

# Preparation of Water-Soluble Acrylic Resin by Solution Polymerization

Dan Zhou, Yunfeng Xu, Na Zhang

Fushun Vocational and Technical College, Fushun Liaoning  
Email: zhoudan2009226@163.com, 63510487@qq.com, 353622065@qq.com

Received: Mar. 6<sup>th</sup>, 2019; accepted: Mar. 20<sup>th</sup>, 2019; published: Mar. 27<sup>th</sup>, 2019

## Abstract

The water-soluble acrylic resin was synthesized with the solution polymerization. And it was prepared via solution polymerization which takes acrylic acid, butyl acrylate, methacrylic acid, methyl methacrylate as the monomers, takes azobisisobutyronitrile as the initiator and takes isopropyl alcohol as the solvent. By discussing solvent and monomer's allocated proportion, instilment time, heat preservation time to the resin's performance influence, such as the water-solubility, viscosity, the best formula of synthesis water-soluble acrylic resin for water-based coatings was obtained. The resin prepared under the condition of formula is light yellow transparent liquid with good watersolubility.

## Keywords

Acrylicresin, Water-Soluble, Solution Polymerization

# 溶液聚合法制备水溶性丙烯酸树脂

周丹, 许云峰, 张娜

抚顺职业技术学院, 辽宁 抚顺  
Email: zhoudan2009226@163.com, 63510487@qq.com, 353622065@qq.com

收稿日期: 2019年3月6日; 录用日期: 2019年3月20日; 发布日期: 2019年3月27日

## 摘要

本文以丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸、丙烯酸丁酯为单体, 以偶氮二异丁腈为引发剂, 以异丙醇为溶剂, 采用溶液聚合法合成了水溶性丙烯酸树脂。通过研究溶剂与单体的配比、滴加时间、保温时间对树脂水溶性和粘度性能的影响, 确立了水溶性丙烯酸树脂的最佳合成配方。在配方条件下制得的树脂为淡黄色透明液体, 水溶性好。

## 关键词

丙烯酸树脂, 水溶性, 溶液聚合

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

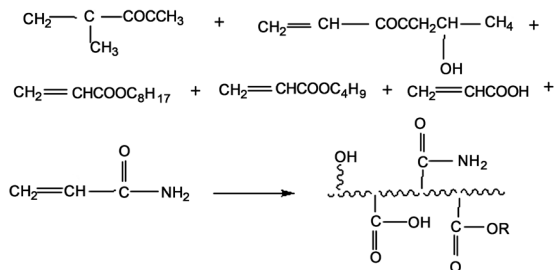
水溶性丙烯酸树脂分子主链或侧链中含有足够多的极性基团或离子, 能溶于水的丙烯酸树脂主要包括聚(甲基)丙烯酸、聚(甲基)丙烯酰胺和某些 N-取代的聚(甲基)丙烯酰胺、聚(甲基)丙烯酸盐等, 都具有一般水溶性高分子的性质, 主要有: 吸附性, 容易吸附水中的固体微粒, 也容易被其他固体表面吸附, 因此有良好的絮凝作用; 增黏性, 少量的高分子可使水的黏度增加很多; 导电和离子交换性, 带离子水溶性丙烯酸树脂具有这种性质; 和金属离子的作用, 极性基团常可和金属离子形成螯合物。制得水溶性丙烯酸树脂的方法可以用一般合成高分子的方法、反相乳液聚合法或接枝聚合法, 也可以用某些亲水性的丙烯酸系单体或含有足够量(例如 50%以上)亲水性丙烯酸系单体和丙烯酸酯及其他单体的混合物, 以水为溶剂进行聚合, 直接制成丙烯酸树脂的水溶液。水溶性丙烯酸树脂可用作增稠剂、织物处理剂、乳化剂、絮凝剂、土壤调节剂、水溶性黏合剂、化妆品添加剂等。在纺织、医学、选矿、石油、环保、食品、造纸、水处理及农林业等领域得到了广泛应用[1] [2]。

