

乳化剂对丙烯酸乳液性能的影响

彭辰晨¹, 邢洁芳¹, 闫继芳¹, 魏先福², 黄蓓青²

(1.南京林业大学, 南京 210037; 2.北京印刷学院, 北京 102600)

摘要: **目的** 研究乳化剂体系、乳化剂含量和乳化剂复比对乳液外观、粒径、吸水率、凝胶率的影响。**方法** 以甲基丙烯酸甲酯(MMA)和甲基丙烯酸(MAA)为硬单体, 丙烯酸异辛酯(EHA)为软单体, 以过硫酸铵(APS)为引发剂, 采用半连续种子乳液聚合方法制得丙烯酸乳液。**结果** 将阴离子乳化剂十二烷基硫酸钠(SDS)与非离子乳化剂脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO-9)复配使用, 质量分数为 3%, 且 SDS 与 AEO-9 的复配质量比为 2:1 时, 2 种乳化剂的协同作用效果最佳, 制得丙烯酸乳液的各项性能更优。**结论** 在相同的实验条件下, 使用复合乳化剂制得的丙烯酸乳液性能更稳定。

关键词: 丙烯酸乳液; 乳化剂复配; 乳液聚合

中图分类号: TS802.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2018)17-0066-05

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2018.17.011

Effect of Emulsifier on Properties of Acrylic Emulsion

PENG Chen-chen¹, XING Jie-fang¹, YAN Ji-fang¹, WEI Xian-fu², HUANG Bei-qing²

(1.Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China; 2.Beijing Institute of Graphic Communication, Beijing 102600, China)

ABSTRACT: The work aims to study the effects of emulsifier system, emulsifier content and emulsifier ratio on the appearance, particle size, water absorption and gelatin of emulsions. With methyl methacrylate (MMA) and methacrylic acid (MAA) as hard monomers, ethyl hexyl acrylate (EHA) as soft monomer, and ammonium persulfate (APS) as initiator, the acrylic emulsion was prepared by seeded semi-continuous emulsion polymerization. The synergistic effect of 2 emulsifiers was the best and the properties of the acrylic emulsion prepared were better when the anionic emulsifier sodium dodecyl sulfate (SDS) and the nonionic emulsifier primary alcohol ethoxylate (AEO-9) were used together with the mass fraction of 3% and the mass ratio of SDS/AEO-9 was 2:1. The acrylic emulsion prepared by compound emulsifiers is more stable under the same experimental conditions.

KEY WORDS: acrylic emulsion; emulsifier compound; emulsion polymerization

丙烯酸乳液一般由多种单体聚合而成, 通常包括丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯及两者的衍生物。这些单体通过共聚和自聚, 形成耐候性优良且绿色环保的丙烯酸乳液, 被广泛应用于胶黏剂、涂料和包装等领域^[1-2]。乳液聚合反应是自由基引发的聚合反应, 单体或混合单体在乳化剂的作用下, 在水溶液连续相中发生聚合反应^[3]。乳化剂是乳液聚合反应的基本成分之一, 在乳液聚合过程中起着增溶、乳化和分散的作用^[4]。

乳化剂在丙烯酸乳液中的用量很少, 但其所发挥的作用很大, 不同的乳化剂加入丙烯酸乳液后, 对丙烯酸乳液的性能影响也不同^[5]。乳化剂中含有亲水基团和亲油基团, 促使乳化剂参与到乳液的聚合过程中^[6-7]。乳化剂的作用过程一般为: 首先降低乳液的表面张力, 乳化剂以小分子的形式分散在分散相中, 形成薄膜或双电层, 使分散相带上电荷, 从而尽量阻止分散相小液滴之间的互相碰撞, 最终得到稳定的乳液^[8]。乳化剂有多种分类方式, 按是否带电荷

收稿日期: 2018-05-08

基金项目: 江苏省产学研前瞻性联合研究项目(BY2016006-01)

