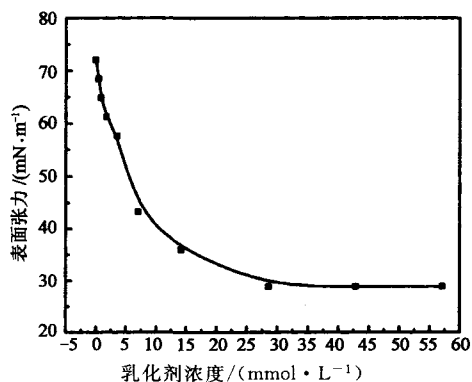


图5 乳化剂浓度与表面张力关系曲线

Fig. 5 The curve between concentration of emulsifier and surface tension

由图5可知,在低浓度下,表面张力随乳化剂浓度的增加而直线下降,当乳化剂浓度达到一定值时,表面张力不再发生变化或变化甚微.这是因为当乳化剂浓度达到一定值时,界面上形成了乳化剂单分子层,全部空气-水界面变成空气-油界面,即液面被乳化剂分子饱和.此时若再增加乳化剂浓度,界面上的乳化剂量不可能再增加,则表面张力不会再变小,增加的乳化剂只能在介质内部形成胶束,此时乳化剂浓度即为CMC.由图5可以看出,CMC所对应的乳化剂浓度为28.6 mmol/L.

## 2.4 乳液表面张力测定结果

通过测试乳液表面张力可以判断乳化剂是否和单体发生聚合. 根据 Abele 等<sup>[7]</sup>的研究工作, 如果乳化剂完全键合在乳胶粒子上, 则聚合物乳液表面张力就应接近于纯水的表面张力, 否则乳化剂分子仅仅是物理吸附在胶粒表面. 测定合成的聚合物乳液表面张力, 测试结果见图 6. 其中序号 1~5 样品是由 SDA 制备的乳液, 6 号样品是用十二烷基苯磺酸钠/辛烷基酚聚氧乙烯醚制备的乳液, 7 号样品是纯水.

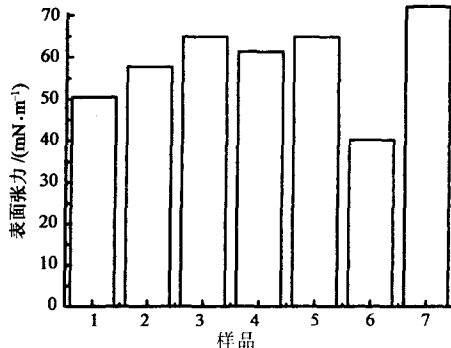


图 6 聚合物乳液的表面张力

Fig. 6 Surface tension of emulsion copolymerization

由图 6 可知, 对比于反应型乳化剂 SDA 水溶液的表面张力( $28.8 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ), 由其制得的乳液表面张力非常高( $50.4 \sim 64.8 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ), 接近于纯水的表面张力, 这表明只有很低浓度的 SDA 存在于水相中. 这正是由于反应型乳化剂分子中存在能够参与聚合反应的双键, 在聚合过程中能够与单体发生共聚合反应, 以化学键的方式结合在乳胶粒子上, 乳化剂分子将不再出现解析, 水相中游离的表面活性剂就很少, 所以乳液表面张力很高. 大部分反应型乳化剂 SDA 均与单体发生了聚合反应, 而由 SDBS/OP-10 制得的乳液表面张力( $40.2 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ )和其水溶液的表面张力( $35 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ )比较接近, 这说明 SDBS/OP-10 是完全物理吸附在乳胶粒子表面.

## 2.5 乳胶膜的耐水性

固定单体混合物 ( $m_{\text{BA}} : m_{\text{MMA}} : m_{\text{HEMA}} = 46 : 54 : 3$ ) 103 g, 引发剂过硫酸钾 0.7 g (溶于 40 g 水中), 去离子水 80 g. 改变反应型乳化剂用量, 制备含量 45% 的聚合物乳液, 考察其对乳液的影响.