制备水溶性丙烯酸类树脂常采用的聚合方法有两种, 即溶液聚合法和乳液聚合法。但由于乳液聚合法合成的聚合物的水溶性不如溶液聚合法, 故水溶性丙烯酸聚合物一般采用溶液聚合法制备。为了提高共聚物的水溶性, 制得的共聚物需进一步水性化。水溶性丙烯酸类聚合物的水性化方法又有三种: 1) 醇解法即丙烯酸类树脂在溶液中共聚成粘稠状的丙烯酸酯, 然后部分醇解, 使聚合物具有水溶性。2) 成盐法即以丙烯酸类与含有不饱和双键的芳酸单体在溶液中共聚, 然后加胺中和成盐, 使聚合物具有水溶性。其中成盐法最为常用。3) 引入非离子亲水性基团法: 向聚合物分子链上引入某些非离子亲水性基团, 如多元羟基基团、多元醚键等也可以增加树脂的水溶性, 得到水性丙烯酸树脂。常用的单体或链段有聚乙二醇、聚丙二醇、聚 1,4-丁二醇、聚醚-酯类、氨基甲酸酯类和聚醚-多羟基类化合物[3] [4] [5]。本文中采用溶液聚合法中的成盐法, 以丙烯酸、丙烯酸酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸酯等作为基料, 在偶氮二异丁腈存在下, 以醇作溶剂进行聚合[6] [7]。

## 2. 反应机理

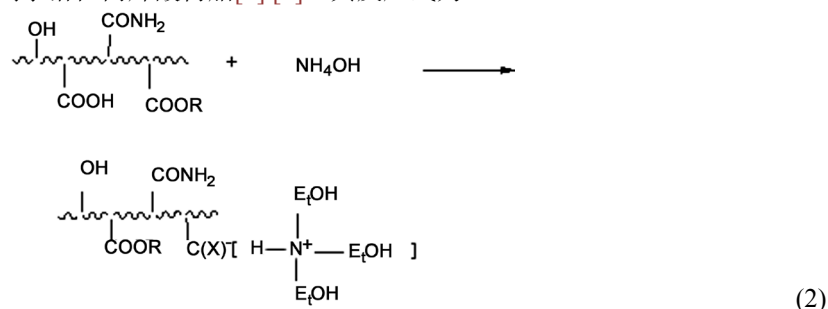
反应是在溶液中进行的, 自由基引发聚合。由反应式可知, 聚合物分子侧链含有 —OH、—COOH、

—C(=O)—NH<sub>2</sub>和 —C(=O)—OR 等亲水性官能团, 大分子双键消失, 产物有良好的共聚结构[3]。



(1)

将以上产物与氨水反应，得到水溶性丙烯酸树脂[1] [2]，其反应式为：



中和之前，聚合物难溶于水，呈白色稠状丝团。中和后，呈透明状稳定聚合物水溶液，能溶于水。

### 3. 水溶性丙烯酸树脂的合成

#### 3.1. 药品

本实验所用药品见表 1。

Table 1. Drugs in this experiment

表 1. 实验所用药品

药品名称	试剂种类	生产厂家/产地
甲基丙烯酸甲酯	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
丙烯酸	分析纯	天津市科欧密化学试剂有限公司
丙烯酸丁酯	分析纯	天津市科密欧化学试剂有限公司
2-甲基丙烯酸	分析纯	沈阳新西试剂厂
异丙醇	分析纯	天津市博迪化工有限公司
偶氮二异丁腈	分析纯	上海化工有限公司
十二烷基硫酸钠	分析纯	沈阳市东兴试剂厂
三乙胺	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
氨水	分析纯	天津市科欧密化学试剂有限公司