作者简介: 彭辰晨(1993—), 女, 南京林业大学硕士生, 主攻印刷材料。

通信作者: 邢洁芳(1964—), 女, 博士, 南京林业大学副教授, 主要研究方向为印刷材料及设备。

及带电荷类型可分为非离子型、阴离子型和阳离子型,在实际应用过程中,乳化剂可以单独使用,也可以将 2 种或 2 种以上的相同或不同类型的乳化剂按照一定比例进行复配使用^[9]。相对于乳化剂的单独使用,2 种乳化剂复合使用能够实现较好的亲水亲油平衡性^[10]。为提高乳化能力,文中将阴离子乳化剂十二烷基硫酸钠(SDS)和非离子乳化剂脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO-9)按照一定比例进行复配,通过协同增效作用来提高乳化剂的乳化性能。

这里选用甲基丙烯酸甲酯(MMA)和甲基丙烯酸(MAA)为硬单体,丙烯酸异辛酯(EHA)为软单体,以过硫酸铵(APS)为引发剂,采用半连续种子乳液聚合方法配制丙烯酸乳液。通过改变乳化剂体系、乳化剂含量、乳化剂配比,研究其对乳液外观、粒径分布、凝胶率和吸水率等性能指标的影响。

1 实验

1.1 仪器与试剂

主要仪器:电子天平,UX2200H 型,日本岛津公司;数显恒温磁力搅拌器,85-2 型,上海圣科仪器设备有限公司;电动搅拌机,D2004W 型,上海司乐仪器有限公司;动态激光光散射仪,Dyna Pro Titan 型,美国怀雅特技术公司。

主要试剂:甲基丙烯酸甲酯(MMA),甲基丙烯酸(MAA),丙烯酸异辛酯(EHA),十二烷基硫酸钠(SDS),碳酸氢钠(NaHCO₃),过硫酸铵(APS),均为分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;氨水(NH₃·H₂O),分析纯,莱阳经济技术开发区精细化工厂;脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO-9),化学纯,巴斯夫股份有限公司;去离子水,自制。

1.2 乳液合成

首先称取十二烷基硫酸钠、脂肪醇聚氧乙烯醚、碳酸氢钠和去离子水,混合后置于磁力搅拌器上,以 200 r/min 的转速对其进行加热溶解,升温至 40 °C 后再溶解约 10 min。待十二烷基硫酸钠、脂肪醇聚氧乙烯醚、碳酸氢钠完全溶解,第 1 次加入单体甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸、丙烯酸异辛酯,以 400 r/min 的转速强力搅拌,预乳化约 30 min,得到预乳液。然后,在四口烧瓶中加入部分预乳液和 1/3 的引发剂水溶液,开启搅拌机和冷凝水循环系统,插入温度计检测水浴温度,当水浴升温至 80 °C 时,以 300 r/min 的转速搅拌乳液约 1 h,制得种子乳液。最后,反应温度保持在 80 °C,将第 2 次称量的单体和剩余的 2/3 引发剂以滴加的方式加入反应烧瓶中,滴加 2 h。再将温度升至 90 °C,反应 30 min 后补加引发剂水溶液,保温 1 h。保温完成后降温至 40 °C,滴加氨水调节丙烯酸乳液的 pH 值,完成出料。

1.3 性能表征

1) 分散性测试。将样品稀释一定倍数,利用动态激光光散射仪对丙烯酸乳液进行粒径测试,粒径越小,分布越窄,即溶液中的丙烯酸粒子大小越均匀。

2) 凝胶率。一般用乳液中的凝聚物含量(凝胶率)表示乳液的聚合稳定性。待反应结束后,刮下搅拌桨上、圆底烧瓶壁上和滤网上的凝胶,将其放置在 80 °C 烘干箱中干燥,完全干燥后称量,记为 m_2 ,则乳液的凝胶率为^[11]:

$$\text{凝胶率} = \frac{m_2}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_1 为单体的总质量。