由表 2 可以看出, 随着反应型乳化剂用量增加, 乳液粒径减小, 粘度增大. 乳化剂用量从 4 g 增加到 8 g, 乳胶粒的粒径小幅度减小; 当乳化剂用量从 8 g 增加到 10 g, 乳胶粒的粒径大幅度减小; 当乳化剂用量从 10 g 增加到 20 g 时, 乳胶粒的粒径也有所减

小, 但幅度要小得多, 且总体来说粒径分布变宽. 当乳化剂用量为 10 g 时, 假如 SDA 全部溶于水中, 则在实验条件下, SDA 在水中浓度为  $29.17 \text{ mmol/L}$ , 正好略高于 CMC, 溶液中存在胶束, 主要聚合机理为胶束成核机理. 这时乳液粒径较大, 粒径分布较窄, 与无乳化剂体系相近. 可以认为, 当 SDA 在水中的浓度低于 CMC 时, 聚合机理与典型无皂乳液聚合相似, 为均相成核机理. 由于 SDA 的保护作用, 尽管其浓度在 CMC 以下, 仍使乳液的聚合稳定性提高. SDA 用量从 4 g 增加到 10 g, 聚合机理由均相成核变为胶束成核. 再增加 SDA 用量, 使胶束数目增加, 但主要聚合机理都属于胶束成核机理, 因此粒径变化幅度较小. 乳化剂浓度在 CMC 以上, 乳胶粒得到足够的乳化剂保护, 乳液的聚合稳定性很好.

表 2 反应型乳化剂用量对乳液性能的影响  
Tab. 2 Effect of amount of reactive surfactant on properties of emulsion

乳化剂用量/g	粒径/nm	PDI	24 h 吸水率/%	粘度/(MPa·s)	凝聚率/%
4	112.6	0.110	4.51	9.6	0.05
6	111.2	0.143	3.07	7.6	0.03
8	106.8	0.123	2.81	10.2	0.02
10	71.44	0.190	4.53	14.0	0.02
20	60.18	0.237	7.12	24.0	0.03

由图 7 可以看出, 由反应型乳化剂 SDA 制备的乳胶膜耐水性明显强于 OP-10/SDBS 制备的胶膜. 一个月后 OP-10/SDBS 制备的乳液乳胶膜吸水率达到了 62.98%, SDA 制备的乳液乳胶膜吸水率仅为 28.87%. 由反应型乳化剂代替普通乳化剂可以制得耐水性很好的聚合物乳液. 这是因为反应型乳化剂是通过化学键连接到聚合物分子结构中上, 乳化剂分子不会迁移, 膜表面的亲水基团极少, 因此胶膜对水分子的吸附和渗透作用就会明显减弱<sup>[8]</sup>.

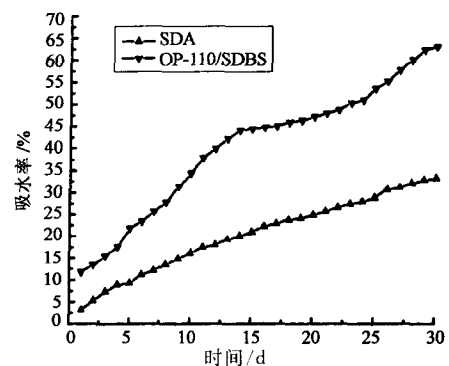


图 7 一个月内乳胶膜的吸水率变化曲线

Fig. 7 Water absorption of films in one month

## 2.6 乳液的 Zeta 电位图

当微粒表面带同性电荷时,由于同性电荷相斥,粒子间不易聚集,从而使体系趋于稳定.因此,微粒分散体系的电荷多少(以 Zeta 电位衡量)是体系稳定性大小的一个重要指标.

在用阴离子制备的聚合物乳液中,当 2 个粒子靠近时,由于 Zeta 电位作用发生静电斥力使之不能相碰撞,从而保持了体系的稳定.

图 8 为乳液的 Zeta 电位图.由图 8 可知,由不同含量反应型乳化剂制得的 5 组乳液 Zeta 电位都很高,可达  $-70 \sim -60$  mV,由此可见,由该反应型乳化剂合成的乳液稳定性都很好.这是由于在由 SDBS 制备的乳液中,乳液胶粒的稳定是靠乳化剂吸附在粒子表面形成双电层的保护.这种吸附是有条件的,由于电解质的影响会破坏这种吸附——解吸平衡,导致乳胶粒子凝聚.而在该乳液聚合中,乳化剂 SDA 本身也是单体,其极性基团( $-\text{COONa}$ )直接接在聚合物链节上形成一个不分离的整体,双电层相当稳定,不易受外界条件而改变.因此,这种乳液稳定性大大提高<sup>[9]</sup>.

