

高分子乳化剂的合成及其在水性上光油中的应用研究

蔡训儒, 张浩, 徐卫兵, 周正发, 任凤梅

(合肥工业大学, 合肥 230009)

摘要: 以甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸羟乙酯(HEA)为单体, 偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂, 合成了高分子乳化剂, 研究了 HEA 含量对高分子乳化剂水溶性的影响, 以及高分子乳化剂的玻璃化转变温度(T_g)与水性上光油的 T_g 之间的关系, 探讨了高分子乳化剂含量对水性上光油粒径、黏度、涂层光泽度和吸水率的影响。结果表明, 当 HEA 质量分数为 30% 时, 高分子乳化剂的水溶性较好; 当高分子乳化剂的 T_g 与水性上光油的 T_g 相近, 且质量分数为 2% 时, 所得水性上光油粒径较小, 黏度适中, 涂层耐水性能较好, 光泽度较高。

关键词: 高分子乳化剂; 水性上光油; 乳液聚合; 光泽度

中图分类号: TS802.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2011)07-0065-04

Synthesis of Polymer Emulsifier and Its Application in Waterborne Varnish

CAI Xun-ru, ZHANG Hao, XU Wei-bing, ZHOU Zheng-fa, REN Feng-mei

(Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: Polymer emulsifier was prepared using methyl methacrylate (MMA), butyl acrylate (BA) and 2-hydroxyethyl acrylate (HEA) as monomers, azodiisobutyronitrile (AIBN) as initiator. The influence of amount of HEA on water-solubility of polymer emulsifier, the relationship between T_g of polymer emulsifier and T_g of waterborne varnish, and the effect of polymer emulsifier amount on the properties of waterborne varnish such as particle size, viscosity, gloss value and water absorption were investigated. The results showed that while the amount of HEA is 30%, the water-solubility of polymer emulsifier is perfect. When the T_g of polymer emulsifier is similar to that of the waterborne varnish and the polymer emulsifier concentration is 2%, waterborne varnish is smaller particles, viscosity moderate, better water resistance and higher gloss degree.

Key words: polymer emulsifier; waterborne varnish; emulsion polymerization; gloss

在水性光油中, 应用比较广、研究比较多的是丙烯酸酯类水性上光油^[1], 主要因为它成膜光泽度高, 保色性及耐候性能好, 而且原料来源相对容易, 对环境污染程度小^[2-4]。在水性上光油的制备过程中不可避免要用到乳化剂。乳化剂一般分为 3 种: 传统的小分子乳化剂、反应型乳化剂和高分子乳化剂。传统的小分子乳化剂会带入最终的产品, 在乳液成膜的过程中迁移到膜的表面, 降低涂膜的光泽度和耐水性^[5-6]。反应型乳化剂虽然能避免或克服小分子乳化剂的缺陷, 却在一定程度上增大了乳液的黏度和粒径, 使得体系的稳定性降低^[7]。近年来大量研究表明, 某些高聚物也有极强的界面活性, 与以上 2 种表面活性剂相比, 具有乳化能力强、分散性和絮凝性优

良等特点^[8-10]。

笔者以 MMA, BA, HEA 为单体, AIBN 为引发剂, 合成高分子乳化剂, 并将其应用在由 St, MMA, BA, HEA 为原料合成的水性上光油中。由于高分子乳化剂的结构和水性上光油的结构基本相同, 从而极大地提高了高分子乳化剂与水性上光油的相容性, 降低了乳液粒径, 增大了成膜光泽度。

1 实验

1.1 主要原料

苯乙烯(St)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸羟乙酯(HEA)、偶氮二异丁腈

收稿日期: 2010-12-13

作者简介: 蔡训儒(1985—), 男, 安徽蒙城人, 合肥工业大学硕士生, 主攻水性上光油。

(AIBN)、过硫酸铵($\text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_8$)、氢氧化钠,均为分析纯。

1.2 高分子乳化剂的制备

合成高分子乳化剂的配方见表 1。

表 1 合成高分子乳化剂的配方

Tab.1 Recipes for the synthesis of polymer emulsifier g

配方	MMA	BA	HEA	AIBN
1	66.8	18.2	15	0.8
2	64.4	17.6	18	0.8
3	57.4	15.6	27	0.8
4	55	15	30	0.8
5	52.7	14.3	33	0.8
6	38	32	30	0.8
7	48	22	30	0.8
8	64	6	30	0.8

取适量的单体和 AIBN 置于 150 mL 三口瓶中,在 80 °C, N_2 氛围中反应 40 min。将反应混合物转移至不锈钢盘子中,并放入 40 °C 烘箱中;12 h 后,将烘箱温度升至 100 °C,维持 3 h。取出盘子,冷却至室温,得到高分子乳化剂。