3) 吸水率。选择 3# 丝棒,取少量丙烯酸乳液平铺于薄膜顶端,再用丝棒均匀刮涂,丙烯酸乳液在 BOPP 薄膜上形成一层均匀的乳胶膜,室温条件下完全干燥后,将 BOPP 塑料薄膜裁剪成 2 cm×2 cm 规格的正方形小块,记为 m_3 。然后将制备好的乳胶膜放入去离子水中浸泡 48 h,取出后迅速用滤纸吸干乳胶膜表面多余的水分,记为 m_4 。每组试验重复 3 次,取平均值作为结果。乳胶膜的吸水率计算式^[12]:

$$\text{吸水率} = \frac{m_4 - m_3}{m_3} \times 100\% \quad (2)$$

4) 转化率。单体的总转化率一般采用常规质量法进行测定,计算方法为:

$$C = \frac{(m_b - m_a A) \times 100\%}{m_a B} \quad (3)$$

式中: B 为体系中所有单体总质量所占百分比; A 为不挥发物质(例如表面活性剂、引发剂、pH 缓冲剂)所占百分比; m_a 为样品总质量; m_b 为干燥后样品质量。

5) 乳液稳定性。将一定量的丙烯酸乳液置于烧杯中,将其静置于室温下,12 h 后观察乳液外观,是否有蓝光及分层,以此来判断丙烯酸乳液的稳定性。

2 结果与讨论

2.1 乳化剂体系

在聚合物体系中,少量的乳化剂即可使乳液保持稳定,一般来说,乳化剂的质量不超过聚合物体系质量的 5%^[13]。这里选用阴离子乳化剂 SDS 与非离子乳化剂 AEO-9,研究其对丙烯酸乳液性能的影响,结果见表 1。

由表 1 可知,当其他因素相同时,使用复合乳化剂(SDS 和 AEO-9 质量比为 1:1)制得的预乳液具有强烈的蓝光,且稳定性较好。与复合乳化剂相比,单独使用阴离子或非离子乳化剂的稳定性相对较差,因此,仅使用一种乳化剂,聚合物体系很难达到稳定

表1 乳化剂体系对乳液稳定性的影响
Tab.1 Effect of emulsifier system on emulsion stability

乳化剂	预乳液外观	蓝光	稳定性
SDS	乳白色, 12 h 后轻微分层	有蓝光	较好
AEO-9	灰白色, 12 h 后轻微分层	弱蓝光	不稳定
SDS 和 AEO-9 质量 比为 1 : 1	乳白色, 12 h 后无分层	强蓝光	稳定

状态^[14]。这是因为阴离子乳化剂 SDS 相互吸附时, 由于电荷的排斥作用, 分子排列得不够紧密, 占有的分子横截面积较大, 当加入非离子乳化剂 AEO-9 时, 由于疏水效应和可能产生的偶极-离子相互作用, 易插入松散阴离子乳化剂的吸附层中, 可减小电荷排斥, 增大疏水链密度, 故分子排列得较为紧密, 乳化性能得到提高^[15]。

通过比较分析, 这里将阴离子乳化剂 SDS 与非离子乳化剂 AEO-9 复配使用, 进行乳液聚合。

2.2 乳化剂含量

乳化剂含量对乳液稳定性和适用性有着显著的影响, 研究乳化剂含量对提高乳液稳定性和适用性具有重要意义。文中研究乳化剂含量对单体转化率、凝胶率、吸水率和平均粒径的影响, 试验结果见表 2。由表 2 可知, 随着乳化剂含量的增加, 单体转化率与凝胶率呈下降趋势, 吸水率呈升高趋势, 平均粒径减小。当乳化剂质量分数为 3% 时, 乳液的整体性能较好。

表2 乳化剂含量对乳液性能的影响
Tab.2 Influence of emulsifier content on emulsion properties

质量分数/%	转化率/%	凝胶率/%	吸水率/%	平均粒径/nm
2	94.15	0.203	15.21	41.6
3	93.72	0.194	22.17	39.2
4	92.72	0.173	35.54	35.2
5	88.62	0.164	40.18	30.7