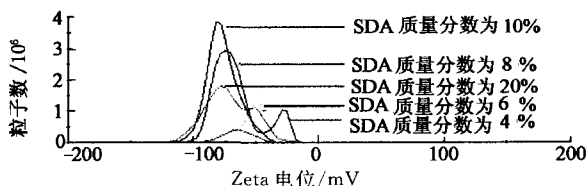


图 8 乳液的 Zeta 电位图

Fig. 8 Zeta potential of emulsion

## 3 结论

采用二聚酸合成了一种表面活性共单体 SDA,用<sup>1</sup>H-NMR 进行了表征,其溶液的表面张力行为具有普通乳化剂的特征;同时 SDA 具有双键,可进行自由基共聚合.用 SDA 合成的无皂乳液表面张力都很高,表明 SDA 键合在乳胶粒上,而残留在水溶液中甚少,采用 SDA 可大幅度提高乳液聚合稳定性和储存稳定性以及乳胶膜的耐水性,由该反应型乳化剂制得乳液聚合物的 24 h 吸水率仅为 2.81%,Zeta 电位可达  $-70 \sim -60$  mV.

## 参考文献

- [1] 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.  
FENG Guang-zhu, FU Li-min, CUI Ying-de, *et al.* Advance in application of dimer fatty acid[J]. Chinese Oil, 2006; 31(9): 37-42. (In Chinese)
- [2] 冯光柱,崔英德,渠海,等. C36 二聚脂肪酸聚乙二醇聚酯硫酸酯盐的制备及性能表征[J]. 精细化工, 2006, 23(4): 341-345.  
FENG Guang-zhu, CUI Ying-de, QU Hai, *et al.* Preparation and properties of sulfated C36 dimeric fatty acid polyethylene glycol polyester[J]. Fine Chem Icals, 2006, 23(4): 341-345. (In Chinese)
- [3] 郭文迅,孙翔月,袁华,等.二聚酸改性丙烯酸酯微乳液及其制备方法:中国,101544721[P]. 2009-09-30.  
GUO Wen-xun, SUN Xiang-yue, YUAN Hua, *et al.* Preparation of acrylate microemulsion modified by dimer acid; China, 101544721[P]. (In Chinese)
- [4] GUO Fei-ge, ZHANG Qiu-yu, ZHANG Bao-liang, *et al.* Preparation and characterization of magnetic composite microspheres using a free radical polymerization system consisting of DPE[J]. Polymer, 2009, 50: 1887-1894.
- [5] 邓剑如,申红光,喻鸿钢,等.反应型乳化剂十二醇马来酸钠的合成及其性能研究[J]. 湖南大学学报:自然科学版, 2008, 35(10): 55-59.  
DENG Jian-ru, SHEN Hong-guang, YU Hong-gang, *et al.* Study of the synthesis of reactive emulsifier dodecanol maleic anhydride sodium and its properties[J]. Journal of Hunan University: Natural Sciences, 2008, 35(10): 55-59. (In Chinese)
- [6] 赵国玺. 表面活性剂物理化学[M]. 北京:北京大学出版社, 1991: 130-135.  
ZHAO Guo-xi. Physicochemistry of surfactants[M]. Beijing: Peking University Press, 1991: 130-135. (In Chinese)
- [7] ABELE S, ZICMANIS A, GRAILLAT C, *et al.* Cationic and zwitterionic polymerizable surfactants; quaternary ammonium dialky maleates, isynthesis and haracterization[J]. Langmuir, 1999, 15(4): 1033-1044.
- [8] ABELE S, GAUTHIER C, GRAILLAT C, *et al.* Films from styrene-butyl acrylate lattices using maleic or succinic surfactants; mechanical properties, water rebound and grafting of the surfactants[J]. Polymer, 2000, 41: 1147-1155.
- [9] WI Y, LEE K, LEE B H, *et al.* Soap-free emulsion polymerization of styrene using poly(methacrylic acid) macro-RAFT agent[J]. Polymer, 2008, 49: 5626-5635.