1.3 水性上光油制备

采用半连续饥饿加料方式的种子乳液聚合合法合成水性上光油。先加入水、高分子乳化剂、氢氧化钠和部分单体,进行预乳化;10 min 后加入部分引发剂,制备种子乳液,待出现较强蓝光后,分别连续滴加剩余单体与引发剂,单体与引发剂滴加结束后,保温 2 h,然后降至室温,过滤。

1.4 性能测试

玻璃化转变温度(T_g):采用 METTLER821e/400 差示扫描量热仪(Mettler, 瑞士)进行测定, N_2 保护,升温速度 10 °C/min;粒径:使用 Mastersizer2000 激光粒径分析仪测试乳液粒径大小及其分布;黏度:使用 NDJ-7 型旋转式黏度计在 25 °C 下测试;光泽度:使用白版纸涂膜,采用 WGG60 光泽度仪测定光泽度;耐水性:根据 GB/T 1733-93 测试。

2 结果与讨论

2.1 HEA 含量对高分子乳化剂水溶性的影响

HEA 质量分数对高分子乳化剂水溶性的影响见表 2。从表中可以看出:随着 HEA 含量的增加,高分子乳化剂的水溶性逐渐增强;但是,HEA 质量分数超

表 2 HEA 质量分数对高分子乳化剂水溶性的影响

Tab.2 Effect of the amount of HEA on water-solubility of polymer emulsifier

配方	1	2	3	4	5
HEA 质量分数/%	15	18	27	30	33
水溶性	不溶	不溶	难溶	易溶	易溶

过 30% 后,体系黏度明显增大,搅拌和散热都比较困难,这就使得单体难以充分聚合;而且,高分子乳化剂的水溶性越好,所得水性上光油的耐水性能越差。本着高分子乳化剂易于制备、易溶于水且不影响水性上光油使用性能的原则,取 HEA 的质量分数为 30%。

2.2 高分子乳化剂的 T_g 对水性上光油涂层性能的影响

高分子乳化剂的 T_g 对水性上光油涂层性能的影响见表 3。

表 3 高分子乳化剂的 T_g 对水性上光油涂层性能的影响*

Tab.3 Effect of T_g of polymer emulsifier on the performances of waterborne varnish films

配方	6	7	4	8
T_g /°C	2.4	17.9	29.8	46.5
涂膜外观	有刷痕和露白	有少量刷痕	光滑	粗糙
光泽度	39.2	54.6	71.3	27.8

*:水性上光油的 T_g 为 29.2 °C。

从表 3 可以看出,当高分子乳化剂的 T_g 和水性上光油的 T_g 相近时,所得水性上光油涂层光泽度最高。这一现象可能是由于下列原因造成的:在乳液成膜过程中,伴随着水分的挥发和聚合物粒子的合并^[11]。如果高分子乳化剂的 T_g 和水性上光油的 T_g 不一样,高分子乳化剂和水性上光油分子层的收缩,使变形不一致。也就是说,如果高分子乳化剂的 T_g 比水性上光油的 T_g 高,粒子的变形比较困难,难以成膜。相反,如果高分子乳化剂的 T_g 比水性上光油的 T_g 低,粒子在很短的时间内就完成收缩,而留给粒子变形的时间较短,粒子之间不能紧密堆砌,故成膜光泽度低。所以只有当高分子乳化剂的 T_g 和水性上光油的 T_g 相近时,才能得到涂层性能较好的水性上光油。

2.3 高分子乳化剂含量对水性上光油乳液性能的影响

当高分子乳化剂的质量分数 < 1% 时,乳液粒径迅速减小至 200 nm 左右,当高分子乳化剂的质量分

数 $>1\%$ 时,乳液粒径缓慢减小,进而维持在 180 nm 左右,见图 1。这可能是由于乳化剂浓度在不同的范

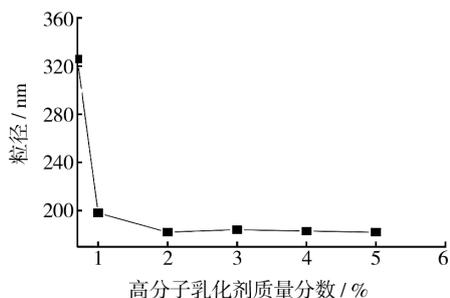


图 1 高分子乳化剂含量对水性上光油粒径的影响

Fig. 1 Effect of the amount of polymer emulsifier on particle size of waterborne varnish