#### 3.2. 仪器

本实验所用主要仪器见表 2。

Table 2. Instruments in this experiment

表 2. 实验所用主要仪器

仪器名称	型号	生产厂家
精密增力电动搅拌器	JJ-1 型	常州国化电器有限公司
电热恒温水浴锅	DK-S22 型	上海精密实验设备有限公司
傅里叶交变红外光谱仪	NEXUS470 型	美国热电局高力公司
电子天平	BS124S 型	上海民桥精密科学仪器有限公司
旋转粘度计	NDJ-1 型	上海尼润智能科技有限公司

#### 3.3. 合成步骤

将异丙醇加入到装有搅拌器、冷凝器、温度计和滴液漏斗的四颈瓶中，另将单体、引发剂、阻聚剂、表面活性剂等混合均匀后装入滴液漏斗；启动搅拌，加热，待温度升至溶剂回流时，开始滴加单体，单

体滴加时间为 2~3 小时；继续保温反应 3 小时，聚合反应完成，停止加热；温度降至 70℃ 左右时，进行减压蒸馏脱除回收部分溶剂和未反应的单体，此时共聚物的固含量大于 80%；加入三乙胺进行中和反应后，加入适量蒸馏水进行稀释，再加 29% 的氨水调节溶液 PH 至 7~8，补充适量蒸馏水，得到固含量为 60% 的水溶性丙烯酸树脂，降温至室温后出料。

## 4. 树脂的性能

### 4.1. 溶剂用量对树脂水溶性的影响

表 3 给出了溶剂用量对树脂外观、水溶性的影响。

**Table 3.** Effect of different solvent dosage on water solubility of resin

**表 3.** 溶剂用量对树脂水溶性的影响

溶剂与单体的质量比	0.5:1	0.6:1	0.8:1	1:1	1.2:1
树脂外观	浑浊	略显浑浊	透明	透明	透明
加水溶解状况	水溶性较差	水溶	完全水溶	完全水溶	完全水溶
溶解速度	慢	较慢	较快	快	快

从表 3 可以看出，溶剂与单体的比例越大，树脂的外观越透明，水溶性越好。当溶剂与单体的比例达到一定的值后，树脂的水溶性趋于稳定。溶剂与单体的质量比在 1:1 附近为最好。

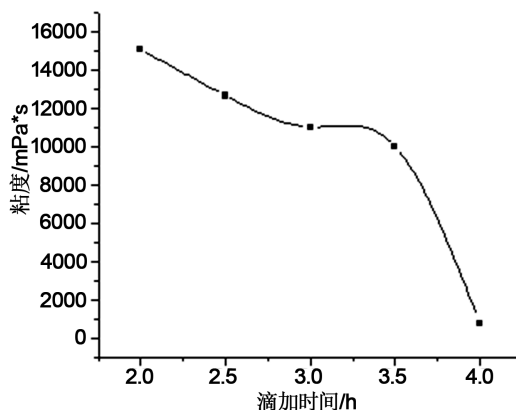
当溶剂用量很少时，单体和引发剂的浓度较大，反应速度过快，体系受热不均，凝胶效应增加，从而导致单体分子聚合不均匀，得到的树脂水溶性差、外观浑浊。