表3 乳化剂复配比例对乳液性能的影响
Tab.3 Effect of SDS/AEO-9 ratio on emulsion properties

SDS 和 AEO-9 的质量比	外观	转化率/%	凝胶率/%	吸水率/%	粒径/nm
纯 AEO-9	灰白色, 弱蓝光	77.38	0.356	8.12	55.7
1 : 5	乳白色, 无蓝光	89.15	0.264	10.67	51.2
1 : 2	乳白色, 有蓝光	92.32	0.187	12.13	42.8
1 : 1	乳白色, 强蓝光	93.16	0.161	13.51	39.1
2 : 1	乳白色, 强蓝光	93.76	0.183	13.59	38.5
5 : 1	乳白色, 强蓝光	91.28	0.195	16.80	35.1
纯 SDS	乳白色, 有蓝光	90.73	0.235	20.27	30.2

在乳液聚合理论中, 随着聚合的进行, 乳液粒径逐渐增大, 因此, 在后期反应阶段, 需要更多的乳化剂分子来保持乳液的稳定。当乳化剂含量很小时, 只有部分乳胶颗粒被覆盖, 未被覆盖的细小乳胶颗粒互相碰撞形成大颗粒, 造成粒径过大, 导致聚合不稳定甚至出现破乳, 此时形成的乳液呈现乳白色并且无蓝光。如果乳化剂用量过大, 乳胶颗粒数显著增加, 粒径变小, 表面积急剧增大, 这将会导致油墨粘度的增大, 而且多余的乳化剂在成膜时会迁移到乳胶表面, 使得乳胶在应用时效果较差。

通过对试验数据的对比分析, 当选择乳化剂含量为 3% 时, 制得的丙烯酸乳液的各项性能优异。

2.3 乳化剂复配比例

研究发现, 丙烯酸乳液的性能不仅与乳化剂含量有关, 同时也受到乳化剂复配比例的影响。由此, 文中将阴离子乳化剂 SDS 与非离子乳化剂 AEO-9 复配, 设置 SDS 和 AEO-9 复配的质量比为 1 : 5, 1 : 2, 1 : 1, 2 : 1, 5 : 1, 将复配乳化剂、纯 AEO-9 和纯 SDS 进行试验, 研究不同配比对乳液性能的影响, 试验结果见表 3。

由表 3 可知, 当单独使用阴离子乳化剂 SDS 时, 丙烯酸乳液的吸水率最大, 粒径最小, 凝胶率与转化率较高。单独使用非离子乳化剂 AEO-9 时, 转化率与吸水率最低, 凝胶率与粒径最大。随着 SDS 和 AEO-9 质量比的增加, 单体转化率与吸水率随之增加, 而粒径呈减小的趋势。复配质量比由 1 : 5 增至 1 : 1 时, 凝胶率呈减小趋势, 且在复配质量比为 1 : 1 时取得最小值。当复配质量比由 1 : 1 增至 5 : 1 时, 凝胶率呈增加趋势。当复配质量比在 1 : 1~1 : 2 区间时, 丙烯酸乳液呈现乳白色且具有强烈的蓝光, 单体转化率较高, 同时凝胶率和吸水率较小, 粒径适中。

随着阴离子乳化剂 SDS 质量的增加, 乳液的粒径明显减小, 这是因为阴离子乳化剂 SDS 可在水溶液中电离生成离子。相对非离子乳化剂 AEO-9, 阴离子乳化剂 SDS 分子量低、乳化效率高, 乳化产生的胶束数目多, 体积小, 成核几率大, 反应生成更多的乳胶粒, 因此, 采用阴离子乳化剂 SDS 含量较高

的乳化剂体系时, 制备的乳液粒径较小。非离子乳化剂 AEO-9 和反应生成的丙烯酸乳胶粒子链段有部分相同的结构, 很容易吸附在乳胶粒的表面, 造成乳胶颗粒的团聚, 使粒子变大。由此, 复配乳化剂体系中, 阴离子乳化剂更有利于乳液粒径的降低。

随着 SDS 和 AEO-9 质量比的增大, 凝胶率先下降后上升的趋势, 这是因为阴离子乳化剂可通过阴离子的电荷排斥作用增加乳液的稳定性, 相对非离子乳化剂, 阴离子乳化剂乳化效果较好, 当其含量增大时, 可得到粒径较小的乳液, 且凝胶率较小。在 SDS 和 AEO-9 质量比为 2 : 1 时, 凝胶率最小, 表明在这个比例下, 2 种乳化剂的协同作用发挥得最好。