围中变化时,实验体系的成核机理不同而造成的^[12]。当高分子乳化剂的质量分数 $<1\%$ 时,体系以均相成核为主,此时乳化剂的作用主要是稳定水相中析出的初始粒子,体系中自由乳化剂分子数目随乳化剂浓度的增大而增加,从而避免乳胶粒子之间的凝聚,故而能显著降低乳胶粒子的平均粒径;当高分子乳化剂的质量分数 $>1\%$ 时,实验体系以胶束成核方式进行聚合反应,乳化剂浓度增大时按胶束机理生成的乳胶束数目增多,可形成的乳胶粒子数增多,故平均粒径降低。所以,随着高分子乳化剂质量分数的增加,乳液粒径逐渐减小,最后基本不变。

在反应开始阶段,随着高分子乳化剂含量的增加,乳液黏度缓慢增加,但当高分子乳化剂质量分数 $>3\%$ 时,乳液黏度迅速增加,见图 2。这主要是因

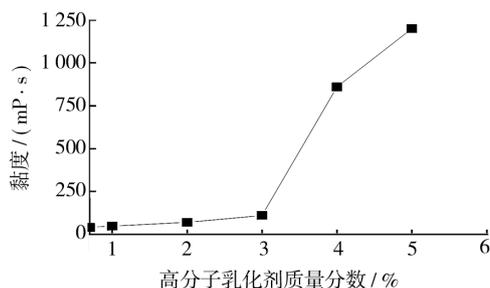


图 2 高分子乳化剂质量分数对水性上光油黏度的影响

Fig. 2 Effect of the amount of polymer emulsifier on viscosity of waterborne varnish

为,在反应开始阶段,随着高分子乳化剂用量的增加,体系中产生的胶束数目就越多,按胶束机理生成的乳胶粒数也越多,粒径越小,乳液中胶粒的比表面积越

大,因而体系的黏度不断增大。进一步增加高分子乳化剂的用量,分子间作用力增强,分子链的亲水性增强,链段的伸展性较好,水动力学体积增大,黏度增加幅度比较大。所以,随着高分子乳化剂含量的增加,乳液黏度逐渐增大。

2.4 高分子乳化剂含量对水性上光油涂层性能的影响

随着高分子乳化剂含量的增加,水性上光油涂层吸水率先逐渐减小,后又逐渐增加,见图 3。在反应

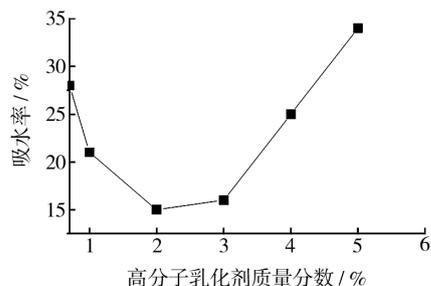


图 3 高分子乳化剂质量分数对水性上光油涂层吸水率的影响

Fig. 3 Effect of the amount of polymer emulsifier on water absorption of waterborne varnish films

开始阶段,高分子乳化剂含量较少,合成水性上光油所用的单体又具有一定的水溶性(如 HEA),均相成核在所难免。由均相成核生成的低聚物难以形成互穿的网络结构而耐水性较差。随着高分子乳化剂含量的增加,胶束成核占据主导地位,按均相成核机理进行聚合的单体越来越少,所以涂层吸水率逐渐下降;但是,持续增加高分子乳化剂的用量,高分子乳化剂的量相对过剩,高分子乳化剂的水溶性又较强,这就使得水性上光油涂膜的吸水率逐渐变大。所以,当高分子乳化剂质量分数为 2% 时,水性上光油涂层的耐水性能最好。

高分子乳化剂含量对水性上光油涂层光泽度的影响见图 4。在反应开始阶段,随着高分子乳化剂含量的增加,乳液粒径逐渐变小。在成膜过程中,粒径越小,越容易收缩变形,从而紧密堆砌在一起,形成均匀光滑的涂层,光泽度比较大;进一步增加高分子乳化剂的用量,体系黏度迅速增加,反而不利于乳液的流平。流平性能较差,易造成缩孔、露白等现象,使得成膜厚度不均,表面粗糙,光泽度较低。

将由水性上光油涂敷过的白板纸置于图像颗粒分析系统下,经显微镜放大 160 倍后观察其表面形态,结果见图 5。图 5a—d 对应的高分子乳化剂质量

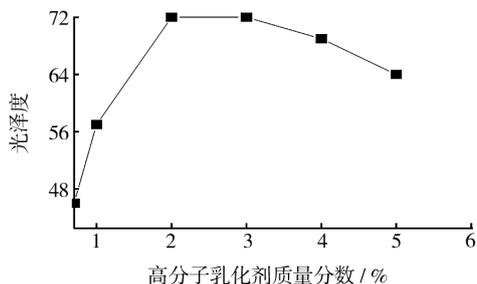


图4 高分子乳化剂的质量分数对水性上光油涂层光泽度的影响

Fig. 4 Effect of the amount of polymer emulsifier on gloss value of waterborne varnish films