随着溶剂的增加，单体和引发剂的浓度不断降低，凝胶效应减弱，同时溶剂量越大，体系内向溶剂链转移反应的倾向越大，反应逐渐缓和，树脂的聚合均匀，并且各项性能逐渐变好。

当溶剂用量超过一定值后，由于单体浓度减小，单体分子间发生有效碰撞的机会减少，同时，溶剂量增多，体系内引发剂的浓度相应降低，使得反应速率降低，残余单体量增多。

### 4.2. 滴加时间对树脂水溶液粘度的影响

溶剂与单体的质量比为 1:1，保温时间为 2.5 h 制得水溶性丙烯酸树脂，测得其粘度与滴加时间的关系如图 1。



**Figure 1.** Viscosity in relation to the time of addition

**图 1.** 粘度与滴加时间的关系

图1表明随着混合单体滴加时间的延长,树脂的粘度降低,单体滴加时间为3 h左右为宜。

单体滴加速度过快,单体和引发剂来不及完全反应而在体系内逐渐积累,发生凝胶现象使反应难于控制,聚合率较低。随着单体滴加速度的降低,滴加时间延长,单体和引发剂有充分的时间发生反应,此时聚合反应接近恒速聚合,丙烯酸树脂转化率提高。滴加时间过长,会延长聚合反应时间,高温时体系内易发生一些副反应,影响产品的质量。所以树脂的转化率在达到一个最大值后,随着滴加时间的继续增加,呈现出了不规则的变化。