随着 SDS 和 AEO-9 质量比的增大, 乳胶膜的吸水率增大。这是因为一般低分子质量的乳化剂加入量大, 形成乳胶时, 残留在乳胶膜中, 吸水率较大, 影响乳胶膜的性能, 因此, 适宜的乳化剂复配比对于乳胶膜吸水率有着显著的影响。由表 3 可知, 随着非离子乳化剂 AEO-9 含量的增大, 乳液的吸水率明显减小, 这是因为阴离子乳化剂 SDS 被乳胶粒表面吸附后会产生一定程度的水化作用, 残留的阴离子乳化剂 SDS 容易迁移到丙烯酸涂膜表层, 影响丙烯酸涂膜的耐水性能。非离子乳化剂 AEO-9 加入水中后不会出现电离, 没有带电荷, 而是通过化学键链接在丙烯酸乳液分子链上, 隔开了乳胶粒, 阻止成膜后乳化剂向膜表面的迁移, 因此, 随着非离子乳化剂 AEO-9 含量的增加, 丙烯酸涂膜的吸水率降低。

通过对乳化剂复配比例的对比分析, 文中确定最佳的 SDS 和 AEO-9 复配质量比为 2 : 1。

3 结语

研究乳化剂体系、乳化剂含量和乳化剂复比对乳液外观、粒径、吸水率、凝胶率的影响, 这里以甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸为硬单体, 丙烯酸异辛酯为软单体, 以过硫酸铵作为引发剂, 采用半连续种子乳液聚合方法制得了丙烯酸酯乳液。分析实验结果得到以下结论。

1) 阴离子乳化剂主要通过阴离子的排斥作用使聚合物乳液具有稳定性, 而非离子型乳化剂加入水中后不会出现电离, 只是以分子的空间位阻, 将乳胶粒隔开, 提供一定的稳定作用。由此, 当阴离子乳化剂与非离子乳化剂以适当的比例混合使用时, 可以产生协同作用, 提高乳化能力。

2) 当阴离子乳化剂 SDS 与非离子乳化剂 AEO-9 复配使用时, 制得的乳液性能优良。同时, 保持乳化剂质量分数为 3%, SDS 和 AEO-9 质量比为 2 : 1 时, 乳液呈乳白色且具有强蓝光, 凝胶率与吸水率较小, 粒径适中, 性能优良。

参考文献:

- [1] CUI M, LIU C, XU Q, et al. Effect of Hybrid Emulsifier (Reactive Coupling with Anionic) on the Properties of Acrylic Emulsion[J]. Journal of Adhesion Science & Technology, 2015, 29(16): 1758—1769.
- [2] 何笑凡. 乳化体系对聚丙烯酸酯类乳液合成及性能影响研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2012.
HE Xiao-fan. Study on the Effect of Emulsification System on Synthesis and Properties of Acrylic Emulsion[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2012.
- [3] 秦凤. 水性油墨用丙烯酸乳液的合成及其稳定性能的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2015.
QIN Feng. Preparation and Stability Property Study of Acrylate Emulsion Used as the Binder of Water-based Ink[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2015.
- [4] FANG C, LIN Z. Effect of Propyleneimine External Cross-linker on the Properties of Acrylate Emulsion Pressure Sensitive Adhesives[J]. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2015, 61: 1—7.
- [5] 刘金凤, 辛秀兰, 赵翔晨, 等. 表面活性剂助剂对水性基墨性能的影响[J]. 包装工程, 2017, 38(21): 169—173.
LIU Jin-feng, XIN Xiu-lan, ZHAO Xiang-chen, et al. Effect of Surfactants on Properties of Water-based Ink[J]. Packaging Engineering, 2017, 38(21): 169—173.
- [6] 徐小波, 邓宝祥, 郑海涛, 等. 反应性乳化剂对苯丙乳液合成及性能的影响[J]. 中国胶粘剂, 2008, 17(12): 5—8.
XU Xiao-bo, DENG Bao-xiang, ZHENG Hai-tao, et al. Influence of Reactive Emulsifier on Synthesis and Performance of Styrene-acrylate Emulsion[J]. China Adhesives, 2008, 17(12): 5—8.
- [7] 孙大伟, 巫辉, 吴伟卿, 等. 使用反应性乳化剂的乳液压敏胶研制及性能研究[J]. 粘接, 2008, 29(5): 6—9.
SUN Da-wei, WU Hui, WU Wei-qing, et al. Synthesis and Properties of Copolymer Emulsion Pressure Sensitive Adhesive by Using Reactive Surfactant[J]. Adhesion in China, 2008, 29(5): 6—9.
- [8] 田瑞霞, 李清, 刘喜军, 等. 乳化剂对核壳乳液聚合体系的影响[J]. 齐齐哈尔大学学报, 2008, 24(1): 13—17.
TIAN Rui-xia, LI Qing, LIU Xi-jun, et al. Effects of Emulsifier on the Core/Shell Emulsion Polymerization System[J]. Journal of Qiqihar University, 2008, 24(1): 13—17.
- [9] 黄娟萍, 李素芳, 李娇, 等. 复合乳化剂制备水性环氧乳液及涂膜性能研究[J]. 涂料工业, 2013, 43(6): 38—43.
HUANG Juan-ping, LI Su-fang, LI Jiao, et al. Study on Preparation of Waterborne Epoxy Emulsion with Composite Emulsifier and Its Film Properties[J]. Paint

- & Coatings Industry, 2013, 43(6): 38—43.
- [10] 张小英, 王军, 马琼. 乳化剂 HLB 值对蜜胺树脂微胶囊团聚现象的影响[J]. 包装工程, 2016, 37(21): 1—7.
ZHANG Xiao-ying, WANG Jun, MA Qiong. Effect of Emulsifier's HLB on Agglomeration Phenomenon of Melamine-formaldehyde Shell Microcapsules[J]. Packaging Engineering, 2016, 37(21): 1—7.
- [11] 朱艳虹, 沈琴, 穆颖, 等. 反应性乳化剂对丙烯酸酯乳液及涂膜性能的影响[J]. 化工新型材料, 2013, 41(12): 137—139.
ZHU Yan-hong, SHEN Qing, MU Ying, et al. Effect of Reactive Surfactant on the Properties of the Acrylate Emulsion and Its Film[J]. New Chemical Materials, 2013, 41(12): 137—139.
- [12] 刘金彦, 韩外慧, 张燕, 等. 阴离子与非离子表面活性剂复配体系反胶团的电导研究[J]. 物理化学学报, 2010, 26(6): 1552—1556.
LIU Jin-yan, HAN Wai-hui, ZHANG Yan, et al. Studies on the Conductivity of Mixed Reverse Micelles of Anionic and Non-Ionic Surfactants[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2010, 26(6): 1552—1556.
- [13] 胡华院, 穆锐. 反应性乳化剂对丙烯酸酯乳液压敏胶性能影响的研究[J]. 化学与粘合, 2007, 29(5): 369—371.
HU Hua-yuan, MU Rui. The Study on Influence of Reactive Emulsifier on Acrylate Emulsion Pressure Sensitive Adhesive[J]. Chemistry & Adhesion, 2007, 29(5): 369—371.
- [14] ZHANG X, WEI X, YANG W, et al. Characterization and Properties of Gradient Polyacrylate Emulsion Particles by Gradient Emulsion Polymerization[J]. Journal of Coatings Technology & Research, 2012, 9(6): 765—774.
- [15] 曹晓瑶. 表面活性剂合成性能及其在废纸脱墨中的应用[J]. 包装工程, 2015, 36(9): 150—154.
CAO Xiao-yao. Synthesis and Properties of Surfactant and Its Application in Deinking of Wastepaper[J]. Packaging Engineering, 2015, 36(9): 150—154.