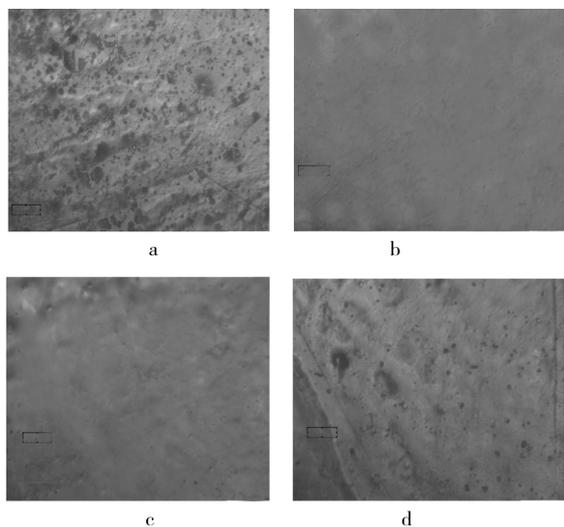


图5 高分子乳化剂质量分数对涂膜光泽度的影响
Fig. 5 Photos of waterborne varnish films of different polymer emulsifier amount

分数分别为:0.7%,2%,3%,5%。从图5可以看出,当高分子乳化剂质量分数为2%,3%时,制得的膜平整光滑,无露白、缩孔、刷痕等现象。

3 结论

1) 当 HEA 质量分数为 30% 时,所得高分子乳化剂的水溶性较好。

2) 当高分子乳化剂的 T_g (29.8 °C) 和水性上光油的 T_g (29.2 °C) 相近时,所得水性上光油光泽度较高。

3) 当高分子乳化剂质量分数为 2% 时,所得水性上光油粒径 182 nm,黏度 71 mPa·s,涂层吸水率

15%,光泽度 71.3;显微镜图片表明涂膜平整光滑,无露白、缩孔、刷痕等现象。

参考文献:

- [1] 高运福,辛秀兰,肖阳. 环保型水性上光油的研制及研究进展[J]. 包装工程,2005,26(5): 109-111.
- [2] 张士军,郑军,李晓飞. 苯丙型水性上光油乳液的研究[J]. 现代涂料与涂膜,2008,11(10):24-26.
- [3] 金振华. 环保型水性上光油的研制与应用[J]. 包装工程,2003,24(1):16-17.
- [4] 刘杰凤,黄敏,金烈. 水性印刷纸张上光油用乳液的合成及性能[J]. 涂料工业,2006,36(6):41-44.
- [5] 邵谦,徐小琳,孟庆超,等. 反应性乳化剂存在下半连续苯丙乳液共聚合表现动力学[J]. 化学研究与应用,2009,21(4): 501-506.
- [6] 李红强,宫瑾,王雷,等. 印刷纸张用苯丙水性上光油的研制[J]. 包装工程,2004,25(1):59-61.
- [7] SCHOONBROOD H A S, UNZUE M J, BECK O J. Reactive Surfactants in Heterophase Polymerization. 7. Emulsion Copolymerization Mechanism Involving Three Anionic Polymerizable Surfactants (Surfmers) with Styrene-butyl Acrylate-acrylic Acid [J]. Macromolecules, 1997,30:6024-6033.
- [8] 赵会芳,傅晓航. ASA 高分子乳化剂的制备及应用[J]. 中华纸业,2009,30(10):52-55.
- [9] 张晓东. 高分子乳化剂用于苯丙无皂乳液聚合的研究[J]. 涂料工业,2010,40(6):37-38.
- [10] MAKAREWICZ E, ZALEWSKA A. The Analysis of Phenomena and Factors Having an Effect on the Sedimentation Stability and Rheology of Water-based Dispersions of MMA/BA/MAA Copolymer in Xylene[J]. Progress in Organic Coating,2005,54:43-54.
- [11] YANG Shi-fang, XIONG Ping-ting, GONG Tao, et al. St-BA Copolymer Emulsions Prepared by Using Novel Cationic Maleic Dialkyl Polymerizable Emulsifier[J]. European Polymer Journal,2005,41:2973-2979.
- [12] 孙志娟,张中亚,江庆梅,等. 乳化剂对半连续乳液聚合动力学及成核机理的影响[J]. 华南理工大学学报,2007,35(5):125-131.