#### 4.3. 保温时间对树脂粘度的影响

溶剂与单体的质量比为1:1,单体滴加时间为3 h,制得水溶性丙烯酸树脂,测得其粘度与保温时间的关系如图2。

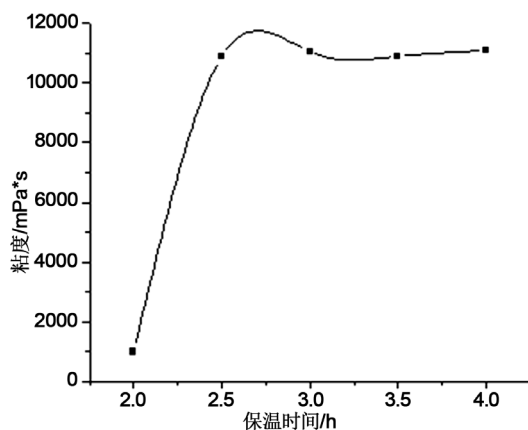


Figure 2. The relationship between viscosity and holding time

图2. 粘度与保温时间的关系

由图2可知,随着保温时间的增大,树脂的粘度基本没有变化。

由于在单体中补加了部分引发剂,使游离的单体可以继续发生反应,提高了转化率。若保温时间过长,会影响产品的转化率及树脂的质量。本实验的保温时间为2.5 h到3 h。

#### 4.4. 树脂的稀释曲线

溶剂与单体的质量比为1:1,单体的滴加时间为3 h,保温时间为3 h的丙烯酸树脂的稀释曲线如图3。

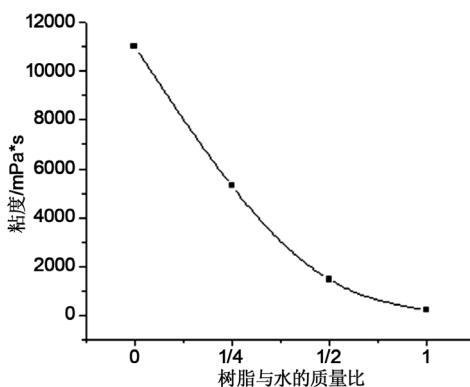


Figure 3. The dilution curve of the resin

图3. 树脂稀释曲线

由图 3 可知, 随着水的加入, 丙烯酸树脂的粘度急剧下降, 说明实验制得的丙烯酸树脂有很好的水溶性。

#### 4.5. 红外光谱

本实验条件下制备的水溶性丙烯酸树脂的红外光谱如图 4。

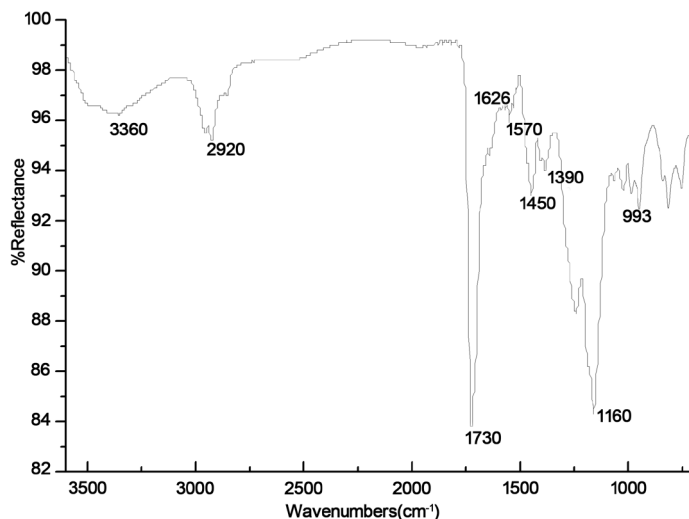


Figure 4. Infrared spectrum of water-soluble acrylic resin  
图 4. 水溶性丙烯酸树脂红外光谱图

2920  $\text{cm}^{-1}$  处有亚甲基的伸缩振动吸收峰; 3360  $\text{cm}^{-1}$  处有一强吸收宽峰, 为丙烯酸中羧基和羟基缔合形成氢键; 1730  $\text{cm}^{-1}$  处有强而尖的吸收峰, 为羰基的特征吸收峰; 1570  $\text{cm}^{-1}$ 、1390  $\text{cm}^{-1}$  为 C-H 对外伸缩振动吸收峰; 1450  $\text{cm}^{-1}$  为碳酸根, 1160  $\text{cm}^{-1}$  为 C-O-C 即甲基丙烯酸甲酯的伸缩振动吸收峰; 1626  $\text{cm}^{-1}$  处的双键伸缩振动吸收峰及 993  $\text{cm}^{-1}$  处的双键弯曲振动吸收峰消失, 说明双键已经聚合, 产物具有良好的共聚结构。

#### 5. 结论

经过实验研究, 得到以下结论:

- 1) 以甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸和甲基丙烯酸为单体, 以异丙醇为溶剂, 以偶氮二异丁腈为引发剂, 采用溶液聚合可以制得性能良好的水溶性丙烯酸树脂, 该树脂为淡黄色透明液体。
- 2) 单体滴加时间、保温时间是影响水溶性丙烯酸树脂粘度的重要因素。
- 3) 合成水溶性丙烯酸树脂的实验条件: 溶剂/单体(质量比)为 1/1; 单体的滴加时间为 2.5 到 3 h; 保温时间为 3 h。

#### 参考文献

- [1] 张良均, 童身毅. 丙烯酸水溶性的研究[J]. 涂料工业, 1996(3): 10-11.
- [2] 林剑雄, 王小妹, 麦堪成, 马宏. 水溶性丙烯酸树脂的合成及表征[J]. 塑料工业, 2003, 31(1): 1-2 + 7.
- [3] 刘欣. St 从 A/MA 树脂的合成及结构控制[D]: [硕士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2003: 3-41.
- [4] 林剑雄, 王小妹, 麦堪成, 马宏. 水溶性丙烯酸树脂的制备研究[J]. 中国胶黏剂, 2003, 12(5): 9-11.
- [5] 郑爱华, 陈义峰, 龚启学, 等. 水溶性丙烯酸树脂的研究[J]. 华中师范大学学报(自然科学版), 2000, 34(4):

444-446.

- [6] Studer, K., Decker, C., Beck, E. and Schwalm, R. (2003) Overcoming Oxygen Inhibition in UV-Curing of Acrylate Coating by Carbon Dioxide Inerting. *Progress in Organic Coatings*, **48**, 92-100.  
[https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(03\)00120-6](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(03)00120-6)
- [7] Decker, C., Decker, D. and Morel, F. (1997) Light Intensity and Temperature Effect in Photoinitiated Polymerization. In: Scranton, A.B., Bowman, C.N. and Peiffer, R.W., Eds., *Photopoly-Merization Fundamentals and Applicatings*, ACS Symposium Series Vol. 673, American Chemical Society, Washington DC, 63-80.  
<https://doi.org/10.1021/bk-1997-0673.ch006>

---

**Hans 汉斯****知网检索的两种方式:**

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2330-5231, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>期刊邮箱: [jocr@hanspub.org](mailto:jocr@hanspub.org)